

루테늄 담지 활성탄-마그네시아 혼합 촉매 상에서 알긴산의 저분자화 연구

양승도, 김형주, 박재현, 김도희*

서울대학교 화학생명공학부
서울시 관악구 관악로 1

(2022년 4월 25일 접수; 2022년 6월 20일 수정본 접수; 2022년 6월 20일 채택)

Ru-based Activated Carbon-MgO Mixed Catalyst for Depolymerization of Alginic Acid

Seungdo Yang, Hyungjoo Kim, Jae Hyun Park, and Do Heui Kim*

¹School of Chemical and Biological Engineering, Institute of Chemical Processes, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea

(Received for review April 25, 2022; Revision received June 20, 2022; Accepted June 20, 2022)

요 약

해조류 바이오매스 중 갈조류의 주요 구성 성분인 알긴산은 다양한 산업에서 널리 사용되어지며, 촉매적 저분자화를 통해 당, 당알코올, 퓨란계, 그리고 유기산과 같은 고부가가치 화합물로 전환할 수 있다. 본 연구에서는 루테늄 담지 활성탄과 마그네시아를 혼합하여 알긴산 저분자화 반응에 적용하고자 하였다. 이러한 불균일계 촉매 시스템은 생성물에 대한 분리가 용이하고 정제 과정의 간소화가 장점으로 작용한다. 반응 결과, 탄소 수 5개 이하의 저분자량 알코올 및 유기산이 생성되었으며, 최적의 반응 조건 탐색을 통해 최종적으로 1 wt% 알긴산 수용액 30 mL, 루테늄 담지 활성탄 100 mg, 마그네시아 100 mg, 반응 온도 210 °C, 반응 시간 1 h의 반응 조건에서 29.8%의 알코올에 대한 탄소 수율과 43.8%의 알코올 포함 액상 생성물에 대한 총 탄소 수율을 확보하였다.

주제어 : 해조류 바이오매스, 알긴산, 촉매적 저분자화, 루테늄, 마그네시아

Abstract : Biorefineries, in which renewable resources are utilized, are an eco-friendly alternative based on biomass feedstocks. Alginic acid, a major component of brown algae, which is a type of marine biomass, is widely used in various industries and can be converted into value-added chemicals such as sugars, sugar alcohols, furans, and organic acids via catalytic hydrothermal decomposition under certain conditions. In this study, ruthenium-supported activated carbon and magnesium oxide were mixed and applied to the depolymerization of alginic acid in a batch reactor. The addition of magnesium oxide as a basic promoter had a strong influence on product distribution. In this heterogeneous catalytic system, the separation and purification processes are also simplified. After the reaction, low molecular weight alcohols and organic acids with 5 or fewer carbons were produced. Specifically, under the optimal reaction conditions of 30 mL of 1 wt% alginic acid aqueous solution, 100 mg of ruthenium-supported activated carbon, 100 mg of magnesium oxide, 210 °C of reaction temperature, and 1 h of reaction time, total carbon yields of 29.8% for alcohols and 43.8% for a liquid product were obtained. Hence, it is suggested that this catalytic system results in the enhanced hydrogenolysis of alginic acid to value-added chemicals.

Keywords : Marine biomass, Alginic acid, Catalytic depolymerization, Ruthenium, Magnesium oxide

1. 서 론

최근 심각해지는 기후 위기에 대응하기 위한 탄소중립(Net-zero) 실현이 범지구적 경향으로 자리 잡고 있으며, 이에 대한 방안으로

신재생에너지 연구가 활발히 진행되고 있다. 다양한 신재생에너지 가운데, 공급에 대한 간헐성 및 변동성이 단점으로 작용하는 태양광 또는 풍력 에너지원에 비해 바이오매스 에너지는 원료 수급이 비교적 안정적이라는 장점이 있다. 특히, 해조류 바이오매스는

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dohkim@snu.ac.kr; Tel: +82-2-880-1633; Fax: +82-

doi: 10.7464/ksct.2022.28.3.232 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.

