



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월11일
(11) 등록번호 10-1767003
(24) 등록일자 2017년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C12P 7/04 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01)
C12N 1/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C12P 7/04 (2013.01)
C07C 31/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0058104
(22) 출원일자 2016년05월12일
심사청구일자 2016년05월12일
(56) 선행기술조사문헌
KR101207532 B1
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
김충익
서울특별시 동작구 여의대방로 22 7동 1505호 (신대방동, 우성아파트)
김광민
서울특별시 마포구 삼개로 33 10동 503호 (도화동, 도화우성아파트)
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 12 항

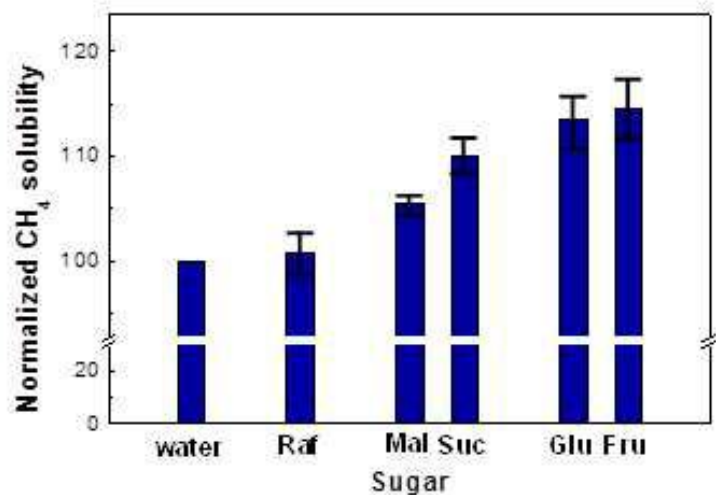
심사관 : 류민정

(54) 발명의 명칭 **당류를 이용한 수용액에 대한 메탄의 용해도 향상 방법**

(57) 요약

본 발명은 당류 이용하여 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시키는 방법 및 이의 응용에 관한 것이다. 물과 같은 수용액에 대한 메탄 기체의 용해도를 향상시키는 당류를 사용하는 본 발명에 따른 방법, 특히, 단당류 또는 이당류를 소정의 농도로 사용하면, 효율적으로 메탄을 수용액에 포집하여 메탄을 배양 공정에서 배양액으로 사용 가능하며, 메탄을 안전하게 수송할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
C12N 1/20 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
US20050129598 A1
JP03217800 B
JP3217800 B2*
'Solubility of some non-polar gases in Mixed solvents', Int. J. Chem. Sci. 6(3) 2008 1147-1167.
'The solubility of Methane in Hydrocarbons, Alcohols, Water and Other Solvents', Acta Chemica Scandinavica 14 1960 1124-11238.
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	201543006
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지융합원천기술개발사업(RCMS)
연구과제명	[RCMS]메탄 및 syngas의 상온 상압에서의 알코올 전환기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	경희대학교 산학협력단
연구기간	2015.10.01 ~ 2016.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

당류를 수용액에 용해시키고 메탄 함유 가스를 접촉 또는 공급하는 단계를 포함하는, 상온에서의 메탄의 용해도가 21.8 ppm 이상인, 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

상온에서의 메탄의 용해도가 21.8 ppm 이상인, 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법에 있어서,

수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시키는 당류를 선택하는 제1단계;

상온에서 21.8 ppm 이상의 용해도를 달성할 수 있는 상기 선택된 당류의 농도를 해당 수용액에 대한 메탄의 용해도 측정을 통해 확인하는 제2단계; 및

상기 제1단계에서 선택된 당류를 제2단계에서 확인한 농도로 함유하는 수용액에 메탄 함유 가스를 접촉 또는 공급하는 제3단계

를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 4

메탄 가스를 수용액에 포집하는 방법에 있어서,

수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시키는 당류를 선택하는 제1단계;

특정 수용액에서 소정의 용해도를 달성할 수 있는 상기 선택된 당류의 농도를 해당 수용액에 대한 메탄의 용해도 측정을 통해 확인하는 제2단계; 및

상기 제1단계에서 선택된 당류를 제2단계에서 확인한 농도로 함유하는 수용액에 메탄 함유 가스를 접촉 또는 공급하는 제3단계

를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 5

당류를 수용액에 용해시키고 메탄 함유 가스를 접촉 또는 공급하는 단계를 포함하는,

수용액에 대한 메탄 가스의 용해속도를 향상시키는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제5항에 있어서,

각 단계에 앞서, 수용액의 표면장력을 변화시킬 수 있는 당류를 선택하는 제1단계; 및

상기 수용액에서 소정의 표면장력을 달성할 수 있는 상기 선택된 당류의 농도를 확인하는 제2단계

를 추가로 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 표면장력의 변화는 해당 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시키는 것인 방법.

청구항 8

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 메탄 함유 가스는 천연가스 또는 셰일 가스인 것인 방법.

청구항 9

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 당류는 단당류, 이당류, 삼당류 또는 이들의 혼합물인 것인 방법.

청구항 10

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 당류는 프룩토스, 글루코스, 소르보스, 갈락토스, 수크로스, 말토스, 락토스, 셀로비오스, 라피노스, 말토 트리오스 또는 이들의 혼합물인 것인 방법.

