



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0118598
(43) 공개일자 2013년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 29/94 (2006.01) C07C 31/08 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01) C10L 1/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0041591

(22) 출원일자 2012년04월20일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

이인화

광주광역시 남구 노대실로 33, 송화마을 휴먼시아
505동1201호 (노대동)

(72) 발명자

이인화

광주광역시 남구 노대실로 33, 송화마을 휴먼시아
505동1201호 (노대동)

(74) 대리인

이원희

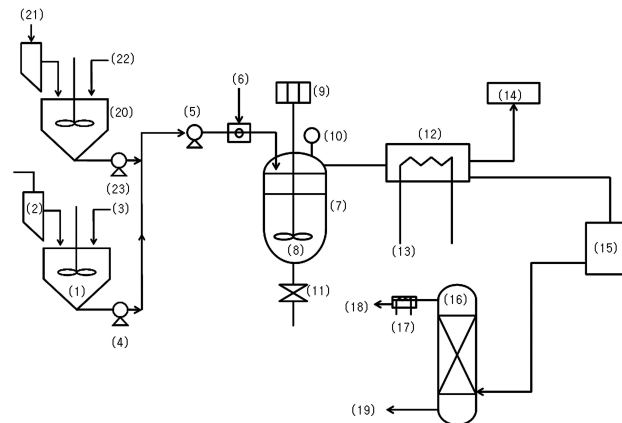
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 다당류를 이용한 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조방법 및 이를 이용한 휘발성 유기물 제조장치

(57) 요약

본 발명은 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트를 이용한 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조 방법 및 이를 이용한 휘발성 유기물의 제조장치에 관한 것이다. 본 발명에 의한 제조방법은 바이오메스 중에서 분자량이 크고 클루코시딕 결합(glycosidic bonds)로 결합된 셀룰로오스, 알지네이트 또는 다당류로부터 높은 수율로 바이오 알코올의 제조가 가능하므로 종래 바이오 에탄올의 생산이 옥수수 또는 사탕수수와 같은 곡물로부터 탈피하게 함으로써 곡물 수급안정에 기여할 뿐만 아니라, 본 발명에서는 바이오 알코올의 제조시, 생산 원료를 산림과 해양으로부터 공급받음으로써 생산에 필요한 경작면적이 넓어 경제적 측면에서도 매우 유용하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

가수분해된 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 제조된 수용성 고분자 셀룰로오스를 물에 녹여 제조한 수용액에 라디칼 개시제 및 금속 촉매를 혼합하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 반응 혼합물의 온도 및 압력을 대기압 이하로 조절하여 감압하에서 라디칼 분해반응을 수행하여 증기를 생성시키는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 반응 종결 후, 생성된 증기를 냉각 및 응축하여 바이오 알코올과 물을 포함하는 휘발성 유기물을 얻는 단계(단계 3)를 포함하는 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가수분해된 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 제조된 수용성 고분자 셀룰로오스는 상기 단계 1의 반응혼합물 총 중량에 대하여 1 내지 90 중량%인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 가수분해된 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트는 비수용성 목질계 셀룰로오스, 해양생물체에서 추출한 알지네이트, 다당류 또는 종이류에 가성소다 또는 산을 첨가하여 가수분해함으로써 얻어 지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 비수용성 목질계 셀룰로오스는 리그닌을 포함하는 셀룰로오스 또는 리그닌 불포함 셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 종이류는 펄프성분을 함유하는 종이인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 가성소다 또는 산은 반응혼합물 총 중량에 대하여 1 내지 20 중량%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 가수분해시, 반응온도는 50 내지 300 ℃인 것을 특징으로 하는 수용성 셀룰로오스 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 공업적으로 제조된 수용성 고분자 셀룰로오스는 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 메틸셀룰

로오스(MC), 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스(HPMC), 하이드록시 프로필 메틸 셀룰로오스(HPMC), 하이드록시프로필 셀룰로오스(HPC) 및 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 라디칼 개시제는 과산화수소 또는 오존인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 과산화수소는 수용액 중, 1 내지 5%의 농도인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 금속촉매는 상기 단계 1의 반응혼합물 총 중량에 대하여 0.1 내지 3.0 중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 금속촉매는 철, 구리, 니켈, 바나듐, 크롬 및 망간으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 전이금속 또는 백금, 로듐, 팔라듐, 금 및 루테튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 귀금속 이온을 적어도 하나 포함하는 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 화합물은 황산제이철, 황산구리, 염화은, 암모늄바나데이트 및 염화백금으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 반응온도는 70 내지 200 °C로 유지하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 반응압력은 100 내지 600 mbar로 유지하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 냉각온도는 -40 °C 내지 10 °C인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 바이오 알코올은 메탄올, 에탄올 또는 프로판올인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 단계 3에서 제조된 휘발성 유기물 혼합물에 포함되어 있는 물을 분별증류를 통해 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 19

수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 생산하여 판매하는 수용성 고분자를 물과 혼합하는 혼합기;

상기 혼합기부터 공급되는 반응물에 라디칼 개시제를 공급하는 라디칼 개시제 공급 정량펌프;

상기 라디칼 개시제 공급 정량펌프를 통과한 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트와 라디칼 개시제의 반응 혼합물이 반응하는 반응조;

상기 반응조 내에서의 반응 종료 후, 얻어지는 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 응축시키는 응축기;

상기 응축기를 통해 응축된 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물과 응축결과 생성된 액상의 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 저장하는 저장조; 및

상기 저장조에 저장된 액상의 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 분별증류시키는 분별증류기를 포함하는 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물 제조장치.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 반응조는 반응물을 반응시키기 위한 교반장치, 압력조절기 및 생성된 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 응축기로 보내고, 반응기 내부의 압력을 조절하는 진공펌프를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조장치.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 반응조의 압력은 100 내지 600 mbar로 유지하는 것을 특징으로 하는 제조장치.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 반응조의 온도는 70 내지 150 °C로 유지하는 것을 특징으로 하는 제조장치.

청구항 23

제19항에 있어서, 상기 반응조 내부의 압력과 응축부 압력의 차는 400 내지 900 mbar인 것을 특징으로 하는 제조장치.

청구항 24

제19항에 있어서, 상기 분별증류기는 응축기에서 얻어진 휘발성 유기물 중에서 물을 제거하는 것을 특징으로 하는 제조장치.

명 세 서

기술분야

[0001] 본 발명은 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 다당류를 이용한 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조방법 및 이를 이용한 휘발성 유기물 제조장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 각국의 경제 성장에 따라 화석연료의 대한 의존도가 증가하고, 이에 따라, 화석연료의 사용량이 급증함으로써, 이산화탄소의 대기농도가 높아져 기후변화에 심각한 악영향을 미치고 있다. 뿐만 아니라, 화석연료의 가격의 변화가 심하고, 매장량도 한정되어 있어 이를 해결하기 위한 방안으로 세계 각국에서는 수소 전기, 지열, 바람, 태양, 바이오매스 등의 재생 가능한 에너지를 찾기 위한 노력이 계속되고 있다. 이중, 바이오매스 에너지는 주로 사탕수수나 옥수수로부터 바이오 알코올, 식물과 폐유로부터 바이오디젤, 우드칩을 직접 연소하여 열에너지로부터 얻어지고 있다.

[0003] 국내에서는 바이오 알코올을 국내산 원료(현미, 쌀보리, 겉보리, 옥수수, 고구마 등)와 수입원료(카사바, 조주정 등)를 이용하여 연간 300백만 리터를 생산하고 있으며 이중 93%가 주류용, 7%가 산업용으로 사용되고 있고, 전분질계(옥수수 등) 및 당질계(사탕수수 등) 바이오매스 유래 바이오 알코올의 경우 미국과 브라질을 중심으로 상용화되고 있다.

[0004] 그러나 현재 이러한 산업은 재료 가격의 변동으로 인해 기반이 취약하고, 바이오 알코올의 원료는 목질계를 제외하고 식량자원과 직결되는 당질계 또는 전분질계를 사용하므로 식량을 에너지로 사용한다는데 따른 도덕적 문제뿐만 아니라, 원료 수급 문제가 발생 될 수 있다.

[0005] 목질계 바이오매스(Lignocellulosic Biomass)는 지구상에서 생산되는 총 바이오매스의 90% 이상을 차지하는 세대에서 가장 풍부한 탄소원이며, 친환경적으로 재생이 가능하며, 따라서 생태시스템에서 탄소 순환에 중추적인 역할을 하고 있다.

[0006] 목질계 바이오매스는 주로 식물의 이차세포벽의 발달로 형성되는데 세포의 성장이 멈춘 후, 고도로 조직화된 방식으로 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 및 리그닌(lignin) 등의 고분자 화합물이 연속적으로 축적되어 형성되며, 약 60%를 차지하는 주성분인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스는 차세대 수송용 액체 바이오 연료의 원료로서 주목받고 있다.

[0007] 바이오 알코올은 주로 상기 식물 고분자 화합물들의 가수분해를 통해 당분으로 전환한 후 발효과정을 거쳐 제조되는 것으로 알려져 있으며, 또한 열화학적인 방법으로 가스화, 연소, 열분해 등을 통하면 고효율 에너지와 여러 가지 화합물을 얻을 수 있다.

