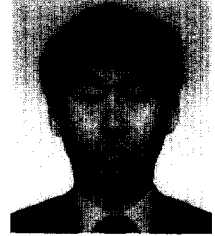


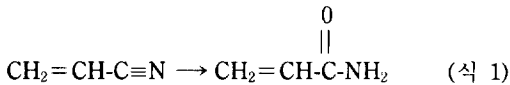
생물촉매를 이용한 범용 화학제품 acrylamide의 제조



한화그룹 종합연구소 김형순

1. 서론

α -, β - 불포화 amide인 acrylamide는 acrylonitrile을 수화(hydration)하여 제조한다(식 1).



생성된 acrylamide의 약 90%가 polyacrylamide (PAA) 제조에 사용되고 있는데, PAA는 수처리, pulp 및 제지공업, 석유생산, 광산, 섬유산업 등 여러 분야에 사용되고 있다.

acrylamide는 50% 수용액이나 powder(고체) 상태로 거래되고 있는데, 고체상태 acrylamide는 분진에 의한 독성문제와 50% 용액 제품이 powder 상태보다는 생산비가 저렴하기 때문에 용액제품을 선호하고 있다.

acrylamide는 수용성 monomer로서 vinyl group 과 amide group 2개의 반응 중심(reactive center)을 가지고 있어, 반응성이 높기 때문에 수송이나 저장 기간 중에 polymerization을 방지하기 위하여 cupric salt와 산소를 사용하여 acrylamide monomer를 안정화시키고 있다.

2. Acrylamide의 제조공정

Acrylamide의 합성은 기본적으로 acrylonitrile을 수화하는 방법으로 이루어지고 있다(식 1). 1970년대

까지는 acrylonitrile을 90°C에서 85% 황산과 반응 시킴으로써 acrylamide sulfate를 얻고, 이를 43°C에서 ammonia로 중화시킨 후 결정화하여 acrylamide를 생산하는 황산 수화법을 사용하였다. 그러나 현재는 acrylonitrile을 100°C에서 Raney copper라는 fixed-bed catalyst를 통과시킨 후, 정제 농축하여 50% acrylamide 용액을 생산하는 직접 수화법을 거의 모든 acrylamide 제조업체에서 채택하고 있다.

황산 수화법으로 acrylamide를 생산해 오던 Nitto Chemical은 Mitsui Toatsu가 acrylamide 사업에 참여하기 시작한 1980년대에 공장을 폐쇄하였다. 그러나 1985년 nitrile hydratase를 사용한 생물학적 방법의 acrylamide 생산 공정을 개발하여 사업을 재개하였다. 생물학적 방법에 의한 acrylamide 생산은 발효로 얻어진 nitrile hydratase 생산 균체를 사용하여 5~50°C, pH 4~11의 조건에서 수용액상의 acrylonitrile을 acrylamide로 생물 전환(Biotransformation)시킨 후 균체를 분리하는 공정으로 이루어진다.

현재 널리 사용되고 있는 직접 수화법과 생물학적인 방법의 acrylamide 생산공정을 그림 1에서 비교하였다. 생물학적 방법은 직접 수화법과 비교하여 공정이 간단하며, 화학합성의 경우 100°C에서 반응시켜야 하나 효소반응은 낮은 온도에서 반응시켜 에너지 절감의 효과를 가져오며, 높은 선택성에 의해 부산물이 생성되지 않는 장점이 있다.

