

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0052189 (43) 공개일자 2014년05월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 209/84 (2006.01) C07C 211/09 (2006.01) C08G 69/04 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0117501 (22) 출원일자 2012년10월22일 심사청구일자 2012년10월22일		(71) 출원인 씨제이제일제당 (주) 서울특별시 중구 동호로 330 (쌍림동) (72) 발명자 곽원식 경기 김포시 사우중로73번길 11, 210동 901호 (북 변동, 풍년마을청구한라아파트) 서용범 경기도 김포시 사우동 풍년마을 지흥아파트 115-1402 (뒷면에 계속) (74) 대리인 리엔목특허법인

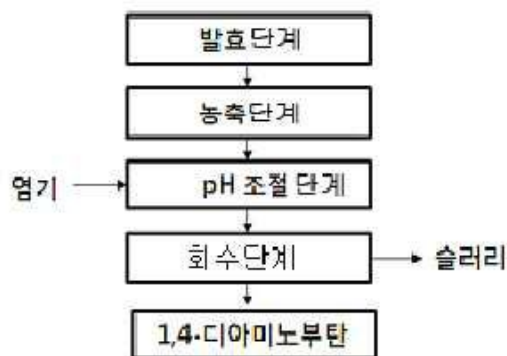
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 1,4-디아미노부탄의 정제방법, 상기 방법으로 정제된 1,4-디아미노부탄 및 이로부터 제조되는 폴리아미드

(57) 요약

1,4-디아미노부탄 및 이의 염 중 하나 이상을 포함하는 발효액을 농축하는 단계; 상기 발효액의 농축물에 염기를 첨가하여 pH 12 이상의 염기성 조성물을 준비하는 단계; 및 상기 염기성 조성물로부터 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계;를 포함하는 1,4-디아미노부탄의 정제방법, 상기 방법으로 정제된 1,4-디아미노부탄, 및 상기 1,4-디아미노부탄을 사용하여 제조되는 폴리아미드가 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이중호

서울 강서구 등촌로 163, 103동 501호 (등촌동, 등촌I-PARK아파트)

이인성

서울 강서구 허준로 47, 206동 608호 (가양동, 가양2단지아파트)

무라타히데키

서울특별시 양천구 오목로300 205-2705(목동, 목동현대 하이페리온2)

특허청구의 범위

청구항 1

1,4-디아미노부탄 및 이의 염 중 하나 이상을 포함하는 발효액을 농축하는 단계;
상기 발효액의 농축물에 염기를 첨가하여 pH 12 이상의 염기성 조성물을 준비하는 단계; 및
상기 염기성 조성물로부터 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계;를 포함하는 1,4-디아미노부탄의 정제방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 발효액을 농축하는 단계에서 발효액에 포함된 용매의 적어도 일부가 제거되는 정제방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 발효액을 농축하는 단계가 100℃ 이하의 증기온도에서 수행되는 정제방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 발효액을 농축하는 단계가 760mmHg 이하의 감소된 압력에서 수행되는 정제방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 발효액을 농축하는 단계가 10 내지 100℃의 증기온도 및 10 내지 760mmHg의 압력에서 수행되는 정제방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 발효액을 농축하는 단계 전에 상기 발효액으로부터 균체를 제거하는 단계를 추가적으로 포함하는 정제방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 농축물의 용매 함량이 농축물 총 중량을 기준으로 10 내지 50중량%인 정제방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 염기가 수산화나트륨, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화바륨 및 수산화암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 정제방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 염기성 조성물의 pH가 12.0 내지 14.0인 정제방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 염기성 조성물로부터 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계가
상기 염기성 조성물로부터 증류에 의하여 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물을 분리하는 단계; 및
상기 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물에서 분별증류에 의하여 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계를 포함하는 정제방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물을 분리하는 단계가 30 내지 158℃의 증기온도 및 10 내지 760mmHg의 압력에서 수행되는 정제방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물이 기상, 액상 또는 이들의 혼합상인 정제방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서, 상기 증류에 의하여 1,4-디아미노부탄을 주성분으로 포함하는 조성물을 분리하는 단계와 분별증류에 의하여 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계가 연속적으로 수행되는 정제방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서, 분별증류에 의하여 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계가 증류탑에서 수행되는 정제방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 증류탑이 30 내지 158℃의 증기온도 및 10 내지 760mmHg의 압력에서 작동하는 정제방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 상기 증류탑의 하부에서 1,4-디아미노부탄이 회수되는 정제방법.

청구항 17

제 10 항에 있어서, 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물이 제거된 염기성 조성물로부터 부산물을 회수하는 정제방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 부산물이 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산리튬, 황산바륨 및 황산암모늄으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 정제방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항의 방법으로 정제된 1,4-디아미노부탄.

청구항 20

제 19 항의 1,4-디아미노부탄을 사용하여 제조되는 폴리아미드.

명세서

기술분야

[0001] 1,4-디아미노부탄의 정제방법, 상기 방법으로 정제된 1,4-디아미노부탄 및 상기 1,4-디아미노부탄을 사용하여 제조되는 폴리아미드에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 1,4-디아미노부탄(일명, 푸트레신)은 시안화수소와 아크릴로니트릴을 사용하여 숙시노니트릴을 제조하고 수소화 과정 및 증류 과정을 거쳐 제조될 수 있다. 다르게는, 1,4-디아미노부탄은 1,4-디브로모부탄 또는 1,4-디클로로부탄에 알칼리금속 프탈이미드 촉매 및 히드라진을 첨가한 후 증류 과정을 거쳐 제조될 수 있다. 이러한 화학합성법은 시안화수소와 같은 유독성 화합물을 사용하거나 고가의 반응촉매를 사용해야 한다.

