

## 젖산과 알코올간의 에스테르화 반응

김종화 · 한지윤 · 이상화<sup>†</sup>

경원대학교 화학생명공학과

(2004년 11월 12일 접수, 2005년 1월 13일 채택)

### Esterification of Lactic Acid with Alcohols

Jong-Hwa Kim, Jee-Yeun Han, and Sang-Wha Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical and Bioengineering, Kyungwon University, Kyunggi 461-701, Korea

(Received November 12, 2004; accepted January 13, 2005)

회분식/순환식증류 반응시스템에서 Amberlyst 이온교환수지와 황산의 첨가에 따른 젖산의 에스테르화 반응을 고찰하였다. 회분식증류 반응시스템에서는(n-butanol/lactic acid = 4, 100 °C) 물의 함유량이 적을수록, n-butanol/lactic acid의 몰비가 증가할수록 에스테르화 전환율이 높게 나타났다. 알코올의 종류에 따른 에스테르화 전환율을 비교해본 결과 단순한 구조의 메탄올과 치환반응성이 뛰어난 tert-부탄올이 에탄올, n-부탄올, iso-부탄올에 비해 치환 반응에 의한 에스테르화 전환율이 높은 것으로 나타났다. 지속적으로 물을 제거하는 순환식증류 반응 시스템에서는(n-butanol/ammonium lactate = 4, 115 °C) Amberlyst-15 고체산 촉매를 사용한 경우가 황산촉매를 사용한 경우보다 에스테르화 전환율이 높게 나타났다. 고체산 촉매를 반응초기에 투입한 경우에는 에스테르 반응이 지속적으로 진행되었으나 황산촉매의 경우에는 초기단계의 반응속도에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이는 반응 초기에 투입한 황산이 ammonium lactate간의 반응을 통해 ammonium sulfate를 생성하는 중화반응에 우선적으로 참여하기 때문인 것으로 사료된다.

Esterification of lactic acid with alcohols catalyzed by Amberlyst-type ion exchange resins and sulfuric acid was carried out in a batch reactor with total /or partial recycle of distilled condensates, respectively. The esterification of lactic acid in the total-recycling reactor (n-butanol/lactic acid = 4, 100 °C) was promoted by decreasing the residual water and increasing the mole ratio of n-butanol/lactic acid. Also, it was confirmed that methanol with simple structure and tert-butanol with superior substitution reactivity were more effective in increasing the conversion of esterification reaction, compared to ethanol, n-butanol, and iso-butanol. In a partial-recycling reactor (n-butanol/ammonium lactate = 4, 115 °C), the conversion of ammonium lactate into butyl lactate with 1.0 wt% Amberlyst-type resins was higher in comparison to that with 0.2 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (per 1.0 mol ammonium lactate). The esterification was gradually occurred during the initial stage of reaction in the presence of solid catalyst, whereas the initial addition of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> did not affect the initial rate of esterification reaction because of ammonium sulfate formation by the neutralizing reaction of ammonium lactate with sulfuric acid.

**Keywords:** lactic acid, esterification, amberlyst resins, butyl lactate

### 1. 서 론

Lactic acid는 중요한 식품 첨가제 중의 하나이며 또한 생분해성 고분자의 주요 반응물로 이용된다[1,2]. Lactic acid는 발효와 화학합성에 의해 생산될 수 있는데 생산량의 반 이상이 유장(whey)과 같은 값싼 탄소원을 이용한 발효에 의해서 생산된다. Lactic acid의 발효 생산에 따른 분리·정제 단계가 상당한 고비용을 수반하므로 효과적이고 경제성 있는 정제 방법들(예를 들어, 결정화, 추출, 흡착, 막분리, 전기투석, 에스테르화 반응 증류법)의 개발이 매우 중요하다[3-7].

최근 들어 에스테르화 반응 증류법을 이용한 고순도, 고농도의

lactic acid를 정제하는 연구가 활발히 진행되고 있다[5-8]. 미생물 발효시에는 ammonium hydroxide나 calcium carbonate를 첨가하여 pH를 조정하므로 발효조의 최종 농축액에는 ammonium lactate 혹은 calcium lactate 형태로 존재한다. 이때 lactate salts를 산성화시켜 lactic acid의 형태로 만든 후 알코올과 반응시키면 비교적 낮은 온도에서(90 ~ 100 °C) 에스테르 반응을 진행시킬 수 있다. 그러나 산성화 공정이 부가되는 단점과 황산의 첨가에 의한 장치의 부식 및 순도가 감소할 가능성이 있다[9,10]. 반면에 lactate salts로부터 직접 알코올과의 에스테르화 반응을 진행시키게 되면 상대적으로 높은 온도(115 ~ 130 °C)에서 반응이 진행되므로 에너지 과소비와 부반응이 수반될 수 있으나 공정이 단순화되고 발생된 암모니아 가스의 재활용이 가능하다[11].

Lactic acid의 에스테르화 반응에서는 Le Chatelier 원리에 따라 생

<sup>†</sup> 주 저자(e-mail: lswha@mail.kyungwon.ac.kr)

성된 물(수분)을 지속적으로 제거하면 에스테르화 반응의 전환율을 증가시킬 수 있다. 이때 calcium carbide나 anhydrous copper(II) sulfate와 같은 흡수제를 첨가하거나 증발 응축물로부터 entraining agent를 이용한 수분의 제거방법이 널리 사용되고 있다. 특히 lactic acid의 에스테르화 반응에서 n-butanol을 사용하게 되면 물-부탄올간의 불균일 공비점(heterogeneous azeotrope) 형성에 의한 증발응축물의 상분리가 일어나므로 물의 제거가 용이하다[12].

