

2004년 국제 학회에서 폐자원 관련 논문-1

미국 화학공학회

장소: 미국 텍사스 오스틴

기간: 2004/11/7-2004/11/12

SESSION: Chemicals and Materials from Renewable Feedstocks Plenary (Invited Papers)

본 세션에서는 미국 NREL, 산업체 등에서 재생가능 자원으로 부터 화학물질을 생산하는 현황과 도전분야에 대해서 초청 강연을 하였다.

National Renewable Energy Lab.의 M.A. Pacheco는 미국 바이오 에너지 산업에의 핵심적인 추세와 바이오 정유 산업의 발전에 대해서 발표하였다. 특히 기술적 장벽과 이들 장벽을 극복하기 위해 미국 에너지성 산하 연구실들의 역할, 특히 최근에 설립된 National Bioenergy Center에 대해 강조하였다. 다트머스 대학의 R. Lee는 에너지 사용의 지속가능성과 안정성에 있어서 바이오매스 정유산업의 역할에 대해 발표하였다. 특히 셀룰로오스 계열의 바이오매스가 다른 바이오매스에 비해 갖는 생산성과 환경 친화성, 경제성 등에 대해 언급하였다. 아스펜을 이용한 시나리오 결과들도 함께 발표하였다. 뉴욕 주립대의 T.E. Amidon은 목재 바이오매스 기반의 바이오 정유산업과 기존 산업과의 통합에 대한 전망을 발표하였다. Amidon은 다음과 같은 3가지 시나리오를 몇몇 특별한 예를 들어서 설명하였다. 1) 현존하는 pulp mill을 계속 사용할 수 있도록 개조하는 방법 2) 낮은 증기압을 사용하여 나무 CHP를 바이오정유산업에 적용하는 법 3) 바이오 정유산업을 다양한 생성물과 열회수를 가능하도록 확장하는 법. Metabolix사의 O.P. Peoples는 계놈 수준에서 고급 대사 경로 공학 (advanced metabolic pathway engineering)을 적용하여 PHA 고분자 생산 공정을 개발한 것에 대하여 소개하였다. Cargill사의 J. Millis는 재생가능한 화학산업의 전망에 대해서 발표하였다. 환경적인 관점과 석유화학계 원료의 가격상승 등 여러 요인으로 인해 바이오매스 기반의 재생가능 원료로부터 화학물질을 생산하는 것은 필연적이라는 것을 강조하였다. Cargill사가 미국 내에 세운 두개의 바이오 정유 공장과 재생가능한 화학 산업에서의 Cargill의 계속되는 노력을 부각시켜 발표하였다.

SESSION: Chemical and Catalytic Conversions for Renewable feedstocks

본 세션은 균일계 혹은 불균일계 촉매를 적용하여 보다 더 부가가치가 높은 물질을 생성하는 공정에 대한 발표가 주를 이루었다. 특히 기존 석유정유산업에서 사용된 촉매를 재생가능 원료물질에 적용한 연구가 대부분이었다.

위스콘신 대학의 C.J. Barret등은 바이오매스에서 유래된 합산소 탄화수소를 촉매 개질하여 재생가능한 알칸 계열의 액체를 생성하는 것에 대하여 발표하였다. 이들은 당분 수용액을 단일 흐름 반응기에서 Pt/SiO₂-Al₂O₃ 같은 이원 촉매를 사용하였다. 당분을 바이오정제를 통하여 알칸과 이산화탄소 물로 전환하는 것은 발열반응이다. 이때 생성물들은 발열량의 약 95%를 가지고 있다. 반면 반응물의 질량 대비 30%이다. Sorbitol은 실리카-알루미늄 같은 고체 산 촉매 상에서 탈수된 후, Pt 나 Pd 같은 금속촉매 위에서 수소화된다. 이때 수소화 반응에 필요한 수소는 금속 촉매 상에서 sorbitol의 수용액상에서의 개질에 의해 in situ로 얻을 수 있다. 즉 금속 촉매상에서 sorbitol은 C-C 결합의 분해와 수성 가스 반응이 촉진되기 때문에 수소를 얻을 수 있게 된다. 이러한 biorefining으로부터 얻어지는 생성물은 C1-C6까지의 n-알칸과 수소, 이산화탄소 그리고 물 등이다. C4-C6의

선택도는 온도에 따라 각각 58-89%에 달했다. 특히 용액의 산성을 증가시키거나 촉매의 산도를 증가시키기에 따라 C5, C6 등의 화합물이 많이 얻어졌다. 수소가 반응물로 첨가되어졌을때도 마찬가지로 결과를 가져왔다. 그 외 압력과 촉매의 비활성화 결과도 추가로 발표하였다.

