

과일폐기물을 이용한 DEFC용 바이오에탄올 제조 및 특성에 관한 연구

이남진*, 김현수*, 차인수*, 최정식*[†]

*동신대학교 수소에너지학과

A Study on Characteristic of the Bio-ethanol Produced on Fruit Wastes for Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC)

NAMJIN LEE*, HYUNSOO KIM*, INSU CHA*, JEONGSIK CHOI*[†]

*School of Hydrogen&fuelcell tech, Dongshin University, Jeonnam 520-725, Korea

ABSTRACT

This study describes performance of DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell) utilized bio-ethanol based on fruit wastes. To produce the bio-ethanol, fruit wastes were treated at temperature 120°C and 90minutes in acid pre-treatment. After pre-treatment was done, alcohol fermentation process was running. Initial alcohol concentration was 5%. Using the multi coloumn distillation system, more than 95% ethanol was distilled and each component of bio-ethanol was analyzed. In DEFC performance test, it was revealed that cell performance was much higher than that of ethanol. Comparing ethanol with mixed fuel (bio-ethanol (10%) + ethanol (90%)), the performance of ethanol was higher than that of mixed fuel. Even though the bio-ethanol from the fruit wastes is corresponded with transport ethanol standards, it thought that organic matter in bio-ethanol could be negative effect on fuel cell.

KEY WORDS : Direct ethanol fuel cell(직접 에탄올 연료전지), Bio-ethanol(바이오에탄올), Ethanol standard (에탄올 규격), Impurity effect(불순물)

1. 서 론

현재까지 개발된 바이오에탄올 생산용 biomass 원료는 대부분 사탕수수, 옥수수를 포함한 당질계 또는 산림자원 등을 포함한 목질계 biomass이다¹⁻³⁾. 당질계 biomass를 이용한 바이오에탄올의 제조는

경지면적이 적고 식량 자급률이 낮은 집약농업국가에서는 당질계원료 바이오에탄올 전환의 상용화에 대한 현실적인 부담이 큰 것이 사실이다. 따라서 우리나라에서는 브라질이나 미국과는 다른 biomass를 찾아야 한다. 다른 biomass 중, 많이 재배하며 지속적으로 공급받을 수 있는 cellulosic 원료인 과일 폐기물이 그 해답이라고 할 수 있다.

과일폐기물은 음식물쓰레기와는 다르게 대부분

[†]Corresponding author : jeongsik@dsh.ac.kr

[접수일 : 2011.4.1 수정일 : 2011.4.20 게재확정일 : 2011.4.22]

껍질을 벗겨서 별도로 폐기처분하고 있다. 이렇게 폐기 처리된 껍질에는 고농도 유기물이 함유되어 있으며 높은 생분해성을 나타낸다⁴⁾. 이러한 과일폐기물을 biomass로 사용하여 바이오에탄올을 생산할 경우, 환경오염과 쓰레기 처리문제를 해결할 수 있다.

메탄올을 연료로 사용하는 연료전지에서 메탄올이 연료극(anode)에서 막(membrane)을 통과하여 산소극(cathode)으로 넘어가는 교차현상(crossover)과 값비싼 백금(Pt)촉매의 사용, 메탄올의 유독성등과 같은 문제점이 아직 해결되지 못하고 있다. 이에 메탄올을 대체할 수 있는 연구가 진행되면서 여러 가지 대체물질이 제안되던 중 메탄올과 대등한 전기화학적 활동을 보이는⁵⁾ 에탄올을 이용하는 직접 에탄올 연료전지(DEFCE)가 활발히 연구되기 시작하였다⁶⁾.

본 논문에서는 과일폐기물을 이용한 바이오에탄올 생산의 최적화와 성분분석을 통한 바이오에탄올의 특성과 직접 에탄올 연료전지를 구동하여 메탄올, 상용 에탄올, 바이오에탄올의 출력을 측정하여 연료전지의 연료로서 바이오에탄올의 사용가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 바이오에탄올

2.1.1 Biomass

사용된 과일폐기물의 종류는 배, 사과, 감의 과피로서 50°C에서 20시간 열풍건조시킨 후 과일폐기물 종류별로 특성을 비교하기 위해 식품공전법으로 수분, 열량, 탄수화물, 조단백질, 조지방, 나트륨, 트랜스지방, 당류, 포화지방산, 콜레스테롤의 함량을 분석하였다.

