

젖산회수를 위한 분리벽형 반응증류탑의 제어

최유미 · 우대식 · 조 훈 · 한명완[†]

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220번지
(2010년 10월 29일 접수, 2010년 11월 23일 채택)

Control of Reactive Dividing Wall Column for the Recovery of Lactic Acid

Yumi Choi, Daesik Woo, Hoon Cho and Myungwan Han[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 29 October 2010; accepted 23 November 2010)

요 약

젖산(lactic acid)은 식품, 의약품, 화학약품 등의 원료로서 많이 사용되고 있으며, 생분해성 고분자(biodegradable polymer)인 폴리젖산(poly-lactic acid)의 원료로서 최근 사용량이 증가하고 있다. 하지만 고비점 물질의 존재와 젖산의 비휘발성은 젖산 분리 및 정제를 어렵게 만든다. 이를 극복하기 위해 분리벽형 반응 증류를 이용하여 비휘발성 물질인 젖산을 에스테르화 반응에 의하여 휘발성이 있는 물질로 전환시킨 후 분리하고 가수분해반응을 이용하여 다시 젖산으로 전환하여, 회수하는 공정을 제안하였다. 제안된 연속적인 젖산회수 분리벽형 반응증류공정의 동특성을 조사하여, 이를 바탕으로 제어계들을 구성하였고 각 제어계들의 성능을 비교하였다.

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, which is a biodegradable polymer. The presence of high boilers and non volatility of lactic acid makes the separation of lactic acid very difficult job. Esterification of lactic acid with methanol followed by hydrolysis of the separated methyl lactate was employed for the recovery of lactic acid. Reactive dividing wall column was proposed for the simultaneous reaction and separation. The intensified process poses a challenging control problem. Dynamic characteristics of the proposed process were examined and control systems were proposed to get a stable control performance for a disturbance in feed. Control performances of the proposed control systems were compared.

Key words: Reactive Dividing Wall Column, Lactic Acid, Esterification

1. 서 론

젖산은 식품, 의약품, 화학약품 등의 원료로서 많이 사용되고 있으며, 생분해성 고분자인 폴리젖산(poly-lactic acid)의 원료로서 최근 사용량이 증가하고 있다[1-3]. 기존에는 젖산을 합성에 의하여 젖산을 생산하였으나 최근에는 발효에 의하여 생산되는 방법으로 전환되고 있다[3-5]. 발효에 의한 생산 방법이 합성에 의한 생산 방법에 비하여 친환경적이고 경제적이기 때문이다. 발효에 의하여 생산된 젖산은 과량의 물을 포함하고 있으며 일부의 불순물을 포함하고 있다. 생산된 젖산 수용액은 약 8~10 wt%로 분리에 많은 어려움을 가지고 있다.

젖산은 높은 온도 또는 높은 농도에서 자체 중합에 의하여 젖산 올리고머로 전환되기 때문에 분리가 용이하지 않다. 일반적으로 감

압 증류를 사용하여 분리를 할 수 있으나 상당한 감압이 필요하며 그에 따라 유틸리티 비용이 증가한다. 이와 같이 생분해성 고분자 합성을 위한 순수한 젖산을 얻는 것은 매우 어렵다. 이를 극복하기 위해 비휘발성 물질인 젖산을 에스테르화 반응에 의하여 휘발성이 있는 물질로 전환시킨 후 가수분해반응을 이용하여 다시 젖산을 회수하는 공정을 제안하였다[5]. 즉 젖산을 메탄올과 반응시켜 보다 휘발성이 있는 메틸락테이트로 전환시켜 증류에 의한 분리 정제를 행하고, 정제된 메틸 락테이트를 물과 다시 반응시켜 생성된 젖산을 회수한다. 다음에 나타낸 바와 같이 메탄올과 젖산의 에스테르화 반응과 메틸락테이트와 물의 가수분해 반응은 가역반응이다.

에스테르화: $\text{Lactic acid} + \text{Methanol} \rightleftharpoons \text{Methyl lactate} + \text{Water}$
가수분해: $\text{Methyl lactate} + \text{Water} \rightleftharpoons \text{Lactic acid} + \text{Water}$

본 연구에서는 젖산회수를 위한 분리벽형 반응증류탑의 변수들이 공정에 미치는 동적인 영향을 알아보았다. 이를 바탕으로 분리벽형 증류탑을 위한 여러 제어구조를 제안하고 비교하였다.

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

[‡]이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

2. 공정 설계

본 공정에서 촉매로 Amberlyst-15 이온교환수지를 사용하였다. 반응속도식은 다음과 같다[5].

$$r = \frac{n_0}{w_{cat}} \frac{dX}{dt} = k_e^0 \exp\left(\frac{-E_{A,e}}{RT}\right) (a_{LA} a_{MeOH}) - k_h^0 \exp\left(\frac{-E_{A,h}}{RT}\right) (a_{MLA} a_W)$$

$$k_e = 1.16 \times 10^6 e^{-48.52/RT}$$

$$k_h = 1.65 \times 10^5 e^{-50.91/RT}$$

발효에 의해 생성된 젖산 수용액은 농축기에 의하여 농축되는데, 농축 시 농도가 일정량 이상 증가될 경우 올리고머가 생성되는 부반응이 발생하게 된다. Table 1은 현재 생산되고 있는 젖산 수용액에 대한 성분을 나타내었다. 원료에 대한 조성은 Table 1에 나타내었다. 올리고머가 메탄올과 반응하여 메틸락테이트 올리고머를 생산하는 부반응을 방지하기 위해, 제안된 공정에 주입되는 원료는 젖산 올리고머가 생성되지 않는 20 wt%로 농축된 젖산 수용액을 사용하였다.

