



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0083222
(43) 공개일자 2010년07월22일

<p>(51) Int. Cl. <i>C12P 7/06</i> (2006.01) <i>C12R 1/145</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-0002499</p> <p>(22) 출원일자 2009년01월13일 심사청구일자 없음</p>	<p>(71) 출원인 한국과학기술연구원 서울 성북구 하월곡동 39-1</p> <p>(72) 발명자 상병인 서울특별시 성북구 돈암1동 1-3 이선미 서울특별시 강동구 길1동 472 회훈리치파크 101동 209호</p> <p>(74) 대리인 김영철, 김 순 영</p>
---	---

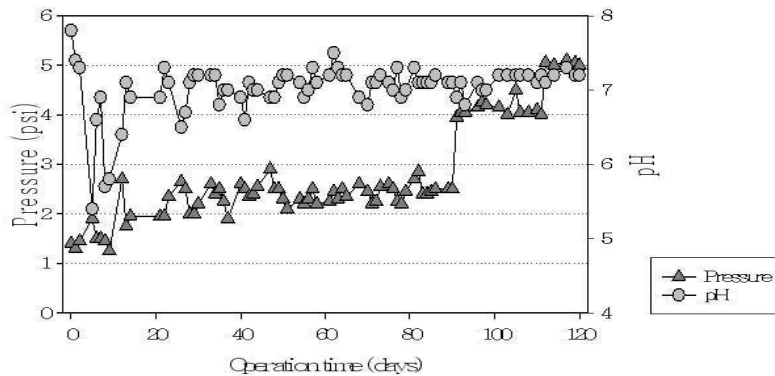
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 중공사막을 이용한 생물반응 공정에 의한 배가스 및 합성가스로부터의 바이오 알코올 생산 방법

(57) 요약

배가스와 합성가스에 함유되어 있는 이산화탄소, 일산화탄소, 수소 등을 이용하고 중공사막을 활용한 생물학적 전환공정을 통하여 바이오 알코올을 제조하는 방법을 개시한다. 보다 구체적으로는, 기체상 물질인 이산화탄소, 일산화탄소, 수소를 중공사막 내부로 공급하고 중공사막외부에 이를 기질로 하는 생물막을 형성시켜 아세트산 혹은 부티르산과 같은 유기산을 생산하고 이를 분리, 정제한 후, 화학축매 반응을 통해 에스테르화와 수첨분해(hydrogenolysis) 반응이 연계된 공정 혹은 수첨분해 반응과 같은 수소화 단독공정을 통하여 바이오 알코올을 제조하는 방법 및 생물막에 의해 바이오 알코올을 직접 생산하는 방법을 개시한다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 지구온난화 물질이나 대기환경오염물질로부터 바이오알코올을 효율적이고 경제적으로 생산할 수 있으며 기존 압력식 생물반응기에 비하여 고수율, 고생산성의 바이오 알코올 생산이 가능하게 되어 대기환경오염 해결뿐만 아니라 경제적으로 청정연료를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

배가스와 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법으로서,

배가스와 합성가스를 증공사막 내부기공으로 일정 압력으로 공급하고 증공사막 외벽에 유기산이나 바이오 알코올을 생산하는 미생물을 부착하여 고정화하여 유기산 혹은 알코올을 생산하는 단계;

상기 생산된 유기산을 분리/정제하여 알코올과 에스테르화 혹은 수첨분해 반응을 시켜 바이오 알코올을 생산하거나, 미생물에 의해 직접 생산된 알코올을 분리, 정제공정을 통하여 최종 생성물로 생산하는 단계; 및

상기 생산된 알코올을 순수 분리 정제하여 최종 생성물로 얻거나 일부를 유기산의 수첨분해 반응 첨가물로 사용하는 단계를 포함하는 배가스 혹은 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기산 혹은 바이오알코올을 생산하는 미생물이 외벽에 고정화된 증공사막 내부로 배가스 혹은 합성가스를 공급하고 증공사막을 영양성분이 함유된 배양액에 침지하여 미생물 전환반응을 통하여 유기산 혹은 바이오 알코올을 생산하는 것을 특징으로 하는 배가스 혹은 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 생산된 유기산은 액체-액체 추출탑에 공급하고 추출용매를 이용하여 추출하고, 상기 미생물에 의해 직접 생산된 바이오 알코올은 배양액으로부터 추출, 분리, 증류하여 생산하고, 상기 추출용매와 혼합된 유기산을 증류탑에 투입하여 유기산과 추출용매를 분별증류한 후, 상기 분리된 추출용매를 유기산 추출을 위한 추출용매로서 재공급하는 것을 특징으로 하는 배가스 혹은 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 추출되고 증류 회수된 유기산에 알코올을 혼합하여 에스테르화 반응공정을 통해 에스테르화합물로 전환하거나 수첨분해반응 공정을 통해 알코올로 전환하여 알코올을 최종 생성물로 얻는 단계;

