

## 포도당을 함유한 에탄올 발효액 증류공정 개발

김진현 · 손인철 · 백승윤 · 유영제 · 홍주안\*

서울대학교 공과대학 화학공학과

\*캘리포니아대학교 생물화학공학과

(1990년 12월 11일 접수, 1991년 4월 24일 채택)

## Process Development for the Distillation of Ethanol from Fermentation Broth Containing Glucose

Jin Hyun Kim, In Churl Sohn, Seung Yoon Peck, Young Je Yoo and Juan Hong\*

Department of Chemical Engineering, Seoul National University

\*Biochemical Engineering Program, University of California, Irvine, CA, USA

(Received 11 December 1990; accepted 24 April 1991)

### 요 약

대기압 조건하에서 발효공정의 기질로 사용되는 포도당 존재하에서의 에탄올-물 계에 대한 기액평형 데이터를 얻었다. 에탄올-물 계에 포도당이 존재하면 기액평형에 좋은 영향을 미쳐 기상에서의 에탄올 농도가 증가함을 알 수 있었다. 실험 데이터를 이용하여 포도당 농도에 따른 에탄올의 활동도 계수와 액상에서의 에탄올 농도와의 상관 관계식을 제안하였는데 실제 실험결과와 잘 일치하였다. 또한 포도당이 존재하는 경우 전형적인 증류공정에서 이론단수와 비용은 감소함을 알 수 있었다. 이러한 연구결과는 효율적이고 경제적인 발효-증류공정 개발에 이용될 수 있다.

**Abstract**—Vapor-liquid equilibrium data were obtained for the ethanol-water system with glucose at atmospheric pressure. Ethanol enriched vapor phase was obtained by adding glucose to ethanol-water system. The degree of enrichment increases with the increase in the glucose concentration. The equation correlating the activity coefficient and ethanol concentration in the liquid phase adequately represents the equilibrium behavior. In the conventional distillation column, the theoretical number of plate and cost of distillation decrease with the increase in the glucose concentration. This result can be used to develop an ethanol fermentation-distillation process aiming for high productivity and low energy consumption.

### 1. 서 론

최근 재생가능한 에너지원인 biomass의 사용에 관한 관심이 고조되면서 발효에 의한 에탄올 생산은 화석에너지중 식유의 공급에 한계가 있을 것으로 예상됨에 따라 대체 액체원료의 개발이라는 측면에서 매우 중요한 과제로 대두되었다. 발효에 의한 에탄올의 산업적 생

산은 효모에 의한 당의 에탄올로의 전환에 기초를 하며, 전통적인 발효공정에서는 36-72시간이 소요되어 8-10% 에탄올이 생산된다. 발효에서 생산된 저농도(8-10%)의 에탄올 수용액으로부터 연료용으로 사용할 수 있는 고농도의 에탄올을 분리·정제하기 위하여 증류공정이 도입되어 진다. Biomass로부터 에탄올을 생산하는 전체공정에 있어 주요 고려요소로는 발효공정에서의

높은 에탄올 생산성과 증류공정에서의 효율적인 에탄올 분리·정제라 볼 수 있는데 전통적인 증류공정에 의하여 에탄올을 분리하기 위해서는 에탄올이 갖고 있는 연소 에너지의 30-60%가 필요한데 이것을 에탄올 전체 생산공정에 필요한 에너지와 합하면 에탄올 연소에너지의 90-130%가 필요하게 되어[1] 에너지 수지면에서 발효에 의한 에탄올 생산의 의미를 저하시킨다. 따라서 에너지 소모를 줄일 수 있는 새로운 증류공정의 개발이 절실히 요구되고 있다.

