

모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 발효 저해물질의 제거를 위해 에멀전형 액막법의 적용

이상철†

군산대학교 나노화학공학과
573-701 전라북도 군산시 대학로 558
(2015년 5월 13일 접수, 2015년 5월 28일 수정본 접수, 2015년 5월 28일 채택)

Application of Emulsion Liquid Membrane to Removal of Fermentation Inhibitors from Simulated Hemicellulosic Hydrolysates

Sang Cheol Lee†

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, 558 Daehak-ro, Gunsan, Chonbuk 573-701, Korea
(Received 13 May 2015; Received in revised form 28 May 2015; accepted 28 May 2015)

요 약

헤미셀룰로오스 가수분해액은 당은 물론 카르복시산, 푸란유도체 및 페놀화합물과 같은 여러 종류의 에탄올 발효 저해물질을 포함한다. 본 연구에서는 이런 저해물질들을 제거할 수 있는 분리 기술로서 에멀전형 액막법이 적용되었다. 기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액은 당인 자일로스, 용매인 묽은 황산 수용액과 카르복시산인 초산으로 구성되었으며, 필요에 따라 푸란유도체인 푸르푸랄 또는 페놀화합물인 p-hydroxybenzoic acid(HBA)가 그 가수분해액에 추가되었다. 본 연구에서 고려된 모든 에멀전형 액막계에서 약산인 초산과 HBA는 선택적으로 제거가 가능하였지만, 알데히드인 푸르푸랄은 상당히 제거하기가 어려웠다. 또한, 기본 모사 가수분해액에 HBA가 추가된 에멀전형 액막계에서 추출제로 tributyl phosphate를 사용하여 원료상에 있는 초산과 HBA를 99%까지 동시에 선택적으로 제거할 수 있었다.

Abstract – Hemicellulosic hydrolysates contain not only sugars but also several kinds of ethanol fermentation inhibitory substances such as carboxylic acids, furans and phenolic compounds. In this work, emulsion liquid membrane (ELM) was chosen as a separation technology to remove the inhibitors. A basic simulated hemicellulosic hydrolysate was composed of xylose as sugar, dilute sulfuric acid solution as solvent, and acetic acid as carboxylic acid, and furfural as furan derivative or p-hydroxybenzoic acid(HBA) as phenolic compound was added to the hydrolysate when necessary. Acetic acid and HBA as weak acid could be selectively removed from the hydrolysates in all the ELM systems considered here, but furfural as aldehyde was quite hard to remove. Also, when HBA was added to the basic simulated hemicellulosic hydrolysate, both of acetic acid and HBA in the feed phase could be selectively removed up to 99% in an ELM system with tributyl phosphate as extractant.

Key words: Simulated Hemicellulosic Hydrolysate, Emulsion Liquid Membrane, Xylose, Fermentation Inhibitor, Extraction

1. 서 론

화석 연료를 대체할 수 있는 에너지원의 하나인 바이오 에너지에 대한 관심이 높아지면서 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)로부터 바이오 에탄올을 생성하는 연구들이 활발하게 진행되고 있다[1-4]. 목질계 바이오매스는 탄수화물 고분자인 헤미셀룰로오스(hemicellulose)와 셀룰로오스(cellulose) 그리고 방향족 고분자인

리그닌(lignin)으로 구성된 고분자 매트릭스이다. 따라서, 헤미셀룰로오스 또는 셀룰로오스로부터 당을 얻기 위해 산 가수분해, 알칼리 가수분해, 증기폭쇄(steam explosion), autohydrolysis, 효소 가수분해 등이 사용되고 있다. 헤미셀룰로오스는 열린 가지 구조를 가지고 있기 때문에 고분자 매트릭스 중 가장 쉽게 분해되며, 헤미셀룰로오스만을 가수분해하는 목적으로 묽은 황산 가수분해가 가장 널리 사용된다[5,6]. 이 때 얻어진 가수분해액은 자일로스가 풍부한 당과 에탄올 발효 저해물질인 지방족 카르복시산, 푸란유도체(furans) 및 페놀화합물(phenolic compound)을 포함한다. 이런 저해물질들의 양은 가수분해조건에 따라 달라진다. 특히, 지방족 카르복시산 중에는 초산이 가장 다량으로 존재하며 미생물에 대한 독성이 매우 강한 것으로 알려져 있다[5,7,8].

