

乳酸精製純化製程開發計畫書

國立台灣大學化學工程系

余政靖 教授

黃孝平 教授

程建凱 研究生

蘇乾元 研究生

壹、計畫摘要

一、背景：

反應性蒸餾之技術在近幾年來已有蓬勃發展的趨勢，利用此技術可以大幅簡化傳統化工製程、提高生產效率以及降低能源的需求，因此在改良現有化工程序上具有極大競爭性。反應性分離主要特性是將反應與分離的操作合併於一個單元中進行，在反應進行中由於生成物不斷地從液相中移除，使得反應更有利於產品的生成，副反應的發生機會也大幅度降低。

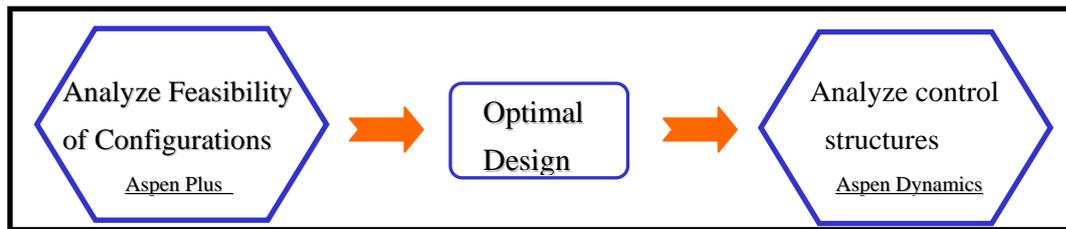
二、動機與目的：

乳酸(學名為 2-hydroxy propionic acid, 2-羥基丙酸)為一種有機酸，分子式為 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ，其為一個含有羥基的羧酸，乳酸有兩個旋光異構物，即L-(+)-乳酸或被稱為(S)-乳酸，以及D-(-)-乳酸或被稱為(R)-乳酸，其中L型(左旋型)乳酸乃生物學上重要之異構體，在食品、飲料、醫藥、塑膠工業等有相當廣泛的用途、近年來更由於環保議題備受矚目，而聚L型乳酸具生物可分解性質，本身亦無毒性而深受重視，成為生產新一代的生物可分解材料塑膠的重要起始原料。本計畫將針對乳酸精製純化的製程，利用反應性蒸餾之概念，設計其生產流程並完成最經濟的程序架構。

而乳酸產業發展的瓶頸，其中很重要的課題之一就是乳酸的純化問題，而如何將粗乳酸純化，為此部分計畫探討之主題。基本上發酵液中除了乳酸之外，尚有大量的水，以及葡萄糖，菌體，酸類如乙酸，甲酸，丁二酸，檸檬酸等，及其他雜質。如何以有效方式來純化，也就是說能在考慮分離技術可行性之外，尚須將乳酸產品的純度，分離過程乳酸的回收率，製程的經濟效益等均列入考慮。

三、計畫架構圖：

圖一為乳酸精製純化製程之計畫架構圖，整個計畫流程中，初期會嘗試各種架構(包括不同碳數的醇類)並分析其可行性，選擇最利於生產的架構進行最適化設計，最後進行動態控制架構的設計。模擬軟體可由 AspenTech 中的 AspenPlus 與 AspenDynamics 來進行。



圖一 乙乳酸精製純化製程之計畫架構圖

四、預期效益：

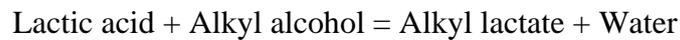
1. 建立乳酸精製純化製程之反應性蒸餾架構的模擬
2. 完成反應分離流程的最適化架構
3. 完成經濟效益評估
4. 建立乳酸精製純化製程的系統控制與設計整合