[0003] 최근 유독성 화합물 및 고가 촉매의 사용 없이 발효 과정을 통하여 1,4-디아미노부탄을 생산하는 방법이 연구되고 있다. 그러나, 발효 과정으로부터 얻어지는 발효액에 포함된 1,4-디아미노부탄은 농도가 낮으며 염과 결합한 상태로 존재하는 것이 일반적이다.

[0004] 따라서, 상기 발효액으로부터 1,4-디아미노부탄을 효과적으로 정제하는 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 한 측면은 새로운 1,4-디아미노부탄의 정제방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 다른 한 측면은 상기 방법으로 정제된 1,4-디아미노부탄을 제공하는 것이다.
- [0007] 또 다른 한 측면은 상기 1,4-디아미노부탄을 사용하여 제조된 폴리아미드를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 한 측면에 따라,
- [0009] 1,4-디아미노부탄 및 이의 염 중 하나 이상을 포함하는 발효액을 농축하는 단계;
- [0010] 상기 발효액의 농축물에 염기를 첨가하여 pH 12 이상의 염기성 조성물을 준비하는 단계; 및
- [0011] 상기 염기성 조성물로부터 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계;를 포함하는 1,4-디아미노부탄의 정제방법이 제공된다.
- [0012] 다른 한 측면에 따라,
- [0013] 상기의 방법으로 정제된 1,4-디아미노부탄이 제공된다.
- [0014] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0015] 상기 1,4-디아미노부탄을 사용하여 제조된 폴리아미드가 제공된다.

발명의 효과

- [0016] 한 측면에 따르면 1,4-디아미노부탄을 포함하는 발효액에 염기를 가함에 의하여 고순도 1,4-디아미노부탄을 높은 수율로 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 실시예 1에 따른 1,4-디아미노부탄 정제 방법의 순서도이다.
- 도 2는 실시예 2에 따른 1,4-디아미노부탄 정제 방법의 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하에서 예시적인 일구현예에 따른 1,4-디아미노부탄의 정제방법, 상기 방법으로 정제된 1,4-디아미노부탄 및 상기 1,4-디아미노부탄을 사용하여 제조되는 폴리아미드에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0019] 일구현예에 따른 1,4-디아미노부탄의 정제방법은 1,4-디아미노부탄 및 이의 염 중 하나 이상을 포함하는 발효액을 농축하는 단계; 상기 발효액의 농축물에 염기를 첨가하여 pH 12 이상의 염기성 조성물을 준비하는 단계; 및 상기 염기성 조성물로부터 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계;를 포함한다.
- [0020] 상기 정제방법은 1,4-디아미노부탄의 염을 포함하는 중성 발효액을 농축한 후, 여기에 염기를 첨가하여 1,4-디아미노부탄의 염으로부터 1,4-디아미노부탄을 분리한 후, 1,4-디아미노부탄을 선택적으로 회수함으로써 간단하게 고순도의 1,4-디아미노부탄을 높은 수율로 얻을 수 있다.
- [0021] 상기 발효액은 중성이다. 상기 발효액을 농축하는 단계에서 발효액에 포함된 용매의 적어도 일부가 제거될 수 있으며 1차 농축단계에 해당한다. 상기 용매의 적어도 일부가 제거됨에 의하여 발효액에 포함된 1,4-디아미노부탄의 농도가 증가할 수 있다. 상기 용매는 예를 들어 물이다. 예를 들어, 상기 중성 발효액을 농축하는 단계에서 농축되지 않은 발효액에 포함된 최초 용매의 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상, 보다 더 바람직하게는 80% 이상이 제거될 수 있다.
- [0022] 상기 발효액을 농축하는 단계에서 발효액에 균체가 포함되는 경우 균체의 파괴를 방지하기 위하여 저온 및 감압 환경에서 농축이 수행될 수 있다.
- [0023] 상기 정제방법에서 발효액을 농축하는 단계는 100℃ 이하의 증기온도에서 수행될 수 있다. 즉, 발효액으로부터 기화되는 증기의 온도가 100℃ 이하인 조건에서 농축이 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 정제방법에서 발효액을 농축하는 단계는 10℃ 내지 100℃ 의 증기온도, 바람직하게는 30℃ 내지 80℃ 의 증기온도, 보다 바람직하게는 45℃ 내지 67℃ 의 증기온도에서 수행될 수 있다. 상기 조건에서 용매가 더욱 용이하게 제거될 수 있다.

