



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0108785
(43) 공개일자 2016년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/153 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 29/153 (2013.01)
C07C 31/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0031886
(22) 출원일자 2015년03월06일
심사청구일자 2016년04월20일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
김충익
서울특별시 동작구 여의대방로 22 (신대방동, 우성아파트) 7동 1505호
하경수
인천광역시 서구 경서동 솔빛로 93 (청라2동) 청라 SK VIEW 아파트 504동1404호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
손민

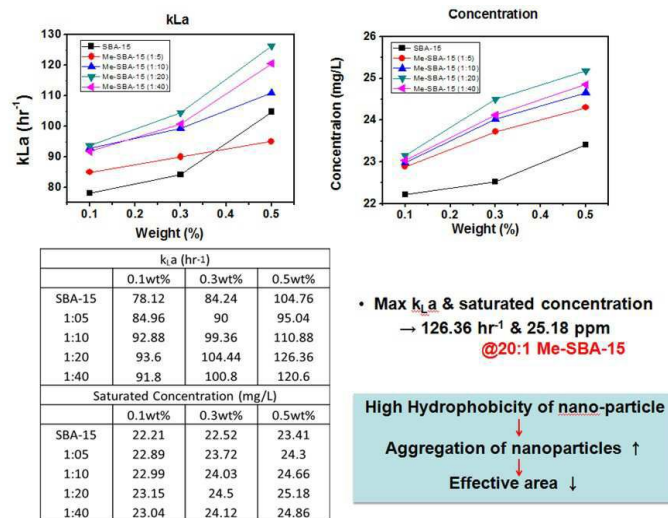
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 메조포러스 물질을 이용한 수중 메탄의 물질 전달 계수 향상방법

(57) 요약

본 발명은 메조포러스 물질을 이용하여 수중 메탄의 물질 전달 계수를 향상시키는 방법 및 이의 응용에 관한 것이다. 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질을 사용하는 본 발명에 따른 방법 또는 본 발명에 따른 조성물을 이용하면, 효율적으로 메탄을 수중 포집하여 메탄을 배양 공정에서 배양액으로 사용 가능하며, 메탄을 안전하게 수송할 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

김광민

서울특별시 마포구 삼개로 33 10동 503호 (도화동, 도화우성아파트)

이재원

서울특별시 도봉구 시루봉로 58 603동 906호 (쌍문동, 한양6차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201343008

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

명세서

청구범위

청구항 1

수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 방법에 있어서,
메조포러스 물질이 첨가된 수용액에 메탄 함유 가스를 공급하는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 2

수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법에 있어서,
수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질을 선택하는 단계; 및
메탄 함유 가스를 공급하면서, 상기 선택된 메조포러스 물질을 함유하는 수용액에서 메탄영양세균에 의해 메탄올을 메탄올로 전환시키는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 3

메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법에 있어서,
수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질을 선택하는 단계; 및
상기 선택된 메조포러스 물질을 물 또는 수용액에 첨가하고 메탄 함유 가스를 공급하는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 4

메탄 가스를 물 또는 수용액에 포집하는 방법에 있어서,
수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질을 선택하는 단계; 및
상기 선택된 메조포러스 물질을 물 또는 수용액에 첨가하고 메탄 함유 가스를 공급하는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 메탄 함유 가스는 천연가스 또는 셰일 가스인 것이 특징인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질 선택시 수중 응집을 억제하도록 소수성이 제어된 메조포러스 물질을 선택하는 것이 특징인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질 선택시 수중 메탄 농도도 증가시키는 메조포러스 물질을 선택하는 것이 특징인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질은 메조포러스 실리케이트(mesoporous silicates)인 것이 특징인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질은 SBA-15 유형 메조포러스 물질인 것이 특징인 방법.

청구항 10

SBA-15 유형 메조포러스 물질을 함유하는 수중 메탄의 물질전달계수 향상용 조성물.

청구항 11

SBA-15 유형 메조포러스 물질을 함유하는 수중 메탄의 포화농도 향상용 조성물.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, SBA-15 유형 메조포러스 물질은 메틸기로 기능화된 것이 특징인 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메조포러스 물질을 이용하여 수중 메탄의 물질 전달 계수를 향상시키는 방법 및 이의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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.

[0003] 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 온난가스에 비해 높은 지구 온난화 잠재력으로 인하여 지구 온난화의 증가에 대해 비난의 대상이 되고 있다.

[0004] 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

[0005] 메탄올 전환시 물에 대한 메탄의 낮은 용해도가 문제가 되므로, 이를 해결하는 것이 필요하다.

