

폐참나무 바이오매스로부터 암모니아 전처리 공정에 의한 바이오 에탄올 생산

김준석*

경기대학교 첨단산업공학부 화학공학 전공
(jskim84@kyonggi.ac.kr*)

Bio-ethanol Production from Waste Oak Wood Biomass by Ammonia Pretreatment

Jun Seok Kim*

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University
(jskim84@kyonggi.ac.kr*)

서론

목질계 바이오매스로부터 에탄올을 생산하는 공정의 속도 결정 단계는 발효 이전에 셀룰로오스의 당화인데, 대부분의 별도의 전처리 공정 없이는 20%정도를 넘지 못한다. 즉, 목질계 바이오매스가 에탄올로 전환되는 공정 이전에 전처리 공정을 필요로 한다. 목질계 바이오매스의 반응성에 영향을 미치는 요소로 섬유소 자체의 결정도, 물질의 다공성 등과 리그닌이나 헤미셀룰로오스의 함량도 주요한 변수가 된다. 목질계 바이오매스의 효소 가수분해 반응속도는 효소의 흡착이 가능한 섬유소의 표면적에 비례한다. 즉, 효소의 흡착이 용이하며 흡착할 수 있는 표면이 많을수록 반응속도는 증가하게 된다. 섬유소의 결정도에 의해 효소의 가수분해 속도가 결정지어진다. 목질계 바이오매스의 리그닌은 효소가 흡착될 수 있는 셀룰로오스 표면적에 영향을 미치기도 하며, 또한 효소와 직접 결합하기도 한다. 리그닌은 효소와의 결합도 제한하며 유효효소도 감소시켜 결과적으로 가수분해의 속도를 낮추게 된다.

결과 및 고찰

참나무와 폐 참나무를 아무런 전처리 과정 없이 Elelmneyer flask 상에서 발효를 진행하였다. 보정을 위해 글루코오스를 함께 발효를 하였다. 참나무와 폐 참나무는 10g (± 0.0005 g)으로 실험을 진행하였고 글루코오스의 경우 5g, 10g (± 0.0005 g)으로 수행하였다. Y.P (yeast extract 1.5%, pepton 1.5%) media 사용하였다. 가수 분해를 위해 Celluclast 5ml, Novozym 188을 1mL 주입하였으며, yeast로는 Y.P.D (yeast extract 1.5%, pepton 1.5%, dextrose 1.5%)배지에서 28°C, 1500rpm에서 18hr동안 activation 한 *Brenttanomyces* 를 25ml 를 주입하였다. 모든 바이오매스와 YP 배지는 121°C, 1bar에서 autoclave 된 후 실험하였다. 실험은 72시간동안 진행되었으며, 샘플은 5번 (25시간, 36시간, 48시간, 60시간, 72시간) 채취하였다. 각각의 샘플들의 분석은 발색 시약을 통한 흡광도와 GC 분석을 이용하였다. 흡광도를 측정하여 각 샘플들의 당 함유량을 계산하였고, GC분석을 통하여 각각 샘플들의 에탄올 농도를 측정하였다. 바이오매스를 에탄올로 전환시키는 enzyme의 효율은 48시간의 샘플이 가장 좋았으며, 참나무 보다 폐 참나무의 경우가 더 많이 전환되었다. 이 결과로 앞서 가정했던 것처럼 버섯 재배에 사용하였던 폐 참나무의 경우 버섯이 영양분을 섭취하는 과정에서 이미 폐 참나무의 구조 자체를 이미 붕괴시켰으며, 이로 인해 전처리를 하지 않고도 약간의 전처리 효과를 볼 수 있다는 걸 알 수 있다. G.C 분석을 이용한 에탄올 분석의 경우, 폐 참나무의 경우가 참나무보다 높은 수율을 나타내었다. 표준으로 사용할 목적인 글루코오스의 경우도 폐 참나무보다 수율이 낮았다. 전반적으로 참나무, 폐 참나무, 글루코오스 모두 40시간에서 60시간 사이에 전환율의 상승을 보였다. 60시간 이후부터는 수율이 떨어지는 경향을 보

