

## 분리벽형 반응증류탑을 이용한 젖산회수

우대식 · 조영민\* · 김보경 · 황희동 · 한명완†

충남대학교 화학공학과  
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220번지  
\*한국에너지기술연구원  
305-343 대전광역시 유성구 가정로 102번지  
(2010년 1월 21일 접수, 2010년 3월 23일 채택)

### Recovery of Lactic Acid Using Reactive Dividing Wall Column

Daesik Woo, Youngmin Cho\*, Bo-kyung Kim, Hwidong Hwang and Myungwan Han†

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 21 January 2010; accepted 23 March 2010)

#### 요 약

젖산은 식품, 화학 및 의약 산업에서 널리 이용되며 생분해성 고분자인 폴리젖산(poly lactic acid)의 원료로서 요구량이 증대되고 있다. 합성에 의한 생산 방법에서 환경 친화적이고 경제적인 발효에 의한 생산 방법으로 바뀌는 추세이다. 그러나 발효에 의해 생성된 생산물은 과량의 물과 고비점 부산물을 포함하고 있다. 고비점 물질의 존재와 젖산의 비휘발성은 젖산 분리 및 정제를 어렵게 만든다. 또한 정제 및 분리 공정은 많은 투자 비용과 에너지 소모를 요구한다. 반응증류 공정은 기존 공정과 비교하여 높은 선택도와 수율을 얻을 수 있다. 분리벽형 반응 증류탑과 같이 새롭게 통합된 공정은 투자 비용과 에너지 비용을 줄일 수 있고 순수한 젖산을 회수할 수 있다. 본 연구에서는 젖산의 분리 및 정제를 위한 설계구조들을 제안하였다. 제안된 설계구조들은 SQP 방법에 의해 최적화되었으며 최적화된 설계 구조들 사이의 에너지 소모량 및 생산물 순도를 비교하였다. 그리고 공정 성능과 최적화된 공정에 대한 주요 공정 변수들의 영향을 조사하였다.

**Abstract** – Lactic acid is widely used in the food, chemical and pharmaceutical industries, and there is an increasing demand for lactic acid as the raw material of poly lactic acid(PLA), which is a biodegradable polymer. Lactic acid production has been changing over from production by synthesis to production by fermentation, since the fermentation process is more nature friendly and economic. However, the fermentation method generates excess water and impurities with high boilers. The presence of high boilers and non volatility of lactic acid makes the separation of lactic acid very difficult job. Also, the purification-separation process requires the many investment costs and energy costs. Reactive distillation concept was also introduced for the process, giving higher selectivity and yield compared to the convention method. We introduce a new highly integrated process, reactive diving wall column, to reduce the capital and energy cost for producing a pure lactic acid. The reactive dividing wall column combines reactive distillation and dividing wall column. We compared capital and energy consumption required for the purification of lactic acid the between the proposed design structures. And we examined the effect of major process variables on the process performance and determined optimal process.

Key words: Lactic Acid, Reactive Distillation, Recovery, RDWC

#### 1. 서 론

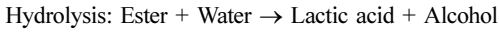
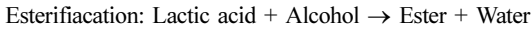
젖산(Lactic acid)은 생분해성 고분자(Biodegradable polymer)인 폴리젖산(Poly Lactic acid)의 원료로서 최근 사용량이 증가되고 있다. 또한 화학, 화장품 및 식품 등의 원료로서도 많이 사용되는 원료 물질이다. 기존에는 합성에 의하여 젖산을 생산하였으나 최근에는

발효에 의하여 생산되는 방법으로 전환되는 추세이다. 이는 발효에 의한 생산 방법이 합성에 의한 생산 방법에 비하여 친환경적이고 경제적이기 때문이다. 발효에 의하여 생산된 젖산은 과량의 물을 포함하고 있으며 일부의 고비점 부산물을 포함하고 있다. 생산된 젖산 수용액은 약 8~10 wt%로 분리에 많은 어려움을 가지고 있다.

젖산회수 방법으로는 현재까지 여러 방법들이 제안되었다. 침전, 막, 이온 교환, 흡착, 추출, 증류 등이 대표적인 방법으로 알려져 있다[1-5]. 젖산은 물 또는 알코올과 매우 강한 친화력을 가지고 있으

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: mwihan@cnu.ac.kr

며 비휘발성(또는 매우 낮은 저휘발성) 물질이므로 산업적으로 널리 사용되는 증류에 의한 분리는 매우 어렵다. 증류를 사용할 경우 감압증류를 사용하여 분리할 수 있으나 많은 감압이 필요하여 그에 따른 추가적인 유틸리티가 필요하게 된다. 이를 극복하기 위해서 제안된 방법은 비휘발성인 젖산을 반응시켜 휘발성 물질로 전환한 후 분리하여 다시 회수하는 방법이다. 반응에 의한 젖산회수는 다음의 메커니즘을 따른다:



젖산과 알코올은 에스테르화 반응에 의하여 에스터와 물을 생성하며 에스터와 물은 가수분해 반응에 의하여 젖산과 알코올을 생성한다. 기존에 연구된 반응에 의한 젖산회수는 회분식 또는 반연속식 공정이 대부분이었다[6-12]. 두 개의 회분식 반응 증류탑을 사용하여 젖산을 회수한 연구결과가 있으며 또한 하나의 연속 회분식 반응기와 반응 증류탑을 이용한 반연속식 반응증류 공정도 제안된 바 있다 [6-10]. 최근에는 연속 공정에 대한 공정 모사 연구도 발표된 바 있으며 두 개의 반응 증류탑을 이용한 방법이다[12]. 반응에 의하여 전환된 물질을 분리하는 방법은 분리 효과뿐만 아니라 정제 효과도 가지고 있다. 그러나 적절한 운전과 제어가 이루어지지 않을 경우 미반응된 젖산 및 올리고머가 후속 공정으로 유입될 수 있다. 이러한 경우 정제 효과를 얻지 못하기 때문에 이들 물질을 초기 공정에서 제거하거나 혹은 유입되지 않도록 고려해야 한다.

