

(기술·연구·표준) 동향

초본계/목질계를 활용한 바이오매스 전처리 공정



제 1장	바이오매스	3
	바이오매스, 소중한 자원	3
	바이오매스 분별	4
	바이오매스 분별 모델	5
제 2장	바이오매스 전처리/분별	6
	미국의 탈탄소 전략	6
	섬유소계 슈가 및 리그닌 플랫폼	7
	바이오매스 분별 촉매	8
	바이오매스 전처리/분별 장치의 발전	10
제 3장	바이오매스 전처리/분별 기술	12
	전처리/분별 공정변수와 반응 가혹도	12
	2단계 연계 바이오매스 전처리	13
	바이오매스 연속 전처리 장치	14
	해조류로부터 발효성 당 생산	15
	리그닌 퍼스트	16
	볼 밀링 복합 전처리 장치	17
	연속 전처리/분별 공정 장치 개발	18
제 4장	참고문헌	20

제 1장 바이오매스

바이오매스, 소중한 자원

Biomass

; is carbon based and composed of a mixture of organic molecules containing hydrogen, usually including atoms of oxygen, often nitrogen and also small quantities of other atoms.

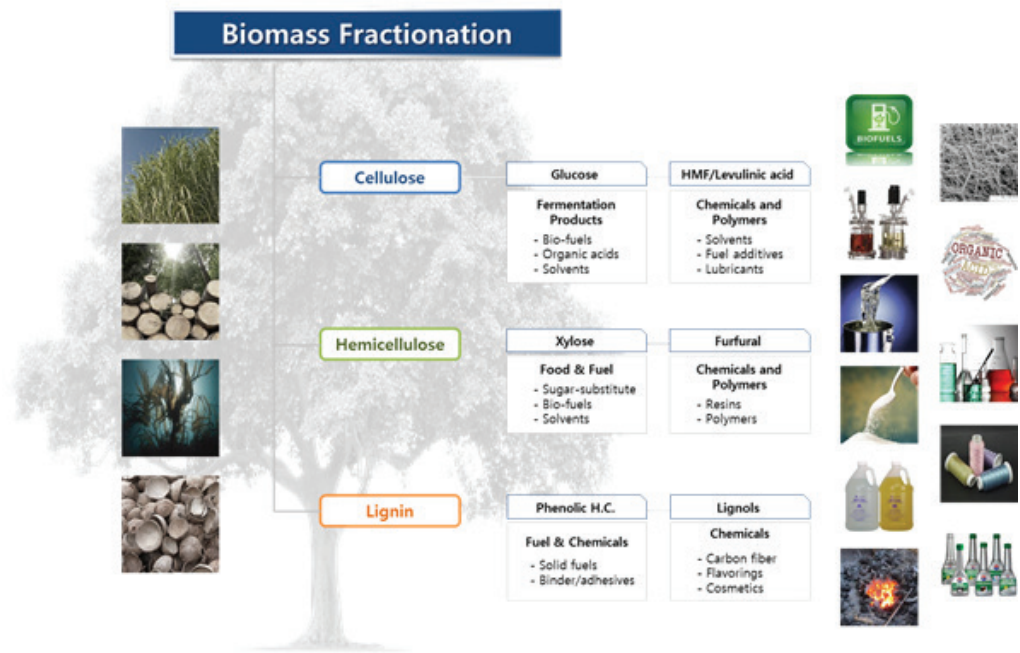
Accessing to biomass
is one of the greatest challenges facing the world



- 바이오매스는 살아있는 유기체(주로 식물, 때로는 동물)에서 나오는 유기 물질을 말하며, 에너지원이나 기타 석유자원을 대체하는 제품으로 전환될 수 있는 지구상 가장 풍부한 자원이다. 주로 목재, 농업잔류물(예: 옥수수 줄기 및 밀짚 등), 산림 부산물, 즉 목재 칩, 나무껍질 및 간벌목, 그리고 음식물 찌꺼기나 가정 폐기물의 유기 성분들도 모두 바이오매스에 해당된다.
- 바이오매스는 연소, 가스화, 열분해 및 발효와 같은 과정을 통해 열, 전기 또는 바이오 연료(예: 바이오디젤 및 바이오에탄올)와 같은 다양한 형태의 에너지로 변환될 수 있다. 바이오매스는 다양한 환경, 에너지 및 경제적 문제를 해결하는 역할을 하기 때문에 오늘날 여러 가지 이유로 매우 중요한 자원이다. 우선, 매장량이 한정된 화석 연료와 달리 바이오매스는 지속적으로 생산될 수 있으므로 에너지 수요를 충족하기 위한 지속 가능한 재생 가능 에너지원이다. 바이오매스를 태우면 이산화탄소(CO₂)가 대기로 배출되지만, 탄소 배출은 식물이 성장하는 동안 흡수한 이산화탄소에 의해 상쇄되기 때문에 이러한 탄소 순환은 화석 연료와 달리 환경 친화적인 에너지원이 될 수 있다. 따라서 기후 변화에 대응, 에너지 안보 강화 그리고 수입 에너지원에 대한 의존도를 줄이기 위한 노력에서 바이오매스의 가치는 매우 중요하다.

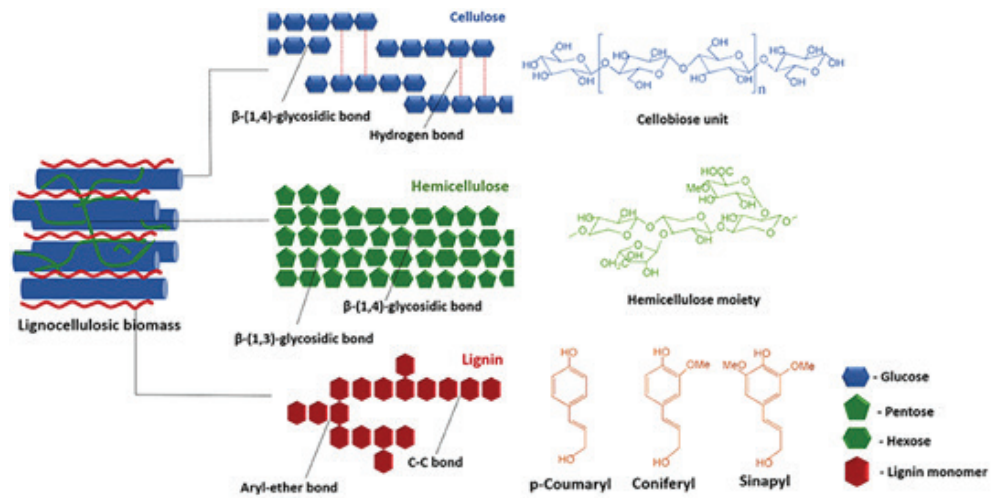
- 바이오매스 전환 기술에 관한 지속적인 연구 및 개발은 효율성을 향상시키고 환경에 미치는 영향을 줄이고 있으며, 여기에는 바이오가스 생산, 가스화 및 셀룰로오스 바이오연료 생산의 발전이 포함된다. 그러나 이러한 많은 장점에도 불구하고 바이오매스 활용은 토지 이용 문제, 자원 경쟁, 지속 가능성 문제 등의 문제에 직면해 있으므로, 잠재적인 부정적인 영향을 최소화하면서 바이오매스의 활용성을 극대화하기 위한 노력이 필수적이다. 바이오매스는 오늘날 세계에서 여러 가지 중요한 역할을 담당하고 있으며 그 중요성은 계속 커지고 있다.

