



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월23일
(11) 등록번호 10-1831966
(24) 등록일자 2018년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07G 1/00 (2011.01) A23K 20/10 (2016.01)
C12P 1/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C07G 1/00 (2013.01)
A23K 20/10 (2016.05)
(21) 출원번호 10-2017-0141172
(22) 출원일자 2017년10월27일
심사청구일자 2017년10월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP2015003955 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
서동철
경상남도 진주시 진주대로542번길 19-11, 301호(가좌동)
전중록
대전광역시 유성구 송강로42번길 61, 512동 1109호(송강동, 송강청솔아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최규환

전체 청구항 수 : 총 3 항

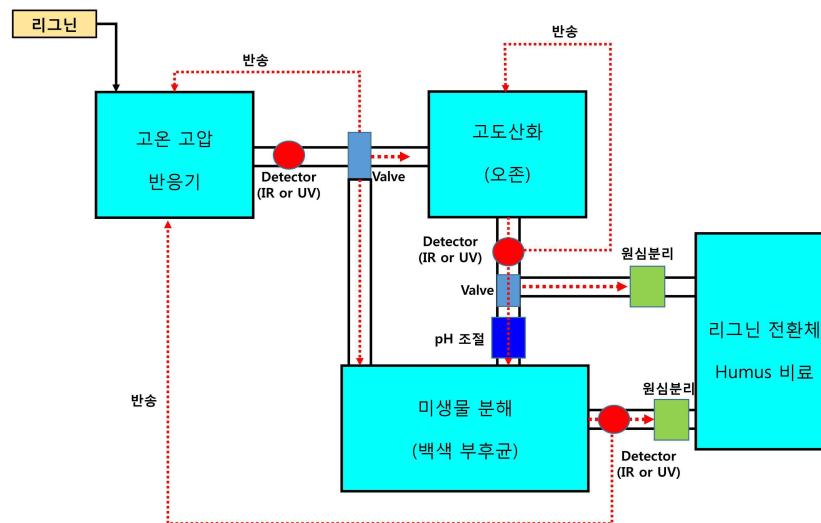
심사관 : 문동현

(54) 발명의 명칭 휴믹화된 리그닌 전환체의 생산 방법

(57) 요약

본 발명은 고온고압 반응의 물리적 분해, 산화 반응의 화학적 분해, 또는/및 미생물에 의한 생물학적 분해 단계를 포함하는 리그닌으로부터 휴믹화된 리그닌 전환체의 생산 방법 및 고온고압 반응조, 산화 반응조, 및 미생물 분해조로 이루어진 리그닌으로부터 휴믹화된 리그닌 전환체를 생산하기 위한 시스템에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C12P 1/00 (2013.01)

(72) 발명자

이용복

경상남도 진주시 초북로 88, 202동 403호(초전동,
초전 해모로 루비채 2단지)

김성현

경상남도 진주시 진주대로 501 경상대학교 451동
424호(가좌동)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014506115 A

CHALMERS UNIV. OF TECH. 석사학위논문, THERESE
HEDLUND(2010)*

cientific Investigation Report, Robert L.
Wershaw(2004)*

KR1020110111149 A

US4647704 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017041B10-1719-BA01

부처명 산림청

연구관리전문기관 한국임업진흥원

연구사업명 산림생명자원 소재발굴연구

연구과제명 리그닌의 생물학적 · 비생물학적 산화 처리를 통한 신재생 유기 비료 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교 산학협력단