제안된 공정은 예비분리기와 주분리기로 이루어진 분리벽형 반응증류탑이다. 이 공정은 예비분리기와 주분리기가 통합된 분리벽형 증류탑과 동등하다고 볼 수 있다. 두 경우에 대한 개략적인 장치도를 Fig. 1에 도시하였다. 예비분리기에서 주분리기로 흐르는 기체 흐름 외에는 예비분리기와 주분리기 간의 물질 이동은 없도록 설계하였다. 원료인 젖산 수용액은 예비분리기의 2단으로 주입되며 메탄올은 9단에서 주입된다. 예비분리탑의 에스테르화 반응영역은 2단에서 9단이다. 주입된 젖산 수용액은 탑의 반응영역에서 탑 하부에서 올

라오는 메탄올 기체와 접촉하게 되고 에스테르화 반응이 일어나 점차적으로 메틸아세테이트로 전환된다. 전환된 메틸아세테이트, 물, 메탄올은 기체상태로 탑 상부로 배출된다. 일반적인 분리벽형 증류탑과 달리 본 연구에서 사용된 분리벽형 증류탑에서는 배출되는 기체 흐름은 주 분리기의 11단으로 유입되며, 미반응된 젖산과 기타 불순물들은 예비 분리탑의 탑저로 제거된다. 주분리기로 주입된 메틸락테이트와 물은 가수분해 반응에 의하여 젖산과 메탄올로 전환되게 되며 이렇게 생성된 메탄올과 예비분리기에서 넘어온 과량의 메탄올을 분리하여 탑상으로 얻을 수 있다. 주분리기의 가수분해 반응영역은 9단에서 15단까지로 정하였다. 생성된 젖산과 과량의 물은 탑 하부에서 분리되어 측면생성물로 기체인 수증기를 얻을 수 있고 탑저로 순수하게 정제된 젖산 수용액을 얻을 수 있다. 측면 생성물인 수증기의 양을 조절함으로써 젖산 수용액의 농도를 원하는 값으로 맞출 수 있다. 이 공정의 조업 조건을 Table 2에 나타내었다.

제안된 공정의 운전 또는 설계 변수로서 재비기 열량과 환류비, 반응 영역, 각 단의 액체 잔류량 등을 고려 할 수 있다. 젖산이 비교적 고비점 물질이어서 액체 흐름으로만 흐르기 때문에 원료공급단 이하

Table 1. Composition of lactic acid feedstocks[5]

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

Table 2. Configuration of proposed design structure

variables		unit	value
total stages			23
feed	prefractionator		10
	main column		23
	dilute		12
reaction zone	alcohol		21
	prefractionator		13~20
temperature	main column		9~15
	(prefractionator) top	°C	96.3
	bottom	°C	174
	(main column) top	°C	64.2
pressure	bottom	°C	104.6
		bar	1
pressure drop		bar	0.001
feed flow rate	dilute	kmol/hr	10
	alcohol	kmol/hr	5.637

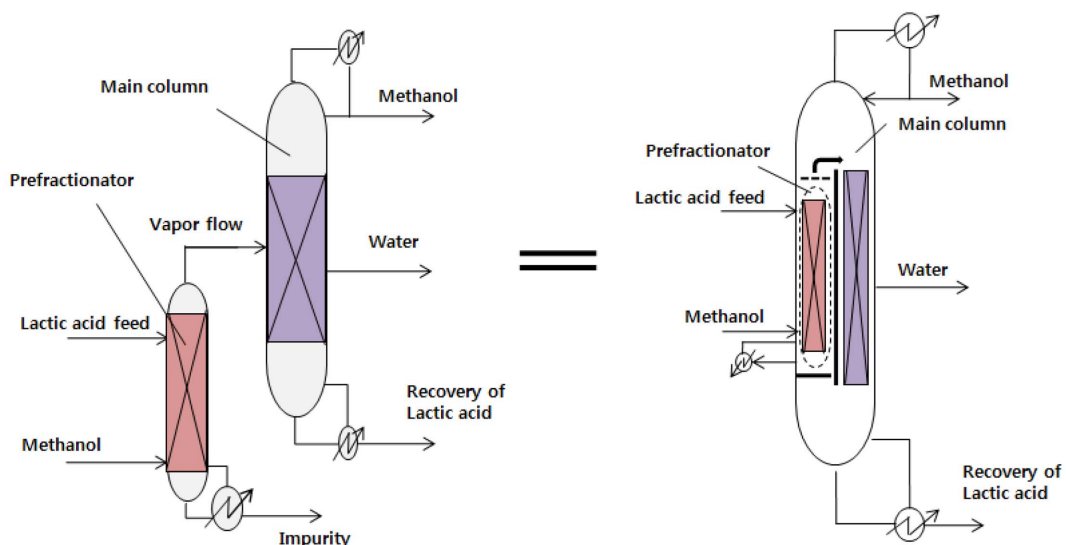


Fig. 1. Schematic diagram of the proposed reactive dividing wall column for the recovery of lactic acid.

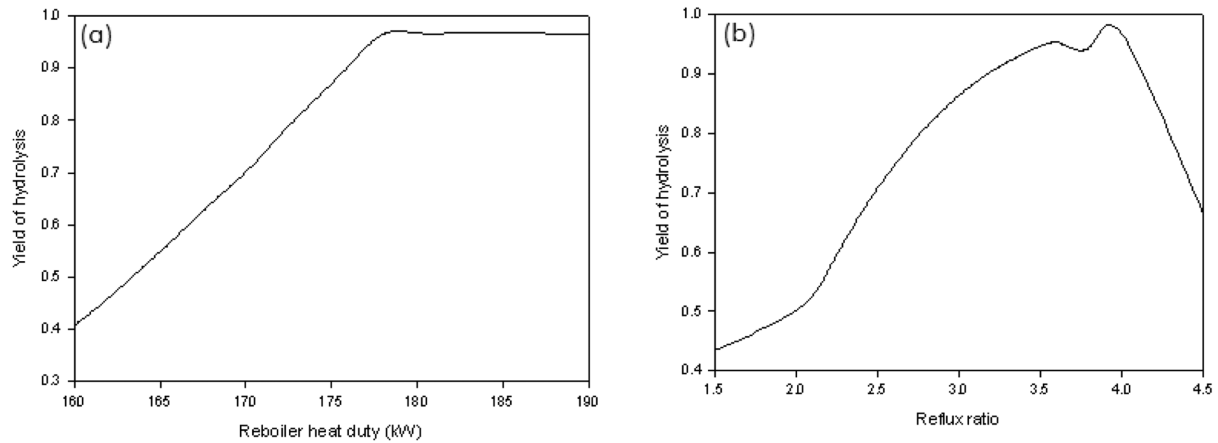


Fig. 2. Effect of (a) reboiler heat duty and (b) reflux ratio in main column.

