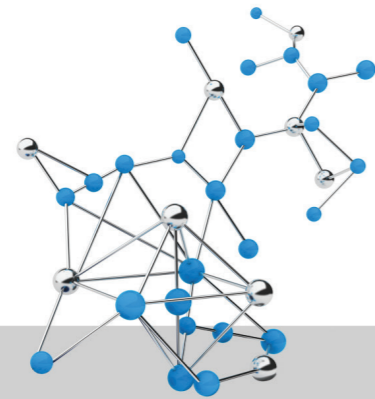


해양바이오매스를 유용 산업소재로 전환하기 위한 화학·생물학적 바이오피너리 기술개발 기획연구

Planning Study on Biorefinery Technology for the Chemical and
Biological Conversion of Marine Biomass to Useful Materials



해양바이오매스를 유용 산업소재로 전환하기 위한 화학·생물학적 바이오피너리 기술개발 기획연구

Planning Study on Biorefinery Technology for the Chemical and
Biological Conversion of Marine Biomass to Useful Materials



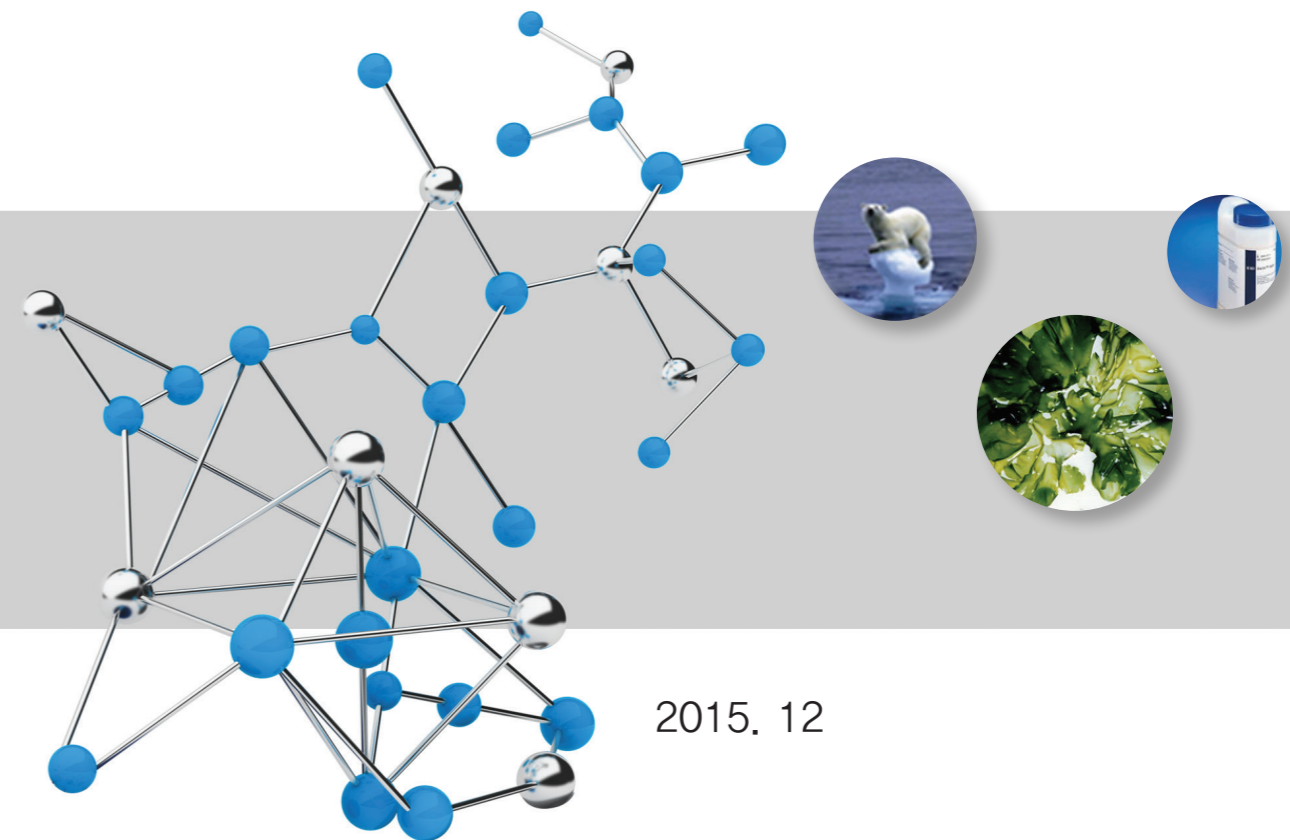
주 의

1. 이 보고서는 한국해양과학기술원에서 수행한 주요사업의 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국해양과학기술원에서 수행한 주요사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.

해양바이오매스를 유용 산업소재로 전환하기 위한 화학·생물학적 바이오피너리 기술개발 기획연구

2015. 12

한국해양과학기술원



2015. 12



해양바이오매스를 유용 산업소재로 전환하기 위한 화학·생물학적 바이오파이너리 기술개발 기획연구

Planning Study on Biorefinery Technology for the Chemical and
Biological Conversion of Marine Biomass to Useful Materials

2015. 12

제 출 문

한국해양과학기술원장 귀하

본 보고서를 “해양바이오매스를 유용 산업소재로 전환하기 위한 화학·생물학적 바이오리파이너리(biorefinery) 기술개발 기획연구”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2015년 12월 23일

연구책임자: 이종석

참여연구원: 이희승, 신희재,
이연주, 허수진,
오철홍, 이지훈

보고서 초록

과제고유 번호	PE99382	해당단계 연구기간	2015/10/01 2015/12/31	~	단계 구분	기획과제
연구사업명	중사업명					
	세부 사업명					
연구과제명	대과제명	국가사회현안 해결형 기획과제				
	세부 과제명	해양바이오매스를 유용 산업소재로 전환하기 위한 화학.생물학적 바이오리파이너리(biorefinery) 기술개발 기획연구				
연구책임자	이 종 석	해당단계 참여연구원수	총 : 7명 내부: 7명 외부: 명	해당단계 연구비	정부: 8,000천원 기업: 천원 계 : 8,000천원	
		총연구기간 참여연구원수	총 : 7명 내부: 7명 외부: 명	총 연구비	정부: 8,000천원 기업: 천원 계 : 8,000천원	
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학 기술원 해양생명공학연구센터		참여기업명			
국제공동연구						
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수		
<p>바이오연료, 바이오에너지 연구에 비해 바이오매스 기반 플랫폼화합물 등 바이오화합물 생산 연구개발은 전세계적으로 산업화 초기단계에 있는 미개척 유망분야로서 높은 기회요인이 존재함. 본 기획연구에서는 해양 바이오매스 중 거대조류를 사용하여 바이오화합물을 생산하기 위한 전처리, 화학 및 생물학적 전환기술, 분리/정제기술 등을 아우르는 해양 바이오리파이너리 연구개발을 통해 산업기술 경쟁력을 강화할 수 있는 방법을 모색하였음. 안정적인 해조 바이오매스를 확보하기 위해서는 러시아와의 국제연구협력을 통한 캄차카반도 서식 갈조류에 대한 사전 정보를 얻는 것이 중요하며, 국내는 제주, 동해 등지에 서식하는 비식용 해조류인 모자반, 감태, 구멍갈파래 등을 활용하는 것이 바람직할 것으로 판단됨. 또한 핵심 기술인 바이오매스의 전환을 위해 촉매, 효소, 미생물에 대한 반응 기초연구가 중요할 것임. 본 연구결과는 원내주요과제 수행을 통해 선행연구를 수행한 후, 대형국가 연구개발 사업 진출을 위한 배경설명 자료로 활용될 것임.</p>						
색인어 (각 5개 이상)	한 글	바이오리파이너리, 바이오매스, 플랫폼화합물, 전환기술, 촉매				
	영 어	Biorefinery, Biomass, Platform Chemical, Conversion Technology, Catalyst				

요 약 문



I. 제 목

해양바이오매스를 유용 산업소재로 전환하기 위한 화학·생물학적 바이오피나이네리 기술개발 기획연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

○ 연구개발의 목적

- 바이오피나이네리의 주요 핵심기술로서 해양바이오매스의 1) 전처리기술, 2) 화학 및 생물학적 변환기술, 3) 반응 생성물의 분리정제기술 등을 종합적으로 분석하여 해양바이오매스 유래 플랫폼 화합물 생산기술 개발의 타당성 검토 및 세부 추진계획 수립
- 안정적 원료물질 확보를 위한 한국, 러시아, 북한 연안해역 해조류의 화학조 성분석 및 국제적 협력방안 수립

○ 연구개발의 필요성

- 바이오피나이네리기술의 확보 및 이를 통한 산업화는 세계적인 메가트렌드 (Mega-trend)이며, 국가경제 시스템을 석유화학 의존형 경제에서 탈피하여 보다 다양화되고 지속 가능한 자원을 이용할 수 있는 탄소중립적 바이오경제체제로 변화시킴으로써 고유가 환경 하에서 지속적인 화학산업의 경쟁력을 제공
- 바이오피나이네리 기술을 통한 기존 화학산업 대체시장 및 신규산업 창출 속도는 어느 때보다 치열한 경쟁 속에 있으며, 산업 바이오분야에서 신규 바이

오화학제품의 개발은 최근의 급변하는 국제유가 및 자원시장 동향을 고려할 때 경쟁력만 담보된다면 상당히 빠른 속도로 시장 진입이 가능하여 그 경제적 효과가 단기적으로 상당할 수 있을 것으로 파악

- 현재와 같은 산업 활동의 지속적 유지에 필요한 에너지 공급의 어려움이 예상되며, 친환경 화학제품의 생산에 필요한 원료물질의 확보난이 예상

III. 연구개발의 내용 및 범위

○ 핵심기술분석

- 해양 바이오리파이너리 관련 국내·외 연구개발 및 산업 동향분석
 - 미국, 일본, 유럽 등 바이오리파이너리 선진국들과 국내 산업, 연구 동향 비교 분석
 - 바이오리파이너리 진흥을 위한 각국정부의 정책적 노력
 - 플랫폼화합물의 시장 및 연구동향 분석
- 핵심원천기술 분석 및 선정
 - 해조 바이오매스의 연구소재로 이용가능성 분석 및 국내외 유망 대상 해조류 제안
 - 대형해조류의 전처리 공정기술 및 현 기술의 문제점 분석
 - 바이오매스의 화학 및 생물학적 전환기술 분석
 - 바이오매스의 목표물질 전환 이후의 분리/정제 기술 분석
- 해당기술의 미래전망 및 수요분석

- 연구개발 추진 계획수립
 - 추진전략, 기술개발 로드맵, 추진체계, SWOT분석 제시
 - 단계별 소요예산, 연구기간 제시
- 도출과제 연구제안서 작성
 - 연구개발의 시급성, 성공가능성 등 현실을 반영한 연구개발 제안서 작성

IV. 연구개발결과

- 바이오연료, 바이오에너지 연구에 비해 바이오매스 기반 플랫폼화합물 등 바이오화합물 생산 연구개발은 전세계적으로 산업화 초기단계에 있는 미개척 유망 분야로서 높은 기회요인이 존재함.
- 본 기획연구에서는 해양 바이오매스 중 거대조류를 사용하여 바이오화합물을 생산하기 위한 전처리, 화학 및 생물학적 전환기술, 분리/정제기술 등을 아우르는 해양 바이오리파이너리 연구개발을 통해 산업기술 경쟁력을 강화할 수 있는 방법을 모색하였음.
- 안정적인 해조 바이오매스를 확보하기 위해서는 러시아와의 국제연구협력을 통한 감차카반도 서식 갈조류에 대한 사전 정보를 얻는 것이 중요하며, 국내는 제주, 동해 등지에 서식하는 비식용 해조류인 모자반, 감태, 구멍갈파래 등을 활용하는 것이 바람직할 것으로 판단됨.
- 핵심 기술인 바이오매스의 플랫폼화합물로의 전환을 위해 촉매, 효소, 미생물에 대한 반응 원천기술 연구개발이 중요함.
- 본 기획연구를 통해 ‘해조바이오매스 기반 플랫폼 화합물 생산을 위한 화학 및 생물학적 핵심원천기술 개발’이라는 제목으로 관련 과제가 제안되었음.

- 본 연구결과를 기반으로 원내주요과제로서 선행연구를 수행한 후, 대형국가 연구개발 사업 진출을 모색할 것임.

V. 연구개발결과의 활용계획

- 전 세계적으로 산업화 초기단계에 있는 바이오매스 기반 화학제품 개발분야는 미개척 유망분야로서 높은 기회요인이 존재하므로 바이오리파이너리 구축에 의한 산업기술 경쟁력 강화할 수 있는 새로운 가능성 제시
- 바이오매스를 이용한 화학산업 구조개선: 화석원료 의존형 산업구조를 이산화탄소 중립적인 재생 식물자원을 활용한 지속성장형 산업으로 변화
- 2015년 탄소배출권 거래가 시작된 국내에서 온실가스 배출저감 및 에너지 친화형 산업구조로의 전환을 위한 비전제시
- 대형국가 연구개발 사업 진출을 위한 배경설명 자료로 활용

S U M M A R Y



I. Title

Planning Study on Biorefinery Technology for the Chemical and Biological Conversion of Marine Biomass to Useful Materials

II. Purpose and necessity of research

○ Purpose

- A comprehensive analysis of the core technologies of biorefinery including 1) pre-treatment of marine biomass, 2) chemical and biological conversion technology, 3) separation and purification of the reaction products
- A review on the feasibility of production of marine biomass-derived platform chemicals to devise a detailed plan
- Analysis of the chemical composition of algae in the coastal waters of Korea, Russia, North Korea and establishment of an international cooperation to secure raw materials

○ Necessity of research

- The effort to industrialize the biorefinery technology is a global mega-trend and under the current high oil price environment, the biorefinery can offer a continuous competitiveness by transforming the national economy from a petrochemical-dependent economy into a carbon-neutral bio-economy where more diverse and sustainable resources can be used.

- The creation of an alternative market and a new business model in the biorefinery technology is in ever more intense competition, and considering the current trend of rapid change in the international oil and resources market, if the competitiveness is secured, new biochemicals in the industrial biotechnology can rapidly enter the market resulting in a huge economic effect in the short run
- The problem of energy supply necessary for the industrial sustainability and the crisis of raw materials needed for the production of environmentally friendly chemical products

III. Scope of the study

○ Key technology analysis

- Analysis of global trends in R&D and industry in the marine biorefinery
 - Comparative analysis of the biorefinery R&D and industry between Korea and the leading countries such as US, Japan, Europe
 - Governmental policies to promote the biorefinery industry
 - Analysis of the markets and the R&D opportunities in platform chemicals
- Analysis and selection of the key fundamental technology
 - Assessment of the potential of the algal biomass as a feedstock in research and suggestion of a promising domestic or foreign algae
 - Analysis of the current pre-treatment process technologies of macroalgae and their pros & cons
 - Analysis of the chemical and biological conversion technologies of the biomass

- Analysis of separation/purification technologies of the target products
- Future prospects and demands of the corresponding technologies
- Establishment of R&D plans
 - A proposal containing a strategy of research, a roadmap for technology development, a SWOT analysis
 - R&D budget, and period
- A research proposal
 - Writing a research proposal reflecting the urgency of research, the possibility of success

IV. Results

- Unlike the biofuel, bioenergy research, R&D on the biomass-based production of platform chemicals is a untapped promising sector at the early stage with a high opportunity factor.
- This planning study sought ways to strengthen the competitiveness of the industrial technology through R&D on the marine biorefinery for the production of biochemicals including pre-treatment, chemical/biological conversion technology, separation/purification method.
- In order to ensure a stable algal biomass supply, it was judged to be desirable to obtain information of the brown algae inhabiting in the Kamchatka peninsula through an international research cooperation, and to utilize rather non-edible algae such as Sargassum, Ecklonia cava, Ulva pertusa in Jeju island and the east coast of Korea
- Importance of the key fundamental technologies including catalyst, enzyme,

microorganisms for conversion of biomass to platform chemicals

- A relevant R&D project was proposed entitled 'Development of the chemical and biological key fundamental technology for the production of platform chemicals based on algal biomass.'

V. Future plan

- Transformation of a petroleum-dependent industry structure into a sustainably-growing industry using carbon neutral renewable resources
- A vision presentation for the transition of the Korean industry to an energy-friendly structure with fewer greenhouse gas as CERs(certified emission reductions) have been started in 2015
- A preliminary study will be performed based on this planning study, as a main research project within KIOST, and be used as a background information to enter a national project

KEYWORDS



바이오리파이너리, 바이오매스, 플랫폼화합물, 해조류, 전환기술, 촉매
Biorefinery, Biomass, Platform Chemical, Algae, Conversion Technology, Catalyst

목 차

표 목 차	xv
그 림 목 차	xvi
제 1 장 서론	1
제 1 절 기획연구의 목표	3
제 2 절 기획연구의 세부 목표 및 내용	3
제 3 절 기획연구의 필요성	4
1. 바이오리파이너리의 정의	4
2. 연구배경	7
3. 연구의 필요성	24
제 2 장 산업 및 연구동향	37
제 1 절 산업동향	39
1. 국외 산업동향	39
2. 국내 산업동향	42
3. 특허동향	45
제 2 절 연구동향	47
1. 국외연구개발 동향	47
2. 국내연구개발 동향	50
제 3 장 핵심원천기술 분석 및 선정	53
제 1 절 바이오매스	55
제 2 절 전처리 기술	58
제 3 절 전환기술	59
1. 생물학적 전환기술	59
2. 화학적 전환기술	61
제 4 절 분리/정제 기술	83

제 4 장 연구개발 추진계획	85
제 1 절 SWOT 분석	87
제 2 절 비전 및 목표	88
제 3 절 연구개발과제	88
제 4 절 추진체계	89
제 5 절 연구개발 로드맵	89
제 6 절 단계별 소요예산	90
1. 총괄예산	90
2. 세부기술 단계별 예산	90
제 7 절 기술개요서	91
제 5 장 연구개발 결과의 활용방안 및 기대효과	93
제 1 절 활용방안	95
제 2 절 기대효과	95
제 6 장 참고문헌	97

C O N T E N T S

Tables	xv
Figures	xvi
Chapter 1. Introduction	1
Section 1. Objective of research	3
Section 2. Scope of the study	3
Section 3. Necessity of research	4
1. Definition of biorefinery	4
2. Background of research	7
3. Necessity of research	24
Chapter 2. Trends of Industry and Research	37
Section 1. Industry trends	39
1. Foreign industrial trends	39
2. Domestic industrial trends	42
3. Patent trends	45
Section 2. Research trends	47
1. Foreign R&D trends	47
2. Domestic R&D trends	50
Chapter 3. Analysis and Selection of the Key Fundamental Technology	53
Section 1. Biomass	55
Section 2. Pre-treatment	58
Section 3. Conversion technology	59
1. Biological conversion technology	59
2. Chemical conversion technology	61
Section 4. Separation/purification	83

Chapter 4. R&D Project	85
Section 1. SWOT analysis	87
Section 2. Vision and Objective	88
Section 3. R&D proposal	88
Section 4. R&D systems	89
Section 5. R&D roadmap	89
Section 6. R&D budget	90
1. Expected budget for program	90
2. Expected budget for projects	90
Section 7. Request for proposal	91
Chapter 5. Research Outcome	93
Section 1. Application of research outcome	95
Section 2. Expected outcome	95
Chapter 6. References	97

표 목 차

<표 1> 바이오매스 유래 고부가 화학물질	6
<표 2> 바이오리파이너리기술의 핵심분야	12
<표 3> 바이오리파이너리 분류 및 장단점	14
<표 4> 해조류와 리그노셀룰로오스 바이오매스의 조성비교(DOE, 2010)	17
<표 5> 전 세계 거대조류 야생 수확량(수분포함)과 2006년 국가별 생산된 양식 거대조류의 가치(FAO, 2008)	20
<표 6> 거대조류의 당류 함유량 (DOE, 2010)	21
<표 7> 2004년 전 세계 거대조류 종별 생산량 (DOE, 2010)	23
<표 8> 연간 생산되는 해조류의 전체 가치(McHugh, 2003)	24
<표 9> 정부의 바이오 R&D 투자계획(단위 : 억원)	34
<표 10> 해외 주요국의 젓산관련 기술개발 현황	40
<표 11> 국내 젓산 생산기술 개발 현황	43
<표 12> 국내 산업 바이오관련 기술개발 현황	45
<표 13> 전세계 국가별 주요 출원인 Top 10	46
<표 14> 해조류의 전처리	59

그림 목 차

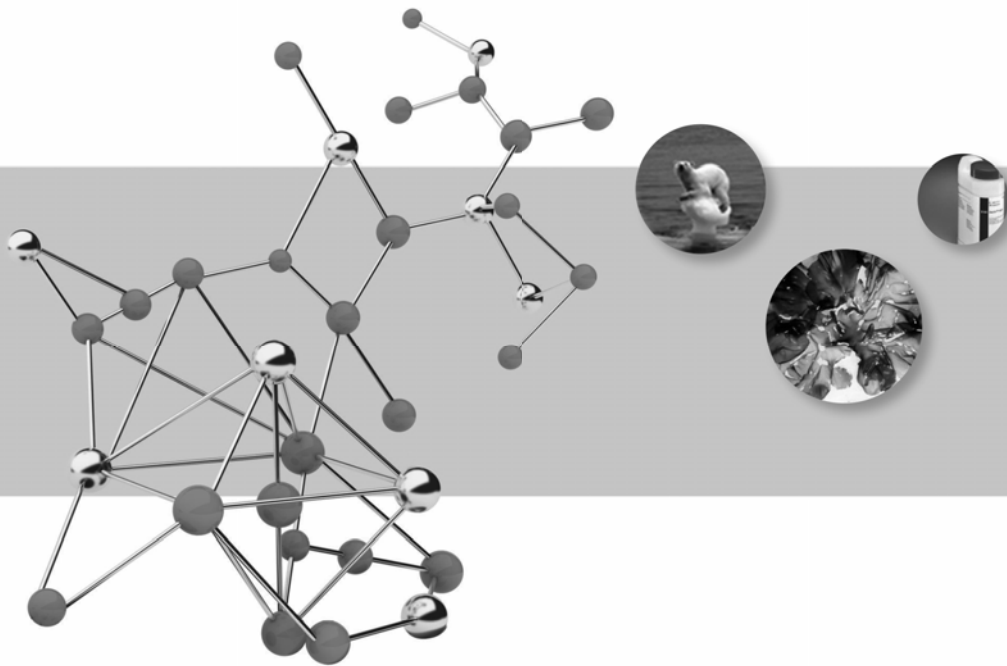
[그림 1] 바이오리파이너리산업의 시스템 구조도(Bridge 2020)	4
[그림 2] 바이오리파이너리 플랫폼 화합물의 선별 순서도(DOE, 2004)	5
[그림 3] Top value-added chemicals	5
[그림 4] 교토의정서 당사국	8
[그림 5] 교토의정서 이후 각국의 탄소배출량	8
[그림 6] 플라스틱 종류별 시장 진입기간 비교	10
[그림 7] 바이오리파이너리의 기술 체계도	12
[그림 8] 해양바이오매스 유래 유망 산업소재	15
[그림 9] 갈조류 함유 다당류의 화학구조	21
[그림 10] 거대조류 배양 가능 지역(적색실선)	22
[그림 11] 바이오경제(Bridge 2013)	25
[그림 12] 국제유가의 바이오에너지 생산, 연구개발과의 상관관계	26
[그림 13] 바이오매스 가치 피라미드	27
[그림 14] 화학제품 별 부가가치와 제품/성능의 차별정도	28
[그림 15] 세계 화학시장규모와 바이오화학제품의 시장 예상	29
[그림 16] 홍조류 다당류 기반 산업적 활용도	55
[그림 17] 녹조류 다당류 기반 산업적 활용도	56
[그림 18] 갈조류 다당류 기반 산업적 활용도	57
[그림 19] 제주도 근해 비식용 해조류	58
[그림 20] Element for design of Ideal biochemical conversion process (Source: Kor. J. Wee. Sci. 30(4) 240-360, 2010)	60
[그림 21] 바이오매스에 대한 기술 흐름도(Source: Interface Focus, 2011(1), 189-195) ..	61
[그림 22] Lactic acid로부터 중요한 화학 중간체로의 변환	62
[그림 23] 3-Hydroxypropionic acid(3HPA)로부터 중요한 화학 중간체로의 변환	66
[그림 24] DuPont의 Bio-PDO 응용	68

[그림 25] Succinic acid로부터 중요한 화학 중간체로의 변환 70

[그림 26] 그린파워+(Green power+)에서 개발한 바이오매스를 이용한 에탄올
분리정제 공정 84

제1장

서론



제 1 장 서론

제 1 절 기획연구의 목표

- 바이오리파이너리의 주요 핵심기술로서 해양바이오매스의 1) 전처리기술, 2) 화학 및 생물학적 변환기술, 3) 반응 생성물의 분리정제기술 등을 종합적으로 분석하여 해양바이오매스 유래 플랫폼 화합물 생산기술 개발의 타당성 검토 및 세부 추진계획 수립
- 안정적 원료물질 확보를 위한 한국, 러시아 연안해역 해조류의 화학조성분석 및 국제적 협력방안 수립

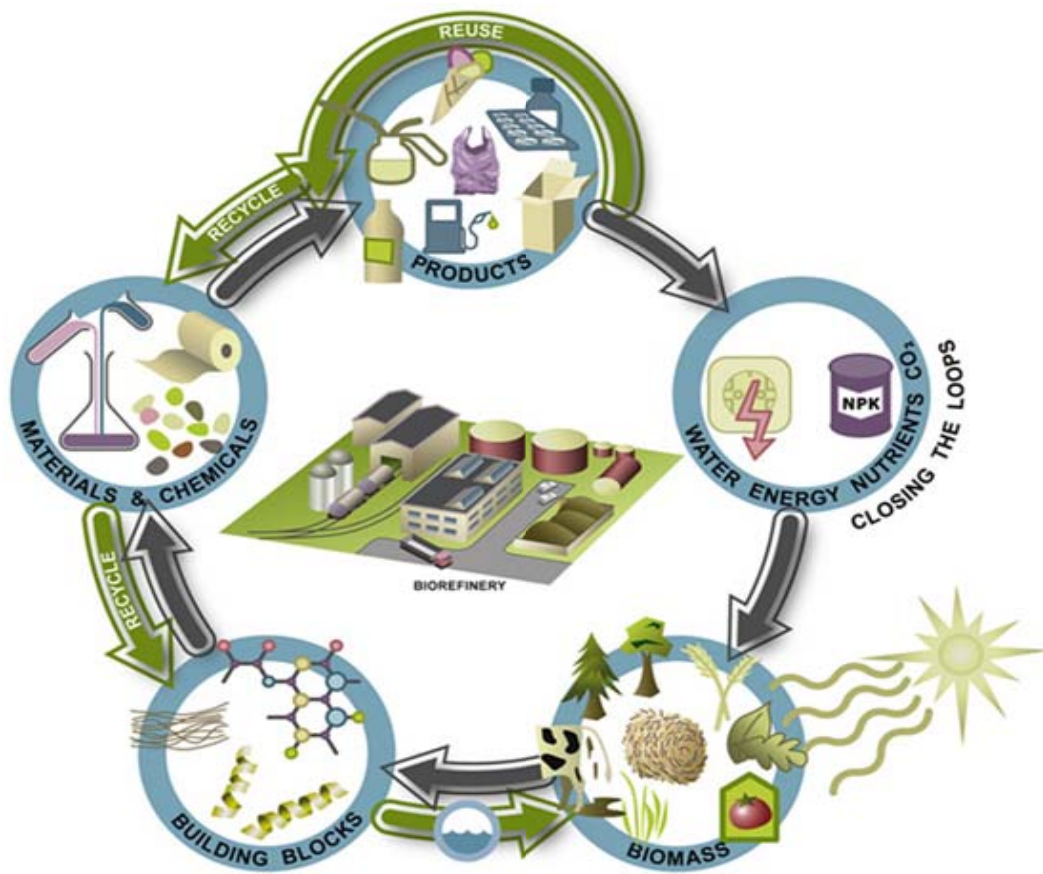
제 2 절 기획연구의 세부 목표 및 내용

세부목표	연구내용 및 방법
핵심기술분석	<ul style="list-style-type: none"> • 플랫폼화합물관련 국내·외 바이오리파이너리 연구개발 및 산업 동향분석 • 바이오리파이너리관련 기술수준 및 기술역량 분석 • 해당기술의 미래전망 및 수요분석
연구개발 추진 계획수립	<ul style="list-style-type: none"> • 추진전략, 기술개발 로드맵, 추진체계 제시 • 단계별 소요예산, 연구기간, 소요인력 제시
연구개발 타당성 분석	<ul style="list-style-type: none"> • 정책적 타당성분석 • 기술적 타당성분석
도출과제 연구제안서 작성	<ul style="list-style-type: none"> • 연구개발의 시급성, 성공가능성 등 현실을 반영한 연구개발 제안서 작성

제 3 절 기획연구의 필요성

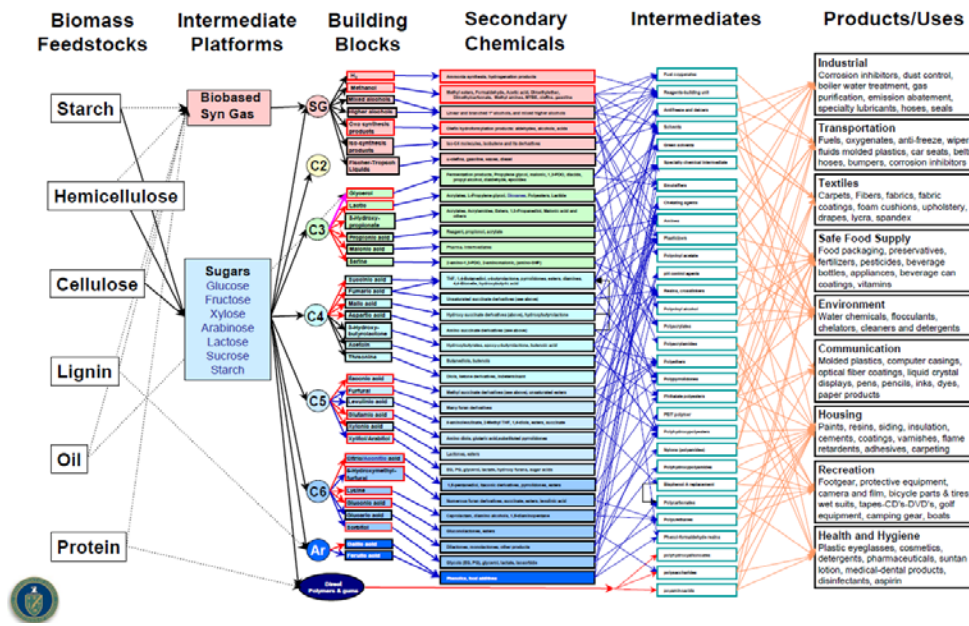
1. 바이오리파이너리의 정의

- 차세대 핵심 산업기술 분야로서 바이오리파이너리(biorefinery)기술은 광합성을 통해 무한 재생되는 생물자원을 원료물질(바이오매스)로 화학 및 생물학적 전환기술을 이용하여 바이오화학제품, 바이오연료, 바이오에너지 등 인간 생활에 유용한 물질을 생산하는 기술을 통칭함(그림 1).