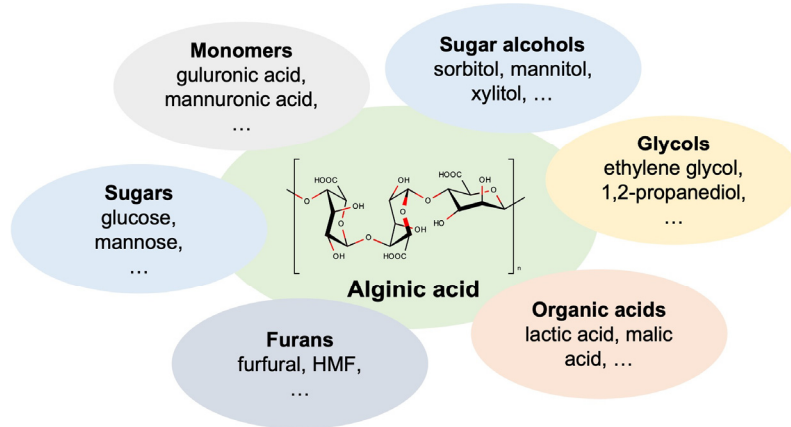


Figure 1. Various value-added chemicals from alginic acid.

바다와의 접근성이 용이한 대한민국의 지형적 특성과 더불어 빠른 성장성을 기반으로 원료 수급이 매우 안정적이다. 또한, 비식량계 바이오매스로써 경작지 잠식에 의한 식량 문제를 야기하지 않고 광합성을 통해 막대한 양의 이산화탄소를 흡수할 수 있다[1-2]. 따라서, 해조류를 원료로 하는 바이오에너지 생산 및 고부가 물질 생산기술은 탄소중립 시대에 접어들며 국내에서 특화 가능한 기술로 평가되고 있다[3].

거대조류로도 불리는 해조류는 함유하고 있는 색소에 따라 각각 녹조류, 갈조류, 홍조류로 나뉜다. 갈조류의 구성 성분 중 많은 비중을 차지하고 있는 알긴산은 체내에 유용한 생리활성을 지니고 있다. 또한, 산업적 측면에서 연료 첨가제, 정밀 화학제품의 원료 등 석유기반 연료 및 화합물을 대체할 수 있는 탄소 자원으로 기대된다[4]. Figure 1에서 볼 수 있듯이, 알긴산은 β-1,4-글리코시드 결합으로 연결된 두 개의 우론산(Uronic acid)인 만누론산(Mannuronic acid)과 글루론산(Guluronic acid)으로 이루어진 고분자로 불균일계 촉매 기반 가수분해, 수소화 등의 열화학적 반응을 통해 퓨란계, 당 또는 당알코올 등으로 전환된다[5-10].

저자는 앞선 연구에서 균일계-불균일계 촉매 융합 시스템으로써 루테늄-니켈 이중금속 담지 활성탄과 수산화나트륨(NaOH)을 혼합하여 알긴산의 저분자화 반응을 진행하였으며, 락트산 또는 포름산과 같은 다양한 유기산과 함께 보다 짧은 탄소 수를 가진 알코올류, 특히 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 또는 1,2-프로판디올(1,2-propanediol)과 같은 글리콜을 수득했다[10]. 그러나, 균일계 염기 촉매 시스템은 액상 생성물에 대한 별도의 중화 과정과 함께 생성물 분리 과정이 필요하다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 본 연구에서는 염기점을 가지는 마그네시아(MgO)를 루테늄 담지 활성탄(Ru/C) 촉매와 함께 사용하여 저분자화 반응을 진행한 후에 생성물 분포를 확인하고자 하였다.

2. 실험 및 분석 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 촉매는 Alfa-Aesar사의 Ru/C (Ruthenium, 5% on activated carbon powder)를 105 °C 오븐에서 하루 동안

건조한 후 사용하였으며, Sigma-Aldrich사의 마그네시아(MgO), 실리카(SiO₂), Sasol사의 알루미늄(Al₂O₃)을 600 °C에서 22 h 동안 소성한 감마 알루미늄(γ-Al₂O₃), Rhodia사의 세리아(CeO₂)를 함께 사용하였다.

2.2. 루테늄 촉매 특성 분석

Ru/C의 특성 분석을 위해 질소 흡탈착 분석 기법(N₂ adsorption and desorption, ASAP2020PLUS, Micromeritics사), 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광법(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES, OPTIMA 8300, Perkin-Elmer사), 그리고 CO 화학흡착 기법(CO chemisorption, ASAP2020PLUS, Micromeritics사)을 이용하였다.

