

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 5월 31일 (31.05.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/070828 A2

- (51) 국제특허분류:
C11B 9/02 (2006.01) C10L 5/44 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/008899
- (22) 국제출원일: 2011년 11월 22일 (22.11.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0116397 2010년 11월 22일 (22.11.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한국 에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 가정로 152, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **나정걸 (NA, Jeong-Geol)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 107동 906호, 305-721 Daejeon (KR). **고창현 (KO, Chang Hyun)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산동 한마루아파트 5동 706호, 305-773 Daejeon (KR). **전상구 (JEON, Sang Goo)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 반석동 반석마을아파트 710동 102호, 305-750 Daejeon (KR). **오유관 (OH, Yoo Kwan)** [KR/KR]; 대전광역시

유성구 신성동 두레아파트 103동 104호, 305-720 Daejeon (KR). **정수현 (CHUNG, Soo Hyun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 101동 701호, 305-707 Daejeon (KR). **김종남 (KIM, Jong-Nam)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 101동 1801호, 305-755 Daejeon (KR). **한성옥 (HAN, Seong Ok)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 스마트시티 503동 2801호, 305-748 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **권오식 (KWON, Oh-Sig)** 등; 대전광역시 서구 둔산동 921 주은리더스텔 4층, 302-120 Daejeon (KR).

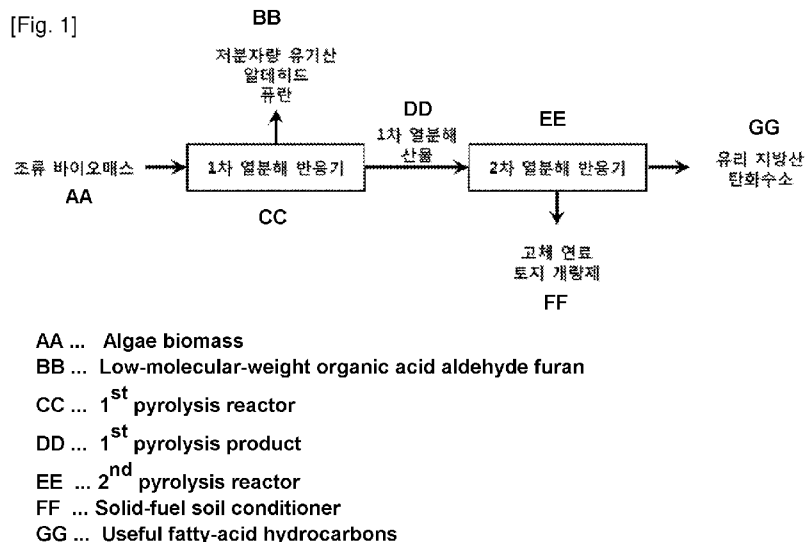
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING SOIL FROM MICROALGAE THROUGH TWO-PHASE PYROLYSIS

(54) 발명의 명칭 : 2 단계 열분해에 의한 미세조류로부터의 지질 회수 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for recovering soil from microalgae through pyrolysis, and more particularly, to a method for recovering only that soil which is easy to convert into fuel through two-phase pyrolysis, and comprising the steps of: a first pyrolysis phase of pyrolyzing a microalgae biomass at a temperature of 200 to 400°C to remove sugars and proteins; and a second pyrolysis phase of pyrolyzing the product of the first phase, from which the sugars and proteins have been removed, at a temperature of 450 to 700°C.

(57) 요약서: 본 발명은 열분해에 의한 미세조류 내 지질 회수 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 미세조류 바이오매스를 200 내지 400°C의 온도에서 1 차 열분해하여 당류나 단백질을 제거하고, 당류나 단백질이 제거된 1 차 열분해 산물을 450 내지 700°C의 온도에서 2 차 열분해함으로써 연료로의 전환이 용이한 지질만을 회수하는 2 단계 열분해 방법에 관한 것이다.

