

면을 원료로 한 바이오에탄올 생산 기술

1. 서언

현재 지구상의 에너지는 화석 연료에 대부분을 의존하고 있지만 이는 언젠가 고갈될 것이며, 이산화탄소 배출에 의한 지구 온난화가 심각하다. 이 때문에 국제적 협조를 통해 지구 온난화를 방지하고자하는 지구 온난화 방지 교토 회의(COP3)에서 교토 의정서가 채택되었다. 이 교토 의정서에 의하면 온실 효과 가스의 배출량을 2008년부터 2012년까지의 1차 약속 기간에 선진국 전체에서 1990년 수준과 비교하여 적어도 5% 삭감하는 것으로 정해졌다. 게다가 각국에 법적 구속력이 있고, 수량화된 약속이 정해져, 일본은 6% 삭감이 정해졌다(2003년의 배출량은 기준 년도에 비해 8.3% 증가되었으며, 삭감 약속과의 차이는 14.3%로 커졌다.).

이와 같은 상황 속에서 화석 연료의 대체로서 바이오매스가 각광을 받고 있으며, 바이오매스로부터 변환할 수 있는 에너지 중 하나로서 세계적으로 에탄올이 주목받고 있다.

2. 바이오에탄올

현재 일반적으로 일본에서 시판되고 있는 에탄올은 석유 등의 화석 연료로부터 만들어진 합성 에탄올이지만 이와는 달리 식물 자원(바이오매스)을 발효시켜 증류하는 것에 의해 얻어지는 에탄올, 즉 바이오에탄올이 있다. 양자의 차이는 화석 연료로부터 얻느냐, 식물 자원(단순히 소각되고 있는 식물 잔사, 부산물 등도 포함)으로부터 얻느냐의 차이이며, 화학적으로는 완전히 동일하다. 하지만 양자에는 근본적으로 큰 차이가 있다.

합성 에탄올은 화석 연료를 원료로 하기 때문에 언젠가 고갈되고, 최종적으로 이산화탄소를 포함하는 지구 온난화 가스를 배출하여 온난화를 악화시킨다. 이에 비해 바이오에탄올은 바이오매스를 이용하기 때문에 필요한 식물

자원을 재배하면 언제든지 이용할 수 있어 반영구적이라고 일컬어진다(이것을 재생 가능 에너지라고 함.). 또한 식물 자원은 태양 에너지를 이용하여 광합성에 의해 대기 중의 이산화탄소를 흡수해서 성장하고 있기 때문에 지구 온난화 방지에 기여하고 있다. 이러한 식물 자원을 태웠다고 하더라도 이때에 발생하는 이산화탄소는 원래 대기 중에 있었던 이산화탄소를 방출하는 것에 지나지 않기 때문에 지구 전체로 보면 이산화탄소의 수지는 제로라고 간주된다. 이러한 개념을 탄소 중립(carbon neutral)이라고 한다. 결국 바이오에탄올을 사용하는 것에 의한 이산화탄소의 발생량은 탄소 중립의 개념으로부터 제로라고 보여진다. 즉 바이오에탄올의 사용은 지구 온난화 방지에 기여한다고 하는 것이된다.

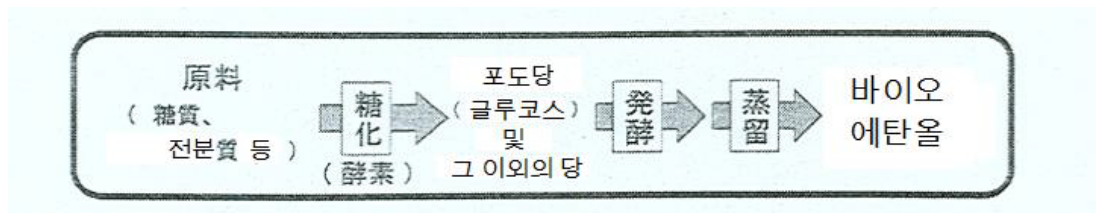
이러한 개념과 함께 세계적인 지구 온난화 방지의 대책으로서 바이오매스로부터의 에탄올 생산이 주목되고 있다. 예를 들면 브라질에서는 사탕수수를 원료로 한 바이오에탄올 생산으로 세계를 리드하고 있으며, 미국에서는 옥수수를 원료로 하여 바이오에탄올을 생산하고 있다. 하지만 이러한 원료들은 1세대 바이오에탄올 원료로 불리며, 식량 원료와 경쟁한다. 이러한 점에서 최근 2세대 바이오에탄올 원료로서 스위치그라스(미국) 등 식량 원료와 경쟁하지 않는 비식량 원료가 주목되고 있다.

