



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0051507
(43) 공개일자 2016년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07H 3/02 (2006.01) C07H 1/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07H 3/02 (2013.01)
C07H 1/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0002684
(22) 출원일자 2015년01월08일
심사청구일자 2015년01월08일
(30) 우선권주장
1020140147979 2014년10월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인
군산대학교산학협력단
전라북도 군산시 대학로 558 (미룡동,
군산대학교)
(72) 발명자
이상철
전라북도 군산시 의료원로 136, 103동 706호 (나
운동, 대우아파트)
(74) 대리인
특허법인 천지

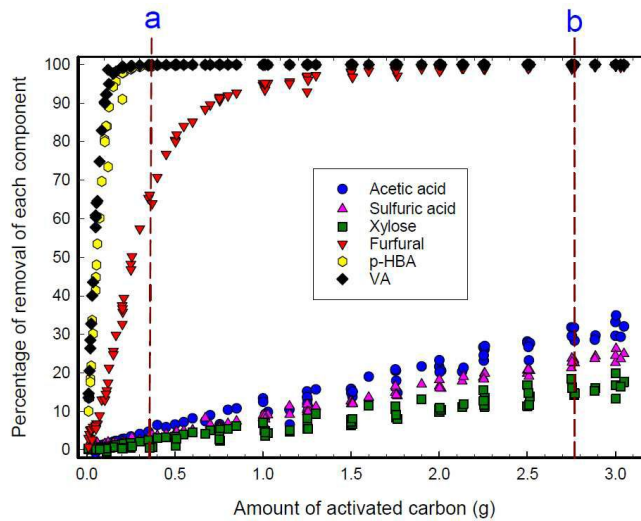
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 목질계 바이오매스 가수분해액으로부터 당을 정제하는 방법

(57) 요약

본 발명은 목질계 바이오매스를 가수분해하여 수득된 헤미셀룰로오스 가수분해물로부터 당을 정제하는 방법에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 흡착 및 에멀전형 액막법(emulsion liquid membrane; ELM)을 이용하여, 소량의 유기산, 푸란 유도체 및 페놀 화합물을 포함하고 있는 목질계 바이오매스의 헤미셀룰로오스 가수분해물로부터 당을 정제하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2010-0023390

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업 기초연구사업

연구과제명 바이오에탄올 원료인 목질계 바이오매스의 가수분해물로부터 독성물질 제거를 위한 흡착-추출 복합공정의 개발

기여율 1/1

주관기관 군산대학교

연구기간 2010.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

목질계 바이오매스로부터 제1 가수분해물을 수득하는 제1 단계,

상기 제1 가수분해물을 흡착 평형, 흡착 크로마토그래피 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 방법을 이용하여 푸란 유도체와 페놀 화합물을 제거하여 제2 가수분해물을 수득하는 제2 단계, 그리고

상기 제2 가수분해물을 에멀전형 액막법을 이용하여 유기산 또는 황산을 제거하여 제3 가수분해물을 수득하는 제3 단계

를 포함하는 목질계 바이오매스로부터 당을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흡착 크로마토그래피 방법은 길이가 5cm 내지 1m이고 내경이 4.6mm 내지 30cm인 칼럼에 0.1 내지 1.35g/(칼럼부피, mL)의 활성탄을 채운 후, 1 내지 1000mL/min의 유량 및 100 내지 5000psi의 압력으로 상기 제1 가수분해액을 흘려주는 것인 목질계 바이오매스로부터 당을 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제3 가수분해물을 수득하는 제3 단계는

상기 제2 가수분해물을 제1 단계 에멀전형 액막법을 이용하여 유기산을 제거하여 제3-1 가수분해물을 수득하는 제3-1 단계, 및

상기 제3-1 가수분해물을 제2 단계 에멀전형 액막법을 이용하여 황산을 제거하여 제3-2 가수분해물을 수득하는 제3-2 단계

를 포함하는 것인 목질계 바이오매스로부터 당을 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 에멀전형 액막법은 회수상이 0.01 내지 4M의 수산화나트륨 또는 0.01 내지 3M의 탄산나트륨을 포함하는 것인 목질계 바이오매스로부터 당을 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 에멀전형 액막법은 유기 액막상이 폴리아민계 계면활성제, 소르비탄 에스테르계 계면활성제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유화제를 상기 유기 액막상 전체 부피에 대하여 1 내지 10 부피%로 포함하고,

아민계 추출제 또는 유기인산계 추출제를 0.01 내지 100mM의 농도로 포함하는 것인 목질계 바이오매스로부터 당을 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 아민계 추출제는 디옥틸아민, 디도데실아민, 트리헥실아민, 트리-n-데실아민, 트리-n-도데실아민, Adogen

464(Aldirch사 제품) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 목질계 바이오매스로부터 당을 제조하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 유기인산계 추출제는 트리부틸포스페이트(TBP), 트리-n-옥틸포스핀 옥사이드(TOPO) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 목질계 바이오매스로부터 당을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 에멀전형 액막법은 유기 액막상이 사이클로헥산, 옥탄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 첨가제를 더 포함하는 것인 목질계 바이오매스로부터 당을 제조하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 에멀전형 액막법은 w/o비(회수상 부피/유기상 부피)가 1/6 내지 2이고, $V_{em}/V_{공급물}$ (유기 액막상 부피/공급상 부피)가 1/3 내지 1/20인 것인 목질계 바이오매스로부터 당을 제조하는 방법.

청구항 10

제1항에 따른 목질계 바이오매스로부터 당을 제조하는 방법에 의해 제조된 당.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 목질계 바이오매스(biomass), 바람직하게는 고온(100 내지 250℃)에서 묽은 황산(0 내지 10중량%)에 의해 처리된 바이오매스를 가수분해하여 수득된 헤미셀룰로오스 가수분해물(hemicellulose hydrolysate)로부터 당을 정제하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 흡착 및 에멀전형 액막법(emulsion liquid membrane; ELM)을 이용하여, 소량의 유기산, 푸란 유도체 및 페놀 화합물을 포함하고 있는 목질계 바이오매스의 헤미셀룰로오스 가수분해물로부터 당을 정제하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료들의 사용 및 이들의 제한된 유용성의 환경적 관점에서의 부정적인 결과들은 새로운 에너지 제공원들의 탐색에 대한 동기를 제공해 왔다. 농업 기원의 바이오 연료들은 대개 단순한(즉, 자당) 또는 복잡한(즉, 셀룰로오스) 당 생산 식물들로부터 제조된 바이오 에탄올이다. 그러한 생산을 위한 모델 식물들은 사탕수수, 옥수수, 밀, 감자, 타피오카, 사탕 무, 보리, 수수 등에서 확인되고 있다. 대안으로서, 당해 기술분야에서는 유성 종들 또는 비유성이지만 오일이 풍부한 종들, 예를 들면 대두, 해바라기, 유채, 땅콩, 아마, 옥수수, 참깨, 팜, 팜-커널, 코코넛, 피마자 등으로부터 연료 오일 및 바이오 디젤을 생산하기 위한 기술들이 개발되어 왔다.

[0003] 이와 함께, 전세계적으로 화석 연료의 과다 사용에 따른 자원 고갈 및 환경오염에 대한 우려가 증가함에 따라 안정적이고 지속적으로 에너지를 생산하는 신재생 대체에너지 개념이 화두가 되고 있다. 그러한 대체에너지 개발의 일환으로 바이오매스로부터 바이오 에너지(bioenergy) 및 화학 제품을 생산하는 기술이 주목 받고 있다.

[0004] 이러한 바이오매스를 통한 바이오 전환(bio conversion) 공정의 주요한 부분이 효율적인 탄수화물(carbohydrate) 및 당(sugar)의 생산이다.

[0005] 바이오매스란 태양광을 이용하여 이산화탄소를 고정하는 탄소동화 과정, 즉 광합성 과정을 통하여 생합성되는 당류 및 이를 포함하는 생물체 전반을 일컫는 것으로서, 지구상에서 가장 풍부하고 고갈 없이 재생이 가능한 식물 자원으로 대표되는 셀룰로오스계 바이오매스 중 하나인 목질 자원 리그노셀룰로오스(lignocelluloses)가 있다. 리그노셀룰로오스는 난분해성 방향족 중합체인 리그닌(lignin)과 탄수화물인 셀룰로오스(cellulose) 및 헤미셀룰로오스의 복합체로, 좁은 의미의 바이오매스로 불린다(참조: Perlack et al., 2005).

