

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0026963

(43) 공개일자 2022년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C12P 7/02 (2006.01) C12M 1/12 (2006.01)

C12N 1/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C12P 7/02 (2013.01)

C12M 25/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0108150

(22) 출원일자 2020년08월26일

심사청구일자 2020년08월26일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

박범준

경기도 수원시 영통구 봉영로 1526, 712동 303호 (영통동, 살구골 진덕, 서광, 성지, 동아 아파트)

김동호

인천광역시 중구 축항대로86번길 47, 2동 717호 (항동7가, 비취맨션)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 하나

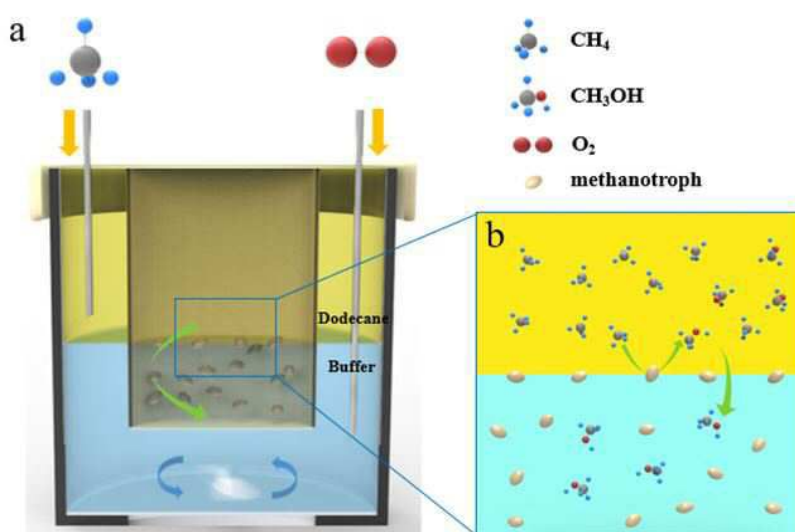
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 상전이 촉매반응을 이용한 메탄자화균 기반 저급탄소의 업그레이드 시스템

(57) 요약

본 발명의 측면은 극성 용매 및 무극성 용매를 포함하는 매질; 및 상기 매질의 상 계면에 위치하고, 저급 탄화수소의 알코올화 효소를 가지는 세균을 포함하고, 상기 극성 용매 및 무극성 용매에 대한 저급 탄화수소 반응물과 생성물의 용해성이 상호 배치되는, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
C12N 1/20 (2021.05)

최규환

인천광역시 남동구 논고개로 10, 1207동 902호(논
 현동, 에코메트로12단지한화꿈에그린아파트)

(72) 발명자

박예림

경기도 수원시 영통구 봉영로1482번길 17-5, 204
 호(영통동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115319
과제번호	NRF-2014R1A5A1009799
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업/선도연구센터지원사업/이공학분야(S/ERC)
연구과제명	ERC-결정기능화공정기술센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2014.05.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711113222
과제번호	NRF-2020R1A2B5B01001949
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업/중견후속연구
연구과제명	상전이 촉매반응과 미세교반 시스템을 활용한 바이오 연료 업그레이드 반응 효율성

개선 연구

기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

극성 용매 및 무극성 용매를 포함하는 매질; 및

상기 매질의 상 계면에 위치하고, 저급 탄화수소의 알코올화 효소를 가지는 세균을 포함하고,

상기 극성 용매 및 무극성 용매에 대한 저급 탄화수소 반응물과 생성물의 용해성이 상호 배치되는, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 극성 용매에 산소를 연속 투입하는, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 무극성 용매에 상기 저급 탄화수소 반응물을 연속 투입하고,

