



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0137568  
(43) 공개일자 2013년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C13B 35/08 (2011.01) C08B 1/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0065473  
(22) 출원일자 2013년06월07일  
심사청구일자 2013년06월07일  
(30) 우선권주장  
1020120060964 2012년06월07일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
단국대학교 산학협력단  
경기도 용인시 수지구 죽전동 126 단국대학교 내  
(72) 발명자  
오경근  
서울 강남구 도곡동 타워팰리스 2차 F동 2705호  
류현진  
천안시 서북구 백석동 백석아이파크 108동 403호  
(74) 대리인  
손민

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 바이오매스 처리를 위한 전처리 과정과 분리 과정의 동시 진행 방법 및 이를 이용하여 정제되는 바이오 케미컬

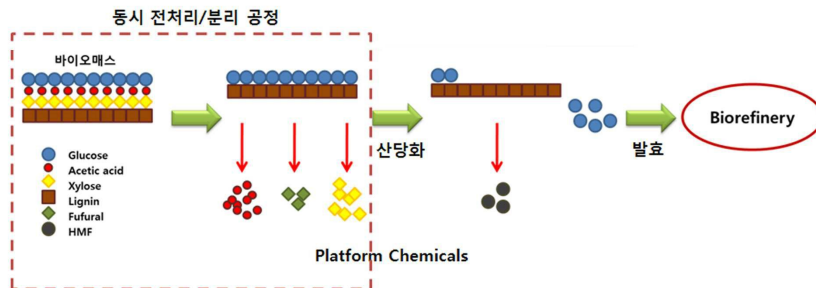
(57) 요약

본 발명은 바이오매스 처리를 위한, 전처리 과정과 성분 분리 과정을 동시에 진행하도록 하는 방법; 이를 이용하여 바이오매스 유래 화학 물질을 정제(또는 제조)하는 방법; 상기 방법을 구현하는 장치; 및 상기 방법으로 정제된(또는 제조된) 자일로스와 특정 부산물 등을 포함하는 순도 높은 바이오 케미컬을 제공한다.

본 발명의 전처리 과정과 성분 분리 과정이 동시에 진행되는 바이오매스 처리 방법은 바이오매스가 전처리됨과 동시에 정제된 바이오 케미컬(자일로스와 특정 부산물)을 수득할 수 있으며, 따라서 두가지 목적을 동시에 달성할 수 있는 효과가 있다. 또한 종래 전처리 생성물 내의 부산물을 처리하기 위한 부산물의 분리정제 또는 무독성화와 같은 추가적인 공정이 불필요하다는 효과가 있다.

본 발명은 특정 부산물이 분리된 고농도 자일로스를 수득할 수 있으며, 나아가 기상으로 포집된 특정 부산물을 별도의 에너지 투입 없이 분별시킴으로써, 고가의 푸르푸랄 및 아세트산을 수득할 수 있다.

대표도 - 도3



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

임의의 반응조건하에, 바이오매스를 전처리하여 바이오매스로부터 화학적 반응 생성물을 생성시키는 제1단계; 및

제1단계와 동시에 또는 제1단계 이후에 상기 화학적 반응 생성물 가운데 기체상태인 특정 생성물을 액체 또는 고체상태인 다른 생성물과 분리하는 제2단계를 포함하는 것인 바이오매스 처리 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 액체 또는 고체상태인 다른 생성물은 자일로스 함유 생성물인 것인 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 액체 또는 고체상태인 다른 생성물 중 어느 하나 이상을 회수하는 제3단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 반응조건은 반응온도는 150℃ 내지 250℃인 것인 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1단계는 연속식 또는 회분식 반응기에서 수행되는 것인 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 기체상태인 특정 생성물은 푸르푸랄, 아세트산, 포름산, 레블린산 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제1단계는 촉매 존재 하에서 수행되며,  
상기 촉매는 산(acid)인 것인 방법.

### 청구항 8

임의의 반응조건하에, 바이오매스를 전처리하여 바이오매스로부터 화학적 반응 생성물을 생성시키는 제1단계; 및

제1단계와 동시에 또는 제1단계 이후에 상기 화학적 반응 생성물 가운데 기체상태인 특정 생성물을 액체 또는 고체상태인 다른 생성물과 분리하는 제2단계를 포함하고,

상기 액체 또는 고체상태인 다른 생성물에서 자일로스를 분리시키는 것인 자일로스의 제조 방법.

### 청구항 9

목질계 바이오매스 전처리 시 생성되는 특정 부산물을 제조하는 방법에 있어서,

상기 특정 부산물이 기상으로 존재하는 반응조건하에, 목질계 바이오매스를 전처리하여 특정 부산물을 생성시키는 제a단계; 및

제a단계와 동시에 또는 제a단계 이후에 제a단계 생성물로부터 상기 특정 부산물을 기상으로 포집하는 제b단계를 포함하며,

상기 특정 부산물은 푸르푸랄, 아세트산, 포름산, 레블린산 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인 특정 부산물의 제조 방법.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 반응조건의 반응온도는 150℃ 내지 250℃인 것인 제조 방법.

### 청구항 11

제9항에 있어서, 포집된 특정 부산물을 별도의 에너지 투입 없이 분별하는 제c단계를 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 제c단계의 분별은 포집된 특정 부산물을 회수탑에 투입하여 수행되는 것인 제조 방법.

### 청구항 13

목질계 바이오매스 전처리 장치에 있어서,

목질계 바이오매스를 전처리하는 반응조; 및

상기 반응조 상부에 위치한 기체 포집부를 구비하고,

상기 기체 포집부는, 목질계 바이오매스 전처리시 생성된 화학적 반응 생성물로부터 기체상태인 특정 생성물을 분리하기 위한 것인 장치.

### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 반응조는 회분식 또는 연속식 반응조인 장치.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 바이오매스 처리를 위한, 전처리 과정과 성분 분리 과정을 동시에 진행하도록 하는 방법; 이를 이용하여 바이오매스 유래 화학 물질을 정제(또는 제조)하는 방법; 상기 방법을 구현하는 장치; 및 상기 방법으로 정제된(또는 제조된) 자일로스와 특정 부산물 등을 포함하는 순도 높은 바이오 케미컬을 제공한다.

### 배경기술

- [0002] 전처리(pretreatment)는 바이오매스(biomass), 특히 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)의 효소가수 분해 반응 속도와 수율을 향상시킬 수 있도록 하는 공정을 통칭한다. 전처리의 궁극적 목적은 셀룰로오스의 결정화도를 감소시켜 효소의 접근성을 높이고, 바이오매스의 비표면적을 증가시켜 유효 효소의 양을 증가시키는 데 있으며, 전처리 공정의 효율 정도에 따라 바이오 연료의 생산비용이 결정되므로, 전처리 공정은 바이오매스를 바이오 연료로 전환하기 위한 필수 단계로 꼽히고 있다.
- [0003] 전처리 방법은 처리방법에 따라 크게 물리적, 화학적 생물학적 방법으로 나눌 수 있다. 대표적인 물리적 방법으로는 밀링(milling)이나 증기 폭발법(steam explosion), 화학적 방법으로는 묽은 산 전처리 및 암모니아를 촉매로 이용한 암모니아수 침지 처리법(Soaking in Aqueous Ammonia, SAA)과 암모니아 재순환 침출 처리법(Ammonia Recycled Percolation, ARP)을 들 수 있으며, 생물학적 방법으로는 곰팡이 등의 미생물을 이용하는 방법을 들 수 있다.
- [0004] 전처리 공정은 장치 타입에 따라서 회분식과 연속식 공정으로 분류된다. 두 공정은 일정시간 열과 압력을 가하여 기질과 촉매의 화학적 반응을 일으키는 공정이라는 면에서는 동일하나, 단일 반응기 내에서 단일조건으로 반응이 완료되는 회분식 공정에 비해, 하나 또는 연결된 장치를 이용하여 다양한 반응조건으로 연속적 전처리가 가능한 연속식 공정이 스케일업이나 비용 측면에서 유리하게 적용되어질 수 있어, 최근에는 연속식 공정, 이 중에서도 특히 연속식 압출성형공정에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.
- [0005] 연속식 압출성형공정(continuous extrusion process)은 스크류 회전속도 및 배열, 사출부의 형태, 배럴 온도, 바이오매스 투입 속도 및 투입량 등의 다양한 공정변수를 가지며, 이에 따른 중속변수 또한 점도, 층, 밀림속도, 내부압력, 동력요구량, 체류시간, 내부물질의 온도 등으로 매우 다양하여 바이오매스 전처리 조건에 대한 폭넓은 연구가 가능하다. 또한 연속식 압출성형공정은 가열(heating), 전단(shear), 혼합(mixing)의 시너지 효과로 인해 효소가 흡착될 수 있는 바이오매스의 비표면적(Specific Surface Area, SSA)을 증가시킬 수 있고, 짧은 체류시간만으로 전처리 효율을 증대시킬 수 있어, 바이오매스를 전처리하기 위한 연속식 공정으로 활용하기에 적합한 것으로 평가되고 있다.
- [0006] 목질계 바이오매스는 크게 15-20 wt%의 리그닌과, 40-50 wt%의 셀룰로오스, 그리고 25-35 wt%의 헤미셀룰로오스로 구성된다. 리그닌은 메톡실화된 쿠마릴 알코올(p-coumacyl alcohol), 코니퍼릴 알코올(coniferyl alcohol), 시나필 알코올(synapyl alcohol) 등이 중합되어 있는 다량의 방향족 화합물을 포함한 거대한 분자량의 중합체로서, 자연계에 존재하는 천연화합물 중 가장 분해가 어려운 물질로 간주되고 있으며, 셀룰로오스는 포도당이  $\beta$ -1,4 결합으로 연결된 다당류로, 직선구조를 가져 안정된 형태를 이루기 때문에 물리적, 화학적 구조가 튼튼한 것으로 알려져 있다. 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스보다 당의 중합도(degree of polymerization)가 낮은 다당체로 주로 5탄당인 자일로스의 중합체로 구성되어 있으며, 그 외에도 5탄당인 아라비노스와 6탄당인 만노오스, 갈락토오스, 포도당 등의 중합체로 구성되어 있다.
- [0007] 헤미셀룰로오스를 구성하는 주성분인 자일란(자일로스의 중합체)은 셀룰로오스에 비해 중합도가 낮아 물리 화학적 처리에 의해 비교적 쉽게 가수분해가 이루어진다. 가수분해를 통해 얻어진 자일로스를 에탄올, 화학제품 또는 바이오상품으로 전환하는 기술의 중요성은 여러차례 강조된 바 있으며, 자일로스로부터 자일리톨을 생산하는 공정은 일찍이 개발되어 상업적으로 이용되고 있다. 자일로스는 보통 Raney Nickel 촉매 존재 하에서 수소를 첨가하는 공정을 거쳐 자일리톨로 환원되게 되는데, 이렇게 생산된 자일리톨은 치아에 생긴 에나멜을 이용하는 박테리아의 성장을 저해함으로써 치아의 부식을 억제하여 치과의학에서 광범위하게 이용되고 있으며, 그 외에도 낮은 칼로리 함량, 위장에 대한 내성(gastrointestinal), 인슐린 비의존성(insulin independent) 등의 장점을 보유하고 있어 식품이나 의학공정에도 적용되고 있다.
- [0008] 목질계 바이오매스를 이용한 전처리 공정에서 생산되는 부산물들은 자일로스나 글루코오스의 과분해로부터 생성되는 푸르푸랄 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄, 리그닌으로부터 유래된 페놀성 화합물, 그리고 목질계 바이오매스의 구조적 분해에 의해 생성되는 아세트산 등이 있다. 이러한 부산물들은 발효 효율에 부정적 영향을 미치는 것으로 알려져 이들을 제거하기 위한 무독성화(detoxification)방법으로 활성탄 및 이온교환수지를 이용한 흡착(adsorption)법이나 과석회화(overliming)를 통한 침전법 등이 개발되어 왔으며, 푸르푸랄 등의 경우는 이용가치가 높아 목질계 바이오매스로부터 생산하는 공정에 관한 연구도 함께 이루어지고 있다. 푸르푸랄은 분자식  $C_5H_4O_2$ , 비점  $161.8^{\circ}C$ 를 가지는 퓨란(furan)계열의 무색액체이며  $\alpha$ -퓨란알데하이드푸르푸랄이라고도 한다. 푸르푸랄의 연간 생산량은 세계적으로 약 250,000 Mt, 시장가격은 1,000불/Mt에 달하고 있으며, 오일정제 공정이나