- [0024] 상기 정제방법에서 발효액을 농축하는 단계는 760mmHg 이하의 감소된 압력에서 수행될 수 있다. 즉, 발효액과 평형인 증기의 압력이 760mmHg 이하인 조건에서 농축이 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 정제방법에서 발효액을 농축하는 단계는 10 내지 760mmHg의 압력, 바람직하게는 40 내지 500mmHg의 압력, 더욱 바람직하게는 70 내지 200mmHg의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 조건에서 용매가 더욱 용이하게 제거될 수 있다.
- [0025] 상기 정제방법에서 발효액을 농축하는 단계 전에 상기 발효액으로부터 균체를 제거하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 발효액을 농축하기 전에 발효액에서 균체를 제거하면 정제 과정에서 얻어지는 1,4-디아미노부탄의 순도가 증가될 수 있다. 상기 분리된 균체는 부산물로 활용될 수 있다. 예를 들어, 분리된 균체는 건조 후 동물용 사료 등으로 사용될 수 있다.
- [0026] 발효액으로부터 균체를 제거하는 방법은 특별히 제한되지 않으며 당해 기술분야에서 사용가능한 모든 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 균체를 분리하여 제거하는 방법은 원심 분리기, 필터 프레스, 압착 여과기, 규조토 여과기, 회전식 진공 여과기, 멤브레인 필터(membrane filter), 및 응집/부유 방법 등이 사용될 수 있다.
- [0027] 발효액을 농축하여 얻어지는 농축물(즉, 농축 결과물)에 포함된 용매의 함량은 농축물 총 중량을 기준으로 10 내지 50중량% 일 수 있다. 예를 들어, 상기 농축물의 용매 함량은 농축 결과물 총 중량을 기준으로 15 내지 45 중량%일 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 40중량% 일 수 있다. 상기 농축물에서 용매 함량이 지나치게 낮으면 혐기성 조성물을 준비하는 단계에서 염이 다량 석출될 수 있다. 상기 농축물에서 용매의 함량이 지나치게 많으면 혐기성 조성물로부터 1,4-디아미노부탄을 제거하는데 많은 시간이 소요되어 1,4-디아미노부탄의 탄산염이 형성될 수 있다. 상기 용매는 물일 수 있다.
- [0028] 상기 정제방법에서 발효액은 발효 과정으로부터 생성될 수 있다. 상기 발효액은 미생물을 이용하여 배양한 발효액이며, 예를 들어 변이된 미생물을 이용하여 배양한 발효액일 수 있다. 상기 미생물을 배양하는 방법은 예를 들어 회분식 배양방법, 연속식 배양방법, 유가식 배양방법 등에 의해 수행될 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용가능한 방법이라면 모두 가능하다.
- [0029] 상기 정제방법에서 혐기성 조성물의 준비에 사용되는 염기는 수산화나트륨, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화칼륨, 수산화바륨 및 수산화암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 조성물의 pH를 염기로 만들어 줄 수 있는 것으로서 당해 기술분야에서 사용가능한 것이라면 모두 가능하다.
- [0030] 상기 정제방법에서 혐기성 조성물의 pH는 12 이상, 바람직하게는 12.0 내지 14.0일 수 있다. 혐기성 조성물의 pH가 12.0 이하이면 1,4-디아미노부탄 중 일부가 염과 결합된 상태로 존재함에 의하여 증류에 의하여 1,4-디아미노부탄의 분리가 어려울 수 있다. 결과적으로, 1,4-디아미노부탄의 회수율이 낮아질 수 있다.
- [0031] 상기 정제방법에서 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계는 혐기성 조성물에서 상기 1,4-디아미노부탄의 탄산염이 생성되기 전에 수행될 수 있다. 상기 혐기성 조성물에서 시간이 지남에 따라 1,4-디아미노부탄과 대기 중의 이산화탄소가 결합하여 1,4-디아미노부탄의 탄산염을 형성되어 증류에 의하여 회수될 수 있는 1,4-디아미노부탄의 함량이 감소할 수 있다. 따라서, 혐기성 조성물이 준비되는 즉시 또는 이와 동시에 1,4-디아미노부탄이 회수될 수 있다.
- [0032] 구체적으로, 상기 정제방법에서 혐기성 조성물로부터 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계는 상기 혐기성 조성물로부터 증류에 의하여 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물을 분리하는 2차 농축 단계와 상기 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물에서 1,4-디아미노부탄을 분별증류하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0033] 예를 들어, 혐기성 조성물로부터 상기 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물을 분리하여 저장한 후, 필요에 따라 상기 분리된 조성물이 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계에 사용될 수 있다. 상기 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물은 구성 성분 중에서 1,4-디아미노부탄의 함량이 혐기성 조성물에 비하여는 높지만 최종 정제 결과물에 비하여는 1,4-디아미노부탄의 함량이 낮은 조성물을 의미한다.
- [0034] 상기 정제방법에서 상기 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물은 기상, 액상 또는 이들의 혼합상일 수 있다. 즉, 상기 정제방법에서 요구되는 조건에 따라 상기 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물의 상태가 달라질 수 있다.
- [0035] 상기 분리단계는 증류에 의하여 1,4-디아미노부탄을 포함하는 증기 및/또는 응축액을 회수한다. 상기 분리단계는 이중 자켓 반응기에서 수행할 수 있다.
- [0036] 상기 정제방법에서 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물을 분리하는 단계는 30℃ 내지 158℃의 증기온도 및

10mmHg 내지 760mmHg의 압력, 바람직하게는 40℃ 내지 120℃의 증기온도 및 70mmHg 내지 200mmHg의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 조건에서 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물이 높은 수율로 분리될 수 있다. 상기 온도 및 압력 범위에서 분리되는 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물은 응축에 의하여 액상으로 얻어질 수 있다.

[0037] 상기 저장은 예를 들어 반응기의 상단과 증류탑의 사이에 배치되는 저장조에 의하여 이루어질 수 있으나, 반드시 이러한 구성으로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 모든 저장 방법이 가능하다.