상기 에스테르화합물의 소정부분은 최종 생성물로 얻고 나머지는 수첨분해 반응기로 공급하여 알코올로 전환시키는 단계;

상기 수첨분해반응을 통해 얻어진 알코올 및 미생물로부터 직접 생산된 후 분리/정제과정을 통하여 얻어진 알코올의 소정부분은 최종 생성물로 얻고 나머지는 상기의 에스테르화 및 수첨분해 반응에 사용하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 배가스 혹은 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 수첨분해 반응은 하나 또는 2종이상의 금속 산화물이 지지체에 담지된 형태의 수소화 기능을 갖는 촉매를 이용하여 110 ~ 350 °C의 반응온도 및 1 ~ 70 bar의 반응압력에서 진행되는 것을 특징으로 하는 배가스 혹은 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속산화물은 구리산화물, 아연산화물, 크롬산화물, 니켈산화물, 코발트산화물, 몰리브덴산화물, 텅스텐산화물로 이루어진 물질군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배가스 혹은 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 유기산 혹은 에탄올 생산 미생물이 *Clostridium* 속, *Eubacterium limosum*, *Peptostreptococcus productus*, *Oxobacter pfennigii*, *Acetobacterium woodii*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Methanosarcina acetivorans*, *Moorella thermoacetica* 또는 *Moorella thermoautotrophica* 을 이용하는 것을 특징으로 하는 배가스 혹은 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 유기산 및 에탄올 생산 미생물이 증공사막 내외벽에 부착되거나 현탁되어 부유하면서 유기산이나 에탄올을 생산하는 것을 특징으로 하는 배가스 혹은 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 바이오 알코올은 에탄올, 부탄올, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 부틸부티레이트 또는 에탄올과 에틸아세테이트의 혼합물인 것을 특징으로 하는 배가스 혹은 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 증공사막을 이용한 생물반응 공정에 의한 배가스 및 합성가스로부터의 바이오 알코올 생산 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 온실가스는 이산화탄소(CO₂), 아산화질소(N₂O), 프레온가스(CFCs), 불화유황(SF₆) 및 대류권의 오존(O₃) 등이 있다. 이 중 이산화탄소는 그 발생량이 가장 많고 지구 온난화에 대한 기여도가 약 50%에 달한다. 또한 지구온난화 방지를 위한 이행방안을 담고 있는 교토의정서에 따라 우선 감축 대상물질(이산화탄소, 메탄, 아산화질소(N₂O), 불화탄소(PFC), 수소화불화탄소(HFC) 및 불화유황(SF₆)) 6가지 중의 하나로 지정되어 이산화탄소 저감을 위한 실질적인 조치를 강구해야 하며, 저비용, 친환경적인 이산화탄소의 회수, 처리·이용기술 등이 필요하다. 이산화탄소를 포함하고 있는 배가스의 처리공정은 크게 분리회수와 고정화로 분류되며 고정화에는 화학적 고정화(chemical fixation), 전기화학적 방법 및 생물학적 고정화(biological fixation) 방법 등이 있다. 이러한 이산화탄소의 고정화 방법 중 화학적 촉매반응을 이용한 이산화탄소의 재이용기술은 다양한 고효율의 촉매개발에 따라 다양한 화학물질로의 생산을 가능하게 하고 있으며, 수소에 의한 촉매환원법도 보고되었다. 한편 최근까지 생물학적 방법에 의한 이산화탄소 고정화의 경우 대부분 광합성 미생물을 이용하여 이산화탄소를 바이오메스로 전환하는 방법에 한정되어 있었으며, 현재 생물학적 방법에 의한 이산화탄소 고정화 공정을 실용화하기 위한 연구가 주요 선진국에서 진행되고 있지만, 산업체에서 배출되는 이산화탄소를 고정화할 수 있는 반응기의 설계와 그에 따른 운전조건을 찾기는 대단히 어려우며 세계적으로 산업체에서 배출되는 이산화탄소를 생물학적 방법으로 고정화하는 공정을 실용화한 예는 보고된 바 없다.

