



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월01일
 (11) 등록번호 10-1376485
 (24) 등록일자 2014년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07D 319/12 (2006.01) C07C 59/08 (2006.01)
 C12P 7/56 (2006.01) C08G 63/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0090098
 (22) 출원일자 2012년08월17일
 심사청구일자 2012년08월17일
 (65) 공개번호 10-2014-0023143
 (43) 공개일자 2014년02월26일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20100249362 A1
 US6326458 B1
 W09606092 A1
 W09300340 A1

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 전종열
 대전광역시 유성구 가정로 43 한울아파트 109동 1602호
 장중산
 대전광역시 중구 수침로 138 유등마을아파트 103동 204호
 한요한
 대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 110동 506호
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김용원

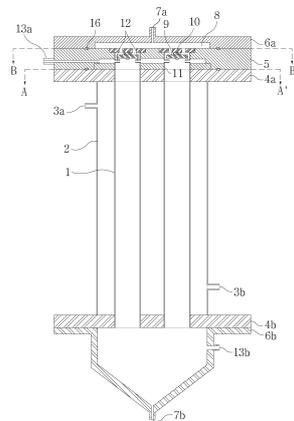
(54) 발명의 명칭 **다발관 강하막 반응기를 이용한 락타이드 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 젖산 수용액을 50~700 torr의 압력 및 80~120℃의 온도에서 증발농축시키는 단계 1, 물함량 1% 이하로 농축된 젖산을 190~205℃의 온도에서 소중합체로 중합시키는 단계 2, 상기 수득된 젖산 소중합체를 5~100 torr의 압력 및 200~270℃의 온도에서 해중합시키는 단계 3을 모두 다발관 강하막 장치에서 수행하는 것이 특징인 락타이드 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 점도가 큰 액상 반응물이 낮은 압력에서도 다발관 강하막 장치의 개별 수직관에 균등하게 분배되고, 100% 수직관 내벽면으로만, 그리고 원주방향 고른 두께로 흘러 내리는 다발관 강하막 장치를 상기 단위 공정 전체에 적용하면 고수율의 락타이드를 연속적으로 제조할 수 있게 된다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10031795-2011-21

부처명 지식경제부

연구사업명 전략기술사업

연구과제명 Lactate의 생.화학적 전환에 의한 젖산 유도체 제조 및 정제공정 개발(4)

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2011.10.01 ~ 2012.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

젖산 수용액의 증발농축단계(단계 1), 젖산의 소중합단계(단계 2) 및 젖산 소중합체의 해중합단계(단계 3)를 포함하는 락타이드의 제조 방법에 있어서, 하기 단계 1~3을 모두 다발관 강하막 반응기에서 수행하는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법:

- (1) 젖산 수용액을 50~700 torr의 압력 및 80~120℃의 온도에서 증발농축시키는 단계 1;
- (2) 물함량 1% 이하로 농축된 젖산을 190~205℃의 온도에서 소중합체로 중합시키는 단계 2; 및
- (3) 상기 수득된 젖산 소중합체를 5~100 torr의 압력 및 200~270℃의 온도에서 해중합시키는 단계 3;

여기서, 상기 다발관 강하막 반응기의 개별 수직관 상부에는 액체가 벽면으로만 흐를 수 있도록 해주는 액체 분산장치가 하나씩 독립적으로 설치되어 있어, 수직관 내부의 공간으로 낙하하는 반응물이 없도록 하고 반응물이 수직관 내벽면 상에서 원주방향 끌고루 흘러내리게 되어 있음.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 소중합 단계 2는 500~760 torr의 압력 및 150~170℃의 온도에서 1차로 소중합시키는 단계 2의 1 및 300~760 torr의 압력 및 190~205℃의 온도에서 2차로 소중합시키는 단계 2의 2로 나누어 진행하고, 전술한 단계 2의 1 및 2의 2는 각각 별개의 다발관 강하막 반응기에서 연속하여 순차적으로 진행되는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 단계 2의 1에서 해중합 반응 촉매를 첨가하는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 해중합 반응의 촉매로서 첨가되는 금속촉매는 금속 락테이트로 전환되어 반응물에 분자 단위의 크기로 균일하게 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 소중합체는 중량평균분자량이 1000~3000 인 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 다발관 강하막 반응기는 하나 또는 그 이상의 수직관으로 된 다발관(1), 다발관 외부의 자켓(2), 전술한 다발관의 상부 말단이 삽입용접되어 있는 상부 다발관 플랜지(4a), 전술한 다발관의 하부 말단이 삽입용접되어 있는 하부 다발관 플랜지(4b), 전술한 상부 다발관 플랜지(4a) 위쪽에 위치하고 동공(8) 및 액체투입구(7a)를 갖는 상부 차단플랜지(6a), 전술한 하부 다발관 플랜지(4b) 아래쪽에 설치되고 액체배출구(7b)를 갖는 하부 차단플랜지(6b)를 포함하며, 하기 구성요소를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법:

