

## 격막추출법에 의한 Butanol 발효제품의 동시회수에 대한 수치모사연구

전영중\* · 이윤영

\*제일제당(주) 종합연구소  
Auburn 대학 화학공학과  
(1989년 3월 30일 접수, 1989년 6월 17일 채택)

## Mathematical Modeling and Simulation of the Membrane-Extractive Butanol Fermentation

Y.J. Jeon\* and Y.Y. Lee

\*R&D Center, Cheil Sugar & Co., Ltd.  
Dept. of Chem. Eng., Auburn University, Auburn, AL 36830, USA  
(Received 30 March 1989; accepted 17 June 1989)

### 요 약

Butanol 발효에서 product inhibition으로 인한 문제점들을 해결하기 위한 방법의 하나로 개발된 격막 추출법에 의한 발효제품 동시회수 공정에 대하여 수학적 모델을 설정하고 모사연구를 수행하였다. 그 결과 가능한 한 고농도의 feed 당을 사용하는 것이 생산성 향상에 가장 크게 기여할 수 있는 방법인 것으로 나타났다. 이외에 격막면적이나 추출용매 공급속도를 증가시키는 방법은 생산성 향상효과가 미약하므로 기준용량 이상의 증가는 불필요한 것으로 보인다. 한편 용매의 분배계수는 oleyl alcohol 정도이면 충분한 것으로 나타났다.

**Abstract**—A mathematical model of the membrane-extractive butanol fermentation process, which has been developed as a method of *in situ* product recovery to solve the problems of butanol fermentation caused by the severe product inhibition, was proposed and the model was solved by a computer-assisted numerical method. The results indicate that the best way of improving the butanol productivity is to use a feed with high glucose concentration. On the other hand, only marginal advantages are obtained by increasing the membrane area and/or the extractant flow rate beyond certain limits. It is also shown that a solvent with distribution coefficients as high as those of oleyl alcohol is acceptable for this process.

### 1. 서 론

Butanol 발효는 butanol, butyric acid 등 생성물의 독성으로 인한 저해작용(end-product inhibition)이 심각하여 발효농도 및 생산성에 많은 제한을 받는다. 이 문제점을 극복하기 위한 방안으로 추출발효법

(extractive fermentation)[1-3], 격막증류법(per-vaporation)[4-6], 격막추출법(perstraction or membrane-assisted extraction)[7-11], 및 흡착법(adsorption)[12] 등의 발효산물 동시회수(*in situ* product separation) 방법들이 개발된 바 있다. 이 중 격막추출법은 선택투과성격막을 사용하여 발효액과 추

출용매와의 직접 접촉을 막음으로써 통상적인 추출발효법이 갖는 제 문제점들을 해결하면서 종래의 회분식 발효와 비교하여 4배 이상의 생산성 향상효과가 있음이 밝혀졌다[10]. 이 격막추출법을 butanol 발효에 적용시킬 경우 발효 product의 격막을 통한 물질전달속도와 product inhibition의 영향을 받는 발효속도가 상호연관 관계를 가지면서 변하기 때문에 그 상관관계를 수치해석적 모사연구를 통하여 규명해 보고자 하는 것이 본 연구의 목적이다. 이를 위하여 먼저 system을 단순화시키기 위한 수 개의 기본가정을 도입한 후 발효조와 추출조에서의 물질수지, 균체성장속도, 제품생산속도 및 격막을 통한 물질전달속도를 나타내는 관계식들을 유도하였으며 필요한 상수들은 실험결과 및 관련 문헌으로부터 발췌하였다. 이 관계식들을 유기적으로 종합하여 computer program을 작성하고 이로부터 발효 기질농도, 기질공급속도, 추출용매 공급속도 및 격막면적 등의 control variable들이 생산성, 추출효율, 발효액 및 용매 중의 발효생산물 농도 등에 미치는 영향을 분석하여 보았다. 균주는 *C. acetobutylicum*을, 격막 및 용매는 silicone membrane과 oleyl alcohol을 사용하는 것으로 가정하였다. 격막추출발효법의 모사에 관한 연구는 현재까지 보고된 바가 없으며 ethanol의 추출발효법에 관한 모사연구는 보고된 바 있다[13, 14].