Comparison of microbial and catalytic process for production of acrylamide

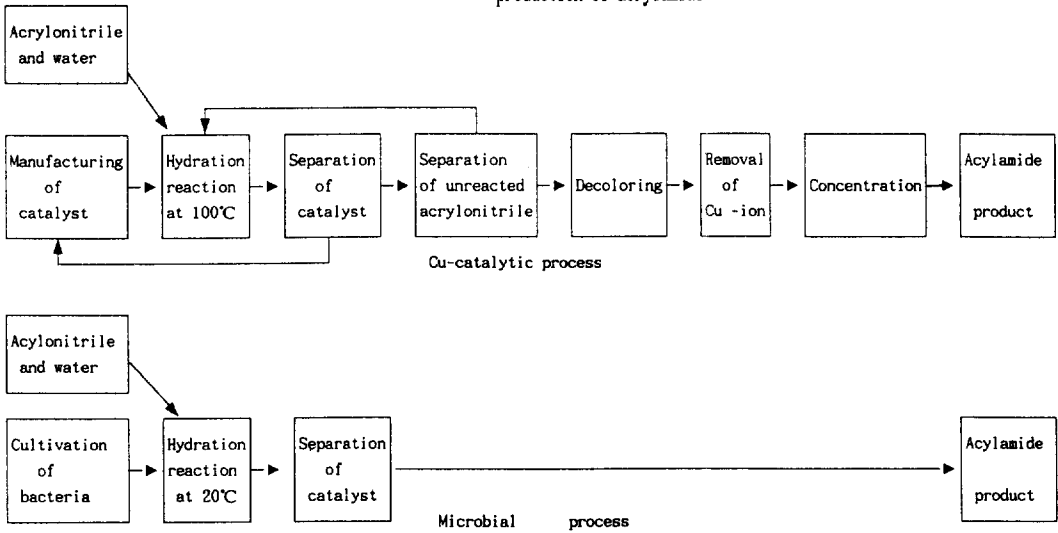


그림 1. Comparison of microbial and catalytic process for production of acrylamide

3. Acrylamide의 용도별 수요 전망

Acrylamide의 대부분인 약 90% 정도가 PAA 제조에 사용되고 있기 때문에 PAA의 용도 및 수요를 분석하는 것은 acrylamide 사업화와 제조기술개발의 필요성을 인식하는데 매우 중요한 일이라고 생각한다.

PAA는 수처리용 고분자 응집제, 지력증강제, 원유회수 향상제, 광산용 거품발생제 또는 응집제 등으로 사용되고 있다. PAA를 제조하는 것 이외에 acrylamide는 N-methylol acrylamides, isobutoxy methyl acrylamide, methylene bisacrylamide, T-octyl acrylamide 등 가교제의 원료로 사용되고 있으며, emulsion 접착제류에 첨가되거나, 섬유개질제로 사용되고 있다. Acrylamide의 국가별 용도 구성비를 표 1에 나타내었다.

대부분의 acrylamide를 주원료로 사용하고 있는 PAA의 주용도는 고분자 응집제로서 서구를 제외하고는 PAA 소비량의 약 60%에 달하고 있다. PAA는 황산알루미늄(13만톤), 염화제이철과 같은 저분자 무기 응집제와 고분자 무기 응집제인 polyaluminium chloride(6만톤) 등과 함께 많이 쓰이는 응집제 중의

하나이나, 사용량은 연 10,000톤으로 적은 편이다.

고분자 응집제 수요는 사회적으로 환경 부문에 대한 관심이 고조되고 있고, 정부의 하수종말처리장 증설 등으로 연간 10% 이상 신장할 것으로 예상되고 있다.

국내 PAA계 고분자 응집제 생산업체 4개 중 이양화학, 송원산업, 코오롱 3사의 가동율은 '93년 상반기 기준 50% 미만에 불과하며(표 2), 원가 상승 및 제반 경비의 인상에도 불구하고 국내가격은 지속적으로 하락세를 보여 적자를 기록한 것으로 알려졌다. 이렇게 가동률이 낮은 것은 저가의 수입산의 증가에 따른 것으로 알려졌다. 국내 PAA계 고분자 응집제 가격은 '93년 8월 현재 Kg당 2850~3800원 선에 거래되고 있다. 수입은 영국의 Allied Colloids, 프랑스 SNF 제품과 미국의 Calgon 제품이 대부분을 차지하고 있으며, 연도별 PAA 수입량은 표 3과 같다.

제지용 지력증강제로 사용되는 PAA의 연간 국내수요는 solid 기준 1200 MT 정도인 것으로 나타났다. 이러한 수요는 건조지력증강제 전체의 80% 이상을 차지하는 규모이다. 앞으로 종이에 첨가되는 충전물의 함량이 증가하고 단섬유의 활엽수 펄프, 기계 펄프, 표백열 기계 펄프 등의 사용이 증대되어

표 1. Acrylamide의 국가별 용도 구성비 (%)

