



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0065486
(43) 공개일자 2014년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C12P 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7013511(분할)
(22) 출원일자(국제) 2008년10월23일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2013-7021029
원출원일자(국제) 2008년10월23일
심사청구일자 2013년08월08일
(85) 번역문제출일자 2014년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/NZ2008/000275
(87) 국제공개번호 WO 2009/058028
국제공개일자 2009년05월07일
(30) 우선권주장
560757 2007년10월28일 뉴질랜드(NZ)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
란자테크 뉴질랜드 리미티드
뉴질랜드 오클랜드 1052 파넬 발포어 로드 24
(72) 발명자
심슨 존 테니스
뉴질랜드 오클랜드 1025 마운트 앨버트 리처드슨
로드 3/19
콜레트 크리스토프
뉴질랜드 오클랜드 1071 코히마라마 서던 크로스
로드 2/29
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김성기

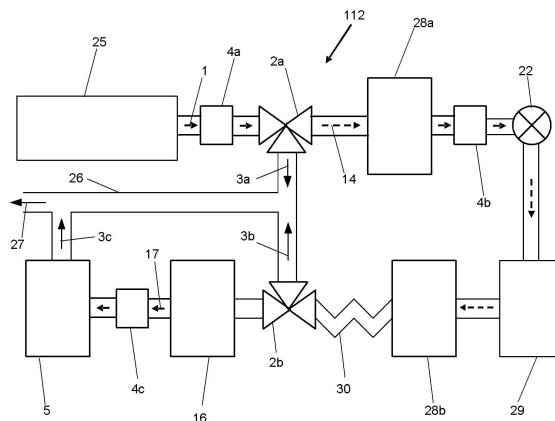
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 발효시 개선된 탄소 포집 방법

(57) 요약

본 발명은 CO를 함유하는 가스상 기질의 미생물 발효에 의해 탄소를 포집하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 CO를 알코올 및/또는 산을 포함하는 1종 이상의 생성물로 전환시키는 단계와 임의로 CO₂를 포집하여 전반적인 탄소 포집을 향상시키는 단계를 포함한다. 특정 측면에서, 본 발명은 산업 폐스트림, 특히 스틸 밀 오프 가스로부터 알코올, 특히 에탄올을 생산하기 위한 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도12



(72) 발명자

포스터 리처드 르웰린 시드

뉴질랜드 푸케코헤 2679 알디 4 파투마호에 오스트
리치 로드 263

코크렘 마이클 찰스 밀너

미국 위스콘신 53705-1137 윌로우 레인 1010 키위
캠 인터내셔널 인코포레이티드

오클리 사이몬 데이비드

뉴질랜드 1061 오클랜드 윈 트리 힐 캠벨 로드 75
에이

(30) 우선권주장

60/983,199 2007년10월28일 미국(US)

60/983,203 2007년10월28일 미국(US)

60/987,581 2007년11월13일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

- i. 제강 공정으로부터 CO를 함유하는 오프 가스 스트림(들) 또는 폐가스 스트림(들)을 수용하는 단계;
 - ii. 1종 이상의 미생물의 배양체를 함유하는 바이오리액터로 상기 가스 스트림(들)을 통과시키는 단계; 및
 - iii. 바이오리액터 내에서 상기 배양체를 발효시켜 알코올 및/또는 산을 포함하는 1종 이상의 발효 생성물을 생산하는 단계
- 를 포함하는 제강 공정 폐가스 스트림의 미생물 발효에 의한 1종 이상의 생성물을 생산하는 방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 미생물 발효를 비롯한 공정에서 전반적인 탄소 포집을 개선시키는 방법 및 장치 및/또는 전반적인 공정 효율을 개선시키는 방법 및 장치에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 산업상 다양한 원료로부터 유래된 CO를 함유하는 기질의 미생물 발효를 비롯한 공정에 있어서 탄소 포집 개선 및/또는 공정 효율 개선에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 에탄올은 급속하게 전 세계적으로 주요한 수소가 풍부한 수송용 액상 연료로서 각광 받고 있다. 2005년 전 세계의 에탄올 소비량은 122억 갤런에 달하는 것으로 평가되었다. 에탄올 연료 산업의 세계 시장 역시, 유럽, 일본, 미국 및 몇몇 개발도상국가에서 점점 주목받고 있기 때문에, 그 규모가 장래 급성장할 것으로 예측되어 왔다.
- [0003] 예를 들어, 미국의 경우, 에탄올은 가솔린 중 에탄올 10% 혼합물인 E10을 생산하는데 이용된다. E10 혼합물에서 에탄올 성분은 연소 효율을 증진시키는 한편 공기 오염원의 생성을 감소시켜주는 산소처리제 (oxygenating agent)로서 작용한다. 브라질에서는, 에탄올이 가솔린에 혼합되는 산소처리제와 그 자체로서 순수한 연료로서 사용되어, 수송용 연료 수요량의 약 30%를 만족시키고 있다. 또한, 유럽의 경우, 온실 가스 (GHG: Green House Gas) 방출 결과를 둘러싼 환경에 관한 관심으로 인하여, 유럽 연합 (EU)의 회원국에서는, 바이오매스에 기원하는 에탄올과 같이 환경과 괴 없이 지속가능한 수송용 연료의 소비가 강제되고 있다.
- [0004] 에탄올 연료의 대부분은, 주요 탄소원으로서, 곡물로부터 추출되는 전분 또는 사탕수수로부터 추출되는 수크로스 및 같이, 곡물로부터 유래하는 탄수화물을 사용하는 전통적인 효모 기반형 발효 공정을 통해 생산되고 있다. 그러나, 이들 탄수화물 공급 원료의 단가는, 인간이 필요로 하는 식량이나 동물 사료로서의 그의 가치에 의해 영향을 받게 될 뿐만 아니라, 에탄올 생산을 위한 전분이나 수크로스 생산용 작물의 재배 역시도 지구상의 모든 곳에서 경제적으로 유리한 것만은 아니다. 따라서, 비용이 저렴하고/저렴하거나 보다 풍부한 탄소원을 에탄올 연료로 전환시키기 위한 기술 개발이 큰 관심을 끌고 있다.
- [0005] CO는 석탄이나 석유 및 석유로부터 유래된 생성물과 같은 유기물질의 불완전 연소시 생성되는 주요한 부산물로서 에너지가 풍부한 공짜 물질이다. 예컨대, 호주의 철강 산업에서는 연간 500,000 톤 이상의 CO를 생산하여 이를 대기 중으로 방출하는 것으로 보고되고 있다.
- [0006] 주로 CO 및/또는 CO와 수소 (H₂)로 이루어진 가스를 다양한 연료 및 화학물질로 전환시키기 위해 촉매 공정이 이용될 수 있다. 또한 미생물을 이용하여 이들 가스를 연료 및 화학물질로 전환시킬 수도 있다. 이들 생물학적 공정은, 비록 일반적으로는 화학 반응보다 속도가 느리기는 하지만, 촉매 공정과 비교할 때 특이성과 수율이 더 높고, 에너지 비용은 더 저렴하면서도 증독에 대한 내성이 크다는 장점이 있다.
- [0007] 유일한 탄소원으로서 CO를 이용하는 미생물의 성장 능력은 1903년 최초로 발견되었다. 이는 후에, 독립영양생물 성장의 아세틸 조효소 A (acetyl CoA) 생화학적 경로 (Woods-Ljungdahl 경로 및 일산화탄소 탈수소효소/아세틸 CoA 합성효소 (CODH/ACS) 경로라고도 알려져 있음)를 사용하는 미생물의 특성으로서 결정되었다. 일산화탄소 영양 (carboxydutrophic) 미생물, 광합성 미생물, 메탄 생성 미생물 및 아세토젠 미생물을 비롯한 혐기성 미생물의 대다수는 CO를 여러 가지 최종 산물, 예컨대 CO₂, H₂, 메탄, n-부탄올, 아세테이트 및 에탄올로 대사시키는 것으로 나타났다. 이러한 모든 미생물은 유일한 탄소원으로서 CO를 사용하는 한편, 이들 최종 생성물 중 2종 이

상을 생산한다.

- [0008] 클로스트리듐 (*Clostridium*)속에 속하는 혐기성 세균은 아세틸 CoA 생화학 경로를 통해 CO, CO₂ 및 H₂로부터 에탄올을 생산하는 것으로 입증되었다. 예컨대, WO 00/68407, EP 117309, US 특허 제 5,173,429, 5,593,886, 및 6,368,819, WO 98/00558 및 WO 02/08438에는 여러 가지 가스로부터 에탄올을 생산하는 다양한 클로스트리듐 룡 달리 (*Clostridium ljungdahlii*) 균주가 설명되어 있다. 클로스트리듐 오토에타노게눔 종 (*Clostridium autoethanogenum* sp) 역시 다양한 가스로부터 에탄올을 생성하는 것으로 알려져 있다 (Abrini 외, Archives of Microbiology 161, pp 345-351 (1994)).
- [0009] 그러나, 가스 발효에 의한 미생물의 에탄올 생산은 아세테이트 및/또는 아세트산의 생산을 항상 수반한다. 이용 가능한 탄소의 일부가 이처럼 에탄올이 아닌 아세테이트/아세트산 생산을 위해 전환되기 때문에, 이러한 발효 공정을 이용하는 에탄올 생산의 효율성은 기대한 만큼 높지 않다. 또한, 이러한 아세테이트/아세트산 부산물을 다른 목적으로도 이용할 수 없다면, 폐기물 처리 문제만 생길 뿐이다. 아세테이트/아세트산은 미생물에 의해 메탄으로 전환되기 때문에 GHG 방출을 일으킬 가능성이 있다.
- [0010] H₂ 존재 하에 일어나는 CO의 미생물 발효는 탄소를 실제로 완전히 알코올로 전달시킬 수 있다. 그러나, H₂가 충분하지 못할 경우에는, 다음 식에서 보는 바와 같이, CO의 일부는 알코올로 전환되는 반면, 상당 부분은 CO₂로 전환된다:
- [0011] $6CO + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4CO_2$
- [0012] $12H_2 + 4CO_2 \rightarrow 2C_2H_5OH + 6H_2O$
- [0013] CO₂가 생산된다는 것은 전반적인 탄소 포집률의 비효율성을 의미하며, 방출될 경우에는 온실 가스 방출에 기여할 잠재성마저 있다.
- [0014] 본 발명에 참고로 통합된 WO2007/117157에는 일산화탄소를 함유하는 가스를 혐기적으로 발효시킴으로써 알코올, 특히 에탄올을 생산하는 공정이 설명되어 있다. 이 발효 공정의 부산물로서 생산된 아세테이트는 수소 gas와 이산화탄소 gas로 전환되고 이들 중 한 가지 또는 두 가지 모두는 혐기성 발효 공정에 이용될 수 있다. 본 발명에 참고로 통합된 WO2008/115080에는 다단계 발효 공정에서 알코올(들)을 생산하는 방법이 설명되어 있다. 제 1 바이오리액터에서 가스를 혐기성 발효시킨 결과 생산되는 부산물을 이용하여 제2 바이오리액터에서 생성물을 생산할 수 있다. 또한, 제2 발효 단계의 부산물을 제1 바이오리액터로 재순환시켜 생성물을 만들 수 있다.
- [0015] US 7,078,201호 및 WO 02/08438호는 발효가 수행되는 액상 영양 배지의 조건 (예컨대 pH 및 산화환원 전위)을 변화시킴으로써 에탄올 생산을 위한 발효 공정을 개선시키는 방법을 설명하고 있다. 이들 공개 문헌에 개시된 바와 같이, 부탄올과 같은 다른 알코올을 생산하는데 유사한 공정이 이용될 수 있다.
- [0016] 1종 이상의 산 및/또는 1종 이상의 알코올 생산을 위한 발효 공정을 약간만 개선시켜도 그 효율에 유의적인 효과를 미칠 수 있으며, 특히, 이러한 공정의 상업적 이용가능성을 크게 개선시킬 수 있다.
- [0017] 예를 들어서, 발효 반응에 사용되는 원료와 무관하게, 원료 공급이 중단될 경우에는 문제가 일어날 수 있다. 더욱 구체적으로는, 이러한 중단은 반응에 사용되는 미생물에 의한 생산 효율에 악영향을 미칠 수 있을 뿐만 아니라, 어떤 경우에는 해롭기까지 하다. 예컨대, 산업 폐기물 가스 스트림 (gas stream) 중의 CO 가스를 발효 반응에 사용하여 산/알코올을 생산하는 경우, 스트림이 생성되지 않는 경우가 있을 수 있다. 이러한 기간에는, 반응에 사용되는 미생물이 불활성화되어, 비생산 상태 또는 휴지기로 들어갈 수 있다. 가스 스트림이 다시 이용가능하게 되면, 원하는 반응을 수행하는데 있어 미생물이 최대의 생산성을 나타낼 수 있게 되기까지 지체 시간 (lag time)이 생기게 될 수 있다. 따라서, 이러한 지체 시간을 단축시키거나 없애는 수단이 있다면 큰 도움이 될 것이다.
- [0018] 또 다른 예로서, 많은 산업 공정에서는, 배기 가스를 오염시키는 입자 (예컨대 분진) 및 기타 성분의 농도를 감소시키기 위해 스크리버 장치 또는 장치가 사용되고 있다. 건식 또는 습식 스크리빙 장치가 알려져 있다. 습식 스크리빙 장치의 경우, 가스 스트림으로부터 나오는 오염물질들을 "스크립" 하기 위해 물이나 기타 액체가 사용된다. 전형적인 습식 스크리빙 장치는 스틸 밀 (steel mill)에서 볼 수 있는데, 여기서는 제강시 여러 단계에서 발생하는 플루 가스 (예컨대 코킹 오븐, 용광로, 순산소로 또는 전기아크로에 의해 생산되는 가스)를 세정하기 위해 물이 사용된다. 스크리빙 기술은 배기 가스 내의 오염 물질의 농도를 저하시켜주는 장점이 있기는 하지만, 오염 물질을 제거시키지는 못한다. 원치 않는 물질은 단순히 가스로부터 고체상 또는 분말상으로 제거하거나 또

는 스크러버수 또는 스크러버 액체로 제거한다. 따라서 스크러버 장치에서 사용되는 물이나 액체는 이 산업에 의해 발생하는 폐기물 스트림이 된다. 이러한 폐기물의 처리는 환경적으로 유해하다. 이러한 폐기물의 정화 및 처분은 산업상 큰 비용을 요구한다.

[0019] 통상적인 산업용 스크러버 (예컨대 스틸 밀)는 산업 폐기 가스 스트림으로부터 오염물질의 일부를 제거하여 주지만, 이 기술 분야에서는 이 반응에 사용되는 미생물에 상기한 가스가 미치는 유해한 영향으로 인하여, 발효 반응에 이들 가스가 공급되기 전에 부가적인 스크러빙 및/또는 처리 단계를 수행할 필요가 있다는 것이 인정되고 있다. 예컨대, Datar 등 (Fermentation of biomass-generated producer gas to ethanol, 2004, Biotechnology and Bioengineering Vol. 86, pp587-594). 부가적인 스크러빙 및/또는 처리 단계는 산업용 플랜트 내에서 부가적인 공간을 필요로 하고, 이는 기존 플랜트에 발효 공정이 부가 사용되는 경우, 특히 문제가 될 수 있다. 따라서, 이와 같은 부가적인 스크러빙 단계나 기타 처리 단계가 필요치 않거나 최소한도로 유지될 수 있는 개선된 공정이 요망되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 한 가지 목적은 기술 분야에 알려진 여러 단점들이 한 가지 이상 극복되거나 경감된 장치 및/또는 방법으로서 유용한 여러 가지 생성물의 생산성을 개선 및/또는 증가시키는 새로운 방법을 공중에 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0021] 발명의 개요

[0022] 첫번째 측면에서, 본 발명에 따라 다음의 단계를 포함하는, 미생물 발효에 의한 탄소 포집 방법이 제공된다:

[0023] i. 산업 공정으로부터 CO를 포함하는 오프 (off) 가스 또는 폐가스 스트림(들)을 수용하는 단계;

[0024] ii. 상기 가스 스트림(들)을 1종 이상의 미생물 배양체를 함유하는 바이오리액터로 통과시키는 단계; 및

[0025] iii. 바이오리액터 내의 배양체를 발효시켜 1종 이상의 생성물을 생산하는 단계.

[0026] 어떤 구체예에서, 상기 방법은 다음 중 하나 또는 두 가지 모두로부터 CO₂ 제거기를 이용하여, CO₂ 함량의 적어도 일부를 포집하는 단계를 포함한다:

[0027] i. 바이오리액터 내로 유입되기 전의 스트림; 및

[0028] ii. 바이오리액터로부터 배출된 후의 스트림.

[0029] 어떤 구체예에서, 이 방법은 제1 가스 분리 단계를 포함하는데, 이 제1 가스 분리 단계는 (i) 가스 스트림을 수용하는 단계; (ii) 가스 스트림의 적어도 일부분을 실질적으로 분리하는 단계, 여기서 상기 일부에는 가스 스트림의 성분들 중 1종 이상이 함유되어 있는 것이다; 및 (iii) 상기 분리된 부분(들)의 적어도 일부를 바이오리액터를 통해 통과시키는 단계를 포함하여 이루어진다. 한 가지 구체예에서, 상기 바이오리액터를 통과한, 분리된 부분(들)의 적어도 일부는 CO를 포함한다.

[0030] 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 제2 가스 분리 단계를 포함하는데, 이 제2 가스 분리 단계는 (i) 가스 스트림을 수용하는 단계; (ii) 가스 스트림의 적어도 일부분을 실질적으로 분리하는 단계, 여기서 상기 일부에는 가스 스트림의 성분들 중 1종 이상이 함유되어 있는 것이다; 및 (iii) 상기 분리된 부분(들)의 적어도 일부를 CO₂ 제거기를 통해 통과시키는 단계를 포함하여 이루어진다. 한 가지 구체예에서, 이 가스 분리 단계는 실질적으로 가스로부터 CO₂를 분리하여, 이렇게 분리된 CO₂를 CO₂ 제거기를 통해 통과시킨다.

[0031] 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 실질적으로 연속적인 방식으로 가스 스트림을 완충시켜서 적어도 그의 일부분을 바이오리액터에 통과시키는 것을 포함한다. 한 가지 구체예에서, 완충 단계는 (i) 간헐적이거나 비연속적인 가스 스트림을 저장 수단에 수용하는 단계; 및 (ii) 실질적으로 연속적인 스트림을 저장 수단으로부터 바이오리액터로 통과시키는 단계를 포함하여 이루어진다.

[0032] 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 1종 이상의 가스 스트림을 1종 이상의 다른 스트림과 혼합시키는 것을 포함한다.

- [0033] 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 산업 공정으로부터 나온 스크러버수를 바이오리액터에 첨가하는 것을 포함한다.
- [0034] 두번째 측면에 따라, 산업 공정으로부터 유래된 오프 가스 또는 폐가스를 수용하기 위한 인렛을 포함하는, 미생물 발효에 의해 탄소를 포집하는 장치가 제공되는데, 여기서, 상기 장치는 사용시 가스의 적어도 일부분을 바이오리액터를 통과시킴으로써 미생물 발효에 의한 생성물을 발생시키도록 하는 것이다.
- [0035] 어떤 구체예에서, 본 발명의 장치는 다음 중 한 가지 또는 두 가지 모두로부터 CO₂ 함량의 적어도 일부를 포집하도록 설정된 CO₂ 제거기를 포함한다:
- [0036] i. 바이오리액터에 유입되기 전의 스트림; 및
- [0037] ii. 바이오리액터로부터 배출된 후의 스트림.
- [0038] 특정 구체예에서, 본 발명의 장치는 (i) 가스 스트림을 수용하고; (ii) 가스 스트림의 적어도 한 부분을 실질적으로 분리하고 (여기서 상기 부분은 가스 스트림의 성분들 중 1종 이상을 함유하는 것이다); (iii) 바이오리액터에 상기 분리된 부분의 적어도 일부를 통과시키는데 사용되도록 고안된 제1 가스 분리기를 포함한다. 한 가지 구체예에서, 제1 가스 분리기는 가스 스트림으로부터 CO를 실질적으로 분리하여, 분리된 CO를 바이오리액터로 통과시키는데 사용된다.
- [0039] 특정 구체예에서, 이 장치는 (i) 가스 스트림을 수용하고; (ii) 가스 스트림의 적어도 한 부분을 실질적으로 분리하고 (여기서 상기 부분은 가스 스트림의 성분들 중 1종 이상을 함유하는 것이다); (iii) CO₂ 제거기에 상기 분리된 부분의 적어도 일부를 통과시키는데 사용되도록 고안된 제2 가스 분리기를 포함한다. 한 가지 구체예에서, 제2 가스 분리기는 가스 스트림으로부터 CO₂를 실질적으로 분리하여, 분리된 CO₂를 CO₂ 제거기로 통과시키는데 사용된다.
- [0040] 특정 구체예에서, 본 발명의 장치는 실질적으로 연속적인 스트림으로, 기질 스트림을 바이오리액터로 제공하는데 사용되도록 고안된 완충 수단을 포함한다. 특정 구체예에서, 이 완충 수단은:
- [0041] i. 간헐적이거나 또는 비연속적인 가스/기질 스트림을 수용하고;
- [0042] ii. 실질적으로 연속적인 가스/기질 스트림을 바이오리액터로 통과
- [0043] 시키는데 사용되도록 만들어진 완충 저장 탱크를 포함한다.
- [0044] 특정 구체예에서, 이 장치는 결합된 스트림이 바이오리액터를 통과되기 전에 하나의 가스 스트림과 적어도 하나의 또 다른 스트림을 결합시키는데 사용되도록 만들어진 혼합 수단을 포함한다.
- [0045] 특정 구체예에서, 본 발명의 장치는 바이오리액터 내로 유입되고/유입되거나 바이오리액터로부터 배출되는 1종 이상의 가스 스트림의 조성을 모니터링하기 위한 결정 수단을 하나 이상 포함한다. 특정 구체예에서, 이 장치는 1종 이상의 가스/배기 스트림(들)의 적어도 일부를 다음 중 하나 이상으로 보내기 위한 제어 수단을 포함한다:
- [0046] i. 바이오리액터;
- [0047] ii. CO₂ 제거기;
- [0048] iii. 제1 가스 분리기;
- [0049] iv. 제2 가스 분리기;
- [0050] v. 완충 수단;
- [0051] vi. 혼합 수단; 및
- [0052] vii. 배출 수단.
- [0053] 상기한 i 내지 vii 목적지 중 특정한 개소(들)을 적어도 부분적으로는 측정 수단에 의해 내려진 결정에 기초하여 선택된다.
- [0054] 세번째 측면에서, 기질을 미생물 발효시킴으로써 바이오리액터 중에서 생성물을 생산하는 공정시 전체적인 탄소 포집량을 증가시키기 위한 장치가 제공되며, 이 장치는 다음 중 하나 또는 두 가지 모두로부터의 CO₂의 적어도 일부를 포집하도록 만들어진 CO₂ 제거기를 포함한다:

- [0055] i. 바이오리액터로 유입되기 전의 스트림; 및
- [0056] ii. 바이오리액터로부터 배출된 후의 스트림.
- [0057] 네번째 측면에서, 가스 공급이 간헐적으로 이루어지는 가스(들)의 미생물 발효에 의해 생성물을 생산하는 공정의 효율을 증대시키기 위한 장치가 제공되는데, 이 장치는 상기 가스의 적어도 일부를 수용하여 저장하는 완충 수단과, 상기 완충 수단으로부터 나오는 가스의 적어도 일부를 수용하도록 만들어진 바이오리액터를 포함하는 것이다.
- [0058] 다섯번째 측면에서, 가스(들)의 미생물 발효에 의하여 생성물을 생산하는 공정의 효율을 증대시키는 장치가 제공되는데, 이 장치는 가스 스트림을 수용하여 상기 스트림의 적어도 일부를 바이오리액터를 통해 통과시키도록 설정된 가스 분리기를 포함한다.
- [0059] 여섯번째 측면에서, 폐가스(들)을 미생물 발효시킴으로써 알코올을 생산하도록 만들어진 스틸 밀이 제공된다.
- [0060] 특정 측면에 따라, 본 발명의 장치와 방법은 일산화탄소를 함유하는 가스를 혐기 발효시킴으로써 알코올, 더욱 구체적으로는 에탄올 및/또는 부탄올을 생산하는 공정에 사용된다. 이에 더하여, 또는 이와는 다른 방법으로 아세트산과 같은 산 또는 아세테이트가 생산될 수 있다. 그러나, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 이소프로판올 또는 H_2 와 같은 여러 가지 생성물을 생산하며, 탄소 함유 가스의 발효를 포함하지 않는 호기성 발효를 비롯한 다른 발효 반응도 포괄한다.
- [0061] 본 발명의 구체예는 CO를 함유하는 가스상 기질을 발효시켜 산 및/또는 알코올을 생산하는 특정 방법에 적용될 수 있는데, 그렇다고 해서, 이러한 본 발명의 특정한 측면이 CO를 함유하는 기질에만 한정되는 것은 아니다. 가스상 기질은 산업 공정의 부산물로서 얻어지는 가스를 포함할 수 있다. 특정 구체예에서, 상기 산업 공정은 철 금속 제품 제조, 비철금속 제품 제조, 석유 정제 공정, 바이오매스의 가스화, 석탄의 가스화, 전기력 생산, 카본 블랙 생산, 암모니아 생산, 메탄올 생산 및 코크스 제조로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 좋기로는, 가스상 기질은 스틸 밀로부터 얻어지는 가스를 포함한다.
- [0062] 바람직한 특정 구체예에서, 가스상 기질은 20 부피% CO 내지 100 부피% CO, 예컨대 50 부피% CO 내지 95 부피% CO, 예컨대, 50 부피% 내지 70 부피% CO를 함유한다. 특히 H_2 와 CO_2 역시도 존재할 경우에는, 예컨대 6% 미만과 같이 상기 범위보다 낮은 농도로 CO를 함유하는 가스상 기질 역시도 적절할 수 있다.
- [0063] 바람직한 구체예에서, 발효 반응은 1종 이상의 일산화탄소 영양 세균 균주에 의해 수행되는 것이 좋다.
- [0064] 바람직하게는, 일산화탄소 영양 세균 균주는 클로스트리듐 (*Clostridium*), 무렐라 (*Moorella*) 및 카복시도써무스 (*Carboxydotherrmus*) 중에서 선택되는 것이 좋다. 가장 바람직하게는, 일산화탄소 영양 세균 균주는 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)인 것이 좋다.