2.3. 알긴산의 저분자화 반응

알긴산의 저분자화 반응은 100 mL 회분식 반응기(Parr Instrument사)를 통해 진행하였으며 반응 시스템을 Figure 2에 나타내었다. 반응기 내에 촉매를 넣고 일정량의 알긴산과 물을 넣은 후 기체의 누출이 없도록 밀봉하였다. 이 후 아르곤(Ar, 99.9999%) 기체로 3 회 배기하였고, 수소(H₂, 99.9999%) 기체를 상온에서 50 bar까지 가압하였다. 전기 화로를 이용하여 약 8.4 °C min⁻¹의 속도로 가열한 후 반응온도에 도달한 시점부터 반응 시간을 측정하였다. 목표 반응 시간에 도달한 후의 내부 압력을 기록한 후 반응기는 얼음물로 급속 냉각시켰다. 액상 생성물은 여과기를 이용하여 촉매로부터 분리 후 성분 별로 적합한 크로마토그래피 기법을 통해 정성 및 정량 분석을 진행하였다.

2.4. 생성물 분석

알긴산의 저분자화 반응을 통해 생성된 액상 생성물 내 화합물의 정성 및 정량 분석을 위해 질량분석기(GC-MS, Agilent 7890A, Agilent 5977A Mass selective detector, Agilent사), 가스 크로마토그래피-불꽃 이온화 검출기(GC-FID, Agilent 6890, DB-5 column, Agilent사), 고성능 액체 크로마토그래피-가변형 흡광도 검출기(HPLC-VWD, Agilent 1200, Aminex HPX-87H column, Agilent사), 그리고 겔크로마토그래피(GPC, Ultimate 3000, Dionex사)를 활용하였다. 이 때, GPC 분석 과정에서 원재

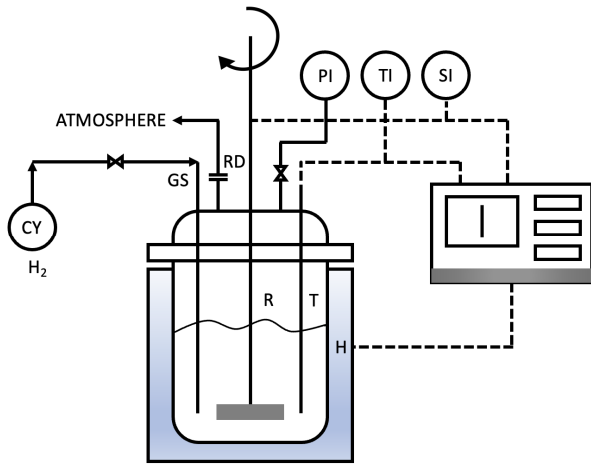


Figure 2. Schematic diagram of batch reactor system. (PI, pressure indicator; TI, temperature indicator; SI, speed indicator; R, reaction vessel/autoclave; T, thermocouple; H, electric heater; RD, rupture disc; GS, gas sparger; CY, gas cylinder)

료인 알긴산의 불용성으로 인해 수용성인 알지네이트(Alginate sodium salt)로 대체 분석하였으며, 알코올류 정량 분석을 위해 BSTFA(N, O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)를 이용하여 액상 생성물에 대한 유도체화를 진행한 후에 액상 샘플을 GC-MS 및 GC-FID에 주입하였다[11]. 생성된 알코올류는 탄소 수에 따라 그룹화하여 C₂-C₅ alcohols로 탄소 수율을 나타내었고, HPLC-VWD를 통해 정량 분석된 유기산은 각각 별도의 탄소 수율로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메탈 옥사이드 첨가에 따른 반응 활성 평가

촉매 반응을 진행하기 위해 앞서, Ru/C에 대한 촉매 특성 분석을 시행하였다(Table 1). 활성탄의 우수한 기공 특성에 기반한 높은 표면적(816 m² g⁻¹)은 알긴산의 저분자화에 효과적으로 작용할 것으로 기대하였다. Ru의 담지량은 5.1 wt%로 측정되었으며 담지된 Ru의 분산도와 결정 크기는 각각 36%, 3.7 nm로 확인되었다.

