

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 7월 6일 (06.07.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/116180 A1

(51) 국제특허분류:

B02C 23/14 (2006.01) *B30B 9/00* (2006.01)
B02C 23/06 (2006.01) *B01D 35/02* (2006.01)
B02C 19/22 (2006.01) *B01D 39/08* (2006.01)
B02C 7/00 (2006.01) *B01D 61/14* (2006.01)
B04B 1/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015509

(22) 국제출원일: 2016년 12월 29일 (29.12.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0188746 2015년 12월 29일 (29.12.2015) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 유주현 (YU, Ju-Hyun); 34053 대전시 유성구 전민로 71, 101 동 402 호, Daejeon (KR). 홍경식 (HONG, Kyung-Sik); 30064 세종시 달빛로 77, 701 동

2102 호, Sejong (KR). 김인철 (KIM, In-Chul); 34022 대전시 유성구 배울 2로 6, 105 동 801 호, Daejeon (KR). 엄인용 (EOM, In-Yong); 34114 대전시 유성구 가정로 141, 창조관 206 호, Daejeon (KR). 정찬덕 (JUNG, Chan-Duck); 34120 대전시 유성구 가정로 65, 106 동 207 호, Daejeon (KR). 송봉근 (SONG, Bong-Keun); 34118 대전시 유성구 가정로 43, 103 동 1203 호, Daejeon (KR).

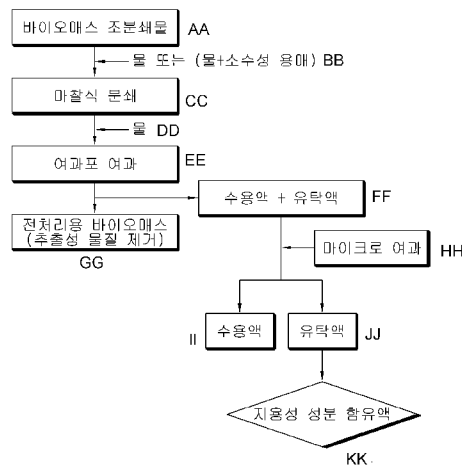
(74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR EFFICIENTLY REMOVING OR RECOVERING EXTRACTABLE COMPONENTS FROM BIOMASS

(54) 발명의 명칭 : 바이오매스로부터 추출성 성분을 효율적으로 제거 혹은 회수하는 방법



AA ... Biomass coarse ground material
BB ... Water or (water + hydrophobic solvent)
CC ... Friction-type grinding
DD ... Water
EE ... Filter cloth filtration
FF ... Aqueous solution + emulsion
GG ... Biomass for pretreatment (removal of extractable material)
HH ... Micro filtration
II ... Aqueous solution
JJ ... Emulsion
KK ... Oil soluble component-containing liquid

(57) Abstract: The present invention relates to a method for simultaneously extracting water soluble components and oil soluble components from biomass by using water and then simply recovering or removing the components with minimal loss of biomass, and an apparatus for implementing the method. The present invention can increase the conversion efficiency of a production process by enabling extractable components of biomass such as oil soluble components and proteins to be rapidly recovered or removed in advance; reduce the production cost through pre-removal of materials which may act as impurities in a final product; and efficiently extract, recover and concentrate oil soluble materials without using expensive organic solvents such as ethyl ether and nucleic acid.

(57) 요약서: 본 발명은 물을 사용하여 바이오매스로부터 수용성 성분 (water soluble components)과 지용성 성분 (oil soluble components)을 동시에 추출한 후 바이오매스의 손실을 최소화하면서도 간단히 회수 혹은 제거할 수 있는 방법과 이 방법을 구현하기 위한 장치에 관한 것이다. 본 발명은 지용성 성분과 단백질 등 바이오매스의 추출성 성분을 사전에 신속하게 회수 혹은 제거할 수 있게 함으로써 제조 공정의 전환 효율을 증대할 수 있으며, 최종산물 내에서 불순물로 작용할 수 있는 물질의 사전 제거로 제조비용을 절감케 하며, 에틸에테르나 헥산 등 값비싼 유기용매를 사용하지 않고도 지용성 물질을 효율적으로 추출, 회수 및 농축할 수 있다.



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를
접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙
48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 바이오매스로부터 추출성 성분을 효율적으로 제거 혹은 회수하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 물을 사용하여 바이오매스로부터 수용성 성분(water soluble components)과 지용성 성분(oil soluble components)을 동시에 추출한 후 바이오매스의 손실을 최소화하면서도 간단히 회수 혹은 제거할 수 있는 방법에 대한 것이다.
- [2] 보다 상세하게는 바이오매스 조분쇄물에 물 또는 물과 소수성 용매를 함께 첨가 후 마찰을 수행하여 수용성 성분의 용해와 지용성 성분을 유화 용출을 통한 수용액과 유탁액의 혼합액을 포함하는 바이오매스의 곤죽 제조단계; 상기 바이오매스의 곤죽 제조단계를 거쳐 곤죽의 형태가 된 바이오매스 조분쇄물로부터 전처리용 바이오매스와 추출성 성분이 함유된 수용액과 유탁액의 혼합액을 분리하는 혼합액 분리단계; 상기 혼합액으로부터 수용액과 유탁액을 분리하는 유탁액 분리단계; 및 분리된 유탁액으로부터 지용성 성분 함유액을 분리하는 지용성 성분 함유액 분리단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 추출성 성분을 회수하는 방법에 대한 것이다.
- [3]
- [4] 본 출원은 2015년 12월 29일에 출원된 한국 특허출원 제10-2015-0188746호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [5] 석유와 석탄 등 최근 인류가 일상생활을 유지하기 위해 늘 사용하고 있는 화석연료는 그 매장량이 유한하여 경기의 사이클에 따라 수요와 공급가가 급등락하고 있다. 이러한 화석연료의 급격한 가격 변동은 산업 전반에 지대한 영향을 미치므로 이를 재생 가능한 자원으로 대체하고자 많은 노력과 투자가 이루어지고 있다. 그 예로써 목질계 바이오매스를 원료로 하는 수송용 연료로서의 바이오알콜의 상용화를 들 수 있으며, 이미 미국을 비롯한 여러 나라에서 상업적 생산이 시작되었다. 여기에 사용되는 목질계 바이오매스 자원은 주로 옥수수 줄기, 밀짚, 사탕수수대 등이지만, 팜 공과방(empty fruit bunch of oil palm), 억새, 갈대, 알팔파, 버드나무 교잡종, 포플라 교잡종 등을 포함하면 거의 모든 식물로 확대될 수 있다. 최근에는 이러한 목질계 바이오매스를 원료로 하여 모든 바이오화학물질을 발효 공학적으로 생산할 수 있는 발효당을 산업용 원료 수준으로 제조하기 위한 기술 개발이 붐몰을 이루고 있다.
- [6] 이러한 바이오매스 중 동남아시아에서 가장 중요한 바이오매스 자원의 하나로

평가되는 팜 공과방과 팜 과육 섬유(palm pressed fiber)는 팜유를 일부 가지고 있는데, 이 팜 부산물을 원료로 하여 바이오알콜 혹은 발효당을 제조하고자 할 때 이러한 지용성 성분은 분쇄기, 고압반응기 및 효소당화장비 등 사용하는 기계의 표면에 엉겨 붙어서 지속적인 사용을 어렵게 하고, 목표 물질의 수율을 저하할 뿐만 아니라 곰팡이나 박테리아 등 이를 이용하려고 하는 미생물에 쉽게 오염되는 등 많은 문제를 유발한다. 이러한 문제로 인하여 전처리에 수산화나트륨 등 알칼리를 사용하여 비누화 반응을 촉진하는 등 적용 기술을 제한하는 경우도 있는 것으로 알려져 있다(Hyunjin Jeon et al., 2014, Bioresource Technology). 또한, 바이오매스가 함유하는 추출성 성분은 바이오 알콜이나 발효당을 제조할 때 효소의 활성을 저하시키거나 최종 목적물 속에서 불순물로 작용하는 등 장애물로 작용하는 경우가 많다(Chan-Duck Jung et al., 2013, Bioresource Technology). 특히, 효소의 작용성을 높이기 위해 약품을 사용하거나 고온에서 수행하는 전처리 과정에서 발생하는 헤미셀룰로오스 가수분해물을 원료로 하여 부가가치가 높은 응용제품을 제조하고자 할 때 이러한 추출성 물질은 분리 정제에 많은 비용을 유발한다.

