



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0035186
(43) 공개일자 2016년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 30/02 (2006.01) G01N 30/04 (2006.01)

G01N 33/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0126173

(22) 출원일자 2014년09월22일

심사청구일자 2015년09월01일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

김충익

서울특별시 동작구 여의대방로 22(신대방동, 우성아파트)7-1505

하경수

대전광역시 유성구 엑스포로 448(전민동, 엑스포아파트) 209동 1101호

이재원

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

(74) 대리인

손민

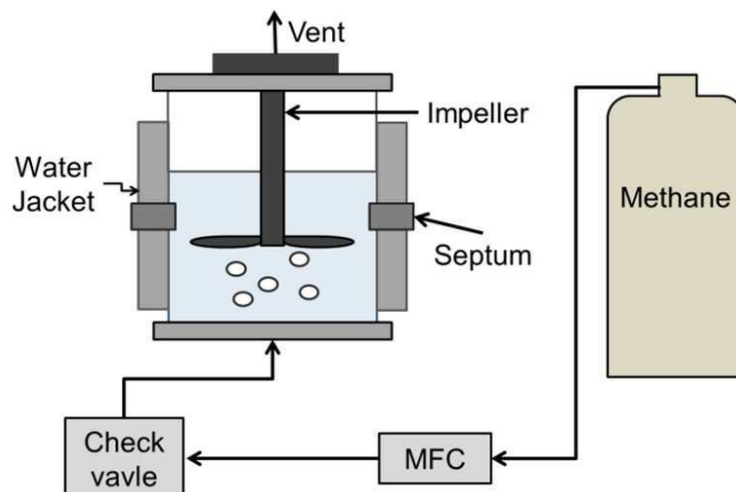
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정을 위한 반응기 및 이를 이용한 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정 방법

(57) 요약

본 발명은 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정을 위한 반응기 및 이를 이용한 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 반응기 본체; 상기 반응기 본체의 하부에 구비된, 반응기 본체 내부로 메탄 가스를 주입하는 메탄 가스 주입구; 상기 반응기 본체 내의 상부에 구비된, 반응기 본체의 내부로부터 반응기 본체 외부로 메탄 가스를 배출하는 메탄 가스 배출구; 상기 반응기 본체 내의 상부에 구비된, 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 교반하기 위한 임펠러; 및 상기 반응기 본체의 외주면에 구비된, 반응기 본체 내부로부터 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 취하기 위한 격막을 포함하는, 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정을 위한 반응기, 및 이를 이용한 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



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 2013.12.01 ~ 2014.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

반응기 본체;

상기 반응기 본체의 하부에 구비된, 반응기 본체 내부로 메탄 가스를 주입하는 메탄 가스 주입구;

상기 반응기 본체 내의 상부에 구비된, 반응기 본체의 내부로부터 반응기 본체 외부로 메탄 가스를 배출하는 메탄 가스 배출구;

상기 반응기 본체 내의 상부에 구비된, 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 교반하기 위한 임펠러; 및

상기 반응기 본체의 외주면에 구비된, 반응기 본체 내부로부터 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 취하기 위한 격막을 포함하는, 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정을 위한 반응기.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 액상 시료는 수용액인 것이 특징인 반응기.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응기는 컬럼형 반응기인 것이 특징인 반응기.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 반응기는 메탄자화균 생물반응기인 것이 특징인 반응기.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 반응기 본체를 둘러싸는 워터 재킷을 추가로 포함하는 반응기.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 워터 재킷은 반응기 본체 내부를 4 내지 120℃ 범위 내에서 조절 또는 유지시킬 수 있는 것이 특징인 반응기.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 메탄 가스 주입구에 연결된, 유량 제어기를 구비한 메탄 가스 공급관; 및

상기 메탄 가스 공급관을 통해 상기 반응기 본체 내부로 메탄 가스를 공급하는 메탄 가스 공급원을 추가로 포함하는 것이 특징인 반응기.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 메탄 가스 공급관은 상기 메탄 가스 주입구에 메탄 가스를 주입하기 위한 펌핑 수단을 추

가로 구비하는 것이 특징인 반응기.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 메탄 가스 공급관은 액상 시료가 역류하는 것을 방지하는 체크 밸브를 추가로 구비하는 것이 특징인 반응기.

청구항 10

하기 단계를 포함하는 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 측정 방법:

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 반응기에 메탄 가스를 주입하는 단계(단계 1);

반응기로부터 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 취하는 단계(단계 2);

상기 단계 2)에서 취한 액상 시료를 밀폐 용기에 넣고 가열하는 단계(단계 3);

상기 가열시킨 밀폐 용기의 헤드 스페이스로부터 가스상 시료를 취하는 단계(단계 4); 및

상기 단계 4)에서 취한 가스상 시료를 가스 크로마토그래피로 정량분석하여 액상 시료 내 메탄 가스의 농도(C_L)를 구하는 단계(단계 5).