[0038] 다르게는, 상기 정제방법에서 증류에 의하여 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물을 분리하는 단계와 분별증류에 의하여 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계는 연속적으로 수행될 수 있다. 즉, 상기 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물이 염기성 조성물에서 증류에 의하여 분리됨과 동시에 다시 분별증류에 의하여 1,4-디아미노부탄과 다른 성분으로 분리되어 1,4-디아미노부탄이 회수될 수 있다. 상기 분별증류에 의하여 얻어지는 1,4-디아미노부탄은 최종결과물이다.

[0039] 상기 정제방법에서 1,4-디아미노부탄을 회수하는 단계는 증류탑에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 염기성 조성물을 포함하는 반응기에서 기화된 1,4-디아미노부탄을 주성분으로 포함하는 조성물이 연속적으로 증류탑에 투입되어 1,4-디아미노부탄이 선택적으로 회수될 수 있다. 예를 들어, 상기 1,4-디아미노부탄을 포함하는 조성물은 증류탑의 중간 위치에 투입될 수 있으나, 투입 위치는 구체적인 반응 조건 및 증류탑의 조건에 따라 변경될 수 있다.

[0040] 상기 정제방법에서 증류탑은 30℃ 내지 158℃의 증기온도 및 10mmHg 내지 760mmHg의 압력에서 작동될 수 있다. 예를 들어, 상기 증류탑은 80℃ 내지 120℃의 증기온도 및 70mmHg 내지 200mmHg의 압력에서 작동될 수 있다. 상기 범위의 온도 및 압력에서 1,4-디아미노부탄이 높은 수율로 얻어질 수 있다.

[0041] 상기 정제방법에서 1,4-디아미노부탄은 증류탑의 하부에서 회수될 수 있으며, 상기 증류탑의 상부에서는 예를 들어, 물과 암모니아가 회수될 수 있다.

[0042] 상기 정제방법에서 1,4-디아미노부탄을 주성분으로 하는 조성물이 제거된 후 나머지 염기성 조성물로부터 부산물이 회수될 수 있다. 예를 들어, 염기성 조성물에서 1,4-디아미노부탄을 주성분으로 하는 조성물이 제거된 후 남은 슬러리로부터 추가 정제단계를 거쳐 부산물이 회수될 수 있다. 또한, 슬러리가 균체를 포함하는 경우에는 상기 슬러리에 증류수를 추가로 투입하여 슬러리를 완전히 용해하여 균체를 분리한 후 부산물을 회수할 수 있다.

[0043] 상기 부산물은 예를 들어, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산리튬, 황산바륨 및 황산암모늄으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0044] 예를 들어, 1,4-디아미노부탄은 다음과 같이 정제될 수 있다.

[0045] 발효 단계

[0046] 먼저 미생물을 배양하여 1,4-디아미노부탄 및 이의 염을 포함하는 발효액이 준비된다.

[0047] 발효 단계에서 이용되는 미생물은 변이된 코리네박테리움속 미생물 또는 변이된 대장균일 수 있다. 상기 미생물을 이용하여 배양하는 방법은 공지된 회분식 배양방법, 연속식 배양방법, 유가식 배양방법 등을 이용할 수 있다. 배양조건으로는 염기성 화합물을 사용하여 pH 7 정도로 조절할 수 있다. 또한, 산소 또는 산소??함유 가스 혼합물을 배양물에 도입시키고 배양온도는 20 내지 45℃, 예를 들어 25 내지 40℃에서 약 10 내지 160 시간 동안 배양할 수 있다. 아울러, 사용되는 배양용 배지는 예를 들어, XQ37/pKKSpeC 균주), 포도당 및 황산암모늄 ((NH₂)₂SO₄) 등을 적절하게 혼합할 수 있다. 상기 XQ37/pKKSpeC 균주는 한국공개출원 제2009-0107920호에 기재된 제조방법과 동일한 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0048] 균체 제거 단계

[0049] 다음으로, 상기 발효액에서 균체를 제거한다. 상기 균체의 제거는 생략될 수 있다.

[0050] 상기 발효액에서 균체를 제거하기 위해 사용되는 방법은 특별히 이에 제한되지 않고, 원심 분리기, 필터 프레스, 압착 여과기, 규조토 여과기, 회전식 진공 여과기, 멤브레인 필터(membrane filter), 및 응집과 부유하는 방법 등을 이용할 수 있다. 예를 들어, 균체를 제거하기 위해 사용되는 방법은 멤브레인 필터(membrane filter)를 이용할 수 있다. 상기 중성 발효액은 멤브레인 필터를 이용하여 여과액과 균체 슬러지로 분리될 수 있다. 멤브레인의 공극을 통과할 수 없는 균체 및 기타 불순물이 상기 중성 발효액에서 제거되고 미세 공극을 통과한 액만 여과액으로 얻어질 수 있다. 이 때 멤브레인의 공극을 통과하지 못하여 여과액으로 수득되지 않는