WO 2012/070828 A2



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 2 단계 열분해에 의한 미세조류로부터의 지질 회수 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 미세조류 바이오매스로부터 수송용 연료를 생산하기 위하여 원료물질인 지질을 회수하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 미세조류 바이오매스에서 연료로의 전환이 어려운 당류와 단백질을 제거하기 위하여 200 내지 400°C의 온도에서 1 차 열분해하고, 당류나 단백질을 제거하여 수득된 1차 열분해 산물을 다시 450 내지 700°C의 온도에서 2 차 열분해함으로써 지질만을 회수하는 2 단계 열분해 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 지구 온난화와 화석연료에 대한 우려로 바이오매스를 이용한 연료 생산이 각광받고 있다. 그러나 한편으로 곡물계 자원을 이용하는 바이오연료 생산은 환경적인 부담과 식량 자원과의 경쟁으로 우려가 높아지고 있는 실정이다. 따라서, 식량과의 경쟁이 없는 미세조류나 산림자원을 이용하는 바이오에너지 생산 방법이 주목받고 있다. 이 중 미세조류는 육상 식물보다 광합성 효율이 우수하고, 화력발전소에서 배출되는 이산화탄소를 직접 이용할 수 있으며, 몸체 내의 상당 부분이 연료로의 전환이 가능한 지질로 구성되어 있다는 장점을 가지고 있다.
- [3] 미세조류 바이오매스의 구성 성분 중 연료로의 전환이 용이한 부분은 지질로서 전이에스터화 방법이나 탈산소 방법에 의하여 수송용 연료로 전환할 수 있다. 지질을 제외한 대표적인 구성 성분인 당류나 단백질을 역시 에너지로 전환할 수는 있으나 복잡한 처리 과정이 필요한 문제점이 있다.
- [4] 따라서 미세조류를 이용한 바이오에너지 생산에 있어 미세조류 내 지질만을 효과적으로 추출하기 위한 방법이 다수 제안된 바 있다. 종래 보편적으로 사용되는 방법은 헥산 등의 비극성 유기 용매를 사용하여 미세조류 내 지질을 추출하는 것이다. 그러나, 이 기술은 유기 용매 사용량이 과다하고 단단한 세포벽에 둘러 쌓여 있는 미세조류의 경우 추출 효율이 극도로 낮아지는 문제점이 존재한다. 이를 해결하기 위하여 미세조류 세포벽을 파쇄하는 다양한 기술이 제안되었다.
- [5] 또한, 초임계수나 초임계 이산화탄소를 이용한 지질 추출 방법도 제안되었으나 공정 조건이 가혹하다는 문제점이 지적되고 있다. 이 외에도 미세조류 내 지질을 추출하기 위한 다양한 방법이 제시되고 있다.
- [6] 한편, 열분해 기술은 저급 자원 고품위화에 널리 사용되던 기술로 최근 목질계 바이오매스 자원에 열분해 기술을 적용하여 액체 연료를 생산하는 방법이 발표되고 있다. 그러나 열분해 기술을 통하여 생산된 산물은 극성 유기화합물이

다수를 차지하여 연료로서 활용을 위해서는 별도의 고품위화나 개질 과정이 필요한 단점이 있다. 또한, 산물 내 유기산 함량이 높아 사용되는 장치에 부식을 유발할 위험성이 존재한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명에서는 상기와 같은 종래 기술의 제반 문제점을 해결하기 위하여 유기 용매를 사용하지 않는 동시에 미세조류 세포 파쇄 없이도 지질을 효과적으로 회수하는 방법을 고안하였다.

과제 해결 수단

- [8] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 열분해를 이용하여 미세조류 지질을 회수하는 것을 특징으로 한다.
- [9] 또한, 본 발명은 미세조류 구성 성분 중 당류와 단백질의 분해온도가 지질의 휘발온도보다 낮다는 점에 착안하여 2 단계 열분해 방법을 사용함으로써 미세조류로부터 지질을 효과적으로 회수하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [10] 본 발명에 따르면, 간단한 공정 구성만으로 미세조류 내 다양한 구성 성분 중 지질을 효과적으로 회수할 수 있는 장점이 있다. 또한, 열분해 과정에서 지질이 분해되어 탄소와 수소로만 구성된 순수 탄화수소도 일부 생산되므로 후단의 지질 전환 공정의 부하가 줄어드는 추가적인 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1은 본 발명에 의한 미세조류 바이오매스로부터 지질을 추출하기 위한 2 단계 열분해 방법을 나타낸 개략도이고,
- [12] 도 2는 지질 함량 36.5%의 *Chlorella* sp. KR-1 미세조류의 열분해 특성을 나타낸 그래프이며,
- [13] 도 3은 2 단계 열분해 과정에서 생성된 *Chlorella* sp. KR-1 미세조류 열분해 오일의 비점 분포를 콩기름의 비점 분포와 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [14] 이하 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [15] 먼저 1 차 열분해 반응기에서 미세조류 바이오매스를 열분해한다. 이 때 온도는 250°C 내지 400°C가 적당한데, 이는 250°C 이하의 온도에서는 당류나 단백질의 분해 효과가 미미하고, 400°C 이상의 온도에서는 지질 성분의 분해가 발생하므로 회수율이 낮아지는 단점이 있기 때문이다.
- [16] 1 차 열분해 과정에서 당류와 단백질이 분해되어 유기산이나 알데히드, 퓨란계열 화합물로 배출되는데 이들을 따로 회수하여 제품화할 수 있다.
- [17] 1 차 열분해에서 당류와 단백질이 제거된 1차 열분해 산물을 2 차 열분해 반응기에 공급하여 지질을 회수한다. 이 때 온도는 450°C 내지 700°C가 적당한데 이는 450°C 이하의 온도에서는 지질이 휘발되지 않고, 700°C 이상의 온도에서는

