

## 목질계 Biomass로부터 강산 당화 공정에 의한 Bioethanol 생산 공정의 물질 및 열수지

김희영<sup>†,‡</sup>, 이의수<sup>†</sup>, 김원석<sup>‡</sup>, 서동진<sup>‡</sup>, 안병성<sup>‡\*</sup><sup>†</sup>동국대학교 화학공학과, <sup>‡</sup>한국과학기술연구원 청정에너지센터  
136-791 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(2011년 4월 13일 접수; 2011년 5월 24일 수정본 접수; 2011년 5월 31일 채택)

## Material and Heat Balances of Bioethanol Production Process by Concentrated Acid Saccharification Process from Lignocellulosic Biomass

Hee-young Kim<sup>†,‡</sup>, Eui Soo Lee<sup>†</sup>, Wonseok Kim<sup>‡</sup>, Dong Jin Suh<sup>‡</sup>, and Byoung Sung Ahn<sup>‡\*</sup><sup>†</sup>Department of Chemical Engineering, Dongguk University, <sup>‡</sup>Clean Energy Center, Korea Institute of Science and Technology  
136-791 Hwarangno 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul, Korea

(Received for review April 13, 2011; Revision received May 24, 2011; Accepted May 31, 2011)

## 요 약

본 연구에서는 바이오에탄올 생산을 위한 목질계 바이오매스의 전처리, 당화, 당/산 분리, 발효, 정제에 이르는 전 공정을 조합하고, 상용공정모사기(PRO/II)를 사용하여 공정모사를 수행하였다. 주요 공정으로 강산에 의한 전처리 및 당화, SMB (simulated moving bed)를 사용한 당/산 분리, 그리고 증류 및 투과증발법(Pervaporation)을 이용한 에탄올 탈수 공정을 사용하였다. 열회수 공정을 이용하여 전 공정의 에너지 소비가 최소화 되도록 하고 강산당화공정에 의한 바이오에탄올 생산 공정의 물질수지 및 열 수지를 확인하였다. 공정모사 결과, 1 kg의 에탄올을 생산하는데 필요한 바이오매스는 4.07 kg, 소요된 열량은 3,572 kcal로 계산되었다. 기존 묽은 산 당화공정(SRI 자료)에 비해 26%의 수율 증가와 30% 정도의 에너지 절감이 가능할 것으로 예상되었다. 이러한 수율을 얻기 위해서는 강산당화공정에 의한 전처리 및 당화공정에서 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 전환율이 90% 정도에 이르러야한다. 또한 5탄당 발효공정이 개발되어야 한다. 효율적 에너지 절감을 위해서는 SMB 공정에서 분리된 황산수용액의 농도가 20% 이상되어야 하며, SMB 공정에 의한 당/산분리 공정이 실용화되어야 강산당화공정에 의한 목질계 바이오에탄올 생산공정이 상용화될 것이다.

**주제어 :** 바이오에탄올, 목질계 바이오매스, 공정모사, 강산당화공정, 투과증발 막분리

**Abstract :** The process for bioethanol production from lignocellulosic biomass was studied through process simulation using PRO/II. Process integration was conducted with concentrated acid pretreatment, hydrolysis process, SMB (simulated moving bed chromatography) process and pervaporation process. Energy consumption could be minimized by the heat recovery process. In addition, material and energy balance were calculated based on the results from the simulation and literature data. A net production yield of 4.07 kg-biomass and energy consumption value of 3,572 kcal per 1 kg ethanol were calculated, which is indicating that 26% yield increase and 30% energy saving compared to the bioethanol production process with dilute-acid hydrolysis (SRI report). In order to make it possible, sugar conversion yield of cellulose and hemi-cellulose is to be reached up to 90% and fermentation of xylose needs to be developed. In order to reduce the energy consumption up to 30%, the concentration of acid solution after being separated by SMB should exceed 20%. If acid/sugar separation by SMB process is to be practical, the bioethanol process designed in this study can be commercially feasible.

**Keywords :** Bioethanol production, Lignocellulosic biomass, Process simulation, Concentrated acid pretreatment, Pervaporation

## 1. 서 론

고유가와 지구온난화에 대처하기 위한 전 세계적인 흐름에 따라 세계 주요국들은 석유의존도를 낮추기 위해 대체에너지

개발에 박차를 가하고 있으며 대체에너지 중 휘발유의 대체 연료인 바이오에탄올의 보급이 매우 빠르게 확산되고 있다. 바이오에탄올은 사탕수수, 옥수수 등 식물에서 얻을 수 있는 연료로서, 휘발유와 혼합하거나 단독으로 자동차연료로 투입될 수 있어 바이오디젤과 더불어 대표적인 재생 가능한 대체 에너지로 각광받고 있다. 특히 최근 농업 폐기물이나 폐목재

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: bsahn@kist.re.kr

등 비(非)식용 식물 원료(목질계 바이오매스)에서 에탄올을 제조해 생산 단가를 획기적으로 낮출 수 있는 ‘셀룰로오스 에탄올’ 생산기술이 개발되기 시작하면서 대체에너지로서의 바이오에탄올의 가치는 더욱 높아지고 있다.

목질계 바이오매스로부터 에탄올을 생산하는 공정에 있어서 가장 비용이 많이 들고 다루기 어려운 공정은 전처리 및 당화공정이다. Grous et al.[1]에 의하면 증기폭쇄를 거친 포플러 칩과 전처리를 하지 않은 시료의 효소당화수율을 분석한 결과 각각 90%와 15%로 큰 차이를 보였다. 또한 Alizadeh et al.[2]에 의하면 Ammonia Fiber Explosion (AFEX)방법으로 전처리를 거친 Switch grass를 전처리하지 않은 시료와 비교한 결과 각각 93%, 16%의 당화수율을 보였다. 이처럼 전처리 공정이 없이는 당화수율을 20% 이상으로 높이지 못하고 있다. 바이오매스 처리방법에 따라 각 공정에서 일어나는 반응이 달라질 수 있으며 또한 전처리 및 당화공정을 하나의 장치에서 시도하기도 한다. 일반적으로 전처리 공정은 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스를 각각의 단량체(글루칸 혹은 자일란 등)까지 분해하여 리그닌과 분리시키는 공정이다. 당화공정은 글루칸 혹은 자일란을 발효공정에서 발효될 수 있는 글루코오스와 자일로오스로 당화시키는 공정이다. 바이오매스 전처리 및 당화는 바이오매스의 조성과 성분들의 분자크기와 구조뿐만 아니라 칩(chip)의 크기, 사용하는 산 혹은 알칼리 용액의 농도와 점도 등의 물리적 조건, 각 공정의 운전조건(온도, 압력, 처리방법 및 반응시간)에 따라 반응속도 및 생성물의 조성이 달라지게 된다.

대표적인 전처리 및 당화방법으로는 산처리법, 알칼리법, 효소법 등이 있다. 산에 의한 당화공정의 경우, 사용하는 산의 농도에 따라 강산(10~30%)당화나 묽은 산(2~5%)당화방법으로 나눌 수 있다. 강산당화방법[3]은 상온, 상압에서 당화가 가능하고, 90% 정도의 높은 당화수율, 그리고 짧은 반응시간이 장점이지만, 사용한 산을 회수하여야하고 강산에 의한 부식을 견딜 수 있는 고가의 장치를 사용해야 하는 문제점이 있다. 약산당화의 경우 고온, 고압 하에서 반응이 이루어지므로 에너지 소비가 클 뿐만 아니라, 과도한 분해로 인해 Sugar degraded product인 furfural과 HMF (hydromethylfurfural) 등이 발생되어 발효 수율을 저하시킬 우려가 있다[4]. 효소 당화법의 경우 반응온도가 낮고 폐기물이 거의 나오지 않아 친환경적이고 낮은 에너지가 필요하다는 장점이 있지만, 아직은 효소 가격이 비싸고 반응시간이 길다는 단점이 있다. 본 연구에서는 1 kg-에탄올/4 kg-바이오매스를 목표로, 전처리 및 당화방법으로 강산당화방법을 선정하고, 사용한 황산을 최소의 에너지로 회수하기 위한 공정조합을 모색하였다.

