



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년10월12일  
(11) 등록번호 10-1665178  
(24) 등록일자 2016년10월05일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C12P 7/04 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-0062683</p> <p>(22) 출원일자 2014년05월26일 심사청구일자 2014년05월26일</p> <p>(65) 공개번호 10-2015-0026772</p> <p>(43) 공개일자 2015년03월11일</p> <p>(30) 우선권주장 1020130101770 2013년08월27일 대한민국(KR)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌 KR1020110000279 A* KR1020110049347 A* JP2004113087 A *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p>	<p>(73) 특허권자 대구대학교 산학협력단 경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201 (대구대학교)</p> <p>명지대학교 산학협력단 경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교) (뒷면에 계속)</p> <p>(72) 발명자 임광희 대구광역시 수성구 신매로 21 263동 1401호 (신매동, 시지보성서한타운)</p> <p>이기세 경기 용인시 수지구 성북2로126,313동 102호(성북동, 성동마을 엘지빌리지) (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 이덕록</p>
---	--

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 한지혜

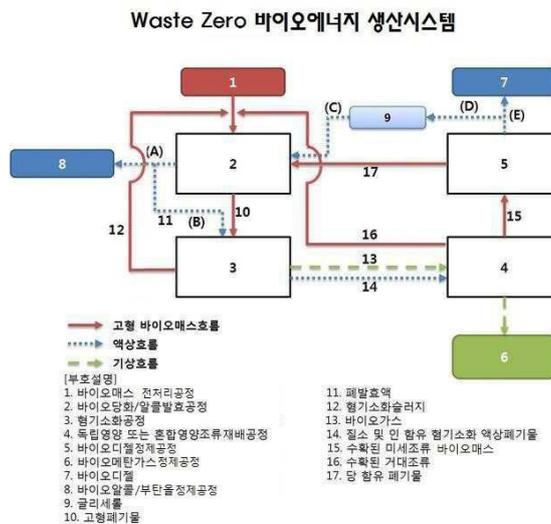
(54) 발명의 명칭 CO<sub>2</sub> 저감 및 바이오매스 처리효율과 바이오에너지 생산성을 극대화한 waste-zero 바이오에너지 생산방법

**(57) 요약**

본 발명은 목분류를 비롯하여 초분류, 과실박, 담수 및 해조류, 곡물, 호기 및 혐기성 슬러지, 당류, 다가알콜 (polyol) 및 탄수화물을 포함하는 바이오매스의 전처리공정을 포함하는 바이오당화 및 알콜발효공정과 혐기성소화를 조합한 공정을 통과시켜서 바이오알콜과 바이오가스를 생산하는 공정과; 상기 바이오가스에 포함된 이산화

(뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



탄소와 황화수소를 정제할 목적으로 조류재배공정을 통해 이산화탄소와 황화수소가 저장된 메탄바이오가스를 생산하는 공정의 결합으로 이루어지고; 조류재배가 미세조류 재배일 경우에는 수확된 미세조류를 바이오디젤 제조공정을 통과시켜서 바이오디젤을 생산하고 부산물인 글리세롤과 당 함유 폐기물을 상기 바이오당화 및 알콜발효공정으로 반송시키고, 조류재배가 거대조류재배일 경우에는 수확된 거대조류를 상기 바이오당화 및 알콜발효공정으로 반송하는 것을 특징으로 하는 배출 CO<sub>2</sub> 및 공정폐기물을 저장하는 바이오에너지 생산시스템으로 본 발명에 따르면 지구온난화에 기여하는 대표적인 온실가스인 이산화탄소의 배출저감 및 바이오매스 처리효율이 극대화된 waste-zero 바이오에너지 생산시스템을 제공하는 뛰어난 효과가 있다.