Lactic acid의 에스테르화 반응에서 황산과 같은 저가의 균일상 촉매를 사용할 경우에는 반응속도가 빠른 반면에 장치의 부식, 부반응, 그리고 촉매 회수의 어려움 등이 있다. 최근에는 lactic acid의 에스테르화 반응에서 고체산 촉매를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있는데 촉매의 회수 및 재활용이 용이하고, 부반응을 최소화하면서 lactic acid의 순도를 높일 수 있는 장점이 있다. 단점으로는 이온교환 수지형 고체산 촉매인 경우 열적 안정성이 떨어져 120 °C 이하에서 운전하는 것이 안전하다[13-15].

## 2. 실험 내용

### 2.1. 실험 재료

Table 1에는 본 실험에 사용한 화학물질의 순도 및 물리적 성질이 나타나 있다. 회분식증류 반응시스템에서는 30% lactic acid를 제조하여 사용하였고, 순환식증류 반응시스템에서는 lactic acid (85%)와 NH<sub>4</sub>OH를 혼합하여 30% ammonium lactate를 제조하여 사용하였다. 물의 함유량은 lactic acid를 기준으로 약 70 wt%가 되도록 제조하였고 황산과 Amberlyst resin을 촉매로 사용하였다. 본 실험에 사용한 Amberlyst (Rohm & Haas사) 고체산 촉매는 술폰산 이온교환수지로서 표면적 45 m<sup>2</sup>/g, 평균 세공지름 240 Å 및 표준염기 적정에 의해 결정된 교환용량 4.7 meq H<sup>+</sup>/g-dry-resin인 스티렌-디비닐벤젠의 다공성 공중합체이다. 특히 Amberlyst resin은 산도(acidity) 및 기공 크기의 조절을 통해서 에스테르화 반응, 에테르화 반응(MTBE, ETBE, TAME), 그리고 수화반응에 잘 적용되도록 만든 고체산 촉매이다. 실험에 사용하기 전에 건조기에서 약 하루정도 충분히 수분을 증발시킨 후 반응에 사용하였으며 Table 2에는 각 고체산 촉매의 특성을 비교하였다.

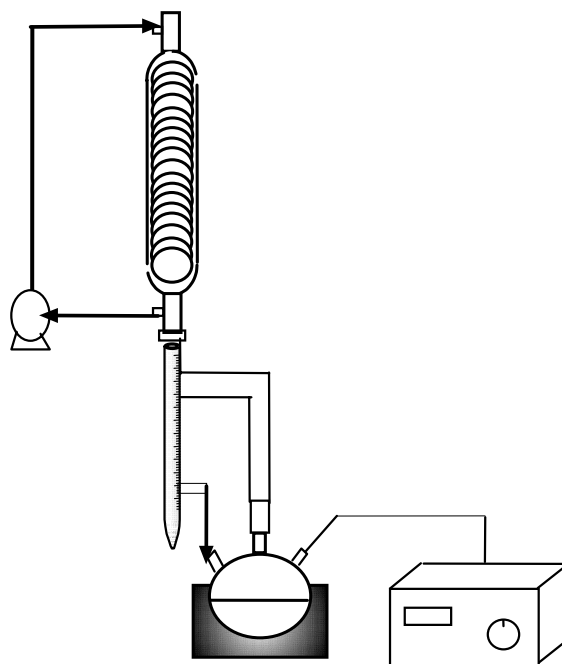
### 2.2. 실험 방법

에스테르화 반응 실험에서는 두 가지 형태의 반응실험을 진행하였는데, 일정한 조성에서 반응이 진행되는 회분식증류 반응과 상 분리기(phase separator)를 이용하여 heavy phase (water)는 지속적으로 제거하고, light phase (alcohol)는 다시 반응기로 투입하는 순환식증류 반응을 수행하였다. 에스테르화 반응에서 전환되지 않은 잔류 lactic acid의 양은 0.1 N NaOH 표준용액을 이용하여 적정한 후 표준 검량선을 통해 보정하였다[16]. 용액 내에 생성된 butyl lactate 성분을 GC, GC/MASS 등을 이용하여 분석하였으며, 반응액 중의 수분의 함량은 Karl-Fisher 수분 측정기(Model AF7)를 이용하여 측정하였다.

