



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0077000
(43) 공개일자 2016년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 493/04 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)
C07D 493/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 493/04 (2013.01)
B01J 31/0225 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0184593
(22) 출원일자 2015년12월23일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020140187271 2014년12월23일 대한민국(KR)

(71) 출원인
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
손성열
대전광역시 유성구 엑스포로 501, 110동 1202호
(전민동, 청구나래아파트)
송인협
대전광역시 유성구 은구비남로 56, 906동 1302호
(노은동, 열매마을9단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이처영, 장제환

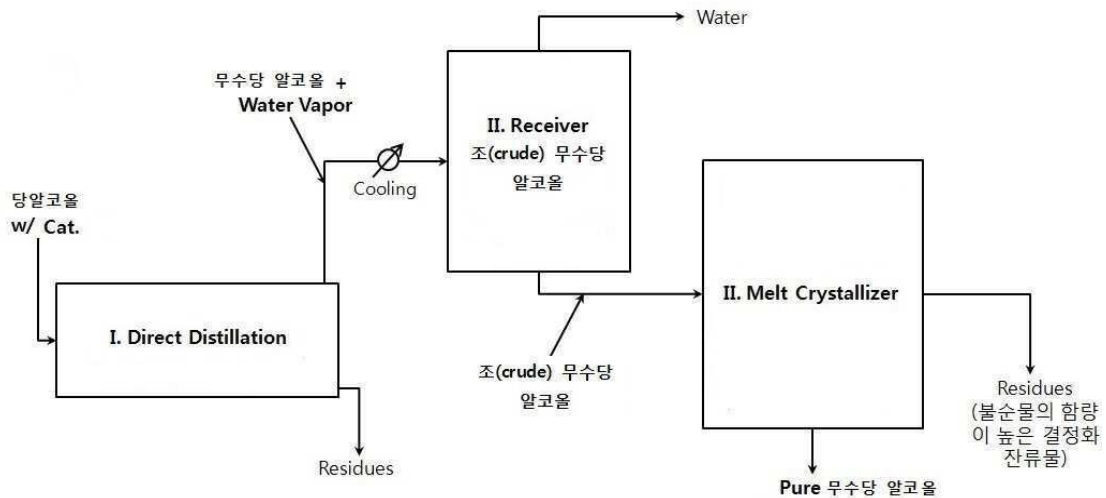
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 무수당 알코올의 효과적인 생산 및 정제 방법

(57) 요약

본 발명은 당 알코올과 산촉매를 반응기에서 반응시킴과 동시에 생성물을 증발시키는 단계; 증발된 생성물을 냉각시켜 물을 제거하고 조(crude) 무수당 알코올을 얻는 단계; 및 상기 조(crude) 무수당 알코올을 용융 결정화 공정에 투입하여 고순도 무수당 알코올을 얻는 단계를 포함하는 간단한 공정 및 장치에 의해 고순도 및 고수율의 무수당 알코올을 제조 및 정제하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 493/02 (2013.01)

(72) 발명자

임윤재

세종특별자치시 전동면 학당이1길 107 (미곡리)

홍석준

대전광역시 유성구 배울1로 35, 410동 1503호 (관
평동, 쌍용스윗닷홈)

최영보

서울특별시 강남구 개포로 310, 74동 208호 (개포
동, 개포주공1차아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법:

반응기에서 산촉매 존재하에 당 알코올을 반응시킴과 동시에 반응생성물을 증발시키는 단계;

증발된 생성물을 냉각시켜 조(crude) 무수당 알코올을 얻는 단계; 및

상기 조(crude) 무수당 알코올을 용융 결정화 공정에 투입하여 고순도 무수당 알코올을 얻는 단계.

청구항 2

다음의 단계를 포함하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법:

반응기에서 산촉매 존재하에 당 알코올을 반응시킴과 동시에 반응생성물을 증발시키는 단계;

증발된 생성물을 냉각시켜 조(crude) 무수당 알코올을 얻는 단계;

상기 조(crude) 무수당 알코올을 흡착 처리하는 단계; 및

상기 흡착 처리한 결과물을 용융 결정화 공정에 투입하여 고순도 무수당 알코올을 얻는 단계.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 산촉매는 10mmHg에서 끓는점이 160℃ 이상이고, pKa가 -3.0~3.0이며, 당 알코올과 동질상으로 반응하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 산촉매는 나프탈렌 설펜산인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 반응기의 온도는 150~220℃이고, 압력은 1~50torr인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 무수당 알코올은 아이소소바이드이고, 상기 당 알코올은 솔비톨인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 반응기는 다음의 구성을 포함하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법:

- (a) 상부에 분배기가 설치되어 있어, 내부 벽면을 따라 원료가 흘러내리며 반응하는 반응기;
- (b) 반응기 상부의 일측면에 설치되는 원료 공급부;
- (c) 반응기의 하단에서 일정거리가 이격되어 반응기 내부에 설치된, 미반응 원료 및 부산물 분리/회수수단;
- (d) 상기 반응기 내부의 중앙에 위치하며, 상기 분리/회수 수단을 관통하여 설치되는 응축기;
- (e) 반응기의 일측면에 위치하며, 반응기 내부의 압력을 낮추는 수단; 및
- (f) 반응기 하단부의 중앙에 위치하며, 응축기에서 흘러내리는 생성물을 배출하는 생성물 배출구.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 용융 결정화 공정은

순수한 무수당 알코올의 어는점보다 낮은 온도로 유지되는 표면에 상기 조(crude) 무수당 알코올을 접촉시켜 결정을 형성하는 단계; 및

상기 결정이 형성된 표면의 온도를 순수한 무수당 알코올의 어는점 내지 상기 조(crude) 무수당 알코올의 결정이 형성된 온도 사이의 값으로 승온하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 승온 단계에서는 결정 사이에 포집된 불순물이 결정의 표면으로 확산되어 제거되며,

상기 승온 단계 이후에, 상기 표면의 온도를 순수한 무수당 알코올의 어는점 이상으로 승온하여 표면에 형성된 무수당 알코올을 용융시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 결정이 형성되는 표면의 온도는 $-40\sim 63^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 용융 결정화는 강하막식 용융 결정화(falling film crystallization), 스테틱 결정화(static crystallization) 또는 이들의 조합 형태로 수행하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 강하막식 용융 결정화는 순수한 무수당 알코올의 어는점보다 낮은 온도로 유지되는 표면에 조(crude) 무수

당 알코올을 흘려 보내 결정을 형성하며,

상기 스테틱 결정화는 조 무수당 알코올이 저장된 용기 내부에서 표면 온도가 순수한 무수당 알코올의 어는점보다 낮은 온도로 유지되는 물체를 조 무수당 알코올과 접촉시켜, 상기 물체의 표면에 결정을 형성하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

용융 결정화 공정의 잔류물은 반응기 또는 용융 결정화 공정으로 리사이클시키는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 반응기의 하부로부터 배출되는 반응잔류물(DD residue)을 반응기로 리사이클시키는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 반응기의 하부로부터 배출되는 반응잔류물(DD residue)을 불순물 제거수단에 통과시킨 다음, 리사이클시키는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 불순물 제거수단은 필터인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 반응잔류물(DD residue)은 미반응 당 알코올, 중간체, 당 알코올 폴리머, 당 알코올 올리고머, 탄화물 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 불순물은 당 알코올 폴리머, 당 알코올 올리고머, 탄화물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 리사이클되는 피드에 고온 및 고압의 증기를 혼합하여 미반응물 및 중간체의 추가 전환을 유도하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 리사이클되는 피드의 압력은 포화 수증기압 이상으로 유지되는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 리사이클되는 피드의 온도는 상기 반응기의 온도보다 고온인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 리사이클되는 피드의 온도는 150~300℃인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 22

제18항에 있어서,

상기 리사이클되는 피드의 전후에 역압력 조절기(back pressure regulator)가 설치되어 있는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 23

제2항에 있어서,

상기 증발된 생성물을 상온~60℃로 냉각하여, 1~30 중량%의 물이 포함된 조(crude) 무수당 알코올을 얻는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 24

