Journal of the Korean Applied Science and Technology
Vol. 36, No. 4. December, 2019. 1243~1252
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2019.36.4.1243

고온 압출식 반응시스템을 이용한 억새 바이오매스의 KOH 전처리조건 최적화

차영록† · 박성민 · 문윤호 · 김광수 · 이지은 · 권다은 · 강용구

[1]농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물연구소
(2019년 12월 16일 접수: 2019년 12월 24일 수정: 2019년 12월 26일 채택)

Optimization of KOH pretreatment conditions from *Miscanthus* using high temperature and extrusion system

Young-Lok Cha† · Sung-Min Park · Youn-Ho Moon · Kwang-Soo Kim
Ji-Eun Lee · Da-Eun Kwon · Yong-Gu Kang

Bioenergy Crop Research Institute, National Institute of Crop Science, RDA
199, Muan-ro, Muan, Jeonnam, 58545 Rep. of Korea
(Received December 16, 2019; Revised December 24, 2019; Accepted December 26, 2019)

요 약 : 억새와 같은 초본계 바이오매스로부터 cellulose, hemicellulose, lignin 등 주요성분을 추출하기 위해서는 알칼리 전처리가 효율적이며, 본 연구에서는 수산화칼륨(KOH)을 이용한 전처리 조건을 최적화하였다. 전처리 변수의 최적화는 반응표면분석법(RSM)을 적용하였다. RSM의 변수는 3개였으며, 변수범위는 각각 KOH 0.2~0.8M, 반응온도 110~190℃ 및 반응시간 10~90min 이었다. 억새의 알칼리 전처리를 위한 최적조건은 KOH 농도 0.47M, 반응온도 134℃ 및 반응시간 65min 이었다. 최적 전처리 조건에 따라 전처리를 수행한 후 고형물의 cellulose 함량은 66.1±1.1% 이었으며, hemicellulose 및 lignin 함량은 각각 26.4±0.4%, 3.7±0.1% 이었다. RMS 모델식에 따라 계산된 예측값은 실제값 대비 95% 범위 내에서 유효하였다. 최종적으로 전처리물을 동시당화발효를 통해 검증한 결과 에탄올 생산 수율은 96% 이었다.

주제어 : 억새, 수산화칼륨 전처리, 반응표면분석, 당화, 발효, 바이오에탄올

Abstract : The purpose of this study is to investigate the optimum conditions of biomass pretreatment with potassium hydroxide (KOH) for efficient utilization of cellulose, hemicellulose and lignin from *Miscanthus*. The optimization of variables was performed by response surface methodology (RSM). The variation ranges of the parameters for the RSM were potassium hydroxide 0.2~0.8 M, reaction temperature 110~190℃ and reaction time 10~90 min. The optimum conditions of alkali pretreatment from *Miscanthus* were determined as follows:

†Corresponding author
(E-mail: biocha@korea.kr)

concentration of KOH 0.47 M, reaction temperature 134℃ and reaction time 65 min. At the optimum conditions, the yield of cellulose from the solid fraction after pretreatment was predicted to be 95% by model prediction. Finally, 66.1 ± 1.1% of cellulose were obtained by verification experiment under the optimum conditions. The order contents of solid extraction were hemicellulose 26.4 ± 0.4%, lignin 3.7 ± 0.1% and ash 0.5 ± 0.04%. The yield of ethanol concentration of 96% was obtained using separated saccharification and fermentation.

Keywords : Miscanthus, KOH pretreatment, RSM, saccharification, fermentation, bioethanol

1. 서 론

화석연료를 대체할 수 있는 에너지원의 개발은 전 세계적으로 꾸준한 이슈가 되고 있다. 화석연료 사용으로 인한 지구온난화 등 환경오염이 급격히 증가하고 있으며 최근 우리나라, 중국 등에서는 미세먼지의 공격에 직격탄을 맞고 있는 실정이다. 이를 극복하기 위한 방안으로 농업 바이오매스로부터 바이오에탄올을 개발하려는 연구가 수년째 지속되고 있다[1-4]. 특히 브라질과 미국은 사탕수수와 옥수수를 원료로 한 1세대 바이오에탄올을 상용화하여 전 세계 생산의 80% 이상을 차지하고 있다. 바이오연료 생산량 증대를 위해 미국 등 주요 선진국을 중심으로 옥수숫대, 밀집 등 섬유질계 바이오매스 기반의 2세대 바이오에탄올 개발에 주력하고 있다. 섬유질계 바이오매스는 세계적으로 연간 1,700~2,000억 톤이 생산되고 있다고 보고되고 있다[5]. 섬유질계 바이오에탄올은 일부 글로벌 기업을 중심으로 상용 플랜트급으로 구축되고 있으나 아직 대부분의 바이오매스는 이용되지 못하고 있는 실정이다. 바이오매스 자원의 경제성을 극대화하기 위해서는 폴리사카라이드 물질을 추출하여 사용할 뿐만 아니라 폴리페놀계 화합물인 리그닌도 동시에 활용할 수 있는 기술이 개발되어야 한다[6].