도면의 간단한 설명

- [0065] 첨부된 도면을 참조로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다:
- 도 1: 본 발명의 특정 구체예에 따라, 바이오리액터의 하류에 CO_2 제거기가 위치하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2: 본 발명의 특정 구체예에 따라, 바이오리액터의 상류에 CO_2 제거기가 위치하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.
- 도 3: 바이오리액터의 하류에 CO_2 제거기 및 기질 스트림을 상기 바이오리액터로 반송시키는 수단을 포함하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.
- 도 4: 본 발명의 특정 구체예에 따라, 바이오리액터의 상류에 가스 분리가 위치하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.
- 도 5: 본 발명의 특정 구체예에 따라, 바이오리액터의 하류에 가스 분리가 위치하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.
- 도 6: 가스 분리를 두개 포함하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면으로서: 본 발명의 특정 구체예에 따라 하나의 가스 분리는 바이오리액터의 상류에, 또 다른 가스 분리는 바이오리액터의 하류에 위치한다.

도 7: 본 발명의 특정 구체예에 따라 완충 저장 탱크를 포함하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.

도 8: 본 발명의 특정 구체예에 따라 임의선택적인 완충 저장 탱크를 포함하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.

도 9: 본 발명의 특정 구체예에 따라 콤프레서를 포함하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.

도 10a: 본 발명의 특정 구체예에 따라 복수개의 기질 스트림 소스와 완충 저장 탱크를 포함하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.

도 10b: 본 발명의 특정 구체예에 따라 복수개의 기질 스트림 소스와 완충 저장 탱크를 포함하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.

도 11: 본 발명의 특정 구체예에 따라 완충 저장 탱크, 가스 분리기 및 CO₂ 제거기를 포함하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.

도 12: 본 발명의 특정 구체예에 따라 펌프 스트림으로부터 탄소를 포집하도록 만들어진 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.

도 13: 본 발명의 특정 구체예에 따라, 혼합 수단을 포함하는 장치를 도식적으로 나타낸 도면이다.

도 14: 원료로서 스틸 밀 가스를 사용한 경우의 미생물 성장 곡선을 나타낸 도면이다.

도 15: 원료로서 스틸 밀 가스를 사용한 경우 생성물의 합성, 즉 아세테이트 생산량 곡선을 도시한 도면이다.

도 16: 실험실 배지 중에서의 경시적인 세균 성장 및 생성물 합성 곡선을 도시한 도면이다.

도 17: 스틸 밀 스크러버수와 실험실 배지 1:1의 비율로 혼합 사용한 경우의 세균 성장 및 생성물 합성 곡선을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 본 발명의 특정한 방법에 따라, 발효 공정이 수행되는 바이오리액터 내로 산업용 공정으로부터 나오는 폐가스 또는 오프 가스를 통과시키기에 앞서, 상기 가스에 대해 최소한의 부가적인 가공 또는 처리 단계를 거치게 함으로써 발효 반응을 보충 및/또는 지원하는데 폐가스 또는 오프 가스를 사용할 수 있다. 이는, 흔히, 폐가스나 오프 가스가, 발효에 사용되는 미생물의 성장 및/또는 생존에 해로운 오염물질들을 함유한다고 믿어지고 있음에 비추어 볼 때 특히 놀라운 것이다. 본 발명은 제강 공정에서 생산되는 폐가스나 오프 가스, 특히, CO를 함유하며, 알코올 (예컨대, 에탄올, 부탄올, 이소프로판올) 및/또는 산 (예컨대 부티르산, 아세트산 및/또는 아세테이트) 및/또는 수소를 생산하는데 사용되는 폐가스 또는 오프 가스에 특히 적용될 수 있다. 이러한 공정을 수행할 수 있는 미생물은 여러 종류가 있지만, 본 발명은 특히 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)을 이용하는 발효 공정에 적용될 수 있다.

[0067] 본 발명의 이러한 측면은 발효 반응에서 폐가스에 대해 수행되는 예비 공정 단계의 수를 줄여주거나 아예 없애 준다는 점에서 유의적으로 가치가 있다. 따라서, 본 발명은 특히 발효 수행을 위한 부가적인 장비를 설치할 공간이 한정되어 있거나, 미리 설정된 면적의 공간만이 이용 가능할 뿐인 기화립된 산업 플랜트에 있어서, 이러한 발효 공정의 보다 넓은 적합성 및/또는 적용성을 제공해준다. 또한, 폐가스에 대하여 스크러빙 처리 및/또는 전처리 공정이 전혀 수행되지 않거나 또는 한정적으로만 수행되기 때문에, 본 발명의 구체예는 산업 공정으로부터의 폐기물을 경감 또는 완화시킬 수도 있는데, 이는, 스크러빙 및/또는 전처리 공정으로부터 야기되는 오염물질이나 폐기물을 가공할 필요가 없기 때문이다.

[0068] 제강 산업 이외의 산업 공정으로부터 나오는 폐가스는 본 발명의 방법에서 유사한 방식으로 이용될 수 있다. 본 발명은 탄소 및 에너지원으로서 일산화탄소 이외에 가스상 기질을 이용하는 발효 반응, 에탄올 이외의 알코올을 생산하는 발효 반응, 수소를 생산하는 발효 반응, 및/또는 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*) 이외의 미생물을 이용하는 발효 반응에 쉽게 응용가능하다. 발효 공정에 사용하는데 적합한 기질들은 또한 종종 CO₂도 함유한다. 이에 더하여, 예컨대 CO가 산 및/또는 알코올을 비롯한 생성물들로 전환되는 많은 발효 반응에서는, 상당 부피의 CO₂가 생산될 수 있다. 본 발명은 이러한 발효 반응에서 전체적인 탄소 포집을 향상시키는 방법, 장치 및 공정에 관한 것이다.

[0069] 본 발명의 방법에 따라, 기질 스트림으로부터 CO₂ (또는 다른 가스들)를 제거하면 CO 농도 (또는 가스상 기질에서 CO 분압)가 증가하여 CO가 기질인 발효 반응의 효율이 증대된다. 가스상 기질에서 CO 분압을 증가시키면,

발효 배지 내로 전달되는 CO 질량도 증가한다. 또한, 발효 반응에 공급되는데 사용되는 가스 스트림의 조성은 반응의 효율 및/또는 경비에 큰 영향을 미칠 수 있다. 예컨대, O₂는 혐기성 발효 공정의 효율을 저하시킬 수 있다. 또한, 발효 전후 발효 공정 단계에서 원치 않거나 불필요한 가스를 처리하는 것은 이러한 단계의 부담을 증가시킬 수 있다 (예컨대, 바이오리액터에 유입되기 전에 가스 스트림이 압축될 경우, 이러한 가스 압축에 불필요한 에너지가 사용될 수 있는데, 이는 정작 발효에는 필요치 않은 것이다). 이에 더하여, 또는 별법으로, 특정 기질 스트림의 CO₂ 성분은 다른 발효 반응을 비롯한 또 다른 반응에서 사용될 경우 큰 가치를 지닐 수 있다.

[0070] 나아가, 본 발명의 방법에 따라, 예컨대 가스 스트림에서 CO₂ 분압을 증가시켜, 스트림 중의 CO₂의 농도를 증가시킬 경우, 발효와 같은, CO₂를 이용하는 공정의 효율이 증가된다. 발효와 같이 CO₂를 이용하는 공정의 예는 기술 분야에 잘 알려져 있다. 이러한 몇 가지 공정의 예는 W02006/108532에 설명되어 있으며 본 발명에 참고로 통합되어 있다.

[0071] 본 발명의 특정 측면은 일반적으로 미생물 발효를 비롯한 공정에서의 전체적인 탄소 포집을 향상시키기 위한 장치 및 방법에 관한 것이다. 특정 구체예에서, 본 발명은 발효 반응에 제공된 기질 스트림으로부터의 CO₂ 포집에 관한 것이다. 이와 달리, 또는 이에 더하여, 본 발명은 배출 스트림이 바이오리액터에서 빠져나온 후 배출 스트림으로부터 CO₂를 포집하는 것에 관한 것이다.

[0072] 본 발명의 특정 구체예에서, 발효 반응에 제공되는 기질은 CO를 포함하는 것이다.

[0073] 또한, 전술한 바와 같이 CO₂ 및/또는 CH₄와 같은 탄소 함유 성분을 제거 및/또는 포집하는 것이 전술한 공정의 전체적인 탄소 포집을 향상시키는데 요망될 수 있다. 이와 달리 또는 이에 더하여, 특정 가스의 성분들은 발효 반응이 아닌 다른 반응에서 사용될 경우 더 큰 가치를 지닐 수 있다 (예컨대, H₂는 연료로서 매우 큰 가치를 지닌다).

[0074] 본 발명의 어떤 측면은 특히, 발효 결과 생산되는 가스 스트림 및/또는 발효에 공급되는데 사용되는 가스 스트림의 하나 이상의 가스 분리 공정을 사용하는 것을 통하여, 가스의 미생물 발효에 의한 생성물 생산 공정의 효율성을 개선시키는 장치 및 방법에 일반적으로 관한 것이다. 일 구체예에서, 가스 분리는 가스 스트림의 적어도 일부분을 실질적으로 분리하도록 설정되는데, 상기 부분은 1종 이상의 성분을 함유한다. 예를 들어, 가스 분리는 다음 성분들을 함유하는 가스 스트림으로부터 CO₂를 분리할 수 있다: CO, CO₂, H₂, 여기서 CO₂는 CO₂ 제거기를 통과하고 가스 스트림의 잔부 (CO와 H₂를 함유하는 부분)는 바이오리액터를 통과할 수 있다.

[0075] 스틸 밀에서 철로부터 강철을 뱃치 가공하는 것과 같은 산업 공정에서 발생하는 가스 스트림은 간헐적 특성일 수 있는데, 이는 이러한 가스가 바이오 전환에 사용되는 목적으로는 바람직하지 않다. 또한, 이러한 스트림의 본질은 특정한 산업 공정의 다양한 상이 일어나는 동안 다양한 순환 특성을 갖는다. 예컨대, 제강 공정에서는, 본질적으로 무산소 가스가 발생하는 기간 동안, CO 농도가 가장 높다. 이와 반대로, CO가 대체로 없는 가스에서는 O₂가 상당히 높은 수준으로 존재할 수 있다. 다수의 발효 반응은 CO 농도가 높을 것을 필요로 하는데 이는 혐기성 세균, 특히 일산화탄소 영양 세균이 관여하는 것과 같이 실제로 O₂가 없는 발효 반응을 의미한다.

[0076] 본 발명의 특정 측면은 발효 반응에 공급되는데 사용되는 가스 스트림 (또는 다른 원료 예컨대 용해된 가스 및/또는 탄수화물)이 간헐적 특성으로 발생하는 것인 경우 그러한 가스의 미생물 발효에 의한 생성물 생산 공정의 효율을 개선시키기 위한 장치 및 방법에 관한 것이다. 본 발명의 특정한 구체예는 산 및/또는 알코올, 특히 에탄올이나 부탄올을 생산하는데 사용되는 일산화탄소 영양 세균을 이용하여, 제강 공정과 연계시켜 설명된 것이다. 당업자라면 본 발명의 명세서 기재 내용을 숙고하여, 본 발명이 제강업의 다양한 단계 뿐만 아니라 다른 산업 분야에도 적용될 수 있음을 이해할 것이다. 또한, 당업자들은 본 발명의 기재 내용을 참고로, 본 발명이 같거나 다른 미생물을 이용하는 다른 발효 반응에도 적용될 수 있음도 인식할 것이다. 따라서 본 발명의 범위는 제시된 특정 구체예 및/또는 적용예만으로 한정되는 것이 아니라, 산업 공정으로부터 나오는 폐가스가 사용되고, 그러한 가스가 간헐적인 방식으로 생산되는 것과 같이, 간헐적 방식으로 1종 이상의 요소가 공정에 주입되는 모든 발효 공정을 포괄하는 것으로 이해되어야 한다.

[0077] 본 발명의 특정 측면은 일반적으로, 미생물 발효를 위한 조성을 최적화하기 위해, 기질 스트림이 부가적인 스트림과 혼합되는, 기질 스트림의 미생물 발효에 의한, 생성물의 생산 및/또는 탄소 포집을 위한 공정의 효율성을 개선시키기 위한 장치 및 방법에 관한 것이다.

[0078] 놀랍게도, 스틸 밀로부터 나오는 순산소로 오프 가스 스트림 또는 순산소 제강 공정으로부터 나오는 스크러버수를, 본 발명의 방법에 따라 에탄올 생산을 위한 일산화탄소 함유 가스를 사용하는 발효 반응의 표준 미생물 성장 배지와 혼합하자, 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)의 성장은 물론, 그의 에탄

을 생산 능력도 향상되는 것으로 나타났다. 이것은, 특히 상기한 물이, 미생물의 성장과 생존에 치명적인 오염 물질을 함유할 것으로 예상되는 점에 비추어 특히 놀라운 것이다.

- [0079] 이러한 발견은 산업 공정으로부터의 폐기물을 감소 또는 저감시키는데 있어서, 발효 반응의 효율을 증대시키는데 있어서, 발효 반응을 보조하는데 필요한 배지 농도를 감소시키는데 있어서, 그리고, 상기와 관련한 작업 비용을 감소시키는데 있어서 유의적인 가치가 있는 것이다. 본 발명은 따라서 이러한 발효 반응이 진행되는 동안 형성된 아세테이트 부산물의 수준을 감소시키는 역할을 할 수 있다. 이는 아세테이트가 쓸모없이 폐기되는 상황, 그로 인해 공정 비용만 증가시키고 환경 문제를 야기시킬 뿐인 그러한 상황에 큰 이익이 된다.
- [0080] 이러한 결과에 기초해서, 본 발명은 발효 반응용 1차 공급원료 (feedstock)으로서 스크러버수를 사용한다. 제강 분야 이외의 산업 공정으로부터 얻어지는 스크러버수 역시도 유사한 방식으로 이용될 수 있다. 또한, 본 발명은 탄소원 및 에너지원으로서 일산화탄소 이외의 다른 가스상 기질을 사용하고, 에탄올 이외의 다른 알코올을 생산하며, 수소를 생산하고, 및/또는 클로스트리듬 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*) 이외의 다른 미생물을 이용하는 발효 반응에도 쉽게 적용될 수 있다.
- [0081] 전술한 두 가지 이상의 측면들 각각의 하나 이상의 특징은 한데 결합되어 동일 장치 내에서 상승적으로 유리하게 작용할 수 있다.
- [0082] 정의
- [0083] 달리 언급되지 않는 한, 본 발명에서 사용되는 용어는 다음의 정의를 갖는다:
- [0084] 본 발명에서 "탄소 포집 (carbon capture)"라는 용어는 CO₂ 및/또는 CO를 포함하는 스트림으로부터 CO₂ 및/또는 CO를 비롯한 탄소 화합물을 포획하는 것을 칭하거나:
- [0085] ● CO₂ 및/또는 CO를 생성물로 전환시키는 것; 또는
- [0086] ● CO₂ 및/또는 CO를 장기간 저장에 적합한 물질로 전환시키는 것; 또는
- [0087] ● CO₂ 및/또는 CO를 장기간 저장에 적합한 물질 내로 트랩핑 시키는 것
- [0088] 또는 이들 공정의 조합을 의미한다.
- [0089] 본 발명에서 "일산화탄소를 포함하는 기질" 및 이와 유사한 용어는 1종 이상의 세균 균주가 예컨대 성장 및/또는 발효를 수행하는데 이용할 수 있는 일산화탄소가 함유되어 있는 모든 기질을 포괄하는 것이다.
- [0090] 본 발명에서 "일산화탄소를 포함하는 가스상 기질"이라는 용어는 일산화탄소를 함유하는 모든 가스를 의미한다. 가스상 기질은 일반적으로는 CO를 상당 비율로 함유하며, 바람직하게는 부피 기준으로 CO를 약 5% 내지 약 100% 함유하는 것이 좋다.
- [0091] "바이오리액터"라는 용어는 연속 교반식 탱크 반응기 (CSTR: Continuous Stirred Tank Reactor), 고정형 셀 반응기 (ICR: Immobilized Cell Reactor), 살수층 반응기 (TBR: Trickle Bed Reactor), 기포 컬럼, 가스 리프트 발효기, 막 반응기, 예컨대 중공 섬유막 바이오리액터 (HFMBR: Hollow Fibre Membrane Bioreactor), 정전식 믹서, 또는 가스-액체 접촉에 적합한 기타의 용기나 장치를 비롯한, 1 이상의 용기 및/또는 탭 또는 파이프 배관으로 이루어진 발효 장치를 포괄한다.
- [0092] "보조 기질 (co-substrate)"라는 용어는 생성물의 합성시 반드시 주요한 1차 에너지원 및 원료로 작용하는 것은 아니지만, 다른 기질, 예컨대 1차 기질에 첨가되는 경우 생성물 합성에 이용될 수 있는 물질을 의미한다.
- [0093] 본 발명에서 "산"이라는 용어는 카르복실산과 관련 카르복실레이트 음이온의 두 가지 모두를 포괄하며, 예컨대, 본 발명에 설명된 바와 같은 발효 브로쓰 (broth) 내에 존재하는 유리 아세트산과 아세테이트와의 혼합물을 의미한다. 발효 브로쓰 중 분자 산 대 카르복실레이트의 비율은 그 장치의 pH에 따라 달라진다. 또한, "아세테이트"라는 용어는 아세테이트 염 단독은 물론 분자 아세트산 또는 유리 아세트산과 아세테이트 염과의 혼합물, 예컨대 본 발명에 설명된 발효 브로쓰 내에 존재하는 아세테이트염과 유리 아세트산과의 혼합물을 포함한다.
- [0094] "제한 농도 (limiting concentration)"이라는 용어는 미생물 발효 배지 중의 주어진 어떤 성분의 초기 농도로서, 발효의 어느 단계에서 반드시 고갈될 정도로 충분히 낮은 농도이다.
- [0095] "간헐적 스트림 (intermittent stream)"이라는 용어는 연속적으로 이용가능하지 못한 스트림 뿐만 아니라, 소망되는 조성을 연속적으로 갖지 못하는 스트림도 의미한다.

- [0096] "스크러버수 (scrubber water)"라는 용어는 철금속 제품의 제조, 비철금속 제품 제조, 석유 정제 공정, 바이오매스의 가스화, 석탄의 가스화, 전기력 생산, 카본 블랙 생산 및 코크스 제조업과 같은 산업 공정시 발생하는 가스 스트림의 정화로부터 결과되는 물이나 기타 액체를 의미한다.
- [0097] 산업 폐가스 또는 오프 가스를 바이오리액터로 통과시키는 것과 관련하여 "직접"이라는 용어가 사용될 경우, 이 용어는 상기한 가스가 바이오리액터에 유입되기 전에 냉각 및 입자 제거와 같은, 가공 또는 처리 단계가 전혀 수행되지 않거나 최소한도로 수행됨을 의미하는 것이다 (참고: 혐기성 발효시에는 산소 제거 단계가 요구될 수 있다).
- [0098] "목적 조성 (desired composition)"이라는 용어는 물질, 예컨대 가스 스트림의 기질 중 성분들의 목적하는 농도 및 종류를 가리킨다. 더욱 구체적으로, 어떤 가스가 특정 성분 (예컨대 CO 및/또는 CO₂)을 함유하고/함유하거나 특정 농도로 특정 성분을 함유하고/함유하거나 특정 성분 (예컨대 미생물에 해로운 오염물질)을 함유하지 않고/함유하지 않거나, 특정 성분을 특정 농도로 함유하지 않을 경우, 그 가스는 "목적 조성"을 갖는다고 생각할 수 있다. 어떤 가스 스트림이 목적 조성을 갖는지 또는 갖지 않는지의 여부를 결정하는데 있어서는 두 가지 이상의 성분들을 감안할 수 있다.
- [0099] "스트림 (stream)"이라는 용어는 어떤 공정의 하나 이상의 단계 내로 유입되거나, 하나 이상의 단계를 통하거나 하나 이상의 단계로부터 빠져 나오는 물질의 흐름을 칭하는 것으로서, 예컨대, 바이오리액터 및/또는 임의로 CO₂ 제거기로 유입되는 물질을 의미한다. 스트림의 조성은 그 스트림이 특정 단계를 통과함에 따라 변할 수 있다. 예를 들어, 스트림이 바이오리액터를 통과함에 따라 그의 CO 함량은 감소하는 반면, CO₂ 함량은 증가할 수 있다. 마찬가지로, 스트림이 CO₂ 제거 단계를 통과함에 따라, CO₂ 함량은 감소하게 된다.
- [0100] 달리 언급하지 않는 한, "발효", "발효 공정" 또는 "발효 반응" 등의 용어는 그 공정에 있어서 성장 단계와 생성물의 생성성 단계를 모두 포괄하는 것이다.
- [0101] "효율을 증가시키다", "증가된 효율" 등의 용어는 발효 공정과 관련하여 사용될 경우, 비제한적인 예로서 다음 중 하나 이상, 즉: 발효시 미생물의 성장 속도, 소비된 기질 (예컨대 일산화탄소)의 부피 또는 질량 당 생산된 목적 생성물 (예컨대 알코올)의 부피 또는 질량, 목적 생성물의 생산 속도 또는 생산 농도, 및 다른 발효 부산물에 대한, 생산된 목적 생성물의 상대적인 비율을 증가시키는 것을 의미하며, 추가로, 공정이 진행되는 동안 발생한 부산물의 가치 (긍정적이든 부정적이든)를 늘 반영할 수 있다.
- [0102] 한 가지 측면에서, 본 발명은 기질을 미생물 발효시켜 생성물을 얻는 공정에서 전반적인 탄소 포집을 증가시키기 위한 장치 및 방법에 관한 것으로, 상기 장치와 방법은 발효 반응 전 (즉, 상류) 또는 후 (즉, 하류)에 기질 및/또는 스트림에 대하여 수행되는 1 이상의 CO₂ 제거 공정을 포함한다. 본 발명의 특정 구체예에서, 상기 기질은 CO를 포함한다. 전형적으로는, 상기 기질은 가스상이지만; 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0103] 한 가지 측면에서, 본 발명은 가스를 미생물 발효시켜 생성물을 얻는 공정에서 공정의 효율을 증가시키기 위한 장치 및 방법에 관한 것으로, 상기 장치 및 방법은 발효 반응 전 (즉, 상류) 또는 후 (즉, 하류)에 가스에 대하여 수행되는 1 이상의 가스 분리 공정을 포함한다. 전술한 바와 같이, 특정 구체예에서, 미생물 발효에 사용되는 가스 기질은 CO를 함유한다; 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0104] 또 다른 특정한 측면에서, 본 발명은, 특히 가스의 공급이 간헐적인 특성이 있는 가스를 미생물 발효시켜 생성물을 얻는 공정에서, 공정의 효율을 증가시키기 위한 장치 및 방법에 관한 것이다. 특정 구체예에서, 미생물 발효에 사용되는 기질 가스는 CO를 함유한다; 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0105] 나아가, 본 발명은 미생물 발효를 이용하는 알코올 생산 방법 및 장치를 제공한다. 이러한 방법 및 장치는 제강과 같은 산업 공정으로부터 나오는 폐가스를 발효 반응에 사용하는 것과 관련이 있는데, 여기서는 이러한 사용에 앞서 폐가스에 대해 부가적인 공정 단계를 전혀 수행하지 않거나 최소한도로만 수행한다. 특정 구체예에서, 1종 이상의 산업 공정 및/또는 다른 원료로부터 얻어지는 폐가스는 한데 결합 또는 혼합되어 발효 반응에 적합하거나 최적화된 조성을 갖는 스트림을 제공한다.
- [0106] 본 발명은 또한 적어도 부분적으로는 제강 산업과 같은 산업 공정으로부터 유래한 CO를 함유하는 기질 스트림의 조성을 최적화하기 위한 방법 및 장치도 제공한다.
- [0107] 본 발명은 또한 미생물 발효를 이용한 알코올의 생산 방법 및 미생물 발효를 이용한 알코올 생산 효율을 증가시키는 방법을 제공한다. 한 가지 구체예에서, 이 방법들은 산업 공정으로부터 나오는 스크러버수를 발효 반응에 이용하는 것을 포함한다.