[0003] 폐 플라스틱이나 폐 목재와 같은 가연성폐기물의 가스화 공정이 폐기물 감량화 및 에너지 자원화의 일환으로 활발히 연구되고 있으며, 가스화는 폐기물 속의 탄소성분을 산소 또는 공기 및 스팀을 사용하여 일산화탄소와 수소가스가 주 성분인 합성가스(syngas) 및 ash residue 로 전환하는 공정을 말한다. 이러한 가스화로 발생된 합성가스는 부산물인 황화수소 및 이산화탄소등을 제거하는 정제과정을 거쳐 가스터빈, 공업로의 연료로 사용될 수 있으며, 화학공업의 기초 원료인 메탄올 등으로 전환하여 사용할 수 있다. 이러한 가스화 관련 기술로서, 현재 선진국에서 가스화 효율 향상을 위한 전처리 기술, 가스화 장치 관련기술 및 scale-up 기술을 확보하고 있으며, 발생된 합성가스의 이용을 위한 정제기술 및 합성가스를 메탄올로 전환하여 활용하는 기술이 개발되었다. 한편, 우리나라의 경우 가스화 효율 향상을 위한 기술 개발의 일환으로 가스화 효율 향상을 위한 원료처리기술 및 석탄화력 발전소의 운전 경험을 기반으로 한 가스화 장치에 대한 일부 기술만이 확보되어 있는 실정이다. 또한, 합성가스의 이용기술과 관련하여서는 아직 기초단계에 있으며, 특히 합성가스를 이용한 유용물질의 생산에 관한 연구는 극히 제한적이다. 합성가스를 이용하여 유용물질을 생산하기 위한 방법으로 화학적 방법인 촉매반응을 사용할 경우, 적은 양의 불순물에도 매우 민감하게 반응하므로, 많은 양의 불순물을 포함한 합성가스로부터 합성유 등의 유용물질을 생산하기 위해서는 정제과정이 반드시 필요하다. 그러나 생물학적 방법을 적용할 경우 촉매반응에서와 같이 고순도의 반응물질을 필요로 하지 않기 때문에 추가적인 정제과정 없이 합성가스를 바로 이용할 수 있으며, 반응조건이 상온, 상압에서 이루어지기 때문에 초기 투자비 및 운전비용이 낮은 장점이 있다.

[0004] 이산화탄소, 일산화탄소 및 수소는 호기성 혹은 혐기성 미생물에 의하여 여러 가지 물질로 전환되며, 특히 아세트산생성미생물(acetogen)은 대사 과정 중 혐기적 호흡을 통해 이산화탄소, 일산화탄소 및 수소를 이용하여 아세트산을 생산한다. 이는 이러한 초산생성미생물은 여러 가지 형태의 물질을 에너지 및 탄소원으로 이용하여 사용할 수 있으며, 특히 이산화탄소 및 일산화탄소를 탄소원으로, 수소를 에너지원으로 사용하여 아세트산을 생산하는 acetogenic metabolism을 가지고 있다. 혐기성 미생물 중에는 일산화탄소, 이산화탄소, 수소를 기질로 하여 에탄올을 생산할 수 있는 것도 보고되고 있다. 특히 *Clostridium ljungdahlii*, *Eubacterium limosum*, *Peptostreptococcus productus* 등은 이러한 미생물들 중 대표적인 것들이다.

[0005] 그러나, 생물학적 전환반응의 주요 기질인 이산화탄소, 일산화탄소, 수소가 기체상 물질이며 수용해도가 극히 낮기 때문에 미생물이 이를 활용하기는 매우 어려워 이를 이용한 유기산이나 에탄올과 같은 바이오 알코올로 전환되는 효율은 극히 미미한 수준으로 대규모 공정에 적용되기 어렵다. 이러한 기체상 물질의 수용해도 문제점을 극복하기 위해 미생물 반응기내 압력을 증가시켜 수용해도를 증가시켜 전환반응을 시도하였으나 기체상 물질의 유기산 혹은 바이오 알코올로의 전환율을 여전히 낮았다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명은 기체상 물질을 중공사막 내부로 일정한 압력으로 공급하고 중공사막의 외벽에 기체상 물질을 유기산이나 바이오알코올로 전환할 수 있는 미생물을 부착시킴으로써 기체상 물질의 수용해도와 상관없이 미생물의 기질로 사용될 수 있는 정도를 극대화함으로써 에탄올이나 부탄올과 같은 바이오 알코올을 효율적이고 경제적으로 생산하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

