

바이오 화학산업에서의 분리막 응용

김 인 철[†] · 송 두 현 · 엄 인 용 · 제 갈 종 건 · 홍 경 식 · 유 주 현 · 송 봉 근

한국화학연구원 바이오화학연구센터

(2014년 3월 26일 접수, 2014년 4월 21일 수정, 2014년 4월 24일 채택)

Membrane Application in Biochemical Industry

In-Chul Kim[†], Doo-Hyun Song, In-Young Um, Jonggeon Jegal, Keong-Sik Hong, Joo-Hyeon Yoo, and Bong-Keun Song

Research Center for Biobased Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107,
Sinseongno 19, Yuseong, Daejeon 305-600, Republic of Korea

(Received March 26, 2014, Revised April 21, 2014, Accepted April 24, 2014)

요 약: 최근 바이오 화학산업, 특히 바이오 리파이너리를 위한 발효공정에서 물질 분리를 위하여 분리막이 적용되고 있다. 이에 본 논문에서는 바이오 화학산업에서 분리막을 응용하고 있는 연구들을 살펴보고자 한다. 특히 전처리로서의 분리막 응용과 발효산물의 분리막 응용을 알아보았다. 다양한 바이오 물질의 분리 및 정제를 위한 공정에서 분리막의 사용을 알아보고 특히 리그노셀룰로스를 이용한 바이오 리파이너리에서의 분리막 사용을 강조하였다.

Abstract: Recently, membranes are used for separation of biochemicals in biochemical industry. In this study, there is a special focus on the research that has been applied for membranes in the biochemical industry. Especially, membrane applications for pretreatment and fermentation process were also reviewed. Separation and purification of various biochemicals by membranes has been conducted. Membrane applications for biorefinery using lignocellulose were also reviewed.

Keywords: separation of biochemicals, biochemical industry, membrane application, biorefinery, fermentation, lignocellulose.

1. 서 론

현재의 연료, 고분자제품, 정밀화학제품 등 화학제품의 대부분은 석유화학산업을 기반으로 하여 생산되고 있다. 그러나 최근에는 바이오 에탄올, 바이오 디젤 및 젓산고분자 등 바이오매스를 기반으로 하는 바이오 화학제품을 생산하는 바이오 리파이너리가 큰 주목을 받고 있다. 실제로 각국에서는 바이오 리파이너리에 많은 연구를 지원하고 있다[1-7].

초기의 바이오매스는 사탕수수나 옥수수 등의 식용계를 사용하였으며 이를 이용하여 바이오 에탄올이나 바이오 디젤 등의 바이오 연료를 생산하는 방향으로 연구가 되었으나 식용계 바이오매스를 사용하는 경우

는 식량문제가 대두되면서 목본계 및 초본계 비식용 바이오매스를 활용하는 연구가 되고 있다. 식용계 바이오매스에 비해서 수율에서 많은 차이를 보이면서 더 많은 연구가 필요로 하고 있다[8].

바이오 리파이너리는 바이오매스를 전처리하여 당을 만들어 내고 만들어진 당을 발효하여 다양한 화학제품을 만들고 이를 활용하여 바이오 연료, 정밀화학제품 및 바이오 고분자를 만들어내는 일련의 기술을 의미한다. 이때 바이오매스로부터 당을 만들어내는 공정, 당으로부터 다양한 미생물을 이용한 화학제품을 만들어내는 공정, 발효를 통하여 만들어진 화학제품을 기반으로 새로운 바이오 제품을 만드는 공정으로 구분할 수 있으며 최종 바이오 제품의 순도를 높이고 경제성을 확보하기 위해서는 경제성이 높은 분리/정제 공정이 필수적으

[†]교신저자(e-mail: ickim@kRICT.re.kr)

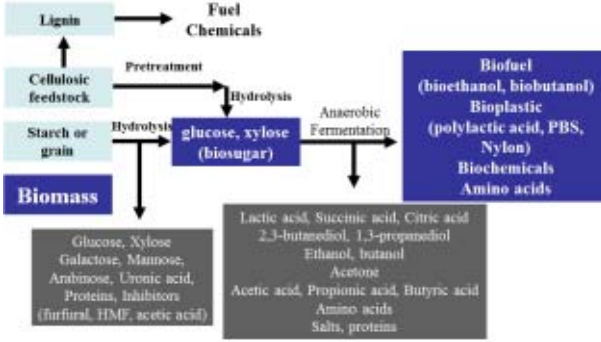


Fig. 1. Production of biochemicals from biomass.

로 필요하다. 특히 리그노 셀룰로즈계 바이오매스를 이용하여 발효 공정에 사용할 수 있는 발효당과 발효된 후의 다양한 물질을 분리/정제 및 농축하는 기술이 연구가 많이 되고 있다.

Fig. 1에 위에서 설명된 바이오매스를 통하여 바이오 화학제품을 만들어 내는 일련의 공정에 대한 설명을 도식화하였다[9-11].

