

발간등록번호

11-1543000-000242-01

리그노셀룰로스계 바이오에탄올 생산공정 효율  
향상을 위한 청정공정 기반 통합공정 개발

Integrated process development based on clean  
processes for the process improvement in  
bioethanol production with lignocellulosic biomass

전남대학교 산학협력단

농림축산식품자료실



0000663

농림축산식품부

# 제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “리그노셀룰로오스계 바이오에탄올 생산공정 효율 향상을 위한 청정공정 기반 통합공정 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2013 년 11 월 일

주관연구기관명 : 전남대학교 산학협력단

주관연구책임자 : 이 홍 주

연 구 원 : 정 순 영

연 구 원 : Ly Thi Phi Trinh



# 요 약 문

## I. 제 목

리그노셀룰로오스계 바이오에탄올 생산공정 효율 향상을 위한 청정공정 기반 통합공정 개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

### □ 연구의 필요성

바이오에탄올 생산공정 중 전처리, 당화, 발효 공정 등에서 다양한 공정 저해물질이 생성된다. 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 가수분해 산물 내 발효를 저해하는 주요 물질로 푸란, 약산성 물질, 페놀성 화합물이 주를 이루는 것으로 알려져 있다. 전처리, 당화, 발효공정에서 저해제(inhibitor) 제거를 통한 바이오에탄올 생산성 제고를 위한 저해제 제거공정 등이 고려되어야 한다.

아울러, 당화 및 발효 저해 물질의 분석과 정량 분석을 이용하여 원료별 특성을 파악이 선행되어야 한다.

현재 적용되고 있는 대부분의 공정은 화학물질을 이용한 공정으로 2차 폐액 생성되어 저해물질 제거를 위한 청정공정 적용을 위한 연구가 필요하다. 막분리 공정은 저분자 물질의 제거가 유리하고 이온의 선택적 제거가 가능한 청정공정이다. 본 연구에서는 막분리 공정을 기반으로 한 청정공정을 이용하여 저해 물질제거 방법을 개발하여 바이오에탄올 공정 효율을 높이고자 한다.

### □ 연구 목표

- 최종목표: 리그로셀룰로오스계 바이오에탄올 생산공정의 효율 증대를 위한 막분리 공정을 기반으로 한 발효공정 저해제 제거 및 발효당 농축 공정 적용 및 공정 평가
- 주요 내용
  - 막분리 공정을 이용한 기질의 농축을 통한 바이오에탄올 생산 공정의 효율 향상
  - 저해제별 바이오에탄올 생산 공정 영향을 조사하고 적절한 저해제의 제거 방법 적용
  - 통합적인 바이오에탄올 공정 적용성 평가

### III. 연구개발 내용 및 범위

연구개발 내용	범위
○ 막분리 공정을 이용한 발효당 농축을 통한 바이오에탄올 생산 공정의 효율 향상	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NF(나노여과), RO(역삼투), ED(전기투석) 공정 등 압력구배를 이용한 막분리공정을 적용하여 당 (Glucose, Xylose 등)의 농축</li> <li>• 막분리 공정 운전 최적화</li> <li>• 운전인자별 공정 특성평가</li> </ul>
○ 저해제별 바이오에탄올 생산 공정 영향을 조사하고 막분리공정을 이용한 적절한 저해제의 제거 방법 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 저해제별 공정의 영향 특성 조사</li> <li>• 저해제 분석 방법 확립 및 막분리공정 기반 저해제 공정 기술 개발</li> <li>• 저해제 제거 공정 적용 평가</li> </ul>
○ 리그로셀룰로스계 바이오에탄올 공정에 있어서 막분리공정을 이용한 농축 및 저해제 제거 공정 적용성 평가	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 공정적용을 통한 공정 개선효과 분석</li> <li>• 통합공정의 공정 특성 평가</li> </ul>

### IV. 연구개발결과

- NF, RO 등 막분리공정을 적용하여 당의 농축
- 운전인자별 공정 특성평가 및 막분리 공정 운전 최적화
- Acetic acid, HMF, Furfural 등 저해제별 공정의 영향 특성 조사
- HPLC 등을 이용한 저해제 분석 방법 확립
- 발효저해제 제거를 위한 전기투석 공정 적용
- 전기투석을 이용한 옥살산 회수 및 발효저해제 공정 개발 및 공정 평가 수행

### V. 연구성과 및 성과활용 계획

- 본 연구는 전기투석 공정 및 NF, RO 등 막분리공정을 기반으로 한 저해제 제거 및 관련 연구기술 개발에 관한 것으로 연구성과를 바탕으로 SCI급 저널 및 특허출원
- 바이오에탄올의 분리공정 기술개발을 위하여 바이오에탄올 공정의 효율성 제고, 리그노셀룰로스계 바이오매스를 활용한 통합적 바이오에탄올 생산공정 개발을 위한 기반 연구, 막분리공정을 통한 청정기술 시스템 구축
- 관련 연구성과를 바탕으로 논문 및 특허 출원 계획

# SUMMARY

## (영문요약문)

### I . Title

Integrated process development based on clean processes for the process improvement in bioethanol production with lignocellulosic biomass

### II. Objectives and Needs for R&D

#### □ Needs for R&D

It is well-known that fermentation inhibitors produces during pretreatment in a bioethanol process. Especially, furans, weakly acidics, phenolic compounds are considered as fermentation inhibitors from lignocellulosic biomass. To increase fermentability and process efficiency, fermentation inhibitors should be removed.

For now, the development of clean process is necessary based on membrane processes such as NF(nanofiltration), RO(reverse osmosis), ED(electrodialysis), and others to remove fermentation inhibitors and concentration of fermentable sugars.

In this study, the objective is to increase bioethanol process efficiency by the removal of inhibitors and the recovery of acidic catalysts using integrated process based on membrane processes from lignocellulosic biomass.

#### □ Objectives of R&D

- Objective: to increase bioethanol process efficiency by the removal of inhibitors and the recovery of acidic catalysts using integrated process based on membrane processes from lignocellulosic biomass.
- Sub-objectives
  - Increase in the bioethanol process by concentration of fermentable sugars using membrane processes
  - Investigation of the influence of fermentation inhibitors on the bioethanol process and their removal process development
  - Evaluation of the applicablity for the integrated bioethanol process based on membrane processes from lignocellulosic biomass

### III. Contents and Scope of R&D

Contents of R&D	Scope of R&D
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Increase in bioethanol process by fermentable sugar concentration using membrane processes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Fermentable sugar concentration using NF (nanofiltration), RO (reverse osmosis), ED (electrodialysis)</li> <li>○ Optimization of membrane process operation</li> <li>○ Evaluation of operation conditions</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Investigation of the influence of fermentation inhibitors on the bioethanol process and their removal process development</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Investigation of fermentation inhibitor on bioethanol process</li> <li>○ Setup analysis methods and removal process of fermentation inhibitors using membrane processes</li> <li>○ Application of inhibitor removal process and process evaluation</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Evaluation of the applicability for the integrated bioethanol process based on membrane processes from lignocellulosic biomass</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Estimation of process intensification in the integrated process</li> <li>○ Evaluation of integrated process based on membrane processes</li> </ul>

### IV. Results of R&D

- Fermentable sugar concentration using membrane process such as NF, RO
- Optimization of membrane process operation
- Evaluation of operation conditions
- Investigation of the influence of fermentation inhibitors (acetic acid, HMF, furfural) on bioethanol process efficiency
- Setup analysis methods and removal process of fermentation inhibitors using membrane processes
- Electrodialysis application for the removal of weakly acidic fermentation inhibitors
- Multistage Process development using oxalic acid recovery and fermentation inhibitor removal
- Evaluation of integrated process based on membrane processes from bioethanol process from lignocellulosic biomass

## **V. Outputs and Planning for the Future Study**

- The objective is to increase bioethanol process efficiency by the removal of inhibitors and the recovery of acidic catalysts using integrated process based on membrane processes from lignocellulosic biomass.
- Based on the R&D results, a SCI level journal paper was published and a patent was applied.
- Increase in the bioethanol process performance
- Preliminary studies on the integrated bioethanol production process
- Development of clean technology based on membrane processes





**CONTENTS**  
**(영 문 목 차)**

Chapter 1 Overview of the Studies.....	13
Chapter 2 Current Status on the Domestic and International Developments.....	27
Chapter 3 Contents of the Studies and Their Results.....	35
Chapter 4 Achievements and Contributions.....	61
Chapter 5 Outputs and Planning for the Future Study.....	63
Chapter 6 Informations related to R&D.....	71
Chapter 7 Research Facilities and Equipments .....	73
Chapter 8 References.....	75



# 목 차

제 1 장	연구개발과제의 개요.....	13
제 2 장	국내외 기술개발 현황.....	27
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과.....	35
제 4 장	목표달성도 및 관련분야에의 기여도.....	61
제 5 장	연구개발 성과 및 성과활용 계획.....	63
제 6 장	연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보.....	71
제 7 장	연구시설·장비 현황.....	73
제 8 장	참고문헌.....	75



# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 제 1 절 연구개발 배경

### 1. 에너지 동향

우리를 둘러싼 에너지 대외환경은 고유가 등 에너지 시장의 불확실성 증대 및 수급 불안, 세계 각국의 에너지 자원 확보경쟁 심화로 갈수록 어려워지고 있다. 최근에는 미국의 이라크 침공, 중국·인도 등의 석유수요 증가, 산유국의 에너지 자원을 통한 자국의 영향력 강화, 중·남미지역 좌파정권 출범에 따른 자원 민족주의, 산유국들의 국제정세 불안이 계속되면서 유가상승과 에너지 수급불안이 동반되고 있다. 2003년부터 다시 상승하기 시작한 국제유가는 최고가 갱신을 지속하여 초고유가 시대가 지속되고 있는데 이러한 추세는 당분간 지속될 전망이다.

현재 석유수입 세계 4위, 석탄수입 세계 2위, 천연가스수입 세계 8위로 에너지소비의 96.5%를 해외에 의존하고 있어 많은 부담으로 작용하고 있다. 그리고 화석연료의 대부분을 차지하는 석유는 2020년경, 천연가스는 2025년경에 생산량이 정점에 도달한 후 점차 감소할 것으로 예상된다. 이러한 세계 에너지수요의 증가는 앞으로도 지속될 전망이어서, 증대하는 에너지수요를 충족시키기 위한 근본적 대책이 시급하다.

종래의 화석연료에 의존한 경제구조에서의 온실가스 배출로 인한 지구온난화를 방지하기 위해 1992년 UN 환경개발회의에서 기후변화에 관한 국제연합기본협약이 채택되었고 구체적 실행계획을 포함하고 있는 교토의정서가 러시아의 비준으로 2005년 2월 발효됨에 따라 온실가스 배출억제를 위한 국제적 환경규제가 더욱 강화되고 있다. 우리나라는 교토의정서의 의무감축국가는 아니지만, 세계 9위의 이산화탄소 배출국가로서 2012년 이후 국제적인 온실가스 감축 압력이 가중되고 있다.

현재 석유수입 세계 4위, 석탄수입 세계 2위, 천연가스수입 세계 8위로 에너지소비의 96.5%를 해외에 의존하고 있어 많은 부담으로 작용하고 있다. 우리나라 에너지원별로는 1960년대에는 석탄과 신탄이 주요 에너지였으나, 1970년대 들어서는 중화학공업 육성 등으로 석유비중이 급격히 상승하면서 석유가 주요 에너지로 등장하였다.

총에너지수요는 경제성장률 전망기간 중 연평균 3.7% 달성을 가정할 경우, 2030년에는 342.8백만TOE(연평균 1.6%)에 이를 전망이며 1인당 에너지수요는 2006년 4.83TOE에서 2030년에는 7.05TOE로 전망하고 있다. 1차 에너지 중 수송용과 산업용 석유 수요가 꾸준히 증가하여 전망기간 중 연평균 0.6%의 증가율을 보여 여전히 주 에너지원으로서의 역할을 담당할 것으로 예상된다. 우리나라는 교토의정서의 의무감축 국가는 아니지만, 세계 9위의 이산화탄소 배출국가로서 국제적인 온실가스 감축 압력이 가중되고 있다. 장래 화

석에너지 고갈 및 지구온난화에 대비한 신재생에너지개발 보급의 필요성이 증대되고 있다.

현재 우리를 둘러싼 에너지환경을 살펴 볼 때에 우리는 이제 인류가 화석연료로부터 지속적인 번영 에너지를 얻을 수 있을지에 대한 확신을 얻기 어려운 시대를 살고 있으며, 이에 따른 세계 각국의 에너지 자원 확보경쟁이 갈수록 심화되고 있다.<sup>1)</sup> 따라서 지속적인 사회 · 경제적 발전을 위한 동력을 제공하고 동시에 잠재적으로 초래될 환경 및 사회 · 정치적 파급효과에 대처할 수 있는 에너지를 확보하는 것은 21세기에 세계 사회가 풀어야 할 중대한 과제이다.

최근, 과거의 에너지가격 상승의 주요 원인이었던 중국 · 인도 등의 석유수요 증가, 나이지리아 등 산유국들의 국제정세 불안과 함께 달러화 약세에 따른 투기자금이 석유시장에 유입되면서 에너지 수급불안과 에너지가격 상승을 부추기고 있다. 국제유가는 1990년대 이후 지속되어 온 장기간의 안정세에서 벗어나 2003년부터 다시 상승하기 시작한 국제유가는 2004년 4월부터는 최고가를 갱신을 지속하고 있다.



<그림 1-1> 연도별 국제유가 변동현황(신재생에너지백서, 2008)

또한, 지구온난화를 방지하기 위해 1992년 UN 환경개발회의에서 기후변화에 관한 국제연합기본협약이 채택되었고 구체적 실행계획을 포함하고 있는 교토의정서(Kyoto Protocol)가 러시아의 비준(2004년 11월)으로 2005년 2월16일 발효됨에 따라 온실가스 배출억제를 위해 본격적으로 국제적 환경규제 시작되었다. 2007년 12월에는 교토의정서에 따른 2012년까지의 1차 감축 이행 기간 이후의 기본방향과 일정 등을 담은 발리로드맵이 채택되었다. 2008년부터는 OECD 국가 중 한국과 멕시코를 제외한 38개의 선진국(부속서 I 국가)에서 본격적인 의무감축을 시행하고 있다. 2009년 12월 코펜하겐 15차 당사국 총회(COP)에서 온실가스 감축을 위한 국가적 목표 설정 및 실행에 대한 목소리가 높아졌고, 16차 멕시코 칸쿤 COP에서 구체적인 결론이 도출될 전망이다.

1) 세계 에너지 가채 년수는 석유 42년, 석탄 133년, 천연가스 60년 (BP Statistical Review of World Energy (2008. 6)).

2008년 세계에너지기구(IEA)는 각국 정부가 2008년 중반까지 실행하였거나 채택한 에너지정책들의 효과를 반영한 세계 에너지전망을 발표하였다. 이에 따르면 전망기간(2006~2030)동안 1차 에너지<sup>2)</sup> 수요는 2030년까지 연평균 1.6% 증가하여 2006년(117억 TOE)대비 45%가 증가한 170억TOE에 도달될 것으로 전망된다. 2030년까지 1차 에너지 수요 증가분의 51%를 중국과 인도가 차지할 전망이며, 또한 전체 수요증가분의 87%를 Non-OECD 국가들이 차지할 것으로 예상하고 있다.

그리고 1차 에너지 수요증가분의 80%가 화석연료이며 이중 석유가 여전히 절대적 비중을 유지할 전망이다. 그러나 석탄에 대한 수요가 가장 많이 증가할 것으로 예측하고 있다. 석유수요는 연평균 1.0% 증가하여 그 규모가 2007년 85백만 b/d에서 2030년 106백만 b/d로 확대될 것이다. 특히 석유수요 증가분의 4/5 이상이 중국, 인도, 중동지역에서 발생할 것으로 전망하고 있다.

<표 1-1> 세계 1차 에너지 수요 기준 시나리오 전망

구분	에너지 수요 (백만TOE)				증가율(%)
	1990	2006	2015	2030	'06~'30
1차 에너지	8,757	11,730	14,121	17,014	1.6
석탄	2,219	3,053	4,023	4,908	2.0
석유	3,218	4,029	4,525	5,109	1.0
천연가스	1,673	2,407	2,903	3,670	1.8
원자력	525	728	817	901	0.9
수력	185	261	321	414	1.9
바이오매스·폐기물	902	1,186	1,375	1,662	1.4
기타 신재생	36	66	158	350	7.2
발전	2,985	4,424	5,649	7,130	2.0
최종에너지	6,285	8,086	9,560	11,405	1.4
산업·비에너지	1,810	2,181	2,735	3,322	1.8
수송부문	1,575	2,227	2,637	3,171	1.5
가정·상업·농업	2,429	2,937	3,310	3,918	1.2

자료: 에너지관리공단, 신재생에너지백서 2008.

## 2. 신재생에너지 동향

우리나라는 「신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급 촉진법」 제2조의 규정에 의거 " 기존의 화석연료를 변환시켜 이용하거나 햇빛, 물, 지열, 강수, 생물유기체 등을 포함하여 재생 가능한 에너지를 변환시켜 이용하는 에너지"로 정의하고 11개 분야로 구분한다.<sup>3)</sup>

2) 1차 에너지는 오랜 세월동안 자연의 역학적인 절차의 반복으로 형성된 천연상태의 에너지로서, 전환과정을 거치지 않은 에너지를 말한다. 지역별 1차 에너지는 해당 지역 내 1차적 단계의 에너지 소비수준을 표현한다. 이에 비해 최종 에너지는 최종 소비부문의 에너지 이용 설비에 알맞은 형태로 사용되는 에너지로서, 1차 에너지 중 직접에너지로 사용되는 것은 그 자체, 일정한 전환과정을 거쳐서 다른 형태의 에너지로 전환되는 것은 그 산출물로서 일명 2차 에너지라고 부른다.

3) 국제에너지기구(IEA)의 통계편제 기준은 우리나라에서 신에너지로 분류되는 3개 분야를 제외하고 폐기물



- 재생에너지 : 태양광, 태양열, 바이오, 풍력, 수력, 해양, 폐기물, 지열(8개 분야)
- 신에너지 : 연료전지, 석탄액화가스화 및 중질잔사유가스화, 수소에너지 (3개 분야)



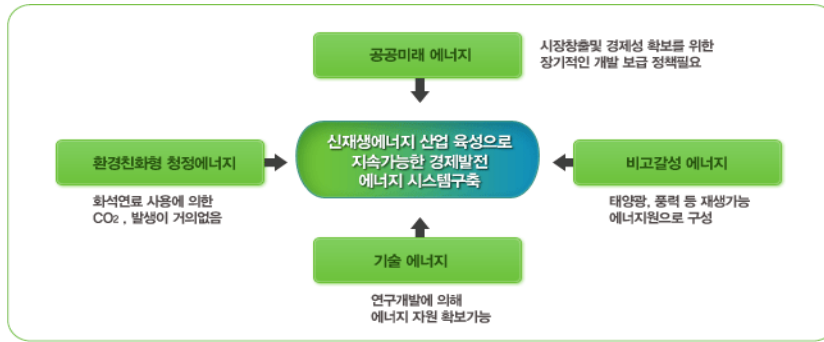
<그림 1-2> 신재생에너지 종류(신재생에너지 자원지도 종합관리시스템)

신재생에너지는 석유, 석탄 등 기존의 화석연료처럼 매장되어 있는 물적 자원을 사용하는 것이 아니라 기술을 활용한 미래에너지로서의 특징을 지니고 있다. 즉,

- 재생이 가능하여 고갈될 염려가 없는 비고갈성 에너지
- CO<sub>2</sub> 발생이 없는 환경친화형 청정에너지
- 연구개발에 의해 에너지 확보가 가능한 기술주도형 에너지
- 정부지원과 장기적인 선행 투자가 필요한 공공 미래에너지

신재생에너지 시스템 구축을 통해 현 세대의 개발욕구를 충족시키면서 미래세대의 개발능력을 저해하지 않는 지속가능한 경제발전 추구가 가능하다. 신재생에너지는 과도한 초기투자의 장애요인에도 불구하고 화석에너지의 고갈문제와 환경문제에 대한 핵심 해결 방안이라는 점에서 선진국에서는 신재생에너지에 대한 과감한 연구개발과 보급정책 등을 추진하고 있다. 최근 유가의 불안정, 기후변화협약 규제 대응 등 신·재생에너지의 중요성이 재인식되면서 에너지공급방식의 다양화가 요구된다. 기존 에너지원 대비 가격경쟁력 확보 시 신·재생에너지산업은 IT, BT, NT산업과 더불어 미래 산업, 차세대산업으로 급성장 예상된다.

관련항목을 보다 세분화함.