본 연구에서는 메탄올을 이용한 연속적인 젖산회수 반응증류공정에 대해서 제안하였다. 제안된 설계구조는 분리벽형 증류탑으로 생각할 수 있는 두 개의 연속 반응증류공정이다. 이 공정들과 Kumar 등[10]이 제안한 하나의 반연속식 공정을 이용하여 발효에 의해 생성된 젖산을 효율적으로 분리할 수 있는지 검토하였다. 또한 제안된 설계구조를 SQP 방법에 의해 최적화하였으며 에너지소모량과 생산물 순도를 비교하였다. 그리고 공정 성능과 최적화된 공정에 대한 주요 공정변수들의 영향을 알아보았다.

## 2. 설 계

발효에 의하여 생산된 젖산은 약 8~10 wt%의 수용액이다. 이 수용액으로부터 젖산의 분리는 물과 알코올과의 강한 친화력 및 자체 증합에 기인하여 매우 어렵다. 일반적으로 발효에 의해 생성된 젖산 수용액은 증발기에 의해 농축하여 분리한다. Table 1에서는 현재 증발기에 의해 생산되고 있는 농축된 젖산 수용액에 대한 성분 보여준다. 이를 통해 50 wt% 농축된 원료부터는 젖산 올리고머(Lactic acid oligomers)가 약 3 wt%가 생성되는 것을 알 수 있다. 올리고머가 생

**Table 1 Composition of lactic acid feedstocks [13]**

Feed component	Feed designation (nominal)		
	20 wt%	50 wt%	88 wt%
L <sub>1</sub> wt% (mol%)	23 (5.6)	46 (15.2)	58 (43.5)
L <sub>2</sub>		3 (0.5)	22 (9.2)
L <sub>3</sub>			6 (1.8)
L <sub>4</sub>			2 (0.4)
H <sub>2</sub> O	77 (94.4)	51 (84.3)	12 (45.1)
Monomer equivalent concentration (M)			

**Table 2. Physical properties of the pure compounds**

Materials	Molecular Weight	Boiling point (C) at 760 mmHg
Lactic acid	90.079	216.85
Methanol	32.042	64.7
Methyl lactate	104.106	144.8
Water	18.015	100
Dilactic acid	162.1424	215.85

산되면 순수 젖산 수용액을 분리 또는 정제할 때 젖산의 순도를 떨어뜨리게 되기 때문에 적절한 주입원료의 선택이 필요하다. 제안된 공정은 자체증합을 피할 수 있는 온도 또는 농도에서 운전하도록 설정하였기 때문에 부반응인 자체증합은 고려하지 않았다. 에스테르화 반응이 일어나는 첫 번째 증류탑의 설계 조건은 비휘발성 물질인 젖산이 최대 전환할 수 있는 단을 조건으로 하였으며 대기압 상태에서 운전된다. 두 번째 증류탑의 경우 가수분해에 의하여 최대 회수율을 보이는 반응 영역과 최대의 분리가 일어날 수 있는 단의 개수를 조건으로 선정하였으며 대기압 상태에서 운전된다. Table 2는 제안된 공정에서의 거동하는 물질들의 특성을 나타낸다. 이는 문헌과 Aspen property database에서 발췌한 것이며 실제적으로 젖산의 상온 비점을 측정하기 어렵다. 현재 알려진 비점은 14 mmHg에서 약 122 °C이다. 반응물인 젖산과 메탄올의 비점 차이는 매우 크고 젖산의 경우 비휘발성 물질이므로 분할 원료 공급단(Double feed location)을 사용하는 것이 좋은 결과를 얻을 것이라고 예측할 수 있다. 에스테르화 반응에 의하여 생산된 메틸 락테이트와 물, 잔여 메탄올은 다음의 공정으로 유입되고 유입된 물과 메틸 락테이트는 가수분해 반응에 의하여 젖산과 메탄올을 생성한다. 비점차이에 의해 탑상으로 메탄올을 회수할 수 있으며 또한 측면흐름(Sidewdraw)으로 물을 얻을 수 있다. Table 3은 각각의 물질들의 상호간섭 파라미터(interaction parameter)를 보여준다. 이성분계 상호 작용 파라미터는 UNIQUAC 식에 의하여 결정되었다. Table 4는 실험에 의하여 측정된 이성분계 파라미터에 의하여 결정된 공비점과 UNIQUAC 상호간섭 파라미터에 의하여 평가된 공비점을 나타낸다. 메틸 락테이트와 물 상호간의 공비점이 문헌값과 거의 일치함을 알 수 있다. 액상의 거동은 UNIQUAC 식으로 결정하였으며 기상의 거동은 IDEAL 식에 의해 결정된다. 또한 단에서의 기상 잔류량(holdup)은 무시할 만큼 작다고 가정하였고 각 단에서의 기체와 액체는 완전 혼합되며 외부로의 열손실(heat loss)은 없다.

젖산과 메탄올의 반응에 의한 메틸 락테이트와 물의 전환은 가역 반응이며 각각의 에스테르화 반응과 가수분해 반응으로 구성된다. 에스테르화 반응은 발열반응(Exothermic reaction)이며 가수분해 반응은 흡열반응(Endothermic reaction)이다. Table 5에는 제안된 공정에서 사용된 반응속도상수와 활성화 에너지에 대해 나타내었다. 이 데이터는 Sanz 등[14]이 실험적으로 얻은 결과이다. 이들 반응속도

**Table 3. UNIQUAC binary parameters for the quaternary system [14]**

Subsystem (I, j)	A <sub>ij</sub> /K	A <sub>ji</sub> /K
Methanol (1) - water (2)	-192.6	325
Methanol (1) - Methyl lactate (3)	866.6	-164.4
Methanol (1) - Lactic acid (4)	322.59	17.14
Water (2) - Methyl lactate (4)	-20.05	325.31
Water (2) - Lactic acid (4)	-84.8	-26.1
Methyl lactate (3) - Lactic acid (4)	367.14	-302.09

**Table 4. Azeotrope composition of the system water + methyl lactate (mole basis)-Experimental [14]**

p/Kpa	T/K	$X_{water}$	$X_{methyl\ lactate}$	Reference		
101.33	371.1	0.88	0.12	Sanz et al.		
101.33	370.9-373.15	0.91-0.93	0.09-0.07	Weisberg and stimpson		
101.33	371.48-372.04	0.96	0.04	Schopmeyer and Arnold		
101.23	372.25	0.941	0.059	Troupe and Kore		
101.33	372.15-372.65	0.95	0.05	Chahal		

-Estimated						
p/Kpa	T/K	$X_{water}$	$X_{methyl\ lactate}$	$X_{lactic\ acid}$	$X_{methanol}$	$X_{dilactic\ acid}$
101.33	490.62	0	0	0.6107	0	0.3893
101.33	336.86	0	0.027	0	0.973	0
101.33	371.1	0.8812	0.1188	0	0	0