- [0006] 이러한 바이오매스로부터 생산되는 알콜, 디젤, 수소 등과 같은 각종 수용 연료를 총칭하여 일반적으로 바이오 에너지(bioenergy)라 한다.
- [0007] 리그노셀룰로오스에서 중요한 성분인 셀룰로오스는 글루코오스가 β 1,4 결합으로 연결된 안정된 형태의 직선 구조의 다당류로서, 글루코오스가 β 1,4 결합으로 연결된 나선형 구조의 아밀로오스(amylose)보다 자연상태에서 물리적, 화학적으로 훨씬 튼튼한 구조를 이루고 있다.
- [0008] 리그노셀룰로오스를 구성하는 또 다른 주요 다당류인 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스보다 당의 중합도(degree of polymerization)가 낮은 다당류로서 주로 5탄당인 자일로오스(xylose)의 중합체로 구성되고 그 외에도 5탄당인 아라비노오스와 6탄당인 만노스, 갈락토오스, 글루코오스 등의 중합체로 구성되어 있다. 셀룰로오스에 비해서 중합도가 낮고 구조의 규칙성이 낮아서 물리화학적 처리에 의해 분해가 비교적 쉽게 이루어지는 특징이 있다.
- [0009] 리그닌(lignin)은 소수성을 띠고 있는 거대한 분자량의 복잡한 구조를 지닌 중합체이다. 리그닌은 식물체가 외부로부터의 다양한 종류의 생화학적 공격 및 접근 즉, 곰팡이와 같은 미생물 및 곤충 등으로부터 보호하기 위한 목적으로 생성되는 것으로 추측되고 있다. 이러한 리그닌은 자연적으로나 화학적으로 강한 내구성을 가지고 있어 자연계에 존재하는 천연 화합물 중에서 가장 분해가 어려운 물질로 간주되고 있다. 리그노셀룰로오스의 구조는 일반적으로, 리그닌이 헤미셀룰로오스와 공유결합을 통해 결합되고 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스와 수소결합을 통해 연결되어 있어 전체적으로 보면 직선의 끈은 형태로 이루어진 셀룰로오스 마이크로파이버릴(microfibril)을 가운데 두고 헤미셀룰로오스가 수소결합을 통해 감싸는 모습으로 붙어 있고 이러한 헤미셀룰로오스를 리그닌이 다시 공유결합을 통한 연결로 둘러싼 형태를 보인다. 결국 식물의 주요한 탄수화물인 셀룰로오스를 보호하기 위한 형태를 띠고 있다. 리그노셀룰로오스를 원료로 하여 바이오 에너지나 다양한 화합물을 생산하기 위해서는 리그노셀룰로오스를 구성하고 있는 다당류 성분을 발효가 가능한 수준의 발효성 당, 소위 당 플랫폼으로 전환하여야 한다. 이러한 발효성 당에서부터 에탄올, 부탄올 등의 액체 연료 및 젖산 중합체(polylactic acid) 등의 바이오폴리머의 모노머인 유기산과 다양한 아미노산의 생산이 가능하여 당 플랫폼(sugar platform)이란 개념이 미국 에너지부에 의해 처음 창시되었다. 따라서 당 플랫폼으로 가기 위한 중요한 과정이 바로 리그노셀룰로오스의 전처리(pretreatment) 또는 분별(fractionation) 공정이라 할 수 있다.
- [0010] 대한민국 등록특허 제10-1417836호에는, 셀룰로오스계 바이오매스를 1차 가수분해를 통하여 올리고머의 형태로 전환하는 침출식 1차 반응기; 상기 침출식 1차 반응기로 1차 용매를 공급하는 제 1 용매 탱크와 제 1 용매 펌프로 이루어진 제 1 용매 공급장치; 상기 반응기에서 1차 가수분해된 고농도 가수분해 용액에 물을 공급하여 2차 가수분해의 산 농도를 낮추는 제 2 용매 탱크와 제 2 용매 펌프로 이루어진 제 2 용매 공급장치; 상기 제 2 용매 공급장치를 통해 희석된 1차 가수분해 용액을 저온에서 관형흐름 반응으로 2차 가수분해시켜 단량체 형태의 탄수화물로 전환하는 관형흐름식 2차 반응기; 상기 관형 흐름 반응기를 통해 얻어진 가수분해 물질을 저장하는 저장조와; 상기 침출식 1차 반응기와 관형 흐름식 2차 반응기의 내부 압력을 유지 시키도록 해주는 압력 공급장치를 포함하여 구성된 것을 특징으로 하는 2단 산처리 공정을 통한 셀룰로오스계 바이오매스의 가수분해 물질 생산 장치가 교시되어 있다.
- [0011] 바이오매스의 일종이라 할 수 있는 수목으로부터 추출액을 추출하는 방법에 관해서는 대한민국 등록특허 제10-0944042호를 참조할 수 있다. 당해 문헌에서는 신갈나무 목재 칩을 5 ~ 20배 부피의 물에 넣은 후, 10 ~ 48시간 함침 처리하고 탈수시키는 공정; 상기 탈수된 목재 칩을 열판 체스트기로 70 ~ 150℃, 30분 ~ 3시간 동안 가열하는 공정; 상기 가열된 목재 칩과 수증기를 밀폐된 용기 내에 넣고 포화 상태를 유지시킨 후 처리시간 0.1 ~ 1시간, 처리온도 120~300℃, 압력 10 ~ 40kgf/cm²에서 연화하는 공정; 상기 연화된 목재 칩을 대기중에 방출하여 팽창된 목재 칩을 얻는 공정; 상기 팽창된 목재 칩을 50 ~ 200℃의 열수추출기에서 5 ~ 20배 부피의 물에 넣어 0.1 ~ 3시간 동안 약리성분을 추출하는 공정; 및 상기 약리성분을 분리, 정제, 감압 농축하는 공정;를 포함하는 공정으로부터 수득한 향동맥경화 활성, 향종양 활성, 암전이 및 암화억제 활성, 면역증강 활성 및 항당뇨 활성을 갖는 수목 추출액을 제조함으로써 달성할 수 있다.
- [0012] 또한, 바이오에탄올은 미래의 원유 고갈로 생길 수 있는 가솔린의 부족을 부분적으로 대체하고 대기오염을 줄일 수 있는 대체 에너지 자원 중의 하나이다. 최근에 이런 바이오에너지를 얻기 위한 관심이 곡물 바이오매스 보다 는 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)를 바이오에탄올로 전환하는 데에 쏠려있다. 그 전환 공정은 여러 단계로 구성되는데, 이 중에서 목질계 바이오매스의 열화학적 전처리 단계는 에탄올 발효용 당(sugar)을 방출할 뿐만 아니라 발효 수율 및 생산성을 명백히 떨어뜨리면서 미생물의 생식을 저해하는 여러 독성물질, 즉 지방산, 푸란 유도체(furans), 페놀 화합물(phenolic compound)을 만들어낸다. 이런 독성물질을 없애주는 분리 공정이 전체 에탄올 생성 공정의 상당 부분을 차지할 정도로 비싸기 때문에 적합한 독성물질 제거 방법의 선택이

매우 중요하다.

[0013] 일반적으로, 목질계 바이오매스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로 구성되어 있으며, 이러한 목질계 바이오매스는 통상적으로 묽은 황산으로 가수분해하여 헤미셀룰로오스 가수분해물을 수득한다. 그러나, 이러한 헤미셀룰로오스 가수분해물 중에는 당 이외에 소량의 유기산, 푸란 유도체 및 페놀 화합물이 포함되어 있으며, 이러한 물질들은 당을 발효시켜 에탄올을 수득할 때 사용되는 미생물에 독이 되는 물질이다.

[0014] 그러나, 당해 기술분야의 어느 곳에도 목질계 바이오매스로부터 수득된 헤미셀룰로오스 가수분해물에 포함되어 있는, 독성물질로 유도될 수 있는 유기산, 푸란 유도체 및 페놀 화합물을 정제하여 유용한 당을 제조하는 방법은 전혀 교시되거나 제안되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 1) 대한민국 등록특허 제10-1417836호
 (특허문헌 0002) 2) 대한민국 등록특허 제10-1340232호
 (특허문헌 0003) 3) 대한민국 등록특허 제10-0944042호
 (특허문헌 0004) 4) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0117522호

비특허문헌

- [0016] (비특허문헌 0001) 1) Bioresource Technology 169 (2014) 692.699 "Purification of xylose in simulated hemicellulosic hydrolysates using a two-step emulsion liquid membrane process".
 (비특허문헌 0002) 2) Separation and Purification Technology 118 (2013) 540.546 "Separation and Purification Technology".

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 목질계 바이오매스로부터 수득된 헤미셀룰로오스 가수분해물에 포함되어 있는, 독성물질로 유도될 수 있는 유기산, 푸란 유도체 및 페놀 화합물을 정제하여 유용한 당을 제조하는 개선된 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기한 바와 같은 본 발명의 개선된 당의 제조방법에 따라 제조된, 헤미셀룰로오스 가수분해물로부터 제조된 유용한 당을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기한 본 발명의 목적은 흡착 및 에멀전형 액막법을 이용하여, 소량의 유기산, 푸란 유도체 및 페놀 화합물을 포함하고 있는 목질계 바이오매스의 헤미셀룰로오스 가수분해물로부터 당을 정제하는 방법에 의해 달성된다.

[0020] 특히, 본 발명은 고온(100~200℃)에서 묽은 황산(0~10중량%)으로 처리한 목질계 바이오매스를 가수분해하여 수득된 가수분해액으로부터 당을 정제하는 경우 독성물질로 유도될 수 있는 유기산, 푸란 유도체 및 페놀 화합물을 함유하지 않는 당을 제조할 수 있다는 놀라운 사실을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0021] 본 발명의 한 가지 구현에는 목질계 바이오매스로부터 수득된 헤미셀룰로오스 가수분해물로부터 유기산, 푸란 유도체 및 페놀 화합물을 제거하여 당을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0022] 본 발명의 다른 구현에는 에멀전형 액막법을 이용하여 목질계 바이오매스로부터 수득된 헤미셀룰로오스 가수분해물로부터 유기산 및 황산을 제거하여 당을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0023] 특히, 본 발명에 따르는 목질계 바이오매스 가수분해액으로부터 당을 제조하는 방법은, 목질계 바이오매스로부

터 제1 가수분해물을 수득하는 제1 단계, 상기 제1 가수분해물을 흡착 평형, 흡착 크로마토그래피 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 방법을 이용하여 푸란 유도체와 페놀 화합물을 제거하여 제2 가수분해물을 수득하는 제2 단계, 그리고 상기 제2 가수분해물을 에멀전형 액막법을 이용하여 유기산 또는 황산을 제거하여 제3 가수분해물을 수득하는 제3 단계를 포함한다.

