생체모방공학을 이용한 이산화탄소 포집

김대훈[*,**], Mari Vinoba[**], 신우섭[**], 임경수[**], 정순관[**], 김성현[*]
[*]고려대학교 화공생명공학과
[*]한국에너지기술연구원
e-mail:kimdh1206@hanmail.net

Biomimetic Engineering of Carbon Dioxide Capture

Dae-Hoon Kim[*,**], Mari Vinoba[**],Woo-Sup Shin[**], Kyong-Soo Lim[**],
Soon-Kwan Jeong[**], Sung-Hyun Kim[*]
[*]Dept. of Chemical Engineering, Korea University
[**]Korea Institute of Energy Research

요 약

지구온난화의 주범인 온실가스 중 이산화탄소 농도 증가에 따라 현재 전 세계적으로 사회적, 환경적, 경제적으로 피해가 나타나고 있다. 그래서 CCS연구를 적용하여 이산화탄소를 포집하는 연구가 활발하게 진행 되고 있으나 분리, 수송, 저장 등의 추가적인 비용이 발생하는 문제점을 가지고 있다. 본 논문은 생체촉매효소를 이용하여 이산화탄소를 포집하는 연구를 하였다. 반응온도, pH, 이산화탄소 농도 등의 변수를 이용한 생체촉매효소의 활성평가, 반응속도, 광물화의 특성에 관하여 연구하였다.

1. 서론

인류는 산업혁명 이후 다량의 화석연료를 사용함으로 큰 발전을 하면서 대기중에 온실가스인 이산화탄소가 증가하여 100년 전에 비해 지구의 평균온도가 1.4~5.8도 증가하였다.[1] 그로 인하여 이상기후, 해수면 상승, 초원의 사막화, 생태계의 파괴 등의 많은 피해가 발생하여 이산화탄소를 저감하기위한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있으며 현재 가장 활발하게 CCS(Carbon Dioxide Capture & Storage)를 이용한 연구가 진행되고 있다.[2] 국제에너지기구(IEA: International Energy Agency)에서는 CCS방법인 흡수법, 흡착법 막 분리법 등을 연소 전, 연소 후, 연소 과정 중에 적용하면 총 배출되는 CO_2의 약 22%를 포집하여 처리 할 수 있을 것으로 예상을 하고 있다.

이 중 연소 전 흡수제를 이용한 이산화탄소 포집 연구가 다른 방법에 비해 대단위로 이산화탄소를 포집 할 수 있다는 장점을 가지고 있어 포집공정에 적용되고 있다. 그러나 반응장치의 부식, 재공급 과정의 낮은 회수율, 높은 재생열을 필요로 하는 단점을 가지고 있다. 또한 모든 CCS방법은 포집한 이산화탄소의 분리, 수송, 저장과정에서 많은 비용이 사용되는 공통적인 단점을 가지고 있다.

본 논문은 CCS방법의 단점인 추가적인 처리 비용이 없이 경제적, 사회적, 환경적으로 이산화탄소를 효과적으로 처리하기 위하여 생체촉매효소[CA (Carbonic anhydrase)와 HDS (Hemocyte of Diseased Shell)]을 이용한 이산화탄소 포집 실험을 진행하였다. 자연적으로 진행되는 $CO_{2(aq)}+H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow CO_3^{2-} + 2H^+$화학식을 기초를 두고 최종적으로 CO_3^{2} 와 Ca^{2+}을 반응하여 $CaCO_3$로 석출되는 방법으로 CO_2을 particle($CaCO_3$)형태로 형성하여 처리 하는 방법을 사용하였다. 생체촉매효소의 이산화탄소 포집성능 측정방법은 앞에 기술한 $CO_{2(aq)}$에서 HCO_3^-,로 HCO_3^-에서 CO_3^{2-}전환 시 수소이온의 생성에 따른 pH변화량을 분석하는 간접적인 방법으로 CO_2 포집성능 결과를 도출하였다.