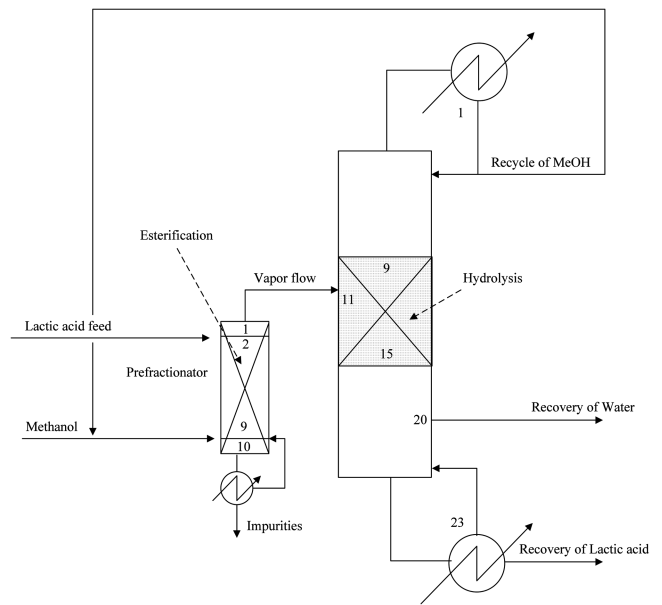
**Table 5. Kinetic parameters for esterification and hydrolysis reactions [15]**

Parameter	Value
$K_e^0$ (mol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$1.16 \times 10^6$
$K_h^0$ (mol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$1.65 \times 10^5$
$E_e$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	48.52
$E_h$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	50.91

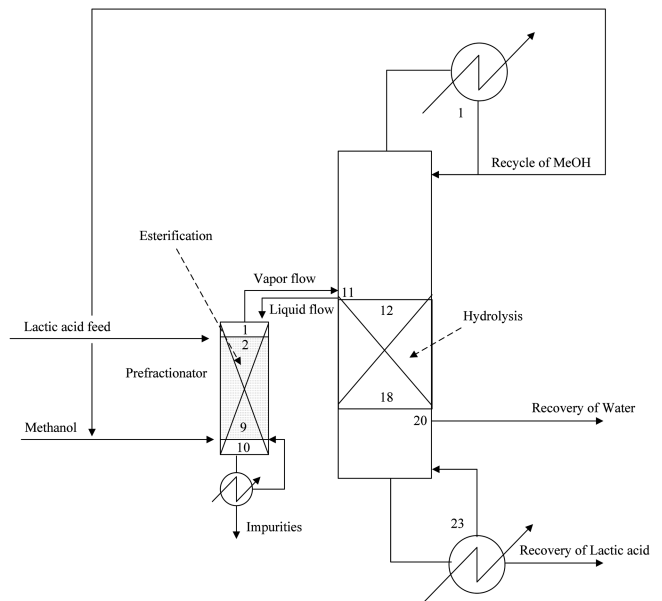
상수와 활성화 에너지는 Amberlyst-15 이온교환수지를 촉매로 사용하여 결정된 값이다. 본 연구에서는 Table 5에 제안된 반응속도상수와 활성화 에너지를 적용하였다. 에스테르화 반응과 가수 분해 반응은 주로 액상에서 일어난다. 제안된 공정은 Aspen Plus를 사용하여 모사하였다.

### 3. 모 사

제안된 공정에 주입되는 원료는 Table 1을 참조하여 올리고머즈가 생산되지 않는 20 wt%로 농축된 젖산 수용액을 선택하였다. 주입원료에 포함된 물은 과량으로 포함되어 있지 않을 경우 자체증합에 의하여 젖산 올리고머가 생성될 위험성이 커진다. 그러나 과량으로 포함된 물은 에스테르화 반응에 요구되는 열량을 증가시킨다. 반응에 필요한 알코올의 양 또한 요구되는 열량을 증가시키는 원인 중 하나이다. 따라서 주입 원료에 따른 최적 설계 조건이 필요하며 물과 알코올의 양을 조절함으로써 최적의 에너지 절감 효과를 얻을 수 있을 것이라 기대된다. 최종목표는 적은 에너지를 사용하여 고순도의 젖산 수용액을 분리 정제하는 것이다. 본 연구에서는 주요 3가지의 설계구조를 제안하였고 이들의 성능을 비교하였다. 설계구조 1, 2 및 3을 각각 Fig. 1, 2 그리고 3에 나타내었다. Fig. 4는 설계 구조 1이 분리벽형 증류탑과 동등한 것을 표현한 것이다. 설계 구조의 첫 번째 탑은 탑상으로 젖산 수용액이 주입되고, 탑저로 기체 메탄올을 주입하여 젖산이 메틸 락테이트로 변화되고 물, 메탄올과 함께 탑상으로 기체상태로 배출되어 두번째 탑인 주분리기 main column으로 들어가게 된다. 한편 올리고머 등 고비점 성분은 탑저로 배출된다. 예비분리기로 들어간 젖산 수용액은 탑하부에서 상승하는 기체에 의해 물과 젖산이 분리되어 탑하부로 내려오는 젖산은 물의 농도가 상당히 줄어들게 된다. 따라서 메탄올과의 반응인 에스테르화 반응이 보다 용이하게 일어나게 된다. 또한 생성물이 메틸락테이트 또한 탑상부로 배출됨에 따라 에스테르화 반응은 반응 증류에 의한 평형점이 동으로 반응이 촉진되게 된다.



**Fig. 1. Design structure 1 (DS1).**



**Fig. 2. Design structure 2 (DS2).**

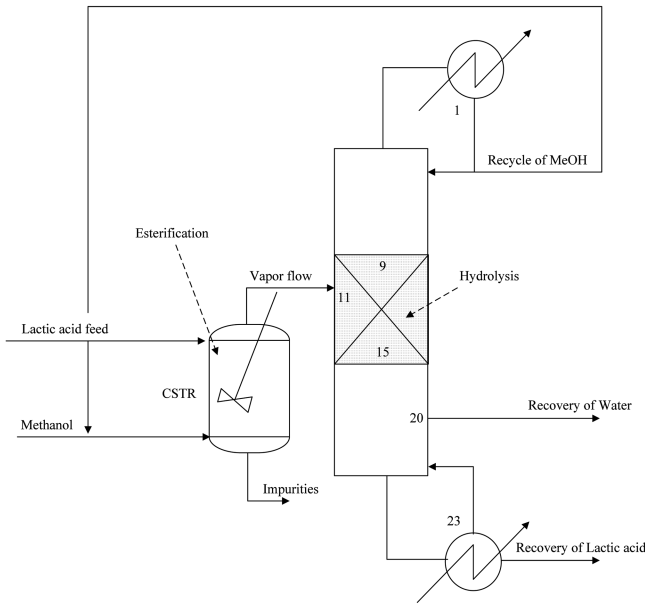


Fig. 3. Design structure 3 (DS3).

