

총 설

1,3-프로판디올의 생물학적 생산을 위한 분리공정

홍연기†

한국교통대학교 화공생물공학과
380-702 충북 충주시 대학로 50
(2012년 4월 3일 접수, 2012년 5월 10일 채택)

Separation Processes of Biologically Produced 1,3-Propanediol

Yeon Ki Hong†

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk 380-702, Korea
(Received 3 April 2012; accepted 10 May 2012)

요 약

바이오 디젤 생산량 증가에 따라 공정 중에 부산물로 발생하는 글리세린의 과잉공급 및 가격 하락이 이루어지고 있다. 이에 따라 글리세린에 기반한 다양한 화학제품생산과 관련된 연구가 활발히 진행되고 있으며 글리세린을 탄소원으로 한 1,3-프로판디올의 생물학적 생산은 그 중 하나이다. 1,3-프로판디올은 지금까지 화학적인 방법을 통해 생산되어 왔으나 생물학적인 방법을 통해 생산될 경우 공정의 친환경성 및 경제성 확보와 더불어 1,3-프로판디올을 중합원료로 하는 PTT (Poly(trimethylene terephthalate))의 바이오폴리머로서의 활용을 가능하게 한다. 그럼에도 글리세린 유래 1,3-프로판디올의 생물학적 생산의 경제성에 있어 핵심은 경제적인 분리공정의 수립에 있다. 본 총설에서는 1,3-프로판디올을 분리하기 위한 공정들에 대한 연구 동향을 소개하고 최근 에너지 절감과 더불어 1,3-프로판디올 분리와 부산물 제거를 동시에 달성할 있는 공정으로 주목받고 있는 수상이성분계 추출에 대한 연구개발 동향 및 전망을 제시하고자 한다.

Abstract – As the biodiesel production is increasing rapidly, the crude glycerol, which is principal by-product of biodiesel production, has also been generated in a large amount. Many research studies on value-added utilization of glycerol are under investigation. 1,3-Propanediol is a promising chemical which can be produced from fermentation of glycerol because the application of 1,3-propanediol is mainly in the production of bio-PTT (Poly(trimethylene terephthalate)). However, the cost of downstream processes in the biological production of 1,3-propanediol can make a high portion in the total production cost. This review summarizes the present state of separation processes in each step studied for the removal of impurities and the recovery of 1,3-propanediol from its fermentation broth. Furthermore, ATPE (Aqueous Two Phases Extraction) process is suggested as an attractive alternative for the primary separation process of 1,3-propanediol because ATPE is convenient for the simultaneous removal of microbial cells and impurities such as salts of organic acids and the separation of 1,3-propanediol from fermentation broth.

Key words: 1,3-Propanediol, PTT, Glycerol, Downstream Processes, ATPE

1. 서 론

신재생에너지원을 찾는 과정에 있어서 바이오디젤은 석유유래 디젤을 대체하기 위해 많은 발전을 거듭해 왔다. 1985년 세계 최초로 오스트리아가 상업용 바이오디젤 생산을 시작한 이래 바이오디젤 생산량은 매년 급격히 증가하여 왔으며 2010년의 경우 전세계적으로 약 19.2백만톤의 바이오디젤을 생산한 것으로 추산되었다. 우리나라 역시 2002년 시범 보급 이후 바이오디젤 혼합 의무화에 따라 2011

년 기준 16개의 생산업체를 보유하고 있으며 생산능력은 약 120만 킬로 추정하고 있다.

바이오디젤 생산공정에 있어 주요 부산물은 글리세린인데 원료가 되는 오일의 10%가 바이오디젤이 아닌 글리세린으로 전환된다[1]. 글리세린(1,2,3-propanetriol or glycerine)은 그 동안 합성 계면활성제의 개발에 따라 프로필렌이나 에피클로로하이드린(epichlorohydrin)으로부터 생산되어 왔다. 1970년대부터 2000년대 초반까지만 하더라도 고순도글리세린 시장은 비교적 안정되어 왔으나 바이오디젤의 등장으로 인해 글리세린의 가격은 급락하기 시작하였다. 바이오디젤 공정 중에 발생하는 크루드 상태의 글리세린의 경우 처리나 폐기가 복잡하며 현재까지 이에 대한 효과적인 수요처가 확보되지 않은 상

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hongyk@ut.ac.kr

*이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

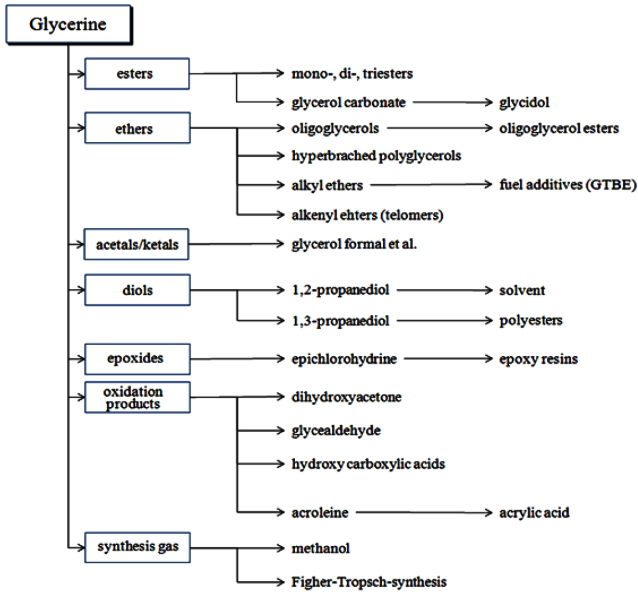


Fig. 1. Glycerol as a platform for various chemicals.

