



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0097442
(43) 공개일자 2016년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C12P 7/02 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C12P 13/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C12P 7/02 (2013.01)
C08L 75/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0018847
(22) 출원일자 2015년02월06일
심사청구일자 2015년02월06일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이은열
서울특별시 강남구 삼성로 212 22동 908호 (대치동, 은마아파트)
조윤주
전라남도 영암군 삼호읍 대불주거로 49 101동 602호 (용양리, 퀸스빌1차아파트)
(74) 대리인
손민

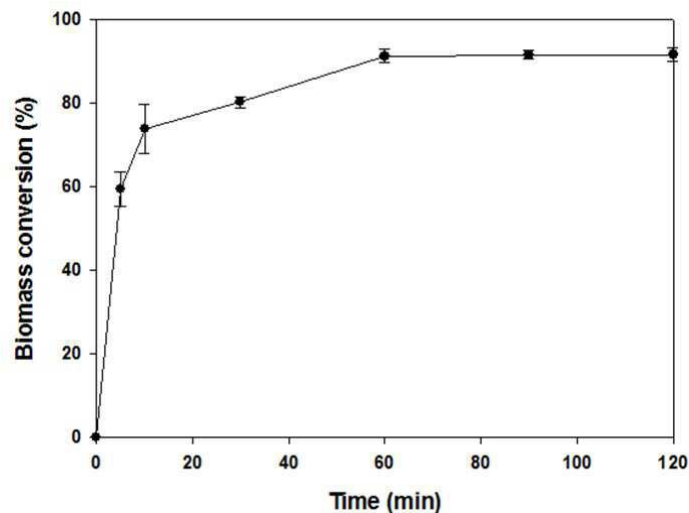
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 테트라셀미스 균주를 이용한 바이오폴리올의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 테트라셀미스 균주(*Tetraselmis* sp.) 유래 바이오매스, 폴리에틸렌글리콜과 글리세롤로 구성된 반응용매 및 산촉매를 반응시키고, 이로부터 바이오폴리올을 회수하는 공정을 포함하는 바이오폴리올의 제조방법, 상기 방법으로 제조된 바이오폴리올, 상기 바이오폴리올과 이소시아네이트 화합물을 반응시키는 공정을 포함하는 바이오 폴리우레탄의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 바이오 폴리우레탄에 관한 것이다. 본 발명의 방법을 이용하면, 바이오매스로부터 폴리우레탄의 합성원료인 바이오폴리올을 보다 효과적으로 제조할 수 있으므로, 바이오 폴리우레탄을 이용한 제품의 개발 및 생산에 널리 활용될 수 있을 것이다.

대표도 - 도5a



(52) CPC특허분류

C12P 13/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20132142

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 미세조류를 이용한 통합형 바이오디젤, 바이오에탄올, 바이오오일 및 고체바이오연료제조
용 바이오파이너지 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교

연구기간 2013.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

테트라셀미스 균주(*Tetraselmis* sp.) 유래 바이오매스, 폴리에틸렌글리콜과 글리세롤로 구성된 반응용매 및 산 촉매를 반응시키고, 이로부터 바이오폴리올을 회수하는 공정을 포함하는 바이오폴리올의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 바이오매스는 테트라셀미스 균주의 건조분말 또는 테트라셀미스 균주 파쇄물의 건조분말인 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 바이오매스의 부가량은 반응물 대비 2.5 내지 5%(w/w)인 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌글리콜은 PEG#400인 것인 방법

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 반응용매에 포함된 폴리에틸렌글리콜과 글리세롤의 혼합비는 5:5 내지 9:1(w/w)인 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 산촉매는 황산인 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 산촉매의 부가량은 반응물 대비 2 내지 3%(w/w)인 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

반응온도는 150 내지 170℃인 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

반응시간은 10 내지 60분인 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

6:4(w/w)의 폴리에틸렌글리콜과 글리세롤의 비율, 170℃의 반응온도, 반응물 대비 3%(w/w)의 산촉매 부가량, 반응물 대비 5%(w/w)의 바이오매스 부가량 및 60분의 반응시간 조건에 의해 수행되는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 바이오폴리올.

청구항 12

제11항의 바이오폴리올과 이소시아네이트 화합물을 반응시키고, 이로부터 바이오 폴리우레탄을 회수하는 공정을 포함하는 바이오 폴리우레탄의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 이소시아네이트 화합물은 TDI(toluene diisocyanate)인 것인 방법.

청구항 14

제12항의 방법으로 제조된 바이오 폴리우레탄.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 테트라셀미스 균주를 이용한 바이오폴리올의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 본 발명은 테트라셀미스 균주(*Tetraselmis* sp.) 유래 바이오매스, 폴리에틸렌글리콜과 글리세롤로 구성된 반응용매 및 산촉매를 반응시키고, 이로부터 바이오폴리올을 회수하는 공정을 포함하는 바이오폴리올의 제조방법, 상기 방법으로 제조된 바이오폴리올, 상기 바이오폴리올과 이소시아네이트 화합물을 반응시키는 공정을 포함하는 바이오 폴리우레탄의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 바이오 폴리우레탄에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

폴리우레탄은 폴리올과 이소시아네이트의 중합반응을 통해 합성되는 화합물로서, 자동차 부품, 시트 재료, 단열 패널 등 다양한 분야에서 상업적으로 이용되고 있다. 그러나, 상기 폴리우레탄은 석유로부터 유래된 화합물이기 때문에, 환경오염을 유발할 수 있고, 유가에 따라 원료수급이 원활하지 않다는 단점이 있어, 이러한 문제를 해

결하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 결과, 옥수수대, 쌀짚, 옥수수겨, 리그닌, 밀짚, 목재 등 다양한 바이오매스로부터 폴리올을 합성하고, 이를 바이오폴리올이라 명명하였으며, 상기 합성된 바이오폴리올을 이용하여 폴리우레탄을 제조하는 방법이 개발되었다. 상기 방법으로 제조된 폴리우레탄은 종래의 폴리우레탄과 유사하지만 동일하지 않은 물성을 나타내므로, 별도로 바이오 폴리우레탄이라고 명명되었으며, 많은 부분에서 종래의 폴리우레탄을 대체하여 사용되고 있다.

