(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월26일
(11) 등록번호 10-1486213
(24) 등록일자 2015년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08G 63/08* (2006.01) *C07D 319/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0144513
(22) 출원일자 2013년11월26일
심사청구일자 2013년11월26일
(56) 선행기술조사문헌
US6326458 B1
JP2005255751 A
JP09316070 A

(73) 특허권자
**한국화학연구원**
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
**전종열**
대전광역시 유성구 가정로 43 한울아파트 109-1602
**장종산**
대전광역시 중구 수침로 138 유등마을아파트 103-204
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 김장강

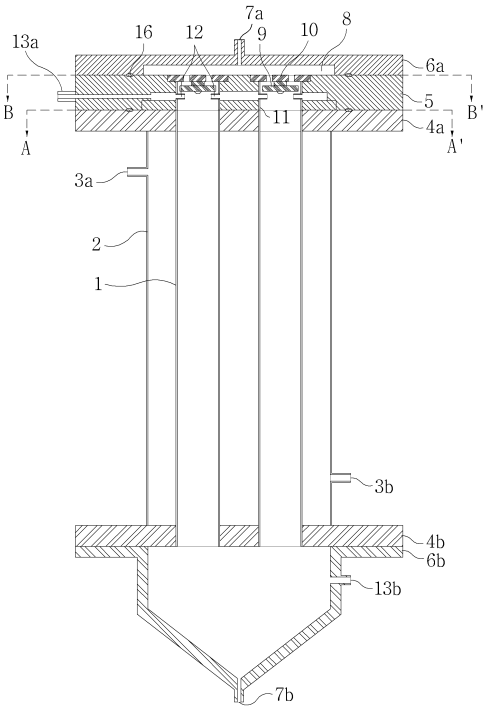
(54) 발명의 명칭 **다발관 강하막 반응기 및 교반박막 반응기를 이용한 락타이드 제조 방법**

## (57) 요 약

본 발명은 젖산 수용액의 증발농축단계(단계 1), 젖산의 소중합단계(단계 2) 및 젖산 소중합체의 해중합단계(단계 3)를 포함하는 락타이드의 제조 방법으로서, 상기 단계 2는 다발관 강하막 반응기에서 수행되고 단계 3은 다발관 강하막 반응기 및 교반박막 반응기에서 순차적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법에 관

(뒷면에 계속)

*대 표 도* - 도1



한 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 적용함으로써, 락타이드를 고수율, 고효율 및 연속적으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 해중합 공정을 다발관 강하막 반응기 및 박막 반응기에서 순차적으로 수행함으로써, 장기간 운전에도 카본성 물질의 침착이 거의 없으며, 따라서 장치세정을 위해 운전중지 기간이 길어져 공정효율 및 경제성이 우수하다.

(72) 발명자

**한요한**

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 110-506

**박병수**

대전광역시 대덕구 오정로41번길 28-16

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 1003179520122210060001164510031717201222 |
| 부처명 | 지식경제부 |
| 연구관리전문기관 | 한국산업기술평가관리원 |
| 연구사업명 | 전략기술개발사업 |
| 연구과제명 | Lactate의 생.화학적 전환에 의한 젖산유도체 제조 및 정제공정 개발(5) |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 주관기관 | 한국화학연구원 |
| 연구기간 | 2012.10.01 ~ 2013.12.31 |

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

젖산 수용액의 증발농축단계(단계 1), 젖산의 소중합단계(단계 2) 및 젖산 소중합체의 해중합단계(단계 3)를 포함하는 락타이드의 제조 방법으로서, 상기 단계 2는 다발관 강하막 반응기에서 수행되고 단계 3은 다발관 강하막 반응기 및 교반박막 반응기에서 순차적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 제조 방법은 하기 단계 (1)~(3)을 포함하는 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 190~210℃의 온도에서 소중합체로 중합시키는 단계 2;

(3) 상기 수득된 젖산 소중합체를 5~100 torr의 압력 및 200~270℃의 온도에서 해중합시키는 단계 3.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 해중합 단계는 하기 단계 3 및 단계 4를 포함하는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법:

(3) 상기 단계 2에서 수득된 젖산 소중합체를 다발관 강하막 반응기에 공급하여 락타이드의 수율이 70~90%가 될 때까지 1차로 해중합시키고,

(4) 상기 1차 해중합에서 결과된 미반응 올리고머를 박막 반응기에 공급하여 2차로 해중합시킴.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 제조방법은 상기 해중합 단계에서 증기상으로 배출되며 락타이드, 물, 젖산 및 이의 올리고머를 포함하는 혼합물을 정제하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법:

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 상기 정제 방법은 하기 단계 (5), 단계 (6) 또는 단계 (7)중의 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법:

(5) 물, 젖산 및 이의 올리고머를 포함하는 혼합물로부터 물 및 젖산을 제거하여 락타이드 및 올리고머를 포함하는 혼합물을 수득하는 1차 정제단계,

(6) 락타이드 및 올리고머를 포함하는 혼합물로부터 올리고머를 제거하고 락타이드를 수득하는 2차 정제단계, 및

(7) 락타이드로부터 meso-락타이드, D- 및/또는 L-락타이드를 분리 정제하는 3차 정제단계.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 상기 소중합 단계 2는 500~760 torr의 압력 및 150~170℃의 온도에서 1차로 소중합시키는 단계 2-1 및 300~760 torr의 압력 및 190~210℃의 온도에서 2차로 소중합시키는 단계 2-2로 나누어 진행하고, 전술한 단계 2-1 및 2-2는 각각 별개의 다발관 강하막 반응기에서 연속하여 순차적으로 진행되는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, 상기 단계 2-1에서 해중합 반응 촉매를 첨가하는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법.