- [0108] 본 발명의 특정 구체예들, 다시 말해서 1차 기질로서 CO를 이용하여 혐기성 발효에 의해 에탄올을 생산하는 것을 포함하는 특정 구체예들은 오늘날 대단히 중요한 기술을 크게 개선시킬 수 있는 것으로 쉽게 인식이 되는 한편, 본 발명의 개시 내용과 관련이 있는 기술 분야의 당업자에게 잘 알려져 있는 바와 같이, 본 발명은 다른 알코올과 같은 또 다른 생성물의 생산 및 다른 기질, 특히 가스상 기질을 사용하는 것에도 적용가능하다. 예컨대, 이산화탄소와 수소를 함유하는 가스상 기질을 본 발명의 특정 구체예에서 이용할 수 있다. 또한, 본 발명은 아세트이트, 부티레이트, 프로피오네이트, 카프로에이트, 에탄올, 프로판올, 및 부탄올 및 수소를 생산하기 위한 발효에도 적용될 수 있다. 예를 들어, 이들 생성물은 무렐라 (*Moorella*), 클로스트리디아 (*Clostridia*), 루미노코커스 (*Ruminococcus*), 아세트박테리움 (*Acetobacterium*) 유박테리움 (*Eubacterium*), 부티로박테리움 (*Butyrobacterium*), 옥소박터 (*Oxobacter*), 메타노사르시나 (*Methanosarcina*), 메타노사르시나 (*Methanosarcina*), 및 데설토마쿨룸 (*Desulfotomaculum*) 속의 미생물을 이용한 발효에 의해 생산될 수 있다.
- [0109] 본 발명의 특정 구체예는 1 이상의 산업 공정에 의해 생산되는 가스 스트림을 이용하도록 채택된다. 이러한 공정은 제강업, 특히 소정 수준 (즉, 5%) 보다 높은 함량으로 CO를 함유하거나 높은 CO 함량을 갖는 가스 스트림을 생산하는 공정을 포함한다. 이러한 구체예에 있어서, 일산화탄소 영양 세균은 1 이상의 바이오리액터에서 산 및/또는 알코올, 특히 에탄올 또는 부탄올을 생산하는데 바람직하다. 당업자들은 본 발명의 기재 내용으로부터, 본 발명이 내부 연소 엔진이 구비된 차량의 배기 가스를 비롯한, 다양한 산업 또는 폐가스 스트림에 적용될 수 있음을 이해할 것이다. 또한, 당업자들은 본 발명의 기재 내용으로부터 본 발명이 같거나 다른 미생물을 이용하는 발효 반응을 비롯하여 여러 가지 다양한 다른 발효 반응에도 적용될 수 있음도 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 범위는 본 명세서에 기재된 특정 구체예 및/또는 적용예에 한정되는 것이 아니라, 보다 광의로: 예컨대 가스 스트림의 원료도 한정되는 것이 아니며, 적어도 그의 한 성분은 발효 반응에 공급되는데 사용가능한 것으로 이해되어야 한다. 본 발명은 자가용 배기 가스 및 고용적 CO 함유 산업 플루 가스와 같은 가스상 기질로부터의 에탄올 및 다른 알코올의 생산 및/또는 전반적인 탄소 포집을 증가시키는데 특히 적용될 수 있다.
- [0110] 발효
- [0111] 가스상 기질 (전술한 배경기술 설명 부분에 언급된 것들)로부터 에탄올 및 기타 알코올을 생산하는 방법은 공지이다. 예시적인 공정으로는 WO 2007/117157 및 WO 2008/115080, 그리고 미국특허 6,340,581, 6,136,577, 5,593,886, 5,807,722 및 5,821,111에 기재된 것으로 들 수 있으며 이들은 모두 본 발명에 참고로 통합된다.
- [0112] 몇 가지 혐기성 세균들이 CO를 알코올, 예컨대 n-부탄올 및 에탄올, 및 아세트산으로 발효시킬 수 있는 것으로 알려져 있으며, 이들은 본 발명의 방법에 사용되는데 적합하다. 본 발명에 사용하기에 적합한 이러한 세균의 예로는 WO 00/68407, EP 117309, 미국특허 5,173,429, 5,593,886, 및 6,368,819, WO 98/00558 및 WO 02/08438에 설명된 것을 비롯한 클로스트리듐 룡달리 (*Clostridium ljungdahlii*), 클로스트리듐 카르복시디보란스 (*Clostridium carboxydivorans*) (Liou 외, International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 33: pp 2085-2091) 및 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*) (Abrini 외, Archives of Microbiology 161: pp 345-351)과 같은 클로스트리듐 (*Clostridium*)속 균주를 들 수 있다. 기타 적절한 세균으로 무렐라 (*Moorella*)속 균주로서, 예컨대 무렐라 (*Moorella* sp) HUC22-1 (Sakai 외, Biotechnology Letters 29: pp 1607-1612), 및 카르복시도써무스 (*Carboxydotherrmus*) 속 균주 (Svetlichny, V.A., 외 (1991), Systematic and Applied Microbiology 14: 254-260)를 들 수 있다. 이들 공개 문헌 각각의 개시 내용은 본 발명에 참고로 통합되어 있다. 또한, 다른 일산화탄소 영양 혐기성 세균도 당업자에 의해 본 발명의 공정에 이용될 수 있다. 본 발명의 개시 내용을 참조하면, 2종 이상의 세균의 혼합 배양물을 본 발명의 공정에 사용할 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- [0113] 본 발명의 방법에 사용되는 세균의 배양은 혐기성 세균을 이용하여 기질을 배양 및 발효시키기 위한 여러 가지 공지 공정을 이용하여 수행할 수 있다. 예시적인 기술은 하기 "실시예"란에 제시되어 있다. 추가 예시를 위해, 발효시 가스상 기질을 이용하는 다음 문헌에 일반적으로 설명된 방법들도 사용할 수 있다: (i) K. T. Klasson, 외 (1991). Bioreactors for synthesis gas fermentations resources. Conservation and Recycling, 5; 145-165; (ii) K. T. Klasson, 외 (1991). Bioreactor design for synthesis gas fermentations. Fuel. 70. 605-614; (iii) K. T. Klasson, 외 (1992). Bioconversion of synthesis gas into liquid or gaseous fuels. Enzyme and Microbial Technology. 14; 602-608; (iv) J. L. Vega, 외 (1989). Study of Gaseous Substrate Fermentation: Carbon Monoxide Conversion to Acetate. 2. Continuous Culture. Biotech. Bioeng. 34. 6. 785-793; (vi) J. L. Vega, 외 (1989). Study of gaseous substrate fermentations: Carbon monoxide conversion to acetate. 1. Batch culture. Biotechnology and Bioengineering. 34. 6. 774-784; (vii) J. L. Vega, 외 (1990). Design of Bioreactors for Coal Synthesis Gas Fermentations. Resources, Conservation

and Recycling. 3. 149-160; 상기 문헌들은 모두 본 발명에 참조되었다.

- [0114] 본 발명에 사용하기에 적합한 예시적인 미생물 중 한 가지는 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)이다. 한 가지 구체예에서, 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)은 독일 생물학적 물질 자원 센터 (German Resource Centre for Biological Material: DSMZ)에 기탁번호 19630으로 기탁된 균주의 동정 특성을 갖는 것이다. 또 다른 구체예에서, 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)은 DSMZ에 기탁번호 DSMZ 10061로 기탁되어 있는 미생물의 동정 특성을 갖는다.
- [0115] 발효는 적합한 모든 바이오리액터 중에서 실시될 수 있다. 본 발명의 몇 가지 구체예에서, 바이오리액터는 미생물이 배양되는 제1의 성장 반응기, 상기 성장 반응기로부터의 발효 브로쓰가 주입되고, 대부분의 발효 산물 (예컨대 에탄올 및 아세트이트)가 생성되는 제2의 발효 반응기를 포함하여 이루어진다.
- [0116] 본 발명의 다양한 구체예에 따라, 발효 반응의 탄소원은 CO를 함유하는 가스상 기질이다. 이러한 가스상 기질은 산업 공정으로부터 나오거나 또는 자동차 배기 매연과 같은 다른 원료로부터의 부산물로서 얻어지는 CO 함유 폐가스일 수 있다. 어떤 구체예에서, 산업 공정은 스틸 밀에서 실시되는 것과 같은 철금속 제품 제조, 비철금속 제품 제조, 석유 정제 공정, 석탄의 가스화, 전기력 생산, 카본 블랙 생산, 암모니아 생산, 메탄올 생산 및 코크스 제조로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이들 구체예에서 CO 함유 가스는 편리한 방법을 이용하여, 대기중에 방출되기 전에 산업 공정으로부터 포집될 수 있다. 가스상 CO 함유 기질의 조성에 따라, 이를 발효 공정에 도입시키기 전에, 먼지 입자와 같은 바람직하지 못한 불순물을 제거하는 처리를 하는 것이 요구될 수도 있다. 예를 들어, 가스상 기질은 공기 방법을 이용하여 여과 또는 스크러빙 처리할 수 있다.
- [0117] CO를 함유하는 가스상 기질은 이상적으로는 CO를 상당히 높은 비율로 함유할 것인데, 예를 들면 부피 기준으로 적어도 5% 내지 약 100% CO, 또는 20% 내지 95% CO, 또는 40% 내지 95% CO, 또는 60% 내지 90% CO 또는 70% 내지 90% CO를 함유한다. CO 함량이 6% 정도로 낮은 가스상 기질도 이용가능하며, 특히 H₂와 CO₂가 공존할 경우 그러하다.
- [0118] 가스상 기질이 수소를 함유할 필요는 없으며, 수소가 있다고 해서 일반적으로 본 발명에 따른 생성물 형성에 악영향을 미치는 것도 아니다. 그러나, 본 발명의 어떤 구체예에서는 가스상 기질이 실질적으로 수소를 포함하지 않는다 (1% 미만으로 함유). 가스상 기질은 또한 약간의 CO₂, 예컨대 부피 기준으로 약 1% 내지 약 30%, 예컨대 약 5% 내지 약 10%의 CO₂를 함유할 수도 있다.
- [0119] 전술한 바와 같이, 수소가 기질 스트림 내에 존재하면 전반적인 탄소 포집 및/또는 에탄올 생산성 효율을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, W00208438은 다양한 조성을 갖는 가스 스트림을 이용하여 에탄올을 생산하는 것을 설명하고 있다. 한 가지 바람직한 구체예에서, 미생물의 성장과 에탄올 생산을 촉진하기 위해, 바이오리액터 내의 클로스트리듐 룡달리 (*C. ljungdahlii*) 배양체에 63% H₂, 32% CO 및 5% CH₄를 함유하는 기질 스트림이 제공되었다. 배양체가 정상 상태에 도달하면 미생물 성장은 더 이상 주요 목표가 아니며, CO를 약간 과량으로 제공하고 에탄올 생성의 촉진을 위해, 기질 스트림은 15.8% H₂, 36.5% CO, 38.4% N₂ 및 9.3% CO₂로 전환되었다. 이 문헌은 CO와 H₂ 농도가 더 높거나 낮은 가스 스트림의 경우도 설명하고 있다.
- [0120] 따라서, 알코올 생산 및/또는 전반적인 탄소 포집을 향상시키기 위해, 기질 스트림의 조성을 변경시킬 필요가 있을 수 있다. 이와 달리 또는 이에 더하여, 발효 반응의 효율을 최적화시키고 알코올로 생산 및/또는 전반적인 탄소 포집을 궁극적으로 향상시키기 위해 이러한 조성을 변경시킬 수 있다 (즉, CO, CO₂ 및/또는 H₂ 수준 조절).
- [0121] 몇몇 구체예에서는, CO를 함유하는 가스상 기질은 메탄, 에탄, 프로판, 석탄, 천연 가스, 조질의 오일, 석유 정제시 얻어지는 가치가 낮은 잔사들 (페트롤류 코크스 또는 페트코크스 포함), 고체상 도시 폐기물 또는 바이오매스와 같은 유기물질의 가스화로부터 얻어질 수 있다. 바이오매스에는 사탕수수로부터 얻는 당, 옥수수 또는 곡물로부터 얻는 전분과 같은 식품의 추출 및 가공시 얻어지는 부산물, 또는 임업 분야에서 발생하는 비식품 바이오매스 폐기물이 포함된다. 이들 탄소계 물질들은 모두 가스화, 즉 산소에 의해 부분적으로 연소되어 합성 가스 (상당량의 H₂와 CO를 함유하는 합성가스 (syngas))를 생산할 수 있다. 가스화 (gasification) 공정에 의해 일반적으로 H₂와 CO를 약 0.4:1 내지 1.2:1의 몰 비율 (H₂ 대 CO의 몰 비율임)로 함유하는 합성 가스가 생산되며, CO₂, H₂S, 메탄 및 기타 불활성 물질은 이보다 소량 함께 생산된다. 생산되는 가스의 비율은 기술 분야에 알려진 수단에 의해 변경될 수 있으며 W0200701616에 자세히 설명되어 있다. 예를 들어, 다음의 가스화 조건을 변경시킴으로써 CO:H₂ 생성물의 비율: 공급원료 조성 (특히 C:H 비율), 작업 압력, 온도 프로파일 (생성물 믹스의 급냉 (quench)에 영향을 미침) 및 사용된 산화제 (공기, 산소가 풍부한 공기, 순수한 O₂ 또는 스트림; 증기

가 보다 높은 CO:H₂ 비율을 결과시키는 경우임)를 조정할 수 있다. 따라서, 가스화 작업 조건을 조정하여 발효에 적합한 조성을 갖는 기질 스트림을 제공하거나 또는 1종 이상의 다른 스트림을 혼합하여 발효 공정에서 알코올 생산성 및/또는 전반적인 탄소 포집의 향상을 위한 조성을 최적화시키거나 또는 바람직하게 만들 수 있다.

[0122] 또 다른 구체예에서, CO를 함유하는 기질은 탄화수소의 증기 리포밍으로부터 유도될 수 있다. 천연 가스 탄화수소와 같은 탄화수소는 고온에서 리포밍되어 다음 식에 따라 CO와 H₂를 생산할 수 있다.



[0124] 예를 들어, 증기 메탄 리포밍은 니켈 촉매의 존재 하에 고온 (700-1100℃)에서 CO와 H₂를 생산하기 위해 증기를 메탄과 반응시키는 것을 포함한다. 얻어진 스트림 (전환된 CH₄ 1 mol 당 CO 1 mol과 H₂ 3 mol을 함유함)은 직접 발효기 내로 통과하던가 또는 다른 원료로부터 나온 기질 스트림과 혼합되어 발효 공정시 에탄올 생산성 및/또는 전반적인 탄소 포집을 증가시킬 수 있다. 메탄올과 같은 알코올은 또한 유사한 방식으로 사용될 수 있는 CO₂ 및 H₂를 생산하도록 리포밍될 수 있다.

[0125] 또 다른 구체예에서, CO를 함유하는 기질은 제강 공정으로부터 유래된다. 제강 공정에서는, 철광 (iron ore)을 파쇄 및 분쇄하여, 소결 또는 펠릿화와 같은 전처리를 거친 다음 용광로 (BF: blast furnace)에 넣어서 제련한다. 제련 공정에서는, 코크스가 탄소원 역할을 하는데, 코크스는 철광을 환원시키는 환원제로서 작용한다. 코크스는 또한 가열을 위한 열원으로서 작용하여 원료를 용융시킨다. 이 용융 금속 (hot metal)의 표면에 순수한 산소의 고속 제트를 분사함으로써, 용융 금속을 산소로 (BOF: basic oxygen furnace)에서 탈탄 처리시킨다. 산소는 용융 금속 중의 탄소와 직접 반응하여 일산화탄소 (CO)를 생산한다. 따라서, CO 함량이 높은 가스 스트림이 BOF로부터 배출된다. 본 발명의 특정 구체예에서는, 이 스트림을 이용하여 1 이상의 발효 반응에 주입한다. 그러나, 당업자라면, 제강 공정의 다른 부분에서도 CO가 생산될 수 있음을 이해할 것이며, 본 발명의 다양한 구체예에 따라, 이러한 또 다른 원료는 BOF로부터 나온 배기 gas와 함께 또는 그 대신 사용될 수 있음도 쉽게 이해할 수 있을 것이다. 원료 (즉, 제강 공정 중의 특정 단계)에 따라, 배출된 가스 중의 CO 함량은 달라질 수 있다. 또한, 특히 배치 공정 플랜트에서는 1 이상의 이러한 스트림에 단락이 있는 기간이 있을 수 있다.

[0126] 전형적으로는, 스틸 밀 탈탄 공정으로부터 배출된 스트림들은 고농도의 CO와 저농도의 H₂를 함유한다. 이러한 스트림은 어떠한 처리나 추가 처리 없이 바이오리액터로 직접 통과할 수 있지만, 알코올 생산 및/또는 전반적인 탄소 포집의 효율을 높이기 위해서 기질 스트림 조성을 최적화시키는 것이 요구될 수 있다. 예컨대, 기질 스트림 중 H₂의 농도를 스트림이 바이오리액터를 통과하기 전에 증가시킬 수 있다.

[0127] 본 발명의 특정 구체예에 따라, 2종 이상의 원료로부터 얻은 스트림을 결합 및/또는 혼합시켜 바람직한 및/또는 최적화된 기질 스트림을 생산할 수 있다. 예를 들어, 스틸 밀 전환기로부터 나오는 배출물과 같이 CO 농도가 높은 스트림을 스틸 밀 코크스 오븐으로부터 얻은 오프 gas와 같이 H₂ 함량이 높은 스트림과 결합시킬 수 있다.

[0128] 제강 공정의 초기 단계는 대개 코크스를 이용하여 철광을 환원시키는 공정을 포함한다. 코크스는 철광을 용융 및 환원시키는데 사용되는 고체성 탄소 연료원으로서 대개 스틸 밀에서 현장 (on-site) 생산된다. 코크스 제조 공정에서는, 역청탄을 일련의 오븐에 주입한 다음 오븐을 밀폐시켜 산소 부재 하 고온에서, 대략 14 시간 내지 36 시간 동안 지속되는 사이클로 가열한다. 오븐에 남는 고체상 탄소가 코크스이다. 이를 냉각탑으로 보내서, 물을 분무하거나 불활성 가스 (질소)를 순환시킴으로써 냉각시킨 다음, 스크리닝하여 용광로로 보낸다.

[0129] 이 공정에서 생산되는 휘발성 화합물은, 오븐을 가열하기 위해 가스를 연료로서 사용하기에 앞서서, 일반적으로 타르, 암모니아, 나프탈렌, 페놀, 경유 및 황을 제거하기 위해 가공된다. 코크 생산 결과로 얻어진 가스는 일반적으로 H₂ 함량이 높다 (전형적인 조성: 55% H₂, 25% CH₄, 6% CO, 3% N₂, 2% 기타 탄화수소). 이와 같이, 알코올 생산성 및/또는 전반적인 탄소 포집 향상을 위하여, 코크 오븐 가스의 적어도 일부를, CO를 함유하는 스트림과의 혼합을 위해 발효 공정으로 보낼 수 있다. 배양체에 유독할 수도 있는 부산물을 제거하기 위해서, 코크 오븐 가스를 발효기에 보내기 전에 이를 처리하는 것이 필요할 수도 있다.

[0130] 이와 달리 또는 이에 더하여, 전환기로부터 나오는 배출 스트림과 같이, CO를 함유하는 간헐 스트림을 전술한 바와 같은 가스화 공정에서 생산되는 합성가스 (syngas)와 같이 CO와 임의로 H₂를 함유하는 실질적으로 연속적인 스트림과 결합 및/또는 혼합시킬 수도 있다. 특정 구체예에서는 이러한 처리에 의해 실질적으로 연속적인 기질 스트림의 바이오리액터에 대한 공급을 지속시킬 수 있다. 특정 구체예에서, 실질적으로 연속적인 기질 스트림의 바람직하거나 최적화된 조성을 유지시키기 위하여, 산업 원료로부터 나오는 CO의 간헐적 생산에 따라 가스화에 의해 생산된 스트림이 증가 및/또는 감소될 수 있다. 또 다른 구체예에서, 산업 원료로부터의 CO의 간헐적인 생산에 따라, CO:H₂ 비율을 증가 또는 감소시키기 위해, 실질적으로 연속적인 스트림이 바람직하거나 최적화

된 CO 및 H₂ 조성을 유지할 수 있도록, 가스화 조건을 변경시킬 수도 있다.