국내 자생 바이오매스 자원 중에서 거대억새는 줄기 수량이 20~30톤/ha로써 바이오에너지 작물로 유망하다[7]. 특히 거대억새는 다년생 작물로써 경작비용 및 비료투입량이 일년생 작물에 비해 적으며, 성분적인 측면에서도 cellulose 함량이 40% 이상으로 35~38% 수준인 볏짚, 밀짚 등 보다 높고, 상대적으로 회분함량이 3~4% 수준으로 낮아서 발효당 생산에 유리하다[8].

초본계 바이오매스로부터 바이오에탄올 생산을 위한 전처리 방법은 화학약품을 사용할 경우 알칼리 가수분해가 가장 효율적이지만 용매 사용량이 많아 공정부산물로 발생하는 폐액을 효율적으로 처리할 수 있는 방안이 고려되어야 한다. 기존의 연구에서는 NH_3, NaOH, $Ca(OH)_2$ 등 다양한 알칼리 용액을 사용하였지만, 공정적 및 환경적 측면에서 상용화에 제약이 많았다[9]. 그러므로 친환경적 발효당 및 섬유질계 바이오에탄올 생산을 위해서는 지속 가능하고 경제적으로 효율적인 전처리기술 개발이 매우 중요하다.

강 알칼리 중 하나인 수산화칼륨(KOH)은 NaOH 등 다른 알칼리 약품에 비해 장점을 가지고 있으며, 다양한 바이오매스 원료를 대상으로 알칼리 가수분해 용매로 사용되었다[10]. 특히 KOH는 농업용 비료 생산에 사용될 수 있다고 알려져 있다[11, 12]. 뿐만 아니라 최근에는 흑액 유래의 리그닌을 활성탄소로 활용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[13, 14]. 슈퍼커패시터와 같은 고기능성 활성탄을 제조하기 위해 KOH를 사용하고 있기 때문에 바이오매스의 전처리 후 흑액에 함유된 KOH는 활성화 약품으로 재활용할 수 있다는 측면에서 고려될 수 있다.

본 연구에서는 KOH 촉매에 의한 전처리 최적조건을 탐색하기 위해 RSM 방법을 사용하였으며 이때 중심합성계획법(Central composite design, CCD)을 적용하여 주요한 3가지 변수를 최적화하고 최적조건에서 예측값과 실제값을 비교 검정하였다[15, 16]. 또한 전처리 반응 전후 물질수지를 통해 반응물의 거동과 물리화학적 특성을 파악하였으며, 최종적으로 최적전처리조건에서 추출한 전처리물에 대해 분리당화발효방법을 적용하여 당화 및 발효율을 검증하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 억새는 국립식량과학원 바이오에너지작물연구소(전남 무안군)에서 2019년 수확된 거대억새(*Miscanthus sacchariflorus*)이며 자연 건조된(수분함량 9~10%) 거대억새는 약 5~10cm 크기로 조분쇄(세창기계, 대구) 한 후 미분쇄설비(한국분체기계, 인천)를 이용하여 3mm 크기로 분쇄하여 전처리 시료로 사용하였다. 건조 거대억새의 성분은 cellulose 39.6%, hemicellulose 25.6%, lignin 23.5%, ash 3.1%로 구성되었다.

섬유질 당화를 위한 효소는 Novozymes사의 Cellic CTec2와 Cellic HTec2를 혼합하여 사용하였다. 성분분석을 위해 사용된 모든 시약은 분석용 등급을 사용하였다.

2.2. 억새의 KOH 전처리 실험

억새 전처리는 고온 및 고압처리가 가능한 압출식 전처리시스템(한울엔지니어링, 군포)을 이용하여 수행하였다(Fig. 1). 전처리시스템은 상부에 800mL 크기의 반응부와 하부에 기·액 분리 가능한 사이클론 타입의 분리조(3L)로 구성되어 있으며 반응기와 분리조 사이는 1mm 직경의 밸브로 연결되어 고압 압출 처리가 가능하다. 전처리 실험은 억새시료 50g과 KOH용매 450mL을 상부 반응기에 투입하여 설정된 온도 및 시간 동안 반응시키고 이후 반응기에 질소가스를 5Mpa 이상 충전하여 밸브를 통해 하부 분리조로 압출시키는 과정으로 수행하였다[17]. 회수된 전처리 고형물은 나일론 필터(pore size 10㎛)를 통해 회수하였으며 이때 수돗물로 중화하여 pH 7로 유지 한 후 성분분석 및 당화·발효공정에 이용하였다.