- [0024] 상기 흡착 크로마토그래피 방법은 길이가 5cm 내지 1m이고 내경이 4.6mm 내지 30cm인 칼럼에 0.1 내지 1.35g/(칼럼부피, mL)의 활성탄을 채운 후, 1 내지 1000mL/min의 유량 및 100 내지 5000psi의 압력으로 상기 제1 가수분해액을 흘려주는 것일 수 있다.
- [0025] 상기 제3 가수분해물을 수득하는 제3 단계는 상기 제2 가수분해물을 제1 단계 에멀전형 액막법을 이용하여 초산을 제거하여 제3-1 가수분해물을 수득하는 제3-1 단계, 및 상기 제3-1 가수분해물을 제2 단계 에멀전형 액막법을 이용하여 황산을 제거하여 제3-2 가수분해물을 수득하는 제3-2 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 에멀전형 액막법은 회수상이 0.01 내지 4M의 수산화나트륨 또는 0.01 내지 3M의 탄산나트륨을 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 에멀전형 액막법은 유기 액막상이 폴리아민계 계면활성제, 소르비탄 에스테르계 계면활성제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유화제를 상기 유기 액막상 전체 부피에 대하여 1 내지 10 부피%로 포함하고, 아민계 추출제 또는 유기인산계 추출제를 0.01 내지 100mM의 농도로 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 아민계 추출제는 디옥틸아민, 디도데실아민, 트리헥실아민, 트리-n-데실아민, 트리-n-도데실아민, Adogen 464(Aldirch사 제품) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0029] 상기 유기인산계 추출제는 트리부틸포스페이트(TBP), 트리-n-옥틸포스핀 옥사이드(TOPO) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0030] 상기 에멀전형 액막법은 유기 액막상이 사이클로헥산, 옥탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 에멀전형 액막법은 w/o비(회수상 부피/유기상 부피)가 1/6 내지 2이고, $V_{cm}/V_{공급물}$ (유기 액막상 부피/공급상 부피)가 1/3 내지 1/20일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 추가의 구현예는 본 발명에 따르는 목질계 바이오매스의 헤미셀룰로오스 가수분해물로부터 당을 정제하는 방법에 의해 제조된 당에 관한 것이다.
- [0033] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0034] 본 발명의 일 구현예에 따른 목질계 바이오매스로부터 당을 제조하는 방법은 목질계 바이오매스로부터 제1 가수분해물을 수득하는 제1 단계, 상기 제1 가수분해물을 흡착 평형, 흡착 크로마토그래피 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 방법을 이용하여 푸란 유도체와 페놀 화합물을 제거하여 제2 가수분해물을 수득하는 제2 단계, 그리고 상기 제2 가수분해물을 에멀전형 액막법을 이용하여 유기산 또는 황산을 제거하여 제3 가수분해물을 수득하는 제3 단계를 포함한다.
- [0035] 제1 단계에서는 전처리를 통하여 목질계 바이오매스로부터 제1 가수분해물을 수득한다.
- [0036] 상기 목질계 바이오매스 전처리 방법은 크게 물리적, 화학적, 생물학적 방법으로 크게 나눌 수 있다.
- [0037] 상기 물리적 방법으로 대표적인 방법은 밀링(milling)이나 증기 폭쇄법(steam explosion)을 들 수 있다. 먼저, 밀링은 리그노셀룰로오스 입자를 밀링 기계를 이용하여 매우 가는 입자로 파쇄하면서 구조적 변화를 유도하는 방법이다. 또한, 상기 증기 폭쇄법은 고온의 증기가 들어 있는 고압 용기에서 리그노셀룰로오스를 일정시간 동안 쪼인 후 순식간에 용기의 밸브를 열어 팍콘과 같이 순간적으로 리그노셀룰로오스의 구조가 열리도록 유도하여 효소가 쉽게 접근할 수 있는 형태의 기질이 되도록 하는 방법이다.
- [0038] 이러한 물리적 분별 방법을 좀더 효과적으로 하기 위해 화학적 방법을 조합한 물리화학적 방법을 적용할 수 있다. 대표적인 것으로 묽은산 가수분해법(dilute acid hydrolysis)으로 2%(w/w) 이하의 황산(sulfuric acid) 용액에 리그노셀룰로오스를 침지한 후 증기 폭쇄법과 같이 160 ~ 200℃의 고온의 증기로 60초 ~ 10분 동안 쪼개지면 산에 의한 촉매반응을 통해 헤미셀룰로오스가 단당류 및 올리고당 형태로 가수분해되고 일부는 푸르푸랄(furfural)로 분해되게 된다. 즉, 묽은산 가수분해법은 주로 헤미셀룰로오스를 가수분해하여 리그노셀룰로오스

상에서의 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 및 리그닌과의 결합을 와해시키는 효과를 얻어 단량체 형태의 탄수화물을 얻을 수 있다. 묽은산 가수분해 방법은 쉽게 헤미셀룰로오스를 가수 분해할 수 있으나, 셀룰로오스 성분은 가수분해할 수 없는 단점이 있다. 농축산 공정은 셀룰로오스를 글루코오스로 가수분해가 가능하나, 헤미셀룰로오스는 자일로오스에서 과분해 반응을 거쳐 푸르푸랄(furfural)과 같은 발효 과정에서 미생물에 저해 작용을 주는 독성 물질을 생산한다.

- [0039] 한편, 산 대신에 알칼리를 쓰는 바이오매스 가수분해방법의 대표적인 것으로는 AFEX(ammonia fiber explosion)라는 방법이 있다. 이 방법은 암모니아를 바이오매스와 1 : 1 ~ 1 : 3 정도의 비율로 혼합 후 고온(70 ~ 180 °C)에서 5 ~ 30분 동안 처리하고 순식간에 상압으로 압력을 떨어뜨려 기체 상태의 암모니아를 회수하고 바이오매스 구조의 물리적, 화학적 변화를 유도하여 효소에 의한 당화율을 향상시키는 것으로서 묽은산 가수분해법과는 달리 헤미셀룰로오스는 거의 가수분해되지 않고 주로 리그닌을 용해시켜 내어 리그닌을 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스로부터 분리할 수 있게 되어 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 후속 효소 당화 공정에서 당화시켜 포도당과 자일로오스 등의 당을 같이 얻을 수 있다.
- [0040] 한편, 생물학적 가수분해방법은 나무와 같은 리그노셀룰로오스를 분해하여 생산된 당을 이용하여 성장하는 곰팡이(백색부후균류)를 주로 이용하여 온화한 조건에서 전처리하는 것이다.
- [0041] 제2 단계에서는 상기 제1 가수분해물을 흡착 평형, 흡착 크로마토그래피 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 방법을 이용하여 푸란 유도체와 페놀 화합물을 제거하여 제2 가수분해물을 수득한다. 상기 푸란 유도체는 푸르푸랄(furfural)이며, 상기 페놀 화합물은 p-하이드록시벤조산(p-HBA) 또는 바닐산(vanillic acid; VA)일 수 있다.
- [0042] 보다 구체적으로, 상기 제2 단계는 흡착 평형 또는 흡착 크로마토그래피법에 의해 푸란 유도체와 페놀 화합물의 대부분을 제거하고, 약간의 유기산을 제거하며, 이 경우 당의 손실은 크지 않고 황산도 거의 흡착되지 않는다.
- [0043] 상기 제2 단계는 가수분해물 중의 푸란 유도체 또는 페놀 화합물의 농도가 매우 높아서 에탄올 발효에 큰 영향을 미치는 경우에 적용되며, 그렇지 않은 경우에는(그들의 농도가 낮은 경우에는), 제3 단계만으로도 당을 정제할 수 있다.
- [0044] 상기 흡착 크로마토그래피는 크로마토그래피의 분리기구(分離機構)의 흡착작용을 이용한 것을 의미하며, 이에 대응하는 것에 분배(分配) 크로마토그래피가 있다. 즉, 흡착 크로마토그래피는 크로마토그래피의 분리 메커니즘으로 흡착작용을 이용한 것인데, 사용되는 흡착제로는 활성 알루미늄, 활성탄(活性炭), 산화마그네슘, 탄산마그네슘 등을 사용할 수 있다. 이들 흡착제를 유리관 등의 관(column)에 충전시켜, 위쪽으로부터 시료 용액을 흘려 내려 보내면 시료가 흡착된다. 흡착제에 흡착된 시료는 적당한 용매를 관의 상부로부터 흘려내리게 함으로써 전개되어 관에 분리된 물질의 착색대(크로마토그램)를 형성한다. 다시 용매를 흘려 내리면 관의 하부로부터 분리된 성분 물질을 순차적으로 꺼낼 수 있다.
- [0045] 바람직하게는, 본 발명의 당의 정제 방법에서는 활성탄을 이용하여 흡착 크로마토그래피를 수행한다.
- [0046] 구체적으로 상기 흡착 크로마토그래피 방법은 길이가 5cm 내지 1m이고 내경이 4.6mm 내지 30cm인 칼럼에 0.1 내지 1.35g/(칼럼부피, mL)의 활성탄을 채운 후, 1 내지 1000mL/min의 유량 및 100 내지 5000psi의 압력으로 상기 제1 가수분해액을 흘려주는 방법으로 실시할 수 있다. 상기와 같은 방법으로 흡착 크로마토그래피 방법을 실시하면 당 또는 유기산에 비하여 훨씬 더 비극성정도가 높은 푸란 유도체 또는 페놀 화합물을 일정시간 동안 안정적으로 선택 제거할 수 있다. 한편, 칼럼의 단위부피(mL)당 활성탄의 양이 0.1g보다 적으면 비극성 물질에 대한 흡착용량이 너무 적기 때문에 칼럼내의 활성탄이 비극성물질로 빠르게 포화되고 1.35g보다 많으면 액상의 흐름이 원활하지 않아 압력손실이 매우 커진다.
- [0047] 제3 단계는 상기 제2 가수분해물을 에멀전형 액막법을 이용하여 유기산 또는 황산을 제거하여 제3 가수분해물을 수득한다. 상기 유기산으로는 대표적으로 초산을 예시할 수 있다. 상기 초산은 묽은 산에 의해 처리되어 수득된 헤미셀룰로오스 가수분해액 중 가장 양이 많을 뿐만 아니라 중대한 에탄올 발효 저해물질이다.
- [0048] 상기 제3 가수분해물을 수득하는 제3 단계는 상기 제2 가수분해물을 제1 단계 에멀전형 액막법을 이용하여 초산을 제거하여 제3-1 가수분해물을 수득하는 제3-1 단계, 및 상기 제3-1 가수분해물을 제2 단계 에멀전형 액막법을 이용하여 황산을 제거하여 제3-2 가수분해물을 수득하는 제3-2 단계를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 에멀전형 액막법은 공급상(또는 외부수용상)인 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 유기 액막상을 통해 회수상으로 초산 또는 황산을 추출한다.