불균일계 촉매 시스템 상에서 알긴산의 저분자화 반응을 진행하기 위해 Ru/C와 함께 여러 종류의 메탈 옥사이드를 기계적 힘을 가하지 않은 채로 각각 100 mg씩 혼합하였으며, 1 wt% 알긴산 수용액, 반응 온도 210 °C, 반응 시간 2 h, 수소 압력 50 bar (상온), 1000 rpm의 반응 조건 하에서 나타난 생성물 별 탄소 수율을 Figure 3에 나타내었다. 염기도가 낮은 SiO₂와 Al₂O₃ 상에서 C₂-C₃ alcohols의 생성은 거의 없었던 반면에 MgO 상에서 C₂-C₃ alcohols의 탄소 수율은 약 10%를 나타내었다. 또한, MgO는 글루콘산, 락트산, 포름산을 각각 3.1%, 6.8%, 1.8% 가량 생성시켰다. 이는 물리적인 혼합 과정 없이 반응기에 투입된 Ru/C와 MgO가 수용액 상에서 알긴산의 해중합 및 저분자화 일련의 과정에 함께 참여하는 것으로 보인다. 이 과정에서 알긴산 혹은 중간 생성물의 촉매 표면으로의 반복적인 흡탈착 과정이

Table 1. Characterization of Ru/C

Catalyst	Surface area ^a (m ² g ⁻¹)	Atomic loading of Ru ^b (wt%)	Dispersion ^c (%)	Crystallite size ^c (nm)
Ru/C	816.2	5.1	36	3.7

^aCalculated by BET method. ^bMeasured by ICP-AES. ^cCalculated from CO chemisorption.

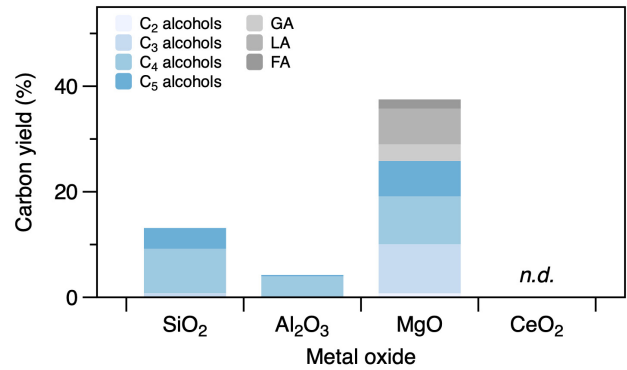


Figure 3. Carbon yields of products obtained from hydrogenolysis of alginic acid over Ru/C mixed with various metal oxides (Reaction conditions: 1 wt% of alginic acid in 30 mL of water, 100 mg of Ru/C, 100 mg of metal oxide, 210 °C, 2 h, 50 bar of hydrogen, 1000 rpm stirring). GA: gluconic acid, LA: lactic acid, FA: formic acid, n.d.: not detected.

수반된 것으로 추정한다. CeO₂는 염기도가 높음에도 불구하고 알코올 또는 유기산이 전혀 관찰되지 않았다. 이는 CeO₂에 의해 C-C 결합 절단이 무작위하게 일어난 결과로 추정된다. 따라서, 사용된 메탈 옥사이드 촉매 중에서 MgO가 알긴산 저분자화 반응에 가장 적합하다고 판단하였다.

3.2. 루테늄 담지 활성탄 및 마그네시아 혼합 촉매

MgO의 효과를 더 자세히 분석하기 위해 Ru/C 및 MgO 촉매의 적용 여부에 따른 저분자화 반응을 진행하였으며, 반응 결과를 Figure 4에 나타내었다. Ru/C만 사용되었을 때에는 C₂-C₃ alcohols의 생성은 거의 없었으며 약 7% 가량의 C₄-C₅ alcohols가 생성되었다. 이는 알긴산의 가수분해 및 수소화를 거쳐 생성된 소르비톨(Sorbitol) 혹은 만니톨(Mannitol)과 같은 C₆ alcohols가 루테늄 표면에서 고온의 반응 조건에 의한 탈카르보닐화(decarbonylation)를 통해 자일리톨(Xylitol) 혹은 에리스리톨(Erythritol)과 같은 C₄-C₅ alcohols로 전환된 것으로 추정한다[12]. MgO만 사용한 경우에는 정성 및 정량 분석이 가능한 성분이 거의 확인되지 않았다. Table 2에 따르면, 반응 종료 시점에서의 내부 압력이 MgO만 사용되었을 때 84.9 bar로 가장 높았다. 이로부터 Ru/C의 부재로 인해 무작위한 C-C 결합의 절단을 거쳐 가스화가 발생한 것으로 추정된다. 앞서 언급했듯이, 두 촉매가 알긴산의 해중합 및 저분자화 과정에 함께 참여한다는 주장에 상응하는 결과로 볼 수 있다. 즉, Ru/C과 MgO가 함께 사용되어야 보다 짧은 탄소 수를 가진 알코올류, 유기산 등이 생성될 수 있다고 결론지을 수 있다.