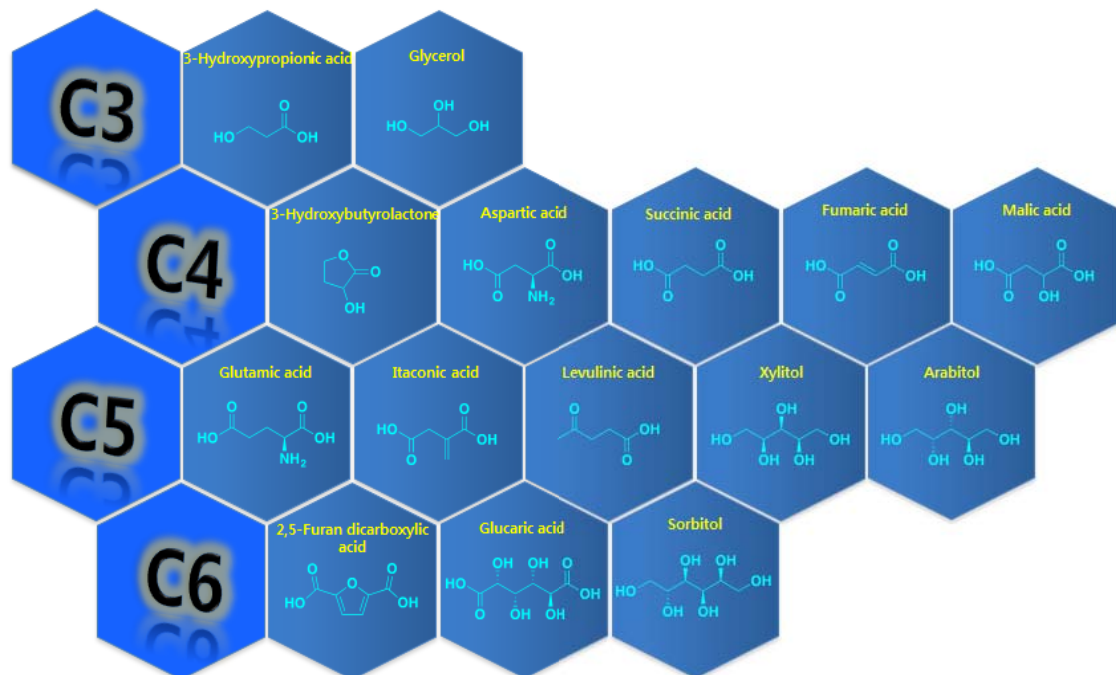
[그림 1] 바이오리파이너리산업의 시스템 구조도(Bridge 2020)

- 미국 에너지부의 EERE에서는 2004년 바이오매스로부터 생산할 수 있는 고부가 화학물질의 목록을 발표했는데, 이들은 다양한 화합물의 빌딩블록이 되는 12가지의 플랫폼 화학물질을 선별하기 위해, 1) 현재의 제품을 직접 대체할 수 있는가; 2) 신규한 제품으로서 가능성이 있는가; 3) 다양한 화합물의 빌딩블록 매개 체인가를 기준으로 바이오리파이너리 생성물의 선별을 실시하였음(그림 2).



[그림 2] 바이오피너리 플랫폼 화합물의 선별 순서도(DOE, 2004)

- 50가지의 우선 후보물질로부터 최종 선정된 12가지의 빌딩블록 화합물의 리스트임. 12개 빌딩블록 외에 범용화학물질로서 효용이 높은 acetone, adipic acid, lactic acid, acetic acid, ethylene glycol, ethylene oxide 등이 1차 선별된 30종의 고부가 화학물질에 포함되었음(그림 3).



[그림 3] Top value-added chemicals

- 현재 바이오리파이너리를 통해 이 같은 바이오화합물을 생산하는데는 생산공정 개발의 기술적 장벽이 존재함. 바이오매스는 상당한 양의 산소를 포함하고 있는 고도 산화된 형태로 존재하기 때문에, 산화보다는 환원(수소화)반응, 탈수반응이 더 많이 요구됨.
- 바이오리파이너리에는 이스트, 곰팡이류 또는 미생물을 이용한 발효공정, 효소 및 화학적 전환이 주로 사용되므로 기질로부터 빌딩블록으로 전환하는 생물학적 및 화학적 전환 경로가 규명되어야 함. 주로 빌딩블록의 환원, 산화, 탈수, 분해 및 중합 등 화학 반응에 의해 생성되는 최종 화합물의 경우, 이를 고효율 생물학적 공정으로 대체하는 연구도 함께 수행되어야 함.
- 생물학적 전환 공정을 위해서는 산업균주의 개발, 세포 생물학과 대사 경로규명, 다운스트림의 회수비용 저감, 다양한 기질 활용도 개선, 열 및 발효조건에서의 미생물 안정성, 효소 활성 개선 등에 대해 연구 개발이 이뤄져야 함.
- 플랫폼 화합물(platform chemical)은 바이오화학 산업에서 바이오화학제품 제조에 광범위하게 사용되거나 사용될 수 있는 기본화합물을 통칭함.

<표 1> 바이오매스 유래 고부가 화학물질

빌딩블록 화학물질	탄소수	유도체 및 활용	생산공정
1,4-Succinic, fumaric and malic acids	4	THF, BDO, GBL 화합물 (용매, 고탄성 섬유) Pyrrolidinone계 (수용성 고분자)	AF, ANF, C, B
2,5 Furan dicarboxylic acid	6	Diols, Aminations (고성능 폴리에스터, 나일론 등)	C
3 Hydroxy propionic acid	3	1,3 propane diol, acrylate계 화합물 (섬유, 콘택트렌즈, 고흡습 고분자)	AF
Aspartic acid	4	Amino analogs of dicarboxylic acids Aspartic anhydride, polyaspartic (생분해성 고분자)	AF, B
Glucaric acid	6	Lactone (용매), 섬유용 고분자	AF, C
Glutamic acid	5	Diols, diacids, aminodiol (고분자용단량체)	AF
Itaconic acid	5	물성이 개선된 BDO, THF, GBL계 화합물, Pyrrolidinones (용매, 고분자 전구체)	AF
Levulinic acid	5	Methyl tetrahydrofuran (합산소연료, 용매), Acetyl acrylates (고분자 물성 개선), Diphenolic acid (bisphenol A 대체제)	C
3-Hydroxybutyrolactone	4	Furans, pyrrolidone 유사물질 (용매) Tetrahydrofuran의 amino 유사물질 (고탄성섬유)	C
Glycerol	3	유사 PLA, Glyceric acid (고성능 PLA, 폴리에스터 섬유) Propylene glycol (부동액, 습윤제), Polyurethane 수지 등	AF, ANF, C
Sorbitol	6	Isosorbide, anhydrosugars (PET 유사 고분자) Propylene glycol, lactic acid (부동액, PLA) 가지화 다당류 (수용성 고분자 등 용도탐색)	AF, C, B
Xylitol/arabinitol	5	Xylaric/xylonic acid, Arabonic/arabinoic acid (용도 탐색) Polyols (부동액, UPRs), xylitol, polyester, nylon 등	AF, ANF, C, B

* Top value added chemicals from biomass (U.S. DOE, Energy Efficiency and Renewable Energy, 2004)

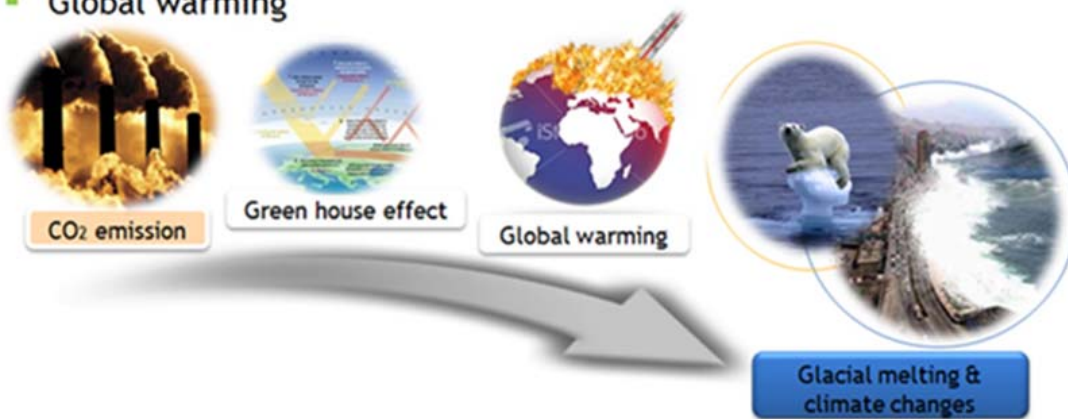
* 생산공정: AF (호기발효), ANF (혐기발효), C (화학/축매 전환), B (효소반응); 볼드체 (산업적 생산)

2. 연구배경

가. 지구온난화

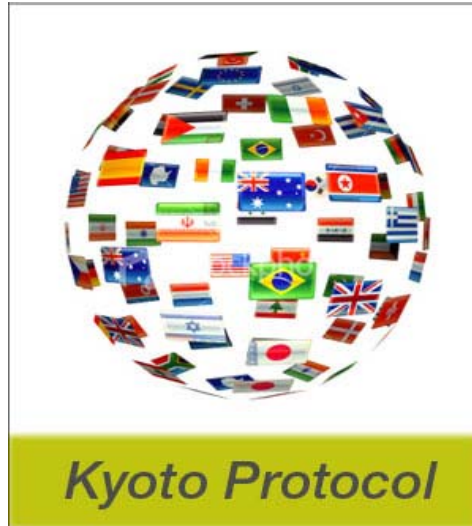
- 1968년 결성된 국제 연구단체인 로마클럽은 1972년 인간, 자원, 환경 문제에 관한 미래예측 보고서인 ‘성장의 한계’를 통해 지구의 평균기온이 지속적으로 상승하는 지구온난화현상을 처음으로 제기하여 산업발전에 따른 환경오염의 심각성을 경고했음.

■ Global warming



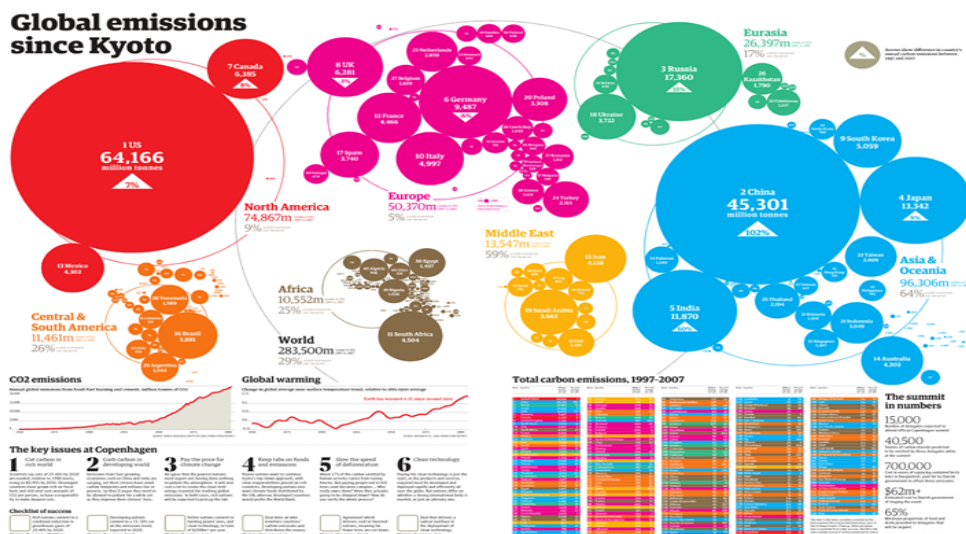
- 18세기 중반 시작된 산업혁명부터 현재까지 인류는 석탄, 석유 등 화석연료 중심의 산업을 발전시켜 유래가 없는 문명의 이기를 누리고 있으나, 이는 필연적으로 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육불화황(SF₆) 등으로 대표되는 온실가스의 대량배출을 유발하여 지구온난화현상을 일으키고 있는 것으로 규명됨. 특히 이들 온실가스 중 이산화탄소의 비중이 가장 높아 이의 배출규제를 위한 국제적 공동노력이 활발히 추진되고 있음.
- 교토 의정서는 지구 온난화의 규제 및 방지를 위한 UN의 기후변화협약의 수정안으로서 1997년 12월 교토에서 열린 기후변화협약 제 3차 당사국 총회에서 합의 되었음. 이산화탄소를 비롯한 6종류의 온실가스 배출감소를 목표로 하고 있으며, 미이행 국가에 대한 비관세 장벽을 적용할 수 있는 법적 구속력을 갖고 있음.
- 특히 교토의정서(교토기후협약) 의무당사국들은 2012년까지 이산화탄소 배출량을 1990년 대비 평균 5% 정도 감축해야 하는데, 이를 이행하지 못하는 국가나 기업은 탄소배출권을 외부에서 구입해야 함. 이는 이산화탄소 배출량이 많은 기

업이 에너지 절감 기술개발로 배출량 자체를 일정수준 이하로 줄이거나 배출량이 적어 여유분의 배출권을 소유하고 있는 기업으로부터 그 권리를 사서 해결해야 하는 등 관련 산업전반에 대한 파급력이 상당할 것으로 예상됨(그림 4).



[그림 4] 교토의정서 당사국

- 교토의정서의 발효로 온실가스 배출감축 의무를 이행하는 39개국은 2008년부터 2012년까지 온실가스 배출량을 지난 1990년 수준보다 평균 5.2% 감소시켜야 함. 한국은 현재 이산화탄소 배출량이 세계에서 9번째로 많은 국가로서 흔히 굴뚝산업이라고 불리는 전통 제조업 위주의 산업구조를 갖고 있으며, 특히 제철, 화학, 에너지 사업 등 기간산업에서 설비의 노후화와 에너지 투입 대비 낮은 생산성을 보이고 있음(그림 5).



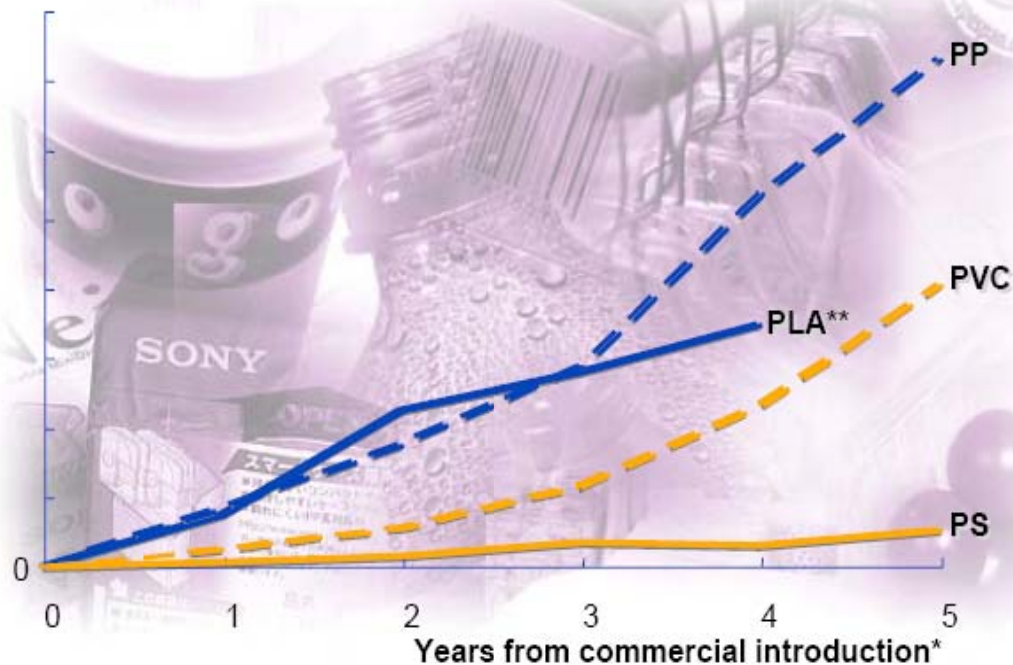
[그림 5] 교토의정서 이후 각국의 탄소배출량

- 2081년에서 2100년 지구 평균기온이 3.7℃, 해수면은 63cm 상승할 것으로 예측되는 가운데 기후변화로 인한 우리나라 피해가 2100년까지 약 2,800조에 달할 것으로 예상되는 만큼 장기적인 관점에서 바이오리파이너리를 활용해 적극적인 대비를 강구하려는 움직임이 국내 산업계와 연구계에서 포착되고 있음.

나. 화학산업의 변화

- 화학산업은 농약 및 의약품 그리고 각종 생필품에서 첨단 제품에 이르기까지 현 인류가 누리고 있는 문명의 이기들을 탄생시킨 주역이라고 할 수 있는 주요 산업분야임.
- 전통적으로 화학산업은 화석연료인 석유화학을 기반으로 발전해 왔으나 근래 들어 화석연료 고갈에 따른 유가상승, 온실가스 배출에 의한 기온상승과 기후변화에 따른 각종 국제적 환경규제 움직임에 대한 대응으로서 석유 의존도 저감은 지속성장 산업구조 구축에서 가장 중요한 과제로 인식되고 있음.
- 이에 대한 해결책으로 환경 친화적인 화학 기술에 기반을 둔 산업구조의 전반적인 재편 움직임과 더불어 이를 통해 국가경쟁력을 확보하려는 각국의 정책적 노력이 지속되고 있음.
- 국내 석유화학업계는 규모 면에서 세계 5위 수준을 점하고 있지만 원유가격의 상승과 중국 등 후발 개도국 석유화학업체들의 추격으로 어려움에 직면하고 있음.
- 이의 타개를 위해 바이오연료, 바이오화합물, 바이오플라스틱과 같은 신규 분야에 대한 진출을 모색하고 있으나, 이들 분야는 기술적인 측면에서 전통적 화학 산업 기술기반과 매우 다르며, 높은 기술난이도, 대규모 연구개발 등 민간 기업이 모든 부분을 감당하기에는 부적절함.
- 현재 전세계 석유화학 벌크화합물 시장규모는 3,800억 달러로 이 중 2015년경에 바이오기술을 적용한 석유화학 대체재가 약 10~15%를 차지할 것이며, 약 380~570억 달러의 시장이 예상됨(Mckinsey, 2004).
- 2015년 수송용 에너지시장에서 바이오휘발유, 바이오디젤, 바이오부탄올 등 제품비중은 1,000억 달러로 예측됨.

- 현재 미국·일본 등의 선진국에서 바이오파이너리 부분의 연구투자는 정부 주도로 이루어지고 있듯이, 국내에서도 정부가 주도하는 산학연 공동 연구개발을 통해 관련업체들이 이 분야에서 지식기반을 축적할 수 있도록 유도하는 단기적 전략이 필요함.
- 이러한 노력이 성공할 경우 국내 석유화학산업계가 탄소중립형 바이오파이너리 체제로 질적인 변신을 할 수 있음은 물론, 외국 대형화학업체에 대한 경쟁력 강화, 신규 투자처 발굴, 신규 고용증가 등 국가경제에 기여할 것임.
- 전세계적으로 당면한 지구환경보호와 대체자원 개발 차원에서 바이오파이너리 기술에 의한 기존 화학산업 대체 및 신규산업 창출은 IT 정보지식산업의 성장속도보다 빠르게 진행되고 있음.
- 바이오파이너리기술을 통한 신규 바이오화학제품의 개발은 최근의 전세계적 정책동향과 원자재시장의 불안요소로 인해 시장진입속도가 빠를 것으로 판단되며, 그 경제적 효과 또한 단기적으로 상당할 수 있을 것으로 파악됨(그림 6).



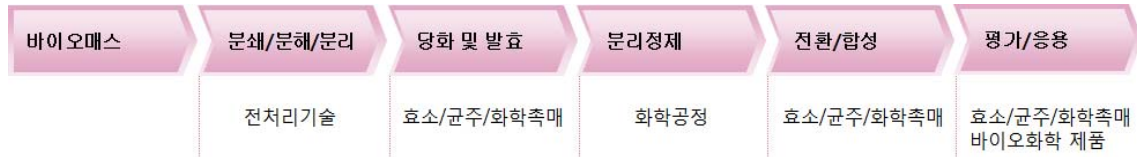
[그림 6] 플라스틱 종류별 시장 진입기간 비교

- 바이오피파이너리기술의 사업화를 통한 신산업 창출은 생산기반 해외이전에 의한 산업공동화 현상을 극복할 수 있을 뿐만 아니라 국내산업의 부흥을 통한 신규고용 창출효과 등 사회적 호응도가 높은 ‘Bio-based Economy’ 달성의 핵심 기반을 마련할 수 있을 것임.

다. 바이오피파이너리

- 바이오피파이너리(biorefinery)기술은 바이오매스를 기반으로 바이오에탄올, 바이오디젤 등과 같은 바이오연료(biofuel), 열(heat), 동력원(power) 등과 같은 바이오에너지, 호박산(succinic acid), 바이오플라스틱(예, polylactic acid) 등 인간 생활에 유용한 물질을 생산하는 기술을 통칭함. 바이오피파이너리에서는 생화학적 전환 공정 및 열화학적 전환공정을 통해 이들 산물을 생산하는데, 생화학적 공정에서는 제공된 바이오매스로부터 추출한 당의 발효과정에 의해 산물을 생산하게 되며, 열화학적 공정에서는 제공된 바이오매스의 가스화, 열분해, 소각 과정에 초점이 맞추어져 있음.
- 석유를 전량 수입에 의존하고 있는 우리나라는 최근 불안한 국제 원유 공급 및 가격 등으로 인해 수송용 화석연료인 휘발유와 경유의 공급 안정성이 현저히 낮아지고 있어, 한정된 화석연료 의존도를 낮추고 재생가능하게 쓸 수 있는 에너지로 전환하려는 녹색성장 동력 중의 하나로 신재생에너지의 개발에 주력하고 있음.
- 정유회사가 석유화학 중간체를 만들 수 있도록 원료를 공급하는 것과 유사하게 바이오피파이너리기술은 석유화학(대체) 원료를 생산하는 기술로 석유화학 대체재 생산의 기반기술이라 할 수 있음.
- 바이오연료는 옥수수나 사탕수수를 발효 처리하여 수송용 연료를 대체할 수 있는 에탄올을 생산하고, 콩이나 유채기름 및 열대식물인 자트로파에서 기름을 추출하여 차량 엔진에 사용할 수 있도록 성질을 변화시켜 바이오디젤을 생산하는 분야임.
- 바이오피파이너리기술 개발로 천연자원을 석유류 제품의 가치사슬처럼 효율적/경제적으로 변환시키기 위하여 원료부터 최종제품 생산까지 전 과정이 통합 연속공정으로 개발되고 있으며, 생물/화학적 가공기술로 완성됨.

- 바이오리파이너리의 가치사슬은 1단계 바이오매스 자원의 당화기술, 2단계 생성된 당류의 발효기술, 3단계 중간 생성물의 분리정제기술, 4단계 중간생성물의 용도개발기술, 5단계 최종 제품화기술로 완성됨(그림 7).



[그림 7] 바이오리파이너리의 기술 체계도

- 단위 공정별 바이오리파이너리의 핵심기술에는 바이오매스의 전처리기술, 효소 공학기술, 대사공학기술, 생물/화학촉매 개발기술, 생화학/물리화학적 전환 공정 기술, 발효공정 최적화 및 분리정제기술, 고분자 단량체생산 및 중합기술, 용도 개발 및 제품화기술 등이 있음(표 2).

<표 2> 바이오리파이너리기술의 핵심분야

대분류	중분류	소분류
바이오리파이너리 (Biorefinery)	바이오매스 원료 전처리기술	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 바이오매스 물리/화학적 전처리기술 ▪ 바이오매스 효소당화기술 ▪ 바이오매스 유래 유해물질 제거기술
	생물학적 바이오화합물 생산기술	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 미생물 균주개발기술 ▪ 전환용 효소개발기술 ▪ 생물학적 공정(발효, 반응) 최적화기술
	화학적 바이오화합물 생산기술	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 화학적 전환을 위한 촉매기술 ▪ 고분자 중합기술 ▪ 화학공정(촉매반응, 고분자중합) 최적화기술
	바이오화학 원료 분리정제기술	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 생성물의 선택적 증류 및 추출기술 ▪ 생성물의 막분리기술 ▪ 생성물의 크로마토그래피를 통한 분리기술 ▪ 생성물 농축 및 결정화기술
	기타	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 바이오매스 확보를 위한 국제 네트워크 구축 ▪ 그린 바이오기술과의 협력체계 구축

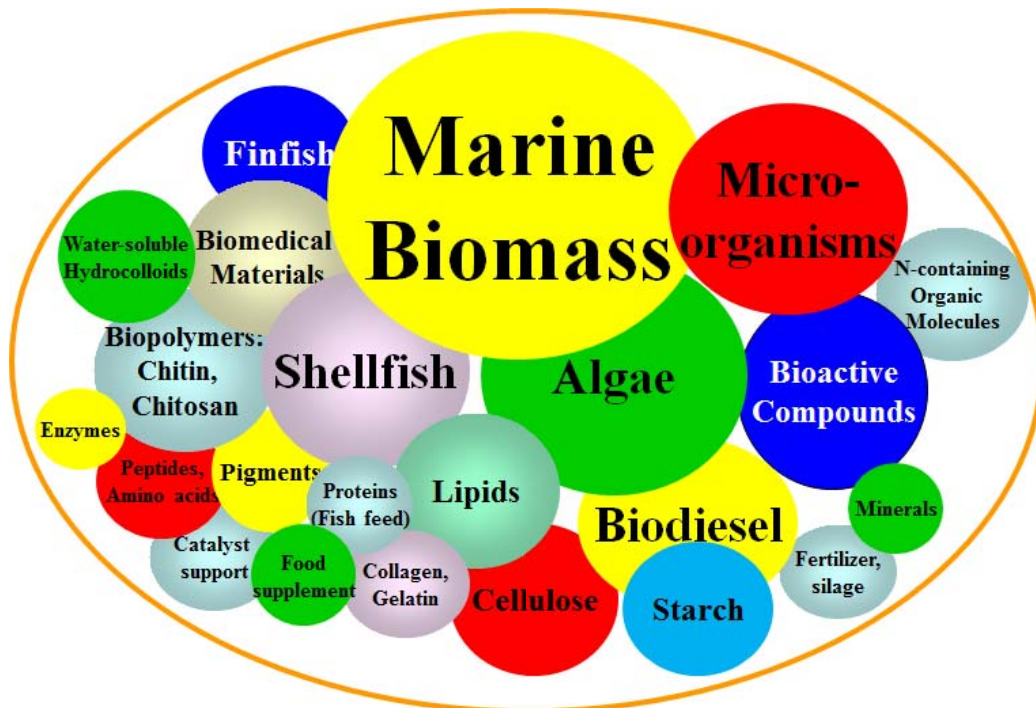
- 옥수수, 콩 및 사탕수수 등은 곡물의 일종으로서 인간이 필요로 하는 식량 원료이기 때문에 이들을 이용하는 바이오리파이너리가 1억 명의 편익을 위해 10억 명의 식량을 사용한다는 비판이 제기되었고, 실제로 미국, 브라질 및 독일 등 선진국에서 이러한 일련의 바이오에탄올 시장의 폭발적인 형성 과정 결과, 전 세계 곡물가격이 폭등하는 부작용을 야기했음.
- 미국의 경우 옥수수의 판매가격 상승에 편승 밀농사를 짓던 농부들이 옥수수 농사로 전환하면서 밀 생산이 대폭 감소하여 식량 원료의 부족사태 및 가격상승을 부추기는 결과로 이어졌음. 이 결과 미국의 식량자원에 전적으로 의존하는 아이티에서는 곡물가격 상승으로 인한 수입량 저하로 인해 어린이들이 흙으로 빚은 쿠키를 끼니마다 먹는 참담한 지경에 이르렀다는 보고도 있음.
- 육상작물 기반 바이오연료의 개발과 소비를 충족하기 위해서는 넓은 경작면적과 지속적인 생산성을 통한 원료공급의 안정성을 충족해야 하는데 우리나라의 경우 좁은 국토로 인해 식량 수급 및 가격이 매우 민감한 사회적 문제이므로, 육상작물을 이용한 바이오연료 생산에 많은 어려움이 따르는 것이 사실임.
- 2008년 국내에서 바이오디젤용 유채를 2,750톤 구매하여 1,100kℓ의 바이오디젤을 생산하였는데, 이는 BD1(1% 바이오디젤)로 공급했을 경우, 정유업계에서 소비되는 바이오디젤 수요인 18만 톤 중 0.6% 정도에 머무르는 아주 낮은 수준임.
- 한국에서 바이오디젤 생산은 30~50% 정도의 높은 생산 단가 구조를 갖고 있어 정부가 원하는 BD5의 수준으로 공급할 경우 우리나라 전 경작지의 1/4에 유채를 파종해야할 정도로 제한적이며, 생산단가 중 원료비가 차지하는 비중이 약 80%(대부분 수입 대두유)에 이를 정도로 높은 원료 수입비중 등 육상작물을 이용한 바이오연료 공급이 불리함.
- 이러한 불리함을 극복하기 위해서는 국내 생산이 가능한 원료 사용 및 저비용·고효율 생산 구조를 가져야 함.
- 현재 다양한 종류의 바이오매스들이 바이오리파이너리에 적용되어 기존 석유자원 유래 제품들의 대체품을 생산하고 있지만, 경제성 면에서 이상적으로 석유자원을 대체할 수 있는 바이오매스는 아직 없음(표 3).

<표 3> 바이오리파이너리 분류 및 장단점

바이오리파이너리 분류	바이오매스	장·단점
농작물 바이오리파이너리 (Whole Crop Biorefinery)	1세대 바이오매스 호밀, 밀, 옥수수 등 전분이 풍부한 곡류	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 짙 혼합물(왕겨, 옹이, 이삭, 잎 등)은 목질계 식물 자원 바이오리파이너리의 원재료로 이용 ▪ 낱알을 제분할 때 사용되는 습식제분법은 바이오매스의 원 구성요소 즉, 전분, 당, 섬유소, 단백질, 등을 잘 보전
목초자원 바이오리파이너리 (Green Biorefinery)	풀, 자주개자리(lucerne), 토끼풀(clover) 등의 목초자원	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 수확한 목초자원의 분해를 막기 위해 다양한 보전법 및 빠른 1차 가공이 필요 ▪ 경제성 측면에서 목초 바이오리파이너리는 많은 초원지대가 필요하며, 목초가격 변화에 크게 영향을 받는 문제점 ▪ 목초지 면적이 점진적으로 감소하면서 안정적 원재료 수급에 있어서도 어려움을 노출 ▪ 목초지 면적당 생물자원 활용의 이익이 높으며 농업생산 측면에서 큰 장점
목질계 식물자원 바이오리파이너리 (Ligno Cellulosic Feedstock Biorefinery):	2세대 바이오매스 목질섬유소가 풍부한 바이오매스를 이용	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 밀짚은 생산물 대비 많은 양의 원재료가 투입되며 단가가 높아 효율성 측면에서도 낮은 평가 ▪ 목질계 식물자원은 값싼 가격에 광범위하게 이용되며, 경작과 활용 측면에서 식량자원과 목초에 있어 상대적으로 낮은 경쟁 ▪ 원활한 목질계 식물자원의 이용을 위해서는 많은 산림자원이 필수적이거나, 좁은 국토면적을 가진 국가에서는 상대적으로 활용측면에 있어 열세인 단점
해양 바이오리파이너리 (Marine Biorefinery)	3세대 바이오매스 미세조류, 대형조류	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 해조류의 종류 및 성장조건에 따라 해양 생물자원은 바이오 생산물 즉, 오일, 탄수화물, 전분, 비타민 등을 자체 생산하는 능력에서 차이 ▪ 우리나라는 국토 면적에 비해 상대적으로 넓은 해양 면적을 보유하고 있으며, 풍부한 해조류 배양 경험 및 기존의 양식장 등을 통해 풍부한 해양 생물자원 생산량을 나타내고 있어, 해양 생물자원 수급에 있어 다른 바이오매스와 비교하여 가장 큰 장점

라. 해양 바이오리파이너리

- 지구 전체 면적의 70%를 차지하는 바다는 원료수급의 원활함과 식량자원 문제에서 자유롭다는 점에서 대체에너지 자원의 떠오르는 보고로서 주목 받고 있으며, 특히 우리나라는 바이오에너지 개발에 있어서 협소한 국토면적으로 인해 육상 바이오매스 이용에 많은 제약이 따르고 있어 해양으로부터 대체에너지를 얻는 것이 상당히 유리함.



[그림 8] 해양바이오매스 유래 유망 산업소재

- 생태계 구성요인 중 가장 중요한 일차생산자인 해조류(대형조류와 미세조류)는 광합성을 하여 뛰어난 이산화탄소 제거효과(대형조류는 육상식물의 3.5배, 미세조류는 50배 이상)를 갖고 있으며, 대부분의 대형조류가 바이오에탄올의 원료인 다당류를 건조중량당 50% 이상까지 함유하고 있어 육상식물에 비해 상대적으로 높은 이용률이 가능한 원료 공급원이 될 수 있음(그림 8).
- 해조류는 단위면적당 생산량이 육상식물 대비 100~150배 이상이며, 지역에 따라 연중 수확이 가능하므로 육상식물에 기반을 둔 바이오연료 개발로 인해 유발된 식량자원 수급불안 및 원재료 가격 상승 등의 문제점을 극복할 수 있음.

