

유기인산계 추출제를 이용한 에멀전형 액막법에 의해 푸란유도체를 함유하는 모사 바이오매스 가수분해액으로부터 초산의 분리

이상철[†]

군산대학교 나노화학공학과
54150 전라북도 군산시 대학로 558
(2018년 7월 28일 접수, 2018년 8월 27일 수정본 접수, 2018년 8월 31일 채택)

Separation of Acetic Acid from Simulated Biomass Hydrolysates Containing Furans by Emulsion Liquid Membranes with an Organophosphorous Extractant

Sang Cheol Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, 558, Daehak-ro, Gunsan-si, Jeollabuk-do, 54150, Korea
(Received 28 July 2018; Received in revised form 27 August 2018; accepted 31 August)

요 약

바이오매스 가수분해액으로부터 당을 정제하는 동안 발효 저해물질들의 선택적인 제거 및 회수는 목질계 바이오매스로부터 바이오 알코올을 생성하는 전체 공정의 경제적 효율성을 높일 수 있다. 이 연구에서는 에멀전형 액막계에서 페놀화합물이 없는 모사 바이오매스 가수분해액에 있는 푸란유도체가 초산 추출에 미치는 영향이 조사되었다. 특별한 조작 조건하에서 5분내에 99%이상의 초산을 추출할 수 있었으며, 이 때 푸르푸랄과 5-hydroxymethylfurfural의 추출율은 각각 10%와 4% 내외의 값을 가졌다. 또한, 원료상에 있는 푸란유도체들의 초기 농도가 높을수록 초산의 추출속도는 낮았는데, 푸르푸랄이 5-hydroxymethylfurfural 보다 그 영향이 더 컸다. 따라서, 초산 추출 전에 가수분해액으로부터 푸르푸랄을 우선적으로 제거한다면 에멀전형 액막법이 보다 경제성이 있는 초산 제거법이 될 것으로 보인다.

Abstract – The selective removal and recovery of fermentation inhibitors during purification of sugars from biomass hydrolysates can increase the economic efficiency of the entire process to produce bioalcohol from lignocellulosic biomass. This study investigated the effect of furans in phenols-free biomass hydrolysate on acetic acid extraction in an emulsion liquid membrane system. Under specific operating conditions, more than 99% of acetic acid could be extracted within 5 minutes, and the degrees of extraction of furfural and 5-hydroxymethylfurfural were about 10% and 4%, respectively. The extraction rate of acetic acid was also lower at a higher initial concentration of furfural in the feed phase, which was greater for furfural than 5-hydroxymethylfurfural. Thus, if furfural is first removed from the hydrolysate prior to acetic acid extraction, emulsion liquid membrane would be a more economically efficient way of removing acetic acid.

Key words: Biomass hydrolysate, Emulsion liquid membrane, Acetic acid, Furans, Extraction

1. 서 론

목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)는 탄수화물 고분자인 헤미셀룰로오스(hemicellulose)와 셀룰로오스(cellulose) 그리고 방향족 고분자인 리그닌(lignin)으로 구성된다. 목질계 바이오매스로부터 바이오 알코올을 생성하는 전체 공정 중 가수분해 과정에서는 헤미셀룰로오스가 분해되어 자일로스가 풍부한 액상 흐름이 얻어지며 동시에 셀룰로오스의 효소분해에 적합한 구조의 바이오매스

로 변환되는데, 이때 묽은 황산이 액상 촉매로서 가장 널리 사용되어 오고 있다[1-3]. 묽은 황산 가수분해액은 자일로스가 풍부한 당뿐만 아니라 알코올 발효 저해물질인 지방족 카르복시산(aliphatic carboxylic acids), 푸란유도체(furans) 및 페놀화합물(phenolic compounds)을 포함한다. 가수분해액에 포함된 저해물질 중에 상대적으로 비극성 정도가 높은 페놀화합물은 활성탄 흡착 또는 석회과량처리(overliming) 등을 통해 선택적으로 제거하는 것이 가능하며[4-6], 이렇게 처리된 가수분해액에는 저해물질로 지방족 포화 카르복시산인 초산과 푸란유도체인 푸르푸랄과 5-hydroxymethylfurfural (HMF)가 주로 남는다. 당을 정제하기 위하여 이런 페놀화합물이 없는 가수분해액으로부터 지방족 카르복시산과 푸란유도체를 제거 및 폐기하는 것보다는 이들을 회수하여 부가가치가 높은 화학물질로

[†]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.

전환한다면 바이오 알코올 제조 공정의 경제성을 한층 더 높일 수 있을 것이다.

에멀전형 액막법(emulsion liquid membrane)에 의해 바이오매스 가수분해액으로부터 초산을 제거하는 시도들이 이루어져왔다[7-10]. 특히, Lee[10]는 이런 3가지 종류의 주요 저해물질을 포함하는 모사 가수분해액으로부터 흡착법, 에멀전형 액막법과 용매추출법을 조합한 공정을 이용하여 당을 정제하는 방법을 제안하였으며, 2성분의 페놀화합물을 포함하는 총 7성분의 모사 가수분해액으로부터 페놀화합물, 푸르푸랄, 초산, HMF와 황산을 5단계의 연속 제거 과정을 거쳐 당(자일로스)을 정제할 수 있음을 보여주었다.

Lee[10]의 연구에서는 전체 당 정제공정의 3번째 단계에서 에멀전형 액막법에 의해 초산이 제거되었다. 본 연구에서는 초산의 제거를 위해 그에 의해 제안된 단계의 순서가 경제적 관점에서 타당성이 있는 지를 확인하고, 동시에 초산 추출에 적합한 조작 조건들을 찾고자 하였다. 이러한 목적을 위해 페놀화합물이 없는 모사 가수분해액으로부터 초산의 제거에 적합한 인산계 추출제를 우선적으로 찾고, 이것을 사용한 에멀전형 액막계에서 다양한 조작 조건을 변화시켜가면서 푸란유도체(푸르푸랄과 HMF)가 초산의 추출율에 어떠한 영향을 미치는 지가 조사되었다. 이러한 연구는 페놀화합물이 제거된 가수분해액으로부터 초산과 푸란유도체를 어떻게 제거 및 회수할 때 최적인지를 판단하는 기준을 정하는 데 활용될 수 있을 것이다.

