

고정화 생촉매를 이용한 디젤 탈황에 관한 연구

이인수, 김윤정, 류희욱¹, 조경숙², 장용근한국과학기술원 화학공학과, 숭실대학교 환경화학공학부¹, 이화여자대학교 환경학과²

전화 (042) 869-3967, FAX (042) 869-3910

Abstract

본 연구에서는 섬유상담체가 설치된 고정화 생촉매 air-lift bioreactor를 개발하여 HDS(hydrodesulfurization)를 거친 디젤유를 대상으로 고심도 탈황을 시도하였다. 생촉매의 활성유지와 세포성장에 필요한 탄소원으로는 glucose보다 sucrose가 더 유리한 것으로 나타났다. 반복회분탈황반응을 통하여 약 60시간 만에 디젤 중 황함량이 550ppm에서 50ppm이하로 감소되었다.

서론

원유는 황화합물을 포함하고 있으며, 약 100~200 종류의 유기황화합물도 이에 속한다. 원유중의 처리되지 않은 황화합물은 연소되어 황화가스(SOx)를 생성, 대기오염을 유발한다. 또한, 이에 따른 환경규제는 점차 강화되어가고 있으나, 현재 탈황공정으로 상용화 되어있는 HDS를 이용할 경우 높은 시설투자비와 운전비가 요구된다. 이에 HDS의 대체공정으로 저비용, 고효율의 BDS(Biodesulfurization)가 연구되어 왔다. 미생물을 사용한 탈황법의 연구는 주로 탄소성분의 손실 없이 석유에서 황 성분만을 선택적으로 대사할 수 있는 미생물을 찾고, 탈황능력이 우수한 미생물을 개발하는 것이었다. 그러나, 이러한 탈황 성능이 향상된 미생물의 개발뿐만 아니라, 효과적인 생물학적인 탈황을 위해서는 생물탈황공정의 개발이 필수적이다. 본 연구는 미생물 탈황 반응기를 개발하고, HDS으로 처리된 디젤을 대상으로 탈황능을 관찰하였다.

재료 및 방법

미생물 탈황은 *Gordona nitida* CYKS1 균주를 이용하였다. 탈황반응은 air-lift bioreactor에서 반복회분식반응을 통하여 이루어졌다. air-lift bioreactor는 oil/water의 혼합물의 순환을 위한 draft tube와 바깥쪽에 미생물 고정화용 섬유상담체가 있다(Figure 1). 탈황반응을 수행하기 전, 미생물을 고정하기 위한 성장용 배지의 성분은 20g/L sucrose, 4g/L (NH₄)₂SO₄, 1.2g/L MgSO₄ · 7H₂O, 1.5g/L KH₂PO₄, 2.25g/L Na₂HPO₄, 0.2g/L MgCl₂, 0.02g/L CaCl₂, 0.01g/L yeast extract, 5ml/L trace element sol'n이다. 탈황반응용 배지와 DBT(dibenzothiophene)탈황 배지는 20g/L sucrose, 2g/L NH₄Cl, 1.5g/L KH₂PO₄, 2.25g/L Na₂HPO₄, 0.2g/L

MgCl₂, 0.02g/L CaCl₂, 0.01g/L yeast extract, 5ml/L trace element sol'n을 이용하였다. 탈황반응에 이용한 디젤은 HDS를 거쳐 시판중인 디젤을 이용하였으며, 탈황에 이용한 oil:water의 비율은 1:9였다. sucrose의 농도는 IC-ELSD를 이용하여 측정하였고, SO₄의 농도는 IC, 디젤의 총 황함량은 GC-SCD를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