- 2008년 6월 결성된 조류 바이오매스협회(Algal Biomass Organization, ABO)는 전 세계의 환경 및 에너지에 관련된 과학자 및 교육자, 기업가들과 이들이 속한 다국적 기업들의 최고경영자들로 구성되었으며, 해양조류를 이용한 바이오매스의 개발 및 상업화를 위해 활발히 운영 중에 있음.
- 우리나라는 육상식물보다는 해조류 기반 바이오연료 생산이 유리한데, 특히 우리나라는 먼 바다에서도 재배할 수 있는 세계 최고 수준의 대형조류 양식기술과 1년에 몇 차례씩 수확할 수 있는 최적의 기후조건을 갖고 있음. 또한 해조류를 이용한 바이오연료는 광합성 작용을 통해 생산한 탄수화물과 지방원료에서 바로 바이오연료를 추출해 내기 때문에, 이산화탄소 배출량을 80%까지 줄일 수 있음(표 4).
- 이러한 장점을 바탕으로 대형조류는 바이오에탄올 원료로 사용될 수 있으며, 미세조류는 바이오디젤 생산이 가능함과 동시에 경우에 따라서는 바이오에탄올 생산도 가능함. 현재까지 우리나라에서는 대형조류를 이용한 바이오에탄올 연구가 많은 부분 진척을 이루었고, 세계적으로도 다수의 요소기술들을 보유하게 됨. 이러한 선도적 기술수준은 미세조류를 이용한 바이오연료 연구에도 영향을 끼치고 있으며, 국내 연구자와 산업체를 중심으로 활발한 연구개발을 진행하고 있음.
- 각국 정책결정권자들의 관심은 육상 생물자원에서 벗어나 점차적으로 지구상 생물자원 생산의 약 50%를 담당하는 해양 즉, 미세조류, 대형조류 등의 바이오매스로서의 잠재성을 인식하게 되었음.
- 해조류는 종류 및 성장조건에 따라 오일, 탄수화물, 전분, 비타민 등 바이오 생산물을 자체 생산하는 능력에서 차이가 있음. 이산화탄소 흡수를 통한 온실가스 감소 측면에서 해양 생물자원의 잠재성 또한 최근에 주목받고 있으며, 이들 자원을 이용한 지속가능한 바이오에너지생산은 신재생에너지산업에서 집중적으로 부각되고 있음.

〈표 4〉 해조류와 리그노셀룰로오스 바이오매스의 조성비교(DOE, 2010)

Compositions, % w/w	<i>Macrocystis</i> (Brown seaweed) ¹	<i>Laminaria</i> (Brown seaweed) ²	<i>Gracilaria</i> (Red seaweed) ³	<i>Ulva</i> ^{4, a} (Green seaweed)	Hybrid poplar ⁵	Summer switch-grass ⁵	Corn stover ⁵
Water	88.2	88			6.9	13.3	6.1
Total solids	11.8	12			93.1	86.7	93.9
Proximate Analysis, dry basis, % w/w							
Ash	41.1	26	37.7 ± 3.6	30.2	2.7	2.7	5.1
Volatile Solids (VS)	58.9	74	62.3 ± 3.6 (calculated)	69.8	84.8	82.9	80.9
Protein	17.3	12	11.4 ± 2.3	13.6			
Lipids	--	2		2.7			
Mannitol	20.2	12					
Laminarin	0.8	14					
Alginates	15.3	23					
Cellulose	5.2	6					
Fucoidin	0.2	5					
Elemental analysis, dry basis, % w/w							
C	28.0	34.6		31.6	50.2	47.5	46.8
H	3.92	4.7			6.06	5.8	5.74
O	24.3 ^b	31.2			40.4	43.6	41.4
N	1.86	2.4		2.18	0.6	0.36	0.66
S	1.09	1		3.1	0.02	0.05	0.11
P	0.33	0.35		0.2			
K	0.014	0.0096					
HHV, MJ/kg, dry basis	n/a	13.2			19.0	18.6	18.4
LHV, MJ/kg, dry basis	11.0	12.1			17.7	17.3	16.8

Note: ^aAverage values of *Ulva* at different months; ^bAnalyzed based on empirical formula in Chynoweth and Srivastava (1980).
¹Chynoweth et al (1980); ²Reith et al (2005); ³Msuya et al (2002); ⁴Briand et al (1997); ⁵Phyllis Database for Biomass and Waste: <http://www.ecn.nl/phyllis>.

○ 특히, 우리나라는 국토 면적에 비해 상대적으로 넓은 해양 면적을 보유하고 있으며, 풍부한 해조류 양식 경험 및 기존의 양식시설 등을 통해 풍부한 해양 생물자원 생산량을 나타내고 있어, 해양 생물자원 수급에 있어 다른 바이오매스와 비교하여 가장 큰 장점을 갖고 있음.

○ 거대조류는 단위 무게당 탄수화물 함유량이 높아 바이오에탄올의 원료가 될 수 있으며, 미세조류는 지질(lipid) 함유량이 높아 바이오디젤의 원료로 각광

마. 미세조류

○ 바이오매스로서의 미세조류는 경작용 용지나 식수를 필요로 하는 식용작물들과 경쟁하지 않고, 3.5~6시간의 짧은 시간에도 2배로 증가할 만큼 매우 빠르게 성장하고, 육상곡물보다 100배 이상의 연료 생산이 가능함.

- 미세조류는 저비용, 재생 가능성, 환경 친화성 등 특성을 갖고 바이오연료 전환이 가능한 원료인 만큼 현재까지 연구된 원료물질 중 가장 이상적인 바이오연료 원료물질이며, 한정된 영양분들을 필요로 하며 경작지로 사용할 수 없는 토지 1 에이커(4,046m²)에서 2,000~5,000갤런의 연료를 매년 생산할 수 있다고 실증되었음.
- 특히 100톤의 미세조류는 183톤의 이산화탄소를 흡수할 수 있어 기후변화협약에 따른 탄소배출권 획득 및 고효율·저비용 에너지 생산 전략에 부합함.
- 현재 일본에서는 “아폴로 & 포세이돈 구상 2025년”을 발표하여 2025년까지 해조류인 모자반을 이용, 동해에서 연간 6,500만 톤의 바이오에탄올을 생산 활용하는 계획을 수립하고 실행에 옮기고 있음.
- 밴쿠버의 인터내셔널사에서는 미세조류 기반의 바이오연료를 2017년까지 약 13억ℓ (1조 5천억 원 규모, 1,200원/ℓ 산정 시)를 생산하고자 하는 계획을 수립하여 상용화 과정에 있음.
- 화석연료 사용에 의해 육상에서 배출되는 이산화탄소는 매년 70~80억톤이며 이중 절반 정도가 해양생물들에 의해 고정됨. 특히 미세조류는 번식속도가 빠르고, 최적 성장을 위한 영양조건만 맞는다면 대량생산으로 바이오연료 생산을 위한 충분한 원료공급이 가능하므로, 육상 식량자원과 달리 인간의 식탁과 건강을 위협하지 않고 이용할 수 있게 됨.
- 현재 미국에서 846ha의 옥수수 재배면적에서 생산할 수 있는 바이오에탄올의 총량은 약 145,000ℓ이며 이는 1.1ha의 면적에서 미세조류가 생산하는 바이오연료의 양과 동일함.
- 미세조류로 바이오연료를 생산하는 것이 옥수수를 이용하는 것보다 월등하게 효율적이므로 해양에 풍부하게 서식하고 있는 해양조류를 바이오연료의 원료로 사용한다면, 식량자원을 원료로 사용하지 않고도 바이오연료를 대량으로 생산할 수 있게 됨.
- UN에너지에 따르면 바이오연료 사용량이 지난 5년 동안 두 배 증가했고 앞으로 4년 동안 또다시 두 배 증가할 전망이다. EU는 2020년까지 바이오연료 사용비율을 수송부문에서 최소 10%까지 확대하기로 했음.

- 보잉사(Boeing Commercial Airplanes)의 환경전략을 담당하는 책임자이며 ABO(Algal Biomass Organization)의 공동의장인 빌리 글로버(Billy Glover)는 보잉사가 미세조류 바이오매스가 항공기의 연료들을 생산할 수 있는 막대한 잠재력을 가지고 있음을 인식하고, 이산화탄소 배출이 적으며 지속적으로 재생 가능한 미세조류의 바이오연료 전환의 상업화가 보잉사의 전략에 적합하다 말함.
- 지구상에서 가장 빠르게 성장하는 식물들이며 바이오파이너리에 유리한 특성들을 가지고 있는 미세조류는, 전 세계에서 가장 큰 관심사인 기후 변화, 환경 오염, 대체 연료 및 경제 개발 등에서 가장 많이 언급되고 있음.
- 미세조류는 기존의 바이오매스 원료들처럼 식량으로 이용되지 않고 청정한 물을 공급받지 못하는 지역에서 폐수를 이용해서도 배양이 가능하여 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물과 같은 온실가스의 흡수처리 및 차세대 바이오연료로의 전환 등 다양한 응용 가능성을 갖고 있음. 그러므로 선진국뿐만 아니라 개발도상국가들이 경제적인 개발을 활성화시키는 방법들을 지속적으로 찾고 있어, 미세조류 기반의 산업들이 경제적 개발전략의 핵심이 될 수 있음.
- 많은 개발도상국가들은 현재 연료의 거의 100%를 산유국에서 수입하고 있어, 미세조류 기반의 에너지전략은 원유수입 비용을 저감하고 바이오매스/재생연료를 수출하여 이익을 얻게 될 수 있는 큰 장점을 가질 수 있을 것임.

바. 거대조류

- 거대조류 바이오매스는 건조물의 각각 약 58%와 15%를 차지하고 있는 탄수화물과 단백질이 주요 생물자원으로 활용되며, 주로 한국, 일본 등 동아시아에서 식량자원으로 양식되어왔음. 거대조류는 생산단가, 면적당 생산량, 연간 회수율, 이산화탄소 흡수율, 에너지 생산량 등의 면에서 다른 바이오매스보다 유리함.
- 우리나라는 세계 4위의 해조류 생산국이며 삼면이 바다인 지형적인 특성으로 재배 가능한 면적이 넓어 해조류 양식이 온실가스 저감을 위한 새로운 방안으로 제시되고 있음(표 5).

<표 5> 전 세계 거대조류 야생 수확량(수분포함)과 2006년 국가별 생산된 양식 거대조류의 가치(FAO, 2008)

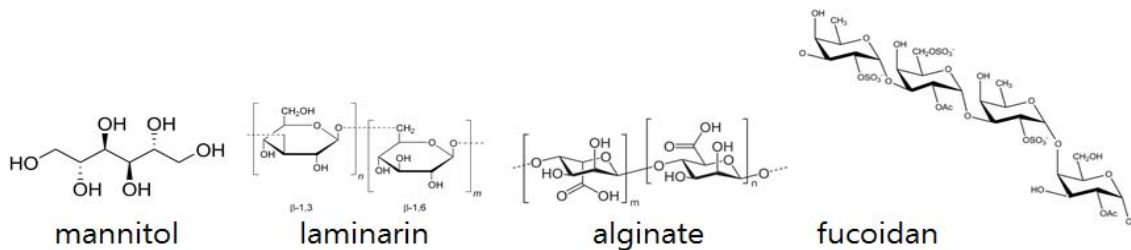
Harvests of wild stock			Aquaculture				
Source	Production (metric ton)	% of Total	Source	Production (metric ton)	% of Total	Value US\$1,000s	\$/metric ton
World total	1,143,273	100.00	World total	15,075,612	100.00	7,187,125	476.74
China	323,810	28.32	China	10,867,410	72.09	5,240,819	482.25
Chile	305,748	26.74	Philippines	1,468,905	9.74	173,963	118.43
Norway	145,429	12.72	Indonesia	910,636	6.04	127,489	140.00
Japan	113,665	9.94	Republic of Korea	765,595	5.08	269,657	352.22
Russian Fed	65,554	5.73	Japan	490,062	3.25	1,051,361	2,145.36
Ireland	29,500	2.58	Korea DPRp	444,300	2.95	244,365	550.00
Mexico	27,000	2.36	Chile	33,586	0.22	52,394	1,560.00
Iceland	20,964	1.83	Malaysia	30,000	0.20	4,500	150.00
France	19,160	1.68	Vietnam	30,000	0.20	15,000	500.00
Australia	15,504	1.36	Cambodia	16,000	0.11	4,000	250.00
Morocco	14,870	1.30	China, Taiwan	5,949	0.04	447	75.14
Korea Rep	13,754	1.20	India	4,668	0.03	467	100.04
Canada	11,313	0.99	Kiribati	3,900	0.03	156	40.00
Indonesia	9,830	0.86	South Africa	3,000	0.02	1,265	421.67
South Africa	6,600	0.58	Russian Federation	818	0.01	982	1,200.49
USA	6,238	0.55	Tanzania	320	0.00	64	200.00
Madagascar	5,300	0.46	Solomon Is	120	0.00	6	50.00
Peru	3,434	0.30	Fiji Islands	119	0.00	65	546.22
Italy	1,400	0.12	Mali	90	0.00	3	33.33
Ukraine	1,121	0.10	Namibia	70	0.00	65	928.57
Portugal	765	0.07	France	45	0.00	16	355.56
Spain	485	0.04	Mozambique	15	0.00	23	1,533.33
Estonia	394	0.03	Burkina Faso	2	0.00	1	500.00
Tonga	356	0.03	St Lucia	1	0.00	16	16,000.00
Fiji Islands	350	0.03	Spain	1	0.00	1	1,000.00
Philippines	314	0.03					
New Zealand	225	0.02					
China, Taiwan	190	0.02					

- 다세포성 거대조류에는 녹조류, 홍조류, 갈조류가 있으며, 이들은 성장속도가 매우 빨라 60m까지 자랄 수 있음.
- 거대조류는 종에 따라 조성비율에 차이는 있지만, 일반적으로 높은 수준의 섬유질과 다양한 당류(전분)를 포함하고 있음(표 6).
- Alginate, carrageenan, agar는 거대조류에만 존재하는 다당류로서 현재에도 상품 시장이 형성돼 있어, 충분한 시장가치를 갖고 있음.

〈표 6〉 거대조류의 당류 함유량(DOE, 2010)

Macroalgae Taxa		
Brown Algae	Green Algae	Red Algae
Laminarin	Starch	Carrageenan
Mannitol	Cellulose	Agar
Alginate		Cellulose
Fucoidin		Lignin
Cellulose		

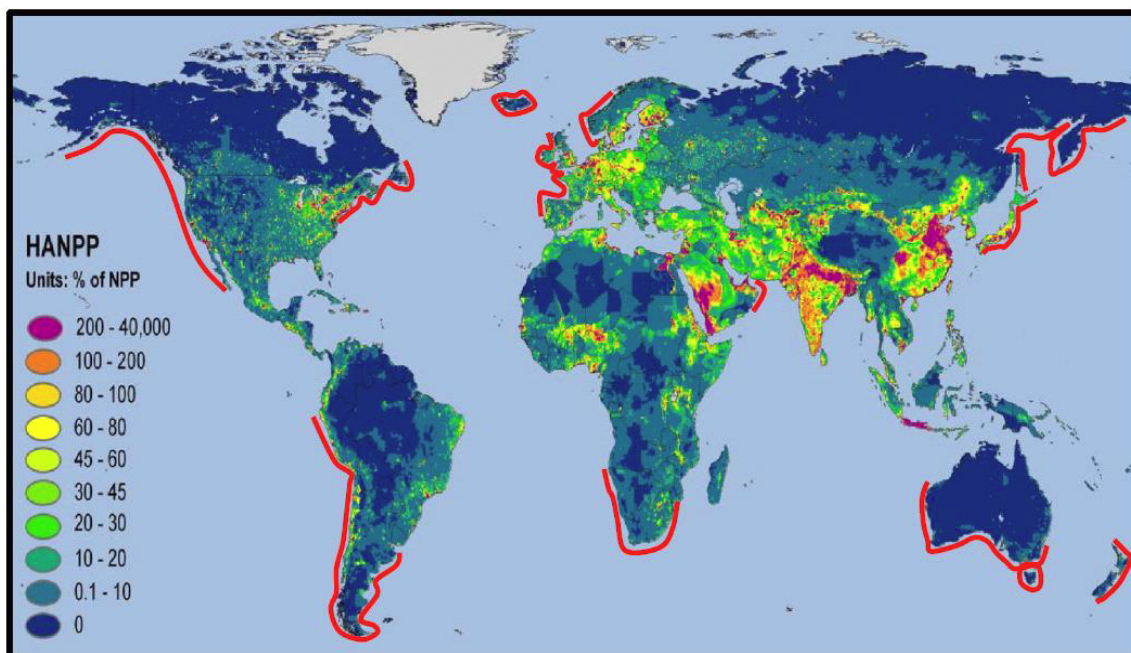
- 갈조류는 해조류 중 가장 큰 거대조류로서 함유하고 있는 주요 다당류는 mannitol(당알코올), mannitol를 포함 베타 - 1, 3 연결방식으로 구성된 글루칸인 laminarin, mannuroic acid와 guluronic acid로 구성된 alginate, galactose xylose, uronic acid를 포함한 황산화 fucan인 fucoidan임(그림 9).



[그림 9] 갈조류 함유 다당류의 화학구조

- 갈조류에서 높은 함유량을 보이는 alginate는 산화-환원균형(redox balance)이 최종 생성물로서 pyruvate의 형성을 선호하기 때문에 발효가 어렵지만, laminarin과 mannitol은 바이오연료로의 전환이 가능한 원료물질임.
- 일반적으로 거대조류의 지질(lipid) 함유량이 총중량의 5% 미만이기 때문에, 거대조류 기반 바이오리파이에서는 바이오디젤이나 탄화수소로 전환될 수 있는 유성분을 직접 추출하기 보다는 원료물질인 다당류로부터 목표물질로 전환하는 기술에 의존하고 있음.
- 갈조류는 목질계와는 달리 리그닌 성분이 없으며 셀룰로오스 함량도 낮아 생물학적 분해가 쉬운 장점을 가짐.
- 따라서 전처리 및 당화공정이 간단하고, 총에너지 전환수율이 낮아 대규모 양식을 통하여 원료를 확보한다면 당질계 및 전분질계 수준의 고정 비용으로 바이오에탄올을 제조할 수 있음.

- 홍조류 역시 에탄올 발효에 이용될 수 있는 탄수화물의 구성성분비가 높아 바이오에탄올 생산에 적합함. 목질계 바이오매스가 주로 리그닌, 5탄당 헤미 셀룰로오스, 6탄당 셀룰로오스로 구성되어 있는데 비해, 홍조류는 주로 갈락탄과 셀룰로오스로 구성되어 있음. 따라서 비용이 소요되며 후단의 발효 공정에 대한 저해를 야기하는 리그닌을 제거하는 전처리 단계가 생략될 수 있음. 홍조류를 이용한 바이오에탄올 제조 공정은 당화, 발효, 분리 및 정제고정으로 나뉨.
- 미세조류에 의한 바이오디젤 생산은 그간 많은 관심을 받아왔으나, 설비를 거대화하기에는 많은 비용이 소모된다는 단점이 있음. 비록 바이오 디젤 생산을 위한 미세류 대량 생산에 대한 연구가 진행되고 있지만, 에너지 생산을 위한 광생물반응조는 경제적으로 아직까지는 적합하지 않음.
- 바이오에너지원으로써의 거대조류 사용은 1973년 Wilcox에 의해 US Ocean Food and Energy Farm project 의 일환으로 처음 제안되었으며, 이에 대한 연구가 수십 년간 지속적으로 진행되고 있음.
- 해안 환경에서 거대조류를 배양하는 데는 많은 어려움이 있었지만, 거대조류 바이오매스의 바이오가스화는 비교적 훌륭한 결과를 나타내었고, 이러한 연구들은 다른 바이오연료원을 넘어서, 거대조류의 주요 장점을 부각시키고 있음(그림 10).



[그림 10] 거대조류 배양 가능 지역(적색실선)

- 비록 고부가가치 생산을 위한 거대조류 수확이 일부 국가에서 수행되고 있지만, 거대조류 숲은 물고기와 새들을 포함한 다양한 종류의 생물들에게 중요한 서식처를 제공하는 생물 다양성 핵심 지역이므로 심각한 생태파괴를 방지하기 위해서는 세심한 관리가 요구됨. 노르웨이에서 다시마 (*Laminaria hyperborea*) 수확 후, 생태계가 원래의 상태로 회복되는데 4~5년의 시간도 충분하지 않다고 함.

<표 7> 2004년 전 세계 거대조류 종별 생산량(DOE, 2010)

Taxa	Common name	Country	Metric ton	Subtotal by Taxa
<i>Laminaria japonica</i> ¹	Japanese kelp	China	4,005,640	
<i>Laminaria japonica</i>	Japanese kelp	Democratic People's Republic of Korea,	444,295	
<i>Laminaria japonica</i>	Japanese kelp	Japan	47,256	
<i>Laminaria japonica</i>	Japanese kelp	Republic of Korea	22,510	4,519,701
<i>Plantae aquaticae</i> ²	Aquatic plants	China	2,535,130	
<i>Plantae aquaticae</i>	Aquatic plants	Malaysia	30,957	
<i>Plantae aquaticae</i>	Aquatic plants	Cambodia	16,840	
<i>Plantae aquaticae</i>	Aquatic plants	Japan	15,968	
<i>Plantae aquaticae</i>	Aquatic plants	China	3,230	
<i>Plantae aquaticae</i>	Aquatic plants	South Africa	2,750	
<i>Plantae aquaticae</i>	Aquatic plants	Republic of Korea	142	
<i>Plantae aquaticae</i>	Aquatic plants	Mali	90	2,605,107
<i>Undaria pinnatifida</i>	Wakame	China	2,196,070	
<i>Undaria pinnatifida</i>	Wakame	Republic of Korea	261,574	
<i>Undaria pinnatifida</i>	Wakame	Japan	62,236	
<i>Undaria spp.</i>	Wakame	France	25	2,519,880
<i>Porphyra tenera</i>	Laver (Nori)	China	810,170	
<i>Porphyra tenera</i>	Laver (Nori)	Japan	358,929	
<i>Porphyra tenera</i>	Laver (Nori)	Republic of Korea	228,554	
<i>Porphyra tenera</i>	Laver (Nori)	Taiwan Province of China	7	1,397,660
<i>Eucheuma cottonii</i> ³	Zanzibar weed	Philippines	1,069,599	
<i>Eucheuma spp.</i>	Eucheuma seaweeds	China	97,820	
<i>Eucheuma denticulatum</i>	Spiny eucheuma	Philippines	85,754	
<i>Eucheuma spp.</i>	Eucheuma seaweeds	United Republic of Tanzania,	6,000	
<i>Eucheuma spp.</i>	Eucheuma seaweeds	Kiribati	3,904	
<i>Eucheuma cottonii</i>	Zanzibar weed	Tonga	1,195	
<i>Eucheuma spp.</i>	Eucheuma seaweeds	Solomon Islands	120	
<i>Eucheuma spp.</i>	Eucheuma seaweeds	Fiji Islands	45	
<i>Eucheuma spp.</i>	Eucheuma seaweeds	Saint Lucia	1	
<i>Eucheuma spp.</i>	Eucheuma seaweeds	Federated States of Micronesia	0	1,264,438
<i>Gracilaria verrucosa</i>	Warty gracilaria	China	888,870	
<i>Gracilaria spp.</i>	Gracilaria seaweeds	Viet Nam	30,000	
<i>Gracilaria spp.</i>	Gracilaria seaweeds	Chile	19,714	
<i>Gracilaria verrucosa</i>	Warty gracilaria	Taiwan Province of China	9,085	
<i>Gracilaria spp.</i>	Gracilaria seaweeds	Philippines	389	
<i>Gracilaria spp.</i>	Gracilaria seaweeds	South Africa	95	
<i>Gracilaria verrucosa</i>	Warty gracilaria	Taiwan Province of China	72	
<i>Gracilaria spp.</i>	Gracilaria seaweeds	Namibia	67	948,292
<i>Rhodophyceae</i>	Red seaweeds	Indonesia	397,964	
<i>Rhodophyceae</i>	Red seaweeds	Indonesia	12,606	410,570
<i>Sargassum fusiforme</i>	Fusiform sargassum	China	131,680	131,680
<i>Kappaphycus alvarezii</i>	Elkhorn sea moss	Philippines	44,814	
<i>Kappaphycus alvarezii</i>	Elkhorn sea moss	Mozambique	92	44,906
<i>Phaeophyceae</i>	Brown seaweeds	Republic of Korea	22,814	
<i>Phaeophyceae</i>	Brown seaweeds	Russian Federation	216	23,030
<i>Monostroma nitidum</i>	Green laver	Republic of Korea	11,514	11,514
<i>Caulerpa spp.</i>	Caulerpa seaweeds	Philippines	4,252	4,252
<i>Enteromorpha prolifera</i>	Dark green nori	China	3,280	3,280
<i>Gelidium amansii</i>	Japanese isinglass	China	1,150	1,150
<i>Asparagopsis spp.</i>	Harpoon seaweeds	France	12	12
TOTAL			13,885,497	13,885,497

Note: ¹Reclassified as *Saccharina japonica*, ²*Plantae aquaticae* is a designation for unidentified aquatic plant per FAO terminology, ³Reclassified as *Kappaphycus alvarezii*.

- 현재 100여종 이상의 거대조류가 음식, 의약, 비료 등의 제조에 사용되고 있음. 여러 종들이 현재 동아시아 지역에서 비교적 큰 규모로 재배되고 있는데, 중국은 세계에서 해조류를 배양하는 가장 거대한 생산 국가임. haidai 혹은 ‘sea-strap’으로 알려져 있는 거대 갈조류인 *L. japonica*은 세계에서 가장 많이 재배되는 거대조류로써 일본으로부터 중국으로 소개되었음(표 7).

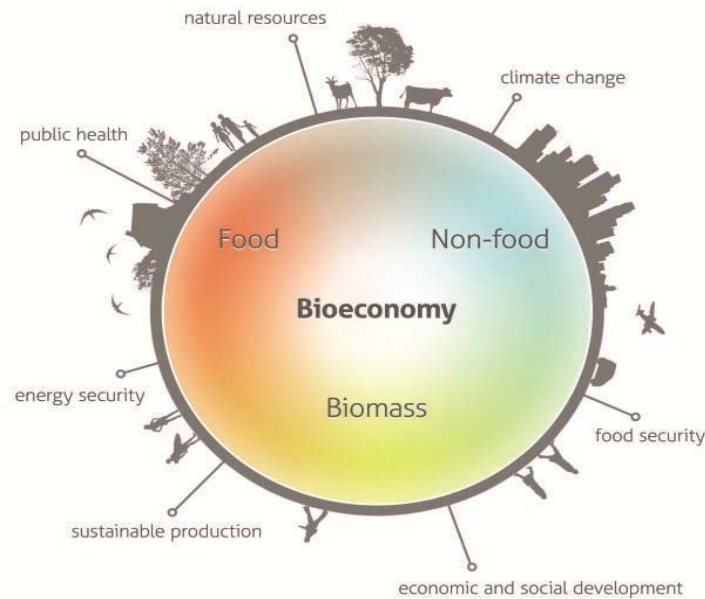
<표 8> 연간 생산되는 해조류의 전체 가치(McHugh, 2003)

Product	Value
Human Food(Nori, aonori, kombu, wakame, etc.)	\$5billion
Algal hydrocolloids	
▪ Agar(Food ingredient, pharmaceutical, biological/microbiological)	\$132million
▪ Alginate(Textile printing, food additive, pharmaceutical, medica)	\$213million
▪ Carrageenan(Food additive, pet food, toothpaste)	\$240million
Other uses of seaweeds	
▪ Fertilizers and conditioners	\$5million
▪ Animal Feed	\$5million
▪ <i>Macroalgal Biofuels</i>	
Total	\$5.5~6billion

3. 연구의 필요성

가. 산업적 측면

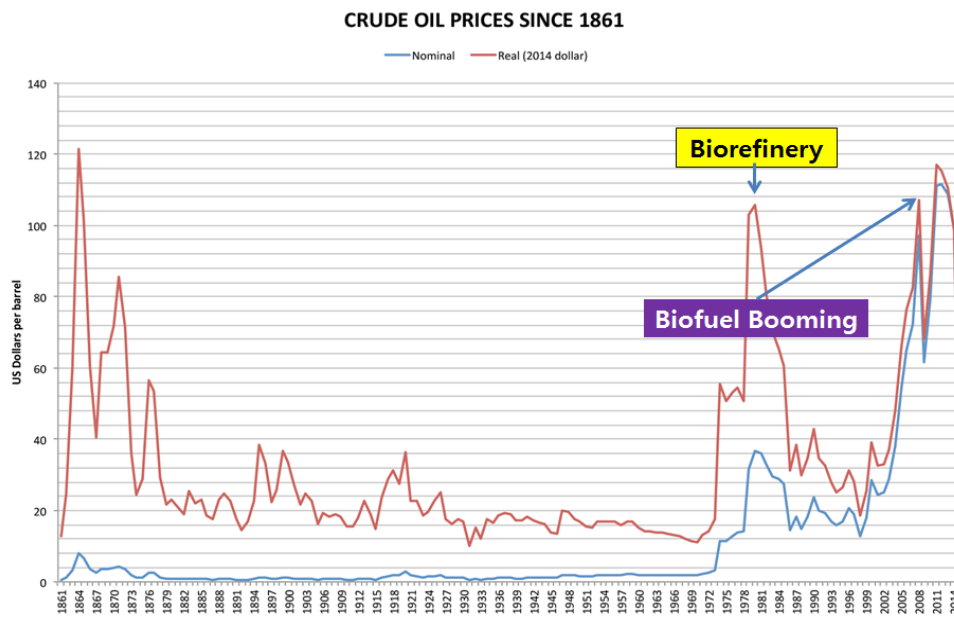
- 바이오피아너리기술의 확보 및 이를 통한 산업화는 세계적인 메가트렌드 (Mega-trend)로서 국가경제 시스템을 석유화학 의존형 경제에서 탈피하여 보다 다양화되고 지속 가능한 자원을 이용할 수 있는 탄소중립적 바이오경제체제로 변화시킴으로써 고유가 환경 하에서 지속적인 화학산업의 경쟁력을 제공할 수 있음(그림 11).



[그림 11] 바이오경제(Bridge 2013)

- 바이오 화학제품 생산은 제품별로 매우 세분화되어 있고 아직은 블록버스터가 출현하지 못하고 있는 상황이지만 DOE에서 선정한 Top 10 화학제품을 중심으로 기술개발을 지속적으로 추진하고 있어서 이들이 기술적 완성도 및 경제성을 확보하게 될 경우 platform chemical로 대형 시장 창출이 가능하리라 판단됨.
- 우리나라는 세계5위권의 화학산업을 갖고 있지만 원료의 외부 의존도가 극히 높아 시장변화의 충격에 취약한 구조임. 따라서 기존의 전통적 개념인 화석원료 기반 화학산업에서 탈피, 바이오매스 기반 바이오리파이너리 기술을 통해 연료 및 고부가가치 화학제품을 생산하는 신개념 바이오 화학산업으로의 구조적 전환이 필요한 실정임.
- 원유가격의 급등은 과거 경제성이 없었던 화학제품들을 바이오리파이너리기술을 통해 생산하는 경우에도 경쟁력을 갖게 해줄 뿐 아니라 일부의 경우 기존의 화학공정을 완전히 대체할 수 있게 함.
- 그 대표적인 예로 바이오플라스틱의 일종인 PLA와 바이오에너지인 바이오에탄올을 들 수 있는데, 최근 원유가격이 배럴당 100달러를 넘어가면서 바이오리파이너리기술에 의하여 생산되는 연료 및 화학소재가 기존 석유화학소재를 대체해 나가는 속도는 더욱 가속화되리라 기대됨.

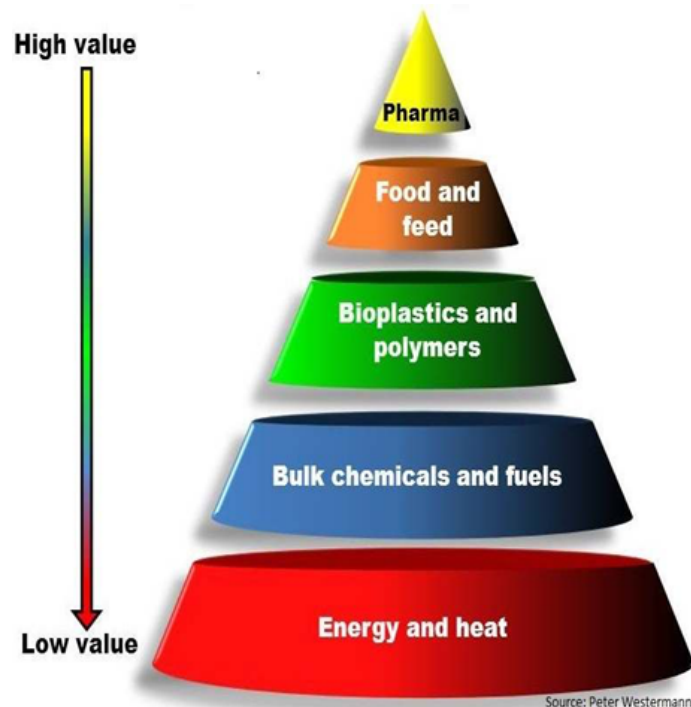
- 바이오매스를 이용한 바이오에너지 생산과 관련 R&D는 유가변동과 동조하는 경향이 있어, 석유가가 안정되면 이에 대한 사회적 관심과 R&D투자가 퇴색되곤 했음(그림 12). 최근의 세계적 경기퇴조에 기인한 저유가 기조는 당분간 지속될 것으로 보여 바이오에너지 생산의 경제성과 사회적 관심은 줄어들 것으로 예상함. 실제로 2014년 목질계 에탄올 회사 Kior가 파산한 예에서 볼 수 있듯이, 저유가 환경에서 바이오에너지 생산의 채산성 맞추기가 점점 어려워짐.