상기 저급 탄화수소 반응물은 탄소 수 1~5개의 저급 탄화수소인, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 무극성 용매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄, 실리콘 오일, 파라핀 오일, 데카린, FC-40, C13~C30의 선형 또는 분지형 탄화수소 화합물, 디페닐에테르 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 세균은 메탄자화균인, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 메탄자화균은 메틸로모나스(Methylomonas) 속, 메틸로박터(Methylobacter) 속, 메틸로코커스(Methylococcus) 속, 메틸로마이크로븀(Methylomicrobium) 속, 메틸로스페라(Methylosphaera) 속, 메틸로칼덤(Methylocaldum) 속, 메틸로글로버스(Methyloglobus) 속, 메틸로사르시나(Methylosarcina) 속, 메틸로프로판더스(Methyloprofundus) 속, 메틸로쉴머스(Methylothermus) 속, 메틸로할로비우스(Methylohalobius) 속, 메틸로게아(Methylogaea) 속, 메틸로마리넘(Methylomarinum) 속, 메틸로벌럼(Methylovulum) 속, 메틸로마리노븀(Methylomarinovum) 속, 메틸로러브럼(Methylorubrum) 속, 메틸로파라코커스(Methyloparacoccus) 속, 메틸로시너스(Methylosinus) 속, 메틸로시스티스(Methylocystis) 속, 메틸로셀라(Methylocella) 속, 메틸로캡사(Methylocapsa) 속, 메틸로퍼룰라(Methylofurula) 속, 메틸아시디필럼(Methylacidiphilum) 속 및 메틸아시디마이크로븀(Methylacidimicrobium) 속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 균주인, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 세균은 셀룰로오스계 투과성 멤브레인에 담지된, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 셀룰로오스계 멤브레인은 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 부틸레이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 저급 탄화수소 반응물은 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 이소부탄 중 선택된 하나이고, 상기 생성물은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 이소부탄올 중 선택된 하나인, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템은 적어도 하나의 유입구, 적어도 하나의 유출구 또는 유입구와 유출구를 각각 하나 이상 구비한, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템은 극성 용매의 유입구 및 유출구를 구비하는, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템은 무극성 용매의 유입구 및 유출구를 구비하는, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 상전이 촉매반응을 이용하여 고부가가치 화합물을 고수율로 수득할 수 있는 저급탄소의 업그레이드 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메탄가스는 이산화탄소와 더불어 온실 효과를 유발하는 환경오염 물질이지만 최근에는 메탄가스 등의 저급탄소를 바이오 연료 업그레이드 공정을 통해 고부가가치화하여 차세대 에너지 자원으로 활용하려는 노력이 전세계적으로 활발하게 진행되고 있는 추세이다. 이러한 움직임은 퇴적암 지층에 매장되어 있는 셰일 가스(Shale gas) 개발의 비약적인 발전과 풍부한 매장량에 기인한다. 이와 같이 셰일 가스의 개발은 미국을 중심으로 이루어지고 있으며, 셰일 가스의 구성을 살펴보면 70~80%가 메탄이 차지하고 있으며 잠재 매장량이 약 645조m³에 달하여 약 200년 이상 사용 가능한 것으로 예측되고 있다. 이에 메탄가스의 효율적인 전환 공정의 개발은 석유자원을 대체할 수 있을 것이라는 기대감으로 이어져 그 귀추가 주목되고 있는 실정이다.

[0003] 메탄은 438.8 kJ/mol의 높은 결합에너지를 가진 C-H bond로 구성되어 있기 때문에, 종래에는 고온/고압 환경에서 메탄을 합성가스로 전환시킨 후 금속촉매 등을 이용하여 올레핀 등의 화합물을 얻는 방법이 적용되어 왔으나 대규모 초기 투자비용과 낮은 반응효율성 등의 문제점이 존재한다. 이를 해결하기 위해 메탄자화균을 이용한 생물학적 전환 공정이 제안되었다. 메탄자화균은 메탄산화효소 (methane monooxygenase, MMO)를 이용하여 상온/상압 조건에서 메탄-메탄올 전환을 유도할 수 있다. 따라서 메탄자화균의 대사경로를 추적하는 대사공학적 접근방법으로 메탄올뿐만 아니라 다양한 종류의 플랫폼 화합물(platform chemicals)을 제조할 수 있을 것으로 기

대하고 있다.