미네소타 대학의 L.D. Schmidt는 바이오디젤을 촉매 부분 산화하여 올레핀을 생성하는 공정에 대해서 발표하였다. 올레핀은 석유화학산업에서 가장 중요한 물질로 전세계적으로 매해 약 3천억 파운드가 생산된다. 현재 석유화학산업에서 올레핀을 생산하는 기술은 스팀 크래킹 공정으로 긴 체류시간과 온실가스 방출이라는 문제점을 가지고 있다. 따라서 지구온난화등의 문제점으로 인하여 석유화학원료에서 재생가능한 연료의 사용이 현재 중요한 관심이 되고 있다. Schmidt 등은 autothermal 반응기를 이용하여 바이오 디젤을 Rh-Ce 촉매 상에서 공기로 부분 산화하였다. 이때 체류시간은 5 milisecond로 매우 짧았다. 그 결과 전환율이 높을 때 올레핀의 선택도가 80%에 달했다. C/O 비가 낮을때는 바이오디젤은 약 85% 수율로 수소를 생성하였다. 이들은 조건에 따라 다양한 선택성을 갖는 생성물을 얻었다. 이들이 얻은 수율은 석유화학 원료인 n-hexadecane를 이용하여 올레핀을 생성하는 것과 경쟁할 수 있는 수율로 알려졌다.

세번째 발표는 미시간 주립대학의 D.J. Miller등의 루테튬 금속상에서 polyol의 흡착 측정에 관한 것이다. 이들은 귀금속 촉매상에서 aqueous sugar와 sugar alcohol의 hydrogenolysis 반응 메커니즘을 이해하기 위하여 기질 분자와 금속 촉매 표면간의 상호작용을 탐지하고자 하였다. 이를 위해 HPLC 분석을 이용하여 기질의 농도 변화를 측정하고 최종적으로 polyol 흡착을 정량화 하였다. On-line HPLC 분석을 위하여 특별히 순환loop microreactor system을 설계하였다.

아이오와 대학의 J. Bootsma등은 유기-무기 혼성촉매를 사용하여 oligosaccharides의 hydrolysis 반응을 연구하였다. 기능기를 첨가한 메조포러스 금속 산화물은 바이오매스 원료를 부가가치가 높은 생성물로 전환하는데 있어 매우 높은 잠재력을 가지고 있다. 이들 메조포러스 물질들을 적당히 가공하면 촉매의 활성점과 확산 조절 등 여러가지 다양한 기능을 개선할 수 있다. 이들은 유기 기능기를 첨가한 메조포러스 실리카를 corn fiber hydrolyzate에서 유래된 oligosaccharides의 가수반응에 적용하였다. 그 결과 발효를 할 수 있는 당분의 양이 증가하였다. 보통 glycosidic 결합의 가수반응은 산점에서 일어난다. 그러나 얻어지는 당분의 분해를 막기 위해서 반응은 충분히 낮은 온도에서 진행되어야 한다. 따라서 유기 기능 그룹을 첨가하여 산세기를 조절하고 촉매 표면의 친수성/소수성을 조절하여 반응이 잘 진행될 수 있는 환경을 유도하였다. 이러한 반응은 최근 나노물질의 합성과 더불어 많이 연구되어지고 있는 분야로 많은 토론이 진행되었다.