증류공정의 설계 및 운전시 분리하고자 하는 두 성분간의 평형관계가 매우 중요하다. 이 때 제3성분의 존재는 두 성분간의 평형관계에 영향을 미치는데 에탄올-물 계에서는 제3성분으로 공비증류와 추출증류에서 benzene, cyclohexane, ethylene glycol, ethyl ether와 같은 액체유기물[1, 2] 또는 sodium nitrate, strontium bromide, barium nitrate와 같은 무기염[3-10]이 이용된다. 제3성분이 염인 경우에 대해 Tursi와 Thomson[6]은 대기압하에서 sodium sulfate, potassium sulfate, sodium nitrate 포화용액을 이용한 에탄올-물 계의 기액평형에 관한 연구결과 무기염이 존재하면 기액평형에 좋은 영향을 미쳐 증류공정의 효율성이 높아지는 것으로 보고하였다.

에탄올-물 계의 기액평형 데이터는 1895년 이래 대략 80여편이 보고되었다[11]. 이들중 발효에 의한 에탄올 생산에서 기질로 이용되는 당이 에탄올-물 계의 분리를 용이하게 한다는 보고들이 있다. Nawar[12]는 40 wt% 까지 여러 가지 농도에서 각기 다른 종류의 당(glucose, sucrose, fructose, invert sugar)을 첨가하면 30°C, 120 ppm의 낮은 에탄올 농도에서 에탄올의 증기압이 증가한다고 보고하였다. Wientjes[13]는 30°C에서 매우 낮은 에탄올 농도에 전화당(invert sugar)이 70-89%있을 때 에탄올의 평형비(equilibrium ratio),  $K_{EtOH}$ , 가 16 배 증가함을 보고하였다. Chandrasekaran과 King[14]은 20°C, 50 ppm의 액체 에탄올 농도에서 70% sucrose 농도까지 당의 농도가 증가할수록 에탄올의 활동도 계수(activity coefficient)가 증가함을 보고하였다. Roychoudhury 등[15]은 cellulase, nutrients, yeast가 80 mmHg에서 에탄올-물 계의 기액평형에 미치는 영향에 관하여 보고하였는데 이들에 따르면 에탄올의 최대 상대 휘발도는 순수 에탄올-물 계보다 약 2배가 증가되었다. Heiss와 Schachinger[16]은 fructose, sucrose, glucose의 혼합물에 대하여 유사한 결과를 보고하였다. 또한 Tan 등[17]은 대기압 이하의 압력에서 용존 포도당으로 포화된 에탄올-물 계의 기액평형에 관한 연구를 하였는데 용존 포도당은 염이 제거된 기상의 에탄올 농도를 증가시킨 것과 같은 현상이 나타남을 보

고하였다. 이처럼 발효공정에서 기질로 사용되어 지는 포도당이 무기염의 효과와 마찬가지로 에탄올-물 계의 혼합물 분리시 분리의 용이성을 증가시켜 에너지 효율적이고 경제적인 증류공정 개발에 이용될 수 있다. 그러나 기존의 연구들은 한결같이 매우 낮은 에탄올 농도, 고농도의 당, 실온(20-30°C) 조건에서 에탄올-물 계의 기액평형에 대한 당의 영향에 관한 것들만이 보고되었을 뿐 대기압 조건에서 에탄올 전 농도 범위에 대한 당의 영향은 지금까지 보고된 바 없다.

본 연구에서는 대기압 및 에탄올 전 농도 범위에 대하여 발효공정에서 기질로 사용되어 지는 포도당 농도 0.5-5.0 wt%에서 에탄올-물-포도당 계의 기액평형 데이터를 실험을 통하여 얻었다. 이를 이용하여 활동도 계수와 액상에서의 에탄올 농도와의 상관 관계식을 제안하였으며 실제 증류공정에서 이론단수와 비용에 미치는 포도당의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 Othmer distillation 장치[6]를 이용하여 기액평형 실험을 하였다. 장치를 조립한 후 냉각기에 냉각수를 통과시켰다. 농도를 알고 있는 에탄올 수용액 약 500 cc를 pot에 주입한 후 교반속도를 조절하면서 pot를 가열하였다. 평형을 유지시키는데 필요한 시간을 최소로 줄이기 위하여 가열 용기부와 연결부는 보온하면서 시료가 끓는 점보다 5°C 낮은 상태까지 가열하였다.

