

바이오메탄화를 통한 이산화탄소의 효과적인 활용

Makoto Kawano *1 Kohei Ikeura *2
Minako Terao *3 Hiroyuki Kimura *2

메탄화는 수소와 이산화탄소(CO₂)로부터 천연가스의 주요 성분인 메탄을 합성하는 기술이다. 이산화탄소는 다양한 원천으로부터 발생하는 배기가스에 포함되어 있으며, 이러한 가스로부터 분리 및 회수가 가능하다. 회수된 CO₂를 원료로 활용하면 탄소 재활용을 유도할 수 있다. 메탄화는 탄소 재활용을 실현하기 위한 유망한 기술로 자리매김하고 있으며 탈탄소 사회를 구현하기 위한 구성 요소 중 하나가 될 수 있다. 우리는 미생물의 대사 기능을 통해 메탄을 생산하는 바이오메탄화 시스템을 구현하는 기술을 개발하고 있다. 이 논문은 수소 및 CO₂를 이용하여 메탄을 생산하는 메탄 생성균(hydrogenotrophic methanogens)과 이를 포함한 미생물 군집을 이용한 배양 실험을 통해 얻은 연구 결과를 제시한다. 우리는 또한 미래의 바이오메탄화 시스템의 연구 개발에 대하여도 논의할 것이다.

개요

2015년 COP21(21st Session of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change-유엔 기후변화협약 당사국 총회)에서 채택된 파리협정(Paris Agreement)에 기초하여, 2050년까지 전세계적으로 온실가스 순배출제로(net-zero) 목표를 달성하기 위해 다양한 조치를 시행하고 있다. 2020년 10월, 일본 정부 역시 2050년까지 탄소 중립을 달성하겠다는 의지를 선언하였다. 탄소 중립은 배출된 이산화탄소(CO₂) 및 기타 온실가스의 양을 흡수 및 회수량과 상쇄시켜 순배출량을 0으로 만드는 것을 의미한다⁽¹⁾. CO₂는 온실 가스 중 70% 이상을 차지하며⁽²⁾ 따라서 CO₂ 배출량을 줄이는 것이 탄소 중립을 실현하기 위해 매우 중요한 요소로 작용한다.

CO₂는 석탄, 석유 및 천연가스와 같은 화석 연료의 연소 과정에서 발생하며, 대기 중 CO₂ 농도는 빠르게 증가하고 있다. 에너지 절감 기술의 확산과 CO₂를 배출하지 않는 재생 가능한 에너지 기술의

채택이 진행되고 있지만, CO₂ 배출을 완전히 없애는 것은 불가능하다. 따라서 자원으로써 CO₂를 포집 및 활용하는 기술을 개발하는 것이 필수적이다.

바이오메탄

메탄화는 방정식(1)에서 확인할 수 있는 바와 같이, 수소(H₂)와 CO₂로부터 천연 가스의 주성분인 메탄(CH₄)을 합성하는 기술이다. 이는 두 가지 종류로 분류할 수 있다. 첫 번째는 사바티에(Sabatier) 반응과 같은 화학적 메탄화로 고온에서 촉매를 사용하는 사바티에 반응과 물과 전기 분해를 사바티에 반응과 결합한 하이브리드 사바티에 반응이 이에 해당한다. 두 번째 유형은 미생물 반응을 활용하는 바이오메탄화 공정이다.



탄소 중립 CH₄는 공장이나 발전소에서 방출하는 배기 가스로부터 분리 및 회수된 CO₂와 재생 가능한 에너지로부터 생성된 전력을 이용하여 생산된 H₂를 사용하여 얻을 수 있다. 이 탄소 중립 CH₄를 공장이나 발전소의 에너지원으로 활용하고, 그 과정에서 생성된 CO₂를 다시 메탄화에 사용하도록 회수하면 폐쇄형 탄소 순환계를 형성할 수 있다(그림 1 참조).

