

미세조류 유래 바이오연료 생산 기술에 관한 고찰

박조용[†] · 김재곤 · 박천규
한국석유관리원 석유기술연구소

A Review of Biofuels Production Technologies from Microalgae

JOYONG PARK[†], JAE-KON KIM, CHEUNKYU PARK

Petroleum Technology R&D Center, Korea Petroleum Quality and Distribution Authority
Chugju-Si, Chungcheongbuk-do, 28115, Korea

Abstract >> Biofuels produced from biomass can be substituted for petroleum fuels due to GHG reduction, sustainability and environmental friendly. The process technologies that convert biomass into biofuels are varied and depend on the feedstocks. Microalgae are considered to be one of the most promising alternative source to the conventional feedstocks for biofuel. Microalgae can be converted to biodiesel, bioethanol, biogas and biojet fuel via thermolchemical and biochemical production technologies. This reviews discusses recent advance in understanding the effects of the characteristics of various processes on the production of biofuels using microalgae. The performances of microalgae based biofuel are compared.

Key words : Microalgae(미세조류), Biofuel(바이오연료), Biodiesel(바이오디젤), Biojet fuel(바이오항공유), Bioethanol(바이오에탄올)

1. 서 론

화석연료를 바탕으로 한 산업부문의 발달이 급속도로 진행되면서 이산화탄소 배출량이 증가하여 지구온난화가 가속화되었고 대기오염에 따른 환경에 대한 문제가 대두되면서 친환경 연료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 주로 이산화탄소 저감을 위해 바이오매스를 이용하여 바이오연료를 생산하는 기술이 대부분을 차지하고 있으며 현재 전세계적으로 생산 가능한 바이오연료로는 바이오디젤, 바이오에탄올, 바이오가스 등이 상용 플랜트로 가동되고 있다.

이러한 바이오연료는 주로 콩, 유채 등의 식용작물에서 추출한 식물성 원료를 이용해 생산되고 있으며 1세대 바이오연료 기술로 분류되고 있다. 이는 곡물가격 상승을 유발해 저소득층과 아프리카와 같은 빈곤 국가의 식량난을 가중시킨다는 비판을 받고 있어 곡물 기반 바이오연료의 위험성에 대해 경고하고 있다. 또한, 늘어나는 바이오디젤의 수요에 맞추어 팜유와 같은 원료 생산을 위해 광범위한 열대우림 또는 산림이 훼손되고 있으며, 이는 오히려 지구온난화를 부추킨다는 지적도 있다. 더욱이 우리나라는 바이오디젤의 원료(특히, 팜유) 대부분을 수입하고 있으므로 수급 및 가격이 석유자원의 경우와 유사하게 대외적인 환경 변화에 크게 의존할 가능성이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 바이오연료의 원료로 기

[†]Corresponding author : joypark@kpetro.or.kr

Received: 2016.6.14 in revised form: 2016.8.3 Accepted: 2016.8.30

Copyright © 2016 KHNES

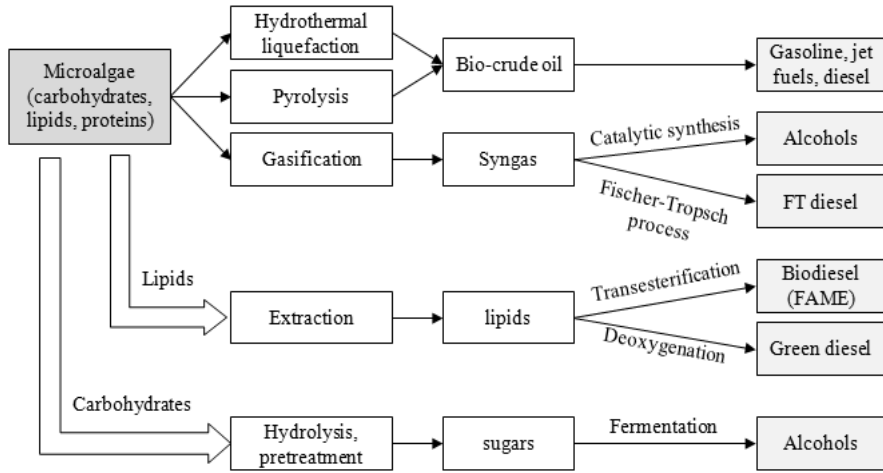


Fig. 1 Pathways for converting microalgae to biofuels²⁾

존 식용작물 대신에 미세조류(microalgae)를 활용하는 기술이 차세대 바이오연료 기술로 큰 관심을 받고 있다(Fig. 1).

조류(algae)는 형태학적으로 크게 클로렐라와 같이 현미경으로 관찰할 수 있는 크기의 미세조류와 우뚝가사리, 미역과 같이 육안으로 관찰할 수 있거나 혹은 미터 단위로도 성장이 가능한 거대조류로 나눌 수 있다. 미세조류는 단세포성 광합성 미생물로 식물플랑크톤으로도 부른다. 다세포성 거대조류에는 녹조류(green algae), 홍조류(red algae), 갈조류(brown algae) 등이 있으며, 이들은 얇은 바다의 서식지에 대량으로 존재하고 있으며, 해조류(seaweed)로도 부른다. 미세조류는 광합성만 가능하다면(즉, 햇빛, 물, 이산화탄소만 있다면) 황무지, 해안가, 바다 등 어디서든 배양할 수 있어 기존 식용작물과 토지나 공간 측면에서 상호 경쟁하지 않는다. 미세조류는 광합성을 통해 양질의 식물성 오일을 생체 내에 축적하며 단위 면적당 오일 생산량이 기존 식용작물과 비교하면 50-100 배 이상 높은 것이 특징이다. 즉, 미세조류는 1 헥타르(1만 평방미터) 당 최대 58,700 리터의 바이오디젤을 생산할 수 있으며 이는 1세대 원료 중 가장 효율이 높은 수준이다. 또한, 대량으로 배양할 수 있으며 식용작물과 달리 매일 수확할 수 있다¹⁾.

미세조류 활용 기술은 크게 고효율 미세조류 개발, 미세조류 대량 배양, 수확, 오일 추출, 바이오연료 전환, 부산물 활용 등으로 구성된다. 고효율 미세조류를 개발하고 배양, 수확하여 추출된 지질은 전이에스테르화(transesterification) 반응에 의해 자동차용 연료인 바이오디젤이나 항공유 연료인 바이오항공유로 생산될 수 있고 혐기소화를 통해 바이오가스를 생산할 수 있으며 가수분해와 발효를 통해서 바이오에탄올을 생산할 수 있다²⁻⁴⁾.

본 논문에서는 미세조류를 활용하여 생산 가능한 바이오디젤, 바이오에탄올, 바이오항공유, 바이오가스 생산 공정에 대해 알아보고 미세조류 종에 따른 다양한 추출법과 미세조류로부터 생산된 바이오디젤과 바이오항공유의 연료 특성에 대해 기술하겠다.

2. 종에 따른 지질 함유량 및 추출법

2.1 종에 따른 지질 함유량

미세조류는 배양하는 환경이나 종에 따라 미세조류를 구성하고 있는 성분이 달라질 수 있다. 미세조류 중에서도 Scenedesmus가 성장속도가 빠르고 지질의 함유량이 높은 것으로 알려져 있다. Piligaev 등은 5

Table 1 General composition of different algae (% of dry matter)^(6,7)

Algae	Protein	Carbohydrates	Lipids
Anabaena cylindrica	43-56	25-30	4-7
Aphanizomenon flos-aquae	62	23	3
Chlamydomonas reinhardtii	48	17	21
Chlorella pyrenoidosa	57	26	2
Chlorella vulgaris	51-58	12-17	14-22
Dunaliella salina	57	32	6
Dunaliella bioculata	49	4	8
Euglena gracilis	39-61	14-18	14-20
Porphyridium cruentum	28-39	40-57	9-14
Scenedesmus obliquus	50-56	10-17	12-14
Scenedesmus quadricauda	47	-	1.9
Scenedesmus dimorphus	8-18	21-52	16-40
Spirogyra sp.	6-20	33-64	11-21
Arthrospira maxima	60-71	13-16	6-7
Spirulina platensis	46-63	8-14	4-9
Spirulina maxima	60-71	13-16	6-7
Synechococcus sp.	63	15	11
Chlorella vulgaris	51-58	12-17	14-22
Prymnesium parvum	28-45	25-33	22-38
Tetraselmis maculata	52	15	3
Porphyridium cruentum	8-39	40-57	9-14

종의 미세조류를 대상으로 지질 함량과 생산성에 대해 연구했으며 *S. abundans* A1175의 경우에 다른 *Chlorella*, *Nannochloropsis*, *Botryococcus*, *Bracteacoccus* 종에 비해 73.82 mg/Ld로 높은 바이오매스 생산성을 나타내고 44.4%의 높은 지질을 포함하고 있다고 보

고하고 있다⁵⁾. Table 1은 주요 조류의 종에 따른 구성 성분을 나타내었다.

