



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월30일
(11) 등록번호 10-1515981
(24) 등록일자 2015년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 67/08 (2006.01) C07C 51/44 (2006.01)
C07C 59/08 (2006.01) C07C 69/68 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0009804
(22) 출원일자 2013년01월29일
심사청구일자 2013년01월29일
(65) 공개번호 10-2014-0096787
(43) 공개일자 2014년08월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120060446 A*
KR100387909 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
황동원
경기 안양시 만안구 양화로147번길 7, 102동 403호 (박달동, 박달동동원베네스트)
장종산
대전 중구 수침로 138, 103동 204호 (태평동, 유등마을쌍용아파트)
(74) 대리인
이원희
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

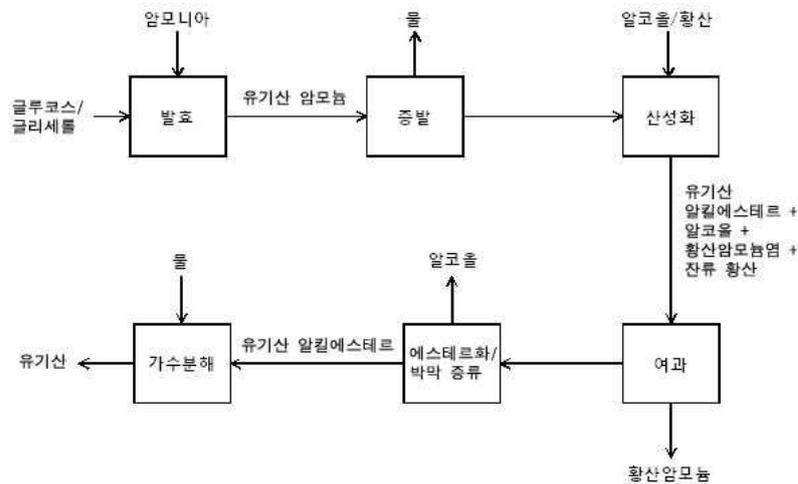
심사관 : 정다원

(54) 발명의 명칭 유기산 발효액으로부터 고순도 유기산 알킬에스테르 및 유기산 회수 방법

(57) 요약

본 발명은 유기산 발효액으로부터 고순도로 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 경제적으로 회수하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명에 따르면 기존의 전기투석장치 또는 멤브레인과 같은 고가의 전처리 장치를 필요로 하지 않고, 저온에서 추가적인 촉매 없이 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 제조할 수 있어 기존의 방법들보다 더욱 경제적이고, 또한 부산물로 발생하는 암모늄염을 용이하게 분리하여 재사용할 수 있을 뿐만 아니라, 박막 증류를 이용함으로써 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 종래 일반 증류를 이용한 방법보다 높은 회수율과, 고순도로 회수할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이우황

경기 광명시 가림일로 79, 103동 1703호 (철산동,
도덕파크타운)

황영규

대전 유성구 가정로 65, 110동 101호 (신성동, 대
림두레아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1201-B0

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 그린화학 촉매기술의 설계 및 공정기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

유기산 및 유기산 암모늄을 포함하는 원료액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 원료액의 수분을 제거하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 수분이 제거된 원료액에 알코올 및 산용액(acid solution)을 첨가하고 교반하여 혼합액을 제조하는 단계(단계 3);

상기 단계 3의 혼합액으로부터 암모늄염 침전을 분리하여 제거하는 단계(단계 4);

상기 단계 4에서 암모늄염 침전이 제거된 혼합액을 에스테르화 반응을 통해 유기산 알킬에스테르의 농도를 높이는 단계(단계 5); 및

상기 단계 5에서 제조한 혼합물을 박막 증류 또는 강하막 증류를 통해 알코올과 유기산 알킬에스테르를 분리하는 단계(단계 6);를 포함하는 유기산 알킬에스테르의 회수방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 1의 상기 유기산 및 유기산 암모늄을 포함하는 원료액의 농도는 5 내지 30 중량%이고, 상기 유기산은 초산(acetic acid), 젖산(lactic acid), 3-하이드록시프로피온산(3-hydroxypropionic acid), 부틸산(butyric acid), 숙신산(succinic acid), 폼산(formic acid), 구연산(citric acid), 이타콘산(itaconic acid), 글루콘산(gluconic acid), 코직산(kojic acid), 2-하이드록시부틸산(2-hydroxybutyric acid), 3-하이드록시부틸산(3-hydroxybutyric acid) 및 글리콜산(glycolic acid; 2-hydroxyethanoic acid)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기산 알킬에스테르의 회수방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 2의 상기 수분 제거 공정은 40 내지 120℃의 온도에서 수행되고, 원료액 중 50 내지 95 중량%의 수분이 제거되는 것을 특징으로 하는 유기산 알킬에스테르의 회수방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 3의 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 노말 프로판올 및 이소프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이고, 원료액에 포함된 유기산 및 유기산 암모늄 대하여 1 내지 30 배의 몰비로 첨가되는 것을 특징으로 하는 유기산 알킬에스테르의 회수방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 3의 상기 산용액(acid solution)은 황산, 요오드산(HI), 브롬산(HBr), 질산(HNO₃), 염산(HCl), 인산(H₃PO₄) 및 과염소산(HClO₄)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, 원료액에 포함된 유기산 및 유기산 알킬에스테르에 대하여 0.5 내지 1배의 몰비로 첨가되는 것을 특징으로 하는 유기산 알킬에스테르의 회수방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 5의 상기 에스테르화 반응은 10 내지 150℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 유기산 알킬에스테르의 회수방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 단계 6의 상기 박막 증류 또는 강하막 증류는 100 torr 미만의 압력, 50 내지 150 ℃의 온도 조건에서 젖산 발효액 혼합물을 100g/h의 속도로 공급하여 수행되는 것을 특징으로 하는 유기산 알킬에스테르의 회수방법.