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: lee40f@kunsan.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이러한 저해물질들을 당으로부터 제거하기 위하여 흡착, 막분리, 알칼리 처리, 크로마토그래피, 생물학적 처리 등이 수행되어오고 있다[6,7-10]. 최근 Lee[11]는 자일로스, 초산과 황산으로 구성된 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 2단계 에멀전형 액막공정을 이용하여 자일로스를 정제하는 기술을 개발하였는데, 이 공정에서 초산과 황산이 단계 1과 2에서 각각 제거되었다. 각 단계에서 초산과 황산이 거의 완전히 선택적으로 제거됨과 동시에 농축이 가능하였다는 점을 고려할 때 이 공정이 실제 헤미셀룰로오스 가수분해액에 적용 가능할 만큼 매우 경제적인 분리 기술이라 할 수 있었다. 저해물질이 제거된 당과 황산으로 구성된 혼합물은 Lee[11]의 단계 2에멀전형 액막법으로 처리되거나, 또는 다른 분리기술에 의해 처리될 수 있다[12-14]. 따라서, 본 연구는 다양한 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액 중의 저해물질들을 제거하는 데에 그 목적을 두었으며, 이를 위해 다음 세 가지의 내용들이 중점적으로 다루어졌다. 첫째는 위에서 언급한 세 가지의 성분으로 구성된 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산의 제거, 즉 Lee[11]의 단계 1 에멀전형 액막법에서 다루지 않았던 내용을 주로 다루었다. 둘째는, 산 없이 단지 뜨거운 물 또는 수증기에 의해 목질계 바이오매스를 가수분해하는 autohydrolysis 또는 증기폭쇄로부터 얻어진 가수분해액에서 초산을 제거하는 목적으로 에멀전형 액막법이 적합한지를 조사하였다. 마지막으로, 에멀전형 액막법의 적용 대상을 위에서 언급한 세 가지의 성분은 물론 푸란유도체 또는 폐놀화합물까지 포함하는 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로 확장하였다.

2. 실험

물은 황산으로 가수분해하여 대부분의 헤미셀룰로오스를 용해된 상태의 당으로 얻은 실제 가수분해액은 주로 자일로스, 초산과 황산으로 이루어지는데, 편의상 본 연구에서는 이 세 가지의 성분으로 구성된 혼합물을 기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액(원료상)으로 칭하였다. 실제 가수분해액의 자일로스와 초산의 평균농도는 각각 100과 50 mmol/dm³이었다[11]. 또한, 가수분해를 위해 선회되는 황산의 농도는 0.5~1.0 wt%이었으며, 이를 토대로 기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액 중의 황산 농도는 50 mmol/dm³로 정하였다. 따라서, 에멀전형 액막법 실험에서 사용된 원료상은 특별한 언급이 없으면 위의 세 가지의 성분과 동일한 조성을 갖도록 하였다.

원료상(또는 외부수용상)은 초순수(ultrapure water)에 자일로스(D-(+)-xylose, Tokyo Chemical Industry), 초산(Junsei Chemical)과 황산(Matsunoen Chemicals)을 용해시켜 준비하였다. 또한, 필요에 따라 furfural(Tokyo Chemical Industry)와 p-hydroxybenzoic acid(HBA, Aldrich)를 원료상에 첨가하였다. 대부분의 에멀전형 액막법(emulsion liquid membrane, ELM) 실험에서 유기 액막상은 용매인 등유에 추출제를 첨가하지 않고 유화제인 C9232(Infineum) 또는 C9232와 Span 85(Sigma Chemicals)의 혼합물만을 용해시켜 제조되었으며, 한 가지 ELM 실험에서만 tributyl phosphate(TBP, Acros Organics)가 추출제로 사용되었다. 회수상(또는 내부수용상)은 초순수에 수산화나트륨(Daejung Chemicals & Metals) 또는 탄산나트륨(Showa Chemicals)을 용해시켜 준비하였다.

Water-in-oil 에멀전은 유기상에 회수상을 천천히 부으면서 고속의 균질기(homogenizer, T25, IKA Lab.)로 교반시켜 만들어졌다. 이때 액막상과 회수상의 부피비는 1이었고, 에멀전 제조 속도 및 시

간은 각각 12,000 rpm과 10분이었다. 25 °C로 유지되는 반응기에 420 ml의 원료상을 채운 후, 70 ml의 에멀전을 순간적으로 붓고 360rpm의 교반 속도로 두 상을 혼합하면서 시료를 주기적으로 반응기로부터 채취하였다. 그 시료는 여과지를 이용하여 원료상과 에멀전상으로 분리되었으며, 그 에멀전 중에 있는 회수상을 얻기 위하여 얼림-녹임법(freezing and thawing method)을 사용하였다[15]. 원료상 및 회수상에 있는 초산, 자일로스와 황산의 농도는 Supelcogel C610H 칼럼(Supelco)이 장착된 고성능액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)에 의해 분석되었으며, 자세한 분석방법은 이전 논문[15]에 언급되어있다. 또한, 원료상에 있는 푸르푸랄과 HBA의 농도는 4.6×250 mm Cartenoid 칼럼(YMC)으로 장착된 HPLC를 사용하여 결정되었다. 0.05vol% 인산수용액과 acetonitrile을 85:15로 혼합하여 만든 이동상은 1.0 ml/min의 유속으로 칼럼을 통하여 흘렸으며, 칼럼온도는 35 °C로 유지되었다. 검출기는 photodiode array detector(Waters 996)가 사용되었으며, 이때 전형적인 푸르푸랄 및 HBA의 머무름 시간(retention time)은 각각 7.62분과 8.91분이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 에멀전형 액막법에 의해 기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산의 제거

기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액은 위에서 언급한 세 가지의 성분, 즉 자일로스, 초산 및 황산으로 구성된 혼합물이다. 이 용액에서 에탄올 발효 저해물질인 초산을 선택적으로 제거하기 위하여 에멀전형 액막법을 시도하였다. 여기에서 폴리아민계 계면활성제인 C9232가 유화제로 사용되었지만, 초산에 대한 운반체(또는 추출제)역할도 한다[11,15-17]. 실제로 C9232중의 반응성분인 polyisobutylene succinimide(B)은 초산(HA)과 같은 산들과 반응하며, 그 반응식은 다음과 같이 표현된다.



