



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0004238
(43) 공개일자 2009년01월12일

(51) Int. Cl.

C12P 7/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0068286

(22) 출원일자 2007년07월06일

심사청구일자 2007년07월06일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자

상병인

서울 성북구 돈암1동 1-3

엄영순

서울 동대문구 전농동 10 (33/2) 전농 SK 아파트 110-1501

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영철, 김 순 영

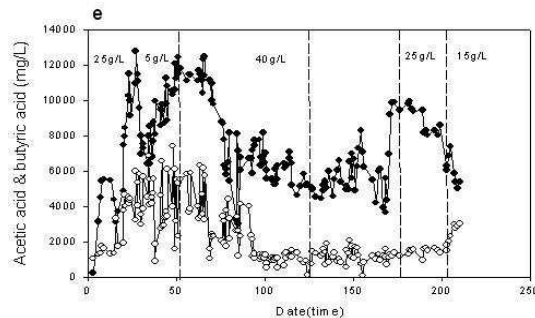
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 부티르산의 화학 촉매 반응에 의한 부탄올 제조방법

(57) 요약

본 발명의 바이오부탄올 제조방법은 우선 미생물을 이용하여 부티르산을 생산한 후, 상기 생성된 부티르산 및 부산물로 생성된 수소를 이용하여 화학촉매반응을 일으킴으로써 부탄올을 생산하는 방법이다. 더욱 구체적으로는, 재생자원인 바이오매스 또는 유기성 폐자원을 탄소원으로 하여 부티르산 및 수소를 생산하는 미생물을 배양하고, 화학촉매를 이용하여 상기 생성된 부티르산을 부탄올과 에스테르화반응시켜 부티르부틸레이트로 전환시킨 후, 상기 부티르부틸레이트를 상기 생성된 수소와 수소화반응시켜 최종적으로 부탄올을 생산하는 방법이다. 본 발명에 따르면, 부티르산을 생산하는 미생물을 배양하여 생성되는 부티르산 및 수소를 이용하여 화학촉매 반응으로 부탄올을 제조하기 때문에, 미생물의 활성이 저해되는 문제가 발생하지 않아 바이오부탄올의 생산성 및 경제성을 증진시킬 수 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