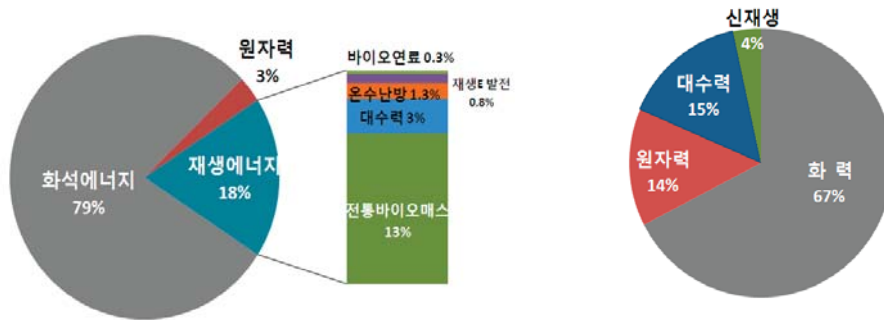
<그림 1-3> 신재생에너지의 특성(녹색성장위원회)

<표 1-2> 신재생에너지 장점 및 단점

구분	종류	장점	단점	용도
재생에너지	태양광	○ 에너지원이 청정·무제한 ○ 필요한 장소에서 필요량 발전가능 ○ 유지보수가 용이, 무인화 가능 ○ 긴수명(20년 이상)	○ 전력생산량이 지역별 일사량에 의존 ○ 에너지밀도가 낮아 큰 설치면적 필요 ○ 설치장소가 한정적, 시스템 비용이 고가 ○ 초기투자비와 발전단가 높음	● 전기공급
	태양열	○ 무공해, 무한정 ○ 낮은 설치비 및 유지비 ○ 높은 활용도, 규모의 유연성	○ 낮은 에너지밀도로 넓은 설치면적 ○ 계절적 영향	● 열원
	바이오	○ 풍부한 부존자원, 환경오염 감소, ○ 다양한 형태의 에너지 생성	○ 산림·농작물 고갈, 수집·수송 불편, ○ 생물학적 공정 복잡, 높은 설비투자비	● 전기공급 ● 수송연료
	풍력	○ 무공해, 무한정, 국토 효율적 활용, ○ 상대적 저렴한 유지비 및 설치비	○ 불규칙한 바람, 발전시설의 수시교체, ○ 소음 등으로 인한 민원 발생	● 전기공급
	수력	○ 발전원가 저렴, 무공해	○ 지역적 편재, 수물지역 보상비 부담	● 전기공급
	해양	○ 무공해, 무한정 에너지 공급	○ 전력 소비지와의 원격성, ○ 대규모 시설투자 소요	● 전기공급
	폐기물	○ 저렴한 원료비, 쓰레기 절감, ○ 폐기물 환경오염 방지	○ 가공과정에서 환경오염 유발 가능, ○ 복잡한 처리기술	● 전기공급 ● 열원
	지열	○ 발전원가 저렴, 무공해	○ 지역적 제약	● 열원
신에너지	연료전지	○ 저공해, 고효율, 휴대가능, ○ 타산업으로의 높은 연관성	○ 고가의 발전 비용, ○ 추가 기술개발 필요	● 전기공급 ● 수송연료
	석탄가스화	○ 적은 불순물, 연소조정 편리, ○ 석유와의 유사성	○ 공해 발생, 저장 및 해상수송 제한, ○ 거액투자 소요	● 전기공급 ● 열원
	수소에너지	○ 저공해, 무한정, ○ 연료전지 등 다양한 활용	○ 저장·수송 곤란, 안정성 문제, ○ 수소 분리비용 과다	● 전기공급 ● 수송연료

자료: 한국은행, 신재생에너지산업 현황 및 발전방향, 2008. 8.

2006년 세계 신재생에너지 공급량은 약 1,493백만toe로서 세계 총 1차 에너지 공급량 11,741백만toe의 12.7%를 차지하고 있다.<sup>4)</sup> 원별로 살펴보면 신재생에너지 중에 92.3%를 전통 바이오매스(74.8%)와 수력(17.5%)이 차지하고 있는데, 전통 바이오매스에는 농촌지역의 취사용 또는 난방용 신탄 및 농업폐기물이 포함된다. 나머지 7.7% 중 3.1%를 지열이 차지하고 있으며, 태양광과 태양열, 풍력, 조력의 비중은 아직도 미미한 수준이어서 기여율은 거의 없는 것으로 나타났다. 최종에너지 기준으로 전통바이오매스가 13%를 차지하고, 대규모 수력은 2.3%를 차지하였다.



(a) 신재생에너지 소비비중

(b) 전력생산량 비중

<그림 1-4> 세계 신재생에너지 현황 (2006년) (신재생에너지 백서, 2008)

신재생에너지 이용설비의 규모와 생산비를 보면 대부분의 경우 생산단가가 전통에너지원에 비해 상당히 높은 편이다. 그러나 자세히 살펴보면 전통에너지원의 경우 기저부하는 2~5센트/kWh를 보이는데 비해 첨두부하 시 또는 독립형 디젤발전은 이보다는 훨씬 높다. 그럼에도 불구하고 일반적으로 전통에너지에 비해 생산단가가 높다는 사실은 대부분의 신·재생에너지원이 정책적 지원을 필요로 한다는 것을 의미한다.<sup>5)</sup>

<표 1-3> 신재생에너지 투자비 및 발전비용

에너지원	투자비 ( \$/kW)	발전단가 (최저)	발전단가 (최대)	발전단가 ( 2010)
소 수 력	1,000~5,000	2~3	9~15	2
태양광발전	4,500~7,000	18~20	25~80	10~15
바 이 오	500~4,000	2~3	10~15	2
지 열	1,200~5,000	2~5	6~12	2~3
풍 력	850~1,700	3~5	10~12	2~4

자료: IEA, World Energy Investment Outlook, 2005.

4) 이 수치는 IEA의 통계기준에 의한 것이고 이를 BP통계기준, 즉, 재생에너지발전을 1차에너지 환산기준을 적용하면 약 21억toe로서 1차에너지 기준 18%를 차지함.

5) 신에너지와 화석연료의 경제적 경쟁관계는 정태적이지 않고 동태적 차원에서 결정된다. 왜냐하면 신재생에너지의 비용이 계속 하락하고 또한 전통에너지기술도 하락하기 때문이다. 단지, 어느 쪽의 하락폭이 더 큰가 하는 것인데, 신·재생에너지기술의 비용하락폭이 더 크게 나타나고 있다. 여기에 더해 전통에너지원, 특히, 화석연료의 가격상승 추세가 신·재생에너지에 유리하게 작용하고 있다.

<표 1-4> 신재생에너지 관련 세계 주요 통계

	2005	2006	2007
연간 신재생에너지 투자 (Billion \$)	40	55	71
신재생에너지 전력용량(대수력 제외)(GW)	182	207	240
신재생에너지 전력용량(대수력 포함)(GW)	930	970	1,010
풍력에너지(GW)	59	74	95
계통연계형 태양광 생산(GW)	3.5	5.1	7.8
연간 태양광 생산(GW)	1.8	2.5	3.8
태양열 온수 용량(GWth)	88	1058	128
바이오에탄올 생산(Billion L)	33	39	46
바이오디젤 생산(Billion L)	3.9	6.0	8.0

자료: 윤천석, 신재생에너지, 인피니티북스, 2009.



<그림 1-5> 전 세계 에너지 장기수요 전망

최근 우리 정부는 신·재생에너지의 기술개발과 보급 활성화를 위한 일련의 구체적 조치로서 태양광, 풍력 발전 등 대체전력의 우대 구매, 공공기관의 신·재생에너지 사용 의무화, 그린 빌리지의 조성 등을 적극 추진하고 있다. 그리하여, 장기적으로는 신재생에너지가 우리나라 에너지 공급의 한 축을 담당케 한다는 전략 아래 2011년 1차 에너지 소비의 5%를 신·재생에너지로 공급하기 위하여 신·재생에너지의 이용, 보급 촉진을 추진하고 있다.

국내 신재생에너지 기술개발 투자는 1988년 「대체에너지개발촉진법」이 제정된 이후 지식경제부는 태양광, 풍력 등 11개 신·재생에너지분야에 2007년 말까지 정부자금으로 5,597억 원을 투자하였고 이중 태양열온수기, 태양광 발전시스템 등 53개 과제가 실용화 되었다.

국내 신재생에너지기술 중 태양열, 태양광, 바이오, 폐기물 에너지 분야의 핵심기술인 태양열 온수급탕기술, 독립형 태양광 발전기술, 바이오디젤, 폐기물소각 및 폐열회수 기술은 선진국 수준에 근접하여 실용화 내지 상용화단계 진입한 반면 수소 저장·이용기술 등은 기초·응용연구단계로 기술수준이 낮은 편이다. 국내 신재생에너지 기술수준은 전반적으로 선진

국의 71%수준으로 평가되고 있으나, 수소·연료전지 등 주요 분야 핵심기술은 50~60%수준이다. 특히, 주요 시스템기술, 생산단가 등은 선진국에 비해 많이 부족한 실정이다.

우리나라의 신·재생에너지원별 공급 추이를 살펴보면, 1995년 이후 폐기물과 바이오에너지는 큰 폭 증가하였으나 여타 부문은 증가세가 미미한 편이다. 우리나라 신·재생에너지 공급은 1995~2007년 중 196만 TOE 증가하였는데 이중 92.5%가 폐기물(70.3%) 및 바이오(22.2%)의 증가에 기인한다. 신재생에너지원 중 수력은 환경파괴 가능성, 입지선정의 어려움 등으로 대형댐 및 소수력 개발이 부진하여 2000년대 이후 공급이 정체되고 있는 실정이다. 최근 들어 관심이 높은 태양광 및 풍력의 경우 정부의 보급 확대 노력으로 에너지 공급이 꾸준히 늘어나고 있으나 증가규모는 미미하다고 볼 수 있다.

<표 1-5> 우리나라 신재생에너지원별 공급량

원별	1995(A)	2000	2003	2004	2005	2006	2007(B)	증가(B-A)	비중
태양열	22	42	33	36	35	33	30	8	0.4
태양광			1	1	1	3	2	2	0.1
풍력		1	2	4	11	21	32	32	1.6
수력	237	345	422	372	316	298	312	75	3.8
지열				1	3	6	11	11	0.6
해양									
바이오	153	261	290	263	410	495	588	433	22.2
폐기물	816	1119	1514	1745	1733	1938	2192	1376	70.3
합계	1228	1768	2262	2423	2521	2812	3184	1956	100

자료: IEA, Energy Balance of OECD Countries, 2008.

연간 우리나라 전체 신재생에너지원 가용자원량은 163,761 백만TOE(확인잠재량의 7%)이고, 기술적 잠재량은 1,750 백만TOE(가용자원량의 0.4%)이다. 가장 많은 비중을 차지하는 지열과 태양에너지(태양열, 태양광)의 잠재량은 전체 97%를 차지하고 있다.<sup>6)</sup> 광주지역에 잠재량이 많은 신재생에너지원은 태양광, 태양열, 지열이다.

6) · 부존 잠재량 : 한반도 전체에 부존하는 에너지 총량을 나타냄.

· 가용 잠재량 : 에너지 활용을 위한 설비가 입지할 수 있는 지리적인 여건을 고려한 값으로 활용 가능한 에너지의 양을 산정함.

· 기술적 잠재량 : 현재의 기술 수준으로 산출될 수 있는 최종 에너지의 양을 나타낸 값으로 기기의 시스템 효율 등을 적용함.

<표 1-6> 신재생에너지원 잠재량

(단위: 천TOE)

구분		부존잠재량	가용자원량	기술적잠재량	비고
태양열		11,159,495	3,483,910	870,977	태양열시스템 변환효율 25% 고려
태양광				585,315	태양광시스템 변환효율 25% 고려 발전량: 156만GWh/년
풍력	육상	246,750	24,675	12,338	2 MW급 육상용 국산기기 적용 이용가능량: 잠재량의 10%
	해상	220,206	44,041	22,021	3 MW급해용 국산기기 적용 이용가능량: 잠재량의 10%
바이오매스 에너지		141,855	11,656	2,325	임산, 농축산, 도시폐기물 바이오매스에 대한 2010년 기준(2030년 6,171 예상)
수력에너지		126,273	65,210	20,867	소수력과 수력의 구분이 사라짐
지열에너지		2,352,800,000	160,131,880	233,793	심부지열
해양	조력			2,559	
	조류			288	
합계		2,364,694,579	163,761,372	1,750,933	확인잠재량 대비 가용자원량은 약 7%, 기술적 잠재량은 가용자원량의 0.4%

자료: 신재생에너지 백서, 2008.

주) 태양전지, 풍력, 수력의 경우 에너지관리공단의 변환계수 사용(1toe=4~4.3MWh). 이 경우 전력변환 효율, 혹은 사용효율을 고려치 않은 순수 자연에너지 자원량을 표시함.

## 제 2 절 연구의 필요성

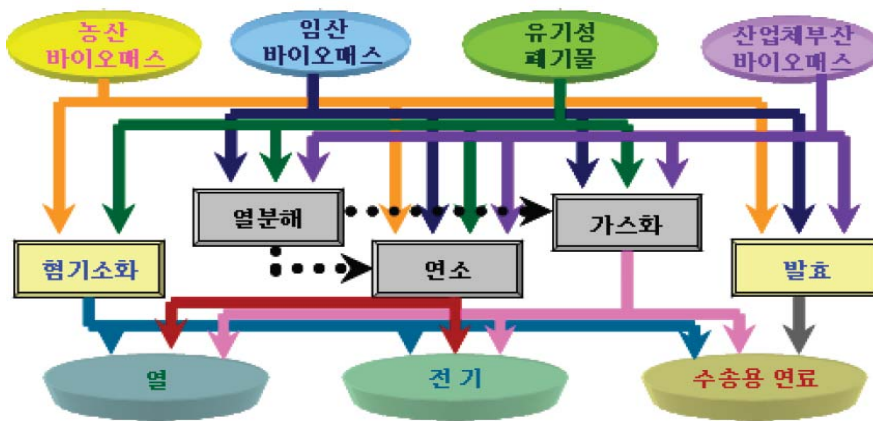
바이오에너지(Bio-Energy)는 유기성 생물체(바이오매스)를 이용하여 연료를 생산하거나 에너지를 발생하는 신재생에너지원으로 바이오매스를 직접 연소하거나 생·화학적 변환과정을 거쳐 열 또는 에너지를 생산한다. 바이오에탄올은 당을 포함하거나 당으로 전환될 수 있는 녹말이나 섬유소를 포함한 바이오매스로부터 생산되며, 가솔린의 대체재로 사용할 수 있다.

2000년대 들어 고유가가 지속되고 온실가스 저감의 필요성 때문에 미국, 브라질, EU를 중심으로 바이오에탄올, 바이오디젤 등 바이오연료의 생산과 보급이 활발하게 전개되고 있다. 바이오에너지는 바이오매스를 이용하여 만들어지는 지속가능한 에너지로 액체, 고체, 기체의 형태로 이용되고 있는데, 화석 연료를 대체하기 위한 액체 연료의 중요성이 크게 부각되고 있다.

바이오에너지는 바이오가스, 매립지가스(Land-Fill Gas: LFG), 바이오에탄올, 바이오디젤 등이 있으며, 차량 및 난방용 연료, 발전 부문 등에 이용된다. 특히 고유가와 지구 온난화에 따른 환경문제 등으로 인해 수송용 연료를 중심으로 바이오에탄올과 바이오디젤의 상업화가 활발히 진행 중이다(박찬우, 2008). 바이오연료는 재생가능하면서 기존의 화

석연료 시스템에 큰 변화 없이 대체연료로 사용할 수 있다는 점에서 주목 받고 있으나 생산비용이 높아 경제성 면에서는 아직 화석연료에 미치지 못하고 있다. 때문에 바이오에너지 선진국들은 사회적 편익을 고려하여 보조금, 세금혜택, 의무구입제도 등 정책적 인센티브를 통해 바이오연료의 보급을 확대하고 있다.

바이오매스는 직접 에너지로 이용할 수도 있지만 다양한 모습으로 변환되어 이용되는 경우가 많다. 목질계 바이오매스의 경우 직접 연소시키거나, 탄화시키거나, 열분해 과정을 거쳐 가스로 변환시킬 수 있다. 탄수화물이 많은 농산물이나 식품폐기물은 발효를 통해 에탄올로 만들 수 있으며, 분뇨나 슬러지 등 함수율이 높은 폐기물은 메탄발효를 통해 메탄가스를 만들 수 있다. 또한 유지작물을 이용하여 바이오디젤을 생산할 수 있다.7)



<그림 1-6> 바이오에너지 기술의 개요

<표 1-7> 공정의 전주기분석에 의한 발전 시 탄소발생량 (g/kWh)

발전원	탄소	SOx	NOx	발전단가, ¢/kWh
바이오메스(가스화발전)	5-10	0.05-0.1	0.5-0.6	9-10
석탄(IGCC)	190-220	11.00-12.00	4.0-4.5	-
천연가스(CCGT)	90-120	0	0.5-0.6	-
풍력발전	5-15	0.05-0.1	0.01-0.03	6-8
태양 광 발전	20-60	1.6-1.9	0.5-0.6	40-65

자료: 신재생에너지백서, 2008.

7) 바이오에탄올은 당을 포함하거나 당으로 전환될 수 있는 녹말이나 섬유소를 포함한 바이오매스로부터 생산되며, 가솔린의 대체재로 사용할 수 있다. 미국은 주로 옥수수를 주원료로 이용하고 있고, 브라질은 사탕수수를, 유럽은 밀, 보리 등의 곡물과 사탕무를 주원료로 이용하고 있다.

바이오디젤은 동·식물성 기름을 에스테르화하여 생산하는데, 주원료로는 유체가 가장 널리 이용되고 있고, 해바라기, 대두, 야자 등의 식물성 기름과 폐식용유, 어류나 동물의 유지도 이용되고 있다. 바이오디젤은 경유의 대체재로 사용되는데, 경유에 비해 이산화탄소 배출 저감 등 환경 친화성이 뛰어난 것으로 알려져 있다.

셀룰로오스에탄올은 곡물이 아닌 나무, 풀, 지푸라기 등의 바이오매스를 이용하여 생산되는데, 당으로 전환하는 과정이 복잡하고 어려워 현재는 실험적으로 생산되고 있는 단계이다. 그러나 곡물을 이용하지 않기 때문에 현재 바이오에너지 생산으로 인해 발생하는 대부분의 문제를 해결해 줄 수 있을 것으로 기대되는 차세대 연료(제2세대 바이오연료)라 할 수 있다.

<표 1-8> 세계 바이오디젤과 바이오에탄올 보급전망

(단위: 천TOE)

연도	2005	2010	2015	2020	2025	2030
경유소비량	16,301	18,635	20,016	22,437	24,531	25,942
바이오디젤	8	373	1,001	2,244	3,680	5,88
경유 중 BD 비중(%)	0.05	2	5	10	15	20
휘발유 소비량	7,512	7,818	8,945	9,001	9,518	9,403
바이오에탄올	-	78	447	300	1,374	1,881
휘발유 중 BE 비중(%)	0	1	5	10	15	20

자료: 2007, 에너지연구센터 '바이오연료의 보급전망과 사회적 편익'

2005년 현재 바이오연료 세계 총생산량은 연간 약 2천만toe로 전체 수송 연료의 약 1%를 차지하였다. 바이오에탄올이 1천 7백만toe로 바이오연료의 85%이상을 차지하였고, 바이오디젤이 3백만toe를 차지하였다. 바이오에탄올은 브라질과 미국 생산비중이 전체의 90%를 상회하였고, 바이오디젤은 EU 생산 비중이 전체의 약 87%를 차지하였다.

<표 1-9> 세계 바이오연료 생산현황(2005)

	바이오에탄올		바이오디젤		계	
	생산량 (백만TOE)	구성비 (%)	생산량 (백만TOE)	구성비 (%)	생산량 (백만TOE)	구성비 (%)
브라질	8.17	47.8	0.05	1.7	8.222	41.1
미국	7.50	43.9	0.22	7.5	7.72	38.6
EU	0.48	2.8	2.53	86.9	3.01	15.1
중국	0.51	2.9			0.51	2.5
인도	0.15	0.8			0.15	0.7
세계	17.07	100	2.91	100	19.98	100

자료: IEA (2006).

국제에너지기구(IEA)는 각국의 바이오연료 도입정책이 계획대로 추진될 경우 수송연료에서 차지하는 바이오연료의 비중은 현재 1% 수준에서 2015년에는 2~3%, 2030년에는 3~5%를 차지할 것으로 전망하였다. 또한 2004년부터 2030년까지 원유나 기타 연료의 연평균 증가율보다 바이오연료의 증가율이 훨씬 높을 것으로 전망하였다. 미국 및 유럽에서는 이미 E10이 일반차량 연료로 유통되고 있으며 세계 각 자동차사의 북미 수출차량은 E10 대응을 하고 있어 기술적으로는 이미 확립되어 있다고 할 수 있다.

각 자동차사는 에탄올 혼합연료에 관한 대응기술을 이미 보유하고 있으며, 국내의 자동차사에서도 에탄올 혼합가솔린이 공급되어지는 국가에 판매하고 있는 차량에 대해서는 연료계통 재료나 엔진제어 등의 변경을 하고 있다고 볼 수 있다. 공급 루트 면에서는 세계 여러 나라의 주유소에서 에탄올 혼합연료를 판매하고 있다는 점을 고려하면 본격적



인 기술개발이나 주유소의 정비를 필요로 하지 않는다고 생각된다.

