

Flexo Solution for Light Packaging Printing

생분해성 PHA 고분자 제조를 위한 화학적 생산 기술 개발 동향

Writer

윤성호

중앙대학교 화학과 교수

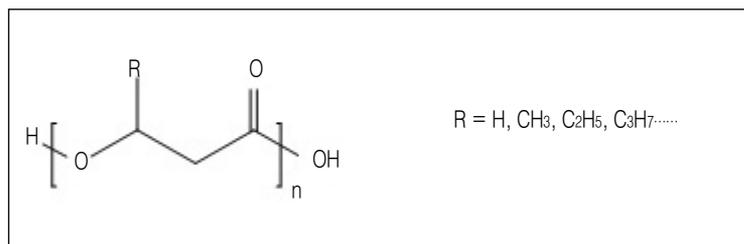
Contents

- I. 생분해성 PHA 고분자와 응용 가능성
- II. PHA 생산 방법
- III. 화학적 PHA 생산 방법
- IV. 단량체인 락톤 생성 방법
- V. 미래 기술로서 화학적 방법과 생물학적 방법 융합기술
- VI. 참고문헌

I. 생분해성 PHA 고분자와 응용 가능성

최근 환경 이슈로 인한 일상의 토양 및 해양 조건에서 생분해되는 플라스틱 소재에 관심 및 수요가 매우 높아지고 있다. P3HB, PHBV, PHV 등을 포함하는 PHA(poly hydroxy alkanooate)가 이러한 대표적인 고분자 소재군이다[그림 1] : R 그룹의 변화에 따른 150종 이상의 단량체가 존재하여 광범위한 물성을 발현할 수 있는 40°C에서 180°C 사이의 녹는점을 가지는 열가소성 소재이다.[1] 특히 공중합체인 PHBV(poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate))는 덜 뻣뻣하여 포장 소재로 활용 가능성이 매우 높다.[2]

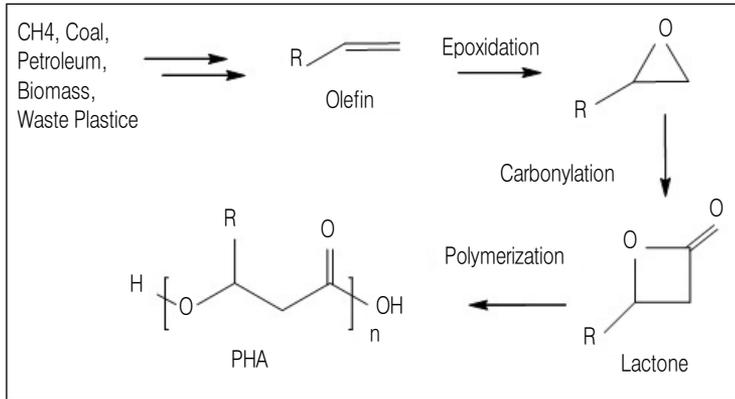
[그림 1] PHA 고분자



II. PHA의 생산 방법

대표적 PHA 생산 방법으로 연구된 것은 생물학적 합성법으로 적절한 영양분을 공급 조절을 통하여 *Cupriacidus necator*와 같은 미생물이 세포 내 과립 내포물로 PHA를 축적하게 하는 것이다.[3] 이 방법을 통하여 유기체 건조 중량의 80% 정도까지 PHA를 포함하게 할

[그림 2] 올레핀으로부터 PHA를 제조하는 방법



수 있다. 가장 일반적으로 P3HB라는 poly-beta-hydroxybutyrate가 이러한 방법으로 제조되고 있으며, 등록상표 “Biopol”은 이러한 고분자의 무독성 생분해성을 활용하여 내부 봉합용 의료산업에 사업화 예이다.[4] 최근 일본 Kaneka 사는 2만톤/년 규모 생산을 위한 투자에 나서면서 “Biodegradable Polymer PHBH TM”이라는 PHA 소재 사업화에 집중하고 있다.[5] 현 세계에서 PHA를 양산할 수 있는 업체로 Kaneka사 외에 Danimer Scientific과 ‘2016년 미국 Metal bolix 자산을 인수하여 sci-PHA를 생산하는 국내 기업인 CJ제일제당이 있다.

