

분리막과 열매체를 이용한 저에너지 소비형 알코올 제조
- 분리막을 이용한 발효공정에서 알코올 회수의 기초적 연구 -

김재형·박돈희·이기영·신방섭·고형호·오덕선·*최광호
전남대학교 공과대학
*코오롱 엔지니어링 기술연구소

Alcohol Production to reduce Energy Consumption by Membrane Separation
and Heat Medium
- Basic Studies on Alcohol Recovery with Fermentation Process
Using the Membrane -

Jae-Hyung Kim, Don-Hee Park, Ki-Young Lee, Bang-Sup Shin,
Hyung-Ho Ko, Dug-Sun Oh and Kwang-Ho Choi*
College of Engineering, Chonnam National University
*Technical Center of Kolon Engineering

ABSTRACT

Pervaporation can be successfully utilized to recover alcohol from fermentation broths and dilute process streams.

Polydimethylsiloxane (thickness: 60 μ m), such as hydrophobic membrane have been employed in this application to produce an enriched product.

The fermented alcohol was continuously extracted, and simultaneously concentrated by pervaporation, from the membrane bioreactor, and the extracted alcohol concentration was 6 to 10 times higher than in the broth.

This experimental conditions were 6-10 Torr vacuum line, pH=5, 32 $^{\circ}$ C, 3.5 liters of working volume, 200rpm of agitator speed, and 0.14 vvm aeration flow rate.

서론

화석 연료인 석유, 석탄, 천연가스의 자원적 한계성이 보이고 있다. 그러므로 가능한한 빠른 시일안에 에너지의 다양화와 재활용방법을 서둘러 개발해야 한다. 그러한 개발 방법 중의 하나가 전분이나 섬유소와 같은 바이오매스의 발효공정으로 연료용 알코올을 생산하는 것인데 이 방법도 에너지 소모가 적게 되는 공정이 필수적이다.

본 연구에서는 저에너지 소모성 알코올 생산공정을

개발하기 위하여 투과증발법(1, 2)에 의한 알코올 회수 공정에 대한 기초적 연구를 수행하였다.

재래적인 알코올 발효는 음료식품을 위한 발효공정으로 중요한 변수가 생산성이 아닌 좋은 향과 맛을 함유한 질 높은 알코올을 생산하는데 반하여 연료용 알코올의 생산공정에서는 높은 생산성과 저렴한 생산원가가 고려되어야 한다.

상기의 목적을 달성하기 위하여 이미 여러가지 발효방법들이 보고되어 있는데 그중에 인도의 T. K. Ghose 연구팀(3-6)의 보고서에서 에탄올 발효공정에서 에탄올

의 생산성을 높이기 위한 방법으로 생물반응기속의 지지대에 미생물을 고정화시켜 실험을 수행하였으며, M. Wada(7), J. E. McGhee(8) 그리고 A. R. Navarro 등의 연구팀(9)도 생물반응기속의 미생물을 젤속에 고정화시켜 연구를 하였다. 그러나 이 방법들도 생성물 억제 효과를 제거하지 못하여 재래적인 방법과 큰 차이를 보이지 못하였기 때문에 장기간 알코올 발효를 수행하는데 문제점을 가지고 있었다.

그러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로 1982년 M. Dostalek 연구팀(10)이 생물반응기안에 여과기능을 가진 발효장치를 개발하여 바이오매스 생산을 최고 2배이상 배양시키는데 성공하였으며, 또한 M. Cheryan(11), Y. Nishizawa(12), 그리고 H. Hoffmann등(13)이 생물반응막들을 이용하여 에탄올을 생산하는 연구들을 하였다. 이 결과들로 획기적인 방법을 찾아내지는 못하였다. 그러나 본 연구에서는 그러한 결점들을 고려하여 투과증발법을 사용하고, 분리막에 폴리디메틸실록세인을 써서 에틸알코올을 발효공정에서 회수하고 또 발효조안의 미생물이 장기간 배양되도록 실험을 수행하였다. 또한 작은 발효조가 아닌 6리터용 발효공정장치를 사용하여 작은규모의 발효조에서 얻은 자료들과 상당한 차이점을 보이고 있는 것도 발견하였다.