연구기간 2017.03.31 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

리그닌을 고온고압 반응을 통해 분해하는 단계를 포함하는 리그닌으로부터 휴믹산(humic acid) 유사체의 생산 방법으로서,

상기 고온고압 반응은 리그닌을 혐기 조건에서, 200~400℃의 온도 및 2~15 atm의 압력 조건에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 휴믹산 유사체의 생산 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고온고압 반응 후, 산화 반응 단계와 미생물 분해 반응 단계 중 하나 이상의 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 휴믹산(humic acid) 유사체의 생산 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 미생물은 리그닌 분해효소를 생산하는 것을 특징으로 하는 휴믹산(humic acid) 유사체의 생산 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 휴믹화된 리그닌 전환체의 생산 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 고온고압 반응의 물리적 분해, 산화 반응의 화학적 분해, 및/또는 미생물에 의한 생물학적 분해 단계를 포함하는 리그닌으로부터 휴믹화된 리그닌 전환체의 생산 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리그닌(lignin)은 침엽수나 활엽수 등의 목질부 구성 성분 중 지용성 페놀 고분자 성분으로서, 건조 목재의 20~35 중량%를 차지한다. 리그닌은 바이오 매스의 구성 성분 중 셀룰로오스에 이어 가장 풍부하고 쉽게 구할 수 있는 유기 고분자로서, 화석화 되지 않은 유기 탄소의 30%를 차지하고 있는 것으로 알려져 있다. 구체적으로 리그닌은 탄소 63.4%, 수소 5.9%, 산소 30%, 회분(ash) 0.7%로 이루어져 있으며, 많은 페닐기를 포함하고 있기 때문에 방향족 화합물을 생산하기 위한 중요한 원료가 될 수 있다. 또한 리그닌은 제지산업에서 부산물로써 상당한 양이 발생하므로 이를 연료와 다른 화학물질로 변환하기 위한 노력이 많이 진행되고 있다.

[0003] 생산 방법으로 분류된 리그닌들은 분자량 분포에 있어서 각기 다른 차이를 보이며 그 구조는 화학적으로 복잡하지만, 기본적으로 페닐프로판을 기본단위로 구성된 코니페릴 알코올(coniferyl alcohol), 쿠마릴 알코올(coumaryl alcohol) 및 시나필 알코올(sinapyl alcohol) 등이 탄소-산소 혹은 탄소-탄소의 결합으로 연결된 무정형 구조를 형성하고 있는 고분자이다. 리그닌의 이러한 구조적 안정성으로 인하여, 생물학적 혹은 화학적 변환을 통한 단량체 화학물질을 생산하는 것은 어려운 실정이며, 위 과정을 통해 생산된 물질도 저급 및 저부가 원료로 취급되고 있다. 그러나 리그닌은 연료 및 화학물질의 대량생산에 지속 가능한 엄청난 잠재력이 있는 자원으로, 리그닌을 분해하여 생산된 방향족 및 탄화수소 등의 고부가가치 화합물들은 충분한 경쟁력이 있을 것이라 예상된다.

[0004] 전통적으로 리그닌 분해 연구들은 발효 및 열분해 공정 등이 활용되어왔다. 생축매를 이용한 발효공정은 반응

특성상 반응속도가 매우 느리며, 열분해 공정은 고온반응으로 인한 에너지손실, 높은 타르(tar) 함량, 유기산 생성물의 부식성 및 높은 함수율 등의 문제점으로 인해서 경제성이 크게 떨어지는 단점이 있다(P. F. Britt, et al., 1995, J. Org. Chem. 60:6523).

[0005] 또한, 리그닌은 복잡한 고분자 그물상 구조로, 화학구조나 성상이 원료에 따라 차이가 있어 이를 휴믹화하기 위해서는 리그닌 종류별로 분해조건을 맞춰야 한다.

[0006] 한편, 한국등록특허 제1466882호에는 '중형기공성 탄소에 담지된 양이온 치환 헤테로폴리산 및 귀금속 담지 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 리그닌 화합물 분해 방법'이 개시되어 있고, 한국공개특허 제2013-0141236호에는 티로시나제(tyrosinase)를 이용한 '리그닌의 효소 분해 방법'이 개시되어 있으나, 본 발명의 휴믹화된 리그닌 전환체의 생산 방법에 대해서는 기재된 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명자들은 혐기 조건에서 고온고압 처리에 따른 물리적 분해, 오존을 이용한 고도산화 반응을 통한 화학적 분해 및 리그닌 분해효소를 가지고 있는 미생물을 이용한 생물학적 분해의 개별 과정 또는 조합 과정을 통해, 다양한 종류의 리그닌으로부터 휴믹산과 같은 기능을 가지는 일정한 형태의 리그닌 전환체를 생산할 수 있음을 제시함으로써, 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 리그닌을 고온고압 반응을 통해 분해하는 단계를 포함하는 리그닌으로부터 리그닌 전환체의 생산 방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 고온고압 반응 후, 산화 반응 단계와 미생물 분해 반응 단계 중 하나 이상의 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리그닌 전환체의 생산 방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 고온고압 반응조, 산화 반응조 및 미생물 분해조로 이루어진 리그닌으로부터 리그닌 전환체를 생산하기 위한 시스템을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 방법은 물리적, 화학적 및 생물학적 공정의 조합을 통해 화학구조 또는 성상에 관계없이 다양한 유형의 리그닌으로부터 휴믹화된 일정한 규격의 리그닌 전환체를 생산할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법을 통해 생산된 리그닌 전환체는 농업용 비료의 유효성분으로 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 다양한 리그닌 원료로부터 휴믹화된 리그닌 전환체를 생산할 수 있는 시스템의 모식도이다.

