



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월06일
 (11) 등록번호 10-1663110
 (24) 등록일자 2016년09월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07H 1/06 (2006.01) B01J 20/20 (2006.01)
 C07H 3/02 (2006.01) C12P 19/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C07H 1/06 (2013.01)
 B01J 20/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0154695
- (22) 출원일자 2015년11월04일
 심사청구일자 2016년02월04일
- (56) 선행기술조사문헌
 US20100069626 A1*
 US20090098616 A1*
 KSBB Journal, Vol. 24, pp. 415-419 (2009.)
 KR1020140086017 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 에스케이이노베이션 주식회사
 서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
- (72) 발명자
 구민수
 대전광역시 서구 청사로 281, 203동 402호 (둔산동, 샘머리아파트2단지)
- (74) 대리인
 이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 황상필

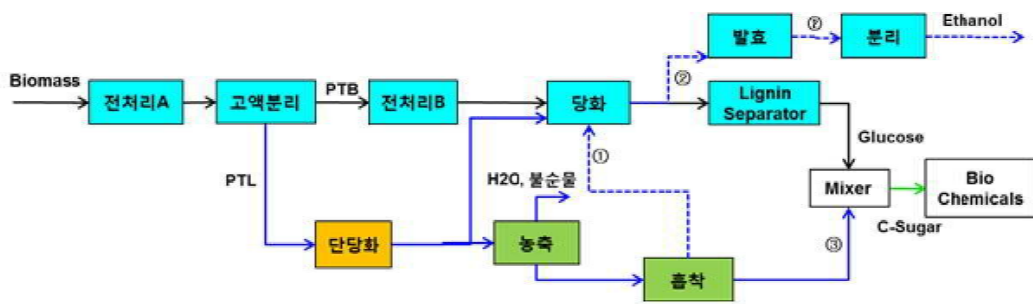
(54) 발명의 명칭 효과적인 불순물제거와 당 분리를 통한 바이오매스로부터 셀룰로오스 당을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 효과적인 불순물제거와 당 분리를 통한 바이오매스로부터 셀룰로오스 당을 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 바이오매스를 전처리하여 고체부분과 액체부분으로 분리한 다음, 액체부분은 단당화, 농축 및 흡착 공정을 통하여 자일로오스를 수득하고, 고체부분은 당화 및 리그닌 분리 공정을 통하여 글루코오스를 수득하는 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 셀룰로오스 당을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 불순물제거와 당 분리를 통한 바이오매스로부터 셀룰로오스 당을 제조하는 방법은 전처리된 바이오매스에서 적은 비용과 에너지를 이용하여 발효저해물질을 제거할 수 있으므로, 효과적인 셀룰로오스 당의 생성에 유용하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07H 3/02 (2013.01)

C12P 19/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는 불순물제거와 당 분리를 통한 바이오매스로부터 셀룰로오스 당을 제조하는 방법:

- (a) 바이오매스를 1차 열수 전처리한 다음, 자일로-올리고머(Xylo-Oligomer, 효소당화 저해)를 주성분으로 함유하는 액체(PTL) 및 셀룰로오스(Cellulose)와 리그닌(Lignin)을 주성분으로 함유하고 있는 고체(PTB)로 고액분리하는 단계;
- (b) 상기 PTL을 자일로오스로 90~140℃에서 단당화시킨 다음, 10~300torr의 압력에서 진공농축하여 1차 불순물을 제거하고, 흡착을 통해 2차 불순물을 제거하여 자일로오스를 수득하는 단계;
- (c) 상기 PTB를 2차 전처리하고, 효소를 이용하여 당화시킨 다음, 리그닌을 분리하여 글루코오스를 수득하는 단계; 및
- (d) 상기 (b) 단계의 단당화 공정 이후 일부 단당화된 PTL을 상기 (c) 단계의 당화공정에 투입하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 흡착공정에서 배출되는 미당화 물질을 상기 (c)단계의 당화 공정에 투입하는 단계를 추가로 포함하는 바이오매스로부터 셀룰로오스 당을 제조하는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 농축은 진공농축이고, 상기 1차 불순물은 아세트산 및 하이드록시 메틸 프루프랄(Hydroxymethyl Furfural, HMF), 푸르푸랄로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 셀룰로오스 당을 제조하는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 흡착은 활성탄을 흡착제로 이용하고, 상기 2차 불순물은 아세트산 또는 하이드록시 메틸 프루프랄(Hydroxymethyl Furfural, HMF)인 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 셀룰로오스 당을 제조하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 자일로오스의 농도는 5~50중량%인 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 셀룰로오스 당을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 글루코오스의 농도는 5~12중량%인 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 셀룰로오스 당을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 효과적인 불순물제거와 당 분리를 통한 바이오매스로부터 셀룰로오스 당 (Cellulosic Sugar, 이하 C-Sugar)를 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 바이오매스를 전처리하여 고체부분과 액체부분으로 분리한 다음, 액체부분은 단당화, 농축 및 흡착 공정을 통하여 자일로오스를 수득하고, 고체부분은 2차 전처리를 거쳐 당화 및 리그닌 분리 공정을 통하여 글루코오스를 수득하는 것을 특징으로 하는 바이오매스로부터 C-Sugar를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 섬유소계 바이오매스는 풍부한 양, 재생 특성, 저렴한 원료비 등의 장점을 가져 에탄올이나 부탄올과 같은 연료용 알코올의 원료로서의 활용가능성이 높아지고 있다. 섬유소계 바이오매스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 주성분이 견고하게 결합되어 있어 바이오매스로부터 높은 수율로 C-Sugar를 생산하기 위해서는 전처리를 통해 이 세 가지 성분을 서로 분리할 필요가 있다.