- [7] 한편, 바이오매스로 이용될 수 있는 여러 가지 식물은 줄기와 잎, 뿌리 속에 스스로의 생장과 번식을 위하여 많은 기능성 물질을 함유하는데, 이들 중 많은 것들은 물에 잘 녹지 않지만 식물유나 소수성 용매에는 잘 녹는 특성을 가지고 있다. 특히, 팜 공과방이나 팜 과육 섬유 등 팜오일 제조 부산물은 상기 기능성 물질 혹은 각종 비타민류를 다량 함유하고 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 물질들은 적당한 방법으로 추출하고 정제함으로써 공업용 원료화 할 경우 바이오매스가 가지고 있는 셀룰로오스 등 구조적 성분보다 부가가치가 훨씬 높아서 바이오매스 산업의 수익성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 평가된다(Chantal Bergeron et al., 2012, Biorefinary Co-Products, Wiley).
- [8] 통상적으로 식물체로부터 추출성 성분을 추출하는 데에는 과량의 온수 혹은 끓는 물에 원료를 담그고 일정시간 교반한 후 압착 추출하는 가장 기초적인 방법부터 초임계 이산화탄소를 이용하는 기술까지 매우 다양한 방법이 사용될 수 있다. 지용성 성분을 추출하는 데에는 에틸에테르나 헥산과 같은 소수성 용매를 이용하는 것이 일반적이지만, 바이오에탄올 혹은 발효당의 제조를 위해 사용되는 연간 수만 톤 내지 수십만 톤에 이르는 바이오매스로부터 추출성 성분을 회수하기 위해 이러한 추출 방법을 사용하는 것은 비용 면에서 바람직하지 않다.
- [9] 한편, 바이오매스를 분쇄하여 발효 생성물 또는 유용한 물질을 제조하는 종래기술 중에는 셀룰로오스계 바이오매스의 분쇄와 효소 혼합을 동시에 수행하는 장치 및 방법에 관한 대한민국 공개특허 제10-2015-0117598호에 기계적 마찰을 이용하고 습식으로 바이오매스를 분쇄하는 기술이 기재되어 있기는 하나, 이는 단순히 바이오매스를 분쇄함과 동시에 효소를 혼합하는 장치에 불과한 것이고, 바이오매스로부터 발효 생성물의 제조에 있어서 고상 및

액상을 분리하는 기술에 관한 대한민국 공개특허 제10-2015-0117598호는 발효 생성물에서 고액을 분리하는 기술에 불과한 것이며, 리그노셀룰로오스계 바이오매스로부터 수지 원료를 제조하는 방법에 관한 일본 공개특허 특개2013-163796호는 분쇄된 바이오매스와 물을 혼합하여 슬러리화한 후 고온 고압으로 처리하여 가용성 수지를 제조하는 기술에 불과한 것으로, 바이오매스로부터 수용성 성분과 지용성 성분을 효과적으로 추출하는 방법에 대하여는 기재하고 있지 않다.

- [10] 본 발명의 발명자들은 식물유를 소량 함유하는 바이오매스를 먼저, 물에 적신 다음 물리적으로 비벼주거나 마찰시키면 아주 짧은 시간 내에 바이오매스가 수화되면서 수용성 성분 대부분이 물에 녹아 용출되고, 이와 동시에 식물유도 유화되어 물속에 방출되며, 이때 식물유 유탁액은 여러 가지 지용성 성분을 함유하게 되는 특성을 이용하여, 물만으로 바이오매스의 수용성 성분과, 식물유를 포함한 지용성 성분을 동시에 추출할 수 있으며, 이렇게 하여 생성된 유탁입자는 크기가 매우 작아 수용액과 함께 구멍이 큰 여과포를 통과할 수 있다는 사실에 착안하여 본 발명의 기술을 완성하게 되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 따라서 본 발명은 물을 주 추출용매로 사용하여 바이오매스가 함유하는 수용성 성분과 식물유를 포함한 지용성 성분을 동시에 추출한 다음 바이오매스의 손실을 최소화하면서도 추출된 성분을 손쉽게 분리 회수 혹은 제거할 수 있는 방법과, 이 방법을 구현할 수 있는 추출 장비 및 그 사용 기술을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 식물유를 함유하는 바이오매스에 물을 가하여 적시고, 기계적으로 마찰시킴으로써 수용성 성분 함유 수용액과, 지용성 성분을 함유하는 식물유를 유탁액 형태로 추출한 다음 유탁입자가 통과할 수 있는 여과포로 여과함으로써 고체 바이오매스로부터 바이오매스의 손실을 최소화하면서도 수용성 성분, 지용성 성분 및 식물유를 동시에 경제적으로 제거 혹은 회수하는 방법을 제공한다.
- [13] 또한, 본 발명은 식물유를 거의 함유하지 않는 바이오매스에 물과 함께 소량의 소수성 용매를 가하고 기계적으로 마찰시킴으로써 수용성 성분을 함유하는 수용액과, 지용성 성분을 함유하는 유탁액 형태로 추출한 다음 여과함으로써 고체 바이오매스로부터 수용성 성분과 지용성 성분을 동시에 경제적으로 회수 혹은 제거하는 기술을 제공한다.
- [14] 또한, 본 발명은 지용성 성분이 유탁액 형태로 신속하게 유화되게 하기 위해 물에 적신 바이오매스를 마찰식 분쇄기로 마찰 분쇄하고, 방출된 유탁액이 통과할 수 있는 여과 장치를 사용하여 유탁액을 회수한 후 유탁액이 통과할 수 없는 여과장치를 이용하여 유탁액을 농축하는 장치와 그 사용 기술을 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명의 방법으로 물을 사용하여 바이오매스로부터 수용성 성분과 지용성 성분을 동시에 추출하고 회수 혹은 제거하는 방법은 바이오매스를 바이오에탄올 혹은 말효당으로 전환하고자 할 때 지용성 성분과 단백질 등 바이오매스의 추출성 성분을 사전에 신속하게 회수 혹은 제거할 수 있게 함으로써 제조 공정의 전환 효율을 증대할 수 있으며, 최종산물 내에서 불순물로 작용할 수 있는 물질의 사전 제거로 목적물의 제조비용을 절감케 하며, 에틸에테르나 헥산 등 값비싼 유기용매를 사용하지 않고도 지용성 물질을 효율적으로 추출, 회수 및 농축할 수 있다.
- [16] 또한, 물을 주 추출용매로 하여 바이오매스로부터 수용성 성분과 지용성 성분을 빠른 속도로 수용액과 유탁액 형태로 추출한 후 바이오매스의 손실을 최소화할 수 있는 방법으로 추출성 성분을 바이오매스 입자와 분리하여 회수 혹은 제거함으로써 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌 등 바이오매스의 구조적 주성분(structural components)을 더 가공하기에 좋은 바이오매스로 제조하는 동시에 부가가치가 높은 유용물질 제조용 중간원료를 경제적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 본 발명의 일 구현 예에 따른 바이오매스로부터 수용성 성분과 지용성 성분을 동시에 간편하게 추출 제거한 후 추가로 지용성 성분을 고농도로 회수하는 방법의 공정도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [18] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본원 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [19]
- [20] 본 명세서의 전반에 걸쳐 사용되는 용어인 "지용성 성분"은 바이오매스에 존재하는 물보다는 통상적인 의미의 식물유를 포함하는 소수성 용매 등에 용해도가 우수한 화학물질을 의미하는 것으로, 본 명세서에 기재된 팜 공과방(empty fruit bunch), 팜 과육 섬유(palm pressed fiber), 옥수수 줄기, 해바라기 줄기, 억새(miscanthus), 알파파(alfafa), 레드클로버 등의 모든 바이오매스에 존재하는 지용성 성분의 대표적인 것으로는 카로틴류, 토코페롤 및 토코트리에놀과 같은 지용성 비타민, 콜레스테롤, 콜레칼시페롤 및 에르고칼시페롤 등 각종 스테롤 등의 기능성 물질을 포함하는 의미이다.
- [21] 또한, 본 발명에서 "식물유"라 함은 팜 공과방이나 팜 과육 섬유에 함유되어 있는 팜 오일과, 지용성 성분의 추출을 위해 소수성 용매의 한 종류로서 사용할

수 있는 콩기름, 옥수수 기름, 해바라기 기름, 유채 기름 등 상온에서 액체인 모든 식물성 지방을 의미한다.

- [22] 또한, 본 발명에서 "유탁액(emulsion)"이라 함은 "두 액체를 혼합할 때 한쪽 액체가 미세한 입자로 되어 다른 액체 속에 분산되어 있는 계"를 의미하는 것으로 대표적인 예로는 물과 기름의 유탁액으로 물 속에 기름이 분산한 O/W형 에멀션과, 기름 속에 물이 분산한 W/O형 에멀션으로 구분될 수 있고, 통상의 "고체와 액체의 혼합물 또는 미세한 고체입자가 물속에 현탁된 현탁액(suspension)"으로 정의되는 슬러리(slurry)와는 기술적으로 다른 의미이고, 본원 발명의 "바이오매스 곤죽"은 바이오매스 조분쇄물에 물 또는 물과 소수성 용매를 함께 첨가 후 마찰을 수행하여 수용성 성분의 용해와 지용성 성분을 유화 용출을 통한 수용액과 유탁액의 혼합액 및 바이오매스 입자로 구성되는 것으로 의미하며 일반적으로 물을 추가하여 바이오매스를 분쇄함으로써 제조되어 수용성 쥬스와 바이오매스로 구성되는 슬러리(slurry) 또는 현탁액(suspension)과는 기술적으로 다른 의미이다.