**청구항 8**

제 1 내지 4 항중 어느 한 항에 있어서, 상기 다발관 강하막 반응기의 개별 수직관 상부에 액체가 벽면으로만 흐를 수 있도록 해주는 액체 분산장치를 하나씩 독립적으로 설치함으로써, 수직관 내부의 공간으로 낙하하는 반응물이 없도록 하고 반응물이 수직관 내벽면 상에서 원주방향 골고루 흘러내리게 한 강하막 반응기를 사용하여 상기 단계들을 수행하는 락타이드의 제조방법.

**청구항 9**

제 8 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 강하막 생성관(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); 및

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

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 전술한 지지판(10)의 측면과 강하막생성관(11)의 내벽과 의 간격이 0.05~2 ㎜인 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서, 전술한 교반박막 반응기는 고점도 물질을 적하하여 필름을 형성할 수 있는 회전 블레이드를 갖는 교반형 박막 반응기인 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서, 회전 블레이드는 45도 이상의 수직 경사각을 갖는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법.

# *명 세 서*

## *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 다발관 강하막 반응기 및 박막 반응기를 이용하여 젖산으로부터 락타이드를 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 젖산으로부터 젖산 소중합체를 제조하고 이를 다발관 강하막 반응기 및 교반박막 반응기를 순차적으로 이용하여 해중합함으로써 락타이드를 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

## *배 경 기 술*

[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 사

용하면 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 교반 박막 증발기가 젖산 소중합반응의 반응기로 이용할 수 있다. 액체가 두께 1㎜ 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 교반박막 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 운전을 (one-pass operation) 요하는 증발공정과 화학반응공정은 상당히 많이 있다. 예컨대, 열 안정성이 낮은 물질의 증발농축 및 화학반응 등이다. 상기, 젖산 소중합체의 해중합반응도 순환운전보다는 1회 통과운전이 요구되는 반응이다. 젖산 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 젖산 소중합체의 해중합 반응에 이용하기에 적합하지 않다.

[0010] 한편, 한국특허출원 10-2012-0090098호(2012년 8월 17일 출원, 미공개)는 젖산의 농축단계 및/또는 고리형성 해중합단계 뿐만 아니라 해중합 단계를 다발관 강하막 반응기에서 수행하는 락타이드 제조방법을 기술하고 있는데, 상기 다발관 강하막 반응기의 개별 수직관 상부에는 액체가 벽면으로만 흐를 수 있도록 해주는 액체 분산장치를 하나씩 독립적으로 설치되어 있어, 수직관 내부의 공간으로 낙하하는 반응물이 없도록 하고 반응물이 수직관 내벽면 상에서 원주방향 골고루 흘러내리게 한 강하막 반응기를 사용하고 있다.

[0011] 상술한 액체 분산장치를 포함하는 다발관 강하막 반응기를 사용하면 젖산으로부터 락타이드를 고수율, 고효율 및 연속적으로 제조할 수 있지만, 해중합 반응을 연속적으로 수행하고 나면 반응기 다발관의 하부에 카본성 물질이 침착되어 있음이 발견되었다. 이러한 카본성 물질의 증착은 해중합에 필요한 열전달과 강하막의 운동을 방해하기 때문에 락타이드의 수율을 저하시키는데, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 새로운 방법이 필요하다.

## *선행기술문헌*

### *특허문헌*

[0012] (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

[0013] 본 발명의 목적은 젖산 수용액의 증발농축, 소중합 및 해중합으로 이루어진 락타이드 제조 방법에 있어 단위공정 전체에 액체가 100% 벽면으로 흐르는 새로운 형태의 다발관 강하막 반응기를 적용하여 젖산의 고전환율 및 락타이드의 고수율을 달성하면서, 아울러, 이러한 연속적 해중합을 장시간 수행할 때 발생할 수 있는 카본성 물질의 침착을 방지할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은 개별 수직관 상부에 액체가 벽면으로만 흐를 수 있도록 해주는 액체 분산장치를 하나씩 독립적으로 설치되어 있는 다발관 강하막 반응기를 사용하여 젖산의 농축단계 및/또는 고리형성 해중합단계를 수행하고 전술한 다발관 강하막 반응기 및 교반박막 반응기를 사용하여 해중합 단계를 수행함으로써, 젖산으로부터 락타이드를 고수율, 고효율 및 연속적으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 해중합 반응을 장시간 동안 연속적으로 수행하여도 다발관의 하부에 카본성 물질의 침착을 방지할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

### 발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 젖산 수용액의 증발농축, 젖산의 소중합 및 젖산 소중합체의 해중합 단계를 거쳐 락타이드를 제조하는 공정에 있어서, 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 단위공정 전체에 적용함으로써, 락타이드를 고수율, 고효율 및 연속적으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 해중합 공정을 다발관 강하막 반응기 및 박막 반응기에서 순차적으로 수행함으로써, 장기간 운전에도 카본성 물질의 침착이 거의 없으며, 따라서 장치세정을 위해 운전중지 기간이 길어져 공정효율 및 경제성이 우수하다.

