

Citrobacter amalonaticus Y19의 영양종속 성장을 이용한 Trickle Bed Reactor에서의 연속적인 수소생산

박지영 · 이태호 · 오유관 · 김중래 · 설은희 · ¹정규열 · ²김미선 · †박성훈
부산대학교 화학생명공학과 생물공학실험실, ¹포항공과대학교 화학공학과, ²한국에너지기술연구원 바이오매스연구센터
(접수 : 2005. 11. 12., 게재승인 : 2005. 11. 30.)

Continuous Hydrogen Production by Heterotrophic Growth of *Citrobacter amalonaticus* Y19 in Trickle Bed Reactor

Ji-Young Park, Tae-Ho Lee, You-Kwan Oh, Jun Rae Kim, Eunhee Seol,
Gyoo Yeol Jung¹, Mi-sun Kim², and Sunghoon Park†

Bio-chemical Engineering Laboratory, Department of Chemical & Biochemical Engineering,
Pusan National University, San 30 Jangjeon-dong, Kumjung-gu, Busan 609-735, Korea

¹Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology,
San 31 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang 790-784, South Korea

²Biomass Research Center, Korea Institute of Energy Research, Yuseong-gu, Daejeon 305-343 Korea

(Received : 2005. 11. 12., Accepted : 2005. 11. 30.)

H₂ from CO and water was continuously produced in a trickle bed reactor (TBR) using *Citrobacter amalonaticus* Y19. When the strain C. was cultivated in a stirred-tank reactor under a chemoheterotrophic and aerobic condition, the high final cell concentration of 13 g/L was obtained at 10 hr. When the culture was switched to an anaerobic condition with the continuous supply of gaseous CO, CO-dependent hydrogenase was fully induced and its hydrogen production activity approached 16 mmol/g cell/hr in 60 hr. The fully induced *C. amalonaticus* Y19 cells were circulated through a TBR packed with polyurethane foam, and the TBR was operated for more than 20 days for H₂ production. As gas retention time decreased or inlet CO partial pressure increased, H₂ production rate increased but the conversion from CO to H₂ decreased. The maximum H₂ production rate obtained was 16 mmol/L/hr at the gas retention time of 25 min and the CO inlet partial pressure of 0.4 atm. The high H₂ production rate was attributed to the high cell density in the liquid phase circulating the TBR as well as the high surface area of polyurethane foam used as packing material of the TBR.

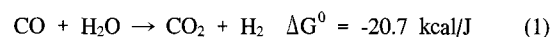
Key Words : *Citrobacter amalonaticus* Y19, carbon monoxide, continuous H₂ production, trickle bed reactor

서론

매년 대량으로 발생하는 제철소 등 산업체의 폐가스(waste gas) 중에는 많은 양의 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 황, 질소 화합물 등이 포함되어 있다. 우리나라의 경우 포항, 광양제철소 두 곳에서만 연간 3×10^{10} m³ 정도의

폐가스가 발생하고 있으며 이 중 일산화탄소의 구성 비율이 약 20~70% 정도로 알려져 있다(1). CO는 높은 독성을 갖고 있지만 동시에 수소, 에탄올, 메탄 및 아세트이트 등과 같은 유용한 물질을 생산할 수 있는 자원이다. 그러나 현재 단순 소각하여 방출하고 있다. CO로부터 생산이 가능한 여러 물질 중 수소가 가장 많은 주목을 받아왔다. 이는 수소가 수송 및 저장이 용이하고 연소시 물만 생성하는 무공해 미래형 청정에너지이기 때문이다. 또한 연료전지용 연료로 가장 유망하기 때문이다.

CO를 이용하여 수소를 생산하는 수성가스개질반응(water-gas shift reaction)은 다음과 같다.



† Corresponding Author : Biochemical Engineering Laboratory,
Department of Chemical & Biochemical Engineering, Pusan
National University, San 30 Jangjeon-dong, Kumjung-gu, Busan
609-735, Korea

Tel : +82-51-510-2395, Fax : +82-51-512-8563

E-mail : parksh@pusan.ac.kr

이론적으로 1 몰의 CO가 소비될 때 당량의 수소가 생성된다. 많은 미생물이 이 반응을 촉매하는 것으로 알려져 있다. Uffen 등은 광합성 미생물인 *Rhodospseudomonas gelatinosa*가 혐기적 조건하에서 위 반응을 통해 수소를 생산한다고 보고하였다(2). 광합성 비황색균인 *Rhodospirillum rubrum*도 혐기적인 환경에서 수소를 생산한다고 알려져 있으며 최근까지도 많은 연구가 진행 중이다(3, 4). Klasson 등은 *R. rubrum*를 이용하여 연속반응기에서 수소생산을 연구한 바가 있다(5, 6). *R. rubrum*은 수소생산활성이 높고 또 CO를 탄소원으로 자랄 수 있는 장점이 있다. 하지만 광합성 미생물이어서 성장시 항상 빛을 필요로 하며 이 때문에 대규모 배양에 어려움이 많다. 특히 고농도 배양이 어렵다는 단점도 있다.