제2항에 있어서,

상기 흡착 공정 후에 순간증발(flash evaporation) 공정을 추가로 수행하여 물을 제거하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

청구항 25

제2항에 있어서,

상기 흡착 공정은 활성탄, 이온교환수지 또는 이들의 조합에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 무수당 알코올의 효과적인 생산 및 정제 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하고, 이후에 용융 결정화 공정을 수행하여 고순도의 무수당 알코올을 제조하는 무수당

[0001]

알코올의 효과적인 생산 및 정제 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 세계적인 에너지 수요 증가와 함께 전통적인 에너지원의 고갈로 인하여 현재 대체 에너지 개발에 박차를 가하고 있는 실정이다. 이 중에서도 바이오매스는 크게 주목을 받고 있는 재생이 가능한 양적 생물자원이다.
- [0004] 바이오매스 기반 산업원료 중에서 솔비톨(sorbitol, $C_6H_{14}O_6$)을 무수화(dehydration)시켜 제조하는 아이소소바이드(isosorbide, $C_6H_{10}O_4$)는 비스페놀 에이(BPA, Bisphenol A)를 대체하는 폴리카보네이트(PC, Polycarbonate), 에폭시용 단량체 또는 친환경 가소제의 원료 등의 친환경 재료로서 각광받고 있다. 즉, 아이소소바이드는 솔비톨의 간단한 탈수화 공정을 통하여 얻을 수 있는 물질로, 기존에 사용되던 고분자 제품들을 대체할 수 있는 차세대 고성능, 친환경 소재의 합성에 필요한 단량체로 주목받고 있고, 현재까지 이와 관련된 많은 연구가 진행되고 있다.
- [0005] 일반적으로 친환경 원료를 사용하게 되면 석유화학계열의 원료보다 물성이 좋지 못한 것에 반하여, 아이소소바이드는 친환경적이면서도 기존 석유화학계열의 원료보다 우수한 특성을 보인다는 장점이 있다. 또한, 아이소소바이드는 플라스틱을 좀 더 강하고 질기게 만들 수 있는 첨가제로 사용될 수 있으며, 질산염과 결합된 아이소소바이드는 심장질환치료제로도 이용된다.
- [0006] 바이오매스에서 전처리 과정을 거친 D-글루코즈(D-glucose)를 촉매 하에서 수소화(hydrogenation)시키면 솔비톨이 생성된다. 이 솔비톨을 이중 무수화(double dehydration)시켜 아이소소바이드(isosorbide)를 생성한다. 이 고리화 반응은 온도, 압력, 용매, 촉매 등 여러 가지 반응 조건의 영향을 받는다.
- [0007] 기존의 아이소소바이드(isosorbide)를 포함하는 무수당 알코올을 제조하는 방법은 황산을 촉매로 이용하여 감압 조건에서 반응하는 공정이 널리 사용되고 있다(대한민국 등록특허 10-1079518). 하지만 황산과 같은 강산을 촉매로 사용하는 경우 반응기가 쉽게 부식되어 부식을 방지하기 위해 고가의 반응기를 사용해야 되며, 지속적으로 감압조건을 달성해야 하므로 다량의 에너지 소모가 발생하여 전체적으로 생산비용이 상승하게 된다. 또한 높은 신뢰성을 가지는 연속 진공 반응장치를 제조하는 것이 쉽지 않아 대부분의 공정은 회분식 또는 반회분식 반응기를 이용하고 있다.
- [0008] 한편, 무수당 알코올은 끓는점이 높으며, 고온의 열에 의하여 쉽게 분해되기 때문에 일반적인 상압증류를 이용하는 경우, 분리가 어려우므로 감압 증류 공정이 많이 사용된다(US 6,639,067). 하지만 반응공정뿐만 아니라 분리공정에서도 감압조건을 유지하여야 하며, 다단계의 공정을 거칠 때마다 무수당 알코올의 수득비율이 낮아지게 되므로 제조비용이 급격히 증가하는 단점이 있다.
- [0010] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 촉매와 당 알코올의 혼합물을 공급하면서 반응기를 가열하여 무수당 알코올을 제조함과 동시에 무수당 알코올을 증류하여 분리하는 공정 후에 용융 결정화를 수행할 경우, 간단한 공정으로 고수율 및 고순도의 무수당 알코올을 제조할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 당 알코올을 무수당 알코올로 제조 및 정제하는 반응에 있어서, 무수당 알코올의 수율 및 순도를 증가시킬 수 있는 무수당 알코올의 제조 및 정제방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 무수당 알코올의 제조 및 정제방법을 제공한

다:

- [0015] 반응기에서 산촉매 존재하에 당 알코올을 반응시킴과 동시에 반응생성물을 증발시키는 단계;
- [0016] 증발된 생성물을 냉각시켜 조(crude) 무수당 알코올을 얻는 단계; 및
- [0017] 상기 조(crude) 무수당 알코올을 용융 결정화 공정에 투입하여 고순도 무수당 알코올을 얻는 단계.

- [0019] 본 발명은 또한, 다음의 단계를 포함하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법을 제공한다:
- [0020] 반응기에서 산촉매 존재하에 당 알코올을 반응시킴과 동시에 반응생성물을 증발시키는 단계;
- [0021] 증발된 생성물을 냉각시켜 조(crude) 무수당 알코올을 얻는 단계;
- [0022] 상기 조(crude) 무수당 알코올을 흡착 처리하는 단계; 및
- [0023] 상기 흡착 처리한 결과물을 용융 결정화 공정에 투입하여 고순도 무수당 알코올을 얻는 단계.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따르면, 고순도의 무수당 알코올을 고수율로 제조할 수 있으며, 높은 장치비 및 운영비가 사용되는 박막증류(thin film evaporation) 공정의 생략이 가능하고 불순한 무수당 알코올의 중화 생략으로 이온 교환 단계의 생략이 가능하여 소듐이 없는 무수당 알코올의 제조가 가능하다. 또한 조(crude) 아이소소바이드 내 불순물의 절대량 감소로 활성탄 베드와 같은 후단 분리 공정의 로드가 감소되어 반응의 운전 비용과 반응기의 장치 비용을 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 무수당 알코올을 제조 및 정제하는 방법을 개괄적으로 도시한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 강하막식 용융 결정화를 위한 장치를 개괄적으로 도시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 강하막식 용융 결정화의 반응 단계를 순서대로 도시한 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 스택식 용융 결정화를 위한 장치를 개괄적으로 도시한 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 스택식 용융 결정화의 반응 단계를 순서대로 도시한 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착 공정을 추가한 무수당 알코올을 제조 및 정제하는 방법을 개괄적으로 도시한 순서도이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 무수당 알코올을 제조 및 정제하는 방법에서 리사이클 공정을 추가한 순서도이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 무수당 알코올을 제조 및 정제하는 방법에서 필터를 이용한 리사이클 공정을 추가한 순서도이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 무수당 알코올의 직접 증류기의 내부를 나타낸 도면이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 조아이소소바이드 피드의 YI(Yellowness Index)를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

- [0030] 본 발명에서는 당 알코올을 공급하면서 반응기를 가열하여 무수당 알코올을 제조함과 동시에 무수당 알코올을

증류하여 분리하는 공정 이후에 용융 결정화를 수행할 경우, 간단한 공정 및 장치에 의해서도 고수율 및 고순도의 무수당 알코올을 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0032] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 반응기에서 산촉매 존재하에 당 알코올을 반응시킴과 동시에 반응생성물을 증발시키는 단계; 증발된 생성물을 냉각시켜 조(crude) 무수당 알코올을 얻는 단계; 및 상기 조(crude) 무수당 알코올을 용융 결정화 공정에 투입하여 고순도 무수당 알코올을 얻는 단계를 포함하는 무수당 알코올의 제조 및 정제방법에 관한 것이다.

[0034] 본 발명에 의한 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법의 구체적인 공정을 하기에 기술한다.