의 단에서 반응이 일어나게 된다. 따라서 원료공급단을 탑 상부로 하여 최대의 전환율을 얻을 수 있도록 하였다. 단의 액체 체류량은 최대점이 존재하지 않으며 다른 제한 요건을 고려하여 최대의 이득을 얻을 수 있는 단의 용량을 정하는 것이 일반적이다. 따라서, 반응 영역 및 단의 액체 체류량에 대해서는 다루지 않고 주분리기에서의 재비기 열량과 환류비의 변화에 따른 가수분해 반응 수율의 영향에 대해서만 알아보았다. 반응 종류에서 재비기의 열량은 반응 혹은 분리에 관하여 중요한 역할을 한다. 재비기의 열량은 반응물이 반응 영역에서 벗어나지 못하도록 하는 변수 중 하나이며, 생성물들의 분리를 담당한다.

환류비는 반응물을 반응 영역에 위치시킬 수 있는 변수이며 탑상 제품의 순도를 유지시키는 변수이다. 환류비는 에너지 소모와 밀접한 관계가 있다. 최적의 환류비로 최대의 이득을 얻는 것이 중요하다. Fig. 2(a)는 탑상 제품량이 일정한 상황에서 주분리기에서의 재비기 열량이 가수분해 반응 수율에 미치는 영향에 대해서 나타내었다. 재비기 열량을 증가할수록 가수분해 수율이 증가하다가 180 kW 이상부터는 일정해지는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 환류비가 탑내의 기체와 액체 유속이 증가하여 분리효율이 증가함에 따른 것이다. Fig. 2(b)는 환류비에 따른 가수 분해 반응 수율을 나타낸다. 주분리기에서 재비기 열량을 180 kW로 고정시킨 후 환류비를 증가시켰을 경우 수율이 증가하다 어느 점 이상에서는 수율이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 재비기 열량이 일정한 상태에서 환류비를 변화시키면 탑내의 기체유속이 하여 환류유속이 변화하여, 반응물이 반응 영역에서 벗어나기 때문에 전체적으로 수율이 급작스럽게 감소하게 된다.

따라서 재비기 열량을 어떤 점 이상 유지하면서 재비기 열량과 환류유속을 사용하여 수율 및 탑상제품 순도를 제어하는 것이 필요하다.

3. 제어계 설계

제안된 공정은 예비분리기와 주분리기로 나뉘어지며 각각 반응 영역을 가지고 있다. 반응과 분리가 동시에 일어나기 때문에 동적 특성을 예상하기가 어렵다. 따라서, 각 탑의 온도 프로파일에서 온도 변화가 심한 영역을 살펴보고 온도 제어 구간을 선정하였다. 각 탑에 대한 온도 프로파일은 Fig. 3에 나타내었다. 예비분리기에서 3~5단, 9~10단 영역에서 온도 변화가 심하며, 주 분리기에서는 6~9단,

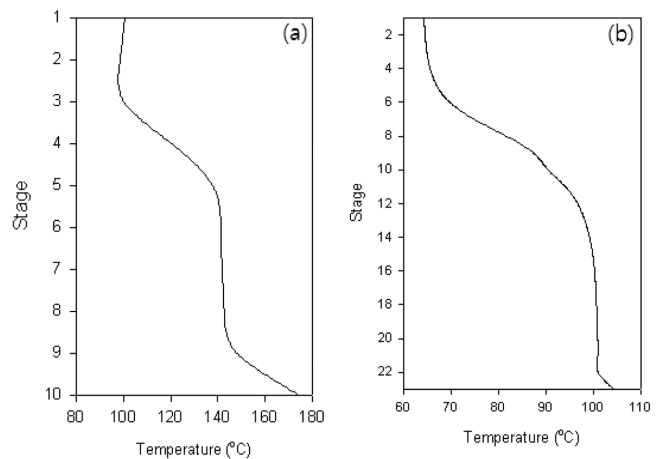


Fig. 3. Temperature profiles: (a) prefractionator; (b) main column.

10~13단 영역에서 온도 변화가 심한 것을 확인할 수 있다.

각 각의 장치는 자체의 조작 변수와 제어 변수를 가지고 있으나 예비 분리기는 주분리기에 영향을 미치는 선행 장치임을 고려해야 한다. 따라서 예비분리기에서는 주어진 외란의 영향을 최대한 억제해야 하며 에스테르화 반응에 의하여 생성된 메틸 락테이트가 기체 흐름으로서 주분리기에 설정된 값으로 유입되게 하는 것이 중요하다. 주분리기에서는 외란에 대하여 가수분해의 수율을 유지하며 탑상 물질과 측면 흐름의 농도를 유지하도록 하는 것이 중요하다.

3-1. 예비분리기

예비분리기에서 고려해야 할 점은 크게 기체 흐름에서의 메틸 락테이트의 수율과 올리고머들의 포함 여부이다. 올리고머는 증류탑 내의 온도 상승을 억제함으로써 포함시키지 않을 수 있다. 그러나 에스테르화 반응의 수율은 재비기의 열량과 메탄올의 공급 유속과 관계 있다. 예비분리기의 조작 및 제어 변수를 고려하여 4가지의 제어 구조를 고려하였다. Fig. 4는 4개의 제어 구조를 나타낸다. (a)는 9단의 온도를 재비기 열량으로 제어하도록 한 것이며, (b)는 9단의 온도를 재비기 열량으로 제어하면서 젯산 원료 공급 유속에 대해 공급 메탄올의 비를 제어하는 비율제어(ratio control)를 함께 하는 구조이다. (c)는 4단을 재비기 열량으로 온도 제어를 하는 구조이며, (d)는 4단의 온도를 재비기 열량으로 제어하면서 비율제어를 함께 하는 구조이다.