해양 미세조류는 linolenic acid, AA (arachidonic acid), EPA (eicosapentaenoic acid), DHA (docosahexaenoic acid) 등의 불포화 지방산이 많이 포함되어 있고 지방산은 주로 palmitoleic (C_{16:1}), oleic (C_{18:1}), linoleic (C_{18:2}), linolenic (C_{18:3}) 등의 불포화지방산이 포함되어 있으며 palmitic (C_{16:0}), stearic (C_{18:0})은 상대적으로 적은 양이 포함되어 있다. 또한, 동·식물성 오일에는 포함되어 있지 않은 C₁₅, C₁₇ 등의 홀수개의 탄소수를 포함하고 있는 것으로 알려져 있다.

위에서 언급한 미세조류를 활용한 다양한 바이오 연료 생산 공정들은 미세조류 종에 따라 얻을 수 있는 최대 수율이 달라지기 때문에 공정에 맞는 종을 선택하는 것이 중요하다. 바이오디젤의 경우 미세조류에 포함되어 있는 지질의 함량이 높아야하고 이를 추출할 수 있는 적절한 방법을 선택해야한다.

2.2 추출법

미세조류는 건조한 다음에 지질을 추출하게 된다. 지질을 추출하는 방법은 이미 오래전에 다양한 방법과 다양한 용매를 이용하여 개발되어왔다. E.J. Lohman 등은 마이크로파를 이용하여 다양한 미세조류 종에 대한 추출을 진행하였다. 이 때 용매와 열을 가하여 효율을 높였으며 추출된 지질은 GC를 이용하여 분

Table 2 Lipid content and fatty acid composition of different microalgae

Algae	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{16:1}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	Reference
Chlorella vulgaris	-	14.55	1.18	10.51	23.62	13.8	32.1	8
Scenedesmus sp.	-	18.42	2.31	3.43	49.64	11.30	8.26	9
Chlorella sp., BUM11008	0.3	0.41	2.41	25.94	6.85	16.17	0.99	10
Dunaliella sp.	-	9.19	0.8	4.27	22.51	3.84	44.31	8
Nannochloropsis sp.	5.37	28.83	32.93	0.98	21.16	2.24	-	9
Chlamydomonas reinhardtii	-	23.77	1.94	4.41	19.73	6.58	25.49	8
Chlorella sp.	2.12	16.36	6.09	1.22	33.69	11.96	12.74	11
Nannochloris sp.	2.03	25.28	2.36	0.98	5.83	19.65	23.24	11

Table 3 Comparison of mean and standard deviation of lipid extracted with microwave¹²⁾

Algae	Free fatty acid (%)	Tri-glyceride (%)	Sum of extraction (%)	Total biodiesel potential
<i>P. tricornutum</i>	1.4±0.2	27.39±0.32	31.51±0.33	51.19±0.75
<i>C. vulgaris</i>	1.88±0.54	17.35±0.95	21.56±0.06	32.96±0.93
<i>C. reinhardtii</i>	2.56±0.15	3.46±0.28	8.53±0.18	14.45±0.95

석하였다¹²⁾. 미세조류에서 원심분리를 이용하여 수분을 제거하고 증류수와 클로로포름(chloroform)을 혼합하여 슬러리로 준비한 다음, 1000 W의 에너지에서 1분 동안 마이크로파를 조사하여 추출을 진행하였다. 또한, 지질 추출을 위한 마이크로파를 조사한 다음, 90°C에서 5분 동안 가열하여 지질 추출량을 증가시키기도 하였다. 마이크로파를 이용하여 추출된 지질의 양을 Table 3에 나타내었다. *P. tricornutum*에서 가장 많이 지질이 추출되었고 FAME 전환율도 가장 높은 결과를 보였다. *P. tricornutum*에서 FAME로 전환되면 C_{16:1}과 C_{16:0}의 FAME가 각각 24.8%와 14.7%로 나타났다.

또한, 초음파를 이용하기도 한다. 초음파를 이용한 추출 방법은 핵산과 같은 용매를 같이 넣어 초음파를 실시하고 원심분리로 층분리한 다음, 이를 감압증

류를 통해 용매를 제거함으로써 지질을 추출할 수 있다.

최근에는 2가지 이상의 방법을 이용하여 지질 추출을 시도하고 있으며 특히, 미세조류에 용매와 열을 가하면서 마이크로파, 초음파 등을 처리함으로써 지질 추출량을 크게 증가시키고 있다¹³⁾.

Fu 등의 연구에서는 *Chlorella* sp.에 대해 핵산으로 지질을 추출하기 전에 세포벽을 효소를 통해 분해하는 전처리를 실시함으로써 지질 함량이 32%에서 56%로 증가했다¹⁴⁾. 또한, Sostaric 등은 메탄올과 클로로포름을 1:1로 혼합하여 그라인딩, 마이크로파, 초음파 등의 다양한 지질 추출 방법을 이용하였다¹⁵⁾. 그라인딩을 한 경우에는 3.8%에서 8.5%까지 증가하는 결과를 나타냈으며 그라인딩과 추가로 마이크로파나 초음파를 처리하여 9.8%까지 증가하는 결과를

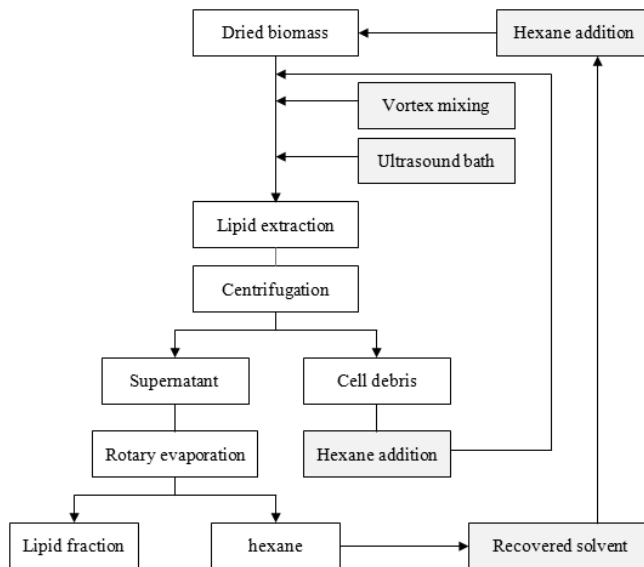


Fig. 2 Process flow diagram of microalgal lipid extraction

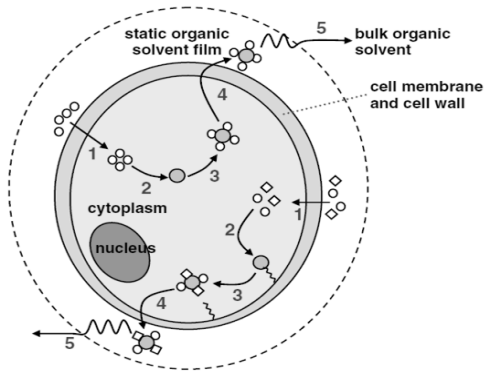


Fig. 3 Schematic diagram of the proposed organic solvent extraction mechanisms(O: non-polar organic solvent,◇: polar organic solvent)¹²⁾

나타내었다.

유기용매를 이용하여 지질을 추출하는 방법에 대해 Fig. 3에 나타내었고 5단계로 요약할 수 있다. 미세조류에 핵산, 클로로포름과 같은 비극성 용매를 사용하여 세포막을 통해 세포질(cytoplasm)까지 확산되는 1단계, 반데르발스(van der waals) 인력에 의해 중성지방과 상호작용을 하는 2단계, 유기용매와 지질이 복합체를 이루는 3단계, 복합체가 세포벽을 지나 밖으로 확산되는 4단계, 세포주변에 유기용매 필름을 형성하고 유기용매로 확산되는 5단계로 이루어진다. 이런 단계를 거쳐 중성지방은 세포 밖으로 추출이 되고 유기용매에 존재하게 된다. 하지만 세포질 내에는 극성 지질이 존재하고 이는 단백질과 강하게 결합되어 있다. 극성용매는 이러한 지질을 추출할 수 있기 때문에 극성과 비극성 용매를 동시에 사용하기도 한다.

2.3 지질 함량 분석 방법

미세조류에 포함되어 있는 지질을 분석하는 방법은 주로 다음의 세 가지로 분석을 하고 있다. 지질을 직접 전이 메틸화하는 방법, 용매추출을 통해 분석하는 방법, 그리고 FAME로 전환하여 측정하는 방법 등이 있다.