플라스틱, 식품, 의약 등 이용분야가 다양하고, 수소첨가반응을 통해 푸르푸릴 알코올로 환원이 가능하여 P-리프린 연료나 액체 알케인의 구성요소로도 활용되고 있다. 푸르푸랄은 일반적으로 목질계 바이오매스의 구성성분인 헤미셀룰로오스의 가수분해에 의해 생산되어지는데, 이를 위해서는 1단계 또는 2단계 공정을 거치게 된다. 1단계 공정은 5탄당을 구성분자로 하는 다당류인 펜토산(pentosan)을 가수분해하여 자일로스를 얻은 후, 같은 반응기 내에서 탈수(dehydration) 과정을 통해 자일로스를 푸르푸랄로 전환시키는 공정이며, 2단계 공정은 가수분해와 탈수공정이 각각 다른 반응기에서 이루어진 후 푸르푸랄이 생산되는 공정이다. 1단계 공정은 푸르푸랄 생산 수율이 매우 낮은 편이며(0.7-3.3%), 반응 후 잔여고체물이 연료생산을 위한 소스로서만 이용이 가능한데 비해, 2단계 공정은 푸르푸랄 생산 수율이 비교적 높고, 반응 후 잔여고체물이 셀룰로오스, 글루코스 및 에탄올 생산을 위한 소스로서 이용이 가능하여, 주로 2단계 공정을 이용한 푸르푸랄 생산이 이루어지고 있다. 푸르푸랄의 공업적 생산을 위해서는 목질계 바이오매스를 가압하여 수증기로 처리하거나, 묽은 황산 또는 염산 등의 촉매를 사용하는 방법이 주로 이용되는데, 이들 방법은 값비싼 정제공정에 따른 비용 문제 및 폐수 등의 환경적 문제를 일으키고 있어 이를 개선하면서 푸르푸랄을 생산할 수 있는 화학적 기술이 요구되고 있는 실정이다.

[0009] 아세트산은 분자식  $CH_3COOH$ , 비점  $118.1^{\circ}C$ 의 신맛을 띠는 무색액체로서 카르복실산 중 가장 간단한 분자식을 가지고 있다. 아세트산의 세계적 생산량은 연간 약 6.5 Mt으로, 이 중 1.5 Mt은 재생에 의해 생산되며 나머지는 석유화학 원료나 생물학적 소스로부터 생산되고 있다. 아세트산은 사용범위가 매우 광범위하여 화학공업 분야에서 소프트 드링크 병에 이용되는 폴리에틸렌 텔레프탈레이트, 사진필름에 이용되는 셀룰로오스 아세테이트, 아교풀이나 합성섬유에 이용되는 폴리비닐아세테이트 등의 생산에 이용되고 있으며, 그 외에도 약학이나 플라스틱, 식품 등의 다양한 분야에서 사용되고 있다. 그러나 바이오매스의 전처리 과정에서 생산된 아세트산은 생산량 자체가 적고, 그마저 발효를 저해하는 물질로 평가되어 무독성화(detoxification) 과정을 통해 제거되어 왔다. 또한 현재까지 개발된 별도의 분리방법은 무독성화를 위한 방법이 대부분으로, 전처리 공정에서 생성되는 아세트산을 효율적으로 분리, 정제하여 이용하는 방안에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명자들은 푸르푸랄 및 아세트산과 같은 전처리 특정 부산물이 전처리 반응조건 하에서 대부분 기상으로 존재함을 확인하였고, 이를 전처리와 동시에 또는 전처리 후 생성물 냉각 전에 별도로 포집함으로써, 자일로스, 푸르푸랄 및 아세트산과 같은 바이오매스 유래 바이오 케미컬을 고농도로 수득할 수 있음을 확인하였다 (도 3).

[0011] 또한 종래 고가의 분리정제 또는 무독성화의 대상이었던 특정 부산물(푸르푸랄 및 아세트산 등)을 용이하게 전처리 과정에서 분리하여, 이를 별도로 회수할 수 있음을 확인하였다.

[0012] 본 발명은 이에 기초한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 본 발명의 제1양태는, 임의의 반응조건하에, 바이오매스를 전처리하여 바이오매스로부터 화학적 반응 생성물을 생성시키는 제1단계; 및 제1단계와 동시에 또는 제1단계 이후에 상기 화학적 반응 생성물 가운데 기체상태인 특정 생성물을 액체 또는 고체상태인 다른 생성물과 분리하는 제2단계를 포함하는 것인 바이오매스 처리 방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 제2양태는, 임의의 반응조건하에, 바이오매스를 전처리하여 바이오매스로부터 화학적 반응 생성물을 생성시키는 제1단계; 및 제1단계와 동시에 또는 제1단계 이후에 상기 화학적 반응 생성물 가운데 기체상태인 특정 생성물을 액체 또는 고체상태인 다른 생성물과 분리하는 제2단계를 포함하고, 상기 액체 또는 고체상태인 다른 생성물에서 자일로스를 분리시키는 것인 자일로스의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 제3양태는, 목질계 바이오매스 전처리 시 생성되는 특정 부산물을 제조하는 방법에 있어서, 상기 특정 부산물이 기상으로 존재하는 반응조건하에, 목질계 바이오매스를 전처리하여 특정 부산물을 생성시키는 제a 단계; 및 제a단계와 동시에 또는 제a단계 이후에 제a단계 생성물로부터 상기 특정 부산물을 기상으로 포집하는 제b단계를 포함하며, 상기 특정 부산물은 푸르푸랄, 아세트산, 포름산, 레블린산 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄

로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인 특정 부산물의 제조 방법을 제공한다.

- [0016] 본 발명의 제4양태는, 목질계 바이오매스 전처리 장치에 있어서, 목질계 바이오매스를 전처리하는 반응조; 및 상기 반응조 상부에 위치한 기체 포집부를 구비하고, 상기 기체 포집부는, 목질계 바이오매스 전처리시 생성된 화학적 반응 생성물로부터 기체상태인 특정 생성물을 분리하기 위한 것인 장치를 제공한다.
- [0017] 본 발명의 제5양태는, 상기 제2양태에 따른 자일로스의 제조 방법으로 제조된 자일로스를 제공한다.
- [0018] 본 발명의 제6양태는, 상기 제3양태에 따른 제조방법으로 제조된 푸르푸랄, 아세트산, 포름산, 레블린산 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 특정 부산물을 제공한다.
- [0019] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.
- [0020] 바이오매스의 전처리 과정에서 생성되는 부산물로는 푸르푸랄 및 아세트산 등이 대표적으로 알려져있다. 도 1에 나타난 바와 같이, 종래 바이오 연료를 생산하기 위해서는 이들을 제거하기 위한 별도의 무독성화 공정을 추가로 필요로 하는 문제가 있었으며, 또한 자일로스나 같은 화합물도 함께 폐기되는 문제가 있었다.
- [0021] 나아가 도 2에 나타난 바와 같이, 전처리 과정의 생성물로부터 자일로스를 수득하기 위해서는 별도의 분리/정제 공정을 추가로 필요로 하였다.
- [0022] 본 발명자들은 전처리 과정의 전처리 반응조건 하에서, 기체상태인 특정 생성물이 대부분 푸르푸랄 및 아세트산과 같은 특정 부산물로 존재함을 확인한 것에 기초하여, 바이오매스 전처리시 생성되는 기체상태인 특정 생성물을 기상으로 포집하는 단계를 추가하여, 도 3에 나타난 바와 같이, 자일로스 및 특정 부산물을 분리시켜 수득하는 것이 특징이다.
- [0023] 즉, 전처리 과정과 성분 분리 과정을 동시에 진행하도록 하는 동시(simultaneous) 전처리/분리 공정을 제공할 수 있다. 이로써, 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명은 종래 바이오매스 전환 공정에서 필수적으로 수반되던 무독성화 공정 또는 분리/정제 공정을 거칠 필요 없이 각종 유용한 바이오 케미컬을 경제적 및 고수율로 수득할 수 있다.
- [0024] 나아가 본 발명은 상기 포집된 기체상태인 특정 생성물을 분별(fractionation)시킴으로써, 별도의 에너지 투입 없이 정제된 푸르푸랄 및 아세트산과 같은 특정 부산물을 수득할 수 있다. 상기 특정 부산물은 기상으로 포집되어 회수되기 때문에, 이들을 분별 증류하기 위한 별도의 에너지 투입이 필요 없으며, 또한 종래 폐기될 부산물로 취급되었던 푸르푸랄, 아세트산 등 각각을 분리/정제된 형태로 회수하여 석유 산업의 유용한 원료로 사용할 수 있다. 이들 특정 부산물은 고가의 화합물이기 때문에, 본 발명은 경제적인 측면에 있어서도 종래와 구별되는 고부가가치 공정이 될 수 있다.
- [0025] 본 발명에서 사용되는 용어 '동시 전처리/분리 공정' 또는 '전처리/분리 공정'은 종래 전처리 과정에 이어서 추가적인 분리/정제 공정이 필요로 했던 바이오매스 전환 공정과는 대비되는 것으로, 바이오매스 처리를 위하여 진행되는 전처리 과정과 성분 분리 과정을 동시에 진행하도록 하는 본 발명만의 특수한 신규 공정을 의미하는 것이다. 따라서, 본 발명의 바이오매스 처리 방법은, 추가적인 과정이나 장치 없이 바이오매스의 전처리와 함께 정제된 바이오 케미컬을 수득할 수 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 바이오매스 처리 방법은, 임의의 반응조건하에, 바이오매스를 전처리하여 바이오매스로부터 화학적 반응 생성물을 생성시키는 제1단계; 및 제1단계와 동시에 또는 제1단계 이후에 상기 화학적 반응 생성물 가운데 기체상태인 특정 생성물을 액체 또는 고체상태인 다른 생성물과 분리하는 제2단계를 포함한다.
- [0027] 상기 제1단계는 화학적 전처리 반응 공정 하에 바이오매스로부터 기체, 액체, 또는 고체상태의 화학적 반응 생성물을 생성시키는 단계이다. 구체적으로 상기 바이오매스가 목질계 바이오매스인 경우, 상기 화학적 반응 생성물은 자일로스 및 특정 부산물이 함유되어 있을 수 있다. 바이오매스의 전처리 반응 및 공정은 바이오매스의 가수분해 반응뿐만 아니라 다양한 화학반응이 함께 진행되며, 또한 생성되는 생성물 역시 자일로스 및 특정 부산물뿐만 아니라 다양한 물질이 생성될 수 있다. 나아가 구체적인 바이오매스의 종류에 따라, 자일로스 및 특정 부산물 외에도 다양한 물질이 기체, 액체 또는 고체상태로 생성될 수 있다.