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 액상 시료는 수용액인 것이 특징인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 단계 2)는 주사기를 사용하여 수행되는 것이 특징인 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 단계 3)의 가열은 85℃ 내지 95℃로 수행하는 것이 특징인 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 단계 4)는 가스-타이트 주사기를 사용하여 수행되는 것이 특징인 방법.

청구항 15

하기 단계를 포함하는 액상 시료 내 메탄 가스의 물질전달계수 측정 방법:

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 반응기에 메탄 가스를 주입하는 단계(단계 1a);

일정한 시간 간격으로 반응기로부터 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 취하는 단계(단계 2a);

상기 단계 2a)에서 취한 액상 시료를 밀폐 용기에 넣고 가열하는 단계(단계 3a);

상기 가열시킨 밀폐 용기의 헤드 스페이스로부터 가스상 시료를 취하는 단계(단계 4a);

상기 단계 4a)에서 취한 가스상 시료를 가스 크로마토그래피로 정량분석하여 각각의 시간에서의 액상 시료 내 메탄 가스의 농도(C_L)를 구하는 단계(단계 5a);

상기 각각의 시간에서의 액상 시료 내 메탄 가스의 농도(C_L)를 시간(t)의 함수로서 그래프화하는 단계(단계 6a);

쌍곡선 함수를 사용하여 상기 단계 6a)의 그래프로부터 액상 시료 내 메탄 가스의 포화 농도(C^*)를 구하는 단계(단계 7a); 및

하기 수학적 식 2를 이용하여 액상 시료 내 메탄 가스의 물질전달계수를 구하는 단계(단계 8a).

[수학적 식 2]

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

상기 식에서,

$k_L a$ 는 액상 시료 내 메탄 가스의 물질 전달 계수(h^{-1})이고,

C^* 는 액상 시료 내 메탄 가스의 포화 농도이고,

C_L 은 액상 시료 내 용해된 메탄 가스 농도이고,

t 는 시간(sec)이다.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 액상 시료는 수용액인 것이 특징인 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 단계 2)는 주사기를 사용하여 수행되는 것이 특징인 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 단계 3)의 가열은 85℃ 내지 95℃로 수행하는 것이 특징인 방법.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 단계 4)는 가스-타이트 주사기를 사용하여 수행되는 것이 특징인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정을 위한 반응기 및 이를 이용한 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

인류 역사를 통틀어, 인구의 증가 및 세계적인 산업화는 고품질의 에너지원의 사용으로 지지되어 왔다. 비록 원유가 지난 세기의 에너지 요구를 위한 주요 공급원이 되어 왔을지라도, 원유 보유량의 예측된 고갈과 지구 온난화와 같은 환경문제로 인해 대체 에너지 공급원에 대한 모색이 요구되고 있다. 최근, 셰일 구조 내에서 형성되는 천연 가스인 셰일 가스가 급속도로 더욱더 중요한 에너지원이 되고 있다.

[0003] 세일 가스의 주요 성분인 메탄은 일반적으로 연료원으로서 사용된다. 그러나, 메탄을 가스로서 외진 지역에 수송하는 것은 매우 고가의 비용이 소모된다. 더욱이, 메탄은 다른 온난가스에 비해 높은 지구 온난화 잠재력으로 인하여 지구 온난화의 증가에 대해 비난의 대상이 되고 있다. 이를 위하여, 대기 조건에서 메탄의 일부 유용한 화학물질로의 생물학적 전환이 최근 큰 관심을 받아 왔다. 미생물 또는 효소가 메탄의 생물학적 전환을 위하여 사용되기 때문에, 배지 내 pH, 온도 및 염 농도와 같은 생물반응기를 위한 적절한 조건들이 요구된다. 많은 실험적 제한 중에서도, 수(water) 중에서의 메탄의 낮은 용해도(20 °C 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 수 중에서의 메탄의 용해도를 증가시킬 수 있을지라도, 반응기의 작동 비용이 증가할 수 있고 살아있는 미생물에게 해로울 수 있다.

[0004] 메탄산화균 생물반응기 내 공정 동력학(process kinetics)을 이해하고 제어하기 위하여, 수 중에서의 메탄 가스의 농도를 알 필요가 있다. 비록 일산화탄소 및 이산화탄소와 같은 다른 가스의 물질 전달 동력학이 다양한 반응기 시스템에 대해 보고된 바 있으나(K. Akita et al., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 1973, 12, 76; S. Park et al., *Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2013, 40, 995), 수 중에서의 메탄 프로브는 아직까지 상업적으로 이용 가능하지 않다. 더욱이, 수 중에서의 메탄의 물질 전달 계수(k_La)는 거의 보고된 바 없다.