당화공정을 거친 바이오매스를 산과 분리시켜 발효시키면 바이오에탄올을 얻을 수 있다. 강산당화공정을 거친 당/산 혼합용액에서 당을 분리하는 방법은 황산을 회수하는데 필요한 에너지 소모량을 결정하게 된다. 이에 대해 많은 연구가 진행 중이며 에너지 소비를 줄이는 대표적인 방법이 Simulated Moving Bed (SMB)를 사용하는 방법[3]과 Gramblin and Polakovic[5]이다. 본 연구에서는 한국과학기술연구원에서 수행

된 SMB 기초실험의 목표치를 반영하여 공정의 물질수지를 계산하였다. 또한 바이오에탄올 생산에 있어서 물질수지 및 에너지수지에 큰 영향을 미치는 공정은 발효공정과 에탄올 분리/정제공정이다. 발효공정에서는 5탄당과 6탄당 동시발효 공정[6,7]이 조만간 가능할 것으로 판단하고 공정모사를 수행하였다. 에탄올 분리/정제공정으로는 일반증류공정과 투과증발 막분리공정[8]을 조합하여 에너지소비가 최소화되도록 하였다. 투과증발 막분리공정의 막(membrane) 특성은 실험결과를 인용하여 모사결과의 실용성을 확보할 수 있도록 하였다.

최근 들어 목질계 바이오에탄올 공정의 산업적 중요성이 부각되고, 각 단위공정의 최적화와 아울러 전체공정에 대한 최적설계를 위해 여러 가지 해석 기법들이 개발되고 있다. 본 연구에서는 이러한 산업적 발전 추이에 발맞추어 목질계 바이오매스의 전처리, 당화, 회수, 발효, 분리에 이르기까지 전공정의 조합을 수행하고, 상용모사기를 사용한 공정모사를 수행하였다. 각 단계별 에너지 소비를 최소화하고 에너지 효율증대를 위한 열회수, 공정변수 조절 등 다양한 방법을 이용, 강산당화 바이오에탄올 생산공정의 물질수지 및 열수지를 확인하고자 하였다.

## 2. 문헌조사와 이론적 고찰

### 2.1. 전처리 및 당화공정

#### 2.1.1. 바이오매스 조성 및 물성값

바이오에탄올 생산 공정에서 원료로 사용되는 바이오매스(목재)는 품종, 재배 지역, 채취 방법, 저장 방법 등에 따라 조성과 성분이 매우 다양하며 대표적인 목재의 조성은 다음의 Table 1과 같다[9]. 최근 연구에서는 당화가 가능한 셀룰로오스의 함량을 높임과 동시에 목재의 성장속도를 높이기 위해 유전자조작 및 폐기물매립지 침출수를 이용한 재배[10]를 시도하기도 한다. 속성 재배가 가능한 대표적인 바이오매스로는 포플러[10], switch grass[11], 억새[12] 등이 있다.

바이오매스의 주성분인 셀룰로오스는 Anhydroglucopyranose(글루칸, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)) 단량체가 3,500여개 정도 중합된 고분자이고 헤미셀룰로오스는 다양한 Anhydro-sugar 단량체(글루칸, galactan, 자일란 등)가 연결된 고분자이다. 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스는 전처리 및 당화가 가능하나 목재의 또 다른 성분인 리그닌은 branched aromatic polymer로서 구조가 매우 복잡하며 강산처리에도 쉽게 분해되지 않는다.

본 연구에서는 Table 1의 Hybrid poplar의 조성 중, 글루칸, 자일란, 리그닌만을 고려하였으며 수분함량을 10 wt%로 가정하여 Table 2와 같은 바이오매스 조성을 사용하였다.

글루칸, 자일란 및 리그닌은 고체상으로 가정하고 각각의 heat capacity는 다음 식 (1)과 Table 3의 계수를 사용하였다. 또한 글루코오스와 자일로오스는 액상으로 가정하였으며 다음 식 (2)와 Table 4의 계수를 사용하였다[13].

$$C_{p,i}^{*s}(T) = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + \frac{C_{4i}}{T} + \frac{C_{5i}}{T^2} + \frac{C_{6i}}{\sqrt{T}} \quad (1)$$

for  $C_{7i} \leq T \leq C_{8i}$

**Table 1.** Biochemical compositions for several suitable feedstock for bioethanol production

Feedstock	Hardwood			Softwood	Grass
	Black locust	Hybrid poplar	Eucalyptus	Pine	Switch grass
Cellulose	41.61	44.70	49.50	44.55	31.98
Glucan 6C*	41.61	44.70	49.50	44.55	31.98
Hemicellulose	17.66	18.55	13.07	21.90	25.19
Xylan 5C*	13.86	14.56	10.73	6.30	21.09
Arabinan 5C	0.94	0.82	0.31	1.60	2.84
Galactan 6C	0.93	0.97	0.76	2.56	0.95
Mannan 6C	1.92	2.20	1.27	11.43	0.30
Lignin	26.70	26.44	27.71	27.67	18.13
Ash	2.15	1.71	1.26	0.32	5.95
Acids	4.57	1.48	4.19	2.67	1.21
Extractives	7.31	7.12	4.27	2.88	17.54

\* 6C : 6 carbon sugars, 5C : 5 carbon sugars

**Table 2.** The composition of lignocellulosic biomass used in the simulation

Component	wt%	Chemical Formula
Cellulose (Glucan) & Hemi-cellulose (Xylan)	62.0	$(C_5H_8O_4)_m (C_6H_{10}O_5)_n$
Lignin	28.0	$(C_3H_5O-Ph-R_2)_n$
Moisture	10.0	$H_2O$

$$C_{p,i}^{*,l}(T) = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + C_{5i}T^4 \quad (2)$$

for  $C_{6i} \leq T \leq C_{7i}$

2.1.2. 전처리단계에서의 반응과 수율

전처리 단계에서 사용되는 산(acid)은 바이오매스 내의 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 글루칸, Galactan, 자일란과 같은 다당류로 전환시키는 역할을 한다. 헤미셀룰로오스는 진한 황산 하에서 amyloid  $((C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot H_2SO_4)_n)$  복합체를 형성하며, 이 복합체는 전처리과정에서 글루칸과 자일란

**Table 3.** Solid Heat Capacity Coefficient

(unit : J/kmol K)

Coefficient	Glucan	Xylan	Lignin
$C_{1,i}$	-11,704	-9,529.90	31,431.70
$C_{2,i}$	672.07	547.25	394.43
$C_{3,i}$	0	0	0
$C_{4,i}$	0	0	0
$C_{5,i}$	0	0	0
$C_{6,i}$	0	0	0
$C_{7,i}$	298.15	298.15	298.15
$C_{8,i}$	1,000	1,000	1,000

**Table 4.** Liquid Heat Capacity Coefficient

(unit : J/kmol K)

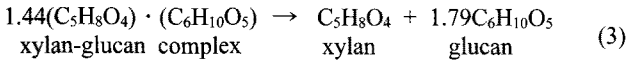
Coefficient	Glucose	Xylose
$C_{1,i}$	207,431	172,857
$C_{2,i}$	0	0
$C_{3,i}$	0	0
$C_{4,i}$	0	0
$C_{5,i}$	0	0
$C_{6,i}$	250	250
$C_{7,i}$	1,000	1,000

으로 나뉜다.

