

1,3-부타디엔과 부텐 올리고머 공동 생산을 위한 바이오 정유 공정의 설계 및 분석

안병찬¹ · 박진남^{2,†} · 원왕윤^{1,‡}

¹경희대학교 화학공학과(융합공학), ²경일대학교 원자력에너지융합학과

Process Development and Analysis of Diorefinery for the Coproduction of 1,3-Butadiene and Butene Oligomer

BYEONGCHAN AHN¹, JIN-NAM PARK^{2,†}, WANGYUN WON^{1,‡}

¹Department of Chemical Engineering (Integrated Engineering), Kyung Hee University, 1732 Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin 17104, Korea

²Department of Nuclear Energy Convergence, Kyungil University, 50 Gamasil-gil, Hayang-eup, Gyeongsan 38428, Korea

†Corresponding authors :

jnpark@kiu.kr[†]
wwon@khu.ac.kr[‡]

Received 15 October, 2021

Revised 2 November, 2021

Accepted 9 December, 2021

Abstract >> Environmental issues caused by our dependence on fossil fuels have caused our society to move toward new renewable sources of energy and chemicals. In this study, we develop an integrated process that co-produces butene oligomer (i.e., biofuels) and 1,3-butadiene (i.e., monomer for the production of synthetic rubber). To minimize utility consumption, we conduct heat integration. Then, we conduct a range of techno-economic analysis and life-cycle assessment to investigate economic and environmental feasibility of the proposed process.

Key words : Sustainability(지속 가능성), Economics(경제성), Biofuel(바이오 연료), Synthetic rubber(합성고무), Sensitivity analysis(민감도 분석)

1. 서론

과거에는 주로 연료와 화학물질이 화석 연료 기반의 저렴한 원료로부터 생산되었다¹⁾. 그러나 기후 변화로 인한 영향이 심각해짐에 따라 연료와 화학물질을 화석 연료가 아닌 바이오매스로부터 생산하는 바이오리파이너리(biorefinery)에 대한 관심이 높아졌다²⁾. 특히, 바이오리파이너리 중에서도 리그노셀룰로오스 바이오리파이너리(lignocellulosic biorefinery)

가 활발히 연구 중이다^{3,4)}. 리그노셀룰로오스 바이오리파이너리는 주요 구성 성분이 셀룰로오스(38-50%), 헤미셀룰로오스(23-32%) 그리고 리그닌으로 이루어진 리그노셀룰로오스 바이오매스를 이용하는 리파이너리를 말한다⁵⁾. 바이오매스는 크게 (1) 효소 전환(enzymatic conversion)^{6,7)}, (2) 열 전환(thermal conversion)^{3,8)}, (3) 촉매 전환(catalytic conversion)⁹⁻¹¹⁾의 3가지 방법을 통해 다른 물질로 전환된다. 이 방법들 중에서 촉매 전환이 다양한 물질로 전환할 수 있고

운영비가 효소 전환에 비해서 저렴하다는 장점이 있어 가장 유망하다^{12,13)}.

리그노셀룰로오스 바이오리파이너리는 친환경적이라는 좋은 장점에도 불구하고, 화석 연료 대비 높은 생산단가로 인해 널리 보급되지 못하였다. 특히 COVID-19 팬데믹의 발발에 따른 국제 물류 이동량의 감소와 그에 따른 화석 연료 가격의 하락은 바이오리파이너리의 가격 경쟁력을 더욱 하락시키는 요인으로 작용하였다¹⁴⁾. 바이오리파이너리의 가격 경쟁력 향상을 위해, 유사 원료 개발, 요소 기술 개선 등 여러 방법들이 고려될 수 있으나, 그중 유망한 방법으로서 바이오 연료와 바이오 화학제품의 공동생산이 있다. 즉, 바이오매스로부터 바이오 연료를 생산하는 과정에서 바이오매스의 일부 성분을 활용하여 고부가가치 물질을 생산하고 수익을 극대화함으로써 바이오 연료의 생산단가를 낮추는 방법이다.

바이오매스로부터 생산 가능한 여러 화학제품 중 유망한 물질로서, 합성고무의 단량체로 이용 가능한 1,3-부타디엔(1,3-Butadiene, 1,3-BD)이 있다^{15,16)}. 1,3-부타디엔은 전 세계적으로 매년 1,200만 톤 이상이 생산되며, 그 수요량은 연간 평균 2%의 성장률을 기록하고 있다¹⁷⁻¹⁹⁾. 기존의 화석 연료로부터 생산되는 1,3-부타디엔을 바이오매스 기반의 생산 공정으로 대체할 경우, 화석 연료 고갈, 온실가스 배출과 같은 환경오염 문제 저감과 더불어, 바이오리파이너리 공정의 가격 경쟁력을 크게 향상시킬 수 있다²⁰⁾.

본 연구에서는 바이오매스로부터 바이오 연료와 바이오 화학제품을 공동 생산 가능한 새로운 공정을 제안하였다. 제안된 공정에서는 바이오 연료인 부텐 올리고머(butene oligomer, BO)와 더불어 고부가가치 물질인 1,3-부타디엔을 공동 생산함으로써, 통합 공정의 탄소효율을 향상시키고, 이를 통해 가격경쟁력을 극대화하는 것을 특징으로 한다. 한편, 본 연구에서는 효율적인 에너지 사용 및 유틸리티 사용량의 감소를 위해, 열 통합(heat integration)을 수행하였다. 제안된 공정이 지니는 가격 경쟁력을 판별하고 주요 비용인자를 산출하기 위해, 기술-경제성 평가(techno-economic analysis)를 실시하였다. 신규 개발

공정이 지니는 기술적 불확실성이 공정 경제성에 미치는 영향을 판별하기 위해, 파ioni어 플랜트 분석(pioneer plant analysis)을 수행하였다. 마지막으로 전 주기 평가(life-cycle assessment)를 통해 공정이 지니는 다양한 환경요인을 도출하였다.

2. 기술 개요

본 연구에서 제안된 신규 통합 공정은 다음과 같이 크게 3개의 파트로 구성되어 있다. (1) 셀룰로오스/헤미셀룰로오스 분리, (2) 자일로오스의 1,3-부타디엔 전환, (3) 셀룰로오스의 BO 전환. 통합공정의 주요 반응경로는 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

2.1 셀룰로오스/헤미셀룰로오스 분리

리그노셀룰로오스 바이오매스는 크게 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 그리고 리그닌으로 구성된다. 통합공정에서 셀룰로오스는 바이오 연료를 생산하기 위해 사용되고, 헤미셀룰로오스는 1,3-부타디엔을 생산하기 위해 사용된다. 두 성분은 각각 다른 반응기를 거쳐 전환되므로 이들을 분리해주는 공정이 필요하다.

셀룰로오스/헤미셀룰로오스 분리 반응은 R-1에서 0.1 M의 묽은 황산(sulfuric acid, SA)을 촉매로 사용

Table 1. Main reactions considered in this study

Reactor	Reaction	Yield (%)
R-1 ²¹⁾	Hemicellulos + H ₂ O → Xylose	60.2
R-2 ^{22,23)}	Xylose → Furfural + 3 H ₂ O	89.1
R-4 ²⁴⁻²⁷⁾	Furfural → Furan + CO	93.1
R-5 ²⁸⁾	Furan + 2 H ₂ → THF	100.0
R-6 ^{16,29)}	THF → 1,3-BD + H ₂ O	65.2
R-7 ³⁰⁾	Cellulose → FA + LA	61.0
R-9 ¹³⁾	LA + H ₂ → GVL + H ₂ O	99.0
	FA → H ₂ + CO ₂	100.0
R-10 ³³⁾	GVL → Butene + CO ₂	99.0
R-11 ³³⁾	n × Butene → BO	99.0

해 이루어진다. 이때, 용매는 γ -valerolactone (GVL)-물 용액(질량비로 7:3 비율)을 사용한다. 또한 바이오매스와 용매의 비율 또한 7:3이다. 이번 통합공정에서는 이 반응은 비교적 혹독한 반응 조건(117°C, 20.4 atm)에서 1시간 동안 이루어진다. 그 결과, 대부분의 셀룰로오스(81.7%)는 분해되지 않고 고체 상태로 남아있고, 헤미셀룰로오스는 대부분(89%) 분해되어 리그닌과 함께 용매에 녹는다²¹⁾. 이를 필터를 통해 분리함으로써 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 분리된다.

2.2 자일로오스의 1,3-부타디엔 전환

분리된 자일로오스는 R-2에서 푸르푸랄(furfural, FF)로 전환된다. 용매로는 셀룰로오스/헤미셀룰로오스 분리와 같이 GVL-물 용액을 사용하고, 용매의 질량성 분비는 4:1이다. FF 전환 반응은 498 K, 20.7 atm에서 5분 동안 50 mM의 묽은 황산을 촉매로 사용해서 이루어진다. 대부분의 자일로오스(89.1%)는 FF로 전환되고, 나머지는 휴민(humins)이라는 불순물로 전환된다^{22,23)}. 이러한 불순물은 증류탑에서 분리되어 태워짐으로써 공정에 필요한 열과 전력으로 생산된다.