III. 화학적 PHA 생산 방법

흥미롭게도 미국의 Novomer

사는 생물학적 방법이 아닌 화학적 방법으로 화석원료, 폐플라스틱 및 바이오매스로부터 얻을 수 있는 올레핀으로부터 PHA를 제조하는 방법을 발표하였다[그림 2]. 먼저 올레핀 화학종은 기존에 잘 개발되어 있는 Epoxidation 반응을 통하여 에폭사이드종으로 쉽게 전환될 수 있으며 이를 다시 CO(일산화탄소)와 반응시켜 균질계 촉매하에서 락톤을 형성할 수 있다. 생성된 락톤은 Sn(4+) 및 Zn(2+) 계시제를 이용하여 분자량이 매우 높은 PHA를 생성할 수 있다.[6,7] 특히 Novomer 사는 이러한 반응 중 카보닐화 반응에 많은 특허권과 원천기술을 보유하고 있으며 이를 2010년 이후 꾸준히 발전시켜 왔으며, 2021년에는 PP(Polypropylene)과 비슷한 물성의

PHA를 에틸렌으로부터 대량 생산 가능함을 대내외적으로 홍보한 바 있다.[8]

최근 Danimer Scientific 사는 이러한 Novomer 사를 인수한다는 M&A 협약을 발표하였는데 기존 생물학적 발효공정은 생산비와 대량생산에 취약하다는 점을 포함하는데 화학적 방법을 융합하여 전체 PHA 생산 단가를 낮추고 Scale-up에서 용이성을 가져가기 위할 것이다.[9] 국내에서 올레핀 생산 NCC(Naphtha Cracking Center)를 최근 보유하게 된 현대오일뱅크와 Danimer Scientific 사와의 바이오 플라스틱 사업 협력은 이러한 선상에서 이해될 수 있을 것이다.

IV. 단량체인 락톤 생산 방법

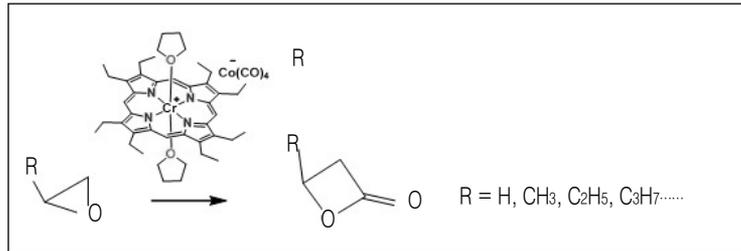
이러한 생물학적 공정과 화학적 방법에 따른 전 세계적인 PHA 제조 사업화 추진 상황에서 Novomer 사의 락톤 생산 방법에 대한 면밀한 이해는 매우 중요하다고 생각된다.

“Well Defined catalysts for epoxide carbonylation” 발표로 저명한 코넬대학의 Geoff

rey Coates 교수는 2004년 Novomer 사를 창업하게 된다. 이는 1960년대 이후부터 가능성이 끊임없이 제시되어 온 에폭사이드 고리에 CO 한 분자를 끼워 넣어 사각형 고리 화합물인 락톤을 손쉽게 직접 제작할 수 있는 반응을 일으킬 수 있는 촉매의 최종 형태로 보고된 것이다[그림 3].

Novomer 사는 이산화탄소를 이용하여 polycarbonate를 생산하는 Converg Polyol 사업을 사우디 아랍코에 매각하고 매각금을 카보닐화 촉매 반응 사업화하기 위하여 투자할 정도로 그 가치를 높게 생각한 것 같다.[10] 이 촉매는 10,000에 이르는 TON(turn over number)과 락톤으로 >99%에 이르는 선택도에서 매우 우수하다고 판단된다. 그리고 여러 종류의 락톤 생산에 모두 적용할 수 있다는 점에서 적용 범위가 넓다는 장점 역시 가지고 있다. 다만 이용되는 촉매가 균질계 촉매여서 생성물로부터 분리가 쉽지 않다는 점과 촉매 가격이 매우 고가라는 점이 단점으로 인식되고 있다. 아쉽게도 Novomer 사에서 현재 생산하는 락톤의 생산 단가가 아직 알려지지 않았다. 국내에서도 카보닐화를 이용