2. 실험

에멀전형 액막법의 원료상으로 사용되는 모사 가수분해액은 묽은 황산으로 가수분해된 실제 바이오매스의 주요 성분 중 페놀화합물을 제외한 성분들로 구성되었다. 그 모사 가수분해액 중의 자일로스, 황산, 초산, 푸르푸랄과 HMF의 농도는 5개의 문헌[11-15]의 실제 가수분해액 조성을 참조하여 각각 100 mmol/L, 50 mmol/L, 50 mmol/L, 0.6 g/L과 0.6 g/L로 정하였다. 따라서, 에멀전형 액막법 실험에서 사용된 원료상은 특별히 다른 언급이 없으면 이 농도들이 사용되었다. 또한, 1개의 에멀전형 액막법 실험에서만 카르복시산으로 초산은 물론 포름산과 레볼린산이 포함된 모사 가수분해액이 사용되었다.

원료상(또는 외부수용상)은 초순수(ultrapure water)에 자일로스(D-(+)-xylose, Tokyo Chemical Industry), 초산(Junsei Chemical), 황산(Matsuno Chemicals) 그리고 푸르푸랄(Tokyo Chemical Industry), HMF (Acros Organics) 또는 그들의 푸란유도체 혼합물을 용해시켜 준비하였다. 에멀전형 액막법 실험에서 유기 액막상은 용매인 등유에 유기 인산 추출제를 첨가하였고 유화제인 C9232 (Infineum)와 Span 85 (Sigma Chemicals)의 혼합물을 용해시켜 제조되었으며, 회수상 (또는 내부수용상)은 초순수에 알칼리염을 용해시켜 준비하였다. 인산계 추출제로는 trioctylphosphine oxide (TOPO, Sigma-Aldrich), tributylphosphine oxide (TBPO, Sigma-Aldrich), triphenylphosphine oxide (TPPO, Sigma-Aldrich) 또는 tributylphosphate (TBP, Acros Organics)가 사용되었으며, 알칼리염으로는 Na₂CO₃ (Showa Chemicals), NaOH (Daejung Chemicals & Metals), Na₂HPO₄ (Showa Chemicals) 또는 Na₃PO₄ (Sigma-Aldrich)가 사용되었다.

우선 water-in-oil 에멀전을 얻기 위하여 같은 부피의 유기상과 회수상을 12,000 rpm으로 설정된 균질기(homogenizer, T25, IKA

Lab.)로 10분동안 혼합시켰다. 420 ml의 원료상을 채운 반응기를 25 °C로 유지시킨 상태에서 이미 제조된 70 ml의 에멀전을 빠르게 반응기에 붓고 360 rpm의 교반 속도로 두 상을 혼합하였으며, 시료를 주기적으로 반응기로부터 채취하였다. 그 시료는 여과지에서 원료상과 에멀전상으로 분리되었으며, 또한 그 에멀전은 얼림-녹임법(freezing and thawing method)에 의해 유기상과 회수상으로 분리되었다[7].

원료상 및 회수상에 있는 초산(또는 포름산, 레볼린산), 자일로스와 황산의 농도 그리고 푸르푸랄과 HMF의 농도는 각각 Supelcogel C610H칼럼(Supelco)과 Cartenoid 칼럼(YMC)이 장착된 2개의 독립적인 고성능액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)에 의해 분석되었으며, 자세한 분석방법은 이전 논문[7,10]에 언급되어있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 에멀전형 액막법에서 초산의 이동 메커니즘(transport mechanism)

에멀전형 액막계에서 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산을 제거하기 위하여 유기인산계 추출제가 사용되었다. 초산(HA)과 유기인산계 추출제(B)간의 반응은 다음처럼 표현될 수 있다[16-18].



식 (1)의 화학양론 계수들, m과 n은 유기 액막상의 추출제 및 희석제의 종류에 밀접하게 의존한다[9]. 에멀전형 액막계에서 유화제로 사용되는 C9232의 주요 구성성분인 polyethylene succinimide도 초산 추출제의 역할을 하며, 이것과 초산 간의 반응 또한 식 (1)과 같이 나타내진다[8,19]. 비록 C9232가 초산 추출에 일부 기여하는 면은 있지만, 인산계 추출제가 주로 초산의 추출속도를 좌우한다.

원료상과 액막상간의 외부 계면에서 반응 평형식 (1)의 정반응에 의해 복합체, (HA)_mB_n이 생긴다. 이 복합체는 액막을 가로질러 회수상과 액막상 간의 내부 계면까지 확산한다. 이 계면에서 복합체는 식 (1)의 역반응에 의해 초산과 추출제로 해리되며, 추출제는 다시 외부 계면 쪽으로 확산되고 초산은 회수상에 용해된다. 이 때 회수상의 알칼리 농도가 높으면 회수상에서 초산이 해리상태(dissociated state)로 많이 존재할 수 있기 때문에 초산 이동에 대한 추진력이 높게 유지되어 초산이 회수상에서 고도로 농축될 수 있다[8]. 액막에 있는 인산계 추출제 또는 polyethylene succinimide가 초산을 이동시키는데 도움을 주기 때문에 이들은 운반체라 불리며, 이러한 이동 메커니즘을 운반체-촉진 메커니즘(carrier-facilitated mechanism)이라 일컫는다.

3-2. 주요 푸란유도체를 함유하는 가수분해액으로부터 에멀전형 액막법에 의해 초산의 제거

3-2-1. 가수분해액이 푸란유도체 중 푸르푸랄만 함유하는 경우

실제 산 가수분해액에 있는 푸란유도체 중 푸르푸랄은 주요한 비중을 차지하지만, HMF는 온도, 산 농도, 시간 등에 의해 결정되는 severity factor (반응조건의 혹독한 정도)가 매우 큰 경우를 제외하고는 푸르푸랄에 비해 무시할 만큼 적은 양으로 존재한다[15,20,21]. 따라서, 푸르푸랄, 자일로스, 초산과 황산으로 구성된 4성분의 모사

가수분해액을 우선 원료상으로 사용했으며, 에멀전형 액막법에 의해 초산을 선택적으로 제거할 때 여러 실험 변수들이 원료상에 있는 여러 구성 성분의 추출율에 어떻게 영향을 미치는 지가 아래에서 다루어졌다.