1.1. 반응의 간접적인 방법

1.1.1. 최초 가스상 CO_2에서 수용액상의 CO_2반응

$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(aq)} \quad (1)$$

1.1.2. 수용액상의 CO_2가 H_2O와 반응하여 carbonic acid로 형성

$CO_{2(aq)}+H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$ (2)

$*k_2=6.2*10^{-2}s^{-1}, k_{-2}=23.7s^{-1}$[3,4]

$*K_2=k_2/k_{-2}=6.2*10^{-2}/23.7=2.6*10^{-3}$

1.1.3. 다음반응으로 bicarbonate와 carbonate의 형성

$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$ (3)

$HCO_3 \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ (4)

1.1.4. carbonate과 calcium의 반응으로 calcium carbonate로 형성

$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$ (5)

(1)~(5)의 반응을 진행하면서 이산화탄소를 $CaCO_3$으로 효과적으로 처리 할 수 있다. 하지만 자연적으로 이산화탄소를 처리 하는 방법에는 carbonic acid 반응의 느린 반응속도로 인하여 전체적으로 반응이 느려지게 된다.

1.1.5. 효소를 이용한 반응

E • H2O ↔ E • OH- + H+ (6)

E • OH- + CO2 ↔ E • HCO3- (7)

E • HCO3- + H2O ↔ E • H2O + HCO3- (8)

생체촉매효소 사용으로 (6)~(8)의 새로운 반응이 진행되어 느린 반응구간인 carbonic acid반응을 효과적으로 극복하여서 전체적으로 빠른 수화반응이 진행된다.[5]

2. 실험 방법

2.1 수화반응 실험

이산화탄소를 포집하기 위하여 사용된 효소 BCA는 Sigma-Aldrich Co.의 것을 사용하여 실험을 진행하였으며 주사기로 살아있는 굴의 심낭부위에서 HDS를 추출하여 실험을 하였다. 생체촉매효소가 pH에 미치는 영향을 평가하기 위한 Tris-HCl Buffer는 Sigma-Aldrich Co.의 것을 사용하여 동질효소에 대한 성능평가인 초기실험을 진행하였다. 시간에 따른 pH변화량은 Thermo scientific Co. Orion Star Series pH미터로 측정하여 200m/s로 실시간 모니터링 하였다.

실험방법은 배치 상태의 반응기에 원하는 실험온도까지 상승시킨 후 30분간 유지하여 반응기내의 온도편차가 없도록 하였다. Tris-HCl buffer 용액에 확산 증가를 위하여 임펠러로 교반하면서 반응기 하부에 준비된 sintered filter로 질소를 30분간 주입을 하여 Tris-HCl buffer용액에 잔류하고 있는 모든 가스상 물질을 제거하였으며 준비된 각각의 효소를 넣어 15분간 교반하였다. 다음으로 이산화탄소, 산소, 질소를 원하는 유량으로 혼합하여 투입하고 pH가 평형 점에 이르는 시간 동안 반응기 내부에서의 pH 변화를 측정하였다. 반응온도, 이산화탄소농도, 효소농도 등의 변수를 적용하여 각기 다른 실험값을 모니터링해서 결과를 도출하였다.

2.2 반응속도 실험

자연 상태의 carbonic acid반응의 느린 반응속도와 생체촉매효소 사용으로 인한 향상된 반응속도의 차이를 비교하였다. p-NPA용액 Sigma-Aldrich Co.에 acetic acid를 첨가하여 용액을 재조하였다. free enzyme의 활성을 측정하기 위하여 25℃, 1.0ml의 UV큐벳을 사용. 분석기기 Optizen 2120F UV/vis spectrophotometer를 사용하여 파장범위를 350 ~ 450nm으로 설정한 후 p-NPA의 농도, 효소농도를 변화하여 반응속도를 측정하였다. 각각 효소의 반응속도 분석시간은 1분 간격으로 10회 측정하여 용액의 탁도값을 분석하여 반응속도를 측정하였다.