- [0050] 상기 회수상(또는 내부 수용상)은 초순수에 수산화나트륨 또는 탄산나트륨을 용해시켜 제조할 수 있다.
- [0051] 상기 회수상 중의 상기 수산화나트륨의 농도는 0.01 내지 4M일 수 있고, 바람직하게 0.5 내지 2M 일 수 있다. 상기 수산화나트륨의 농도가 0.01M 미만인 경우 물질전달 추진력이 감소되어 공급상에 있는 초산 또는 황산의 제거율이 급격히 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 4M을 초과하는 경우 에멀전의 안정성이 저하되어 각 산의 제거 효율이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.
- [0052] 상기 회수상 중의 상기 탄산나트륨의 농도는 0.01 내지 3M일 수 있고, 바람직하게 0.1 내지 1.5M 일 수 있다. 상기 탄산나트륨의 농도가 0.01M 미만인 경우 물질전달 추진력이 감소되어 공급상에 있는 초산 또는 황산의 제거율이 급격히 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 3M을 초과하는 경우 에멀전의 안정성이 저하되어 각 산의 제거 효율이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.
- [0053] 상기 유기 액막상은 유화제를 먼저 용해시킨 등유에 선택적으로 추출제와 첨가제를 녹여서 제조할 수 있다.
- [0054] 상기 유화제로는 폴리아민계 계면활성제(C9232 제품, Infineum사), 소르비탄 에스테르계 계면활성제(Span 85 제품, Span 80 제품 등, Sigma Chemicals사) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 유화제는 상기 유기 액막상 전체 부피에 대하여 1 내지 10 부피%로 포함될 수 있다. 상기 유화제의 함량이 1 부피% 미만이면 에멀전의 안정성이 저하될 수 있고, 10 부피%를 초과하는 경우 물질 전달 저항의 증가로 인해 각 산의 제거 속도가 급격히 떨어질 수 있다.
- [0056] 상기 추출제로는 크게 아민계 추출제(2차, 3차 및 4차)와 유기인산계 추출제를 사용할 수 있다. 상기 2차 아민 추출제로는 디옥틸아민(DOA, Aldrich) 또는 디도데실아민(DDA) 등을 예시할 수 있고, 3차 아민 추출제로는 트리헥실아민(THA), 트리-n-데실아민(TDA) 또는 트리-n-도데실아민(TDDA) 등을 예시할 수 있고, 4차 암모늄염 추출제로는 상업적으로 판매되는 Adogen 464(Aldrich)을 예시할 수 있다. 또한, 상기 유기인산계 추출제로는 트리부틸포스페이트(TBP), 트리-n-옥틸포스핀 옥사이드(TOPO) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0057] 상기 액막상 중의 상기 추출제의 농도는 0.01 내지 100mM일 수 있고, 더욱 바람직하게 0.1 내지 50mM일 수 있다. 상기 추출제의 농도가 0.01mM 미만인 경우 추출 속도가 낮아질 수 있고, 100mM을 초과하는 경우 에멀전의 안정성이 저하될 수 있다.
- [0058] 상기 첨가제로는 사이클로헥사논, 옥탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 사이클로헥사논은 상기 액막상 전체 부피에 대하여 0.1 내지 10 부피%로 포함될 수 있고, 바람직하게 1 내지 5 부피%로 포함될 수 있다. 상기 사이클로헥사논의 함량이 0.1 부피% 미만인 경우 각 산의 제거 속도에 미치는 영향은 거의 없고, 10 부피%를 초과하는 경우 에멀전의 안정성이 저하될 수 있다.
- [0060] 상기 옥탄올은 상기 액막상 전체 부피에 대하여 0.1 내지 20 부피%로 포함될 수 있고, 바람직하게 5 내지 10 부피%로 포함될 수 있다. 상기 옥탄올의 함량이 0.1 부피% 미만인 경우 각 산의 제거속도에 미치는 영향은 거의 없고, 20 부피%를 초과하는 경우 액막의 점도증가로 인하여 각 산의 제거 속도를 저하시킬 수 있다.
- [0061] 상기 에멀전형 액막법에 이용되는 에멀전의 교반 속도는 150 내지 600rpm일 수 있고, 250 내지 500rpm인 것이 바람직하다. 상기 교반 속도가 150rpm 미만인 경우 추출 속도가 낮을 수 있고, 600rpm을 초과하는 경우 에멀전의 안정성이 저하될 수 있다.
- [0062] 상기 에멀전형 액막법에 이용되는 W/O 에멀전은 유기 액막상에 회수상을 천천히 부으면서 균질기(homogenizer, T25, IKA Lab.)로 강하게 혼합시켜 제조할 수 있다. 상기 혼합시 교반 속도는 5000rpm 이상인 것이 바람직하다.
- [0063] 이 때 w/o비(회수상 부피/유기상 부피)는 1/6 내지 2일 수 있고, $V_{em}/V_{공급물}$ (유기 액막상 부피/공급상 부피)는 1/3 내지 1/20일 수 있다. 상기 w/o비가 1/6 미만인 경우 회수상의 용량이 적어 각 산의 최대 가능한 제거율이 높지 않을 수 있고, 2를 초과하는 경우 에멀전의 점도가 급격히 높아져 물질 전달 저항이 매우 커질 수 있으며, 상기 $V_{em}/V_{공급물}$ 이 1/3 미만인 경우 에멀전상의 부피에 비해 처리되는 공급상의 부피가 상대적으로 적어 경제적이 지 못할 수 있고, 1/20를 초과하는 경우 각 산의 최대 가능한 제거율이 매우 낮아질 수 있다.
- [0064] 상기 제1 단계 에멀전 액막법에서는 회수상이 수산화나트륨 수용액일 때, 유화제로 C9232와 Span 80의 혼합물을

사용하거나, 시클로헥사는 또는 THA를 액막상에 첨가하여 초산의 최종 추출율을 상승시킬 수 있다. 이 때 자일로스 및 황산의 손실이 높지 않으며, 초산의 농축율이 비교적 높다. 또한, 수산화나트륨 수용액을 사용하는 에멀전형 액막계에서는 초산과 황산이 경쟁적으로 추출되기 때문에 초산 회수 목적을 위해서는 황산 추출이 되지 않는 유기인산계 추출제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0065] 한편, 회수상이 탄산나트륨 수용액일 때, 아민계 추출제가 사용되는 경우 초산뿐만 아니라 황산의 최종 추출율도 제법 높다. 다만, 수산화나트륨 수용액을 회수상으로 사용했을 때 보다는 초산의 농축율은 다소 낮고, 자일로스의 농축율은 다소 높은 편이다. 이 때 초산과 황산이 동시에 추출되기 때문에 초산의 회수 보다는 초산과 황산을 동시에 제거할 목적으로 활용하는 것이 바람직하다. 추출제가 없는 경우에는 탄산나트륨 농도에 관계없이 95 중량% 이상의 매우 높은 초산 제거율을 보일 수 있다.

[0066] 또한, 추출제로서 상기 아민계 추출제를 사용하는 경우 추출제가 없는 에멀전형 액막계 보다 초산의 선택적 제거 및 회수가 용이하지만, 상기 추출제로서 상기 유기인산계 추출제를 사용하면 초산을 95 중량% 이상 제거하는데 걸리는 조작시간(operating time)을 1/2 미만으로 줄여 보다 더 경제성을 높일 수 있다.

[0067] 보다 구체적으로, 상기 제1 단계 에멀전형 액막법의 경우 상기 회수상이 상기 수산화나트륨 수용액 또는 상기 탄산나트륨을 포함하고, 상기 추출제를 포함하지 않거나, 상기 유기인산계 추출제 또는 상기 아민계 추출제 중 트리헥실아민(THA)을 포함하는 것이 상기 유기산을 제거하는 목적에 더 바람직하며, 상기 제2 단계 에멀전형 액막법의 경우 상기 회수상이 상기 탄산나트륨 수용액을 포함하고, 상기 추출제가 아민계 추출제를 포함하는 것이 황산을 제거하는 목적에 더 바람직하다.

[0068] 결과적으로, 본 발명은 상기 2 단계 ELM 공정을 통해 헤미셀룰로오스 가수분해물 중의 자일로스를 성공적으로 정제할 수 있다. 각각의 ELM 단계에서의 초산 또는 황산의 추출 정도는 매우 높으며, 산들은 회수상에서 증량된다. 각각의 ELM 단계에서 자일로스의 작은 손실이 존재하지만, 공급물 상 속에서의 자일로스는 긍정적인 측면에서 다소 농축된다. 이러한 이점들로 인하여 상기 2 단계 ELM 공정은 경제적으로 매우 유리하다.

[0069] 본 발명에 따르는 당을 제조하는 방법은 가수분해된 가수분해액에만 제한되는 것이 아니라, 염산, 인산 등과 같은 다른 산 가수분해 뿐만 아니라 기타의 가수분해 방법에도 광범위하게 적용될 수 있다. 특히, 상기 당을 제조하는 방법은 산 가수분해, 증기 폭쇄, 자체축매작용, 효소 가수분해 또는 이들이 결합된 가수분해에 적용될 수 있다.

[0070] 본 발명의 추가의 구현예는 본 발명에 따르는 목질계 바이오매스의 헤미셀룰로오스 가수분해물로부터 당을 정제하는 방법에 의해 제조된 당에 관한 것이다.