- [0131] 일반적으로, 본 발명에 사용되는 기질 스트림은 가스상일 수 있다; 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 예컨대, 일산화탄소를 액상으로 바이오리액터에 공급할 수 있다. 예컨대, 일산화탄소 가스로 액체를 포화시킨 다음 그 액체를 바이오리액터에 첨가한다. 이는 표준 방법론을 이용하여 달성할 수 있다. 예를 들어서, 이 목적을 위해, 마이크로버블 분산 발생기 (Hensirisak 외, Scale-up of microbubble dispersion generator for aerobic fermentation; Applied Biochemistry and Biotechnology Volume 101, Number 3, October, 2002) 를 사용할 수 있다.
- [0132] 세균의 성장과 CO에서 에탄올로의 발효를 일으키기 위해서는 CO 함유 기질 가스에 더해서, 적절한 액상 영양 배지를 바이오리액터에 주입할 필요가 있다. 영양 배지는 사용되는 미생물이 성장하는데 충분한 비타민과 무기질을 함유한다. 유일한 탄소원으로서 CO를 이용하여 에탄올을 발효시키는데 적합한 혐기성 배지는 공지이다. 예컨대, 전술한 바와 같은 미국특허 5,173,429 및 5,593,886, 그리고 WO 02/08438, WO2007/115157 및 WO2008/115080에 설명되어 있다. 여기서 "실시예"는 다른 예시적인 배지들을 제공하고 있다.
- [0133] 일으키고자 하는 목적하는 발효 (예컨대 CO에서 알코올로)에 적합한 조건 하에서 발효를 수행하는 것이 바람직하다. 고려하여야 하는 반응 조건으로는 압력, 온도, 가스 유속, 액체 유속, 배지의 pH, 배지의 산화환원 전위, 교반 속도 (연속식 교반형 탱크 반응기가 사용되는 경우), 접종 농도, 액상 중의 CO가 제한적으로 되지 않도록 하기 위한 최대 가스 기질 농도 및 생성물 억제를 회피하기 위한 최대 생성물 농도를 들 수 있다.
- [0134] 최적 반응 조건은 부분적으로는 사용된 특정 미생물에 따라 달라진다. 그러나, 일반적으로는 주변 압력보다 높은 압력 하에서 발효를 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 높은 압력에서 작업하면 가스상으로부터 액상으로의 CO의 전달률이 유의적으로 증가될 수 있는데, 바로 이 액상에서, CO는 에탄올 생산을 위한 탄소원으로서 미생물에 의해 흡수 이용될 수 있는 것이다. 이는 다시, 바이오리액터가 대기압보다 높은 온도에서 유지되는 경우, 체류 시간 (바이오리액터 중의 액체 부피를 유입 가스 유속으로 나눈 값)이 감소될 수 있음을 의미한다.
- [0135] 또한, 주어진 CO로부터 에탄올로의 주어진 전환율은 부분적으로는 기질 체류 시간의 함수이고, 원하는 체류 시간의 달성은 곧 바이오리액터의 요구되는 용량을 가리키는 것이므로, 가압 장치의 사용은 요구되는 바이오리액터의 체적을 크게 감소시켜, 그 결과, 발효 장비에 드는 자본 비용을 크게 감소시킬 수 있다. 미국특허 5,593,886에 제시된 실시예에 따르면, 반응기 작업 압력 증가에 선형비례하여 반응기의 체적을 줄일 수 있다. 즉, 10 기압에서 작동하는 바이오리액터는 1 기압에서 작동하는 바이오리액터 체적의 단지 1/10만을 필요로 한다.
- [0136] 고압 하에서 가스를 에탄올로 발효시키는 공정의 장점은 다른 문헌에도 설명되어 있다. 예를 들어, WO 02/08438은 30 psig와 75 psig의 압력 하에서 수행된 가스로부터 에탄올로 발효시키자, 에탄올 생산량이 각각 150 g/1/1일 및 369 g/1/1일이었다고 설명하고 있다. 그러나, 대기압에서 유사한 배지와 주입 가스 조성물을 사용하여 발효시킨 실시예에서는 1일 1 리터당 에탄올 생산량이 10분의 일 내지 20분의 일 정도로 감소한 것으로 나타났다.
- [0137] CO를 함유하는 가스상 기질의 도입 속도는 액상 CO의 농도가 제한적이 되지 않게 할 정도인 것이 바람직하다. 이는 CO-제한 조건 결과, 에탄올 생성물이 배양체에 의해 소비될 수 있기 때문이다.
- [0138] *생성물의 회수*
- [0139] 발효 반응 산물은 공지 방법을 이용하여 회수할 수 있다. 예시적인 방법이 WO2007/117157, WO2008/115080 및 미국 특허 6,340,581, 6,136,577, 5,593,886, 5,807,722 및 5,821,111에 설명되어 있다. 그러나, 단지 간략하게, 예시적으로만, 분별 증류 또는 증발, 및 추출식 발효와 같은 방법에 의해 발효 브로쓰로부터 에탄올이 회수될 수 있다.
- [0140] 발효 브로쓰로부터 에탄올을 증류시키면 에탄올과 물의 공비 혼합물 (즉 95% 에탄올 및 5% 물)이 생산된다. 이어서, 역시 기술 분야에 공지인 분자체 에탄올 탈수 기술을 이용함으로써 무수 에탄올을 수득할 수 있다.
- [0141] 추출식 발효 공정은 묶은 발효 브로쓰로부터 에탄올을 회수하기 위하여, 발효 미생물에 대한 독성 위험이 낮은 수혼화성 용매를 사용한다. 예컨대, 이러한 유형의 추출 공정에 사용할 수 있는 용매는 올레일 알코올이다. 이 공정에서, 올레일 알코올은 발효기 내로 연속 도입되고, 이 용매는 발효기 최상부에 층을 형성하여, 연속적으로 추출되어 원심분리기로 주입되게 된다. 이렇게 되면 물과 세포가 올레일 알코올로부터 용이하게 분리되어 발효기로 반송되는 한편, 에탄올이 많이 들어있는 용매는 플래쉬 증기화 유닛 내로 주입된다. 에탄올의 대부분은 기화 및 응축되는 한편 비휘발성인 올레일 알코올은 회수되어 발효에 재사용된다.

- [0142] 아세테이트 역시 기술 분야의 공지 방법에 따라 발효 브로쓰로부터 회수될 수 있다. 예컨대, 활성화된 차콜 필터를 포함하는 흡착 장치를 사용할 수 있다. 이 경우, 미생물 세포는 적절한 분리 방법에 의해, 가장 먼저 발효 브로쓰로부터 제거된다. 기술 분야에는 생성물의 회수를 위해 무세포 발효 브로쓰를 생산하는 수많은 여과 기반 방법이 공지되어 있다. 무세포 에탄올 - 및 아세테이트를 함유하는 삼출물 (permeate)을 활성화 차콜을 함유하는 컬럼을 통해 통과시킴으로써 아세테이트를 흡착시킨다. 염 (아세테이트) 형태보다는 산 형태의 아세테이트 (아세트산)가 활성화 차콜에 더 용이하게 흡착된다. 따라서, 대부분의 아세테이트를 아세트산 형태로 전환시키기 위해서는, 발효 브로쓰를 활성화 차콜 컬럼에 통과시키기 전에 발효 브로쓰의 pH를 약 3 미만으로 감소시키는 것이 바람직하다.
- [0143] 활성화 차콜에 흡착된 아세트산은 기술 분야의 공지 방법을 이용하는 용리법에 의해 회수할 수 있다. 예컨대, 결합된 아세테이트를 용리시키기 위해 에탄올을 이용할 수 있다. 특정 구체예에서, 발효 공정 자체에 의해 생산된 에탄올은 아세테이트를 용리시키는데 이용될 수 있다. 에탄올의 비점은 78.8℃이고 아세트산의 비점은 107℃이므로, 증류와 같은 휘발성에 기반한 방법을 이용하여 에탄올과 아세테이트를 서로 쉽게 분리할 수 있다.
- [0144] 발효 브로쓰로부터 아세테이트를 회수하는 기타 방법은 기술 분야에 공지이며 본 발명의 방법에 이용될 수 있다. 예컨대, 미국 특허 6,368,819 및 6,753,170에는 발효 브로쓰로부터 아세트산을 추출하는데 이용할 수 있는 용매 및 공용매 장치가 설명되어 있다. 에탄올의 추출식 발효와 관련하여 전술한 올레일 알코올-기반 장치의 경우와 마찬가지로, 미국 특허 6,368,819 및 6,753,170에 설명된 장치는 아세트산 추출을 위하여 발효 미생물의 존재 또는 부재 하에 발효 브로쓰와 혼합될 수 있는 물에 혼화되지 않는 용매/공용매를 설명하고 있다. 아세트산을 함유하는 용매/공용매는 이어서 증류에 의해 브로쓰로부터 분리된다. 이어서 2차 증류 단계를 이용하여 용매/공용매 장치로부터 아세트산을 정제할 수 있다.
- [0145] 발효 반응 산물 (예컨대 에탄올과 아세테이트)의 회수는 발효 바이오리액터로부터 발효 브로쓰의 일부분을 연속적으로 제거하고, 이 브로쓰로부터 미생물 세포를 분리한 다음 (간편하게 여과에 의해), 순차적으로 또는 동시에 브로쓰로부터 1종 이상의 생성물을 회수함으로써 달성할 수 있다. 전술한 바와 같이 에탄올은 간편하게 증류에 의해 회수될 수 있고, 아세테이트는 활성화 차콜 상에 흡착시킴으로써 회수할 수 있다. 분리된 미생물 세포는 발효 바이오리액터로 반송될 수 있다. 에탄올과 아세테이트가 제거된 후의 무세포 삼출물 역시 발효 바이오리액터로 반송될 수 있다. 부가적인 영양 성분 (예컨대 비타민 B)를 이 무세포 삼출물에 첨가하여 배지가 바이오리액터로 반송되기 전에 영양 배지를 보강시킬 수 있다. 또한, 활성화 차콜에 대한 아세트산의 흡착능을 증대시키기 위해 브로쓰의 pH가 전술한 바와 같이 조정된 경우에는, 그 pH는 바이오리액터로 브로쓰가 반송되기 전에, 발효 바이오리액터 내의 브로쓰의 pH와 유사하게 재조정되어야 한다.
- [0146] *CO₂ 제거*
- [0147] 본 발명의 특정 구체예에 따라, CO₂ 제거에 사용되는 장치에는 혼합 스트림으로부터 CO₂를 선택적으로 제거하기 위한 수단과 CO₂를 생서물로 전환시키고/전환시키거나 CO₂를 저장 또는 추가 사용을 위해 처리하는 수단이 포함된다. 별법으로, 이 공정은 스트림 중의 CO₂를 저장 또는 추가 사용에 적합한 기질 및/또는 생성물로 전환시키기 위한 수단을 포함한다.
- [0148] 일 구체예에서, 후술하는 예시적인 방법과 같은 기술 분야에 공지인 분리 수단을 이용함으로써 혼합 가스 스트림으로부터 CO₂를 선별적으로 분리시킨다. 본 발명의 구체예에서 이용될 수 있는 기타 CO₂ 분리 방법으로는 CaO와 같은 산화 금속을 이용한 추출 및 아민 추출과 같은 선택적 용매 추출 또는 다공성 탄소의 사용을 들 수 있다.
- [0149] 수성 모노에탄올아민 (MEA), 디글리콜아민 (DGA), 디에탄올아민 (DEA), 디이소프로판올아민 (DIPA) 및 메틸디에탄올아민 (MDEA)와 같은 아민은 천연 가스 스트림과 정제 공정 스트림으로부터 CO₂와 황화수소를 제거하기 위해 산업적으로 널리 이용된다.
- [0150] 이러한 공정에서 분리된 CO₂는 영구 저장될 수 있다. 기술 분야에는 영구적인 CO₂ 저장에 관한 많은 예시가 알려져 있으며, 예컨대 지질적 저장 (지질 격리), 대양 저장 및 광물 저장 (예컨대 금속 탄산염으로 전환시킴)이 그 예이다.
- [0151] 지질적 저장 (geological storage)은 이산화탄소를 일반적으로 초임계 형태로서 지하에 지질학적 형성물이 되도록 직접 주입하는 것을 포함한다. 유전, 천연가스 매장지, 염수 형성물 (saline formations), 채광이 불가능한 탄층, 및 염수 충전된 현무암 형성물이 저장 장소로서 제안된 바 있다. 다양한 물리학적 (예컨대, 불침투성이 대단히 높은 모자암) 및 지구화학적 트랩핑 메커니즘을 이용하여 CO₂가 표면으로부터 유출되는 것을 방지할 수

있다. 기후 변화에 관한 정부간 패널 (Intergovernmental Panel on Climate Change)에 의하면, 적절하게 선택되고, 설계되어 유지되는 지질학적 저장 장소의 경우, CO₂가 수백만년 동안 트랩핑될 수 있고, 그러한 장소는 주입된 CO₂의 99% 이상을 1,000년 이상 유지시킬 수 있을 것으로 평가된다.

[0152] 대양 저장에는 몇 가지 옵션이 제안된 바 있다: (i) 선박 또는 파이프라인에 의해 수심 1,000 m 이상의 깊이로 CO₂를 "용해 (dissolution)" 주입시켜, CO₂를 후속적으로 용해시키는 방안; (ii) 수심 3,000 m 이상의 해저에 CO₂를 직접 "레이크 (lake)" 침적시키는 방안, 이러한 깊이의 해저에서는 CO₂의 밀도가 물보다 높아져서 CO₂의 주변 환경으로의 용해를 지연시켜줄 "레이크"가 형성될 것으로 기대된다; (iii) CO₂를 중탄산염 (석회석을 이용한다)으로 전환시키는 방안; 및 (iv) 대양 해저에 이미 존재하는 고상 격자 수화물 중에 CO₂를 저장하거나 또는 성장 중인 보다 보다 고상의 격자에서 이용하는 방안.

[0153] 광물 저장의 경우에는, CO₂를 풍부하게 이용할수 있는 산화 금속과 발열 반응시켜 안정한 카보네이트를 생산한다. 이 과정은 자연적으로 수년에 걸쳐 발생하며 지표면의 석회석의 대부분이 이에 의해 생성된 것이다. 반응 속도는 예컨대, 고온 및/또는 고압에서 반응을 수행하거나, 또는 미네랄의 전처리에 의해 가속화할 수 있으나, 이 경우 부가적인 에너지가 요구될 수 있다.

[0154] 별법으로, 분리된 CO₂를 이용하여 탄화수소로 직접 또는 간접적으로 전환되는 생성물을 만들 수 있다. 탄화수소를 제조하는 한 가지 공지 방법은 CO₂와 H₂로부터 메탄올을 제조하는 공정이다. 물을 촉매적 또는 전기화학적 으로 해리시켜 산소와 수소 이온을 생성하는 방법 (여기서 수소 이온을 이용하여 CO₂를 탄화수소로 전환시킬 수 있다)은 기술 분야에도 잘 알려져 있다. CO₂가 2400°C로 가열되면, 이것은 일산화탄소와 산소로 갈라진다. 이어서 피셔-트롭쉬 공정을 이용하여 CO를 탄화수소로 전환시킨다. 이러한 공정에서는, CO가 발효 공정으로 되돌아 갈 수 있다. 예를 들어, 가스에 태양광을 포커싱할 수 있는 거울이 장치된 챔버를 이용함으로써 요구되는 온도를 달성할 수 있다.

[0155] 별법으로, 분리된 CO₂를 다른 발효반응(들)에 사용하여 생성물을 만들 수도 있다. 당업자들은 CO₂를 다른 생성물로 전환시키는 미생물 발효 반응의 예가 많이 있음을 잘 알 것이다. 예를 들어, CO₂는 메탄 생산 미생물을 이용한 혐기성 발효에 의해 메탄으로 전환될 수 있다. 이 과정 및 기타 관련된 발효과정의 예는 전술한 W02006/108532에 설명되어 있다. CO₂를 사용하여 생성물을 생산하는 발효 반응의 또 다른 예는 전술한 W02007/117157 및 W02008/115080에 제시되어 있다.

[0156] CO₂는 또한 합성가스 생산시 필요한 원료이기도 하다. CO₂는 메탄 소비를 줄이고 H₂:CO 비율을 향상/증가시키기 위해 리포머 (가스화기)에 공급될 수 있다. 따라서, 일 구체예에서, 분리된 CO₂의 적어도 일부분을 발효 공정에 통합된 가스화기 (gasifier)에 공급할 수도 있다.

[0157] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 분리된 CO₂는 콘크리트 시멘트와 같은 물질로 변환될 수도 있다. 산호가 그의 껍질과 산호초를 만들 때 산화에 의해 생성되는 해양 시멘트를 모방하는 반응에서, 마그네슘 및/또는 칼슘이 CO₂와 결합되어 카보네이트가 생산될 수 있다.

[0158] CO₂는 또한 광합성 반응에서 조류에 의해 쉽게 흡수되므로, 펄스트림으로부터 탄소를 포집하는데 이 반응이 이용될 수 있다. 조류는 CO₂와 태양광 존재 하에 급속하게 성장하므로 수확된 후 바이오디젤 및/또는 알코올과 같은 물질로 변환될 수 있다.

[0159] 별법으로, CO₂는 부가적인 분리 단계를 필요로 함이 없이 스트림으로부터 직접 포집될 수도 있다. 예를 들어, 특정 구체예에서, 스트림, 바람직하게는 CO₂를 함유하는 가스상 스트림을 제2 발효 공정을 통해 통과시킴으로써 CO₂를 다른 생성물로 전환시킬 수 있다.

[0160] 가스 분리

[0161] 본 발명의 특정 구체예에 따라, 가스 분리에 사용되는 공정은 극저온 분별, 분자체, 흡착, 압력 순환식 흡착 또는 흡수 등의 1 이상의 단계를 포함한다. 어느 공정을 이용하건, 가스 분리를 수행함으로써, 가스 스트림으로부터 H₂, O₂, CO₂ 및 CO 중 1 이상의 성분의 적어도 일부를 분리해 낼 수 있다. 이에 더하여 또는 이와 달리, 본 발명의 구체예에 따른 가스 분리를 이용함으로써 가스 스트림 (예컨대 N₂, O₂)으로부터 1 이상의 부분을 제거할 수 있으므로, 나머지 부분을 예컨대 바이오리액터에서 보다 효율적으로 이용하는 것이 가능하다.

[0162] 흡착은 고체나 액체의 표면에 가스, 액체 또는 용질이 축적되는 것이다. 흡착은 고체나 액체와 같은 하나의 물질이 액체나 가스와 같은 다른 물질에, 그 물질의 분자들 간의 미세한 포어나 공간을 통해 흡입되는 반응이다.

[0163] 압력 순환식 흡착 (PSA: pressure swing adsorption)은 고압의 압력 용기에 들어 있는 고정층 중의 적절한 흡착

제를 통한 흡착에 의하여, 가스에 수반되는 불순물들을 제거함으로써 가스를 정화시키는데 이용될 수 있는 단열 (adiabatic) 공정이다. 역방향 감압과 미리 회수된 생성물에 가까운 품질을 갖는 가스를 이용하여 저압에서 정화시킴으로써 흡착제를 재생한다. 생성물의 연속적인 흐름을 얻기 위해서는 적어도 하나의 흡착제는 가스 스트림 (예컨대 폐가스/배출 가스/바이오가스 스트림)을 수용하여 요구되는 순도의 생성물을 실질적으로 생산할 수 있도록, 바람직하게는 적어도 2종의 흡착제가 제공되는 것이 좋다. 이와 동시에, 후속되는 감압, 정화 및 흡착 압력으로의 재가압 단계들은 다른 흡착제(들)에 의해 실시된다. 당업자라면 흡착 및 제거할 불순물의 유형에 따라 공통의 흡착제를 쉽게 선택할 수 있을 것이다. 적절한 흡착제로는 제올라이트 분자체, 활성탄, 실리카 겔 또는 활성 알루미늄을 들 수 있다. 흡착제 층들을 쌓아 올림으로써, 흡착제 내용물을 몇개의 구별되는 대역으로 나눌 수 있다. 압력 순환식 흡착법에서는 가스상 및 흡착상의 조성, 압력, 온도, 및 유량과 같은 변수가 진자처럼 순환된다.

[0164] PSA를 이용하는 가스의 정화나 분리는 주변 분위기에 가까운 공급 가스 온도에서 일어나기 때문에, 제거하고자 하는 성분들이 선택적으로 흡착된다. 비슷한 주변 온도에서 흡착제가 재생될 수 있도록, 이상적으로는 흡착 반응이 충분히 가역적이어야 한다. PSA는 CO, CO₂ 및 H₂를 비롯한 가장 흔한 가스의 처리 및/또는 정화에 이용될 수 있다.

[0165] 순환식 흡착 기술은 Ruthven, Douglas M. 외, 1993 *Pressure Swing Adsorption*, John Wiley and Sons에 자세히 기술되어 있다.

[0166] 분자체는 크기가 정밀하고 균일한 미세한 포어들을 함유하는 물질로서 가스와 액체의 흡착제로서 사용된다. 포어를 통과할 정도로 충분히 작은 분자들은 흡착되는 반면 이보다 큰 분자들은 흡착되지 않는다. 분자체는 일반적인 필터와 유사하지만 분자 수준에서 작동한다. 분자체는 흔히 알루미늄실리케이트 미네랄, 점토, 다공성 유리, 미세다공성 차콜, 제올라이트, 활성탄, 또는 질소 및 물과 같은 작은 분자들이 확산할 수 있도록 개방 구조를 갖는 합성 화합물로 이루어진다. 분자체의 재생 방법으로는 압력 변화 (예컨대 산소 농도의 변화) 및 가열 그리고 담체 가스를 이용한 정화를 들 수 있다.

[0167] 예를 들면, 질소와 메탄과 같은 가스로부터 수소를 분리하거나, 수소를 회수하거나, 바이오가스로부터 메탄을 분리하거나, 또는 수증기, CO₂, H₂S 또는 휘발성 유기 액체를 제거하는데 막을 이용할 수 있다. 당업자가 본 발명의 개시내용으로부터 잘 이해할 수 있는 바와 같이 원하는 목적에 알맞게 다공성막과 비다공성막을 비롯한 여러 가지 막들을 선택할 수 있다. 예를 들어, 팔라듐막은 H₂만을 통과시킨다. 특정 구체예에서, CO₂는 CO₂ 투과막을 이용하여, 스트림으로부터 분리시킬 수 있다. 스트림으로부터 분리된 CO₂는 전술한 바와 같이, 가스화기와 같은 CO₂ 제거기에 통과시킬 수 있다.

[0168] 극저온 분별법은 가스 스트림을 압축시켜서 이를 증류에 의한 분리가 일어나기에 충분히 낮은 온도로 냉각시키는 단계를 포함한다. 예를 들어, CO₂를 제거하는데 이용될 수 있다. 특정 성분 (예컨대, 물)들은 극저온 분별 공정을 실시하기 전에 스트림으로부터 제거된다.

[0169] 가스상 스트림으로부터 산소를 제거하여 CO 및/또는 CO₂가 풍부한 혐기성 스트림을 생산하는데도 동일한 기술을 이용할 수 있다. 또한, 예컨대, 통성 호기성 미생물, 환원된 탄소 기질 및 미생물의 필수 영양소가 함유된 밀폐 발효기에 연소 배기가스를 통과시킴으로써 산소를 생물학적으로 제거할 수 있다. 통성 호기성 미생물은 산소를 소비하여 CO 및/또는 CO₂가 풍부한 혐기성 스트림을 만들어낼 수 있다.

[0170] 가스상 스트림으로부터 O₂를 분리 또는 제거하기 위한 또 다른 방법이 기술 분야에 잘 알려져 있다. 그러나, 산소는 쉽게 환원되고/환원되거나 열간 구리 또는 촉매 변환기의 사용에 의해 쉽게 제거될 수 있다.

[0171] 가스 분리 단계를 특정 가스 원료에 알맞게 적응시킴으로써 상업적으로 이용할 수 없었을 바이오전환 공정을 상업적으로 이용할 수 있게 만들 수 있다. 예를 들어, 자동차 배기 스트림으로부터 CO를 적절히 분리함으로써, 그 스트림으로부터 이용가능한 에너지를 얻을 수 있고 원치 않는 배출 가스는 저장시킬 수 있다. 본 발명의 한 가지 구체예에 따라, 가스상 기질은 CO 및 H₂를 함유하는 합성가스를 포함하며 가스 분리를 실시함으로써 스트림으로부터 수소를 제거 분리하고 이를 발효 공정 이외에서 연료로서 사용할 수 있다. CO는 발효 반응에 연료로서 사용될 수도 있다.

[0172] 간헐적 가스 스트림

[0173] 본 발명의 다양한 측면에 따라, 발효 기질은 산업 원료로부터 유래한다. 전형적으로는, 산업 원료로부터 유래된 기질은 가스상이며 이러한 가스의 조성 및/또는 압력은 다양할 수 있고, 어떤 경우에는 간헐적 특성일 수도 있다. 특정 구체예에서, 본 발명은, 특히 기질 공급이 간헐적이거나 비연속적인 특성인 경우, 발효를 위한 바이오

리액터에 가스상 기질의 공급을 개선시키거나 "원활화" 시키기 위한 수단을 제공한다. 가스상 기질 스트림의 연속성을 향상시키거나 "원활화(smoothing)"을 제공하는 공지의 모든 수단을 이용할 수 있다; 그러나, 본 발명의 특정 구체예는 간헐적 기질 스트림을 수용하여, 실질적으로 연속적인 기질 스트림을 바이오리액터에 전달하도록 맞춤화된 완충 수단을 적어도 하나 포함하는 공정 또는 장치를 포함한다.

[0174] 특정 구체예에서, 완충 수단은 간헐적 가스 스트림을 수용하도록 적응된 저장 탱크를 포함한다. 간헐적 스트림은 저장 탱크에 유입되기 전에 압축되고; 또는, 저장 탱크는 기질 스트림을 수용함에 따라 팽창되도록 설정될 수도 있다. 예컨대, 완충 저장 탱크는 가스상 기질을 수납하도록 뿔다 가라앉았다 할 수 있는 "플로팅 루프(floating roof)"를 구비할 수 있다. 플로팅 루프형 저장 탱크는 기술 분야에 공지이며, 가스 공급의 수요와 공급량의 잦은 변동에 부응하는데 이용되는 것들이 그것이다. 저장 탱크는 실질적으로 연속적인 기질 스트림을 발효 바이오리액터에 공급하도록 만들어질 수 있으며, 따라서 탱크로부터 나오는 스트림의 유속을 제어하는 수단을 포함할 수 있다.