## 2. 격막추출법의 설명

Fig. 1은 butanol 발효에서의 격막추출법(membrane extractive butanol fermentation 혹은 약어로 MEBF)의 대략적 구성을 보여주고 있다. 좌측의 fermentor로 당농도  $S_F$ 의 feed가  $F$ 의 속도로 연속적으로 공급된다. 이 당은 fermentor 내의 균체에 의하여 이용되어 각종 product(butanol, acetone, ethanol, butyric acid, acetic acid)를 생산한다. 이 product들을 함유한 발효액이 extractor를 순환하는 동안 product들은 diffusion에 의하여 격막을 통하여 용매로 추출되게 된다. Product  $i$ 의 발효액(부피=V) 중의 농도는  $C_i$ , 용매 중의 농도는  $C_{Si}$ 이며 extractor 중의 용매에 잠겨있는 격막의 면적은  $A$ , 물질전달계수는  $k_i$ 이다. Extractor에서는 초기 product 농도가  $C_{Si}$ 인 신규용매가  $F_S$ 의 속도로 공급되고 추출된 product를  $C_{Si}$ 의 농도로 함유한 용매가  $F_S'$ 의 속도로 회수된다. 격막을 통한 총 product의 추출속도

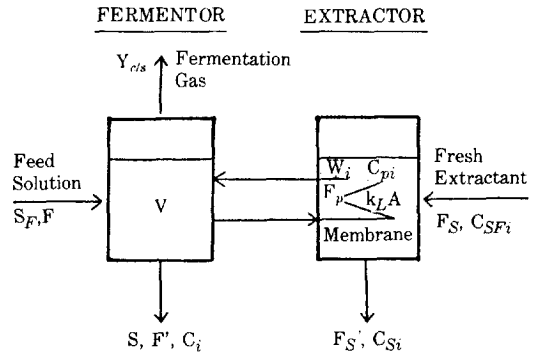


Fig. 1. Schematic diagram of the membrane-extractive butanol fermentation system.

(volumetric flow rate)를  $F_p$ , 이 중의  $i$ 성분의 함량을  $C_{pi}$ 로 정의하였다.

## 3. 기본가정

MEBF system의 모사연구를 위하여 도입된 기본가정들은 다음과 같다.

1. System은 정상상태하에 있다.
2. 격막은 발효 product만을 선택적으로 투과시킨다. 물, 용매, 균체, 배지성분 등은 격막을 통과하지 못한다.
3. 당 이외의 성분은 충분히 공급되어 당만이 제한영양소로 작용한다.
4. 발효액과 당 feed의 비중은 다음의 두 식과 같이 그 액 중의 당농도와 product 농도에 대하여 linear한 관계로 나타내어진다[14].

$$\rho = 1000 + x_1 S + x_2 P \quad (1)$$

$$\rho_F = 1000 + x_1 S_F \quad (2)$$

5. 발효 product와 용매는 이상용액(ideal solution)을 형성한다. 즉

$$F'_s = F_s + F_p \quad (3)$$

6.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $Y_{x/s}$  및  $Y_{c/s}$  등의 상수들은 발효기간 중 불변이다. 여기서  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 specific productivity ( $q_p$ )와 specific growth rate ( $\mu$ )의 관계를 나타내주는 상수이며  $Y_{x/s}$ 와  $Y_{c/s}$ 는 각각 생성된 cell yield 및  $CO_2$  yield이다.

7. Butanol만이 product inhibition을 일으킨다. 다른 product들의 농도는 각각의 threshold value 이하로 유지되므로 발효에 영향을 미치지 않는다.

8. 발효 product 상호간의 비율은 일정하다.

위와 같은 8개의 가정 중 2, 3, 7은 실험의 기본조건 혹은 실험결과 관측된 사항이며[10, 11] 그 외는 model의 정확도를 크게 손상시키지 않으면서 system을 단순화시키기 위하여 도입된 최소한의 가정들이다.

#### 4. 모형식

정상상태 하의 발효조에서의 기질, 균체 및 product에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

기질 :

$$0 = DS_F - D'S - \mu X / Y_{X/S} \quad (4)$$

균체 :

$$0 = 0 - D'X + \mu X \quad (5)$$

Product :

$$0 = 0 - D'C_i - W_i/V + q_{pi}X \quad (6)$$

(i = 1 to 5)

한편, 추출조에서의 product 수지식은 다음과 같다.

$$0 = D_s C_{sFi} + W_i/V - D_s' C_{si} \quad (7)$$

여기서 i는 발효 product를 나타내는 데 gas chromatography에서의 retention time 순으로 정하였다. 즉 1=ethanol, 2=acetone, 3=acetic acid, 4=butanol, 5=butyric acid을 나타낸다.

일반적인 CSTR system에서의 기본적인 가정의 하나는 액의 유입속도(F)와 유출속도(F')가 동일하다는 것이다(constant flow assumption). 그러나 본 발효 system의 경우에는 다음과 같은 이유로 이러한 가정이 적용되지 않는다. MEBF에서는 생산성 제고 및 에너지 절약의 이점 때문에 고농도( $S_F = 250-750g/l$ )의 당을 사용하는 편이 유리하다. 배지 중의 당은 대부분 발효 product로 변환되어 격막을 통하여 추출이 되므로 액의 유출속도(F')는 유입속도(F)에 비하여 작은 값을 갖게 된다. 실제 운전조건에 따라 F'은 F보다 10-40% 작은 것으로 나타났다. 또한 용매의 유입속도( $F_s$ )와 유출속도( $F_s'$ )도 차이가 나게 된다. 따라서 F와 F'의 관계를 다음과 같은 당성분의 물질수지식으로부터 구하였다.

$$F \rho_F + F_s \rho_s = F' \rho + F_s' \rho_s' + Y_{C/S} (F S_F - F' S) \quad (8)$$

(8)식의 마지막 항은 발효시 이산화탄소 생성에 소모되는 당의 양을 나타낸다.

