



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월20일
 (11) 등록번호 10-1397555
 (24) 등록일자 2014년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C12P 7/56 (2006.01) C12P 7/40 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0080615
 (22) 출원일자 2012년07월24일
 심사청구일자 2012년07월24일
 (65) 공개번호 10-2014-0014504
 (43) 공개일자 2014년02월06일
 (56) 선행기술조사문헌
 Biomass and Bioenergy. 2009, Vol.33,
 pp.21-25*
 KR101198866 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 전종열
 대전 유성구 가정로 43, 109동 1602호 (신성동, 삼성한울아파트)
 장중산
 대전 중구 수침로 138, 103동 204호 (태평동, 유등마을쌍용아파트)
 한요한
 대전 유성구 어은로 57, 110동 506호 (어은동, 한빛아파트)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

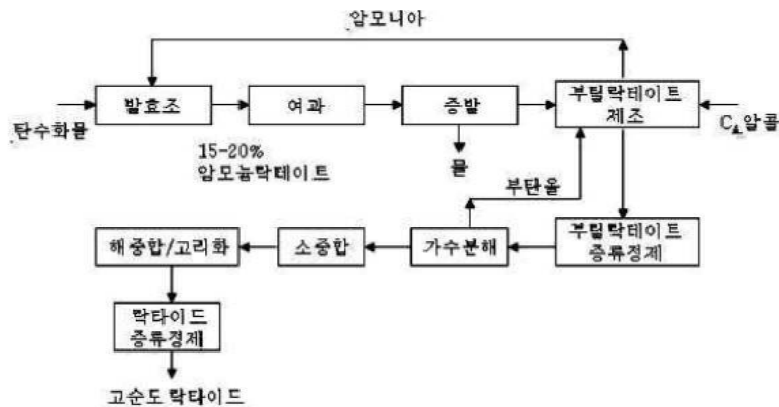
심사관 : 한지혜

(54) 발명의 명칭 **암모늄락테이트로부터 젖산 및 락타이드의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 생물반응기에서 얻어진 암모늄락테이트를 C₄ 알콜과 반응시켜 부틸락테이트를 만들고, 이를 정제하여 고순도의 부틸락테이트를 얻은 후, 가수분해하여 젖산을 제조하며, 중량평균분자량이 900 - 3000 사이인 소중합체(oligomer)를 얻은 다음, 이를 200℃ 이상의 온도에서 해중합/고리화 반응시켜 최종 생성물인 락타이드를 제조하는 방법에 관한 것으로, 발효조의 pH 조절을 위해 사용된 암모니아를 후공정에서 99% 이상 회수해 발효조로 순환 사용하므로 종래 기술에서 문제가 되고 있는 금속염 폐기물 배출되지 않아 친환경적이고, 발효조의 pH 조절에 사용되는 암모니아 염기를 재사용함으로써 부원료비를 줄일 수 있고, 일반적인 증류장치를 통해 정제가 용이한 부틸락테이트를 가수분해하여 젖산을 얻으므로 적은 에너지 및 비용으로도 암모늄락테이트로부터 젖산을 정제할 수 있고, 발효조에서부터 락타이드 정제단계까지 일괄공정이 가능하며, 부틸락테이트 제조 및 가수분해 공정 등 단위공정의 수율이 크기 때문에 공정 전체적으로 경제성이 우수할 뿐만 아니라, 고순도, 고수율의 락타이드를 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1201-B0

부처명 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 그린화학 촉매기술의 설계 및 공정기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액을 제조하는 단계(단계 1);

단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액에 C₄ 알콜을 넣어 에스테르화 반응에 의해 부틸락테이트를 제조하는 단계(단계 2);

단계 2의 상기 부틸락테이트가 제조된 혼합물을 증류하여 부틸락테이트를 분리하는 단계(단계 3); 및

단계 3의 상기 분리된 부틸락테이트를 가수분해하는 단계(단계 4)를 포함하되,

상기 단계 2의 암모늄락테이트:C₄ 알콜의 조성비는 몰비로 1:2 - 1:10이고,

상기 단계 2의 에스테르화 반응은 압력이 1기압 - 10기압, 온도가 170℃ - 240℃인 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액은 탄수화물의 발효에 의해 제조된 젖산 발효액에 암모니아를 넣어 젖산을 암모늄락테이트로 전환함으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

단계 2의 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액은 고체 미립자를 제거하고, 물 및 젖산 발효액의 부산물인 알콜 및 에테르를 증발시킨 것을 사용하되,

상기 증발은 온도가 80℃ - 120℃이고, 압력이 100torr - 760torr인 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

단계 2의 C₄ 알콜은 n-부탄올, sec-부탄올, i-부탄올 및 t-부탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

단계 2의 상기 에스테르화 반응은 반응기에서 증발되어 나가는 물과 C₄ 알콜 혼합물을 분리하여 물은 제거하고 C₄ 알콜은 반응기로 순환시키며 진행되고, 상기 물과 C₄ 알콜 혼합물의 분리는 증류법, 밀도 차이에 의한 층분리법, 실리카겔을 포함하는 흡수제를 이용한 분리법 및 분자체를 포함하는 흡착제를 이용한 분리법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 방법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

단계 4의 상기 가수분해 반응은 부틸락테이트:물의 조성비가 몰비로 1:2 - 1:20이고, 반응기 압력이 0.5기압 - 10기압이고, 반응 온도가 105℃ - 170℃인 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법.

청구항 9

암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액을 제조하는 단계(단계 1);

단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액에 C₄ 알콜을 넣어 에스테르화 반응에 의해 부틸락테이트를 제조하는 단계(단계 2);

단계 2의 상기 부틸락테이트가 제조된 혼합물을 증류하여 부틸락테이트를 분리하는 단계(단계 3);

단계 3의 상기 분리된 부틸락테이트를 가수분해하여 젖산을 제조하는 단계(단계 4);

단계 4의 상기 제조된 젖산을 170℃ - 210℃로 가열하여 중량평균분자량이 900 - 3000 범위인 젖산 소중합체를 제조하는 단계(단계 5); 및

단계 5의 상기 제조된 젖산 소중합체를 단계 촉매 하에서 200℃이상의 온도에서 해중합하여 락타이드를 제조하는 단계(단계 6)를 포함하되,

상기 단계 2의 암모늄락테이트:C₄ 알콜의 조성비는 몰비로 1:2 - 1:10이고,

상기 단계 2의 에스테르화 반응은 압력이 1기압 - 10기압, 온도가 170℃ - 240℃인 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 암모늄락테이트로부터 락타이드의 제조방법.

청구항 10

암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액을 제조하는 단계(단계 1); 및

단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액에 C₄ 알콜을 넣어 에스테르화 반응에 의해 부틸락테이트를 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법에 있어서,

상기 에스테르화 반응은 암모늄락테이트:C₄ 알콜의 조성비가 몰비로 1:2 - 1:10이고, 반응기 압력이 1기압 - 10기압이고, 반응 온도가 170℃ - 240℃인 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트를 거쳐 고순도, 고수율의 젖산 및 락타이드를 제조하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 생물반응기에서 얻어진 암모늄락테이트를 C₄ 알콜과 반응시켜 부틸락테이트를 만들고, 이를 정제하여 고순도의 부틸락테이트를 얻은 후, 가수분해하여 젖산을 제조하며, 중량평균분자량이 900 - 3000 사이인 소중합체(oligomer)를 얻은 다음, 이를 200℃ 이상의 온도에서 해중합/고리화 반응시켜 최종 생성물인 락타이드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 생분해성 고분자인 폴리락타이드의 제조원료로 사용되는 락타이드 단량체는 일반적으로 포도당, 자당, 과당, 젖당 등 탄수화물을 생물반응기에서 발효시켜 얻은 젖산으로부터 제조한다. 분자구조상으로, 2개의 젖산분자에서 물이 빠져나가며 고리화된 형태의 물질이 바로 락타이드이다.

[0003] 그러나, 발효조에서 탄수화물이 발효되어 젖산이 생성되면 반응물의 pH가 점차 낮아져, 이로 인해 바이오촉매로 사용되는 효소의 활성이 저하되어 젖산의 수율이 떨어지는 문제점이 있다.

[0004] 상기 문제점을 해결하기 위해, 종래 기술은 Ca, Na, Zn 등과 같은 금속의 산화물, 수산화물, 또는 탄산염, 또는 비금속 염기인 암모니아 가스 또는 암모니아수를 발효조에 넣어 젖산을 젖산염으로 전환함으로써 pH를 일정한 값으로 조절하는 방법을 사용하며, pH 조절 후, 얻어진 젖산염은 황산 등의 산으로 처리해 다시 젖산으로 환원시킨다.

[0005] 그러나, 상기 금속 산화물, 수산화물, 또는 탄산염을 사용해 pH를 조절하는 기술은 금속젖산염을 산으로 처리해 젖산으로 되돌리는 과정에서 금속황산염 등의 폐기물이 대량 발생하여 이를 처리하는데 비용이 들고, 장기적으로 환경오염의 문제가 따른다.

[0006] 종래, 특허문헌 1에는 상기 금속염 폐기물을 피할 목적으로 발효조에 수산화나트륨 수용액을 넣어 젖산을 나트륨젖산염으로 만들고 단극 전기투석분리막에서 일차적으로 불순물을 거른 다음, 이극 전기투석분리막에서 나트륨젖산염을 젖산과 수산화나트륨으로 환원하는 방법이 개시되어 있다. 상기 특허 기술은 발효조의 pH 조절과 젖산의 정제를 함께한다는 점에서 나름대로 장점이 있다. 그러나 분리공정에 있어 전기투석법은 대표적인 에너지 다소모 공정으로 널리 알려져 있다. 전기투석 분리장치 하나만 하더라도 일반적인 증류장치에 비해 많은 에너지가 소비되는데 여기에 이극 전기투석장치까지 사용하므로 에너지 비용이 가중되고, 게다가 주기적으로 분리막을 유지보수를 해야 하는 부담도 있다.

[0007] 한편, 금속화합물 대신에 암모니아 가스 또는 암모니아수를 사용해 pH를 조절하는 방법도 후공정에서 암모니아 젖산염, 즉 암모늄락테이트를 산으로 처리해 젖산으로 되돌리는 과정에서 황산암모늄염 등의 폐기물이 대량 발생하는 문제점이 있다.