[0175] 이러한 구체예에서는, 저장 탱크가 기질 저장소 역할을 한다. 그러나, 또 다른 구체예에서는, 완충 저장 탱크는 동일한 기능을 수행하는 다른 저장 형태에 의해 대체될 수 있다. 예컨대, 이러한 대체 형태에는 1 이상의 흡수, 흡착 및 압력 및/또는 온도 변화 (swings)를 포함할 수 있다. 이에 더하여 또는 이와 달리, 기질은 저장소 중의 액체에 용해되거나 또는 다공성 고체 물질과 같은 매트릭스 내에서, 사용전까지 잡혀있을 수 있다. 본 발명의 특정 구체예에서, 기질은 저장 탱크 중의 액체에 용해될 수 있고 필요시에는 용액 중 바이오리액터 내로 직접 전달될 수 있다.

[0176] 별법으로, 발효 액체용 영양 배지 위의 헤드스페이스가 간헐적 스트림의 완충 역할을 하도록, 바이오리액터 자체를 설정할 수도 있다. 예를 들어서, 이러한 장치는 가스상 기질 스트림을 압축하여 (이용가능한 경우) 이를 바이오리액터 내로 통과시키는 수단을 포함할 수 있다. 바이오리액터 내의 헤드스페이스의 압력은 기질이 추가로 공급될 경우 증가할 것이다. 이와 같이 기질은, 미생물 발효에 의한 생성물 전환을 위해 지속적으로 이용가능하게 된다.

[0177] 또 다른 구체예에서, 본 발명의 장치는 복수개의 간헐적 원료로부터 가스상 기질 스트림을 수용할 수 있도록 만들어질 수 있다. 이러한 장치는 바이오리액터에 실질적으로 연속적인 기질 스트림이 공급될 수 있도록, 여러개의 스트림을 한데 결합시키거나/스트림들을 스위치시키는 수단을 포함할 수 있다.

[0178] 발효 반응에 사용되는 미생물마다 대개, 허용가능한 온도 범위가 있는데, 이러한 온도 범위보다 높거나 낮은 온도에서는 반응 속도가 현저히 느려진다. 따라서, 장치는 냉각 수단을 포함할 수 있으며, 기질 스트림 이용성이 제한적일 때, 바이오리액터의 배지가 냉각되어 발효 반응의 속도를 늦춰서 기질에 대한 요구도를 감소시킬 수 있다. 이와 반대로, 기질 스트림의 이용능이 증가하면, 반응 속도를 증가시킬 수 있도록, 바이오리액터 내부 온도를 허용 온도 범위 상한까지 증가시킬 수 있다.

[0179] 이와 달리 또는 이와 별도로, 발효 장치에 미치는 피크 냉각 부하량을 감소시키기 위해, 냉각 로드를 균일화시키도록 냉각 수단을 설정할 수도 있다. 예컨대, 가스 유입 스트림 중의 열기 및/또는 소정 기간 (가스가 프로세싱 되는 동안) 중의 발효 발열량을 다스리는데 필요한 냉각 로드가 2 MW이라고 가정한다. 이 기간 동안 발효 탱크의 내용물을 일정 온도로 유지시키기 위해서는, 탱크 내부의 일정 온도를 유지시키도록 열을 이 속도로 제거하여야만 한다. 이와 반대로, 가스가 프로세싱 되지 않아서, 본질적으로 발열 반응이 중단되는 기간 동안에는, 냉각 부하는 제로가 된다. 따라서, 특히 대규모 산업적 응용시에는, 냉각 부하가 매우 높은 기간이 있게 마련인데, 이는 장치에 대하여 상당한 제약을 부과한다. 냉각 부하량을 평탄하게 함으로써, 최대 요구되는 냉각 속도를 감소시킨다. 따라서, 연속적인 (또는 더욱 연속적인) 기반으로, 소규모 냉각 장치로 작업하는 것이 가능하다.

[0180] 전술한 예에 나타난 변수들을 이용하되 가스가 프로세싱되거나 프로세싱되지 않는 기간이 동등하다고 하면, 발효 탱크로부터 열이 1MW로 지속적으로 제거될 수 있다. 이 조건에서는, 가스가 프로세싱될 때의 열 제거 속도가 열 유입/발생을 따라 가지 못해서, 발효 탱크 내의 온도가 상승하게 된다. 이 때는 가스 공급을 중단하고, 냉각을 계속해서, 발효 탱크 내부 온도를 떨어뜨린다. 이러한 방식으로, 작업 시간이 절반에 불과한 2MW 부하 규모의 장치 대신 1MW 연속 부하 규모의 냉각 장치라면 족하다. 그러나, 온도 상승 및 이어지는 온도 저하는 탱크 내부 온도가 미생물의 허용 범위 내로 유지되도록 하여야 한다. 따라서, 특정 구체예에 따라, 냉각 부하가 일정치는 않지만, "원활화"될 수 있으므로 해서, 그 변동폭이 보다 점진적이고/점진적이거나 보다 한정적일 수 있어서, 최대 냉각 부하량과 최소 냉각 부하량 간의 차이가 좁혀진다.

- [0181] 발효 원료로서의 산업 오프 가스
- [0182] 본 발명의 또 다른 측면에서는, 산업 폐가스를 적합화시키기 위한 스크러빙 또는 전처리 단계를 전혀 거치지 않거나, 최소한도만으로 처리하여, 산업 폐가스를 발효 반응에 이용한다.
- [0183] 폐가스는 여러 가지 산업 공정으로부터 나온 것일 수 있다. 본 발명은 고용량의 CO 함유 산업 플루 가스와 같은 가스상 기질로부터 에탄올을 생산하는 과정에 특히 적용될 수 있다. 이의 예로는 철금속 제품 제조, 비철금속 제품 제조, 석유 정제 공정, 석탄의 가스화, 바이오매스의 가스화, 전기력 생산, 카본 블랙 생산, 암모니아 생산, 메탄올 생산 및 코크스 제조를 들 수 있다. 본 발명의 특정 구체예에서, 폐가스는 제강 공정에서 발생한다. 예컨대, 당업자들에게는, 제강 공정의 여러 단계에서 발생하는 폐가스가 CO 및/또는 CO₂를 고농도로 함유한다는 것이 잘 알려져 있다. 특히, 예컨대 산소 전환기 (예컨대 BOF 또는 KOBM)와 같이, 여러 가지 제강법에서 강철의 탈탄시 발생하는 폐가스는 CO 함량이 높고 O₂ 함량은 낮아서 혐기성 일산화탄소 영양 발효에 적합한 기질이다.
- [0184] 강철의 탄화 과정에서 생성되는 폐가스는 필요에 따라 물에 통과시켜 입자 물질을 제거한 후 폐가스를 대기중으로 내보내기 위해 폐기물 스택 또는 플루로 통과된다. 일반적으로, 1 이상의 팬에 의해 가스들이 폐기물 스택 내로 보내진다.
- [0185] 본 발명의 특정 구체예에서, 강철의 탈탄이 일어나는 동안 생성된 폐가스의 적어도 일부는 적절한 연결관 수단에 의해 발효 장치로 보내진다. 예컨대, 폐가스의 적어도 일부를 발효 장치로 보내기 위해, 스틸 밀로부터의 폐가스 스택에 파이핑 수단 또는 기타 전달 수단을 연결할 수 있다. 여기서도, 1 이상의 팬을 이용하여 폐가스의 적어도 일부를 발효 장치로 보낼 수 있다. 본 발명의 특정 구체예에서, 연결관 수단은 강철의 탈탄시 생성되는 폐가스의 적어도 일부를 발효 장치로 제공하도록 만들어진 것이다. 바이오리액터로 가스를 주입하기 위한 수단 및 제어 방법은 본 발명이 속한 분야의 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0186] 스틸 밀은 실제로 연속적으로 강철과 이어서 폐가스를 생성하도록 만들어질 수 있지만, 이 방법의 특정 측면은 간헐적인 것일 수 있다. 일반적으로 강철의 탈탄은 수분에서 수시간 지속되는 बै치 공정이다. 따라서, 폐기물이 원하는 조성을 갖는 것으로 확인된 경우에는, 강철의 탈탄시 생성된 가스와 같은 폐가스의 적어도 일부를 발효 장치로 보내도록 연결관 수단을 만들어야 한다.
- [0187] 발효 과정에 사용되는 바이오리액터의 내용물의 pH는 필요에 따라 조절할 수 있다. 적절한 pH는 사용되는 영양 배지 및 미생물과 관련한 특정 발효 반응에 필요한 조건에 따라 달라질 것이며, 본 발명이 속한 기술 분야의 당업자에게 잘 알려져 있다. 바람직한 한 가지 구체예에서, 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)을 이용한 CO 함유 가스상 기질의 발효시, pH는 대략 5.5 내지 6.5 범위로, 가장 바람직하게는 약 5.5로 조정될 수 있다. 추가의 예로는 아세트산 생산용 무렐라 써모아세트리카 (*Moorella thermoacetica*)를 이용한 pH 5.5 내지 6.5, 부탄올 생산용 클로스트리듐 아세트부틸리쿰 (*Clostridium acetobutylicum*)을 이용한 pH 4.5 내지 6.5, 및 수소 생산용 카르복시도써무스 히드로게나포르만스 (*Carboxydotherrmus hygroenaformans*)을 이용한 pH 7을 들 수 있다. 당업자라면 요구되는 pH에서 바이오리액터를 유지하기 위한 적절한 수단을 알 것이다. 예를 들어, 발효 배지의 pH를 상승 또는 하강시키거나 원하는 pH를 유지시키기 위해, NaOH와 같은 수성 염기 및 H₂SO₄와 같은 수성 산을 사용할 수 있다.
- [0188] 본 발명의 또 다른 장점은, 폐가스를 발효 반응에 사용하기 전에, 폐가스에 대해 수행되는 스크러빙 및/또는 기타 처리 단계가 아예 없거나 또는 최소한의 단계만 있기 때문에, 이들 가스가, 적어도 부분적으로는 발효 반응의 원료로서 사용될 수도 있는, 산업 공정으로부터 나오는 부가적인 물질들을 함유한다는 것이다.
- [0189] 스트림의 혼합
- [0190] 전술한 바와 같이, 발효 반응의 효율, 알코올 생산 및/또는 전반적인 탄소 포집을 개선시키기 위해, 산업 페스트림을 1 이상의 다른 스트림과 한데 혼합하는 것이 요구될 수 있다. 본 발명의 몇몇 구체예에서는, 일산화탄소 영양 세균은 다음 식에 따라 CO를 에탄올로 전환시킨다:
- [0191] $6CO + 12H_2 + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4CO_2$
- [0192] 그러나, H₂ 존재 하에서는, 전반적으로 다음과 같이 전환이 일어난다:
- [0193] $6CO + 12H_2 + 3H_2O \rightarrow 3C_2H_5OH$
- [0194] 따라서, 산업 스트림이 CO는 고농도로 함유하는 반면, H₂는 전혀 또는 거의 함유하지 않을 경우, H₂를 함유하는 1 이상의 스트림을 CO를 함유하는 페스트림과 혼합시킨 후에, 이 혼합된 기질 스트림을 발효기에 공급하는 것이

바람직할 수 있다. 발효의 전반적인 효율, 알코올 생산성 및/또는 전반적인 탄소 포집은 혼합 스트림 내의 CO 및 H₂의 화학량론에 따라 달라질 것이다. 그러나, 특정 구체예에서, 혼합된 스트림은 CO와 H₂를 다음과 같은 물 비율, 즉: 20:1, 10:1, 5:1, 3:1, 2:1, 1:1 또는 1:2의 물 비율로 함유할 수도 있다.

[0195] 또한, 다른 발효 단계에서는 CO와 H₂를 이와 다른 비율로서 제공하는 것이 요구될 수도 있다. 예컨대, 비교적 H₂ 함량이 높은 기질 스트림 (예컨대 1:2 CO:H₂)을 미생물 성장의 착수 및/또는 성장 단계 중에 발효 단계 내로 공급할 수 있다. 그러나, 성장 단계가 느릴 경우, 즉 실질적으로 고정적인 미생물 밀도로 배양이 유지될 경우, CO 함량이 증가될 수 있다 (예컨대, 적어도 1:1 또는 2:1 이상, 여기서 H₂ 농도는 0과 같거나 0 보다 더 클 수 있다).

[0196] 스트림들을 한데 혼합하는 것은 CO를 함유하는 페스트림이 간헐적 특성인 경우 특히 더 유리할 수 있다. 예컨대, CO를 함유하는 간헐적 페스트림을 CO 및 임의로 H₂를 함유하는 실질적으로 연속적인 스트림과 혼합하여 발효기 내로 공급할 수 있다. 본 발명의 특정 구체예에서, 실질적으로 연속적인 스트림의 구성과 유속은 실질적으로 연속적인 구성과 발효기로의 유속을 갖는 기질 스트림의 공급을 유지하기 위해 간헐적 스트림에 따라 달라질 수 있다.

[0197] 원하는 구성을 달성하도록 2 이상의 스트림을 혼합하는 것은 모든 스트림의 유속을 변화시키는 것을 포함할 수 있고 또는 1 이상의 스트림은 일정하게 유지하는 한편 다른 스트림(들)은 기질 스트림이 목적하는 구성을 갖도록 '가꾸거나' 최적화되도록 다변화시킬 수 있다. 연속적으로 반응하는 스트림의 경우, 처리 (예컨대 완충 처리)가 전혀 또는 거의 필요치 않으며 발효기 내로 직접 제공할 수 있다. 그러나, 1종 이상이 간헐적으로 이용 가능하고/이용가능하거나 스트림이 연속적으로 이용가능하지만, 가변 속도로 이용 및/또는 생산되는 경우에는, 스트림을 완충 저장시킬 필요가 있을 수 있다.

[0198] 당업자라면 혼합 전에 여러 스트림들의 구성과 유속을 모니터링하는 것이 필요하리라는 것을 이해할 것이다. 혼합된 스트림의 구성을 제어하는 것은 목적하는 구성 또는 원하는 구성을 달성하기 위해 상기 성분 스트림의 비율을 변경시킴으로써 달성할 수 있다. 예컨대, 베이스 로드 가스 스트림은 주로 CO일 수 있는데, 특정한 H₂:CO 비율을 달성하기 위해, H₂를 고농도로 포함하는 두번째 가스 스트림을 혼합할 수 있을 것이다. 혼합 스트림의 구성과 유속은 공지 기술 수단을 이용하여 모니터링할 수 있다. 혼합 스트림의 유속은 혼합 수단과 독립적으로 제어될 수 있다; 그러나, 개별적인 성분 스트림이 배출되는 속도는 한계 내가 되도록 조절되어야 한다. 예컨대, 간헐적으로 생산되어 완충 저장소로부터 연속적으로 유도되는 스트림은 완충 저장 용량이 고갈되거나 용량을 다 채우지 않도록 하는 속도로 배출되어야 한다.

[0199] 혼합 시점에서, 개별적인 성분 가스는 일반적으로 소형 용기이거나 파이프 섹션인 혼합 챔버 내로 유입된다. 이러한 경우, 상기한 용기 또는 파이프에는 개별 성분들의 난류 (turbulence)를 촉진시켜서 이들을 신속히 균질화시키도록 배치된 배플과 같은 정전 혼합 장치가 제공될 수 있다.

[0200] 바이오리액터에 실질적으로 연속적인 스트림 공급을 유지하기 위해, 필요한 경우 혼합된 스트림의 완충 저장을 제공할 수 있다.

[0201] 성분 스트림의 구성과 유속을 모니터링하고 스트림의 혼합이 적절한 비율로 이루어지도록 제어하여, 요구되거나 소망되는 혼합을 달성할 수 있도록 만들어진 프로세서를 장치 내에 임의로 통합시킬 수 있다. 예컨대, 특정 성분들을 알코올 생산성 및/또는 전반적인 탄소 포집의 효율을 최적화시키기 위해 요망되거나 이용가능한 수단에 특정 성분들을 제공할 수 있다.

[0202] CO와 H₂를 특정 비율로 제공하는 것이 항상 가능하거나 경비면에서 효과적일 수는 없다. 따라서, 전술한 바와 같이 2 이상의 스트림을 한데 혼합하도록 만들어진 스트림은 이용가능한 원료들과의 비율을 최적화시키도록 만들어질 수 있다. 예컨대, H₂의 불충분한 공급이 이루어지는 경우, 장치는 알코올 생산 및/또는 전반적인 탄소 포집의 효율성 증대 및 스트림 최적화를 위해, 과량의 CO를 장치 밖으로 배출시키는 수단을 포함할 수 있다. 본 발명의 특정 구체예에서, 이 장치는 2 이상의 스트림의 유속과 구성을 연속적으로 모니터링하고, 이들을 한데 결합시켜 최적 구성을 갖는 하나로 결합된 기질 스트림을 생산하도록 만들어지며, 이 장치에는 퍼멘터에, 상기 최적화된 기질 스트림을 통과시키도록 하는 수단이 구비된다. 일산화탄소 영양 미생물을 사용하여 알코올을 생산하는 특정 구체예에서는 기질 스트림의 최적 구성은 H₂를 0% 이상 함유하고 CO:H₂를 약 1:2까지의 비율로 함유한다.

[0203] 비제한적인 예로서, 본 발명의 특정 구체예는 CO 원료로서 강철의 탈탄 과정에서 나온 컨버터 가스의 사용과 관련이 있다. 일반적으로, 이러한 스트림은 H₂를 전혀 또는 거의 함유하지 않기 때문에, 보다 바람직한 CO:H₂ 비율

을 얻기 위해서는 H₂를 포함하는 스트림을 CO를 함유하는 스트림과 결합시키는 것이 요구될 수 있다. H₂는 코크스 오븐의 스틸 밑에서 대규모로 종종 생산된다. 따라서, H₂를 함유하는 코크스 오븐으로부터 나오는 페스트림을 CO를 함유하는 컨버터 페스트림과 혼합하여, 목적하는 조성을 얻을 수 있다.

[0204] 이에 더하여, 또는 이와 달리, 가스화기를 제공하여 여러 가지 원료로부터 CO와 H₂를 생산할 수도 있다. 가스화기에 의해 생산된 스트림은 CO를 함유하는 스트림과 혼합되어 목적하는 조성을 달성할 수 있다. 당업자라면 특정한 CO:H₂ 비율을 달성하기 위해 가스화기의 조건을 조절할 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 또한, 가스화기를 증설하거나 감소시킴으로써 가스화기에 의해 생산된 CO 및 H₂를 함유하는 스트림의 유속을 증가 및 감소시킬 수 있다. 따라서, 알코올 생산성 및/또는 전반적인 탄소 포집을 증가시키기 위해, 가스화기로부터의 스트림을 CO를 함유하는 기질 스트림과 혼합하여 CO:H₂ 비율을 최적화시킬 수 있다. 또한, 가스화기를 증설하거나 감소시킴으로써 CO를 함유하는 간헐적인 스트림과 혼합될 수 있는, 유속과 조성이 변하는 스트림을 제공하여, 목적하는 조성을 갖는 실질적으로 연속적인 스트림을 얻을 수 있다.

[0205] CO를 함유하는 기질 스트림과 혼합될 수 있는 CO 및/또는 H₂의 기타 원료로는 천연 가스 및/또는 메탄과 같은 탄화수소류의 개질 및 메탄올의 개질을 들 수 있다.

[0206] *스크러버수의 첨가*

[0207] 본 발명에 따라, 생성물 생산 및 성장 효율을 증가시키기 위해 발효 반응에 스크러버수를 이용한다.

[0208] 스크러버수는 전술한 바와 같이 적절한 산업 원료로부터 얻을 수 있다. 본 발명의 특정 구체예에서, 스크러버수는 제강 공정시 발생하는 1종 이상의 배기 가스의 정화 공정으로부터 얻는다. 예를 들어, 스크러버수는 코크스 오븐, 용광로, 순산소로 및/또는 전기아크로로부터 나오는 오프 가스들을 정화시켜 얻을 수 있다.

[0209] 특정 구체예에서, 스크러버수는 (가스상) 발효 기질의 원료가 얻어지는 산업 공정과 동일한 산업 공정으로부터 얻을 수 있다; 예컨대 스크러버수와 기질 (CO를 함유하는 배기 가스) 두 가지 모두 동일한 스틸 밑로부터 유래할 수 있다.

[0210] 스크러버수는 산업 공정의 스크러빙 장치 또는 기구로부터 직접 얻어지는 상태 그대로 (raw form) 이용될 수 있다. 그러나, 스크러버수는 그 안에 들어있는 미립자 물질을 제거하거나 또는 적어도 감소시키기 위해 처리될 수 있다. 스크러버수의 처리 방법은 본 발명이 속한 분야의 당업자에게 잘 알려져 있다. 예를 들면, 스크러버수를 발효기 내로 도입하기 전에, 스크러버수를 여과, 원심분리하거나 또는 방지시킬 수 있다.

[0211] 전술한 바와 같이, 스크러버수의 pH는 사용 전에 조정할 수도 있다. 적절한 pH는 본 발명이 속한 기술 분야의 당업자에게 잘 알려져 있는 바와 같이, 사용된 미생물과 영양 배지와 관련하여, 특정 발효 반응에 요구되는 조건에 따라 달라질 수 있다. 한 가지 바람직한 구체예에서, 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)을 이용하여 CO를 함유하는 가스상 기질을 발효시키는데 있어서, pH를 약 5.5 내지 6.5, 가장 바람직하게는 약 5.5로 조정할 수 있다. 또 다른 예에서는 아세트산 생산을 위해 무렐라 서모아세티카 (*Moorella thermoacetica*)를 이용하여 pH 5.5 내지 6.5 에서 발효시키거나, 부탄올 생산을 위해 클로스트리듐 아세토부틸리쿰 (*Clostridium acetobutylicum*)을 이용, pH 4.5 내지 6.5에서 발효시킬 수도 있고, 수소생산을 위해 카르복시도써무스 하이그로게나포르만스 (*Carboxydotherrmus hygrogenaformans*)를 이용하여 pH 7에서 발효시킨다.

[0212] 스크러버수는 적절한 수단을 이용함으로써 발효 반응에 첨가될 수도 있다. 예컨대, 스크러버수는 스크러빙 장치로부터, 발효가 일어나거나, 일어날 예정인 바이오리액터 내로 직접 유입시킬 수 있다. 또는, 스크러빙 장치로부터 수집하여 적절한 챔버 내에 저장한 다음 이로부터 바이오리액터로 주입하거나, 또는 스크러빙 장치로부터 수집, 저장한 다음 수동으로 바이오리액터 내로 주입하여도 좋다. 바이오리액터에 스크러버수를 첨가하는 것은 연속적일 수 있고, 또는 스크러버수를 발효 반응의 특정 시점에서 첨가할 수도 있으며 또는, 필요와 환경에 따라 다른 방식으로 첨가할 수도 있다.

[0213] 본 발명의 한 가지 구체예에서, 스크러버수는 발효 반응에 사용될 영양 배지와 혼합된 다음 전술한 수단에 의해 바이오리액터 내로 첨가된다. 따라서, 본 발명은 스크러버수와 적절한 영양 배지와 혼합물을 함유하는 조성물을 제공한다. 본 발명이 속한 분야의 당업자라면 미생물 발효에 사용할 적절한 영양 배지에 대해 잘 알것이다. 예컨대, 이러한 배지에는 질소원, 포스페이트원, 칼륨원, 소듐원, 황원, 각종 금속 이온, 비타민 B 등이 함유된다. 예시적인 배지는 후술하는 "실시예"란에 설명되어 있다.

[0214] 스크러버수는 영양 배지 대 스크러버수 비율 약 1:9까지의 비율로 혼합 사용된다. 본 발명의 바람직한 구체예에

서, 스크러버수는 영양 배지 대 스크러버수의 비율 약 1:1의 비율로 사용된다.