[0004] 다만, 현재 메탄자화균을 이용한 바이오 전환에 대한 연구가 국내외적으로 초기 단계에 머물러 있고, 실제 상용화를 위해서는 여러가지 기술적, 지식적 한계의 극복이 선행되어야 한다. 따라서, 실제 상용화를 위한 메탄자화균 기반의 저급탄소의 업그레이드 시스템의 연구 진행 및 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 상전이 촉매반응을 이용하여 고부가가치 화합물을 고수율로 수득할 수 있는 저급탄소의 업그레이드 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면은 극성 용매 및 무극성 용매를 포함하는 매질; 및 상기 매질의 상 계면에 위치하고, 저급 탄화수소의 알코올화 효소를 가지는 세균을 포함하고, 상기 극성 용매 및 무극성 용매에 대한 저급 탄화수소 반응물과 생성물의 용해성이 상호 배치되는, 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템을 제공한다.

[0007] 일 실시예에 있어서, 상기 극성 용매에 산소를 연속 투입할 수 있다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 무극성 용매에 상기 저급 탄화수소 반응물을 연속 투입하고, 상기 저급 탄화수소 반응물은 탄소 수 1~5개의 저급 탄화수소일 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 무극성 용매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄, 실리콘 오일, 파라핀 오일, 데카린, FC-40, C13~C30의 선형 또는 분지형 탄화수소 화합물, 디페닐에테르 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 세균은 메탄자화균일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 메탄자화균은 메틸로모나스(Methylomonas) 속, 메틸로박터(Methylobacter) 속, 메틸로코커스(Methylococcus) 속, 메틸로마이크로븀(Methylomicrobium) 속, 메틸로스페라(Methylosphaera) 속, 메틸로칼덤(Methylocaldum) 속, 메틸로글로버스(Methyloglobus) 속, 메틸로사르시나(Methylosarcina) 속, 메틸로프로펀더스(Methyloprofundus) 속, 메틸로쉴머스(Methylothermus) 속, 메틸로할로비우스(Methylohalobius) 속, 메틸로게아(Methylogaea) 속, 메틸로마리눔(Methylomarinum) 속, 메틸로벌럼(Methylovulum) 속, 메틸로마리노븀(Methylomarinovum) 속, 메틸로러브럼(Methylorubrum) 속, 메틸로파라코커스(Methyloparacoccus) 속, 메틸로시너스(Methylosinus) 속, 메틸로시스티스(Methylocystis) 속, 메틸로셀라(Methylocella) 속, 메틸로캡사(Methylocapsa) 속, 메틸로퍼룰라(Methylofurula) 속, 메틸아시디필럼(Methylacidiphilum) 속 및 메틸아시디마이크로븀(Methylacidimicrobium) 속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 균주일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 세균은 셀룰로오스계 투과성 멤브레인에 담지될 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 셀룰로오스계 멤브레인은 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 부틸레이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 저급 탄화수소 반응물은 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 이소부탄 중 선택된 하나이고, 상기 생성물은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 이소부탄올 중 선택된 하나일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템은 적어도 하나의 유입구, 적어도 하나의 유출구 또는 유입구와 유출구를 각각 하나 이상 구비할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템은 극성 용매의 유입구 및 유출구를 구비할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템은 무극성 용매의 유입구 및 유출구를 구비할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 일 측면에 따른 저급탄소의 업그레이드 시스템은, 극성 용매 및 비극성 용매를 포함하는 매질; 및 상

기 매질의 상 계면에 위치하고, 저급 탄화수소의 알코올화 효소를 가지는 세균을 포함하고, 상기 극성 용매 및 비극성 용매에 대한 저급 탄화수소 반응물과 생성물의 용해성이 상호 배치됨으로써, 저급 탄화수소 반응물의 전환 공정을 상온/상압 조건에서 효과적으로 수행할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면 생성물을 용매 분리를 통해 수거함으로써 간단한 공정으로 용이하게 생성물을 수득할 수 있고, 이에 따른 세균의 활성을 극대화시켜 생성물의 수율을 향상시킬 수 있다.

[0020] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 메탄자화균의 대사 경로를 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄자화균 기반 상전이 촉매반응을 도식화한 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 저급탄소의 업그레이드 시스템의 반복실험에 대한 메탄올 생산성 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 저급탄소의 업그레이드 시스템의 반복실험에 대한 메탄올 생산성 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 저급탄소의 업그레이드 시스템의 반복실험에 대하여 포르메이트의 공급 여부에 따른 메탄올 생산성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0024] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.