일반적으로 전처리는 약산, 강산 또는 효소를 이용하여 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 당화가 가능한 물질로 전환시키는데, 전처리 기술에 따라 목질계 바이오매스로부터 셀룰로오스로의 전환율이 결정되고 이를 바탕으로 셀룰로오스가 당으로 전환되는 효율이 결정되므로 전처리 공정은 바이오에탄올 생산 공정의 수율을 결정하는 단계라 할 수 있다. 최근 연구 결과에 의하면, 열수 전처리를 했을 경우에 바이오매스의 당화 전환율이 전처리를 하지 않았을 경우에 비해 약 30% 정도 향상되어 81%의 전환율을 가짐을 확인하였다[14]. 또한 한국과학기술연구원의 실험팀에 의하면 강산 전처리를 수행한 후에 당화 과정을 거쳐서 생성된 당을 정량 분석한 결과, 6탄당과 5탄당의 질량비가 2.2 : 1에 근접함을 확인할 수 있었으며 전처리 전환율은 81.4 wt%에 도달하였다.

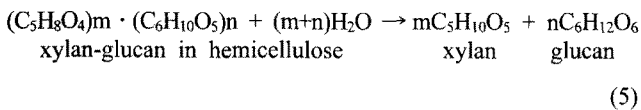
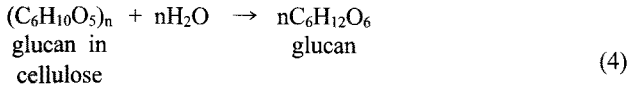
본 연구에서는 글루칸-자일란 복합체를 글루칸과 자일란으로 나뉘기 전의 물질로 가정하였다. 글루칸-자일란 복합체는 단량체가 중합된 복잡한 고분자이므로 이를 간략히 모사하기 위해 분자식을  $(C_5H_8O_4) \cdot (C_6H_{10}O_5)_n$ 으로 가정하였다. 그리고 한국과학기술연구원 실험팀의 실험결과인 6탄당, 5탄당의 질량비 2.2 : 1을 몰비로 환산하여 전처리 반응식을 식 (3)

과 같이 가정하였다.



2.1.3. 당화단계에서의 반응과 수율

당화단계는 전처리 단계를 거친 글루칸과 자일로오스를 발효할 수 있는 당(글루코오스, 자일로오스)으로 전환시키는 단계이며 화학반응식은 다음과 같다[15].



당화방법으로 약산 당화, 강산 당화, 효소 당화가 사용된다. 1.5%의 묽은 황산을 이용한 묽은 산 당화의 경우, 자일로오스를 분해하여 자일로오스를 생성하기 위해서는 당화 온도가 160 °C, 글루칸을 당화시키기 위해서는 200~240 °C의 조건을 유지시켜야 한다. 이러한 공정 조건은 결국 과도한 분해를 유발하여 hydroxymethylfurfural (HMF), furfural, tars 및 다른 여러 성분들을 발생시킨다. 당화율 또한 60% 정도(Larsson et al.[16])에 그치고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 강산 당화 공정의 연구가 활발히 진행되고 있다. 강산당화의 가장 큰 장점으로는 높은 당 전환율을 꼽을 수 있는데, 문헌에 의하면 강산 전처리를 거치면 당 전환율을 90%까지 높일 수 있는 것으로 보고되고 있다[17].

2.2. 당/산 분리-SMB 공정과 수율

전처리 및 당화 과정을 거친 바이오매스는 대부분 글루코오스와 자일로오스, 미반응된 물질들과 산으로 구성되어 있다. 생물공정인 발효공정에서 전처리에 사용된 황산이 잔류한다면 효모에 악영향을 끼칠 수 있으므로 당화과정이 끝나는 즉시 산을 분리하여야 한다. 강산 당화공정을 거친 용액에서 당과 산을 분리하는 방법으로는 막을 이용하여 분리하는 방법과 크로마토그래피를 이용한 방법이 있다. 막을 이용하여 분리하는 방법은 1948년 일본에서 시행된 방법[18]으로써 당시로서는 혁신적인 공정이었는데, 산의 분리효율이 80% 정도였다. 크로마토그래피를 이용한 방법[19]은 문헌에 의하면 당의 회수가 98% 이상이고, 산의 손실도 3% 이내이다. 당/산 분리방법으로 최근 SMB (Simulated Moving Bed Chromatography)를 사용한 연구[20]가 활발하여 상용화단계에 이르렀다.

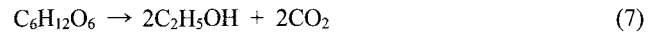
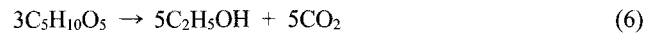
SMB (Simulated Moving Bed)공정은 기존 회분식(Batch) 크로마토그래피 공정을 연속식(Continuous)으로 발전시킨 공정으로써, 직렬로 연결 된 여러 개의 column을 다방향 밸브를 사용하여 주기적으로 각 영역의 흐름을 전환시켜 고상(흡착

제)이 움직이는 것과 같은 효과를 준다. 특정 흡착제에 대해 약흡착질과 강흡착질의 혼합물을 분리한다고 하였을 때, 두 흡착질의 중간속도로, 그러나 방향은 액상의 이동방향과 반대방향으로 흡착제를 이동시키면 흡착제(Solid)와 이동상(Fluid)이 향류접촉하면서 혼합물 각 성분의 분리가 이루어진다[20]. SMB 공정은 기존의 회분식 크로마토그래피 공정에 비해 용매소비량이 크게 감소함과 동시에, 높은 생산성과 고순도의 생산물을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다[20].

한국과학기술연구원의 기초실험 결과 및 목표치를 인용하여 SMB 공정에 의해 당화 수용액(12% 당, 16% 황산, 72% 물)을 분리하였을 때, 황산 용액(23% 황산, 77% 물)과 당 용액(12% 당, 88% 물)으로 분리될 것이라고 가정하였다. 당은 100%, 황산은 99% 분리 및 회수가 가능할 것으로 가정하였다.

2.3. 5/6탄당 동시발효

5탄당과 6탄당의 발효 반응식은 (6), (7)과 같이 표시할 수 있다.



5탄당과 6탄당 각각의 이론적 발효 수율은 0.51 g-에탄올/g-자일로오스 및 0.51 g-에탄올/g-글루코오스이며, 각각의 실험적 수율은 0.42 g-에탄올/g-자일로오스와 0.45 g-에탄올/g-글루코오스 정도에 이르고, 이는 각각 이론수율의 82%, 88%에 이르고 있다[21]. 최근 연구에서는 5탄당과 6탄당을 동시에 발효할 수 있는 미생물의 개질이 시도되고 있으며[22], 문헌에 의하면 발효효모인 *Zymomonas mobilis*를 이용하여 글루코오스와 자일로오스를 동시발효할 경우, 수율이 이론적 발효수율의 84.1%에 이른다고 한다[23]. 본 연구에서는 글루코오스 및 자일로오스의 동시발효공정이 가능하다고 가정하고, 각각의 발효반응 수율은 이론수율의 80%로 가정하였다.

2.4. 에탄올 분리/정제

2.4.1. 공비증류

발효공정에서 얻어진 발효액에는 이스트를 비롯한 고형물과 상당량의 이산화탄소가 포함되어 있으므로 이것을 사전에 제거한 다음, 에탄올 분리/정제공정을 거쳐 연료용 에탄올을 생산하게 된다. 에탄올 분리/정제방법으로는 통상적으로 증류방법이 사용된다. 에탄올은 물과 공비 혼합물을 형성하므로 통상적으로는 3개의 증류탑(에탄올분리탑, 정제탑, 추출제회수탑)을 사용한 추출공비증류법(Extractive azeotropic distillation)을 사용하여 99% 이상의 순도를 가지는 에탄올을 생산하게 된다.

