

에탄올 발효 부산물을 고려한 증류공정의 개발

김진현 · 유영제

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1991년 8월 16일 접수, 1991년 12월 30일 채택)

Process Development for the Distillation of Ethanol Considering By-products

Jin Hyun Kim and Young Je Yoo

Department of Chemical Engineering, Seoul National University
(Received 16 August 1991; accepted 30 December 1991)

요 약

*Saccharomyces cerevisiae*를 이용하여 에탄올을 생산하는 경우 최종 대사산물인 에탄올 이외에 glycerol(포도당의 1.80%), acetaldehyde(1.50%), acetic acid(1.10%), lactic acid(0.13%) 및 formic acid(0.10%) 등이 생산된다. 이들 발효부산물 중에서 비교적 생성량이 많은 glycerol, acetaldehyde 및 acetic acid 등이 증류공정에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. 발효부산물이 증류공정의 기액평형 및 이론단수에 미치는 영향은 무시할만 하다. 그러나 연료용 에탄올의 규정치를 맞추기 위하여는 적어도 acetic acid의 경우에는 이론단수가 10단, acetaldehyde의 경우에는 11단의 증류탑이 추가로 필요하다.

Abstract—The major by-products in ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* are glycerol(1.80% of glucose), acetaldehyde(1.50%), acetic acid(1.10%), lactic acid(0.13%) and formic acid(0.10%). The effects of glycerol, acetaldehyde and acetic acid which are produced comparatively in large amounts were studied for the development of a distillation process. By-products had nearly no effects on the vapor-liquid equilibrium and the theoretical number of plate. But the distillation columns having 10 and 11 theoretical number of plates were required in the case of acetic acid and acetaldehyde separation, respectively, to meet the specifications for commercial fuel ethanol.

1. 서 론

1970년대 에너지 과동으로 biomass에 의한 에탄올 생산에 관한 국제적 관심이 고조되었으며 장기적으로 화석에너지 중 석유는 공급에 한계가 있을 것으로 예상됨에 따라 대체에너지 개발 측면에서 다루기가 용이하고 대기오염도가 낮고 원료의 계속적인 공급이 가능한 에탄올에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[1-4]. 발효에 의한 에탄올의 산업적 생산은 효모에 의한 당의 에탄

올로의 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 고려 요소로는 높은 에탄올 생산성과 효율적이고 경제적인 에탄올 분리·정제라 볼 수 있다.

증류공정의 설계 및 운전시 분리하고자 하는 두 성

분간의 평형관계가 매우 중요한데 이 때 제3성분의 존재 또한 평형에 영향을 미치게 된다[5]. 실제 발효 공정을 거친 발효액에는 발효에 사용한 원료 및 공정에 따라 차이는 있으나 주요 대사산물인 에탄올 이외에 소량의 glycerol, acetaldehyde, acetic acid, formic acid 및 lactic acid 등과 같은 여러 가지 부산물과 발효공정에서 탄소원으로 사용된 포도당이 소량 포함되어 함께 나온다. 이러한 성분들이 결국 증류공정에서 제3성분으로 작용하게 되므로 이들에 관한 기액평형 연구는 경제적인 증류공정개발에서 매우 중요하다. 이 중 포도당에 대한 기액평형 연구는 이미 보고한 바와 같이 에탄올-물 계에 포도당이 존재하면 기액평형에 좋은 영향을 미쳐 기상에서의 에탄올 농도가 증가함을 알 수 있었다[6]. 그러나 발효공정을 통하여 생산된 부산물이 연료용 에탄올 생산을 위한 증류공정에 미치는 영향에 관한 연구는 보고된 바 없으며 단지 Roychoudhury 등 [7]이 발효공정에서의 cellulase, nutrients 및 yeast가 에탄올-물 계의 기액평형에 미치는 영향에 관하여 보고하였는데 이들에 따르면 에탄올-물 계에 cellulase, nutrients 및 yeast가 존재하면 에탄올의 최대 휘발도는 순수 에탄올-물 계보다 약 2배 이상 증가되었다.

본 연구에서는 발효공정을 통하여 생산되는 부산물 양을 조사하고 이들 부산물이 증류공정에 미치는 영향에 대하여 연구하였으며 이를 고려한 증류공정을 개발하였다. 이러한 연구결과는 효율적이고 경제적인 에탄올 생산공정에도 이용가능하다.

2. 실험

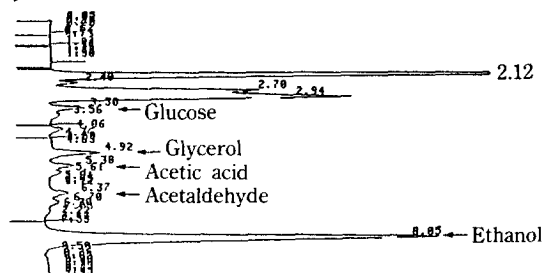
Saccharomyces cerevisiae (ATCC 24858)을 에탄올 생산을 위한 균주로 사용하였다. 기본배지의 조성은 탄소원으로 포도당을 사용하였고 yeast extract 5 g/l, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5 g/l, KH_2PO_4 5 g/l, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 g/l을 배지로 사용하였다.

