

Chlorella sp. KR-1 열분해에 의한 지질 회수 및 열분해 오일 특성 분석

이호세*** · 전상구* · 오유관* · 김광호* · 정수현* · 나정걸*,† · 여상도**

*한국에너지기술연구원 청정연료연구단
305-343 대전시 유성구 가정로 152
**경북대학교 화학공학과
702-701 대구시 북구 산격동 1370
(2012년 1월 30일 접수, 2012년 3월 20일 채택)

Recovery of Lipids from *Chlorella* sp. KR-1 via Pyrolysis and Characteristics of the Pyrolysis Oil

Ho Se Lee***, Sang Goo Jeon*, You-Kwan Oh*, Kwang Ho Kim*, Soo Hyun Chung*, Jeong-Geol Na*,† and Sang-Do Yeo**

*Clean Fuel Department, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

(Received 30 January 2012; accepted 20 March 2012)

요 약

Chlorella sp. KR-1 바이오매스에 대한 열분해를 통하여 세포 내 지질을 회수하였다. 중성지질 함량이 10.8%와 36.5%인 두 종류의 KR-1 샘플에 대하여 600 °C에서 열분해를 수행함으로써 지질 함량이 열분해 오일 수율 및 품질 등 반응 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 열분해 결과, 중성지질 함량이 높아 C/H 비가 낮은 샘플이 열분해 전환율 및 오일 수율이 높았다. 저분자량의 유기산, 케톤, 알데히드, 알코올은 두 시료의 열분해에서 모두 발생하였으나 중성지질 함량이 높은 미세조류의 경우 palmitic acid와 oleic acid를 비롯한 유리 지방산의 함량이 높은 대신 질소 함유 유기화합물의 함량은 상대적으로 적었다. 미세조류 열분해 오일은 두 개의 층으로 분리되는데 상부의 경질 분획은 지질 분해에 의하여, 하부의 중질 분획은 당류나 단백질의 분해에 의하여 생성된 것으로 판단되었다. 상부의 경질 분획에는 중성지질의 분해 산물인 유리지방산 이외에 직쇄형 알칸도 상당 부분 포함되어 있었으며 이는 미세조류 열분해시 열분해와 함께 탈카르복실 반응을 비롯한 탈산소 반응이 동시에 일어났기 때문이다. GC 분석을 통하여 생성된 열분해 오일의 품질을 조사하고 지질 추출 방법으로서의 열분해 공정을 평가하였다. 중성지질 함량이 36.5%인 KR-1 샘플의 경우 열분해 수율이 56.9%이며 이 중 경질분획은 68.2%로서 경질분획 만의 수율은 38.8%였다. 또한, 경질분획의 80% 이상이 유리지방산과 순수 탄화수소로 구성되어있어 열분해를 통하여 대부분의 지질을 회수할 수 있음을 확인하였다.

Abstract – Lipids in microalgal biomass were recovered by using pyrolysis method. The pyrolysis experiments of two *Chlorella* sp. KR-1 samples, which have triglyceride contents of 10.8% and 36.5%, respectively were carried out at 600 °C to investigate the effects of lipid contents in the cells on the reaction characteristics. The conversion and liquid yield of the lipid-rich sample were higher than those of the lipid-lean sample since its carbon to hydrogen ratio was low. There were low molecular weight organic acids, ketones, aldehydes and alcohols in the liquid products from both KR-1 samples, but the pyrolysis oil of the lipid-rich sample was abundant in free fatty acids, particularly palmitic acid, oleic acid and stearic acid while the content of nitrogen containing organic compounds was low. The microalgal pyrolysis oil had two layers composed of the light hydrophobic fraction and the heavy hydrophilic fraction. The light fraction might be originated from triglycerides and the heavy fraction might be from carbohydrates and proteins. In the light fraction of the liquid products, there were considerable linear alkanes such as pentadecane and heptadecane as well as free fatty acids, implying that deoxygenation reaction including decarboxylation was occurred during the pyrolysis. The yield of the liquid products from the pyrolysis of the KR-1 sample having triglyceride content of 36.5% was 56.9% and the light fraction in the liquid products was 68.2%. Also more than 80% of the light fraction was free fatty acids and pure hydrocarbons, thus showing that most triglycerides could be extracted in the form of suitable raw materials for biofuels.

Key words: *Chlorella* sp. KR-1, Microalgae, Pyrolysis, Lipid Recovery

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: narosu@kier.re.kr

‡이 논문은 KAIST 후원회 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

최근 지구온난화와 화석연료 고갈에 대한 우려로 바이오연료에 대한 관심이 급증하고 있다. 그러나, 바이오연료가 앞서 언급한 두 가지 전지구적인 문제를 궁극적으로 해결할 수 있는지에 대해서는 논쟁이 진행 중이다. 곡물이나 식물종자에서 생산하는 대표적인 1세대 바이오연료인 바이오에탄올과 바이오디젤은 전주기 분석에 따르면 오히려 환경에 악영향을 끼친다는 보고가 있으며 식량 경작지를 바이오연료 생산에 사용한다는 윤리적 문제 역시 지적되고 있다[1,2]. 따라서 농임산 폐기물이나 목재, 미세조류 등 비식용 바이오매스를 바이오연료의 원료로 사용하려는 시도가 각광받고 있다[3,4]. 이 중 미세조류는 광합성 효율이 3~8%로 육상 식물에 비하여 높고, 격리된 공간에서 배양할 수 있으므로 발전소 등의 이산화탄소 대량 배출시설과 연계하여 온실가스 감축 사업에 활용할 수 있다[5,6]. 또한, 몇몇 미세조류 종들은 세포 내에 많은 양의 지질을 축적할 수 있는데, 이러한 지질 성분은 다양한 형태의 연료로 전환할 수 있다.