따라서, 초산의 빠른 추출은 운반체 역할을 하는 C9232의 도움에 의해 생기는 운반체-촉진 메커니즘(carrier-facilitated mechanism)에 의해 설명될 수 있다. 즉, 원료상의 초산이 C9232와 식 (1)과 같이 반응하여 외부계면, 즉 원료상과 액막상 사이의 계면에서 초산-C9232 복합체((HA)_mB_n)를 형성하며, 이 복합체는 내부계면, 즉 액막상과 회수상 사이의 계면까지 이동한다. 이 복합체는 식 (1)의 역반응에 의해 내부계면에서 초산과 C9232로 해리되며 C9232는 다시 외부계면으로 확산되며, 초산은 회수상에 용해된다. 이때 회수상의 알칼리 농도가 높으면, 초산이 회수상에서 해리상태(dissociated state)로 유지되면서 고도로 농축된다. 본 연구에서는 알칼리로서 수산화나트륨과 탄산나트륨이 사용되었으며, Fig. 1은 그 결과를 보여준다. 수산화나트륨의 농도가 증가할수록 초산의 추출율(degree of extraction)이 증가하였다. 이것은 수산화나트륨 농도가 높을수록 초산-C9232 복합체에 대한 알칼리 용액의 반응용량이 커지기 때문이다. 1.0 mol/dm³의 탄산나트륨 용액의 경우 1.5 mol/dm³의 수산화나트륨과 비슷한 초산 추출율을 나타내었는데, 그 이유는 초산 추출 속도가 회수상으로 사용하는 알칼리 용액의 반응용량 또는 농도와 밀접한 관련성이 있다는 가정하에 다음과 같이 설명될 수 있다.

수용상 (또는 회수상)에서의 초산에 대한 평형식은 다음과 같다.

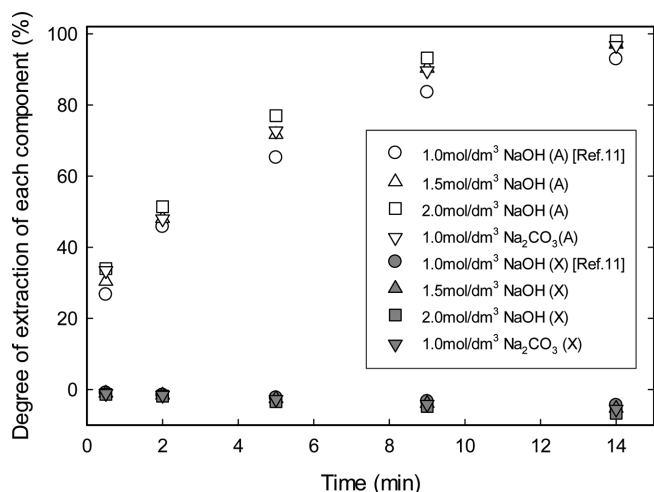


Fig. 1. Effect of type and concentration of alkali solution in the stripping phase on degrees of extraction of acetic acid and xylose in a basic simulated hemicellulosic hydrolysate in the ELM system (A: acetic acid, X: xylose; Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid; Membrane phase: 2vol% C9232).



여기에서 K_a 는 초산의 산해리상수이며, 그 값은 10^{-4.76} mol/m³이다 [18]. 또한, C_{HA} 와 C_A 는 각각 비해리와 해리된 초산을 나타낸다. 에멀전형 액막계에서 회수상에 축적된 초산중 비해리상태로 존재하는 비율, $P_{HA}(\%)$ 은 다음과 같다.

$$P_{HA} = \frac{C_{HA}}{C_{HA} + C_A} \times 100 \quad (3)$$

회수상에 존재하는 비해리상태의 초산이 적을수록, 즉 P_{HA} 가 0에 가까울수록 초산의 추출속도는 높아진다. Table 1은 4가지 알칼리 수용액에서 비해리상태로 존재하는 초산의 비율이 각각 0.2, 1과 2% 일 때, 그 용액의 pH 및 용액에 있는 초산의 양을 보여주는데, 이 결과치는 초산과 알칼리용액간의 이온평형 관계식을 이용하여 계산되