도 2는 리그닌 전환체 생산을 위한 온도 변화 범위를 보여주는 그림이다.

도 3은 리그닌 전환체의 균질화를 위한 검출 단계의 공정도를 보여준다. 좌측은 푸리에 변환 적외분광법(FT-IR, Fourier transform infrared spectroscopy), 우측은 자외선 주사(scanning)를 이용한 경우의 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리그닌을 고온고압 반응을 통해 분해하는 단계를 포함하는 리그닌으로부터 리그닌 전환체의 생산 방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명의 생산 방법은 상기 고온고압 반응 후, 산화 반응 단계와 미생물 분해 반응 단계 중 하나 이상의 단계를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 따라서, 본 발명의 생산 방법은 고온고압 반응-산화반응, 고온고압 반응-미생물 분해반응, 고온고압 반응-산화반응-미생물 분해반응, 고온고압 반응-미생물 분해반응-산화반응의 다양한 방법으로 리그닌 전환체의 생산이 가능하다.

[0015] 본 발명의 상기 리그닌은 페닐프로판노이드(phenylpropanoid)가 불규칙하게 중합된 고분자 화합물로, 코니페릴 알코올(coniferyl alcohol), 쿠마릴 알코올(coumaryl alcohol) 및 시나필 알코올(sinapyl alcohol) 등이 탄소-

산소 혹은 탄소-탄소의 결합으로 연결된 무정형 구조를 형성하고 있는 고분자이다.