Fig. 1 high temperature and extrusion system

2.3. 반응표면분석법(RSM)

본 연구에서는 반응표면분석법(RSM)의 중심합성계획법(Central composite design, CCD)을 이용하여 전처리공정의 주요 변수인 반응온도, 반응시간 및 KOH 농도를 최적화하였다. 변수들의 실험조건은 반응온도 110~190℃, 반응시간 10~90min 및 용매농도 0~0.8M KOH이었다(Table 1).

실험통계를 통한 최적화를 위해 20가지 변수 조합에 대한 실험이 수행되었으며, 각각의 변수 및 변수 상호간의 연계성을 분산분석(ANOVA)을 통해 평가하였다. 최적조건은 전처리를 통한 cellulose 함량을 기준으로 결정하였다. 본 연구에서는 Design Expert software 8.1를 이용하여 반응표면분석을 수행하였다.

2.4. 억새 전처리물의 당화 및 발효 실험

최적 전처리조건에서 획득한 전처리 고형물의 당 전환을 평가하기 위하여 효소당화 실험을 실시하였다. 당화실험에 사용된 효소는 Novozymes사의 Cellic CTec 2, Cellic HTec2이며, 9:1의 비율로 혼합하여 사용하였다. 실험조건은 유효용적 100mL이었으며 기질농도는 glucan 3g에 해당하는 시료량을 투입하고 효소는 30FPU/g-glucan을 혼합하였다[18]. 이때 반응물은 H_2SO_4를 이용하여 pH 5로 조절하였고, 항온 배양조에서 150rpm, 50℃조건으로 72시간 반응시켰다. 또한 에탄올 발효율 검정을 위해 당화액을 탄소원 기질로 이용하였고 0.5% yeast extract와 1.0% peptone을 질소원으로 사용하였다. 발효균주는 *sacchromyses cerevisaie* CHY1011(창해에탄올 제공)를 사용하였으며, 발효부피의 7%를 종균으로 접종하였다. 발효시험은 총 부피 100mL, 배양온도 33℃, 150 rpm, 48시간에서 수행하였다.

2.5. 성분분석 실험

바이오매스 성분분석 실험은 NREL LAP-002[19]와 LAP-003[20]의 방법을 응용하여 수행하였다. Glucose 등 당 농도는 액체크로마토크래피(HPLC: Waters, USA)를 이용하여 분석하였으며, 이때 사용한 컬럼은 Aminex HPX-87H (Bio-Rad, Hercules, USA)이며, 컬럼온도는 6

Table 1. Central composite design with coded and experimental valve

Run		Statistical coded value			Experimental valve		
		KOH	Time	Temp.	KOH(M)	Time(min)	Temp.(℃)
2^3 factorial	1	−1	−1	−1	0.2	30	130
	2	1	−1	−1	0.6	30	130
	3	−1	1	−1	0.2	70	130
	4	1	1	−1	0.6	70	130
	5	−1	−1	1	0.2	30	170
	6	1	−1	1	0.6	30	170
	7	−1	1	1	0.2	70	170
	8	1	1	1	0.6	70	170
Star points	9	−2	0	0	0	50	150
	10	2	0	0	0.8	50	150
	11	0	−2	0	0.4	10	150
	12	0	2	0	0.4	90	150
	13	0	0	−2	0.4	50	110
	14	0	0	2	0.4	50	190
Central points	15	0	0	0	0.4	50	150
	16	0	0	0	0.4	50	150
	17	0	0	0	0.4	50	150
	18	0	0	0	0.4	50	150
	19	0	0	0	0.4	50	150
	20	0	0	0	0.4	50	150

5℃, 이동상은 0.5mM H_2SO_4, 유속은 0.6mL/min이었다. 피크는 RID(refractive index detector)를 이용하여 검출하였다[21]. 리그닌은 용해된 상태와 용해되지 않은 상태의 시료를 각각 분석하였으며, 용해된 리그닌은 UV 205nm에서 검출하여 NREL 실험법에 따라 계산하였다. 불용해 리그닌의 경우는 575℃에서 3시간 회화시키고 남은 양을 계산하여 측정하였다. 회분은 NREL LAP-005 프로토콜에 따라 오븐건조방법으로 분석하였다[22]. 시료의 수분함량은 HR83 할로겐 수분분석기(Mettler-Toledo, switzerland)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 변수조건에 따른 전처리 고형물의 성분 분석 및 회귀분석 모델