[0008] 따라서, 후공정에서 암모니아 젖산염, 즉 암모늄락테이트를 젖산과 암모니아로 100% 되돌릴 수만 있다면 암모니아 기체가기 때문에 회수가 용이해, 발효조에 재사용함으로써 폐기물의 발생을 원천적으로 없애고 부원료 비용을 줄이는 장점이 있겠으나, 발효조에 투입된 암모니아를 100% 회수해 발효조로 재순환키는 기술은 현재 개발되어 있지 않다.

[0009] 종래, 특허문헌 2에는 발효조에 암모니아수를 넣어 얻은 암모늄락테이트를 황산으로 처리하여 젖산과 황산암모늄염으로 전환한 다음, 젖산을 정제하여 고순도의 젖산을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 암모늄락테이트를 황산으로 처리하면 황산암모늄염이라는 폐기물이 나오게 되며, 널리 알려져 있는 기술인 생석회로 발효조

의 pH를 조절하는 방법과 비교하여 암모니아 가스가 생석회보다 톤당 가격이 약 5배, pH 조절 당량 기준으로는 8배 이상 비싸기 때문에 pH 조절 부원료비가 훨씬 더 들게 되는 문제점이 있다.

[0010] 또한, 특허문헌 3에는 암모늄락테이트를 n-부탄올과 일차적으로 반응시킨 후, 남아있는 암모늄락테이트를 완전히 전환시키기 위해 암모늄락테이트 1중량부당 0.2중량부의 황산을 넣고 두 번째 반응을 진행한 다음 증류와 가수분해를 거쳐 고순도의 젖산을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 특허문헌 2의 기술보다는 덜하지만 상당한 양의 황산암모늄염 폐기물로 나오고, 황산과 암모니아의 구입 비용도 일부 든다는 문제점이 있다.

[0011]

[0012] 나아가, 암모늄락테이트를 양이온교환수지를 사용해 젖산으로 전환하는 방법도 시도되고 있으나, 양이온교환수지를 재사용하려면 황산 등 산으로 재생해야 하므로, 결국 황산암모늄염이라는 폐기물은 폐기물대로 나오면서 부원료인 황산과 암모니아 외에 양이온교환수지 구입 및 재생 운전비가 추가로 들어 암모늄락테이트를 애초에 황산으로 처리하는 방법보다 더욱 경제성이 없게 된다.

[0013] 상기 종래 기술과 같이 발효조의 pH를 염기성 물질로 조절하면 금속황산염 (metal sulfate) 또는 황산암모늄염 등 매립되어야 할 폐기물이 부산물로 나오므로 염기를 사용하지 않고 pH를 조절할 수 있는 방법들이 여러 특허 기술에 소개되어 있다.

[0014] 예를 들면, 발효조에서 생성된 젖산을 흡착제에 의해 흡착시키는 방법, 추출제로 추출하는 방법, 멤브레인에 의해 분리하는 방법, 전기투석법에 의해 분리하는 방법 등이다. 상기 특허기술은 공통적으로 발효조에서 생성된 젖산을 밖으로 유출해 젖산의 농도를 낮춤으로써 pH가 더 이상 낮아지지 않게 하는 방법이다. 이 중에 전기투석법은 이극 전기투석분리막을 사용할 경우에 pH 조절과 함께 젖산의 정제까지 겸할 수 있는 장점은 있으나, 상술한 바와 같이 에너지 소모가 심하다는 문제점이 있다. 또한, 흡착, 추출 및 멤브레인 분리 등 발효조 pH 조절을 위한 방법은 학술적으로 연구되고 있을 뿐 실제 상업공정에 적용된 예는 없다.

[0015] 한편, 락타이드는 일반적으로 젖산을 가열하여 분자량이 3000 이하인 젖산 소중합체를 먼저 만들고 이를 다시 200℃ 이상의 온도에서 해중합/고리화하는 방법으로 제조한다. 두 개의 젖산 분자를 직접 고리화하여 락타이드를 제조하는 방법이 가장 간단하지만 상기 방법은 여러 부작용이 포함되어 있어 수율이 높지 않으므로 아직 상업공정에 채택된 바 없다.

[0016] 젖산 소중합체로부터 해중합/고리화 반응경로에 의해 락타이드를 제조하기 위해서는 먼저 원료인 젖산이 고도로 정제되어야 한다. 발효조에서 생성된 미정제 젖산에는 아미노산, 당, 알콜, 에테르 등 수많은 불순물이 포함되어 있는데, 이 중 특히 당이 잔류해 있으면 해중합 단계에서 당이 소중합체의 카본화를 유도해, 결과적으로 락타이드 수율이 크게 떨어지는 문제가 있기 때문에 높은 순도로의 정제가 요구된다. 따라서 젖산의 정제는 생물반응기 유래 젖산으로부터 락타이드를 제조하는 공정에 있어 아주 중요한 핵심 단위 공정이다.

[0017] 종래, 젖산 정제기술에는 증류, 막분리, 추출, 결정화, 전기투석 등 젖산을 직접적으로 정제하는 방법과, 젖산을 알콜과 반응시켜 에스테르 화합물을 얻은 다음 증류탑에서 에스테르 화합물을 정제한 후 가수분해하여 고순도의 젖산을 얻는 방법 등이 다양하게 시도되고 있다.

[0018] 후자의 젖산을 에스테르 화합물로 전환하여 정제하는 방법은 젖산이 끓는점이 비교적 높고, 열적으로 불안정해 자기 에스테르화 중합반응을 통해 쉽게 소중합체로 전환되는 문제가 있어 젖산을 직접 증류하여 정제하기엔 효율이 낮은 문제점을 극복하기 위한 것으로, 젖산보다 끓는점이 낮고 열적으로 안정한 에스테르 화합물의 장점을 이용하여 먼저 에스테르 화합물을 증류에 의해 정제하고 이를 가수분해함으로써 고순도의 젖산을 얻을 수 있다. 상기 젖산을 알콜과의 반응에 의해 에테르 화합물, 즉 알킬락테이트로 전환한 다음 이를 정제하고 가수분해하여

얻어진 젖산을 가열하여 젖산 소중합체를 만들고, 이를 가열하면 이때 동시에 일어나는 해중합 및 고리화 반응에 의해 락타이드를 제조할 수 있다.

- [0019] 그러나 상기 방법에 의할 때도, 고순도, 고수율의 락타이드를 제조하기 위한 수단으로써 고순도, 고수율의 알킬 락테이트를 제조하기 위한 알콜의 종류 및 반응 조건을 최적화한 기술은 공개된 바 없다.
- [0020] 상술한 바와 같이, 생물반응기 유래 젖산으로부터 락타이드를 제조하는 데 있어 폐기물의 발생 정도와 전체 공정의 효율 및 락타이드 제조비용은 발효조의 pH 조절 방법과 젖산의 정제 방법에 크게 의존함을 알 수 있다.
- [0021] 이에, 본 발명자들은 폐기물의 발생이 최소화되고, 제조공정이 경제적인, 암모늄락타이드로부터 고순도, 고수율의 젖산 및 락타이드를 제조하는 방법에 대해 관심을 가지고 연구를 진행하던 중 생물반응기에서 얻어진 암모늄 락테이트를 C₄ 알콜과 반응시켜 부틸락테이트를 만들고, 이를 정제하여 고순도의 부틸락테이트를 얻은 후, 이를 가수분해하여 젖산을 제조하며, 이를 가열하여 중량평균분자량이 900 - 3000 사이인 소중합체(oligomer)를 얻은 다음, 이를 200℃ 이상의 온도에서 해중합/고리화 반응시켜 최종 생성물인 락타이드를 제조하는 락타이드의 제조방법이 금속황산염 등 폐기물이 배출되지 않아 친환경적이고 발효조의 pH 조절에 사용되는 염기를 회수하여 재사용함으로써 부원료비를 줄일 수 있고, 적은 에너지로도 암모늄락테이트로부터 젖산을 정제할 수 있고, 발효조에서부터 락타이드 정제단계까지 일괄공정이 가능하기 때문에 공정 전체적으로 경제성이 우수할 뿐만 아니라, 고순도, 고수율의 락타이드를 제조할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0022] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제공개번호 WO/2001/081610
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제공개번호 WO/1993/000440
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 유럽 등록 특허 제0614983호

비특허문헌

- [0023] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Separation and Purification Technology 49 (2006) 43-48

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0024] 본 발명의 목적은 폐기물의 배출을 최소화하고, 제조공정이 경제적인 암모늄락테이트로부터 고순도, 고수율의 젖산 및 락타이드를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0025] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0026] 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0027] 단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액에 C₄ 알콜을 넣어 에스테르화 반응에 의해 부틸락테이트를 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법에 있어서,

- [0028] 상기 에스테르화 반응은 암모늄락테이트:C₄ 알콜의 조성비가 몰비로 1:2 - 1:10이고, 반응기 압력이 1기압 - 10기압이고, 반응 온도가 170℃ - 240℃인 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 또한, 본 발명은 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0030] 단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액에 C₄ 알콜을 넣어 에스테르화 반응에 의해 부틸락테이트를 제조하는 단계(단계 2);
- [0031] 단계 2의 상기 부틸락테이트가 제조된 혼합물을 증류하여 부틸락테이트를 분리하는 단계(단계 3); 및
- [0032] 단계 3의 상기 분리된 부틸락테이트를 가수분해하는 단계(단계 4)
- [0033] 를 포함하는 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법을 제공한다.
- [0034] 나아가, 본 발명은
- [0035] 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0036] 단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액에 C₄ 알콜을 넣어 에스테르화 반응에 의해 부틸락테이트를 제조하는 단계(단계 2);
- [0037] 단계 2의 상기 부틸락테이트가 제조된 혼합물을 증류하여 부틸락테이트를 분리하는 단계(단계 3);
- [0038] 단계 3의 상기 분리된 부틸락테이트를 가수분해하여 젖산을 제조하는 단계(단계 4);
- [0039] 단계 4의 상기 제조된 젖산을 170℃ - 210℃로 가열하여 중량평균분자량이 900 - 3000 범위인 젖산 소중합체를 제조하는 단계(단계 5); 및
- [0040] 단계 5의 상기 제조된 젖산 소중합체를 단계 촉매 하에서 200℃이상의 온도에서 해중합하여 락타이드를 제조하는 단계(단계 6)
- [0041] 를 포함하는 암모늄락테이트로부터 락타이드의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0042] 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 젖산 및 락타이드의 제조방법은 발효조의 pH 조절을 위해 사용된 암모니아를 후공정에서 99% 이상 회수해 발효조로 순환 사용하므로 종래 기술에서 문제가 되고 있는 금속염 폐기물 배출되지 않아 친환경적이고, 발효조의 pH 조절에 사용되는 암모니아 염기를 재사용함으로써 부원료비를 줄일 수 있고, 일반적인 증류장치를 통해 정제가 용이한 부틸락테이트를 가수분해하여 젖산을 얻으므로 적은 에너지 및 비용으로도 암모늄락테이트로부터 젖산을 정제할 수 있고, 발효조에서부터 락타이드 정제단계까지 일괄공정이 가능하며, 부틸락테이트 제조 및 가수분해 공정 등 단위공정의 수율이 크기 때문에 공정 전체적으로 경제성이 우수할 뿐만 아니라, 고순도, 고수율의 락타이드를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1은 본 발명의 암모늄락테이트로부터 젖산 및 락타이드를 제조하는 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