최근 본 실험실에서는 CO와 물로부터 수소를 생산하는 새로운 미생물인 *Citrobacter amalonaticus* Y19를 분리·동정하였다(7). *C. amalonaticus* Y19은 유기 탄소원을 이용하여 성장하는 통성혐기성 균주이다. 수소생산 활성은 반드시 혐기조건에서만 발현되었고, 젖산, 에탄올, 아세테이트 등을 발효 대사물로 생산하였다. 또한 고농도 배양이 가능하고 휴지기에서 장기간 수소생산 활성이 유지되었으므로 연속 수소생산 반응기에 적용 가능한 미생물로 판단되었다.

CO와 같이 물에 잘 용해되지 않는 기체 기질의 경우 기상에서 액상으로의 물질전달이 반응기 성능을 좌우하는 중요한 요소가 된다. 수소생산 반응기에서 반응기가 높은 전환율을 가지기 위해서는 촉매가 충분한 활성을 가져야 함은 물론 기질인 CO와 생촉매 간의 적절한 접촉시간이 필수적이다. 기체 기질을 이용하는 중요 반응기 형태로는 교반반응기, 기포탑 반응기, 충전탑 반응기 등이 있다. 교반반응기의 경우 반응기 형태와 운전방법이 단순하고 쉽다는 장점이 있으나 기질과 생촉매 간의 충분한 접촉시간을 유지하기 위해 과도한 교반동력이 필요하다는 단점이 있다. 한편 충전탑 반응기의 일종인 trickle bed reactor (TBR)는 반응기 내부에 촉매가 담지된 충전물을 채우고 액상을 연속적으로 순환시켜주는 반응기 형태로서 과도한 동력비 부담 없이 기-액 간의 접촉표면적을 크게 할 수 있다는 장점이 있다. 또한 기체 기질을 액상의 순환 방향에 대해 동일한 방향 (co-current)이나 혹은 반대 방향 (counter-current)으로 흐르게 하는 등 다양한 운전방법이 가능하다.

본 연구는 통성혐기성 균주인 *C. amalonaticus* Y19를 이용하여 CO와 물로부터 수소를 생산하는 것을 목표로 한다. Y19는 호기적 조건에서 유기탄소원을 기질로 고농도로 배양하였으며, 이후 혐기적인 조건에서 활성탄이 충전된 TBR 반응기를 통해 연속적으로 순환시키면서 수소를 생산하였다. TBR의 운전조건이 수소생산에 미치는 영향을 조사하기 위해 기체 체류시간, 유입 CO 분압, 배양액의 순환속도 등 여러 조업인자들을 변화시켰다.

재료 및 방법

균주 및 배양조건

실험에 사용된 균주는 *C. amalonaticus* Y19로서 본 실험

실에서 새로이 분리·동정된 미생물이다. -70°C , 30% glycerol stock에 보관 중인 균주를 pH 7.0, 30°C 에서 12시간 동안 1차 계대배양한 후 1 L 삼각플라스크에서 150 mL의 조업부피로 2차 계대배양을 실시하였고 이를 본 배양 반응기에 접종하였다. 본 배양 반응기는 조업부피가 5 L였고 접종액의 양은 조업부피의 10%가 되도록 하였다. 본 배양 운전조건은 pH 7.0, 30°C , 그리고 공기공급속도 1 vvm이었다. 교반속도는 DO가 10% 이상으로 유지되도록 500~700 rpm 범위에서 적절히 변화시켰다. 배지의 조성은 sucrose 10 g/L, yeast extract 6 g/L, Na_2SO_4 5 g/L, KH_2PO_4 1.5 g/L, NaH_2PO_4 1.5 g/L, MgCl_2 1.5 g/L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.0006 g/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.0006 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.00012 g/L 그리고 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.012 g/L이었다.

