(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월15일
(11) 등록번호 10-2156236
(24) 등록일자 2020년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08H 7/00 (2011.01) *C25B 1/00* (2006.01)
C25B 1/30 (2006.01) *C25B 11/04* (2006.01)
C25B 13/08 (2006.01) *C25B 15/08* (2006.01)
C25B 9/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08H 6/00 (2013.01)
C12Y 110/03002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0044227
(22) 출원일자 2019년04월16일
심사청구일자 2019년04월16일
(56) 선행기술조사문헌
JP2000144592 A
KR1020180112314 A

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장지욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김용환
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

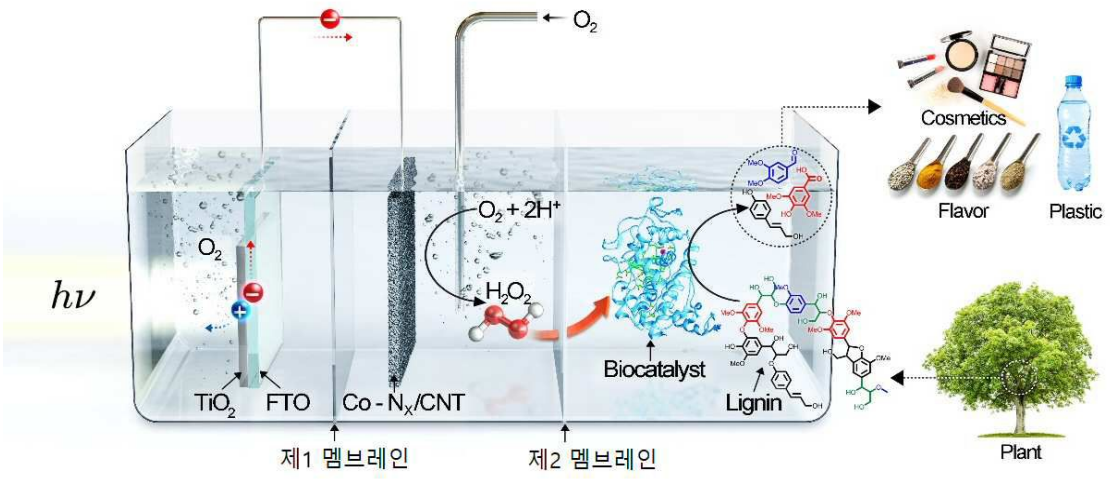
전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 박수용

(54) 발명의 명칭 **3 분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치 및 리그닌 변환 방법**

(57) 요 약

본 발명은 3 분할 영역을 리그닌의 변환 장치 및 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 3 분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치는, 광촉매를 포함하는 산화전극을 구비한 제1 영역; 상기 제1 영역과 연결되고 전기촉매를 포함하는 환원전극을 구비한 제2 영역; 및 상기 제2 영역과 연결되고 생촉매를 포함하는 제3 영역;을 포함하고, 상기 제1 영역 내지 제3 영역은 각각 멤브레인에 의해 분리된 공간을 형성하고, 제1 영역으로부터 전자를 전달받아 제2 영역에서 과산화수소를 생성하고, 제3 영역에서 상기 과산화수소를 전달받아 리그닌의 변환(해중합, 고분자 합성 또는 둘 다)이 이루어진다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C12Y 111/01 (2013.01)
C25B 1/003 (2013.01)
C25B 1/30 (2013.01)
C25B 11/0405 (2013.01)
C25B 11/0478 (2013.01)
C25B 13/08 (2013.01)
C25B 15/08 (2013.01)
C25B 9/08 (2013.01)

(72) 발명자
주상훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
고묘화
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

사영진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711081975
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	바이오 · 화학 융복합 기술을 이용한 리그닌의 선택적 해중합을 통한 분해 중간체 생산 원천기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2018.03.20 ~ 2019.01.19

명 세 서

청구범위

청구항 1

광촉매를 포함하는 산화전극을 구비한 제1 영역;

상기 제1 영역과 연결되고 전기촉매를 포함하는 환원전극을 구비한 제2 영역; 및

상기 제2 영역과 연결되고 생촉매를 포함하는 제3 영역;을 포함하고,

상기 제1 영역 내지 제3 영역은 각각 멤브레인에 의해 분리된 공간을 형성하고,

제1 영역으로부터 전자를 전달받아 제2 영역에서 과산화수소를 생성하고, 제3 영역에서 상기 과산화수소를 전달받아 리그닌의 해중합, 고분자 합성 또는 둘 다가 발생하고,