황이다. 특히, 생산규모가 적은 공장의 경우 크루드 글리세린을 의약품으로의 적용과 같은 고순도 글리세린으로 정제하는 공정을 설치하는 것은 경제성이 없다. 글리세린 가격 변동이 일부 있을 수는 있으나 향후 바이오디젤 보급 확대를 고려한다면 글리세린 활용에 대한 방안을 수립하지 않을 수 없다.

결국 바이오디젤 제조사의 수익성 확보를 위해서 글리세린은 고부가가치의 화학제품으로 변환되어야 한다. 바이오리파이너리(biorefinery)관점에서 글리세린 변환은 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 보듯이 글리세린을 이용한 고부가가치 제품으로서는 1,3-프로판디올(1,3-propanediol, 1,3-PDO), 1,2-프로판디올(1,2-propanediol), 디하이드록시아세톤(dihydroxyacetone), 수소, 폴리글리세롤(polyglycerol), 숙신산(succinic acid), 폴리에스터 등이 있지만[2,3], 본 총설에서는 클루드 글리세린의 유망한 활용 방안 중 하나로서 1,3-PDO의 생물학적 생산으로의 응용과 이에 따른 분리기술 현황과 전망을 다루고자 한다.

2. 1,3-프로판디올과 PTT

2-1. 1,3-프로판디올(1,3-PDO)

1,3-PDO는 트리메틸렌 글라이콜(trimethylene glycol) 혹은 1,3-디하이드록시프로판(1,3-dihydroxypropane) 등으로도 불리는 비교적 간단한 구조의 유기화합물이며 UV-큐어링 코팅, 지방족 폴리에스터, 용제, 부동액을 비롯한 다양한 용도를 가진다. 1,3-PDO가 최근 주목받게 된 것은 기존 화학합성에 의해 생산되던 PTT (Poly(trimethylene terephthalate))가 생물학적으로 생산된 1,3-PDO로부터 생산되었기 때문이다. 전 세계적으로 1,3-PDO에 대한 수요는 대략 20만톤으로 추정되고 있으나 향후 PTT의 수요 증가에 따라 시장 규모가 급격히 늘어날 것으로 전망하고 있다.

현재까지 상용생산 공정은 석유화학 공정과 생물공정으로 크게 나눌 수 있다. 최초의 1,3-PDO 생산에 따른 PTT 중합은 Shell에 의해 1960년대 후반에 이루어졌다. 이 공정은 아크롤레인(acrolein)의 수화에 의한 1,3-PDO를 출발 물질로 하여 PTT를 합성하였으나 아크롤레

인의 높은 가격으로 인해 성공적이지 못했다[4]. 따라서 PET나 PBT가 매우 성공적으로 상업화되었음에 반해 PTT는 이들에 비해 상대적으로 좋은 물리적, 화학적 물성뿐 아니라 높은 응용 가능성을 갖고 있음에도 불구하고 상업화되지는 못하였다. PTT의 상업화는 1990년대에 Shell에 의해 새롭게 개발된 촉매를 이용하여 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide)의 연속적 하이드로포밀레이션(hydroformylation)을 통해 이루어졌다. 1995년 Shell은 Corterra라는 브랜드명으로 PTT를 상업화 하였다. Shell이 1,3-PDO의 생물학적 생산에 관심이 없었던 데 반해 DuPont은 글루코스의 발효에 의해 상업화 가능한 수준의 수율과 속도로 1,3-PDO를 생산할 수 있는 균주를 개발하여 2003년 Sorona란 이름으로 상업화하기에 이른다[5].

2-2. 생물학적 방법에 의한 1,3-PDO의 생산

생물학적 공정에 의한 1,3-PDO의 생산은 종래의 화학적 합성법에 비해 상대적으로 낮은 가격, 마일드한 반응 조건 그리고 공정의 친환경성 측면에서 장점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 1,3-PDO는 글루코스 또는 글리세린을 탄소원으로한 다양한 미생물들을 통해 생산될 수 있는 것으로 알려져 있으며 대표적인 미생물로서 개량된 재조합 대장균, *Klebsiella pneumoniae*, *Clostridium butyricum*, *Citrobacter freundii* 등이 있다[6-8].

생물기반 1,3-PDO는 DuPont Tate & Lyle JV에 의해 글루코스 발효를 통해서 상업적으로 생산되었다. 원래 글루코스에 의한 발효는 효모를 이용한 글루코스에서 글리세롤로의 1차 전환과 미생물에 의해 글리세롤이 1,3-PDO로 전환되는 2차 전환으로 구분된다. 특히 등록된 DuPont의 미생물은 글리세롤 전환을 위해 *Saccharomyces cerevisiae*로부터 얻은 유전자와 1,3-PDO 생산을 위해 *K. pneumoniae*로부터 얻은 유전자를 대장균에 조합시켜 Fig. 2와 같이 글루코스가 1,3-PDO로 직접 전환할 수 있게 하였으며 이 때 얻은 발효액 내의 1,3-PDO의 농도는 135 g/L였다. Fig. 3에서 보듯이 발효 1,3-PDO는 여과와 증발에 의한 농축, 증류에 의한 정제를 거쳐 중합 가능한 수준으로 분리된다[9,10].

