



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월09일
(11) 등록번호 10-1646148
(24) 등록일자 2016년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C11B 1/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0072837

(22) 출원일자 2014년06월16일

심사청구일자 2014년06월16일

(65) 공개번호 10-2015-0144397

(43) 공개일자 2015년12월28일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110127495 A*

KR1020130130627 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자

임성갑

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 외
국인교수아파트 A1301

유영민

서울특별시 송파구 잠전로9길 15 202호 (잠실동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 최준호

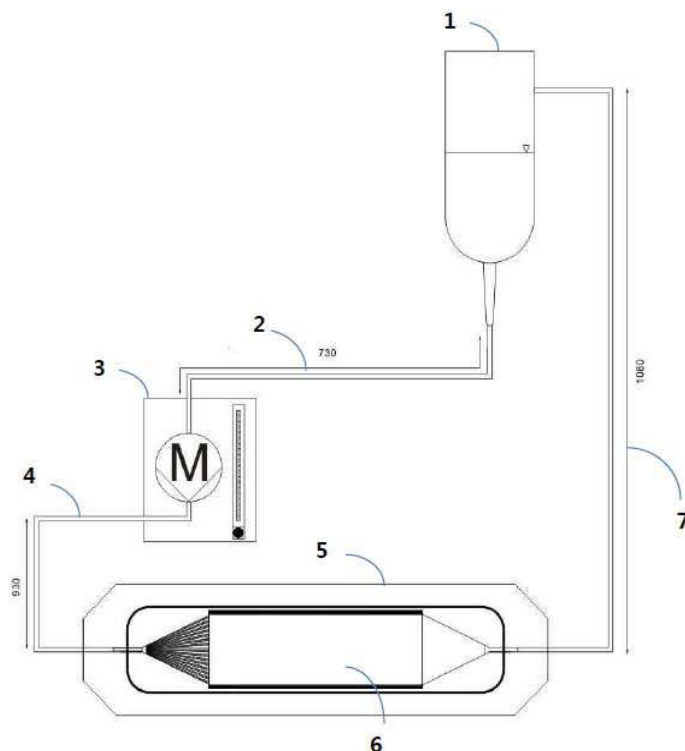
(54) 발명의 명칭 양이온성 고분자와 전단 응력을 이용한 미세조류로부터 지질을 추출하는 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은 양이온성 고분자와 전단 응력을 이용한 미세조류로부터 지질의 추출방법 및 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 미세조류의 건조 과정 없이, 음전하를 띠고 있는 미세조류의 세포벽을 파괴할 수 있도록, 말단에 양 전하기와 지방족 사슬을 포함하는 고분자와 교반 또는 통기에 의해 발생하는 전단 응력(Shear stress)을 이용한

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도3



미세조류로부터 지질의 추출방법 및 장치에 관한 것이다.

본 발명에 따른 미세조류로부터 지질의 추출방법 및 장치 이용은 미세조류의 건조 및 에너지 투입 없이, 미세조류로부터 지질을 추출할 수 있으므로, 바이오디젤의 에너지 및 생산단가 절감에 효과가 있다. 또한, 처리 과정에서 소모되는 화학물질 없이 양이온 고분자 코팅과 미세조류 세포벽 사이의 상호작용 및 전단 응력만으로 처리가 이루어지므로 친환경적인 바이오디젤 하부공정을 실현할 수 있다.

또한, 양이온 고분자만 반응시켰을 때 보다 전단 응력 까지 포함된 미세조류 연속반응기를 사용한 경우, 전단 응력과 전하 간의 상호작용 시너지 효과에 의해 미세조류로부터 지질의 추출시간을 단축할 수 있고, 높은 추출수율을 얻을 수 있다.