FAME로 전환하여 지질의 함량을 분석하는 방법

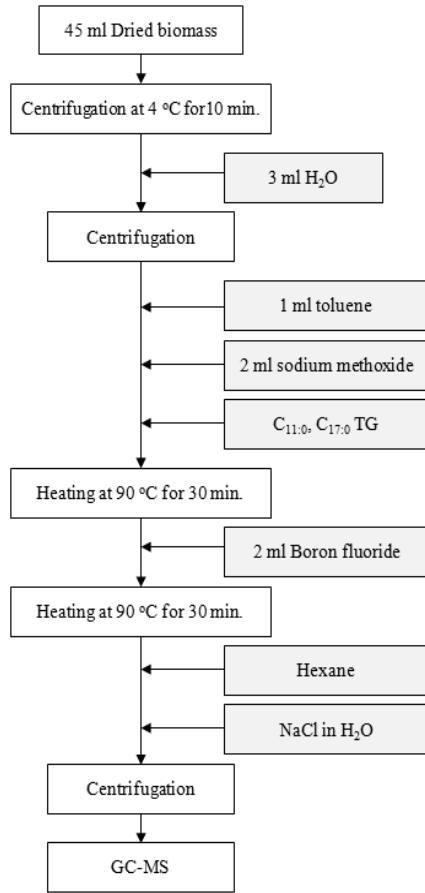


Fig. 4 Analysis of lipid content from biomass¹⁶⁾

은 Griffiths 등에 의해 시도되었다. 45 ml의 원료를 4800 rpm으로 4°C에서 10분 동안 원심분리를 시키고 이를 3 ml의 증류수로 분산시켜 1200 rpm에서 원심분리를 통해 수분을 제거하였다. 그런 다음 1 ml의 톨루엔과 2 ml의 소듐메톡사이드(sodium methoxide)를 첨가하고 C_{11:0}와 C_{17:0}의 트리글리세라이드 혼합물을 첨가하여 FAME로 전환되는 효율을 체크한다. 샘플은 90°C에서 30분 동안 가열하고 2 ml의 boron fluoride을 첨가하여 다시 30분 동안 가열한다. 핵산, NaCl 수용액을 첨가하고 원심분리하여 유기층으로 분리하고 함량분석을 위한 내부표준물질로 C_{23:0} FAME 추가를 첨가하여 이를 GC-MS로 분석하게 된다(Fig. 4)¹⁶⁾.

3. 미세조류 유래 바이오연료화 공정

3.1 바이오디젤 생산 공정

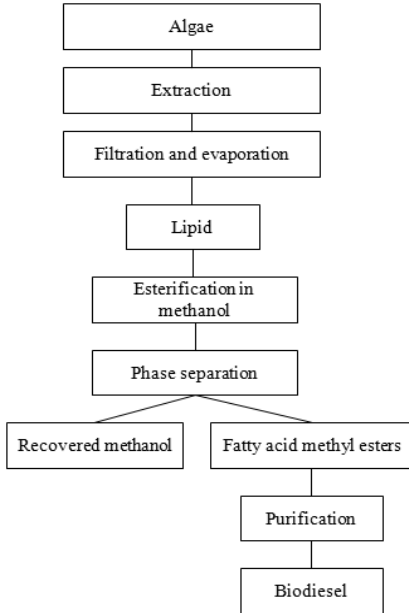


Fig. 5 Biodiesel production process from microalgae²⁾

미세조류를 활용하여 생산된 바이오연료는 연료가 연소되면서 발생하는 CO₂를 미세조류를 배양하는데 이용하기 때문에 탄소 중립 연료라 할 수 있다. 이러한 이유로 미세조류 유래 바이오연료를 가장 효율적이고 지속가능한 연료로 인식하고 있으며 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만, 마이크로 에멀전, 열분해, 촉매 분해 반응 등에 의해 생산된 저품질의 바이오디젤은 고비용이 드는 방법들로 경제성을 갖지 못한다. 반면에 전이에스테르화 공정은 가장 일반적으로 바이오디젤을 생산하는 방법으로 미세조류의 지질을 저분자의 지방산 알킬 에스테르로 전환하는 공정이다. 사용되는 촉매로는 KOH, NaOH 등의 알칼리 촉매와 고체산 촉매, 생촉매 등이 사용되고 있다. 전이에스테르 반응은 반응 조건, 용매와 유지 비율, 촉매량, 반응시간, 온도, 반응물의 순도 등에 의

해 수율이 결정된다.

미세조류에서 추출된 지질로부터 바이오디젤로 전환하는 공정은 지질 내의 염록소와 같은 불순물을 제거하는 단계, 전이에스테르화 반응을 통한 바이오디젤을 합성하는 단계, 바이오디젤과 글리세롤을 분리하는 단계, 증류를 통한 고순도화 단계 등으로 구성되어 있다. 원활한 전이에스테르화 반응을 위해 촉매가 사용되며, 촉매는 분산 형태에 따라 균일계, 불균일계 촉매와 관능기의 특성에 따라 산, 염기 촉매로 분류할 수 있다. 일반적으로 황산, 염산과 같은 산 촉매에 비하여 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH)과 같은 염기촉매에서 반응속도가 빨라 많이 사용되고 있다. 염기촉매의 경우 반응물인 지질과의 혼합과 접촉을 고려해서 염기촉매를 메탄올에 녹인 균일계 촉매를 주로 사용하고 있다. 그러나, 원료 상에 유리 지방산(free fatty acids)이 다량 존재할 경우 염기촉매(KOH)와 비누화반응(saponification)을 일으켜서 바이오디젤과 부산물의 분리를 어렵게 하는 문제점이 발생할 수 있다. 이를 극복하기 위해 황산 또는 고체산 염기 촉매를 이용하고자 하는 노력도 진행되고 있다. 또한 바이오디젤 반응의 효율을 개선하기 위해 연속식 공정, 초임계유체 공정, 생물학적 전환공정, FeS₂ 이용 등 다양한 기술들이 개발되고 있다¹⁷⁾.

최근에는 효소를 이용한 생촉매로 바이오디젤을 생산하는 방법이 활발히 진행되고 있으며 생촉매를 활용할 경우에 바이오디젤과 부산물을 정제하는 공정이 상대적으로 간단하고 반응 조건이 까다롭지 않은 장점이 있다. 하지만, 기존의 공정에 비해 효소의 가격비용이 증가하고 상대적으로 낮은 전환율을 나타내며 메탄올이나 글리세롤이 존재할 경우에 활성이 저하되는 경향을 보이는 단점이 있다¹⁸⁾.

미세조류를 활용하여 바이오디젤을 생산하는 공정은 무엇보다도 미세조류에서 지질을 추출하는 방법에서 효율적인 개선이 필요하다. 추출된 지질로부터 바이오디젤을 생산하는 방법은 현재 동·식물성

유지에서 생산하는 공정을 그대로 이용가능하며 어느 정도 공정이 완숙된 상태라고 할 수 있다. 미세조류에서 지질을 추출하는 방법은 용매, 마이크로파, 초음파 등 다양하게 연구가 진행되고 있으며 미세조류 종에 따라 추출하는 방법도 달라지고 있다.

미세조류를 활용하여 바이오디젤을 합성하면 10-50% 정도의 바이오디젤 수율을 얻는 것으로 알려져 있다. 미세조류를 활용하여 바이오디젤을 합성함에 있어 반응시간이 길고 과량의 메탄올을 사용하면서도 수율이 낮은 단점이 있었다. 하지만, Sangaletti-Gerhard 등은 미세조류에서 바이오디젤로 전환을 하는 동안에 초음파, 마이크로파 등을 함께 사용함으로써 반응시간을 30분 이내로 줄이면서 수율을 80% 이상까지 증가시키는 결과를 나타내었다²¹⁾.

국내에서 바이오디젤은 석유대체연료로 경우에 2.5% 혼합되어 사용되고 있다. 현재 대부분은 팜유, 폐식용유, 동물성 유지 등으로부터 생산되며 점차 팜유의 수입이 증가하고 있는 상태이다. 앞으로 미세조류의 생산이 경제성을 갖는다면 국내 현실을 고려할 때 바이오매스 국산화가 이루어질 수 있을 것이며 바이오디젤 공급도 안정화가 될 것이다.

3.2 바이오항공유 생산 공정

바이오매스로부터 탄화수소로 전환된 바이오항공유는 다양한 원료에 적합한 공정에 맞게 개발되고 있다. 미세조류를 원료로 하여 다양한 공정을 통해 생산된 바이오오일은 수소첨가반응에 의해 바이오항공유로 전환이 된다. 이 공정은 ASTM D 7566을 통해 인증이 되었으며 이러한 연료는 기존 항공유에 최소 50%까지 혼합하여 사용될 수 있다. 이러한 연료에는 HVO (hydrotreated vegetable oil), HRJ (hydrotreated renewable jet), Bio-SPK (bio driven synthetic paraffinic kerosene) 등이 있다. 현재는 폐식용유, 우지 등의 동식물성유와 미세조류 등을 사용하여 수소첨가반응

(hydrotreatment)을 통해 파라핀 성분을 갖는 HVO 연료를 주로 항공유로 대체하고 있다.

바이오항공유를 합성하는 공정으로 당과 전분 원료로부터 촉매전환 공정을 통해 파라핀 연료로 전환하는 공정이 있으며 이는 미세조류를 원료로 하여 당을 테르펜(terpens)으로 전환하여 등유와 경유형 탄화수소로 전환하는 공정이다. 다른 방법으로는 바이오매스를 생화학적 또는 열화학 방법으로 전처리하여 가수분해 공정을 통해 알코올로 전처시켜 파라핀 바이오연료로 전환하는 방법과 급속열분해(fast pyrolysis)를 통해 바이오오일을 얻고, 이를 탈산소 및 수소첨가 반응의 업그레딩 공정을 통해 그린디젤, 파라핀 및 나프텐 화합물 함유 바이오연료로 전환하고 증류를 통해 항공유분을 얻는 공정 등이 있다. 또한, 바이오매스를 활용하여 가스화를 통해 합성가스(syngas)인 CO와 H₂를 제조하여 FT (Fischer-Tropsch) 공정을 통하여 파라핀계 BTL (biomass to liquid) 바이오연료를 합성할 수도 있다¹⁷⁾.