전술한 바와 같이 곡물가 상승에 따른 글루코스의 가격 경쟁력 약화와 바이오디젤 생산에 따른 글리세린의 가격 하락은 새로운 탄소원으로서 글리세린을 주목하게 하였다. 화학적인 관점에서 미생물에 의한 글리세린의 1,3-PDO로의 전환은 불균형적인 요소를 가지고 있다. 글리세린은 탈수에 의해 3-HPA (3-hydroxypropionaldehyde)가 되고 이는 NADH_2 에 의한 수소화에 의해 1,3-PDO로 전환된다. 한편 글리세린은 DHA (dihydroxyacetone)을 거쳐 G3P (glyceraldehyde-3-phosphate)로 전환되고 이후 피루베이트(pyruvate)를 형성하게 되는데 피루베이트로부터 아세테이트, 락테이트, 뷰티레이트, 에탄올 등과 같은 다양한 부산물이 형성된다. 대개 아세테이트만 부산물로 형성될 때 1,3-PDO의 고수율 생산이 가능하게 된다. 이와 같은 대사회로 연구에 기초하여 많은 연구자들이 글리세린 발효를 위해 미생물의 대사회로에 참여하는 핵심 효소의 과다발현과 원하지 않는 부산물 생산에 관여하는 유전자를 녹아웃(knocking out)시키는데 많은 노력을 기울여 왔다[11-13]. 글리세린을 탄소원으로 하는 대표적인 균주는 *K. pneumoniae*가 있으며 해당 균주를 유가식 배양하여 얻은 발

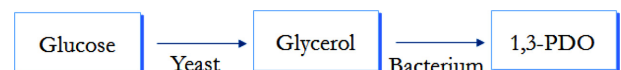


Fig. 2. Bioconversion of glucose to 1,3-propanediol.

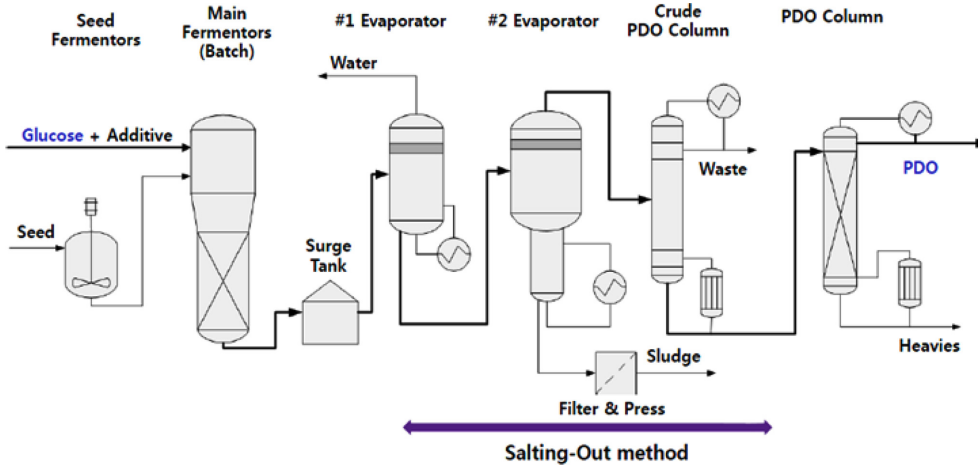


Fig. 3. Biological production of 1,3-propanediol developed by DuPont Tate & Lyle JV.

효액내의 1,3-PDO 농도는 약 100 g/L에 이르는 것으로 보고된 바 있다[14].

위와 같은 1,3-PDO 생산에 대한 업스트림상에서의 연구 결과에도 불구하고 상업화에 가장 큰 제약이 되는 사항은 저비용 고효율 분리공정의 수립 유무이다. 글루코스를 배지로 한 경우에는 1,3-PDO 생산비의 상당부분을 배지가격이 차지하나 글리세롤과 같은 값싸고 풍부한 배지활용이 가능해지면서 분리공정비용이 전체 생산비에서 높은 비중을 차지하게 되었으며 그 비중은 약 50~70%에 이르는 것으로 알려져 있다[15,16]. *K. pneumoniae*에 의한 1,3-PDO 생산공정을 Fig. 4에 나타내었다. 발효 미생물이나 조업 조건에 따라 다소의 차이는 있으나 글리세린의 대사회로 상으로 봤을 때 에탄올, 아세트산 및 숙신산을 포함한 유기산 등이 부산물로 생성될 뿐 아니라 발효액 내 1,3-PDO의 농도가 약 5~15%에 머물고 있는 수준이어서 분리가 어려운 실정이다. 또한 1,3-PDO 자체가 친수성이 매우 강하고 끓는 점이 214 °C로 높다는 것도 분리를 어렵게 만드는 요인 중 하나이다.

결국 생물학적으로 1,3-PDO를 경제적으로 생산하기 위해서는 업스트림에 대한 개발 이외에도 저에너지, 고효율 분리공정의 개발이 필수적이라 할 수 있다.

3. 1,3-PDO의 회수 및 정제공정 현황

일반적인 발효 생성물 분리와 마찬가지로 생물학적으로 생산된 1,3-PDO의 분리단계는 Fig. 5와 같다. 첫 번째 단계는 미생물 세포의 분리이며 주로 막여과나 고속 원심분리가 사용된다. 두 번째 단계에서는 불순물의 제거 및 1,3-PDO의 일차 분리가 진행된다. 이 단계에서는 물, 아세트산, 에탄올을 제거하기 위한 증발공정, 염의 제거를 위한 전기투석공정, 그리고 일차 분리를 위한 추출공정, 이온교환 크로마토그래피공정, 흡착공정 등이 사용될 수 있다. 최종 단계에서는 주로 감압증류에 의한 1,3-PDO의 정제를 수행하게 된다. 분리 단계에서 에너지 절감과 효율 향상이 가장 필요한 단계는 일