2.1.2 전처리

과일폐기물의 전처리를 위해 황산, 질산, 염산을 사용하여 과일폐기물을 가수분해하였다. 주변온도를 120°C로 설정하였으며, 전처리시간은 90분으로

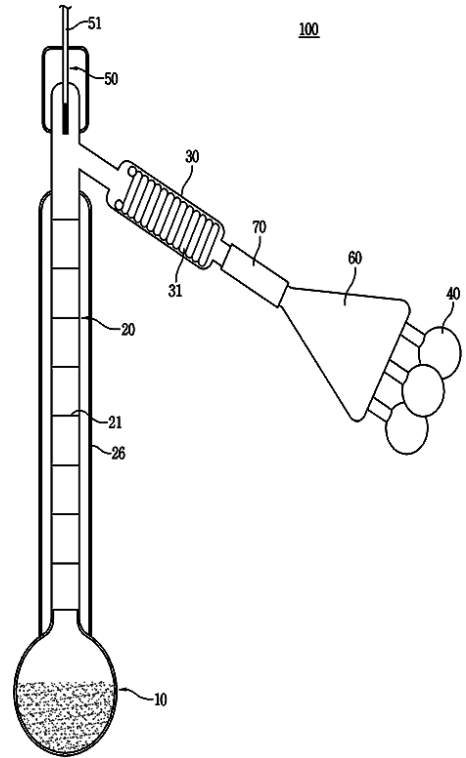


Fig. 1 Schematic of multi-column distillation

하였다. 산 농도는 건조 중량을 기준으로 종류별로 0.5%, 1.0%, 3.0%, 5.0%로 하였다. 가수분해율은 DNS법을 사용하여 환원당을 통해 확인하였다⁷⁾.

2.1.3 알코올발효

가수분해 완료 후 알코올 발효를 위해 중화시킨 후 발효를 하였다. 알코올 발효시 사용한 효모는 *Saccharomyces cerevisiae*로 온도조건을 25°C, 30°C로 하였으며 발효시간은 48시간으로 그 동안 알코올농도(%)의 변화를 관찰하였다.

2.1.4 증류

발효가 끝난 발효액을 단순증류과정인 1차 증류과정과 다단 칼럼 증류장치(54단, Fig. 1)을 사용한 2차 증류과정을 통하여 고순도 알코올로 농축하였다.

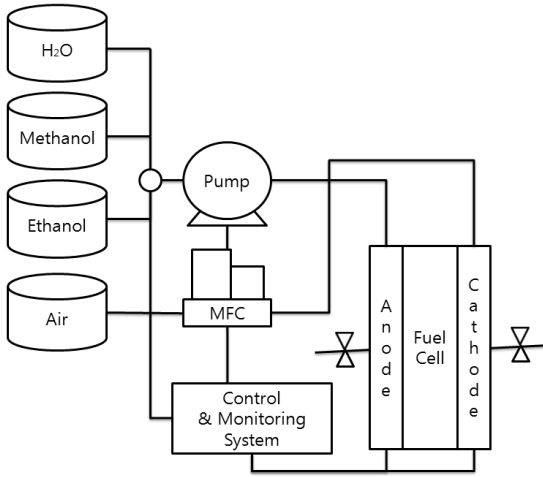


Fig. 2 The diagram of direct ethanol fuel cell system

2.2 성분분석

제조된 바이오에탄올의 성분을 분석하였다.

분석항목으로는 색상(육안식별), 세척현존검(KS M 2041:2006), 황분(KS M 2027:2005), 방향족(JIS K 2536-2:2003), 올레핀(JIS K 2536-2:2003), 에탄올(JIS K 2536-2:2003), 메탄올(JIS K 2536-2:2003)이다. 평가기준으로는 브라질, 미국의 연료용 에탄올 규격(ASTM D 4806-07)과 일본(JASO M361)을 기준으로 하여 항목을 설정하였다.

2.3 DEFC(Direct Ethanol Fuel Cell)

2.3.1 MEA(Membrane Electrode Assembly)

전극은 촉매층과 지지층으로 구분되며 촉매층 위에 지지체를 접합시켜 전극을 제조하였다. 5cm²의 활성면적을 갖으며 Anode측에 Pt-Ru를 4mg/cm², Cathode측에는 Pt촉매를 4mg/cm² 사용한 MEA를 사용하였다.