바이오매스 분별



- 바이오매스는 다양한 제품으로 전환되어 석유자원을 대체하거나 보충할 수 있으며, 이러한 전환은 전통적인 화석 연료에 대한 재생 가능하고 지속 가능한 대안을 제시해준다. 석유 자원을 대체하기 위한 바이오매스의 전환의 몇 가지 주요 제품들을 살펴보면, 우선, 바이오디젤은 식물성 기름(예: 대두유 또는 팜유), 동물성 지방 또는 조류에서 생산되며, 디젤 연료를 직접 대체하는 데 사용할 수 있다. 바이오에탄올은 일반적으로 옥수수, 사탕수수 또는 셀룰로오스 물질(예: 스위치그래스 또는 농업 잔여물)과 같은 작물로 만들어질 수 있으며, 휘발유(E10 또는 E85)의 첨가제로 사용되거나 유연(Flexible) 연료 차량에 사용될 수 있다. 바이오매스의 혐기소화에 의한 바이오가스는 농업 폐기물, 도시 고형 폐기물 및 폐수와 같은 유기 물질의 소화를 통해 생성되며, 이는 발전, 난방 또는 차량 연료로 사용될 수 있다.
- 또한, 바이오매스는 숙신산, 젖산, 레볼린산과 같은 플랫폼 화학물질로 전환될 수 있으며, 이러한 화학물질은 바이오플라스틱, 수지, 접착제 등 다양한 바이오 기반 소재를 생산하는 데 사용된다. 특히 바이오매스의 섬유소나 반섬유소로부터 제약, 화장품 및 기타 산업에서 사용되는 다양한 특수 화학물질을 생산할 수 있으며, 주요 구성 성분중 하나인 리그닌을 통해서 방향족 화합물을 생산하는 데 주요 공급원 역할을 한다.

바이오매스 분별 모델



<https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00141>

- 바이오매스 분별(Biomass fractionation)은 바이오연료 생산, 화학물질 제조, 기타 부가가치 제품을 포함한 다양한 목적을 위해 바이오매스의 다양한 구성 요소를 별개의 분획 또는 흐름으로 분리하는 과정이다. 일반적으로 바이오매스를 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 및 추출물을 포함하는 주요 성분으로 분획하는 과정을 말하는데, 바이오매스 공급원료는 구조적 구성 요소를 약화시키기 위해 다양한 물리적, 화학적 또는 생물학적 처리를 거치게 된다.
- 오일, 수지, 탄닌 등 바이오매스에서 발견되는 비구조적 화합물들은 일반적으로 분별 과정 초기에 제거된다. 이들 추출물은 바이오 기반 화학물질이나 기타 제품으로서 가치를 가질 수 있다. 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스보다 더 쉽게 가수분해되는 다당류이다. 이것들은 단당류로 분해된 후 바이오연료나 기타 화학 물질을 생산할 수 있다. 헤미셀룰로오스는 공급원료와 원하는 최종 제품에 따라 산 가수분해 또는 증기폭쇄와 같은 다양한 방법에 따라 흐름으로 분획 되어질 수 있다. 또다른 주요 구성 성분인 리그닌은 식물 세포벽에 강성을 제공하는 복잡한 고분자 화합물이며, 이는 효소 가수분해 및 발효 과정을 방해할 수 있기 때문에 종종 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 분획에서 분리된다. 리그닌은 플라스틱이나 연료를 포함한 바이오 기반 재료로 응용될 수 있다. 이렇게 추출물, 헤미셀룰로오스, 리그닌을 제거한 후 남은 셀룰로오스는 여전히 잔류 불순물과 리그닌을 제거하는 작업이 요구되고, 정제된 셀룰로오스는 효소에 의해 포도당으로 가수분해될 수 있으며, 이는 발효되어 바이오에탄올이나 기타 귀중한 화학물질을 생산할 수 있게 된다.

제 2장 바이오매스 전처리/분별

미국의 탈탄소 전략

BETO's strategic goals

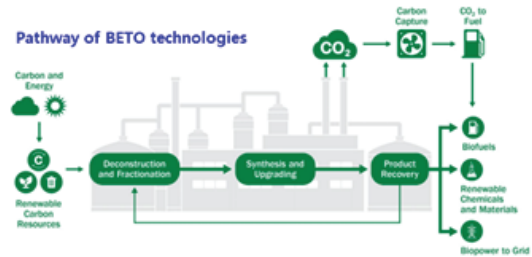
Decarbonize the

- **Transportation sector** to produce cost-effective, sustainable aviation and other strategic fuels.
- **Industrial sector** to produce cost-effective and sustainable chemicals, materials utilizing biomass and waste resources.

Develop the

- cost-effective, sustainable **biomass and waste utilization technologies**

Pathway of BETO technologies



Key performance goals by the year 2030

- Scale-up of biofuel production on SAF (>70% GHG Re.)
- Four demonstration-scale integrated biorefineries.
- Commercial production of >10 renewable chemicals and materials
- At least one recyclable bio-based plastic (≥50% GHG Re.)

미국 USDOE의 BETO(BioEnergy Technology Office) 기술은 바이오파이너리를 통해 재생 가능한 탄소 자원을 오늘날 시장의 연료 또는 제품으로 전환하는 것이다. 운송 부문에서 바이오연료는 석유 대체 수단을 제공할 수 있다. 항공기, 해양 선박, 디젤 트럭, 철도, 및 기타 전기화가 어려운 차량. 또한 기존 차량에 저탄소 연료(예: 에탄올 및 바이오디젤)를 보급하는 것이다.

산업 부문에서 석유는 플라스틱, 비료, 윤활유 등 다양한 화학물질과 제품을 만드는 데 사용기 때문에 석유화학제품에서 파생된 많은 제품을 바이오 유래 화학 물질이나 소재로 보완하거나 대체할 수 있다.

BETO의 전략적 목표는 다음과 같다.



전환 R&D의 성능 목표는

- 석유 대비 온실가스 배출 감소 70%가 넘는 지속 가능한 항공 연료(SAF)에 중점을 두고 충분한 양의 바이오매스 및 폐기물 공급원료를 바이오연료 중간체로 전달, 전처리 및 분해할 수 있을 것.
- 최소 4개의 실증 규모 바이오정제소 건설 및 운영, 관련 석유 유래 화학 물질에 비해 GHG를 70% 이상 감소시킬 것.
- 10개 이상의 재생 가능한 화학물질 및 재료의 상업적 생산을 가능하게 함.
- 온실가스 배출을 50% 이상 완화하는 경제적이고 재활용 가능한 바이오 기반 플라스틱을 최소한 하나 이상 가능하게 한다.

섬유소계 슈가 및 리그닌 플랫폼

Strategy 2: Develop Sugar and Lignin Platform

Challenge 2.1 Deconstruction of Lignocellulosic Biomass into Sugars and Lignin

- Lowering the cost of cellulosic sugar production, including improvements to pretreatment, sugar concentration, and separation from lignin
- Alterations to lignin chemistry that occur during high-temperature and acidic pretreatments, which make it difficult to convert

Activity 2.1 Lignocellulosic Biomass Deconstruction and Fractionation

- Quantifying the impact of feedstock variability on biomass deconstruction
- Exploring the use of low-CI chemicals and processes.
- Investigating pretreatment strategies that can preserve natural lignin chemistry.
- Enabling the fractionation of separate hexose and pentose sugar streams