[그림 3] 락톤 생산방법



한 락톤 생성 방법의 중요성을 인지하고 2014년 이후 “C1 가스 리파이너리 사업단”에서 Novomer 사와 차별화 가능한 촉매기술을 개발하였다. 기존 촉매기술의 단점으로 인식되는 촉매의 가격과 촉매 분리 문제를 해결하기 위하여 비균질계 촉매 개발이 수행되었으며 Novomer 사의 촉매 활성과 버금가는 TON과 선택도를 가지는 원천 촉매기술을 확보하였다. 최근 개발한 기술을 바탕으로 2030년 사업화를 목표로 (주)롯데케미칼과 공동으로 생분해성 PHA 고분자 제조기술을 연구개발하고 있다.[11]

V. 미래 기술로서 화학적 방법과 생물학적 방법 융합기술

화학적 락톤 생산 방법을 R 그룹이 C_3H_7 이나 C_4H_9 등을 포함하는 중간 또는 긴 알킬을 포함

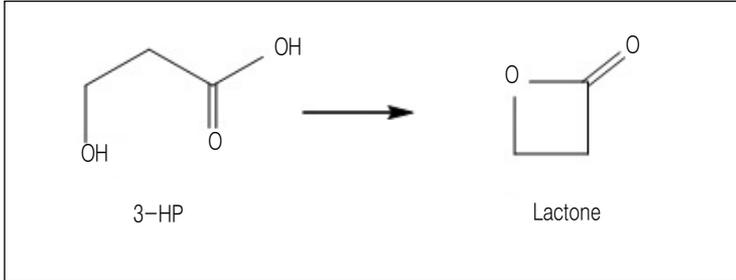
하는 다양한 종류의 락톤 화학종들을 개발된 촉매를 사용하여 매우 손쉽게 생성할 수 있게 됐다.

생성된 이중의 락톤을 공중합하여 물성이 조절된 PHA를 용이하게 생산할 수 있다는 점이 화학적 방법을 통한 PHA 생산 기술의 큰 장점으로 인식되고 있다.

응용처에 적합한 고분자 소재의 물성을 발현하기 위하여 생물학적 방법의 경우는 긴 알킬 chain을 포함하는 공중합 PHA를 생산하게 되는데, 이러한 경우 추가적 당의 소비가 증가하여 PHA 생산 단가가 높아질 수 있다(더불어 공정 역시 복잡하게 된다). 이를 극복하기 위하여 폐식용유 등을 배양액에 일부 사용하여 가격적 문제를 극복하는 방법으로 사용되고 있다.

또한 최근에는 화학적 방법으로 생산한 저가의 중간 또는 긴 알킬 chain을 포함한 락톤을 균주 배양액에 포함하여 물성이

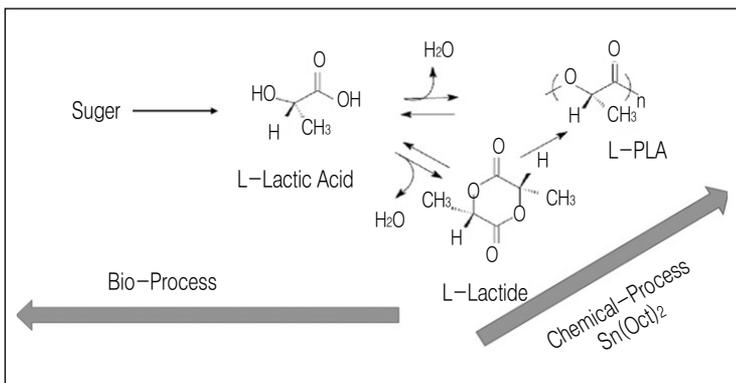
[그림 4] 3-HP(3-Hydropropionic Acid)