서영웅

서울 강남구 삼성동 서광아파트 102-1702

이선미

서울 강동구 길1동 472 희훈리치파크 101동 209호

서동진

서울 도봉구 쌍문동 현대아파트 107-903

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 바이오매스 또는 유기성 폐자원을 물리적으로 분쇄, 세척 및 가수분해를 포함하는 공정으로 전처리하는 단계;
- b) 상기 전처리로 생성된 탄소원에 클로스트리듐(*Clostridium*)속 박테리아를 접종하고 혐기 배양하여 부티르산 함유 배양액과 수소 가스를 수집하는 단계;
- c) 상기 배양액에 부티르산과 같은 몰량의 부탄올을 첨가하는 단계;
- d) 상기 부탄올이 첨가된 배양액에 제올라이트(Zeolite), 헤테로폴리산(heteropoly acids), 실리카-알루미나(silica-alumina), 나피온 수지(Nafion-H, 파라톨루엔설폰산(*p*-toluenesulfonic acid), SO_4^{2-}/ZrO_2 또는 $SO_4^{2-}/TiO_2-La_2O_3$ 의 초강산 촉매를 첨가하여, 상기 배양액 내의 부티르산 및 부탄올을 부티르부틸레이트로 전환시키는 단계; 및
- e) 상기 부티르부틸레이트를 $(CuO)_a(ZnO)_b(CoO)_c(FeO)_d(YO)_e$ 의 촉매를 사용하여 상기 b)단계에서 수집된 수소와 반응시켜 부탄올을 생산하며, 상기 촉매에서 a, b, c, d 및 e는 중량분율(%)이고, a는 0.1~80, b는 0.1~60, c는 0.1~80, d는 0.1~20, e는 0~5 며, Y는 W, Pd, Pt, Ru, Cs, Ma, Ca 또는 Ba 인 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오부탄올 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 e)단계에서 생산된 부탄올 중 상기 b)단계의 부티르산과 같은 몰량의 부탄올이 상기 c)단계의 부탄올로 이용되는 것을 특징으로 하는 바이오부탄올 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 b)단계의 박테리아는 클로스트리듐 부티리쿰(*Clostridium butyricum*), 클로스트리듐 클루이베리(*Clostridium kluyveri*) 또는 클로스트리듐 파스퇴리아눔(*Clostridium pasteurianum*) 인 것을 특징으로 하는 바이오부탄올 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 a)단계의 바이오매스 또는 유기성 폐자원은 음식물 쓰레기이고, 상기 세척공정은 음식물 양의 부피비로 2 내지 2.5배의 세척수를 사용하는 것을 특징으로 하는 바이오부탄올 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 a)단계의 바이오매스 또는 유기성 폐자원은 음식물 쓰레기이고, 상기 가수분해공정은 1 내지 2일동안 수행되는 것을 특징으로 하는 바이오부탄올 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 b)단계의 탄소원은 그 농도가 10 내지 50g/L인 것을 특징으로 하는 바이오부탄올 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 미생물 배양으로부터 생산된 부티르산과 수소를 화학촉매를 사용하여 부탄올을 제조하는 방법에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로는, 부티르산을 에스테르화와 수소화 반응을 통하여 부탄올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 현재는 대부분 석유화학공정에서 부탄올을 생산하고 있으나, 석유화학산업이 개발되기 전인 20세기 초에는 부탄올을 생산하는 혐기성 미생물인 클로스트리듐 아세토부틸리쿰(*Clostridium acetobutylicum*)을 배양하여 부탄올을 생산하였으며, 부탄올 생산 발효 공정은 에탄올 발효 공정과 같이 오래되고 전통적인 생물공정 중 하나이다.
- <3> 최근 화석연료의 과다 사용에 따른 자원 고갈 및 환경 오염에 대한 우려가 증가함에 따라 선진국 중심으로 바이오디젤, 바이오에탄올과 같은 바이오연료에 대한 관심이 고조되고 있으며, 특히 바이오부탄올은 부식성, 휘발성, 에너지 밀도, 분리의 용이성 등의 잠재적 특성을 가지고 있어 바이오연료로서 최근 주목받고 있다. 바이오부탄올은 가솔린과 혼합시 증기압을 낮추기 때문에 에탄올-가솔린 블렌드보다 안전하며, 에탄올에 비하여 가솔린과 혼합시 더 높은 비율로 블렌드될 수 있고, 또한 바이오부탄올-가솔린 블렌드가 기존 연료 공급 인프라를 통하여 보급될 수 있다는 장점을 가진다. 국외에서는 듀폰(DuPont)사와 BP가 합작하여 가솔린-바이오연료 블렌드의 이용을 확대하기 위하여, 바이오디젤 및 바이오에탄올 외에 진보된 바이오연료를 개발하고 있으며, 특히 바이오부탄올을 차세대 연료로 선정하고 상업화를 목표로 개발을 진행하는 등 전세계적으로 바이오부탄올에 대한 관심이 증가하고 있다.
- <4> 그러나, 부탄올을 생산하는 미생물을 배양하여 바이오부탄올을 생산하는 경우, 배양액 내의 부탄올 농도가 13.5 g/L 이상이 되면 미생물 활성이 저해되기 때문에, 바이오부탄올의 생산성과 경제성이 악화된다. 한편, 프로필렌을 일산화탄소 및 수소와 반응시켜 생성되는 부티르알데하이드의 수소화 반응을 통한 기존의 부탄올 제조방법은 화석연료에서 생성되는 프로필렌을 원료로 하는 것이기 때문에 재생연료로써 의미가 없다고 할 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <5> 이에 본 발명자들은 종래의 부탄올 제조방법의 문제점을 해결하기 위하여 연구한 결과, 유기성 폐자원 또는 바이오매스를 탄소원으로 하여 부티르산을 생산하는 미생물을 배양하고, 부티르산 생산시 부산물로 생성되는 수소를 함께 이용하여 화학축매 반응으로 부탄올을 제조하는 방법을 이용하면 미생물의 활성이 저해되는 문제가 발생하지 않아 바이오부탄올의 생산성 및 경제성을 증진시킬 수 있다는 것을 밝혀내었다. 따라서 본 발명은 미생물을 배양하여 부티르산 및 수소를 생산하고 화학축매 반응을 통해 부탄올을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

