



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0059906  
 (43) 공개일자 2014년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07C 29/80 (2006.01) C07C 31/26 (2006.01)  
 B01J 19/24 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0126083  
 (22) 출원일자 2012년11월08일  
 심사청구일자 2012년11월08일

(71) 출원인  
**주식회사 삼양제넥스**  
 서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)  
 (72) 발명자  
**류훈**  
 대전 서구 둔산남로 30, 108동 504호 (둔산동, 녹원아파트)  
**정영재**  
 서울 성북구 북악산로 913, 101동 1201호 (돈암동, 풍림아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**최규팔**

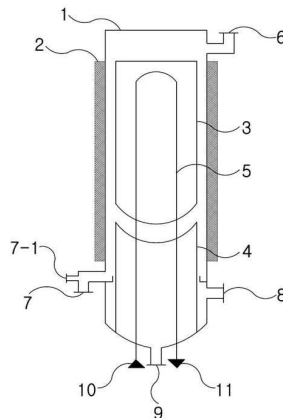
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **결정화 공정 폐기물의 재결정물을 사용하여 수율을 향상시킨 고순도 무수당 알코올의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 수소화 당을 원료로 하여 무수당 알코올(anhydrosugar alcohol)을 제조하는 기술에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 수소화 당(예컨대, 헥시톨)에 산을 추가하여 무수당 알코올로 전환시킨 후, 전환 반응 결과액을 증류하고, 증류 결과액을 용매 중에서 결정화하여 고순도 무수당 알코올을 제조하는 방법에 있어서, 결정화 단계에서 발생한 결정화 모액(mother liquor)으로부터 결정화 용매를 제거한 뒤, 그 결과물을 용매 중에서 처리하여 재결정물을 얻고, 이 재결정물을 증류 결과액과 함께 결정화 단계에 투입함으로써 무수당 알코올의 총수율을 향상시킬 수 있고, 나아가 폐기물 발생량 및 처리비용도 감소시킬 수 있어, 저비용, 고효율로 고순도의 무수당 알코올을 제조할 수 있는 기술에 관한 것이다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**김진경**

대전 서구 만년남로 8, 104동 502호 (만년동, 상록  
수아파트)

**경도현**

대전광역시 서구 용문동 리베라이누리 아파트  
103-102

**박혁민**

인천 강화군 길상면 길상로304번길 36,

**조성호**

서울 송파구 올림픽로 99, 129동 404호 (잠실동,  
잠실엘스아파트)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

수소화 당을 탈수 반응시켜 무수당 알코올로 전환반응시키는 단계; 전환반응 결과액을 증류하는 단계; 및 증류 결과액을 용매 중에서 결정화하는 단계;를 포함하는 고순도 무수당 알코올의 제조방법에 있어서,

결정화 단계에서 발생한 결정화 모액으로부터 결정화 용매를 제거한 뒤, 그 결과물을 용매 중에서 처리하여 얻어진 재결정물을, 증류 단계 후 결정화 단계에 투입되지 않은 증류 결과액과 함께 결정화 단계에 투입하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 결정화에 사용되는 용매가 아세톤, 에틸아세테이트, 톨루엔, 벤젠, 자일렌 및 알코올로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 재결정물을 얻기 위해 사용되는 용매가 앞선 결정화 단계에서 사용한 것과 동일한 것임을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 증류 단계가 내장형 응축기, 원료 투입라인, 증류 잔여물 배출 라인, 진공 라인 및 증류물 배출 라인을 포함하는 응축기 내장형 박막증류기 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 증류 수행시 증류기 내부가 진공 라인을 통한 감압과 함께 증류 잔여물 배출 라인을 통하여 추가로 감압되는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 수소화 당이 헥시톨이며, 무수당 알코올이 디엔하이드로헥시톨인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 수소화 당을 탈수시켜 무수당 알코올로 전환하는 단계에서 산 촉매가 사용되는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 수소화 당의 무수당 알코올로의 전환 단계 결과액이, 증류 단계 투입 전에 수분 및 비점이 낮은 물질을 제거하기 위하여 전처리되는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 증류가 100~250℃의 온도 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 증류가 10 mmHg 이하의 압력 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 결정화 단계에서 얻어진 무수당 알코올 결정에 대하여 흡착제 처리, 이온정제 및 이들의 조합

