(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0135118
(43) 공개일자 2016년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C12P 7/04 (2006.01) *C02F 3/30* (2006.01)
C12P 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C12P 7/04 (2013.01)
C02F 3/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0151245(분할)
(22) 출원일자 2016년11월14일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2016-0048234
원출원일자 2016년04월20일
심사청구일자 2016년04월20일
(30) 우선권주장
1020150055479 2015년04월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
김충익
서울특별시 동작구 여의대방로 22 (신대방동, 우성아파트) 7동 1505호
이재원
서울특별시 도봉구 시루봉로 58 603동 906호 (쌍문동,한양6차아파트)
김광민
서울특별시 마포구 삼개로 33 10동 503호 (도화동,도화우성아파트)
(74) 대리인
손민

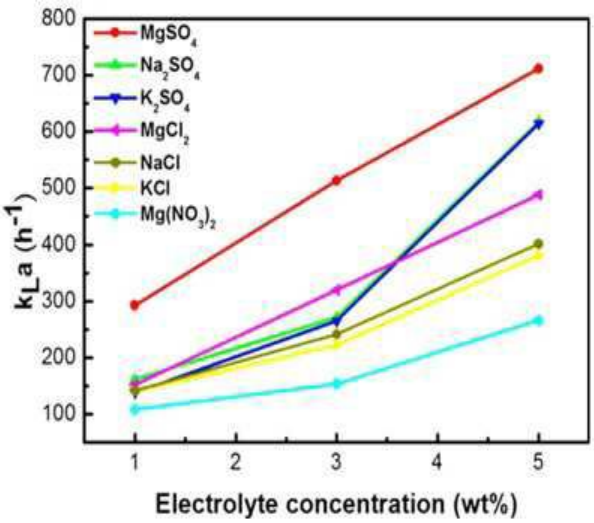
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **전해질을 이용하여 수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 전해질을 이용하여 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시켜 수중 메탄의 생물전환율을 향상시키는 방법에 관한 것이다. 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질을 사용하는 본 발명에 따른 방법을 이용하면, 효율적으로 메탄을 수중 포집하여 메탄올 배양 공정에서 배양액으로 사용 가능하며, 메탄을 안전하게 수송할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C12P 1/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 201443005
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지융합원천기술개발사업(RCMS)
연구과제명 [RCMS]메탄 및 syngas의 상온 상압에서의 알코올 전환기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2014.10.01 ~ 2015.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법에 있어서,

수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질을 선택하는 단계; 및

메탄 함유 가스를 공급하면서, 상기 선택된 전해질을 함유하는 수용액에서 메탄영양세균에 의해 메탄을 메탄올로 전환시키는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전해질을 이용하여 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시켜 수중 메탄의 반응효율을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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 저비점으로 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 방법 중 하나로, 상온, 상압 하에서 비용이 저렴하게 소요되는 생물학적 메탄 액체연료화 공정을 통해 메탄올을 생산할 수 있는 기술 개발이 절실히 요구되고 있다. 석유화학 산업에서 셰일 가스가 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 개발되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 메탄올 전환시 물에 대한 메탄의 낮고 느린 물질전달계수가 문제가 되므로, 이를 해결하는 것이 필요하다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 수중 메탄의 물질 전달 계수를 향상시켜 수중 메탄의 반응효율을 향상시키는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 제1양태는 수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법에 있어서,

[0013] 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질을 선택하는 제1단계;

[0014] 특정 수용액에서 소정의 물질전달계수를 달성할 수 있는 상기 선택된 전해질의 농도를 수중 메탄의 물질전달계수 측정을 통해 확인하는 제2단계; 및

[0015] 메탄 함유 가스를 공급하면서, 상기 제1단계에서 선택된 전해질을 제2단계에서 확인한 농도로 함유하는 수용액에서 메탄영양세균에 의해 메탄을 메탄올로 전환시키는 제3단계를 포함하는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 제2양태는 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법에 있어서,

[0018] 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질을 선택하는 제1단계;

[0019] 상기 수용액에서 소정의 물질전달계수를 달성할 수 있는 상기 선택된 전해질의 농도를 수중 메탄의 물질전달계수 측정을 통해 확인하는 제2단계; 및

[0020] 상기 제1단계에서 선택된 전해질을 제2단계에서 확인한 농도로 물 또는 수용액에 첨가하고 메탄 함유 가스를 공급하는 제3단계를 포함하는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0022] 본 발명의 제3양태는 메탄 가스를 물 또는 수용액에 포집하는 방법에 있어서,

[0023] 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질을 선택하는 제1단계;

[0024] 상기 물 또는 수용액에서 소정의 물질전달계수를 달성할 수 있는 상기 선택된 전해질의 농도를 수중 메탄의 물질전달계수 측정을 통해 확인하는 제2단계; 및

[0025] 상기 제1단계에서 선택된 전해질을 제2단계에서 확인한 농도로 물 또는 수용액에 첨가하고 메탄 함유 가스를 공급하는 제3단계를 포함하는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0027] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[0028] 본 발명은 수중 메탄의 생물학적 전환율 향상을 위해 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질을 소정의 물질전달계수를 달성할 수 있는 농도로 사용하는 것이 특징이다. 이때, 수중 메탄의 물질전달계수는 메탄의 물질전달이 필요한 반응액 또는 메탄영양세균의 배양배지에서 측정할 수 있다.