한편 추출용매측의 물질수지식은

$$F_s' \rho_s' = F_s \rho_s + F_p \rho_p \quad (9)$$

와 같다. 이 관계를 (8)식에 대입하여 정리하면 다음과 같이 된다.

$$D \rho_F = D' \rho + W/V + Y_{C/S} (D S_F - D' S) \quad (10)$$

여기서 W는 총 product의 추출속도를 가리킨다. 위의 (4)-(10)중에서  $W_i, \mu$ 는 각각 다음과 같은 식으로 표시될 수 있다.

$$W_i = k_i A (K_{di} C_i - C_{si}) \quad (11)$$

$$\mu = \mu_{max} [S / (S + K_s)] \Psi_p \quad (12)$$

여기서  $\Psi_p$ 는 product inhibition을 나타내는 항으로써  $C_i \leq C_{Ai}$ 일 경우에는  $\Psi_p = 1$ 이며  $C_i > C_{Ai}$ 일 경우에는  $\Psi_p = 1 - (C_i - C_{Ai})/K_{Ai}$ 가 된다[11, 15].

한편  $q_{pi}$ 와  $\mu$ 와의 사이에는 다음과 같은 상관관계가 성립한다[11].

$$q_{pi} = r_i (\alpha \mu + \beta) = \alpha_i \mu + \beta_i \quad (13)$$

이상의 내용을 검토해 보면 모두 8개의 서로 독립적인 관계식에 식 (4-7, 10-13) 8개의 미지수 변수가( $S, X, C_i, C_{si}, D', W_i, \mu, q_{pi}$ ) 존재함을 알 수 있다. 따라서 나머지 필요한 상수들의 값만 주어진다면 실험조건을 나타내는  $S_F, A, D, D_s$  등의 변화가 위의 미지변수들에 미치는 영향을 정량적으로 구할 수 있다.

#### 5. 상수와 변수의 설정

Table 1. Fixed value parameters in the simulation study

Parameter	Value	References
V	300 ml	experimental condition
$\mu_{max}$	0.05 h <sup>-1</sup>	[11], p. 135
$K_s$	1.02 g/l	[11], p. 73
$C_{Ai}$	4.4 g/l	[11], p. 64
$K_{Ai}$	15.7 g/l	[11], p. 64
$Y_{C/S}$	0.556	[16]
$Y_{X/S}$	0.020	[11], p. 133
$x_1$	0.411	[17]
$x_2$	-0.155	[18]
$K_D$	3.56 for butanol 0.34 for ethanol	[11], p. 31
$k_i$	4.23 × 10 cm/sec for butanol	[11], p. 46
$r_i$	0.69 for butanol	[11], p. 94
$q_p$	6.23 μ + 0.172	[11], p. 154

**Table 2. Variable parameters in the simulation study**

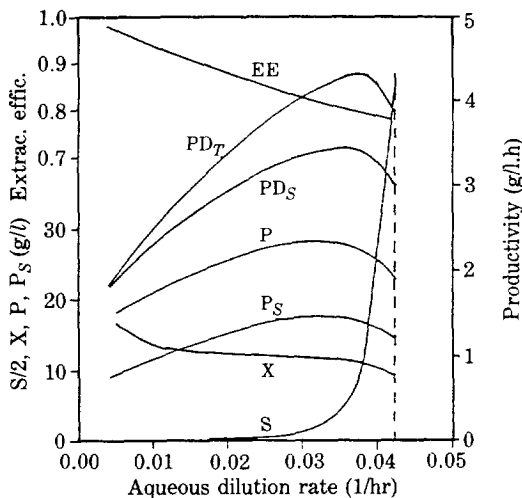
Parameter	Minimum	Standard	Maximum	Unit
D	0.002	0.025	0.050	$\text{h}^{-1}$
$D_S$	0.1	0.2	10.0	$\text{h}^{-1}$
A	0.15	0.30	3.0	$\text{m}^2$
$S_F$	250	500	750	$\text{g/l}$

MEBF 모형식들에 대입할 상수들과 그 출처는 Table 1과 같다. 이 중 대부분은 실험을 통하여 얻은 값들이며 일부는 여타문헌에서 인용하였다. 그리고 Table 2에는 실제 운전에서 있어서 직접 조정가능한 변수들의 상하한치와 기준치를 수록하였다.