[0008] 특히, 우리나라와 같이 국토의 이용 면적이 제한되어 있는 경우, 목질계 바이오매스를 이용한 바이오 연료 생산을 상업적인 규모로 확대, 생산하기 위해서는 목부 바이오매스의 질적 및 양적인 개선이 필수적이다. 식물 바이오매스의 양적인 개선을 위해서는 성장과 발달에 관한 연구와 더불어 환경스트레스에 저항 기작 등에 관한 연구가 필요할 것이며, 질적인 개선을 위해서는 바이오매스 합성에 관한 구체적인 기작에 관한 연구가 필수적이다(고재홍, *NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS*, **29**(3), 351-354, 2011).

[0009] 바이오 알코올의 생산에 있어서, 원료인 곡물을 목질계 셀룰로오스나 해양조류로부터 얻어지는 알지네이트로 대체할 수 있다면 원료확보는 물론 생산비용을 크게 줄일 수 있는 장점이 있고, 셀룰로오스는 목재 및 곡류로부터 얻어지며 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연 고분자 유기물의 하나로서 매년 약 4×10^{11} 톤씩 생산되고 있어, 약 3×10^{21} J에 해당하는 에너지를 얻을 수 있는 것으로 보고된바 있다(Jhon Andrew and Nick Jelley, "Energy Science" Oxford press, 175 -197(2007)).

- [0010] 그러나, 상기와 같은 장점에도 불구하고, 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 리그닌(lignin)이 결합한 구조로 되어 있는 목질계 바이오매스나 해조류의 알지네이트는 당 성분을 이차세포벽으로부터 추출하는 전처리 과정과 셀룰로오스의 가수분해 과정이 요구되는 바, 이를 이용한 액체 바이오연료의 개발에서 가장 큰 걸림돌로 인식되고 있다.
- [0011] 보통 식물은 종류에 따라 1차 세포벽과 2차 세포벽을 가질 수 있는데 1차 세포벽은 수천개의 포도당 사슬이 수소결합으로 이루어진 셀룰로오스가 헤미셀룰로오스나 기타 식물세포벽 물질과 그물망 같이 엮여져 있고, 이들 셀룰로오스는 5탄당인 자일로스(xylose)가 주성분을 이루고 낮은 함량의 아라비노스(arabinose)(5탄당)와 6탄당인 만노스(mannose), 갈락토스(galactose)로 이루어진 헤미셀룰로오스와 연결되어 있다. 상기 헤미셀룰로오스는 2차 세포벽에서 리그닌과 공유결합을 이루어 세포벽을 튼튼하게 하고 있다(이유나 등, *Appl. Chem. Eng.*, **22**(1), 77-80, 2011).
- [0012] 이러한 구조의 바이오매스로부터 바이오 알코올을 얻기 위해서는 상기 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스의 가수분해 및 당발효 리그닌 잔류물의 분리 과정을 거치는데 당을 얻기 위한 전처리 방법으로는 기계적, 스팀/스팀폭로, 액체열수, 산, 알칼리, 산화, 열+산, 열+알칼리, 열+산화, 열+알칼리+산화, 암모니아(AFEX) 및 CO₂ 폭로 등이 있고, 이는 전처리에 의한 리그닌 분해를 거쳐 접착을 촉진하기 위한 셀룰로오스 결정구조를 분쇄하는 것이다(A.T.W.M. Hendriks, Et. al., *Bioresource Technology*, **100**, 10-18, 2009).
- [0013] 종래, 목질계 바이오매스 중 리그닌을 분해하여 그 함량을 줄이는 전처리 과정으로 가장 많이 사용되는 방법으로는 황산(H₂SO₄), 염산(HCl), 질산(HNO₃), 인산(H₃PO₄) 등을 이용한 산처리법이 있고, 상기 산처리법은 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 다당류를 가수분해하여 펜토스(pentose)와 헥소스(hexose) 등의 단당을 생성시켜 공업적으로 값싼 농축 황산을 회석하여 고온에서 처리하는 황산 회석법이 현재로는 가장 경제성이 높고 공정이 간단한 방법으로 거론되고 있으나, 수율이 낮아 상업적으로 사용되기 어렵고, 산 처리시 사용되는 시약은 환경오염을 야기하며, 대용량 공정 시, 위험하다는 문제점이 있다.
- [0014] 또한, 셀룰로오스 자체는 물에 용해되지 않아 라디칼로 분해가 용이하지 않고, 이를 분해하기 위해서는 높은 에너지가 요구되고, 셀룰로오스의 분해방법으로는 크게 산 염기에 의한 분해, 효소에 의한 분해, 열에 의한 분해, 산화에 의한 분해, 빛의 조사에 의한 방법 등이 있으나(T. P. Nevell, et al., *Cellulose chemistry and its applications.*, Chichester, Ellis Horwood, 1985), 열분해, 고온 고압에서 산 또는 알칼리 등의 분해에 의존하여 특정 유기물의 선택적인 수율이 불가능한 문제점이 있고, 미생물 발효에 의한 바이오 알코올 생산은 반응 속도가 느린 문제점이 있다.
- [0015] 한편, 알지네이트와 같은 해조류에서 추출되는 다당류는 육상의 식물에서 추출되는 다당류와는 다른 환경요인을 갖는다. 해수의 높은 염분 농도에 의해 이온 출입을 조절해야하는 이유로 인하여 세포벽 혹은 세포 간 다당류에 카르복실기나 에스테르결합의 황산기를 갖는 것이 많아서 육상의 식물과는 달리 독특한 특징이 있다.
- [0016] 해조류에서 얻어지는 알지네이트는 고분자 다당류이면서도 리그닌을 포함하지 않기 때문에 목질계 셀룰로오스보다 간단한 공정으로 바이오 알코올을 발효할 수 있는 이점이 있으나, 알지네이트 역시 가수분해시, 화학적으로는 열분해, 고온 고압에서 산 또는 알칼리 등의 분해에 의존해야 하는 문제점이 있다.
- [0017] 이에, 본 발명자는 상기 문제점을 해결하고자 바이오 알코올의 제조시, 바이오 알코올의 제조 수율을 증가시키기 위한 방법을 연구하던 중, 식물의 광합성으로부터 만들어진 바이오메스, 특히, 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트를 대상으로 이들을 수용액으로 제조하고 금속촉매 존재하에서 과산화수소와 같은 라디칼 개시제를 첨가하여 감압상태에서 반응수행함으로써, 알코올류 또는 알데하이드류와 같은 휘발성 유기물의 생성을 증가시킬 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0018]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 본 발명의 목적은 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 다른 목적은 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은

[0022] 가수분해된 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 제조된 수용성 고분자 셀룰로오스를 물에 녹여 제조한 수용액에 라디칼 개시제 및 금속 촉매를 혼합하는 단계(단계 1);

[0023] 상기 단계 1의 반응 혼합물의 온도 및 압력을 대기압 이하로 조절하여 감압하에서 라디칼 분해반응을 수행하여 증기를 생성시키는 단계(단계 2); 및

[0024] 상기 단계 2의 반응 종결 후, 생성된 증기를 냉각 및 응축하여 바이오 알코올과 물을 포함하는 휘발성 유기물을 얻는 단계(단계 3)를 포함하는 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조방법을 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은

[0026] 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 생산하여 판매하는 수용성 고분자를 물과 혼합하는 혼합기;

[0027] 상기 혼합기부터 공급되는 반응물에 라디칼 개시제를 공급하는 라디칼 개시제 공급 정량펌프;

[0028] 상기 라디칼 개시제 공급 정량펌프를 통과한 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트와 라디칼 개시제의 반응 혼합물이 반응하는 반응조;

[0029] 상기 반응조 내에서의 반응 종료 후, 얻어지는 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 응축시키는 응축기;

[0030] 상기 응축기를 통해 응축된 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물과 응축결과 생성된 액상의 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 저장하는 저장조; 및