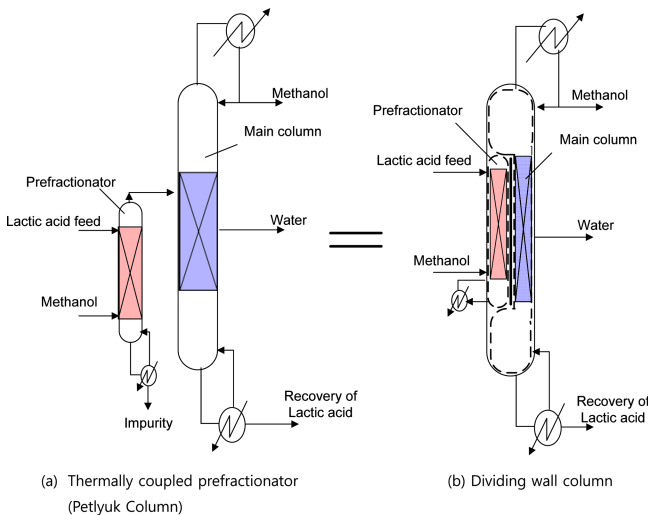


Fig. 4. Equivalence between the thermally coupled prefractionator and the dividing wall column.

두번 째 탑인 주 분리탑은 정류영역, 반응 탈거 영역, 탈거 영역으로 나뉘어진다. 즉 탑의 상부에 해당하는 정류영역(rectifying section)에서는 첫번 째 증류탑인 예비분리기(prefractionator)에서 넘어온 기체와 환류(reflux) 액체를 접촉시켜 탑상부로 메탄올이 분리 배출되도록 한다. 탑 중앙에 위치한 반응 탈거(reactive stripping) 영역에서는 예비 분리기로부터 넘어온 메틸 락테이트와 과량의 물이 가수분해 반응을 하게 되고 생성된 메탄올은 상부로, 생성된 젯산은 물과 함께 하부로 배출되며, 이때 이들의 농도는 탑 중앙에 측면 흐름 sidedraw 유속을 조정하여 쉽게 제어할 수 있다. 탑 하부로 배출되는 정제된 젯산 수용액의 농도는 중합이 일어나지 않는 범위이면 되기 때문에 농도 제어는 크게 중요하지 않다.

설계구조 1은 20 wt% 젯산 수용액과 99 wt% 메탄올이 원료 주입물이며 예비분리기에서 에스테르화 반응에 의해 메틸 락테이트와 물이 생성된다. 생성물과 과량의 메탄올은 탑상의 기체 흐름으로 주분리기로 유입된다. 젯산 수용액은 2단으로 주입되며 메탄올은 9단에서

주입된다. 예비분리기의 기체 흐름은 주분리기의 11단으로 유입되며 미반응된 젯산과 기타 불순물들은 탑저로 제거가 된다. 주분리기로 주입된 메틸 락테이트와 물은 가수분해 반응에 의하여 젯산과 메탄올로 전환되게 되며 생성된 메탄올과 과량의 메탄올은 탑상으로 얻을 수 있다. 측면생성물로 기체인 수증기를 얻을 수 있고 탑저로 순수하게 정제된 젯산 수용액을 얻을 수 있다. 에스테르화 반응영역은 예비분리기의 2~9단이며 가수분해 반응영역은 9~15단이다. 원료 공급단의 선정은 젯산 수용액이 예비 분리기의 상부에서 흘러 내려오면서 물이 기화되도록 하고 이로부터 메탄올과의 에스테르화 반응이 촉진되도록 젯산 수용액은 예비 반응증류탑의 상부로 유입하고, 메탄올은 젯산과 반응영역을 최대화하기 위하여 예비 반응증류탑의 하부로 유입시킨다. 반응증류탑의 단수는 에스테르화 반응이 일어나기에 충분한 단수를 선정한다. 주 반응증류탑의 정류영역은 메탄올과 물의 분리가 일어나기에 적절한 단수를 사용하였다. 또한 반응분리 영역은 가수분해가 일어나고 생성된 메탄올이 제거되기에 적절한 단수를, 탈거영역은 젯산 수용액에서 물을 제거하는 과정이므로 비교적 적은 단수를 선정하였다.

설계구조 2는 설계구조 1과 주분리기의 정류영역에서 하강하는 액체 흐름 일부를 예비 분리기 상부로 유입시킨다는 점만 다르다. 이 유입 흐름은 예비분리기에 일종의 환류 역할을 하게 되고, 고비점 물질이 주분리기로 유입되는 것을 막는 역할을 할 수 있다. 또한 이 액체 흐름으로 인해 예비분리기의 온도를 낮출 수 있는 장점을 가지고 있다. 예비 분리기의 온도를 낮출 수 있다는 것은 온도가 낮은 영역에서 사용되는 촉매를 사용할 수 있다는 의미를 갖는다. 에스테르화 반응영역은 설계구조1과 같고 가수분해 반응영역은 주분리기의

Table 6. Configuration for the proposed design structure 1 (DS1)

Variables	Unit	Value
Total Stages		23
	Prefractionator	10
	Main column	23
Feed	Dilute	2
	Alcohol	9
Reaction zone	Prefractionator	2~9
	Main column	9~15
Temperature	Top	°C 101.66
(Prefractionator)	Bottom	°C 170.26
(Main column)	Top	°C 63.61
	Bottom	°C 104.32
Pressure		Bar 1
Pressure drop		Bar 0.001
Catalyst loading	Prefractionator	Kg 40
	Main column	Kg 80
Catalyst		Amberlyst-15
Feed flow rate	Dilute	Kmol/hr 10
	Alcohol	Kmol/hr 4.5594
Feed conditions	Dilute	Saturated liquid
	Alcohol	Saturated liquid
Products	Distillate	Kmol/hr 4.497
	Bottom rate	Kmol/hr 9.988
Reflux ratio		7.4
Boilup heat duty	Prefractionator	KW 160.2
	Main column	KW 210
Feed mole ratio	Lactic acid feed : Alcohol	1 : 3

12~18단이다.

