

## 푸르푸랄의 화학적 촉매전환을 통한 테트라히드로푸르푸릴 알코올 생산 공정 개발 및 경제성 평가

변재원 · 한지훈<sup>\*,†</sup>

전북대학교 반도체·화학공학부  
54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567  
\*전북대학교 화학공학부  
54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567

(2017년 5월 20일 접수, 2017년 6월 30일 수정본 접수, 2017년 7월 1일 채택)

## Process Development and Economic Evaluation for Catalytic Conversion of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol

Jaewon Byun and Jeehoon Han<sup>\*,†</sup>

School of Semiconductor and Chemical Engineering, Chonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk, 54896, Korea

\*School of Chemical Engineering, Chonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk, 54896, Korea  
(Received 20 May 2017; Received in revised form 30 June 2017; accepted 1 July 2017)

### 요 약

목질계 바이오매스는 바이오 연료 및 바이오 화학제품 생산을 위한 재생 가능 자원이다. 푸르푸랄(furfural, FF)은 목질계 바이오매스의 헤미셀룰로스로부터 화학적 촉매전환으로 유도되는 주요한 플랫폼 케미칼이다. 테트라히드로푸르푸릴 알코올(Tetrahydrofurfuryl alcohol, THFA)은 FF의 유도체로 열적·화학적 안정성을 지닌 친환경 용매로 이용 가능하다. FF를 THFA로 전환하는 실험적 연구가 다수 존재함에도 불구하고, FF로부터 THFA의 대량생산에 관한 경제적 실현가능성에 관한 연구는 거의 수행되지 않았다. 개발된 전환기술의 상용화 단계에서 기술적 병목점 확인과 스케일업 문제의 해결을 위한 정보를 얻기 위해 실증플랜트 규모의 연구가 필요하다. 본 연구에서는 FF의 THFA로의 화학적 촉매전환에 대해 공정 시뮬레이션 및 기술경제성 평가가 수행되며, 3가지 단계(통합 공정 디자인, 열 통합, 경제성 평가)를 거친다. 실험연구 결과를 기반으로 전환공정과 분리공정을 포함하는 실증플랜트 규모의 통합공정이 설계된다. FF 처리량은 일일 255톤이며, FF로부터 THFA로의 수율은 63.2~67.9 mol%이다. 통합공정에 대해 열 통합을 수행하여 가열요구량을 최초 대비 14.4~16.4% 감소시킬 수 있었다. 최종적으로 경제성 평가를 통해 전체 공정의 주요 비용을 분석하고 THFA의 최소판매가격을 결정하였다. 개발된 공정에서 생산되는 THFA의 최소판매가격은 1톤당 2,120~2,340 달러로, 현재 THFA의 시장 가격에 근접한다.

**Abstract** – Lignocellulosic biomass is a renewable resource for production of biofuels and biochemicals. Furfural (FF) is an important platform chemical catalytically derived from the hemicellulose fraction of biomass. Tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) is a FF derivative and can be used as an eco-friendly solvent with thermal and chemical stability. Despite large numbers of experimental studies for catalytic conversion of FF to THFA, few research have conducted on the economic feasibility for large-scale THFA production from FF. At the stage of assessment of the potential for commercialization of conversion technology, a large-scale process study is required to identify technological bottleneck and to obtain information for solving scale-up problems. In this study, process simulation and technoeconomic evaluation for catalytic conversion of FF to THFA are performed, as the following three steps: integrated process design, heat integration, and economic evaluation. First, a large-scale process including conversion and separation processes is designed based on experimental results. When the FF processing rate is 255 tonnes per day, the FF-to-THFA yields are 63.2~67.9 mol%.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhhan@jbnu.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.

After heat integration, the heating requirements are reduced by 14.4~16.4%. Finally, we analyze the cost drivers and calculate minimum selling price of THFA by economic evaluation. The minimum selling price of THFA for the developed process are \$2,120~2,340 per tonne, which are close to the current THFA market price.

Key words: Tetrahydrofurfuryl alcohol, Furfural, Process design, Economic feasibility

## 1. 서 론

화석연료 사용으로 인한 온실가스 배출은 지구 온난화의 주요 원인으로 지목되고 있으며, 바이오매스와 같은 재생 가능한 원료로부터 범용성 연료 또는 화학 제품을 생산함으로써 온실가스 배출을 줄이고 한정된 자원인 화석연료 고갈 문제를 해결하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다[1-6]. 그 중에서도 목질계 바이오매스는 기존에 주로 이용되던 식량계 바이오매스가 가지는 단점인 식량 공급과 직접적 경쟁이라는 측면에서 자유로운 재생 가능 원료로 주목받고 있다[7,8]. 현재 미국과 한국 등 주요 국가에서 시행하는 신재생 연료 혼합 의무화제도에 따르면 수송연료의 일부분을 의무적으로 바이오 연료로 대체해야 하며[9], 이로 인해 기존 연구들의 대부분은 목질계 바이오매스를 원료로 수송 연료를 생산하는 연구에 초점이 맞추어져 있었다[10-19]. 그러나 최근 수송연료 가격의 하락으로 인해 목질계 바이오매스로부터 상대적으로 부가가치가 높은 화학제품을 생산하기 위한 노력이 진행되고 있다[20,21]. 푸르푸랄(furfural, FF)은 목질계 바이오매스의 주요성분 중 하나인 헤미셀룰로스로부터 유도되는 화학 중간체로써 다양한 화학제품으로 전환이 가능하다고 알려져 있으며, 수소화 반응을 통해 푸르푸릴알코올(furfuryl alcohol, FFA), 테트라히드로푸르푸릴알코올(tetrahydrofurfuryl alcohol, THFA)과 같은 알코올 류로 전환되거나 재배열을 통해 에틸 레볼리네이트와 같은 레볼리네이트 에스테르로 전환될 수 있다[22]. 본 연구에서는 FF로부터 생산 가능한 화학제품 중 열적 안정성과 화학적 안정성이 뛰어나고, 다양한 유기·무기물에 대해 높은 용해력을 가지고 있어 친환경 용매로써 이용이 가능한 THFA에 주목했다[23]. THFA는 주로 제초제의 용매 또는 자동차의 코팅 또는 페인트를 제거하는 스트리핑제로 이용되며, 전 세계 THFA 수요량은 2014년을 기준으로 연간 8만 5천톤 규모로, 연 평균 수요량 증가는 4.9%로 예측된다[24].

지금까지 THFA생산에 관한 기존연구는 전환 반응에 관한 실험실 규모의 연구가 주를 이루고 있으며, 제안된 전환 공정의 기술 경제적 실현가능성을 판단하기 위해서는 실증 플랜트 규모의 연구가 필요하다. 본 연구에서는 목질계 바이오매스로부터 유도되는 화학 중간체인 FF로부터 친환경 용매로 활용가능한 THFA를 생산하는 공정을 개발하고 경제성을 평가하였다. 본 연구에서는 전환 공정 및 분리 공정을 포함하는 통합 공정 설계, 전체 공정의 에너지 요구량을 최소화 하기 위한 열 교환망 설계, 실증 플랜트 규모의 기술 경제성 평가 수행을 통해 공정의 기술 경제적 타당성을 판단하고 주요 비용원을 규명함으로써 해당 기술의 연구개발 방향을 제시한다.