Clemson 대학의 J.G. Goodwin 등은 고체 산/염기 촉매를 이용하여 메탄올과 glycerol triacetate와의 transesterification 반응을 수행하였다. 현재 지방과 식물성 기름으로부터 바이오디젤을 합성하는 연구가 많이 진행되어왔다. Triglycerides는 기름과 지방의 주요한 성분이다. J.G. Goodwin 등은 여러가지 촉매 상에서 transesterification 반응에 대한 동력학과 선택도를 알아보려고 하였다. 이때 triglyceride의 모델 물질인 glycerol triacetate를 메탄올과 반응시켰다. 사용된 촉매는 MgO, ETS-10, Amberlyst-15, sulfated zirconia, tungstated zirconia 등 잘 알려진 불균일계 산/염기 촉매이다. 또한 균일계 산/염기 촉매인 NaOH, 황산 등을 사용한 결과와 비교하였다. 그 결과 균일계 촉매들이 온화한 조건에서는 불균일계 촉매들보다 활성이 높았다. 그러나 ETS-10, Amberlyst-15, sulfated zirconia 촉매들은 중간 온도에서 균일계 촉매의 대체용으로 사용될 수 있는 가능성을 제시하였다. 이들 불균일계 촉매들은 균일계 촉매와는 달리 부식이 일어나지 않으며, 다루기가 용이하다. 또한 회수가 가능하므로 가격 경쟁력이 있다. 또한 염기 촉매가 산 촉매보다 더 나은 활성을 보였다. 그 외 촉매의 선택성과 비활성화, 활성점에 대한 동력학도 추가로 보고하였다.

마지막으로 조지아 공대의 C.W. Jones 등은 재생가능 자원을 이용하여 생분해성 고분자를 합성

하는 것에 대해서 발표하였다. 본 발표 역시 최근 많이 연구되는 나노계열의 메조포러스 물질을 담체로 하여 환경친화성을 강화시키는 것이다. 이들은 생분해성과 생적합성으로 널리 사용되는 polylactic acid (PLA)를 고정화된 Zn beta-diiminate complex를 사용하여 제조하였다. 미량의 촉매 물질이라도 독성을 나타낼 수 있기 때문에 최종 생산된 고분자에는 사용된 촉매 잔유물이 남아있으면 안된다. 따라서 C.W. Jones 등은 메조포러스 실리카인 SBA-15에 Zn beta-diiminate complex를 고정시켜 반응에 적용하였다. 고정화된 촉매는 기공내의 확산 문제점으로 인해 균일계 촉매에 비해 종합 활성도는 조금 낮았다.

SESSION: Biological Conversions and Processes for Renewable Feedstocks

부탄올은 재생가능한 농작물의 발효에 의해서 생산되는 공업적으로 중요한 연료 및 화학물질이다. 그러나 부탄올의 독성 때문에 발효 공법은 배치 반응기에서 20g/L 미만을 생산하는 단점이 있다. 또한 부탄올을 증류로 회수하는 것은 물보다 높은 끓는점 때문에 매우 복잡한 공정이다. 이러한 독성과 회수의 어려움을 해결하고 경제성을 부여하기 위해 일리노이 대학의 T.C. Ezeji 등은 발효과정에서 생성된 이산화탄소와 수소를 사용하여 부탄올과 아세트산이 생성됨과 동시에 반응기로부터 부탄올을 제거하였다. 그 결과 독성과 효율 모두 증가하였다. 미시시피 대학의 W.T. French 등은 syngas를 에탄올과 아세트산으로 전환하는 바이오촉매의 최적화에 대해서 발표하였다. 이들은 문헌상에서 보고된 최대 전환 속도인 0.225g ethanol/g cells/hr보다 더 높은 전환속도를 얻고자 하였다. 이를 위해 Winogradsky column을 이용한 enrichment 테크닉을 적용하여 보다 높은 에탄올을 생산하는 미생물을 분리, 최적화 하였다. 그 결과 합성가스로부터 에탄올 생산 속도가 최대 1.08 g ethanol/g cells/hr가 되었다.

SESSION: Developments in Bio-based Alternative Fuels

본 세션에서는 바이오매스로부터 대체 연료로 사용할 수 있는 물질들을 상업적으로 생산하는 기술의 현황과 미래에 대한 발표가 주를 이루었다.