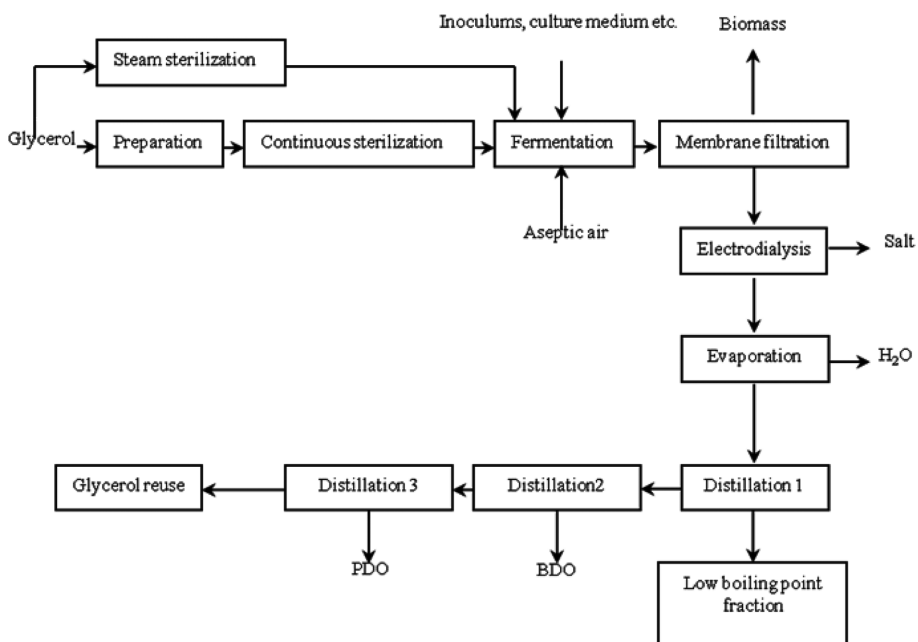


Fig. 4. Biological process for 1,3-PDO by *K. pneumoniae*.

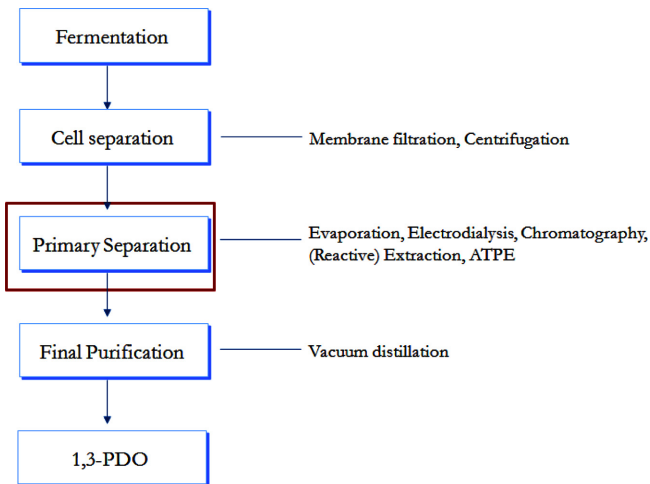


Fig. 5. General separation sequence for the recovery of 1,3-propanediol from fermentation broth.

차 분리 단계이다. 에너지의 대부분은 발효액 내의 수분을 증발시키는데 요구되며 분리 효율저하의 주된 요인은 불순물 제거 과정에서 발생한다.

3-1. 탈염공정

글리세린을 탄소원으로 하여 발효를 통해 1,3-PDO를 생산할 경우 발효액에는 1,3-PDO외에도 2,3-부탄디올, 잔류 글리세린과 당, 그리고 염이 포함된다. 이 때 염은 박테리아에 의한 발효과정에서 발생되며 해당 염으로는 숙신산염, 황산염, 아세트산염 등이 있다. 이들 염은 세포 성장을 위해 투입되는 영양 염류에 의해 발생되거나 발효과정 중 부산물로 형성되는 숙신산과 아세트산의 중화에 의해 생성될 수 있다. 유기산 염을 미리 제거하지 않으면 1,3-PDO의 최종정제단계로 사용되는 감압 증류공정의 조업 온도가 올라가고 1,3-PDO의 분리수율이 저하된다. 또한 염의 존재로 인해 1차 분리단계에서 사용될 수 있는 추출, 크로마토그래피와 같은 공정의 효율이 저하될 수 있다. 이와 같은 이유로 발효액으로부터 세포 및 탄소원을 제거한 후 염을 제거하게 되는데 이 때 사용되는 대표적인 공정이 전기투석법이다.

전기투석은 전기장 내에서 이온교환막을 이용하여 이온을 통과시킴으로서 수용액 내의 염의 이온 교환 또는 정제, 농축을 가능하게 하는 공정이다. 대개의 경우 전기투석용 모듈 내에 양이온 교환막과 음이온 교환막, bipolar 막을 교대로 위치시킨다. 전기투석은 공정이 간단하고 공정에 따른 부산물을 생성하지 않는 장점을 가지고 있으며 종래에도 발효 유기산 분리를 목적으로 연구가 진행되었던 공정으로 분리수율 측면에서는 효과적인 것으로 알려져 있다[17-19].

Wu 등(2011)은 글리세린 유래 1,3-PDO 발효액으로부터 유기산염을 제거하기 위해 bipolar 막으로 구성된 전기투석을 적용하였다. 이들이 최적화된 전기투석 공정에서 1,3-PDO 회수율은 96.8%인 것으로 나타났으며 제거된 염 중 비교적 높은 농도로 존재하는 숙신산염은 결정화 공정을 통해 정제하는 효과를 거둘 수 있다고 하였다[20]. 그러나 전기투석 공정은 조업 중에 막의 오염에 따른 분리효율을 저하는 물론 사용되는 이온교환 막의 높은 가격과 막 교체에 따른 유지비용 증가와 같은 문제가 있으며 막의 오염 방지 및 기계적 물성이 뛰어난 재질의 막을 개발하기 위한 연구가 필요한 실정이다.