미생물의 성장이 끝난 후 CO 의존 수소생산 효소 (CO-dependent hydrogenase)의 발현을 위해 발효조에 CO-N₂ (20:80, v/v)의 혼합가스를 공급하였다. 이때 혼합가스의 유속은 500 mL/min이었고 교반속도는 500 rpm이었다.

Trickle Bed Reactor에 의한 수소 생산

수소생산에 사용된 TBR은 부피 3.8 L짜리 원통형 반응기로 아크릴로 제작하였다(Fig. 1). 반응기 효율을 높이기 위해 동일한 규격의 반응기를 두 단으로 직렬 연결하였고 TBR의 내경은 8 cm이었고 한 단의 높이는 38 cm이었다. 두 단 사이에 sampling port를 장착하였다. TBR에 사용된 담체는 1 cm × 1 cm × 1 cm 크기의 다공성 polyurethane foam으로 각 단마다 22 cm 높이로 충전하였다. 발효조 내의 배양액은 연동펌프를 통해 TBR 내로 연속적으로 공급하였으며 TBR 하단에 모인 배양액은 펌프를 사용해 발효조 내로 재순환시켰다. 배양액 및 기체는 동일한 방향 (co-current)으로 TBR 반응기 상단에서 주입되었으며, 산소의 투과를 최소화하기 위해 모두 tygon tube를 사용하였다. 배양액이 TBR 상단에 골고루 뿌려지도록 하기 위해 8개의 구멍 (직경 2 mm)을 갖는 O형 (직경 6 cm)의 액체분배기를 장착하였다. TBR 반응기의 성능을 조사하기 위한 운전 조건은 CO 분압 0.1~0.4 atm, 기체 체류시간 12.5분~96분, 액체유속 160 mL/min~300 mL/min이었다. TBR 반응기의 온도는 별도로 조절하지 않고 발효조에서 순환되는 세포배양액에 의해 조절되도록 하였는데 TBR 반응기를 heating band로 감쌌을 경우 TBR 반응기 유입액과 유출액 사이의 온도차는 3°C 이내에서 유지되었다. TBR 반응기 실험기간 동안 발효조는 단지 미생물 재순환 장치로만 사용되었고 미생물 활성의 유지나 미생물의 성장을 위한 별도의 배지는 첨가하지 않았다. 또한 혐기조건 유지를 위해 CO 가스가 배제된 순수한 N₂ 가스를 100 mL/min으로 공급하여 주었다.

분석방법

수소생산 활성은 세포성장이 없는 상태에서 pH 7.0 MOPS buffer (100 mM)를 사용하여 측정하였다. 세포농도를 0.5~0.7 mg/mL로 희석한 후 8 mL vial에 1 mL을 주입하였고 Ar 가스를 bubbling시켜 반응액을 혐기상태로 만들었다. 이후 기질인 CO가 vial 기체 부피의 20% (v/v)가 되

계 주입하였다. Vial을 30°C 진탕항온조 (KMC-1205 SWI, Vision Co., Korea)에서 분당 160회 속도로 진탕하면서 1시간동안 반응시켜 발생한 수소의 양을 가스크로마토그래피로 분석하여 활성을 측정하였다.

균체의 농도는 흡광도계 (Lamda 20, Perkin Elmer Co., USA)를 이용하여 optical density (OD 600nm) 값을 측정하여 결정하였으며 1 OD는 대략 0.38 g cell/ml에 해당하였다. CO와 수소의 농도는 thermal conductivity detector (TCD)가 장착된 가스크로마토그래피 (DS6200, Donam System Inc.)로 분석하였다. 분석에 사용된 칼럼은 molecular sieve 5A (Alltech, USA)가 충전된 직경 1/8 inch, 길이 1.8 m인 stainless steel관이었다. 25 mL/min 유속의 Ar을 carrier gas로 사용하였고, injection port, oven, detector 온도는 각각 80, 90, 120°C이었다. 250 µL 용량의 pressure-lock-gas tight syringe (1725SL, Hamilton, USA)로 시료 50 µL를 채취하여 분석하였다.