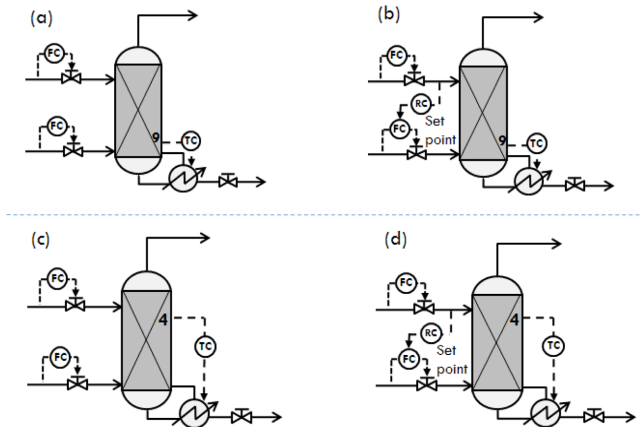


Fig. 4. Proposed control structures for prefractionator : (a) temperature control of tray 9(TC9); (b) ratio control+temperature control of tray 9(TC9); (c) temperature control of tray 4(TC4); (d) Ratio control + temperature control of tray 4(TC4).

Fig. 5는 4단과 9단을 각각 제어했을 때 탑의 온도 프로필을 나타낸다. 원료 공급물 유량 외란을 10% 정도로 변화를 주었을 때, 9단을 온도 제어할 경우 탑상부의 온도 프로필이 정상상태 프로필과 차이가 있다. 하지만 4단을 온도 제어할 경우 탑이 원하는 정상상태와 비슷한 온도 프로필을 가지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6는 각각의 제어구조에 대하여 원료 공급물인 젖산의 유량 외란을 적용했을 때 에스테르화 반응 수율의 제어를 보여준다. 여기에서 에스테르화 반응 수율은 식 (1)과 같이 예비분리기로 공급되는 젖산과 예비분리기에서 생성되는 메틸락테이트의 비로 결정하였다.

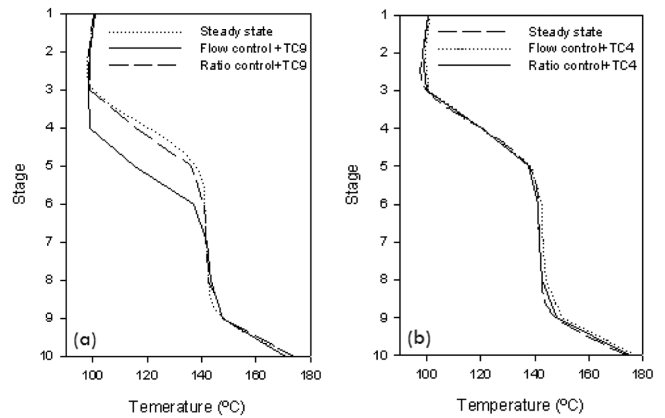


Fig. 5. Variation of temperature profile for +10% feed flow disturbance: (a) temperature control of tray 9(TC9); (b) temperature control of tray 4(TC4).

$$\text{Yield esterification} = \frac{\text{예비분리기에서 생성되는 MLA}}{\text{예비분리기로 공급되는 LA}} \quad (1)$$

Fig. 6(a)은 9단을 온도 제어했을 때의 결과이다. Fig. 5에서 9단을 온도 제어 할 경우 탑 상부의 온도는 제어가 잘 되지 않는 것을 볼 수 있다. 따라서 9단을 온도 제어했을 때 에스테르화 반응 수율이 좋지 않은 것을 볼 수 있다. Fig. 6(b)은 9단과 비율제어를 함께 했을 경우 9단만을 제어했을 경우보다 수율이 좋아졌지만 약 6%의 정상상태 오차가 존재하는 것을 볼 수 있다. Fig. 6(c)은 4단, Fig. 5(d)는 4단과 비율제어를 함께 했을 경우이다. 두 경우 모두 외란 변화에 대해 에스테르화 반응 수율이 설정값에 잘 유지되는 것을 볼 수 있다.