미세조류 바이오매스로부터 연료를 생산하는 가장 전형적인 방법은 비극성 유기용매를 사용하여 세포로부터 지질을 추출하고, 전이에스테르화 반응을 통하여 지방산 알킬 에스테르(FAME; Fatty acid methyl ester) 형태의 바이오디젤을 생산하는 것이다. 이 기술은 식물종자유의 경우에 상업화 수준에서 검증되어 현재 국내외에서 보급이 활발한 상황이다. 그러나, 미세조류 바이오매스는 세포벽이나 크기 등에서 식물종자와 특성이 크게 달라 기존 지질 추출 방법의 단순한 적용이 불가능하다[7].

본 연구에서는 미세조류에서 지질을 추출하기 위하여 유기용매를 사용하지 않고 열분해 방법을 적용하였다. 지질 함량이 높은 미세조류를 열분해하면 유리 지방산을 생산할 수 있는데, 유리 지방산은 FAME 바이오디젤의 원료는 물론, 분자 내의 산소를 제거하여 석유와 완전히 동일한 순수 탄화수소로 전환할 수 있다[8]. 열분해는 공정 구성이 간단하고 전환속도가 비교적 빠른 장점이 있는데 조류 바이오매스의 열분해에 대해서 다양한 연구결과가 발표된 바 있다[9-15].

지질 함량이 서로 다른 *Chlorella* sp. KR-1 미세조류 샘플에 대하여 열분해를 수행함으로써 지질 함량이 반응 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한, 비점 분포 분석, GC/MS 분석 등을 통하여 생성된 열분해 오일의 품질을 비교하였으며 지질 추출 방법으로서의 열분해 공정을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 시 료

Chlorella sp. KR-1은 강원도 영월에서 채집한 담수 미세조류로서[6], 500 ml 용량의 광생물배양기에서 배양한 다음 수확, 건조하여 실험에 사용하였다. 배양에 사용된 배지는 다음과 같다. KNO_3 , 9.89 mM; KH_2PO_4 , 5.44 mM; Na_2HPO_4 , 1.83 mM; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.20 mM; CaCl_2 , 0.12 mM; FeNaEDTA , 0.03 mM; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.01 mM; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.07 mM; CuSO_4 , 0.07 mM; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 0.01 mM. 배지의 pH와 배양 온도는 각각 6.5와 25 °C로 조절하였다. 빛의 공급을 위하여 배양실 내에 총 6개의 형광등을 배치하였고, 10%(v/v)의 CO_2 를 0.4 l/min의 속도로 주입하였다. KR-1 균주는 질소원 농도가 낮은 제한 조건에서 세포 내에 지질을 축적하므로 배지 내의 질

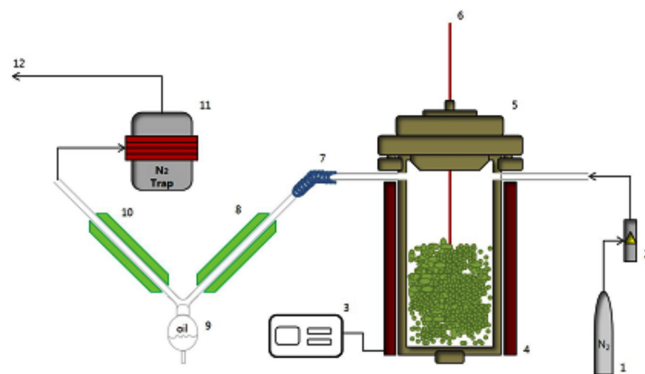


Fig. 1. Reactor scheme for pyrolysis of microalgae.

- | | |
|-------------------------|--------------------------------|
| 1. N ₂ bombe | 7. Bellows tube |
| 2. Gas regulator | 8. 1 st condenser |
| 3. Controller | 9. Oil receiver |
| 4. Electric furnace | 10. 2 nd condenser |
| 5. Furnace lid | 11. Liquid N ₂ trap |
| 6. Thermocouple | 12. Gas vent |

산염 농도(1~10 mM)를 달리하여 미세조류 내 지질의 함량을 조절하였다. 배양이 종료된 후 원심분리기(3,800×g, 10 min)를 사용하여 균체를 회수하였으며 증류수에 3회 세척한 후 4일간 동결건조하여 미세조류 바이오매스를 회수하였다.