## 2. 이론적 배경

FF는 2가지 촉매전환 반응(FF-to-FFA conversion, FFA-to-THFA conversion)을 거쳐 THFA로 전환된다(Table 1). FF는 불균일계 Cu-MgO 촉매를 사용하는 고정층 반응기에서 수소화 반응을 통해 FFA로 전환될 수 있다. FF의 FFA로의 전환반응에 관한 기존연구에서 온도 및 촉매 내 Cu 분율과 실험수율의 상관관계가 보고되었으며, 온도 453 K에서 16 wt%의 Cu를 포함하는 Cu-MgO 촉매를 이용할 때 가장 높은 실험수율을 얻을 수 있다. FF는 온도 453 K 및 압력 1 bar에서 GHSV (Gas Hourly Space Velocity)가 0.05 mol hr<sup>-1</sup> gcat<sup>-1</sup>로 유지될 때 96.0 mol%의 수율로 FFA로 전환된다[25]. 이후 FFA는 수소화 반응을 통해 THFA로 전환될 수 있다. 수용액상에 10 wt%로 존재하는 FFA는 불균일계 Ru/MnO<sub>x</sub> 촉매를 이용하는 오토클레이브 반응기를 통해 THFA로 전환된다[26]. Ru/MnO<sub>x</sub> 촉매는 수성상에서 쉽게 중합되어 불용성 고분자로 전환되는 FFA의 중합을 억제하고 THFA로의 전환을 촉진시키는 촉매로서, 4 wt%의 Ru를 포함하는 촉매가 전환반응에 이용된다. FFA의 THFA전환 반응에서 반응온도는 반응속도와 THFA선택도를 결정짓는 주요 요인이다. 온도가 증가할수록 FFA의 반응속도가 증가하나, 동시에 수소첨가 분해반응과 같은 부반응의 증가로 인해 THFA의 선택도는 감소하는 경향성을 보인다. 본 연구에서는 높은 THFA선택도(99.8%)를 보이는 저온 전환 반응과 THFA선택도는 감소하지만(73.7%) 반응속도는 증가하는 고온 전환 반응을 비교하고자 하였다. 저온 전환 반응의 경우 온도 333 K 및 압력 30 bar의 조건에서 FFA를 전환시키며, 반응 이후 FFA의 전환율은 91.3 mol%, THFA의 실험 수율은 91.1 mol%이다. 고온 전환 반응의 경우 온도 393 K 및 압력 30 bar의 조건에서 FFA를 전환시키며, 4시간의 반응시간 이후 FFA의 전환율은 100 mol%, THFA의 실험 수율은 73.7 mol%이다. 2가지 촉매전환 반응에서의 수율을 고려하여 얻어지는 FF로부터 THFA까지의 실험 수율은 저온 전환 반응을 통해 FFA를 THFA로 전환시키는 디자인 1이 87.5 mol%, 고온 전환 반응을 통해 FFA를 THFA로 전환하는 디자인 2가 70.8 mol%이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 통합 공정 설계 및 공정모사

본 연구에서 전환공정 및 분리공정은 ASPEN Plus Process Simulator를 이용해 모사된다. 공정모사를 위한 물성예측모델로는 기존 바이오매스 전환 연구에서 많이 이용되는 Non-Random-Two-Liquid (NRTL) 모델을 이용하였으며, 각 성분들의 기본 물성치는 ASPEN Plus Process Simulator내 물성 데이터베이스를 활용하였

Table 1. Reaction conditions and results

Reaction	Catalyst	T (K)	P (bar)	Time (h)	Solvent	Concentration (wt%)	Conversion (mol%)	Selectivity (mol%)
① FF-to-FFA conversion	Cu-MgO	453	1	-	-	-	98.0	98.0
② FFA-to-THFA conversion	Ru/MnO <sub>x</sub>	333	30	12	Water	10	91.3	99.8
		393	30	4	Water	10	100	73.7

다. 일반적으로 전환공정의 경우 각 전환반응에서의 kinetic model을 분석하고 이를 바탕으로 공정모사를 수행한다. 그러나 바이오매스 전환 연구의 경우 특정 반응조건에 대한 실험수을만을 제시하는 연구가 대부분으로 kinetic model을 규명하는 연구가 드물고, 본 연구에서 다루는 전환반응 또한 일부 조건에 대한 실험군만이 제시된다. 따라서 우리는 kinetic model이 명확히 규명되지 않은 반응을 다루는 공정연구들과 동일한 모사 기법을 적용하여 본 연구를 수행하였다. 해당 공정연구들에서는 실험적으로 결정된 인자들(반응변수 및 실험수을)을 기반으로 각 전환공정을 설계하며, ASPEN Plus Process Simulator에서 지원되는 반응기 타입 중 전환반응에서의 전환율 또는 반응진척도가 알려져 있을 때 이용 가능한 stoichiometric model로 각 반응기를 모사한다[12-15,20,21,27]. 전환반응에서의 반응 변수는 반응기의 종류, 온도, 압력, 촉매, 용매, 반응물 조성, 반응시간, 촉매 무게당 유량 등이 있으며, 각 반응기는 실험연구에서 제시된 반응변수 및 실험수을 데이터와 동일한 값을 가지도록 설계된다. 또한 본 연구는 실험실 규모 반응기 운영 결과를 이용한 수치해석을 통해 실증플랜트 규모 반응기 스케일-업을 위한 설계 및 운전조건을 도출하고 기술 경제적 실현가능성을 판단하기 위한 연구로써 각 장치들을 실제에 가깝도록 모사하기 위해 장치의 크기나 재질, 조업조건 등의 실제적 제약사항들을 고려하였다. 전환공정의 경우 반응기의 종류와 반응시간, 촉매의 특성(촉매 밀도, 공극률)과 같은 설계정보와 장치내의 압력강하, 열 교환과 같이 수율에 영향을 미칠 수 있는 변수들을 고려하여 각 장치의 크기와 수를 결정하였으며, 사용물질, 온도, 압력을 고려하여 장치의 재질을 결정하였다. 분리공정의 경우 각 혼합물 흐름에 대해 기-액 평형을 활용한 증류공정 위주로 설계되었으며, 반응기와 동일하게 흐름의 양, 사용물질, 온도, 압력 등을 고려하여 장치의 크기와 재질을 결정하였다. 본 연구에서는 FF로부터 THFA를 생산하는 통합 공정을 설계하였다. 저온 조건에서 FFA를 THFA로 전환시키는 디자인 1과 고

온 조건에서 FFA를 THFA로 전환시키는 디자인 2에 대한 통합 공정을 개발하였으며, 개발된 공정은 FFA production, FFA recovery, THFA production, THFA recovery, Boiler/turbogenerator, Wastewater treatment, Storage, Utilities 등의 8개 세부 서브-시스템으로 구성된다. 공정용량은 일일 2,000톤의 corn stover를 처리하는 공정으로부터 생산되는 일일 255톤의 FF로부터 THFA를 생산하는 실증 플랜트 규모로 설정하였다[19]. 디자인에 대한 세부사항은 다음과 같다.

