

재생가능 에너지원으로서의 해조류 유래 바이오 연료의 현황과 전망

유 준*

부경대학교 화학공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45

(2022년 4월 14일 접수; 2022년 4월 20일 수정본 접수; 2022년 4월 29일 채택)

Current Status and Prospect of Seaweed-based Biofuels as Renewable Energy Resource

Jay Liu*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan, Korea 48513

(Received for review April 14, 2022; Revision received April 20, 2022; Accepted April 29, 2022)

요 약

지구 온난화를 완화시키고 석유고갈 문제를 피할 수 있는 수단으로서 바이오 연료에 대한 많은 연구 개발이 지금까지 30년 넘게 이루어졌다. 하지만 일부 1세대 및 2세대 바이오 연료의 제한적인 보급이 이루어졌을 뿐, 광범위한 바이오 연료의 보급은 아직도 요원하다. 비교적 최근에 연구가 시작된 해조류 바이오매스 유래 3세대 바이오는 경우 많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고 상업 규모의 해조류 바이오 리파이너리의 보급은 아직도 멀기만 하다. 이 총설에서는 광범위한 문헌조사와 10년 넘게 해조류 바이오 리파이너리의 타당성 연구를 수행한 저자의 경험을 토대로 해조류와 해조류의 양식부터 최종 제품인 바이오 연료 생산까지 가치사슬 전반에 걸쳐 해조류 바이오 리파이너리가 가진 장점과 단점을 살펴보고자 한다. 이 관점에서 문헌조사는 (1) 전 세계 해조류 생산 및 연구 개발 현황, (2) 실험실 규모 실험에 기초한 해조류로부터 바이오 연료 생산을 위한 전환 기술, 그리고 (3) 대규모 해조류 바이오 리파이너리 타당성 연구를 포함할 것이다. 그리고 해조류 바이오 연료 상업화에 예상되는 주요 문제점을 확인하고 마지막으로 현재의 해조류 바이오 리파이너리 기술 현황과 유망한 미래 전망에 대한 저자의 견해가 정리될 것이다.

주제어 : 해조류, 바이오매스, 지속가능성, 경제적 가능성, 탄소중립, 순환경제

Abstract : Research and development of biofuels as one of the means to mitigate global warming and to avoid fossil fuel depletion has occurred for more than 30 years. However, there has only been limited distribution of a few first- and second-generation biofuels, and widespread supply and consumption of biofuels is still far from a reality. Although a relatively recently studied third-generation biofuel derived from seaweed biomass has been shown to have many advantages, it is yet to be deployed in commercial-scale seaweed biorefineries. This review paper examines the advantages and disadvantages of seaweed biorefineries for the entire value chain covering from seaweed and its cultivation to biofuel production based on an extensive literature search and the author's experience of conducting feasibility studies pertaining to seaweed biorefineries for over 10 years. For this purpose, the literature survey will cover the current status of seaweed production and its research and development worldwide, conversion technologies for biofuel production from seaweed based on bench-scale experiments, and large-scale techno-economic feasibility studies for seaweed conversion to biofuels and bioenergy. In addition, the main problems expected with the commercialization of seaweed-based biofuels will be identified. Finally, the current status of seaweed biorefinery technology and the author's views on its promising future will be summarized.

Keywords : Seaweed, Biomass, Sustainability, Economic viability, Carbon neutrality, Circular economy

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jayliu@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6453; Fax: +82-51-629-7487

이 논문은 우희철 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

doi: 10.7464/ksct.2022.28.2.163 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

화석 연료는 지구 온난화의 첫번째 원인임에도 불구하고 여전히 현대 사회의 주된 에너지원으로 남아 있지만, 화석 연료의 고갈은 점점 더 임박하고 있다. 따라서 새로운 에너지 자원이 화석 연료를 대체해야 할 것은 분명한 사실이다. 바이오 연료는 원유와 그로부터 파생되는 많은 화학제품을 대체할 수 있는 것으로 알려져 있기 때문에, 이에 대한 본격적인 연구는 30년 넘게 지속되어 왔다. 원유의 매장량과 비교했을 때, 바이오 연료 생산을 위한 바이오매스 원료는 세계적으로 널리 퍼져 있고 빠른 기간에 재사용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 하지만, 1세대 및 2세대 바이오 연료 생산이 야기한 몇 가지 문제점 때문에 화석 에너지의 적합한 대체물로 바이오 연료를 사용하는 것에 대한 회의감도 불러왔다. 몇 가지 문제점 중 대표적인 사례가 1세대 바이오 연료의 원료인 곡물 바이오매스와 그 생산지 개발에 대한 정부의 대규모 인센티브로 브라질과 미국 등 주요 곡물 수출국에서 바이오 연료 붐이 일어난 후, 세계 식량 가격의 폭등 현상이 일어난 사실이다[1]. 또한 2세대 바이오 연료의 원료인 목질계 바이오매스도 산림 벌채의 문제점을 안고 있다.

이러한 여러 가지 우려로 인해 바이오 연료 생산을 위한 새로운 원료로서 미세조류와 거대조류 등 수생 바이오매스가 소위 3세대 바이오 연료의 원료로 주목받게 되었다[2,3]. 특히 거대조류, 즉 해조류는 재배를 위해 육지의 면적을 필요로 하지 않으며, 해조류 재배에 이용 가능한 면적이 육상 바이오매스보다 훨씬 크다는 장점 외에도, 바이오 에탄올 생산 시 그 공정이 더 단순하다는 장점을 가지고 있다[4]. 그러나 해조류를 이용하여 상업 규모로 바이오 연료를 생산하고자 할 때 높은 수분 함량과 회분(미네랄) 함량과 같은 조성적 특징이 고려되어야 한다[5]. 육상 및 수생 바이오매스의 에너지 전환에는 크게 생물학적 전환과 열화학적 전환의 두 가지 경로가 있다. 생물학적 전환은 다시 혐기성 소화와 호기성 소화 또는 발효로 나뉘고, 열화학적 전환은 가스화, 열분해, 수열 액화로 나뉜다. 이들 전환 경로 각각의 장점과 단점은 사용하는 바이오매스의 종류, 이용 가능한 자원, 위치와 같은 몇 가지 요인에 따라 다르다.

해조류를 원료로 사용하는 대규모 바이오 리파이너리를 건설 하려면 기술-경제성 분석 및 전과정 평가와 같은 타당성 검토와 함께 실험실 규모 및 실증 규모의 실험과 이를 바탕으로 한 상업 규모 공정의 정밀한 모사가 요구된다. 이러한 이유로 인해 해조류를 바이오 에너지로 전환하기 위해 사용할 최적의 전환 경로를 결정하는 것은 매우 어려운 일이다. 또 다른 중요한 문제는 상업 규모의 바이오 리파이너리 수요를 충족시킬 수 있는 해조류 바이오매스의 공급망 확보와 바이오매스의 가격이다[6]. 따라서 이 총설은 먼저 해조류의 종류와 재배 기술 및 전 세계 해조류 공급망에 대해 알아볼 것이다. 그리고 세계 각국에서 수행된 해조류 바이오매스의 생산과 에너지 전환과 관련된 대형 연구과제를 조사할 것이다. 다음은 해조류에서 바이오 연료를 포함한 에너지 및 화학물질을 생산하는 전환 경로에 대한 체계적인 정리와 관련 실험, 모사연구 및 상업 규모의 타당성 검토 문헌 조사를 통해 다양한 전환 경로의 잠재력을 검토할

것이다. 또한 문헌 조사를 통해 파악된 해조류 바이오 리파이너리의 상업화에 예상되는 주요 문제점을 점검하고자 한다. 마지막으로 문헌 조사와 저자의 지난 10 여년 간의 해조류 바이오 리파이너리 타당성 연구 경험을 토대로 현재의 기술 상태와 가장 유망한 미래 동향에 대한 저자의 견해가 정리될 것이다.