재료 및 방법

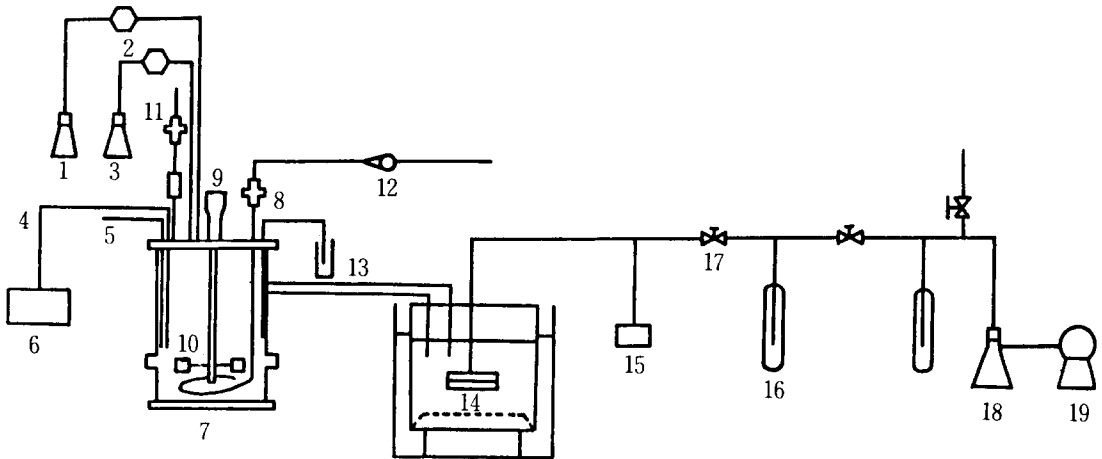
투과증발공정을 이용한 알코올 발효장치

투과증발과 폴리디메틸실록세인의 고분자 분리막을 이용하여 에틸알코올을 생산하는 발효공정장치는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1은 투과증발장치와 알코올 발효장치를 연결시킨 것이다. 투과증발장치에 사용한 고분자 분리막인 폴리디메틸실록세인의 막두께는 60 μ m로 제조하여 사용하였으며, 이것은 기초실험에서 막두께의 실험(14)에서 가장 좋은 조건을 택한 것이다. 투과증발공정의 진공압력은 6~10 Torr를 유지시켰다. 본 실험에서 사용한 투과증발 Cell의 반응기는 분리막을 이용한 알코올 혼합물 분리특성에 관한 연구에서 사용한 방법과 같으며 다만 Cell의 내부에 발효용액이 800mL 정도 유지되도록 액체 펌프로 발효조와 투과 Cell 사이를 연속적으로 순환시켰다.

에탄올 발효가 개시된지 6시간 지난후에 투과증발장치를 작동시켜 매 3시간마다 투과물을 모아서 에탄올 농도를 측정하였다. 에탄올 증기를 액화시키는데는 -40 $^{\circ}$ C의 액체 질소를 사용하였다.

발효조의 발효용액 부피는 3.5L이었으며, 연속실험때는 새배지의 포도당 농도를 배지속의 포도당 농도보다 2



- | | | | |
|----------------------|-----------------------|---------------------|--------------------------------------|
| (1) Fresh medium | (6) Recorder | (11) Exhaust filter | (16) Cold trap(liq. N ₂) |
| (2) Peristaltic pump | (7) Fermenter | (12) Flow meter | (17) Needle valve |
| (3) 1N NaOH sol. | (8) Air filter | (13) Sample port | (18) Trap(silicagel) |
| (4) D.O. meter | (9) Agitation motor | (14) Membrane | (19) Vacuum pump |
| (5) PH meter | (10) Turbine impeller | (15) Pirani gauge | |

Fig. 1. Schematic flowsheet of the membrane bioreactor with pervaporation.

배로 하였으며, 발효조의 pH조절은 1N NaOH 용액으로 5.0으로 조절하였다. 발효온도와 회전속도는 32℃와 200rpm이었고, 포기속도는 0.14 vvm으로 하였다.