에멀전형 액막법을 이용하여 초산과 같은 약산을 제거하기 위하여 아민계 또는 인산계 추출제를 사용해오고 있지만, 희박 황산 가수분해액으로부터 초산만을 선택적으로 제거하기 위하여 아민계 추출제를 사용할 경우 초산뿐만 아니라 황산의 추출율도 상당히 높았다[22,23]. 따라서, 푸르푸랄을 포함하는 4성분의 모사 가수분해액으로부터 초산의 선택적 제거 여부를 조사하기 위하여 약산 추출에 적합한 4종의 상업적 유기 인산계 추출제가 사용되었다. 모사 가수분해액(원료상)이 여러 다른 유기 인산계 추출제를 사용하는 에멀전형 액막법에 의해 처리될 때, 시간의 함수로 표현된 초산과 푸르푸랄의 추출율 그리고 자일로스와 황산의 추출율을 각각 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다. 그림과 표에 있는 각 성분의 추출율은 막과 피나 에멀전 팽윤을 고려하지 않고 관측된 겉보기 추출율(apparent degree of extraction)로서, 어떤 시간에 원료상에 있는 각 성분의 초기 농도에 대한 그 성분의 농도 변화의 비를 백분율로 나타낸 값이다[22]. 유기 액막상에서 20 mmol/L의 농도를 갖는 3종류의 인산계 추출제에 대한 초산의 추출속도는 TBPO, TBP와 TOPO의 순서로 빨랐다.

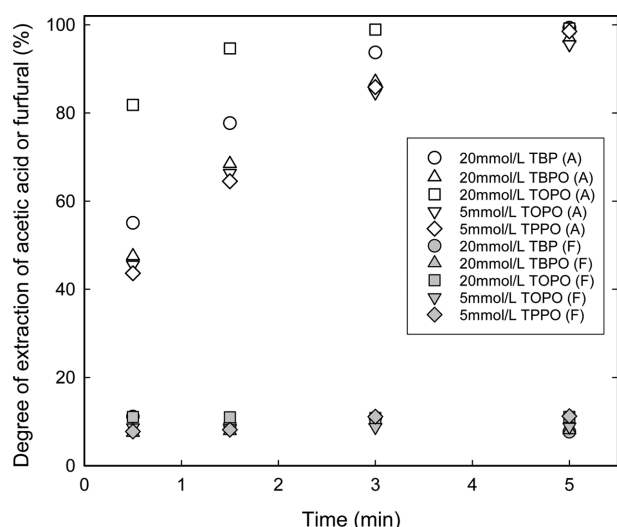


Fig. 1. Effect of organophosphorous extractant in the membrane phase on degrees of acetic acid and furfural extraction in a four-component simulated hydrolysate with furfural in the ELM system (A: acetic acid, F: furfural; Feed phase: 50 mmol/L acetic acid, 100 mmol/L xylose, 50 mmol/L sulfuric acid, 0.6 g/L furfural; Membrane phase: 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85; Stripping phase: 1.5 mol/L Na_2CO_3).

한편, 5 mmol/L의 농도를 갖는 TPPO와 TOPO를 비교할 때 TPPO에 대한 초산의 초기 추출속도가 TOPO보다 미세하게 빨랐지만, 5 mmol/L보다 높은 농도에서는 TPPO가 유기상에 잘 용해되지 않기 때문에 초산의 빠른 추출속도를 필요로 하는 경우에는 적합한 추출제가 될 수 없다. 한편, 푸르푸랄은 인산계 추출제 종류와 관계없이 시간에 따른 변화는 비교적 적었으며, 5분에서 그것의 추출율도 7.7~11.1%의 범위로 추출제의 종류에 크게 영향을 받지 않았다. Table 1에서 볼 수 있는 것처럼, 인산계 추출제의 종류 및 농도와 관계없이 자일로스와 황산의 추출율은 매우 작은 값을 가졌으며, 5분에서 자일로스와 황산의 추출율의 범위는 각각 -5.98~-4.53과 -5.61~-3.91이었다. 이러한 결과는 자일로스와 황산의 실제 추출율이 매우 낮은 반면에 물이 회수상으로 이동하는 삼투현상이 일어나 오히려 원료상에서의 농도가 초기농도보다 증가하기 때문에 생긴다[7,8]. 한편, 본 연구의 모든 에멀전형 액막 실험들에서 자일로스와 황산의 추출이 무시할 만큼 미미했기 때문에 이와 관련된 내용을 더 이상 그림 또는 표에 나타내지 않았다. 또한, 여러 인산계 추출제를 사용한 추출 결과들을 바탕으로 4성분을 함유하는 원료상으로부터 초산의 선택적 제거를 위해 TOPO가 가장 적합하다는 결론을 얻을 수 있었기 때문에 아래에서 언급되는 실험들에서는 추출제로 TOPO만이 사용되었다.