청구항 8

- 유기산 암모늄을 포함하는 원료액을 제조하는 단계(단계 1);
- 상기 단계 1에서 제조된 원료액의 수분을 제거하는 단계(단계 2);
- 상기 단계 2에서 수분이 제거된 원료액에 알코올 및 산용액(acid solution)을 차례로 첨가하고 교반하여 혼합액을 제조하는 단계(단계 3);
- 상기 단계 3의 혼합액으로부터 암모늄염 침전을 분리하여 제거하는 단계(단계 4);
- 상기 단계 4에서 암모늄염 침전이 제거된 혼합액을 에스테르화 반응을 통해 유기산 알킬에스테르의 농도를 높이는 단계(단계 5);
- 상기 단계 5에서 제조한 혼합물을 박막 증류 또는 강하막 증류를 통해 알코올과 유기산 알킬에스테르를 분리하는 단계(단계 6); 및
- 상기 단계 6에서 분리된 유기산 알킬에스테르를 가수분해하는 단계(단계 7);를 포함하는 유기산의 회수방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 단계 6의 상기 가수분해는 60℃ 내지 150℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 유기산의 회수방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 가수분해는 산촉매 또는 염기촉매가 포함된 가수분해 반응기에서 수행되고, 상기 산촉매는 황산, 앰버리스트(Amberlyst), 나피온(Nafion), 나피온-실리카복합물, Keggin형 헤테로 폴리산, 오산화니오븀(Nb_2O_5), $HNbMoO_6$, 제올라이트 및 $H_{(8-n)}X_{n-12}O_{40}(X=Si^{4+}, P^{5+} / M=W^{6+}, Mo^{6+})$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이고, 상기 염기촉매는 알칼리 또는 알칼리토금속 수산화물, 알칼리 또는 알칼리토금속 이온이 포함된 염기성 산화물 및 Hydrotalcite계 층상 이중수산화물(LDH, Layered Double Hydroxide)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기산의 회수방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 유기산 발효액으로부터 고순도로 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 경제적으로 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기산 발효(organic acid fermentation)는 미생물의 작용에 의해 글루코스(glucose) 등의 탄소원으로부터 여러

가지 유기산을 생산하는 기술을 말한다. 상기 유기산의 발효액으로부터 제조될 수 있는 유기산으로는 대표적으로 젖산(lactic acid), 3-하이드록시프로피오닉산(3-HP; 3-hydroxypropionic acid) 등이 있다.

[0003] 젖산(Lactic acid)은 생분해성 고분자(Biodegradable polymer)인 폴리젖산(Poly Lactic acid)의 원료로서 최근 사용량이 증가하고 있다. 또한 화학, 화장품 및 식품 등의 원료로서도 많이 사용되는 원료물질이다. 기존에는 합성에 의하여 젖산을 생산하였으나 최근에는 발효에 의하여 생산되는 방법으로 전환되는 추세이다. 이는 발효에 의한 생산 방법이 합성에 의한 생산 방법에 비하여 친환경적이고 경제적이기 때문이다.

[0004] 한편, 에틸 락테이트는 휘발성이 낮고 냄새도 크지 않으면서 150 ℃ 이상에서도 안정할 뿐 아니라 우수한 용해도를 동시에 가지고 있으면서, 아울러 생분해 가능한 특징이 있어 음식물 첨가제, 향료로서의 응용성이 있을 뿐 아니라 독성이 있는 할로겐화 용매를 대체할 수 있는 친환경용매로서 그 수요가 증가하고 있는 추세이다. 또한 최근 생분해성 고분자물질로서 각광을 받고 있는 폴리락트산(Polylactic Acid, PLA)의 모노머인 락타이드의 원료물질로도 사용될 수 있다.

[0005] 나아가, 3-HP는 1,3-프로판디올(1,3-propanediol), 아크릴산(acrylic acid), 아크릴아미드(acrylamide), 말론산(malonic acid), 바이오폴리머(poly(3-hydroxypropionic acid))의 제조를 위한 원료로 활용이 가능하다. 3-HP 세계 시장은 2009년 기준 약 연 360만톤 약 4조원 규모로 향후 석유 자원 고갈에 따라 그 수요는 지속적으로 증가할 것으로 기대된다.