(73) 특허권자

**한국과학기술연구원**

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

**계명대학교 산학협력단**

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)

(72) 발명자

**엄영순**

서울특별시 성북구 정릉로 395 111동 502호 (하월곡동, 삼성래미안루나베리아파트)

**이민우**

대구광역시 달서구 송현로7길 9 2108동 705호 (상인동, 상인화성파크드림2단지아파트)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

바이오매스 전처리 공정(1)을 포함하는 바이오당화 및 알콜 발효공정(2)과; 혐기소화공정(3); 및 독립 및 혼합 영양 조류 재배공정(4)으로 이루어지는 바이오에너지 생산방법에 있어서;

(a)상기 바이오매스 전처리 공정(1)을 포함하는 바이오당화 및 알콜 발효공정(2)에서 생산되는 바이오알콜 및 부탄올 정제공정(8)의 폐발효액(11)을 포함하는 액상 부산물을 이용하여 바이오가스(13)를 생산하고 발생하는 부산물인 혐기소화슬러지(12)는 다시 상기 바이오매스 전처리공정(1)으로 반송되는 혐기소화 단계와,

(b)상기 (a)혐기소화 단계에서 발생하는 부산물인 혐기소화슬러지(12)는 바이오알콜 생산을 위한 바이오매스로 상기 독립 또는 혼합영양 조류 배양공정(4)에서 수확한 거대조류(16)와 함께 바이오매스 전처리공정(1)에 투입되어 재활용하는 단계와,

(c)상기 (a)단계의 바이오당화 및 알콜 발효공정(2)에서 생산된 바이오당(20)은 종속영양 미세조류 재배공정(18)에 필요한 영양성분으로 공급하는 단계 중 어느 하나 이상을 더 포함하여 이산화탄소 배출저감과 공정폐기물배출을 최소화하고 바이오매스 처리효율 및 바이오매스 생산성의 극대화하는 것이 특징인 바이오에너지 생산 방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 상기 종속영양 미세조류 재배공정(18)에서 수확한 미세조류(19)와 독립영양 또는 혼합영양조류재배공정(4)중 어느 하나 이상에서 수확된 미세조류바이오매스(15)는 바이오 디젤 정제공정(5)에 공급하여 바이오디젤(7)을 생산하고, 상기 바이오디젤 정제공정의 부산물인 액상 글리세롤(9)과 고상의 당 함유 폐기물(17)은 바이오 당화 및 알코올발효공정(2)으로 반송시키는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오에너지 생산방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 1항에 있어서, 상기 혐기소화공정(3)은 UASB 반응기를 이용하는 것을 특징으로 하는 바이오에너지 생산방법.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 혐기소화공정에서 발생하는 혐기소화슬러지(12)는 열분해를 통하여 바이오화(22)로 제조되는 것이 특징인 바이오에너지 생산방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 종속영양 미세조류 배배공정(18)의 배양액은 Fe(III)EDTA와 Fe(III)EDTA 외 Fe(III) 3가 철염, 산소(O<sub>2</sub>), 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 염소(Cl<sub>2</sub>), 차아염소산나트륨(NaOCl), 모노클로로아민(NH<sub>2</sub>Cl), 오존(O<sub>3</sub>) 중의 하나 이상의 산화제를 추가로 더 투입하여 황화수소를 처리하는 것을 특징으로 하는 바이오에너지 생산방법.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

제 2항에 있어서, 상기 종속영양 미세조류는 건조중량당 지질(lipid) 오일 30% 이상인 것을 특징으로 하는 바이오에너지 생산방법.

**청구항 15**

제 2항에 있어서, 상기 액상 글리세롤(9)의 농도는 바이오디젤 생산량 대비 5-20%(w/v)인 것을 특징으로 하는 바이오에너지 생산방법.

**청구항 16**

제 2항에 있어서, 상기 고상의 당 함유 폐기물은 탄수화물 함량이 45-50%이상인 것을 특징으로 하는 바이오에너지 생산방법.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

제11항에 있어서, 상기 Fe(III)EDTA의 상기 종속영양 미세조류배양 공정의 배양액의 농도는 4 mM 이하로 유지하는 것을 특징으로 하는 바이오에너지 생산방법.

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

제 18항에 있어서, 상기 종속영양 미세조류재배공정은 바이오디젤 제조공정의 부산물인 액상글리세롤을 바이오디젤 제조공정으로부터 상기 종속영양 조류재배공정의 조류배양액 내부로 공급받는 것을 특징으로 하는 바이오에너지 생산방법.