식용계 바이오매스로부터 제조되는 바이오 슈가는 단백질, 발효저해물질 등의 부산물이 없이 가수분해를 통하면 생산되지만 비식용계 바이오매스는 전처리를 통한 후 가수분해를 해야만 바이오 슈가가 만들어진다. 특히 대표적인 비식용계 바이오매스인 리그노 셀룰로스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성되어 있으며 전처리 및 가수분해를 통하여 글루코스, 자일로스, 올리고 자일로스, 발효저해물질(퍼퓨랄, 히드록시메틸퍼퓨랄 및 아세트산)이 발생되며 또한 효소를 사용할 경우에는 단백질의 분리가 필요하고 발효저해물질의 분리가 선행되어야 한다. 또한 전처리과정에서 얻어지는 리그닌은 연료로 사용되거나 다양한 화학물질을 만들 수 있는 원료가 될 수 있다[12-13]. 글루코스나 자일로스 같은 바이오 슈가를 발효를 하게 되면 사용되는 미생물에 따라 젖산, 숙신산, 시트르산 같은 유기산 알코올, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 같은 유기산과 부탄디올, 프로판디올 같은 디올류나 에탄올, 부탄올 같은 알코올 및 다양한 아미노산과 염이 만들어진다. 분리/정제 기술을 통하여 순수한 화학물질이 만들어지면 이를 사용하여 바이오 연료, 바이오 플라스틱, 정밀화학 제품 등 다양한 화학제품을 만들어 낼 수 있다[14-21]. 또한 바이오매스로부터 바이오 가스를 생산하기 위한 노력들도 있어왔다[22-24].

바이오 리파이너리 공정이 경제성을 확보하기 위해

서는 바이오 슈가의 단가를 최소화하고 발효공정에서 발생하는 다양한 부산물의 분리/정제 공정을 효율적으로 이루어내야 한다. 현재까지의 분리/정제 및 농축 기술은 증류, 추출, 흡착 및 침전 등의 기술이 사용되고 있으며[25-30] 효율성 및 경제성 면에서 다른 저에너지 고효율형 분리정제법으로 전환될 필요가 있다.

본 논문에서는 리그노 셀룰로스의 전처리 및 가수분해를 통하여 발생하는 발효저해물질의 분리와 발효공정에서 만들어지는 유기산 알코올의 분리/정제에 있어서 사용되는 분리막 공정에 대하여 알아보려고 한다.

2. 전처리 정제 기술

2.1. 기존 정제 기술

리그노 셀룰로스의 전처리 및 가수분해 공정을 거치게 되면 글루코스 및 자일로스 같은 바이오 슈가와 퍼퓨랄, 히드록시메틸퍼퓨랄 및 아세트산 등의 발효저해물질이 발생된다. 발효 공정에서 발효저해물질의 분리는 필수적이며 이를 위해서 다양한 방법들이 사용되고 있다. Fig. 2는 다양한 분리 방법들에 있어서 발효저해물질의 분리 효율을 나타낸 것이다. 정제 기술은 증발, pH 조절, 이온교환수지, 흡착, 추출, 응집, 투석, 미생물, 효소 등이 사용되고 있다[1].

증류법 특히 감압증류법은 퍼퓨랄, 아세트산 같은 휘발성 물질의 농도를 줄일 수 있지만 에너지가 많이 소비되고 비휘발성 물질(염, 리그닌 유도체)은 오히려 감압증류를 통하여 농도가 증가함으로써 발효를 더 저해할 수 있다고 보고하고 있다[31].

pH를 증가시키고(10 부근) 발효에 적합한 pH까지 떨어뜨리면 발효저해물질의 저해기능이 떨어져 발효가 잘 이루어지는 특징이 있지만 아직까지 이에 대한 메커니즘이 밝혀지지 않는 것임은 분명하지만 현재까지 많이 사용되고 있는 방법이다[32]. 흡착제에 의한 발효저해물질의 흡착은 매우 효과가 크며 바이오 슈가의 농도도 크게 변하지 않는다는 보고가 있지만 아직까지 발효까지 진행되어 있는 연구는 많지 않으며 흡착제 소비가 크고 재생의 어려움이 있는 것이 문제점으로 지적되고 있다[33]. 추출법은 발효저해물질의 제거를 위해서 효율적인 방법이지만 모든 저해물질에 효과가 있는 것은 아니며 추출제 사용으로 인한 순도의 문제와 환경적인 문제가 있는 것이 문제이다[34].

이온교환수지를 사용하는 방법은 현재 알려진 방법

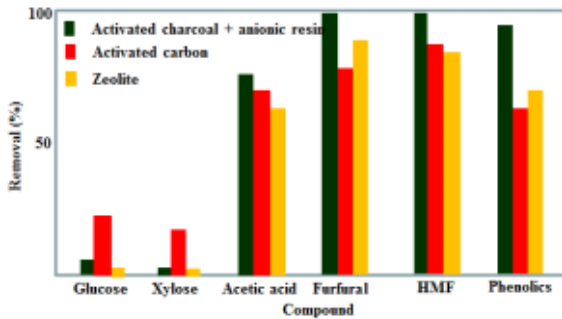


Fig. 2. Separation of fermentation inhibitors by adsorbants and ion-exchange resin.