상기 제2 영역과 상기 제3 영역의 분리는, 셀룰로오스를 포함하는 제2 멤브레인에 의해 형성되는 것인,

3 분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 영역과 상기 제2 영역의 분리는, 나피온, 애니온 교환 멤브레인(Anion Exchange Membrane, AEM), 바이폴라 멤브레인(bipolar membrane)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 제1 멤브레인에 의해 형성되는 것인,

3 분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 광촉매는, TiO_2, ZnO, WO_3, Fe_2O_3, $BiVO_4$ 및 페로브스카이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

3 분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전기촉매는, 코발트 포르피린(cobalt porphrin)계 촉매, 그라피틱 카본 나이트라이드(g-C3N4) 및 카본-전이금속의 하이브리드(Carbon-transition metal hybrids)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

3 분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전기촉매는 실리카 코팅층을 포함하는 것인,

3 분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 생촉매는, 리그닌 퍼옥시다아제(lignin peroxidase), 망간 퍼옥시다아제(manganese peroxidase), VP(versatile peroxidase), 라카아제(laccase), HRP(horseradish peroxidase)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

3 분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2 영역은 외부로부터 산소 기체가 주입되는 것인,

3 분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치.

청구항 9

제1 영역에서 광촉매를 이용하여 전자를 형성하는 단계;

제1 영역과 제1 멤브레인으로 연결된 제2 영역에서 상기 전자를 전달받고 전기촉매를 이용해 과산화수소를 생성하는 단계; 및

제2 영역과 제2 멤브레인으로 연결된 제3 영역에서 상기 과산화수소를 전달받고 생촉매를 이용해 리그닌의 해중합, 고분자 합성 또는 둘 다를 수행하여 리그닌을 변환하는 단계;를 포함하고,

제1항의 리그닌 변환 장치를 이용하여 3 분할 영역을 이용하는 리그닌의 변환 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1 멤브레인은 나피온을 포함하는 것이고,

상기 제2 멤브레인은 셀룰로오스를 포함하는 것인,

제1항의 리그닌 변환 장치를 이용하여 3 분할 영역을 이용하는 리그닌의 변환 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 광촉매는, TiO_2, ZnO, WO_3, Fe_2O_3, $BiVO_4$ 및 페로브스카이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

상기 전기촉매는, 코발트 포르피린(cobalt porphrin)계 촉매, 그라피틱 카본 나이트라이드(g-C3N4) 및 카본-전

이금속의 하이브리드(Carbon-transition metal hybrids)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고

상기 생촉매는, 리그닌 퍼옥시다아제(lignin peroxidase), 망간 퍼옥시다아제(manganese peroxidase), VP(versatile peroxidase), 라카아제(laccase) 및 HRP(horseradish peroxidase)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

제1항의 리그닌 변환 장치를 이용하여 3 분할 영역을 이용하는 리그닌의 변환 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

외부로부터의 과산화수소 주입 공정-프리(free)인 것인,

제1항의 리그닌 변환 장치를 이용하여 3 분할 영역을 이용하는 리그닌의 변환 방법.

청구항 13

과산화수소(H_2O_2)를 중간 공급원으로 하는 액상 반응에 있어서,

제9항의 리그닌 변환 방법을 이용하여 생산된 리그닌 변환 산물을 연속적으로 생산하는,

3 분할 영역을 이용하는 리그닌의 변환 방법을 이용한 액상 반응 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리그닌 변환 장치 및 리그닌 변환 방법에 대한 것으로 보다 구체적으로는 높은 효율로 리그닌을 해중합하여 유용한 화합물로 변환시킬 수 있는 장치 및 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 인류는 현재 석유 자원의 고갈 및 지구 온난화의 문제에 직면해 있다. 국제적으로 화석연료를 대체하고 지구 온난화 문제를 해결하기 위한 신재생에너지에 대한 관심이 높아지고 있는 가운데 공급원료를 석유가 아닌 환경 친화적인 생물 자원으로 대체하여 연료 및 고부가가치 화합물을 생산하는 바이오 화학산업이라는 새로운 패러다임이 각광받고 있다. 이에 따라 최근 옥수수 등의 식량자원이 아닌 비식용 목질계 바이오매스로부터 바이오 연료 및 바이오 화학원료를 생산하는 기술 개발이 활발히 진행되고 있으며, 미국 등 선진국에서는 목질계 바이오매스로부터 바이오 연료나 각종 화학 소재의 생산을 늘리고 장기적 생산 목표를 설정하는 등의 국가적 차원에서 에너지 보안을 위해 노력하고 있다.