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 수중 메탄의 물질 전달 계수를 향상시키는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 제1양태는 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 방법에 있어서, 메조포러스 물질이 첨가된 수용액에 메탄 함유 가스를 공급하는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 제2양태는 수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법에 있어서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질을 선택하는 단계; 및 메탄 함유 가스를 공급하면서, 상기 선택된 메조포러스 물질을 함유하는 수용액에서 메탄영양세균에 의해 메탄을 메탄올로 전환시키는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 제3양태는 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법에 있어서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질을 선택하는 단계; 및 상기 선택된 메조포러스 물질을 물 또는 수용액에 첨가하고 메탄 함유 가스를 공급하는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 제4양태는 메탄 가스를 물 또는 수용액에 포집하는 방법에 있어서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질을 선택하는 단계; 및 상기 선택된 메조포러스 물질을 물 또는 수용액에 첨가하고 메탄 함유 가스를 공급하는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 제5양태는 SBA-15 유형 메조포러스 물질을 함유하는 수중 메탄의 물질전달계수 향상용 조성물을 제공한다.

[0012] 본 발명의 제6양태는 SBA-15 유형 메조포러스 물질을 함유하는 수중 메탄의 포화농도 향상용 조성물을 제공한다.

[0013] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[0014] 본 발명은 수중 메탄의 물질전달계수를 향상을 위해 메조포러스 실리케이트(mesoporous silicates)(예, SBA-15)와 같은 메조포러스 물질을 사용하는 것이 특징이다.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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 메탄영양세균에 공급하여 생물학적 전환의 생산성을 증대하기 위한 주요 이슈는 부피 물질 전달 계수(k_La)이다.

[0018] 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 보고되

었다.

- [0019] 본 발명자들은 나노입자 SBA-15의 첨가에 의해 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수(k_{La})를 성공적으로 증가시킬 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0020] 또한, 수용액 내에서 메틸 기능기를 갖는 SBA-15을 통해 수중 메탄의 부피 물질 전환 계수를 증가시킬 수 있다는 것을 발견하였다. SBA-15 및 메틸 기능기를 가진 SBA-15에 대해 수용액 중 나노입자들의 농도를 증가시킨 결과, 20:1 비율의 TEOS (Tetraethoxyorthosilicate)과 MTES (Methyltriethoxyorthosilicate)로 합성된, 메틸 기능기를 가진 SBA-15를 사용하면, 30℃에서 88%까지 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수(k_{La})를 증가시킬 수 있었다. 또한, 30℃에서 수중 메탄의 포화 농도는, 나노입자가 없는 결과 대비 18%까지 증가하였다.
- [0021] 메탄 가스 분자와 메조포러스 물질 사이의 Shuttle 또는 grazing 효과로 인해, 수용액 내 다량의 메조포러스 물질은 가스 분자들과 상호작용할 수 있다(도 7).
- [0022] Shuttle and grazing effect 란 용매에 녹은 나노복합체가 메탄 가스를 녹일 시에 나노복합체의 표면에서 메탄 가스를 붙잡아서 직접 녹이기도 하며, 혹은 녹인 상태로 용매에 메탄을 공급해주는 것이다. 나노복합체가 메탄 가스를 녹여서 물로 제공해주기 때문에 좀 더 빨리 녹일 수 있으며, 직접 녹이는 과정에도 참여하기 때문에 포화농도를 높여주는 역할을 할 수 있다. 이때 나노복합체의 hydrophobicity 가 가스를 녹이는데 있어 중요하지만 높은 hydrophobicity 는 나노복합체가 물에 잘 녹아들지 못하고 뭉치는 (aggregation) 원인이 되기 때문에 물에 잘 녹아 들어 잘 뭉치지 않는 정도 (hydrophilicity) 와 메탄을 잘 붙잡을 수 있는 정도 (hydrophobicity) 의 균형이 중요하다. 실제로 이러한 균형의 중요하기 때문에 본 실시예에서도 20:1 에서 가장 높은 값이 나온 것이다.
- [0023] 또한, 본 발명은 수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법; 메탄 가스가 용해된 수용액을 제조하는 방법; 및 메탄 가스를 물 또는 수용액에 포집하는 방법에, 메조포러스 물질이 첨가된 수용액에 메탄 함유 가스를 공급하면 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시킬 수 있다는 발견을 응용하는 것이 또다른 특징이다.
- [0024] 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 메조포러스 물질을 선택하는 단계를 포함하는 것이 특징이다.
- [0025] 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질 선택시 한국특허출원 제 10-2014-0126173호에 기재된 수중 메탄의 물질 전달 계수(k_{La}) 측정방법을 응용할 수 있다. 따라서, 한국특허출원 제 10-2014-0126173호는 본 명세서에 통합된다.
- [0026] 본 발명에서는 도 1에 예시된 반응기를 이용하여, 수중 메탄의 농도를 측정하고, 시간에 따른 농도 측정 결과를 이용하여 수중 메탄의 물질전달계수를 측정할 수 있다.
- [0027] 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질은 상기 메조포러스 물질이 첨가되지 아니한 경우와 비교하여 동일한 조건에서 수중 메탄의 물질전달계수를 증가시키는 메조포러스 물질을 의미한다.
- [0028] 본 발명의 일구체예에서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질로 SBA-15 유형 메조포러스 물질을 확인하였다. 이때, SBA-15 유형 메조포러스 물질은 순수한 SBA-15일 수 있으며, 다양하게는 여러 치환기 (예, C1~6 알킬기)로 기능화된 SBA-15일 수 있다.
- [0029] SBA-15 유형 메조포러스 물질은 수중 메탄의 포화농도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 메탄의 물질전달계수를 향상시킬 수 있다.
- [0030] 기공을 갖는 물질들은 높은 표면적을 갖기 때문에 전통적으로 촉매, 흡착제 또는 담체 물질로 응용되어 왔다. 이러한 물질들은 도 4와 같이 기공의 크기에 따라 크게 마이크로포러스(microporous), 메조포러스(mesoporous) 및 매크로포러스(macroporous) 물질로 분류된다.