으로부터 선택되는 후처리를 수행하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 수소화 당을 원료로 하여 무수당 알코올(anhydrosugar alcohol)을 제조하는 기술에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 수소화 당(예컨대, 헥시톨)에 산을 추가하여 무수당 알코올로 전환시킨 후, 전환 반응 결과액을 증류하고, 증류 결과액을 용매 중에서 결정화하여 고순도 무수당 알코올을 제조하는 방법에 있어서, 결정화 단계에서 발생한 결정화 모액(mother liquor)으로부터 결정화 용매를 제거한 뒤, 그 결과물을 용매 중에서 처리하여 재결정물을 얻고, 이 재결정물을 증류 결과액과 함께 결정화 단계에 투입함으로써 무수당 알코올의 총수율을 향상시킬 수 있고, 나아가 폐기물 발생량 및 처리비용도 감소시킬 수 있어, 저비용, 고효율로 고순도의 무수당 알코올을 제조할 수 있는 기술에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 수소화 당(“당 알코올”이라고도 함)은 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물을 의미하는 것으로, 일반적으로  $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$  (여기서, n은 2 내지 5의 정수)의 화학식을 가지며, 탄소수에 따라 테트리톨, 펜티톨, 헥시톨 및 헵티톨(각각, 탄소수 4, 5, 6 및 7)로 분류된다. 그 중에서 탄소수가 6개인 헥시톨에는 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 갈락티톨 등이 포함되며, 소르비톨과 만니톨은 특히 효용성이 큰 물질이다.

[0003] 무수당 알코올은 분자 내 하이드록시기가 두 개인 디올(diol) 형태를 가지며, 전분에서 유래하는 헥시톨을 활용하여 제조할 수 있다(예컨대, 한국등록특허 제10-1079518호, 한국공개특허공보 제10-2012-0066904호). 무수당 알코올은 재생 가능한 천연자원으로부터 유래한 친환경 물질이라는 점에서 오래 전부터 많은 관심과 함께 그 제조방법에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 무수당 알코올 중에서 솔비톨로부터 제조된 이소소르비드가 현재 산업적 응용범위가 가장 넓다.

[0004] 무수당 알코올의 용도는 심장 및 혈관 질환 치료, 폐치의 접착제, 구강 청정제 등의 약제, 화장품 산업에서 조성물의 용매, 식품산업에서는 유화제 등 매우 다양하다. 또한, 폴리에스테르, PET, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 에폭시 수지 등 고분자 물질의 유리전이온도를 올릴 수 있고, 이들 물질의 강도 개선효과가 있으며, 천연물 유래의 친환경소재이기 때문에 바이오 플라스틱 등 플라스틱 산업에서도 매우 유용하다. 또한, 접착제, 친환경 가소제, 생분해성 고분자, 수용성 락카의 친환경 용매로도 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0005] 이렇듯 무수당 알코올은 그 다양한 활용가능성으로 인해 많은 관심을 받고 있으며, 실제 산업에의 이용도도 점차 증가하고 있다. 하지만, 기존의 무수당 알코올 제조방법은 탈수반응에 사용되는 촉매 비용이 높고, 전환율, 증류 및 정제수율 등이 낮은 한계를 지니고 있다. 아울러, 무수당 알코올의 정제시 용매를 사용하여 결정화하는 경우, 목적 물질의 손실이 심하고 다량의 폐기물이 발생하여 경제적으로는 물론 환경적으로도 문제가 된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 전술한 종래기술의 문제점들을 해결하고자 한 것으로서, 수소화 당을 무수당 알코올로 전환시킨 후, 전환 반응 결과액을 증류하고, 증류 결과액을 용매 중에서 결정화하여 고순도 무수당 알코올을 제조하는 방법에 있어서, 무수당 알코올의 총수율을 향상시킬 수 있고, 나아가 폐기물 발생량 및 처리비용도 감소시킬 수 있어, 저비용, 고효율로 고순도의 무수당 알코올을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, 수소화 당을 탈수 반응시켜 무수당 알코올로 전환반응시키는 단계; 전환반응 결과액을 증류하는 단계; 및 증류 결과액을 용매 중에서 결정화하는 단계;를 포함하는 고순도 무수당 알코올의 제조방법에 있어서, 결정화 단계에서 발생한 결정화 모액(mother liquor)으로부터 결정화 용매를 제거한 뒤, 그 결과물을 용매 중에서 처리하여 얻어진 재결정물을, 증류 단계 후 결정화 단계에 투입되지 않은 증류 결과액과 함께 결정화 단계에 투입하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 제조방법을 제공한다.