[23]

- [24] 본 발명은 바이오매스 조분쇄물에 물 또는 물과 소수성 용매를 함께 첨가 후 마찰을 수행하여 수용성 성분의 용해와 지용성 성분을 유화 용출을 통한 수용액과 유탁액의 혼합액을 포함하는 바이오매스의 곤죽 제조단계; 상기 바이오매스의 곤죽 제조단계를 거쳐 곤죽의 형태가 된 바이오매스 조분쇄물로부터 전처리용 바이오매스와 추출성 성분이 함유된 수용액과 유탁액의 혼합액을 분리하는 혼합액 분리단계; 상기 혼합액으로부터 수용액과 유탁액을 분리하는 유탁액 분리단계; 및 분리된 유탁액으로부터 지용성 성분 함유액을 분리하는 지용성 성분 함유액 분리단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 추출성 성분을 회수하는 방법에 대한 것이다.

- [25] 보다 구체적으로 본 발명은 식물유를 소량 함유하는 바이오매스, 혹은 식물유를 함유하지 않지만 소수성 용매에 녹을 수 있는 유용 성분을 함유하는 바이오매스를 대상으로 한다. 먼저, 식물유를 소량 함유하는 바이오매스로서 팜 공과방(empty fruit bunch)과 팜 과육 섬유(palm pressed fiber)를 들 수 있다. 본 발명에 사용한 팜 공과방은 약 5%, 팜 과육 섬유는 약 6%의 팜유와 각종 지용성 성분을 함유하고 있는데, 문헌에 의하면 이러한 지용성 성분 중에는 각종 카로틴류, 토코페롤 및 토코트리엔올과 같은 지용성 비타민, 콜레스테롤 등 많은 기능성 물질들이 있다. 식물유를 함유하지 않지만 소수성 용매에 녹을 수 있는 유용 성분을 함유하는 바이오매스는 옥수수 줄기, 해바라기 줄기, 억새(miscanthus), 알팔파, 레드클로버 등 대부분의 바이오매스를 들 수 있다. 이러한 바이오매스 중 팜 공과방이나 팜 과육 섬유는 팜유를 소량 함유하므로 파쇄된 그대로 원료로 사용할 수 있으며, 그 외의 식물유를 거의 함유하지 않는 바이오매스는 미리 혹은 추출 과정에서 식물유 등의 소수성 용매를 소량 첨가하여 혼합한 후 원료로 사용할 수도 있다.

- [26] 본 발명에서 상기 바이오매스의 곤죽 제조단계에서 첨가되는 물은 연수 또는 비이온수(탈이온수)를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 본 발명에서 바이오매스가 함유하는 식물유를 포함한 지용성 성분을 추출하는데 사용되는 용매는 단순한 물이며, 수용성 염을 많이 함유하지 않아 지용성 성분의 유화에 큰 영향을 미치지 않는 연수가 바람직하다. 바이오매스가 함유하는 수용성 성분과 지용성 성분을 더 많이 녹여내기 위해 온수를 사용할 수 있으며, 온수의 온도는 추출기가 압력에 견딜 수 있다면 바이오매스 중의 헤미셀룰로오스가 가수분해되어 용출되기 시작하는 140 °C 이하의 온도 내에서 특별한 제약이 없다.
- [27]
- [28] 본 발명에서 상기 바이오매스의 곤죽 제조단계에서 물과 함께 첨가될 수 있는 소수성 용매는 식물유(plant oil), 광물유(petroleum oil) 또는 지방족 알콜(fatty alcohol)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [29] 보다 구체적으로 본 발명에서 식물유를 함유하지 않는 바이오매스로부터 지용성 성분의 추출을 촉진하기 위해 첨가하는 소수성 용매는 상온 혹은 100 °C 이하에서 액상을 유지할 수 있는 식물유(plant oil), 광물유(petroleum oil) 및 지방족 알콜(fatty alcohol)이다. 보다 구체적으로는 본 발명에는 팜유, 콩기름, 옥수수 기름, 카놀라유 등 저렴하면서도 상업적으로 유통되는 모든 식물유와, 옥타놀, 데카놀, 라우릴 알콜, 올레일 알콜 등 지방족 알콜이 사용될 수 있다. 이러한 소수성 용매는 유화성을 증진하기 위해 유화제를 함유할 수 있으며, 바이오매스와의 혼합성을 증진하기 위해 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 아세토니트릴, 아세톤, 테트라하이드로퓨란 등 유기용매를 추가로 함유할 수 있다.
- [30] 본 발명에서 식물유를 함유하지 않는 바이오매스로부터 지용성 성분을 추출하기 위해 바이오매스에 소수성 용매를 소량 첨가하는 경우 그 양은 바이오매스 중량의 0.1 내지 10% 정도가 좋고, 추출 효율과 경제성을 고려할 때 0.1 내지 5%가 바람직하다.
- [31] 본 발명에서 식물유를 함유하지 않는 바이오매스로부터 지용성 성분을 추출하기 위해 바이오매스에 소수성 용매를 소량 첨가하는 경우 바이오매스와 미리 혼합하거나 추출 과정에서 첨가하여 사용할 수 있으며, 이 때 바이오매스의 수분 함량은 크게 한정되지 않는다.
- [32] 본 발명에서 수용성 성분과 지용성 성분을 동시에 추출할 바이오매스는 수분함량과 분쇄도에 제약이 없다. 즉, 마른 상태나 젖은 상태의 바이오매스 모두 사용이 가능하며, 파쇄된 형태나 조분쇄된 형태의 바이오매스 모두 사용이 가능하다.
- [33]
- [34] 본 발명에서 상기 바이오매스의 곤죽 제조단계는 바이오매스 조분쇄물을 싱글 스크루 익스트루더(single screw extruder) 또는 트윈 스크루 익스트루더(twin

screw extruder) 중 어느 하나 이상의 조합을 이용하여 마찰식 분쇄를 수행할 수 있다.

- [35] 보다 구체적으로 본 발명에서 바이오매스로부터 추출성 성분을 신속하고 효율적으로 추출하기 위해 사용할 수 있는 마찰식 분쇄기는 물에 적셔진 상태에서 바이오매스를 자르지 않고 짓이기거나 센 힘으로 문질러서 찢을 수 있는 것으로, 트윈 스크루 익스트루더(twin screw extruder), 싱글 스크루 익스트루더(single screw extruder) 및 디스크 밀(disc mill) 등을 들 수 있다. 이 중 신속성과 효율성으로 볼 때 트윈 스크루 익스트루더와 디스크 밀이 바람직하며, 바이오매스에 물 혹은 물과 소수성 용매의 공급이 용이한 트윈 스크루 익스트루더가 더욱 바람직하다.

- [36] 본 발명에서 바이오매스로부터 추출성 성분을 신속하고 효율적으로 추출하기 위해 마찰식 분쇄기로 트윈 스크루 익스트루더를 사용할 때 마찰 효과를 극대화하기 위한 스크루 조합이 바람직하며, 여기에는 다수의 니딩 블록과 믹싱 스크루의 조합이 더욱 바람직하다.

[37]

- [38] 본 발명에서 상기 혼합액 분리단계는 필터 프레스(filter press), 벨트 프레스(belt press), 스크루 프레스(screw press) 및 원심탈수기(centrifugal dehydrator) 중 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 이용하여 바이오매스 추출액과 전처리용 바이오매스를 분리하는 것일 수 있고, 상기 추출액 분리단계에서는 여과포를 이용한 여과를 추가로 수행할 수 있다.