[0007] 본 발명은 배가스와 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법으로서, 배가스와 합성가스를 중공사막 내부 기공으로 일정한 압력으로 공급하고 중공사막 외벽에 유기산이나 바이오 알코올을 생산하는 미생물을 부착하여 고정화하여 유기산 혹은 알코올을 생산하는 단계; 상기 생산된 유기산의 경우 분리, 정제하여 에탄올 혹은 부탄올과 같은 알코올과 에스테르화 혹은 수소화 반응을 시켜 바이오 알코올을 생산하고, 미생물에 의해 직접 생산된 알코올의 경우, 분리, 정제공정을 통하여 최종 생성물로 생산하는 단계; 상기 두 과정을 통해 생산된 알코올을 순수 분리 정제하여 최종 생성물로 얻거나 일부를 유기산의 수소화 반응 첨가물로 사용하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

효과

[0008] 본 발명의 실시시에 따르면, 수용해도가 낮은 기체상 물질을 함유하고 있는 배가스 및 합성가스를 중공사막 내부로 공급하고 중공사막 외벽에는 이러한 기체상 물질들을 유기산 혹은 알코올로 전환시키는 미생물을 고정화함으로써, 바이오 알코올을 효율적이고 경제적으로 생산할 수 있다. 또한, 온실가스 감축, 폐기물 감량화 및 에너지 자원화가 동시에 가능할 것으로 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0010] 본 발명은 배가스와 합성가스에 함유되어 있는 이산화탄소, 일산화탄소, 수소 등을 이용하여 중공사막을 활용한 생물학적 전환공정을 통하여 바이오 알코올을 제조하는 방법에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로는, 기체상 물질인 이산화탄소, 일산화탄소, 수소를 중공사막 내부로 공급하고 중공사막외부에 이를 기질로 하는 호기성 혹은 혐기성 생물막을 형성시켜 아세트산 혹은 부티르산과 같은 유기산을 생산하고 이를 분리, 정제한 후, 화학촉매 반응을 통해 에스테르화와 수첨분해 (hydrogenolysis) 반응이 연계된 공정 혹은 수첨분해 반응과 같은 수소화 공정을 통하여 바이오 알코올을 제조하는 방법 및 생물막에 의해 바이오 알코올을 직접 생산하는 방법에 관한 것이다.

[0011] 본 발명에 있어서 바이오 알코올은 바이오 에탄올, 바이오 부탄올을 포함하고, 유기산은 아세트산, 부티르산을, 기체상 물질은 이산화탄소, 일산화탄소, 수소를 포함한다. 배가스(배기가스)나 합성가스의 주성분은 이산화탄소이고, 그 외 가연성 폐기물의 가스화로 발생한 일산화탄소 및 수소를 포함할 수 있다.