[0031] 상기 저장조에 저장된 액상의 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 분별증류시키는 분별증류기를 포함하는 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물 제조장치를 제공한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 의한 제조방법은 바이오메스 중에서 분자량이 크고 클루코시딕 결합(glycosidic bonds)로 결합된 셀룰로오스, 알지네이트 또는 다당류로부터 높은 수율로 바이오 알코올의 제조가 가능하므로 종래 바이오 에탄올의 생산이 옥수수 또는 사탕수수과 같은 곡물로부터 탈피하게 함으로써 곡물 수급안정에 기여할 뿐만 아니라, 본 발명에서는 바이오 알코올의 제조시, 생산 원료를 산림과 해양으로부터 공급받음으로써 생산에 필요한 경작면적이 넓어 경제적 측면에서도 매우 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0035] 본 발명은 하기 단계를 포함하는 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조방법을 제공한다:
- [0036] 가수분해된 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 제조된 수용성 고분자 셀룰로오스를 물에 녹여 제조한 수용액에 라디칼 개시제 및 금속 촉매를 혼합하는 단계(단계 1);
- [0037] 상기 단계 1의 반응 혼합물의 온도 및 압력을 대기압 이하로 조절하여 감압하에서 라디칼 분해반응을 수행하여 증기를 생성시키는 단계(단계 2); 및
- [0038] 상기 단계 2의 반응 종결 후, 생성된 증기를 냉각 및 응축하여 바이오 알코올과 물을 포함하는 휘발성 유기물을 얻는 단계(단계 3).
- [0039] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 고압 반응기 내에서 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트의 라디칼분해반응을 수행하기 위해 가수분해된 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 제조된 수용성 고분자 셀룰로오스, 라디칼 개시제 및 금속 촉매를 혼합하는 단계이다.
- [0040] 이때, 상기 가수분해된 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 제조된 수용성 고분자 셀룰로오스는 상기 단계 1의 반응혼합물 총 중량에 대하여 1 내지 90 중량%로 첨가될 수 있다.
- [0041] 구체적으로, 가수분해된 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 제조된 수용성 고분자 셀룰로오스를 상기 단계 1의 반응혼합물 총 중량에 대하여 1 내지 90 중량%를 물에 녹여 사용할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 가수분해된 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트는 비수용성 목질계 셀룰로오스, 해양생물체에서 추출한 알지네이트, 다당류 또는 종이류에 가성소다 또는 산을 첨가하여 가수분해하는 단계를 더 포함하여 제조될 수 있다.
- [0043] 이때, 상기 비수용성 목질계 셀룰로오스는 리그닌을 포함하는 셀룰로오스 또는 리그닌 불포함 셀룰로오스를 사용할 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 종이류는 펄프성분을 함유하는 종이로서, 종이의 용도에 상관없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 신문지, 박스류 등을 사용할 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 상기 가수분해 단계에 있어서, 가수분해시 사용되는 시약으로 가성소다 또는 황산, 질산 등의 산을 사용할 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 가성소다 또는 산은 반응혼합물 총 중량에 대하여 1 내지 20 중량%로 사용할 수 있다.
- [0047] 나아가, 상기 가수분해는 반응온도는 50 내지 300 °C 내에서 수행할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 상기 가수분해된 수용성 고분자 셀룰로오스는 식물의 광합성으로부터 얻어지는 셀룰로오스로써, 리그닌 유무에 상관없이 목질계 셀룰로오스를 가수분해하여 제조하여 사용할 수 있고, 공업적으로 제조하여 판매되는 수용성 고분자 셀룰로오스를 사용할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.
- [0049] 또한, 상기 알지네이트는 해양생물의 광합성으로부터 얻어지는 것을 총칭하는 것으로, 생물체의 종류에 상관없이 가수분해하여 제조하여 사용할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.
- [0050] 나아가, 상기 공업적으로 제조하여 판매되는 수용성 고분자로는 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 메틸셀룰로오스(MC), 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스(HPMC), 하이드록시 프로필 메틸 셀룰로오스(HPMC), 하이드록시프로필 셀룰로오스(HPC) 및 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC) 등이 있다.

- [0051] 본 발명에 따른 상기 라디칼 개시제는 과산화수소 또는 오존이다.
- [0052] 본 발명의 수용성 고분자 셀룰로오스는 분자량이 크고 클루코시딕 결합(glycosidic bonds)로 결합되어 있기 때문에 용이하게 분해되지 않으나, 본 발명의 과산화수소와 오존 등은 금속이온과 반응하여 발생하는 OH 라디칼의 강력한 산화력으로서 유기물을 산화시키므로 본 발명에서는 라디칼 반응을 일으키는 과산화수소 또는 오존과 같은 라디칼 생성제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명에 따른 제조방법에서 라디칼 반응은 고분자 사슬을 파괴하는 동시에 알코올이 생성하는데 기여한다. 예를 들어 과산화수소를 라디칼 개시제로 사용하였을 때, OH 라디칼이 생성되고, 셀룰로오스 및 알지네이트의 고분자 사슬을 공격하여 알킬라디칼을 생성시키며 이는 OH 이온과 반응하여 알코올이 생성될 수 있다.
- [0054] 비교예 2에 의하면, 상기 라디칼 소거능이 있는 인산을 첨가한 결과, 본 발명에 따른 에탄올은 생성되지 않는 것으로 확인되므로 본 발명에서는 라디칼 개시제의 첨가가 요구된다.
- [0055] 본 발명에 따른 상기 과산화수소는 수용액 중, 0.5 내지 20%의 농도로 사용할 수 있고, 바람직하게는 1 내지 5%의 농도로 제조하여 사용할 수 있다.
- [0056] 상기 범위를 벗어나는 경우, 0.5% 농도 미만으로 사용시, 수용성 고분자 셀룰로오스 및 알지네이트의 분해가 어려운 단점이 있다.
- [0057] 나아가, 상기 금속 촉매는 상기 단계 1의 반응혼합물 총 중량에 대하여 0.8 내지 1.2 중량%로 사용할 수 있다.
- [0058] 상기 범위를 벗어나는 경우, 0.8 중량% 미만으로 첨가시, 라디칼 개시제의 활성이 저하되는 문제점이 있고, 1.2 중량%를 초과하여 첨가시, 라디칼 개시제의 활성이 빠르게 일어나, 바이오 알코올 수율이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0059] 본 발명에 따른 상기 금속촉매는 철, 구리, 니켈, 바나듐, 크롬 및 망간으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 전이금속 또는 백금, 로듐, 팔라듐, 금 및 루테튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 귀금속 이온을 적어도 하나 포함하는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0060] 바람직하게는 황산제이철, 황산구리, 염화은, 암모늄바나데이트 및 염화백금으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0061] 일반적으로 라디칼 반응은 금속이온에 의하여 반응속도가 증가하는데 이는 금속이온의 촉매작용에 의하여 반응 활성화에너지가 감소하는 효과와 금속이온의 전자 이동경로로서 산화 환원 반응을 촉진하는 역할에 기인한다.
- [0062] 비교예 1에 의하면, 금속촉매 없이, 본 발명의 라디칼 분해반응을 수행한 결과, 알코올의 생성 수율이 떨어지는 것으로 확인되었다.
- [0063] 또한, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1의 반응 혼합물의 온도 및 압력을 조절하여 감압하에서 라디칼 분해반응을 수행하여 증기를 생성시키는 단계이다.
- [0064] 상기 단계에 있어서, 반응기 내의 반응온도는 70 내지 200 ℃로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0065] 상기 범위를 벗어나는 경우, 70 ℃ 미만, 200 ℃ 초과의 범위로 유지되는 경우, 바이오 알코올의 제조 수율이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0066] 또한, 상기 반응압력은 100 내지 600 mbar로 유지하는 것이 바람직하다.

- [0067] 상기 범위를 벗어나는 경우, 100 mbar 미만의 압력 유지시, 바이오 알코올의 제조시 격렬한 반응으로 증기 생산량이 급격히 증가하는 문제점이 있고, 600 mbar 초과 압력을 유지하는 경우 증기생산속도의 저하에 의하여 바이오 알코올의 제조 수율이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0068] 나아가, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 반응 종결 후, 생성된 생성물을 냉각 및 응축하여 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 얻는 단계이다.
- [0069] 상기 단계에 있어서, 바람직한 냉각 온도는 -40 ℃ 내지 10 ℃이다.
- [0070] 상기 범위를 벗어나는 경우, -40 ℃ 미만에서는 생성된 증기가 어는 문제점이 있고, 10 ℃ 초과로 유지되는 경우, 휘발성 유기물 증기 응축이 저하되어 알콜 수율이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0071] 한편, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2의 감압반응 형태는 반응기 내부에서 복잡한 화학 반응이 일어나고 있다 하더라도 생성된 휘발성 유기물만 증기화 하고, 이러한 증기를 응축시켜 최종생산물로 휘발성 유기물을 제조할 수 있다.
- [0072] 이러한 감압반응은 휘발성 유기물을 연속적으로 제거함으로써 선택적인 수율증가를 가능하게 하는 동시에 평형을 반응물생성 방향으로 유지시켜 생성물의 반응속도를 증가시키는 이점도 동시에 얻을 수 있다.
- [0073] 르샤트리에 법칙에 의하면, 반응은 압력이 저하되는 방향으로 진행되고, 감압반응에 의하여 연속적으로 압력이 감소되기 때문에 반응 평형은 생성물의 증가방향으로 진행될 수 있고, 반응기의 감압에 의해 휘발성 유기물의 연속적인 획득과 수율의 증가가 이루어질 수 있다.
- [0074] 상기 바이오 알코올은 메탄올, 에탄올 또는 프로판올이며, 휘발성 유기물에는 아세트알데하이드 등의 알데하이드류, 아세톤을 포함하는 키톤류, 포름산을 포함하는 유기산 등이 포함된다.
- [0075] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 3에서 제조된 휘발성 유기물에 포함되어 있는 물을 분별증류를 통해 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0076] 나아가, 본 발명은
- [0077] 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 생산하여 판매하는 수용성 고분자를 물과 혼합하는 혼합기(1);
- [0078] 상기 혼합기부터 공급되는 반응물에 라디칼 개시제를 공급하는 라디칼 개시제 공급 정량펌프(6);
- [0079] 상기 라디칼 개시제 공급 정량펌프를 통과한 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트와 라디칼 개시제의 반응 혼합물이 반응하는 반응조(7);
- [0080] 상기 반응조 내에서의 반응 종료 후, 얻어지는 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 응축시키는 응축기(12);
- [0081] 상기 응축기를 통해 응축된 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물과 응축결과 생성된 액상의 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 저장하는 저장조(15); 및
- [0082] 상기 저장조에 저장된 액상의 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 분별증류시키는 분별증류기(16)를 포함하는 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물 제조장치를 제공한다.