[0005] 이러한 배경 하에, 본 발명자들은 액상 시료 내 메탄 농도 또는 물질 전달 계수의 측정을 위하여 반응기를 제작하고, 상기 반응기를 통해 액상 시료 내 메탄 농도 및 물질 전달 계수를 측정한 후, 상기 반응기의 유용성을 테스트하기 위하여, 임펠러의 회전 속도 및 메탄 가스의 유속을 변화시키면서 상기 반응기를 구동시킨 결과 임펠러의 높은 회전 속도 및 메탄의 높은 유속에서 증가된 물질 전달 계수가 측정됨을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 액상 시료 내 메탄 농도 또는 물질 전달 계수의 측정을 위하여 반응기를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 반응기를 이용하여 액상 시료 내 메탄 농도 또는 물질 전달 계수를 측정하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 제1양태는 반응기 본체; 상기 반응기 본체의 하부에 구비된, 반응기 본체 내부로 메탄 가스를 주입하는 메탄 가스 주입구; 상기 반응기 본체 내의 상부에 구비된, 반응기 본체의 내부로부터 반응기 본체 외부로 메탄 가스를 배출하는 메탄 가스 배출구; 상기 반응기 본체 내의 상부에 구비된, 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 교반하기 위한 임펠러; 및 상기 반응기 본체의 외주면에 구비된, 반응기 본체 내부로부터 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 취하기 위한 격막(septum)을 포함하는, 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정을 위한 반응기를 제공한다.

[0009] 본 발명의 제2양태는 상기 반응기에 메탄 가스를 주입하는 단계(단계 1); 반응기로부터 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 취하는 단계(단계 2); 상기 단계 2)에서 취한 액상 시료를 밀폐 용기에 넣고 가열하는 단계(단계 3); 상기 가열시킨 밀폐 용기의 헤드 스페이스로부터 가스상 시료를 취하는 단계(단계 4); 및 상기 단계 4)에서 취한 가스상 시료를 가스 크로마토그래피로 정량분석하여 액상 시료 내 메탄 가스의 농도를 구하는 단계(단계 5)를 포함하는 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 측정 방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 제3양태는 상기 반응기에 메탄 가스를 주입하는 단계(단계 1); 일정한 시간 간격으로 반응기로부터 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 취하는 단계(단계 2); 상기 단계 2)에서 취한 액상 시료를 밀폐 용기

에 넣고 가열하는 단계(단계 3); 상기 가열시킨 밀폐 용기의 헤드 스페이스로부터 가스상 시료를 취하는 단계(단계 4); 상기 단계 4)에서 취한 가스상 시료를 가스 크로마토그래피로 정량분석하여 각각의 시간에서의 액상 시료 내 메탄 가스의 농도(C_L)를 구하는 단계(단계 5); 상기 각각의 시간에서의 액상 시료 내 메탄 가스의 농도(C_L)를 시간(t)의 함수로서 그래프화하는 단계(단계 6); 쌍곡선 함수를 사용하여 상기 단계 6)의 그래프로부터 액상 시료 내 메탄 가스의 포화 농도(C^*)를 구하는 단계(단계 7); 및 하기 수학식 2를 이용하여 액상 시료 내 메탄 가스의 물질전달계수를 구하는 단계(단계 8)를 포함하는 액상 시료 내 메탄 가스의 물질전달계수 측정 방법을 제공한다.

[수학식 2]

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

상기 식에서,

$k_L a$ 는 액상 시료 내 메탄 가스의 물질 전달 계수(h^{-1})이고,

C^* 는 액상 시료 내 메탄 가스의 포화 농도이고,

C_L 은 액상 시료 내 용해된 메탄 가스 농도이고,

t 는 시간(sec)이다.

이하 본 발명을 자세히 설명한다.

수용액 내 가스의 물질전달계수 결정을 위해서는 먼저 수용액 내 가스의 농도를 정확하게 측정하는 방법이 필요하다. 종래 주로 연구되어 온 산소나 일산화탄소의 경우에는 DO meter를 활용하거나, myoglobin protein assay 방법을 이용하여 시간에 따른 농도 변화를 측정한 후 물질전달계수를 결정하였다. 그러나, 메탄가스의 경우에는 아직 실시간으로 농도를 측정하는 방법이 보고된 바 없다. 따라서, 종래 다른 가스에 대해 물질전달계수 향상을 위해 활용된 나노물질을 사용하더라도 실질적으로 평가를 하는데 어려움이 있다.

본 발명은 액상 시료 내의 메탄가스의 농도를 측정하고, 시간에 따른 농도 측정 결과를 이용하여 액상 시료 내의 메탄가스의 물질전달계수를 측정하기 위한 반응기를 제공한다.