2.3.2 Analyzer

유량 제어와 모니터링 기능을 갖춘 연료전지성능 분석장치(PRO100F, Propower, KOREA)를 사용하여 실험하였다. 단계별 전류 변화에 따른 전압값을

Table 1 Nutritive components of fruit waste

nutritive	fruit waste		
	pear	apple	persimmon
moisture (g/100g)	4.90	4.1	5.0
calorie (kcal/100g)	371	356	363
carbohydrate (g/100g)	89.4	83.3	86.5
crude protein (g/100g)	2.3	2.1	3.5
crude fat (g/100g)	0.5	1.7	0.3
sodium (mg/100g)	3.7	10.3	14.6
trance fat (g/100g)	0.0036	0	0
saccharide (g/100g)	5.3	4.6	11.7
saturated fatty acid (g/100g)	0.1	0	0
cholesterol (mg/100g)	-	-	-

측정하였으며 I - V, I - P Curve graph를 만드는 데 데이터로서 사용하였다.

2.4 실험방법

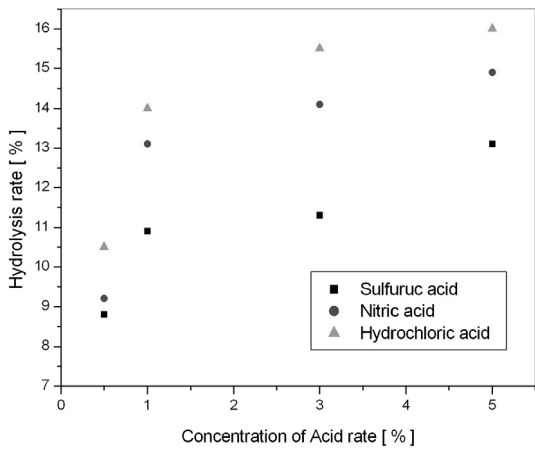
DEFC의 성능을 측정하기 위해 Fig. 2과 같은 시스템을 설계하였다. 연료전지 출력특성평가 전, 모니터링(활성시간)을 5시간동안 하였다. 외부히터를 사용하여 연료전지 내부의 온도를 60°C로 설정하였다. 사용한 연료는 메탄올 1M, 상용 에탄올 1M, 바이오에탄올 1M을 사용하였다. Cathode에는 대기 중의 공기를 펌프를 이용하여 공급하였다. 단계별 전류변화에 대한 전압값을 측정하였으며(CC), 단계별 전류변화는 10초간 유지하였다. 다른 연료를 사용하기 전, 3차 증류수로 충분히 purge하였다.

3. 실험결과

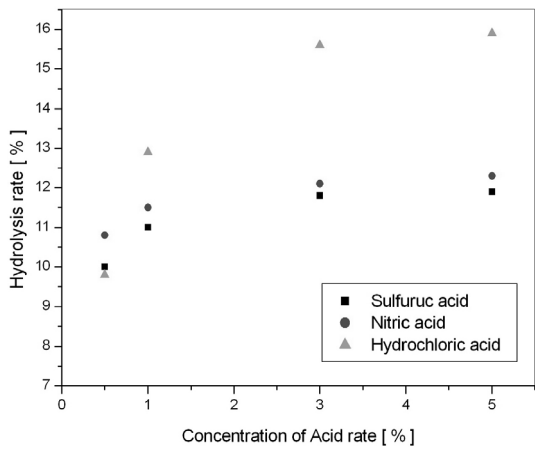
3.1 과일폐기물의 영양분석표

배, 사과, 감의 껍질을 영양분석하였으며, 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 배껍질의 열량이 371kcal로 가장 높고 감껍질은 363kcal, 사과껍질은 356kcal로 가장 낮은 열량을 나타내었다.