[그림 12] 국제유가의 바이오에너지 생산, 연구개발과의 상관관계

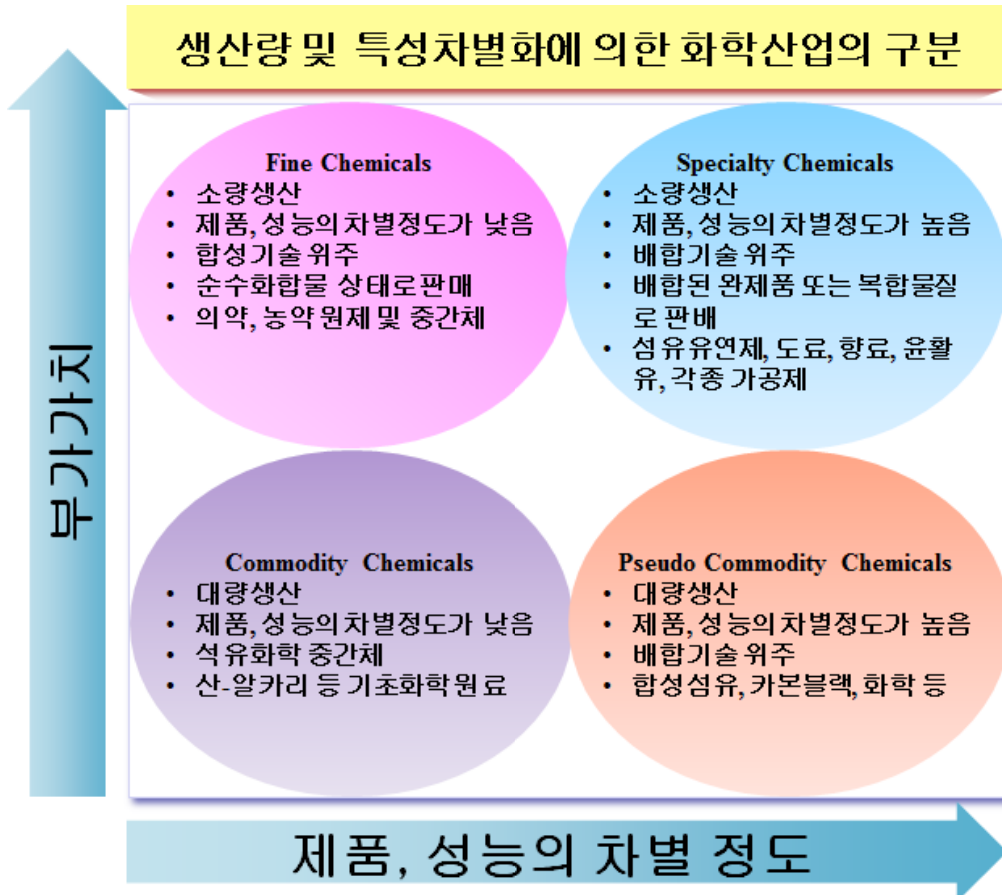
- 이런 상황에서 국내외를 막론하고 바이오리파이너리 관련 연구개발과 산업적 생산은 바이오연료, 바이오에너지 등에 지나치게 집중되어 있어, 유가하락 등 변수에 취약할 수밖에 없음.
- 20세기 중반이후 전 세계적으로 원유개발 및 공급이 원활하게 되어 화학산업제품 생산은 전통적인 화학공정이 지배적이었으나 원가경쟁력은 약하지만 생물공정을 통한 화학제품 생산 필요성이 생분해성, 친환경 등의 비경제적 요소에 의해 증가하기 시작함.
- 산업 바이오를 이끌어가는 중추적인 핵심기술은 바이오리파이너리이며, 화학·플라스틱·종이·섬유·식품·제약 등 우리 일상생활에서 떼어낼 수 없을 만큼 익숙해진 공산품들을 생산할 것으로 예상됨.

- 그러나 이러한 국내 화학산업도 최근의 고유가와 국제적 환경규제 움직임에 따라 그 경쟁력이 점차 위협받고 있기 때문에 기존의 국내 석유화학산업의 기반을 토대로 산업 바이오기술에 대한 국가적 차원의 적극적인 투자가 절실한 때임.
- 또한, 산업 바이오분야는 상대적으로 선진국과의 기술 경쟁력 차이가 크지 않은 산업화 초기 단계이기 때문에 원천기술을 확보함으로써 향후 전 세계 화학산업에서 국가 경쟁력을 크게 강화시킬 수 있으리라 판단됨.
- 2016년 이산화탄소 총량대비 5% 감축, 환경친화적 청정효과, 석유의존도 감소로 인한 산업 환경 개선효과를 기대함.
- 우리나라의 경우 바이오매스 자원, 석유화학산업과의 기술경쟁력, 환경적 측면을 고려할 때 바이오유래 화학제품 중에서는 부가가치가 높은 바이오플라스틱 제품을 위한 관련기술개발 투자가 바람직함.
- 아래의 바이오매스 가치피라미드에서처럼 바이오매스 기반 연료, 기능성 바이오물질, 식품/사료, 정밀화학제품 등은 높은 가치를 유발하는 반면 열, 전기 생산을 위한 연소는 가장 낮은 가치를 창출함(그림 13).



[그림 13] 바이오매스 가치 피라미드

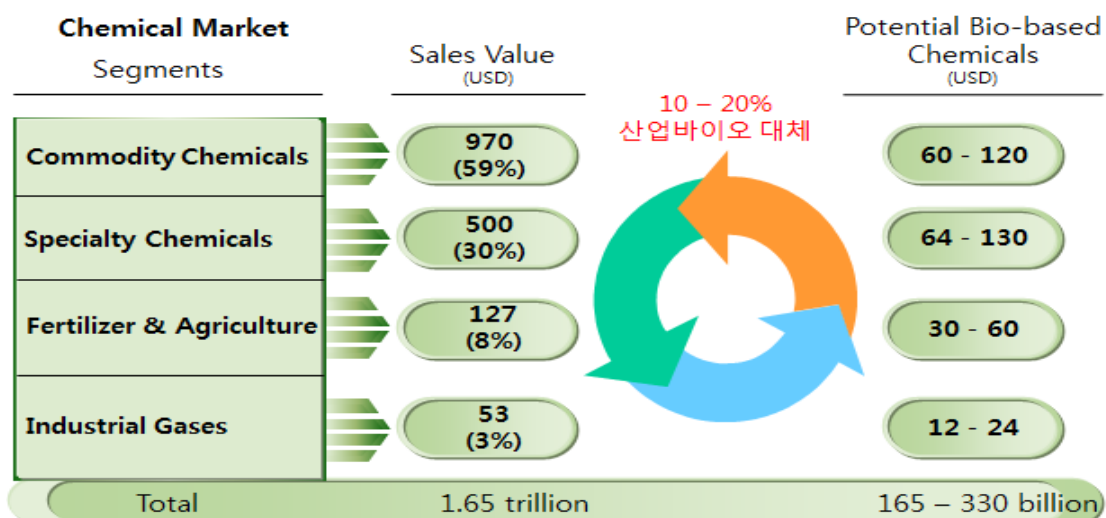
- 바이오유래 화학제품은 크게 범용 화학제품, 정밀 화학제품, 특수화학제품, 바이오플라스틱 제품으로 구분되어 미래 지속성장 화학기술의 중심기술이 될 것으로 기대되고 있음. 하지만 현재 국내에서 바이오매스 유래 화학소재 및 바이오연료 생산은 아미노산과 같은 소재 및 바이오디젤 생산 등에 제한적으로 적용되고 있음(그림 14).



[그림 14] 화학제품 별 부가가치와 제품/성능의 차별정도

- 현재 바이오기술을 이용하여 생산되는 대체 화학원료는 제한적이어서 에탄올 (12.6 million ton/year)과 구연산(750,000 ton/year)을 제외하면 몇 종류의 아미노산 (L-lysine, L-glutamine), 유기산(acetic, itaconic, lactic acid), 비타민(B2, B12)과 향생제들임.
- 따라서 전 세계적으로 바이오화학 원료 생산기술은 초기 단계에 있고, 대상으로 하는 대표적인 화학원료들이 다양하기 때문에 생화학적/열화학적 전환기술을 통합적으로 운용한다면 온실효과 감소, 석유자원대체 등을 통해 새로운 부가가치를 만드는 경쟁력 있는 산업으로 떠오를 것임.

- 이에 비해 생화학적 기술을 이용한 화학물질의 생산은 에너지소모가 적고 환경친화적이라는 장점이 있지만, 기존의 화학공정과 비교할 때 속도나 수율 면에서 열위인 경우가 많고 원하는 물질 이외에도 많은 부산물을 생산하므로 생산물의 분리정제에 많은 어려움을 야기함.
- DuPont, Monsanto, Cargill, Dow, Genencor, Maxygen, Diversa, DSM사 등 기업들은 젖산, 프로판디올, 구연산, 숙신산, 각종 아미노산, 비타민, 항생제, 다당류, 미생물 농약, 생리활성물질 등을 생산하고 있음.
- 특수기능물질 중에는 항생제, 다당류, 미생물농약, 생리활성물질 등과 각종 생촉매 전환반응 생산제품, 바이오식품소재 등이 있고, 바이오폴리머는 미생물 대사산물 유기산을 원료로 하는 고분자와 미생물이 직접 생산하는 바이오폴리머 등이 있음.
- 공정기술개발이 미래 지속성장 화학기술의 중심기술이 될 것이며, 공정기술 중에서 가장 핵심이 되는 기술이 생화학적/열화학적 전환기술임.
- 플랫폼 화합물로부터 바이오플라스틱과 같은 새로운 산업용 제품과 석유화학 대체 화학제품 등을 생산할 수 있는 산업화기술 확보로 화학산업의 경쟁력 강화에 기여할 수 있음.
- 바이오파이너지기술을 통한 화학제품 생산 시장의 특징은 국제적 환경규제 움직임에 동조하려는 각국의 정책적인 지원과 밀접한 관련성을 가짐.



[그림 15] 세계 화학시장규모와 바이오화학제품의 시장 예상

- 최근 유럽의 REACH 및 세계 각국의 재생 가능한 원료 사용 의무화 등으로 PLA를 포함한 바이오피아너리 화학제품 시장도 급격히 확대되고 있는데, 이러한 경향은 국제적인 친환경 정책확대와 더불어 산업 바이오시장 전반에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 예상됨(그림 15).

나. 기술적 측면

- 바이오피아너리기술을 경제성 및 실현 가능한 기술로 개발하기 위해서는 바이오매스를 대상으로 하는 요소기술인 유전체, 효소, 화학촉매, 단백질공학, 대사공학기술의 혁신적인 발전이 필요함.
- 바이오피아너리에서 사용되고 있는 주원료는 농작물, 목초, 목질 등으로서, 최근 시장규모가 팽창하면서 원료 바이오매스의 수요증가로 인한 국제곡물가와 식품 가격 상승이라는 예상치 못한 부작용을 유발하여 국제적으로 이들 원료 바이오매스를 비식품재료로 대체하려는 노력이 활발히 진행 중임.
- 해양은 전세계 생물자원 생산의 약 50%를 담당하고 있으며, 특히 우리나라는 국토가 좁아 국내 총 바이오매스의 생산량이 지구상에서 재생산되는 바이오매스 총생산량과 비교할 때 0.6% 수준으로 매우 취약한 실정이지만 상대적으로 넓은 해양영토를 갖고 있고, 다양한 해양생물 배양 경험과 넓은 양식 시설을 보유하고 있어 해양 바이오매스 수급에는 상대적으로 높은 경쟁력을 갖고 있음.
- EuropaBio에 따르면 화학공정을 바이오공정으로 대체하는 경우 50% 정도의 이산화탄소 배출 감소효과를 얻을 수 있을 것으로 전망하고 있음.
- 2003년 EuropaBio의 분석 보고서에 따르면 섬유질 바이오매스로부터 바이오에탄올기술은 기존 공정대비 108%의 이산화탄소 저감, 에틸렌 제조기술은 석유화학 에틸렌 제조공정에 비해 106%의 이산화탄소 저감효과가 있는 것으로 보고하고 있음.
- 수년간 석유화학공정을 기반으로 생산 및 제조되어 왔으나, 범세계적인 환경규제와 유가 변동(급등)에 따른 수급 불안과 가격 급등의 문제가 대두되고 있어 친환경 대체공정 및 기술이 요구되고 있는 실정임.

- 전 세계적으로 개별 분야별 기술개발이 고도화된 상황에서 최근의 기술혁신은 이러한 융합형 기술개발에 의해 나타나는 경우가 대부분이므로 이러한 바이오파이너리 융복합 기술개발 지원을 위해서는 정부출연연구소 등의 공공부문에 시범 사업적 성격의 바이오테크놀로지 기술과 화학기술이 결합되어 일관공정으로 기술개발이 가능한 인프라를 구축하여 다양한 산업 바이오제품의 원천기술 개발을 지원할 수 있는 시스템의 구축이 반드시 필요함.
- 바이오연료, 바이오화합물 시장은 자원빈국인 우리나라가 반드시 도전하고 선도해야 할 분야임. 고성능 바이오매스 전환 기술 개발을 통하여 한국 기업들이 미생물기반 바이오연료 및 바이오화합물 생산 원천 기술과 촉매기반 화학물질 생산 플랫폼기술의 융합을 통하여 다양한 차세대 바이오매스 기반 바이오 기반 제품 생산 능력을 더욱 진보시킬 것임. 미생물 및 촉매기반 바이오화합물 생산에 관한 원천기술을 개발하는 것은 차세대 바이오매스 생산/전환 제품의 생산에 있어서 국내뿐만 아니라 세계수준의 기술을 선도할 것이며, 관련 원천기술 개발 및 원천 특허확보를 통한 기술적, 경제적 가치를 창출 할 수 있음.
- 최근에는 전분 및 당질 기반의 곡물 바이오매스에서 셀룰로오스, 목질계 바이오매스 및 해조류와 같은 해양 바이오매스를 이용하는 추세로 변화하고 있음. 고효율 바이오파이너리 공정 개발을 위해 바이오매스를 효과적으로 바이오연료 및 바이오화합물로 전환하기 위한 생물학적 전환기술의 개발이 중요한데, 우수한 생산능력을 가진 대량균주의 개발 및 핵심효소 개량, 효율적 생산을 위한 시스템 대사공학 플랫폼 기술 개발, 생산된 바이오연료 및 바이오 화합물에 대한 내성 증대 및 각 생산균주들에 대한 맞춤형 대량 생산공정 기술개발이 이루어지고 있음. 또한 촉매를 이용한 효율적 바이오매스 전환기술을 개발함으로써, 미생물기반의 바이오 연료 및 바이오 화합물 생산 시스템을 완벽히 보완하고, 미생물 기반 대사공학 기술과 단일공정 촉매기반 바이오매스 전환기술의 융합을 통해 최종적으로 탄소 순환형 차세대 바이오매스 전환 원천 기술 확보가 필요함.
- 2013년 이후에 온실가스 의무감축 대상국에 포함될 포스트 교토체제에 대비해 온실가스 배출저감 및 에너지 친화형 산업구조로 전환 비전을 제시할 수 있음.

다. 사회정책적 측면

- 국가기술지도(NTRM)에는 생물전환반응을 위한 고효율·신기능 바이오촉매의 경제적 확보(비전 II-3, 6), 바이오기술과 화학기술의 융합을 통한 기능성 신물질의 발굴 필요성(비전 II-3, 4)이 있고, 생물기반 환경친화적 소재발굴과 바이오에너지기술개발의 시급성(비전 III-4, 16)도 포함되어 있음.
- 점차 치열해져가는 자원확보 경쟁 상황에서 바이오리파이너리기술의 개발 및 확대 보급은 바이오매스 자원의 부국인 동남아시아, 남미, 오세아니아 및 아프리카 국가들과의 산업협력 구축에 있어 전략적 우위를 확보할 수 있게 하는 지렛대 역할이 될 것임.
- 이산화탄소 같은 온실 가스의 발생을 억제함으로써 지구환경을 보전하고자 하는 범세계적인 노력의 일환인 교토의정서(Kyoto Protocol), 유럽의 리치(REACH), 최근의 발리 로드맵(Balley Roadmap) 등에 대해 정부의 적극적 대응 수단을 제공할 수 있는 기술적 대안이 될 수 있음.
- 산업 바이오에 대한 표준화 정책, 지속적 지원이 가능한 법적·제도적 시스템이 부재하고 BT인력은 기초분야 위주로 양성되어 있어 산업 바이오분야의 전문인력이 크게 부족함(실제 산업공정분야 인력은 8.3%에 불과).
- 2005년 유럽연합(EU)이 탄소거래소를 설립하여 이 제도를 처음으로 시행한 이래 2011년 5월 현재 일정량의 온실가스를 배출할 수 있는 권리를 인정해 주고, 이를 사고 팔 수 있도록 한 제도인 탄소배출권 거래제를 시행하고 있는 나라는 전 세계 32개국 정도임.
- 미국·중국·일본·호주 등은 탄소배출권 거래제를 도입하여 시행한다는 계획을 세워 놓았으나, 구체적인 실행계획을 세우고 있지 않거나 도입 계획을 당초보다 늦추고 있으며, 한국 정부 또한 2013년 1월 예정이던 탄소배출권 거래제 도입을 연기하여 2015년에 실시하고 있음.
- 유럽에서는 생물산업협회를 통해 유럽 전체 바이오화학 기술의 육성방안을 수립하는 한편, 네덜란드, 독일 등 개별국가들도 국가별 연구개발을 지원하고 있음.

- 미국의 경우 2050년까지 화학원료의 50%를 바이오매스에서 생산하겠다는 목표를 설정하고 정부가 민간 연구개발에 집중지원하고 있음.
- 미국의 경우 2000년 ‘바이오매스 연구개발 진흥법’을 제정해 2030년까지 수송원료의 20%, 화학제품은 25%까지 바이오매스 원료를 사용한 제품으로 대체하겠다고 발표했다.
- 일본은 2002년 ‘바이오매스 일본전략’을 수립하고 2010년 200만톤의 바이오플라스틱 생산과 5조원의 시장창출을 목표로 하고 있음.
- 2006년 EU는 전체 연료 중 바이오연료의 비중을 2005년 현재 2%수준에서 2030년 25%로 높이는 “Biofuel vision for 2030” 계획을 수립하였고, 브라질은 자동차 연료의 20~25% 이상 바이오연료 의무적 사용으로 에너지 독립과 온실가스 배출억제를 위한 성공적 모델로 주목받고 있음.
- 한정된 화석에너지의 고갈 및 전 지구적 환경문제 해결에 대한 관심이 고조됨에 따라 산업 바이오 기술개발을 통한 청정에너지 및 신·재생에너지 생산은 메가트렌드가 되고 있으며, 이에 세계 각국은 기존의 화석연료를 대체 가능하며, 환경오염 배출 물질이 적은 바이오연료 생산 기술개발 및 보급을 위한 기술 및 정책 개발을 적극 지원하고 있음.
- 기후변화협약의 비준에 따른 이산화탄소 배출량에 대한 규제 및 대체에너지의 의무사용비율 부과 등에 대한 국제사회의 압력이 예상됨에 따라 현재와 같은 산업 활동의 지속적 유지에 필요한 에너지 공급의 어려움이 예상되며, 친환경 화학제품의 생산에 필요한 원료물질의 확보난이 예상된다.
- 2015년 미국 농무부(USDA)가 연방정부 차원에서 바이오리파이너리 업체를 지원하기 위한 정책의 일환으로 대출보증제도를 도입하기로 결정하였음. 이 프로그램은 처음으로 재생가능 화학물질과 바이오유래 제품 생산업체에 대한 대출보증 프로그램을 확대하여 ‘바이오리파이너리, 재생가능 화학물질, 바이오기반 상품 제조업체에 대한 지원을 하겠다는 의지의 표명임.
- 한국은 교토의정서 이행 약속에 따라 2015년 1월 탄소배출권 거래제도를 전격적으로 시행하고 있으나 해당업계에서는 애초 요구했던 배출량(20억 2,100만 KAU)

보다 정부 할당량이 적다고 반발하고 있으며, 특히 석유화학업계는 감축의무가 과하다며 정부를 상대로 집단소송을 벌일 준비를 하고 있음.

- 섬유질계 바이오매스로부터 바이오에탄올 합성을 위한 셀룰라제, 당화효소, 바이오매스 전처리기술은 전세계적인 관심 분야로서 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서 광범위한 특허를 확보하고 있어 한국에서 정부 및 산업체의 R&D 투자가 부족한 상황에서 선진국 기술을 회피하거나 극복하기 위한 원천기술 개발전략 확보가 용이하지 않음.
- 국내 바이오 연구개발 투자는 생명의료분야에 집중(66.2%), 산업 바이오는 1.3%에 불과할 정도로 산업 바이오에 대한 중장기 기술개발전략이 부재하기 때문에 이에 대한 대책과 정부지원이 필요함(표 9).

<표 9> 정부의 바이오 R&D 투자계획

(단위 : 억원)

분야 년도	생명과학	보건의료	농축산	산업공정, 환경/해양 등	융합	총 계
2007년	2,817 (40.8%)	1,753 (25.4%)	933 (13.5%)	828 (12.0%)	572 (8.3%)	6,903 (100%)

출처 : 제2차 생명공학육성기본계획('07~'16)

산업 바이오 : 차세대 바이오소재개발(17억원), 청정생산(2억원), 신재생에너지(69억원)

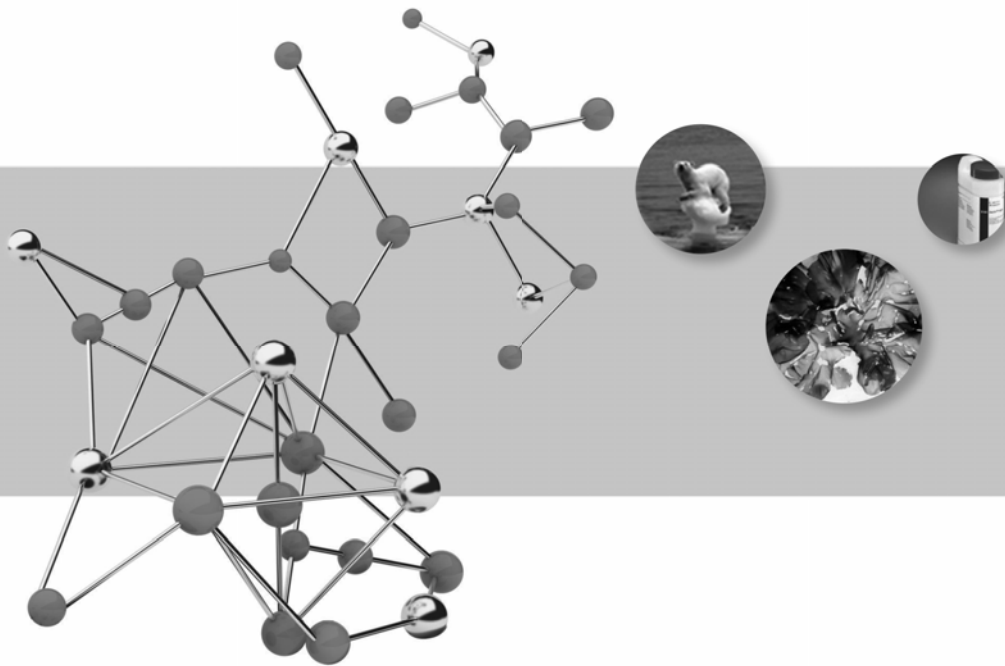
- 산업 바이오를 위한 바이오리파이너리 기술개발은 민간투자가 소극적인데 이는 초기 투자부담과 미래의 불확실성에 기인함. 따라서 핵심 요소기술 개발 및 인프라 구축 등 기업에 위험부담이 큰 분야에 정부지원이 필요함.
- 탄소중립적인 바이오매스로부터 바이오연료 및 다양한 바이오화합물을 생산하는 바이오리파이너리 공정은 현재의 가치보다는 단순 비용만으로 평가할 수 없는 미래의 가치 기술로서 인식되어야 함. 향후 바이오리파이너리를 통해 생산된 화학제품의 대량 생산과 가격 경쟁력 확보를 위해서는, 바이오매스의 고성능 생물정제 전환 기술 개발이 필수적이며 이는 산·학·연의 협력이 필요할 뿐 아니라, 국가의 정책도 균형을 이루어야 함.
- 바이오연료시장에서 정부의 강력한 정책적 의지가 시장 확대에 중요한데, 우리나라도 바이오디젤에 대해 면세혜택을 주어 현재 약 0.5% 수준까지 디젤유에

혼합하는 수준으로 시장이 확대되어 현재 약 5만 톤 수준의 시장을 형성하고 있으며 향후 3%까지 확대할 계획으로 있음.

- 바이오연료분야는 미국·브라질·동남아시아·유럽 등의 농업 선진국을 중심으로 이미 과열 기미를 보이고 있지만, 바이오유래 화학제품 개발 분야는 전 세계적으로 산업화 초기단계에 있어 위험요인과 높은 기회요인이 공존함.

제2장

산업 및 연구동향



제 2 장 산업 및 연구동향

제 1 절 산업동향

1. 국외 산업동향

가. 미국

- 미국에서는 옥수수대 원료의 L-형 젖산 생산을 위해 NatureWorks사를 중심으로 활발하게 진행하고 있으며, 기타 사탕수수대 등의 저가 원재료를 대상으로 하는 기술을 개발하고 있음.
- 미국은 재조합 E. coli 외에도 MBI(Michigan Biotechnology Institute)에서 동정한 *Actinobacillus succinogenes* 균주를 활용한 숙신산 생산시스템을 개발하여 상용화를 위한 partners를 모색하고 있음.
- 에탄올을 에틸렌으로 전환하는 기술에는 Dow Chemical사가 브라질에서 상업화를 추진 중에 있으며, lactic acid의 경우 Degussa사·BASF사·Purac사 등, 3-HP 개발을 추진하고 있는 Cargill사, Succinic acid의 경우 BASF사·Mitsubishi사·DNP사·MBI사 등이 경쟁하고 있음.
- 이외에도 제한적 용도의 화학시장이지만 DuPont사가 display소재로 pHCA를 상업화하였으며, Cargill사가 바이오디젤 부산물인 glycerol을 이용한 propylene glycol 등을 상업화하였음.
- Biomass를 원료물질로 사용하여 생산할 수 있는 모든 C4 물질들은 C4 계열 바이오리파이너리 범주에 포함되며, 대표적인 물질로는 미국 에너지부(U.S. DOE)에서 2004년 제시한 숙신산(Succinic acid), 푸마르산(Fumaric acid), 말산(Malic acid), 아스파르트산(Aspartic acid), 3-하이드록시부티로락톤(3-hydroxybutyrolactone), 아세트인(Acetoin), 트레오닌(Threonine)이 있음.
- 최근 화학물질로서 뿐만 아니라 연료 물질로도 사용이 가능한 부탄올(Butanol),

연료 및 다양한 화학물질로 전환이 가능한 부티르산(Butyric acid)과 부탄디올(Butanediol)의 바이오리파이너리를 통한 생산에 관한 연구가 많은 관심을 받고 있음.

<표 10> 해외 주요국의 젓산관련 기술개발 현황

기술명	개발단계	개발내용	개발주체
L-LA 발효기술	상용화	Purac	미) NatureWorks사
	Pilot	NatureWorks	네) PURAC사
	기술검토	인니 고구마 이용, 유산균	일) Toyota
		효모 균주개발	핀) VTT
		바실러스 균주개발	일) Shimadzu
		내산성 균주개발	미) NatureWorks(Cargill)
		저가원재료 이용성 균주개발 (Xylose 이용성 균주 포함)	미) NREL 일) Kinki Univ. 핀) Univ. Helsinki 중) Zeijiang Univ. 등 다수
		세포 고정화 반응기	미) ISU 일) Shizuoka Univ.
세포 재순환식 반응기	스) Lunda Univ.		
D-LA 발효기술	기술검토	재조합 균주개발 (효모, 대장균, 코리네균 등)	미) Tate & Lyle 미) Univ. Florida 일) Toyota 일) RITE
		유산균을 이용한 균주개발	일) 동경대 스) Vigo Univ.
1차 분리정제	상용화	침전법	미) NatureWorks(Cargill)

나. 유럽(EU)

- 바이오기반 butanol 생산에 관한 연구에 있어 유럽에서는 이미 1980년대 초반에 plant design 등을 마치고 이를 근거로 경제성 평가도 수행했는데, 특히 Austria 소재의 Vienna University of Technology의 Richard Gapes 교수는 1994년부터 Germany(Peter Durre), United Kingdom(Mike Young, Nigel Minton), France (Jacque Meyer), Spain(Juan Carrasco), Holland(Pieterneel Claassen), Hunfry(Kati Reczey) 등과 함께 바이오기반 butanol 생산에 관한 연구를 European Union Project로 수행하고 있음.

- 1990년대 초반까지는 다양한 butanol 생산 균주에 관한 연구가 유럽에서 진행되어 왔지만 1990년 David Woods(University of Cape Town, South Africa)에 의하여 창립된 “International Clostridium Meetings” 이후에는 *C. acetobutylicum*, *C. beijerinckii*, *C. saccharoperbutylacetonicum*, *C. saccharobutylicum* 4개 균주를 중심으로 바이오 기반 butanol 생산에 관한 집중적인 연구가 진행되고 있음.

다. 일본

- 세계 최고 발효회사인 일본의 Ajinomoto사는 *Corynebacterium*에 대한 기술전문성을 바탕으로 앞서 언급한 바와 같이 Mitsubishi Chemical사와 함께 succinic acid 생산연구를 공동으로 수행하고 있음.
- Ajinomoto사 연구팀은 *Corynebacterium*이 bicarbonate가 존재하는 혐기적 조건하에서 포도당을 succinic acid · lactic acid로 전환하는 대사경로를 발견하였는데, 실제 *Corynebacterium*의 경우 amino acid 생성 시 major 이산화탄소 고정을 PYC 효소를 통하여 pyruvate가 OAA로 전환되나 본 succinic acid 대사경로에서는 이산화탄소 고정이 PEPC를 통하여 일어남을 확인하였으며, 이렇게 전환된 OAA는 reductive TCA 대사경로를 통해 succinic acid로 전환되는 형태로 신규 균주를 개발하였음.
- 또한, Ajinomoto사 연구팀은 기존 MAG amino acid를 생산하는 균주를 호기적 조건 하에서 유전자조작을 통해 succinic acid로 전환하는 균주도 개발하여 특허 출원하였지만 이러한 노력에도 불구하고 아직 최고 발효농도가 20~30 g/L 수준에 머무르고 있고, 수율도 60% 수준으로 비교적 낮으며, lactic acid 부산물의 과생산 등 많은 면에서 기존의 타 생산균주 대비 경쟁력이 낮은 것으로 판단되는데, 향후 추가적인 기술개발이 필요하다고 판단됨.
- 일본 Research Institute of Brewing Resources는 *Saccharomyces cerevisiae*의 α -ketoglutarate dehydrogenase, succinate dehydrogenase, fumarate reductase 유전자들을 변이시켜 혐기 및 호기 조건에서 succinic acid 생산연구를 수행 중임.
- 최근 PLA 수요 증대로 인해 NatureWorks사의 가치가 크게 높아져 있고, 2007년 일본의 플라스틱 전문회사 Teijin사가 NatureWorks사의 지분 50%를 인수해 PLA 제품 주요 공급자로 등장하였음.

- 일본에서의 바이오기반 ethanol 및 butanol 생산을 위한 연구개발은 국가적인 차원에서 진행되고 있는데, 특히 biobutanol의 경우 일본의 대표적인 국가 연구기관인 RITE(Research Institute of Innovative Technology for the Earth)에서 2010년 상업화를 목적으로 초본계(grass) 및 목질계(wood)를 이용한 biobutanol 생산에 관한 연구를 오랜 시간에 걸쳐 수행하고 있음.
- 일본의 Takara 기업에서는 우뭇가사리의 주성분인 한천을 약산성 조건에서 가열하여 agaro-oligosaccharide를 제조하고 이를 식음료 첨가물로 사용하고 있음. 산성조건에서 올리고당을 생산했기 때문에 산성식품 이외의 사용은 금지하고 있음.



마시는 한천 <칼로리 오프> 파우치 마시는 한천 <칼로리 오프> 한천 올리고당

- 일본의 토바코사는 한천을 분해하는 alpha-agarase를 이용하여 바이오 에너지 생산을 시도하였지만, 높은 효소 생산 단가 때문에 실용화에는 실패함.
- 일본 Ministry of Agriculture 에서는 감성돔의 먹이로 감태를 급이 실험시 발효시킨 감태가 감성돔의 생존률을 증가시킴을 확인하였음.