- [0028] 상기 제1단계는 바이오매스를 반응기에 투입하면서 개시될 수 있다. 바람직하기로, 상기 바이오매스는 반응기에 투입 전 50℃ 내지 100℃로 예열되어 투입될 수 있다.
- [0029] 본 발명에서, 상기 바이오매스는 에탄올, 탄화수소류, 가솔린, 천연 가스, 메테인, 바이오디젤 및 수소 가스 등의 에너지, 전기, 플라스틱, 중합체, 영양분(인간 및 동물), 단백질, 생체분자, 약제(인간 및 가축), 비료 혹은 기타 산물을 생산하는 생산 시스템에서 이용될 수 있는 유기성분의 임의의 재료 혹은 이들 재료의 조합을 의미한다. 본 발명의 전처리 대상인 상기 바이오매스는 특별히 제한되지 않으며, 목질계 바이오매스 및 해조류 바이오매스(녹조, 갈조, 홍조류)등이 포함될 수 있고, 바람직하기로 목질계 바이오매스일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 상기 목질계 바이오매스는 셀룰로오스가 포함된 나무, 초본식물을 의미하며, 이들에서 파생된 제품이나 그것의 폐기물, 즉 목재, 폐목재, 종이 등을 포함할 수 있다. 상기 목질계 바이오매스는 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 리그닌(lignin)의 3대 목재성분과 송진과 같은 추출물, 그리고 회분으로 구성되어 있을 수 있다. 상기 목질계 바이오매스의 비제한적인 예로서, 유채대, 보릿대, 톱밥, EFB(Empty Fruit Bunch) 또는 이의 혼합물일 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 상기 제1단계의 바이오매스의 전처리는, 바이오매스 내 구성성분들 간의 결합 상태 등을 변화시키고, 구성성분들이 분해되어 기체, 액체, 또는 고체상태의 화학적 반응 생성물이 생성될 수 있다. 나아가 상기 바이오매스의 전처리는 분자구조의 변화, 바이오매스 내 구성성분의 산화, 평균 분자량의 변화, 평균 결정화도의 변화, 표면적의 변화, 중합도의 변화, 다공도의 변화, 분지화도의 변화, 그래프트화, 결정 영역 크기의 변화, 또는 전체 영역 크기의 변화를 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 바이오매스의 전처리과정의 경우 상기 바이오매스로부터 구성성분인 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스가 분리되고, 나아가 헤미셀룰로오스가 분해되어 자일로스 및 특정 부산물이 생성될 수 있다. 이러한 전처리 반응을 수행하기 위해, 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스를 분리시키고 분해시키는 촉매가 사용될 수 있다. 상기 촉매는 화학적 전처리에 사용될 수 있는 산(acid)일 수 있으며, 바람직하기로 상기 산은 황산일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 촉매는 반응기에 투입 전 150℃ 내지 300℃로 예열되어 투입될 수 있다.
- [0034] 본 발명에서 사용하는 용어 '부산물'이란, 바이오매스 전처리 과정에서 생성되는, 자일로스를 제외한, 푸르푸랄, 5-하이드록시메틸푸르푸랄, 리그닌으로부터 유래된 페놀성 화합물, 그리고 아세트산 등을 포함하는 생성물을 의미한다. 상기 부산물이 생성되는 양은 다른 생성물에 비해 미소하며, 또한 종래 이들은 전처리 과정 후에 무독성화 또는 분리/정제를 통한 제거 대상이었기 때문에, 이를 지칭하는 단어로 부산물이란 표현을 흔히 사용하였다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 목적하는 특정 부산물은 푸르푸랄, 아세트산, 포름산, 레블린산 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명자들은 바이오매스 전처리 과정에서 생성된 기체상태인 특정 생성물이 주로 상기 특정 부산물로 이루어져 있음을 확인하였으며, 이를 분리함으로써 전처리 과정과 성분 분리 과정이 동시에 진행되도록 할 수 있었다.
- [0036] 본 발명은 임의의 반응조건하에서 수행될 수 있으며, 즉 이는 일반적인 바이오매스 전처리에서의 반응조건을 의미하며 특별히 제한되는 것은 아니다. 그러나 목적하는 특정 부산물이 상기 기체상태인 특정 생성물 내에 함유되도록, 특정 부산물이 기상으로 존재하는 반응조건하에서 수행될 수 있다. 즉, 특정 부산물이 기상으로 존재하는 반응조건은, 상기 특정 부산물의 비점보다 높은 반응온도일 수 있으며, 이에 대응하도록 반응기 내 반응온도를 제어할 수 있다. 상기 반응온도는 일차적으로 특정 부산물의 비점보다 높은 온도로 결정하되, 이차적으로 구체적인 바이오매스의 종류에 따른 생성물들의 종류 및 수율을 고려하여 결정될 수 있다. 따라서, 상기 반응온도는 원료로 사용되는 바이오매스의 종류에 따라 당업자가 적절히 선택할 수 있으며, 특정 부산물의 비점온도보다 높은 경우라면 특별히 제한되지 않는다. 보다 구체적으로, 상기 반응조건의 반응온도는 일반적으로 150℃ 내지 250℃일 수 있으나, 상기 설명한 바와 같이 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기와 같은 반응조건을 만족시킴으로써, 생성되는 특정 부산물이 기체상태인 특정 생성물으로써 존재할 수 있으며, 나아가 제2단계에서 기체상태인 특정 생성물을 기상으로 포집하여 분리할 수 있다.
- [0037] 상기 제1단계는 연속식 또는 회분식 반응기에서 수행될 수 있으며, 가능한 반응기의 종류, 크기 등은 제한되지 않으며, 사용되는 바이오매스의 종류, 양, 반응조건 및 목적하는 생성물의 수율에 따라 당업자가 적절하게 선택할 수 있다.

- [0038] 상기 제2단계는, 상기 제1단계를 통해 생성되는 화학적 반응 생성물 가운데 기체상태인 특정 생성물을 포집하여 분리하는 단계이다. 상기 제1단계의 바이오매스 전처리를 통하여, 제1단계가 수행되는 반응기 내에 바이오매스로부터 생성된 기체가 채워지며, 이를 액체 또는 고체상태인 다른 생성물과 분리할 수 있다. 이러한 기체상태인 특정 생성물은 상기 제1단계의 반응조건을 조절함으로써 목적하는 특정 부산물로 주로 이루어지도록 할 수 있다. 따라서 반응기 내에 존재하는 기체(기체상태인 특정 생성물)를 포집함으로써, 용이하게 특정 부산물을 포집할 수 있다.
- [0039] 상기 제2단계가 회분식 반응기에서 수행되는 경우, 반응조 상부에 기체 포집부를 부착함으로써 기체상태인 특정 생성물을 포집할 수 있다. 구체적으로, 상기 기체 포집부는 반응조 상부와 연결되는 배관 및 이에 부착된 압력 밸브를 포함할 수 있으며, 따라서 밸브를 개방시켜 반응기 내 기체상태인 특정 생성물을 회수할 수 있다.
- [0040] 상기 제2단계가 연속식 반응기에서 수행되는 경우도, 반응조 상부에 기체 포집부를 부착함으로써 기체상태인 특정 생성물을 포집할 수 있다. 구체적으로, 상기 기체 포집부는 생성물 흐름 방향에 대하여 수직하는 상부이면서 반응조 후단에 위치하도록 부착될 수 있다. 상기 기체 포집부에 부착된 압력 펌프를 이용하여 반응기 내 기체상태인 특정 생성물을 회수할 수 있다.
- [0041] 상기 제2단계를 통해 기체상태인 특정 생성물을 기상으로 분리함으로써, 나머지 액체 또는 고체상태인 생성물을 수득할 수 있다. 바람직하게는 기체상태인 특정 생성물을 기상으로 분리함으로써, 특정 부산물이 분리된 액체 또는 고체상태인 생성물을 수득할 수 있으며, 따라서 별도의 특별한 분리/정제 공정이나 무독성화 공정을 거칠 필요가 없다.
- [0042] 상기 제1단계 및 2단계를 거치면서 기체상태인 특정 생성물(특정 부산물 함유)이 분리되기 때문에, 남아있는 생성물은 액체, 고체 또는 이들의 구별이 불명확한 슬러리의 형태로 존재할 수 있다. 상기 기체상태인 특정 생성물이 분리된 나머지 생성물의 형태는, 제1단계에서의 촉매 농도 및 투입량, 반응온도 및 반응시간 등의 조건에 따라 다양하게 조절될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 상기 '화학적 반응 생성물'은 '기체상태인 특정 생성물', '액체상태인 다른 생성물' 및 '고체상태인 다른 생성물'을 포함한다. 기체상태인 특정 생성물은 바이오매스의 전처리로부터 생성된 것으로, 상기 특정 부산물로 주로 이루어져 있을 수 있으며, 앞서 설명한 바와 동일하다. 액체상태인 생성물 및 고체상태인 생성물은, 바이오매스, 촉매 및 물을 포함하는 기타 용매들이, 상기 제1단계 및 제2단계에 해당하는 '동시 전처리/분리 공정'을 거친 뒤, 기체상태인 특정 생성물이 제외된 남아있는 결과물을 의미한다. 따라서, 앞서 설명한 자일로스는 상기 액체 또는 고체상태인 생성물에 함유되어 있다.
- [0044] 또한, 상기 고체상태인 생성물은 미반응되거나 완전히 분해되지 못한 바이오매스가 포함될 수 있다. 특히 회수된 고체상태인 생성물의 경우, 이를 별도로 당화 및 발효시킴으로써 바이오 연료를 제조할 수 있다. 이때 상기 제2단계를 통해 특정 부산물이 분리된 상태이므로, 별도의 무독성화 공정을 거칠 필요가 없다.
- [0045] 나아가 상기 자일로스는 상기 액체상태인 생성물 내에 주로 함유되어 있으나, 고체상태인 생성물에 고형 상태로 함유되어 있을 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 바이오매스 처리 방법은, 제2단계 이후에, 기체상태인 특정 생성물이 분리된 상기 액체 또는 고체상태인 다른 생성물 중 어느 하나 이상을 회수하는 제3단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 기체상태인 특정 생성물이 분리된 나머지 생성물이 액체 및 고체상태인 생성물을 모두 포함하는 경우에 있어서, 이중 액체상태인 생성물을 분리함으로써, 액체상태인 생성물과 고체상태인 생성물 각각이 분리되어 회수될 수 있다.
- [0048] 상기 제3단계에서 액체 및/또는 고체상태인 생성물을 회수함으로써, 별도의 추가적인 분리 정제 없이 고농도 자일로스를 하나의 공정을 통해 제조할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1단계 및 제2단계를 통해 회수된 생성물에는 헤미셀룰로오스가 분해되어



생성된 자일로스가 고농도로 포함되어 있으며, 대부분의 특정 부산물(푸르푸랄 및 아세트산 등)은 분리됨을 확인하였다.