- 전술한 상부 다발관 플랜지(4a) 및 상부 차단플랜지(6a) 사이에 설치되어 있는 기액분산 플랜지(5)
- 전술한 기액분산 플랜지(5)에 삽입 용접되어 있으며 관벽에 기체홀(12)을 갖고 있는, 다발관(1)과 동일한 축, 직경, 개수 및 배열을 갖는 강하막생성관(11)
- 전술한 강하막생성관(11)의 상부 말단 입구를 덮도록 설치되어 있고, 공급된 액체가 강하막생성관(11) 내로 흘러들어갈 수 있도록 홀(14)이 뚫려 있는 지지판(10)

- 전술한 지지판(10)의 하단에 고정되어 전술한 강하막생성관(11)의 내부에 삽입되도록 되어있고, 강하막생성관(11)의 내벽과는 원주방향으로 일정 간격을 갖는 액체분산관(9)

청구항 8

제 7 항에 있어서, 전술한 지지판(10)의 측면과 강하막생성관(11)의 내벽과의 간격이 0.05~2 mm인 것이 특징인 락타이드의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다발관 강하막 반응기를 이용하여 젖산으로부터 락타이드를 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 점도가 큰 물질의 화학반응에 적합한, 다발관 강하막 장치를 사용하여 젖산으로부터 젖산 소중합체를 제조하고 이를 해중합하여 락타이드를 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 젖산 이량체의 고리화 화합물인 락타이드는 생분해성 고분자인 폴리락타이드의 제조 원료로 사용되는 물질이다. 분자 구조상, 두 개의 젖산 분자에서 물을 빼내며 직접 고리화하는 방법이 가장 간단한 제조방법이지만, 일반적으로는, 젖산을 중량평균 분자량 1,000-3,000의 소중합체(oligomer)로 예비중합한 다음, 금속 촉매하에서 이를 다시 해중합하여 락타이드를 제조하고 있다. 전술한 해중합 반응에 대해 더 상세히 밝히면, 젖산 소중합체를 촉매의 존재하에 200℃ 이상의 온도로 가열하면, 상기 소중합체의 분자사슬 말단이 뒤물기(back-biting)에 의한 고리화 및 사슬절단을 진행하여 락타이드가 생성 분리되는 반응기구에 의해서 락타이드가 얻어진다.

[0003] 첫번째 반응단계인 젖산의 소중합반응은 젖산 분자의 카르복실기가 다른 젖산분자의 알콜기와 반응하여 물을 내놓으며 분자량이 커지는 에스테르화 반응의 일종이다. 따라서 일반 에스테르화 반응처럼 황산 등 산촉매를 사용하면 반응이 촉진되고, 고온에서는 산 자신이 촉매작용을 하여 외부촉매 없이도 반응이 일어나며, 부산물인 물을 제거해 주지 않으면 반응이 평형에 도달하므로 전환율이 크지 않다.

[0004] 저분자 에스테르화 반응과 다른 점은, 중합도가 커지면 반응계의 점도가 계속 증가해 물 제거가 쉽지 않기 때문에 물 제거속도가 반응속도를 지배한다는 점이다. 그렇기에 물을 빠른 속도로 증발시킬 수 있는 강하막 증발기 또는 교반막막 증발기가 젖산 소중합반응의 반응기로 이용할 수 있다. 액체가 두께 1mm 이하의 얇은 막의 형태로 흘러내리는 막 증발기는 물질전달과 열전달속도가 대단히 빠른 장치이다.

[0005] 두번째 반응단계인 젖산 소중합체의 해중합 반응도 강하막 증발기 유형의 반응장치에서 특히 유리하게 수행될 수 있다. 역반응을 방지하기 위해 반응에 의해 생성된 락타이드를 신속하게 분리할 수 있을 뿐만 아니라, 소중합체의 사슬절단에 필요한 막대한 반응열을 빠른 속도로 공급해 줄 수 있기 때문이다.

[0006] 그런데 종래 교반막막 증발기는 회전날개의 편심으로 인해 대구경의 장치제작에 한계가 있어 벌크 화학제품 생산에는 이용되지 않는다. 그리고, 분무노즐이 일반적으로 사용되는 종래 강하막 증발기는 본 발명의 젖산 소중합체처럼 점도가 큰 고분자 물질을 고온에서 노즐로 분무하기에 문제가 있다.

[0007] USP 5,274,073호, USP 6,229,046호 및 이의 관련특허들, USP 6,875,839호, 및 USP 8,053,584호들은 젖산 수용액의 증발농축단계, 농축된 젖산으로부터 소중합체의 제조단계 및/또는 소중합체로부터 락타이드를 수득하는 고리형성 해중합(cyclizing depolymerization) 단계에서 여러 가지 유형의 증발기 및/또는 반응기의 사용을 개시하고 있으나, 강하막 증발기 유형의 반응기는 젖산의 농축단계 및/또는 고리형성 해중합단계에서만 이용되고 있다.