[0005] 목질계 바이오매스를 미생물 발효를 통해 바이오 연료 및 바이오 화학원료를 생산하기 위해서는 일반적으로 리그닌 변환(해중합)을 위한 전처리, 발효에 사용가능한 당을 얻기 위한 당화 (셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 가수 분해), 미생물 발효, 대사 산물의 분리, 정제 과정을 거친다.

[0006] 그 중 리그닌 변환을 위한 전처리 과정에는 수증기 폭발(steam explosion), 희석된 산 또는 알칼리 추출물, 마이크로웨이브 처리, 이온화 방사선, 전기열분해(hydrolythermolysis) 등이 있으며 생물학적 방법으로는 주로 리그닌 퍼옥시다아제(lignin peroxidase), 망간 퍼옥시다아제(manganese peroxidase), VP(versatile peroxidase), 라카아제(laccase) 및 HRP(horseradish peroxidase) 등의 다양한 종류의 생촉매를 분비하는 균류를 이용하여 리그닌을 변환하는 방식이 알려져 있다.

[0008] 그 중, 생촉매를 이용하여 리그닌을 변환하는 방식은, 과산화수소(H_2O_2)의 주입이 필수적지만, 일정이상의 농도가 주입되었을때는 생촉매의 안정성을 확보하기 어려운 문제가 있다. 그러므로 알맞은 과산화수소의 연속적인 공급이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 상술한 문제를 해결하고 새로운 개념을 도입하여 리그닌을 필요한 화학 소재로 효과적으로 변환(해중합) 하기 위한 기술을 제안하기 위함이다.

[0011] 본 발명에서는 생촉매를 이용한 리그닌의 효과적인 변환을 위하여, 각 영역에서수행되는 기작이 상이한 3 분할 시스템을 제안하고자 하며, 이러한 개념이 적용된 리그닌 변환 장치 및 리그닌 변환 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 3 분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치는, 광촉매를 포함하는 산화전극을 구비한 제1 영역; 상기 제1 영역과 연결되고 전기촉매를 포함하는 환원전극을 구비한 제2 영역; 및 상기 제2 영역과 연결되고 생촉매를 포함하는 제3 영역;을 포함하고, 상기 제1 영역 내지 제3 영역은 각각 멤브레인에 의해 분리된 공간을 형성하고, 제1 영역으로부터 전자를 전달받아 제2 영역에서 과산화수소를 생성하고, 제3 영역에서 상기 과산화수소를 전달받아 리그닌의 해중합, 고분자 합성 또는 둘 다가 발생한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 영역과 상기 제2 영역의 분리는, 나피온, 애니온 교환 멤브레인(Anion Exchange Membrane, AEM), 예를 들어 Fumasep FAA-3-PK, 및 바이폴라 멤브레인(bipolar membrane)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 제 1멤브레인에 의해 형성되는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 영역과 제3 영역의 분리는, 셀룰로오스를 포함하는 제2 멤브레인에 의해 형성되는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광촉매는, TiO_2, ZnO, WO_3, Fe_2O_3, $BiVO_4$ 및 페로브스카이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기촉매는, 코발트 포르피린(cobalt porphrin)계 촉매, 그라피틱 카본 나이트라이드(g-C3N4) 및 카본-전이금속의 하이브리드(Carbon-transition metal hybrids)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기촉매는 실리카 코팅층을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 생촉매는, 리그닌 퍼옥시다아제(lignin peroxidase), 망간 퍼옥시다아제(manganese peroxidase), VP(versatile peroxidase), 라카아제(laccase) 및 HRP(horseradish peroxidase)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 영역은 외부로부터 산소 기체가 주입되는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 일 측에 따르는 3 분할 영역을 이용하는 리그닌의 변환 방법은, 제1 영역에서 광촉매를 이용하여 전자를 형성하는 단계; 제1 영역과 제1 멤브레인으로 연결된 제2 영역에서 상기 전자를 전달받고 전기촉매를 이용해 과산화수소를 생성하는 단계; 및 제2 영역과 제2 멤브레인으로 연결된 제3 영역에서 상기 과산화수소를 전달받고 생촉매를 이용해 리그닌의 해중합(및/또는 고분자 합성)을 수행하여 리그닌을 변환하는 단계;를 포함한다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 멤브레인은 나피온을 포함하는 것이고, 제2 멤브레인은 셀룰로오스를 포함하는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광촉매는, TiO_2, ZnO, WO_3, Fe_2O_3, $BiVO_4$ 및 페로브스카이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기촉매는, 코발트 포르피린(cobalt porphrin)계 촉매, 그라피틱 카본 나이트라이드(g-C3N4) 및 카본-전이금속의 하이브리드(Carbon-transition metal hybrids)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고 상기 생촉매는, 리그닌 퍼옥시다아제(lignin peroxidase), 망간 퍼옥시다아제(manganese peroxidase), VP(versatile peroxidase), 라카아제(laccase) 및 HRP(horseradish peroxidase)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 외부로부터의 과산화수소 주입 공정-프리(free)인 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 또 다른 일 측에 따르는 3분할 영역을 이용하는 리그닌의 변환 방법을 이용한 액상 반응 방법은, 과산화수소를 중간 공급원으로 필요로 하는 액상 반응에 있어서, 본 발명의 일 실시예에 따르는 리그닌 변환 방법을 이용하여 생산된 리그닌 변환 산물을 연속적으로 생산하는 것이다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 3분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치 및 방법은, 기존의 생촉매를 이용한 리그닌 변환(해중합) 과정에서 광촉매와 전기촉매를 함께 적용하는 방식으로 외부로부터의 과산화수소의 주입 없이도 변환을 유도할 수 있는 효과가 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실시간으로 생산되는 과산화수소를 다른 영역에 위치한 생촉매가 연속적으로 소모함으로써, 생촉매가 위치하는 영역 내의 낮은 과산화수소의 농도가 유지되어 생촉매의 안정성을 향상시키는 효과를 기대할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따라서 3분할로 고안된 디자인을 포함하는 리그닌 변환장치는, 리그닌을 무작위적으로 분해되는 현상을 방지하고 생촉매의 안정성을 더욱 높여줌으로써, 리그닌이 변환될 때 의도한 화합물로의 선택성을 높일 수 있다. 또한, 원하는 생성물을 연속적으로 얻을 수 있는 효과도 기대할 수 있다.