용도	상세용도	용도별 구성비			
		미국 ('90)	서구 ('90)	일본 ('91)	한국 ('92)
PPA제조	1. 고분자 응집체	60	33	54	60
	2. pulp 및 제지산업용	14	14	38	30
	3. 원유회수 향상제용	-	2	-	-
	4. 광산용 (거품발생제 또는 응집제)	14	10	-	-
	5. 기타	2	18	8	10
기타용	· 가교제 원료	-	-	-	-
	· 접착제류 첨가	10	23	-	-
	· 섬유개질제	-	-	-	-

()안은 연도

표 2. 고분자 응집제용 PAA 공급 현황 (1991)

생산업체	생산능력	생산량	수입업체	수입국	수입량
이양화학	3,500	2,000	유천 Eng.	Alied Colloick (영)	902
송원산업	2,000	900	Unico	SNF (프)	1,158
코오롱	1,500	500	코 칸	Calgon (미)	420
유니코	4,500	3,600	-	-	-
계	11,500	7,000	-	-	2,608

표 3. 연도별 polyacrylamide 수입량

연도	수입량(MT)	금액(천\$)	증가율(%)
1990	1903	5271	-
1991	2609	7308	39
1992	2823	8034	10
1993	3181	8923	11

Starch로 전환될 것으로 보인다. 이미 동남아 지역에서는 PAA 보다 가격이 저렴한 Starch를 많이 쓰는 추세로 돌아서고 있다. 그러나 국내에서는 PAA가 사용하기에 편리하고 Starch는 새로운 설비를 필요로 하기 때문에 여전히 PAA를 많이 사용하고 있는 것으로 나타났다. 특히, 국내에는 Starch 자원이 부족하기 때문에 거의 대부분을 수입에 의존해야 하는데 공업용 Starch의 수입 절차가 까다로운 것으로 알려져 있다. 국내에서 지력증강제로 PAA는 많이 사용하고 있는 다른 요인은 일본의 영향을 들 수 있는데, 한국의 제지공업은 산업초기 부터 일본과

종이의 강도가 저하될 경우에 이를 보완하기 위해서 건조지력증강제를 더욱 많이 사용하게 될 것으로 전망된다. 그러나 향후 건조지력증강제는 PAA에서

표 4. Acrylamide 제조회사 및 생산규모, 국가별 생산량 및 소비량 (단위 : 천톤)

국 가	제조업체	연생산규모	연생산량	연소비량
미 국	American Cyanamid	30	40.5 (90)	42.8 (90)
	Dow Chemical	30		
	Nalco Chemical	13		
	소 계		73 (91)	
〈서구〉				
독 일	Chemische Fabrik Stockhalusen GmbH	5	?	51 (91)
	Dow Rheinmuenster GmbH	12		
네덜란드	Cyanamide BV	>34		
영 국	Allied Colloids Manufacturing	20		
소 계		>71 (91)		
일 본	Mitsubishi Chem.	45	62 (91)	50 (91)
	Mitsui Toatsu	35		
	Nitto Chem.	20		
	소 계		100 (92)	
한 국	대농유화	5.2	2.6 (92)	7 (92)

()은 연도

* 일본의 Nitto Chem과 Mitsui Toatsu, 한국의 대농유화를 제외하고 전 acrylamide 제조업체가 downstream인 polyacrylamide 제조사업에도 참여하고 있다.

표 5. 국내 acrylamide 공급현황

연 도	수입량 (MT)	금액 (천\$)	단가 (\$/Kg)	대농유화공급 (MT)
1988	2,068	4,240	2.05	-
1989	3,764	5,317	1.42	-
1990	4,810	6,492	1.35	-
1991	4,748	7,015	1.48	700
1992	3,804	5,142	1.35	2,600
1993	3,284	4,331	1.32	?

밀접한 관련을 맺고 있기 때문에 아직도 건조지력 증강제로 PAA를 많이 사용하고 있는 일본의 추세를 쫓고 있는 것으로 나타났다. 전반적으로 볼 때 고속 육식 운전기의 보급 등 인쇄속도의 상승은 용지의

표면강도 향상을 요구하고 있어 이러한 점에서도 지력증강제 역할과 기능 향상이 중요한 과제로 부각되고 있다.