## 발명의 효과

[0008] 본 발명에 따르면, 무수당 알코올의 충수율을 향상시킬 수 있고, 폐기물 발생량 및 처리비용도 감소시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 무수당 알코올 제조 방법은 증류 및 용매 결정화를 채택한 대규모의 상업적 무수당 알코올 생산공정에 특히 유용하게 활용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0009] 도 1은 본 발명의 무수당 알코올 제조 방법에서 사용가능한 응축기 내장형 박막증류기 구조의 바람직한 일 구체예를 개략적으로 나타낸 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0010] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0011] 본 발명의 무수당 알코올 제조 방법은 수소화 당을 탈수 반응시켜 무수당 알코올로 전환시키는 단계를 포함한다.
- [0012] 상기 수소화 당(hydrogenated sugar)은 일반적으로 당 알코올(sugar alcohol)로도 불리우며, 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물을 의미한다. 수소화 당은 탄소수에 따라 테트리톨, 펜티톨, 헥시톨 및 헵티톨(각각, 탄소수 4, 5, 6 및 7)로 분류된다. 그 중에서 탄소수가 6개인 헥시톨에는 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 갈락티톨 등이 포함되며, 소르비톨과 만니톨은 특히 효용성이 큰 물질이다.
- [0013] 본 명세서에 있어서 상기 ‘무수당 알코올’이라는 표현은 임의의 방식으로 하나 이상의 단계에서 상기 수소화 당(또는 당 알코올)의 원래 내부 구조로부터 하나 이상의 물 분자를 제거하여 얻은 임의의 물질을 의미한다.
- [0014] 본 발명에 있어서 수소화 당으로는 헥시톨이 바람직하게 사용되며, 보다 바람직하게는 소르비톨, 만니톨, 이디톨 및 이들의 혼합물로부터 선택된 수소화 당이 사용된다.
- [0015] 따라서, 본 발명에 있어서 바람직하게는 상기 무수당 알코올로서 헥시톨의 탈수물인 디언하이드로헥시톨이 얻어지며, 보다 바람직하게는 이소소르비드(1,4-3,6-디언하이드로소르비톨), 이소만니드(1,4-3,6-디언하이드로만니톨), 이소이디드(1,4-3,6-디언하이드로이디톨) 및 이들의 혼합물로부터 선택된 무수당 알코올이 얻어진다. 그 중에서 이소소르비드는 산업적, 의약적 활용도가 특히 높다.
- [0016] 상기 수소화 당은 탈수 반응에 의하여 무수당 알코올로 전환된다. 수소화 당을 탈수하는 방법에는 특별한 제한이 없으며, 당 분야에 알려진 공지의 방법을 그대로 또는 적절히 변형하여 활용할 수 있다.
- [0017] 수소화 당을 탈수시켜 무수당 알코올로 전환하는 데에는 산 촉매가 사용되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 제1산 및 제2산의 혼합산을 사용할 수 있다. 산 촉매로는, 단일 산 촉매의 경우 황산, 염산, 인산 등을 사용할 수 있고, 혼합산의 경우 제1산으로 황산, 제2산으로 p-톨루엔 설폰산, 메탄 설폰산, 에탄 설폰산, 벤젠 설폰산, 나프탈렌 설폰산 및 황산 알루미늄으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 황-함유 산 염을 사용할 수 있다. 산 촉매의 사용량은 수소화 당(예컨대, 헥시톨) 100중량부당 0.5 내지 10중량부인 것이 바람직하다. 