종균배양은 250 ml-삼각플라스크를 사용하였고 균주를 100 ml의 멸균된 배지에 접종하여 진탕배양기에서 150 rpm, 30°C의 조건에서 배양하였다. 회분식 배양은 5 l-발효조를 사용하였고 배양용량은 2 l로 하였다. 공기용량은 1 vvm, 배양온도는 30°C, 교반속도는 400 rpm 그리고 pH는 발효시작 전에 4.0으로 맞추었다.

에탄올, acetic acid, acetaldehyde, glycerol 및 그 이외의 부산물의 농도는 fermentation monitoring column (BIO-RAD, RI detector)이 부착된 HPLC(Waters)를 사용하여 측정하였다.

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

Inject



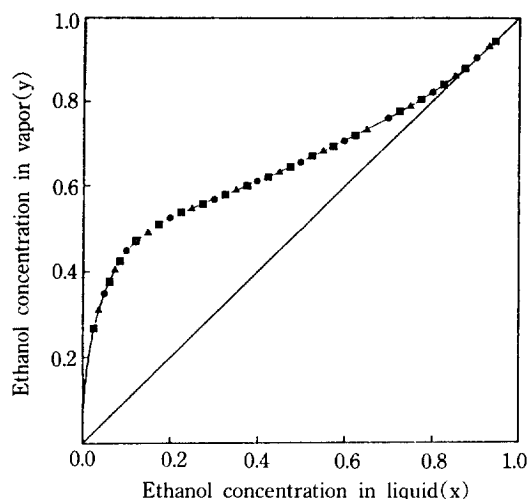


Fig. 2. Vapor-liquid equilibrium for ethanol-water with by-product at atmospheric pressure.

- : No by-product
 ● : Glycerol(0.31 wt%)
 ■ : Acetaldehyde(0.26 wt%)
 ▲ : Acetic acid(0.19 wt%)

생산에는 총 기질의 4.4% 정도를 사용하였으며 acid 및 aldehyde 성분의 대부분은 acetic acid와 acetaldehyde 이었다. 발효정로에서 총 기질의 4-5%를 소모하는 부반응이 일어나는데 이들 반응을 중지시킬 경우 에탄올 수율을 2.7% 가량 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다 [8].

3-2. 증류공정에 미치는 영향

실제 발효액으로 나오는 부산물 중에서 생성량이 비교적 많은 glycerol, acetaldehyde, acetic acid에 대한

활동도 계수(activity coefficient)를 일정한 온도, 압력 및 조성에서 UNIFAC group contribution method[9]를 사용하여 계산하였다. 또한 이들 부산물에 대한 증기압은 Antoine equation[10]을 이용하여 구하였다. 이렇게 구한 활동도 계수(γ_i)와 증기압(P_i)을 다음식에 대입하여 기액평형곡선을 구하여 Fig. 2에 나타내었으며 기액평형 연구에 이용된 발효액의 조성은 에탄올 농도가 8.00 wt%인 경우를 기준하여 glycerol 0.31 wt%, acetaldehyde 0.26 wt%, acetic acid 0.19 wt%이다.

$$P y_i = \gamma_i P_i x_i$$

여기에서 x_i , y_i 및 P 는 액상에서의 에탄올 농도, 기상에서의 에탄올 농도 및 전체압력을 나타낸다. 계산 결과 발효 부산물의 존재가 에탄올-물 계의 기액평형에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

이러한 연구를 토대로 에탄올-물 계의 증류에 의한 분리공정에 실제 발효부산물이 존재할 경우 증류공정에서의 이론단수와 환류비에 미치는 영향을 계산하였다. Table 1에서 생성된 발효부산물은 크게 high boilers, low boilers, fusel oil 등 세 가지 부류로 나눌 수 있으며 이들 중에서 많은 비중을 차지하는 glycerol(high boilers), acetaldehyde(low boilers), acetic acid(fusel oil)를 고려하여 증류공정을 수치모사하였다. 증류공정에 유입되는 발효액의 조성은 에탄올 농도가 8.00 wt%인 경우를 기준할 때 glycerol 0.31 wt%, acetaldehyde 0.26 wt%, acetic acid 0.19 wt%이며 탑상부로 에탄올, acetaldehyde, acetic acid와 탑하부로 glycerol, 물로 분리된다. "PROCESS" simulator를 이용하여 모사한 결과를 Table 2에 나타내었다. 증류공정의 탑상부로 나오는 최종 에탄올 농도에 따라 이론단수 및 환류비에 변화가 있으나, 증류공정의 이론단수 및 환류비에 미치는 발효