2. 바이오매스 원료인 해조류

2.1. 해조류의 종류 및 구성성분

거대조류 또는 해조류는 9,000여종에 달하는 다세포의 진핵(eukaryotic) 수생식물을 총칭한다. 일반적으로 해조류는 전 세계 바다에 널리 분포하는데, 접착 기면과 햇빛이 이용 가능한 해안 지역에 주로 서식한다. 널리 알려진 바와 같이 해조류는 외적 형질에 따라 녹조류(약 1,200종), 홍조류(약 6,000종), 그리고 갈조류(약 2,000종)의 3개 그룹으로 나뉜다. 알려진 9,000여종 중에서 221종 정도만 식품, 비료, 화장품, 화학공업 등에 상업적으로 이용되고 있다[7].

구성성분의 측면에서 해조류를 잠재적인 바이오 연료의 원료로 사용하는데 있어 가장 분명한 단점은 갖 수확한 해조류의 높은 수분 함량(75~90 wt%)과 회분 함량(15~45 wt%, 건조량 기준)이다[5,8]. 반면 1세대와 2세대 바이오매스와는 달리 리그닌은 없거나 홍조류 일부에 매우 소량 포함되어 있다[9]. 이것은 해조류를 바이오 연료 또는 에너지로 전환하는 많은 전환 경로에서 리그닌이 야기하는 여러 문제를 크게 감소시킨다[4]. 수분을 제외했을 때, 해조류 세포벽의 주요 구성 요소인 탄수화물은 25~60 wt% 정도를 차지한다. 탄수화물의 대부분은 해조류 종류에 따라 달라지는 다당류로 총 탄수화물 무게의 60~70%를 차지하는데, 카라기난(carrageenan), 한천(agar) 및 알지네이트가 대표적이다. 해조류에 존재하는 단당류는 포도당, 만노오스(mannose), 갈락토오스(galactose) 및 우론산(uronic acid) 등이며, 총 탄수화물 무게의 30~40%를 차지한다. 탄수화물 다음으로 단백질과 지질이 뒤따른다[9].

2.2. 세계 해조류 공급망

오늘날 전 세계 240여 국가 중 43개국이 해조류를 적극적으로 재배 및 수확, 사용하고 있다. 2016년 기준 전 세계 해조류 생산량은 습중량 기준 3천만 톤에 달하며, 이는 건조 중량 기준으로는 약 450만톤, 금액으로는 358억 달러에 해당한다[10]. 전 세계 생산량의 약 97%가 한국과 중국, 일본을 비롯한 아시아 7개국에서 재배되었다[11]. Figure 1에 나타난 바와 같이, 갈조류와 홍조류는 2015년 양식 해조류의 99.8%를 차지하는 가장 많이 양식된 해조류이다.

해조류는 육지 내 연못, 근해 연안과 외해에서 경작될 수 있다. 근해 연안 양식은 운영 및 접근성이 용이해 경제성이 높은 방법으로 가장 널리 쓰이고 있다. 근해 연안 양식 시스템의 중요한 예로는 지주식, 부류식 등이 있다[12]. 현재 대부분의 해조류 양식은 근해 연안 지역에서 발생하지만, 일부 국가에서는 제한된 이용 가능한 재배 지역, 사용 용도 갈등 등으로 인해 외해 지역 해조류 양식에 대한 관심이 고조되었다[3,13].

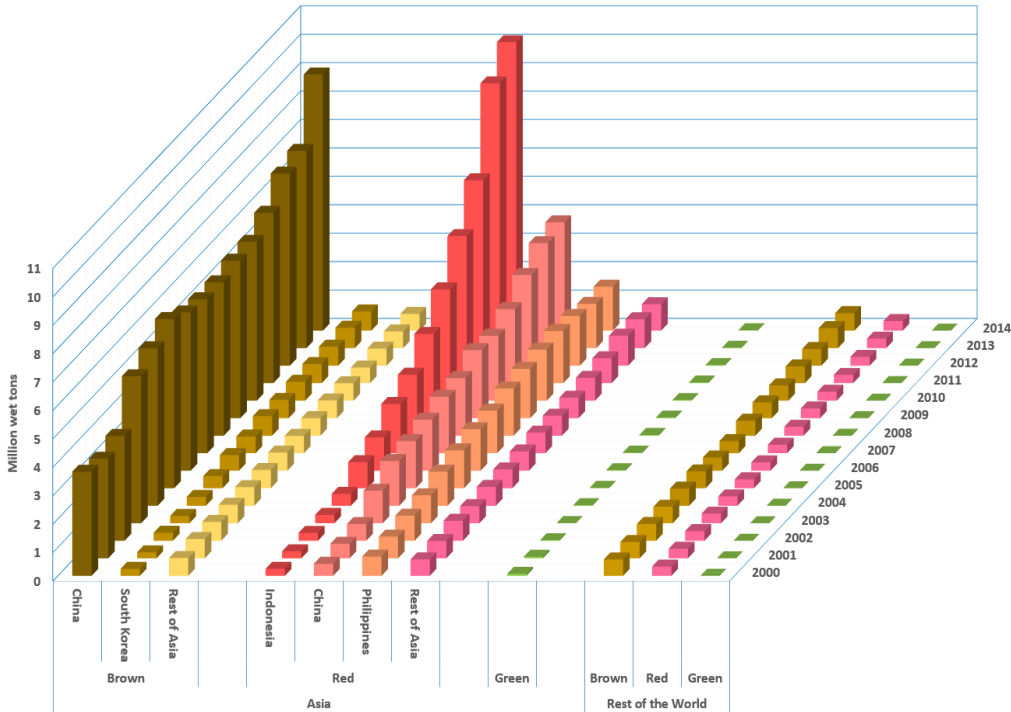


Figure 1. World seaweed cultivation increase at different parts of the world from 2001 to 2015.

2.3. 세계 해조류 바이오매스 대형 연구

해조류 양식 기술과 생산량에서 가장 앞서 있는 나라 중 하나인 한국에서는 해양수산부의 바다숲 조성사업의 일환으로 해양 바이오매스 대량생산 프로젝트(2010~2016)와 해양 바이오매스 통합이용 프로젝트(2010~2018)가 병행으로 추진되었다. 이 과제들의 연구 범위는 (1) 해조류 바이오매스의 연중 생산을 위한 해조류 종 선택 및 윤작 계획 수립, (2) 해조류의 고밀도 대량 생산을 위한 외해 양식 시스템 설계와 자동 이식·수확 시스템 개발, (3) 실증 규모의 해조류 바이오매스 생산 시연, 그리고 (4) 해조류를 바이오 에너지와 화학물질로 전환하는 실험실 및 파일럿 규모 실험 등을 포함한다[14,15]. 개발된 양식 시스템은 tension leg platform(16.4 m 강관 말뚝 및 5.4 m 부력 탱크 포함),

태양광 패널 및 센서, 부류식 양식용 로프를 포함하며, 다양한 깊이에 대한 폭 넓은 적응성과 우수한 확장성을 갖도록 설계되었다. 설계에 따라 한국 남해안 수심 40 m 지역에 설계수명 20년을 가진 1헥타르 규모의 실증 양식장이 건설되어 해조류 바이오매스 대량양식 실증 실험이 진행되었다. 다시마(*L. japonica*)를 이용한 실증 사례에서는 1 기작 당 습중량 기준 184.1 ton ha⁻¹의 생산량이 관찰되었는데, 이는 현재 한국 어가의 양식 관행보다 4~5배 높은 것이다. Figure 2는 개발된 양식 시스템의 개념도와 설치된 실증 양식장의 모습을 보여준다.