- <6> 본 발명은 a)바이오매스 또는 유기성 폐자원을 물리적으로 분쇄, 세척 및 가수분해를 포함하는 공정으로 전처리하는 단계; b)상기 전처리로 생성된 탄소원에 클로스트리듐(*Clostridium*)속 박테리아를 접종하고 혐기 배양하여 부티르산 함유 배양액과 수소 가스를 수집하는 단계; c)상기 배양액에 부티르산과 같은 몰량의 부탄올을 첨가하는 단계; d)상기 부탄올이 첨가된 배양액에 제올라이트(Zeolite), 헤테로폴리산(heteropoly acids), 실리카-알루미나(silica-alumina), 나피온 수지(Nafion-H, 파라톨루엔설포산(*p*-toluenesulfonic acid), SO_4^{2-}/ZrO_2 또는 $SO_4^{2-}/TiO_2-La_2O_3$ 의 초강산 축매를 첨가하여, 상기 배양액 내의 부티르산 및 부탄올을 부티르부틸레이트로 전환시키는 단계; 및 e)상기 부티르부틸레이트를 $(CuO)_a(ZnO)_b(CoO)_c(FeO)_d(YO)_e$ 의 축매를 사용하여 상기 b)단계에서 수집된 수소와 반응시켜 부탄올을 생산하며, 상기 축매에서 a, b, c, d 및 e는 중량분율(%)이고, a는 0.1~80, b는 0.1~60, c는 0.1~80, d는 0.1~20, e는 0~5 며, Y는 W, Pd, Pt, Ru, Cs, Ma, Ca 또는 Ba 인 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오부탄올 제조방법을 제공한다.
- <7> 본 발명의 바이오부탄올 제조방법은 상기 e)단계에서 생산된 부탄올 중 상기 b)단계의 부티르산과 같은 몰량의 부탄올이 상기 c)단계의 부탄올로 이용되는 것을 특징으로 한다.
- <8> 본 발명의 바이오부탄올 제조방법은 상기 b)단계의 박테리아는 클로스트리듐 부티리쿰(*Clostridium butyricum*), 클로스트리듐 클루이버리(*Clostridium kluveri*) 또는 클로스트리듐 파스퇴리아눔(*Clostridium pasteurianum*)인 것을 특징으로 한다.
- <9> 본 발명의 바이오부탄올 제조방법은 상기 a)단계의 바이오매스 또는 유기성 폐자원은 음식물 쓰레기이고, 상기 세척공정은 음식물 양의 부피비로 2 내지 2.5배의 세척수를 사용하는 것을 특징으로 한다.
- <10> 본 발명의 바이오부탄올 제조방법은 상기 a)단계의 바이오매스 또는 유기성 폐자원은 음식물 쓰레기이고, 상기 가수분해공정은 1 내지 2일동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

<11> 본 발명의 바이오부탄올 제조방법은 상기 b)단계의 탄소원은 그 농도가 10 내지 50g/L인 것을 특징으로 한다.

효 과

<12> 본 발명에 따르면 유기성 폐자원 또는 바이오매스를 탄소원으로 하여 부티르산을 생산하는 미생물을 배양하고, 부티르산 생산시 부산물로 생성되는 수소를 함께 이용하여 화학촉매 반응으로 부탄올을 제조하기 때문에, 미생물의 활성이 저해되는 문제가 발생하지 않아 바이오부탄올의 생산성 및 경제성을 증진시킬 수 있다.

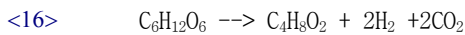
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<13> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<14> 본 발명은 재생자원인 바이오매스 또는 유기성 폐자원을 탄소원으로 하여 부티르산 및 수소를 생산하는 미생물을 배양하고, 화학촉매를 이용하여 상기 생성된 부티르산을 부탄올과 에스테르화반응시켜 부티르부틸레이트로 전환시킨 후, 상기 부티르부틸레이트를 상기 생성된 수소와 수소화반응시켜 최종적으로 부탄올을 생산하는 바이오부탄올 제조방법에 관한 것이다.

<15> 본 발명에서 일어나는 반응을 정리하면 다음과 같다.