### 도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 다발관 강하막 반응기의 개략도,

도 2는 본 발명의 지지판, 액체분산판, 기액분산관 및 기체홀의 결합 및 배치형태를 보여주는 투시도,

도 3는 A-A′ 방향으로 바라본 다발관 강하막 반응기의 단면도,

도 4은 B-B′ 방향으로 바라본 다발관 강하막 반응기의 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 첫 번째 목적은 젖산 수용액의 증발농축단계(단계 1), 젖산의 소중합단계(단계 2) 및 젖산 소중합체의 해중합단계(단계 3)를 포함하는 락타이드의 제조 방법에 있어서, 단계 1 및/또는 단계 2를 다발관 강하막 반응기에서 수행하고, 단계 3을 다발관 강하막 반응기 및 교반박막 반응기에서 수행하는 것을 특징으로 하는 락타이드의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 상기 제조방법은 하기 단계 (1)~(3)을 포함한다:

[0019] (1) 젖산 수용액을 50~700 torr의 압력 및 80~120℃의 온도에서 증발농축시키고;

[0020] (2) 물함량 1% 이하로 농축된 젖산을 190~205℃의 온도에서 소중합체로 중합시키고; 및

[0021] (3) 상기 수득된 젖산 소중합체를 5~100 torr의 압력 및 200~270℃의 온도에서 해중합시킴.

[0022] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 해중합 단계는 하기 단계 3 및 단계 4를 포함할 수 있다:

[0023] (3-1) 상기 수득된 젖산 소중합체를 다발관 강하막 반응기에 공급하여 락타이드의 수율이 대략 70~90%, 바람직

하게는 75~85%가 될 때까지 1차로 해중합시키고,

[0024] (4) 상기 1차 해중합에서 결과된 미반응 올리고머를 교반박막 반응기에 공급하여 2차로 해중합시킴.

[0025] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 제조방법은 상기 해중합 단계에서 증기상으로 배출되며 락타이드, 물, 젖산 및 이의 올리고머를 포함하는 혼합물을 정제하는 단계를 더욱 포함하는데, 이는 하기 단계 5, 단계 6 및/또는 단계 7을 포함할 수 있다:

[0026] (5) 물, 젖산 및 이의 올리고머를 포함하는 혼합물로부터 물 및 젖산을 제거하여 락타이드 및 올리고머를 포함하는 혼합물을 수득하는 1차 정제단계,

[0027] (6) 락타이드 및 올리고머를 포함하는 혼합물로부터 올리고머를 제거하고 락타이드를 수득하는 2차 정제단계, 및

[0028] (7) 락타이드로부터 meso-락타이드, D- 및/또는 L-락타이드를 분리 정제하는 3차 정제단계.

[0029] 이하에 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0030] 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.

[0031] 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 증발장치와 같이 막형 반응장치를 사용할 수 있다. 또, 상기 단계 2의 젖산의 소중합 반응과 단계 3의 해중합 반응에서도 반응 부산물로 나오는 물 및 생성물인 락타이드의 신속한 회수를 위해 빠른 물질전달 및 열전달이 요구되므로, 강하막형 증발장치와 같은 막형 반응장치를 사용하는 것이 바람직하다.

[0032] 당 발명자들은 상기 단계 1의 젖산 수용액의 증발농축, 단계 2의 젖산의 소중합 및/또는 단계 3의 해중합 반응에 적용 가능한 도 1의 다발관 강하막 장치를 사용하여 락타이드를 효율 높게 제조하는 방법을 완성하였다.

[0033] 본 발명에서 사용될 수 있는 다발관 강하막 반응기는 도 1에 나타낸 것과 같은 반응기로서, 발명의 명칭을 "다발관 강하막 반응기를 이용한 락타이드 제조방법 (manufacturing method for lactide using a multitude falling film reactor}"로 하여 출원된 한국특허출원 10-2012-0090098 (출원일 2012년 8월 17일)에 기술되어 있는 반응기를 예로서 예시할 수 있으며, 상기 출원은 본 발명에 참고로 혼입되어 있다.

[0034] 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 더욱 포함하는 것을 특징으로 한다:

[0035] - 전술한 상부 다발관 플랜지(4a) 및 상부 차단플랜지(6a) 사이에 설치되어 있는 기액분산 플랜지(5);

[0036] - 전술한 기액분산 플랜지(5)에 삽입되어 용접과 같은 방식으로 결합되어 있으며 관벽에 기체홀(12)을 갖고 있는, 다발관(1)과 동일한 축, 직경, 개수 및 배열을 갖는 강하막생성관(11);

[0037] - 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);

[0038] - 전술한 지지판(10)의 하단에 고정되어 전술한 강하막생성관(11)의 내부에 삽입되도록 되어있고, 강하막생성관(11)의 내벽과는 원주방향으로 일정 간격을 갖는 액체분산판(9).