[0033] 본 발명에서 제안하는 리그닌 변환 방법은 과산화수소(H_2O_2)를 중간 생성물로 계속적인 공급이 필요한 액상반응에 광범위하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 3분할 영역을 포함하는 리그닌의 변환 장치의 구조와 그에서 발생하는 반응을 개략적으로 나타낸 그림이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 3분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치를 실험실 규모에서 구축한 사진이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 3분할 영역을 포함하는 리그닌의 변환 장치를 이용할 때, 전기촉매를 포함하는 제2 영역과 생촉매를 포함하는 제3 영역에서의 과산화수소 농도를 측정한 그래프이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 3분할 영역을 포함하는 리그닌의 변환 장치를 이용할 때, 리그닌 다이머가 변환(해중합)된 변환율 및 선택도 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 3분할 영역을 포함하는 리그닌의 변환 장치를 이용할 때, 생물고분자(biopolymer) 합성 변환율 및 선택도 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다.

[0037] 아래 설명하는 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있다. 아래 설명하는 실시예들은 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0038] 실시예에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 실시예를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0039] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0040] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조 부호를 부

여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0042] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 3분할 영역을 포함하는 리그닌의 변환 장치의 구조와 그에서 발생하는 반응을 개략적으로 나타낸 그림이다.

[0043] 하기에서는 상기 도1 을 참조하여 본 발명에서 제안하고자 하는 3분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치 및 리그닌 변환 방법에 관하여 상세히 설명하고자 한다.

[0045] 본 발명의 3 분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치는, 광촉매를 포함하는 산화전극을 구비한 제1 영역; 상기 제1 영역과 연결되고 전기촉매를 포함하는 환원전극을 구비한 제2 영역; 및 상기 제2 영역과 연결되고 생촉매를 포함하는 제3 영역;을 포함하고, 상기 제1 영역 내지 제3 영역은 각각 멤브레인에 의해 분리된 공간을 형성하고, 제1 영역으로부터 전자를 전달받아 제2 영역에서 과산화수소를 생성하고, 제3 영역에서 상기 과산화수소를 전달받아 리그닌의 해중합(및/또는 고분자 합성)이 발생한다.

[0046] 본 발명은 광촉매, 전기촉매, 생촉매 각각을 별도의 영역에 구비하고, 각 영역에서 일어나는 반응을 독자적으로 구분한 점에서 고유의 효과를 의도한다. 상기 제1 내지 제3 영역은 서로 인접하여 형성되며, 각 영역의 사이는 멤브레인으로 구분된다. 상기 멤브레인은 필요에 따라 일 방향 또는 쌍 방향으로 필요로 되는 성분들을 타 영역으로 이동시키는 역할을 수행할 수 있다.

[0047] 상기 제1 내지 제3 영역에는 물이 채워져 있는 것일 수 있다.

