한국생물공학회지 제15권 제5호
Korean J. Biotechnol. Bioeng.
Vol. 15, No. 5, 529-536(2000)

투과증발을 이용한 부탄올 추출발효 시스템의 모델링과 분석

김 성 훈 · †박 창 호
경희대학교 화학공학과, 경희대학교 환경연구소
(접수 : 2000. 9. 9., 게재승인 : 2000. 10. 16.)

Modeling and Analysis of Extractive Butanol Fermentation with Pervaporation

Sung-Hoon Kim and Chang-Ho Park†
Department of Chemical Engineering and Institute for Environmental Study, Kyung Hee University, Yongin-Si 449-701, Korea
(Received : 2000. 9. 9., Accepted : 2000. 10. 16.)

Results from experiments and mathematical modeling were compared for pervaporative butanol fermentation. The developed model includes expressions to predict characteristics of butanol fermentation, such as, microbial growth, solvent (butanol, acetone, and ethanol) formation and organic acid (acetate and butyrate) production. Butanol diffusivity was 1.15×10^{-7} m^2/hr at 1.5 L/min-tubing of air flow rate using a pervaporative module. The model correlated well with experimental results (cell growth, glucose consumption and concentrations of solvents and organic acids) for batch fermentation with and without pervaporation. Larger surface area and thinner module tubing resulted in an increased glucose consumption and a decreased residual butanol concentration. Optimum membrane area and thickness were 0.34 m^2 and 120 μm, respectively.

Key Words : Butanol, modeling, pervaporation, membrane diffusivity, *Clostridium acetobutylicum* B18

서 론

자동차 연료로서 단위 몰당 발열량이 높고 흡수성이 낮은 성질 등 물리 및 화학적 특성이 메탄올이나 에탄올보다 우수한 부탄올(butyl alcohol)을 생산하는 것은 대체 에너지 개발의 측면에서 매우 중요한 기술로 평가되고 있다. 발효에 의한 부탄올의 생산공정은 최근에 추출발효(extractive fermentation)공정 개념이 도입됨으로써 획기적으로 향상되었다. 추출발효공정은 부탄올을 발효기에서 연속적으로 제거함으로써 부탄올의 농도가 세포에게 독성을 미치는 수준에 이르지 못하게 하여 지속적인 부탄올 생성이 가능케 한다. 그 중에서도 투과증발 공정이 효율이나 에너지 소비 측면에서 유리하다(1,2). 투과증발은 막분리 기술의 일종으로서 막소재 물질과 대상 혼합물 사이의 상호작용에 의하여 특정성분만이 막에 흡수되어 투과되면서 기화가 일어나는 공정이다. 투과증발공정은 부탄올 추출발효 및 분리의 두 단계로 적용되는데 그 첫째는 발효조로부터 부탄올을 추출하는 것이고 두 번째는 추출된 부탄올의 농도를 증가시키는 것이다.

†Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Yongin-si, Kyunggi-do 449-701, Korea
Tel: +82-31-201-2531, Fax: +82-31-202-1946
E-mail : chpark@khu.ac.kr

투과증발을 이용한 부탄올 추출발효에 대한 연구가 1 L 발효조내에서 소규모로 수행된바 있었고(3) 모델링을 통한 예측을 1 L 규모에서 연구한 것이 보고된바 있다(4). 본 연구에서는 7 L 규모의 발효조에서 모듈을 제작하여 투과증발을 수행함으로써 막의 특성을 분석하였고 수학적 모델링과 분석이 실제 실험데이터를 예측할 수 있는지 시험하였고 모듈 표면적과 막의 두께가 부탄올 추출발효에 미치는 영향을 분석하였다.

재료 및 방법

투과증발 모듈의 제작, 설치 및 투과증발 실험

투과증발 모듈은 외부지름 1.95 mm, 벽두께 240 ㎛의 실리콘 튜빙(Scientific Products, McGaw Park, IL, USA)을 수직으로 놓여진 두 개의 둥근판의 구멍을 통해 엮어서 만들었다. 총 32개의 튜빙을 사용하였으며 총길이는 154.7 m, 외부지름 기준으로 표면적은 0.947 m^2이었다. 둥근판의 지름은 160 mm, 두 판사이의 높이는 250 mm이며 발효조 내의 impeller를 고려해서 판 가운데 지름 90 mm의 구멍을 만들어서 제작하였다. 제작된 모듈을 7 L 발효조 내에 6 L 제조된 혼합용액을 채운 후 완전히 잠기게 하고 온도는 32℃로

유지하였다. 실리콘 튜빙을 통해 공급될 공기는 펌프를 이용하여 발효조 밖으로 나와있는 모듈의 주입부를 통해 공급하였다. 모델링에 사용된 투과증발시스템의 각종 변수들을 모식도에 표시하였다(Figure 1). 유속은 유량계를 사용하여 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 L/min-tubing으로 고정하여 수행하였다. 투과증발 실험에서 구한 각 성분의 시간에 따른 농도 변화 그래프로부터 확산계수와 플럭스를 구하였다.

용매와 유기산의 농도 분석

용매(부탄올, 아세톤, 에탄올)와 유기산(아세트산, 부티르산)의 농도는 FID (flame ionization detector)와 auto linear temperature programmer가 갖추어진 gas chromatography (HP5890 series II, Hewlett Packard Co.)를 이용하여 정량하였다. Column은 HP-INNOWax capillary column (30 m × 0.25 ㎜ × 0.25 ㎛ 필림 두께)을 사용하였으며, carrier gas로는 질소(순도 99.999%)를 사용하였다. 시료 분석조건으로 주입구 온도를 250℃로 유지하였고, split은 50 : 1로 희석하여 컬럼으로 들어가게 하였다. 오븐 온도는 초기 40℃에서 4분간 유지한 후 10℃/min 의 속도로 210℃까지 상승시켰다.