[0039] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 락타이드는 하기 단계 1~7에 따라 제조할 수 있다.

[0040] 먼저, 젖산은 보통 생물반응기에서 젖산 함량 15-20%의 수용액 상태로 제조되며, 경우에 따라서는 젖산 함량

50-70%로 예비농축하여 단계 1에 공급할 수도 있다.

[0041] 단계 1은 젖산 수용액을 증발농축시키는 단계로서, 젖산 함량 15-70%의 젖산 수용액을 100-120℃의 온도 및 압력 50-200 torr에서 젖산 함량 95-99%까지 증발에 의해 농축시키며, 박막 증발기, 바람직하게는 강하막 반응기에서 수행할 수 있다.

[0042] 단계 2는 증발농축된 젖산으로부터 올리고머를 소중합하는 단계로서, 180-210℃, 바람직하게는 190-205℃의 온도 및 압력 200-760 torr, 바람직하게는 500-700 torr의 압력에서 강하막 반응기에서 수행할 수 있다. 소중합 단계에서 생성된 생성된 올리고머는 일반적으로 1000-3000, 구체적으로는 1000-2000의 중량평균 분자량을 가질 수 있다.

[0043] 단계 3은 소중합된 젖산 올리고머를 1차 해중합시키는 단계로서, 젖산 올리고머를 다발관 강하막 반응기에 공급하여 락타이드 수율이 70-90% 정도가 될 때까지 1차 해중합을 수행한다. 1차 해중합반응은 일반적으로 220-270℃, 바람직하게는 230-250℃의 온도 및 5-50 torr, 바람직하게는 5-30 torr의 압력에서, 임의의 SnO 등의 금속 산화물 촉매의 존재하에 수행된다. 락타이드의 수율은 올리고머 투입량 및/또는 반응온도 등을 조절함으로써 조절될 수 있다.

[0044] 상기 단계 3에서 수득되는 물, 젖산, 올리고머 및 락타이드 등의 생성물은, 락타이드는 증기상 혼합물의 형태로 배출되어 증류탑으로 이송되고 필요에 따라 정제되며, 미반응 올리고머 등은 다발관 하단으로 배출되어 반응기 하부에 수집되고, 다시 단계 4의 박막 반응기로 이송된다.

[0045] 단계 4는 미반응 올리고머를 2차로 해중합시키는 단계로서, 230-270℃, 바람직하게는 240-260℃의 온도 및 5-50 torr, 바람직하게는 5-30 torr의 온도에서 박막반응기, 바람직하게는 교반박막 반응기에서 수행된다. 전술한 교반박막 반응기에서 교반용 블레이드는 고점도 미반응 올리고머 등의 원활한 퍼짐 및 흘러내림을 위해 80-90도의 수직 경사각도를 가지며, 1 ㎜ 이하의 최적 박막 두께 및 1-20분, 바람직하게는 1-10분의 올리고머 체류시간으로 공정을 수행할 수 있다.

[0046] 상기 단계 4에서 수득되는 물, 젖산, 올리고머 및 락타이드 등의 생성물은, 락타이드는 증기상 혼합물의 형태로 배출되어 증류탑으로 이송되고 필요에 따라 정제되며, 미반응 올리고머, 카본성 잔사 등은 박막 증발기의 하부로 수집되어 반응기 외부로 배출될 수 있다. 전술한 카본성 잔사는 올리고머에 존재하는 수소와 산소 원자가 끊겨 나가면서 중합반응을 반복한 결과 생성된 탄소침착물을 포함한다.

[0047] 단계 5는 락타이드의 1차 정제단계로서, 상기 단계 3 및 4에서 배출된 증기상 혼합물을 100-150℃의 온도 및 5-30 torr의 압력으로 1차 증류탑에서 증류하여, 물, 젖산 등의 혼합물을 탑상으로 분리제거하고 락타이드 및 올리고머 등의 혼합물을 탑저에서 회수할 수 있다.

[0048] 단계 6은 락타이드의 2차 정제단계로서, 상기 단계 5에서 분리된 탑저 생산물을 100-160℃의 온도 및 5-30 torr의 압력으로 예를 들면 2차 증류탑에서 증류하여, 락타이드를 탑상에서 회수하고, 올리고머 등의 혼합물을 탑저에서 회수할 수 있다.

[0049] 단계 7은 락타이드의 3차 정제단계로서, 상기 단계 6에서 분리된 락타이드 혼합물을 100-160℃의 온도 및 5-30 torr의 압력으로 예를 들면 3차 증류탑에서 증류하여, meso-락타이드 탑상에서 회수하고 L- 또는 D-락타이드를 탑저에서 회수할 수 있다.

[0050] 상기 정제를 위한 증류 온도 및 압력은 임계적이지 않으며 당업계에 공지되어 있는 조건으로부터 선택될 수 있다. 이러한 증류 온도 및 압력은 다른 공정 환경이나 장치 상태를 감안하여 당업계 기술자들에 의해 적절하게 선택될 수 있다.

[0051] 이하에, 본 발명에 따른 락타이드의 제조과정, 구체적으로는 단계 1~3은, 다발관 강화막 및/또는 교반형 박막 반응기에서 수행하는 것을 참조로, 하기에 더욱 상세히 설명될 수 있다.