- [0016] 본 발명의 상기 리그닌은 식물 구조체에 포함되어 있는 리그닌 또는 리그닌의 유도체를 포함하며, 펄프 제조 공정에 있어서 강알칼리 또는 강산 조건하에서 처리된 리그닌도 포함할 수 있다. 이와 같은 리그닌 함유 재료로는, 이에 한정하지는 않으나, 식물 유래의 리그노셀룰로오스계 재료 그대로, 혹은 완화된 조건에서 처리된 리그노셀룰로오스계 재료 처리물을 포함한다. 리그노셀룰로오스계 재료로는, 식물의 전체 또는 부분, 목질 부분을 갖는 가공품 등을 들 수 있다. 식물로는, 특별히 한정하지 않지만, 침엽수, 활엽수, 유칼리 등의 목본류 외에, 벼, 보리, 옥수수, 사탕수수, 케나프, 얼룩조릿대 등의 조릿대, 대나무 등의 초본류를 들 수 있다. 식물 유래의 리그노셀룰로오스 재료의 비이용 재료를 사용할 수도 있다. 비이용 재료로는, 간벌재(間伐材), 전정(剪定)된 식물의 지엽 등, 숯방울 등의 비식용인 과실, 식용 부분의 수확 후의 경엽 등을 들 수 있다. 또한, 리그노셀룰로오스계 재료를 완화된 조건에서 처리한 재료로는, 일본 공개특허공보 평2-233701호나 일본 공개특허공보 평9-278904호에 기재된 리그노페놀 유도체 등을 들 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 상기 리그닌 전환체는 휴믹산(humic acid) 유사체일 수 있다. 상기 휴믹산 유사체는 휴믹산의 성질을 갖는 물질을 의미한다.
- [0018] 용어 "휴믹산"은 토양에 포함되는 생물 이외의 유기물 총체, 부식질 중 용제에 제거되지 않고 남아 있는 갈색이나 흑색의 산성유기물로 pH 2.0 이상의 산도에서만 녹는 휴믹물질이다. 휴믹산은 자연계에 용존 유기물질의 50% 이상을 차지하며, 용해 정도에 따라 많은 토양 내 물질 분포에 영향을 미친다. 휴믹산의 카르복실기, 알코올성, 페놀기 및 에놀기 등의 다양한 작용기들은 소수성, 친수성 물질들의 흡착, 산화 환원 반응 등의 화학적 반응을 한다. 다른 명칭으로 부식산이라고 한다. 휴믹산을 작물 또는 토양에 처리하는 것은, 퇴비나 유기질 비료를 작물이 바로 흡수하거나 토양이 바로 이용할 수 있는 형태로 투여하는 것과 같은 효과를 가진다.
- [0019] 본 발명의 생산 방법에 있어서, 상기 고온고압 반응은 200~400℃의 온도 및 2~15 atm의 압력 조건에서 이루어질 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 도 2를 통해 확인할 수 있듯이, 비결정형의 리그닌(원료 리그닌)에 열을 가하며 구조를 분석한 결과, 휴믹화된 리그닌 전환체가 전이형의 차(char; 유기물의 고상 탄화시에 생성되는 탄소질 물질)와 비결정형의 차의 일부에서 확인되었고, 상응되는 온도 구간의 범위가 200~400℃인 것으로 확인되었다.
- [0020] 또한, 본 발명의 상기 고온고압 반응은 무산소 조건을 포함하는 혐기(anaerobic) 조건에서 이루어지는 것일 수 있다. 본 발명의 고온고압 반응이 호기(aerobic) 조건에서 이루어질 경우, 리그닌 원료가 모두 재(ashes)가 되어 리그닌 전환체의 생성이 불가능하다.
- [0021] 자연환경에서 유기물의 변화는 지구화학적인 자연적 토양유기물 진화과정인 휴믹화과정(humification)을 통해 긴 시간에 걸쳐 일어나며, 진화과정 동안 방향성(aromatic), 소수성(hydrophobic) 성향을 띄게 된다. 예를 들어 유기물이 시간이 흐르면서 상부에 흙이 쌓이고 토압에 의한 압밀로 수분이 제거되면서 동시에 하부의 지열로 물기가 제거되면 식물성 천연 고분자는 토압과 지열로 중합과 축합 반응이 일어나 천연 식물성 고분자들(휴믹산, 플빅산, 휴민 등)이 생성된다(L.J. Tranvik, in Encyclopedia of Inland Waters, 2009).
- [0022] 또한, 본 발명의 생산 방법에 있어서, 상기 산화 반응은 오존(ozone, O₃)이 가진 강한 산화능력을 이용한 고도산화법일 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 자외선을 이용한 고도산화법 또는 펜톤 반응(Fenton reaction)과 같은 고도산화법일 수 있다.
- [0023] 오존, 염소, 자외선 등을 이용한 고도산화(advanced oxidation)법은 기존의 산화처리의 한계를 극복하기 위해 개발되었다. 고도산화법은 OH 라디칼을 중간생성물질로 생성하여 기존 산화제보다 훨씬 강하게 산화하여 대상물질을 분해하는 공법을 의미한다. 고도산화 공정은 처리 후 독성을 남기지 않고, 강력한 살균력과 산화에 의해 생물학적으로 쉽게 분해하기 어려운 난분해성 물질도 빠르게 분해하는 장점이 있다.
- [0024] 또한, 본 발명의 생산 방법에 있어서, 상기 미생물은 리그닌 분해효소를 생산하는 미생물로 백색부후균(white rot fungi)류 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 현재 가장 효과적인 리그닌 분해미생물로는 백색부후균, 특히 페네로카에테 크리소스포리움(*Phanerochaete chrysosporium*)과 트라메테스 버시컬러(*Trametes versicolor*)가 알려져 있으며, 이러한 곰팡이에 의해 생산되는 리그닌 분해효소는 라카제(laccases), 망간의존성 페록시다제(manganese-dependent peroxidases)와 리그닌 페록시다제(lignin peroxidases) 세가지 계열의 효소가 알려져 있다. 그러나 백색부후균과 같은 곰팡이는 생장이 늦어 배양시간이 길고 변이의 어려움으로 인해 유전적인 이용에도 문제가 있다. 한편 곰팡이 이외 세균에서는 스트렙토마이세스(*Streptomyces*), 로도코커스(*Rhodococcus*), 스프링고비움(*Sphingobium*) 및 슈도모나스(*Pseudomonas*) 등에 속하는 극소수의 균주만이 리그닌