반응식 1



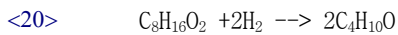
<17> (미생물에 의한 포도당에서 부티르산과 수소생산)

반응식 2



<19> (부티르산과 부탄올의 에스테르화 반응을 통한 부티르부틸레이트생산)

반응식 3



<21> (부티르부틸레이트의 수소화 반응을 통한 부탄올 생산)

<22> 먼저, 부티르산과 수소를 생산하는 혐기성 미생물인 클로스트리둡속 박테리아를 배양한다. 배양시 주탄소원으로 는 바이오매스 또는 유기성 폐자원을 당화과정을 통해 얻은 글루코스 또는 그 밖의 다른 5탄당 내지 6탄당을 사용한다. 주탄소원은 10 내지 50 g/L, 바람직하게는 30 g/L 농도로 함유한다. 배양액의 pH는 pH 5.5 내지 7이 바람직하고, 상기 배양액에 박테리아를 접종하여 30 내지 40℃, 바람직하게는 37℃에서 200 내지 300 rpm으로 진탕 배양하면서, 주탄소원 이 거의 다 소모될 때까지 세럼 보틀(serum bottle)에서 혐기성 조건으로 배양하여 부티르산과 수소를 생산한다. 연속적으로 대량생산을 위해서는 연속 미생물배양기를 사용하여 세럼 보틀에서 사용한 회분식 배양조건과 동일한 운전조건에서 운전함으로써 부티르산과 수소를 생산한다.

<23> 상기 배양으로 생성된 부티르산 및 수소의 농도는 FID (Flame Ionization Detector)가 장착된 가스 크로마토그래피를 이용하여 측정한다.

<24> 본 발명에서 부티르산을 부티르부틸레이트로 전환하고 이를 수소화반응을 통해 부탄올을 생산하기 위해 사용한 촉매는 종래의 유사한 반응을 유도하는 촉매를 능가하는 활성과 선택도를 가지는 촉매를 사용하였다. 일반적으로 에스테르화와 수소화 반응을 위한 촉매는 구리-아연 혹은 구리 크로마이트로이며 구리-아연, 구리-크롬을 중요 활성 성분으로 하고 이에 바륨, 마그네슘, 몰리브덴을 함유시킨 것으로 구리-아연 촉매는 안정성이 매우 떨어지며 구리-크롬은 심각한 환경문제를 야기하는 문제점을 가지고 있다.

<25> 따라서 본 발명에서는 부티르산의 에스테르화반응을 위한 촉매로 Zeolite(제올라이트), heteropoly acids(헤테로폴리산), silica-alumina(실리카-알루미나), Nafion-H(나피온 수지), *p*-toluenesulfonic acid, SO₄²⁻/ZrO₂, SO₄²⁻/TiO₂-La₂O₃ 등의 초강산 촉매와 부티르부틸레이크의 수소화 반응을 위해서는 (CuO)_a(ZnO)_b(CoO)_c(FeO)_d(YO)_e 의 촉매가 사용된다. 여기서, a, b, c, d 및 e는 중량분율(%)이며 a는 0.1~80, b는 0.1~60, c는 0.1~80, d는

0.1~20, e는 0~5를 그 범위로 하고 있으며, Y로는 W, Pd, Pt, Ru, Cs, Ma, Ca 또는 Ba 등이 사용된다.

<26> 이하 본 발명을 하기 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이고 본 발명의 범위를 한정하기 위한 것이 아니다.

<27> [실시예 1] 유기성 폐자원인 음식물쓰레기의 당화를 위한 전처리 과정

<28> 가. 음식물 쓰레기의 성분분석

<29> 우선, 대표적인 유기성 폐자원으로 KIST 구내에서 발생한 음식물 쓰레기를 사용하였다. 음식물 쓰레기의 성상을 분석한 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 표 1에서와 같이 국내 음식물 쓰레기에는 문화의 특성으로 인하여 염소 이온이 매우 많이 존재한다. 그 농도는 4.6~10.1 g/L 정도였다. 이러한 염소이온은 혐기성 미생물의 활성도를 저해하고 나아가 수소와 부티르산 생산율을 감소시키므로 전처리로 염소이온의 농도를 감소시킬 필요가 있다. 유기물을 나타내는 SCODcr 값은 59.0~95.6 g/L로 매우 높고, 알칼리도(alkalinity)가 거의 없어 완충능력을 갖고 있지 않으며, 상온에서 쉽게 분해하는 특성 등으로 인하여 pH가 4.3~4.7인 산성 조건이었다. 또한 총 고형물의 농도는 159~230 g/L로 매우 높으며, 이 중에서 휘발성 고형물의 농도는 137~206 g/L로 대부분이 유기성분으로 구성되어 있음을 확인하였다.