시료가 비등점에 도달한 후 응축액이 생길 때까지 약 30분이 소요되었으며 응축후 일정시간 간격으로 pot와 reservoir의 액체시료 및 기체응축시료를 취해 농도를 분석하였다. 에탄올 농도 분석은 그 농도 범위에 따라서 굴절계, 가스크로마토그래피, Karl Fisher type water analyzer 등을 이용할 수 있는데 이 성분의 경우 굴절계와 가스크로마토그래피를 이용할 경우 그 오차범위가 0.1% 가량이므로 굴절계를 이용하고 에탄올-물 계에 제3성분이 존재할 경우 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

모사에 사용한 증류탑은 reboiler와 partial condenser가 연결된 전형적인 증류탑이다. 유입 혼합물은 에탄올-물 계에 포도당(0.5 wt%)이 포함된 것으로 유입 온도, 압력 및 유속은 각각 30°C, 1기압, 150,000 kg/day이다. 또한 환류비는 4.5이며 탑상부로 나오는 에탄올 농도는 92%이다. 탑상부로는 물과 에탄올, 탑하부로는 물과 포도당이 분리된다.

증류탑 모사에 사용한 모사기(simulator)는 미국의 SimSci에서 개발한 "PROCESS"(ver. 3.2, 1987)인데

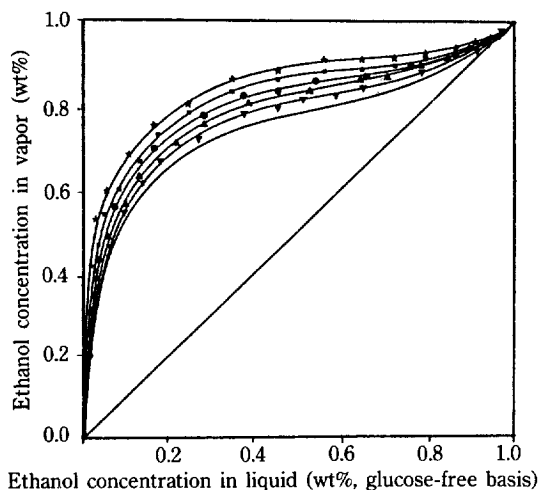


Fig. 1. Vapor-liquid equilibrium data for ethanol-water with glucose at atmospheric pressure.

— : Glucose(0.0 wt%), —▽— : Glucose(0.5 wt %), —▲— : Glucose(1.0 wt%), —●— : Glucose(2.5 wt%), —■— : Glucose(3.8 wt%), —★— : Glucose(5.0 wt%)

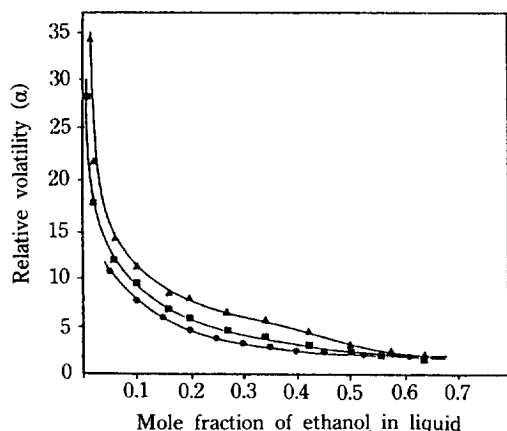


Fig. 2. Relative volatilities for ethanol-water with glucose at atmospheric pressure.

—●— : Glucose(0.0 wt%), —■— : Glucose(1.0 wt %), —▲— : Glucose(3.8 wt%)

이는 주로 석유화학공정의 모사 및 모형에 이용하는 것이다. 따라서 simulator 자체내의 library에는 포도당의 물리적 및 화학적 성질에 대한 정보가 존재하지 않았으나 모사를 위해 포도당의 “structural group”을 사용하여 “Joback estimation method”에 의하여 그러한 성질들을 추정하여 모사에 이용하였다. 즉, 포도당에 포함되어 있는 여러 가지 functional group에 대한 정