[0003] 예를 들어, 한국특허공개 제2012-0053748호에는 바이오폴리올 및 폴리에테르 폴리올을 사용하여 단속식 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법이 개시되어 있고, 한국특허공개 제2012-0102408호에는 약 40%의 바이오폴리올을 사용하여 제조된 항균성 바이오 폴리우레탄 발포품 조성물이 개시되어 있으며, 한국특허공개 제2014-0134044호에는 바이오폴리올을 포함하는 레진 프리믹스를 이용하여 항균기능이 극대화되고 진동전달률이 최소화된 다기능성 바이오 폴리우레탄 폼이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 바이오폴리올을 생산하는데 사용되는 바이오매스는 대체로 식량자원으로 사용되고 있는 식물체이고, 이를 생산하기 위하여는 광범위한 경작지가 필요할 뿐만 아니라, 이들의 경작에 많은시간이 소요되고 있어, 산업적으로 요구되는 수요량을 만족시키지 못하고 있는 실정이다.

[0004] 이에 따라, 최근에는 차세대 바이오매스로 각광받고 있는 미세조류를 이용하여 바이오폴리올을 생산하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 미세조류는 광합성을 통해 이산화탄소를 유기물로 전환하는 단세포 독립영양생물로서 미세조류 1kg 기준 약 1.83kg의 이산화탄소를 고정할 수 있다고 알려져 있다. 이처럼 고정된 이산화탄소는 미세조류내에서 지질 및 탄화수소의 형태로 전환되는데, 이처럼 전환된 지질 및 탄화수소는 생물학적 공정에 의하여 바이오에탄올 또는 바이오디젤 등으로 전환될 수 있기 때문에, 이들 미세조류를 바이오에탄올 또는 바이오디젤의 생산을 위한 바이오매스로서 사용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 미세조류는 종래의 바이오매스로 알려진 식물체에 비하여, 식량자원이 아니고, 경작지를 필요로 하지 않을 뿐만 아니라, 성장속도가 식물체에 비하여 최대 20배 정도 빠르다는 장점이 있다.

[0005] 이에 따라, 상기 미세조류를 사용하여 바이오폴리올을 제조하는 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 미국특허공개 제2014-0275310호에는 미세조류로부터 유래된 천연오일을 이용하여 액상 폴리올을 합성하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 방법은 미세조류로부터 오일성분을 추출한 다음, 추출된 오일을 화학적으로 변형시켜서 폴리올을 합성하기 때문에, 추출공정과 합성공정이 분리되어 일관공정으로 바이오폴리올을 생산할 수 없어, 생산비용이 증가한다는 단점이 있었다. 이에 따라, 보다 효과적으로 미세조류로부터 바이오폴리올을 생산하는 방법을 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있으나, 아직까지는 별다른 성과가 보고되지 않고 있는 실정이다.

