



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0087245
(43) 공개일자 2014년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/80 (2006.01) C07C 31/20 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0156717
(22) 출원일자 2012년12월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
권은수
경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성종합기술원 내 삼성석유화학
권혜림
경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성종합기술원 내 삼성석유화학
이무호
경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성종합기술원 내 삼성석유화학
(74) 대리인
팬코리아특허법인

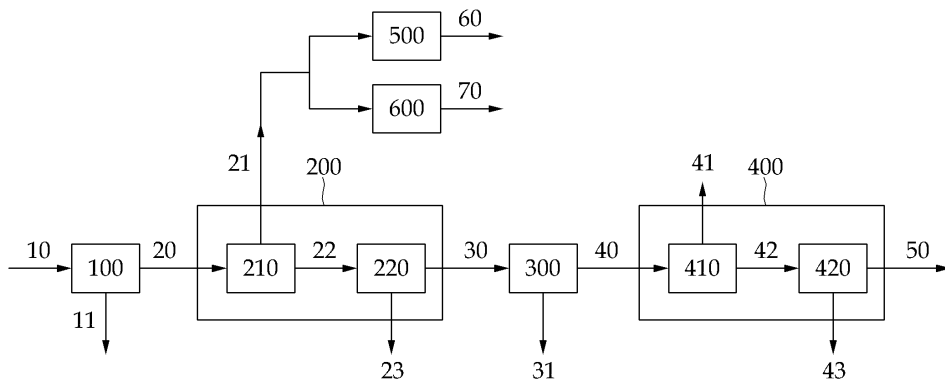
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 1,3-프로판디올의 정제방법, 유기산 에스테르의 제조방법, 및 유기산의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올을 정제하는 방법과, 상기 방법에 의해 1,3-프로판디올의 정제시 제거되는 유기산염을 이용하여 유기산 에스테르 및 유기산을 제조하는 방법에 대한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

1,3-프로판디올을 함유하는 발효액으로부터 고형분을 제거하여 1,3-프로판디올-함유 용액을 수득하는 제1 단계;
 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 통해, 상기 1,3-프로판디올-함유 용액으로부터 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질 및 고비점의 물질을 제거하여, 조질 1,3-프로판디올을 수득하는 제2 단계; 및
 상기 조질 1,3-프로판디올을 이온교환수지와 접촉시켜 상기 조질 1,3-프로판디올으로부터 유기산염을 제거하여, 1,3-프로판디올을 수득하는 제3 단계;
 를 포함하는 1,3-프로판디올의 정제방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 통해, 상기 제3단계에서 수득되는 1,3-프로판디올로부터 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질 및 고비점의 물질을 제거하여 상기 제3 단계에서 수득되는 1,3-프로판디올보다 순도가 더 높은 1,3-프로판디올을 수득하는 제4 단계를 추가적으로 포함하는 1,3-프로판디올의 정제방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 제1 단계에서 고형분 제거 후,
 10 내지 300 torr의 압력 조건하에서 상기 1,3-프로판디올-함유 용액으로부터 물을 제거하는 단계를 더 포함하는 것이 특징인 1,3-프로판디올의 정제방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 제2 단계에서 증류칼럼의 적어도 하나는 1,3-프로판디올 보다 저비점의 물질을 제거하고, 적어도 다른 하나는 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 제거하는 것이 특징인 1,3-프로판디올의 정제방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 제2 단계는,
 제1 증류 칼럼을 통해 상기 1,3-프로판디올-함유 용액을 증류하여 상기 제1 증류 칼럼의 상단으로 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 회수하고, 상기 저비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올-함유 혼합물을 상기 제1 증류 칼럼의 하단으로 회수하는 단계; 및
 상기 제1 증류 칼럼의 하단으로 회수된 1,3-프로판디올-함유 혼합물을 제2 증류 칼럼을 통해 증류하여, 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 상기 제2 증류 칼럼의 하단으로 회수하고, 상기 고비점 물질이 제거된 조질 1,3-프로판디올을 상기 제2 증류 칼럼의 상단으로 회수하는 단계
 를 포함하는 것이 특징인 1,3-프로판디올의 정제방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 제3 단계에서의 상기 조질 1,3-프로판디올과 상기 이온교환수지의 접촉은 양이온 교환수지와 음이온 교환수지의 순차적인 접촉인 것이 특징인 1,3-프로판디올의 정제방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제3 단계에서의 상기 조질 1,3-프로판디올과 상기 이온교환수지의 접촉은 강산성 양이온 교환수지, 약염기성 음이온 교환수지, 강산성 양이온 교환수지, 강염기성 음이온 교환수지의 순차적인 접촉인 것이 특징인 1,3-프로판디올의 정제방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제3 단계에서 상기 이온교환수지와와의 접촉 이전에, 상기 조질 1,3-프로판디올에 물을 추가하는 것이 특징인 1,3-프로판디올의 정제방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제3 단계에서 상기 이온교환수지와와의 접촉 이후,
 상기 1,3-프로판디올로부터 물을 제거하는 단계를 더 포함하는 것이 특징인 1,3-프로판디올의 정제방법.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 제4 단계에서 증류칼럼의 적어도 하나는 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 제거하고, 적어도 다른 하나는 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 제거하는 것이 특징인 1,3-프로판디올의 정제방법.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 제4 단계는,
 제3 증류 칼럼을 통해 제3 단계에서 수득된 1,3-프로판디올을 증류하여 제3 증류 칼럼의 상단으로 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 회수하고, 상기 저비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올을 상기 제3 증류 칼럼의 하단으로 회수하는 단계; 및
 상기 제3 증류 칼럼의 하단으로 회수된, 저비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올을 제4 증류 칼럼을 통해 증류하여, 상기 제4 증류 칼럼의 하단으로 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 회수하고, 상기 제4 증류 칼럼의 상단으로 상기 제3 단계에서 수득된 1,3-프로판디올보다 순도가 더 높은 1,3-프로판디올을 회수하는 단계를 포함하는 것이 특징인 1,3-프로판디올의 정제방법.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 1,3-프로판디올의 정제방법에 의해 제거되는 저비점의 물질을 산촉매하에서 알코올과 에스테르화 반응시키는 단계를 포함하는 유기산 에스테르의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 유기산 에스테르는 부틸산 에스테르 또는 아세트산 에스테르인 것이 특징인 유기산 에스테르의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 1,3-프로판디올의 정제방법에 의해 제거되는 저비점의 물질을 양이온 교환수지와 접촉시키거나, 또는 무기산과 반응시킨 후 유기산을 회수하는 단계를 포함하는 유기산의 제조방법.

법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 유기산은 부틸산 또는 아세트산인 것이 특징인 유기산의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올을 정제하는 방법과, 상기 방법에 의해 1,3-프로판디올의 정제시 제거되는 유기산염을 이용하여 유기산 에스테르 및 유기산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 1,3-프로판디올(1,3-propanediol, 1,3-PDO)은 폴리에스테르, 폴리우레탄 등의 고분자를 생산하는 원료로 사용된다. 이러한 1,3-프로판디올은 화학적 방법 또는 생물학적 방법에 의해 생산될 수 있다. 탄소원으로 재생 가능한 원료를 사용할 수 있고, 제조 원가도 낮기 때문에, 현재 상업적으로는 생물학적 방법을 이용하여 1,3-프로판디올을 생산하고 있다. 상기 재생 가능한 원료로는 글루코스 등의 당류나, 글리세롤 등이 있다. 특히, 글리세롤의 경우, 최근 바이오 디젤을 생산하는 공정에서 부산물로 다량 생성되고 있다. 따라서, 최근 저가의 폐글리세롤을 탄소원으로 이용하여 미생물을 발효하여 1,3-프로판디올을 생산하는 기술이 개발되어 왔다.