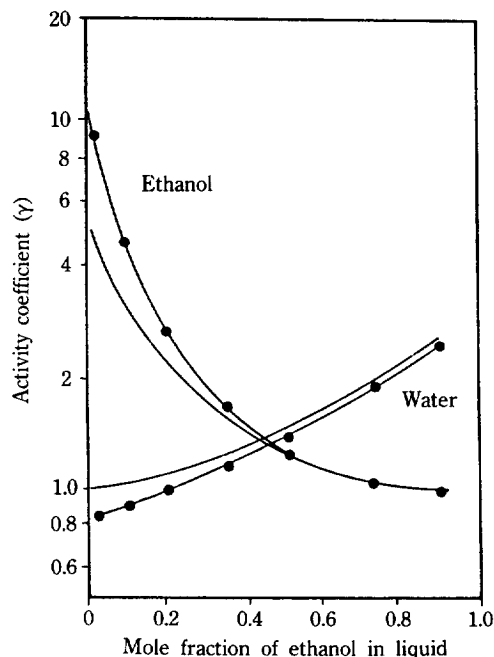


Fig. 3. Activity coefficients for ethanol-water with glucose at atmospheric pressure.

— : Glucose(0.0 wt%), —●— : Glucose(1.0 wt%)

보를 입력하여 포도당의 성질을 추정하여 계산하는 방법 [20]이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 기액평형 데이터

대기압 조건에서 여러 가지 포도당 농도(0-5 wt%)에 대한 포도당이 첨가된 에탄올-물 계의 기액평형 데이터를 얻어 Fig. 1에 나타내었다. 포도당 농도가 0.5 wt% 첨가된 경우 제 3성분의 포도당이 첨가되지 않은 순수 에탄올-물 계에 비하여 기액평형에 좋은 효과를 주어 에탄올 전 농도(glucose free basis) 범위에서 회수효율을 높일 수 있었으며 포도당 농도가 증가할수록 에탄올 전 농도 범위에서 에탄올의 분리효율이 향상되었다. 이러한 분리의 용이성은 (1)식으로 나타내어지는 분리인자인 상대휘발도의 증가에 의하여 확인되어 질 수 있으며 이를 Fig. 2에 나타내었다.

$$\alpha_{\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{EtOH}}/K_{\text{H}_2\text{O}} = (y/x)_{\text{EtOH}}/(y/x)_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

여기에서  $\alpha$ 는 상대휘발도,  $K$ 는 분배계수를 나타낸다. 즉, 분리의 용이성은 에탄올-물 계에서 물에는 잘 용해되는 반면 에탄올에는 거의 용해되지 않는 제 3성분 포도당의 첨가에 의하여 물에는 잘 용해되기 때문에

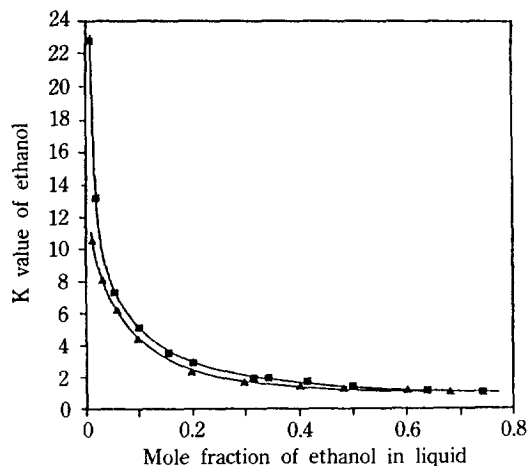


Fig. 4. K value of ethanol vs. mole fraction of ethanol.  
—▲— : Glucose(0.0 wt%), —■— : Glucose(1.0 wt %)

물의 증기압은 더욱 감소하게 되며 에탄올의 증기압에는 거의 영향이 없게 되어 상대휘발도인  $\alpha_{\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}}$ 가 증가하는 것으로 설명되어 질 수 있다. 이러한 현상은 활동도 계수를 이용하여 달리 표현할 수 있다. 주어진 성분 A에 대한 활동도 계수를 도입하여 Raoult의 법칙을 표현하면 다음과 같다.