억새의 최적 전처리조건을 확립하기 위해 중심합성계획법(CCD)를 적용하였으며, 각 독립변수들의 최적조건을 탐색하기 위한 실험구간은 반응온도 110~190℃, 반응시간 10~90min 그리고 촉매로 사용한 KOH농도는 0~0.8M이었다. 억새를 전처리하여 회수한 cellulose 함량(%)이 통계분석을 위한 목표값으로 설정되었다. 실험설계는 세 개의 독립변수를 구간별로 중심합성계획법에 따라 20세트로 구성하여 실험을 실시하였고, 그 결과 Table 2와 같이 전처리 후 회수된 고형물의 cellulose 함량은 44.3~71.0wt%, hemicellulose 함량은 24.8~30.8wt%, lignin 함량은 1.9~21.7wt% 그리고 Ash 함량은 0.5~1.6wt%이었다. 전체적으로 전처리 이전 억새시료의 성분과 비교하여 전처리 후에 cellulose 함량이 가장 크게 증가하였으며, hemicellulose 함량도 최대 5 wt% 이상 증가하였다. 반면 Lignin은 알칼리 전처리에 의해 용해되어 대부분 흑액상태로 전환되고 고형물에 잔류하는 함량은 변수조건에 따라 큰 폭의 차이를 나타내었으며, 최소 잔류량은 1.9wt%이었다. 마지막으로 Ash 함량도 전처리 후 감소하였으며 대부분의 실험조건에서 1wt%이하로 존재하였다.

Table 2. Composition of the solid hydrolysate after pretreatment

Run	Cellulose(%)	Hemicellulose(%)	Lignin(%)	Ash(%)
Raw	39.6±0.2	25.6±0.5	23.5±0.3	3.1±0.1
1	52.9±0.1	29.5±0.2	13.7±0.1	1.4±0.2
2	65.8±0.2	26.7±0.1	4.3±0.2	0.7±0.1
3	53.7±0.3	29.4±0.4	13.1±0.2	1.6±0.1
4	66.9±0.2	27.3±0.1	3.8±0.2	0.6±0.1
5	61.0±0.4	26.3±0.2	9.7±0.2	1.7±0.2
6	71.0±0.2	25.4±0.2	1.9±0.2	0.6±0.1
7	59.9±0.2	24.9±0.2	10.3±0.1	2.0±0.2
8	71.1±0.2	25.3±0.2	2.3±0.2	0.5±0.2
9	44.3±0.1	26.6±0.1	21.7±0.2	1.6±0.2
10	74.2±0.2	22.3±0.1	2.7±0.2	0.6±0.1
11	63.8±0.3	29.6±0.2	4.7±0.3	0.9±0.2
12	64.1±0.4	29.7±0.2	3.8±0.1	0.8±0.1
13	60.2±0.2	30.8±0.2	6.0±0.2	0.8±0.2
14	69.4±0.1	24.8±0.2	3.6±0.3	0.9±0.2
15	65.7±0.1	28.5±0.2	4.1±0.2	0.6±0.1
16	65.8±0.4	28.6±0.2	3.9±0.1	0.9±0.2
17	66.1±0.2	28.5±0.2	3.4±0.2	0.7±0.2
18	66.2±0.2	28.6±0.1	4.2±0.3	0.7±0.1
19	66.5±0.1	28.5±0.2	4.0±0.1	0.7±0.2
20	66.8±0.1	28.8±0.1	3.7±0.2	0.7±0.2

Table 3. ANOVA of the model from 20 independent pretreatment conditions

Source	Sum of Squares	*Df*	Mean Square	*F*Value	*P*value (Prob > *F*)
Model	913.0663	9	101.4518	68.39089	< 0.0001
X_1 (KOH)	715.4411	1	715.4411	482.2945	< 0.0001
X_2 (Time)	0.174766	1	0.174766	0.117813	0.7385
X_3 (Temp.)	110.3127	1	110.3127	74.36419	< 0.0001
$X_1 \cdot X_2$	0.279445	1	0.279445	0.18838	0.6735
$X_1 \cdot X_3$	2.922036	1	2.922036	1.969808	0.1908
$X_2 \cdot X_3$	0.963237	1	0.963237	0.649339	0.4391
X_1^2	81.50664	1	81.50664	54.9454	< 0.0001
X_2^2	9.694658	1	9.694658	6.535381	0.0285
X_3^2	4.200219	1	4.200219	2.83146	0.1233
Residual	14.83411	10	1.483411		
Lack of Fit	13.93388	5	2.786775	15.47802	0.0046
Pure Error	0.900236	5	0.180047		
Cor Total	927.9005	19			

Cellulose 함량을 실험값으로 설정하였으며 2차 반응표면분석(RSM) 모델 결과에 대한 분산분석(ANOVA)을 Table 3에 나타내었다. RSM 모델의 p-valve는 0.0001이하로써 유의수준 0.05보다 낮은 계수의 상관관계를 나타내므로 유의성이 인정되었다. 모델 변수 X_1(KOH), X_3(Temp.) 및

X_1^2은 p-valve가 0.0001이하로써 cellulose 회수량에 유의미한 효과가 있음을 나타내었다[23].