지질의 열분해가 과다하게 진행되어 콰(char)와 가스로 전환되는 문제점이 있기 때문이다.

[18] 열분해 체류 시간은 원하는 산물의 조성에 따라 달라질 수 있는데 체류시간이 짧아질 경우 지질 회수율은 높아지나 주로 지방산이나 지방산 에스터 형태로 배출되고, 체류시간이 길어질 경우 지질 회수율이 낮은 대신 순수 탄화수소 함량이 늘어나 후단의 연료 전환 공정의 부하가 줄어드는 장점이 존재한다.

[19] 체류 시간은 30초 내지 2시간이 적합하며, 바람직하게는 2분 내지 30분의 처리시간이 적합하다.

[20] 2차 열분해 반응기에서 잔류하는 최종 잔류물은 고체 연료나 토지 개량제 등으로 활용 가능하다. 또한 2차 열분해 과정 중에 생성되는 비응축성 가스는 연소하여 열분해나 조류 바이오매스 건조에 필요한 에너지를 공급하는데 사용함으로써 공정에 소요되는 추가적인 에너지 비용을 최소화할 수 있다.

[21] 이하 본 발명의 내용을 실시예 및 시험예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예 및 시험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[22] [실시예 1] 미세조류 바이오매스의 열분해 특성 분석

[23] 지질 함량 36.5%의 *Chlorella* sp. KR-1(KCTC 0426BP) 바이오매스를 열중량 분석기를 사용하여 질소 분위기에서 5°C/분의 속도로 승온하며 열분해를 수행하였다. 도 2에 도시한 바와 같이 미세조류 바이오매스는 크게 2 단계의 열분해 과정을 거치는데 280°C에서 당류나 단백질이 분해되고, 이후 400°C에서 지질이 분해되었다. 따라서, 2 단계의 열분해 과정을 통하여 당류 및 단백질과 지질을 분리할 수 있음을 알 수 있다.

[24] [실시예 2] 미세조류 바이오매스의 급속 열분해

[25] 상기 실시예 1의 바이오매스를 400, 500, 600°C에서 급속 열분해하고 생성 오일을 분석하였다. *Chlorella* sp. KR-1의 경우 지질을 구성하는 지방산은 탄소수 16개와 18개가 대부분을 차지하는데 열분해 회수 오일 역시 주로 탄소수 16개와 18개의 지방산으로 구성되어 있다. 또한, 열분해를 통하여 지방산이나 지방산 에스터의 카르보닐기가 탈거되어 탄소수 15개와 17개의 탄화수소 역시 다량 생성됨을 알 수 있다.

[26] 단일 단계의 미세조류 바이오매스 열분해만으로 지질을 회수할 수 있긴 하나 회수된 지질에 대한 분석 결과, 아세트산, 2-메틸 퓨란 등의 부산물이 다수 배출되었고, 극성 화합물의 존재로 상분리가 관찰되었다. 이는 열분해 과정에서 당류의 분해산물이 지질과 혼재되어 있기 때문이다.

[27] [실시예 3] 미세조류 바이오매스 1차 열분해

[28] *Chlorella* sp. KR-1 바이오매스 20 g을 무산소 분위기에서 350°C, 30분간 열분해하였다.