[0035] 본 발명은 도 1에 도시된 바와 같이, 직접 증류(direct distillation) 이후에 용융 결정화(melt crystallization)를 거쳐서 고순도의 아이소소바이드를 제조한다.

[0037] 1. 직접 증류(Direct Distillation)

[0038] 직접 증류(direct distillation)은 술비톨을 아이소소바이드로 전환하는 반응과 생성된 아이소소바이드를 증류로 분리하는 공정을 하나의 반응기 내부에서 동시에 진행하는 공정이다.

[0040] 본 발명에 의한 촉매는 하기와 같은 조건을 만족한다.

[0041] (a) 끓는점(boiling point)

[0042] 반응 중 촉매의 증발 없이 촉매 활성을 유지하고, 감압 증류와 같은 정제 공정에서 촉매와 아이소소바이드를 손쉽게 분리하기 위하여, 아이소소바이드(160℃ at 10mmHg)보다 높은 끓는점을 가진 촉매를 선정한다. 즉, 10mmHg에서의 끓는점이 160℃ 이상이다.

[0043] (b) 산도(acidity, pK_a)

[0044] 고온 반응 조건에서 폴리머 또는 코크 등의 부반응물 생성을 저감하기에 적당한 산도를 가진 촉매를 사용한다. 수율 증가를 위한 pK_a 범위는 -3.0 < pK_a < 3.0이며, 바람직하게는 -2.0 < pK_a < 2.5이고, 더욱 바람직하게는 -1.0 < pK_a < 1.9일 수 있다.

[0045] (c) 동질상(homogeneous phase)

[0046] 촉매와 피드(feed) 간의 접촉 효율을 증가시키고, 반응 조건에서 동질상(homogeneous phase)으로 반응하는 촉매를 사용한다. 그러기 위해서는 녹는점이 180℃ 이하일 수 있으며, 바람직하게는 160℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 140℃ 이하이고 특히 바람직하게는 120℃ 이하이다.

[0047] 상기 촉매는 나프탈렌 설펜산(naphthalenesulfonic acid)을 사용할 수 있다. 나프탈렌 설펜산의 구체적인 화합물로는 2-나프탈렌 설펜산 또는 1-나프탈렌 설펜산이 있으며, 이들 화합물은 나프탈렌을 설펜화시키면 생기는 이성질체이다. 2-나프탈렌 설펜산은 pK_a=0.27, m.p.=91℃, b.p.=391.6℃(10 mmHg에서는 160℃ 초과)의 끓는점을 가짐)이고, 1-나프탈렌 설펜산은 pK_a=0.17, m.p.=90℃, b.p.=392℃이다.

[0049] 상기 반응의 온도는 150~220℃, 바람직하게는 170~190℃일 수 있다. 반응온도가 150℃ 미만일 경우, 반응 시간 또는 체류 시간이 매우 길어지며, 220℃를 초과할 경우 부반응이 촉진되어 수율이 감소할 수 있다. 또한, 상기 반응의 압력은 1~50torr, 바람직하게는 1~20torr일 수 있다. 반응압력이 1torr 미만일 경우에는 고진공에 따른 공정 운전비가 크게 증가하는 문제점이 있으며, 50torr를 초과할 경우 반응 속도가 느리고 수율이 낮아지는 문제점이 있다.

[0050] 공정의 효율성 측면에서, 첨가되는 촉매의 양은 적을수록 경제성이 높아지는데, 본 발명에서 사용되는 촉매의 첨가량은 당 알코올 100중량부에 대하여 0.01~10중량부를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 0.1~5중량부일 수 있다.

으며, 더욱 바람직하게는 0.2~3중량부일 수 있다. 촉매의 첨가량이 0.01중량부 미만일 때는 탈수 반응 시간이 너무 오래 걸리는 문제점이 있고, 10중량부를 초과할 때는 부산물인 당류 고분자의 생성이 많아지고 촉매 사용량의 증가로 인해 경제성이 저하되는 문제점이 있다.

[0051] 본 발명에 있어서, 상기 당 알코올은 헥시톨일 수 있으며, 솔비톨, 만니톨 및 이디톨로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 솔비톨이며, 상기 무수당 알코올은 아이소소바이드, 아이소만니드, 아이소이디드 등일 수 있으며, 바람직하게는 아이소소바이드이다.

[0052] 본 발명에 의한 무수당 알코올의 제조방법은 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 연속교반탱크 반응기(Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR), 플러그 흐름 반응기(Plug Flow Reactor, PFR) 또는 회분식 반응기(Batch Reactor, BR)에서 수행될 수 있다.

[0053] 또한, 반응기는 바람직한 실시예로서, 도 9에 도시한 바와 같이, (a) 상부에 분배기(140)가 설치되어 있어, 내부 벽면을 따라 원료가 흘러내리며 반응하는 반응기(100); (b) 반응기 상부의 일측면에 설치되는 원료 공급부(110); (c) 반응기의 하단에서 일정거리가 이격되어 반응기 내부에 설치된, 미반응 원료 및 부산물 분리/회수수단(300); (d) 상기 반응기 내부의 중앙에 위치하며, 상기 분리/회수 수단을 관통하여 설치되는 응축기(200); (e) 반응기의 일측면에 위치하며, 반응기 내부의 압력을 낮추는 수단(500); 및 (f) 반응기 하단부의 중앙에 위치하며, 응축기(200)에서 흘러내리는 생성물을 배출하는 생성물 배출구(130)를 포함할 수 있다.

[0055] 2. 증발된 생성물의 냉각

[0056] 상기에서와 같이 직접 증류를 거치면 불순물이 혼합된 조(crude) 무수당 알코올 증기와 수증기의 혼합물을 반응기의 상부(overhead)에서 얻게 된다. 상기 수증기의 혼합물을 냉각시켜 수득되는 반응물을 '조(crude) 무수당 알코올'이라 하며, 특히 무수당 알코올이 아이소소바이드일 때, 조(crude) 아이소소바이드라 한다. 조(crude) 아이소소바이드는 용융 결정화(melt crystallization) 공정으로 투입되어 순도 59% 이상, 특히 99.8% 이상으로 정제된다. 조(crude) 아이소소바이드 증기와 수증기의 혼합물을 60~100℃로 냉각하면, 물은 제거되고 조(crude) 아이소소바이드 용융물(melt)만 얻을 수 있다. 조(crude) 아이소소바이드의 용융물의 순도는 90~99%(약 97%)이다. 리시버의 온도는 60~100℃이며, 반응기와 동일한 감압 상태이다.

[0057] 리시버에서 물을 대부분 제거할 수도 있고, 리시버의 온도 조절을 통해 수분 함량을 조절할 수도 있다. 용융 결정화 공정 이전에 흡착공정을 거치는 경우, 용융물에 수분이 함유되어 있으면, 별도의 흡착용매를 첨가하지 않아도 되는 장점이 있다.

[0059] 3. 용융 결정화(Melt Crystallization)

[0060] 조(crude) 아이소소바이드는 용융 결정화(melt crystallization) 공정으로 투입되어 순도 59% 이상, 특히 99.8% 이상으로 정제된다. 용융 결정기(melt crystallizer)의 온도는 -40~63℃, 바람직하게는 -20~60℃, 더욱 바람직하게는 30~60℃, 가장 바람직하게는 40~60℃일 수 있다. 아이소소바이드의 녹는점이 ~63℃이므로, 63℃ 이하의 온도에서 결정화가 가능하다. -40℃ 미만으로 냉각하면 냉각 효율이 낮아져 운영비가 많이 들어가는 문제점이 있다.

[0061] 용융 결정화는 강하막식 용융 결정화(falling film melt crystallization); 스테틱 용융 결정화(static melt crystallization); 또는 강하막식 용융 결정화와 스테틱 용융 결정화의 조합 형태로 수행할 수 있다.