### 3-1-1. 디자인 1 - 저온 전환 반응

Fig. 1은 ASPEN Plus Process Simulator를 이용해 설계한 디자인 1의 공정 흐름도이다. 공정 흐름도의 물질수지 및 에너지수지는 Table 2에 나타내었다. FF는 Cu-MgO 촉매를 이용하는 온도 453 K 및 압력 1 bar 조건의 고정층 반응기(R-1)로 보내져 수소분위기에서 FFA로 전환된다. 반응 이후 혼합물에는 FFA와 미반응 수소가 존재하며, 플래시탱크(S-1)을 통해 각각을 분리한다. 미반응 수소의 99%는 R-1으로 재순환되고 FFA는 Ru/MnO<sub>x</sub> 촉매를 이용하는 온도 333 K 및 압력 30 bar조건의 오토클레이브 반응기(R-2)로 보내진다. R-2로부터 THFA (9.6 wt%)와 미반응 FFA (0.9 wt%)를 포함하는 수용액이 얻어지며, 이후 직렬로 연결된 다단 증류탑을 통해 고순도의 THFA(99 wt%)를 회수한다. 혼합물은 먼저 직렬로 연결된 3개의 40단 증류탑(D-1, D-2, D-3)으로 투입되며, 99%의 물이 탑 상부에서 제거된다. 탑 상부에서 얻어지는 흐름에는 미반응 FFA의 45%가 존재하며, 이를 활용하기 위해 탑 상부 흐름의 80%를 R-2로 재순환시킨다. 탑 하부에서는 THFA (93.1 wt%)와 미반응 FFA (4.7 wt%)를 포함하는 혼합물이 얻어지며, 40단 증류탑(D-4)과 50단 증류탑(D-5)을 통해 미반응 FFA가 제거된다. 증류탑 통과 이후 99 wt%의 THFA가 탑 상부에서 회수되며, 이때 THFA 회수율은 70%이다. 상압조건에서 THFA와 FFA혼합물은 공비점(451 K)을 가지는 공비혼합물으로써, 증류공정만으로 THFA로부터 FFA를 완벽

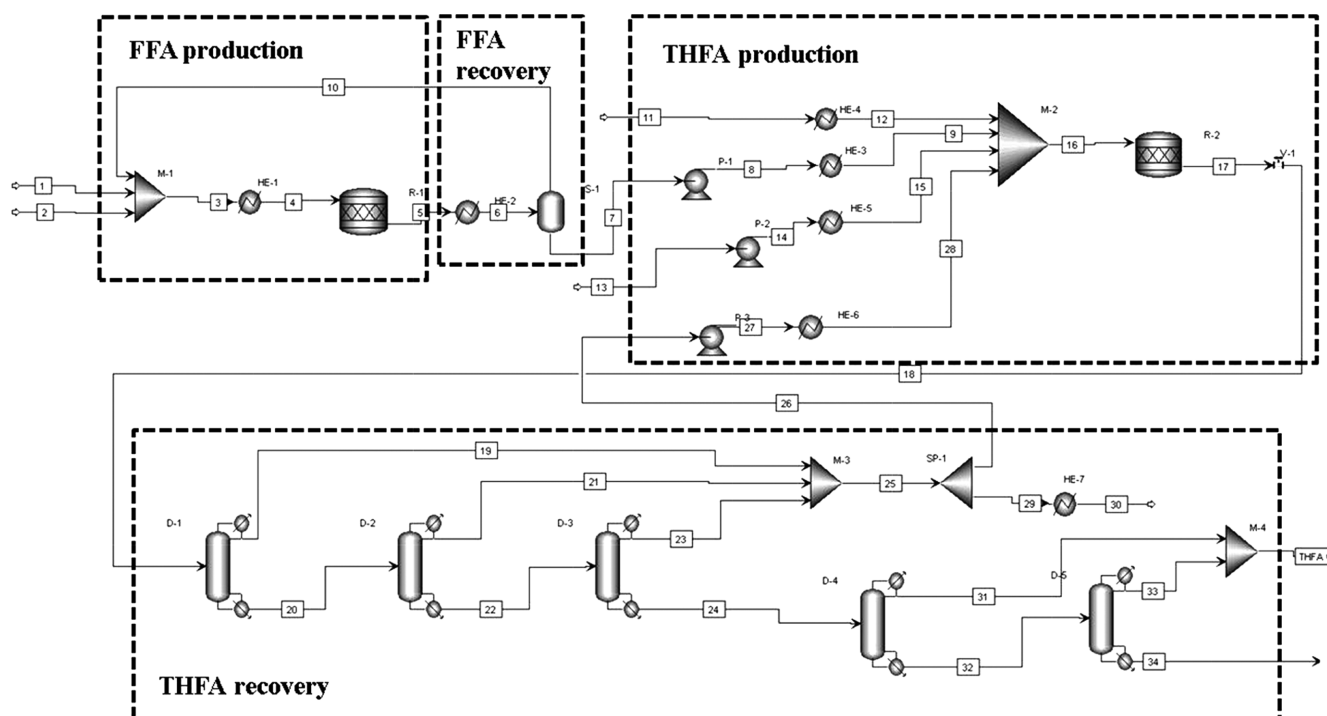


Table 2. Detailed mass and energy balance of the design 1

Streams	1	2	4	5	7	11	13	16	17	20	22	24	31	33	THFA
Mass Flow [t/d]															
H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	468	2,339	2,339	936	561	1	1	-	1
FF	255	-	257	5	3	-	-	16	16	-	-	-	-	-	-
FFA	-	-	77	330	252	-	-	260	23	17	15	12	1	-	1
H <sub>2</sub>	-	5	13	8	-	10	-	10	-	-	-	-	-	-	-
Humins	-	-	-	5	5	-	-	8	9	7	6	5	-	-	-
THFA	-	-	-	-	-	-	-	6	253	250	248	245	147	25	171
Total Flow [t/d]	255	5	348	348	261	10	468	2,639	2,639	1,210	831	263	148	25	173
Temperature [K]	435	298	453	453	393	298	298	331	333	374	374	445	440	451	441
Pressure [bar]	1	1	1	1	1	30	1	20	30	1	1	1	1	1	1
Enthalpy [MW]	4	0	5	7	8	-	86	435	439	181	113	11	7	1	8