[0008] 일반적으로, 강하막 증발기는 액체가 100% 수직관의 내벽면(또는 외벽면)을 타고 원주방향 균일한 두께로 퍼져서 밑으로 흘러 내려야 장치의 효율이 높아지게 되는데, 다수의 수직관이 설치되어 있는 다발관 강하막 증발기에서 고점도의 액체를 노즐로 분무하여 개별 관에 고르게 분산시키기란 큰 에너지를 가하더라도 쉽지 않다. 설령 분무가 된다 하더라도 상당한 양의 액적은 수직관의 내벽면이 아닌 관 내부의 공간을 통해 하부로 떨어져 증발 효율이 감소된다. 공간으로 떨어진 액적의 재처리를 위해서 종래 기술에서는 순환펌프를 사용해 증발기 하부 액체를 상부로 순환시킨다.

[0009] 분무 노즐로 액체를 분산하는 강하막 증발기에서는 이른바 순환운전 방식으로 액체를 농축하는 것이다. 하지만

증발관을 한번 통과시킨 후 생성물로 빼내기를 원하는, 1회 통과 운전 (one-pass operation) 요하는 증발공정과 화학반응공정은 상당히 많이 있다. 예컨대, 열 안정성이 낮은 물질의 증발농축 및 화학반응 등이다. 상기, 젃산 소중합체의 해중합반응도 순환운전보다는 1회 통과운전이 요구되는 반응이다. 젃산 소중합체를 고온으로 가열하면, 락타이드로의 고리화 및 사슬절단에 의해 분자량이 작아지는 해중합반응과, 이와 반대로 산소 및 수소 원자가 빠져 나간 코크 성질의 물질들이 계속 반응을 하여 카본을 생성하는 중합반응이 경쟁적으로 일어나는데, 만약 이들을 순환시키면 강하막 장치의 금속관에 카본이 침적된다. 따라서 종래 노즐분무식 강하막 장치는 젃산 소중합체의 해중합 반응에 이용하기에 적합하지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) USP 5,274,073
- (특허문헌 0002) USP 6,229,046
- (특허문헌 0003) USP 6,875,839
- (특허문헌 0004) USP 8,053,584