[0006] 이러한 배경하에서, 본 발명자들은 미세조류를 이용하여 바이오폴리올을 보다 효과적으로 생산할 수 있는 방법을 개발하기 위하여 예의 연구노력한 결과, 미세조류의 일종인 테트라셀미스 균주를 사용할 경우, 미세조류로부터 오일성분을 추출하는 공정을 수행하지 않고서도, 바이오폴리올을 제조할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 하나의 목적은 테트라셀미스 균주(*Tetraselmis* sp.) 유래 바이오매스, 폴리에틸렌글리콜과 글리세롤로 구성된 반응용매 및 산촉매를 반응시키고, 이로부터 바이오폴리올을 회수하는 공정을 포함하는 바이오폴리올의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 바이오폴리올을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 바이오폴리올과 이소시아네이트 화합물을 반응시키는 공정을 포함하는 바이오폴리우레탄의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 바이오 폴리우레탄을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은 미세조류를 이용하여 바이오폴리올을 보다 효과적으로 생산할 수 있는 방법을 개발하기 위하여 다양한 연구를 수행하던 중, 테트라셀미스 균주에 주목하게 되었다. 광합성 세균의 일종인 테트라셀미스 균주는 다양한 광합성 세균 중에서도 성장속도가 우수하고, 균체내 지질수준이 높은 것으로 알려져 있으므로, 상기 테트라셀미스 균주를 바이오매스로 사용할 경우, 이에 포함된 풍부한 지질을 이용하여 바이오 폴리우레탄의 주된 원료인 바이오폴리올을 효과적으로 합성할 수 있을 것으로 예상하였다. 이에, 상기 바이오매스, 폴리에틸렌글리콜과 글리세롤로 구성된 반응용매 및 산촉매인 황산을 반응시킨 결과, 바이오폴리올을 합성할 수 있음을 확인하고, 상기 바이오폴리올의 합성수율을 증가시킬 수 있는 조건을 검색하였다. 그 결과, 6:4(w/w)의 PEG#400과 글리세롤의 비율, 170℃의 반응온도, 3%(w/w)의 황산 부가량, 5%(w/w)의 바이오매스 부가량 및 60분의 반응시간의 조건으로 반응시킬 경우, 가장 높은 수율로 바이오폴리올을 합성할 수 있음을 확인하였다. 또한, 상기 반응에 의하여 합성된 바이오폴리올과 TDI를 반응시키고, 이로부터 합성된 산물을 FTIR 분석에 적용한 결과, 바이오 폴리우레탄을 합성할 수 있음을 확인하였다.
- [0012] 이와 같이, 테트라셀미스 균주를 바이오매스로 사용할 경우, 폴리우레탄의 원료인 바이오폴리올을 높은 수율로 제조할 수 있으므로, 상기 방법을 사용할 경우, 보다 효과적으로 바이오 폴리우레탄을 생산할 수 있을 것으로 예상되었다.
- [0013] 아울러, 테트라셀미스 균주를 바이오매스로 사용하여 바이오폴리올을 제조하는 방법 및 상기 바이오폴리올의 제조시 최대 수율을 나타낼 수 있는 반응조건은 지금까지 보고되지 않았으며, 본 발명자에 의하여 최초로 규명되었다.
- [0014] 상술한 목적을 달성하기 위한 일 실시양태로서, 본 발명은 테트라셀미스 균주 유래 바이오매스, 폴리에틸렌글리콜과 글리세롤로 구성된 반응용매 및 산촉매를 반응시키고, 이로부터 바이오폴리올을 회수하는 공정을 포함하는 바이오폴리올의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 바이오폴리올을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 용어 "테트라셀미스 균주(*Tetraselmis* sp.)"란, 광합성 세균의 일종으로서, 엽록소 a 및 b를 포함하고, 광합성 산물로서 만니톨을 생산하며, 세포벽 성분으로서 갈락토스, 우론산 등을 포함하는 단세포 또는 군체성의 녹색조류를 의미한다. 상기 테트라셀미스 균주의 생식방법으로는 분열법에 의한 무성생식방법이 알려져 있고, 주변환경이 악화되면 후막의 포낭을 형성한다고 알려져 있다. 대체로, 바다, 기수, 민물 등의 모든 수서환경에서 생존이 가능하고, 저온시기에 번식하는 것으로 알려져 있다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 상기 테트라셀미스 균주는 바이오매스로서 사용되는데, 이는 성장속도가 빠르고, 균체내의 지질함량이 높다는 특성에 따른 것으로서, 본 발명에서 제공하는 바이오폴리올의 원료로서 사용될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 용어 "바이오매스"란, 광의적인 의미와 협의적인 의미로 사용되고 있다. 먼저, 광의적으로는 어느 시점에 임의의 공간 내에 존재하는 특정 생물체의 양을 중량 또는 에너지량을 의미하는데, 생물량 또는 생물체량이라고도 한다. 다음으로, 협의적으로는 에너지원으로 이용되는 식물, 미생물 등의 생물체를 의미한다. 상기 바이오매스는 사전적으로는 상기 광의적인 의미로 정의될 수 있으나, 최근들어, 주로 미생물을 산업적인 원료로 사용하는 기술이 개발됨에 따라, 오히려 협의적인 의미로 더욱 빈번하게 사용되고 있다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 바이오매스는 상기 테트라셀미스 균주 또는 상기 균주를 가공하여 수득한 가공물로서 해석될 수 있는데, 상기 가공물은 본 발명의 바이오폴리올의 생산에 사용될 수 있는 한, 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 테트라셀미스 균주의 건조분말 또는 테트라셀미스 균주 파쇄물의 건조분말이 될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 용어 "바이오폴리올"이란, 순수 화학합성이 아닌 생물학적 원료를 이용하여 제조된 폴리올을 의미한다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 바이오폴리올은 상기 테트라셀미스 균주 유래의 바이오매스를 사용하여 제조된 폴리올인 것으로 해석될 수 있다.

- [0021] 본 발명의 용어 "폴리올(polyol)"이란, 수산기를 갖는 고분자 화합물의 총칭으로서, 대체로 분자 중에 수산기 혹은 아민기를 2개이상 갖는 다관능 알콜 또는 방향족 아민등의 개시제와 산화프로필렌 또는 산화에틸렌을 적정 조건하에서 반응시켜 얻어지는 화합물을 의미한다. 상기 폴리올은 폴리우레탄의 합성원료로서 알려져 있는데, 그의 화학적 특성에 따라, 폴리에테르 폴리올(Polyether Polyol)과 폴리에스테르 폴리올(Polyester Polyol)로 구분된다.
- [0022] 본 발명에서 제공하는 바이오폴리올의 제조방법에 있어서, 반응용매의 구성성분은 폴리에틸렌글리콜은 본 발명의 바이오폴리올을 제조할 수 있는 한 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 PEG#400이 될 수 있다.
- [0023] 본 발명에서 제공하는 바이오폴리올의 제조방법에 있어서, 바이오폴리올의 제조수율을 극대화 할 수 있는 최적화 조건은 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는, 5:5 내지 9:1(w/w)의 폴리에틸렌글리콜과 글리세롤의 비율, 150 내지 170℃의 반응온도, 반응물 대비 2 내지 3%(w/w)의 산촉매 부가량, 반응물 대비 2.5 내지 5%(w/w)의 바이오매스 부가량 및 10 내지 60분의 반응시간이고, 가장 바람직하게는 6:4(w/w)의 폴리에틸렌글리콜과 글리세롤의 비율, 170℃의 반응온도, 반응물 대비 3%(w/w)의 산촉매 부가량, 반응물 대비 5%(w/w)의 바이오매스 부가량 및 60분의 반응시간이다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 테트라셀미스 균주를 배양하고, 이를 분쇄한 다음 건조시켜서 건조분말을 수득하고, 이를 바이오매스로 사용하였다(실시예 1). 상기 바이오매스, PEG#400 및 글리세롤로 구성된 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하였으며, 상기 바이오폴리올로의 바이오매스 전환율을 향상시킬 수 있는 조건을 스크리닝한 결과, 효과적으로 바이오폴리올을 합성하기 위한 조건은 5:5 내지 9:1(w/w)의 PEG#400과 글리세롤의 비율(도 1), 150 내지 170℃의 반응온도(도 2), 2 내지 3%(w/w)의 황산 부가량(도 3), 2.5 내지 5%(w/w)의 바이오매스 부가량(도 4) 및 10 내지 60분의 반응시간(도 5)임을 알 수 있었고, 가장 바람직한 조건은 6:4(w/w)의 PEG#400과 글리세롤의 비율, 170℃의 반응온도, 3%(w/w)의 황산 부가량, 5%(w/w)의 바이오매스 부가량 및 60분의 반응시간임을 알 수 있었다.
- [0025] 상술한 목적을 달성하기 위한 다른 실시양태로서, 상기 방법으로 제조된 바이오폴리올과 이소시아네이트 화합물을 반응시키고, 이로부터 바이오 폴리우레탄을 회수하는 공정을 포함하는 바이오 폴리우레탄의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 바이오 폴리우레탄을 제공한다. 이때, 상기 이소시아네이트 화합물로는 TDI(toluene diisocyanate)를 사용할 수 있다.
- [0026] 폴리올과 TDI를 반응시켜서 폴리우레탄을 제조하는 방법은 이미 공지되어 있으므로, 본 발명에서 제공하는 방법에 의하여 제조된 바이오폴리올을 역시 폴리우레탄의 제조에 사용될 수 있다. 이때, 바이오폴리올과 TDI를 반응시키는 조건은 공지된 폴리우레탄 제조공정의 것을 그대로 사용하거나 또는 일부 변형시켜서 사용될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 본 발명에서 제공하는 방법에 의하여 제조된 바이오폴리올과 TDI를 반응시키고, 이로부터 합성된 산물을 FTIR 분석에 적용한 결과, 바이오 폴리우레탄을 합성할 수 있음을 확인하였다(도 6).
- 발명의 효과**
- [0028] 본 발명의 방법을 이용하면, 바이오매스로부터 폴리우레탄의 합성원료인 바이오폴리올을 보다 효과적을 제조할 수 있으므로, 바이오 폴리우레탄을 이용한 제품의 개발 및 생산에 널리 활용될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1a는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, PEG#400 및 글리세롤의 혼합비에 따른 바이오매스 전환율의 변화를 나타내는 그래프이고,
- 도 1b는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, PEG#400 및 글리세롤의 혼합비에 따른 바이오폴리올의 수산가(◆)와 산가(◇)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 2a는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 반응온도에 따른 바이오매스 전환율의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 2b는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 반응온도에 따른 바이오폴리올의 수산가(◆)와 산가(◇)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 3a는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 황산의 부가량에 따른 바이오매스 전환율의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 3b는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 황산의 부가량에 따른 바이오폴리올의 수산가(◆)와 산가(◇)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 4a는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 바이오매스의 부가량에 따른 바이오매스 전환율의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 4b는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 바이오매스의 부가량에 따른 바이오폴리올의 수산가(◆)와 산가(◇)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 5a는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 반응시간에 따른 바이오매스 전환율의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 5b는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 반응시간에 따른 바이오폴리올의 수산가(◆)와 산가(◇)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 바이오폴리올과 TDI를 사용하여 바이오 폴리우레탄을 합성하는 공정에 있어서, 폴리올, TDI 및 폴리우레탄을 대상으로 FTIR 분석을 수행한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 실시예 1: 바이오매스의 수득