[0030] 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 atm 하에서, ~22 mg/L)로 인한 물질전달 제한이, 높은 메탄 전환율을 얻는 데 있어 큰 장애가 된다. 비록 높은 압력과 낮은 온도가 수중에서의 메탄의 용해도를 증가시킬 수 있을지라도, 반응기의 작동 비용이 증가할 수 있고 살아있는 미생물에게 해로울 수 있다.

[0031] 메탄의 낮은 수중 용해도는 생물학적 전환 공정상의 제한이지만, 용해도 증가는 생물학적 전환 공정에서 중요하다. 그러나, 수중 메탄의 용해도는 열역학적으로 결정되므로, 온도 및 압력을 조절하여 수중 메탄의 용해도를 변화시킬 수 있다. 화학적 전환 공정의 경우 생산성을 증대하기 위해 계 또는 공정 상 압력 및 온도를 조절할 수 있으나, 고압 및 저온이 요구된다. 이때 고압 및 저온을 유지하는 것은 공정상 반응기의 작동 비용을 증가시키며, 메탄의 메탄올로의 생물학적 전환에서 사용되는 메탄영양세균은 혹독한 조건에서 생존할 수 없기 때문에, 메탄올 전환 단계에서 문제를 일으킨다. 따라서 상온, 상압에서 메탄을 신속히 용해시키는 것이 메탄의 메탄올로의 생물학적 전환에 있어서 생산성을 증대하기 위한 대안이다.

[0032] 메탄의 생물학적 전환에서는 수중 메탄 용해도가 한계이고, 수용액 내 용해된 메탄 양은 메탄영양세균이 흡수하는 메탄의 양과 동일하기 때문에, 물에 메탄이 얼마나 빨리 용해되는 것을 나타내는데 사용되는 매개변수인 메탄의 물질 전달 계수(k_La)는 생물학적 전환 공정의 생산성을 증대시키는데 중요하다. 즉, 메탄을 신속히 메탄영

양세균에 공급하여 생물학적 전환의 생산성을 증대하기 위한 주요 이슈는 부피 물질 전달 계수(k_La)이다.

[0033] 일산화탄소, 산소, 이산화탄소 및 질소 가스의 물질 전달 계수는 지난 수십년 동안 문헌에서 다양한 반응계 및 조건들에서 보고된 반면, 실시간 수중 프로브 메탄의 결여로 인해 메탄의 물질 전달 계수는 최근에서야 보고되었다.

[0035] 본 발명은 수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법; 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법; 및 메탄 가스를 물 또는 수용액에 포집하는 방법에서, 전해질이 첨가된 수용액에 메탄 함유 가스를 공급하면 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시킬 수 있다는 발견을 응용하는 것이 특징이다.

[0036] 즉, 본 발명에 따라 수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법; 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법; 및 메탄 가스를 물 또는 수용액에 포집하는 방법은, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질을 선택하는 제1단계 및 물 또는 특정 수용액에서 소정의 물질전달계수를 달성할 수 있는 상기 선택된 전해질의 농도를 수중 메탄의 물질전달계수 측정을 통해 확인하는 제2단계를 포함하는 것이 특징이다.

[0037] 본 발명에서 사용하는 용어, "전해질(electrolyte)"은 물에 녹은 상태에서 이온으로 쪼개져 전류가 흐르는 물질을 의미할 수 있다.

[0038] 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질 선택시 및/또는 소정의 물질전달계수를 달성할 수 있는 상기 선택된 전해질의 농도 확인시 한국특허출원 제10-2014-0126173호에 기재된 수중 메탄의 물질 전달 계수(k_La) 측정 방법을 응용할 수 있다. 따라서, 한국특허출원 제10-2014-0126173호는 본 명세서에 통합된다.

[0039] 본 발명에서는 도 2에 예시된 반응기를 이용하여, 수중 메탄의 농도를 측정하고, 시간에 따른 농도 측정 결과를 이용하여 수중 메탄의 물질전달계수를 측정할 수 있다.

[0040] 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질은 상기 전해질이 첨가되지 아니한 경우와 비교하여 동일한 조건에서 수중 메탄의 물질전달계수를 증가시키는 전해질을 의미한다.

[0041] 가스 기포가 액체에 녹아 들어가는 정도를 표현하는 값인 가스-액체 물질 전달 계수 (gas-liquid mass transfer coefficient)는 k_La 로 표시되는데, 이때 k_L 은 액체와 가스의 특성이며, a 는 가스와 액체가 접촉하는 표면적을 의미한다. 따라서 k_La 값을 높이기 위해서는 a 값을 크게 해주어야 한다.