[0006] 한편, 유기산 발효에 의하여 유기산을 제조하는 경우 일반적으로 혐기 박테리아에 의한 글루코스와 같은 탄수화물의 발효공정으로부터 유기산을 제조할 수 있으며, 통상의 유기산 발효 공정에서는 발효 생산성의 증대를 위해 pH 5 내지 7.5 조건에서 발효를 진행하게 되는데 이때, pH 조절제로서 암모니아 등의 염기성 화합물을 첨가하게 된다. 따라서, 상기와 같은 유기산 발효공정에 의해 생성되는 유기산은 유기산 암모늄의 형태로 존재하게 된다.

[0007] 한편, 유기산 발효 공정에 의해서 생성된 유기산 암모늄을 순수한 유기산으로 전환하기 위해서는 추가적인 처리 공정이 필요하다. 예를 들어, 전기투석법/분리막기술(특허문헌 1), 재결정법(특허문헌 2), 용매추출법(특허문헌 3) 등을 이용하여 유기산을 정제하는 방법이 제시되고 있으나, 전기투석법/분리막 기술의 경우 설비투자 비용 및 멤브레인 운전 비용이 크고, 용매추출법의 경우 정제 속도가 느릴뿐만 아니라 용매 사용에 따른 환경 문제가 야기될 수 있다. 또한 선행 정제 기술의 경우 정제 후 최종 유기산의 농도가 낮은 문제점이 있다.

[0008] 또 다른 방법으로, 유기산 암모늄 발효액을 알코올과의 에스테르화 반응을 통해 유기산 알킬에스테르를 제조 후 분리된 유기산 알킬에스테르의 가수분해 반응을 통해서 유기산을 제조할 수 있지만, 유기산 암모늄 발효액과 알코올과의 에스테르화 반응은 암모늄 이온에 의한 촉매 비활성화로 인해 효율이 매우 낮기 때문에 이를 개선하기 위한 고온/고압의 반응을 진행하는 것이 보다 유리하다. 그러나 고온/고압 조건을 유지하기 위해 에너지 비용이 과도하게 소요되는 문제점이 있으며, 또한, 유기산 올리고머 및 유기산 아마이드와 같은 반응 부산물이 생성되는 문제가 있다(비특허문헌 1)

[0009] 나아가, 유기산 암모늄을 황산으로 처리 후 황산암모늄 및 유기산으로 전환하는 방법이 있으나, 유기산 암모늄 발효액의 황산암모늄 용해도는 20 ℃에서 100 ml 물에 74.4 g으로 상당히 높기 때문에 황산암모늄의 침전 여과법에 의해 유기산을 회수하기가 어려운 문제점이 있었다.

[0010] 특허문헌 4에는 상기 문제점을 해소하고자, 암모늄락테이트를 포함하는 원료액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 원료액의 수분을 제거하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 수분이 제거된 원료액에 알코올 및 산용액(acid solution)을 차례로 첨가하고 교반하여 혼합액을 제조하는 단계(단계 3); 상기 단계 3의 혼합액

으로부터 암모늄염 침전을 분리하여 제거하는 단계(단계 4); 상기 단계 4에서 암모늄염이 침전이 제거된 혼합액으로부터 에스테르화 반응을 통해 알킬락테이트를 제조하는 단계(단계 5); 및 상기 단계 5에서 제조한 혼합물을 증류하여 알코올과 알킬락테이트를 분리하는 단계(단계 6)를 포함하는 고순도 알킬락테이트의 회수방법 및 상기 회수방법으로 회수된 고순도 알킬락테이트를 가수분해하여 제조됨으로써 회수되는 것을 특징으로 하는 황산침전법을 이용한 고순도 젯산의 회수방법을 개시하고 있다.

[0011] 상기 특허문헌 4의 기술은 원료액에 포함된 수분을 충분히 제거한 후 알코올 첨가 후 산용액을 첨가하여 원료액으로부터 전환된 암모늄염의 알코올에 대한 용해도를 크게 낮추어 상온에서도 암모늄염 침전을 형성하게 함으로써, 크로마토그래피법과 같은 추가적인 처리공정 없이 여과를 통해 쉽게 젯산을 회수할 수 있었다.

[0012] 다만, 상기 특허문헌 4의 황산침전법을 이용한 기술은 암모늄락테이트의 산성화에 과량의 산용액이 사용되기 때문에 암모늄염을 침전 여과한 이후에도, 미반응 젯산 및 젯산에스테르를 포함하는 여과액에 미반응 산용액이 잔류하게 된다. 상기 여과액에 포함된 잔류 산용액은 후속 증류 과정에서 미반응 젯산 및 젯산에스테르의 올리고머화를 유발하여 젯산 회수율을 저해하는 문제점이 있었다.

[0013] 따라서, 특허문헌 4의 산용액을 이용한 암모늄염 침전법에 의한 알킬락테이트를 제조하는 기술에 있어서, 젯산 회수율을 더욱 높이기 위한 기술이 요구되고 있는 실정이다.