[0048] 제1 영역에는 광촉매가 구비되어 있으며, 일 예에 따르면 상기 광촉매는 산화전극에 포함되는 것일 수 있다.

[0049] 제2 영역에는 전기촉매가 구비되어 있으며, 일 예에 따르면 상기 전기촉매는 환원전극에 포함되는 것일 수 있다.

[0050] 상기 제1 영역에서는 빛 에너지를 받아 광촉매로부터 반응이 일어날 수 있다.

[0051] 상기 광촉매는 가전자대와 전도대로 구성되며 두 에너지 준위 사이의 차이가 밴드갭을 형성한다. 상기 광촉매가 밴드갭 이상의 빛 에너지를 받게 되면 전자가 가전자대에서 전도대로 이동하게 되면서 가전자대에서는 정공(h+), 전도대에서는 전자(e-)가 만들어지게 된다. 생성된 정공 및 전자는 광촉매의 표면으로 이동할 수 있다. 이 때 정공은 제1 영역에 채워져 있는 물을 산화시켜 산소를 만들고, 발생한 전자는 제2 영역의 전기촉매 쪽으로 전달될 수 있다.

[0052] 일 예에 따르면, 본 발명의 광촉매는 400 nm 이하 파장의 빛을 받아 상술한 반응이 일어나는 것일 수 있다.

[0054] 제1 영역의 광촉매에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

[0055] $2H_2O+4h+ \rightarrow O_2+4H^+$

[0057] 상기 제2 영역에서는 전기촉매로부터 과산화수소를 생성하는 반응이 일어난다.

[0058] 광촉매에서 생성된 전자가 제2 영역으로 전달되면, 제2 영역의 전기촉매를 포함하는 환원 전극은, 산소를 환원시켜 과산화수소 생성하게 된다.

[0060] 제2 영역의 전기촉매에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

[0061] $O_2+4H^++2e^- \rightarrow H_2O_2$

[0063] 제3 영역은 생촉매를 구비하며, 제2 영역에서 생성된 과산화수소를 이용하여 생촉매를 활성화시키고, 리그닌을 변환하게 된다.

[0064] 제2 영역에서 생성된 과산화수소는 제2 멤브레인을 통과하여 제3 영역으로 확산된다. 전달된 과산화수소는 생촉매를 활성화시키며, 활성화된 생촉매는 95%이상의 선택성을 가지면서 리그닌을 변환시킬 수 있다.

[0066] 일 예에 따르면, 과산화수소 선택성이 높은 코발트계 포피린 촉매를 전기촉매로 포함할 수 있다. 일 예에 따르면, 상기 전기촉매는 제2 영역 내에서의 안정성을 높이기 위해 실리카 코팅과 열처리를 수행한 것일 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 영역과 상기 제2 영역의 분리는, 나피온, Fumasep FAA-3-PK및 bipolar membrane 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 제1 멤브레인에 의해 형성되는 것일 수 있다.

[0069] 제1 멤브레인을 상기 소재 중 하나 이상을 포함하도록 설계한 이유는, 상기 소재들이 이온전도성을 가지고 있고, 이 점이 본 장치의 산화전극과 환원전극을 공간적으로 분리시키면서 이온교환을 구현할 수 있기 때문이다.

[0071] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 영역과 제3 영역의 분리는, 셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 제2 멤브레인에 의해 형성되는 것일 수 있다.

[0072] 제2 멤브레인을 상기 소재 중 하나 이상을 포함하도록 설계한 이유는, 상기 소재들이 일정한 미세 기공들을 가지고 있고, 이 점이 본 장치의 원하는 물질만을 선별하여 선택적으로 통과시킬 수 있기 때문이다.

[0073] 일 실시예에 따르면, 제2 영역에서 생성된 상기 과산화수소는 제2 멤브레인을 통해 제3 영역으로의 확산이 가능하지만 제3 영역의 생촉매는 제2 멤브레인을 통해 제2 영역으로 확산될 수 없는 것일 수 있다.

[0074] 이와 같이 생촉매와 과산화수소 생성 영역을 분리해 둔 것은, 본 발명의 생촉매의 활성화 및 높은 선택성 유지에 큰 역할을 할 수 있다.

[0075] 본 발명에서 리그닌 변환 장치를 특별히 3분할 영역으로 구성을 함으로써, 리그닌의 무작위 분해는 최소화되며, 생촉매의 안정성이 확보되는 효과가 있다. 2분할 영역의 반응기를 적용할 경우 광촉매, 전기촉매, 생촉매 복합화를 진행하더라도 과산화수소 생성 반응과 리그닌 변환 반응이 한 공간에서 발생하게 된다. 이 경우 리그닌 변환이 일어나는 영역에 산소 가스가 직접적으로 주입될 수 있고, 매우 반응성이 높은 라디칼(과산화수소 생성시의 중간 생성물)의 생성으로 인해 리그닌과 생촉매의 안정성을 확보하기 어려운 문제가 발생할 수 있다.