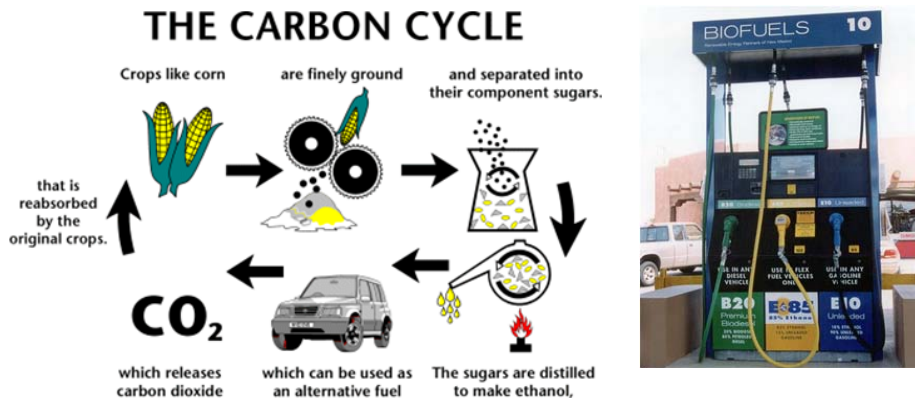
<표 1-10> 세계 수송연료 시장 수요전망

		1990	2004	2015		2030		연평균증가율 (2004~2030)	
				시나리오 I	시나리오 II	시나리오 I	시나리오 II	시나리 오I	시나리 오II
총 수송연료	백만TOE	1,435	1,696	2,454	2,354	3,111	2,804	1.8	1.4
	구성비(%)	100	100	100	100	100	100		
원유	백만TOE	1,370	1,861	2,286	2,166	2,864	2,520	1.7	1.2
	구성비(%)	95.5	94.5	93.1	92.0	92.7	89.9		
바이오연료	백만TOE	6	15	54	73	92	147	7.1	9.0
	구성비(%)	0.4	0.8	2.2	3.1	3.0	5.2		
기타연료	백만TOE	59	93	114	115	135	138	1.4	1.5
	구성비(%)	4.1	4.7	4.7	4.9	4.3	4.9		

자료: IEA (2006)

주: 시나리오 I은 IEA가 2006년 중반까지 채택 시행되고 있는 각국의 에너지 관련 정책 및 조치들만을 반영하여 예측한 전망이다.

시나리오 II는 에너지위기와 지구온난화 문제에 각국이 적극적으로 대처하고 신재생에너지 활성화 노력에 동참한다는 가정을 바탕으로 한 전망이다.

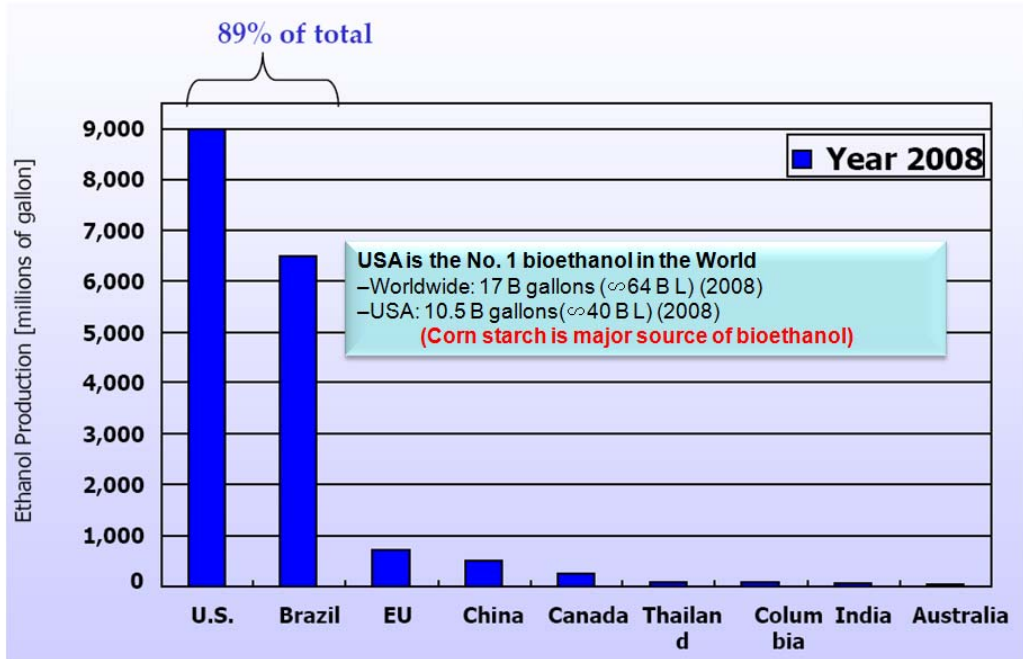


<그림 1-7> 바이오연료

2000년대 들어 고유가가 지속되고 온실가스 저감의 필요성 때문에 미국, 브라질, EU를 중심으로 바이오에탄올, 바이오디젤 등 바이오연료의 생산과 보급이 활발하게 전개되고 있다. 바이오연료는 재생가능하면서 기존의 화석연료 시스템에 큰 변화 없이 대체연료로 사용할 수 있다는 점에서 주목 받고 있다.

생산비용이 높아 경제성 면에서는 아직 화석연료에 미치지 못하고 있어 바이오에너지 선진국들은 사회적 편익을 고려하여 보조금, 세금혜택, 의무구입제도 등 정책적 인센티브를 통해 바이오연료의 보급을 확대하고 있다.

2005년 현재 바이오연료 세계 총생산량은 연간 약 2천만toe로 전체 수송 연료의 약 1%를 차지하고 있다. 바이오에탄올이 1천 7백만toe로 바이오연료의 85%이상을 차지하고 있으며 바이오에탄올은 브라질과 미국 생산비중이 전체의 90%를 넘어서고 있다.



<그림 1-8> 바이오에탄올 생산 현황

2세대 바이오연료의 수송연료 활용을 위해 다양한 바이오매스 생산, 저에너지 고효율 공정개발, 분리농축 등 일련의 공정의 최적화가 필요하다. 셀룰로오스계 바이오매스로는 당·전분질, 초목계(벼짚, 보릿대 등), 자원작물, 목질계 등으로 전처리방법으로 묶은 황산 가수분해법, 산가수분해법 등이 사용된다. 셀룰로오스계 바이오매스를 이용한 2세대 바이오연료 생산공정은 바이오매스 전처리/당화공정, 발효공정, 분리공정, 폐액처리 등으로 구성된다.



<그림 1-9> 바이오연료 개발의 발전 추이

미국 및 유럽에서는 이미 E10이 일반차량 연료로 유통되고 있으며 세계 각 자동차사의 북미 수출차량은 E10 대응을 하고 있어 기술적으로는 이미 확립되어 있다. 각 자동차사는 에탄올 혼합연료에 관련하는 대응기술을 이미 보유하고 있으며, 국내의 자동차사에서도 에탄올 혼합가솔린이 공급되어지는 국가에 판매하고 있는 차량에 대해서는 연료계통 재료나 엔진제어 등의 변경을 하고 있다.

국제에너지기구(IEA)는 각국의 바이오연료 도입정책이 계획대로 추진될 경우 수송연료에서 차지하는 바이오연료의 비중은 현재 1% 수준에서 2015년에는 2~3%, 2030년에는 3~5%를 차지할 것으로 전망하고 있다. 2004년부터 2030년까지 원유나 기타 연료의 연평균 증가율보다 바이오연료의 증가율이 훨씬 높을 것으로 전망된다.

<표 1-11> 세계 바이오연료 생산현황(2005)

	바이오에탄올		바이오디젤		계	
	생산량 (백만TOE)	구성비 (%)	생산량 (백만TOE)	구성비 (%)	생산량 (백만TOE)	구성비 (%)
브라질	8.17	47.8	0.05	1.7	8.222	41.1
미국	7.50	43.9	0.22	7.5	7.72	38.6
EU	0.48	2.8	2.53	86.9	3.01	15.1
중국	0.51	2.9			0.51	2.5
인도	0.15	0.8			0.15	0.7
세계	17.07	100	2.91	100	19.98	100

자료: IEA (2006).

국제에너지기구(IEA)는 세계 바이오연료소비가 2010년까지는 연평균 16%의 높은 증가세를 지속한 후 2010~15년 중에는 5%, 2030년까지 세계 바이오연료소비는 연평균 7%의 증가 전망된다. 바이오에탄올은 아래 표와 같이 2020년까지 가솔린의 약 8%를 대체할 것으로 보인다.

최근 바이오에탄올에 대한 새로운 기술개발과 함께 지속가능한 새로운 원료의 개발과 확보 및 생산수율향상을 위한 공정개선 등에도 주력하는 추세이다. 전분질계 옥수수 등 및 당질계 사탕수수 등 바이오매스 유래바이오에탄올의 경우 미국과 브라질을 중심으로 상용화되고 있다.

<표 1-12> 세계 바이오연료 소비 전망

년도	2004	2010	(04~10년)*	2015	(10~15년)	2030	(15~30년)	
기본 전망	전 세계	1,550	4,150	(16.4)	5,440	(5.4)	9,240	(3.5)
	북미	700	1,540	(13.1)	2,050	(5.7)	2,420	(1.1)
	유럽	200	1,480	(33.4)	1,800	(3.9)	2,660	(2.6)
	아시아 개도국	0	190	-	370	(13.3)	1,610	(9.8)
	남미	640	840	(4.5)	1,040	(4.3)	2,030	(4.5)
	OECD	890	3,050	(20.5)	3,900	(4.9)	5,180	(1.9)

\* ( )내는 해당기간 연평균 증가율 자료 : "Wold Energy Outlook 2006"(IEA, 2006. 12)

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 바이오에너지 생산 및 시장현황

#### 가. 국내외 제품생산 및 시장 현황

첨단 산업 신소재로서 다양한 산업분야에 파급효과가 큰 분리막 산업은 타 산업에 비하여 상대적으로 낙후되어 있다. 2004년 정수처리용 분리막 모듈 및 공정기술 개발을 목표로 환경부에서는 에코스타과제로서 수처리선진화사업단(단장 명지대 남궁은교수)을 발족, 2011년까지 정수처리용 정밀여과막 모듈 개발 및 정수공정 개발을 목표로 활발히 연구를 진행되었다.

현재 침지형 정수용 분리막을 개발하고 있는 (주)코오롱과 가압식 정수용 분리막을 개발하고 있다. 국내 막모듈 시장은 2003년과 2004년에 각각 1,200억원과 1,300억원 규모로 추정되고 있으며, 2005년에는 약 1,400억원 규모로 매년 약 100억원의 시장이 확대되고 있으며 8% 이상의 꾸준한 성장이 예상되어 2008년에는 1,800억원의 시장규모를 나타낼 것으로 예상된다.

세계 분리막을 포함한 막모듈 시장 규모는 2003년에 80억 달러, 2004년에는 87억 달러의 시장규모를 나타내어 약 8.3%의 성장을 나타내고 있다. 분리막의 재료별로는 정밀여과 시장이 2003년과 2004년에 각각 22.6억 달러, 24.5억 달러로 가장 큰 시장 규모를 나타내고 있는 것으로 나타났으며 시장성장률 또한 가장 높은 것으로 나타나고 있다. 역삼투막/나노여과막과 한외여과막도 2004년에 각각 19.3억 달러, 16.5억 달러의 큰 시장규모를 나타내고 있다.

해외 국가별 시장 규모를 살펴보면, 2003년을 기준으로 단일국가로서 가장 큰 시장규모를 나타내는 국가는 미국으로 25.9억 달러를 나타내어 세계시장의 약 1/3 인 32% 이상을 점유하고 있다. 일본시장으로 10.6억 달러를 나타내어 세계시장의 13%의 시장을 점유하고 있다.

<표 2-1> 개발대상의 기술(제품)에 대한 시장규모

(단위 : 억원)

구 분	현재의 시장규모(2008)	예상 시장규모(2020년)
세계 시장규모	130,000	250,000
국내 시장규모	1,800	2,300
산출 근거	○ Profile of the International Membrane Industry, 3rd Eds., 2004. ○ OECD, Gross Domestic Product, Main Science and technology Indicators, 2003. ○ Z.F. Cui and H.S. Muralidara, Membrane Technology: A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2010. ○ M. Wilf, The guidebook to membrane desalination technology, Balaban Desalination Publications, L'Aquila, 2007.	

나. 개발기술의 산업화 방향 및 기대효과

바이오에탄올 생산공정에 있어서 공정 효율 및 생산성 증대를 위한 막분리 공정을 비롯한 청정공정을 적용을 목적으로 하는 연구이다. 본 연구 결과는 바이오에탄올 생산공정 효율 증대를 위한 방안으로 발효공정 등 관련 기술개발에 적용될 수 있다. 다양한 리그노셀룰로스계 바이오매스를 이용한 전처리공정에 있어서 저해제 제거공정 그 자체로 산업화는 어려울 수 있다. 그러나, 바이오에탄올 생산공정 효율 향상 측면에서 기술개발 등이 활용될 수 있다. 본 연구의 결과는 그 자체로 산업화 및 시장성 확보가 어려움을 것으로 생각되어 산업화를 위한 기초연구 단계로 진행이 되었다.

<표 2-2> 산업화를 통한 기대효과

(단위 : 백만원)

항 목	산업화 기준					
	1차년도	2차년도	3차년도	4차년도	5차년도	계
직접 경제효과	10					
경제적 파급효과	50					
부가가치 창출액	20					
합 계	80					

- 1) 직접 경제효과 : 본 연구과제 개발기술의 산업화를 통해 기대되는 제품의 매출액 추정치
- 2) 경제적 파급효과 : 본 연구과제 개발기술의 산업화를 통한 농가소득효과, 비용절감효과 등 추정치
- 3) 부가가치 창출액 : 본 연구과제 개발기술의 산업화를 통해 기대되는 수출효과, 브랜드가치 등 추정치

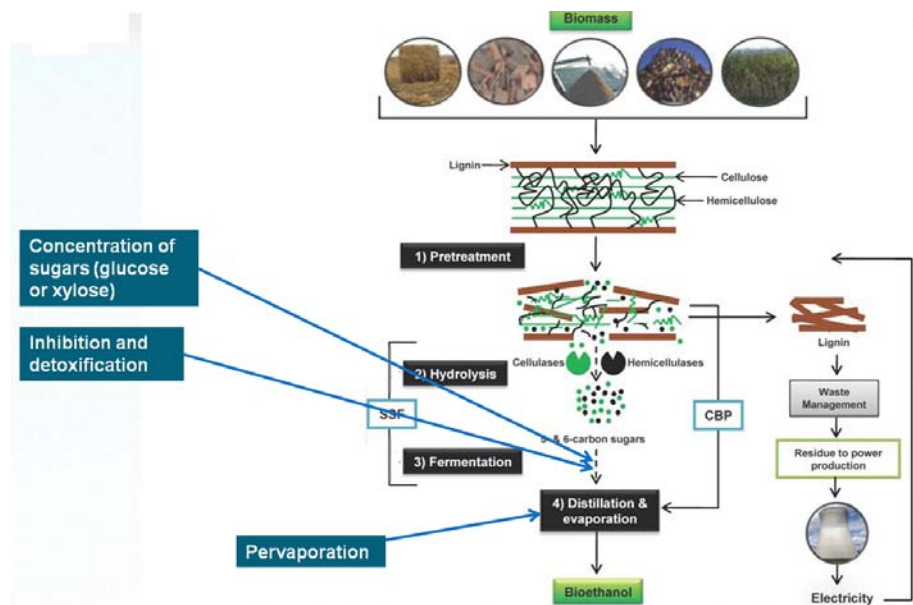
## 제 2 절 바이오에너지 연구동향

### 1. 바이오에너지 공정 관련 연구

목질계 바이오매스의 열수전처리와 효소당화로 얻은 당용액은 주성분으로 glucose를 약2~8% 함유하며, xylose, arabinose 등의 C5당 혹은 galactose, mannose 등 C6당, acetic acid 등의 유기산, furfural과 hydroxymethylfurfural등의 당 과분해산물 및 리그닌의 열수분해에 의해 생성된 페놀화합물 등 많은 종류의 물질들을 함유한다. 이러한 당용액은 산업미생물의 배양에 발효당으로 사용하기 전에 glucose 농도가 15%\_30%가 되도록 정제와 농축이 필요하다. 현재 당 용액의 농축수단으로 분리막을 사용하는 투과증발법과 역삼투법이 미생물 저해물질의 제거와 에너지 절약을 동시에 추구하는 공정으로 많이 연구되고 있다.

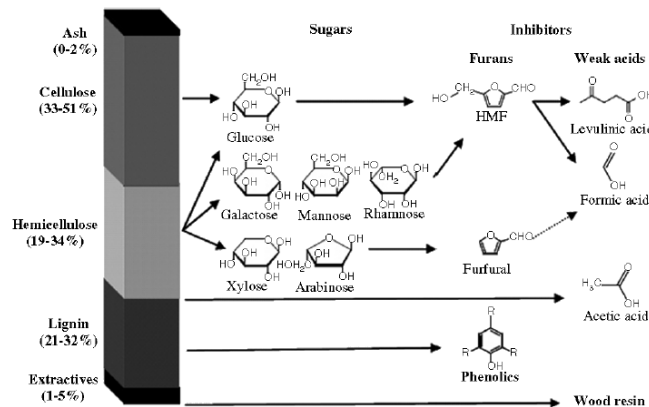
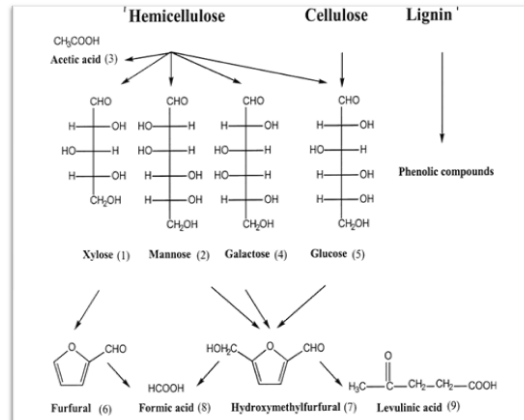
바이오연료 관련 기술은 바이오매스, 바이오연료 생산, 분리공정으로 구분할 수 있다. 즉,

- 바이오매스관련 기술: 바이오매스 공급원의 생물공학 기법을 활용한 최적화 연구, 셀룰로오스계 바이오매스 생산
- 바이오연료 생산관련 기술: 전처리 기술 개발, 셀룰로오스 당화효소 생산 공정 확립, 고농도 기질을 이용한 바이오연료 생산 공정 최적화, 저해제(inhibitor) 제거
- 바이오연료 분리공정 관련 기술: 저에너지 고효율 바이오연료 분리공정 기술, 공정폐액 활용 및 재활용 기술 등



<그림 2-1> 바이오에탄올 공정 효율 향상

바이오에탄올 공정 저해인자 형성 기작 및 영향 조사를 통해 공정 효율개선이 필요하다. 바이오에탄올 생산공정 중 전처리, 당화, 발효 공정 등에서 다양한 공정 저해물질이 생성된다. 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 가수분해 산물 내 발효를 저해하는 주요 물질로 푸란, 약산성 물질, 페놀성 화합물이 주를 이루는 것으로 알려져 있다. 전처리, 당화, 발효공정에서 저해제(inhibitor) 제거를 통한 생산 효율 증대가 필요하다.



<그림 2-2> 바이오에탄올 생산공정 중 저해 물질 생성 기작

바이오에탄올 생산성 제고를 위한 저해제 제거공정 등이 고려되어야 한다. 당화 및 발효 저해 물질의 분석과 정량 분석을 이용하여 원료별 특성을 파악이 선행되어야 한다. 아울러 저해물질의 분석을 위한 시스템 구축이 필요하다. 현재 적용되고 있는 대부분의 공정은 화학물질을 이용한 공정으로 2차 폐액이 생성된다. 따라서, 저해물질 제거를 위한 청정공정 적용을 위한 연구가 필요하다.

막분리 공정은 저분자 물질의 제거가 유리하고 이온의 선택적 제거가 가능한 청정공정이다. 본 연구에서는 막분리 공정을 기반으로 한 청정공정을 이용하여 저해 물질 제거 방법을 개발하여 바이오에탄올 공정 효율을 높이고자 한다.

<표 2-3> 전처리에 의한 저해제 생성 및 제거공정 비교

Detoxification Method		Previous Pretreatment	Removal ( % )
Alkaline detoxification	Overliming with Ca(OH) <sub>2</sub>	Steam-explosion dilute acid	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Furfural (51%),</li> <li>• HMF (51%),</li> <li>• Phenolics (41%),</li> <li>• Acetic acid (0%)</li> </ul>
	Overliming	Acid hydrolysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Furans (45.8%)</li> <li>• Phenolics (35.87%)</li> </ul>
Combined alkaline detoxification	KOH and sodium sulfite	Acid hydrolysis	• ND
Microbial detoxification	Trichoderma reesei	Steam-explosion	• Phenolics (80%)
Electrodialysis	Ion exchange membrane In electrical potential difference	Acid hydrolysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Furfural (45%),</li> <li>• Acetic acid (90%)</li> </ul>
Ion exchange resin	Commercial anion exchange resin	Acid hydrolysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Furans (63.4%),</li> <li>• Phenolics (75.8%),</li> <li>• Acetic acid (85.2%)</li> </ul>
Activated charcoal	Activated charcoal	Acid hydrolysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Furans (38.7%),</li> <li>• Phenolics (57%),</li> <li>• Acetic acid (46.8%)</li> </ul>
Enzymes treatment	Laccase from <i>C. stercoreus</i>	Acid hydrolysis	• Phenolics (77.5%)

Ref: S. Walton et al. Bioresource Technology 101 (2010) 1935-1940

고효율 바이오에탄올 생산 효율 증대를 위한 고농도 기질농도가 유지되어야 하며, 기질 농축을 위한 막분리공정을 기반으로 한 공정 연구가 절실하게 요구된다. 고효율 바이오에탄올 생산을 위한 발효기술은 국내 기술 또한 세계 최고 수준에 매우 근접해 있으나 바이오에탄올 생산 공정 향상을 위한 연구가 필요하다.