에스테르 반응장치는 500 mL 용량의 삼구 플라스크와 응축기, 그리고 ±0.1 °C까지 조절이 가능한 온도조절기 등으로 구성되어 있다 (Figure 1). 반응혼합물의 교반은 magnetic stirrer에 의해 조절하였다. 본 연구에서는 반응온도, 알코올의 종류, 반응성분의 몰비, 촉매의 종류, 물의 함량, lactic acid 형태 등에 따른 에스테르화 반응 전환율을 연구하였다. 순환식 증류 반응 시스템에서는 증발된 응축액으로부터 heavy-phase인 물을 지속적으로 제거하면서 물-부탄올 공비온도 이상

**Table 1. Physical and Chemical Properties of Reagents used in the Esterification Reaction**

Chemicals	Purity (%)	Molecular w.t.	Boiling Point	Company
Lactic acid	85%	90.08	217 °C	Aldrich사
Butanol	99%	74.0	117 °C	Duksan사
Sulfuric acid	98%	98.08	317 °C	Samchun사
NaOH	granular	40.05	-	Samchun사
NH <sub>4</sub> OH	28%	35.05	-	Daejung사



**Figure 1. Schematic diagram of 3-neck flask reactor for esterification of lactic acid with total-recycling distillation/or partial-recycling distillation.**

에서 총 38 h 동안 반응을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Lactic acid의 에스테르화 반응

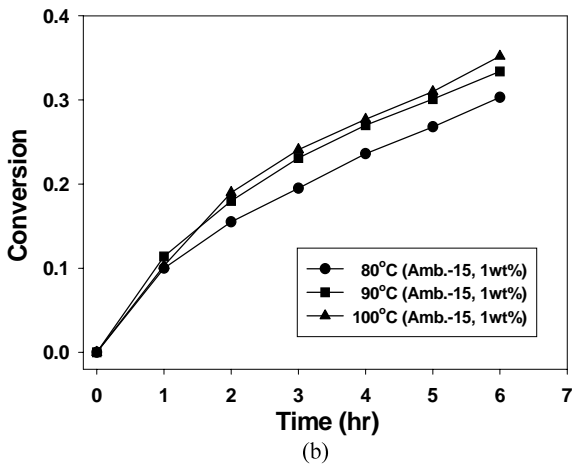
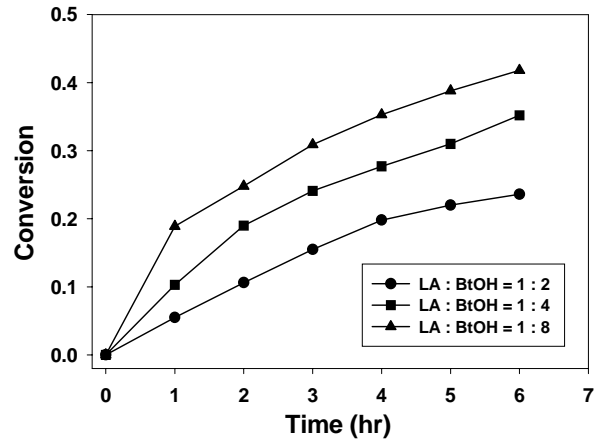
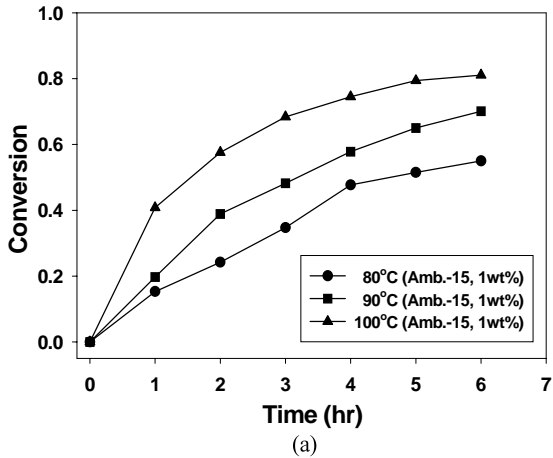
#### 3.1.1. 반응온도 및 몰비에 따른 효과

회분식증류 반응 조건하에서 온도변화에 따른 에스테르화 반응을 진행시켰으며 이때 물의 함량은 lactic acid 양을 기준으로 70 wt%가 되도록 조절하였다. Figure 2를 보면 과량의 부탄올이 함유된 반응물 조성(n-butanol/lactic acid = 38) 하에서는 온도가 상승함에 따라 lactic acid의 전환율이 크게 증가하였다[9]. 반면에 n-butanol/lactic acid = 4인 경우에는 온도변화에 따른 에스테르화 반응의 전환율은 뚜렷하게 증가하지 않았다. 이러한 결과는 전체 반응물 중에 수분의 함유량이 작을 때에는 lactic acid의 평형전환율이 온도상승에 따라 크게 증가하고, 수분의 함유량이 높은 경우에는 가수분해 효과 때문에 더 이상 전환율이 증가하지 않는 것을 나타내준다. 따라서 수분의 함유량이 동일한 조건하에서는 온도보다는 n-butanol/lactic acid의 몰비가 에스테르화 반응의 전환율에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

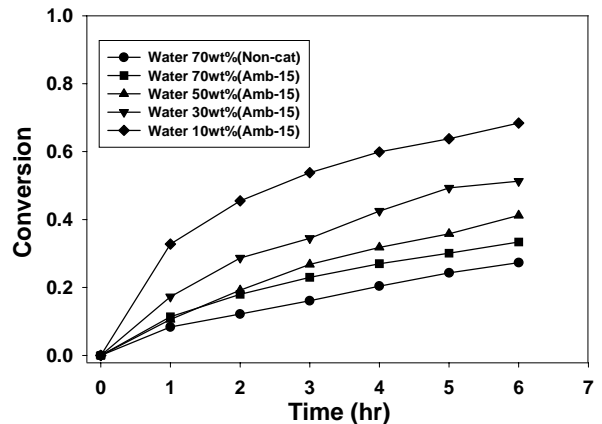
Figure 3에는 100 °C 하에서 n-butanol/lactic acid의 몰비를 변화시