생성된 FF는 일련의 분리 공정을 거치며 불순물을 제거한 후 수소와 함께 1:2의 몰비로 R-4에 공급한다. 93.1%의 FF는 0.5 wt%의 Pd/alumina 촉매 하

의 280°C, 1기압에서 퓨란(furan)으로 전환된다²⁴⁻²⁷⁾. 생성된 퓨란은 분리 과정을 거친 후 액화되어 3상 기포 컬럼 반응기(bubble column reactor, R-5)로 공급된다. 여기서, 퓨란은 0.5 wt% Pd/C를 촉매로 하여 100°C, 22.5 bar에서 tetrahydrofuran (THF)으로 완전히 전환된다²⁸⁾. 뒤이어, THF는 R-6에서 425°C, 상압에서 1,3-부타디엔으로 전환된다. 이 반응에서의 촉매는 aluminum-free phosphorus-containing siliceous self-pillared pentasil zeolite (P-SPP)를 사용한다. Abdelrahman 등²⁹⁾에 의하면 이 촉매는 400°C에서 비교적 높은 1,3-부타디엔 선택도(~87%)를 가진다. 하지만 촉매의 공간 속도(0.04 gTHF/gcat·hr)가 매우 낮기 때문에 이를 보완하기 위해서 425°C에서 65.2%의 1,3-부타디엔 전환율을 얻은 데이터를 사용하였다⁶⁾.

2.3 셀룰로오스의 BO 전환

필터로 인해 분리된 셀룰로오스는 R-8로 보내진다. R-8에서 61%의 셀룰로오스가 0.1 M의 묽은 황산을 촉매로 하여 170°C, 16 bar의 반응 조건에서 levulinic acid (LA)와 포름산(formic acid, FA)으로 전환된다. 이때, 체류시간은 1.5시간이고, 용매(4:1의 질량비의 GVL-물)와 R-8로 공급되는 셀룰로오스의 질량비는 5:1이다³⁰⁾. 이후, 촉매로 사용된 황산은 중

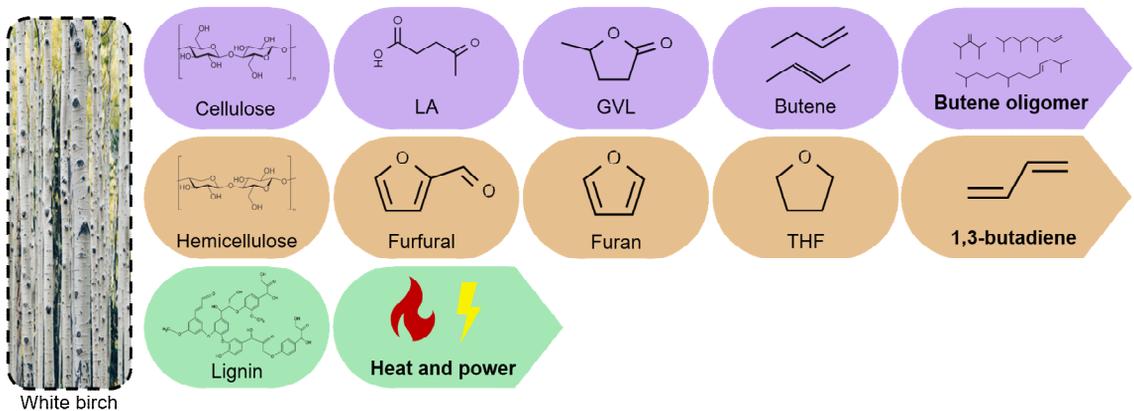


Fig. 1. Conversion pathway of main components

화시킨 후 R-9로 공급된다. R-9에서 99%의 LA는 GVL로 전환되고, 포름산은 모두 이산화탄소와 수소로 분해된다. 이 반응은 RuSn₄/C를 촉매로 하여서 200°C, 35 bar에서 일어난다^{31,32}. 다음 단계에서 GVL은 60 wt%의 물을 용매로 하여 SiO₂/Al₂O₃를 촉매로 이용하여 375°C, 36 bar의 조건에서 부텐(butene)으로 전환된다. 마지막으로, 99%의 부텐은 amberlyst 70 촉매를 통해 170°C, 36 bar에서 바이오연료인 부텐 올리고머로 전환된다³³.

3. 공정설계 및 분석

3.1 가정 및 조건

제안된 통합 공정은 Aspen Plus 공정모사기를 이용하여 모델링하였고, 하루 2,000톤의 바이오매스 처리를 가정하였다. 에너지 효율 극대화를 목적으로, pinch analysis 기반의 열 통합(heat integration)을 실

시하였다. 통합공정의 모든 자본비(capital cost)와 운영비(operating cost)는 2016년도를 기준으로 산출하였다. 장치비(equipment cost)는 Aspen Process Economic Analyzer (Aspen Technology, Bedford, MA, USA)와 질량 유량과 내표면을 실시하였다. 통합 공정의 모든 자본비(capital cost)와 운영비(operating cost)는 2016년도를 기준으로 산출하였다. 장치비(equipment cost)는 Aspen Process Economic Analyzer (Aspen Technology)와 질량 유량과 내표면적을 기반으로 National Renewable Energy Laboratory (NREL) 보고서의 지수 스케일링 식을 이용하여 추정되었다³⁴. 모든 촉매는 매 6개월마다 10%가 교체되며, 이때, 교체 비용은 촉매 내 귀금속의 일부가 회수된다는 가정하에 초기 구입 단가의 20%로 가정하였다¹³.

3.2 공정설계

통합 공정은 Fig. 2와 같이 8개의 섹션으로 구성

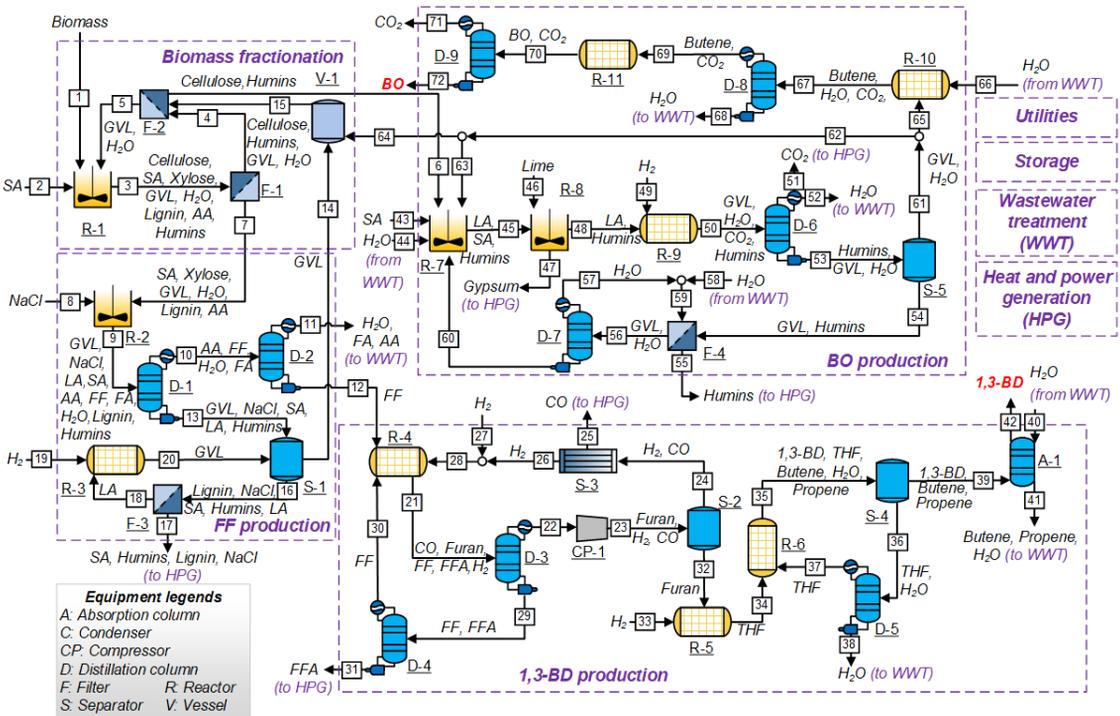


Fig. 2. Process flow diagram of the proposed process

된다: (1) Biomass fractionation; (2) FF production; (3) 1,3-BD production; (4) BO production; (5) Wastewater treatment (WWT); (6) Heat and power generation (HPG); (7) Utility; (8) Storage. 해당 공정의 주요 흐름에 대한 정보는 Appendix Table 1에 나타내었다.

3.2.1 Biomass fractionation

용매를 재사용하기 위해서 두 개의 필터(F-1, F-2)가 사용되었다. 여과된 셀룰로오스는 BO production 섹션으로 보내진다. 각 섹션에서 분리되어 재사용되는 GVL은 V-1에 모이고, 이는 R-1로 공급된다. R-1에서 부산물로서 생기는 LA가 FF production 섹션에서 GVL로 전환되어 손실된 양만큼 보충하기 때문에 추가적인 GVL은 필요하지 않다.