- [0050] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 회분식 반응기에서 자일로스 함유 생성물로부터 상기 특정 부산물이 분리된 나머지 액체상태인 생성물과 고체상태인 생성물 중 어느 하나 이상을 회수하는 제3단계가 수행되는 경우, 반응조 하단에 메쉬를 부착하여 고체상태인 생성물을 거르고, 액체상태인 생성물을 분리하여 회수할 수 있었다.
- [0051] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 연속식 반응기에서 상기 제3단계가 수행되는 경우, 반응기 말단에 냉각기를 부착하여 나머지 생성물을 냉각시킴으로써, 배출구를 통해 이를 회수할 수 있다. 추가적으로, 반응기 말단에 메쉬 또는 고체/액체 분리막을 부착하여 고체상태인 생성물을 거르고, 액체상태인 생성물을 분리하여 회수할 수 있다.
- [0052] 이상 설명한 바와 같이, 상기 제1단계 내지 제3단계를 통한 자일로스의 제조 방법은 각 단계가 하나의 공정을 통해 순차적으로 수행됨으로써, 바이오매스의 전처리와 동시에, 생성된 자일로스와 특정 부산물을 분리시킬 수 있다. 즉, 전처리의 목적인 셀룰로오스의 결정화도를 감소, 효소의 접근성 상승, 바이오매스의 비표면적을 증가 및 자일로스 생산을 달성할 수 있으며, 추가적으로 특정 부산물을 용이하게 공정의 중간단계에서 분리할 수 있는, 두가지 목적을 달성할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 제2양태에 따른 자일로스의 제조 방법은, 임의의 반응조건하에, 바이오매스를 전처리하여 바이오매스로부터 화학적 반응 생성물을 생성시키는 제1단계; 및 제1단계와 동시에 또는 제1단계 이후에 상기 화학적 반응 생성물 가운데 기체상태인 특정 생성물을 액체 또는 고체상태인 다른 생성물과 분리하는 제2단계를 포함하고, 상기 액체 또는 고체상태인 다른 생성물에서 자일로스를 분리시키는 것이다.
- [0054] 본 발명의 자일로스 제조 방법에 있어서, 상기 제1단계 및 제2단계는 앞서 제1양태에서 설명한 바와 동일하다. 제1단계 및 제2단계를 통해 기체상태인 특정 생성물이 분리된 액체 또는 고체상태인 다른 생성물을 수득할 수 있으며, 이로부터 자일로스를 분리시켜 특정 부산물이 제외된 정제된 자일로스를 수득할 수 있다.
- [0055] 보다 구체적으로, 상기 액체 또는 고체상태인 다른 생성물 중 액체상태인 생성물에 자일로스가 보다 많이 함유되어 있음은 앞서 설명한 바와 같다. 상기 액체상태인 생성물을 증류 또는 용해도 차이 등을 이용한 통상의 분리방법을 통하여, 정제된 자일로스를 수득할 수 있다. 또한 고체상태인 생성물의 경우, 자일로스는 물에 잘 녹는 성질을 이용하여 물로 씻어내는 방법 등을 이용하여 정제된 자일로스를 수득할 수 있다.
- [0056] 나아가 본 발명의 자일로스 제조 방법에 있어서, 제2단계 이후에, 기체상태인 특정 생성물이 분리된 상기 액체 또는 고체상태인 다른 생성물 중 어느 하나 이상을 회수하는 제3단계를 추가로 포함할 수 있으며, 이 역시 앞서 제1양태에서 설명한 바와 동일하다.
- [0057] 본 발명의 제3양태에 따른 목질계 바이오매스 전처리 시 생성되는 특정 부산물을 제조하는 방법은, 상기 특정 부산물이 기상으로 존재하는 반응조건하에, 목질계 바이오매스를 전처리하여 특정 부산물을 생성시키는 제a단계; 및 제a단계와 동시에 또는 제a단계 이후에 제a단계 생성물로부터 상기 특정 부산물을 기상으로 포집하는 제b단계를 포함한다. 상기 특정 부산물은 푸르푸랄, 아세트산, 포름산, 레블린산 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 제a단계는 앞서 설명한 제1단계와 동일하다. 구체적으로, 제1단계의 반응조건을 상기 특정 부산물이 기상으로 존재할 수 있도록 조절함으로써, 목질계 바이오매스로부터 주로 특정 부산물로 이루어진 기체상태인 특정 생성물이 생성될 수 있다. 바람직하기로, 특정 부산물이 기상으로 존재하는 반응조건은, 상기 특정 부산물의 비점보다 높은 반응온도일 수 있으며, 이에 대응하도록 반응기 내 반응온도를 제어할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 반응조건의 반응온도는 일반적으로 150℃ 내지 250℃일 수 있으나, 상기 설명한 바와 같이 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 제b단계는 앞서 설명한 제2단계와 동일하다. 다만, 상기 제2단계는 바이오매스 처리 방법에 관한 것으로, 단순히 기체상태인 특정 생성물을 다른 생성물과 분리하는 것에 주안점을 두었지만, 반면에 상기 제b단계는 특정 부산물을 제조하는 방법에 관한 것이므로, 기체상태인 특정 생성물 내에 함유된 특정 부산물을 포집하여 회

수하는 것에 주안점을 둔 것임을 유의해야 한다.

- [0060] 상기 제b단계를 통해 특정 부산물을 기상으로 포집함으로써, 목적하는 특정 부산물을 수득할 수 있으며, 종래와 같이 이들을 별도로 수득하기 위한 추가적인 분리/정제 공정이 필요치 않다. 상기 특정 부산물의 포집은, 상기 제2단계의 기체상태인 특정 생성물의 분리를 통하여 이루어질 수 있다.
- [0061] 본 발명의 특정 부산물을 제조하는 방법은, 제b단계 이후에 포집된 특정 부산물을 별도의 에너지 투입 없이 분별하는 제c단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 제c단계는 기체상태로 포집된 특정 부산물을 별도의 에너지 투입 없이 분별하여 각각의 성분별로 수득하는 단계로서, 푸르푸랄, 아세트산 등이 각각 분리된 상태로 회수될 수 있다.
- [0063] 상기 제c단계는, 상기 제b단계에서 기체상태로 포집된 특정 부산물을 회수탑에 투입하여 분별시킬 수 있다. 상기 특정 부산물을 분별하는 원리는 분별 증류로써, 기상으로 회수된 특정 부산물을 냉각시켜, 끓는점에 따라 각각의 성분들이 순차적으로 액화됨으로써, 각각의 성분별로 분리될 수 있다.
- [0064] 또는, 특정 부산물을 분별하지 않고 냉각하여 액화시킴으로써, 여러 성분들이 포함된 부산물 용액을 얻을 수도 있다.
- [0065] 본 발명의 제4양태는, 목질계 바이오매스 전처리 장치에 있어서, 목질계 바이오매스를 전처리하는 반응조; 및 상기 반응조 상부에 위치한 기체 포집부를 구비하고, 상기 기체 포집부는, 목질계 바이오매스 전처리시 생성된 화학적 반응 생성물로부터 기체상태인 특정 생성물을 분리하기 위한 것인 장치를 제공한다.
- [0066] 본 발명의 상기 제1양태인 바이오매스 처리 방법, 제2양태인 자일로스의 제조 방법 및 상기 제3양태인 특정 부산물의 제조 방법은, 상기 제3양태인 장치를 통해 수행될 수 있다.
- [0067] 본 발명에 따른 장치는 연속식 또는 회분식 반응 장치일 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 구현예에 따른 회분식 반응 장치는 통상 바이오매스의 전처리에 사용되는 회분식 반응 장치에서, 기체 포집부가 반응조 상부에 추가로 구비되어 있다.
- [0069] 보다 구체적으로, 상기 장치는 목질계 바이오매스를 전처리하여 자일로스를 생성시키거나 특정 부산물을 기상으로 생성시키는 회분식 반응조; 상기 반응조 상부에 위치한 기체 포집부; 반응조 하단과 연결되어 액체상태인 생성물이 회수되어 저장되는 액체 저장조(liquid holding tank); 상기 반응조와 연결되어 촉매를 투입시키는 촉매조(catalyst reservoir) 및 조작기를 포함할 수 있다. 추가적으로, 반응온도를 일정하게 유지할 수 있는 가열기가 반응조 외부에 장착될 수 있으며, 반응조 내부 하단에 스크린 와이어 메쉬를 장착하여 액체상태인 생성물과 고체상태인 생성물을 분리할 수 있다. 또한 반응조 하단과 액체 저장조 사이에 샘플링 밸브 및 샘플링 포트를 장착하여 반응이 이루어지는 동안 액체상태인 생성물의 실시간 채취가 가능하도록 할 수 있다 (도 4).
- [0070] 상기 기체 포집부는, 구체적으로 반응조 상부와 연결되는 배관에 부착된 압력 밸브, 기체 포집 포트 및 기체 포집조(gas capture tank)를 포함할 수 있으며, 따라서 반응 후 반응기 내부에 생성된 기체상태인 특정 생성물(특정 부산물)을 압력밸브 조절을 통해 회수할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 구현예에 따른 연속식 반응 장치는 통상 바이오매스의 전처리에 사용되는 연속식 반응 장치에서, 기체 포집부가 반응조 상부에 추가로 구비되어 있다. 바람직하기로, 상기 연속식 반응 장치는 열적(thermo-mechanical) 압축성형이 가능한 쌍축 동방향 연속장치일 수 있다.
- [0072] 보다 구체적으로, 상기 장치는 목질계 바이오매스를 전처리하여 자일로스를 생성시키거나 특정 부산물을 기상으로 생성시키는 연속식 반응조; 상기 반응조 상부에 위치한 기체 포집부; 기체 포집부가 연결된 반응조 말단부에 위치하며, 생성물을 냉각시킬 수 있는 냉각기; 상기 반응조의 외형을 제공하는 바렐(barrel); 상기 반응조 내에 위치하며, 목질계 바이오매스를 이송, 혼합 및 반응시키기 위한 스크류/축; 상기 반응조에 연결되며, 목질계 바이오매스가 투입되는 원료 투입부; 상기 반응조에 연결되며, 촉매가 투입되는 촉매 투입부; 반응조 외부에 장착되며, 반응온도를 일정하게 유지할 수 있는 가열기; 상기 스크류/축에 회전 동력을 제공하는 구동모터; 및 자일로스 함유 생성물로부터 특정 부산물이 제거된 나머지 액체상태인 생성물과 고체상태인 생성물 중 어느 하나 이상을 배출하는 배출부를 포함할 수 있다(도 5).
- [0073] 도 6에 나타난 바와 같이, 상기 스크류는 정방향(forwarding) 스크류, 정방향 니딩(Kneading) 블록, 역방향