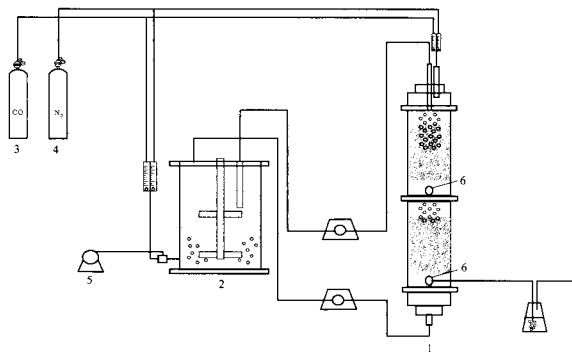


Figure 1. Schematic diagram of fermentor and trickle bed reactor (1, trickle bed reactor; 2, bioreactor; 3, carbon monoxide cylinder; 4, nitrogen cylinder; 5, air pump; and 6, sampling port).

결과 및 고찰

발효조에 의한 수소 생산

발효도에서 고농도 배양을 위해 배양 6, 8시간째 10배로 농축된 배지를 각각 500 ml씩 2차례 첨가하여 주었다. 그 결과 배양 10시간째 13 g/L의 세포농도를 얻을 수 있었다.

약 12시간부터 CO의 산화에 따른 수소생산이 관찰되었고 60시간경에 최대 비활성 (specific activity) 16 mmol/g-cell/hr에 도달하였다. 이 활성은 겉보기 세포성장장이 없는 상태에서 20일 이상 장기간 유지되었다. 이후 수소생산실험을 위해 세포액을 연속적으로 TBR에 순환시켰다.

유입 CO 분압의 영향

TBR 내에서 CO 분압에 따른 CO의 전환율을 알아보기 위해 유입 CO의 분압을 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 atm으로 변화시켜 실험하였다. 이때 기체 유입속도는 44 ml/min으로 TBR 전체 충전층 부피를 기준으로 할 때 체류시간 (empty bed retention time; EBRT) 50분이었다. 액체 유속은 300 mL/min으로 유지하였다. Fig. 2(A)는 CO 분압의 변화에 따른 CO

전환율을 보여준다. 유입 CO 분압이 0.1 atm이었을 때 상단의 전환율은 33%이었으며 하단에서의 전환율은 45%이었다. 유입 CO 분압이 0.2, 0.3, 0.4 atm으로 증가하더라도 상단의 경우 30%에서 33%로 비슷한 전환율을 나타내었다. 하지만 Fig. 2(B)에서 나타난 바와 같이 유입 CO 분압이 0.1 atm에서 0.4 atm으로 증가되면 반응기 내의 수소생산 속도는 상단의 경우 4 mmol/L/hr에서 16 mmol/L/hr로 점차적으로 증가하였고 하단에서 측정된 반응기 전체의 수소생산 속도도 3 mmol/L/hr에서 10 mmol/L/hr로 증가하였다. CO에서 H₂로 전환되는 수율은 모든 조건에서 이론수율인 1.0이 얻어졌다. 유입 CO 분압이 증가됨에 따라 CO소모 속도 및 수소생산 속도가 증가한 것은 공급되는 기질의 양이 증가하는데 기인하여 반응속도가 증가되었기 때문으로 판단된다.

TBR내 CO의 소비 속도식은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dS}{dt} = q = \frac{q_m \cdot S}{(K_s + S)} \tag{2}$$

여기서 S는 액상에서의 CO 농도이고 q_m는 단위부피당 최대 기질소모속도이며 K_s는 포화상수이다. (2)식은 S의 크기에 따라 다음 두식으로 간략화할 수 있다.

$$q = \frac{(q_m \cdot S)}{K_s} \quad K_s \gg S \text{인 경우} \tag{3}$$

$$q = q_{max} \quad K_s \ll S \text{인 경우} \tag{4}$$

한편 TBR에서 기체 및 액체 흐름을 plug flow로 가정할 경우 전환율 [X_c = (S¹-S⁰)/S¹]은 다음 식으로 표현된다.

$$X_c = e^{-(q_m/K_s)\tau} \quad K_s \gg S \text{인 경우} \tag{5}$$

$$X_c = q_m \tau / S^1 \quad K_s \ll S \text{인 경우} \tag{6}$$

이때 S¹ 및 S⁰는 유입부와 유출부에서 CO의 액상 농도이고 τ는 체류시간이다. Fig. 2(A)에서 알 수 있는대로 일정한 기체 유속에서 유입 CO 분압을 증가시켰을 경우 특히 1단에서 전환율이 감소되지 않고 거의 일정한 값을 나타내었다. 이는 반응기가 식 (5)를 따르고 있음을 의미한다. 즉 반응기 내 용존 CO 농도가 K_s값보다 훨씬 낮으며 CO 소모속도는 (3)식, 즉 S에 대해 1차식을 따를 가능성이 크다는 것이다. 그러나 정량적인 분석을 위해서는 K_s값의 보다 정밀한 측정이 필요하며, 또한 유입가스의 유량을 변화시키면서 다양한 운전조건에서 전환율을 조사할 필요가 있다.