미생물과 발효배지

미생물: 본 연구의 알코올 발효에 사용한 미생물은 *S. cerevisiae*이였으며, 이것은 제일유니버살(주)사가 시중에 시판하고 있는 활성건조 빵효모를 사용하였다.

증식배지: 알코올 발효의 증식배지는 Maxon과 Johnson (M-J medium) (15)의 합성배지 C를 사용하였으며, 기질은 20%(w/v) 포도당을 이용하였다.

미생물 농도측정: 미생물 농도는 발효조에서 1mL을 취하여 수회 증류수로 세척한 다음 UV(Shimadzu, UV-160)의 파장길이 520 nm에서 측정하여 검량곡선에서 건조 빵 효모 무게로 삼았다.

에탄올 농도: 발효용액과 투과 Cell을 통과하여 투과된 투과물중의 에탄올 농도는 기체 크로마토그래피(Shimadzu, GC-7AG)로 측정하였다. 이때 사용한 Column은 Porapak Q이었다.

포도당 농도: 발효조안의 잔여 포도당 농도는 G.L. Miller(16)의 DNSA 법으로 UV 546 nm에서 검량하였다.

결과 및 고찰

알코올 발효

투과증발법에 의한 에탄올 회수공정을 연구하기 위하여 투과증발법을 사용하지 않고 회분식 발효공정에서 얻은 결과가 Fig. 2이다. Fig. 2의 자료표시 모형이 -○-, -□-, -△-와 같이 된 것은 발효배지중 포도당 농도를 200 g/L로 사용한 것이고, 그것과 다른 -●-, -■-, -▲-는 포도당 농도를 100 g/L로 사용하여 얻은 결과들이다. 이 결과를 보면 포도당 농도가 2배로 하였을때가 미생물 농도나 생성된 에탄올 농도가 높음을 보여주고 있는데 이것은 미국의 Robert D. Tanner(17) 연구팀과 종래의 학자들이 주장했던것과 상이한 미생물 증식에 있어서 기질농도 억제 효과가 없음을 나타내고 있는데 이것은 발효조 규모의 차이와 기하학적으로 다른 결과로 사료된다. 또한 일본의 Shin-Ichi Nakao 연구팀(18)의 결과도 에탄올의 생산량은 비슷한데 미생물의 양은 현저하게 적게 보고 되어 있다.

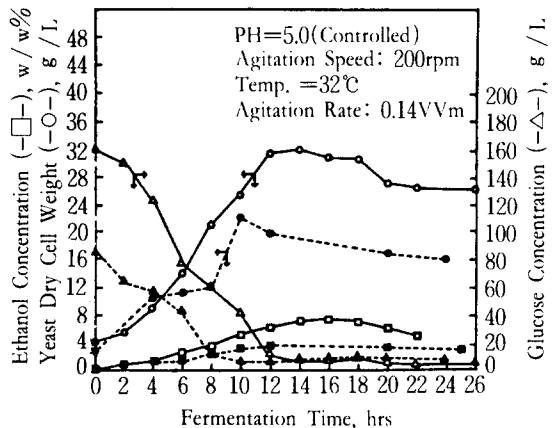


Fig. 2. Changes in glucose, cell and ethanol concentration with time during conventional fermentation carried out as the standard.

투과증발법을 사용한 알코올 발효

투과증발법을 사용하여 알코올 발효공정에서 알코올을 생산하고, 생산된 알코올을 폴리디메틸실록세인의 분리막으로 회수한 결과들이 Fig. 3~Fig. 6이다. Fig. 3과 Fig. 4는 발효공정에서 연속적으로 새로운 배지를 첨가하지 않고 48시간 실험을 행한 결과이다. Fig. 2와 비교하여 미생물의 농도는 유사한 것으로 나타났다. Fig. 4는 발효조안의 발효용액속에 알코올 농도가 대략 4~5wt% 정도인데 투과물에서의 농도는 최고 38 wt%까지 회수됨을 알 수 있었다. 또한 발효공정기간 동안의 플럭스는 대략 $4\sim 6 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$ 로 일정함을 보였다.