[0215] 설명된 바와 같이, 특정 공정으로부터 얻어지는 스크러버수는 특정 미생물에 유독하거나 해로운 성분들을 함유할 수도 있다. 따라서, 본 발명은 전처리 공정을 전적으로 배제하는 것은 아니지만, 단지 이러한 부가 공정은 가능한 최소화시키도록 한다. 이와 달리 또는 이에 더하여, 바이오리액터 중 스크러버수의 함량 비율은 잠재적으로 유독하거나 해로운 성분들이 허용 농도 미만으로 유지되도록 제어할 수 있다.

[0216] 1차 공급원료로서의 스크러버수

[0217] 본 발명의 또 다른 구체예에서는, 공급 원료로서 스크러버수만을 이용하여 발효 반응을 수행한다. 달리 말해서, 스크러버수를 발효 반응의 1차 탄소원으로서 사용한다. 이 구체예에서는, 실제로 전술한 바와 같이 발효 반응이 수행될 수 있지만, CO 함유 가스를 제공하거나 포집할 필요가 없고 또는 다른 대체 탄소원을 제공할 필요도 없다.

[0218] 스크러버수는 전술한 바와 같이 발효가 일어나게 될 바이오리액터 내로 주입될 수 있다. 한 가지 구체예에서는, 발효 반응의 최적 조건을 유지하기 위해 적절한 속도로, 스크러빙 장치 또는 기구로부터 바이오리액터 내로 직접 그리고 연속적으로 스크러버수를 주입한다.

[0219] 관련 구체예에서는, 스크러버수를 저장한 다음, 다른 공급원료 또는 기질을 이용할 수 없게 될 때 스크러버수를 바이오리액터에 공급한다. 예컨대, 특정 제강 공정에서 발생된 배출 가스는 일정하지 않고 간헐적이다. 이러한 가스들이 발효 반응에 주입되는데 이용할 수 없게 될 경우, 반응의 전반적인 효율을 증가시키고 알코올 생산성을 유지하기 위해 바이오리액터에 스크러버수를 주입한다. 스크러버수를 발효 배지에 보강하여 바이오리액터에 공급하는 이러한 공정은 세포 체류 장치 (예컨대 교차 유동막 여과, 연속 원심분리 또는 고정형 셀 장치)을 이용하여 실시할 수 있다. 이 구체예에서, 스크러버수와 발효 배지와 혼합물을 반응기 내부부를 통과하여 흘러서, 세균에 영양분을 공급하게 된다. 이 장치의 한 가지 장점은 스크러버수가 용해된 일산화탄소를 높은 수준으로 함유한다는 점이다. 발효를 위한 가스상 기질의 사용과 관련된 주요 공정 작업 비용은 가스상으로부터 액체상으로, CO 가스의 대량 전달을 위한 장비의 구입과 작동과 관련한 것이므로, CO를 이미 함유하는 액상 스트림을 사용하면 이 경비가 크게 감소된다.

[0220] 일반 사항

[0221] 예시를 위해 본 발명의 구체예들을 설명하였다. 그러나, 어떤 구체예에서 필요한 특정 단계나 공정들은 다른 구체예에서는 필요하지 않을 수도 있음을 인지하여야 한다. 이와 반대로, 특정 구체예의 설명에 포함된 단계 또는 공정들은, 이들이 특히 언급되지 않은 구체예에 임의로 유리하게 이용될 수도 있다.

[0222] 공지 수단에 의해 장치(들)을 통해 또는 장치 외부로 이동할 수 있는 여러 종류의 스트림을 참조로 하여 본 발명을 광의로 설명하였는데, 어떤 구체예에서는, 기질 및/또는 배출 스트림이 가스상일 수 있다. 당업자라면 장치를 통해 스트림을 수용하거나 전달시키도록 설정된, 적절한 연결관 수단 등을 이용함으로써 특정한 단계들을 서로 커플링시킬 수 있음을 이해할 것이다. 스트림들을 특정 단계로 전달하는 것을 용이하게 하기 위하여 펌프나 컴프레서가 제공될 수도 있다.

[0223] 또한, 컴프레서를 사용하여 1 이상의 단계, 예컨대 바이오리액터에 공급되는 가스의 압력을 증가시킬 수 있다. 전술한 바와 같이, 바이오리액터 내부의 가스 압력은 그 내부에서 수행되는 발효 반응의 효율에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 발효 효율을 개선시키도록 압력을 조절해야 한다. 일상적인 반응에 적절한 압력은 기술 분야에 잘 알려져 있다.

[0224] 이에 더하여, 본 발명의 장치 또는 공정은, 공정의 전반적인 효율을 증가시키기 위한 다른 변수들을 조절 및/또는 제어하기 위한 수단을 임의로 포함할 수도 있다. 공정의 특정 변수를 조절 및/또는 제어하기 위하여 장치 내에 1 이상의 프로세서를 통합시킬 수 있다. 예컨대 기질 및/또는 배출 스트림(들)의 조성을 모니터링하기 위한 측정 수단이 특정 구체예에 포함될 수 있다. 이에 더하여, 특정 구체예는, 만일 측정 수단에 의해, 그 스트림이 특정 단계에 적합한 조성을 갖는 것으로 결정될 경우, 특정 장치 내의 특정 단계 또는 요소로의 기질 스트림(들)의 전달을 조절하는 수단을 포함할 수 있다. 예컨대, 가스상 기질 스트림이 발효 단계에 해로울 수 있는 O₂를 높은 농도로 함유하거나 CO를 낮은 농도로 함유하는 경우, 그 기질 스트림은 바이오리액터로부터 배출되도록 할 수 있다. 본 발명의 특정 구체예에서, 이 장치는 기질 스트림의 목적 장소 및/또는 유속을 모니터링 및 제어하기 위한 수단을 포함하는데, 이에 따라, 목적하는 조성 또는 적합한 조성을 갖는 스트림을 특정 단계로 전달할 수 있다.

- [0225] 이에 더하여, 공정 중 1 이상의 단계에 앞서 또는 1 이상의 단계 동안에 특정 장치 성분 또는 기질 스트림(들)을 가열 또는 냉각할 필요가 있을 수 있다. 이러한 경우에는, 공지의 가열 또는 냉각 수단을 이용할 수 있다. 예를 들면, 기질 스트림을 가열 또는 냉각시키기 위해 열교환기를 사용할 수 있다.
- [0226] 또한, 이 장치는 특정 단계의 작업능 또는 효율을 개선시키기 위해 1 이상의 전처리/후처리 단계를 포함할 수도 있다. 예컨대, 전처리 단계는 입자상 물질 및/또는 장쇄 탄화수소나 타르를 가스상 기질 스트림으로부터 제거하기 위한 수단을 포함할 수 있다. 행될 수 있는 기타 전처리 또는 후처리 공정에는, 특정 단계, 예컨대, 바이오리액터 생산 단계로부터 목적 생성물(들)을 분리하는 것이 포함된다 (예컨대 증류에 의한 에탄올 제거).
- [0227] 본 발명의 장치의 다양한 구체예가 첨부된 도면에 설명되어 있다. 도 1-13에 설명된 또 다른 구체예들은 공통적인 특징들을 가지며, 주어진 도면들에서는 동일하거나 유사한 특성을 나타내는데 동일한 참조 번호가 사용되었다. 도 2 내지 13의 유일한 새로운 특징 (도 1과 비교해서)만을 설명하였으며, 따라서, 이들 도면은 도 1에 관한 설명과 관련지어 이해하여야 한다.
- [0228] 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 장치 101의 도식적인 설명도이다. 인풋 기질 스트림 1은 적절한 연결관을 경유해서 장치 101로 유입된다. 인풋 기질 스트림 1은 CO와 임의로 CO₂를 포함하며, 특정 구체예에서, 이 기질 스트림은 순산소로에서 강철의 탄화시 발생되는 것과 같은, 산업 공정으로부터 나오는 폐가스 스트림이다. 가스 스트림 1 내의 성분들의 농도는 크게 변동할 수 있다. 스트림 1이 목적하는 조성을 갖지 않는 것으로 측정된 경우, 스트림 1을 다른 곳 (스트림 3으로 표시됨)으로 유출시키기 위해, 임의 선택적인 밸브 2가 포함될 수 있다. 예컨대, 스트림 1로부터 CO를 얻으려 할 경우, 스트림 1에 대해 최소 CO함량을 할당함으로써, 만일 그 최소 CO함량이 만족되지 않을 경우에는, 장치 101의 추가 프로세싱으로부터 그 스트림을 배제시킨다. 이러한 역치를 설정함으로써, 비경제적이거나 실행불능한 스트림 가공을 회피할 수 있다. 가스가 원하는 조성을 갖는지 여부를 결정하기 위해 공지 수단을 이용할 수 있다. 또한, "원하는 (목적하는) 조성"이라 함은 스트림 1에 포함되기를 원하는 물질 뿐만 아니라, 원치않는 성분들도 의미하는 것이다. 예컨대, 스트림 1은 특정 오염성분이 스트림 1에 존재하는 경우 유출시킬 수 있다.
- [0229] 당업자가 익히 이해하는 바와 같이, 밸브 2는 장치 101의 다른 곳에 설치하여도 좋다. 예컨대, 이 밸브는 바이오리액터 5에 의해 가공된 후에 위치될 수도 있다.
- [0230] 만일 스트림 1이 원하는 조성을 갖는 것으로 확인되면, 임의의 전처리 장치 4를 통과하게 된다. 전처리 장치 4는 스트림의 예컨대 오염물질이나 기타 원치 않는 성분 또는 요소들의 농도 및 온도와 같은 다양한 측면을 제어하는데 이용될 수 있다. 이는 또한 스트림에 성분들을 추가하는데도 이용될 수 있다. 이것은 가스 스트림 1의 특정 원료 및/또는 특정 발효 반응 및/또는 선택된 미생물에 따라 달라진다.
- [0231] 전처리 장치 4는 장치 101의 다른 위치에 설치될 수도 있고, 생략되어도 좋으며, 또는 장치 101의 여러 위치에 복수개의 전처리 장치 4를 제공할 수도 있다. 이것은 가스 스트림 1의 특정 원료 및/또는 특정 발효 반응 및/또는 선택된 미생물에 따라 달라진다. 예컨대, CO₂ 제거기 8의 상류에 부가적인 전처리 장치(들)를 제공함으로써, CO₂ 제거기 8에 유입되는 스트림의 특성들을 제어할 수 있다.
- [0232] 임의의 전처리 후, 스트림은 공지 전달 수단에 의해 바이오리액터 5를 통과할 수 있다. 예컨대, 1 이상의 팬 및/또는 펌프를 이용하여 스트림으로 하여금 장치를 통과하도록 할 수 있다. 바이오리액터 5는 생성물 생산을 위하여 원하는 발효 반응을 수행하도록 설정된다. 특정 구체예에서, 바이오리액터 5는 1종 이상의 산 및/또는 1종 이상의 알코올을 생산하도록, CO를 함유하는 기질을 가공하도록 설정된다. 특정 구체예에서, 바이오리액터 5는 에탄올 및/또는 부탄올 생산에 사용된다. 바이오리액터 5는 두개 이상의 탱크를 포함할 수 있는데, 이들 각각의 탱크는 1 이상의 공통 단계를 포함할 수 있는 서로 다른 발효 공정에 대한 다른 반응들을 비롯하여, 특정 발효 공정 및/또는 상이한 반응에서, 동일한 반응 및/또는 상이한 단계들을 수행하도록 설정된 것이다.
- [0233] 바이오리액터 5에는 실시하고자 하는 특정 발효 반응에 사용되는 미생물에 의해 허용되는 한계 범위 이내로 온도를 제어하도록 하는 냉각 수단이 구비될 수 있다.
- [0234] 바이오리액터 5에서 생산되는 생성물은 기술 분야에 잘 알려진 회수 방법에 의해 회수될 수 있다. 그러나, 본 발명의 몇몇 구체예에서, 생성물의 적어도 일부는 CO₂ 및 임의로 전환되지 않은 CO와 같은 성분들을 함유하며 스트림 7에 섞여 바이오리액터 5로부터 빠져나갈 수 있다. 이러한 스트림은 실질적으로 생성물이 없는 스트림 7이 CO₂ 제거기 8을 통과하기에 앞서서, 생성물 제거기 6에서 임의 처리되어 여하한 생성물을 제거시킬 수 있다.
- [0235] CO₂ 제거기 8은 스트림 7을 수용하도록 설정되는데, 여기서, 스트림 7 중에 존재하는 CO₂의 적어도 일부는 그로

부터 제거되어, 잔류 페스트림 9가 남는다. 특정 구체예에서, CO₂ 제거기 8은 스트림 7로부터 CO₂ 성분의 적어도 일부를 분리하도록 설정되며 분리된 CO₂를 포집 및/또는 이를 추가 사용 또는 저장에 적합한 생성물로 전환시키도록 만들어진다. 별법으로, CO₂ 제거기 8은 스트림 7로부터 CO₂를 직접 포집 및/또는 이를 생성물로 전환시키도록 설정될 수도 있다.

[0236] 바이오리액터 5가 복수개의 단계 또는 분리 탱크를 포함하는 경우, 이들 단계의 적어도 일부 서브세트로부터 나오는 스트림은 CO₂ 제거기 8에 의해 수용될 수 있다. 또한, 동일한 스트림이 복수 단계의 CO₂ 제거 단계를 수행하도록, 또는 같거나 다른 제거 단계를 여러 가지 발효 단계 또는 탱크로부터의 스트림에 대해 실시하도록, 두 개 이상의 하류 CO₂ 제거기 8이 제공될 수 있다.

[0237] 도 2에 도시된 또 다른 구체예에 따라, CO₂ 제거기 8은 바이오리액터 5의 상류에 위치한다 (참조: 도 1에서는 하류에 위치함). 따라서, 도 2의 구체예에서, CO₂ 제거기 8은 CO₂가 바이오리액터 5를 통과하기 전에, 기질 스트림으로부터 CO₂를 포집하는데 이용될 수 있다. CO₂를 효과적으로 및/또는 효율적으로 포집하기에 CO₂ 함량이 너무 낮은 것으로 확인될 경우, 임의의 밸브 2는, 그 스트림이 바이오리액터에 직접 통과되도록 설정시킬 수 있다. 별법으로, 예컨대 스트림이 CO₂ 제거 또는 발효에 부적절한 상황에서는, 장치로부터 스트림 3을 유출시킬 수 있다.

[0238] 도 3의 구체예에서는, CO₂ 제거기 8이 바이오리액터 5의 하류에 제공되며 생성물을 얻기 위한 추가 발효를 할 만큼 스트림 9에 충분한 CO가 잔류한다고 확인된 경우, 스트림 9를 바이오리액터 5로 직접 반송시키도록 밸브 10이 설정된다. 그러나, 스트림의 CO 함량이 소망되는 수준 미만인 것으로 확인된 경우, 스트림을 다른 곳 (스트림 11로 표시됨)으로 보낼 수 있다. 도 3의 구체예는 도 1의 구체예와 도 2의 구체예의 두 가지 모두의 장점을 한꺼번에 제공해준다.

[0239] 도 4는 본 발명의 또 다른 구체예에 따른 장치 104를 나타낸 도면이다. 인풋 가스 스트림 1은 적절한 연결관을 경유하여 장치 104로 유입된다. 인풋 가스 스트림 1은 순산소에서의 강철의 탄화 과정에서 방출되는 것과 같은 산업 공정으로부터 나오는 폐가스 스트림일 수 있다. 인풋 가스 스트림 1은 적어도 1종의 탄소 기반 가스를 포함하는 것이 바람직하다. 특정 구체예에서, 스트림 1은 CO 및/또는 CO₂를 함유한다. 가스 스트림 1 중의 성분들의 농도는 크게 변동할 수 있다. 스트림 1이 목적하는 조성을 갖지 않는 것으로 측정된 경우, 스트림 1을 다른 곳으로 유출시키기 위해, 임의 선택적인 밸브 2가 포함될 수 있다 (스트림 3으로 표시됨). 예컨대, 스트림 1로부터 CO를 얻으려 할 경우, 스트림 1에 대해 최소 CO함량을 할당함으로써, 만일 그 최소 CO 함량이 만족되지 않을 경우에는, 장치 104의 추가 프로세싱으로부터 그 스트림을 배제시킨다. 이러한 역치를 설정함으로써, 비경제적이거나 실행불능한 스트림 가공을 회피할 수 있다. 가스가 원하는 조성을 갖는지 여부를 결정하기 위해 공지 수단을 이용할 수 있다. 또한, "원하는 (목적하는) 조성"이라 함은 스트림 1에 포함되기를 원하는 물질 뿐만 아니라, 원치않는 성분들도 의미하는 것이다. 예컨대, 스트림 1은 특정 오염성분이 스트림 1에 존재하는 경우 유출시킬 수 있다.

[0240] 당업자가 익히 이해하는 바와 같이, 밸브 2는 장치 104의 다른 곳에 설치하여도 좋다. 예컨대, 이 밸브는 가스 분리기 13에 의해 가공된 후에 위치될 수도 있다.

[0241] 만일 스트림 1이 원하는 조성을 갖는 것으로 확인되면, 가스 분리기 13을 통과하게 된다. 가스 스트림 1의 적어도 제1 성분이 그로부터 분리되어, 잔류 성분이 남는다. 적어도 제1 성분 또는 잔류 성분 중 한쪽이 스트림 12로서 유출되고 다른 한쪽은 임의의 전처리 장치 4 및 바이오리액터 5를 통과하게 된다. 따라서, 발효 반응에 공급될 가스 스트림에 CO가 요구되는 경우, CO는 스트림의 잔부로부터 분리될 수 있고, CO (또는 CO가 풍부한 스트림)만이 바이오리액터 5를 통과하게 된다. 별법으로, 스트림의 1종 이상의 성분 (예컨대, O₂ 및/또는 H₂)를 분리하여 적어도 부분적으로 제거하고, 스트림의 나머지 부분은 바이오리액터 5를 통과하게 할 수도 있다.

[0242] 본 발명이 속한 기술 분야의 당업자라면 본 발명의 설명으로부터, 가스 분리기 13이 1 이상의 복수개의 단계 또는 분리 유닛을 포함할 수 있고, 각 단계에서 1종 이상의 가스가 분리될 수 있음을 이해할 것이다.

[0243] 가스 분리를 위한 추가의 공정 및 배치에 관한 설명을 이하에 설명한다.

[0244] 전술한 바와 같이, 전처리 장치 4는 장치 104의 다른 위치에 설치될 수도 있고, 생략되어도 좋으며, 또는 장치 104의 여러 위치에 복수개의 전처리 장치 4를 제공할 수도 있다. 전처리 장치 4의 사용은 가스 스트림 1의 특정 원료 및/또는 특정 발효 반응 및/또는 선택된 미생물에 따라 달라진다.

[0245] 바이오리액터 5는 원하는 발효 반응을 수행하도록 설정된다. 특정 구체예에서, 바이오리액터 5는 1종 이상의 산 및/또는 1종 이상의 알코올을 생산하도록, CO를 함유하는 기질을 가공하도록 설정된다. 특정 구체예에서, 바이

오리액터 5는 에탄올 및/또는 부탄올 생산에 사용된다. 바이오리액터 5는 두개 이상의 탱크를 포함할 수 있는데, 이들 각각의 탱크는 1 이상의 공통 단계를 포함할 수 있는 서로 다른 발효 공정에 대한 다른 반응들을 비롯하여, 특정 발효 공정 및/또는 상이한 반응에서, 동일한 반응 및/또는 상이한 단계들을 수행하도록 설정된 것이다.

[0246] 바이오리액터 5에는 실시하고자 하는 특정 발효 반응에 사용되는 미생물에 의해 허용되는 한계 범위 이내로 온도를 제어하도록 하는 냉각 수단이 구비될 수 있다.

[0247] 도 5의 또 다른 구체예에서는, 가스 분리기 13이 바이오리액터 5의 하류에 위치한다 (참조: 도 4에서는 하류에 위치함). 따라서, 도 5의 구체예에서, 가스 분리기 13은 바이오리액터 5의 발효 반응에 의해 생성된 가스들의 1종 이상의 성분들을 분리하는데 이용되고/이용되거나, 바이오리액터 5로 주입되었으나 사용되지는 않은 가스들을 분리하는데 이용될 수 있다. 바이오리액터 5가 복수개의 단계 또는 분리 탱크를 포함하는 경우, 이들 단계의 적어도 하나의 서브세트로부터 나온 가스들을 가스 분리기 13에 의해 수용할 수 있다. 또한, 두개 이상의 가스 분리기 13을 하류에 제공함으로써, 동일한 가스 스트림이 복수회 분리되거나 또는 여러 가지 발효 단계 또는 탱크로부터의 가스 스트림에 대해 동일하거나 상이한 분리를 실시할 수 있다.

[0248] 도 6의 구체예에서는, 가스 분리기 13이 바이오리액터 5의 상류와 하류에 제공되어 있으며 도 4의 구체예와 도 5의 구체예의 장점을 모두 구비한다.

[0249] 바이오리액터 5의 상류에 펌프 또는 컴프레서 (도시하지 않음)이 제공되어 바이오리액터 5 내의 가스 압력이 증가된다. 전술한 바와 같이, 바이오리액터 내의 가스 압력은 바이오리액터 내부에서 수행되는 발효 반응의 효율에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 발효 반응의 효율을 개선시키기 위해 압력을 조절할 수 있다. 이러한 공통적인 반응들에 적합한 압력은 기술 분야에 공지이다.

[0250] 가스 스트림 1은 서로 다른 여러 가지 복수개의 스트림을 포함할 수 있다. 별도의 프로세싱 성분들이 여러 가지 스트림에 제공될 수 있으며, 이러한 성분들 중 하나의 서브세트만이 공통적일 수 있다. 예컨대, 제1 스트림은 제1 가스 분리기에 의해, 제2 스트림은 제2 분리기에 의해 수용될 수 있다. 이어서, 제1 및 제2 분리기 두 가지 모두로부터의 아웃풋은 공통의 바이오리액터를 통과할 수 있다. 본 발명의 범위에는 다른 수준의 공통성 또는 상이성이 포함된다.

[0251] 도 7은 본 발명의 구체예에 따른 장치 107을 도식적으로 나타낸 도면이다. 폐가스 스트림 14는 산업 공정 (예컨대 BOF 중 강철의 탄화)으로부터 적절한 연결관을 경유하여 장치 107에 유입된다. 스트림 14는 점선으로 표시된 바와 같이 간헐적 특성을 갖는다. 스트림 14는 일정하게 공급된다는 점에서는 일정한 스트림이지만, 스트림 중의 특정 가스들의 내용물은 경시적으로 변할 수 있다. 예컨대, 스트림 14 중의 CO는 시간이 지남에 따라 그 농도가 높아지거나 낮아질 수 있다. 스트림 14가 지속적으로 생산되건 또는 간헐적으로 생산되건 관계없이, 목적하는 가스 농도가 너무 낮은 기간에는, 발효 반응 (또는 원치 않는 가스 (예컨대, O₂)의 수준이 너무 높은 경우)을 보조하기 위하여, 밸브 2가 스트림 14를 대기를 비롯한 다른 곳으로 (스트림 3으로 표시됨) 보낸다. 스트림 14가 목적 농도로 목적하는 가스를 포함하는 때에는, 밸브 2가 결과적인 스트림 15를 완충 저장 탱크 16으로 통과시킨다. 스트림 15는 또한 간헐적 특성을 갖는 것일 수 있기 때문에, 점선으로 표시된다.

[0252] 완충 저장 탱크 16은 전처리 장치 4에서 가스를 전처리한 후 바이오리액터 5 내로 가스를 주입하는 저장소 역할을 한다. 전처리 장치 4는 가스 스트림 14의 특정 원료 및/또는 특정 발효 반응 및/또는 그에 따라 선택된 미생물에 따라 장치 1 내부의 다른 곳에 위치할 수도 있고 생략되어도 좋다.