었다[19]. 에멀전형 액막계에서 회수상에 비해리된 상태로 존재하는 초산의 양이 적을수록, 즉 P_{HA} 값이 작을수록 초산 이동에 대한 추진력이 높다. Table 1에 의하면, 1.0 mol/dm³ 수산화나트륨의 경우 회수상으로 이동된 초산의 농도가 1.002 mol/dm³에 이르면 0.2%의 비해리 초산이 생성되며, 1.053 mol/dm³로 증가하면 비해리 초산의 양이 5%까지 이른다. 반면에 1.0 mol/dm³ 탄산나트륨의 경우 회수상에서 0.2%의 비해리 초산이 생성될 때 이동된 초산의 농도가 1.073 mol/dm³로 1.0 mol/dm³ 수산화나트륨보다 약간 크지만, 5%의 비해리 초산이 생성되기 위해서는 1.760 mol/dm³의 초산이 회수상으로 이동되어야 한다. 이러한 결과로부터 두 알칼리 용액이 동일한 농도를 가질 때, 탄산나트륨이 수산화나트륨보다 초산에 대해 훨씬 더 높은 반응용량을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 이유로 Fig. 1의 에멀전형 액막계에서 초산 추출에 대해 1.0 mol/dm³ 탄산나트륨이 1.5 mol/dm³ 수산화나트륨만큼의 역할을 한 것으로 보인다. Table 2는 Fig. 1과 동일한 조건에서 에멀전형 액막법의 최종시간인 14분에서 초산, 자일로스 및 황산의 추출율 및 농축율을 보여준다. 여기에서 각 성분의 농축율(enrichment ratio)은 원료상에 있는 각 성분의 초기 농도에 대한 최종시간에서 회수상에 존재하는 그 성분의 농도의 비로 정의된다. 자일로스 및 황산의 추출율은 회수상에 있는 알칼리 용액의 농도 및 종류에 큰 영향을 받지 않았지만, 음의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 자일로스 및 황산의 추출율이 매우 낮은 반면에 물이 회수상으로 이동하는 삼투현상이 일어나 오히려 원료상에서의 농도가 초기농도보다 증가하기 때문이며[15], 또한 이 성분들의 농축율이 초산의 농축율에 비하여 극도로 낮은 결과가 이를 뒷받침한다. 한편, 본 연구의 모든 에멀전형 액막 실험에서 자일로스 및 황산의 추출이 무시할 만큼 미미했기 때문에 이와 관련된 내용을 더 이상 그림 또는 표에 나타내지 않았다.

Fig. 2는 원료상의 자일로스 또는 황산의 농도가 기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액의 그것들보다 높을 때, 초산 추출율에 미치는 영향을 보여준다. 이전 연구[11]에서 황산농도가 50 mmol/dm³ 이상일 때에는 초산 추출율에 큰 차이가 없었고 자일로스의 초기 농도가 초산 추출율에 거의 영향을 미치지 않았는데, 본 연구에서도 비슷한 추출 경향이 얻어졌다. 따라서, 에멀전형 액막법에 의해 자일로스 및 황산이 거의 추출되지 않았기 때문에 그것들이 초산 추출에 미치는 영향도 매우 미미했던 것으로 추정할 수 있다.

Table 1. pH of each alkali solution and concentration of acetic acid in the solution for three different P_{HA}

$P_{HA}(\%)$	pH of alkali solution	Concentration of acetic acid in each alkali solution required to meet $P_{HA}(\text{mol/dm}^3)$			
		1.0 mol/dm ³ NaOH	1.5 mol/dm ³ NaOH	2.0 mol/dm ³ NaOH	1.0 mol/dm ³ Na ₂ CO ₃
0.2	7.746	1.002	1.503	2.004	1.073
1	6.754	1.010	1.515	2.020	1.296
5	6.029	1.053	1.579	2.105	1.760

Table 2. Degrees of extraction and enrichment ratios of acetic acid, xylose, sulfuric acid at 14 minutes in the ELM system with different alkali solutions (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid; Membrane phase: 2vol% C9232)

Stripping solution	Degree of extraction (%)			Enrichment ratio		
	Acetic acid	Xylose	Sulfuric acid	Acetic acid	Xylose	Sulfuric acid
1.0 mol/dm ³ NaOH*	92.9*	-4.40*	-4.00	5.38	0.149	0.076
1.5 mol/dm ³ NaOH	97.1	-5.33	-5.30	5.46	0.186	0.109
2.0 mol/dm ³ NaOH	98.0	-6.68	-5.67	5.06	0.198	0.131
1.0 mol/dm ³ Na ₂ CO ₃	96.7	-5.55	-5.12	5.05	0.185	0.153

*Referred from the previous work[11].

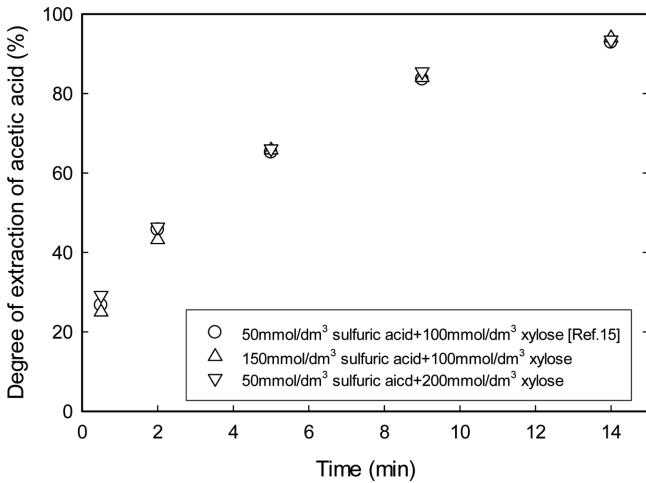


Fig. 2. Effect of initial feed composition on degree of extraction of acetic acid in simulated hemicellulosic hydrolysates in the ELM system (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid; Membrane phase: 2vol% C9232; Stripping phase: 1.0 mol/dm³ NaOH).