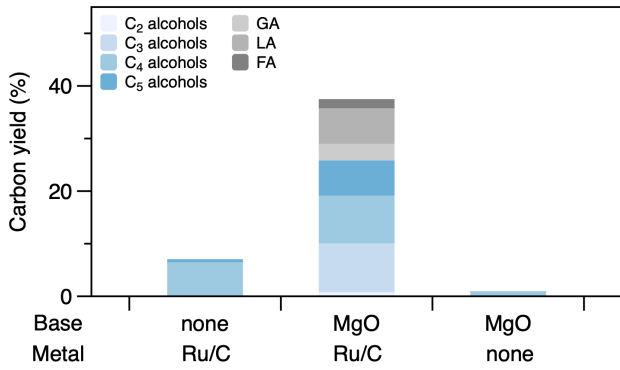


Figure 4. Carbon yields of products obtained from hydrogenolysis of alginic acid over Ru/C, Ru/C mixed with MgO, and MgO (Reaction conditions: 1 wt% of alginic acid in 30 mL of water, 210 °C, 2 h, 50 bar of hydrogen, 1000 rpm stirring). GA: gluconic acid, LA: lactic acid, FA: formic acid.

Table 2. Final reaction pressures after hydrogenolysis of alginic acid depending on catalyst

No.	Catalyst		Pressure (bar)
	Metal	Base	
1	Ru/C	none	81.8
2	Ru/C	MgO	80.5
3	none	MgO	84.9

각각의 생성물에 대한 GPC 분석을 진행한 결과, 모든 촉매 시스템에서 알긴산의 해중합이 진행되었음을 확인할 수 있었다(Figure 5(a)). 그러나, MgO만 사용했을 때 약 27 min의 머무름 시간(retention time, RT)에서 피크가 높게 형성된 점으로 미루어 보아 분자량이 높은 생성물이 상대적으로 많이 형성되었으며, 이는 Table 3에서 정리한 평균 분자량 분포에서도 확인할 수 있다. Ru/C 촉매만 사용되었을 때의 증량 평균 분자량 (M_w)과 수 평균 분자량(M_n)은 각각 228 Da과 140 Da으로 세 촉매 시스템에서 가장 낮은 수치를 나타내었다. 이는 Ru/C에서 Ru에 의한 β -1,4-글리코시드 결합의 선택적 절단으로 인하여 글루론산 및 만누론산과 같은 단분자가 보다 선택적으로 생성되었기 때문으로 해석할 수 있다. 반면, MgO는 염기의 작용으로 인해 무작위한 C-C 결합 절단을 유발하기 때문에 Ru/C보다 M_w 및 M_n 수치가 각각 1662 Da과 1112 Da으로 높게 나타났다. 즉, MgO는 가스화와 동시에 알긴산의 해중합 활성을 떨어뜨리고 휴민(humin), 찌꺼기(char) 등의 부산물을 생성시킨다. MgO만 사용했을 때 액상 생성물의 색이 부산물에 의해 불투명하게 변화했음을 Figure 6에서 관찰할 수 있다. 한편, Ru/C와 MgO의 혼합 촉매는 MgO만 사용되었을 때보다 반응 생성물에 대한 M_w 및 M_n 수치가 각각 1118 Da과 854 Da으로 감소하였다(Table 3). 이로부터 혼합 촉매에 의한 알긴산 해중합 및 저분자화 반응 경로가 β -1,4-글리코시드 결합의 선택적 절단과 함께 MgO만 사용되었을 때보다 선택적으로 진행되었다고 주장할 수 있다. 또한, 34.5 min의 RT에서 유일하게 피크가 형성된 것을 Figure 5(b)에서 관찰할 수 있는데, 이는 C₂-C₃ alcohols과