설계구조3은 에스테르화 반응증류탑을 대신하여 연속교반탱크반응기(Continuous stirred tank reactor)를 고려하였다. 설계구조1과 같은 원료가 공급되며 같은 양의 촉매가 공급된다. 이 구조는 Kumar 등[9,10]에 의해 제안된 구조이다. 이 구조에서는 메탄올과 젓산 수용액이 연속교반 반응기로 연속적으로 유입되고 기상으로 물, 메탄올, 메틸락테이트가 배출되어 후속 반응증류탑으로 유입되고, 액상으로 올리고머등 고비점 물질을 포함한 수용액이 배출된다. 후속 반응증류탑에서는 설계 구조 1, 2와 같이 탑상으로 메탄올, 탑 중앙으로 물 증기, 탑저로 정제된 젓산 수용액이 배출된다. 설계구조1의 구성에 대하여 Table 6에 나타내었다.

#### 4. 최적화

최적화는 많은 미결정 변수들에 대한 최적화 알고리즘을 이용하여 결정 변수 혹은 공정의 최적의 설정값(Set point)을 찾아내는 것이다. 이는 공정 모델을 개선한 후 공정의 제약 조건과 상위 단계의 경제성을 고려하여 최적의 효율을 얻을 수 있는 조업 조건을 제시하는 것이다. 일반적인 최적화는 다음과 같이 표현할 수 있다[16-17].

$$\begin{aligned} & \text{Minimize } f(x) \\ & \text{Subject to} \\ & c(x) = 0 \text{ (equality constraints)} \\ & g(x) \leq 0 \text{ (inequality constraints)} \end{aligned}$$

$f(x)$ 는 목적함수이며 공정으로부터 얻을 수 있는 이익을 말한다. 등식 제약 조건인  $c(x)$ 는 수식 기반 모델로서 물질 수지식, 에너지 수지식, 열역학적 관계식, 물리적 제약식 및 도함수를 의미한다.  $g(x)$ 는 공정의 제약 조건식 혹은 제약 조건을 의미한다.

공정을 최적화하는 것은 목적함수와 그에 따른 제약 조건을 이용하여 목적함수가 극대화하는 조업 조건 혹은 설계 조건을 찾는 것이다. 공정 이득을 대변하는 목적함수는 일반적으로 생산량, 운전 비용, 에너지 사용량, 유틸리티 사용량 등으로 구성된다. 이러한 계산은 실제 공정 내용과 거의 근접하게 계산해주는 모델을 통하여 얻을 수 있다. 이러한 계산 결과를 바탕으로 최적의 조업 및 설계 조건을 구할

수 있다[24]. 본 연구에서는 최근 널리 사용되는 Aspen plus에 내장된 SQP(Successive Quadratic programming)을 사용하였다. 공정 최적화에 주로 사용되는 SQP 알고리즘은 큰 모델에 따른 여러 최적화 변수들에 대해 정확한 해를 제시하며 비선형성이 존재하는 모델에 대해 강건한 최적해를 제시하는 장점이 있다. SQP 알고리즘은 준-뉴턴(quasi-Newton) 비선형 프로그램 알고리즘으로 등식 및 부등식 제약조건을 수렴할 수 있으며 찢긴 흐름에 대해서도 좋은 수렴결과를 보여준다. 이 알고리즘은 반복법에 의하여 계산되어 수렴된다.

설계구조 1에 대한 최적화 문제는 다음과 같이 구성하였다.

$$\begin{aligned} & \text{Minimize } Q_{pre} + Q_{Main}, \text{ FMR}, Q_{pre}, Q_{Main}, \text{ RR} \\ & \text{Subject to } x\text{DMeOH} > 0.97 \\ & \text{Recovery} > 0.985 \end{aligned}$$

목적함수로서 예비분리기와 주분리기에서의 에너지 소모량을 고려하였다. 공정의 제약조건으로는 회수율(recovery) 및 탑상 메탄올 순도를 고려하여 일정 이상의 회수율과 탑상 메탄올 순도를 얻을 수 있도록 하였다. 최적화 변수로 원료공급몰비(FMR), 예비분리기의 재비기 열량( $Q_{pre}$ ), 주분리기의 재비기 열량( $Q_{Main}$ ), 환류비(RR)를 고려하였다. 주분리기의 측면흐름은 에너지 소모량 및 반응과 밀접한 관련이 없기 때문에 제외하였다. 에너지 소모량은 예비분리기와 주분리기에 사용되는 총괄에너지를 사용하였다. 에너지 소모량은 예비분리기의 재비기 열량, 주분리기의 재비기 열량 및 주분리기의 환류비와 밀접한 관계를 가지고 있다. 이들 세 개의 변수는 반응과도 밀접한 관계를 가지고 있으므로 공정 제약조건인 회수율을 얻기 위해서 일정이상 유지되어야 한다. 이에 따라 목적함수인 에너지 소모량은 각각의 변수들이 변하는 동안 공정의 제약조건인 회수율(Recovery)과 탑상제품 순도(xDMeOH)를 유지하면서 최소의 값을 얻을 수 있다.

설계구조2는 1과 동일한 조건을 가지고 있으며 추가적인 제약조건으로서 액체분할흐름비율을 고려하였다. 설계구조3은 목적함수는 설계구조1과 같으나 예비분리기의 열량 대신 반응기의 열량을 제약조건으로 고려하였다. Table 7은 최적화 문제의 구성과 SQP 방법에 의해 최적화된 설계구조들을 비교한 결과를 보여준다. 최적의 에너지소모량과 회수율을 보여주는 설계구조1이 가장 효율적임을 알 수

Table 7. Optimization results for the proposed design structures

Design structure 1 (DS1)							
	Recovery	xDMeOH	FMR	$Q_{pre}$ (KW)	RR	$Q_{Main}$ (KW)	
Optimal	0.985	0.976	5.228	143.729	7.339	160.129	
Design structure 2 (DS2)							
	Recovery	xDMeOH	FMR	$Q_{pre}$ (KW)	RR	$Q_{Main}$ (KW)	LR
Optimal	0.972	0.989	7.507	162.415	6.898	228.034	0.029
Design structure 3 (DS3)							
	Recovery	xDMeOH	FMR	$Q_{CSTR}$ (KW)	Tau (hr)	RR	$Q_{Main}$ (KW)
Optimal	0.984	0.968	30.581	288.499	91.38	1.98	290.517