- [0083] 이하, 본 발명에 따른 제조장치를 도 1을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0084] 가수분해된 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 제조된 수용성 고분자 셀룰로오스를 공급하는 투입구(2) 및 물 투입구(3)가 연결되어 있는 혼합기(1)를 통해 제조된 본 발명의 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 제조된 수용성 고분자 셀룰로오스는 이송펌프(4)를 통해 금속촉매 및 과산화수소 공급 정량펌프(6) 및 반응조(7)가 연결될 수 있게 설계되어 있고, 상기 반응조(7)는 교반장치(8)를 구동할 수 있는 모터(9)와 반응조 내부의 압력을 조절할 수 있는 압력조절기(10) 및 드레인 밸브(11)로 구성되어 있다.
- [0085] 본 발명의 가수분해된 수용성 고분자 셀룰로오스 또는 알지네이트, 또는 공업적으로 제조된 수용성 고분자 셀룰로오스를 투입구(2)를 통해 투입하고, 물 투입구(3)를 통해 물을 투입하여 혼합기(1) 내에서 수용액 상태로 이송펌프(4)를 통해 반응조(7)에 첨가되고, 금속촉매 및 과산화수소는 펌프(6)를 통해 첨가되어 반응조(7)에서 (4) 및 (6)을 통해 투입된 혼합물을 반응시킨다. 이때, 교반장치(8) 및 압력조절기(10)를 조절하여 반응을 수행하고, 드레인 밸브(11)를 조절하여 상기 반응물을 냉각수를 공급하는 관(13)을 포함하는 응축기(12)로 보낸다.
- [0086] 상기 압력조절기와 연동하여 구동되면서 반응기 내의 압력을 조절하는 진공펌프(16)와 연결되어 있는 응축기(12)를 통해 응축된 휘발성 유기물은 저장조(15)를 통해 분별증류기(16)로 보내고, 분별증류기(16)에서 휘발성 유기물과 물로 분리되어 응축기(17)를 통해 휘발성 유기물 배출구(18) 및 물을 포함하는 비휘발성 배출구(19)로 유출된다.
- [0087] 한편, 본 발명의 제조장치에 있어서, 비수용성 목질계 셀룰로오스 또는 알지네이트, 다당류 또는 종이류를 사용하는 경우에는 가수분해장치(20)를 통해 가수분해시켜 공급될 수 있다.
- [0088] 본 발명의 가수분해장치(20)는 분말성 목질계 셀룰로오스 또는 알지네이트, 다당류 또는 종이류를 투입하는 투입구(21)와 가수분해반응을 수행하기 위해 가성소다 또는 산 용액 투입구(22)로 구성되어 있고, 가수분해장치(20)에서 가수분해된 고분자 셀룰로오스 등을 이송펌프(23)를 통해 반응조(7)로 이송된다.
- [0089] 상기 제조장치에 있어서, 반응조의 압력은 100 내지 600 mbar로 유지되는 것이 바람직하다.
- [0090] 상기 범위를 벗어나는 경우, 100 mbar 미만의 압력 유지시, 바이오 알코올의 제조시 격렬한 반응으로 증기 생산량이 급격히 증가하는 문제점이 있고, 600 mbar 초과 압력을 유지하는 경우 증기 생산속도의 저하에 의하여 바이오 알코올의 제조 수율이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0091] 또한, 상기 반응조의 온도는 70 내지 200 ℃로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0092] 이때, 상기 범위를 벗어나는 경우, 70 ℃ 미만, 200 ℃ 초과 범위 유지되는 경우, 바이오 알코올의 제조 수율이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0093] 나아가, 상기 반응조 내부의 압력과 대기압과의 압력의 차는 400 내지 900 mbar인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 600 내지 800 mbar이다.
- [0094] 이때, 상기 범위를 벗어나는 경우, 400 mbar 미만의 압력 차는 증기수율이 감소하는 문제점이 있고, 900 mbar 초과 압력 차는 라디칼 반응이 격렬히 진행되어 압력조절과 알코올 수율이 저하되는 문제점이 있다.
- [0095] 이하, 본 발명을 제조에 및 실시예에 의해 상세히 설명한다.
- [0096] 단, 하기 제조에 및 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 제조에 및 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0097] **시약**

[0098] 본 연구에 사용한 카르복시메틸셀룰로오스는 (주)지엘캠에서 제조한 제품을 사용하였고, 메틸셀룰로오스는 신에츠(Shin Etsu) 화학사에서 제조한 20℃ 2중량%에서 점도가 15인 제품을 사용하였다. 고분자 알지네이트(pristine sodium alginate, Mw: 446,400)는 준세이(Junsei)사의 제품을 사용하였으며, 저분자화 시키는데 사용한 과산화수소(hydrogen peroxide, 30 wt%)는 (주)대정화금에서 제조한 30% 순도의 것을 가공 없이 사용하였다. 그리고 황산제이철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)은 쇼와화학품주식회사에서 제조한 제품을 사용하였다. 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스는 시그마알드리치사에서 구입하여 사용하였다.

[0099] **반응장치**

[0100] 본 발명에 따른 다당류의 가수분해 반응을 수행하기 위하여 하기 장치를 사용하였다.

[0101] **1) 고압 회분식 반응장치**

[0102] ○ 제조사 : PPI(PRESSURE PRODUCTS INDUSTRIES)

[0103] ○ 모델명 : 고압 반응기 시스템(High Pressure Reactor System)

[0104] **2) 감압반응장치**

[0105] ○ 제조사 : 부치(BUCHI)

[0106] ○ 모델명

표 1

[0107]	Vacuum Controller(진공제어기)	BUCHI V-800
	Rotavapor(농축장치)	BUCHI R-250
	Heating Bath(온수조)	BUCHI B-490
	Vacuum Pump(진공펌프)	BUCHI V-500

[0108] **분석장치**

[0109] 본 발명에 따른 다당류의 가수분해 반응에 따라 제조된 휘발성 유기물을 측정하기 위하여 하기 장치를 사용하였다.

[0110] **1) 가스크로마토그래피질량분석기(gas chromatography mass spectrometry, GCMS)**

[0111] ○ 제조사 : 시마즈(SHIMADZU)

[0112] ○ 모델명 : GC-2010, GCMS-QP2010 plus

[0113] ○ 컬럼 제원

표 2

[0114]	Column(컬럼)	DB-WAX
	Thickness(두께)	0.25 μm
	Length(길이)	30m
	Diameter(지름)	0.32mm

[0115] GC-MS의 분석조건 중 컬럼 오븐 온도(Column Oven Temperature)는 80℃, 주입부 온도(Injection Temperature)

는 220℃, 분열 비율(Split Ratio)은 100:1로 하여 총 측정 시간을 21분으로 하였다.

표 3

	Rate(℃/min)	Final Temperature(℃)	Hold Time(min)
0		80	
1	10	240	5

분석은 시마즈사의 가스크로마토그래피질량분석법(GCMS)을 이용하였다. 컬럼은 DB-WAX를 이용하여 초기 온도 80℃에서 분당 10℃씩 240℃까지 올렸고, 마지막 유지 시간을 5분을 주어 총 측정 시간을 21분으로 하였다.

2)고효율 액체 크로마토그래피(HPLC)

○ 제조사 : 시마즈(SHIMADZU)

○ 모델명

- 탈기장치(On-Line Degasser): DGU-20A

- 용매이송장치(Solvent Delivery Unit): LC-20AD

- 시스템 컨트롤러(System Controllers): CBM-20A

- RI 검출기(RI Detector): RID-10A

- UFLC UV-VIS 검출기: SPD-M20A

- 컬럼 오븐(Column Ovens): CTO-20A

비휘발성 성분 또는 열적으로 불안정한 물질을 쉽게 분리하기 위하여 사용된 고효율 액체 크로마토그래피 분석 장비는 시마즈(SHIMADZU)사의 UFLC를 사용하였다. 겔침투크로마토그래프(GPC)(미국, Waters Co.)를 사용하여 셀룰로오스 유도체의 평균분자량 및 다분산도를 측정하였으며, 컬럼은 울트라하이드로겔 선형(Ultrahydrogel Linear) 컬럼(7.8 mm×30 cm)과 울트라하이드로겔 120 컬럼(7.8mm×30cm)(미국, Waters, Co.)을 연결하여 사용하였다. 즉, 셀룰로오스 유도체 용액을 0.1 %(w/v)로 희석하여 100 μL 씩 시료 주입기로 컬럼에 주입한 후, 용매펌프를 이용하여 0.1 mol 질산나트륨 수용액을 용출속도 1.0 ml/min으로 조절하여 용출시켰다. 이동상과 셀룰로오스 유도체 용액은 0.45 μm 막여과기(미국, Milipore Inc.)를 이용하여 여과한 후 사용하였으며, 용출피크는 굴절률 검출기(Shimadzu RI Detector : RID-10A)로 검출하였다. 분자량 표준품은 7.8×10^5 - 5.9×10^3 분자량 범위의 일본 쇼와 덴코사(Showa Denko Co.)의 셰파텍스 규격 P-82(Shedex standard P-82(pullulan))를 사용하였다.