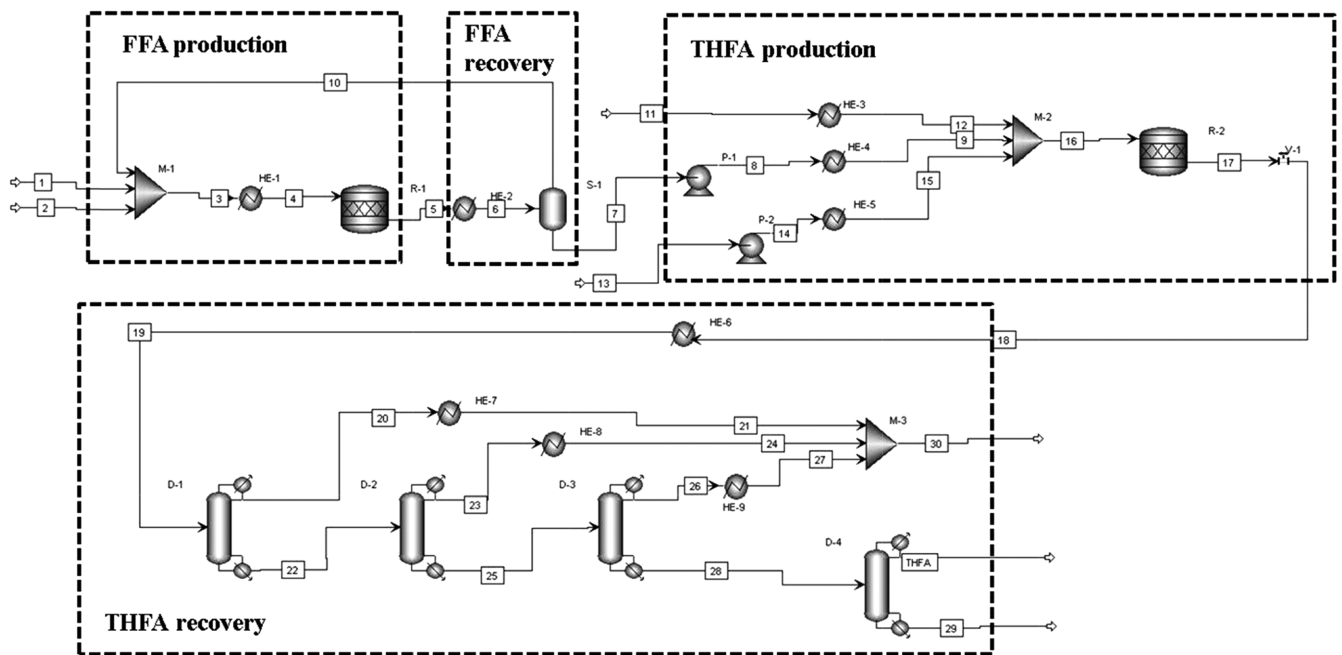


Fig. 2. Process flow diagram for the design 2 (flowsheet snapshot of ASPEN Plus Process Simulator).

하게 분리할 수 없다. 그 결과 전환 반응에서 생산된 THFA의 30%가 FFA와 함께 탑 하부에서 손실되고 THFA의 회수율은 70%로 제한된다. 탑 하부에서 얻어지는 부산물 흐름은 boiler/turbogenerator로 보내져 연소를 통해 공정에서 요구되는 열 및 전기에너지를 공급한다. 일일 173톤의 THFA가 생산되며, 통합 공정에서의 FF로부터 THFA까지의 수치 수율은 63.2 mol%이다.

### 3-1-2. 디자인 2 – 고온 전환 반응

Fig. 2는 ASPEN Plus Process Simulator를 이용해 설계한 디자인 2의 공정 흐름도이다. 공정 흐름도의 물질수지 및 에너지수지는 Table 3에 나타내었다. 디자인 1과 동일하게 FF는 Cu-MgO 촉매를 이용하는 고정층 반응기(R-1)로 보내지며, 수소분위기에서 FFA로 전환된다. 플래시탱크(S-1)를 통해 미반응 수소와 FFA를 분리하여 미반응 수소의 99%를 R-1으로 재순환 시키고 FFA는 Ru/MnO<sub>x</sub> 촉매를 이용하는 온도 393K 및 압력 30 bar 조건의 오토클레이브 반응기(R-2)로 보낸다. R-2로부터 THFA (7.6 wt%)와 1,2-PeD (2.6 wt%)를 포함하는 수용액이 얻어지며, 디자인 1과 달리 미반응 FFA는 존재하지 않는다. 혼합물은 직렬로 연결된 3개의 20단 증류탑(D-1, D-2, D-3)으로 투입되며, 99%의 물이 탑 상부에서 제거된다. 탑 하부에서는 THFA (71.1 wt%)와 1,2-PeD (24.7 wt%)를 포함하는 혼합물이 얻어지며, 1,2-PeD를 제거하기 위한 13단 증류탑(D-4)으로 보내진다. 증류탑 통과 이후 99 wt%의 THFA가 탑 상부에서 회수되며, 분리공정을 통해 얻어지는 THFA의 회수율은 95%이다. 탑 하부에서 얻어지는 부산물 흐름은 boiler/turbogenerator로 보내져 연소를 통해 공정에서 요구되는 열 및 전기에너지를 공급한다.

D-2, D-3)으로 투입되며, 99%의 물이 탑 상부에서 제거된다. 탑 하부에서는 THFA (71.1 wt%)와 1,2-PeD (24.7 wt%)를 포함하는 혼합물이 얻어지며, 1,2-PeD를 제거하기 위한 13단 증류탑(D-4)으로 보내진다. 증류탑 통과 이후 99 wt%의 THFA가 탑 상부에서 회수되며, 분리공정을 통해 얻어지는 THFA의 회수율은 95%이다. 탑 하부에서 얻어지는 부산물 흐름은 boiler/turbogenerator로 보내져 연소를 통해 공정에서 요구되는 열 및 전기에너지를 공급한다.

일일 186톤의 THFA가 생산되며, 통합 공정에서의 FF로부터 THFA까지의 수치 수율은 67.9 mol%이다. 실험 수율의 경우 디자인 2 (70.8 mol%)가 디자인 1 (87.5 mol%)보다 약 19.1% 낮으나, 수치 수율의 경우 그 수치가 역전되어 디자인 2 (67.9 mol%)가 디자인 1 (63.2 mol%)보다 약 7.4% 높은 수치를 보인다. 이는 디자인 1에서 THFA 및 FFA 혼합물로부터 THFA를 고순도로 회수하는 과정에서 FFA로부터 전환된 THFA의 30%가 손실되기 때문이다.