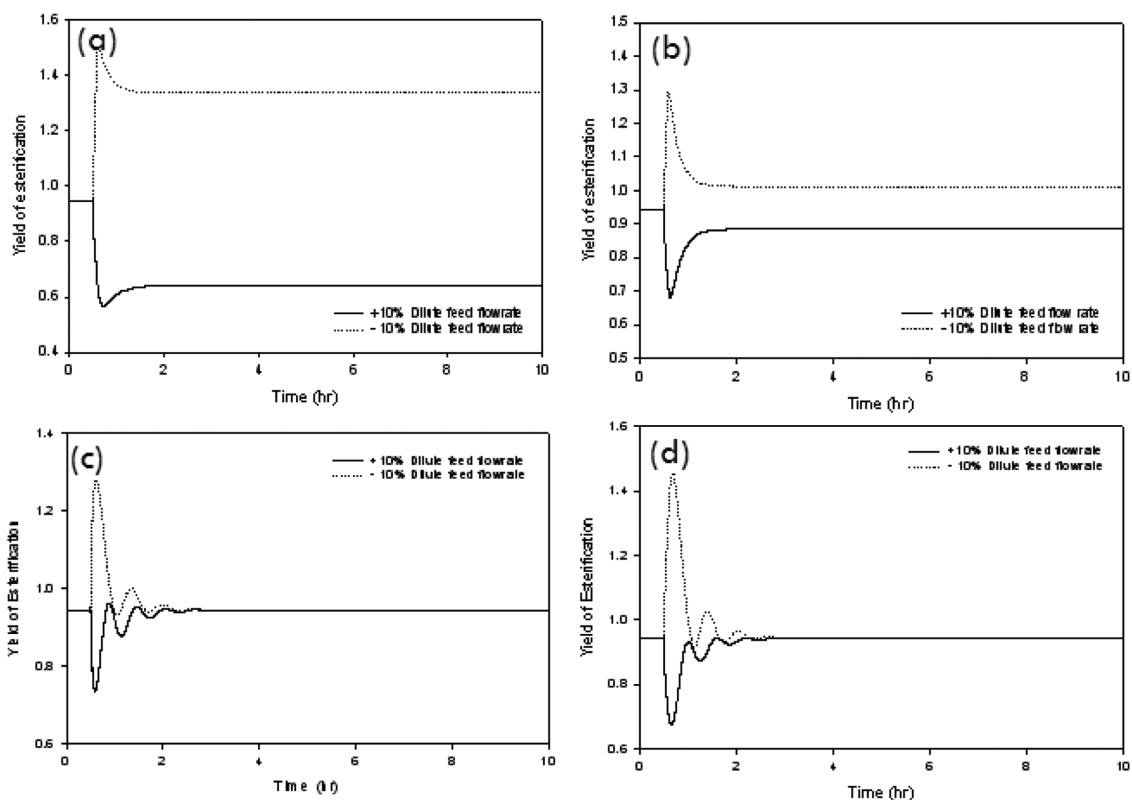


Fig. 6. Closed-loop yield response in prefractionator: (a) temperature control of tray9(TC9); (b) ratio control + temperature control of tray9(TC9); (c) temperature control of tray4(TC4); (d) ratio control + temperature control of tray(TC4).

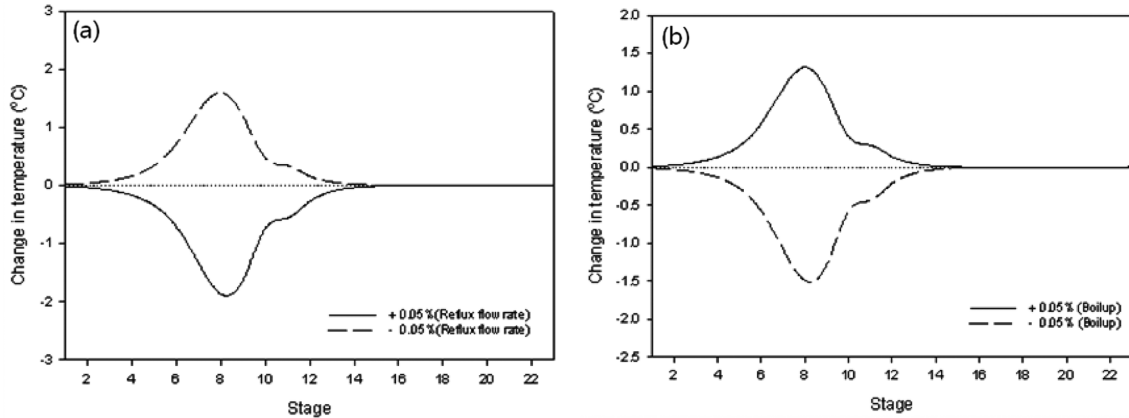


Fig. 7. Invariant temperature criterion of main column : (a) change of reflux flow rate; (b) change of boilup.

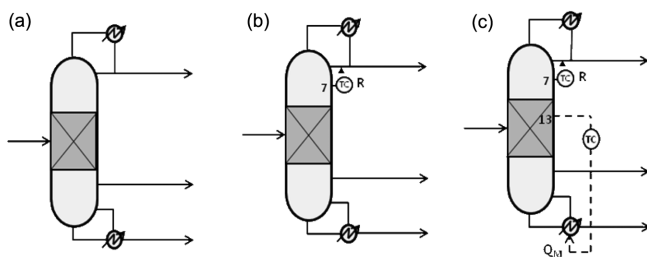


Fig. 8. Proposed control structures for main column: (a) no control; (b) temperature control of tray 7(TC7); (c) temperature control of tray 7(TC7) + temperature control of tray 13(TC13).

3-2. 주분리기

불변 온도 기준(Invariant temperature criterion, ITC)을 사용하여 주분리기의 가장 민감한 온도 영역을 알아보았다. Fig. 7은 환류 속도와 재비기 열량에 대한 ITC를 보여준다. 환류와 재비기 열량의 변화에 대해 모두 6~10단 영역에서 온도 변화가 가장 큰 것을 볼 수 있다. 주분리기에서 사용된 제어구조들을 Fig. 8에 나타내었다.

주분리기는 예비분리기에서 기체 흐름으로 유입된 메틸락테이트의 가수분해 수율과 탐상 농도를 제어할 필요가 있다. 제어 변수는 주 분리기 내의 온도이며 조작 변수는 환류비, 재비기, 열량 등의 변수가 존재한다. 주분리기의 최적 제어 구조는 조작변수 값의 변화에 따른 온도 변화를 측정하여 상대 이득 배열(Relative Gain Array, RGA) 분석 방법을 사용하여 결정하였다.

Table 3. Pairing variables

controlled variables	manipulated variables
temp. of 4th tray in prefractionator	Q_p (reboiler heat duty in prefractionator)
temp. of 7th tray in main column	R (reflux flow rate in main column)
temp. of 13th tray in Main column	Q_M (reboiler heat duty in main column)

재비기 열량을 고정하고 환류 유속을 $\pm 0.005\%$ 변화를 줬을 때 온도 변화와 환류 유속을 고정하여 재비기 열량을 $\pm 0.005\%$ 변화를 줬을 때 온도 변화에 따른 이득(K) 값을 계산하여 상대이득(λ)을 구하였으며 이렇게 얻어진 상대이득행렬 RGA 값은 다음과 같다.

$$\Lambda = \begin{matrix} & R & Q \\ \begin{matrix} 7 \\ 13 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 49.54 & -48.54 \\ -48.54 & 49.54 \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (2)$$

제어기 짝짓기에서 상대이득이 양수이면서 가능한 한 1에 가까운 값을 선택하는 것이 좋다. 상대이득 값인 49.54는 1에서는 멀리 떨어져 있지만 음의 값을 갖는 -48.54에 비해 짝짓기에 적절하다. 따라서 7단의 온도는 환류량으로 13단의 온도는 재비기 열량을 조작 변수로 하여 제어하도록 하였다. 각 단에 대한 짝짓기 내용을 Table 3에 정리하여 나타내었다.