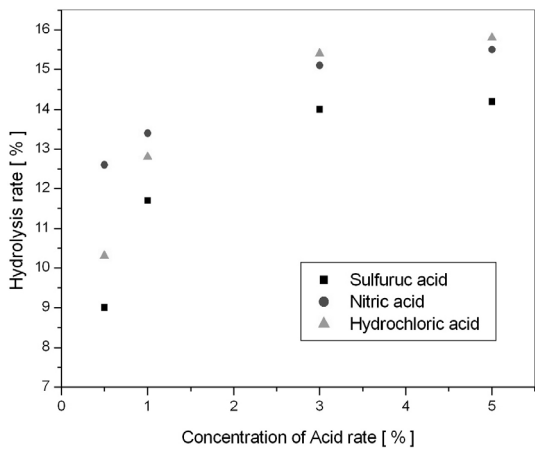
탄수화물의 함량도 배껍질이 89.41g/100g으로 가장 높고 감껍질이 86.5g/100g, 사과껍질이 83.3g/100g



(a) pear



(b) persimmon



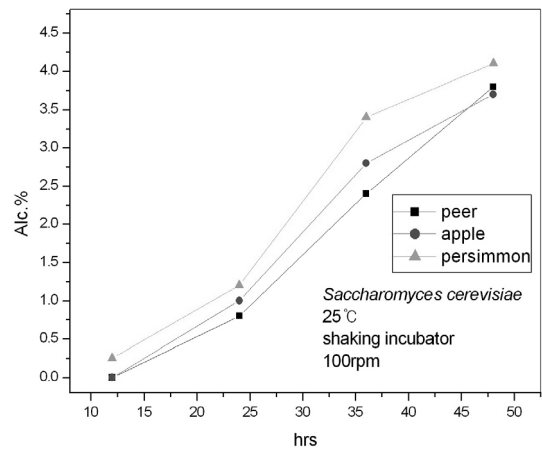
(c) apple

Fig. 3 Hydrolysis rate of fruit peel

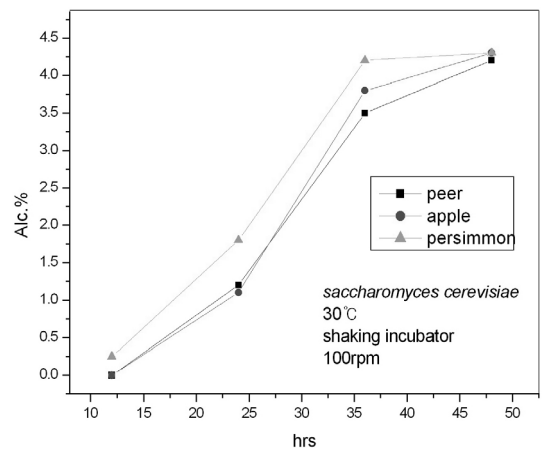
으로 가장 낮게 나왔으며 열량의 값과 상관성을 보였다. 조단백질의 함량은 사과껍질(2.1g/100g) 배깍질(2.3g/100g) 감껍질(3.5g/100g) 순이었다.

조지방은 감껍질(0.3g/100g), 배깍질(0.5g/100g) 사과껍질(1.7g/100g) 순이었다.

나트륨 함량은 감껍질이 14.6mg/100g으로 가장 높게 나왔으며 사과껍질이 10.3mg/100g, 배깍질이 3.73mg/100g으로 가장 낮게 나왔다. 트랜스지방과 포화지방산은 사과껍질과 감껍질에서 검출되지 않았지만 배깍질에서 각각 0.0036g/100g, 0.1270g/100g으로 미량이 검출되었다.



(a) 25°C



(b) 30°C

Fig. 4 Alcohol concentration at fermentation

Table 2 Physiochemical components of bio-ethanol that produced this study and transport ethanol standards of Japan, U.S.A, Brazil

test item	bio-ethanol	Japan (JASO M 361)	U.S.A (ASTM D 4806-07)	Brazil
solvent-washed gum	2mg/100mL	>5mg/100mL	>5mg/100mL	>5mg/100mL
sulfur	3mg/Kg	-	>30mg/Kg	-
color	colorless	colorless or citrine	colorless or citrine	colorless or citrine
aromatic	>0.1vol%	>3.0vol%	-	>3.0vol%
olefin	0.2vol%	>3.0vol%	-	>3.0vol%
methanol	0.1wt%	>4.0g/L	>0.5vol%	-
ethanol	99.7wt%	<99.5vol%	<92.1vol%	<99.3wt%

바이오에탄올 생산에 중요한 당류의 함량은 감귤질이 11.7g/100g으로 가장 높게 나타났으며 배꼽질이 5.3g/100g, 사과껍질 4.6g/100g순 나타났다. 콜레스테롤은 세 가지 시료 모두 검출되지 않았다.