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 젃산 수용액의 증발농축, 소중합 및 해중합으로 이루어진 락타이드 제조 방법에 있어 단위공정 전체에 액체가 100% 벽면으로 흐르는 새로운 형태의 다발관 강하막 장치를 적용함으로써 생산속도가 빠르고, 젃산 전환율과 락타이드 수율이 큰 연속식 락타이드 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 반응물이 다발관 강하막 장치를 통과하는 동안 높은 효율로 반응이 완결되기 위해서는 수직관 내부의 공간으로 낙하하는 반응물이 없이 100% 수직관 내벽면으로만, 더 나아가 원주방향 골고루 흘러야 한다. 본 발명에서는 이와 같이 액체가 벽면으로만 흐를 수 있도록 하는 액체 분산 장치를 다발관 강하막 반응기의 개별 수직관 상부에 하나씩 독립적으로 설치하여, 수직관 내부의 공간으로 낙하하는 반응물이 없게 하고 반응물이 수직관 내벽면으로만, 그것도 원주방향 골고루 흘러내리도록 유도하였다.
- [0013] 수직관의 상부에 착탈식으로 설치 가능한 상기 액체분산장치는 액체분산판과 이를 지지하는 지지판으로 구성되며, 액체분산판은 수직관의 내경보다 작은 직경을 가져 수직관 내부에 삽입되고, 지지판은 수직관의 내경보다 큰 직경을 가져 수직관 위에 얹혀 있게 되어 상기 액체분산판이 밑으로 떨어지지 않게 지지하는 역할을 한다. 액체분산판의 직경은 수직관의 내경보다 0.05-2mm 정도 작아 액상 반응물은 수직관 내벽과 액체분산판 측면 사이의 0.05-2mm 간격의 환상공간을 통해서 하부로 흐른다. 상기 환상공간에서 걸리는 적절한 압력강하에 의해 액상 반응물은 다발관의 개별 수직관에 균등하게 분배되고, 개별 수직관 내에서도 원주방향 균일한 두께로 분산되어 하부로 흐른다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따르면, 젃산 수용액의 증발농축, 젃산의 소중합 및 젃산 소중합체의 해중합 단계를 거쳐 락타이드를 연속적으로 제조하는 반응공정에 있어서, 첫째, 점도가 큰 액상 반응물이 낮은 압력에서도 다발관 강하막 장치의 개별 수직관에 균등하게 분배될 수 있으며, 둘째, 상기 점도가 큰 액상 반응물이 수직관 내벽면 전체에 균등하게 얇은 막을 형성하면서 흘러내리며, 셋째, 상기 액상 반응물은 100% 전체가 수직관 내벽면으로만 흘러내리게 되어 있으므로 반응 효율이 향상되고 미반응물이 최소화될 수 있을 뿐만 아니라, 다발관 강하막 장치를 상기 단위공정 전체에 사용하여 1회 통과 방식으로 운전을 함으로써 락타이드를 높은 수율로 연속적으로 제조할 수 있게 되었다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 다발관 강하막 반응기의 개략도이고,
- 도 2는 본 발명의 지지판, 액체분산판, 기액분산판 및 기체홀의 결합 및 배치형태를 보여주는 투시도이고,
- 도 3은 A-A' 방향으로 바라본 다발관 강하막 반응기의 단면도이고,
- 도 4은 B-B' 방향으로 바라본 다발관 강하막 반응기의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 젖산 수용액의 증발농축, 젖산의 소중합 및 해중합 반응을 거쳐 락타이드를 제조하는 락타이드 제조공정에서 단계 1의 증발농축, 단계 2의 소중합 및 단계 3의 해중합반응은 모두 물질전달과 열전달 속도가 큰 강하막 장치의 사용이 필요한 물리 및 화학반응 공정이다.
- [0017] 상기 단계 1에서, 농도 20-90%의 젖산 수용액에 열을 가해 물을 증발시키면 젖산의 점도가 점차 증가해 물의 증발속도와 증발잠열 에너지의 공급속도가 점차 감소된다. 이로 인해 물을 99% 이상 제거해 고농도로 농축하려면 오랜 시간이 소요되므로 강하막형 증발장치가 필요하다. 상기 단계 2의 젖산의 소중합 반응과 단계 3의 해중합 반응에서도 반응 부산물로 나오는 물 및 생성물인 락타이드의 신속한 회수를 위해 빠른 물질전달 및 열전달이 요구된다.
- [0018] 당 발명자들은 상기 단계 1의 젖산 수용액의 증발농축, 단계 2의 젖산의 소중합, 단계 3의 해중합 반응에 모두 적용 가능한 도 1의 다발관 강하막 장치를 사용하여 락타이드를 효율 높게 제조하는 방법을 완성하였다.
- [0019] 본 발명에서 사용될 수 있는 다발관 강하막 반응기는 도 1에 나타난 것과 같은 반응기 또는 본 발명과 동일자로 출원되고 발명의 명칭이 "다발관 강하막 반응기 및 이를 이용한 젖산 고분자 제조방법 (A multitube falling-film reactor and a preparation method for polylactic acid by using the reactor)"에 기술되어 있는 반응기일 수 있으며, 상기 출원은 본 발명에 참고로 혼입되어 있다.
- [0020] 도 1은 본 발명에서 사용될 수 있는 다발관 강하막 반응기를 참고로 예시하는 것으로, 이 다발관 강하막 반응기는, 하나 또는 그 이상의 수직관으로 된 다발관(1) 및 이를 내부에 포함하는 자켓(2), 전술한 다발관의 상부 말단이 삽입용접되어 있는 상부 다발관 플랜지(4a), 전술한 다발관의 하부 말단이 삽입용접되어 있는 하부 다발관 플랜지(4b), 전술한 상부 다발관 플랜지(4a) 위쪽에 위치하고 동공(8) 및 액체투입구(7a)를 갖는 상부 차단플랜지(6a), 및 전술한 하부 다발관 플랜지(4b) 아래쪽에 설치되고 액체배출구(7b)를 갖는 하부 차단플랜지(6b)를 포함하며, 더 나아가, 하기 구성요소를 더더욱 포함하는 것을 특징으로 한다:
- [0021] - 전술한 상부 다발관 플랜지(4a) 및 상부 차단플랜지(6a) 사이에 설치되어 있는 기액분산 플랜지(5),
- [0022] - 전술한 기액분산 플랜지(5)에 삽입 용접되어 있으며 관벽에 기체홀(12)을 갖고 있는, 다발관(1)과 동일한 축, 직경, 개수 및 배열을 갖는 강하막생성관(11),
- [0023] - 전술한 강하막생성관(11)의 상부 말단 입구를 덮도록 설치되어 있고, 공급된 액체가 강하막생성관(11) 내로 흘러들어갈 수 있도록 홀(14)이 뚫려 있는 지지판(10),
- [0024] - 전술한 지지판(10)의 하단에 고정되어 전술한 강하막생성관(11)의 내부에 삽입되도록 되어있고, 강하막생성관(11)의 내벽과는 원주방향으로 일정 간격을 갖는 액체분산판(9).
- [0025] 락타이드 제조 첫번째 단계인 상기 단계 1의 젖산 수용액의 증발농축 단계에서, 펌프로 유량이 조절된 젖산 수용액은 상부 차단플랜지(6a)에 부착된 액체 투입구(7a)를 거쳐 강하막 증발기로 공급된다. 액체 투입구(7a)로 들어온 젖산 수용액은 상부 차단플랜지(6a)와 기액분산 플랜지(5) 사이의 동공(8)을 거쳐 지지판의 홀(14)로 흘러들어간다. 상부 차단플랜지(6a)와 기액분산 플랜지(5) 사이의 동공(8)은 차단플랜지 하부 면을 선반 가공한 결과 만들어진 것으로, 그 높이가 2mm 이하이면 압력이 많이 걸리고, 반면에 6mm 이상이면 역류되는 젖산 수용액의 양이 많아지므로 동공의 높이는 2-6 mm가 되도록 차단플랜지 밑면을 가공하는 것이 바람직하다.
- [0026] 상기 액체 분산장치는 젖산 수용액이 강하막생성관(11)의 내벽면으로 흐르도록 흐름의 방향을 제어하는 액체분산판(9)과 이를 지지하는 지지판(10)으로 구성되어 있다. 액체분산판(9)은 지지판(10)에 볼트와 같은 고정기구로 고정되어 있으며 강하막 생성관(11)의 내경보다 직경이 작아 강하막 생성관의 내부에 삽입 설치되며, 지지판(10)은 강하막 생성관(11)의 내경보다 직경이 커서 강하막 생성관을 덮도록 설치되며, 이때 그 상단면이 기액분