유기 인산계 추출제를 사용하는 에멀전형 액막계에서 초산을 원료상으로부터 회수상으로 이동시키는 추진력은 두 수용상 간의 수소이온 농도차이다. 이러한 이동 메커니즘의 원리를 근거로 준비된 여러 종류의 회수상(알칼리 수용액)이 원료상으로부터 선택적으로 제거되는 초산의 추출율에 어떻게 영향을 미치는 지가 조사되었다. 이때 사용된 모든 알칼리 수용액의 농도는 1.0 mol/L이었다. Fig. 2에 의하면 0.5분에서 초산의 추출율은 Na_2HPO_4 , NaOH , Na_2CO_3 와 Na_3PO_4 의 순서로 높았다. Lee and Lee[24]는 이와 동일한 이동메커니즘으로 설명될 수 있는 에멀전형 액막법에 의해 약산인 페니실린을 추출하기 위하여 회수상으로 Na_2HPO_4 , NaOH 와 Na_2CO_3 를 사용하였는데, 회수상 종류에 따른 초산 추출율의 대소관계가 그들의 연구와 동일하게 얻어졌다. 이것은 회수상으로 사용된 알칼리 수용액의 농도가 동일할 때, Na_2HPO_4 , Na_2CO_3 와 NaOH 의 순서로 pH가 높지만, NaOH 보다는 Na_2CO_3 가 초산에 대한 완충능력이 높기 때문이다. 따라서, 추출 동안 초산이 회수상으로 이동할 때, NaOH 수용액의 pH가 Na_2CO_3 수용액보다 빠르게 떨어지는 반면에 Na_2CO_3 수용액의 pH는 상대적으로 높게 유지되면서 초산의 물질전달 추진력이 높게 유지될 수 있다[24]. 한편, Na_2CO_3 와 Na_3PO_4 수용액을 회수상으로 사용한 경우를 비교할 때, 초산의 추출율은 5분의 추출시간 내내 거의 차이가 없었다. 이것은 두 회수상의 초기 pH가 거의 비슷하고 동시에 1mol/L의 Na_2CO_3 와 Na_3PO_4 수용액들이 회수상으로 이동되는 초산을 중화시키기에 충분히 농도가 높아 추출

Table 1. Degrees of sulfuric acid (SA) and xylose (Xyl) extraction at 5 min in the ELM system with different organophosphorous extractants (Feed phase: 50 mmol/L acetic acid, 0.6 g/L furfural, 100 mmol/L xylose, 50 mmol/L sulfuric acid; Membrane phase: 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85; Stripping phase: 1.5 mol/L Na_2CO_3)

Time (min)	TBP (20 mmol/L)		TBPO (20 mmol/L)		TOPO (20 mmol/L)		TPPO (5 mmol/L)		TOPO (5 mmol/L)	
	SA	Xyl	SA	Xyl	SA	Xyl	SA	Xyl	SA	Xyl
0.5	-0.92	-1.78	-1.91	-1.60	-2.52	-2.04	-1.47	-1.16	-1.81	-1.77
1.5	-3.15	-2.76	-2.64	-2.44	-2.92	-2.59	-2.22	-2.01	-2.84	-2.73
3.0	-4.56	-4.07	-4.08	-3.58	-3.61	-3.45	-3.13	-2.89	-4.09	-3.89
5.0	-5.98	-5.61	-5.37	-4.82	-4.88	-4.25	-4.53	-3.91	-5.98	-5.58

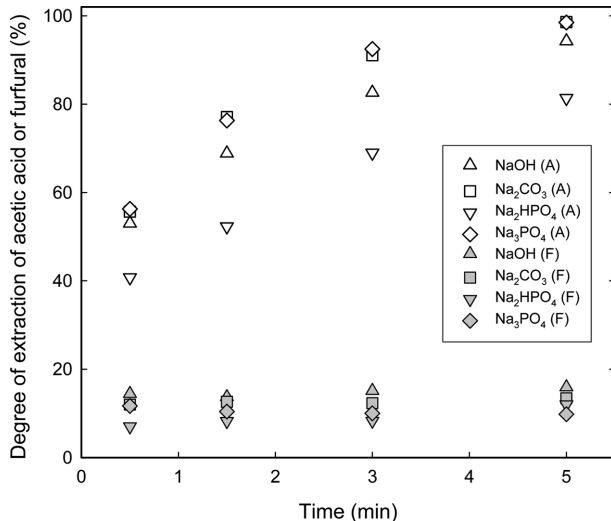


Fig. 2. Effect of alkali solution in the stripping phase on degrees of acetic acid and furfural extraction in a four-component simulated hydrolysate with furfural in the ELM system (A: acetic acid, F: furfural; Feed phase: 50 mmol/L acetic acid, 100 mmol/L xylose, 50 mmol/L sulfuric acid, 0.6 g/L furfural; Membrane phase: 5 mmol/L TOPO, 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85; stripping phase: 1.0 mol/L alkaline solution).

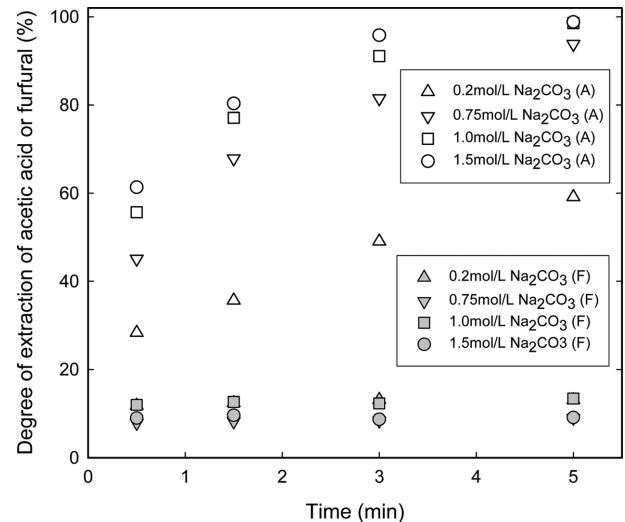


Fig. 3. Effect of Na_2CO_3 concentration in the stripping phase on degrees of acetic acid and furfural extraction in a four-component simulated hydrolysate with furfural in the ELM system (A: acetic acid, F: furfural; Feed phase: 50 mmol/L acetic acid, 100 mmol/L xylose, 50 mmol/L sulfuric acid, 0.6 g/L furfural; Membrane phase: 5 mmol/L TOPO, 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85).

시간 내내 회수상의 pH변화가 작기 때문인 것으로 보인다. 한편, NaOH 수용액이 회수상으로 사용된 경우 푸르푸랄 추출율이 가장 높았지만, 다른 알칼리 수용액을 사용한 경우와 비교할 때 그 추출 율 값에 있어서 큰 차이는 없었다.