Component 2.1.1

WTT Strategy	Component Activity
1. Develop Lignin Platform	1.1 Feedstock Variability 1.2 Microbial Engineering and Fermentation Development for Waste Gas Conversion 1.3 Lignin Development 1.4 Lignin Valorization 1.5 Lignin Valorization and Intermediates Upgrading
2. Develop Sugar and Lignin Platform	2.1 Lignin Development 2.2 Biological Low-Temperature Sugar Concentration 2.3 Upgrading of Biomethane-Produced Intermediates 2.4 Upgrading and Refining Biomethane
3. Develop Oil Platform	3.1 Hydroprocessing and Catalyst Upgrading of Bio-Oils 3.2 Hydroprocessing for Converting Oil Refining 3.3 Hydroprocessing for Converting Oil Refining 3.4 Hydroprocessing for Converting Oil Refining
4. Develop Lignin Chemical Production Platform	4.1 Identifying Strategic Opportunities for Green Biomethane Chemical Production 4.2 Identifying Strategic Opportunities for Green Biomethane Chemical Production 4.3 Identifying Strategic Opportunities for Green Biomethane Chemical Production
5. Develop Biomethane Design and Plant Research Platform	5.1 Thermal Processes 5.2 Catalytic Chemical Processes 5.3 Biological Processes 5.4 Physical Processes
6. Develop Waste Management and Environmental Remediation Strategies	6.1 Development of Sustainable Resource and Energy Recovery Processes for Waste Remediation 6.2 Support for Local Decision Making and Implementation of Plan

전환 기술개발 목표로는 슈가 및 리그닌 활용 전략 개발이 포함되어 있으며, 여기에는 바이오매스를 구성 성분으로 분류하고 그에 따른 업그레이드를 수행하는 내용이 포함되어있다.

슈가 및 리그닌 플랫폼 개발을 위한 전환 R&D 접근 방식은 다음을 중심으로 구성되는데, 리그노셀룰로오스 바이오매스 분해 및 분별, 리그닌 분해 및 가치화 등을 포함한다.

1. 리그노셀룰로오스 바이오매스 분해 및 분별

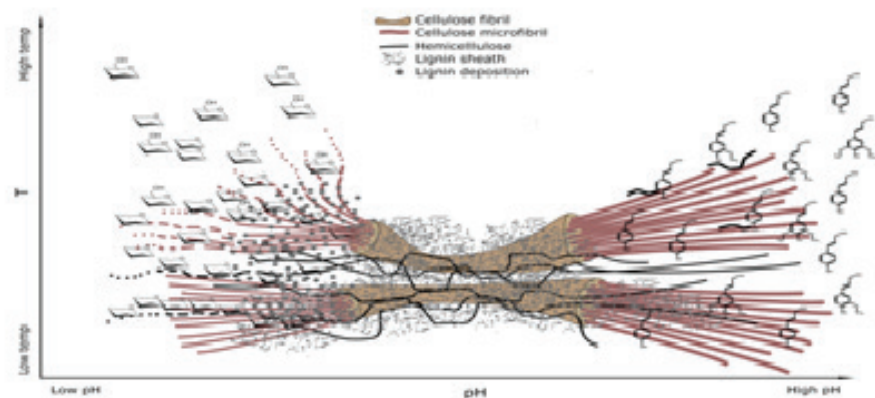
리그노셀룰로오스 바이오매스를 슈가로 전환하기 위한 전환 R&D 노력이 계속되고 있다.

- 공급원료 변동성이 바이오매스 분해 및 환경에 미치는 영향을 정량화한다.
- CI가 낮은 화학물질 및 공정의 사용(또는 완전히 회피)을 모색한다.
- 천연 리그닌 화학을 보존할 수 있는 전처리 전략을 조사한다.
- 별도의 6탄당 및 5탄당 슈가 흐름의 분류 가능하게 한다.

2. 리그닌을 분해하고 리그닌 유래 중간체에서 최종 제품으로의 고수율 전환을 위한 다양한 전략

- 다른 분해 공정에 앞서 리그닌을 제거하는 접근법.
- 리그닌 단량체를 액체상으로 용해시킬 수 있는 용매 기반 공정.
- 리그닌을 모노머와 올리고머로 선택적으로 분리할 수 있는 촉매.
- 중간체를 바이오연료 및 재생 가능한 화학 물질로 업그레이드할 수 있는 제품 및 재료.
- 다양한 응용 분야에서 원시 중합체 형태의 리그닌을 활용하는 접근 방식.

바이오매스 분별 촉매



Chemicals	Advantages	Disadvantages
Acid	Removal of hemicellulose Alteration in lignin structure	Formation of inhibitors
Alkali	Removal of hemicellulose Removal of lignin Alteration in lignin structure	Conversion of alkali to irrecoverable salts
Ozon	Selective lignin degradation	High generation costs due to large energy demand
Ionic liquid(IL)	Carbohydrates and lignin can be simultaneously dissolved	Lack of mature commercial IL recovery methods
Organic solvent	Recovery of relatively pure lignin Low sugar degradation	Requirement for removal of solvent from the system

산성 및 염기성 촉매를 사용하는 바이오매스 분별공정은 바이오매스를 구성 성분으로 분해하는 두 가지 별개의 접근 방식으로 진행될 수 있다. 이러한 촉매는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등 바이오매스에 존재하는 다양한 생체분자를 선택적으로 가수분해하거나 해중합하는 데 사용된다.

1. 산성 촉매:

황산(H_2SO_4)이나 염산(HCl)과 같은 산성 촉매는 일반적으로 바이오매스 분별에 사용되는데, 산성 환경은 바이오매스의 화학 결합을 깨뜨려 복잡한 탄수화물을 단순한 당과 기타 가치 있는 화합물로 분해하는 것을 촉진하며, 일반적으로 다음과 같이 진행된다.

- 산성 촉매는 주로 셀룰로오스보다 산 가수분해에 더 민감한 헤미셀룰로오스를 표적으로 하며, 이 단계에서 헤미셀룰로오스는 자일로스, 만노오스, 갈락토스와 같은 단당류(당)로 분해된다.
- 가수분해된 헤미셀룰로오스 당은 여과 또는 용매 추출과 같은 다양한 분리 기술을 통해 나머지 바이오매스 성분으로부터 분리되며, 슈가는 바이오연료나 화학 물질로 추가 가공될 수 있다.
- 셀룰로오스의 산 촉매 가수분해도 가능하지만 일반적으로 헤미셀룰로오스 가수분해보다 덜 선택적이고 분해 생성물이 형성될 수 있으며, 이 단계에서 셀룰로오스로부터 포도당과 기타 당을 얻을 수 있다.
- 산 가수분해를 더 잘 견디는 리그닌은 고체 잔류물로 남아 있으며, 이는 여과 또는 기타 방법을 통해 가수분해된 당으로부터 분리될 수 있다. 리그닌은 바이오 기반 물질이나 연료원으로 응용될 수 있다.

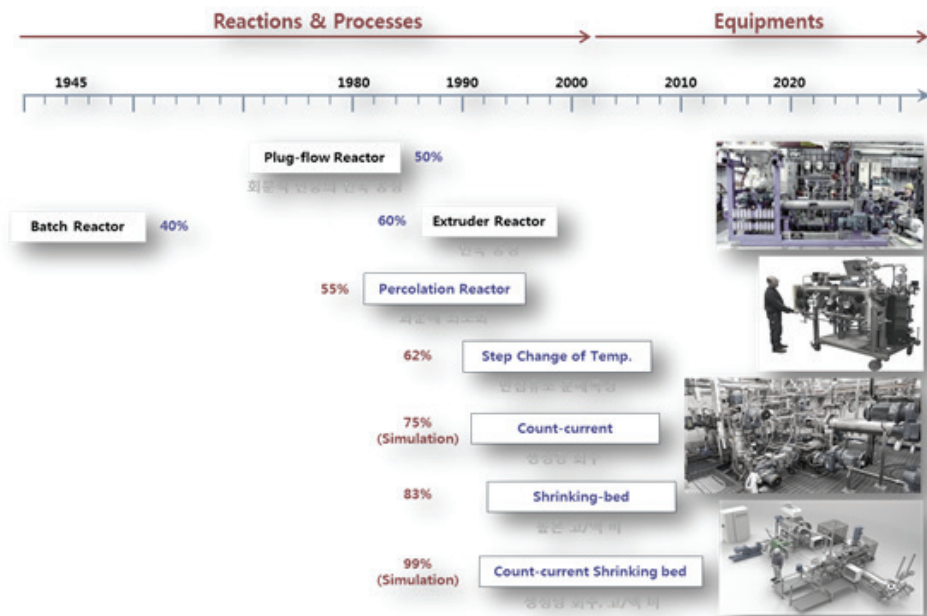
2. 염기 촉매:

수산화나트륨($NaOH$) 또는 수산화칼륨(KOH)과 같은 염기성 촉매는 알칼리성 조건에서 바이오매스 성분의 해중합을 촉진한다.