- [0012] 본 발명은 배가스 혹은 합성가스를 중공사막 내부기공을 통해 일정 압력으로 공급하면서 중공사막 외벽에는 배가스 혹은 합성가스 내에 함유되어 있는 이산화탄소, 일산화탄소, 수소를 기질로 하여 유기산이나 알코올을 생산하는 미생물이 고정화되어 있는 중공사막을 미생물 배양액 내에 침지하여 유기산이나 알코올을 생산하는 단계를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 따른 배가스 또는 합성가스로부터 바이오 알코올을 생산하는 방법은, a) 유기산 혹은 바이오알코올을 생산하는 미생물이 외벽에 고정화된 중공사막 내부로 배가스 혹은 합성가스를 공급하고 중공사막을 영양성분이 함유된 배양액에 침지하여 미생물 전환반응을 통하여 유기산 혹은 바이오 알코올을 생산하는 단계; b) 상기 배양액에서 유기산 혹은 유기산염을 액액 추출법에 공급하고 추출용매를 통하여 유기산을 추출하는 단계; c) 상기 a) 단계에서 미생물에 의해 배가스나 합성가스로부터 직접 생산된 바이오 알코올을 배양액으로부터 추출, 분리, 증류하여 바이오알코올을 생산하는 단계; d) 상기 b)단계의 추출용매와 혼합된 유기산을 증류탑에 투입하여 유기산과 추출용매를 분별증류한 후, 상기 분리된 추출용매를 상기 b)단계의 추출용매로서 공급하는 단계; e) 상기 d)단계의 유기산에 에탄올, 부탄올과 같은 알코올을 혼합하여 에스테르화 반응공정을 통해 에스테르화합물로 전환하거나 수첨분해반응 공정을 통해 알코올로 전환하여 알코올을 최종 생성물로 전환시키는 단계; f) 상기 e)단계의 에스테르화합물의 일부는 최종 생성물로 얻고 나머지는 수첨분해 반응기로 공급하여 알코올로 전환시키는 단계; g) 상기 f)의 수첨분해반응을 통해 얻어진 알코올과 상기 e)단계에서 얻어진 알코올의 일부는 최종 생성물로 얻고 나머지는 상기 e)단계의 에스테르화 및 수첨분해 반응에 사용하는 단계를 포함하여 이루어진다.
- [0014] 이산화탄소, 일산화탄소, 수소를 기질로 하여 유기산 혹은 알코올을 생산하는 미생물로는 *Clostridium* 속 (예를 들어, *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium carboxidivorans*)와 *Eubacterium limosum*, *Peptostreptococcus productus*, *Oxobacter pfennigii*, *Acetobacterium woodii*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Methanosarcina acetivorans*, *Moorella thermoacetica*, *Moorella thermoautotrophica* 등이 사용될 수 있다.
- [0015] 기체상 물질을 이용하여 유기산 혹은 알코올을 생산하기 위한 미생물은 중공사막 외벽에 생물막으로 형성되어 고정화되거나, 생물반응기내에 현탁하여 부유하면서 중공사막으로부터 공급되는 기체상 물질과 배양액내의 미량 영양성분을 기질로 하여 성장하고 유기산이나 알코올을 생산하게 된다. 생산된 알코올의 경우, 증류공정과 같은 순수 분리, 정제공정을 통하여 최종 생성물로 생산되거나 일부는 후술되는 유기산의 알코올 전환공정에 첨가제로 사용될 수 있다.
- [0016] 이산화탄소 및/또는 일산화탄소와 수소가 약 1: 0.5~7의 부피비로 구성되는 조성으로 중공사막에 공급되며 생물반응기의 운전온도는 25 ~ 40 °C로 유지될 수 있다.
- [0017] 배양액으로부터의 유기산 혹은 유기산염의 추출은, 배가스나 합성가스에 함유되어 있는 이산화탄소를 추출반응기에 10 ~ 50 기압의 압력으로 공급하여 배양액의 pH를 pH 4이하로 낮추어 추출용매에 의한 추출효율을 극대화한다. 유기산의 추출시, 추출효율 및 분리효율의 향상을 위해 케톤류의 코솔벤트(co-solvent)를 추출용매에 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0018] 액체-액체 추출공정을 통과한 추출액은 증류탑으로 투입되어 증류탑 상단에서 유기산이 얻어지고 증류탑 하단으로는 추출용매가 회수된다. 증류탑의 운전온도는 추출용매의 종류에 따라 다소 차이가 있지만, 트리펜틸아민의 경우 90 ~ 200 °C에서 운전되는 것이 바람직하며 이때 증류탑 하단으로부터 회수된 추출용매는 앞서 언급한 유기산의 액체-액체 추출을 위한 추출용매로 재사용될 수 있다.
- [0019] 앞서 언급한 증류탑의 상단으로부터 회수된 유기산은 알코올과 함께 에스테르화 반응기에 도입되어 에스테르화합물로 전환이 되는데, 이때 에스테르화 반응에 사용된 알코올은 후술될 수첨분해 반응에 의해 생산되거나 생물반응기에서 미생물에 의해 직접 생산된 후, 순수 분리정제된 알코올 중 일부일 수 있다. 에스테르화 반응에서 생성된 에스테르 화합물중 일부는 디젤을 대치하거나 디젤과 혼합하여 사용할 수 있는 연료로서 최종 생성물로 생산이 되고 나머지는 이후의 수첨분해 반응기에 공급되어 알코올로 전환될 수 있다.
- [0020] 앞서 기술한 바와 같이 미생물에 의해 생산되고 분리, 정제된 유기산은 에스테르화 반응을 통하지 않고 알코올을 첨가제로 하여 수첨분해반응을 통해 직접 알코올로 전환될 수도 있다.
- [0021] 수첨분해 반응에 사용되는 수소는 배가스나 합성가스에 포함되어 있는 수소를 사용하거나 미생물 발효에 의해 생산되는 수소 혹은 기타 수소발생기에서 공급되는 것을 사용할 수 있다.