- [0031] 일반적으로 메조포러스 물질들은 계면활성제(surfactant)나 친양쪽성 고분자(amphiphilic polymer)와 같은 유기 분자를 구조 유도제로 사용하여 수열 반응을 통해 합성된다. 계면활성제나 친양쪽성 고분자는 친수성의 머리 부분과 소수성의 꼬리부분으로 이루어져 있어 수용액 내에서 자기조립(self-assembly) 현상을 통해 도 5와 같은 다양한 구조의 마이셀(micelle) 또는 액정(liquid crystal) 구조를 이룬다. 이렇게 형성된 다양한 형태의 거대 분자(supramolecule)를 주형(template)으로 사용하면 원하는 형태의 메조포러스 물질을 합성할 수 있다. 즉, 계면활성제나 고분자가 이루는 일종의 거대 분자(supramolecule)가 수용액 내에서 형성되고, 표면에 위치한 친수성 부분과 실리케이트와 같은 무기 물질이 상호 작용함으로써 유기/무기 나노복합체가 형성되고, 이후 계면활성제를 제거하면 나노복합 메조포러스 물질을 얻을 수 있다.
- [0032] 메조포러스 물질은 응용 목적에 따라 기공 크기를 조절하거나 기공의 연결 구조를 조절할 수 있으며 골격을 이루는 물질을 변화시킬 수 있다. 다양한 메조포러스 물질들의 구조가 도 6에 예시되어 있다. MCM-41과 SBA-3, SBA-15(SBA는 Santa Barbara의 약자임) 물질은 일차원의 나노기공들이 규칙적으로 육방 배열을 하고 있는 형태이고 MCM-48은 두 종류의 나노기공들이 서로 독립적으로 삼차원적으로 연결된 입방 구조(cubic Ia3d)를 갖는다. MCM-50은 층상 구조 물질이고 SBA-1과 SBA-6는 구형 메조포어가 입방 Pm3n 격자 구조를 갖고 삼차원으로 연결된 구조이고, SBA-16은 입방 Im3m 격자 구조를 갖는 삼차원 기공 물질이다. 이들 이외에도 메조포어들이 규칙적으로 배열된 구조를 갖는 SBA-계열의 물질들과 메조포어들이 불규칙적으로 연결된 구조의 KIT-1(KIT는 Korea Advanced Institute of Science and Technology의 약자임)과 MSU-X(MSU는 Michigan State University의 약자임), HMS(HMS는 hexagonal mesoporous silica의 약자인데 최근에는 불규칙성 메조포러스 물질로 분류되고 있음) 물질들도 보고되고 있다.
- [0033] 계면활성제는 수용액 내에서 농도나 온도에 따라 다양한 액정 구조가 존재할 수 있기 때문에 합성 조건을 바꾸게 되면 계면활성제(C16TMABr)로부터 MCM-41 및 MCM-48과 같이 구조가 다른 메조포러스 물질을 합성할 수 있다. 이때 반응 혼합물 내에서 계면활성제와 실리케이트의 몰비(molar ratio)는 중요한 인자이다. 또한 이러한 반응물들의 조성뿐만 아니라 다양한 조용매(cosolvent) 또는 조계면활성제(cosurfactant)들을 넣어줌으로써 나노기공들의 연결 구조를 변화시킬 수 있다.
- [0034] 또 다른 구조 변화의 방법은 분자 수준에서 생각하는 것이다. 메조포러스 물질의 합성에 계면활성제 분자의 모양이 다르면 분자들이 자기조립을 통해 형성하는 마이셀이나 액정의 구조가 달라진다.
- [0035] 메조포러스 물질의 기공 크기를 조절하는 가장 쉬운 방법은 계면활성제의 소수성 꼬리부분의 길이를 증가시키는 것이다. 또한 트리메틸벤젠(trimethylbenzene, TMB)과 같은 소수성 유기 분자를 계면활성제 용액에 첨가하면 소수성인 마이셀의 내부에 위치하게 되고 따라서 구조 유도제인 마이셀의 부피가 커지게 되고, TMB의 양을 점점 증가시키게 되면 기공의 크기를 크게 할 수 있다.
- [0036] 순수 실리카 골격으로 이루어진 메조포러스 물질은 이온 교환 특성이나 산점, 촉매 활성점 등이 없다. 알미늄 및 티타늄, 바나듐과 같은 실리카 이외의 금속을 메조포러스 분자체의 골격 내부에 치환시킬 수 있다. 실리카가 전혀 포함되지 않는 골격 구조의 형성도 가능하다. Nb 및 Al, Zr, Hf, Ta, Zr-P, Zr-Cr 등과 같은 전이금속들의 산화물 또는 환원된 백금으로 골격이 이루어진 메조포러스 분자체 합성도 가능하다.
- [0037] 또한, 메조포러스 물질의 기공 표면에 존재하는 실란올기에 유기물을 부착하거나 골격 내부에 첨가하여 유기-무기 하이브리드 형태의 메조포러스 물질도 가능하다. 또한 골격 자체가 탄소로 이루어진 메조포러스 탄소 물질의 합성도 가능하다.
- [0038] 상기와 같은 다양한 메조포러스 물질들 중에서 본 발명에 따라 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질을 선택할 수 있다. 또한, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질은 수중 메탄 농도도 증가시키는 것이 바람직하다.
- [0039] 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질은 메조포러스 실리케이트(mesoporous silicates)일 수 있다. 또한 SBA-15 유형 메조포러스 물질일 수 있다.
- [0040] 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질 선택시 수중 응집을 억제하도록 소수성이 제어된 메조포러스 물질을 선택하는 것이 바람직하다.
- [0041] 한편, 본 발명의 제2양태에 따라 수중 메탄을 생물전환시켜 메탄올을 제조하는 방법에 있어서, 메탄영양세균은 메탄올 탄소원과 에너지원으로 이용하여 성장하는 세균집단을 통칭한다.