[0025] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0026] 종래 저급 탄화수소의 업그레이드 공정은 금속촉매를 사용하여 고온, 고압 환경에서 수행되었기 때문에 높은 투자비용 대비 낮은 효율성으로 새로운 전환 공정의 필요성이 요구되고 있고, 이에 세균을 이용한 생물학적 전환 법에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0027] 본 발명의 일 측면에 따른 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템은, 극성 용매 및 무극성 용매를 포함하는 매질; 및 상기 매질의 상 계면에 위치하고, 저급 탄화수소의 알코올화 효소를 가지는 세균을 포함하고, 상기 극성 용매 및 무극성 용매에 대한 저급 탄화수소 반응물과 생성물의 용해성이 상호 배치되어 수행될 수 있다.

[0028] 상기 업그레이드 시스템은 극성 용매와 무극성 용매 간 상 계면에서 저급 탄화수소 반응물이 생성물로 전환되는 상전이 반응을 이용하는 것으로, 저급 탄화수소 반응물과 생성물의 용해성이 상호 배치되어 복잡한 분리공정을 적용하지 않아도 이들을 상호 분리할 수 있다. 예를 들어, 무극성 용매로 저급 탄화수소 반응물을 용해시키되 생성물의 용해성이 낮은 것을 사용하고, 극성 용매로 생성물을 용해시키되 저급 탄화수소 반응물의 용해성이 낮은 것을 사용하면 무극성 용매에 용해된 저급 탄화수소 반응물이 매질 계면에서 생성물로 전환되어 극성 용매에 용해될 수 있다. 이와 마찬가지로 극성 용매로 저급 탄화수소 반응물을 용해시키되 생성물의 용해성이 낮은 것을 사용하고, 무극성 용매로 생성물을 용해시키되 저급 탄화수소 반응물의 용해성이 낮은 것을 사용하면 극성 용매에 용해된 저급 탄화수소 반응물이 매질 계면에서 생성물로 전환되어 무극성 용매에 용해될 수 있다. 따라

서, 상기 업그레이드 시스템은 반응물과 생성물 간의 분리를 반응과 동시에 수행할 수 있어 효율성을 개선할 수 있다.