2-2. 미세조류 열분해

실험실 규모(1,000 cm³)의 autoclave (Fig. 1)를 사용하여 열분해를 수행하였다. 반응기에 미세조류 샘플을 120 g 장입하고 설정온도인 600 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 가열하였다. 반응기 내부 온도는 electric furnace와 PID controller를 이용하여 조절하였다. 무산소 분위기를 유지하고 열분해 과정에서 생성된 산물의 배출이 원활하도록 질소를 60 ml/min로 공급하였다. 생성물 내 타르 성분의 고화를 막고, 저비점 액체 산물을 최대한 회수하기 위하여 각각 80 °C, -5 °C로 유지되는 Y자 형태의 응축기와 액체 질소 트랩을 설치하였다. 반응이 종료된 후 잔류물을 회수하고, 잔류물과 액체 생성물의 수율로부터 기상 생성물의 수율을 계산하였다.

2-3. 샘플 분석

Chlorella sp. KR-1 샘플 내 지질 함량은 직접 전이에스테르화(direct tranesterification) 방법을 사용하여 분석하였다[16]. 약 10 mg의 건조 미세조류 샘플을 2 ml의 chloroform/methanol (2:1, v/v) 용액에 분산시킨 후 내부 표준물질인 nonadecanoic acid가 포함된 1 ml의 chloroform과 1 ml의 메탄올, 300 µl의 sulfuric acid (95%)를 차례대로 첨가하였다. 용액을 교반하면서 100 °C에서 10분간 전이에스테르화 반응을 수행하였다. 반응액을 상온까지 냉각하고 1 ml의 증류수를 추가한 다음 원심분리기를 사용하여 유기상과 수상으로 분리하였다. 하부의 유기상을 GC-FID로 분석하여 지방산 메틸에스테르 함량을 측정함으로써 샘플 내 지질함량을 계산하였다. *Chlorella* sp. KR-1 샘플의 탄소, 수소 함량을 분석하기 위하여 원소분석기(Flash EA112 series, CE Instruments/ThermoQuest)를 이용하였다. 미세조류 열분해 오일의 비점분포는 SIMDIS (Simulated distillation: ASTM D2887) 방법을 사용하여 GC (HP 6890N, Agilent)로 분석하였다. GC/MS (HP 6890N/5973N, Agilent)를 사용하여 열분해 오일

내 화학종을 동정하고 함량을 비교하였다. 자세한 GC 분석 조건은 참고문헌[17]에 기술되어 있다.

3. 결과 및 고찰

중성지질(triglycerides) 함량이 각각 10.8% (*Chlorella* 1)와 36.5% (*Chlorella* 2)인 *Chlorella* sp. KR-1 샘플에 대하여 600 °C에서 열분해를 수행하였다. 각 샘플에 대한 원소분석 결과를 정리한 Table 1을 보면, 황과 산소 함량은 중성지질 함량에 무관하게 일정하였으나 중성지질 함량이 높은 *Chlorella* 2의 경우 세포의 구성 성분 중 단백질 비율이 상대적으로 적어 탄소와 수소 함량이 높은 대신 질소 함량이 낮았다. C/H 비를 보면 중성지질 함량이 높은 *Chlorella* 2가 6.43으로 *Chlorella* 1의 6.73과 비교하였을 때 수소가 풍부하므로 액체 생성물의 수율이 높을 것으로 예측되었다.

3-1. 미세조류 지질 함량이 열분해 오일 수율에 미치는 영향

열분해 반응 시간별로 발생한 액상 생성물의 수율을 Fig. 2에 나타내었다. 두 종류의 미세조류 샘플은 오일 배출에 있어 유사한 패턴을 나타내었는데, 열분해 시간 20분째에 최대 오일 배출량을 나타내었다가 이후 배출량이 감소하였고, 다시 40~45분 사이에 배출량이 증가하였다. *Chlorella* 2의 경우 두번째 최대 오일 배출 구간이 *Chlorella* 1보다 일찍, 그리고 명확하게 나타났다.

동일한 미세조류 균주에 대한 TGA 연구결과에 따르면, *Chlorella* sp. KR-1은 두 단계로 이루어진 열분해 패턴을 갖는데 첫번째 열분해 단계에서는 당류나 단백질이, 두번째 열분해 단계에서는 지질이 분해된다고 보고된 바 있다[16]. 이러한 열분해 거동은 오일 생성 profile에서도 확인되는 바, 첫번째 단계에서 생성되는 액상 생성물은 주로 당류나 단백질의 분해 산물이고, 두번째 단계에서 생성되는 액상 생성물은 지질의 분해에 의한 것임을 예측할 수 있다. 특히, 지질 함량이 높은 *Chlorella* 2의 경우 지질 분해에 의한 두번째 오일 배출 구간이 보다 명확하게 나타난 것으로 판단된다.

원소분석 결과에서 예측할 수 있듯이 최종 오일 수율은 *Chlorella* 1이 46.2%, *Chlorella* 2가 56.9%로서 지질 함량이 높은 *Chlorella* 2가 약 10% 정도 높았다(Table 2). 반면, 잔류물의 양은 *Chlorella* 1이 29.7%로 *Chlorella* 2보다 많았다. 이는 중성지질 함량이 높을수록 그리고 C/H 비가 낮을수록 열분해 전환율 및 오일 수율이 증가함을 의미한다.