## 6. 결과 및 고찰

대표적인 운전조건 ( $S_F=500\text{g/l}$ ,  $D_S=0.20\text{h}^{-1}$ ,  $A/V=10\text{cm}^{-1}$ ) 하에서 발효액의 희석율 (dilution rate), D가 여러 변수들에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림으로부터 얻을 수 있는 요점들은 다음과 같다.

1.  $D=0.037\text{h}^{-1}$ 일 때 생산성이 최대가 되며 이론적으로 도달 가능한 최대생산성은  $4.34\text{g/l} \cdot \text{h}$ 이다.

**Fig. 2. Pattern of membrane-extractive butanol fermentation variables.**

$S_F=500\text{g/L}$ ,  $A/V=10\text{cm}^{-1}$ ,  $D_S=0.2\text{h}^{-1}$ .  $P$ ,  $P_S$ =total solvent concentration in the broth and in extractant;  $P_{D_T}$ =total solvent productivity;  $P_{D_S}$ =extracted solvent productivity

2. 이때의 잔당농도는  $14.0\text{g/l}$ 로써 97.2%의 초기당이 product로 전환된다.

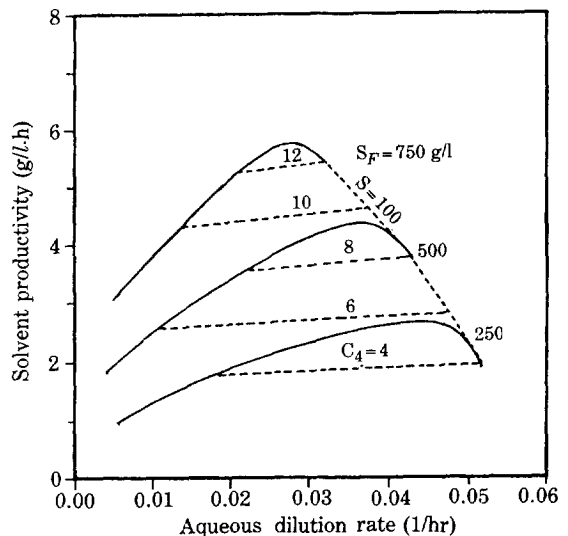
3.  $D=0.036\text{h}^{-1}$ 일 때 발효액과 용매 중의 product 총 농도는 최고치(각각  $27.7\text{g/l}$  및  $17.1\text{g/l}$ )에 도달한다.

4. 추출효율( $\eta$ )은 D 값이 증가할수록 감소한다. 최대생산성을 얻는 조건( $D=0.037\text{h}^{-1}$ )하에서는 이 값이 0.80이다.

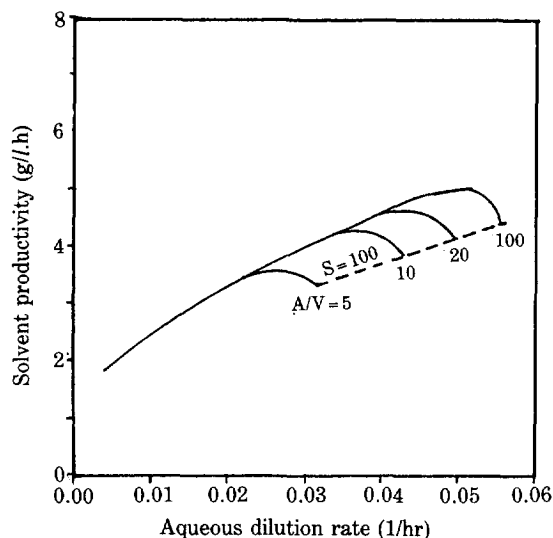
5.  $D=0.035\text{h}^{-1}$  이상에서는 잔당농도가 급속히 증가하기 시작하여  $D=0.0424\text{h}^{-1}$ 에서  $100\text{g/l}$ 에 도달한다.

Taya 등[18]은 *C. acetobutylicum*은 발효액 중의 당농도가  $80\text{g/l}$ 가 되면 substrate inhibition을 받는 것으로 보고하였다. 따라서 본 모사연구에서는 당농도  $100\text{g/l}$ 를 상한으로 선택하였다. 실제 발효에서 당농도가 이 선을 넘게 되면 발효속도가 떨어지고 따라서 당농도가 더욱 높아지는 상승작용을 일으키게 되어 당 feeding 속도를 감소시켜 주지 않는 한 궁극적으로 발효가 중지되게 된다.