[0014] 이에 본 발명자들은 유기산 암모늄을 포함하는 원료액에 수분을 제거한 후 알코올 및 산용액(acid solution)을 첨가하여 암모늄염을 침전시킨 여과액을 증류함으로써 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 회수하는 종래 기술에 있어서, 박막 증류 또는 강하막 증류를 이용할 경우 종래 기술에 비해 고순도의 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 회수할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: US 2012-01060686 A1
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: US 2011-00105791 A1
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: US 2007-00027342 A1
 (특허문헌 0004) 특허문헌 4: KR 2012-0060446 A

비특허문헌

- [0016] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Separation and Purification Technology 76 (2010) 1-7

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명의 목적은 유기산 암모늄을 포함하는 유기산 발효액으로부터 고순도로 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 경제적으로 회수하는 방법을 제공하는 데 있다

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0019] 유기산 암모늄을 포함하는 원료액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0020] 상기 단계 1에서 제조된 원료액의 수분을 제거하는 단계(단계 2);
- [0021] 상기 단계 2에서 수분이 제거된 원료액에 알코올 및 산용액(acid solution)을 첨가하고 교반하여 혼합액을 제조하는 단계(단계 3);
- [0022] 상기 단계 3의 혼합액으로부터 암모늄염 침전을 분리하여 제거하는 단계(단계 4);
- [0023] 상기 단계 4에서 암모늄염 침전이 제거된 혼합액을 에스테르화 반응을 통해 유기산 알킬에스테르의 농도를 높이는 단계(단계 5); 및
- [0024] 상기 단계 5에서 제조한 혼합물을 박막 증류 또는 강하막 증류를 통해 알코올과 유기산 알킬에스테르를 분리하는 단계(단계 6)를 포함하는 고순도 유기산 알킬에스테르의 회수방법을 제공한다.

- [0025] 또한, 본 발명은 상기 회수방법으로 회수된 고순도 유기산 알킬에스테르를 가수분해하여 제조됨으로써 회수되는 것을 특징으로 하는 고순도 유기산의 회수방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 유기산 발효액으로부터 고순도 유기산 알킬에스테르 및 유기산의 회수 방법은 기존의 전기투석장치 또는 멤브레인과 같은 고가의 전처리 장치를 필요로 하지 않고, 저온에서 추가적인 촉매 없이 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 제조할 수 있어 기존의 방법들보다 더욱 경제적이고, 또한 부산물로 발생하는 암모늄염을 용이하게 분리하여 재사용할 수 있을 뿐만 아니라, 박막 증류 또는 강하막 증류를 이용함으로써 종래 황산침전법과 일반증류를 이용한 방법보다 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 높은 회수율과, 고순도로 회수할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 유기산 발효액으로부터 고순도 유기산 알킬에스테르 및 유기산 회수방법을 순차적으로 나타낸 공정도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 사용된 박막 증류 장치이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

- [0029] 유기산 및 유기산 암모늄을 포함하는 원료액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0030] 상기 단계 1에서 제조된 원료액의 수분을 제거하는 단계(단계 2);
- [0031] 상기 단계 2에서 수분이 제거된 원료액에 알코올 및 산용액(acid solution)을 첨가하고 교반하여 혼합액을 제조하는 단계(단계 3);
- [0032] 상기 단계 3의 혼합액으로부터 암모늄염 침전을 분리하여 제거하는 단계(단계 4);
- [0033] 상기 단계 4에서 암모늄염 침전이 제거된 혼합액을 에스테르화 반응을 통해 유기산 알킬에스테르의 농도를 높이는 단계(단계 5); 및
- [0034] 상기 단계 5에서 제조한 혼합물을 박막 증류 또는 강하막 증류를 통해 알코올과 유기산 알킬에스테르를 분리하

는 단계(단계 6);를 포함하는 고순도 유기산 알킬에스테르의 회수방법을 제공한다.

[0035]

이하, 본 발명을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0036]

본 발명의 상기 단계 1은 유기산 및 유기산 암모늄을 포함하는 원료액을 제조하는 단계이다.

[0037]

상기 단계 1의 원료액은 옥수수 전분, 설탕 및 셀룰로오스 등의 식물원료, 해조류, 유기성 폐기물 등 당화가 가능한 기질(예를 들어, 글루코스, 글리세롤)이 포함된 발효액을 미생물을 첨가하여 이를 발효시킴으로써 유기산 암모늄의 형태로 유기산을 제조한다. 이때, 상기 발효 공정에서 사용될 수 있는 미생물은 이 기술분야에서 발효 공정을 통해 유기산을 생산할 수 있는 것으로 알려진 모든 미생물을 이용할 수 있다.

[0038]

나아가, 통상적으로 산성 발효 공정은 중성 발효 공정에 비하여 발효 생산성이 낮은 문제점이 있으므로, 상기 유기산 발효액의 제조는 암모니아가 포함된 중성 pH 조건에서 수행되는 것이 바람직하며, 이를 위해 암모니아 또는 황산암모늄을 첨가하여 유기산 및 유기산 암모늄 혼합된 발효액을 제조할 수 있다. 상기 유기산 및 유기산 암모늄을 포함하는 발효액의 농도는 일반적으로 5 내지 30 중량%인 것을 특징으로 한다.