[0004] 상기 셀룰로오스는 열에 안정하며, 산에 용해되는 특성이 있고, 헤미셀룰로오스는 열에 불안정하며, 산에 용해되는 특성을 가진다. 반면 리그닌은 열에 안정하고, 알칼리에 용해되는 특성을 가진다.

[0005] 이와 같이 서로 다른 특성을 가진 각 성분을 효율적으로 분리하기 위해 그동안 다양한 전처리 공정이 개발되어 왔다. 일반적으로 이상적인 전처리 방법은 셀룰로오스 성분의 손실 없이 선택적으로 헤미셀룰로오스 및 리그닌 성분을 제거하여 섬유소 원료를 효소에 의한 당화에 용이한 형태로 변환시키는 것이다.

[0006] 주요 전처리 방법으로는 기계적 분쇄, 알칼리 팽윤, 묽은 산 가수분해, 열수 전처리 및 증기폭쇄 전처리법 등이 적용되고 있고, 이러한 방법들의 조합에 의해 진행되기도 한다.

[0007] 이들 중 열수 전처리는 온화한 조건에서 물에 의해 헤미셀룰로오스를 액상으로 분리할 수 있으며, 셀룰로오스와 리그닌은 고상에 남게 된다. 온화한 조건을 사용함으로써 열안정성이 낮은 헤미셀룰로오스의 회수율을 높이기 위한 방법이다.

[0008] 또한 증기폭쇄 전처리는 가압 반응기에 원료를 충전하고 포화증기를 불어넣어 가압반응을 시킨 다음 갑작스럽게 압력을 방출시키면 파열된 원료를 얻을 수 있다. 이 과정에서 헤미셀룰로오스의 가수분해가 일어나거나, 리그닌의 구조가 파괴되기도 한다. 원료를 미분쇄할 필요가 없어 높은 에너지 효율성을 가진다.

[0009] 상기와 같은 전처리 방법에 의해 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 및 리그닌 성분이 서로 분리되면 효소에 의한 당화 단계를 가진다.

[0010] 당화에 관여하는 효소는 기질에 대한 선택 특이성이 매우 높은 촉매로써, 효소의 반응 조건은 매우 온화하여 반응기 설계 및 조업 시 부담이 적다. 섬유소 가수분해는 효소들의 세 가지 작용에 근거한다. Endo-β-1,4-glucannase, exo-β-1,4-glucannase, β-glucosidase가 무작위로 섬유소의 내부를 공격하여 새로운 말단으로부터 셀로바이오스를 분리해낸다. Endo-β-1,4-glucannase와 exo-β-1,4-glucannase간의 길항 작용이 계속되는 동안 셀로바이오스의 농도가 증가되고, exo-β-1,4-glucannase의 활동은 셀로바이오스의 축적에 의해 심하게 억제 받게 된다. 생성된 셀로바이오스는 β-glucosidase에 의해 다시 글루코오스로 분해된다. 이러한 분해과정은 액상 반응으로 진행된다. 또한 글루코오스가 축적되면서 β-glucosidase 또한 억제를 받게 된다. 셀룰로오스의 가수분해는 이렇게 세 효소 모두에 의해 영향을 받게 된다.