3-2. 증발 및 증류공정

증발공정은 발효액의 대부분을 차지하는 물을 제거하고 1,3-PDO를 1차 농축하거나 1,3-PDO의 최종 정제를 위해 감압증류의 형태로 사용된다. 증발공정의 경우 물을 증발시키는 과정에서 과도한 에너지가 요구됨에 따라 분리공정 전체의 비용 상승을 유발하게 된다. 단일 단계 증발에 비해 다단 증발공정이나 진공 필름 증발기를 사용하게 되면 많은 양의 에너지를 절감할 수 있는 것으로 알려져 있다[16,21]. 증발공정 이전에는 탈염이나 단백질 제거공정이 필수적이다. 그렇지 않으면 증발공정 중에 용해성 거대분자가 슬러지의 형태로 발생하여 증발공정의 효율을 저하시키게 된다. 증발공정을 대체하기 위해 역삼투 공정 등이 제시되기도 하였으나 실제 상용화는 어려운 실정이다.

3-3. 크로마토그래피공정

1,3-PDO를 크로마토그래피 공정을 통해 분리하기 위해 사용되는 방법으로써는 이온교환, 분자체(molecular sieve), 그리고 액체 크로마토그래피가 있다. 이 중에서 상업화에 가장 가까운 공정은 이온교환 수지에 의한 이온교환 크로마토그래피이다. Roturier 등(2002)은 단백질과 염을 제거한 용액을 폴리스티렌술폰산 타입의 강산성 양이온교환 수지와 아크릴 타입의 염기성 음이온 교환 수지로 구성된 컬럼을 거치게 하여 1,3-PDO를 분리하고자 하였다[22]. 해당 크로마토그래피 컬럼은 물에 의해 용출되는데 용출에 따른 물의 제거를 위해 에너지가 상당부분 요구된다는 단점을 가지고 있다.

Hilaly and Binder (2002)는 폴리스티렌 설퍼네이트에 Na가 있는 강산성 이온교환 수지를 이용하여 SMB (simulated moving bed) 기법을 통해 다른 불순물로부터 1,3-PDO를 분리하였다. SMB 장치를 사용할 경우 기존 이온교환 크로마토그래피에 비해 용출에 사용되는 물의 양을 대폭 줄일 수 있다는 장점을 가진다. 실험 결과 87% 이상의 순도를 가진 제품을 95% 이상의 수율을 가지고 분리할 수 있었다[23].

Cho 등(2006)은 1,3-PDO와 1,2-PDO, 글리세린, 글루코스가 혼합된 모사 발효액에서 1,3-PDO를 분리하기 위해 크로마토그래피가 포함된 공정을 제시하였다. 해당 공정은 글리세린과 글루코스를 분리하기 위한 상분리와 상층부의 액을 실리카겔로 충전된 크로마토그래피 컬럼에 투입하여 1,3-PDO와 1,2-PDO를 분리하는 공정으로 구성되어 있다. 이때 용출을 위한 이동상은 에틸 아세테이트/메탄올 혼합물로 구성되어 있으며 실험결과 1,3-PDO의 순도는 82%, 수율은 98%였다[24].

크로마토그래피법이 높은 순도의 1,3-PDO를 높은 수율로 얻을 수 있는 장점이 있음에도 불구하고 이온교환 수지나 흡착제의 낮은 선택도와 용량으로 인해 1,3-PDO의 농축이 불가하며 용출에 따른 이동상이 다량 필요하여 이를 분리하기 위한 에너지가 기존의 증발 및 증류공정에 비해 더 요구된다는 한계가 있다.

3-4. 물리적 추출 및 반응 추출공정

일반적으로 용매 추출공정은 타 공정에 비해 처리용량이 크고 낮은 에너지 소비량을 갖는 장점이 있다. 용매 추출은 유기 용매를 수용상에 직접 가하여 이들의 물리적인 접촉을 통해 1,3-PDO를 유기 용매상으로 전달시키는 방법을 말한다. 1,3-PDO 추출에 사용될 수 있는 추출용매로서는 알콜계 및 이소프로필 아세테이트, TBP (tributyl phosphate) 등이 있으나 1,3-PDO가 가지는 높은 친수성, 1,3-PDO에 포함된 다른 불순물에 대한 낮은 선택도로 인해 추출 효율이 낮

은 것으로 알려져 있다[25].

물리적 추출의 한계를 극복하기 위한 방법으로서 제시될 수 있는 추출방법이 반응추출법이다. 반응추출법은 1,3-PDO를 반응을 통해 하이드록실기가 없는 물질로 전환하여 유기상으로의 전달을 촉진시키는 방법이다. Malinowski(2000)는 1,3-PDO를 이온교환수지를 촉매로 하여 아세트알데하이드와 반응시켜 2-MD(2-methyl-1,3-dioxane)로 전환한 후 이를 유기 용매로 추출하였다. 실험 결과 모사 발효액에 대해서는 반응 수율이 약 90%, 유기용매로의 반응물 회수율은 75%로 보고되었으나 실제 발효액에서는 발효 부산물에 의한 촉매 활성 저하로 인해 효과적이지 못한 것으로 나타났다[26]. Hao 등(2005, 2006)은 뷰틸알데하이드가 반응물 및 추출제로서 동시에 작용할 수 있음을 알아내었다. 반응 추출 전 단백질, 세포 잔여물 및 알콜과 같은 부산물들은 반드시 제거되어야 한다. 1,3-PDO와 2,3-BDO, 그리고 글리세린은 뷰틸알데하이드와 반응하여 각각 1,3-PDO 아세트알, 2,3-BDO 아세트알, 그리고 글리세롤 아세트알을 형성하게 된다. 생성된 아세트알은 강산성 양이온 교환수지를 촉매로 한 반응 증류탑에서 가수분해되어 원래의 물질로 분리가 가능하다. 그러나 공정이 지나치게 복잡하고 공정에 필요한 화학물질 비용이 증가한다는 단점을 지니고 있어 상업화에는 어려움이 따를 것으로 사료된다[27,28].