이를 위한 기질 농도에 따른 효소의 활성도 및 바이오에탄올 생산에 미치는 영향에 대한 연구가 수행되고 있다. 섬유소계 바이오매스로부터 바이오에탄올 생산을 위한 중요한 고려 사항은 5탄당 및 6탄당의 고효율 에탄올 발효효모 개발과 함께 바이오에탄올 생산효율 증대 등 바이오에탄올 공정 개선이 요구된다. RO, NF 등 막분리 공정을 이용, 농축을 통한 기질의 적정 농도를 유지하여 고농도 기질 농도를 유지할 수 있는 막분리 기반의 농축시스템 구축이 필요하다.

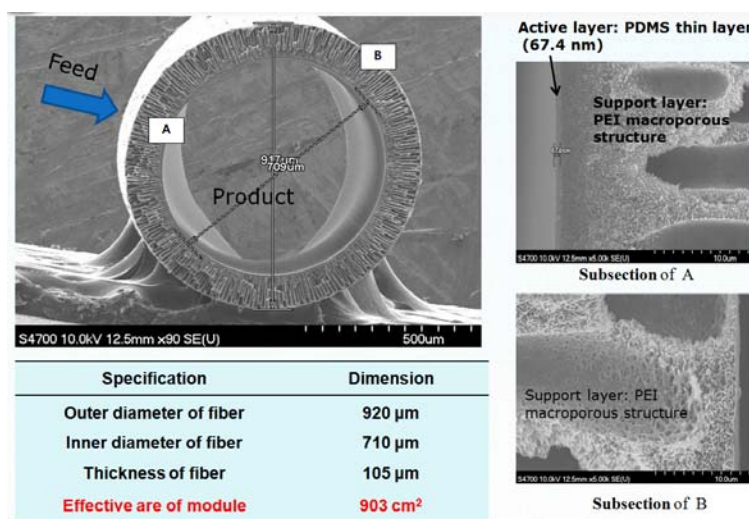
## 2. 본 연구팀 연구 역량

2세대 바이오연료의 수송연료 활용을 위해 다양한 바이오매스 생산, 저에너지 고효율 공정개발, 분리농축 등 일련의 공정의 최적화가 필요하다. 본 연구팀은 발효 저해물질 제거를 위해 압력구배를 이용한 막분리공정(나노여과, 역삼투)과 전기장을 이용한 전기투석 공정 등을 활용한 막분리공정을 이용한 기반연구를 수행해 왔다. 아울러, 본 연구팀은

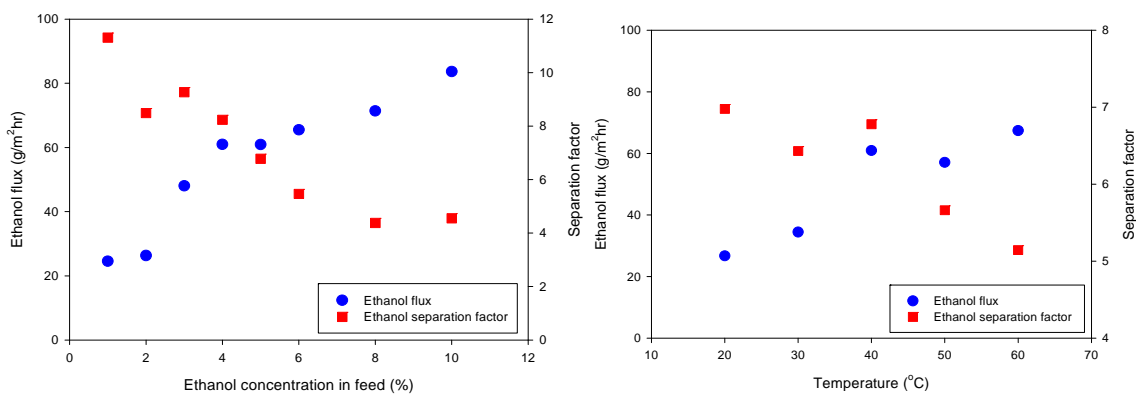


PDMS/PEI 복합중공사막 공정을 이용한 투과증발막 기초 실험을 수행하고 있다.

투과증발막 공정은 주로 고분자막이 이용되고 있다. 소수성 고분자를 바탕으로 한 투과증발막 공정은 높은 알코올의 투과선택도를 이용하며 PP, Silicone, PEI, PDMS 등이 주로 이용되고 있다. 이에 비해 친수성 고분자를 바탕으로 한 투과증발막 공정은 물을 선택적으로 분리할 수 있으며 PVA, Cellulose acetate, PS, PVDF 등 다양한 고분자가 이용되고 있다. 본 연구팀의 PDMS/PEI 복합중공사막 공정을 이용한 투과증발막 연구결과를 Bioresource Technology에 게재하였다 (Pervaporative separation of bioethanol using a polydimethylsiloxane/polyetherimide composite hollow-fiber membrane (Bioresource Technology 109 (2012) 110-115).

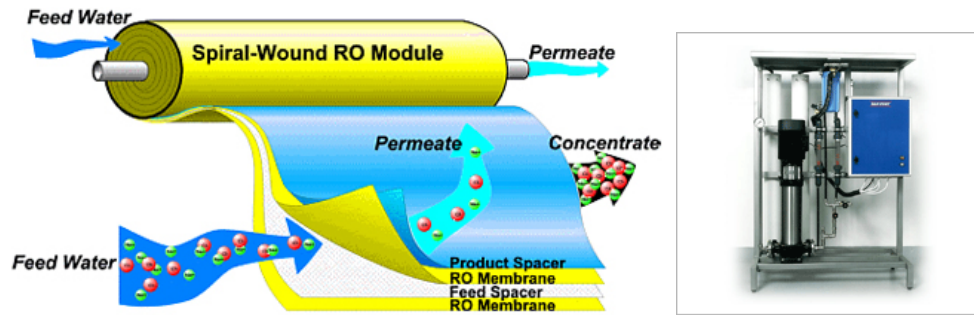


<그림 2-3> 투과과증발용 PDMS/PEI 복합중공사막



<그림 2-4> 바이오에탄올 농도 및 온도에 따른 투과증발 공정 효율의 영향

또한, 본 연구팀에서는 바이오에탄올 생산공정 중 발생하는 저해물질 제거를 위한 막분리 공정을 통해 공정의 효율 향상에 관한 기초연구를 수행하고 있다. 막분리 공정은 저분자 물질의 제거가 유리하고 이온의 선택적 제거가 가능한 청정공정이다. 본 연구에서는 막분리 공정을 기반으로 한 청정공정을 이용하여 저해 물질제거 방법을 개발하고자 한다. 발효 저해물질 제거를 위해 나노여과, 역삼투 등 압력구배를 이용한 막분리 공정을 적용하여 저해물질을 제거하고자 한다.



<그림 2-5> 역삼투막 및 본 연구실 보유장치

본 연구팀에서는 바이오에탄올 분리정제, 관련 막분리공정을 이용한 통합공정을 활용하여 리그노셀룰로스계 바이오매스 바이오에탄올 생산공정 효율 향상에 관한 연구를 수행하고자 한다. 발효공정에서 acetic acid, HMF 등의 저해제(inhibitor) 제거를 통한 생산 효율 증대가 필요하다. 본 연구에서는 다양한 분석 방법을 통한 저해제 분석 및 공정의 영향을 조사하고, 막분리 공정을 기반으로 한 적절한 저해제 제거 방법의 연구하여 공정의 효율을 제고하고자 한다.



# 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

## 제 1 절 연구개발 계획

### 1. 연구개발의 최종목표 및 주요내용

□ 최종목표: 리그로셀룰로스계 바이오에탄올 생산공정의 효율 증대를 위한 막분리 공정을 기반으로 한 발효공정 저해제 제거 및 발효당 농축 공정 적용 및 공정 평가

□ 주요 내용

- 막분리 공정을 이용한 발효당 농축을 통한 바이오에탄올 생산 공정의 효율 향상
- 저해제별 바이오에탄올 생산 공정 영향을 조사하고 막분리공정을 이용한 적절한 저해제의 제거 방법 개발
- 리그로셀룰로스계 바이오에탄올 공정에 있어서 막분리공정을 이용한 농축 및 저해제 제거 공정 적용성 평가

최종 목표	주요 내용	연구 방법
리그로셀룰로스계 바이오에탄올 생산 공정의 효율 증대를 위한 막분리 공정을 기반으로 한 발효공정 저해제 제거 및 발효당 농축 공정 적용 및 공정 평가	○ 막분리 공정을 이용한 발효당 농축을 통한 바이오에탄올 생산 공정의 효율 향상	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NF(나노여과), RO(역삼투), ED(전기투석) 공정 등 압력구배를 이용한 막분리공정을 적용하여 당 (Glucose, Xylose 등)의 농축</li> <li>• 막분리 공정 운전 최적화</li> <li>• 운전인자별 공정 특성평가</li> </ul>
	○ 저해제별 바이오에탄올 생산 공정 영향을 조사하고 막분리공정을 이용한 적절한 저해제의 제거 방법 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 저해제별 공정의 영향 특성 조사</li> <li>• 저해제 분석 방법 확립</li> <li>• 막분리공정 기반 저해제 공정 기술 개발</li> <li>• 공정 적용 및 평가</li> </ul>
	○ 리그로셀룰로스계 바이오에탄올 공정에 있어서 막분리공정을 이용한 농축 및 저해제 제거 공정 적용성 평가	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 공정적용을 통한 공정 개선효과 분석</li> <li>• 통합공정의 공정 특성 평가</li> </ul>

## 2. 연차별 연구개발의 목표 및 내용

연구개발의 목표	연구개발의 내용
리그로셀룰로스계 바이오에탄올 생산공정의 효율 증대를 위한 막분리 공정을 기반으로 한 발효공정 저해제 제거 및 발효당 농축 공정 적용 및 공정 평가	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 막분리 공정을 이용한 발효당 농축을 통한 바이오에탄올 생산 공정의 효율 향상</li> <li>○ 저해제별 바이오에탄올 생산 공정 영향을 조사하고 막분리공정을 이용한 적절한 저해제의 제거 방법 개발</li> <li>○ 리그로셀룰로스계 바이오에탄올 공정에 있어서 막분리공정을 이용한 농축 및 저해제 제거 공정 적용성 평가</li> </ul>

- 막분리 공정을 이용한 발효당 농축을 통한 바이오에탄올 생산 공정의 효율 향상
  - 막분리 공정을 적용하여 발효당의 농축 공정 연구
    - NF(나노여과), RO(역삼투) 등 압력구배를 이용한 막분리공정 적용
    - ED(전기투석) 공정을 적용한 이온성 물질 제거 특성 연구
    - 압력, pH, 농도에 따른 공정 효율 분석 (압력: TMP 10 기압이하, pH: 3~10, 농도: Glucose 50 g/L, Xylose 30 g/L 등)
  - 발효당 이동 기작 연구
    - 전처리 및 당화공정 후 생성된 발효당 (Glucose, Xylose 등) 막투과 특성 연구
    - NF 및 이온교환막에서의 투과속도 측정
    - 이동 기작에 따른 플럭스 조사
  - 공정 운전인자별 공정 특성을 평가함 (pH, 농도 등)
    - 막분리 공정적용시 공정 특성을 평가
    - 운전인자연구: pH, potential, 농도, 화학조성 등
  - 막분리 공정 운전 최적화 연구
    - 막분리 공정에 있어서 운전인자별 공정 특성 조사
    - 최적 운전인자 도출
  - 막분리 공정에 있어서 막오염 현상 연구
    - 막분리 공정에 있어서 플럭스 감소 현상 연구
    - 막세척을 통한 막오염원 제거 및 공정효율 연구
- 막분리공정을 이용한 적절한 저해제의 제거 방법 개발
  - 목질계바이오매스 전처리 바이오에탄올 생산공정에 있어서 저해제 분석
    - 리그노셀룰로스 바이오매스 전처리공정에서 발생하는 저해제 분석
    - 저해제의 물리화학적 특성 조사

- 목질계 바이오매스를 이용하여 전처리후 용액의 저해제 제거 조사
- 저해제의 발효공정의 영향 조사
- 막분리 공정을 활용한 저해제 제거방법 연구
  - 다양한 저해제 (Formic acid, Acetic acid, HMF, Furfural, TPC (Total Phenolic compounds) 분석 방법 연구
  - 압력구배 공정 적용 저해제 제거 효율 조사
  - 전기투석 공정을 결합한 저해제 제거 공정 연구
- 리그로셀룰로오스계 바이오에탄올 공정에 있어서 막분리공정 적용성 평가
  - 막분리공정을 이용한 농축 및 저해제 제거 공정 적용성 평가
    - 압력구배 막분리공정과 전기투석공정을 적용한 저해제 제거 조건 확립
    - 막분리 공정적용을 통한 바이오에탄올 발효 공정 개선효과 분석
  - 다단계 회수 및 재활용을 위한 공정 설계 및 타당성 조사
    - 막분리공정 기반의 통합공정의 공정 특성 평가
    - 회수 및 재활용을 통한 공정효율 향상 연구
    - 개념설계 및 실험을 통한 공정설계의 타당성 조사

<연구개발 세부추진일정>

일련 번호	세부 개발내용	세부 추진 일정 (12개월)												비 고
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	추진계획 수립													
2	문헌조사 및 자료수집													
3	저해제 공정 인자 영향 평가													
4	저해제 제거 공정 및 최적화													
5	당농도 농축 공정 기초연구													
6	당농도 농축 공정 공정 적용													
7	통합공정 적용 평가													
8	공정개선효과 분석													
9	결과 및 자료정리													
10	보고서 작성													

## 제 2 절 연구개발 추진전략

### 1. 연구의 추진 전략 · 방법

- 바이오에탄올 공정 저해물질 제거 및 당농축을 통한 공정 효율개선을 위한 기초연구를 수행함
  - 바이오에탄올 생산공정 중 전처리, 당화, 발효 공정 등에서 다양한 공정 저해물질이 생성됨

- 전남대에서 확보할 수 있는 바이오매스의 전처리액의 저해물질 제거를 위하여 막분리공정을 적용하고자 함
  - 본 연구에서는 막분리 공정을 기반으로 제해물질의 제거효율 향상을 높이고자 함
  - 아울러 당농도는 바이오에탄올 생성에 중요한 인자이므로 당 농축이 필요함. 본 연구에서는 발효 농도 향상을 위하여 RO, NF, ED 등 다양한 막분리 공정기술을 기반으로 한 공정을 수행하고자 함
  - 바이오매스 전처리액의 경우 실제 확보할 수 있는 양이 한정되어 있어 바이오매스 전처리액과 유사한 합성용액을 조제하여 공정인자별 효율을 조사하고 바이오매스 전처리액 적용을 위한 기초연구를 수행함
  - 이를 통해 저해물질 제거 및 당 농도 농축 공정의 적용을 통해 공정 효율성을 높이고자 함
- 전남대 타 연구팀과 연계 리그노셀룰로오스계 바이오에탄올 공정 적용 및 공정 평가 수행
- 중점연구소(바이오매스를 이용한 바이오연료 및 바이오소재 개발)에서 리그노셀룰로오스계 바이오에탄올 생산공정 연구를 수행중. 중점연구소의 전처리, 당화, 발효 공정에 관한 기반연구 결과를 활용함
  - 전남대 타 연구팀과 연계하여 목질계 바이오매스를 이용하여 전처리후 용액을 확보하여 저해제 제거 및 당 농축관련 연구를 수행함
  - 타 연구팀과 연계하여 막분리 공정을 적용하여 처리된 전처리액의 발효공정 적용을 통해 바이오에탄올 공정 효율 향상을 통해 공정평가를 수행하고자 함
  - 확보가능한 바이오매스 전처리액의 저해제 제거 및 당 농축 관련 연구를 수행하고자 함

## 2. 연구개발 추진

### 1) 기술정보수집

- 바이오에탄올 공정 관련 최근 연구동향 관련 meeting, workshop 및 conference 참석
- 기술개발 동향 분석, 관련 연구결과 발표 및 전문가와 교류 확대
  - 본 대학 중점연구소 (바이오에너지)의 연구진과 교류확대를 통한 연구결과의 연계방안 모색
  - 본 대학 응용화학공학부의 관련 연구진과의 연계 방안 강구
  - 광주과학기술원과의 연구협력을 통해 특성분석 방법 연구
- 관련 기관의 방문

- 기술동향 및 발표 자료를 근거로 web site 또는 해당기관을 방문하여 기술정보 자료 수집
- 국내 관련기술 및 응용관련 연구기관과 기술교류 확대 및 수집 정보 자료의 공유
- 이온교환막 개질 방법을 위한 관련 기술 보유 업체와의 연계를 통한 실용화 및 상용화 가능성 제고

## 2) 전문가 확보 및 다른 기관과의 협조방안

- 국내 관련 연구기관 (광주과학기술원 환경공학과, 한국화학연구원), 중국의 막분리 관련 연구 그룹(Prof. Xu)과 기술교류 추진
- 국내외 다양하게 수행한 국내·외 연구기관의 연구자들과의 교신 및 국내·외 학회 참여를 통하여 상호간의 공동연구 및 기술협력 강화함
- 연구내용에 대한 전문가들의 다양한 의견 및 자문 수행

## 제 2 절 연구개발 수행 및 결과

### 1. 막분리 공정 적용 농축 공정

#### 가. 나노여과 (Nanofiltration)

본 연구에서는 Glucose를 비롯한 발효당의 농축을 위하여 NF (Nanofiltration), RO (Reverse Osmosis)를 사용하였다. 나노여과(nanofiltration)는 역삼투와 한외여과의 처리 범위의 중간 범위인 분자량 수백에서 수천의 용질을 분리하는 과정이다. 나노여과는 역삼투의 변형으로 거의 모든 용질을 배제하는 역삼투막과는 달리 1가 이온에 대한 배제율이 20%~70%정도로 염의 일부는 통과 시키고 일부만을 배제하며 유기물에 대한 분획 분자량이 200~500이다. 따라서 나노여과막은 분자량이 10,000이상인 유기물을 배제하는 일반적인 한외 여과막과도 구별된다.



구분	용해 성분			현탁 입자			
	이온	분자	고분자	미립자	조립자		
입경	0.001 μm	0.01 μm	0.1 μm	1 μm	10 μm	100 μm	1000 μm
제거 대상 물질	이온(Ionic) 용해염류(Salt)	바이러스(Viruses)	대장균(Coli) 세균(Bacteria)	조류(Algae), 원생동물	점토(Clay)	실트(Silt)	모래입자(Sand)
정수처방법	재래식처리+고도처리			침전 여과			
분리막 종류	역삼투막(RO)			나노여과막(NF)	한외여과막(UF)	정밀여과막(MF)	Roplant

<그림 3-1> Classification of membrane processes

나노여과는 역삼투와는 달리 5기압 정도의 낮은 압력하에서도 작동될 수 있으며 같은 온도와 압력에서 플럭스가 역삼투에 비해 월등히 높으므로 장치비와 에너지 비용이 크게 절감된다. 나노여과는 원래 저분자량의 유기물들과 염의 분리를 위해 개발되었으나 연화 공정과 같이 이온 혼합물들의 선택적 분리 공정으로서도 점차 각광 받고 있다.

역삼투여과와 나노여과에서는 용매인 물이 유효 압력차에 비례하여 투과되므로 물의 투과 유속  $J_w$ 는 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$J_w = A \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (1)$$

여기에서  $J_w$ 는 물의 투과 유속,  $A$ 는 물질 전달계수,  $\Delta P$ 는 막간 압력차,  $\Delta \pi$ 는 막간 삼투압차를 의미한다. 한편 물과 독립적으로 막을 통과하는 이온들의 투과 유속  $J_s$ 는 염 전달계수  $B$ 와 막 양쪽의 염 농도차  $\Delta C$ 의 곱으로 정의 된다.

$$J_s = B \cdot \Delta C \quad (2)$$

이와 같이 물과 이온의 투과 추진력이 서로 다르기 때문에 운전시 작동 압력을 높여 물의 투과 유속을 높이면 이온 배제율도 높아지게 된다.

본 연구에 사용된 NF 실험장치는 실험실에서 제작했으며 MWCO 200인 NF막을 사용하였다. 발효액과 유사한 조건에서 실험을 진행하기 위하여 Glucose 800 g,  $MgSO_4$  449.7 g (0.005 M),  $KH_2PO_4$  4136.1 g (0.025 M), Acetic acid 384 ml로 40 L의 용액을 조제하였다. 실험결과를 정리하면 다음과 같다. 표에서 보는 바와 같이 Glucose retention 96.2%, acetic acid 1.7%로 대부분의 당이 농축되었음을 알 수 있었다. 당에 대한 발효저해제의 separation factor는 26%로 계산되었다.

TMP(transmembrane pressure)가 증가함에 따라 투과도(permeability)는 급격하게 감소하는 막오염현상을 나타내었다. 본 실험에서는 막오염 현상에 따른 투과속도의 감소를 최소화하기 위하여 화학적 막세척을 주기적으로 시행하였다. 화학적 막세척은 distilled water 20분, NaOH 0.4wt% 20분, distilled water 20분 순으로 진행하였고, 막세척후 투과

속도의 감소가 변하지 않아 가역적 오염현상에 의한 막오염현상으로 사료된다.