산 플랜지(5)의 상단면과 평면을 이루는 깊이로 기액분산 플랜지(5)에 삽입되어 있는 구조이다. 지지판(10)과 거기에 고정된 액체분산관(9)으로 된 액체 분산장치는 강하막 장치에서 착탈이 가능한 방식으로 설치되므로, 필요에 따라 액체분산관의 교체가 가능하다.

- [0027] 지지판(10)에는 직경 2-5mm 크기의 구멍 또는 홈, 즉 홀(14)이 수직으로 하나 또는 그 이상 뚫려 있다. 젖산 수용액이 강하막 생성관 내로 잘 흘러 들어가려면 상기 홀(14)은 도 2에서처럼 4개 정도가 바람직하다. 상기 홀(14)을 통해 흘러들어가 액체분산관(10)의 상부면에 도달한 젖산 수용액은 수평으로 흘러서 액체분산관의 원주 말단 부위에서 이동 방향을 아래쪽으로 전환하여, 강하막생성관(11)의 내벽면을 타고 밑으로 흘러내린다.
- [0028] 강하막생성관(11)은 다발관을 형성하는 수직관(1)과 동일 축, 동일 직경, 동일 개수 및 동일 배열로 기액분산 플랜지(5)에 배치시킨, 길이가 짧은 다발관으로서, 증발된 수증기 또는 외부의 운반가스가 통과할 수 있는 기체 홀(12)이 상기 액체분산관 보다 아래쪽 위치에서 벽면에 뚫려 있다. 강하막 생성관에 뚫리는 기체홀(12)의 개수는 특별한 제약이 없다. 그러나 기체 홀이 많을수록, 그리고 직경이 클수록 액체 강하막의 거동에 크게 영향을 미치므로 기체 홀의 개수는 10개 이내, 그리고 직경은 2-5mm가 바람직하다.
- [0029] 강하막 생성관(11)과 수직관(1)은 중심축이 일치되게 배열되어 있어서 강하막 생성관의 내벽면을 타고 흘러내린 젖산 수용액은 별다른 장애 없이 그대로 수직관의 벽면으로 흘러 내려간다. 강하막 생성관 내벽면으로 흘러내린 젖산 수용액이 80-120℃로 가열된 수직 다발관 속으로 들어가면 물이 증발하면서 수증기가 발생된다. 이때 생성된 수증기를 다발관의 하부로 배출시키거나, 또는 기체홀(12)을 거쳐 기체 출입구(13a)로 배출시킬 수 있다. 전자의 다발관 하부로 배출시키는 방법은 수직관 내에서 젖산과 수증기가 같은 방향으로 흐르므로 병류 운전이 되고, 후자의 기체 출입구(13b)를 통해 수증기를 배출하는 방법은 수증기와 젖산이 반대방향으로 흐르므로 역류운전이 된다. 본 발명의 젖산 수용액 증발장치는 이와 같이 병류와 역류 운전 모두 가능하다.
- [0030] 상기 수직 다발관(1)은 그 상부 및 하부가 다발관 플랜지(4a, 4b)에 용접 방식으로 고정되어 있으며, 그 외부에 자켓(2)이 설치되어 있어 다발관과 자켓 사이의 공간에는 열매체오일을 순환시키면 수직 다발관을 균일한 온도로 가열하는 것이 가능하다.
- [0031] 도 3에는 상기 수직관이 4개 설치된 것으로 묘사되어 있으나 수직관의 개수는 특별한 제약 없이 젖산 수용액의 공급량에 따라 하나에서부터 수천개까지 임의로 설치 가능하다. 이것은 본 발명의 다발관 강하막 장치가 비교적 구조가 단순하고 다발관과 기체 및 액체 분산장치가 분리되어 있어 각각 정밀한 가공이 가능하기 때문이다.