(Reverse) 니딩 블록의 조합으로 이루어져 있을 수 있다. 그리고 스크류는 바이오매스와 촉매를 니딩 블록까지 이송시켜주는 이송구역(conveying zone), 바이오매스와 촉매를 혼합하여 주는 혼합구역(kneading block zone), 혼합된 반응물을 바렐의 온도와 내부 압력으로 반응시켜주는 반응구역(reaction zone), 스크류의 피치 크기를 줄여 반응물에 압력을 주는 압착구역(compression zone)으로 나누어 효율적인 전처리 반응을 수행토록 할 수 있다.

[0074] 상기 기체 포집부는, 생성물 흐름 방향에 대하여 수직하는 상부이면서 반응조 후단부(말단부)에 위치하도록 부착될 수 있다. 상기 기체 포집부에 부착된 압력 펌프를 이용하여 반응기 내 기상 부산물을 포집할 수 있다. 다만, 상기 기체 포집부의 위치는 반드시 반응조 후단부일 필요는 없으며, 반응조 상부의 적절한 위치에 부착될 수 있고, 나아가 두개 이상이 부착될 수도 있다.

[0075] 상기의 회분식 및 연속식 반응 장치는 예시적인 것이며, 본 발명의 동시(simultaneous) 전처리/분리 공정을 만족시킬 수 있는 어떠한 형태의 회분식 및 연속식 반응 장치도 본 발명에 포함될 수 있다. 이는 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자가 목적하는 생성물에 따라 반응 장치 및 반응조의 크기와 구성을 자유롭게 선택할 수 있다.

[0076] 본 발명의 제5양태는, 상기 제2양태에 따른 방법으로 제조된 자일로스를 제공한다.

[0077] 앞서 제2양태에서 설명한 바와 같이, 상기 제1단계 및 제2단계를 통해 바이오매스 유래 정제된 자일로스를 수득할 수 있다.

[0078] 본 발명의 제6양태는, 상기 제3양태에 따른 방법으로 제조된 푸르푸랄, 아세트산, 포름산, 레블린산 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 특정 부산물을 제공한다.

[0079] 앞서 제3양태에서 설명한 바와 같이, 상기 제a단계 및 제b단계를 통해 바이오매스 유래 정제된 특정 부산물을 수득할 수 있다. 나아가 상기 제c단계를 거침으로써, 별도의 에너지 투입 없이 특정 부산물이 분별되어, 푸르푸랄, 아세트산, 포름산, 레블린산 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄 각각을 정제된 형태로 수득할 수 있다.

**발명의 효과**

[0080] 본 발명의 전처리 과정과 성분 분리 과정이 동시에 진행되는 바이오매스 처리 방법은 바이오매스가 전처리됨과 동시에 정제된 바이오 케미컬(자일로스 및 특정 부산물)을 수득할 수 있으며, 따라서 두가지 목적을 동시에 달성할 수 있는 효과가 있다. 또한 종래 전처리 생성물 내의 부산물을 처리하기 위한 부산물의 분리정제 또는 무독성화와 같은 추가적인 공정이 불필요하다는 효과가 있다.

[0081] 본 발명은 특정 부산물이 분리된 고농도 자일로스를 수득할 수 있으며, 나아가 기상으로 포집된 특정 부산물을 별도의 에너지 투입 없이 분별시킴으로써, 고가의 푸르푸랄 및 아세트산을 수득할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0082] 도 1은 종래 목질계 바이오매스를 전처리하고, 부산물의 무독성화 공정을 거쳐 바이오 연료를 생산하는 공정을 나타낸 개요도이다.

도 2는 종래 목질계 바이오매스를 전처리하고, 부산물의 분리/정제 공정을 거쳐 바이오 연료 및 자일로스를 생산하는 공정을 나타낸 개요도이다.

도 3은 본 발명에 따른 동시 전처리/분리 공정을 통해 목질계 바이오매스로부터 자일로스, 특정 부산물 및 기타 바이오 케미컬을 생산하는 공정을 나타낸 개요도이다.

도 4는 본 발명에 따른 동시 전처리/분리 공정이 수행될 수 있는 회분식 반응 장치를 나타낸 모식도이다.

도 5는 본 발명에 따른 동시 전처리/분리 공정이 수행될 수 있는 연속식 반응 장치를 나타낸 모식도이다.

도 6은 본 발명에 따른 연속식 반응 장치에 적용될 수 있는 스크류를 나타낸 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0083] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.
- [0084] 본 발명의 실시예에서는 하기와 같은 실험재료와 장치 및 분석 방법을 사용하여 실험을 수행하였다.
- [0085] 1. 실험재료
- [0086] 1.1 기질
- [0087] 본 발명의 실시예에서는 유채대, 보릿대, 톱밥, EFB(Empty Fruit Bunch, 팜 부산물의 일종)를 기질로 이용하였다. 각각의 기질들은 불필을 이용하여 분쇄한 후, 메쉬로 분체하였으며, 분체된 기질들은 건조기에서 45±5℃로 24시간 동안 건조하여 사용하였다.
- [0088] 1.2 회분식 전처리/분리 장치
- [0089] 본 발명의 동시 전처리/분리 공정을 위한 회분식 반응 장치로, SUS316L 재질의 반응조, 액체 저장조, 기체 포집조, 2개의 촉매조, 조작기로 구성된 회분식 전처리/분리장치를 제작, 이용하였다. 반응조는 용량 885 mL로 직경 70 mm, 높이 275 mm로 제작하였으며, 반응조 외부에는 반응온도를 일정하게 유지할 수 있는 5 KW/h의 가열기(heating jacket, 최대온도 300℃)를 장착하였다. 반응조 내부에는 교반기를 장착하여 효율적인 열전달이 일어날 수 있도록 하였고, 온도센서(thermocouple, KQXL-18G-12, Omega Eng. Inc., Stamford, CT)를 장착하여 반응조 내부의 온도를 관찰할 수 있도록 하였으며, 또한, SUS316L 재질의 스크린 와이어 메쉬를 장착하여 액체상태인 생성물과 고체상태인 생성물을 분리할 수 있도록 하였다. 반응조는 액체 저장조와 연결되어 있어 반응이 끝난 액체상태인 생성물이 메쉬를 통해 걸러진 후 액체 저장조에 분리될 수 있도록 하고, 샘플링 밸브 및 샘플링 포트를 장착하여 반응이 이루어지는 동안 상기 액체상태인 생성물의 실시간 채취가 가능하도록 하였으며, 반응조 상부에 압력 밸브, 기체 포집 포트 및 포집조를 포함하는 기체 포집부를 설치하여 반응 후 반응기 내부에 생성된 기체(푸르푸랄, 아세트산 등)를 압력밸브 조절을 통해 회수할 수 있도록 하였다. 상기 2개의 촉매조에도 가열장치를 장착하였으며, 단일 촉매 또는 2개의 촉매를 이용할 수 있도록 하였다. 조작기에는 반응시간을 조절하기 위한 타이머 및 디지털 온도 조절기를 설치하여 반응조, 촉매조의 온도 확인 및 조절이 가능하도록 하였다. 회분식 전처리/분리 장치의 모식도를 도 4에 나타내었다.
- [0090] 1.3 연속식 전처리/분리 장치(Continuous Twin Screw-driven Reactor, CTSR)
- [0091] 본 발명의 동시 전처리/분리 공정을 위한 연속식 반응 장치로, 열적 압축성형이 가능한 쌍축 동방향 연속장치를 자체 제작하여 사용하였다. 연속식 반응 장치는, 반응조의 외형을 제공하는 바렐, 스크류/축, 원료 투입부, 촉매 투입부, 구동모터로 구성하였으며, 바렐 및 스크류의 재질은 SUS316을 사용하였다. 스크류는 정방향(forwarding) 스크류, 정방향 니딩(Kneading) 블록, 역방향(Reverse) 니딩 블록의 조합으로 이루어져 있으며, 사용된 스크류의 총 길이는 1000 mm, 직경은 36.0 mm로 길이와 직경의 비(L/D ratio)는 27.78이었다. 스크류는 원료(기질)와 촉매를 니딩 블록까지 이송시켜주는 이송구역, 원료와 촉매를 혼합하여 주는 혼합구역, 혼합된 반응물을 바렐의 온도와 내부 압력으로 반응시켜주는 반응구역, 스크류의 피치 크기를 줄여 시료에 압력을 주는 압착구역으로 나누어 전처리 및 분리가 이루어질 수 있도록 하였다. 연속식 전처리/분리 장치의 모식도를 도 5에 나타내었고, 스크류의 모식도는 도 6에 각각 나타내었다.
- [0092] 1.4 전처리/분리 공정 조건
- [0093] 본 발명의 실시예에서는 자일로스의 수율 및 부산물의 생성량을 고려하여 실험 조건을 결정하였다. 구체적으로, 회분식 장치를 이용할 경우에는 자일로스의 수율을 우선적으로 고려하여 실험 조건을 결정하였으며, 연속식 장치를 이용할 경우에는 푸르푸랄 및 아세트산을 포함하는 특정 부산물의 생성량을 우선적으로 고려하여 실험 조건을 결정하였다.
- [0094] 황산을 농도별로 희석(0.4 ~ 4.5 (w/v, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)%)하여 전처리 반응 촉매로 사용하였으며, 반응 온도는 150 ~ 180℃, 반응 시간은 5 ~ 21분(연속식의 경우 체류시간 7.2분)으로 하였다.