[0039]

본 발명이 적용 가능한 유기산은 초산(acetic acid), 젖산(lactic acid), 3-하이드록시프로피온산(3-hydroxypropionic acid), 부틸산(butyric acid), 숙신산(succinic acid), 포름산(formic acid), 구연산(citric acid), 이타콘산(itaconic acid), 글루콘산(gluconic acid), 코직산(kojic acid), 2-하이드록시부틸산(2-hydroxybutyric acid), 3-하이드록시부틸산(3-hydroxybutyric acid) 및 글리콜산(glycolic acid; 2-hydroxyethanoic acid)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040]

다음으로, 본 발명의 단계 2는 상기 단계 1에서 원료액의 수분을 제거하는 단계이다.

[0041]

본 발명의 상기 단계 1에서 제조된 원료액은 과량의 물을 포함하고 있는 특징이 있다. 따라서 본 발명의 단계 2에서는 과량의 수분을 포함하고 있는 원료액의 수분을 제거하며, 이때 상기 단계 2에서는 원료액 중 50 내지 95 중량%의 수분이 제거되는 것이 바람직하다.

[0042]

만약 상기 원료액의 수분이 95 중량%를 초과하여 제거되는 경우에는 수분제거 효율이 떨어질 뿐 아니라 수분 제거 과정에서 유기산의 올리고머가 형성되는 문제점이 있으며, 원료액의 수분이 50 중량% 미만으로 제거되는 경우에는 수분의 농도가 높아 이에 따라 후속단계에서 황산암모늄 등의 암모늄염의 침전수득률이 감소하고 유기산 알킬에스테르 합성 시 반응속도가 느린 문제점이 있어 바람직하지 못하다.

[0043]

또한, 상기 단계 2의 수분제거는 40 내지 120 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 만약 단계 2의 수분제거가 40 °C 미만의 온도에서 수행되는 경우 수분제거 속도가 느린 문제점이 있으며, 120 °C를 초과하는 온도에서 수행되는 경우 젖산 중합체가 형성되는 문제점이 있다.

[0044]

나아가, 단계 2의 수분제거는 빠른 수분제거를 위해 감압조건에서 수행되는 것이 바람직하나, 이에 제한을 두지 않는다.

[0045]

다음으로, 본 발명의 단계 3은 상기 단계 2에서 수분이 제거된 원료액에 알코올 및 산용액(acid solution)을 첨

가하고 교반하는 단계이다.

- [0046] 종래의 기술에서는 유기산 암모늄 수용액에 황산을 첨가하여 황산암모늄, 유기산으로 전환하는 방법이 공지되어 있으나, 이 경우 황산암모늄의 물에 대한 용해도가 크기 때문에 상온에서 침전을 형성하지 못하여 크로마토그래피법과 같은 추가적인 처리공정이 필요한 문제점이 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 회수방법에서는 상기 단계 2에서 원료액에 포함된 수분을 충분히 제거한 후 단계 3에서 알코올 첨가 후 산용액(acid solution)을 첨가하면, 원료액에 포함된 유기산 암모늄은 유기산과 암모늄염으로 전환되고, 전환된 암모늄염은 알코올에 대한 용해도가 낮기 때문에 상온에서도 별도의 처리과정 없이 침전 형성이 용이하게 된다. 상기 암모늄염 침전을 형성하는데 필요한 시간은 1 시간 이내면 충분하다. 또한, 이 과정에서 일부 원료액에 포함된 유기산은 산용액(acid solution)을 촉매로 하여 알코올과 반응하여 유기산 알킬에스테르를 생성하게 된다.
- [0048] 이때, 상기 단계 3에서 첨가되는 알코올은 메탄올, 에탄올, 노말 프로판올, 이소프로판올 및 노말 부탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 상기 알코올이 첨가되는 양은 원료액에 포함되어 있는 유기산 및 유기산 암모늄에 대하여 1 내지 30배의 몰비로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0049] 만약 단계 3에서 알코올이 유기산 및 유기산 암모늄에 대하여 1 배 미만의 몰비로 알코올이 첨가되는 경우 본 발명에서의 알코올 첨가로 인한 암모늄염 침전 효율 증가 효과를 기대할 수 없으며, 30배를 초과하는 몰비로 첨가되는 경우 과도한 알코올 첨가로 인하여 후속 단계에서 알코올 회수 비용이 증가하는 문제점이 있다.
- [0050] 한편, 단계 3에서 첨가되는 산용액(acid solution)은 원료액에 포함되어 있는 유기산 및 유기산 암모늄에 대하여 0.5 내지 1배의 몰비로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0051] 만약 단계 3의 산용액(acid solution)이 유기산 및 유기산 암모늄에 대하여 0.5 배 미만의 몰비로 첨가되는 경우 상기 유기산 암모늄을 유기산으로 모두 전환할 수 없으며, 1 배를 초과하는 몰비로 첨가되는 경우 과도한 양의 산용액(acid solution)이 사용됨에 따라 반응용기의 부식 및 소모비용이 증가하는 문제점이 있다.
- [0052] 이때, 단계 3의 산용액(acid solution)은 황산, 요오드산(HI), 브롬산(HBr), 질산(HNO₃), 염산(HCl), 인산(H₃PO₄) 및 과염소산(HClO₄)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 산인 것이 바람직하나, 수분농도가 낮고 취급이 용이한 황산을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0053] 다음으로, 본 발명의 단계 4는 상기 단계 3에서 생성된 암모늄염 침전을 분리하여 제거하는 단계이다.
- [0054]
- [0055] 본 발명의 단계 3을 통해서 얻은 혼합 용액은 유기산/유기산 알킬에스테르/암모늄염/산 용액(acid solution)을 포함한 슬러리 용액이다. 단계 4의 암모늄염 침전의 분리 및 제거는 통상적으로 널리 사용되는 분리 및 제거 방법을 통해 수행될 수 있으며, 바람직하게는 여과를 통하여 유기산/유기산 알킬에스테르/산용액(acid solution)을 암모늄염 침전과 분리한다.
- [0056] 다음으로, 본 발명의 단계 5는 상기 단계 4에서 암모늄염 침전이 제거된 혼합액을 에스테르화 반응을 통해 유기산 알킬에스테르의 농도를 높이는 단계이다.