2000년 이래로 영국, 네덜란드, 북유럽 국가들을 포함하는 유럽연합 국가들은 바이오 연료와 화학물질 생산을 목적으로 해조류 연구에 상당한 투자를 해왔다. 최근 유럽연합의 대규모

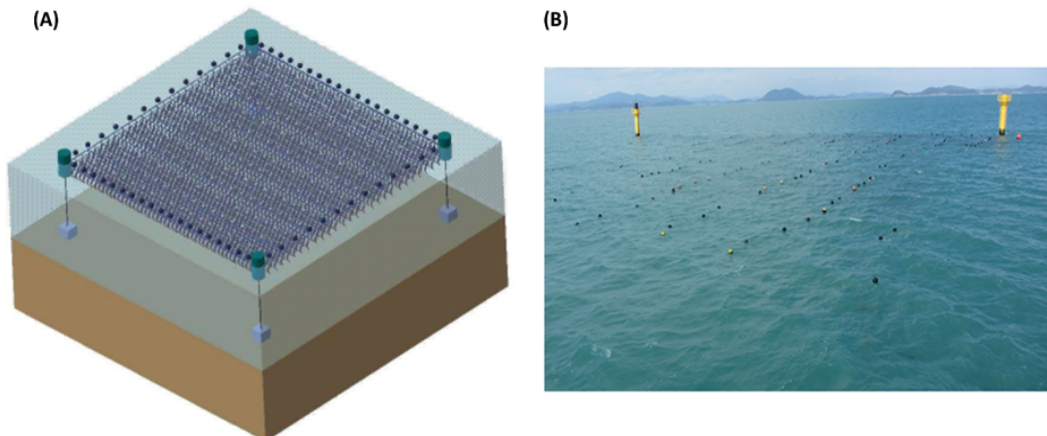


Figure 2. Schematic view (A) and installation (B) of the seaweed production facility (tension leg platform mooring type) for one-hectare pilot scale testing farm in Korea, Republic of.

Table 1. Anaerobic digestion of different types of brown algae in literature: methane yields and corresponding operating condition.

Brown algae type	CH ₄ yield (m ³ kg ⁻¹ VS)	Time (days)	Temperature (°C)	Reference
<i>A. nodosum</i>	0.110	24	35	[25]
<i>L. Digitata</i>	0.14 ~ 0.17	21	37	[26]
<i>L. hyperborea</i>	0.280	24	35	[25]
<i>L. japonica</i>	0.18	6 ~ 20	35	[27]
	0.297	17 ~ 28	55	[28]
	0.25 ~ 0.28	14 ~ 46	35	[29]
<i>L. saccharina</i>	0.205 ~ 0.220	25	37	[30]
	0.230	24	35	[25]

해조류 바이오매스 프로젝트로는 EnAlgae [16], BioMara [17], Netalgae [18], SeaGas [19], MacroFuel [20] MacroAlgae Biorefinery [21] 등이 있다. 이러한 프로젝트의 목표는 고급 양식 및 수확 기술을 개발하고, 실증 규모의 농장을 건설하며, 해조류로부터 고급 바이오 연료를 생산하는 것이다. MacroFuel 프로젝트는 해조류 양식에서부터 생산된 바이오 연료의 테스트에 이르는 전체 가치 사슬을 연구의 범위로 포함했다. 이 프로젝트에서 개발된 양식 시스템은 재배 면적당 수확량을 높일 목적으로 첨단 직물을 기반으로 하여 제작되었다. 현재, 유럽 국가들은 해조류 수요의 대부분을 야생으로부터 얻고 있으며, 2015년에 습량기준 2,258톤을 재배하였다. 그러나 위에 기술한 대형 프로젝트의 결과물이 적용되면, 가까운 미래에 유럽연합 국가들의 해조류 재배에 엄청난 증가가 예상된다.

3. 해조류-바이오 연료 전환 기술

3.1. 생화학적 전환 경로

3.1.1. 혐기성 소화

혐기성 소화는 산소가 없는 상태에서 미생물 혼합물에 의해 유기물이 메탄, 이산화탄소 등의 바이오 가스와 물 등으로 분해되는 것을 말한다. 공정의 수율은 선택된 소화조의 유형, 전처리 과정, 발효 시간 등에 의해 영향을 받는다[22,23]. 바이오 가스는 보일러나 발전 시스템에서 증기와 전력을 생산하기 위한 연료로 사용될 수 있으며[24], 추가로 정제되어 도시가스 망에 투입되기도 한다.

많은 실험 연구가 수행되어 다양한 종류의 해조류가 바이오 가스를 생산하는 데 사용될 수 있다는 것을 보여주었다. Table 1에 여러 종류의 갈조류의 혐기성 소화에 대해 문헌에 보고된 메탄 수율과 운전 조건을 정리하였는데[25-30], 다시마의 경우 1 kg 당 최대 0.297 m³의 메탄이 생성되었다. Tedesco et al.[26]은 기계적 전처리가 초음파와 마이크로파, 열, 화학적 전처리와 같은 다른 전처리에 비해 더 높은 메탄 수율을 가능하게 한다는 것을 보여주었다. 또한 Miura et al.[23,27]은 바닷물 염도에서 갈조류의 혐기성 소화를 평가했는데, 약 80~90 wt%의 물을 포함하는 갈조류를 그대로 사용하면 혐기성 소화 이전의 건조 및 세척 단계를 생략할 수 있으며, 담수 소비를 크게 줄일 수 있어 경제성 향상에 도움이 된다.

혐기성 소화를 통해 생성될 수 있는 또 다른 제품은 아세트산, 프로피온산 등 휘발성 지방산(volatile fatty acid)이다. 일반적으로 혐기성 소화는 가수분해-산 생성-초산 생성-메탄 생성의 4 단계를 거치기 때문에 매우 느리다. 따라서 메탄 생성 단계를 방지하기 위해 소화조에 요오드 포름(iodoform)이나 브로모폼(bromoform)과 같은 억제제를 첨가하면 휘발성 지방산을 비교적 빠른 속도로 만들 수 있다. Pham et al.[31]은 다시마의 혐기성 소화 연구에서 35 °C에서 5일간 소화시킨 후 건조 중량 기준 1 g의 다시마로부터 0.307~0.412 g의 휘발성 지방산을 생산하였다고 보고했다.

Figure 3은 혐기성 소화 경로를 이용하는 잠재적인 바이오 리파이너리 구조와 제품을 보여준다. 그 중 하나는 바이오 가스 생성 이전에 휘발성 지방산을 회수하고 정제한 후 촉매를 이용하여 수소화하여 에탄올, 프로판올, 부탄올과 같은 혼합 알코올로 만드는 것이다. 혐기성 소화는 발효 대비 적은 양의 이산화탄소가 생성되고 혼합 혐기성 박테리아가 탄수화물 외에 지질과 단백질의 탄소를 사용할 수 있기 때문에, 많은 휘발성 지방산 생성이 가능하여 총 생산량(생성 연료 중량/소비 바이오매스 중량)의 관점에서 발효보다 우수할 수 있다.

혐기성 소화는 가장 오래된 생화학 전환 경로 중 하나로서 기술 성숙도(technology readiness level)가 매우 높다. 하지만 이에 비해 비교적 소수의 해조류 혐기성 소화의 상업화 타당성 연구가 수행되었다[24,32-34]. 먼저 바이오가스를 예로 들면, Fasahati and Liu[24]는 건조 중량 기준 40만 ton yr⁻¹ 규모의 다시마 혐기성 소화로 생산되는 메탄을 사용하는 발전 시스템에 대한 기술-경제성 타당성 분석 연구를 수행하였다. 이 연구에서는 시설의 에너지 수요를 충족시키기 위해 생성된 전기의 일부를 사용하는 자급자족 공정이 설계되었으며, 나머지는 제품으로 판매되었다. 발전소 수명은 30년이고 내부 수익률은 10%라고 가정했을 때, 경제성 분석 결과 최소 전기 판매가격은 18.81 ¢ kWh⁻¹로 추정되었다. 이 값은 해안을 접하고 있어 해조류 양식의 잠재력을 가지고 있는 미국 여러 주의 평균 전기 가격과 동등 수준으로, 해조류가 전기 생산을 위한 지속 가능한 바이오매스 공급원이 될 수 있음을 보였다.