*1 Project Design Department, Innovation Center,
Marketing Headquarters

*2 School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University

*3 Sensing R&D Department, Innovation Center,
Marketing Headquarters

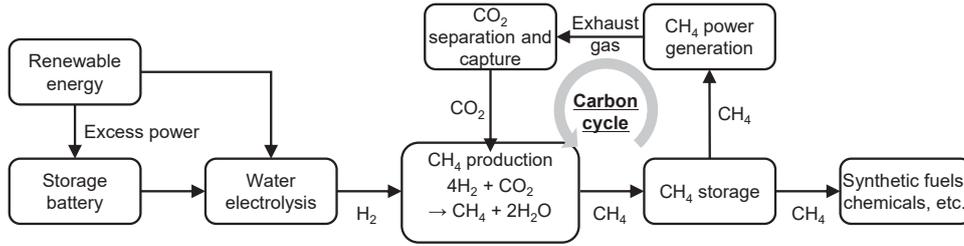


그림1 메탄화와 탄소 순환

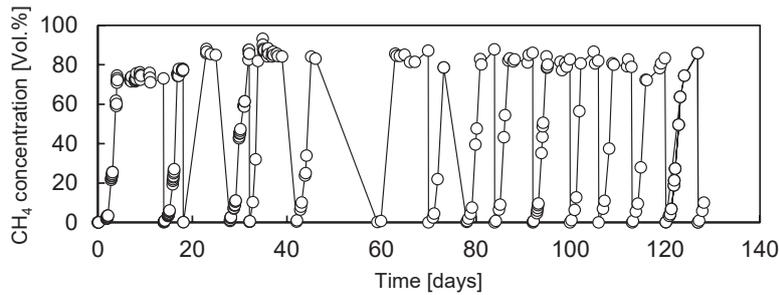


그림2 Methanothermobacter thermautotrophicus 배양에 의해 생성된 CH4 농도 측정

바이오메탄은 수소 영양성 메탄 생성균의 혐기성 대사를 통해 CH₄를 생산하는 미생물 반응이다. 비록 반응 화학량론을 화학적 메탄화와 동일하게 방정식(1)로 표현할 수 있지만, 실제 반응은 다양한 효소 및 조효소에 의하여 매개되는 다단계 과정을 포함한다. 또한 반응(미생물 대사)은 상온으로부터 70°C까지의 저온 및 저압 조건 하에서 진행된다. 이에 더하여 바이오메탄화는 화학적 메탄화에서 촉매 손상을 유발할 수 있는 황화수소와 같은 불순물에 대하여 높은 내성을 가지기 때문에 반응 가스를 정제할 필요도 없다.

바이오메탄화 시스템 구축을 위한 연구 개발

미생물 메탄 생산

자연에서 미생물에 의한 CH₄ 생산은 주로 퇴적층이나 깊은 지하 영역과 같은 환경 하에서 발생한다. 이러한 환경에서는 반응 기질인 CO₂와 H₂가 충분하지 않기 때문에 반응 속도가 느리고 적절한 CH₄ 수율을 달성하는데 오랜 시간이 걸린다. 메탄화 시스템을 구축하고 CH₄ 생산을 가속화하기 위해 높은 농도의 CO₂ 및 H₂를 공급할 필요가 있다. 따라서 자연 환경과는 다른 조건인 높은 밀도의 CO₂ 및 H₂ 조건 하에서 CH₄ 생산 반응이 어떻게 될 것인지 결정하기 위한 배양 실험이 진행되었다.

배양 배지는 생물자원센터, National Institute of Technology and Evaluation(NBRC)에서 배지 넘버 398(NBRC 398 medium)을 구성하여 준비하였고, 이 배지 30mL를 70mL의 바이얼에 분배하였다. 부틸 고무 마개와 알루미늄 캡을 사용하여 밀봉한 후 바이얼 내 기체 상태로 남아 있는 공기(헤드 스페이스)는 질소 가스로 교체하여 바이얼 내부에 혐기성 조건을 조성하였다. 배지에 수소영양성 메탄 생성균인 *Methanothermobacter thermautotrophicus* ΔH 균주(NBRC 100330)를 접종한 후, 헤드 스페이스에 H₂/CO₂ 가스 혼합물(80:20 [v/v])을 250 kPa가 될 때까지 가압하여 주입하였으며,