[29] 열분해 전환율은 28.7%이었으며, 액체 회수율은 20.8%였다. 생성된 액체는 갈색을 띄고 있으며 극성 유기물질이 다수를 차지하였다. 1차 열분해를 통해

얻어진 액체에 대한 가스크로마토그래피/질량분석기(GC/MS) 분석을 실시한 결과 아세트산과 프로파노익산(propanoic acid) 등의 저분자량 유기산과 아세트알데히드 등의 알데히드, 푸르프랄(furfural) 등의 퓨란 화합물이 생성되었으며 지방산이나 탄화수소는 검출되지 않았다.

[30] 열 처리 시간을 5분 내지 15분 정도로 단축하여 처리한 경우에도 30분 동안 처리한 경우와 거의 동일한 결과를 나타내었다.

[31] [표 1] 1 차 열분해를 통해 수득된 액체의 GC/MS 분석 결과

성분	GC/MS 피크 면적
아세트산	42.36
푸르프랄	14.40
5-메틸-2-푸르프랄	9.63
아세트알데히드	5.48
2-이소프로필 퓨란	1.98
프로파노익산	2.86
2-메틸 펜타날	1.76
프로페놀	1.44
3-메틸 부타날	1.30

[32] [실시예 4] 미세조류 바이오매스 1차 열분해 산물의 2차 열분해

[33] 상기 실시예 3에 따른 1차 열분해 과정을 통해 수득한 오일로부터 당류나 단백질을 제거하여 1차 열분해 산물을 수득하였다. 상기 1차 열분해 산물 10 g을 무산소 분위기에서 600°C, 30 분간 열분해하였다.

[34] 열분해 전환율은 71.6%이었으며, 오일 회수율은 50.9%였다. 생성된 오일은 흑색 액체였으며, 생성 오일에 대한 가스크로마토그래피/질량분석기 분석을 실시한 결과 탄소수 16개와 18개의 유리 지방산 및 탄소수 15개와 17개의 탄화수소가 상당 부분을 차지하였다. 이 외에 탄소수 7개 이상의 탄화수소와 지방산이 생산되었고, 1 차 열분해 과정에서 회수한 저분자량 유기산이나 퓨란계열 화합물은 검출되지 않았다.

[35]

[표 2] 2 단계 열분해를 통해 수득된 지질의 GC/MS 분석 결과

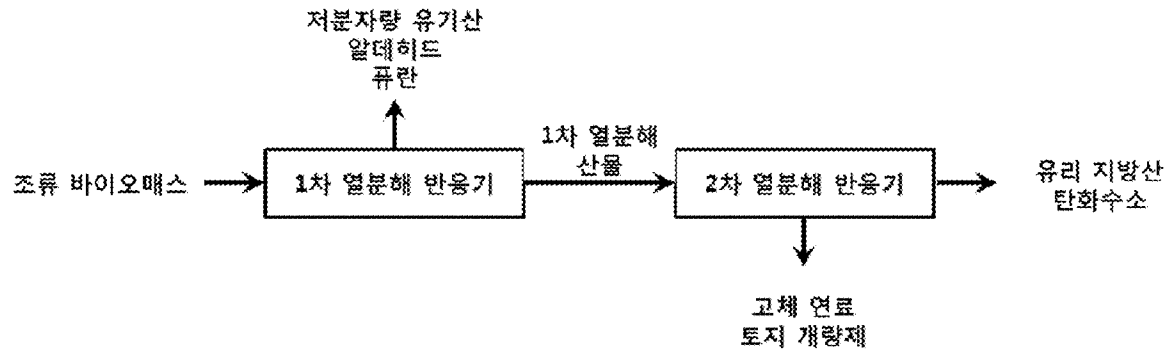
성분	GC/MS 피크 면적
팔미틱산	18.90
펜타데칸	12.99
올레산	6.48
8-헵타데센	6.46
헵타데칸	3.14
2-테트라데센	3.05
2-티오펜메탄아민	2.77
테트라데칸	2.31
1-옥탄올	2.25
스테아린산	2.24

- [36] 열 처리 시간을 5분 내지 15분 정도로 단축하여 처리한 경우에도 30분 동안 처리한 경우와 거의 동일한 결과를 나타내었다.
- [37] 2 단계 열분해를 통해 수득한 지질의 증류 특성을 분석한 도 3을 보면 대표적인 식물성 지질인 콩기름에 비하여 낮은 비점 범위를 나타내 2 단계 열분해 과정을 통하여 추가적인 경질화 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- [38] 2 단계 열분해를 통하여 미세조류 바이오매스로부터 유리 지방산, 순수 탄화수소 등으로 구성된 36.3%의 지질을 최종적으로 회수할 수 있었다.
- [39] **[실시예 5] 미세조류 바이오매스 2차 열분해 잔류물 분석**
- [40] 상기 실시예 4에 따른 2차 열분해 과정을 통해 지질을 수득하고 남은 최종 잔류물에 대한 원소분석을 실시하였다. 최종 잔류물의 조성을 보면, 탄소가 57.05%, 수소가 1.68%로서 고체 연료로 사용할 수 있으며, 상기 실시예 3과 4, 미세조류를 건조하는데 필요한 열량을 제공할 수 있음을 알 수 있다.
- [41] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