- [0045] 본 발명은 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액을 제조하는 단계(단계 1); 및

- [0046] 단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액에 C₄ 알코올을 넣어 에스테르화 반응에 의해 부틸락테이트를 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법에 있어서,
- [0047] 상기 에스테르화 반응은 암모늄락테이트:C₄ 알코올의 조성비가 몰비로 1:2 - 1:10이고, 반응기 압력이 1기압 - 10기압이고, 반응 온도가 170℃ - 240℃인 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법을 제공한다.
- [0048] 이하, 본 발명에 따른 상기 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법을 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0049] 먼저, 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액을 제조하는 단계이다.
- [0050] 구체적으로, 단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액은 탄수화물의 발효에 의해 제조된 젖산 발효액에 암모니아를 넣어 젖산을 암모늄락테이트로 전환함으로써 제조된다.
- [0051] 상기 탄수화물의 발효에 의해 제조된 젖산 발효액은 옥수수 전분, 설탕, 셀룰로오스 등의 식물원료, 해조류, 유기성 폐기물 등 당화가 가능한 기질의 발효를 통해 얻을 수 있다. 이때, 발효공정에 사용될 수 있는 미생물은 통상의 젖산을 발효할 수 있는 모든 미생물을 포함할 수 있다. 통상적으로 산성 발효 공정은 중성 발효 공정에 비하여 발효 생산성이 낮은 문제점이 있으므로, 상기 젖산 발효 공정은 암모니아가 포함된 중성 pH 조건에서 젖산 발효가 가능한 미생물을 이용하여 수행하는 것이 바람직하다. 발효액을 중성화시키기 위해서는 암모니아 가스 또는 암모니아수를 첨가한 후 미생물을 이용하여 젖산 발효 공정을 수행함으로써 암모늄락테이트 또는 암모늄락테이트/젖산 혼합물을 포함하는 젖산 발효액을 얻을 수 있다.
- [0052] 다음으로, 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액에 C₄ 알코올을 넣어 에스테르화 반응에 의해 부틸락테이트를 제조하는 단계이다.
- [0053] 구체적으로, 단계 2의 암모늄락테이트는 pH 조절을 위해 젖산 발효액에 암모니아 또는 암모니아수를 넣어 젖산으로부터 전환된 것으로, pH 조절 물질로 금속 산화물, 수산화물, 탄산염 등 대신에 암모니아를 pH 조절제로 사용한 이유는 다음과 같다.
- [0054] 발효조의 pH 조절을 위해 사용된 염기성 화합물을 회수해서 재사용하려면 아래 중화반응의 역반응이 비가역적으로 일어나야 한다.
- [0055] [반응식 1]
- [0056] 젖산 + 염기 ⇌ 젖산염 + 물
- [0057]
- [0058] 즉, 젖산과 염기가 함께 존재하면 다시 젖산염으로 전환되므로 젖산 또는 염기중 하나의 성분을 반응기 밖으로 배출하면서 젖산염을 분해시켜야 염기를 회수할 수 있다. 이러한 측면 보면, 젖산염이 금속염기로 만들어진 금속젖산염이 아닌 기체 염기인 암모니아로 만들어진 암모늄락테이트일 경우 후공정에서 염기를 회수하는데 있어서 더 용이하다. 젖산염이 암모늄락테이트일 경우 분해반응에 의해 생성된 암모니아 가스가 자동적으로 반응기 밖으로 배출되므로 비가역적으로 암모늄락테이트를 100% 분해시킬 수 있는 장점이 있다. 만약 염기가 기체가 아닌 액체 또는 고체 상태라면 에너지가 많이 드는 전기화학적 방법 또는 막분리 등 별도의 분리공정이 필요하다

다.

[0059] 또한, 단계 2의 C₄ 알콜은 암모늄락테이트와 에스테르화 반응하여 부틸 락테이트를 제조함으로써, 젖산의 소중합 반응을 억제하는 역할을 한다.

[0060] 즉, 본 발명자들이 조사한 바에 의하면, 암모늄락테이트는 온도가 120℃를 넘는 경우 젖산과 암모니아로 분해되기 시작하며, 전환율이 70% 이상이 되려면 적어도 150℃를 넘어야 한다. 그런데, 120℃이상의 온도에서는 젖산이 중합되기 시작해 젖산의 수율이 점차 떨어진다. 그러므로 암모늄락테이트의 열분해 공정만으로는 젖산의 손실량이 커 원하는 양의 젖산을 얻을 수 없다는 문제점이 있다. 따라서 젖산의 소중합반응을 억제하는 별도의 방법이 필요한데, 본 발명에서는 젖산을 알콜과 반응시켜 알킬락테이트를 제조함으로써 상기 문제점을 해결한다.

[0061] 상술한 바와 같이, 암모늄락테이트의 열분해에 의해 얻어진 젖산을 알콜과 반응시켜 알킬락테이트를 만들면, 젖산이 정제하기 매우 어려운 소중합체로 전환되는 것을 막을 수 있을 뿐만 아니라 증류장치를 이용해 알킬락테이트를 정제한 다음 물로 가수분해 시키면 순도가 매우 높은 젖산을 얻을 수 있게 된다. 알킬락테이트는 열안정성이 크면서도 끓는점이 낮아, 분리공정에서 널리 사용되는 증류법으로 정제를 하기에 적합한 물성을 지니고 있는 장점이 있다.

[0062]

[0063] 한편, 120℃ 이상의 온도에서 암모늄락테이트는 하기 반응식 2 및 3에 나타낸 바와 같이, 젖산 및 소량의 락트아마이드로 분해된다.

[0064] [반응식 2]

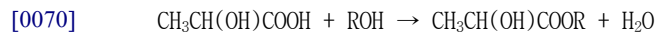


[0066] [반응식 3]

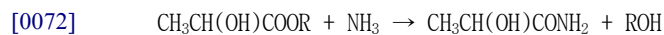


[0068] 상기 반응식 2에서 생성된 젖산은 하기 반응식 4에 나타낸 바와 같이 알콜과 반응하여 알킬락테이트로 전환된다. 이 과정에서 반응기 밖으로 미처 빠져나가지 못한 암모니아 가스와 알킬락테이트가 반응하여 하기 반응식 5에 나타낸 바와 같이 부산물인 락트아마이드가 생성된다. 그리고 젖산과 알킬락테이트 일부는 하기 반응식 6 및 7에 나타낸 바와 같이 소중합체로 전환된다.

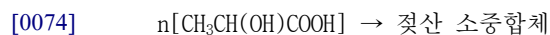
[0069] [반응식 4]



[0071] [반응식 5]



[0073] [반응식 6]



[0075] [반응식 7]



[0077] 젖산과 알콜의 반응은 에스테르화 반응의 일종이므로 에스테르화 반응에 일반적으로 사용되는 산과 염기를 촉매로 생각해 볼 수 있다. 그러나 암모늄락테이트와 암모니아 가스가 공존하는 본 발명에 따른 에스테르화 반응에

서는 산과 염기를 촉매로 사용할 수 없는 문제가 있다. 촉매로서 산을 사용하면 암모늄락테이트 또는 암모니아 가스와 촉매가 반응하여 염으로 전환되고, 염기를 촉매로 넣으면 암모늄락테이트와 이온교환하여 새로운 락테이트 화합물이 생성되기 때문이다. 따라서 암모늄락테이트의 열분해에 의해 생성된 젖산은 외부 촉매없이 젖산 자신의 촉매작용만으로 알콜과 반응해야 한다. 젖산은 무기산에 비해 약산이지만 상온에서의 pK_a 값이 3.86으로서, 아세트산에 비해 해리상수가 약 10배나 큰 산이므로 고온에서 자신이 촉매역할을 하며 알킬락테이트로 전환될 수 있다.

[0078] 상술한 바와 같이, 암모늄락테이트가 일단 젖산으로 열분해되고, 이어 젖산이 알콜과 반응하여 알킬락테이트로 전환되는 두 단계 반응에 대해 본 발명자들이 면밀히 조사해 본 바에 의하면, 반응의 율속 단계는 에스테르화 반응에 사용되는 알콜의 종류에 의존한다. 즉, 젖산의 에스테르화 반응에 사용되는 알콜이 $C_1 - C_4$ 알콜이면 반응의 율속단계는 첫 번째 반응인 암모늄락테이트의 분해 반응에 의존하고, 젖산의 에스테르화 반응에 사용되는 알콜이 탄소수 5개 이상인 알콜이면 반응의 율속 단계는 두 번째의 에스테르화 반응이 속도를 지배한다.

[0079] 상기 C_5 이상의 알콜은 외부촉매를 사용하지 않고서는 에스테르화 반응속도가 너무 느리고, 또한 알콜의 탄소수가 증가할수록 높은 반응온도가 요구되어 젖산이 알킬락테이트보다는 소중합체로 전환되기에 유리한 반응특성을 나타낸다. 따라서 C_5 이상의 알콜은 알킬락테이트의 수율이 낮고 부산물이 다량 생성되므로 젖산의 에스테르화 반응물로는 부적합했다.

[0080] 본 발명의 실험에 1의 표 2의 비교예 5의 알킬락테이트 수율 결과를 참조하면, 암모늄락테이트에 펜탄올을 반응시켜 메틸락테이트를 제조할 경우, $C_1 - C_4$ 알콜로 에스테르화 반응시킬 때보다 최대 64.5% 차이가 나면서, 알킬락테이트의 생성 수율이 현저하게 낮음을 확인할 수 있다.

[0081] 이에 반해 $C_1 - C_4$ 알콜은 외부촉매 없이 자체적인 촉매작용만으로도 에스테르화 반응이 비교적 빨리 일어나 암모늄락테이트의 분해반응이 오히려 알킬락테이트의 생성속도를 지배한다.