3-2. 에멀전형 액막법에 의해 황산을 포함하지 않는 기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산의 제거

뜨거운 물 또는 수증기에 의해 목질계 바이오매스를 가수분해하는 autohydrolysis 또는 증기폭쇄 등이 헤미셀룰로오스를 완전히 당으로 분해하는 방법으로 적합하지는 않지만, 탄수화물 고분자의 효소 가수분해를 위한 전처리과정으로 많이 사용된다[20,21]. 따라서, 황산을 사용하지 않고 얻어진 가수분해액의 주성분은 자일로스와 초산이 될 수 있다. 이러한 원료액으로부터 초산을 제거할 수 있는지를 알아보기 위하여 에멀전형 액막법이 적용되었으며, Fig. 3은 그 결과를 보여준다. 조사된 알칼리 용액들에 대해 초산 추출율이 14분 이내에 거의 95% 또는 그 이상에 도달한 것으로 보아 autohydrolysis 또는 증기폭쇄로 얻어진 가수분해액으로부터 초산을 제거하기 위한 목적으로 에멀전 액막법이 적합함을 알 수 있었다. 또한, 회수상의

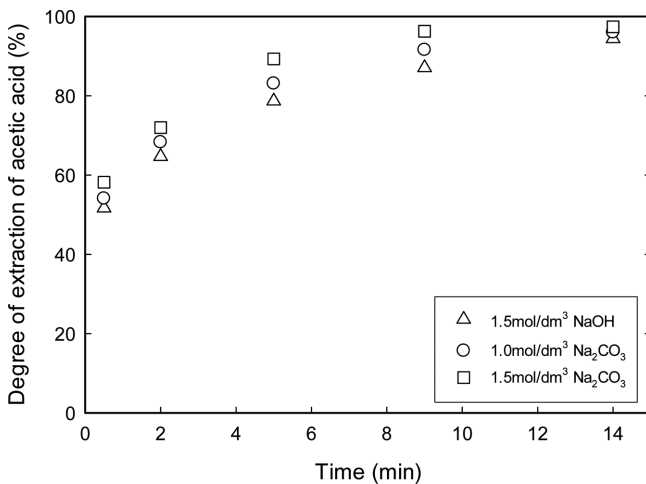


Fig. 3. Effect of type and concentration of alkali solution in the stripping phase on degree of extraction of acetic acid in a simulated hemicellulosic hydrolysate without sulfuric acid in the ELM system (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose; Membrane phase: 4vol% C9232).

수산화나트륨 농도가 1.5 mol/dm³이었던 이전 연구 결과(50 mmol/dm³ 황산을 포함하고 있는 원료상의 경우 0.5분에서의 초산 추출율이 36.2)[15]와 Fig. 3(황산이 없는 원료상의 경우 0.5분에서의 초산 추출율이 51.7)를 비교하면, 초기 추출속도가 황산이 없는 경우에 훨씬 더 빠름을 알 수 있었다. 이것은 초기에 외부계면에서 C9232와 황산간의 반응이 C9232와 초산간의 반응보다 빠르기 때문에 황산이 없는 경우에 초산 추출속도가 빠르기 때문이다[11,15]. 그러나, 내부계면에서 황산-C9232의 역추출속도가 초산-C9232보다 극도로 느리기 때문에 14분에서의 초산 추출율은 황산 농도에 큰 영향을 받지 않고 거의 비슷한 값을 가졌다(50 mmol/dm³ 황산을 포함하고 있는 원료상의 경우 14분에서의 초산 추출율이 95.6[15]; 황산이 없는 원료상의 경우 14분에서의 초산 추출율이 94.4).

3-3. 에멀전형 액막법에 의해 푸란유도체 또는 페놀화합물을 함유하고 있는 기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산의 제거

대부분의 실제 헤미셀룰로오스 가수분해액은 푸란유도체인 푸르푸랄(furfural)과 5-hydroxymethylfurfural(HMF)를 소량 포함한다. 푸르푸랄과 HMF는 각각 자일로스와 포도당으로부터 주로 분해되어 생성되는데, 이들은 고리모양을 갖는 알데히드이다. 본 연구에서는 기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액에 푸란유도체인 푸르푸랄을 포함하는 원료상을 에멀전형 액막법에 의해 처리하였으며, 초산 및 푸르푸랄의 제거 정도를 Fig. 4에 나타내었다. 14분 동안 푸르푸랄 추출율이 8%에도 미치지 못했는데, 이는 알데히드인 푸르푸랄이 염기성 C9232와 반응성이 전혀 없을 뿐만 아니라 다소 극성을 나타내기 때문에 단지 극소량만이 유기 액막상에 물리적으로 용해되어 추출되기 때문인 것으로 보인다. 동시에 초산 추출율도 원료상이 푸르푸랄을 포함하지 않았던 이전연구의 결과[11]보다 다소 낮았다. 따라서, 푸란유도체가 상당량 포함되어 있는 가수분해액으로부터 당을 정제하기 위해서는 초산의 제거 이전 또는 이후에 푸란유도체를 선택적으로 처리하는 것이 요구된다.