3) 점도측정기

○ 제조사 : 부룩필드(BROOKFIELD)

○ 모델명 : LVDV II+

점도 및 온도를 측정하기 위하여 부룩필드사의 점도계를 사용하여 분석하였다. 라디칼 분해한 수용성 셀룰로오스 유도체의 점도는 부룩필드사의 유동계를 사용하여 측정하였다. 각 시간별로 셀룰로오스 유도체 용액을 일정량씩 취해 여과하여 불용물을 제거한 후, 측정 용기에 넣어 25℃로 유지된 항온조에 5분간 방치하고 이 용액의 점도를 30 rpm에서 측정하였다.

<제조예 1> 카르복시메틸셀룰로오스 수용액의 제조

- [0133] 카르복시메틸셀룰로오스 3 중량%의 수용액을 제조하기 위하여 카르복시메틸셀룰로오스 8.1 g을 물(970 ml)에 녹여 270 ml를 제조하였다.
- [0134] <제조예 2> 메틸셀룰로오스 수용액의 제조
- [0135] 메틸셀룰로오스 3 중량%의 수용액을 제조하기 위하여 메틸셀룰로오스 8.1g을 물(970 ml)에 녹여 270 ml를 제조하였다.
- [0136] <제조예 3> 알지네이트 수용액의 제조
- [0137] 알지네이트 3 중량%의 수용액을 제조하기 위하여 알지네이트 8.1g을 물(970 ml)에 녹여 270 ml를 제조하였다.
- [0138] <제조예 4> 하이드록시에틸셀룰로오스 수용액의 제조
- [0139] 하이드록시에틸셀룰로오스 3 중량%의 수용액을 제조하기 위하여 하이드록시에틸셀룰로오스 8.1g을 물(970 ml)에 녹여 270 ml를 제조하였다.
- [0140] <제조예 5> 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 수용액의 제조
- [0141] 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 3 중량%의 수용액을 제조하기 위하여 하이드록시에틸셀룰로오스 8.1g을 물(970 ml)에 녹여 270 ml를 제조하였다.
- [0142] <제조예 6> 과산화수소 수용액의 제조
- [0143] 순도가 30%인 과산화수소(H_2O_2)를 하기 수학적 1에 따라 계산하여 30 ml를 취하여 사용하였다.
- 수학적 1**
- $$\text{과산화수소의부피}(ml) = \frac{0.387mol \times 34g/mol}{1.463g/cm^3 \times 0.3}$$
- [0144]
- [0145] $1.463 g/cm^3$: 과산화수소의 밀도
- [0146] 0.3: 과산화수소의 순도(30%)
- [0147] 34 g/mol: 과산화수소의 분자량(g/mol)
- [0148] 0.387 mol: 과산화수소의 사용 몰수
- [0149] <제조예 7> 황산제이철 수용액의 제조
- [0150] 하기 수학적 2에 따라 계산하여 과산화수소에 대하여 1/10의 몰비로 제조하여 본 발명에 사용하였다.
- [0151] 황산제이철($Fe_2(SO_4)_3$) 15.48 g을 물 1L에 녹인 후, 6.3 ml을 취하여 사용하였다.

수학식 2

$$\text{황산제이철부피}(ml) = \frac{0.0387 \text{ mol} \times 400 \text{ g/mol}}{3.079 \text{ g/cm}^3 \times 0.8}$$

[0152]

[0153] 3.079 g/cm³ : 황산제이철의 밀도

[0154] 0.8: 황산제이철의 순도(80%)

[0155] 400 g/mol: 황산제이철의 분자량(g/mol)

[0156] 0.0387 mol: 황산제이철의 사용 몰수

[0157] <실시예 1> 고압반응기 상에서 카르복시메틸셀룰로오스를 이용한 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조

[0158] 상기 제조예 1에서 제조된 3 중량% 카르복시메틸셀룰로오스 수용액 270 ml와 상기 제조예 6 및 7에서 제조된 과산화수소(H₂O₂) 30 ml 및 황산제이철(Fe₂(SO₄)₃) 6.3 ml를 첨가하여 반응용기에 첨가한 후, 교반속도 100 rpm으로 반응온도 100 ℃에서 반응하면서 반응 시작 때 30분 경과 후, 반응용기 하단부의 시료 채취 밸브를 열어 샘플을 채취하여 GC-MS로 분석하였다. 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

표 4

[0159]

100 ℃		30분	60분	90분	120분	150분	180분	240분	합계
채취한 시료량(ml)		14.2	16.0	16.8	17.6	12.0	17.9	10.0	104.5
에탄올	회수량(g)	0.08	1.40	0.41	0.08	0.05	2.24	0.13	4.40
	농도(g/ml)	0.01	0.09	0.02	0.00	0.00	0.13	0.01	0.27
이산화탄소	회수량(g)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	농도(g/ml)	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
포름알데하이드	회수량(g)	0.22	-	-	-	-	-	-	0.22
	농도(g/ml)	0.02	-	-	-	-	-	-	0.02
아세트알데하이드	회수량(g)	0.22	0.19	0.29	0.33	0.19	0.28	1.19	2.68
	농도(g/ml)	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.12	0.21
물	회수량(g)	10.88	13.03	14.39	16.06	10.87	14.03	93.79	173.05
	농도(g/ml)	0.77	0.81	0.86	0.91	0.91	0.78	9.38	14.42
아세트산	회수량(g)	0.27	0.18	0.36	0.39	0.24	0.36	0.93	2.73
	농도(g/ml)	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.09	0.21
메틸-d3-1-이중수소-2-프로페닐	회수량(g)	-	0.22	0.51	-	-	0.38	0.89	2.0
	농도(g/ml)	-	0.01	0.03	-	-	0.02	0.09	0.15
펜타에틸렌 글리콜	회수량(g)	0.95	0.39	-	0.49	-	-	-	1.83
	농도(g/ml)	0.07	0.02	-	0.03	-	-	-	0.12
에탄올, 2-[2-(2-에톡시)에톡시]에톡시]	회수량(g)	-	-	0.29	-	-	-	-	0.29
	농도(g/ml)	-	-	0.02	-	-	-	-	0.02

[0160] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 반응온도 100 ℃에서 반응시킨 결과, 반응시간 60분 경과 후 에탄올의 회수량이 1.4 g으로 증가하고, 반응시간 90분에서 150분까지 에탄올의 회수량이 감소하다가 반응시간 180분 경과 후 에탄

올 회수율이 다시 증가하는 경향을 보였다.

[0161] 이는 카르복시메틸셀룰로오스 8.1 g에 대하여 반응시간 30분에서 240분 경과 후 에탄올의 총 회수량은 4.4 g으로 확인되었으며, 이는 생성물 전체의 회수량 중 물을 제외하고 20.54%를 차지하는 양으로 매우 높은 수율로 제조됨을 확인하였다.

[0162] <실시예 2> 감압반응기 상에서 메틸셀룰로오스를 이용한 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조

[0163] 상기 제조예 2에서 제조된 3 중량% 메틸셀룰로오스 수용액 270 ml와 상기 제조예 6 및 7에서 제조된 과산화수소 (H_2O_2) 30 ml 및 황산제이철($Fe_2(SO_4)_3$) 6.3 ml를 첨가하여 반응용기에 첨가한 후, 교반속도 100 rpm으로 반응온도 100 °C에서 반응하면서 반응 시작 매 30분 경과 후, 응축기에서 응축된 시료를 채취하여 GC-MS로 분석하였다. 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0164]

100 °C		30분	60분	90분	120분	150분	180분	195분	합계
응축부에서 회수된 양 (ml)		30 ml	58 ml	46 ml	50 ml	48 ml	49 ml	20 ml	301 ml
에탄올	회수량(g)	-	0.400	-	0.880	1.270	0.600	0.820	3.870
	농도(g/ml)	-	0.007	-	0.018	0.026	0.012	0.036	-
메탄올	회수량(g)	11.620	19.020	13.910	12.290	11.020	6.400	1.970	76.230
	농도(g/ml)	0.387	0.328	0.302	0.246	0.230	0.131	0.099	-
포름산, 메틸 에스테르	회수량(g)	3.840	3.150	1.320	1.440	1.320	1.630	0.600	13.300
	농도(g/ml)	0.128	0.054	0.029	0.029	0.028	0.033	0.030	-
아세트알데 하이드	회수량(g)	-	-	0.640	1.370	2.060	-	-	4.070
	농도(g/ml)	-	-	0.014	0.027	0.043	-	-	-
이산화탄소	회수량(g)	0.480	-	0.380	3.040	2.200	0.840	0.280	7.220
	농도(g/ml)	0.016	-	0.006	0.061	0.043	0.017	0.014	-
물	회수량(g)	13.900	35.010	29.760	30.990	25.730	26.140	4.570	166.100
	농도(g/ml)	0.463	0.604	0.647	0.620	0.536	0.533	0.229	-
아세트산	회수량(g)	-	-	-	-	-	1.230	0.560	1.790
	농도(g/ml)	-	-	-	-	-	0.025	0.028	-
포름산, 에틸산	회수량(g)	-	-	-	-	1.870	10.120	3.920	20.910
	농도(g/ml)	-	-	-	-	0.039	0.207	0.446	-

[0165] 표 5에 나타낸 바와 같이, 반응온도 100 °C에서 반응시킨 결과, 메탄올의 회수량은 반응시간 60분 경과 후, 19.02 g 회수되었으며, 반응시간에 따른 생성된 메탄올의 농도변화 역시 60분 경과 후 가장 높고, 반응시간 30분에서 195분 경과 후, 메탄올의 총 회수량은 76.23 g으로 확인되었으며, 이는 생성물 전체의 회수량 중 물을 제외하고 59.8%를 차지하는 양이다.