$$P y_A = \gamma_A P_A x_A \quad (2)$$

여기에서  $P$ 는 전체압력,  $P_A$ 는 증기압,  $\gamma_A$ 는 활동도 계수를 나타낸다. Fig. 3에서 포도당의 농도가 증가할수록 물의 활동도 계수는 감소하는 반면 에탄올의 활동도 계수는 증가하여 결국 상대휘발도가 포도당 농도의 증가에 따라 증가하는 것에 기인하게 된다. 이러한 현상은 cluster theory[19]에 기초를 두고 있는데 즉, 물이 가지고 있는 강한 hydrogen bond의 high affinity에 의하여 물과 포도당이 안정한 cluster complex를 형성하여 에탄올 분자들은 액상에서 기상으로 더욱 쉽게 이동하여 결국 기상의 에탄올 농도는 증가하게 된다. 이러한 현상은 제 3성분으로 sucrose가 존재할 경우에도 hydroxyl group의 수와 방향성(orientation)에 있어 포도당과 화학적 구조의 유사성 때문에 같은 효과를 기대할 수 있다.

Fig. 4와 5는 액상에서의 에탄올 전 농도 범위에 대한 에탄올의 분배계수( $K_{\text{EtOH}}$ )와 물의 분배계수( $K_{\text{H}_2\text{O}}$ )를 나타낸 것이다. 포도당이 존재하는 경우 에탄올의 분배계수는 증가하는 반면 물의 분배계수는 감소하여 결국 상대휘발도는 증가하게 된다.

### 3-2. 활동도 계수와 조성과의 관계

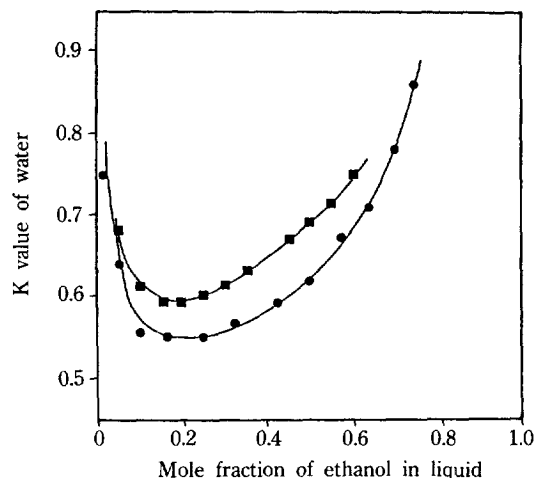


Fig. 5. K value of water vs. mole fraction of ethanol.  
—■— : Glucose(0.0 wt%), —●— : Glucose(1.0 wt %)

Table 1. Evaluation of Redlich-Kister constants by least-squares method

System	b	c
Ethanol-water	0.4196	-0.3593
Ethanol-water with glucose(1 wt%)	0.6163	-0.3290

에탄올-물-포도당 계에서 활동도 계수와 액상에서의 에탄올 농도와와의 관계식을 구하기 위하여 Redlich-Kister expansion를 도입하였으며 결과식은 부록에 있는 (13)식으로 표현된다. 3성분계에 적용되는 식으로 표현하는 것이 바람직하나 3성분계식을 적용하면 시스템이 너무 복잡해 지며 실제 발효공정을 거쳐 종류공정으로 유입되는 발효액에는 포도당 이외 여러 가지 다른 성분들도 포함되어 있는 점을 고려하여 시스템을 오차 범위 내에서 단순화시키기 위하여 2성분계로 Redlich & Kister식을 사용하였다. 이러한 방법은 Roychoudhury 등[15]에 의하여도 에탄올-물 계에 섬유분해효소인 셀룰라아제가 존재하는 경우에 성공적으로 사용된 바 있다. 상수  $b$ ,  $c$ 를 결정하기 위하여 최소자승법을 사용하였으며, 그 값을 Table 1에 나타내었다. (13)식으로부터 구한 최종 관계식은 다음과 같다.