[0052] 단계 1의 증발농축 단계에서, 젖산 수용액은 상부 차단플랜지(6a)에 부착된 액체 투입구(7a)를 거쳐 강하막 증발기로 공급된다. 필요에 따라 펌프로 공급 유량을 조절할 수 있다. 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 가공을 한 결과 만들어진 것으로, 그 높이가 2㎜ 이하이면 압력이 많이 걸리고, 반면에 6㎜ 이상이면 억류되는 젖산 수용액의 양이 많아지므로 동공의 높이는 2-6 ㎜가 되도록 차단플랜지 밑면을 가공하는 것이 바람직하다.

[0053] 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 기액분산 플랜지(5)의 상단면과 평면을 이루는 깊이로 기액분산 플랜지(5)에 삽입되어 있는 구조이다. 지지판(10)과 거기에 고정된 액체분산판(9)으로 된 액체 분산장치는 강하막 장치에서 착탈이 가능한 방식으로 설치되므로, 필요에 따라 액체분산판의 교체가 가능하다.

[0054] 지지판(10)에는 직경 2-5㎜ 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 액체분산판(10)의 상부면에 도달한 젖산 수용액은 수평으로 흘러서 액체분산판의 원주 말단 부위에서 이동 방향을 아래쪽으로 전환하여, 강하막생성관(11)의 내벽면을 타고 밑으로 흘러내린다.

[0055] 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 기체홀(12)이 상기 액체분산판 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 2-5㎜가 바람직하다.

[0056] 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 병류운전이 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.

[0057] 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.

[0058] 도 3에는 상기 수직관이 4개 설치된 것으로 묘사되어 있으나 수직관의 개수는 특별한 제약 없이 젖산 수용액의 공급량에 따라 하나에서부터 수천개까지 임으로 설치 가능하다. 이것은 본 발명의 다발관 강하막 장치가 비교적 구조가 단순하고 다발관과 기체 및 액체 분산장치가 분리되어 있어 각각 정밀한 가공이 가능하기 때문이다.

[0059] 특히 상부 차단플랜지(6a), 기액분산 플랜지(5) 및 상부 다발관 플랜지(4a)로 구성된 강하막 증발기의 상단 부위는 공작기계로 정밀가공이 가능해 액체분산판(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.

[0060] 상기 강하막생성관(11)에 삽입된 액체분산판(9)의 직경은 젖산 수용액의 개별 수직관으로의 분배효율을 결정하는 중요한 변수이다. 액체분산판의 직경이 너무 작아 강하막생성관(11) 내벽과 액체분산판 측면 사이의 간격이 크면 압력강하가 작아 젖산 수용액이 여러 다발관에 고르게 분배되지 않고 특정 수직관으로만 치우쳐 흐르는 일이 발생할 수 있다. 반대로 액체분산판의 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 액체분산판의 착탈이 가능해 그 직경을 조절함으로써 액체 분산판의 압력강하를 임의로 조절할 수 있다.

[0061] 강하막생성관과 액체분산판 사이의 최적 간격은 젖산 수용액의 증발농축용으로는 0.05-2㎜, 더 바람직하게는 0.1-1㎜ 이다.

[0062] 상기 수직관은 온도가 높을수록 증발속도 관점에서 유리할 수 있지만, 120 ℃ 이상의 고온에서는 물과 젖산이 공비점을 형성하여 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 다발관으

로 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.

[0063] 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 강하막 장치를 반응기로 사용할수 있다.

[0064] 단계 2의 소중합 반응의 온도는 170-210℃, 최적 온도는 190-205℃이다. 180℃ 이하의 온도에서는 반응속도가 너무 느리고, 반면 210℃ 이상의 온도에서는 해중합 반응이 일어나 원하는 분자량의 소중합체를 얻지 못하게 될 수도 있다.

[0065] 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.

[0066] 바람직한 단계별 소중합 반응의 온도는 (2-1) 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, (2-2) 단계로서 190-205℃로 가열된 또 다른 다발관 강하막 반응기에서 2차로 반응을 시키면 원하는 분자량을 갖는 젖산 소중합체를 높은 전환율로 제조할 수 있다.

[0067] 여기서, 상기 (2-1) 단계의 젖산 소중합반응에서 상기 단계 3의 해중합반응의 촉매를 미리 넣고 소중합 반응을 진행하면 최종 생성물인 락타이드를 더욱 효율적으로 제조할 수 있게 된다.

[0068] 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 기어펌프를 사용할 수 없게 된다.

[0069] 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 (2-1) 및 (2-2)로 나누어 진행을 하면 젖산과 물이 아직 존재하는 단계 (2-1)에 해중합반응 촉매를 넣음으로써 금속 분말 또는 입자상의 촉매를 액상의 금속락테이트 촉매로 전환시킬 수 있게 된다.

[0070] 상기 단계 (2-1) 및 (2-2)의 소중합반응은 대기압 이하의 감압조건에서 반응을 하면 부산물인 물의 증발속도가 커지므로 더 효과적으로 소중합체를 제조할 수 있다. 적절한 압력 범위는 단계 (2-1)의 소중합반응이 500-760 torr, 단계 (2-2)의 소중합 반응이 300-760 torr이다. 단계 (2-1)의 소중합반응에서 압력이 500 torr 이하이면 단량체인 젖산의 증발속도가 커져 젖산 전환율이 낮아진다.