- [0032] 테트라셀미스 균주(*Tetraselmis* sp.)를 PBR(photo bioreactor)에 담겨진 인공해수(ASW)를 포함하는 f/2-Si 배지에 접종하고, 25℃, pH 8 및 0.1 vvm의 2%(v/v) CO₂를 공급하면서 5일 동안 배양하였다. 이때, 상기 인공해수는 NaCl 30 g/ℓ, KCl 0.66 g/ℓ, MgCl₂·6H₂O 8.48 g/ℓ, CaCl₂·2H₂O 1.9 g/ℓ, MgSO₄·7H₂O 3.07 g/ℓ 및 NaHCO₃ 0.18 g/ℓ를 포함하고, 상기 배양시 형광램프(light intensity: 200 μE/m² s⁻¹)를 사용하여 광량을 조절하였다. 배양이 종료된 후, 배양물을 원심분리하여 테트라셀미스 균주를 수득하고, 이를 건조후 분쇄한 다음, 다시 오븐에서 24시간 동안 건조하여 수득한 테트라셀미스 건조분말을 바이오매스로 준비하였다.

[0033] 실시예 2: 바이오매스를 이용한 바이오폴리올의 합성

- [0034] 상기 실시예 1에서 수득한 바이오매스, PEG#400 및 글리세롤의 혼합물에 황산(산촉매)을 가하여 반응시켜서, 바이오폴리올을 합성하였다.

- [0035] 상기 바이오폴리올의 합성결과에 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상되는, PEG#400 및 글리세롤의 혼합비, 황산 부가량, 바이오매스 부가량, 반응온도 및 반응시간을 서로 다른 조건으로 반응시켜서, 바이오폴리올의 합성수율

을 증가시킬 수 있는 최적화 조건을 결정하고자 하였다.

[0036] 실시예 2-1: PEG#400 및 글리세롤의 혼합비의 최적화

[0037] 반응물 대비 5%(w/w)의 바이오매스, PEG#400 및 글리세롤을 포함하는 반응용매 및 3%(w/w)의 황산을 혼합하고, 150℃에서 60분 동안 폴리를 합성반응을 수행하여, 바이오폴리올을 수득하였다. 이때, 상기 반응용매에 포함된 PEG#400 및 글리세롤의 혼합비(중량비)는 5/5, 6/4, 7/3, 8/2, 9/1 또는 10/0으로 설정하였다. 반응이 종료된 후, 합성된 바이오폴리올의 전환율 및 이의 산가와 수산가를 측정하였다(도 1a 및 1b). 이때, 바이오폴리올의 전환율은 반응전 바이오매스 부가량 대비 반응후 바이오매스 잔량의 비율을 이용하여 측정하고, 산가와 수산가는 각각 공지된 방법(ASTM D4662-08 및 ASTM D4274-05D)에 따라 수행하였다.

[0038] 도 1a는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, PEG#400 및 글리세롤의 혼합비에 따른 바이오매스 전환율의 변화를 나타내는 그래프이고, 도 1b는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, PEG#400 및 글리세롤의 혼합비에 따른 바이오폴리올의 수산가(◆)와 산가(◇)의 변화를 나타내는 그래프이다.