[0062] 직접 증류기의 하부(bottom)로부터 배출되는 미반응물(미반응 당 알코올)과 중간체들(당 알코올이 솔비톨일 경우, 1,4-솔비탄 등)은 다시 직접 증류 공정으로 리사이클시킬 수 있다. 이때, 상기 반응기의 하부로부터 배출되는 미반응물과 중간체들을 불순물 제거수단에 통과시킨 다음, 리사이클시킬 수 있으며, 리사이클되는 피드에 고온/고압의 증기를 혼합하여 열수조건에서 미반응물의 추가 전환을 촉진할 수 있다. 또한, 첨가된 증기는 직접 증류 과정에서 아이소소바이드가 증발하는 것을 돕는 스트리핑제(stripping agent) 역할을 할 수 있다.

[0063] 본 발명에 있어서, 용융 결정화 공정은 순수한 무수당 알코올의 어는점보다 낮은 온도로 유지되는 표면에 상기 조(crude) 무수당 알코올을 접촉시켜 결정을 형성하는 단계; 및 상기 결정이 형성된 표면의 온도를 순수한 무수당 알코올의 어는점 내지 상기 조(crude) 무수당 알코올의 결정이 형성된 온도 사이의 값으로 승온하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [0064] 상기 승온 단계에서는 결정 사이에 포집된 불순물이 결정의 표면으로 확산되어 제거되며, 상기 승온 단계 이후에, 상기 표면의 온도를 순수한 무수당 알코올의 어는점 이상으로 승온하여 표면에 형성된 무수당 알코올을 용융시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0066] 3-1. 강하막식 용융 결정화(falling film melt crystallization)
- [0067] 낮은 온도로 유지되는 튜브형 층에 조(crude) 아이소소바이드 용융물을 흘려서 층 표면에 아이소소바이드 결정을 형성하는 방법이다. 간단하고, 스케일-업(scale-up)이 용이하고 운전이 쉽다는 장점이 있다.
- [0068] 도 2에 본 발명에 따른 강하막식 용융 결정화를 위한 장치를 개괄적으로 도시하였다. 상기 강하막식 용융 결정화는 순수한 무수당 알코올의 어는점보다 낮은 온도로 유지되는 표면에 조(crude) 무수당 알코올을 흘려 보내어 결정을 형성한다.
- [0069] 도 3에 나타난 바와 같이, 강하막식 용융 결정화는 온도 조절을 통하여 결정화가 형성되는 3단계를 거친다: 결정화(crystallization) --> 부분적 용융(스웨팅, sweating) --> 용융(melting).
- [0071] Step 1: 결정화(crystallization)
- [0072] 아이소소바이드의 녹는점은 $\sim 63^{\circ}\text{C}$ 이므로, 63°C 이하의 온도에서 결정화가 가능하다. -40°C 미만으로 냉각하면 냉각 효율이 낮아져 운영비가 많이 소요된다. 그래서 아이소소바이드 결정이 형성되는 온도는 $-40\sim 63^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $30\sim 60^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다.
- [0074] Step 2: 부분 용융(partial melting)
- [0075] 아이소소바이드 결정이 형성될 때 결정 사이에 불순물이 삽입될 수 있다. 그러므로 결정이 생기는 온도보다 층 온도를 살짝 높이면($40\sim 60^{\circ}\text{C}$) 불순물이 유동성을 가지게 된다. 유동성을 갖는 불순물은 결정 표면 밖으로 밀려나 제거되며, 아이소소바이드의 순도가 더 높아지는 효과가 있다.
- [0077] Step 3: 용융(melting)
- [0078] 층의 온도를 아이소소바이드 녹는점 이상(60°C)으로 높여서 아이소소바이드 결정을 녹여 회수한다. 용융온도는 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하고, $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0080] 3-2. 스테틱 용융 결정화(static melt crystallization)
- [0081] 스테틱 결정화는 용기 안에 조(crude) 아이소소바이드 용융물을 넣고, 열전달 매체(heat transfer medium, HTM)가 순환되는 플레이트를 조(crude) 아이소소바이드 용융물과 접촉시켜 아이소소바이드 결정을 만드는 방법이다.
- [0082] 아이소소바이드 결정이 형성되는 원리는 강하막 결정화와 동일하다. 단, 조(crude) 아이소소바이드 용융물의 순도가 조금 낮더라도 사용 가능하고, 장치 구성이 매우 간단하다는 장점이 있다.
- [0083] 도 4에 본 발명에 따른 스테틱 용융 결정화를 위한 장치를 개괄적으로 도시하였다. 상기 스테틱 결정화는 조 무수당 알코올이 저장된 용기 내부에서 표면 온도가 순수한 무수당 알코올의 어는점보다 낮은 온도로 유지되는 물체를 조 무수당 알코올과 접촉시켜, 상기 물체의 표면에 결정을 형성할 수 있다.
- [0084] 도 5에 나타난 바와 같이, 스테틱 용융 결정화는 결정화, 드레이닝(drainage), 부분적 용융(스웨팅), 용융의 단계를 거친다.
- [0085] 용융 결정화는 강하막식 용융 결정화와 스테틱 용융 결정화를 조합하여 실시할 수 있다.
- [0087] 본 발명은 다른 관점에서, 반응기에서 산촉매 존재하에 당 알코올을 반응시킴과 동시에 반응생성물을 증발시키는

단계; 증발된 생성물을 냉각시켜 조(crude) 무수당 알코올을 얻는 단계; 상기 조(crude) 무수당 알코올을 흡착 처리하는 단계; 및 상기 흡착 처리한 결과물을 용융 결정화 공정에 투입하여 고순도 무수당 알코올을 얻는 단계를 포함하는 무수당 알코올의 제조 및 정제 방법에 관한 것이다.

[0088] 즉, 본 발명에 있어서, 직접 증류와 용융 결정화 사이에 흡착용매를 별도로 첨가하지 않고, 용융물에 함유되어 있는 물을 용매로 이용하여 흡착 공정을 수행함으로써, 순도를 더욱 높일 수 있다(도 6). 상기 흡착 공정은 상온~60℃ 및 상압에서 수행될 수 있다. 상부 리시버(overhead receiver)의 온도를 조절(상온~60℃)하여, 물을 완전히 제거하지 않고, 물 함량이 1~30중량%인 아이소소바이드와 물이 혼합된 용액의 상태로 회수 가능하며, 상기 물은 흡착공정의 용매 또는 회석제로 작용하여 결정화를 위하여 물을 별도로 추가할 필요가 없다. 아이소소바이드는 63℃ 이상에서 액체가 되고, 점도가 높기 때문에 이전의 기술들에서는 흡착 수행 전에 용매를 추가로 혼합해야 했다. 그러나 본 발명에서는 직접 증류 리시버의 온도 조절만으로 물이 포함된 아이소소바이드 용액을 제조할 수 있다. 따라서 공정이 간단하고 운영비 및 장치비를 절감할 수 있다.

[0089] 흡착 공정은 활성탄, 이온교환수지 또는 이들의 조합과 같은 흡착제에 아이소소바이드와 물이 혼합된 용액을 통과시켜 칼라 바디(color body)와 불순물을 제거하는 방식으로 진행된다. 흡착제의 종류는 제한되지 않으나, 활성탄을 쓰는 것이 바람직하고, 이온교환수지나 이들을 모두 사용하는 것이 가능하다. 이온교환수지를 수행한 후에 활성탄을 수행할 수 있고, 그 반대의 경우도 가능하다. 흡착 결과물에 포함된 물을 제거하기 위해 순간증발(flash evaporation) 공정과 같은 증발 공정을 선택적으로 추가로 수행할 수 있다.

[0091] 직접 증류 공정의 하부에서 얻어지는 반응잔류물(Direct Distillation residue, DD residue)은 미반응물인 미반응 당 알코올과 중간체; 그리고 불순물인 당 알코올 폴리머/올리고머 및 탄화물 등을 포함한다. 즉, 반응잔류물에는 1) 미반응 솔비톨, 2) 중간체인 1,4-솔비탄 등, 3) 폴리머/올리고머 및 4) 탄화물 등이 포함된다.