SRI자료[15]에 의하면 벤젠을 추출제로 사용한 추출공비증류법(에탄올분리탑 114단, 정제탑 50단, 추출제회수탑 30단)으로 에탄올 7.8 wt%의 발효액을 99.5 wt%로 정제하기 위해서는 1,870 kcal/kg-에탄올의 에너지(스팀)가 필요하다. 에너

지소비량을 줄이기 위해 많은 방법이 제시되고 있는데, Knapp and Dogerty[24]의 ‘Low energy extractive distillation’ 특허에서는 ‘병렬로 운전하는 2개의 에탄올분리탑’과 ‘가압으로 운전되는 정제탑(추출탑) 및 추출제회수탑’을 사용하는 공정을 제시하였다. 이 특허에서는 4개 증류탑의 재비기(reboiler)와 응축기를 상호 연결시켜 에너지를 재사용하는 한편, 열교환기를 사용하여 최대한 에너지를 회수함으로써 에너지소비량을 659 kcal/kg-에탄올(10 wt% 에탄올을 99.9 wt%까지 농축)까지 줄일 수 있다고 주장하였다. 또한 물과 에탄올을 선택적으로 분리할 수 있는 유/무기 막(membrane)이 개발됨에 따라 막분리방법에 의한 고농도 에탄올 생산이 상용화단계에 있다 [25]. 특히 투과증발법을 기존의 에탄올분리탑과 결합하여 기존 추출공비증류법의 정제탑과 추출제회수탑에서 소요되는 스팀사용량을 없앨 수 있을 것으로 예상되고 있다. Tsuyumoto et al.[26]에 의하면 공비증류공정 대신 투과증발공정으로 교체할 경우, 에너지 소비량을 12.2% 줄일 수 있을 것으로 예상하고 있다.

Cardona and Sánchez[27]에 의하면 94 wt% 에탄올을 99.8 wt%로 탈수하는 150 kL/day급 공비증류공정과 같은 규모의 투과증발 막분리공정의 운전비용을 비교한 결과, 막분리의 경우 공비증류공정에 비해 운전비용(스팀사용량, 전기 사용량, 냉각수 사용량, 막교체비용 고려)이 1/3~1/4 밖에 들지 않았다. Jung et al.[8]의 연구에서는 이축연신 나이론 막을 사용한 투과증발막 셀을 이용하여 94 wt% 에탄올로부터 99.5% 에탄올을 얻었으며 실험결과를 이용하여 Membrane-aided distillation 분리공정에서의 에너지 사용량을 계산하였다. 본 연구에서는 한국과학기술연구원의 실험결과 (이축연신 나이론 막 사용, 투과율 = 133.93 g/m<sup>2</sup> · h, selectivity = 10,000)를 사용하여 92 wt%의 에탄올을 투과증발막 셀을 통해 99.5 wt% 까지 농축할 수 있다고 가정하였다. 투과증발막의 선택도와 투과량은 공급되는 에탄올용액의 수분농도에 따라 변화하며 아직까지는 상용화 되지 못하고 있다.

2.4.2. 열역학식 및 기액평형

공정모사 및 설계에 있어서 적합한 열역학식의 선정은 매우 중요하다. 본 연구에서는 열역학식으로는 Non-Random Two Liquid (NRTL) model을 사용하였다. 물과 에탄올은 공비혼합물(상압, 95.6 wt% 에탄올)을 형성하며 이성분계 기액평형 NRTL 파라미터는  $\alpha_{ij} = 1.015340$ ,  $\alpha_{ji} = 0.498540$ ,  $\beta_{ij} = 536.2640$ ,  $\beta_{ji} = -456.0020$ 을 사용하였다. 물과 황산 또한 공비혼합물(상압, 98.54 wt% 황산)을 형성하며 NRTL 파라미터는  $\alpha_{ij} = 0$ ,  $\alpha_{ji} = 0$ ,  $\beta_{ij} = -2956.2600$ ,  $\beta_{ji} = -5718.7700$ 을 사용하였다.

2.4.3. 반응열 계산

문헌[13]에 발표된 Cellulose (Glucan), Xylan, Lignin, Glucose, Xylose의 생성열(Heat of formation)은 Table 5와 같다.

전처리반응의 반응열을 계산하기 위해서는 셀룰로오스-헤미셀룰로오스 복합체(글루칸-자일란 복합체)의 생성열을 알아야하나 신뢰성 있는 자료를 확인할 수 없으며 실제 실험에

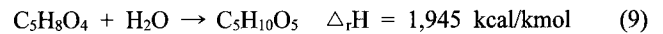
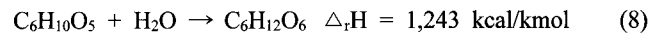
Table 5. Heat of formation (H<sub>f</sub>)

(unit : kcal/kmol)

Substance	M.W.	H <sub>f</sub>
Glucan (s)	162.1436	-2.332 × 10 <sup>5</sup>
Xylan (s)	132.117	-1.821 × 10 <sup>5</sup>
Lignin (s)	122.493	-3.804 × 10 <sup>5</sup>
Glucose (s)	180.16	-2.910 × 10 <sup>5</sup>
Xylose (s)	150.132	-2.399 × 10 <sup>5</sup>

서 반응열은 미미한 것으로 확인되었다. 본 연구에서는 전처리반응의 반응열은 무시하였다.

Glucan 및 Xylan 단량체의 당화반응은 다음 반응식 (8)과 (9)로 표시되며 위 문헌값으로부터 반응열을 계산하면 1,293 kcal/kmol 및 1,945 kcal/kmol로 계산된다. 문헌[28]에서와 같이 흡열반응으로 계산된다. 한국과학기술연구원에서 실시한 실제 실험(10 L 반응기 사용)에서는 흡열량을 확인할 수 없을 정도로 매우 적은 것으로 확인되었다.



당화반응 공정모사에서 운전온도를 일정하게(100 °C) 유지하기 위해서는 반응기의 Heat Duty가 2.3602 × 10<sup>6</sup> kcal/hr (126 kcal/kg-에탄올)로 계산되었으며 Adiabatic(Duty=0)으로 계산하였을 경우, 유출되는 용액의 온도가 88 °C로 계산되었다. 약간의 흡열반응으로 계산되었으나 열량이 크지 않으며 또한 실제 실험에서 반응열량이 크지 않아 당화반응의 반응열 또한 본 공정모사에서 고려하지 않았다.

발효공정의 경우 PRO/II로 계산된 반응기의 Duty는 -5.3538 × 10<sup>6</sup> kcal/hr (-286.3 kcal/kg-에탄올)로 발열반응이다. 전체 발열량은 비교적 큰 편이나 30 °C 부근에서 반응하므로 이를 이용하기 위한 별도의 에너지회수공정을 고려하지 않았다. 또한 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용한 중화공정의 경우 발열량이 0.2825 × 10<sup>6</sup> kcal/hr (15.11 kcal/kg-에탄올)로 적기 때문에 공정모사에서 무시하였다.

당화, 중화 및 발효 공정의 반응열을 모두 고려했을 때, 약 100 kcal/kg-에탄올 정도의 가열이 필요하지만 이 수치는 불확실한 데이터에 의해 계산된 값이며, 전체 공정의 에너지 소비량 3,572 kcal/kg-에탄올에 비해 상대적으로 적은 수치이다. 따라서 본 공정모사에서 반응열의 회수 및 가열은 고려하지 않았으며 이에 따른 오차는 3% 이내일 것으로 판단된다.