- [39] 보다 구체적으로 본 발명에서 마찰식 분쇄에 의해 지용성 성분을 함유하는 식물유가 수용성 성분 수용액과 함께 유화되어 나온 바이오매스 곤죽으로부터 수용액과 유탁액을 동시에 회수하는 데에는 유탁입자가 통과할 수 있는 크기의 구멍을 가진 거름망을 가진 장치가 사용될 수 있다. 마찰식 분쇄에 의해 만들어진 유탁입자는 그 크기를 특별히 한정할 수 없지만, 보통 직경이 수십 미크론 이하(예를 들어 20 미크론 이하)이다. 따라서, 이러한 크기의 유탁입자가 통과할 수 있는 메시, 스크린 혹은 필터를 가진 장치가 바람직하다. 그 예로서, 필터 프레스(filter press), 벨트 프레스(belt press), 스크루 프레스(screw press) 및 원심탈수기(centrifugal dehydrator) 등을 들 수 있다. 이 중 필터 프레스, 벨트 프레스 및 원심탈수기는 여과포의 선택이 자유로워서 유탁입자를 통과시키면서 바이오매스 입자의 손실률을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 에너지 소모량도 크지 않아서 바이오매스의 고액분리에 바람직하다. 반면, 스크루 프레스는 거름망의 눈의 크기가 보통 0.15 mm 이상이어서 유탁입자가 통과할 수 있지만 미세한 바이오매스 입자까지 통과할 수 있으므로 바이오매스의 손실이 많다. 따라서 이 스크루 프레스를 사용하여 고액분리를 수행한 경우에는 거름망을 이용한 바이오매스의 회수를 위해 추출물을 다시 필터 프레스나 벨트 프레스, 원심탈수기로 처리하는 과정을 추가하는 것이 바람직하다. 원심분리기는 바이오매스의 대부분을 침전시키고 유탁액의 대부분은 상층부에 띄울 수

있으므로 유탁입자의 분리에 효과가 있지만 충분한 분리에 시간이 필요하여 전기에너지의 소모량이 크다. 따라서 이 원심분리기를 사용하여 고액분리를 수행한 경우에는 짧은 시간 동안 가동하여 큰 바이오매스 입자를 가라앉히고 미세입자가 떠있는 상정액을 다시 필터 프레스나 원심탈수기로 처리하는 과정을 추가하는 것이 바람직하다.

[40]

[41] 본 발명에서 상기 수용액과 유탁액의 혼합물로부터 유탁액의 분리 단계에는 정밀여과(microfiltration)를 수행할 수 있고, 상기 분리된 유탁액으로부터 지용성 성분 함유액 분리단계는 분리된 유탁액에 유기용매를 추가하여 혼합한 후 정밀여과(microfiltration) 또는 원심분리를 수행할 수 있으며, 상기 유기용매는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 아세토니트릴, 아세톤, 테트라하이드로퓨란 등 주로 수용성 유기용매로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[42] 보다 구체적으로 상기와 같이 바이오매스로부터 수용액과 유탁액 형태로 회수한 추출물은 바이오매스 중의 수용성 성분과 지용성 성분의 대부분을 함유하면서 입자가 큰 바이오매스와 분리된 상태가 된다. 본 발명은 이 대량의 추출물을 수용액과 고농도 유탁액으로 분리 회수하는 방법을 제공한다. 즉, 추출물을 추가로 정밀여과(microfiltration)하여 맑은 수용액과, 미세한 바이오매스 입자와 함께 고농도로 농축된 지용성 물질 함유 유탁액으로 추가 분획한다.

[43] 본 발명에서 분획한 지용성 물질을 다량 함유하는 고농도 유탁액은 이후 추가 정제를 위해 용매를 가하여 녹인 다음 원심분리 혹은 정밀여과에 의해 바이오매스 입자를 분리 제거할 수 있다. 이때 사용하는 용매는 물과 혼합될 수 있는 유기용매로서 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 아세토니트릴, 아세톤, 테트라하이드로퓨란 등의 수용성 유기용매가 적합하며, 지용성 성분 중 목표로 하는 성분의 용해도가 높은 용매를 특히 선별하여 사용할 수 있다. 또한, 이때 분리 공정에 상기 정밀여과기와 원심분리기 등을 사용할 수 있다.

[44]

[45] 상기와 같이 본 발명은 바이오매스가 함유하는 수용성 물질과 지용성 물질을 물을 용매로 신속하게 효율적으로 추출, 회수 혹은 제거하기 위해 바이오매스를 다단계에 걸쳐 가공하는 방법을 제공하며, 이를 단계별로 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다. 즉, 본 발명은

[46] 1) 조분쇄 상태의 바이오매스에 물을 가하고 마찰식 분쇄에 의해 수용성 성분과 지용성 성분을 동시에 추출하는 단계;

[47] 2) 곤죽 상태의 바이오매스로부터 수용액과 유탁액을 함께 분리, 회수 혹은 제거하는 단계로 이루어진 바이오매스로부터 추출성 물질을 제거하는 방법을 제공한다.

[48] 또한, 본 발명은

- [49] 3) 바이오매스로부터 분리 회수된 추출물로부터 큰 부피의 수용액과 소량의 고농도 유탁액-미세 바이오매스 입자 혼합물로 분리하는 단계;
- [50] 4) 유탁액과 미세 바이오매스 혼합물로부터 지용성 성분을 소량의 용액 형태로 분리 회수하는 단계로 이루어진, 바이오매스로부터 지용성 물질을 경제적으로 회수하는 방법을 추가로 제공한다.
- [51]
- [52] 본 발명의 단계 1에서 마찰식 분쇄로 바이오매스로부터 수용성 성분과 지용성 성분을 모두 효과적으로 추출하기 위해서는 바이오매스로부터 지용성 성분이 쉽게 유화 용출될 수 있도록 충분한 양의 물을 사용하는 것이 중요하며, 이때 바이오매스와 물의 비율은 1:3 내지 1:20 범위일 수 있다. 바이오매스를 물리적으로 마찰하여 조직을 와해시키는 동시에 수용성 성분과 지용성 성분을 효율적으로 유화 용출시키기 위해서는 바이오매스와 물의 적절한 비율을 유지해야 하는데, 물의 비율이 너무 작으면 용매 효과가 감소하고, 물의 비율이 너무 커지면 바이오매스 간 마찰력이 감소하여 충분한 유화 에너지를 제공할 수 없다. 따라서, 마찰식 분쇄기 내에서 수용성 성분과 지용성 성분의 추출에는 1:3 내지 1:10, 바람직하게는 1:3 내지 1:6의 바이오매스와 물의 비율을 사용하고, 이후 수용액과 유탁액의 회수 직전에 충분한 양의 물을 추가하는 방법이 바람직하다. 또한, 마찰식 분쇄기 내에서 바이오매스의 신속한 수화와 조직 와해, 수용성 성분의 용해와 지용성 성분의 유화 용출을 촉진하기 위해 온수를 사용하는 것이 좋으며, 압력을 통제할 수 있는 경우 그 온도는 바이오매스 중의 헤미셀룰로오스가 가수분해되기 시작하는 온도인 140 °C를 초과하지 않는 것이 바람직하다.
- [53] 본 발명의 단계 1에서 바이오매스의 추출에 마찰식 분쇄기로서 트윈 스크루익스트루더를 사용하는 경우 마찰력을 극대화하면서도 분쇄 효과를 최소화하기 위해 적절한 수의 니딩 블록(kneading block)과 믹싱 스크루(mixing screw)의 조합이 바람직하다. 스크루의 조합은 바이오매스의 종류 및 기계의 크기와 밀접한 관계가 있지만 실험적으로 측정한 추출 효율이 극대가 되는 범위 내에서 분쇄도를 최소화하는 것이 후속 공정에서 바이오매스의 소실율을 줄이기 위해 바람직하다.
- [54]
- [55] 본 발명의 단계 2는 곤죽 상태의 바이오매스로부터 수용액과 유탁액을 함께 분리 회수하는 단계인데, 추출성 성분의 회수율을 극대화하기 위해 먼저 곤죽에 충분한 양의 물을 가하여 혼합한다. 이때 필요한 물의 양은 추출물의 회수 방법과 목표 회수율에 따라 조절할 수 있다. 즉, 추출물의 90%를 회수하고자 하면서 고액분리 후 고형물의 수분함량이 50%가 되는 경우 고형물의 10배 상당량의 물을 곤죽에 포함되도록 물을 추가하고 혼합하면 된다.
- [56] 고액분리에 사용하는 기기로 상기 언급한 바와 같이 필터 프레스(filter press), 벨트 프레스(belt press), 원심탈수기(centrifugal dehydrator), 스크루 프레스(screw

press) 및 원심분리기(centrifuge) 등을 들 수 있다. 필터 프레스, 벨트 프레스 및 원심탈수기는 단독으로 사용할 수 있지만, 스크루 프레스와 원심분리기는 상기 기술한 바와 같이 필터 프레스, 벨트 프레스 및 원심탈수기와 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 필터 프레스, 벨트 프레스 및 원심탈수기는 고형분을 잡기 위해서 다양한 크기의 구멍을 가지는 여과포를 사용하므로 유탁입자의 통과가 자유로우면서도 바이오매스 입자는 통과시키지 않도록 여과포의 구멍크기를 알맞게 선정하여야만 한다. 본 발명에서는 수용액과 유탁액은 통과시키면서 그보다 큰 바이오매스 입자는 잡을 수 있는 구멍을 가진 여과포를 사용하여야 하는데, 직경이 5 내지 50 미크론인 여과포가 바람직하며, 특히 5 내지 15 미크론의 여과포가 더욱 바람직하다.