2. 국내 산업동향

- 국내의 경우 아직은 CJ제일제당, 대상 등을 중심으로 전통적인 발효산업 영역에 국한하여 제한적 시장규모를 보이고 있으나 화학제품 시장에서도 제일모직, LG화학, KCC 등의 바이오플라스틱 시장 참여를 위한 기술개발 등의 움직임을 보이고 있음.
- CJ제일제당에서는 자체 개발한 유산균 균주를 이용해 젯산을 Pilot 규모에서 185g/L 수준까지 생산하는 기술을 개발하였음.

- 그러나 국내의 경우 D형 젖산을 생산하려는 시도는 거의 전무한 실정인데, 다만 1999년 생명공학연구원에서 E. coli를 대사공학기술을 적용하여 D형 젖산생산 균주개발에 관한 보고가 있었으나 상업화에 이르지 못하는 것.
- D형 젖산의 경우 식품산업에서는 이 물질이 유해하다는 선입견으로 인하여 이의 생산을 주로 억제하는 기술개발이 주로 행하여 졌으며, 반면 유산균을 이용하여 광학적으로 순수한 D형 젖산을 생산하려는 시도는 거의 이루어지지 않았음.
- 따라서 광학적으로 순수한 D형 젖산 및 D형 락타이드 생산에 관한 국내기술 축적은 거의 이루어지지 못한 실정임(표 11).

〈표 11〉 국내 젖산 생산기술 개발 현황

구분	기술명	개발단계	개발내용	개발주체
발효	L-LA 발효기술	상용화	아직 없음	아직 없음
발효	L-LA 발효기술	Pilot	재조합 유산균 및 발효공정	CJ제일제당
		기술검토	유산균 균주동정 및 발효	KAIST, 전남대학교, 인하대학교, 한국외국어대학교
			저가 원재료 활용	CJ제일제당, 전남대학교
발효	D-LA 발효기술	기술검토	재조합 대장균	한국생명공학연구원 (KRIBB)
정제	1차 분리정제	기술검토	전기투석, 나노여과	CJ제일제당, KAIST

- 발효액으로부터의 젖산 1차 정제의 경우 국내에서는 전기투석과 나노여과 공정에 대한 실험실 규모의 극히 기초적인 연구가 이루어졌을 뿐 상용화에 필요한 본격적인 연구가 이루어진 바가 없음.
- 바이오기반 butanol 생산에 대한 관심은 최근 butanol이 차세대 연료물질로서 우수하다는 사실이 입증되면서 정유사(Petroleum company)를 중심으로 연구개발이 이루어지고 있음.
- SK에너지는 미생물 발효를 통해 butyric acid를 생산하고 이를 축매반응을 통해 butanol로 전환하는 연구를 수행하고 있음.

- GS칼텍스는 미생물 발효를 통하여 butanol을 생산하기 위하여 KAIST 등 외부 연구기관과 공동으로 대사공학을 이용한 균주개발 및 공정개발에 관한 연구를 수행하고 있음.
- ㈜큐젠바이오텍 및 한국생산기술원은 해조류 구멍갈파래를 발효하여 액체비료를 제조함.
- 국내에서는 해조류의 주요 유효성분인 폴리페놀, 다당류와 기타 색소 등의 각 성분에 대한 분리정제 기술에 관한 연구가 진행되고 있으며, 최근 들어 약리적으로 크게 각광을 받고 있는 해조류의 다당류에 대한 연구가 활발히 진행되고 있음. 특히 국내에서는 몇몇 제약회사에서 해조류의 개발에 대한 초보적인 연구를 진행하고 있으나 현재까지 괄목할만한 결과를 얻지 못하고 있는 실정임.
- 바이올시스템즈(주)에서는 해조류에서 추출한 다당류에 분해효소 및/또는 가수분해, 촉매를 처리하여 무수갈락토스 또는 그의 중합체를 포함하는 당화액을 순환형 분취 액체크로마토그래피(Recycling Preparative Liquid Chromatography)를 이용하여 무수갈락토스를 분리하는 방법 및 화학합성 또는 가수분해로 생성되는 당혼합물로부터 무수갈락토스를 분리하는 방법을 개발함. 무수갈락토스(anhydrogalactose), 특히 해조류 구성물질인 당류중 하나인 3,6-무수-L-갈락토스(3,6-anhydro-L-galactose = 3,6-AHG), 3,6-무수-D-갈락토스(3,6-anhydro-D-galactose) 등은 생리활성 물질의 개발 및 제약 분야에 응용 가능한 유용한 기능성 물질임. 현재까지 3,6-AHG의 분리정제 방법으로는 음이온 크로마토그래피법이 있으나, 오직 분석전용의 미량 규모로서 이를 대량규모로 적용하기에는 레진의 낮은 내구성, 높은 원료 가격, 장기간 및 분리용량 증가시 분리효율 저하 등의 문제점을 가지고 있었음.
- CJ에서는 환경친화적인 생물전환법을 이용한 기능성 대체당의 대량 생산 기술을 개발하고 있음. 생촉매의 고효율성, 반응특이성, 선택성을 이용한 생물전환기술은 화학공정의 대체/보완을 위한 환경친화형 생물공정기술의 핵심분야로서 생물촉매/생물전환기술에 의한 고부가가치 첨단생물소재 및 식품소재 개발이 세계 각국에서 경쟁적으로 이루어지고 있음. CJ는 효소 공정에 의한 HFCS(High fructose corn syrup) 및 각종 올리고당을 개발하여 산업적으로 생산하고 있고, 당 관련 제품의 개발 및 생산에 있어 세계적 규모의 산업적 생산 기술을 보유하고 있을 뿐만 아니라, 고품질 당 소재 생산의 필수 요소인 분리, 정제, 결정화 부문의 핵심 기술을 축적하고 있음.

- (주)아라바이오는 해조류 및 해양 생물에서 고분자 다당류의 분리정제 및 발효 공학, 당쇄 공학 등의 기술로 가공된 기능성 신소재 개발 연구를 수행하고 있으며, 해조 올리고당, 수산물 식이섬유, 천연 칼슘 등 기능성 식품 개발에 주력하고 있음.

〈표 12〉 국내 산업 바이오관련 기술개발 현황

기술명	개발단계	개발내용	개발주체
대사공학기술을 이용한 아미노산 생산기술	상용화	사료 및 식품첨가용 아미노산 대량생산기술 (라이신, 쓰레오닌, 트립토판, 페닐알라닌 등)	CJ제일제당, 대상
바이오플라스틱 (PLA)	기술 개발	Lactic acid 생산기술 개발	CJ제일제당, 전남대학교 등
		PLA 고분자 중합기술 개발	KIST, LG 등
바이오플라스틱 (PHA)	기술 개발	재조합 균주를 이용한 PHA 생산기술 개발	KAIST, 서울대, 한화 등
대사공학을 이용한 Succinic acid 생산기술	기술 개발	신균주를 이용한 Succinic acid 생산기술 개발	KAIST
기 타	기술 검토	3-HP 생산을 위한 핵심 유전자 확보 글리세롤로부터 3-HP 생합성	부산대, 서울대
		1,3-propanediol 생산기술 개발	CJ제일제당, 무궁화

3. 특허동향

- 최근에는 과거에 비해 바이오리파이너리관련 연구개발이 활발하지 못하여 전체적으로 특허출원건수가 감소하고 있지만 전체적으로 꾸준히 연구 활동이 진행되고 있음.
- 1985년부터 2005년까지의 succinic acid 생산을 위한 미생물 개량·발효·분리 및 정제에 관한 특허에서 한국은 총 11건의 특허를 보유하고 있는데, 이중 7건이 미생물 개량에 관한 것이며, 4건이 발효·분리 및 정제에 관한 것임.
- 한국, 미국, 일본, 유럽, PCT에 조사된 총 86건의 특허 중에 57%에 해당하는 49건이 발효, 분리 및 정제에 관한 공정 특허임을 고려할 때 공정개발에 관한 연구가 보다 집중적으로 수행되어야 할 것으로 판단됨.

- 특허건수와 출원인수 변화의 상관관계를 통해 기술의 위치를 살펴보는 포트폴리오 기본모델에서 미국은 부활기, 일본은 성숙기, 유럽은 성숙기에 있는 것으로 나타났으며 이에 비해 한국은 기술혁신의 주체로서 출원인수는 증가하고, 기술혁신의 결과인 특허건수에는 변화가 없는 성숙기에 있음.
- 각국의 바이오리파이너리분야 주요 연구주체를 살펴보면 일본의 미쯔비시(Mitsubishi)사, 미국의 Cargill사, 독일의 BASF사 등이 전세계에서 특허출원(등록)이 가장 활발한 연구주체인 것으로 나타남(표 13).

<표 13> 전세계 국가별 주요 출원인 Top 10

순위	미국		한국		일본		유럽	
	특허권자	건수	출원인	건수	출원인	건수	출원인	건수
1	The United States of America(미국)	14	한국과학기술원(한국)	25	Mitsubishi(일본)	39	BASF(독일)	9
2	Cargill, Inc.(미국)	11	류화원(한국)	7	SHIMADZU CORP(일본)	27	Cargill(미국)	7
3	E. I. Du Pont de Nemours and Company(미국)	11	라이스 유니버시티(미국)	4	Toyota(일본)	21	UNIVERSITY OF FLORIDA(미국)	6
4	The University of Florida(미국)	11	윤종선(한국)	4	AGENCY OF IND SCIENCE & TEACHING(일본)	17	MICHIGAN BIOTECHNOLOGY INSTITUTE(미국)	5
5	BASF(독일)	10	유니버시티 오브 플로리다(미국)	3	DAINIPPON INK(일본)	10	PURDUE RESEARCH FOUNDATION(미국)	5
6	National Distillers & Chemical Corp.(미국)	10	윤현희(한국)	3	Cargill DOW LLC(미국)	9	Mitsubishi(일본)	4
7	Midwest Research Institute(미국)	9	한국에너지기술연구원(한국)	3	TSUKISHIMA KIKAI CO(일본)	9	Purac Biochem B.V(네덜란드)	4
8	George Weston Limited(캐나다)	8	가부시키키가이샤 상기(일본)	2	MITSUI(일본)	8	UNIVERSITY OF QUEENSLAND(호주)	4
9	Shimadzu Corporation(일본)	6	더 유니버시티 오브 시카고 수스만 아더 엠(미국)	2	RES ASSOC PETROLEUM ALTERNAT DEV(일본)	8	Forskarpatent i Syd AB(스페인)	3
10	Board of Trustees of Michigan State University(미국)	5	미쓰비스 가세이 가부시키키가이샤 에포오 다께포시(일본)	2	MUSASHINO CHEMICAL LABORATORY LTD(일본)	7	Kabushiki Kaisha J-Corporation(일본)	3

- 국가별 기술혁신 상위 1위는 미국 Cargill사, 유럽 BASF사, 한국 한국과학기술원, 일본 미쯔비시사임.
- 특히 미국기업 Cargill사는 일본에 39건(1위), 유럽에 4건(6위) 및 유럽에 7건(2위)을 각각 출원(등록)하고 있으며, 다음으로 일본기업 미쯔비시사가 미국에 11건(2위), 일본에 9건(6위) 및 한국에 2건(10위)과 독일기업 BASF가 미국 10건(5위), 유럽에 9건(1위)을 각각 출원(등록)하고 있음.
- 미국에서 등록된 특허의 인용관계를 이용한 특허지표 분석에 따르면 일본, 한국, 독일은 시장확보력에서, 미국, 영국, 네덜란드, 오스트리아, 독일 등은 특허의 질적인 수준에서 높은 경쟁력을 갖고 있는 것으로 나타났으며, 특히 독일은 시장확보력과 질적인 수준 모두에서 앞서있는 것으로 나타남.
- 특허 전체적으로 볼 때 미국과 한국은 특허등록건수가 많고 영향력 지수 순위도 높아 기술력지수가 높는데 비해, 일본은 특허등록건수에 비해 영향력지수 순위가 높아 기술력지수 순위가 높게 나타났음.
- 전반적인 등록건수 및 영향력 지수 등에 있어서 미국, 한국 및 일본 기술의 순위가 전체구간에서 비교적 높은 비율로 나타남.

제 2 절 연구동향

1. 국외연구개발 동향

가. 미국

- 미국에서 E. coli를 이용한 succinic acid 생산기술은 크게 3개 그룹에서 많은 연구가 진행되고 있는데, 첫 번째 그룹은 ALN(Argonne National Laboratory)으로서 이들은 재조합 E. coli NZN 111 균주를 개발하였으며, 두 번째 그룹인 Rice 대학 연구그룹 역시 재조합 E. coli SBS55MG · HL27659k 등의 다양한 succinic acid 생산균주를 개발하였고, 세 번째 그룹인 Georgia 대학 연구그룹은 ALN에서 개발한 균주를 보다 개량시킨 재조합 E. coli 균주를 개발함.

- 미국에서 biobutanol 연구는 재조합 *E. coli* · *Saccharomyces cerevisiae* · *Clostridium acetobutylicum* · *C. Beijerinckii* 균주를 이용하여 주로 이루어지고 있는데, UCLA 의 James Liao 교수는 세계 최초로 isobutanol을 생산할 수 있는 재조합 *E. coli* 균주를 개발하여 Gevo사에 기술을 이전하였으며, Gevo사는 기존의 bioethanol plant를 개조하여 biobutanol 생산을 시도하고 있음.
- UC Berkeley의 Jay Keasling 교수는 *Saccharomyces cerevisiae* 균주를 대사공학적으로 개량하여 n-butanol 생산에 성공함.
- *Clostridium* 계열의 균주를 이용한 biobutanol 생산 연구는 Illinois 대학교의 Hans Blaschek 교수와 최근 Northwestern 대학교에서 Delaware 대학교로 자리를 옮긴 Eleftherios Papoutsakis 교수가 주도하고 있음.
- Blaschek 교수는 *C. beijerinckii* BA 101 균주의 random mutation을 통해 모균주 (parent strain)보다 2배 이상의 butanol을 생산하는 *C. Beijerinckii* NCIMB 8052 균주를 개발하였는데, 최근 *C. Beijerinckii* 균주의 genome sequencing이 완료됨에 따라 이를 활용한 균주개발이 기대됨.
- Papoutsakis 교수는 *C. acetobutylicum* 균주를 이용한 ABE 생산에 관한 연구를 오랜 시간 수행해 왔으며, *C. acetobutylicum* 균주에 적용 가능한 다양한 대사공학 tools를 개발하였음. 최근에는 *C. acetobutylicum* 균주의 유전정보를 바탕으로 genome-scale model을 개발하여 이를 활용한 butanol 생산성 및 저항성이 향상된 균주 개발을 시도하고 있다. 현재 Papoutsakis 교수는 KAIST를 비롯한 국내 연구그룹과도 *C. acetobutylicum* 균주를 이용한 butanol 생산에 관한 연구를 공동으로 수행하고 있음.

나. 유럽(EU)

- 스웨덴 소재의 Lulea University of Technology에서는 미시간 대학교에 근무하던 Berglund 교수가 귀국해 바이오기반 succinic acid 연구를 수행하고 있으며, 초기 Argonne National Laboratory에서 개발한 재조합 *E. coli* 균주들의 개량연구를 지속적으로 수행하고 있음(*E. coli* AFP182, AFP183, AFP184).
- 독일 소재의 Koln 대학 등은 BASF사와 함께 바이오기반 succinic acid 생산을 위한 재조합 *E. coli* 및 *Corynebacterium* 등을 이용한 발효농도 100 g/L, 발효수율 110%의 우수한 기술을 확보한 것으로 학회에서 발표함.

- 1990년대 초반까지는 다양한 butanol 생산 균주에 관한 연구가 유럽에서 진행되어 왔지만 1990년 David Woods(University of Cape Town, South Africa)에 의하여 창립된 “International Clostridium Meetings” 이후에는 *C. acetobutylicum*, *C. beijerinckii*, *C. saccharoperbutylacetonicum*, *C. saccharobutylicum* 4개 균주를 중심으로 바이오 기반 butanol 생산에 관한 집중적인 연구가 진행되고 있음.

다. 일본

- 일본 Shinshu 대학은 *Saccharomyces cerevisiae* DFRDS 균주의 fumarate reductase 유전자를 변이시켜서 succinic acid를 주산물로 생산하는 연구를 진행 중에 있음.
- 일본의 Uchida 박사팀은 파래를 대상으로 다양한 미생물군과 cellulase를 복합 처리하여 lactic acid 생산함.
- 일본 추부대학(Chubu University) 츠네오 야마네(Tsuneo Yamane) 교수 연구진이 제조 과정에서 바이오디젤에 유입된 휘발성 잔류물을 공기로 쉽고, 효과적으로 제거할 수 있는 정제기술 개발에 성공함. 새로운 정제기술은 가스 펌프로 바이오디젤 원유에 공기를 불어넣어 바이오디젤 원유에 포함되어 있는 휘발성 잔류물의 증기를 제거하는 건식 공정(dry process)으로, 기존의 습식 공정(wet process)에 비해 폐기물 발생량이 적어 친환경적이고, 효율이 높고 비용 절감 효과를 기대할 수 있을 전망.

라. 기타

- 태국의 Chorong-Liang Pan 교수팀은 홍조류를 발효미생물 또는 한천분해효소를 이용해 발효시킴으로써 향산화 능력을 확인함.
- 목적 대사산물의 생산성을 증대시키거나, 새로운 대사경로를 도입하여 고효율 생물정제 공정을 달성하고자, 대사공학(metabolic engineering)과 시스템 생물공학(systems biology), 합성생물학(synthetic biology)를 도입한 바이오리파이너리용 균주개발이 활발함.
- 대사공학을 통해 lactic acid, succinic acid, amino acid, diamine 등의 화합물을 고농도로 생산하는 균주가 개발되었으며, 또한, 목질계 바이오매스에 다량 포함된

hemicellulose 유래의 5탄당인 xylose를 발효기질로 한 바이오에탄올 생산을 위해, 가장 널리 사용되는 발효균주인 *Saccharomyces cerevisiae*와 *Zymomonas mobilis*가 기질로 사용하지 못하는 xylose를 발효가능한 기질로 전환하여 발효하는 대사경로를 도입하여 포도당과 xylose로부터 에탄올을 생산하는 균주가 개발되어 보고되었음.

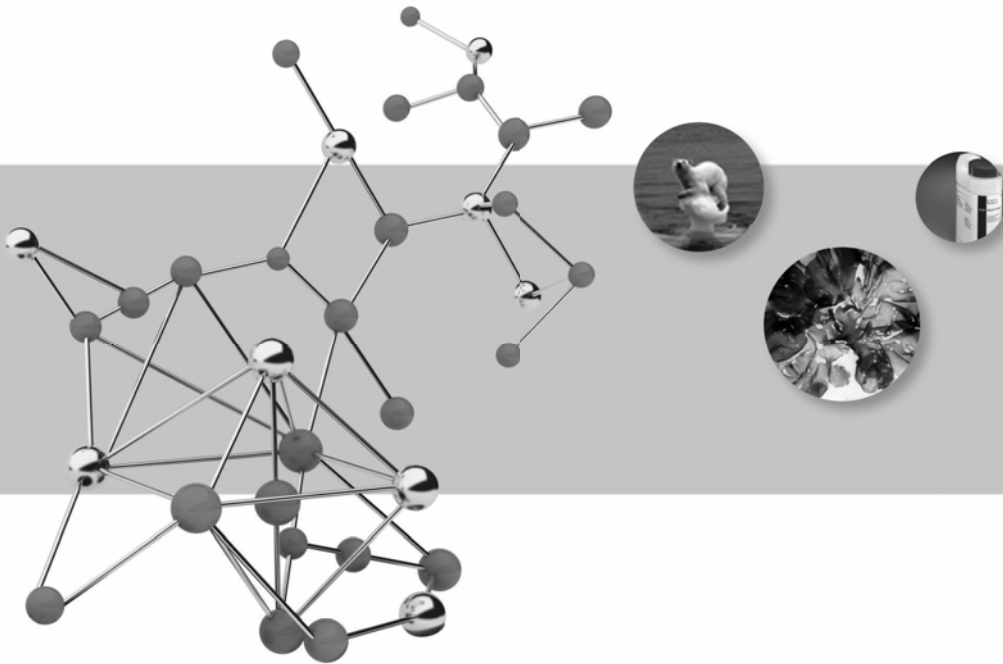
2. 국내연구개발 동향

- 국내의 젖산생산관련 기술개발은 주로 유산균을 이용한 젖산 생산균주개발 및 이를 활용한 다양한 탄소원으로부터의 L형 젖산 생산에 관한 것이 주류를 이룸. 대표적인 연구개발기관인 KAIST, 전남대학교, 인하대학교, 한국외국어대학교 등이 다양한 유산균의 분리 동정 및 이를 이용한 젖산 발효공정을 개발한 바 있음.
- 바이오기반 succinic acid 생산기술에 있어서 국내에서는 한국과학기술원(KAIST)이 세계적으로 선두그룹에 속하는 것으로 인정받고 있는데, KAIST 연구그룹은 succinic acid 생산효율이 기존의 균주와 비교하여 획기적으로 높은 맨하이미아 (*Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E)라는 한우의 반추위(rumen) 유래 세균을 분리하여 원천 특허를 확보하였으며, 이의 유전체프로젝트를 성공적으로 완성해 결과물을 Nature Biotechnology에 발표하였음. 이 기술은 byproducts 생성을 억제하면서 succinic acid만을 과량으로 생산하는 균주개발과 함께 효율적인 분리/정제공정을 개발한 것으로 국내 및 해외의 거대 화학회사들로부터 바이오기반 succinic acid 생산 제반기술에 대한 이전을 타진 받고 있음.
- 최근 국내에서는 KAIST 연구그룹과 함께 서강대학교, 아주대학교, 가톨릭대학교, 광운대학교 등에서 바이오기반 succinic acid 생산에 관한 연구를 *Actinobacillus succinogens*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Mannheimia succiniciproducens*, *E. coli* 등 다양한 균주를 이용하여 지속적으로 진행하고 있음.
- 전남대학교 역시 fumarate로부터 succinic acid를 생산하는 *Enterococcus faecalis* RKY1 균주를 개량해 우수한 수율(97%)의 공정을 개발했으며, 또한 비대칭적인 hollow-fiber bioreactor(HFBR)에 세포를 고정화시킨 후 연속적으로 succinic acid를 생산하는 공정을 개발하였음.

- 한국과학기술연구원(KIST), 한국화학연구원(KRICT)은 *Clostridium acetobutyricum* 과 *C. beijerinckii* 균주를 이용한 butanol 생산에 관한 연구를 진행 중임.
- 한국생명공학연구원(KRIBB) 등 국가 연구기관 및 대학 연구소를 중심으로 바이오 기반 2,3-BDO 생산에 관한 연구가 일부 계획되고 있지만 전문적으로 2,3-BDO 생산에 관한 연구는 수행되지 않고 있어 바이오기반 2,3-BDO 생산에 관련된 핵심 특허 중 한국 출원인에 의한 출원은 전무한 실정임.
- 경희대학교 이태후 교수 연구팀은 해조류 톱을 이용하여 유용 미생물에 의한 발효 공정을 통해 골 관절 개선 기능성식품으로 제형의 경질캡슐을 개발함.
- 제주하이테크산업진흥원과 제주생물자원산업화지원센터는 해조류 감태 사용하여 사카로마이시스 세레비시에를 이용한 발효 공정 산물로 향노화 향장품 원료 및 제품개발을 시도한 바 있음.
- 배현중, 위승곤 연구팀은 셀룰라제, 자일라나제, β -글루코시다제 및 이들의 혼합물로 구성된 효소를 이용하여 홍조류 우뚝가사리로부터 바이오에탄올 생산 방법을 개발하였음.
- 전남대학교 산학협력단 여수산학협력본부는 효소적 가수분해를 통해 감태의 후코이단을 분리하고 기호성 발효음료를 개발함.
- 제주대학교 이제희 교수 연구팀은 해조류(마디잘록이, 꼬시래기, 불동가사리, 잎꼬시래기) 미생물 발효를 통해 항응고 활성이 우수한 혈액응고 억제용 조성물을 개발함.
- 조선대학교 조병욱 교수 연구팀에서는 해양미생물의 배양액에서 해조류의 알긴산 분해효소를 QAE(quaternary aminoethyl) chromatography를 이용하여 분리정제하는 기술을 개발함. 해조류의 세포사이에는 알긴산(alginic acid), 푸코이단 (fucoidan), 라마나란 (laminaran) 등의 점질성 다당류로 구성되어 있음. 알긴산은 갈조류에서 함유량이 건조물기준으로 약 20~30% 정도로 주요한 다당류이며, D-mannuronic acid와 L-glucuronic acid가 베타-1,4 결합된 산성 다당류 임. Shikonin을 효율적으로 생산하기 위해 알긴산으로부터 분해된 올리고당이 에너지원으로써 이용되고 있고, 페니실린 G를 효율적으로 생산하기 위해 알긴산 유래의 올리고당, oilgomannuronate, oligogulurinate, mannan oligosaccharides 등이 각각 이용되고 있음.

제3장

핵심원천기술 분석 및 선정



제 3 장 핵심원천기술 분석 및 선정

제 1 절 바이오매스

- 식물유래의 바이오매스는 석유화학 기반의 화학을 대체하고, 연료 다양화를 가능하게 할 청정 재생가능한 에너지원임. 전분 및 당질 기반의 곡물 바이오매스에서 최근에는 셀룰로오스, 목질계 바이오매스 및 해조류와 같은 해양 바이오매스를 이용하는 추세로 변화하고 있음.

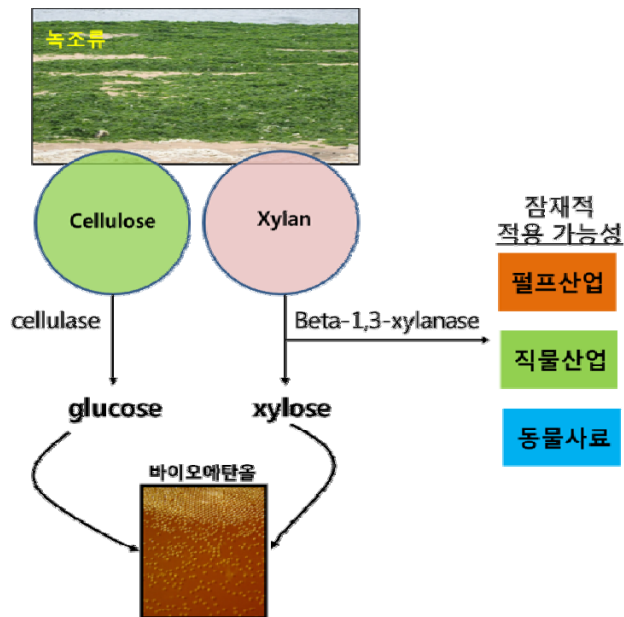


[그림 16] 홍조류 다당류 기반 산업적 활용도

- Gelidium 및 Gracilaria에 속하는 홍조류 바이오매스는 한천(agar)이 약 60%, 섬유소 (cellulose)가 약 20%로 전체 일반성분 중 다당류의 함량이 우수함. 이중 한천은 agarose(70%)와 agarose에 황산기가 붙어있는 agarpectin(30%)으로 구성되고, 기본적인 구조는 D-galactose와 3,6-anhydro- α -L-galactose가 교차하면서 beta-1,4결합과 alpha-1,3결합으로 연결되어 있음. 이러한 홍조류로부터 추출된 한천은 식품용, 시약용, 기능성 원료, 바이오연료 등으로 활용이 가능하며, 특히 효소적 가수분해에 의한 한천올리고당의 생산은 식품 및 화장품 산업에 고부가가치 기능성

소재로 활용할 수 있음. 결론적으로 홍조류 바이오매스를 효율적으로 활용하기 위해서는 국내 생산량이 높은 우뚝가사리를 선정하되 이를 고부가가치 소재로 전환하기 위해 분해능이 높은 한천분해효소(alpha-agarase 및 beta-agarase)를 개발할 필요성이 있음(그림 16).

- 녹조류의 다당류는 cellulose 및 xylan의 함량이 높으며 cellulose의 경우 육상 식물과 구조가 유사하나 xylan은 육상 식물의 경우 xylose가 beta-1,4 결합으로 연결되어 있는 중합체인 반면 녹조류의 xylan은 xylose가 beta-1,3 결합으로 이루어져 있음. Cellulose는 효소적 당화 또는 발효를 통해 모든 생물의 주 에너지원인 glucose를 생산할 수 있고, 현재 이 glucose를 활용하여 바이오에탄올 개발 연구가 활발히 진행 중임. Xylan의 역시 효소적으로 분해하여 바이오에탄올 원료로 사용할 수 있으며, 또한 목재/펄프 공정, 식물공정, 동물사료 가공 등의 다양한 산업에 이용 됨. 다만, 육상식물 유래 xylan은 이를 분해하는 미생물 및 효소에 대한 연구가 많이 진행되었으나 녹조류의 xylan을 분해할 수 있는 효소의 개발은 미진한 상태이며 아직까지 상용화 되고 있지 않음. 결론적으로 녹조류 주 다당류의 경우 특별한 생리활성을 가지지는 않으나, 구멍갈파래와 같은 자연적인 대량발생을 통해 환경문제를 야기하면서 처리가 곤란한 것을 선택하여 cellulose는 cellulase에 의한 분해를 통해 바이오에탄올 원료를 사용하는 것이 바람직하며, xylan은 bata-1,3-xylanase를 이용해 분해하고 펄프 공정, 식물공정, 동물사료 용도의 새로운 소재로 개발할 필요성이 있음(그림 17).



[그림 17] 녹조류 다당류 기반 산업적 활용도

- 갈조류는 김, 미역, 다시마 등 국내에서 양식되는 대표적인 해조류들이 포함되며 다당류는 알긴산(Alginate) 함량(약 15-40%)이 높고 라미나린 및 푸코이단(약 3-5%)이 소량으로 포함되어 있음. 알긴산은 만뉴론산(D-mannuronic acid)과 글루론산(L-guluronic acid)이 혼재되어 있는 다당체로 갈조류 중에 따라 혼재된 비율이 다르게 나타남. 이러한 알긴산을 분해하는 효소를 alginate lyase라고 하며, 이에 의해 생산된 올리고당은 항균, 항암, 면역증강, 항콜레스테롤, 항응고 활성 등이 보고되어 있음. 갈조류를 선택 시 양식 가능한 종을 대상으로 활성이 우수한 alginate lyase를 개발하여 적용할 필요가 있으며, 이를 활용해 의약품 시장 소재로 활용할 수 있음. 소량으로 함유되어 있긴 하지만 푸코이단 역시 다양한 기능이 보고되어 있음. 다시마의 끈적끈적한 점액질에 특히 많이 포함되어 있으며 항종양, 항혈전, 조직재생촉진, 헬리코박터 감염억제 등의 효과가 보고되어 있음(그림 18).



[그림 18] 갈조류 다당류 기반 산업적 활용도

- 현재 국내에서 대규모로 양식되는 해조류는 *Undaria pinnatifida* (미역), *Porphyra tenera* (김), *Laminaria japonica* (다시마) 등 식용으로 사용되는 종이 대부분이어서 바이오피파이너리용 바이오매스로 사용하기에는 적합하지 않음.



[그림 19] 제주도 근해 비식용 해조류

- 제주도에서 흔히 볼 수 있는 *Sargassaceae*(모자반), *Ecklonia cava*(감태), *Ulva pertusa*(구멍갈파래) 등은 비식용 해조류로서 해안에 방치되는 종들인데, 이들에 대한 이용가능성을 고려해볼 필요가 있음(그림 19).
- 러시아 캄차카 반도에는 연어의 산란장인 거대 갈조류가 서식하고 있는데 아직 정확한 종명은 알 수 없으나 앞으로 캄차카반도에 필드스테이션이 있는 러시아 해양연구소 (IMB), 태평양 생유기화학연구소 (PIBOC)과의 공동연구를 통해 다당류 조성 및 바이오매스로서의 개발 가능성을 타진해볼 필요가 있음.

제 2 절 전처리 기술

- 자원의 종류(전분질계, 목질계, 당질계, 유지계, 단백질계 등)에 따라 다르지만 미생물이나 효소를 이용하는 생물공학적 반응 또는 촉매를 이용하는 화학반응이 가능하도록 형태를 전환시키는 기술임.
- 대형해조류의 효율적 전처리 공정 개발: 일반적인 해조류 바이오매스 전처리 공정은 (표14)과 같음. 현재 바이오매스를 발효가능한 당으로 분해시키는 일반적인 방법은 셀룰로오스를 산으로 전처리하는 방법이 많이 쓰이고 있지만, 이 방법은 세척한 후에 독성을 제거해야 하고, 이 때 바이오매스가 함유하고 있는 영양분도 함께 제거되기 때문에 바이오에탄올 생산 후 남게 되는 부산물을 적극적으로 이용할 수 없게 되어 처리비용에 대한 경제적 부담이 대단히 큼.

