



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월23일
(11) 등록번호 10-1167228
(24) 등록일자 2012년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 201/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7000455
(22) 출원일자(국제) 2005년06월09일
심사청구일자 2010년05월13일
(85) 번역문제출일자 2007년01월08일
(65) 공개번호 10-2007-0050909
(43) 공개일자 2007년05월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/020326
(87) 국제공개번호 WO 2005/123669
국제공개일자 2005년12월29일
(30) 우선권주장
60/578,620 2004년06월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003206276 A

(73) 특허권자
보드 오브 트러스티즈 오브 미시건 스테이트 유니버시티
미국 48824 미시건 이스트 랜싱 어드미니스트레이션 빌딩 246
(72) 발명자
프로스트, 존, 더블유.
미국 48864 미시건 오케모스 도비 서클 1621
(74) 대리인
박영우

전체 청구항 수 : 총 30 항

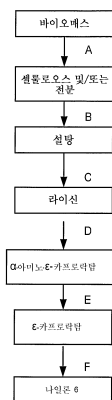
심사관 : 임혜준

(54) 발명의 명칭 **라이신으로부터 카프로락탐의 합성**

(57) 요약

다양한 실시예에서, 본 발명은 α-아미노-ε-카프로락탐을 합성하는 방법에 관한 것으로, 이 방법은 알코올을 포함하는 용매에서 L-라이신의 염을 가열하는 단계를 포함한다. 다른 실시예에서, 본 발명은 ε-카프로락탐을 합성하기 위한 방법에 관한 것으로, 이 방법은 알코올을 포함하는 용매에서 L-라이신의 염을 가열하는 단계와 반응 생성물을 탈아미노화 하는 단계를 포함한다. 다양한 실시예에서 본 발명은 바이오매스를 나일론 6으로 전환시키는 방법을 포함한다. 이 방법은 알코올을 포함하는 용매에서 L-라이신을 가열하여 α-아미노-ε-카프로락탐을 생산하는 단계, 탈아미노화하여 ε-카프로락탐을 생산하는 단계, 및 나일론 6으로 중합하는 단계를 포함하며, L-라이신을 바이오매스로부터 얻는다. 다른 실시예에서 본 발명은 나일론 6을 제조하는 방법을 포함한다. 이 방법은 ε-카프로락탐을 합성한 후 이를 중합하되, ε-카프로락탐을 L-라이신으로부터 얻는다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

알코올을 포함하는 용매에서 촉매 없이 99 ℃ 내지 201℃의 온도로 L-라이신의 염을 가열하는 단계를 포함하는 α-아미노-ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 α-아미노-ε-카프로락탐을 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 α-아미노-ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 α-아미노-ε-카프로락탐을 결정화하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 α-아미노-ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 알코올은 2개 내지 6개의 탄소를 가지고 디올, 트리올, 글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 α-아미노-ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 알코올은 에탄올, 1-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1,2-프로판디올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고 바람직하게는 1,2-프로판디올인 것을 특징으로 하는 α-아미노-ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 가열하는 단계는 카프로락탐의 중합 온도 이하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 α-아미노-ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 가열하는 단계에서 물을 공비법으로 제거하는 것을 특징으로 하는 α-아미노-ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

(A) 알코올을 포함하는 용매에서 99℃ 내지 201℃의 온도로 L-라이신의 염을 가열하여 α-아미노-ε-카프로락탐을 생산하는 단계; 및

(B) 물의 어는점 이하의 온도에서 상기 α-아미노-ε-카프로락탐을 탈아미노화 촉매와 적어도 한번 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 (A) 단계에서 생산된 상기 α-아미노-ε-카프로락탐을 탈아미노화하여 ε-카프로락탐을 생산하는 단계를 포함하는 ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 (B) 단계에서의 온도는 -20℃ 내지 -5℃인 것을 특징으로 하는 ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 20

제16항에 있어서, 탈아미노화시키는 (B)단계에서 생산된 아민을 세척 용매를 사용하여 제거하는 단계 (C)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 21

제20항에 있어서, 세척 용매는 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 22

삭제

청구항 23

제16항에 있어서, 상기 ε-카프로락탐을 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 24

삭제

청구항 25

제16항에 있어서, 단계 (A)에서 상기 가열은 촉매의 존재 하에서 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 촉매는 산화알루미늄(Al_2O_3)인 것을 특징으로 하는 ε-카프로락탐의 합성법.

청구항 27

제16항에 있어서, 상기 알코올은 2개 내지 6개의 탄소를 가지는 것을 특징으로 하는 ϵ -카프로락탐의 합성법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 알코올은 에탄올, 1-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1,2-프로판디올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고 바람직하게는 1,2-프로판디올인 것을 특징으로 하는 ϵ -카프로락탐의 합성법.

청구항 29

삭제

청구항 30

제16항에 있어서, 상기 가열은 카프로락탐의 중합 온도 이하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 ϵ -카프로락탐의 합성법.

청구항 31

제16항에 있어서, 상기 가열에서 물을 공비법으로 제거하는 것을 특징으로 하는 ϵ -카프로락탐의 합성법.

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

제16항에 있어서, 단계 (B)에서 상기 탈아미노화는 수산화칼륨과 히드록시-0-설폰산(hydroxyl-0-sulphonic acid)을 탈아미노화 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 ϵ -카프로락탐의 합성법.

청구항 35

- (A) 알코올을 포함하는 용매에서 99 °C 내지 201°C의 온도로 L-라이신을 가열하여 α -아미노- ϵ -카프로락탐을 생산하는 단계;
- (B) 상기 α -아미노- ϵ -카프로락탐을 물의 어는점 이하의 온도에서 탈아미노화 촉매에 적어도 한번 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 (A) 단계에서 생산된 상기 α -아미노- ϵ -카프로락탐을 탈아미노화하여 ϵ -카프로락탐을 생산하는 단계; 및
- (C) 상기 (B) 단계에서 생산된 상기 ϵ -카프로락탐을 나일론 6으로 중합하는 단계를 포함하는 나일론 6을 생산하는 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 L-라이신은 바이오매스에서 얻어진 L-라이신을 포함하는 것을 특징으로 하는 나일론 6을 생산하는 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 L-라이신은 상기 바이오매스에서 설탕을 얻는 단계와 상기 설탕을 상기 L-라이신으로 전환하는 단계에 의해 얻어지고, 바람직하게는 발효반응을 사용하여 얻는 것을 특징으로 하는 나일론 6을 생산하는 방법.