**Table 2. Physical and Chemical Properties of Amberlyst-type Ion Exchange Resins**

Characteristics	Amberlyst-15 (wet)	Amberlyst-35 (wet)	Amberlyst-39 (wet)
Functional group	Sulfonated divinylbenzene-styrene copolymer (H <sup>+</sup> )	Sulfonated divinylbenzene-styrene copolymer (H <sup>+</sup> )	Sulfonated divinylbenzene-styrene copolymer (H <sup>+</sup> )
Total Exchange	≥ 4.7 meq/g	≥ 5.2 meq/g	≥ 5.0 meq/g
Moisture Capacity	52 to 57% Water	60 to 70% Water	60 to 66% Water
Specific Gravity	1.25	1.30	1.19



**Figure 3. Conversion of lactic acid with the increase of n-butanol/lactic acid at 100 °C.**



**Figure 2. Conversion of lactic acid depending on temperature; (a) Lactic acid : n-Butanol = 1 : 38, (b) Lactic acid : n-Butanol = 1 : 4.**

**Figure 4. Conversion of lactic acid with the variation of water contents at 90 °C (lactic acid : n-butanol = 1 : 4).**

켜 가면서 lactic acid의 평형 전환율을 살펴보았다. 물의 함량을 기준으로 70 wt%의 lactic acid에 대해서 n-butanol의 몰비를 증가시켰을 때 에스테르화 반응의 전환율은 증가하였다. 또한 n-butanol/lactic acid = 4의 조건하에서 물의 함량이 감소함에 따라 lactic acid의 전환율은 증가하였다(Figure 4). 이는 lactic acid의 에스테르화 반응이 가역반응이므로 최종 생성물인 수분을 제거해줌으로써 평형전환율을 증가시킬 수 있음을 나타내준다.

3.1.2. 알코올의 종류에 따른 효과

회분식증류 반응조건(alcohol/lactic acid = 4, 90 °C)하에서 알코올의 종류에 따른 lactic acid의 에스테르화 전환율이 Figure 5에 나타나 있는데, 메탄올과 tert-부탄올의 전환율이 에탄올, 부탄올, iso-부탄올의 전환율보다 높게 나타났다. 우선 1차 알코올의 종류에 따른 에스테

르반응의 전환율이 메탄올, 에탄올, 부탄올의 순서로 알코올의 탄소수가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 또한 4개의 탄소수를 갖는 알코올의 에스테르반응의 전환율을 비교해본 결과 tert-부탄올(3차 알코올), iso-부탄올(2차 알코올), n-부탄올(1차 알코올)의 순서로 감소하는 것으로 나타났다. 결론적으로 1차 알코올인 경우에는 탄소수가 증가할수록 전환율이 감소하는 경향을 나타내었고 4개의 동일한 탄소수를 가진 알코올의 경우에는 선형구조의 알코올보다는 가지친 정도가 큰 알코올의 에스테르화 전환율이 높은 것으로 나타났다.

이러한 실험 결과로부터 메탄올의 경우에는 입체장해(steric hindrance)가 가장 작은 단순한 구조의 메틸기가 치환반응에 의한 에스테르화 전환율을 높이는 것으로 사료되며, 탄소수가 4개인 알코올의 경

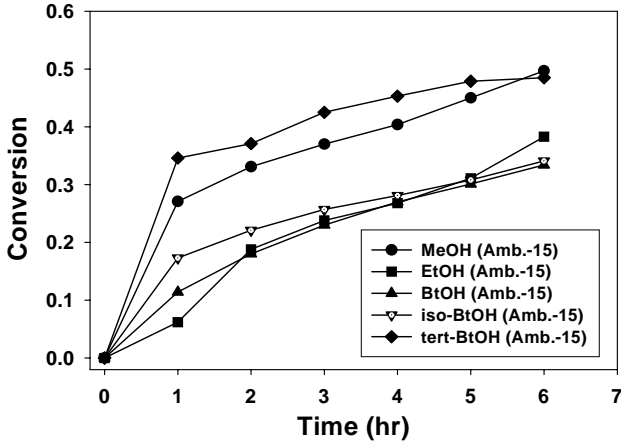


Figure 5. Conversion of lactic acid over Amberlyst-15 with different alcohols at 90 °C (lactic acid : n-butanol = 1 : 4).

우에는 입체장해 효과보다는 lactic acid와 알코올간의 반응성 차이에 기인하는 것으로 해석이 가능하다. 예를 들면 산촉매하에서 일어나는 S<sub>N</sub>1-type의 치환 반응성에 있어서는 3차 알코올 > 2차 알코올 > 1차 알코올 순서로 반응성이 뛰어난 carbonium ion을 형성하는 것으로 알려져 있다[17]. 따라서 3차 알코올인 tert-부탄올의 경우에 S<sub>N</sub>1-type의 치환반응에 의한 에스테르화 전환율이 가장 높게 나타난 것으로 사료된다. 그러나 물과 알코올간의 용해도 및 다른 비구조적 효과에 의한 가능성도 배제할 수 없다. 비록 부탄올은 가장 낮은 에스테르반응 전환율을 나타내 주었으나 물과 불균일 공비점(heterogeneous azeotrope) 형성에 의한 상분리가 이루어지므로 물을 지속적으로 제거함으로써 평형 전환율을 높일 수 있다.