발명의 효과

[0071] 본 발명의 공정들로부터, 흡착 및 에멀전형 액막법을 이용하여 헤미셀룰로오스 가수분해물로부터 당을 정제할 수 있다. 특히, 본 발명에 따르면 소량의 유기산, 푸란 유도체 및 페놀 화합물을 포함하고 있는 목질계 바이오매스의 헤미셀룰로오스 가수분해물로부터 당을 정제할 수 있다.

[0072] 또한, 본 발명에 따라 당을 정제하면, 공급물 상의 pH가 ELM의 말기 후에 에탄올 발효에 적합한 온화한 조건으로 변하기 때문에 매우 바람직하다. 또한, 최종 공정 후에 가수분해액 중의 당의 농도가 어느 정도 증가하는 효과도 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0073] 도 1은 실시예 1-1의 흡착평형 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는 실시예 1-1의 흡착 크로마토그래피 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 3 및 4는 실시예 1-2의 흡착 크로마토그래피 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 유기 액막상의 유화제 조성에 따른 초산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.
- 도 6 및 7은 아민계 추출제의 종류가 초산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.
- 도 8은 회수상이 탄산나트륨인 경우 초산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.
- 도 9는 회수상이 탄산나트륨인 경우 추출제의 종류에 따라 초산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 10은 유기인산계 추출제의 종류가 초산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 11은 회수상의 종류 및 농도가 초산 추출율에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 12는 아민계 추출제의 종류가 황산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 13은 회수상의 종류가 황산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0074] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0075] 상기한 바와 같은, 본 발명에 따르는 목질계 바이오매스 가수분해액으로부터 당을 제조하는 방법의 구체적인 예는 다음과 같다.

[실시예 1: 가수분해액으로부터 푸란 유도체와 페놀 화합물의 제거]

[0078] 본 실시예에서는, 실제 가수분해액을 대신할 수 있는 모사 가수분해액의 대표 성분으로 당은 자일로스를 선택하였고, 카르복시산은 초산을 선택하였고, 푸란 유도체는 푸르푸랄(furfural)을 선택하였으며, 페놀 화합물은 p-하이드록시벤조산(p-HBA)와 바닐산(vanillic acid; VA)을 선택하였다.

[0079] 본 실시예는 흡착 평형법과 흡착 크로마토그래피법을 조합한 다음과 같은 4가지 처리 방법으로 이루어졌다.

(실시예 1-1)

(i) 흡착평형에 의해 가수분해액으로부터 페놀 화합물의 완전한 제거와 푸란 유도체의 일부의 제거

[0082] 도 1은 60mL 모사 가수분해액(60mL 공급 용액: 3.0g/L 초산, 15.0g/L 자일로스, 4.9g/L 황산, 0.6g/L 푸르푸랄, 0.2g/L p-HBA, 0.2g/L VA; 25℃)에 활성탄을 가하고 항온 수조(25℃)에서 6시간 동안 혼합 후 얻은 흡착 평형 결과를 나타내는 그래프이다.

[0083] 상기 도 1을 참조하면, 페놀 화합물, 즉 HBA와 VA를 99.5 중량% 제거하기 위해 필요한 활성탄의 양(시점 a)은 약 0.35g이었다. 이 때 푸르푸랄의 제거율은 65.3 중량%이었으며, 자일로스의 제거율(즉, 손실율)은 약 2.58 중량%이었다. 25~45℃에서 동일한 원료 조성에서 실험을 하였는데, 온도와 관계없이 도 2와 거의 비슷한 결과를 보여줬다. 따라서, 이 결과는 25℃ 이상의 온도에서도 확장되어 사용될 수 있다.

[0084] 하기 표 1은 동일한 흡착 평형계에서 푸란 유도체와 페놀 화합물의 원료 조건이 다를 때의 실험 결과이다. 이때, 초산, 자일로스 및 황산의 농도는 같지만, 표 1의 저농도(lower concentration)의 경우에는 푸란 유도체와 페놀 화합물의 농도가 기본 농도의 0.5배이며, 고농도(higher concentration)의 경우에는 기본 농도의 2배이다. 모사 가수분해액의 푸란 유도체와 페놀 화합물의 농도가 증가할수록, 페놀 화합물의 99.5 중량%를 제거하는데 소요되는 활성탄의 양과 자일로스의 손실율은 증가했다. 그러나, 가수분해액의 푸란 유도체와 페놀 화합물이 고농도인 경우에도 자일로스의 손실율은 3.51 중량%로 그렇게 높지는 않았으며, 특히 가수분해액의 푸란 유도체와 페놀 화합물이 저농도의 경우에는 자일로스의 손실율이 1.58 중량%로 매우 낮아 실제 상업적인 응용 가능성이 매우 높았다.

[0085] 한편, 푸르푸랄의 제거율은 60~70 중량%로 가수분해액 중 초기 푸란 유도체와 페놀 화합물 농도에 크게 영향을 받지 않았다.

표 1

		저농도	기본 농도	고농도
페놀 화합물의 99.5 중량% 제거	활성탄의 양	0.21g	0.35g	0.61g
	자일로스의 양	1.58 중량%	2.58 중량%	3.51 중량%
	푸르푸랄의 제거량	62.6 중량%	65.3 중량%	70.5 중량%
푸르푸랄의 99.5 중량% 제거	활성탄의 양	* 1.15g	2.79g	4.10g
	자일로스의 손실율	7.67 중량%	16.3 중량%	25.7 중량%

- [0087] * 푸르푸랄의 제거율은 98.27%이었다.
- [0088] (ii) 단계(i)에서 처리된 가수분해액을 흡착 크로마토그래피로 처리하여 푸란 유도체를 완전히 제거
- [0089] 단계(i)에서 처리된 모사 가수분해액에는 페놀 화합물이 거의 존재하지 않는다. 따라서, 초산, 자일로스, 황산 및 푸란 유도체로 구성된 혼합물로부터 푸란 유도체만을 선택적으로 제거할 수 있는지를 조사하기 위하여 활성탄 흡착 크로마토그래피법이 적용되었다. 편의상 페놀 화합물이 없는 모사 가수분해액은 3.0g/L 초산, 15.0g/L 자일로스, 4.9g/L 황산 및 0.6g/L 푸르푸랄로 정하였다.
- [0090] 도 2는, 길이가 5cm, 내경이 4.6mm인 칼럼에 약 0.28g의 활성탄을 채운 후 2.0mL/min으로 위 모사 가수분해액을 흘렸을 때 칼럼 출구에서 시간에 따른 각 성분의 제거율을 보여주는 그래프이다.
- [0091] 30분 근처까지 푸르푸랄을 다른 3개의 성분으로부터 완전하게 제거할 수 있었으며, 보다 긴 칼럼을 사용한다면 보다 오랜 시간 동안 푸르푸랄을 제거할 수 있을 것이다.
- [0092] 위에서 언급한 (i) 및 (ii) 단계를 통하여 당(자일로스)의 매우 작은 손실과 함께 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 푸란 유도체와 페놀 화합물을 완벽하게 제거하고, 자일로스, 황산 및 초산의 혼합물을 회수할 수 있었다.
- [0093] **(실시예 1-2)**
- [0094] (i) 흡착 크로마토그래피에 의해 가수분해액으로부터 페놀 화합물을 완전히 제거
- [0095] 도 3 및 4는, 각각 길이가 5cm와 25cm인 칼럼(내경이 4.6mm)에 약 0.28g과 1.35g의 활성탄을 채운 후 2.0mL/min으로 모사 가수분해액을 흘렸을 때 칼럼 출구에서 시간에 따른 각 성분의 제거율을 나타낸다.
- [0096] 처음부터 도 3과 도 4의 시점 b까지는 페놀 화합물이 완전히 제거된 초산, 자일로스, 황산 및 푸란유도체로 구성된 4종 혼합물이 얻어지는 구간이며, 시점 b에서는 페놀 화합물이 완전히 제거된 모사 가수분해액이 얻어졌다. 도 3과 도 4의 시점 b는 각각 70분과 380분에 해당된다.
- [0097] (ii) 단계(i)에서 처리된 가수분해액을 흡착 크로마토그래피로 처리하여 푸란 유도체를 완전히 제거.
- [0098] 본 단계(ii)는 처리방법 1의 단계(ii)와 같다. 위에서 언급한 2단계를 거칠 때, 당, 카르복시산 및 황산의 손실이 거의 없으나, 흡착 크로마토그래피법을 2단계로 사용하기 때문에 장치비 및 조작비가 상대적으로 다른 처리방법보다 높을 수 있다.
- [0099] **(실시예 1-3)**
- [0100] 흡착 크로마토그래피법에 의해 가수분해액으로부터 푸란 유도체 및 페놀화합물을 완전히 제거
- [0101] 상기 도 3 및 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 처음부터 a까지 활성탄 흡착 크로마토그래피를 조작한다면 푸란 유도체와 페놀화합물을 완전히 제거한 초산, 자일로스 및 황산으로 구성된 3종 혼합물을 수득할 수 있음을 알 수 있다. 길이가 5cm와 25cm인 칼럼이 사용될 때 시점 a까지 걸리는 시간은 각각 25분과 105분이었다.
- [0102] 이 처리방법에 의하면, 푸란 유도체와 페놀 화합물을 제거하기 위하여, 1회의 흡착 크로마토그래피법만이 적용되며, 당, 카르복시산 및 황산의 손실도 거의 없음을 알 수 있다.
- [0103] **(실시예 1-4)**
- [0104] 흡착평형법에 의해 가수분해액으로부터 푸란 유도체 및 페놀화합물을 완전히 제거
- [0105] 상기 도 1에 표시된 b지점과 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 가수분해액 중의 푸란 유도체 및 페놀 화합물의 농도가 기본 농도 및 고농도인 경우 페놀 화합물뿐만 아니라 푸란 유도체(furfural)의 99.5 중량% 이상이 제거되기 위해 필요한 활성탄의 양은 각각 2.79g 및 4.10g이었으며, 저농도인 경우에는 페놀 화합물의 99.5 중량% 이상 제거되고 푸란 유도체(furfural)의 98.27 중량%가 제거되는데 필요한 활성탄의 양은 1.15g이었다.
- [0106] 이 처리방법은 크로마토그래피법에 비해 장치비 및 조작비가 훨씬 저렴하지만, 자일로스의 손실(7.67~25.7 중량%)이 다소 크다는 단점을 갖고 있다.