[0003] 생물학적 방법으로 1,3-프로판디올을 제조할 경우, 1,3-프로판디올이 함유된 발효액은 1,3-프로판디올 뿐만 아니라, 1,3-프로판디올을 생성하는 균주, 이러한 균주가 대사활동을 통해 생산한 다양한 종류의 유기 불순물도 함께 함유하고 있다. 다만, 발효액으로부터 분리된 1,3-프로판디올에 유기 불순물이 잔존할 경우, 폴리에스테르와 같은 고분자의 중합시 색상과 중합도가 감소하는 원인이 되기 때문에, 발효액으로부터 1,3-프로판디올을 분리할 때 유기 불순물을 최대한 제거하는 것이 바람직하다.

[0004] 대한민국 등록특허 제10-94018호, 대한민국 공개특허 제10-2012-0008746호, 대한민국 공개특허 제10-2011-0065708호에는 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올을 추출을 이용하여 정제하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 추출 용매에 대한 유기 불순물과 1,3-프로판디올의 용해도 차이를 이용하여 정제하는 것으로서, 추출 효율이 낮기 때문에, 유기 불순물이 완전히 제거되지 않고, 추출 용매를 재생하는데 많은 비용이 소요된다.

[0005] 미국 등록특허 제7,488,855호에는 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올을 추출 및 크로마토그래피를 이용하여 정제하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 추출 효율이 낮고 유기 불순물을 제거하기 위해 적용한 크로마토그래피를 실제 공정에 적용시키기 어렵다는 문제점이 있다.

[0006] 미국 등록특허 제6,361,983호에는 생물학적 방법으로 제조된 1,3-프로판디올의 pH를 조절하여 정제하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 발효액에 염기를 첨가하여 발효액의 pH를 10.5 이상으로 조절한 후 증류를 통해 정제하는 방식으로서, 다량의 염기가 첨가되기 때문에, 많은 금속염이 잔존하여 1,3-프로판디올의 수율이 낮은 문제가 있다.

[0007] 미국 등록특허 제6,428,992호에는 글루코스를 탄소원으로 하여 생물학적 방법으로 제조된 1,3-프로판디올을 이온교환수지를 이용하여 정제하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 1,3-프로판디올이 함유된 발효액을 여과한 후 양이온 교환수지를 통과시켜 유기 불순물을 제거하는 방법이다. 다만, 상기 방법은 양이온교환수지의 양이온으로 납, 철, 아연 등을 이용하기 때문에, 인체에 유해하며, 또한 이온교환수지의 재생시 납, 철, 아연 등이 과량으로 사용되고 폐수로 버려지기 때문에, 상업화하기 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 1,3-프로판디올을 생성할 수 있는 균주의 발효액으로부터 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올을 경제적이면서도 간단한 공정으로 분리하고 정제하여 고순도의 1,3-프로판디올을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또, 본 발명의 다른 목적은 상기 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올의 정제시 제거되는 유기산염을 회수하여

유기산 또는 유기산 에스테르로 전환시키는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 1,3-프로판디올을 함유하는 발효액으로부터 고형분을 제거하여 1,3-프로판디올-함유 용액을 수득하는 제1 단계; 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 통해, 상기 1,3-프로판디올-함유 용액으로부터 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질 및 고비점의 물질을 제거하여, 조질 1,3-프로판디올을 수득하는 제2 단계; 및 상기 조질 1,3-프로판디올을 이온교환수지와 접촉시켜 상기 조질 1,3-프로판디올으로부터 유기산염을 제거하여, 1,3-프로판디올을 수득하는 제3 단계를 포함하는 1,3-프로판디올의 정제 방법을 제공한다.
- [0011] 상기 방법은 제3 단계 이후, 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 통해, 상기 1,3-프로판디올로부터 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질 및 고비점의 물질을 제거하여 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올보다 순도가 더 높은 1,3-프로판디올을 수득하는 제4 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 방법은, 상기 제1 단계에서 고형분 제거 후, 10 내지 300 torr의 압력 조건하에서 상기 1,3-프로판디올-함유 용액으로부터 물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0013] 또, 상기 제2 단계는 2개 또는 그 이상의 증류칼럼을 사용하여, 증류칼럼의 적어도 하나는 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 제거하고, 적어도 다른 하나는 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 제거한다.
- [0014] 또한, 상기 제3 단계에서의 상기 조질 1,3-프로판디올과 상기 이온교환수지의 접촉은 양이온 교환수지 및 음이온 교환수지의 순차적인 접촉일 수 있다.
- [0015] 그리고, 상기 제3 단계에서 상기 이온교환수지와 접촉 이전에, 상기 조질 1,3-프로판디올에 물을 추가할 수 있다.
- [0016] 또, 상기 제3 단계에서 상기 이온교환수지와 접촉 이후, 상기 1,3-프로판디올로부터 물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 제4 단계는, 1,3-프로판디올을 더욱 더 정제하기 위하여 2개 또는 그 이상의 증류칼럼을 사용하여, 증류칼럼의 적어도 하나는 1,3-프로판디올 보다 저비점의 물질을 제거하고, 적어도 다른 하나는 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 제거한다.
- [0018] 게다가, 본 발명은 전술한 1,3-프로판디올의 정제방법에 의해 제거되는 저비점의 물질을 산촉매하에서 알코올과 에스테르화 반응시키는 단계를 포함하는 유기산 에스테르의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 상기 유기산 에스테르의 제조방법은 a) 1,3-프로판디올을 함유하는 발효액으로부터 고형분을 제거하여 1,3-프로판디올-함유 용액을 형성하는 단계; b) 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 통해, 상기 1,3-프로판디올-함유 용액부터 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질 및 고비점의 물질을 제거하여, 조질 1,3-프로판디올을 형성하는 단계; c) 상기 제거되는 저비점 물질에서 물을 제거하는 단계; d) 상기 물이 제거된 저비점 물질을 산촉매하에서 알코올과 에스테르화 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0020] 상기 유기산 에스테르는 부틸산 에스테르 또는 아세트산 에스테르인 것이 바람직하다.
- [0021] 아울러, 본 발명은 전술한 1,3-프로판디올의 정제방법에 의해 제거되는 저비점의 물질을 양이온 교환수지와 접촉시키거나, 또는 상기 저비점 물질을 무기산과 반응시켜 저비점 물질 중 유기산염을 유기산으로 전환시키는 단계를 포함하는 유기산의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 상기 유기산의 제조방법은 a) 1,3-프로판디올을 함유하는 발효액으로부터 고형분을 제거하여 1,3-프로판디올-함유 용액을 형성하는 단계; b) 2개 이상의 증류 칼럼을 통해, 상기 1,3-프로판디올-함유 용액부터 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질 및 고비점의 물질을 제거하여, 조질 1,3-프로판디올을 형성하는 단계; c) 상기 저비점 물질을 양이온 교환수지와 접촉시키거나, 또는 상기 저비점 물질을 무기산과 반응시켜 저비점 물질 중 유기산염을 유기산으로 전환시키는 단계를 포함한다.
- [0023] 상기 유기산은 부틸산 또는 아세트산인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명은 경제적이면서도 간단한 공정으로 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올을 발효액으로부터 분리하고 정제함으로써, 고순도의 1,3-프로판디올을 고수율로 얻을 수 있다.