상대이득 λ 값은 커지면 커질수록 상호간섭으로 인해 두 개의 출력이 독립적으로 제어되지 않는다. 따라서, 주분리기에서 두 개의 온도 제어는 서로 간섭하게 된다. Fig. 9은 원료 공급 유량의 10% 증

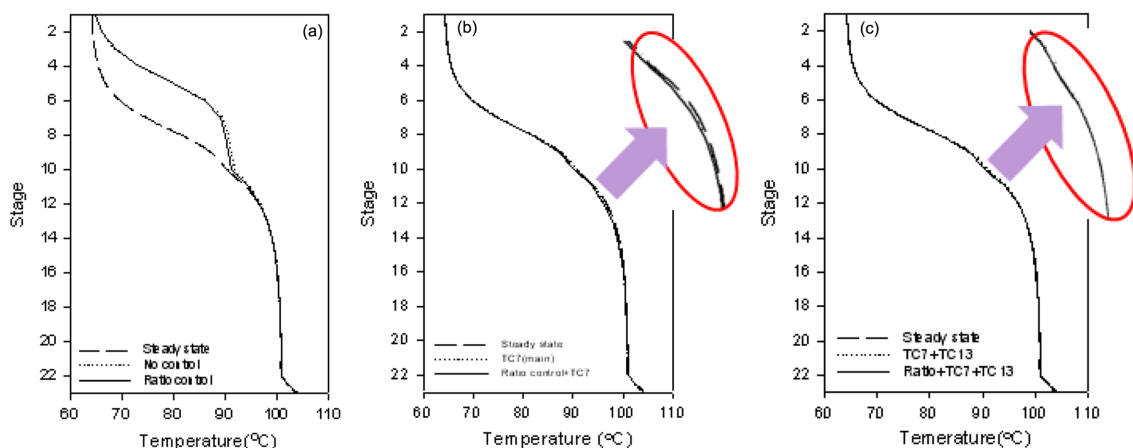


Fig. 9. Variation of temperature profile for +10% feed flow disturbance in main column: (a) no temperature control; (b) temperature control of tray 7(TC7); (c) temperature control of tray 7(TC7) + temperature control of tray 13(TC13).

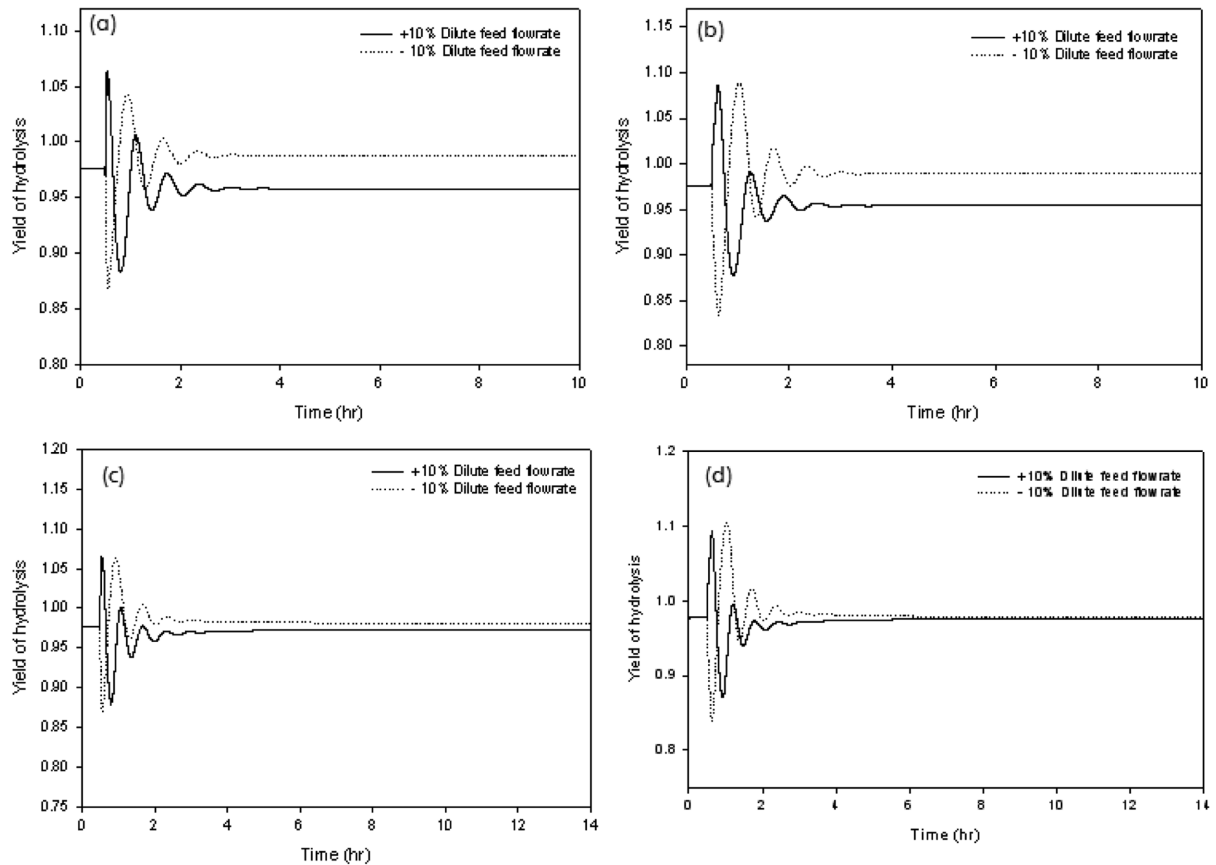


Fig. 10. Closed-loop yield response in main column: (a) temperature control of tray7(TC7); (b) ratio control + temperature control of tray7(TC7); (c) temperature control of tray 7 (TC7) + temperature control of tray 13(TC13); (d) ratio control + temperature control of tray 7(TC7) + temperature control of tray 13(TC13).

