

## 바이오에탄올 생산을 위한 농산부산물(유채짚)의 묽은 산 전처리 공정 최적화

\*정 태수<sup>1)</sup>, 원 경연<sup>2)</sup>, \*\*오 경근<sup>3)</sup>

### Optimization of Dilute Acid Pretreatment of Rapeseed straw for the Bioethanol Production

\*Tae Su Jeong, Kyung Yoen Won, \*\*Kyeong Keun Oh

**Key words** : Biomass(바이오매스), pretreatment(전처리), Response Surface Methodology(표면반응분석), Dilute-acid(묽은 산)

**Abstract**: Biological conversion of biomass into fuels and chemicals requires hydrolysis of the polysaccharide fraction into monomeric sugars. Hydrolysis can be performed enzymatically, and with dilute or concentrate mineral acids. In this study, dilute sulfuric acid used as a catalyst for the hydrolysis of rapeseed straw. The purpose of this study is to optimize the hydrolysis process in a 15ml bomb tube reactor and investigate the effects of the acid concentration, temperature and reaction time on the hemicellulose removal and consequently on the production of sugars (xylose, glucose and arabinose) as well as on the formation of by-products (furfural, 5-hydroxymethylfurfural and acetic acid). Statistical analysis was based on a model composition corresponding to a 3<sup>3</sup> orthogonal factorial design and employed the response surface methodology (RSM) to optimize the hydrolysis conditions, aiming to attain maximum xylose extraction from hemicellulose of rapeseed straw. The obtained optimum conditions were: acid concentration of 0.77%, temperature of 164°C with a reaction time of 18min. Under these conditions, 75.94% of the total xylose was removed and the hydrolysate contained 0.65g L<sup>-1</sup> Glucose, 0.36g L<sup>-1</sup> Arabinose, 3.59g L<sup>-1</sup> Xylose, 0.51g L<sup>-1</sup> Furfural, 1.36g L<sup>-1</sup> Acetic acid, and 0.08g L<sup>-1</sup> 5-hydroxymethylfurfural.

## 1. 서 론

20세기 중반 이후에 맞이한 석유과동과 최근 이라크 전쟁을 비롯한 중동지역의 지속적인 지역적 불안감 등이 확산되면서 그 동안 편중되어온 에너지원인 화석연료에서의 전환과 환경 문제를 극복하기 위한 대체에너지 자원의 개발이 절실히 요구되고 있다. 축적된 기술과 자본을 갖춘 선진국들과 풍부한 자원을 지닌 자원 보유국과는 달리, 부존자원이 부족한 우리나라 실정으로는 이러한 대체에너지 자원 확보 및 생산 기술의 확립이 그 어느 때보다 시급히 요구되고 있는 실정이다. 우리나라는 지금까지 곡류를 비롯한 전분질 유래의 음료용 에탄올을 생산하고 있으나, 당질계 또는 전분질계 에너지는 식량이나 사료의 수급과도 밀접한 관계가 있으므로, 바이오에탄올이 연료로 이용되기 위해서는 섬유소계 바이오매스의 자원 활용이 필수적이다. 섬유소계 바이오매스에는 섬유소(30~40%)외에도 5탄당의 폴리머인 반섬유소가

약 20~25% 이상 존재하기 때문에 미국을 비롯한 선진국에서는 이를 효율적으로 활용하기 위한 기술 개발이 다각적으로 수행되고 있다. 농산폐기물은 탄소원 및 각종 유기물이 다량 함유되어 있는 환경친화적인 생물성 폐자원으로써 고부가가치를 지니고, 활용 면에서도 높은 잠재력을 지니고 있다. 그러나 우리나라에서 발생하는 농임산 폐기물의 80% 이상이 자원으로 재활용되지 못하고 비생산적 처리에 의존하고 있는 실정이며, 따라서 국내 농임산 폐기물을 이용하는 자원화 기술개발

1) 단국대학교 응용화학공학과  
E-mail: banrny@hanmail.net

Tel: (041)550-3067

2) 단국대학교 응용화학공학과  
E-mail: 19830617@hanmail.net

Tel: (041)550-3067

3) 단국대학교 응용화학공학과  
E-mail: kkoh@ Dankook.ac.kr

Tel: (041)550-3558

이야말로 부존자원이 부족한 우리나라에는 반드시 필요한 대안이 될 수 있을 것이다. 유채와 같은 바이오에너지 생산용 작물은 집단으로 경작되며, 수집에 소요되는 경비를 최소화할 수 있어 경제적 가치가 높다 할 수 있으며, 또한 바이오디젤의 원료로 사용되는 유채유는 향후 지속적으로 그 수요가 증가될 것으로 전망되기 때문에, 이와 비례하여 발생하는 유채부산물(짚)로부터 바이오에탄올의 생산은 일석이조의 자원 활용화 효과가 있다고 할 수 있다.<sup>1)</sup> 따라서 본 연구의 목적은 묵은산 전처리 공정을 통해 유채부산물(대)의 자원 활용율을 극대화 시키는 것이다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