3.2 전처리 효율

배, 사과, 감의 건피의 산전처리 결과는 Fig. 3에 나타난 것과 같다. 과일폐기물의 종류에 관계없이 산의 농도가 증가할 수록 가수분해율 또한 증가하였으나 산농도가 5%일 때와 3%와 비교하였을 때 통계적으로 유의한 차이가 없었다(P>0.05).

3.3 알코올발효

알코올 발효시 알코올농도(%)의 변화를 관찰하기 위해서 발효 후 2일간 조사하였다(Fig. 4). 온도 변화에 따른 알코올발효 효율을 실험한 결과 온도가 25°C 일 때, 발효진행속도가 지연되면서 48시간 경과 후 알코올농도(%)가 30°C로 발효하였을 때에 비해 평균 0.5% 이상 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 알코올 발효시에는 30°C에서 발효시키는 것이 가장 유효한 것으로 생각된다.

알코올 발효 후 시료의 알코올 함량은 약 5%였으며, 1차증류와 2차증류과정인 다단 칼럼 증류장치를 통해 고순도 알코올(95%Alc.)로 증류하였다.

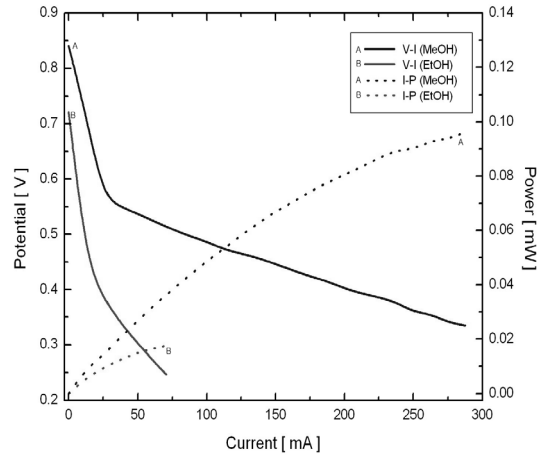


Fig. 5 Comparison of the fuel cell performance using methanol and ethanol

3.4 성분분석

바이오에탄올의 성분조사 결과는 Table 2에 나타내었다. 색상은 무색, 황은 3mg/kg, 세척현존검은 2mg/100mL, 방향족은 0.1vol%미만, 올레핀은 0.2vol%, 메탄올은 0.1wt%, 에탄올은 99.7wt%로 나타났다.

3.5 출력 평가

3.5.1 메탄올과 에탄올의 출력비교

메탄올과 에탄올을 연료로 하여 작동시켰을 때의 연료전지 성능 곡선을 Fig. 5에 나타내고 있다. 에탄올을 연료로 작동할 경우, 메탄올을 연료로 작동하는 경우보다 1/6정도의 성능을 보였다. 일반적으로 에탄올이 메탄올과 비교하여 백금 촉매상의 활성이 늦기 때문이다. 에탄올 산화를 위한 큰 과전압, 즉 CO₂로 전환되는 전체적인 산화를 위한 C-C결합의 분해가 필요하다.

3.5.2 상용 에탄올과 바이오에탄올의 출력비교

공업용 에탄올과 공업용에탄올(90%)과 바이오에탄올(10%)을 연료로 작동시켰을 때의 연료전지 성능 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 0.3V를 기준으로 바이오에탄올을 혼합한 연료로 작동하였을 때의 성능

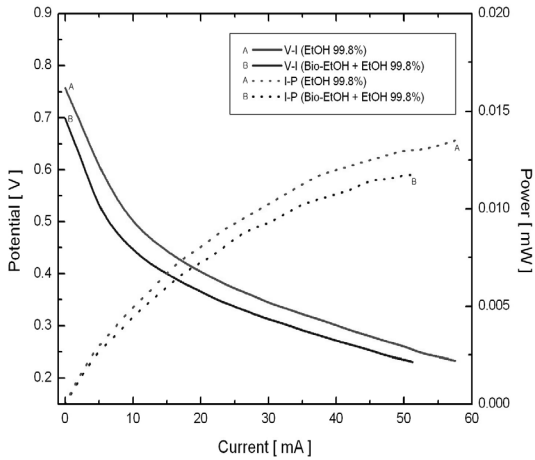


Fig. 6 Comparison of the fuel cell performance using ethanol and mixed fuel (ethanol 90%+bio-ethanol 10%)

은 공업용 에탄올을 연료로 사용하였을 때보다 약 13%의 성능감소를 보였다.