- 알칼리성 가수분해 단계에서 리그닌의 에스테르 결합을 분해하고 리그닌-탄수화물 매트릭스를 파괴한다. 이 과정은 바이오매스 구조에서 리그닌을 선택적으로 방출할 수 있다.
- 알칼리성 가수분해 후 리그닌은 남은 바이오매스에서 분리되고, 추가 가공을 통해 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 분획을 얻을 수 있다.

산성 및 염기성 촉매 모두 바이오매스 분류에 있어 장점과 단점을 갖고 있다. 촉매 및 공정 조건의 선택은 원하는 제품 포트폴리오, 공급원료 유형 및 공정 경제성과 같은 요인에 따라 달라진다. 효율성을 향상시키고, 환경에 미치는 영향을 줄이며, 바이오 연료 및 바이오 기반 화학 물질 생산을 위한 바이오매스 분별의 가능성을 향상시키기 위해 이러한 방법을 계속해서 탐색하고 최적화하고 있다.

✎ 바이오매스 전처리/분별 장치의 발전



바이오매스 분별 장비의 발전은 바이오매스 전환 공정의 효율성, 확장성 및 경제적 실행 가능성을 향상시키는 데 중요한 역할을 힘으로써 바이오매스를 경쟁력 있고 지속 가능한 공급원으로 만드는 데 필수적이다. 바이오매스 분별 장비의 주요 발전 사항은 다음과 같다.

- 바이오매스 분별을 위한 배치 공정은 처리량과 일관성 측면에서 한계가 있으므로 연속 흐름 반응기 및 연속 가수분해 시스템과 같은 연속 처리 시스템이 주목을 받고 있다. 이러한 시스템을 통해 바이오매스 공급원료와 촉매제를 안정적으로 투입할 수 있어 생산성이 향상되고 공정 운용 시간이 단축된다.
- 고압 반응기와 오토클레이브는 고압 조건에서 바이오매스의 분별을 가능하게 하고 리그닌의 용해도를 향상시키므로써 분별 공정의 선택성을 향상시켜 원하는 제품의 수율을 높일 수 있다.
- 열수 및 아임계수 처리에는 바이오매스를 분별하기 위해 뜨거운 가압수를 사용하는 과정이 포함되며, 고급 열수 반응기를 사용하면 온도와 압력 조건을 정밀하게 제어할 수 있어 바이오매스 구성 요소를 효율적으로 분해할 수 있다.

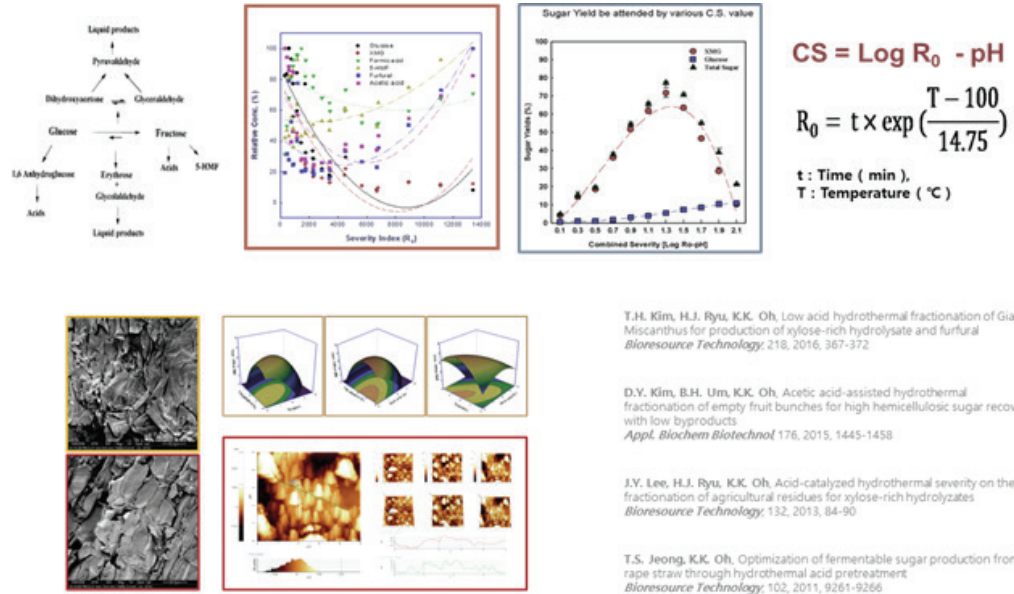
바이오매스 연속 분별 장치는 바이오매스 공급원료를 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 및 추출물과 같은 구성 성분으로 연속 분리하도록 설계된 장비이다. 배치 공정과 달리 연속 분별 장치는 공급원료의 일정한 흐름을 가능하게 하며 더 높은 효율성과 처리량을 제공할 수 있기 때문에, 장치의 개발은 바이오 연료, 바이오 기반 화학 물질 및 기타 바이오매스의 부가가치 제품을 생산하는 데 중요하다.

주요 구성 요소 및 프로세스로는 바이오매스 소스 형태로 공급원료가 장치에 지속적으로 공급되기 위한 원료 투입장치, 사용하는 바이오매스 분별 방법에 따른 온도, 압력, 촉매와 같은 특정 조건을 유지하도록 설계된 반응 챔버 또는 반응기, 바이오매스 성분의 분해를 촉진하기 위해 산성 또는 염기성 촉매를 반응 챔버에 주입할 수 있는 촉매 주입장치, 반응 챔버에 지속적으로 원료가 공급되고 반응 생성물은 지속적으로 제거되어 물질의 일정한 흐름을 생성할 수 있는 연속 흐름장치, 반응 챔버의 출력은 액체 가수분해물, 그리고 고체 잔류물(예: 리그닌) 및 잠재적으로 가스와 같은 기타 생성물을 포함한 다양한 분획으로 구성되기 때문에, 이들을 분리할 수 있는 장치 또는 공정의 설계가 요구된다.