[0022] 수첨분해 반응은 하나 또는 2종 이상의 금속산화물이 지지체에 담지된 수첨분해 반응을 유도할 수 있는 촉매를 이용하는 반응으로서, 촉매에 담지될 수 있는 금속산화물로는 구리산화물, 크롬산화물, 아연산화물, 니켈산화물, 몰리브덴산화물, 코발트산화물, 철산화물 등을 들 수 있다.

[0023] 수첨분해 반응은 온도 120 ~ 350 °C, 압력 1 ~ 70 bar에서 운전되는 것이 바람직하다.

[0024] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범주가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0025] [실시예 1] 중공사막 생물반응기를 이용한 유기산 생산

[0026] 전체 용적이 1.3 ℓ 인 아크릴 재질의 반응조 내부에 polysulfone 재질의 중공사막(hollow fibers) 1,000가닥이 충전되어 195ml의 유효 용적을 갖는 중공사막 생물반응기를 pH 7의 조건으로 운전하였다. 중공사막 반응기 내부 온도 유지를 위해 외부에 호스를 감은 다음 heating circulator를 이용해 호스 내부에 온수를 순환시킴으로써 온도를 35~38℃ 수준으로 조절하였다. 이산화탄소와 수소를 1:4 부피비로 구성된 혼합가스를 제작하여 중공사막 내부로 주입하였고, 압력계이지 상에서 운전 초기에는 약 0.2~0.3기압을 유지시켰고 후반부에는 0.5기압까지 증가시켜 운전함으로써 주입되는 혼합가스 압력에 따른 변화까지 관찰하고자 하였다. 유효용적의 20%(v/v)비로 유기산 생산 미생물을 식종하였다. 배양액내 미량 영양성분은 하기 표 1과 같이 하였고 sodium bicarbonate buffer (pH 7.9)를 사용하여 반응기 pH를 유지하였으며, NaCl 200mg/ℓ, (NH₄Cl)₂HPO₄ 200mg/ℓ를 넣어주었다. 반응기 내부의 균질 혼합을 위해 순환 펌프를 사용해 상향류식으로 지속적으로 혼합시켜 주었으며, pH 미터와 OPR 프로브를 통해 변화값을 모니터링 하였다. 반응기 내부에서 형성되어 발생하는 가스의 배출 용량 측정을 위해 wet gas-meter(Model W-NK-0.5, Shinagawa, Japan)를 사용하였으며, 가스 배출 통로에 유리 재질의 샘플러를 장착하여 GC-TCD를 통해 생성 가스의 성상을 분석하였고, 반응기 용액에 존재하는 유기산은 순환 라인에 있는 샘플링 포트에서 시료를 취해 전처리 한 다음 GC-FID를 이용해 측정하였다.

표 1

조성	농도(mg/l)
MgCl ₂ · 6H ₂ O	16.05
CaCl ₂ · 2H ₂ O	1.20
ZnCl ₂	5.91
Na ₂ Mo · 2H ₂ O	1.29
MnCl ₂ · 4H ₂ O	13.19
CuCl ₂ · 2H ₂ O	2.61
CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.3
KCl	1.00
FeCl ₂ · 2H ₂ O	5.23
EDTA	9.75
인산버퍼수용액 (pH 7)	1M