[0042] 본 발명에서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질은 수중 메탄 가스 기포의 합체(bubble coalescence)를 억제하여 메탄 가스 기포를 작게 만들어 주어 가스와 액체가 접촉하는 표면적 값인 a 값을 크게 해줌으로써 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시킬 수 있다.

[0043] 본 발명에서는 다양한 전해질 종류 및 이의 농도에 대해서 수중 메탄의 물질전달계수를 확인하였다. 구체적으로 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질로 황산칼륨(K_2SO_4), 황산마그네슘($MgSO_4$), 황산나트륨(Na_2SO_4), 염화마그네슘($MgCl_2$), 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 질산마그네슘($Mg(NO_3)_2$)를 확인하였다.

[0045] 그 결과 대부분의 전해질이 3 wt% 이상의 농도로 사용될 경우 전해질이 사용되지 않은 대조군에 비해 2배 이상으로 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시킬 수 있다는 것을 발견하였다(표 1 및 도 3). 또한, 1가 음이온인 클로라이드 음이온(Cl^-)이나 질산 음이온(NO_3^-)을 함유하는 전해질에 비해 2가 음이온인 황산 음이온(SO_4^{2-})을 함유하는 전해질을 사용하는 것이 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수 향상 측면에서 바람직하며, 특히 황산 음이온(SO_4^{2-})을 함유하는 전해질을 5 wt% 수준의 농도로 사용할 경우 대조군에 비해 5배 이상으로 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시킬 수 있다는 것을 발견하였다(표 1, 도 3 및 도 4).

[0046] 물분자는 주로 더블 도너(double donor, DD) 또는 싱글 도너(single donor, SD)의 형태로 존재하고, 기체와 액체의 계면상에서 물분자의 특수한 배치 (orientation) (도 1)로 인해 전기이중층 (electrical double layer)이 형성되어(도 8) 기체와 액체의 계면은 음(-)극으로 대전을 이루게 되고, 이 음(-)극이 기포들 사이에 척력을 이루어 기포들이 뭉치는 것을 방해하게 할 수 있다. 그러나, 순수한 물에서는 기포 사이의 척력이 굉장히 낮아서 기포들이 뭉치는 합체 현상을 많이 억제하지 못한다.

[0047] 전해질이 물에 녹게 되어 형성하는 양이온과 음이온은 모두 용매화 껍질(solvation shell)을 형성하게 된다. 그런데 물과 기체의 계면에는 물분자의 장력으로 인해 물분자의 밀도가 작아서 이온들은 계면보다 전해질의 bulk 한 쪽에 존재하려고 하는 경향을 보인다. 이때 양이온은 용매화 껍질 형성 시에 물분자의 산소부분이 양이온을 바라보고 수소분자가 밖을 바라보는 경향을 보이고, 음이온의 경우 물에 녹았을 때, 물분자의 수소 부분이 음이온을 향하고 산소 분자가 밖을 바라보는 형태의 용매화 껍질을 형성한다. 이러한 용매화 껍질의 구조차이는 양이온 용매화 껍질의 물분자는 수소결합을 이루지 못하고, 음이온 용매화 껍질의 물분자는 주변 물분자와 수소결합을 이루게 한다. 이에 따라 음이온은 수소결합의 힘을 통해 계면에 많이 존재할 수 있고, 양이온은 bulk 한 쪽에 존재하는 경향을 띈다. 이러한 이온들의 배치는 전기 이중층을 강화하고 기포 간의 척력을 강화시켜 기포 뭉침 현상을 더욱 억제할 수 있다.

[0048] 전기 이중층을 형성할 때 가장 큰 영향을 미치는 요인은 음이온이다. 그래서 음이온에 따라 수중 메탄의 물질전달계수 값이 크게 차이가 나는 것을 알 수 있다(표 1, 도 3 및 도 4). 따라서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질은 2가 이상의 음이온을 함유하는 것이 바람직할 수 있다.

[0049] 용매화 껍질의 크기는 이온들의 전하 밀도와 관련이 있다. 전하 밀도란 (이온의 전하)/(이온의 크기)로 정의되는 값으로, 전하 밀도가 클수록 용매화 껍질을 형성하는 물분자의 개수나 용매화 껍질의 크기가 커진다. 따라서 이온의 전하 값이 큰 2가 음이온들이 1가 음이온들에 비해서 더 전하 밀도가 크며 용매화 껍질이 크고 용매화 껍질에 참여하는 물분자가 많아지기 때문에 주변 물분자들과 수소결합을 잘 이룰 수 있다. 이에 따라 2가 음이온이 계면에 더 많이 존재하며, 전하 값도 크기 때문에 강한 전기 이중층을 형성할 수 있다. 따라서, 기포 간의 척력을 크게 하여 결과적으로 물질전달계수 값을 더욱 크게 향상시킬 수 있다.