3.2.2 FF production

자일로오스는 R-2에서 FF로 전환되는데 이때 약간의 NaCl이 첨가된다. 왜냐하면 염소 이온이 자일로오스에서 FF 전환 반응의 전환율을 향상시키기 때문이다³⁵⁾. R-2의 생성물들은 증류탑인 D-1에 의해 분리된다. D-1의 하단으로 분리된 액체는 증발기를 이용해 용매인 GVL을 재사용하기 위해 증발시켜 V-1로 보낸다. 증발기의 잔여물들은 필터를 통해 황산, 휴민, NaCl과 같은 불필요한 물질들을 제거하고, 남은 LA는 R-3에서 RuSn4/C 촉매와 과량의 수소하에 220°C, 35 bar에서 99% GVL로 전환된다. D-1의 증류액은 FF를 불필요한 부산물들로부터 분리하기 위해서 일련의 분리 공정을 거친다. 이는 하나의 디켄터(decanter)와 3개의 증류탑으로 이루어진다. 하지만 단순하게 표현하기 위해서 Fig. 2에는 하나의 증류탑(D-2)으로만 표시하였다.

3.2.3 1,3-BD production

R-4를 통해서 분리된 FF은 퓨란으로 전환된다. 이때 발생한 부산물들은 D-3에 의해 분리되는데, 증류탑 하단에서는 주로 미반응한 FF과 부산물로 생성된 푸르푸릴 알콜(furfuryl alcohol)이 분리된다. 이 중

90%의 FF이 D-4를 통해 FFA와 분리되어 다시 R-4로 재활용된다. 반면 D-3의 증류액은 CP-2에 의해 35 barg로 압축된다. 증류액을 압축하는 이유는 크게 2가지가 있다. 먼저 퓨란을 최대한 액화하기 때문이다. S-4를 통해 액상의 퓨란과 가스상의 수소 및 일산화탄소를 분리하는데, 낮은 압력에서 퓨란은 쉽게 기화하므로 가압한다. 두 번째로 분리막의 분리 조건을 맞추기 위함이다. S-4에서 분리된 수소와 일산화탄소는 2단 셀룰로오스 아세테이트 분리막을 거치며 분리된다. 이때의 조건이 35 barg, 60°C이다. 약 97%의 수소와 오직 2%의 일산화탄소가 분리막을 통과한다³⁶⁾. 분리막을 통과한 수소 기체들은 추가되는 수소와 함께 R-4로 공급되고, CO는 heat and power generation 섹션으로 가 공정에 필요한 열과 전기를 공급한다. 분리된 액상의 퓨란은 R-5, R-6의 연속적인 반응기를 거치고 이 과정에서 THF를 거쳐 1,3-부타디엔이 된다. 1,3-부타디엔의 순도를 높이고 높은 회수율을 유지하기 위해 분리 공정을 고안하였다. 먼저 S-4를 통해 불순물들을 제거한다. 불순물들은 압축기의 동작을 방해하므로 압축기로 가압하기 전에 제거한다. 불순물이 제거된 기체들은 가압된 후 냉각시켜 불순물(주로 THF와 물)을 액화시킨다. 그 후 S-5를 이용해 불순물을 기체상 물질(주로 1,3-부타디엔, 부텐, 프로펜)과 분리한다. 분리된 기체상 물질은 흡착탑(A-1)을 통과하며 높은 순도(99.5%)의 1,3-부타디엔이 분리된다. 흡착탑을 사용하는 이유는 1,3-부타디엔과 부텐의 비슷한 끓는점 때문에 증류탑으로 분리하기 어렵기 때문이다¹⁶⁾.

3.2.4 BO production

Biomass fractionation 섹션에서 분리된 셀룰로오스는 R-7에서 LA와 포름산으로 분해된다. 이때 촉매로 사용된 묽은 황산은 바로 다음의 중화 반응기(R-8)를 통해 제거되고, 생성된 LA는 R-9에서 GVL로 전환되고, 포름산은 분해된다. GVL과 휴민과 같은 부산물들을 분리하기 위해 증발기(S-6)를 이용한다, 하지만 증발기는 열에너지가 많이 요구되기 때문에 열에너지 소모를 줄이기 위해 D-7로 물과 이산

화탄소를 제거한다. 증발기를 통해 GVL을 분리하고 잔류액은 남아있는 GVL을 최대한 회수하기 위해서 물로 세척하고, 필터를 이용해 걸러 휴민을 제거한다. 증발된 GVL은 반응 조건에 따라 각각 V-1, R-7 그리고 R-10으로 이동한다. R-10으로 이동한 GVL은 부텐으로 전환되고 불순물 제거를 위한 증류탑(D-8, D-9)과 R-11을 거쳐 순도 99.7%의 고순도 BO를 생산한다.

3.3 열 통합

통합공정의 각 반응조건을 만족하기 위해서, 많은 열에너지와 냉각에너지가 필요하고 많은 폐에너지가 낭비된다. 따라서 열에너지를 효율적으로 사용해 공정의 에너지 필요량을 줄이기 위해서 열 통합을 실시하였다. 열 통합의 결과는 아래의 Fig. 3에 나타났다.

열 통합 전에는 총 195.5 MW의 열에너지가 필요하였다. 가장 많은 열에너지가 필요한 섹션은 BO production 섹션이다(전체 열에너지의 47.5%). 그 이유는 BO production 섹션의 경우 여러 반응단계를 거치는데 각 반응 조건을 맞추기 위해서 많은 에너지가 사용되었고, 각 반응 후 생성되는 부산물들을 제거하기 위한 증류탑에서 또한 많은 열에너지를 사용하기 때문이다. 두 번째로 많은 열에너지를 사용하는 공정은 전체 열에너지의 39.1%를 사용하는 FF production 섹션이다. 이 섹션에서도 생성물인 FF를 분리하기 위해서 많은 증류탑 및 증발기가 사용되었기 때문에 열에너지 소모가 크다. 하지만 열 통합 후에는 전체 필요한 열에너지가 69.9 MW로, 필요량이 64% 감소하였다. BO production 섹션은 71.1 MW의 열에너지가 감소(76.5% 감소)한 반면, FF production 섹션의 경우에는 32.2 MW의 열에너지가 감소(42.1% 감소)하였다. 이를 통해 BO production 섹션의 열통합이 FF production 섹션보다 잘 되었음을 알 수 있다.

열 통합 전 냉각에너지 요구량(cooling requirement)은 210.2 MW이고, 냉각에너지 요구량도 열에너지 요구량과 같이 BO production과 FF production 섹션

이 대부분을 차지하였다. 뿐만 아니라 열 통합 후에도 열에너지의 양상과 동일하게 나타났다. 다시 말해 FF production 섹션의 열 통합이 상대적으로 덜 되어, 가장 많은 냉각에너지가 필요한 섹션이 되었다.

3.4 전 주기 평가

제안한 공정의 환경적 영향을 분석하기 위해서 전 주기 평가를 실시하였다. 전 주기 평가는 크게 4단계로 이루어져 있다^{37,38)}.

3.4.1 목표 및 범위 정의

이 평가의 목표는 이번 연구에서 제안한 바이오연료 생산 공정과 석유에서 유래한 휘발유 생산의 환경적인 영향을 비교하는 것이다. 그리고 공정의 원료를 생산하는 cradle부터 제품을 생산하는 gate까지를 전 주기 평가의 범위로 설정하였으며, 쉬운 비

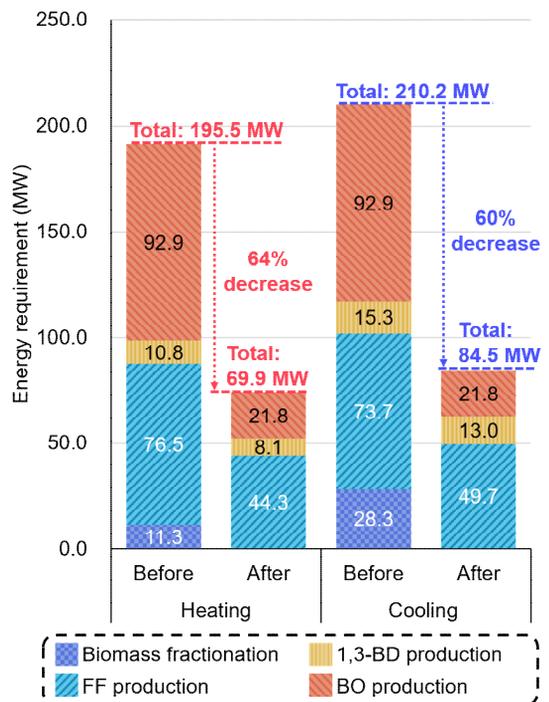


Fig. 3. Heating and cooling energy comparison diagram

교를 위해 기능 단위(functional unit)를 1 GJ의 순발열량(net heating value)으로 설정하였다. Fig. 4는 각 경우에 대한 시스템 경계(system boundary)를 보여 준다.