청구항 11

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 당류는 0.1 내지 2 몰랄농도로 수용액에 용해시킨 것인 방법.

청구항 12

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용액은 물 또는 메탄영양세균 배양배지인 것인 방법.

청구항 13

제4항에 있어서,

상기 특정 수용액은 특정 온도 및 압력을 갖는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 당류 이용하여 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시키는 방법 및 이의 응용에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 세계적인 산업화 내내, 고품질 에너지 공급원은 다방면으로 인간 생활을 지원하는데 사용되어 왔다. 고 에너지 공급원 중, 과거 수십년 동안 가장 많이 이용된 공급원인 석유는 곧 고갈될 것으로 예상되고 있다. 석유와 비교하여 셰일 가스의 풍부한 매장량 및 이용 가능성 때문에 천연 가스는 광범위하게 확대되어 왔다.
- [0005] 셰일 가스의 사용이 천연 가스 산업의 발전을 가속화시켰음에도 불구하고, 폭발 문제, 수중 낮은 용해도 및 저 비점으로 인해 셰일 가스의 주요 성분 중의 하나인 메탄은 다루기 어렵고 수송하기 어렵다. 더욱이, 메탄은 다른 온난화 가스에 비해 높은 지구 온난화 잠재력으로 인하여 지구 온난화의 증가에 대해 비난의 대상이 되고 있다.
- [0007] 이러한 문제점을 해결하는 방법의 하나로, 상온, 상압 하에서 비용이 저렴하게 소요되는 생물학적 메탄 액체연료화 공정을 통해 메탄올을 생산할 수 있는 기술 개발이 절실히 요구되고 있다. 석유화학 산업에서 셰일 가스 대체 자원이 되었기 때문에 메탄의 생물학적 전환은 광범위하게 확대되었다. 생물학적 전환 공정은 환경친화적으로 고효율 공정을 통해 메탄을 메탄올로 전환시킬 수 있는 잠재력을 가지고 있기 때문에, 메탄으로부터 메탄올로의 생물학적 전환은 화학적 전환 공정과 비교하여 빠르게 개발되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 메탄올 전환시 물에 대한 메탄의 낮은 용해도가 문제가 되므로, 이를 해결하는 것이 필요하다.
- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시켜 수중 메탄의 반응효율을 향상시키는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 제1양태는 당류를 수용액에 용해시키고 메탄 함유 가스를 접촉 또는 공급하는 단계를 포함하는, 상온에서의 메탄의 용해도가 21.8 ppm 이상인, 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 제2양태는 당류를 수용액에 용해시키고 메탄 함유 가스를 접촉 또는 공급하는 단계를 포함하는, 메탄 가스를 수용액에 포집하는 방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 제3양태는 상온에서의 메탄의 용해도가 21.8 ppm 이상인, 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법에 있어서, 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시키는 당류를 선택하는 제1단계; 상온에서 21.8 ppm 이상의 용해도를 달성할 수 있는 상기 선택된 당류의 농도를 해당 수용액에 대한 메탄의 용해도 측정을 통해 확인하는 제2단계; 및 상기 제1단계에서 선택된 당류를 제2단계에서 확인한 농도로 함유하는 수용액에 메탄 함유 가스를 접촉 또는 공급하는 제3단계를 포함하는 것이 특징인 방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 제4양태는 메탄 가스를 수용액에 포집하는 방법에 있어서, 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시키는 당류를 선택하는 제1단계; 특정 수용액에서 소정의 용해도를 달성할 수 있는 상기 선택된 당류의 농도를 해당 수용액에 대한 메탄의 용해도 측정을 통해 확인하는 제2단계; 및 상기 제1단계에서 선택된 당류를 제2단계에서 확인한 농도로 함유하는 수용액에 메탄 함유 가스를 접촉 또는 공급하는 제3단계를 포함하는 것이 특징인 방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명의 제5양태는 당류를 수용액에 용해시키고 메탄 함유 가스를 접촉 또는 공급하는 단계를 포함하는, 수용액에 대한 메탄 가스의 용해속도를 향상시키는 방법을 제공한다.
- [0022] 본 발명의 제6양태는 소정의 표면장력을 갖는 수용액의 제조방법에 있어서, 수용액의 표면장력을 변화시킬 수 있는 당류를 선택하는 제1단계; 및 상기 수용액에서 소정의 표면장력을 달성할 수 있는 상기 선택된 당류의 농도를 확인하는 제2단계를 포함하는 것이 특징인 방법을 제공한다.
- [0024] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.
- [0025] 본 발명은 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시키기 위해 당류를 사용하는 것이 특징이다. 이때, 수용액에 대한 메탄의 용해도는 메탄의 물질전달이 필요한 반응액 또는 메탄영양세균의 배양배지에서 측정할 수 있다.
- [0026] 특히, 본 발명은 물과 같은 수용액에 당류를 용해시키면, 당류 분자가 이에 포함된 히드록시기를 통해 수용액과

기체의 계면 또는 벌크 수용액 내에서 물 분자들 간의 수소결합에 개입하여 표면장력을 낮춤으로써, 수용액과 기체의 계면에서 기체 분자의 수용액 내로의 침투를 보다 용이하게 함을 발견한 것에 기초한다.