- [0057] 상기 단계 3의 유기산 암모늄을 유기산으로 전환하는 과정 중에서도 일부 유기산이 여분의 산용액(acid solution)을 촉매로 하여 유기산 알킬에스테르를 생성할 수도 있다. 하지만 상기 단계 5에서는 반응속도 증가를 위해서 상기 에스테르화 반응은 10 내지 150 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하며, 50 내지 150 °C의 온도에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 이때, 에스테르화 반응은 통상적인 회분식 또는 연속식 반응 장치를 통해 수행할 수 있다.
- [0058] 만약 상기 에스테르화 반응이 10 °C 미만의 온도에서 수행되는 경우 반응속도가 느린 문제점이 있으며, 에스테르화반응이 150 °C를 초과하는 온도에서 수행되는 경우 유기산 올리고머의 생성과 같은 부반응 유발과 알코올 증발량이 증가하는 문제점이 있으며, 또한 이에 따른 에너지 소모비용이 큰 문제점이 있다.
- [0059] 다음으로, 본 발명의 단계 6은 상기 단계 5에서 제조한 혼합물을 박막 증류 또는 강하막 증류를 통해 알코올과 유기산 알킬에스테르를 분리하는 단계이다.
- [0060] 특허문헌 4에 개시된 황산침전법을 이용한 고순도 알킬락테이트 및 젯산의 회수방법은 하기 반응식 (1), (2)에 나타낸 바와 같이, 암모늄락테이트의 산성화에 과량의 황산이 사용되기 때문에 황산암모늄염을 침전 여과한 이후에도, 암모늄락테이트를 포함하는 여과액에 미반응 황산이 잔류하게 된다. 상기 여과액에 포함된 잔류 황산은 후속 증류 과정에서 미반응 젯산 및 젯산에스테르의 올리고머화를 유발하여 젯산 회수율을 저해하는 문제점이 있었다:
- [0061] (1) $2\text{NH}_4\text{LA} + 1.5\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{LA} + 2(\text{NH}_4)^+ + \text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{H}_2\text{SO}_4$
- [0062] (2) $\text{LA} + 5\text{MeOH} + 2(\text{NH}_4)^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{MeLA} + \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \downarrow + 4\text{MeOH}$
- [0063] 한편, 박막 증류는 고진공 조건하에서 온도를 가열해주고 와이퍼(wiper)를 이용하여 액을 내벽에 막(film)을 형성하여 줌으로써 열 효율을 최대로 올려주고 또한 열 접촉시간을 조절하여 열에 불안정한 물질 등을 효과적으로 분리해내는 장치이다.
- [0064] 본 발명에서는 상기 단계 5에서 에스테르화 반응을 거친 혼합용액을 박막 증류 또는 강하막 증류를 통해 미반응 알코올과 생성된 유기산 알킬에스테르의 회수율을 향상시킬 수 있음을 발견하였다.
- [0065] 본 발명의 단계 6의 박막 증류는 100 torr 미만 압력에서 수행되는 것이 바람직하다. 압력이 100 torr 초과인 경우 유기산 에스테르의 증류를 위해 150 °C 이상의 고온을 필요로 하며, 상기 조건에서는 유기산 및 유기산 에스테르의 올리고머화가 가속화되는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- [0066] 또한, 상기 단계 6의 박막 증류는 50 - 150 °C 범위의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 온도가 50 °C 미만인 경우 증류 효율이 떨어지는 문제점이 있고, 150 °C 초과인 경우 유기산 및 유기산 에스테르의 중합에 따라 회수율이 감소하는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- [0067] 한편, 강하막 증발기(Falling Film Evaporator)도 진열속도가 크고, 체류시간이 짧기 때문에 본 단계의 박막증발기와 유사한 성능을 보여주므로, 본 단계에서 사용될 수 있음은 자명하다.
- [0068] 본 단계에서 제거된 알코올은 단계 2에서 재사용하는 것이 바람직하며, 회수된 유기산 알킬에스테르는 그 자체