중에 발효저해물질의 제거에 가장 효과가 큰 것으로 알려져 있지만 바이오 슈가도 같이 농도가 줄고 또한 이온교환수지의 재생에 있어서 폐수 발생량이 크고 공정이 복잡해지는 문제가 있다. 흡착제와 이온교환수지를 같이 사용하게 되면 발효저해물질을 제거하면서도 바이오 슈가는 소비되지 않는 방법이 고안되었지만 흡착제와 이온교환수지는 과도한 폐수 발생 등의 재생문제와 가격적인 문제로 인하여 효율적인 공정은 아닌 것으로 보고하고 있다[35]. Fig. 2에 흡착제와 이온교환수지를 사용한 경우의 효율을 나타내고 있다. 전기투석도 새롭게 시도되는 방법이며 이온성 성분인 아세트산 분리에 효과가 크고 이온성물질과 비이온성물질의 분리에 용이한 점이 있지만 아직까지는 많은 발효 결과들이 없다[36]. 고분자 응집제를 이용하여 리그닌 유도체와 같은 물에 대한 용해도가 떨어지는 콜로이드 물질의 분리에 용이하지만 아직까지 발효결과들이 없다[37]. 박테리아나 대장균 같은 미생물에 의한 발효저해물질의 감소에 관련된 연구가 많이 진행되고 있으며 발효저해물질의 감소에 효과가 크지만 바이오 슈가(글루코스, 자일로스)도 같이 감소하는 문제가 있다[38].

2.2. 분리막을 이용한 정제 기술

또한 새롭게 시도되고 있는 방법이 분리막을 사용하는 것이다. 특히 나노여과분리막을 사용하게 되면 글루코스 및 자일로스에 비해 발효저해물질의 분리능이 떨어져 분리가 효율적으로 이루어진다. 기존에는 오타당과 육탄당의 분리를 위해서 크로마토그래피를 많이 사용해왔으나 이는 분리능은 매우 뛰어나지만 분리속도가 매우 늦고 scale-up의 문제가 있어서 많은 어려움이 따르고 있다. 이를 대체하기 위하여 나노여과막이 사용

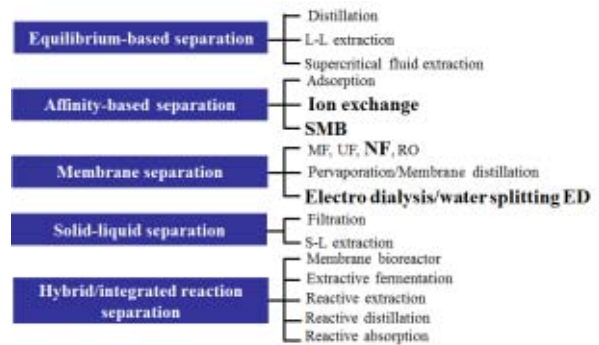


Fig. 3. Unit operation for organic acid separation.

되어 연구되고 있다. 특히 자일로스의 분리를 위하여 사용되어 지고 있다. 나노여과막의 분획분자량은 약 150-300 g/mol 정도되고 이를 활용하여 글루코스와 자일로스의 분획을 하고 있다. 연구 결과에 따르면 2배 이상의 글루코스/자일로스 분리능을 보이는 것으로 보고하고 있다[39-44]. 위에서 언급한 발효저해물질의 분리와 동시에 단당류의 농축을 위해서도 나노여과막이 이용되고 있다. 99% 이상의 단당류의 제거율을 보이고 퍼퓨랄, 히드록시퍼퓨랄 및 아세트산의 경우에는 20% 이하의 제거율을 보이며 심지어 개미산의 경우에는 -60% 정도의 제거율을 보인다고 보고하고 있다[45-47].

3. 유기산 알코올 분리

3.1. 기존 분리 기술

발효 산물의 최종 가격의 40-70%는 분리/정제 공정에서 발생한다고 보고하고 있다. 발효액에는 원하는 발효산물 이외에도 각종 부산물이 존재하며 배지에 존재하는 각종 염 및 단백질, 유기산, 알코올류 등이 존재할 수 있다. 발효 산물 중에서 바이오 플라스틱의 원료가 되는 폴리락트산, 폴리부티르숙신산의 단량체인 젯산 및 숙신산의 순수한 정제 기술이 연구되고 있다. 특히 기존의 유기산 알코올의 분리를 대체하기 위한 새로운 분리막에 의한 분리/정제 기술이 연구되고 있다[48-53]. 기존의 유기산 알코올 분리를 하는 정제 공정은 증류, 추출, 흡착 및 침전 등의 기술이 사용되고 있으며 이에 대한 자세한 공정을 살펴보고 이를 개선한 신기술 동향을 살펴보고자 한다.