특히 일본에서는 폐재, 간벌재를 이용한 산업용 바이오에탄올 공장이 세계에서 최초로 실용화되고 있다(바이오에탄올재팬간사이 주식회사). 이 외에 벼짚, 보릿짚을 원료로, 또는 식량 원료 폐기물 및 비식용 식물에 포함되는 셀룰로스를 원료로 한 바이오에탄올 생산의 검토가 행해지고 있으며, 최근에는 셀룰로스를 포함하여 온갖 폐기물을 대상으로 연구가 진행되고 있는 상황이다.

3. 바이오에탄올 생산 방법

브라질 및 미국은 모두 대규모로 바이오에탄올이 생산되고 있다. 그 원료

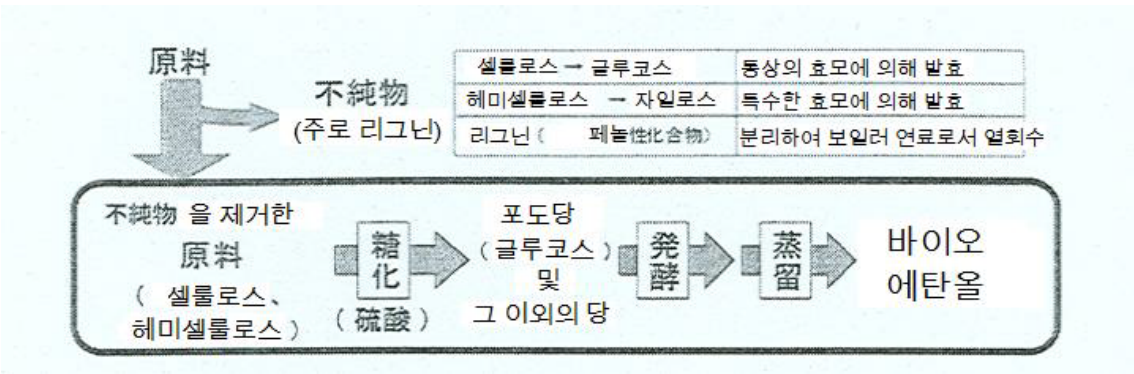
로서는 먼저 기술한 대로 사탕수수 및 옥수수과 같은 비교적 이용(당화)하기 쉬운 당질, 전분질을 사용하고 있다. 이러한 것들을 원료로 할 경우는 분취하여 주로 효소에 의한 당화 후 발효, 증류 과정을 거쳐서 에탄올이 만들어진다<그림 1>.



<그림 1> 당질 및 전분을 원료로 한 바이오에탄올 프로세스

한편, 일본에서는 삼림국이라고 하는 이점을 살려서 간벌재 및 폐재 등의 목질 원료가 바이오에탄올 원료의 유력한 후보로서 생각되어 왔다. 하지만 목질계의 경우는 약 30% 정도 함유된 리그닌을 전처리로서 제거할 필요가 있다<그림 2>. 또한 목질에 함유된 셀룰로스는 옥수수 등의 전분질과는 달리 당화하기 어렵기 때문에 주로 황산을 이용한 프로세스가 고려되어 왔다.

그 이외에 일본의 농지에서는 볏짚이 대량으로 발생하기 때문에 볏짚의 이용도 고려되고 있으며, 현재 연구 단계에 있다.



<그림 2> 목질계를 원료로 한 바이오에탄올 프로세스

4. 바이오에탄올 원료로서의 면

면은 특히 셔츠 등의 원료로서 친근한 존재인 것은 말할 것도 없으며, 그 폐기물은 거의 재생되고 있지 않는 상황이다. 실제 일본에서 폐기되는 섬유 제품은 연간 약 225만 톤(2004년도)이라고 알려져 있으며 걸레 등으로의 재생률은 거의 5.5% 정도이며, 그 이외는 전부 소각 처리되고 있다. 또한 연간 약 225만 톤이 발생하는 폐기 섬유 제품 가운데 약 60%(135.2만 톤)가 면 섬유라고 알려져 있다.