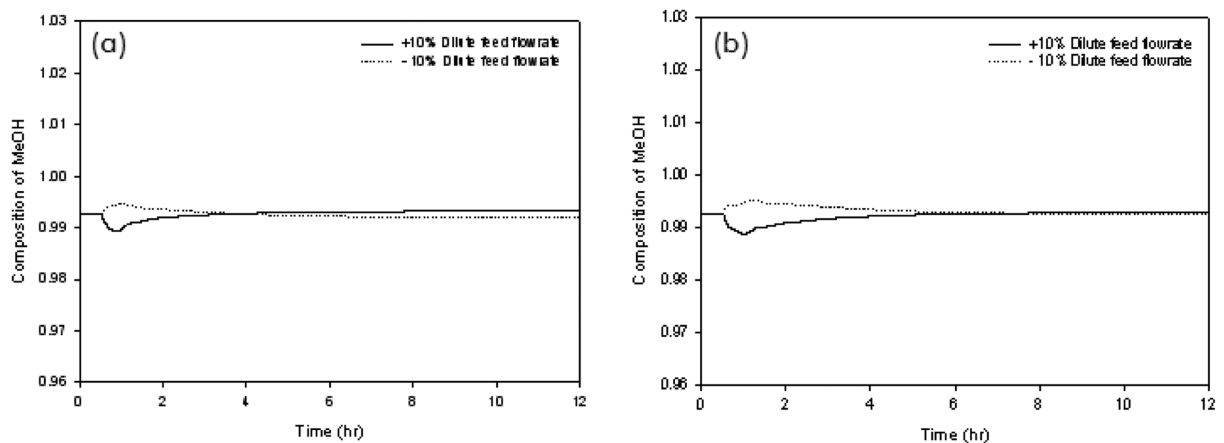


Fig. 11. Composition of MeOH in main column: (a) temperature control of tray 7(TC7) + temperature control of tray 13(TC13); (b) ratio control + temperature control of tray 7(TC7) + temperature control of tray 13(TC13).

가시켰을 때, 각 제어 구조에 대한 반응증류탑의 온도 프로필을 비교한 것이다. Fig. 9(a)는 정상상태의 온도 프로필과 온도 제어를 하지 않고 외란의 변화를 주었을 때 주분리기의 온도 프로필을 나타낸 것이다. 온도 제어를 하지 않았을 경우 탑 상단에 차이가 나는 영역이 존재한다. 원료 공급단 위쪽의 온도를 제어하기 위하여 7단의 온도를 환류로서 조작하였다. Fig. 9(b)는 정상상태의 온도 프로필과 7단의 온도를 환류량으로 제어하였을 때의 온도 프로필이다. 기존의 정상상태 온도 프로필과 7단의 온도를 환류로 제어하였을 때를 비교

해 보면 원료 공급단 위쪽이 거의 유사함을 알 수 있다. 하지만 원료 공급단 아래쪽의 온도 프로필은 약간의 차이를 보이는 것을 알 수 있으며, 이를 보정하기 위하여 재비기 열량을 조작변수로 하여 13단의 온도를 제어하여 유지하도록 하였다. Fig. 9(c)는 7단과 13단의 온도를 각각 환류량과 재비기 열량으로 제어하였을 때의 온도프로필을 정상상태 프로필과 비교한 것이다. 7단과 13단을 모두 제어할 경우 정상상태 온도 프로필과 매우 유사한 것을 알 수 있다. Fig. 10은 7단과 13단의 온도를 제어한 구조의 경우, 젖산 원료 공급 유량 외란

에 대한 가수분해 반응 수율을 보여준다. 여기에서 가수분해 반응 수율은 식 (2)과 같이 주분리기로 공급되는 메틸락테이트와 주분리기에서 생성되는 젖산의 비로 정의하였다.

$$\text{Yield hydrolysis} = \frac{\text{주분리기에서 생성되는 LA}}{\text{주분리기로 공급되는 MLA}} \quad (3)$$

예비분리기에서 비율제어를 하고 주분리기에서 7단의 온도만을 제어할 경우에 가수분해 수율은 설정값에서 약 2%의 정상상태 오차를 보이며, 비율제어를 하지 않고 주분리기에서 7단만을 온도 제어할 경우에도 가수분해 수율은 약 2%의 차이를 보인다. 그렇지만 7단과 13단을 함께 온도 제어할 경우 수율은 설정값과 0.5%의 오차가 존재한다. 예비분리기에서 비율제어를 함께 할 경우에는 설정값을 유지하는 것을 볼 수 있다. Fig. 11에서 나타난 바와 같이 탑상에서의 메탄올의 농도도 잘 제어되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 12는 젖산 수용액의 농도를 $\pm 10\%$ 변화시켰을 때, 예비분리기

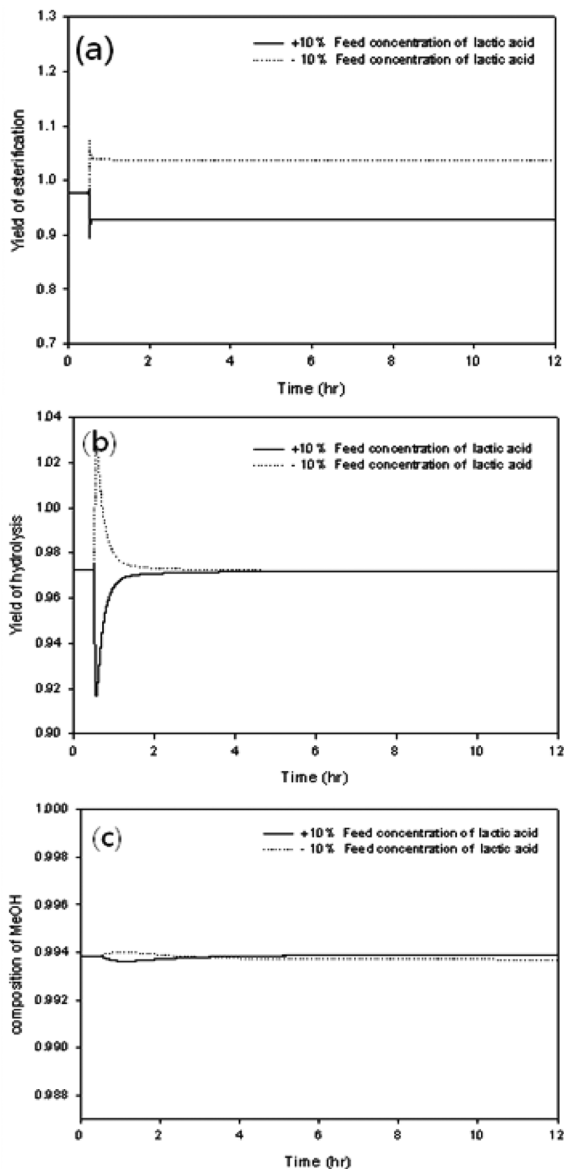


Fig. 12. Dynamic response to $\pm 10\%$ feed concentration change: (a) yield of esterification; (b) yield of hydrolysis; (c) MeOH concentration in distillate.