[0050] 비록 음이온에 비해 물질전달계수 값에 미치는 영향이 적지만, 양이온의 경우에도 물질전달계수 값에 영향을 미칠 수 있다(표 1, 도 3 및 도 4). 이 역시 용매화 껍질과 관련이 있다. 양이온의 경우 계면에서 멀어져 bulk 한 쪽에 존재할수록 전기 이중층의 형성에 도움을 준다. 이때 계면에서 멀어지는 이유는 상기에서 언급한 바와 같이 계면에서 물분자의 밀도가 낮기 때문에 용매화 껍질을 형성하기 위해선 계면에 존재하는게 에너지적으로 유리하기 때문이다. 따라서 용매화 껍질이 클수록 계면에서 멀어지는 경향을 보이며 더 강한 전기 이중층을 형성할 수 있다. 따라서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질은 2가 이상의 양이온을 함유하는 것이 바람직할 수 있다(표 1).

[0052] 상기와 같이 전해질 사용시 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수를 향상시킬 수 있기 때문에, 전해질을 수(water) 기반 반응액에 첨가할 경우 메탄 가스 기포가 반응액에 더욱 많이 녹아들어 갈 수 있으며 이로 인해 반응액 중에서 일어나는 반응의 효율이 증가할 수 있다. 구체적으로 수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법; 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법; 및 메탄 가스를 물 또는 수용액에 포집하는 방법에서, 전해질을 사용할 경우 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수를 향상시킬 수 있어 메탄의 생물학적 전환율 및/또는 메탄 가스의 용해도를 향상시킬 수 있다.

[0054] 본 발명에서 전해질의 종류 및 농도는 수중 메탄의 물질전달계수(k_La)를 100 h^{-1} 이상, 바람직하게는 150 h^{-1} 이상, 더욱 바람직하게는 500 h^{-1} ~ 5,000 h^{-1}으로 향상시키는 것일 수 있다.

[0055] 수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법; 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법; 및 메탄 가스를 물 또는 수용액에 포집하는 방법에서, 전해질로는 상기한 바와 같이 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수를 크게 향상시킬 수 있는 황산 음이온(SO_4^{2-})을 함유하는 전해질이 바람직하며, 구체적으로 황산칼륨(K_2SO_4), 황산마그네슘($MgSO_4$), 황산나트륨(Na_2SO_4) 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 이때, 상기 황산 음이온(SO_4^{2-})을 함유하는 전해질은 5 wt% 수준의 농도에서 수중 메탄의 물질전달계수(k_La)를 500 h^{-1} 이상으로 향상시킬 수 있다(표 1).

[0057] 한편, 본 발명의 제1양태에 따라 수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법에 있어서, 메탄영양세균은

메탄을 탄소원과 에너지원으로 이용하여 성장하는 세균집단을 통칭한다.

[0058] 메탄은 메탄영양세균(methanothroph)의 methane monooxygenase(MMO)에 의해 상온, 상압 하에서 메탄올로 직접 전환될 수 있다.

[0060] 본 발명에서, 전해질을 물 또는 수용액에 첨가하고 메탄 함유 가스를 공급하는 반응기는 바람직하기로 컬럼형 반응기일 수 있으며, 더욱 바람직하기로 버블 컬럼형 반응기(bubble column reactor)일 수 있다. 실험 결과, 메탄을 배양액과 같은 반응액 내에 직접 분사하는 경우(direct injection) 기포합체 억제 현상이 일어나지만, 반응액 위에 기체 부분에 메탄을 분사하는 경우(headspace injection) 기포합체 억제 현상이 일어나지 않아, 물질전달 계수 역시 direct injection 이 크고 headspace injection 은 수치가 작았으며, 메탄이 배양액 내 직접 분사될 때 메탄영양세균이 더 잘 자랐다.

[0062] 본 발명에 따라 선택된 전해질을 물 또는 수용액에 첨가하고 메탄 함유 가스를 공급하는 단계에서는, 임펠러를 사용하는 것이 바람직하다. 임펠러는 수상 내로 가스상의 메탄을 혼합시키고 용해시키며, 가스상과 수상 간의 접촉 면적을 증가시킬 수 있다.

[0064] 본 발명에서, 메탄 함유 가스는 순수 메탄 가스, 메탄 함유 혼합가스일 수 있으며, 천연가스 또는 셰일 가스일 수 있다.

[0067] 본 발명에서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질을 선택 시, 또는 전해질을 물 또는 수용액에 첨가할 때, 수중, 물 또는 수용액은 물을 주용매로 하고 C_{1-4} 알코올 등의 보조용매를 추가로 포함하는 경우도 포함할 수 있다. 또한, 메탄의 물질전달이 필요한 반응액 또는 메탄영양세균의 배양배지일 수 있다.

[0069] 한편, 메탄 함유 가스를 공급하면서, 상기 제1단계에서 선택된 전해질을 제2단계에서 확인한 농도로 함유하는 수용액에서 메탄영양세균에 의해 메탄을 메탄올로 전환시키는 제3단계에서는, 메탄영양세균은 세포 증식뿐만 아니라 세포 성장과 메탄올 생산을 포함할 수 있다.