미생물 생장모델

세포농도와 억제제 농도를 나타내는 I와 관련된 생장 매개변수인 β를 포함시켜 Monod 생장 모델을 다음과 같이 변형하였다(4,5,6).

$$\mu = \mu_{max} \frac{s}{\beta x + s} I \tag{1}$$

식 (1)에서 μ는 세포생장속도, μ_{max}는 최대생장 속도, s는 포도당의 농도, x는 세포의 농도, β는 생장 매개변수, 그리고 I 는 생장 억제제로 작용하는 부탄올의 농도이며 다음과 같이 정의되었다(3).

I = 1 , $B \leq$ 4.5 g/L 일때 (2.a)

I = 1.33 - 0.083B , B > 4.5 g/L 일때 (2.b)

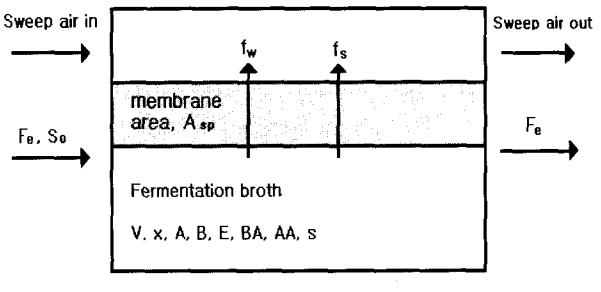


Figure 1. Schematic diagram of pervaporative fermentation system. (F_s: feed rate of supplemental medium, F_e: effluent rate, V: volume, x: cell mass concentration, A: acetone, B: butanol, E: ethanol, BA: butyric acid, AA: acetic acid, s: glucose concentration, f_w: volumetric water flux across the membrane, f_s: volumetric solvent loss due to pervaporation)

여기서 B는 부탄올 농도이다. 본 실험에서 산의 억제효과는 이 식에 포함시키지 않았는데, 이는 *C. acetobutylicum* B18은 유기산의 생성량이 적어서 억제제로서 작용하지 못하기 때문이다(7). 식 (2)의 의미는 부탄올의 농도가 4.5 g/L 이하이면 억제제로서 작용하지 않는다는 것이다.

반응기내의 배지의 부피 $V(t)$ 속의 미생물의 총질량 X는 다음과 같이 표시된다.

$$X = V(t)x \tag{3}$$

식 (3)에서 t는 시간이며 배지의 부피가 시간의 함수인 것을 알 수 있다. 미생물 총량에 관한 물질 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - mX - F_e x \tag{4}$$

식 (4)에서 μ는 식 (1)에서 언급한 세포생장속도, m은 maintenance rate, F_e는 유출속도이다. 투과증발 유가배양에서는 미생물은 유출되지 않기 때문에 F_e는 0을 가진다. 식(3)과 식(4)을 결합하면

$$V\frac{dx}{dt} = (\mu - m)Vx - F_e x - \frac{dV}{dt}x \tag{5}$$

마지막 항은 부피의 변화에 따라 미생물의 농도가 감소하는 것을 의미하며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dV}{dt} = F_s - (f_w + f_s)A_{sp} - F_e \tag{6}$$

F_s는 가해진 feed의 공급속도, A_{sp}는 투과증발 모듈의 표면적, f_w는 막을 통과하는 물의 플럭스로 일정한 값을 가진다. f_s는 막을 통과하는 용매의 플럭스로서 다음과 같이 나타낸다.

$$f_s = \frac{q_{sp}(B)}{\rho_b} + \frac{q_{sp}(A)}{\rho_a} + \frac{q_{sp}(E)}{\rho_e} \tag{7}$$

여기서 q_{sp}는 flux, ρ 는 밀도를 나타내며 B, A, E는 각각 부탄올, 아세톤, 에탄올을 나타낸다. q_{sp}는 막의 permeate 쪽에서 농도가 0이라는 가정하에 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_{sp}(i) = D_i \frac{C_i}{l} \tag{8}$$

D_i는 막을 통과하는 용매의 확산계수, C_i는 성분 i의 농도 그리고 l은 막의 두께이다. 식 (5)와 식 (6)을 결합하면 미생물농도의 시간에 따른 변화를 다음 식으로 나타낼 수 있다 (4-6,8).

$$\frac{dx}{dt} = (\mu - m)x - \frac{F_s}{V}x + \frac{(f_w + f_s)A_{sp}}{V}x \tag{9}$$

Butyrate의 생성모델

세포생장과 더불어 생성된 butyrate의 농도가 일정 수준에

도달하면 미생물은 유기산 생성 단계에서 용매생성 단계로 전환한다. 용매생성단계에서도 세포활동에 필요한 에너지 공급을 위해서 butyrate 생산이 계속되기는 하지만 부탄올로의 전환속도가 크기 때문에 butyrate농도가 감소된다(3,9). 따라서 butyrate의 생성모델은 다음과 같이 나타낼 수 있다(4-6).

$$\frac{dBA}{dt} = k_{ba}\mu x - (Sig)k_{bab}\frac{C_{uba}}{k_{c1}+C_{uba}}\frac{s}{k_s+s}x - \frac{F_s-(f_w+f_s)A_{sp}}{V}BA \quad (10)$$

BA는 butyrate의 농도를 나타낸다. Sig에 대한 식은 다음과 같이 나타내었다.