V = kcat[p-NPA][Eo] / Km + [p-NPA] (9)

1/V = 1/Vmax+Km[1] / Vmax [p-NPA] (10)

p-NPA를 이용한 반응속도 측정에 Michaelis - Menten식(9)과 Lineweaver - Burk식(10)을 적용하여 km, kcat값을 구하여 Kcat/Km값으로 각각의 효소의 반응속도 상수를 구할 수 있다. Michaelis - Menten식과 Lineweaver - Burk식에서 효소의 분자량은 중요한 인자로 사용이 된다. 하지만 굴에서 직접 추출한 HDS는 적확한 분자량을 알 수 없다. 그래서 MALDI-TOF기기를 이용하여 [표 1]과 같은 각각의 효소 분자량을 구였다. V는 p-NP의 형성 비율이고 Vmax는 최대속도이며 Kcat은 촉매속도이다. 상수[Eo]는 효소의 농도이며 Km은 p-NPA의 기질 농도이다.

[표 1] MALDI-TOF를 이용한 효소의 분자량 분석

Enzyme	MALDI-TOF(da)	Density
BCA	29000	29
HDS	22700	22.7

2.3. 광물화 반응 실험

최종 생성물인 $CaCO_3$을 석출하기 위하여 증류수에 이산화탄소를 1시간 동안 주입. 임펠러로 교반을 하여 가스상의 이산화탄소를 증류수 내부로 용해시켜 $CO_{2(aq)}$상태의 이산화탄소 용액을 제조하였다.

또한 광물화의 진행에 필요한 Ca^{2+} 이온을 첨가하기 위하여 $CaCl_2$, Ca(OH) Sigma-Aldrich Co.을 사용하여 원하는 농도로 제조하였다. 그 후 원하는 양을 취하여 생체촉매효소 BCA, HDS를 30분간 용해시켰다. 마지막으로 준비된 이산화탄소 용액을 혼합하여 실험을 하였다. pH, 반응온도, 효소농도, 등의 변수를 적용. 생성된 탄산칼슘의 량, 구조를 파악하기 위해 미리 무게를 측정한 필터에 용액을 여과하여 25, 50, 80, 100℃로 순차적으로 온도를 높이며 건조를 진행하여 건조 시 갑작스런 온도변화로 인한 탄산칼슘의 응집현상의 오류를 최소화하였으며 건조된 탄산칼슘의 무게측정, SEM을 통하여 형성구조를 파악하였다.

3. 연구결과 및 결론

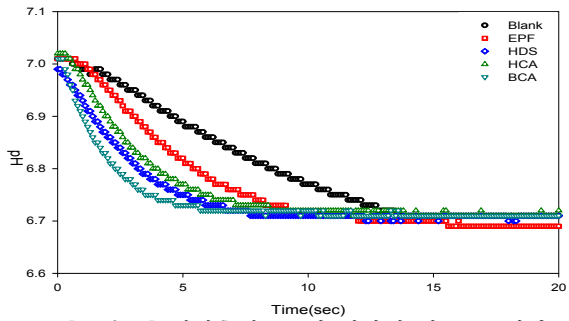
3.1. 수화반응 실험

혈구에서 추출한 효소BCA와 굴에서 추출한 효소 HDS를 이용하여 원하는 반응온도, 농도, 이산화탄소를 주입하였을 때 [그림 1]과 같은 결과를 얻었다.

수화반응시에 Tris-HCl buffer의 pH보다 낮아지게 되는데 pH의 경사가 급할수록 반응속도가 빠르며 이러한 pH의 경사는 반응속도의 척도로 사용된다.