본 실험에서 사용된 유채부산물(대)은 농촌진흥청 작물과학원 목포시험장으로부터 공급받았다. 유채대는 knife mill로 분쇄하고, 14~45 mesh 크기의 체로 걸러서 45°C에서 1일간 건조한 시료를 사용하였으며 이 때 시료의 수분함량은 5.22%였다(수분함량분석기, OHAUS-MB45). 본 실험에 사용된 표준당 D-glucose, D-xylose, L-arabinose는 Sigma-Aldrich Korea로부터 구입하였다.

### 2.2 분석방법

유채대 고체분석은 NREL-CAT Standard Procedure-#002에 따라 0.3g을 정확히 취하여 시료를 시험관에 넣고 72%황산 3mL를 주입한 다음 15~20분 간격으로 저어주면서 2시간 동안 30°C의 항온수조에서 반응시켰다. 2시간 후 84mL의 증류수를 가하여 산농도를 4%로 낮춘 후 가압반응기에서 121°C, 60분간 반응시켰다. 반응 중 분해되는 당의 양을 보정하기 위해 시약 급의 D-glucose, D-xylose, L-arabinose도 같은 조건에서 반응시켰다. 반응 후 상온까지 냉각시킨 시료를 탄산칼슘으로 중화하고 원심분리시킨 후 HPLC(Breeze HPLC system, Waters Co., USA)를 사용하여 분석하였으며, 이 때 컬럼과 RI 검출기(detector)의 온도는 각각 85°C와 30°C로 조절하였다. 또한 컬럼은 Aminex HPX-87H(Bio-rad)를 사용하였다. 부생물 분석을 위해 BIO-LC시스템(Metrohm, 831 Advanced bioscan, CARB1-250/4.6 column)이 이용되었다.<sup>2)</sup>

NREL-CAT Standard Procedure-#002에 따라 시료 약 1g을 시험관에 넣고 72%황산 15 mL를 주입하여 2시간동안 반응시킨 후, 560mL의 증류수를 첨가한 후 4시간 동안 환류 냉각하여 잔류 당을 추출한 다음, 105±3°C에서 12시간 건조 후 무게를 측정하여 리그닌 함량을 결정하였다. 회분함량은 1g의 시료를 575±3°C의 전기로에서 4시간 이상 회화시킨 후 남은 양의 무게를 계산하여 측정하였다.<sup>3)</sup>

### 2.3 가수분해

바이오매스 가수분해는 길이 20cm 직경 1cm의 bomb tube reactor를 사용하고, 시료는 0.5±0.01g을 충전하여 1:10의 고/액 비율에서 묵은산 용액으로 가수분해 반응을 진행하였다. 반응 온도, 산농도, 반응시간의 전처리 조건은 표 1에 나타내었다. 반응 후에 당(glucose, xylose, arabinose)이 추출되어 나온 액체를 회수해서 자일로스 농도를 분석하여 전처리 효과를 비교하였다. 가수분해 전의 유채대 xylose 함량과 비교해 xylose 수율(Y)을 계산하였다.

$$Y = \frac{m}{M \cdot f} \quad (1)$$

Y는 당 수율(xylose), m은 HPLC로 분석한 용액에 녹아있는 성분(xylose)의 양(g), M은 시료의 건조무게, f는 시료의 당(xylose) 함량이다. 반응조건별 자일로스 수율을 표 1에 나타내었다.

Table. 1 Three-variable, three-level fractional factorial design for the rapeseed straw hydrolysis.

coded value			Natural value			
X <sub>1</sub> : T	X <sub>2</sub> : CA	X <sub>3</sub> : t	T(°C)	AC(%)	t(min)	Xylose yield(%)
1	1	0	180	0.7	15	52.125
1	0	1	180	0.5	20	46.913
1	-1	-1	180	0.3	10	37.183
0	1	-1	170	0.7	10	67.582
0	-1	1	170	0.5	20	60.154
-1	1	1	160	0.7	20	81.212
-1	-1	0	160	0.3	15	37.896
-1	0	-1	160	0.5	10	33.093
0	0	0	170	0.5	15	63.392
0	0	0	170	0.5	15	67.573
0	0	0	170	0.5	15	64.624
1.732	0	0	187	0.5	15	38.515
-1.732	0	0	153	0.5	15	38.813
0	1.732	0	170	0.85	15	90.275
0	-1.732	0	170	0.15	15	13.101
0	0	1.732	170	0.5	23.6	55.766
0	0	-1.732	170	0.5	6.3	30.608