청구항 38

삭제

청구항 39

제37항에 있어서, 상기 α -아미노- ϵ -카프로락탐의 탈아미노화에 의해 생산된 아민을 발효반응으로 재순환하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나일론 6을 생산하는 방법.

청구항 40

제37항에 있어서, 상기 바이오매스로부터 젖산을 만드는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나일론 6을 생산하는 방법.

청구항 41

제40항에 있어서, 상기 젖산을 수소화하여 1,2-프로판디올을 생산하는 단계와 상기 1,2-프로판디올을 단계 (A)의 상기 알코올로 사용하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나일론 6을 생산하는 방법.

청구항 42

삭제

청구항 43

제35항에 있어서, 단계 (A)에서 상기 가열은 촉매의 존재 하에서 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나일론 6을 생산하는 방법.

청구항 44

제35항에 있어서, 단계 (A)에서 상기 가열에 사용된 상기 알코올은 2개 내지 6개의 탄소를 가지는 것을 특징으로 하는 나일론 6을 생산하는 방법.

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

제44항에 있어서, 상기 알코올은 에탄올, 1-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1,2-프로판디올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 1,2-프로판디올인 것을 특징으로 하는 나일론 6을 생산하는 방법.

청구항 49

삭제

청구항 50

제35항에 있어서, 상기 가열은 카프로락탐의 중합 온도 이하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 나일론 6을 생산하는 방법.

청구항 51

제35항에 있어서, 상기 가열은 물을 공비법으로 제거하는 것을 특징으로 하는 나일론 6을 생산하는 방법.

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제
청구항 54
삭제
청구항 55
삭제
청구항 56
삭제
청구항 57
삭제
청구항 58
삭제
청구항 59
삭제
청구항 60
삭제
청구항 61
삭제
청구항 62
삭제
청구항 63
삭제
청구항 64
삭제
청구항 65
삭제
청구항 66
삭제
청구항 67
삭제
청구항 68
삭제
청구항 69
삭제

- 청구항 70
삭제
- 청구항 71
삭제
- 청구항 72
삭제
- 청구항 73
삭제
- 청구항 74
삭제
- 청구항 75
삭제
- 청구항 76
삭제
- 청구항 77
삭제
- 청구항 78
삭제
- 청구항 79
삭제
- 청구항 80
삭제
- 청구항 81
삭제
- 청구항 82
삭제
- 청구항 83
삭제
- 청구항 84
삭제
- 청구항 85
삭제
- 청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 카프로락탐을 합성하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 L-라이신으로부터 ε-카프로락탐을 합성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 매년 25억 톤의 나일론 6이 전 세계에서 생산되고 있다. 나일론 6은 ε-카프로락탐(ε-caprolactam) 단량체의 개환 중합 반응에 의해 생산된다. ε-카프로락탐을 생산하기 위한 출발 화합물은 벤젠으로, 벤젠은 시클로헥산(cyclohexane) 또는 페놀(phenol)로 전환되고, 상기 시클로헥산 또는 페놀은 시클로헥사논(cyclohexanone)을 거쳐 시클로헥사논 옥심(cyclohexanone oxime)이 되고, 이 중간체는 황산 하에서 가열된다. 이 화학 반응은 베크만 전위(Beckman rearrangement)라고 알려져 있다. 상기 출발 화합물인 벤젠은 석유 화합물들의 정제를 통해 생산된다.

발명의 상세한 설명

[0003] 본 발명은 천연 제품으로부터 ε-카프로락탐을 생산하는 새로운 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 나일론 6의 전구체로서 필요한 ε-카프로락탐을 생산하기 위한 새로운 방법으로 L-라이신을 사용한다.

[0004] 그러므로 본 발명의 다양한 실시예들은 α-아미노-ε-카프로락탐을 합성하는 방법을 제공한다. 상기의 방법은 알코올을 포함하는 용매에서 L-라이신의 염을 가열하는 단계를 포함한다. 본 발명의 다양한 실시예들에서 상기 방법은 알코올을 포함하는 용매에서 L-라이신의 염을 가열하는 단계와 반응 결과물을 탈아미노화하는 단계를 포함한다. 본 발명의 다양한 실시예들에서 본 발명은 바이오매스(biomass)를 나일론 6으로 전환하는 방법을 포함한다. 상기의 방법은 알코올을 포함하는 용매에서 L-라이신을 가열하여 α-아미노-ε-카프로락탐을 생산하는 단계, 탈아미노화하여 ε-카프로락탐을 생산하는 단계 및 나일론 6으로 중합하는 단계를 포함하며, 상기 L-라이신은 바이오매스에서 얻을 수 있다.

[0005] 하기 정의와 비제한적인 가이드라인은 여기에서 설명될 본 발명의 기술을 개관하는 관점에서 고려되어야 한다. 기술분야 및 배경기술과 같은 표제들과 하위 표제들은 오직 본 발명의 개시된 주제의 일반적인 편제에 관한 것이고 본 발명의 어떠한 측면을 한정하는 것이 아니다. 특히 "기술분야 및 배경기술"에 개시되어 있는 주제는 본 발명의 범위 내의 기술적 측면을 포함할 수 있으며 선행 기술을 서술한 것은 아니다. 또한 발명의 상세한 설명의 서두에 설명되어 있는 주제는 본 발명 또는 본 발명의 실시예를 완벽하게 설명한 것이 아니다.

[0006] 여기에 인용된 참조는 상기 참조가 선행 기술에 해당하거나 또는 본 발명의 개시된 내용이 특허성을 가지는데 있어 방해가 되지 않는다. 기술분야 및 배경기술에 인용된 참조의 어떠한 내용도 단순히 참조의 저자에 의해 단언된 일반적인 개요를 제공하기 위한 것이며 상기 참조의 내용의 정확성에 대해 인정하는 것은 아니다. 이 명세서의 상세한 설명에 언급된 모든 참조들은 본 발명에 포함된다.

[0007] 상세한 설명과 특정 예는 본 발명의 실시예에 불과한 것으로 오직 예시적인 목적을 가지고 있으며 본 발명의 범위를 한정하지 않는다. 또한 기술된 특징을 가지는 다수의 실시예들의 서술은 추가적인 특징이나 상기 기술된 특징의 다른 조합을 포함하는 실시예들을 제외하는 것은 아니다.