바이오항공유로 전환 가능한 제조기술에는 알코올에서 항공유로 전환 하는 ATJ (alcohol to jet)과 동식물성 오일을 사용한 수소 처리 에스테르 및 지방산(hydrotreated esters and fatty acid, HEFA) 또는 수소 처리된 재생연료(hydro processed renewable jet, HRJ)와 같은 수소화 기술로부터 생산되는 OTJ (oil to jet), FT 공정으로부터 제조된 바이오항공유인 GTJ (gas to jet) 등이 있다⁴⁾.

또한, STJ(sugar to jet) 제조기술은 당질계로부터 탄화수소 전환으로 발효공정과 촉매적 전환공정으로 개발되었다. 따라서 바이오항공유의 생산 공정을 Table 4에 나타내었다. ATJ 연료는 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 알코올이 중합반응을 거쳐 전환된 연료다. 알코올로부터 항공연료로 전환하는 ATJ 공정은 알코올의 탈수반응, 중합반응, 수소화 반응의 3단계로 이루어져 있다. OTJ 연료 생산 공정은 HEFA로 알려진 HRJ, 수소화열분해인 CH (catalytic hydro-

Table 4 FAME yield of biodiesel produced from microalgae

Microalgae	FAME yield (%)	Catalyst	Advantage	References
<i>Scenedesmus abundans</i>	13.12	H ₂ SO ₄	Dried biomass	19
<i>P. tricornutum</i>	51.19	HCl	Dried biomass	20
<i>C. vulgaris</i>	32.96	HCl	Dried biomass	20
<i>C. reinhardtii</i>	14.45	HCl	Dried biomass	20
<i>Nannochloropsis</i>	80.13	H ₂ SO ₄	Dried biomass, microwave	21
<i>Chlorella</i>	91.00	H ₂ SO ₄	Dried biomass, ultrasonic	21

thermolysis), 급속 열분해를 통한 HDCJ (hydrotreated depolymerized cellulosic jet)의 세 가지로 나눌 수 있다. HRJ와 수소화열분해 공정은 트리글리세라이드를 원료로 하고 있다. HRJ 공정에서 생산된 자유지방산(FFA)은 트리글리세라이드에서 프로판이 분해되면서 생성이 되는 반면에 CH 공정에서는 열분해에 의해 생성이 된다. HDCJ 공정의 바이오오일은 바이오매스를 열분해하여 생성된다. 수소화처리 공정은 세 공정에서 비슷하다.

생화학 공정을 통한 STJ는 (1) 촉매를 통해 당에서 탄화수소로 업그레이딩하는 공정, (2) 당을 발효하여 탄화수소로 전환하는 공정, (3) 당을 당 중간체로 전환하여 연료로 업그레이딩하는 공정을 들 수 있다¹⁷⁾.

H.Y. Wang 등은 미세조류를 통해 바이오항공유 (jet B)를 생산하는 공정을 모델링하였으며 미세조류를 열분해하여 바이오오일을 얻고 이를 수소첨가반응을 통해 업그레이딩하는 방법으로 항공유를 생산하였다⁵⁾. 생산비용을 낮추기 위해 수소화처리에 필요한 수소를 개질반응(reforming)을 통해 생산하여 공급했으며 개질반응의 열원으로는 미세조류로부터 열분해를 통해 얻어지는 바이오오일의 저분자 탄화수소를 이용하였다. 업그레이딩을 통해 얻어진 연료는 C₁-C₅, C₆-C₁₅, C₁₆-C₂₆의 탄화수소로 증류하여 분리하였다.

바이오항공유를 생산하는 공정에서 열분해를 통해 얻어지는 바이오오일을 업그레이딩하는 공정이 매우 중요하며 이 때 공급되는 수소와 촉매에 의해

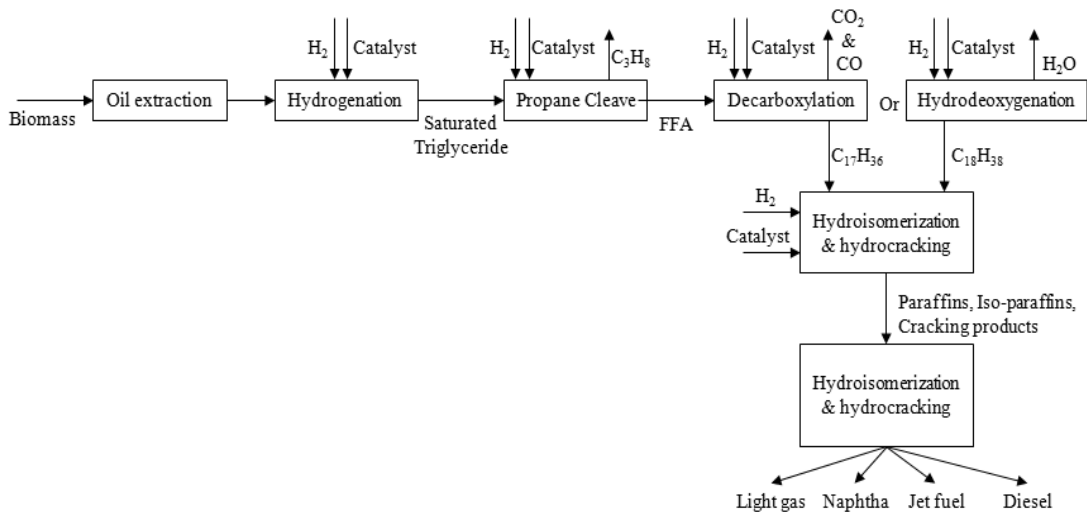


Fig. 6 Hydro-processed renewable jet process²²⁾

Table 5 Jet fuel production pathway in global¹³⁾

Category	Pathways	Pathways Companies
Alcohol to Jet	Ethanol to Jet	Terrabon/MixAlco, Lanza Tech
	Butanol to Jet	Gevo, Byogy
Oil to Jet	Hydro-processed renewable jet (HRJ)	UOP, SG Biofuels
Gas to Jet	Catalytic hydro-thermolysis (CH)	Applied Research Assoc, Chevron
	Hydro-treated depolymerized cellulosic jet (HDCJ)	Kior, Envergent
	Fischer-Tropsch synthesis	Syntroleum, SynFuels
	Gas fermentation	Coskata, IneosBio/Lanza Tech
Sugar to Jet	Catalytic upgrading of sugar to jet	Virent/Shell, Virdia
	Direct sugar to hydrocarbons	Amyris/Total, Solazyme

연료의 품질이 결정된다. 수소첨가 촉매 반응에서 상대적으로 고온, 고압에서 반응하게 되는데 새로운 촉매 개발을 통한 반응조건 완화 등이 필요하고 수소를 안정하게 공급할 수 있는 방안이 필요하다.

바이오항공유는 온실가스 저감을 목적으로 사용되고 있으며 전환공정에 의해 온실가스 저감 효과가 상당한 차이를 보이고 있다. 기존의 화석연료 기반의 항공유 대비 가장 높은 온실가스 저감 효과를 나타내는 공정은 STJ로 약 82%의 저감 효과를 나타내며 GTJ는 75%, OTJ는 50% 정도를 저감하는 것으로 보고되고 있다. ATJ는 업그레이딩 공정을 포함하면 약 40%의 저감 효과를 나타낸다고 알려져 있다²²⁾.

바이오항공유를 생산하는 ATJ 공정에서 가장 생산비용이 낮은 경우는 메탄올에서 바이오항공유를 생산하는 공정으로 다른 ATJ 공정에 비해 2배 정도 낮은 것으로 알려져 있다. 또한, OTJ에서는 HDCJ < CH < HRJ 순으로 생산비용이 높다.

바이오항공유를 생산하는 전체 공정들을 직접적으로 비교하기는 어렵지만 가장 낮은 생산비용이 드는 공정으로 HDCJ < methanol to jet < CH 등이 유리한 것으로 보고되고 있다. STJ 공정은 기술 개발이 가장 먼저 시작되었고 HDCJ는 열분해오일이 현재 판매되고 있기 때문에 낮은 생산 비용이 든다고 알려져 있다^{22,23)}.

3.3 바이오에탄올 생산 공정

바이오에탄올은 모든 종류의 미세조류에서 다당류를 단당류로 전환하거나 적절한 미생물을 이용하여 발효를 통해 생산이 가능하다. 미세조류가 갖고 있는 전분(starch), 셀룰로스(cellulose), 라미나린(laminarin), 만니톨(mannitol)과 같은 탄수화물이 발효를 통해 바이오에탄올로 전환되기 때문이다. 바이오에탄올 생산이 가능한 종으로는 Cholorococcum, Chlamydomonas, Chlorella 등이 알려져 있다. 특히, Cholorococcum, Chlorella에 의해 생산된 바이오에탄올은 다른 종에 비해 전환율이 더 좋은 것으로 알려져 있다. 바이오부탄올도 Clostridium과 같은 박테리아를 이용하여 아세톤-부탄올(acetone-butanol) 발효를 통해 생산이 가능하다²⁴⁾.