Recovery: Lactic acid recovery yield  
 xDMeOH: methanol mole fraction of top product in main column  
 FMR: feed material ratio (MeOH/Lactic Acid mole ratio)  
 $Q_{pre}$ : reboiler duty for the prefractionator (KW)  
 $Q_{Main}$ : reboiler duty for the main column (KW)  
 $Q_{CSTR}$ : heat duty for the CSTR reactor (KW)  
 Tau: residence time for the CSTR reactor (hr)  
 RR: reflux ratio for the main column  
 LR: Liquid split ratio between prefractionator and main column

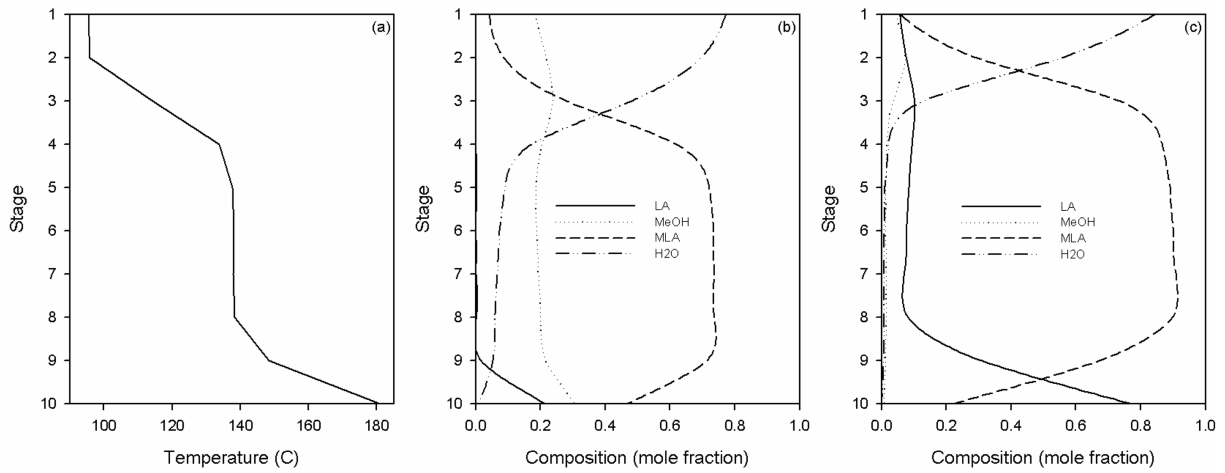


Fig. 5. Temperature profile and composition profile of prefractionator in the optimal design structure 1 (DS1): ((a)temperature profile; (b)vapor composition profile; (c)liquid composition profile).

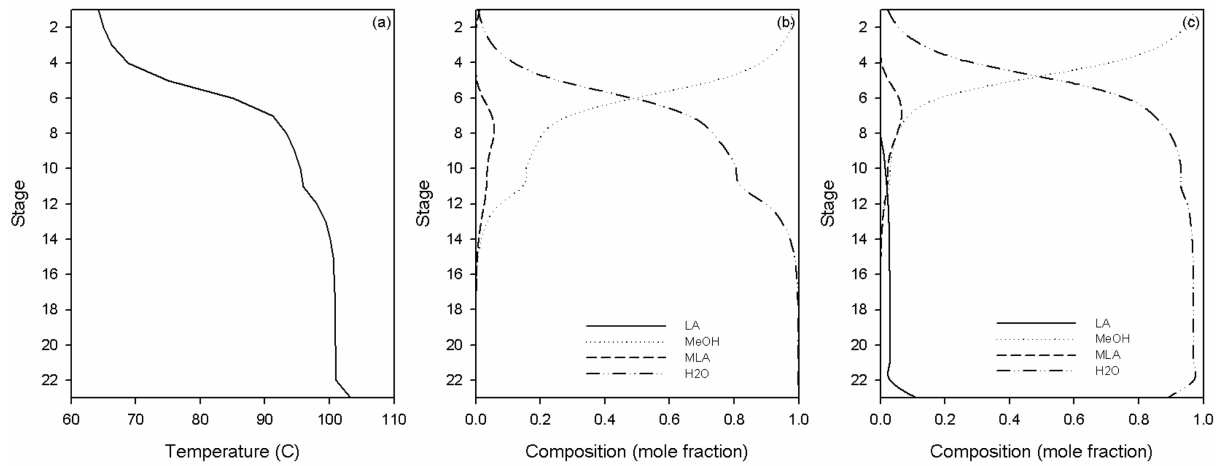


Fig. 6. Temperature profile and composition profile of main column in the optimal design structure 1 (DS1): ((a)temperature profile; (b)vapor composition profile; (c)liquid composition profile).

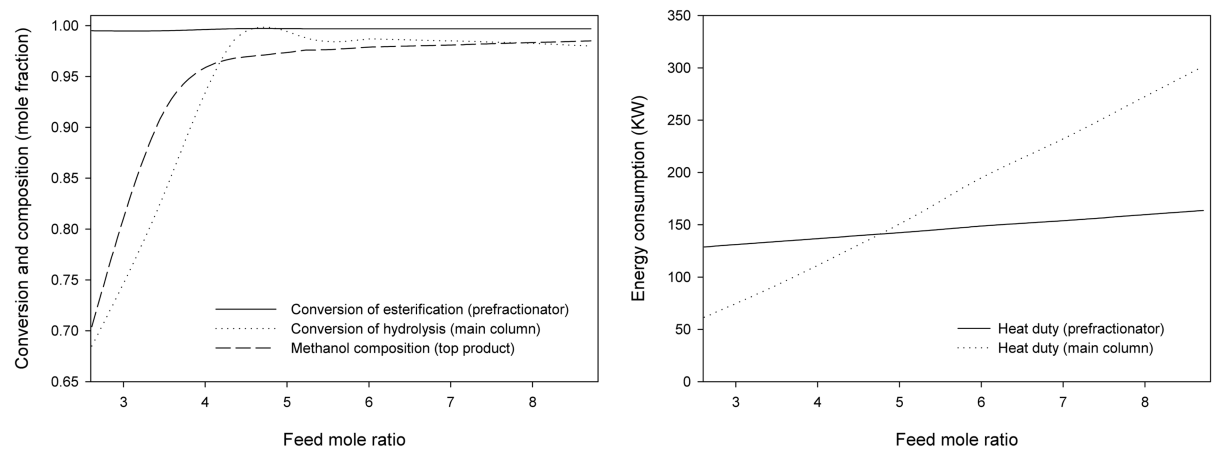


Fig. 7. Effect of methanol/lactic acid feed mole ratio on esterification and hydrolysis conversions, methanol purity and energy consumption in the optimal design structure 1 (DS1).