- [0107] **[실시예 2: 에멀전형 액막법(ELM)에 의해 초산 등 유기산의 제거]**
- [0108] - 실험방법: 공급상(또는 외부수용상)인 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액은 초순수(ultrapure water)에 자일로스(D-+)-xylose, Tokyo Chemical Industry), 초산(Junsei Chemical)과 황산(Matsunoen Chemicals)을 용해시켜 준비하였는데, 그들의 농도는 각각 100, 50 및 50mmol/dm³이었다.
- [0109] 회수상(또는 내부 수용상)은 초순수에 수산화나트륨(Daejung Chemicals & Metals) 또는 탄산나트륨(Showa Chemicals)을 용해시켜 준비하였다.
- [0110] 유기 액막상은 유화제를 먼저 용해시킨 등유(EP급, Junsei Chemical)에 추출제 또는 첨가제를 녹여서 제조하였다. 유화제로는 C9232(Infineum), Span 80(Sigma Chemicals) 또는 그것의 혼합물이 사용되었지만, 본 발명에서 특별히 언급하지 않은 ELM 실험에 대해서는 액막상의 4 부피%인 순수한 C9232가 유화제로 사용되었다.
- [0111] 추출제로는 2차 아민 추출제로는 디옥틸아민(DOA, Aldrich)과 디옥틸아민(DOA, Aldrich)과 디도데실아민(DDA, Tokyo Chemical Industry), 3차 아민 추출제로는 트리헥실아민(THA, Tokyo Chemical Industry), 트리-n-데실아민(TDA, Tokyo Chemical Industry)과 트리-n-도데실아민(TDDA, Tokyo Chemical Industry), 4차 암모늄염 추출제로는 Adogen 464 (Aldrich)가 사용되었다.
- [0112] 또한, 유기인산계 추출제로서 트리부틸포스페이트(TBP)와 트리-n-옥틸포스핀 옥사이드(TOPO)를 사용되었다.
- [0113] 첨가제로는 사이클로헥산(Sigma), 액체 파라핀(Showa Chemicals)과 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌-블록-폴리스티렌(PSPB, Aldrich)이 사용되었다.
- [0114] W/O 에멀전은 유기 액막상에 회수상을 천천히 부으면서 균질기(homogenizer, T25, IKA Lab.)로 강하게 혼합시켜 만들었다. 이 때 액막상과 회수상의 부피비는 1이었고, 에멀전 제조 속도 및 시간은 각각 12,000rpm과 10분이었다. 각 ELM 실험에서 25℃로 유지된 반응기에 420ml의 공급상을 먼저 채운 후, 70ml의 에멀전을 순간적으로 붓고 360rpm의 교반 속도로 두 상을 혼합하면서 반응기로부터 시료를 주기적으로 채취하였다. 그 시료의 공급상은 여과지를 이용하여 에멀전상으로부터 분리되었으며, 그 에멀전 중에 있는 회수상을 얻기 위하여 동결 및 해동법(freezing and thawing method)을 사용하였다. 공급상 및 회수상에 있는 초산, 자일로스와 황산의 농도는 Supelcogel C610H칼럼 (Supelco)이 장착된 고성능 액체 크로마토그래피 (high performance liquid chromatography, HPLC)에 의해 분석되었다.
- [0115] **(실시예 2-1)**
- [0116] 도 5는 유기 액막상의 유화제 구성에 따른 초산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다. 상기 도 5에서 실험 조건은 다음과 같다.
- [0117] - 공급 상: 50mmol/dm³ 초산, 100mmol/dm³ 자일로스, 50mmol/dm³ 황산; 회수상: 1mol/dm³ NaOH
- [0118] 상기 도 5를 참조하면, 초산의 최종 추출율(14분에서의 추출율)은 유화제 중 C9232가 차지하는 비율이 증가함에 따라 증가하였지만 C9232의 농도가 3.5 부피%에 이르면 최대값을 가진 후 약간 감소함을 보였다. 이는 C9232가 초산과 반응성을 갖는 반면에 에멀전의 외부 및 내부 계면에서 Span 80보다 더 응축된 흡착 막(condensed adsorption film)을 형성하여 더 큰 물질전달 저항을 초래하기 때문이다. 그렇지만, 순수한 Span 80의 경우에는 액막으로의 물리적 용해에 의해 초산 추출이 이루어지는데, 유화제가 C9232를 함유할 때 보다 막의 안정성이 다소 떨어져 오히려 막파괴로 인해 초산 추출율이 상대적으로 낮음을 보였다.
- [0119] **(실시예 2-2)**
- [0120] 도 6 및 7은 아민계 추출제의 종류가 초산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다. 상기 도 6 및 7에서 실험 조건은 다음과 같다.
- [0121] - 공급 상: 50mmol/dm³ 초산, 100mmol/dm³ 자일로스, 50mmol/dm³ 황산; 유기 액막상: 4 부피% C9232; 회수상: 1mol/dm³ NaOH
- [0122] 상기 도 6에서 속이 빈 기호는 2차 아민, x가 표시된 기호는 3차 아민이며, 검은색으로 채워진 기호는 4차 아민을 나타낸다.
- [0123] 상기 도 6을 참고하면, Adogen 464를 제외한 다른 아민계 추출제를 사용했을 경우에는 초기 초산의 추출 속도가

추출제를 사용하지 않은 경우와 비교하여 높음에도 불구하고 초산의 최종 추출율은 THA가 아닌 다른 아민계 추출제를 사용할 경우에는 오히려 낮았다. 이를 통해, 초산의 최종 추출율이 아민 종류와 분자사슬의 길이와 큰 연관성이 없었음을 알 수 있었다.

[0124] 상기 도 7을 참고하면, 황산의 최종 추출율과 초산의 최종 추출율의 연관성을 알 수 있다. 즉, 황산의 최종 추출율이 증가함에 따라 초산의 추출율은 감소하였다. 이 결과로부터 아민계 추출제를 사용하는 에멀전형 액막계에서 초산과 황산의 경쟁적인 추출이 일어나고 초산의 최종 추출율이 추출제 종류 보다는 각 추출제와 산 간의 반응성에 따라 달라짐을 알 수 있었다.

[0125] (실시예 2-3)

[0126] 도 8은 회수상이 탄산나트륨인 경우 초산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다. 상기 도 8에서 실험 조건은 다음과 같다.

[0127] - 공급 상: 50mmol/dm³ 초산, 100mmol/dm³ 자일로스, 50mmol/dm³ 황산; 유기 액막상: 4 부피% C9232

[0128] 상기 도 8을 참고하면, 공급상과 회수상간의 수소 이온 농도차가 초산 추출에 대한 추진력이기 때문에 탄산나트륨의 초기 농도가 높을수록 초산의 추출율이 높음을 알 수 있다. 초산의 최종 추출율은 조사된 탄산나트륨 농도 범위에서 96.4 내지 99.1 중량%이었다. 초산 및 자일로스의 농축율은 탄산나트륨 농도에 크게 영향을 받지 않았으며, 그 범위는 각각 3.71 내지 4.07과 0.23 내지 0.25이었다. 따라서, 추출제가 없는 경우에는 초산 농축율은 다소 낮은 편이지만, 자일로스의 손실도 비교적 적고 초산의 최종 추출율은 높고 자일로스 및 황산의 최종 추출율은 낮기 때문에 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산을 제거 및 회수 목적으로 사용할 만한 분리 기술이라고 할 수 있다.

[0129] (실시예 2-4)

[0130] 도 9는 회수상이 탄산나트륨인 경우 추출제의 종류에 따라 초산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다. 상기 도 9에서 실험 조건은 다음과 같다.

[0131] - 공급 상: 50mmol/dm³ 초산, 100mmol/dm³ 자일로스, 50mmol/dm³ 황산; 유기 액막상: 4 부피% C9232; 회수상: 1.5 mol/dm³ Na₂CO₃

[0132] 상기 도 9는 회수상이 탄산나트륨일 때, 에멀전형 액막법에서 가장 많이 사용되는 2 내지 4차 아민인 LA-2, TOA와 Aliquat 336을 사용하여 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액에 있는 각 성분의 추출율에 대하여 조사한 결과이다.

[0133] 상기 도 9를 참고하면, 초산의 초기 추출 속도는 추출제가 없는 경우보다는 추출제가 있는 경우에 더 높았지만, 초산의 최종 추출율은 LA-2와 Aliquat 336의 경우만 추출제가 없는 경우보다 약간 높았고 TOA의 경우에는 오히려 약간 더 낮았다.

[0134] (실시예 2-5)

[0135] 도 10은 유기인산계 추출제의 종류가 초산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다. 상기 도 10에서 실험 조건은 다음과 같다.

[0136] - 공급 상: 50 mmol/dm³ 초산, 100 mmol/dm³ 자일로스, 50 mmol/dm³ 황산; 유기 액막상: 2 부피% C9232; 회수상: 1.5 mol/dm³ Na₂CO₃

[0137] 여기에서 사용된 유기인산계 추출제는 트리부틸포스페이트(TBP)와 트리-n-옥틸포스핀 옥사이드(TOPO)이었으며, 추출제가 없는 경우와 그 결과가 비교되었다.