면 섬유의 주성분은 목질계 바이오매스에도 함유되는 셀룰로스이며, 셀룰로스 함유량은 수분을 제외하면 약 94%이다<표 1>. 셀룰로스는 글루코스가 β -1,4 결합에 의해 연속한 직쇄상 고분자로 이루어지며<그림 3>, 인접하는 셀룰로스 분자쇄 끼리로 분자간에 수소 결합을 형성하여 다발을 이루는 마이크로피브릴이라고 불리는 매우 강한 기본 섬유를 형성하고 있다. 이 셀룰로스 섬유는 결정 구조를 이루고 있는 것으로 알려져 있지만 셀룰로스 섬유 전체에 걸쳐 결정 구조를 이루고 있지는 않으며, 결정 영역 중에 부분적으로 비결정 영역이 혼재한 구조를 이루고 있다.

하지만 이러한 강고한 셀룰로스 섬유를 당화할 수 있다면 목질계 바이오매스에 함유된 셀룰로스와 동일하게 면 섬유를 이용한 에탄올의 생산이 가능하다. 게다가 이렇게 바이오에탄올의 원료로 이용할 수 있으면서 목질계 바이오매스 원료에 비해 다음과 같은 이점이 있다.

1. 리그닌 등의 헵잡물이 거의 함유되어 있지 않기 때문에 제거할 필요가 없다(헵잡물을 제거하기 위한 비용도 대폭 삭감할 수 있다.).

→생산 프로세스를 단순화할 수 있다.

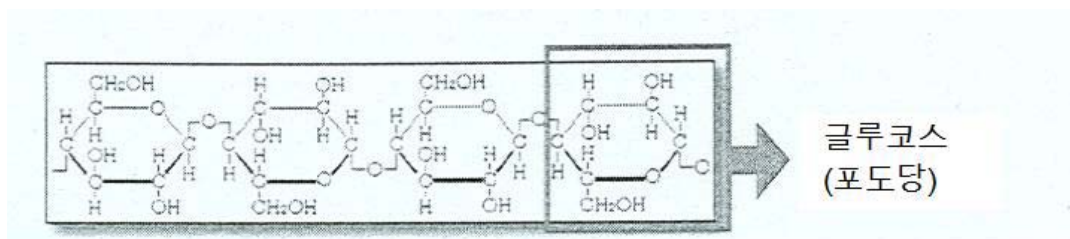
2. 면 섬유는 거의 단일 물질로 이루어져 있기 때문에 현재 사용되고 있는 원료에 비해 단위 질량당의 셀룰로스(글루코스) 함량이 압도적으로 많다.

→셀룰로스 함유량은 면 섬유에서는 약 94%인 것에 비해 목질계 바이오매스(목재)에서는 약 40%, 볏짚에서는 약 35% 밖에 존재하지 않는다.

이러한 이용 가치가 높은 폐기 면 섬유 약 135.2만 톤을, 예를 들면 70% 회수할 수 있다고 하면 약 95만 톤의 폐기 면 섬유를 회수할 수 있는 것이 된다. 또한 이러한 것들을 완전히 당화하는 것이 가능하다면 거의 글루코스가 되어 이러한 글루코스로부터 에탄올 발효성 미생물을 이용하여 용이하게 에탄올을 생산하는 것이 가능하다. 이론적으로는 1톤의 셀룰로스로부터 약 718L의 에탄올이 생기는데 때문에 약 95만 톤의 폐기 면섬유(100% 셀룰로스로서) 전부를 에탄올로 변환할 수 있다고 하면 이론적으로 약 68만 KL 생산할 수 있다는 계산이된다.