〈표 14〉 해조류의 전처리

전처리공정	특성 및 단점
열처리	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 대형해조류에 고열을 가하여 불림(annealing)현상을 유도하고, 결정립을 미세화 한 후 원료성분을 노멀라이징(normalizing)하는 공정 ▪ 낮은 glucose 추출량으로 최종 바이오에탄올 수율이 낮은 단점
셀룰로오스 분해효소 (cellulase) 처리	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 가수분해효소를 이용하여 셀룰로오스를 glucose로 전환 ▪ 낮은 glucose 생성 수율 (6탄당 glucose만 생성, 5탄당 xylose는 불가) ▪ 각 해조류에 적합한 균주를 개발해야 하는 기술적 어려움
전분가수 분해효소 (amylase) 당화	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 해조류에서 전분(starch) 추출 후, amylase로 당당류를 생산하는 과정 ▪ 전분 추출과정 중 해조류의 색소 성분 제거와 높은 수율을 얻기 위해 행하는 산처리 방법은 장비의 부식, 낮은 수율, 그리고 시장성 없는 부산물들에 의한 문제점들을 내포

- 따라서 노동과 시간이 많이 투입되고 화학물질을 투입하여 전처리하던 기존 공정을 대체할 혁신적 전처리 공정개발이 필요함.

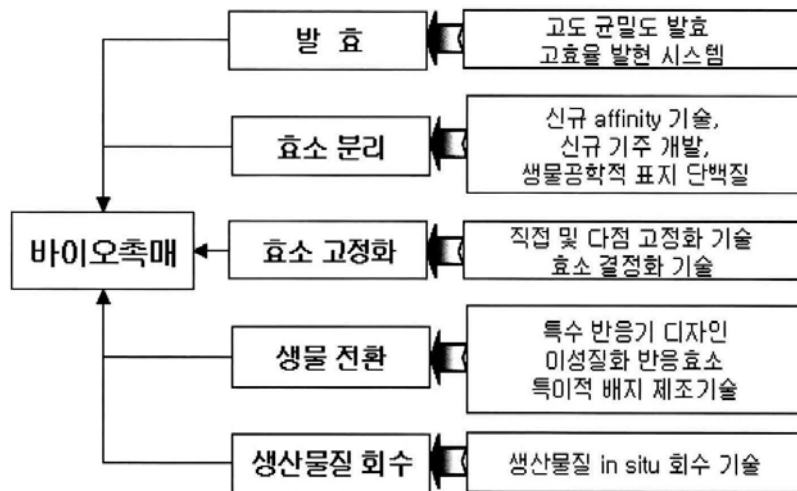
제 3 절 전환기술

- 바이오피파이너리에는 이스트, 곰팡이류 또는 미생물을 이용한 발효공정, 효소 및 화학적 전환이 주로 사용되므로, 기질로부터 빌딩블록으로 전환하는 생물학적 및 화학적 전환 경로가 규명되어야 함. 주로 빌딩블록의 환원, 산화, 탈수, 분해 및 중합 등 화학 반응에 의해 생성되는 최종 화합물의 경우, 이를 고효율 생물학적 공정으로 대체하는 연구도 함께 수행되어야 함.

1. 생물학적 전환기술

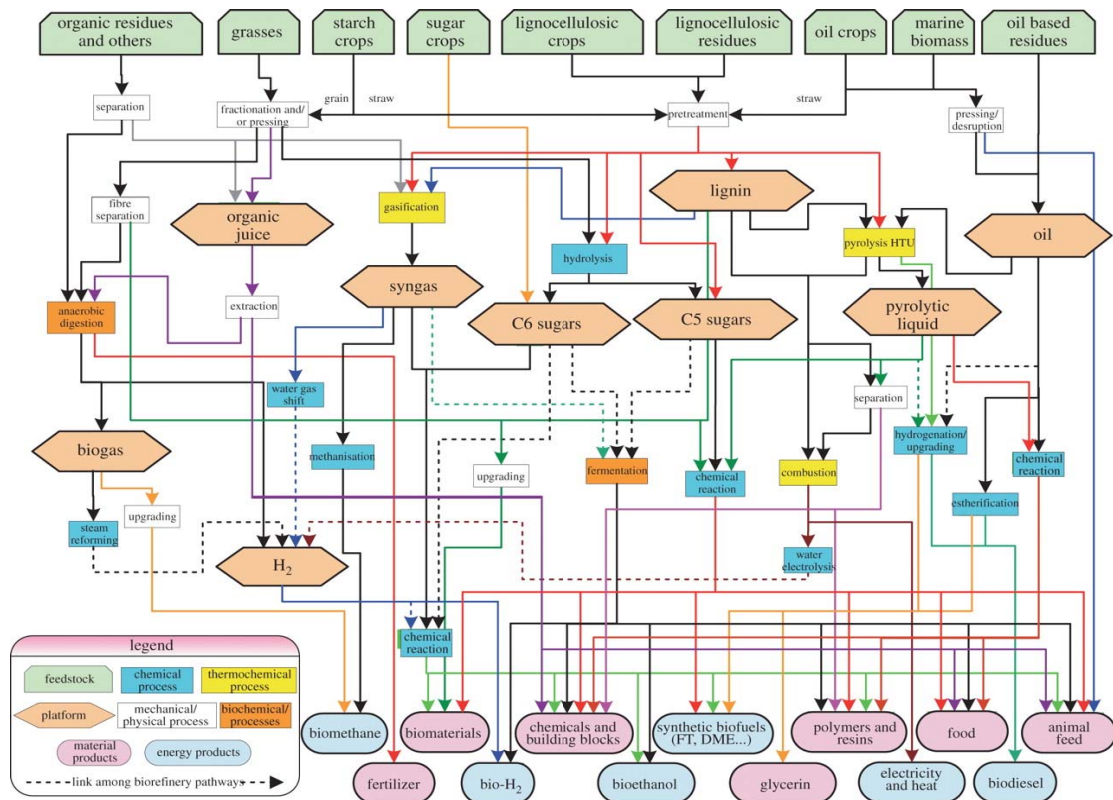
- 고효율 바이오피파이너리 공정 개발을 위해서는 바이오매스를 효과적으로 바이오연료 및 바이오화합물로 전환하기 위한 생물학적 전환기술의 개발이 중요한데, 우수한 생산능력을 가진 대상균주의 개발 및 핵심효소 개량, 효율적 생산을 위한 시스템 대사공학적 플랫폼 기술 개발, 생산된 바이오연료 및 바이오 화합물에 대한 내성 증대 및 각 생산균주들에 대한 맞춤형 대량 생산 공정 기술 개발이 이루어지고 있음.

- 바이오 촉매의 개발 및 산업적 적용 시 고려해야 할 사항들은 매우 다양한 요소가 포함되어야 하며, 이러한 요소들이 충족된 시스템을 “이상적인 생물전환 공정(ideal bioconversion process)”이라 할 수 있음(그림 20). 바이오 촉매는 산화 환원반응, 전이반응, 가수분해반응, 이탈 및 부가반응, 이성화반응, 합성반응 등을 촉매하는 일반적인 기능은 물론이고 특이한 기질을 이용하여 특별한 반응 생성물을 생산하기도 함.



[그림 20] Element for design of Ideal biochemical conversion process
(Source: Kor. J. Wee. Sci. 30(4) 240-360, 2010)

- 미생물기반 바이오매스 전환기술의 주요 연구 분야는 1) 표적 바이오화합물의 고생산 균주의 개발; 2) 특정 바이오화합물 생산 전략 수립; 3) 대사공학적 균주 개량 및 오픈스 도구 개발; 4) 효율적 바이오연료 및 바이오화합물 생산을 위한 핵심 효소 개량 기술 개발; 5) 바이오연료 및 바이오화합물 대량생산을 위한 배양 최적화 등으로 나눌 수 있음.



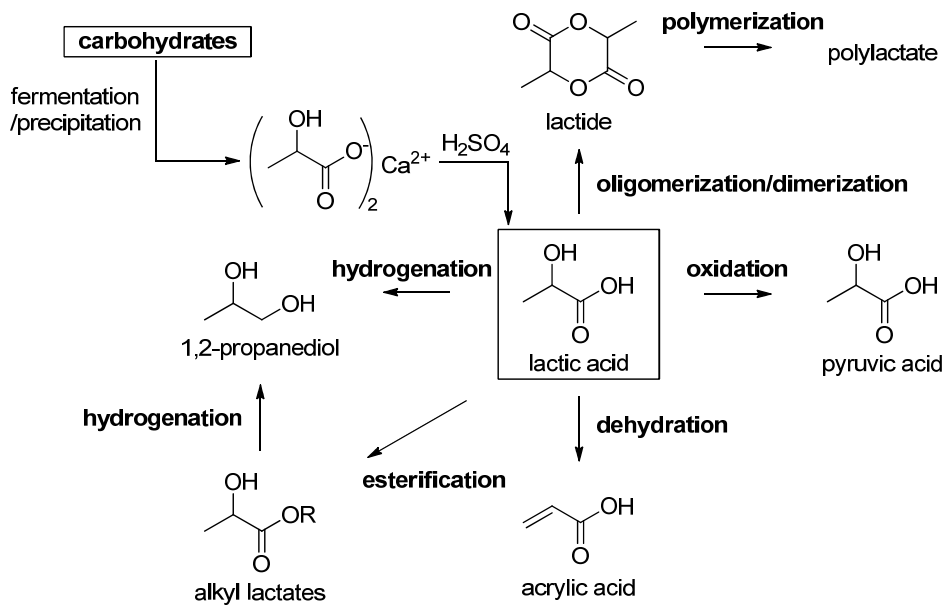
[그림 21] 바이오매스에 대한 기술 흐름도
(Source: Interface Focus, 2011(1), 189-195)

2. 화학적 전환기술

- 촉매를 이용한 효율적 바이오매스 전환기술을 개발함으로써, 미생물기반의 바이오 연료 및 바이오 화합물 생산 시스템을 완벽히 보완하고, 미생물기반 대사공학 기술과 단일 공정 촉매기반 바이오매스 전환기술의 융합을 통해 최종적으로 탄소순환형 차세대 바이오매스 전환 원천 기술 확보가 필요함.
- 고온, 고압, 유기용매 등의 특수한 반응조건에서도 촉매반응을 수행할 수 있는 특성을 가지고 있어 산업적 적용범위가 무한하다고 할 수 있으며 미래 산업용 소재로서 활용가치가 매우 높은 품목이라 할 수 있음.
- 현재 바이오파이너리를 통해 이 같은 바이오화합물을 생산하는 데는 생산공정 개발의 기술적 장벽이 존재함. 바이오매스는 상당한 양의 산소를 포함하고 있는 고도 산화된 형태로 존재하기 때문에, 산화보다는 수소화 반응, 탈수반응이 더 많이 요구됨.

가. Lactic acid platform(C3)

- Lactic acid는 glucose, maltose, sucrose, lactose 등 여러 당류에서 화학적인 변환과 생물학적인 발효(fermentation)에 의해 생산될 수 있지만, 현재 산업적인 생산은 lactic acid bacteria를 이용한 발효를 통해 이루어지고 있음. 전 세계적으로 1년에 350,000톤 이상의 lactic acid가 생산되고 있으며, 매년 12~15% 증가가 있을 것으로 예측되고 있음.
- 현재 Lactic acid의 fermentation broth로 부터 분리 정제과정에서 전체 생산비용의 최대 50%까지 소요가 되기 때문에, 높은 효율의 정제방법 개발을 위한 많은 연구가 이루어져야 할 필요가 있음. 분리정제 과정은 fermentation 혼합물에서 미생물 분리 후 생성된 calcium lactate의 용액 중에서 침전과 황산을 이용한 염의 산성화 과정을 포함하기 때문에, 많은 양의 황산이 사용되며 또한 많은 양의 CuSO4가 부산물로 생성되므로 환경 친화적인 정제과정의 개발이 요구되고 있음 (1톤의 lactic acid당 1톤의 CaSO4가 부산물로 생산됨).



[그림 22] Lactic acid로부터 중요한 화학 중간체로의 변환

- Lactic acid는 dehydration, hydrogenation, esterification, oxidation과 같은 화학적인 조작을 통해 acrylic acid, 1,2-propanediol, pyruvic acid 등 여러 가지 유용한 화학 중간체로 전환될 수 있음(그림 22).

(1) Polymerization

- Lactic acid의 대표적인 용도의 하나로서 최근 환경문제에 대한 사회적인 관심과 더불어 polylactic acid가 생분해성 고분자(biodegradable polymer)로서 큰 관심을 받고 있음. 2002년 미국기업인 Cargill Dow가 첫번째로 Nebraska주에서 대량생산을 시작하였고, 2020년까지 생분해성 polylactic acid의 시장은 대략 8억 파운드의 크기로 확장될 것으로 예측됨.
- 직접적으로 lactic acid를 이용한 고분자 합성은 원하는 반응인 polymerization과 역반응인 depolymerization이 경쟁적으로 진행되어 제한적인 분자량의 고분자만을 형성하게 된다. 그러므로 lactic acid의 dimer 중합체인 lactide로부터 ring opening을 통한 고분자 중합반응을 이용하여 높은 분자량의 고분자가 합성됨.
- Lactide는 단량체인 lactic acid로부터 두 단계에 걸쳐 합성된다. 393-423 K 온도 조건에서 금속혼합촉매인 $SO_4^{2-}/ZnO-SnO_2/La^{3+}$ 를 이용한 불균일계(heterogeneous) 반응을 통해 lactic acid의 oligomer가 합성되고, 이는 다시 423-483 K 온도조건에서 oligomer의 depolymerization-dimerization을 통해 58% 수율로 lactide로 전환될 수 있음.

(2) Hydrogenation 이용한 lactic acid의 1,2-propanediol로 전환

- 1,2-Propanediol은 다양한 용도를 지니고 있는 범용 화학물질로서 의약품, 화장품 등 화학제품 제조의 용매로 사용되며, 제빙제와 부동액으로도 사용됨. 현재 석유화학제품인 propylene의 oxidation으로부터 생성된 propylene oxide의 hydration을 통해 생산되고 있음. 그러나 이 생산공정은 폭발성 물질인 hydrogenperoxide류의 사용이 필수적이고, 또 다른 경로의 하나는 chlorohydrine을 원료로 이용하기 때문에 부산물로 hydrochloric acid가 생성되어, 작업장의 안전과 환경에 큰 부담을 줌. 따라서 lactic acid로부터 hydrogenation을 이용한 생산방법의 개발은 석유화학에 의존하고 있는 현재 공정의 친환경적인 대체 경로를 제공할 수 있음.
- 일반적으로 lactic acid의 hydrogenation은 carboxylic acid의 친전자체(nucleophile)에 대한 반응성의 부족으로 인해 비실용적이라고 알려져 있음. 그러나 lactic acid로부터 유도된 lactic ester는 hydrogenation에 대해서 향상된 반응성을 가지고 있으므로 실용적인 경로로 이용될 수 있음.

- Ethyl lactate는 Cu/Cr oxide 또는 Raney nickel 촉매를 이용하여 423-523 K, 20-30 MPa 수소압에서 80%의 수율로 1,2-propanediol로 전환될 수 있음. 또한 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 촉매의 사용에 Sn(Ru의 7%)의 첨가는 촉매의 반응성을 향상시켜 상대적으로 온화한 반응조건인 423 K, 5.5 MPa에서 91%의 선택성과 90%의 전환율로 ethyl lactate를 1,2-propanediol로 전환시킴. 같은 압력과 온도에서 Sn 촉진제의 부재는 선택성과 전환율을 각각 51%와 79% 감소시킴. 다양한 금속의 촉진제로서의 영향에 대한 일련의 연구를 통해 Sn 또는 Fe의 촉진제로서 사용은 선택성과 전환율을 높이지만, Co와 Zn 는 선택성과 전환율의 감소를 유발하는 것으로 알려져 있음.
- Carboxylic acid의 hydrogenation에 대한 반응성의 결여에도 불구하고 경제적인 이점 때문에 lactic acid의 직접적인 1,2-propanediol로 전환도 최근 활발하게 진행되고 있음. Ru on carbon 촉매를 이용하여 373-543 K, 7-14 MPa의 조건에서 반응이 진행될 때, 95%의 전환율과 90%의 수율로 lactic acid의 직접적인 1,2-propanediol로 전환이 가능하며, magnesia-supported poly- γ -aminopropylsiloxane-ruthenium complex 촉매 존재 하에 513 K의 반응온도, 5 MPa의 수소압력을 적용하여 100%의 수율로 1,2-propanediol을 합성할 수 있음. Si-supported copper를 사용한 vapor-phase hydrogenation은 0.1-0.72 MPa 수소압과 413-493 K 온도조건에서 1,2-propanediol에 대한 88%의 선택성과 100%의 전환율을 제공함. Lactic acid salt 또한 1,2-propanediol을 생산하기 위한 출발물질로 연구되었음. Lactic acid의 산업적인 생산공정인 발효에서 생성되는 calcium lactate로부터 동량의 황산(H₂SO₄)과 Ru on carbon 촉매를 사용하고 373 K 반응온도, 3-15 MPa 수소압을 적용하여 1,2-propanediol을 90%의 수율로 형성할 수 있음. 이 방법은 lactic acid 생산공정의 중간체로부터 직접적으로 1,2-propanediol을 얻을 수 있기 때문에, 경제적인 공정개발에 매우 중요한 발견임.

(3) 탈수화(dehydration)을 이용한 lactic acid의 acrylic acid로 전환

- Acrylic acid 는 화학산업에 매우 중요한 범용 화학물질로서 연간 4,200,000톤이 생산됨. Acrylic acid와 유도체인 acrylic amide, esters는 poly acrylate의 단량체로서 표면코팅제, 합성섬유, 합성피혁 등 다양한 화학제품에 걸쳐 넓은 유용성을 지니고 있음.
- 현재 acrylic acid의 생산은 100% 화석연료에 의존하고 있고, 석유산업으로부터 얻어진 propylene의 산화반응을 통해 생산되고 있음. 그러므로 lactic acid와 같이

생물기반(bio-based) 공정에서 생산된 화학물질로부터 전환되는 친환경 생산공정의 개발이 요구되고 있음.

- Lactic acid는 고온 또는 산성 조건에서 많은 부반응이 수반되므로 실용적인 반응조건 개발이 어려운 것으로 알려져 있음. Lactic acid로부터 acrylic acid의 직접전환은 1958년 Holmen에 의해 처음 개발되었음. 이 방법을 이용하여 673 K 온도조건의 vapor-phase에서 $\text{CuSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 존재하에 68%의 수율로 lactic acid로부터 acrylic acid가 합성 되었음. 이 후, 613 K 온도조건에서 암모니아로 처리된 AlPO_4 를 촉매로 사용하는 반응에서 acrylic acid가 43%의 수율로 합성되었고, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 고정된 Na_2HPO_4 와 NaHCO_3 를 완충용액으로 사용하여 623 K에서 58% 수율과 65%의 선택성으로 acrylic acid를 합성하였음. Lactic acid의 salt인 ammonium lactate 또한 같은 전환의 출발물질로 사용되었으며, 암모니아로 처리된 AlPO_4 를 이용하여 61%의 수율로 acrylic acid로 전환되었음.
- Lactate ester를 이용하여 acrylate ester를 합성하는 방법도 개발이 되었음. CaSO_4 촉매를 이용하여 fixed-bed reactor에서 반응할 때 61%의 수율로 acrylate를 합성할 수 있었다. Methyl lactate는 473-263 K 사이 온도의 gas phase에서 zeolite 촉매를 사용하여 93%의 수율로 methyl acrylate 전환될 수 있음.
- Methyl lactate의 유도체인 α -Acetoxy ester의 pyrolysis 또한 acrylic acid의 제조법으로 사용되고 있음. Ethyl lactate를 acetic anhydride로 처리하여 α -Acetoxy ester로 전환한 후 773 K로 가열하면 acrylic acid와 acetic acid를 생성하며, 같은 출발 물질을 사용하여 carbon, quartz, pyrex 등 비활성 물질 충전제 사용하면 820 K에서 methyl acrylate를 90% 수율로 생성할 수 있음.
- Lactic acid의 탈수반응은 2,3-pentanedione의 제조에도 사용될 수 있는데, mixed metal oxide를 촉매로 사용한 623 K 에서 lactic acid의 탈수반응은 2,3-pentanedione을 65%로 생성함. SiO_2 에 고정된 potassium(K) 또는 cesium(Cs) salt를 촉매로 fixed-bed reactor 안에서 vapor phase로 반응할 때 대략 60%의 수율 80% 선택성으로 dione을 합성할 수 있음.

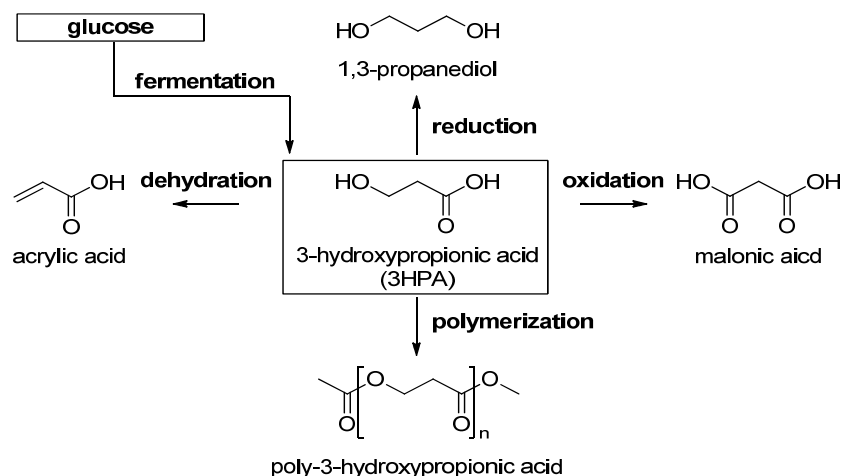
(4) Lactic acid로부터 pyruvic acid와 유도체의 합성

- Pyruvate와 유도체는 의약품 등 중요한 화합물의 전구체로서 산업적인 사용이

증가되고 있는 물질임. 현재 glucose의 발효, 효소촉매 반응, 그리고 화학적인 합성 등 다양한 경로에 의해 생산되고 있음.

- Methyl 또는 ethyl lactate 등 alkyl lactate는 heterogeneous 촉매 반응을 통해 pyruvate로 전환될 수 있음. Alkyl lactate는 V2O5-based mixed-oxide 촉매를 이용한 vapor-phase oxidation을 통해 90% 선택성과 95% 전환율로 alkyl pyruvate로 합성됨. 또한 Vapor-phase에서 binary oxide인 TeO2-MO3를 이용하면 80% 전환율과 90% 선택성으로 pyruvate를 합성할 수 있음. Gas-phase oxidation에서는 lead-modified Pd/C, Pd/Pt-base 촉매, SiO2에 고정된 Molybdenum 그리고 Vanadium phosphate를 이용한 반응이 효과적이라고 보고되어 있음.
- 이에 비해, lactic acid의 직접적인 산화반응을 통한 pyruvic acid로 전환은 C-C 결합이 분열되어 acetaldehyde와 CO2가 생성되는 부반응 때문에 상대적으로 어려워 많이 연구가 진행되어 있지 않음. Iron phosphates (P/Fe 비율 = 1.2)를 이용한 500 K에서 lactic acid의 직접적인 산화반응이 수행되었고 pyruvic acid를 60%의 전환율, 62%의 선택성으로 합성할 수 있음. 이 반응 중 FePO4는 Fe2+/Fe3+이온이 공존하는 M-phase로 전환되는 것으로 알려져 있음.
- 이외에도 여러가지 lactate oxidase(LOX)를 이용한 직접적인 산화법이 연구되고 있는데, 효소를 이용한 실용적인 전환법 개발을 위해서 반응 부산물인 peroxide와 이로 인한 부반응을 줄이려는 노력이 지속되고 있음.

나. 3-Hydroxypropionic acid platform(C3)



[그림 23] 3-Hydroxypropionic acid(3HPA)로부터 중요한 화학 중간체로의 변환

- 3-Hydroxypropionic acid (3HPA)는 lactic acid의 isomer로서 glucose의 발효를 통해 생산고 있으며, 현재까지 화석연료를 이용한 생산방법은 개발되어 있지 않음. 두개의 작용기가 있으므로 여러 가지 중간체로 전환이 가능하고, polyester와 같은 고분자 중합의 단량체로 사용될 수 있음(그림 23).

(1) 3-Hydroxypropionic acid로부터 1,3-propanediol의 합성

- 1,3-Propanediol은 중요한 polyester의 전구체로서 terephthalic acid와 중합되어 합성 섬유, 레진 등 다양한 화학산업 원료 제조에 사용되는 polytrimethylene terephthalate (PTT)를 합성함. 2020년에 500,000 파운드의 수요가 있을 것으로 예측되고, 현재 화석원료를 이용하여 생산되고 있음. 예를 들어, 석유화학기업인 Shell Chemical Co.에서는 ethylene oxide의 hydroformylation을 이용하여 3-hydroxypropanal을 합성한 뒤, hydrogenation을 통해 1,3-propanediol을 생산하고 있음.
- 3-Hydroxypropionic acid(3HPA) ester의 hydrogenation을 통한 1,3-propanediol의 합성법에 대해서는 소량의 결과들만 보고가 되어있음. Crabtree의 결과에 의하면, methyl 3HPA는 환원된 manganese-promoted copper로부터 408-423 K의 온도조건과 30 atm의 수소기압에서 80%의 전환율과 80%의 선택성으로 환원되어 1,3-propanediol이 된다. 3-HPA ester의 hydrogenation에서 일반적인 부반응은 불안정한 β -lactone의 형성과 이의 degradation에 따른 polymerization이며, 부반응의 정도는 반응온도에 크게 영향을 받음.
- Methyl 3HPA의 hydrogenation은 alcohol류의 용매를 사용할 때 β -lactone의 형성을 억제할 수 있으므로, 이를 적용하면 453 K의 온도조건 103 bar에서 최대 60% 수율로 1,3-propanediol을 합성할 수 있음. CuO/SiO₂-based nanoparticle 촉매와 alcohol 용매를 이용한 gas-phase 반응은 90%의 전환율 달성이 가능하나, 그 이상은 lactone의 생성 때문에 불가하다고 알려져 있음. Tetraethylene glycol dimethyl ether와 같은 높은 끓는점을 갖는 용매를 사용한 liquid-phase slurry process에서는 소량의 lactone만 생성되므로 향상된 전환성과 100%의 선택성을 재현할 수 있음.
- 화학적인 제조법 이외에도 생물학적인 생산공정의 개발 또한 이루어지고 있음. 2006년 DuPont은 공장을 개설하여 옥수수당의 발효를 통해 대량으로 1,3-propanediol을 생산하고 있음(그림 24).



[그림 24] DuPont의 Bio-PDO 응용

(2) 3-Hydroxypropionic acid로부터 acrylic acid의 합성

- 앞서 언급 되었듯이 acrylic acid는 매우 중요한 화합물로서 현재 화석연료로부터 생산된 propene의 산화반응에 의해서 생성되지만 재생 가능한 원료로부터 경제적이고 친환경적인 공정 개발을 통한 생산이 요구되고 있음.
- 3HPA는 황산이나 phosphoric acid 등 산 촉매를 사용한 저압 liquid-phase에서 탈수반응에 의해 acrylic acid를 전환될 수 있음. Polymerization을 제한 하기위해 Cu powder가 사용되며 413-433 K의 온도조건에서 80%의 수율로 acrylic acid를 생성할 수 있음. 3HPA를 출발물질로 비슷한 반응조건에서 methanol 또는 ethanol 등 알코올류 존재하에 반응시키면 acrylic ester를 직접 합성할 수도 있음.
- 비균일 촉매도 3HPA의 acrylic acid의 전환에 사용됨. Liquid-phase에서 SiO₂에 고정된 NaH₂PO₄를 촉매로 사용하여 453 K로 가열하면 96%의 수율로 acrylic acid가 생성이 됨. 3HPA salt를 Ca(OH)₂ 그리고 NaOH를 사용하면 대략 45%의 수율로 acrylate salt를 얻을 수 있음. 또한 high-surface-area-Al₂O₃ 또는 zeolite 촉매를 이용한 gas-phase 공정은 3-HPA 수용액으로부터 97%의 수율로 acrylic acid를 형성할 수 있음. Zeolite나 Nafion은 acrylic acid의 esterification에 효과적이라고 알려져 있고, acrylic acid로부터 methyl acrylate를 90%의 수율로 합성할 수 있음. 그러므로 zeolite EM-1500 촉매의 사용은 일련의 dehydration-esterification 공정을 촉진하여, 3HPA로부터 methyl acrylate를 88%의 수율로 제조할 수 있음.

이외에도 3HPA를 liquid phase 또는 vapor phase에서 amine과 high-surface-area SiO₂를 촉매로 사용하여 반응하면 acrylic acid를 20~50%로 얻을 수 있음.

(3) 3-Hydroxypropionic acid로부터 malonic acid의 합성

- Malonic acid는 vitamin B1 and B6와 같은 비타민 의약품 합성에 있어서 중요한 중간체로 사용됨. 현재 malonic acid의 산화 또는 cyanacetic acid의 가수분해에 의해 합성되지만, 3HPA로부터 생성될 수도 있음.
- 현재 이와 관련된 많은 연구가 진행되어 있지 않으나, 탄소 또는 alumina에 고정된 Pt 또는 Pd 등 불균일 촉매와 산소를 산화제로 사용하여 3HPA로부터 94%의 수율로 malonic acid를 합성하는 공정이 보고되어 있음.

(4) 3-Hydroxypropionic acid의 polymerization

- Poly-3-hydroxypropionic acid는 연성, 경성, 그리고 뛰어난 인장강도 등유용한 기계적인 물성을 지니고 있고, 효소분해가 가능하므로 친환경적인 고분자로서 많은 주목을 받고 있음.
- 이 고분자는 주로 β -propiolactone의 ring-opening polymerization을 통해 생산되고 있지만, 단량체인 β -propiolactone는 발암물질로 알려져 있으므로 친환경적인 대체 경로가 필요함. 대체방법으로 3-HPA의 macrocyclic ester의 ring-opening polymerization을 이용해 고분자를 합성하는 방법이 있음. 현재 시판중인 3HPA 수용액을 산 촉매를 사용하여 macrocycle로 전환하고, active Zn-alkaloid 촉매하에 ring-opening polymerization를 유발해 poly-3-hydroxypropionic acid를 중합 할 수 있음.

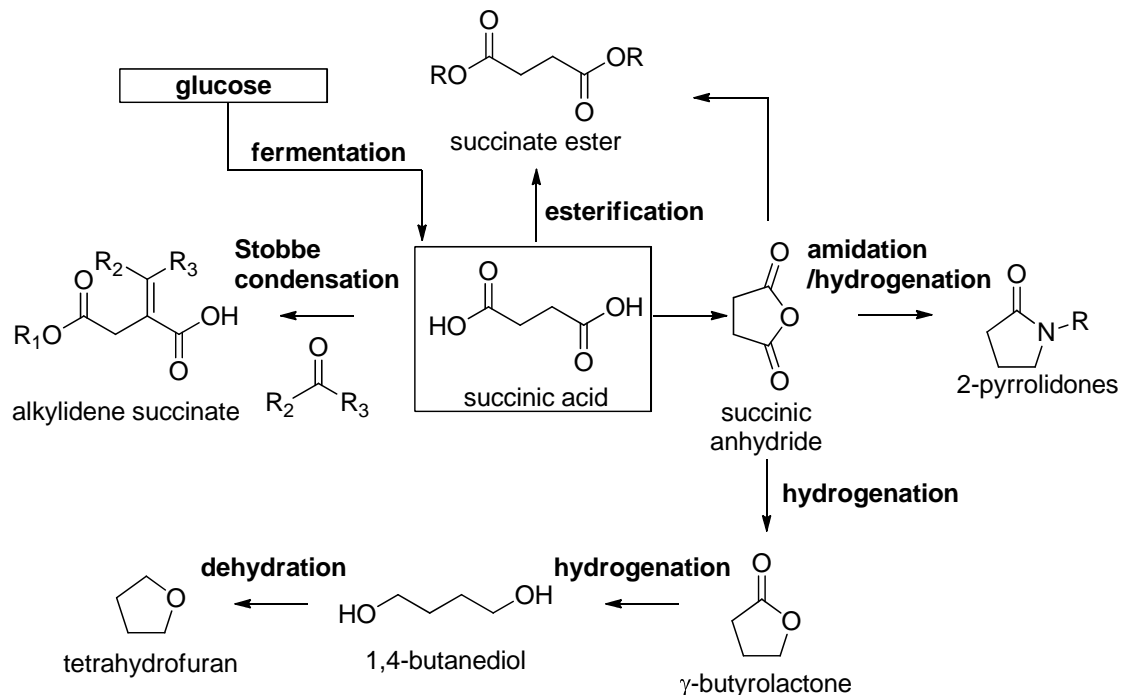
다. Succinic Acid Platform(C4)

- Succinic acid(SA)는 현재 butane으로부터 maleic anhydride를 합성을 통해 생산되고 있음. Glucose의 발효를 통해서 생산될 수도 있으나 현재 기술로는 더 많은 생산비용이 소요됨(\$0.43/lb vs \$0.50/lb). 그러나 최근 발효기술에 많은 진보를 이루었고, 대량생산기술의 최적화를 통해 경쟁력을 갖출 것으로 기대되고 있음.