3.1.3. 촉매의 종류에 따른 효과

Figure 6에는 n-butanol/lactic acid의 몰비가 4인 조건하에서 촉매의 종류 및 물의 함유량에 따른 에스테르화 반응 실험을 진행하였다. 고체산 촉매는 Amberlyst-15, 35, 39 WET를 사용하였고 액체산 촉매로는 황산을 사용하였다. 90 °C에서 에스테르화 반응을 진행시킨 결과 황산촉매의 경우에는 초기에 빠른 반응속도를 나타내었으나 반응은 점차적으로 감소하여 1 h 이후에는 큰 변화가 없었다. Amberlyst 촉매를 사용한 경우에는 에스테르화 반응이 지속적으로 일어났으며 6 h 후에는 황산 촉매의 전환율과 거의 일치하였다[18].

비균일상 Amberlyst 고체산 촉매의 경우에는 기공내 산점의 존재로 인해서 반응물 및 생성물의 확산 및 흡·탈착에 기인한 물질전달효과에 기인하여 균일상 황산촉매에 비해 초기 반응속도가 낮게 나타난 것으로 해석할 수 있다. 그러나 최종 전환율은 거의 일치하는 것으로 보아 에스테르화반응의 메커니즘은 촉매의 종류와는 상관없이 “protonic mechanism”을 따른다고 볼 수 있다[19]. 또한 고체산 촉매의 활성을 비교해보면 Amberlyst 35, 39가 Amberlyst 15에 비하여 초기 반응속도가 빠르게 나타났다. 이는 Table 2에서 보는 바와 같이 전자의 촉매들은 Amberlyst 15에 비해 H<sup>+</sup> 이온의 교환용량이 상대적으로 높은 것에 기인한다고 볼 수 있다. 즉 에스테르반응의 활성점(혹은 산점) 농도가 높은 촉매일수록 반응속도가 빠른 것이다.

반면에 고체산 촉매와 황산촉매를 같이 사용한 경우는 촉매를 사용하지 않은 반응보다 오히려 낮은 전환율을 나타냈다. 이러한 현상은 일반적으로 이온교환수지의 활성점내에서 반응물의 흡착이 경쟁적

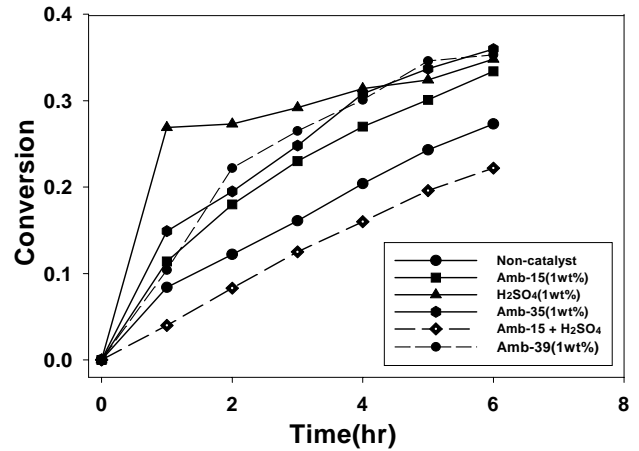


Figure 6. Conversion of lactic acid with different type of catalysts at 90 °C (lactic acid : n-butanol = 1 : 4).

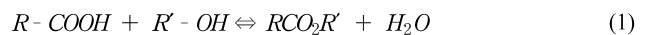
로 일어난다고 가정했을 때[20], 첨가된 황산촉매가 이온교환수지의 활성점에 경쟁적으로 흡착하여 활성점의 촉매작용을 감소시키기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 고체산 촉매의 구성성분이 술폰화된(sulfonated) 디비닐벤젠과 황산간의 상호작용에 의해 산점이 비활성화 된 것이라 볼 수 있다.

3.2. Ammonium Lactate의 에스테르화 반응

3.2.1. 반응온도 및 젖산의 종류에 따른 효과

일정한 반응성분의 몰비(n-butanol/ammonium lactate = 4)에서 온도변화에 따른 ammonium lactate의 에스테르화 반응을 고찰하였다. 이때 물의 함량은 ammonium lactate의 양을 기준으로 약 70 wt%가 되도록 조절하였다. 잔유수분의 함량이 지속적으로 제거되면서 반응 온도는 물-부탄올의 불균일 공비온도인 94 °C로부터 부탄올의 끓는 온도까지 증가하였다. Figure 7에는 촉매를 넣지 않은 상태에서 반응 온도에 따라 에스테르화 반응의 전환율을 비교하였는데, 최종 온도가 115 °C인 경우가 105 °C보다 2배 정도 높은 에스테르반응 평형전환율을 보였으며, 가장 높은 전환율을 나타낸 130 °C의 경우는 22 h까지는 선형적인 증가를 보이다가 그 이후에는 거의 일정한 전환율을 나타내 주었다.