현재까지 저에너지 및 분리 효율이 높은 공정은 개발되어 있지 않은 상태이며 현재까지 시도되고 있는 공정은 다음과 같이 Fig. 3에 나타내었다[1]. 특히 이온교환

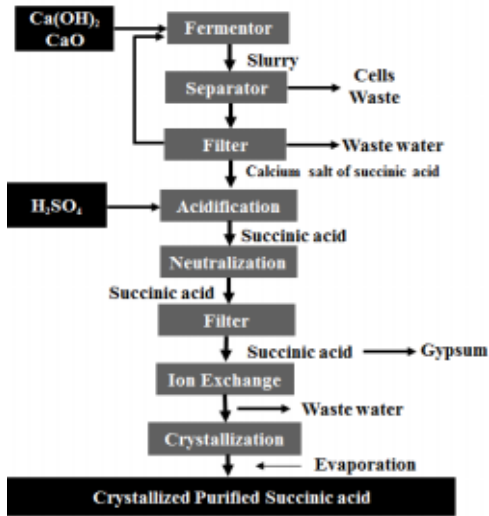


Fig. 4. Separation of succinic acid by precipitation method.

수지를 이용한 방법이 일반적으로 사용되었으나 이를 개선한 simulated moving bed (SMB)법이 고안되면서 이를 적용하려는 노력들이 있어 왔다. 이러한 연구들은 대부분 분리 효율을 높여려는 방향으로 진행되어 왔다. 최근에는 추출, 증류, 흡착법의 한계를 극복하고자 반응/분리법을 이용하여 반응추출, 반응증류, 반응흡착 등을 이용하고 있다.

이와 같은 유기산 알코올의 순수한 형태의 분리를 위하여 다양한 방법들이 적용되고 있으나 그중에서도 유기산 분리에 있어서 가장 일반적으로 사용되는 방법은 침전법이며 Fig. 4에 공정도를 나타내었다. 침전법은 먼저 수산화칼슘 등을 이용하여 pH를 올려서 발효를 한 후, 원심분리나 정밀여과막을 이용하여 미생물 셀을 분리하고 한외여과막을 이용하여 셀 debris, 단백질 및 각종 고분자 물질들을 분리하면 칼슘염 상태의 유기산 알코올(숙신산)이 남고 여기에 황산을 이용하여 중화하면 숙신산과 황산칼슘(gypsum)이 생성되고 황산칼슘을 필터한 후, 이온교환수지를 거치면 숙신산을 얻게 되며 메탄올에 녹인 후 재결정하고 증발하게 되면 순수한 유기산 알코올이 얻어진다. 생성되는 gypsum은 나쁜 냄새와 색깔 때문에 상품성이 없어서 폐기물이 된다. 수산화칼슘 대신 암모니아를 쓰고 생성되는 황산암모늄은 크래킹을 하게 되면 분해되어 암모니아와 ammonium bisulfate로 생성된다. 알칼리와 산 소비가 너무 커서 공정 비용이 과다하게 되고 숙신산 이외의 다른 유기산 및 유기산 알코올(젖산, 아세트산 등)도 같이

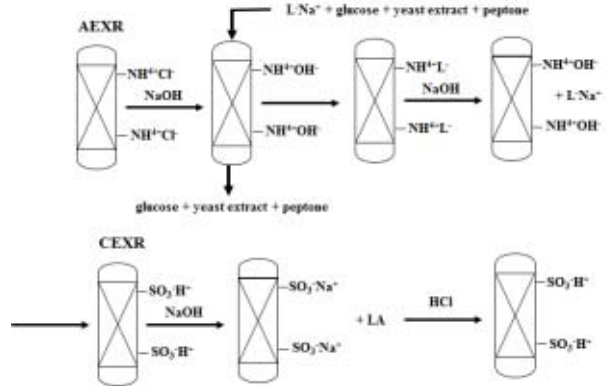


Fig. 5. Lactic acid separation process by ion-exchange resin.

분리되어 선택성이 나쁜 단점이 있다[54,55].

흡착법 중 가장 많이 사용되고 있는 이온교환법은 음이온교환수지를 알칼리 처리한 후 발효 산물을 접촉시키면 이온성물질인 sodium lactate는 이온교환수지에 흡착되고 비이온성물질(바이오 슈가, 펩톤, 배지성분 등)은 흡착되지 않으며 다시 알칼리를 처리하면 음이온교환수지가 재생되고 sodium lactate는 탈착된다. sodium lactate를 술폰산기가 치환되어 있는 양이온교환수지를 통과시키면 sodium 이온이 양이온교환수지에 흡착되고 lactic acid가 생성된다. 양이온교환수지는 다시 산으로 재생하여 사용하게 된다. 이온교환수지법은 재생 시 많은 양의 폐수가 발생하는 문제가 있다. 이온교환수지에 의한 젖산 분리를 Fig. 5에 나타내었다[27,56].

추출법은 유기산 알코올 분리에 있어서 많이 사용되지 않고 있는데 이것은 유기산 알코올과의 분배계수가 높은 효율적인 추출제가 없기 때문이다[57]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 reactive extraction을 사용하고 있다. 발효산물에서 발생하는 sodium succinate를 추출하기 위하여 Fig. 6과 같이 산/염기 복합체를 형성할 수 있는 염기를 추출제로 사용하여 유기산 알코올과 산-염기 반응으로 염을 형성시킨 후, pH를 조절하여 다시 숙신산을 분리해 낸다. 효율이 높지 않고 공정이 복잡해지는 단점이 있다[58].