[0011] 하지만 셀룰로오스계 바이오매스로부터 전처리 당화 과정을 거쳐서 발효당을 생산하는 경우, 전처리 과정(주로 고온 고압 반응에서 Degradation 발생)에서 발효를 저해할 수 있는 물질들 (Acetic acid, HMF, Furfural 등)이 생성하게 되며, 특히 열수 처리를 하는 경우에는 전처리 이후 다량의 Xylo-oligomer가 발생하여 효소 당화를 저해하는 것으로 잘 알려져 있다.

- [0012] 대한민국 등록특허 제1393412호에서는 유용물질 회수가 가능한 알칼리 침지-증기 전처리를 통한 섬유소계 바이오매스로부터 당화액 제조 방법에 관하여 개시하고 있다. 이 발명에서는 열수 전처리가 아닌 알칼리를 이용하여 전처리를 함으로써 열수에 의한 발효저해 물질의 생성을 최소화 하고 있지만, 알칼리를 사용함에 따라 분리공정이 복잡해지며, 적정농도 이하로 알칼리 물질이 분리되지 않는 경우 발효에 의한 당화효율이 떨어질 수 있다는 단점을 가진다.
- [0013] 대한민국 등록특허 제1392736호에서는 질소산화물로 제조된 질산을 이용한 목질계 바이오매스 전처리를 포함하는 바이오에탄올의 제조를 위한 통합공정에 관하여 개시하고 있다. 이 발명에서는 질산을 이용하여 바이오매스를 전처리하는 것으로 열수에 의한 발효저해물질의 생성을 최소화 하고 있지만, 이 역시 산성 물질을 분리함에 따라 공정이 복잡해지고, 일정농도 이하로 산성 물질을 분리하지 못하는 경우 당화율이 떨어질 수 있다는 단점을 가진다.
- [0014] 대한민국 등록특허 제10-1273218호에서는 증기폭쇄 전처리 방법에 관하여 개시하고 있다. 이 발명은 반응기에 수증기를 불어넣어 가압시킨 후 갑작스럽게 압력을 방출하여 폭쇄시키는 방법을 이용하여 전처리 후 원료의 조직이 파괴되므로, 미분쇄 없이 2cm X 2cm X 1cm 내외의 칩 형태로 된 원료의 사용이 가능하며 다 전처리에서와 달리 분쇄에 필요한 에너지를 절약할 수 있고, 견고한 바이오매스 구조의 파괴로 효소의 접촉이 용이해져 당화효율을 높일 수 있지만, 폭쇄단계에서 가압공정을 사용해야하므로 공정이 복잡해지고 소모되는 에너지의 양이 많다는 단점을 가진다.
- [0015] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 바이오매스를 전처리하여 고체부분과 액체부분으로 분리한 다음, 고체부분과 액체부분을 분리하여 각각 당화 및 단당화 공정을 진행하여 글루코오스와 자일로오스를 제조할 경우, 적은 비용과 에너지를 사용하여 발효저해물질을 제거할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명의 목적은 효과적인 불순물 제거와 당 분리를 통한 바이오매스로부터 C-Sugar를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 바이오매스를 1차 전처리한 다음, 자일로-올리고머(Xylo-Oligomer, 효소당화 저해)가 많은 액체(PTL) 및 셀룰로오스(Cellulose)와 리그닌(Lignin)을 주로 함유하고 있는 고체(PTB)로 고액분리하는 단계; (b) 상기 PTL을 자일로오스로 단당화시킨 다음, 농축하여 1차 불순물을 제거하고, 흡착을 통해 2차 불순물을 제거하여 자일로오스를 수득하는 단계; 및 (c) 상기 PTB를 2차 전처리하고, 효소를 이용하여 당화시킨 다음, 리그닌을 분리하여 글루코오스를 수득하는 단계를 포함하는 불순물제거와 당 분리를 통한 바이오매스로부터 C-Sugar를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 불순물제거와 당 분리를 통한 바이오매스로부터 C-Sugar를 제조하는 방법은 전처리된 바이오매스에서 적은 비용과 에너지를 이용하여 발효저해물질을 제거할 수 있으므로, 효과적인 당화액 생성에 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 공정을 도시한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0025] 본 발명에서는, 바이오매스를 전처리하여 고체부분과 액체부분으로 분리한 다음, 고체 부분과 액체 부분을 분리하여 각각 효소당화와 단당화 공정을 진행하여 글루코오스와 자일로오스를 제조하였다. 그 결과 적은 비용과 에

너지를 이용하여 발효저해물질을 제거 가능하여, 고농도의 C-Sugar를 생산할 수 있음을 확인하였다.