- Glucose의 발효에 사용되는 미생물은 산성조건에서 살아남지 못하므로 중성조건에서 진행해 발효가 진행되어 산물로 succinic acid의 salt가 형성되고, 이후 salt의 여과와 산성화 과정을 거치게 됨. 현재 생산비용을 줄이기 위해 향상된 발효 기술과 분리, 정제에 대한 연구가 진행 중에 있음.
- Succinic acid는 THF, 1,4-butanediol, γ -butyrolactone, N-methylpyrrolidone, linear aliphatic ester 등 매우 중요한 합성 중간체로 전환될 수 있고, 이들 유도체를 포함한 총 시장규모는 연간 270,000톤에 달함.

(1) Esterification

- Succinic acid는 esterification을 통해서 diester 또는 anhydride로 전환이 가능함. 일반적인 반응조건은 황산, 염산, p-toluenesulfonic acid(PTSA) 등 bronsted acid의 사용이 수반되어 환경 친화적이지 않으나, Amberlyst-15, aluminophosphate, silicoaluminophosphate molecular sieve, zeolites와 같은 cation exchanger를 사용한 불균일 촉매반응 조건 또한 개발이 되었음. 예를 들어 phosphotungstic acid를 이용하면 succinic acid로부터 dimethyl succinate를 94%로 얻을 수 있음. Montmorillonite 는 di(p-cresyl)succinate의 합성에 효과적이고, Fe³⁺ montmorillonite를 촉매로 사용하며 dimethyl succinate를 70%의 수율로 합성할 수 있음.



[그림 25] Succinic acid로부터 중요한 화학 중간체로의 변환

- 그러나 반응 후 상당량의 금속촉매가 용액 중에 잔존하고, silicate의 파괴 등 문제가 발생하기 때문에, 촉매의 회수와 재사용을 위해서 물리적인 성질의 개선이 필요함.

(2) Hydrogenation

- Hydrogenation을 이용해서 succinic acid, succinic anhydride, succinate ester로부터 화학반응의 용매 그리고 중간체로 사용되고 있는 화합물인 1,4-butandiol(BDO), tetrahydrofuran(THF), γ -butyrolactone(GBL)을 합성할 수 있음(그림 25).
- BDO는 고분자 합성에 매우 중요한 물질로서, 대표적인 예로 플라스틱 접착제 등에 사용되는 polybutylene terephthalate의 합성에 단량체로 사용될 수 있음. BDO는 균일계에서 탈수 반응을 통해 THF로 전환되고, 이후 산화반응을 통해 GBL로 전환이 가능함. 현재 BOD는 acetylene 과 formaldehyde를 사용하는 Reppe process를 통해 상업적으로 제조되고 있지만, 사용되는 출발물질의 잠재적인 위험성 때문에 maleic anhydride의 hydrogenation를 통한 BOD합성이 대체 경로가 될 수 있음.
- Maleic anhydride는 hydrogenation을 통해 succinic anhydride로 전환되고 지속적인 hydrogenation을 통해 GBL로 합성될 수 있으며, GBL은 hydrogenation 조건에서 BOD로 가역적인 전환이 가능하고, 이후 탈수반응을 통해 THF의 합성이 가능함.
- Maleic acid 또는 anhydride는 alcohol과 ion exchange resin을 사용하는 Davy Mckee 프로세스를 통해 dialkyl malate로 전환되며, dialkyl maleate는 vapor phase에서 Cu-Zn 촉매를 이용하여 dialkyl succinate로 전환되고, 반응조건 조절에 따라 GBL, BDO로 전환이 가능함.
- Ru, Cu, Pd 등 금속촉매를 이용한 maleic anhydride, succinic anhydride의 GBL, BOD, THF로 전환법에 대한 많은 연구가 진행되어 있고, 이 반응조건을 적용하여 succinic acid의 직접적인 hydrogenation을 통한 전환이 가능할 것으로 예측됨.

(3) Pyrrolidones N-alkyl pyrrolidones

- 2-pyrrolidone, N-alkylpyrrolidone의 산업적인 합성은 520 K, 80-90 atm 반응조건에서

ammonia 또는 amine을 이용한 GBL의 축합반응을 통해 이루어짐. N-Methylpyrrolidone은 화학반응에 매우 중요한 용매로서 1995년 생산된 70,000톤 이상의 GBL 중 약 50%가 N-methylpyrrolidone의 제조에 사용되었음.

- SA 또는 SAN을 ammonia와 hydrogen 존재하에 Rh or Ru on C or alumina를 이용하여 543 K에서 120 atm으로 가압하여 2-pyrrolidone을 90% 수율로 합성할 수 있음.
- N-alkylpyrrolidone은 SA or SAN을 alkylamine과 반응시키고 hydrogenation을 통해 합성가능
- NiO, Alumina, SiO₂, 그리고 graphite를 이용하여 N-methylpyrrolidone을 70%로 합성
- CuO-Al₂O₃-based 촉매를 이용한 reductive gas-phase hydrogenation를 통해 SA and amine으로부터 90% 수율로 합성
- SAN 와 amine 또는 ammonia의 혼합물을 hydrogenation 조건에서 반응시켜 N-methylpyrrolidone 얻음. Ni-based cat. 73%, Rh-based cat. 95% homogeneous process 또한 개발됨. Dicarboxylic acid 유도체와 amine을 Ru or Os 그리고 유기 phosphine 촉매를 이용하여 N-methylpyrrolidone을 83%로 합성

(4) Stobbe condensation

- Succinic ester와 aldehyde 또는 ketone의 metal alkoxide 존재하에 aldol condensation으로서 유용한 alkylidene succinate를 합성할 수 있음.

라. Itaconic acid(C5)

- IA는 sucrose, glucose, xylose와 같은 탄수화물로 부터 *Aspergillus terreus* and *Aspergillus itaconicus* 같은 fungi로 부터 생산됨.
- Xylose는 두번째로 흔한 당으로서 hardwood, 농업 부산물에 존재함. 산 염기 enzyme 가수분해를 통해 쉽게 얻어짐. Glucose에 비해 상대적으로 덜 연구됨.

- IA의 합성은 높은 원료가격과 낮은 수율로 인해 비경제적인 것으로 알려져 있음.
- IA의 이중결합이 polymerization 가능하게 함. 연간 10,000~15,000t이 생산되고 많은 부분이 고분자의 원료로 사용됨.
- IA는 Pt-Re 그리고 Cu-based catalyst를 사용하여 2-methyl-1,4-butanediol 그리고 3-methyl THF로 전환 가능함.

마. Glutamic acid(C5)

- 자연계에서 매우 흔하게 존재하며, 음식, 의약, 화장품등 여러 용도로 사용되며, 1900년대 초반부터 향미증진제로 사용됨.
- 박테리아에 의한 fermentation으로부터 생산됨. 탄화수소, 질소의 근원으로서 urea, mineral ion 등이 혼합된 배양액에서 박테리아에 의해 생산됨. 이후 일련의 농축, 산성화, 재결정 과정을 통해 정제됨.

(1) polymerization

- Glutamic acid로 부터 중합된 고분자인 poly(g-glutamic acid, PGA)는 인체에 무해하고 식용가능하며 생분해성인 잠재적인 생고분자이기 때문에, 의약품 등 여러 잠재적인 용도를 가지고 있음.
- 현재 PGA는 화학적으로 중합이 불가능하며 생촉매인 *Bacillus subtilis* PGA synthetase를 통해서 합성될 수 있음. 그러나 산업적인 생산을 위해 glutamic acid에 존재하는 두개의 carboxylic acid로부터 발생하는 구조적인 다양성의 조절과 합리적인 가격의 대량생산 방법의 개발 등의 문제들을 해결해야 함.
- 고리화반응, decarboxylation, hydrogenation등 여러 반응을 통해 유용한 platform chemical로 전환이 가능하지만 많은 연구가 진행되어 있지 않음.

(2) Hydrogenation

- 직접적인 amino ester의 amion alcohol로의 전환은 Raney nickel을 이용한 hydrogenation

을 통해 보고되었음. 일반적으로 유기산이나 에스터의 수소화 반응은 고압, 고온 조건에서 진행되나, 아미노산의 환원은 고온조건에서 racemization, elimination 등의 부반응이 진행되므로 온화한 조건에서 진행되어야 함.

- RuO₂/Re₂O₇ 촉매를 이용해서 100~300bar의 압력과 343-423 K 에서 glutamic acid를 glutaminol로 58% 수율과 98%의 ee로 얻음.
- Ru/C 촉매를 이용한 반응은 조건에 민감함. 낮은 온도 (343 K), 높은 산도에서 glutamic acid를 glutaminol로 환원가능, 그러나 높은 온도(423 K) 중성 또는 산성 수용성용매에서는 고리화 반응이 일어나 pyroglutamic acid가 생성됨.

바. Furfural(C5)

- 탄수화물에서 대량으로 생산될 수 있는 유일한 unsaturated 유기화합물로서 중요한 비석유계 화합물의 생산을 위한 핵심적인 중간체임.
- 연간 300,000t이 생산되며 톤당 250 euro 정도의 가격대로 대표적인 석유계 화학 중간체 원료인 benzene, toluene(225-250 euro/t)과 비슷한 가격을 형성함으로써 가격 경쟁력을 가지고 있음.
- Pentosan polymer를 풍부하게 함유하고 있는 농업 부산물로부터 xylose 등 pentose의 473-523 K에서 산분해를 통해 생성되며, 보통 황산을 촉매로 사용하여 세 번의 탈수반응을 거쳐 생산됨. 일반적인 프로세스의 선택성은 70%를 넘지 않으나, CO₂ supercritical 추출법을 적용할 때 80% 선택성을 달성할 수 있음.
- 현재 사용 중인 산업적인 프로세스는 1922년 Quaker Oats Co.에 의해 개발되었으며, 황산을 촉매로 사용함. 또한 Patrole-chimie 프로세스에서는 phosphoric acid 또는 superphosphate가 사용됨. 이들 프로세스는 강산 촉매의 사용에서 발생하는 생성물의 분리, 촉매의 재활용, 그리고 많은 부반응 등 개선되어야 할 문제점이 있으므로 향상된 프로세스의 개발이 현재에도 계속 요구되고 있음.
- 불균일 촉매를 이용해 pentose를 furfural로 전환하는 친환경적인 프로세스도 개발도 시도됨.

- Zeolite 촉매 존재하에 물과 methyl isobutyl ketone을 용매로 사용한 443 K에서 xylose의 탈수반응은 90~95%의 높은 선택성을 달성할 수 있으나 전환률에 문제가 있음 (30%).
- Sulfate titania 그리고 sulfated zirconia를 고체촉매로 이용하고 CO₂ supercritical 추출법을 이용하여 xylose로 부터 높은 수율 전환율로 얻을 수 있음.
- Heteropolyacid, MCM-functionalized sulfonic acid, microporous 그리고 mesoporous niobium silicate 등 촉매와 DMSO 그리고 물/toluene 용매를 이용하여 413 K에서 xylose의 전환이 연구됨. 이중 MCM-functionalized sulfonic acid 촉매를 이용하여 90%의 전환률 82%의 선택성을 이룰 수 있지만, heteropolyacid 의 사용은 황산과 pTSA로 부터 얻어진 결과보다 낮은 수율을 제공함.
- Microporous AM-11 niobium silicate 사용시 90% 전환율과 최대 50% 수율을 달성할 수 있으나, mesoporous MCM-41-type niobium silicate는 사용은 상대적으로 낮은 선택성과 촉매 재활용의 문제를 발생시킴.

사. 5-Hydroxymethylfurfural(C6)

- 다양한 용도에도 불구하고 현재까지 sugar를 원료로 이용하는 상업적인 chemical process는 개발되어 있지 않음. 강산과 유기용매의 사용이 필수적이기 때문에 중화와 분리과정이 필요함. 현재 furfural와 formaldehyde의 반응을 통하여 생산됨.
- Hexose (glucose 또는 fructose)로부터 세 번의 탈수반응을 통해 생성됨.
- Hexose로 부터 HMF의 생성은 isomerization, fragmentation, condensation 등 많은 부반응을 수반하기 때문에 수율에 영향을 미침.
- Ketohexose의 탈수반응이 aldohexose를 이용한 반응보다 HMF의 형성이 효과적이고 선택적임. Glucose는 enolization을 통해서 ketohexose인 fructose로 낮은 단위로 전환이 되므로 이 평형이 glucose로부터 효과적인 HMF 형성의 중요한 요인임. 또한 glucose는 축합반응을 통해서 oligosaccharide를 형성하고 HMF와 cross-polymer를 형성할 수 있지만, fructose의 가격 때문에 산업적인 HMF의 생산은 여전히 glucose를 이용하고 있음.

- Cottier은 hexose로 부터 탈수반응을 통한 HMF의 형성을 위한 촉매를 유기, 무기, 염, Lewis 산, 기타 등 다섯 개의 그룹으로 분류함. 또한 HMF process를 용매의 종류와 온도에 따라 다섯개의 그룹으로 분류함. (1) 473 K 이하의 Aqueous process, (2) 473 K 이상의 aqueous process, (3) 비수용성 용매를 이용한 (processes in non-aqueous media) process, (4) 혼합용매하의 processes, (5) 용매/microwave를 사용하지 않는 processes

유기산 (organic acid)	oxalic acid; levulinic acid; maleic acid; <i>p</i> -toluenesulfonic acid
무기산 (inorganic acid)	phosphoric acid; sulfuric acid; hydrochloric acid; iodine or hydroiodic acid generated in situ
염 (Salts)	(NH ₄) ₂ SO ₄ /SO ₃ ;pyridine/PO ₄ ³⁻ ; pyridine/HCl; aluminum salts; Th and Zr ions; zirconium phosphate; Cr, Al, Ti, Ca, In ions; ZrOCl ₂ ; VO(SO ₄) ₂ , TiO ₂ ; V, Zr, Cr, Ti porphyrins
Lewis acid	ZnCl ₂ ; AlCl ₃ ; BF ₃
기타	ion-exchange resins; zeolites

- 수용성 용매는 친환경적인 이점이 있으나 hydration이 일어나서 levulinic acid와 formic acid를 부산물로 형성하므로 낮은 수율로 HMF형성함(30%).
- Kuster 그리고 Van Dam는 수용성용매 하에 균일산촉매를 이용해 여러 조건에서 전환을 진행하여, methyl isobutyl ketone을 추출용매로 사용할 때 HMF를 최대 75%의 선택성으로 얻을 수 있다는 결론을 내림.
- Ion-exchange resin을 촉매로 이용할 때도 수율과 선택성의 많은 향상을 이룰 수 없음.
- 비수용성용매중에서는 DMSO가 가장 효과적임.
- 강산성 resin을 촉매로 이용할 때 HMF를 80%의 수율로 얻을 수 있음.
- Levait SPC-108를 촉매로 사용할 때는 70~80% 수율 그리고 Diaion PK-216 촉매는 90% 수율로 HMF 형성함.
- DMSO는 levulinic acid 등의 부산물 생성을 억제하지만 HMF와 분리에 어려움이 있음.

- Aqueous n-butanol, dioxane, poly(ethylene glycol) 사용은 luvelinic acid의 형성을 감소시키고, 또한 용매를 사용하지 않을 때에도 같은 효과를 얻을 수 있음.
- Ionic liquid인 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate를 Amberlyst-15 촉매와 이용한 반응에서 fructose로 부터 50% 수율로 HMF를 얻을 수 있음.
- 같은 mole의 pyridinium salt를 사용할 때 가수분해가 억제되며 70%로 HMF 형성함.
- Fructose와 무기 phosphate의 수성용매 혼합물을 MW 조사할 때 28%의 수율로 형성됨.
- Hexose의 dehydration은 많은 연구가 진행되어 있으나, 아직 더 안정한 촉매와 가장 효과적인 용매를 찾기 위한 연구가 진행 중임.
- Acid mordnite zeolite (Si/Al = 11/1) 촉매의 이용이 가장 효율적임이 알려져 있음. 이를 이용하여 438 K 조건에서 91~92% 수율과 76%의 fructose의 전환을 이룰 수 있음. Si/Al 비율 증가하면 선택성은 감소함.
- Fructose 의 전구체인 glucose의 사용은 92~97%의 선택성과 54%의 fructose의 전환율로 HMF를 생성 할 수 있음. 이 방법을 시험 공장에서 zeolite가 수성용매에 현탁액으로 존재하고 생성되는 HMF가 연속적으로 methyl isobutyl ketone에 의해 추출되는 solid-liquid-liquid reactor에 적용하여, HMF의 수성용매에 잔류시간을 줄임으로써 선택성을 증가시킬 수 있음.
- Glucose나 fructose는 LaCl₃를 촉매로 이용할 때 DMSO, DMF, DMA 등의 유기 용매 하 373 K 조건에서 90% 수율로 HMF를 형성함. 413 K에서 용매로서 물의 사용은 높은 선택성을 이룰 수 있으나, 15 분후에 10% 전환, 2시간 후에 40% 수율로 HMF 형성함.
- Niobic acid와 phosphoric acid를 이용하여 생성된 Nb-based 촉매를 이용할 때 fructose, sucrose, inulin을 373 K에서 최대 100%의 선택성과 상대적으로 짧은 반응시간을 통해 생성할 수 있으나 상대적으로 낮은 수준(20~30%)의 fructose 전환을 이루는 것으로 알려짐.

- 불균일 촉매인 vanadyl phosphate($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 이용한 fructose 수성용액의 353 K에서 탈수반응 80%의 선택성과 50%의 전환율로 HMF를 형성할 수 있음.
- VO_3^+ 가 3가 금속과 대체되었을때 최상의 활성을 보임. 이 조건에서 높은 농도의 fructose를 사용한 촉매 1g당 376 mmol/h의 속도와 90% 선택성으로 형성할 수 있음.
- Silica gel 촉매를 이용하여 438 K, 2 MPa 기압에서 fructose 수성용액으로부터 HMF를 50% 수율로 얻을 수 있음.

아. Levulinic acid(C5)

- 산성 용매에서 Hexose의 탈수분해를 통해 HMF를 형성하고 이후 hydration을 통해 levulinic acid와 formic acid 생성하고 또한 많은 양의 humic acid를 부산물을 생산함.
- Cellulose와 hemicellulose를 포함하고 있는 나무와 농업 부산물로부터 산업적인 단위로 생산이 가능함.
- 373 K에서 염산 또는 황산을 이용한 polysaccharide의 가수분해로 monosaccharide로 전환하고, 이후 묶은 끓는 염산에 다시한번 가수분해가 진행됨. 여과를 통해 고체 부산물 humic acid를 제거하고 ether, EA등의 유기용매를 이용하여 추출함. 이 과정을 통해 Hexose 함량의 40%정도의 수율로 LA 제조가 가능함.
- BioMetics Inc.에서 나무와 농업부산물로 부터 LA 생산하는 Biorefinery process를 continuous process를 적용해 개발함. 첫 번째 반응기에서 488 K, 31 bar조건에서 2~5 wt% 황산을 촉매로 이용하여 15초 동안 가수분해 한 후, 형성된 HMF는 두 번째 용기로 이동되어 466 K, 14.6 bar에서 12분 동안 hydration을 통해 사용된 원료의 hexose 함유량의 60~70% 수율로 LA를 얻을 수 있음.
- Heterogeneous 촉매를 이용한 실용적인 제조법은 많이 보고되어 있지 않음.
- Ion-exchange resin을 이용하여 sucrose를 373 K 에서 HMF와 LA를 얻을 수 있지만 반응속도가 매우 느리고 resin의 특성상 높은 온도를 적용할 수 없음.

- LZY-zeolite 사용하여 fructose를, Y-zeolite를 사용하여 glu를 383-433 K에서 40%의 수율로 la를 얻을 수 있음.
- 불균일 촉매를 이용한 다당류의 la로의 효과적이고 친환경적인 전환법의 개발은 큰 장점이 있을 것으로 예측됨.

자. 2,5-furandicarboxylic acid (C6)

- FDCA는 polyester, polyamide, polyurethane 제조에 terephthalic, isophthalic, adipic acid를 대체할 수 있으므로 잠재적인 용도를 가지고 있음.
- HMF의 산화반응을 통해 얻어질 수 있음.
- Nickel oxide-hydroxide 전극을 이용한 전기화학적 산화반응을 통해 염기성 용매에서 HMF로부터 71%로 생성될 수 있음.
- 균일 metal bromide를 촉매로 고압(7 MPa)에서의 산화반응은 산업적인 적용에 이점이 많으나 상대적으로 낮은 수율로 FDCA 형성함.
- 333 K에서 Pt supported on C or alumina 촉매와 산소 존재 하에 산도가 조절된 물을 용매로 사용할 때 FDCA를 정량적으로 얻을 수 있음. 5%의 Pb를 첨가하면 전환율과 선택성을 증가시키고, 촉매의 수명을 연장시킬 수 있음.
- Bimetallic PtPb/C 촉매를 사용하여 100%의 수율을 달성할 수 있음.
- Membrane reactor 또는 PtBi/C 산화촉매를 고분자성 실리콘 기질에 흡착시키고 산소를 산화제로 사용하여 fructose로부터 직접적으로 FDCA를 생성할 수 있으나 수율이 낮음(<25%).
- Bifunctional/redox 촉매인 Co(acac)₂ on sol-gel silica 존재 하에 공기(2 MPa)를 산화제로 이용하여 fructose로부터 FDCA를 70% 수율로 얻을 수 있음.

차. 4-hydroxypentanoic acid(C5)

- LA 의 환원반응을 통해 4-hydroxypentanoic acid로 전환이 가능하고, 탈수를 통해

g-valerolactone (GVL)을 얻을 수 있음. 또한 GVL의 hydrogenation을 통해 1,4-pentanediol로 전환이 가능하고, 이어지는 축합반응을 통해 2-methyltetrahydrofuran을 합성할 수 있음.

- Raney nickel 촉매를 이용한 700 psig의 수소압력, 373-493 K에서의 hydrogenation은 94%의 수율로 gvl을 형성할 수 있음.

카. Gluconic acid & Glucaric acid(C6)

- D-glucose의 enzymatic oxidation에 의해 생산되며 연간 60,000t의 시장수요가 있음.
- 대체방법으로 공기를 산화제로 이용한 금속촉매 반응이 있음.
- Glucose의 C1 anomeric 위치는 1차 또는 2차 알코올보다 산화되기 쉬움. 주로 Pd 또는 Pt를 이용한 supported 금속 촉매를 사용하지만, 단점은 반응이 진행됨에 따라 관측되는 금속의 비활성화임. Second metal로서 Bismuth를 사용하면 활성과 안정성의 문제를 해결 할 수 있음.
- 활성탄소는 산염기 조건에서 안정하고 반응 후 간편한 회수가 가능하기 때문에 support 재료로 사용함.
- Pd 또는 Pd-Bi 촉매는 Pt 촉매보다 반응성이 약하기 때문에 glucose의 gluconic acid로의 산화반응에 더 선택적임. 농축된 glucose의 수용액에서 진행된 금속촉매 particle 크기에 대한 연구에서 3nm 보다 큰 금속촉매 입자를 사용했을 때 6시간 안에 완전한 전환율을 보였고, 2nm 보다 작은 금속촉매 입자는 산소와의 친화도가 증가해 쉽게 촉매 활성이 감소하는 것을 나타냈음.
- 5%의 Pd와 3.5%의 Bi/C 촉매는 35번의 회수-재사용에도 98% 수율로 gluconic acid를 glucose로 부터 생성하였음. Pd-Bi/C의 사용은 Pd/C 촉매 사용보다 반응속도는 20배가 향상되고 선택성은 94.6%에서 99.8%로 향상이 되는 것으로 나타나는데, 이 효과는 promoter가 촉매의 poisoning을 저해함으로써 나타나는 것으로 보임. Bismuth는 Pd보다 큰 산소 친화도를 갖기 때문에, Pd의 over-oxidation을 막는 것으로 여겨지며, 여러 번의 촉매 재활용후에도 활성과 선택성을 유지하는 것으로 나타났음. 또한 particle 크기가 3.6nm의 균일 콜로이드에서 생성된

Pd-Bi/C 그리고 Pd-Pt-Bi/C 촉매가 시판되는 촉매보다 더 좋은 활성과 선택성을 보이는 것으로 알려졌으며, 산성조건에서 gluconic acid가 촉매 표면에 흡착(poisoning)되므로 활성이 저해되는 것으로 알려져 있음.

- 금촉매 또한 glucose의 산화반응을 통해 gluconic acid를 형성하는 것으로 알려져 있음. 상대적으로 Pd-Bi 촉매보다 낮은 선택성을 보이지만, 금촉매는 상대적으로 산도에 덜 민감한 것으로 알려져 있음. Colloidal 금촉매를 사용하여 대기압과 수성 용매에서 glucose를 gluconic acid로 전환할 수 있음.
- Glucaric acid는 gluconic acid의 1차 알코올을 산화함으로써 얻을 수 있음. Pt-based 촉매가 Pd 보다 더 좋은 1차 알코올의 산화반응에 대해 좋은 활성을 나타내기 때문에 선호되지만, 쉽게 생성물들이 표면에 흡착되어 반응속도가 느려지고 활성이 저해됨. 또한 낮은 선택성 때문에 1차, 2차 알코올이 모두 산화될 수 있고 많은 부반응이 진행되므로, 최적화된 조건에서 Pt/C 촉매를 이용한 gluconic acid의 산화반응은 약 40% 정도의 수율로 glucaric acid를 생성함. 더 농축된 gluconate에 더 적은 양의 촉매를 사용했을 경우에는 향상된 수율(55%)과 전환률(97.2%)로 glucaric acid를 생성할 수 있음.

타. Sorbitol (C6)- reduction of glucose

- Glucose의 catalytic hydrogenation에 의해서 얻어질 수 있고, 연간 700,000t이 생산되는 것으로 알려져 있음.
- 일반적으로 Raney nickel 촉매의 사용이 선호되고, 산업적으로 starch의 가수분해로 인해 생성된 65% glucose 수용액의 6-20 MPa, 393-423 K 조건에서 hydrogenation 반응을 통해 얻어짐. Supported Raney nickel을 이용한 Gas-liquid-solid 3상의 Continuous process를 통해 70 분의 반응시간에 98.6% 수율로 sorbitol을 얻을 수 있음.
- Ni 촉매의 활성을 높이기 위한 촉진제의 연구가 진행됨. Raney nickel promoted with phosphorus 는 Raney nickel 보다 높은 turnover rate를 보임.
- Molybdenum and chromium 촉진제는 촉매의 활성을 증가시킬 뿐 아니라 최소 5회의 재활용이 가능하게 함.

- 니켈 은 Lewis acid로 작용하여 glucose의 carbonyl group의 반응성을 높이지만, 생성물에 높은 농도로 발견이 되기 때문에, 식품, 의약품, 화장품 등의 원료로 사용될 때에는 ion-exchange을 통한 정제가 필요하고 생산가격을 상승시키는 원인이 됨. 그러므로 다른 대체 금속에 대한 연구가 진행이 되었고 Ru>Ni>Rd>Pd 순의 glucose hydrogenation에 반응성을 나타냄.
- Ru supported on carbon 촉매는 높은 반응성과 용매에 녹지 않은 성질 때문에 대체 촉매로서 여겨지며 최근 이용성과 회수율이 또한 향상됨.
- Activated carbon cloths (ACCs) 는 glucose의 hydrogenation에 효과적인 지지제로 알려져 있으므로, 0.9%~1.9% Ru/ACC의 사용은 99.5%의 전환률로 glucose로부터 solbitol을 형성함. 이는 시중에서 판매중인 5%의 Ru/C 촉매를 사용할때 보다 높은 전환률을 제공함.
- Ru supported on H-USY zeolite (3%) 촉매는 polysaccharide를 한번의 조작으로 sorbitol로 전환할 수 있다. 그러므로 453 K, 55 bar의 수소압력에서 1시간안에 95%이상의 전환률로 sorbitol을 형성함.
- Ru-B amorphous alloy는 Ni-B 또는 Co-B amorphous alloy 보다 액상 glucose의 hydrogenation에 대하여 높은 활성을 보임. 또한 3.3%의 Cr의 첨가는 높은 표면적을 가지고 있는 Cr₂O₃를 형성함으로써 촉매의 활성을 높임. Ultrafine Co-B amorphous alloy의 사용은 Ni-base 촉매보다 glucose hydrogenation에 높은 활성을 보임.
- Ru/C 촉매를 이용한 trickle-bed reactor에서의 glucose의 Continuous hydrogenation은 99.2% 선택성으로 sorbitol을 생성하지만, 생성물의 체류시간 연장은 epimerization을 통한 부산물 mannitol 생성 때문에 선택성이 94.4% 낮아짐.

파. Xylitol (C6)

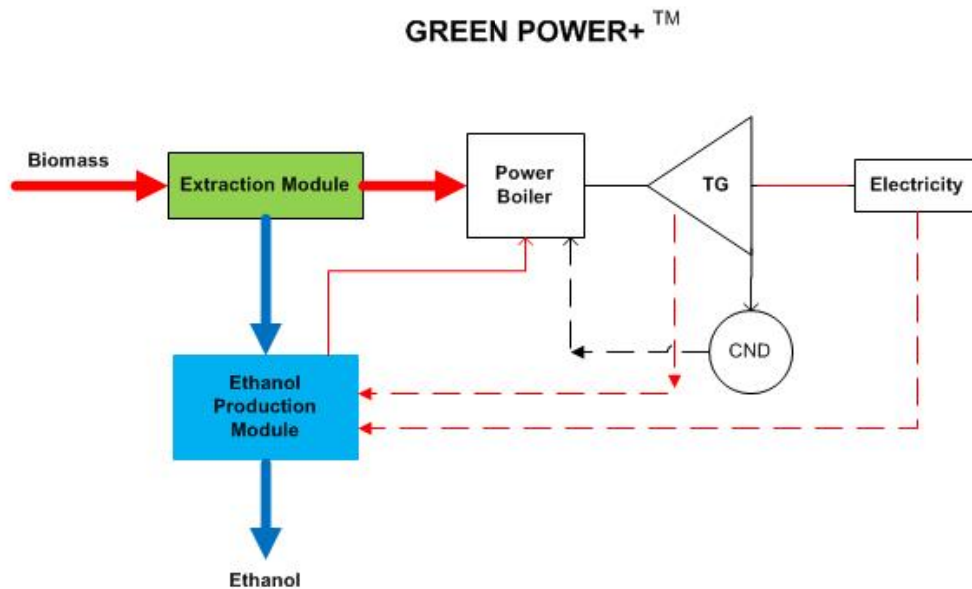
- Xylitol은 현재 화학적인 hydrogenation을 통해 나무의 가수분해로 얻어진 xylose로부터 얻어질 수 있고, 다음 네 단계의 전환에 의해서 얻어진다: 식물재료의 산 가수분해, 가수분해물의 순수한 xylose 또는 xylose 결정으로의 정제, xylose를 xylitol로 hydrogenation하여 xylitol의 정제함.

- Xylitol은 일반적으로 Raney nickel을 이용하여 373-413 K, 50 bar의 수소압력에서 약 50~60%의 xylose 전환율로 얻을 수 있음. 이후 chromatographic 분획, 농축, 결정화 단계의 정제과정을 거치는데, 이런 복잡한 정제과정이 xylitol의 가격을 상승시킴.
- Ru supported on carbon, silica, zirconia 촉매 또한 사용되며 99.9%의 전환율을 보임.
- 또한 D-gluconic acid, glucuronate, alkyl-b-D-glucuronate로부터 xylitol을 형성하는 대체공정도 개발됨. D-gluconic acid를 과산화수소 또는 hypochlorite 처리를 통해 decarboxylation을 유발하여 D-arabinose를 중간체로 형성하고, hydrogenation 그리고 isomerization을 통해서 xylitol과 pentitol의 혼합물을 형성함. 이후 정제과정을 거쳐 xylitol을 분리하고 남은 pentitol은 다시 isomerization 단계로 재활용 함.
- Glucuronate 또는 alkyl-b-D-glucuronate을 전기화학적인 decarboxylation을 유발하여 xylose dialdehyde를 합성하고, 이후 hydrogenation을 통해 xylitol을 생성함.

