

제 11 장 바이오 에너지

: 한정된 양의 석탄 및 석유류 에너지를 대체할 수 있는 새로운 에너지원 중 하나

※ 특성

- i) 지구상에 다량의 자원이 축적되어 있음
- ii) 무한한 태양에너지를 원동력으로 광합성을 통하여 매년 재생되는 바이오매스 (biomass)로부터 생산될 수 있는 재생가능하고 편리한 연료
- iii) 청정에너지

- 바이오매스를 이용하여 연료용 에탄올을 생산할 수 있다면 미래 에너지 고갈에 대한 대비 가능

※ 에탄올 생산방법 : 일반적으로 유기성 자원의 미생물에 의한 발효로 얻음

- 최근 생물계 내의 다양한 바이오매스로부터 얻을 수 있는 물질
 - i) 에탄올
 - ii) 메탄
 - iii) 수소 등의 가스
 - iv) 바이오디젤(biodiesel)

1. 에탄올

※ 가솔린에 첨가 가능한 알콜류 : 에탄올, 메탄올

- i) 메탄올 : 천연가스, 석탄 등을 이용하여 화학적으로 합성하여 사용
- ii) 에탄올 : 원유 및 전분질계 바이오매스를 통하여 생산함
- 바이오매스로부터 에탄올 생산 과정
 - i) 원료물질을 효소를 이용하여 액화
 - ii) 효소를 이용하여 발효가능한 포도당으로 당화
 - iii) 미생물을 이용하여 에탄올로 전환
 - iv) 분리정제
- 목질계 바이오매스로부터 에탄올 생산하는 공정
 - i) 당화공정 : 바이오매스를 포도당으로 전환
 - ii) 발효공정 : 생성된 당을 에탄올로 전환
 - iii) 분리공정 : 발효액 중의 에탄올 분리
- 셀룰로오스를 당화하는 방법 : 산을 가하는 방법, 효소를 이용하는 방법

2. 에탄올 생성 기작

1) 당화공정

a) 산을 이용한 당화공정

: 저온에서 고농도 산을 사용하는 방법, 고온에서 저농도 산을 사용하는 방법

i) 저온에서 고농도 산을 사용하는 방법

장점 : 이론적인 포도당 생성량의 90% 이상을 얻음

단점 : 산을 회수하여야 함, 부식저항 용기 및 긴 반응시간에 따른 큰 체적의 반응기가 필요

ii) 고온에서 저농도 산을 사용하는 방법

장점 : 전처리가 필요없을 정도로 빠르게 진행됨, 비용이 적게 듦

단점 : 낮은 당 생성, 고에너지 소비, 부식저항 재료를 선정해야 함

b) 효소를 이용한 당화과정 - 엔도글루카나아제(Endoglucanase), 엑소글루카나아제(Exoglucanase), 베타글루코시다아제(β -glucosidase)

※ 동시당화발효과정(Simultaneous Saccharification and Fermentation, SSF)

장점 : 저해현상을 완화함

단점 : 포도당의 생성속도 느림, 전처리 없는 당전환율이 낮음(25%)

2) 에탄올 생성

a) 혐기성 대사

: 호기적 조건보다 적은 양의 ATP(Adenosine Triphosphate)를 생산함

b) 균주의 선택

i) 효모 : 전통적으로 가장 우수한 에탄올 생성능력을 가지고 있음

ii) 일부 박테리아

① *Zymomonas mobilis* : 효모보다 5~10% 더 높은 수율로 포도당 발효함
산업적인 효모 균주보다 에탄올에 대한 내성이 작음

② 유전자공학적 기법을 이용 : 대장균에 에탄올 생성에 관련된 효소 및 셀룰로스 분해에 관련된 효소의 유전자를 도입하여 생산하는 연구 진행 중

※ 특성

i) 높은 성장률

ii) 높은 에탄올 수율

iii) 에탄올과 포도당에 대한 내성

iv) 삼투내성

v) 낮은 pH에서의 발효

vi) 높은 발효온도

vii) 화학적, 물리적 스트레스에 대한 내구성

- 대부분이 *Saccharomyces cerevisiae*임

c) 발효 동력학

: 소모된 포도당 1몰당 반응에너지로서 2몰의 ATP와 2몰의 에탄올과 2몰의 CO₂를 생산함

$$\frac{dP}{dt} = vX$$

$$v = v_{\max} \frac{C_S}{(K_S + C_S)}$$

P : 에탄올의 농도

v : 비에탄올 생산속도

(specific ethanol production rate, g ethanol/g cells/h)

C_S : 기질의 농도(g/L)