조절된 PHA를 생산하는 화학/생물 융합 기술 사업화 가능성에 대한 많은 관심이 최근 기울여지고 있다. 어쩌면 Danimer scientific이 Novomer를 인수 합병한 이유가 이와 같은 PHA 융합 생산법을 고려해서 일 수도 있다. 더불어 최근 연구 동향에서 관심을 가져볼 만한 화학종은 2004년 미국 DOE 선정 미래 바이오 물질 중요도 3위로 꼽힌 3-HP(3-Hydropropionic Acid)이다[그림 4]. 이는 탄소를 3개 포함하는 화

합물로서 아크릴산 등을 포함하는 다양한 화학종으로 전환 가능한 물질로서 글리세롤을 Escherichia coli 등의 균주에 먹여 생물학적 방법으로 생산할 수 있는 대사물질이다. 국내에서 2015년 차세대 바이오매스연구단에서 연구 시작하여 효소 경로 안정화 등을 이룩하여 노루홀딩스에 기술 이전되어 상용화 생산을 위한 실증단계에 있다. 2022년 국가 연구프로젝트의 일환인 에너지환경기술 개발 사업에서 생분해성 플라스틱

[그림 5] Poly(lactic Acid)(PLA)의 단위체부터 고분자체의 생산 방법



제조용 바이오락톤 소재 기술 개발을 시작하였는데 생물학적 공정에서 생산될 수 있는 3-HP 유도체를 탈수 반응을 통한 바이오락톤 생산과 이를 고분자화하여 PHA를 생산하려는 연구가 시작되었다.

이처럼 PHA의 생산 방법은 생물공정을 이용하는 방법, 화학적인 방법, 그리고 생물공정/화학공정을 연결하는 방법이 연구 개발되고 있다.

향후 이러한 방법 중 어떤 쪽이 상용화될지에 대하여 고려해 보기 위해서는 생분해성 소재로 인식되고 있는 다른 하나의 고분자인 poly(lactic acid)(PLA)의 단위체부터 고분자체의 생산 방법에 대하여 살펴볼 필요가 있다[그림 5].

당을 원료로 생물공정 활용하여 락틱산을 형성하고 이를 탈수 반응 이량화를 통하여 lactide를 형성한후 Sn 계시제를 활용하여 고분자화하는 방법으로 상용화되어 있다. 즉 생물공정과 화학공정의 융합을 이용하고 있다고 할 수 있다.

이에, PLA와 어쩌면 비슷한 생산 전략을 통하여 PHA 상용화가 추진될 것임을 조심스럽게 예측해 본다.

VI. 참고문헌

- [1] Polymer Reviews. 2009, 49, 226-248.
- [2] Biopolymers (2002). Weinheim, Germany: Wiley-VC
- [3] Microbiol Immunol. 1995, 39, 897-904.
- [4] Assignment to Metabolix, Inc. from Monsanto Company. JNL6551 LF1202507
- [5] <https://www.kaneka.co.jp>
- [6] Macromolecules 2002, 35, 1556-1562
- [7] J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 15239-15248
- [8] <https://www.ptonline.com/news/novomer-achieves-breakthrough-in-development-of-low-cost-compostable-polymers>
- [9] <https://www.businesswire.com/news/home/20210728005949/en/Danimer-Scientific-to-Acquire-Biodegradable-Polymer-Producer-Novomer>
- [10] <https://www.aramco.com/en/news-media/news/2016/acquires-novomers-polyol-business-downstream-expansion>
- [11] <http://www.chemicalnews.co.kr/news/articleView.html?idxno=4519>

MEMBERS



(사)한국포장협회 회원가입 안내



(사)한국포장협회

TEL. (02)2026-8655

E-mail : kopac@chollian.net

물의 흐름이 자연스러운 것은 물길이 나아있기 때문입니다.
포장산업이 강건하려면 미래를 내다보는 안목이 필요합니다.
포장업계의 발전이 기업을 성장시킵니다.
더 나은 앞날을 위해 본 협회에 가입하여 친목도모는 물론 애로
사항을 협의해 새로운 기술과 정보를 제공받아야 합니다.
포장업계에서 성장하기 원하시면 (사)한국포장협회로 오십시오.