3-2. 미세조류 열분해 오일 분석

미세조류 열분해 생성물은 두 개의 층으로 분리되었는데, 상부 경질분획은 hexane에 용해되어 소수성이며 하부 중질분획의 경우 용매와 섞이지 못한 채 다시 층분리가 일어나 친수성 용액임을 알 수 있었다. 중질 분획은 주로 반응 전반부에 배출된 것으로 당류나 단백질의 분해에 의하여 생성되었고 경질 분획은 지질 분해가 일어나

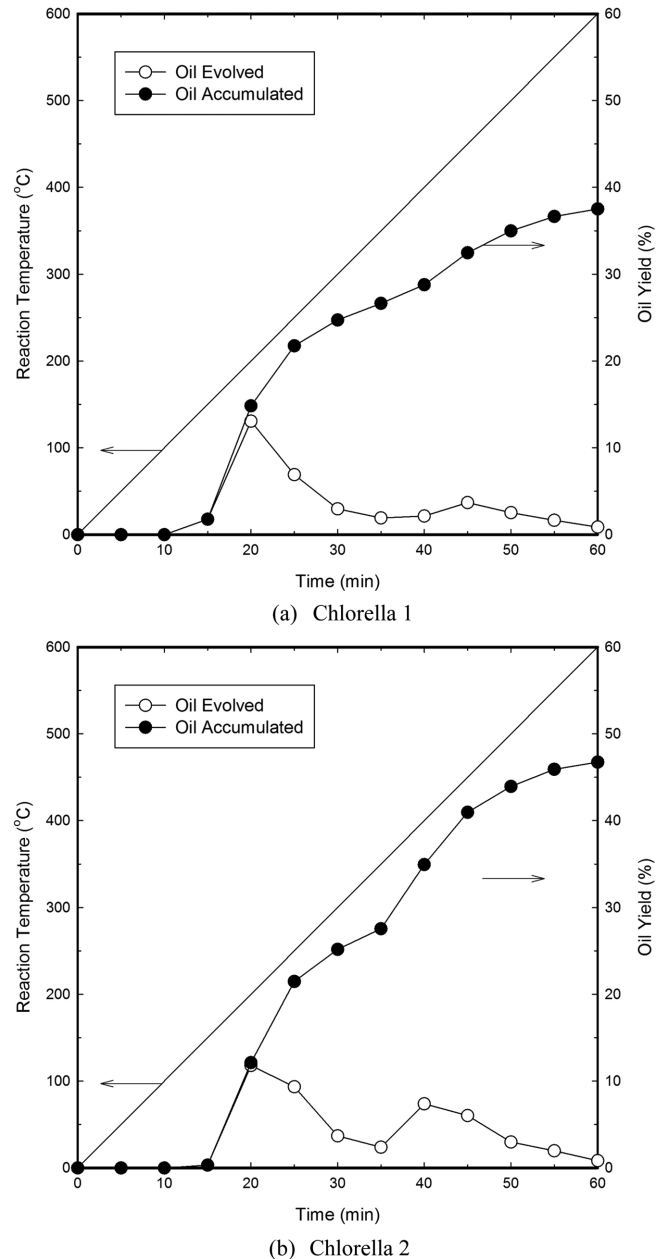


Fig. 2. Liquid product yields with time ((a) *Chlorella* 1, (b) *Chlorella* 2).

Table 2. Yields of gas, liquid and residues from pyrolysis of *Chlorella* sp. KR-1

Sample	Gas (wt%)	Oil (wt%)			Residue (wt%)
		Light	Heavy	Total	
<i>Chlorella</i> 1	24.1	27.1	19.1	46.2	29.7
<i>Chlorella</i> 2	20.8	38.8	18.1	56.9	22.3

Table 1. Elemental analysis of the microalgae and the light fraction in the microalgal pyrolysis oil

Sample		C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	S (wt%)	O (wt%)
Microalgae	<i>Chlorella</i> 1	47.8	7.1	8.1	0.5	28.7
	<i>Chlorella</i> 2	53.4	8.3	2.4	0.4	29.4
Light fraction in the microalgal Pyrolysis Oil	<i>Chlorella</i> 1	64.8	9.6	9.4	0.2	16.1
	<i>Chlorella</i> 2	76.4	11.3	2.6	0.2	10.5

는 반응 후반부에 많이 배출된 것으로 판단된다. 하부 중질 분획에 대한 수분 측정 결과, 절반 정도가 물인 것으로 분석되었다. 두 분획 중 바이오연료로 전환할 수 있는 것은 소수성인 경질 분획이기 때문에 생성물의 품질면에서 경질 분획의 양이 많을수록 유리하다. 생성된 오일을 증분리하고, 각 분획의 비율을 계산한 결과(Table 2), Chlorella 2는 경질 분획이 중질 분획보다 2배 이상 많았으나 Chlorella 1은 1.4배에 불과하였다. 전체 액상 생성물 수율에 경질 분획의 함량을 곱하여 경질 분획 수율을 구해본 결과 Chlorella 2는 38.8%, Chlorella 1은 27.1%로 나타났다. 또한, 중질 분획의 수율은 Chlorella 1과 2가 서로 비슷한 값인 19.1%와 18.1%를 나타내었다.