[0095]

1.5 전처리 반응 부산물의 회수 방법

[0096]

회분식 및 연속식 반응 공정을 통하여 생성된 목질계 바이오매스 유래 전처리 반응 부산물은, 장치 안팎의 온도 및 압력차이로 인해 기체상태인 특정 생성물로 배출되었으며, 이를 포집하고 실온에서 냉각시켜 액체 상태로 회수하였다.

[0097]

2. 분석방법

[0098]

2.1 탄수화물 분석

[0099]

시험관에 시료(회수된 액체 및/또는 고체상태인 생성물) 0.3±0.01 g과 72.0(w/v)% 황산 3 mL을 넣은 후, 15~20 분 간격으로 저어주면서 30±3℃에서 60분 동안 반응시켰다 (1차 가수분해). 반응된 시료에 84 mL의 증류수를 넣어 산 농도를 4.0 (w/v)%로 낮춘 후 고압반응기(Thermo Scientific Co. - Napco 8000-DSE Autoclave, Frederick, MD, USA)를 이용, 121℃에서 60분 동안 반응시켰다 (2차 가수분해). 반응이 끝난 시료는 상온까지 냉각시킨 후 탄산칼슘으로 중화하고, 16099 g로 20분간 원심분리를 한 후에 상등액을 취하여 시린지 필터(Gelman, 0.2 μm pore size)를 이용, 여과하였다. 여과액은 굴절률 검출기가(Waters 2414, Waters Co., Milford, MA, USA)가 장착된 고성능 액체크로마토그래피(Breeze HPLC system, Waters Co., USA)로 분석하였다. 반응 중 분해되는 당의 양을 보정하기 위한 표준물질로는 Sigma-Aldrich사의 표준품을 이용하였다. Sugar recovery standards(SRS)를 시료에 포함된 당 농도와 유사하게 제조한 후 10 mL의 348 μL의 72.0(w/v)% 황산을 첨가하여 시료의 1차 가수분해물과 함께 2차 가수분해를 진행하였다.

[0100]

2.2 가수분해물 및 회수된 부산물 분석

[0101]

가수분해 후의 가수분해물 및 회수된 부산물은 필요한 경우에는 중화 및 원심분리 후(가수분해물의 경우는 탄산칼슘으로 중화 후 16099 g로 20분간 원심분리), 상등액을 취하여 시린지 필터(Gelman, 0.2 μm pore size)를 이용, 여과하였다. 여과액은 굴절률 검출기가(Waters 2414, Waters Co., Milford, MA, USA)가 장착된 고성능 액체크로마토그래피(Breeze HPLC system, Waters Co., USA)로 분석하였다.

[0102]

실시예 1: 회분식 장치를 이용한 유체대의 전처리/분리 공정

[0103]

유체대로부터 고농도 자일로스와 분리된 특정 부산물을 수득하기 위해 회분식 장치를 이용한 전처리/분리 공정을 실시하였다. 먼저, 촉매조에 560 mL의 1.8(w/v)% 황산수용액을 넣어 200℃로 예열하고, 시료 40 g은 회분식 반응기의 반응조에 넣어 70℃로 예열하였다. 예열된 황산수용액은 조절밸브를 열어 반응조로 이동하도록 한 후, 반응조의 온도가 153℃가 되었을 때 반응을 시작하였다. 반응시간은 21분이었으며, 반응이 끝난 후에는 반응조의 압력밸브를 열어 기체 상태로 존재하는 부산물을 포집, 회수하였다. 부산물의 포집, 회수가 끝난 후에는 액체 저장조와 연결되어 있는 조절밸브를 열어 액체상태인 생성물이 액체 저장조에 분리되도록 하였으며, 상기 액체상태인 생성물 및 포집, 회수된 부산물은 굴절률 검출기(Waters 2414, Waters Co., Milford, MA, USA)가 장착된 고성능 액체크로마토그래피(Breeze HPLC system, Waters Co., USA)로 분석하였다 (동시 전처리/분리 공정).

[0104]

또한, 상기와 동일한 조건으로 실험을 실시하되, 생성된 기체상태인 생성물(부산물)을 별도로 회수하지 않고 액체상태인 생성물을 회수하여 분석하였다 (종래의 전처리 공정).

[0105]

상기 두 결과를 비교하여 이를 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

[0106]

생성물종류	포집과정을 거치지 않고 분석한 생성물 농도 (g/L)	포집과정을 거친 후 분석한 생성물 농도 (g/L)		농축율 또는 회수율 (%)
	액체상태인 생성물	액체상태인 생성물	기상 부산물	
자일로스	8.99	57.86	-	643.6
포름산	1.09	-	0.71	65.1
아세트산	3.01	-	2.70	89.7
레블린산	0.08	-	ND	-
5-HMF	0.05	-	ND	-

푸르푸랄	1.12	-	1.12	98.2
------	------	---	------	------

[0107] \*ND: Not Detected

[0108] 표 1에서 알 수 있듯이, 따로 부산물을 포집하지 않은 결과와 비교하여, 포름산은 0.71 g/L, 아세트산은 2.70 g/L, 푸르푸랄은 1.12 g/L 까지 분리 회수되었으며, 전처리/분리 과정에서 생성된 부산물들이 포집과정을 통하여 최대 98.2%까지 회수되는 것을 확인할 수 있었다.

[0109] 부산물의 포집 과정을 거친 후 회수된 액체상태인 생성물 내의 자일로스 농도는 57.86 g/L로, 포집과정을 거치지 않고 회수한 액체상태인 생성물 내의 자일로스 농도(8.99 g/L)보다 약 6.4배 높은 것을 알 수 있었다 (농축율: 643.6%). 레블린산이나 5-하이드록시메틸푸르푸랄의 경우에는 전처리/분리 공정시 생성된 양이 미미하여 회수가 이루어졌다 하더라도 정확한 분석이 어려울 수 있으므로, 전처리/분리 조건을 적절히 변경하여 생성량을 조절할 경우 회수가 가능할 것으로 판단되었다.

[0110] **실시예 2: 회분식 장치를 이용한 보릿짚 전처리/분리 공정**

[0111] 보릿짚을 바이오매스로 이용하여 회분식 전처리/분리 공정을 수행하였으며, 반응온도는 150℃, 황산수용액의 농도는 1.0(w/v)%, 반응시간은 15분으로 설정하였다. 반응기 조작 및 부산물 회수방법은 상기 실시예 1과 동일하였으며, 또한 각각 회수된 액체상태인 생성물과 기상 부산물을 실시예 1과 동일하게 분석하였다. 그리고 상기와 동일한 조건으로 실험을 실시하되, 생성된 기체상태인 생성물(부산물)을 별도로 포집하지 않고 액체상태인 생성물을 회수하여 분석하였다.

[0112] 상기 두 결과를 비교하여 이를 아래 표 2에 나타내었다.

**표 2**

생성물종류	포집과정을 거치지 않고 분석한 생성물 농도 (g/L)	포집과정을 거친 후 분석한 생성물 농도 (g/L)		농축율 또는 회수율 (%)
	액체상태인 생성물	액체상태인 생성물	기상 부산물	
자일로스	11.97	57.81	-	483.0
포름산	0.19	-	0.10	52.6
아세트산	1.54	-	1.36	88.3
레블린산	ND	-	ND	-
5-HMF	0.12	-	0.05	41.7
푸르푸랄	1.01	-	0.98	97.0

[0114] \*ND: Not Detected

[0115] 보릿짚의 전처리 과정에서 회수된, 생성된 자일로스 농도는 11.97 g/L로 나타났으며, 부산물들의 농도는 0.12 ~ 1.54 g/L를 나타내는 것을 알 수 있었다. 그러나 포집과정을 거친 후 자일로스의 농도는 57.81 g/L로 4.8배 농축된 농도를 나타내었고, 회수된 부산물들의 농도는 포름산의 경우 0.10 g/L, 아세트산의 경우 1.36 g/L, 5-하이드록시메틸푸르푸랄의 경우 0.05 g/L, 푸르푸랄의 경우는 0.98 g/L를 나타내어 41.7 ~ 97.0%의 회수율을 보임을 확인할 수 있었다. 레블린산이 생성되지 않은 이유는, 레블린산이 글루코스 유래 과분해물이므로 자일로스 분리 정제에 초점을 맞춘(자일로스 수율: 83.5%) 상기 반응조건에서는 글루코스가 거의 분해되지 않았기 때문이며, 전처리/분리 조건을 가혹하게 할 경우에는 레블린산 등의 부산물 생성량을 높힐 수 있을 것으로 판단되었다.

[0116] **실시예 3: 회분식 장치를 이용한 Empty Fruit Bunch(EFB) 전처리/분리 공정**

[0117] Empty Fruit Bunch(EFB)를 이용하여 전처리/분리 공정을 실시하였으며, 이를 위한 전처리/분리 조건으로는 반응 온도 180℃, 황산수용액 농도 0.4(w/v)%, 반응시간 5분이었다. 촉매조에 넣은 황산수용액은 230℃로 예열하여 황산수용액이 반응조로 투입된 후 해당 반응온도에 빠르게 도달될 수 있도록 조절한 점을 제외하고는, 반응기 조작 및 부산물 회수방법을 상기 실시예 1과 동일하게 하였다. 각각 회수된 액체상태인 생성물과 기상 부산물을

실시에 1과 동일하게 분석하였다. 그리고 상기와 동일한 조건으로 실험을 실시하되, 생성된 기체상태인 생성물(부산물)을 별도로 포집하지 않고 액체상태인 생성물을 회수하여 분석하였다.

[0118] 상기 두 결과를 비교하여 이를 아래 표 3에 나타내었다.

**표 3**

[0119]

생성물종류	포집과정을 거치지 않고 분석한 생성물 농도 (g/L)	포집과정을 거친 후 분석한 생성물 농도 (g/L)		농축율 또는 회수율 (%)
	액체상태인 생성물	액체상태인 생성물	기상 부산물	
자일로스	12.58	58.40	-	464.2
포름산	0.98	-	0.73	74.8
아세트산	1.09	-	1.00	91.7
레블린산	0.31	-	0.05	16.1
5-HMF	0.05	-	0.03	60.0
푸르푸랄	0.46	-	0.41	89.1

[0120] 표 3에서 확인할 수 있듯이, 포집과정을 거친 후 분석한 액체상태인 생성물 내의 자일로스 농도의 경우 58.40 g/L를 나타내어 464.2%의 농축율을 나타내었으며(전처리 과정만을 거쳐 회수한 액체상태인 생성물 내의 자일로스 농도: 12.58 g/L), 부산물들의 회수율은 포름산 74.8%, 아세트산 91.7%, 레블린산 16.1%, 5-하이드록시메틸 푸르푸랄 60.0%, 푸르푸랄 89.1%를 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0121] 회분식 장치를 이용한 전처리/분리 공정에서 생성된 유체대, 보릿짚, EFB 유래 자일로스는 포집과정을 거친 후 56.7 ~ 58.4 g/의 고농도를 나타내어, 포집과정을 거치지 않는 단순 전처리 과정보다 4.6 ~ 6.4배 높은 결과를 확인하였으며, 이는 부산물들을 회수하기 위해 압력밸브를 열어 기체상태인 생성물을 포집하는 과정에서 액체상태인 생성물의 농축현상이 발생하였기 때문으로 판단되었다. 또한, 실시예 1 내지 3에서는 자일로스의 수율을 우선적으로 고려한 시험조건(자일로스 수율 76.6 ~ 83.5%)을 채택하여 시험하였으므로, 전처리/분리 과정에서 생성되는 과분해물, 즉, 부산물들의 생성량은 상대적으로 낮았으나, 비교적 높은 회수율(특히, 아세트산과 푸르푸랄의 경우 최대 98.2, 89.7%의 회수율을 보임)을 결과로 함을 알 수 있었다.