<표 3-1> Properties of NF membrane (KMS SR-2)

Model	KMS TFC-SR2 2540
Membrane Chemistry	TFC polyamide
Observed molecular weight cut-off	200 Daltons
Construction	Spiral wound
Diameter	2.5"
Length	40"
Flow rate	4.0 m3/d
Chloride rejection <sup>(1)</sup>	10-30%
MgSO4 rejection <sup>(2)</sup>	95%
Membrane area	2.5 m2

(1) Test Conditions: 5,000 mg/l MgSO<sub>4</sub> in deionized water, at 95 psi (655 kPa) applied pressure, 15% recovery, 77°F (25°C) and pH 7.5.

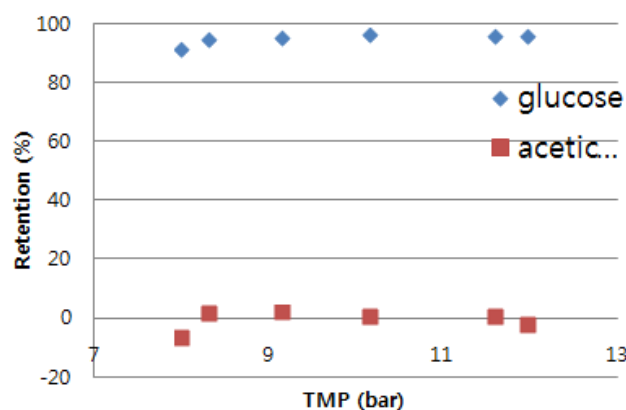
(2) Test Conditions: 2,000 mg/l NaCl solution at 55 psi (380 kPa) applied pressure, 15% recovery (20% recovery for Magnum® elements), 77°F (25°C) and pH 7.5.

<표 3-2> Experiments for NF performance in a synthetic solution

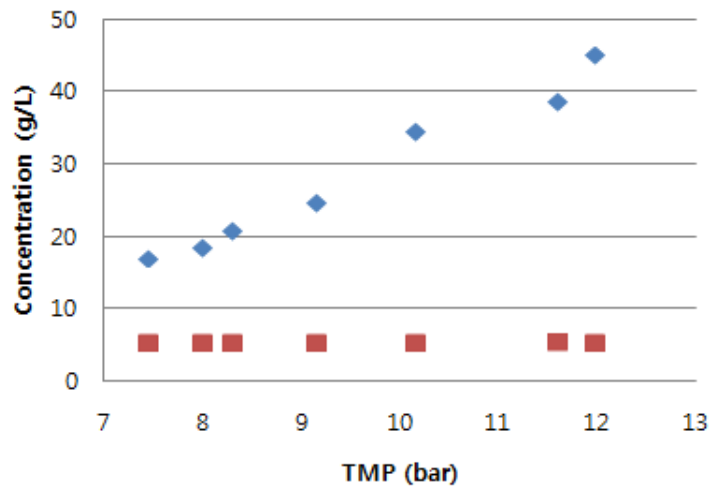
Time (min)	Flow Rate (LPM)		Pressure (bar)		TMP (bar)	Permeability (L/h/m2/bar)
	Product	Conc	Mem Out	Mem In		
초기	1	12.9	6.7	8.2	7.45	
0	1	12.9	7.2	8.8	8	2.8846
5	1	12.8	7.3	9.3	8.3	2.7804
10	1	12.6	8.3	10	9.15	2.5221
15	1	12.3	9.4	10.9	10.15	2.2736
20	1	10	11.1	12.1	11.6	1.9894
23.45			14.5	14.7	11.968072	0.0000

<표 3-3> Experiments for NF performance in a synthetic solution

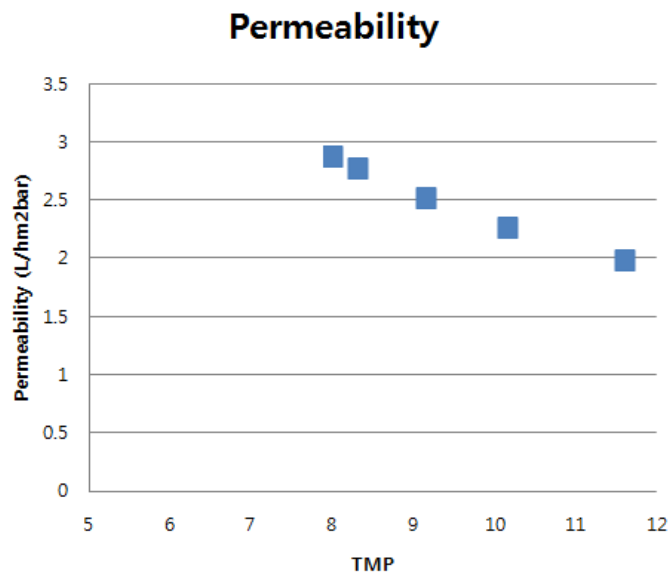
Classification		Value
VCR (Volume concentration ratio)		3.05
Retention(%)	Glucose	96.2
	Acetic acid	1.7
Separation factor (%) (inhibitor/sugar)		25.99



<그림 3-2> Retention with TMP in NF experiments.



<그림 3-3> Concentration in permeate with TMP in NF experiments



<그림 3-4> Permeability change with TMP in NF experiments

#### 나. 역삼투 (Reverse Osmosis)

역삼투는 삼투현상을 역으로 이용하여 고농도의 용액에 압력을 가하면 순수한 물분자만 반투막을 통과하여 순수가 생성되는 원리를 이용한 장치이다. 역삼투현상을 이용하여 물질을 분리하는 역삼투 공정은 막의 물리화학적 특성, 분리대상물질의 물리화학적 특성, 그리고 압력차를 추진력으로 하는 세 가지 요소의 조합에 의해 행해진다.

역삼투장치는 상온과 단계의 변화 없이 실행하기 때문에 매우 작은 에너지가 소비되고 작동기술이 간단하다(압력 공급에 의한 역삼투 모듈에 펌프하고 이끄는 것만으로 실

행됨). 또, 다른 통상적인 설비보다 작은 면적을 차지하고 정화와 농도 둘 다 하나의 공정으로 이루어져서 넓은 범위의 분야에 적용할 수 있다.

본 연구에서는 역삼투를 이용한 발효당 농축을 위한 기초 연구를 수행하였다. 역삼투를 이용하여 glucose 농축 실험을 수행하여 30분 내에 2.62%까지 농축을 실행하였다. 실험 완료 후 feed는 940ml, products는 3094ml이었다. 실험조건은 압력 160 psi, 유속 0.4 L/min을 유지하여 실험을 진행하였다.

NF 실험과 마찬가지로 RO 실험에서도 막오염현상에 대한 연구를 수행했다. 즉, TMP가 증가함에 따라 RO막의 투과도(permeability)는 급격하게 감소하는 막오염현상을 나타내었다. 막오염을 제거하기 위하여 distilled water 20분, NaOH 0.4wt% 20분, distilled water 20분 순으로 화학적 막세척을 진행하였다. 막세척 후 투과속도의 감소가 변하지 않아 가역적 오염현상에 의한 막오염으로 투과속도가 감소한 것으로 생각된다.

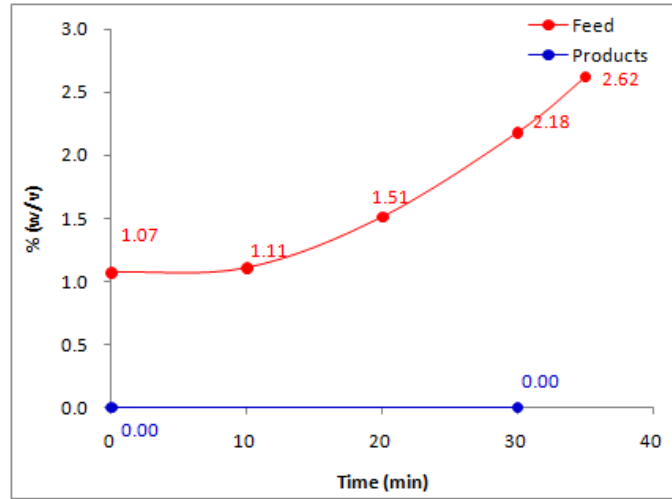
<표 3-4> Specification of RO membrane

Model	RE 2521-TE
Permeate flow rate	1.1 m <sup>3</sup> /d
Salt rejection	99.5
Effective area	1.1 m <sup>2</sup>
Diameter	2.5"
Length	21"

Experimental condition: NaCl 2,000 mg/L, pressure 150 psig, temperature 25 oC, pH 6.5~7.0, recovery 8%. Data were obtained after 30 min.

<표 3-5> RO experiments for glucose concentration

Duration time (min)			sampling (ml)	remark
	pressure	flow meter		
Initial	-	-	-	DW
0	160 (psi)	0.4 (L/min)	1ml	glucose
10	160 (psi)	0.4 (L/min)	1ml	glucose
20	160 (psi)	0.4 (L/min)	1ml	glucose
30	160 (psi)	0.3 (L/min)	1ml	glucose
Final	-	-	-	DW

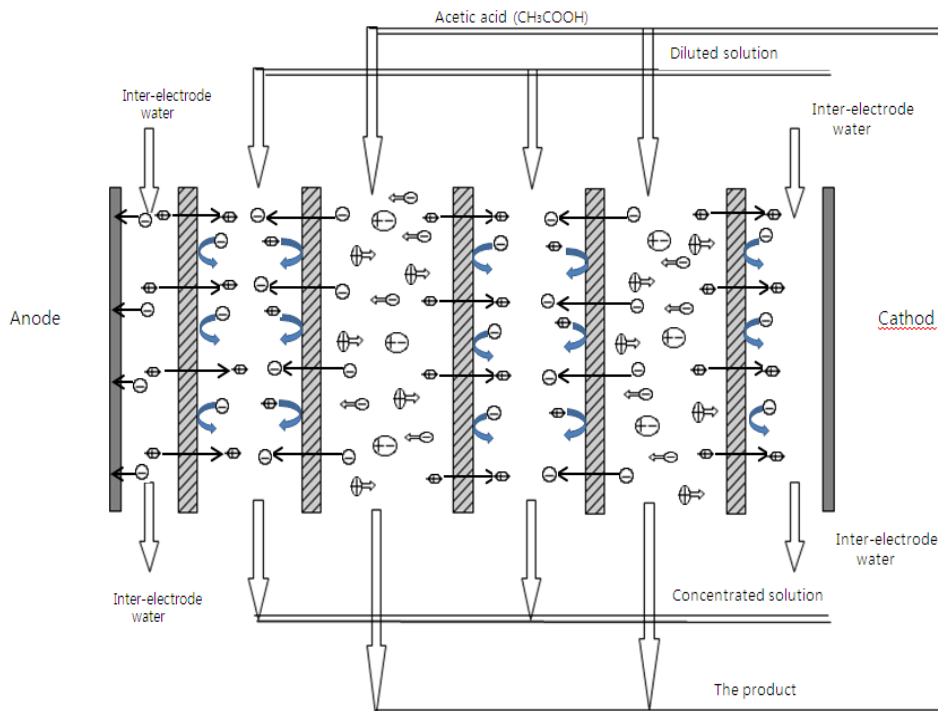


<그림 3-5> Concentration in permeate in RO experiments

## 2. 발효저해제 제거 공정

### 가. 실험방법

전기투석에서 사용된 양이온교환막 (NEOSEPTA® CMX)과 음이온교환막 (NEOSEPTA® AMX ; Astom Corp., Tokyo, Japan)은 CJ-S3 전기투석조에서 10개의 셀로 조립되었으며, 이것의 유효면적은 550 cm<sup>2</sup>이다 (Changjo Techno, Seoul, Korea).



<그림 3-6> Schematic diagram of electro dialysis.



<그림 3-7> Electrodialysis experimental setup

<표 3-6> Characterization of ion exchange membranes

Specification	AMX	CMX
Electrical resistance (Ohm cm <sup>2</sup> )	2.2	3.2
Water content(g H <sub>2</sub> O dried membrane)	0.32	0.24
Exchange capacity (meq/g dried membrane)	2.3	1.6
Transport number of counter-ion	0.96	0.95

실험에 사용한 세 가지 용액은 희석액(diluate), 농축액(concentrate), 전극액(electrode rinse solution)이며 제조방법은 표에 제시하였다. 희석액 합성 물질 자일로스는 리그노셀룰로오스 가수분해산물이며 아세트산은 발효저해제이다. 이들은 합성용액에서의 아세트산의 제거율을 관찰하기 위해 사용하였다. 옥살산은 바이오매스의 전처리 후 상태와 유사한 조건을 조성하기 위한 용도와 합성용액의 전기전도도를 높여주는 용도로 사용되었다. 세 용액을 유속 1.56 L/min로 5분동안 순환시킨 후 실험을 진행하였다. 실험은 전압과 pH에 따른 저해물질의 제거율을 분석하기 위하여 각각의 값에 변화를 주어 전기투석을 실행하였다.

실험 I 은 전기투석에 미치는 전압의 영향을 알아보기 위하여 전압값을 3 V, 5 V, 7 V, 10 V, 12 V로 변화를 주어 진행하였다. 실험이 진행되는 동안 pH의 값은 1~2 로 유지하였다.

실험 II 는 전기투석에 미치는 pH의 영향을 알아보기 위하여 진행하였다. 실험 I 을 통해 얻게 된 최적의 전압값인 10 V를 일정하게 유지시킨 상태에서 pH값의 변화를 주었다. pH 변화 구간을 설정 할 때에 아세트산의 pKa=4.75, oxalic acid의 pKa<sub>1</sub>=1.27, pKa<sub>2</sub>=4.28 를 이용하였다. 희석액의 pH는 5 N NaOH를 이용하여 조절하였다. 실험 조건을 Table 3 에 제시하였다.

<표 3-7> Preparation of solutions

	Concentrate	Diluate	Electrode rinse solution
Volume	500ml	500ml	500ml
Xylose(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> )	-	10g/L	-
acetic acid(CH <sub>3</sub> COOH)	-	5g/L	-
oxalic acid dihydrate (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	-	21g/L	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	15g (3%)

<표 3-8> Experimental conditions for electrodialysis

	Experiment I	Experiment II
potential	3 V, 5 V, 7 V, 10 V, 12 V	10 V
pH <sub>ave</sub> (pH change)	1.4 (1.1-2.8)	1.4(1.1-2.8), 3.4(3.0), 4.5(3.7-4.2), 5.8(5.0-5.5), 6.7(5.5-6.0)

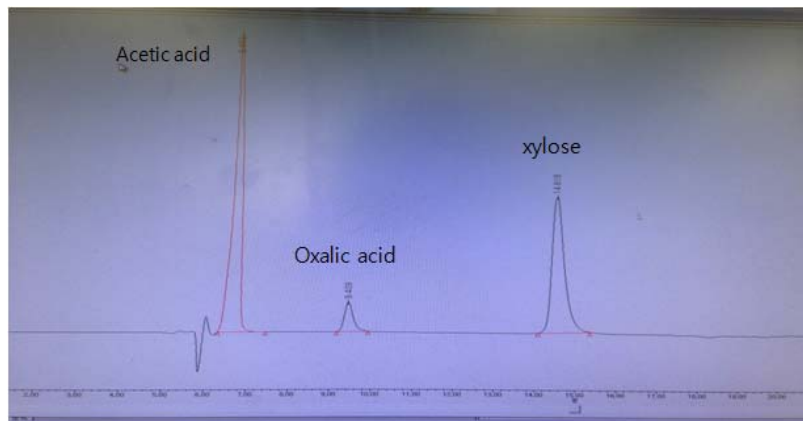
실험 I 을 진행하는 동안, 용질의 투과속도에 영향을 미치는 막오염 현상을 분석하기 위하여 8번에 걸쳐 탈염실험을 하였다. 농축액은 NaCl 0.05 M 용액, 희석액은 NaCl 0.1 M 용액, 전극액은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3% 용액을 각각 500 ml씩 제조하여 사용하였고 전압은 7 V로 유지하였다.

전기투석 공정에서도 다른 막분리 공정과 마찬가지로 막오염에 의한 막성능 저하가 발생한다. 이를 최소화하기 위하여 실험을 마친 후 주기적으로 화학적 세척을 이용한 막세척을 세 단계로 진행하였다. 먼저 1단계로 증류수를 농축조(concentration solution bottle), 희석조(diluate solution bottle), 전극조(electrode rinse solution bottle)에 800 ml씩 넣어 circulation 20 min 하였다. 2단계는 NaOH 0.4 g/2 L 용액을 제조 하여 농축조, 희석조에 800 ml씩 담고 전극조에는 증류수 800 ml을 넣은 후 20 min circulation을 하였다. 마지막 3단계에서는 1단계와 같은 방법으로 circulation 10 min씩 세 번 진행하였다.

ED를 이용하여 자일로스, 아세트산, 옥살산의 농도는 HPLC(Waters e2695, USA)를 이용하여 분석하였다. Aminex 87H column(300 × 7.8 mm, BIO-RAD)을 사용하였으며, 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이동상으로 사용하였다. 유속은 0.3 ml/min으로 공급하여 옥살산은 6.64 min, 아세트산은 14.012 min, 자일로스는 9.383 min에 발견된 값을 굴절검출기( Waters 2414, USA)를 이용하여 40℃에서 정량하였다. pH와 conductivity은 pH와 conductivity meters(Eutech Instruments, Vernon Hills, IL, USA)을 이용하여 측정하였다.



<그림 3-8> HPLC for analysis of sugars and ethanol



<그림 3-9> HPLC chromatogram of sugars

#### 나. 전기투석을 이용한 발효저해제 제거

##### (1) 전기투석 공정에 미치는 전압의 영향

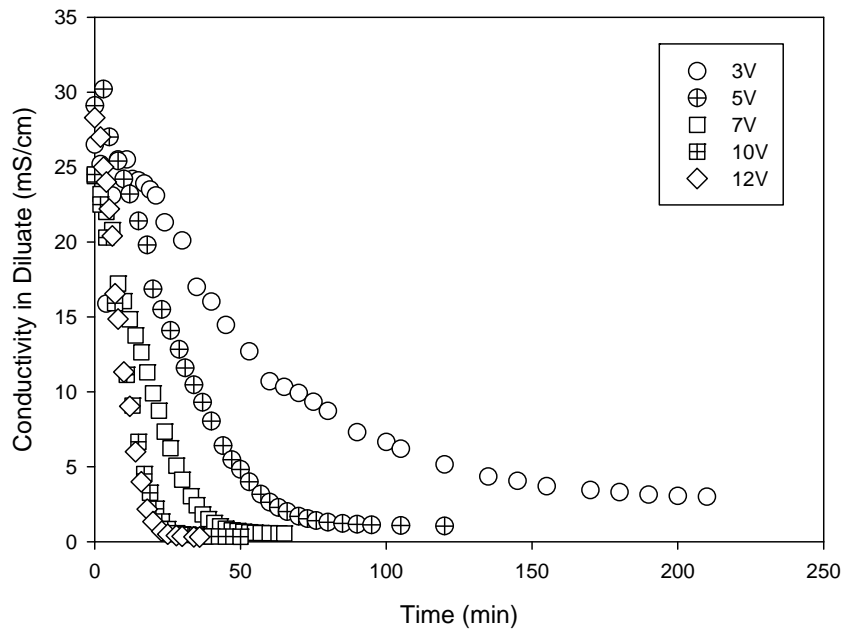
시간에 따른 아세트산의 제거율을 전압 별로 나타낸 그래프를 보면 대체적으로 높은 전압일수록 아세트산의 제거속도가 빠른 것을 확인할 수 있다. 낮은 전압 3 V, 5 V, 7 V 와 높은 전압 10 V, 12 V를 나누어 비교하였을 때 높은 전압에서는 60분 안에 약 23%의 아세트산 제거율이 나타났다. 낮은 전압에서는 60분 이내까지는 비슷한 제거율을 보였고, 시간이 지날수록 제거 속도에서 차이가 있었다.

시간에 따른 옥살산의 회수율을 전압 별로 나타낸 그래프에서는 7 V이상의 전압에서 60분 안에 100% 회수율을 확인 할 수 있다. 낮은 전압 3 V, 5 V, 7 V와 높은 전압 10V, 12V를 나누어 비교하였을 때 높은 전압에서는 60분 이내에 100%의 옥살산 회수율을 얻었다. 낮은 전압에서는 비교적 전압이 높을수록 제거속도가 빠름을 확인할 수 있었다.