일부 미세조류와 cyanobacteria로부터 바이오에탄올을 생산하는 공정은 기술적으로 개발이 되었고 기존의 사탕수수나 옥수수에서 생산되는 바이오에탄올의 생산성보다 높다고 보고하고 있지만 여전히 미세조류를 배양하는 비용이 너무 높다는 한계를 갖고 있다²⁵⁾. 미세조류에서 바이오에탄올을 생산하는 방법은 3가지로 나타낼 수 있다. 첫째는 바이오매스를 가수분해 및 발효하는 방법, 둘째는 암발효(dark fermentation), 마지막으로 광발효(photofermentation) 방법이 있다.

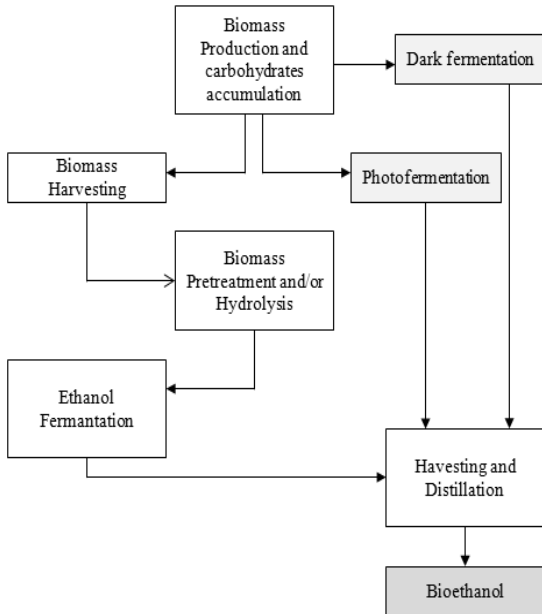


Fig. 7 Routes for production of ethanol from microalgae³⁾

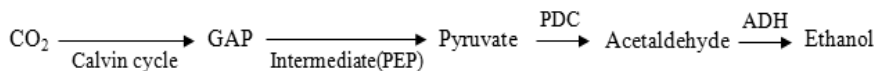
가수분해 및 발효를 통해 바이오에탄올을 생산하는 방법은 미세조류의 세포벽을 파괴하는 가수분해를 통한 전처리를 거치고 효모 또는 박테리아를 통해 발효시켜 에탄올을 얻게 된다. 이러한 방법은 주로 다단계로 이루어지고 많은 에너지가 필요하게 된다. 효모와 효소를 이용한다는 점에서 생산비용이 증가하지만 가수분해/발효 공정은 생산성이 높은 장점이 있다.

바이오에탄올 생산을 증가시키기 위해서는 미세조류 내의 탄수화물 함량이 많이 포함되어 있어야 하는데 이는 환경적인 영향이 매우 크다고 할 수 있다. 주로 햇빛의 강도, 산가, 온도 등이 가장 영향을 끼친다. 미세조류에 포함되어 있는 전분, 글리코겐

(glycogenm), 셀룰로스 중에서 바이오에탄올 생산에 주로 이용되는 것은 전분이며 셀룰로스는 세포벽 내에 매우 안정하게 위치하고 있다. 가장 일반적으로 바이오에탄올 생산에 이용되는 효모로는 *Saccharomyces* 와 박테리아로는 *Zymomonas*가 있다. 전분, 글루코겐 등과 같이 물에 잘 녹으며 짧은 탄소수를 갖는 물질들은 쉽게 바이오에탄올로 전환이 가능하다.

포탄올(photanol)이라고도 불리는 광발효는 산업적으로 이용 가능한 공정으로 여겨지고 있으며 햇빛 에너지를 이용하여 발효시켜 전환하는 공정이다. 광발효는 광합성과 발효가 포함된 공정으로 이산화탄소가 Calvin cycle에 의해 phosphoglycerate를 형성하고 PDC (pyruvate decarboxylase)와 ADH (alcohol dehydrogenase)의 2개의 효소에 의해 피루브산(pyruvate)으로 전환되어 마지막에 에탄올을 생성하는 과정으로 Fig. 8에 나타내었다. 포탄올은 에탄올생산에 한정되지 않고 당화발효 기반의 생산 공정에 사용이 가능하다. 따라서 다양한 cyanobacteria 종들이 개량되어 왔으며 특히, *Synechocystis* sp. PCC 6803와 *Synechococcus elongatus* sp. PCC 7992의 2가지 모델에서 많은 연구가 진행되었다. 특히, *Synechococcus* sp.은 물에 사는 단세포 박테리아로 상대적으로 에탄올 생산에 좋은 특성을 보이는 것으로 보고되고 있다⁴⁾.

바이오에탄올에 대한 수요는 미국, 브라질을 중심으로 곡물자원을 이용하여 생산된 바이오에탄올을 주로 수송용 연료로 사용하고 있다. 곡물을 이용한 바이오에탄올은 품질기준, 실제 사용을 위한 제도, 차량 영향성 평가 등을 완료하여 BE100 (100% 바이오에탄올)까지 수송용 연료로 사용하고 있다. 미세조



GAP: phosphoglycerate, PEP: phosphoenolpyruvate,
 PDC: pyruvate decarboxylase, ADH: alcohol dehydrogenase.

Fig. 8 Routes for production of ethanol by photofermentation⁴⁾

Table 6 Effectiveness of bioethanol production

Microalgae	Productivity (g ethanol/L day)	Type & condition of hydrolysis	Yield of hydrolysis (%)	Yield of fermentation (%)	References
<i>Chlamydomonas fasciata</i>	14.4	Enzymatic	80	69	26
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	7	Enzymatic	94	60	27
<i>Chlorella</i> sp. KR-1	12-14	Acid and enzymatic	98	80	28
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	8	Chemo-enzymatic	80	82	29
<i>Synechococcus</i> PCC 7002	30	Enzymatic	80	86	30

류를 이용하여 바이오에탄올을 경제적으로 생산가능하다면 기존의 바이오에탄올이 곡물에서 유래한다는 단점을 극복할 수 있고 기존의 인프라를 그대로 사용가능한 장점이 있다. 또한, 국내에서도 RFS 제도 하에서 바이오에탄올의 의무혼합 도입 가능성이 커지고 있는 상태로 바이오에탄올 수요는 앞으로 증가할 것으로 보인다.

3.4 바이오가스 생산 공정

미세조류를 이용한 바이오가스 생산 공정은 천연 가스에 비해 높은 메탄함량을 나타내며 다른 연료에 비해 기술적으로 실현가능성이 높다고 할 수 있지만 아직까지는 미세조류의 원료 단가가 높기 때문에 경제성이 낮다. 경제성을 확보하기 위해서는 현재수준의 75%까지 낮출 필요성이 있다. 바이오가스를 생산하는 방법은 미세조류에서 지질을 추출하고 혐기소화를 통해 바이오가스나 재생연료로 생산하는 방법이 시도되고 있다. 또한, 가스화를 통한 바이오가스 생산 방법은 고온(800-1000°C)에서 바이오매스와 산소, 수증기를 부분산화시켜 합성가스(CH₄, H₂, CO₂, N₂)로 생산하는 공정이다. 바이오가스는 주로 35% CO₂, 65% CH₄이 포함되어 있고 질소, 질소산화물, 수소, 암모니아, 황화수소 등이 1% 미만으로 포함되어 있다. 일반적으로 바이오가스를 생산하는 공정은 전처리, 가수분해(hydrolysis), 아세트산염 생성(acetogenesis), 산발효(acidogenesis), 메탄생성반응(methanogenesis)의 4단계로 이루어져 있다. 미세조류의 세

포벽은 단백질(50-60%)을 많이 함유하고 있기 때문에 가수분해를 통해 발생하는 암모니아의 농도가 높아지고 이는 후단의 메탄생성반응에 악영향으로 작용한다. 이러한 이유에서 전처리공정은 바이오가스를 생산하고 세포벽을 파괴하는데 가장 필요한 공정으로 여겨지고 있다. 세포벽의 구조와 세포의 분자구조가 다르기 때문에 미세조류의 종에 따라 효과적인 전처리 방법도 다르다.

Scenedesmus sp.는 가장 강력한 세포벽을 갖고 있는 것으로 알려져 있으며 안쪽에는 셀룰로스와 헤미셀룰로스들이 겹겹이 싸여있고 바깥쪽에는 스포로폴레닌(sporopollenin)과 폴리터펜(politerpene)으로 구성되어 있다. *Dunaliella* sp., *Pavlova*_cf sp.와 같이 세포벽이 없는 경우와 *Chlamydomonas* sp., *Euglena* sp., *Tetraselmis* sp.와 같은 당단백(glycoprotein) 종들은 좀 더 복잡한 세포벽을 갖는 종들에 비해 메탄 수율이 높다고 알려져 있다⁴⁾.