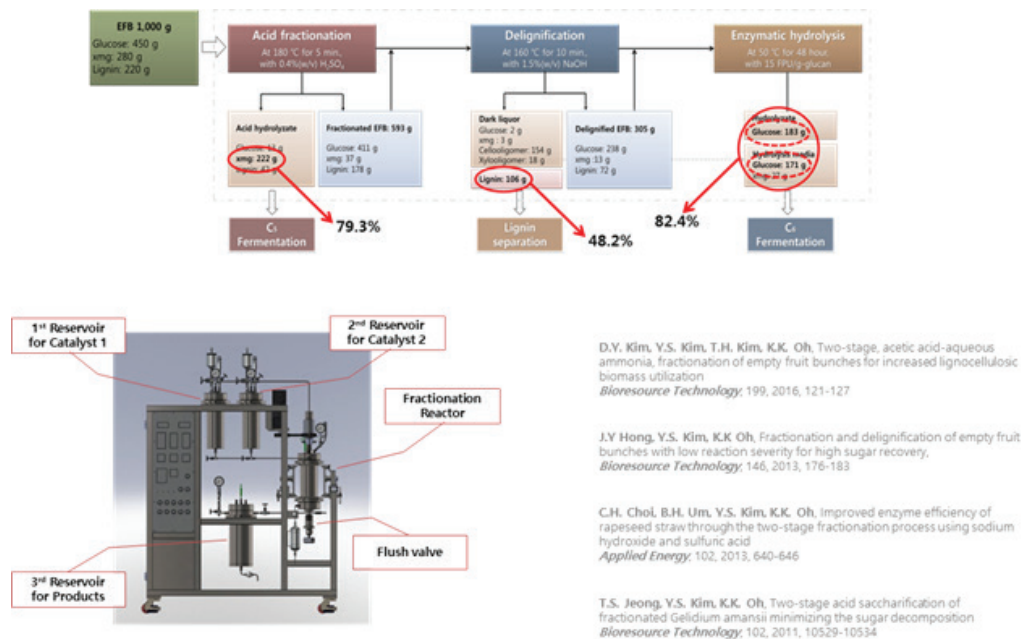
제 3장 바이오매스 전처리/분별 기술

전처리/분별 공정변수와 반응 가속도



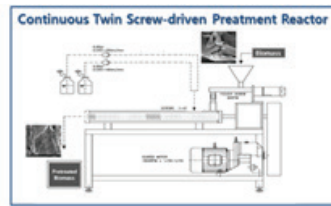
- 세 가지 농업 잔류물의 헤미셀룰로오스 부분을 최대한 용해시키기 위한 산 촉매 열수 분별의 타당성을 조사하였다. 분별 조건은 1.2-2.9 범위의 반응 가속도(Combined Reaction Severity)로 변환되어 계산되어졌다. 87.88%의 가장 높은 헤미셀룰로오스 용해 수율은 보리짚을 CS 2.19에서 분별했을 때 달성되었지만, 벼짚의 경우 최대 포도당 방출량은 15.29%에 달했다. 유채대 분획시 다양한 부산물들의 최대 생산량이 관찰되었다. 5-하이드록시메틸 푸르푸랄(5-HMF) 0.88 g/L, 푸르푸랄 2.16 g/L, 레불린산 0.44 g/L, 1.59 g /L의 포름산 및 3.06g/L의 아세트산. 분획 평가 기준인 선택도가 가장 높은 것은 분획된 고형물의 경우 21.55, 액상 가수분해물의 경우 7.48로 보리짚에서 얻어졌다.
- CS를 사용하여 전환 프로세스를 결정할 때, CS는 온도, 시간, 산도의 변화를 하나로 통합한 지수이다. 다양한 조건의 비교를 용이하게 하는 값으로 CS는 다음과 같이 정의되었다
 - $CS = \log\{t \times (\exp[T_H - T_R]/14.75)\} - pH$
 - 여기서 t는 반응 시간(분), T_H는 반응 온도(C), T_R는 기준 온도(가장 흔히 100C), pH는 산 농도에 따라 결정되는 수용액의 산도이다.
- 산 촉매 열수 분별공정은 세 가지 농업 잔류물의 헤미셀룰로오스의 용해 정도에 대해 평가된다. 각 잔류물은 분별 거동 측면에서 서로 다른 특성을 나타냈으며, 보리짚은 세 가지 중에서 가장 효율적으로 분류될 수 있었다. 낮은 CS의 온화한 조건에서도 높은 헤미셀룰로오스 수율, 낮은 당 분해 및 높은 선택성을 나타내었다. 반면, 벼짚은 산분획 공정으로는 비효율적인 것으로 나타났다.

2단계 연계 바이오매스 전처리



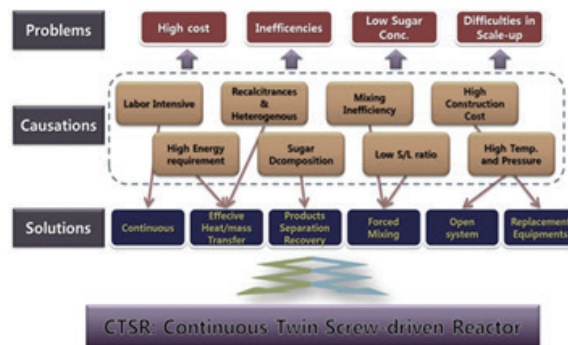
- EFB(Empty Fruit Bunch)의 분별 및 리그닌 제거를 위한 연구가 가수분해물의 중화를 최소화할 목적으로 낮은 반응 가혹도에서 일련의 두 단계로 수행되었다. 산 분획을 거친 EFB에서는 글루칸 함량이 62.4%로 증가했으며, 이 시점에서 원료 EFB에서 헤미셀룰로오스 슈가의 86.9%와 리그닌의 20.5%가 추출되었다. 17.7%의 높은 선택성을 나타내는 자일로스를 함유한 가수분해물이 분리될 수 있었다. 산 분획된 EFB를 수산화나트륨을 이용한 연속적인 탈리그닌화를 통해 글루칸 함량이 높고(70.4%) 헤미셀룰로오스 당 함량이 낮은(3.7%) 고체 잔류물을 얻을 수 있었으며, 이는 헤미셀룰로오스 당 함량 리그닌 각각 95.9%, 67.5%인 것으로 나타났다. 최종 분별 처리된 고형잔사물은 효소가수분해를 통해 포도당으로 전환되어 76.9%의 효소소화율을 달성하였다.
- 낮은 반응 강도를 사용한 전처리, 분별 및 연속적인 탈리그닌 처리에서는 당 분해가 매우 낮았으며, 헤미셀룰로오스와 리그닌의 제거로 인해 셀룰라제 효능이 증가한 것으로 추정되었다. 생성된 가수분해물인 자일로스가 풍부한 액체 분획은 자일로스 발효에 사용될 수 있는 반면, 리그닌 제거 후 불용성 잔류물인 셀룰로오스가 풍부한 고체 분획은 6탄당 발효를 위해 낮은 효소 투입으로 쉽게 가수분해될 수 있었다. 이는 바이오매스의 통합 활용을 위해서는 5탄당 발효 공정 이전에 바이오리파이너리 절차가 필요하고 효소 비용도 절감되어야 함을 시사한다.

바이오매스 연속 전처리 장치



Optimized Conditions for Continuous Pretreatment

1. Screw Configuration: Type A
2. H_2SO_4 Concentration : 3.5%
3. Reaction Temperature: 165°C
4. Biomass Feeding Rate: 0.5 g/min
5. Liquid Feeding Rate: 6.9 mL/min
6. Screw RPM: 19.7 rpm
7. Residence Time: 7.2 min



W.I. Choi, H.J. Ryu, S.J. Kim, K.K. Oh, Thermo-mechanical fractionation of yellow poplar sawdust with a low reaction severity using continuous twin screw-driven reactor for high hemicellulosic sugar recovery, *Bioresour Technol*, 241, 2017, 63-69

T.H. Kim, C.H. Choi, K.K. Oh, Bioconversion of sawdust into ethanol using dilute sulfuric acid-assisted continuous twin screw-driven reactor pretreatment and fed-batch simultaneous saccharification and fermentation, *Bioresour Technol*, 130, 2013, 306-313