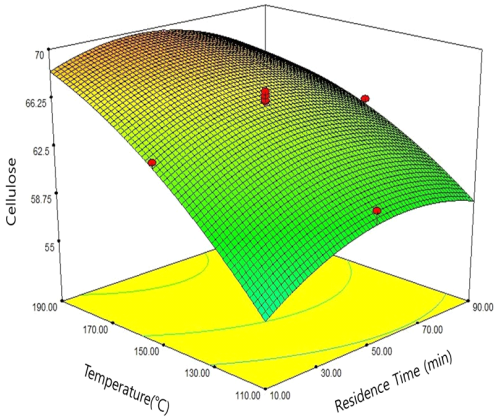

Fig. 2. Interaction effect of the reaction temperature and time at the KOH concentration of 0.4 M.

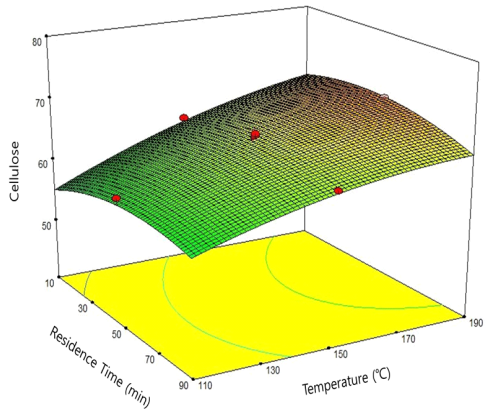

Fig. 3. Interaction effect of the reaction temperature and time at the KOH concentration of 0.4 M.

예측 모델 설계를 위한 변수들 간의 상호작용에 대한 영향을 Fig. 2~5에 나타내었다. 전처리 촉매인 KOH 농도가 0.4M로 일정할 때 전처리 반응시간 및 온도에 대한 상호작용을 Fig. 2 및 3에 나타내었으며, 이때 반응온도 증가함에 따라 cellulose 함량은 증가하였다. 그러나 반응시간 변화에 대해서는 cellulose 함량에 영향이 미비함을 알 수 있었다. Fig. 4은 전처리 반응온도 150℃에서 KOH 농도 및 반응시간에 대한 상호작용을 나타낸 결과이며, Fig. 5는 일정한 반응시간(50min) 동안에 반응온도와 KOH 농도 변화에 대한 cellulose 회수량의 영향을 나타내었으며, 모든 조건에서 전처리 반응시간보다는 KOH 농도 및 반응온도에 대한 영향이 높음을 알 수 있었다. 결과적으로 최적의 cellulose를 회수하기 위한 전처리 변수들의 회귀분석 모델은 아래와 같이 2차방정식으로 나타내었다.

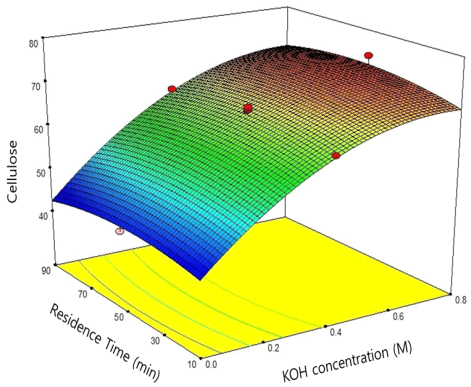

Fig. 4. Interaction effect of the reaction time and KOH concentration at the reaction temperature of 150℃.

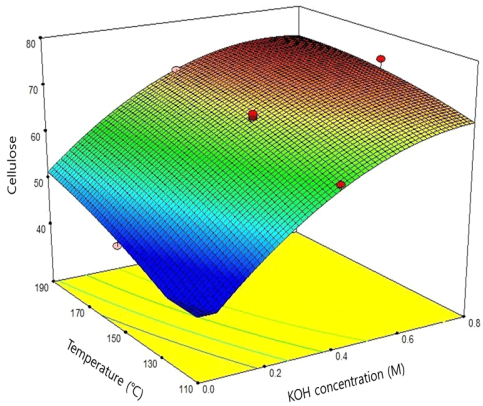

Fig. 5. Interaction effect of the reaction temperature and KOH concentration at the reaction time of 50 min

$$Y = 66.03 + 13.37X_1 + 0.21X_2 + 5.25X_3 + 0.75X_1X_2 - 2.42X_1X_3 - 1.39X_2X_3 - 7.2X_1^2 - 2.48X_2^2 - 1.63X_3^2$$

여기서 Y는 전처리 후 회수된 cellulose 함량(%)에 대한 예측값이며, 각각의 변수 X_1, X_2, X_3

는 KOH 농도(M), 반응시간(min), 반응온도(℃)를 코드화한 값이다(Table 1).