[0082] 알콜의 탄소수가 적을수록 에스테르화 반응온도가 낮아지기 때문에 암모늄락테이트가 젖산으로 분해만 잘 된다면 $C_1 - C_4$ 알콜 중에서 메탄올이 경제적인 측면에서 가장 유리할 것이다. 그러나 암모늄락테이트는 그렇게 빠른 속도로 분해되지 않으며, 120℃ 온도 근처에서 분해되기 시작하여 150℃에서 전환율이 약 70%이며, 100% 분해되려면 최소한 185℃ 이상은 되어야 한다. 암모늄락테이트의 이러한 분해온도 조건은 높은 수율로 알킬락테이트를 제조할 수 있는 알콜의 수를 더욱 제한한다. 만약, $C_1 - C_3$ 알콜은 암모늄락테이트의 분해전환율을 높이기 위해 온도를 올리면 이에 비례해 부산물의 수율도 증가하기 때문에 알킬락테이트의 수율이 70%를 넘지 못한다는 문제점이 있다.

[0083] 상기 문제점을 메탄올의 경우를 예를 들어 설명하면, 암모늄락테이트의 젖산으로의 전환율을 증가시키기 위해 압력을 10기압 이상 가하면서 반응 온도를 155℃ 이상 올리면, 반응식 5에 나타난 바와 같이, 메틸락테이트가 암모니아가스와 반응하여 락트아마이드로 전환되어 버린다. 알킬기의 탄소수가 작을수록 이 반응은 더 잘 일어난다.

[0084] 본 발명에 따른 실험에 1의 표 1의 비교예 1의 알킬락테이트의 수율 결과를 참조하면, 메탄올의 경우 반응기에 넣은 암모늄락테이트 몰수를 기준으로 37.2%가 락트아마이드로 전환되며, 메틸락테이트의 수율은 31.5% 밖에 되지 않음을 확인할 수 있다.

- [0085] 만약, 본 발명에 따른 실험예 1의 표 1의 비교예 2와 같이, 반응 온도를 더 올려 165°C에서 에스테르화 반응을 진행한다 하더라도 반응식 5의 역반응이 일어나 락트아마이드가 다시 메틸락테이트로 일부 전환은 되지만 락트아마이드의 수율은 여전히 32.5%로 매우 높고, 메틸락테이트 수율 또한 46.5%밖에 되지 않음을 확인할 수 있다.
- [0086] 또한, 락트아마이드의 수율을 줄이기 위해 온도를 더 올리면 반응식 6의 젓산의 소중합 반응 또는 반응식 7의 메틸락테이트의 소중합 반응이 우세하게 일어나기 시작해 메틸락테이트의 수율은 어떠한 반응 온도에서도 70%를 넘지 못한다. 특히 160°C이상의 온도에서는 메틸락테이트가 소중합체뿐만 아니라 이량화/고리화 반응을 거쳐 락타이드로도 일부 전환되어 메틸락테이트의 전환율이 더욱 낮아진다.
- [0087] 본 발명의 실험예 1의 표 1의 비교예 2 및 비교예 3의 알킬락테이트 수율 결과를 참조하면, 에탄올과 프로판올의 젓산 에스테르화 반응에서도 이러한 부반응 때문에 알킬락테이트의 수율이 높지 않아, 에틸락테이트의 경우 수율이 52.7%, 프로필락테이트의 경우 수율이 48.6%임을 확인할 수 있다.
- [0088] 본 발명에 따른 실시예 1 - 3(실험예 1의 표 1) 및 4 - 14(실험예 2의 표 3)의 부틸락테이트의 생성 수율 결과를 참조하면, C₁ - C₄ 알콜중에 실질적으로 70% 이상의 수율로 알킬락테이트를 제조할 수 있는 알콜은 C₄ 알콜이 유일함을 알 수 있다. 또한, 실시예 15 - 16의 부틸락테이트의 수율 결과(실험예 3의 표 4)를 참조하면 n-부탄올 뿐만 아니라 i-부탄올, t-부탄올 등의 모든 C₄ 알콜 종류에 대해서도 185°C - 230°C 온도 범위에서 99%에 이르는 높은 수율로 부틸락테이트를 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0089] 상기 결과는 부틸락테이트가 반응성 및 열안정성 면에서 다른 알킬락테이트에 비해 적합한 물성, 즉 C₁ - C₃ 알킬락테이트는 암모늄락테이트가 99% 이상 분해되는 185°C - 230°C 온도 조건에서 쉽게 소중합체, 락타이드 또는 락트아마이드로 전환되지만, 부틸락테이트는 이 온도에서 이러한 부반응에 대한 반응성이 크지 않은 물성을 가지기 때문이다.
- [0090] 따라서, 본 발명의 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법은 발효조에서 만들어진 암모늄락테이트를 게이지 압력 기준 1기압 - 10 기압 사이에서 반응기의 압력을 조절하며, 반응 온도는 170°C - 240°C, 더 바람직하게는 185°C - 230°C 온도 범위에서 암모늄락테이트의 분해반응과 젓산의 에스테르화 반응을 동시에 진행시킴으로써 98% 이상의 높은 수율로 부틸락테이트를 제조할 수 있다.
- [0091] 본 발명에 따른 상기 암모늄락테이트로부터 고수율의 부틸락테이트를 제조하는 방법은 발효조의 pH 조절과 젓산을 정제하는 데 있어 중요한 기술로서, 상기 제조된 부틸락테이트를 증류 등 일반적인 정제방법을 사용하여 99.5% 이상의 순도로 정제한 다음 가수분해시키면 고순도의 젓산을 얻을 수 있는 효과가 있다.
- [0092] 한편, 본 발명은 암모늄락테이트를 포함하는 젓산 발효액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0093] 단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젓산 발효액에 C₄ 알콜을 넣어 에스테르화 반응에 의해 부틸락테이트를 제조하는 단계(단계 2);
- [0094] 단계 2의 상기 부틸락테이트가 제조된 혼합물을 증류하여 부틸락테이트를 분리하는 단계(단계 3); 및
- [0095] 단계 3의 상기 분리된 부틸락테이트를 가수분해하는 단계(단계 4)
- [0096] 를 포함하는 암모늄락테이트로부터 젓산의 제조방법을 제공한다.

- [0097] 이하, 본 발명에 따른 상기 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법을 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0098] 먼저, 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액을 제조하는 단계이다.
- [0099] 구체적으로, 단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액은 탄수화물의 발효에 의해 제조된 젖산 발효액에 암모니아를 넣어 젖산을 암모늄락테이트로 전환함으로써 제조된다.
- [0100] 발효조에서 탄수화물이 발효되어 젖산이 생성되면 pH가 낮아져 효소의 활성이 감소되므로 pH 조절이 요구된다. 암모니아 가스 또는 암모니아수는 생석회와 같은 금속염기에 비해 값이 비싸지만 후공정에서 회수 가능하다면 폐기물이 발생하지 않으므로 친환경적이고 염기 구입비용이 들지 않아 결과적으로 락타이드를 저렴하게 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0101] 다음으로, 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법에 있어서, 단계 2는 단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액에 C₄ 알콜을 넣어 에스테르화 반응에 의해 부틸락테이트를 제조하는 단계이다.
- [0102] 구체적으로, 단계 2의 상기 에스테르화 반응에 사용되는 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액은 고체 미립자를 제거하고, 물, 젖산 발효액의 부산물인 알콜, 에테르 등을 증발시킨 것 농축액을 사용할 수 있으며, 상기 증발은 온도가 80℃ - 120℃이고, 압력이 100torr - 760torr인 조건에서 수행될 수 있다.
- [0103]
- [0104] 즉, 단계 1의 암모니아로 발효조의 pH를 조절하는 과정에서 만들어진 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액에는 미반응 탄수화물과 알콜, 에테르, 기타 색소물질, 카본 미립자 등의 불순물이 들어있기 때문에 이들을 제거한 후 에스테르화 반응을 수행할 필요가 있다.
- [0105] 상기 미립자의 제거는 발효조에서 일정량 취한 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액을 먼저 마이크로필터 장치에 통과시켜 고체입자를 분리함으로써 수행될 수 있다. 이어 증발기에서 암모늄락테이트 수용액을 98% 이상의 농도로 농축함으로써 물과 끓는 점이 낮은 발효조의 부산물질인 에테르, 알콜 등이 함께 배출되므로 암모늄락테이트는 마이크로필터와 증발기를 거치면서 일차적으로 정제된다.
- [0106] 상기 증발기는 어떤 형태라도 좋지만 연속적으로 락타이드를 제조하는 공정에서는 짧은 시간 내에 물을 효과적으로 증발시킬 수 있는 유하막 (falling film) 증발기가 바람직하다. 또한, 물의 증발 온도는 80℃ - 120℃, 압력은 100torr - 760torr의 진공압이 적합하다. 만약, 상기 물의 증발 온도가 80℃ 미만인 경우 암모늄락테이트 수용액을 고농도로 농축하기가 어렵고, 온도가 120℃ 초과인 경우 암모늄락테이트의 열분해에 의해 생성된 젖산이 소중합체로 중합하는 문제점이 있다. 나아가, 상기 압력이 100torr 미만인 경우 진공펌프 가동에 필요한 에너지비용이 커지는 단점이 있다.
- [0107] 또한, 본 발명에 따른 단계 2의 상기 C₄ 알콜:암모늄락테이트의 조성비는 몰비로 1:2 - 1:10인 것이 바람직하고, 1:4 - 1:7인 것이 더욱 바람직하다. 상기 암모늄락테이트에 대한 C₄ 알콜의 몰비가 2 미만인 경우 부틸락테이트 수율이 급격히 떨어지는 문제점이 있고, 10 초과인 경우 반응물 가열 에너지비용과 부탄올 분리 에너지 비용이 많이 들어 바람직하지 못하다.