동일한 농도의 알칼리 수용액 중 비교적 높은 초산 추출속도를 갖는 Na_2CO_3 수용액이 회수상으로 사용될 때, Na_2CO_3 의 농도가 초산 및 푸르푸랄의 추출에 어떻게 영향을 미치는 지가 조사되었다. 앞에서 언급했던 것처럼, 추출 동안 원료상과 회수상간의 수소이온 농도차가 크게 유지될수록 초산 추출에 대한 물질전달 추진력이 증가하는 데, Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 Na_2CO_3 의 농도가 높을수록 초산의 추출율이 높았다. Na_2CO_3 농도가 1.0 mol/L 이상인 경우에는 농도에 따른 초산 추출율의 변화가 비교적 크지 않았다. 이것은 순수한 1.0 mol/L과 1.5 mol/L Na_2CO_3 수용액의 pH(각 수용액에 대한 초기 pH: 12.16과 12.25)에는 큰 차이가 없고, 회수상으로 이동되는 초산을 중화시키기에 Na_2CO_3 농도가 충분히 커서 추출 동안 그 수용액들의 pH 변화가 비교적 작기 때문이다[9]. 한편, 푸르푸랄의 추출율은 Na_2CO_3 농도에 따른 뚜렷한 경향성은 없었으며, 위에서 얻어진 추출 결과들과 비슷하게 초기에 10%내외의 추출율을 보였고 시간 경과와 함께 그것의 추출율 변화도 매우 미미했다.

실제 가수분해액에 존재하는 푸르푸랄의 양은 가수분해 조건의 severity에 따라 크게 달라질 수 있다. 이러한 점을 고려하여 모사 가수분해액, 즉 원료상 중의 푸르푸랄의 초기 농도가 초산 및 푸르푸랄의 추출율에 미치는 영향이 조사되었으며, 그 결과가 Fig. 4에 제시되었다. 푸르푸랄의 초기 농도에 관계없이 시간에 따른 푸르푸랄의 추출율 변화는 매우 작았으며, 모든 에멀전형 액막법 실험에 대해 5분에서 푸르푸랄의 추출율은 10%근처의 값을 가졌다. 반면에 초산의 추출율은 초기 푸르푸랄 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 푸르푸랄은 본 에멀전형 액막법에서 액막상의 유기 용매로 사용되는 등유와 같은 포화 지방족 탄화수소에 대해

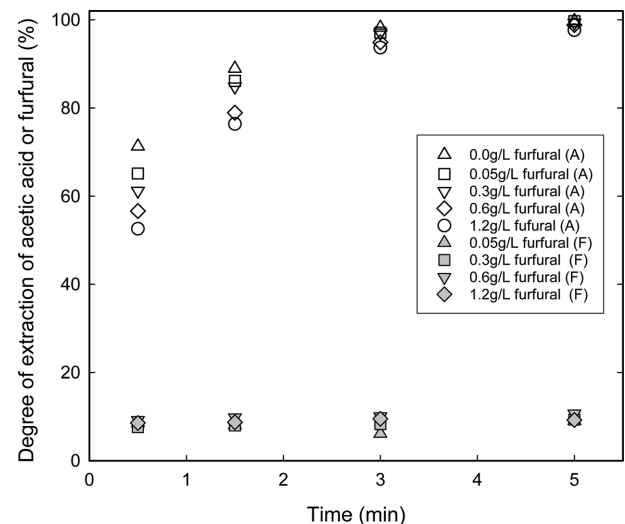


Fig. 4. Effect of initial furfural concentration in the feed phase on degrees of acetic acid and furfural extraction in a four-component simulated hydrolysate with furfural in the ELM system (A: acetic acid, F: furfural; Feed phase: 50 mmol/L acetic acid, 100 mmol/L xylose, 50 mmol/L sulfuric acid; Membrane phase: 5 mmol/L TOPO, 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85; Stripping phase: 1.5 mol/L Na_2CO_3).

용해성이 있다[10,25]. 푸르푸랄의 초기 농도가 높을수록 유기 액막 상에 용해되어 있는 푸르푸랄의 절대량이 많아지는데, 이렇게 용해된 푸르푸랄이 액막내에서 초산의 이동을 방해하기 때문에 초산의 추출속도가 낮아지는 것으로 추정된다. 또한, 이러한 결과는 원료 상에 푸르푸랄이 높은 농도로 존재할 때 에멀전형 액막법을 바로 적용하기보다는 원료상으로부터 푸르푸랄을 먼저 제거한 후에 적용하는 것이 초산 제거에 유리함을 보여준다.

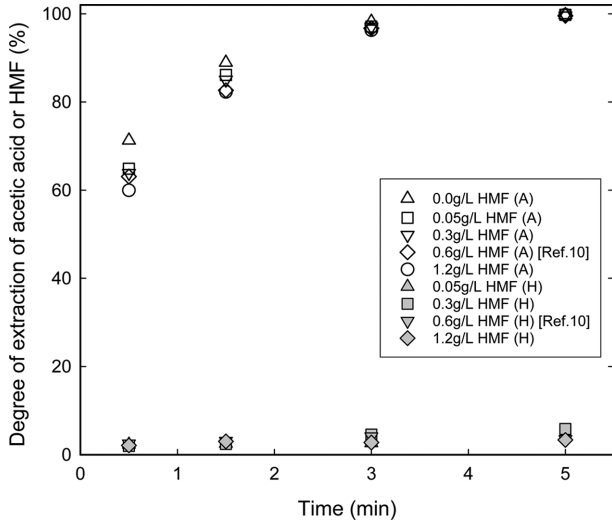


Fig. 5. Effect of initial HMF concentration in the feed phase on degrees of acetic acid and HMF extraction in a four-component simulated hydrolysate with HMF in the ELM system (A: acetic acid, H: HMF; Feed phase: 50 mmol/L acetic acid, 100 mmol/L xylose, 50 mmol/L sulfuric acid; Membrane phase: 5 mmol/L TOPO, 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85; Stripping phase: 1.5 mol/L Na_2CO_3).