앞서 설명한 바와 같이 혐기성 소화를 이용하여 바이오매스로부터 휘발성 지방산을 만드는 공정은 여러 정제 단계와 촉매 반응 단계를 필요로 하기 때문에 바이오 가스의 공정보다 복잡

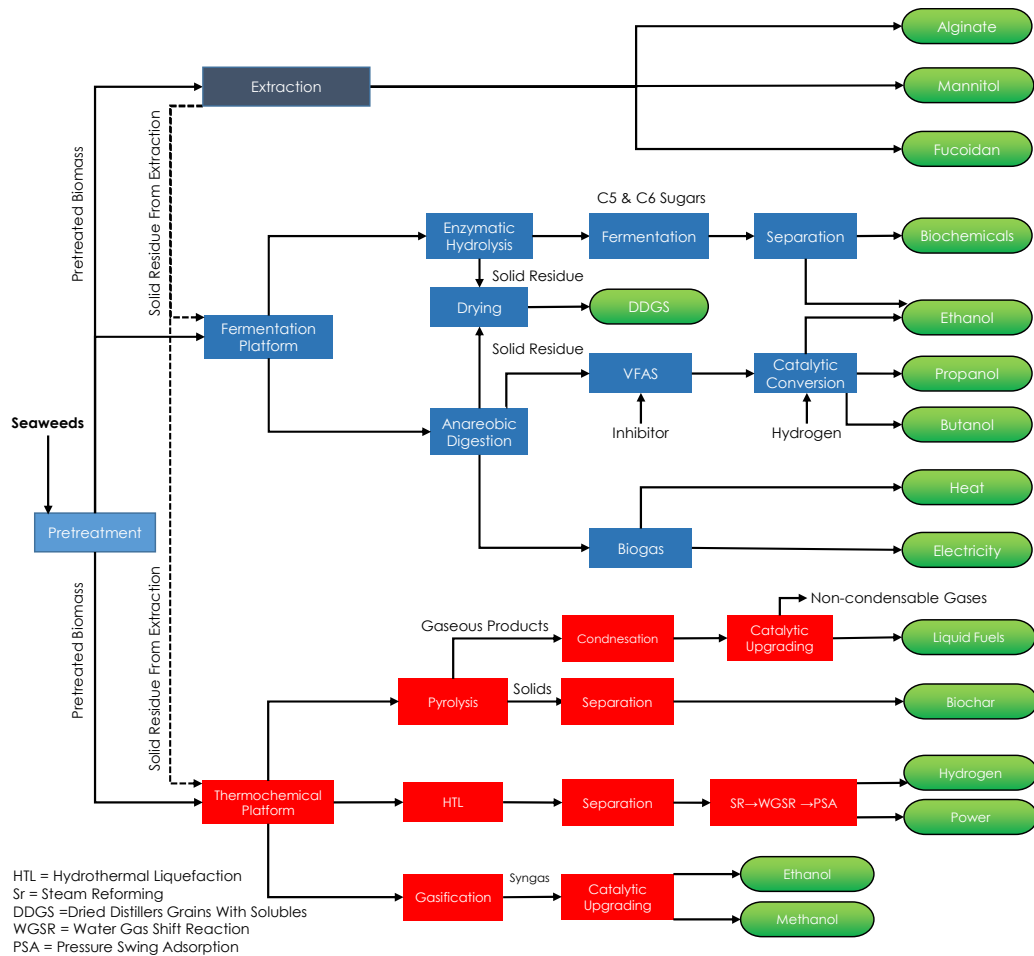


Figure 3. Seaweed-to-energy conversion routes.

하다. 따라서, 분리공정 등 바이오 리파이너리의 구조에 초점을 둔 상업화 타당성 연구가 수행되었다. Fasahati and Liu [32,33]는 혼합 휘발성 지방산 및 혼합 알코올 탈수에 대한 여러 분리공정을 비교 분석하였다. 그 결과 용매 추출 후 증류가 혼합 유기산 탈수를 위한 유망한 기술이며, 1.24 \$ gal⁻¹의 최소 에탄올 판매가격에서 혼합 알코올 생산을 가능하게 한다는 것을 보여주었다. 또한 혼합 알코올 탈수에 가장 우수한 기술은 투과증발 후 증류로 최소 에탄올 판매가격이 1.06 \$ gal⁻¹로 감소해 공정경제성이 14.5% 향상된다는 결론을 내렸다. Dickson et al.[34]은 앞선 연구에서 고려된 모든 분리공정 대안을 하나의 상부 구조로 통합하고 혼합 정수 비선형계획법으로 다시마 혐기성 소화-휘발성 지방산 분리-수소화-알코올 분리로 구성된 바이오 리파이너리의 최적 구조를 찾았다. 순현재가치를 최대화하는 최적의 바이오 리파이너리 구조는 1.17 \$ gal⁻¹의 최소 에탄올 판매가격을 가져 목질계 바이오매스보다 경제성이 우수한 것으로 보고되었다.

3.1.2. 발효

일부 홍조류를 제외하고, 해조류는 리그닌을 포함하지 않는다. 따라서 당류는 분쇄와 같은 간단한 조작으로 해조류에서 방

출될 수도 있다. 이 특징은 발효 전 에너지 집약적인 가수분해 단계를 피할 수 있어, 목질계 바이오매스 대비 해조류에 바이오매스로의 뚜렷한 이점을 제공한다[35]. 하지만 많은 연구자들이 목질계 바이오매스 발효 연구에서 해오던 관습대로 갈조류 바이오매스의 전처리를 위해 산-열 가수분해와 효소 가수분해를 이용하였다[36-38].

최근엔 유전공학 기술이 해조류 바이오 에탄올 생산의 최대 걸림돌인 알지네이트의 분해를 쉽게 하기 위해 유전적·대사적으로 에탄올 박테리아를 수정하는데 사용되고 있다[35,39]. Takeda et al.[39]은 이를 통해 87wt%의 알지네이트를 54 wt%의 에탄올으로 변환하는 박테리아를 만들었다. 또한 Wargacki et al.[35]은 전처리 없이 알지네이트를 직접 분해, 흡수, 대사하는 능력을 가진 대장균 변종을 만들어 건조 중량 기준 1 kg의 다시마로부터 무려 0.281 kg의 에탄올을 생산할 수 있었다. 발효를 이용하는 해조류 바이오 리파이너리의 개념 역시 Figure 3에 설명되어 있다. 발효 전환 경로에서 해조류는 우선 발효 전에 전처리 된다. 전처리 된 원료는 효소에 의해 가수분해 되어 당분을 생산한 다음, 미반응 고체, gas와 액체를 포함하는 에탄올 발효액이 된다. 액체 생성물은 미반응 고체 및 기체로부터 분리되고 증류 및 분리를 사용하여 연료급 순도(>99.5 wt%)로 탈

수된다.

혐기성 소화와 비교했을 때 상업 규모의 해조류 발효 타당성 연구는 비교적 많이 수행되었다[2,4,6,40,41]. Fasahati et al.[4]은 갈색 해조류인 다시마의 에탄올 전환에 대한 최초의 종합적인 타당성 연구를 수행하였다. 그 결과, 열수세척 전처리만을 채택한(원료 건조중량 기준) 40만 ton yr⁻¹ 규모의 공장이 2.08 \$ gal⁻¹의 최소 에탄올 판매가격을 갖을 수 있음이 밝혀져 목질계 바이오매스 유래 에탄올보다 경쟁력이 있는 것으로 보고되었다. Dickson et al.[40]은 상부구조 수리계획법 기법을 사용하여 다시마에서 에탄올과 단백질을 동시에 생산하는 바이오 리파이너리의 최적 구조를 결정하였다. 그 결과, 최적의 바이오 리파이너리는 해조류 열수세척, 효소 현장생산, 에탄올 탈수 전 미반응 고체 회수 등으로 구성됨을 확인하였다. 또한 후속 연구에서 Dickson and Liu[41]는 에탄올 생산 중 발생하는 모든 부산물 흐름을 유용한 제품으로 활용할 수 있는 30가지 설계 대안으로 구성된 지속 가능한 상부구조를 개발하고 온실 가스 배출을 최소화하는 바이오 리파이너리 최적 구조를 수리계획법을 통해 제시하였다[41].