**청구항 21**

제 18항 또는 제 20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 종속영양 조류재배공정은 바이오 당화 및 알콜발효공정에서 발생하는 당의 생산량과 같은 바이오 당화 및 알콜발효공정에서 전환되어 소모되는 당의 소모량의 차이를 바이오 당화 및 알콜발효공정으로부터 상기 종속영양 조류재배공정의 조류배양액 내부로 공급받는 것을 특징으로 하는 바이오에너지 생산방법.

**청구항 22**

제 21항에 있어서, 상기 종속영양 조류재배공정은 혐기소화공정으로부터의 액상폐기물을 상기 종속영양 조류재배공정에 공급하여 조류배양액에 질소와 인을 공급하는 것을 특징으로 하는 바이오에너지 생산방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 배출 CO<sub>2</sub>와 공정폐기물 배출이 저감된 것을 특징으로 하는 바이오에너지 생산방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 지구온난화에 기여하는 대표적인 온실가스인 이산화탄소의 배출저감과 바이오매스 처리효율 및 바이오에너지 생산성을 극대화한 waste-zero 바이오에너지 생산방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 바이오에너지는 대표적으로 바이오에탄올과 바이오디젤을 들 수 있다. 지금까지 바이오에탄올은 글루코스, 자일로스 등 당류로부터 에탄올을 생산하는 미생물 *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia stipitis* 등 또는 yeast를 이용하여 생산하거나 글리세롤로부터 에탄올을 생산하는 *Enterobacter* 등의 미생물을 이용하여 직접 생산하였다 (Kim, J. H. et al., Ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation with yeast *Saccharomyces cerevisiae*, The Korea Society for Energy Engineering, 10, 299-311, 2008).

[0003] 최근, 바이오부탄올은 바이오에탄올과 같이 차세대 수송연료로 연구가 활발히 진행되고 있으며 엔진 부식성에 염려가 없고 고효율로 가솔린과 혼합이 가능하여 차세대 연료로 각광받고 있다(Bahl, H. W. et al., continuous production of acetone and butanol by *Clostridium acetobutylicum* in a two-stage phosphate limited chemostat, European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology, 15, 201-205, 1982). 바이오부탄올은 글루코스, 자일로스 등 당류로부터 부탄올을 생산하는 미생물인 *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium saccharobutylicum* 등을 이용하여 생산하거나 글리세롤로부터 부탄올을 생산하는 미생물 *Clostridium pasteurianum* 등을 이용하여 직접 생산할 수 있으며 이때, 1,3-propanediol의 생산도 가능하다(Ezeji, T. N. et al., Butanol production from agricultural residues: impact of degradation products on *Clostridium beijerinckii* growth and Butanol fermentation. Biotechnology and bioengineering, 97, 1460-1469, 2007).

[0004] 바이오에탄올의 생산량은 2005년 460억 리터로서 생산규모는 계속 증가추세에 있다(Jae, J. K. et al., A review on thermochemical pretreatment in Lignocellulosic bioethanol production, Korea Organic Resource Recycling Association, 16, 79-88, 2008). 그러나, 바이오에탄올 생산량에 대해 6~10배 발생하는 대량의 폐발효액은 방출시 환경적 오염 문제를 야기하게 되므로 폐발효액에 대한 처리기술이 바이오에탄올 생산 공정에서 중요한 미래 핵심기술이 될 전망이다.