본 발명의 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정을 위한 반응기는 반응기 본체; 상기 반응기 본체의 하부에 구비된, 반응기 본체 내부로 메탄 가스를 주입하는 메탄 가스 주입구; 상기 반응기 본체 내의 상부에 구비된, 반응기 본체의 내부로부터 반응기 본체 외부로 메탄 가스를 배출하는 메탄 가스 배출구; 상기 반응기 본체 내의 상부에 구비된, 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 교반하기 위한 임펠러; 및 상기 반응기 본체의 외주면에 구비된, 반응기 본체 내부로부터 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 취하기 위한 격막을 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 반응기는 상기 메탄 가스 주입구를 통해 상기 반응기 본체 내부로 메탄 가스를 공급하고, 반응기 본체 상부에 구비된 임펠러로 액상 시료를 교반하여 액상 시료 내에 메탄 가스를 용해시키고, 용해되지 않은 메탄 가스는 반응기 본체 상부에 구비된 메탄 가스 배출구를 통해 배출시키면서, 반응기 본체 내부에 담겨있는 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 상기 격막을 통해 취할 수 있는 구조를 갖는다. 상기과 같이 취해진 액상 시료는 가스 크로마토그래피 등을 통해 분석됨으로써 액상 시료 내 메탄 가스의 농도를 구할 수 있고 상기 메탄 가스의 농도를 일정 시간 간격으로 분석함으로써 액상 시료 내 메탄 가스의 포화농도를 구할 수 있으며 이러한 측정치로부터 액상 시료 내 메탄 가스의 물질전달계수를 구할 수 있다.

- [0023] 본 발명에서 사용되는 용어, "액상 시료"는 분석의 대상이 되는 액체 상의 물질을 의미한다. 예를 들어, 상기 액상 시료는 메탄 가스 친화성 소재 물질을 포함하는 액상 시료일 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 메탄 가스 친화성 소재 물질을 포함하는 액상 시료 내의 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수를 측정할 수 있는 반응기를 제공함으로써, 메탄 가스 친화성 소재 물질을 평가하는데 적용할 수 있으며, 이외에도 액상 시료 내의 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수 측정이 필요한 다양한 분야에 적용될 수 있다.
- [0024] 본 발명에서, 상기 액상 시료는 수용액일 수 있다. 즉, 본 발명에서, 상기 액상 시료는 수(water) 중에 용해되어 있는 액체 상의 시료를 의미할 수 있으며, 물을 주용매로 하고 C₁₋₄ 알코올 등의 보조용매를 추가로 포함하는 경우도 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명에서, 상기 반응기는 바람직하기로 컬럼형 반응기일 수 있으며, 더욱 바람직하기로 버블 컬럼형 반응기(bubble column reactor)일 수 있다.
- [0026] 본 발명에서, 상기 반응기는 메탄자화균 생물반응기일 수 있다. 본 발명에서, 상기 반응기가 메탄자화균 생물반응기일 경우, 메탄자화균 생물반응기의 운전과 동시에 액상 시료 내의 메탄 가스의 농도 또는 물질전달계수를 측정할 수 있어 보다 효율적인 공정 수행이 가능하다. 본 발명에서, 상기 반응기가 메탄자화균 생물반응기일 경우, 액상 시료는 메탄자화균 생물반응기 내에 담겨 있는 생물반응 생성물일 수 있다.
- [0027] 본 발명에서, 상기 반응기는 반응기 본체를 둘러싸는 워터 재킷을 추가로 포함할 수 있다. 메탄 가스는 온도에 따라 용해도가 달라질 수 있으므로 정확한 분석을 위하여는 반응기 본체 내부의 온도를 일정하게 유지하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 상기한 바와 같이 워터 재킷을 추가로 포함함으로써 반응기 본체 내부의 온도를 일정하게 유지할 수 있다. 바람직하기로, 상기 워터 재킷은 반응기 본체 내부를 4 내지 120℃ 범위 내에서의 다양한 온도로 조절 및/또는 유지시킬 수 있다.
- [0028] 본 발명에서, 상기 반응기는 상기 메탄 가스 주입구에 연결된, 유량 제어기를 구비한 메탄 가스 공급관; 및 상기 메탄 가스 공급관을 통해 상기 반응기 본체 내부로 메탄 가스를 공급하는 메탄 가스 공급원을 추가로 포함할 수 있다. 상기 메탄 가스 공급원으로부터 상기 메탄 가스 공급관을 통해 상기 반응기 본체 내부로 유량 제어기에 의해 제어된 일정 유속의 메탄 가스를 공급할 수 있다.
- [0029] 본 발명에서, 상기 메탄 가스 주입구에 메탄 가스를 주입하기 위한 펌핑 수단을 추가로 포함함으로써 메탄 가스 주입구를 통해 메탄 가스를 반응기 본체 내부로 용이하게 주입할 수 있다.
- [0030] 본 발명에서, 상기 메탄 가스 공급관은 액상 시료가 역류하는 것을 방지하는 체크 밸브를 추가로 구비할 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 측정 방법을 제공한다.
- [0032] 상기 반응기에 메탄 가스를 주입하는 단계(단계 1);
- [0033] 반응기로부터 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 취하는 단계(단계 2);
- [0034] 상기 단계 2)에서 취한 액상 시료를 밀폐 용기에 넣고 가열하는 단계(단계 3);
- [0035] 상기 가열시킨 밀폐 용기의 헤드 스페이스로부터 가스상 시료를 취하는 단계(단계 4); 및