이는 알코올발효시 생성되는 중간생성물인 formic acid(HCOOH)와 acetaldehyde(CH₃CHO)이 연료전지에 성능저하를 불러온다고 생각된다¹⁰⁾.

3.6.3 바이오에탄올의 연속 작동

바이오에탄올을 연료로 연료전지를 4일간격으로

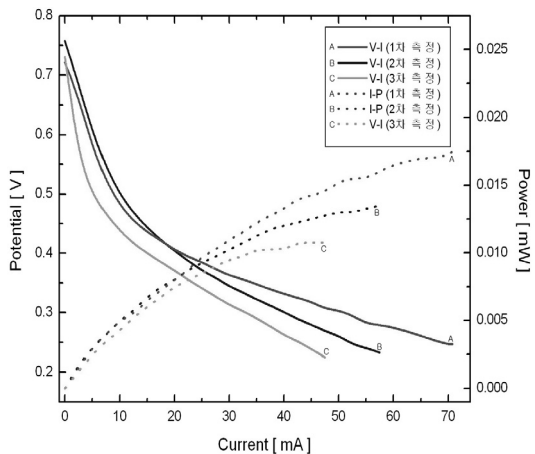


Fig. 7 Comparison of the fuel cell performance using bio-ethanol continually

연속작동 시켰다. 회차별로 나타난 성능은 Fig. 7에 나타내었다. 연료전지의 성능은 회차별로 약 20%씩 감소하였다.

연료전지에 사용되는 나피온막은 crossover에 의한 cathode측의 피독⁸⁾과 혼합 전위 발생에 의한 성능저하⁹⁾, 연료에 의한 swelling, distortion등의 문제가 발생하고 있다고 보고되어 있으며, 이와 같은 현상이 동일하게 일어난 것이라고 생각된다.

4. 결 론

본 연구의 실험결과를 요약하면 아래와 같다.

- 1) 산전처리 과정시 가수분해율은 산의 농도가 높을수록 증가하였으나 5%일때와 3%일때의 가수분해율이 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.
- 2) 알코올발효시, 온도가 25℃일 때, 발효진행속도는 30℃일 때보다 지연되었으며 48시간이 경과된 후 약 0.5%의 알코올농도(%)의 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 알코올 발효시 온도조건은 30℃에서 발효하는 것이 가장 유효한 것으로 보인다.
- 3) 생산된 바이오에탄올을 현존검, 황분, 색상, 방향족, 올레핀, 에탄올 함량, 메탄올 함량의 성분분석결과, 국외 연료용에탄올의 기준에는 적합한 것으로 나타났다.
- 4) 연료전지에 메탄올과 에탄올을 넣고 출력을 비교하였을 때, 에탄올이 메탄올에 비해 약 1/6정도의 성능을 나타냈다. 이는 에탄올이 메탄올과 비교하여 백금 촉매상에서 활성이 낮으며, C-C 결합, 그리고 아세트알데히드 혹은 아세트산에 대한 부분 산화가 에탄올의 출력을 저해하는 것으로 보인다.
- 5) 바이오에탄올을 연속작동한 결과, 4일간 회차별로 13%정도의 성능감소를 보였다.

5. 고 찰

산전처리 결과를 토대로 과일폐기물의 종류에 관

계없이 산의 농도가 증가할 수록 가수분해율이 올라가는 것을 확인할 수 있었다. 그 중, 염산의 가수분해율이 가장 높았으며, 산 농도가 3%일 때와 5%일때의 가수분해율에서 유의한 차이가 없었으므로 3%의 염산일 때 가장 경제적인 전처리 공정이라고 할 수 있다.

연료전지의 연속작동시 성능감소에 대해서는 현재 가장 많이 사용되는 고분자 전해질 막은 미국의 듀폰(Du Pont)사에 의해 개발된 나피온(Nafion®), perfluorosulfonic acid membrane)에서도 관찰된바 있다. Nguyen와 Vanderborgh(1998)에 따르면 나피온막에서 crossover가 일어나 cathode의 피독, 혼합전위 발생에 의한 성능저하, 에탄올에 의한 swelling, disortion의 문제가 있다고 보고되었다.