[0005] 한편 혐기성 소화 공정은 유기성 폐기물들이 무산소 조건하에서 분해되는 일련의 순차적 미생물 반응을 이용하

는 공정으로, 최종 단계에서는 메탄과 이산화탄소가 다량 함유된 바이오가스가 생산된다. 특히 이러한 혐기성 소화 공정은 바이오가스의 주성분인 메탄이 에너지원으로서 적합하다는 사실이 입증되면서 현재 하수처리장에서 발생하는 잉여 슬러지, 식품 산업의 각종 부산물, 고농도 유기성 폐수 등의 처리와 동시에 에너지를 생산하고자 하는 목적으로 널리 사용되고 있다. 바이오가스(biogas)는 유기성 폐기물이 혐기상태에서 발효 분해되면서 발생하는 기체를 말하는데 혐기소화가스(ADG, anaerobic digestion gas)나 매립지가스(LFG, landfill gas)가 여기에 포함된다. 혐기소화가스는 음식물 쓰레기, 가축분뇨, 하수슬러지 등의 유기물이 혐기소화과정에서 발생하는 가스를 말하며, 매립지가스는 쓰레기 매립장에서 발생하는 가스이다. 바이오가스의 주성분은 메탄(CH<sub>4</sub>) 40-60%, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 30-45%, 황화수소(H<sub>2</sub>S) 0.1-5%이고 미량으로 질소(N<sub>2</sub>) 2-5% 이내, 산소(O<sub>2</sub>) 0.1-1%, 기타 일산화탄소(CO), 수소(H<sub>2</sub>), 암모니아(NH<sub>3</sub>), 머캡탄(mercaptan), 휘발성유기화합물(VOCs) 등이 미량 포함된다. 대표적인 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S를 중심으로 볼 때 적절한 정제과정을 거쳐 열병합발전, 가스보일러, 냉난방기 열펌프 등의 에너지원으로 사용할 수 있다. 에너지원으로 사용 가능한 이유는 바이오가스 중에 들어있는 메탄가스에 의한 것인데 순수 메탄의 발열량은 약 9,000 kcal/m<sup>3</sup>이며 정제하지 않은 바이오가스의 발열량은 5,000-7,000 kcal/m<sup>3</sup> 범위이다. 따라서 화석연료의 가격이 증가하고 있는 고유가 시대에는 메탄가스가 주성분인 바이오가스가 주요한 대체에너지원으로 주목받고 있다.

[0006] 본 발명에 있어서 미세조류는 원핵조류, 시아노박테리아와 진핵성 미세조류가 포함된 모든 단세포와 단순한 다세포 미생물 등을 모두 일컫는다. 여기서 미세조류는 독립영양(autotrophic), 종속영양(heterotrophic) 및 혼합영양(mixotrophic)으로 분류한다. 독립영양 미세조류는 생물환경에서 탄소원으로 CO<sub>2</sub>가 존재할 때, 하기와 같이 소위 독립영양(autotrophic) 에너지대사를 하게 되며 이 조류 재배공정에서 CO<sub>2</sub>는 환원되어 탄수화물, 예컨대 녹조류에서는 녹말, 남조류에서는 글리코젠으로 합성되어 미세조류 바이오매스의 구성물로 전환되어 수확된다.

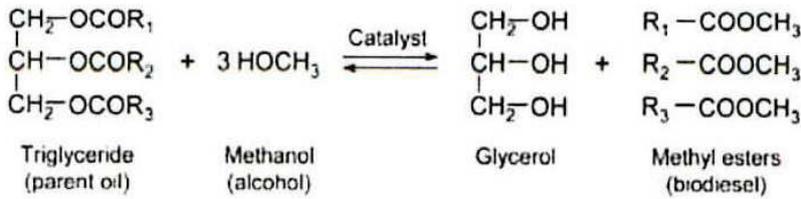


[0007]

[0008] 또, 상기 독립영양 미세조류는 종속영양(heterotrophic) 박테리아를 이용하는 통상적인 생물학적 기술이나 바이오필터와 달리 별도의 탄소원 공급 없이도 바이오가스 내에 존재하는 CO<sub>2</sub> 및 CO가 용해된 무기탄소를 섭취하여 미세조류 세포내에 바이오매스를 저장할 수 있다. 따라서, 미세조류를 통한 바이오매스의 증대가 CO<sub>2</sub>의 제거의 최종 결과물이 된다. 그러나 종속영양 미세조류는 교반되는 형태의 생물반응조 또는 발효조에서 포도당과 같은 유기탄소기질을 탄소원으로 하여 성장한다. 또한 혼합영양 미세조류는 그 재배공정에서 성장을 위해 독립영양 에너지대사를 하거나 유기물 등을 탄소원으로 활용할 수 있다.