순환식종류 반응조건하에서(n-butanol/lactic acid = 4, 105 °C) Amberlyst-15 고체산 촉매를 사용하여 각각 lactic acid와 ammonium lactate의 에스테르화 전환율을 비교하였다. Figure 8에 의하면 lactic acid 형태로 에스테르화 반응을 진행시킨 경우 약 15 h 내에 평형전환율에 이르렀고, ammonium lactate의 경우에는 지속적인 전환율의 증가를 나타내다가 약 25 h 이후에 평형전환율에 도달하였다. 지속적으로 잔류 수분이 제거되는 순환식 종류 반응 시스템에서는 고체산 촉매를 사용할 때 ammonium lactate보다 lactic acid의 형태가 에스테르 반응의 전환율이 높게 나타났다. 이것은 이미 산성화된 lactic acid 형태로부터 에스테르화합물을 생성하는 반응식 (1)이 직접 ammonium lactate로부터 암모니아가스를 분리하여 에스테르화합물을 형성시키는 반응식 (2)보다 열역학적으로 유리하기 때문이다.



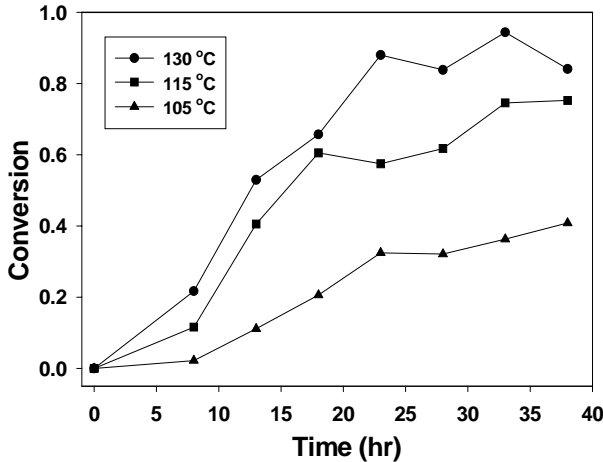


Figure 7. Conversion of ammonium lactate depending on temperature without catalyst (ammonium lactate : n-Butanol = 1 : 4).

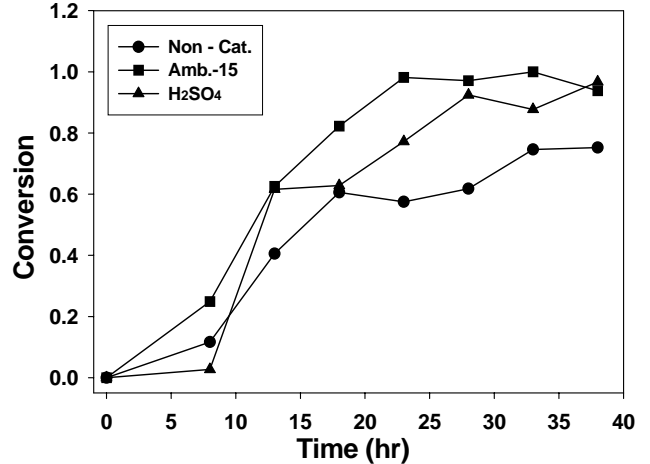


Figure 9. Conversion of ammonium lactate with different type of catalysts at 115 °C (ammonium lactate : n-butanol = 1 : 4).

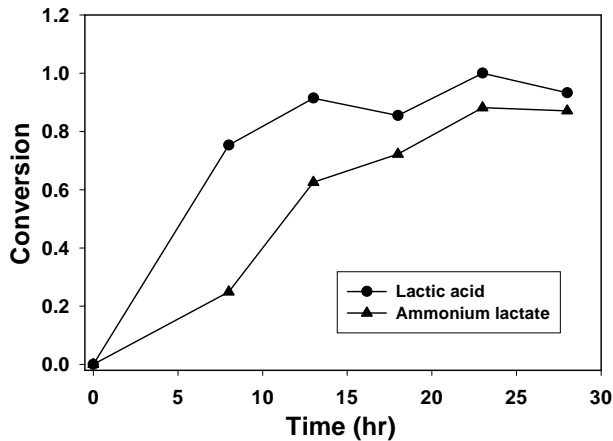


Figure 8. Conversion of lactic acid and ammonium lactate over Amberlyst -15 catalyst at 105 °C.

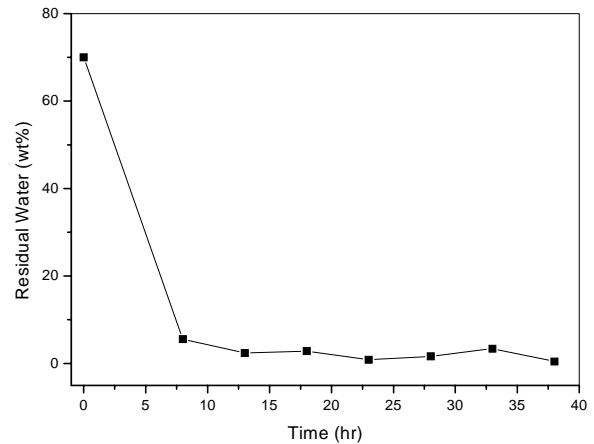


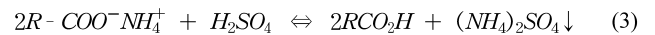
Figure 10. Residual water contents (measured by Karl Fischer Titration) in the partial-recycling reactor with the elapse of time.