[0092] 반응온도를 높이고 반응시간을 길게 하면, 미반응물과 중간체 양은 감소하지만, 폴리머/올리고머와 탄화물의 양이 증가하게 된다. 폴리머/올리고머와 탄화물이 증가하면 아이소소바이드의 수율이 낮아지고, 잔여물의 점도가 높아져서 연속 운전이 어렵게 된다. 심한 경우에는 폴리머/올리고머 등이 모두 탄화되어, 반응기 벽면과 출구에 달라붙고, 셧다운(shutdown)상황을 초래할 수도 있다.

[0093] 따라서 직접 증류 반응기 내부에서의 체류시간(반응시간)을 짧게 하여 폴리머/올리고머와 탄화물의 형성을 억제하는 것이 필요하며, 미반응물과 중간체는 리사이클을 통해 추가로 전환시켜 아이소소바이드의 수율을 높이는 것이 중요하다. 직접 증류에서는 반응온도를 낮추면 아이소소바이드의 증류가 어렵기 때문에 반응 온도의 조절이 쉽지 않다.

[0094] 본 발명에서는 상기 반응기의 하부로부터 배출되는 미반응물과 중간체들을 반응기로 리사이클시킬 수 있으며, 도 7에 나타난 바와 같이, 직접 증류 공정의 하부 잔류물을 반응기로 리사이클시킬 때, 리사이클 플로우(recycle flow)에서 고온/고압의 증기(steam)나 온수(hot water)를 혼합하여 미반응물 및 중간체의 추가 전환을 유도할 수 있다. 리사이클됨과 동시에 수열반응(hydrothermal reaction)을 수행할 수 있다.

[0095] 직접 증류는 감압 공정이기 때문에, 고온/고압의 증기 또는 온수를 혼합하기 위해서는 리사이클 플로우의 전후에 역압력 조절기(back pressure regulator, BPR)를 설치하여 직접 증류 내부의 감압 조건을 유지하며, 직접 공정의 잔여물은 고온/고압 상태에서 증기 또는 온수와 혼합된다.

[0096] 리사이클 플로우의 온도는 150~300℃이며, 바람직하게는 170~250℃의 온도로, 증류 내부보다 고온으로 유지하는 것이 더 바람직하다. 압력은 해당 온도의 포화수증기압 이상으로 유지한다. 예를 들면, 150℃에서 4.76bar 이상, 300℃에서는 85.81bar 이상으로 유지한다.

[0098] 본 발명에서 고온 고압의 증기 또는 온수는 3가지 역할을 수행할 수 있다.

[0099] 먼저, 리사이클 플로우의 내부 압력은 포화수증기압 이상으로 유지되기 때문에, 고온의 액상 물이 존재하게 된다. 고온의 액상 물은 자동이온화(self-ionization) 현상을 통해 산촉매 역할을 수행할 수 있으며, 나프탈렌 설펜산(naphthalenesulfonic acid) 촉매와 함께 미반응물과 1,4-솔비탄(1,4-sorbitan) 중간체를 아이소소바이드로 전환하는 반응을 촉진하게 된다.

[0100] 즉, 직접 증류 장치 내부에서는 나프탈렌 설펜산 촉매의 감압 반응을 통해 아이소소바이드를 형성하고, 리사이

클 플로우에서는 고온/고압의 열수와 나프탈렌 설펜산 촉매가 함께 작용하여 아이소소바이드를 추가로 형성하는 것이다. 리사이클 플로우에서는 직접 증류 내부보다 더 고온으로 유지하더라도, 증기나 온수가 잔여물을 회석하여 탄화되는 현상을 억제할 수 있다는 장점이 있다.

[0101] 솔비톨을 아이소소바이드로 탈수시키는 기존의 반응에 있어서 감압 반응을 적용하는 이유는 탈수된 물분자가 촉매의 농도를 회석하고, 반응을 방해하기 때문에 반응물로부터 지속적으로 물을 제거하기 위함이다. 따라서 10mmHg 정도의 감압 조건에서 황산을 이용하여 반응할 경우에는, 반응의 저해 요소가 적기 때문에 약 120~140℃ 정도의 낮은 온도에서도 반응할 수 있다. 반면에 물을 제거하지 않는 고압 반응은 감압 반응보다 반응 저해 요소인 물이 많기 때문에, 동일한 촉매를 사용하더라도 높은 반응 온도가 필요하다. 그런데 반응온도가 높아지면, 분해, 중합(polymerization) 및 차르(char)와 같은 부반응이 더 많이 진행될 수 있다. 특히 황산과 같이 강한 산성 촉매를 사용하면 고온에서 다량의 부반응이 진행될 수 있다. 따라서, 황산보다는 산 특성이 약하고, 고온에서 부반응을 억제할 수 있는 효과적인 촉매를 선정하는 것이 중요하다. 그래서 본 발명에서는 솔비톨을 아이소소바이드로 전환하는 160~260℃의 온도 및 10~50bar의 고온고압 조건의 탈수반응에 있어서, 아이소소바이드로 높은 끓는점을 가짐으로써 반응 중 촉매의 증발 없이 촉매 활성을 유지시킬 수 있으며, 감압 증류와 같은 정제 공정에서 아이소소바이드와 촉매를 쉽게 분리할 수 있고, 반응 조건에서 동질상(homogeneous phase)로 반응하여 촉매와 피드간 접촉 효율을 높이고, 고온 반응 조건에서 폴리머 또는 코크 등의 부반응물의 생성을 저감하기에 적당한 산도를 가지는 촉매를 사용함으로써 아이소소바이드의 수율을 증가시킬 수 있었다.

[0103] 둘째, 리사이클 플로우에 혼합된 증기와 온수는 직접 증류 내부의 온도를 유지하고 탈수 반응에 필요한 에너지를 추가 공급할 수 있다. 솔비톨을 아이소소바이드로 전환하는 탈수 반응은 약한 흡열 반응이다. 감압 상태로 유지되는 직접 증류 내부에서는 반응으로 생성된 물과 아이소소바이드가 연속해서 증류되기 때문에 반응열 외에도 증류에 사용되는 상변화 에너지가 지속적에서 소모된다. 상업 공정의 경우에는 반응기 외벽을 통해 내부로 에너지를 공급하고, 내부 온도를 일정하게 유지하는 것이 어렵다.

[0104] 그러나 본 발명에서는 리사이클 플로우에 혼합한 고온의 증기나 온수가 직접 증류 내부에 도입되면서 반응과 상변화에 필요한 에너지를 공급하게 되어, 직접 증류 반응기 내부 온도를 일정하게 유지할 수 있다는 장점이 있다.

[0106] 셋째, 증기 또는 온수는 생성된 아이소소바이드가 직접 증류 내부에서 증류되는 것을 돕는 스트리핑제(stripping agent)의 역할을 수행한다. 아이소소바이드는 높은 끓는점을 갖기 때문에, 이를 증류하기 위해서는 고진공 조건이 필요하며, 일반적으로 박막증류기와 같은 특수한 증류 장비가 이용된다. 본 발명에서는 박막증류기를 이용하지 않고, 하나의 반응장치(직접 증류기) 내부에서 반응과 증류를 동시에 수행하는데 특징이 있다.

[0107] 증기 또는 온수는 이러한 아이소소바이드와 공비를 이루어 아이소소바이드의 증류를 촉진할 수 있다. 또한, 리사이클 플로우에서 고압 상태에 있던 증기 또는 온수가 감압 상태의 직접 증류기 내부로 도입되면, 급격한 비등현상을 만들어, 아이소소바이드의 증류를 더욱 촉진할 수 있다.

[0108] 한편, 용융 결정화기의 하부로부터 배출되는 용융 결정화 생성물은 용융 결정화 공정으로 리사이클시킬 수 있으며, 또한 용융 결정화 잔류물은 반응기 또는 용융 결정화 공정으로 리사이클시킬 수 있다.

[0109] 또한 도 8에 나타낸 바와 같이, 직접 증류의 출구와 리사이클플로우 사이에 필터(filter)와 같은 불순물 제거수단을 설치하여, 직접 증류 잔여물에 포함된 폴리머/올리고머와 탄화물을 제거한 후, 미반응물과 중간체만을 리사이클시킬 수도 있다. 필터의 종류는 특별히 제한되지 않는다.