산 촉매의 양이 이 범위보다 지나치게 적으면 무수당 알코올로의 전환 시간이 너무 길어질 수 있고, 반면 산 촉매의 양이 이 범위보다 지나치게 많으면 당류 고분자의 생성이 많아지고 전환율이 저하되는 문제점이 있을 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 수소화 당의 무수당 알코올로의 전환 단계는 상기한 바와 같은 산 촉매의 존재 하에 105~200℃의 온도조건(보다 바람직하게는 110~150℃) 및 1 내지 100mmHg의 압력조건(보다 바람직하게는 1 내지 50mmHg) 에서 1~10시간(보다 바람직하게는 2~5시간) 동안 수행될 수 있으나, 이에 반드시 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 수소화 당의 탈수 반응시 산 촉매를 사용하는 경우, 반응 결과액은 중화되는 것이 바람직하다. 중화는 탈수 반응 완료후 반응 결과액 온도를 낮추고(예컨대, 100℃ 이하) 수산화나트륨과 같은 공지의 알칼리를 첨가하는 것에 의해 수행될 수 있다. 중화된 반응 결과액의 pH는 6~8인 것이 바람직하다.
- [0020] 본 발명의 무수당 알코올 제조 방법의 바람직한 일 구체예에 따르면, 수소화 당의 무수당 알코올로의 전환 단계 결과액은 증류 단계에 투입하기 전에 전처리될 수 있다. 이 전처리는 전환 단계 결과액 내에 잔류하는 수분 및 비점이 낮은 물질을 제거하기 위한 것으로, 통상 90℃~110℃의 온도 및 10 mmHg~100 mmHg의 압력조건 하에서 전환 단계 결과액을 1시간 이상(예컨대, 1~4시간) 교반하는 것에 의해 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0021] 상기 전환반응 결과액(바람직하게는 상기와 같이 전처리된 결과액)은 이어서 증류, 바람직하게는 박막증류 단계를 거친다.
- [0022] 바람직하게는, 상기 증류 단계가 내장형 응축기, 원료 투입라인, 증류 잔여물 배출 라인, 진공 라인 및 증류물 배출 라인을 포함하는 응축기 내장형 박막증류기 내에서 수행된다.
- [0023] 또한, 보다 바람직하게는, 상기 응축기 내장형 박막증류기를 사용한 증류의 수행시 증류기 내부가 진공 라인을 통한 감압과 함께 증류 잔여물(residue) 배출 라인을 통하여 추가로 감압된다.
- [0024] 본 발명의 무수당 알코올 제조 방법에서 사용가능한 응축기 내장형 박막증류기 구조의 바람직한 일 구체예를 도 1에 개략적으로 나타내었다. 도 1에 따른 응축기 내장형 박막증류기(1)는 내장형 응축기(5), 원료 투입라인(6), 증류 잔여물 배출 라인(7), 진공형성용 결과지 라인(7-1), 진공 라인(8) 및 증류물 배출 라인(9)을 구비하며, 그 외에 가열을 위한 가열 자켓(2), 와이퍼(wiper)(3), 응축기 가드(4) 및 냉각수 유입/유출 라인(각각, 10 및 11)을 포함한다. 본 발명에서 사용가능한 응축기 내장형 박막증류기는 도 1에 나타난 구조의 것에 한정되지 않으며, 상기한 구성요소들 이외에 필요에 따라 추가의 구성요소들을 더 포함할 수 있으며, 그 형태도 다양할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 있어서, 증류 잔여물 배출 라인을 통하여 증류기 내를 추가로 감압하는 방법에는 특별한 제한이 없다. 예컨대, 진공 라인에 연결된 진공 펌프를 잔여물 배출 라인의 진공형성용 결과지 라인에도 같이 연결하여 증류 잔여물 배출 라인과 진공 라인에 동일한 진공도가 걸리게 할 수도 있고, 다르게는 증류 잔여물 배출 라인의 진공형성용 결과지 라인에 별도의 진공 펌프를 연결하여 진공 라인과는 독립적으로 진공도가 걸리게 할 수도 있다.