KATZEN International사의 P.W. Madson은 운송 연료로서 에탄올의 생산 기술 발달에 대하여 발표하였다. 미국이 재생가능 에너지에 대한 사용을 장려함에 따라 자동차 연료 등급 에탄올(MFGE)의 생산은 급속도로 증가하고 있다. 현재 북미 지역에서 생산되는 옥수수의 약 10% 가량이 MFGE를 생산하기 위해 사용되고 있다. 그러나 MFGE는 현재 운송연료에서 차지하는 비율이 약 2% 정도이다. MFGE의 사용을 증가시키기 위해서는 lignocellulosic 원료물질로부터 MFGE로 전환하는 기술을 상업화하는 것이 반드시 필요하다. 이용가능한 당분과 전분 원료물질로부터 MFGE를 생산하는 기술은 매우 효율이 높고 경제적이다. 추가적으로 요구되는 기술이 lignocellulosic 바이오매스로부터 MFGE를 효율적으로 생산하는 것이다. 전분을 전환하는 기술과 펄프, 가죽 산업에서 이용되는 몇가지 기술을 적용한 결과 lignocellulosic 바이오매스에서 상업적으로 MFGE를 생산할 수 있는 토대를 얻었다고 보고하였다. 그 이외 MFGE의 현재와 미래의 위상에 대해서도 발표가 있었다.