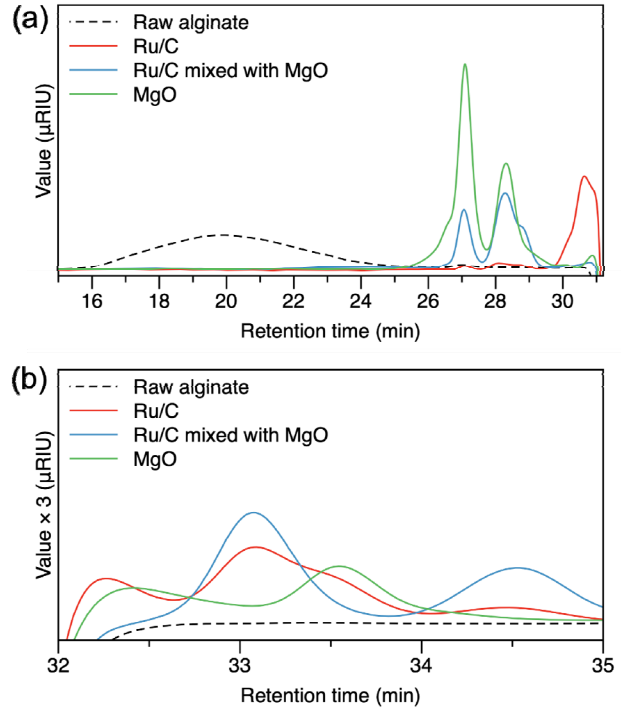


Figure 5. GPC chromatograms of raw alginic acid sodium salt and liquid-phase products obtained from hydrogenolysis of alginic acid over Ru/C, Ru/C mixed with MgO, and MgO in the range of (a) 15-31 min and (b) 32-35 min.

Table 3. Weight average molecular weight (M_w) and number average molecular weight (M_n) of raw alginate and liquid-phase products depending on catalyst

No.	Catalyst		M_w (Da)	M_n (Da)
	Metal	Base		
1 ^a	none	none	421199	71658
2	Ru/C	none	228	140
3	Ru/C	MgO	1118	854
4	none	MgO	1662	1112

^aRaw alginate.

같은 보다 짧은 탄소수를 가진 알코올류에 할당되는 피크로 추정된다. 따라서, 알긴산 저분자화 반응에 적용된 해당 조합의 촉매 시스템이 Ru/C만으로는 생성되지 않는 저분자량의 고부가가치 화합물을 효과적으로 생성시킬 수 있음을 시사한다.

Ru/C 및 MgO 촉매 상에서의 알긴산 저분자화 반응에서 MgO 첨가량, 반응 시간, 반응 온도에 따른 액상 생성물 분포를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a)에서 MgO의 첨가량은 반응 활성에 큰 영향을 주지 않았으며, Figure 7(b)에서 반응 시간이 증가할수록 알코올 및 유기산의 탄소 수율이 감소하는 것을 관찰하였다. 알긴산이 염기에 의해 짧은 반응 시간 내에 유기산으로 분해된다는 선행 연구와 일치하는 결과이며, 이로부터 반응 시간이 경과함에 따라 부반응이 진행되는 것으로 판단하였다[5]. 또한 Figure 7(c)에 따르면, 반응 온도가 180 °C일 때 C₂-C₃ alcohols 탄소 수율이 210 °C의 반응 온도에서의 탄소 수율인 10%보다 약간 높은 12.7%를 나타내었다. 한편, 210 °C

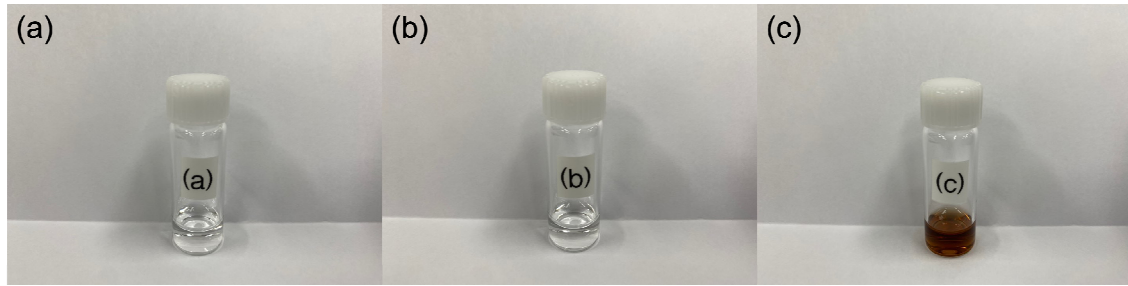


Figure 6. Liquid-phase products obtained from hydrogenolysis of alginic acid over (a) Ru/C, (b) Ru/C mixed with MgO, (c) MgO.