잔류물인 균체 슬러지 또는 균체 슬러지액이 분리 제거될 수 있다. 상기 멤브레인 필터는 상기 중성 발효액에서 균체를 분리 제거할 수 있는 것이면 어느 것이나 이용될 수 있다. 멤브레인 필터의 운전 조건도 당업자가 중성 발효액에서 균체를 분리 제거하기 위하여 용이하게 조건을 설정할 수 있다. 예를 들어, 중성 발효액을 약 50℃로 미리 가열하여 수행할 수 있다. 이는 균체 분리 제거의 효율을 높이기 위한 것으로 낮은 온도보다는 50℃ 정도에서 여과액이 나오는 속도가 더 높아져 여과 시간을 단축시킬 수 있으며, 생산성도 높아지는 효과를 기대할 수 있기 때문이다. 멤브레인간 압력(TMP: Trans membrane pressure)은 약 1.0 내지 1.5 기압의 조건에서 수행될 수 있다. 멤브레인간 압력(TMP)은 수직 방향으로 흐르는 액에 대해 수평 방향으로 가해지는 압력의 크기를 나타내는 값으로, 멤브레인 필터 내의 용액이 막에 가하는 압력을 나타낸다. 사용되는 멤브레인의 공극의 크기도 또한 당업자가 용이하게 선택할 수 있다. 예를 들어, 멤브레인의 공극의 크기는 약 0.01 μ m 내지 0.15 μ m 일 수 있다.

[0051] 또한, 멤브레인 필터의 가동 후 초기에 겔 층(gel layer) 형성 시간을 1시간 정도 가질 수 있다. 겔 층 형성은 여과 멤브레인 표면에 균체의 얇은 층을 형성시켜 여과액 유속(permeate flux)을 일정한 수준으로 오랜 시간 지속하기 위한 과정이다. 이 과정을 거치는 경우 여과액 유속을 일정하게 유지할 수 있고 멤브레인 필터의 세척 횟수를 줄일 수 있다. 겔 층 형성이 끝난 후에는 본격적으로 멤브레인을 통해 여과액을 수득할 수 있다.

[0052] 1차 농축 단계(물 제거 단계)

[0053] 다음으로 균체가 제거되거나 제거되지 않은 발효액에서 물을 제거하여 발효액을 농축시킨다.

[0054] 상기 물의 제거에 사용되는 방법은 감압 농축법 및/또는 증발 농축법 등이다. 이에 사용되는 농축기의 종류는 특별히 이에 제한되지 않고, 원심 농축기, 증발 농축기, 대류순환식 농축기, 저온감압 농축기, 회전식 감압 농축기, 감압증발 농축기, 박막 농축기 및 판형 농축기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 농축기를 이용할 수 있다.

[0055] 예를 들어, 상기 농축 방법 중에서 저온 감압 농축법을 이용하여 농축할 수 있다. 구체적으로는, 상기 균체가 제거되거나 제거되지 않은 발효액의 농축은 10℃ 내지 100℃, 예를 들어 45℃ 내지 70℃의 증기 온도 및 10 mmHg 내지 760mmHg, 바람직하게는 70mmHg 내지 200mmHg의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 물이 제거된 농축액의 물 함량은 농축된 발효액 총 중량을 기준으로 15 중량% 내지 45중량%일 수 있고, 예를 들어 20 중량% 내지 40중량%, 예를 들어 30 중량% 내지 40중량%일 수 있다.

[0056] pH 조절 단계

[0057] 다음으로, 농축된 발효액에 염기를 첨가하여 발효액의 pH를 염기성으로 만든다.

[0058] 농축된 발효액에 수산화나트륨, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화칼륨, 수산화바륨 및 수산화암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 염기를 첨가하여 pH를 조절할 수 있고, 예를 들어 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 조절할 수 있다. 상기 염기성 발효액의 pH가 12.0 이상, 바람직하게는 12.0 내지 14.0로 조절될 수 있다. 상기 염기성 발효액의 pH가 12.0 이하이면 1,4-디아미노부탄 중 일부가 염과 결합된 상태로 존재함에 의하여 후속적인 1,4-디아미노부탄1,4-디아미노부탄의 분리가 어려울 수 있으나, 상기 염기성 발효액의 pH가 12.0 이상이면 상기 염기성 발효액에서 1,4-디아미노부탄에 결합된 염이 분리되어 1,4-디아미노부탄의 종류가 용이해 질 수 있어 결과적으로 1,4-디아미노부탄의 회수율이 향상될 수 있다.

[0059] 회수단계

[0060] 회수단계는 구체적으로 2차 농축 단계 및 증류 단계로 나눌 수 있으나 실제로는 연속적으로 수행될 수 있다.

[0061] 2차 농축 단계(1,4-디아미노부탄을 포함하는 증기 및/또는 응축액 분리)

[0062] 다음으로, 염기성의 농축된 발효액에서 증류에 의하여 1,4-디아미노부탄을 주성분으로 포함하는 증기 및/또는 응축액을 회수한다.

[0063] 상기 2차 농축 단계는 염기성 농축액을 다시 농축기에 넣고 예를 들어 10~760mmHg의 진공상태에서 수행되거나, 70~200mmHg의 진공상태에서 수행될 수 있다. 상기 2차 농축 단계는 예를 들어 30~158℃의 온도, 또는 40~120℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0064] 증발된 증기는 응축된 후 액체로 증류탑에 투입될 수 있고, 응축시키지 않고 바로 증류탑에 투입될 수도 있다. 즉, 후속 증류 단계에 사용될 수 있다.