[0025] 또, 본 발명은 발효액에서 고형분을 제거하여 얻은 1,3-프로판디올-함유 용액을 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼, 및 이온교환수지를 순차적으로 통과시킴으로써, 대부분의 유기 불순물이 상기 증류 칼럼에 의해 제거되기 때문에, 이온교환수지의 사용량이 감소되면서, 이온교환수지의 사용 수명이 증가될 수 있어, 이온교환수지의 사용 비용 및 재생 비용을 절감할 수 있다.

[0026] 또한, 글리세롤로부터 1,3-프로판디올을 생산하는 경우 경제적 생산을 위하여 조글리세린을 탄소원으로 사용할 수 있는데, 이러한 경우에도 본 발명은 저순도 원료에서 유래되는 다양한 불순물과 금속이온을 이온교환수지 전에 증류를 통해 제거할 수 있으므로 이온교환수지의 오염을 방지할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 종래 1,3-프로판디올의 정제방법에서는 폐기물로 버려지던 유기산염을 증류를 통해 용이하게 회수하여 재활용함으로써, 경제적으로 유기산 또는 유기산 에스테르를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따라 발효액으로부터 1,3-프로판디올을 분리하고 정제하는 공정을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0030] 본 발명에서 "생물학적으로 제조된"이란, 1,3-프로판디올이 특히 세균, 효모, 진균 및 다른 미생물의 균주를 포함, 살아있는 유기체의 하나 이상의 종 또는 균주에 의해 합성되는 것을 의미한다.

<생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올의 정제방법>

[0032] 본 발명은 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올을 정제하는 방법으로서, 1,3-프로판디올을 함유하는 발효액으로부터 고형분을 제거한 후, 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼, 및 이온교환수지, 선택적으로 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 순차적으로 연속 통과시킴으로써, 유기 불순물이 효과적으로 제거되어 1,3-프로판디올의 순도 및 수율이 향상될 수 있다.

[0033] 구체적으로, 본 발명은 a) 1,3-프로판디올을 함유하는 발효액으로부터 고형분을 제거하여 1,3-프로판디올-함유 용액을 수득하는 제1 단계; b) 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 통해, 상기 1,3-프로판디올-함유 용액으로부터 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질 및 고비점의 물질을 제거하여, 조질 1,3-프로판디올(crude 1,3-propanediol)을 수득하는 제2 단계; c) 상기 조질 1,3-프로판디올을 이온교환수지와 접촉시켜 상기 조질 1,3-프로판디올로부터 유기산염을 제거하여, 1,3-프로판디올을 수득하는 제3 단계를 포함하는 방법을 통해 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올을 효과적으로 정제할 수 있다.

[0034] 또한, 상기 방법은 제3 단계 이후에, 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 통해, 상기 1,3-프로판디올로부터 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질 및 고비점의 물질을 제거하여 상기 제3 단계에서 수득하는 1,3-프로판디올보다 순도가 더 높은 1,3-프로판디올을 수득하는 제4 단계를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0035] 이하, 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올을 정제하는 방법의 각 단계에 대하여 설명한다.

1) 고형분 제거 단계

[0037] 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올을 함유하는 발효액으로부터 고형분을 제거하여, 1,3-프로판디올-함유 용액을 얻는다(이하, '제1 단계').

[0038] 본 발명에서 사용되는 발효액은 1,3-프로판디올을 생성할 수 있는 미생물을 배양하여 얻을 수 있는 것이라면, 특별히 제한되지 않는다.

[0039] 상기 미생물은 천연 또는 재조합 방법으로 1,3-프로판디올을 생성할 수 있다. 상기 미생물의 예로는 클렙시에라 뉴모니에(*Klebsiella pneumoniae*), 클렙시에라 옥시토카(*Klebsiella oxytoca*), 엔테로박터 아글로메란스(*Enterobacter agglomerans*), 클로스트리디움 부티리쿰(*Clostridium butyricum*), 시트로박터 프레운디이(*Citrobacter freundii*), 재조합 대장균, 재조합 클로스트리디움 아세토부티리쿰 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다(US 6,013,494, US 6,136,576, US 20100137655).

[0040] 이러한 미생물은 글리세롤, 포도당 등과 같은 탄소원을 분해하여, 1,3-프로판디올과 더불어, 아세트산, 부티르

산(butyric acid), 락틱산 등의 유기산류를 부산물로 생산한다. 따라서, 본 발명의 발효액은 헤리된 1,3-프로판디올 이외, 아세트산, 부티르산(butyric acid), 락틱산 등의 유기산류, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ 등의 양이온, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- 등의 음이온을 포함하고, 또 물, 글리세롤, 글루코스, 단백질 등도 포함한다.

- [0041] 상기 발효액 내 1,3-프로판디올의 함량(농도)은 특별히 제한되지 않으나, 20 내지 200 g/L 범위, 바람직하게 20 내지 150 g/L 범위일 수 있다. 경우에 따라서, 상기 발효액은 농축 발효액일 수 있으며, 이러한 농축 발효액 내 1,3-프로판디올의 함량(농도)은 50 g/L 이상, 바람직하게는 100 내지 500 g/L일 수 있다.
- [0042] 상기 발효액의 pH는 특별히 한정되지 않으나, 균주의 적절할 성장을 위하여 산 또는 염기를 투입하여 발효액의 pH를 6 내지 7 정도로 조절할 수 있다. 이때, 발효액 내 유기산류나 일부 금속 양이온은 산 또는 염기와 반응하여 유기산염이나 금속염으로 전환되어 발효액에 존재할 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 사용 가능한 산으로는 당 업계에 산으로 알려진 물질이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 황산, 염산, 인산, 질산, 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 상기 염기로는 당 업계에 염기로 알려진 물질이라면 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 암모니아 가스, 수산화칼슘($Ca(OH)_2$), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 탄산칼슘($CaCO_3$), 탄산마그네슘($MgCO_3$) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [0044] 상기와 같이 준비된 발효액, 즉 생물학적으로 제조된 1,3-프로판디올이 함유된 발효액(이하, '1,3-프로판디올-함유 발효액')(10)을, 도 1에 도시된 바와 같이, 고휘분 제거 영역(100)에 공급하면, 원심분리 방법 및/또는 여과 방법에 의해 상기 발효액(10) 내 고휘분(11)과 1,3-프로판디올-함유 용액(20)이 분리되고, 분리된 고휘분(11)을 제거함으로써, 1,3-프로판디올-함유 용액(20)이 형성된다.
- [0045] 상기 고휘분(11)은 세포 바이오매스, 고분자량 물질 등의 불순물을 포함한다.
- [0046] 상기 원심분리 방법은 회전에 의한 원심력을 이용하여 발효액 내 고휘분과 1,3-프로판디올-함유 용액을 밀도차에 의해 분리하는 방법으로서, 이러한 원심분리에 사용되는 장치의 예로는 원심침강기, 원심여과기 등이 있다. 이러한 원심분리 방법은 여과 방법과 함께 행해질 수 있다.
- [0047] 또, 상기 여과 방법은 발효액을 다공성 여과재를 통과시킴으로써, 고휘분은 여과재의 표면이나 내부에 퇴적시키고, 1,3-프로판디올-함유 용액은 투과시켜 양자를 분리하는 방법으로서, 상기 다공성 여과재의 예로는 필터, 막 여과 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이러한 다공성 여과재를 이용하는 여과 과정은 1회 또는 2회 이상, 바람직하게는 3회 수행할 수 있다.
- [0048] 예를 들어, 1,3-프로판디올이 함유된 발효액(10)을 0.22 μm 의 필터에 투입하여 상기 발효액에서 세포 바이오매스를 제거한 다음, 10,000 달톤의 분자량 분리점(cutoff)을 갖는 막여과, 및 1,000 달톤의 분자량 분리점을 갖는 막여과를 순차적으로 이용하여 고분자량 물질 등의 불순물을 제거할 수 있다. 경우에 따라, 400 달톤 이하의 분자량 분리점을 갖는 막여과를 추가로 이용할 수 있으며, 또한 필요한 경우 원심분리에 의해 상기 세포 바이오매스를 제거하거나 또는 고분자량 물질 등의 불순물을 제거할 수 있다.
- [0049] 한편, 본 발명은 상기 제1 단계 후, 상기 제1 단계에서 얻은 1,3-프로판디올-함유 용액(20)에서 물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다(미도시됨). 상기 제1 단계에서 얻은 1,3-프로판디올-함유 용액(20)은 물을 약 90 중량%의 함량으로 포함하고 있다. 따라서, 다음 공정인 증류에 소요되는 에너지를 최소화하기 위하여 상기 1,3-프로판디올-함유 용액 내 물의 함량을 줄이는 것이 바람직하며, 1,3-프로판디올-함유 용액의 증량을 기준으로 30 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하가 되도록 물을 제거하는 것이 적절하다.
- [0050] 상기 1,3-프로판디올-함유 용액(20)에서 물을 제거하는 방법으로는 당 업계에서 용액 내 물의 함량을 감소시킬 수 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 1,3-프로판디올-함유 용액 내 물을 증발기를 이용하여 제거할 수 있다.
- [0051] 상기 물을 제거하는 단계는 압력 및 온도가 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게 10 내지 300 torr, 더 바람직하게 10 내지 200 torr의 압력하에서 바람직하게 40 내지 120 $^{\circ}C$, 더 바람직하게 50 내지 100 $^{\circ}C$ 의 온도로 수행될 경우, 1,3-프로판디올의 증류 없이 물이 증발시킬 수 있다. 이때, 증발기 등을 통해 배출되는 수증기의 열은 열교환기로 회수되어 사용되거나, 고온스팀에 사용될 수 있어 에너지 비용을 절감할 수 있다.
- [0052] 이러한 물 제거 단계를 통해 물이 제거되어, 제1 증류 영역(100)으로 이송되는 1,3-프로판디올-함유 용액은 1,3-프로판디올, 유기산(유기산염), 양이온(금속염), 잔량의 물을 포함한다.