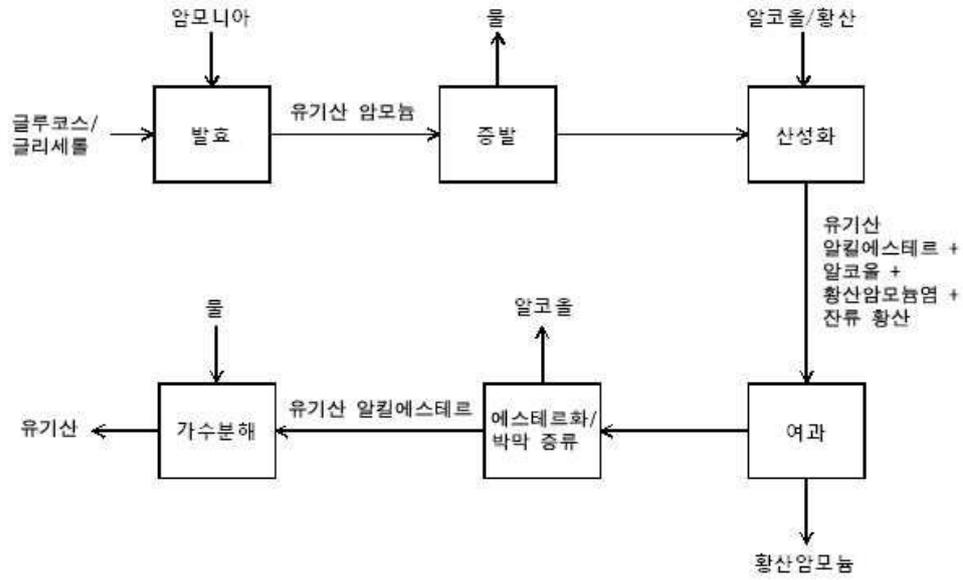
로 사용하거나 고순도 유기산 제조를 위해 가수분해될 수 있다.

- [0069] 본 발명은 유기산 암모늄을 포함하는 원료액에 수분을 제거한 후 알코올 및 산용액(acid solution) 암모늄염을 침전시킨 여과액을 증류함으로써 유기산 알킬에스테르를 회수하는 기술에 박막 증류법을 적용함으로써, 종래 황산침전법과 일반증류를 이용한 방법보다 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 높은 회수율과, 고순도로 회수할 수 있는 효과가 있다.
- [0070] 한편, 본 발명은 상기 회수방법으로 회수된 고순도 유기산 알킬에스테르를 가수분해하여 제조됨으로써 회수되는 것을 특징으로 하는 고순도 유기산의 회수방법을 제공한다.
- [0071] 본 발명에 따른 고순도 유기산의 회수방법은 유기산 알킬에스테르를 가수분해하여 유기산을 회수하는 방법으로써, 상기 유기산 알킬에스테르 회수방법과 연계하여 수행될 수 있다.
- [0072] 이때, 상기 가수분해는 60 내지 150 ℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 만약, 상기 가수분해가 60 ℃ 미만의 온도에서 수행되는 경우 가수분해 반응의 속도가 느린 문제점이 있으며, 150 ℃를 초과하는 온도에서 가수분해가 수행되는 경우에는 유기산 알킬에스테르의 변성 등과 같은 부반응 유발, 알코올의 증발량 증가로 인하여 초기 알코올 투입 농도의 증가, 에너지 소모가 큰 문제점이 있다.
- [0073] 또한, 상기 가수분해는 산촉매 또는 염기촉매가 포함된 가수분해 반응기에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0074] 산촉매를 사용함으로써 상기 회수방법의 가수분해가 더욱 빠르게 수행되게 하는 효과가 있으며, 이때, 상기 산촉매는 황산, 앰버리스트(Amberlyst), 나피온(Nafion), 나피온-실리카복합물, Keggin형 헥테로 폴리산, 오산화니오븀(Nb_2O_5), $HNbMoO_6$, 제올라이트 및 $H_{(8-n)}XM_{12}O_{40}$ ($X=Si^{4+}$, P^{5+} / $M=W^{6+}$, Mo^{6+})로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 촉매의 회수가 용이하고 산의 세기가 큰 앰버리스트를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0075] 또한 염기촉매를 사용하는 경우에도 상기 회수방법의 가수분해가 더욱 빠르게 수행되게 하는 효과가 있으며, 이때 상기 염기촉매는 알칼리 또는 알카리토금속 수산화물, 알칼리 또는 알카리토금속 이온이 포함된 염기성 산화물 및 하이드로탈사이트(Hydrotalcite)계 층상 이중수산화물(LDH, Layer Double Hydroxide)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 촉매의 회수가 용이하고 염기의 세기가 큰 염기성 산화물과 층상 이중수산화물을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0076] 본 발명의 유기산 발효액으로부터 고순도 유기산 알킬에스테르 및 유기산의 회수 방법은 기존의 전기투석장치 또는 멤브레인과 같은 고가의 전처리 장치를 필요로 하지 않고, 저온에서 추가적인 촉매 없이 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 제조할 수 있어 기존의 방법들보다 더욱 경제적이고, 또한 부산물로 발생하는 암모늄염을 용이하게 분리하여 산성토양 중화제 또는 단백질 정화제 등의 용도로 재사용할 수 있을 뿐만 아니라, 박막 증류 또는 강하막 증류를 이용함으로써 종래 황산침전법과 일반증류를 이용한 방법보다 유기산 알킬에스테르 및 유기산 높은 회수율과, 고순도로 회수할 수 있는 효과가 있다.
- [0077] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0078] 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