[0039] 도 1a에서 보듯이, PEG#400과 글리세롤의 비율이 5/5에서 6/4로 증가함에 따라 바이오매스 전환율이 79%에서 88%로 증가하였으나, 그 이상으로 PEG#400의 함량비가 증가할 경우에는 바이오매스 전환율에 차이를 나타내지 않음을 확인하였다. 다만, 글리세롤을 포함하지 않는 경우에는 바이오매스의 전환율이 현저하게 감소하였다.

[0040] 또한, 도 1b에서 보듯이, 바이오폴리올의 수산가는 PEG#400의 함량비가 증가할 수록 감소하는 경향을 나타낸 반면, 산가는 일정수준을 유지함을 확인하였다.

[0041] 따라서, 효과적인 바이오매스 전환율을 나타내는 PEG#400과 글리세롤의 비율은 5:5 내지 9:1(w/w)이고, 가장 높은 바이오매스 전환율을 나타내는 PEG#400과 글리세롤의 비율은 6:4(w/w)임을 알 수 있었다.

[0042] 실시예 2-2: 반응온도의 최적화

[0043] 반응물 대비 5%(w/w)의 바이오매스, PEG#400 및 글리세롤을 6:4(w/w)로 포함하는 반응용매 및 3%(w/w)의 황산을 혼합하고, 110 내지 210℃에서 60분 동안 폴리를 합성반응을 수행하여, 바이오폴리올을 수득하였으며, 수득한 바이오폴리올의 전환율 및 이의 산가와 수산가를 측정하였다(도 2a 및 2b).

[0044] 도 2a는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 반응온도에 따른 바이오매스 전환율의 변화를 나타내는 그래프이고, 도 2b는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 반응온도에 따른 바이오폴리올의 수산가(◆)와 산가(◇)의 변화를 나타내는 그래프이다.

[0045] 도 2a에서 보듯이, 110℃에서 170℃로 반응온도가 증가함에 따라 바이오매스 전환율이 55.7%에서 91.7%로 증가하였고, 특히 150℃ 이상의 반응온도에서는 80% 이상의 바이오매스 전환율을 나타내었으나, 170℃ 이상의 반응온도에서는 바이오매스 전환율이 더 이상 증가하지 않고 일정한 수준을 유지함을 확인하였다.

[0046] 또한, 도 2b에서 보듯이, 바이오폴리올의 수산가는 반응온도에 무관하게 일정수준을 유지하는 경향을 나타낸 반면, 산가는 110℃에서 190℃로 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

[0047] 따라서, 효과적인 바이오매스 전환율을 나타내는 반응온도는 150 내지 170℃이고, 가장 높은 바이오매스 전환율을 나타내는 반응온도는 170℃임을 알 수 있었다.

[0048] 실시예 2-3: 산축매 부가량의 최적화

[0049] 반응물 대비 5%(w/w)의 바이오매스, PEG#400 및 글리세롤을 6:4(w/w)로 포함하는 반응용매 및 1 내지 6%(w/w)의

황산을 혼합하고, 170℃에서 60분 동안 폴리올 합성반응을 수행하여, 바이오폴리올을 수득하였으며, 수득한 바이오폴리올의 전환율 및 이의 산가와 수산가를 측정하였다(도 3a 및 3b).

[0050] 도 3a는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 황산의 부가량에 따른 바이오매스 전환율의 변화를 나타내는 그래프이고, 도 3b는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 황산의 부가량에 따른 바이오폴리올의 수산가(◆)와 산가(◇)의 변화를 나타내는 그래프이다.

[0051] 도 3a에서 보듯이, 산촉매로서 사용된 황산의 부가량이 1%에서 3%로 증가함에 따라 바이오매스 전환율이 62.8%에서 91.5%로 증가하였고, 2%의 황산을 부가할 경우에는 약 80%의 바이오매스 전환율을 나타내었으나, 3% 이상의 부가량으로 황산을 가하는 경우에는, 더 이상 바이오매스 전환율이 증가하지 않고 일정한 수준을 유지함을 확인하였다.

[0052] 또한, 도 3b에서 보듯이, 바이오폴리올의 수산가는 황산의 부가량이 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 나타낸 반면, 산가는 급격하게 증가함을 확인하였다.

[0053] 따라서, 효과적인 바이오매스 전환율을 나타내는 황산의 부가량은 2 내지 3%(w/w) 이고, 가장 높은 바이오매스 전환율을 나타내는 황산의 부가량은 3%(w/w)임을 알 수 있었다.

[0054] 실시예 2-4: 바이오매스 부가량의 최적화

[0055] 반응물 대비 2.5 내지 25%(w/w)의 바이오매스, PEG#400 및 글리세롤을 6:4(w/w)로 포함하는 반응용매 및 3%(w/w)의 황산을 혼합하고, 170℃에서 60분 동안 폴리올 합성반응을 수행하여, 바이오폴리올을 수득하였으며, 수득한 바이오폴리올의 전환율 및 이의 산가와 수산가를 측정하였다(도 4a 및 4b).

[0056] 도 4a는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 바이오매스의 부가량에 따른 바이오매스 전환율의 변화를 나타내는 그래프이고, 도 4b는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 바이오매스의 부가량에 따른 바이오폴리올의 수산가(◆)와 산가(◇)의 변화를 나타내는 그래프이다.

[0057] 도 4a에서 보듯이, 바이오매스의 부가량이 2.5%에서 5%로 증가할 경우에는 바이오매스 전환율에 별다른 차이를 나타내지 않았으나, 바이오매스의 부가량이 5%에서 25%로 증가함에 따라 바이오매스 전환율이 91%에서 54%로 급격하게 감소됨을 확인하였으며, 이는 반응용매의 부족으로 인한 것으로 분석되었다.

[0058] 또한, 도 4b에서 보듯이, 바이오폴리올의 수산가는 바이오매스의 부가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸 반면, 산가는 바이오매스의 부가량이 2.5%에서 10%로 증가할 경우에는 감소하는 반면, 바이오매스의 부가량이 10%에서 25%로 증가함에 따라 다시 증가하는 양상을 나타냄을 확인하였다.