제지용 PAA를 공급하는 기업인 동명산업은 아세아제지에 대부분 납품하고 있기 때문에 전체 시장의 60%를 점유하고 있으며 동성화학, 국도화학, 한국사이아미드 등에서 나머지 40%인 480 MT 정도를 공급하고 있다. 특히 한국 사이아미드에서는 백상지와 화장지에 사용되는 PAA를 공급하고 있는 것으로 알려졌다. 제지용 PAA의 국내가격은 solid 기준으로 '93년 12월 현재 Kg당 2000원에 거래되고 있는 것으로 나타났다.

4. Acrylamide 제조기술의 발전 전망

세계적인 acrylamide 생산국은 미국, 일본, 독일,

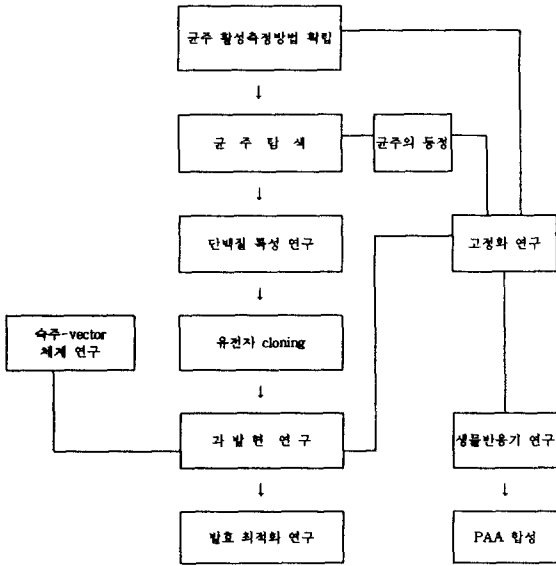


그림 2. 기술 개발 추진 체계

네덜란드, 영국이며, Mitsubishi chem.이 벨기에에 연간 10,000 MT 규모의 합작공장을 건설중(완공여부 미확인)이며, PAA 제조회사인 프랑스의 SNF도 공장건설을 계획중인 것으로 알려졌다.

국내의 유일한 maker인 대농유화는 Mitsui Toatsu 기술로 연간 5,200톤(100% 기준) 규모의 공장을 1991년 3월 완공하였다. 각국의 acrylamide 제조회사 및 생산규모, 생산량 및 소비량은 표 4와 같다.

전체적으로 볼 때 미국은 일부 공장의 가동 중지로 acrylamide 수입국가가 되었으며, 서구 및 일본이 주요 수출국가이다. 한국은 대농유화 공장이 가동됨에도 불구하고 acrylamide 수입가격이 하락세를 지속하여 여전히 계속적으로 다량의 acrylamide를 수입하고 있다(표 5). 1993년 평균 수입가격은 \$1.32/Kg이나 대농유화는 로칼로 Kg당 1,300 원에 판매하고 있다.

상기한 acrylamide 및 PAA 국내수급 현황과 가격을 종합검토하면, acrylamide의 경우 저가의 수하기에는 부족한 생산능력이며, 또한 다량의 PAA도 수입되고 있어 이를 acrylamide로 환산하면, 국내 acrylamide 생산능력 부족은 더욱 심각한 것으로 판단된다. 최근의 acrylamide 및 PAA 수입 금액이 연 100억원에 달하고 있고, 향후 수처리 및 제지용 PAA 수요가 증가할 것으로 전망되기 때문에, acry-

lamide 생산공장 증설 또는 신규 건설이 강하게 요구되고 있다. 이러한 시점에서 저가의 수입품에 맞설 수 있는 경쟁력있는 생물학적 acrylamide 생산공정의 개발이 시급하며, 여러 가지 측면에서 직접수화법보다는 생물학적 방법에 의한 acrylamide 생산공장 건설이 바람직하다.

5. 맺는말

1. 선진국의 기술 개발 동향

현재 일본의 Nitto chem을 제외한 모든 acrylamide 공장이 직접 수화법을 채택하고 있는데, 여기서는 생물학적 방법에 의한 acrylamide의 생산기술 개발 동향에 초점을 맞추기로 한다.