- [0026] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 바이오매스를 1차 전처리한 다음, 자일로-올리고머(Xylo-Oligomer, 효소당화 저해)가 많은 액체(PTL) 및 셀룰로오스(Cellulose)와 리그닌(Lignin)을 주로 함유하고 있는 고체(PTB)로 고액분리하는 단계; (b) 상기 PTL을 자일로오스로 단당화시킨 다음, 농축하여 1차 불순물을 제거하고, 흡착을 통해 2차 불순물을 제거하여 자일로오스를 수득하는 단계; 및 (c) 상기 PTB를 2차 전처리하고, 효소를 이용하여 단당화시킨 다음, 리그닌을 분리하여 글루코오스를 수득하는 단계를 포함하는 불순물제거와 당 분리를 통한 바이오매스로부터 C-Sugar를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0028] 바이오매스 전처리에 의해서 생산된 당은 고액분리기에 의해서 자일로-올리고머가 많은 액체(PTL)와 셀룰로오스(Cellulose)와 리그닌(Lignin)을 주로 함유하고 있는 고체(PTB)로 분리되며, PTL은 자일로-올리고머(Xylo-Oligomer, 효소당화 저해)를 상당히 많은 양 포함하고 있어 이를 단당화 반응기(Monomerization Reactor)에서 자일로오스로 단당화 한다. 이때 단당화 반응기를 통해서 나온 단당화된 PTL은 물의 함량이 많아 후단 공정에 직접 투입 시 당의 농도를 희석시키는 효과가 있어서 농축시킬 필요가 있으며, 다량의 발효저해물질을 포함하고 있어, 바이오화학의 발효 공정에 직접 투입 시 발효 저해 가능성이 있어, 사용처에 따라서 발효저해물질의 농도를 감소시켜야 한다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계의 흡착에서 배출되는 미당화 물질을 상기 (c) 단계의 당화 단계에 투입하는 단계를 추가로 포함할 수 있다(도1의 ① 경로). 상기 (b) 단계의 단당화 공정에서 자일로-올리고머가 자일로오스로 전환될 때 반응온도를 높일 경우 전환율은 높일 수 있으나 자일로오스 선택도가 낮아질 수 있다. 따라서 자일로오스의 선택도를 높이기 위하여 낮은 온도에서 반응시키는 경우, 반응하지 못한 미당화 물질(자일로-올리고머)이 포함될 수 있다. 따라서 이러한 성분을 상기 (c) 단계의 효소 당화 공정에 투입하여 미당화 자일로-올리고머를 당화시켜 자일로오스 당화수율을 높일 수 있다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계의 단당화 공정 이후 일부 단당화된 PTL을 상기 (c) 단계의 당화공정에 투입하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 생성되는 자일로오스와 글루코오스의 농도를 높이기 위해서 당화 전 PTB의 수분 함량 조절을 순수한 물을 사용하지 않는 대신 단당화 반응과 농축, 흡착을 거친 PTL을 공급할 수 있다. 이렇게 당화액의 농도를 높일 경우 C-Sugar 사용처에 따라서 추가 농축이 없이 공급이 가능하다. 도1 ② 경로에 적용될 경우 발효에 의해서 생산되는 바이오 에탄올 농도를 높일 수 있어 바이오 에탄올 분리 공정에 필요한 에너지를 절감할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계의 농축은 진공 농축공정이고, 상기 1차 불순물은 아세트산, 하이드록시 메틸 프루프랄(Hydroxymethyl Furfural, HMF) 및 프루프랄(Furfural)에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 할 수 있다. 이때 HMF는 일반적으로 6탄당의 탈수반응에 의하여 생성되며, 프루프랄은 5탄당의 탈수반응에 의해 생성된다.
- [0032] 또한, 단당화 반응(약 90~140℃) 후의 PTL을 추가적인 후단공정에 투입하기 위해서는 냉각을 시켜야 하는데, 냉각을 시키지 않고 농축공정에 공급하여 농축탑에서 공급해야할 열의 일부를 대체하게 되면 농축시 필요한 에너지를 절감할 수 있다. 또한 농축탑을 진공하에서 운전하는 경우 물과 발효저해물질이 증발하여 손쉽게 분리하는 것이 가능하며, 자일로오스의 열에 의한 분해 손실을 막을 수 있다. 시플레이션으로 공정 모사 결과에 의하면 진공도 10 ~ 300torr로 농축 시에 상압 농축 대비 25~30%의 에너지를 절감할 수 있는 것으로 나타났다.
- [0033] 이때 농축의 정도는 각 사용처의 발효저해물질 허용기준에 맞출 수 있는 농도까지 제한 없이 농축 가능하다.
- [0034] 본 발명에 있어서, 상기 진공농축은 10~300torr에서 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 진공농축의 경우 저압에서 수행할수록 공급해야 할 열에너지는 줄어들며, 높은 농도로 농축할 수 있지만, 압력이 내려갈수록 진공을 유지하는 에너지의 소모가 많아지므로 적절한 진공 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다. 이때 진공이 10torr 미만인 경우 진공을 유지하거나 상기 진공도까지 압력을 강하시키는데 소요되는 에너지의 소모량이 급격히 늘어나며, 300torr 초과인 진공도에서는 진공농축의 효과가 줄어들 수 있고 자일로오스의 손실을 가져올 수 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계의 흡착은 활성탄을 흡착제로 이용하고, 상기 2차 불순물은 아세트산, 하이드록시 메틸 프루프랄(Hydroxymethyl Furfural, HMF)에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 할 수 있다. 농축에 의해서 프루프랄(Furfural) 등의 발효저해물질은 전량 제거될 수 있으나, 아세트산(Acetic Acid)과 HMF 같은 일부 발효저해물질의 경우 절대량은 감소하였으나, 당 농도와 물 함량 대비 상대량은 오히려 증가되어, 흡착공정을 통해서 잔여 발효저해물질을 제거하여 원하는 농도 이하의 발효저해물질을 포함하는 최종 생성물을 공급 가