[0059] 따라서, 효과적인 바이오매스 전환율을 나타내는 바이오매스의 부가량은 2.5 내지 5%(w/w)이고, 가장 높은 바이오매스 전환율을 나타내는 바이오매스의 부가량은 5%(w/w)임을 알 수 있었다.

[0060] 실시예 2-5: 반응시간의 최적화

[0061] 반응물 대비 5%(w/w)의 바이오매스, PEG#400 및 글리세롤을 6:4(w/w)로 포함하는 반응용매 및 3%(w/w)의 황산을 혼합하고, 170℃에서 5, 10, 30, 60, 90 또는 120분 동안 폴리올 합성반응을 수행하여, 바이오폴리올을 수득하였으며, 수득한 바이오폴리올의 전환율 및 이의 산가와 수산가를 측정하였다(도 5a 및 5b).

[0062] 도 5a는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 반응시간에 따른 바이오매스 전환율의 변화를 나타내는 그래프이고, 도 5b는 바이오매스, 반응용매 및 황산을 반응시켜서 바이오폴리올을 합성하는 공정에 있어서, 반응시간에 따른 바이오폴리올의 수산가(◆)와 산가(◇)의 변화를 나타내는 그래프이다.

[0063] 도 5a에서 보듯이, 반응시작 후 10분만에 바이오매스의 전환율이 약 78%에 달하였으나, 이후 60분이 경과할 때

까지는 바이오매스의 전환율이 천천히 증가하여 최고 91.3%의 전환율을 나타내었으며, 60분 이후에는 더 이상 바이오매스의 전환율이 증가하지 않고 일정수준을 유지함을 확인하였다.

[0064] 또한, 도 5b에서 보듯이, 바이오폴리올의 수산가는 반응시간이 경과함에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내었고, 산가는 반응시간이 경과함에 따라 다소 증가하는 경향을 나타냄을 확인하였다.

[0065] 따라서, 효과적인 바이오매스 전환율을 나타내는 반응시간은 10 내지 60분이고, 가장 높은 바이오매스 전환율을 나타내는 반응시간은 60분임을 알 수 있었다.

[0066] 상기 실시예 2-1 내지 2-5의 결과를 종합하면, 테트라셀미스 균주로부터 유래된 바이오매스로부터 효과적으로 바이오폴리올을 합성하기 위한 조건은 5:5 내지 9:1(w/w)의 PEG#400과 글리세롤의 비율, 150 내지 170℃의 반응 온도, 2 내지 3%(w/w)의 황산 부가량, 2.5 내지 5%(w/w)의 바이오매스 부가량 및 10 내지 60분의 반응시간임을 알 수 있었고, 가장 바람직한 조건은 6:4(w/w)의 PEG#400과 글리세롤의 비율, 170℃의 반응온도, 3%(w/w)의 황산 부가량, 5%(w/w)의 바이오매스 부가량 및 60분의 반응시간임을 알 수 있었다.

[0067] 실시예 3: 바이오 폴리우레탄의 합성

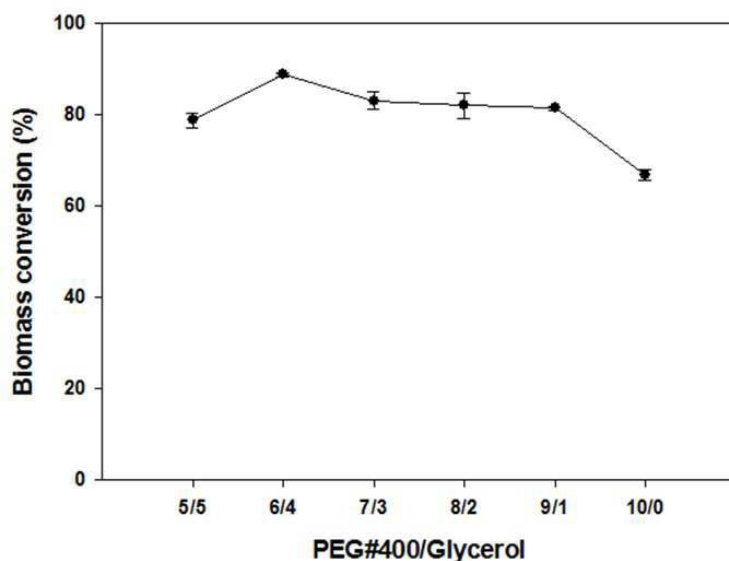
[0068] 상기 실시예 2에서 결정된 조건으로 합성된 바이오폴리올을 사용하여 바이오 폴리우레탄을 합성하였다.

[0069] 구체적으로 상기 바이오폴리올을 가열하고, 일정속도로 교반하면서 1.1 당량의 TDI(toluene diisocyanate)를 가 하여, 바이오 폴리우레탄을 합성하였으며, 상기 합성된 바이오 폴리우레탄을 FTIR 분석을 통해 확인하였다(도 6). 이때, FTIR 분석FTIR spectroscopy (Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA)를 이용하여, 650 내지 4000/cm 주파수영역을 이용한 ATR(attenuated total reflectance) mode에서 수행되었다.