- [0053] 2) 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 이용한 제1 증류 단계
- [0054] 상기 제1 단계에서 얻은 1,3-프로판디올-함유 용액(20)은 2개 또는 그 이상의 증류칼럼을 사용하여, 증류 칼럼 중 하나 또는 그 이상은 1,3-프로판디올 보다 저비점의 물질을 제거하고, 증류 칼럼 중 다른 하나 또는 그 이상은 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 제거한다(이하, '제2 단계').
- [0055] 구체적으로, 제1 증류 칼럼을 통해 상기 1,3-프로판디올-함유 용액을 증류하여 상기 제1 증류 칼럼의 상단으로 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 회수하고, 상기 저비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올-함유 혼합물을 상기 제1 증류 칼럼의 하단으로 회수하는 단계; 및 상기 제1 증류 칼럼의 하단으로 회수된 1,3-프로판디올-함유 혼합물을 제2 증류 칼럼을 통해 증류하여, 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 상기 제2 증류 칼럼의 하단으로 회수하고, 상기 고비점 물질이 제거된 조질 1,3-프로판디올을 상기 제2 증류 칼럼의 상단으로 회수하는 단계를 포함한다.
- [0056] 또는 역으로, 제1 증류 칼럼을 통해 상기 1,3-프로판디올-함유 용액을 증류하여 상기 제1 증류 칼럼의 하단으로 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 회수하고, 상기 고비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올-함유 혼합물을 상기 제1 증류 칼럼의 상단으로 회수하는 단계; 및 상기 제1 증류 칼럼의 상단으로 회수된 1,3-프로판디올-함유 혼합물을 제2 증류 칼럼을 통해 증류하여, 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 상기 제2 증류 칼럼의 상단으로 회수하고, 상기 저비점 물질이 제거된 조질 1,3-프로판디올을 상기 제2 증류 칼럼의 하단으로 회수하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0057] 본 발명이 일례에서, 상기 제1 단계에서 얻은 1,3-프로판디올-함유 용액(20)은 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 이용하는 제1 증류 영역(200)으로 이송되고, 제1 증류 영역(200)에서 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 통해 증류된다. 이 경우, 상기 1,3-프로판디올-함유 용액(20)에서 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질(21), 고비점의 물질(23)이 순차적으로 제거되어, 조질 1,3-프로판디올(30)을 얻을 수 있고, 이후 상기 조질 1,3-프로판디올(30)은 이온교환수지를 이용하는 이온교환 영역(300)으로 이송된다.
- [0058] 상기 고형분 제거 영역(100)에서 제1 증류 영역(200)으로 이송된 상기 제1 단계의 1,3-프로판디올-함유 용액(20)은 1,3-프로판디올과 물 이외에, 글리세린, 유기산염, 금속염 등의 유기 불순물을 포함한다. 상기 유기 불순물 중 일부는 1,3-프로판디올보다 비점이 낮은 물질, 즉 저비점 물질이며, 나머지는 1,3-프로판디올보다 비점이 높은 물질, 즉 고비점 물질이다. 예를 들어, 물 및 유기산염 등은 저비점 물질이고, 글리세린, 금속염 등은 고비점 물질이다. 따라서, 본 제2 단계에서는 상기 1,3-프로판디올-함유 용액 내 물질들 간의 비점 차이를 이용하여 각 물질을 분리하여, 용액 내 유기 불순물을 제거할 수 있다.
- [0059] 상기 제1 증류 영역(200)은 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 포함하며, 예를 들어 제1 증류 칼럼(210) 및 제2 증류 칼럼(220)을 포함할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일례에서, 상기 제1 증류 칼럼(210)은 1,3-프로판디올-함유 용액에서 1,3-프로판디올보다 비점이 낮은 물질을 제거하는 부분이다.
- [0061] 구체적으로, 상기 1,3-프로판디올-함유 용액(20)이 제1 증류 영역(200) 내 제1 증류 칼럼(210)으로 이송되면, 상기 1,3-프로판디올-함유 용액(20)은 제1 증류 칼럼(210)에 의해 증류되고, 이때 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질(21)이 주로 기화되어 상기 제1 증류 칼럼(210)의 상단으로 회수된다. 상기 저비점 물질(21)은 물 및 유기산염 등이 있다. 이렇게 저비점 물질(21)이 제거되면, 제1 증류 칼럼(210)의 하단부에는 1,3-프로판디올과 함께 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질(예컨대, 글리세린, 금속염 등)을 포함하는 1,3-프로판디올-함유 혼합물(22)이 남아 있고, 이러한 1,3-프로판디올-함유 혼합물(22)은 제1 증류 칼럼(210)의 하단으로 회수되어 제2 증류 칼럼(220)으로 이송된다.
- [0062] 상기 제1 증류 칼럼의 상단으로 회수되는 물질은 대부분이 저비점 물질인 물, 유기산염 등이며, 소량의 1,3-프로판디올도 회수된다.
- [0063] 상기 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 제거하는 증류 칼럼은 증류 칼럼의 상단부가 10 내지 50 torr, 하단부가 70 내지 150 °C의 조건으로 작동될 수 있다. 다만, 상기 칼럼의 상단부가 1 내지 10 torr, 하단부가 100 내지 120°C의 온도를 유지할 경우, 칼럼의 상단으로 배출되는 저비점 물질과 하단의 1,3-프로판디올이 효과적으로 분리될 수 있다.
- [0064] 상기와 같은 증류 과정을 통해 유기산염이 효과적으로 제거되어 후단의 이온교환수지 공정에서의 부담을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 회수된 유기산염은 유기산 에스테르 또는 유기산으로 전환될 수 있다.