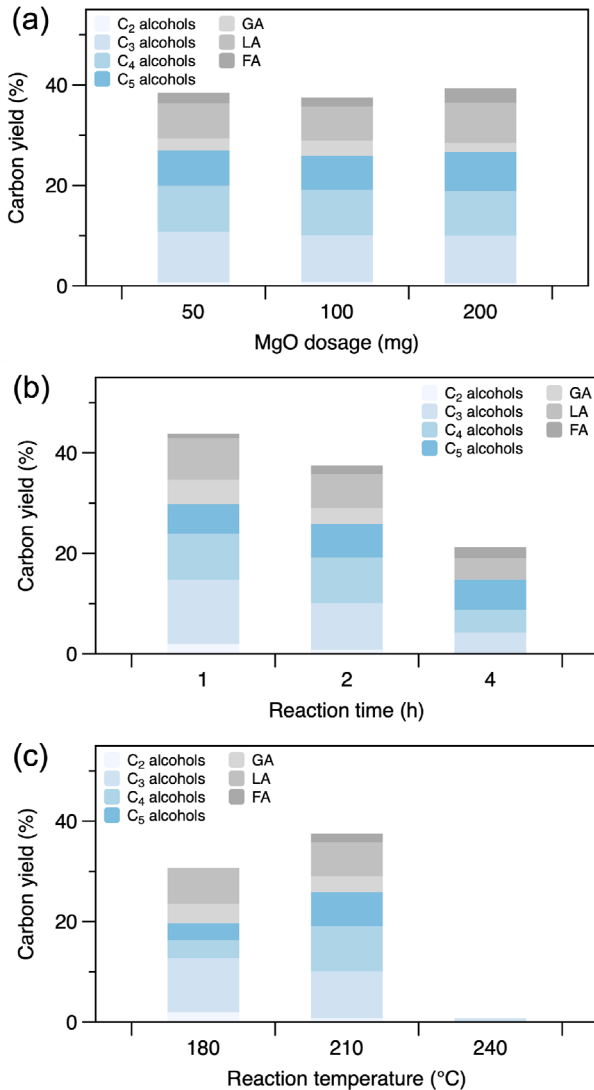


Figure 7. Carbon yields of products obtained from hydrogenolysis of alginic acid over Ru/C mixed with MgO depending on (a) MgO dosage (Reaction conditions: 1 wt% of alginic acid in 30 mL of water, 100 mg of Ru/C, 210 °C, 2 h, 50 bar of hydrogen, 1000 rpm stirring), (b) reaction time (Reaction conditions: 1 wt% of alginic acid in 30 mL of water, 100 mg of Ru/C, 100 mg of MgO, 210 °C, 50 bar of hydrogen, 1000 rpm stirring), (c) reaction temperature (Reaction conditions: 1 wt% of alginic acid in 30 mL of water, 100 mg of Ru/C, 100 mg of MgO, 2 h, 50 bar of hydrogen, 1000 rpm stirring). GA: gluconic acid, LA: lactic acid, FA: formic acid.

의 반응 온도에서 유기산의 생성이 증가한 것으로 보아 반응 온도가 높아짐에 따라 알코올에 비해 산의 생성이 촉진되는 것으로 추정된다. 240 °C의 반응 온도에서 확인 가능한 화합물은 거의 없었으며, 이러한 결과로부터 과도하게 높은 반응 온도는 저분자화 반응에 대한 부작용을 유발했다고 주장할 수 있다. 최종적으로, Ru/C와 MgO 혼합 불균일계 촉매 시스템에서 다양한 알코올과 유기산을 수득하였다. 최적의 반응 조건에서 C₂-C₅ 알코올에 대한 최대 탄소 수율은 29.8%를 확보하였으며, 알코올을 포함한 액상 생성물의 총 탄소 수율은 43.8%로 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서는 알긴산의 저분자화를 위한 불균일계 촉매로 금속 활성점 및 염기점을 동시에 확보하기 위하여 Ru/C과 MgO를 기계적 힘을 가하지 않고 간단히 혼합한 촉매의 활성을 평가하고자 하였다. 알긴산 수용액 상에서 MgO는 SiO₂, Al₂O₃, 그리고 CeO₂와 같은 다른 메탈 옥사이드에 비해 알긴산의 저분자화 반응에 효과적으로 참여함을 확인하였다. 특히, Ru/C 및 MgO 혼합 촉매는 가수분해와 C-C 결합 절단이 복합적으로 작용하여 C₂-C₅ 알코올류를 최대 29.8%만큼 생성시켰으며, 이를 포함한 최대 액상 탄소 수율은 43.8%이었다. 향후에 알긴산으로부터 생성되는 알코올 또는 유기산에 대한 선택도 제어를 위해 마그네시아의 다양한 특성 연구가 진행되어야 한다.