[0028] 도 1은 운전시간에 따른 압력변화 및 pH 변화를 나타내는 것이다. 도 1에서 보는 것처럼 pH 6.5~7.5의 중성 조건에서 운전을 하였고, 혼합가스 공급 압력은 0.2~0.3기압으로 운전을 하다가 90일경에 0.4기압으로 그리고 115일째에는 0.5기압까지 증가시켜 운전하였다. 반응 온도는 평균 37℃를 유지하였으며 ORP는 평균 -390mV 수준으로 미생물이 활동하기에 적합한 -450mV보다는 약간 높기는 하지만 운전기간동안 혐기적 조건이 안정적으로 유지되었다. 그리고 순환 속도는 84ml/min으로 반응 용액을 상향류식으로 순환시킴으로써 완전 혼합 상태를 유지시켜주었다. 순환 속도는 큰 변화를 주지 않고 운전을 하였으며, 두 반응기 사이의 운전조건은 가능한 동일하게 유지하면서 pH 상태만 차이를 주며 이에 따른 변화를 관찰하고자 하였다. 도 2는 유기산의 생성량을 나타내는 것이다. 도 2에서 보는 바와 같이, 아세트산은 운전초기에는 1000~2400ppm 사이의 발생량을 보이다가 운전 60일경부터는 500~1500ppm 사이로 약간 감소한 경향을 보여주었다. 중성 pH로 운전이 되면서 아세트산생성미생물(acetogen)이 저해를 받지 않고 전체 미생물 군집의 한부분을 차지하면서 지속적으로 아세트산을 생산하고 있는

것으로 생각된다.

- [0029] [실시예 2] 중공사막 생물반응기를 이용한 에탄올 생산
- [0030] 실시예 1과 같은 조건의 중공사막을 사용하였으며 식종되는 미생물을 에탄올 생산 미생물로 대체하여 실험을 실시하였다. 전체 용적이 1.3ℓ 인 아크릴 재질의 반응조 내부에 polysulfone 재질의 중공사막(hollow fibers) 1,000가닥이 충전되어 195ml의 유효 용적을 갖는 중공사막 생물반응기를 pH 5~8의 조건으로 운전하였다. 중공사막 반응기 내부 온도 유지를 위해 외부에 호스를 감은 다음 heating circulator를 이용해 호스 내부에 온수를 순환시킴으로써 온도를 35~38℃ 수준으로 조절하였다. 이산화탄소와 수소를 1:4 부피비로 구성된 혼합가스를 제작하여 중공사막 내부로 주입하였고, 압력계이지 상에서 운전 초기에는 약 0.2~0.3기압을 유지시켰고 후반부에는 0.5기압까지 증가시켜 운전함으로써 주입되는 혼합가스 압력에 따른 변화까지 관찰하고자 하였다. 유효용적의 20%(v/v)비로 에탄올 생산 미생물을 식종하였다. 배양액내 미량 영양성분은 상기 표 1과 같이 하였고 sodium bicarbonate buffer (pH 7.9)를 사용하여 반응기 pH를 유지하였으며, NaCl 200mg/ℓ, (NH₄Cl)₂HPO₄ 200 mg/ℓ 를 넣어주었다. 반응기 내부의 균질 혼합을 위해 순환 펌프를 사용해 상향류식으로 지속적으로 혼합시켜 주었으며, pH 미터와 OPR 프로브를 통해 변화값을 모니터링 하였다. 반응기 내부에서 형성되어 발생하는 가스의 배출 용량 측정을 위해 wet gas-meter(Model W-NK-0.5, Shinagawa, Japan)를 사용하였으며, 가스 배출 통로에 유리 재질의 샘플러를 장착하여 GC-TCD를 통해 생성 가스의 성상을 분석하였고, 반응기 용액에 존재하는 유기산은 순환 라인에 있는 샘플링 포트에서 시료를 취해 전처리 한 다음 GC-FID를 이용해 측정하였다. 알코올은 HPLC를 이용하여 분석하였다.
- [0031] 미생물을 접종한 후, 5일 경과후부터 에탄올이 생산되기 시작하였으며 에탄올의 농도가 7 ~ 10 g/L 정도였고 15일 운전이후에는 30~50 g/L 농도로 생산이 되었다.
- [0032] 에탄올 생산 미생물은 중공사막 담체에 안정적으로 고정화되어 있어 1달가량의 연속운전 후에도 활성을 잃지 않고 미생물의 탈착도 발견되지 않았다. 에탄올 농도는 50 ~70g/L로 안정되게 운전되었다. 에탄올의 생산속도는 1.3 ~ 2 g/L/hr였다.
- [0033] [실시예 3] 아세트산 추출 및 증류
- [0034] 500 mL 비이커에 물 100 mL, 이세트산 20g을 혼합한 후, 추출용매로써 트리헨타민을 75g 넣고 1시간동안 격렬하게 교반한 후에 층분리가 완전히 이루어지도록 정치하였다. 정치 1시간 후에 물층에 잔류하고 있는 아세트산의 농도는 0.1% 였고 투입된 아세트산의 99%이상이 추출용매 층으로 이동하였다.
- [0035] 상기 비이커로부터 회수된 추출용매 층에 용해되어 있는 아세트산을 회분식 증류장치에 넣고 교반하면서 압력 30 torr로 유지한 상태에서 온도를 10 °C 간격으로 서서히 증가시켜 온도가 90 °C에 도달하는 시점부터 아세트산 증기가 응축기에 유입되는 것이 관찰되었고 증류기의 온도는 100 °C로 고정하였다. 응축기에 유입되는 아세트산 증기가 더 이상 유입되는 않는 시점에서 증류기 운전을 정지하고 응축기 내에서 아세트산을 17g 회수하였다.
- [0036] [실시예 4] 아세트산과 에탄올의 에스테르화 반응
- [0037] 아세트산과 에탄올의 에스테르화 반응을 위해 12mm의 관형 반응기에 Amberlyst-121Wet를 80 mL 채운후, 온도를 110 °C로 유지하였다. 아세트산과 에탄올이 1:2의 몰비로 혼합된 원료를 시간당 100 g의 속도로 반응기에 공급하여 통과되게 하였다. 5시간부터 10시간 동안 반응물과 부산물을 채취하여 분석하였다.
- [0038] 채취된 반응물은 920 g이었고 물이 75g 얻어졌다. 수집된 반응물과 부산물의 조성을 분석한 결과, 아세트산의 전환율이 98% 이상이었고 에스테르화 반응을 통하여 에틸아세테이트가 에스테르 화합물로 생성되는 것을 확인하였다.
- [0039] [실시예 5] 에틸아세테이트의 수첨분해 반응
- [0040] 내경 12mm 관형 연속 반응기에 수성가스 전환반응용 상용촉매 (CuZnOx/감마 알루미늄, CuO: 51 중량 %, ZnO: 31