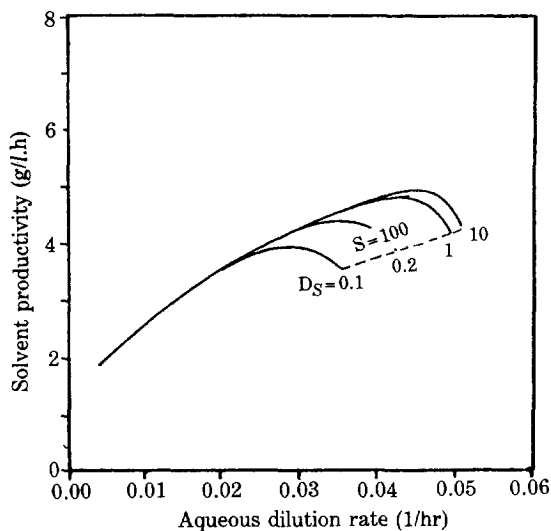
MEBF에 있어서 균주 및 기타 배양조건이 고정되었을 경우 생산성에 영향을 미칠 수 있는 변수로는 feed 당농도( $S_F$ ), 격막면적(A), 용매공급속도( $D_S$ ) 및 용매의 분배계수( $K_D$ )의 네 가지가 있다. 다음의 Fig. 3-6은 이들 변수들이 생산성에 미치는 영향을 분석해 본 것이다. 그 결과 생산성에 가장 결정적인 영향

**Fig. 3. Effect of feed glucose concentration on total solvent productivity.**

$A/V=10\text{cm}^{-1}$ ,  $D_S=0.2\text{h}^{-1}$

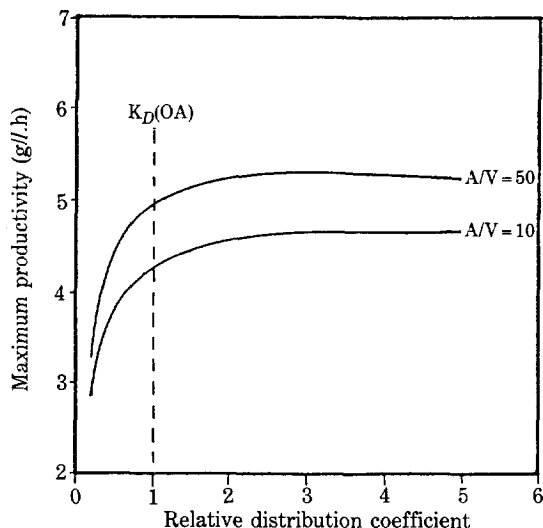


**Fig. 4. Effect of membrane area on total solvent productivity.**  
 $S_F = 500 \text{ g/l}$ ,  $D_S = 0.2 \text{ h}^{-1}$



**Fig. 5. Effect of extractant dilution rate on total solvent productivity.**  
 $S_F = 500 \text{ g/l}$ ,  $A/V = 10 \text{ cm}^{-1}$

을 미치는 변수는  $S$ 인 것으로 나타났다. 즉 Fig. 3에서 보듯이  $S$ 가 250, 500, 750g/l 일 때 최대생산성은 2.64, 4.34 및 5.79g/l로 상당히 큰 폭으로 변한다. 이때 생산성이 최대가 되는  $D$  값은  $S$ 가 커질수록 낮아진다. 그러나 실제 발효에서는 고농도의 당을 사용하였을 경우라도 생산성의 향상이 모사연구에서 예측되는 만큼 크지가 않다. 그 이유는 모사연구에서는  $Y_{x/s}$ ,  $\mu_{max}$ ,



**Fig. 6. Effect of distribution coefficient on total solvent productivity.** The distribution coefficients of oleyl alcohol for the butanol fermentation products are taken as one unit.  
 $S_F = 500 \text{ g/l}$ ,  $A/V = 10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_S = 0.2 \text{ h}^{-1}$

및  $q_p$  등이  $S_F$ 와 무관한 것으로 가정하였으나 실제로는 이들이  $S_F$ 가 커질수록 낮아져서  $S_F$ 의 증가에 의한 생산성 향상효과를 둔화시켜 주기 때문인 것으로 보인다. 따라서 본 model의 정확도를 높이기 위해서는 차후 이와 같은 점들을 보완하여 주어야 한다.

$A/V$ (단위 발효부피당 격막면적)나  $D_S$ (용매공급속도)가 생산성에 미치는 영향은  $S_F$ 에 비하여 훨씬 작은 것으로 나타났다(Fig. 4, 5). 즉  $A/V$ 나  $D_S$ 를 표준조건( $A/V = 10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = 0.2 \text{ h}^{-1}$ )에서 2배로 증가시킬 경우의 생산성 향상효과는 각각 겨우 9.2% 및 5.9%에 불과하다. 실제 공정에서 추출용량의 균형을 유지하기 위해서는  $A/V$ 와  $D_S$ 를 동시에 증가시켜 주어야 하는데 각각 2배씩 증가시킬 경우의 생산성의 증가효과는 15.7%로서 역시 높은 편은 아니다. 하지만  $A/V$ 와  $D_S$ 를 모두 1/2로 감소시킬 경우에는 생산성이 약 30% 떨어지게 되어 그 영향이 심각하게 되는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 oleyl alcohol 이외의 다른 종류의 용매를 사용할 경우 그 분배계수( $K_D$ )가 생산성에 미치는 영향을 분석해 본 것이다. X-축은 oleyl alcohol의 분배계수를 1(그 절대치는 butanol에 대하여 3.56, acetone에 대하여 0.34 등임)로 잡았을 경우 다른 용매의 분배계수의 상대적인 값을 나타낸다. 이 결과에서