- [0042] 메탄은 메탄영양세균(methanotroph)의 methane monooxygenase(MMO)에 의해 상온, 상압하에서 메탄올로 직접 전환될 수 있다.
- [0043] 본 발명에서, 메조포러스 물질을 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.
- [0044] 본 발명에 따라 선택된 메조포러스 물질을 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 최대화할 수 있다.
- [0045] 본 발명에서, 메탄 함유 가스는 순수 메탄 가스, 메탄 함유 혼합가스일 수 있으며, 천연가스 또는 셰일 가스일 수 있다.
- [0046] 본 발명에서, 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질을 선택 시, 또는 메조포러스 물질을 물 또는 수용액에 첨가할 때, 수중, 물 또는 수용액은 물을 주용매로 하고 C₁₋₄ 알코올 등의 보조용매를 추가로 포함하는 경우도 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0047] 수중 메탄의 물질전달계수를 향상시키는 메조포러스 물질을 사용하는 본 발명에 따른 방법 또는 본 발명에 따른 조성물을 이용하면, 효율적으로 메탄을 수중 포집하여 메탄을 배양 공정에서 배양액으로 사용 가능하며, 메탄을 안전하게 수송할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0048] 도 1은 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 2는 (a) SBA-15, (b) Me-SBA-15 (5:1), (c) Me-SBA-15 (40:1), (d) Me-SBA-15 (10:1), 및 (e) Me-SBA-15 (20:1) 을 각각 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에서 실시간 메탄의 농도 프로파일이다. 도 2 (f)는 비교를 위해 SBA-15 및 기능기화된 SBA-15를 0.5wt%로 함유하는 수용액에서 메탄의 농도 프로파일이다.
- 도 3은 SBA-15, 1:5 Me-SBA-15, 1:10 Me-SBA-15, 1:20 Me-SBA-15 및 1:4- Me-SBA-15을 각각 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에서의 부피 물질 전달 계수 및 포화농도를 나타낸 것이다.
- 도 4는 기공의 크기에 따라 물질을 분류한 개략도이다.
- 도 5는 메조포러스 물질의 합성 메카니즘에 대한 개략도이다.
- 도 6은 여러 가지 메조포러스 물질들의 구조를 도시한 개략도이다.
- 도 7은 수중 메조포러스 물질과 메탄가스 분자 사이의 상호작용(Shuttle and grazing effect, Hydrodynamic effects, Gas-hold up effects)을 도시한 것일 수 있다.
- 도 8은 메틸 기능기를 가진 SBA-15 합성 경로를 도시한 것이다.
- 도 9는 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 SBA-15 및 Me-SBA-15의 특성들을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 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.
- [0050] **제조예 1: SBA-15 합성**
- [0051] HCl (6 M) 20 g 과 증류수 45 g 로 된 용액을 혼합하였다. 상기 혼합물에 구조 유도제(structure reagent)로 P-123 (Fluka) 4 g을 첨가하고, 교반 막대로 혼합물을 교반하고, 1일 동안 40℃에 정치하여 P-123를 용해시켰다. 혼합물에 P-123 를 용해시킨 후, 피펫으로 천천히 TEOS (208.33 g/mol) 0.041 mol을 혼합물에 첨가하고, 용액을 24시간 동안 40℃에서 교반하였다. 용액을 PP 병에 옮기고 48시간 동안 100℃ 오븐에 정치하였다. 이어서, 나노입자들을 에탄올 및 물로 따로따로 한번씩 세척하였다. 나노입자들에서 물 분자 및 잔여 유기물을 제거하기 위해, 세척 공정 후 373K 오븐에 정치하여 수열 공정을 수행하였다.
- [0052] **제조예 2: 메틸 기능기를 가진 SBA-15 합성**
- [0053] TEOS에 메틸트리메톡시실란을 첨가한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 메틸 기능기를 가진 SBA-15를 합성하였다(도 8 참조).
- [0054] 구체적으로, 트리에톡시메틸실란과 테트라에톡시실란(MTES:TEOS 물비가 1:5, 1:10, 1:20 및 1:40임)을, 일반적인 SBA-15를 합성하는 것과 동일한 비율로, HCl, 물 및 P-123의 혼합물에 첨가하였다. PP 병에서 용액을 373K에서 48시간 동안 유지하였다. 부호너 깔대기를 통해 물과 에탄올로 세척한 후 메틸 기능기를 갖는 SBA-15를 수득하였다.
- [0055] 도 9에는 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 SBA-15 및 Me-SBA-15의 특성들이 도시되어 있다.
- [0056] **실시예 1**
- [0057] **실시예 1-1: 반응기 셋업**
- [0058] 실시간으로 메탄 농도를 측정하기 위한 기포탑 반응기(bubble column reactor)를 기반으로 반응기를 조립하였다(도 1 참조).
- [0059] 제조예 1 또는 2의 나노입자들을 분산시키고 나노입자들이 응집되지 않도록, 반응기 내 임펠러를 200rpm으로 작동시켜 메탄 농도를 측정하는 동안 용액을 균질하게 유지하였다. 반응기 중간에 위치한 2개의 격막 지점에서, 일회용 주사기로 용액 시료들을 추출하였다. 반응기를 감싼 물 자켓을 통해 물 순환기(Wisecircu, Wisc Laboratory Instruments Co.)로 반응기의 온도를 30℃로 유지시켰다. 메탄 가스를 바닥부로부터 반응기에 주입하고 탭부로 배출시켜 반응기 내 메탄을 제거하였다. 체크 밸브를 사용하여 물이 (바닥부로) 역류하는 것을 막았다. 메탄 가스의 유속은 유량 제어기(mass flow controller) (TSC-D220, MFC Korea Co.)로 고정하였다.
- [0060] **실시예 1-2: 부피 물질 전달 계수 (k_{La})의 측정**
- [0061] 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.
- [0062] 가스 전달 공정 동안 액체에 대한 전체 부피 물질 전달율은 하기 수학적 식 1에 의해 표현될 수 있다.
- [0063] [수학적 식 1]
- [0064]
$$R = dC_L/dt = k_{La} (C^* - C_L)$$
- [0065] 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.