- [0026] 증류 단계는 바람직하게는 100~250℃, 더 바람직하게는 100~200℃, 더욱 더 바람직하게는 110~170℃의 온도 조건 하에서 효과적으로 수행될 수 있다. 증류 온도가 100℃ 미만이면 무수당 알코올의 증류가 효과적으로 이루어지지 않을 수 있다. 반면 증류 온도가 250℃ 보다 높으면 무수당 알코올이 탄화되거나 고분자 물질이 생성되고, 발색물질의 형성으로 인해 색상이 진해져 탈색이 어려워질 뿐만 아니라, 무수당 알코올이 고온에서 열분해되어 포름산(formic acid), 퍼퓨랄(furfural) 등의 부산물이 생기고, 이것이 증류 결과액의 순도와 pH를 낮추게 되어 산업적인 측면에서 바람직하지 않다.
- [0027] 상기한 바람직한 온도조건 하에서, 증류 단계의 압력조건(증류기 내부)은 10 mmHg 이하(예컨대, 0.0001~10 mmHg, 보다 구체적으로는 0.0001~8 mmHg)인 것이 바람직하고, 5 mmHg 이하(예컨대, 0.001~5 mmHg)인 것이 더 바람직하며, 1 mmHg 이하(예컨대, 0.01~1 mmHg, 보다 구체적으로는 0.01~0.8 mmHg)인 것이 보다 더 바람직하다. 증류 압력이 10 mmHg 보다 높으면 무수당 알코올을 증류해 내기 위해서는 증류 온도를 높여야만 하고, 그럴 경우 상기한 바와 같은 문제점이 발생할 수 있다. 반면 증류 압력을 낮추기 위해서는 고진공 장치 비용이 추가로 소요되며, 증류 순도도 낮아지므로 지나치게 낮은 증류 압력은 바람직하지 않다.
- [0028] 상기 증류 단계의 결과 얻어진 증류물(distillate)은 이어서 용매를 사용하는 결정화(crystallization) 단계를 거친다.
- [0029] 결정화에 사용되는 용매로는, 예컨대, 아세톤, 에틸아세테이트, 톨루엔, 벤젠, 자일렌, 알코올(예컨대, 이소프로필 알코올) 등의 유기용매를 1종 이상 사용할 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 결정화 용매로서 아세톤 또는 알코올(예컨대, 이소프로필 알코올)이 사용된다.
- [0030] 결정화의 방법 및 장치에는 특별한 제한이 없으며, 당 분야에 오래 전부터 알려져 온 방법 및 장치를 그대로 또는 적절히 변형하여 활용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 상기 증류 단계의 결과 증류물을 아세톤, 에틸아세테이트, 톨루엔, 벤젠, 자일렌, 알코올 등의 용매에 필요에 따라 승온 하에 용해시킨 후, 용액의 온도를 낮추어 무수당 알코올 결정을 석출시키는 방법을 사용할 수 있다. 용매의 사용량 및 승온/냉각 온도 등은 처리량 및 구체적인 설비 조건에 따라 적절히 결정할 수 있다. 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 용매로서 아세톤을 사용하고, 용매와 무수당 알코올 증류액의 중량비율을 10 : 1 내지 1 : 1로 하여 혼합한 뒤, 용액의 온도를 30℃ 이상으로 올린 후 10℃ 또는 그 이하로 냉각하여 무수당 알코올 결정을 석출시킨다.
- [0031] 석출된 무수당 알코올 결정은 여과 등을 통하여 결정화 모액(mother liquor)과 분리되며, 필요시 후속 추가 정제과정을 거친다.
- [0032] 한편, 본 발명에 있어서는, 상기 결정화 단계에서 발생한 결정화 모액(mother liquor)으로부터 결정화 용매가 제거된다.