### 3.2.2. 촉매의 종류에 따른 효과

순환식증류 반응조건하에서(n-butanol/ammonium lactate = 4, 115 °C) 촉매의 종류에 따른 에스테르화 반응의 전환율을 비교하였다. 고체산 촉매로는 1.0 wt% Amberlyst-15 이온교환수지를 액체상 촉매로는 0.2 mol의 황산(1.0 mol의 ammonium lactate에 대해)을 사용하였다. Figure 9에 의하면 고체산 촉매의 경우에는 반응초기부터 지속적인 전환율의 증가를 나타내면서 높은 에스테르반응의 전환율을 나타내 주었으나, 황산 촉매의 경우에는 물이 제거된 후에 급격한 전환율의 증가를 나타냈다. Figure 10에 의하면 순환식 증류 반응 시스템에서는 초기에 lactic acid 함량을 기준으로 70 wt%의 수분이 존재할 때 약 8 h 이후에 잔류 수분의 함량이 상당히 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉, 고체산 촉매의 경우에는 반응 초기부터 에스테르화 반응이 진행되나 황산촉매의 경우에는 수분이 거의 제거되는 시점부터 본격적인 에스테르반응이 시작된다고 볼 수 있다.

이러한 실험결과를 ammonium lactate의 에스테르화 반응에서 고체산 촉매의 활성점이 과량 수분의 존재하에서도 기공내에 활성화된 반응중간체(carbonium ion)를 효과적으로 발생시켜주는 것에 기인한다고 볼 수 있다[21]. 반면에 황산 촉매의 사용시 수분이 과량으로 존재

하는 경우에는 반응식 (3)에 따라 ammonium lactate와 황산간의 중화반응이 우선적으로 일어나는 것으로 볼 수 있다. 즉, ammonium sulfate의 생성에 따라 산성화된 lactic acid는 잔류수분의 함량이 상당히 감소되었을 때 본격적으로 부탄올과의 에스테르화 축합반응에 참여하여 butyl lactate를 형성하는 것이다.



### 3.2.3. 과량의 황산첨가에 따른 부반응 고찰

Figure 11에는 순환식증류 반응조건하에서(n-butanol/ammonium lactate = 4, 130 °C), 1.0 mol의 ammonium lactate에 대해 황산 0.4 mol을 투입하였을 때 에스테르화 반응의 전환율을 살펴보았다. GC/MASS의 분석결과 butyl lactate로의 전환율은 매우 낮게 나타났으며, n-butyl ether, acetaldehyde, di-sec-butyl acetal 등의 부반응 물질들의 존재가 확인되었다. 에스테르화 반응이 진행됨에 따라 부반응 생성 물질의 상대적 분포를 살펴본 결과 acetaldehyde의 생성이 지속적으로 증가함을 알 수 있었다.

부반응 물질의 생성 메커니즘은 아래 반응식을 근거로 추정하였다.

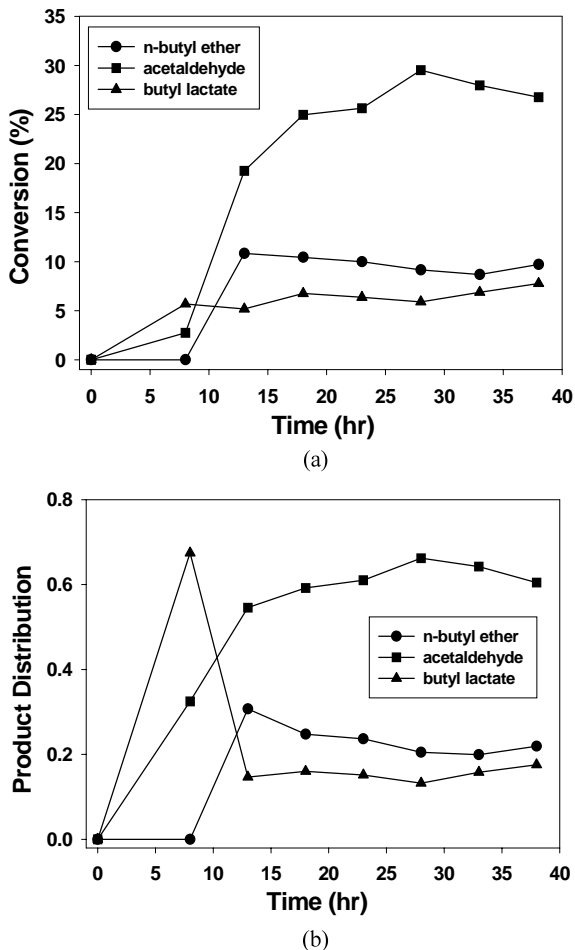
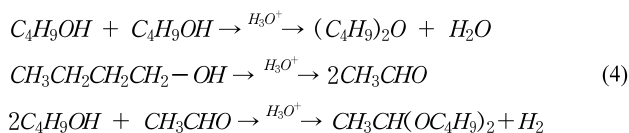


Figure 11. Esterification of ammonium lactate using sulfuric acid as catalyst at 130 °C; (a) reaction conversion of products, (b) product distribution.