- [0065] 2차 농축 단계에서 농축기로부터 1,4-디아미노부탄이 증발됨에 따라 농축기에 잔류하는 하부액의 pH가 감소하므로 염기를 추가적으로 투입하여 하부액의 pH를 12.0~14.0로 유지할 수 있다. 또한, 하부액의 슬러리 상태를 유지하기 위해 증류수를 일정하게 투입하여 슬러리에 포함된 고체/액체 비율을 0.1~2.0, 바람직하게는 0.5~1.5로 유지할 수 있다.
- [0066] 2차 농축단계에서 남은 슬러리는 추가정제공정을 거쳐 부산물로 활용 가능하다. 균체분리하지 않은 발효액의 경우 증류수를 추가로 투입하여 슬러리를 완전히 용해하여 균체분리 후 모액에서 부산물을 회수할 수도 있다.
- [0067] 여기서 발생하는 부산물은 pH 조절하는 알칼리성분에 따라 황산나트륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산칼륨, 황산리튬, 황산바륨 및 황산암모늄 등으로 구성된 그룹 중 하나 이상으로 회수할 수 있다.
- [0068] 증류 단계(고순도 1,4-디아미노부탄의 회수)
- [0069] 상기 2차 농축단계에서 발생된 1,4-디아미노부탄을 주성분으로 포함하는 증기 및/또는 응축액으로부터 고순도의 1,4-디아미노부탄을 분리한다.
- [0070] 상기 2차 농축 단계와 증류단계를 연속적으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 2차 농축단계에서 농축된 1,4-디아미노부탄을 포함하는 증기가 증류단계를 위해 증류탑의 중간 높이 위치로 바로 투입될 수 있다.
- [0071] 상기 2차 농축 단계는 염기성 농축액을 다시 농축기에 넣고 예를 들어 10~760mmHg의 진공상태에서 수행되거나, 70~200mmHg의 진공상태에서 수행될 수 있다. 상기 2차 농축 단계는 예를 들어 30~158℃의 온도, 또는 80~120℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0072] 상기 압력조건 및 온도조건하에서 증류됨으로써 증류탑의 상부로는 물과 암모니아가 분리되고, 하부로는 1,4-디아미노부탄이 분리된다.
- [0073] 상기 방법으로 정제된 1,4-디아미노부탄은 60중량% 이상의 회수율, 바람직하게는 65중량% 이상의 회수율, 더욱 바람직하게는 75% 이상의 회수율, 더욱 더 바람직하게는 85% 이상의 회수율, 가장 바람직하게는 90.0중량% 이상의 회수율을 가질 수 있다.
- [0074] 또한, 상기 방법으로 정제된 1,4-디아미노부탄은 99.50중량% 이상의 순도 및 90.0중량% 이상의 회수율을 가질 수 있다. 상기 방법으로 정제된 1,4-디아미노부탄은 99.90중량% 이상의 순도 및 91.0중량% 이상의 회수율을 가질 수 있다. 상기 방법으로 정제된 1,4-디아미노부탄은 99.95중량% 이상의 순도 및 92.0중량% 이상의 회수율을 가질 수 있다. 상기 순도는 용매를 제외한 성분들에 대한 순도이다. 예를 들어, 상기 용매는 물일 수 있다.
- [0075] 또다른 일구현예에 따른 폴리아미드는 상기 1,4-디아미노부탄을 사용하여 제조된다.
- [0076] 예를 들어, 1,4-디아미노부탄은 아디프산과 반응하여 폴리아미드 4,6가 제조될 수 있다. 예를 들어, 1,4-디아미노부탄은 테레프탈산과 반응하여 폴리아미드 4T가 제조될 수 있다. 이외에도, 상기 1,4-디아미노부탄을 사용하여 다양한 폴리아미드가 제조될 수 있다.
- [0077] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0078] (1,4-디아미노부탄의 정제)
- [0079] 실시예 1: 균체 제거 없는 1,4-디아미노부탄의 정제방법
- [0080] (발효단계)
- [0081] LB 배지에서 활성화된 XQ37/pKKSpc 쉼터 중 1ml를 동일한 배지 50mL를 포함하는 350mL baffled flask에 첨가한 후, 30℃, 220rpm으로 24시간 동안 OD₆₀₀이 5가 될 때까지 배양하여 1,4-디아미노부탄 발효액을 생성하였다. 용존산소(Dissolved oxygen)는 850rpm의 교반속도를 자동적으로 증가시킴으로써 포화공기 20%로 유지되었다. 포도당 농도를 유지하기 위하여 추가되는 공급용액은 500g/L의 포도당과 200g/L의 (NH₄)₂SO₄를 포함하였다.
- [0082] (1차 농축 단계)
- [0083] 상기 1,4-디아미노부탄 발효액 8,000g을 10L 농축기(Eyela사 제조)에 투입하고, 47℃의 증기온도 및 80mmHg의 압력으로 유지하면서 발효액의 70%를 제거하여 농축하였다. 이 때, 제거된 응축수는 5600g이었고, 제거된 응축

수 중에 1,4-디아미노부탄이 0.2g 검출되었다. 하기 표 1은 1차 농축 단계 전, 후의 성분 분석표이다. 하기 표 1의 1,4-디아미노부탄, 아미노산, 유기산과 이온은 HPLC로 분석하였고, 수분분석은 Karl-fisher 수분 측정법을 이용하여 분석하였다.