- [0033] 결정화 모액으로부터 용매를 제거하는 방법 및 장치에는 특별한 제한이 없으며, 당 분야에 오래 전부터 알려진 방법 및 장치를 그대로 또는 적절히 변형하여 활용할 수 있다. 또한, 용매 제거 조건에 있어서도 특별한 제한은 없으며, 회전식 증발기(rotary evaporator)를 사용하는 경우에 바람직하게는 승온(예컨대 30℃ 내지 80℃ 의 온도 조건)된 상태에서 감압 하(예컨대, 250 torr 이하의 압력조건)에 적절한 시간 동안(예컨대, 30분 내지 3 시간) 결정화 모액을 처리함으로써 용매가 제거될 수 있다. 박막증류기를 사용하는 경우에는 연속적으로 용매 제거가 가능하다.
- [0034] 상기 용매 제거 후 얻어진 결과물의 무수당 알코올 순도는 75% 이상인 것이 바람직하다. 그 순도가 75%에 못 미치면, 이후 재결정화 수율이 낮아서 결과적으로 총수율 개선 효과가 부족할 수 있다.
- [0035] 결정화 모액으로부터 결정화 용매를 제거하여 얻어진 결과물(이하, “농축된 결정화 모액” 이라고도 한다)은, 용매를 사용하는 재결정화(recrystallization) 단계를 거친다. 재결정화에 사용가능 용매, 재결정화의 방법, 장치 및 조건에 대해서는 앞서 결정화 단계에서 설명한 바와 같으며, 바람직하게는 앞선 결정화 단계에서 사용한 것과 동일한 용매를 사용한다. 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 용매로서 아세톤을 사용하고, 농축된 결정화 모액 : 용매의 중량비율을 10 : 1 내지 1 : 1(보다 바람직하게는, 5 : 1 내지 1 : 1)로 하여 혼합한 뒤, 용액의 온도를 30℃ 이상으로 올린 후 10℃ 또는 그 이하로 냉각하여 무수당 알코올의 재결정물을 석출시킨다.
- [0036] 석출된 무수당 알코올 재결정물은 여과 등을 통하여 회수하고, 필요시 재결정 용매와 동일한 용매로 세척한 뒤, 증류 단계 후 결정화 단계에 투입되지 않은 증류 결과액과 함께 결정화 단계에 투입된다.
- [0037] 결정화 단계에 투입되는 무수당 알코올 재결정물의 양에는 특별한 제한이 없으며, 예컨대 같은 단계에 투입되는 증류 결과액 100중량부에 대하여 1~50중량부, 보다 구체적으로는 5~40중량부일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 무수당 알코올 재결정물을 증류 결과액과 함께 결정화 단계에 투입하는 방식에는 특별한 제한이 없으며, 예컨대, 결정화 단계 시작 전에 미리 별도의 용기에서 재결정물과 증류 결과액을 혼합한 뒤 혼합 결과액을 결정화 용기에 투입할 수도 있고, 다르게는 증류 결과액을 결정화 용기로 이송하는 라인에 재결정물(또는 그 용융물) 라인을 연결해 성분들이 이송 중 혼합되면서 바로 결정화 용기에 투입되도록 할 수도 있다.
- [0039] 본 발명의 무수당 알코올 제조 방법은, 결정화 단계에서 얻어진 무수당 알코올 결정에 대하여 흡착제 처리, 이온정제 및 이들의 조합으로부터 선택되는 후처리를 수행하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 흡착제 처리는 탈색을 위한 것으로서, 활성탄과 같은 공지의 흡착제를 사용하여 통상의 흡착제 처리 방법에 따라 수행될 수 있다. 상기 활성탄으로는 목재, 야자 등의 식물계 원료나 갈탄, 유연탄, 역청탄, 무연탄 등의 광물계 원료를 활성화하여 얻어진 활성탄 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0041] 상기 이온정제는 무수당 알코올 내에 존재할 수 있는 이온을 제거하기 위한 것으로서, 존재가능한 이온의 종류에 따라 강양이온성, 약양이온성, 강음이온성 및 약음이온성 이온교환수지 군으로부터 선택되는 이온교환수지를 1종 이상 사용하여 1회 이상 수행될 수 있다.
- [0042] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이로써 한정되는 것은 아니다.
- [0043] **[실시예]**
- [0044] **제조예**
- [0045] 소르비톨 분말(D-소르비톨, (주)삼양제넥스) 10,000g을 교반기가 부착된 회분식 반응기에 넣고, 110℃로 승온하여 녹인 후, 여기에 황산(덕산화공) 100g과 메탄설폰산(덕산화공) 40g을 투입하고 반응기 온도를 약 140℃로 승온하였다. 약 30 mmHg의 감압 조건 하에 탈수 반응을 진행하여 무수당 알코올로 전환시켰다. 탈수 반응의 완료 후 반응 혼합물 온도를 110℃로 낮추고, 50% 수산화나트륨 용액(주삼전순약) 약 300g을 첨가하여 반응 결과액을 중화하였다. 중화된 결과액의 온도를 100℃로 한 후, 40 mmHg이하의 감압조건 하에서 1시간 이상 농축하여 결과액 내에 존재하는 수분 및 끓는점이 낮은 물질을 제거하여 전환 반응 결과액을 제조하였다.
- [0046] **비교예 1**
- [0047] 상기 제조예에서 얻어진 전환 반응 결과액을, 도 1에 나타난 바와 같은 응축기 내장형 박막증류기를 이용하여 증류온도 140℃, 증류기 내부압력 5 mmHg 의 조건 하에 증류하였다. 증류를 통해 수득된 무수당 알코올의 순도