[0111] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0113] [실시예]

[0114] 실시예 1

- [0115] 1,000mL 반응조에 500~1000g의 솔비톨(D-sorbitol, Aldrich사)을 투입하고 반응온도 110~200℃에서 솔비톨을 녹인 다음, 나프탈렌 술폰산하이드레이트(naphthalenesulfonic acid hydrate, Aldrich사) 3.0 wt%을 투입하고 교반하며, 반응압력을 5~10mmHg로 감압하였다. 2~5시간 동안 반응기 상부로 증발되어 배출된 물질을 조 아이소소바이드(crude isosorbide)라고 정의하고, 여러 조건에서 실험한 조아이소소바이드를 수집하여 로터리 증발기(rotary evaporator)에서 90℃, 30mbar 조건에서 1시간 이상 수분을 증발시켰다. 이 수분이 증발된 조아이소소바이드에 수분함량이 2%가 되도록 증류수를 주입하였다.
- [0116] 상기와 같이 준비한 용액을 1.5 L 교반조에 투입하고 소량의 아이소소바이드 분말을 투입하여 교반하면 아이소소바이드 결정이 생성된다. 결정이 생성된 후 내부의 변화가 없으면 결정 이외의 잔여액을 따라 내고, 교반조 내부 온도를 47℃까지 상승시켜 결정에 갇혀있거나 결정 외부에 묻어있는 불순물들을 일부 녹여내어 따라내었다.
- [0117] 상기에서 얻은 아이소소바이드 결정과 결정화 단계 전의 용액을 물로 25배 희석하여 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC, Agilent사 제품, REZEX Monosaccharide column 사용)로 분석하였다. 이 때 결정화 전의 용액의 아이소소바이드 순도는 95.1wt%, 결정화 후의 아이소소바이드 순도는 96.4 wt%였다.
- [0119] 실시예 2
- [0120] 실시예 1에서 아이소소바이드 결정 생성 후 따라낸 잔여액을 실시예 1의 방법과 동일하게 결정화를 진행하였다. 결정 생성 후 잔여액을 따라 내고, 교반조 내부 온도를 37℃까지 상승시켜 추가로 불순물을 녹여내었다.
- [0121] 상기에서 얻은 아이소소바이드 결정의 순도와 피드로 사용된 용액의 조성을 실시예 1의 방법과 같이 분석하였다. 결정화 전의 용액의 아이소소바이드 순도는 91.5wt%, 결정화 후의 아이소소바이드 순도는 94.2wt%였다.
- [0123] 실시예 3
- [0124] 실시예 1과 동일한 방법으로 조 아이소소바이드를 준비하여 수분을 증발시킨 뒤, 수분이 증발된 조아이소소바이드에 수분함량이 6중량%가 되도록 증류수를 주입하였다.
- [0125] 상기와 같이 준비한 용액을 실시예 1과 동일한 방법으로 결정화를 진행하여 결정을 얻었다. 단, 추가 불순물 제거를 위해 교반조는 30℃ 정도로 상승시켰다.
- [0126] 상기에서 얻은 아이소소바이드 결정의 순도를 실시예 1의 방법과 같이 분석하였다. 이 때 결정화 전의 용액의 아이소소바이드 순도는 96.1wt%, 결정화 후의 아이소소바이드 순도는 98.7wt%였다.
- [0128] 실시예 4
- [0129] 비교예 1에서의 방법으로 조아이소소바이드를 준비하여 활성탄에 발색 물질을 흡착시켰다. 활성탄은 NORIT사의 Granule type 제품(GAC 1240)을 준비하여 150℃ 오븐에서 8시간 이상 건조시켜 사용하였다. 직경 50mm, 길이 150mm의 STS 관에 활성탄 130g을 밀집되게 패킹(dense packing) 한 뒤, 상향 흐름을 가지도록 조아이소소바이드를 흘려 주었다. 유속은 1mL/min이 되도록 하였고, 10일 이상 흐름이 유지되도록 하였다. 흡착탑을 통과한 조아이소소바이드의 색깔을 Yellowiness Index (YI)를 통해 측정하였다.
- [0130] 도 10에 나타난 바와 같이 피드로 사용된 조아이소소바이드의 YI는 21.7이었고, 흡착탑을 통과한 흐름의 YI는 약 100시간 까지 1 이하의 값을 보이다가 150시간 이후 약 3~5의 값을 보였다. 흡착탑 후단의 YI는 12일(=288 시간)까지 이 수준을 유지하였다.
- [0132] 실시예 5
- [0133] ASPEN을 이용하여 솔비톨의 탈수 반응을 직접 증류 방법으로 수행했을 때의 공정을 모사하였다. 솔비톨 수용액의 건조 공정을 거쳐 수분이 1wt% 함유된 피드를 110℃, 8torr의 첫 번째 반응기에 투입하여 90분 동안 반응시킨다. 이 반응물을 180℃, 8torr 조건의 두 번째 반응기에 투입하여 30분 동안 반응시킨다. 첫 번째와 두 번째

반응기에서 물과 아이소소바이드는 상부로 증류되어 생성물로 수득된다.

[0134] 두 번째 반응기의 바닥(bottom) 흐름은 유동성을 유지하기 위하여 약 10%의 아이소소바이드를 갖도록 조건을 설정하여 다시 반응기로 리사이클하였다. 바닥 흐름 중 올리고머(oligomer) 및 폴리머 등이 순환하며 적체되는 현상을 막기 위해 10wt%는 폐기하였다.

[0136] 실시예 6

[0137] 실시예 5와 같은 방법으로 솔비톨 탈수 반응공정을 모사하였다. 단 두 번째 반응기의 바닥 흐름은, 실시예 5에서의 열수반응을 거친 후 반응기로 리사이클하였다.

[0139] 비교예 1

[0140] 실시예 5과 같은 방법으로 솔비톨 탈수 반응공정을 모사하였다. 단 반응기 바닥의 흐름은 리사이클을 하지 않고, 바닥 흐름 중 남아 있는 아이소소바이드는 180℃, 1torr의 증발(evaporation) 조건을 통해 증류시켜 상부의 생성물과 합쳐지도록 하였다.

[0142] 실시예 5 내지 6 및 비교예 1에 의한 생성물의 수율은 하기와 같은 식으로 계산하여 표 1에 나타내었다.

[0143] $\text{wt\% 수율} = \text{생성된 물질의 중량} / \text{투입한 솔비톨의 중량} \times 100$

[0144] 모든 경우에 있어 아이소소바이드 외의 다른 생성물들은 0.1 wt%이하로 나타나 별도로 언급하지 않았다.

표 1

[0145]

	리사이클 흐름	열수반응 여부	아이소소바이드 수율
실시예 5	반응기 하부 (reactor bottom)	없음	61.5
실시예 6	반응기 하부 (reactor bottom)	있음	63.7
비교예 1	없음	없음	60.1

[0147] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 5 및 6에 따라 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하고, 이후에 용융 결정화 공정을 수행하는 것과 동시에 반응기의 하부에서 얻은 잔류물을 결정화 공정으로 리사이클시키는 경우, 무수당 알코올의 분리 공정의 수율을 향상시키는 것을 확인하였고 향상된 무수당 알코올의 함량을 가진 피드가 결정화 공정을 거치면 동일한 조건하에서 향상된 순도를 가지는 것은 자명하므로, 순도도 개선되는 것을 알 수 있다.