貳、計畫內容說明：

一、 乳酸純化製造方法

基本上工業上乳酸的生產以菌體發酵製程為主，在發酵過程中常以添加碳酸鈣或其他鹽類來控制pH值，生成之乳酸鈣再以硫酸酸解，經過濾蒸發濃縮後之粗乳酸(20-30%乳酸)，可加入適合之不同碳數醇類(如甲醇、丁醇)對粗乳酸中之乳酸成分先進行酯化反應，酯化所得之乳酸酯再進行水解反應，以獲取高純度之乳酸產物(>90%乳酸)，主要反應式如下：

Esterification reaction:

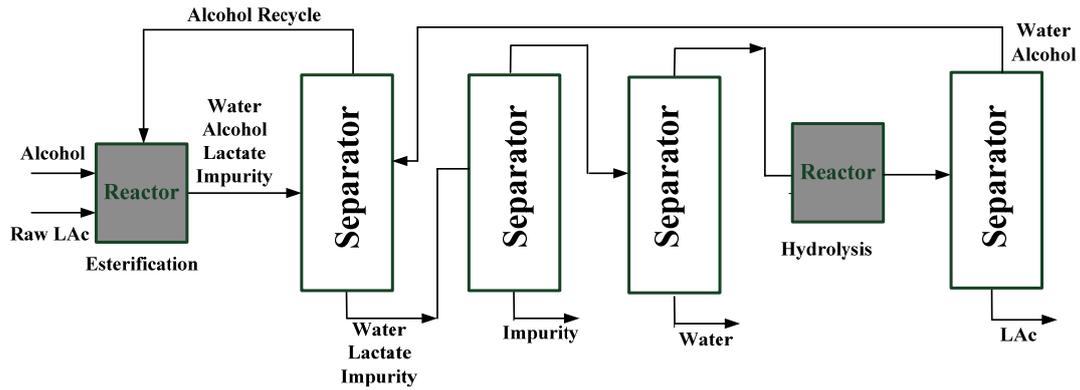


Hydrolysis reaction:



上述的反應步驟如以傳統製程技術，至少除需使用二個反應器外，尚需有其他的中間產物分離設備，本計畫擬使用反應蒸餾法來進行粗乳酸純化步驟，亦即在蒸餾塔中進行同步酯化(或水解)反應，以及包括產物，反應物，副產物等之分離，蒸餾塔內則分為三區-即精餾區、反應區、及汽提區，基本上依Le Chatlier's原理與反應同步發生之反應產物移除會促使反應向右進行，可提昇可逆反應的平衡轉化率，此外反應所釋放的熱能用在蒸餾分離所需之熱能上面，充分達到節省能源的效果，且酯化反應所需之醇類亦由水解反應提供，在分離系統內循環使用，不像萃取分離方法，無溶劑造成環境污染的情形，為非常環保之綠色製程，非常適用於本計畫中之可逆反應系統。