### 3-2. 열 교환망 설계

개발된 공정에서 FFA의 THFA로의 전환 반응 이후 용매 내에 낮은 농도(7.6~9.6wt%)로 존재하는 THFA를 회수하기 위해 다수

Table 3. Detailed mass and energy balance of the design 2

Streams	1	2	4	5	7	11	13	16	17	22	25	28	THFA
Mass Flow [t/d]													
H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	2,269	2,269	2,269	1,361	136	1	1
FF	255	-	257	5	3	-	-	3	3	-	-	-	-
FFA	-	-	77	329	252	-	-	252	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	-	5	13	8	-	12	-	12	-	-	-	-	-
Humins	-	-	-	5	5	-	-	5	75	75	75	75	1
THFA	-	-	-	-	-	-	-	-	193	192	190	188	184
Total Flow [t/d]	255	5	348	348	260	12	2,269	2,541	2,541	1,628	401	264	186
Temperature [K]	435	298	453	453	393	298	298	393	393	374	377	451	440
Pressure [bar]	1	1	1	1	1	30	1	30	30	1	1	1	1
Enthalpy [MW]	4	0	5	7	8	0	416	413	419	258	37	12	8

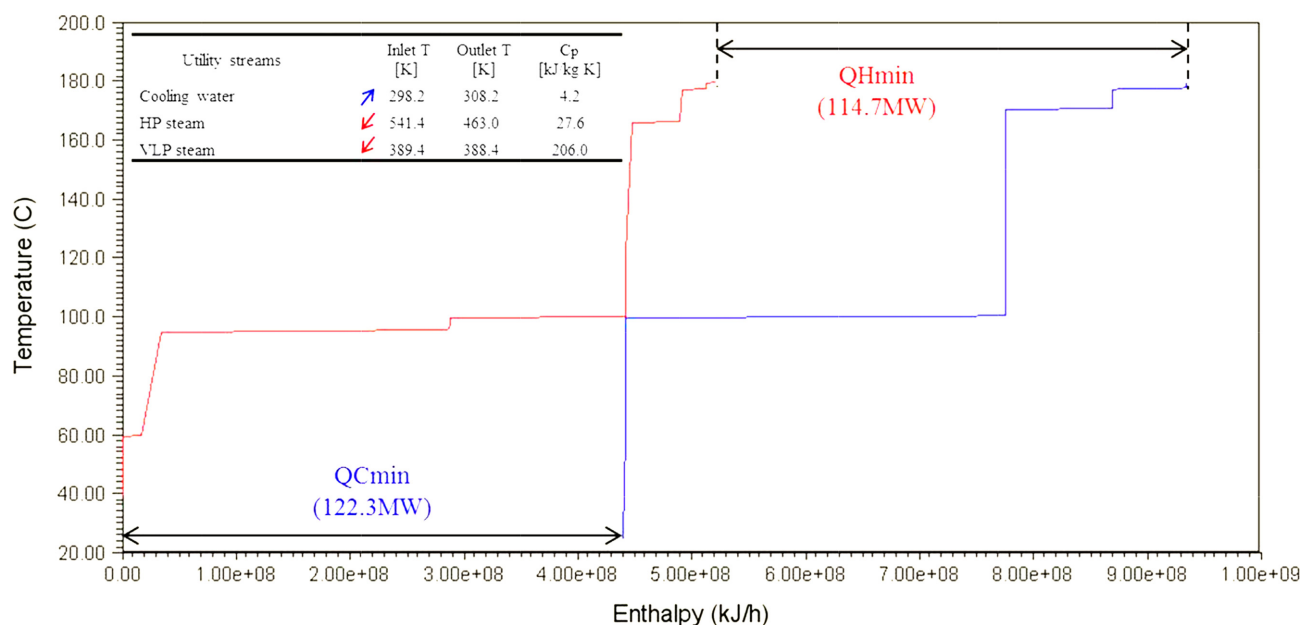


Fig. 3. Composite curve of the design 1.

의 다단 증류탑을 이용한다. 이는 전체 공정에서의 가열 요구량을 증대시키며, 본 연구에서는 ASPEN Energy Analyzer를 이용해 통합 공정에서 온류와 냉류 간의 열 교환을 통해 외부로부터 공급받는 유틸리티를 최소화 하는 열 교환망을 설계하였다.

디자인 1의 가열 요구량과 냉각 요구량은 각각 137.2 MW와 144.7 MW이며, 전체 가열 요구량의 86.3% (118.4 MW)가 용매인 물을 분리하기 위한 다단 증류탑(D-1, D-2, D-3)에서 요구된다. 19 개의 열 교환기를 포함하는 열 교환망 설계 이후 기존 가열 요구량 대비 16.4% (22.5 MW)가 열 교환을 통해 회수되며, 가열 요구량은 114.7MW로 감소한다. Fig. 3은 디자인 1의 복합선도이며, Table 4에 열 교환망을 구성하는 열 교환기를 나타내었다. 공정에서 발생하는 부산물의 에너지 함량은 26.3 MW로 boiler/turbogenerator 에서의 연소를 통해 14.1 MW의 가열 유틸리티와 2.8MW의 전기가 생산되며, 이를 공정에 공급할 수 있다. 최종적으로 디자인 1에서 외부로부터 공급받는 유틸리티는 100.6 MW의 가열 유틸리티와 122.3 MW의 냉각 유틸리티이다. 공정에서의 전기 요구량(0.1 MW)은 자체 생산된 전기에 의해 충족되며, 초과 생산된 전기(2.7 MW)는 외부로 판매한다.

디자인 2의 가열 요구량 및 냉각 요구량은 각각 141.3 MW와 148.0 MW으로, 디자인 1대비 가열 요구량이 3% 증가한 수치를 보인다. 디자인 1과 마찬가지로 물을 분리하기 위해 다량의 가열 에너지가 요구되며, 이는 전체 가열 요구량의 89.8% (127.0 MW)를 차지한다. 21개의 열 교환기를 포함하는 열 교환망 설계 이후 기존 가열 요구량 대비 14.4% (20.3 MW)가 열 교환을 통해 회수되며, 가열 요구량은 121.0MW로 감소한다.

Fig. 4는 디자인 2의 복합선도이며, Table 5에 열 교환망을 구성하는 열 교환기를 나타내었다. 공정에서 발생하는 부산물(27.4 MW)의 연소를 통해 14.8 MW의 가열 유틸리티와 3.5 MW의 전기가 생산되며, 이를 공정에 공급할 수 있다. 최종적으로 디자인 2가 외부로부터 공급받는 가열 유틸리티는 106.2 MW, 냉각 유틸리티는 127.7 MW 까지 감소한다. 공정에서의 전기 요구량(0.1 MW)은 디자인 1과 동일하게 자체 생산되는 전기로부터 모두 공급되며, 초과 생산된 전기는(3.4 MW) 외부로 판매한다.