<표 1> 면 섬유의 화학 조성

셀룰로스	82.0~89.0%
수분	7.0~10.0%
펙틴	0.6~1.1%
단백질	1.0~1.8%
유기질	0.5~0.9%
왁스	0.4~0.9%
회분	0.6~1.5%
기타	1.0%

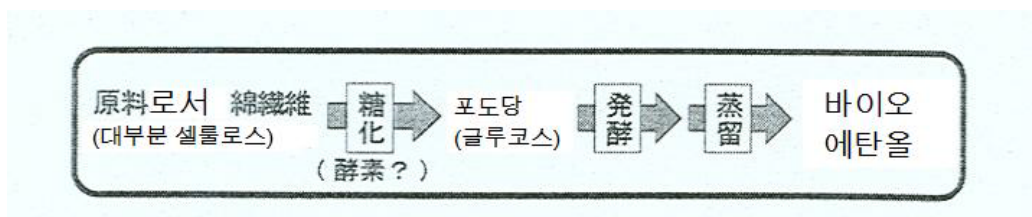


<그림 3> 셀룰로스의 구조

5. 원료의 차이에 의한 프로세스의 비교

2007년 2월 28일에 미국 에너지성(Department of Energy, DOE)은 6건의 바이오리파이너리 프로젝트에 385만 달러의 보조금 지원을 발표했다. 이러한 바이오리파이너리 프로젝트 중에는 미국뿐만 아니라 EU, 캐나다, 그리고 일본에서 개발된 NEDO 프로세스도 포함되어 있다. NEDO의 기술을 이용하는 BlueFire Ethanol사는 건축 폐재 등을 원료로 Broin & Associates사는 옥수수 섬유, 옥수수의 이삭 및 대 등을 원료로 에탄올의 생산을 목표로하고 있다. 또한 Abengoa Bioenergy Biomass사는 옥수수의 줄기, 잎, 볏짚 스위치그라스를 원료로서 이용하고 있다. 이상과 같은 원료를 이용할 경우, Abengoa Bioenergy Biomass사를 제외하고, 대부분의 경우 전처리로서 황산을 이용한 프로세스이다. 즉, 원료로서 당질 및 전분질을 이용한 경우는 당화는 효소에 의해 행해지는 것이 많지만<그림 1> 주로 목질계 셀룰로스의 경우는 먼저 전처리에 의한 불순물 제거 후 화학적(황산) 처리에 의해 당화하는 경우가 대부분이다<그림 2>.

새로운 원료로서 폐기 면섬유계 셀룰로스를 이용한 경우 셀룰로스계이면서 불순물의 제거 과정이 없고, 효소 등 당화할 수 있으면 저렴한 프로세스를 기대할 수 있다<그림 4>.



<그림 4> 면 섬유를 원료로 한 바이오에탄올 프로세스

6. 면의 당화와 이용되는 효소

전술한 것처럼 면 섬유는 대부분 셀룰로스로 구성되어 있기 때문에 당화시킬 수 있으려면 바이오에탄올 원료로서 더할 나위 없는 원료가 된다. 하지

만 강고한 결정 구조를 가지고 있기 때문에 당화의 방법이 열쇠가 된다.

당화 방법으로서 먼저 고려되는 것이 목질계를 원료로 한 바이오에탄올 프로세스와 동일하게 황산을 이용한 프로세스이다. 이 방법으로는 단기간에 거의 정량적으로 글루코스를 회수할 수 있지만 황산을 사용하는 것으로 비용이 들고, 사용한 황산의 회수, 재이용이 문제가 된다. 또한 과분해할 가능성이 있다. 한편 효소법으로는 효소 비용이 들지만 황산의 회수 등의 수고가 들지 않을 뿐만 아니라 상온에서 당화할 수 있어서 과분해가 일어나지 않는 등의 이점이 있지만 시간이 많이 걸리는 문제가 있다. 따라서 효소법으로 단기간에 당화할 수 있으면 최상이라고 생각되지만 그러한 기술은 아직 확립되어 있지 않다.

현재 저자들은 환경 부하의 문제로부터 당질 및 전분질을 원료로 한 바이오에탄올 프로세스와 동일하게 효소법에 의한(황산 등의 화학 처리에 의존하지 않는) 당화를 검토하여 기술을 확립하는 것을 목표로 하고 있다.