(72) 발명자

권중희

광주광역시 동구 학소로106번길 15-15 (소태동)

박관용

서울특별시 은평구 진관2로 77 207동 108호 (진관동, 은평뉴타운우물골아파트)

양지원

대전광역시 유성구 어은로 57, 103동 1101호 (어은동, 한빛아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013072225

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 기능성 나노 박막을 이용한 바이오매스 추출방법 최적화 연구

기 여 율 1/1

주관기관 (재)차세대 바이오매스연구단

연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 양이온성 고분자가 코팅된 박막이 고정되어 있고, 미세조류를 파쇄하여 지질을 추출하는 반응기;
- (b) 미세조류를 상기 반응기로 투입시키는 수단;
- (c) 미세조류를 상기 반응기 내부로 투입시키는 투입구; 및
- (d) 미세조류 파쇄물과 지질을 상기 반응기 외부로 배출시키는 배출구

를 포함하고, 상기 양이온성 고분자가 코팅된 박막은 폴리에스터(PET)에 폴리-N-(4-비닐벤질)-N,N-다이메틸아민(pDMAMS)이 코팅된 박막이고, 상기 파쇄는 미세조류와 양이온성 고분자가 코팅된 박막의 접촉 반응과 전단 응력을 이용하는 미세조류로부터 지질을 연속적으로 추출하는 장치.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 있어서, 상기 투입시키는 수단은 펌프인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 미세조류는 오란티오키트리움(*Aurantiochytrium*) 속인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전단응력은 상기 미세조류를 상기 반응기로 투입시키는 수단을 통해 미세조류의 유량을 조절하여 생성되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 반응기의 투입구 및 배출구 말단은 방사형 요철인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 미세조류는 건조되지 않은(Wet) 미세조류인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 9

제1항 및 제4항 내지 제8항 중 어느 한 항의 장치를 이용하여 미세조류로부터 지질을 연속적으로 추출하는

방법.

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제9항에 있어서, 상기 미세조류는 건조되지 않은(Wet) 미세조류인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제9항에 있어서, 상기 미세조류는 오란티오키트리움(*Aurantiochytrium*) 속 배양액인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양이온성 고분자와 전단 응력을 이용한 미세조류로부터 지질을 추출하는 방법 및 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 미세조류의 건조 과정 없이, 음전하를 띠고 있는 미세조류의 세포벽을 파괴할 수 있도록, 말단에 양전하기와 지방족 사슬을 포함하는 고분자와 교반 또는 통기에 의해 발생하는 전단 응력(Shear stress)을 동시에 이용한 미세조류로부터 지질을 추출하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 미세조류는 빠른 성장률, 높은 지질 함량, 넓은 육지 면적을 필요로 하지 않아 식량작물 또는 삼림자원과 경쟁하지 않는다는 점, 그리고 계절에 무관하게 기를 수 있다는 장점에 의해 차세대 대체 에너지원으로 학계 및 산업계로부터 많은 주목을 받고 있다. 미세조류의 지질로부터 바이오디젤을 생산하는 공정은 배양, 수확, 추출 및 전환 공정으로 이루어지는데, 추출을 포함한 하부공정에서 에너지가 많이 소비되기 때문에 기존 에너지원에 비해 가격경쟁력이 떨어진다.

[0003] 미세조류 내에 존재하는 수분이 지질 추출에 사용되는 유기용매에 대한 보호층 역할을 해서 미세조류와 용매가 충분한 접촉이 일어나지 않기 때문에 수분의 제거는 필수적이나, 건조과정에서 엄청난 에너지가 소모되기 때문에 전체 바이오디젤 생산비용을 높아지게 하는 요인으로 작용한다. 따라서, 건조 과정 없이 지질을 추출하기 위한 여러 가지 방법이 연구되어 왔으며 이러한 방법들의 공통적인 방법은 미세조류의 세포벽을 파괴하여 세포 내 지질의 외부 배출을 유도하는 방식이다. 현재 알려져 있는 세포벽 분쇄 방법은 초음파를 이용한 cavitation, bead-beating 및 microwave 등이 있으나, 이러한 방법들은 대체로 세포벽 분쇄 효율이 낮거나, 높은 분쇄 효율을 위해서 여전히 많은 에너지를 필요로 한다는 단점이 있다.

[0004] 이에, 본 발명자들은 앞서 '양이온성 고분자를 이용한 미세조류로부터 지질의 추출방법 및 추출된 지질을 이용한 바이오디젤 제조방법(출원번호 10-2013-0046317)' 특허에서 양이온성 고분자 박막을 이용한 효율적인 지질 추출 방법을 제시한 바 있다. 양이온성 고분자 물질을 이용하면, 미세조류의 세포막과 고분자 사이의 정전기적 인력에 의해 지질의 추출이 가능하며 별도의 에너지가 투입되거나 온도, 압력을 조절할 필요가 없는 친환경적 기술이라 할 수 있다.