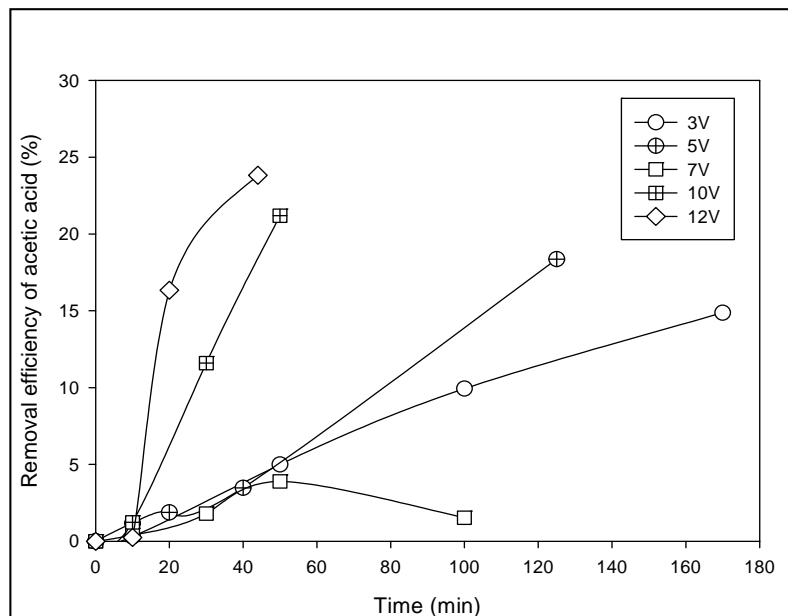
전압 10V에서 아세트산의 농도의 변화를 그림에서 확인할 수 있다. 희석액에 들어있던



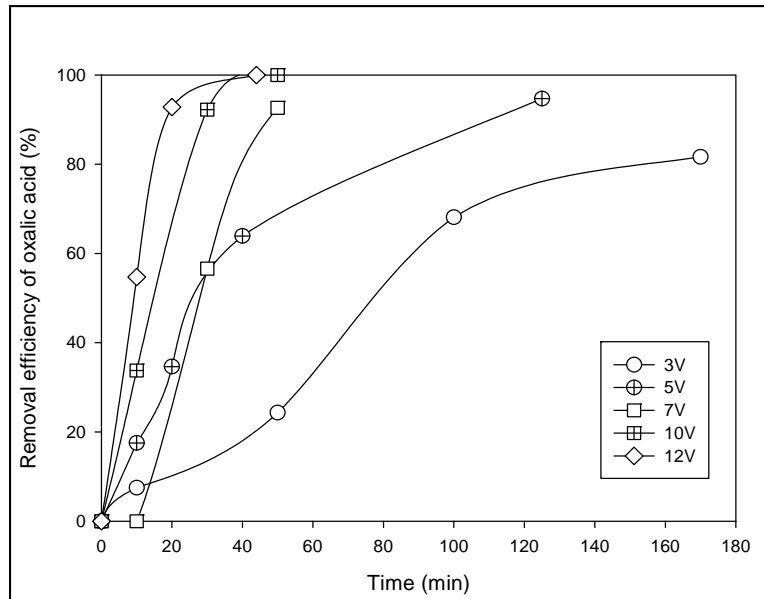
아세트산의 양이 줄어들고, 농축액에 들어있던 아세트산의 양은 증가하는 것으로 보아 아세트산의 제거가 이루어지고 있음을 알 수 있다. 전압 10 V에서 옥살산의 농도의 변화를 나타낸 그림에서는 희석액에 들어있던 옥살산의 양이 30분 안에 거의 줄어들고, 농축액에는 증가하는 것으로 보아 옥살산의 회수가 이루어지고 있음을 알 수 있다.



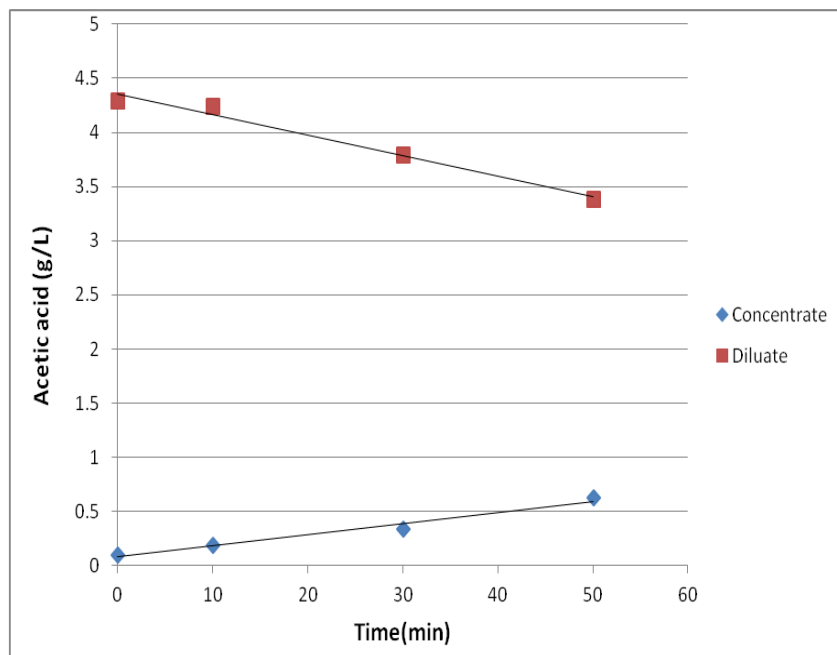
<그림 3-10> Conductivity change in synthetic solution with different electrical potentials



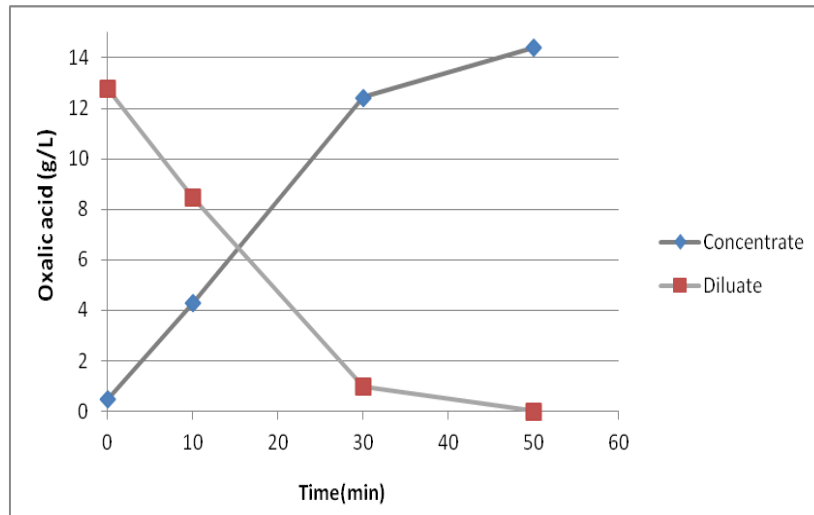
<그림 3-11> Influence of electrical potentials on the removal efficiency of acetic acid change in the electrodynamic experiments of the synthetic solution.



<그림 3-12> Influence of electrical potentials on the removal efficiency of oxalic acid change in the electrodynamic experiments of the synthetic solution.



<그림 3-13> Electotransport of acetic acid in the electrodynamic experiment of the synthetic solution at potential 10 V and pH 1~2.



<그림 3-14> Electotransport of oxalic acid in the electro-dialytic experiment of the synthetic solution at potential 10 V and pH 1~2.

아세트산의 전기투석 공정에 미치는 전압의 영향을 다음 표에 나타내었다. 전류효율과 아세트산의 이동 속도, 전력소비량을 확인 할 수 있다. 전압이 증가할수록, 전류 또한 증가하여 결과적으로 전류효율이 커지게 된다. 이때 전류가 많이 흐를수록 이동속도가 증가하여 이동되는 양이 커진다. 또한 전압이 증가할수록 전력소비량도 증가한다. 낮은 전압 3 V, 5 V, 7 V와 높은 전압 10 V, 12 V으로 나누어 비교하였을 때 높은 전압에서는 낮은 전압에 비해 약 10배 높은 전류효율과 이동속도를 나타내었고, 전력소비량은 약 2배정도 높게 나타났다.

<표 3-9> Influence of electrical potential on the acetic acid transport in the synthetic solutions

Electrical potential*	Elapsed time (min)	Transport of acetic acid (mol/h)	Power consumption (wh/mol acetic acid)	Loss of Glucose (%)
3 V	240	0.42(±0.02)	59.4(±8.9)	6.1(±0.4)
5 V	120	0.47(±0.45)	218.6(±3.7)	4.8(±0.9)
7 V	90	0.81(±0.03)	246.5(±6.4)	3.4(±0.7)
10 V	60	1.86(±0.06)	239.8(±8.4)	3.2(±0.3)
12 V	60	2.36(±0.15)	230.2(±6.4)	3.1(±0.3)

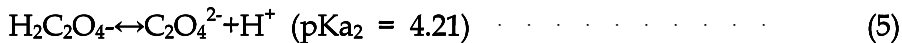
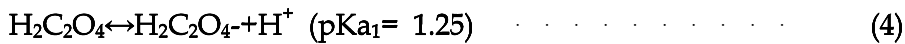
\* ED experiments of the synthetic solution were carried out at the  $pH_{ave}$  of 3.1.

## (2) 전기투석 공정에 미치는 pH의 영향

시간에 따른 아세트산의 제거율을 pH별로 나타낸 그래프를 보면, pH 3.7 이상의 구간에서는 80분 안에 아세트산이 거의 제거되는 것을 확인 할 수 있다 (Fig. 6). 낮은 pH구간 pH 1.1~2.8, pH 3.0과 높은 pH구간 pH 3.7~4.2, pH 5.0~5.5, pH5.5~6.0을 나누어 비교하였을 때 높은 pH구간에서는 최소 70분 이후로 100%의 아세트산 제거율을 나타내었

다. 낮은 pH 구간에서는 약 30%의 아세트산 제거율을 확인하였다.

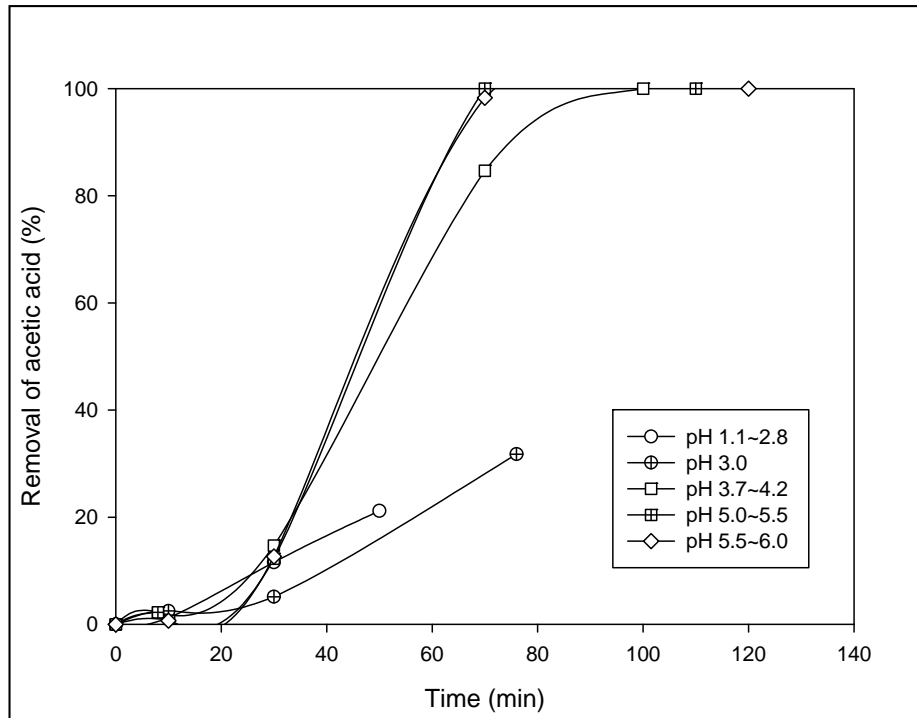
시간에 따른 옥살산의 회수율을 pH 구간별로 나타낸 그래프에서는 pH 전구간에서 100%의 회수율을 확인 할 수 있다 (Fig. 7). 이 때 아세트산의 제거율과 달리 옥살산의 회수율이 100%를 나타내는 이유는 아세트산과 옥살산의 pKa값과 관련이 있음을 확인하였다. 아세트산의 pKa값은 4.8이고 옥살산의 pKa<sub>1</sub>은 1.25, pKa<sub>2</sub>는 4.21이다 (Table 6). 아세트산과 옥살산의 이온화과정을 식으로 나타낸 것은 다음과 같다.



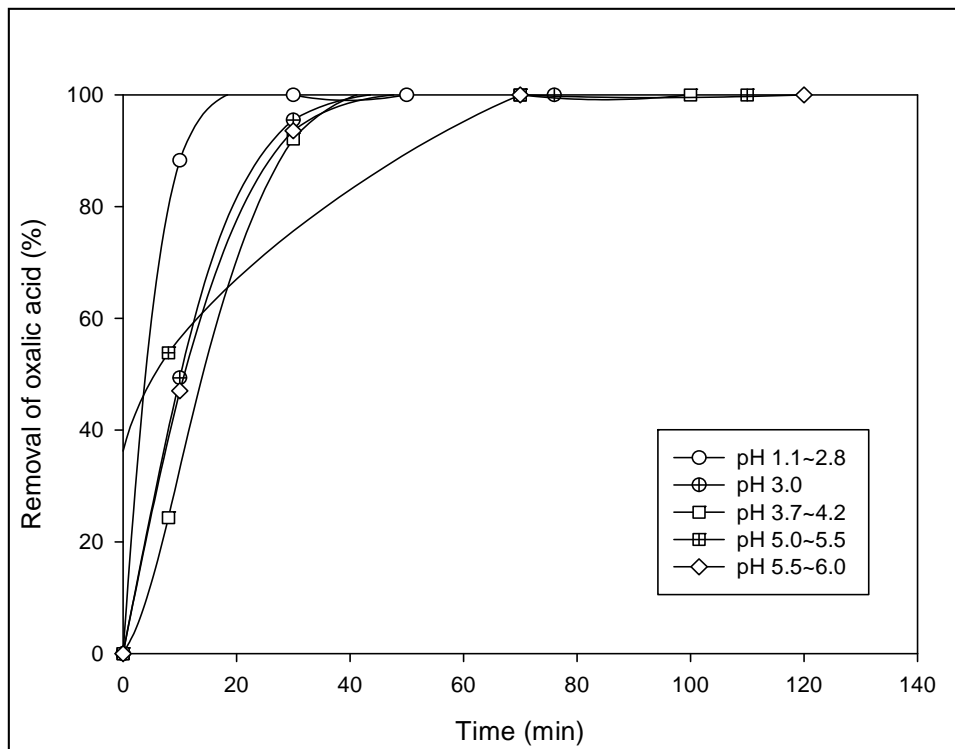
아세트산의 pH에 따른 이온화 정도를 계산한 것을 표에 나타내었다. 아세트산의 pH에 따른 이온화 정도를 나타낸 그래프에서 보여 주고 있는 바와 같이 아세트산의 pKa값인 4.8 과옥살산의 pKa<sub>2</sub> 값인 4.21 보다 알칼리성일 경우에는 이온화정도가 증가한다. 따라서 이동하는 이온의 양이 많아지고 속도가 증가하여 옥살산의 경우 아세트산보다 더 많은 이온이 이동하여 높은 회수율을 얻을 수 있다. 전기투석은 이온화 된 상태로서만 이동이 가능하기 때문에 아세트산과 옥살산의 이온화 정도가 중요하게 작용하여 차이를 나타냄을 확인할 수 있다.

<표 3-10> Physical properties of carboxylic acids

Acid		Molecular structure	Molecular weight	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>
Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} \\   & // \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C} \\   &   \\ \text{H} & \text{O}-\text{H} \end{array}$	60.03	4.8	
Oxalic acid	(COOH) <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} & \text{O} \\ &    \\ \text{HO}-\text{C} & - & \text{C}-\text{OH} \\    & \\ \text{O} & \end{array}$	90.04	1.25	4.21



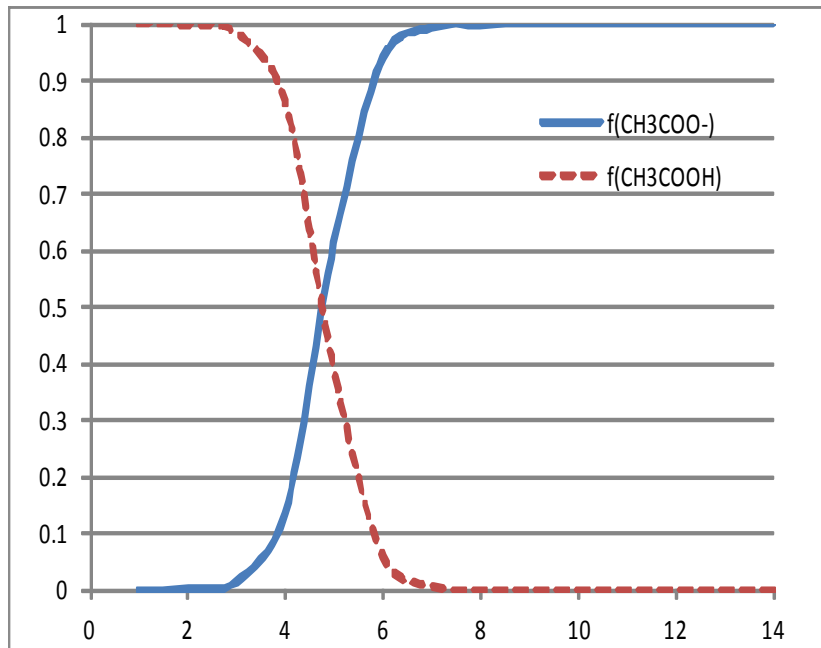
<그림 3-15> Influence of the solution pH on acetic acid transport in the electrodynamic experiments of the synthetic solution (potential: 10 V).



<그림 3-16> Influence of the solution pH on oxalic acid transport in the electrodynamic experiments of the synthetic solution (potential: 10 V).

<표 3-11> Calculation of the acetic acid fraction with pH

pH	[H <sup>+</sup> ]	f(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> )	f(CH <sub>3</sub> COOH)
1	0.1	0.00015846	0.999841536
2	0.01	0.00158239	0.998417615
3	0.001	0.01560166	0.984398338
4	0.0001	0.13680689	0.863193111
5	0.00001	0.61313682	0.38686318
6	0.000001	0.94064906	0.059350943
7	1E-07	0.99372999	0.006270012
8	1E-08	0.99936944	0.000630559
9	1E-09	0.99993691	6.30918E-05
10	1E-10	0.99999369	6.30953E-06
11	1E-11	0.99999937	6.30957E-07
12	1E-12	0.99999994	6.30957E-08
13	1E-13	0.99999999	6.30957E-09
14	1E-14	1	6.30957E-10

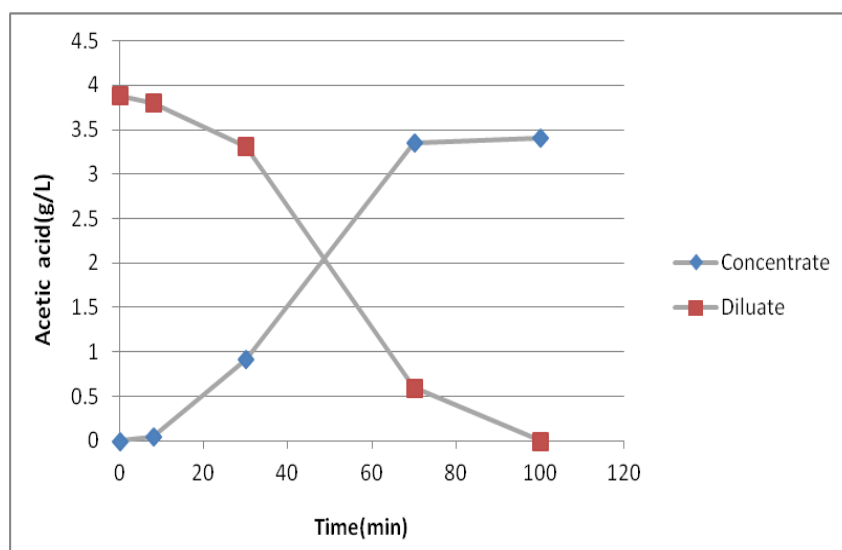


<그림 3-17> Fraction of acetic acid with pH.

전압 10 V, pH 3.7~4.2 구간에서의 아세트산의 농도는 회석액의 아세트산이 100분 안에 모두 줄어들고, 농축액의 아세트산이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 아세트산의 전기투석 공정에 미치는 pH의 영향을 표에 나타내었다. 전류효율과 아세트산의 이동 속도, 전력소비량을 확인 할 수 있다. pH 3.7~4.2 구간에서 전류효율과 아세트산의 이동속도가 가장 높게 나타났고, 전력소비량은 가장 적게 나타났다.

<표 3-12> Influence of the solution pH on electrodynamic performance of the synthetic solutions

	pH	current efficiency of acetic acid(%)	transport of acetic acid in concentrate (g/h)	power consumption (wh/mol acetic acid)
10 V	1.1~2.8	4.81	0.14	558.26
10 V	3.0	10.57	0.22	253.66
10 V	3.7~4.2	40.34	0.346	66.45
10 V	5.0~5.5	14.08	0.292	190.41
10 V	5.5~6.0	13.24	0.27	202.43



<그림 3-18> Electotransport of acetic acid in the electrodynamic experiment of the hydrolysate at potential 10 V, pH 3.7~4.2.

<표 3-13> Influence of the electrical potential on electrodynamic performance of the synthetic solutions

pH <sub>ave</sub> (pH change)*	Transport of acetic acid to concentrate (mol/h)	Power consumption (wh/mol acetic acid)	Loss of glucose (%)
3.1(3.1→3.2)	0.81(±0.03)	246.5(±6.4)	3.4(±0.7)
5.7(6.6→4.9)	1.50(±0.05)	143.4(±5.3)	2.8(±0.3)
6.5(7.4→5.6)	2.16(±0.02)	125.4(±3.8)	3.3(±0.1)
7.5(8.8→6.2)	1.68(±0.07)	143.4(±2.8)	2.7(±0.5)

\*ED experiments of the synthetic solution were carried out at 7 V.