[0253] 완충 저장 탱크 16은 가스의 일정한 스트림 17을 방출하는 것이 바람직하고, 이것은 전처리 장치 4를 통과한 다음 일정한 스트림 18로서 바이오리액터 5를 통과한다. 스트림 17과 18은 이들의 실질적으로 지속적인 특성을 나타내기 위해 실선으로 표시하였다. 가스는 완충 저장 탱크 16에서 압축되어 이에 필요한 공간을 줄여줄 수 있다. 밸브 (도시하지 않음) 또는 기타 수단을 이용하여 완충 저장 탱크 16으로부터 가스의 유속을 고정시키는데 이용될 수 있다. 유속은 일정한 것이 바람직하고 완충 저장 탱크 16에 항상 가스가 공급되어 가스가 고갈되지 않도록 선택되는 것이 좋다. 한 가지 구체예에 따라, 제어 수단 (도시하지 않음)은 밸브를 제어하여 가스 함유량에 따라 가스 15의 유속을 변화시킬 수 있다. 더욱 구체적으로는, 완충 저장 탱크 16에 저장된 가스가 소정 수준 미만으로 떨어지면, 완충 저장 탱크 16으로부터의 가스의 유속이 저하되어, 완충 저장 탱크 16으로부터의 가스의 유속이 감소될 수 있기 때문에, 최저 수준의 가스가 바이오리액터 5를 통과하지 않고, 바이오리액터 5 내부의 미생물에 대해 개선된 조건을 제공함으로써 바이오리액터 5의 생산성에 미치는 영향을 적어도 완화시킬 수 있는 감소된 수준이 제공된다.

- [0254] 따라서, 스트림 14의 간헐적 특성은 도 7의 구체예에서, 저장 탱크 16의 가스를 완충시킴으로써 완화된다.
- [0255] 당업자들은 본 발명의 기재 내용으로부터, 완충 저장 탱크 16이 발효 과정의 폐가스를 제거하기 위한 배출구를 포함하는 것이 바람직하다는 것을 이해할 것이다. 바이오리액터 5는 또한 미생물의 허용 한계 내에서 온도를 제어하기 위한 냉각 수단을 구비할 수도 있다.
- [0256] 장치 107의 또 다른 구체예에 따라, 완충 저장 탱크 16은 동일 또는 유사한 기능을 수행하는 다른 저장 형태에 의해 대체된다. 여기에는 1 이상의 흡수, 흡착 및 압력 및/또는 온도 변화 (swings)가 포함된다. 한 가지 구체예에서, 가스는 바이오리액터 5에 유입되는 용액과 함께 저장된다. 이러한 배치는 바이오리액터 5 내에서의 처리 시간을 단축시켜 줄 수 있는데 이는 요구되는 가스가 바이오리액터 5에 도달하기 전에 이미 용해되어 있기 때문이다.
- [0257] 도 8에 도시된 배치에서는, 완충 저장 탱크 16은 점선으로 표시된 바와 같이 임의의 선택적이다. 완충 저장 탱크 16이 생략된 구체예에서, 스트림 14는 이용가능할 때와, 허용 가능한 조성을 가질 때, 바이오리액터 5를 통과하여, 그 결과 스트림 19 및 20은 간헐적 특성을 갖게 된다. 전술한 바와 같이, 특정한 미생물이나 공정에서는 이것이 이상적이지 않을 수 있다. 완충 저장 탱크 16이 포함될 경우, 스트림 15의 일부가 상기 탱크로 유입될 수 있어서, 스트림 15가 이용가능한 경우, 가스는 바이오리액터 5와 완충 저장 탱크 16의 두개 모두를 통과한다. 완충 저장 탱크 16을 통과한 가스는 스트림 15를 이용할 수 없을 때까지 저장될 수 있다. 이어서 적어도 소량의 가스 스트림이 완충 저장 탱크 16으로부터 바이오리액터 5를 통과할 수 있다.
- [0258] 당업자라면, 산업 공정으로부터 나오는 폐가스 스트림 14가 고온일 수 있음을 이해할 것이다. 미생물에게 허용되는 온도 범위는 다양하지만 에탄올과 같은 알코올 생산에 일반적으로 사용되는 혐기성 세균의 경우에는 대략 30℃ 내지 50℃ 정도이다. 가스 스트림 14는 바이오리액터 5의 내부 온도를 상승시킬 수 있는데, 이는 발효 공정의 발열 특성에 의해 악화되어, 이로 인해, 장치 내에 냉각 수단을 포함시킬 필요가 생길 수 있다. 한 가지 구체예에서, 바이오리액터 5의 냉각 수단을 설정할 때 스트림 14의 간헐적 특성을 고려해야 한다. 더욱 구체적으로, 스트림 14가 이용가능하지 않거나, 또는 목적 조성을 갖지 않는 기간에는, 바이오리액터 5의 내부 온도가 사용된 미생물의 허용 온도 범위 하한 (예컨대 30℃ 정도까지) 까지 내려갈 수도 있다. 이렇게 되면, 목적 조성을 갖는 가스 스트림 14가 이용가능하고, 바이오리액터 5 내부의 온도 상승이 허용되기 때문에, 가스가 바이오리액터 5에 주입될 때 냉각 수단의 필요성이 줄어들 수 있다. 따라서, 에탄올과 같은 알코올을 생산하는데 일반적으로 사용되는 혐기성 세균의 경우, 바이오리액터 5 내부 온도는 50℃에 달할 수도 있다. 한 가지 구체예에서, 바이오리액터 5의 온도가 허용가능한 최고 온도에 도달할 경우, 가스 스트림 14는 설사 목적 조성을 갖는다고 해도 바이오리액터 5에 유입되지 못하도록 억제될 수 있어서, 바이오리액터 5의 내부 온도를 보다 용이하게 제어할 수 있다. 이 경우, 당업자들은 가스가 나중의 사용을 위해 저장되거나 다른 곳으로 보내져서, 그 곳에서 다른 부가적인 처리 단계를 받을 수 있음을 이해할 것이다. 본 발명의 특정 구체예는 냉각 로드의 레벨링을 제공한다.
- [0259] 도 9는 본 발명의 또 다른 구체예에 따른 장치 109를 도시한 도면이다. 컴프레서 22는 간헐적 스트림 21를 압축하여, 가능한 경우 압축된 스트림 23을 바이오리액터 5로 전달한다. 따라서, 도 9의 구체예에 있어서, 스트림 14가 이용가능하고 목적 조성을 갖는 경우, 바이오리액터 5는 내부 가스를 상승 압력 상태로 유지함으로써 발효 탱크와 저장 탱크 두 가지 모두로서 효과적으로 기능한다. 스트림 14가 중단되거나 스트림 14가 목적 조성을 갖지 않을 경우, 폐가스는 바이오리액터 5로부터 서서히 배출되어 바이오리액터 5 내부의 가스 압력이 떨어지지만, 목적하는 가스의 충분한 수준은 연속적으로 유지되거나 충분히 잘 유지되어 미생물에 가스가 고갈되어 있는 기간이 그리 오래 지속되지 않도록 해준다.
- [0260] 도 10a와 도 10b는 본 발명의 또 다른 구체예에 따른 장치 110a와 110b를 도시한 도면으로서, 여기서는 바이오리액터 5의 발효 반응에 복수개의 간헐적 가스 스트림 14a와 14b가 주입된다. 따라서, 스트림 14a를 이용할 수 없거나 스트림 14a가 목적 조성을 갖지 않을 경우, 바이오리액터 5에 또 다른 스트림인 스트림 14b를 주입할 수 있다. 당업자라면, 3종 이상의 가스 스트림 원료를 이용할 수 있음을 이해할 것이다. 또한, 스트림의 처리 단계 사이의 공통성 정도는 각 스트림의 특정 조성에 따라 달라질 수 있다. 도 10a 및 10b에 도시된 배치는 제강 공정의 서로 다른 여러 단계로부터 유래하는 서로 다른 스트림을 갖는 스틸 밀에서 실시할 수 있다. 이에 더하여 또는 이와 달리, 다른 가스 원료를 사용할 수도 있다. 예컨대, 에탄올과 같은 알코올을 생산하는 혐기성 세균을 이용하는 발효에서, 통상적인 원료를 이용하여 스트림 (예컨대, 바이오매스)을 제공할 수 있다.
- [0261] 도 11은 본 발명의 또 다른 구체예인 장치 11을 도식적으로 나타낸 도면으로서, 본 발명에 전술된 여러 단계들이 통합되어 있다. 간헐적 스트림 14는 도 7과 관련하여 전술된 바와 같이 실질적으로 연속적인 스트림 17로 전

환된다. 실질적으로 연속적인 스트림 17은 가스 분리기 13을 통과하고, 가스 분리기는 CO₂를 CO와 같은 기질 스트림의 다른 성분으로부터 분리시킨다. CO₂를 함유하는 분리된 스트림 12는 CO₂ 제거기 8을 통과하고, 여기서 추가 사용 또는 저장에 적합한 생성물로 전환될 수 있다. CO를 함유하는 스트림의 잔부는 임의적인 전처리 장치 4로 전달된 다음 바이오리액터 5로 들어간다. 임의의 연결관 24가 제공됨으로써, 바이오리액터 5로부터 빠져 나오는 CO₂ 함유 스트림을 다시 CO₂ 제거기 8로 반송시켜서, 여기서 상기 스트림은 추가 사용 또는 저장에 적합한 생성물로 전환될 수 있다.

[0262] 도 12는 본 발명의 또 다른 구체예에 따른 장치 112을 도식적으로 나타낸 도면이다. 산소 용광로 25는 강철의 탈탄과 같은 산업 공정의 일부일 수 있고 페스트림 1을 생산한다. 특정 구체예에서, 페스트림 1은 CO 및/또는 CO₂를 함유한다. 페스트림 1은 임의의 전처리 장치 4a를 통과한다. 전형적으로 전처리 장치 4a는 스트림 1로부터 입자상 물질을 제거하도록 고안된 스크리버 또는 수조일 것이다. 스트림 1의 적어도 일부분이 목적 조성을 갖지 않는 것으로 확인될 경우, 밸브 2a는 상기 부분을 페스택 26으로 보낸다. 이렇게 보내진 스트림은 화살표 3a로 표시된다. 일반적으로 페스택 26으로 보내진 스트림은 화살표 27로 표시된 바와 같이 대기중으로 배출될 것이다. 일반적으로, 이 스트림은 가스상이며 페스택 내로 추진되어, 필요에 따라 1 이상의 팬 및/또는 펌프에 의해 장치 113을 순환한다.

[0263] 스트림 1이 목적 조성을 갖는 것으로 확인된 경우에는, 스트림 14로서 임의의 열교환기 28a로 보내질 수 있다. 전형적으로, 스트림 14는 간헐적 특성을 가질 것이어서 냉각을 필요로 할 수 있다. 열교환기 28a는 기술 분야에 알려진 어떤 열 교환 수단이면 무방하다. 예를 들면, 쉘 튜브형 열교환기일 수 있다. 임의의 전처리 장치 4b는 필요한 경우 스트림으로부터 잔류 입자상 물질을 제거하는데 이용될 수 있다. 예컨대, 스트림으로부터 잔류 입자상 물질을 제거하기 위해 막 필터를 사용할 수 있다. 전처리 장치 4b는 녹-아웃 포트 또는 기술 분야에 공지인 기타 적합한 수분 수집 수단과 같이, 응축수를 임의로 냉각된 스트림으로부터 제거시키기 위한 수단을 포함할 수도 있다.

[0264] 이 스트림은 산소 제거 단계 29를 통과하기에 앞서서, 가스 컴프레서 22와 같은 적절한 수단에 의해 가압될 수 있다. 산소 제거에 적합한 수단이면 어느 것이든 사용할 수 있다. 예컨대; 산소 제거 단계 29는 열간 구리 촉매 또는 촉매 변환기를 포함한다. 이 스트림은 홀딩 튜브 30 내로 통과하기에 앞서서, 임의의 열 교환기 28b를 이용하여 냉각될 수 있다. 홀딩 튜브 30은 스트림이 밸브 2b에 도달하기 전에, 적절한 측정 수단 (도시하지 않음)에 의해 스트림의 조성이 어떤 것인지 확인될 수 있기에 충분한 길이를 갖는다. 스트림이 목적하는 조성을 갖는 것으로 확인되면, 밸브 2b에 의해 완충 저장 수단 16으로 보내질 수 있다. 만일 그 조성이 발효하기에 적합치 않은 경우에는, 예컨대, 산소 함량이 너무 높을 경우, 밸브 2b가 이 스트림을 페스택 26으로 보낼 수 있다 (화살표 3b로 표시됨). 완충 저장 수단 16은 임의의 전처리 장치 4c를 경유하며, 실제로 연속적인 기질 스트림 17을 바이오리액터 5로 통과시킨다. 임의의 전처리 장치 4c는 스트림 17로부터의 미생물과 같이 원치 않는 오염 물질을 제거하는데 이용될 수 있다. 예컨대, 스트림으로부터 나오는 원치 않는 세균은 멸균 필터 또는 막을 이용하여 제거할 수 있다. 바이오리액터 5를 빠져 나오는 페스트림 3c 역시도 페스택 26을 통과할 수 있다.

[0265] 스트림 조성을 측정하는 수단은 장치의 어느 단계에든 임의로 포함시킬 수 있다. 예컨대, O₂, CO 및/또는 CO₂ 조성을 측정하기 위한 수단은 밸브 2a의 상류, 홀딩 튜브 30 또는 밸브 2b의 상류 및/또는 바이오리액터 5의 상류에 포함될 수 있다. 뿐만 아니라, 스트림은 잠재적으로 연소성을 가지고 있기 때문에, 소염기와 같은 안전 장비 역시도 장치의 어느 단계에든 포함시킬 수 있다.

[0266] 도 13은 본 발명의 또 다른 구체예에 따른 장치 113을 도식적으로 나타낸 도면이다. 페스트림 1과 페스트림 31를 (이들 중 어느 하나 또는 두 가지 모두는 간헐적 특성을 가질 수 있음) 혼합기 32에 보낸다. 혼합기 32는 적어도 2개의 스트림 (예컨대 스트림 1 및 31)의 흐름을 제어하고 이들을 혼합하여 목적 조성을 갖는 스트림 (스트림 33)을 얻도록 해준다. 원치 않는 조성을 갖는 스트림과 같은, 원치 않는 스트림은 화살표 3으로 표시된 바와 같이, 장치 113으로부터 이탈시키는 한편, 목적 조성을 갖는 스트림 33은 임의의 완충 장치 16, 임의의 전처리 장치 4 및 이어서 바이오리액터 5로 보내져서 생성물로 전환된다. 스트림 1, 3, 31 및 33의 조성과 유속은 연속적으로 또는 기술 분야의 공지 수단에 의해 모니터링될 수 있다.

[0267] 스트림 1 및/또는 스트림 31은 부가적으로 또는 이와 달리 그 각각의 조성에 기초해서 유입 전, 혼합기 32로부터 이탈될 수도 있다. 이러한 배치는 스트림 1, 31 중 오직 하나만이 원치 않는 조성을 갖는 경우, 두 가지 중 하나를 이용할 수 있게 해준다.

[0268] 특정 구체예에서, 혼합기 32는 소형 용기 또는 파이프 섹션을 일반적으로 포함하는 혼합 챔버를 포함한다. 이 경우, 상기한 용기 또는 파이프에는 배플과 같은 혼합 수단이 제공되어, 각 성분들의 난류를 촉진시켜 신속히

균질화될 수 있도록 해준다.

[0269] 본 발명의 특정 구체예에서, 혼합기 32는 목적하는 최적화 기질 스트림 33을 달성할 수 있도록 2종 이상의 스트림의 혼합을 제어하는 수단을 포함한다. 예컨대, 혼합기 32는 혼합기 32에 유입되는 스트림 1 및 31 각각의 유속을 제어하여, 목적하는 조성을 갖는 스트림 33 (예컨대 목적하는 CO:H₂ 비율)을 얻을 수 있게 하여 준다. 혼합기는 또한 혼합 챔버 하류에 모니터링 수단 (연속식 또는 다른 방식)을 포함할 수 있다. 특정 구체예에서, 혼합기는 모니터링 수단의 피드백 결과로서 여러 가지 스트림의 유속 및/또는 조성을 제어하도록 만들어진 프로세서를 포함한다.

[0270] 실시예

[0271] 이하에 비제한적인 실시예를 참조로 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0272] 이들 실시예에 설명된 발효에 사용되는 배지와 용액은 달리 언급하지 않는 한 다음 성분들을 함유한다:

[0273] 배지:

표 1

표 1: 배지 LM23 및 LM33 의 조성

배지 성분	배지 (LM23) 1.0L 당 농도	배지 (LM33) 1.0L 당 농도
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.5 g	0.5g
NaCl	0.2g	0.2g
CaCl ₂	0.2 g	0.2g
100mM 인산나트륨 완충액 (pH 6.0)*	160 ml	-
NaH ₂ PO ₄	-	2.04g
NH ₄ Cl	0.6 g	2.5g
85% H ₃ PO ₄	0.05 ml	-
KCl	0.15g	0.15g
미량 금속 복합체 용액 (LSO6)	10 mL	10mL
비타민 B 복합체 용액 (LSO3)	10 mL	10mL
레사주린 스톱 (1000 mg/L)	1 mL	2mL
FeCl ₃	0.0025g	0.01g
시스테인 HCl 일수화물	0.75g	0.5g
아가로스 (임의성분)	15g	15g
증류수	1 리터 되게 하는 양	1 리터 되게 하는 양

* H₂O (1L) 중 NaH₂PO₄ (13.2g)와 Na₂HPO₄·7H₂O (1.1g) 를 결합.

[0274]

표 2

표 2: 비타민 용액 (LS03) 및 미량 금속 용액 (LS06)의 조성

비타민 B 복합체 용액 (LS03)	스톡 1L 당	미량 금속 복합체 용액 (LS06)	스톡 1L 당
바이오틴	20.0 mg	니트릴로트리아세트산	1.5g
엽산	20.0 mg	MgSO ₄ ·7H ₂ O	3.0g
피리독신 염산염	10.0 mg	MnSO ₄ ·H ₂ O	0.5g
티아민·HCl	50.0 mg	NaCl	1.0g
리보플라빈	50.0 mg	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.1g
니코틴산	50.0 mg	Fe(SO ₄) ₂ (NH ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.8g
칼슘 D-(*)-판토테네이트	50.0 mg	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.2g
비타민 B12	50.0 mg	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.2g
p-아미노벤조산	50.0 mg	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.02g
티옥트산(Thioctic acid)	50.0 mg	AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	0.02g
증류수	1 리터 되게 하는 양	H ₃ BO ₃	0.30g
		NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0.03g
		Na ₂ SeO ₃	0.02g
		NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.02g
		Na ₂ WO ₄ ·6H ₂ O	0.02g
		증류수	1 리터 되게 하는 양

[0275]

[0276] 방법론

[0277] 배지

[0278] 배지 용액 LM23 및 LM33을 다음과 같이 pH 5.5에서 준비하였다. 시스테인 HCL을 제외한 모든 성분들을 400ml dH2O에서 혼합하였다. 95%CO, 5%CO2 가스를 끊임없이 흐르게 하면서 이 용액을 가열 비등시킨 다음 실온으로 냉각시켜 혐기성으로 하였다. 일단 냉각 후에, 시스테인 HCL을 첨가하여 용액의 pH를 5.5로 조정한다. 다음 용액의 부피를 1000ml (실시에 1의 경우) 또는 500mL (실시에 2의 경우)로 만들었다. 실험 내내 혐기성 조건을 유지시켰다.

[0279] 스틸 밀 오프 가스

[0280] 글렌브룩에 소재하는 뉴질랜드 스틸 글렌브룩 공장에서 스틸 밀 오프 가스를 얻었다. 더욱 구체적으로, 이 가스를 포집하여 가스 불침투성 백에 저장하거나 100-130 bar에서 강철제 가스 실린더에서 압축시켰다. 백에 저장된 스틸 밀 오프 가스는 가스 불침투성 부틸 고무제 격막을 통해 역세척하였다. 스틸 밀 오프 가스의 조성은 강철 생산 단계에 따라 경시적으로 변한다. 그러나, 이 가스를 탈탄 공정 중에 수집하였으며, 이 경우 가스는 일반적

으로 CO: 43-50%; CO₂: 17-20%; H₂: 2-3%; N₂: 27-34 %를 함유한다.

[0281] **스틸 밀 스크러버수**

[0282] 글렌브룩에 소재하는 뉴질랜드 스틸 글렌브룩 공장에서부터의 KOBM 오프 가스 스트림을 스크립 (세정)하기 위해, 물을 부흐너 여과기 및 S95 여과지를 이용하여 진공 라인을 이용하여 1회 여과하였다. 여과된 물의 pH를 5.5로 조정하고, 추가 사용하기 전에 45분간 95%CO, 5%CO₂ 가스를 기포발생시켰다.

[0283] **세균**

[0284] German Resource Centre for Biological Material (DSMZ)로부터 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)을 얻었다. 이 세균에 주어진 수탁 번호는 DSMZ 10061이다. 또는 German Resource Centre for Biological Material (DSMZ)에 기탁된 수탁번호 19630의 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)을 사용한다.

[0285] **샘플 채취 및 분석 방법**

[0286] 5일 동안 일정 간격으로 배지 샘플을 채취하였다. 배지를 채취할 때마다 반응기/세럼 보틀에 가스가 유입되거나 그로부터 가스가 유출되지 않도록 주의를 기울였다.

[0287] 세포 밀도를 측정하기 위해 모든 샘플을 이용하여 600nm (분광광도계)에서의 흡수도를 수립하고 기질과 생성물의 농도를 HPLC 및 GC에 의해 측정하였다. 아세테이트, 에탄올 농도를 정량하는데는 HPLC가 일반적으로 사용되었다. GC를 이용하여 일산화탄소, 이산화탄소, 수소 및 질소의 가스 백분율 (v/v)을 정량하였다.

[0288] **HPLC**

[0289] HPLC System Agilent 1100 시리즈. 이동상: 0.0025N 황산. 유량 및 압력: 0.800 mL/min. 컬럼: Alltech IOA; 카탈로그 # 9648, 150 x 6.5 mm, 입도 5 µm. 컬럼 온도: 60°C. 검출기: 굴절률. 온도 검출기: 45°C.

[0290] 샘플 제조 방법: 샘플 400 µL + 50 0.15M ZnSO₄ 50 µL + 0.15M Ba(OH)₂ 50 µL를 에펜도르프 튜브에 넣는다. 12,000rpm, 4°C에서 10분간 원심분리한다. 상등액 200 µL를 HPLC 바이알에 넣고 HPLC 장치에 5 µL를 주입한다.

[0291] **가스 크로마토그래피**

[0292] 가스 크로마토그래프 CP-4900 마이크로-GC, 이중 채널을 사용하였다: CP-4900 채널 Molecular Sieve 5A PLOT, 10m, 0.25mm ID, 4.2초 백플러쉬, 70°C 주입기 및 컬럼 온도, 아르곤 담체 가스 200kPa, 40 밀리초 주입. CP-4900 채널 PoraPLOT Q, 10m, 0.25mm ID, 70°C 주입기 온도 및 90°C 컬럼 온도, 헬륨 담체 가스 150kPa, 40 밀리초 주입. 20초 샘플 채취 시간. 2 분 방법 런 타임. 샘플 라인을 70°C로 가열하고 Nafion 건조기에 연결시켰다.

[0293] **실시예 1 스틸 밀 오프 가스를 이용한 발효**

[0294] **실시예 1a (세럼 보틀)**

[0295] 배지를 50 ml씩 함유하는 250 ml 들이 밀봉된 세럼 보틀에서 인큐베이션을 수행하였다. 각 세럼 보틀의 헤드스페이스를 먼저 CO₂로 3회 플러쉬시킨 다음, 내용물을 소개하고 수집된 스틸 밀 오프 가스를 최종 압력 25 psig 이 될 때까지 충전시켰다. 각각의 보틀에 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*) 배양체를 1 ml씩 접종하였다. 진탕 인큐베이터를 사용하여 반응 온도를 37°C로 유지시켰다.

[0296] 배지 샘플을 15일간 일정 간격으로 채취하였다. 매번 배지를 채취하였다. 세럼 보틀로부터 어떠한 가스도 유입 또는 배출되지 않도록 주의하였다.

[0297] 모든 샘플을 사용하여 세포 밀도 및 아세테이트 농도를 측정하였다.

[0298] 도 14 및 도 15에 나타난 바와 같이, 세포 성장 및 아세테이트 생산은 최초 10일 동안 상승하였다가 서서히 감소하였다. 따라서, 세포 성장 및 아세테이트 생산은, 발효 반응에 사용하기 전에 스틸 밀 오프 가스를 부가 처리하지 않아도 이 스틸 밀 오프 가스를 사용함으로써 쉽게 보조되었다.