**Table 3. Solutions of the MEBF model equations under the constant flow assumption**Case 1: No product inhibition ( $C_4 \leq C_{4i}$ )

$$C = \frac{(Ex+1)(\alpha + \beta/D) Y_{X/S}(S_F - S)}{Ex+1 + (D_S/D)K_D}$$

$$C_S = \frac{K_D(\alpha + \beta/D) Y_{X/S}(S_F - S)}{Ex+1 + (D_S/D)K_D}$$

$$S = \frac{K_S(D/\mu_{max})}{1 - D/\mu_{max}}$$

$$X = Y_{X/S}(S_F - S) \\ = (D_S/D)K_D/[Ex+1 + (D_S/D)K_D]$$

$$PD_T = (\alpha D + \beta) Y_{X/S}[S_F - K_S D/(\mu_{max} - D)]$$

where  $Ex = D_S V/kA$ Case 2: Under product inhibition ( $C_4 > C_{4i}$ )

$$C = \frac{B_2(B_2^2 - 4B_1B_3)^{1/2}}{2B_1}$$

where  $B_1 = A_1/K_1$ 

$$B_2 = A_1A_4 + A_2S_F/K_I + D_S C_{SF}/DK_I$$

$$B_3 = A_2A_4S_F + (D_S/D)A/C_{SF} - A_2A_3$$

and  $A_1 = Ex+1 + (D_S/D)K_D$ 

$$A_2 = (\alpha + \beta/D) Y_{X/S}(Ex+1)$$

$$A_3 = K_S D/\mu_{max}$$

$$A_4 = 1 + C_I/K_I - D/\mu_{max}$$

$$C_S = \frac{K_D + ExC_{SF}}{Ex+1}$$

$$S = \frac{K_S D/\mu_{max}}{1 - (C - C_I)/K_I - D/\mu_{max}}$$

$$X = Y_{X/S}(S_F - S)$$

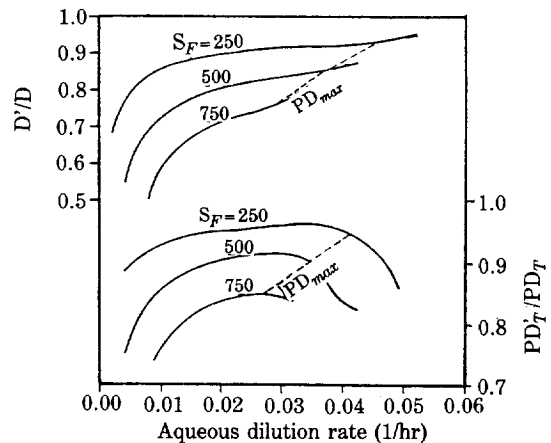
$$= D_S C_S/(\alpha D + \beta) X$$

$$PD_T = DY_{X/S}(S_F - S)$$

보여주는 바는  $K_b$ 가 oleyl alcohol보다 큰 용매를 선택할지라도 생산성 향상에 기여하는 정도는 극히 미미하다는 것이다. 즉  $K_b$ 가 2배 증가하더라도 생산성 향상효과는 6% 수준에 불과하다. 그러나 oleyl alcohol보다  $K_b$  값이 낮은 용매를 사용할 경우에는 이것이 rate determining factor가 되어 생산성이 급속히 떨어진다.

한편 MEBF 모형식들은 앞서 언급한 constant flow assumption을 도입하기만 하면 computer를 사용하지 않고도 analytical solution을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 유도과정은[11] 생략하고 그 결과만을 Table 3에 요약하였다. 단 Table 3의 식들 중의  $C$ ,  $C_s$ ,  $K_b$  등에 첨가되는 subscript i는 식들의 복잡성을 피하기 위하여 생략하였다.

Fig. 7은 constant flow assumption을 도입하여 구한 analytical solution과 numerical solution과의 차이를 나타낸 것이다. 이 결과를 보면  $D'$ 과  $D$ 는 feed 당 농도에 따라 10-40%의 커다란 차이가 발생하며 이 차이를 무시하고 constant flow assumption을 적용하여 생산성을 계산할 경우에는 5-20%의 오차가 생기게 됨을 알 수가 있다. 따라서 Table 3의 이론식들은 feed 당 농도가 250g/l 이하인 경우에만 큰 오차없



**Fig. 7. Effects of feed glucose concentration and aqueous dilution rate on  $D'/D$  ratio and corresponding  $PD_T'/PD_T$  ratio.**

$S_F = 500$  g/l,  $AV = 10$  cm<sup>-1</sup>,  $D_S = 0.2$  h<sup>-1</sup>

이 적용 가능하다.