[0149] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

부호의 설명

[0151] 100: 반응기

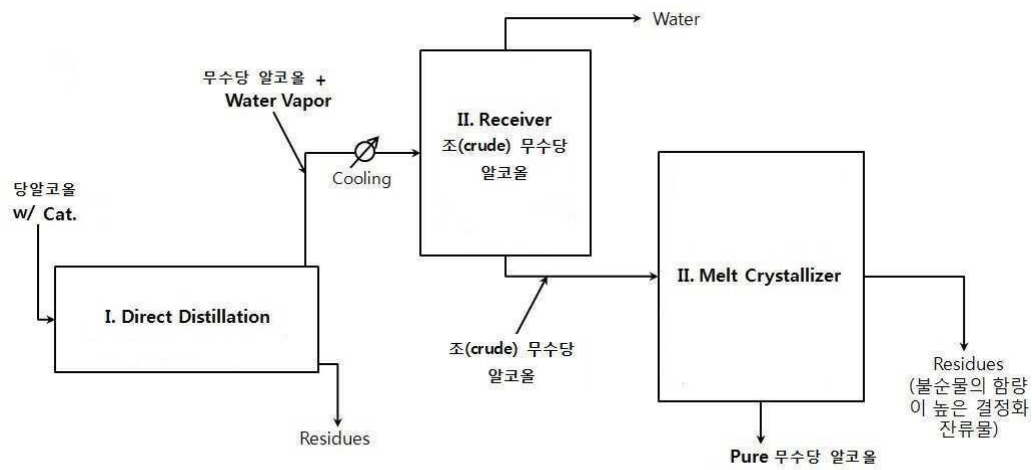
110: 원료 공급부

120: 미반응 원료 및 부산물 배출구

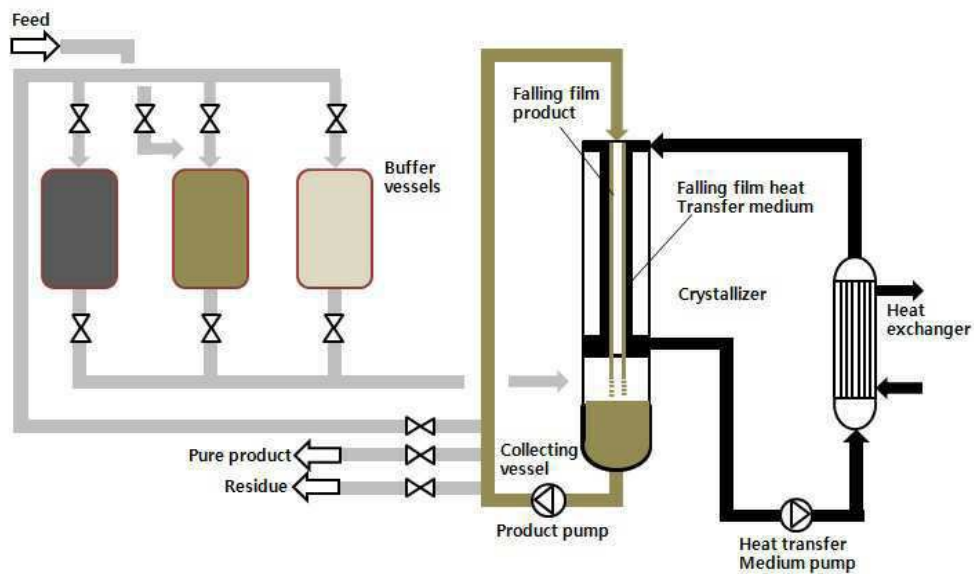
- 130: 생성물 배출구
- 140: 분배기
- 200: 응축기
- 300: 분리/회수 수단
- 400: 가열수단
- 410: 열매(Heating Media) 투입구
- 420: 열매 배출구
- 500: 압력을 낮추는 수단