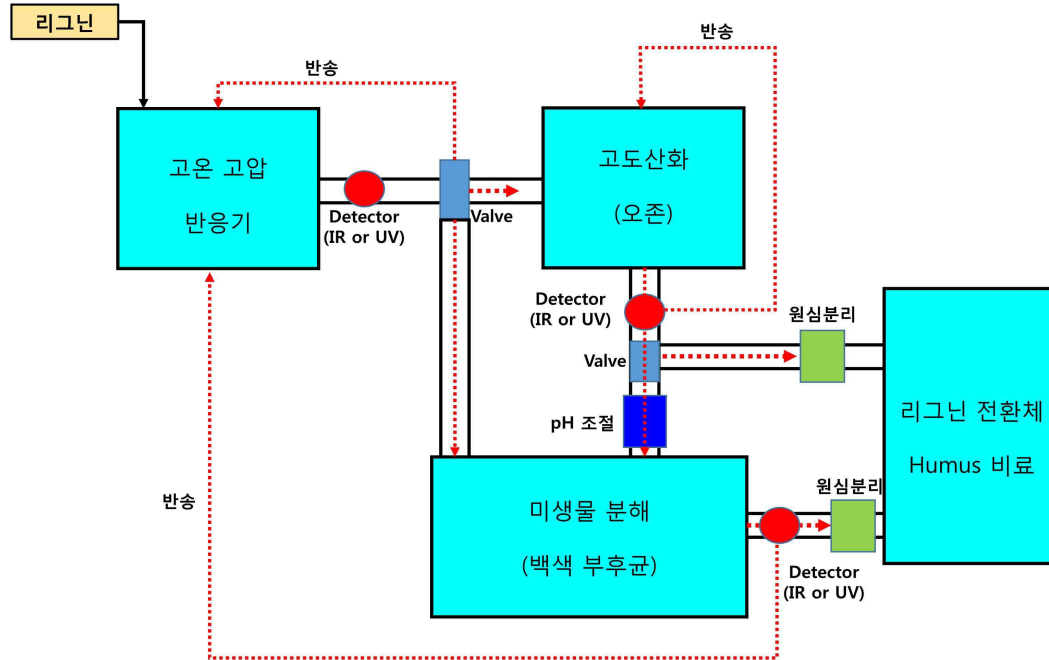
분해미생물로 알려져 있다. 그러나, 미생물을 이용한 리그닌의 분해는 소요 시간이 길고 효율이 낮은 단점이 있다.