Table 4는 이상과 같이 개발된 모델식의 타당성을 검토해 보기 위해서 실제 실험결과와 모사연구결과 예측되는 productivity를 비교해 본 것이다. 여기서 미리 언급해 둘 사항은 첫째  $PD_{exp}$ 는 전체 발효기간 중

**Table 4. Comparison of solvent productivities predicted by the model with experimental values**

Run No.	Experimental condition			$PD_{sim}$	$PD_{exp}$	Relative Error (%)
	$S_F$	$D_S$	D			
3	250	0.2	0.032	2.31	2.51	-8.0
6	500	0.2	0.014	2.87	2.34	22.6
7	500	0.2	0.010	3.12	2.58	20.9
9	500	0.1	0.013	2.76	1.98	39.4
10	500	0.4	0.014	2.88	2.29	25.8
Average = 20.1						

**Table 5. Comparison of cell concentrations and specific productivities predicted by the model with experimental values**

Run No.	Cell Concentration			Specific productivity		
	Pred.	Exper.	Error (%)	Pred.	Exper.	Error (%)
3	10.8	11.2	-3.6	0.214	0.224	-4.5
6	12.9	9.2	40.2	0.223	0.253	-11.9
7	12.6	11.4	10.5	0.248	0.226	9.7
9	12.9	8.6	50.0	0.214	0.229	-6.6
10	13.0	9.3	39.8	0.222	0.245	-9.4
Average			27.4			-4.5

의 productivity 가 아니라 발효 첫 부분과 마지막 부분을 제외하고 system 이 대체로 정상상태하에 있는 기간 동안의 평균 productivity 를 나타낸다는 것과 둘째 Table 4 에 선택된 개별실험들은 총 12회의 실험 [10] 중 기본가정 1과 3을 충족하여 모사연구와 직접 비교가 가능한 경우라는 점이다. 비교 결과를 분석해보면  $PD_{sim}$ 이  $PD_{exp}$ 보다 평균 20%(-8%에서 40% 범위) 정도 높은 값을 가지는 것을 알 수 있다. Table 5는 이러한 오차의 주된 원인을 밝히기 위하여 균체농도 및 specific productivity(단위균체량 당의 productivity)에 대한 모사치와 실험치를 비교해 본 것이다. 이 결과를 보면 균체농도(X)의 오차가 productivity 오차와 대체로 비슷하며 반면에 specific productivity의 경우에는 모사치와 실험치가  $\pm 10\%$  오차범위 내에서 대체로 잘 일치하여 기개발한 모델식은 균체농도 부분만 보완하면 대체적으로 실제의 MEBF system을 잘 반영한다고 할 수 있다. 본 모델식이 균체농도의 예측에 문제점을 가지는 것은 실제 발효에서 관측되는 일부 현상을 모델식에서 고려하지 않

았기 때문으로 보인다. 그 대표적인 예가 autolysin으로서 butanol 발효에서는 최근에 발견된[19] 이 self-destructing enzyme이 균체의 일부를 분해하여 균체농도를 예상보다 낮게 하는 역할을 하는 것으로 보이나 현단계로서는 이 enzyme의 특성에 대한 이해가 부족하고 또한 정량적인 연구가 전혀 진행된 바가 없으므로 모델식에서는 제외하였다.

## 7. 결 론

Butanol 발효에 있어서 격막추출공정에 대한 수학적 모델을 설정하였으며 이를 토대로 행한 수치모사 연구 결과를 종합해 볼 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 생산성 향상에 가장 효과적인 방법은 가능한 한 고농도의 Feed 당을 사용하는 것이다.
2. 500g/l의 feed 당 사용시 도달 가능한 최대생산성은 4.34g/l.h이다( $D=0.037\text{ h}^{-1}$ 일 때).
3. 추출용량을 증가시키기 위한 방법들 - 즉 격막면적이나 용매공급속도의 증가-은 그로 인하여 예상되는 설비투자나 운영비의 증가에 비하여 생산성 향상효과는 미약하다.
4. 용매의 분배계수는 oleyl alcohol 정도이면 적당하며 그 이상의 분배계수를 가진 용매를 사용하여도 생산성 향상에는 크게 기여하지 않는다.
5. Constant flow assumption을 도입하면 analytical solution을 얻을 수 있으나 생산성 계산에 약 5-20%의 오차가 발생한다.
6. 본 연구에서 개발된 모델식은 균체농도 예측에는 다소간 개선의 여지가 있으나 실제 system을 대체로 잘 반영하고 있다.