$Sig = 0$, $BA \le C_s$ 일 때 (11a)

$Sig = 1$, $BA \ge C_s$ 일 때 (11b)

C_s 및 C_{uba} 는 pH에 의존하며 다음 식으로 표시된다(3).

$$C_s = (0.48 - 0.176\,\mathrm{pH})(1 + 10^{(\mathrm{pH}-pK_a)}) \quad (11c)$$

$$C_{uba} = \frac{10^{(\mathrm{pH}-pK_a)}}{1+10^{(\mathrm{pH}-pK_a)}}BA \quad (12)$$

부탄올 생성모델

C. acetobutylicum B18 균주는 생장기 뿐만아니라 정지기에도 소량의 부탄올을 생성하는 것으로 보고되었다(3,9). 그러므로 *C. acetobutylicum* B18의 부탄올 생성 모델은 생장과 관련된 항과 관련되지 않은 항이 모두 쓰여졌다(4,5,6).

$$\frac{dB}{dt} = Sig[(k_{b1}\mu + k_{b2})x + 0.841k_{bab}\frac{C_{uba}}{k_{c1}+C_{uba}}\frac{s}{k_s+s}x] - q_{sp}(B)A_{sp} - \frac{F_s-(f_w+f_s)A_{sp}}{V}B \quad (13)$$

Acetate 생성모델

Acetate의 생성모델은 식 (10)에서 나타낸 butyrate 생성모델과 유사하다(3,4,6,10).

$$\frac{dAA}{dt} = k_{aa}\mu x - (Sig)k_{aaa}\frac{C_{uaa}}{k_{c2}+C_{uaa}}\frac{s}{k_s+s}x - \frac{F_s-(f_w+f_s)A_{sp}}{V}AA \quad (14)$$

여기서

$$C_{uaa} = \frac{10^{(\mathrm{pH}-pK_a)}}{1+10^{(\mathrm{pH}-pK_a)}}(AA - 0.5) \quad (15)$$

식 (15)에서 상수 0.5 (g/L)를 acetate농도에서 뺀것은 B18 균주는 acetate의 농도가 0.5 g/L 이상일 때 acetate의 소모를 시작하였기 때문이다(1,7).

아세톤 생성모델

아세톤의 생성모델은 부탄올 생성모델과 유사하다(3,4,6,10).

$$\frac{dA}{dt} = Sig[(k_{a1}\mu + k_{a2})x + 0.482k_{aaa}\frac{C_{uaa}}{k_{c2}+C_{uaa}}\frac{s}{k_s+s}x] - q_{sp}(A)A_{sp} - \frac{F_s-(f_w+f_s)A_{sp}}{V}A \quad (16)$$

에탄올 생성모델

에탄올은 NADH를 산화시키는 한 방법으로 *C. acetobutylicum* B18 균주의 생장 초기에 생성된다고 보고되었다(3). 그러므로 에탄올의 생성은 이 균주의 생장과 관계가 있다. 이 균주가 생성하는 에탄올의 양이 적은 것을 고려할 때 미생물의 생장과 관련되지 않은 항을 생성모델에서 제외하였다(3,4,6,10).

$$\frac{dE}{dt} = k_e\mu x - q_{sp}(E)A_{sp} - \frac{F_s-(f_w+f_s)A_{sp}}{V}E \quad (17)$$

기질(포도당) 소모모델

기질인 포도당 소모모델은 다음과 같이 나타낼 수 있다(11).

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_{sx}}(\mu - m)x - \sum_i^{\tilde{i}}\left(\frac{1}{Y_i}\frac{dP_i}{dt}\right) - \frac{F_s(s_0-s)+(f_w+f_s)A_{sp}s}{V} \quad (18)$$

모델링의 해석과 계수 결정

모델에 포함된 8개의 1차 비선형 연립미분방정식은 Runge-Kutta 4차법 사용하여 풀었으며(12) 프로그램 언어는 PASCAL을 사용하였다.

Monod 상수 등 모델에 포함되어 있는 많은 계수들은 문헌에 보고되어 있다(3,6,8). 계수들의 값을 찾기 위해서는 비선형 회귀법이 사용되었다(13). 산과 용매의 생성계수들은 *C. acetobutylicum* B18 균주의 회분식 발효와 유가식 배양실험에서 얻어진 결과를 sequential parameter 추정법(14)을 이용하여 추정하였다. 본 실험에 사용된 계수들의 값과 출처가 Table 1에 요약되어 있다.

본 연구에서는 문헌에 보고된 회분식 발효와 투과증발 회분식 발효 그리고 투과증발 유가식 배양의 실험데이타와 모델링으로 얻어진 데이터를 비교하였다. 이를 통하여 모델링의 적합성을 파악하고 모델링을 통하여 다른 실험조건하에서의 결과를 미리 예측하고자 하였다. 모듈의 표면적과 튜빙 두께의 영향을 분석할 때 표준조건으로는 표면적 0.17 m^2, 두께 240 μm, 그리고 공기흐름속도 1.5 L/min-tubing을 사용하였다.

결과 및 고찰

투과증발막 실험으로부터 플럭스 구하기

각각의 유속에 따른 농도의 변화 그래프를 이용하여 각 물질들의 물질수지에 의해 수학적으로 확산계수와 플럭스를 계산하였다. 단위시간당 제조된 혼합용액내 각 성분의 농도변화는 동일한 성분이 단위시간당 실리콘 튜빙을 통과한 양과 동일하다. 즉 i 성분에 대한 물질수지는 다음과 같다.

Table 1. List of coefficients used in the modeling

Item	Value	Explanation	References
β	25	constant counting cell activity & density	estimated
μ_{max}	0.26	maximum cell growth rate	(8)
m	0.01	maintenance rate	(8)
k_{ba}	1.11	rate constant for butyrate formation	estimated
k_{bab}	2.0	rate constant for butyrate uptake	estimated
k_{c1}	5.18	Monod coefficient for butyrate uptake	(13)
k_s	0.2	Monod coefficient for glucose concentration	(13)
k_{b1}	1.5	rate constant for growth associated butanol formation	estimated
k_{b2}	0.525	rate constant for non-growth associated butanol formation	estimated
k_{aa}	0.82	rate constant for acetate formation	estimated
k_{aaa}	0.5	rate constant for acetate uptake	estimated
k_{c2}	2.1	Monod coefficient for acetate uptake	(13)
k_{a1}	0.49	rate constant for growth associated acetone formation	estimated
k_{a2}	0.17	rate constant for non-growth associated acetone formation	estimated
k_e	0.1	rate constant for ethanol formation	estimated

$$V\frac{dC_i}{dt} = J_iA \tag{19}$$

J_i는 실리콘 튜빙을 통한 성분 i의 플럭스이며 이는 Fick의 법칙에 의해 다음과 같이 나타내어진다.