- [0065] 또, 일례에서, 상기 제2 증류 칼럼(220)은 상기 제1 증류 칼럼(210)의 하단으로 회수된 1,3-프로판디올-함유 혼합물(22)에서 1,3-프로판디올보다 비점이 높은 물질을 제거하는 부분이다.
- [0066] 구체적으로, 상기 제1 증류 칼럼(210)의 하단으로 회수된 1,3-프로판디올-함유 혼합물(22)이 제2 증류 칼럼(220)으로 이송되면, 상기 1,3-프로판디올-함유 혼합물(22)은 제2 증류 칼럼(220)에 의해 증류되고, 이때 1,3-프로판디올이 주로 기화되고, 이와 함께 소량의 유기 불순물도 기화되어 상기 제2 증류 칼럼(220)의 상단으로 조질 1,3-프로판디올(30)이 회수된다. 이와 같이 1,3-프로판디올 및 소량의 유기 불순물을 포함하는 조질 1,3-프로판디올(30)이 기화되어 상단으로 회수되면, 제2 증류 칼럼(220)의 하단부에는 1,3-프로판디올보다 비점이 높은 물질, 예컨대 글리세린 및 금속염 등의 고비점 물질(23)이 남아있고, 이러한 고비점 물질(23)은 제2 증류 칼럼(220)의 하단으로 회수되어 외부로 배출된다.
- [0067] 상기 제2 증류 칼럼의 상단으로 회수되는 물질(조질 1,3-프로판디올)은 대부분이 1,3-프로판디올이며, 소량의 유기산염, 물 등이 회수된다.
- [0068] 상기 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 제거하는 증류 칼럼은 증류 칼럼의 상단부가 1 내지 50 torr, 하단부가 100 내지 200 °C의 조건으로 작동될 수 있다. 이 경우 1,3-프로판디올보다 고비점 물질 대부분이 기화되지 않고 제2 증류 칼럼의 하단부에 남아있고, 1,3-프로판디올과 일부 유기 불순물이 기화되어, 고비점 물질을 효과적으로 제거하고, 조질 1,3-프로판디올을 얻을 수 있다. 다만, 상기 제2 증류 칼럼의 상단부가 1 내지 10 torr, 하단부가 130 내지 170 °C의 온도를 유지할 경우, 1,3-프로판디올보다 고비점 물질 대부분이 기화되지 않고 제2 증류 칼럼의 하단부에 남아 있고, 1,3-프로판디올과 일부 유기 불순물이 기화되므로 고비점 물질을 효과적으로 제거하고 조질 1,3-프로판디올을 얻을 수 있다.
- [0069] 3) 이온교환수지를 이용하는 이온교환 단계
- [0070] 상기 제2 단계에서 증류 칼럼으로부터 회수된, 일례로, 상기 제2 단계에서 제2 증류 칼럼의 상단부로 회수된 조질 1,3-프로판디올(30)은 이온교환수지를 이용하는 이온교환 영역(300)으로 이송되고, 이온교환 영역(300)에서 이온교환수지와 접촉한다(이하, '제3 단계').
- [0071] 상기 제3 단계에서, 상기 조질 1,3-프로판디올(30)이 이온교환수지와 접촉하면, 조질 1,3-프로판디올에 남아있는 미량의 유기산염 및 기타 금속 양이온과 음이온이 제거되어, 정제된 1,3-프로판디올(40)을 얻을 수 있다.
- [0072] 본 발명에서 사용 가능한 이온교환수지의 예로는 양이온 교환수지, 음이온 교환수지, 또는 양이온 교환수지 및 음이온 교환수지를 포함하는 혼합 이온 교환수지 등이 있다.
- [0073] 이러한 양이온 교환수지로는 강산성 양이온 교환수지와 약산성 양이온 교환수지가 있는데, 이 중에서 강산성 양이온 교환수지가 넓은 pH 영역에 걸쳐서 양이온교환이 가능하여 바람직하다.
- [0074] 또, 상기 음이온 교환수지로는 강염기성 음이온 교환수지와 약염기성 음이온 교환수지가 있는데, 강염기성 음이온교환수지는 이온교환능력과 흡착능력은 뛰어난 장점이 있고, 약염기성 음이온교환수지는 재생력이 우수하다.
- [0075] 이러한 이온교환수지는 단독으로 사용되거나, 또는 2개 이상이 조합되어 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 조질 1,3-프로판디올을 양이온 교환수지 및 음이온 교환수지를 순차적으로 접촉시킬 수 있다. 바람직하게는 강산성 양이온 교환수지 및 약염기성 음이온 교환수지를 접촉시키거나, 강산성 양이온 교환수지, 약염기성 음이온 교환수지 및 혼합 이온 교환수지를 접촉시킬 수 있다. 더 바람직하게는 강산성 양이온 교환수지, 약염기성 음이온 교환수지, 강산성 양이온 교환수지, 강염기성 음이온 교환수지를 순차적으로 접촉시킬 수 있다. 이때, 양이온 교환수지는 상기 조질 1,3-프로판디올 내 유기산염의 유기산이온(예컨대, 암모늄이온)을 유기산으로 전환시키고, 기타 금속 양이온을 제거할 수 있으며, 음이온 교환수지는 양이온 교환수지에서 전환된 유기산과 기타 음이온을 제거할 수 있다.
- [0076] 이와 같은 이온교환수지는 수지 상의 모든 이용 가능한 부위가 이온교환되면 재생하여 사용하고, 일정시간 경과 후 이온교환수지의 능력이 현저히 감소하면 새로운 수지로 교환한다. 본 발명에서는 전 단계의 증류 공정을 통하여 대부분의 유기 불순물이 제거된 상태이므로, 증류 공정을 거치지 않는 경우에 비하여 이온교환수지의 수명이 증가될 수 있어 이온교환수지의 재생 비용 및 교체 비용을 절감할 수 있다.
- [0077] 상기 제3 단계는 1회 수행되거나, 또는 2회 이상 반복하여 연속 수행될 수 있다.
- [0078] 이러한 제3 단계를 통해 수득되는 1,3-프로판디올(40)은 대부분의 1,3-프로판디올과 극소량의 글리세린 등의 불순물을 포함한다.