반응 추출은 1,3-PDO의 직접적인 분리가 아닌 1,3-PDO의 추출을 저해하는 유기산 분리에도 사용될 수 있다. 긴사슬 아민에 의한 카스복실산 추출은 숙신산, 젖산 등의 분리에 널리 사용되어 왔다[29, 30]. 이를 1,3-PDO 내에 부산물로 존재하는 젖산, 숙신산, 아세트산을 분리하기 위해 적용할 수 있다. 1,3-PDO는 아민과 반응성이 없으며 아민을 희석하기 위해 사용되는 1-옥탄올에 대한 용해도는 매우 낮은 것으로 알려져 있으므로 긴사슬아민과 1-옥탄올로 구성된 유기상을 가할 경우 1,3-PDO 수용액으로부터 부산물인 유기산을 효과적으로 제거할 수 있는 것으로 알려져 있으며 실제 발효액에 대한 연구는 현재 진행 중에 있다[31].

3-5. 수상이성분계 추출(ATPE, aqueous two phases extraction) 공정

수상이성분계는 두 종류의 수용성 고분자나 고분자와 염 등이 수용상에서 특정 농도 이상으로 함께 녹을 때 형성이 된다. 수상이성분계에서 분리하고자 하는 물질의 분배는 고분자의 분자량, 염의 이온세기, 각 성분간의 상대적인 비율이나 pH 등에 따라 달라지게 된

다. ATPE는 단백질과 핵산과 같은 거대바이오폴리머의 분리에 널리 사용되어 왔으며 이 때 사용되는 시스템은 주로 고분자/고분자 또는 고분자/염이다. 그러나 기존의 ATPE에 사용되는 고분자들의 가격이 높은 관계로 상대적으로 가격이 낮은 벌크 물질의 상업적 생산에는 적용되지 못하였다.

그러나 짧은 사슬 또는 친수성 유기 용매와 염이 수상이성분계를 형성할 수 있는 것으로 보고되었다[32]. 이들 수상이성분계는 기존 고분자/고분자 또는 고분자/염으로 구성된 수상이성분계에 비해 가격이 싸고 단순 증발공정에 의한 용매 회수가 용이하며 역추출(back-extraction)을 생략할 수 있는 장점을 가지고 있다. 짧은 사슬 알콜과 염으로 구성된 수상이성분계는 1,3-PDO와 같이 친수성이 강한 물질의 분리에 유리하다.

짧은 사슬 알콜에 염을 첨가한 수상이성분계는 알콜 내 무기염의 염출 효과(salting-out effect) 및 낮은 용해도로 인해서 물분자가 염이온 주위를 둘러싸게 된다. 이와 같은 염출 효과가 수상이성분계에서의 상분리를 가능하게 한다. 분리된 상에서 상부는 알콜, 하부는 무기염이 지배적인 조성을 차지한다.

Li 등(2009)은 글리세린의 혐기성 발효를 통해 얻어진 발효액에 ATPE를 적용한 결과를 보고한 바 있다. 이들이 대상으로 한 발효액의 조성은 1,3-PDO가 53.5 g/L, 2,3-부탄디올이 11.12 g/L, 아세트산이 5.88 g/L, 그리고 잔여 글리세롤이 11.86 g/L 이었다. 해당 발효액에 에탄올/암모늄 설페이트를 적용시킨 결과 최대 4.77의 분배계수를 가지면서 1,3-PDO의 93.7%를 회수할 수 있었으나 발효액 내의 2,3-부탄디올과 아세트산 역시 고효율로 동반추출되어 1,3-PDO에 대한 선택도는 떨어지는 것으로 나타났다. 그러나 발효액으로부터 미생물과 단백질이 높은 효율로 제거되었을 뿐 아니라 발효액을 알콜 상에 농축을 시킬 수 있음에 따른 증발공정의 에너지 부담을 덜 수 있는 가능성을 보여주었다[33]. 메탄올/포스페이트 염에 의한 1,3-PDO의 ATPE 적용시에는 1,3-PDO에 대한 분배계수가 38.3, 회수율이 98.1%에 이르는 것으로 보고되었을 뿐 아니라 염의 상당부분을 회수할 수 있는 것으로 보고되었다. 또한 해당 공정을 통해 발효시 부산물로 얻어지는 유기산 염을 침전법에 의해 제거할 수 있었다[34]. Aydogan 등(2010) 역시 알콜/염으로 구성된 수상이성분계를 이용하여 *Clostridium butyricum* 혐기성 발효에 의해 얻어진 발효액으로부터 1,3-PDO를 분리하였다. 실험결과 1,3-PDO에 대한 분배계수는 20.28이었으며 수율은 97.20%로 나타났으며 락테이트, 아세테이트,

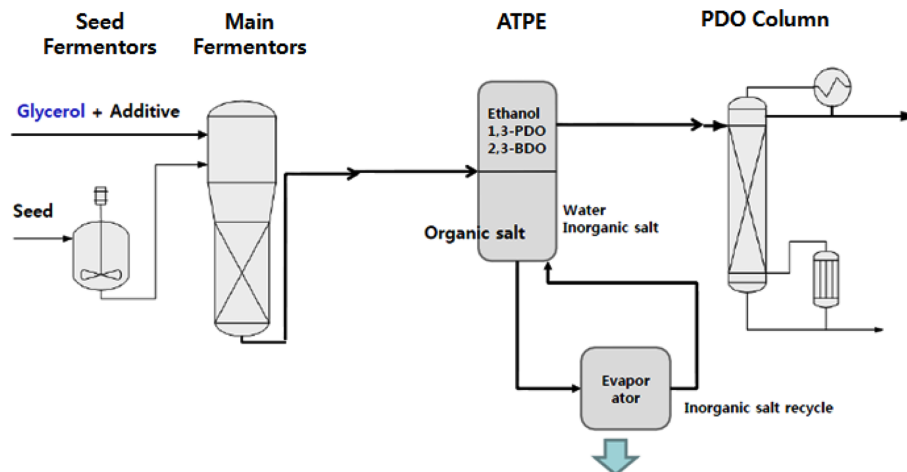


Fig. 6. A possible production process for 1,3-propanediol by ATPE as primary separation step.