표 1

<30>

음식물 쓰레기	pH	알칼리도 (Alkalinity) (mg/L)	구성(%)				
			C	H	O	N	S
	4.3 ~ 4.7	N.D ~ 0.3	47.2	7.26	25.8	3.27	N.D
	SCODcr (g/L)	Cl ⁻ (g/L)	TKN (g/L)	NH ₄ ⁻ -N (mg/L)			
	59.0 ~ 95.6	4.6 ~ 10.1	1.7 ~ 6.3	44.6 ~ 99.4			
	TSS (g/L)	VSS (g/L)	총 고형물 농도 (g/L)	휘발성 고형물 농도 (g/L)			
	105 ~ 219	97 ~ 202	159 ~ 230	137 ~ 206			

<31> 나. 전처리 공정

<32> 유기성 폐기물을 생물학적으로 처리할 때 적절한 전처리란, 유기성분의 가용화(solubilization) 효율을 극대화시키고, 혐기성 발효에 의한 생물학적 수소생산 시간을 단축함과 동시에 수소생산 효율을 극대화할 수 있어야 한다. 특히 유기성 폐기물 중에서 대표적인 음식물 쓰레기의 경우에는 비교적 크기가 큰 입자성 고형물로 이루어져 있으므로, 미생물이 기질로 사용하기 적합하도록 입자크기의 감소화 및 가용화가 선행되어야 한다. 또한 생물학적 공정에 영향을 미치는 영향인자(독성물질, 특정 이온성 물질 등)를 감소시키거나 제거할 수 있어야 한다.

<33> 우리나라의 음식물 쓰레기는 국물을 많이 사용하는 음식문화의 특성으로 수분함량이 높고, 분리 수거되는 특성으로 분해 가능한 유기물의 함량이 매우 높아 생분해도가 매우 높은 편이다. 따라서 음식물 쓰레기의 경우에는 물리적인 전처리 방법 중 하나인 파쇄 및 세척공정을 통하여 비교적 크기가 큰 입자성 물질을 미생물이 기질로 사용하기 적합하도록 전처리하고, 세척수(V/V)를 이용하여 염소이온 등과 같이 수소생산 미생물에게 강한 독성을 미치는 물질을 제거하여 수소생산이 극대화될 수 있도록 전처리하였다. 또한, 경제적이면서 비교적 효율이 좋은 생물학적 방법 중 하나인 호기성 미생물의 가수분해에 의한 가용화 공정으로 전처리 하였다.

<34> 나-1. 세척공정

<35> 세척수에 대한 영향을 살펴보기 위하여, 채취된 음식물에 대하여 부피비로 2배, 5배, 10배의 수돗물을 이용하여 세척한 후 세척하기 전·후의 유기물 및 고형물, 그리고 염소 이온의 농도를 측정하고 그 결과를 하기 표 2에 나타냈다.

표 2

<36>

	SCODcr (g/L)	용존성 탄수화물 (g/L)	총 고형물 농도 (g/L)	휘발성 고형물 농도 (g/L)	TSS (g/L)	VSS (g/L)	Cl ⁻
세척 전	71	45.5	159	146	106	105	9.5
부피비로 2배 세척수 사용 (200%(V/V))	57	36.0	157	146	107	104	1.8
부피비로 5배 세척수 사용 (500%(V/V))	49	34.1	158	146	105	103	1.5
부피비로 10배 세척수 사용 (1,000%(V/V))	37	26.0	159	145	105	104	1.1

<37>

측정 결과 표 2에서와 같이 음식물 쓰레기의 염소 이온의 농도는 9.5 g/L로 매우 높았으나, 부피비로 2, 5, 10 배의 세척수를 이용하여 세척할 경우 그 염소 이온의 농도가 각각 1.8, 1.5, 1.1 g/L로 낮아졌다. 일반적으로 염소 이온농도가 3 g/L 이하이면 독성이 약하게 미치므로, 음식물에 대한 부피비로 2배 이상의 세척수를 이용하여 세척할 때 염소 이온에 의한 영향을 줄일 수 있다.

<38>

한편, 유기물 농도를 나타내는 SCODcr 및 용존성 탄수화물의 농도의 경우, 세척수의 양을 증가시킬수록 세척효과에 의하여 그 농도가 감소하는 경향을 나타내었다.

<39>

따라서 세척수의 양은, 염소이온과 같이 미생물에게 영향을 미치는 이온성 물질을 제거할 수 있고, 초기 용존성 유기물의 농도를 유지시킬 수 있는 정도인 음식물에 대한 부피비로 2배 내지 2.5배를 사용하는 것이 바람직하다.