$$J_i = -D_i\frac{dC_i}{dx} \tag{20}$$

(19)과 (20)를 결합하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V\frac{dC_i}{dt} = -AD_i\frac{dC_i}{dx} \tag{21}$$

V는 제조된 혼합용액의 총 부피이며, C_i는 발효조 내의 성분 i의 농도이다. A는 투과증발 모듈의 총 표면적이며 D_i는 실리콘 튜빙에서 성분 i의 확산계수 이다. t 와 x 는 각각 시간과 튜빙의 지름이다. 만약 실리콘 튜빙 내부에서 성분 i의 농도가 무시된다면 식(21)은 다음과 같이 간단해 질 수 있다.

$$V\frac{dC_i}{dt} = -AD_i\frac{\Delta C_i}{l} = -AD_i\frac{C_i}{l} \tag{22}$$

l 은 튜빙의 두께이고 식(22)를 정리하면 1차 미분방정식을 만들 수 있다.

$$\frac{dC_i}{dt} = -\beta C_i \tag{23}$$

여기서

$$\beta = \frac{AD_i}{Vl} \tag{24}$$

식(23)을 적분하면

$$\log_e C_i - \log_e C_{io} = -\beta t \tag{25}$$

C_{io}는 성분 i의 초기농도이다. 식(25)와 시간에 대한 농도변화 그래프 이용하여 선형회귀하면 기울기 β를 구할 수 있고 식(24)와 주어진 데이터들을 이용하면 확산계수(D_i)를 구할 수 있다. 확산계수와 식(20)을 사용하여 플럭스를 구할 수 있다. 공기의 유속이 0.5 L/min-tubing에서 2.0 L/min-tubing으로 증가함에 따라 부탄올의 확산 계수는 6.71×10^{-7}에서 1.23×10^{-7} m^2/h 로 73% 증가하였다(Figure 2). 부탄올의 플럭스는 농도에 비례하여 증가하였다(Figure 3).

발효실험 데이터와 모델링 결과의 비교

문헌(3) 상의 발효실험 데이터와 본 연구에서 개발한 모델링에 의한 예측 데이터를 비교하였다. 회분식 발효에 대하여 투과증발을 한 경우와 투과증발을 하지 않은 경우에 대하여 각각 비교하였다.

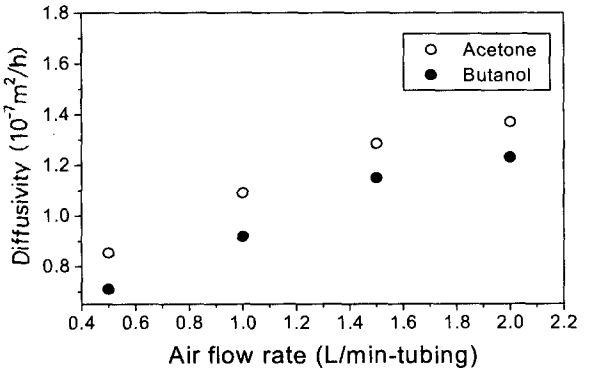


Figure 2. Dependence of butanol and acetone diffusivities on air flow rate during pervaporation with make-up solutions.

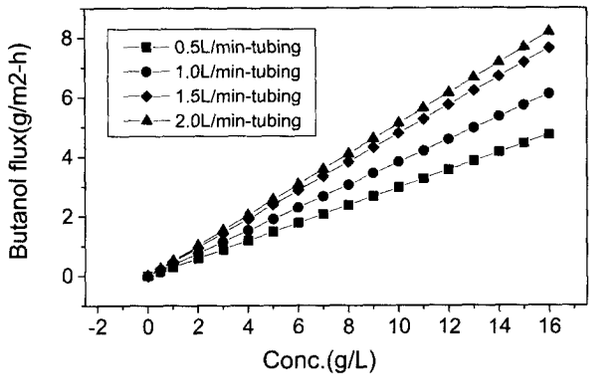
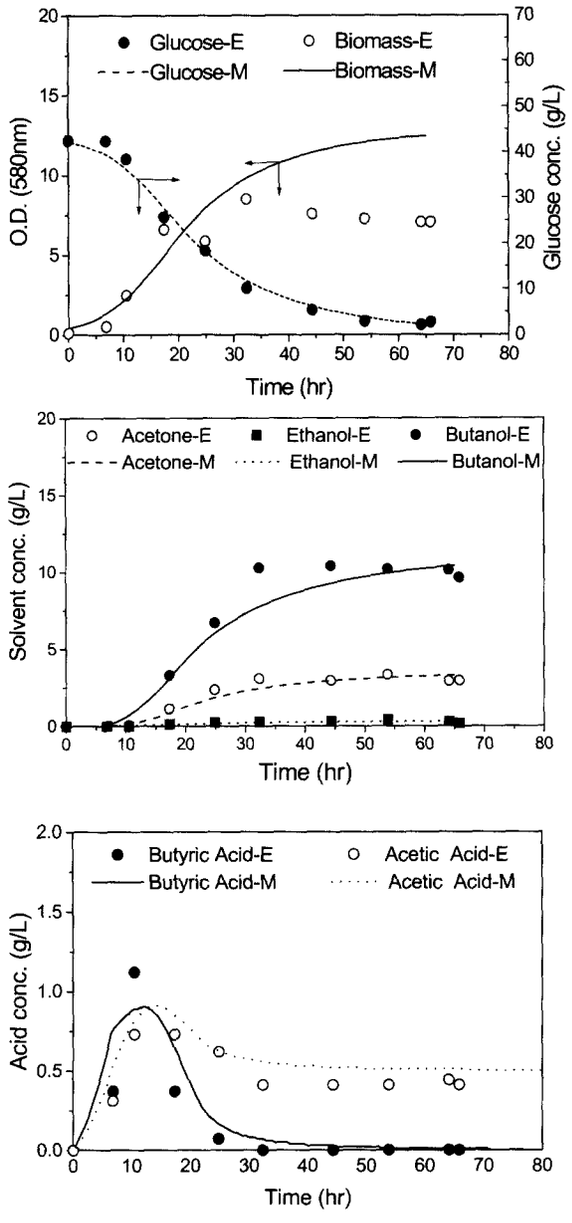


Figure 3. Dependence of butanol flux (calculated by equation (20)) on its concentration during pervaporation with make-up solutions.