For ethanol-water:

$$\log \frac{\gamma_e}{\gamma_w} = 0.4196(1 - 2x_e) - 0.3593[6x_e(1 - x_e) - 1] \quad (3)$$

For ethanol-water with glucose(1 wt%):

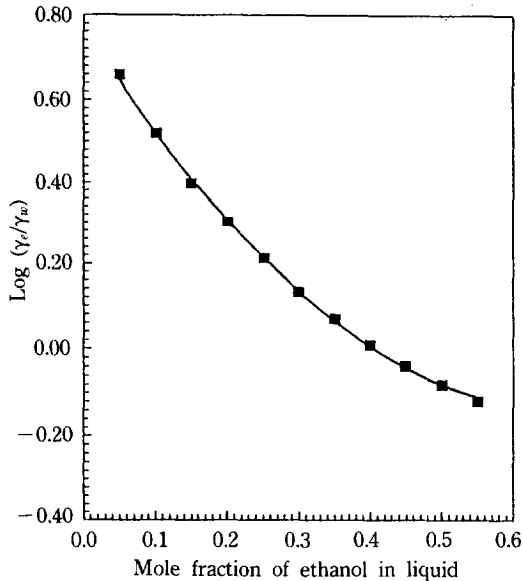


Fig. 6. Correlation of the activity coefficient ratio with the mole fraction of ethanol in the liquid phase at atmospheric pressure (without glucose).

(standard deviation=0.0168)

— : Simulation result, —■— : Experimental data

$$\log \frac{\gamma_e}{\gamma_w} = 0.6163(1 - 2x_e) - 0.3290[6x_e(1 - x_e) - 1] \quad (4)$$

Fig. 6과 7은 본 연구에서 제안한 식 (3), (4)를 이용한 계산결과와 실험결과를 나타낸 것이며 제안된 식은 실제 실험결과를 잘 모사해 줄을 알 수 있다. 이러한 관계식은 에탄올-물 계에 제 3성분이 첨가된 경우에 대한 기액평형 데이터를 예측하는데 사용될 수 있다.

### 3-3. 증류공정 모사

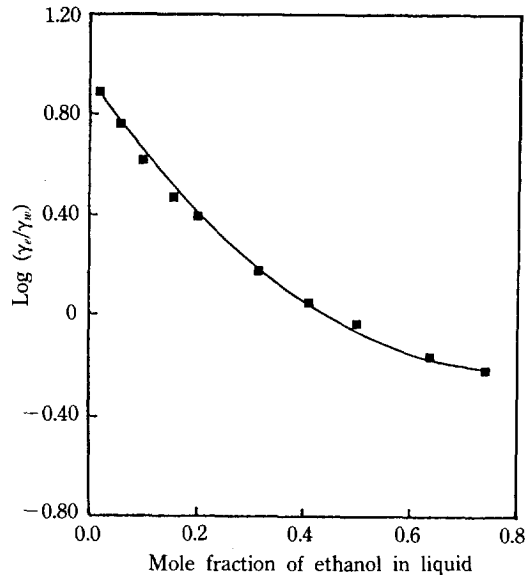


Fig. 7. Correlation of the activity coefficient ratio with the mole fraction of ethanol in the liquid phase at atmospheric pressure (with 1 wt% glucose).

(standard deviation=0.0214)

— : Simulation result, —■— : Experimental data

이러한 연구를 토대로 에탄올-물 계의 증류에 의한 분리공정에 소량의 포도당이 존재할 경우 증류공정에서의 이론단수와 비용에 미치는 영향을 계산하였다. 전형적인 증류탑에 대하여 simulator를 이용하여 여러 포도당 농도에 대하여 탑상부의 에탄올 농도를 92%로 얻을 수 있는 최소이론단수와 이에 소요되는 비용을 계산하여 Table 2에 나타내었다. 최종 에탄올 농도 92%를 생산하기 위해 제 3성분인 포도당 농도가 증가할수록 이에 필요한 이론단수와 비용 모두 감소함을 알 수 있었다. 특히 포도당이 1 wt% 존재할 경우 많은 이론단수와 비용이 감소하며 포도당 농도가 점차 증가할