도면

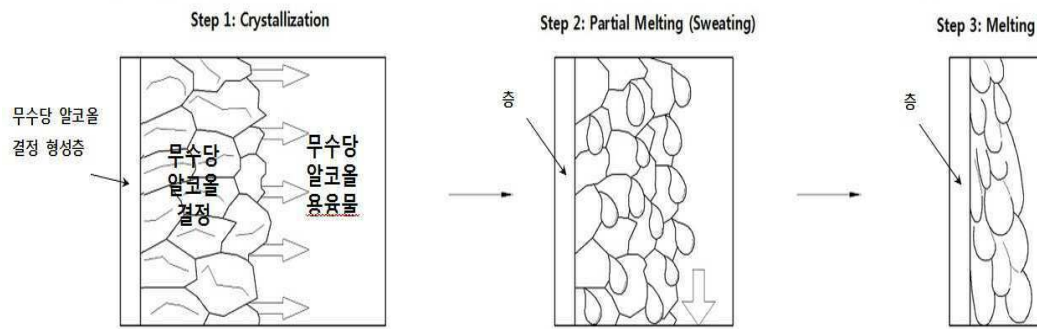
도면1



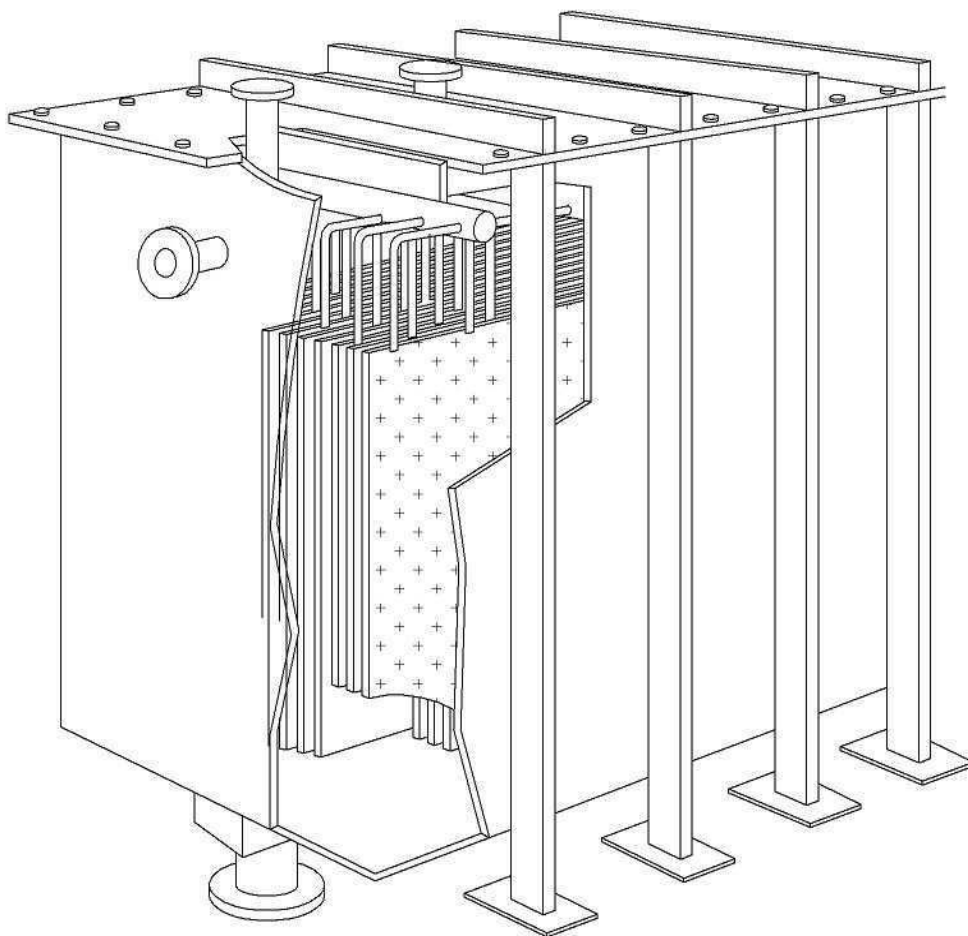
도면2



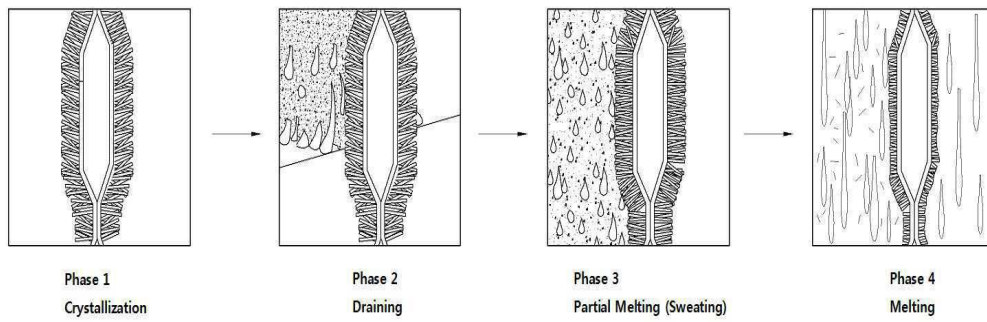
도면3



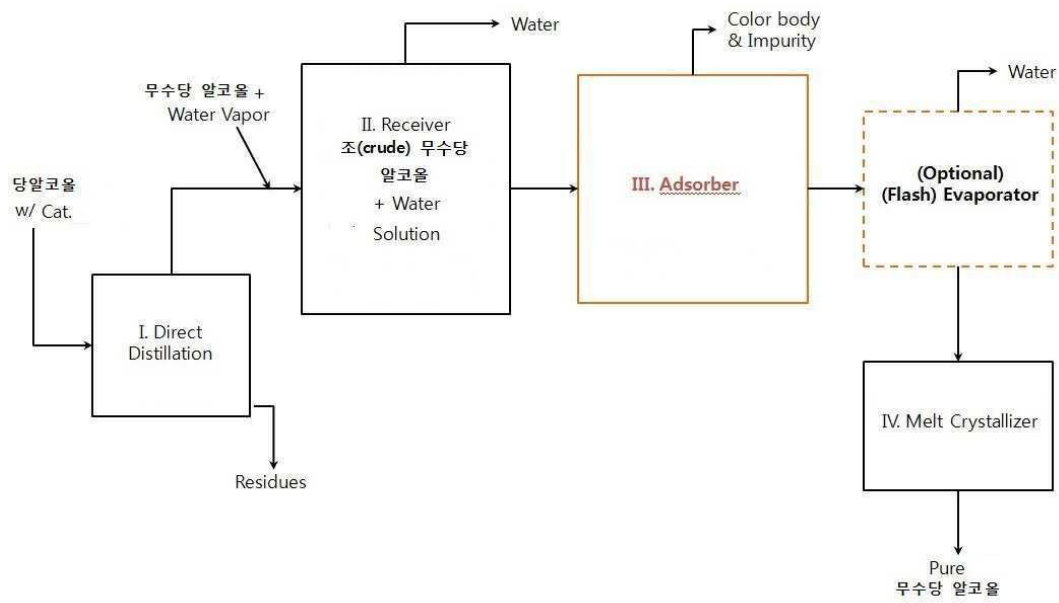
도면4



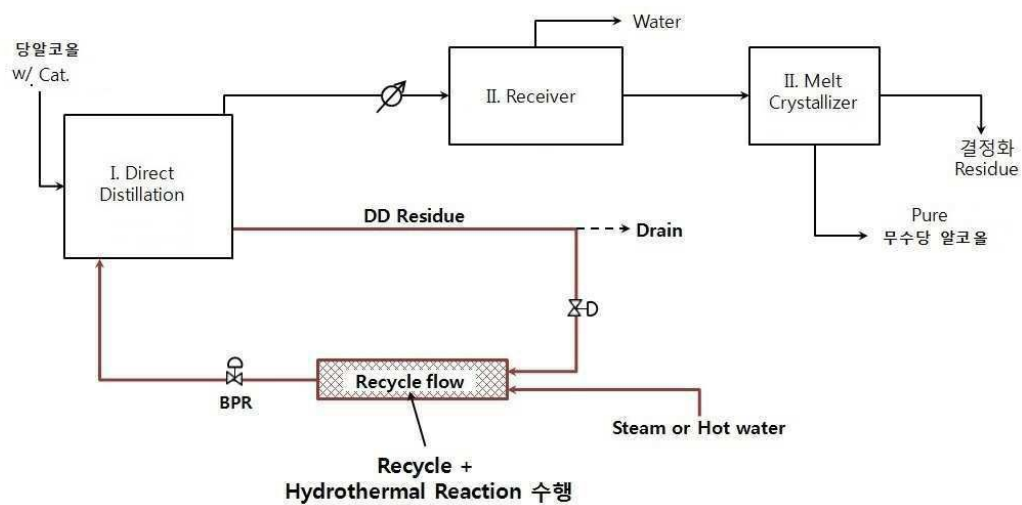
도면5



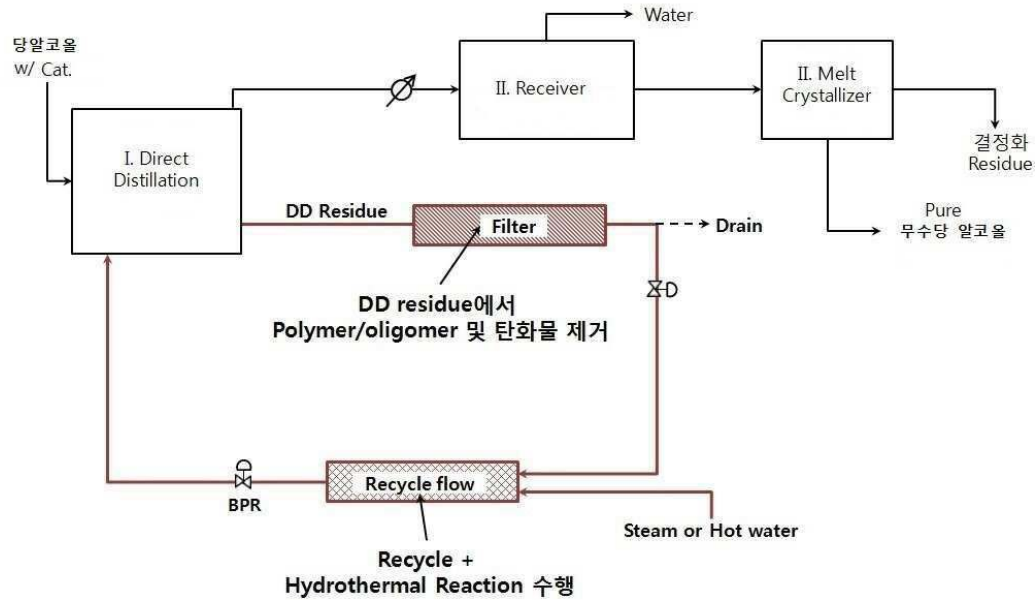
도면6



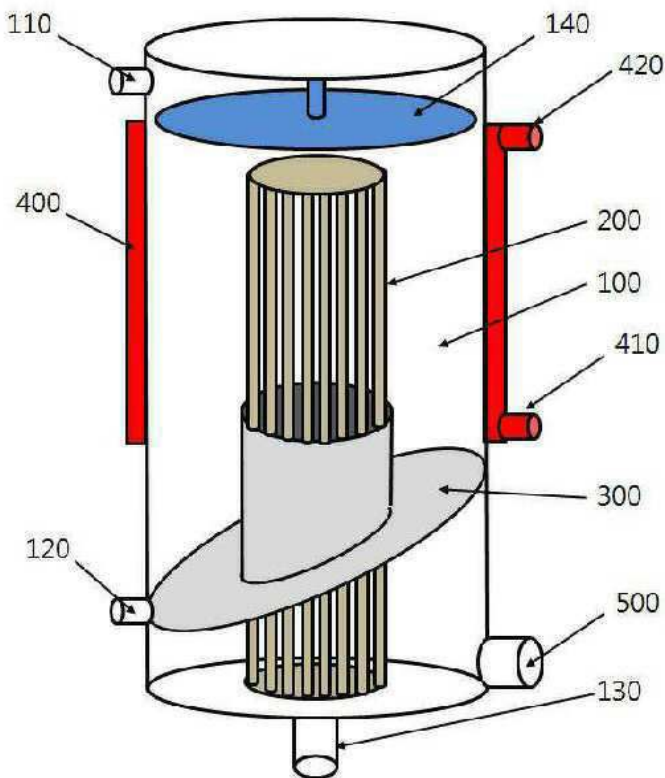
도면7



도면8



도면9



도면10