억새 바이오매스로부터 최적의 cellulose를 회수하기 위한 전처리 변수조건은 각각 KOH 0.47M, 반응시간 65min 및 반응온도 134℃이었다. 이 세 개의 변수조건을 위 식에 대입하여 계산한 cellulose 함량은 65.8%이었다. 모델값의 정확도를 검정하기 위해 실제로 위 변수조건으로 전처리 실험을 실시한 결과 cellulose 함량은 66.1±1.1%이었다. 결과적으로 RMS을 통해 cellulose 함량 예측을 위한 최적 전처리 모델식을 얻었으며, 오차범위 5% 이내에서 실제값과 일치함을 확인하였다.

3.2. 최적 전처리조건에서의 물질수지 분석

본 연구에서는 KOH를 촉매로 사용하여 고온 알칼리 가수분해 최적조건을 탐색하였다. 억새와 같은 초본계 바이오매스는 고온 알칼리 가수분해를 통해 발효에 이용할 수 있는 cellulose와 hemicellulose를 대부분 고체 상태로 분리하고 리그닌은 액체 상태로 추출된다. 최적조건에서 추출된 고체 및 액체 시료에 대한 물질수지 분석을 통해 당화 및 발효에 사용할 기질량을 확인하고 향후 리그닌 연구를 위한 액상 추출량도 파악하였다.

실험에 투입된 억새 바이오매스는 50g이었으며 반응실험 용량은 500mL이었다(Fig. 6). 알칼리 촉매로서 0.47M KOH를 450mL 투입하였으며 이는 KOH 11.9g에 해당된다. 전처리 후 추출된 고형물은 수분 83.9%를 포함하여 172g 이었으며, 건조중량은 27.8g 이었다. 이는 총 투입 바이오매스 대비하여 55.6%에 해당되며, 성분조성은 cellulose 66.1±1.1%, hemicellulose 26.4±0.4%, 리그닌 3.7±0.1% 및 회분 0.54±0.1%이었다. 전처리 후 액상 추출물인 흑액(Black liquor)의 배출량은 327.4g이었으며 이 흑액에 포함된 고형물 함량은 8.1%로서 26.5g이었다. 흑액에는 전처리 과정에서 투입된 KOH 용액이 다량 녹아 있으며 흑액에 포함된 고형물 추출과정에서 이 KOH는 대부분 액상으로 배출되었다. 고형물에도 KOH가 일부가 잔류할 것으로 예측되지만 바이오매스 50g 기준일 때 추출물 수율은 65.5%이었다.

3.3. 최적 전처리 조건에서 생산한 고형물의 당화발효 특성검정

최적 전처리 조건에서 추출한 고형물의 발효기질로써의 성능을 파악하기 위해 당화 및 발효 특성을 검정하였다. 당화실험은 250mL 삼각플라스크에 glucan 3w/v%을 포함하는 전처리 고형물을 기질로 넣고 총 100ml 용량으로 수행하였다. 실험조건은 1M H_2SO_4를 이용하여 pH 5로 맞추고 효소는 Novozymes사의 Cellic CTec2 30FPU/g-glucan 및 Cellic HTec2를 CTec2의 1/10 비율로 투입하고 진탕항온기에서 150rpm, 50℃에서 48시간 반응시켰다. 결과적으로 당화실험을 통해서 Fig. 7과 같이 glucose와 xylose를 각각 32.7±0.1g/L 및 10.1±0.1g/L 생산하였다.

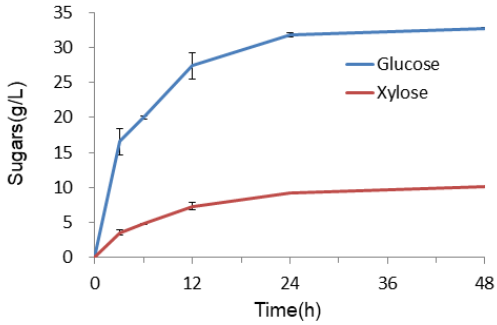

Fig. 7 Sugar production by saccharification.

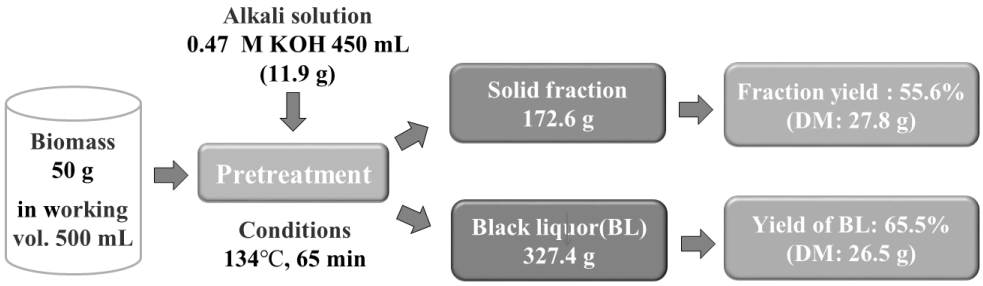

Fig. 6 Mass-balance of hydrolysis on optimum pretreatment conditions.