- [0028] 메탄의 생물학적 전환 시 미생물 또는 효소가 사용되기 때문에, 배지 내 pH, 온도 및 염 농도와 같은 생물반응기를 위한 적절한 조건들이 요구된다. 많은 제한 중에서도, 수(water) 중에서의 메탄의 낮은 용해도(20℃ 및 1 기압 하에서, 약 22 mg/L)로 인한 물질전달 제한이, 높은 메탄 전환율을 얻는 데 있어 큰 장애가 된다. 비록 높은 압력과 낮은 온도가 수용액에서의 메탄의 용해도를 증가시킬 수 있을지라도, 이러한 조건은 반응기의 작동 비용을 상승시킬 수 있고 살아있는 미생물에게 해로울 수 있어 미생물을 이용한 생물전환에는 부적절할 수 있다.
- [0029] 메탄의 물에 대한 낮은 용해도는 생물학적 전환 공정을 제한하는 주된 요인이 되므로, 물이나 미생물 배양배지와 같은 수용액에 대한 메탄의 용해도를 증가시키는 것은 생물학적 전환 공정에서 중요하다. 그러나, 물과 같은 수용액에 대한 메탄의 용해도는 열역학적으로 결정되므로, 이론적으로는 온도 및 압력을 조절함으로써 수용액에 대한 메탄의 용해도를 변화시킬 수 있다. 예컨대, 화학적 전환 공정의 경우 생산성을 증대하기 위해 계 또는 공정상의 압력 및 온도를 조절할 수 있으나, 고압 및/또는 저온이 요구되며, 이때 고압 및/또는 저온을 유지하는 것은 반응기의 작동 비용을 증가시키므로 화학적 전환 공정에 있어서도 경제적인 불이익을 초래함은 물론, 전술한 바와 같이 메탄영양세균 등의 살아있는 미생물을 이용한 생물학적 전환을 수행하는 경우 이들 미생물은 적정 수준의 메탄 용해도를 달성하기 위한 혹독한 조건에서 생존할 수 없기 때문에, 이상과 같은 생물학적 전환에 의한 메탄을 생산 자체가 불가능해질 수 있다. 따라서 상온 및 상압 조건에서 메탄을 신속히 용해시키는 것은 메탄의 메탄올로의 생물학적 전환에 있어서 생산성을 증대하기 위한 중요한 요소이다.
- [0030] 메탄의 생물학적 전환에서는 수용액에 대한 메탄 용해도가 한계이고, 수용액 내 용해된 메탄 양은 메탄영양세균이 흡수하는 메탄의 양과 동일하기 때문에, 물에 메탄이 얼마나 빨리 및/또는 많이 용해되는지를 나타내는데 사용되는 변수인 시간에 따른 메탄의 용해도는 생물학적 전환 공정의 생산성을 증대시키는데 중요하다. 즉, 메탄을 신속히 메탄영양세균에 공급하여 생물학적 전환의 생산성을 증대하기 위한 주요 이슈는 상온 및 상압 조건에서 수용액에 대한 메탄의 용해 속도 및/또는 최대 용해도이다.
- [0032] 본 발명은 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법; 및 메탄 가스를 수용액에 포집하는 방법에 있어서, 당류가 용해된 수용액에 메탄 함유 가스를 접촉 또는 공급하면 해당 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시킬 수 있다는 발견을 응용하는 것이 특징이다. 구체적으로, 당류를 수용액에 용해시킴으로써 해당 수용액에 대한 메탄 가스의 용해 속도를 향상시킬 수 있으며, 이는 첨가된 당류 분자에 의한 표면장력의 변화에 기인한다.
- [0033] 예컨대, 본 발명에 따른 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법; 수용액 중의 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법; 및 메탄 가스를 수용액에 포집하는 방법은 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시키는 당류를 선택하는 단계; 및 특정 수용액에서 소정의 용해도를 달성할 수 있는 상기 선택된 당류의 농도를 해당 수용액에 대한 메탄의 용해도 측정을 통해 확인하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0035] 예컨대, 상기 메탄 함유 가스는 순수 메탄 가스 또는 메탄 함유 혼합가스일 수 있으며, 천연가스 또는 셰일 가스일 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 용어 "당류(sugars)"는 탄소, 수소 및 산소 원자로 구성되며, $C_m(H_2O)_n$ (m과 n은 서로 상이할 수 있음)의 화학식으로 표시되는 생물학적 분자로 탄화수소(carbohydrate) 또는 사카라이드(saccharide)라고도 한다. 상기 당류를 구성하는 가장 작은 단위체가 단당류(monosaccharide)이며, 2개 이상의 단당류가 글리코시드 결합(glycosidic linkage or bond)로 결합된 것을 이를 구성하는 단당류의 수에 따라 이당류, 삼당류, 사당류 등의 다당류라 칭할 수 있다.
- [0038] 예컨대, 상기 당류는 단당류, 이당류, 삼당류 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 상기 당류의 구체적인 예로 프룩토스, 글루코스, 소르보스, 갈락토스, 수크로스, 말토스, 락토스, 셀로비오스, 라피노스, 말토티리오스를 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0040] 예컨대, 본 발명에 따른 방법에서 상기 당류는 0.1 내지 2 몰랄농도로 수용액에 용해시켜 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 사용하는 당류의 농도가 0.1 몰랄농도 미만인 경우 원하는 정도의 효과를 나타내기 어려울 수 있다. 한편, 2 몰랄농도를 초과하는 농도로 사용하는 경우 용질의 양이 과하여 용해시키기 어려울 수 있으며, 또한, 본 발명에 따른 방법에서 당류를 용해시킨 수용액을 사용함으로써 달성할 수 있는 효과 예컨대, 메탄올의 용해도 증가는 당류의 농도가 일정 수준에 달하면 포화되어 더 이상 그 효과가 향상되지 않는 바, 불필요하게 당류를 낭비하는 것일 수 있다.