Fig. 2의 결과는 반응기 단위 부피당 CO 전환 속도가 상단이 하단에 비해 최소 2배에서 최대 4배까지 높다는 것을 보여준다. 상단을 통과할 때 기질인 CO의 약 30%가 소비되고 하단으로는 낮은 CO 분압의 기체가 유입되므로 감소한 기질 농도를 그 원인으로 들 수 있다. 또 다른 원인으로서는 액체의 편류현상을 들 수 있다. Fig. 1에 표시한대로 TBR 반응기의 상단과 하단 사이에 기체 sampling을 위

해 담체가 충전된 층 사이에 공간을 두었는데, 이 사이를 통과하는 액체의 일부가 반응기 내로 끌고루 분산되지 않고 반응기 벽면을 타고 흘러내리는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 하단의 경우 기-액간 접촉의 효율성이 저감되었음을 알 수 있었다. 상단의 반응기에서도 액체의 편류현상이 나타났을 것이나 액체 분배기가 반응기 상단에 위치하고 있었으므로 그 정도는 하단보다 심각하지 않았던 것으로 보인다. 추후 이러한 편류현상을 제거하기 위해서는 노즐의 형태와 액체 공급방법의 변화가 필요하다고 하겠다.

기체 체류시간의 영향

Fig. 3은 TBR 반응기 운전에 미치는 기체 체류시간의 영향을 보여준다. 이때 유입 CO 분압은 0.2 atm, 액체 유속은 300 mL/min으로 일정하게 유지하였다. 반응기 상·하단 전체를 기준으로 하여 체류시간이 12분이었을 때 CO

전환율은 14%이었고, 체류시간이 증가할수록 전환율도 증가되어 체류시간이 96분이었을 때 전환율은 63%에 도달하였다. 반응기의 상단만을 고려할 경우 체류시간은 전체 반응기의 절반이 된다. 상단에서의 CO의 전환율은 체류시간이 6분일 경우 8%이었으며, 48분의 경우에는 53%이었다. 상단만을 고려한 경우 전환율은 체류시간 약 20분까지 체류시간에 비례하여 증가하는 경향을 나타내었고, 상·하단 모두를 고려할 경우 체류시간 약 40분까지 비례하여 증가하는 경향을 보여주었다. 모든 조건에서 CO 소모에 따른 H₂ 생산 수율은 1.0이었다. 한편 TBR에서 수소 생산속도는 8 mmol/L/hr에서 점차 감소하여 체류시간이 96분이었을 때 4 mmol/L/hr이었다. 상단의 경우 CO의 전환율은 체류시간이 증가함에 따라 증가되었으나(Fig. 3(A)), 수소생산속도는 체류시간 14분에서 최대값을 나타내었다(Fig. 3(B)). 이때 수소생산속도는 12 mmol/L/hr이었다. 기체 체류시간이 길어지면 기체 유속이 낮아지고 반응기에 부하되는 기질