부탄올간의 축합반응에 의해 n-butyl ether ((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>O)가 생성되고, 또한 고온하에서 과량의 황산 첨가에 따른 부탄올의 산화반응이 진행됨에 따라 acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO)가 생성된다. 또한 생성된 acetaldehyde는 과량의 부탄올과 반응하여 di-sec-butyl acetal (CH<sub>3</sub>CH(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>)도 형성이 가능한 것이다.



#### 4. 결 론

Lactic acid는 알코올과의 축합 반응을 통해 휘발성 에스테르 화합물을 형성할 수 있다. 30 wt%의 lactic acid 용액을 제조하여 반응온도, 반응성분의 몰비, 촉매 및 알코올의 종류, lactic acid 형태가 에스테르 반응의 전환율에 미치는 효과를 고찰하였다. 회분식증류 반응에서는 n-butanol/lactic acid의 몰비가 증가할수록 온도가 에스테르화 전환율에 미치는 효과가 크게 증가하는 것으로 나타났다. n-Butanol/lactic acid의 몰비가 증가하거나 잔류수분의 함량이 감소할수록 에스테르화

전환율이 증가하였는데, 이는 Le-Chatelia 원리에 의해 과량의 반응물 첨가나 최종 생성물의 제거에 의해 평형전환율을 증가시킬 수 있음을 나타내준다. 회분식증류 반응조건하에서(alcohol/lactic acid = 4, 90 °C) 알코올의 종류에 따른 lactic acid의 전환율을 살펴본 결과, 메탄올, tert-부탄올의 전환율이 에탄올, 부탄올, iso-부탄올의 전환율보다 높게 나타났다. 이는 입체장해효과가 가장 적은 메탄올의 단순한 구조 및 tert-부탄올의 뛰어난 S<sub>N</sub>1-치환 반응성이 에스테르화 반응의 전환율에 밀접한 관계가 있음을 나타내주었다.

촉매의 종류에 따른 에스테르화 반응을 고찰한 결과 황산촉매의 경우에는 초기에 빠른 반응속도를 나타내었으나 고체산의 경우에는 전환율의 점진적 증가를 통해 6 h 이후에는 최종 전환율이 거의 일치하였다. 115 °C에서 순환식증류 반응시스템을 이용한 ammonium lactate의 에스테르화 반응에서는 고체산 촉매가 액체상 촉매보다 높은 반응 전환율을 나타내 주었다. 또한 고체산 촉매를 초기에 투입한 경우 에스테르반응 전환율의 지속적인 증가가 관측되었으나, 액체상 촉매의 경우에는 물의 제거가 완전히 이루어진 8 h 이후에 에스테르화 반응이 본격적으로 개시됨을 알 수 있었다. 이러한 실험결과는 ammonium lactate의 에스테르화 전환 반응에서 고체산 촉매의 활성점이 과량 수분의 존재하에서도 기공내에 활성화된 반응중간체(carbonium ion)를 효과적으로 발생시켜주는 것으로 볼 수 있다. 또한 황산 촉매를 고온하에서 과량으로 사용할 경우에는 반응이 진행되면서 초기에 생성되었던 butyl lactate가 분해되면서 부반응물(n-butyl ether, acetyl aldehyde, di-sec-butyl acetal)들이 발생함을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Okamoto, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 1156 (2004).
2. K. H. Kwun, W. S. Cha, J. W. Nah, and D. B. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 148 (2001).
3. G. C. Inskeep, G. G. Taylor, and W. C. Breitzke, *Industrial and Engineering Chemistry*, **44**, 1955 (1952).
4. E. K. Lee, Recovery of lactic acid from fermentation broth using electro dialysis, KAIST Ph.D. Thesis (1998).
5. J. I. Choi and W. H. Hong, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **14**, 220 (1999).
6. C. H. Kwon and Y. C. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 561 (2000).
7. C. Akerberg and G. Zacchi, *Bioresource Technology*, **75**, 119 (2000).
8. C. M. Cockrem, Recovery of lactate esters and lactic acid from fermentation broth, US patent, 5,210,296 (1993).
9. Y. Seo and W. H. Hong, *J. Chemical Engineering of Japan*, **33**, 128 (2000).
10. E. M. Filachione and E. J. Costello, *Industrial and Engineering Chemistry*, **44**, 2189 (1952).
11. K. Akira, A. Tomohiro, T. Masaaki, and M. Shigenobu, Production of lactic Acid and Lactic Ester, JP311886A (1994).
12. E. M. Filachione and C. H. Fischer, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 228 (1946).
13. S. Dassy, H. Wiame, and F. C. Thyron, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **59**, 149 (1994).
14. A. Chakrabarti and M. M. Sharma, *Reactive Polymer*, **20**, 1 (1993).
15. J. A. Sinegra and G. Carta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2437 (1987).
16. R. A. Troupe and K. A. Kobe, *Analytical Chemistry*, **22**, 545 (1950).

17. T. W. Graham Solomons, *Organic Chemistry. 2nd Ed.*, John Wiley & Sons, Inc., 609-611, New York (1976).
18. J. I. Choi, W. H. Hong, and H. N. Chang, *International Journal of Chemical Kinetics*, **28**, 37 (1996).
19. O. N. Tsvetkova and K. D. Kovenev, *Int. J. Chem. Eng.*, **7**, 107 (1967).
20. R. Thornton and B. C. Gates, *J. Catal.*, **34**, 275 (1974).
21. R. Roy and S. Bhatia, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **37**, 1 (1987).