- [0029] 본 발명의 비제한적인 일 예시에서 상기 저급 탄화수소 반응물은 알칸(alkane)일 수 있고, 상기 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템은 탄소 수 1~5개의 저급 탄화수소를 산화시켜 알코올화시키는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 저급 탄화수소 반응물은 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 이소부탄 중 선택된 하나이고, 상기 생성물은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 이소부탄올 중 선택된 하나일 수 있다.
- [0030] 상기 시스템은 반응물에 해당하는 저급 탄화수소와 산소를 초기에만 투입하는 방법 외에도 산소, 저급 탄화수소 반응물을 각각 연속 투입하여 반응에 의해 제거되는 반응물을 보충하고, 반응물을 고농도로 유지하여 공정 효율을 개선할 수 있다. 예를 들어, 극성 용매에 산소를 연속 투입하거나, 무극성 용매에 저급 탄화수소를 연속 투입하거나, 이들을 모두 수행할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 일 실시예에 있어서, 상기 세균은 메탄자화균일 수 있다. 상기 메탄자화균은 메탄을 유일한 에너지원으로 생육할 수 있는 미생물로, 1906년에 Sohngen에 의해 처음으로 분리되었다. 상기 메탄자화균은 분류학적 연구를 통해 세포의 형태, 정지기의 세포 또는 세포내막구조의 형태에 따라 25종으로 분류되었다.
- [0032] 상기 메탄자화균은 예를 들어, 메틸로모나스(Methylomonas) 속, 메틸로박터(Methylobacter) 속, 메틸로코커스(Methylococcus) 속, 메틸로마이크로븀(Methylomicrobium) 속, 메틸로스페라(Methylosphaera) 속, 메틸로칼덤(Methylocaldum) 속, 메틸로글로버스(Methyloglobus) 속, 메틸로사르시나(Methylosarcina) 속, 메틸로프로펀더스(Methyloprofundus) 속, 메틸로쉴머스(Methylothermus) 속, 메틸로할로비우스(Methylohalobius) 속, 메틸로게아(Methylogaea) 속, 메틸로마리넘(Methylomarinum) 속, 메틸로벌럼(Methylovulum) 속, 메틸로마리노븀(Methylomarinovum) 속, 메틸로러브럼(Methylorubrum) 속, 메틸로파라코커스(Methyloparacoccus) 속, 메틸로시너스(Methylosinus) 속, 메틸로시스티스(Methylocystis) 속, 메틸로셀라(Methylocella) 속, 메틸로캡사(Methylocapsa) 속, 메틸로퍼룰라(Methylofurula) 속, 메틸아시디필럼(Methylacidiphilum) 속 및 메틸아시디마이크로븀(Methylacidimicrobium) 속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 균주일 수 있다.
- [0033] 도 1은 메탄자화균의 대사 경로를 도식화한 것으로, 이를 참고하면 상기 메탄자화균은 메탄 모노옥시게나아제(monooxygenases, MMO)라는 효소를 함유하고 있어 상온, 상압 하에서도 용이하게 메탄을 메탄올로 전환할 수 있다. 메탄은 메탄 모노옥시게나아제에 의해 메탄올로 산화되고, 상기 메탄올은 메탄올탈수소효소(methanol dehydrogenase, MDH)에 의해 포름알데히드(formaldehyde) 또는 포름산으로 산화되어 이산화탄소가 된다. 전술한 바와 같이 메탄으로부터 탄소화합물의 생합성은 리불로오스 일인산 회로(ribulose monophosphate cycle; RuMP cycle)를 이용하여 합성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0034] 한편, 상기 세균은 셀룰로오스계 투과성 멤브레인에 담지될 수 있다. 본 명세서에서 "투과성 멤브레인"이란 반응물과 생성물은 통과시키되, 상기 세균이 통과할 수 없는 여과재를 의미한다. 상기 셀룰로오스계 멤브레인은 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 부틸레이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다. 상기 세균이 투과성 멤브레인에 담지되면 극성 용매 또는 무극성 용매에 분산되지 않고 매질의 계면에 위치하며 저급 탄화수소 반응물을 생성물로 전환시킬 수 있다. 상기 세균이 멤브레인에 담지된 상태에서 전환 공정이 수행되면 세균의 손실 없이 지속적으로 전환 공정을 수행하여 상기 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0035] 한편, 상기 무극성 용매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄, 실리콘 오일, 파라핀 오일, 데카린, FC-40, C13~C30의 선형 또는 분지형 탄화수소 화합물, 디페닐에테르 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄자화균 기반 상전이 촉매반응을 도식화한 것으로, 도 2를 참고하면, 상기 무극성 용매에 연속 투입된 메탄은 매질의 계면에 위치한 셀룰로오스계 투과성 멤브레인에 담지된 메탄자화균의 알코올화 효소인 메탄 모노옥시게나아제에 의해 메탄올로 전환될 수 있다. 상세하게는, 무극성 용매 상에 용해되어 있던 메탄은 계면에 위치한 상기 메탄자화균에 의해 메탄올로 전환되어 극성 용매로 상전이될 수 있다. 이에 따라, 상기 메탄-메탄올이 계면에서 수행되는 상전이 반응에 의해 상기 극성 용매 및 무극성 용매에 대한 저급 탄화수소 반응물과 생성물의 용해성이 상호 배치될 수 있다.
- [0037] 한편, 상기 저급 탄화수소의 업그레이드 시스템은 적어도 하나의 유입구, 적어도 하나의 유출구 또는 유입구와 유출구를 각각 하나 이상 구비할 수 있다. 상기 유입구 또는 유출구는 극성 용매 또는 무극성 용매와 연결되어 이들을 시스템에 첨가하거나, 시스템으로부터 배출함으로써 생성물을 수득하거나, 불순물을 제거하여 공정 효율