[0138] 상기 도 10을 참고하면, 20mM TBP와 20mM TOPO가 사용된 경우에는 각각 3분과 1.5분 이내에 95% 이상의 초산 추출율에 도달했지만, 추출제가 없는 경우에는 5분에서 85%의 초산 추출율에 도달했다. 2개의 유기인산계 추출제에 대해, 5분에서 회수상에서의 초산 농축율은 4 이상으로 높았다. 유기인산계 추출제가 존재할 경우 자일로스의 추출율은 시간과 관계없이 음의 값을 가졌으며, 회수상에서의 농축율도 매우 낮았다. 5분에서 황산의 추출율 및 농축율도 매우 낮았다. 이러한 결과로부터 유기인산계 추출제를 사용할 경우에 초산의 높은 추출율을 얻는데 걸리는 시간을 최소화함은 물론 자일로스의 미미한 손실과 함께 초산의 선택적 제거 및 회수(농축)이 가능함을 알

수 있었다.

[0139] (실시예 2-6)

[0140] 도 11은 회수상의 종류 및 농도가 초산 추출율에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다. 상기 도 11에서 실험 조건은 다음과 같다.

[0141] - 공급 상: 50 mmol/dm³ 초산, 100 mmol/dm³ 자일로스, 50 mmol/dm³ 황산; 유기 액막상: 2 부피% C9232

[0142] 상기 도 11을 참고하면, TOPO의 농도가 2mM로 매우 낮음에도 불구하고 회수상의 종류와 관계없이 5분 이내에 거의 100%의 초산이 추출됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 추출제 없이 초산을 제거하는 에멀전형 액막법보다 소량의 유기인산계 추출제를 사용하는 경우에 훨씬 더 경제적인 수 있다는 것을 보여준다.

[0144] [실시예 3: 에멀전형 액막법에 의해 황산의 제거]

[0145] - 실험방법: 자일로스와 황산의 혼합물을 수성 공급 용액(모사된 초산-비함유 헤미셀룰로오스 가수분해물)으로서 사용하였으며, 여기서 실시된 이들의 농도 범위는 상기 실시예 2에서의 농도 범위와 거의 동일하였다. 유기막 용액은 케로센에 용해된 C9232와 Span 85의 혼합물이었다. 엠벌라이트 LA-2(LA-2, 2차 아민, Merck), 트리-n-옥틸아민(TOA, 3차 아민, Aldrich) 또는 Aliquat 336(4차 아민, Aldrich)을 황산의 추출제로서 사용하였다. Na₂CO₃ 또는 NaOH 용액은 수성 스트리핑 용액으로 사용하였다.

[0146] (실시예 3-1)

[0147] 도 12는 아민계 추출제의 종류가 황산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다. 상기 도 12에서 실험 조건은 다음과 같다.

[0148] - S: 황산, X: 자일로스, LA-2: Amberlite LA-2, TOA: trioctylamine; 공급상: 50mmol/dm³ 황산, 100mmol/dm³ 자일로스; 유기 액막상: 1.5 부피% C9232 + 0.5 부피% Span85; 회수상: 0.75mol/dm³ Na₂CO₃

[0149] 상기 도 12를 참고하면, 황산 추출율은 LA-2, TOA, 및 Aliquat 336의 순으로 높으며, LA-2의 경우 1분 이내에 90 중량%에 도달한다. 이와 동시에, 자일로스의 추출율은 LA-2, TOA, 및 Aliquat 336의 순으로 낮다.

[0150] (실시예 3-2)

[0151] 도 13은 회수상의 종류가 황산과 자일로스의 추출에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다. 상기 도 13에서 실험 조건은 다음과 같다.

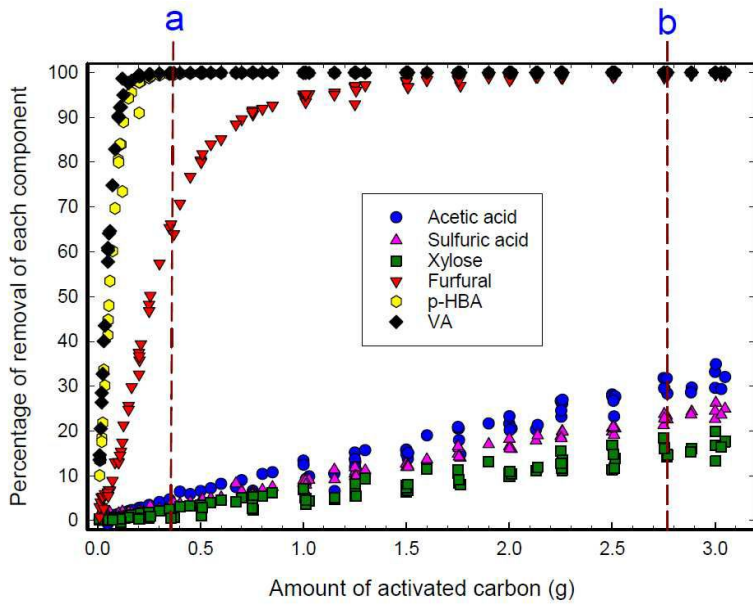
[0152] - 공급상: 50mmol/dm³ 황산, 100mmol/dm³ 자일로스; 유기 액막상: 1.5 부피% C9232 + 0.5 부피% Span85, 30mmol/dm³ LA-2

[0153] 상기 도 13을 참고하면, 1.0mol/dm³ NaOH의 황산 추출율은 0.225mol/dm³ Na₂CO₃의 황산 추출율 보다도 낮은 것을 알 수 있다.

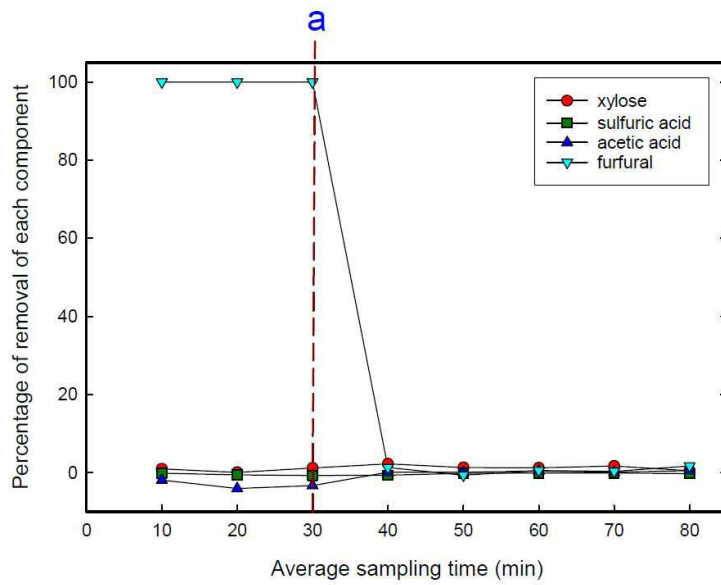
[0154] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