[57] 본 발명의 단계 1과 단계 2로써 지용성 성분을 함유하는 바이오매스로부터 수용성 성분과 지용성 성분을 동시에 추출 회수 혹은 제거함으로써 후속 전처리에 이은 효소당화 및 발효 공정을 원활하게 수행할 수 있게 되지만, 본 발명은 이렇게 회수한 지용성 성분을 보다 부가가치가 높은 물질을 제조하는 데 사용할 수 있도록 중간 원료로 가공하는 방법을 추가로 제공한다.

[58]

[59] 즉, 본 발명의 단계 3은 바이오매스로부터 분리 회수된 추출물을 다시 대부분의 수용액과 소량의 고농도 유탁액/미세 바이오매스 입자 혼합물로 분리하는 단계이다. 이 단계에서는 수용액만 통과시키고, 유탁입자와 바이오매스 입자는 걸러낼 수 있는 여과장치를 이용할 수 있다. 여기에 가장 적합한 기기는 마이크로미터 이하의 미세공극을 가지는 정밀여과장치이며, 공극의 크기가 0.01 미크론 내지 0.1 미크론인 정밀여과장치가 바람직하다.

[60]

[61] 본 발명의 단계 4는 유탁액과 미세 바이오매스 혼합물로부터 지용성 성분을 소량의 용액 형태로 분리 회수하는 단계로, 유탁액과 바이오매스 혼합물에 알콜 등의 수용성 용매를 가하여 녹인 다음 다시 정밀여과 혹은 원심분리하는 공정이다. 단계 3에서 얻어진 유탁액은 지용성 성분 이외에도 아직 수용성 성분과 바이오매스 미세입자를 함유하고 있으며, 종종 많은 거품으로 이루어져 있다. 여기에 수용성 용매를 가하고 혼합하면 유탁계는 파괴되어 바이오매스 입자를 함유하는 물층과 지용성 물질을 함유하는 지용성 성분층으로 분리되고, 수용성 용매를 더욱 가하면 미세한 바이오매스 입자만 남긴 채 모두 용해된다. 이후 정밀여과 혹은 원심분리로 바이오매스를 제거함으로써 지용성 성분을 함유하는 용액을 얻게 된다.

[62] 이 지용성 성분을 함유하는 용액은 이후 흡착 크로마토그래피(adsorption chromatography) 등 통상적인 분리 정제 기술을 적용하여 카로텐, 토코페롤 등의 고부가가치 물질을 제조하는데 이용될 수 있다.

[63]

[64] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단,

하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[65]

[66] 실시예 1. 트윈 스크루익스트루더와 필터 프레스를 이용한 팜 공과방으로부터 수용성 성분과 지용성 성분의 동시 제거 혹은 회수

[67] 커팅밀(한국분체기계 제품, 한국)을 사용하여 풍건 상태의 팜 공과방(empty fruit bunch of oil palm, 인도네시아 산, 코린도 그룹 제공)을 파쇄하였다. 트윈 스크루익스트루더(TEK 40 MHS, 에스엠플라텍 제품, 한국)에 니딩 블록과 믹싱 스크루를 혼합하여 넣고 블록 온도를 섭씨 50도로 설정한 다음 분당 100회전의 속도로 운전하였다. 이 기계에 건조중량 4 kg의 팜 공과방을 투입하면서 비이온수를 가하여 마찰 분쇄하였다. 이때 건조 바이오매스와 물의 비율을 1:4로 유지하였다. 트윈 스크루익스트루더로부터 배출된 바이오매스 혼합물에 바이오매스 건조중의 6배량에 해당하는 비이온수를 추가하고 혼합하였다. 이것을 15 마이크론 여과포가 장착된 필터 프레스(랩 테스트용, 태영필트레이션, 한국)에 넣고 여과하여 수용성 성분과 지용성 성분을 대부분 제거한 젖은 상태의 바이오매스를 얻었다. 바이오매스 중의 추출성 성분 잔류율을 측정하기 위해 젖은 바이오매스를 동결건조한 후 상온에 하루 동안 두어 자연스럽게 수분이 평형에 도달하도록 하였다. 미국 NREL의 연구실 표준분석법에 맞게 105 °C 건조기를 이용하여 수분함량을 측정하였다. 이 시료 5 g(건조중량)을 속시렛(Soxhlet) 용 뿔(thimble)에 넣고 물과 에탄올을 용매로 순차적으로 추출하였다. 추출물 무게를 측정하여 원시료 대비 수용성 성분과 지용성 성분비를 산출한 다음 표 1에 나타내었다. 유탁액과 미세 바이오매스를 포함하는 추출물 1 kg을 동결 건조하여 고형분을 조제하였다. 이 고형분 중 5 g을 취하여 속시렛 용 뿔에 넣고 물과 에탄올을 용매로 순차적으로 추출하였다. 추출 후 뿔에 남은 양을 중량으로 평가하여 바이오매스 잔류율로 환산한 후 표 2에 나타내었다. 나머지 유탁액과 미세 바이오매스를 포함하는 추출물을 정밀여과용 막모듈(DFU-0407, Deerfos 제품, 한국)이 장착된 여과장치를 사용하여 여과하였다. 여과 후 여과기를 통과하지 못한 거품을 포함한 부분을 회수하고 무게를 측정하였다. 그 무게만큼의 아세톤을 가하여 녹이고 여과하여 지용성 성분이 고농도로 함유된 용액을 제조하였다.

[68] 이와 동일한 방법으로 팜 과육섬유(palm pressed fiber)로부터 추출성 성분을 제거하고, 얻은 바이오매스의 추출성 성분 비율을 상기와 같이 조사한 후 그 결과를 표 1에 표시하였다. 추출물의 바이오매스 함유율을 상기와 같이 측정하고 표 2에 나타내었다. 또한, 나머지 유탁액과 미세 바이오매스를 포함하는 추출물은 정밀여과용 막모듈이 장착된 여과장치를 사용하여 여과하였다. 여과 후 여과기를 통과하지 못한 거품을 포함한 부분을 회수하고 무게를 측정하였다. 그 무게만큼의 아세톤을 가하여 녹이고 여과하여 지용성 성분이 고농도로 함유된 용액을 제조하였다.

[69]

[70] 실시예 2. 디스크 타입 분쇄기와 원심 탈수기를 이용한 팜 공과방으로부터 수용성 성분과 지용성 성분의 동시 제거 혹은 회수

[71] 건조 상태의 팜 공과방 분쇄물(5 mm 이하) 1 kg에 비이온수 3 리터를 가하여 적셨다. 이 시료를 디스크 타입 분쇄기(laboratory disc mill, Andritz 제품, 미국)에 투입하고 2,000 rpm으로 리파이닝하였다. 분쇄물에 바이오매스 건조중의 6배량에 해당하는 비이온수를 추가하고 혼합하였다. 이 혼합물을 35 미크론 여과포가 장착된 원심 탈수기(peeler type centrifuge, (주)화인 제품, 한국)로 여과하여 수용성 성분과 지용성 성분을 대부분 제거한 젖은 상태의 바이오매스를 얻었다. 바이오매스 중의 추출성 성분 잔류율을 측정하기 위해 젖은 바이오매스를 동결건조한 후 상온에 하루 동안 두어 자연스럽게 수분이 평형에 도달하도록 하였다. 미국 NREL의 연구실 표준분석법에 맞게 105 °C 건조기를 이용하여 수분함량을 측정하였다. 이 시료 5 g(건조중)을 속시렛 용 뎀블(thimble)에 넣고 물과 에탄올을 용매로 순차적으로 추출하였다. 추출물 무게를 측정하여 원시료 대비 수용성 성분과 지용성 성분비를 산출한 다음 표 1에 나타내었다. 유탁액과 미세 바이오매스를 포함하는 추출물 1 kg을 동결 건조하여 고형분을 조제하였다. 이 고형분 중 5 g을 취하여 속시렛 용 뎀블에 넣고 물과 에탄올을 용매로 순차적으로 추출하였다. 추출 후 뎀블에 남은 양을 중량으로 평가하여 바이오매스 잔류율로 환산한 후 표 2에 나타내었다. 나머지 유탁액과 미세 바이오매스를 포함하는 추출물은 정밀여과용 막모듈이 장착된 여과장치를 사용하여 여과하였다. 여과 후 여과기를 통과하지 못한 거품을 포함한 부분을 회수하고 무게를 측정하였다. 그 무게만큼의 아세톤을 가하여 녹이고 여과하여 지용성 성분이 고농도로 함유된 용액을 제조하였다.