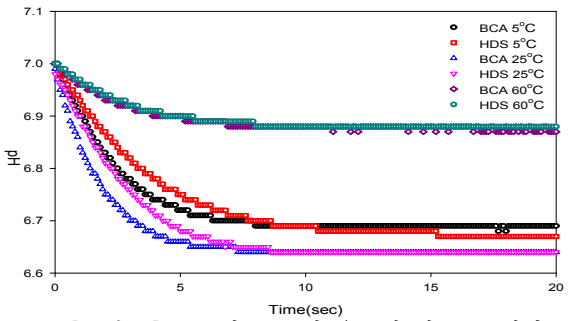
BCA, HDS의 경우 5~6초에 이르면 pH가 평형 점에 도달하며 매우 빠른 수화반응 속도를 보인다.

BCA > HDS > HCA > EPF순으로 수화반응속도가 빠르게 나타났으며 CA류인 HCA보다 HDS가 더욱 수화반응 속도가 빠른 결과를 보이고 있다. 그리고 BCA와 비교하여 보아도 HDS는 결코 뒤지지 않는 활성을 보이고 있다. 이러한 결과로 보아 향후에 값비싼 BCA를 대체하여 경제적으로 안정된 HDS를 적용할 것으로 판단이 된다.



[그림 1] 생체촉매효소의 시간에 따른 pH변화

온도의 따른 효소 활성을 판단하기 위하여 각각3회 실험하였으며 측정된 데이터의 평균값으로 [그림 2]의 결과를 얻었다. BCA와 HDS는 25℃가 5℃와 비교하였을 때 다소 빠른 수화 반응을 나타내는 것으로 보아 25℃가 최적의 온도임을 알 수 있다. 60℃에서는 최적으로 판단되는 25℃보다 약 5/1의 활성을 보임으로 효소는 최적의 온도에서 높아질수록 활성이 점차적으로 낮아져 활성을 잃어버리게 된다는 것을 결과를 토대로 알 수 있다. 생체촉매효소는 온도에 영향을 많이 받으며 BCA와 HDS의 최적 활성 온도는 5~30℃가 적당한 것으로 판단된다.



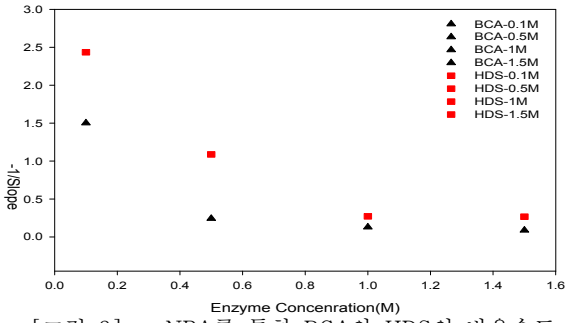
[그림 2] BCA와 HDS의 온도에 따른 pH변화

또한 향후에는 실내공기정화와 화력발전소에 별도의 온도보정 장치를 설치하여 다량의 배가스에 존재하는 이산화탄소를 처리하는 공정에 적용이 용이 할 것으로 판단이 된다.

3.2. 반응속도실험

p-NPA용액을 통한 BCA와 HDS의 이산화탄소의 반응속도는 용액의 탁도에 의해서 결정이 되며 용액의 탁도는 BCA와 HDS의 반응속도와 비례한다.[6] 다음 [그림 3]는 BCA와 HDS의 농도에 따른 p-NPA와의 반응속도의 척도인 kcat값의 평균으로 반응속도의 차이를 측정한 결과로서 BCA가 HDS보

다 높은 반응속도를 나타내고 있다.



[그림 3] p-NPA를 통한 BCA와 HDS의 반응속도

하지만 사용된 HDS는 순수한 활성을 나타내는 효소가 아니고 여러 가지 효소들이 혼합된 상태이다.

따라서 HDS가 순수한 활성 효소가 아니라는 점을 감안하면 반응속도의 차이는 더욱 줄어들 것으로 판단이 된다. 이렇게 정제 효소가 아닌 HDS와 BCA의 반응속도는 효소의 농도가 1M이상이 되면 평균 kcat값이 같아지는 것을 결과를 통하여 알 수 있으며 효소의 농도가 1M이상이 되면 BCA보다 HDS를 사용하는 것이 경제성 측면에서 적합할 것으로 판단된다.