[0066] 수학식 1의 로그 적분은 수학식 2로 표현될 수 있다:

[0067] [수학식 2]

[0068] $\ln(1-C_L/C^*) = -(k_L a) t$

[0069] 여기서 t는 시간(sec)이다. 수학식 2는 선형이기 때문에, 부피 물질 전달 계수 $k_L a$ 는 수학식 2의 선 그래프의 기울기를 계산하여 쉽게 얻을 수 있다.

[0070] 실시예 1-3: 결과

[0071] 도 2 및 도 3은 SBA-15와 메틸 기능기를 갖는 SBA-15에 의한 수중 메탄 농도의 증가 및 수중 메탄의 부피 물질 전달 계수를 보여주고 있다.

[0072] 순수 SBA-15(제조예 1)을 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에 대해 각각 수용액 내 포화 메탄 농도의 증가는 6.27%, 7.7% 및 12% 이다. 5:1 SBA-15(TEOS:MTES = 5:1 의 물비를 가지는 나노복합체임) 을 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에 대해 각각 수용액 내 포화 메탄 농도의 증가는 9.5%, 13.5% 및 16.3% 이다. 10:1 SBA-15을 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에 대해 각각 수용액 내 포화 메탄 농도의 증가는 10%, 15% 및 18%이다. 20:1 SBA-15을 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에 대해 각각 수용액 내 포화 메탄 농도의 증가는 10.8%, 17.3% 및 20.5%이다. 40:1 SBA-15을 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에 대해 각각 수용액 내 포화 메탄 농도의 증가는 10.2%, 15.4% 및 19% 이다.

[0073] 수용액 내 포화 메탄 농도는 20.4% 증가하였으며, 이는 20:1 SBA-15를 함유한 수용액에서 관찰된다.

[0074] 모든 결과들은, 포화 메탄 농도의 증가가 순수한 SBA-15 또는 메틸 기능기를 가진 SBA-15 의 중량%에 비례한다는 것을 제시한다.