- [0032] 특히 상부 차단플랜지(6a), 기액분산 플랜지(5) 및 상부 다발관 플랜지(4a)로 구성된 강하막 증발기의 상단 부위는 동작기제로 정밀가공이 가능해 액체분산관(9), 지지판(10), 강하막생성관(11) 및 수직관(1)을 중심축이 일치되게 제작할 수 있다. 이러한 구조에 의해서 젖산 수용액이 100% 수직관의 내벽면으로, 그리고 수직관의 원주방향 균일하게 흐르게 되어 장치가 보유한 최대한의 효율로 물이 증발하게 된다.
- [0033] 상기 강하막생성관(11)에 삽입된 액체분산관(9)의 직경은 젖산 수용액의 개별 수직관으로의 분배효율을 결정하는 중요한 변수이다. 액체분산관의 직경이 너무 작아 강하막생성관(11) 내벽과 액체분산관 측면 사이의 간격이 크면 압력강하가 작아 젖산 수용액이 여러 다발관에 고르게 분배되지 않고 특정 수직관으로만 치우쳐 흐르는 일이 발생할 수 있다. 반대로 액체분산관의 직경이 강하막생성관의 내경과 비슷해 공차 또는 간격이 너무 작으면 압력강하가 커지게 되고, 따라서 젖산 수용액이 개별 수직관에 고르게 분배되는 효과는 커질 수 있지만 젖산 수용액의 공급을 위해 토출압이 매우 큰 펌프를 사용해야 한다는 문제가 발생한다. 본 발명의 강하막 증발기에서는 액체분산관의 착탈이 가능해 그 직경을 조절함으로써 액체 분산관의 압력강하를 임의로 조절할 수 있다.
- [0034] 강하막생성관과 액체분산관 사이의 최적 간격은 젖산 수용액의 증발농축용으로는 0.05-2mm, 더 바람직하게는 0.1-1mm 이다.
- [0035] 상기 수직관은 온도가 높을수록 증발속도 관점에서 유리할 수 있지만, 120℃ 이상의 고온에서는 물과 젖산이 공비점을 형성 젖산의 손실량이 커지기 때문에, 120℃ 이하의 온도, 더 바람직하게는 50-700 torr 감압 조건에서 80-120℃ 온도 범위에서 운전을 하는 것이 좋다. 젖산 수용액의 물 함량은 20-90% 사이 어떠한 농도라도 관계없다. 물을 증발시키는데 있어, 농축이 덜된 증발기 하부의 젖산수용액을 펌프를 사용해 수직 다발관으로 순환시키는 순환운전도 무방하지만, 소중합 반응에 사용될 젖산의 물성과 증발속도를 고려한다면 다발관의 개수와 강하막의 체류시간을 동시에 조절함으로써 1회 통과 운전으로 수행하는 것이 더욱 바람직할 수 있다.
- [0036] 강하막 증발기에서 물 함량 1% 이하로 농축시킨 젖산용액은 소중합 반응장치로 이송해 상기 단계 2의 소중합 반응을 진행한다. 소중합 반응기는 상기 강하막 증발기와 수직관의 개수 및/또는 길이가 다른 유형의 다발관 강

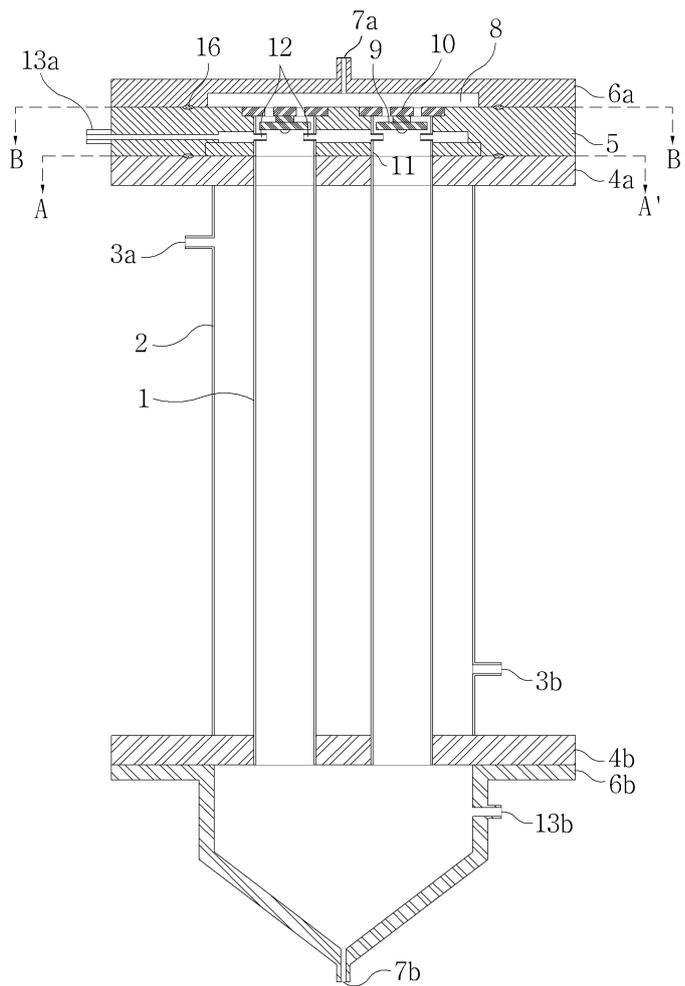
하막 장치를 반응기로 사용할수 있다.