있다. Fig. 5는 최적화된 설계구조1의 예비분리기의 온도 및 농도 프로파일을 나타낸다. 그리고 Fig. 6는 주분리기의 온도 및 농도 프로파일을 나타낸다.

제약 조건으로서 사용된 공정 변수인 원료공급몰비, 예비분리기와

주분리기의 열량, 환류비들은 목적함수인 젯산의 회수율과 메탄올의 순도에 영향을 미치나 측면 제품인 물은 원하는 목적함수에 영향을 거의 미치지 못했다. Fig. 7은 원료공급몰비 변화에 따른 각각의 반응의 전환율과 메탄올 순도의 변화를 나타낸다. 원료공급몰비는 에

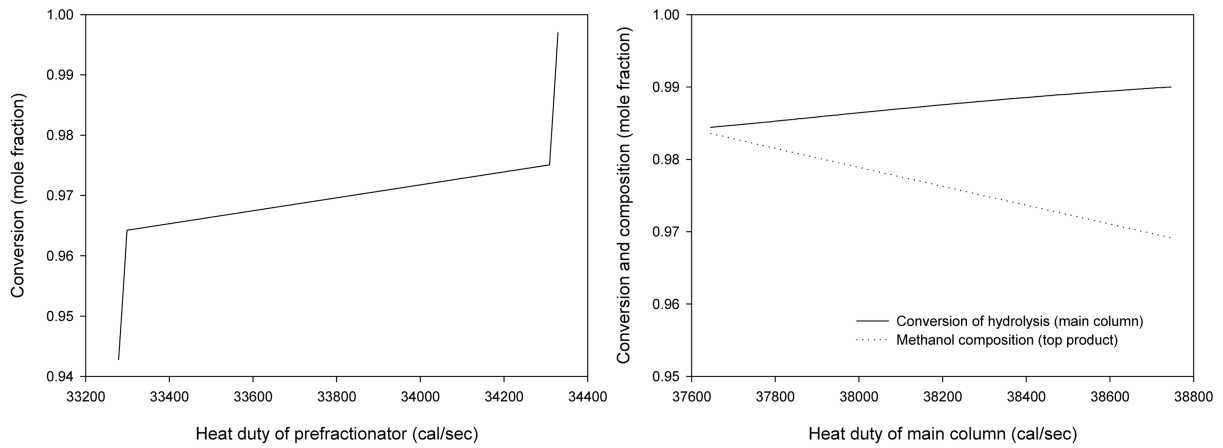


Fig. 8. Effect of heat duty on esterification and hydrolysis conversions and methanol purity in the optimal design structure 1 (DS1) (left: prefractionator; right: main column).

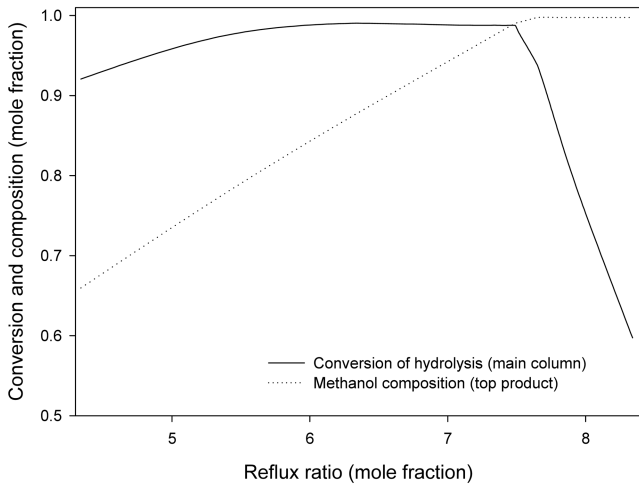


Fig. 9. Effect of reflux ratio on hydrolysis conversion and methanol purity in the optimal design structure 1 (DS1).

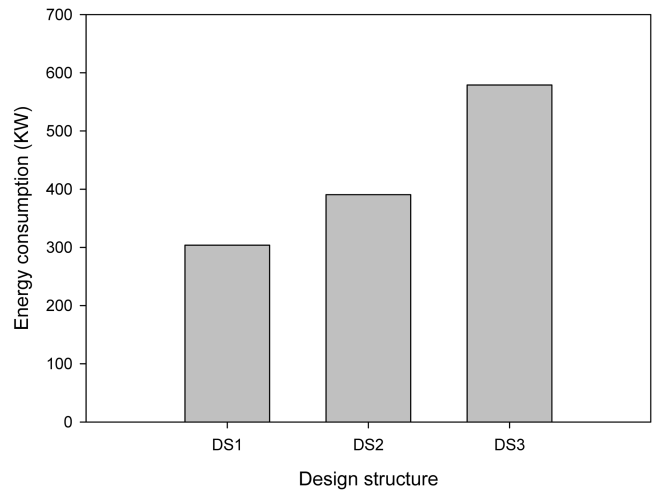


Fig. 10. Comparison of required energy consumption between three design structures.

스테르화 반응에 큰 영향을 미치지 못하나 높은 가수분해 전환율과 탑상 메탄올 순도를 얻기 위해서는 일정 이상 필요하다. 또한 원료 공급 물비가 증가할수록 주분리기에서 요구되는 열량 또한 크게 증가한다. 이는 주분리기에서 탑상으로 제거해야 되는 메탄올의 양이 증가하기 때문이다. Fig. 8은 예비분리기와 주분리기의 열량에 따른 각각의 전환율과 메탄올 순도의 변화를 보여준다. 예비분리기의 열량이 증가할수록 에스테르화 반응에 의한 전환율은 증가한다. 주분리기의 열량이 증가할수록 가수분해 반응에 의한 전환율은 소폭 상승하나 탑상 메탄올의 순도는 하락한다. 이는 많은 열이 가해짐에 따라 탑내의 온도가 상승하게 되고 그에 따른 고비점 물질들이 탑상으로 상승하기 때문이다.