[0008] 여기에 사용된 "바람직한" 또는 "바람직하게는" 일정한 환경 아래에서 일정한 이익을 제공하는 본 발명에 따른 실시예를 언급하는 것이다. 그러나 다른 실시예도 같거나 또는 다른 환경 하에서 바람직할 수 있다. 또한 하나 이상의 바람직한 실시예의 서술이 다른 실시예가 유용하지 않으며 본 발명의 범위로부터 다른 실시예를 제외한다는 의미를 내포하지는 않는다.

[0009] 여기에서 사용된 단어 "포함한다"와 그것의 변형된 단어 표현은 리스트에 있는 항목의 설명과 같은 비한정적인 것으로, 본 발명에 따른 물질, 조성물, 장치 그리고 방법에서 유용한 다른 항목들을 제외하려는 것은 아니다.

[0010] 카프로락탐은 주로 합성 섬유 특히 나일론 6의 제조에 사용된다. 구체적으로, 나일론 6은 강모 브러쉬, 직물 스티프너(textile stiffener), 필름 코팅, 합성 가죽, 플라스틱, 가소제, 전색제, 폴리우레탄용 가교제 그리고 라이신의 합성에 사용된다. ε-카프로락탐 생산의 출발점은 재생 불가능한 석유로부터 정제된 벤젠이다. 재생 불가능한 석유 자원이라는 제한에 더하여, 벤젠에 대한 노출은 골수성 백혈병과 악성 임파종과 관련되어

있어 화학 공업에서 끊임없이 문제가 되고 있다. 벤젠과 관련된 건강 문제를 다루는 가장 효과적인 방법은 벤젠을 사용하지 않는 것이다. 벤젠을 사용하지 않는 방법은 벤젠으로부터 유도되는 화합물들에 대하여 근본적으로 새로운 합성법의 개발을 필요로 한다. 무독성의 포도당과 같은 당(sugar)은 상기의 많은 합성법에 대하여 새로운 출발점이 될 수 있다. 상기의 많은 합성에 대하여 출발점으로서 벤젠을 대체할 수 있는 포도당을 사용하기 위해서는 바이오-리파이너리(bio-refinery)를 필요로 한다. 바이오-리파이너리는 바이오매스(biomass)에서 연료, 동력 그리고 화합물을 생산하기 위하여 바이오매스 전환 공정과 장비를 통합한 것을 말한다. 바이오-리파이너리의 개념은 석유로부터 많은 연료와 제품을 생산하는 석유 정제(petroleum refinery)와 유사하다. 많은 제품을 생산함으로써, 바이오-리파이너리는 바이오매스 구성요소와 중간체에서 차이점을 이용하고, 최소한의 폐기물을 가지는 바이오매스 공급 원료로부터 최대한의 가치를 얻을 수 있다. 바이오매스를 포도당과 같은 당으로 전환하는 것은 이 분야에서 잘 알려져 있다(Advancing Substantiality Through Green Chemistry and Engineering, ACS Symposium Series, 823, edited by Lanky, R. L. and Anastas P.T., American Chemical Society, Washington, DC, 2002; Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th European Community Conference, edited by Grassi, G., Collina, A. and Zibetta, H., Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, 1998; Biobased Industrial products: Research and Commercialization Priorities, edited by Dale, B.E., Natural Research Council, Washington, DC, 1999; Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass, ASC Symposium 467, edited by Narayan, R., Rowell, R., Schultz, T., American Chemical Society, Washington, DC, 1991 참조).

[0011] 1960년 초기에, 일본 생물공학회사는 당과 생산된 라이신을 가지고 시작하는 박테리아 발효 기술을 발견하였다. L-라이신을 아지노모토(Ajinomoto), 교와학교(Kyowa Hakko), 세원(Sewon), 아더 다니엘 미들랜드(Arthur Daniels Midland), 제일제당(Cheil Jedang), 바스프(BASF) 및 카질(Cargill)과 같은 회사에서 생산하고 공업 자원으로 이용하였다.

[0012] α -아미노- ϵ -카프로락탐의 칠각고리를 형성하기 위하여 L-라이신의 고리화는 전에 시도된 적이 있으며 보고서는 낮은 수율을 보여주었다. 이러한 시도의 예로는 초임계 물(supercritical water) 부근에서의 반응(2003년 7월 22일 특허된 고토(Goto)의 일본 특허 제2003206276호)을 포함하거나 또는 톨루엔에 과량의 알루미늄(Al_2O_3)를 사용한 반응(Glade-Font, A., Tetrahedron Lett., 1980, 21, 2443-2446. Pellegata, R., Pinza, M.: pifferi G., Synthesis 1978, 614-616 참조)을 들 수 있다.

[0013] 본 발명은 오각 고리 내지 팔각 고리를 가지는 락탐을 형성하는 고리 아미드화 반응을 위하여 효율적인 고리화 방법을 제공한다. 고리 아미드화 후에 고리의 다른 반응기는 원한다면 제거할 수 있다. 본 발명은 탄소수가 2 내지 6개인 알코올 용매에서 수행되는 효율적인 고리 아미드화를 제공한다. 본 발명에서 유용한 아미노 작용기를 가진 카르복시산은 안정한 락탐, 바람직하게는 오각 고리 내지 팔각 고리를 가지는 락탐을 형성하기 위하여 고리화하는 반응을 향상시킨다. 아미노 작용기를 가진 카르복시산은 2개 내지 6개의 탄소를 가지는 알코올 용매에 의해 매개되는 아미드화 반응을 방해하지 않는 한 다른 작용기를 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명에 따른 L-라이신을 α -아미노- ϵ -카프로락탐으로 고리화하는 새로운 공정을 설명한다. 또한 본 발명에 따르면, α -아미노- ϵ -카프로락탐을 ϵ -카프로락탐으로 탈아미노화하는 방법을 설명한다. 하기에 한정되지 않지만 L-라이신 디히드로클로라이드, L-라이신 히드로클로라이드, L-라이신 포스페이트, L-라이신 디포스페이트, L-라이신 아세테이트 및 L-라이신과 같은 상업적으로 이용가능한 L-라이신의 재료를 사용할 수 있으며, 후속 반응을 위해 L-라이신이 적절한 상태가 되도록 하는데 필요한 단계들이 본 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 알려져 있다. 또한 상업적으로 이용가능한 라이신 재료를 사용할 수 있고 예를 들면 광학 이성질체의 분리와 다른 분리 및 정제 기술을 통해 D-라이신에서 L-라이신의 분리하는 단계가 추가될 수 있다는 것은 본 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다 할 것이다. 본 발명의 다양한 실시예에서, 고리화 반응은 수산화나트륨(NaOH)으로 라이신 히드로클로라이드를 중화한 후에 시작된다. 상기의 실시예들에서, 발생한 염화나트륨을 용액에서 침전시키고 고리화 반응이 완결된 후에 여과시켜서 제거한다. 본 발명의 다양한 실시예에서 고리화 반응 동안 생성된 물을 단-스타크 트랩(Dean-Stark trap)을 사용하여 제거할 수 있다. 본 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 알려진 증발, 결정, 증류 또는 다른 적절한 방법을 물을 제거하기 위하여 사용할 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에서, 물은 공비법(azeotrope)으로 제거될 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에서, 중화된 L-라이신을 알코올 하에서 가열할 수 있다. 본 발명의 다른 다양한 실시예에서, 중화된 L-라이신을 촉매와 알코올의 존재 하에서 가열할 수 있다. 본 발명의 실시예에서, 알코올은 탄소수가 2개 내지 6개이다.