[0071] 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 (2-1) 및 (2-2)의 소중합반응은 분자량 분포도가 커지는 순환운전보다는 1회 통과 운전으로 소중합체를 제조하는 것이 바람직할 수 있다. 1회 통과 운전시 강하막의 수직관내 체류시간, 즉 반응시간은 수직관의 개수와 길이 및 반응물의 공급속도로 조절할 수 있다.

[0072] 단계 2의 소중합 반응기에서 얻어진 소중합체는 펌프로 강하막 해중합 반응기로 이송해 상기 단계 3을 수행할 수 있다.

[0073] 단계 3은 소중합된 젖산 올리고머를 1차 해중합시키는 단계로서, 젖산 올리고머를 다발관 강하막 반응기에 공급

하여, 젖산 올리고머의 상당 부분이 락타이드로 전환될 때까지, 예를 들면 올리고머의 전환율 및/또는 락타이드의 수율이 대략 60% 이상, 특별하게는 70% 이상, 바람직하게는 75~85%에 도달할 때까지 1차 해중합을 수행한다. 1차 해중합반응은 일반적으로 200-270℃, 특별하게는 220-270℃, 바람직하게는 230-260℃의 온도 및 5-100 torr, 구체적으로는 5-50 torr, 바람직하게는 5-30 torr의 압력에서, 임의의 SnO와 같은 주석산화물 등의 금속산화물 촉매의 존재 하에 수행된다. 락타이드의 수율은 올리고머 투입량 및/또는 반응온도 등을 조절함으로써 조절될 수 있다.

[0074] 상기 단계 3에서 수득되는 물, 젖산, 올리고머 및 락타이드 등의 생성물은, 락타이드는 증기상 혼합물의 형태로 배출되어 증류탑으로 이송되고 필요에 따라 정제되며, 미반응 올리고머 등은 다발관 하단으로 배출되어 반응기 하부에 수집되고, 다시 단계 4의 박막 반응기로 이송된다.

[0075] 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 침착되기 때문이다.

[0076] 단계 3에 있어서, 분자량 1000-3000인 젖산 소중합체의 점도는 200℃에서 10-100 cP 범위를 갖고 있기 때문에, 상기 강하막생성관 내벽과 액체분산판 사이의 간격은 0.1-1.5㎜가 적절하다. 상기 액체 분산장치에 젖산 소중합체를 펌프로 연속적으로 공급하며 1회 통과 운전으로 소중합체를 해중합시키면 점도가 큰 반응물을 높은 압력을 가하지 않더라도 100% 수직관의 내벽면에 고르게 분산시킬 수 있어 높은 효율로 락타이드를 제조할 수 있게 된다.

[0077] 단계 4는 미반응 올리고머를 2차로 해중합시키는 단계로서, 230-270℃, 바람직하게는 240-260℃의 온도 및 5-50 torr, 바람직하게는 5-30 torr의 온도에서 박막반응기, 바람직하게는 교반박막 반응기에서 수행된다.

[0078] 전술한 교반박막 반응기에서 교반용 블레이드는 고점도 미반응 올리고머 등의 원활한 퍼짐 및 흘러내림을 위해 80-90도의 수직 경사각도를 가지며, 1 ㎜ 이하의 최적 박막 두께 및 1-20분, 바람직하게는 1-10분의 올리고머 체류시간으로 공정을 수행할 수 있다.

[0079] 상기 단계 4에서 수득되는 물, 젖산, 올리고머 및 락타이드 등의 생성물은, 락타이드는 증기상 혼합물의 형태로 배출되어 증류탑으로 이송되고 필요에 따라 정제되며, 미반응 올리고머, 카본성 잔사 등은 박막 증발기의 하부로 수집되어 반응기 외부로 배출될 수 있다. 전술한 카본성 잔사는 올리고머에 존재하는 수소와 산소 원자가 끊겨 나가면서 중합반응을 반복한 결과 생성된 탄소침착물을 포함한다.

[0080] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 단계 4에서 사용되는 박막 반응기로는 필름 또는 박막 형성에 사용될 수 있는 유형의 박막 반응기 또는 증발기를 사용할 수 있는데, 예를 들면 디스크형 박막 반응기, 교반형 박막 반응기 등을 언급할 수 있다. 구체적으로는, 고점도 물질을 적하하여 필름을 형성할 수 있는 교반형 박막 반응기를 언급할 수 있으며, 전술한 교반기 블레이드는 수평에 대하여 경사지게 배치하는 것이 좋은데, 예를 들면 45도 이상, 구체적으로는 45-90도, 특별하게는 60도 이상, 바람직하게는 80~90도의 경사각도를 가질 수 있다.

[0081] 미반응 올리고머를 함유하는 혼합물을 단계 3의 다발관 강하막 반응기로부터 단계 4의 교반박막 반응기로 이송하는 방법으로는 특별히 제한되지 않으며, 펌프 이송 등을 언급할 수 있다.