증류법은 유기산 알코올(숙신산 및 젖산) 분리에 있어서 많이 사용되지 않고 있는데 이것은 유기산 알코올이 발효 산물에서 염의 형태로 존재하며 비점이 너무 높기 때문에 에너지 소비가 과다하고 젖산의 경우 온도가 높을 경우 고분자 물질로 중합이 일어나기 때문이다. 이를 해결하기 위하여 reactive distillation을 사용하

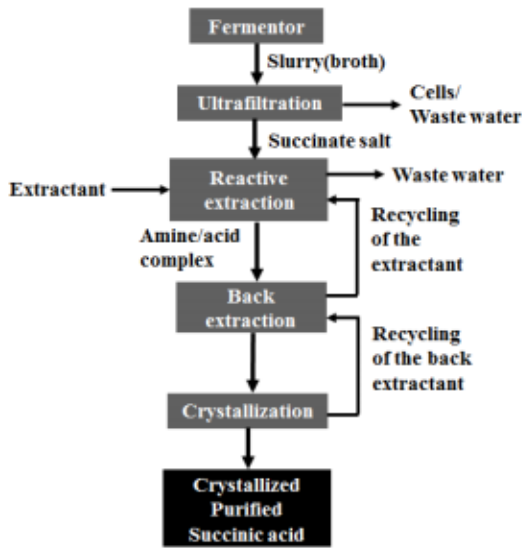


Fig. 6. Succinic acid separation process by reactive extraction.

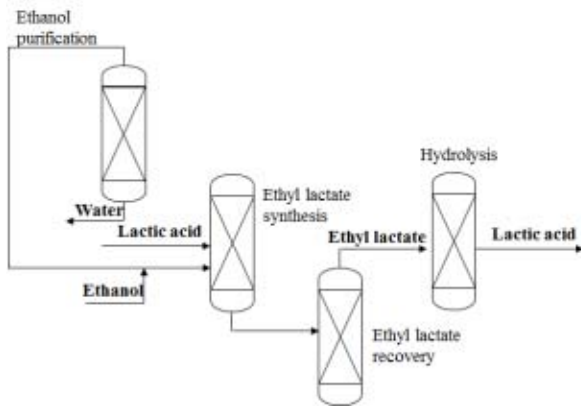


Fig. 7. Lactic acid separation process by reactive distillation.

는데 젖산과 에탄올을 반응시킨 후 에틸락테이트를 증류하여 다시 가수분해 시켜서 순수한 젖산을 얻게 된다. 이 공정 또한 증류보다는 에너지 소비가 적지만 에너지 소비가 높으며 공정이 매우 복잡해지게 되어 효율성이 떨어진다. Fig. 7에 reactive distillation에 의한 유기산 알코올의 분리 공정도를 나타내었다[59].

3.2. 분리막을 이용한 분리 기술

이와 같은 다양한 분리 공정들을 이용하여 순수한 형태의 유기산 알코올을 분리하고자 하고 있으나 공정이 복잡하고 에너지 소비가 과다하여 경제성을 확보하는

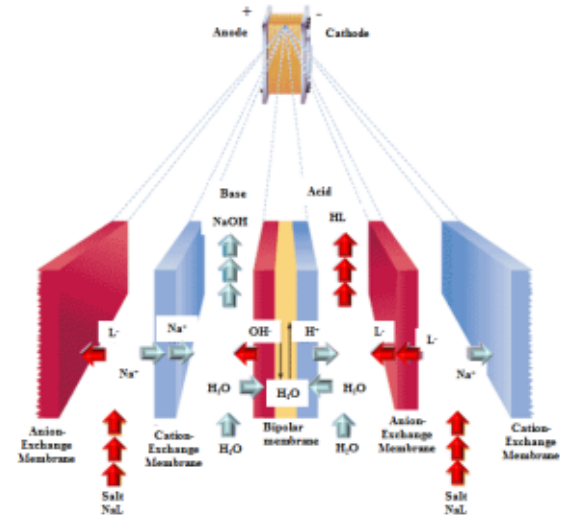


Fig. 8. Lactic acid separation process by electro dialysis.

데 많은 어려움이 따르고 있다. 이에 반해, 분리막 공정은 최근에 많은 관심을 받고 있으며 다른 공정에 비해서 에너지 소비가 적고 공정이 단순하며 scale-up이 용이한 장점을 갖고 있다. 특히 전기투석용 이온교환막과 및 물 분해용 바이폴라막을 이용한 유기산 알코올 분리가 주목을 받고 있다. 또한 나노여과막을 이용하여 다양한 유기산과 유기산 알코올 등이 존재할 때 유기산 알코올만 선택적으로 분리하고 있다. 전기투석은 이온교환막이나 바이폴라막을 사용하여 발효 산물 중에 존재하는 유기산 알코올의 염 형태를 순수한 유기산 알코올로 분리가 가능하다. 바이폴라막을 통하여 물의 전기분해가 일어나서 산과 알칼리가 공급되고 염 형태의 유기산 알코올이 피드로 공급될 경우 양이온교환막을 통하여 Na^+ 가 통과하고 바이폴라막을 통하여 생성된 알칼리와 반응하여 NaOH 형태로 얻어지며 음이온교환막을 통하여 이동된 음이온 형태의 유기산 알코올이 바이폴라막을 통하여 생성된 산과 반응하여 순수한 유기산 알코올로 얻어진다[60-64]. 나노여과막은 다른 종류의 유기산 알코올이 존재할 때 분리할 경우 용이하게 사용된다. 즉, 숙신산과 다른 종류의 유기산(개미산, 아세트산 등)과 젖산이 동시에 섞여 있을 때, 숙신산은 피드에 남게 되고 다른 유기산과 젖산 등이 투과수로 빠져나와 숙신산만 선택적으로 농축되는 현상이 발생한다[60,61]. Fig. 8은 탈염과 물 분해 전기투석을 이용한 젖산의 분리 공정을 나타낸 것이다.