- [0042] 본 발명의 구체적인 실시예에서는 단당류, 이당류 또는 삼당류를 각각 0.1, 0.5 및 1.0 몰랄농도로 용해시킨 수용액을 사용하여 해당 수용액에 대한 최대 메탄 용해도가 당류를 포함하지 않는 증류수에 비해 115% 수준까지 증가한 것을 확인하였다(도 1 참조).
- [0044] 본 발명에 따른 방법은 물과 같은 수용액에 물 분자와 수소 결합 가능한 당류를 용해시켜 물의 표면장력을 낮춤으로써 계면에서 기체 분자가 벌크 수용액으로 침투하는 것을 용이하게 하는 것이므로 당류를 용해시킨 수용액을 메탄 함유 가스와 접촉시키는 것 만으로도 메탄 가스가 수용액에 용해되어 포집되도록 할 수 있으므로, 이를 수행할 수 있는 반응기는 당류가 용해된 수용액을 담지할 수 있고 상기 수용액과 메탄 함유 가스가 접촉할 수 있도록 계면을 제공할 수 있는 한, 그 형태나 종류에 제한되지 않는다. 예컨대, 한국특허출원 제10-2014-0126173호에 개시된 바와 같이 수용액 내부로 기포 형태로 메탄 함유 기체가 주입되는 형태의 반응기를 사용하는 경우 수용액과 메탄 함유 기체의 접촉면을 증가시킬 수 있으므로, 용해속도를 증가시킬 수 있으나, 본 발명의 범주가 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 메탄 함유 가스가 포화된 상태로 수용액과 평형을 이룰 수 있도록 닫힌 반응계를 제공하는 반응기를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0046] 메탄영양세균(methanotroph)은 메탄을 탄소원과 에너지원으로 이용하여 성장하는 세균집단을 통칭한다. 본 발명에 따른 당류를 이용하는 방법을 이용하여, 메탄영양세균의 탄소원 및 에너지원으로 사용가능한, 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하거나, 메탄 가스를 수용액에 포집할 수 있으므로 메탄영양세균의 배양 및 이를 이용한 생물전환에 유용하다.
- [0047] 예컨대, 메탄은 상기 메탄영양세균의 메탄 모노옥시게나제(methane monooxygenase; MMO)에 의해 메탄올로 직접 전환될 수 있다. 상기 생물전환은 살아있는 미생물인 메탄영양세균의 효소 활성화에 의해 수행되는 바, 이의 활성이 저하되거나 차단되지 않도록 상온, 상압 하에서 수행할 수 있다. 예컨대, 본 발명의 방법은 온도를 낮추거나 압력을 높이지 않고도 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시킬 수 있으므로, 상기 메탄영양세균을 이용하여 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 공정을 보다 빠르고 효율적으로 수행하는데 적합하다.
- [0049] 본 발명에서, 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시키는 당류를 선택 시, 또는 당류를 물 또는 수용액에 첨가할 때, 수중, 물 또는 수용액은 물을 주용매로 하고 C₁₋₄ 알코올 등의 보조용매를 추가로 포함하는 경우도 포함할 수 있다. 또한, 메탄의 용해도 향상이 필요한 반응액 또는 메탄영양세균의 배양배지일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0051] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 방법은 온도나 압력을 조절하지 않고도 수용액에 대한 메탄의 용해도를 향상시킬 수 있는 것이 특징인 바, 본 발명에 있어서 상기 특정 수용액은 특정 온도 및 압력을 갖는 것일 수 있다. 상기 특정 온도 및 압력은 각각 상온 및 상압일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0053] 또한, 본 발명에 따라 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법 또는 메탄 가스를 수용액에 포집하는 방법은 폐수처리장, 합병정화조, 양어장, 호기성 발효조 등과 같은 호기성 반응조에서 폐수를 정화하거나 기타 용존기체가 필요한 산업에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0055] 물과 같은 수용액에 대한 메탄 기체의 용해도를 향상시키는 당류를 사용하는 본 발명에 따른 방법, 특히, 단당류 또는 이당류를 소정의 농도로 사용하면, 효율적으로 메탄을 수용액에 포집하여 메탄올 배양 공정에서 배양액으로 사용 가능하며, 메탄을 안전하게 수송할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0057] 도 1은 프룩토스 용액의 농도에 따른 메탄의 농도를 나타낸 도이다.
- 도 2는 당의 종류에 따른 당 용액(1.0 몰랄농도)에서 메탄의 정상화된 용해도를 나타낸 도이다.
- 도 3은 물의 표면장력에 대한 당 용질의 효과를 나타낸 도이다.
- 도 4는 벌크 물과 메탄-물 계면 간의 분배를 개략적으로 나타낸 도이다. 프룩토스는 메탄-물 계면 근처에 우선적으로 위치하는 반면, 수크로스는 메탄-물 계면에 덜 인접하도록 위치한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적