을 개선할 수 있다. 유입구와 유출구는 극성 용매와 무극성 용매의 비중에 따라 업그레이트 시스템의 상부 또는 하부에 구비되어 이들을 선택적으로 첨가 또는 배출할 수 있다. 예를 들어, 극성 용매로 완충용액(buffer solution)을 사용하고, 무극성 용매로 도데칸을 사용하면 비중이 낮은 도데칸이 시스템 상부에 위치하므로, 시스템의 상부에 무극성 용매의 유입구 또는 유출구를 구비하고, 시스템 하부에 극성 용매의 유입구 또는 유출구를 구비할 수 있다. 이러한 유입구와 유출구를 통해 시스템 내 생성물의 농도를 낮추거나 반응물의 농도를 높여 공정 효율을 개선할 수 있고, 생성물이 용해된 용매를 배출하여 간단하게 생성물을 수득할 수 있다.

[0038] 예를 들어, 상기 저급 탄화수소의 업그레이트 시스템에 의해 전환 공정이 진행됨에 따라 상기 극성 용매 상에 용해된 메탄올이 증가하게 되고, 상기 메탄올이 메탄올탈수효소에 의해 포름알데히드 또는 포름산을 거쳐 이산화탄소가 될 수 있어 메탄올의 수율이 저하될 수 있다. 또한, 상기 메탄올이 상기 메탄자화균의 활성을 저해할 수 있어 메탄-메탄올 전환율을 저하시킬 수 있다. 따라서, 상기 극성 용매의 연결된 유입구 및 유출구를 통해 상기 메탄올을 수거하여 상기 메탄자화균의 활성 저해를 방지할 수 있고, 상기 메탄올의 수율을 향상시킬 수 있다.

[0039] 즉, 상기 저급 탄화수소의 업그레이트 시스템은 연속교반탱크반응기(continuous stirred-tank reactor, CSTR)일 수 있다. 상기 시스템이 CSTR이면 반응물을 별도의 투입구로 용매에 연속 투입하거나 반응물이 용해된 용매를 연속 투입하고, 생성물이 용해된 용매를 선택적으로 연속 배출하여 간단하게 생성물을 수득할 수 있으므로, 공정의 효율성이 현저히 개선될 수 있다.

[0040] 예를 들어, 상기 저급 탄화수소의 업그레이트 시스템은, 반응기 내부로 메탄과 산소를 반응물로 연속 공급하며 상기 매질의 계면에 위치하는 셀룰로오스계 투과성 멤브레인에 담지된 메탄자화균의 대사를 통해 메탄올로 전환시키고, 상기 극성 용매에 용해된 메탄올을 유체 흐름에 의해 배출구로 배출하여 연속적인 메탄-메탄올 전환 공정을 수행할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 저급 탄화수소의 업그레이트 공정은 상온/상압 조건에서 별도의 분리공정없이 고수율의 메탄올을 수득할 수 있다.

[0041] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다. 아래 실험 결과는 별도의 조건이 기재되어 있지 않는 한 상온(25℃), 상압(1 atm)에서 수행되었다.

[0042] 실시예 1: 메탄-메탄올 전환 공정

[0043] 메탄올 생성을 위해 메탄-메탄올 전환 반응을 진행하였다. 극성 용매로 증류수를 사용하였고, 비극성 용매로 FC-40을 사용하였다. 증류수 및 FC-40의 계면이 형성되었고, 촉매로 메탄자화균을 셀룰로오스 멤브레인에 담지하여 계면에 위치하도록 투입하였다. 용매 내로 메탄 및 산소를 공급하여 각각의 가스가 증류수 상에 산소, FC-40 상에 메탄가스가 포화될 때까지 공급하였다.

[0044] 계면에 위치한 메탄자화균에 의해 메탄-메탄올 전환을 수행하였고, FC-40 상에 용해되어 있던 메탄이 메탄올로 전환되어 증류수 상으로 상전이되었다. 반응이 진행되는 동안 유체계면이 지속적으로 형성되는 범위에서 반응기 하부에 50rpm으로 상온에서 교반하였다.

[0045] 실시예 2

[0046] 비극성 용매로 도데칸(dodecane)을 사용한 것을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄-메탄올 전환 반응을 진행하였다.