- [0036] 상기 단계 4)에서 취한 가스상 시료를 가스 크로마토그래피로 정량분석하여 액상 시료 내 메탄 가스의 농도(C_L)를 구하는 단계(단계 5).
- [0037] 상기 단계 1은, 상기 반응기에 메탄 가스를 주입하여 반응기 본체 내부에 담겨있는 액상 시료 내에 메탄 가스가 용해되도록 하는 단계이다.
- [0038] 본 발명의 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 측정 방법에서, 상기 액상 시료는 상기 반응기에서 설명한 바와 같다.
- [0039] 상기 단계 2는, 반응기로부터 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 취하는 단계이다.
- [0040] 상기 반응기에서 설명한 바와 같이, 액상 시료는 상기 반응기 본체의 외주면에 구비된 격막을 통해 취할 수 있으며, 바람직하기로 주사기를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0041] 상기 단계 3은, 상기 단계 2)에서 취한 액상 시료를 밀폐 용기에 넣고 가열하여 액상 시료 내에 용해되어 있는 메탄 가스를 가스상으로 전환시키는 단계이다.
- [0042] 90℃ 이상에서의 수 중의 메탄 농도가 매우 낮기 때문에(1 ppm 이하), 상기 단계 3의 가열을 통해, 수 중에 용해된 메탄이 완전히 증발되어 가스상으로 전환될 수 있다.
- [0043] 본 발명에서, 상기 단계 3의 가열은 바람직하기로 85 내지 95℃, 가장 바람직하기로 90℃의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0044] 본 발명에서, 상기 밀폐 용기는 바이알일 수 있다. 구체적으로, 상기 밀폐 용기는 스크류 캡을 갖는 바이알일 수 있다.
- [0045] 상기 단계 3의 가열은 액상 시료를 담고 있는 밀폐 용기를 히팅 블록 내에 넣어 수행할 수 있다.
- [0046] 상기 단계 4는, 상기 가열시킨 밀폐 용기의 헤드 스페이스로부터 메탄 가스를 함유하는 가스상 시료를 취하는 단계이다.
- [0047] 본 발명에서, 상기 단계 4)는 가스-타이트 주사기를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0048] 상기 단계 5는, 상기 단계 4)에서 취한 가스상 시료를 가스 크로마토그래피로 정량분석하여 액상 시료 내 메탄 가스의 농도를 구하는 단계이다.
- [0049] 상기 단계 5에서, 가스 크로마토그래피 수행시 표준 시료로서 99% 이상의 메탄 가스를 사용하여 수행할 수 있다.

- [0050] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 액상 시료 내 메탄 가스의 물질전달계수 측정 방법을 제공한다.
- [0051] 상기 반응기에 메탄 가스를 주입하는 단계(단계 1a);
- [0052] 일정한 시간 간격으로 반응기로부터 용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 취하는 단계(단계 2a);
- [0053] 상기 단계 2a)에서 취한 액상 시료를 밀폐 용기에 넣고 가열하는 단계(단계 3a);
- [0054] 상기 가열시킨 밀폐 용기의 헤드 스페이스로부터 가스상 시료를 취하는 단계(단계 4a);
- [0055] 상기 단계 4a)에서 취한 가스상 시료를 가스 크로마토그래피로 정량분석하여 각각의 시간에서의 액상 시료 내 메탄 가스의 농도(C_L)를 구하는 단계(단계 5a);
- [0056] 상기 각각의 시간에서의 액상 시료 내 메탄 가스의 농도(C_L)를 시간(t)의 함수로서 그래프화하는 단계(단계 6a);
- [0057] 쌍곡선 함수를 사용하여 상기 단계 6a)의 그래프로부터 액상 시료 내 메탄 가스의 포화 농도(C^*)를 구하는 단계(단계 7a); 및
- [0058] 하기 수학식 2를 이용하여 액상 시료 내 메탄 가스의 물질전달계수를 구하는 단계(단계 8a).
- [0059] [수학식 2]
- [0060] $\ln(1 - C_L/C^*) = -(k_L a)t$
- [0061] 상기 식에서,
- [0062] $k_L a$ 는 액상 시료 내 메탄 가스의 물질 전달 계수(h^{-1})이고,
- [0063] C^* 는 액상 시료 내 메탄 가스의 포화 농도이고,
- [0064] C_L 은 액상 시료 내 용해된 메탄 가스 농도이고,
- [0065] t는 시간(sec)이다.
- [0066] 본 발명의 액상 시료 내 메탄 가스의 물질전달계수 측정 방법은 정적 가스 처리 방법(static gassing-out method)에 기초하여 수행할 수 있다(A. Karimi et al., *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.*, 2013, 10, 1; M. Martin et al., *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63, 3223). 가스 처리 방법에 의한 본 발명의 반응기를 사용한 액상 시료 내 메탄 가스의 물질전달계수($k_L a$)의 예측은 시간에 따른 용액의 용해된 메탄 농도의 증가를 모니터링하는 것으로 수행한다.
- [0067] 상기 단계 1a 내지 5a는, 일정한 시간 간격으로 시료를 취하여 각 시간별로 시료를 분석하여 시간에 따른 액상 시료 내 메탄 가스의 농도를 측정하는 것을 제외하고는, 각각 상기 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 측정 방법의 단계 1 내지 5와 동일하게 수행할 수 있다.
- [0068] 상기 단계 6a 내지 8a를 통해 상기에서 측정된 시간에 따른 액상 시료 내 메탄 가스의 농도를 통해 액상 시료 내 메탄 가스의 물질전달계수를 구할 수 있다.
- [0069] 가스 전달 과정 동안 액체에 대한 전체 부피 물질 전달 속도($R = M/h$)는 하기 수학식 1로 표현될 수 있다.
- [0070] [수학식 1]
- [0071] $R = dC_L/dt = k_L a (C^* - C_L)$