T = temperature, AC = acid concentration, t = reaction time

### 2.3 반응표면분석(RSM)을 통한 전처리 조건 최적화

수집된 자일로스 수율을 종속변수로 하고, 반응 온도, 산농도 그리고 반응시간을 독립변수로 하여 이들 변수들 간의 상호작용을 관찰하고, 자일로스의 수율을 최대화시키기 위하여 반응표면 분석법을 이용해 당화 공정 조건을 최적화 시키고자 하였다. 실험계획은 3변수 3수준 분류 인자 설계에 따라 6 스타포인트와 3 중심점 반복 실험을 포함하여 17가지 조건에서 수행하였다. 반응 온도, 산농도와 반응시간을 각각 X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>로 하고, 이 때 각 독립변수의 수준은 ±10°C, ±0.2%, 그리고 ±5분 범위에서 수행하였다. 실

험결과는 SAS(version 9.1, SAS Institute Inc. USA)의 RSREG을 이용하여 통계적으로 분석되어 종속변수(자일로스 수율)에 대한 회귀 방정식을 얻음으로써 최적 반응 조건을 얻었다. RSM 기본방정식은 다음과 같다.<sup>4)</sup>

$$Y = b_0 + \sum b_i X_j + \sum b_{ij} X_i X_j + \sum b_{ii} X_i^2 + e_i \quad (2)$$

Y: 자일로스 회수율, b: 매개변수  
X<sub>i</sub>, X<sub>j</sub>: 공정변수, e<sub>i</sub>: 에러

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Rapeseed straw의 구성 성분

원료 유채대의 성분 분석을 통하여, 섬유소, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 함량을 비교하여 표 2에 나타내었다.

Table. 2 The chemical composition of rapeseed straw

sample	Glucan(%)	Arabinan(%)	Xylan (%)	Lignin (%)	Ash(%)
Rapeseede straw	37.78	1.79	17.6	33.82	0.105

#### 3.2 유채대의 전처리 공정 최적화

반응온도, 산농도 및 반응시간을 독립변수로 하여 이들 변수들 간의 상호작용을 관찰하고, 자일로스의 수율을 최대화시키기 위하여 반응표면 분석법을 이용해 당화 공정 조건을 최적화 시키고자 하였다. 이 실험 model의 선형회귀 결정계수 R<sup>2</sup> = 0.88이다. Table 3으로부터 도출할 수 있는 식(3)으로부터 Xylose 수율의 최대값을 갖는 반응온도(X<sub>1</sub>), 산 농도(X<sub>2</sub>)와 반응시간(X<sub>3</sub>)을 각각 예측할 수 있다.

$$Y = 3.551 - 0.331X_1 + 0.778X_2 + 0.452X_3 - 0.753X_1^2 - 0.488X_1X_2 - 0.265X_2^2 - 0.601X_1X_3 - 0.44X_2X_3 - 0.422X_3^2 \quad (3)$$

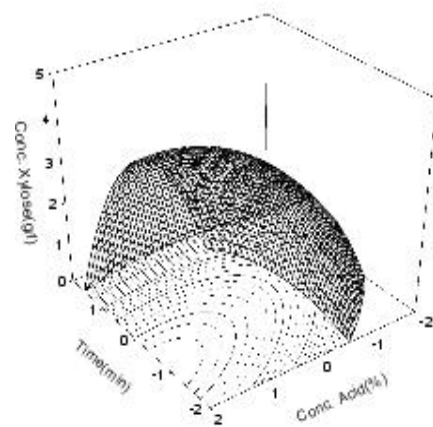
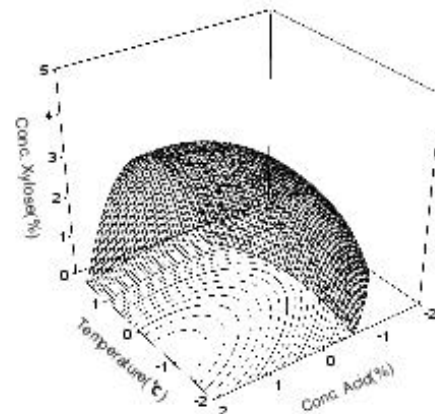
식 (3)으로부터 반응온도(-0.57), 산 농도(1.37), 반응시간(0.00)의 코드값 구할 수 있었으며 각각은 반응온도 164℃, 산농도 0.77%, 반응시간 15min에 상응한다. Fig.1은 반응온도(X<sub>1</sub>), 산농도(X<sub>2</sub>), 반응시간(X<sub>3</sub>)을 각각 독립변수로 설정한 response surface와 contour line을 나타내고 있으며 4.63g/L (Xylose yeild 93.6%)의 최대 conc. Xylose point를 얻었다.