- [0079] <실시예> 박막 증류를 이용한 메틸락테이트 및 젖산의 제조
- [0080] 단계 1 : 20 중량% 글루코스, 0.5 중량% 효모 추출액, 0.05 중량% K_2HPO_5 , 0.05 중량% KH_2PO_4 , 0.1 중량% 아세트산 나트륨, 0.02 중량% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 30 ppm $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ 가 포함된 매질과 락토바실러스 파라카세이(*Lactobacillus paracasei*) 박테리아를 이용하여 혐기조건에서 35 °C의 온도에서 발효를 진행하였다. 이때, 발효액의 pH는 25 중량% 암모니아수를 이용하여 5.5로 조절하였으며, 2일간 발효시킨 후 원심분리를 통해 고형분을 제거하였으며, 한외여과를 통해 미립자와 박테리아를 제거하여 L-형 광학이성체 96 %, D-형 광학이성체 4 %의 순도를 나타내는 젖산 발효액을 제조하였다. 이때, 상기 젖산 발효액의 최종 젖산 농도는 16.8 g/L 였다.
- [0081] 단계 2 : 단계 1의 젖산 발효액 1000 g을 회전증발기(rotary evaporator)를 이용하여 50 °C의 온도에서 2시간 동안 수분을 750 g 제거하였다.
- [0082] 단계 3 : 상기 단계 2에서 수분이 제거된 젖산 발효액으로 메탄올 250 g 및 98 % 황산 120 g을 첨가하고 1 시간 동안 상온에서 교반하였다.
- [0083] 단계 4 : 상기 단계 3의 교반 후 생성된 황산암모늄 침전을 여과를 통해 분리 제거하였다. 이때, 분리 제거된 황산암모늄의 양은 150 g 이었다. 나아가, 황산암모늄이 제거된 후 혼합액의 성분은 젖산 4%, 메틸락테이트 50%, 메탄올 35%, 물 10%, 황산 1%였다.
- [0084] 단계 5 : 상기 단계 3에서 분리한 여과액을 65 °C로 가열 후 6 시간 동안 에스테르화 반응시켰다. 에스테르화 반응 후 여과액을 기체크로마토그래피로 분석한 결과 혼합액의 성분은 젖산 6%, 메틸락테이트 27%, 메탄올 43%, 물 17%, 황산 8%였다.
- [0085] 단계 6 : 상기 단계 5의 젖산 발효액 혼합물을 박막 증류 장치 (Pope Scientific사 Wiped Film Evaporator, 도면 2)를 이용하여 메탄올과 메틸락테이트를 분리하였다. 젖산 발효액 혼합물을 100 g/h의 속도로 공급하고, Wiper RPM 50, 1차 응축기 온도 20 °C, 2차 응축기 온도 -20 °C, 박막 온도 50 °C, 압력 1 torr 조건에서 분리를 진행한 결과 메틸락테이트의 회수율은 88%이었다.
- [0086] 단계 7 : 단계 6에서 분리된 메틸락테이트 10 g을 물 150 g, 앰버리스트(Amberlyst-36) 촉매 1 g과 혼합 후 증류장치가 연결된 반응기에 주입하여 가수분해시켰으며, 이때 반응기의 온도는 100 °C를 유지하였다. 상기 가수분해를 1시간 수행 후 반응기에 생성된 젖산의 양은 7 g이었다.
- [0087] <비교예> 일반 증류를 이용한 메틸락테이트 및 젖산의 제조
- [0088] 실시예의 단계 6에서 박막 증류 대신에 일반 증류를 이용한 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법을 수행하여 비교예 1의 메틸락테이트 및 젖산을 제조하였다. 이때, 메틸락테이트의 회수율은 41%이었다.
- [0089] 실시예와 비교예를 참조하면 젖산/메틸락테이트/황산/메탄올 혼합액의 증류시, 박막증류법을 이용하는 경우 일반증류법을 이용하는 경우에 비하여, 메틸락테이트 회수율이 약 220% 높음을 확인할 수 있다.
- [0090] 이로부터, 본 발명의 유기산 발효액으로부터 고순도 유기산 알킬에스테르 및 유기산의 회수 방법은 종래 일반 증류를 이용한 방법에 비하여 박막 증류를 이용함으로써 보다 높은 회수율과 고순도로 유기산 알킬에스테르 및 유기산을 회수할 수 있음을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2