감사

본 논문은 한국연구재단(NRF)과 한국과학기술연구원(KIST)을 통한 기초과학연구사업의 연구비(NRF-2020M1A2A2080429)의 지원을 받은 연구임. 본 논문은 서울대학교 공학연구원의 지원을 받은 연구임.

References

1. Park, J. I., Woo, H. C., and Lee, J. H., "Production of bio-energy from Marine Algae: Status and Perspectives." *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 833-844 (2008).
2. Song, M., Pham, H. D., Seon, J., and Woo, H. C., "Marine Brown Algae: a Conundrum Answer for Sustainable Biofuels Production." *Renew. Sustain. Energy. Rev.*, **50**, 782-792 (2015).

3. Feng, S., Kang, K., Salaudeen, S., Ahmadi, A., He, Q. S., and Hu, Y., "Recent Advances in Algae-Derived Biofuels and Bioactive Compounds." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**(3), 1232-1249 (2022).
4. Jung, K. A., Lim, S. R., Kim, Y., and Park, J. M., "Potentials of Macroalgae as Feedstocks for Biorefinery." *Bioresour. Technol.*, **135**, 182-190 (2013).
5. Jeon, W., Ban, C., Park, G., Yu, T. K., Suh, J. Y., Woo, H. C., and Kim, D. H., "Catalytic Hydrothermal Conversion of Macroalgae-derived Alginate: Effect of pH on Production of Furfural and Valuable Organic Acids under Subcritical Water Conditions." *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **399**, 106-113 (2015).
6. Ban, C., Jeon, W., Park, G., Woo, H. C., and Kim, D. H., "Hydrothermal Conversion of Alginate into Uronic Acids over a Sulfonated Glucose-Derived Carbon Catalyst." *Chem. Cat. Chem.*, **9**(2), 329-337 (2017).
7. Jeon, W., Ban, C., Park, G., Woo, H. C., and Kim, D. H., "Hydrothermal Conversion of Macroalgae-derived Alginate to Lactic Acid Catalyzed by Metal Oxides." *Catal. Sci. Technol.*, **6**(4), 1146-1156 (2016).
8. Jeon, W., Ban, C., Kim, J. E., Woo, H. C., and Kim, D. H., "Production of Furfural from Macroalgae-derived Alginic Acid over Amberlyst-15." *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **423**, 264-269 (2016).
9. Ban, C., Jeon, W., Woo, H. C., and Kim, D. H., "Catalytic Hydrogenation of Macroalgae-Derived Alginic Acid into Sugar Alcohols." *Chem. Sus. Chem.*, **10**(24), 4891-4898 (2017).
10. Yang, S., Kim, H., and Kim, D. H. "Hydrogenolysis of Alginic Acid Over Mono and Bimetallic Ruthenium/Nickel Supported on Activated Carbon Catalysts with Basic Promoters." *React. Chem. Eng.*, **5**(9), 1783-1790 (2020).
11. Yang, L., Su, J., Carl, S., Lynam, J. G., Yang, X., and Lin, H., "Catalytic Conversion of Hemicellulosic Biomass to Lactic Acid in pH Neutral Aqueous Phase Media." *Appl. Catal. B*, **162**, 149-157 (2015).
12. Hausoul, P. J., Negahdar, L., Schute, K., and Palkovits, R., "Unravelling the Ru-Catalyzed Hydrogenolysis of Biomass-Based Polyols under Neutral and Acidic Conditions." *Chem. Sus. Chem.*, **8**(19), 3323-3330 (2015).