Table 2. Theoretical number of plate and reflux ratio in the presence of by-products for ethanol distillation using PRO-CESS simulator

System*	Theoretical number of plate	Top ethanol(%)	Reflux ratio
E+W	10	40	2.0
E+W	13	82	2.3
E+W	18	93	3.9
E+W+GLOL	18	93	3.9
E+W+ACH	18	93	3.9
E+W+HAC	18	93	3.9
E+W+ACH+HAC+GLOL	10	40	2.0
E+W+ACH+HAC+GLOL	13	82	2.3
E+W+ACH+HAC+GLOL	18	93	3.9

*E: Ethanol, W: Water, GLOL: Glycerol, ACH: Acetaldehyde, HAC: Acetic acid

*Feed ethanol concentration=8.00%, feed glycerol concentration=0.31%, feed acetaldehyde concentration=0.26%, feed acetic acid concentration=0.19 wt%

Table 3. Stream flow rates and theoretical number of plate for the separation of acetic acid

Stream name (Phase)	Stream flow rates(kg mols/day)		
	Feed (Liquid)	Overhead (Vapor)	Bottom (Liquid)
Ethanol	1.7365	1.7277	0.0088
Water	51.0056	2.5239	48.4817
Acetic acid	0.0317	0.0000	0.0317
Totals(kg mols/day)	52.7738	4.2516	48.5222
Temperature(°C)	30.0000	96.6393	107.2801
Pressure(atm)	1.0000	1.1400	1.2900
Enthalpy(mm kcal/day)	0.0289	0.0501	0.0938
Molecular weight	18.9446	29.3220	18.0273
Mol frac liquid	1.0000	0.0000	1.0000
Recycle convergence	0.0000	0.0000	0.0000
Theoretical number of plate	10		

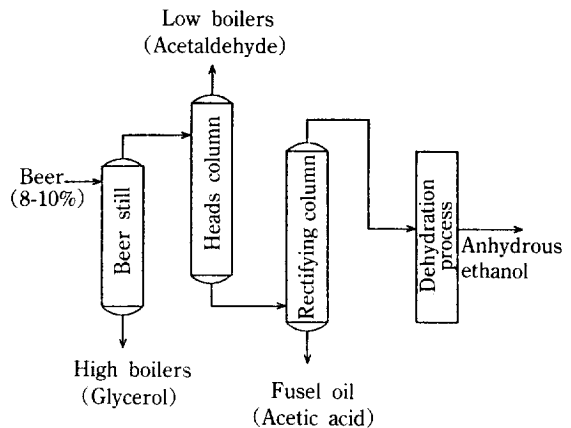
부산물의 영향은 없는 것으로 나타났다. 이는 발효공정을 통하여 생산되는 발효부산물의 양이 매우 적기 때문에 판단된다.

증류공정을 통하여 생산된 에탄올이 연료용으로 사용된다면 발효공정을 통하여 생산된 발효부산물의 양이 어느 농도 이하로 제한되어야 한다[11]. 발효부산물에 대한 이들 규정치는 acid 성분은 3 mg/100 ml(0.003 wt%), aldehyde 성분은 6 mg/100 ml(0.006 wt%) 이하이다. 실제 발효공정을 통하여 생산되는 acid 성분과 aldehyde 성분의 대부분이 acetic acid와 acetaldehyde이며 acetic acid와 acetaldehyde를 8 wt% 에탄올 농도로 환산하면 acetic acid와 acetaldehyde는 각각 0.19 wt%, 0.26 wt%이다. 따라서 증류공정을 통하여 생산된 에탄올이 연료용으로 사용된다면 발효부산물이 주어진 규정치 이하로 정제되어야 한다.

먼저 acetic acid에 대하여 살펴보면 Table 3과 같이 acetic acid에 대한 규정치를 맞추기 위하여는 적어도 이론단수 10단 정도의 새로운 증류탑이 필요하다. Acetaldehyde의 경우에도 Table 4에서와 같이 acetaldehyde의 농도를 연료용 에탄올 규정치(0.006 wt%) 이하로 맞추기 위하여는 적어도 이론단수 11단 정도의 새로운 증류탑이 필요하다. 결과적으로 발효액에는 목적하는 에탄올 이외에 glycerol, acetaldehyde 및 acetic acid 등 여러 가지 불순물이 공존하고 있어 이러한 물질은 증류공정에서 각 물질의 휘발도 차에 의하여 분리한다. 일반적으로 한 개의 증류탑으로는 그 비점의 차에 의하여 두 개의 성분 이상은 분리가 안되므로 발효액 중에 함유되어 있는 각종 저비점 및 고비점의 불순물 또는 유기 불순물을 분리하여 규정치 이하로 하려면 많은 증류탑이 필요하게 된다.