[0009] 또한, 바이오가스로부터의 CO<sub>2</sub>의 제거 과정에서 생산된 미세조류 바이오매스는 타 미생물 균체에 비하여 중성지방 triglyceride 함량이 높은 경우 바이오디젤 생산의 원료로 사용할 수 있다. 고농도로 배양된 미세조류는 여타의 작물에 비하여 단위 면적당 생산량 수율에서 압도적인 우위를 나타내는데, 일반 바이오 오일 생산용 작물들과 비교하여 빠른 속도로 biomass를 생산할 수 있다. 최적화된 환경에서 지속적으로 성장하는 미세조류의 doubling time은 빠른 경우에는 수시간 단위이며 느린 경우도 대부분 적어도 2~3일 이내일 뿐 아니라, 미세조류는 옥외의 field 생산이 아니라 실내의 반응기(bioreactor)에서 배양기술적 엔지니어링을 통하여 생산 yield 및 productivity 향상이 가능하다. 따라서 우리나라와 같이 넓은 경작지의 확보가 어렵고, 기후도 바이오디젤용 작물 생산에 최적이지 아닌 입지에서는 실내에 집적된 고농도 배양시설을 통한 미세조류 biomass로부터 바이오 oil의 생산이 필요하다.

[0010] 나아가 배양된 미세조류로부터 물리적, 화학적, 생물학적 방법에 의해 유지를 추출한 후 중성지방 유지(triglyceride) 성분 알코올과 에스테르 교환반응(trans-esterification)을 시켜 지방산의 알킬 에스테르(fatty acid alkyl ester)인 바이오디젤을 제조하는 것이 가능하다. 따라서, 메탄올을 사용하는 경우 하기와 같이 바이오디젤인 FAME(fatty acid methyl ester)의 생산이 가능하다.



[0011]

[0012]

바이오에너지는 "carbon neutral"로서 기존 석유에너지와 비교할 때에 온실가스인 이산화탄소 배출은 저감시킴으로써 지구온난화 지연 및 방지에 기여할 수 있다. 바이오에너지 생산은 바이오당화 및 알콜발효공정, 바이오당화 및 부탄올발효공정 및 바이오디젤 제조공정 등이 널리 알려져 있는 대표적인 것들이다. 바이오에너지는 다른 신재생에너지와 비교할 때에 바이오알콜 또는 바이오디젤과 같이 주로 수송용 에너지로 사용된다는 특징이 있다. 바이오에너지를 생산하기 위한 원료로서 1세대 바이오매스는 식용인 옥수수 등의 전분과 식물성 식용오일이 각각 바이오알콜과 바이오디젤의 원료로 각각 사용되어 왔고, 2세대 바이오매스로서는 비식용인 과실박, 초본류, 거대조류 등이 바이오알콜의 원료로서 사용되고 있으며, 이 밖에 담수 또는 해양 미세조류, 폐식용유 또는 유채유와 같은 비식용 식물성오일도 사용되어 왔다. 최근에는 바이오알콜의 원료로서 목질계 및 헴기 및 호기 슬러지 등의 바이오매스가 많은 관심을 받고 있다.

[0013]

그러나, 이러한 바이오매스는 우리나라의 경우에 지속적이고 안정된 공급이 어려운 형편이다. 따라서 본 발명에서 거대조류는 모자반(Sargassum), 꼬시래기(Gracilaria), 프림네시움 파르븀(Prymnesium parvum), 유글레나 그라실리스(Euglena gracilis), 우뭇가사리(Gelidium amansii), 다시마(Laminaria) 등의 사용을 제한할 수 있다. 단지, 우리나라의 해양조건상으로 거대조류의 지속적이고 안정된 공급을 위한 거대조류의 양식은 용이하지 않다. 또 바이오디젤 생산원료로서 유채유의 생산을 위한 유채화의 경작은 우리나라에서는 비경제적인 것으로 보고되어 있다. 그리고 목질계 바이오매스의 경우는 연중 2-3번하는 숲가꾸기사업 또는 톱밥에서 얻어지는 것이 대부분인데다 바이오에너지 생산원가에서 바이오매스 수집비용으로서 수송비가 차지하는 비중이 다른 신재생 에너지와 비교하였을 때에 상당히 크다는 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0014]