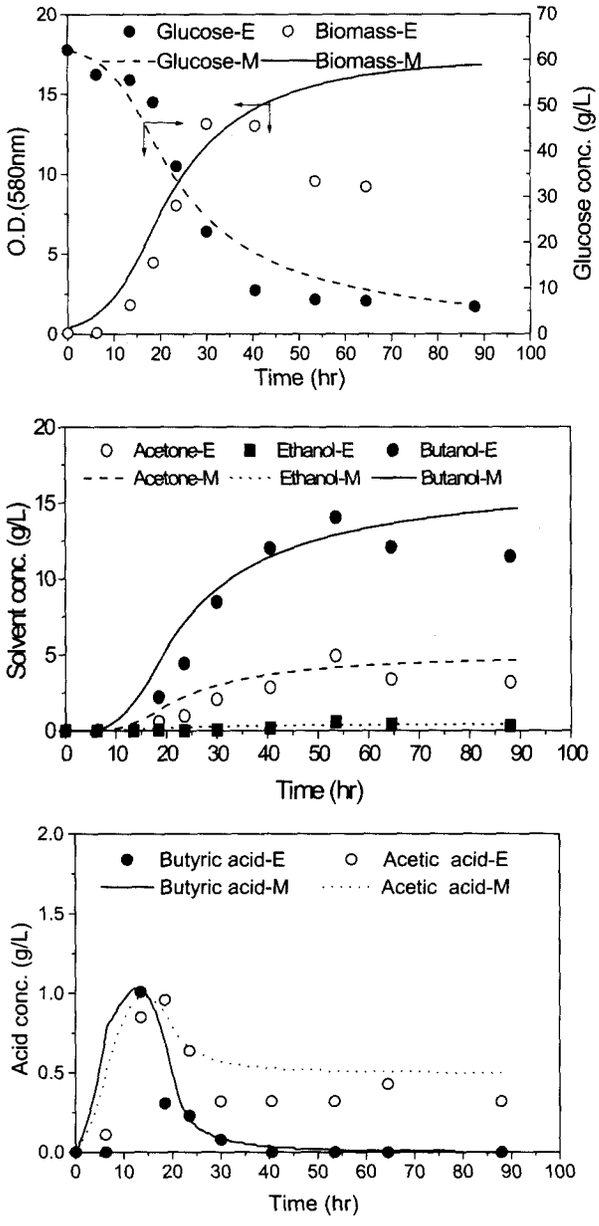
투과증발을 하지 않은 회분식 발효실험과 모델링의 비교

투과증발을 하지 않는 회분식 발효를 모델링하기 위해서 프로그램 내의 각 수식에서 투과증발모듈의 표면적을 나타내는 A_{sp}를 0으로 하였다. 초기포도당 농도가 40 g/L인 경우 회분식 발효실험 데이타와 모델링 결과를 비교하였다(Figure 4(a)). 포도당의 농도는 실험치와 모델링의 결과가 잘 일치하였다. 포도당 농도는 지연기에는 초기치 40 g/L로부터 서서히 감소하다가 균체의 질량이 증가하고 용매가 생성되는 무렵부터 포도당 소모 속도가 증가하였다. 이 추세는 배지내에 부탄올의 농도가 증가하여 세포생장이 저해받을 때까지 계속되었다.

모델링은 전반적으로 용매와 유기산의 생성추이를 잘 예측하였다. 부탄올의 경우 최종 부탄올 농도는 잘 예측되었으나 실제 실험치에 비하여 최고치에 도달하는 시간이 늦어졌다.



(a) At 40 g/L of initial glucose concentration



(b) At 60 g/L of initial glucose concentration

Figure 4. Comparison of model simulation (M) and experimental (E) results of a batch ABE fermentation without pervaporation using *C. acetobutylicum* B18.