[0082] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명의 권리범위가 실시예에 한정되는 것만은 아니다

[0083] **실시예 1 : 젖산농축(단계 1) 및 소중합 (단계 2)**

[0084] 농도 20%의 L-젖산 수용액을 25 ml/min 유속으로 길이 300cm, 내경 2cm의 관이 4개 내장된 4-다발관 강하막 증발기로 공급하며 물을 증발시켜 98%로 농축한 다음, 길이 300cm, 내경 2cm의 관이 18개 내장된 18-다발관 강하막 소중합반응기로 이송해 젖산을 소중합하여 올리고머를 제조했다.

[0085] 4-다발관 강하막 증발기는 온도 120℃, 압력 50 torr, 18-다발관 강하막 반응기는 온도 205℃, 압력 600 torr에서 각각 운전되었다. 4-다발관 증발기와 18-다발관 반응기에는 순환펌프를 부착해 하부로 떨어진 액체를 분산판이 설치된 상부로 200 ml/min 속도로 다시 이송해 순환을 시키며 운전을 했다.

[0086] 4-다발관 증발기에서 젖산의 체류시간이 40분이고. 18-다발관 소중합반응기에서 올리고머의 체류시간은 60분이다. 18-다발관 반응기에서 유출된 생성물을 분석한 결과 제조된 젖산 올리고머의 중량평균 분자량은 1,350이었으며, 반응이 종료된 후 물질수지를 계산한 결과 젖산 전환율은 99%이었다.

[0087] **비교예 2 : 다발관 강하막 반응기에서 해중합 (단계 3)을 한 단계로 수행**

[0088] 실시예 1에서 제조된 분자량 1350의 젖산 올리고머에 틴옥토에이트 (tin octoate) 촉매를 1 중량퍼센트 넣어 잘 교반한 다음 15 ml/min 유속으로 길이 300cm, 내경 2cm의 관이 18개 내장된 18-다발관 강하막 해중합 반응기로 공급하며 젖산 올리고머를 해중합하여 L-락타이드를 제조했다. 18-다발관 해중합 반응기의 온도는 250℃, 압력은 10 torr로 유지되었다. 해중합 반응기 상부로 배출되는 락타이드, 물, 젖산 및 올리고머로 이루어진 혼합물 증기는 냉각기를 사용해 액체로 전환시켰고, 반응기 하부로 떨어진 틴계열 촉매와 올리고머 잔사는 반응기 하부에 연결된 탱크에 저장했다. 5 시간 해중합 반응 후 분석결과, meso- 및 L-락타이드를 포함한 락타이드의 수율은 93%이었다.

[0089] **비교예 3 : 다발관 강하막 반응기에서 해중합 (단계 3)을 한 단계로 수행**

[0090] 실시예 1에서 제조된 분자량 1350의 젖산 올리고머를 실시예 2와 동일한 방법으로 80시간 해중합 반응을 실시했다. 락타이드의 수율을 시간에 따라 측정한 결과 20시간 93%, 40시간 92%, 60시간 90%, 80시간 88%로 시간이 경과함에 따라 락타이드 수율이 점차 감소했다. 반응 후 해중합 반응기 다발관의 하부에 카본성 물질이 증착되어 있음이 발견되었다. 이러한 카본성 물질의 증착이 해중합에 필요한 열전달과 강하막의 운동을 방해하기 때문에 락타이드의 수율이 점차 떨어지는 것으로 보였다.

[0091] **실시예 4 : 1차 해중합 (단계 3) 및 2차 해중합 (단계 4)**

[0092] 실시예 1에서 제조된 분자량 1350의 젖산 올리고머에 틴옥토에이트 촉매를 1 중량퍼센트 넣고 잘 교반한 다음 25 ml/min 유속으로 길이 300cm, 내경 2cm의 관이 18개 내장된 18-다발관 강하막 해중합 반응기로 공급하여 1단계 해중합 반응을 실시한 다음, 반응기 하부에서 배출되는 해중합이 덜된 올리고머와 촉매 혼합물을 면적 1.0 $m^2$의 교반박막 반응기로 이송해 2단계 해중합 반응을 총 80시간 진행했다.

[0093] 18-다발관 강하막 반응기의 온도는 250℃, 압력은 10 torr, 교반박막 해중합반응기의 온도 역시 250℃, 압력 10 torr로 유지되었다. 2 단계 박막 해중합반응기의 교반용 블레이드는 젖산 올리고머가 밑으로 강제 이송되도록 수직각도가 88도 정도 되게 설치되었다.

[0094] 시간에 따라 락타이드 수율을 측정한 결과, 80시간에 이르기까지 1단계 18-다발관 강하막 반응기의 락타이드 수율은 변함없이 84.5%가 유지되었고, 2단계 박막반응기까지 포함한 락타이드의 전체 수율 또한 96%로 일정하였다. 80시간 반응 후 18-다발관 강하막 반응기의 다발관 내벽면은 카본 물질이 증착됨이 없이 깨끗한 상태였다.

[0095] **실시예 5**

[0096] 실시예 4에서 제조된 조락타이드를 하기 표 1의 증류조건에서 충전탑 형의 증류장치에서 3단계 증류를 실시해 고순도로 정제했다.