3. 공정 조합 및 공정 모사

3.1. 공정구성 및 계산기준

목질계 바이오매스로부터 강산 당화공정을 거쳐 바이오에탄올을 생산하는 전체공정은 Figure 1과 같이 구성할 수 있다.

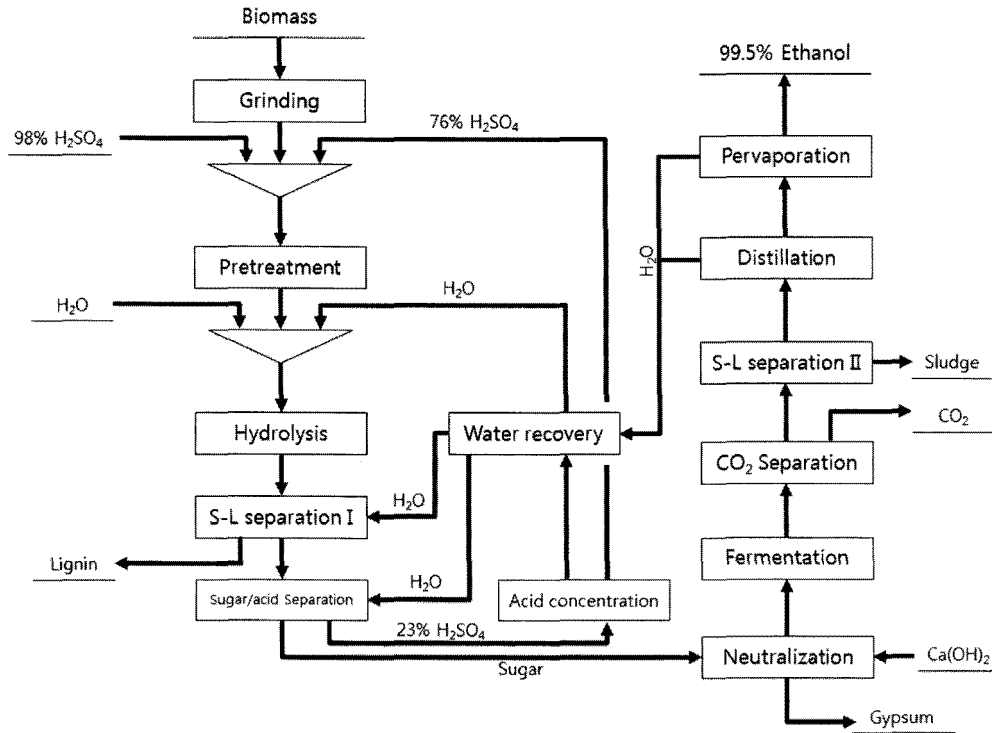


Figure 1. The flowsheet of bioethanol production process by concentrated acid saccharification process with lignocellulosic biomass.

폐목재 등의 바이오매스를 적합한 크기로 분쇄(약 5 mm)하여 전처리 → 당화 → 당/산 분리 → 중화 → 발효 → 증류 및 정제공정을 거쳐 99.5 wt% 순도의 바이오에탄올이 생산된다. 또한 사용한 산(황산)과 물을 회수하고 재사용하기 위해 농축 및 물 회수 공정이 필요하다. 본 연구의 공정모사에서 사용한 각 단위공정별 물질수지와 열수지의 계산기준 및 운전조건은 다음과 같다.

### 3.1.1. 바이오매스 원료 조성

바이오매스는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 62%, 리그닌 28%, 수분 10%로 구성되어 있다고 가정하였으며, 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스는 글루칸(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)과 자일란(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)이 2.2 : 1 weight 비로 구성되어 있다고 가정하였다.

### 3.1.2. 전처리 공정(Pretreatment)

전처리공정에 약 76 wt% 농도의 황산을 투입하고 황산과 셀룰로오스(헤미셀룰로오스 포함)의 질량비가 1.33 : 1이 되도록 유량비를 조절함으로써 전처리공정에서의 황산농도가 70 wt%(리그닌-고형분 제외)가 되도록 하였다. 또한 전체공정에서 유실되는 황산은 농황산(98 wt% 사용)으로 보충되도록 하였다. 70% 강산을 사용한 전처리공정(40 °C, 10분 반응)에서 전환율(셀룰로오스와 헤미셀룰로오스로부터 글루칸과 자일란으로의 변환율)은 100%로 계산하였다.

### 3.1.3. 당화공정(Hydrolysis)

당화공정에서의 황산농도가 25%(리그닌-고형분 제외)가

되도록 물을 공급하고 100 °C가 되도록 하였다. 당화공정에서의 전환율(글루칸과 자일란으로부터 글루코오스와 자일로오스로의 변환율)은 90%로 가정하였다.

### 3.1.4. 고/액 분리 I 공정(S-L separation I)

당화공정을 마친 당화액(hydrolyzate)에는 고상인 리그닌과 액상인 물, 황산, 글루코오스와 자일로오스가 포함되어 있다. Belt press 등의 고/액 분리를 사용하여 고형물과 용액으로 분리할 수 있으며 당화되지 않은 글루칸과 자일란은 리그닌과 함께 고형물로 배출되는 것으로 가정하였다. 고/액 분리시 고형물과 고형물이 머금은 용액(entrainment)의 비율은 질량비 1 : 1로 가정하였다.

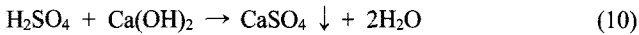
### 3.1.5. 당/산 분리 공정(Sugar/acid separation)

고형물이 분리된 당화액은 12%의 sugar(글루코오스와 자일로오스), 15%의 acid, 73%의 물로 구성된다. SMB(65 °C, isothermal 운전)에 의한 당/산 분리 기초실험결과 및 문헌자료에 의하면 적정량의 물을 투입하여 당화액을 분리시켰을 때, 23%의 acid용액과 12%의 sugar 용액으로 분리할 수 있을 것으로 예상하였다. 한편 acid 용액에는 sugar가 포함되지 않으며 sugar 용액에는 약 0.1% 정도의 acid가 포함되는 것으로 가정하였다.

### 3.1.6. 중화공정(Neutralization)

Sugar용액에 0.1% 정도 포함된 황산을 고체상의 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용하여 중화되도록 한다. Ca(OH)<sub>2</sub>를 10% 정도 과량 사

용하며 반응식 (10)에 의해 산이 제거된다. 생성된 gypsum ( $\text{CaSO}_4$ )은 고/액 분리되며 고/액 분리시 고형물과 고형물이 머금은 용액(entrainment)의 비율은 질량비 1:1로 가정하였다.



### 3.1.7. 발효공정(Fermentation)

6탄당인 글루코오스와 5탄당인 자일로오스는 발효반응에 의해 에탄올과  $\text{CO}_2$ 로 변환된다. 문헌조사에서 검토한 바와 같이 동시발효 공정(30 °C, 24시간 발효조건)을 사용하여 5탄당·6탄당을 발효시켰을 때, 발효율(전환율)은 이론효율의 80%에 이를 것으로 예상된다. 5탄당·6탄당 동시발효 효소가 개발되면 1개의 발효조에서 발효공정이 완료될 수 있을 것이다.

### 3.1.8. $\text{CO}_2$ 제거 및 고/액 분리공정( $\text{CO}_2$ separation and S-L separation II)

발효반응에서 생성된  $\text{CO}_2$ 는 기/액 분리탑을 이용하여 분리할 수 있다. 이 때, 수분과 함께 에탄올이 배출될 수 있으므로 기/액 분리탑의 탑정에 응축기를 설치하고 응축액을 환류시켜 에탄올 유실을 최소화하여야 한다. 발효액에 포함된 고형성분들은 에탄올 농축을 위한 증류탑에 투입되기 전에 분리시켜 부산물화 되도록 한다. 고/액 분리 시, 고형물과 고형물이 머금은 용액(entrainment)의 비율은 질량비 1:1로 가정하였다.