- [0108] 나아가, 본 발명에 따른 단계 2의 상기 에스테르화 반응 온도는 170℃ - 240℃인 것이 바람직하고, 185℃ - 230℃인 것이 더욱 바람직하다. 상기 반응 온도가 170℃ 미만인 경우 반응의 첫 단계인 암모늄락테이트의 열분해 전환율이 낮은 문제점이 있고, 240℃ 초과인 경우 젯산 소중합체의 수율이 점차 커져 바람직하지 못하다.
- [0109] 암모늄락테이트와 C₄ - C₅ 알콜과의 에스테르화반응을 기술한 특허문헌 3에는 반응온도를 170℃ 이상 올리면 젯산이 분해되고 알콜의 이량화로 에테르가 생성되므로 반응온도를 100℃ - 170℃, 바람직하게는 120℃ - 150℃를 유지해야 한다고 기술하고 있으나, 본 발명에 따른 실험예 1의 표 1을 참조하면 170℃ 이하의 온도에서는 부틸락테이트의 수율이 90%를 넘지 못한다. 따라서, 부틸락테이트 수율이 98% 이상 되려면 반응기 압력을 높여 온도가 최소한 185℃가 되어야 한다. 본 발명에 따른 실험예 2의 표 3을 참조하면, 상기 특허문헌 3에 기술된 내용과는 달리, 185℃ 이상의 온도에서도 에테르는 생성되지 않으며, 소중합체의 양도 적어 180℃ 이상의 온도에서 부틸락테이트의 수율은 95% 이상, 최적 온도 및 알콜 몰비 조건에서는 100%에 이르는 수율이 얻어짐을 확인할 수 있다.
- [0110] 또한, 본 발명에 따른 단계 2의 상기 반응 압력은 압력계 기준 압력이 1기압 - 10기압인 것이 바람직한데, 이는 부틸락테이트 제조 반응기에는 에스테르화 반응으로 생성된 물과 반응물인 C₄ 알콜이 있기 때문에 상술한 반응온도를 유지하기 위한 것으로서 후방압력조절기를 사용해 압력을 조절할 수 있다.
- [0111] 한편, 본 발명에 따른 상기 단계 2에서 에스테르화 반응을 위해 암모늄락테이트에 C₄ 알콜을 넣어 온도를 올리면 암모늄락테이트가 먼저 젯산과 암모니아로 분해되고, 이어 젯산과 C₄ 알콜이 반응하여 부틸락테이트로 전환된다. 젯산과 알콜의 에스테르화 반응은 그 생성물의 하나인 물이 존재하면 역반응이 일어나기 때문에 반응속도를 촉진하기 위해 물을 제거하면서 반응시켜야 한다. 물과 C₄ 알콜이 비등하는 본 발명의 온도조건 170℃ - 240℃에서, 반응기 밖으로 증발해 나가는 물과 알콜을 분리하여 알콜은 반응기로 순환시키고 물은 반응계 밖으로 빼내면 젯산의 에스테르화 반응을 촉진시킬 수 있다. 이때, 물과 알콜이 과다하게 비등하면 증발에너지가 많이 들고, 또한 순환되는 알콜을 다시 반응온도로 가열하는 데 에너지도 많이 들므로 반응기의 압력을 C₄ 알콜의 끓는점의 압력보다 최소한 0.3기압 이상 올려 알콜의 증발을 최대한 억제하면서 에스테르화 반응으로 생성되어 나온 물만 증발시킬 필요가 있다.
- [0112] 또한, 본 발명에 따른 단계 2의 상기 에스테르화 반응을 촉진하기 위해 반응기에서 증발되어 나가는 물과 C₄ 알콜 혼합물을 분리하여 물은 제거하고 알콜은 에스테르화 반응기로 순환시키며, 에스테르화 반응을 진행할 수 있다. 이때, 상기 에스테르화 반응에서 증발된 물과 C₄ 알콜은 증류장치를 사용해 분리해도 되지만, 물과 C₄ 알콜이 증분리가 매우 잘 되므로 냉각기로 응축시킨 다음 액체를 증분리를 하면 더 효과적으로 분리할 수 있다. 에스테르화 반응으로 생성된 물을 더욱 효율적으로 제거할 수 있는 방법은 수분 흡수제 또는 흡착제를 이용하는 방법이다. 구체적으로, 증발된 물과 C₄ 알콜을 실리카겔 등을 포함하는 수분 흡수제 또는 분자체 등을 포함하는 수분 흡착제가 들어있는 장치에 통과시켜 물을 제거하고, C₄ 알콜은 반응기로 순환시키며 에스테르화 반응을 진행할 수 있다. 수분 흡수 또는 흡착제가 포화상태에 이르기 전에는 반응기로 순환되는 C₄ 알콜에 포함된 물이 극미량이므로 에스테르화 반응을 더욱 촉진시킬 수 있으며, 포화점에 이른 수분 흡수 및 흡착제는 재생하여 재사용하면 할 수 있다.
- [0113] 또한, 185℃ 이상의 온도에서, 물과 알콜의 끓는점의 압력보다 최소 0.3기압 이상 압력을 올리고, 알콜의 증발을 최대한 억제하며 물을 제거하면서 에스테르화 반응을 진행하면 98%를 넘는 부틸락테이트 수율이 얻어지기 때문에 암모늄락테이트에 포함된 암모니아가 대부분 회수된다. 기상으로 배출되는 암모니아는 반응계의 압력이 높아 별도의 장치를 사용하지 않고서도 발효조로 순환시킬 수 있다.

- [0114] 따라서, 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 젖산을 제조하는 방법은 pH 조절제로 쓰인 물질에 의한 폐기물을 최소화할 수 있고, 회수한 암모니아는 pH 조절 공정에 재사용할 수 있으므로 부원료비를 줄일 수 있는 효과가 있다.
- [0115]
- [0116] 다음으로, 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법에 있어서, 단계 3은 단계 2의 상기 부틸락테이트가 제조된 혼합물을 증류하여 부틸락테이트를 분리하는 단계이다.
- [0117] 구체적으로, 본 발명에 따른 단계 3의 부틸락테이트의 분리는 에스테르화 반응기에서 생성된 부틸락테이트, 미반응 알콜, 소량의 락타아마이드, 아미노산 등 발효조에서 생성되어 아직 제거되지 못한 고비점 물질로 이루어진 혼합물을 두 개의 트레이 탑 증류장치로 이송하여 부틸락테이트를 정제함으로써 수행될 수 있다. 첫 번째 증류장치의 탑상에서 얻어진 C₄ 알콜은 암모늄락테이트의 에스테르화 반응기로 이송해 부틸락테이트 제조에 재사용하고, 탑저로 나온 나머지 혼합물은 두 번째 증류장치로 이송하여 탑상에서 순도 99.5% 이상의 고순도의 부틸락테이트를 얻는다. 두 번째 증류장치의 운전범위는 온도 120℃ - 187℃, 압력 200torr - 760torr이다.
- [0118] 다음으로, 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법에 있어서, 단계 4는 단계 3의 상기 분리된 부틸락테이트를 가수분해하는 단계이다.
- [0119] 구체적으로, 단계 4의 가수분해 반응은 부틸락테이트:물의 조성비가 몰비로 1:2 - 1:20이고, 반응기 압력이 0.5기압 - 10기압이고, 반응 온도가 105℃ - 170℃인 조건에서 수행될 수 있다.
- [0120] 즉, 단계 3에서 증류장치에서 얻어진 고순도의 부틸락테이트를 고체산 촉매가 들어 있는 가수분해 반응기로 이송해 물을 부틸락테이트 대비 2몰 - 20몰 비로 넣고 온도를 105℃ - 170℃, 압력을 0.5기압 - 10기압으로 올려 가수분해 반응을 진행시킬 수 있으며, 이때 젖산의 소중합 반응 또한 동시에 진행할 수 있다.
- [0121] 만약, 순도가 높은 젖산을 얻을 목적이라면 7몰 - 20몰 비의 물을 넣고 105℃ - 120℃로 온도를 올리면 95% 이상, 최적조건에서는 99% 이상의 수율로 젖산을 얻을 수 있다. 그러나, 원하는 최종 생성물이 락타이드라면 정제되어 순도가 높은 소중합체도 락타이드 제조원료로 사용할 수 있어, 젖산의 수율보다는 부틸락테이트의 젖산 및 소중합체로의 전환율이 더 중요하므로 반응온도를 120℃ 이상 올려 부틸락테이트의 전환율을 최대화하면 더 경제적으로 락타이드를 제조할 수 있게 된다. 온도를 130℃까지 올리면 물/부틸락테이트 몰비 2에서도 부틸락테이트를 거의 100% 젖산과 소중합체로 전환 가능하다. 이때, 부틸락테이트의 가수분해로 생성된 부탄올은 앞 단계 공정인 부틸락테이트 제조 반응기로 순환시켜 재사용할 수 있다(본 발명에 따른 실험예 4의 표 5 참조).
- [0122] 비특허문헌 1에는 부틸락테이트는 25몰비의 많은 양의 물과 반응시켜도 대기압 끓는점(약 92℃)에서 젖산으로의 가수분해 전환율이 87.7%를 넘지 못하는 것으로 기술하고 있으나, 본 발명에 따른 실험예 4의 표 5의 실시예 19를 참조하면, 압력을 0.5기압 - 10기압 가해, 반응 온도를 105℃ - 170℃까지 높이면 물/부틸락테이트 몰비를 7까지 낮추더라도 93% 이상 젖산으로 가수분해가 가능함을 확인하였다. 젖산으로 전환되지 않은 나머지 물질도 모두가 락타이드 제조의 다음 단계인 소중합공정에 사용될 수 있는, 단량체 수가 1 - 4인 소중합체로써, 부틸락테이트가 고순도로 정제되었기 때문에 이의 가수분해단계에서 생성된 소중합체 또한 락타이드를 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0123] 상술한 바와 같이, 가압, 105℃이상의 온도에서 부틸락테이트의 가수분해 생성물은 젖산 또는 젖산/젖산소중합체의 혼합물인데, 목표로 하는 최종생성물이 젖산이 아닌 락타이드일 경우 젖산의 수율보다는 부틸락테이트의 전환율이 중요하므로 부틸락테이트의 전환율이 최대화되는 조건에서 부틸락테이트를 가수분해하는 방법을 적용

하는 경우, 정제된 부틸락테이트를 손실 없이 100% 락타이드 제조에 활용할 수 있다.

- [0124] 한편, 본 발명은 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0125] 단계 1의 상기 암모늄락테이트를 포함하는 젖산 발효액에 C₄ 알코올을 넣어 에스테르화 반응에 의해 부틸락테이트를 제조하는 단계(단계 2);
- [0126] 단계 2의 상기 부틸락테이트가 제조된 혼합물을 증류하여 부틸락테이트를 분리하는 단계(단계 3);
- [0127] 단계 3의 상기 분리된 부틸락테이트를 가수분해하여 젖산을 제조하는 단계(단계 4);
- [0128] 단계 4의 상기 제조된 젖산을 170℃ - 210℃로 가열하여 중량평균분자량이 900 - 3000 범위인 젖산 소중합체를 제조하는 단계(단계 5); 및
- [0129] 단계 5의 상기 제조된 젖산 소중합체를 틸계 촉매 하에서 200℃ 이상의 온도에서 해중합하여 락타이드를 제조하는 단계(단계 6)
- [0130] 를 포함하는 암모늄락테이트로부터 락타이드의 제조방법을 제공한다.