### 3-3. 기술 경제성 평가

본 논문에서는 개발된 공정의 기술 경제성 평가를 위해  $n^{\text{th}}$  plant

Table 4. Heat exchanger network of the design 1

Heat exchanger	Equipment	Load [kJ/hr]	Area [m <sup>2</sup> ]	LMTD [K]	Overall U [kJ/h·m <sup>2</sup> ·K]
E-1	R-1/D-3 reboiler	7,071,208	87	9	9,186
E-2	HE-2/D-2 reboiler	7,370,474	90	42	1,938
E-3	D-3 condenser/HE-5	2,627,622	2	56	29,370
E-4	D-4 condenser / D-2 reboiler	42,040,915	6	66	111,683
E-5	D-5 condenser /D-3 reboiler	21,368,707	20	7	155,570
E-6	HE-3	1,341,471	3	58	7,878
E-7	HE-6	13,728,911	17	50	17,065
E-8	R-2	16,135,714	21	31	24,284
E-9	D-1 condenser	253,515,913	129	67	29,401
E-10	D-2 condenser	61,236,536	29	71	29,379
E-11	D-3 condenser	89,913,118	46	66	29,415
E-12	HE-7	4,724,461	9	34	16,936
E-13	HE-1	1,368,714	17	110	721
E-14	HE-4	203,961	1	72	5,253
E-15	D-1 reboiler	271,043,459	3,218	15	5,532
E-16	D-2 reboiler	11,875,545	146	15	5,487
E-17	D-3 reboiler	65,479,108	363	97	1,866
E-18	D-4 reboiler	42,048,733	252	89	1,866
E-19	D-5 reboiler	21,368,222	128	89	1,865

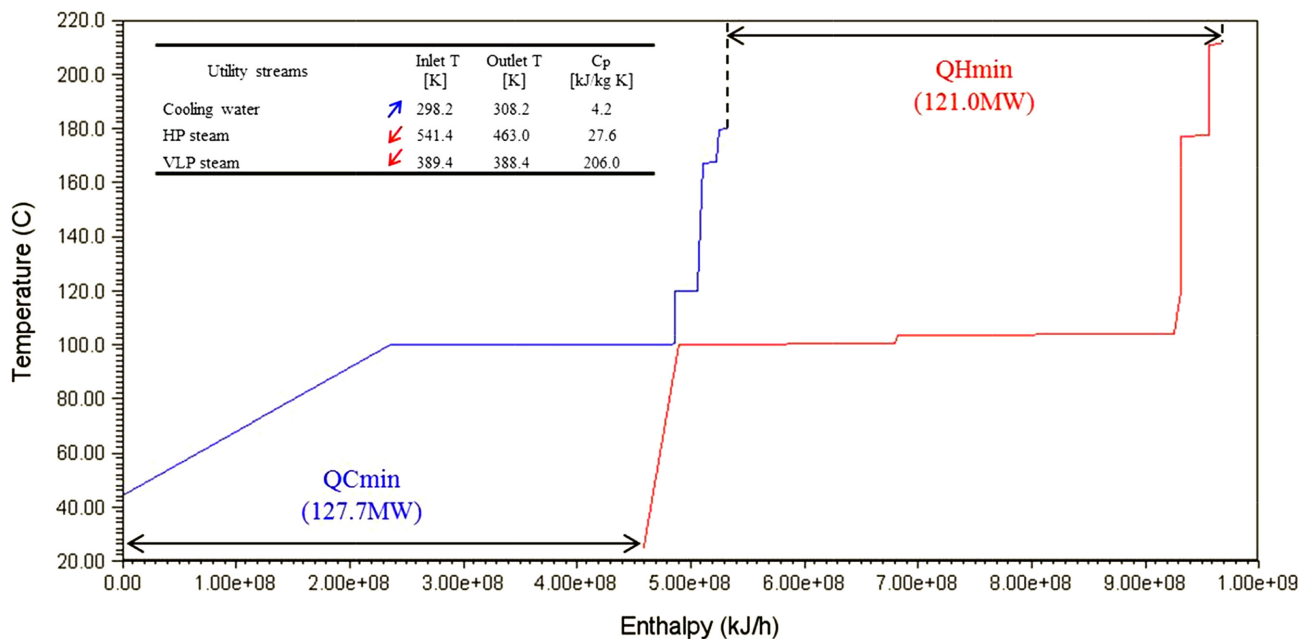


Fig. 4. Composite curve of the design 2.

분석법을 이용하였으며, 기존 바이오매스 전환 연구들과 동일한 경제성 변수 및 가정을 고려하여 기술 경제성 평가를 수행하였다[16,18]. 통합 공정의 설치비는 공정 모사 결과로 도출된 물질 수지를 바탕으로 결정된다. 통합 공정의 세부 서브-시스템 중 FFA production, FFA recovery, THFA production, THFA recovery는 ASPEN Economic Analyzer를 이용해 설치비를 결정하고, 나머지 Wastewater treatment, Storage, Boiler/turbogenerator의 경우 기존 연구에서 보고된 설치비를 기반으로 six-tenth rule을 적용해 설치비를 결정하였다[16]. 본 논문에서는 결정된 설치비에 따른 간접비를 더하고 자본 부담률을 고려해 설치비를 연간 설치비로(AC) 환산하였다. 운영비(OC) 경우 공정 모사 및 열 교환망 설계 결과로 도출된 물질 및 에너지 수

지를 바탕으로 결정되며, 연간 설치비와 운영비는 Table 6에 보여진다.

디자인 1의 총 연간 설치비는 1,890만 달러로 계산되었으며, 그 중 THFA production (720만 달러), THFA recovery (540만 달러), boiler/turbogenerator (310만 달러)가 전체 연간 설치비 중 38.2%, 28.7%, 16.4%로 가장 큰 비중을 차지한다. 총 운영비의 경우 1억 2,480만 달러로 전체 운영비 중 원료인 FF 비용(8,930만 달러)이 가장 큰 비중(71.6%)을 차지하며, 외부로부터 공급되는 유틸리티 비용(1,550만 달러)이 두 번째로 큰 비중(12.4%)을 차지한다. 연간 설치비와 운영비를 더해 계산되는 연간 총 비용은 1억 4,370만 달러이다.