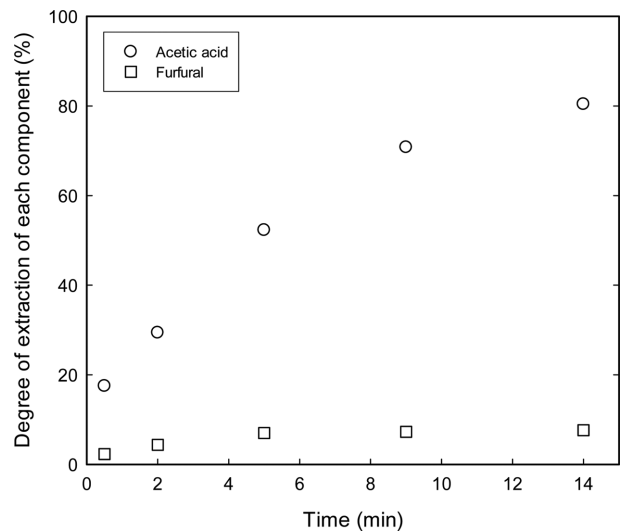


Fig. 4. Extraction of acetic acid and furfural in a basic simulated hemicellulosic hydrolysate containing furfural in the ELM system (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid, 0.7 g/dm³ furfural; Membrane phase: 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85; Stripping phase: 1.0 mol/dm³ NaOH).

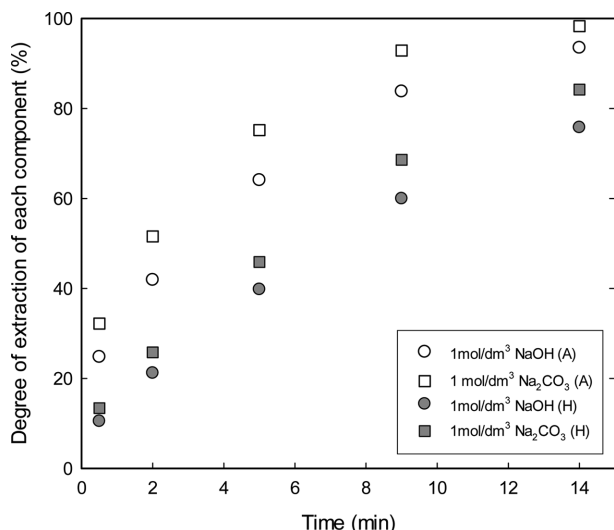


Fig. 5. Effect of type of alkali solution in the stripping phase on degrees of extraction of acetic acid and HBA in a basic simulated hemicellulosic hydrolysate containing HBA in the ELM system (A: acetic acid, H: HBA; Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid, 0.2 g/dm³ HBA; Membrane phase: 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85).

목질계 바이오매스를 묽은 산 가수분해할 때 리그닌의 분해로부터 페놀화합물이 얻어지기 때문에 헤미셀룰로오스 가수분해액에 소량의 페놀화합물이 포함된다. 이 페놀화합물은 주로 카르복시산기 또는 알데히드기를 가지며, 이 중 카르복시산기를 갖는 페놀화합물이 다수를 이룬다[22]. 알데히드기를 갖는 페놀화합물은 위에서 언급한 프루푸랄처럼 C9232와 반응성이 없기 때문에 이런 페놀화합물을 제거하기 위한 에멀전형 액막법은 고려되지 않았다. 한편, 카르복시산기를 갖는 페놀화합물 중 가장 대표적인 성분 중 하나는 p-hydroxybenzoic acid(HBA)이며, 따라서 기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액에 HBA가 포함된 원료상으로부터 초산 및 HBA를 에멀전 액막법으로 제거할 수 있는지가 조사되었다. Fig. 5는 에멀전형 액막계에서 회수상으로 2가지 다른 알칼리용액을 사용할 때, 초산 및 HBA의 추출율을 보여준다. 알칼리용액에 관계없이 초산 추출율은 95% 내외이었으며, HBA 추출율은 80% 내외이었다. 한편 탄산나트륨이 수산화나트륨보다 초산 및 HBA 둘 다에 대한 보다 높은 추출율을 보여주었는데, 이것은 이전에 설명했던 것처럼 같은 농도의 탄산나트륨이 수산화나트륨보다 산성 물질들에 대해 다소 더 높은 반응용량을 가졌기 때문인 것으로 보인다.

모사 헤미셀룰로오스 가수분해액 중 초산, 자일로스와 황산의 농도는 일정하게 유지하면서, HBA만의 초기 농도를 0.05-0.2 g/dm³로 바꾸어가면서 에멀전형 액막 실험을 수행하였다. 이 때 HBA의 초기 농도가 초산 및 HBA의 추출율에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. HBA의 초기 농도에 따른 초산 추출율은 큰 차이를 보이지 않았는데, 이것은 추출되는 HBA의 양이 다르더라도 그것의 초기 농도가 크지 않기 때문에 초산 추출율에 미치는 영향은 미미했을 것으로 보인다. HBA의 추출율은 HBA의 초기 농도와 관계없이 거의 같았다. 이러한 결과는 외부계면에서의 HBA와 C9232간의 반응속도가 HBA의 초기농도와 거의 비례하고, 이 속도가 HBA의 총 추출속도를 좌우한다면 설명될 수 있다. 왜냐하면 회수상에서 수산화나트륨의 농도가 매우 높아서 내부계면에서 HBA-C9232간