바이오가스를 생산하는 혐기소화 공정에서 C/N의 비율은 바이오매스 발효에 중요한 요소로 작용하며 C/N의 비율이 20-30 정도에서 가장 이상적으로 혐기소화가 일어나는 것으로 알려져 있다. 만약 이 비율이 낮다면 질소는 암모니아를 형성하고 높은 암모니아 농도는 pH를 증가시켜 메탄생성반응을 저하시키게 된다. 또한 C/N의 비율이 10/1 근처가 되면 암모니아 생성을 억제하고 메탄생성반응을 높이기 위해 추가로 탄소를 공급해야만 한다. 탄소를 보충하여 메탄 생성량을 증가시키는 방법으로 폐지를 미세조류와 함께 혐기소화를 하여 C/N을 20~25/1까지 높일

Table 7 Effectiveness of biogas production with the use of algae

Microalgae	Quantity of biogas/methane	References
Scenedesmus sp.+Chlorella sp.	986 dm ³ /kg o.d.m.	33
Scenedesmus obliquus	21073.0 dm ³ CH ₄ /kg o.d.m.	35
Phaeodactylum tricornutum	35073.0 dm ³ CH ₄ /kg o.d.m.	35
Spirulina platensis	28070.8 dm ³ CH ₄ /kg o.d.m.	35
Chlamydomonas reinhardtii	58778.8 dm ³ /kg o.d.m.	36
Dunaliella salina	505724.8 dm ³ /kg o.d.m.	36
S. obliquus	287710.1dm ³ /kg o.d.m.	36
Chlorella kessleri	33577.8dm ³ /kg o.d.m.	36
Euglena gracilis	48573.0 dm ³ /kg o.d.m.	36
Arthrospira platensis	481713.8dm ³ /kg o.d.m.	36

수 있다고 보고하고 있다³¹⁾. 최근 들어 C/N 비율을 높이기 위해서 미세조류와 함께 옥수수대, 톱밥 등의 바이오매스를 같이 사용하여 메탄 생성률을 50% 이상 높이기도 하였다³²⁻³³⁾. 또한, 바이오매스에 단백질이 많은 경우에는 발생하는 암모니아와 휘발성 유기산의 양이 증가하여 메탄생성반응에 악영향을 미치고 미세조류에 포함된 Na 이온도 악영향을 끼치는 것으로 알려져 있다³⁴⁻³⁶⁾.

Yen 등의 연구에서 셀룰로스 폐기물과 미세조류를 동시에 발효를 시킴으로써 메탄생성반응을 증가시킬 수 있었으며 두 바이오매스를 동시에 이용한 경우에서 미세조류만을 이용한 경우보다 바이오가스 생성량이 0.57 dm³/m³에서 1.17 dm³/m³으로 증가했다고 보고하고 있다⁴⁾. 이와 같이 에너지 및 경제적 관점에서 바이오가스만을 생산하는 공정보다는 단백질과 지질은 바이오가스를 생산하고 탄수화물은 에탄올을 생산하는 방법이나 지질은 바이오디젤을 생산하는 방법과 같은 2가지 공정을 결합하는 시도가 많아지고 있다. 미세조류를 이용하여 바이오가스를 생산하는 효과적인 방법들에 대해 Table 7에 나타내었다.

바이오가스의 생산성을 향상시키기 위해서 효과적인 전처리 방법들에 대한 연구가 진행되고 있다. 열처리, 초음파, 가압열분해, 지질추출 등의 방법이 이용되고 있으며 가장 효과적인 방법으로 Gonzalez-Fernandez 등의 연구에서 Scenedesmus를 원료로 하여 초음파와 열처리를 통해 전처리한 경우에 생산성을 향상시킬 수 있다고 보고하고 있다. 또한, 두 가지 이상의 전처리 방법을 이용한 경우에도 높은 향상을 나타내었다(Table 8).

각각의 전처리 방법에 대해 비교하기에는 상당한

Table 8 Methane production and pretreatment improvement

Microalgae	T (°C)	Pretreatment	Methane	Improvement	References
Scenedesmus	35	Ultrasonic	153.5 mLg ⁻¹ COD	100%	39
		Thermal at 80°C	128.7 mLg ⁻¹ COD	60%	
Scenedesmus	38	High pressure thermal hydrolysis+ lipid extraction	380 mLg ⁻¹ VS	110%	39
		High pressure thermal hydrolysis	320 mLg ⁻¹ VS	81%	
		Lipid extraction	240 mLg ⁻¹ VS	33%	
Nannochloropsis salina	38	Microwave	487 mLg ⁻¹ VS	40%	40
		Thermal	549 mLg ⁻¹ VS	58%	
		french press	460 mLg ⁻¹ VS	33%	

어려움이 있다. 하지만, Cho 등은 열분해, 수열분해, 초음파 등을 활용하여 다양한 조건에서 실험하였으며 수열분해를 통해 120°C에서 30분 동안 처리한 경우에서 가장 높은 메탄 수율을 나타내었다³⁷⁾. 그리고, 초음파와 열분해를 비교해보면 초음파로 처리한 경우에 더 높은 메탄 수율을 나타내었다.

미세조류를 활용하여 바이오가스를 생산하는 공정은 가스 수율에 영향을 미치는 회분 함량, C/N의 비율, 해조류에 포함되어 있는 Na 함량 등의 전처리 기술의 한계에 의해 점차 상용화에 대한 고려가 감소하고 있는 상태이다. 하지만, 미생물에 의한 가수분해 효소를 이용한 연구, 지질 추출 후 발생하는 폐미세조류를 활용한 가스화 연구 등과 같이 끊임없이 효과적인 바이오가스 생산을 위한 연구가 진행되고 있다.

4. 미세조류 유래 바이오연료 특성

4.1 바이오디젤 연료

미세조류의 종류에 따라서도 생산되는 바이오디젤의 연료적 특성이 달라진다. 특히, 바이오디젤의 품질 특성에 영향을 주는 것으로는 세탄가, 요오드가, 유동점, 필터막힘점 등이 있다. 미세조류에서 유래한 바이오연료의 발열량, 동점도, 밀도 등은 기존 석유제품에 비해 낮은 것으로 알려져 있다⁴¹⁾.

I.A. Nascimento 등은 12종의 미세조류에 대해 바이오디젤을 합성하여 특성을 분석하였다⁴²⁾. *Chlorella*가 204.91mg/L·day로 가장 높은 생산성을 보였고 불포화 FAME가 많은 *Kirchneriella lunaris*, *Ankistrodes-*

Table 9 Current Biodiesel Specifications⁴²⁾

Properties	KS	EN14214
Ester content (concentration), wt%, min	96.5	96.5
Sulfur, ppm, max	10	10
Density @ 15°C, kg/m ³	860 ~ 900	860 ~ 900
Viscosity @ 40°C, cSt	1.9 ~ 5.0	3.5 ~ 5.0
Flash Point, °C, min	120	101
Carbon residue 10%, wt%, max	0.1	0.3
Water, wt%, max	0.05	0.05
Ash, wt%, max	0.01	-
Total contamination, ppm, max	24	24
Copper corrosion, 3 hr @ 100°C, merit (class), max	1	1
Acid value, mg KOH/g, max	0.50	0.5
Methanol, wt%, max	0.2	0.2
Monoglycerides, wt%, max	0.80	0.7
Diglycerides, wt%, max	0.20	0.2
Triglycerides, wt%, max	0.20	0.2
Free Glycerol, wt%, max	0.02	0.02
Total glycerol, wt%, max	0.24	0.25
Phosphorus, ppm, max	10	4
Sediment, wt%, max	24	-
Alkali, Group I (Na, K), ppm, max	5	5.0
Metals, Group II (Ca, Mg), ppm, max	5	5.0
Cold Filter Plugging Point (CFPP), °C, max	0(w)	-
Oxidation stability @ 110°C, hour, min	6	8.0

Table 10 Qualities of biodiesel from different microalgae

Microalgae	CN	IV	DU	SV	CFPP	Reference
<i>Scenedesmus abundans</i>	53.68	85.07	76.78	205.8	34.17	43
SCRE-1	60	74	-	-	-2	
SORE 1	57	88	-	-	-5	
<i>S. abundans</i>	52.15	94.06	84.5	202.02	-	
<i>Coelastrella</i> sp. M-60	55.5	84.9	91.9	194.5	44.3	
<i>Microactinium</i> sp. M-13	62.9	53.4	57.8	190.6	4	
<i>Chlorella</i> sp.	56.7	65	74.1	217.8	-	7
<i>S. obliquus</i>	58.17	71.62	82.58	195.03	-5.0	44
<i>C. pyrenoidosa</i>	58.42	69.33	79.85	196.9	1.5	

mus fusiformis, *Chlamydocapsa bacillus*, *Ankistrodesmus falcatus* 종들은 42-50의 세탄가와 101-136의 요오드가를 나타내었다. 포화 FAME가 많은 *Chlamydomonas* sp., *Scenedesmus obliquus*는 높은 산화안정도와 63-64의 세탄가, 27-35의 요오드가를 나타내었다. Table 10은 다양한 미세조류에서 유래한 바이오디젤의 품질 특성을 나타내었다. CN (cetane number)은 세탄가, IV (iodine value)는 요오드가, DU (degree of unsaturation)은 불포화도, SV (saponification value)는 비누화 값을 의미한다.