K_S : 0.2~0.4g/L 상수

- i) 매우 낮은 기질농도에서는(약 3g/L 이하) 효모의 영양상태가 나빠 에탄올 생산수율이 감소함
 높은 기질농도에서는 에탄올 생산수율은 기질농도가 150g/L까지는 본래의 세포당 에탄올 생산수율의 최대값을 유지함, 150g/L 이상에서는 대사억제가 강해지고 전환율이 느려짐
- ii) 산화대사의 대사억제 : 'crabtree effect'
 : 사용하는 효모 균주에 따라 3~30g/L 이상의 당 농도에서는 산화효소의 생산이 억제되어 발효가 일어남
- iii) 에탄올의 저해효과 반영

$$v = v_{\max} \frac{C_S}{K_S + C_S} \times \frac{K_P}{K_P + P}$$

K_p : 에탄올에 의한 저해상수

iv) 조건

- ① 산소 : 높은 경우 호기적 조건을 형성 → 발효저해
 낮은 경우 여러 세포성장의 대사과정을 억제하여 세포활성 감소
 일반적으로 미량(0.7mmHg oxygen tension)
- ② pH : 대개의 효모는 적어도 pH 4~6의 넓은 최적 pH값을 가짐
 pH 2인 산성 용액에 노출시켜도 영구적인 손상없이 견딤
- ③ 온도 : 대개의 효모들은 30~35°C에서 최적의 성장조건을 갖음
 낮은 에탄올 농도에서 최적 발효온도는 조금 높아짐
 에탄올에 대한 내성은 낮은 온도에서 증가함
 최적온도 이상에서는 과도한 세포 내 효소의 분해로 생존을 감소

v) 발효배지

: 당 원료 제공, 세포의 유지와 성장을 위한 2차 영양원 제공
 예) NH_4Cl , $MgSO_4$, $CaCl_2$, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 등

d) 헤미셀룰로스의 이용 : 산 가수분해물을 에탄올 발효에 이용

- i) 자일로스로부터 박테리아 사용
 : 에탄올 수율이 낮음, 에탄올 회수비용 증가, 부산물 생산(아세트산)
- ii) 자일로스로부터 효모 사용
 : 이산화 효소가 없어서 자일로스 환원요소에 의해 자일리톨이 됨 → 하이드로게나아제 효소에 의해 자일롤로스로 전환 → 자일롤로키나아제에 의해 인산 자일롤로스로 된 후 대사함

※ 저해문제 해결방법

- ① 물리적 화학적 방법 : 이온교환수지, 분자체, 용매추출, 활성탄, 납아세테이트
- ② 생물학적인 방법

e) 최근 연구

- 리그닌(lignin)을 이용한 연구 - 경제성을 위해
 폐놀계 화합물로서 연소성이 뛰어난 점을 이용 → 열에너지를 얻는 방법
 독특한 구조를 고분자 합성이나 새로운 화합물질 합성의 전구체로 사용 방법

3. 에탄올 생산을 위한 생물반응기

- 1) 생물반응기가 갖추어야 할 기능
 - i) 생체 농도를 높게 유지할 수 있음
 - ii) 멸균상태가 유지해야 함
 - iii) 효과적인 교반으로 반응기 안의 기질과 미생물이 고르게 분포해야 함
 - iv) 열이 제거되어야 함
 - v) 적절한 절단 상태를 유지해야 함

- 2) 변수
 - i) 온도
 - ii) pH
 - iii) 용존산소 농도
 - iv) 세포농도
 - v) 기질농도

- 3) 호기성 생물반응기 분류 : 공기를 공급하는가에 따라
 - i) 교반반응기 : 통기튜브를 통하여 공기 주입
 - ii) 유동층반응기 : 기포 상승에 의해 산소공급과 기질 혼합
 - iii) 충전층반응기 : 미생물을 충전물에 고정화시켜 공기 및 기질 공급
 - iv) 생물막반응기 : 고체 표면에 자라는 미생물 층 위로 기질이 공급, 통기 형태

4. 에탄올 분리기술

- 1) 증류
 - i) 단순증류 : 물과 에탄올의 끓는점과 휘발도 차이를 이용(95%)
 - ※ 공비점이 존재
 - ii) 증기재압축 증류 : 증기를 재압축하여 온도와 잠열을 높이는데 필요한 에너지를 공급하는 방식, 단순증류에 비하여 에너지 사용량이 1/3
 - iii) 진공증류 : 단순증류 후 공비혼합물의 조성이 압력이 낮을수록 증가하여 공비현상을 소멸함, 단순증류보다 에너지 소요가 큼
 - iv) 공비증류 : 휘발도가 높은 용매 첨가 → 물의 휘발도를 증가시키므로 탑상에서 물을 하부에서는 에탄올과 첨가물을 얻음
 - v) 추출증류 : 첨가물을 이용 에탄올 휘발도 증가 → 공비현상 제거