한편 연속적 배지 첨가를 하여 실험을 행한 결과가 Fig. 5와 Fig. 6이며 이때 회석률은 0.025 l/hr이었고, 포도당의 농도를 배지농도의 2배로 공급한 결과이다. 여기서 잔여 포도당의 농도는 실험이 끝날때까지 완전히 소모되지 않은 상태이며, 미생물의 농도는 재래적인 방법에 비하여 약간 낮음을 보여주고 있다. Fig. 6에서 나타낸 바와같이 투과물과 발효물속의 알코올 농도 차이가 Fig. 4에 비하여 상대적으로 커졌음을 알 수 있었다. 이때 투과물에서의 최고 알코올 농도는 69 wt% 이었다. 현재까지 보고된 연구결과 보다는 본 연구에서 얻은 결과가 30 wt% 높고, 또한 Fig. 4와 Fig. 6에서 보여주는 것과 같이 투과물 플럭스는 대체로 일정함을 보여주고 있어 공정개발에 용이하다고 판단된다.

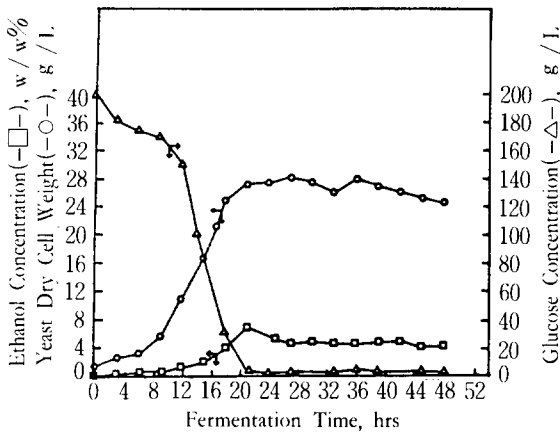


Fig. 3. Changes in glucose, cell and ethanol concentration with time during batch fermentation with pervaporation.

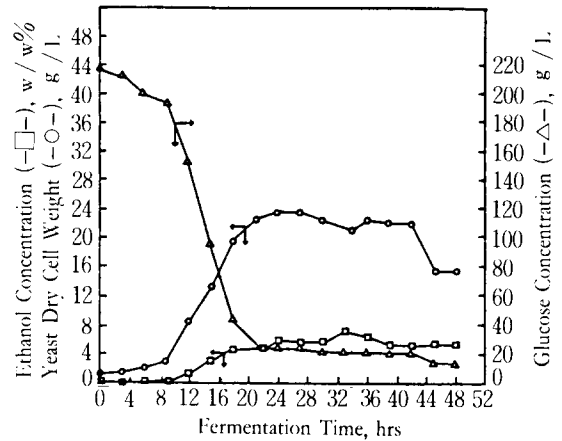


Fig. 5. Changes in glucose, cell and ethanol concentration with time during Continuous fermentation with pervaporation.

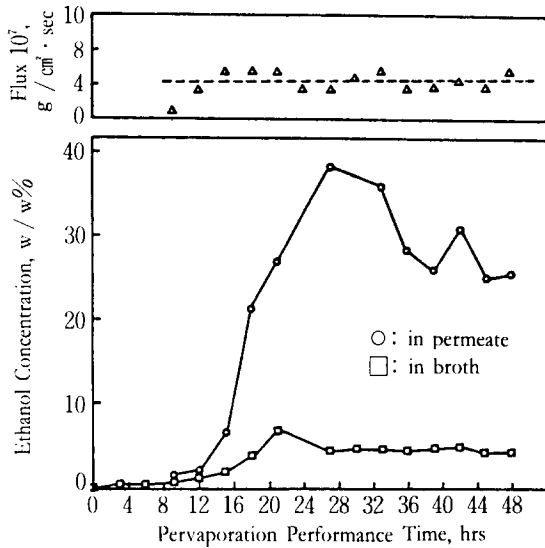


Fig. 4. Pervaporation performance during batch fermentation with pervaporation.