### 3.1.9. 에탄올 증류공정(Distillation)

에탄올과 물은 공비혼합물(95.6 wt%)을 형성하므로 1개의 증류탑으로는 연료로 사용할 수 있는 바이오에탄올(99% 이상)로 정제할 수가 없다. 본 연구에서는 약 5%의 에탄올 수용액을 에탄올 증류탑(30단 이상)에서 92 wt%로 농축하여 탑정으로 얻으며 탑저로 배출되는 수용액에는 에탄올 함량이 0.02 wt% 이하가 되도록 한다. 증류탑의 단수와 탑정 및 탑저로 배출되는 제품에 따라 소요되는 열량(리보일러의 스팀량 및 응축기의 냉각수량)이 변화하므로 적정단수 (40단)를 사용하고 정제공정과 함께 에너지소모량이 최소화되도록 하였다.

### 3.1.10. 투과증발 막분리공정(Pervaporation)

투과증발막의 선택도와 투과량은 공급되는 에탄올용액의 수분농도에 따라 변화하므로 투과증발 막분리공정과 에탄올 증류 공정이 동시에 고려되어야 한다. 또한 투과증발막내에서 증발에 필요한 열량이 에탄올용액 자체의 현열로 공급되어야 한다. 본 연구에서 계산한 결과, 에탄올 증류탑의 탑정에서 얻은 92 wt%의 에탄올 수용액(80 °C)을 투과증발 막분리 장치에 투입하여 수분(에탄올 5.8%)을 제거(80 °C, 10 torr 증발)시키면 별도의 가열장치를 사용하지 않고 운전이 가능한 것으로 확인하였다. 투과증발 막분리 공정에서는 92 wt% 에탄올용액을 수분과 99.5 wt%의 에탄올로 분리되는 것으로 가정 하였다.

## 3.2. 에너지 회수를 위한 공정조항

### 3.2.1. 황산회수 및 에탄올 증류

전처리공정에서의 황산농도가 70 wt%이므로 당/산 분리공정에서 회수된 23 wt% 정도의 황산을 76 wt% 정도까지 농축하여 전처리공정에 공급하여야 한다. 이 때 필요한 열량은 에탄올 증류공정에서 필요한 열량보다 훨씬 많으며 또한 높은 온도의 스팀이 필요하다. 따라서 2단 이상의 다단증발기를 사용하여 에너지사용량을 최소화하여야 하며 또한 발생된 스팀을 적절하게 사용하여 열을 회수할 수 있어야 한다.

본 연구에서는 2단 증발기를 사용하고 제1단에서 23%의 황산을 34.5% 정도까지 농축(128 °C 스팀생성)되고 제2단에서 76% 정도까지 농축(207 °C 스팀생성)되도록 하였다. 제1단에서 필요한 열량은 제2단에서 생성된 스팀을 사용하고 제1단에서 생성된 스팀의 열량이 에탄올 증류탑에서 사용 되도록 공정을 구성하였다. 즉 제2단 증발기에 필요한 스팀만을 공급하여 황산농축 및 에탄올 증류에 필요한 모든 열량이 공급 되도록 공정을 구성하였고, 또한 각 stream의 현열 또한 가능한 회수할 수 있도록 공정을 조합하였다.

### 3.2.2. 물 유실 및 보충

전처리공정을 마친 용액은 황산의 농도가 약 70 wt% 정도이므로 당화공정에 적합(황산농도 25 wt%)하도록 물을 공급하여야 한다. 또한 당/산 분리공정에 적합하도록 당화용액과 분리공정(SMB공정)에 적절하게 물을 공급하여 분리된 당과 산의 농도가 각각 12 wt%, 23 wt%가 되도록 하여야 한다.

황산농축공정을 통해 회수한 스팀(물)과 에탄올 증류공정 및 막분리공정에서 회수한 물을 순환하여 사용하며 전체 공정에서 물의 물질수지가 유지되도록 유실되는 물의 양 만큼을 당화공정에서 보충 하였다. 전술한 바와 같이 고/액 분리공정에서 걸러지는 고형물(리그닌, gypsum, 발효폐기물 등)에는 고형물과 고형물이 머금은 용액(entrainment)의 비율이 질량비 1:1이 되도록 계산하였다.

### 3.2.3. $\text{CO}_2$ 제거

발효공정을 마친 발효액에는 질량비로 5% 정도의  $\text{CO}_2$ 가 포함되어 있으므로 이것을 효율적으로 제거하기 위해서 재비가 없는 2단 증류탑을 사용하였으며 발효액을 100 °C 정도까지 가열하여 투입하였다. 발효액에 포함된 에탄올의 유실을 줄이기 위해서는  $\text{CO}_2$  제거탑의 응축기 온도를 10 °C 이하로 유지하는 것이 필요하며 이 경우,  $\text{CO}_2$ 와 함께 배출되는 에탄올의 농도는 0.2% 이하가 된다.

### 3.2.4. 전처리, 당화, 증화 및 발효 공정 열량

전처리 및 당화공정에 공급되는 원료의 투입온도를 각각 40 °C 및 100 °C가 되도록 하였다. 전술한 바와 같이 반응열 회수, 가열 및 열손실은 고려하지 않았다. 발효공정에서 발효조에 공급되는 당 용액(sugar solution)은 30 °C로 공급되도록 하였다.

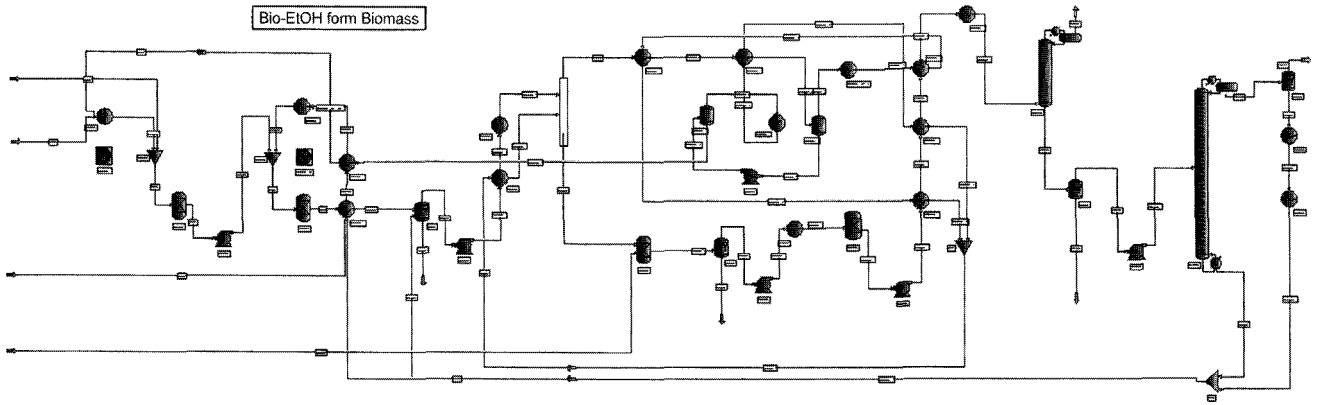


Figure 2. Process simulation by PRO/II for bio-ethanol production from lignocellulosic biomass.

### 3.3. 공정모사

상용모사기인 PRO/II를 사용하여 Figure 2와 같이 전체공정을 공정모사 하였다. 모사결과 SRI자료와 비교하기 위하여 150,000 MT/Y(18,700 kg/hr)의 에탄올 생산 규모로 하였다.