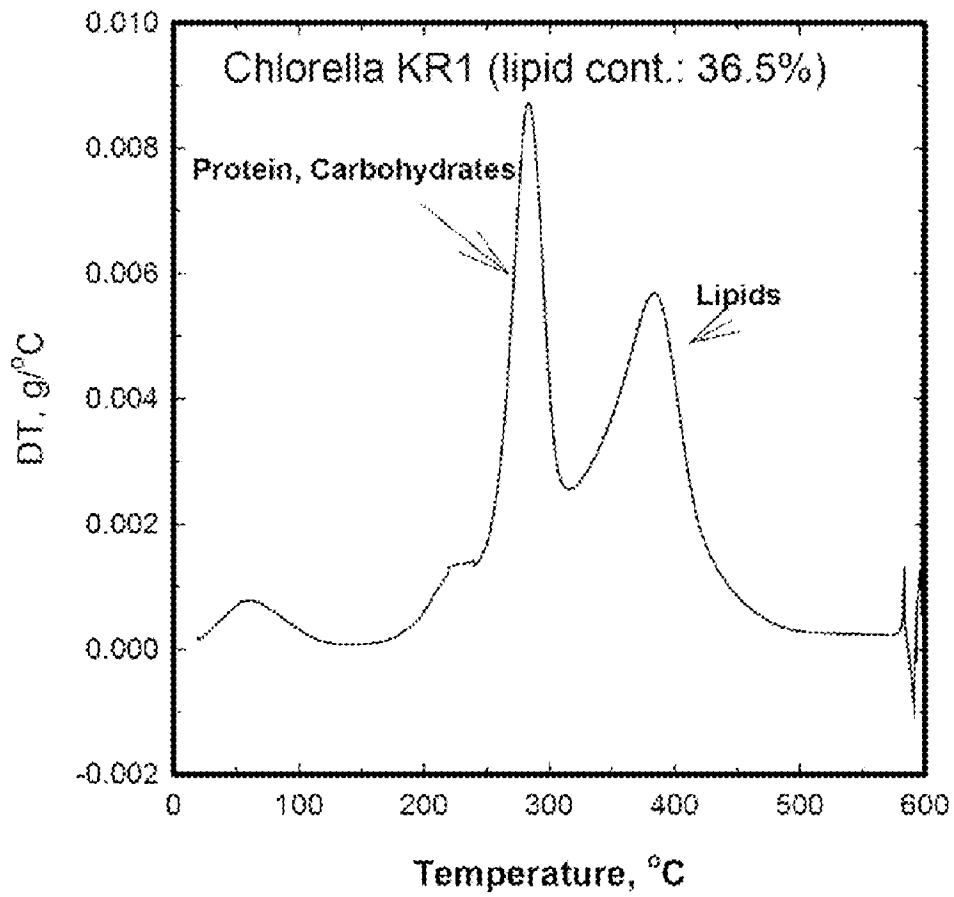
청구범위

- [청구항 1] 하기 단계로 이루어진 미세조류로부터의 지질 회수 방법:
(1) 미세조류 바이오매스를 250 내지 400 °C에서 1차 열분해하는 단계;
(2) 1차 열분해 처리된 미세조류 바이오매스로부터 당류나 단백질을 제거하여 1차 열분해 산물을 획득하는 단계; 및
(3) 1차 열분해 산물을 450 내지 700 °C에서 2차 열분해하여 지질만을 회수하는 단계;
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 1차 열분해는 350°C에서 진행됨을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 2차 열분해는 650°C에서 진행됨을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 회수방법으로부터 최종적으로 획득된 지질에는 저분자량 유기산이나 퓨란 계열 화합물이 포함되지 않음을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 5] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 열분해 방법에 의해 지질을 획득하고 남은 최종 잔류물을 고체 연료로 활용하는 방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