[0047] 비교예 1

[0048] 메탄자화균을 멤브레인에 담지하지 않은 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄-메탄올 전환 반응을 진행하였다.

[0049] 비교예 2

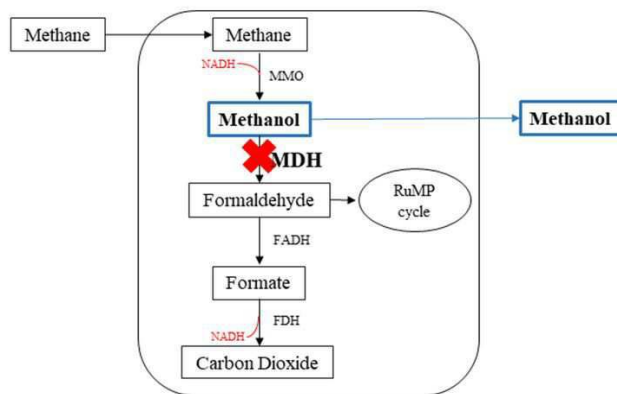
[0050] 메탄자화균을 멤브레인에 담지하지 않은 것을 제외하면 실시예 2과 동일한 방법으로 메탄-메탄올 전환 반응을 진행하였다.

[0051] 실험예 : 반복실험에 따른 메탄올 생산성 평가

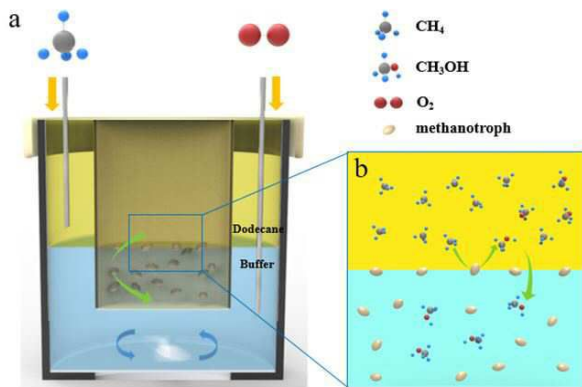
- [0052] 도 3 및 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 저급탄소의 업그레이드 시스템의 반복실험에 대한 메탄올 생산성 그래프이다.
- [0053] 본 발명의 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2의 공정으로 반복실험에 따른 메탄올 생산성 평가를 진행하였다. 반응기는 극성 용매 및 비극성 용매에 의해 계면이 형성되어 있고, 극성 용매 및 비극성 용매 상에 각각 산소 및 메탄이 포화 상태로 용해되어 있다. 반복실험에 따른 메탄올 생산성 평가를 위해 반응기에 메탄 및 산소를 지속적으로 공급하는 경우, 공급하지 않는 경우로 구분하여 실험을 진행하였고, 실시예 1에 대한 결과를 도 3에 나타내었고, 실시예 2에 대한 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0054] 도 3을 참조하면, 실시예 1의 공정으로 진행한 1회차 실험에서는 모든 경우에서 메탄올의 생성량이 0.13g/L 이상으로 나타내었다. 특히, 메탄 및 산소를 공급한 경우 메탄올의 생성량이 0.196g/L 이상으로 생성됨을 확인할 수 있다. 이는, 메탄이 메탄자화균의 대사에 사용되는 물질임을 확인할 수 있고, 이에 따라 메탄올 생성량이 상승하였음을 확인할 수 있다.
- [0055] 이것은 메탄과 산소를 필요로 하는 생촉매를 이용한 반복성 실험이 가능함을 보여주었고, 멤브레인 반응기를 사용하는 것이 생촉매를 한번 사용하는 것보다 높은 생산량을 가질 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0056] 2회차 실험에서는 1회차 실험과 같이 유사한 메탄올 생성결과를 보이나, 3회차 실험부터는 메탄올의 생성량이 현저하게 저하됨을 확인할 수 있으나, 종래 메탄자화균을 지속적으로 공급해야하는 전환 실험에 비하여 현저하게 메탄올의 생산율이 향상되었음을 확인할 수 있다.
- [0057] 도 4를 참조하면, 실시예 2에 따라 반복실험을 진행한 메탄올 생성량 그래프로, 실시예 1에서의 생산량인 0.196g/L보다 실시예 2에서의 0.276g/L로써 1.4배 더 높은 메탄올 생산량을 보였다. 또한, 최대 누적 생산량이 반응시간 15시간 동안 0.689g/L의 메탄올이 생산됨을 알 수 있었다. 그러나, 반복 실험을 하면서 생산량이 감소세를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는, MMO 효소가 메탄을 메탄올로 전환하기 위하여 보조인자(co-factor)인 NADH를 필요로 하기 때문에 전자이동(electron transfer)에 대한 환원력(reducing power)의 문제로 예측할 수 있으며, 실시예 1과 같이 메탄올의 생산량이 현저하게 저하됨을 확인할 수 있었다. 반면에, 비교예 1 및 2의 경우 메탄자화균이 용매 상에 분산된 상태로 1회차 실험인 메탄-메탄올 전환 공정에서 모두 소진되어 반복실험이 불가능한 것으로 나타내었다.
- [0058] 도 5를 참고하면, MMO 효소에 대한 전자이동(electron transfer) 문제를 해결하여 효소 활성을 유지할 수 있는 방안을 찾고자 하였다. FDH는 메탄자화균 내에 존재하는 또다른 효소로 포르메이트(formate)를 이산화탄소로 전환시키는 효소인데, 이 때 NADH를 생산한다. 상기 NADH를 MMO 효소가 공급받아 메탄올로의 전환의 제한을 극복할 수 있을 것이라 예상하였다.
- [0059] 완충용액에 3시간 마다 최종농도 40mM의 포르메이트(formate)를 넣어주는 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 방법으로 활성 유지 및 메탄올 생산성 개선을 평가하였다. 그 결과로, 반응 시간 3시간 만에 2.15g/L의 메탄올이 생산되었다. 3시간 마다 새로운 시스템에 옮겨가며 반복성 실험을 진행하였을 때, 이전 결과와 달리 효소 활성이 거의 동일하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. MMO 효소에 필요 전자를 공급해주면 효소 활성이 더 오래 유지됨을 확인하였다.
- [0060] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