- [0131] 이하, 본 발명에 따른 상기 암모늄락테이트로부터 락타이드의 제조방법을 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다.

- [0132] 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1 - 4는 상술한 암모늄락테이트로부터 젖산을 제조하는 방법에서 설명한 바와 같다.

- [0133] 다음으로, 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법에 있어서, 단계 5는 단계 4의 상기 제조된 젖산을 170℃ - 210℃로 가열하여 중량평균분자량이 900 - 3000 범위인 젖산 소중합체를 제조하는 것이다.

- [0134] 구체적으로, 단계 5에서는 상기 단계 4에서 제조된 젖산 또는 젖산/소중합체 혼합물을 소중합 반응기로 이송해 중량평균 분자량이 900 - 3000인 범위의 소중합체를 제조할 수 있다. 상기 소중합 온도는 170℃ - 230℃인 것이 바람직하며, 195℃ - 210℃인 것이 더욱 바람직하다. 상기 소중합 온도가 195℃ 미만인 경우 반응속도가 느려 소중합체를 제조하는데 긴 시간이 걸린다는 문제점이 있고, 230℃ 초과인 경우 분자량 등 소중합체의 물성조절이 어려워 이후 해중합 단계에서 락타이드의 수율이 떨어지는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.

- [0135] 또한, 소중합반응기는 당 분야에서 일반적으로 사용하는 것이라면 어떤 형태라도 무방하지만, 연속제조 공정에서는 물 제거가 용이해 1시간 이내의 빠른 속도로 소중합이 가능한 유하막형 반응기가 적합하다.

- [0136]

- [0137] 다음으로, 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법에 있어서, 단계 6은 단계 5의 상기 제조된 젖산 소중합체를 틸계 촉매 하에서 200℃이상의 온도에서 해중합하여 락타이드를 제조하는 단계이다.

- [0138] 구체적으로, 본 발명의 최종 생성물인 락타이드는 상기 단계 5에서 제조한 젖산 소중합체에 금속화합물 촉매를 넣고 200℃ 이상의 온도로 가열해 해중합/고리화 공정을 거치면 락타이드로 전환될 수 있고, 그 후 증류탑에서 이를 정제하면 고순도의 락타이드를 제조할 수 있다.

- [0139] 상기 젖산 소중합체의 해중합 반응은 200℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 200℃ - 250℃ 범위의 온도에서 수행되는 것이 좋다. 상기 해중합 반응 온도가 200℃ 미만인 경우 전환율이 매우 낮은 문제점이

있으며, 250℃ 초과인 경우 코크성 카본의 생성량이 급격하게 늘어나 바람직하지 못하다.

[0140] 상기 금속화합물 촉매로서 틴계 촉매는 옥사이드(SnO), 틴할라이드(SnX₂, SnX₄, 이때, X는 F, Cl 또는 Br) 또는 틴옥토에이트(Sn(Oct)₂) 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0141] 본 발명에 따른 상기 암모늄락테이트로부터 락타이드를 제조하는 방법은 발효조의 pH 조절을 위해 사용된 암모니아를 후공정에서 99% 이상 회수해 발효조로 순환 사용하므로 종래 기술에서 문제가 되고 있는 금속염 폐기물이 배출되지 않아 친환경적이고, 발효조의 pH 조절에 사용되는 암모니아 염기를 재사용함으로써 부원료비를 줄일 수 있고, 일반적인 증류장치를 통해 정제가 용이한 부틸락테이트를 가수분해하여 젯산을 얻으므로 적은 에너지 및 비용으로도 암모늄락테이트로부터 젯산을 정제할 수 있고, 발효조에서부터 락타이드 정제단계까지 일괄공정이 가능하며, 부틸락테이트 제조 및 가수분해 공정 등 단위공정의 수율이 크기 때문에 공정 전체적으로 경제성이 우수할 뿐만 아니라, 고순도, 고수율의 락타이드를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0142] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0143] <실시예 1> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 1

[0144] 탄수화물로부터 젯산을 제조하기 위한 발효조에 pH를 조절하기 위하여 암모니아가스를 넣은 후, 농도 18%의 암모늄락테이트 수용액을 얻었다. 다음으로, 마이크로필터 여과장치에 상기 암모늄락테이트 수용액을 통과시켜 미립자를 제거하고, 상기 미립자가 제거된 암모늄락테이트 수용액을 온도 80℃ - 120℃, 압력 100torr - 700torr 조건의 증발기에서 물, 알콜, 에테르 등을 증발시켜 농축함으로써, 고체미립자, 물 및 발효조의 부산물인 알콜과 에테르 등이 제거된 암모늄락테이트를 포함하는 젯산 발효액을 얻었다.

[0145] 상기 제조된 암모늄락테이트를 10.7g (0.1몰) 취해 유리로 만든 용량 500ml의 부틸락테이트 제조 반응기로 옮겨 n-부탄올을 0.5몰 넣고, 압력을 2기압으로, 온도를 165℃로 올려 외부 촉매 없이 7시간 동안 반응시켜 실시예 1의 부틸락테이트를 제조하였다.

[0146] 이때 반응기에서 증발되어 나가는 물과 부탄올 증기를 냉각기로 응축시킨 다음 층분리 컬럼에서 물과 부탄올로 층분리하였다. 층분리 컬럼에는 전극봉 방식의 레벨조절 센서를 장착하여 하등액인 물은 레벨조절기에 의해 작동되는 솔레노이드 밸브를 통해 반응계 밖으로 배출시키고, 상등액인 부탄올은 반응기로 되돌아가게 하며 반응을 진행했다.

[0147] <실시예 2> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 2

[0148] 실시예 1에서, 반응 온도가 165℃ 대신 166℃인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 실시예 2의 부틸락테이트를 제조하였다.

[0149] <실시예 3> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 3

[0150] 실시예 1에서, 암모늄락테이트에 대한 부틸락테이트의 몰비가 5 대신 7이고, 반응기 압력이 2기압 대신 1.8기압이고, 반응 온도가 165℃ 대신 160℃인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 1의 메틸락테이트를 제조하였다.

[0151]

[0152] <비교예 1> 암모늄락테이트로부터 메틸 락테이트의 제조 - 1

[0153] 실시예 1에서, 부탄올 대신 메탄올을 사용하고, 반응기 압력이 2기압 대신에 7기압이고, 반응 온도가 165℃ 대신 155℃인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 1의 메틸 락테이트를 제조하였다.

[0154] <비교예 2> 암모늄락테이트로부터 메틸 락테이트의 제조 - 2

[0155] 실시예 1에서, 부탄올 대신 메탄올을 사용하고, 반응기 압력이 2기압 대신에 11기압인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 2의 메틸 락테이트를 제조하였다.

[0156] <비교예 3> 암모늄락테이트로부터 에틸 락테이트의 제조

[0157] 실시예 1에서, 부탄올 대신 에탄올을 사용하고, 반응기 압력이 2기압 대신에 6기압인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 3의 프로필 락테이트를 제조하였다.

[0158] <비교예 4> 암모늄락테이트로부터 프로필 락테이트의 제조

[0159] 실시예 1에서, 부탄올 대신 프로판올을 사용하고, 반응기 압력이 2기압 대신에 4기압인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 4의 프로필 락테이트를 제조하였다.

[0160] <비교예 5> 암모늄락테이트로부터 펜틸 락테이트의 제조

[0161] 실시예 1에서, 부탄올 대신 펜탄올을 사용하고, 반응기 압력이 2기압 대신에 1기압인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 5의 펜틸 락테이트를 제조하였다.

[0162] <실험예 1> 알콜 종류 및 반응 조건에 따른 알킬락테이트 수율 분석

[0163] 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법이 암모늄락테이트로부터 메틸락테이트, 에틸락테이트, 프로필락테이트 또는 펜틸락테이트를 제조한 경우보다 수율이 높음을 확인하기 위하여, 실시예 1 - 3의 부틸락테이트 및 비교예 1 - 5의 메틸, 에틸, 프로필 및 펜틸 락테이트에 대하여 반응 조건에 따른 생성물 수율을 분석하였고, 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0164] 상기 반응에 의한 생성물의 수율은 DB-WAX 분리관이 (0.32mm x 30m) 장착된 기체크로마토그래피로 분석하였고, 부탄올/암모늄락테이트 몰비, 반응 압력, 반응 온도, 반응 시간 등의 반응 조건과 생성물 수율의 관계를 분석하였다.

[0165]

표 1

[0166] 부틸락테이트 제조 반응 조건 및 결과 (유리반응기에서 반응)

구분	부탄올/ 암모늄락테이트 몰비	반응 압력 (기압)	반응 온도 (℃)	반응 시간 (hr)	락트아마이드 수율 (%)	부틸락테이트 수율 (%)
실시예 1	5	2	165	7	3.6	88.3
실시예 2	5	2	166	7	3.8	90.3
실시예 3	7	1.8	160	7	3.8	89.4

[0167] 그 결과 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 160℃ - 165℃에서 부틸락테이트의 수율은 88% - 90% 정도였고, 부산물로서 미량의 소중합체와 약 3.8% 가량의 락트아마이드가 생성되었다. 또한, 상기 온도에서는 암모늄락테이트의

약 6% - 8% 정도는 아직 분해가 덜 되어 반응기에 남아 있음이 확인되었다.

표 2

C₁ - C₃ 알콜로부터 제조된 알킬락테이트의 반응 조건 및 결과

구분	알콜	알콜/ 암모늄락테이트 몰비	반응 압력 (기압)	반응 온도 (℃)	락트아마이드 수율 (%)	알킬락테이트 수율 (%)
비교예 1	메탄올	5	7	155	37.2	31.5
비교예 2	메탄올	5	11	165	32.5	46.5
비교예 3	에탄올	5	6	165	30.3	52.7
비교예 4	프로판올	5	4	165	25.8	48.6
비교예 5	펜탄올	5	1	165	6.81	23.8
실시예 1	부탄올	5	2	165	3.6	88.3

[0168]

[0169]

[0170]

[0171]

[0172]

[0173]

[0174]

[0175]

[0176]

[0177]

한편, 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1 - 4의 메탄올과 에탄올 및 프로판올이 암모늄락테이트와 에스테르화 반응하여 알킬 락테이트를 생성되는 경우 부산물인 락트아마이드의 수율이 25% - 37%로써 매우 높았고, 소중합체의 수율도 10% 이상 되어 알킬락테이트의 수율이 부틸락테이트에 비해 상대적으로 매우 낮았다. 또한, 비교예 5의 펜탄올로부터 알킬락테이트를 제조하는 경우에는 다른 알콜에 비해 락트아마이드는 적게 생성되었지만 펜틸락테이트 자체의 수율이 낮은 문제점이 있었다.