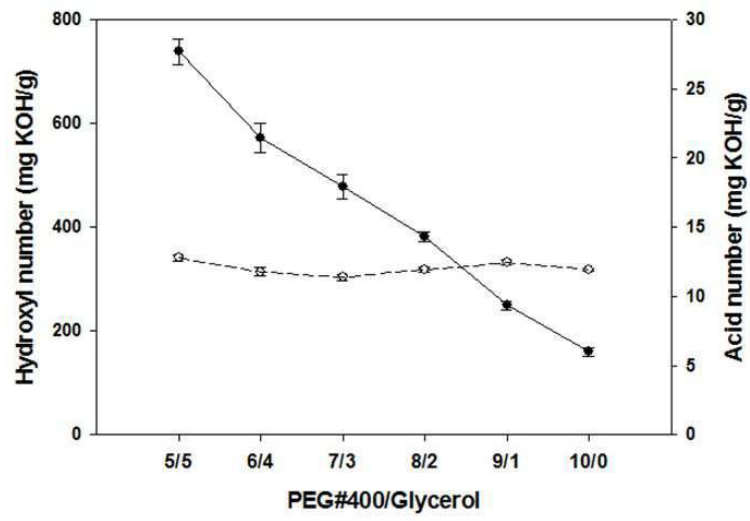
[0070] 도 6은 바이오폴리올과 TDI를 사용하여 바이오 폴리우레탄을 합성하는 공정에 관여하는, 폴리올, TDI 및 폴리우레탄을 대상으로 FTIR 분석을 수행한 결과를 나타내는 그래프이다. 도 6의 FTIR 분석결과로부터 본 발명의 방법으로 합성된 바이오폴리올을 사용하여 바이오 폴리우레탄을 생산할 수 있음을 알 수 있었다.