Table 2. Simulation result by PROCESS simulator

Glucose concentration (wt%)	Theoretical number of plate	Cost (\$/day)				Total cost
		Column	Reboiler	Heater	Utility Steam	
0.0	27(100%)	320,063	52,699	26,136	819	399,717(100%)
0.5	23(85%)	290,752	54,523	26,136	881	372,292(92%)
1.0	20(74%)	260,262	59,966	26,136	945	344,309(86%)
2.5	19(70%)	245,214	60,523	26,136	1053	332,926(85%)
3.8	17(63%)	232,085	64,461	26,136	1174	323,856(81%)
5.0	15(56%)	215,017	65,132	26,163	1194	307,479(77%)

\*Feed ethanol concentration=8 wt%

\*Cost=Main equipment cost+Installation cost(1984 U.S. Price : \$)

수록 이론단수와 비용의 감소는 둔화됨을 알 수 있었다.

이상의 연구를 종합하면 새로운 발효-증류 hybrid 공정을 설계할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 발효조에서 에탄올 생산성이 최대로 될 때의 잔여 1% 정도의 포도당을 증류공정에 유입하거나 또는 1% 정도의 포도당을 직접 증류공정에 유입하여 증류공정의 탐하부로부터 포도당을 회수하여 발효공정으로 재순환시키는 공정을 이용하면 에탄올 발효공정에서 생산성을 최대로 하며 동시에 증류공정에서 에너지 효율을 향상시킬 수 있다.

#### 4. 결 론

대기압 조건하에서 발효공정의 기질로 사용되는 포도당이 존재하는 경우에 대하여 기액평형 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 에탄올-물 계에 포도당이 존재하면 기액평형에 좋은 효과를 보여 기상에서의 에탄올 농도가 증가하였으며 포도당 농도가 증가할수록 더 효과적이었다.

(2) 실험결과를 토대로 포도당의 존재 유무에 대하여 에탄올의 활동도 계수와 액상에서의 에탄올 농도와의 상관 관계식을 제안하였으며 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

(3) 전형적인 증류공정의 모사를 통하여 포도당이 존재하면 이론단수와 비용이 감소함을 알 수 있었으며 그 정도는 포도당 농도가 증가할수록 더 하였다.

#### 감 사

본 연구는 동력자원부에서 시행한 대체에너지 기술 개발사업의 사업수행 연구결과임을 밝히며 연구비 지원에 감사드립니다.

#### APPENDIX

본 연구에서는 활동도 계수( $\gamma$ )와 액상에서의 에탄올 조성( $x$ )과의 관계는 Redlich-Kister[18]에 의하여 제안된 관계식을 사용하였다. 그들은 "Q-function"과 molar excess free enthalpy와의 관계를 다음과 같이 표현하였다.

$$Q = \frac{\Delta G_m^E}{2.303 RT} \quad (5)$$

여기에서  $\Delta G_m^E$ 는 molar excess free enthalpy를 나타낸다. 그런데 excess free enthalpy( $\Delta G^E$ )는 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta G^E = \Delta G_{mix} - \Delta G_{mix}^* \quad (6)$$

$$\Delta G^E = \sum_i n_i RT \ln \gamma_i \quad (7)$$

(5)식 및 (7)식으로부터

$$Q = \sum_i x_i \log \gamma_i \quad (8)$$

이성분계에 대하여

$$Q = x_e \log \gamma_e + (1 - x_e) \log \gamma_w \quad (9)$$

$$\frac{dQ}{dx_e} = \log \frac{\gamma_e}{\gamma_w} \quad (10)$$

이성분계에 대하여 Redlich와 Kister는 다음과 같이 "Q-function"을 expansion하였다.

$$Q = x_e(1 - x_e)[b \times c(2x_e - 1) + d(2x_e - 1)^2 + \dots] \quad (11)$$

(11)식에서 first derivative까지 취하여 (10)식과 결합하면 다음과 같다.