따라서, 본 발명의 목적은 상기한 점들을 감안하여 바이오매스 수집비용으로서 수송비가 높은 비중을 차지하는 바이오에너지 생산원가저감을 위해서 바이오에너지 생산공정에서 바이오매스의 처리효율 및 바이오에너지의 생산성을 제고하는 데 있다.

[0015]

본 발명의 다른 목적은 바이오에너지 생산공정에서 지구온난화의 지연 및 방지를 위하여 발생된 이산화탄소 배출저감을 위한 바이오매스에너지의 생산성을 제고하는 데 있다.

[0016]

본 발명의 또 다른 목적은 바이오디젤을 생산하는 공정에서 부산물로 발생하는 대량의 글리세롤의 신규한 용도를 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0017]

본 발명의 상기 목적은 (a)바이오매스(1)로부터 바이오 당화 및 알콜발효공정(2)을 통해 바이오알콜 및 부탄올(8)을 생산하는(A) 단계와; (b)상기 단계에서 발생하는 고형 폐기물(10)과 상기 바이오알콜 및 부탄올(8)의 정제공정에서 발생하는(B) 폐발효액을 포함하는 액상 폐기물(11)의 혐기소화공정(3)을 통하여 바이오가스(13)를 생산하는 단계와; (c)상기 단계에서 얻은 바이오가스를 바이오메탄가스(6)로 정제하기 위하여 상기 바이오가스에 포함되어있는 이산화탄소를 독립 또는 혼합영양 조류배배공정(4)의 미세조류의 광합성을 이용하여 제거하고 상기 미세조류의 광합성 결과 전환된 바이오매스(15)를 활용하여 이산화탄소 배출을 저감할 수 있는 바이오디젤

제조과정(5)을 통하여 바이오에너지 생산과정 외부로 배출되는 공정폐기물이 없거나(waste-free) 최소화하여 바이오매스 처리효율 및 바이오에너지 생산성을 극대화하는 단계로 이루어진 바이오에너지 생산시스템을 제공함으로써 달성하였다(도 1).

[0018] 또, 본 발명의 상기 목적은 상기 바이오가스(13)를 바이오메탄가스(6)로 정제하기 위하여 바이오가스에 포함되어 있는 이산화탄소를 제거하기 위하여, 궁극적으로 흡착 및 흡수제 재생 시에 대기 중에 이산화탄소가 방출되는 물리적 방법인 carbon capture system(CCS)를 사용하지 않고 조류광합성을 이용하여 이산화탄소를 고정하여 다시 carbon-neutral인 바이오매스(15)로 전환시켜 수확하는 바이오디젤(7)을 제조함으로써 바이오에너지생산량에 비하여 지구온난화를 지연 및 방지하기 위한 온실가스인 이산화탄소 배출을 저감하는 신규한 바이오에너지 생산시스템을 제공함으로써 달성하였다.