는 98.0%이었고, 증류 수율은 92%이었다.

- [0048] 수득된 증류 결과액 1,889g과 아세톤 940g을 자켓이 달린 결정화 설비에 넣고 온도를 40℃로 승온한 후에 10℃로 낮추면서 결정을 생성시켰다. 이 과정을 3회 반복하여 얻어진 결정을 여과하고, 470g의 아세톤으로 세척하여 순도 99.7%의 무수당 알코올 결정을 수득하였다. 결정화 수율은 88.0%이었으며, 전체 공정의 수율은 62.3%이었다.
- [0049] 결과물 분석에는 가스크로마토 분석기(GC, gas chromatography, HP)를 이용하였다.
- [0050] **실시예 1**
- [0051] 비교예 1의 결정화 단계에서 결정 여과 후 남은 결정화 모액을 수집하여 회전식 증발기(rotary evaporator, Heidloph, Germany)에 넣고 온도를 50℃로 승온한 후에 진공도 250 torr이하의 조건에서 아세톤을 제거하여 농축된 결정화 모액을 얻었다. 농축된 결정화 모액의 무수당 알코올 순도는 84%이었다.
- [0052] 상기 농축된 결정화 모액 810g을 아세톤340g과 혼합하여 자켓이 달린 결정화 설비에 넣고, 온도를 40℃로 승온한 후에 10℃로 낮추면서 결정을 생성하였다. 이 때 얻어진 결정을 여과하고 170g의 아세톤으로 세척하여 순도 99.4%의 무수당 알코올 재결정물을 얻었으며, 재결정 수율은 45.9%이었다.
- [0053] 수득된 재결정물 312g을, 비교예 1과 동일한 방법으로 제조된 증류 결과액 1,248g과 혼합한 뒤, 아세톤 780g을 사용하여 비교예 1과 동일한 방법으로 결정화를 실시하여 무수당 알코올을 수득하였다. 얻어진 무수당 알코올의 순도는 99.7%이었고, 결정화 수율은 91.9%이었으며, 전체 공정의 수율은 68.7%이었다.
- [0054] **실시예 2**
- [0055] 제조예에서 얻어진 전환 반응 결과액을 비교예 1과 같은 방법으로 증류하고, 증류 결과물에 대하여, 결정화 용매로서 아세톤 대신에 이소프로필 알코올을 이용하여 결정화를 실시하였다. 이렇게 얻어진 무수당 알코올의 순도는 99.7% 이었고, 결정화 수율은 87.6%이었다.
- [0056] 이때 발생한 결정화 모액을 실시예 1과 동일한 방법으로 농축하여 이소프로필 알코올을 제거하고 농축된 결정화 모액을 만들었으며, 그 무수당 알코올 순도는 84.2%이었다.
- [0057] 상기 농축된 결정화 모액 820g을 이소프로필 알코올340g과 혼합하여 자켓이 달린 결정화 설비에 넣고, 온도를 40℃로 승온한 후에 10℃로 낮추면서 결정을 생성하였다. 이 때 얻어진 결정을 여과하고 170g의 이소프로필 알코올로 세척하여 순도 99.6%의 무수당 알코올 재결정물을 얻었으며, 재결정 수율은 42.3%이었다.