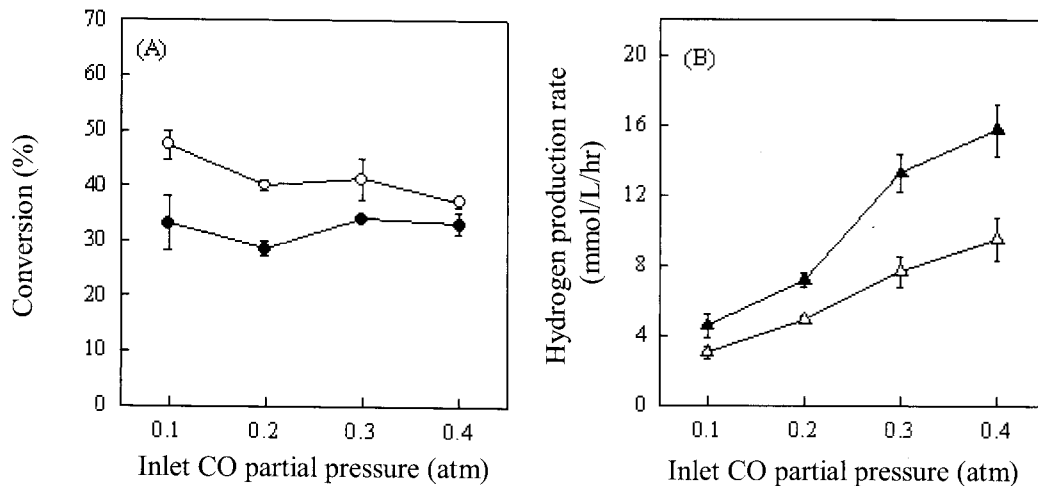


Figure 2. Effect of inlet CO partial pressure on CO conversion (A) and H₂ production rate (B) at the inlet gas flow rate of 44 mL/min. Closed symbols represent the results from the 1st stage of TBR and open symbols represent the results from the whole TBR (both 1st and 2nd stages).

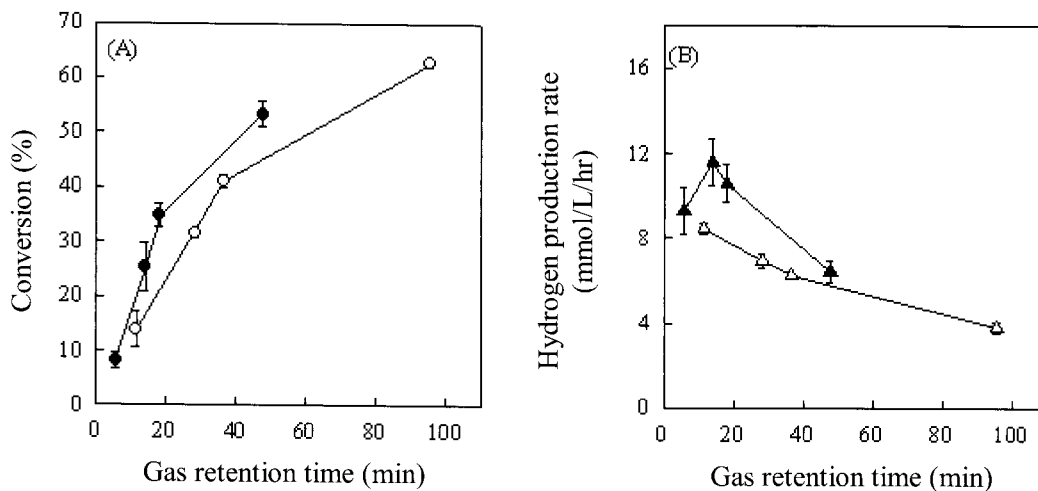


Figure 3. Effect of gas retention time on CO conversion (A) and H₂ production rate (B) at a constant CO inlet pressure of 0.2 atm. Closed symbols represent the results from the 1st stage of TBR and open symbols represent the results from the whole TBR (both 1st and 2nd stages).

의 양은 적어진다. 반응속도는 $-\Delta S/r$ 로 나타낼 수 있고 비록 체류시간이 길어져 전환율이 커지더라도 분모의 체류시간 항 때문에, 그리고 반응기 내에서 기체와 액체의 편류현상이 발생할 경우, 반응속도는 Fig. 3(B)에서 관찰된 것처럼 특정 체류시간에서 최대값을 나타낼 수가 있다.

일반적으로 기-액 반응기에서의 기-액 접촉시간은 조업자의 의도된 기체 체류시간 조절에 의존하기보다는 기-액의 밀도차에 의한 기포 상승속도에 의존한다. 따라서 일반적인 교반반응기나 기포탑 반응기의 경우 충분한 기-액 접촉이 어렵다는 단점이 있다. 반면 동일한 기체유속에서 TBR은 기포탑 반응기에 비해 비교적 긴 체류시간을 얻을 수 있고 이로 인해 기상에서 액상으로의 기질전달속도가 증가한다. CO는 잘 용해되지 않는 기체로서 본 반응기 실험에서 기-액간의 접촉시간을 충분하도록 하는 것은 반응기 전체 성능에 큰 영향을 준다. Fig. 3의 결과로부터 높은 H₂ 생산 속도를 얻기 위해 일반적으로 체류시간을 낮게 유지하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있었다. 하지만 이 경우 기-액간의 접촉시간이 충분하지 못하므로 전환율이 감소할 수밖에 없다. 경제적인 운전을 위해서는 전환율과 반응속도를 모두 고려한 체류시간의 선택이 필요하다.