능하다. 예를 들어, 발효 공정의 경우 발효 균주의 성능을 저해하는 발효저해물질이 포함될 경우(예. 효모의 경우 Acetic Acid: 5 g/L 이상, Furfural과 HMF 총량: 1 g/L 이상) 발효가 일어나지 않는데, 본 공정을 통해서 발효저해물질을 제거하게 되면 안정적으로 발효가 가능하게 되어 발효율이 획기적으로 증대(2~5%)될 것으로 기대되며, 초기 발효 시간을 단축할 수 있어 생산성을 높일 수 있을 것으로 기대한다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계의 자일로오스의 농도는 5~50중량%인 것을 특징으로 하며, 상기 (c) 단계의 글루코오스의 농도는 5~12중량%인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0038] [실시예]

[0039] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0041] **실시예 1: 당분리 및 발효저해물질 제거를 통한 당화액 생성**

[0042] 도 1에 나타난 바와 같이, 바이오매스를 분쇄하고 전처리를 통하여 C-Sugar를 생산한 다음, 자일로-올리고머(Xylo-Oligomer, 효소당화 저해)가 많은 액체(PTL)와 셀룰로오스(Cellulose)와 리그닌(Lignin)을 주로 함유하고 있는 고체(PTB)로 분리하였다. 이후 PTB는 2차 전처리한 다음 당화기에 투입하여 당화반응을 수행하였으며, 미반응된 리그닌을 분리하여 글루코오스를 생산하였다. PTL은 5탄당으로 단당화 과정을 거쳐 50torr의 압력에서 진공농축 하였다. 이후 발효저해물질인 아세트산을 추가적으로 제거하기 위해 활성탄을 이용하여 흡착하고, 자일로오스를 생산하였다.

[0043] 상기 진공농축과정에서는 발효저해물질인 푸르푸랄(Furfural)이 90%이상 제거되었으며, 아세트산은 35%가 제거되었다. 이후 흡착과정에서는 아세트산이 70%까지 제거할 수 있었고, HMF를 88%까지 제거할 수 있었다.

[0044] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