셀룰로스를 당화하는 효소는 셀룰라제라고 부르며, 일반적으로는 셀룰로스를 가수 분해하는 효소의 총칭을 나타낸다. 또한 셀룰라제의 분해에는 적어도 3종류의 효소가 관여하고 있으며, 그 대표적인 효소로서 엔도 1,4- β -글루카나제(EG)(EC 3.2.1.4), 셀룰로스 1,4- β -셀로비오시다제(또는 셀로비오하이드롤라제(CBH))(EC 3.2.1.91), β -글루코시다제(BGL)(EC 3.2.1.21)가 알려져 있다.

EG는 셀룰로스를 엔도형으로 랜덤으로 가수분해하여 글루코스, 셀로비오스(글루코스가 2개로 이루어진 구조) 및 세로올리고당을 생성하는 효소로서 알려져 있다. 이 효소는 비결정 영역을 잘 가수 분해하지만 결정 영역에는 거의 작용하지 않는 것으로 알려져 있다.

CBH는 셀룰로스쇄의 말단으로부터 가수 분해하여 주로 셀로비오스를 유리하는 효소로서 알려져 있다. 또한 이 효소는 EG와는 반대로 비결정 영역에는 거의 작용하지 않고, 결정 영역을 잘 가수 분해한다.

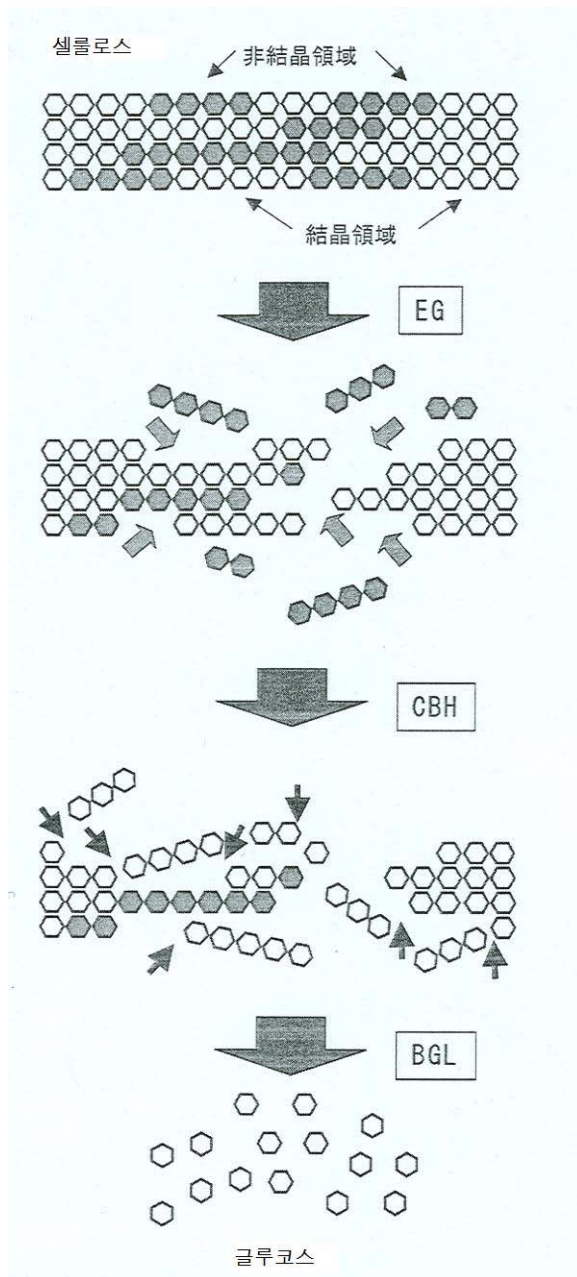
BGL은 EG 및 CBH에 의해 생성된 셀로비오스 및 세로올리고당을 비환원

말단으로부터 글루코스를 유리하는 효소이다<그림 5>.

이처럼 여러 가지 작용 기구가 다른 효소의 공동 작용에 의해 셀룰로스는 분해되는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 셀룰라제는 많은 기업으로부터

목적에 따라 다양한 종류가 판매되고 있지만 단일 효소로는 없고, 이러한 효소들(또는 그 이상 많은 수의 효소)이 혼재하고 있는 효소군이다(효소 활성 및 여러 가지의 효소의 비율 등의 차이에 의해 당화의 속도도 다르다.).