[72]

[73] 실시예 3. 트윈 스크루 익스트루더와 필터 프레스를 이용한 옥수수 줄기로부터 수용성 성분과 지용성 성분의 동시 제거 혹은 회수

[74] 커팅밀(한국분체기계 제품, 한국)을 사용하여 풍건 상태의 옥수수 줄기(찰옥4호, 한국)를 파쇄하였다. 트윈 스크루 익스트루더(TEK 40 MHS, 에스엠플라텍 제품, 한국)에 니딩 블록과 믹싱 스크루를 혼합하여 넣고 블록 온도를 섭씨 50도로 설정한 다음 분당 100회전의 속도로 운전하였다. 이 기계에 건조중량 4 kg의 옥수수 줄기를 투입하면서 옥수수 기름과 비이온수를 가하여 마찰 분쇄하였다. 이때 건조 바이오매스, 옥수수 기름 및 물의 비율을 1:0.05:4로 유지하였다. 트윈 스크루 익스트루더로부터 배출된 바이오매스 혼합물에 바이오매스 건조중의 6배량에 해당하는 비이온수를 추가하고 혼합하였다. 이것을 15 미크론 여과포가 장착된 필터 프레스(랩 테스트용, 태영필트레이션, 한국)에 넣고 여과하여 수용성 성분과 지용성 성분을 대부분 제거한 젖은 상태의 바이오매스를 얻었다. 바이오매스 중의 추출성 성분 잔류율을 측정하기 위해 젖은 바이오매스를 동결건조한 후 상온에 하루 동안 두어 자연스럽게 수분이

평형에 도달하도록 하였다. 미국 NREL의 연구실 표준분석법에 맞게 105 °C 건조기를 이용하여 수분함량을 측정하였다. 이 시료 5 g(건조중)을 속시렛 용 뎀블(thimble)에 넣고 물과 에탄올을 용매로 순차적으로 추출하였다. 추출물 무게를 측정하여 원시료 대비 수용성 성분과 지용성 성분비를 산출한 다음 표 1에 나타내었다. 유탁액과 미세 바이오매스를 포함하는 추출물 1 kg을 동결 건조하여 고형분을 조제하였다. 이 고형분 중 5 g을 취하여 속시렛 용 뎀블에 넣고 물과 에탄올을 용매로 순차적으로 추출하였다. 추출 후 뎀블(thimble)에 남은 양을 중량으로 평가하여 바이오매스 잔류율로 환산한 후 표 2에 나타내었다. 나머지 유탁액과 미세 바이오매스를 포함하는 추출물은 정밀여과용 막모듈이 장착된 여과장치를 사용하여 여과하였다. 여과 후 여과기를 통과하지 못한 거품을 포함한 부분을 회수하고 무게를 측정하였다. 그 무게만큼의 아세톤을 가하여 녹이고 여과하여 지용성 성분이 고농도로 함유된 용액을 제조하였다.

[75]

[76] 비교예 1. 바이오매스의 조성 분석

[77] 팜 공과방(empty fruit bunch), 팜 과육섬유 및 옥수수 줄기 분쇄물(20 메시 이하)을 각각 5 g씩(건조중) 취하여 속시렛 용 뎀블(thimble)에 넣고 물과 에탄올을 용매로 순차적으로 추출하였다. 추출물 무게를 측정하여 원시료 대비 수용성 성분과 지용성 성분비를 산출한 다음 표 3에 나타내었다.

[78]

[79] 비교예 2. 온수를 이용한 팜 공과방으로부터 추출성 물질의 제거

[80] 팜 공과방 분쇄물(20 메시 이하) 1 kg(건조중)을 5 리터용 광목자루에 넣고 입구를 묶은 다음 50 °C의 물 20 리터가 담겨있는 전기온수기(명보산업 제품, 한국)에 넣어 12 시간 동안 추출하였다. 자루를 꺼내어 짤순이에 넣고 1 시간 동안 탈수하였다. 상기 과정을 1회 더 반복한 후 45 °C 열풍건조기에 넣어 48 시간 건조하였다. 이 바이오매스의 추출성 성분 잔류율을 상기 실시예 1에서와 같이 측정하고 그 결과를 표 3에 표시하였다.

[81]

[82] 하기 표 1에는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 추출성 성분 제거 후 바이오매스의 조성을 나타내었다.

[83] [표1]

구성성분(%)	실시예 1		실시예 2	실시예 3
	팜 공과방	팜 과육섬유	팜 공과방	옥수수 줄기
수용성 성분	1.3	1.9	2.3	2.5
지용성 성분	0.6	0.8	1.1	0.3
불용성 성분	98.1	97.3	96.6	97.3
계	100	100	100	100

[84]

[85] 하기 표 2에는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 추출 과정 중 바이오매스 손실율을 나타내었다.

[86] [표2]

처리 구분	실시예 1		실시예 2	실시예 3
	팜 공과방	팜 과육섬유	팜 공과방	옥수수 줄기
바이오매스 손실율(%)	0.8	0.7	1.2	0.5

[87]

[88] 하기 표 3에는 본 발명의 비교예 1과 비교예 2의 팜 공과방, 팜 과육섬유, 옥수수 줄기의 원료 바이오매스의 조성을 나타내었다.

[89] [표3]

구성성분(%)	비교예 1			비교예 2
	팜 공과방	팜 과육섬유	옥수수 줄기	팜 공과방
수용성 성분	10.6	15.1	20.0	1.2
지용성 성분	4.8	6.4	1.1	4.8
불용성 성분	84.6	78.5	78.9	94.0
계	100	100	100	100

[90]

[91] 상기 표 1의 실시예 1과 2에서와 같이 팜 공과방과 팜 과육섬유의 수용성 성분과 지용성 성분비는 비교예 1의 원시료 조성에 비해 현저히 작아졌고, 반면에 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 이루어진 불용성 성분의 비율은 96% 이상으로 본 발명의 추출성 제거 방법이 얼마나 효과적인지 알 수 있다. 그러나 온수로 추출한 팜 공과방은 비교예 2와 같이 수용성 성분은 크게 감소하였지만, 지용성 성분은 비율은 거의 변함이 없을 만큼 지용성 성분의 추출 제거에 효과가 없었다.

- [92] 식물유가 거의 함유되어 있지 않아서 지용성 유용 성분 추출을 위해 옥수수 기름을 첨가하였던 실시예 3은 추출 후 지용성 성분의 비율이 1.1%에서 0.3%로 줄어서 효과가 있다는 것을 알 수 있다.
- [93] 반면에, 추출 과정에서 추출물로 유실된 바이오매스의 양은 매우 적어서 전체 바이오매스 건조중량의 1% 내외인 것을 알 수 있으며, 특히 마찰식 분쇄기로 트윈 스크루 익스트루더를 사용하는 것이 바이오매스 손실률을 저감하는 데 효과적인 것을 알 수 있다

산업상 이용가능성

- [94] 본 발명은 바이오매스를 바이오에탄올 혹은 발효당으로 전환하고자 할 때 지용성 성분과 단백질 등 바이오매스의 추출성 성분을 사전에 신속하게 회수 혹은 제거할 수 있게 함으로써 제조 공정의 전환 효율을 증대할 수 있으며, 최종산물 내에서 불순물로 작용할 수 있는 물질의 사전 제거로 목적물의 제조비용을 절감케 하며, 에틸에테르나 헥산 등 값비싼 유기용매를 사용하지 않고도 지용성 물질을 효율적으로 추출, 회수 및 농축할 수 있다.
- [95] 또한, 추출성 성분을 바이오매스 입자와 분리하여 회수 혹은 제거함으로써 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌 등 바이오매스의 구조적 주성분(structural components)을 더 가공하기에 좋은 바이오매스로 제조하는 동시에 부가가치가 높은 유용물질 제조용 중간원료를 경제적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