- [0072] 상기 식에서,
- [0073] $k_L a$ 는 액상 시료 내 메탄 가스의 물질 전달 계수(h^{-1})이고,
- [0074] C^* 는 액상 시료 내 메탄 가스의 포화 농도이고,
- [0075] C_L 은 액상 시료 내 용해된 메탄 가스 농도이고,
- [0076] t 는 시간(sec)이다.
- [0077] 상기 $k_L a$ 는 물질 전달에 대한 액체-상 저항(liquid-phase resistance)에 기초한 메탄 가스의 물질 전달 계수(h^{-1})이다.
- [0078] 물질 전달 속도는 추진력 ($C^* - C_L$)의 감소로 인하여 C_L 이 C^* 에 접근함에 따라 폭기 기간 동안 감소한다. 하기 수학적 식 2와 같이, 상기 수학적 식 1의 적분 후 로그값을 취한다.
- [0079] [수학적 식 2]
- [0080] $\ln(1 - C_L/C^*) = - (k_L a)t$
- [0081] 수학적 식 2가 직선 형태이기 때문에, $k_L a$ 는 상기 직선의 기울기를 계산함으로써 얻어질 수 있으며, 이때 t 는 시간(sec)이다.
- [0082] 액상 시료 중에 용해된 메탄 가스의 농도(C_L)는 가스 크로마토그래피를 통해 결정할 수 있다. C_L 은 시간에 따라 증가하고 포화된다. 상기 농도 측정 결과를 그래프로 도시한 후 쌍곡선 함수를 사용하여 피팅하여 메탄의 포화 농도(C^*)를 얻을 수 있다.
- [0083] 본 발명의 일 실시예에서는 수 중에서 메탄의 물질 전달 계수의 측정을 위해 도 1에 도시된 바와 같은 생물반응기를 제작하였다. 상기 생물반응기를 이용한 수 중의 메탄 가스의 용해된 농도 측정에 기초하여 $k_L a$ 값이 결정될 수 있음을 확인하였다. 또한, 상기 생물반응기의 유용성 평가는 수상의 환경 내에서 메탄의 물질 전달에 영향을 주는 공정 변수(process variable)를 변화시킴으로써 입증하였다. 측정된 $k_L a$ 값은 임펠러 회전 속도 및 가스 유속의 함수로서 증가하였다.

발명의 효과

- [0084] 본 발명에 따른 반응기는 액상 시료 내 메탄 가스의 농도를 실시간으로 구할 수 있고, 시간에 따른 액상 시료 내 메탄 가스의 농도 변화로부터 액상 시료 내 메탄 가스의 물질전달계수를 구할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 반응기 및 이를 이용한 측정 방법은 특히 메탄 가스 친화성 소재 물질을 포함하는 액상 시료에도 이용되어 메탄 가스 친화성 소재 물질을 평가하는데 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0086] 도 1은 본 발명에서 사용되는 버블 컬럼 반응기의 구조 및 반응기 셋업 형태의 개략도이다.

도 2a는 3 L/min의 유속에서 수 중에 용해된 메탄 농도의 측정 결과를 나타낸다.

도 2b는 수학적 식 2를 사용하여 $k_L a$ 값을 구하는데 사용된 점정 데이터이다.

도 3a는 100 rpm의 임펠러 회전 속도에서 메탄 가스 유속(1.0, 2.0, 및 3.0 L/min)의 함수로서 $k_L a$ 값의 측정 결과이다.

도 3b는 1 L/min의 메탄 가스 유속에서 임펠러 회전 속도(100, 200, 및 300 rpm)의 함수로서 $k_L a$ 값의 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

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.

실시예 1: 반응기의 제작 및 셋업

도 1에 도시된 바와 같이, 반응기를 제작하고 셋업하였다.