으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0060] 실시예 1

[0062] 실시예 1-1: 반응기 셋업

[0063] 메탄의 용해도를 측정하기 위하여, 기포탑 반응기(bubble column reactor)를 사용하였다. 당 수용액에서 메탄의 용해도를 측정함에 있어, 실험 내내 용액을 균질하게 하기 위하여 4-경사 칼날 임펠러(4-pitched blade impeller)를 사용하였다. 주사기로 용액을 회수하기 위하여 고무캡을 반응기의 측면에 구비하였다. 용액의 온도는 외부의 워터 재킷과 워터-서클레이터(Wisecircu, Wisd Laboratory Instruments Co.)로 실험 내내 30℃로 조절하였다. 메탄 가스는 알루미늄 버블러에 의해 임펠러(300 rpm) 근처로 반응기에 연속적으로 주입하였다. 가스 유량 제어기(TSD-D220, MFC Korea Co.)로 메탄의 유속을 3 L/분으로 고정하였다.

[0065] 실시예 1-2: 메탄 용해도 측정

[0066] 당류를 증류수에 용해시켜 각각 0.1, 0.5 및 1.0 몰랄농도의 당 수용액을 제조하였다. 메탄 가스를 3 L/분으로 반응기에 주입하면서, 일회용 주사기로 각각 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180 및 300초 시점에 반응기로부터 당 용액을 회수하였다. 회수한 당 시료를 캡으로 밀봉된 바이알에 주입하고, 히터(DMB-2, 미성기기사)로 가열하여 1시간 동안 95℃로 유지시켰다. 95℃의 당(전해질) 용액에 메탄의 용해도는 1 ppm 미만으로 매우 낮으므로, 가열하는 동안, 당 용액(전해질)에 용해된 메탄은 완전히 증발되었다. 이후, 기밀의 주사기(gas-tight syringe)로 헤드 스페이스 가스 0.4 mL를 바이알로부터 수집하고, 불꽃 이온화 검출기를 구비한 가스 크로마토그래피(ACME 6100, 영린기기사)로 측정하였다.

[0068] 실시예 1-3: 표면장력 측정

[0069] 메탄과 당 수용액 사이에 표면장력을 측정하기 위해, 메탄가스를 3L/분의 속도로 3분 동안 주입하였다. 표면장력계(surface tension meter)(Sigma 702, Biolin Scientific, Attension)의 케이스박스 부피가 약 7.850 L임을 고려할 때, 상기의 조건이면 표면장력계 케이스박스가 메탄가스로 충분히 포화되었음을 유추할 수 있다. 당 수용액의 표면장력은 유동 메탄(flowing methane)으로 측정된다. 표면장력은 듀누이 고리법(Du Nouy's ring method)으로 측정하였다.

[0071] 실시예 1-4: 용질 분배 모델(solute partitioning model; SPM)을 사용한 표면 장력 분석 및 표면 열역학

[0072] 용액의 편평한 표면 영역은 일면에서 무시할 만한 수의 분자를 포함하는 기상 영역과 접촉하고 다른 면에서 벌크 용액과 접촉하는 것으로 간주한다. 일정한 온도(T)와 압력(P)에서, 표면 및 벌크에 대한 깁스-뒤엠 방정식(Gibbs-Duhem equations)은 다음과 같다:

$$A d\gamma + N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 + N_3 d\mu_3 + \dots = 0 \quad (\text{표면})$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 + \dots = 0 \quad (\text{벌크})$$

[0075] 여기서, A는 계면의 표면적, γ 는 표면장력, μ_i 는 표면의 화학 퍼텐셜, N_i 는 계면 영역에서 용매 및 용질 분자의 수이고, n_i 는 벌크 용액에서 이에 대응되는 수를 나타낸다. 평형상태에서, 각 종의 화학 퍼텐셜은 표면과 벌크 영역에서 동일하다. 표면 영역에서의 분자 수는 벌크 용액과 평형을 유지하기 위하여 용액 성분의 재분배를 요구하는 계면의 섭동효과(perturbing effect)로 인해 벌크에서의 분자 수와 상이하다. 표면 방정식으로부터 용매 화학 퍼텐셜 변화($d\mu_1$)을 제거하기 위해 다음의 벌크 방정식을 사용할 수 있다:

$$A d\gamma = -\left(N_2 - \frac{n_2}{n_1} N_1\right) d\mu_2 - \left(N_3 - \frac{n_3}{n_1} N_1\right) d\mu_3 - \dots$$

[0077] 또는

$$d\gamma = -\Gamma_{2,1} d\mu_2 - \Gamma_{3,1} d\mu_3 - \dots$$

[0079] 여기서, $\Gamma_{i,1}$ 은 용매(1)에 대해 상대적인 각 용질의 일반적인 깁스 과잉 표면 흡착(usual Gibbs excess surface adsorption)(단위 표면적 당)이다. 일정한 온도와 압력에서, 물(구성요소 1)의 표면장력에 대한 하전되지 않은(uncharged) 용매(구성요소 2)의 효과는 다음과 같이 표현된다:

[0080]
$$d\gamma + \Gamma_1^\sigma d\mu_1 + \Gamma_2^\sigma d\mu_2 = 0$$

[0081] 여기서 $\Gamma_1^\sigma = n_1^\sigma/A$ 및 $\Gamma_2^\sigma = n_2^\sigma/A$ 는 표면 상(surface phase)에서 물과 용질 분자의 총 수(단위 표면적 당, A)이다. 벌크(b)와 표면 상이 평형을 이루므로, 다음과 같이, 화학 퍼텐셜 값 μ_1 및 μ_2 의 변화는 벌크 상(bulk-phase) 깁스-뒤엠 방정식과 관련이 있다:

[0082]
$$d\mu_1 = -\frac{n_2^b}{n_1^b} d\mu_2$$

[0083] 이에 따라, 상기 방정식은 다음과 같이 수정된다:

[0084]
$$d\gamma = [\Gamma_2^\sigma - (\frac{n_2^b}{n_1^b})\Gamma_1^\sigma] d\mu_2$$

[0085] 여기서, Γ_2^σ 와 Γ_1^σ 은 독립적으로 표면 상 경계의 위치에 의존적이나, 브래킷 내의 값은 표면 상의 크기 및 위치에 대해 독립적이다.

[0086] 각 영역(표면 및 벌크)에서의 몰비 n_2/n_1 는, m_2 가 용질의 몰랄농도이고, $m_1^\cdot$ 이 물의 몰랄농도(55.5 mol/kg)

일 때, 대응되는 몰랄농도비 $m_2/m_1^\cdot$ 와 같으므로, 다음의 방정식을 도출할 수 있다:

[0087]
$$d\gamma = -\frac{RTn_1^\sigma}{m_1^\cdot A} (m_2^\sigma - m_2^b) d \ln a_2$$

[0088] 상기 방정식은, $K_{p,2}$ 가 몰랄 농도 비($K_{p,2} \equiv m_2^\sigma/m_2^b$)로 정의되는 용질에 대한 표면-벌크 분배 계수일 때,

n_1^σ/A (단위 표면적 당 표면 영역에서 물 분자의 수) 및 $(m_2^\sigma - m_2^b) \equiv K_{p,2} - 1$ 값에 관해서, 용질 활성(a_2)에 대한 표면장력의 의존성을 규정한다. 일반적으로, 표면 상은 벌크에 비해 무시할 수 있을 정도로 작으므로, m_2^b 는 전체 용질 몰랄농도, m_2 에 의해 정확하게 추정될 수 있다.

[0089] f_2 는 용질의 벌크 활성 계수이고, $\varepsilon_2 \equiv d \ln f_2 / d \ln m_2$ 일 때,

$$m_2 \frac{d \ln a_2}{dm_2} = \frac{d \ln a_2}{d \ln m_2} = 1 + \frac{d \ln f_2}{d \ln m_2} \equiv 1 + \varepsilon_2$$

이므로,

$$\frac{d\gamma}{dm_2} = -\frac{RT}{m_1} \left(\frac{n_1^\sigma}{A} \right) (K_{p,2} - 1)(1 - \varepsilon_2)$$

따라서 이다.

비이상성 텀(nonideality term), $1 + \varepsilon_2$ 은 두 성분 용액의 삼투질 농도(Osm)의 농도 의존성으로부터 직접적으로 평가된다: $1 + \varepsilon_2 = d \text{Osm} / dm_2$. 이러한 관계를 이용해, 다음의 결과를 얻는다:

$$\frac{d\gamma}{d \text{Osm}} = -\frac{RT}{m_1} \left(\frac{n_1^\sigma}{A} \right) (K_{p,2} - 1)$$

상기 방정식은 구겐하임에 의해 얻어진 것으로, 다양한 형태로 인용되고 있으나, 표면장력에 대한 비전해질 용질 효과(nonelectrolyte solute effect)는 표면에서 벌크 용액과 물 사이의 용질의 평형 분배를 묘사하는 분배 계수, $K_{p,2}$ 에 대해 개발된 용질분배모델(solute partitioning model; SPM)에 의해 이전에는 해석되지 않았

다. 거시적 분배 계수에서 유추하여, $K_{p,2} \equiv m_2^\sigma / m_2^b$ 가, 용질-용질 상호작용의 비이상성 효과가 매우 현저한 것을 제외하고는, 용질 농도에 상대적으로 독립적일 것으로 예상된다.

실시예 2: 당 용액에서 메탄의 용해도

다양한 농도(0.1, 0.5 및 1.0 몰랄농도)의 프룩토스 당 용액(fructose sugar solution)에서 시간에 따른 메탄의 용해도를 측정하고, 그 결과를 도 1 및 표 1에 나타내었다.