청구범위

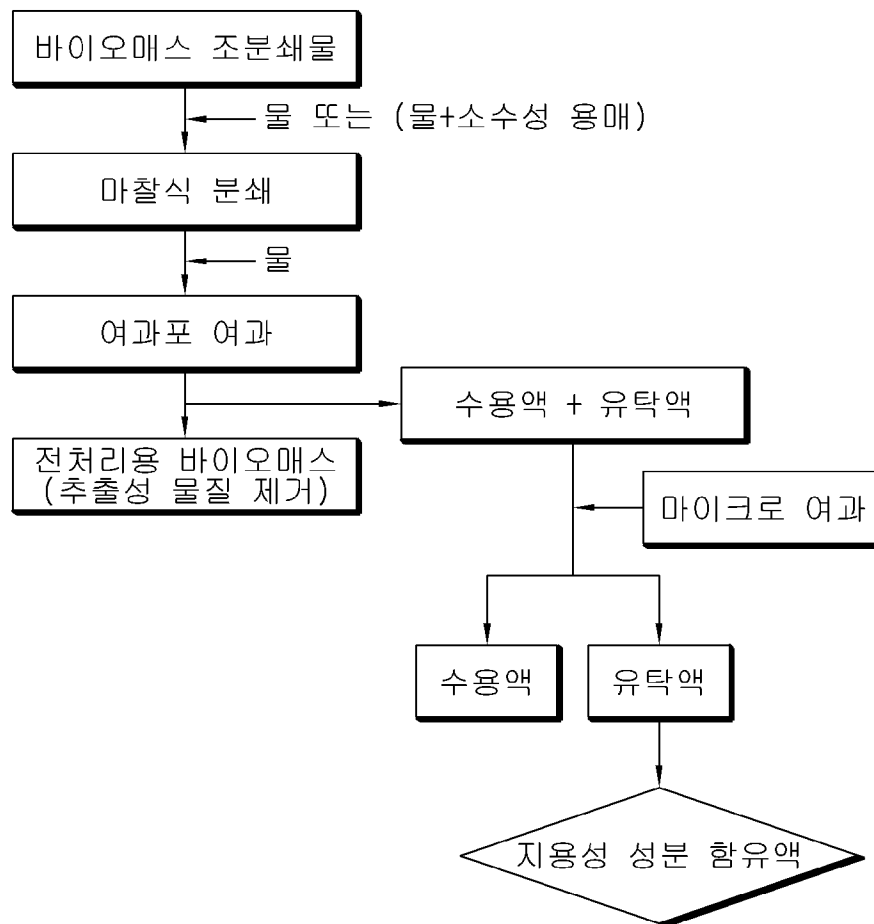
- [청구항 1] 바이오매스 조분쇄물에 물 또는 물과 소수성 용매를 함께 첨가 후 마찰을 수행하여 수용성 성분의 용해와 지용성 성분을 유화 용출을 통한 수용액과 유탁액의 혼합액을 포함하는 바이오매스의 곤죽 제조단계; 상기 바이오매스의 곤죽 제조단계를 거쳐 곤죽의 형태가 된 바이오매스 조분쇄물로부터 전처리용 바이오매스와 추출성 성분이 함유된 수용액과 유탁액의 혼합액을 분리하는 혼합액 분리단계; 상기 혼합액으로부터 수용액과 유탁액을 분리하는 유탁액 분리단계; 및 분리된 유탁액으로부터 지용성 성분 함유액을 분리하는 지용성 성분 함유액 분리단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 추출성 성분을 회수하는 방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 바이오매스의 곤죽 제조단계에서 첨가되는 물은 연수 또는 비이온수인 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 추출성 성분을 회수하는 방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 바이오매스의 곤죽 제조단계에서 물과 함께 첨가되는 소수성 용매는 식물유(plant oil), 광물유(petroleum oil) 또는 지방족 알콜(fatty alcohol)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 추출성 성분을 회수하는 방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 바이오매스의 곤죽 제조단계는 바이오매스 조분쇄물을 싱글 스크루 익스트루더(single screw extruder), 또는 트윈 스크루 익스트루더(twin screw extruder) 중 어느 하나 이상의 조합을 이용하여 마찰을 수행하는 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 추출성 성분을 회수하는 방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 혼합액 분리단계는 필터 프레스(filter press), 벨트 프레스(belt press), 스크루 프레스(screw press) 및 원심탈수기(centrifugal dehydrator) 중 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 이용하여 혼합액과 전처리용 바이오매스를 분리하는 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 추출성 성분을 회수하는 방법.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 혼합액 분리단계는 여과포를 이용한 여과를 추가로 수행하는 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 추출성 성분을 회수하는 방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 유탁액 분리단계는 정밀여과(microfiltration)와 원심분리(centrifugation) 중 어느 한 가지를 수행하는 것을 특징으로 하는

바이오매스로부터 추출성 성분을 회수하는 방법.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 지용성 성분 함유액 분리단계는 분리된 유탁액에 유기용매를
추가한 후 정밀여과(microfiltration) 또는 원심분리를 수행하는 것을
특징으로 하는 바이오매스로부터 추출성 성분을 회수하는 방법.

[청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 유기용매는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 아세토니트릴,
아세톤, 테트라하이드로퓨란의 수용성 유기용매로 이루어지는 군에서
선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 추출성
성분을 회수하는 방법.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/015509**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B02C 23/14(2006.01)i, B02C 23/06(2006.01)i, B02C 19/22(2006.01)i, B02C 7/00(2006.01)i, B04B 1/00(2006.01)i, B30B 9/00(2006.01)i, B01D 35/02(2006.01)i, B01D 39/08(2006.01)i, B01D 61/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B02C 23/14; A23K 3/02; A23K 1/14; C13K 1/02; C07D 303/32; A23L 17/60; C12P 19/02; B01J 19/08; B02C 23/06; B02C 19/22; B02C 7/00; B04B 1/00; B30B 9/00; B01D 35/02; B01D 39/08; B01D 61/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: biomass, pulverization, friction, separation, mixing, fat-soluble component isolation, solvent, filtering bleb

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-517825 A (2B BIOTEC. AG.) 03 June 2003 See abstract; paragraphs [0030], [0042]-[0060]; claims 1-2; and figures 1-2.	1-9
Y	KR 10-1070846 B1 (AMICOGEN CO., LTD.) 06 October 2011 See abstract; paragraphs [0070]-[0072]; and claims 1, 8.	1-9
Y	JP 2006-136263 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 01 June 2006 See abstract; and paragraphs [0020]-[0024].	3
Y	KR 10-2015-0127039 A (XYLECO, INC.) 16 November 2015 See abstract; and claims 36-39.	6
A	KR 10-2011-0119071 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 November 2011 See the entire document.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 APRIL 2017 (26.04.2017)

Date of mailing of the international search report

27 APRIL 2017 (27.04.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/015509

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2003-517825 A	03/06/2003	EP 1110461 A1	27/06/2001
		EP 1239740 A1	18/09/2002
		EP 1239740 B1	17/08/2005
		US 2003-0096044 A1	22/05/2003
		WO 01-45523 A1	28/06/2001
KR 10-1070846 B1	06/10/2011	KR 10-2010-0030895 A	19/03/2010
JP 2006-136263 A	01/06/2006	JP 5126728 B2	23/01/2013
KR 10-2015-0127039 A	16/11/2015	EP 2888035 A1	01/07/2015
		EP 2888605 A1	01/07/2015
		EP 2888744 A1	01/07/2015
		EP 2890470 A1	08/07/2015
		EP 2890488 A1	08/07/2015
		EP 2890489 A1	08/07/2015
		EP 2890786 A1	08/07/2015
		EP 2890795 A1	08/07/2015
		EP 2890796 A1	08/07/2015
		EP 2890797 A1	08/07/2015
		EP 2890798 A1	08/07/2015
		EP 2890803 A1	08/07/2015
		EP 2890805 A1	08/07/2015
		EP 2890806 A1	08/07/2015
		EP 2890844 A1	08/07/2015
		EP 2897475 A2	29/07/2015
		EP 2983503 A1	17/02/2016
		JP 2015-532204 A	09/11/2015
		JP 2015-534073 A	26/11/2015
		JP 2016-500558 A	14/01/2016
		JP 2016-500559 A	14/01/2016
		JP 2016-510690 A	11/04/2016
		JP 2016-510691 A	11/04/2016
		JP 2016-511206 A	14/04/2016
		JP 2016-512161 A	25/04/2016
		JP 2016-512162 A	25/04/2016
		JP 2016-514958 A	26/05/2016
		JP 2016-514959 A	26/05/2016
		JP 2016-515043 A	26/05/2016
		JP 2016-516017 A	02/06/2016
		JP 2016-516398 A	09/06/2016
		JP 2016-517267 A	16/06/2016
		JP 2016-517268 A	16/06/2016
		KR 10-2015-0067143 A	17/06/2015
		KR 10-2015-0067144 A	17/06/2015
		KR 10-2015-0067146 A	17/06/2015
		KR 10-2015-0070115 A	24/06/2015
		KR 10-2015-0126830 A	13/11/2015
		KR 10-2015-0126831 A	13/11/2015