4.2. 열화학적 전환 경로

4.2.1. 가스화

가스화 공정은 기상 생성물을 극대화할 목적으로 유기물을 열분해하여 합성가스 등을 만드는 공정인데, 바이오매스가 가스화기를 통과하면서 건조(100~200 °C), 열분해(200~800 °C), 연소(800~1100 °C), 마지막으로 환원(1100~800 °C) 단계를 거치고 수소, 일산화탄소, 이산화탄소로 이루어진 합성가스와 소량의 경질 탄화수소 가스가 생성된다. 제품(주 생성물)인 합성가스의 품질은 일반적으로 원료의 종류와 품질, 가스화 조건, 열 공급 방식 등과 밀접한 관련이 있다. 일반적으로 가스화 공정을 이용하여 바이오매스로부터 바이오 연료를 생산하는 공정은 (1) 전처리 및 건조, (2) 가스화, (3) 가스 정제, (4) 촉매 업그

레이딩, (5)제품 회수로 구성된다. 가스화를 이용하는 바이오 알코올 생산 해조류 바이오 리파이너리의 개념은 Figure 3에 설명되어 있다.

해조류는 높은 수분 함량 때문에 가스화 연구의 주된 대상이 아니었다. 이 때문에 고온 고압에서 물을 매개체로 활용하여 해조류 건조가 필요 없는 수열 가스화 및 초임계수 가스화가 유망한 기술로 간주되었다[42,43]. 이 연구에서 몇 가지 해조류에 대한 가스화는 일부 육상 바이오매스 보다 적은 양의 바이오 차(char)와 많은 양의 수소를 생산하는 것으로 보고되었다. 수소 농도가 높은 이유는 해조류 내의 고농도의 회분이 가스화 촉매로 작용하여 더 높은 가스 수율을 촉진시켰을 수 있다고 분석되었다.

해조류 가스화 실험 연구와 마찬가지로 해조류 가스화의 상업화 타당성 연구도 매우 드물다. Okoli et al.[44]은 다시마의 가스화를 통해 부탄올을 생산하는 상업 규모(원료 건조 중량 기준 40만 ton yr⁻¹) 공정의 타당성 연구를 했는데, 계산된 부탄올의 최소 판매가격은 목질계 바이오매스의 경우 보다 높은 1.97~3.33 \$ L⁻¹였지만, CO₂e 회피 비용은 620~2720 \$ ton⁻¹ CO₂e로 통상적인 50 \$ ton⁻¹ CO₂e보다 상당히 높았다.

4.2.2. 열분해

열분해는 산소가 거의 없거나 질소가 있는 불활성 분위기의 고온에서 바이오매스를 액체 연료로 분해하는 것을 말한다. 열분해의 생성물은 원료의 종류에 관계없이 기상의 휘발성 유기물, CO, H₂, C₁-C₄ 범위의 탄화수소 및 차(char) 등이다. 바이오 오일은 휘발성 유기 화합물의 응축에 의해 얻어지며, 열분해 연구의 주요 목표는 열분해 온도와 가열 속도, 반응기 체류 속도와 반응기 유형 등 공정변수를 조작하여 액체 생성물을 최대화하는 것이다. Figure 4에 열효율이 뛰어나고 최고의 바이오 오일 수율을 제공한다고 알려진 순환 유동층 열분해 시스템을 나타내었다.

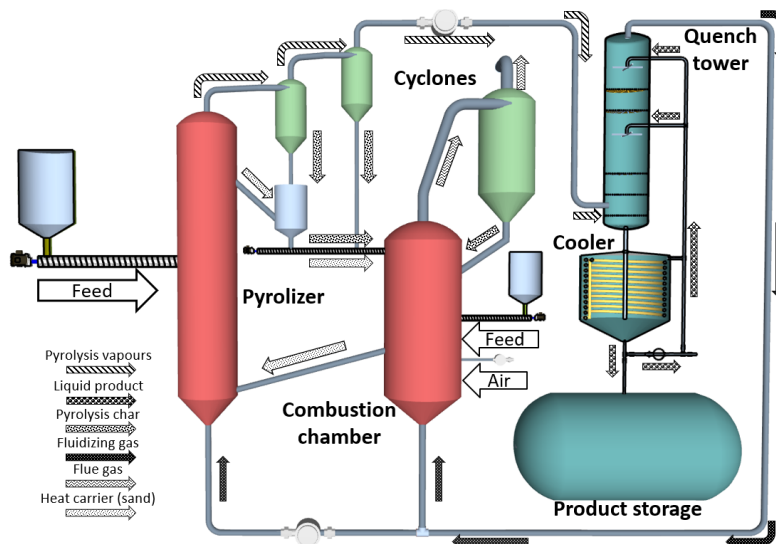


Figure 4. Schematic of a circulating fluidized bed pyrolysis system (Reproduced from Boris Brigljevic, 2019, Pukyong National University PhD Thesis [45]).

많은 연구자들에 의해 수행된 해조류 열분해 연구는 기존의 목질계 바이오매스와 유사성을 보여주었는데[46-49], 해조류 열분해는 바이오 오일 수율이 높고 오일 열량이 높고 안정성 또한 좋다고 보고되었다. 하지만 해조류 열분해의 주요 문제점은 해조류가 가지고 있는 높은 회분이 열 전달을 방해하여 재(ash) 오염(fouling) 및 슬래그가 형성되고 더 많은 바이오차를 생성하여 결과적으로 바이오 오일 생산량을 감소시킬 수 있다는 점이다. 이러한 문제점을 해결하고자 수세 또는 산세 등 다양한 전처리가 시도되어 열분해 수율 등이 개선되었다고 보고되었다.

열분해를 이용하는 해조류 바이오 리파이너리의 개념은 Figure 3에 설명되어 있다. 일반적인 해조류 열분해 공정은 (1) 전처리 및 건조, (2) 열분해, (3) 상분리, (4) 촉매 업그레이딩, (5) 생성물 회수 등으로 구성된다. Brigljević et al.[50,51]은 다양한 구성을 갖는 갈조류 열분해 바이오 리파이너리의 상업화 타당성 연구를 수행하였다. 이 연구에서 (원료 건조 중량 기준) 40만 ton yr⁻¹의 갈조류의 급속 열분해를 이용한 에너지 및 연료의 상업 규모 생산은 높은 최소 생산물 판매가격을 가져 경제적으로 유리하지 않음이 보고되었다. 다만 환경적 지속 가능성 측면에서 갈조류 유래 바이오 연료 및 에너지가 화석연료보다 탄소 배출량이 7~45배 적은 것으로 나타났다.

4.2.3. 수열 액화

수열 액화(hydrothermal liquefaction)는 에너지 집약적인 원료의 건조 과정을 생략할 수 있기 때문에, 최근에 해조류 에너지화 연구에서 주목받은 유망한 전환 경로 중 하나이다. 그 이유는 수열 액화에서는 아임계 또는 초임계 상태(250~350 °C,

10~20MPa)의 물이 거대 분자를 분해하는 데 중요한 역할을 하기 때문에, 건조 전 해조류 내 수분은 수열 액화공정에 유리한 조건인 것으로 밝혀졌기 때문이다[52]. 또한 공급 원료를 가열하는 데 사용된 에너지는 제품과 공급원료 사이에서 열을 교환함으로써 효과적으로 회수될 수 있다.

수열 액화에서 물은 바이오매스를 분해하기 위한 용매, 반응물 및 촉매로 작용하는데, 이는 물이 임계 조건 근처에서 이온으로 분해되어 거대분자의 분해를 가능하게 하기 때문이다. 또한 이러한 성질을 극대화하기 위하여 물에 다른 용매를 추가하는 연구도 시도되었다. 열분해와 마찬가지로 수열 액화의 주된 생성물은 바이오 오일이다. 수열 액화의 바이오 오일 수율은 공급 원료의 조성 및 입자 크기, 반응 온도, 체류 시간, 가열 속도, 촉매의 종류, 초기 바이오매스 대 물의 비율 및 용매 등에 의해 영향을 받는다. 최근 여러 종류 해조류의 수열 액화 바이오 오일의 수율을 최대화하는 운전조건을 조사하는 연구가 수행되었다. 그 일부를 Table 2에 정리하였는데[53,54], 이에 따르면 반응 온도 345~350 °C, 고체 부하(바이오매스 대 용매 무게비)가 16.7 wt%, 그리고 가열 속도가 27 °C min⁻¹일 때 바이오 오일 수율이 최고이며 열량 또한 높음을 알 수 있다.