[0122] **실시예 4: 연속식 장치를 이용한 유체대의 전처리/분리 공정**

[0123] 유체대를 연속식 장치에 적용하여 전처리/분리 공정을 수행하였으며, 이때의 바이오매스 투입량은 분당 0.5 g, 촉매 3.5(w/v)% 황산수용액을 분당 4.5 mL가 되도록 투입하고, 반응온도는 165℃, 스크류 회전속도는 20 rpm 및 바이오매스의 반응기 내 체류시간은 7.2분으로 설정하였다. 전처리/분리 과정에서 생성되는 기체 상태의 부산물들을 포집하기 위해 시료 배출구 부분에 증기포집장치를 장착하였으며, 압력펌프를 이용하여 상기 부산물들을 포집하였다. 포집된 부산물들은 냉각장치를 통과하여 액체상태로 회수가 가능하도록 하였으며, 자일로스 농축율 및 포집된 부산물들의 회수율을 확인하기 위해 연속장치 말미에 장착된 바렐 2개를 냉각하는 상태로 나머지 액체상태인 생성물을 회수, 분석하였다 (동시 전처리/분리 공정).

[0124] 또한, 상기와 동일한 조건으로 실험을 실시하되, 생성된 기체상태인 생성물(부산물)을 별도로 회수하지 않고 액체상태인 생성물을 회수하여 분석하였다 (종래의 전처리 공정).

[0125] 상기 두 결과를 비교하여 이를 아래 표 4에 나타내었다.

**표 4**

[0126]

생성물종류	포집과정을 거치지 않고 분석한 생성물 농도 (g/L)	포집과정을 거친 후 분석한 생성물 농도 (g/L)		농축율 또는 회수율 (%)
	액체상태인 생성물	액체상태인 생성물	기상 부산물	
자일로스	7.87	56.70	-	720.5
포름산	3.64	-	3.63	99.7
아세트산	5.37	-	5.36	99.8

레블린산	0.78	-	0.78	100.0
5-HMF	0.04	-	0.03	75.0
푸르푸랄	5.73	-	5.75	100.3

[0127] 표 4와 같이, 자일로스의 농축율은 720.5%(포집과정을 거치지 않았을 때 7.87 g/L, 포집과정을 거친 후 56.70 g/L)로 확인되었으며, 부산물들(포름산, 아세트산, 레블린산, 5-하이드록시메틸푸르푸랄)은 5-하이드록시메틸푸르푸랄을 제외하고서는 99.7% 이상의 높은 회수율을 나타내는 것을 알 수 있었다. 그러나 5-하이드록시메틸푸르푸랄의 경우 전처리/분리 공정에서 생성된 농도가 워낙 미미하여(포집과정을 거치지 않았을 때 0.04 g/L, 포집과정을 거친 후 0.03 g/L), 이를 포집율로 계산하는 것은 다소 무리가 있을 것으로 판단되었다. 따라서, 상기 분석한 모든 부산물들에 대하여 상당한 회수가 이루어진 것으로 판단할 수 있었다.

[0128] **실시예 5: 연속식 장치를 이용한 톱밥의 전처리/분리 공정**

[0129] 톱밥을 이용하여 연속식 전처리/분리 공정을 수행하였으며, 반응온도 180℃, 촉매농도 3.5(w/v, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)% 로 하고, 그 외 구체적인 조건 및 방법은 상기 실시예 4와 동일하게 하였다. 생성된 기체상태인 생성물(부산물)을 포집하는 전처리/분리 공정을 수행한 결과와, 이를 포집하지 않는 전처리 과정을 수행한 결과를 비교하여 아래 표 5에 나타내었다.

**표 5**

[0130]

생성물종류	포집과정을 거치지 않고 분석한 생성물 농도 (g/L)	포집과정을 거친 후 분석한 생성물 농도 (g/L)		농축율 또는 회수율 (%)
	액체상태인 생성물	액체상태인 생성물	기상 부산물	
자일로스	8.14	57.57	-	707.2
포름산	4.36	-	3.32	76.1
아세트산	6.62	-	6.03	91.1
레블린산	0.64	-	0.06	9.4
5-HMF	0.09	-	ND	-
푸르푸랄	7.06	-	7.36	104.2

[0131] \*ND: Not Detected

[0132] 표 5에서 알 수 있듯이, 포집과정을 거친 후의 자일로스 농도(57.57 g/L)는 포집과정을 거치지 않았을 때의 자일로스 농도(8.14 g/L)에 비해 약 7.1배 농축된 값을 보여, 상기 실시예 4와 유사한 농축율을 나타냄을 알 수 있었으며, 부산물 중 특히 아세트산과 푸르푸랄의 회수율이 높은 것(아세트산 91.1%, 푸르푸랄 104.2%)을 확인할 수 있었다. 푸르푸랄의 회수율이 100%가 넘는 것은 분석에 의한 오차가 발생된 것으로 판단되며, 레블린산의 회수율이 낮았던 이유는 레블린산의 끓는 점이 245 ~ 246℃으로 다른 부산물들(포름산 100.5℃, 아세트산 117.8℃, 5-하이드록시메틸푸르푸랄 114 ~ 116℃, 푸르푸랄 161.8℃)에 비해 매우 높은 끓는 점을 가져, 별도의 증류를 하지 않은 상태에서는 회수가 어려웠기 때문으로 판단되었다.

[0133] **실시예 6: 연속식 장치를 이용한 Empty Fruit Bunch(EFB)의 전처리/분리 공정**

[0134] 연속식 장치를 이용하여 EFB의 전처리/분리 공정을 실시하였다.

[0135] 공정 조건은 반응온도 175℃, 황산수용액 농도 3.0%(w/v), 반응시간(체류시간) 7.2분으로 하였으며, 그 외 구체적인 조건 및 방법은 상기 실시예 4와 동일하게 하였다. 생성된 기체상태인 생성물(부산물)을 포집하는 전처리/분리 공정을 수행한 결과와, 이를 포집하지 않는 전처리 과정을 수행한 결과를 비교하여 아래 표 6에 나타내었다.



**표 6**

생성물종류	포집과정을 거치지 않고 분석한 생성물 농도 (g/L)	포집과정을 거친 후 분석한 생성물 농도 (g/L)		농축율 또는 회수율 (%)
	액체상태인 생성물	액체상태인 생성물	기상 부산물	
자일로스	11.13	57.47	-	516.4
포름산	3.37	-	2.65	78.6
아세트산	5.55	-	5.38	97.0
레블린산	0.38	-	ND	-
5-HMF	0.25	-	ND	-
푸르푸랄	7.06	-	6.24	88.4

[0137] \*ND: Not Detected

[0138] 표 6에서 알 수 있듯이, 자일로스는 포집과정을 거친 후 57.47 g/L의 농도(농축율 516.4%)를 나타내었으며, 포름산은 78.6%, 아세트산은 97.0%, 푸르푸랄은 88.4%의 회수율을 보였고, 레블린산과 5-하이드록시메틸푸르푸랄의 경우에는 회수되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0139] 연속식 장치를 이용하여 생성된 바이오매스 유래 부산물들의 생성농도는 회분식 장치를 이용하였을 때보다 최대 17.5배 정도 높은 수치를 나타내었으며, 이는 자일로스 수율(44.8 ~ 46.3%의 범위로 설정하여 부산물들의 생성량을 의도적으로 증가시킴)보다는 부산물들의 생성량을 우선적으로 고려한 전처리/분별조건을 채택했기 때문이었다. 연속식 장치를 이용한 전처리/분별공정에서 생성된 유채대, 톱밥, EFB 유래 자일로스는 포집과정을 거친 후 56.7 ~ 57.6 g/L의 고농도를 나타내었으며, 포집과정을 거치지 않았을 때보다 최대 7.2배(농축율 720.1%) 높은 수치를 결과로 함을 알 수 있었다. 회분식 장치를 이용한 경우보다 연속식 장치를 이용하였을 때 자일로스의 농축율이 높았던 이유(회분식 장치에서 자일로스의 농축율: 464.2 ~ 643.6%, 연속식 장치에서 자일로스의 농축율: 516.4 ~ 720.5%)는, 연속식 장치의 시료 배출구에서 생성된 액체상태인 생성물 및 고체상태인 생성물이 외부의 온도에 직접적으로 노출되어(회분식 장치의 경우, 노출밸브를 열어 반응기 안에 있는 증기를 압력의 차이로 포집하며, 포집장치에 모인 증기는 외부온도와 내부온도의 차이에 의해 냉각되어짐) 장치 내, 외부의 온도차이에 따른 부산물들의 증기화 및 전처리물의 냉각 정도가 높았기 때문으로 판단된다. 또한, 장치의 내, 외부 압력차이도 회분식 장치에 비해 더 컸기 때문으로 사료된다. 한편, 연속식 장치를 이용하여 전처리/분리하였을 경우도 회분식 장치를 이용하여 전처리/분리하였을 경우와 마찬가지로, 아세트산, 푸르푸랄과 같은 부산물의 회수가 효율적으로 이루어졌음을 실시예 1 내지 6을 통하여 확인할 수 있었다.

[0140] **실시예 7: 회수된 부산물들의 분별 회수**

[0141] 상기 실시예 4에서 포집된 유채대 유래 기상 부산물을 대상으로 분별 공정을 수행하였다. 부산물들의 분리를 위해서 2개의 회수탑을 이용하였으며, 각 회수탑에는 서큘레이터를 연결, 일정온도의 부동액을 회수탑으로 흘러 증기상태인 부산물들의 냉각이 이루어지도록 하였다. 아래 표 7은 설정한 서큘레이터의 온도 및 이때의 회수탑 실제 온도를 나타낸 것이다.

**표 7**

조건 번호	회수탑 온도 (서큘레이터 온도) (°C)	
	회수탑 1	회수탑 2
1	40.1 (40.0)	19.4 (10.0)
2	39.0 (30.0)	17.3 (10.0)
3	36.0 (30.0)	16.9 (5.0)
4	34.9 (25.0)	13.1 (5.0)
5	32.6 (25.0)	12.1 (0.0)
6	30.2 (20.0)	8.3 (0.0)
7	28.3 (20.0)	5.8 (-5.0)
8	24.9 (15.0)	4.0 (-5.0)

[0142]

[0143] 회수탑 1, 2를 통해 분별된 각각의 부산물의 농도, 회수량 및 회수율을 아래 표 8 및 표 9에 나타내었다.