- [0079] 경우에 따라, 본 발명은 상기 제3 단계 이전에, 증류 칼럼으로부터 회수된 조질 1,3-프로판디올(30)에 물을 첨가하는 단계(미도시됨)를 더 포함할 수 있다. 이때, 물의 첨가량은 상기 조질 1,3-프로판디올의 농도를 1/4 내지 1/2 정도로 희석되도록 첨가할 수 있다.
- [0080] 또, 본 발명은 상기 제3 단계 이후, 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올(40)에서 물을 제거하는 단계(미도시됨)를 더 포함할 수 있다. 본 단계는 상기 이온교환 영역(300)에 투입 전 첨가되거나, 또는 이온교환 영역(300)을 통과하면서 추가된 물을 제거하여 1,3-프로판디올(40) 내 물의 함량을 5 중량% 이하로 감소시킬 수 있다. 이때, 증발기 등을 통해 배출되는 수증기의 열은 열교환기로 회수되어 사용되거나, 고온스팀에 사용될 수 있어 에너지 비용을 절감할 수 있다.
- [0081] 이와 같은 방법을 통해 순도가 99.0 % 이상의 1,3-프로판디올(50)을 얻을 수 있다.
- [0082] 4) 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 이용하는 제2 증류 단계
- [0083] 경우에 따라, 상기 제3 단계 이후, 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올(40)은 2개 또는 그 이상의 증류칼럼을 사용하여, 증류 칼럼 중 하나 또는 그 이상은 1,3-프로판디올 보다 저비점의 물질을 제거하고, 증류 칼럼 중 다른 하나 또는 그 이상은 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 제거할 수 있다(이하, '제4 단계').
- [0084] 구체적으로, 제3 증류 칼럼을 통해 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올을 증류하여 제3 증류 칼럼의 상단으로 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 회수하고, 상기 저비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올을 상기 제3 증류 칼럼의 하단으로 회수하는 단계; 및 상기 제3 증류 칼럼의 하단으로 회수된, 저비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올을 제4 증류 칼럼을 통해 증류하여, 상기 제4 증류 칼럼의 하단으로 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 회수하고, 상기 제4 증류 칼럼의 상단으로 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올보다 순도가 더 높은 1,3-프로판디올을 회수하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0085] 또는 역으로, 제3 증류 칼럼을 통해 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올을 증류하여 제3 증류 칼럼의 하단으로 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 회수하고, 상기 고비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올을 상기 제3 증류 칼럼의 상단으로 회수하는 단계; 및 상기 제3 증류 칼럼의 상단으로 회수된, 고비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올을 제4 증류 칼럼을 통해 증류하여, 상기 제4 증류 칼럼의 상단으로 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 제거하고, 상기 제4 증류 칼럼의 하단으로 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올보다 순도가 더 높은 1,3-프로판디올을 회수하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0086] 일례로, 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올(40)은 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 이용하는 제2 증류 영역(400)으로 이송되고, 제2 증류 영역(400)에서 2개 이상의 증류 칼럼을 통해 증류된다.
- [0087] 상기 이온교환 영역(300)에서 제2 증류 영역(400)으로 이송된 상기 제3 단계의 1,3-프로판디올(40)은 대부분이 1,3-프로판디올을 포함하며, 이외 극소량의 물이나 글리세린 등의 불순물을 포함한다. 이 중에서 물은 1,3-프로판디올보다 비점이 낮은 물질이며, 글리세린은 1,3-프로판디올보다 비점이 높은 물질이다. 따라서, 상기 제4 단계에서는 1,3-프로판디올(40) 내 물질들 간의 비점 차이를 이용하여 각 물질을 분리함으로써, 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올(40)에서 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질(41) 및 고비점의 물질(43)을 제거하여, 순도가 99.85 % 이상의 1,3-프로판디올(50)을 얻을 수 있다.
- [0088] 상기 제2 증류 영역(400)은 2개 또는 이상의 증류 칼럼을 포함하며, 예를 들어 제3 증류 칼럼(410) 및 제4 증류 칼럼(420)을 포함할 수 있다.
- [0089] 일례로, 상기 제3 증류 칼럼(410)은 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올(40)에서 1,3-프로판디올보다 비점이 낮은 물질을 제거하는 부분이다.
- [0090] 구체적으로, 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올(40)이 제2 증류 영역(400) 내 제3 증류 칼럼(410)으로 이송되면, 상기 1,3-프로판디올(40)은 제3 증류 칼럼(410)에 의해 증류되고, 이때 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질(41)(예컨대, 물 등)이 주로 기화되어 상기 제3 증류 칼럼(410)의 상단으로 회수된다. 이렇게 저비점 물질(41)이 제거되면, 제3 증류 칼럼(410)의 하단부에는 1,3-프로판디올이 주로 남아있고, 소량의 고비점 물질(예컨대, 글리세린 등)이 남아있다. 이와 같이 저비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올(42)은 제3 증류 칼럼(410)의 하단으로 회수되어 제4 증류 칼럼(420)으로 이송된다.
- [0091] 상기 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 제거하는 증류 칼럼은 증류 칼럼의 상단부가 1 내지 30 torr, 하단부가 90 내지 130 °C의 조건으로 작동될 수 있다.

- [0092] 또, 일례로 상기 제4 증류 칼럼(420)은 상기 제3 증류 칼럼(410)의 하단으로 회수된, 저비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올(42)에서 1,3-프로판디올보다 비점이 높은 물질을 제거하는 부분이다.
- [0093] 구체적으로, 상기 제3 증류 칼럼(410)의 하단으로 회수된, 저비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올(42)이 제4 증류 칼럼(420)으로 이송되면, 상기 저비점 물질이 제거된 1,3-프로판디올(42)은 제4 증류 칼럼(420)에 의해 증류되고, 이때 주로 1,3-프로판디올이 기화되어 상기 제4 증류 칼럼(420)의 상단으로 1,3-프로판디올(50)이 회수된다. 이때, 회수되는 1,3-프로판디올(50)은 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올(40)보다 순도가 더 높다. 이와 같이 고순도의 1,3-프로판디올(50)이 기화되어 상단으로 회수되면, 제4 증류 칼럼(420)의 하단부에는 1,3-프로판디올보다 비점이 높은 물질, 예컨대 글리세린 등의 고비점 물질(43)이 남아있고, 이러한 고비점 물질(43)은 제4 증류 칼럼(420)의 하단으로 회수되어 외부로 배출된다.
- [0094] 상기 제4 증류 칼럼의 상단으로 회수되는 물질은 대부분이 1,3-프로판디올로서, 상기 제3 단계에서 얻은 1,3-프로판디올보다 순도가 높다. 본 발명의 일례에 따르면, 제4 증류 칼럼의 상단으로 회수되는 1,3-프로판디올의 순도는 99.85 % 이상이다.
- [0095] 상기 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질을 제거하는 증류 칼럼은 특별히 제한되지 않으나, 증류 칼럼의 상단부가 1 내지 30 torr, 하단부가 100 내지 200 °C의 조건으로 작동될 수 있다. 이 경우, 1,3-프로판디올보다 고비점 물질 대부분이 기화되지 않고 상기 증류 칼럼의 하단부에 남아있고, 1,3-프로판디올이 기화되기 때문에, 고비점 물질이 효과적으로 제거되어, 고순도의 1,3-프로판디올을 얻을 수 있다.
- [0096] 상기 제4 단계는 최종 수득되는 1,3-프로판디올의 순도를 증가시키기 위하여 수회 반복적으로 연속 수행할 수 있다.
- [0097] <유기산 에스테르의 제조방법>
- [0098] 본 발명은 전술한 1,3-프로판디올의 정제방법에 의해 제거되는 저비점의 물질을 알코올과 산촉매 존재하에 에스테르화 반응시키는 단계를 포함하는 유기산 에스테르의 제조방법을 제공한다.
- [0099] 상기 유기산 에스테르의 제조방법은 a) 1,3-프로판디올을 함유하는 발효액으로부터 고형분을 제거하여 1,3-프로판디올-함유 용액을 형성하는 단계; b) 2개 또는 그 이상의 증류 칼럼을 통해, 상기 1,3-프로판디올-함유 용액부터 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질 및 고비점의 물질을 제거하여, 조질 1,3-프로판디올을 형성하는 단계; c) 상기 제거되는 저비점 물질에서 물을 제거하는 단계; d) 상기 물이 제거된 저비점 물질을 산촉매하에서 알코올과 에스테르화 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0100] 상기 제2 단계에서 설명한 바와 같이, 상기 제1 단계에서 얻은 1,3-프로판디올-함유 용액(20)이 상기 제1 증류 영역(200)으로 이송되어, 상기 제1 증류 영역(200)의 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 제거하는 증류칼럼, 예를 들어 제1 증류 칼럼(210)을 통해 증류되면, 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질(21)이 주로 기화되어 제1 증류 칼럼(210)의 상단으로 회수되고, 1,3-프로판디올 및 1,3-프로판디올보다 고비점의 물질이 제1 증류 칼럼(210)의 하단으로 회수된다.
- [0101] 이와 같이 상기 제2 단계의 제1 증류 칼럼(210)의 상단으로 회수되는 저비점 물질(21)에는 다량의 유기산염이 포함되어 있다.
- [0102] 상기 유기산염의 예로는 아세트산염, 부틸산염 등이 있다.
- [0103] 이러한 유기산염을 포함하는 저비점 물질은 에스테르화 반응 영역(500)으로 이송되고, 에스테르화 반응 영역(500)에서 알코올과 산촉매 존재 하에 에스테르화 반응함으로써, 유기산 에스테르(60)를 얻을 수 있다. 상기 에스테르화 반응 조건은 알려진 통상의 방법으로 진행할 수 있다.
- [0104] 본 발명에서 사용 가능한 산촉매로는 당 업계에서 에스테르화 반응에 사용되는 산촉매라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 황산, 인산, 질산 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [0105] 또, 사용 가능한 알코올은 특별히 한정되지 않으나, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, 네오펜탄올, 시클로펜탄올, n-헥산올, n-헵탄올, n-옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 2-메틸펜탄올, 2-에틸부탄올, 2-에틸헥산올 등의 알리파틱 알코올; 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올 등과 같은 화학식 ROH[이때, R은 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소(구체적으로, 알킬기)임]로 표시되는 지방족 알코올; 벤질알코올, 메틸벤질알코올, 이소프로필벤질알코올, α-메틸벤질알코올 등과 같은 화학식 ROH(이때, R