일반적인 수열 액화 바이오 리파이너리의 구조는 열분해와 같지만, 수소 생산의 경우엔 Figure 3과 같이 (1) 수열 액화 (2) 증기 개질 및 수성가스 전환 반응 (3) 수소 분리 및 저장으로 구성된다. Niaz et al.[55]은 수열 액화를 통해 다시마가 열, 수소 및 전력 등 바이오 연료와 그 밖의 에너지로 전환되는 상업 규모 열·수소 병합발전(combined heat, hydrogen, and power, CHHP) 공정의 경제적 타당성을 조사하였다. 이 연구는 여러가

Table 2. Experiments on hydrothermal liquefaction of macroalgae.

Macroalgae species	Operating conditions	Bio-crude yield (%)	HHV (MJ kg ⁻¹)	Ref
<i>D. tenuissima</i>	350 °C, 8 min, 6.6% TS, N ₂ ; heating rate 100 °C min ⁻¹	19.7	33.2	[53]
<i>U. ohnoi</i>	350 °C, 8 min, 6.6% TS, N ₂ ; heating rate 100 °C min ⁻¹	18.7	33.8	[53]
<i>C. linum</i>	350 °C, 8 min, 6.6% TS, N ₂ ; heating rate 100 °C min ⁻¹	9.7	32.5	[53]
<i>C. coelothrix</i>	350 °C, 8 min, 6.6% TS, N ₂ ; heating rate 100 °C min ⁻¹	13.5	33.3	[53]
<i>O. sp.</i>	350 °C, 8 min, 6.6% TS, N ₂ ; heating rate 100 °C min ⁻¹	26.2	33.7	[53]
<i>C. vagabunda</i>	350 °C, 8 min, 6.6% TS, N ₂ ; heating rate 100 °C min ⁻¹	19.7	33.5	[53]
<i>U. lactuca</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	30	29.4	[54]
<i>U. intestinalis</i>	350 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	29	29.7	[54]
<i>R. riparium</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	15	31.5	[54]
<i>A. nodosum</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	16	31.1	[54]
<i>F. ceranoides</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	14	31.9	[54]
<i>F. vesiculosus</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	11	33	[54]
<i>H. elongata</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	13	28.5	[54]
<i>L. digitata</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	16	29.6	[54]
<i>L. hyperborea</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	12	29.6	[54]
<i>P. canaliculata</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	13	30.3	[54]
<i>S. muticum</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	6	31.5	[54]
<i>S. chordalis</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	6	30.7	[54]
<i>C. crispus</i>	345 °C, 10 min, 16.7% TS; heating rate 27 °C min ⁻¹	8	28.4	[54]

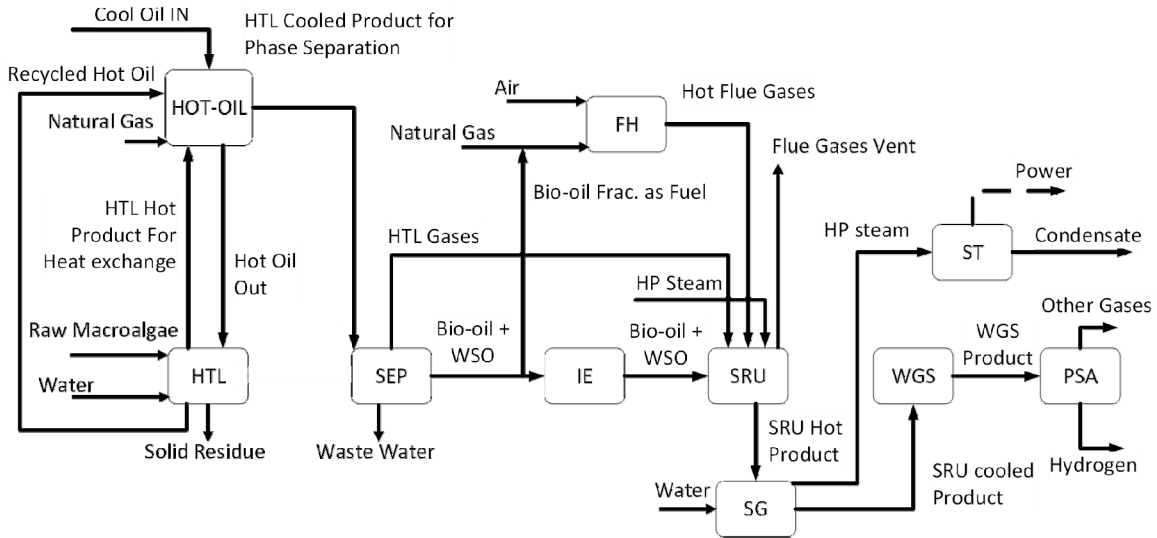


Figure 5. Schematic of CHHP process based on hydrothermal liquefaction of seaweed in [56] (Reproduced from Haider Niaz, 2019, Pukyong National University MS Thesis [56]). WSO: water soluble organics, HTL: hydrothermal liquefaction, FH: fired heater, IE: ion exchange, SRU: steam reforming unit, WGS: water-gas shift, PSA: pressure swing adsorption, SG: steam generator, ST: steam turbine.

지 공정 구성에 대해 경제성을 판단하였는데, 최적의 CHHP 공정은 17.7MWh의 순 전력, 60,000 kg h⁻¹의 순 저압증기 생산, 3.00 \$ kg⁻¹의 최소 수소 판매가격으로 5,104 kg h⁻¹의 수소를 생산할 수 있어 경쟁력이 있는 것으로 보고되었다. 이 공정에 대한 블록 흐름도를 Figure 5에 나타내었다. Greene et al.[57]은 해조류 수열 액화를 이용하여 디젤, 나프타 및 기타 제품을 생산하는 바이오 리파이너리에 대한 상업화 타당성 분석을 수행하였다. 예상되는 최소 연료 판매가격은 1.3~2.91 \$ GGE-1(gasoline equivalent)였다. 해조류 수열 액화가 많은 연구 관심을 받았음에도 불구하고, 이에 대한 타당성 연구는 여전히 부족하여 보다 많은 연구가 추가로 이루어져야 한다.

5. 해조류 바이오 리파이너리의 당면 과제

상업적 규모로 바이오 연료를 생산하는 해조류 바이오 리파이너리가 보급되려면 원료 공급망과 에너지 전환기술 두 측면에서 다음과 같은 당면 과제들이 있다.

5.1. 해조류 바이오매스 공급망

앞선 문헌 조사에서 살펴본 바와 같이, 상업 규모 바이오 리파이너리의 수요를 충족시킬 수 있는 대량의 해조류 바이오매스를 경제적인 비용으로 생산하는 것이 해조류 유래 바이오 연료 생산의 상업화를 가능하게 만드는 선결 요소이다. 이와 관련하여, 우선 대량 양식에 적합한 해조류 종을 선정하는 것이 필요하다. 그리고 해조류 생산 비용을 줄이기 위해 자동화된 해상 양식과 수확 기술이 개발되어야 한다. 또한 거친 바다 환경을 견딜 수 있고 투자 비용이 적은 동시에 긴 설계 수명을 갖는 양식장 시스템의 개발도 필요하다.

수확된 해조류의 운송과 저장 역시 바이오매스 가격에 영향을 미치는 중요한 요인이다. 갯 수확한 해조류의 높은 수분 함

량이 전통적인 해상 또는 육상 운송방법의 비용을 증가시키는 요인이 된다. 이러한 측면에서, 수확 직후 해조류를 해상의 중간 집하장소에서 분쇄한 후 압력을 이용하여 해저관을 통해 연안의 육상 바이오 리파이너리 저장창고에 운송하는 것이 가장 유망하다 하겠다.