당화액을 이용한 발효 결과 Fig. 8과 같이 초기 glucose는 33.5±1.4g/L이었으며, 발효 24시간 후에 모두 소비하였다. xylose는 초기농도가 11.4±0.4g/L이었으며 발효 후 8.8±0.1g/L으로 감소하여 실제로 2.6g/L를 발효에 사용하였다. 최종적으로 발효 48시간 후 에탄올 생산농도는 16.6±0.1g/L, 발효율은 96.0%이었다.

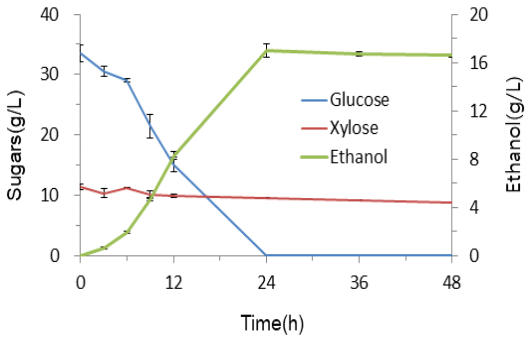

Fig. 8 Ethanol fermentation with sugar consumptions.

4. 결 론

억새와 같은 초본계 바이오매스는 성분분리를 위해 알칼리 전처리가 효율적이지만, 다량의 폐액이 발생한다는 단점이 있다. KOH를 촉매로 사용할 경우 토양의 양분이나 고기능성 탄소제의 활성화를 위한 화학약품으로 사용이 가능하다. 이를 위해 KOH 전처리 조건을 RSM의 중심합성계획기법(CCD)를 통해 최적화하였으며, cellulose 최적 함량에 대한 모델식 및 회귀계수를 결정하였다. 최적화된 전처리 변수는 KOH 0.47M, 반응온도 134℃ 및 반응시간 65min이었다. 최적 전처리 조건으로 모델식에 따라 예측된 cellulose 함량은 66.1±1.1%이었으며, 실제 실험값과는 5%이내에서 유의하였다. 전처리물을 분리당화발효(SHF)하였을 때 에탄올 생산량은 16.6±0.1g/L이었으며 발효율은 96.0%이었다. 뿐만 아니라 바이오매스 50g을 전처리한 흑액 발생량은 327.4g 그리고 흑액 내 고형물량은 26.5g 이었으며 향후 흑액은 KOH가 다량 함유되어 있어 비료, 활성탄 제조용 약품 등으로 이용이 가능하다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 연구사업(과제번호: PJ013829012019)의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. J. H. Lee, J. K. Kim, E.S. Yim, C. S. Chung, H. J Rheem, “Overview of the Biomass as a Renewable Energy”, *J. of Korean Oil Chemists’ Soc. Vol. 29*, pp. 638-652, (2012)
2. J. Y. Soh, H. J. Kim, J. S. Lee, K. S. Oh, “Index Evaluation to Define the Bioenergy as a Renewable Energy Resource”, *J. of Korean Oil Chemists’ Soc. Vol. 30*, pp. 480-487, (2013)
3. J. Y. Park, J. K. Kim, K. I. Min, C. K. Park, J. H. Ha, “Effect Study of Fuel Specification on Biofuels Polocy in Transport Sector”, *J. of Korean Oil Chemists’ Soc. Vol. 32*, pp. 767-780, (2015)
4. H. K. Kang, J. W. Doe, W. G. Lim, I. H. Hwang, J. H. Ha, B. K. Na, “The analysis of Change on Property and CO_2 Emission Factor of Domestic Transportation Fuel from 2012 to 2015”, *J. of Korean Oil Chemists’ Soc. Vol. 33*, pp. 855-863, (2016)
5. X. Chi, C. Liu, Y. H. Bi, G. Yu, Y. Zhang, Z. Wang, B. Li and Q. Cui, “A clean and effective potassium hydroxide pretreatment of corncob residue for the enhancement of enzymatic hydrolysis at high solids loading”, *RSC Advances Vol.* 9, pp. 11558-11566, (2019)
6. C. S. Lancefield, I. Panovic, P. J. Deuss, K. Barta, N. J. “Westwood, Pre-treatment of lignocellosic feedstocks using biorenewable alcohols: towards complete biomass valorisation”, *Green Chemistry Vol.* 19, pp. 202-214, (2017)