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/015509

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		KR 10-2015-0127042 A	16/11/2015
		KR 10-2015-0127043 A	16/11/2015
		KR 10-2015-0127047 A	16/11/2015
		KR 10-2015-0127049 A	16/11/2015
		KR 10-2015-0127050 A	16/11/2015
		KR 10-2015-0127051 A	16/11/2015
		KR 10-2015-0127588 A	17/11/2015
		KR 10-2015-0127590 A	17/11/2015
		KR 10-2015-0129670 A	20/11/2015
		US 2014-0095245 A1	03/04/2014
		US 2014-0209093 A1	31/07/2014
		US 2014-0284203 A1	25/09/2014
		US 2014-0284205 A1	25/09/2014
		US 2014-0284277 A1	25/09/2014
		US 2014-0284494 A1	25/09/2014
		US 2014-0284495 A1	25/09/2014
		US 2014-0284501 A1	25/09/2014
		US 2014-0286714 A1	25/09/2014
		US 2014-0287469 A1	25/09/2014
		US 2014-0287470 A1	25/09/2014
		US 2014-0318969 A1	30/10/2014
		US 2015-0272371 A1	01/10/2015
		US 2015-0279618 A1	01/10/2015
		US 2015-0284907 A1	08/10/2015
		US 2015-0287487 A1	08/10/2015
		US 2015-0361457 A1	17/12/2015
		US 2015-0368684 A1	24/12/2015
		US 2016-0222476 A1	04/08/2016
		US 2016-0232999 A1	11/08/2016
		US 2016-0307728 A1	20/10/2016
		US 2016-0358744 A1	08/12/2016
		US 9251486 B2	02/02/2016
		US 9334518 B2	10/05/2016
		US 9371550 B2	21/06/2016
		US 9388442 B2	12/07/2016
		US 9435076 B2	06/09/2016
		US 9455118 B1	27/09/2016
		US 9464334 B2	11/10/2016
		US 9499939 B2	22/11/2016
		US 9556496 B2	31/01/2017
		WO 2014-059113 A1	17/04/2014
		WO 2014-059131 A1	17/04/2014
		WO 2014-059133 A2	17/04/2014
		WO 2014-059133 A3	17/07/2014
		WO 2014-059140 A1	17/04/2014
		WO 2014-134717 A1	12/09/2014
		WO 2014-138535 A1	12/09/2014
		WO 2014-138540 A1	12/09/2014
		WO 2014-138543 A1	12/09/2014
		WO 2014-138545 A1	12/09/2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/015509

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		WO 2014-138548 A1	12/09/2014
		WO 2014-138549 A1	12/09/2014
		WO 2014-138550 A1	12/09/2014
		WO 2014-138551 A1	12/09/2014
		WO 2014-138553 A1	12/09/2014
		WO 2014-138594 A1	12/09/2014
		WO 2014-138598 A1	12/09/2014
		WO 2014-138600 A1	12/09/2014
KR 10-2011-0119071 A	02/11/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B02C 23/14(2006.01)i, B02C 23/06(2006.01)i, B02C 19/22(2006.01)i, B02C 7/00(2006.01)i, B04B 1/00(2006.01)i, B30B 9/00(2006.01)i, B01D 35/02(2006.01)i, B01D 39/08(2006.01)i, B01D 61/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B02C 23/14; A23K 3/02; A23K 1/14; C13K 1/02; C07D 303/32; A23L 17/60; C12P 19/02; B01J 19/08; B02C 23/06; B02C 19/22; B02C 7/00; B04B 1/00; B30B 9/00; B01D 35/02; B01D 39/08; B01D 61/14

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 바이오매스, 분쇄, 마찰, 분리, 혼합, 지용성 성분 분리, 용매, 여과포

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2003-517825 A (2B BIOTEC AG) 2003.06.03 요약; 단락 [0030], [0042]-[0060]; 청구항 1-2; 및 도면 1-2 참조.	1-9
Y	KR 10-1070846 B1 (아미코젠주식회사) 2011.10.06 요약; 단락 [0070]-[0072]; 및 청구항 1, 8 참조.	1-9
Y	JP 2006-136263 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 2006.06.01 요약; 및 단락 [0020]-[0024] 참조.	3
Y	KR 10-2015-0127039 A (질레코 인코포레이티드) 2015.11.16 요약; 및 청구항 36-39 참조.	6
A	KR 10-2011-0119071 A (한국과학기술연구원) 2011.11.02 전체 문헌 참조.	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 04월 26일 (26.04.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 04월 27일 (27.04.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



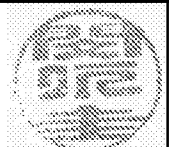
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2003-517825 A	2003/06/03	EP 1110461 A1	2001/06/27
		EP 1239740 A1	2002/09/18
		EP 1239740 B1	2005/08/17
		US 2003-0096044 A1	2003/05/22
		WO 01-45523 A1	2001/06/28
KR 10-1070846 B1	2011/10/06	KR 10-2010-0030895 A	2010/03/19
JP 2006-136263 A	2006/06/01	JP 5126728 B2	2013/01/23
KR 10-2015-0127039 A	2015/11/16	EP 2888035 A1	2015/07/01
		EP 2888605 A1	2015/07/01
		EP 2888744 A1	2015/07/01
		EP 2890470 A1	2015/07/08
		EP 2890488 A1	2015/07/08
		EP 2890489 A1	2015/07/08
		EP 2890786 A1	2015/07/08
		EP 2890795 A1	2015/07/08
		EP 2890796 A1	2015/07/08
		EP 2890797 A1	2015/07/08
		EP 2890798 A1	2015/07/08
		EP 2890803 A1	2015/07/08
		EP 2890805 A1	2015/07/08
		EP 2890806 A1	2015/07/08
		EP 2890844 A1	2015/07/08
		EP 2897475 A2	2015/07/29
		EP 2983503 A1	2016/02/17
		JP 2015-532204 A	2015/11/09
		JP 2015-534073 A	2015/11/26
		JP 2016-500558 A	2016/01/14
		JP 2016-500559 A	2016/01/14
		JP 2016-510690 A	2016/04/11
		JP 2016-510691 A	2016/04/11
		JP 2016-511206 A	2016/04/14
		JP 2016-512161 A	2016/04/25
		JP 2016-512162 A	2016/04/25
		JP 2016-514958 A	2016/05/26
		JP 2016-514959 A	2016/05/26
		JP 2016-515043 A	2016/05/26
		JP 2016-516017 A	2016/06/02
		JP 2016-516398 A	2016/06/09
		JP 2016-517267 A	2016/06/16
		JP 2016-517268 A	2016/06/16
		KR 10-2015-0067143 A	2015/06/17
		KR 10-2015-0067144 A	2015/06/17
		KR 10-2015-0067146 A	2015/06/17
		KR 10-2015-0070115 A	2015/06/24
		KR 10-2015-0126830 A	2015/11/13
		KR 10-2015-0126831 A	2015/11/13

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2015-0127042 A	2015/11/16
KR 10-2015-0127043 A	2015/11/16
KR 10-2015-0127047 A	2015/11/16
KR 10-2015-0127049 A	2015/11/16
KR 10-2015-0127050 A	2015/11/16
KR 10-2015-0127051 A	2015/11/16
KR 10-2015-0127588 A	2015/11/17
KR 10-2015-0127590 A	2015/11/17
KR 10-2015-0129670 A	2015/11/20
US 2014-0095245 A1	2014/04/03
US 2014-0209093 A1	2014/07/31
US 2014-0284203 A1	2014/09/25
US 2014-0284205 A1	2014/09/25
US 2014-0284277 A1	2014/09/25
US 2014-0284494 A1	2014/09/25
US 2014-0284495 A1	2014/09/25
US 2014-0284501 A1	2014/09/25
US 2014-0286714 A1	2014/09/25
US 2014-0287469 A1	2014/09/25
US 2014-0287470 A1	2014/09/25
US 2014-0318969 A1	2014/10/30
US 2015-0272371 A1	2015/10/01
US 2015-0279618 A1	2015/10/01
US 2015-0284907 A1	2015/10/08
US 2015-0287487 A1	2015/10/08
US 2015-0361457 A1	2015/12/17
US 2015-0368684 A1	2015/12/24
US 2016-0222476 A1	2016/08/04
US 2016-0232999 A1	2016/08/11
US 2016-0307728 A1	2016/10/20
US 2016-0358744 A1	2016/12/08
US 9251486 B2	2016/02/02
US 9334518 B2	2016/05/10
US 9371550 B2	2016/06/21
US 9388442 B2	2016/07/12
US 9435076 B2	2016/09/06
US 9455118 B1	2016/09/27
US 9464334 B2	2016/10/11
US 9499939 B2	2016/11/22
US 9556496 B2	2017/01/31
WO 2014-059113 A1	2014/04/17
WO 2014-059131 A1	2014/04/17
WO 2014-059133 A2	2014/04/17
WO 2014-059133 A3	2014/07/17
WO 2014-059140 A1	2014/04/17
WO 2014-134717 A1	2014/09/12
WO 2014-138535 A1	2014/09/12
WO 2014-138540 A1	2014/09/12
WO 2014-138543 A1	2014/09/12
WO 2014-138545 A1	2014/09/12

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		WO 2014-138548 A1	2014/09/12
		WO 2014-138549 A1	2014/09/12
		WO 2014-138550 A1	2014/09/12
		WO 2014-138551 A1	2014/09/12
		WO 2014-138553 A1	2014/09/12
		WO 2014-138594 A1	2014/09/12
		WO 2014-138598 A1	2014/09/12
		WO 2014-138600 A1	2014/09/12
KR 10-2011-0119071 A	2011/11/02	없음	