3-2-2. 가수분해액이 푸란유도체중 HMF만 함유하는 경우

바이오매스의 산 가수분해의 주 생성물은 당이지만, 부산물로 푸란유도체인 푸르푸랄과 HMF가 생성된다. 일반적으로 산 가수분해액 중에는 푸르푸랄이 HMF보다 더 많이 존재하지만, 바이오매스의 종류나 가수분해 조건에 따라 HMF가 푸르푸랄보다 훨씬 더 많이 존재하기도 한다[1,2]. 또한, Lee[10]는 핵산을 용매로 하는 물리추출법을 이용하여 원료상으로부터 푸란유도체 중 푸르푸랄만을 먼저 선택적으로 제거할 수 있음을 보였다. 이러한 방법들로 얻어진 가수분해액에는 주로 푸란유도체로 HMF만이 존재한다. 따라서, 에멀전형 액막법을 이용하여 이런 가수분해액으로부터 초산을 선택적으로 추출할 수 있는지를 조사하기 위하여 4종, 즉 자일로스, 황산, 초산과 HMF의 혼합물로 구성된 모사 가수분해액이 원료상으로 사용되었다.

원료상에 있는 HMF의 초기 농도들에 대하여 시간에 따른 초산과 HMF의 추출을 변화를 Fig. 5에 나타내었다. HMF의 초기 농도가 증가함에 따라 초산의 추출속도가 감소하였는데, 이것은 Fig. 4에서 보여진 푸르푸랄의 초기 농도가 초산의 추출속도에 미치는 영향과 거의 유사한 경향성이다. 따라서, 원료상에 있는 어떤 푸란유도체도 초산의 추출 속도를 낮추는 역할을 하는 것을 알 수 있었으며, 다만 그러한 영향을 미치는 정도는 HMF가 푸르푸랄보다는 다소 적었다. 한편, 조사된 4개의 HMF의 초기 농도에 대한 5분에서 HMF의 추출율은 2.7~5.8범위에 있었으며, Fig. 4에 보여진 5분에서 푸르푸랄의 추출율보다는 꽤 작은 값을 나타내었다. 이것은 초산의 이동을 방해하는 역할을 하는 푸란유도체의 한 종류인 HMF가 포화 지방족 탄화수소에 대한 용해성이 푸르푸랄에 비해 훨씬 낮아서 푸르푸랄보다 액막상에 더 적게 존재하기 때문인 것으로 추정된다[25].

3.3. 주요 푸란유도체를 모두 함유하는 가수분해액으로부터 에멀전형 액막법에 의해 초산 또는 카르복시산의 제거

Lee and Park [4]은 활성탄으로 충전된 고정층 칼럼 흡착을 사용

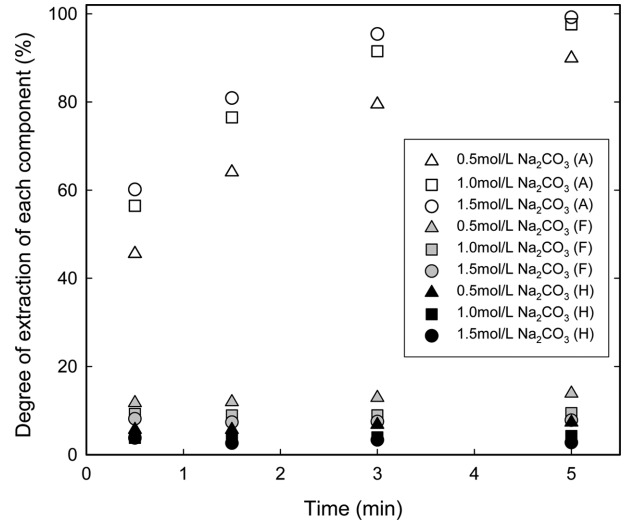


Fig. 6. Effect of Na_2CO_3 concentration in the stripping phase on degrees of acetic acid, furfural and HMF extraction in a five-component simulated hydrolysate with furfural and HMF in the ELM system (A: acetic acid, F: furfural, H: HMF; Feed phase: 50 mmol/L acetic acid, 100 mmol/L xylose, 50 mmol/L sulfuric acid, 0.6 g/L furfural, 0.6 g/L HMF; Membrane phase: 5 mmol/L TOPO, 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85).

하여 산 가수분해액으로부터 발효 저해물질의 한 종류인 페놀화합물들을 거의 완전히 선택적으로 제거할 수 있음을 보였다. 따라서, 이러한 공정을 거친다면 주요 푸란유체인 푸르푸랄과 HMF, 자일로스, 황산, 초산(또는 기타 지방족 카르복시산)이 주성분으로 존재하는 가수분해액을 고려할 수 있다. 따라서, 이러한 가수분해액으로부터 초산 또는 다른 카르복시산을 제거하려고 할 때 푸란유체가 각 성분의 추출에 미치는 영향이 조사되었다.

Fig. 6은 5성분(푸르푸랄, HMF, 자일로스, 황산 및 초산)을 함유하는 모사 가수분해액(원료상)이 에멀전형 액막법에 의해 처리될 때, 회수상의 Na_2CO_3 농도가 시간에 따른 초산과 푸란유도체의 추

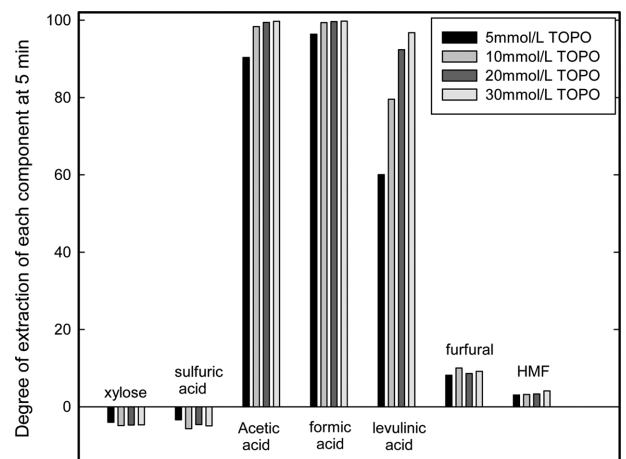


Fig. 7. Degree of extraction of each component at 5 min in a seven-component simulated hydrolysate with furfural and HMF in the ELM system as a function of TOPO concentration (Feed phase: 50 mmol/L acetic acid, 1.5 g/L formic acid, 1.0 g/L levulinic acid, 100 mmol/L xylose, 50 mmol/L sulfuric acid, 0.6 g/L furfural, 0.6 g/L HMF; Membrane phase: 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85; Stripping phase: 1.5 mol/L Na_2CO_3).