와 주분리기에서의 수율 변화와 탑상제품 내 순도 변화이다. Fig. 12(a)에서 젖산 수용액의 농도를 $\pm 10\%$ 변화를 주었을 때 예비분리기에서 수율은 설정값에서 3~5% 내외의 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 하지만 Fig. 12(b)에서 주분리기에서의 농도 외란에 따른 수율 변화는 설정값을 잘 유지하는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 12(c)에서 보는 것과 같이 탑상제품 메탄올의 순도 또한 설정값을 유지하는 것을 볼 수 있다.

3. 결 론

젖산은 생분해성 고분자인 폴리젖산의 원료로서 최근 사용량이 증가하고 있다. 비휘발성 물질인 젖산을 효과적으로 회수하기 위하여 젖산을 에스테르화 반응에 의하여 휘발성이 있는 물질로 전환시킨 후 분리 정제하고 이를 다시 가수분해반응을 통하여 젖산으로 전환하여 회수하는 방법을 사용하였다. 이 작업을 효율적으로 수행하기 위해서 반응과 증류가 같이 일어나는 반응증류와 분리벽형 증류탑이 결합된 형태인 분리벽형 반응증류탑을 제안하였다. 제안된 공정에서 탑의 동특성을 조사하였고 이를 바탕으로 Fig. 13과 같이 분리벽형 반응 증류탑의 제어계를 구성하였다. 여러 가지의 제어 구조에 대하여 원료 공급물인 젖산 수용액의 유량 외란을 적용했을 때 수율이 모두 설정값에 잘 도달하는지 비교하였다. 예비분리기에서 9단만을 컨트롤 했을 경우 수율이 설정값에 도달하지 못했으며, 비율제어와 9단을 함께 컨트롤했을 경우 수율이 설정값에 약 5%의 오차를 보였다. 하지만 4단 만을 컨트롤 했을 경우와 비율제어와 4단을 함께 컨트롤했을 경우 모두 수율이 설정값에 도달하였다.

주분리기에서 7단 만을 컨트롤했을 경우와 비율제어와 7단을 함께 제어 할 경우 모두 수율이 설정값과 3%의 차이를 보였다. 하지만 7, 13단의 온도를 제어했을 경우에는 설정값과 약 0.5%의 차이를 보였고, 예비분리기에서 비율제어를 하는 동시에 7단, 13단의 온도를 함께 제어할 경우에는 수율이 설정값에 도달하는 것을 볼 수 있었다.

즉 예비분리기에서 비율제어와 4단을 함께 제어하고 주분리기에서 7단과 13단의 온도를 함께 제어했을 때, 에스테르화 반응 수율과 가수분해 반응 수율 모두 설정값으로 잘 유지되는 좋은 성능을 보인다. 젖산 수용액의 농도를 $\pm 10\%$ 변화시켰을 때 수율 응답을 비교해 보면, 예비분리기에서의 수율은 설정값에서 3~5% 내외의 차이를 보였지만, 주분리기에서 농도 외란에 따른 수율은 설정값을 잘 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

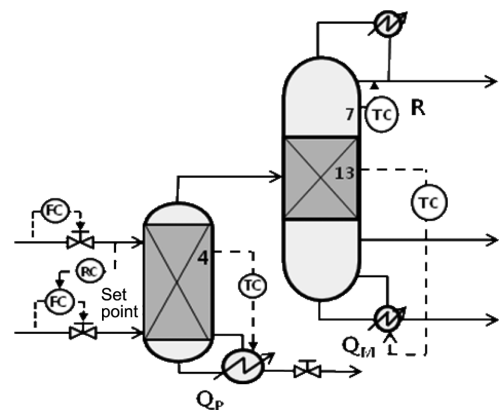


Fig. 13. Proposed control structure.

사용기호

a	: Activity
$E_{A,e}$: Activation energy for the esterification reaction[kJ mol ⁻¹]
$E_{A,h}$: Activation energy for the hydrolysis reaction[kJ mol ⁻¹]
k_{e0}	: Pre-exponential factor for the esterification reaction[mol kg ⁻¹ h ⁻¹]
k_{h0}	: Pre-exponential factor for the hydrolysis reaction[mol kg ⁻¹ h ⁻¹]
n_0	: Lactic acid number
W_{cat}	: Weight of catalyst[g]
r	: Rate of reaction[mol g ⁻¹ min ⁻¹]
R	: Gas constant[kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	: Temperature[K]
t	: Time[min]
X	: Conversion

감 사

본 논문은 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. 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).
2. Seo, Y., Hong, Y. and Hong, T., "Effects of Operation Variables on the Recovery of Lactic Acid in a Batch Distillation Process with Chemical Reactions," *Korean J. Chem. Eng. (HWAHAK KONGHAK)*, **16**, 556(1999).
3. Kumar, R., Nanavati, H., Noronha, S. B. and Mahajani, S. M., "Recovery of Lactic acid by Batch Reactive Distillation," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **81**, 1141(2006).
4. Kumar, R. and Mahajani, S. M., "Esterification of Lactic acid with n-butanol by Reactive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 6873(2007).
5. Kim, J., Kim, Y. and Hong, W., "Recovery Process of Lactic Acid Using Two Distillation Columns," *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **5**, 196(2000).
6. Woo, D., Cho, Y., Kim, B., Hwang, H. and Han, M., "Recovery of Lactic Acid Using Reactive Dividing Wall Column," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**, 342(2010).
7. 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," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2049(2004).
8. 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).
1. 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).