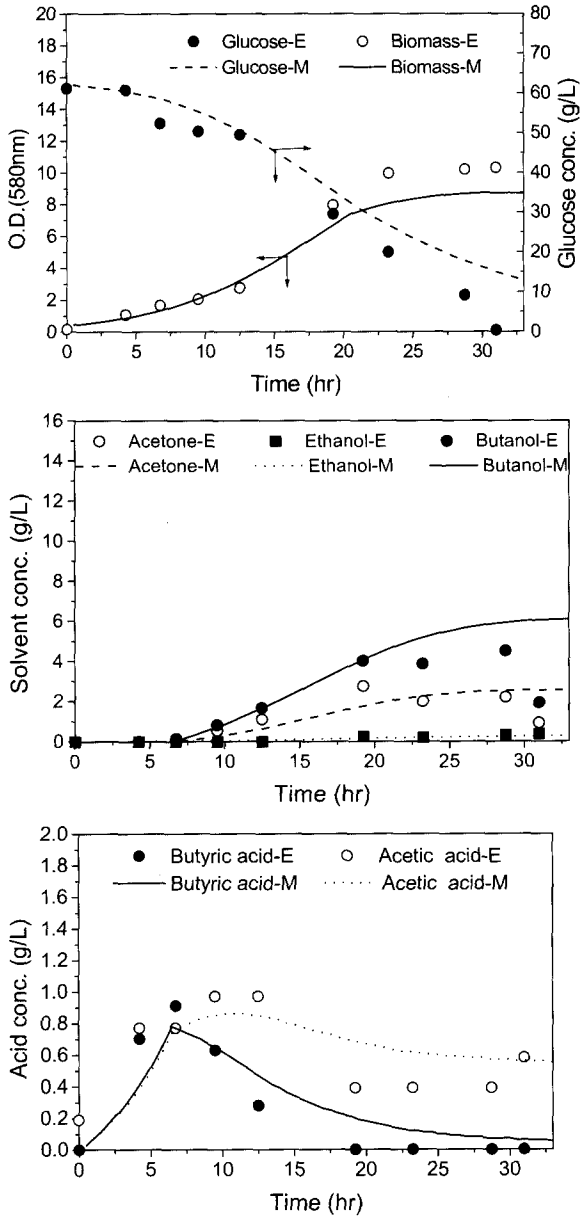


Figure 5. Comparison of model simulation (M) and experimental (E) results of a batch ABE fermentation with pervaporation using *C. acetobutylicum* B18 at 60 g/L of initial glucose concentration.

. 모델링은 B18 균주에 의한 유기산 생성과 소모를 잘 예측하였다. 모델링의 결과 세포는 유기산 생성기에 butyrate와 acetate를 생성하다가 용매생성기에 유기산을 소모하는 것을 나타낸다. 모델링은 실험치와 유사한 유기산의 생성 패턴을 예측하였다. Butyrate의 최대치 예측이 실험치보다 낮았다. Acetate의 소모가 상대적으로 느렸으며 0.5 g/L이하에서는 거의 소모되지 않았다. 세포농도의 경우 지수생장기 까지는 실험치와 잘 접근하였으나 그 이후에는 실험치보다 높게 예측하였다. 이는 모델링이 예측한 32시간 주변의 부탄올 농도가 낮아서 부탄올의 억제효과가 실험의 경우보다 약하기 때문에 세포질량이 실험치보다 높게 나온 것으로 사료된다.

초기 포도당 농도가 60 g/L일 때도 모델링에 의한 예측이 실험치과 유사하였다. 부탄올 농도 예측이 40 g/L의 경우보다

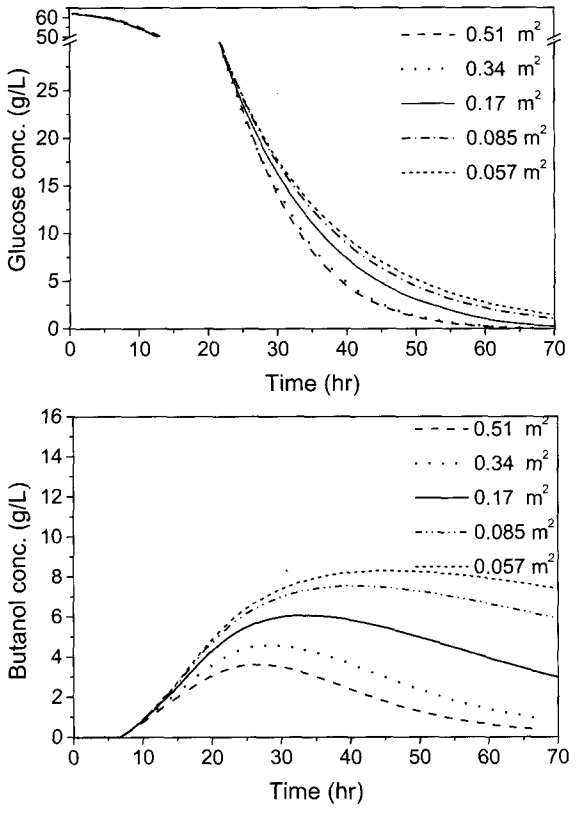


Figure 6. Effect of membrane area on glucose and butanol concentrations during batch fermentation with pervaporation at 60 g/L of initial glucose concentration thickness = 240 ㎛)

더 실험치에 가까움에도 불구하고 정지기에서의 세포농도가 높게 예측된 것은 배지내의 영양소의 고갈로 인한 생장정지를 모델링이 예측하지 못했기 때문으로 사료된다.

투과증발을 수행한 회분식 발효실험과 모델링의 비교

투과증발이 수행되는 회분식 발효를 모델링하기 위해서 투과증발모듈의 표면적인 A_{sp}를 0.17 m^2로 하고 계산을 수행하였다. 모델링은 포도당 소모, 세포생장 및 용매생성을 실험치와 유사하게 예측할 수 있었다(Figure 5). 모델링은 또한 용매 생성 시작 시점과 각 유기산이 최고 농도에 이르는 시간을 비교적 정확히 예측하였다. 모델링은 발효 종료 시점에서 butyrate를 거의 다 소모한 실험 결과를 예측하였다. Acetate 농도는 최고점 이후 0.5 g/L 보다 약간 높은 수준으로 유지되었는데 이것은 그 농도가 0.5 g/L를 초과해야만 소모가 되도록 모델링을 했기 때문이다. 모델링은 투과 증발을 수행함으로써 배지 중의 부탄올의 양이 감소하여 포도당 소모속도가 증대되어 발효시간이 단축되는 실험 결과를 잘 예측하였다.

모델링에 의한 예측

모듈의 표면적이 부탄올 발효에 미치는 영향

투과증발 모듈의 표면적이 넓어지면 부탄올 등 용매가 효과적으로 제거되어 배지내의 부탄올 농도가 감소하였고(Figure 6(b)) 포도당의 농도도 더 빨리 감소하였다(Figure 6(a)).