3.4.2 전 주기 목록분석

전 주기 목록분석은 기능 단위를 기준으로 하여 원료, 제품, 배출 물질 등의 모든 투입 및 생산 물질의 목록과 양을 정리하는 것이다. 이번 연구의 기능 단위는 에너지 단위이기 때문에 기능 단위를 각 연료의 순 발열량으로 나누어 구한 질량을 기준으로 비교하였다. 바이오 연료의 순 발열량은 10,443.8 kcal/kg 이고, 휘발유의 순 발열량은 US Environmental Protection Agency에서 제시한 7,594.0 kcal/L를 가정하였다³⁹⁾. Table 2는 통합공정의 투입 및 생산 물질 및 양의 리스트를 나타내었다.

3.4.3 전 주기 영향 평가

이 단계에서는 각 단계의 환경적 영향을 평가하였다. 환경적 영향을 평가하기 위해서 SimaPro 9.1 (PRé, Amersfoort, Netherlands)과 Ecoinvent 3.6 database (Ecoinvent, Zurich, Switzerland)를 사용하였다. 또한 평가 방법으로 ReCipe V1.13 with the Hierarchist

perspective를 사용하였다.

3.4.4 전 주기 해석

전 주기 해석은 전 주기 평가의 마지막 단계로, 이

Table 2. Process input/output values for 1 kg of BO

Name	Unit	Amount
Input		
Feedstock	kg/hr	18.999
SA	kg/hr	1.616
Ammonia	kg/hr	0.381
H ₂	kg/hr	0.105
NaCl	kg/hr	0.662
Lime	kg/hr	0.306
Output		
BO	kg/hr	1.000
1,3-BD	kg/hr	1.583
CO ₂	kg/hr	2.205
FF	kg/hr	0.046
Water	kg/hr	6.077
Gypsum	kg/hr	0.701
Ash	kg/hr	1.548
Electricity	MJ	31.096
BO	kg/hr	1.000

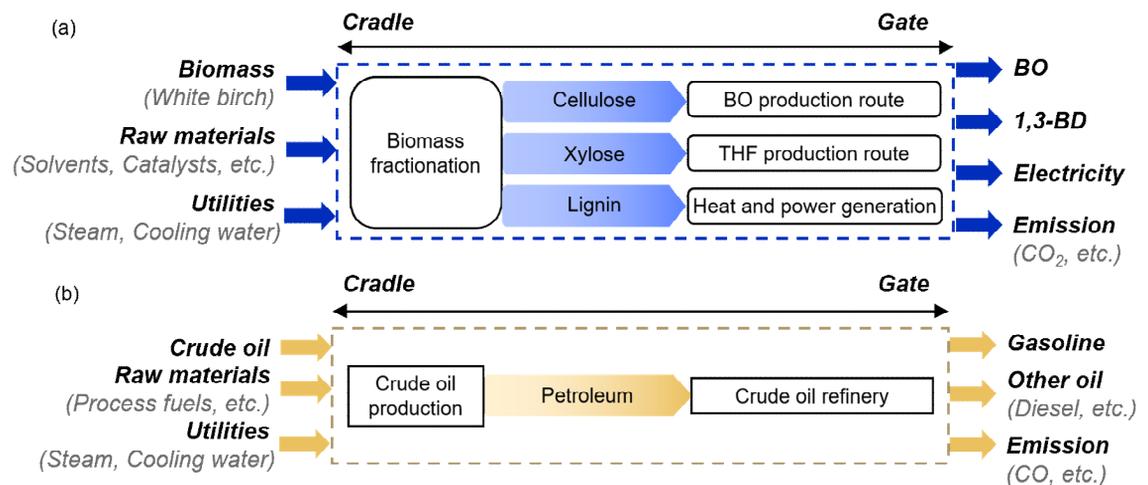


Fig. 4. System boundaries for (a) BO production and (b) gasoline production

단계에서는 전 주기 영향 평가 결과를 바탕으로 환경에 영향을 미치는 인자들을 밝혀낸다. 환경적 영향 인자들 중에서 기후 변화(climate change)와 화석 연료 고갈(fossil depletion)가 대표적인 인자로 고려된다⁴⁰⁾. 기후 변화는 누적 온실가스를 이산화탄소 당량(kg CO₂ equivalent)으로 계산하였고, 화석 연료 고갈은 사용한 화석 연료 당량(kg oil equivalent)으로 소모한 에너지의 양을 계산하였다.

4. 결과

4.1 기술-경제성 평가 결과

제안한 통합 공정의 실현 가능성을 파악하기 위해 기술-경제성 평가를 실시하였다. 기술-경제성 평가는 불확실성 등으로 인한 위험성 등이 통합 공정의 경제적 영향이 가지 않도록 하기 위해서다³⁴⁾. 전체 공정에서 차지하는 가격의 비중을 쉽게 비교하기 위해 다른 직접 및 간접비를 포함해 연간 자본비(annualized capital cost)와 운영비로 계산하였다. 세부 연간 자본비와 운영비의 세부 사항은 각각 Table 3과 Table 4에 나타내었다(주요 장비비는 Appendix Table 2에 나타냄.).

통합공정의 총 연간 자본비 47.2 MM\$/year이다. 이 중 가장 많은 비중을 차지하는 섹션은 heat and power generation 섹션으로, 전체 자본비의 27.8%를

차지한다. 그 다음으로 비용이 많이 드는 섹션은 biomass fractionation 섹션으로, 전체 자본비의 22.0%를 차지한다. 섹션들 중에서 heat and power generation과 wastewater treatment 섹션은 전체 자본비의 46.4%를 차지하지만, 통합공정의 메인 섹션이 아니라 부산물을 처리하는 보조 섹션이다. 이 비용들을 시설을 직접 짓지 않고 외부 부산물 처리 시설에 위탁해 대체할 수 있다. Biomass fractionation 섹션에서 많은 비용이 발생한 이유는 R-1 때문으로, 해당 섹션의 79%를 차지한다. R-1의 높은 가격이 기인하는 원인은 크게 2가지이다. 먼저, 많은 바이오매스와 용매의 유량 때문이다. 많은 양의 바이오매스를 분별하기 위해 많은 용매를 사용하는데, 이로 인해 반응기의 부피가 커지게 되어 가격이 상승하게 되었다. 다음으로, R-1의 반응에서는 촉매로 황산을 사용하기 때문에 황산으로 인한 부식을 방지해야 한다. 따라서 내부 식성이 되지 않은 다른 반응기보다 높은 가격을 가진다.

운영비의 경우에는 매년 128.5 MM\$가 발생한다. 이 중에서 가장 많은 부분을 차지하는 것은 원료인 white birch다. 원료의 가격은 전체 운영비의 72.3%를 차지한다. 이와 같이 가격이 높은 이유는 white birch의 가격은 운송 및 전처리의 모든 과정을 포함한 가격이기 때문이다. 다음으로 많은 부분을 차지하는 부분은 고정 운영비(fixed operating cost)다. 여

Table 3. Annualized capital cost per section (plant capacity: 2,000 ton-biomass per day)

Annualized capital cost (MM\$/year)	
Biomass fractionation	10.4
FF production	4.4
1,3-BD production	4.3
BO production	4.8
Wastewater treatment	8.8
Storage	0.8
Heat and power generation	13.1
Utilities	0.5
Total	47.2

Table 4. Itemized operating cost (plant capacity: 2,000 ton-biomass per day)

Operating cost (MM\$/year)	
White birch (feedstock)	92.9
Hydrogen	5.8
Surfuralic acid	5.3
NaCl	4.2
Other raw materials	5.8
Fixed operating cost	11.0
Catalyst replacement	0.6
Waste disposal	2.0
Utilities usage	0.8
Total	128.5

기에는 공정을 운영하는 데 필요한 인력의 급여, 유지비 그리고 세금 및 보험료 등이 포함된다.

4.2 파이오니어 플랜트 분석

파이오니어 플랜트 분석은 이전에 지어지지 않았던 새로운 공정에 대하여 실시하는 경제성 분석 방법이다⁴¹⁾. 기술 성숙도가 낮은 공정의 불확실성 등으로 인한 성능 저하와 비용 증가를 반영하여 보다 현실적인 비용을 추정할 수 있다. 이를 위해 몇몇의 파라미터들과 비용 증가와 성능을 파악하기 위한 식이 사용되고 이는 Table 5에 나타내었다. 분석을 위해 사용된 파라미터들은 NREL 보고서를 참고해 결정하였다⁴²⁾. 또한 새로운 공정에 대한 불확실성을 고려하여 일반적으로 상용 공정에 대해서는 예비비(project contingency)를 전체 직접비(total direct cost)의 10%로 측정하지만, 파이오니어 플랜트에 대해서는 30%로 반영하였다. 이번 파이오니어 플랜트 분석에서는 가능성 있는 경우(probable case)와 보다 보수적인 관점을 알아보기 위해 비관적인 경우

(pessimistic case)를 고려하였다.