표 2의 결과를 분석해 볼 때 C₁ - C₃ 알킬락테이트는 암모니아 가스와의 반응성이 크기 때문에 락트아마이드로 쉽게 전환되며, 열적 안정성이 낮아 소중합체로의 중합반응도 잘 일어남을 확인할 수 있으며, 반면에 펜틸락테이트는 락트아마이드로 전환되는 비율이 낮지만, 펜탄올의 젖산에 대한 반응성이 낮아 펜틸락테이트의 수율 자체가 매우 낮음을 확인할 수 있다.

상기 결과로부터, 암모늄락테이트로부터 알킬락테이트를 제조시, 실시예 1 - 3의 부탄올을 반응시켜 알킬락테이트를 제조할 경우, 비교예 1 - 5의 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 펜탄올을 반응시켜 알킬락테이트를 제조한 경우보다, 락트아마이드, 소중합체와 같은 부산물의 수율이 현저히 낮고, 알킬락테이트의 수율은 매우 높은 것을 알 수 있다.

따라서, 본 발명의 암모늄락테이트를 C₄ 알콜과 반응시켜 부틸락테이트를 제조하는 방법은 고수율로 부틸락테이트를 제조할 수 있음을 알 수 있고, 상기 제조된 부틸락테이트는 젖산에 비해 끓는점이 낮고, 열적 안정성이 높기 때문에 증류를 통한 분리가 용이하기 때문에 고순도의 부틸락테이트를 분리할 수 있고, 이로부터 가수분해를 하면 젖산을 생산해 낼 수 있기 때문에, 암모늄락테이트로부터 고순도, 고수율의 젖산을 제조하는 데 용이하게 사용될 수 있다.

<실시예 4> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 4

실시예 1에서, 하기와 같이 반응기와 물-알콜의 분리방법을 달리하고, 암모늄락테이트에 대한 부탄올 몰비가 5 대신 3이고, 반응기 압력이 2기압 대신에 2.9기압 - 3.2기압이고, 반응 온도가 165℃ 대신 190℃인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게, 실시예 1에서 제조된 암모늄락테이트를 n-부탄올과 반응시켜 실시예 4의 부틸락테이트를 제조하였다.

먼저 반응기는, 실시예 1에서 부틸락테이트의 제조시 6% - 8%의 암모늄락테이트가 165℃ 온도에서도 분해되지 않은 채 반응기에 남아있었기 때문에 압력과 온도를 더 올려 반응하기 위해 20기압에서도 누설이 없는 SUS316

재질의 반응기를 제작했다.

- [0178] 또한, 증발된 물-알콜 혼합물을 분리하는 방법으로 증분리 대신, 냉각기에서 응축된 물-알콜 혼합물을 실리카겔이 들어있는 컬럼을 통과시켜 물은 실리카겔에 흡수시키고 알콜은 반응기로 순환되게 하는 방식으로 물-알콜 혼합물을 분리하여 에스테르화 반응을 촉진하였다.
- [0179] <실시예 5> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 5
- [0180] 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 4이고, 반응기 압력이 3.7기압 - 4.1기압인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 실시예 5의 부틸락테이트를 제조하였다.
- [0181] <실시예 6> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 6
- [0182] 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 5이고, 반응기 압력이 4.5기압 - 5.1기압인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 실시예 6의 부틸락테이트를 제조하였다.
- [0183] <실시예 7> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 7
- [0184] 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 7이고, 반응기 압력이 4.8기압 - 6.9기압인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 실시예 7의 부틸락테이트를 제조하였다.
- [0185] <실시예 8> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 8
- [0186] 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 4이고, 반응기 압력이 4.1기압 - 5.1기압이고, 반응 온도가 185℃이고, 반응 시간이 5시간인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 실시예 8의 부틸락테이트를 제조하였다.
- [0187] <실시예 9> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 9
- [0188] 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 4이고, 반응기 압력이 4.8기압 - 5.3기압이고, 반응 온도가 195℃이고, 반응 시간이 5시간인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 실시예 9의 부틸락테이트를 제조하였다.
- [0189] <실시예 10> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 10
- [0190] 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 4이고, 반응기 압력이 5.5기압 - 6.2기압이고, 반응 온도가 200℃이고, 반응 시간이 5시간인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 실시예 10의 부틸락테이트를 제조하였다.
- [0191] <실시예 11> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 11
- [0192] 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 4이고, 반응기 압력이 6.1기압 - 6.3기압이고, 반응 온도가 205℃이고, 반응 시간이 5시간인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 실시예 11의 부틸락테이트를 제조하였다.
- [0193] <실시예 12> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 12
- [0194] 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 4이고, 반응기 압력이 6.9기압 - 7.2기압이고, 반응 온도가 210℃이고,

반응 시간이 5시간인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 실시예 12의 부틸락테이트를 제조하였다.

[0195] <실시예 13> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 13

[0196] 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 4이고, 반응기 압력이 6.2기압 - 6.3기압이고, 반응 온도가 220℃인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 실시예 13의 부틸락테이트를 제조하였다.

[0197] <실시예 14> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조 - 14

[0198] 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 5이고, 반응기 압력이 6.9기압 - 7.4기압이고, 반응 온도가 205℃이고, 반응 시간이 5시간인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 실시예 14의 부틸락테이트를 제조하였다.

[0199] <실험예 2> 부탄올의 몰비 및 온도에 따른 부틸락테이트의 수율 분석

[0200] 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법에 있어서 부탄올의 몰비와 반응 온도의 영향을 알아보기 위하여, 실시예 4 - 14의 부틸락테이트에 대하여 제조 반응 조건에 따른 부틸락테이트의 수율을 분석하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0201] 부틸락테이트 제조 반응 조건 및 결과 (SUS316 반응기 사용)

구분	부탄올/ 암모늄락테이트 몰비	반응 압력 (기압)	반응 온도 (℃)	반응 시간 (hr)	락트아마이드 수율 (%)	부틸락테이트 수율 (%)
실시예 4	3	2.9-3.2	190	7	3.3	89.5
실시예 5	4	3.7-4.1	190	7	2.7	97.2
실시예 6	5	4.5-5.1	190	7	1.8	98.2
실시예 7	7	4.8-6.9	190	7	0.5	99.5
실시예 8	4	4.1-5.1	185	5	5.5	94.4
실시예 9	4	4.8-5.3	195	5	4.0	95.0
실시예 10	4	5.5-6.2	200	5	2.8	95.6
실시예 11	4	6.1-6.3	205	5	3.9	95.3
실시예 12	4	6.9-7.2	210	5	2.1	97.9
실시예 13	4	6.2-6.3	220	7	1.0	99.0
실시예 14	5	6.9-7.4	205	5	2.0	98.0

[0202] 그 결과 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 6의 결과를 참조하면 부탄올/암모늄락테이트의 몰비가 5일 때 반응온도를 190℃로 올리기 위해서는 반응초기에 5.1기압의 가압이 요구되었고, 고비점 생성물인 부틸락테이트의 농도가 커지는 반응 5시간 후에는 4.5기압이 필요했다. 이러한 조건에서 암모늄락테이트와 부탄올을 반응시킨 결과 7시간 후 98.2%의 부틸락테이트 수율이 얻어졌다. 다른 조건은 실시예 6과 동일하게 하고, 실시예 7과 같이 부탄올/암모늄락테이트 몰비를 7로 증가시키고 압력을 4.8기압 - 6.9기압으로 조절했을 때 부틸락테이트 수율은 99.5%로 증가했다.

[0203] 또한, 실시예 8 - 13와 같이 부탄올/암모늄락테이트 몰비를 4로 고정하고 온도를 변화시킨 반응결과를 보면, 180℃에서 210℃까지 온도가 5℃씩 증가할 때마다 부틸락테이트의 수율은 대체적으로 약간 증가하고, 반면에 락트아마이드의 수율은 미세하게 감소하는 경향을 보였으며, 락트아마이드 이외의 기타 부산물로 젯산의 소중합체가 미량 검출되었다.

[0204] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법에 있어서, 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 증가할수록, 반응 온도가 높을수록 부틸락테이트의 수율이 증가함을 알 수 있다.

[0205]

[0206] <실시예 15> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조- 15

[0207] n-부탄올 대신 i-부탄올을 사용하고, 암모늄락테이트에 대한 부탄올의 몰비가 5이고, 반응기 압력이 5기압 - 7기압이고, 반응 온도가 200℃이고, 반응 시간이 5시간인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 실시예 15의 부틸락테이트를 제조하였다.

[0208] <실시예 16> 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조- 16

[0209] i-부탄올 대신 t-부탄올을 사용한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법을 수행하여 실시예 16의 부틸락테이트를 제조하였다.

[0210] <실험예 3> 부탄올 종류에 따른 부틸락테이트의 수율 분석

[0211] 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법에 있어서 부탄올 종류가 부틸락테이트 수율에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 15 - 16의 부틸락테이트에 대하여 부틸락테이트의 수율을 분석하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0212] 부틸락테이트 제조 반응 조건 및 결과 (SUS316 반응기 사용)

구분	부탄올 종류	부탄올/ 암모늄락테이트 몰비	반응 압력 (기압)	반응 온도 (℃)	반응 시간 (hr)	부틸락테이트 수율 (%)
실시예 15	i-부탄올	5	5-7	200	5	97.6
실시예 16	t-부탄올	5	5-7	200	5	94.8

[0213] 그 결과 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 15의 i-부탄올을 암모늄락테이트와 반응시킨 경우 부틸락테이트의 수율이 97.6%이고, 실시예 16의 t-부탄올을 암모늄락테이트와 반응시킨 경우 부틸락테이트의 수율이 94.8%였다.

[0214] 이로부터, 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 부틸락테이트의 제조방법은, 암모늄락테이트에 반응시키는 부탄올의 종류에 관계없이 고수율로 부틸락테이트를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0215]

[0216] <실시예 17> 암모늄락테이트로부터 젯산의 제조 - 1

[0217] 실시예 13에서 제조된 n-부틸락테이트를 트레이컬럼 증류장치에서 정제하여 순도 99.5%의 n-부틸락테이트를 102g 얻은 후, 증류수:부틸락테이트의 조성비가 몰비로 5:1인 증류수와, 5중량%의 Dowex 양이온교환수지를 가수분해 반응장치에 넣고 가열해 부틸락테이트를 물로 가수분해시켜 실시예 17의 젯산의 제조하였다. 이때, 반응 압력은 0기압이고, 반응 온도는 110℃이고, 반응 시간은 6시간이었다.