5.2. 해조류 바이오매스 전환 기술

발효의 경우, 모든 탄수화물의 효율적인 대사를 위한 고비용의 전처리와 효소 가수분해가 상업화를 방해하는 주 요인이다. 알지네이트를 직접 분해, 흡수, 대사하여 에탄올로 전환하는 최적 효소를 유전공학 기술로 만들 수 있다는 것이 보고된 바, 이러한 유전자 조작 효소가 경쟁력 있는 가격으로 이용 가능해야 해조류 바이오 에탄올의 상업화가 가능할 것이다. 혐기성 소화는 반응속도가 매우 느리므로 메탄보다는 휘발성 유기산이 바람직한 생성물이지만, 이 때 다량으로 발생하는 고체 미반응물의 효율적인 처리가 필요하다.

해조류가 가진 85~90 wt%의 수분을 5~10 wt%까지 건조해야 하는 것과 높은 회분 함량은 가스화나 열분해 등 열화학적 경로의 상업화를 방해하는 주 요인이다. 수열 액화는 이러한 해조류에 적합하지만 아직은 기술 성숙도(technology readiness level)가 낮고, 후속 공정에서 휘발유나 디젤 범위의 제품을 목표로 생성물인 바이오 오일의 촉매 업그레이딩을 하려면 효율적인 바이오 오일의 분리와 다량의 용매(물) 회수 및 처리가 필요하다.

6. 결론

3세대 바이오 연료의 원료로서 해조류는 목질계 바이오 연료 대비 몇 가지 분명한 장점을 가진다. 우수한 탄소 고정과 성

장률은 탄소 중립 바이오 연료 생산 공정의 핵심이 될 수 있다. 해조류의 생물학적 구조는 대부분의 육상 식물들처럼 단단한 천연 고분자(리그닌 등)를 포함하지 않으며, 이는 전환 과정을 쉽게 만들어 경제적으로 유리하다. 반면에, 많은 수분과 회분 함량으로 인한 전처리의 어려움은 에너지 전환 과정에 기술적 난관으로 작용한다. 이는 특히 일반적으로 건조 원료가 필요한 가스화와 열분해의 경우에 해당된다. 이러한 점을 종합하면 휘발성 지방산을 생산하는 혐기성 소화가 현 시점에서 해조류 유래 바이오 연료의 상업화에 가장 유망한 기술이며, 여러 상업 규모 타당성 조사 결과 또한 이를 뒷받침한다. 또한 수열 액화를 이용하여 혐기성 소화에서 생성되는 높은 수분의 고체 부산물로부터 수소, 열 등의 연료와 에너지를 추가로 생산하는 통합 공정도 생각해 볼 수 있다. 미래에는 혐기성 소화보다 빠른 반응시간을 갖는 수열 액화 기술의 성숙도가 높아질 것으로 예상되는 바, 해조류를 수열 액화의 원료로 사용하여 수소, 열, 전기 등 여러 제품을 생산하는 복합발전(polygeneration) 에너지 시스템이 유망할 것으로 예상된다.

해조류 유래 바이오 연료는 상대적으로 새로운 개념으로, 그것이 상업화되기 이전에 원료 공급망 측면과 에너지 전환 기술 측면에서 해결되어야 할 여러 문제가 있다. 하지만 이러한 문제들이 해결된다면, 해조류는 가까운 미래에 바이오 연료의 주요 원료 공급원 중 하나가 될 것이다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의 학술연구비(2021년)에 의해 연구되었음.

References

- Giampietro, M., and Mayumi, K., *The Biofuel Delusion: The Fallacy of Large Scale Agro-Biofuels Production*, Routledge (2009).
- Reith, E. H., Deurwaarder, E. P., Hemmes, K., Curvers, A. P. W. M., Kamermans, P., Brandenburg, W. A., and Lettings, G., "BIO-OFFSHORE: Grootchalige teelt van zeevieren in combinatie met offshore windparken in de Noordzee," Energy Commission of the Netherlands (ECN), Scientific report ECN C-05-008 (2005).
- Roesijadi, G., Copping, A. E., Huesemann, M. H., Forster, J., and Benemann J. R., "Technoeconomic feasibility analysis of offshore seaweed farming for bioenergy and biobased products," Battelle Pacific Northwest Division Report, IR Number PNWD-3931 (2008).
- Fasahati, P., Woo, H. C., and Liu, J. J., "Industrial-scale bioethanol production from brown algae: effects of pretreatment processes on plant economics," *Appl. Energy*, **139**, 175-187 (2015).
- Adams, J. M. M., Ross, A. B., Anastasakis, K., Hodgson, E. M., Gallagher, J. A., Jones, J. M., and Donnison, I. S., "Seasonal variation in the chemical composition of the bioenergy feedstock *Laminaria digitata* for thermochemical conversion," *Bioresour. Technol.*, **102**, 226-234 (2011).
- Roesijadi, G., Jones S. B., Snowden-Swan, L. J., and Zhu, Y., "Macroalgae as a Biomass Feedstock: A Preliminary Analysis," United States: N. p. (2010).
- Pomin, V. H., *Seaweed: Ecology, Nutrient Composition and Medicinal Uses*, Nova Science (2011).
- Song, M., Pham, H. D., Seon, J., and Woo, H. W., "Marine brown algae: A conundrum answer for sustainable biofuels production," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **50**, 782-792 (2015).
- McHugh, D. J., "A guide to the seaweed industry," FAO FISHERIES TECHNICAL PAPER 441, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (2003).
- Huesemann, M., Roesijadi, G., Benemann, J., and Metting, F. B., "Biofuels from microalgae and seaweeds" in Vertès, A. A., Qureshi, N., Blaschek, H. P., and Yukawa, H., Eds., *Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries*, John Wiley and Sons, 165-184 (2010).
- FAO, 2018, "The State of World Fisheries and Aquaculture 2018 - Meeting the sustainable development goals," Rome (2018).
- "A Study on the Industrialization of Advanced Aquaculture Technology", Korea Maritime Institute, Project Report, (2015).
- "Macroalgae Analysis: A National GIS-based Analysis of Macroalgae Production Potential Summary Report and Project Plan," Pacific Northwest National Laboratory, PNNL-21087 (2011).
- Woo, H. C., "Establishment of integrated process of macroalgal biomass," Project Final Report (20140559), Seoul, Korea (2018).
- Woo, H. C. "Establishment of the Basis for Bioenergy Production and Integrated Utilization of Aquatic Biomass," Project Final Report (20131039449-00), Seoul, Korea (2014).
- www.enalgae.eu/ (EnAlgae, n.d.)
- http://www.biomara.org/ (BioMara, n.d.)
- http://www.netalgae.eu. (Netalgae, n.d.)
- www.seagas.co.uk/ (SeaGas, n.d.)
- www.macrofuels.eu/ (MacroFuel, n.d.)
- www.mab3.dk (MacroAlgaeBiorefinery, n.d.)
- Rodriguez, C., Alaswad, A., Mooney, J., Prescott, T., and Olabi, A. G., "Pre-treatment techniques used for anaerobic digestion of algae," *Fuel Process. Technol.*, **138**, 765-779 (2015).
- Miura, T., Kita, A., Okamura, Y., Aki, T., Matsumura, Y., Tajima, T., Kato, J., and Nakashimada, Y., "Evaluation of marine sediments as microbial sources for methane production from brown algae under high salinity," *Bioresour. Technol.*, **169**, 362-366 (2014).
- Fasahati, P., Saffron, C. M., Woo, H. C., and Liu, J. J., "Potential of brown algae for sustainable electricity production through anaerobic digestion," *Energ. Convers. Manage.*, **135**, 297-307 (2017).