### 3.4. 전체 물질 수지 및 열수지

공정모사 결과, 18,700 kg/hr의 에탄올(99.5 wt% 순도)을 생산하기 위해 필요한 목질계 바이오매스의 양은 76,193 kg/hr (10% 수분포함)로, 1 kg의 에탄올으로 환산하면 4.07 kg-biomass이다. 전체 공정에서 손실되어 보충해주어야 할 황산(98%)의 양은 740 kg/hr이며, 수산화칼슘은 356.4 kg/hr이 필요하였다(10% 과량). 또한 전공정에 보충된 공정수는 33,111 kg/hr로 계산되었다.

부산물로는 리그닌폐기물 29,063 kg/hr, Gypsum 폐기물 1,243 kg/hr, 발효슬러지 8,990 kg/hr가 발생하는 것으로 계산되며 기상 vent 가스로 이산화탄소 17,163 kg/hr가 배출되는 것으로 계산되었다. 발효에 의해 생성된 에탄올의 약 4% (747 kg/hr)가 발효슬러지 및 기상 vent가스로 유실되었다.

약 5% 에탄올 수용액으로 공급되는 발효액에서 92% 에탄올을 얻기 위해 증류공정(이론단수 40단, 환류비 3.25)에서 필요한 열량은  $27.3 \times 10^6$  kcal/hr로 계산되었다. 전술한 바와 같이 이 열량은 황산농축을 위한 2단 증발기의 제1단에서 배출되는 스팀의 열량으로 충당할 수 있으며 또한 제1단 증발기에서 필요한 열량  $53.62 \times 10^6$  kcal/hr는 제2단에서 발생한 스팀으로 충당하므로, 실제 필요한 열량은 제2단에 공급되는  $59.98 \times 10^6$  kcal/hr이다. 이외에 필요한 열량은 75% 황산 가열에 필요한 열량  $0.80 \times 10^6$  kcal/hr, 전처리를 거친 40 °C의 당용액과 당화반응에 필요한 공정수가 믹서에서 섞인 후 당화반응에 공급되는데 이때 당화공정에 들어가는 반응물을 100 °C로 투입하기위해 가열하는데 필요한 열량  $4.407 \times 10^6$  kcal/hr, 발효액에서 이산화탄소 배출을 위해 100 °C까지 가열에 필요한 열량  $1.61 \times 10^6$  kcal/hr이 있다. 따라서 전체공정에서 필요한 열량은  $66.80 \times 10^6$  kcal/hr로 계산되었으며, 에탄올 1 kg 생산을 기준으로 하였을 때 3,572 kcal로 계산되었다. 에탄올 1 kg 생산을 위한 물질수지 및 필요 열량은 Table 6,

Table 7과 같이 계산 되었다.

Table 7의 결과에서 보는 바와 같이 강산 당화공정을 사용하는 경우, 필요한 에너지의 대부분은 사용한 황산을 재 농

Table 6. The amount of material requirement producing bioethanol 1 kg

Component	Material Value	Note
feed (main)	4.07 kg	wood (10% Moisture content)
feed (chemicals)	0.04 kg	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)
	0.02 kg	Ca(OH) <sub>2</sub>
process water	1.77 kg	water
byproduct	1.55 kg	lignin waste (= 50% solid)
	0.07 kg	gypsum waste (= 50% solid)
	0.48 kg	fermentation sludge (= 50% solid)
vent gas	0.92 kg	CO <sub>2</sub> (98%)

Table 7. The amount of heat requirement producing bioethanol 1 kg

Content	Heat Value	Note
Pretreatment		
75% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> heating 25 °C → 54 °C	43 kcal	
Hydrolysis		
H <sub>2</sub> O heating 85 °C → 112 °C	236 kcal	For heating added water before mixing with feed stream
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reconcentration		Using Double Effect Evaporator.
23% → 34.5%	(2,867 kcal)	2nd evaporator steam offset the heat of 1st evaporator.
34.5% → 76%	3,207 kcal	Very hot steam needed.
CO <sub>2</sub> removal		
80 °C → 100 °C	86 kcal	
EtOH distillation		Using H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reconcentration
5% → 92%	(1,460 kcal)	steam + 1st evaporator steam offset the heat of EtOH distillation.
Net energy value	3,572 kcal	

\* Electrical energy(grinding, pinging, compressing, etc) and Heat of reaction (pretreatment, hydrolysis, neutralization and fermentation) are ignored.



축시키기 위한 것이다. 2단 증발기를 사용하여 황산을 농축하면 에탄올 증류공정에 필요한 에너지는 농축공정에서 발생하는 스팀으로 충당할 수 있어 에너지 소비량을 상당히 줄일 수 있다.

뭍은 산(0.5% 황산)을 사용한 바이오에탄올 1 kg 생산에 필요한 열량([15], SRI Report)은 Pretreatment & Hydrolysis section에서 3,528 kcal, Ethanol distillation & Dehydration (Dry-ing) section에서 1,625 kcal로서 전체열량은 5,153 kcal로 계산되었다.

증기폭쇄 및 SSF (simultaneous saccharification and fermentation), 에탄올 증류공정을 사용하는 softwood ethanol plant[29]에서의 에너지 소비량은 바이오에탄올 1 kg당 5,739 kcal로 계산되었다. 에너지소비가 많은 Ethanol distillation을 Multi-effect (8단) evaporation을 사용하면 전체에너지 소비량을 4,837 kcal/kg-ethanol까지 줄일 수 있을 것으로 예상하였으며 Mechanical vapor recompression (MVR) 방법을 사용하면 2,973 kcal/kg-ethanol까지 줄일 수 있을 것으로 예상하였다. 그러나 MVR 방법을 사용하기 위해서는 또다른 장치(Compressor 및 Multi-effect evaporator 등)가 요구되며 SSF공정 또한 enzyme를 사용하고 있어 에너지 소비량을 직접 비교하기는 어렵다.

#### 4. 결론

고유가로 인해 청정 대체에너지로 관심이 고조되고 있는 현 시점에서 바이오에탄올의 경제적인 생산은 매우 가치 있는 일이다. 목재로부터 바이오에탄올을 생산하는 공정은 복잡한 공정이므로 에너지 소비를 줄이는 것이 중요하다. 본 연구에서는 목질계 바이오매스로부터 바이오에탄올을 생산하기 위한 각 공정의 물질수지와 에너지수지를 상용 공정모사기(PRO/II)를 사용하여 계산하였다. 또한 황산 회수 및 공정 수 순환을 위한 공정 구성과 에너지 사용 최소화를 위한 공정 조합을 시도하였다.

150,000 MT/Y (18,700 kg/h) 규모의 에탄올을 생산하기 위한 강산당화 공정에 대해 공정모사를 수행한 결과, 소비되는 목질계 바이오매스는 76,193 kg/h으로 계산되었다. 목질계 바이오매스 4.07 kg으로부터 에탄올 1 kg을 생산할 수 있다. 이 결과는 뭍은 산(황산 0.5%) 당화 공정과 비교하면 약 26%의 생산량 증가율을 보인다.