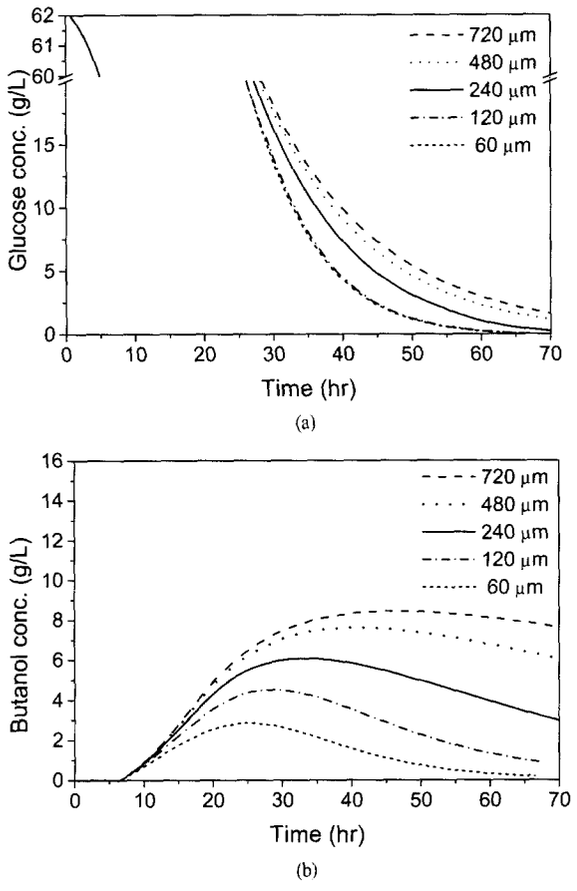


Figure 7. Effect of membrane thickness on glucose and butanol concentrations during batch fermentation with pervaporation at 60 g/L of initial glucose concentration (surface area = 0.17 m^2)

처음 20시간까지는 표면적 차이에 관계없이 거의 동일하게 포도당의 농도가 감소하였다. 그 이유는 20시간까지는 부탄올의 농도가 억제제로서 작용하는 4.5 g/L 이하의 농도를 유지하고 있기 때문이다. 그 이후에는 표면적이 증가하면 포도당 소모가 증가하고 잔류부탄올 농도가 감소하였다. 발효시작 40시간 후 표면적이 0.17 m^2인 경우 포도당의 소모량은 54.73 g/L으로 초기공급량의 88.2%를 소모하였다. 표면적이 0.34 m^2와 0.51 m^2로 증가하면 포도당의 소모량은 각각 57.26 g/L 와 57.59 g/L으로 초기공급량의 92.3% 및 92.8%를 소모하였다. 반면에 표면적이 1/2 또는 1/3로 감소하면 포도당의 소모량은 각각 53.17 g/L 및 52.54 g/L로 감소하였다. 표면적이 0.17m^2인 모듈을 사용했을 때 부탄올의 최고농도는 6.07 g/L 이고 표면적이 2배, 3배 증가하면 부탄올의 최고농도는 각각 4.57 g/L 와 3.62 g/L이었다. 반면에 표면적이 1/2 및 1/3로 감소하면 부탄올의 최고농도는 각각 7.53 g/L와 8.31 g/L로 증가하였다. 표면적이 0.51 m^2 및 0.34 m^2 일 때 포도당의 소모량에 큰 차이가 없는 것은 이 두 가지 경우에는 부탄올의 농도가 4.5 g/L 이하로 유지되므로 부탄올은 억제제로 작용하지 않기 때문이다. 그러므로 표면적이 0.34 m^2인 경우가 부탄올 생성에 적정값으로 판단된다.

모듈의 튜빙두께가 부탄올 발효에 미치는 영향

모듈을 만든 튜빙의 두께가 부탄올 발효에 미치는 영향을 모델링한 결과 튜빙의 두께가 적어지면 부탄올 등의 용매가 효과적으로 제거되어 미생물의 생장이 빨라지고 포도당의 농도가 더 빨리 감소되었다(Figure 7).

처음 20시간까지는 튜빙의 두께에 관계없이 거의 동일하게 포도당의 농도가 감소하였다. 이는 20시간까지는 부탄올의 농도가 억제제로서 작용하는 4.5 g/L 이하의 농도를 유지하고 있기 때문이다. 그 이후에는 튜빙이 얇을수록 잔류부탄올의 양이 감소하였다. 튜빙의 두께가 240 ㎛인 모듈을 사용했을 때 발효시작 40 시간 후 포도당의 소모량은 54.73 g/L로 88.2%가 소모되었고 두께가 2배, 3배 증가하면 포도당의 소모량은 각각 52.99 g/L 및 52.21 g/L로 감소하였다. 반면에 두께가 1/2 및 1/3로 감소하면 포도당의 소모량은 각각 57.6 g/L 및 57.78 g/L로 증가하였다. 튜빙의 두께가 240 ㎛인 모듈을 사용했을 때 부탄올의 최고농도는 6.07 g/L 이었고 두께가 2배와 3배로 증가하면 부탄올의 농도는 각각 7.61 g/L와 8.44 g/L로 증가하였다. 반면에 두께가 1/2 및 1/3로 감소하면 부탄올의 농도는 각각 4.52 g/L와 2.85 g/L이었다. 두께가 120 ㎛일 때 부탄올의 농도가 항상 4.5 g/L 이하로 유지되었으며 이 두께가 부탄올 생성을 위한 적정값으로 판단된다.

요 약

투과 증발에 의한 부탄올 추출발효시스템에서 실험결과와 수학적 모델링의 결과를 비교하였다. 모듈내의 용매와 유기산의 혼합액을 투과증발 실험한 결과 튜빙내의 공기 흐름속도값은 1.5 L/min-tubing이 적정하였다. 부탄올 발효특성을 예측하는 모델은 미생물 생장, 용매(부탄올, 아세톤 및 에탄올)의 생성 및 유기산(acetate와 butyrate)의 생산을 포함하였으며 투과증발을 하지않은 회분식 실험과 투과증발을 한 회분식 실험에 대하여 세포생장, 포도당 소모 및 용매와 유기산의 농도에 대한 실험치를 잘 예측하였다. 막표면적의 증가와 막두께의 감소는 포도당의 소모를 증가시켰고 잔류부탄올의 농도를 감소시켰으며 최적 막 표면적과 최적 두께는 각각 0.34 m^2와 120 ㎛이었다.