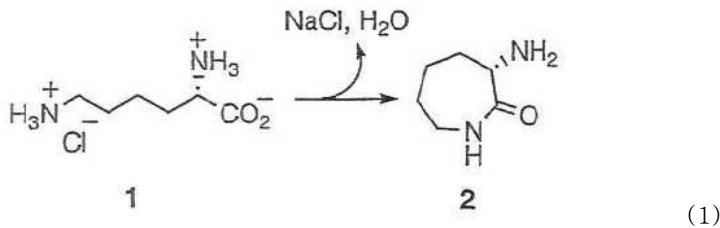
[0015] 본 발명의 알코올의 예로는 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 5개의 탄소를 가진 모노올(monols), 디올 및 트리올의 모든 이성질체, 6개의 탄소를 가진 모노올, 디올, 트리올의 모든 이성질체를 들 수 있다. 5개의 탄소를 가진 모노올, 디올 및 트리올의 예로는 1-펜탄올, 1,2-펜탄디올, 1,5-펜탄디올 등을 들 수 있으며 여기에 한정되지 않는다. 또한, 6개의 탄소를 가진 모노올, 디올 및 트리올의 예로는 1-헥산올, 1,2-헥산디올, 1,6-헥산디올 등을 들 수 있으며 여기에 한정되지 않는다. 그 밖에 2개 내지 6개의 탄소를 가지는 알코올의 예로는 글리세롤, 트리메틸올프로판(trimethylolpropane)과 펜타에리쓰리톨(pentaerythritol) 등을 들 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에서, 상기 알코올들은 하나의 히드록시기를 가질 수 있다. 본 발명의 다른 실시예들에서, 상기 알코올들은 2개의 히드록시기를 가질 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시예에서, 상기 알코올은 3개의 히드록시기를 가질 수 있다. 본 발명의 글리콜의 예로는 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜과 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol) 등이다.

[0016] 본 발명의 실시예에 있어서, 촉매는 산화알루미늄(Al_2O_3)일 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에서, 알코올 하에서 중화된 L-라이신의 가열을 환류에 의해 수행한다. 본 발명의 다양한 실시예에서, 촉매 하에서 알코올과 중화된 L-라이신의 가열을 환류에 의해 행할 수 있다. 본 발명의 어떤 실시예에서, 알코올과 함께 물을 공비법으로 제거할 수 있도록 충분히 높은 온도에서 가열한다. 본 발명의 다양한 실시예에 따르면, 가열을 99 내지 201°C에서 수행한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 알코올은 1,2-프로판디올이다. 1,2-프로판디올의 사용을 통해 더 높은 수율을 얻는 것에 더하여 바이오매스의 부산물로서 쉽게 이용할 수 있는 젓산의 수소화에 의해 상기 유기 알코올을 얻을 수 있기 때문에 상기 유기 알코올들을 바이오-리파이너리에서 쉽게 이용할 수 있다.

실시예

[0020] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세하게 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예들에 제한되는 것은 아니며, 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양한 다른 형태로 구현할 수 있을 것이다.

[0021] 다음의 실시예들은 반응식 1에 기초한 실시예들이다.



[0022]

실시예 1

[0023]

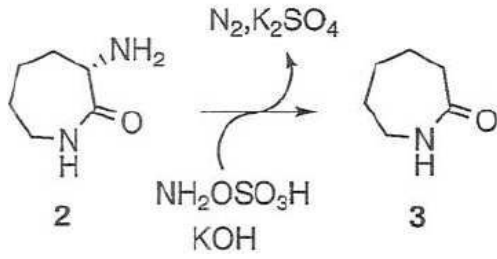
[0024] 1.2L의 헥산올, 55g(300mmol)의 L-라이신 히드록로라이드(1) 및 12g(300mmol)의 수산화나트륨(NaOH)의 교반 혼합액을 가열하여 환류시키고 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap)을 사용하여 물을 제거하였다. 상기 현탁액을 출발물질이 전부 다 소비될 때까지 8시간 동안 환류시켰다. 소비되었는지 여부는 1H NMR로 결정하였다. 상기 혼합액을 냉각하고 부산물인 염화나트륨(NaCl)을 제거하기 위하여 여과하였다. 여과액을 농축시키고 만들어진 초기의 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 물에 용해시켰다. 농축된 염산(HCl)을 첨가하고, 부분적인 농축으로 pH 6으로 산성화한 후에 결정을 상온에서 형성하여 37g의 α-아미노-ε-카프로락탐을 75%의 수율로 얻었다.

실시예 2

[0026] 1.2L의 1,2-프로판디올, 300mmol, 55g(300mmol)의 L-라이신 히드록로라이드(1) 및 12g(300mmol)의 수산화나트륨의 교반 혼합액을 가열하여 환류시켰다. 딘-스타크 트랩을 사용하여 응축된 용매의 최초 120mL를 제거하였다. 반응용액은 모든 출발물질이 소비될 때까지 2시간 동안 환류시켰다. 출발물질이 소비되었는지는 1H NMR로 확인하였다. 용액을 냉각하고 진공하에서 농축시켰다. 에탄올을 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 완전히 용해시키는데 사용하였다. 부산물 염화나트륨은 여과를 통해 제거하였다. 여과액을 농축시키고 만들어진 초기의 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 물에 용해시켰다. 농축된 염산의 첨가와 후속의 부분적인 농축으로 pH 6으로 산성화한 후, 결정을 상온에서 생성하여 36.5g의 α-아미노-ε-카프로락탐 히드록로라이드를 74%의 수율로 얻었다.