[0076] 그러나 본 발명에 따르는 본 3분할 시스템에서는 각각의 영역들 사이에 멤브레인을 도입함으로써 각 작용에 따른 영역을 분리할 수 있고, 이로써, 리그닌 무작위 분해와 생촉매 비활성화를 최소화할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광촉매는, TiO_2, ZnO, WO_3, Fe_2O_3, $BiVO_4$, 페로브스카이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0079] 본 발명에서는 광촉매의 성분을 특별히 한정하지는 아니하나, 의도한 반응이 일어날 수 있도록 상기 열거된 소재 중 하나 이상을 포함하도록 설계될 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기촉매는, 코발트 포르피린(cobalt porphrin)계 촉매, 그라피틱 카본 나이트라이드(g-C3N4) 및 카본-전이금속의 하이브리드(Carbon-transition metal hybrids) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0082] 상기 전기촉매를 상기 소재 중 하나 이상을 포함하도록 설계한 이유는, 상기 소재들이 산소로부터 선택적인 과산화수소 전환이 가능한 특징을 가지고 있고, 이 점이 본 장치의 과산화수소 생산을 구현할 수 있기 때문이다.

[0084] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기촉매는 실리카 코팅층을 포함하는 것일 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 생촉매는, 리그닌 퍼옥시다아제(lignin peroxidase), 망간 퍼옥시다아제(manganese peroxidase), VP(versatile peroxidase), 라카아제(laccase), HRP(horseradish peroxidase)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 영역은 외부로부터 산소 기체가 주입되는 것일 수 있다.

[0089] 제2 영역에서 과산화수소를 생성하기 위해서는 지속적인 산소의 공급이 필요로 되며, 이 때, 본 발명의 일 실시예에서는 외부로부터 주입관과 같은 설비를 통하여 산소의 주입이 가능하도록 할 수 있다.

[0091] 본 발명의 다른 일 측에서는 3분할 영역을 이용한 리그닌의 변환 방법을 제공한다.

[0092] 본 발명의 다른 일 측에 따르는 3 분할 영역을 이용하는 리그닌의 변환 방법은, 제1 영역에서 광촉매를 이용하여 전자를 형성하는 단계; 제1 영역과 제1 멤브레인으로 연결된 제2 영역에서 상기 전자를 전달받고 전기촉매를 이용해 과산화수소를 생성하는 단계; 및 제2 영역과 제2 멤브레인으로 연결된 제3 영역에서 상기 과산화수소를 전달받고 생촉매를 이용해 리그닌의 해중합(및/또는 고분자 합성)을 수행하여 리그닌을 변환하는 단계;를 포함한다.

[0093] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 멤브레인은 나피온을 포함하는 것이고, 제2 멤브레인은 셀룰로오스를 포함하는 것일 수 있다.

[0094] 상기 제1 멤브레인은 나피온 뿐 아니라, 애니온 교환 멤브레인(Anion Exchange Membrane, AEM), 예를 들어 Fumasep FAA-3-PK 및 바이폴라 멤브레인(bipolar membrane)를 포함하는 소재 군에서 선택되는 물질로 대체 가능하며, 제2 멤브레인 또한 셀룰로오스를 포함하는 물질로 대체가 가능하다.

[0095] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광촉매는, TiO_2, ZnO, WO_3, Fe_2O_3, $BiVO_4$, 및 페로브스카이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 전기촉매는, 코발트 포르피린(cobalt porphrin)계 촉매, 그라피틱 카본 나이트라이드(g-C3N4) 및 카본-전이금속의 하이브리드(Carbon-transition metal hybrids) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고 상기 생촉매는, 리그닌 퍼옥시다아제(lignin peroxidase), 망간 퍼옥시다아제(manganese peroxidase), VP(versatile peroxidase), 라카아제(laccase), HRP(horseradish peroxidase)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0097] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 외부로부터의 과산화수소 주입 공정-프리(free)인 것일 수 있다.

[0098] 본 발명에서 제안하는 방법을 이용하면, 과산화수소가 내부에서 생성되기 때문에, 외부로부터 별도로 과산화수소를 주입하는 공정을 생략할 수 있다. 이 경우, 비용이 절감되고 공정 설계가 단순해지는 이점이 있다.