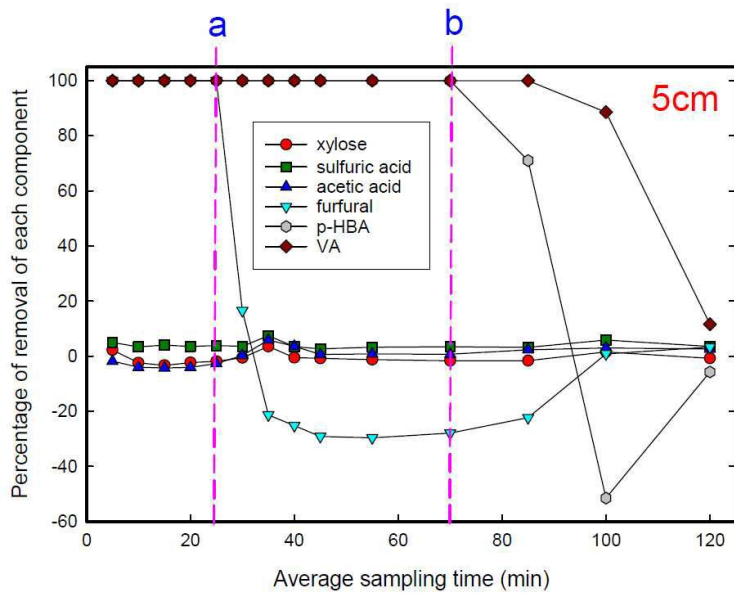
도면1



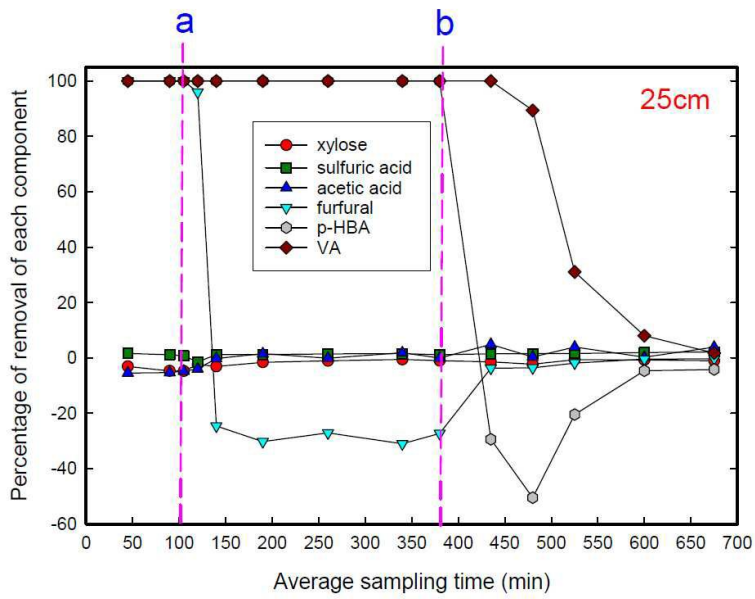
도면2



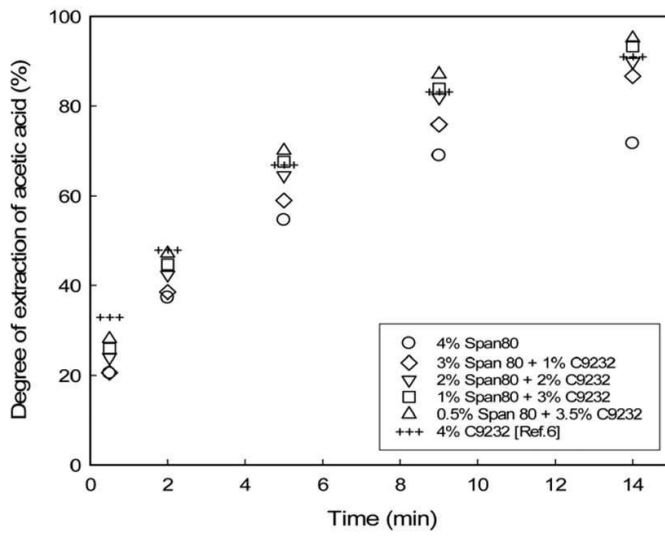
도면3



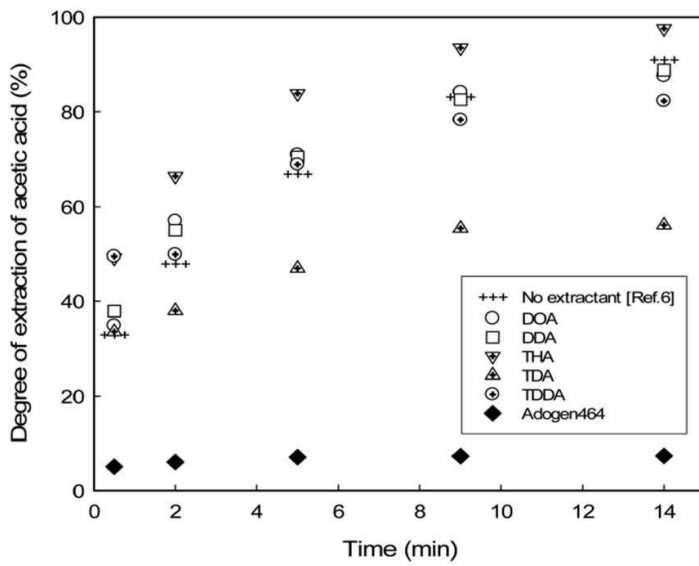
도면4



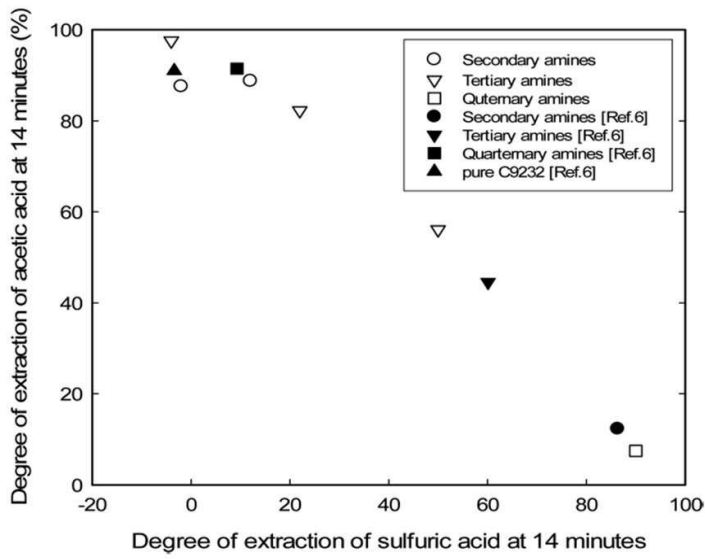
도면5



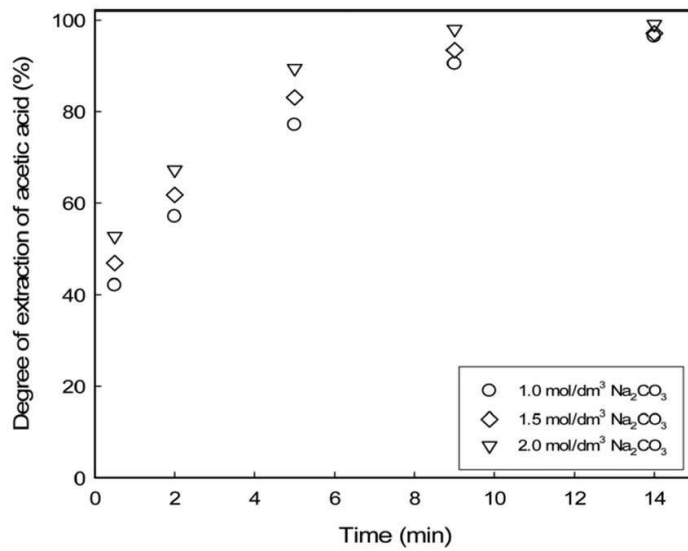
도면6



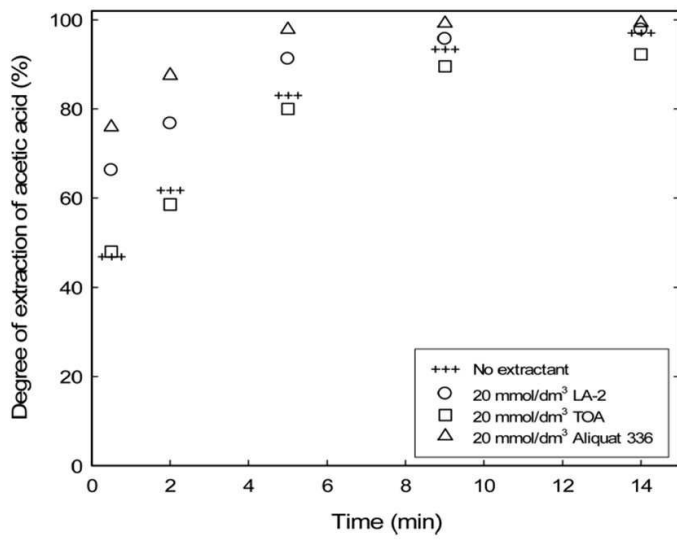
도면7



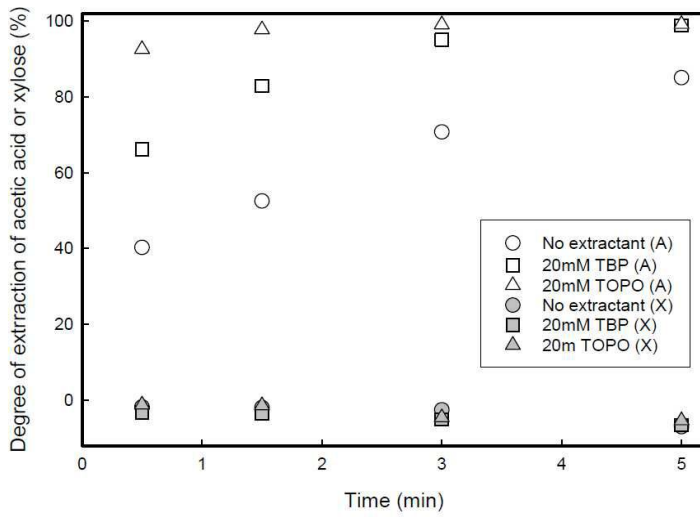
도면8



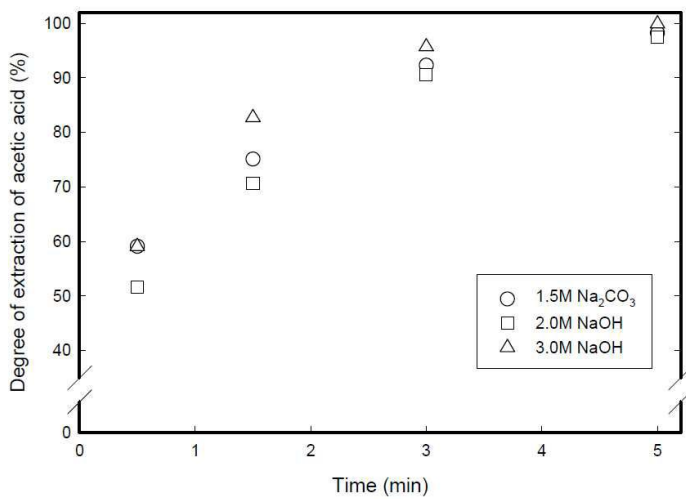
도면9



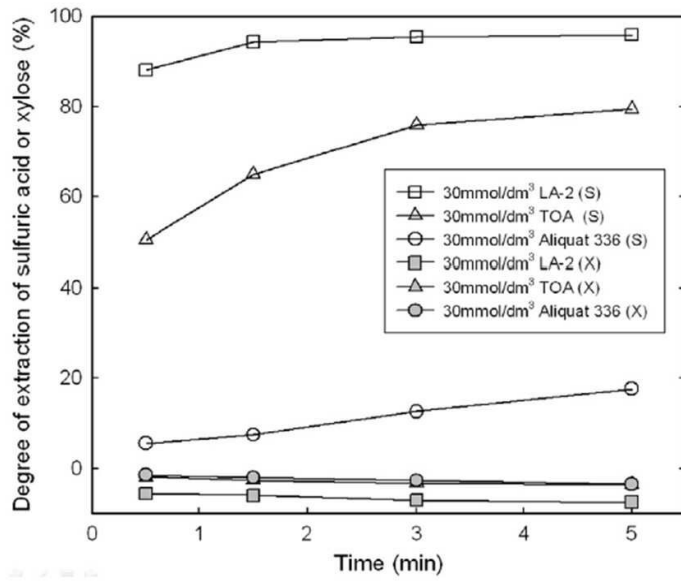
도면10



도면11



도면12



도면13