바이얼을 65°C 인큐베이터 내에 넣어 정지 상태로 배양하였다. 배양 중 조성된 바이얼 내부의 가스는 레이저 흡수 분광계(4)와 가스 크로마토그래프를 사용하여 측정하였으며, 주입된 H₂는 모두 소모되었고, CO₂가 CH₄로 변환되었다는 사실을 확인하였다. 헤드 스페이스의 CH₄를 신선한 H₂/CO₂ 혼합물로 교체하고 메탄 생성균의 배양을 계속 진행했을 때에도 CH₄가 반복적으로 생성되었다(그림 2 참조). 이러한 결과는 바이얼의 온도를 유지하고 반복적으로 헤드 스페이스의 가스를 H₂/CO₂ 가스 혼합물로 교체함으로써 장기적 및 연속적으로 CH₄를 생산할 수 있다는 사실을 입증하였다.

혐기성 지하수로부터 미생물 군집을 이용한 메탄 생산

Methanobacteriales 목에 속하는 *M. thermautotrophicus* ΔH 이외에, Methanomicrobiales, Methanocellales, 및 Methanomassili-coccales로 분류된 수소 영양성 메탄 생성균 역시 바이오메탄화에 사용될 수 있다. 이러한 수소 영양성 메탄 생성균은 깊은 퇴적층(비화산성 온천)의 혐기성 지하수에 존재하며, 환경 샘플 내에서 이러한 메탄 생성균을 배양하면서 H₂/CO₂ 가스 혼합물을 추가함으로써 CH₄를 생산할 수 있다는 사실을 입증하였다⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾. 이러한 메탄 생성 균을 포함한 비 화산성 온천수는 일본 남서부(일본 열도를 양분하는 Fossa Magna의 남서부 지역)에 위치한 부가 프리즘으로 알려진 두꺼운 퇴적층의 깊은 대수층으로부터 유래하며, 500~1,500m 깊이 의 온천 시추공에서 채취할 수 있다. 또한 비화산 온천수의 수온 및 방출량은 계절적 변동의 영향을 받지 않기 때문에 저렴하고 안정적으로 이용할 수 있다. 또한, 온천수와 미생물 군집 모두 국내 생물 자원이므로 외래 미생물 도입으로 인한 환경적 영향을 걱정하지 않고 자유롭게 활용할 수 있다.

수소 영양 메탄 생성균과 기타 미생물 군집이 포함된 혐기성 온천수를 바이얼에 주입하였다. 각 바이얼의 헤드 스페이스에서

H₂/CO₂ 가스 혼합물 (80:20 [v/v])을 250kPa까지 가압하였고, 배양은 50°C의 온도에서 진행되었다. 비록 CH₄ 생산이 관찰되었으나, 생산된 양은 매우 제한적이었다(그림 3 참조). 이는 온천수 내에서 미생물의 메탄 생성 활동에 필요한 질소 화합물, 인산염, 미량 원소 및 기타 구성 요소의 부족 때문일 수 있다. 이러한 필수 성분의 결핍은 미생물 성장을 어렵게 만들어 CH₄가 제한적으로 생산된 것으로 보인다. 다음으로 미생물 배양에 필요한 다양한 성분이 풍부하게 포함된 NBRC 398 배지와 앞서 언급한 온천수의 일부를 혼합하여 바이얼에 혐기적 환경을 만들어 주입하였다. 헤드 스페이스에서 H₂/CO₂ 가스 혼합물 (80:20 [v/v])을 250kPa까지 가압하였으며, 배양은 40°C 및 50°C인 환경에서 수행하였다. 두 온도 조건 모두에서 CH₄의 생산량이 크게 증가하였다(그림 4 참조). 온천수로부터의 미생물 군집을 이용한 배양은 수소 영양성 메탄 생성균의 분리된 균주를 사용한 배양(그림 2)과 비교하여 CH₄를 생성할 수 있는 온도의 범위가 더 넓은 것으로 드러났다. 이 결과는 다양한 종의 메탄 생성균이 서로 다른 성장 온도 하에서 활발하게 활동했다는 사실을 시사하는 것이다. 또한, 이번 배양에서 헤드 스페이스의 가스를 교체하는 것만으로도 CH₄ 생산이 500일 이상