7. I. S. Choi, J. E. Lee, Y. S. Song, Y. H. Moon, K. S. Kim, W. Park, and Y. L. Cha, "Effect of Acid-chlorite Pretreatment on Miscanthus Harvesting Date for Biosugar Production", *Bioresources Vol.* 14(1), pp. 1639-1652, (2019)
8. Y. L. Cha, Y. H. Moon, G. D. Yu, J. E. Lee, I. S. Choi, Y. S. Song, K. B. Lee, "Characteristics of bioethanol production using sweet sorghum juice as a medium of the seed culture", *J. of Korean Oil Chemists' Soc. Vol. 33*, pp. 627-633, (2016)
9. X. Xie, X. Feng, S. Chi, Y. Zhang, G. Yu, C. Liu, Z. Li, B. Li, H. Peng, "A sustainable and effective potassium hydroxide pretreatment of wheat straw for the production of fermentable sugars", *Bioresource Technology Reports Vol.* 3, pp. 169-176, (2018)
10. H. Xu, B. Li and X. Mu, "Review of alkali-based pretreatment to enhance enzymatic saccharification for lignocellulosic biomass conversion", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *Vol.* 55, pp. 8691-8705, (2016)
11. M. Jaffar, Y. Pang, H. Yuan, D. Zou, Y. Liu, B. Zhu, R. M. Korai, X. Li, "Wheat straw pretreatment with KOH for enhancing biomethane production and fertilizer value in anaerobic digestion", *Chinese journal of chemical engineering Vol.* 24, pp. 404-409, (2016)
12. M. A. H. Siddhu, J. Li, R. Zhang, J. Liu, J. Ji, Y. He, C. Chen, and G. Lin. "Potential of Black Liquor of Potassium Hydroxide to Pretreat Corn Stover for Biomethane Production", *BioResources. Vol.* 11(2), pp. 4550-4563, (2016)
13. M.S. Jahan, Z.B. He, "Potassium Hydroxide based biorefinery concepts for non-wood bioresources", *J. Bioresour. Biopro. Vol.* 3(1), pp. 1-2, (2018)
14. D. Y. Kim, J. S. Cheon, J. H. Kim, D. K. Hwang, I. P. Hong, O. H. Kwon, W. H. Park, D. H. Cho, "Extraction and characterization of lignin from black liqour and preparation of biomass-based actived carbon therefrom", *Carbon letters Vol.* 22, pp. 81-88, (2017)
15. M. Ghazanfar, M. lrfan & M. "Nadeem. Statistical modelinf and optimization of pretreatment of Bombax ceiba with KOH through Box-Behnken design of response surface methodology", *Energy Sources, Part A:Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Vol.* 40:9, pp. 1114-1124, (2018)
16. R. Sharma, V. Palled, R. R. Sharma-Shivappa, J. Osborne, "Potential of Potassium Hydroxide Pretreatment of Switchgrass for Fermentable Sugar Production", *Appl. Biochem. Biotechnol. Vol.* 169, pp. 761-772, (2013)
17. Y. L. Cha, J. W. Yang, J. W. Ahn, Y. H. Moon, G. D. Yu, G. H. An, I. H. Choi, "The optimized CO_2 -added ammonia explosion pretreatment for bioethanol production from rice straw", *Bioprocess Biosyst Eng Vol.* 37 pp. 1907-1915, (2014)
18. L. Brown, R. Torget, "Chemical analysis and testing task: LAP-009(Enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass)", National Renwable Energy Laoratory, Golden USA (1996)
19. R. Ruiz, T. Ehrman, "Chemical analysis and testing task: LAP-002(Determination of carbohydrates in biomass by high performance liquid chromatography)", National Renwable Energy Laoratory, Golden USA (1996)
20. D. Templeton, T. Ehrman, "Chemical analysis and testing task: LAP-003 (Determination of acid-insoluble lignin in biomass)", National Renwable Energy Laoratory, Golden USA (1996)
21. S. M. Paixao, S. A. Ladeira, T. P. Silva, B. F. Arez, J. C. Roseiro, M. L. L. Martins and L. Aives, "Sugarcane bagasse delignification with potassium hydroxide for enhanced enzymatic hydrolysis", *RSC Advances Vol.* 6. pp. 1042-1052, (2016)

22. T. Ehrman, "Chemical analysis and testing task: LAP-005(Standard method for ash in biomass)", National Renwable Energy Laoratory, Golden USA (1996)
23. R. Bhatia, A. Winters, D. N. Bryant, M. Bosch, J. Clifton-Brown, D. Leak, J. Gallagher, "Pilot-scale production of xylo-oligosaccharides and fermentable sugars from *Miscanthus* using steam explosion pretreatment", *Bioresource Technology* 296, pp. 1-9, (2020)