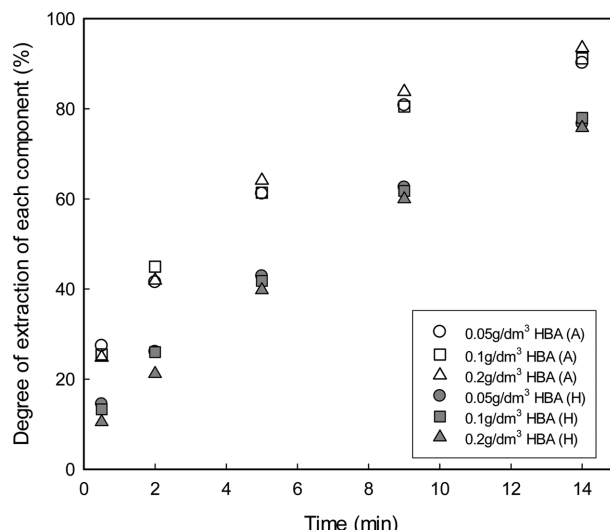


Fig. 6. Effect of initial HBA concentration in the feed phase on degrees of extraction of acetic acid and HBA in a basic simulated hemicellulosic hydrolysate containing HBA in the ELM system (A: acetic acid, H: HBA; Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid; Membrane phase: 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85; Stripping phase: 1.0 mol/dm³ NaOH).

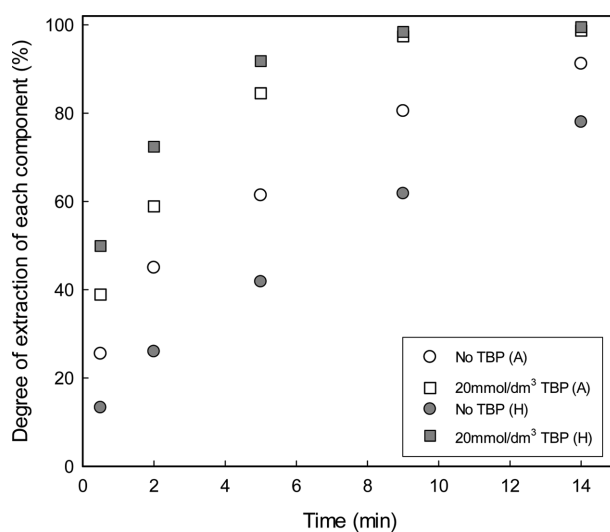


Fig. 7. Effect of TBP in the membrane phase on degrees of extraction of acetic acid and HBA in a basic simulated hemicellulosic hydrolysate containing HBA in the ELM system (A: acetic acid, H: HBA; Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid, 0.1 g/dm³ HBA; Membrane phase: 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85; Stripping phase: 1.0 mol/dm³ NaOH).

의 역추출속도는 매우 빠를 것으로 보이기 때문이다.

Fig. 7은 인산계 추출제인 tributyl phosphate(TBP)를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우에 에멀전형 액막계에서 초산과 HBA의 추출율을 보여준다. TBP를 사용한 경우에 초산과 HBA의 추출율이 99% 내외에 근접하였다. 특히, HBA 추출율이 초산 추출율 보다 커짐을 알 수 있었다. 따라서, TBP가 초산뿐만 아니라 HBA와 같은 카르복시산기를 갖는 페놀화합물의 제거율을 높이는 데 매우

적합할 것으로 추정할 수 있었다.

4. 결 론

다양한 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 발효 저해물질을 제거하기 위한 분리 기술로서 C9232를 유화제로 사용하는 에멀전형 액막법이 적합한지를 조사하였다. 에멀전형 액막법에 의해 자일로스, 초산과 황산으로 구성된 기본 모사 가수분해액으로부터 초산을 높은 추출율과 농축율을 얻으면서 선택적으로 제거하는 것이 가능함이 재입증되었다. 이때, 회수상으로 사용되는 수산화나트륨과 탄산나트륨의 반응용량을 이온 평형 관계식을 이용하여 설명할 수 있었다.

황산을 포함하지 않는 기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액의 경우 초산의 초기 추출 속도가 황산이 있는 경우보다 높았으며, 또한 이러한 모사 가수분해액으로부터 초산을 선택적으로 제거할 수 있었다. 따라서 autohydrolysis나 증기폭쇄로부터 얻어지는 가수분해액에도 에멀전형 액막법을 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

푸르푸랄 또는 HBA를 함유하는 기본 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 약산인 초산과 HBA의 추출은 가능했지만, 알데히드인 furfural은 제거가 어려웠다. 특히, 인산계 추출제인 tributyl phosphate를 액막상에 첨가할 경우 초산과 HBA 둘 다 매우 높은 추출율과 함께 선택적으로 제거할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2014년도 군산대학교 연구교수경비의 지원에 의하여 연구되었음. 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2010-0023390). 또한, 저자는 Infineum UK Ltd.에게 C9232의 제공에 대해 감사드립니다.