- [0058] 수득된 재결정물 346g을, 비교예 1과 동일한 방법으로 제조된 증류 결과액 1,248g과 혼합한 뒤, 이소프로필 알코올 800g을 사용하여 비교예 1과 동일한 방법으로 결정화를 실시하여 무수당 알코올을 수득하였다. 얻어진 무수당 알코올의 순도는 99.7%이었고, 결정화 수율은 91.3%이었으며, 전체 공정의 수율은 68.0%이었다.
- [0059] **비교예 2**
- [0060] 실시예 1에서 제조된 농축된 결정화 모액 270g을, 비교예 1과 동일한 방법으로 제조된 증류 결과액 1890g과 혼합한 뒤, 아세톤 1,050g을 사용하여 비교예 1과 동일한 방법으로 결정화를 실시하였다. 얻어진 결정을 여과하고, 520g의 아세톤으로 세척하여 무수당 알코올을 수득하였다. 얻어진 무수당 알코올의 순도는 98.7%이었고, 결정화 수율은 84.5%이었으며, 전체 공정의 수율은 67.0%이었다.
- [0061] **비교예 3**
- [0062] 실시예 1에서 제조된 농축된 결정화 모액 270g을, 비교예 1과 동일한 방법으로 제조된 증류 결과액 1890g과 혼합한 뒤, 아세톤 1,050g을 사용하여 비교예 1과 동일한 방법으로 결정화를 실시하였다. 얻어진 결정을 여과하고, 1,160g의 아세톤으로 세척하여 무수당 알코올을 수득하였다. 얻어진 무수당 알코올의 순도는 99.5%이었고, 결정화 수율은 78.1%이었으며, 전체 공정의 수율은 61.9%이었다.
- [0063] 상기 실시예 및 비교예들의 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예들에 따른 무수당 알코올 제조방법은 비교예들 대비 보다 높은 무수당 알코올 최종 순도와 보다 높은 전체 공정 수율을 나타내었다. 특히, 비교예들 중 전체 공정 수율이 가장 높은 비교예 2의 경우 무수당 알코올 최종 순도가 99% 미만이어서 통상 99% 이상의 순도를 요구하는 산업적 요구를 충족시키지 못하였고, 비교예 2 결과물의 순도를 높이하고자 결정 세척에 사용된 아세톤 양을 늘린 비교예 3의 경우, 순도는 99% 이상으로 개선되었으나, 전체 공정의 수율이 비교예 2 대비 현저히 낮아지는 결과를 나타내었다.

**부호의 설명**

[0064]

- 1: 박막증류기
- 2: 가열 자켓
- 3: 와이퍼(wiper)
- 4: 응축기 가드
- 5: 내장형 응축기
- 6: 원료 투입라인
- 7: 증류 잔여물 배출 라인
- 7-1: 진공형성용 결가지 라인
- 8: 진공 라인
- 9: 증류물 배출 라인
- 10: 냉각수 유입 라인
- 11: 냉각수 유출 라인

**도면**

**도면1**