<40>

나-2. 가수분해 공정

<41>

시료 채취 후 상기와 같이 2배의 세척수를 이용하여 세척한 음식물 쓰레기를 가정용 파쇄기를 이용하여 파쇄한 후, 수분이 증발되는 것을 방지하기 위하여 알루미늄 호일로 입구부분을 막고 작은 구멍을 뚫어 어느 정도의 공기만 통하도록 한 후, 35℃로 고정된 교반 배양기(shaking incubator)를 이용하여 가수분해를 실시하면서 시간의 경과에 따른 유기물 및 고형물, 그리고 pH의 변화를 살피고 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

<42>

	SCODcr (g/L)	용존성 탄수화물 (g/L)	총 고형물 농도 (g/L)	휘발성 고형물 농도 (g/L)	TSS (g/L)	VSS (g/L)	pH
가수분해 전	71	45.5	159	146	106	105	4.5
가수분해 1일	74	52.6	157	141	101	100	4.4
가수분해 2일	84	64.4	156	140	99	98	4.3
가수분해 3일	85	23.1	153	139	99	98	4.3
가수분해 4일	88	22.4	152	138	98	97	4.3
가수분해 5일	81	15.9	150	137	97	96	4.3

<43>

측정 결과, 표 3에서와 같이 호기성 조건에서 가수분해 시간에 따라 SCODcr의 농도가 다소 높아졌다. 이러한 결과는 음식물 쓰레기 중 고분자 물질이 미생물에 의해 분해되면서 유기물로 용출되기 때문으로 판단된다. 그러나 수소생산에서 직접적으로 사용되는 용존성 탄수화물의 경우에는 약 2일까지는 증가하다가 그 후로 급격히 감소

하였다.

<44> 따라서 효과적인 수소생산을 도출하기 위해서는 호기성 미생물을 이용하여 1 내지 2일동안 가수분해를 시키는 것이 바람직하다.

<45> 나-3. 바람직한 전처리 공정

<46> 따라서 음식물 쓰레기를 기질로 이용하여 생물학적으로 수소를 생산하기 위해서는 음식물에 대한 부피비로 2 내지 2.5배의 세척수를 이용하여 우리나라 음식물에 많이 함유되어 있는 염소이온을 제거한 후, 물리적 파쇄를 통하여 미생물이 기질로 이용하기 쉽도록 해야 한다. 또한 호기성 미생물에 의해 가수분해를 시켜줌으로써 고분자 물질이 가용화를 통하여 최적의 수소생산이 일어나도록 해야한다. 가수분해 시간은 1 내지 2일이 바람직하고, 이 때 유기물의 증가는 초기 농도에 비하여 SCODcr 값으로는 118%가 증가되었고, 용존성 탄수화물의 값으로는 141.5%가 증가되었다.

<47> [실시예 2] 유기성 폐기물의 당화산물을 이용한 부티르산 및 수소생산

<48> 가. 반응기 구성

<49> 다공성 형태의 두 가지 다른 성질(친수성, 소수성)을 가진 가로, 세로, 높이 5mm인 담체를 직경 4 cm, 높이 40 cm의 컬럼 형태의 원통형 반응기에 각각 채웠다. 가스량 측정기(Wet gas meter, WN-K 0.5B, shinagawa)를 이용하여 배출되는 가스량을 측정하였고, 배지를 주입하고 일정량을 재순환시킬 수 있도록 펄리스탈틱 펌프(peristaltic pump)를 장착하였다. 부티르산과 수소생산을 위해 클로스트리듬속 혼합 미생물을 접종하였다.

<50> 나. 배지 조성

<51> 부티르산과 수소생산을 위하여 사용되는 기질은 탄소원으로서 상기 전처리 과정을 통하여 생산된 유기성 폐자원 당화산물의 대표물질인 수크로오스를 이용하였으며 유입수에는 기질 외에 충분한 양의 무기물을 포함시켰다. 기질농도가 부티르산과 수소생산에 미치는 영향을 알아보기 위하여 수크로오스의 양을 5, 15, 25, 40 g/L로 변화시켰으며 무기물의 함량은 하기 표 4와 같이 주입하였다.