[0070] 이상적인 메탄영양세균이 갖추어야 할 요건은 여러 가지가 있지만 우선 세포 내 대사산물의 생산성이 높아야 한다. 고 생산성은 흔히 세포 성장과 물질 생산으로 구성되는 이단 공정을 거쳐서 달성될 수 있다. 일반적으로 메탄영양세균을 배양하기 위한 배지의 조성은 균종과 배양 조건에 따라 다르다.

[0072] 또한, 본 발명에 따라 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법 또는 메탄 가스를 물 또는 수용액에 포집하는 방법은 폐수처리장, 합병정화조, 양어장, 호기성 발효조 등과 같은 호기성 반응조에서 폐수를 정화하거나 기타 용존기체가 필요한 산업에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0074] 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 전해질을 특정 농도로 사용하는 본 발명에 따른 방법을 이용하면, 효율적으로 메탄을 수중 포집하여 메탄올 배양 공정에서 배양액으로 사용 가능하며, 메탄을 안전하게 수송할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0076] 도 1은 물과 공기의 계면에서 물분자의 모습을 도식적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에서 사용되는 기포탑 반응기의 개략도이다. ① 배기 출구(Venting outlet) ② 퍼징 입구(Purging inlet) ③ 물 자켓(Water Jacket) ④ 임펠러(Impeller) ⑤ 격막(Septum) ⑥ 가스 주입구(Gas injection inlet) ⑦ 체크밸브(Check valve) ⑧ 유량 제어기(Mass flow controller) ⑨ 메탄 가스 실린더(Methane gas cylinder)

도 3은 전해질 종류 및 농도에 따른 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수 (k_La) 값을 나타낸 그래프이다.

도 4는 각 전해질 농도가 5 wt%인 경우, 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수를 나타낸 그래프이다.

도 5는 OD값으로 메탄 주입방법에 따른 배양액 내 세포량을 측정한 그래프이다.

도 6은 OD값으로 전해질 농도에 따른 배양액 내 세포량을 측정한 그래프이다.

도 7은 염도입량에 따른 기포 크기 변화를 실험한 결과를 나타낸 사진이다(왼쪽 반응기에서부터 $MgSO_4$ 0, 1, 3, 5 wt%임).

도 8은 전해질 용액 내 메탄 기포 주변의 전기 이중층을 도시한 모식도(top) 및 메탄 기포로부터의 거리 함수로부터의 이온 밀도를 나타낸 그래프(bottom)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0077] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0079] **실시예 1**

[0080] **실시예 1-1: 반응기 셋업**

[0081] 실시간으로 메탄 농도를 측정하기 위해 기포탑 반응기(bubble column reactor)를 기반으로 반응기를 조립하였다(도 2 참조).

[0082] 1 L 비이커에 증류수 900 g과 각각의 전해질을 1, 3, 5 wt%의 비율로 섞어주었다. 반응기를 감싸고 있는 워터 자켓에 물을 채워 30로 유지시켰다. 상기 전해질이 잘 섞인 수용액을 반응기에 부어준 후, 반응기 안의 수용액이 30가 될 때까지 약 30분 정도 기다렸다. 임펠러를 300 rpm으로 작동시켜 메탄 농도를 측정하는 동안 용액을 균질하게 유지하였다. 메탄 가스를 탑부로부터 반응기에 주입하고 탑부로 배출시켜 반응기 내 메탄을 제거하였다. 메탄 가스의 유속은 유량 제어기(mass flow controller) (TSC-D220, MFC Korea Co.)를 사용하여 3 L/min으로 설정하였다.

[0083] 반응기의 뚜껑을 잘 잠근 후, 메탄을 흘려주어 공기방울이 흘러나오기 시작할 때부터 타이머를 켜고, 5분 동안 시간에 따라 용액을 채취하였다. 반응기 중간에 위치한 2개의 격막 지점에서, 일회용 주사기로 용액 시료들을 추출하였다. 채취한 용액을 준비해놓은 밀봉 바이알에 5 mL의 양으로 주입하였다. 용액이 담긴 밀봉 바이알을 95 heating block에서 1시간 동안 가열시켰다. 각각의 바이알의 상단의 기체를 0.4 L씩 채취하여 Gas chromatography 기계에 넣어 용해된 메탄의 양을 측정하였다.

[0085] **실시예 1-2: 부피 물질 전달 계수 (k_La)의 측정**

[0086] 가스 배출법(gas-out method)을 사용하여 가스로부터 메탄의 부피 물질 전달 계수를 얻었다. 수계에서 메탄의 k_La 측정은 진탕 및 주입 동안 수중 용해된 메탄의 농도에 의존한다.

[0087] 가스 전달 공정 동안 액체에 대한 전체 부피 물질 전달 율은 하기 수학식 1에 의해 표현될 수 있다.

[0088] [수학식 1]

[0089] $R = dC_L/dt = k_{La} (C^* - C_L)$

[0090] 여기서, k_{La} 는 부피 물질 전달 계수이고(h^{-1}), C*는 수계에서 메탄의 포화 농도이고, C_L 는 수용액에서 용해된

가스 농도이다. 메탄 주입 기간 동안 C_L 가 C*에 접근하기 때문에, 구동력(C*- C_L) 감소로 인해 물질 전달율은 감소한다.