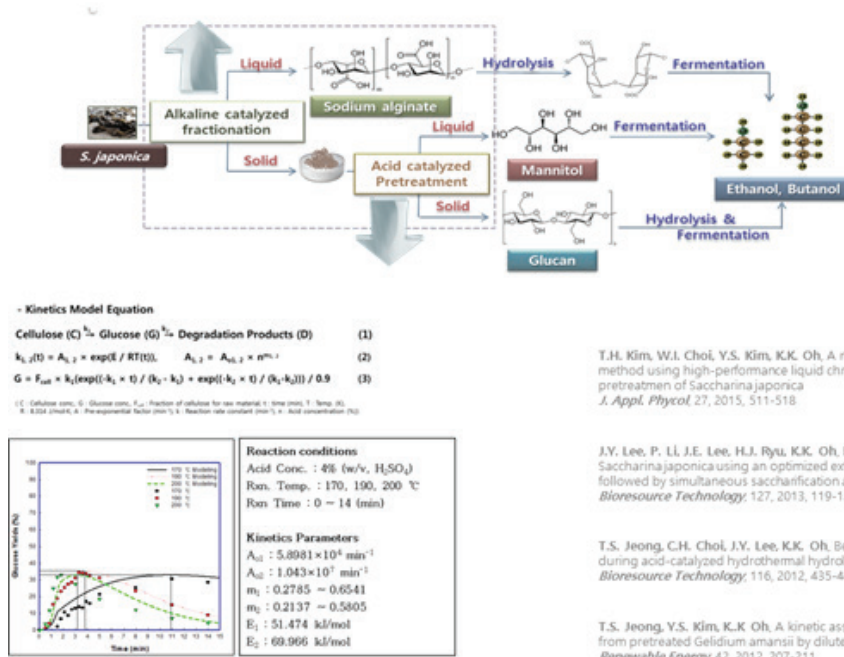
B.H. Um, C.H. Choi, K.K. Oh, Chemicals effect on the enzymatic digestibility of rape straw over the thermo-mechanical pretreatment using a continuous twin screw-driven reactor (CTSR), *Bioresour Technol*, 132, 2013, 38-44

C.H. Choi, B.H. Um, K.K. Oh, The influence of screw configuration on the pretreatment performance of a continuous twin screw-driven reactor (CTSR), *Bioresour Technol*, 132, 2013, 49-56

C.H. Choi, K.K. Oh, Application of a continuous twin screw-driven process for dilute acid pretreatment of rape straw, *Bioresour Technol*, 110, 2012, 349-354

- 대부분의 기존 전처리 기술들은 배치방식, 작은 용량, 낮은 고형물 부하 및 높은 에너지 소비와 관련된 비효율성을 가지고 있다. 반응성 압출 기반 전처리를 사용하는 대체 전처리 방법은 높은 처리량과 고형 수준에서 목질계 바이오매스의 열-기계적 및 화학적 전처리를 조합하기 위한 고유한 연속 반응기 환경을 제공할 수 있다. 진한 황산을 이용한 쌍축압출기를 이용한 전처리 기술되었다.
- 바이오디젤 산업에서 부산된 유채대가 연속 트윈 스크류 구동 방식의 희석산 전처리 적용을 위한 모델 바이오매스로 사용되었다. 쌍축 구동 전처리 반응기는 유채의 반셀룰로오스 부분을 효과적으로 용해시키고 고체 잔류물에 남아 있는 셀룰로오스의 효소 소화율을 증가시켰다. 전처리 온도 165°C, 산 농도 3.5%(w/w)에서 고체 잔류물 중 글루칸의 소화율은 70.9%에 접근했다. 연속적인 트윈 스크류 구동 전처리 장비는 바이오매스에서 헤미셀룰로오스를 효과적으로 분리하여 효소 가수분해를 향상시켰다. 배치식 전처리의 높은 노동 강도와 높은 에너지 요구 사항을 고려할 때 연속 공정은 바이오매스 전처리의 효율성을 높일 수 있는 큰 잠재력을 가지고 있지만 스크류 구성, 배럴 사이의 온도 구배 및 입자 크기 변화의 미세화 효과는 여전히 조사되어야 한다.

✎ 해조류로부터 발효성 당 생산



- 본 연구에서는 갈조류의 일종인 *Saccharina japonica*에서 비글루칸 성분을 추출하기 위해 0.06%(w/w) 황산과 170°C에서 15분간 극저산성(ELA) 전처리를 사용했다. 이어서 *Saccharomyces cerevisiae* DK 410362를 셀룰라제(15 FPU/g-글루칸) 및 β-글루코시다제(70 pNPGU/g-글루칸)와 함께 사용하여 동시 당화 및 발효(SSF)를 수행하고 탈이온수를 사용하여 발효 브로스를 생성하였다.
- ELA 전처리 후 전처리된 *S. japonica*는 글루칸 함량 29.10%, 효소소화율 83.96%를 나타내어 미처리된 *S. japonica*에 비해 글루칸 함량은 4.2배, 효소소화율은 2.4배 증가하여 상당한 개선 효과를 나타냈다.
- SSF 공정에서는 6.65g/L의 바이오에탄올 농도가 달성되었으며, 이는 포도당 등가 농도로 13.01g/L에 해당하는 값이다. 이는 전처리된 *S. japonica*의 총 유효 글루칸을 기준으로 SSF 수율이 67.41%임을 나타내는 것이며, 또한 만니톨과 알기네이트 유래 올리고당 또는 우론산을 포함하는 분리된 액체 가수분해물은 잠재적으로 다른 발효 공정에 활용될 수 있을 것이다.

리그닌 퍼스트

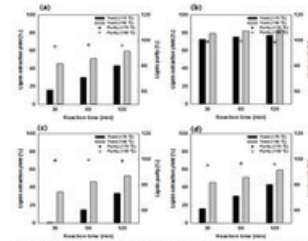
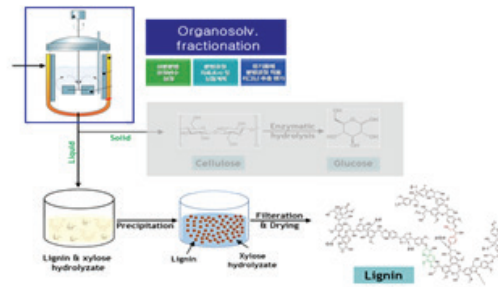


그림. 반응온도, 반응시간에 따른 lignin 추출수율 및 순도 (a) 왕겨, (b) 거대목재, (c) 볏짚, (d) 보릿짚
Reaction conditions: 80% ethanol (v/v), 0.25% sulfuric acid (w/v), 170 - 190 °C, 30 - 120 min.

바이오매스 별 유기용매 분별공정의 적용, 리그닌 추출 평가

표. Organosolv 처리조건에 따라 추출된 lignin monomer의 composition 및 molecular weight

Biomass	Conditions [°C] [min]	Lignin monomers						Molecular weight		
		Aliphatic [mmol/g]	H ⁺ unit [mmol/g]	G ⁺ unit [mmol/g]	S ⁺ unit [mmol/g]	Phenols [mmol/g]	COOH [mmol/g]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI ^a
왕겨	170 60	1.49	0.33	0.79	0.42	1.54	0.18	1817	2294	1.26
	170 120	1.43	0.40	0.89	0.56	1.95	0.22	1791	2247	1.26
	190 60	1.44	0.55	1.43	0.97	2.94	0.26	1497	1856	1.24
거대목재	190 120	0.93	0.55	1.49	0.90	2.94	0.21	1453	1771	1.22
	왕겨 ^b 190 60	1.39	0.41	1.11	0.49	2.01	0.41	1318	1652	1.25
	190 60	0.62	0.76	1.06	1.11	2.93	0.04	1425	1708	1.20
보릿짚	190 60	1.84	0.57	0.98	0.64	2.19	0.33	1523	1796	1.15
	190 60	1.66	0.34	0.74	0.62	1.67	0.34	1703	2110	1.24

^a PDI: polydispersity index, ^b PDI: polydispersity index (M_w/M_n). ^c PDI: acid free organosolv treated lignin. Reaction conditions: 80% ethanol (v/v), 0 - 0.25% sulfuric acid (w/v), 170 - 190 °C, 60 - 120 min.