[0005] 하지만, 이는 일정량씩 나누어 연속적이지 않게 처리하는 batch test이기 때문에 미세조류와 양이온성 고분자 박막의 혼합·반응 시간이 오래 걸린다는 문제점을 가지고 있다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 미세조류 파쇄 효율을 높이고, 지질 추출시간을 단축하는 방법 및 장치를 개발하고자 예의 노력한 결과, 양이온성 고분자의 정전기적 상호작용과 더불어 미세조류에 외부 전단 응력을 가하는 신개념의 연속 미세조류 추출 반응기를 제작하여, 추가적인 에너지 투입 없이 미세조류로부터 지질의 추출 시간을 단축시킬 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0007]

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 미세조류로부터 지질의 추출수율 향상과 에너지 절감을 위하여 막대한 에너지가 소비되는 미세조류의 건조과정 없이, 양이온 고분자 박막과 전단 응력을 동시에 이용하는 것을 특징으로 하는 미세조류로부터 지질을 추출하는 장치를 제공하는데 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 장치를 이용하여 미세조류로부터 지질을 추출하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 양이온성 고분자가 코팅된 박막이 고정되어 있고, 미세조류를 파쇄하여 지질을 추출하는 반응기; (b) 미세조류를 상기 반응기로 투입시키는 수단; (c) 미세조류를 상기 반응기 내부로 투입시키는 투입구; 및 (d) 미세조류 파쇄물과 지질을 상기 반응기 외부로 배출시키는 배출구를 포함하는 미세조류로부터 지질을 연속적으로 추출하는 장치를 제공한다.
- [0011] 본 발명은 또한, 상기 장치를 이용하여 미세조류로부터 지질을 연속적으로 추출하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따른 미세조류로부터 지질의 추출방법 및 장치 이용은 미세조류의 건조 및 에너지 투입 없이, 미세조류로부터 지질을 추출할 수 있으므로, 바이오디젤의 에너지 및 생산단가 절감에 효과가 있다. 또한, 처리 과정에서 소모되는 화학물질 없이 양이온 고분자 코팅과 미세조류 세포벽 사이의 상호작용 및 전단 응력만으로 처리가 이루어지므로 친환경적인 바이오디젤 하부공정을 실현할 수 있다.
- [0013] 또한, 양이온 고분자만 반응시켰을 때 보다 전단 응력 까지 포함된 미세조류 연속반응기를 사용한 경우, 전단 응력과 전하 간의 상호작용 시너지 효과에 의해 미세조류로부터 지질의 추출시간을 단축할 수 있고, 높은 추출수율을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명에 따른 양이온성 고분자와 전단 응력을 이용한 미세조류의 세포벽 파괴 과정을 개략적으로 도시한 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 미세조류 연속반응기 장치의 반응기를 예시하여 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 미세조류 연속반응기 장치를 예시하여 나타낸 도면이다.
- 도 4은 본 발명에 따른 미세조류 연속반응기 장치의 실제 사진이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 폴리-N-(4-비닐벤질)-N,N-다이메틸아민(pDMAMS) 박막과 전단 응력을 이용한 미세조류 세포벽 파괴 실험에 대한 현미경 사진이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 폴리-N-(4-비닐벤질)-N,N-다이메틸아민(pDMAMS) 박막과 전단 응력을 이용한 미세조류 세포벽 파괴 실험에 대한 세포벽 파괴율을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 미세조류 연속반응기와 회분식 방법(Batch test)의 지질 추출시간 차이를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명에서는, 양이온성 고분자 박막과 전단 응력을 동시에 이용할 경우, 미세조류의 건조 과정 없이, 미세조류로부터 지질을 연속적으로 추출할 수 있는 장치를 제조하고자 하였다.
- [0016] 본 발명에서는, 미세조류의 건조 과정 없이, 음전하를 띠고 있는 미세조류의 세포벽을 파괴할 수 있도록, 말단에 양전하기와 지방족 사슬을 포함하는 고분자 박막과 전단 응력을 동시에 이용하여 미세조류로부터 지질을 연