[0092] 수학식 1의 로그 적분은 수학식 2로 표현될 수 있다:

[0093] [수학식 2]

[0094] $\ln (1-C_L/C^*) = -(k_La)\ t$

[0095] 여기서 t는 시간(sec)이다. 수학식 2는 선형이기 때문에, 부피 물질 전달 계수 k_La 는 수학식 2의 선 그래프의 기울기를 계산하여 쉽게 얻을 수 있다.

[0097] **실시예 1-3: 결과**

[0098] 하기 표 1 및 도 3에 전해질 종류 및 농도에 따른 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수 (k_La) 값을 나타내었다.

표 1

[0099]

전해질	농도(wt%)	k_La (h^{-1})
water (전해질 무첨가)	0	103.68
K_2SO_4	1	141.01
	3	264.96
	5	613.44
$MgSO_4$	1	293.04
	3	513.36
	5	711.72
Na_2SO_4	1	161.64
	3	272.88
	5	617.4
KCl	1	130.32
	3	222.84
	5	381.6
$MgCl_2$	1	151.92
	3	320.04
	5	488.52
NaCl	1	141.84
	3	241.56
	5	401.76
$Mg(NO_3)_2$	1	108.36
	3	154.8
	5	266.76

[0100] 또한, 도 4는 각 전해질 농도가 5 wt%인 경우, 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수를 보여주고 있다.

[0101] 상기 표 1 및 도 3을 통해, 전해질의 농도가 증가함에 따라 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수가 증가하는 것을 알 수 있다. 특히, 전해질이 3 wt% 이상인 경우에는 $Mg(NO_3)_2$을 제외하고 모든 전해질에서 대조군에 비해 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수가 2배 이상 증가하는 것으로 나타났다.

[0102] 또한, 상기 표 1, 도 3 및 도 4의 결과를 보면, 전해질 중에서 황산 음이온(SO_4^{2-})을 함유하는 전해질이 다른 전해질들에 비해 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수를 더욱 크게 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다. 특히, 황산 음이온(SO_4^{2-})을 함유하는 전해질을 5 wt% 수준으로 사용한 경우, 대조군에 비해 수중 메탄의 부피 물질 전달 계

수가 5배 이상 증가하는 것으로 나타났다.

[0103] 따라서, 황산 음이온(SO_4^{2-})을 함유하는 전해질을 5 wt% 수준의 농도로 사용하는 것이 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수 향상 측면에서 가장 바람직함을 알 수 있다.

[0104] 더 나아가, 상기와 같은 전해질 사용시 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수 향상 결과를 통해, 전해질을 수(water) 기반 반응액에 첨가할 경우 메탄 가스 기포가 반응액에 더욱 많이 녹아들어 갈 수 있으며 이로 인해 반응액 중에서 일어나는 반응의 효율이 증가할 수 있음을 알 수 있다.

[0106] **실시예 2 : 메탄 주입방법에 따른 배양액 내 메탄 물질전달계수**

[0107] 메탄영양세균인 OB3b 균(Methylosinus trichosporium OB3b), 표 2의 조성을 가진 배양액, 도 2에 도시된 기포탑 반응기를 사용하였다.

표 2

[0108]

Stock · solution	Weight (g)
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.1
KNO_3	0.1
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.1
Fe-EDTA	0.001
$NaMo \cdot 4H_2O$	0.005
Trace element	0.001
Phosphate	0.1
Vitamin	0.01
Copper	0.1
Additional electrolyte	X
Total	100 g (추가적인 물)

[0109] 메탄을 알루미늄 재질의 버블러 (미세기포 형성장치)를 이용하여 배양액 내에 직접적으로 분사해주었다(direct injection). 한편, 메탄을 배양액에 분사해주는 것이 아닌, 실제로 배양액에 닿지 않게 배양액 위에 기체 부분에 분사해 주었다(headspace injection).

[0110] $MgSO_4$에 의한 기포합체 억제 현상은 direct injection 에서는 일어나지만 headspace injection 에서는 일어나지 않았다. 따라서, 물질전달 계수 역시 direct injection 이 크고 headspace injection 은 수치가 작았으며, 메탄이 배양액 내 직접 분사될 때 OB3b 균이 역시 더 잘 자랐다(도 5 및 표 3).

표 3

[0111]

sample	k_La (h^{-1})	maximum O.D.
$MgSO_4$ 0.05 wt% direct injection	120.2	3.58
$MgSO_4$ 0.05 wt% headspace injection	10.8	2.14

[0113] **실시예 3: 전해질 농도에 따른 배양액 내 메탄 물질전달계수**

[0114] 실시예 2와 동일한 방법으로, 기포탑 반응기에 각각 0.01wt% 및 0.05wt% $MgSO_4$ 함유 배양액 및 OB3b 균을 넣고, 메탄을 버블러를 이용하여 배양액 내에 직접적으로 분사해 주면서, 균주를 배양하였다.