도면

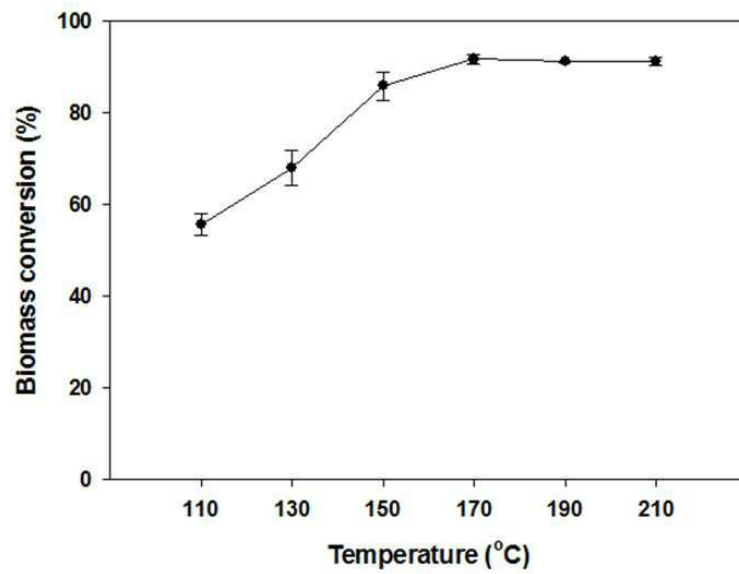
도면1a



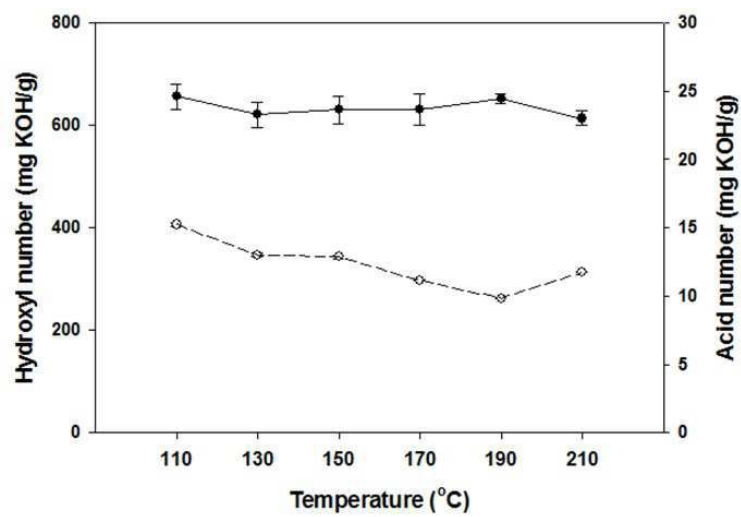
도면1b



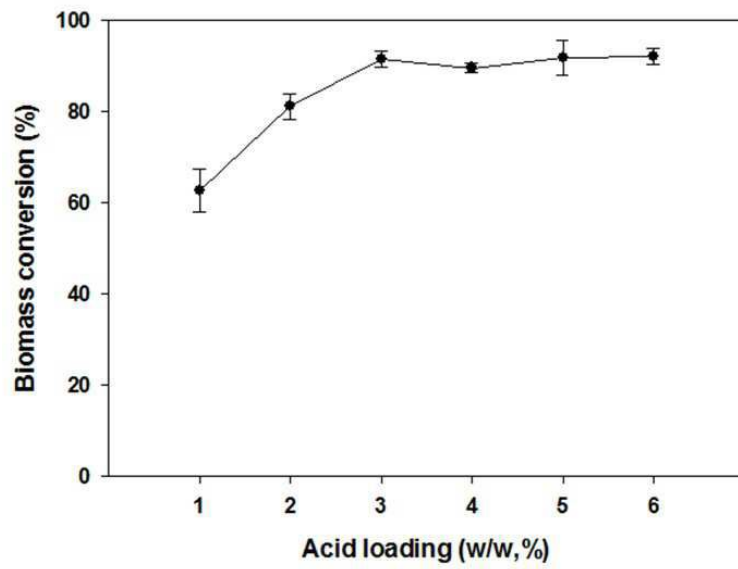
도면2a



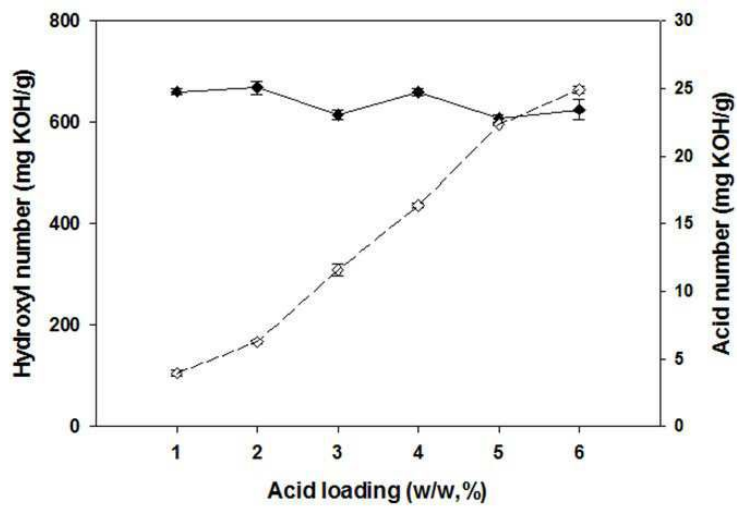
도면2b



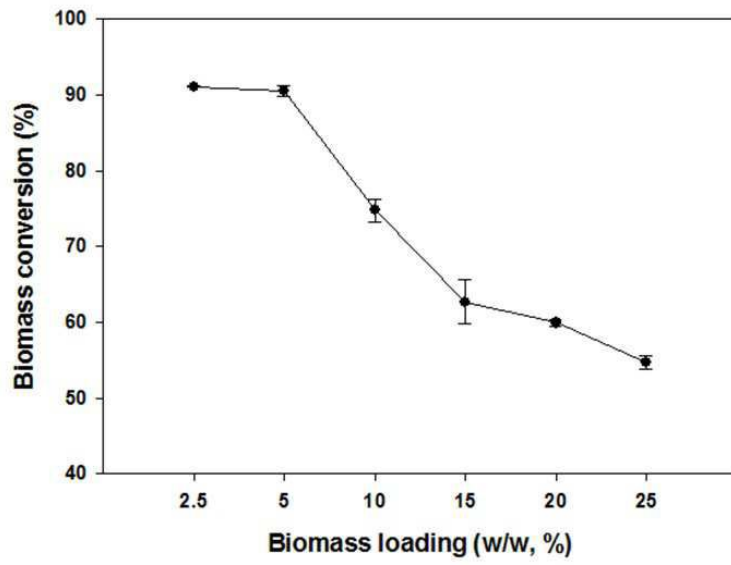
도면3a



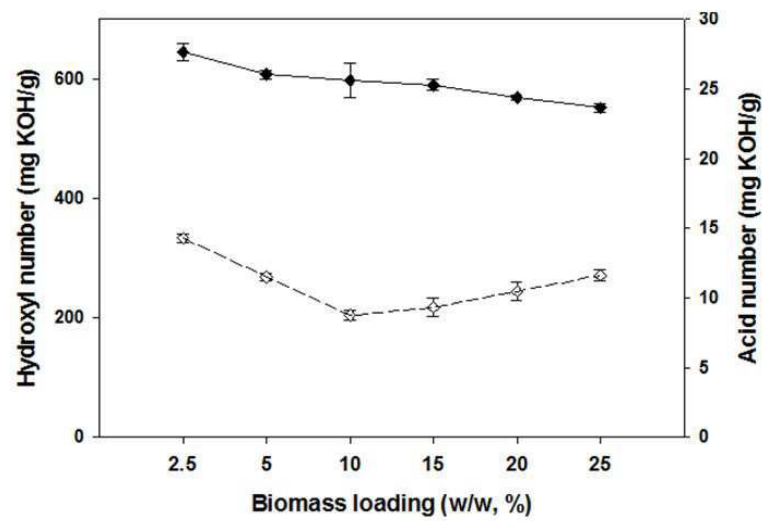
도면3b



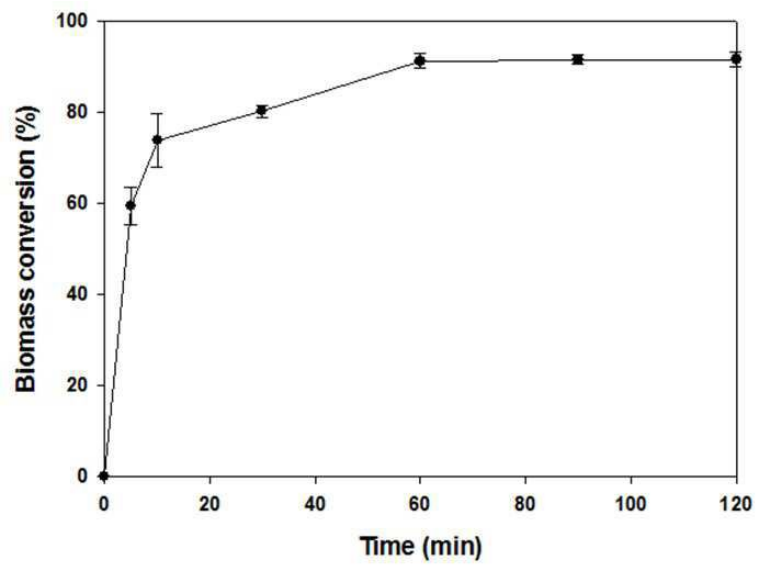
도면4a



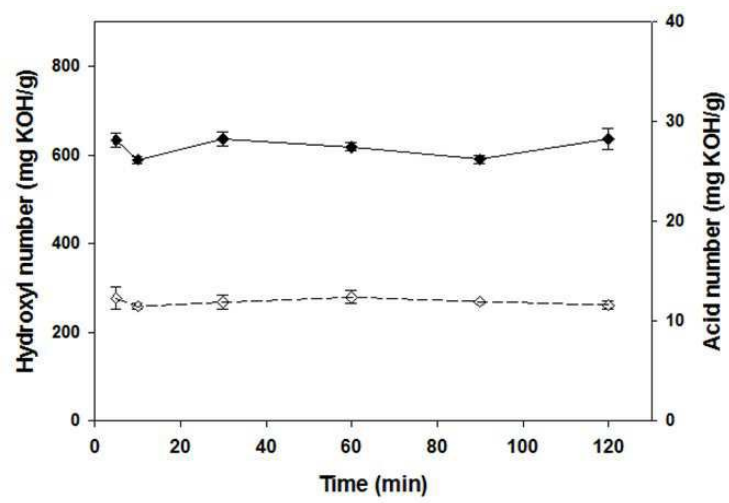
도면4b



도면5a



도면5b



도면6