H.J. Jung, H. Kwak, J. Chun, K.K. Oh, Alkaline Fractionation and Subsequent Production of Nano-Structured Silica and Cellulose Nano-Fibrils for the Comprehensive Utilization of Rice Husk, *Sustainability* 2021, 13, 1951-1962

H.J. Jung, K.K. Oh, Production of Bio-Based Chemicals, Acetic Acid and Furfural, through Low-Acid Hydrothermal Fractionation of Pine Wood (*Pinus densiflora*) and Combustion Characteristics of the Residual Solid Fuel *Appl. Sci.* 2021, 11, 7435-7448

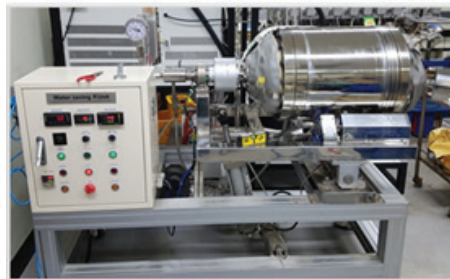
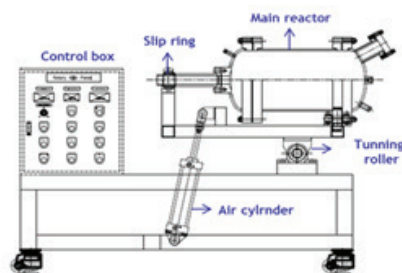
T.H. Kim, H. Kwak, T.H. Kim, K.K. Oh, Reaction Characteristics of Organosolv-Fractionation Process for Selective Extraction of Carbohydrates and Lignin from Rice Husks *Energies* 2021, 14, 666-700

T.H. Kim, H. Kwak, T.H. Kim, K. K. Oh, Extraction Behaviors of Lignin and Hemicellulose-Derived Sugars During Organosolv Fractionation of Agricultural Residues Using a Bench-Scale Ball Milling Reactor *Energies* 2020, 13, 352-367

- 왕겨(RH), 볏짚(RS), 보리짚(BS) 등 세 가지 주요 농업 잔류물에 대해 일련의 실험을 수행했다. 이 실험의 목적은 이들 잔류물로부터 리그닌을 추출하는 동시에 헤미셀룰로오스 유래 당을 생산하는 것이었다. 연구 결과는 분획 과정에서 이러한 농업 잔류물에 대한 다양한 행동을 보여주었다는 것이다.
- 리그닌은 에탄올 유기용매 분획화와 볼밀링을 조합하여 농업 잔류물로부터 추출되었으며, 달성된 가장 높은 리그닌 추출 수율은 RH의 경우 55.2%, RS의 경우 53.1%, BS의 경우 59.4%였다. 추출된 리그닌은 RH와 RS 모두 99.5%, BS의 경우 96.8%의 순도 수준으로 높은 순도를 나타내는 것으로 나타났으며, 중요한 것은 세 가지 잔류물 모두에서 추출된 리그닌이 1453~1817g/mol 범위의 저분자량 분포와 1.15~1.28 사이의 낮은 다분산 지수를 포함하여 유사한 화학적 특성을 나타냈다는 것이다.
- 반면, 헤미셀룰로오스 유래 당의 가장 높은 수율은 RH를 170°C의 온도에서 30분 동안 분별할 때 달성되었으며, 그 결과 73.8%의 수율이 나타났다. 대조적으로, RS와 BS는 각각 31.9%와 35.7%의 값으로 상당히 적은 양의 헤미셀룰로오스 유래 당을 생성했다.
- 분별된 RH의 효소적 가수분해는 85.2%의 높은 글루칸에서 포도당으로의 전환율을 가져다. 그러나 분별된 RS와 BS의 효소 소화율은 RS의 경우 60.0%, BS의 경우 70.5%로 더 낮은 것으로 나타났다.

- 이 연구는 RH가 리그닌 추출 및 슈가 생산 측면에서 유망한 분류 효율성을 보였지만 공정을 더욱 개선하면 효율성을 향상시킬 수 있음을 시사하며, 낮은 슈가 수율과 효소 소화율을 보이는 RS 및 BS의 경우, 연구에서는 이러한 특정 농업 잔류물에 대해 보다 효과적인 결과를 얻기 위해 대체 분류 공정을 탐색할 것을 권장한다. 에탄올 유기용매 분별 및 볼 밀링을 사용하여 농업 잔류물로부터 고순도 리그닌 및 헤미셀룰로오스 유래 당을 추출할 수 있는 가능성을 보여었지만, 이 과정의 효율성은 다양한 농업 잔류물에 따라 다르며 각 특정 잔류물에 맞는 최적화 전략이 필요할 수 있다.

볼 밀링 복합 전처리 장치



S. J. Kim, B. H. Um, D. J. Im, J. H. Lee, and K. K. Oh, Combined Ball Milling and Ethanol Organosolv Pretreatment to Improve the Enzymatic Digestibility of Three Types of Herbaceous Biomass
Energies 2018, 11, 2457

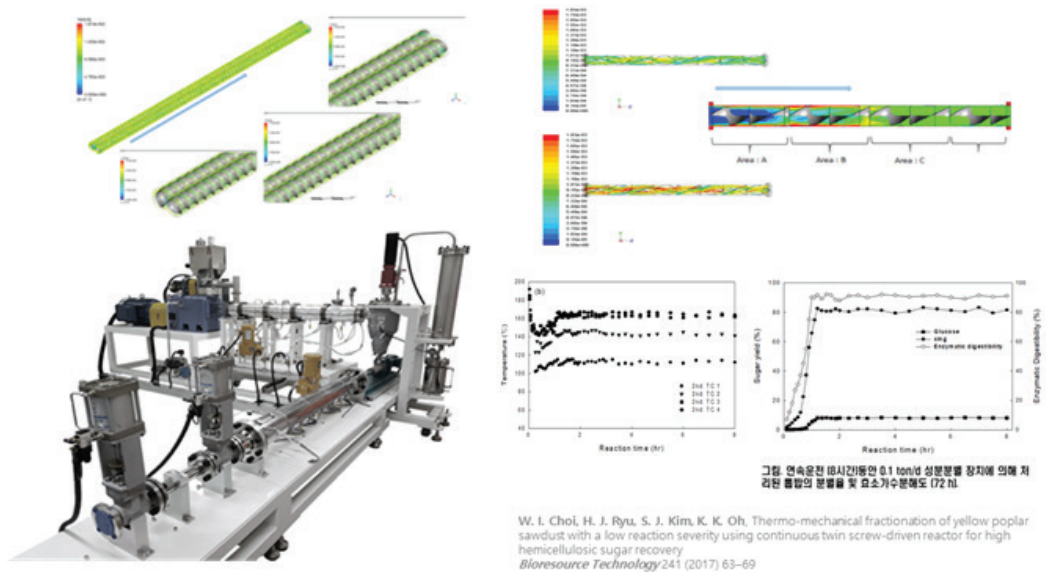
T. H. Kim, D. J. Im, K. K. Oh, and T. H. Kim, Effects of Organosolv Pretreatment Using Temperature-Controlled Bench-Scale Ball Milling on Enzymatic Saccharification of *Miscanthus X giganteus*
Energies 2018, 11, 2657

T. H. Kim, H. J. Ryu, and K. K. Oh, Improvement of Organosolv Fractionation Performance for Rice Husk through a Low Acid-Catalyzation
Energies 2019, 12, 1800

- 볼 밀링과 에탄올 유기용매 처리를 모두 포함하는 새로운 전처리 접근법이 세 가지 다른 초본 바이오매스 유형인 거대 억새, 옥수수대 및 밀짚에 대해 제안되었다. 이 결합된 전처리 방법은 리그닌을 제거하고 바이오매스의 글루칸 함량을 증가시키는 두 가지 주요 목표를 효과적으로 달성할 수 있었으며, 120분의 전처리 후에 글루칸 함량이 63.09%에 도달하여 상당한 개선이 관찰되었다. 또한, 산불용성 리그닌의 55.89%가 거대 억새 표본에서 제거되었고, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 아세틸기의 제거는 리그닌의 제거와 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다.
- 옥수수 대의 경우 전처리를 통해 셀룰로오스 제거율이 가장 높았다. 그러나 이러한 셀룰로오스 제거는 산불용성 리그닌 제거 정도에 따라 달라지는 것으로 나타났다. 흥미롭게도 리그닌 제거와 셀룰로오스 제거 사이의 상관관계는 다른 상관관계에 비해 낮은 기울기를 보였다.