Chlorella 2의 경우 지질 함량과 경질 분획 수율이 각각 36.5%와 38.8%로 서로 유사한 반면, Chlorella 1은 10.8%와 27.1%로 큰 차이가 발생하였다. 즉, Chlorella 2의 열분해 경질 분획은 대부분 중성지질의 분해 산물일 것이며, Chlorella 1의 열분해 경질 분획은 중성지질 분해 산물 이외에 다양한 부산물이 포함되어있을 것으로 추측된다.

바이오연료로 전환 가능한 경질 분획에 대하여 원소분석을 실시한 결과(Table 1), 열분해 경질 분획은 미세조류 샘플에 비하여 탄소와 수소 함량이 증가하였고, 황과 산소는 줄어들었다. 질소 함량은 다소 증가하거나 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. C/H 비는 원료인 미세조류 샘플보다 높았으며 원시료의 지질 함량에 관계없이 6.75로 일정하였다. 통상적으로 열분해 과정에서 수소가 추출되므로 C/H비가 높아졌으며, 노말 알칸의 C/H 비가 6임을 감안하면 열분해 생성물은 탄소-탄소 이중 결합이 많음을 알 수 있다. 열분해 오일의 산소 함량이 크게 줄어든 이유는 열분해 반응 동안 탈카르복실화(decarboxylation) 및 탈카르보닐(decarbonylation), 탈수 반응(dehydration)이 일어나면서 미세조류 바이오매스 내 산소가 CO₂나 CO, H₂O의 형태로 제거되었기 때문이다. 이러한 경향은 지질 함량이 높은 Chlorella 2에서 두드러졌다. 미세조류나 중성지질의 열분해 과정에서 나타나는 탈산소 반응은 다른 문헌들에서도 보고된 바 있다[18,19].

미세조류를 구성하는 당류, 단백질, 지질은 열분해를 통하여 다양한 물질로 전환되는데, 미세조류 당류가 분해될 때는 주로 저분자의 케톤, 알데히드, 알코올 등과 퓨란계열의 화합물이 생성되고, 단백질이 분해될 때는 피롤리딘, 아민 등의 질소 화합물이 생성되는 것으로 보고된 바 있다[12]. 한편, 미세조류 내 중성지질은 유리지방산 세 개와 글리세롤의 acyl결합 화합물이므로 열분해를 통하여 유리지방산이 생성되리라 예상할 수 있다. 또한, 유리지방산은 탈카르복실화 반응이 추가적으로 일어나 직쇄형 알칸으로 전환

될 수 있다.

미세조류 열분해 오일 내에 포함된 화학종을 자세히 분석하기 위하여 GC/MS 분석을 실시하였다. 발생량이 가장 많았던 20분 및 45분 회수 오일의 경질 분획과 중질 분획을 분석하였으며 이 중 면적이 넓은 50여개의 피크를 대상으로 NIST 라이브러리 검색에 의한 정성 분석을 실시하였다. Chlorella 1의 열분해 과정에서 20분째에 회수한 액상 생성물의 중질 분획에는 acetic acid가 가장 많았으며, 이 외 propanone, propanoic acid 등의 탄소수가 3개인 케톤 및 유기산과, 페놀 등의 방향족 화합물, 저분자 알데히드와 알코올도 상당 부분 검출되었다. 아민, 피롤리딘 등의 질소 함유 화합물 역시 중질분획에 존재하는 것으로 분석되었다. 경질 분획이 주로 배출되었던 45분째 샘플의 중질분획 역시 acetic acid와 propanoic acid가 풍부하였으나 20분째 샘플에 비하여 질소 화합물의 양이 늘어난 것으로 조사되었다. 한편, Chlorella 1의 열분해 경질분획은 20분째 샘플의 경우 neophytadiene이 가장 많았고, palmitic acid, oleic acid, stearic acid 등의 유리 지방산과 pentadecane 등의 직쇄형 알칸이 상당 부분 함유되어 있었다. 45분째 샘플의 경질 분획에는 alkylamide나 alkylnitrile 등의 질소 함유 물질의 함량이 증가한 것으로 조사되었다.

중성지질 함량이 높은 Chlorella 2 샘플의 경우 열분해 중질 분획은 Chlorella 1열분해 생성물과 유사하게 acetic acid, propanone 등이 많았으나 페놀류가 상대적으로 적은 대신 포도당이나 퓨란 등 당류나 당류의 탈수에 의해서 생성되는 물질이 상당수 동정되었다. 한편, 경질 분획은 중질분획과 달리 미세조류 내 지질 함량에 따라 생성물의 차이가 컸는데, Chlorella 2의 열분해 경질 분획에는 palmitic acid, oleic acid, stearic acid 등의 유리지방산이 대부분이었고 이들 유리지방산의 탈탄산 반응에 의하여 생성되는 pentadecane, heptadecane 등의 직쇄형 알칸 함량도 Chlorella 1보다 훨씬 많았다. Chlorella 1의 경우 반응 시간별로 회수한 경질분획의 조성이 조금 달랐으나 Chlorella 2는 큰 차이를 나타내지 않았다. 20분 및 45분 회수 오일 내 경질 분획에 대한 GC/MS 분석 결과를 Table 3에 정리하였다.