였다. 참나무의 경우 36시간의 피크가 현저히 떨어지는 모습이 보이는데 이것은 그 이전의 시간대와 그 이후의 시간대를 비교해 봤을 때 실험자체의 문제점이 있었던 부분이 아니고, 샘플링시 약간의 문제가 있었던 것으로 사료된다. 플라스크상에서의 발효에서도 참나무보다 폐 참나무의 에탄올로의 전환율이 훨씬 좋았다. 이점은 앞서 언급했듯이, 버섯 재배시 버섯의 영양분 섭취시 참나무 자체에 일종의 전처리 비슷한 과정이 진행된 것과 같은 효과가 나타났기 때문이라고 판단된다. 150°C, 220 psig에서 물로만 전처리한 참나무와 폐 참나무의 발효를 진행했다. 본 실험의 목적은 암모니아 침출 공정을 거친 참나무와 폐 참나무의 발효 결과로 발생한 에탄올을 비교하기 위함이다. 우선 고체 분석을 위해 사용된 바이오매스로는 참나무, 폐 참나무, 글루코오스 각각 두 샘플씩을 사용하였다. 각각의 매스는 0.3(±0.005) g 을 사용하였다. 고체 분석 방법은 NREL 의 procedure #2 를 따랐다. 전처리는 암모니아를 사용하지 않고 물을 흘려주었다. 각 매스의 전처리 중의 샘플 채취는 액체 부분만 20분, 30분, 40분 세 번에 걸쳐 채집하였고, 고체부분은 전처리 된 바이오매스를 오븐에서 건조하여 사용하였다.

발효는 고체 부분과 액체 부분을 각각 진행하였다. 우선 참나무와 폐 참나무의 고체 부분의 발효는 바이오매스 질량을 4.5 (±0.005) g을 Y.P media (yeast extract 1.5%, pepton 1.5%)를 사용하여 실험하였으며, working volume은 150g 으로 하였다. Enzyme 으로 celluclast 5ml, Novozym-188 1mL을 사용하였다. Yeast로 Y.P.D 배지에 28°C, 1500rpm의 속도로 진탕 배양기 (shaking incubator)에서 24hr activation 한 *Brettanomyces custersii*를 25ml 주입하였다. 발효 과정은 SSF (Simultaneous Saccharification and Fermentation)을 실시하였다.

액체 부분은 당 분석을 실시할 약간의 샘플을 채취한 후 나머지 부분은 혼합하여 발효시켰다. 액체 부분의 발효는 Y.P (yeast extract 1.5%, pepton 1.5%) media에 고체 부분과 동일 조건으로 activation한 *Brettanomyces* 25mL만 yeast로 주입하였다. 두 실험 모두 72시간동안 셰이킹 인큐베이터에서 38°C, 1500rpm으로 발효시켰다. 에탄올 분석을 위한 샘플 채취는 24시간, 36시간, 54시간, 72시간 4번에 걸쳐 채취하였다. 에탄올 분석은 G.C를 사용하였다. 당 분석은 고체 부분의 경우 발효를 진행한 샘플을 사용하였고, 액상 부분의 경우도 고체 부분과 마찬가지로 샘플 채취를 하였다. 72시간째 참나무 3.4 g/L, 폐 참나무의 경우는 4.9 g/L로 가장 많았으며, 24시간에서 36시간 사이에 참나무와 폐 참나무 모두 가장 두드러지게 상승하였다.

액상 부분의 경우는 당 전환율은 54시간째 참나무 16.12 g/L, 폐 참나무 23.21 g/L로 가장 높았으며, 24시간 까지의 반응이 참나무와 폐 참나무 모두 가장 두드러지게 상승하였다. 에탄올 분석의 결과는 고체 부분의 참나무의 경우는 72시간째 7.7 g/L로 가장 높은 수율을 보였으며, 폐 참나무의 에탄올 분석 결과는 54시간째 8.2 g/L 로 가장 높은 수율을 보였다. 액상 부분의 에탄올 분석 결과는 참나무의 경우 36시간째 가장 높은 수율인 4.4 g/L, 폐 참나무의 경우도 36시간째 4.83 g/L로 가장 높은 수율을 보였다. 앞서 실험에서 물로 전처리 한 참나무와 폐 참나무의 발효는 본 실험부터 이후 실험까지 이르는 ARP 처리된 바이오매스의 발효 시 발생하는 에탄올의 수율을 비교해 보고자 함이었다. 실험은 앞선 물로 전처리 한 참나무와 폐 참나무의 발효와 같으나, 물 대신 암모니아를 이용하며, 온도가 달라진다. 이로써 전처리 되지 않은 바이오매스와 암모니아로 전처리 된 바이오매스의 에탄올 전환율을 비교할 수 있고, ARP 전처리를 통하더라도 전처리 되는 온도에 따라 어떠한 변화가 있을까 하는 실험을 하였다. 즉, 가장 효율이 좋은 ARP 온도를 찾는것이 본 실험의 목적이었다. 언급했듯이 앞선 실험과 방법은 같으면서, 온도만 130°C 상태에서 ARP를 실행하였다.