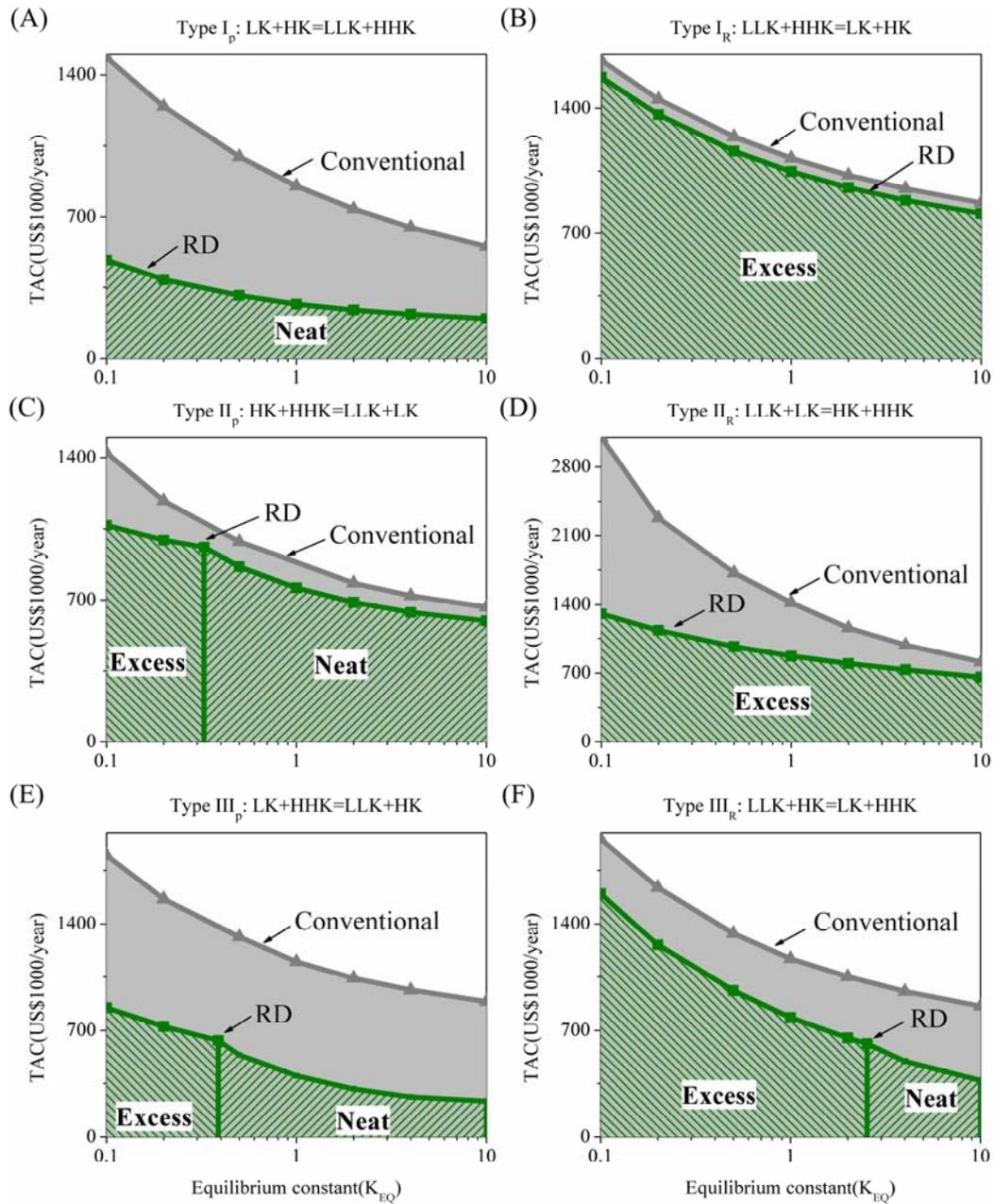
基本上乳酸為對熱非常敏感的化學成分，在140°C以上可能會發生聚合以及分解的反應，故在反應蒸餾為主軸的分離程序開發中，須避免乳酸有發生此現象的可能性，方能獲得純度高，熱穩定性好之乳酸。