### (3) 전기투석 공정 최적조건 확립

본 연구를 통하여 전기투석 공정에 있어서 pH와 electrical potential에 따른 성능을 조사하였고, 이를 바탕으로 최적공정 조건을 확립하고자 하였다. 실험결과 electrical potential이 증가함에 따라 아세트산의 투과속도가 증가하지만, 소모전력(power consumption)도 증가하는 경향을 보였다. 낮은 electrical potential의 경우는 실험시간이 길어짐에 따라 당 손실(loss of glucose)가 증가하였다. Electrical potential에 따른 영향의 실험결과는 바탕으로 10 V가 최적의 공정조건임을 알 수 있다.

한편, pH에 따른 공정효율에 있어서 전압 10 V, pH 3.7~4.2 구간에서의 아세트산의 농도는 회석액의 아세트산이 100분 안에 모두 줄어들고, 농축액의 아세트산이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 아세트산의 전기투석 공정에 미치는 pH의 영향을 표에 나타내었다. 전류효율과 아세트산의 이동 속도, 전력소비량을 확인 할 수 있다. pH에 따른 공정효율 실험결과에서 pH 3.7~4.2 구간에서 최적조건에서 전류효율과 아세트산의 이동속도가 가장 높게 나타났고, 전력소비량은 가장 적게 나타나 최적의 공정임을 알 수 있다.

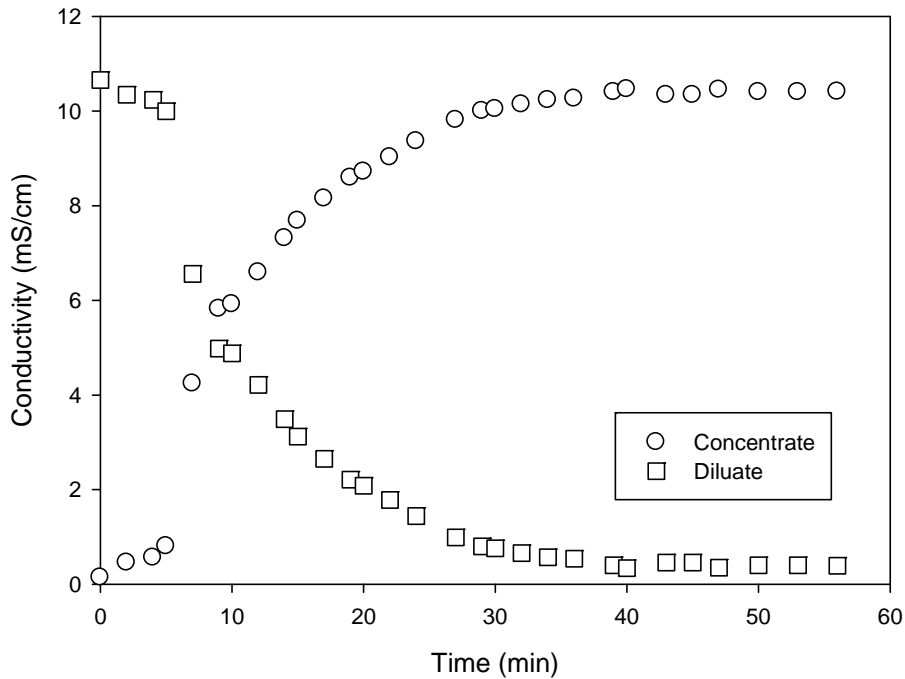
## 다. 바이오에탄올 공정 적용 및 평가

### (1) 리그노셀룰로오스계 바이오매스 에탄올 생산 다단계 공정 적용

본 연구에서는 전남대 이재원 교수 연구팀과 함께 바이오매스의 전처리 공정, 발효저해제 제거, 발효공정을 연계하여 연구를 수행함으로써 바이오에탄올 공정의 적용성을 평가하고자 하였다. 본 연구에 사용된 바이오매스는 버섯배지 (*Sparassis crispa*)로 80% Douglas fir sawdust, 10% wheat powder, 10% corn powder, 16 Brix oligosaccharides로 구성되어 있다. 바이오매스는 J-NCM Wiley mill (Jisco, Seoul, Korea)를 이용하여 40 - 60 mesh로 준비하였고 4°C, 수분 농도 10% 이하로 유지하였다. 전처리는 스텐레스 소형 반응기에서 0.064 g(oxalic acid)/g(dry weight of biomass) 130°C (0-25 min)에서 170°C로 온도를 높였다. 전처리후 처리액(liquid fraction)을 solid fraction으로부터 여과를 통해서 얻었다.

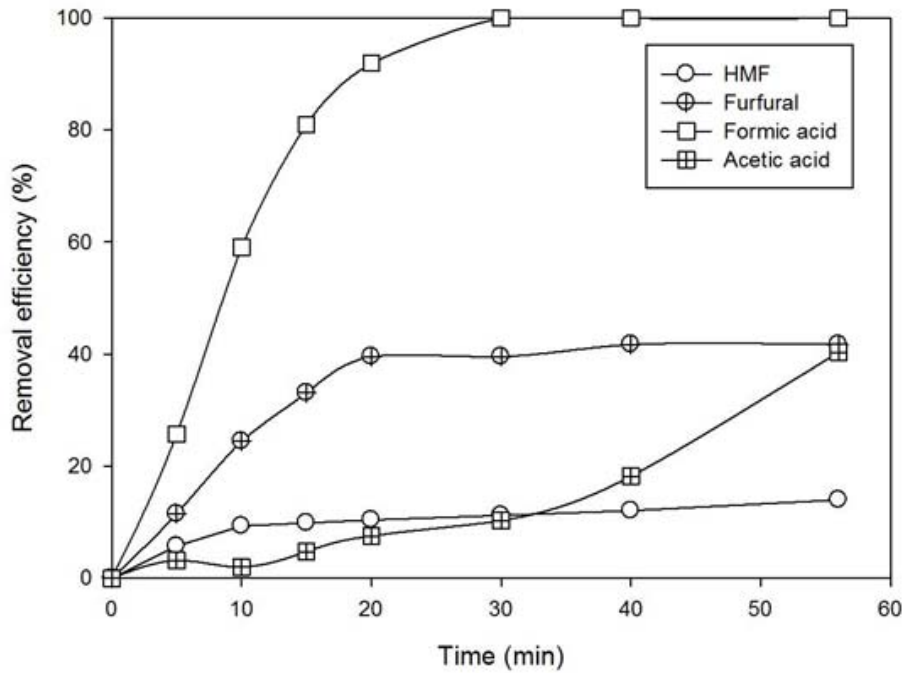
전기투석 공정을 이용한 발효저해제 제거 공정 적용을 통해 바이오에탄올 공정의 적용성을 평가하였다. 다음 그림은 Oxalic acid 전처리액의 전기투석공정의 결과를 보여주고 있다. 시간에 따른 전기전도도의 변화에서 30분 이후 전기전도도가 거의 제거되고 있음을 알 수 있다.





<그림 3-19> Conductivity change of hydrolysate

그림에서는 시간에 따른 발효저해제 (HMF, Furfural, Formic acid, Acetic acid)의 제거 효율을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 Formic acid는 30분 이후 100%의 제거율을 보인 반면, Acetic acid는 40%를 나타내었다. 발효저해제 중 Acetic acid는 낮은 제거율을 보여주고 있는데 이는 pH에 따른 acetic acid의 이온화 경향과 관련이 있다. 즉, 앞서 설명한 바와 같이 pKa=4.8로 Oxalic acid의 처리액의 pH가 1~2임을 감안하면 Acetic acid는 이온을 띠지 않는 상태로 존재함으로써 낮은 제거효율을 보여준 것으로 사료된다. 한편, 이온을 띠지 않는 발효저해제의 제거율은 HMF 10%, Furfural 40%로 비교적 낮은 값을 보여주고 있다.



<그림 3-20> Removal efficiency of fermentation inhibitors from hydrolysate

<표 3-14> Removal of sugars and fermentation inhibitors

	Concentration (g/L)		Removal efficiency (%)	Removal rate (g/h)
	Hydrolysate (initial feed)	ED treated <sup>1)</sup> (diluate at final)		
<b>Sugar</b>				
Glucose	53.95	53.46	0.9	-
Xylose	23.09	22.77	1.4	-
<b>Inhibitor</b>				
HMF <sup>2)</sup>	1.83	1.57	14.0	0.06
Furfural	0.70	0.41	41.7	0.06
Formic acid	1.05	0	100	0.23
Acetic acid	1.27	0.76	40.3	0.11

1) Electrodialytic experiments were carried out at the electrical potential of 10 V.

2) HMF (5-hydroxymethylfurfural)

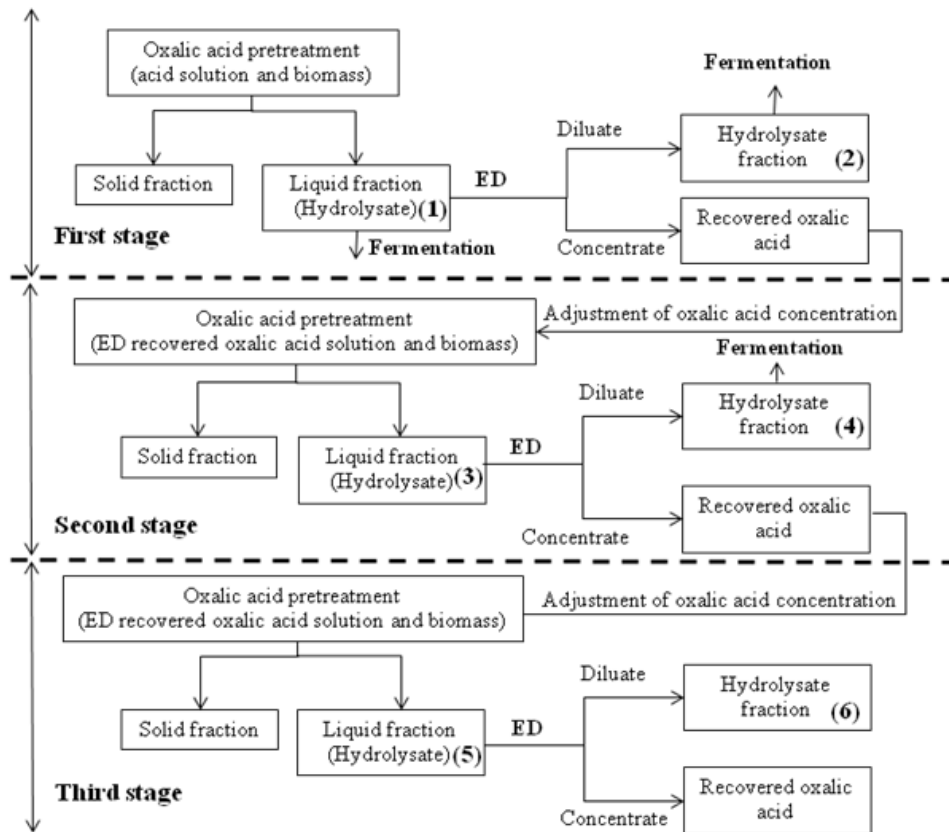
전기투석 공정에 있어서 막오염은 공정의 효율을 감소시킨다. 따라서, 유기물 등 막오염원이 존재하는 경우, 적절한 공정 적용과 막세척 공정이 반드시 필요하다. 본 연구에서는 유기물이 막오염원으로 존재하기 때문에 Water-NaOH로 순차적으로 막세척을 시행하였다. 처리수 전기투석공정 적용전후의 전기투석 공정 효율을 조사하였고, 표에서 보여주고 있다. 표에서 보는 바와 같이 전기투석 공정은 거의 변화가 없는 것으로 보여주고 있

어 공정의 영향이 없는 것을 확인하였다.

<표 3-15> Influence of hydrolysate on the electro dialysis performance

	Before ED treatment of hydrolysate	After ED treatment of hydrolysate
NaCl transport rate (mol/h)	0.078	0.070
Current efficiency of NaCl (%)	94.8	95.0
Power consumption (wh/mol NaCl)	19.8	20.2

본 연구에서는 Oxalic acid의 전처리 방법과 결합한 발효저해제 공정을 적용하여 발효저해제가 바이오에탄올 생산 공정에 미치는 영향을 조사하였다. 그림에서 보여주는 바와 같이 3단계 공정을 통해 전기투석공정을 이용하여 발효저해제를 제거한 후 발효공정을 진행하였다.



<그림 3-21> Multistage process for the inhibitor removal and oxalic acid recovery

## (2) 공정 적용 평가

발효공정은 Yeast cells(*Pichia stipitis* CBS 6054)을 400 ml Erlenmeyer flask에 24시간 동안 배양하였다. 배양액의 성분은 10 g/L yeast extract, 10 g/L peptone, 20 g/L glucose 이다. 배양액은 증류수로 희석(1:1)한 후 calcium hydroxide로 pH 6.0로 조정 한 후 여과하

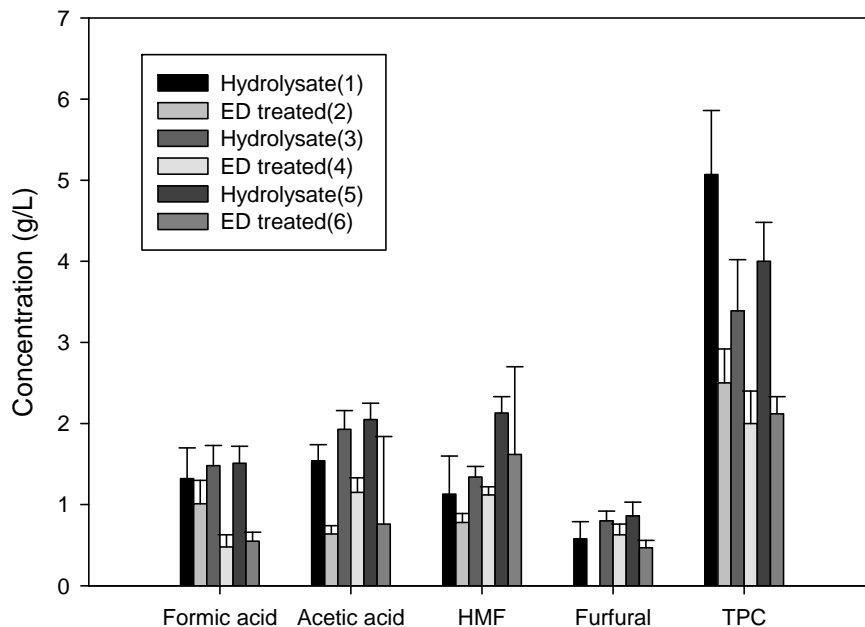
였다. Dry cell (2.0 g/L)를 hydrolysate로 넣은 후 5 g/L yeast, 5 g/L urea, 0.5 g/L  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 1g/L  $KH_2PO_4$ 의 성분으로 발효액을 마련하였다.

각 단계의 발효저해제 농도의 변화에서 Formic acid는 1.5g/L 이하, Acetic acid, HMF 1~2 g/L, Furfural 1 g/L이하, TPC 2~5 g/L로 분석되었다. 그림에서는 Oxalic acid 전처리액의 제거효율을 비교하였다. 각 단계별로 서로 다른 제거효율을 보여주고 있는데, Acetic acid의 제거효율은 40~60%, Formic acid의 제거효율은 20~70%였다.

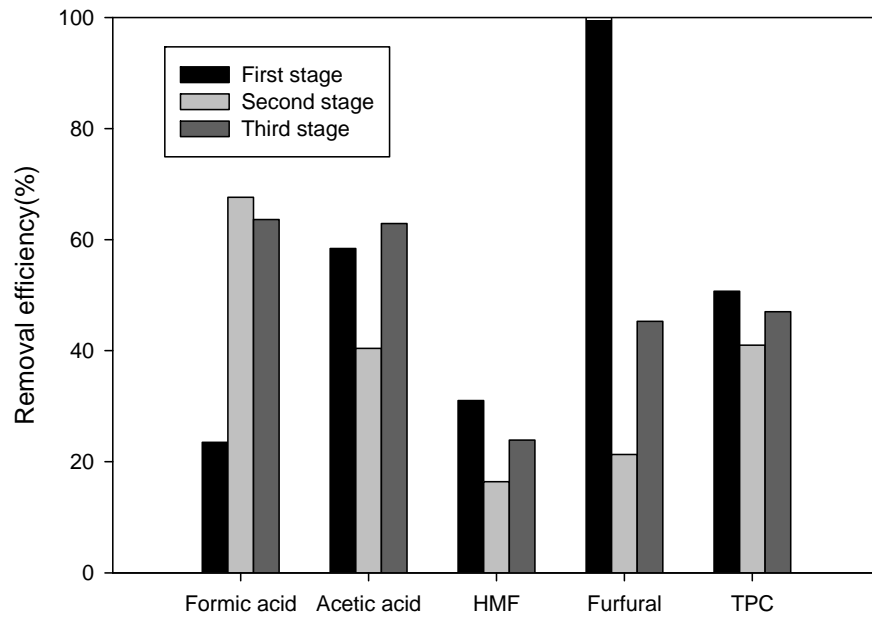
공정적용을 평가하기 위하여 ED 공정 적용을 통해 공정평가를 수행한 결과, 전기투석을 시행하지 않는 발효액의 경우 에탄올 농도는 5.92 g/L, 생산도 0.08 g/L/h, 에탄올 수율은 0.1 g/g이었다. 두 번에 걸친 전기투석 공정을 적용한 결과, 에탄올 농도는 3배이상 증가하였다(19.4 g/L, 17.1 g/L). 생산도는 0.23~0.27 g/L/h로 약 3.5배, 수율은 0.29~0.33 g/g sugar로 3배 이상의 효율향상을 보였다.

<표 3-16> Ethanol fermentation performance of the ED treated hydrolysate

	Fermentation broth	ED treated fermentation broth	
	(untreated) (1)	(2)	(4)
Ethanol production (g/L)	5.92(±0.32)	19.38(±0.68)	17.07(±0.52)
Ethanol productivity (g/L/h)	0.08(±0.1)	0.27(±0.01)	0.23(±0.01)
Ethanol yield (g/g sugar)	0.10(±0.01)	0.33(±0.01)	0.29(±0.01)



<그림 3-22> Removal of inhibitors for the respective stage ((1) and (2) for the first stage, (3) and (4) for the second stage, (5) and (6) for the third stage)



<그림 3-23> Removal efficiency of inhibitors for the respective stage

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### (1) 연구결과의 활용 방안

- 본 연구는 이온교환막을 기반으로 한 저해제 제거 및 관련 연구기술 개발에 관한 것으로 바이오에탄올의 분리공정 기술개발 연구 활용방안은 다음과 같음
  - 바이오에탄올 공정의 효율성 제고
  - 리그노셀룰로오스계 바이오매스를 활용한 통합적 바이오에탄올 생산공정 개발을 위한 기반 연구
  - 막분리공정을 통한 청정기술 시스템 구축
  
- 특허를 통한 연구결과의 활용
  - 기존 특허는 리그노셀룰로오스계 바이오매스를 이용한 바이오에탄올 공정에 있어서 전처리 공정 개발 분야에 치중되어 있으므로, 본 연구과제에서는 전처리공정에서 발생하는 저해제의 특성을 연구하고 저해제 제거 방법을 연구하는 방향으로 연구를 추진할 예정임
  - 막분리공정 등 청정공정을 적용한 공정개발은 친환경 공정으로 타 관련 연구개발 및 산업에 영향을 미치게 됨.
  - 연구성과를 바탕으로 특허 출원을 위한 차별화된 연구전략을 수립하고자 함
  
- 논문을 통한 연구결과의 활용
  - 기존 논문은 주로 바이오에탄올 생산공정에 있어서 전처리 공정 개발 분야에 치중되어 있으므로, 본 연구과제에서는 친환경 청정공정을 기반으로 한 저해제 제거방법 관련 연구를 추진하여 연구성과는 저명 학술지 (Desalination, Journal of Membrane Science, Separation Purification Technology 등), 학회 등에서 발표하고자 함
  - 바이오에탄올 공정에 적용하여 공정 평가를 수행하고, 이를 바탕으로 관련 연구자들과 공동으로 연구성과를 바이오에너지관련 저명 학술지(Bioresour. Technology) 등, 저명 관련 학회에 발표하고자 함

### (2) 기대성과

- 기술적 측면
  - 저해제 제거 공정 적용 개발을 통한 바이오에탄올 공정 효율 증대
  - 공정효율 저해 요인 분석 및 저해제 분석 시스템 구축
  - 공정 효율성 제고를 위한 친환경 청정 공정 적용
- 경제·산업적 측면

- 청정공정 개발로 무방류 시스템 구축
- 청정분리공정 관련 산업의 친환경 기술 보급
- 바이오에탄올 공정의 효율성 제고로 바이오에탄올 생산비 절감
- 기후변화와 바이오에너지 관련 산업에 있어서 공정 효율 및 온실가스 감축 방안

## 제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

### 가. 연구성과 목표

(단위 : 건수)

구분	특허		신품종				유전자원 등록	논문		기타
	출원	등록	품종명 명칭등록	품종생 수입판 매신고	품종보호			SCI	비SCI	
					출원	등록				
계획							1	1	2	
실적	1						1		4	

- 특허출원

- 이재원, 이흥주, 서영준, 바이오매스 전처리에 사용된 유기산 촉매 회수 및 재사용 기술, 출원 10-2013-0031134 (출원일: 2013. 3. 22)

- SCI(E) 논문

- Ly Thi Phi Trinh, Eun Jin Cho, Young Ju Lee, Hyeun-Jong Bae, Hong-Joo Lee, Pervaporative separation of bioethanol produced from the fermentation of wastenewspaper, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1910 - 1915

- 기타(학술대회 발표)

- Hong-Joo Lee, Pervaporative separation process in the bioethanol production from lignocellulosic biomass, 2013 생물공학회 춘계학술대회, 광주, 4.10~12.
- Hong-Joo Lee, Current status and perspectives of pervaporation membrane process for bioethanol separation and purification, 2013 공업화학회 춘계학술대회, 제주, 5.1~3.
- Trinh Thi Phi Ly, Hyeun-Jong Bae, Hong-Joo Lee, Fouling phenomena in an electrodialysis process of an ionic liquid , IEEC 2013, COEX, 6.11~6.13.
- Trinh Thi Phi Ly, Jae-Won Lee, Hong-Joo Lee, Characterization of softwood biomass pretreated by an ionic liquid, 2013 화학공학회, 춘계학술대회, 광주, 4.24~26



- 특허출원: 이재원, 이흥주, 서영준, 바이오매스 전처리에 사용된 유기산 촉매 회수 및 재사용 기술, 출원 10-2013-0031134 (출원일: 2013. 3. 22)



**율민국제특허법률사무소**

서울시 서초구 서초동 1551-5 석천빌딩 4F  
TEL 02-525-5975 FAX 02-525-5976  
E-mail ympat@ympat.com

수 신: 전남대학교 산학협력단  
참 조: 이재원 교수님, 정미진 선생님  
당소담당: 한윤호 변리사 / 이현주 주임 (관리: 김혜련 주임)  
제 목: 국내특허출원 완료보고  
관리번호: PD13-0674

2013.03.25.