Table 2. Degrees of extraction and enrichment ratios of 7 components at 5 min in the ELM system (Feed phase: 50 mmol/L acetic acid, 1.5 g/L formic acid, 1.0 g/L levulinic acid, 0.6 g/L furfural, 0.6 g/L HMF, 100mmol/L xylose, 50 mmol/L sulfuric acid; Membrane phase: 1.5 vol% C9232+0.5 vol% Span85, 30 m TOPO; Stripping phase: 1.5 mol/L Na₂CO₃)

Extraction efficiency	Acetic acid	Formic acid	Levulinic acid	Furfural	HMF	Xylose	Sulfuric acid
Degree of extraction	99.7	99.7	96.7	9.2	4.1	-4.6	-4.9
Enrichment ratio	5.7	3.6	2.7	0.4	0.5	0.003	0.2

출출에 미치는 영향을 나타낸다. 앞에서 설명했던 것처럼, Na₂CO₃의 농도가 높을수록 회수상으로 이동하는 초산에 대한 회수상의 완충용량이 크기 때문에 높은 추출속도가 얻어졌다. 특히, Na₂CO₃ 농도가 1.5 mol/L인 경우에는 5분에서 초산의 추출율의 99%보다 높았다. 반면에 여기에서 고려된 3개의 Na₂CO₃농도 조건에 대한 5분에서 푸르푸랄과 HMF의 평균 추출율은 각각 약 10.4와 4.8로서, 푸르푸랄이 HMF보다 2배이상 높았다.

일반적인 바이오매스 산 가수분해액에는 발효 저해물질인 지방족 카르복시산으로 초산이 대부분을 차지하지만, 가수분해조건에 따라 포름산(formic acid) 또는 레블린산(levulinic acid) 또한 존재한다 [2,20]. 이러한 지방족 카르복시산을 포함하고 있는 모사 가수분해액으로부터 카르복시산들을 선택적으로 제거할 목적으로 인산계 추출제인 TOPO를 이용하는 에멀전형 액막법이 적용되었다. Fig. 7은 액막상에 있는 TOPO의 농도를 바꾸었을 때, 5분에서 각 성분의 추출율을 보여준다. 카르복시산 중 초산과 포름산은 TOPO 농도가 5mmol/L이상인 경우에는 5분에서 그들의 추출율이 약 99% 또는 그 이상이었던 반면에 5분에서 레블린산의 추출율은 TOPO농도의 증가와 함께 계속적으로 증가했다. 또한, 앞에서 언급했던 것처럼, 자일로스와 황산은 음의 추출율 값을 가졌으며, 푸르푸랄과 HMF의 추출율은 각각 8~10%과 3~4%의 범위에 있었다. Table 2는 30 mmol/L TOPO가 추출제로 사용된 경우에 5분에서 각 성분의 추출율 및 농축율(enrichment ratio)을 보여준다. 여기에서 농축율은 초기에 원료상에 있는 어떤 성분의 농도에 대한 5분에서 회수상에 있는 동일한 성분의 농도의 비로 정의된다. 다른 네 성분들의 낮은 추출율에 비해 카르복시산들이 상대적으로 매우 높은 추출율을 보였는데, 이것은 원료상으로부터 카르복시산을 선택적으로 제거할 수 있었음을 의미한다. 또한 상대적으로 높은 카르복시산들의 농축율은 다른 네 성분들로부터 카르복시산을 고농도로 회수하는 것이 가능함을 보여주었다.

4. 결 론

페놀화합물이 없는 4성분 모사 바이오매스 가수분해액으로부터 인산계 추출제로 TOPO와 회수상으로 Na₂CO₃ 수용액을 사용하는 에멀전형 액막법에 의해 초산을 99%이상으로 선택적인 제거를 할 수 있었다. 이 때 푸란유도체 중 푸르푸랄이 HMF보다 초산의 추출속도를 더 낮추었으며, 푸르푸랄의 추출율이 HMF의 추출율보다 2배이상 높았다. 이러한 결과는 가수분해액 중에 있는 푸르푸랄 및 HMF 모두 초산 추출 이전에 제거하는 것이 가장 바람직하지만, 최소한 푸르푸랄은 초산 추출 이전에 제거하는 것이 경제적으로 훨씬 유리함을 보여준다.

카르복시산으로 초산뿐만 아니라 포름산과 레블린산을 포함하는 7성분 모사 바이오매스 가수분해액에 에멀전형 액막법을 적용했을 때, 모든 카르복시산을 높은 추출율과 함께 선택적으로 제거하였고

회수상에서 농축할 수 있었다. 에멀전형 액막법이 빠른 추출속도, 추출 및 역추출이 동시에 일어나는 단순한 공정 및 소량의 유기상을 필요로 하는 장점을 가진 분리 기술임을 고려할 때, 이러한 결과들은 당 정제 공정에서 초산을 비롯한 다른 지방족 카르복시산을 제거 및 회수하는데 있어서 에멀전형 액막법이 경제적 측면에서 다른 분리기술과 비교하여 탁월한 우위를 가질 수 있음을 보여준다.

감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2010-0023390). 이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2015R1D1A1A09058205). 또한 저자는 Infineum UK Ltd.에게 C9232의 제공에 대해 감사 드립니다.