- [0037] 단계 2의 소중합 반응의 온도는 170-210℃, 최적 온도는 190-205℃이다. 190℃ 이하의 온도에서는 반응속도가 너무 느리고, 반면 205℃ 이상의 온도에서는 해중합 반응이 일어나 원하는 분자량의 소중합체를 얻지 못하게 될 수도 있다.
- [0038] 상기 단계 2의 소중합 반응은 강하막 반응기의 온도를 190-205℃로 올려 한번에 진행하는 것도 가능하지만, 상기 강하막 증발기에서 농축된 농도 99% 이상의 젖산을 80-120℃에서 곧바로 190-205℃로 가열해 반응을 시키면 젖산의 공비 증발로 인해 젖산의 전환율이 높지 않기 때문에 반응온도를 2단계로 나누어 수행하는 것이 더 좋다. 소중합 반응을 급격하게 진행시키면 미반응 젖산이 부산물인 물과 함께 증발되어 유실되므로 전환율이 떨어진다.
- [0039] 바람직한 단계별 소중합 반응의 온도는 2의 1 단계 150-170℃ 및 2의 2 단계 190-205℃이다. 즉, 상기 단계 1의 강하막 증발기에서 농축된 함량 99% 이상의 80-120℃의 젖산을 2의 1단계로서 150-170℃로 올려 상기 구조의 강하막 반응기에서 1차적으로 반응을 시킨 후, 2의 2단계로서 190-205℃로 가열된 또 다른 다발관 강하막 반응기에서 2차로 반응을 시키면 원하는 분자량을 갖는 젖산 소중합체를 높은 전환율로 제조할 수 있다.
- [0040] 여기서, 상기 2의 1단계 젖산 소중합반응 단계에서 상기 단계 3의 해중합반응의 촉매를 미리 넣고 소중합 반응을 진행하면 최종 생성물인 락타이드를 더욱 효율적으로 제조할 수 있게 된다.
- [0041] 젖산 소중합체의 해중합반응의 촉매로는 일반적으로 금속 산화물, 금속 염화물, 금속 유기화합물 등의 금속 화합물이 사용되는데, 고온의 액체 상태의 젖산 소중합체에 이들 촉매를 넣으면 소중합체, 또는 젖산과 반응을 하여 금속 락테이트로 전환되므로 어떠한 화합물을 사용하더라도 해중합반응의 촉매 활성도는 서로 비슷하다. 고온에서는 모두가 액상 금속락테이트 형태를 취하기 때문이다. 해중합 촉매가 이렇게 반응온도 조건에서 액상이면 고체 입자상에 비해 몇 가지 장점이 있다. 촉매가 반응물에 분자 단위의 크기로 균일하게 분산되므로 촉매의 효율이 높아지고, 또 반응물 및 생성물을 펌프로 이송하기가 용이하다. 150℃ 이상의 고온에서 정량적으로 반응물을 공급 할수 있는 펌프는 기어펌프가 유일한데, 촉매가 액상이 아닌 고상이면 마모 및 손상 문제로 기어 펌프를 사용할 수 없게 된다.
- [0042] 본 발명자들이 조사한 바에 의하면, 단계 3의 해중합반응의 금속화합물 촉매는 200℃의 고온에서도 삼량체 이상의 소중합체와는 거의 반응을 하지 않으며, 단량체인 젖산과 물, 특히 젖산의 해리도가 증가하는 물이 어느 정도 존재하는 조건에서 금속락테이트로 잘 전환된다. 따라서 본 발명의 단계 2의 소중합반응을 상기와 같이 단계 2의 1 및 2 단계로 나누어 진행을 하면 젖산과 물이 아직 존재하는 2의 1 단계에 해중합반응 촉매를 넣음으로써 금속 분말 또는 입자상의 촉매를 액상의 금속락테이트 촉매로 전환시킬 수 있게 된다.
- [0043] 상기 단계 2의 1 및 2단계 소중합반응은 대기압 이하의 감압조건에서 반응을 하면 부산물인 물의 증발속도가 커지므로 더 효과적으로 소중합체를 제조할 수 있다. 적절한 압력 범위는 2의 1단계 소중합반응이 500-760 torr, 2의 2단계 소중합 반응이 300-760 torr이다. 2의 1단계 소중합반응에서 압력이 500 torr 이하이면 단량체인 젖산의 증발속도가 커져 젖산 전환율이 낮아진다.
- [0044] 상기 온도 및 압력조건에서 제조되는 젖산 소중합체의 최적 중량평균 분자량은 1000-3000 사이이다. 소중합체의 분자량이 3000을 넘으면 상기 단계 3의 해중합반응 단계에서 카본 생성량이 많아져 락타이드 수율이 떨어지고, 반대로 1000 이하이면 소중합체 분자사슬의 뒤물기 및 사슬절단에 의해 얻어지는 락타이드의 생성 수율이 떨어진다. 분자량 1000-3000 사이의 소중합체는 분자량분포가 넓은 것 보다는 좁은 분포도를 갖는 것이 단계 3의 해중합반응에 더 유리하다. 그러므로 상기 단계 2의 1 및 2 단계 소중합반응은 분자량분포도가 커지는 순환 운전보다는 1회 통과 운전으로 소중합체를 제조하는 것이 바람직하다. 1회 통과 운전시 강하막의 수직관내 체류 시간, 즉 반응시간은 수직관의 개수와 길이 및 반응물의 공급속도로 조절할 수 있다.
- [0045] 단계 2의 소중합 반응기에서 얻어진 소중합체는 펌프로 강하막 해중합 반응기로 이송해 상기 단계 3의 해중합반응을 진행한다.
- [0046] 젖산 소중합체의 해중합반응은 짧은 체류시간의 1회 통과 운전이 필요한 대표적인 반응이다. 반응물의 체류시간이 길면 열중합(thermal polymerization)에 의해 카본 생성량이 증가하는데, 이를 만약 반응기에 순환시키면 카본입자가 반응기 벽면에 침적되기 때문이다.
- [0047] 상기 강하막 증발기형의 반응기를 사용해 젖산 소중합체를 해중합하는 데 있어 반응온도는 200-270℃, 최적 온도범위는 230-260℃이고 압력은 5-100 torr이다.