상기 반응기는 단기간 내 $k_L a$ 값 측정을 충족시키기 위하여 버블 컬럼 반응기에 기초하여 제작하였다. 임펠러는 메탄 농도의 측정 동안 용액을 균질하게 유지하기 위하여 사용하였다. 2개의 격막 부분에서 일회용 주사기로 액상 시료를 취하였다. 반응기 온도는 상기 반응기를 둘러싸는 워터 서클레이터(Wisecircu, Wisd Laboratory Instruments Co.)에 의해 30℃로 유지되었다. 메탄 가스는 반응기 하부로부터 반응기 내로 펌핑되면서, 반응기 내에 체류하지 않도록 상부로 벤팅되었다. 물이 하부로 역류하는 것을 방지하기 위하여 체크 밸브를 사용하였으며, 메탄 가스의 유속은 유량 제어기(mass flow controller)(TSC-D220, MFC Korea Co.)로 제어하였다.

실시예 2: 물질 전달 계수($k_L a$) 측정

용해된 메탄 가스를 함유하는 액상 시료를 격막 부분에서 일회용 주사기를 통해 매 20초마다 반응기로부터 취하였다. 상기 액상 시료를 스크류 캡을 갖는 바이알에 즉시 넣고, 히팅 블록(DMB-2, Misung Instrument Co.) 내에서 1 시간 동안 90℃로 가열하였다. 90℃에서의 수 중의 메탄 농도가 매우 낮기 때문에(~1 ppm), 가열하는 동안, 수 중에 용해된 메탄이 완전히 증발될 것으로 간주되었다.

그 다음, 바이알의 헤드 스페이스로부터 0.1 mL의 가스를 가스-타이트 주사기(gas-tight syringe)(Precision sampling syringe A-2, Valco Instruments Co.)로 취하고, 불꽃 이온화 검출기를 구비한 가스 크로마토그래피(ACME 6100, Young Lin Instruments Co.)로 측정하였다.

표준 시료의 측정을 위하여, 0.1 mL의 99% 메탄 가스(MS Gas Co.)를 사용하였다. 각각의 데이터는 3회 반복 측정의 평균 값으로 나타내었으며 표준 편차는 대부분 10% 이내이었다. 가스로부터 수상으로의 메탄의 부피 물질 전달 계수를 정적 가스 처리 방법(static gassing-out method)으로 측정하였다(A. Karimi et al., *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.*, 2013, 10, 1; M. Martin et al., *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63, 3223). 가스 처리 기술에 의한 반응기의 $k_L a$ 의 예측은 폭기 및 교반 동안 용액의 용해된 메탄 농도의 증가를 모니터링하는 것으로 결정하였다.

가스 전달 과정 동안 액체에 대한 전체 부피 물질 전달 속도($R = M/h$)는 하기 수학적 식 1로 표현될 수 있다.

[수학적 식 1]

$$R = dG_L/dt = k_L a (C^* - G_L)$$

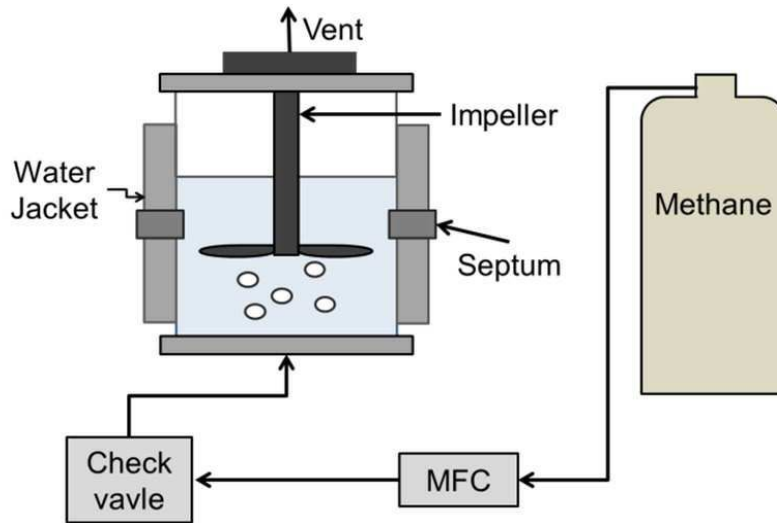
상기 식에서,

$k_L a$ 는 물질 전달에 대한 액체-상 저항(liquid-phase resistance)에 기초한 액상 시료 내 메탄 가스의 물질 전달 계수(h^{-1})이고,