Table 5. Heat exchanger network of the design 2

Heat exchanger	Equipment	Load [kJ/hr]	Area [m <sup>2</sup> ]	LMTD [K]	Overall U [kJ/h·m <sup>2</sup> ·K]
E-1	R-1/HE-1	914,627	37	25	960
E-2	R-1/HE-5	6,167,168	12	71	7,025
E-3	HE-2/D-2 reboiler	7,381,501	104	39	1,849
E-4	R-2/D-2 reboiler	20,450,641	13	16	95,801
E-5	HE-6/HE-5	8,779,467	14	24	25,557
E-6	D-1 condenser/HE-5	19,437,406	174	23	4,812
E-7	D-4 condenser/D-2 reboiler	8,653,204	2	63	84,691
E-8	D-4 condenser/HE-5	3,232,986	2	58	24,702
E-9	HE-4	37,970	0	92	7,649
E-10	D-1 condenser	84,663,067	266	66	4,800
E-11	HE-6	94,598,867	2,336	39	1,105
E-12	D-2 condenser	127,667,383	384	71	4,677
E-13	HE-7	127,536,512	3,146	39	1,106
E-14	D-3 condenser	9,242,584	31	71	4,127
E-15	HE-8	14,149,002	350	39	1,102
E-16	HE-1	150,043	2	117	683
E-17	HE-1	306,095	5	94	683
E-18	HE-3	655,298	9	82	887
E-19	D-1 reboiler	189,912,901	2,247	15	5,517
E-20	D-2 reboiler	207,121,277	3,168	12	5,524
E-21	D-3 reboiler	23,590,162	141	90	1,860
E-22	D-4 reboiler	12,010,764	114	56	1,866

Table 6. Comparison of annualized capital costs and operating costs for each design (\$ million per year)

	Design 1		Design 2	
	AC	OC	AC	OC
Subsystem costs				
FFA production	1.7	3.8	1.7	3.8
FFA recovery	0.01	-	0.01	-
THFA production	7.2	8.7	5.2	8.9
THFA recovery	5.4	-	2.7	-
Boiler/turbogenerator	3.1	0.2	3.2	0.2
Wastewater treatment	0.4	0.1	1.1	0.3
Storage	0.5	-	0.5	-
Utility	0.6	15.5	1.1	15.3
Fixed operating costs	-	7.2	-	6.5
Feedstock cost	-	89.3	-	89.3
Total capital / operating cost	18.9	124.8	15.5	124.4
Total cost		143.7		139.8

\*AC: Annualized capital costs

\*OC: Operating costs

디자인 2의 총 연간 설치비는 1,550만 달러로 계산되었으며, 그 중 THFA production (520만 달러), boiler/turbogenerator (320만 달러), THFA recovery (270만 달러)가 전체 연간 설치비 중 33.7%, 17.3%, 20.8%로 가장 큰 비중을 차지한다. 디자인 2는 총 연간 설치비는 디자인 1에 비해 18.3% 감소하였으며, 이는 THFA production에서 FFA 반응시간 감소에 따른 반응기 가격 감소에서 기인한다.

운영비의 경우 1억 2,440만 달러로 디자인 1에 비해 0.3% 감소하였다. 디자인 1과 마찬가지로 원료인 FF 비용(8,930만 달러)이 전체 운영비 중 가장 큰 비중(71.8%)을 차지하며, 외부로부터 공급되는 유틸리티 비용(1,530만 달러)이 두 번째로 큰 비중(12.3%)을

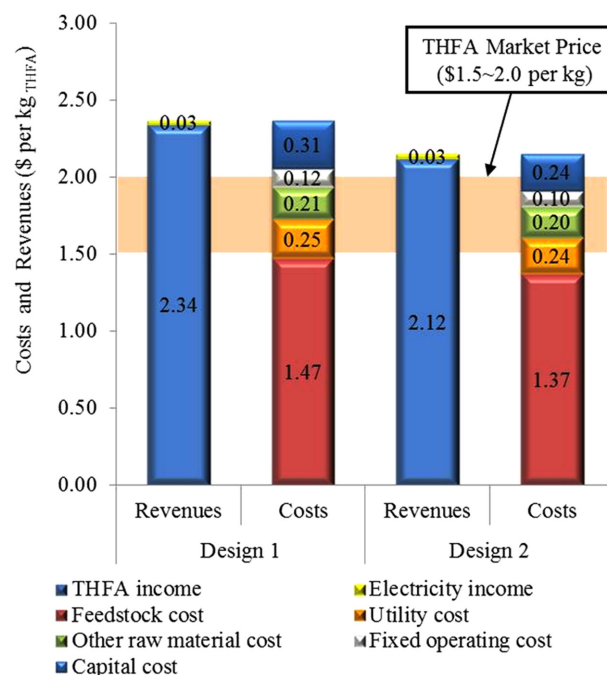


Fig. 5. Comparison of the costs and revenues for each design.

차지한다. 디자인 2의 연간 총 비용은 1억 3,980만 달러로 디자인 1의 연간 총 비용 대비 2.7% 감소한 수치를 보인다.

앞서 결정된 설치비와 운영비를 바탕으로 현금흐름할인법을 활용하여 각 디자인에서 생산되는 THFA에 대해 순 현재가치가 0이 되는 판매가격인 최소판매가격을 결정하였다. Fig. 5에 THFA의 최소판매가격 및 THFA 1 kg을 생산하기 위해 요구되는 비용 및 수익과 현재 THFA의 시장가격(1 kg당 1.5~2.0달러)을 나타내었다. 디자인



2를 통해 생산되는 THFA의 최소판매가격은 1 kg당 2.12달러이고, 이는 디자인 1을 통해 생산되는 THFA의 최소판매가격인 1 kg당 2.34달러에 비해 9.4% 감소한 수치이다. 각 디자인간의 연간 총 비용 차이에 비해 큰 폭의 최소판매가격 차이가 발생하며, 이는 디자인 2의 THFA 생산량(일일 186톤)에 비해 디자인 1에서의 THFA 생산량(일일 173톤)이 7.0% 낮기 때문이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 목질계 바이오매스로부터 유도된 FF로부터 THFA를 생산하는 화학적 촉매전환 공정을 개발하고 기술경제적 타당성을 검증하였다.

FFA의 THFA로의 전환 반응에서 반응온도에 따라 반응속도와 THFA의 선택도 및 수율이 달라지며, 저온 전환 반응(디자인 1)과 고온 전환 반응(디자인 2)에 대해 공정 시뮬레이션 및 기술경제성 평가를 수행하였다. 개발된 공정에서는 일일 255톤의 FF로부터 일일 173톤(디자인 1)과 일일 186톤(디자인 2)의 THFA가 생산된다. 디자인 1의 실험 수율이 디자인 2의 실험 수율 보다 높음에도 불구하고 THFA회수 과정에서 과다한 손실로(30%) 인해 디자인 2보다 낮은 생산량을 보인다. 공정에서 요구되는 에너지는 대부분이 가열에너지(137.2~141.3 MW)와 냉각에너지(144.7~148.0 MW)이다. 외부로부터 공급받는 가열 유틸리티의 양을 최소화하기 위해 열 교환망을 설계하였으며, 이를 통해 기존 가열 요구량 대비 14.4~16.4%의 열 에너지를 회수하였다. 최종적으로 기술 경제성 평가를 통해 각 디자인에서 주요 비용원을 규명하고 생산되는 THFA의 최소판매가격을 결정하였다. 전체 설치비 중 가장 큰 비중을 차지하는 것은 THFA production (33.7~38.2%)이며, 전체 운영비 중 가장 큰 비중을 차지하는 것은 원료인 FF 비용(71.6~71.8%)이다. 현재 THFA의 시장가격은 1 kg당 1.5~2.0달러이며, 현금흐름할인법을 활용하여 결정된 THFA의 최소판매가격은 1 kg당 2.34달러와(디자인 1) 2.12달러로(디자인 2) 시장가격과 근접함을 확인하였다.