은 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소임)로 표시되는 방향족 알코올 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이는 단독으로 또는 2종 이상이 혼합하여 사용될 수 있다.

[0106] 이러한 알코올의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 유기산염 100 중량부를 기준으로 50 내지 500 중량부일 수 있다.

[0107] 경우에 따라, 상기 유기산 에스테르(60)를 증류 칼럼을 통해 증류시킴으로써, 상기 유기산 에스테르의 순도를 향상시킬 수 있다.

[0108] <유기산의 제조방법>

[0109] 본 발명은 전술한 1,3-프로판디올의 정제방법의 제2 단계에 의해 제거되는 저비점의 물질을 양이온 교환수지와 접촉시키거나, 상기 저비점 물질을 무기산과 반응시키는 단계를 포함하는 유기산의 제조방법을 제공한다. 이러한 방법을 통해 저비점 물질 중 유기산염이 유기산으로 전환된다.

[0110] 상기 유기산의 제조방법은 a) 1,3-프로판디올을 함유하는 발효액으로부터 고형분을 제거하여 1,3-프로판디올-함유 용액을 형성하는 단계; b) 2개 이상의 증류 칼럼을 통해, 상기 1,3-프로판디올-함유 용액부터 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질 및 고비점의 물질을 제거하여, 조질 1,3-프로판디올을 형성하는 단계; c) 상기 저비점 물질을 양이온 교환수지와 접촉시키거나, 또는 상기 저비점 물질을 무기산과 반응시켜 저비점 물질 중 유기산염을 유기산으로 전환시키는 단계를 포함한다.

[0111] 상기 유기산 에스테르의 제조방법에서 설명한 바와 같이, 제2 단계의 1,3-프로판디올보다 저비점의 물질을 제거하는 증류 칼럼, 예를 들어 상기 제1 증류 칼럼(210)의 상단으로 회수되는 저비점 물질(21)은 유기산염을 포함하고 있는데, 상기 유기산염은 상기와 같이 에스테르화되거나 유기산 제조에 사용될 수 있다.

[0112] 이러한 저비점 물질(21)은 양이온 교환수지를 이용하는 양이온 교환수지 영역(600)으로 이송되고, 양이온 교환수지 영역(600)에서 양이온 교환수지와 접촉시킴으로써, 유기산(70)을 얻을 수 있다.

[0113] 상기 양이온 교환수지에는 당 업계에 알려진 강산성 양이온 교환수지, 약산성 양이온 교환수지가 포함된다.

[0114] 또한 유기산으로의 전환에 사용되는 무기산은 예를 들어, 황산, 인산, 질산 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[0115] 또한, 상기 제조된 유기산으로 통상의 에스테르화 반응을 통해 유기산 에스테르로의 전환이 가능하며, 사용 가능한 촉매와 알코올의 종류는 상기 유기산 에스테르의 제조방법에서 기술한 바와 같다.

[0116] 경우에 따라, 상기 유기산(70)을 증류 칼럼을 통해 증류시킴으로써, 상기 유기산의 순도를 향상시킬 수 있다.

[0117] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지만 이 들만으로 한정하는 것은 아니다.

[0118] [준비에 1] 1,3-프로판디올-함유 발효액의 제조

[0119] 표 1에 표시된 조성을 갖는RCM(Reinforced Clostridial Medium) 고체 배지에, 클로스트리디움 부티리쿰 345-2(*Clostridium butyricum* 345-2, KCTC 12095BP) 을 도말한 후 34 ℃, 절대혐기 조건에서 약 24시간 배양하였다. 고체 배지에 배양시킨 균주 콜로니를 200mL의 GSM20 액체 배지에 접종하여 34 ℃로 하여 절대 혐기 상태에서 진탕 배양하였다. 균체를 흡광도 600nm에서 측정하여 최하 약 2.0까지 배양하였다.

[0120] 이후, 2L의 GSM40(Glycerol Synthetic Medium 40) 액체 배지 액체 배지가 담긴 발효기에 접종하여 pH 7.0, 30 ℃ 상태로 유지하면서 배양하였다. 상기 GSM20 액체 배지 및 GSM40 액체배지의 조성은 하기 표 2에 나타났다.

[0121] 배양 방법은 글리세롤을 탄소원으로 하여 1,3-프로판디올을 고농도로 생산하기 위해 유가식 배양법을 사용하였다. GSM40 액체 배지의 글리세롤 농도가 20g/L 에 도달하면, 표 2의 조성을 갖는GSM500의 액체 배지를 공급하여 배양액 내의 글리세롤 함량을 20 g/L 내외로 유지시키는 방법으로 배양하면서 균체량, 글리세롤, 1,3-프로판디올, 유기산 등의 물질을 분석하였다.

[0122] 1,3-프로판디올 및 유기산의 정량분석은 Waters e2695 HPLC와 Waters 2414 refractive index 검출기를 이용하여 분석하였다. 칼럼은 Aminex HPX-87H (7.8 x 300 mm, Bio-Rad)을 사용하였고, 칼럼 온도는 60 ℃, 이동상의

흐름속도는 0.5 mL/min을 사용하였다. 이동상으로는 5 mM 황산 수용액을 사용하였다. 금속이온함량은 PerkinElmer Optima™ 7300DV Spectrometer를 이용하여 분석하였다. 플라즈마 가스로는 기체 아르곤을 사용하였고, 시료는 물에 희석하여 1.5m/min의 속도로 주입하였다.

[0123] 위의 방법을 통하여, 배양시간 85시간에 균체농도 5.9 (OD 600nm), 1,3-프로판디올 61g/L 의 결과를 얻었다.