*표 1*

[0097]

| 증류조건 | 1단계 증류탑 | 2단계 증류탑 | 3단계 증류탑 |
|---|---|---|---|
| 증류주탑 내경 (mm | 50 | 122 | 102 |
| 증류주탑 길이 (cm) | 445 | 142 | 1600 |
| 증류온도 (℃) | 100-145 | 105-150 | 105-150 |
| 증류 압력 (torr) | 10 | 10 | 10 |

[0098]

[0099] 조락타이드를 20 ml/min 유속으로 1단계 증류탑에 공급하며 8시간 연속 증류를 실시한 결과 3단계 증류장치의 탑저에서 순도 99.9%의 L-락타이드가 얻어졌다.

## 산업상 이용가능성

[0100] 본 발명은 락타이드의 제조 산업 및 락타이드를 이용하는 산업에 공업적으로 사용될 수 있다.

## 부호의 설명

[0101] 1: 수직관 또는 다발관 2: 자켓

4a: 상부 다발관 플랜지 4b: 하부 다발관 플랜지

5: 기액분산 플랜지

6a: 상부 차단플랜지 6b: 하부 차단플랜지

7a: 액체투입구 7b: 액체배출구

8: 동공 9: 액체분산판

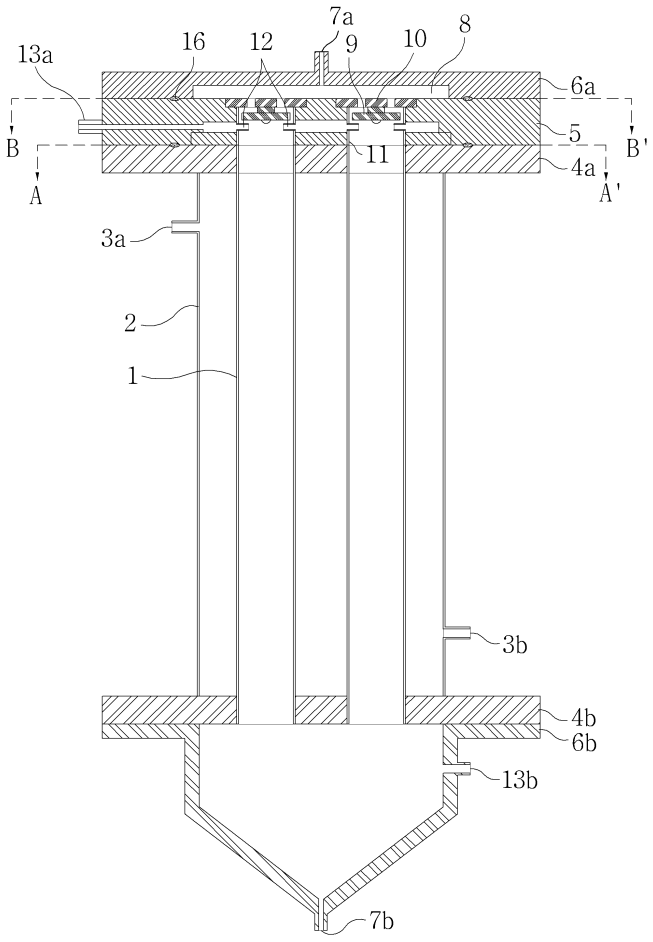
10: 지지판 11: 강하막 생성관

12: 기체홀 13a, 13b: 기체출입구

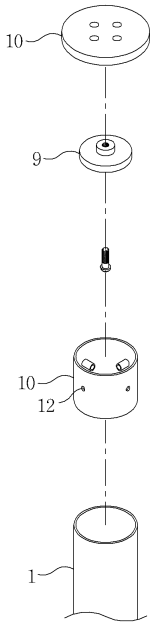
14: 홀 16: O-링

## 도면

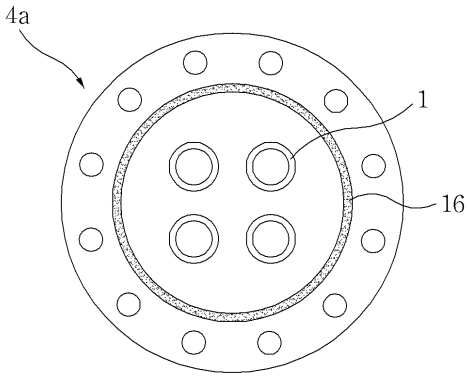
### 도면1

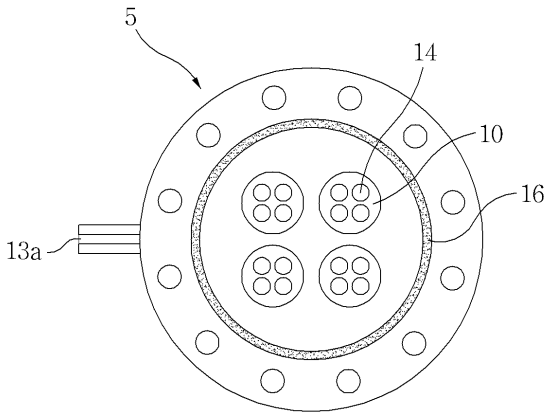


도면2




도면3




도면4