1. 귀단의 무궁한 발전을 기원합니다.
2. 의뢰해주신 다음 사건에 대하여 특허출원서를 특허청에 제출하였기에 그 내용을 송부해 드리오니 업무에 참조하시기 바랍니다.

- 다 음 -

- 출 원 일: 2013-03-22
- 출 원 번 호: 10-2013-0031134
- 발 명 의 명 칭: 바이오매스 전처리에 사용된 유기산 촉매 회수 및 재사용 기술
- 신 규 성 의 제: 논문 온라인 공개 (2012-12-17)의 1건
- 출 원 인: 전남대학교 산학협력단
- 발 명 자: 이재원·이흥주·서영준
- 실 사 정 구: 2013-03-22

3. 위 특허출원은 심사청구가 완료되었으며, 출원일로부터 20 - 24 개월이 경과한 시점에 심사결과(특허결정 또는 의견제출통지 중 하나)가 당사무소로 통지될 것으로 예상됩니다.
4. 위 특허출원은 신규성의제일로부터 1 년 내에(2013-12-17) 우선권을 주장하여, 해외출원을 진행하거나 개량 발명의 국내우선권주장출원을 할 수 있습니다. 본 건에 대한 해외출원이나 국내우선권주장출원을 원하시면 약 3 개월(2013-09-17)전까지 당 사무소로 연락주시기 바랍니다.
5. 조속한 권리화를 원하실 경우 우선심사신청으로 심사기간을 단축시킬 수 있으니, 우선심사신청을 원하시면 당소로 연락주시기 바랍니다.

## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

바이오매스 전처리에 사용된 유기산 촉매 회수 및 재사용 기술(Recovery and reuse of organic acids as catalysts used in biomass pretreatment process)

### 【기술분야】

본 발명은 유기산 촉매를 회수 및 재사용 기술로, 더 상세하게는 바이오매스 전처리에 사용된 유기산 촉매 회수 및 재사용 기술에 관한 것이다.

### 【발명의 배경이 되는 기술】

세계적으로 산업화의 진행에 따른 화석연료의 고갈, 고유가 지속으로 인한 에너지 시장 불안정 심화, 환경오염 증가에 따라 신재생 대체에너지의 필요가 대두되고 있다. 이에 따른 대체에너지 개발의 일환으로 바이오매스로부터 바이오에탄올을 생산 기술이 주목 받고 있다. 바이오매스란 태양광을 이용하여 이산화탄소를 고정하는 탄소동화과정, 즉 광합성 과정을 통하여 생합성되는 당류 및 이를 포함하는 생물체 전반을 일컫는다. 바이오에탄올의 생산 및 수출은 미국과 브라질이 주도하며, 원료물질로 옥수수 유래 전분질을 사용하고 또한 사탕수수 유래 당을 발효과정을 거쳐 에탄올을 생산한다. 하지만 옥수수와 사탕수수는 주요 식량자원이므로 바이오에탄올 생산에 사용됨으로써 국제 곡물 가격 상승의 큰 원인이 된다. 따라서 곡물 유래 바이오에탄올의 단점을 극복하기 위한 대안으로 리그노셀룰로오스 바이오매스에서 유래하는 바이오에탄올 생산기술이 제시될 수 있다.

○ 논문 SCI

Ly Thi Phi Trinh, Eun Jin Cho, Young Ju Lee, Hyeun-Jong Bae, Hong-Joo Lee, Pervaporative separation of bioethanol produced from the fermentation of wastenewspaper, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1910 - 1915



## Pervaporative separation of bioethanol produced from the fermentation of waste newspaper



Ly Thi Phi Trinh<sup>a</sup>, Eun Jin Cho<sup>b</sup>, Young Ju Lee<sup>c</sup>, Hyeun-Jong Bae<sup>b</sup>, Hong-Joo Lee<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Bioenergy Science and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Republic of Korea

<sup>b</sup>Department of Bioenergy Science and Technology, Bio-energy Research Institute, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Republic of Korea

<sup>c</sup>Gwangju Center, Korea Basic Science Institute, Gwangju 500-757, Republic of Korea

### ARTICLE INFO

Article history:  
Received 4 December 2012  
Accepted 26 February 2013  
Available online 6 March 2013

Keywords:  
Bioethanol  
Fermentation  
PDMS membrane  
Pervaporation  
Separation

### ABSTRACT

In this study, a hydrophobic polymeric polydimethylsiloxane (PDMS) membrane was used for the pervaporative separation of bioethanol produced from fermentation of lignocellulosic biomass (waste newspaper) and glucose. As a preliminary study, the pervaporation permeation performance showed strong dependence on feed concentration and temperature. The pervaporation of bioethanol produced by the fermentation of waste newspaper by *Saccharomyces cerevisiae* decreased process performance. However, the process performance was restored reversibly by water cleaning. The pervaporative separation of bioethanol from the fermentation of waste newspaper was carried out without any significant decreasing process performance in the study.

© 2013 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

L.T.P. Trinh et al. / Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19 (2013) 1910–1915

1915

the binary mixture of ethanol and water was executed and the permeation results to investigate the influence of the membrane fouling on the permeation performance. As shown in Table 2, the membrane fouling could be easily removed by a simple water rinsing method and the pervaporation performance could be restored, as well as reversible membrane fouling [18].

Table 3 compared the pervaporation results of bioethanol produced by the fermentation of waste newspaper and glucose and synthetic solutions of binary mixture of ethanol and water. As shown in the table, the permeation flux and the separation factor slightly decreased due to chemical species in the fermentation broth. In the analysis result of fermentation broth, the concentration of xylose and acetic acid was measured to 1.28 ( $\pm 0.03$ ) g/L and 0.42 ( $\pm 0.02$ ) g/L, respectively. The pervaporation results of PDMS membrane in this study showed relatively good performance when the pervaporation performance of the present study was compared with the reported results. In the study, the pervaporative separation of bioethanol from the fermentation of waste newspaper was carried out without any significant decreasing process performance.

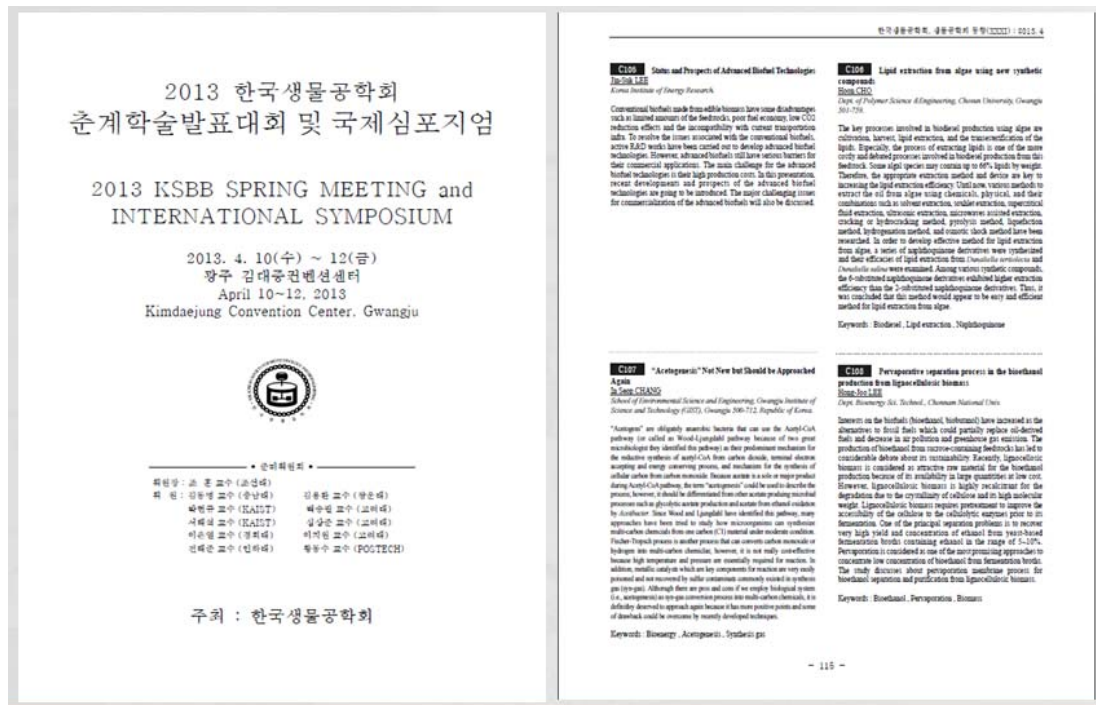
### Acknowledgement

This research was supported by the Bio-industry Technology Development Program (Project No. 112034-1), Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries, Republic of Korea.

### References

- [1] K.H. Kim, I.Y. Eom, S.M. Lee, S.T. Cho, I.G. Choi, J.W. Choi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 918.
- [2] C.A. Cardona, O.J. Sanchez, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2415.
- [3] H.J. Huang, S. Ramaswamy, U.W. Tshirmer, B.V. Ramarao, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 1.
- [4] S.G. Wi, B.Y. Chung, Y.G. Lee, D.J. Yang, H.J. Bae, *Bioresource Technology* 102 (2011) 5788.
- [5] W.H. Chen, Y.J. Tu, H.K. Sheen, *International Journal of Energy Research* 34 (2010) 265.
- [6] H. Stechnohe, A. Azapagic, *Conservation & Recycling* 53 (2009) 627.
- [7] A.K. Dubey, P.K. Gupta, N. Garga, S. Naithani, *Carbohydrate Polymers* 88 (2012) 825.
- [8] D.H. Lee, E.Y. Cho, C.J. Kim, S.B. Kim, *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 15 (2010) 1094.
- [9] P. Shao, R.Y.M. Huang, *Journal of Membrane Science* 287 (2007) 162.
- [10] A.B. Beltran, G.M. Nisola, E.L. Vivas, W. Cho, W.J. Chung, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 182.

- 기타(학술대회): Hong-Joo Lee, Pervaporative separation process in the bioethanol production from lignocellulosic biomass, 2013 생물공학회 춘계학술대회, 광주, 4.10~12.



- 기타(학술대회): Hong-Joo Lee, Current status and perspectives of pervaporation membrane process for bioethanol separation and purification, 2013 공업화학회 춘계 학술대회, 제주, 5.1~3.



- 기타(학술대회): Trinh Thi Phi Ly, Hyeun-Jong Bae, Hong-Joo Lee, Fouling phenomena in an electrodialysis process of an ionic liquid , IEEC 2013, COEX, 6.11~6.13.

IEEC 2013 Korean Society of Environmental Engineers  
COEX, Seoul, Korea, June 11-13, 2013

**IPS6-01**

### Fouling phenomena in an electrodialysis process of an ionic liquid

Trinh Thi Phi Ly\*, Hyeun-Jong Bae<sup>1b</sup>, Hong-Joo Lee\*\*

<sup>\*</sup>Department of Biotechnology Science and Technology, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Republic of Korea  
<sup>\*\*</sup>Biotechnology Research Center, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

**INTRODUCTION**  
Interests on ionic liquids (IL) have increased since they show unique physicochemical properties, such as good non-volatility and non-flammability, high electric conductivity, excellent catalytic activities, good phase separation performances, etc. Among various ILs, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl) is a highly efficient direct solvent for the dissolution and regeneration of cellulose.<sup>1-3)</sup> The regenerated cellulose is precipitated from the IL solutions by the addition of water, which generates large volumes of dilute aqueous solutions of ILs. The disposal of aqueous IL solutions may cause environment issues due to their degradation and toxicity. In addition, the recycling should be considered due to the high cost of ILs.<sup>4,5)</sup> The objective of this study was to investigate the feasibility of the separation of an IL from aqueous solution using ED. And the membrane fouling and the cleaning effect on the process performance were considered.

**MATERIALS AND METHODS**  
The electrodialysis stack, CJ-53 (Changjo Techno, Seoul, Korea), consisting of 10 cell pairs with total membrane effective area of 550 cm<sup>2</sup>, was prepared using a commercial cation exchange membrane (NEOSEPTA<sup>®</sup> CMX) and anion exchange membrane (NEOSEPTA<sup>®</sup> AMX; Astom Corp., Tokyo, Japan). For the preliminary study, the influence of initial concentration of IL on the ED performance was investigated using aqueous [Bmim]Cl solutions. As an initial concentrate solution, 500 mL of distilled water was used for the electrolysing experiments. Five hundred milliliter of 3% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used as an electrode rinse solution. Three solutions (dilute, concentrate, and electrode rinse solution) were circulated at a flow rate of 1.56 L/min for all experiments. Electrical power with a constant potential was supplied during the ED experiments. Cleaning procedures were carried out between runs with three different solutions, such as acid solution (0.35wt% HCl), base solution (0.4 wt% NaOH), and distilled water. After cleaning, electrolysing performances were measured using 500 mL of 0.1 M NaCl and 0.05 M NaCl as dilute and concentrate, respectively.

KSE

KOREAN SOCIETY OF ENVIRONMENTAL ENGINEERS

## 2013 International Environmental Engineering Conference and Annual Meeting of the Korean Society of Environmental Engineers (IEEC2013)

Convergence Technology

Date June 11(Tue)~13(Thu), 2013  
Venue COEX, Seoul, Korea

Program

- Organized by
- Supported by

- 기타(학술대회): Trinh Thi Phi Ly, Jae-Won Lee, Hong-Joo Lee, Characterization of softwood biomass pretreated by an ionic liquid, 2013 화학공학회, 춘계학술대회, 광주, 4.24~26

P생물금-20  
Characterization of softwood biomass pretreated by an ionic liquid

TRINH THI PHILLY 이재원<sup>1\*</sup>, 이홍주<sup>2\*</sup>  
<sup>1</sup>전남대학교 산림자원학부  
<sup>2</sup>전남대학교 농업생명과학대학 바이오에너지공학과  
(hylee68@chonnam.ac.kr\*)

Interests on ionic liquids have increased due to good non-volatility and non-flammability, high electric conductivity, excellent catalytic activities, good phase separation performances. In this work, the influence of temperature and duration time on the biomass pretreatment was investigated using an ionic liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride (BMIMCl). Through various characterization methods, increase in biomass dissolution and lignin extraction was observed with increasing temperature and time. In addition, pretreated softwood biomass by the ionic liquid pretreatment showed significantly different change in surface morphology, crystalline structure and functional groups compared to original wood.

P생물금-21  
Boosting hydrolysis of cellulosic substrates by peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium*

민경선, 우환민, 엄영순\*  
KIST  
(yum@kist.re.kr\*)

Bio-catalytic hydrolysis of cellulose is a key step for using lignocellulosic biomass. Accordingly, it is essential to develop the efficient catalytic biocatalyst with a higher reaction rate and extended substrate specificity. Herein, we report not only a novel promiscuous activity of peroxidases from *Phanerochaete chrysosporium* for direct hydrolysis of cellulosic substrate but also boosting hydrolysis of cellulosic substrate in the co-existence of cellulase. Lignin peroxidase (LP, E.C. 1.11.1.10) and manganese peroxidase (MnP, E.C. 1.11.1.13) were tested using carboxyl methyl cellulose (CMC) as the substrate. LP had endo-, exo-galactase, and β-glucosidase activity and MnP had endo- and exo-galactase activity. Surprisingly, LP and MnP were found to boost cellulase activity. When adding LP to the co-existence of cellulase, reducing sugars from CMC are Avicel increased 2.5-fold and 2.1-fold, respectively, comparing with those using cellulase only. Also, MnP promoted 1.9-fold higher reducing sugar production from CMC. Further study will be conducted to verify the mechanism of LP and MnP at cellulase.

중화학공업연구원 2013년도 봄 총회 및 학술대회  
“미래를 여는 힘 화학공학”

광주 김대중컨벤션센터, 4월 24일(수)-26일(금)  
[www.kiche.or.kr](http://www.kiche.or.kr)

프로그램 · 초록집

나. 연구성과 활용 목표

(단위 : 건수)

구분	기술실시(이전)	상품화	정책자료	교육지도	언론홍보	기타
계획						논문 및 학회발표
실적						



## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

해당사항 없음





## 제 7 장 연구시설·장비 현황

해당사항 없음



## 제 8 장 참고문헌

1. X. Wang, Y. Nie, X. Zhang, S. Zhang, J. Li, Recovery of ionic liquids from dilute aqueous solutions by electrodialysis, *Desalination*, 285 (2012) 205-212.
2. D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, Ionic liquids: Applications in catalysis, *Catal. Today* 74 (2002) 157-189.
3. D. Wei, A. Ivaska, Applications of ionic liquids in electrochemical sensors, *Anal. Chim. Acta* 607 (2008) 126-135.
4. H. Zhao, C.L. Jones, G.A. Baker, S. Xia, O. Olubajo, V.N. Person, Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis, *J. Biotechnol.* 139 (2009) 47-54.
5. R.P. Swatloski, S.K. Spear, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Dissolution of cellose with ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4974-4975.
6. Xu, T., 2005. Ion exchange membrane: State of their development and perspective, *J. Membr. Sci.* 263, 1-29.
7. Huang, C., Xu, T., Zhang, Y., Xue, Y., Chen, G., 2007. Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments. *J Membr. Sci.* 288, 1-12.
8. Gong, Y., Tang, Y., Wang, X.L., Yu, L.X., Liu, D.H., 2004. The possibility of the desalination of actual 1,3-propanediol fermentation broth by electrodialysis. *Desalination* 16, 169-178.
9. Wang, Z., Luo, Y., and Yu, P., 2006. Recovery of organic acids from waste salt solutions derived from the manufacture of cyclohexanone by electrodialysis. *J. Membr. Sci.* 280, 134-137.
10. H. Li, H. Meng., C. Li, L. Li, Competitive transport of ionic liquids and impurity ions during the electrodialysis process, *Desalination*, 245 (2009) 349-356.
11. Yang, B., Wyman, C.E., 2008. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol, *Biofuels Bioprod. Biorefining* 2, 26-40.
12. H.J Lee, S.J. Ahn, Y.J. Seo, J.W. Lee, 2013. A feasibility study on the multistage process for the oxalic acid pretreatment of a lignocellulosic biomass using electrodialysis, *Bioresour. Technol.* 130, 211-217.
13. Pei, Y. C.; Wang, J. J.; Liu, L.; Wu, K.; Zhao, Y. Liquid-liquid equilibria of aqueous biphasic systems containing selected imidazolium ionic liquids and salts. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 2026-2031.
14. Gutowski, K. E.; Broker, G. A.; Willauer, H. D.; Huddleston, J. G.; Swatloski, R. P.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6632-6633.
15. C.A. Cardona, Ó.J. Sanchez, Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities-Review, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2415-2457.
16. H.J. Huang, S. Ramaswamy, U.W. Tshirner, B.V. Ramarao, A review of separation

- technologies in current and future biorefineries-Review, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 1-21.
17. Y. Wu, Z. Xiao, W. Huang, Y. Zhong, Mass transfer in pervaporation of active fermentation broth with a composite PDMS membrane, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 47-53.
  18. T. Mohammadi, A. Aroujalian, A. Bakhshi, Pervaporation of dilute alcoholic mixtures using PDMS membrane, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 1875-1880.
  19. P. Shao, R.Y.M. Huang, Polymeric membrane pervaporation-Review, *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 162-179.
  20. H.L. Fleming, C.S. Slater, III. Pervaporation, in: W.S. Winston Ho, K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
  21. A. Thongsukmak, K.K. Sirkar, Pervaporation membranes highly selective for solvents present in fermentation broths, *J. Membr. Sci.* 302 (2007) 45-58.
  22. Y.L. Liu, C.H. Yu, L.C. Ma, G.C. Lin, H.A. Tsai, J.Y. Lai, The effects of surface modifications on preparation and pervaporation dehydration performance of chitosan/polysulfone composite hollow-fiber membranes, *J. Membr. Sci.* 311 (1-2) (2008) 243 - 250.
  23. R.Y.M. Huang, *Pervaporation membrane separation processes*, Elsevier, Amsterdam, 1991.