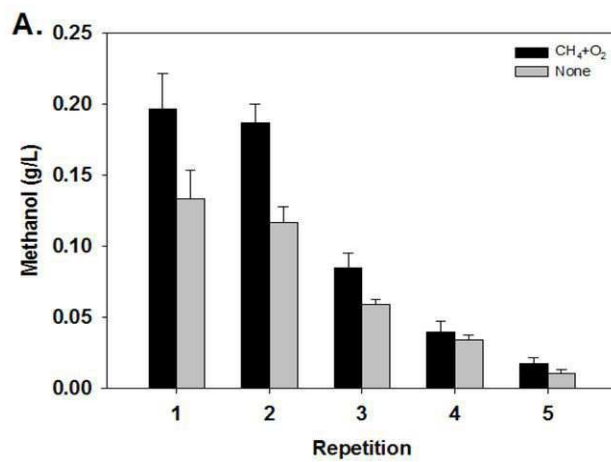
도면1



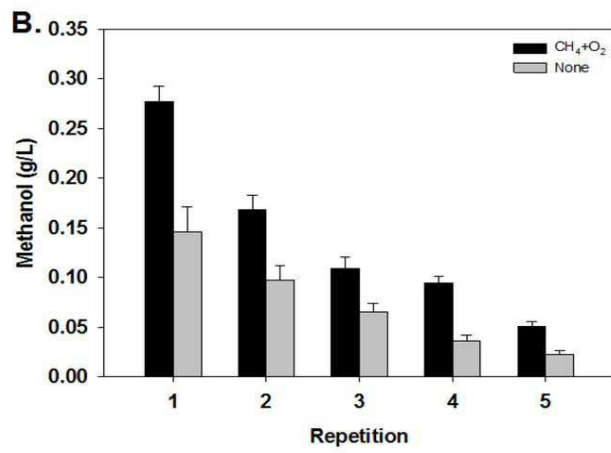
도면2



도면3



도면4



도면5