다.

- [0027] 실시예 3
- [0028] 50mmol의 L-라이신 히드로클로라이드(1)를 수산화나트륨 50mmol로 중화시킨 다음, 200mL의 에탄올을 첨가하였다. 이 혼합액을 200℃에서 8시간 동안 가열하였다. 상기의 반응으로 생산된 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 47%의 수율로 얻었다.
- [0029] 실시예 4
- [0030] 30mmol의 L-라이신 히드로클로라이드(1)를 30mmol의 수산화나트륨으로 중화시키고 120mL의 1-펜탄올을 첨가하였다. 이 혼합물을 137℃에서 가열하였고 60시간 동안 환류시켰다. 상기의 반응으로 생산된 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 93%의 수율로 얻었다.
- [0031] 실시예 5
- [0032] 30mmol의 L-라이신 히드로클로라이드(1)를 30mmol의 수산화나트륨으로 중화시키고 120mL의 1-헥산디올을 첨가하였다. 이 혼합물을 157℃로 가열하고 8시간 동안 환류시켰다. 상기의 반응으로 생산된 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 89%의 수율로 얻었다.
- [0033] 실시예 6
- [0034] 300mmol의 L-라이신 히드로클로라이드(1)를 300mmol의 수산화나트륨으로 중화시키고 1.2L의 1-헥산디올을 첨가하였다. 이 혼합물을 150℃로 가열하고 8시간 동안 환류시켰다. 상기의 반응으로 생산된 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 91%의 수율로 얻었다.
- [0035] 실시예 7
- [0036] 300mmol의 L-라이신 히드로클로라이드(1)를 300mmol의 수산화나트륨으로 중화시키고 1.2L의 1,2-프로판디올을 첨가하였다. 이 혼합물을 187℃로 가열하였고 환류를 시작할 때 용매의 10%를 제거하고 2시간 동안 환류시켰다. 상기의 반응으로 생산된 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 96%의 수율로 얻었다.
- [0037] 실시예 8
- [0038] 30mmol의 L-라이신 히드로클로라이드(1)를 30mmol의 수산화나트륨으로 중화시키고 270mmol의 산화알루미늄(Al_2O_3)을 첨가한 후 다시 120mL의 1-부탄올을 첨가하였다. 상기 혼합액을 117℃로 가열하고 6시간 동안 환류시켰다. 상기의 반응으로 생산된 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 92%의 수율로 얻었다.
- [0039] 실시예 9
- [0040] 30mmol의 L-라이신 히드로클로라이드(1)를 30mmol의 수산화나트륨으로 중화시키고 270mmol의 산화알루미늄(Al_2O_3)을 첨가한 후, 120mL의 1-펜탄올을 첨가하였다. 이 혼합물을 137℃로 가열하고 4시간 동안 환류시켰다. 상기의 반응으로 생산된 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 96%의 수율로 얻었다.
- [0041] 유기 화합물을 탈아미노화하는 방법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있다. 탈아미노화하는 공정은 반응 조건과 수율에 의존한다. 본 발명의 다양한 실시예에서 탈아미노화는 아미노 작용기를 가지는 중간체를 히드록시아민-O-설폰산(hydroxylamine-O-sulphonic acid)과 수산화칼륨(KOH) 촉매(catalysts)와 반응시켜 달성하였다. 히드록시아민-O-설폰산(NH_2OSO_3H)은 비스(히드록시암모늄 설페이트)((NH_2OH)₂ H_2SO_4)를 발연황산($H_2SO_4-SO_3$)과 반응시켜 준비할 수 있다(Matsugmun et al., Inorg. Syn. 1957, 5, 122-125 참조). 본 발명의 실시예에 따르면, 탈아미노화 반응은 상기에 설명된 고리화 반응의 완결 후에, 염화나트륨을 제거가 이어진다. 히드록시아민-O-설폰산을 사용한 탈아미노화 반응은 전에 이미 개시되었지만 ε-카프로락탐의 수율이 낮았다(Doldouras, G.A., Kollonitsch, J., J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 341-342 ; Ramamurthy, T.V., Ravi, S., Viswanathan, K.V. J. Labelled Compd. Rad., 1987, 25, 809-815 참조). 본 발명에 따르면, 상기 반응 온도는 히드록시아민-O-설폰산이 첨가되는 동안 물의 어는점보다 낮아진다. 본 발명의 다양한 실시예에서 반응 온도는 -5℃이고 본 발명의 다른 실시예에서 반응 온도는 -20℃ 정도로 낮아질 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에서 아민을 용매로 세척한다. 상기 용매는 물이거나 물과 다른 저급알코올이다. 본 발명의 다양한 실시예에서 상기 용매는 물이다. 다음은 실시예 7에서 만들어진 생성물을 사용하여 비슷한 결과물을 생산하는 반응식 2에 기초한 실시예들이다.



[0042]

[0043] 실시예 10

[0044] 20mmol, 2.56g의 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 100mL의 물에 용해시키고 용액을 -5℃로 냉각시켰다. 80mmol, 4.48g의 수산화칼륨과 40mmol, 4.52g의 히드록시아민-O-설포산을 첨가한 후에, 반응 용액을 -5℃에서 1시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 70 내지 75℃로 가열하였고 1시간 동안 상기의 온도에서 교반하였다. 용액을 다시 -5℃로 다시 냉각하고 80mmol, 4.48g의 수산화칼륨을 첨가한 후, 뒤이어 40mmol, 4.52g의 히드록시아민-O-설포산을 첨가하였다. -5℃에서 1시간 동안 교반 후에, 반응 용액을 70 내지 75℃로 가열하였고 다시 1시간 동안 교반하였다. 농축 후에, 초기의 생성물을 승화시켜서 정제하여 1.70g의 무색의 결정 ε-카프로락탐(3)을 75%의 수율로 얻었다.

[0045] 실시예 11

[0046] 상기에서 설명된 반응식 1에 의한 고리화 반응의 완결 후에, 염화나트륨을 제거하였다. 20mmol의 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 반응 챔버에 넣고 챔버의 온도를 물의 어는점 아래인 -20℃로 낮췄다. 800mmol의 수산화칼륨을 첨가하고 400mmol의 히드록시아민-O-설포산을 첨가하였다. 아민을 240mL의 물과 160mL의 메탄올을 용매로 사용하여 세척하였다. 생성물 ε-카프로락탐(3)을 승화법으로 정제하여 출발물질인 L-라이신에 대해 61%의 수율로 얻었다.