속적으로 추출하는 장치를 제조하였다. 상기 장치를 이용하여 미세조류를 처리한 결과, 에너지를 절감하고, 지질 회수율을 증가시킬 수 있으며, 지질 추출시간을 단축할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0017] 따라서, 본 발명은 일 관점에서 (a) 양이온성 고분자가 코팅된 박막이 고정되어 있고, 미세조류를 파쇄하여 지질을 추출하는 반응기; (b) 미세조류를 상기 반응기로 투입시키는 수단; (c) 미세조류를 상기 반응기 내부로 투입시키는 투입구; 및 (d) 미세조류 파쇄물과 지질을 상기 반응기 외부로 배출시키는 배출구를 포함하는 미세조류로부터 지질을 연속적으로 추출하는 장치에 관한 것이다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 양이온성 고분자는 폴리-N-(4-비닐벤질)-N,N-다이메틸아민(pDMAMS)이며, 상기 양이온성 고분자가 코팅된 박막은 폴리에스터(PET)에 폴리-N-(4-비닐벤질)-N,N-다이메틸아민(pDMAMS)이 코팅된 박막인 것을 특징으로 할 수 있다. 또한, 상기 투입시키는 수단은 펌프인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 미세조류는 오란티오키트리움(*Aurantiochytrium*) 속인 것을 특징으로 할 수 있다. 오란티오키트리움(*Aurantiochytrium*) 속의 경우, 세포벽이 연약하고 지질함량이 50% 정도로 풍부한 장점이 있어 바이오매스로부터의 지질추출이 용이하다.

[0020] 본 발명의 상기 반응기는 전단 응력을 가하기 위해 높이가 1 mm로 낮고 폭이 넓은 형태의 직사각형(200 mm × 63 mm) 단면을 가진다. 또한, 상기 투입시키는 수단에 의해 유량을 조절하여 상기 미세조류의 세포벽에 가해지는 전단 응력을 결정할 수 있다.

[0021] 본 발명에 있어서, 상기 반응기의 투입구 및 배출구는 방사형 요철의 형상으로, 이는 투입구로 들어온 미세조류가 수직방향으로 끌고루 퍼져서 pDMAMS가 코팅된 폴리에스터(PET)와 끌고루 접촉하기 위해 설계되었다.

[0022] 한편, 본 발명에서는, 상기 미세조류 연속반응기를 이용하여 미세조류로부터 지질을 추출한 결과, 에너지를 절감하고, 지질 회수율을 증가시킬 수 있으며, 양이온성 고분자 나노 박막을 이용한 batch test 방법보다 지질 추출시간을 매우 단축할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0023] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서, 상기 장치를 이용하여 미세조류로부터 지질을 연속적으로 추출하는 방법에 관한 것이다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 미세조류는 오란티오키트리움(*Aurantiochytrium*) 속인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0026] 실시예 1: 미세조류 배양

[0027] 오란티오키트리움(*Aurantiochytrium*) 속은 복합 배지(Complex medium, glucose 60 g/L, yeast extract 10 g/L, KH₂PO₄ 9 g/L, sea salt 15 g/L, tetracyclin 10 mg/L) 100 ml에서 4일간 적응시키고, 새로운 액체 복합 배지 200 ml 당 5 ml 씩 접종하여 25℃ 온도, 120 rpm 의 혼합 조건에서 4일간 배양하였다.

[0028] 실시예 2: 고분자 박막의 제조

[0029] 화학 기상 증착 반응기(iCVD reactor, Daeki Hi-Tech Co., Ltd)의 단량체 통에 N-(4-비닐벤질)-N,N-다이메틸아민(DMAMS, Acros, 90%)을 넣고 35~50℃로 가열하였다. 개시제 테트라-부틸 퍼옥사이드(TBPO, Aldrich, 98%)는 개시제통에 넣고 상온으로 유지하고, 단량체와 개시제를 1:1~3:1 비율로 화학 증착 반응기 내에 흐르게 하였다. 반응기내의 필라멘트(filament)의 온도는 200℃로 유지하고, 반응기 내의 기판 온도는 20~40℃로 유지한 다음, 챔버안에 20 cm × 6.3 cm의 폴리에스터(PET) 필름을 올리고 평평하게 고정시켰다. 챔버 내의 압력은 200~400mTorr로 유지하고 필라멘트 온도를 200℃로 유지한 다음, 50분 경과 후, 200 nm 두께의 폴리-N-(4-비닐벤질)-N,N-다이메틸아민가 증착된 고분자 박막을 제조하였다.