- [0025] 본 발명에 따른 리그닌으로부터 리그닌 전환체의 생산 방법은, 고온고압 반응 단계를 통해 휴믹화된 리그닌 전환체를 생산하는 것이 일차적인 방법이며, 고온고압 반응과 같은 물리학적 분해를 통해 휴믹화된 리그닌 전환체가 생산되지 않을 경우, 고도산화와 같은 화학적 분해 및/또는 미생물을 이용한 생물학적 분해의 과정을 조합하여 휴믹화된 리그닌 전환체를 생산할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 상기 생산 방법은 균일한 리그닌 전환체를 생산하기 위해, 고온고압, 산화 또는 미생물 분해의 각 반응 단계 후에 리그닌의 분해 수준을 검출하는 단계를 추가로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 검출은 리그닌 분해산물을 근적외선 또는 자외선 조사하여 검출하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 당업계에 공지된 화합물 조성 또는 구성을 검출할 수 있는 방법을 통해 이루어질 수 있다.
- [0027] 일 예시로, 도 3과 같이 리그닌 전환체의 균질화를 위한 분해 수준의 검출 방법은 푸리에 변환 적외분광법(FT-IR, Fourier transform infrared spectroscopy) 또는 자외선 주사(scanning)를 이용할 수 있고, 전환체의 분해 수준의 판단은 휴믹산 대조구와 검출 결과의 경향(pattern)을 비교하여, 동일한 경향의 분석 결과가 나타날때 반응을 종료시키고, 시료의 분석 결과 경향이 휴믹산과 일치하지 않으면 반응시켜 추가의 공정 반응을 수행하도록 고안될 수 있다. 리그닌 원료는 특징지어지지 않는 성상을 가지고 있으므로, 검출 결과에서 특정 수치를 기준화하여 판단하는 것은 옳지 못하다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고온고압 반응조, 산화 반응조 및 미생물 분해조로 이루어진 리그닌으로부터 리그닌 전환체를 생산하기 위한 시스템을 제공한다.
- [0029] 본 발명의 리그닌 전환체를 생산하기 위한 시스템은, 페닐프로판노이드(phenylpropanoid)가 불규칙하게 중합된 무정형 구조를 형성하고 있는 리그닌을 휴믹화하기 위한 시스템으로, 리그닌의 분해가 물리적인 방법으로 일어나는 고온고압 반응조, 리그닌의 분해가 화학적인 방법으로 일어나는 산화 반응조 및 리그닌의 분해가 생물학적 방법으로 일어나는 미생물 분해조로 이루어져 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0030] 본 발명의 시스템에서, 상기 리그닌 전환체는 전술한 것과 같이 휴믹산 유사체일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 리그닌 전환체를 생산하기 위한 시스템은 상기 고온고압 반응조, 산화 반응조 및 미생물 분해조 외에, 각 반응조 또는 분해조로부터 반응 완료된 리그닌 분해물의 분해 수준을 검출할 수 있는 검출기를 추가로 포함할 수 있고, 최종 분해 산물을 원심분리하여 회수할 수 있는 분리조가 추가로 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0032] 또한, 본 발명의 일 구현 예에 따른 시스템에 있어서, 상기 고온고압 반응조는 한국등록특허 제1399129호에 제시된 바이오차(biochar) 제조장치와 유사한 원리로 작동되며, 보다 구체적으로는 리그닌 원료가 수용될 수 있는 챔버부, 상기 챔버부 내부에 열을 가하여 리그닌 원료를 분해시키는 히터부, 상기 챔버부 내부에 압을 가하여 리그닌 원료를 분해시키는 가압부, 상기 챔버부 내부에 물을 공급하여 상기 분해된 리그닌 원료의 비표면적을 증가시키는 물공급부, 상기 비표면적이 증가된 리그닌 원료를 교반시키는 교반부를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 상기 챔버부의 내부를 혐기성 상태로 유지하기 위해 챔버부 내부에 질소를 공급하는 질소공급부를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 상기 히터부 또는 가압부를 통해 챔버 내부의 온도 및/또는 압력이 설정 조건에 도달할 경우 이를 판단하고 조절할 수 있는 제어부가 고온고압 반응조에 포함되며, 사용자에게 의하여 동작 조건 등이 입력되는 입력부, 챔버의 내부 온도를 감지하기 위한 온도센서부, 동작시간을 측정하기 위한 타이머부 및 제어 알고리즘이 저장된 메모리부가 더 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0033] 또한, 본 발명의 일 구현 예에 따른 시스템에 있어서, 상기 미생물 반응조는 리그닌 분해효소를 생산하는 미생물의 활성을 최적으로 맞추기 위한 pH 환경을 조절할 수 있는 pH 조절기를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0034] 또한, 본 발명의 리그닌 전환체를 생산하기 위한 시스템은 고온고압 반응조, 산화 반응조 및 미생물 분해조가 유기적으로 연결되어, 리그닌 원료의 화학성상 등에 따라 하나의 공정 또는 둘 이상의 공정을 조합하여, 최종적으로 균일한 리그닌 전환체를 생산할 수 있는 시스템이다.
- [0035] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 고온고압 반응의 물리적 분해, 산화 반응의 화학적 분해, 및/또는 미생물에 의한 생물학적 분해 단계를 포함하는 리그닌으로부터 리그닌 전환체의 생산 방법 및 시스템은 다양한 종류의 리그닌 원료를 사용하여 휴믹화된, 균일한 성상의 리그닌 전환체를 생산할 수 있으므로, 종래 그대로 방

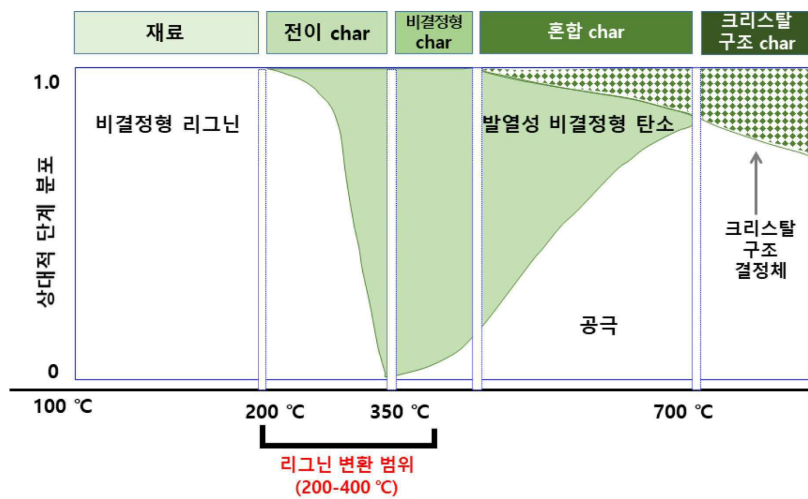
치되던 리그닌을 포함하고 있는 다양한 바이오매스 또는 산업 부산물의 활용도를 제고할 수 있다는 장점이 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