[0166] 또한, 반응시간에 따른 생성된 에탄올의 회수량은 점차 감소하지만, 에탄올의 농도변화는 반응시간 180분부터 195분 경과까지 급격히 증가하는 경향을 보였으며, 메틸셀룰로오스 8.1g에 대하여 반응시간 30분에서 195분 경과 후, 에탄올의 총 회수량은 3.87g으로 생성물 전체의 회수량 중 물을 제외하고 3.04%로 확인되었다.

[0167] <실시예 3> 감압반응기 상에서 알지네이트를 이용한 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조

[0168] 상기 제조예 3에서 제조된 3 중량% 알지네이트 수용액 270 ml와 상기 제조예 6 및 7에서 제조된 과산화수소 (H_2O_2) 30 ml 및 황산제이철($Fe_2(SO_4)_3$) 6.3 ml를 첨가하여 반응용기에 첨가한 후, 반응압력은 300 mbar로 반응온도 100 °C에서 반응하면서 반응 시작 60분, 180분 경과 후, 반응용기 하단부의 시료 채취 밸브를 열어 샘플을 채취하여 GC-MS로 분석하였다. 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0169]

100 ℃	응축부에서 응축된 양(ml)	이산화탄소		알데하이드		메탄올		물	
		회수량 (g)	농도 (g/ml)	회수량 (g)	농도 (g/ml)	회수량 (g)	농도 (g/ml)	회수량 (g)	농도 (g/ml)
60 분	80	2.71	0.034	1.38	0.017	1.68	0.021	74.23	0.928
180 분	194	3.24	0.041	-	-	1.05	0.013	189.69	2.371
총량	274	5.95	0.074	1.38	0.017	2.73	0.034	263.92	3.299

[0170]

상기 표 6에 나타난 바와 같이, 반응온도 100℃에서 반응시킨 결과, 생성물로는 머무름 시간에 따라 이산화탄소, 아세트알데하이드, 메탄올 등이 생성되었고, 응축부에서 회수된 응축량은 274 ml이며 이중 메탄올이 중량부로 2.73 g, 아세트알데하이드가 1.38 g 생성되었고, 메탄올 총 회수량은 메틸셀룰로오스 8.1 g에 대하여 2.73 g으로 확인되었고, 이는 전체의 회수량 중, 34%로 매우 높은 수율로 전환되는 것으로 확인되었다.

[0171]

<실시예 4> 감압반응기 상에서 하이드록시에틸셀룰로오스를 이용한 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조

[0172]

상기 제조예 4에서 제조된 3 중량% 하이드록시 에틸 셀룰로오스 수용액 270 ml와 상기 제조예 6 및 7에서 제조된 과산화수소(H₂O₂) 30 ml 및 황산제이철(Fe₂(SO₄)₃) 6.3 ml를 첨가하여 반응용기에 첨가한 후, 반응압력은 300 mbar로 반응온도 80 ℃에서 반응하면서 반응 시작 60분, 180분 경과 후, 응축된 시료를 채취하여 GC-MS로 분석하였다. 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

[0173]

80 ℃		1 시간	2 시간	3 시간	4 시간	합계
응축부에서 회수된 양 (ml)		3.5	110	38	21	175.5
메탄올	회수량(g)	0.28	1.23	0.74	0.42	2.68
	농도(g/ml)	0.043	0.011	0.020	0.020	0.09
에탄올	회수량(g)	0.66	0.59	0.29	0.16	1.71
	농도(g/ml)	0.102	0.005	0.008	0.008	0.12
물	회수량(g)	3.01	66.41	24.58	13.02	107.02
	농도(g/ml)	0.463	0.604	0.647	0.620	2.33
아세트산	회수량(g)	0.29	8.14	3.11	1.79	13.33
	농도(g/ml)	0.044	0.074	0.082	0.085	0.29
에틸렌 글리콜	회수량(g)	-	3.06	2.30	0.14	5.50
	농도(g/ml)	-	0.028	0.061	0.007	0.10
이산화탄소	회수량(g)	0.08	1.46	0.85	0.19	2.58
	농도(g/ml)	0.013	0.013	0.022	0.009	0.06
포름알데하 이드	회수량(g)	-	-	0.40	-	0.40
	농도(g/ml)	-	-	0.010	-	0.01
아세트알데 하이드	회수량(g)	0.21	4.90	8.71	4.37	18.19
	농도(g/ml)	0.032	0.045	0.229	0.208	0.51
포름산	회수량(g)	-	0.48	-	-	0.48
	농도(g/ml)	-	0.004	-	-	0.004
아세톤	회수량(g)	0.27	-	0.35	0.25	0.87
	농도(g/ml)	0.042	-	0.009	0.012	0.06

[0174]

표 7에 나타난 바와 같이, 반응온도 80 ℃에서 반응시킨 결과, 생성물로는 머무름 시간에 따라 이산화탄소, 아세트알데하이드, 포름산, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 초산, 에틸렌글리콜 등이 생성되었고, 하이드록시 에틸 셀룰로오스 8.1 g에 대하여 아세트알데하이드, 초산, 에틸렌글리콜, 메탄올, 에탄올의 순으로 아세트알데하이드가 주생성물로 나타나는 것으로 확인되었다.

[0175]

한편, 반응시간에 따른 메탄올의 회수량은 반응시작 후, 지속적으로 증가하여 반응시간 3시간 경과 후 8.71g으

로 가장 많았으며, 이후 감소하는 경향을 보였다. 반응시간에 따른 생성된 아세트알데하이드의 농도변화 역시 3 시간 경과 후 가장 높았고, 이후 감소하였다.

[0176] 이중, 반응시간 1시간 내지 4시간 경과 후, 메탄올의 총 회수량은 2.68g으로 생성물 전체의 회수량 중 물을 제외하고 5.85%를 차지하는 양으로 회수되었고, 또한, 에탄올의 경우, 반응시간 1시간에서 4시간 경과 후 총 회수량이 1.71g으로 매우 낮은 회수량을 나타내었고, 나아가, 주 생성물인 아세트알데하이드의 총 회수량은 18.19g으로, 생성물 전체의 회수량 중 물을 제외하고 39.7%의 높은 수율로 제조되는 것으로 확인되었다.

[0177] <실시예 5> 감압반응기 상에서 하이드록시 프로필 메틸 셀룰로스(HPMC)의 제조

[0178] 상기 제조에 5에서 제조된 3 중량% 하이드록시 프로필 메틸 셀룰로오스 수용액 270 ml와 상기 제조예 6 및 7에서 제조된 과산화수소(H_2O_2) 30 ml 및 황산제이철($Fe_2(SO_4)_3$) 6.3 ml를 첨가하여 반응용기에 첨가한 후, 반응압력은 300 mbar로 반응온도 90 °C에서 반응하면서 반응 시작 90분 경과 후, 250 ml의 응축된 시료를 취 채취하여 GC-MS로 분석하였다.

[0179] 결과

[0180] 상기 반응 결과, 응축수의 조성이 메탄올 23.5%, 에탄올이 0.59%로 분석되었다. 하이드록시 프로필 메틸 셀룰로오스를 원료로 감압반응기에 의한 알콜 제조시 주성분은 메탄올로 확인되었다.

[0181]

[0182] <실시예 6> 카르복시메틸셀룰로오스의 분해반응에서 반응시간의 영향

[0183] 본 발명에 따른 반응 시간이 카르복시메틸셀룰로오스의 분자량과 점도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 하기 실험을 수행하였다.

[0184] 상기 제조에 1에서 제조된 카르복시메틸셀룰로오스 수용액 270 ml와 제조예 5 및 제조예 6에서 제조된 과산화수소(H_2O_2) 30 ml 및 황산제이철($Fe_2(SO_4)_3$) 6.3 ml를 회분식반응기의 반응용기에 넣고 100 rpm으로 100°C에서 반응시켰다.

[0185] 반응 개시 후 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 시간으로 변화시키면서 반응시킨 결과에 따른 카르복시메틸셀룰로오스의 분자량 및 용액의 점도를 측정하여 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

[0186] 반응시간에 따른 카르복시메틸셀룰로오스의 점도 및 분자량의 변화

반응시간(시간)	0	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3	3.5
점도(cP)	55.4	45.7	14.3	10.8	5.2	4.3	4.7	3.4	3.5
분자량(kDa)	450	420	15.9	9.8	10	1이하	1이하	1이하	1이하

[0187] 상기 표 8에 나타낸 바와 같이, 반응 전 450 kDa의 고분자 카르복시메틸셀룰로오스의 분자량이 반응 시작 0.5 시간 만에 15.9 kDa으로 급속도로 저분자화가 진행되었고, 이에 따라 에탄올이 생성되었으며 용액의 점도도 55.4cP에서 14.3cP로 급격히 감소하였다.