지속되었으며, 이 사이에 질소화합물, 인산염, 미량 원소 또는 기타 성분의 추가는 없었다. 이는 미생물 군집을 이용한 배양에 있어 배양 환경을 단순화하여 유지할 수 있는 가능성이 있다는 사실을 시사하는 것이다.

바이얼을 65°C 인큐베이터 내에 넣어 정지 상태로 배양하였다. 배양 중 조성된 바이얼 내부의 가스는 레이저 흡수 분광계(4)와 가스 크로마토그래프를 사용하여 측정하였으며, 주입된 H₂는 모두 소모되었고, CO₂가 CH₄로 변환되었다는 사실을 확인하였다. 헤드 스페이스의 CH₄를 신선한 H₂/CO₂ 혼합물로 교체하고 메탄 생성균의 배양을 계속 진행했을 때에도 CH₄가 반복적으로 생성되었다(그림 2 참조). 이러한 결과는 바이얼의 온도를 유지하고 반복적으로 헤드 스페이스의 가스를 H₂/CO₂ 가스 혼합물로 교체함으로써 장기적 및 연속적으로 CH₄를 생산할 수 있다는 사실을 입증하였다.

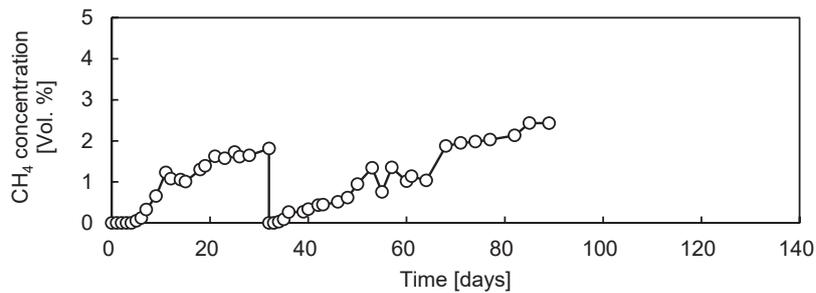


그림3 혐기성 지하수를 배지로 사용한 배양에서 생성된 CH₄ 농도의 변화

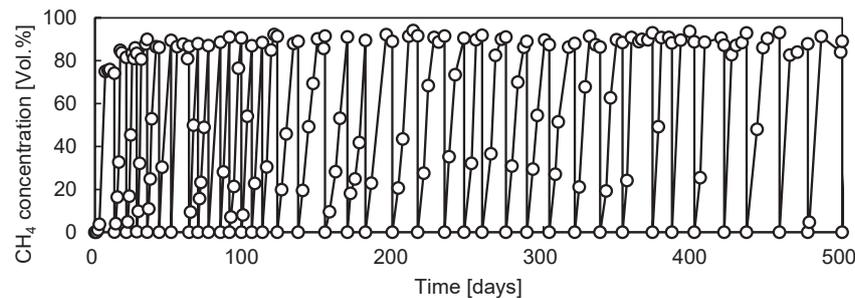
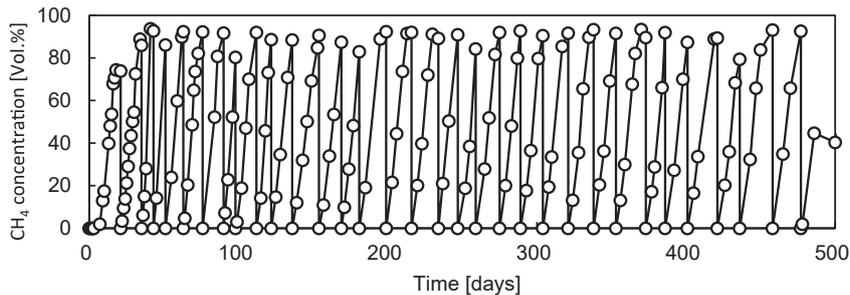