또한, 알코올 발효시 생성되는 중간생성물인 formic acid(HCOOH)와 acetaldehyde(CH₃CHO)에 의해 연료전지의 성능이 저하된다는 연구결과가 보고되었다¹⁰⁾. 중간생성물 종류에 따라 연료전지에 미치는 영향을 밝히는데 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

에탄올의 효율적인 산화를 위해 새로운 촉매에 대한 연구도 활발히 진행중이다. 에탄올 산화에 대하여 높은 활성을 갖는 2원 PtRu/PtSn 촉매, 3원 PtRu/PtSn 촉매 등과 같은 새로운 촉매가 개발되고 있으며, Pt₅Ru₄W촉매는 0.5V에서 2.73mA/cm²로 PtRu촉매보다 약 3.7배의 높은 전류 밀도를 나타내었다는 연구결과도 있다¹¹⁾.

후 기

본 연구는 ‘지식경제부 지정 동신대학교 친환경농식품산업화센터(RIC)의 지원’ 및 ‘교육과학기술부와 한국산업기술재단에서 시행한 지역혁신인력양성사업’에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

1) K. K. Cheng, B. Y. Cai, J. A. Zhang, Z. L. Ling, Y. J. Zhou, J. P. Ge, and J. M. Xu, “Sugarcane Bagasse Hemicellulose Hydrolysate

for Ethanol Production by Acid Recovery Process”, *Biochem. Eng. J.*, Vol. 38, No.1, 2008, pp. 105-109.

2) M. Gáspá, G. Kálmán, and K. Réczey, “Corn fiber as a Raw Material for Hemicellulose and Ethanol Production” *Proc. Biochem.*, Vol. 42, No. 7, 2007, pp. 1135-1139.

3) K. Karimi, G. Emtiazi, and M. J. Taherazdeh, “Production of Ethanol and Mycelial Biomass from Rice Straw Hemicellulose Hydrolyzate by *Mucor indicus*” *Process Biochem.*, Vol. 41, No. 3, 2006, pp. 653-658.

4) H. Bouallagui, M. Torrijos, J. J. Godon, R. Moletta, R. Ben Cheikh, Y. Touhami, J. P. Delgenes, and M. Hamdi, “Two Phase Anaerobic Digestion of Fruit and Vegetable Wastes: Bioreactors Performance”, *Biochem. Eng. J.*, Vol. 21, No. 2, 2004, pp. 193-197.

5) J. Wang, S. Wasmus and R. F. Savinell, “Evaluation of Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol in a Direct Oxidation Polymer-Electrolyte Fuel Cell”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 12, 1995, pp. 4218-4224.

6) F. Colmati, E. Antolini and E. R. Gonzalez, “Effect of Temperature on the Mechanism of Ethanol Oxidation on Carbon Supported Pt, PtRu and Pt₃Sn Electrocatalysts”, *J. Power Sources*, Vol. 157, No. 1, 2006, pp. 98-103.

7) G. L. Miller, “Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar”, *Anal. Chem.*, Vol. 31, No. 3, 1959, pp. 426-428

8) A. Heinzl, V. M. Barragn, “A Review of the State-of-the-art of the Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells”, *J. Power Sources*, Vol. 84, No. 1, 1999, pp. 70-74.

9) T. V. Nguyen, N. Vanderborgh, “The Rate of Isothermal Hydration of Polyperfluorosulfonic Acid Membranes”, *J. Membrane. Sci.*, Vol. 143, No. 1-2, 1998, pp. 235-248.

- 10) D.-H. Peck, Y.-C. Park, B.-R. Lee, D.-H. Jung, "Effect of the Impurities in Methanol Fuel on the performance of MEA for Direct Methanol Fuel Cell", Energy&Environment, Vol. 78, No. 1, 2010, pp. 213-218.
- 11) 노창수, 강대규, 손정민, "직접 에탄올 연료전지 (DEFC)의 anode용 삼원소 전극촉매[Pt5Ru4M (M= Ni, Sn, Mo and W)]의 에탄올 전기산화 반응에 관한 연구", 한국수소및신에너지학회, Vol. 19, No. 5, 2008, pp. 423-429.