References

1. Mateoa, S., Robertob, I. C., A., Sancheza, S., Moya, A. J., "Detoxification of Hemicellulosic Hydrolyzate from Olive Treepruning Residue," *Ind. Crops Products*, **49**, 196-203(2013).
2. Zhu, J., Zhu, Y., Zhang, L., Yong, Q., Xu, Y., Li, X., Lian, Z. and Yu, S., "Sodium Hydroxide Regeneration of Trialkylamine Extractant Containing Inhibitors from Corn Stover Prehydrolyzate by Liquid-liquid Extraction," *Sep. Purif. Technol.*, **126**, 39-43(2014).
3. Park, J. H. and Kim, J. S., "Two-step Acid Hydrolysis Method for Producing Fermentable Sugar from Lignocellulosic Biomass," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1), 1-5(2016).
4. Lee, S. C. and Park, S., "Removal of Furan and Phenolic Compounds from Simulated Biomass Hydrolysates by Batch Adsorption and Continuous Fixed-bed Column Adsorption Methods," *Bioresource Technol.*, **216**, 661-668(2016).
5. Um, M., Shin, G. and Lee, J., "Extraction of Total Phenolic Compounds from Yellow Poplarhydrolysate and Evaluation of Their Antioxidant Activities," *Ind. Crops Products*, **97**, 574-581 (2017).
6. Chandel, A. K., Kapoor, R. K., Singh, A. and Kuhad, R. C., "Detoxification of Sugarcane Bagasse Hydrolysate Improves Ethanol Production by *Candida shehatae* NCIM 3501," *Biore-source Technol.*, **98**, 1947-1950(2007).
7. 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).
8. Lee, S. C., "Application of Emulsion Liquid Membrane to Removal of Fermentation Inhibitors from Simulated Hemicellulosic Hydrolysates," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(4), 457-462(2015).

9. Lee, S. C., "Removal of Acetic Acid from Simulated Hemicellulosic Hydrolysates by Emulsion Liquid Membrane with Organophosphorus Extractants," *Bioresource Technol.*, **192**, 340-345(2015).
10. Lee, S. C., "Removal and Recovery of Acetic Acid and Two Furans During Sugar Purification of Simulated Phenols-free Biomass Hydrolysates," *Bioresource Technol.*, **245**, 116-122(2017).
11. Carvalheiro, F., Duarte, L. C., Lopes, S., Parajó, J. C., Pereira, H. and Girio, F. M., "Evaluation of the Detoxification of Brewery's Spent Grain Hydrolysate for Xylitol Production by *Debaryomyces hansenii* CCM1 941," *Process Biochem.*, **40**, 1215-1223(2005).
12. Mussatto, S. I., Santos, J. C. and Roberto, I. C., "Effect of pH and Activated Charcoal Adsorption on Hemicellulosic Hydrolysate Detoxification for Xylitol Production," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79**, 590-596(2004).
13. Persson, P., Andersson, J., Gorton, L., Larsson, S., Nilvebrant, N. and Jonsson, L. J., "Effect of Different Forms of Alkali Treatment on Specific Fermentation Inhibitors and on the Fermentability of Lignocellulose Hydrolysates for Production of Fuel Ethanol," *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 5318-5325(2002).
14. Rodrigues, R. C. L. B., Felipe, M. G. A., Silva, J. B. A. E., Vitolo, M. and Gomez, P. V., "The Influence of pH, Temperature and Hydrolysate Concentration on the Removal of Volatile and Non-volatile Compounds from Sugarcane Bagasse Hemicellulosic Hydrolysate Treated with Activated Charcoal Before or After Vacuum Evaporation," *Brazilian J. Chem. Eng.*, **18**(3), 299-311 (2001).
15. Villarreal, M. L. M., Prata, A. M. R., Felipe, M. G. A. and Silva, J. B. A. E., "Detoxification Procedures of Eucalyptus Hemicellulose Hydrolysate for Xylitol Production by *Candida guilliermondii*," *Enzyme Microbiol. Technol.*, **40**, 17-24(2006).
16. Al-Mudhaf, H. F., Hegazi, M. F. and Abu-Shadi, A. I., "Partition Data of Acetic Acid Between Aqueous NaCl Solutions and Trioctylphosphine Oxide in Cyclohexane Diluent," *Sep. Purif. Technol.*, **27**, 41-50(2002).
17. Cai, W., Zhu, S. and Piao, X., "Extraction Equilibria of Formic and Acetic Acids from Aqueous Solution by Phosphate-containing Extractants," *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 1472-1475(2001).
18. Matsumoto, M., Otono, T. and Kondo, K., "Synergistic Extraction of Organic Acids with n-octylamine and tri-n-butylphosphate," *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 337-342(2001).
19. 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).
20. Chen, S., Mowery, R. A., Castleberry, V. A., van Walsum, G. P. and Chambliss, C. K., "High-performance Liquid Chromatography Method for Simultaneous Determination of Aliphatic Acid, Aromatic Acid and Neutral Degradation Products in Biomass Pretreatment Hydrolysates," *J. Chromatography A*, **1104**, 54-61(2006).
21. de Mancilha, I. M. and Karim, M. N., "Evaluation of ion Exchange Resins for Removal of Inhibitory Compounds from Corn Stover Hydrolyzate for Xylitol Fermentation," *Biotechnol. Prog.*, **19**, 1837-1841(2003).
22. 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).
23. Lee, S. C., "Purification of Xylose in Simulated Hemicellulosic Hydrolysates Using a Two-step Emulsion Liquid Membrane Process," *Bioresource Technol.*, **169**, 692-699(2014).
24. Lee, S. C. and Lee, W. K., "Extraction of Penicillin G from Simulated Media by an Emulsion Liquid Membrane Process," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **55**, 251-261(1992).
25. Zautsen, R. R. M., Maugeri-Filho, F., Vaz-Rossell, C. E., Straathof, A. J. J., van der Wielen, L. A. M., de Bont, J. A. M., "Liquid-liquid Extraction of Fermentation Inhibiting Compounds in Lignocellulose Hydrolysate," *Biotechnol. Bioeng.*, **102**(5), 1354-1360 (2009).