미생물 탈황반응기에서 탈황반응을 진행시키기에 앞서, glucose와 sucrose를 탄소원으로 DBT 탈황을 비교하였다(Figure 2&3). sucrose가 glucose에 비해 탈황속도 및 세포성장에 더 유리한 것으로 나타났다. 또한 sucrose가 경제성면에서도 glucose보다 유리하므로, 이를 바탕으로 미생물 탈황반응기에서 탄소원으로 sucrose를 이용하였다. air-lift bioreactor에서 반복회분탈황반응을 이용하여 디젤의 황화합물을 제거하였다(Figure 4). 탈황반응을 시작하기 전에 고정화 담체에 미생물을 고정화 시켜주기 위하여 성장용 배지에서 3회 반복 배양해주었다. 20g/L의 sucrose가 고갈되는데는 48시간이 소모되었다. 이후, 디젤과 배지를 1:9의 비율로 혼합, 공급하여 탈황반응을 진행시켰다. 반복회분탈황반응을 네 번 반복하였다. 디젤의 황함량은 반응 초기에는 일정하다가 약 12시간이 경과한 후부터 감소하기 시작하여 황함량이 약 50ppm 부근에서 탈황반응이 멈추는 경향을 나타내었다. 60시간이 경과한 후의 각 회분에서의 디젤 황함량은 55, 50, 46, 42 ppm이었다. 각 회분에서의 최대 탈황속도는 13.5, 18.7, 14.8, 15 ppm/hr로 회분이 반복되어도 증가하지는 않았다(Figure 5). 각 회분에서의 sucrose는 탈황반응이 멈춘 뒤에도 계속 감소하여 완전히 고갈되었고, 수용액 중의 SO₄은 탈황반응이 진행되는 동안 검출되지 않았다. 따라서, 탈황반응이 중단되는 이유는 미생물의 특성상 분해하기 어려운 황화합물만이 디젤유에 축적되었기 때문일 것으로 생각된다.

참고문헌

1. S.-K. Rhee, J.H. Chang, and Y.K. Chang, "Desulfurization of Dibenzothiophene and Diesel Oils by a Newly Isolated *Gordona* sp Strain CYKS1"(1998), *Appl. Env. Microbiol.*, **64**(6), 2327-2331
2. J.H. Chang, Y.K. Chang, K.S. Cho, H.N. Chang, "Desulfurization of model and diesel oils by resting cells of *Gordona* sp. CYKS1"(2000), *Biotechnology Letters*, **22**(3), 193-196,

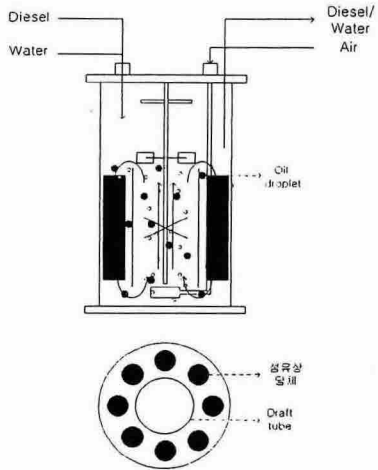


Figure 1. Schematic diagram of air-lift bioreactor

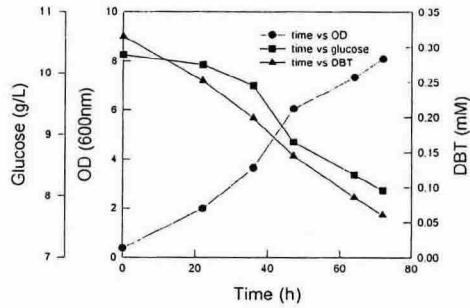


Figure 2. Flask culture using glucose as carbon source

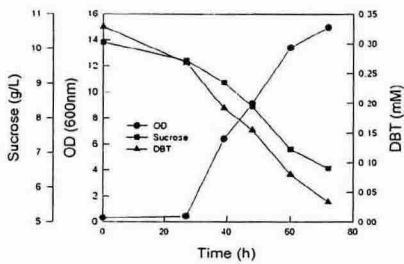


Figure 3. Flask culture using sucrose as carbon source

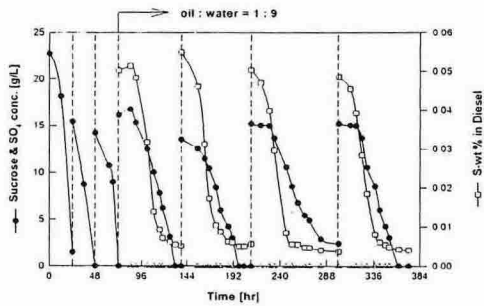


Figure 4. Repeated batch desulfurization reaction in air-lift bioreactor

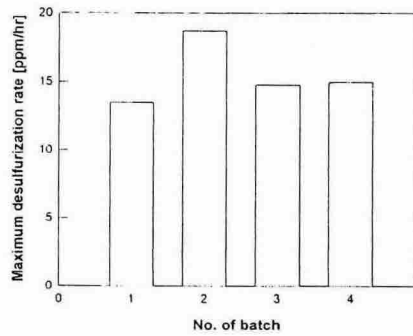


Figure 5. Maximum desulfurization rates in each batch