3-3. 지질 추출 방법으로서의 열분해 방법 평가

중성지질 함량이 높은 Chlorella 2에 대한 열분해 오일 분석 결과를 중심으로 열분해 방법이 미세조류 지질 추출 방법으로 효과적인지 여부를 평가하였다.

Chlorella 2 샘플에 대한 600 °C 열분해를 수행한 결과 56.9%의 액

Table 3. Major compounds in the light fraction of the microalgal pyrolysis oil identified by GC/MS

Chlorella 1			Chlorella 2		
Compounds	GC/MS peak area (%)		Compounds	GC/MS peak area (%)	
Hexadecanamide	2.81	5.64	Palmitic acid	24.94	27.89
Neophytadiene	11.46	5.28	Oleic acid	14.9	12.89
Pentadecanenitrile	2.33	4.96	Stearic acid	7.22	6.49
Palmitic acid	8.68	4.72	Pentadecane	3.01	4.84
Indole	3.54	4.55	Heptadecene	2.41	3.32
Hexadecene	3.61	3.96	Pentadecanenitrile	0.90	2.65
Toluene	-	3.28	Heptadecane	1.47	2.13
Naphthalenone	0.35	1.89	Hexadecanamide	-	1.58
Octadecanamide	-	1.74	Tetradecene	0.69	1.17
Pentadecane	2.33	1.71	Oleanitrile	1.10	1.14

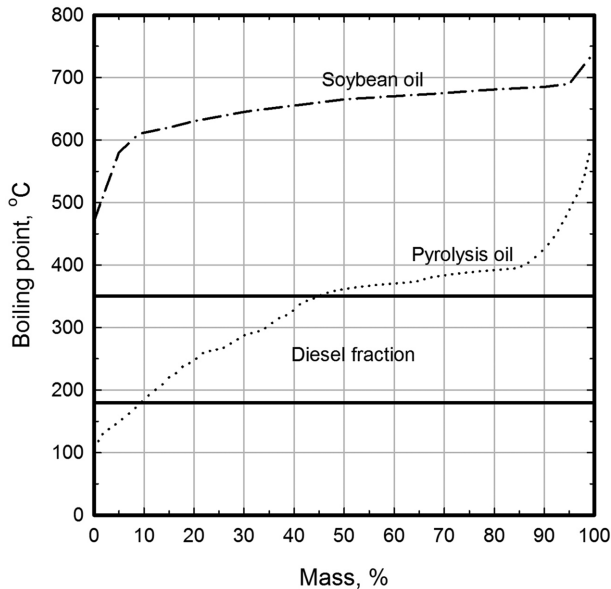


Fig. 3. Boiling point distributions of the pyrolysis oil (Chlorella 2) and soybean oil.

상 생성물을 얻을 수 있었으며, 이 중 경질 분획은 68.2%였다. GC 분석 결과 경질 분획 내 유리 지방산 및 순수 탄화수소의 함량은 각각 43%와 36% 정도였다. 따라서, 중성지질 함량 36.5%인 Chlorella 2로부터 31.1%의 유리지방산과 탄화수소를 얻을 수 있으므로 반응에 의한 메틸(CH_3 -)기나 카르복실(COO -)기의 손실을 감안하면 거의 모든 중성지질이 추출되었다고 판단된다. 즉, 열분해에 의하여 바이오연료의 원료물질인 지질 성분을 효과적으로 추출할 수 있었다.

비교를 위하여 비극성 유기 용매인 헥산($\text{n-C}_6\text{H}_{14}$)으로 Chlorella 2를 추출한 결과 지질 회수율이 2% 이하로 극히 낮았다. 유기 용매를 사용하였을 때 지질 회수율이 낮은 이유는 미세조류 세포벽이 단단하기 때문에 용매의 침투가 어려웠기 때문으로 판단된다. 이러한 낮은 효율은 다른 연구진들의 결과에서도 지적된 바 있다[7,19].

열분해를 통하여 지질 회수는 물론, 회수된 지질의 분자량을 낮추는 경질화 효과 역시 얻을 수 있었다. Fig. 3은 Chlorella 2의 열분해 경질분획과 콩기름의 비점을 비교한 그래프이다. 열분해 경질분획의

Table 4. Composition of the free fatty acids (carbon numbers of 16 and 18) and linear hydrocarbons (carbon numbers of 15 and 17) according to GC/MS peak area

	Carbon number	Peak area (%)
Free fatty acids	16	21.65
	18	17.28
Linear hydrocarbons	15	4.97
	17	4.11

비점은 중성지질인 콩기름보다 훨씬 낮았으며 따라서 분자량이 크게 적음을 알 수 있다. Chlorella 2 열분해 경질 분획 중 납사 비율($\text{bp} < 180^\circ\text{C}$)은 10% 정도이고 디젤 분획($180^\circ\text{C} < \text{bp} < 350^\circ\text{C}$)은 35.5%였다. 특히 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 사이의 비점을 갖는 물질이 많았는데 이들은 palmitic acid ($\text{bp } 352^\circ\text{C}$), oleic acid ($\text{bp } 360^\circ\text{C}$), stearic acid ($\text{bp } 383^\circ\text{C}$)인 것으로 판단된다.