- 바이오매스 입자의 크기 분포를 분석한 결과, 전처리 시간이 증가함에 따라 세 가지 초본 바이오매스 유형 모두에서 입자 크기 감소가 눈에 띄게 개선된 것으로 나타났다. 이러한 복합적인 물리화학적 전처리 결과, 효소 소화율이 크게 향상되었으며, 30 FPU/g-글루칸 효소를 첨가한 경우 전처리된 옥수수대에서 최대 91%의 글루칸 소화율을 달성했다. 마지막으로, 이 연구에서는 남은 흑액에서 회수된 리그닌의 구성 분석도 조사하여 전체 전처리 공정과 잠재적 응용 분야에 대한 포괄적인 이해에 기여했다. 결과적으로 볼 밀링과 에탄올 유기용매 처리를 포함하는 결합된 전처리 방법은 글루칸 함량 증가와 산불용성 리그닌 제거라는 두 가지 주요 목표를 달성하는 데 효과적인 것으로 입증되었으며, 전처리 시간이 증가함에 따라 세 가지 유형의 초본 바이오매스 모두에서 글루칸 함량과 리그닌 제거 모두에서 개선되었으며, 이 결합된 전처리 접근법은 테스트된 모든 초본 바이오매스 샘플의 효소 소화율을 크게 향상시켰다.

연속 전처리/분별 공정 장치 개발



- 반셀룰로오스 슈가를 효율적으로 회수하기 위해 포플러 톱밥(YPS)의 분획을 최적화하려고 했다. 이 목적을 위해 연속 트윈 스크류 구동 반응기(CTSR)를 사용하고 다양한 조건으로 실험했으며, 총 슈가 생산량이 가장 높은 최적 조건은 배럴 온도 127°C, 황산 농도 0.8wt%, 액체 공급 속도 25mL/min, 고체 공급 속도 2.0g/min, 스크류 회전 속도는 25rpm이고 체류 시간은 14.5분이었다.
- 분별 과정의 결과는 매우 유망했으며, CTSR 분별된 YPS는 글루칸 47.8%와 헤미셀룰로오스 10.4%를 함유하고 있어 상당 부분, 구체적으로 셀룰로오스 44.9%와 헤미셀룰로오스 76.3%가 액상 가수분해물로 성공적으로 추출되었음을 알 수 있었다. 대조적으로, 동일한 조건에서 배치식 분별을 수행한 경우, 헤미셀룰로오스 슈가 수율은 20.5%로 현저히 낮았다.

- 이 연구의 주요 발견 중 하나는 배치식 분별과 비교하여 CTSR 분별을 통해 달성된 당 회수율이 크게 향상되었다는 것이며, 이러한 개선이 연속 트윈 스크류 구동 반응기에 의해 제공되는 분쇄 효과에 기인한다고 생각했다. 이 효과는 높은 산 농도와 높은 반응 온도에 대한 필요성을 줄여 바이오매스의 가수분해성 성분, 특히 헤미셀룰로오스를 추출하는 것을 더 쉽게 만들 수 있다.
- 이러한 유망한 결과에도 불구하고, 잠재적인 발효 억제제를 생성하지 않고 슈가 회수를 최대화하기 위해 CTSR의 작동 변수를 미세 조정하는 데 집중할 필요가 있으며, 이는 바이오연료 및 바이오제품 생산의 다양한 적용에 중요한 바이오매스로부터 당 회수 효율을 향상시키는 궁극적인 목표를 가지고 이 분획 방법을 최적화하기 위한 연구가 진행 중임을 의미한다.



제 4장 참고문헌

- 1) T.H. Kim, H.J. Ryu, K.K. Oh, Low acid hydrothermal fractionation of Giant Miscanthus for production of xylose-rich hydrolysate and furfural **Bioresource Technology**, 218, 2016, 367-372
- 2) J.Y. Lee, H.J. Ryu, K.K. Oh, Acid-catalyzed hydrothermal severity on the fractionation of agricultural residues for xylose-rich hydrolyzates **Bioresource Technology**, 132, 2013, 84-90
- 3) J.Y. Hong, Y.S. Kim, K.K. Oh, Fractionation and delignification of empty fruit bunches with low reaction severity for high sugar recovery, **Bioresource Technology**, 146, 2013, 176-183
- 4) C.H. Choi, B.H. Um, Y.S. Kim, K.K. Oh, Improved enzyme efficiency of rape-seed straw through the two-stage fractionation process using sodium hydroxide and sulfuric acid **Applied Energy**, 102, 2013, 640-646
- 5) C.H. Choi, K.K. Oh, Application of a continuous twin screw-driven process for dilute acid pretreatment of rape straw **Bioresource Technology**, 110, 2012, 349-354
- 6) T.H. Kim, C.H. Choi, K.K. Oh, Bioconversion of sawdust into ethanol using dilute sulfuric acid-assisted continuous twin screw-driven reactor pretreatment and fed-batch simultaneous saccharification and fermentation, **Bioresource Technology**, 130, 2013, 306-313
- 7) H. J. Ryu and K. K. Oh, Combined De-Algination Process as a Fractionation Strategy for Valorization of Brown Macroalga *Saccharinajaponica* **Appl. Biochem. Biotechnol** 182, 2017, 238-249
- 8) T.S. Jeong, Y.S. Kim, K.K. Oh, A kinetic assessment of glucose production from pretreated *Gelidium amansii* by dilute acid hydrolysis **Renewable Energy**, 42, 2012, 207-211
- 9) S. J. Kim, B. H. Um, D. J. Im, J. H. Lee, and K. K. Oh, Combined Ball Milling and Ethanol Organosolv Pretreatment to Improve the Enzymatic Digestibility of Three Types of Herbaceous Biomass **Energies**, 2018, 11, 2457
- 10) T. H. Kim, D. J. Im, K. K. Oh, and T. H. Kim, Effects of Organosolv Pretreatment Using Temperature-Controlled Bench-Scale Ball Milling on Enzymatic Saccharification of *Miscanthus giganteus* **Energies**, 2018, 11, 2657
- 11) W. I. Choi, H. J. Ryu, S. J. Kim, K. K. Oh, Thermo-mechanical fractionation of yellow poplar sawdust with a low reaction severity using continuous twin screw-driven reactor for high hemicellulosic sugar recovery **Bioresource Technology** 241 (2017) 63-69

(기술·연구·표준) 동향

초본계/목질계를 활용한 바이오매스 전처리 공정



한양대학교



본 이슈 리포트는 산업통상자원부의 국가 표준 기술력 향상 사업인 '수송 및 발전 분야의 바이오연료 보급 활성화 기반 조성' 과제의 수행 일환으로 제작되었습니다.