[0047] 실시예 12

[0048] 상기에서 설명된 고리화 반응 1의 완결 후에, 염화나트륨을 제거하였다. 200mmol의 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 챔버에 넣고 챔버의 온도를 물의 어는점 아래인 -20℃로 낮추었다. 800mmol의 수산화칼륨을 첨가하고 400mmol의 히드록시아민-O-설포산을 첨가하였다. 아민은 20mL의 물과 80mL의 메탄올을 용매로 사용하여 세척하였다. 생성물 ε-카프로락탐(3)을 승화에 의해 정제하여 출발물질인 L-라이신에 대해 62%의 수율로 얻었다.

[0049] 실시예 13

[0050] 상기에서 설명한 반응식 1의 고리화 반응 완결 후에, 염화나트륨을 제거하였다. 20mmol의 α-아미노-ε-카프로락탐을 반응 챔버에 넣고 챔버의 온도를 물의 어는점 아래인 -20℃로 낮췄다. 800mmol의 수산화칼륨을 첨가하고 400mmol의 히드록시아민-O-설포산을 첨가하였다. 아민을 60mL의 물과 40mL의 메탄올을 용매로 사용하여 세척하였다. 생성물 ε-카프로락탐(3)을 승화에 의해 정제하여 출발물질인 L-라이신에 대해 64%의 수율로 얻었다.

[0051] 실시예 14

[0052] 상기에서 설명된 반응식 1의 고리화 반응 완결 후에, 염화나트륨을 제거하였다. 20mmol의 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 챔버에 넣고 챔버의 온도를 물의 어는점 아래인 -20℃로 낮췄다. 160mmol의 수산화칼륨을 첨가하고 80mmol의 히드록시아민-O-설포산을 첨가하였다. 아민을 60mL의 물과 40mL의 메탄올을 용매로 사용하여 세척하였다. 생성물 ε-카프로락탐(3)을 승화에 의해 정제하여 출발물질인 L-라이신에 대해 65%의 수율로 얻었다.

[0053] 실시예 15

[0054] 상기에서 설명된 반응식 1의 고리화 반응 완결 후에, 염화나트륨을 제거하였다. 20mmol의 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 반응 챔버에 넣고 반응 챔버의 온도를 물의 어는점 아래인 -20℃로 낮췄다. 160mmol의 수산화칼륨을 첨가하고 80mmol의 히드록시아민-O-설포산을 첨가하였다. 아민을 60mL의 물과 40mL의 메탄올을 용매로 사용하여 세척하였다. 생성물 ε-카프로락탐(3)을 승화에 의해 정제하여 출발 물질인 L-라이신에 대해 70%의 수율로 얻었다.

[0055] 실시예 16

[0056] 상기에서 설명된 반응식 1의 고리화 반응 완결 후에, 염화나트륨을 제거하였다. 20mmol의 α-아미노-ε-카프로락탐(2)을 반응 챔버에 넣고, 챔버의 온도를 물의 어는점 아래인 -5℃로 낮췄다. 160mmol의 수산화칼륨을 첨가하고 80mmol의 히드록시아민-O-설피온산을 첨가하였다. 아민을 물 100mL를 용매로 사용하여 세척하였다. 생성물 ε-카프로락탐(3)을 승화에 의해 정제하여 출발물질인 L-라이신에 대해 75%의 수율로 얻었다.

[0057] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 공정이 바이오매스가 나일론 6으로 전환되는 것을 보여주는 블록도에 의해 예시되어 있다. 앞서 설명된 바와 같이, 바이오매스는 미생물, 식물 또는 동물의 성장에 의해 생산된 물질이다. 상기 바이오매스를 시스템에 공급한다. 바이오매스의 예는 농작물과 옥수수, 옥수수 껍질, 줄기(stalk), 곡물(cereal crop), 자두개자리(alfalfa), 클로버, 잘린 초목(grass clippings), 야채 찌꺼기, 밀짚, 옥수수(maize), 곡식남알, 포도, 대마, 사탕수수, 아마와 감자 같은 부산물, 삼림과 종이 제품, 톱밥 종이(sawdust paper), 셀룰로오스, 우드 펄프, 나무 조각, 제지 슬러지(pulp sludge)와 나뭇잎과 같은 부산물과 본 분야에 알려진 적합한 물질이 될 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에서, 바이오매스는 셀룰로오스를 다량 포함하는 물질일 수 있다. 본 발명의 다른 실시예에서 바이오매스는 전분을 다량 포함하는 물질일 수 있다. 또 다른 실시예에서는 바이오매스는 단계A에 나타난 바와 같이 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 목질 섬유소(lignocellulose), 식물 기름(plant oil) 및/또는 전분과 같은 성분을 생산하는 분획(fractionization) 과정을 겪을 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에서 "셀룰로오스 및/또는 전분"으로 표시된 박스는 하기에 한정되지 않지만 전분, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 목질 섬유소 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 바이오매스의 셀룰로오스 성분 및/또는 전분으로의 분리 또는 분획(fractionization)은 본 분야에 잘 알려져 있다(2000년 2월 8일 등록된 미국등록특허 제 6,022,419(Torget et al), 1991년 9월 10일 등록된 미국등록특허 제 5,047,332호(Chahal), 2001년 5월 8일 등록된 미국등록특허 제 6,228,177호 (Torget), 2003년 9월 16일 등록된 미국등록특허 제 6,620,292호(Wingerson), B.Kamm and M.Kamm, Biorefinery-Systems, Chem. Biochem. Eng.Q 18(1)1-6 2004 참조). 본 발명의 다양한 실시예에서, 단계 A를 거친 바이오매스는 셀룰로오스 성분과 전분 둘의 혼합물을 만들 수도 있다. 본 발명의 다양한 실시예에서, 바이오매스를 분리하지 않고 바이오매스는 단계 B로 직접적으로 이동할 수 있다. 도 1의 단계 B에서, 셀룰로오스 성분, 전분 또는 이들의 혼합물은 가수분해에 의해 포도당과 같은 당(sugar)으로 전환될 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에서, "당"이라고 표시된 박스는 다음에 제한되지는 않지만 포도당(glucose), 덱스트로즈(dextrose), 크실로오스(xylose), 수크로오스(sucrose), 프룩토오스(fructose), 아라비노오스(arabinose), 글리세롤, 다른 당 또는 본 분야에 알려진 폴리올(polyol) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에서, 가공되지 않은 바이오매스를 가수분해에 의해 당으로 전환할 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에서, 가수분해는 산 가수분해(acid hydrolyzation)일 수 있다. 본 발명의 다른 실시예에서, 가수분해는 효소 가수분해(enzymatic hydrolyzation)일 수 있다. 포도당과 같은 당을 생산하는 가수분해 방법은 본 분야에 잘 알려져 있다(2004년 2월 17일 등록된 미국등록특허 제 6,692, 578호(Schmidt et al), 1999년 2월 9일 등록된 미국등록특허 제 5,868,851호(Lightner), 1997년 5월 13일에 등록된 미국등록특허 제 5,628,830호 (Brink), 1988년 6월 21일에 등록된 미국등록특허 제 4,752,579호(Arena et al), 1988년 11월 29일에 등록된 미국등록특허 제 4,782,939호(Barker et al), 1993년 7월 22일에 등록된 미국등록특허 제 5,221,357호 (Brink), 1986년 10월 7일에 등록된 미국등록특허 제 4,615,742호 (Wright) 참조). 헤미셀룰로오스의 해중합(depolymerization)은 D-크실로오스와 L-아라비노오스를 생산한다. 이들을 화합물의 미생물 합성을 위한 대체 출발 물질로 사용할 수 있다. 식물 기름은 바이오매스의 또 다른 성분이다. 식물 기름의 트랜스에스테르화 반응은 바이오디젤(biodiesel)로 사용될 수 있는 에스테르화된 지방산과 글리세롤을 만들 수 있다. 상기 글리세롤은 미생물 합성에서 출발물질로 적당한 또 다른 폴리올이다. 본 발명의 다양한 실시예에서, 단계 B는 포도당을 포함하거나 또는 포함하지 않는 다른 당을 생산할 수 있다.