[0299] **실시예 1b (세럼 보틀)**

[0300] LM33 배지를 50 ml씩 함유하는 234 ml 밀봉된 세럼 보틀에서 인큐베이션을 수행하였다. 각 세럼 보틀의 헤드스

페이스 184 ml를 먼저 스틸 밀 오프 가스로 3회 플러쉬시킨 다음, 내용물을 소개하고 30 psig 과압까지 충전 충전시켰다. 각각의 보틀에 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*) 배양체를 2 ml씩 접종하였다. 진탕 인큐베이터를 사용하여 반응 온도를 37℃로 유지시켰다. 실험 결과를 다음 표 3에 나타내었다.

표 3

표 3: 세럼 보틀 (30psig; 50% CO₂; 18% CO₂; 3% H₂; 29% N₂)

일	0	1	2
바이오매스 (g/L)	0.08	0.22	0.19
아세트레이트 (g/L)	0.4	1.4	3.2
에탄올 (g/L)	0	0	0.3
과압 (psig)	30	28	18

[0301]

[0302]

실시예 1c (10L 연속 교반형 탱크 반응기)

[0303]

시스테인이나 비타민 용액 (LS03) 없이 LM33 배지 5 L를 Bioflo 3000 바이오리액터에 충전한 다음 121℃에서 30 분간 오토클레이브 처리하였다. 냉각시키는 한편, 배지에 N₂를 살포하고 LS03 용액과 시스테인을 첨가하였다. 가스를 스틸 밀 오프 가스로 스위치시킨 다음 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*) 배양체 150 ml를 접종하였다. 이 바이오리액터를 37℃에서 유지시키고 200 rpm에서 교반하면서 60 ml/min 유량의 가스와 함께 배양하기 시작하였다. 성장 단계 동안, 400 rpm 으로 교반 속도를 높이고 가스 유량을 100 ml/min 으로 고정시켰다. pH를 5.5로 조정하고 5M NaOH의 자동 첨가에 의해 상기 pH를 유지시켰다. 가스 소모량을 비롯한 이 실험 결과를 다음 표 4에 정리하였다.

표 4

표 4: 스틸밀 가스가 공급된 CSTR 발효

일	1	2	3	4	5
바이오매스 (g/L)	0.05	0.08	0.30	0.28	0.20

[0304]

아세트레이트 (g/L)	0.40	0.78	2.76	3.10	4.03
에탄올 (g/L)	0.00	0.00	0.00	0.48	0.71
유입 가스 플로우 (mL/min)	60	60	100	100	100
CO [%] 유입 가스	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5
CO2 [%] 유입 가스	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
H2 [%] 유입 가스	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
N2 [%] 유입 가스	27.7	27.7	27.7	27.7	27.7
배출 가스 플로우 (mL/min)	55	55	73	94	92
CO [%] 배출 가스	49.2	35.8	16.4	46.1	45.5
CO2 [%] 배출 가스	16.9	30.6	44.6	21.1	21.1
H2 [%] 배출 가스	3.2	3.2	1.1	3.2	3.2
N2 [%] 배출 가스	30.4	30.4	37.8	29.5	30.2

[0305]

[0306]

실시예 1d (50L 가스 리프트 반응기)

[0307]

50L 가스-리프트 반응기 (2900 mm 높이 x 150 mm 직경 및 드래프트 튜브 2000 mm 높이 x 95 mm 직경)에 0.2 마이크로미터 포어 필터 (Pall KA2 DFL P2 필터)를 통해 멸균 처리된 LM33 필터 배지 37 L를 충전하였다. 이 배지에 질소를 18 시간 동안 살포한 다음 스틸 밀 오프 가스로 스위치시킨 후 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*) 배양체 5 L를 접종하였다. 이 가스-리프트 반응기를 37°C에서 유지시키고 헤드스페이스 가스를 15 L/min으로 재순환시킴으로써 혼합을 수행하였다. 반응기 내부의 가스 초기 유량은 500 ml/min이었다. 헤드스페이스 과압을 8 psig에서 유지하였다. 성장 단계 동안, 반응기 내로 들어가는 가스 유량을 1000 ml/min으로 증가시켰다. pH를 5.5로 조정하고 5 M NaOH를 자동 첨가함으로써 상기 pH를 유지시켰다. 가스 소모량을 포함한 이 실험 결과를 표 5에 정리하였다.

표 5

표 5: 스틸밀 가스가 공급된 가스-리프트 반응기 발효

일	1	2	3	4	5
바이오매스 (g/L)	0.15	-	-	0.36	0.36
아세트레이트 (g/L)	0.87	3.93	7.90	9.44	10.86
에탄올 (g/L)	0.00	0.00	0.21	0.38	0.48
유입 가스 플로우 (mL/min)	500	500	1000	1000	1000
CO [%] 유입 가스	43.6	43.6	43.6	44.3	44.3
CO2 [%] 유입 가스	19.7	19.7	19.7	20.0	20.0
H2 [%] 유입 가스	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
N2 [%] 유입 가스	33.9	33.9	33.9	32.8	32.8
배출 가스 (mL/min)	341	-	-	690	716
CO [%] 배출 가스	29.1	-	-	33.1	41.3
CO2 [%] 배출 가스	29.5	-	-	28.5	22.7
H2 [%] 배출 가스	2.9	-	-	3.0	2.6
N2 [%] 배출 가스	38.4	-	-	34.8	33.5

[0308]

[0309]

본 발명의 특정 구체에는 산업 오프 가스, 특히 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)에 의한 에탄올 생산을 위한 미생물 발효의 이용성을 증대시켜준다. 산업 공정으로부터 직접 수득한 CO 함유 폐가스를 발효 반응의 기질로서 이용하여 아세트이트 및/또는 에탄올과 같은 생성물을 생산할 수 있다. 이에 따라 폐가스 중의 탄소를 포집함으로써 산업 공정, 특히 제강 공업에 의해 배출되는 폐기물을 줄이거나 완화시킬 수 있으며, 이에 따라 발효 반응을 실시하는 데 드는 비용도 절감시킬 수 있다.

[0310]

실시예 2: 스크러버수를 이용한 발효

[0311]

95%CO, 5%CO2 가스를 일정하게 흐르도록 하면서, 25ml의 LM23 배지를 250 ml 세럼 보틀에 넣고 다시 25ml의 dH2O (대조군 보틀) 또는 25ml의 pH 조정된 혐기성 스크러버수 (실험 보틀)와 혼합하였다. 모든 보틀을 가스 불침투성 부틸 고무 격막으로 스톱시키고 크림프 밀봉시킨 다음 121°C에서 20분간 오토클레이브 처리하였다.

[0312]

냉각시킨 후, 모든 세럼 보틀에, 95%CO, 5%CO2에서 왕성하게 성장하는 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*) 배양체 1 ml를 접종하였다. 헤드스페이스 가스를 95% CO, 5% CO2로 35 psig로 가압하였다. 초기 배지 샘플을 각각의 보틀로부터 무균적으로 채취하였다. 37°C에서 보틀을 진탕 인큐베이터에

넣었다.

[0313] 배지 샘플을 15일 동안 일정 간격으로 채취하였다. 매번 배지를 채취하고 각각의 보틀의 헤드스페이스를 95% CO₂, 5% CO₂ 가스로 3회 플러쉬시킨 다음 이 가스를 35 psig으로 가압시켰다.

[0314] 모든 샘플을 이용하여 각각의 배양체 중의 세포 농도 플러스 에탄올 및 아세테이트 수준을 확립하였다.

[0315] 결과

[0316] 도 16 및 도 17에 나타난 바와 같이, 50% 스크러버수를 배지에 첨가한 경우의 얻은 효과로는 다음을 들 수 있다:

- [0317] 1. 아세테이트 생산 수준이 저하됨;
- [0318] 2. 최종 세균 밀도가 45% 증가됨; 및
- [0319] 3. 에탄올 생산 수준이 44% 증가됨.

[0320] 상기와 같이, 본 발명의 특정 구체예는 발효 반응, 특히 클로스트리듐 오토에타노게눔 (*Clostridium autoethanogenum*)에 의한 에탄올 생산시 미생물의 성장 및 알코올 생산 효율을 증가시켜준다. 산업 공정으로부터 얻어지는 폐기물을 발효 반응에 사용되는 영양 배지를 보강하는데 이용할 수 있는 것이다. 특히, 미생물 발효 반응을 위한 대안적인 1차 공급원료 또는 기질로서 스크러버수를 이용할 수 있다. 이는 산업 공정, 특히 제강업에 의해 생산되는 폐기물을 감소 또는 완화시키고, 발효 반응을 돕는데 필요한 배지 농도를 저하시켜주며, 발효에 의한 에탄올 생산시 아세테이트 부산물 수준을 저하시켜줌으로써, 발효 반응의 전반적인 효율 개선은 물론, 이러한 반응의 실시와 관련한 비용을 절감시켜주는 효과를 가져온다.

[0321] 이제까지, 과도한 실험을 수행하지 않고도 독자가 본 발명을 실시할 수 있도록, 특정의 바람직한 구체예를 참조로 본 발명을 설명하였다. 당업자라면 본 명세서에 구체적으로 설명된 것들 이외에도 광범위한 많은 변형예와 개조예가 실시될 수 있음을 이해할 것이다. 본 발명은 이러한 모든 변형예 및 개조예를 포괄한다. 뿐만 아니라, 본문에 제시된 제목, 표제 등은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시된 것이므로, 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 인용된 모든 출원, 특허 및 기타 문헌은 그 내용이 본 발명에 참고되었다.

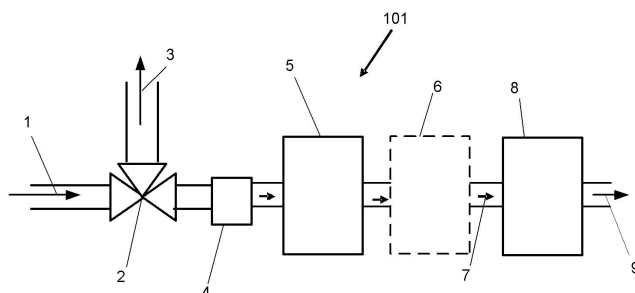
[0322] 더욱 구체적으로, 본 발명의 구체예들의 실시에는 하나 이상의 부가적인 요소가 포함될 수 있음을 당업자들은 쉽게 인식할 것이다. 본 발명의 다양한 측면을 이해하는데 필요한 그러한 요소들만이 본 발명의 특정 실시예 또는 설명 중에 나타나 있을 수 있다. 그러나, 본 발명 범위는 설명된 특정 구체예로 한정되는 것이 아니라, 1 이상의 부가적인 단계 및/또는 1 이상의 치환 단계를 포함하는 장치 및/또는 방법은 물론 1 이상의 단계가 생략된 장치 및/또는 방법도 모두 포괄한다.

[0323] 본 발명 명세서에서 종래기술과 관련한 설명 내용은 어느 국가에서건 본 발명 분야에서 그러한 종래 기술이 일반 상식 수준의 일부를 구성함을 인정하거나, 또는 그러하다고 암시하는 것도 아니고, 또 그러한 의미로 받아들여져서도 아니된다.

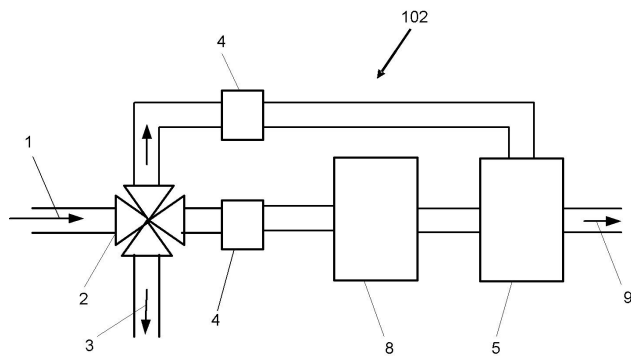
[0324] 본 발명의 상세한 설명과 특허청구범위 전반에 걸쳐, 문맥 상 달리 의도되지 않는 한, "포함하다", "포함하는" 등의 용어는 배타적인 의미와 반대로 포괄적인 의미로 이해되어야 하며, 따라서 "포함하며, 이에 한정되지 않는"의 의미로 이해되어야 한다.

도면

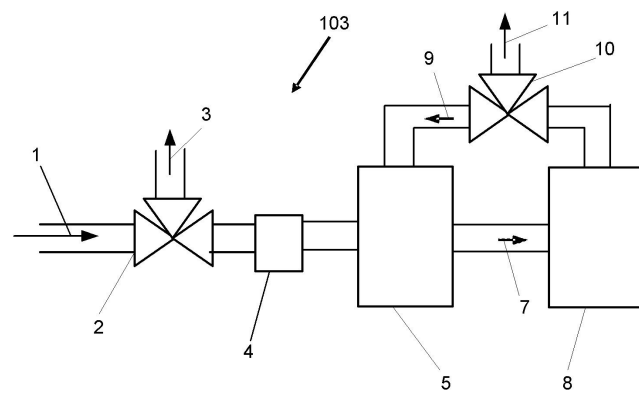
도면1



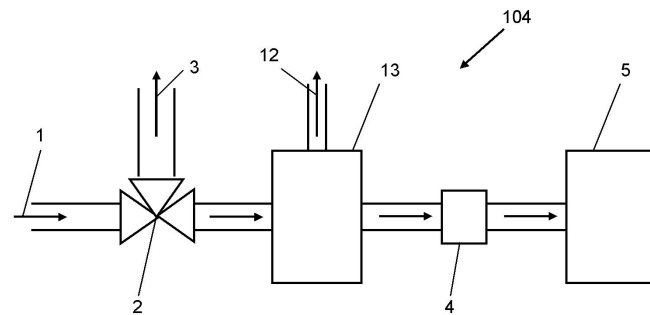
도면2



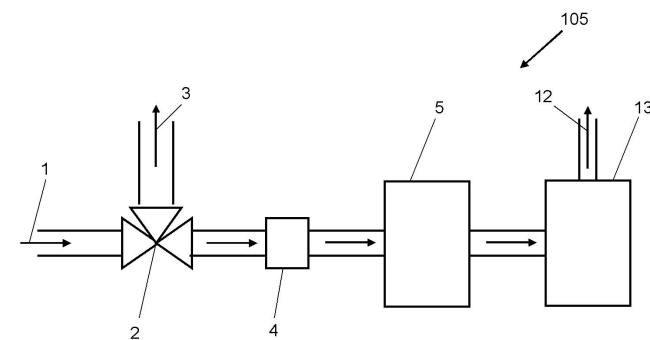
도면3



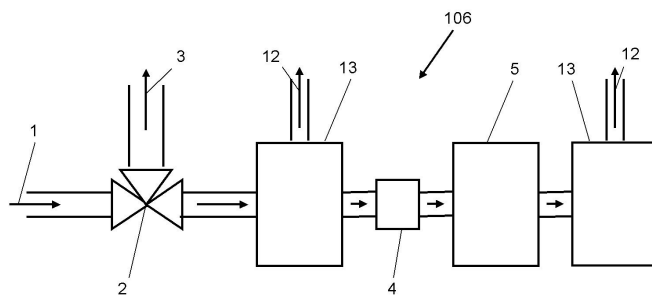
도면4



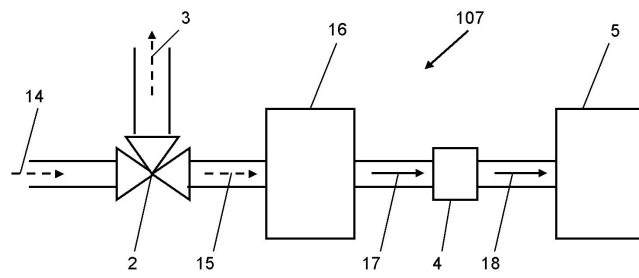
도면5



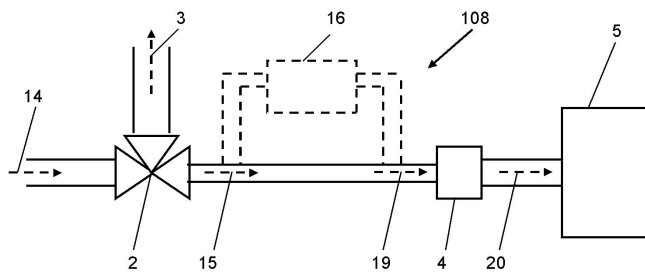
도면6



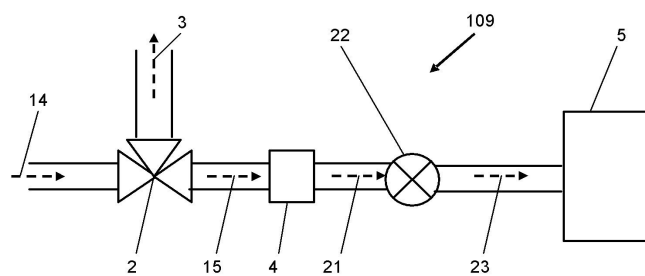
도면7



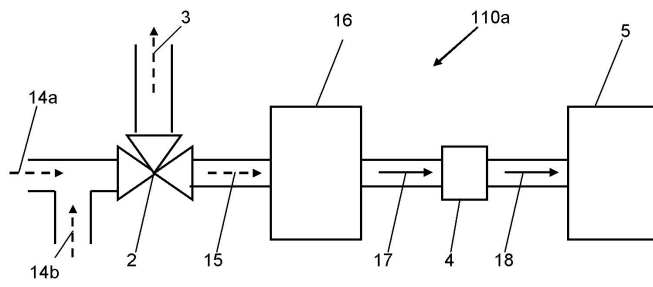
도면8



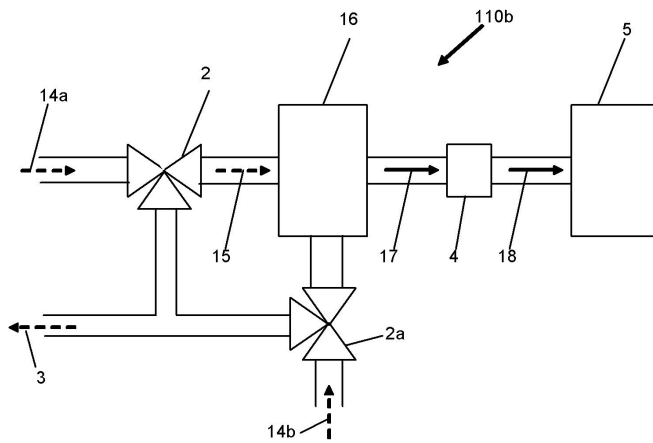
도면9



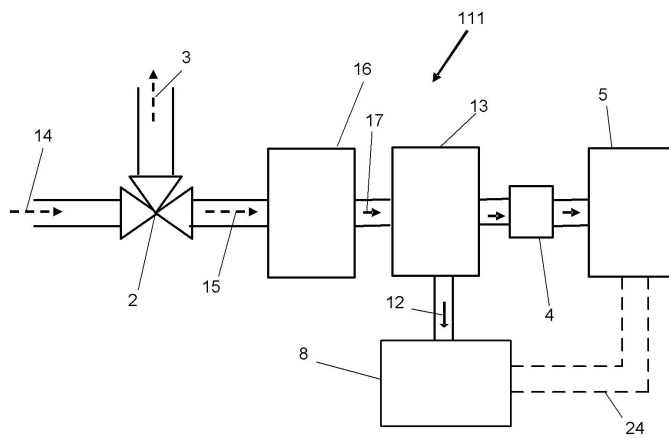
도면10a



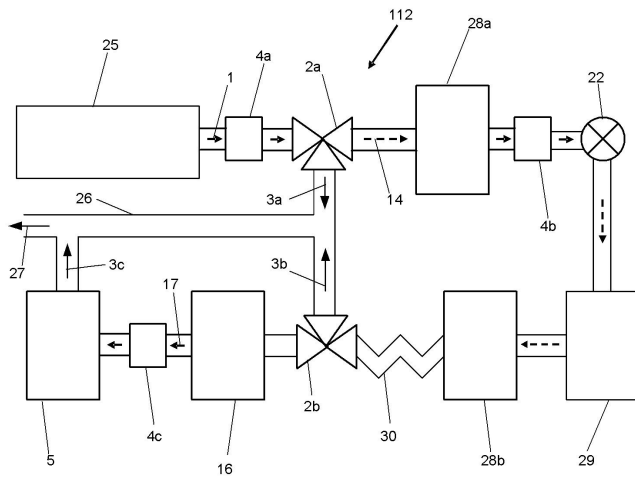
도면10b



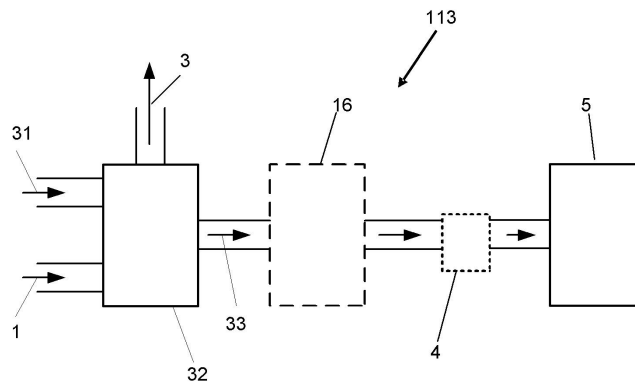
도면11



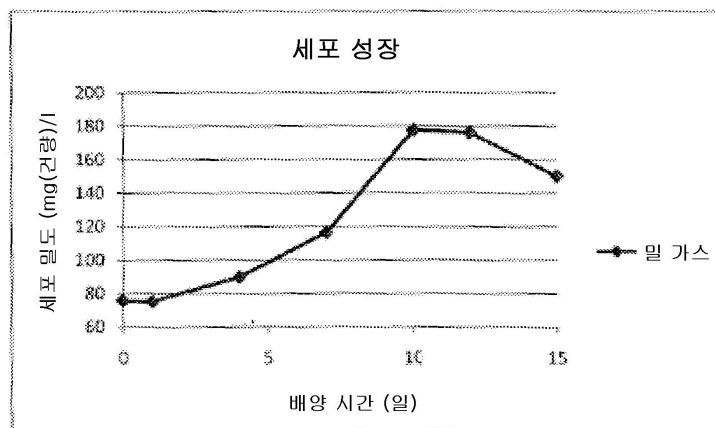
도면12



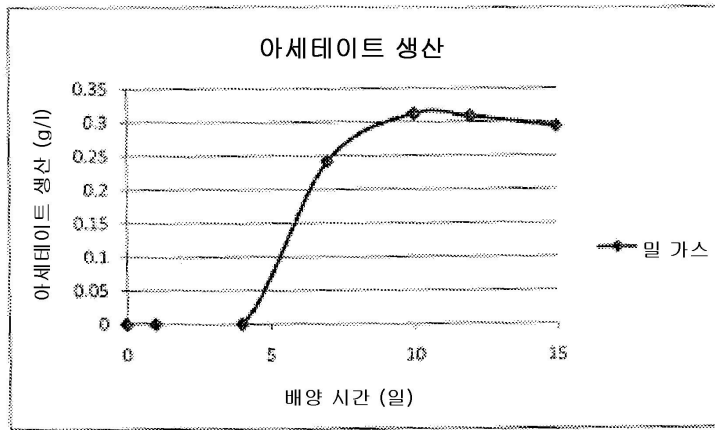
도면13



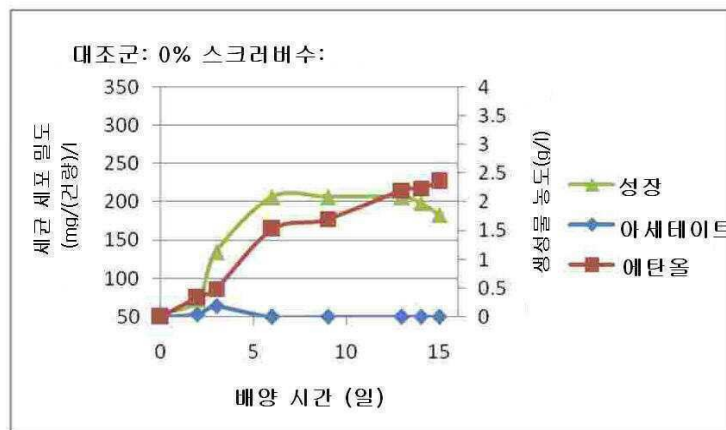
도면14



도면15



도면16



도면17