[0030] 실시예 3: 미세조류 반응기 장치의 제조

- [0031] 미세조류로부터 지질을 추출하기 위한 장치를 개략적으로 도시한 도면은 도 1에 나타난 바와 같다. 미세조류 연속반응기는 실시예 2에서 제조한 양이온성 고분자가 코팅된 박막이 고정되어 있고, 미세조류를 파쇄하여 지질을 추출하는 반응기, 미세조류를 상기 반응기로 투입시키는 수단을 위한 펌프, 미세조류를 상기 반응기 내부로 투입시키는 투입구 및 외부로 배출시키는 배출구를 포함한다. 도 2에 나타난 바와 같이, 반응기의 전체 사이즈는 420 mm × 115 mm × 1 mm(가로 × 세로 × 높이)이며, pDMAMS가 코팅된 박막의 사이즈는 200 mm × 63 mm × 1 mm(가로 × 세로 × 높이)로 투입구와 배출구 사이인 중앙에 위치할 수 있다. 상기 투입구 및 배출구는 방사형 요철의 형상으로, 이는 투입구로 들어온 미세조류가 수직방향으로 골고루 퍼져서 pDMAMS가 코팅된 박막과 골고루 접촉하기 위해 설계되었다.
- [0032] 500 ml/min의 유속으로 미세조류를 반응기 내부로 투입한 후, 미세조류와 양이온 고분자 박막의 접촉 반응과 전단 응력을 이용하여 미세조류로부터 지질 성분을 추출하고, 미세조류 파쇄물과 지질을 반응기 외부로 배출시킬 수 있다(도 3 및 도 4).
- [0033] 실시예 4: 미세조류로부터 지질 추출실험
- [0034] 실시예 1에서 제조된 미세조류를 500 ml/min의 유속으로 반응기를 통과시킴으로써, 미세조류와 pDMAMS 고분자를 접촉시키고, 동시에 전단 응력을 가하였다. 15분 후 샘플을 채취하여 세포 파쇄율(Cell disruption)을 분석(J. Pruvost et al, *Bioresource Technology* 100:5988-5995, 2009, R. J. Ritchie, *Photosynth Res.* 89:27-41, 2006)하고, Leica DM2500 현미경(Leica, Solms, 독일)으로 미세조류를 관찰하였다.
- [0035] 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 미세조류 연속반응기를 이용해 미세조류에 pDMAMS 고분자와의 접촉과 전단응력을 동시에 가했을 경우, 원형을 이뤄야 할 세포 모양이 일그러진 타원 모양으로 변해 있음을 확인하였다. 또한, 대조군에서 선명하게 보이는 세포벽이 실험군에서는 관찰되지 않았으며, 세포의 색깔이 얼어져서 죽었음을 알 수 있었다.
- [0036] 미세조류로부터 지질을 추출하는 방법에 있어서, 미세조류 연속반응기를 이용하였을 때와 전단 응력만을 사용한 경우를 비교해 보았다. 도 6에 나타난 바와 같이, 전단 응력만을 가했을 경우 약 40%의 세포 파쇄율을 나타냈으며, 미세조류 연속반응기(Shear stress+Charge interaction)를 사용한 결과, 전단 응력과 전하 간 상호작용의 시너지(Synergy) 효과에 의해 50%가 넘는 세포 파쇄율 즉, 50%가 넘는 높은 지질 추출 수율을 얻을 수 있었으며, 15분이라는 짧은 시간 안에 2L 이상의 미세조류를 처리할 수 있었다.
- [0037] 또한, 미세조류로부터 지질을 추출하는 방법에 있어서, 미세조류 연속반응기를 이용하였을 때와 미세조류와 양이온 고분자 간의 반응을 회분식 방법으로 수행한 경우를 비교해 보았다. 회분식 방법은 75 cm² 배양 플라스크에 미세조류 20 ml과 pDMAMS 박막 메쉬를 7 cm × 7 cm 크기로 잘라서 함께 넣고 뚜껑을 잘 닫은 후, 옆으로 눕혀서 80 rpm으로 혼합시켜 미세조류와 고분자를 접촉시키는 방법이다. 이 방법은 한 번에 처리할 수 있는 양이 한정되어 있고 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다. 도 7에 나타난 바와 같이, 세포 파쇄율이 23%가 된 시점의 추출시간은 회분식 실험(Batch test)의 경우 14시간, 미세조류 연속반응기의 경우 15분이 소요되었다. 즉, 미세조류 연속반응기를 사용한 경우, 지질 추출시간이 회분식 방법에 비해 98% 감소하는 것으로 확인하였다.
- [0038] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 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.