파이오니어 플랜트 분석은 Table 5에 나타낸 파라미터들을 Eq. 1과 Eq. 2를 사용해 구한 공정 성능(plant performance)과 가격상승(cost growth)에 의한 전체 비용 증가를 반영한다. Table 5에서 볼 수 있듯이 가능성 있는 경우와 비관적인 경우의 차이는 waste와 impurities에서 발생한다. 가능성 있는 경우와 비관적인 경우에서 waste는 각각 3, 4으로 설정하였고, impurities는 각각 4, 5로 설정하였다. 이 두 파라미터들을 제외한 나머지 파라미터들은 같은 값으로 설정하였다.

공정 성능은 Eq. 1을 이용해 계산하였고, 가능성 있는 경우는 최초 공장 가동 1년 후의 공정 성능은 25.0%이고, 공정 성능이 20%씩 향상된다고 가정하였을 때 공정 성능이 100%가 될 때까지 걸린 시간은 9년으로 계산되었다. 또한 비관적인 경우는 최초 공장 가동 1년 후의 공정 성능은 20.8%이고, 동일한 가정으로 공정 성능이 100%가 될 때까지 10년이 걸리는 것으로 계산되었다. 일반적으로 최초 공장 가동 1년 후의 공정 성능이 40% 미만일 경우에는 공정 성능이 100%가 될 때까지 많은 비용이 발생한다고 추측할 수 있다. 이는 설계한 공정의 공정 성능이 100%에 도달하기 위해서 경우 많은 자본 투입이 필요하다고 판단할 수 있다⁴¹⁾.

비용 증가에 대해서는 가능성 있는 경우는 Eq. 2를 통해 계산하였고, 가능성 있는 경우와 비관적인 경우가 각각 0.43, 0.40으로 계산되었다. 공정 성능과

Table 5. Parameters and equations for the calculation of plant performance and cost growth

Parameter	Probable case	Pessimistic case
Newsteps	5	5
Baleqs	0	0
Waste	3	4
Solid	0	0
Plant performance (%)	25.0	20.8
Pctnew (%)	23	23
Impurities	4	5
Complexity	9	9
Inclusiveness (%)	100	100
Project definition	8	8
Cost growth	0.43	0.40

Plant performance=85.77-9.69×Newsteps+0.33×Baleqs-4.12×Waste-17.91×Solids (Eq. 1).
 Cost growth=1.12196-0.00297×Pctnew-0.02125×Impurities-0.01137×Complexity+0.00111×Inclusiveness-0.06361×Project definition (Eq. 2).

Table 6. Total capital investment and operating cost for the nth-plant and pioneer plant.

Total capital investment (MM\$)	
N th -plant	370.9
Probable case	939.2
Pessimistic case	1,032.9
Operating cost (MM\$/year)	
N th -plant	14.5
Probable case	14.8
Pessimistic case	18.9

비용 증가를 모두 고려한 전체 자본 투입(total capital investment)과 운영비의 변화는 Table 6에 정리하였다. 상용 공정(nth-plant)은 4.1에서 계산한 결과를 의미한다. 가능성 있는 경우와 비관적인 경우의 전체 자본 투입은 상용 공정에 비해 각각 2.5배, 2.8배 증가하였다. 반면 운영비의 경우에는 상대적으로 적은 차이가 발생하였다. 이는 상용 공정의 고정 운영비가 전체 운영비의 고작 9.0%를 차지하기 때문에 각각 35.3%, 37.9%의 고정 운영비의 증가에도 전체 운영비는 거의 변화가 없다.

4.3 최소 판매 가격

앞서 추정된 자본비와 운영비를 바탕으로, 할인 현금 흐름법(discounted cash flow)을 이용하여 최소 판매 단가를 결정하였다. 최소 판매 단가는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 순 현재 가치(net present value)가 0이 될 때의 가격, 즉 손익분기점에서의 판매 단가이다. 손쉬운 가격 비교를 위하여, 바이오 연료 가격을 휘발유 갤런 당량(gasoline gallon equivalent, GGE)으로 나타내었다. 바이오 연료와 함께 생산되는 1,3-부타디엔의 판매 가격은 톤당 \$1,564이지만 1,3-부

타디엔은 석유 가격에 따라 변동성이 크므로 그보다 낮은 톤당 \$1,500으로 설정하였다⁴³⁾.

Fig. 5(a)를 보면 상용 공정의 경우에는 1,3-부타디엔과 바이오 연료의 공동 생산을 위한 총 비용은 \$8.86/GGE이다, 이 중에서 가장 많은 비중을 차지하는 비용은 production에서 발생하고, 전체의 73.3%를 차지한다. 이 비용은 앞서 언급하였듯이 원료인 white birch의 가격이 대부분을 차지한다. 이 공정의 부산물로는 전기와 1,3-부타디엔이 있다. 부산물로 인한 수익은 \$4.10/GGE로 전체 비용의 476.3%를 차지한다. 따라서 전체 비용에서 부산물로 인한 수익을 제외한 나머지 \$4.76/GGE가 바이오 연료의 최소 판매가격이다.

Fig. 5(b), (c)를 보면 파이오니어 플랜트의 가능성 있는 경우와 비관적인 경우 모두 총 비용이 증가하였음을 알 수 있다. 두 경우는 상용 공정에 비해 총 비용이 각각 77.2%, 91.0% 증가하였다. 가격이 상승한 주요 원인은 예비비를 포함한 고정 운영 비용의 증가 때문이다. 파이오니어 플랜트의 경우, 바이오 연료 생산을 위한 총 비용은 증가하였으나 부산물에 의한 판매 수익은 동일하므로 바이오 연료의 최소 판매 가격이 상승하였다. 그 결과, 가능성 있는 경우

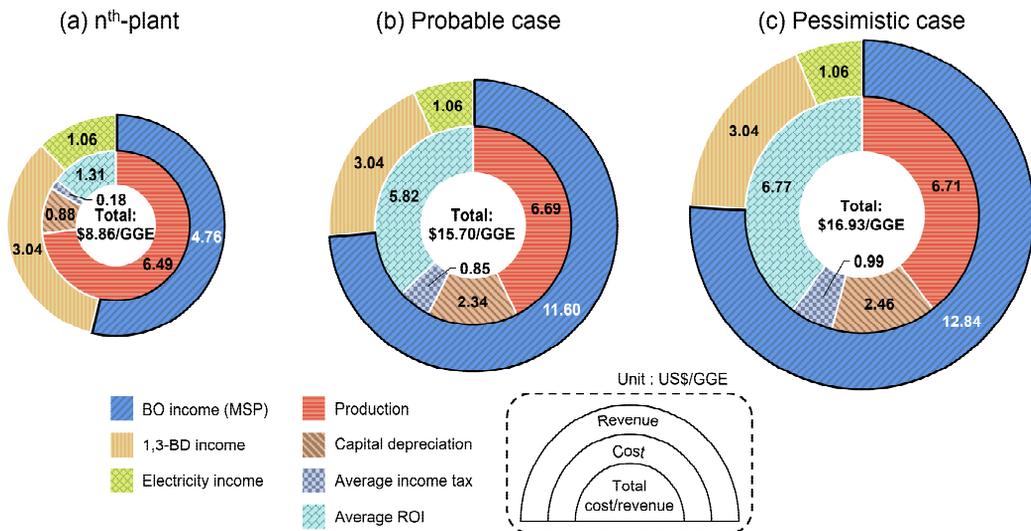


Fig. 5. Cost and revenue of the proposed process: (a) nth-plant, (b) pioneer plant (probable case), (c) pioneer plant (pessimistic case)

와 비관적인 경우의 최소 판매 가격은 각각 143.7%, 169.7% 증가하여 \$11.60/GGE, \$12.84/GGE로 계산되었다.

4.4 민감도 분석

앞서 말한 원료 및 부산물의 가격, 기술 발전으로 인한 전환율 증가로 인한 최소 판매 가격의 변화를 알아보기 위해 민감도 분석을 실시하였다. 민감도 분석의 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

경제적 파라미터는 원료 및 부산물의 가격, 할인율이고, 공정 파라미터는 각각 R-7의 셀룰로오스로부터 LA, R-6의 THF로부터 1,3-부타디엔의 전환율이다. 각 파라미터는 현실적인 변동 범위를 고려해 다른 변화율을 적용하였다. 원료와 부산물의 가격은 각각 ±20%의 변화를 주었고, 할인율은 5%를 증감하였다. 또한 각각의 전환율은 기술의 발전만을 고려해 10% 증가를 고려하였다.