[0058] 1960년대 초기에, 일본 회사들은 포도당과 같은 당에서 생산된 L-라이신의 발효를 완성하였다. 인간 또는 동물과 다르게 코리네박테리아 글루타미컴 박테리아(Corynebacterium glutamicum bacterium)는 라이신을 합성할 수 있다. 전통적인 중 최적화를 통해 박테리아는 아주 많은 양의 라이신을 생산할 수 있게 된다. 생산은 코리네박테리아 글루타미컴 박테리아(Corynebacterium glutamicum bacterium)가 포도당, 사탕수수 및/또는 당밀 등의 가공되지 않은 당을 라이신으로 전환시키는 발효기에서 일어난다. 상기의 과정은 본 분야에 잘 알려져 있다(1961년 4월 11일 등록된 미국등록특허 제 2,979,439호(Kinoshita et al), 1972년 8월 29일 등록된 미국등록특허 제 3,687,810호(Kurihara et al), 1972년 12월 26일 등록된 미국등록특허 제 3, 707,441(Shiio et al), 1975년 3월 18일 등록된 미국등록특허 제 3,871,960호(Kubota et al), 1981년 6월 23일 등록된 미국등록특허 제 4,275,157호(Tosaka et al), 1986년 7월 22일에 등록된 미국등록특허 제 4,601,829호(Kaneko), 1986년 11월 18일 등록된 미국등록특허 제 4,623,623호(Nakanishi et al), 1983년 10월 25일에 등록된 미국등록특

허 제 4,411,997호(Shimazaki et al), 1990년 9월 4일 등록된 미국등록특허 제 5,954,411호(katsumata et al), 1997년 7월 22일 등록된 미국등록특허 제 5,650,304호(Ishii et al), 1993년 10월 5일 등록된 미국등록특허 제 5,250,423호(Murakami et al), 1989년 10월 29일 등록된 미국등록특허 제 4,861,722호(Sano et al), Manufacturing of Stabilised Brown Juice for L-lysine Production-from University Lab Scale over Pilot Scale to Industrial Production, M.H. Thomsen et al., Chem.Biochem, Eng.Q.18(1)37-46 (2004) 참조

[0059] pH를 4.5 내지 4.7 로 조정하기 위하여 L-라이신 용액을 10%의 염산으로 처리하여 L-라이신 히드로클로라이드를 생산하였다. 활성화된 목탄을 약 80℃로 40분 동안 가열하여 색을 제거하고 여과하였다. 걸러진 여과액을 40℃ 진공 하에서 증발시키고, 냉각시켜 24시간 내지 36시간 동안 4℃에서 유지시켰다. 침전된 결정 L-라이신 모노클로릭 어시드(L-lysine monochloric acid)를 여과로 분리하여 에탄올로 반복해서 결정화하여 정제하였다.

[0060] 단계 D는 본 발명의 상기에 설명된 것과 같이 L-라이신 히드로클로릭 어시드(L-lysine hydrochloric acid)를 α-아미노-ε-카프로락탐으로 고리화하는 단계이다. 실시예 1 내지 실시예 9와 본 분야의 통상을 지식을 가진 자에게 자명한 변형은 단계 D를 위한 조건과 반응들이다. 본 발명의 다양한 실시예에 있어서, L-라이신은 L-라이신 히드로클로라이드로 전환되지 않는다. 상기의 실시예들에서 중화 단계를 단계 D에서 생략할 수 있다. 단계 E는 여기에서 설명한 것과 같이 α-아미노-ε-카프로락탐의 ε-카프로락탐으로의 탈아미노화 단계이다. 실시예 10 내지 실시예 16과 본 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 변형은 단계 E에서 사용될 수 있는 반응들이다.