액체 유속의 영향

Fig. 4는 액체 유속의 변화에 따른 CO의 전환율과 수소 생산속도를 보여준다. 유입 CO 농도와 기체 유입속도는 각각 0.2 atm 및 44 mL/min으로 일정하게 유지하였고 액체 유속은 100, 165, 230, 300 mL/min으로 변화시켰다. 액체 유속을 100~300 mL/min 범위에서 증가시켰을 때 반응기 전체 CO 전환율은 36%~40% 범위에서 거의 일정한 값을

나타내었다. 하지만 상단만을 고려할 때 액체 유속이 증가함에 따라 전환율이 27%에서 35%로 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 수소생산속도는 반응기 전체의 경우 약 5 mmol/L/hr의 일정한 값을 유지하였지만 상단의 경우 액체유속의 증가에 따라 8~10 mmol/L/hr의 범위에서 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

TBR내로 순환하는 배양액은 미생물 촉매를 포함하고 있고 따라서 반응기의 성능에 많은 영향을 미칠 것으로 기대되었다. 즉 반응기 내 배양액 체류량 (liquid hold-up)이 증가함에 따라 기-액 계면 면적도 증가하고 이에 따라 CO 전환율과 수소생산속도가 증가될 것을 예상하였다. 그러나 본 반응기의 실험에서는 이 경향이 뚜렷하지 않았다. TBR 경우 반응기 내의 생촉매의 양은 충진물에 형성된 biofilm의 양과 liquid hold-up에 따라 달라진다. 본 실험에서 TBR 내 liquid hold-up은 액체유속의 변화에 관계없이 100~120 mL로 거의 일정하였다. 이는 반응기 운전형태가 co-current인 것과도 관계가 있는 것으로 판단된다. 또한 본 실험의 경우 충진물에 형성된 biofilm의 양은 액체와 함께 흘러가고 있는 미생물 양에 비해 매우 적었고, 액상의 순환을 멈춘 후 측정된 CO의 전환율도 매우 낮았다(data not shown). 따라서 본 TBR 반응기에서 관찰되는 CO의 전환과 수소의 생산은 주로 액상과 함께 순환되는 미생물에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 TBR 반응기에서 액체유속의 변화를 통해 반응기의 성능을 향상시키기 위해서는 액체유속변화에 따라 liquid hold-up을 향상시킬 수 있는 충진물의 선택이 필요할 것으로 판단된다.

수성가스 개질반응을 이용한 연속적인 수소를 생산 연구로는 Cowger 등의 연구 결과가 유일하다(8). 이들의 경

Table 1. Comparison of other research with H₂ production (TBR)

Strain	Substrate	Volumetric H ₂ productivity (mmol/L/hr)	Reactor	Operation mode	Reference
<i>Clostridium butyricum</i>	Molasses	4			(9)
<i>Rhodospseudomonas capsulata</i>	Glucose	6			(10)
<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	Lactic acid	3		2 stage chemostat	(11)
<i>Rhodospirillum rubrum</i>	CO	3-4	Photoreactor	Continuous	(8)
This study	CO	8	Trickle bed reactor	Continuous	

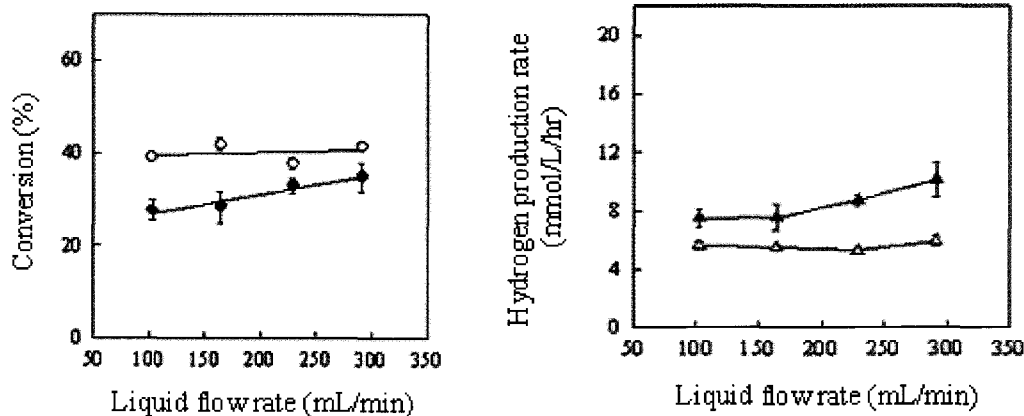


Figure 4. Effect of liquid flow rate on CO conversion (A) and H₂ production rate(B). Inlet gas flow rate and inlet CO partial pressure were maintained at 44 mL/min and 0.2 atm, respectively. Closed symbols represent the results from the 1st stage of TBR and open symbols represent the results from the whole TBR (both 1st and 2nd stages).