표 1

[0084]

성분	발효액(g)	1차 농축 후 잔류액(g)	1차 농축 후 제거된 응축수 (g)
물	6760.8	1165.7	5595.1
1,4-디아미노부탄	288.6	288.4	0.2
아미노산	83.5	83.5	0.0
이온	463.1	458.4	4.6
유기산	106.6	106.6	0.1
균체	297.4	297.4	0.0
합계	8000.0	2400.0	5600.0

[0085]

(pH 조절 단계)

[0086]

상기 1차 농축 후 잔류액 2400g에 수산화나트륨 1230g을 첨가하여 pH 13.5로 조절하였다.

[0087]

(회수 단계: 2차 농축 단계)

[0088]

상기 pH 13.5로 조절된 잔류액을 5L 이중 자켓 반응기에 투입하였다. 상기 이중 자켓 반응기의 상부는 트레이(tray) 형태의 총 30단의 증류탑(Aceglass사 제조)의 하부로부터 10단 부분에 연결되어 있다. 상기 이중 자켓 반응기는 50 내지 90℃의 증기온도 및 80mmHg의 압력에서 상기 잔류액을 추가로 농축하였다. 상기 이중 자켓 반응기는 초기에 수분 증발로 인해 47℃의 증기온도로 유지되다가 1,4-디아미노부탄이 증발되면서 90℃까지 증기온도가 상승하였다. 1,4-디아미노부탄이 주성분으로 포함된 증기를 30단의 증류탑으로 투입하였다.

[0089]

(회수 단계: 분별증류 단계)

[0090]

상기 1,4-디아미노부탄이 주성분으로 포함된 증기를 30단의 증류탑으로 투입하여 증류탑의 상부에서 물과 암모니아가 2042.6g이 회수되고, 증류탑의 하부에서 1,4-디아미노부탄이 260.5g (HPLC 순도 99.93중량%, 수분 제외)이 회수되었고, 1,4-디아미노부탄의 회수율은 90.33중량%이었다.

[0091]

상기 증류탑은 50 내지 90℃의 증기온도 및 80mmHg의 압력에서 1,4-디아미노부탄을 분별증류하였다.

[0092]

하기 표 2는 pH 조절 및 회수 단계에서의 성분 분석표이다. 하기 표 2의 1,4-디아미노부탄, 아미노산, 유기산과 이온은 HPLC로 분석하였고, 수분분석은 Karl-fisher 수분 측정법을 이용하여 분석하였다.

표 2

[0093]

성분	pH 조절된 1차 농축액 (g)	증류탑 하부에서 회수된 농축액(g)	증류탑 상부에서 회수된 농축액(g)	2차 농축 후 반응기 잔류액(g)
물	2042.1	3.9	1975.2	63.0
1,4-디아미노부탄	288.4	260.5	9.2	18.7
아미노산	83.5	0.0	0.0	83.5
이온	812.1	0.1	58.2	753.8
유기산	106.6	0.0	0.0	106.5
균체	297.4	0.0	0.0	297.4
합계	3630.0	264.5	2042.6	1322.9

[0094]

실시예 2: 균체 제거 후 유기 아민의 정제방법

[0095]

(발효단계)

[0096]

LB 배지에서 활성화된 XQ37/pKKSpc 키처 중 1ml를 동일한 배지 50mL를 포함하는 350mL baffled flask에 첨가한 후, 30℃, 220rpm으로 24시간 동안 OD₆₀₀이 5가 될 때까지 배양하여 1,4-디아미노부탄 발효액을 생성하였다. 용존산소(Dissolved oxygen)는 850rpm의 교반속도를 자동적으로 증가시킴으로써 포화공기 20%로 유지되었다.

포도당 농도를 유지하기 위하여 추가되는 공급용액은 500g/l의 포도당과 200g/L의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 포함하였다.

[0097] (균체 제거 단계)

[0098] 상기 1,4-디아미노부탄 발효액 8000g을 15L 바스켓에 넣고, 카트리지 형태의 멤브레인 필터(Milipore사 제조, Pellicon 2, 공극의 크기: $0.1\mu\text{m}$, 멤브레인 면적: 0.5m^2)를 사용하였다. 상기 발효액을 상기 멤브레인 필터에 넣고 50°C 의 온도에서 멤브레인간 압력(TMP: Trans membrane pressure)이 1.2 기압인 조건하에 균체 슬러지를 분리제거하고 여과액을 수득하였다.

[0099] (1차 농축 단계)

[0100] 균체가 제거된 여과액은 7803.6g이었고, 균체 슬러지액은 196.4g이었다. 상기 균체가 제거된 여과액 7803.6g을 10L 농축기(Eyela사 제조)에 투입하고, 47°C 의 증기온도 및 80mmHg의 압력으로 유지하면서 발효액의 70%를 제거하고 농축하였다. 이 때, 제거된 응축수는 5462.5g이었고, 제거된 응축수 중에 1,4-디아미노부탄이 0.3g 검출되었다. 하기 표 3은 균체분리하기 전, 후, 및 1차 농축 단계 전, 후의 성분 분석표이다. 하기 표 3의 1,4-디아미노부탄, 아미노산, 유기산과 이온은 HPLC로 분석하였고, 수분분석은 Karl-fisher 수분 측정법을 이용하여 분석하였다.