- 2) 최근 연구 및 기술개발
 - i) 투과증발 : 투과성분의 막의 선택적인 용해 → 막을 통한 확산 → 막 하부에서 증발
 - ii) 추출 : 분배계수와 선택도가 선택기준
 - ※ 문제점
 - ① 발효산물인 이산화탄소의 발생으로 진공상태를 유지하기 힘들
 - ② 효모의 성장속도를 맞추기 위하여 순수산소를 불어넣어 주어야 함

③ 독성있는 발효부산물의 과다한 축적으로 분리가 힘들

5. 에탄올 생산공정

- 1) 바이오스틸 프로세스 : 당질을 효소당화하여 기질로 사용하고 효모세포는 원심분리로 농축하여 재순환시킴
- 2) 동시당화발효공정 : 당화공정에 발효공정을 도입해 생성된 당류를 즉시 미생물이 에탄올로 전환함
- 3) 증기폭쇄법
- 4) 용매추출법 : 당화 저해물질인 리그닌을 용매로 하여 제거함
- 5) 리그닌 분해미생물을 도입하는 방법

6. 경제성 평가

- 1) 장점
 - i) 취급과 수송의 편리
 - ii) 높은 연소효율
 - iii) 무공해
- 2) 경제성에 영향을 주는 인자
 - i) 값싼 발효기질의 공급
 - ii) 우수 균주의 개발
 - iii) 발효조건의 최적화
 - iv) 효율적인 발효공정의 개발
 - v) 효율적인 에탄올 정제공정의 개발
 - vi) 석유가의 상승

7. 메탄

: 가축의 분뇨, 유기성 쓰레기, 산업 및 가정용 폐수, 다양한 바이오매스를 처리하는 과정에서 적당한 전처리를 거쳐 미생물에 의해 메탄을 생성

- 1) 메탄 발효
 - a) 과정
 - i) 유기물이 산생성균이라 불리는 미생물에 의해 저분자지방산 형성
 - ii) 절대 혐기성균인 메탄생성균에 의하여 메탄가스와 탄산가스로 전환(혐기성 소화)
 - b) 생성단계
 - i) 가수분해반응
 - ii) 산생성반응
 - iii) 메탄생성반응

※ 메탄생성균은 특히 성장속도가 느림, 주위의 환경조건에 민감함

2) 호기성 분해과정

- i) 다량의 산소필요
- ii) 분해속도가 빠름
- iii) 최종산물 : 균체, H₂O, CO₂

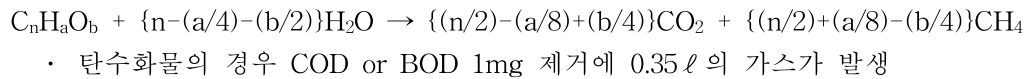
3) 혐기성 분해과정

- i) 산소 필요없음
- ii) 분해속도가 느림
- iii) 생성물 : 유기산, CH₄

4) 반응식

- 유기산 + 영양분 → 균체 + 유기산 + 알코올류 + H₂ + CO₂ (유기산균에 의해)
- 유기산 + 알코올 + H₂ + CO₂ + 영양분 → 균체 + CH₄ + CO₂ (메탄균에 의해)
- 유기산균 vs 메탄균 : 성장요구조건이 상이함 → 공정실패의 원인
유기산균 : 메탄균에 비해 강함, pH 낮음
메탄균 : pH 6~8, 온도 37℃
∴ 유기산이 메탄균이 소화할 수 있는 이상으로 많이 생기면 공정이 실패함

5) 메탄 발생



6) 반응기

- 부유형 반응기
- 고정층 반응기
 - i) UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 반응기
 - ii) 결합반응기(Hybrid Reactor)
 - iii) AFFR(Anaerobic Fixed Film Reactor)
 - iv) AFBR(Anaerobic Fluidized-Bed Reactor)

8. 기타

- 1) 수소를 이용한 연료전지
- 2) 바이오매스를 이용하여 알코올을 화학적으로 전환
- 3) 조류 등 수중생물을 이용하여 바이오디젤 생산

[알아보기 11] 장차 석유가 고갈되어감에 따라 나무로부터 연료용 에탄올의 생산이 현실화 될 수 있습니다. 우리나라에서 연료용 에탄올을 사용하기 위하여 해결해야 할 문제들이 무엇이 있는지 조사해 보기 바랍니다.