‘강산당화공정을 사용한 바이오매스로부터 에탄올 생산 공정’에서 가장 에너지 소비가 큰 단위공정은 황산수용액의 회수(농축)공정이다. 전처리 및 당화공정에서 사용한 황산을 당/산 분리공정에서 회수하였을 때, 황산수용액은 23 wt% 정도가 되어야한다. 이것을 순환시켜 사용하기 위해서는 76 wt% 이상으로 농축하여야 한다. 이때 필요한 열량은 에탄올 1 kg당 6,074 kcal이며 이중효용증발기(Double Effect Evaporator)를 사용하여 스팀을 사용량을 줄이고 회수 가능한 모든 열을 회수하여 에너지 사용량이 최소화 되도록 공정을 구성하였을 때, 에탄올 생산에 필요한 열량은 3,572 kcal/kg-에탄올로 계

산되었다. 동일한 규모의 ‘뭍은 산(0.5% 황산) 공정에 의한 에탄올 생산 공정’에 필요한 열량인 5,153 kcal/kg-에탄올 (SRI report)와 비교하면 열량을 30% 줄일 수 있을 것으로 예상된다.

강산 전처리 및 당화공정에 의한 바이오에탄올 생산공정은 기존공정에 비해 생산수율 및 에너지 효율을 향상시킬 수 있으며 폐수 발생량 또한 획기적으로 낮출 수 있다. 그러나 이러한 효과는 전처리 및 당화공정에서의 높은 수율, 당/산 분리를 위한 SMB공정이 확립되어야 가능한 것이다. 또한 에탄올 증류공정에서 증류-막 연계 공정이 실용화 될 수 있어야 가능하다.

#### 참고문헌

1. Grous, W. R., Converse, A. O., and Grethlein, H. E., "Effect of Steam Explosion Pretreatment on Pore Size and Enzymatic Hydrolysis of Poplar," *Enzyme Microb. Technol.*, **8** (1986).
2. Alizadeh, H., Teymouri, F., Gilbert, T. I., and Dale B. E., "Pretreatment of Switchgrass by Ammonia Fiber Explosion (AFEX)," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 121-124, 1133-1141 (2005).
3. Xie, Y., Phelps, D., Lee, C. H., Sedlak, M., Ho, N., and Wang, N. H. L., "Comparison of Two Adsorbents for Sugar Recovery from Biomass Hydrolyzate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 6816-6823 (2005).
4. Kumar, P., Barrett, M. D., Michael J. Delwiche, and Pieter, S., "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(8), 3713-3729 (2009).
5. Gramblie, M., and Polakovic, M., "Adsorption Equilibria of Glucose, Fructose, Sucrose, and Fructooligosaccharides on Cation Exchange Resins," *J. Chem. Eng. Data*, **52**(2), 345-350 (2007).
6. Zaldivar, J., Borges, A., Johansson, B., Smits, H. P., Villas-Bôas, S. G., Nielsen, J., and Olsson, L., "Fermentation Performance and Intracellular Metabolite Patterns in Laboratory and Industrial Xylose-fermenting *Saccharomyces cerevisiae*," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **59**, 436-442 (2002).
7. Ohgren, K., Bengtsson, O., Gorwa-Grauslund, M. F., Galbe, M., Hahn-Hagerdal, B., and Zacchi, G., "Simultaneous Saccharification and Co-fermentation of Glucose and Xylose in Steam-pretreated Corn Stover at High Fiber Content with *Saccharomyces cerevisiae* TMB3400," *J. Biotechnol.*, **126**, 488-498 (2006).
8. Jung, H., Choi, Y. S., Yang, D. R., Joo, O. S., and Jong, K. D., "A Study on the Water-Ethanol Separation by Membrane-Aided Distillation in Bio-Ethanol Process," *Clean Technology*, **14**(2), 129-135 (2008).
9. Hamelinck, C. N., van Hooijdonk, G., Faaij, A. P. C., "Ethanol from Lignocellulosic Biomass: Techno-economic Performance in Short-, Middle- and Long-term," *Biomass Bioenergy*, **28**, 384-410 (2005).

10. Zalesny, J. A., Zalesny, J. R. S., Coyle, D. R., and Hall, R. B., "Growth and Biomass of Populus Irrigated with Landfill Leachate," *Forest Ecol. Manage.*, **248**, 143-152 (2007).
11. Park, J. I., Woo, H. C., and Lee, J. H., "Production of Bioenergy from Marine Algae: Status and Perspectives," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 833-844 (2008).
12. Kim, K. S., and Kim, J. S., "Optimization of Ammonia Percolation Process for Ethanol Production from Miscanthus Sinensis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(6), 704-711 (2010).
13. Wooley, R. J., and Putsche, V., "Development of and ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components," NREL International Report, April, 1996.
14. Hwangbo, J. K., Seo, J. K., and Kwak, Y. S., "The Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production," *RIST*, **23**(2), 126-131 (2009).
15. Fong, W. S., "Ethanol for Gasohol," Process Economics Program, SRI INTERNATIONAL Report No. 149, 115-199 (1982).
16. Larsson, S., Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B., Tengborg, C., Stenberg, K., Zacchi, G., and Nilvebrant, N. O., "The Generation of Fermentation Inhibitors During Dilute Acid Hydrolysis of Softwood," *Enzyme Microb. Technol.*, **24**(3-4), 151-159 (1999).
17. Badger, P. C., "Ethanol From Cellulose : A General Review," in Janick, J and Whipkey, A., Eds., Trends in new crops and new uses, ASHS Press, Alexandria, VA., 17-21 (2002).
18. Qin, W., "High Consistency Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulose," University of British Columbia, April, 2010.
19. Farone, W. A., and Cuzens, J. E., "Method of Separating Acids and Sugars Resulting from Strong Acid Hydrolysis," U.S. Patent No. 5580389 (1996).
20. Lee, H. H., Kim, K. M., and Lee, C. H., "Principle and Technical Trends of Simulated Moving Bed(SMB) Processes," *KIC News*, **10**(6), 23-31 (2007).
21. Yu, Z., and Zhang, H., "Ethanol Fermentation of Acid-hydrolyzed Cellulosic Pyrolysate with *Saccharomyces cerevisiae*," *Biore-source Technol.*, **93**(2), 199-204 (2004).
22. Lau, M. W., Gunawan, C., Balan, V., and Dale, B. E., "Comparing the Fermentation Performance of *Escherichia coli* KO11, *Saccharomyces cerevisiae* 424A (LNH-ST) and *Zymomonas Mobilis* AX101 for Cellulosic Ethanol Production," *Biotechnology for Biofuels*, **3**(11), (2010).
23. Mohagheghi, A., Evans, K., Chou, Y. C., and Zhang, M., "Cofermentation of Glucose, Xylose, and Arabinose by Genomic DNA-integrated Xylose/Arabinose Fermenting Strain of *Zymomonas Mobilis* AX101," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **98**(1), 885-898 (2002).
24. Knapp, J. P., and Doherty, M. F., "Low Energy Extractive Distillation Process for Producing Anhydrous Ethanol," U.S. Patent No. 5,035,776 (1991).
25. Namboodiri, V. V., and Vane, L. M., "High Permeability Membranes for the Dehydration of Low Water Content Ethanol by Pervaporation," *J. Membr. Sci.*, **306**(1-2), 209-215 (2007).
26. Tsuyumoto, M., Teramoto, A., and Meares, P., "Dehydration of Ethanol on a Pilot-plant Scale, Using a New Type of Hollow-fiber Membrane," *J. Membrane Sci.*, **133**, 83-94 (1997).
27. Cardona Alzate, C. A., and Sa'anchez Toro, O. J., "Energy Consumption Analysis of Integrated Flowsheets for Production of Fuel Ethanol from Lignocellulosic Biomass," *Energy*, **31**, 2447-2459 (2006).
28. Kunihsa, K. S., and Ogawa, H., "Acid Hydrolysis of Cellulose in a Differential Scanning Calorimeter," *J. Thermal Anal.*, **30**, 49-59 (1985).
29. Wingren, A., Galbe, M., and Zacchi, G., "Energy Considerations for a SSF-based Softwood Ethanol Plant," *Bioresource Technol.*, **99**, 2121-2131 (2008).