[0100] 본 발명의 또 다른 일 측에 따르는 3분할 영역을 포함하는 리그닌의 변환 방법을 이용한 액상 반응 방법은, 과산화수소를 중간 공급원으로 필요로 하는 액상 반응에 있어서, 본 발명의 일 실시예에 따르는 리그닌 변환 방법을 이용하여 생산된 리그닌 변환 산물을 연속적으로 생산하는 것이다.

[0101] 본 발명의 리그닌의 변환 방법을 이용할 경우, 리그닌의 선택적 분해가 가능해지고 고효율로 변환된 산물을 계속적으로 수득 가능하므로, 중간 생성물의 실시간 공급이 필요한 액상 반응에 광범위하게 적용 가능한 이점이 있다.

[0103] **실시예**

[0104] 본 발명의 일 실시예에 따라서, 3분할 영역을 포함하는 리그닌 변환을 위한 장치를 실험실 사이즈로 제조하였다.

[0105] 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 3분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치를 실험실 규모에서 구축한 사진이다.

[0107] 광촉매로 TiO_2 를 사용하였고, 코발트계 포피린 촉매에 실리카 코팅과 열처리를 하여 전기촉매를 합성하여 이용하였다. 생촉매로는 리그닌 퍼옥시다아제(lignin peroxidase) 를 이용하였다. 제1 멤브레인으로는 나피온 막을 이용하였고, 제2 멤브레인으로는 셀룰로오스 막을 이용하였다.

[0108] 이후 다양한 실험을 통하여 본 발명에서 제안하는 3분할 영역을 포함하는 리그닌 변환 장치 및 방법을 이용할 때, 각 영역에서 의도한 대로 반응이 수행되었는지를 확인하고, 리그닌이 얼마나 효율적으로 원하는 화합물로 변환(해중합) 되었는지를 확인하였다.

[0110] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 3분할 영역을 포함하는 리그닌의 변환 장치를 이용할 때, 전기촉매를 포함하는 제2 영역과 생촉매를 포함하는 제3 영역에서의 과산화수소 농도를 측정한 그래프이다.

[0111] 본 발명의 실시예를 따를 경우, 광촉매 및 전기촉매 간의 상호작용에 의해 과산화수소가 생성되어 생촉매가 있는 제 3 영역으로 확산되었음을 확인할 수 있다.

[0113] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 3분할 영역을 포함하는 리그닌의 변환 장치를 이용할 때, 리그닌 다이머가 변환(해중합)된 변환율 및 선택도 결과를 나타내는 그래프이다.

[0114] 도 4에 나타난 결과를 통해, 제2 영역에서 실시간으로 생성되어 제3 영역으로전달되는 과산화수소로 생촉매가 활성화되고, 리그닌 다이머가 높은 선택도(>95%)를 가지면서 3,4-dimethoxybenzaldehyde로 변환되는 것을 확인할 수 있었다.

[0116] 도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 3분할 영역을 포함하는 리그닌의 변환 장치를 이용할 때, 생물고분자(biopolymer) 합성 변환율 및 선택도 결과를 나타내는 그래프이다.

[0117] 도 5에 나타난 결과를 통해, 단순한 리그닌 해중합 반응뿐 아니라, 과산화수소와 생촉매가 필요한 고분자합성 반응에도 본 발명에서 제안하는 장치 및 방법을 성공적으로 적용할 수 있음을 coniferyl alcohol으로부터의 고분자합성 실험을 통해 확인할 수 있었다.

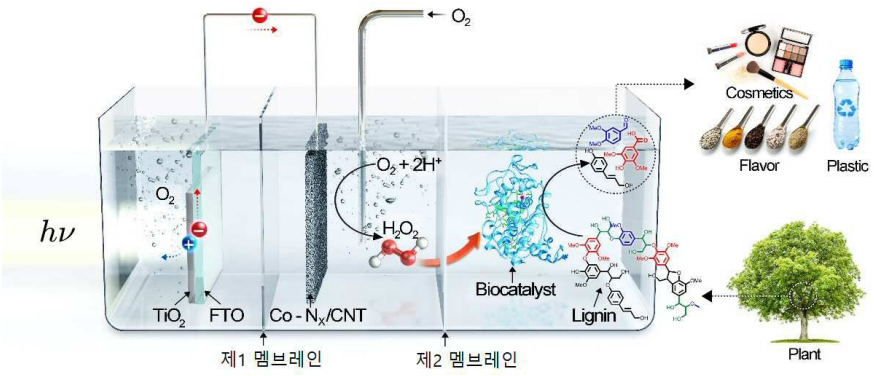
[0118] 본 발명에서 제안된 장치 및 방법을 이용하여 리그닌 변환 산물을 연속적으로 공급하여 액상에서 고분자를 변환하거나 합성하는 시스템에도 적용이 가능함을 확인하였다.