[0115] 0.01 wt% $MgSO_4$의 배양조건보다 0.05 wt% $MgSO_4$의 배양조건에서 더 기포합체 억제현상이 강하게 나타나기 때문

에, 0.05 wt% $MgSO_4$ 의 배양조건에서 더 물질전달 계수가 높았으며, OB3b 균 역시 더 잘 자랐다(도 6 및 표 4).

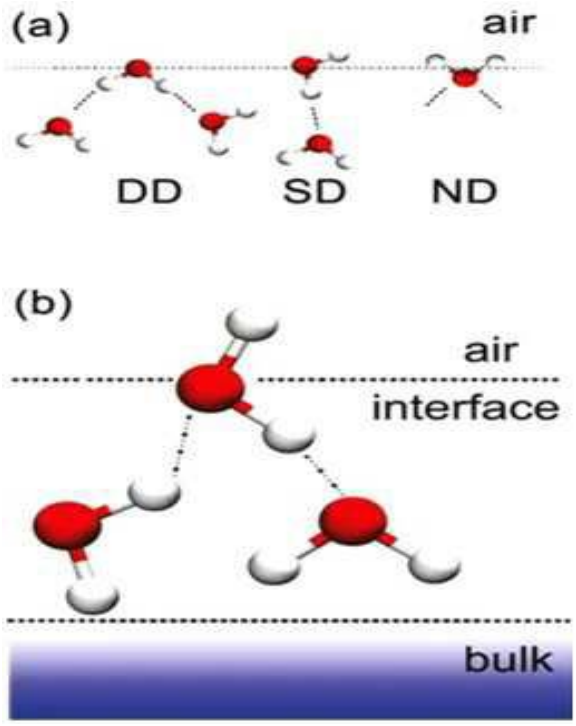
표 4

[0116]

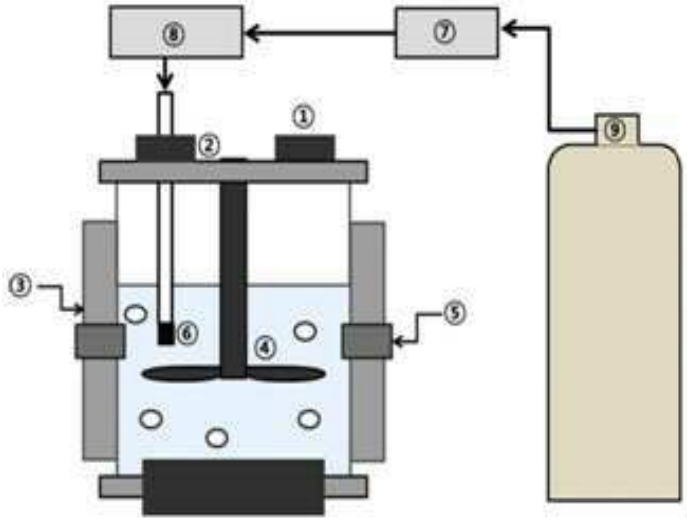
sample	k_La (h^{-1})	maximum O.D.
$MgSO_4$ 0.05 wt% direct injection	120.2	3.58
$MgSO_4$ 0.01 wt% headspace injection	105.1	2.37