중량 %, 알루미늄: 나머지) 12.0 cc를 채우고 5 부피 %의 수소와 질소 혼합가스로 220 °C에서 3시간, 20 부피%의 수소와 질소 혼합가스로 220 °C에서 2시간 동안 환원처리한다. 에틸아세테이트를 2.0 cc/hr, 수소를 10 L/hr로 공급하고 촉매층 온도를 150 °C, 반응기 후단의 압력은 10 bar가 되게 유지하였다. 반응기 정상상태 운전 도달시점부터 생성물을 6시간 간격으로 채취하여 GC-FID에서 분석 정량하였다.

[0041] 촉매층의 온도를 175 °C, 200 °C로 변경한 후, 동일한 조건에서 실험을 실시한 결과는 150 °C에서 에틸아세테이트의 전환율이 85%, 175 °C에서는 93%, 200 °C에서는 95%였으며 에탄올에 대한 선택도는 온도조건에 관계없이 모두 99.8% 이상을 보였다.

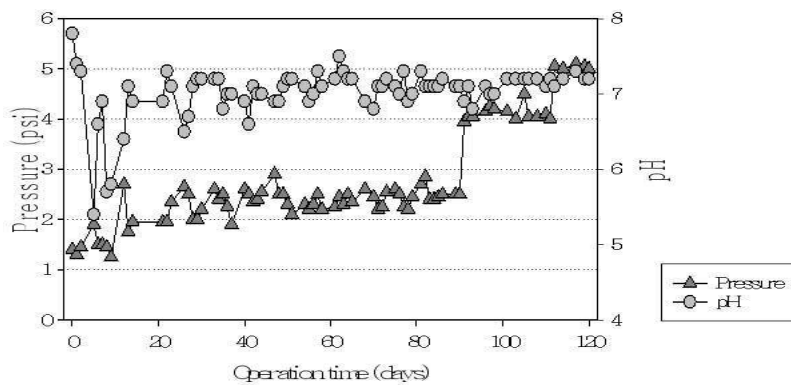
도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 일실시예에서 운전시간에 따른 압력변화 및 pH 변화를 나타내는 것이다.

[0043] 도 2는 본 발명의 일실시예에서 유기산의 생성량을 나타내는 것이다.

도면

도면1



도면2