Chlorella 2 열분해 경질분획에 대한 GC/MS 분석을 실시하였다. Fig. 4에 도시한 GC/MS 크로마토그램을 보면 다양한 형태의 유리 지방산과 순수 탄화수소가 열분해의 주요 산물임을 알 수 있다. 그 중에서도 C16과 C18의 유리 지방산과 C15와 C17 탄화수소가 열분해 오일 내 주요 화합물이었다(Table 4).

한편, Chlorella 2 열분해 경질분획 내 화합물을 분류한 Table 5를 보면 유리 지방산과 순수 탄화수소 이외에 질소와 산소가 함유된 heteroatom compounds가 소량 존재함을 알 수 있는데, 이들은 주로 저분자량의 유기산이나 케톤, pyridine 계열의 질소 화합물이었다.

이상의 결과로부터 열분해를 통하여 미세조류 내의 중성지질을 대부분 추출할 수 있고, 바이오연료의 원료로 사용할 수 있는 유리 지방산 및 알칸이 풍부한 경질 분획을 얻을 수 있음을 확인하였다. 특히 중성지질은 열분해 과정에서 유리지방산이나 순수한 탄화수소의 형태로 경질화되기 때문에 후단 업그레이딩 과정의 부하를 저감할 수 있으리라 기대된다.

그러나, 수송용 연료로 직접 사용하기에는 여전히 비점과 산소 함량이 높고 주요 산물이 지방산이기 때문에 전이에스터화나 수첨 탈산소, 촉매 탈카르복실 반응 등의 업그레이딩 공정이 필요하리라 판단된다. 또한, 수분이 다량 함유된채로 수확되는 미세조류 바이오매스의 특성상 열분해 공정의 적용을 위해서는 효율적인 건조 공정 개발이 동시에 진행되어야 할 것이다.

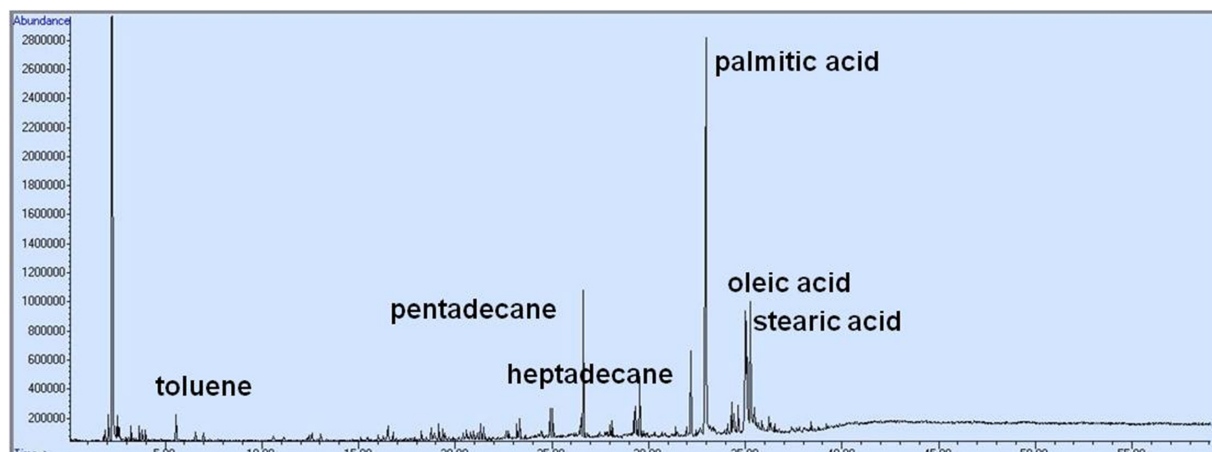


Fig. 4. GC/MS chromatogram of the light fraction in the pyrolysis oil (Chlorella 2).

Table 5. Product distributions in the light fraction of the pyrolysis oil from Chlorella 2 (peak area of GC/MS)

Class	Free fatty acid	Pure hydrocarbon	Oxygenated	Nitrogenous	O, N-heteroatom	Others
Peak area of GC/MS (%)	42.8	37.5	6.5	7.7	2.3	1.2

4. 결 론

본 연구에서는 미세조류인 *Chlorella* sp. KR-1에서 지질을 효과적으로 추출하기 위하여 열분해 방법을 적용하였다. 서로 다른 중성 지질 함량을 갖는 KR-1 샘플에 대하여 600 °C에서 열분해를 수행한 결과, 중성지질 함량이 높아 C/H 비가 낮은 샘플이 열분해 전환율 및 오일 수율이 높았다. 미세조류 열분해 오일은 두 개의 층으로 분리되는데 상부의 경질 분획은 지질 분해에 의하여, 하부의 중질 분획은 당류나 단백질의 분해에 의하여 생성된 것으로 판단되었다. 상부의 경질 분획에는 중성지질의 분해 산물인 유리지방산 이외에 직쇄형 알칸도 상당 부분 포함되어 있었는데, 이는 미세조류 열분해 시 열분해와 함께 탈카르복실 반응을 비롯한 탈산소 반응이 동시에 일어났기 때문이다. 중성지질 함량이 36.5%인 KR-1 샘플의 경우 열분해 수율이 56.9%이며 이 중 경질분획은 68.2%로서 경질분획만의 수율은 38.8%였다. 또한, 경질분획의 80% 이상이 유리지방산과 순수 탄화수소로 구성되어 있어 열분해를 통하여 대부분의 지질을 회수할 수 있음을 확인하였다. 따라서, 효율적인 미세조류 수확 및 건조 공정이 개발될 경우 열분해 방법이 지질 추출에 충분히 이용될 수 있으리라 기대된다.