표 3

성분	발효액(g)	균체 슬러지액(g)	균체가 제거된 여과액(g)	1차 농축 후 잔류액(g)	1차 농축 후 제거된 응축수(g)
물	6760.8	140.4	6880.6	1422.8	5457.8
1,4-디아미노부탄	288.6	5.8	282.9	282.6	0.3
아미노산	83.5	1.7	81.8	81.8	0.0
이온	463.1	9.3	453.8	449.4	4.4
유기산	106.6	2.1	104.5	104.4	0.1
균체	297.4	37.2	0.0	0.0	0.0
합계	8000.0	196.4	7803.6	2341.1	5462.5

[0102] (pH 조절 단계)

[0103] 상기 1차 농축 후 잔류액 2341.1g에 수산화나트륨 1205.4g을 첨가하여 pH 13.5로 조절하였다.

[0104] (회수 단계: 2차 농축 단계)

[0105] 상기 pH 13.5로 조절된 잔류액을 5L 이중 자켓 반응기에 투입하였다. 상기 이중 자켓 반응기의 상부는 트레이(tray) 형태의 총 30단의 증류탑(Aceglass사 제조)의 하부에서 10단 부분에 연결되어 있다. 상기 이중 자켓 반응기는 50 내지 90°C 의 증기온도 및 80mmHg의 압력에서 상기 잔류액을 추가로 농축하였다. 상기 이중 자켓 반응기는 초기에 수분 증발로 인해 47°C 의 증기온도로 유지되다가 1,4-디아미노부탄이 증발되면서 90°C 까지 증기온도가 상승하였다. 1,4-디아미노부탄이 주성분으로 포함된 증기를 30단의 증류탑으로 투입하였다.

[0106] (회수 단계: 분별증류 단계)

[0107] 상기 1,4-디아미노부탄이 주성분으로 포함된 증기를 30단의 증류탑으로 투입하여 증류탑의 상부에서 물과 암모니아가 2279.0g이 회수되고, 증류탑의 하부에서 1,4-디아미노부탄이 268.5g (HPLC 순도 99.97중량%, 수분 제외)이 회수되었고, 1,4-디아미노부탄의 회수율은 95.01중량%이었다.

[0108] 상기 증류탑은 50 내지 90°C 의 증기온도 및 80mmHg의 압력에서 1,4-디아미노부탄을 분별증류하였다.

[0109] 하기 표 4는 pH 조절 및 회수 단계에서의 성분 분석표이다. 하기 표 4의 1,4-디아미노부탄, 아미노산, 유기산과 이온은 HPLC로 분석하였고, 수분분석은 Karl-fisher 수분 측정법을 이용하여 분석하였다.

표 4

성분	pH 조절된 농축액 (g)	증류탑 하부에서 회수된 농축액(g)	증류탑 상부에서 회수된 농축액(g)	추가 농축후 잔류액(g)
물	2281.7	3.2	2213.3	65.1
1,4-디아미노부탄	282.6	268.5	8.5	5.7
아미노산	81.8	0.0	0.0	81.8
이온	796.0	0.0	57.1	738.8
유기산	104.4	0.0	0.0	104.4
균체	0.0	0.0	0.0	0.0
합계	3546.5	271.7	2279.0	995.8

실시예 3

1차 농축단계에서 얻어지는 1차 농축후 잔류액의 pH를 12.3으로 조절한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 1,4-디아미노부탄의 정제를 수행하였다.

증류탑 하부에서 얻어진 1,4-디아미노부탄의 회수율은 67.6중량%이었다.

실시예 4

1차 농축단계에서 얻어지는 1차 농축후 잔류액의 pH를 12.5로 조절한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 1,4-디아미노부탄의 정제를 수행하였다.

증류탑 하부에서 얻어진 1,4-디아미노부탄의 회수율은 75.8중량%이었다.

비교예 1

1차 농축단계에서 얻어지는 1차 농축후 잔류액의 pH를 11.8로 조절한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 1,4-디아미노부탄의 정제를 수행하였다.

증류탑 하부에서 얻어진 1,4-디아미노부탄의 회수율은 6.9중량%이었다.

평가예 1

상기 실시예 2 내지 4 및 비교예 1에서 얻어진 1,4-디아미노부탄의 회수율을 1차 농축액의 pH와 같이 하기 표 5에 나타내어 1차 농축액의 pH 변화에 따른 1,4-디아미노부탄 회수율 차이를 평가하였다.

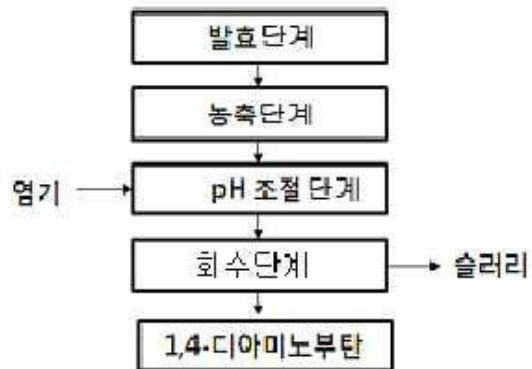
표 5

	염기성 조성물의 pH	1,4-디아미노부탄 회수율[중량%]
비교예 1	11.8	6.9
실시예 3	12.3	67.6
실시예 4	12.5	75.8
실시예 2	13.5	95.0

상기 표 5에서 보여지는 바와 같이 1차 농축액이 pH 12 이상의 염기성을 가짐에 의하여 1,4-디아미노부탄의 회수율이 현저히 증가하였다.

도면

도면1



도면2