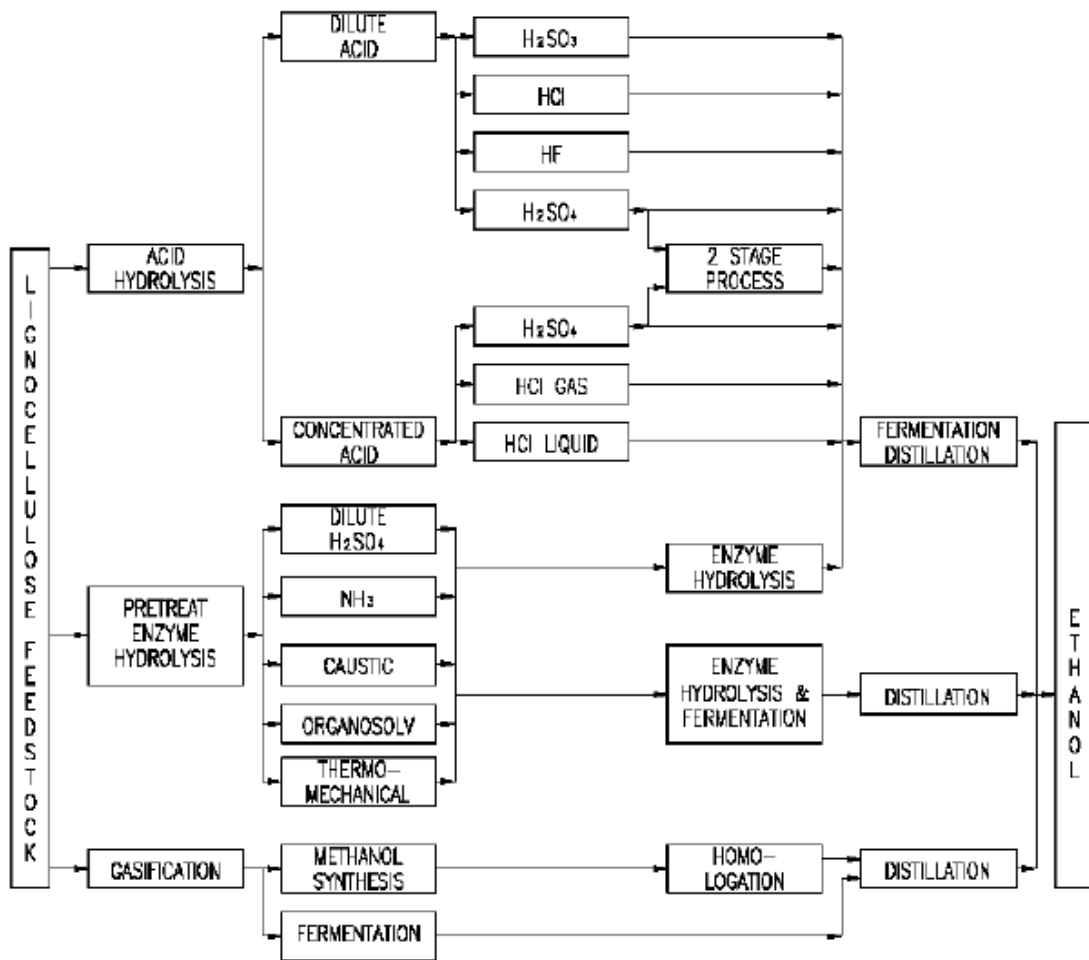


Fig. 1. Ethanol from lignocellulose process matrix

Sebesta Blomberg and Associates의 A. Shukla는 산림과 농산 부산물의 가스화 반응을 통하여 열과 전기를 생산하는 실증 공정(미네소타에 위치)에 대해 발표하였다. 이들은 이 공정의 기술적인 면과 경제적인 면을 소개하고 지역경제가 얻는 이점 등에 대하여 소개하였다. 미국 EPA의 L. Vane은 투과증발법과 fermentor를 결합하여 바이오매스로부터 알코올을 효율적으로 생산하는 공정을 소개하였다. Bio-Process Innov.의 M.C. Dale은 폐종이 펄프로부터 바이오 에탄올을 생성하는 파일럿 공정에 대해 발표하였다. 이 파일럿 규모 공정은 도시 쓰레기로부터 종이를 분리, 분리된 종이로부터 펄프를 생성, 펄프를 에탄올로 전환 등의 단위 공정으로 이루어져 있다. 각각 단위 공정마다 회사의 고유 기술을 적용하였다. 이때 파일럿 반응기 크기는 100 L이다.

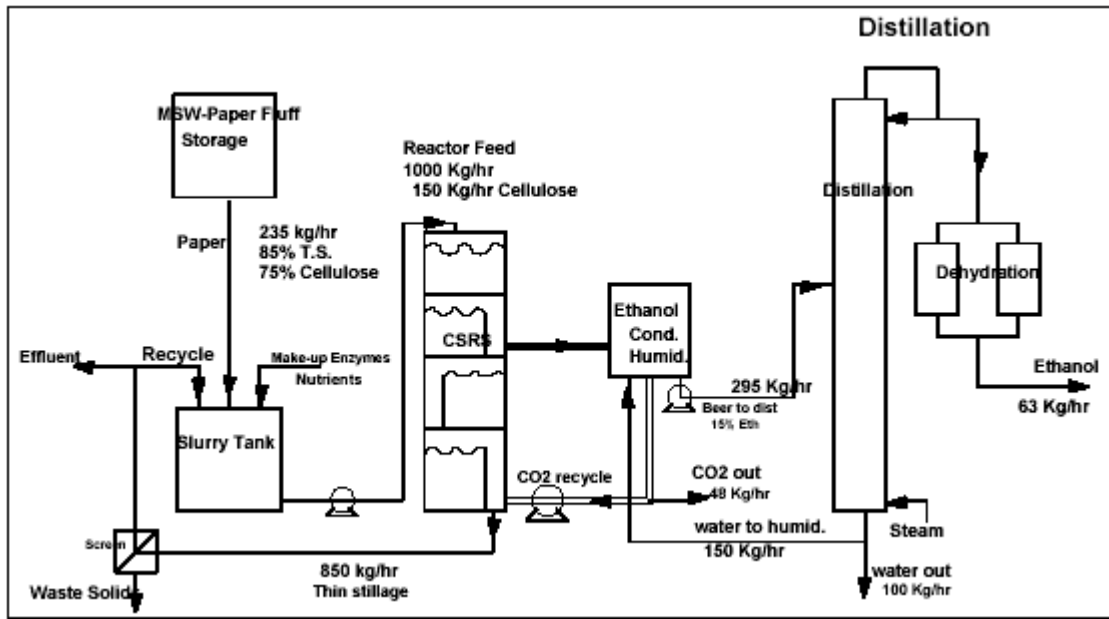


Fig. 2. Proposed process flow diagram for MSW-derived Waste paper to Bio-ethanol

독일의 SARIA Bio-Industries GmbH사에서는 동물성 지방을 원료로 한 바이오디젤 생성 공정에 대하여 발표하였다. 동물성 지방에서 만들어진 바이오디젤은 엔진 성능 관점에서 cold temperature performance를 제외하고 많은 면에서 식물성 기름에서 얻어진 바이오디젤보다 우수한 성질을 나타내었다. 예를 들어 세탄수가 식물성 기름에서 유래된 바이오디젤이 최고 65를 나타낸 반면, 동물성 기름인 tallow oil로부터 만들어진 바이오디젤은 75를 나타내었다.