감 사

이 논문은 해양과학기술 연구개발사업 “해양 고세균이용 바이오 수소생산기술개발”과 한국에너지기술연구원의 주요사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

- Bartle, J. R. and Abadi, A., “Toward Sustainable Production of Second Generation Bioenergy Feedstocks,” *Energy Fuels*, **24**, 2-9(2010).
- Lardon, L., Hélias, A. A., Sialve, B., Steyer, J. and Bemer, O., “Life-Cycle Assessment of Biodiesel Production from Microalgae,” *Environ. Sci. Technol.*, **43**(17), 6475-6481(2009).
- Haag, A. L., “Algae Bloom Again,” *Nature*, **447**, 520-521(2007).
- Mata, T. M., Martins, A. A. and Caetano, N. S., “Microalgae for Biodiesel Production and Other Applications: A Review,” *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **14**, 217-232(2010).
- Huntely, M. E. and Redalje, D. G., “CO₂ Mitigation and Renewable Oil from Photosynthetic Microbes: A New Appraisal,” *Mitig. Adapt. Strat. Glob. Change.*, **12**, 573-608(2007).
- Lee, J. N., Lee, J. S., Shin, C. S., Park, S. C. and Kim, S. W., “Effects of SO₂ and NO on Growth of Highly CO₂ Tolerant Microalgae,” *J. Microbiol. Biotechnol.*, **10**, 338-343(2000).
- <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/algal.biofuels.roadmap.pdf>.
- Ross, A. B., Jones, J. M., Kubacki, M. L. and Bridgeman, T., “Classification of Macroalgae as Fuel and Its Thermochemical Behavior,” *Bioresour. Eng.*, **99**(14), 6494-6504(2008).
- 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 *Laminaria digitata* and Its Impact on Biochemical Conversion Routes to Biofuels,” *Bioresour. Eng.*, **102**(21), 226-234(2011).
- Li, D., Chen, L., Yi, X., Zhang, X. and Ye, N., “Pyrolytic Characteristics and Kinetics of Two Brown Algae and Sodium Alginate,” *Bioresour. Eng.*, **101**(18), 7131-7136(2010).
- Li, D., Chen, L., Zhang, X., Ye, N. and Xing, F., “Pyrolytic Characteristics and Kinetic Studies of Three Kinds of Red Algae,” *Biomass Bioenergy*, **35**(5), 1765-1772(2011).
- Maddi, B., Viamajala, S. and Varanasi, S., “Comparative Study of Pyrolysis of Algal Biomass from Natural Lake Blooms with Lignocellulosic Biomass,” *Bioresour. Eng.*, **102**(23), 11018-11026(2011).
- Choi, H. S., Choi, Y. S. and Park, H. C., “The Influence of Fast Pyrolysis Condition on Biocrude-oil Yield and Homogeneity,” *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(4), 1164-1169(2010).
- Jeon, M.-J., Choi, S. T. Yoo, K.-S., Ryu, C., Park, S. H., Lee, J. M., Jeon, J.-K., Park, Y.-K. and Kim, S., “Copyrolysis of Block Polypropylene with Waste Wood Chip,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 497-501(2011).
- Park, S. H., Jeon, J.-K., Kim, S. and Park, Y.-K., “Pyrolysis Properties and Kinetics of Mandarin Peel,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(10), 2012-2016(2011).
- Na, J.-G., Lee, H. S., Oh, Y.-K., Park, J.-Y., Ko, C. H., Lee, S.-H., Yi, K. B., Chung, S. H. and Jeon, S. G., “Rapid Estimation of Triacylglycerol Content of *Chlorella* sp. By Thermogravimetric Analysis,” *Biotechnol. Lett.*, **33**, 957-960(2011).
- Na, J.-G., Yi, B. E., Kim, J. N., Yi, K. B., Park, S.-Y., Park, J.-H., Kim, J.-N. and Ko, C. H., “Hydrocarbon Production from Decarboxylation of Fatty Acid without Hydrogen,” *Catal. Today*, **156**, 44-48(2010).
- Na, J.-G., Han, J. K., Oh, Y.-K., Park, J.-H., Jung, T. S., Han, S. S., Yoon, H. C., Chung, S. H., Kim, J.-N. and Ko, C. H., “Decarboxylation of Microalgal Oil without Hydrogen into Hydrocarbon for the Production of Transportation Fuel,” *Catal. Today*, doi: 10.1016/j.cattod.2011.08.009(2011).
- Kubátová, A., St’ávoňová, J., Seames, W. S., Luo, Y., Sadrameli, S. M., Linne, M. J., Baglayeva, G. V., Smoliakova, I. P. and Kozliak, E. I., “Triacylglyceride Thermal Cracking: Pathways to Cyclic Hydrocarbons,” *Energy Fuels*, doi: 10.1021/ef200953d(2012).