25. Hanssen, J.F., Indergaard, M., Østgaard, K., Bævre, O.A., Pedersen, T.A., and Jensen, A., "Anaerobic digestion of *Laminaria* spp. and *Ascophyllum nodosum* and application of end products," *Biomass*, **14**, 1-13 (1987).
26. Tedesco, S., Benyounis, K.Y., and Olabi, A. G., "Mechanical pretreatment effects on macroalgae-derived biogas production in co-digestion with sludge in Ireland," *Energy*, **61**, 27-33 (2013).
27. Miura, T., Kita, A., Okamura, Y., Aki, T., Matsumura, Y., Tajima, T., Kato, J., and Nakashimada, Y., "Improved methane production from brown algae under high salinity by fed-batch acclimation," *Bioresour. Technol.*, **187**, 275-281 (2015).
28. Wu, B., "Integration of mixing, heat transfer, and biochemical reaction kinetics in anaerobic methane fermentation," *Biotechnol. Bioeng.*, **109**(11), 2864-2874 (2012).
29. Chynoweth, D. P., Turick, C. E., Owens, J. M., Jerger, D. E., and Peck, M. W., "Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks," *Biomass Bioenerg.*, **5**, 95-111 (1993).
30. Troiano, R. A., Wise, D. L., Augenstein, D. C., Kispert, R. G., and Cooney, C. L., "Fuel gas production by anaerobic digestion of kelp," *Resour. Recov. Conserv.*, **2**, 171-176 (1976).
31. Pham, T. N., Nam, W. J., Jeon, Y. J., and Yoon, H. H., "Volatile fatty acids production from marine macroalgae by anaerobic fermentation," *Bioresour. Technol.*, **124**, 500-503 (2012).
32. Fasahati, P. and Liu, J. J., "Impact of volatile fatty acid recovery on economics of ethanol production from brown algae via mixed alcohol synthesis," *Chem. Eng. Res. Des.*, **98**, 107-122 (2015).
33. Fasahati, P., and Liu, J. J., "Economic, energy, and environmental impacts of alcohol dehydration technology on biofuel production from brown algae," *Energy*, **93**, 2321-2336 (2015).
34. Dickson, R., Brigljevic, B., Lim, H., and Liu, J., "Maximizing the sustainability of a macroalgae biorefinery: A superstructure optimization of a volatile fatty acid platform," *Green Chem*, **22**, 4174-4186 (2020).
35. Wargacki, A. J., Leonard, E., Win, M. N., Regitsky, D. D., Santos, C. N. S., Kim, P. B., Cooper, S. R., Raisner, R. M., Herman, A., Sivitz, A. B., Lakshmanaswamy, A., Kashiyama, Y., Baker, D., and Yoshikuni, Y., "An Engineered Microbial Platform for Direct Biofuel Production from Brown Macroalgae," *Science*, **335**, 308-313 (2012).
36. Ge, L., Wang, P., and Mou, H., "Study on saccharification techniques of seaweed wastes for the transformation of ethanol," *Renew. Energ.*, **36**, 84-89 (2011).
37. Yanagisawa, M., Nakamura, K., Ariga, O., and Nakasaki, K., "Production of high concentrations of bioethanol from seaweeds that contain easily hydrolyzable polysaccharides," *Process Biochem.*, **46**, 2111-2116 (2011).
38. Lee, S. M. and Lee, J. H., "The isolation and characterization of simultaneous saccharification and fermentation microorganisms for *Laminaria japonica* utilization," *Bioresour. Technol.*, **102**, 5962-5967 (2011).
39. Takeda, H., Yoneyama, F., Kawai, S., Hashimoto, W., and Murata, K., "Bioethanol production from marine biomass alginate by metabolically engineered bacteria," *Eng. Environ. Sci.*, **4**, 2575-2581 (2011).
40. Dickson, R., Ryu, J.-H., and Liu, J. J., "Optimal plant design for integrated biorefinery producing bioethanol and protein from *Saccharina japonica*: A superstructure-based approach," *Energy*, **164**, 1257-1270 (2018).
41. Dickson, R. and Liu, J. J., "A strategy for advanced biofuel production and emission utilization from macroalgal biorefinery using superstructure optimization," *Energy*, 221 119883 (2021).
42. Schumacher, M., J. Yanik, A. Snaž, A. Kruse, "Hydrothermal conversion of seaweeds in a batch autoclave," *J. Supercrit. Fluid.*, **58**, 131-135 (2011).
43. Cherad, R., Onwudili, J. A., Ekpo, U., Williams, P. T., Lea-Langton, A. R., Carmargo-Valero, M., and Ross, A. B., "Macroalgae supercritical water gasification combined with nutrient recycling for microalgae cultivation," *Environ. Prog. Sustain.*, **32**, 902-909 (2013).
44. Okoli, C. O., Adams, T. A., Brigljević, B., and Liu, J. J., "Design and economic analysis of a macroalgae-to-butanol process via a thermochemical route," *Energ. Convers. Manag.*, **123**, 410-422 (2016).
45. Brigljevic, B., "Process Design, Modeling, and Assessment of Thermochemical and Hybrid Seaweed Bio-refineries," Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Korea, (2019)
46. Kim, S. S., Ly, H. V., Choi, G. H., Kim, J., and Woo, H. C., "Pyrolysis characteristics and kinetics of the alga *Saccharina japonica*," *Bioresour. Technol.*, **123**, 445-451 (2012).
47. Choi, J. H., Kim, S. S., Suh, D. J., Jang, E. J., Min, K. I., and Woo, H. C., "Characterization of the bio-oil and bio-char produced by fixed bed pyrolysis of the brown alga *Saccharina japonica*," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(9), 2691-2698 (2016).
48. Choi, J. H., Choi, J. W., Suh, D. J., Ha, J. M., Hwang, J. W., Jung, H. W., Lee, K. W., and Woo, H. C., "Production of brown algae pyrolysis oils for liquid biofuels depending on the chemical pretreatment methods," *Energ. Convers. Manag.*, **86**, 371-378 (2014).
49. Choi, J. H., Kim, S. S., Ly, H. V., Kim, J., and Woo, H. C., "Effects of water-washing *Saccharina japonica* on fast pyrolysis in a bubbling fluidized-bed reactor," *Biomass Bioenerg.*, **98**, 112-123 (2017)
50. Brigljević, B., Liu, J. J., and Lim, H., "Comprehensive feasibility assessment of a poly-generation process integrating fast pyrolysis of *S. japonica* and the Rankine cycle," *Appl. Energ.*, **254**, 113704 (2019).
51. Brigljević, B., Liu, J., and Lim, H., "Green energy from brown seaweed: Sustainable polygeneration industrial process via fast pyrolysis of *S. Japonica* combined with the Brayton cycle," *Energ. Convers. Manag.*, **195**, 1244-1254 (2019).
52. Zhang, Y., "Hydrothermal liquefaction to convert biomass into

- crude oil,” in Blaschek, H. P., Ezeji, T. C., and Scheffran, J., Eds., *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts*, Blackwell Publishing, pp. 201-232 (2010)
53. Neveux, N., Yuen, A. K. L., Jazrawi, C., Magnusson, M., Haynes, B. S., Masters, A. F., Montoya, A., Paula, N. A., Maschmeyer, T., and de Nysa, R., “Biocrude yield and productivity from the hydrothermal liquefaction of marine and freshwater green macroalgae,” *Bioresour. Technol.* **155**, 334-341 (2014).
 54. Raikova, S., Le, C. D., Beacham, T. A., Jenkins, R. W., Allen, M. J., and Chuck, C. J., “Towards a marine biorefinery through the hydrothermal liquefaction of macroalgae native to the United Kingdom,” *Biomass Bioenerg.*, **107**, 244-253 (2017).
 55. Niaz, H., Brigljevic, B., Park, Y. B., Woo, H. C., and Liu, J. J., “Comprehensive Feasibility Assessment of Combined Heat, Hydrogen, and Power Production via Hydrothermal Liquefaction of *Saccharina japonica*,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 8305-8317 (2020).
 56. Niaz, H., MS Thesis, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Korea (2019).
 57. Greene J. M., Gulden, J., Wood, G., Huesemann, M., and Quinn J. C., “Techno-economic analysis and global warming potential of a novel offshore macroalgae biorefinery,” *Algal Res.*, **51**, 102032 (2020).