그림4 온천수에서 유래된 미생물 군집을 NBRC 398 배지에 추가하여 배양한 결과(상단: 40°C; 하단:50°C)

CH₄ 생산에 있어 세균 군집의 효과

16S rRNA 유전자 증폭 시퀀스의 분석 결과에 따르면, Archaea 도메인에 속하는 메탄 생성균 이외에 세균 군집이 온천수 미생물 군집 내에 공존하고 있다는 사실이 밝혀졌다⁽⁵⁾⁽⁶⁾. CH₄생산에 미치는 이러한 세균 군집의 영향력을 조사하기 위해 이온 크로마토그래피를 사용하여 배양 전, 격리된 균주를 사용한 배양 후 및 미생물 군집을 사용한 배양 후의 배지 내 유기산 농도를 측정하였다. 표 1은 이 실험의 결과이다. 배양 후 젖산은 검출되지 않았지만, 초산과 프로피온산의 농도는 배양 전과 비교하여 증가하였다. 특히 메탄 생성균을 억제하는 것으로 알려진 프로피온산은⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ 격리된 균주로 배양한 후 배지에서 현저하게 증가하였다. 미생물 군집에는 유기산을 분해할 수 있는 여러 박테리아 종이 존재하는 반면, 격리된 균주를 사용한 배양에서는 메탄 생성균만 포함되고, 다른 미생물은 존재하지 않았다. 이는 프로피온산을 포함한 중간 대사 산물의 분해 및 처리를 방해했을 가능성이 있으며 그로 인해 CH₄를 생산하지 못하게 하였을 것이다. 반면, 온천수 미생물 군집의 경우, 공존하는 다양한 박테리아 집단이 유기산과 기타 화합물을 분해한 것으로 추측되었고⁽¹¹⁾ 이를 통해 CH₄ 생산에 적합한 배양 환경을 유지했을 수 있다.

표1 배양 후 배양액 내 유기산 농도

Cultivation conditions	Lactic acid	Acetic acid	Propionic acid
Before cultivation	0.74	n.d.	0.27
Cultivation system using an isolated strain	n.d.	8.9	17.0
Cultivation system using a microbial community from a hot spring	n.d.	2.8	3.4

Unit: mM. n.d.: not detected (below detection limit)

프로피온산이 CH₄ 생산에 미치는 영향을 조사하기 위해, CH₄ 생산 속도가 서로 다른 4가지 샘플 배지에서 프로피온산 농도를 이온 크로마토그래피를 사용하여 측정했다. 그림 5는 프로피온산 농도와 CH₄ 생산 속도 사이의 관계이다. 프로피온산 농도가 낮을수록 CH₄ 생산 속도가 높아지는 경향이 있었고, 이는 박테리아 군집에 의한 프로피온산의 소비와 분해가 CH₄ 생산 속도를 증가시키는데 기여했다는 사실을 시사하는 것이다.

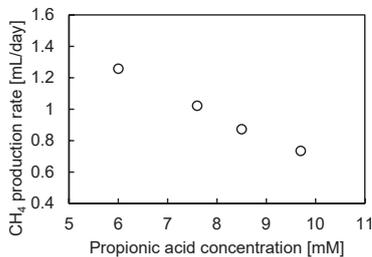


그림5 배양액 내 프로피온산 농도 및 메탄(CH₄) 생성률

Bioreactor (바이오리액터)의 개발

70mL 바이얼을 사용한 이전 실험을 바탕으로 1L 짜리 리액터를 설계 및 제작하였다. 그림 6은 이 시스템의 외관이다. 위 뚜껑에는 pH 센서, 열전대 및 압력 센서가 설치되어 데이터 로거가 연결되었으며, 이를 통해 배양 중 환경 데이터를 지속적으로 수집할 수 있다. 또한 용기의 측면에는 글래스 윈도우를 설치하여 레이저 분광법을 통해 CH₄ 가스의 농도를 측정할 수 있도록 설계하였다. 위 뚜껑에 설치된 센서는 측정 타깃에 따라 교체할 수 있는 방식으로 제작하였다.