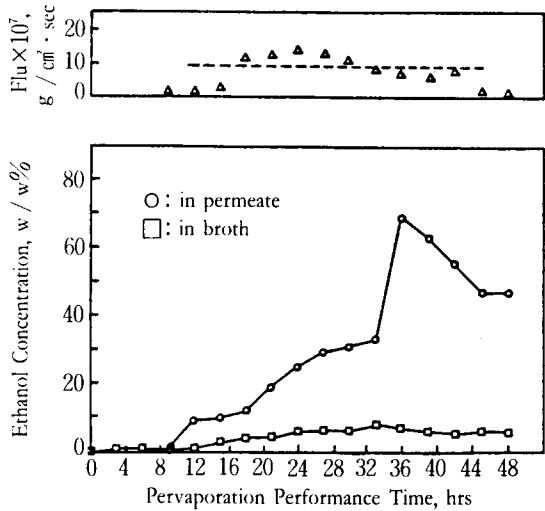


Fig. 6. Pervaporation performance during continuous fermentation with pervaporation.

결 론

요 약

분리막을 사용한 알코올 발효공정에서의 투과증발법은 저 에너지 소모형 알코올 회수공정으로서 발효물 알코올 농도보다 6에서 10배정도 높은 알코올을 회수할 수 있다.

이것은 연료용 알코올을 생산하는 가능성을 보여주는 것이다.

본 연구는 알코올 발효공정에서 투과증발 장치와 분리막인 폴리디메틸 실록세인의 고분자막을 이용하여 저에너지 소모형 알코올 회수 공정을 개발하는데 필요한 기초적 자료를 얻는데 있다.

본 실험에서 사용한 투과증발장치의 진공압력은 6~10 Torr, 고분자막의 두께는 60 μ m이다. 알코올 발효공정

의 조건은 1N NaOH로 pH=5로 조절하였고 발효온도와 발효부피는 32℃, 3.5L이었다. 또한 발효조의 교반 회전 속도와 포기속도는 200rpm, 0.14vvm이었다. 실험결과를 발효물 알코올 농도보다 6에서 10배정도의 높은 알코올을 회수할 수 있다.

감 사

본 연구는 1988년도 교육부 학술연구 조성비(대학부설 연구소)에 의하여 연구되었으며 이에 대하여 심심한 감사함을 드립니다.

참 고 문 헌

1. H. L. Fleming (1990), *Sep. and Sci Tech.*, **25**, 1239.
2. Patrick J. Hickey and C. Stewart Slater (1990), *Sep. and Purification Methods*, **19**, 93.
3. T. K. Ghose and K. K. Bandyopadhyay (1980), *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 1489.
4. R. D. Tyagi and T. K. Ghose (1982), *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 781.
5. T. K. Ghose and K. K. Bandyopadhyay (1982), *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 797.
6. K. K. Bandyopadhyay and T. K. Ghose (1982), *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 805.
7. M. Wada, J. Kato and I. Chibata (1979), *Eur. J. Appl. Microbio. Biotechnol.*, **8**, 241.
8. J. E. McGhee, G. St. Julian and R. J. Bothast (1982), *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 1155.
9. A. R. Navarro, M. C. Rubio and D. A. S. Callieri (1983), *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **17**, 148.
10. M. Dostalek and M. Haggstrom (1982), *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 2077.
11. M. Cheryan and M. A. Mehaia (1983), *Biotechnol. Lett.*, **5**, 519.
12. Y. Nishizawa, Y. Mitani and S. Nagai (1983), *J. Ferment. Technol.*, **61**, 599.
13. H. Hoffmann, W. Kuhlmann and K. Schügerl (1985), *J. Membrane Sci.*, **22**, 235.
14. H. H. Ko, J. J. Park, W. Y. Choi, K. Y. Lee, D. H. Park and J. H. Kim (1991) in *Proceedings of Fall-annual Conference of Korean Institute of Biotechnol. and Bioeng.*, Pusan, Korea.
15. W. Maxon and M. J. Johnson (1953), *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2554.
16. G. L. Miller(1959), *Analytical Chemistry*, **31**, 426.
17. C. J. Wei and Robert D. Tanner (1981), *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **11**, 541.
18. S. I. Nakao, F. Saitoh and S. Kimura (1987), *J. Membrane. Sci.*, **30**, 273.

(Received; November 10, 1991, Accepted; December 10, 1991)