제 4 절 분리/정제 기술

- 바이오피파이너리 분야에서 분리정제 기술은 전체 단위공정 중 약 30%를 차지하는 공정으로서 생산수율과 비용절감에 필요한 핵심 기술이며, 바이오연료 및 바이오 화학제품의 상업화 및 경쟁력을 확보하기 위한 원천기술 확보가 절실히 요구되는 분야이기 때문에 선진국에서는 활발한 연구가 이루어지고 있음.
- 분리정제기술로는 산업적으로 쉽게 적용이 가능한 분리막, 증류, 추출, 크로마토그래피, 흡착 등에 의한 기술들이 주로 연구개발 되고 있음.
- 기술영역으로서는 microfiltration과 electro dialysis 등을 이용한 분리막 및 simulated moving bed(SMB) 공정을 이용한 고효율의 분리정제 기술 개발이 활발하게 이루어지고 있음.
- 바이오산물의 분리정제 특허의 기술별 출원 동향을 분석해보면, 분리정제 공정 중에서 증류와 분리막에 의한 특허가 각각 34.4%와 34.2%로서 전체 분리정제 기술 방법 중 80% 정도를 차지하는 분리정제의 핵심기술로 분석됨.

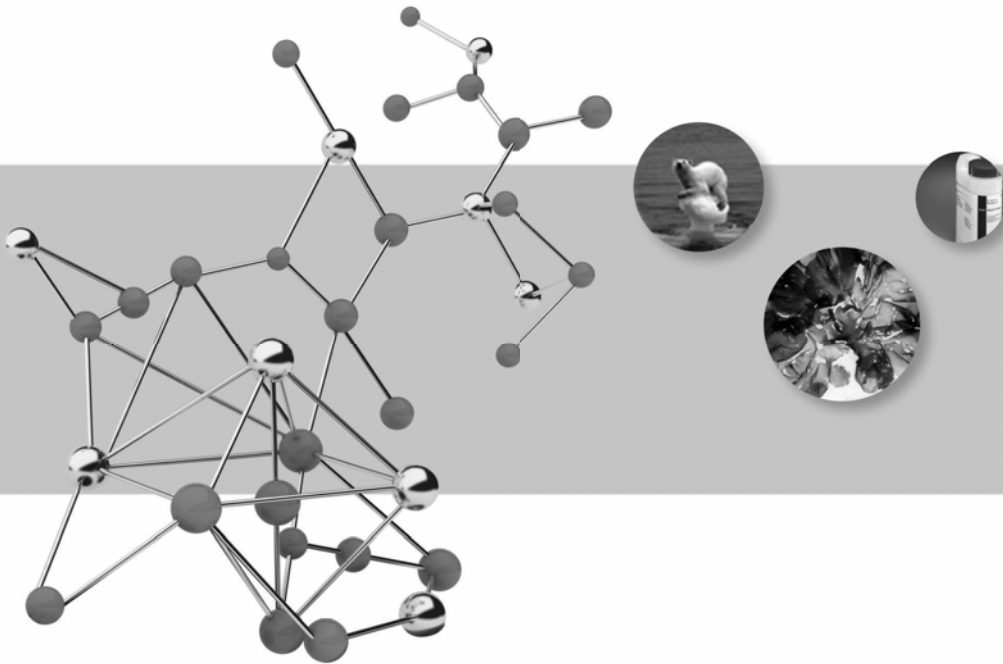
- 그린파워+(Green power+)에서는 바이오매스 보일러의 앞에 추출모듈과 에탄올 모듈을 이용하는 기술 개발. 이 기술에서는 수분이 제거된 고체물질들은 바이오매스 보일러로 재순환됨. 이 공정은 낮은 열량의 헤미셀룰로오스들을 고부가가치의 에탄올로 전환시킴으로서 공정 전체의 이익을 현저하게 증가시킴(그림 26).



[그림 26] 그린파워+(Green power+)에서 개발한 바이오매스를 이용한 에탄올 분리정제 공정

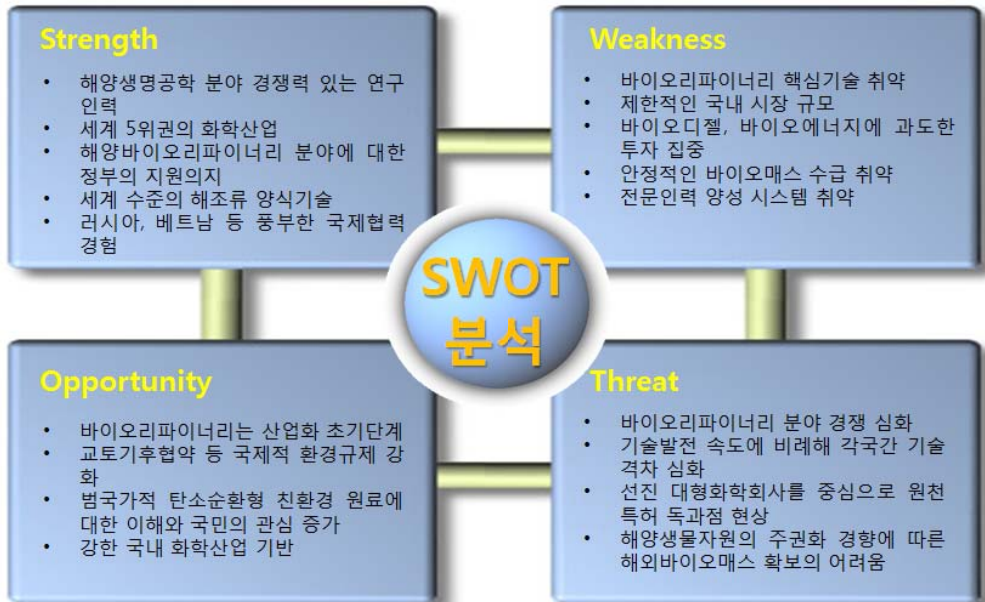
제4장

연구개발 추진계획



제 4 장 연구개발 추진계획

제 1 절 SWOT 분석



○ SWOT분석의 시사점

- 최근 강화되고 있는 온실가스배출에 대한 국제적 규제강화 움직임에 대응하여 탄소순환형 환경친화 산업구조로의 재편 노력이 있음.
- 그간 바이오리파이너리 연구개발은 바이오연료, 바이오에너지 생산 위주의 투자가 이뤄졌으나 이들에 대한 관심과 경제성은 유가등락에 연동되는 경향이 있어, 현재와 같은 세계적 저유가 기조에서는 지속되기가 어려움.
- 해조바이오매스를 이용한 플랫폼화합물, 신소재 생산은 이런 문제점에 대한 대안으로 제시될 수 있는데, 한국해양과학기술원은 그간 미세조류 기반 바이오디젤 연구사업과 해외 해양생물자원 개발사업을 통해 획득된 풍부한 관련분야 연구경험과 해양생명공학 분야 특히, 화학, 생물학 등 핵심 분야에 경쟁력 있는 연구진을 보유하고 있음.
- 따라서 본 연구개발 사업을 통해 화학 및 생화학적 바이오매스 전환 핵심기술 개발이 완료되면 이 분야를 선도할 수 있는 수준에 이를 수 있을 것으로 예상함.

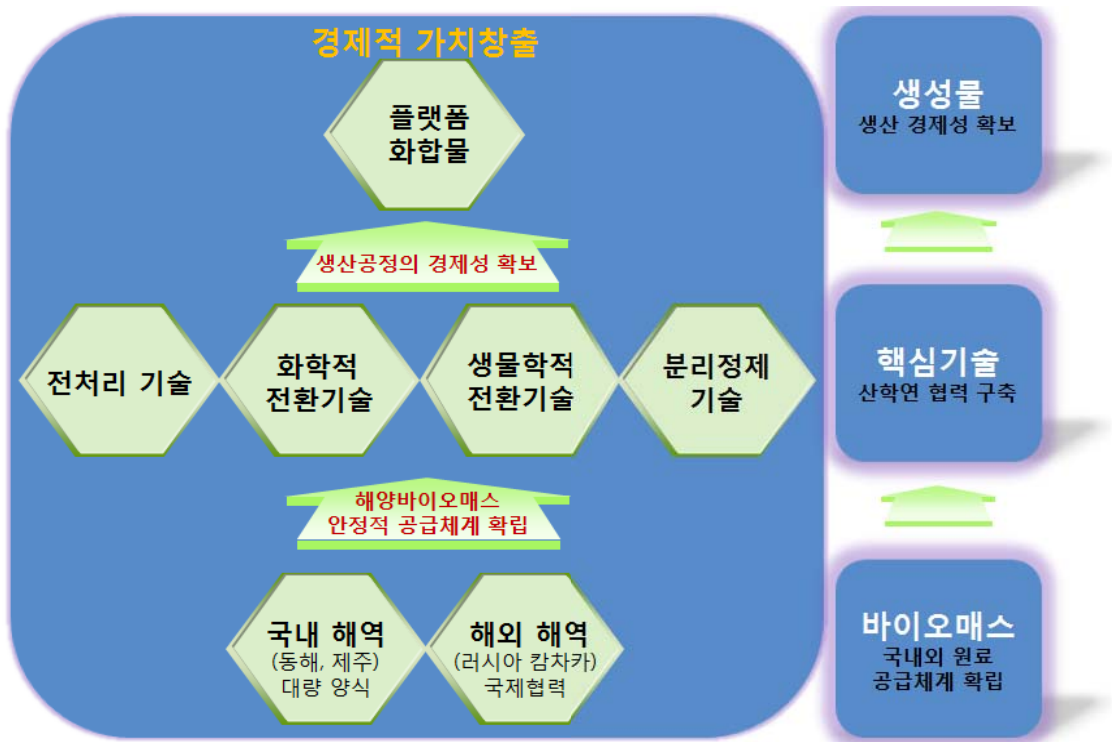
제 2 절 비전 및 목표

- 이미 과열 기미를 보이고 있는 바이오연료분야에 비해 바이오유래 화학제품 개발분야는 전세계적으로 산업화 초기단계에 있어 위험요인과 기회요인이 공존
- 해양 바이오매스로부터 신소재, 석유화학 대체 화학제품 등의 생산을 기대할 수 있어 화학산업의 경쟁력 강화에 기여
- 해양바이오매스를 활용하여 화석원료 기반 산업구조를 이산화탄소 중립적인 지속성장형 산업으로 변화
- 포스트 교토체제에 대비해 온실가스 배출저감 및 에너지 친화형 산업구조로 전환 비전을 제시

제 3 절 연구개발과제

연구개발과제	목표	전략성과 및 내용
해조바이오매스 기반 플랫폼 화합물 생산을 위한 화학 및 생물학적 핵심원천기술 개발	연구대상 해조류 도출 및 전처리 기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 국내외 양식, 야생 해조류의 성분조성 데이터 분석을 통한 연구 대상종 선정 ▪ 해양바이오매스 대량 배양기술 및 생산 ▪ 전통음식 제조방법을 응용한 해조류 전처리 기술 개발 ▪ 러시아, 베트남 등 해외 해양연구기관과의 연구 협력 강화
	다당류의 화학 및 생물학적 변환기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 다당류 분해 해양미생물의 탐색 및 신규효소 유전자원 확보 ▪ 다당류 분해 효소 저비용 생산기술 개발 ▪ 금속촉매 또는 효소 기반 다당류 물질 탈중합 반응 또는 2차 원료물질 (플랫폼 화합물) 전환 기술 개발 ▪ 반응부산물의 생리활성 탐색
	반응 생성물의 분리정제기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 표준시료를 이용한 혼합형태 생성물의 효율적 정량분석법 정립(액체크로마토그래피 질량분석계, 핵자기공명분광계) ▪ 연구단계별 수준에 적합한 효율적 바이오물질 분리정제방법 개발(실험실 및 실증시설 등 분리정제 규모별 차별화)

제 4 절 추진체계



제 5 절 연구개발 로드맵

구분	1단계			2단계				
	1차년도	2차년도	3차년도	1차년도	2차년도	3차년도	4차년도	5차년도
기술단계	연구대상 해조류 선정 및 전처리 기술 개발							기술정립 기술이전
	다당류의 화학 및 생물학적 변환기술 개발							
	반응 생성물의 분리정제기술 개발							
연구대상 해조류 도출 및 전처리 기술 개발	연구대상 해조류 선정	유망 해조류의 대량 양식 또는 채집을 통한 해양바이오매스 안정적 공급체계 확립						기술정립 기술이전
	해조바이오매스 전처리기술 개발			전처리기술의 실증				
다당류의 화학 및 생물학적 변환기술 개발	다당류 분해 신규 해양미생물 및 분해효소 유전자 규명			효소의 대량생산 및 다당류 분해 기술 개발				
	금속촉매 또는 효소 기반 탈중합 반응 및 플랫폼 화합물 전환 기술 개발							
	반응 부산물의 생리활성 분석							
반응 생성물의 분리정제기술 개발	효율적 정량분석법 정립							
	실험실 수준에서의 반응생성물 분리정제법 개발			실증시설 위주의 반응생성물 분리정제법 개발				

제 6 절 단계별 소요예산

1. 총괄예산

(단위 : 억원)

분야 단계	해조류 바이오매스	전처리 기술 개발	화학적 변환기술 개발	생물학적 변환기술 개발	반응 생성물 분리정제 기술 개발	합계
1단계 (해양과기원, 3년)	5	15	25	25	20	90
2단계 (국가R&D, 5년)	15	45	40	40	60	200
계	20	60	65	65	80	290

분야	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	합계
해조류 바이오매스	1	2	2	2	3	3	3	4	20
전처리 기술 개발	5	5	5	6	7	7	10	15	60
화학적 변환기술 개발	10	8	7	10	11	10	6	3	65
생물학적 변환기술 개발	7.5	8	9.5	10	11	10	6	3	65
반응 생성물 분리정제 기술 개발	6.5	7	6.5	7	8	10	15	20	80
계	30	30	30	35	40	40	40	45	290

2. 세부기술 단계별 예산

가. 해조류 바이오매스

분야	국내연안 해조류 조사 (제주, 동해)	러시아 캄차카반도 갈조류 조성분석 (국제협력)	해조류 획득 (양식 또는 채집)	합계
1단계 (해양과기원, 3년)	2	2	1	5
2단계 (국가R&D, 5년)	2	3	10	15
계	4	5	11	20

나. 전처리기술 개발

분야	물리화학적 전처리 기술 개발	생화학적 전처리 기술 개발	실증시설	합계
1단계 (해양과기원, 3년)	10	5	0	15
2단계 (국가R&D, 5년)	15	10	20	45
계	25	15	20	60

다. 화학적 및 생물학적 변환기술 개발

분야	화학적 변환기술 개발	생화학적 변환기술 개발	생물학적 변환기술 개발	반응 부산물의 생리활성 탐색	합계
1단계 (해양과기원, 3년)	20	15	10	5	50
2단계 (국가R&D, 5년)	35	20	20	5	80
계	55	35	30	10	130

라. 반응 생성물 분리정제기술 개발

분야	반응생성물 정량분석법 개발	분리정제기술 개발	바이오리파이너리 통합 실증시설	합계
1단계 (해양과기원, 3년)	5	15	0	20
2단계 (국가R&D, 5년)	10	20	30	60
계	15	35	30	80

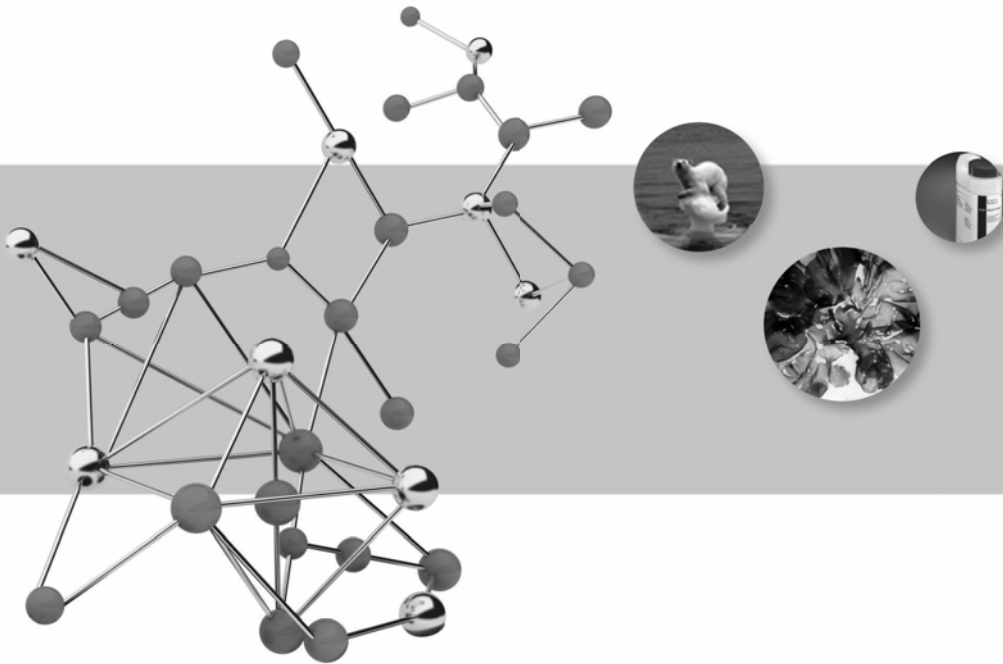
제 7 절 기술개요서

과 제 명	해조바이오매스 기반 플랫폼 화합물 생산을 위한 화학 및 생물학적 변환 핵심 원천기술 개발
사업목표	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 국제협력을 통한 연구대상 해조류 도출 ▪ 해조류 전처리 기술 개발 ▪ 다당류의 화학 및 생물학적 변환기술 개발 ▪ 반응 생성물의 분리정제기술 개발
주요 사업내용	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 연구대상 해조류 도출 및 전처리 기술 <ul style="list-style-type: none"> • 제주, 동해 등 국내연안 또는 러시아 캄차카반도 일대 서식 해조류의 성분조성 비교분석을 통해 연구대상 해조류 도출 • 해조류를 이용한 전통음식재료 제조방법을 응용한 해조류 전처리 기술 개발

	<ul style="list-style-type: none"> • 해양바이오매스 대량 배양기술 및 생산기술 개발 ▪ 신규 해조 다당류 분해 해양미생물 및 유전자원 확보 <ul style="list-style-type: none"> • 다당류 분해 해양미생물의 탐색 및 발굴 • 유전자 분석을 통한 유망 신규 다당류 분해효소 규명 ▪ 금속촉매 또는 해양미생물 및 효소 기반 전환기술 개발 <ul style="list-style-type: none"> • 난용성 다당류 물질의 균질반응을 위한 최적용매 탐색 • 다당류 물질 탈중합 반응 또는 플랫폼 화합물 전환기술 개발과 반응 조건 최적화 • 반응부산물의 생리활성 탐색 ▪ 생성물의 정량분석법/분리정제 기술 정립 <ul style="list-style-type: none"> • 표준시료와 액체크로마토그래피 질량분석계, 핵자기공명분광계를 이용한 혼합형태 생성물의 효율적 정량분석법 • 실험실 및 실증시설 등 연구단계별 수준에 적합한 분리정제방법 개발 			
추진계획	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 1차년도(도입단계): <ul style="list-style-type: none"> • 연구대상 해조류 선정 및 국제협력 • 해조바이오매스 전처리 기술 탐색 • 실험실 수준에서 생성물의 정량분석법, 분리정제 기술 정립 • 반응 최적용매 도출 • 금속촉매/효소 탐색 • 다당류 분해 미생물 탐색 및 유전자 분석 ▪ 2차년도(발전단계): <ul style="list-style-type: none"> • 해조바이오매스 전처리 기술 확립 • 해양바이오매스의 대량생산 체계구축 • 금속촉매/효소 탐색 • 다당류 분해 미생물 탐색 및 유전자 분석 • 다당류 분해 효소 생산 최적화 • 반응부산물의 생리활성 탐색 ▪ 3차년도(정립단계): <ul style="list-style-type: none"> • 금속촉매/효소/미생물 기반 다당류 반응의 실험실 수준 최적화 • 반응부산물의 생리활성 탐색 • 선행연구 결과를 바탕으로 국가연구개발사업 진출 모색 			
기대효과	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 해양 바이오매스를 이용한 바이오피아너리 기술 확보와 산업화는 국가경제 시스템을 석유화학 의존형 경제에서 육상자원에 비해 다양하고 지속 가능한 해양자원을 이용할 수 있는 해양경제체제로 변화시킴으로써 국내 화학산업의 경쟁력 유지에 기여할 것임. ▪ 온실 가스의 발생을 억제할 수 있는 기술적 대안을 제시하여 정부가 지구환경을 보전하고자 하는 범세계적인 노력의 일환인 교토의정서(Kyoto Protocol), 유럽의 리치(REACH), 최근의 발리 로드맵(Balley Roadmap) 등에 적극적으로 대응할 수 있는 수단을 제공할 수 있음. ▪ 바이오피아너리기술을 통한 신규 바이오화학제품의 개발은 신속한 시장 진입이 가능하여 신산업 창출, 산업공동화 현상 극복과 이를 통한 고용 창출 효과 등 단기적 경제효과를 기대할 수 있음. 			
연구책임자	소속 및 부서명	해양생명공학연구센터	직 급	책임연구원
	성 명	이종석	전 공	화학
연구직접비 (백만원)	9,000			
연구기간	2017.01 ~ 2019.12 (1단계)			

제 5 장

연구개발 결과의 활용방안 및
기대효과



제 5 장 연구개발 결과의 활용방안 및 기대효과

제 1 절 활용방안

- 전 세계적으로 산업화 초기단계에 있는 바이오매스 기반 화학제품 개발분야는 미개척 유망분야로서 높은 기회요인 존재하므로 바이오피나이테리 구축에 의한 산업기술 경쟁력 강화할 수 있는 새로운 가능성 제시
- 바이오매스를 이용한 화학산업 구조개선 : 화석원료 의존형 산업구조를 이산화탄소 중립적인 재생 식물자원을 활용한 지속성장형 산업으로 변화(바이오-화학-엔지니어링 융합산업)
- 2015년 탄소배출권 거래가 시작된 국내에서 온실가스 배출저감 및 에너지 친화형 산업구조로의 전환을 위한 비전제시
- 대형국가 연구개발 사업 진출을 위한 배경설명 자료로 활용

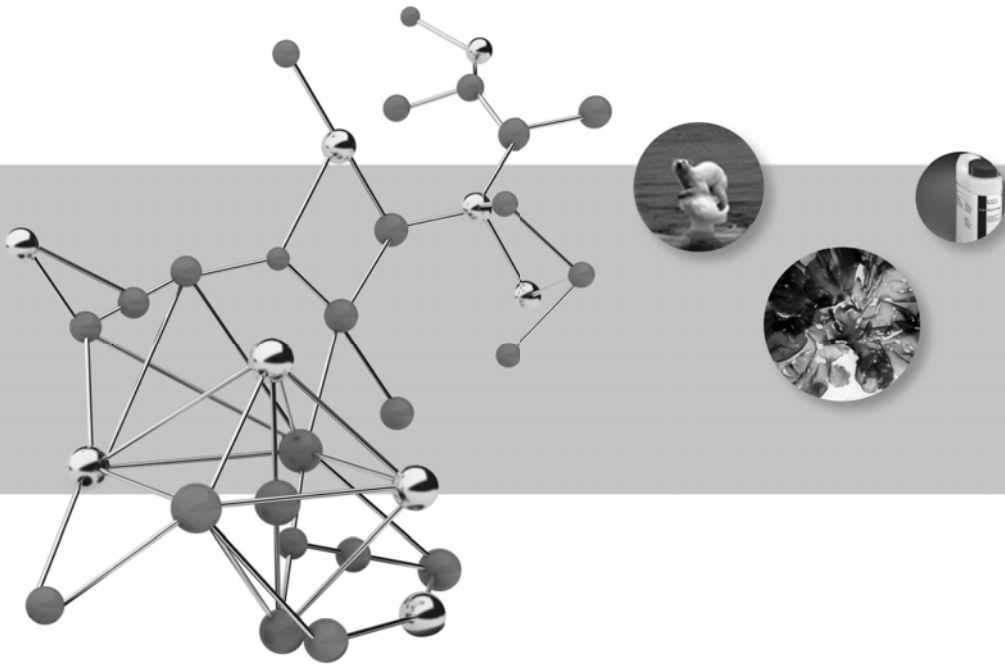
제 2 절 기대효과

- 국내 화학산업계의 지식기반산업으로의 질적 변신을 통한 국제 경쟁력 강화, 유망 신규 투자분야 발굴, 고용증가 등 국가경제에 기여
- 해양 바이오매스를 이용한 바이오피나이테리 기술 확보와 산업화는 국가경제 시스템을 석유화학 의존형 경제에서 육상자원에 비해 다양하고 지속 가능한 해양자원을 이용할 수 있는 해양경제체제로 변화시킴으로써 국내 화학산업의 경쟁력 유지에 기여
- 온실 가스의 발생을 억제할 수 있는 기술적 대안을 제시하여 정부가 지구환경을 보전하고자 하는 범세계적인 노력의 일환인 교토의정서(Kyoto Protocol), 유럽의 리치(REACH), 최근의 발리 로드맵(Balley Roadmap) 등에 적극적으로 대응할 수 있는 수단을 제공

- 러시아, 동남아 국가 등 바이오매스 자원 부국들과의 유리한 전략적 협력관계를 확보할 수 있게 하는 기술적 지렛대 역할
- 바이오리파이너리기술을 통한 신규 바이오화학제품의 개발은 신산업 창출, 산업 공동화 현상 극복과 이를 통한 고용창출 효과 등 신속한 시장진입이 가능하여 단기적 경제효과를 기대
- 바이오매스로부터 유용 화학제품을 제조할 때 바이오 연료 생산에 비해 4.7배로 가치가 상승하므로 화학제품 생산이 경쟁력 확보에 유리

제6장

참고문헌



제 6 장 참고문헌

1. Caes, B. R.; Teixeira, R. E.; Knapp, K. G.; Raines, R. T., Biomass to Furanics: Renewable Routes to Chemicals and Fuels. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2591-2605.
2. Besson, M.; Gallezot, P.; Pinel, C., Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1827-70.
3. Balan, V., Current challenges in commercially producing biofuels from lignocellulosic biomass. *ISRN Biotechnol.* **2014**, *2014*, 463074.
4. Kim, N.-J.; Li, H.; Jung, K.; Chang, H. N.; Lee, P. C., Ethanol production from marine algal hydrolysates using *Escherichia coli* KO11. *Bioresource Technol.* **2011**, *102*, 7466-7469.
5. Kerton, F. M.; Liu, Y.; Omari, K. W.; Hawboldt, K., Green chemistry and the ocean-based biorefinery. *Green Chem.* **2013**, *15*, 860.
6. Wei, N.; Quarterman, J.; Jin, Y. S., Marine macroalgae: an untapped resource for producing fuels and chemicals. *Trends Biotechnol.* **2013**, *31*, 70-7.
7. Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G., An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* **2010**, *89*, 913-933.
8. Raju, S.; Moret, M.-E.; Klein Gebbink, R. J. M., Rhenium-Catalyzed Dehydration and Deoxydehydration of Alcohols and Polyols: Opportunities for the Formation of Olefins from Biomass. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 281-300.
9. US DOE, Top Value Added Chemicals from Biomass **2004**
10. Cumpstey, I., Chemical modification of polysaccharides. *ISRN Org. Chem.* **2013**, *2013*, 417672.
11. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A., Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502.
12. Suutari, M.; Leskinen, E.; Fagerstedt, K.; Kuparinen, J.; Kuuppo, P.; Blomster, J., Macroalgae in biofuel production. *Phycol. Res.* **2015**, *63*, 1-18.
13. Caes, B. R.; Palte, M. J.; Raines, R. T., Organocatalytic Conversion of Cellulose into a Platform Chemical. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 196-199.

14. Kamm, B., Production of platform chemicals and synthesis gas from biomass. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 5056-8.
15. Van de Vyver, S.; Geboers, J.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F., Recent Advances in the Catalytic Conversion of Cellulose. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 82-94.
16. Deng, W.; Liu, M.; Zhang, Q.; Tan, X.; Wang, Y., Acid-catalysed direct transformation of cellulose into methyl glucosides in methanol at moderate temperatures. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2668-70.
17. Zhou, C. H.; Xia, X.; Lin, C. X.; Tong, D. S.; Beltramini, J., Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5588-617.
18. Dutta, S., Catalytic materials that improve selectivity of biomass conversions. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12575.
19. Chatterjee, C.; Pong, F.; Sen, A., Chemical conversion pathways for carbohydrates. *Green Chem.* **2015**, *17*, 40-71.
20. Cao, S.; Pu, Y.; Studer, M.; Wyman, C.; Ragauskas, A. J., Chemical transformations of *Populus trichocarpa* during dilute acid pretreatment. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10925.
21. Geboers, J. A.; Van de Vyver, S.; Ooms, R.; Op de Beeck, B.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F., Chemocatalytic conversion of cellulose: opportunities, advances and pitfalls. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 714.
22. Shrotri, A.; Tanksale, A.; Beltramini, J. N.; Gurav, H.; Chilukuri, S. V., Conversion of cellulose to polyols over promoted nickel catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1852.
23. Song, J.; Fan, H.; Ma, J.; Han, B., Conversion of glucose and cellulose into value-added products in water and ionic liquids. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2619.
24. Xiao, Z.; Jin, S.; Pang, M.; Liang, C., Conversion of highly concentrated cellulose to 1,2-propanediol and ethylene glycol over highly efficient CuCr catalysts. *Green Chem.* **2013**, *15*, 891.
25. Kobayashi, H.; Ohta, H.; Fukuoka, A., Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis. *Catal. Sci. Tech.* **2012**, *2*, 869.
26. Zhou, L.; Yang, X.; Xu, J.; Shi, M.; Wang, F.; Chen, C.; Xu, J., Depolymerization

- of cellulose to glucose by oxidation - hydrolysis. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1519-1524.
27. Op de Beeck, B.; Dusselier, M.; Geboers, J.; Holsbeek, J.; Morr , E.; Oswald, S.; Giebeler, L.; Sels, B. F., Direct catalytic conversion of cellulose to liquid straight-chain alkanes. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 230-240.
28. Negoi, A.; Trotus, I. T.; Mamula Steiner, O.; Tudorache, M.; Kuncser, V.; Macovei, D.; Parvulescu, V. I.; Coman, S. M., Direct synthesis of sorbitol and glycerol from cellulose over ionic Ru/magnetite nanoparticles in the absence of external hydrogen. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 2090-4.
29. Wang, X.; Meng, L.; Wu, F.; Jiang, Y.; Wang, L.; Mu, X., Efficient conversion of microcrystalline cellulose to 1,2-alkanediols over supported Ni catalysts. *Green Chem.* **2012**, *14*, 758.
30. Liu, Y.; Chen, L.; Wang, T.; Zhang, X.; Long, J.; Zhang, Q.; Ma, L., High yield of renewable hexanes by direct hydrolysis - hydrodeoxygenation of cellulose in an aqueous phase catalytic system. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 11649-11657.
31. Wang, J.; Xi, J.; Wang, Y., Recent advances in the catalytic production of glucose from lignocellulosic biomass. *Green Chem.* **2015**, *17*, 737-751.
32. Liu, X.; Wang, X.; Yao, S.; Jiang, Y.; Guan, J.; Mu, X., Recent advances in the production of polyols from lignocellulosic biomass and biomass-derived compounds. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 49501-49520.
33. Kobayashi, H.; Matsushashi, H.; Komanoya, T.; Hara, K.; Fukuoka, A., Transfer hydrogenation of cellulose to sugar alcohols over supported ruthenium catalysts. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2366-8.
34. Sun, N.; Rodriguez, H.; Rahman, M.; Rogers, R. D., Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass? *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1405-21.
35. Liao, Y.; Liu, Q.; Wang, T.; Long, J.; Ma, L.; Zhang, Q., Zirconium phosphate combined with Ru/C as a highly efficient catalyst for the direct transformation of cellulose to C6 alditols. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3305.
36. Roesija, G.; Jones, S. B.; Snowden-Swan, L. J.; Zhu, Y. Macroalgae as a Biomass Feedstock: A Preliminary Analysis US DOE **2004**.
37. 이상필, 송환빈 “해양바이오매스의 바이오리파이너지” **2012**, 한국과학기술정보연구원.

38. 바이오매스기반 바이오리파이너리기술 (연구기획 최종보고서, **2008**)
39. 지식경제부, 바이오제품 시장 및 바이오기술개발 동향, 바이오 산업원천기술개발 사업, **2010**.
40. 박종문, 바이오리파이너리, *NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS* **2011**, 29, 361-365.
41. 향인택, 황진수, 임희경, 박노중, 잡초 및 농림부산물을 이용한 Biorefinery 기술개발, *Kor. J. Weed Sci.* **2010**, 30, 340-360.