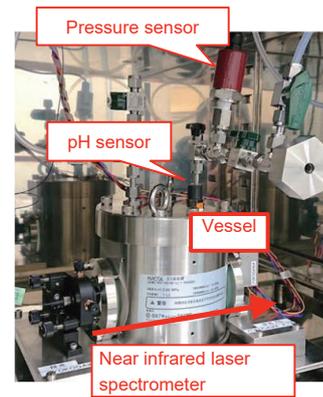


그림6 1L 리액터를 사용한 실험 장치의 외관

그림 7은 메탄 생성균 배양 중 압력 데이터와 CH₄ 생산 측정 값의 예이다. CH₄ 생산이 진행됨에 따라 압력이 감소하게 되었으며, 반응 시작 시 250kPa이었던 압력이 61kPa로 떨어지게 되었다. 이는 방정식(1)에서 계산한 바와 마찬가지로, CH₄ 생산 반응이 완료될 때 예측되었던 압력 강하와 거의 일치하며, 또한 이는 초기 압력의 약 1/5 정도에 해당한다. 이는 CH₄가 일차 생산물이며 부산물의 양은 최소화되었다는 사실을 시사하는 것이다.

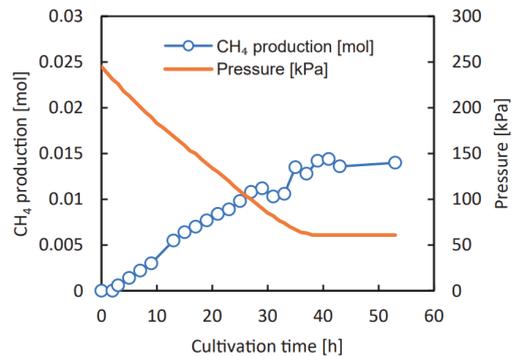


그림7 1L 리액터를 사용한 CH₄ 생성 실험에서 얻어진 압력 데이터 및 CH₄ 생성량

CH₄ 발효를 통한 CH₄ 생산에서⁽¹²⁾ CH₄는 유기물 분해로 인하여 생성된 CO₂ 및 H₂에서 생산되었으며, 이는 부산물 및 기타 불순물이 형성되는 결과를 가져왔다. 이와는 대조적으로 현재 개발 중인 리액터에서는 반응 가스로 CO₂ 및 H₂만 공급되기 때문에 CH₄가 유일하게 생산되는 가스가 되며, 이를 통해 리액터를 포함한 전체 시스템 구성이 더욱 간단해질 수 있다.

향후, 우리는 CH₄ 생산율을 개선하기 위한 최적의 배양 조건을 조사하고, 센싱 기술을 통한 반응 상태의 시각화, 및 센싱 데이터에 기반한 반응 제어 구현 등을 포함한 바이오메탄화 시스템의 실현을 목표로 연구 개발을 수행할 계획이다.

결론

이 논문은 바이오메탄화에 대한 Yokogawa의 연구 개발 노력을 소개하였다. CO₂ 배출원에는 화력발전소, 폐기물 처리 시설, 및 공장이 포함된다. 이러한 시설에 메탄화 시스템을 설치하여 CO₂를 처리하고 그 결과로 생산된 CH₄를 재활용하는 것을 구상하고 있는 중이다. CH₄는 천연가스의 주 성분이고 저장성이 매우 우수하기 때문에 재생가능한 에너지나 배터리와 결합하여 에너지 시스템에 통합시킬 수 있다. 특별히 바이오메탄화는 저온(15~70°C) 및 대기압 하에서 진행되기 때문에 화학적 메탄화와는 다른 응용 가능성을 제공한다.