차후에는 HDS를 정제하여 활성의 향상을 이루어야 하며 p-NPA를 이용한 간접적으로 효소와 이산화탄소의 반응속도를 측정하는 것이 아니라 CSTR을 이용한 방법으로 실험하여 BCA와 HDS의 직접적인 반응속도를 측정하는 연구가 진행되어야 할 것이다.

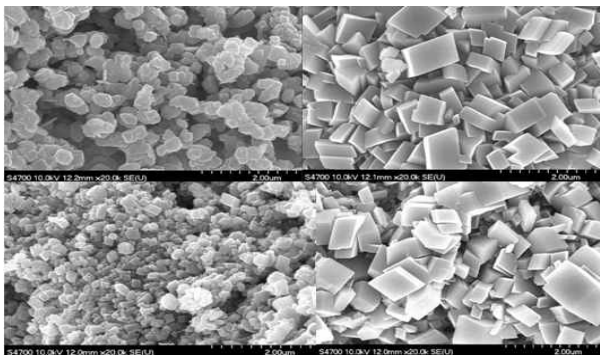
3.3. 광물화 반응 실험

BCA와 HDS를 이용한 이산화탄소 수화반응시 최종적으로 carbonate가 형성되며 Ca^{2+}이온을 첨가하면 $CaCO_3$로 석출된다.[7] 다음 [표 2]의 결과로 볼 수 있듯이 $CaCO_3$의 생성속도는 효소를 사용한 것이 사용하지 않은 것에 비해 약 3배 빠른 형성 속도를 보이는 것을 알 수 있다.

[표 2] 효소를 이용한 $CaCO_3$ 생성속도

Condition	BCA		HDS	
	With	With out	With	With out
Wt of precipitate	0.1289	0.1278	0.1269	0.1266
Structure	calcite	calcite	calcite	calcite
Rate of precipitate	4.93sec	15.15sec	5.21sec	15.16sec

또한 형성된 CaCO3를 SEM분석을 하였을 때 [그림 4]의 결과를 얻었다.



[그림 4] SEM를 통한 $CaCO_3$구조 분석
(a): With BCA, (c): With HDS, (b)(d): With out Enzyme

형성된 광물구조는 calcite로 같지만 효소를 사용한 것이 효소를 사용하지 않은 것에 비해 크기가 작게 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 크기의 차이를 보이는 것은 효소가 빠른 속도로 형성과정을 유도함에 따라 $CaCO_3$가 크게 형성될 시간을 충분히 주어지지 않음으로 입자의 크기가 작게 형성되는 것으로 판단이 된다. 이렇게 생성된 $CaCO_3$은 고가의 원료인 paper의 코팅재로 사용되는 $CaCO_3$와 같은 구조를 이루고 있어 향후에 고가의 에너지원으로 사용될 수 있다는 장점을 결과를 통하여 얻을 수 있다.

참고문헌

[1] IPCC, “"IPCC Special Report on Carbon Capture and Storage,”, 2005.
[2] Jens Hetland, “Carbon capture and storage (CCS) options,", Eng. Sust. Dev. 13, 56-63, 2009.
[3] Sullivan, B. P. "Electrical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide" Elsevier: New York, 1993.
[4] Ho, C. Strurevant, J. M. "The kinetics of hydration of carbon dioxide at 25 °C". J. Biol. Chem. 238 (10), 1-18, 1963.
[5] Parissa Mirjafari, "Investigating the Application of Enzyme Carbonic Anhydrase," Ind. Eng. Chem. Res. 46, 921-926. 2007.
[6] Y. Pocker, "Effects of pH on the Anionic Inhibition." Am. Chem. SOC. 104, 2424-2434, 1982.
[7] Ning Liu, "Biomimetic sequestration of CO2 in carbonate." Fuel Proc. Tech. 86, 1615 - 1625, 2005.