최근에는 단일 공정이 아닌 혼성 공정(hybrid proc-

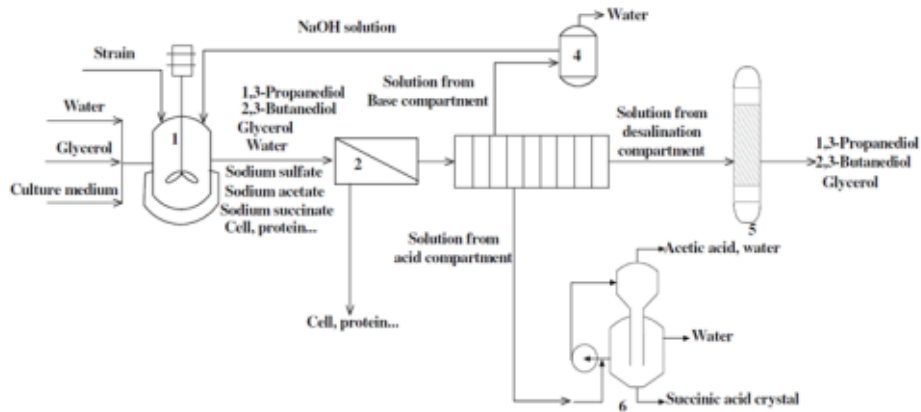


Fig. 9. Succinic acid separation by hybrid process.

ess)을 이용한 유기산 알코올의 분리가 행해지고 있다. Fig. 9에 혼성 공정의 모식도를 나타내었다. 전기투석을 이용하여 이온성 성분과 비이온성 성분을 분리한 후 증류법을 이용하여 숙신산과 다른 유기산 알코올을 분리하는 것이다. 1차적으로 분리막을 통하여 미생물 셀 및 단백질을 분리하고 발효조의 다른 유용 성분들 즉, 디올류, 숙신산, 아세트산 및 글리세롤 등이 투과수로 빠져나오게 되면 전기투석을 통하여 숙신산 및 아세트산 같은 이온 성분들과 디올류 및 글리세롤 같은 비이온 성분들이 분리되게 되고 또한 같이 생성되는 NaOH는 발효조로 이동시켜 pH를 조절하게 된다. 디올류와 글리세롤은 탈염을 통하여 순수한 형태로 얻어지고 아세트산과 숙신산의 경우에는 결정화를 통하여 아세트산과 숙신산을 분리하게 된다[65-69].

4. 결 론

본 논문은 바이오 리파이너리에서 사용되는 다양한 분리/정제 기술을 요약하였으며 분리막 기술에 대한 활용 방안에 대하여 기술하였다. 바이오매스 기반 바이오 화학제품에 대한 관심이 증대되면서 분리/정제 기술이 필요해지고 있으며 이를 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 바이오 화학제품 가격의 40-70%를 분리/정제가 차지하고 있으며 아직까지 효율적이고 경제성이 높은 분리/정제 기술이 개발되지 못하고 있다. 비식용 리그노 셀룰로스의 전처리 및 가수분해, 발효 공정을 통하여 바이오 리파이너리 기술이 발전하고 있으며 분리/정제 공정도 복잡하고 다양해지고 있다. 특히 최근에는 분리막을 이용한 분리/정제 기술이 각광을 받고 있으며

많은 연구가 이루어지고 있다. 거의 대부분의 전처리 공정에 한외여과, 정밀여과 및 나노여과 분리막이 사용되고 있으며 발효 공정에서도 유기산 알코올의 분리를 위하여 이온교환막 및 바이폴라막이 적용되고 있다.

참 고 문 헌

1. S. Ramaswamy, H. J. Huang, and B. V. Ramarao, "Separation and Purification Technologies in Biorefineries", Wiley (2013).
2. D. Yu, "Catalysis in biomass processing", *Catalysis in industry*, **3**, 218 (2011).
3. B. Kamm, "Principles of biorefineries", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **64**, 137 (2004).
4. Th. Willke, "Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **66**, 131 (2004).
5. W. J. Lee and K. Y. Chung, "Biodiesel Production using Microfiltration Tubular Membrane", *Membrane Journal.*, **20**, 113 (2010).
6. H. C. Koh, S. Y. Ha, S. M. Woo, S. Y. Nam, B. S. Lee, C. S. Lee, and W. M. Choi, "Separation and Purification of Bio Gas by Hollow Fiber Gas Separation Membrane Module", *Membrane Journal.*, **21**, 177 (2011).
7. M. H. Cho, C. G. Kong, and Y. T. Lee, "Pervaporation of n-Butanol/water Mixture through Organophilic ZSM-5 Zeolite Membrane", *Membrane Journal.*, **21**, 336 (2011).