우 광합성 미생물인 *R. rubrum*을 사용하였으며 본 연구와 비슷한 운전조건에서 수소생산성이 본 연구 결과의 약 절반 정도였다. 이러한 생산성의 차이는 본 연구에서 약 2배 정도 높은 세포농도를 사용한 것, 그리고 TBR의 충전물로 다공성의 polyurethane foam을 사용한 것 등에 기인한 것으로 보인다. 그러나 정확한 분석을 위해서는 반응기의 모델링 등 보다 정량적인 후속 연구가 필요하다.

요 약

Polyurethane foam이 충전된 trickle bed reactor에서 통성 혐기성 미생물인 *Citrobacter amalonaticus* Y19을 이용하여 일산화탄소와 물로부터 연속적인 수소생산을 살펴보았다. *C. amalonaticus* Y19은 설탕을 탄소원으로 할 때 호기적 조건에서 13 g/L까지 성장하였고 혐기조건에서 CO 가스를 주입하였을 때 약 60시간만에 최대 수소 생산 활성을 나타내었다. TBR 반응기에서 유입가스의 CO의 분압이 증가할수록 혹은 기체 체류시간이 감소할수록 수소 생성속도가 증가하였으나 CO의 전환율은 반대로 감소하였다. 그러나 액상의 유속변화는 반응기 운전 결과에 큰 영향을 주지 못했다. 본 실험에서 얻은 최대 수소 생성속도는 기체 체류시간 25분, 유입 CO 압력 0.4 atm에서 16 mmol/L/hr (전환율 33%)이었다. 이 값은 비슷한 반응기에 대해 보고된 Cowger의 결과보다 약 2배 이상 높은 값으로 통성혐기성균주의 고농도 배양과 다공성 충전물의 사용에 의한 높은 기-액 물질 전달 속도가 그 원인으로 추정되었다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업 (수소에너지 사업단)의 지원과, BK21의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 성진지 (1997), *에너지 · 자원기술 정보지* 14, 18-21.
2. Uffen, R. L. (1976), Anaerobic growth of a *Rhodospseudomonas* species in the dark with carbon monoxide as sole carbon and energy substrate, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 73, 3298-3302.
3. Kerby, R. L., P. W. Ludden, and G. P. Roberts (1995), Carbon monoxide-dependent growth of *Rhodospirillum rubrum*, *J. Bacteriol.* 177, 2241-2244.
4. Ensign, S. A. and P. W. Ludden (1991), Characterization of the CO oxidation/ H₂ evolution system of *Rhodospirillum rubrum*, *J. Biol. Chem.* 266, 18395-18403.
5. Klasson, K. T., A. Gupta., E. C. Clausen, and J. L. Gaddy (1993), Evaluation of mass-transfer and kinetic parameters for *Rhodospirillum rubrum* in a continuous stirred tank reactor, *Appl. Biochem. Biotech.* 37-40, 549-557.
6. Klasson, K. T., K. M. O. Lundback, E. C. Clausen, and J. L. Gaddy (1993), Kinetics of light growth and biological hydrogen production from carbon monoxide and water by *Rhodospirillum rubrum*, *J. Biotech.* 29, 177-188.
7. Jung, G. Y., J. R. Kim, H. O. Jung, J. Y. Park, and S. H. Park (1999), A new chemoheterotrophic bacterium catalyzing water-gas shift reaction, *Biotechnol. Lett.* 21, 869-873.
8. Cowger, J. P., K. T. Klasson, M. D. Ackerson, E. C. Clausen, and J. L. Gaddy (1992), Mass-transfer and kinetic aspects in continuous bioreactors using *Rhodospirillum rubrum*, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 34-35, 613-624.
9. Drake, H. L. (1982), Demonstration of hydrogenase in extracts of the homoacetate-fermenting bacterium *Clostridium thermoaceticum*, *J. Bacteriol.* 150, 702-709.
10. Van Andel, J. G., G. R. Zoutberg, P. M. Crabbendam, and A. M. Breure (1985), Glucose fermentation by *C. butyricum* grown under a self-generated gas atmosphere in chemostat culture, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 23, 21-26.
11. Gray, G. T. and H. Gest (1965), Biological formation of molecular hydrogen, *Science* 9, 186-191