#### 감 사

이 성과는 2016년 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2016R1D1A3B03934107).

#### Nomenclature

FF	: Furfural
FFA	: Furfuryl alcohol
THFA	: Tetrahydrofurfuryl alcohol
1,2-PeD	: 1,2-Pentanediol
GHSV	: Gas Hourly Space Velocity
NRTL	: Non-Random-Two-Liquid
AC	: Annualized capital costs
OC	: Operating costs

#### References

1. Chheda, J. N., Huber, G. W. and Dumesic, J. A., "Liquid-phase Catalytic Processing of Biomass-derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals," *ANGEW CHEM INT EDIT*, **46**(38), 7164-7183(2007).
2. Jeong, G.-T., "Production of Chemical Intermediate Furfural from Renewable Biomass Miscanthus Straw," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(4), 492-496(2014).
3. Lee, S.-G. and Park, S. H., "Industrial Biotechnology: Bioconversion of Biomass to Fuel, Chemical Feedstock and Polymers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(1), 23-34(2006).
4. Ahn, S. J., Cayetano, R. D., Kim, T. H. and Kim, J. S., "Lactic Acid Production from Hydrolysate of Pretreated Cellulosic Biomass by *Lactobacillus Rhamnosus*," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(1), 1-5(2015).
5. Cayetano, R. D., Kim, T. H. and Um, B.-H., "Bioconversion Strategy in Conversion of Lignocellulosic Biomass upon Various Pretreatment Methods using Sulfuric Acid and Aqueous Ammonia," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(1), 45-51(2014).
6. Kim, J. B. and Kim, J. S., "Enhancement of Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass by Organosolv Pretreatment with Dilute Acid Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(6), 806-811(2016).
7. Martin, M. A., "First Generation Biofuels Compete," *New Biotechnol.*, **27**(5), 596-608(2010).
8. Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K. and Dalai, A. K., "Production of First and Second Generation Biofuels: a Comprehensive Review," *Renew Sust. Energ. Rev.*, **14**(2), 578-597(2010).
9. Council, N. R., Renewable fuel standard: potential economic and environmental effects of US biofuel policy, National Academies Press (2012).
10. Sen, S. M., Alonso, D. M., Wettstein, S. G., Gürbüz, E. I., Henao, C. A., Dumesic, J. A. and Maravelias, C. T., "A Sulfuric Acid Management Strategy for the Production of Liquid Hydrocarbon Fuels Via Catalytic Conversion of Biomass-derived Levulinic Acid," *Energ. Environ. Sci.*, **5**(12), 9690-9697(2012).
11. Sen, S. M., Henao, C. A., Braden, D. J., Dumesic, J. A. and Maravelias, C. T., "Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Fuels: Process Development and Technoeconomic Evaluation," *Chem. Eng. Sci.*, **67**(1), 57-67(2012).
12. Han, J., Sen, S. M., Alonso, D. M., Dumesic, J. A. and Maravelias, C. T., "A Strategy for the Simultaneous Catalytic Conversion of Hemicellulose and Cellulose From Lignocellulosic Biomass to Liquid Transportation Fuels," *Green Chem.*, **16**(2), 653-661(2014).
13. Han, J., Luterbacher, J. S., Alonso, D. M., Dumesic, J. A. and Maravelias, C. T., "A Lignocellulosic Ethanol Strategy via Non-enzymatic Sugar Production: Process Synthesis and Analysis," *Bioresour. Technol.*, **182**, 258-266(2015).
14. Han, J., Sen, S. M., Luterbacher, J. S., Alonso, D. M., Dumesic, J. A. and Maravelias, C. T., "Process Systems Engineering Studies for the Synthesis of Catalytic Biomass-to-fuels Strategies," *Comput. Chem. Eng.*, **81**, 57-69(2015).
15. Kim, S. and Han, J., "A Catalytic Biofuel Production Strategy Involving Separate Conversion of Hemicellulose and Cellulose Using 2-sec-butylphenol (SBP) and Lignin-derived (LD) Alkylphenol Solvents," *Bioresour. Technol.*, **204**, 1-8(2016).
16. Aden, A., Ruth, M., Ibsen, K., Jechura, J., Neeves, K., Sheehan, J., Wallace, B., Montague, L., Slayton, A. and Lukas, J., Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic



- Hydrolysis for Corn Stover, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, Colorado (2002).
17. Kazi, F. K., Fortman, J., Anex, R., Kothandaraman, G., Hsu, D., Aden, A. and Dutta, A., Techno-economic analysis of biochemical scenarios for production of cellulosic ethanol, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, Colorado (2010).
18. Humbird, D., Davis, R., Tao, L., Kinchin, C., Hsu, D., Aden, A., Schoen, P., Lukas, J., Olthof, B. and Worley, M., Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, Colorado (2011).
19. Byun, J. and Han, J., "Process Synthesis and Analysis for Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Fuels: Separate Conversion of Cellulose and Hemicellulose Using 2-sec-butylphenol (SBP) Solvent," *APPL ENERG*, **171**, 483-490(2016).
20. Han, J., "Process Systems Engineering Studies for Catalytic Production of Bio-based Platform Molecules from Lignocellulosic Biomass," *Energ Convers Manage*, **138**, 511-517(2017).
21. Kim, S. and Han, J., "Enhancement of Energy Efficiency and Economics of Process Designs for Catalytic co-production of Bioenergy and Bio-based Products from Lignocellulosic Biomass," *INT J ENERG RES*, (2017).
22. Lange, J. P., van der Heide, E., van Buijtenen, J. and Price, R., "Furfural - a Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels," *Chemsuschem*, **5**(1), 150-166(2012).
23. Tike, M. A. and Mahajani, V. V., "Kinetics of Liquid-phase Hydrogenation of Furfuryl Alcohol to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over a Ru/TiO<sub>2</sub> Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(10), 3275-3282 (2007).
24. <http://www.frontresearch.com/news/global-tetrahydrofurfuryl-alcohol-market-witnesses-strong-competition/>.
25. Nagaraja, B., Padmasri, A., Raju, B. D. and Rao, K. R., "Vapor Phase Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Cu-MgO Coprecipitated Catalysts," *J. Mol. Catal A: Chem*, **265**(1), 90-97(2007).
26. Zhang, B., Zhu, Y., Ding, G., Zheng, H. and Li, Y., "Selective Conversion of Furfuryl Alcohol to 1,2-pentanediol over a Ru/MnO<sub>x</sub> Catalyst in Aqueous Phase," *Green. Chem.*, **14**(12), 3402-3409(2012).
27. Han, J., "Integrated Process for Simultaneous Production of Jet Fuel Range Alkenes and N-methylformanilide Using Biomass-derived Gamma-valerolactone," *J. Ind. Eng. Chem.*, **48**, 173-179 (2017).