세탄가는 연료의 매우 중요한 특성으로 세탄가가 높다는 것은 연료의 연소가 더 잘 되고 NO_x 배출이 감소한다는 의미이다. 세탄가는 미국 ASTM D6751과 EN 14214에서 각각 최소 47과 51로 설정되어 있다. *S. abundans*에 의한 바이오디젤의 경우에 세탄가는 53.68로 나타났다. 요오드가는 바이오디젤 내의 불포화도를 나타내는 척도로 EN14214에서는 120으로 규정되어 있고 *S. abundans*에 의한 바이오디젤은 85를 나타내었다. 높은 요오드가는 글리세라이드의 중합을 일으키고 엔진 윤활유의 침적을 일으킨다. 불포화도는 바이오디젤의 산화안정도를 나타내는 척도이다^{44,45}. 바이오디젤이 기존의 경유를 완전히 대체하기에는 저온유동성과 산화안정성 등 연료 물성측면에서 아직 여러 문제점이 있다. 원유에서 생산한 디젤은 탄소와 수소로만 이루어진 탄화수소이다. 반

면 바이오디젤은 지방산의 메틸 에스테르 화합물로 분자구조 내에 산소를 포함하고 있다. 이 산소가 반응성을 나타내어 장기 보관에 따른 저장안정성이나 부식과 같은 문제를 일으킬 수 있으므로 기존원유 기반의 인프라 사용 및 화석연료 기반 디젤과의 혼합비율도 제한적이다. 또한 지질에 포함된 지방산의 조성에 따라 저온에서 유동성이 저하되어 겨울철 사용이 제한될 수 있다. 하지만, 국내에서 바이오디젤은 석유대체연료로 사용되고 있는 만큼 원료에 대한 다양화 측면에서 접근할 필요가 있고 미세조류는 가능성이 충분한 원료로 여겨지고 있다.

4.2 바이오항공유 연료

오일 기반 원료를 사용한 바이오항공유는 수소첨가반응(hydro-treating), 탈산소반응(deoxygenation) 그리고 이성질화반응(isomerization)/크래킹(hydrocracking) 반응을 통하여 전환된다. 촉매 hydrothermolysis 반응은 트리글리세라이드(triglyceride)을 가지고 전환된다. 또한, FT (Fischer-Tropsch) 합성과 오일 hydroprocessing 공정을 통해 제조된 바이오항공유는 항공유에 50%이상 혼합할 수 있도록 ASTM에서 승인되어 규격(D7566)이 있는 상태이다¹⁷.

바이오항공유는 기존의 화석연료에 비해 70-80% GHG 배출을 감소하는 것으로 알려져 있다⁴⁶. 항공

Table 11 Jet fuel specification¹⁷⁾

Properties	Jet A-1			JP-8
	IATA	DefStan 91-91	ASTM D7566	MIL-DTL-83
Composition	max 0.015	max 0.012	max 0.1	max 0.015
Acidity(mg KOH/g)	max 25	max 25	max 25	max 25
Aromatics(vol %)	max 0.3	max 0.3	max 0.3	max 0.3
Distillation temperature: 10% Recovery (°C)	max 205	max 205	max 205	max 205
20% Recovery (°C)	-	-	-	-
50% Recovery (°C)	-	-	min 15	-
90% Recovery (°C)	-	-	min 40	-
Final BP (°C)	max 300	max 300	max 300	max 300
Flash point (°C)	min 38	min 38	min 38	min 38
Density @15°C (kg/m ³)	775-840	775-840	775-840	775-840
Freezingpoint (°C), max	-47	-47	-47	-47
Viscosity @ -20°C (cSt)	max 8	max 8	max 8	max 8
Net heat of comb. (MJ/kg)	min 42.8	min 42.8	min 42.8	min 42.8
Smoke point (mm)	min 25	min 25	min 25	min 25
Smoke point (mm) & naphthalenes (vol%)	min 19, max 3	min 19, max 3	min 19, max 3	min 19, max 3
JFTOT DeltaP@260 °C (mmHg)	max 25	max 25	max 25	max 25
Tube deposit Rating (Visual)	<3	<3	<3	<3
Conductivity (pS/m)	50-450	50-600	-	-
BOCLE wear scar diameter (mm)	max 0.85	max 0.85	max 0.85	-

유는 일반 항공유와 군사용 연료로 나누어지고 일반 항공유는 A-1, Jet A, Jet B로 구분할 수 있다. 군사용 항공유는 JP-4, JP-5, JP-8으로 구분할 수 있다. Jet A-1, Jet A는 등유성상의 연료이고 Jet B는 휘발유와

등유를 혼합한 연료이다. JP-5, JP-8은 산화방지제, 분산제, 부식방지제와 같은 화학물질을 첨가한 연료이다. 바이오 항공유는 미세조류유래 바이오연료와 기존의 석유제품 항공유를 혼합하여 만들어진다.

Table 12 Properties of Bio-Jet B compared to industrial standards for Jet B product⁹⁾

Properties	Bio-Jet B	Industrial Jet B
Heating value (MJ/kg)	43.7	42.8
Freezing point (°C)	-60.1	-51
Flash point (°C)	15.8	-
Smoke point (mm)	30.3	25
Specific gravity	0.764	0.750-0.800
50% recovery point (°C)	182.3	190
End point (°C)	244.2	270
Production rate (kg/h)	826.8	-

항공유는 화재 위험성을 고려하여 높은 인화점을 요구하고 있으며 또한, 높은 고도에서 유동해야하기 때문에 보다 낮은 어는점을 갖는 저온 유동성이 요구되고 있다. Table 9는 미세조류를 활용하여 합성된 바이오항공유의 품질 특성을 나타냈으며 항공유에서 가장 중요한 발열량, 어는점, 밀도 등에서 일반 항공유와 유사한 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

최근에 1세대 바이오연료의 생산에 따른 곡물자원의 가격 인상과 식량자원에 대한 우려로 다양한 바

이오매스를 원료로 한 바이오연료 연구가 진행되고 있으며 특히, 미세조류를 이용한 바이오연료 생산이 각광을 받고 있다. 미세조류는 전이에스테르화 공정을 통한 바이오디젤 생산, 혐기소화를 통한 바이오가스 생산, 발효를 통한 바이오에탄올 생산 공정을 통해 다양한 바이오연료로 전환될 수 있다.

바이오디젤은 에스테르화반응과 초음파, 마이크로파 등을 병행하여 생산성을 높이고 있으며 바이오항공유는 HDCJ 공정이 가장 생산비용이 낮은 것으로 알려져 있다. 또한, 바이오에탄올은 암발효 및 광발효를 통해 생산을 하고 있으며 바이오가스는 경제성이 낮지만 전처리 공정 개선을 통해 생산성을 높이고자 하고 있다.

국내의 경우 에너지 자급률이 매우 낮고 원료 수급이 해외 의존도가 높기 때문에 국가 정책인 RFS 제도 등의 안정적 시행을 위해서는 원료수급 방안과 보급 활성화를 위한 기술개발이 절대적으로 필요한 실정이다. 이러한 측면에서 미세조류를 활용한 바이오연료는 국내 잠재원료를 발굴하여 바이오연료를 생산하여 국가 온실가스 저감, RFS 제도의 원활한 이행 및 관련 산업의 활성화 등 다양한 분야에서 필요성이 대두되고 있다.

미세조류 유래 바이오연료가 상용화되기 위해서는 원료 배양기술, 지질 추출 및 전처리 기술 등의 개선과 바이오항공유, 바이오에탄올 등의 바이오연료에 대한 품질 규명 및 품질향상 방안 개발이 필요하며 이를 기반으로 미세조류 유래 바이오연료를 사용하는 설비에 대한 성능, 배출가스 등의 적용성 평가를 통해 상용화 기반연구가 진행되어야 한다.

후 기

이 논문은 2015년 미래창조과학부의 재원으로(재)차세대바이오매스연구단(글로벌프린터사업)의 지원을 받아 수행된 연구입니다((재)차세대바이오매스연구단-2015M3A6A2076483).

References

1. F. Shi, P. Wang, Y. Duan, D. Linka and B. Morrealea, "Recent developments in the production of liquid fuels via catalytic conversion of microalgae: experiments and simulations", RSC Advances, Vol. 2, 2012, p. 9727.
2. A. Demirbas, "Progress and recent trends in biodiesel fuels", Energy Conversion and Management, Vol. 50, 2009, p. 14.
3. C.E. Silva and A. Bertucco, "Bioethanol from microalgae and cyanobacteria: A review and technological outlook", Process Biochemistry, 2016.
4. M. Ras, L. Lardon, S. Bruno, N. Bernet and J.P. Steyer, "Experimental study on a coupled process of production and an aerobic digestion of *Chlorella vulgaris*", Bioresource Technology, Vol. 102, 2011, p. 200.
5. H.Y. Wang, D. Bluck and B.J.V. Wie, "Conversion of microalgae to jet fuel: Process design and simulation", Bioresource Technology, Vol. 167, 2014, p. 349.
6. A. Sahu, I. Pancha, D. Jain, C. Paliwal, T. Ghosh and S. Patidar, "Fatty acids as biomarkers of microalgae". Phytochemistry, Vol. 89, 2013, p. 53.
7. E.W. Becker, "Micro-algae as a source of protein", Biotechnol. Adv., Vol. 25, 2007, p. 207.
8. A.F. Talebi, S.K. Mohtashami, M. Tabatabaei, M. Tohidfar, A. Bagheri and M. Zeinalabe, "Fatty acids profiling: A selective criterion for screening microalgae strains for biodiesel production", Algal Res., Vol. 2, 2013, p. 258.
9. Y.H. Chen, B.Y. Huang, T.H. Chiang and T.C. Tang, "Fuel properties of microalgae (*Chlorella protothecoides*) oil biodiesel and its blends with petroleum diesel", Fuel, Vol. 94, 2012, p. 270.
10. R. Praveenkumar, K. Shameera, G. Mahalakshmi, M.A. Akbarsha and N. Thajuddin, "Influence of nutrient deprivations on lipid accumulation in a dominant indigenous microalga *Chlorella* sp., BUM11008: evaluation for biodiesel production",