감 사

본 연구는 과학기술부 '99 중점국가연구개발 사업비(97-N1-01-03-A-03) 및 과학재단 지원 핵심전문연구비(981-1105-019-2)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사합니다. 원고정리에 수고해준 이성훈군에게 감사합니다.

사 용 기 호

A : 아세톤 [-]
AA : acetate [-]
A_{sp} : 막의 면적 [m^2]
B : 부탄올 [-]
BA : butyrate [-]
C_A : 아세톤 농도 [g/L]
C_{AA} : acetate 농도 [g/L]
C_B : 부탄올 농도 [g/L]

C_{BA} : butyrate 농도 [g/L]
C_E : 에탄올 농도 [g/L]
C_i : 성분 i의 농도 [g/L]
C_s : 용매생성을 위해 필요한 butyrate 임계 농도 [g/L]
D_i : 용매 확산계수 [m^2/hr]
E : 에탄올 [-]
f_s : 투과증발로 인한 용매 손실 [L/m^2-hr]
f_w : 막을 투과하는 물 플럭스 [L/m^2-hr]
F_e : 유출 속도 [L/hr]
F_s : 배지 추가공급 속도 [L/hr]
I : 부탄올 억제항 [-]
l : 막의 두께 [m]
k_{ba} : butyrate 생성 속도상수 [-]
k_{bab} : butyrate 소모 속도상수 [hr^{-1}]
k_{c1} : butyrate 소모에 대한 Monod 상수 [g/L]
k_s : 포도당 농도에 대한 Monod 상수 [g/L]
k_{b1} : 생장과 연관된 부탄올 생성속도 상수 [-]
k_{b2} : 생장과 연관되지 않은 부탄올 생성속도 상수 [hr^{-1}]
k_{aa} : acetate 생성 속도상수 [-]
k_{aaa} : acetate 소모 속도상수 [hr^{-1}]
k_{c2} : acetate 소모에 대한 Monod 상수 [g/L]
k_{a1} : 생장과 연관된 아세톤 생성속도 상수 [-]
k_{a2} : 생장과 연관되지 않은 부탄올 생성속도 상수 [hr^{-1}]
k_e : 에탄올 생성 속도 [-]
m : maintenance rate [hr^{-1}]
P_i : 생성물 i 의 농도 [g/L]
q_{sp} : 질량 플럭스 [g/m^2-hr]
s, s_0 : 포도당 농도 [g/L]
t : 시간 [hr]
V : 부피 [L]
χ, X : 세포농도 [g/L], 세포질량 [g]
Y_{sx} : 포도당에 대한 세포질량 수율 [g/g]
Y_i : 포도당에 대한 생성물 i 의 수율 [g/g]

그리스 문자

β : 생장 변수 [-]
μ, μ_m : 비생장 속도, 최대 세포생장속도 [hr^{-1}]
ρ : 밀도 [g/L]

REFERENCES

1. Geng, Q. and C.-H. Park (1994), Pervaporative Butanol Fermentation by *Clostridium acetobutylicum* B18, *Biotech. Bioeng.* **43**, 978-986.
2. Park, C.-H. and K. Janni (1994), Recent Progress in Simultaneous Fermentation and Separation of Alcohols Using Gas Stripping and Membrane Processes. In *AIChE Symposium Series Vol.* 90, K. Niranjan and M. R. Okos Eds., p63-79, American Institute of Chemical Engineers, New York.
3. Geng, Q. (1995), Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation and Pervaporation by *Clostridium acetobutylicum* B18, Ph.D. Dissertation, Dept. of Biosystems and Agricultural Eng., University of Minnesota, Minneapolis, MN, USA.
4. Park, C.-H. and Q. Geng (1996), Mathematical Modeling of Fed-batch Butanol Fermentation with Simultaneous Pervaporation, *Korean J. Chem. Eng.* **13**, 612-619.
5. Qzadali, F. and M. Qzilgen (1998), Microbial Growth Kinetics of Fed-batch Fermentations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **29**, 203-207.
6. Srivastava, A. K. and B. Volesky (1990), Updated Model of the Batch Acetone-Butanol Fermentation, *Biotech. Letters,* **12**, 693-698.
7. Park, C.-H., Q. Geng, and P. Rogers (1993), Characteristics of Butanol Fermentation by a Low-acid-producing *Clostridium acetobutylicum* B18, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **39**, 148-154.
8. Jarzebski, A. B., G Goma, and P. Soucaille (1992), Modelling of Continuous Acetobutylic Fermentation. *Bioprocess Eng.*, **7**, 357-361.
9. Geng, Q. and C.-H. Park (1993), Controlled-pH Batch Butanol-Acetone Fermentation by Low Acid Producing *Clostridium acetobutylicum* B18. *Biotech. Letters*, **15**, 421-426.
10. Votruba, J., B. Volesky, and L. Yerushalmi (1986), Mathematical Model of a Batch Acetone-Butanol Fermentation. *Biotech. Bioeng.*, **28**, 247-255.
11. Roels, J. A. (1983), Energetic and Kinetics in Biotechnology, Elsevier Biomedical Press, New York.
12. Charpra, S. C. and Canale, R. P. (1988), Numerical Methods for Engineers, McGraw Hill, New York.
13. Volesky, B. and J. Votruba (1992), Modeling and Optimization of Fermentation Process, Elsevier, New York.
14. Bailey, H. and D. F. Ollis (1986), Biochemical Engineering Fundamentals, McGraw-Hill, New York.