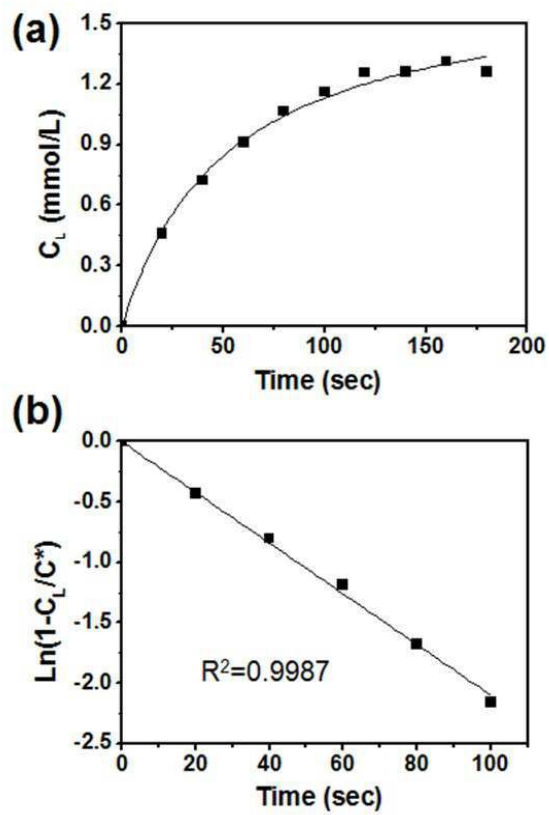
- [0100] C^* 는 액상 시료 내 메탄 가스의 포화 농도이고,
- [0101] C_L 은 액상 시료 내 용해된 메탄 가스 농도이다.
- [0102] 물질 전달 속도는 추진력 ($C^* - C_L$)의 감소로 인하여 C_L 이 C^* 에 접근함에 따라 폭기 기간 동안 감소한다. 하기 수학적 식 2와 같이, 상기 수학적 식 1의 적분 후 로그값을 취한다.
- [0103] [수학적 식 2]
- [0104] $\ln(1 - C_L/C^*) = - (k_L a)t$
- [0105] 수학적 식 2가 직선 형태이기 때문에, $k_L a$ 는 상기 직선의 기울기를 계산함으로써 얻어질 수 있으며, 이때 t 는 시간(sec)이다.
- [0106] 수 중에 용해된 메탄 농도(C_L)는 가스 크로마토그래피를 통해 3회 반복 측정으로 결정하였다(도 2(a)). 도 2(a)에 나타난 바와 같이, C_L 은 ~ 120 s까지 증가하고 포화되었다. 상기 결과의 데이터를 쌍곡선 함수를 사용하여 피팅하여 메탄의 포화 농도(C^*)를 얻었다. 도 2(b)는 측정으로부터 얻은 C_L 및 C^* 의 검정된 값을 보여주며, 이는 수학적 식 2를 사용하여 $k_L a$ 를 구하는데 사용된다. 선형 피팅 함수(linear fitting function)의 기울기는 x-축의 절편을 0으로 고정하여 얻어졌다.
- [0107] **실시예 3: 본 발명의 반응기의 유용성 평가**
- [0108] $k_L a$ 값은 반응기의 디자인 및 작동 조건에 의존하며, 반응기의 용기(vessel) 및 교반기의 형상(geometry) 및 작동 조건과 같은 변수에 의해 영향을 받는다(S. Yamamoto et al., *J. Chem. Eng. Data*, 1976, 2, 1; A. Karimi et al., *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.*, 2013, 10, 1). 물질 전달 계수를 측정하기 위한 본 발명의 생물반응기의 유용성을 테스트하기 위하여, 물질 전달에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 2개의 중요한 변수로서 임펠러 회전 속도와 가스 유속을 변화시켰다(M. Martin et al., *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63, 3223; M. Fijasova et al., *Chem. Eng. Sci.*, 2007, 62, 1650).
- [0109] 도 3(a)는 메탄 가스 유속(1.0, 2.0, 및 3.0 L/min)의 함수로서 $k_L a$ 값을 보여준다. 계산된 $k_L a$ 값은 각각 62.2, 69.1 및 79.8 h^{-1} 이었다. 높은 유속에 의해 야기된 물질 전달의 높은 추진력(더욱 많은 가스 버블이 더욱 높은 유속에서 반응기를 점유함)으로 인하여 더욱 높은 유속에서 더욱 큰 $k_L a$ 값이 얻어졌다(A. Karimi et al., *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.*, 2013, 10, 1). 유사하게, 임펠러 회전 속도의 함수로서 $k_L a$ 값이 또한 결정되었다. 임펠러 회전 속도 100, 200, 및 300 rpm에서 $k_L a$ 값이 각각 62.2, 67.3, 및 76.0 h^{-1} 이었다. 임펠러는 수상 내로 가스상의 메탄을 혼합시키고 용해시키며, 가스상과 수상 간의 접촉 면적을 최대화한다(A. Karimi et al., *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.*, 2013, 10, 1; M. Fijasova et al., *Chem. Eng. Sci.*, 2007, 62, 1650). 따라서, 높은 임펠러 속도가 이용될 때 큰 $k_L a$ 값이 얻어진다(도 3(b)).

도면

도면1



도면2



도면3