- Biomass Bioenerg., Vol. 37, 2012, p. 60.
11. S. Jazzar, J. Quesada-Medina, P. Olivares-Carrillo, M.N. Marzouki, F.G. Acién-Fernández, and J.M. Fernández-Sevilla, "A whole biodiesel conversion process combining isolation, cultivation and insitu supercritical methanol transesterification of native microalgae", *Bioresour. Technol.*, Vol. 190, 2015, p. 281.
 12. E.J. Lohman, R.D. Gardner, L. Halverson, R.E. Macur, B.M. Peyton and R. Gerlach, "Efficient and scalable extraction and quantification method for algal derived biofuel", *Journal of Microbiological Methods*, Vol. 94, 2013, 235.
 13. J.-K. Kim, E.-S. Yim and C. Jung, "Study on comparison of global biofuels mandates policy in transport sector", *New & Renewable Energy*, Vol. 7, 2011, p. 18.
 14. F.C.C. Fu, T.C. Hung, J.Y. Chen, C.H. Su and W.T. Wu, "Hydrolysis of microalgae cell walls for production of reducing sugar and lipid extraction", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2010, 875.
 15. M. Sostaric, D. Klinar, M. Bricelj, J. Golob, M. Berovic and B. Likozar, "Growth, lipid extraction and thermal degradation of the microalgae *Chlorella vulgaris*", *New Biotechnology*, Vol. 29, 2012, p. 325.
 16. R. Halim, M.K. Danquah and P.A. Webley, "Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review", *Biotechnology Advances*, Vol. 30, 2012, p. 709.
 17. J.-K. kim, J.Y. Park, E.S. Yim, K.-I. Min, C.-K. Park and J.-H. Ha, "Bio-Jet fuel production technologies for GHG reduction in aviation sector", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 26, 2015, p. 1.
 18. G. Adriana, R. Marius, T. Monica, P. Csaba and D.I. Florin, "Biodiesel production using enzymatic transesterification—current state and perspectives", *Renewable Energy*, Vol. 39, 2012, p. 10.
 19. M.P. Rai, and S. Gupta, "Effect of media composition and light supply on biomass, lipid content and FAME profile for quality biofuel production from *Scenedesmus abundans*", *Energy Conversion and Management*, 2016.
 20. E.J. Lohman, R.D. Gardner, L. Halverson, R.E. Macur, B.M. Peyton, and R. Gerlach, "An efficient and scalable extraction and quantification method for algal derived biofuel", *Journal of Microbiological Methods*, Vol. 94, 2013, p. 235.
 21. E.A. Ehinem, Z. Sun, and G.C. Carrington, "Use of ultrasound and co-solvents to improve the in situ transesterification of microalgae biomass", *Procedia Environ. Sci.*, Vol. 15, 2012, p. 47.
 22. W. Wang and L. Tao, "Bio-jet fuel conversion technologies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 53, 2016, p. 801.
 23. T. Suganya, M. Varman, H.H. Masjuki, and S. Renganathan, "Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: A biorefinery approach", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 55, 2016, p.909.
 24. K.A. Jung, S.R. Lim, Y. Ki and J.M. Park. "Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery". *Bioresour. Technol.*, Vol. 135, 2013, p. 182.
 25. E.A.R. Tercero, G. Domenicali and A. Bertucco, "Autotrophic production of biodiesel from microalgae: An update process and economic analysis", *Energy*, Vol. 76, 2014, p. 807.
 26. C. Asada, K. Doi, C. Sasaki, and Y. Nakamura, "Efficient extraction of starch from microalgae using ultrasonic homogenizer and its conversion into ethanol by simultaneous saccharification and fermentation", *Nat. Resour.*, Vol. 3, 2012, p. 175.
 27. S.P. Choi, M.T. Nguyen, and S.J. Sim, "Enzymatic pretreatment of *Chlamydomonas reinhardtii* biomass for ethanol production", *Bioresource Technol.*, Vol. 101, 2010, p. 5330.
 28. O.K. Lee, Y. Oh, and E.Y. Lee, "Bioethanol production from carbohydrate-enriched residual biomass obtained after lipid extraction of *Chlorella* sp. KR-1", *Bioresource Technol.*, Vol. 196, 2015, p. 22.

29. O.K. Lee, A.L. Kim, D.H. Seong, C.G. Lee, Y.T. Jung, J.W. Lee, and E.Y. Lee, "Chemo-enzymatic saccharification and bioethanol fermentation of lipid- extracted residual biomass of the microalga, *Dulaliella tetriolecta*", *Bioresource Technol.*, Vol. 132, 2013, p. 197.
30. K.B. Mollers, D. Cannella, H. Jorgensen, and N. Frigaard, "Cyanobacterial biomass as carbohydrate and nutrient feedstock for bioethanol production by yeast fermentation", *Biotechnology for Biofuels*, Vol. 7, 2014, p. 1.
31. W. Zhong, Z. Zhang, Y. Luo, W. Qiao, M. Xiao, and M. Zhang, "Biogas productivity by co-digesting *Taihu* algae with corn straw as an external carbon source", *Bioresour Technol.*, Vol. 114, 2012, p. 281.
32. V. Vivekanand, V.G. Eijssink, and S.J. Horn, "Biogas production from the brown seaweed *Sargassum latissimum*: thermal pretreatment and codigestion with wheat straw", *J. Appl. Phycol.*, Vol. 24, 2012, p. 1295.
33. N.P. Thi, W.J. Nam, Y.J. Jeon, and H.H. Yoon, "Volatile fatty acids production from marine macroalgae by anaerobic fermentation", *Bioresour Technol.*, Vol. 124, 2012, p. 500.
34. C. Golueke, W. Oswald and H. Gotaas, "An aerobic digestion of algae", *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 5, 1957, p. 47.
35. C. Zamalloa, M.N. Boon and W. Verstraete, "An aerobic digestibility of *Scenedesmus obliquus* and *Phaeodactylum tricornutum* under mesophilic and thermophilic conditions", *Applied Energy*, Vol. 92, 2012, p. 733.
36. J.H. Mussgnug, V. Klassen, A. Schlüter and O. Kruse, "Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept", *Journal of Biotechnology*, Vol. 150, 2010, p. 51.
37. S. Cho, S. Park, J. Seon, J. Yu, and T. Lee, "Evaluation of thermal, ultrasonic and alkali pretreatments on mixed- microalgal biomass to enhance anaerobic methane production", *Bioresour Technol.*, Vol. 143, 2013, p. 330.
38. C. González-Fernández, B. Sialve, N. Bernet, and J.P. Steyer, "Comparison of ultra-sound and thermal pretreatment of *Scenedesmus* biomass on methane production", *Bioresour Technol.*, Vol. 110, 2012, p. 610.
39. P. Keymer, I. Ruffell, S. Pratt, and P. Lant, "High pressure thermal hydrolysis as pre-treatment to increase the methane yield during an aerobic digestion of microalgae", *Bioresour Technol.*, Vol. 13, 2013, p. 128.
40. S. Schwede, A. Kowalczyk, M. Gerber, and R. Span, "Influence of different cell disruption techniques on mono digestion of algal biomass", In: *Proceedings of world renewable energy congress*, 2011.
41. M.A. Islam, G.A. Ayoko, R. Brown, D. Stuart and K. Heimann. "Influence of fatty acid structure on fuel properties of algae derived biodiesel", *Procedia Eng.*, Vol. 56, 2013, p. 591.
42. J.Y. Park, J.-K. Kim, K.-I. Min, C.-K. Park and J.-H. Ha, "Effect study of fuel specifications on biofuels policy in transport sector", *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, Vol. 32, 2015, p. 363.
43. I.A. Nascimento, S.S.I. Marques, I.T.D. Cabanelas, S.A. Pereira, J.I. Druzian and C.O. de Souza, "Screening microalgae strains for biodiesel production: lipid productivity and estimation of fuel quality based on fatty acids profiles as selective criteria", *Bioenerg. Res.*, Vol. 6, 2013, p. 1.
44. H. Wu and X. Miao, "Biodiesel quality and biochemical changes of microalgae *Chlorella pyrenoidosa* and *Scenedesmus obliquus* in response to nitrate levels", *Bioresource Technology* Vol. 170, 2014, p. 421.
45. A.V. Piligaev, K.N. Sorokina, A.V. Bryanskaya, S.E. Peltek, N.A. Kolchanov and V.N. Parman, "Isolation of prospective microalgal strains with high saturated fatty acid content for biofuel production", *Algal Res.*, Vol. 12, 2015, p. 368.
46. B. Singh, A. Guldhe, I. Rawat and F. Bux. "Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae", *Renewable Sustainable Energy Rev.*, Vol. 29, 2014, p. 216.