$$\log \frac{\gamma_e}{\gamma_w} = \frac{dQ}{dx_e} = b(1 - 2x_e) + c[6x_e(1 - x_e) - 1] + d(1 - 2x_e)[1 - 8x_e(1 - x_e)] + \dots \quad (12)$$

여기에서 b, c, d는 상수이다. 고차항(cubic and above)을 생략하면 (12)식으로부터 다음과 같은 활동도 계수와 액상에서의 에탄올 농도와의 상관 관계식을 얻을 수 있다.

$$\log \frac{\gamma_e}{\gamma_w} = b(1 - 2x_e) + c[6x_e(1 - x_e) - 1] \quad (13)$$

#### NOMENCLATURE

$\Delta G^E$	: excess free enthalpy
$\Delta G_{mix}$	: mixing free enthalpy
$\Delta G_{mix}^*$	: ideal mixing free enthalpy
$\Delta G_m^E$	: mixing excess free enthalpy
i	: ith constituents
K	: equilibrium ratio
$n_i$	: moles of the ith constituent
P	: total pressure
$P_i$	: vapor pressure of component i
Q	: Redlich-Kister function
R	: gas constant
T	: absolute temperature
$x_e$	: mole fraction of ethanol in liquid phase
$x_i$	: mole fraction of the ith constituent in liquid

- phase  
 $y_i$  : mole fraction of the  $i$ th constituent in vapor phase  
 $\gamma_e$  : activity coefficient of ethanol  
 $\gamma_i$  : activity coefficient of the  $i$ th constituent  
 $\gamma_w$  : activity coefficient of water

## REFERENCES

- Sheller, W. A.: "Energy Requirements for Grain Alcohol Production", Presented at 176th National ACS Meeting, Miami Beach, FL(1978).
- Black, C. and Diesler, D. E.: "Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures by Extractive and Azeotropic Distillation", ACS Series 115, ACS, Washington D. C., 1(1972).
- Furter, W. F.: "Extractive Distillation by Salt Effect, in Extractive and Azeotropic Distillation", ACS Series 115, ACS, Washington, D. C., 35(1972).
- Kyrides, L. P., Carswell, T. S., Pfefer, C. E. and Webus, R. S.: *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 795(1932).
- Rieder, R. M. and Thomson, A. R.: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 379(1950).
- Tursi, R. R. and Thomson, A. R.: *Chem. Eng. Prog.*, **47**, 304(1951).
- Galan, M. A., Labrador, M. D. and Alvarez, J. R.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 7(1980).
- Jague, D. and Furter, W. F.: *AIChE J.*, **18**, 343(1972).
- Johnson, A. I. and Furter, W. F.: *Can. J. Technol.*, **34**, 413(1957).
- Johnson, A. I. and Furter, W. F.: *Can. J. Chem. Eng.*, **78**, 216(1960).
- Wichtelie, I., Linek, J. and Hala, E.: "Vapor Liquid Equilibrium Data Bibliography", Elsevier, Amsterdam(1973).
- Nawar, W. W.: *Food Technol.*, **20**, 115(1966).
- Wientjes, A. G.: *J. Food Sci.*, **33**, 1(1968).
- Chandrasekaran, S. K. and King, C. J.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **108**, 122(1971).
- Roychoudhury, P. K., Ghose, T. K., Ghosh, P. and Chotani, G. K.: *Biotechnol. Bieng.*, **28**, 972(1986).
- Heiss, R. and Schachinger: *Food Technol.*, **5**, 211(1951).
- Tan, T. C., Teo, W. K. and Ti, H. C.: *Chem. Eng. Res. Des.*, **66**, 75(1988).
- Redlich, O. and Kister, A. T.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345(1948).
- Meranda, D. and Furter, W. F.: *AIChE J.*, **20**, 103(1974).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids", McGraw-Hill Book Company, New York(1987).
- Park, J. K., Peck, S. Y. and Yoo, Y. J.: *Kor. J. Appl. Microbiol. Bioeng.*, **17**, 619(1989).