Nitto chem의 초창기 특허에 의하면 30°C, pH 7.5에서 배양한 *Corynebacterium* 균체를 PAA로 고정화하였으며, 고정화한 균체를 3기의 column이 병행 설치된 2개의 line에 충전하여 0~5°C, pH 8.4의 조건에서 연속적으로 acrylonitrile을 수화하여 99% 수율로 120 g/l의 acrylamide를 생산하는 것으로 알려져 있다. 또한 Kyoto 대학의 Yamada 교수팀에 의해 *Pseudomonas* sp. 균주로 수율 99% 이상의 acrylamide를 생산할 수 있다고 보고된 바 있다.

현재 일본 Nitto chem은 꾸준한 균주 개발 노력으로 *Rhodococcus* sp. N-774의 nitrile hydratase 유전자를 cloning하였으며, acrylamide는 amidase에 의해 분해되므로 amidase 활성을 blocking시킨 *R. rhodochrous* 속주의 amidase gene promoter에 nitrile hydratase를 연결하여 과발현시키고 있다. 구두로 전해진 정보에 의하면 Nitto chem은 이렇게 하여 얻어진 nitrile hydratase 고생산균주를 사용하여 acrylamide 생산성이 1200 g/l로 향상되었다고 한다.

러시아 National Research Institute of Genetics and Selection of Industrial Microorganism(VNII Genetika)의 Yanenko 박사연구팀도 *Rhodococcus*를 사용하여 3~50°C, pH 4.5~11의 조건하에서 300 g/l의 acrylamide를 5시간만에 생산하는 것으로 보고하였다. 균주 개발 방법은 일본의 Nitto chem과 비슷한 것으로 알려졌다.

2. 국내 기술 개발 현황 및 기술 수준

한국과학기술원의 장호남 박사는 1985년경부터 생물학적 방법에 의한 acrylamide 개발 연구에 착

수하여 *Brevibacterium*을 균주특허로 출원하였으며, Ca-alginate로 고정화하여 약 200 g/l의 acrylamide를 생산하는 것으로 보고하였다. 기업체로서는 acrylamide의 원료인 acrylonitrile을 생산하고 있는 동서석유화학에서 acrylamide 사업화에 매우 적극적인 것으로 알려졌다.

3. 기술 개발 전략

생물학적 방법에 의한 acrylamide 생산기술을 개발하기 위한 핵심기술의 흐름을 그림 2에 나타내었다.

일본과 소련의 연구 개발 결과를 분석해 보면, 균주 개발을 위하여 전통적인 돌연변이 방법보다는 유전자 재조합기술을 이용한 유전자 cloning을 시도해야 할 것으로 판단된다. 물론 이에 앞서 acrylonitrile에 대한 substrate specificity가 높은 균주를 탐색하는 것이 선결되어야 하겠다. amidase에 의한 acrylamide의 분해를 막기 위해서 amidase 활성을 blocking시킨 숙주와 vector system의 개발도 병행되어야 할 것이다. 우량 균주 개발 외에 경제성을 좌우하는 요인 중에 하나인 고정화 연구도 매우 중요하며, acrylamide 생산에 적합한 고정화 sys-

tem을 확립하여야 할 것이다. acrylamide monomer의 용해도가 30℃에서 1 L의 물에 2115 g인 것을 감안하면, 현재 Nitto chem의 생산성 1200 g/l도 더 향상될 여지가 많다고 생각한다. 따라서 고농도의 생물전환 반응기 system 개발 연구가 필수적이라 하겠다. 마지막으로 생물전환에 의해 생성된 acrylamide의 이화학적 분석뿐만 아니라 PAA를 합성하여 use test를 실시하므로써, 생물학적 방법으로 생산된 acrylamide 제품의 품질을 확인하여야 하겠다.

그림 2의 기술개발 추진체계와 상기한 바와 같이 생물공학을 이용한 acrylamide 개발을 위하여는 미생물학, 단백질 화학, 분자 생물학, 발효공학, 화학공학, 고분자 화학, 분석화학 등 다양한 전공의 연구원들이 필요하다. 이렇게 상이한 분야의 연구원들의 연구는 연구 착수 시점이 다르기도 하며, 연구가 일부 중복되기도 하거나, 전혀 연관성이 없기도 하다. 따라서 연구진 안에 연구조정위원회를 두어 연구 진행에 대한 청취와 조정이 있어야 하며, 이를 수행할 총괄연구 책임자의 역할에 따라 연구효율을 극대화하고 연구기간을 단축시킬 수 있으리라고 생각된다.