경제적 파라미터 중에서는 원료의 가격이 최소판매가격에 가장 큰 영향을 주었고, 원료의 가격이 20% 하락하였을 때 MSP는 \$3.83/GGE로 19.7% 하락하였다. 1,3-부타디엔과 전기의 가격은 20% 상승하였을 때 최소 판매 가격이 각각 12.6%, 4.4%가 하락한 것을 고려하면 원료로 인한 비용 변화가 부산

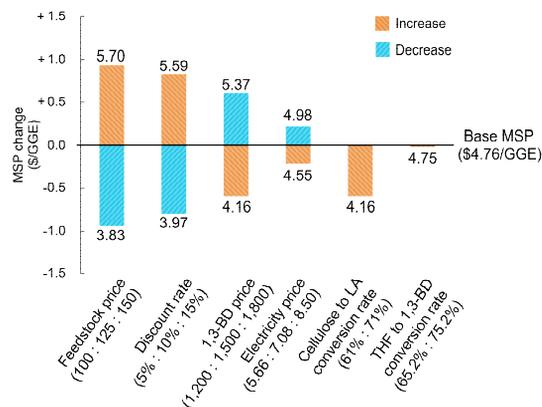


Fig. 6. Sensitivity analysis for economic and process parameters

물들로 인한 수익 변화보다 최소 판매 가격에 더 큰 영향을 미친다. 따라서 해당 공정의 바이오 연료는 원료의 저렴하고 안정적인 공급이 가능한 곳에서 생산되어야 한다. 할인율도 5%의 변화로 최소판매가격이 -16.6%~17.4%까지 변화하므로 바이오 연료의 최소 판매 가격에 큰 영향을 미치는 파라미터라고 할 수 있다. 따라서 바이오 연료를 생산할 때 할인율 또한 고려되어야 한다.

셀룰로오스에서 LA의 전환율은 결과적으로 바이오 연료의 생산량을 늘리기 때문에 최소판매가격에 큰 영향을 미친다. 셀룰로오스에서 LA의 전환율의 경우 기준에는 61%이고 나머지 셀룰로오스의 경우에는 불순물인 휴민으로 전환된다. 이때, 기술의 개발로 전환율이 71%로 상승한다고 가정하면 최소 판매 가격은 12.6% 감소한다. 이를 통해 원료의 가격을 제외한 다른 경제적 파라미터보다 셀룰로오스로부터 LA의 전환율이 최소 판매 가격에 큰 영향을 준다는 것을 의미한다. 반면 THF에서 1,3-부타디엔으로의 기존 전환율은 셀룰로오스의 전환율과 유사하였으나, 똑같이 전환율이 10% 증가하였지만 최소 판매 가격은 거의 감소하지 않았다. 이러한 차이가 발생한 이유는 미반응한 THF는 D-5에서 분리되어 다시 R-6으로 보내지기 때문에 최소판매가격에 큰 영향을 주지 못하였다. 그럼에도 불구하고 최소 판

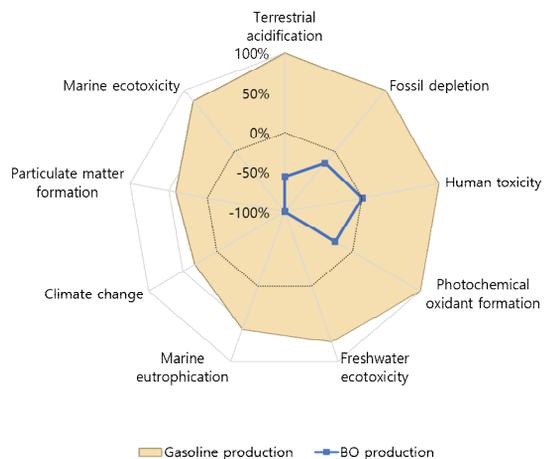


Fig. 7. Life cycle assessment results

매 가격이 감소하는 이유는 수율이 증가하면서 손실되는 THF의 양이 감소하기 때문이다.

4.5 전 주기 평가 결과

1 GJ의 순 발열량을 기준으로 바이오 연료(22.87 kg)와 휘발유(59.89 L)의 상대적인 환경적 영향을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 상대적인 값은 같은 인자에서 계산된 두 연료의 환경적 영향 중 절대값이 큰 것을 100% 또는 -100%로 하여 그에 대한 상대적인 %값을 나타내었다.

휘발유 생산과 바이오 연료(BO) 생산의 환경적 영향을 비교하기 위해서 9개의 인자(terrestrial acidification, fossil depletion, human toxicity, photochemical oxidant formation, freshwater ecotoxicity, marine eutrophication, climate change, particulate matter formation, marine ecotoxicity)를 고려하였다. 휘발유 생산의 경우에는 환경적 영향이 전부 양의 값을 가지는 반면 바이오 연료의 환경적 영향을 대부분 음의 값을 가진다. 이는 휘발유 생산은 환경에 부정적인 영향만을 끼치는 반면, 바이오 연료는 오히려 환경에 긍정적인 영향을 끼침을 의미한다.

환경성 영향을 비교하기 위한 9개의 인자들 중에서 대표적인 인자로 화석 연료 고갈(fossil depletion)과 기후 변화(climate change)를 들 수 있다. 먼저, 화석 연료 고갈의 경우, 설계한 공정에서는 환경에 긍정적인 영향을 미치므로 음의 값을 가진다. 공정에 많은 열과 전기가 소모되는데 불구하고 음의 값을 가질 수 있는 이유는 공정에서 발생하는 찌꺼기들을 태움으로써 공정에 필요한 열을 충족시킬 수 있고, 또한 남은 열량으로 전기를 생산해 전기 필요량도 모두 충족하였기 때문이다. 게다가 이 공정에서는 필요한 전기를 사용하고도 남은 전기는 부산물으로써 판매하였다. 판매되는 전기는 화석 연료로부터 생산되어야 하는 전기의 양을 대체하므로 그만큼의 전기를 생산하기 위해 소모되는 화석 연료를 절약할 수 있다. 그 결과 화석 연료 고갈 항목에서 음의 값을 가진다.

기후 변화 항목에서도 동일한 이유로 음의 값을

가진다. 설계된 공정에서는 바이오 연료를 생산하는 과정에서 이산화탄소가 발생하지만, 마찬가지로 생산된 전기가 화석 연료에서 생산된 전기를 대체하므로 화석 연료를 태울 때 발생하는 이산화탄소의 양을 줄이기 때문에 음의 값을 가진다.

5. 결론

이번 연구에서는 연료로 사용할 수 있는 BO와 고부가가치 물질인 1,3-부타디엔을 공동 생산하는 통합공정을 설계하였다. 설계한 공정은 에너지의 효율성을 높여 관련 비용을 절감하기 위해서 열 통합을 실시하였다. 공정에 필요한 열 에너지는 64% 감소하였고, 냉각에 필요한 냉각에너지는 60% 감소하였다. 열 통합 결과를 바탕으로 자본비와 운영비를 비롯한 경제적 지표를 이용해 경제성 평가를 실시하였다. 또한, 상용 공정이 아니므로 공정의 불확실성을 반영해 현실적인 가격 예측치를 파악하기 위해 파이오니어 플랜트 분석도 실시하였다. 그 결과는 각각의 경우에서 순 현재가치가 0이 되는 BO의 최소 판매 가격으로 나타내었다. 상용 공정일 경우에는 최소 판매 가격이 \$4.76/GGE이지만, 파이오니어 플랜트의 가능성이 있는 경우와 비관적인 경우는 각각 \$11.60/GGE와 \$12.84/GGE로 143.7%, 169.7% 증가하였다. 화석 연료로부터 휘발유를 생산하는 공정과 바이오매스로부터 BO와 1,3-부타디엔을 생산하는 통합공정의 환경적 영향을 비교하기 위해서 전 주기 평가를 실시하였다. 그 결과 휘발유 생산 공정의 경우 환경에 부정적인 영향을 미치는 반면, 통합공정의 경우에는 대부분의 파라미터에서 환경에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 확인하였다. 이는 통합 공정에서 생산된 전기가 화석 연료로부터 생산되어야 할 전기를 대체하기 때문에 나타난 결과이다. 종합하자면 지난 10년간의 휘발유 가격(\$2.77/gal)을 기준으로 비교하면 통합공정에서 생산된 BO의 최소 판매가격은 경제성이 낮다고 볼 수 있다⁴⁴⁾. 하지만 환경적인 관점에서 봤을 때, 기존의 화석 연료보다 환경적인 이득이 매우 크기 때문에 앞으로 기술이 발

전하여 경제성을 갖추게 되면 기존의 화석 연료로부터 생산되던 연료와 1,3-부타디엔을 대체할 수 있다고 예상된다.

후 기

본 연구는 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 C1가스리파이너지사업(한국연구재단)의 지원(2015M3D3A1A01064929) 및 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터의 지원을 받은 기초과학연구역량강화 사업 핵심연구지원센터 조성 지원과제에서 광전소재/소자 분석 전문센터 조성(2019R1A6C101052)을 통해 수행된 연구결과입니다.