표 8

[0144]

조건 번호	부산물 농도 (g/L)									
	포름산		아세트산		레블린산		5-HMF		푸르푸랄	
	회수탑1	회수탑2	회수탑1	회수탑2	회수탑1	회수탑2	회수탑1	회수탑2	회수탑1	회수탑2
1	1.51	1.62	2.01	2.78	0.0	0.0	0.0	0.0	1.54	2.98
2	1.70	1.46	2.14	2.50	0.0	0.0	0.0	0.0	1.68	3.11
3	1.78	1.40	2.20	2.64	0.0	0.0	0.01	0.0	1.71	2.88
4	1.83	1.43	2.88	2.06	0.0	0.0	0.0	0.0	1.88	2.50
5	1.98	1.21	2.75	2.11	0.0	0.0	0.02	0.0	2.14	2.99
6	2.02	1.19	2.91	2.26	0.0	0.18	0.01	0.0	2.50	2.88
7	2.43	1.08	2.98	2.27	0.0	0.23	0.0	0.0	2.50	2.92
8	2.59	0.95	2.99	2.20	0.23	0.11	0.02	0.0	2.78	2.96

표 9

[0145]

조건 번호	부산물									
	포름산		아세트산		레블린산		5-HMF		푸르푸랄	
	회수량 (g/L)	회수율 (%)	회수량 (g/L)	회수율 (%)	회수량 (g/L)	회수율 (%)	회수량 (g/L)	회수율 (%)	회수량 (g/L)	회수율 (%)
1	3.13	86.2	4.79	89.4	0.0	0.0	0.0	0.0	4.52	78.6
2	3.16	87.1	4.64	86.6	0.0	0.0	0.0	0.0	4.79	83.3
3	3.18	87.6	4.84	90.3	0.0	0.0	0.01	33.3	4.59	79.8
4	3.26	89.8	4.94	92.2	0.0	0.0	0.0	0.0	4.69	81.6
5	3.19	87.9	4.86	90.7	0.0	0.0	0.02	33.7	5.13	89.2
6	3.21	87.6	5.17	96.5	0.18	23.1	0.01	33.3	5.39	93.6
7	3.51	96.7	5.25	97.9	0.23	29.5	0.0	0.0	5.42	94.3
8	5.54	97.5	5.19	96.8	0.34	43.6	0.01	33.6	5.28	91.8

[0146] 회수탑 1, 2의 온도가 낮아질수록 회수탑 1에서 포집되는 포름산, 아세트산, 푸르푸랄 등의 부산물들의 농도는 높아졌으며, 회수탑 2에서의 농도는 낮아지는 경향을 나타냄을 알 수 있었는데, 이는 회수탑 1의 온도가 낮아짐에 따라 증기로 포집되는 포름산, 아세트산, 푸르푸랄 등의 부산물들의 액화속도가 증가하였기 때문으로 사료되며, 회수탑 1에서 포집된 양이 증가함에 따라 회수탑 2에서 포집된 양은 감소된 것으로 판단된다. 또한, 회수탑 1, 2의 온도가 낮아짐에 따라 회수되는 부산물들의 양이 점차 증가하여 포름산의 경우 86.2%에서 최대 96.7%, 아세트산의 경우 89.4%에서 최대 97.7%, 푸르푸랄의 경우는 78.6%에서 최대 94.2%의 회수율을 확인할 수 있었으며(표 9), 회수율의 차이는 각 특정 부산물의 끓는점의 차이에 의한 것으로 사료된다. 레블린산 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄의 경우는 포집된 농도 자체가 매우 적어 회수탑을 이용한 분리는 잘 이루어지지 않았으며, 특히 레블린산의 경우는 끓는점이 부산물들에 비해 매우 높아 회수가 잘 이루어지지 않았던 것으로 판단된다.

부호의 설명

[0147]

<주요 도면부호에 대한 설명>

210: 원료 투입부

120: 회분식 반응조, 220: 연속식 반응조

221: 바렐, 222: 스크류/축

130, 230: 촉매 투입부

131: 제1 및 제2 촉매조

140, 240: 기체 포집부

250: 배출부

150: 액체 저장조

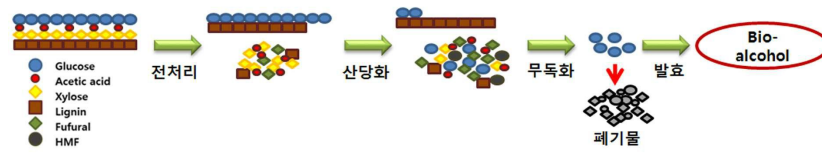
151: 샘플링 밸브

152: 샘플링 포트

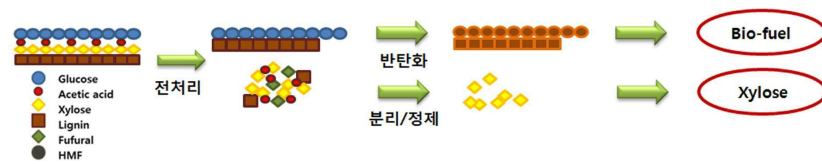
260: 구동모터

도면

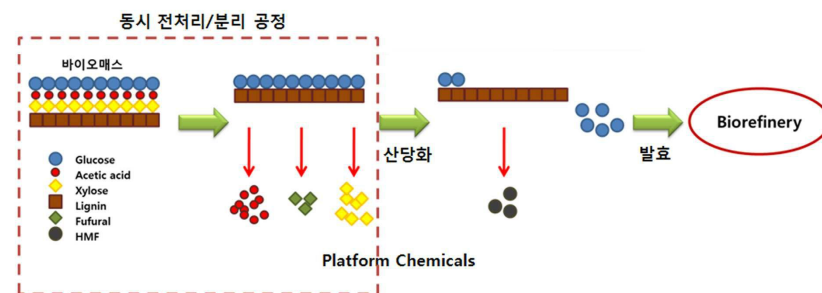
도면1



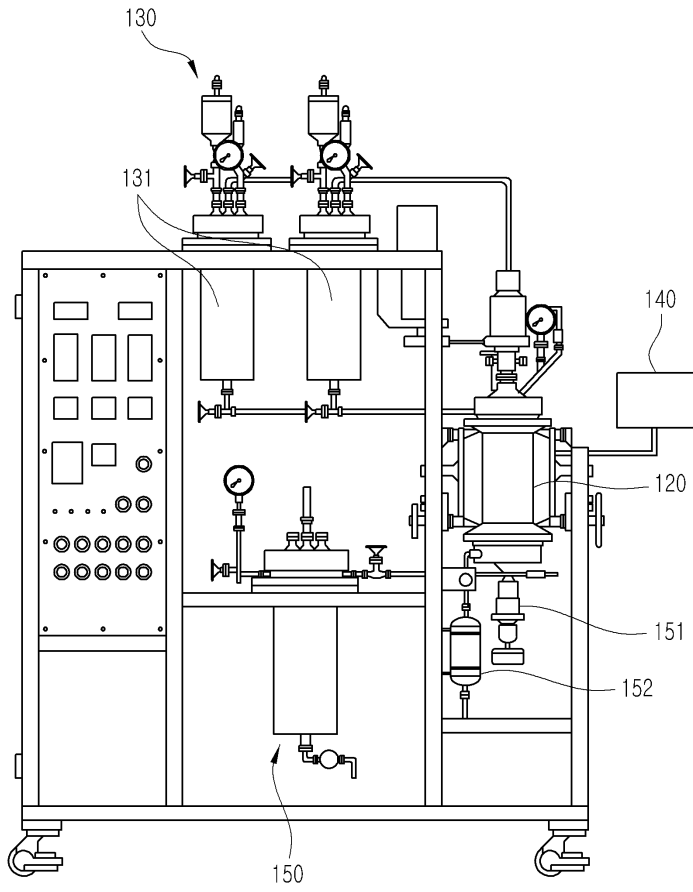
도면2



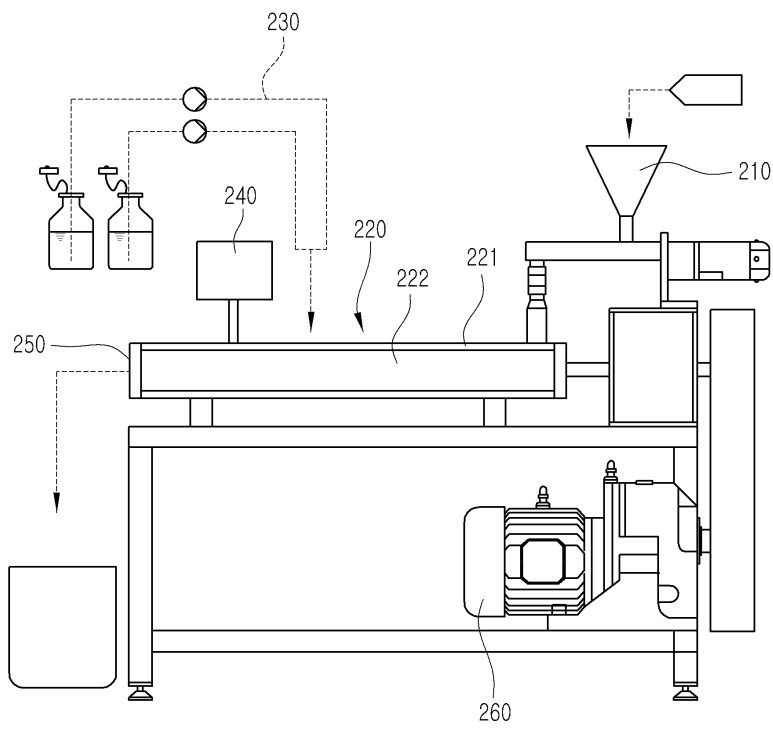
도면3



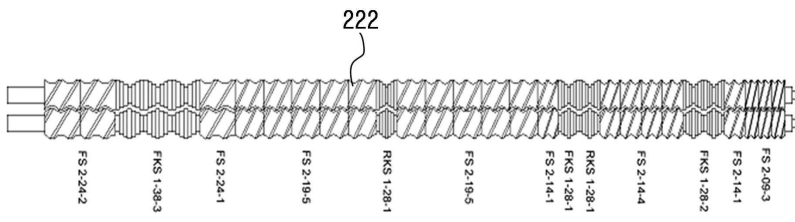
도면4



도면5



도면6



FS: forward conveying screw element  
 FKS: forward kneading screw  
 RKS: reverse kneading screw  
 FS 2'-24\*\*'-2\*\*\*  
 \*: number of pitch  
 \*\*: pitch length (mm)  
 \*\*\*: number of screw element