## NOMENCLATURE

- A : membrane area,  $\text{cm}^2$  or  $\text{ft}^2$   
 $C_i$  : concentration of component i in the broth, g/l  
 $C_{Si}$  : concentration of component i in the extractant, g/l  
 $C_{SFi}$  : concentration of component i in the feed extractant, g/l  
 $C_4$  : butanol concentration in the broth, g/l  
 $C_{4t}$  : threshold butanol concentration in the broth, g/l  
 D : inlet aqueous dilution rate,  $\text{h}^{-1}$

$D'$	: outlet aqueous dilution rate, $h^{-1}$
$D_s$	: inlet extractant dilution rate, $h^{-1}$
$D'_s$	: outlet extractant dilution rate, $h^{-1}$
$Ex$	: extraction coefficient ( $= D_s V / kA$ )
$F$	: inlet aqueous feed rate, $l/h$
$F'$	: outlet aqueous feed rate, $l/h$
$F_p$	: volumetric extraction rate of total products, $l/h$
$F_s$	: inlet extractant flow rate, $l/h$
$F'_s$	: outlet extractant flow rate, $l/h$
$K_D$	: distribution coefficient
$K_{AI}$	: butanol inhibition kinetic parameter, $g/l$
$k_i$	: overall mass transfer coefficient, $cm/sec$
$P$	: product concentration, $g/l$
$PD_S$	: recovered productivity, $g/l \cdot h$
$PD_T$	: total productivity
$\epsilon_P$	: specific productivity
$r_i$	: weight fraction of component $i$ in the product
$S$	: substrate concentration in broth, $g/l$
$S_F$	: substrate concentration in feed, $g/l$
$V$	: volume of broth, $l$
$W_i$	: extraction rate, $g/l$
$X$	: cell concentration, $g/l$
$x_1$	: factor correlating $S$ and $\rho$
$x_2$	: factor correlating $P$ and $\rho$
$Y_{X/S}$	: cell yield ( $g$ cell/ $g$ substrate)
$Y_{C/S}$	: carbon dioxide yield ( $g$ $CO_2$ / $g$ substrate)
$\alpha$	: growth-associated coefficient correlating $q_p$ and $\mu$
$\beta$	: non-growth-associated coefficient correlating $q_p$ and $\mu$
$\mu$	: specific cell growth rate, $h^{-1}$
$\mu_{max}$	: maximum specific cell growth rate, $h^{-1}$
$\rho$	: density of aqueous phase, $g/cm^3$
$\rho_F$	: density of feed solution, $g/cm^3$
$\rho_s$	: density of extractant phase, $g/cm^3$
$\psi_p$	: product inhibition factor

## REFERENCES

1. Minier, M. and Goma, G.: *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 1565 (1982).
2. Griffith, W.L., Compere, A.L., and Googin, J.M.: *Dev. Ind. Microbiol.*, **24**, 347 (1983).
3. Traxler, R.W. and Wood, E.M.: *Dev. Ind. Microbiol.*, **26**, 519 (1985).
4. Hoover, K.C. and Hwang, S.T.: *J. Membrane Sci.*, **10**, 253 (1982).
5. Groot, W.J., van den Oever, C.E., and Kossen, N.W.F.: *Biotechnol. Lett.*, **6**(11), 709 (1984).
6. Aptel, P., Challard, N., Curry, J., and Neel, J.: *J. Membrane Sci.*, **1**, 271 (1976).
7. Kiani, A., Bhave, P.R., and Sirkar, K.K.: *J. Membrane Sci.*, **20**, 125 (1986).
8. Matsumura, M. and Markl, H.: *Biotechnol. Bioeng.*, **28**, 534 (1986).
9. Frank, G.T. and Sirkar, K.K.: *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **17**, 303 (1987).
10. Jeon, Y.J. and Lee, Y.Y.: *Enz. Microbial. Technol.* **11**(7), in press (1989).
11. Jeon, Y.J.: Ph.D. Dissertation, Auburn University, Auburn, Alabama, USA (1988).
12. Milestone, N.B. and Bibby, D.M.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 732 (1981).
13. Fournier, R.L.: *Biotechnol. Bioeng.*, **28**, 1206 (1986).
14. Kollerup, F. and Daugulis, A.J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 1335 (1985).
15. Costa, J.M. and Moreira, A.R.: *ACS Symp. Ser.*, **207**, 501 (1983).
16. Papoutsakis, E.T.: *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, 174 (1984).
17. Perry, R.H. and Chilton, C.H.: "Chemical Engineers' Handbook", 5th ed., Section 3, McGraw-Hill, New York (1973).
18. Taya, M., Ishii S., and Kobayashi, T.: *J. Ferm. Technol.*, **63**(2), 181 (1985).
19. Soni, B.K., Soucaille, P., and Goma, G.: *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **17**, 239 (1987).