[0188] 이는 고분자의 분해반응이 반응시간 30분 후에 90%이상 진행됨을 의미하며 분해된 카르복시메틸셀룰로오스로부터 에탄올과 같은 저분자 휘발성 유기물이 생성되는 것으로 확인되었고, 반응시작 2시간 이후에는 점도 변화 및 분자량의 없는 것으로 보아 고분자 분해반응이 종결되는 것으로 확인되었다.

[0189] 따라서, 본 발명에 의한 방법은 카르복시메틸셀룰로오스를 보다 빠르게 분해시키므로 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[0190] <실시예 7> 카르복시메틸셀룰로오스의 분해반응에서 과산화수소농도의 영향

[0191] 본 발명에 따른 과산화수소의 농도가 고분자 카르복시메틸셀룰로오스의 분해속도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 하기 실험을 수행하였다. 실시예 1과 동일한 반응물에 대하여 반응시간을 1시간으로 고정하고 과산화수소의 농도를 0 wt% 내지 20 wt%로 변화시키면서 반응시킨 결과에 따른 카르복시메틸셀룰로오스 용액의 점도를 측정하여 그 결과를 하기 표 9에 나타내었다.

표 9

[0192] 과산화수소 농도에 따른 카르복시메틸셀룰로오스 점도의 변화

과산화수소 농도 (중량 %)	0	0.25	0.5	1.0	2	3	6	10	20
점도(cP)	55.4	14.8	12.3	11.2	10.3	10.8	9.7	8.2	8.4

[0193] 상기 표 9에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 카르복시메틸셀룰로오스의 점도는 과산화수소의 농도가 3 wt%까지 급속도로 저하되는 것으로 나타났고, 3 wt% 이상에서는 10-8 cP 범위에서 일정한 값을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0194] 따라서, 과산화수소의 농도에 따라 카르복시메틸셀룰로오스의 점도가 달라지므로 이에 따라 본 발명에 의한 제조방법은 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[0195] <실시예 8> 카르복시메틸셀룰로오스의 분해반응에서 반응온도의 영향

[0196] 본 발명에 따른 반응 온도가 카르복시메틸셀룰로오스의 분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 하기 실험을 수행하였다.

[0197] 반응 시간 1시간 경과 후, 과산화수소 3% 조건은 동일하게 하고 반응온도를 50, 60, 80, 100, 120 °C로 변화시키면서 반응시킨 결과에 따른 카르복시메틸셀룰로오스의 분자량을 측정하여 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

표 10

반응온도(°C)	50 °C	60 °C	80 °C	100 °C
분자량	75.4 kDa	40.9 kDa	11.9 kDa	10.8kDa

[0199] 상기 표 10에 나타난 바와 같이, 반응 온도 80 °C이상에서부터 에탄올의 생성이 급속히 증가하는 것으로 확인되었다. 이는 80 °C이상에서 과산화수소로부터 하이드록시 라디칼(OH·)이 충분히 생성되고, 증기의 생성이 급속히 증가하여 응축량이 증가하는데 기인하는 것으로 판단된다.

[0200] 따라서, 온도는 60 °C이상, 80-100 °C사이의 반응온도에서 카르복시메틸셀룰로오스의 분해 및 에탄올 생성 반응이 우수하므로 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[0201] <실시예 9> 카르복시메틸셀룰로오스의 전처리에 따른 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조

[0202] 상기 제조예 1에서 제조된 3 중량% 카르복시메틸셀룰로오스 수용액 270 ml와 상기 제조예 6 및 7에서 제조된 과산화수소(H₂O₂) 30 ml 및 황산제이철(Fe₂(SO₄)₃) 6.3 ml를 고압반응기에서 150°C에서 5시간 가열 반응한 다음 냉각하여 얻어진 수용액에 대해서 감압반응기로 옮긴 후, 과산화수소를 10 ml 투입하고, 반응온도를 75°C, 반응압력은 300 mbar로 하여 반응시키면서 반응시간 30분과 1시간 간격으로 냉각수취부로 응축시킨 샘플을 채취하여 GC-MS로 분석하였다. 그 결과를 하기 표 11에 나타내었다.

표 11

75 °C	회수량 (ml)	에탄올		이산화탄소		알데하이드		물	
		회수량 (g)	농도 (g/ml)	회수량 (g)	농도 (g/ml)	회수량 (g)	농도 (g/ml)	회수량 (g)	농도 (g/ml)

30 분	3.3	0.292	0.089	-	-	0.034	0.010	2.699	0.818
60 분	10	1.163	0.116	0.556	0.056	0.095	0.010	8.186	0.819
90 분	3	0.536	0.179	0.062	0.021	0.071	0.024	2.332	0.777
150 분	6	0.503	0.084	0.018	0.003	0.022	0.004	5.404	0.901
180 분	1.5	0.250	0.166	-	-	0.015	0.010	1.218	0.812
210 분	2	0.282	0.141	-	-	0.015	0.008	1.680	0.840
240 분	1.5	0.370	0.247	-	-	0.011	0.008	1.102	0.734
270 분	1.5	0.535	0.357	0.009	0.006	0.010	0.006	0.946	0.631
300 분	1.5	0.772	0.514	-	-	0.000	0.000	0.707	0.471
360 분	4	1.884	0.471	0.036	0.009	0.038	0.010	2.042	0.511
420 분	3	1.107	0.369	0	0.008	0.039	0.010	1.842	0.614
				.026					
480 분	3	0.944	0.315	0.021	0.007	0.024	0.008	2.010	0.670
540 분	3	0.935	0.312	0.016	0.005	0.023	0.008	2.026	0.675
600 분	3	1.205	0.402	0.017	0.006	0.033	0.011	1.19	0.573
660 분	1.5	0.813	0.542	-	-	0.011	0.008	0.820	0.547
720 분	4	2.010	0.503	-	-	0.027	0.007	1.909	0.477
780 분	5	1.797	0.359	0.021	0.004	0.025	0.005	3.158	0.632
840 분	4.5	1.627	0.362	0.027	0.006	0.028	0.006	2.817	0.626
900 분	11	2.621	0.238	0.070	0.006	0.085	0.008	8.224	0.748
total	72.30	19.64	5.76	0.88	0.14	0.60	0.16	50.84	12.87

[0204] 상기 표 11에 나타낸 바와 같이, 반응온도 75℃에서 반응시킨 결과, 반응시간 30분에서 900분 경과 후, 카르복시메틸셀룰로오스 8.1 g에 대하여 아세트알데하이드의 총 회수량은 0.6g으로 확인되었고, 에탄올의 농도변화는 반응시간 300분 경과 시까지 증가하고, 그 후 감소하다 다시 반응시간 660분에서 최대 농도를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0205] 한편, 에탄올의 총 회수량은 카르복시메틸셀룰로오스 8.1 g에 대하여 19.64 g으로 측정되었고, 이는 생성물 전체의 회수량 중 물을 제외하고 93.02%를 차지하는 양으로 매우 높은 수율로 제조됨이 확인되었다.

[0206] 따라서, 본 발명에 따른 제조방법에서 전처리 과정을 더 추가함으로써, 바이오 에탄올을 포함하는 휘발성 유기물을 더 많이 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0207]

[0208] <실시예 10> 카르복시메틸셀룰로오스의 전처리과정 후, 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조에서 반응온도의 영향

[0209] 상기 제조예 1에서 제조된 3 중량% 카르복시메틸셀룰로오스 수용액 270 ml와 상기 제조예 6 및 7에서 제조된 과산화수소(H₂O₂) 30 ml 및 황산제이철(Fe₂(SO₄)₃) 6.3 ml를 고압반응기에서 150 ℃에서 5시간 가열 반응한 다음 냉각하여 얻어진 수용액에 대해서 감압반응기로 옮긴 후, 과산화수소를 10 ml 투입하고, 반응온도를 각각 시료에 대하여 70 ℃, 75 ℃, 80 ℃, 100 ℃ 및 120 ℃로 유지하고, 반응압력은 300 mbar로 하여 반응을 수행하였고, 반응 종결 후, 냉각수취부로 응축시킨 샘플을 채취하여 GC-MS로 분석하였다. 그 결과를 하기 표 12 및 표 13에 나타내었다.

표 12

온도	메탄올 (g)	에탄올 (g)	이산화 탄소 (g)	아세트알 데하이드 (g)	초산 (g)	아세톤 (g)	물을 제외한 응축부에서 회 수된 휘발성 유기물 총량(g)
70 ℃	0.93	0.47	0.24	1.19	0.26	0.31	3.40
75 ℃	3.39	0.35	0.03	0.71	0.05	0.14	4.68
80 ℃	0.24	0.04	0.20	1.67	1.08	0.42	3.65
100 ℃	8.41	3.26	1.16	6.90	4.47	1.25	25.45
120 ℃	1.22	3.88	2.72	9.45	6.93	2.12	26.33

[0210]

표 13

[0211]	온도	메탄올(%)	에탄올(%)	이산화탄소(%)	아세트알데하이드(%)	초산(%)	아세톤(%)
	70 ℃	27.35	13.82	7.06	35.00	7.65	9.12
	75 ℃	72.58	7.49	0.66	15.25	0.96	3.06
	80 ℃	6.58	1.10	5.48	45.75	29.59	11.51
	100 ℃	33.05	12.80	4.56	27.11	17.57	4.91
	120 ℃	4.65	14.72	10.35	35.91	26.32	8.06

[0212] 표 12 및 표 13에 나타난 바와 같이, 휘발성 유기물은 75 ℃에서 반응을 수행하였을 때, 가장 우수한 수율로 제조되는 반면, 나머지 온도에서는 휘발성 유기물의 생성 수율이 매우 낮은 것으로 확인되었다.