[0120] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[0121] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

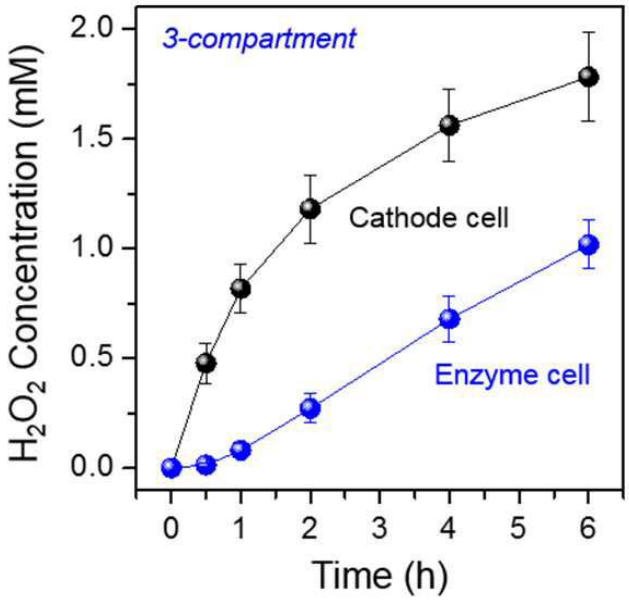
도면1



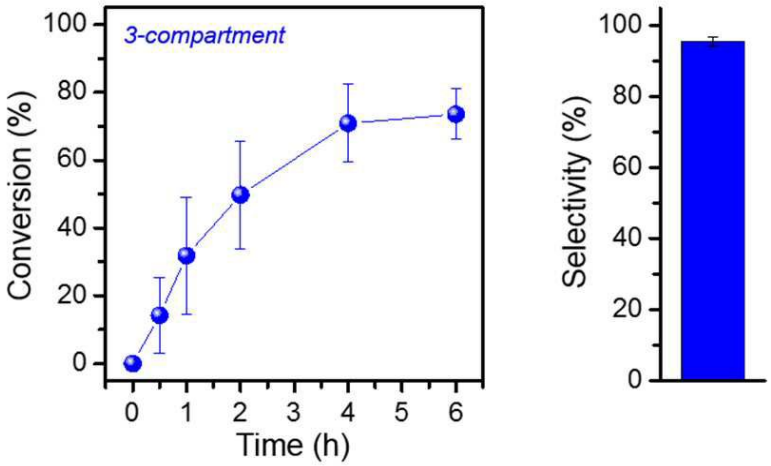
도면2



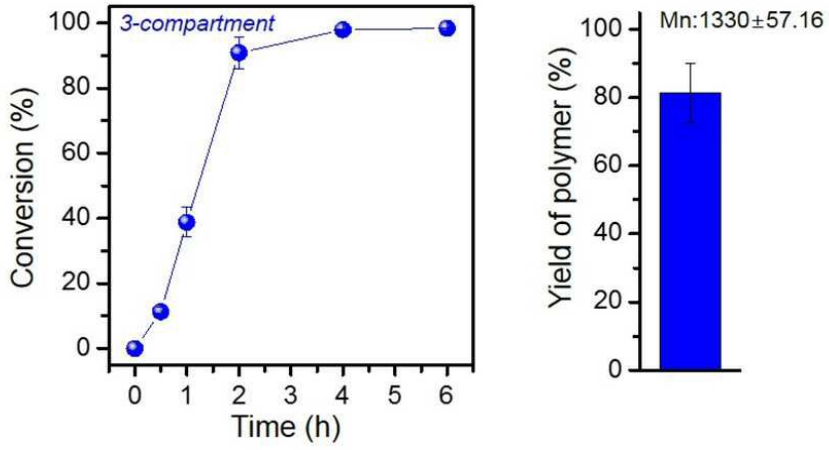
도면3


3-compartment
Cathode cell
Enzyme cell
H_2O_2 Concentration (mM)
Time (h)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
0
1
2
3
4
5
6

도면4


3-compartment
Conversion (%)
Time (h)
Selectivity (%)
0
20
40
60
80
100
0
1
2
3
4
5
6

도면5


3-compartment
Conversion (%)
Time (h)
Mn:1330±57.16
Yield of polymer (%)
0
20
40
60
80
100
0
1
2
3
4
5
6