Fig. 9은 환류비에 따른 주분리기에서의 가수분해 전환율과 메탄올 순도의 변화를 보여준다. 환류비가 증가할수록 탑상 메탄올 순도는 크게 상승하다 일정하게 유지된다. 그러나 가수분해 반응에 의한 전환율은 일정 범위의 환류비에서는 거의 같은 결과를 보여주지만 일정 이상의 환류비보다 적거나 높을 경우 낮은 값이 나타난다. 이는 환류비가 낮거나 높을 경우 반응물들이 반응영역을 벗어나기 때문이다. 환류비에 따라 탑상 메탄올 순도와 가수분해 전환율이 결정되기 때문에 최적점이 존재하는 것을 볼 수 있다. Fig. 10은 최적화

된 각각의 설계구조들에서 요구되는 에너지 소모량을 비교한 결과이다. 설계구조 1은 이전에 Kumar 등[9,10]에 의해 연구된 설계구조3에 비하여 약 40%의 에너지 절감효과를 가진다. Kumar 등은 설계구조3을 모사 및 실험을 통하여 좋은 성능을 갖는 것을 보였으며 본 연구에서 제안된 설계 구조 1은 이 구조를 보다 집적화하여, 즉 분리벽형 반응증류 구조를 사용하여, 보다 나은 성능을 가질 수 있음을 보인 것이다. 제안된 설계 구조는 실험에서 얻은 반응 속도 데이터를 사용하는 등 현실적인 요소들을 감안하였기 때문에 실제의 공정에서도 보다 나은 성능을 가질 것으로 기대된다.

### 5. 결 론

폴리젯산(Poly lactic acid)의 원료로 사용되는 젯산 (lactic acid)은 최근 발효에 의해서 젯산을 생산하는 것이 선호됨에 따라 분리 및 정제의 중요성이 증가하였다. 이 젯산의 회수 효율을 증대시키기 위하여 분리벽형 반응증류 공정을 제안하였다. 본 연구에서는 여러 가지 분리벽형 반응증류 설계구조에 대하여 각 구조의 에너지 소모 및 회수율을 비교 분석하였다. 이를 위하여 각각의 설계구조들을 SQP 방법을 사용하여 최적화를 수행하였다. 각 설계구조의 최적화 결과를

비교하였을 때 분리벽형 반응증류 설계구조가 제일 좋은 성능을 보였다. 이 구조에 대하여 주요 운전 또는 설계변수들의 공정 성능에 대한 영향을 알아보았다. 주요 설계 변수로 원료 공급몰비, 환류비를 고려하였다. 원료공급몰비는 최적점이 존재하였으며 예비분리기와 주분리기의 재비기의 열량은 에너지소모량을 고려할 경우 최적점이 존재하였다. 환류비는 탑상의 메탄올 순도의 기준과 탑저의 젖산 회수율에 따라 최적점을 결정할 수 있었다. 최적화된 분리벽형 반응증류 공정은 최적의 에너지소모로 98.5%의 회수율을 얻을 수 있었다. 이 경우 기존에 연구되었던 반연속식 반응증류탑 공정에 비하여 약 40%의 에너지절감효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

## 감 사

본 논문은 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업의 연구결과입니다.

## 참고문헌

- Datta, R., "Hydrocarboxylic Acids," *Kirk-Orthmer Encycloedia of Chemical Technology*, **13**, 1042(1995).
- Husson, B. S., "Regeneration of Basic Adsorbents in the Recovery of Carboxylic Acids from Dilute Aqueous Solution and Multiple Acid Equilibria in Adsorption of Carboxylic Acids from Dilute Aqueous Solution," Ph.D. Thesis, University of California at Berkeley.
- Kertes, A. S. and C. J. King, "Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids," *Biotech. Bioeng.*, **28**, 269(1986).
- Timmer, J. M. K., Kromkamp, J. and Robbetsen, T., "Lactic Acid Separation from Fermentation Broths by Reverse Osmosis and Nanofiltration," *J. Membr. Sci.*, **92**, 185(1994).
- Subawalla, H. and Fair, J. R., "Design Guidelines for Solid-catalyzed Reactive Distillation Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3696(1999).
- Degarmo, J. L., Parulekar, V. N. and Pinjala, V., "Consider Reactive Distillation," *Chem. Eng. Prog.*, **43**, 1992(1992).
- Choi, J. and Hong, W., "Recovery of Lactic Acid by Batch Distillation with Chemical Reactions Using ion Exchange Resin," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **32**, 184(1999).
- Choi, J., Hong, W. and Chang, H., "Reaction Kinetics of Lactic Acid with Methanol Catalyzed by Acid Resins," *Int. J. Chem. Kinet.*, **28**, 37(1996).
- Seo, Y. and Hong, W., "Kinetics of Esterification of Lactic Acid with Methanol in the Presence of Cation Exchange Resin Using a Pseudo-Homogeneous Model," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **33**, 128(2000).
- Kumar, R., Nanavati, H., Noronha, S. B. and Mahajani, S. M., "Recovery of Lactic Acid by Batch Reactive Distillation," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 1141(2006).
- Kumar, R., Mahajani, S. M., Nanavati, H. and Noronha, S. B., "A Continuous Process for the Recovery of Lactic Acid by Reactive Distillation," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 1767(2006).
- Kumar, R. and Mahajani, S. M., "Esterification of Lactic Acid with n-butanol by Reactive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 6873(2007).
- Asthana, N., Kolah, A., Vu, D. T., Lira, C. T. and Miller, D. J., "A Continuous Reactive Separation Process for Ethyl Lactate Formation," *Organic Process Research & Development*, **9**, 599(2005).
- Thomas, A. A. and Warren, D. S., "Semicontinuous Distillation for Ethyl Lactate Production," *AIChE J.*, **54**, 2539(2008).
- Sanz, M. T., Murga, R., Beltran, S., Carezas, J. L. and Coca, J., "Kinetic Study for the Reactive System of Lactic Acid Esterification with Methanol: Methyl Lactate Hydrolysis Reaction," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**, 2049(2004).
- Sanz, M. and Gmehling, J., "Isothermal Vapor-liquid Equilibrium, Excess Enthalpy Data, and Activity Coefficients at Infinite Dilution for the Binary System Water + Methyl Lactate," *J. Chem. Eng. Data.*, **50**, 85(2005).
- Edgar, T. F. and Himmelblau, D. M., "Optimization of Chemical Process," McGraw-Hill, 7(1988).
- Hu, M., Zhou, X. G. and Yuan, W. K., "Simulation and Optimization of a Coupled Reactor/Column System for Trioxane Synthesis," *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1353(1999).