[0061] 단계 F는 ε-카프로락탐의 나일론 6으로의 중합단계이다. 이 반응을 1938년 1월 28일 독일의 IG Farben의 Paul Schlack가 개발하였다. 이 반응은 ε-카프로락탐 단량체의 개환중합으로, 상기 반응은 ε-카프로락탐을 0.3% 내지 10%의 물 존재하에서 250℃로 가열하여 행한다. 상기 반응들은 1938년 12월 27일 등록된 Schlack의 미국등록특허 제 2,142,007호와 1941년 5월 6일 등록된 Schlack의 미국등록특허 제2,241,321에 개시되어 있다. ε-카프로락탐의 나일론 6으로의 중합은 본 분야에서 잘 알려져 있다. 상기 중합의 제한되지 않는 예는 다음과 같다; 나일론 6을 가열된 수직 플로우 파이프(a heated vertical flow pipe)인 VK 튜브("simplified continuous"를 의미하는 독일식 표현 "vereinfacht Kontinuierlich"의 축약형)를 주로 사용하여 카프로락탐의 가수 중합으로 생산할 수 있다. 0.3 내지 0.5%의 물, 쇠 길이 조절자(chain length regulator) 그리고 필요하다면 염소제(dulling agent)와 함께 용해된 카프로락탐을 위에서 투입하여 용해된 중합체가 반응기 아래로 나온다. 전형적으로 VK 튜브는 반응기를 따라 온도 프로파일을 설정하는 3개의 열교환기를 갖추고 있다. VK 튜브는 아래쪽의 플러그 플로우(plug flow) 부분과 위쪽의 혼합/증발 부분으로 이루어져 있다. 위쪽의 기능은 반응 물질(mass)을 가열하고 과량의 물을 증발시켜 용해된 중합체 속에 총 물의 양을 설정하는 것이다. 흡열 반응인 카프로락탐 개환 반응이 시작되고 발열반응인 첨가중합과 다중축합이 이어진다. 중앙열교환기는 온도를 조정하고 튜브 교차 부분에 대해 온도를 균일화한다. 중앙 열교환기를 통과한 후에, 반응열 때문에 270 내지 280℃로 온도가 상승한다. 바닥의 열교환기는 240 내지 250℃로 온도를 떨어뜨리고 그 결과 평형에서 더 높은 정도의 중합을 달성한다. 동시에 카프로락탐의 나일론 6으로의 더 많은 정도의 전환이 이루어진다. 특히 튜브 교차 부분에 머무르는 시간을 일정하게 하기 위해서 계획된 투입량이 적용된다. 튜브에서 평균적으로 머무르는 시간은 16시간 내지 20시간일 수 있다. 단일 단계 공정에서 2.4 내지 2.8의 평균 용액 점도를 가진다 (용매:96%의 황산, 농도:1g/100mL, 온도:25℃). 최대 수용능력은 130톤/일이다. 두 단계로 이루어지는 기술에서, 압력과 높은 수분 함량 하에서 작동하는 프리폴리머라이저(prepolymerizer)후에 대기압 또는 진공 하에서 작용하는 마지막 VK 폴리머라이저(polymerizer)가 이어진다. 프리폴리머라이저(prepolymerizer)가 있는 조건 아래서 카프로락탐의 개환 반응의 높은 반응 속도는 짧은 체류 시간(residence time)을 가능하게 하여 공정을 300톤/일의 높은 처리속도에 적합하도록 만든다.

[0062] 도 1에 설명 본 발명의 다양한 실시예의 공정에 있어서, 단계 E의 부산물인 아민을 재순환시켜 질소를 발효를 위한 영양분으로 단계 C에 첨가하는 단계가 추가될 수 있다. 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 단계 E의 부산물인 아민을 재순환시켜 질소가 발효를 위한 영양분으로 단계 B에 첨가될 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시예에 있어서, 본 분야의 통상의 지식을 가진 자는 라이신의 모노포스페이트 또는 디포스페이트의 염을 침전시킬 수 있다. 상기의 암모니아처럼 단계 E에서 온 라이신 포스페이트의 고리화동안 만들어진 소듐 포스페이트 염(단일염기 또는 이염기)이 재순환되어 인이 발효를 위한 영양분으로 단계 C에 첨가될 수 있다.

[0063] 본 발명의 다양한 실시예에서 바이오매스의 일부분을 젓당으로 전환하고 단계 D에서 사용할 수 있는 1,2-프로판디올로 수소화시킬 수 있다. 바이오매스를 가지고 젓당으로 전환시키는 과정은 본 분야에 잘 알려져 있다 (2002년 7월 11에 등록된 Zhang et al의 미국등록특허 제 6,403,844호, 1990년 10월 16일에 등록된 Hang의 미국등록특허 제 4,963,486호, 1993년 1월 5일에 등록된 Kampen의 미국등록특허 제 5,177,009호, 2003년 8월 26

일에 등록된 Blank의 미국등록특허 제6,610,530호, 1998년 8월 25일에 등록된 Pacatagio의 미국등록특허 제 5,798,237호, 1996년 10월 14일에 등록된 Kumm의 미국등록특허 제 4,617,090호, Zhang, Z; Jackson, J.E.; Miller, D.J. Appl. Catal. A-Gen. 2001, 219, 89-98, Zhang, Z; Jackson, J.E.; Miller, Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 691-696 참조).

[0064] 여기에 설명된 실시예들은 예시적인 것이며 본 발명의 장치, 시스템, 조성물, 물질 또는 방법을 한정하려는 것은 아니다. 특정 실시예, 장치, 시스템, 조성물, 물질과 방법에 있어서의 동등한 변화, 변경, 다양화는 실질적으로 비슷한 변화를 가지는 본 발명의 범위에 포함된다. 그런 변화, 변경 또는 다양화는 본 발명의 본질과 범위를 변경하려는 것은 아니다. 또한 여기에 인용된 출판물, 논문, 팜플릿과 제품 정보뿐만 아니라 모든 인용 참조들은 본 발명에 모두 포함될 수 있다.

산업상 이용 가능성

[0065] 본 발명은 천연 제품에서 ϵ -카프로락탐을 생산하는 새로운 방법을 발명하였다. 이 방법은 나일론 6의 전구체로서 필요한 ϵ -카프로락탐을 생산하는 새로운 방법으로 L-라이신을 사용한다. 본 발명에 따르면, L-라이신을 α -아미노- ϵ -카프로락탐으로 고리화하는 새로운 공정을 설명한다. 또한 본 발명에 따르면, α -아미노- ϵ -카프로락탐을 ϵ -카프로락탐으로 탈아미노화하는 방법을 설명한다.

[0066] 이상 본 발명의 바람직한 실시예들을 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 본 발명은 발명의 상세한 설명과 첨부된 도면을 통하여 더 완전히 이해될 수 있을 것이다.

[0018] 도 1은 바이오매스를 나일론 6으로 전환하는 공정을 보여주는 블록도(block diagram)이다.

[0019] 상기 도면은 본 발명의 실시예의 목적을 위하여 본 발명의 일반적인 특징을 예시하기 위한 것이다. 상기 도면은 어떤 주어진 실시예를 정확하게 반영하는 것은 아니며 본 발명의 범위에 있는 특정 실시예를 한정하거나 제한하려는 것은 아니다.

도면

도면1