圖二 乙乳酸精製純化製程之傳統製程

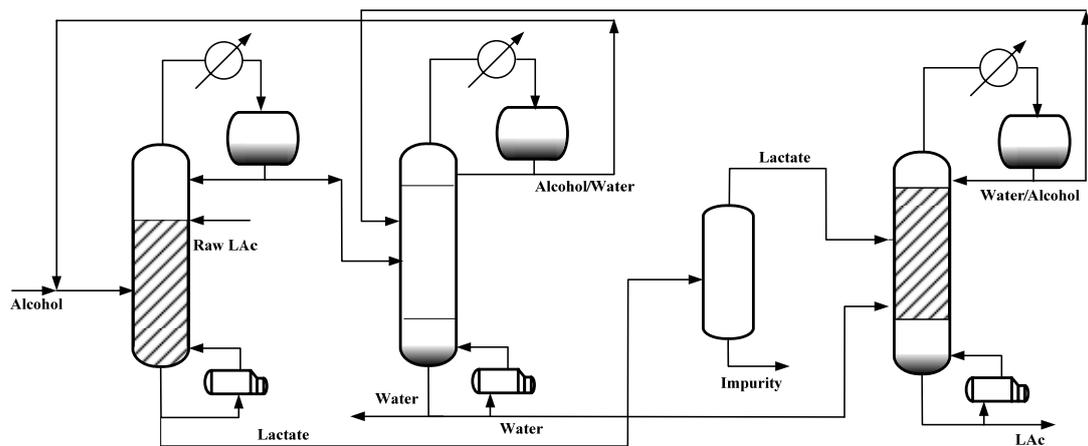
二、系統程序架構說明

不同碳數的醇類(C1~C6)與乳酸進行酯化與水解反應的系統，由於系統的沸點排序會隨著不同碳數醇類的參與反應而改變，因此可以根據林立強(2007)探討四成份(A+B=C+D)理想系統，不同的沸點排序對反應性蒸餾系統與傳統反應/分離系統之年總成本的影響，而且每個排序在不同的平衡常數皆有過量反應物架構的使用時機，如圖三所示。利用此結果於不同醇類的乳酸純化系統其可行之架構，進行初步的經濟效益可行性分析。初步分析的結果，圖四(A)為碳數低於三的醇類適用的反應蒸餾架構，圖四(B)為碳數高於三的醇類適用的反應蒸餾架構。

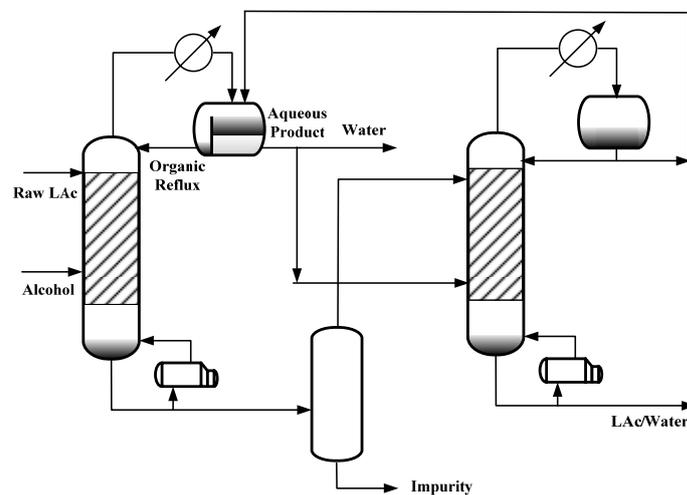


圖三 傳統製程與反應蒸餾製程比較:平衡常數的範圍由 0.1 到 10 (A) type I_p, (B) type I_R, (C) type II_p, (D) type II_R, (E) type III_p, (F) type III_R. 反應蒸餾製程須根據平衡常數的大小決定是否過量反應物的架構設計。

(A)



(B)



圖四 反應蒸餾製程: (A)碳數低於三之醇類(C1~C3) (B)碳數高於三之醇類(C4~)

三、 程序設計與模擬

本計畫利用目前在工程上極強大且可信度極高的軟體 Aspen Tech 進行電腦輔助設計與模擬，初期將針對不同碳數的醇類(C1~C6)與乳酸進行酯化與水解反應的系統，因為部分物質文獻並無相關的熱力學數據，將先利用 Unifac 方法估計純物質與共沸物的沸點排序、分相行為以及蒸餘曲線圖，進行初步的分析。將可行的架構配合本計畫所建立的熱力學與動力學模式，即可進行嚴謹的程序模擬，由於可行的架構僅為初步之設計，並非最佳之設計，為增加程序之競爭力、節省能源消耗、降低生產成本，程序之最適化是必須的，因此將進一步以可行之架構為基準，針對不同的設計變數進行調整，已達到所需產品規格且總年終成本(Total Annual Cost)最低之架構為最適之程序架構。穩態的設計完成後，可以轉換原設

計至 Aspen Dynamics 進一步作動態上的分析與模擬，Aspen Dynamics 內建各種程序動態響應區塊，可以輕易建構出不同控制架構，可事先對工廠操作上可能遭遇的問題做動態的模擬。