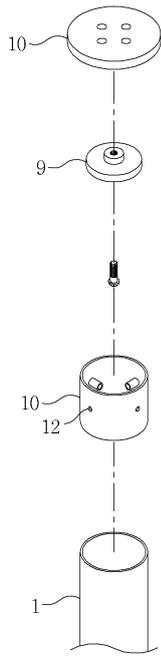
- 5: 기액분산 플랜지
- 6a: 상부 차단플랜지
- 7a: 액체투입구
- 8: 동공
- 10: 지지판
- 12: 기체홀
- 14: 홀
- 6b: 하부 차단플랜지
- 7b: 액체배출구
- 9: 액체분산관
- 11: 강하막 생성관
- 13a, 13b: 기체출입구
- 16: O-링

도면

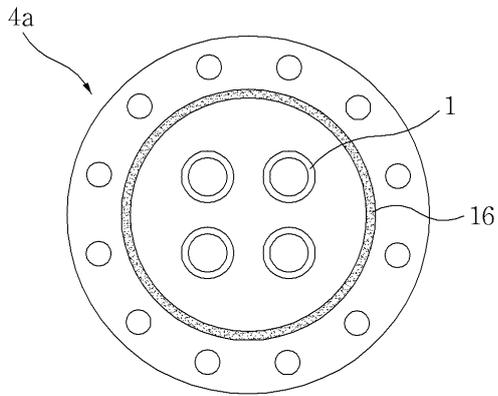
도면1



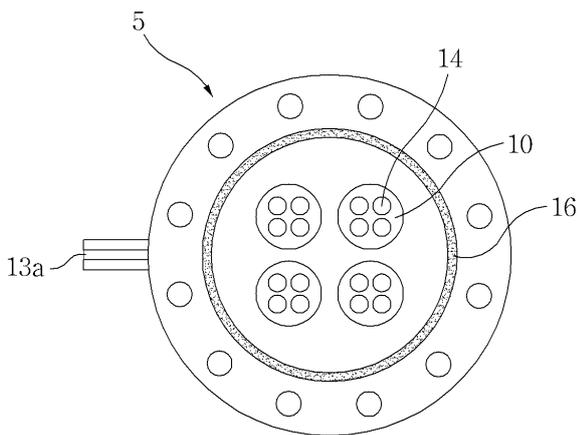
도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

전술한 기액분산 플렌지(5)에 삽입용접되어 있으며

【변경후】

전술한 기액분산 플렌지(5)에 삽입용접되어 있으며