8. I. Dogaris, "Biotechnological production of ethanol from renewable resources by *Neurospora crassa*: an alternative to conventional yeast fermentations?", *97*, 1457 (2013).
9. M. Gavrilescu, "Biotechnology-a sustainable alternative for chemical industry", *Biotechnology Advances*, **23**, 471 (2005).
10. I. I. Moiseev, "Green chemistry in the bulk chemicals industry", *Kinetics and catalysis*, **52**, 337 (2011).
11. J. R. M. Almeida, "Biodiesel biorefinery: opportunities and challenges for microbial production of fuels and chemicals from glycerol waste", *Biotechnology for biofuels*, **5**, 1 (2012).
12. B. C. Saha, "Hemicellulose biocoverion", *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **30**, 279 (2003).
13. R. P. John, "Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **74**, 524 (2007).
14. M. H. Toivari, "Microbial D-xylonate production", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **96**, 1 (2012).
15. C. S. Dhillon, "Recent advances in citric acid bio-production and recovery", *Food Bioprocess Technol.*, **4**, 505 (2011).
16. S. Kind, "Bio-based production of the platform chemical 1,5-diaminopentane", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **91**, 1287 (2011).
17. I. Bechthold, "Succinic acid: a new platform chemicals for biobased polymers from renewable resources", *Chem. Eng. Technol.*, **31**, 647 (2008).
18. R. P. Babu, "Current progress on biobased polymers and their future trends", *Progress in Biomaterials*, **2**, 1 (2013).
19. M. Flieger, "Biodegradable plastics from renewable sources", *Folia Microbiol.*, **48**, 27 (2003).
20. K. Matsumoto, "Enzymatic and whole-cell synthesis of lactate-containing polyesters: toward the complete biological production of polylactate, Microbial D-xylonate production", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **85**, 921 (2010).
21. C. Zhang, "Current progress on butyric acid production by fermentation", *Curr. Microbiol.*, **59**, 656 (2009).
22. P. Weiland, "Biogas production: current state and perspectives", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **85**, 849 (2010).
23. Z. Bagi, "Biotechnological intensification of biogas production", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **76**, 473 (2007).
24. K. Nath, "Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **65**, 520 (2004).
25. J. Zhou, "Extraction and separation of D/L lactic acid in simulated fermentation broth", *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 1608 (2011).
26. Z. L. Xiu, "Present state and perspective of downstream processing of biologically produced 1,3-propanediol and 2,4-butanediol", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **78**, 917 (2008).
27. F. S. Mendes, "1,3-propanediol production in a two-step process fermentation from renewable feedstock", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **92**, 519 (2011).
28. K. K. Cheng, "Downstream processing of biotechnological produced succinic acid", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **95**, 841 (2012).
29. Y. K. Hong, "Selective extraction of succinic acid from binary mixture of succinic acid and acetic acid", *Biotechnology Letters*, **22**, 871 (2000).
30. J. G. Zeikus, "Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **51**, 545 (1999).
31. S. Walton, A. V. Heiningen, and P.V. Walsum, "Inhibition effects on fermentation of hardwood extracted hemicelluloses by acetic acid and sodium", *Bioresource Technol.*, **101(1)**, 1935 (2010).
32. R. H. Leonard and G.J. Hajny, "Fermentation of wood sugars to ethyl alcohol", *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 390 (1945).
33. A. C. S. Michel, S. H. Flores, and P. F. Hertz, "Production of ethanol from soybean hull hydrolyzate by osmotolerant *Candida guilliermondii* NRRL Y-2075", *Bioresource Technol.*, **99**, 2898