표 1

[0124]

성분	고체배지 (g/Kg)	액체배지(g/L)
Peptone	10.0	10.0
Beef Extract	10.0	10.0
Yeast Extract	3.0	3.0
Dextrose	5.0	5.0
Sodium Chloride	5.0	5.0
Soluble Starch	1.0	1.0
Cysteine HCl	0.5	0.5
Sodium Acetate	3.0	3.0
Agar	20.5	0.5
pH	6.8 ± 0.1	6.8 ± 0.1

표 2

[0125]

성분	GSM20	GSM40	GSM500
Glycerol	20.0	40.0	500
KH ₂ PO ₄	5.0	0.5	0.5
K ₂ HPO ₄	5.0	0.5	0.5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.2	0.2	0.2
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.01	0.01	0.01
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.028	0.028	0.028
Biotin	0.00004	0.00004	0.00004
p-Aminobenzoic acid	0.008	0.008	0.008
Yeast extract	2.0	2.0	2.0
NH ₄ Cl	7.5	1.5	1.5
pH	6.5 ± 0.1	7.0 ± 0.05	7.0 ± 0.05

[0126] [실시예 1] 1,3-프로판디올의 정제

[0127] <단계 1> - 고형분 제거 단계

[0128] 준비예 1에서 얻은 1,3-프로판디올-함유 발효액을 0.22 μm의 필터를 사용하여 세포 바이오매스를 제거한 다음, 10,000 달톤의 분자량 분리점을 갖는 막여과 및 1,000 달톤의 분자량 분리점을 갖는 막여과를 순차적으로 통과시켜 고형분을 제거하였고, 1,3-프로판디올-함유 용액(물: 약 90 중량%)을 얻었다. 이후, 상기 1,3-프로판디올-함유 용액을 25 torr 및 80 °C에서 물을 증발하여 1,3-프로판디올-함유 용액 내 수분의 함량을 10 중량%까지 감소시켰다.

[0129] <단계 2> - 2개의 증류 칼럼을 이용한 제1 증류 단계

[0130] 상기에서 농축된 1,3-프로판디올-함유 용액('하기 표 1의 A 물질')을 제1 증류 칼럼에 투입하여 증류시켜, 제1 증류 칼럼의 상단으로 1,3-프로판디올보다 비점이 낮은 물질(물 및 부틸산염 등의 불순물, '하기 표 1의 B 물질')을 회수하여 제거하고, 제1 증류 칼럼의 하부에 남은 1,3-프로판디올-함유 혼합물을 제1 증류 칼럼의 하단으로 회수하여 제2 증류 칼럼으로 이송하였다. 이후, 제2 증류 칼럼에서 상기 1,3-프로판디올-함유 혼합물을 증류하여, 제2 증류 칼럼의 상단으로 조질 1,3-프로판디올('하기 표 1의 C 물질')을 회수하고, 하단으로 1,3-프로판디올보다 비점이 높은 물질(글리세린, 락틱산염, 금속염 등)을 제거하였다. 상기 제1 증류 칼럼에서 증류시 칼럼의 상단부는 1-3 torr, 하단부는 112 °C의 온도에서 작동하였고, 상기 제2 증류 칼럼에서 증류시 칼럼의 상단부는 1 torr, 하단부는 170 °C에서 작동하였다.

[0131] 상기 제1 증류 칼럼 및 제2 증류 칼럼에 각각 투입된 물질과 회수된 물질의 성분 함량을 측정된 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	1,3-PDO	유기산	2가 양이온(Ca ²⁺ +Mg ²⁺)	1가 양이온(Na ⁺ +K ⁺)
A 물질	61.4 중량%	12.2 중량%	293 ppm	5,384 ppm
B 물질	1.6 중량%	55.5 중량%	0.1 ppm	0 ppm
C 물질	95.8 중량%	2.8 중량%	0.1 ppm	0 ppm

[0133] <단계 3> - 이온교환수지를 이용하는 이온교환 단계

[0134] 상기 <단계 2>에서 제2 증류 칼럼의 상단으로 회수된 조질 1,3-프로판디올('하기 표 2의 D 물질')에 증류수를 투입하여 3배 희석하였다. 이후, 희석된 조질 1,3-프로판디올을, 강산성 양이온교환수지(Dowex88, 직경 65cm X 높이 300cm), 약염기성 음이온교환수지(Dowex77, 직경 65cm X 높이 300cm), 강산성 양이온교환수지(Dowex88, 직경 40cm X 높이 350 cm) 및 강염기성 음이온교환수지(Dowex22, 직경 40cm X 높이 350cm)의 순서로 배치된 이온교환수지 칼럼에 통과시켜, 조질 1,3-프로판디올에서 유기산염을 제거하여 1,3-프로판디올을 얻었고, 이를 탈수하여 물을 제거하고 얻은 물질(하기 표 2의 E 물질')을 제3 증류 칼럼으로 이송하였다. 이때, 각 칼럼은 이송펌프를 연결하여 1.2L/hr의 속도로 통과시켰다.

[0135] 상기 이온교환수지 칼럼에 투입 전 조질 1,3-프로판디올과 투입 후 얻은 1,3-프로판디올의 성분 함량을 각각 측정된 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

	1,3-PDO	유기산	2가 양이온(Ca ²⁺ +Mg ²⁺)	1가 양이온(Na ⁺ +K ⁺)
D 물질	95.8 중량%	2.8 중량%	0.1 ppm	0 ppm
E 물질	99.0 중량%	0 중량%	0 ppm	0 ppm

[0137] <단계 4> - 2개의 증류 칼럼을 이용하는 제2 증류 단계

[0138] 제3 증류 칼럼으로 이송된 1,3-프로판디올을 제3 증류 칼럼을 통해 증류하여 제3 증류 칼럼의 상단으로 저비점 물질(예컨대, 물)과 극소량의 1,3-프로판디올을 회수하였고, 제3 증류 칼럼의 하부에 남은 1,3-프로판디올과 극소량의 고비점 물질을 제3 증류 칼럼의 하단으로 회수하여 제4 증류 칼럼으로 이송하였다. 이후, 제4 증류 칼럼을 통해 상기 제3 증류 칼럼의 하단으로 회수된 1,3-프로판디올과 극소량의 고비점 물질을 증류하여, 상단으로 1,3-프로판디올을 회수하고, 제4 증류 칼럼의 하부에 남은 글리세린 등의 고비점 물질을 제4 증류 칼럼의 하단으로 제거하였다.

[0139] 상기 제4 증류 칼럼의 상단으로 회수된 최종 1,3-프로판디올 내 1,3-PDO 및 물의 함량을 측정하여 하기 표 5에 나타내었다. 또, 최종 1,3-프로판디올의 색도를 측정된 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 여기서, 색도(b*)는 NIPPON DENSHOKU COH-400 색도계를 이용하여 분석하였다. 시료는 10mm 석영셀에 주입하여 측정하였다. 수분은 METTLER TOLEDO V20 Volumetric Karl Fischer Titrator를 이용하여 분석하였다.

표 5

	1,3-PDO	색도(b*)	수분
최종 1,3-PDO	99.85 중량%	0.01	0.10 중량%

[0141] [비교예 1]

[0142] <단계 1> 고형분 제거 단계

[0143] 준비예 1에서 얻은 1,3-프로판디올-함유 발효액을 0.22 μm의 필터를 사용하여 세포 바이오매스를 제거한 후, 10,000 달톤의 분자량 분리점을 갖는 막여과, 및 1,000 달톤의 분자량 분리점을 갖는 막여과를 순차적으로 통과시켜 고형분을 제거하였고, 1,3-프로판디올-함유 용액을 얻었다. 상기에서 얻은 1,3-프로판디올-함유 용액은

도면

도면1