표 4

구성요소	농도(g/L)
NH ₄ HCO ₃	5.24
NaHCO ₃	6.72
K ₂ HPO ₄	0.125
MgCl ₂ H ₂ O	0.100
MnSO ₄ 6H ₂ O	0.015
FeSO ₄ 7 H ₂ O	0.025
CuSO ₄ 5H ₂ O	0.005
CoCl ₂ 5H ₂ O	1.25×10 ⁴

<53> 다. 분석 방법

<54> 반응기 운전 중 발생한 수소 H₂ 및 이산화 탄소 CO₂ 는 샘플링 포트(sampling port)에서 gas tight syringe 로 0.1ml 채취하여 열전도도 검출기(TCD)를 장착한 가스 크로마토그래피 (agilent 6890N)를 사용하여 분석하였다. 가스 분석을 위해 스테인리스 스틸 컬럼인 Porapak Q 컬럼(6ft×1/8in ×2.1mm)을 사용하였다. 또한 불꽃 이온화 검출기(FID)를 장착한 가스 크로마토그래피 (agilent 6890N)를 이용하여 반응기에서 생산되는 액체의 VFA(volatil fatty acid) 및 에탄올 량을 측정하였다. 부티르산을 측정하기 위해서는 Innowax 30m×0.25mm×0.25 μ m 컬럼을 사용하였고, 수크로오즈 농도는 일일 2회 2ml씩 시료를 채취하여 reflect quant strip (Merck co., Ltd, sucrose test and lactic acid test strip)을 이용하여 측정하였다. pH 는 pH 미터 (orion Model 290 A)을 이용하여 측정하였으며 일일 2회 측정하였다.

<55> 라. 반응기 운전결과

<56> 도 1은 친수성 담체 반응기에서 수소생산량(●)과 pH(○) 변화를 나타낸 그래프이고, 도 2는 친수성 담체 반응기에서 부티르산(●)과 아세트산 농도(○) 변화를 나타낸 그래프이다. 도 1에서 보는 바와 같이 친수성 담체를 이용한 반응기에서 안정적인 수소생산을 하기까지는 14일이 소요되었다. 반응기에서 생산된 바이오가스 중 수소

의 함량은 40% 정도로 유지되었으며 초기 HRT는 29 시간으로 미생물이 담체에 잘 붙을 수 있도록 장시간의 HRT를 유지하였다. 이후, 재순환 속도를 6 ml/분 에서 45 ml/분 까지 점차 증가시면서 HRT를 점차 29 시간에서 0.5 시간으로 감소시켜 친수성 담체를 이용한 반응기에서 수소 생산량의 증가 여부를 관찰 하였다. 친수성 담체를 이용한 반응기에서는 90일 정도에 4.2 L/L/hr의 수소 생산속도를 보였으며 수소의 함량은 30% 정도를 유지하였다. 그러나 100일 이후로 계속해서 수소 생산량이 점차 감소하여 3 L/L/hr을 유지하는 것을 볼 수 있으며 도 2에서 부티르산 및 아세트산의 양도 점차 감소하는 것을 관찰하였다. 170일에는 25 g/L로 수크로오즈농도를 바꾸었다. pH는 6으로 유지되었고 수크로오즈의 전환율은 90%이상이었다. 부티르산의 양은 약 10,000 mg/L까지 증가하였다. 210일에는 수크로오즈 농도를 15 g/L로 감소시켰다. pH는 6.7~6.8로 유지되었고 수크로오즈의 전환율은 95%로 유지되었다. 아세트산의 양은 약 3,000 mg/L 증가하였고 부티르산의 양은 약 10,000 mg/L에서 6,000 mg/L로 감소되었다.

<57> 도 3은 소수성 담체 반응기에서 수소생산량(●)과 pH(○)변화를 나타낸 그래프이고, 도 4는 소수성 담체 반응기에서 부티르산(●)과 아세트산 농도(○) 변화를 나타낸 그래프이다. 도 3에서 보는 바와 같이 소수성 담체를 이용한 반응기에서는 소수성 담체에 미생물 부착을 돕기 위하여 수크로오즈농도를 25 g/L로 HRT는 20시간으로 운전하였다. 또한 재순환 속도를 6 ml/분에서 50 ml/분까지 점차 증가 시켰고 52일에 수크로오즈농도를 40 g/L로 변경하였다. 70일에 소수성 담체를 이용한 반응기에서의 수소생산량은 10.5 L/L/hr로 최대값을 보였으며 도 4에서 볼 수 있는 것처럼 아세트산과 부티르산의 양은 각각 약 6,000 mg/L, 12,000 mg/L로서 친수성 담체를 이용한 반응기에서 아세트산 양에 비해 약 90일 까지 2배 이상 더 많은 양이 생성이 되었다. 170일에 수크로오즈농도를 25 g/L로 변경하였으며 pH는 6.3~6.4로 유지되었고 수크로오즈 전환율은 90%이상이었다. 부티르산의 양은 약 10,000 mg/L까지 증가하였다. 210일에 수크로오즈 농도를 15 g/L로 바꾸어 운전하였으며 pH는 친수성 담체와 비슷한 경향으로 6.5~6.7로 유지되었다. 기질의 전환율은 95% 이상 되었으며 아세트산의 양은 약 3,000 mg/L까지 증가하였고 부티르산의 양은 약 10,000 mg/L에서 6,000 mg/L로 감소되었다.