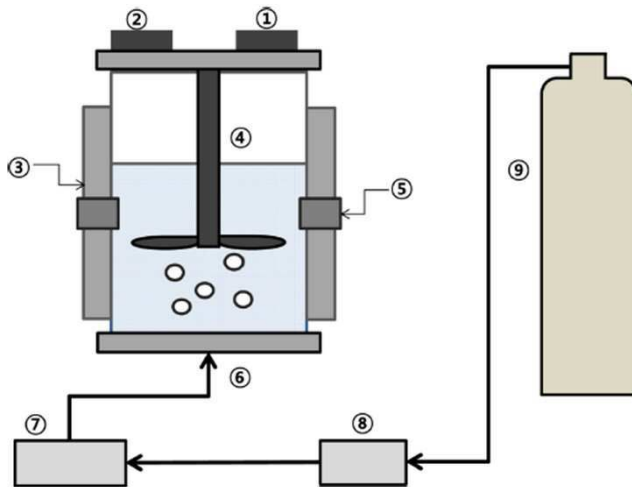
[0075] 그러나, 합성-전 단계에서 혼합물에 첨가되는 MTES의 첨가량은 메탄의 포화 농도의 증가에 비례하지 않는다. 이는 다음 2가지 이유 때문이다. 첫째, 메틸기로 기능화하는 것은 나노입자들의 소수성을 증가시키고, 높은 소수성은 수용액 내 나노입자들의 거대한 응집을 야기하여 나노입자들과 가스 분자들의 상호작용을 파괴한다. 비록 임펠러를 사용하여 수용액을 균일하게 유지함에도 불구하고, 응집된 나노입자들은 물에서 교반되면서 유지된다. 둘째, 종래 문헌에서는, 합성-전 단계에서 혼합물에 첨가되는 MTES의 첨가량 증가는 메조포러스 구조 형성 동안 TEOS가 규칙성을 갖는 것(ordering)을 파괴한다. 이는 나노입자 내 평균 기공 크기 및 기공 부피를 감소시킨다. 수중 메탄의 포화 농도 증가를 최대화하기 위해, 소수성 및 규칙적인 메조포어 구조의 제어가 필요하다.

[0076] 순수 SBA-15을 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에 대해 각각 수용액 내 메탄의 부피 물질 전달 계수 ($k_L a$) 는 78.12 h^{-1} , 84.24 h^{-1} 및 104.76 h^{-1} 이다. 5:1 SBA-15을 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에 대해 각각 수용액 내 메탄의 부피 물질 전달 계수는 84.96 h^{-1} , 90 h^{-1} 및 95.04 h^{-1} 이다. 10:1 SBA-15을 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에 대해 각각 수용액 내 메탄의 부피 물질 전달 계수는 92.88 h^{-1} , 99.36 h^{-1} 및 110.88 h^{-1} 이다. 20:1 SBA-15을 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에 대해 각각 수용액 내 메탄의 부피 물질 전달 계수는 93.6 h^{-1} , 104.44 h^{-1} 및 126.36 h^{-1} 이다. 40:1 SBA-15을 0.1wt%, 0.3wt% 및 0.5wt% 로 함유하는 수용액에 대해 각각 수용액 내 메탄의 부피 물질 전달 계수는 91.8 h^{-1} , 100.8 h^{-1} 및 120.6 h^{-1} 이다.

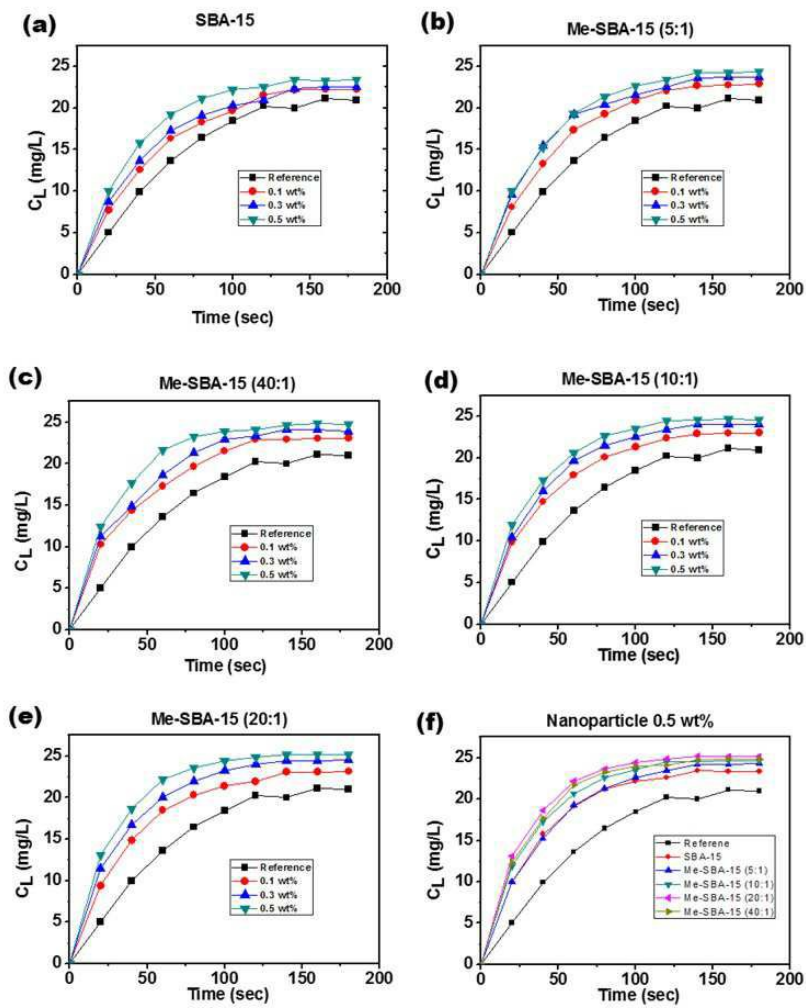
[0077] 20:1 SBA-15를 갖는 수용액에서 관찰되는 수용액 내 메탄의 부피 물질 전달 계수는 88% 로 증가하였다.