- (2008).
34. B. H. Um, B. Freeman, and G. P. V. Walsum, "Conditioning hardwood-derived pre-pulping extracts for use in fermentation through removal and recovery of acetic acid using trioctylphosphine oxide (TOPO)", *Holzforschung*, **65**, 51 (2011).
 35. I. M. Demancilha and M. N. Karim, "Evaluation of ion exchange resins for removal of inhibitory compounds from corn stover hydrolyzate for xylitol fermentation", *Biotechnol. prog.*, **19**, 1837 (2003).
 36. H. Sreenath and T. W. Jeffries, "Production of ethanol from wood hydrolyzate by yeasts", *Bioresource Technol.*, **72**, 253 (2000).
 37. A. Hasan, L. R. Yasarla, B. V. Ramarao, and T. E. Amidon, "Separation of Lignocellulosic Hydrolyzate Components Using Ceramic Microfilters", *J. Wppd. Chem. Tech.*, **31(4)**, 357 (2011).
 38. N. Okuda, M. Soneura, and K. Ninomiya, "Biological detoxification of waste house wood hydrolysate using *Ureibacillus thermosphaericus* for bioethanol production", *J. Biosci. Bioeng.*, **106**, 128 (2008).
 39. E. Sjoman, "Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions", *J. Memb. Sci.*, **202**, 106 (2007).
 40. E. Sjoman, "Xylose recovery by nanofiltration from different hemicellulose hydrolyzate feeds", *J. Memb. Sci.*, **310**, 268 (2008).
 41. I. Catarino, "Assessment of saccharide fractionation by ultrafiltration and nanofiltration", *J. Memb. Sci.*, **312**, 34 (2008).
 42. E. Sjoman, "Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions", *J. Memb. Sci.*, **202**, 106 (2007).
 43. M. Minhalma, "Optimization of saccharide fractionation using nanofiltration/ultrafiltration", *Desalination*, **199**, 337 (2006).
 44. Y. S. Hwang, Y. H. Cho, and H. B. Park, "Preparation and Characterization of Nanofiltration Membranes for Recovery of Organic Acids from Fermentation Broth", *Membrane Journal.*, **23**, 304 (2013).
 45. T. E. Amidon and S. Liu, "Water-based woody biorefinery", *Biotech. Adv.*, **27**, 542 (2009).
 46. S. Liu, T. E. Amidon, and C. D. Wood, "Membrane filtration: Concentration and purification of hydrolyzates from biomass", *DJ. Biobased Materials Bioenergy*, **2(2)**, 121 (2008).
 47. Y. H. Weng and C. P. Huang, "Separation of furans and carboxylic acids from sugars in dilute acid rice straw hydrolyzates by nanofiltration", *Biores. Technol.*, **101**, 4889 (2010).
 48. C. Abels, "Membrane processes in biorefinery applications", *J. Memb. Sci.*, **444**, 285 (2013).
 49. H.J. Huang, "A review of separation technologies in current and future biorefineries", *Separation & Purification Technol.*, **62**, 1 (2008).
 50. C. Charcosset, "Membrane processes in biotechnology: An overview", *Biotech. Adv.*, **24**, 482 (2006).
 51. M. Pinelo, "Membrane technology for purification of enzymatically produced oligosaccharides: Molecular and operational features affecting performance", *Separation and Purification Technol.*, **70**, 1 (2009).
 52. S. Lutz, "Membranes in biotechnology", *Chem. Eng. Technol.*, **29**, 1404 (2006).
 53. J. Li, "Applications of membrane techniques for purification of natural products", *Biotechnol. Lett.*, **32**, 601 (2010).
 54. Q. Li and Z. Su, "One step recovery of succinic acid from fermentation broths by crystallization", *Separation and Purification Technol.*, **72(3)**, 294 (2010).
 55. Y. S. Huh and W. H. Hong, "Effective purification of succinic acid from fermentation broth produced by *Mannheimia succiniciproducens*", *Process Biochemistry*, **41(6)**, 1461 (2006).
 56. S. A. Ataei, "In situ separation of lactic acid from fermentation broth using ion exchange resins", *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **35**, 1229 (2008).
 57. F. S. Oliveira and I. M. Marrucho, "Extraction of L-lactic, L-malic, and succinic acids using phospho-

- nium-based ionic liquids”, *Separation and Purification Technol.*, **85**(2), 137 (2012).
58. N. Tik, E. Bayraktar, and U. Mehmetoglu, “In situ reactive extraction of lactic acid from fermentation broth”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 764 (2001).
 59. A. Orjuela and D. J. Miller, “Mixed succinic acid/acetic acid esterification with ethanol by reactive distillation”, *Ind. and Eng. Chem. Res.*, **50**, 9209 (2011).
 60. S. H. Kang, “Removal of organic acid salts from simulated fermentation broth containing succinate by nanofiltration”, *J. Memb. Sci.*, **246**, 49 (2005).
 61. E. G. Lee, “Recovery of lactic acid from fermentation broth by the two-stage process of nanofiltration and water-splitting electrodialysis”, *Biotechnolgy and bioprocess engineering*, **11**, 313 (2006).
 62. W. Timbuntam, “Application of bipolar electrodialysis on recovery of free lactic acid after simultaneous saccharification and fermentation of cassava starch”, *Biotechnol. Lett.*, **30**, 1747 (2008).
 63. W. Boonkong, “Comparison of and ion exchanger and an in-house electrodialysis unit for recovery of L-lactic acid from fungal fermentation broth”, *Chem. Eng. Technol.*, **32**, 1542 (2009).
 64. T. V. Eliseeva, “Concentration of basic amino acids by electrodialysis”, *Pertroleum Chemistry*, **51**, 626 (2011).
 65. T. Kurzrock, “Recovery of succinic acid from fermentation broth”, *Biotechnol. Lett.*, **32**, 331 (2010).
 66. P. Dey, “Fermentative lactic acid production from a renewable carbon source under surface optimized conditions without alkali addition: a membrane-based green approach”, *Clean Techn. Environ. Policy*, **14**, 827 (2012).
 67. H. J. Huang, “A review of separation technologies in current and future biorefineries”, *Separation & Purification Technol.*, **62**, 1 (2008).
 68. F. S. Mendes, “1,3-propanediol production in a two-step process fermentation from renewable feedstock”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **92**, 519 (2011).
 69. P. Anand, “A novel downstream process for 1,3-propanediol from glycerol-based fermentation”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **90**, 1267 (2011).