References

1. C. Schneider, T. Leischner, P. Ryabchuk, R. Jackstell, K. Junge, and M. Beller, "Development of bulk organic chemical processes—history, status, and opportunities for academic research", *CCS Chemistry*, Vol. 3, No.3, 2021, pp. 512–530, doi: <https://doi.org/10.31635/ccschem.021.202000680>.
2. J. Y. Park and J. W. Doe, "Utilization and quality standard of fast pyrolysis bio-oil", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 31, No. 2, 2020, pp. 223–233, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.2.223>.
3. G. De Bhowmick, A. K. Sarmah, and R. Sen, "Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products", *Bioresource technology*, Vol. 247, 2018, pp. 1144–1154, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.163>.
4. A. Narani, P. Coffman, J. Gardner, C. Li, A. E. Ray, D. S. Hartley, A. Stettler, N. M. Konda, B. Simmons, T. R. Pray, and D. Tanjore, "Predictive modeling to de-risk bio-based manufacturing by adapting to variability in lignocellulosic biomass supply", *Bioresource technology*, Vol. 243, 2017, pp. 676–685, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.156>.
5. E. C. Gaudino, G. Cravotto, M. Manzoli, and S. Tabasso, "Sono- and mechanochemical technologies in the catalytic conversion of biomass", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 50, 2021, pp. 1785–1812, doi: <https://doi.org/10.1039/DOCS01152E>.
6. H. Jeon, K. M. Go, S. Kim, and J. S. Jeong, "A study on the high-efficient bioethanol production using barley", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 28, No. 6, 2017, pp. 697–703, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.6.697>.
7. S. H. Hazeena, R. Sindhu, A. Pandey, and P. Binod, "Lignocellulosic bio-refinery approach for microbial 2, 3-butanediol production", *Bioresource Technology*, Vol. 302, 2020, pp. 122873, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122873>.
8. J. Alvarez, M. Amutio, G. Lopez, L. Santamaria, J. Bilbao, and M. Olazar, "Improving bio-oil properties through the fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and waste tyres", *Waste Management*, Vol. 85, 2019, pp. 385–395, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.003>.
9. C. Y. Lee and S. K. Han, "Production of biofuels and bio-chemicals by biorefinery", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 27, No. 6, 2016, pp. 702–711, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2016.27.6.702>.
10. Y. Jing, Y. Guo, Q. Xia, X. Liu, and Y. Wang, "Catalytic production of value-added chemicals and liquid fuels from lignocellulosic biomass", *Chem*, Vol. 5, No. 10, 2019, pp. 2520–2546, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.022>.
11. Y. Kim, A. E. Thomas, D. J. Robichaud, K. Iisa, P. C. S. John, B. D. Etz, G. M. Fioroni, A. Dutta, R. L. McCormick, C. Mukarakate, and S. Kim, "A perspective on biomass-derived biofuels: from catalyst design principles to fuel properties", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 400, 2020, pp. 123198, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123198>.
12. S. H. Krishna, K. Huang, K. J. Barnett, J. He, C. T. Maravelias, J. A. Dumesic, G. W. Huber, M. De Bruyn, and B. M. Weckhuysen, "Oxygenated commodity chemicals from chemo-catalytic conversion of biomass derived heterocycles", *AIChE Journal*, Vol. 64, No. 6, 2018, pp. 1910–1922, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.16172>.
13. J. Han, S. M. Sen, D. M. Alonso, J. A. Dumesic, and C. A. Maravelias, "A strategy for the simultaneous catalytic conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass to liquid transportation fuels", *Green Chemistry*, Vol. 16, No. 2, 2014, pp. 653–661, doi: <https://doi.org/10.1039/C3GC41511B>.
14. V. G. Yadav, G. D. Yadav, and S. C. Patankar, "The production of fuels and chemicals in the new world: critical analysis of the choice between crude oil and biomass vis-à-vis sustainability and the environment", *Clean Techn. Environ. Policy*, Vol. 22, 2020, pp. 1757–1774, doi: <https://doi.org/10.1007/s10098-020-01945-5>.
15. I. U. Haq, S. H. Li, H. G. Zhen, R. Khan, A. S. Zhang, and Z. P. Zhao, "Highly efficient separation of 1, 3-butadiene from nitrogen mixture by adsorption on highly stable MOF", *Chem*, Vol. 402, 2020, pp. 125980, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125980>.
16. A. Kuznetsov, G. Kumar, M. A. Ardagh, M. Tsapatsis, Q. Zhang, and P. J. Dauenhauer, "On the economics and process design of renewable butadiene from biomass-derived furfural",

- ACS Sustainable Chem. & Eng., Vol. 8, No. 8, 2020, pp. 3273–3282, doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06881>.
17. E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreve, P. A. Jacobs, and B. F. Sels, "Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene", *Chemical Society Reviews*, Vol. 43, No. 22, 2014, pp. 7917–7953, doi: <https://doi.org/10.1039/C4CS00105B>.
 18. Research and Market, "Global butadiene market outlook to 2024 – rapidly increasing automotive production creating a demand for butadiene rubber", *Research and Markets*, 2019. Retrieved from <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/03/29/1788422/0/en/Global-Butadiene-Market-Outlook-to-2024-Rapidly-Increasing-Automotive-Production-Creating-a-Demand-for-Butadiene-Rubber.html>.
 19. IHS Markit, "Global Butadiene Production Overview", *Chemical Economics Handbook*, 2018. Retrieved from <https://ihsmarkit.com/products/butadiene-chemical-economics-handbook.html>.
 20. Y. Mori, S. Noda, T. Shirai, and A. Kondo, "Direct 1,3-butadiene biosynthesis in *Escherichia coli* via a tailored ferulic acid decarboxylase mutant", *Nat Commun*, Vol. 12, No. 2195, 2021, pp. 1–12, doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22504-6>.
 21. W. Won, A. H. Motagamwala, J. A. Dumesic, and C. T. Maravelias, "A co-solvent hydrolysis strategy for the production of biofuels: process synthesis and techno-economic analysis", *Reaction Chemistry & Engineering*, Vol. 2, No. 3, 2017, pp. 397–405, doi: <https://doi.org/10.1039/C6RE00227G>.
 22. E. I. Gürbüz, J. M. R. Gallo, D. M. Alonso, S. G. Wettstein, Y. W. Lim, and J. A. Dumesic, "Conversion of hemicellulose into furfural using solid acid catalysts in γ -valerolactone", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 52, No. 4, 2013, pp. 1270–1274, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201207334>.
 23. M. A. Mellmer, C. Sener, J. M. R. Gallo, J. S. Luterbacher, D. M. Alonso, and J. A. Dumesic, "Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 53, No. 44, 2014, pp. 11872–11875, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201408359>.
 24. S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R. G. Mallinson, and D. E. Resasco, "Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 280, No. 1, 2011, pp. 17–27, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.02.006>.
 25. W. Zhang, Y. Zhu, S. Niu, and Y. Li, "A study of furfural decarbonylation on K-doped Pd/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 335, No. 1–2, 2011, pp. 71–81, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.11.016>.
 26. K. J. Jung, A. Gaset, and J. Molinier, "Furfural decarbonylation catalyzed by charcoal supported palladium: part II – A continuous process", *Biomass*, Vol. 16, No. 2, 1988, pp. 89–96, doi: [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(88\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0144-4565(88)90018-2).
 27. K. Li and R. Ozer, "Vapor-phase decarbonylation process", U.S. Patent, 2012. Retrieved from <https://scienceon.kisti.re.kr/srch/selectPORSrchPatent.do?cn=USA2012060165561>.
 28. C. Godawa, L. Rigal, and A. Gaset, "Palladium catalyzed hydrogenation of furan: optimization of production conditions for tetrahydrofuran", *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 3, No. 4, 1990, pp. 201–216, doi: [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(90\)90018-Y](https://doi.org/10.1016/0921-3449(90)90018-Y).
 29. O. A. Abdelrahman, D. S. Park, K. P. Vinter, C. S. Spanjers, L. Ren, H. J. Cho, D. G. Vlachos, W. Fan, M. Tsapatsis, and P. J. Dauenhauer, "Biomass-derived butadiene by dehydro-decylization of tetrahydrofuran", *ACS Sustainable Chem. & Eng.*, Vol. 5, No. 5, 2017, pp. 3732–3736, doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00745>.
 30. D. M. Alonso, S. G. Wettstein, M. A. Mellmer, E. I. Gürbüz, and J. A. Dumesic, "Integrated conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass", *Energy & Environmental Science*, Vol. 6, No. 1, 2013, pp. 76–80, doi: <https://doi.org/10.1039/C2EE23617F>.
 31. S. G. Wettstein, J. Q. Bond, D. M. Alonso, H. N. Pham, A. K. Datye, and J. A. Dumesic, "RuSn bimetallic catalysts for selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 117–118, 2012, pp. 321–329, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.033>.
 32. Z. Q. Duan and F. Hu, "Highly efficient synthesis of phosphatidylserine in the eco-friendly solvent γ -valerolactone", *Green Chemistry*, Vol. 14, No. 6, 2012, pp. 1581–1583, doi: <https://doi.org/10.1039/C2GC35092K>.
 33. J. Q. Bond, D. M. Alonso, D. Wang, R. M. West, and J. A. Dumesic, "Integrated catalytic conversion of γ -valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels", *Science*, Vol. 327, No. 5969, 2010, pp. 1110–1114, doi: <https://doi.org/10.1126/science.1184362>.
 34. R. E. Davis, N. J. Grundl, L. Tao, M. J. Biddy, E. C. Tan, G. T. Beckham, D. Humbird, D. N. Thompson, and M. S. Roni, "Process design and economics for the conversion of lignocellulosic biomass to hydrocarbon fuels and coproducts: 2018 biochemical design case update: biochemical deconstruction and conversion of biomass to fuels and products via integrated biorefinery pathways", *National Renewable Energy Lab.(NREL)*, No. BB07, 2013. Retrieved from <https://www.nrel.gov/docs/fy14osti/60223.pdf>.
 35. G. Marcotullio and W. De Jong, "Chloride ions enhance furfural formation from d-xylose in dilute aqueous acidic solutions", *Green Chemistry*, Vol. 12, 2010, pp. 1739–1746, doi: <https://doi.org/10.1039/B927424C>.
 36. S. P. DiMartino, J. L. Glazer, C. D. Houston, and M. E. Schott, "Hydrogen/carbon monoxide separation with cellulose acetate membranes", *Gas Separation & Purification*,