이러한 당화 효소들을 생산하는 미생물은 잘 알려져 있으며, 특히 사상균에 많다<표 2>. 그 중에서도 사상균인 *Trichoderma viride*가 매우 활성이 높은 당화 효소를 생산하는 것으로 알려져 있으며, 많은 연구가 이루어지고 있다. 또한 현재 시판되고 있는 셀룰라제는 *Trichoderma viride*로부터 추출된 효소인 경우가 많다. 당화 효소를 생산하는 미생물(특히 *Trichoderma viride*)에 대해서는 유전자 수준 및 단백질 수준으로 많이 연구되고 있다.



<그림 5> 셀룰라제의 종류와 셀룰로스 분해의 모식도

<표 2> 셀룰로스 분해 효소 생산균

	기원
세균	<i>Cellulomonas fimi</i>
	<i>Cellulomonas uda</i>
	<i>Cellvibrio gilvus</i>
	<i>Clostridium thermocellum</i>
사상균	<i>Aspergillus aculeatus</i>
	<i>Aspergillus niger</i>
	<i>Aspergillus oryzae</i>
	<i>Chaetomium cellulolyticum</i>
	<i>Humicola insolens</i>
	<i>Irpex lacteus</i>
	<i>Penicillium purpurogenum</i>
	<i>Schizophyllum commune</i>
	<i>Sporotrichum thermophile</i>
	<i>Trichoderma reesei</i>
	<i>Trichoderma viride</i>
	<i>Trichoderma koninngi</i>

7. 에탄을 발효성 미생물

에탄을 발효는 기본적으로 맥주 등에 사용되는 발효 방법 및 기술이기 때문에 고효율의 당화에 성공하려면 발효 과정은 용이하다. 사용하는 미생물도 에탄을 발효성이 높은 것 가운데 적합한 미생물을 검토하면 좋다.

일반적으로 이용되고 있는 미생물은 *Saccharomyces cerevisiae*(*S. cerevisiae*)에 속하는 효모이다. *S. cerevisiae*는 빵 효모와 동일하며, 일본양조협회가 반포하는 협회 효모로서도 알려져 있다. 최근에는 목질계 바이오매스에 함유되는 글루코스(셀룰로스)뿐만 아니라 자일로스(헤미셀룰로스의 주성분) 등의 펜토스 발효성 및 셀룰라제 활성을 부여한 효모의 육종 개량도 행해지고 있다.

또한 효모 이외에도 *Zymomonas mobilis*, *Zymobacter palmae*, *Clostridium thermocellum* 등이 알려져 있지만 에탄올 생성량 및 부산물의 문제로 거의 사용되고 있지 않는 상황이다.

8. 결론

이제까지 대부분 소각되어 왔던 면 섬유를 효율적으로 당화, 발효하는 프로세스를 확립할 수 있으면 화석 연료의 소비를 억제하고, 이산화탄소의 증가에 의한 지구 온난화도 억제할 수 있다. 이를 위해서는 현재 가동되고 있는 목질계를 원료로 한 바이오에탄올 프로세스와 같은 시스템을 완성시키는 것이 급선무이다. 하지만 이제까지 기술해 온 것처럼 당화가 보틀넥이 되고 있으며, 어떠한 당화 방법이 가장 좋은 것인가 금후 충분히 검토해나가는 것이 중요하다.

본고에서는 주로 당화에 대해서 효소학적, 미생물학적인 견지에서 설명했지만 현 단계에서는 효소 및 미생물학적 수법만으로는 당화에 시간이 걸리고, 화학적 처리로는 한참 뒤떨어져 있다. 결국, 프로세스 전체로 볼 경우, 어딘가에서 화학 처리를 행하는 것이 현실적이다. 하지만 환경 부하를 고려할 경우, 최종적으로 화학 처리를 이용하지 않는 프로세스가 항상 필요하지 않은지를 고려하고 있다.

또한 금회는 전혀 다루지 않았지만 본 프로세스는 완전히 당화한 후, 사용하는 미생물에 의해서는 에탄올 이외의 에너지, 즉 부탄올 및 수소 등을 생산하는 것도 가능한 꿈의 시스템인 것도 덧붙이고 싶다.