본 실험 모델에서 예측된 최적 반응조건에서 최적 반응 시간을 중심으로 3min 간격으로 0~24min 범위의 실험을 했으며, 이 중 18분에서 최대 Xylose 수율을 얻을 수 있었으며, 추출된 물질들의 농도는 각각 Glucose 0.65g/L<sup>-1</sup>, Arabinose 0.36g/L<sup>-1</sup>, Xylose 3.59g/L<sup>-1</sup>, Furfural 0.51g/L<sup>-1</sup>, Acetic acid 1.36g/L<sup>-1</sup>,이며 75.94%의 자일로스 수율을 얻었다.

Table. 3 Estimated parameter coefficients, and ANOVA Analysis for the model representing xylose extraction from hemicellulose fraction of rapeseed straw.

Factors	Estimated parameter	SE	t	p
Constant	3.55062	0.42923	8.27	0.0
X <sub>1</sub>	-0.33099	0.18733	-1.77	0.1
X <sub>2</sub>	0.77766	0.18733	4.15	0.0
X <sub>3</sub>	0.45238	0.18733	2.41	0.0
X <sub>1</sub> *X <sub>1</sub>	-0.75336	0.21632	-3.48	0.0
X <sub>2</sub> *X <sub>1</sub>	-0.48792	0.41888	-1.16	0.2
X <sub>2</sub> *X <sub>2</sub>	-0.26500	0.21632	-1.23	0.2
X <sub>3</sub> *X <sub>1</sub>	-0.60124	0.41888	-1.44	0.2
X <sub>3</sub> *X <sub>2</sub>	-0.44040	0.41888	-1.05	0.3
X <sub>3</sub> *X <sub>3</sub>	-0.42167	0.21632	-1.95	0.0

X1 = Temperature(℃), X2 = Acid concentration(%), X3 = Reaction time(min)



## 감사

본 연구는 농촌진흥청 친환경바이오에너지 사업단의 2008년도 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## References

- [1] 이상호, 김충실, 박재화, 전순은, 2005, "산업용 원료(바이오에너지)로 사용 가능한 농작물의 경제성 분석 및 정책적 지원방안 연구, 미래농정연구원
- [2] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, and D. Crocker, 2008, "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass", NREL-LAP
- [3] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter and D. Templeton, 2006, "Determination of sugars, Byproducts, and Degradation products in liquid fraction process sample" NREL-LAP.
- [4] E. V. Canettieri, G. J. Mo. R. J.A. Carvalho Jr, J. B. A. Silva, 2006, "Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulosic fraction of Eucalyptus grandis residue using response surface methodology"

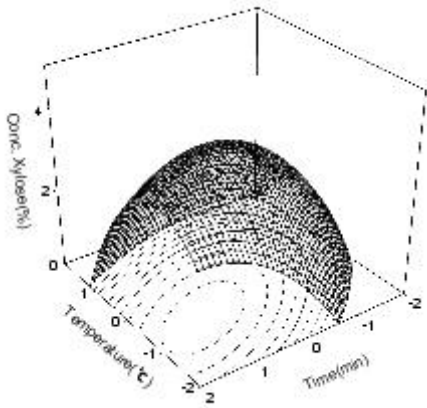


Fig. 1 Response surface and contour lines described by the model equation (3) representing xylose conc. from the hemicellulosic fraction of rapeseed straw.

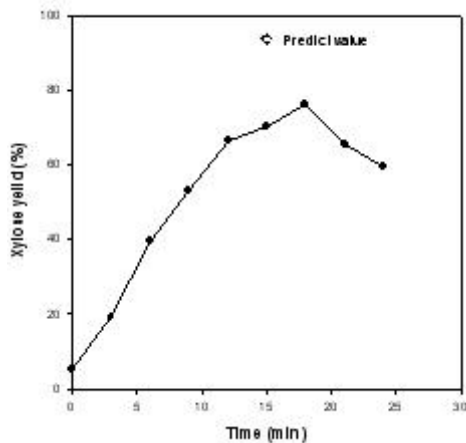


Fig. 2 Hydrolysis of Rapeseed straw under optimized conditions: acid concentration; 0.77%, reaction temperature 164°C

## 4. 결론

Rapeseed straw의 구성 성분과 산 촉매를 이용한 가수분해 반응에서의 최대 xylose yield를 얻을 수 있는 반응조건을 예측할 수 있었다. 실제 실험 결과 최적 반응조건은 온도 164°C, 산 농도 0.77%<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>, 반응시간 18min임을 알 수 있었고 최적 조건 실험결과 75.94%의 xylose yield를 얻을 수 있었다. Xylose yield가 예측된 값보다 적은 이유는 이 실험조건에서 추출된 Xylose의 10.79%가 Furfural로 변형되었기 때문이다. 이 실험 결과들로 보아 조건보다 높은 경우 xylose 수율이 감소하는 이유 또한 xylose가 furfural로 변형되는 양이 증가하기 때문이다.