CO₂ 배출을 줄이는 것은 전세계적인 문제이고 일본 역시 적절한 대책을 마련해야 한다. 메탄화는 탄소 중립을 실현하는데 기여할 수 있는 기술이지만 CO₂를 CH₄ 또는 다른 탄소 화합물로 전환하기 위해서는 먼저 배출원으로부터 효과적이고 비용 효율적인 방식으로 CO₂를 분리 및 회수할 수 있는 기술이 필요하다. 또한 메탄화 및 여러 다른 탄소 재활용 기술에서는 CO₂와 함께 반응 가스로서 H₂가 사용되며, CO₂ 배출을 낮게 유지하면서 H₂ 생산 비용을 줄이는 것은 여전히 풀어야 할 중요한 과제로 남아 있다. 앞으로 우리는 CO₂ 전환 기술에만 초점을 맞추는 것이 아니라, CO₂ 분리 및 포집, H₂ 생산 및 생산된 CH₄의 활용 방법 등 다른 탄소 재활용 기술과의 연계를 고려하여 바이오메탄화에 대한 연구 개발 작업을 더욱 발전시킬 계획이다.

참고문헌

- (1) Nazim Z. Muradov, T. Nejat Veziroğlu, ““Green” path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, Issue 23, 2008, pp. 6804-6839
- (2) Japan Meteorological Agency, IPCC Sixth Assessment Report of Working Group III, *Climate Change 2022: Climate Change Mitigation Summary for Policymakers, 2022* (in Japanese)
- (3) K. Sato, “Development of Methanation at Tokyo Gas”, *Denki Kagaku*, Vol. 91, Issue 4, 2023, pp. 437-438 (in Japanese)
- (4) Y. Mitsumoto, M. Ooyama, et al., “Laser Spectroscopic Multi-component Hydrocarbon Analyzer,” *Yokogawa Technical Report English Edition*, Vol. 56, No. 2, 2013, pp. 31-34
- (5) H. Kimura, M. Matsushita, et al., “Microbial methane production in deep aquifers associated with accretionary prism and social implementation of energy production system,” *Biseibutsu Seitai*, Vol. 34, No. 2, 2019, pp. 43-48 (in Japanese)
- (6) M. Matsushita, S. Ishikawa, et al., “Regional Variation of CH₄ and N₂ Production Processes in the Deep Aquifers of an Accretionary Prism,” *Microbes and Environments*, Vol. 31, Issue 3, 2016, pp. 329-338
- (7) M. Matsushita, K. Magara, et al., “Geochemical and Microbiological Evidence for Microbial Methane Production in Deep Aquifers of the Cretaceous Accretionary Prism,” *Microbes and Environments*, Vol. 33, Issue 2, 2018, pp. 205-213
- (8) M. Matsushita, S. Ishikawa, et al., “The Potential for CH₄ Production by Syntrophic Microbial Communities in Diverse Deep Aquifers Associated with an Accretionary Prism and its Overlying Sedimentary Layers,” *Microbes and Environments*, Vol. 35, Issue 1, 2020, ME19103
- (9) N. Kaku, T. Uttanai, et al., “Stabilization Factors for Propionate Oxidation in Methanogenic Process Treating Artificial Wastewater,” *Journal of Japan Society on Water Environment*, Vol. 33, No. 9, 2010, pp. 147-150 (in Japanese)
- (10) T. Shigematsu, Y. Q. Tang, et al., “Microbial Communities Related to Methane Fermentation Processes—Monograph—,” *Seibutsu-kogaku Kaishi*, Vol. 87, No. 12, 2009, pp. 570-596 (in Japanese)
- (11) K. Ikeura, M. Kawano, et al., “Construction of a microbial methanation system and evaluation of air contamination effects,” *Geoscience Reports of Shizuoka University*, Vol. 51, 2024, pp. 45-56 (in Japanese)
- (12) A. M. Buswell, H. F. Mueller, “Mechanism of Methane Fermentation,” *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 44, No. 3, 1952, pp. 550-552

* All company names, organization names, product names, service names, and logos that appear in this paper are either registered trademarks or trademarks of Yokogawa Electric Corporation or their respective holders.