[0213] 따라서, 전처리 과정 후, 반응 온도는 75 ℃의 반응온도에서 카르복시메틸셀룰로오스의 분해 및 메탄올 생성 반응이 우수하므로 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물을 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[0214] <실시예 11> 카르복시메틸셀룰로오스의 전처리 유무에 따른 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조

[0215] 본 발명에 따른 카르복시메틸셀룰로오스의 전처리 과정 유무에 따른 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 생성 여부를 확인하기 위하여 하기 실험을 수행하였다.

[0216] 전처리를 하지 않는 시료에 대한 실험은 고압반응기 상에서 실시예 1의 방법으로 수행하였고, 전처리를 한 후의 시료에 대한 실험은 감압반응기 상에서 실시예 9의 방법으로 수행하였다. 그 결과를 하기 표 14 및 15에 나타내었다.

표 14

[0217]	온도 (75 ℃)	메탄올 (g)	에탄올 (g)	이산화 탄소(g)	아세트알 데하이드 (g)	초산 (g)	아세톤 (g)	물 (g)	응축부에서 회수된 휘 발성유기물총량 (g)
	전처리 전		19.64	0.88	0.60			50.84	71.96
	전처리 후	3.39	0.35	0.03	0.71	0.05	0.14	18.593	23.27

표 15

[0218]	온도 (75 ℃)	메탄올(%)	에탄올(%)	이산화 탄소(%)	아세트알데 하이드(%)	초산(%)	아세톤(%)	물(%)
	전처리 전	0	27.30	1.22	0.83	0.00	0	70.65
	전처리 후	14.59	1.50	0.13	3.06	0.19	0.61	79.90

[0219] 표 14 및 표 15에 나타난 바와 같이, 시료에 대한 전처리 과정의 유무에 따른 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 생성 수율을 비교한 결과, 휘발성 유기물 중, 메탄올은 전처리 후에 생성이 되는 것으로 확인되었고, 에탄올의 경우, 전처리를 하지 않은 경우에 생성이 되는 것으로 확인되었다.

[0220] 특히, 카르복시메틸셀룰로오스의 경우, 고압반응기상에서 금속촉매 및 과산화수소에 의하여 1차 분해과정을 거친 후, 감압반응기에서 과산화수소를 첨가하여 반응시키는 것이 에탄올 생성에 유리한 것으로 확인하였다.

[0221] 따라서, 본 발명에 따른 바이오 알코올은 전처리 과정의 유무에 따라 선택적으로 제조될 수 있음이 확인되었다.

[0222] <실시예 12> 고압회분식 반응기 상에서 메틸셀룰로오스를 이용한 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조에서 반응온도의 영향

[0223] 본 발명에 따른 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조시, 반응온도가 미치는 영향을 확인하기 위해

하기 실험을 수행하였다.

[0224] 감압반응기에 반응물로써 상기 제조예 2에서 제조된 3 중량% 메틸셀룰로오스 수용액 270 ml와 상기 제조예 6 및 7에서 제조된 과산화수소(H_2O_2) 30 ml 및 황산제이철($Fe_2(SO_4)_3$) 6.3 ml를 첨가하여 반응용기에 첨가한 후, 반응 압력을 300 mbar로 고정하고, 반응온도를 각각 80 °C, 90 °C, 100 °C 및 110 °C로 유지하여 반응시킨 후, 반응 종결 후, 반응용기 하단부의 시료 채취 밸브를 열어 샘플을 채취하여 GC-MS로 분석하였다. 그 결과를 하기 표 16 및 표 17에 나타내었다.

표 16

반응 온도	메탄올 (g)	에탄올 (g)	이산화탄소 (g)	아세트알데하이드 (g)	포름산 (메틸에스터) (g)	초산 (g)	아세톤 (g)	포름산 (바이로린) (g)	물을 제외한 응축부에서 회수된 휘발성 유기물 총량 (g)
80 °C	47.70	7.52	0.79	8.18	3.91	1.18	1.49	-	70.77
90 °C	50.32	0.80	1.88	5.10	5.43	2.34	0.47	9.68	76.02
100 °C	76.23	3.87	7.22	4.07	13.3	1.790	-	-	106.48
110 °C	49.17	-	2.41	5.48	6.14	4.28	-	16.36	83.84

표 17

반응온도	메탄올 (%)	에탄올 (%)	이산화탄소 (%)	아세트알데하이드 (%)	포름산 (메틸에스터) (%)	초산 (%)	아세톤 (%)	포름산 (바이로린) (%)
80 °C	67.40	10.62	1.12	11.56	5.53	1.67	2.11	-
90 °C	66.19	1.05	2.47	6.71	7.14	3.08	0.62	12.73
100 °C	71.59	3.63	6.78	3.82	12.49	1.68	-	-
110 °C	58.65	-	2.87	6.54	7.32	5.10	-	19.51

[0227] 표 16 및 표 17에 나타난 바와 같이, 메틸셀룰로오스의 경우, 반응온도에 상관없이 생성된 바이오 알코올 중, 메탄올의 생성이 약 59-72 %로 우수한 수율로 제조되는 것이 확인되었으며, 에탄올의 수율이 높은 반응온도는 90-100 °C인 것으로 확인되었다.

[0228] <실시에 13> 메틸셀룰로오스 반응물의 중량 농도가 바이오 알코올을 포함하는 휘발성 유기물의 제조에 미치는 영향

[0229] 상기 실시예 2에서 메틸셀룰로오스 수용액을 3 중량%를 사용하는 대신 4 중량%를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 수행하여 메틸셀룰로오스 반응물이 농도가 휘발성 유기물의 제조에 미치는 영향에 대하여 측정한 결과를 하기에 나타내었다.

[0230] 결과

[0231] 4 중량%의 메틸셀룰로오스를 사용한 경우, 응축부에서 회수된 생성물중, 메탄올이 메틸셀룰로오스 10.8 g에 대하여 메탄올 5.59 g(52%)가 생성되는 것으로 확인되었다.

[0232] 이는 실시예 12에서 3 중량%의 메틸셀룰로오스를 사용한 경우 메틸셀룰로오스 8.1g에 대하여 76.2g 메탄올 생성(94.1%)와 비교시, 반응물의 농도는 증가하였음에도 불구하고 메틸셀룰로오스단위 질량당 메탄올 생성은 현저히 저하되는 것으로 확인되었다.

[0233] <비교예 1> 황산제이철 무첨가에 따른 바이오 알코올의 생성

- [0234] 황산제이철의 무첨가에 따른 바이오 알코올의 생성여부를 알아보기 위해 하기 실험을 수행하였다.
- [0235] 물에 녹인 3wt% 카르복시메틸셀룰로오스 수용액 270 ml(8.1g)에 3% 과산화수소 30 ml(0.3947g)를 첨가하고, 반응온도는 150℃, 반응시간은 1시간 내지 7시간 동안 반응을 수행하였다. 그 결과를 하기에 나타내었다.
- [0236] **결과**
- [0237] 상기 실험 결과, 카르복시메틸셀룰로오스 8.1g에 대하여 총 0.27g의 소량의 에탄올이 생성되었다.
- [0238] **<비교예 2> 라디칼 소거에 따른 바이오 알코올의 생성**
- [0239] 라디칼 소거능을 가지는 시료의 첨가에 따른 바이오 알코올의 생성 유무를 측정하기 위해 하기 실험을 수행하였다.
- [0240] 카르복시메틸셀룰로오스와 과산화수소에 인산을 농도 0.387몰/리터 24.3 ml 첨가하여 반응온도 100 ℃, 150 ℃, 200 ℃에서 반응을 수행하였다.
- [0241] **결과**
- [0242] 라디칼 소거 효과가 있는 인산을 첨가한 결과, 에탄올이 생성되지 않았으며, 이는 에탄올 생성이 라디칼 반응에 의하여 생성되는 것으로 확인된다.
- [0243] 따라서, 상기 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 및 2에 따라, 본 발명에 의한 제조방법은 바이오메스 중에서 분자량이 크고 클루코시딕 결합(glycosidic bonds)로 결합된 셀룰로오스, 알지네이트 또는 다당류로부터 높은 수율로 바이오 알코올의 제조가 가능하므로 종래 바이오 에탄올의 생산이 옥수수 또는 사탕수수과 같은 곡물로부터 탈피하게 함으로써 곡물 수급안정에 기여할 뿐만 아니라, 본 발명에서는 바이오 알코올의 제조시, 생산 원료를 산림과 해양으로부터 공급받음으로써 생산에 필요한 경작면적이 넓어 경제적 측면에서도 매우 유용하게 이용될 수 있다.

도면

도면1