References

- Park, Y. C. and Kim, J. S., "Enzymatic Hydrolysis Characteristics of Pretreated Rice Straw by Aqueous Ammonia for Bioethanol Production," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(4), 470-474(2011).
- Fernandes, M. C., Ferro, M. D., Paulino, A. F. C., Mendes, J. A. S., Gravitis, J., Evtuguin, D. V. and Xavier, A. M. R. B., "Enzymatic Saccharification and Bioethanol Production from *Cynara cardunculus* Pretreated by Steam Explosion," *Bioresour. Technol.*, **186**, 309-315(2015).
- Novy, V., Longus, K. and Nidetzky, B., "From Wheat Straw to Bioethanol: Integrative Analysis of a Separate Hydrolysis and co-fermentation Process with Implemented Enzyme Production," *Biotechnol. Biofuels*, **8**(46), 1-12(2015).
- Won, K. Y., Kim, Y. S. and Oh, K. K., "Comparison of Bioethanol Production of Simultaneous Saccharification & Fermentation and Separation Hydrolysis & Fermentation from Cellulose-rich Barley Straw," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(10), 1341-1346(2012).
- Parajó, J. C., Dominguez, H. and Dominguez, J. M., "Biotechnological Production of Xylitol. Part 3: Operation in Culture Media Made from Lignocellulose Hydrolysates," *Bioresour. Technol.*, **66**, 25-40 (1998).
- Grzenia, D. L., Schell, D. J. and Wickramasinghe, S. R., "Membrane Extraction for Removal of Acetic Acid from Biomass Hydrolysates," *J. Membr. Sci.*, **322**, 189-195(2008).
- Nam, H. G., Jo, S. H. and Mun, S., "Comparison of Amberchrom-CG161C and Dowex99 as the Adsorbent of a Four-zone Simulated Moving Bed Process for Removal of Acetic Acid from Biomass Hydrolysate," *Process Biochem.*, **46**, 2044-2053(2011).
- Wickramasinghe, S. R. and Grzenia, D. L., "Adsorptive Membranes and Resins for Acetic Acid Removal from Biomass Hydrolysates," *Desalination*, **234**, 144-151(2008).
- Schneider, H., "Selective Removal of Acetic Acid from Hardwood-spent Sulfite Liquor Using a Mutant Yeast," *Enzyme Microb. Technol.*, **19**, 94-98(1996).
- Persson, P., Andersson, J., Gorton, L., Larsson, S., Nilvebrant, N. and Jönsson, L. J., "Effect of Different Forms of Alkali Treatment on Specific Fermentation Inhibitors and on Fermentability of Lignocellulose Hydrolysates for Production of Fuel Ethanol," *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 5318-5325(2002).
- Lee, S. C., "Purification of Xylose in Simulated Hemicellulosic Hydrolysates Using a Two-step Emulsion Liquid Membrane Process," *Bioresour. Technol.*, **169**, 692-699(2014).
- Lee, J., An, J., Park, S., Kim, T., Kim, S., Lee, D., Lee, W., Son, D., Ji, S. and Lee, K., "An Entire Process for Purification of Xylose Including Electrodialysis & Crystallization," U.S. Patent No. 0211366(2012).
- Gaddy, J. L. and Clausen, E. C., "Method of Separation of Sugars and Concentrated Sulfuric Acid," U.S. Patent No. 4608245(1986).
- Neuman, R. P., Rudge, S. R. and Ladisch, M. R., "Sulfuric Acid-sugar Separation by Ion Exclusion," *React. Polym.*, **5**, 55-61(1987).
- Lee, S. C., "Development of An Emulsion Liquid Membrane System for Removal of Acetic Acid from Xylose and Sulfuric Acid in a Simulated Hemicellulosic Hydrolysate," *Sep. Purif. Technol.*, **118**, 540-546(2013).
- Lim, S. J. and Lee, S. C., "Effects of Main Constituents of w/o Ratio Emulsion on Removal of Acetic Acid in a Simulated Hemicellulosic Hydrolysate," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(6), 789-795(2014).
- Lee, S. C. and Hyun, K. S., "A Study on Reactive Extraction Equilibrium Between Acetic Acid and Bis-succinimide of C9232," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(7), 1454-1457(2013).
- Perrin, D. D. and Dempsey, B., *Buffers for pH and metal ion control*, Chapman and Hall, London(1974).
- Lee, S. C., "Effect of Volume Ratio of Internal Aqueous Phase to Organic Membrane Phase (w/o ratio) of Water-in-oil Emulsion on Penicillin G Extraction by Emulsion Liquid Membrane," *J. Membr. Sci.*, **163**, 193-201(1999).
- Sidiras, D., Batzias, F., Ranjan, R., Tsapatsis, M., "Simulation and Optimization of Batch Autohydrolysis of Wheat Straw to Monosaccharides and Oligosaccharides," *Bioresour. Technol.*, **102**, 10486-10492(2011).
- Jacquet, N., Maniet, G., Vanderghem, C., Delvigne, F., Richel, A., "Application of Steam Explosion as Pretreatment on Lignocellulosic Material: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 2593-2598(2015).
- Sharma, L. N., "Identification and Quantification of Potential Fermentation Inhibitors in Biomass Pretreatment Hydrolysates Using HPLC in Combination with UV and Tandem MS," Ph.D Dissertation, Baylor University, Waco, Texas(2009).