[0218] 가수분해장치는 용량 500ml의 유리 반응기와 냉각기, 그리고 물-부탄올 증분리 컬럼으로 이루어져 있다. 증분리 컬럼에는 전극봉 방식의 레벨조절기를 설치하여 물과 부탄올을 전기장치로 분리할 수 있게 하였다. 반응을 시작

할 시에 레벨조절 위치까지 물을 증분리 컬럼에 채워 넣으면, 가수분해 반응에 의해 생성되어 증발된 부탄올과 물이 냉각기를 통해 흘러들어 왔을 때 상등액인 부탄올은 반응계 밖으로 넘쳐 흐르고, 물은 레벨조절기에 의해 작동되는 솔레노이드밸브를 통해 다시 반응기로 들어가게 된다.

[0219]

[0220] <실시예 18> 암모늄락테이트로부터 젯산의 제조 - 2

[0221] 증류수:부틸락테이트의 조성비가 몰비로 5:1이고, 반응온도가 112℃인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법을 수행하여 실시예 18의 젯산을 제조하였다.

[0222] <실시예 19> 암모늄락테이트로부터 젯산의 제조 - 3

[0223] 증류수:부틸락테이트의 조성비가 몰비로 7:1이고, 반응온도가 109℃인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법을 수행하여 실시예 19의 젯산을 제조하였다.

[0224] <실시예 20> 암모늄락테이트로부터 젯산의 제조 - 4

[0225] 증류수:부틸락테이트의 조성비가 몰비로 10:1이고, 반응온도가 108℃인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법을 수행하여 실시예 20의 젯산을 제조하였다.

[0226] <실시예 21> 암모늄락테이트로부터 젯산의 제조 - 5

[0227] 증류수:부틸락테이트의 조성비가 몰비로 20:1이고, 반응온도가 105℃인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법을 수행하여 실시예 21의 젯산을 제조하였다.

[0228] <실시예 22> 암모늄락테이트로부터 젯산의 제조 - 6

[0229] 증류수:부틸락테이트의 조성비가 몰비로 5:1이고, 반응 시간이 3시간인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법을 수행하여 실시예 22의 젯산을 제조하였다.

[0230] <실시예 23> 암모늄락테이트로부터 젯산의 제조 - 7

[0231] 증류수:부틸락테이트의 조성비가 몰비로 5:1이고, 반응온도가 111℃이고, 반응 시간이 4시간 인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법을 수행하여 실시예 23의 젯산을 제조하였다.

[0232] <실시예 24> 암모늄락테이트로부터 젯산의 제조 - 8

[0233] 증류수:부틸락테이트의 조성비가 몰비로 5:1이고, 반응온도가 109℃이고, 반응 시간이 8시간인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법을 수행하여 실시예 24의 젯산을 제조하였다.

[0234] <실시예 25> 암모늄락테이트로부터 젯산의 제조 - 9

[0235] 증류수:부틸락테이트의 조성비가 몰비로 2:1이고, 반응 압력이 2기압 - 4기압이고, 반응 온도가 130℃인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법을 수행하여 실시예 25의 젯산을 제조하였다.

[0236] <실시예 26> 암모늄락테이트로부터 젯산의 제조 - 10

[0237] 증류수:부틸락테이트의 조성비가 몰비로 5:1이고, 반응 압력이 3기압 - 6기압이고, 반응 온도가 130℃인 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법을 수행하여 실시예 26의 젯산을 제조하였다.

[0238] <실험예 4> 가수분해 반응 조건에 따른 젖산 수율 분석

[0239] 본 발명에 따른 암모늄락테이트로부터 젖산의 제조방법에 있어서 부틸락테이트에 대한 물의 몰비, 반응 압력, 반응 온도, 반응 시간 등의 반응 조건이 젖산의 수율에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 17 - 26의 부틸락테이트에 대하여 가수분해 반응을 수행하고 젖산의 수율을 분석하여, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

가수분해 반응 조건 및 결과

구분	물/ 부틸락테이트 몰비	게이지 압력 (기압)	반응 온도 (℃)	반응 시간 (hr)	부틸락테이트 전환율 (%)	젖산 수율 (%)	소중합체 수율 (%)
실시예 17	3	0	110	6	86.0	66.4	19.6
실시예 18	5	0	112	6	99.8	82.7	17.1
실시예 19	7	0	109	6	99.8	93.1	6.7
실시예 20	10	0	108	6	99.8	94.8	5.0
실시예 21	20	0	105	6	99.9	99.0	0.9
실시예 22	5	0	110	3	98.0	86.2	11.8
실시예 23	5	0	111	4	99.0	87.4	11.6
실시예 24	5	0	109	8	99.95	87.5	12.5
실시예 25	2	2-4	130	6	99.9	59.5	40.4
실시예 26	5	3-6	130	6	99.99	74.5	25.5

[0241] 그 결과 상기 표 5에 나타난 바와 같이, 실시예 17 내지 실시예 21과 같이, 게이지압력 0에서 물/부틸락테이트 몰비를 3 - 20으로 변화시키며 부틸락테이트를 가수분해 한 결과, 실시예 19의 물/부틸락테이트 몰비가 7인 경우 수율 93.1%의 젖산이 얻어졌고, 실시예 21의 몰비가 20인 경우 젖산 수율이 99.0%에 이르렀다.

[0242] 나아가, 실시예 22 및 실시예 23을 비교한 결과, 반응 시간 외에 반응 조건이 유사한 가수 분해 반응 조건하에서, 반응 시간이 실시예 22보다 1시간 더 긴 실시예 23의 경우, 젖산의 수율이 87.4%로, 실시예 22보다 0.8% 상승했다.

[0243] 또한, 실시예 18 및 실시예 26을 비교한 결과, 반응 온도 외에 반응 조건이 유사한 가수 분해 반응 조건하에서, 반응 온도가 실시예 18보다 20℃ 더 높은 실시예 26의 경우, 젖산 수율이 74.4%로 실시예 18보다 8.1% 상승했다.

[0244] 한편, 부틸락테이트의 전환율은 물/부틸락테이트의 몰비가 5 이상이면 99.8%에 달해, 반응기에 존재하는 부틸락테이트의 대부분이 젖산과 소중합체로 전환되었다. 또한, 반응기의 압력을 높여 온도를 130℃로 올린, 실시예 25 및 실시예 26의 경우 반응 온도가 낮은 다른 실시예 보다 젖산의 수율은 낮고 소중합체의 수율은 높으나, 부틸락테이트의 전환율은 물/부틸락테이트 몰비 2에서도 99.9%에 달하는 것을 알 수 있다.

[0245] 본 발명의 상기 제조된 젖산은 락타이드를 제조하는데 목적이 있는데, 상기 정제된 부틸락테이트의 가수분해 단계에서 생성된 소중합체는 락타이드의 제조에 활용이 가능하므로 젖산의 수율보다는 젖산과 소중합체 수율의 합, 즉 부틸락테이트 전환율이 더 중요한 반응인자로 작용할 수 있다.

[0246] 따라서, 본 발명의 암모늄락테이트로부터 젖산을 제조하는 방법은 130℃ 이상의 온도에서 가수분해 반응하여 부틸락테이트의 전환율을 최대 함으로써, 최종 목적인 암모늄락테이트로부터 락타이드를 제조하는데 유용하게 사

용될 수 있다.

[0247] <실시예 27> 암모늄락테이트로부터 락타이드의 제조

[0248] 실시예 20에서 제조된 젯산-소중합체 혼합물 수용액을 용량 20ml의 중합반응기에 넣고 700torr의 진공압을 유지하며 가열해 젯산 소중합체를 제조하였다. 젯산-소중합체 혼합물 수용액을 급격히 가열하면 젯산이 물과 함께 증발하여 젯산의 전환율이 떨어지므로 130℃ - 150℃ 온도 범위에서 서서히 가열해 물을 증발시킨 다음 200℃ 이상의 온도로 올려 소중합 반응을 유도했다.

[0249] 그 결과, 하기 표 6에 나타낸 바와 같이, 200℃ - 203℃의 온도에서 95% 이상의 젯산 전환율로 중량평균분자량이 900 - 2000 사이인 소중합체를 얻을 수 있었다.

표 6

소중합 반응조건 및 결과

젯산-소중합체 수용액의 무게(kg)	농축 조건		중합 조건		소중합체 분자량 (Mn)	젯산 전환율 (%)
	온도 (℃)	시간 (hr)	온도 (℃)	시간 (hr)		
4.1	130-150	3.5	200	4.5	1883	99
13.0	130-145	5.5	203	6.0	1240	97
14.0	130-140	5.5	203	6.0	980	95
14.0	130-135	5.5	203	6.0	1067	95

[0251] 다음으로, 상기 제조된 중량평균분자량 900 - 2000 사이의 젯산 소중합체에 0.5중량%의 SnO를 넣고 240℃로 가열해 락타이드를 제조했다. 반응기에서 증발되어 나온 생성물을 증류장치로 이송해 정제한 결과, 락타이드 순도는 99.5%, 소중합체의 락타이드로의 전환율은 95%임을 확인할 수 있었다.

[0252] 이로부터, 본 발명의 암모늄락테이트로부터 락타이드의 제조방법은 암모늄락테이트와 알콜 중 C₄ 알콜을 반응시켜 중간생성물로 정제가 용이한 부틸락테이트를 만들고, 상기 암모늄락테이트를 부틸락테이트로 전환할 시, 발효조의 pH 조절을 위해 사용된 암모니아를 후공정에서 99% 이상 회수해 발효조로 순환 사용하므로 종래 기술에서 문제가 되고 있는 금속염 폐기물 배출되지 않아 친환경적이고, 발효조의 pH 조절에 사용되는 암모니아 염기를 재사용함으로써 부원료비를 줄일 수 있고, 일반적인 증류장치를 통해 정제가 용이한 부틸락테이트를 가수분해하여 젯산을 얻으므로 적은 에너지 및 비용으로도 암모늄락테이트로부터 젯산을 정제할 수 있고, 발효조에서부터 락타이드 정제단계까지 일괄공정이 가능하며, 부틸락테이트 제조 및 가수분해 공정 등 단위공정의 수율이 크기 때문에 공정 전체적으로 경제성이 우수할 뿐만 아니라, 고순도, 고수율의 락타이드를 제조할 수 있는 효과가 있음을 알 수 있다.

도면

도면1