도면

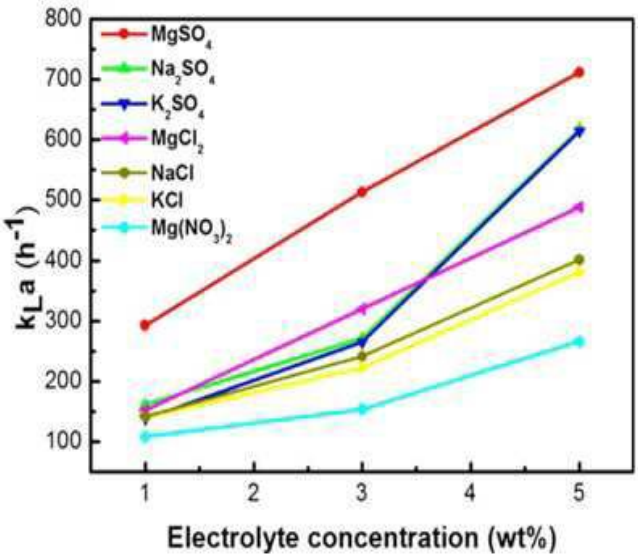
도면1



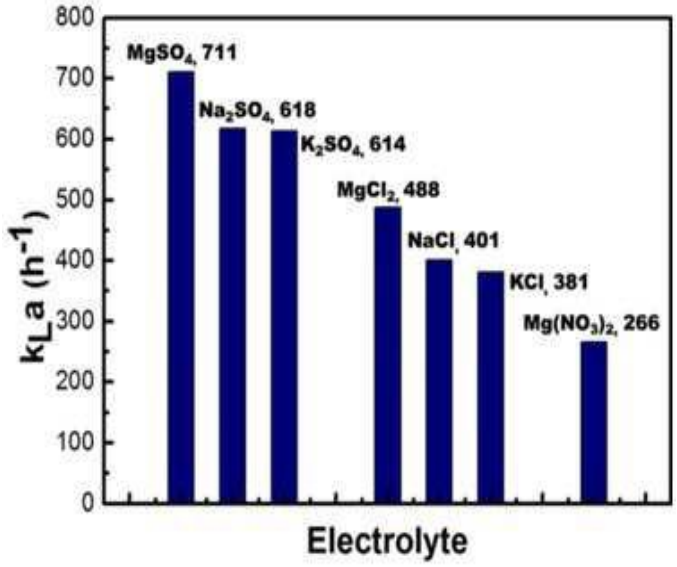
도면2


⑧
⑦
⑨
①
②
③
⑤
⑥
④

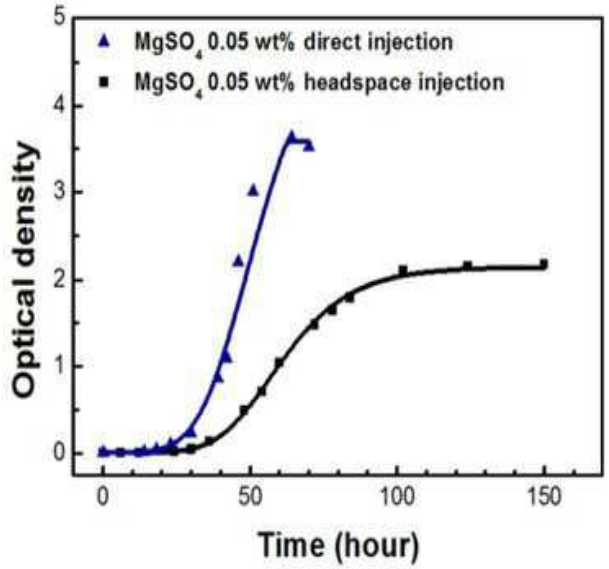
도면3


MgSO4
Na2SO4
K2SO4
MgCl2
NaCl
KCl
Mg(NO3)2
kLa (h-1)
800
700
600
500
400
300
200
100
1
2
3
4
5
Electrolyte concentration (wt%)

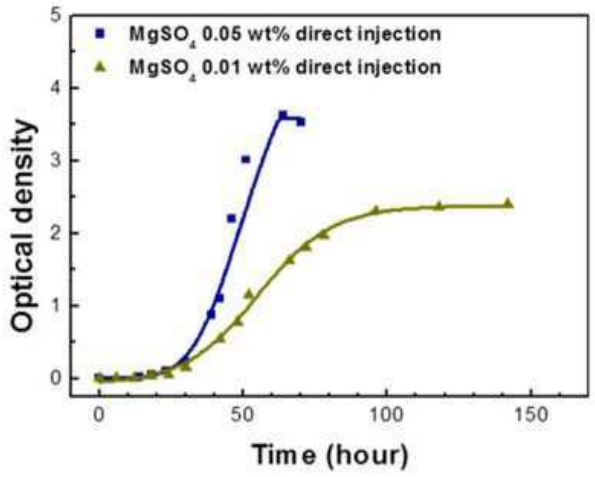
도면4


MgSO4, 711
Na2SO4, 618
K2SO4, 614
MgCl2, 488
NaCl, 401
KCl, 381
Mg(NO3)2, 266
kLa (h-1)
Electrolyte

도면5


MgSO4 0.05 wt% direct injection
MgSO4 0.05 wt% headspace injection
Optical density
Time (hour)

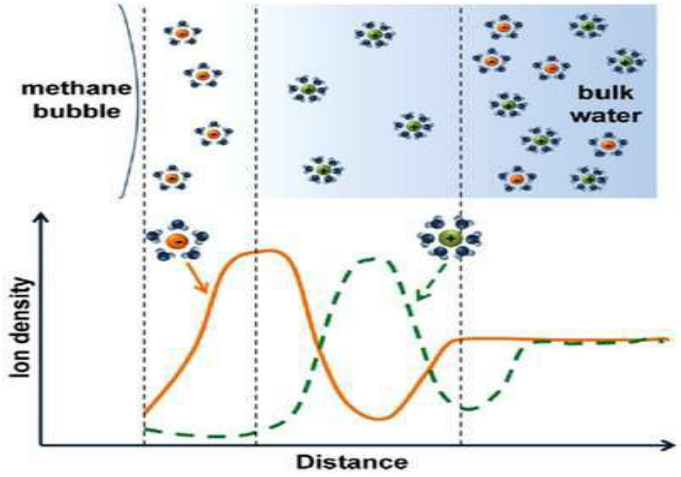
도면6


MgSO4 0.05 wt% direct injection
MgSO4 0.01 wt% direct injection
Optical density
Time (hour)
0
1
2
3
4
5
0
50
100
150

도면7



도면8


methane bubble
bulk water
Ion density
Distance