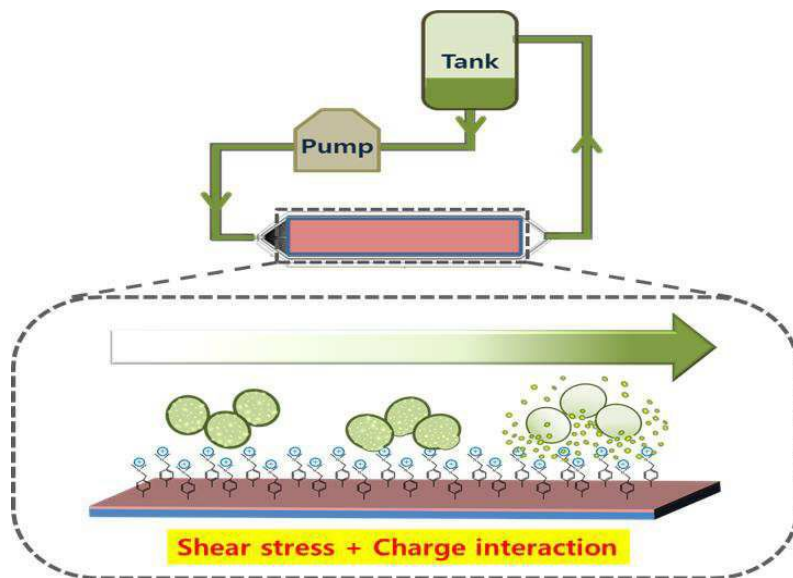
부호의 설명

- [0039] 1 : 탱크
2, 4, 9 : 관
3 : 펌프

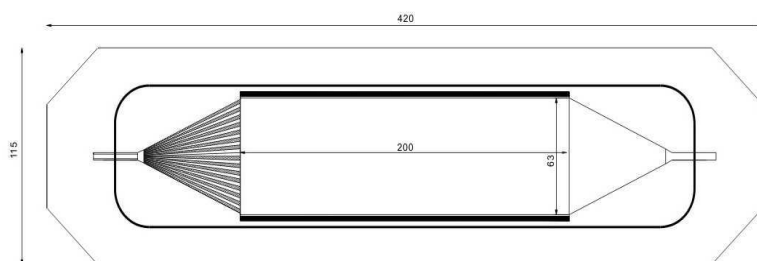
- 5 : 투입구
- 6 : 반응기
- 7 : pDMAMS가 증착된 박막
- 8 : 배출구