뷰티레이트를 하부 상을 통해 분리할 수 있다고 하였다. 결론적으로 ATPE는 미생물 세포와 단백질을 분리하고 동시에 1,3-PDO를 분리할 수 있는 공정임을 제안하였다[35].

ATPE 공정을 적용한 1,3-PDO 생산공정을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 DuPont 공정에서의 문제는 발효액으로부터 수분을 제거하기 위해 두 번의 증발공정을 거쳐야 한다는 것이다. 또한 이로부터 크루드 1,3-PDO 농축을 위한 증류공정이 필요하다. 그러나 Fig. 6에서 제시한 ATPE 공정을 거칠 경우 두 번의 증발공정과 한 번의 증류공정을 ATPE로 대체할 수 있게 되어 공정에 필요한 에너지 절감을 달성할 수 있게 된다. 그러나, ATPE로 대체된 분리공정에서 해결해야 될 문제는 사용된 용매와 염의 회수, 부산물로 형성된 유기산 염의 침전물의 생성량 감소 및 처리이다.

또한 수상이성분계 추출에 있어서 분리하고자 하는 물질의 분배를 지배하는 메커니즘에 대해서는 잘 알려지지 않은 측면이 있다. 다만, 분리 대상 물질의 분배가 분자 주위를 둘러싸는 분자와의 반데르발스 인력, 소수성 인력, 수소결합 및 이온 인력 등의 조합이라는 정도만 밝혀져 있는 상황이다. 따라서 수상이성분계를 구성하는 성분에 따른 분리 메커니즘에 대한 연구와 이를 바탕으로 최적의 수상이성분계를 구성할 수 있는 스크리닝 기법에 대한 연구가 필요하다고 할 수 있다.

4. 결 론

1,3-PDO를 생물학적 방법으로 경제적으로 생산하기 위해서는 분리 및 정제공정의 효율성 확보는 필수적이라 할 수 있다. 지금까지 상업화되거나 연구가 진행되어온 공정은 여전히 에너지 소모 및 경제성 측면에서 한계를 나타내고 있다. 발효 단계에서 부산물을 발생시키지 않도록 대사공학에 의한 각종 염의 생성을 차단하기 위한 노력이 이루어지고 있으며 이 경우 탈염 공정을 최소화 하거나 생략할 수 있을 것이다. 그러나 여타 발효액에 대한 분리공정과 마찬가지로 발효액으로부터 1,3-PDO를 분리하는 일련의 공정 역시 발효액의 대부분을 차지하는 물을 제거하는 과정에서 많은 에너지가 요구되고 있는 실정이며 이에 대한 대체 공정 개발이 필요하다. 여러 대체 공정 중에서 수상이성분계 추출은 1,3-PDO에 대한 높은 추출효율을 보여줄 뿐 아니라 증발공정에 소비되는 에너지를 절감시킬 수 있는 공정으로 주목 받고 있다. 아울러 공정 중에 유기산 염을 하부 상으로 동시에 처리할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 수상이성분계 분배 메커니즘에 대한 이해는 여전히 부족한 상황이며 1,3-PDO 분리에 적용할 수 있는 수상이성분계 역시 제한적이어서 이에 대한 추가적인 연구 및 용매와 염의 회수 방안에 대한 연구도 필요할 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 교육과학기술부 글로벌프론티어사업 차세대바이오메스 사업단의 지원(ABC-2011-0031354) 및 2012년 한국교통대학교 교내 학술연구비의 지원을 받아 수행하였습니다.

참고문헌

1. Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Biodiesel Production Technology and Its Fuel Properties," *Korean Chem. Eng. Res. (HWA-*

HAK KONGHAK), **45**, 424-432(2007).

- Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J. and Lindner, F., "Improved Utilisation of Renewable Resources: New Important Derivatives of Glycerol," *Green Chem.*, **10**, 13-30(2008).
- Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M. and Della Pina, C., "From Glycerol to Value-Added Products," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4434-4440(2007).
- Liu, H., Xu, Y., Zheng, Z. and Liu, D., "1,3-Propanediol and Its Copolymers: Research, Development and Industrialization," *Biotechnol. J.*, **5**, 1137-1148(2010).
- Willke, T. and Vorlop, K., "Biotransformation of Glycerol into 1,3-Propanediol," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **110**, 831-840(2008).
- Zeng, A. P. and Biebl, H., "Bulk Chemicals from Biotechnology: The Case of 1,3-Propanediol Production and the New Trends," *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, **74**, 239-259(2002).
- Raynaud, C., Sarcabal, P., Meynial-Salles, I. and Croux, C., "Molecular Characterization of the 1,3-Propanediol Operon of *Clostridium Butyricum*," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **100**, 5010-5015(2003).
- Homann, T., Tag, C., Biebl, H. and Deckwer, W., "Fermentation of Glycerol to 1,3-Propanediol by *Klebsiella* and *Citrobacter* Strains," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **33**, 121-126(1990).
- Muska, C. F. and Alles, C., "Biobased 1,3-Propanediol: A New Platform Chemical for the 21 Century," *BioPerspectives 2005 BREW Symposium*, May(2005).
- Otte, B., Grunwaldt, E., Mahmoud, O. and Jennewein, S., "Genome Shuffling in *Clostridium diolis* for Improved 1,3-Propanediol Production," *Appl. Environ. Microbiol.*, **75**, 7610-7616(2009).
- Chen, Z., Liu, H. and Liu, D., "Regulation of 3-Hydroxypropionaldehyde Accumulation in *Klebsiella Pneumoniae* by Overexpression of *dhaT* and *dhaD* Genes," *Enzyme Microb. Technol.*, **45**, 305-309(2009).
- Zhu, J. G., Li, S., Ji, X. J. and Huang, H., "Enhanced 1,3-Propanediol Production in Recombinant *Klebsiella Pneumoniae* Carrying the Gene *yqhD* Encoding 1,3-Propanediol Oxidoreductase Isoenzyme," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **25**, 1217-1223(2009).
- Yang, G., Tian, J. S. and Li, J. L., "Fermentation of 1,3-Propanediol by a Lactate Deficient Mutant of *Klebsiella Oxytoca* under Microaerobic Conditions," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **73**, 1017-1024(2007).
- Xu, Y. Z., Guo, N. N., Zheng, Z. M. and Ou, X. J., "Metabolism in 1,3-Propanediol Fed-batch Fermentation by a D-Lactate Deficient Mutant of *Klebsiella Pneumoniae*," *Biotechnol. Bioeng.*, **104**, 965-972(2009).
- Deckwer, W. D., "Microbiol Conversion of Glycerol Production to 1,3-Propanediol," *FEMS Microbiol. Rev.*, **16**, 143-149(1995).
- Hermann, B. G. and Patel, M., "Today's and Tomorrow's Biobased Bulk Chemicals from White Biotechnology: A Techno-economic Analysis," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **136**, 361-388(2007).
- Lee, E. G., Moon, S.-H., Chang, Y. K., Yoo, I.-K. and Chang, H. N., "Lactic Acid Recovery Using Two-stage Electrodialysis and Its Modelling," *J. Membr. Sci.*, **145**, 53-66(1998).
- Kim, Y. H. and Moon, S.-H., "Lactic Acid Recovery from Fermentation Broth Using One-stage Electrodialysis," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 169-178(2001).
- Kurzrock, T. and Weuster-Botz, D., "Recovery of Succinic Acid from Fermentation Broth," *Biotechnol. Lett.*, **32**, 331-339(2010).

20. Wu, R. C., Xu, Y. Z., Song, Y. Q., Luo, J. A. and Liu, D., "A Novel Strategy for Salts Recovery from 1,3-Propanediol Fermentation Broth by Bipolar Membrane Electrodialysis," *Sep. Purif. Technol.*, **83**, 9-14(2011).
21. Grothe, E., "Konzeption und Wirtschaftlichkeit der Industriellen Glycerinvergarung zu 1,3-Propanediol;" Ph.D. Dissertation, VDI Verlag GmbH, Dusseldorf(2000).
22. Roturier, J. M., Fouache, C. and Berghmans, E., "Process for the Purification of 1,3-Propanediol from a Fermentation Medium;" U.S. Patent No. 6,428,992(2002).
23. Hilaly, A. K. and Binder, T. P., "Method of Recovering 1,3-Propanediol from Fermentation Broth;" U.S. Patent No. 6,479,716 (2002).
24. Cho, M.-H., Joen, S. I., Pyo, S.-H., Mun, S. and Kim, J.-H., "A Novel Separation and Purification Process for 1,3-Propanediol;" *Proc. Biochem.*, **41**, 739-744(2006).
25. Xiu, Z.-L. and Zeng, A.-P., "Present State and Perspective of Downstream Processing of Biologically Produced 1,3-Propanediol and 2,3-Butanediol;" *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **78**, 917-926 (2008).
26. Malinowski, J. J., "Reactive Extraction for Downstream Separation of 1,3-Propanediol;" *Biotechnol. Prog.*, **16**, 76-79(2000).
27. Hao, J., Liu, H. J. and Liu, D., "Novel Route of Reactive Extraction to Recover 1,3-Propanediol from a Dilute Aqueous Solution;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4380-4385(2005).
28. Hao, J., Xu, F., Liu, H. and Liu, D., "Downstream Processing of 1,3-Propanediol Fermentation Broth;" *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 102-108(2006).
29. Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Removal of Acetic Acid from Aqueous Solutions Containing Succinic Acid and Acetic Acid by Tri-n-octylamine;" *Sep. Purif. Technol.*, **42**, 151-157(2005).
30. Han, D. H., Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction and Stripping;" *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 528-533(2000).
31. Hong, Y. K., "Purification of 1,3-Propanediol for Production of Polytrimethylene terephthalate(PTT) from Biomass;" *Adv. Mater. Res.*, **320**, 191-195(2011).
32. Greve, A. and Kula, M. R., "Cost Structure and Estimation for the Recycling of Salt in a Protein Extraction Process System;" *Bioproc. Biosyst. Eng.*, **6**, 173-177(1990).
33. Li, Z., Jiang, B., Zhang, D. and Xiu, Z., "Aqueous Two-phase Extraction of 1,3-Propanediol from Glycerol-based Fermentation;" *Sep. Purif. Technol.*, **66**, 472-478(2009).
34. Li, Z., Teng, H. and Xiu, Z., "Extraction of 1,3-Propanediol from Glycerol-based Fermentation Broths with Methanol/Phosphate Aqueous Two-Phase System;" *Proc. Biochem.*, **46**, 586-591(2011).
35. Aydogan, O., Bayraktar, E., Mehmetoglu, U., Kaeding, T. and Zeng, A.-P., "Selection and Optimization of an Aqueous Two-Phase System for the Recovery of 1,3-Propanediol from Fermentation Broth;" *Eng. Life. Sci.*, **10**, 121-129(2010).