<58> [실시에 3] 부티르산과 수소를 이용한 부탄올 생산

<59> 부티르산을 $SO_4^{2-}/TiO_2-La_2O_3$ 촉매를 이용하여 부티르부틸레이트로 전환하는 실험을 실시하였다. 반응온도는 150~280 ℃, 반응압력은 21.4~273.2 atm이고 반응기는 고정층 반응기를 사용하였다. 촉매 2.5 g을 고정층 반응기에 채우고 상압 및 350 ℃에서 촉매반응을 준비하고 부티르산을 온도 200 ℃, 압력 35.0 atm의 조건에서 이송펌프를 사용하여 LHSV가 4.5가 되도록 예열부를 통하여 반응기에 이송하여 에스테르화 반응을 실시하였다. 이렇게 생산된 부티르부틸레이트를 원료로 하여 Cu-Co-Zn-Fe-Ca 촉매가 채워진 고정층 반응기에서 수소를 첨가하여 수소화 반응을 실시하였다. 촉매 0.5 g을 고압반응기에 넣고 반응온도 120 ℃, 반응압력 35.0 atm에서 4시간 동안 반응시킨 결과, 부탄올로의 전환율은 88%이었다.

도면의 간단한 설명

<60> 도 1은 친수성 담체 반응기에서 수소생산량(●)과 pH(○) 변화를 나타낸 그래프이다.

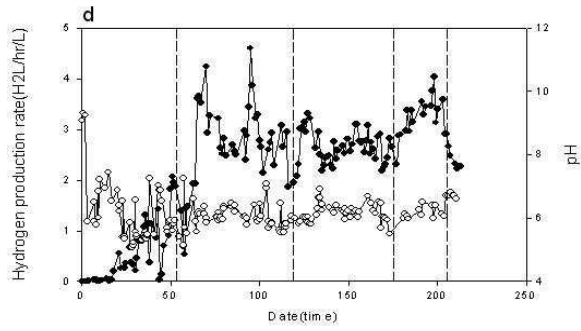
<61> 도 2는 친수성 담체 반응기에서 부티르산(●)과 아세트산 농도(○) 변화를 나타낸 그래프이다.

<62> 도 3은 소수성 담체 반응기에서 수소생산량(●)과 pH(○)변화를 나타낸 그래프이다.

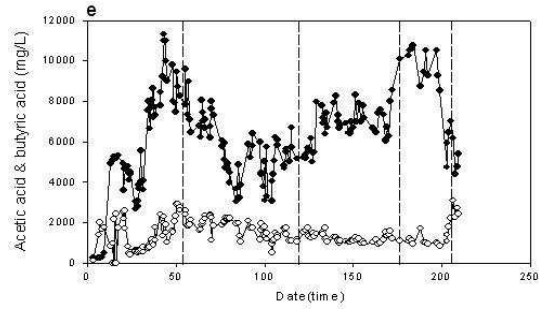
<63> 도 4는 소수성 담체 반응기에서 부티르산(●)과 아세트산 농도(○) 변화를 나타낸 그래프이다.

도면

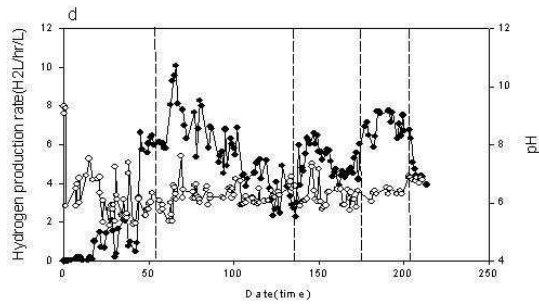
도면1



도면2



도면3



도면4