도면

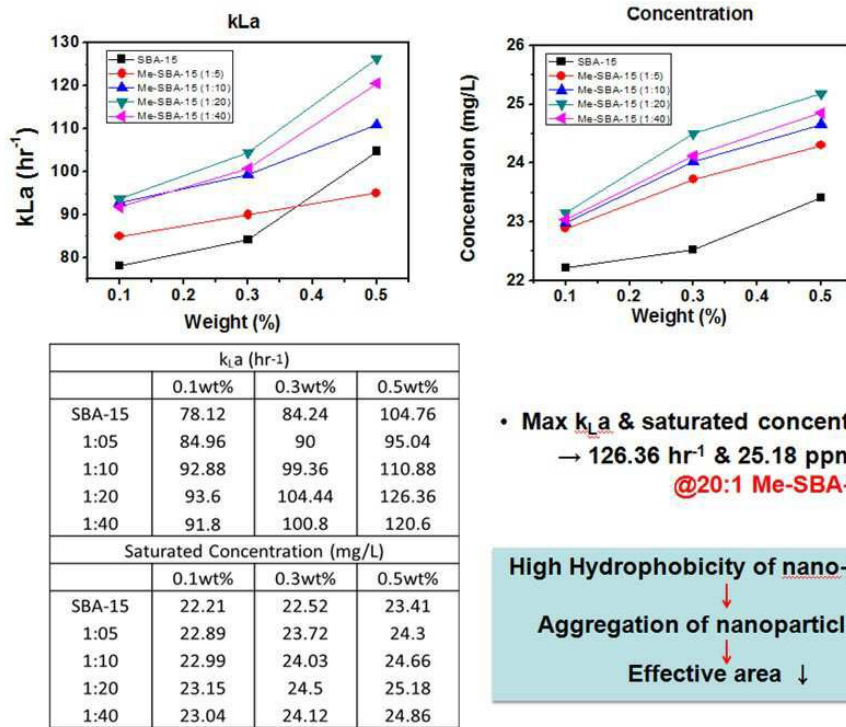
도면1



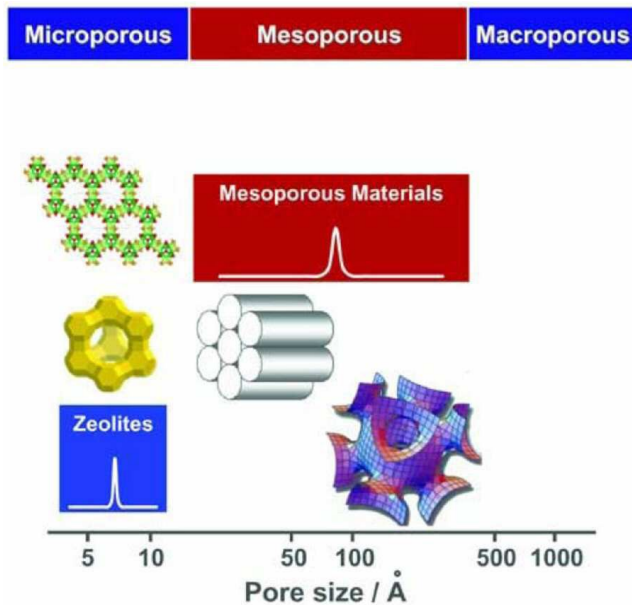
도면2



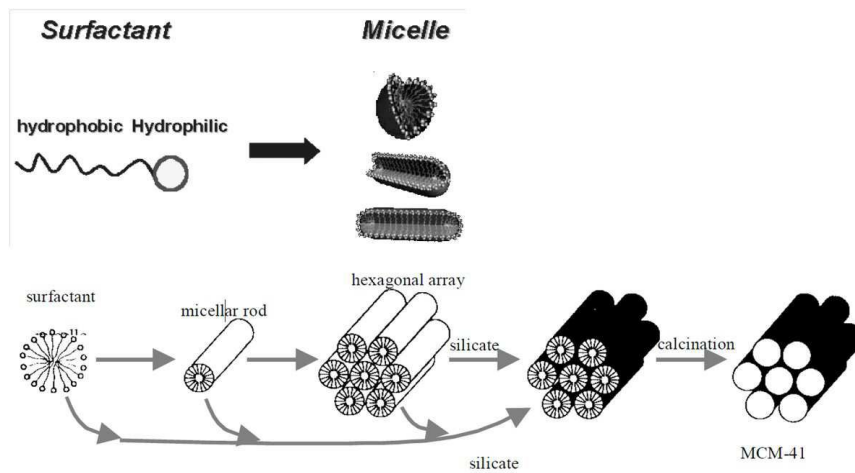
도면3



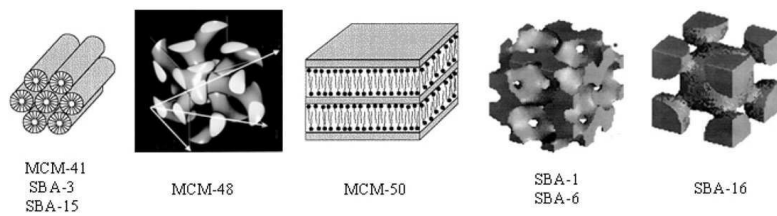
도면4



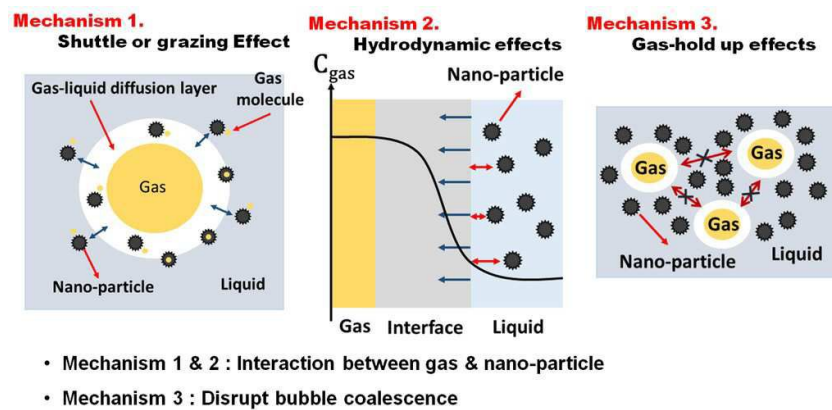
도면5



도면6

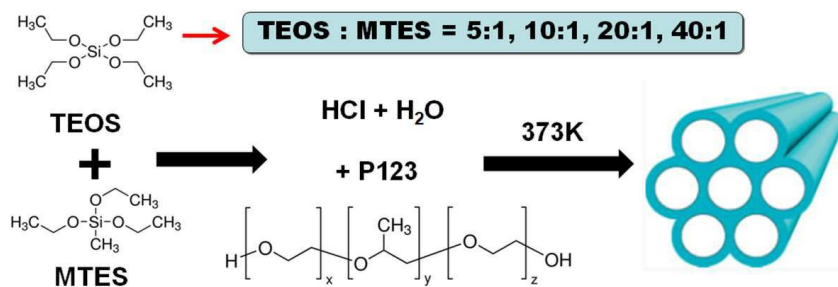


도면7



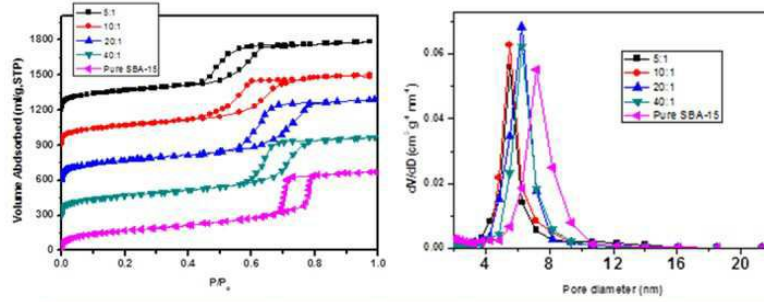
도면8

Methyl functionalization on SBA-15



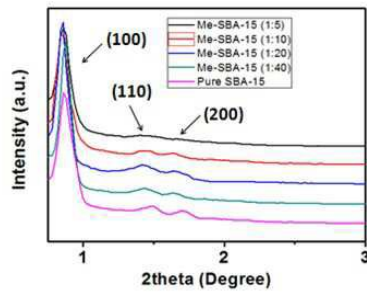
도면9

❖ Nitrogen adsorption-desorption isotherms & BJH pore size distribution



Characteristics	5:1	10:1	20:1	40:1	Pure
BET surface area (m ² /g)	588	543	531	512	476
Pore diameter (nm)	5.5	5.5	6.21	6.21	7.18

❖ Small-angle X-ray Diffraction



The peaks indexed as (1 0 0), (1 1 0) and (2 0 0)
 → well-defined SBA-15 mesostructure with two-dimensional hexagonal *p6mm* symmetry