Table 4. Stream flow rates and theoretical number of plate for the separation of acetaldehyde

Stream name (Phase)	Stream flow rates(kg mols/day)		
	Feed (Liquid)	Overhead (Vapor)	Bottom (Liquid)
Ethanol	1.7365	0.0017	1.7348
Water	50.9667	0.0000	50.9667
Acetaldehyde	0.0591	0.0591	0.0000
Totals(kg mols/day)	52.7623	0.0608	52.7015
Temperature(°C)	30.0000	33.1482	106.1498
Pressure(atm)	1.0000	1.1400	1.2900
Enthalpy(mm kcal/day)	0.0289	0.0004	0.1031
Molecular weight	18.9635	44.1143	18.9388
Mol frac liquid	1.0000	0.0000	1.0000
Recycle convergence	0.0000	0.0000	0.0000
Theoretical number of plate	11		

**Fig. 3. Schematic diagram of ethanol distillation process from fermentation beer for fuel ethanol production.**

이상을 종합하면 발효공정을 통하여 생산되는 에탄올이 연료용으로 사용된다면 에탄올 회수공정은 Fig. 3과 같이 된다. 즉, glycerol과 같은 high boiler 물질들은 beer still, acetaldehyde와 같은 low boiler 물질들은 head column, acetic acid와 같은 fusel oil 성분은 rectifying column에서 각각 분리하여 dehydration column으로 들어가게 된다. 발효공정을 통하여 생성된 부산물인 acetaldehyde, acetic acid를 분리하기 위하여 head column(이론단수: 11단) 및 rectifying column(이론단수: 10단)이 더 필요하다. 그러나 설치비를 좀 더 싸게, 조작을 좀 더 간단히, 열소비를 보다 적게 한다는 것을 고려한다면 증류탑의 수는 될 수 있는대로 적은 편이 효율적이다. 따라서 에너지 효율적이고 경제적인 증류공정 개발 및 발효공정에서 발효부산물을

규정치 이하로 줄일 수 있는 방법이 모색되어야 한다.

4. 결 론

*Saccharomyces cerevisiae*의 에탄올 발효공정을 통하여 최종 대사산물인 에탄올 이외 glycerol, acetic acid, acetaldehyde 등 여러 가지 대사산물이 함께 생산된다. 이러한 발효부산물을 이용한 회분식 배양 및 증류공정 모사를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 초기 포도당 농도 30 g/l로 하여 회분식 배양을 한 결과 부산물로서 glycerol(총 기질의 1.80%), acetaldehyde(1.50%), acetic acid(1.10%), lactic acid(0.13%), formic acid(0.10%)이 얻어졌다.

(2) 발효부산물이 증류공정의 기액평형에 미치는 영향은 무시할 만하며 증류공정을 통하여 생산된 최종에탄올 농도가 일정할 경우 발효부산물이 증류공정의 이론단수 및 환류비에 미치는 영향은 없다.

(3) 연료용으로 사용되는 에탄올의 규정치를 맞추기 위하여 acetic acid 분리용으로 이론단수 10단, acetaldehyde 분리용으로 이론단수 11단의 증류탑이 각각 더 필요하다.

감 사

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

REFERENCES

1. Han, I. Y. and Steinberg, M. P.: *Biotechnol. Bioeng.*, **30**, 225(1987).
2. Shin, Y. C., Lee, S. Y., Choe, Y. K., Kim, H. S. and Byun, S. M.: *Biotechnol. Bioeng.*, **28**, 627(1986).
3. Zabriskie, D. W., Qutubuddin, S. A. S. M. and Downing, K. M.: *Biotechnol. Bioeng.*, **10**, 149(1980).
4. Bajpai, P. and Margaritis, A.: *Biotechnol. Bioeng.*, **30**, 306(1987).
5. Rieder, R. M. and Thomson, A. R.: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 379(1950).
6. Kim, J. H., Sohn, I. C., Peck, S. Y., Yoo, Y. J. and Hong, J.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 345(1991).
7. Roychoudhury, P. K., Ghose, T. K., Ghosh, P. and Chotani, G. K.: *Biotechnol. Bioeng.*, **28**, 972(1986).
8. Rehm, H. J. and Reed, G.: "Biotechnology", Verlag Chemie, Vol. 3, New York(1983).
9. Sandler, S. I.: "Chemical and Engineering Thermodynamics", John Wiley & Sons, New York(1989).
10. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids", McGraw-Hill Book Company, New York(1987).
11. Ecklund, E. E.: "Fuel Alcohol Formulations", Report Prepared for U. S. Dept. of Energy, DOE/CE/501812-H1(1988).