도 1에 나타난 바와 같이, 순수한 물에서, 메탄 가스는 150초 후에 포화되었으나, 당 용액에서는 약 100초에서 포화되기 시작하였다. 또한, 순수한 물(21.7 ppm)에 비해, 당 용액에서 메탄의 최대 용해도는 당 농도의 함수로 증가(23.3 내지 24.86 ppm)하는 염용 효과(salting-in effect)를 나타내었다. 프룩토스 용액은 23.30 ppm(0.1 몰랄 농도), 24.01 ppm(0.5 몰랄 농도) 및 24.86 ppm(1.0 몰랄 농도)의 보다 큰 최대 메탄 용해도를 나타내어, 순수한 물에서의 용해도에 비해 약 114% 향상된 최대 용해도를 제공하였다.

표 1

당류	농도(molal)	메탄 포화 용해도(ppm)
None(Pure water)	-	21.7
라피노스	0.1	21.88
말토스	0.1	21.93
	0.5	22.12
	1	22.92
수크로스	0.1	22.04
	0.5	22.91
	1	23.90
글루코스	0.1	23.04
	0.5	23.80
	1	24.65
프룩토스	0.1	23.30
	0.5	24.01
	1	24.86

[0104] 또한, 프룩토스 이외의 다른 당류를 사용하는 것을 제외하고는, 상기와 동일한 방식으로 당의 종류 및 농도에 따른 메탄 용해도를 측정하고, 그 결과를 상기 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타난 바와 같이, 프룩토스 용액에서와 마찬가지로 다른 당류 용액에서의 메탄 용해도는 순수한 물에 대한 메탄 용해도에 비해 증가되었으며, 당류의 농도가 증가함에 따라 최대 메탄 용해도가 증가하는 경향을 나타내었다. 당 용액은 염용 효과의 정도에 따라, 21.88 내지 24.86 ppm 범위의 포화 용해도를 나타내었다. 구체적으로, 농도에 따라, 메탄의 용해도는 0.1 몰랄농도에서 21.88 내지 28.30 ppm, 0.5 몰랄농도에서 22.12 내지 24.01 ppm, 1.0 몰랄농도에서 22.92 내지 24.86ppm으로 증가하는 경향을 나타내었다. 한편, 당의 종류 즉, 탄수화물의 수(단당류, 이당류 및 삼당류)의 효과를 비교할 때, 염용 정도는 삼당류 < 이당류 < 단당류 순으로 증가하였다. 또한, 1 몰랄농도의 당 용액에 대한 메탄 용해도를 순수한 물에 대한 값에 대해 정상화하고 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0106] 실시예 3: 당 용질에 대한 용질 분배 모델(SPM)의 도입

[0108] 프룩토스, 글루코스, 수크로스, 말토스 및 라피노스를 포함한 다양한 당류에 대해, 용질에 대한 표면-벌크 분배 계수인 ' K_p '를 도출하기 위한 용질 분배 모델(SPM)을 사용하였다. 이론적인 계산을 위한 상세과정은 실시예 1-4에 개시하였다. 당 용질의 종류 및 농도(0.1, 0.5 및 1.0 몰랄농도)에 따른 표면 장력 증가를 도 3에 나타내었다.

[0109] 라피노스, 말토스, 수크로스, 글루코스 및 프룩토스에 대한 표면 장력 증가(surface tension increment; STI, $d\gamma/dOsm$) 및 K_p 를 표 2에 나타내었다. 해당 데이터들은 일정한 온도, 20℃에서 측정하였다. 프룩토스에서 가장 큰 음의(negative) STI(-5.66 $d\gamma/dOsm$)를 나타내었다. 탄수화물 수(단당류, 이당류 및 삼당류)의 효과를 비교할 때, 음의 STI의 정도는 단당류 > 이당류 > 삼당류의 순으로 감소하였다. 널리 사용되는 값이므로, 벌크 밀도, 0.20 H₂O Å⁻²에서 물의 2개 층을 의미하는 b_1 값을 사용하였다. 당 용액의 K_p 값들은 넓은 범위에서 나타났다. 단당류는 프룩토스에 대해 4.88 및 글루코스에 대해 3.62의 가장 큰 K_p 값을 나타내었다. 한편, 이당류는 수크로스에 대해 2.45 및 말토스에 대해 2.36의 상대적으로 낮은 K_p 값을 나타내었다. 삼당류는 라피노스에 대해 2.34의 가장 낮은 K_p 값을 나타내었다. 이는 단당류 > 이당류 > 삼당류의 순으로 메탄-물 계면에 가까이 위치함을 나타내는 것이다.

표 2

용질(메탄 조건에서)	$d\gamma/dOsm$	$b_1(K_{p,2}-1)$	K_p
라피노스	-1.96	0.266	2.34
말토스	-1.98	0.270	2.36
수크로스	-2.12	0.288	2.45
글루코스	-3.83	0.520	3.62
프룩토스	-5.66	0.769	4.88