- Vol. 2, No. 3, 1988, pp. 120–125, doi: [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(88\)80027-6](https://doi.org/10.1016/0950-4214(88)80027-6).
37. ISO, “Environmental management— life cycle assessment – principles and framework”, ISO, 2006. Retrieved from <https://www.iso.org/standard/37456.html>.
 38. ISO, “Environmental management— life cycle assessment – requirements and guidelines”, ISO, 2006. Retrieved from <https://www.iso.org/standard/38498.html>.
 39. “Fuel Economy Impact Analysis of RFG”, EPA, 1995. Retrieved from <https://afdc.energy.gov/files/pdfs/2876.pdf>.
 40. F. Pierobon, I. L. Eastin, and I. Ganguly, “Life cycle assessment of residual lignocellulosic biomass-based jet fuel with activated carbon and lignosulfonate as co-products”, *Biotechnology for biofuels*, Vol. 11, No. 139, 2018, pp. 1–18, doi: <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1141-9>.
 41. E. W. Merrow, K. Phillips, and C. W. Myers, “Understanding cost growth and performance shortfalls in pioneer process plants”, Rand, 1981.
 42. F. K. Kazi, J. Fortman, R. Anex, G. Kothandaraman, D. Hsu, A. Aden, and A. Dutta, “Techno-economic analysis of biochemical scenarios for production of cellulosic ethanol”, National Renewable Energy Lab.(NREL), 2010, doi: <https://doi.org/10.2172/982937>.
 43. S. Farzad, M. A. Mandegari, and J. F. Görgens, “Integrated techno-economic and environmental analysis of butadiene production from biomass”, *Bioresource Technology*, Vol. 239, 2017, pp. 37–48, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.130>.
 44. “Gasoline and Diesel Fuel Update”, U.S. Energy Information Administration, 2021. Retrieved from <https://www.eia.gov/petroleum/gasdiesel/>.
 45. R. Davis, L. Tao, C. Scarlata, E. C. D. Tan, J. Ross, J. Lukas, and D. Sexton, “Process design and economics for the conversion of lignocellulosic biomass to hydrocarbons: dilute-acid and enzymatic deconstruction of biomass to sugars and catalytic conversion of sugars to hydrocarbons”, National Renewable Energy Lab.(NREL), 2015, doi: <https://doi.org/10.2172/1176746>.
 46. G. W. Huber and J. He. “Catalytic processes for production of α,ω -diols from lignocellulosic biomass”, Univ. of Wisconsin, Madison, 2018, doi: <https://doi.org/10.2172/1480118>.

Appendix

Appendix Table 1. Major stream information for Fig. 2

	1	6	7	12	17	18	23	26	30	32
Temperature (°C)	25.0	159.6	117.0	116.9	219.8	221.9	15.0	60.0	97.0	100.0
Pressure (atm)	1.0	3.4	20.4	1.0	1.3	34.5	35.5	5.4	1.0	22.2
Mass flows (kg/hr)	119,047	133,444	311,343	11,622	32,112	1,469	11,559	725	1,535	7,382
1,3-BD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acetate	5,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acetic acid	0	322	4,678	215	0	0	0	0	12	0
Ash	250	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Butene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaSO ₄	0	607	0	0	0	0	0	0	0	0
Cellulose	37,500	30,637	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	3,373	220	0	43
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Extract	583	38	546	0	546	0	0	0	0	0
FA	0	22	319	26	0	0	0	0	10	0
FF	0	488	4,032	10,996	0	0	0	0	622	0
FFA	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0
Formaldehyde	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Furan	0	0	0	0	0	0	7,687	24	8	7,325
Glucose	0	293	4,249	0	1,062	0	0	0	0	0
GVL	0	88,789	208,831	0	1,644	458	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0	485	481	0	0
H ₂ O	35,714	4,379	51,509	384	0	0	13	0	878	13
HMF	0	26	382	0	382	0	0	0	0	0
HUMIN-C5	0	736	0	0	1,258	0	0	0	0	0
HUMIN-C6	0	1,167	0	0	2,390	0	0	0	0	0
LA	0	358	1,516	0	4	1,011	0	0	0	0
Lignin	18,083	1,165	16,918	0	16,918	0	0	0	0	0
NaCl	0	0	0	0	2,902	0	0	0	0	0
Propene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Protein	833	833	0	0	0	0	0	0	0	0
SA	0	335	4,871	0	4,871	0	0	0	0	0
THF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Xylan	21,083	2,319	0	0	0	0	0	0	0	0
Xylose	0	929	13,493	0	135	0	0	0	0	0

Appendix Table 1. Continued

	34	37	39	42	48	53	60	65	69	72
Temperature (°C)	63.2	15.7	25.0	25.0	220.0	154.2	170.0	375.0	170.0	153.6
Pressure (atm)	1.0	1.0	1.8	1.0	34.5	1.0	15.8	35.5	35.5	1.0
Mass flows (kg/hr)	7,816	2,497	5,309	4,386	193,034	159,239	1,871	27,435	10,943	6,048
1,3-BD	0	456	4,507	4,363	0	0	0	0	0	0
Acetate	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acetic acid	0	0	0	0	322	187	0	0	0	0
Ash	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,996
Butene	0	419	253	13	0	0	0	0	6,063	0
CaSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cellulose	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	43	0	43	4	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	4,760	0
Extract	0	0	0	0	38	38	0	0	0	0
FA	0	0	0	0	5,327	0	0	0	0	0
FF	0	0	0	0	1,694	1,077	0	89	54	52
FFA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Formaldehyde	0	44	43	4	0	0	0	0	0	0
Furan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Glucose	0	0	0	0	293	293	0	0	0	0
GVL	0	0	0	0	122,341	134,071	1,337	10,938	0	0
H ₂	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	13	96	29	2	30,403	4,692	534	16,408	66	0
HMF	0	0	0	0	26	26	0	0	0	0
HUMIN-C5	0	0	0	0	1,478	1,478	0	0	0	0
HUMIN-C6	0	0	0	0	14,443	14,443	0	0	0	0
LA	0	0	0	0	13,742	0	0	0	0	0
Lignin	0	0	0	0	1,165	1,165	0	0	0	0
NaCl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Propene	0	27	61	0	0	0	0	0	0	0
Protein	0	0	0	0	833	833	0	0	0	0
SA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
THF	7,759	1,456	367	0	0	0	0	0	0	0
Xylan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Xylose	0	0	0	0	929	929	0	0	0	0

Appendix Table 2. Major equipment information for Fig. 2

Section	Equipment	Total equipment cost	Reference
Biomass fractionation	F-1	4,622,683	³⁴⁾
	F-2	4,531,962	³⁴⁾
	R-1	35,021,485	⁴⁵⁾
	V-1	137,700	Aspen ^{a)}
FF production	D-1	10,123,200	Aspen ^{a)}
	D-2	1,359,930	Aspen ^{a)}
	F-3	356,652	³⁴⁾
	R-2	543,320	Aspen ^{a)}
	R-3	78,370	Aspen ^{a)}
	S-1	5,293,047	³⁴⁾
1,3-BD production	CP-1	1,469,663	³⁴⁾
	A-1	1,662,517	¹⁶⁾
	D-3	236,135	Aspen ^{a)}
	D-4	156,020	Aspen ^{a)}
	D-5	167,627	Aspen ^{a)}
	R-4	3,184,636	⁴⁵⁾
	R-5	3,227,650	¹⁶⁾
	R-6	5,653,082	⁴⁵⁾
	S-2	44,820	Aspen ^{a)}
	S-3	1,066,527	¹⁶⁾
S-4	32,400	Aspen ^{a)}	
BO production	D-6	3,053,040	Aspen ^{a)}
	D-7	814,320	Aspen ^{a)}
	D-8	856,320	Aspen ^{a)}
	F-4	220,276	³⁴⁾
	R-10	3,852,386	¹³⁾
	R-11	3,585,279	¹³⁾
	R-7	422,280	Aspen ^{a)}
	R-8	1,061,029	⁴⁶⁾
	R-9	505,580	Aspen ^{a)}
S-5	4,108,288	³⁴⁾	

^{a)} Aspen: aspen process economic analyzer.