도면

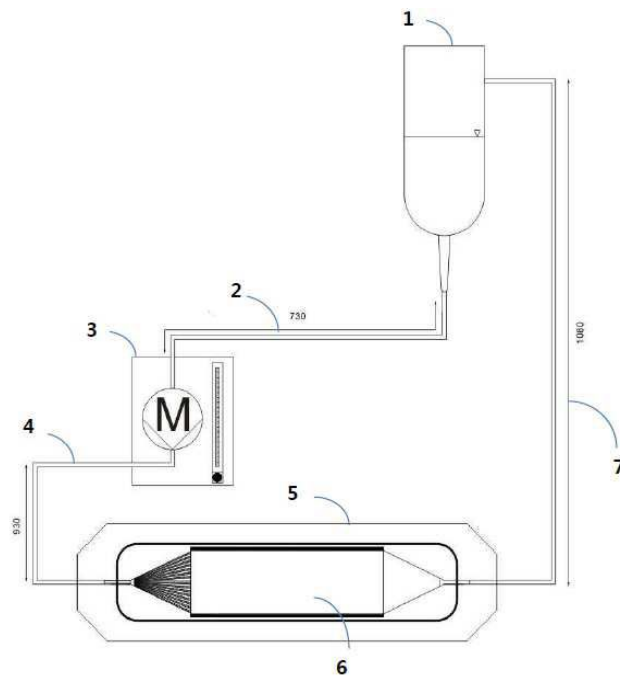
도면1



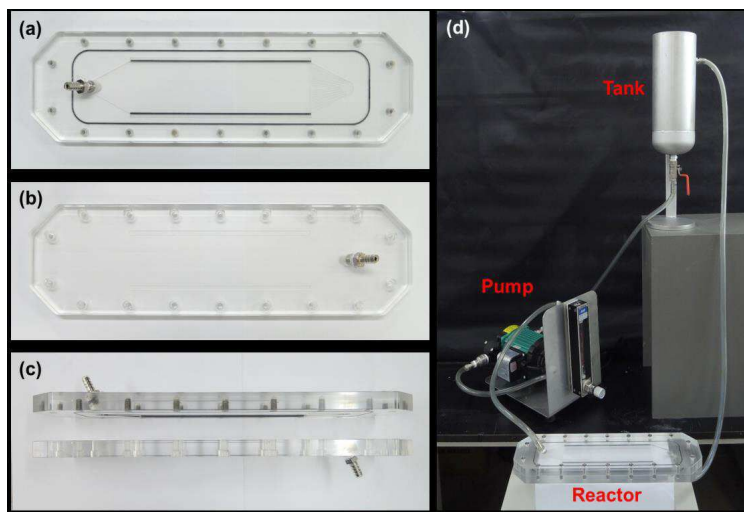
도면2



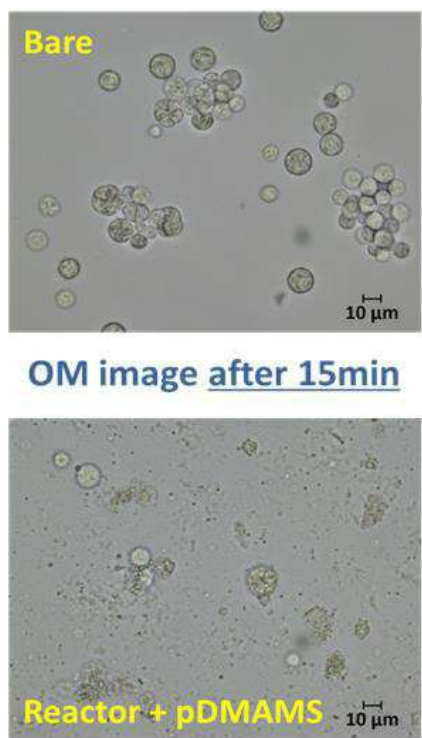
도면3



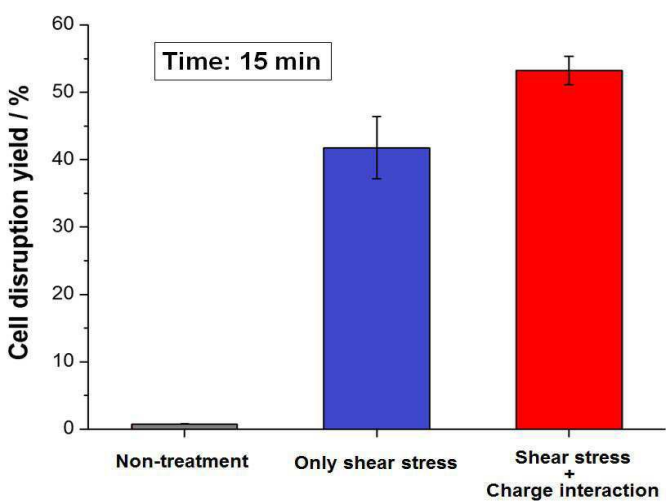
도면4



도면5



도면6



도면7