참나무와 폐 참나무의 고체 부분의 HPLC 분석 결과는 에탄올의 경우는 참나무는 24시간일때 3.046 g/L로 가장 높은 수율을 나타내었고, 폐 참나무는 48시간일때 4.553 g/L로 가장 많은 에탄올이 생성되었다. 자일로스의 경우는 액상 부분으로 빠져나갔기 때

문에 많은 양이 발견되지는 않았다. . 참나무의 경우는 고체 부분과 마찬가지로 24시간에서 0.859 g/L로 가장 높은 수율을 나타내었고, 폐 참나무의 경우는 24시간 진행된 상태에서 1.53 g/L로 가장 좋은 수율을 나타내었다. 액상 부분의 경우는 24시간대에 최고의 수율을 보이고 이후 72시간동안 생성되는 에탄올의 수율이 점점 낮아졌다. 150°C ARP 처리된 참나무와 폐 참나무를 사용하여 발효를 진행하였다. 130°C ARP 처리된 참나무와 폐 참나무의 결과와 마찬가지로 고체 부분은 거의 비슷한 ethanol 생산 수율을 보였으며, liquor 부분에서도 마찬가지로 처음 24시간대에서 oak wood와 waste oak wood 각각 1.177 g/L, 1.72 g/L로 최고의 수율을 보이다 72시간 동안 수율을 점차적으로 떨어지는 경향을 보였다. Solid 부분에서는 oak wood가 24시간대에 2.105 g/L로 가장 좋은 전환율을 보였고, waste oak wood에서는 60시간대에 4.967 g/L로 가장 높은 수율로 ethanol을 생산하였다. 130°C, 150°C에서 ARP 전처리를 한 참나무와 폐 참나무의 분석결과를 정리하여 보았다. 에탄올 분석 결과 150°C에서 ARP 전처리를 한 폐 참나무가 가장 좋은 수율을 보였으며, 참나무와 폐 참나무의 경우도 폐 참나무의 경우가 더 많은 양이 에탄올로 전환되었다. 액상부분도 역시 초기 24시간에서 150°C ARP 처리를 한 폐 참나무가 수율이 가장 좋았다. 고체 부분의 자일로스 분석 결과는 150°C ARP 전처리를 한 폐 참나무의 에탄올 전환율이 가장 높다. 이 경우는 150°C 보다 130°C ARP한 매스의 자일로스 초기 함유량이 더 높았는데, 이는 실험상의 실수가 있을 수도 있겠지만, 자일로스 부분이 130°C의 ARP 처리에서 더 잘 분해된다는 추측도 가능하게 한다. 본 연구의 목적은 바이오매스로부터의 바이오 에탄올을 생산하는 공정에서 ARP공정의 최적화 조건을 잡는 것이다. 바이오매스로는 폐 참나무를 선택하였다. 버섯 재배에 사용된 폐 참나무의 경우는 버섯이 성장하면서 참나무로부터 영양분을 흡수하며, 참나무 자체의 구조를 약하게 만들기 때문이었다. 바이오매스의 구조 중 리그닌 주위의 구조가 약해졌기 때문에 전처리를 할 때 훨씬 효율적이다.

전처리 과정으로는 ARP를 선택하였다. 약산 전처리와 비교 하였을 때, 유해한 물질이 발생되지 않고, 중화를 시켜야 하는 경제적 부담도 제거되고, 장치 설계 시 고려되는 산화에 대한 부분을 경감시켜 줄 수 있다. 그리고 ARP는 NH₃를 수거해 다시 사용할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있기 때문이다. 또한 NH₃의 nitrogen은 enzyme과 yeast의 양분이 될 수 있다.

결론

발효 공정에 대한 실험은 플라스크 상의 발효 실험과 SSF, 그리고 ARP 전처리를 한 바이오매스에 대한 발효 실험을 진행하였다. 각각의 바이오매스는 고체 분석을 통하여 매 실험마다의 바이오매스의 차이에 대한 보정을 하였다.

ARP 처리를 한 참나무와 폐 참나무에 대한 발효의 경우, 고체 부분의 에탄올로의 전환율이 높았고, 액상 부분은 자일로스를 많이 함유하고 있었다. 바이오매스 자체에 대한 비교는. 참나무보다 폐 참나무의 에탄올 생성율이 훨씬 뛰어났다.

ARP 처리 온도에 대한 부분은 130°C와 150°C의 경우를 비교할 때, 거의 비슷한 전환율을 보이므로, 비용 절감을 감안하더라도 130°C 일 경우의 전처리가 훨씬 효율적이라는 결론을 얻었다.

즉, 예상한 부분과 마찬가지로 폐 참나무의 경우 전처리 시 더 좋은 효율을 보이며, 전처리 온도 또한 낮은 온도로 가능하다는 결과를 얻었다.

감사의글

본 연구는 2005학년도 경기대학교 학술연구비(2005-038) 지원에 의하여 수행되었음.