[0113] 페그램과 레코드(Pegram and Record)의 해석에 따르면, 당 용액에 대한 메탄 용해도의 증가는 K_p 값에 의해 설명될 수 있다. 당 분자는 메탄과 상호작용하고 메탄의 용해도를 향상시키기에 충분하도록 메탄-물 계면에 가까이 위치하므로, 당 용질은 메탄의 용해도를 향상시킬 수 있다. 나아가, 단당류는 가장 높은 메탄 용해도의 증가 및 가장 큰 K_p 값을 나타내었다. 이당류가 그 뒤를 이었으며, 삼당류는 가장 낮은 메탄 용해도의 증가 및 가장 낮은 K_p 값을 나타내었다. 이는 탄수화물의 OH 그룹의 수 때문인 것으로 사료되었다(도 4). 단당류는 5개의 OH 그룹을, 이당류는 8개, 그리고 삼당류는 11개의 OH 그룹을 갖는다. 탄수화물의 OH 그룹은 물의 OH 그룹과 수소 결합을 통해 결합할 수 있다. 따라서, 보다 많은 OH 그룹을 갖는 당은 수소결합을 통해 물 분자와 보다 더 고정될 수 있다. 그러나, 기체-물 계면에서는 보다 적은 양의 물 분자가 존재한다. 그러므로, 기체-물 계면으로부터 반발되는(배척되는) 많은 탄화수소 그룹을 갖는 당이 에너지적으로 안정하다.

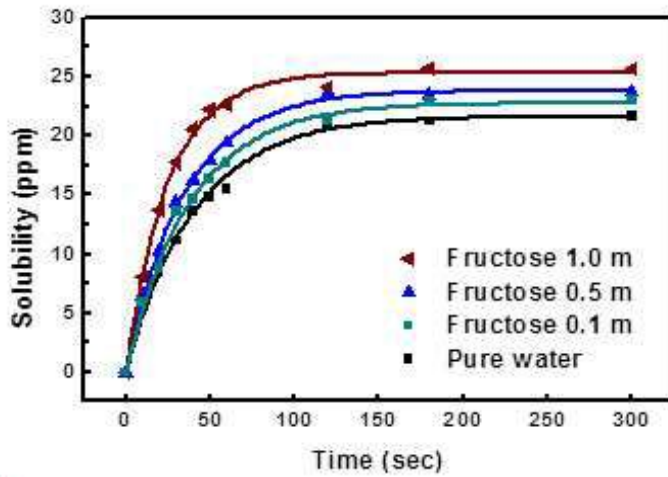
[0115] 즉, 메탄의 용해도 증가는 당 분자와 물 분자 사이의 수소 결합 에너지와 관련이 있다. 낮은 수소 결합 에너지를 갖는 당 분자는 메탄-물 계면에 보다 가까이 위치하며, 메탄의 용해도를 증가시켰다.

[0117] 종합적으로, 메탄 용해도에 대한 다양한 당 용액의 효과를 확인하였다. 당 용액에서 메탄의 최대 용해도는 염용

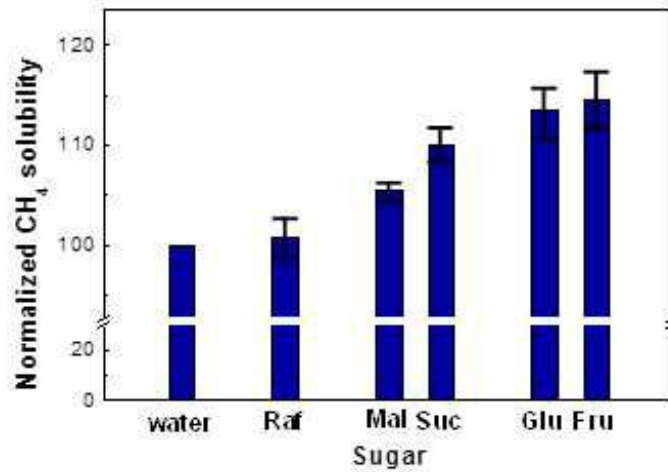
효과를 통해 당 농도의 함수로 증가하였다. 다양한 당 용액에서 염용의 정도는 주로 당 분자와 물 분자 사이의 수소 결합 에너지에 기인한다. 따라서, 단당류 중에서 가장 낮은 수소 결합 에너지를 갖는 프룩토스는 다른 당류와 비교하여 가장 높은 염용 효과를 나타내었다. 나아가, 염용 효과를 설명하기 위한 이론적인 접근 방식으로 용질 분배 모델(SPM)을 채택하였다. SPM을 도입하여 얼마나 많은 당 분자들이 메탄-물 계면 근처에 위치하는지를 산출하였으며, 이로부터 표면장력과 메탄의 용해도 향상 사이의 관계를 밝혔다.

도면

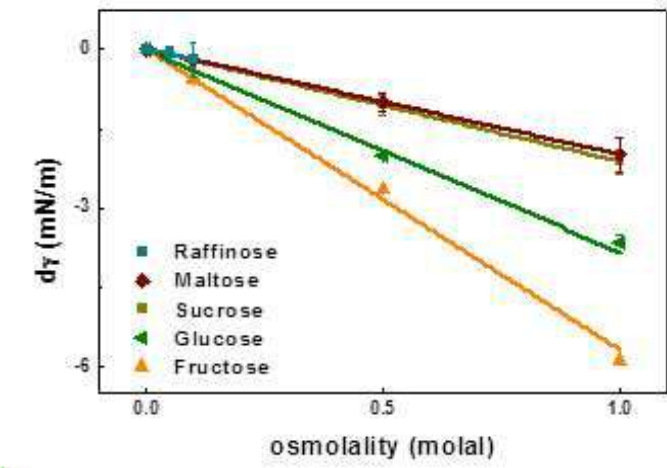
도면1



도면2



도면3



도면4