[0019] 그리고, 본 발명의 상기 목적은 상기 바이오디젤 제조과정(5)에서 발생(E)하는 고농도 글리세롤(9)을 정제하여(D) 종속영양 미세조류 재배과정(18)의 미세조류 배양액 내부로 공급(F)하거나 또는 상기 바이오당화 및 알콜발효과정(2)으로 반송시켜서(C) 바이오알콜 생산을 위한 바이오매스 원료로서 재활용함으로써 폐글리세롤의 새로운 용도 개발에 따른 바이오디젤 생산의 경제성을 높이는 바이오에너지 생산시스템을 통하여 달성하였다(도 2). 나아가, 본 발명은 혐기소화과정(3)의 부산물인 혐기소화슬러지(12)는 바이오알콜생산을 위한 바이오매스(1)로 투입되어 재활용되고, 독립 또는 혼합영양 조류재배과정(4)에서 수확한 거대조류(16)도 바이오매스(1)로 재활용하는 단계가 더 포함한다. 또한 바이오당화 및 알콜발효과정(2)에서 생산된 바이오당(20)은 종속영양 미세조류 재배과정(18)에 필요한 영양성분으로 공급하는(G) 단계를 포함한다. 그리고 여기서 수확한 종속영양 미세조류는 다시 바이오디젤 정제과정(5)으로 공급(H)하여 바이오디젤이 생산되고 여기서 남은 부산물인 액상 글리세롤(9)과 고상의 당함유 폐기물(17)은 다시 바이오당화 및 알콜발효과정(2)으로 반송시킴으로써 달성된다.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명은 바이오에너지 생산과정 외부로 배출되는 공정 폐기물이 없거나 (waste-free) 최소화되어 바이오매스 처리효율과 바이오에너지 생산성을 극대화하는 효과가 있고, 바이오에너지 생산량에 비하여 지구온난화를 지연 및 방지하기 위한 온실가스인 이산화탄소 배출을 저감하는 뛰어난 효과가 있다. 이 밖에도 본 발명은 바이오디젤을 생산하는 공정에서 발생하는 고농도 글리세롤을 종속영양 조류재배공정의 조류배양액 내부로 공급하거나 상기 바이오당화 및 알콜발효공정으로 반송시켜서 바이오알콜 생산을 위한 바이오매스 원료로서 재활용함으로써 폐글리세롤의 새로운 용도 개발에 따른 바이오디젤 생산의 경제성을 높일뿐 만 아니라, 바이오디젤 폐부산물을 이용하여 또 다른 바이오연료를 생산함으로써 친환경적 바이오연료 생산을 구현할 수 있는 뛰어난 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0021] 도 1은 본 발명 waste free 또는 waste-zero 바이오에너지 생산방법을 종속영양 미세조류 재배공정을 제외하고 도시한 다이어그램이다.

도 2는 본 발명 waste free 또는 waste-zero 바이오에너지 생산방법을 종속영양 미세조류 재배공정을 포함하여 도시한 다이어그램이다.

도 3a는 미세조류 배양시 Fe(III)EDTA 흡수제에 의한 CO<sub>2</sub> 농도변화를 나타낸 그래프이다.

도 3b는 미세조류 배양시 Fe(III)EDTA 흡수제에 의한 H<sub>2</sub>S 농도변화를 나타낸 그래프이다.

도 3c는 미세조류 배양시 세포농도에 대한 흡광도의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 3d는 미세조류 배양시 세포농도에 대한 Fe(III) 농도변화를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] 본 발명은 목본류 및 초본류, 과실박, 담수 또는 미세 및 거대 해조류, 곡물, 호기 및 혐기성 슬러지, 당류 다 가알콜 및 탄수화물을 포함하는 바이오매스를 바이오매스 전처리공정을 포함하는 바이오당화 및 알콜발효공정과

혐기성소화를 조합한 공정을 통과시켜서 바이오알콜과 바이오가스를 생산하고; 바이오가스에 포함된 이산화탄소와 황화수소를 정제하기 위하여 독립영양 또는 혼합영양 조류재배공정을 통과시켜서 이산화탄소와 황화수소가 제거 및 감소된 정제된 메탄바이오가스를 생산하고; 조류재배가 미세조류재배일 경우에는 수확된 미세조류를 바이오디젤 제조공정을 통과시켜서 바이오디젤을 생산하고 부산물인 글리세롤과 당 함유 폐기물을 상기 바이오당화 및 발효공정으로 반송시키고; 조류재배가 거대조류재배일 경우에는 수확된 거대조류를 상기 바이오알콜당화 및 발효공정으로 반송하고; 배출 CO<sub>2</sub> 저감 및 본 발명인 바이오에너지 생산공정 외부로 공정폐기물 배출이 없거나 (waste-free)최소화되어 바이오매스 처리효율 및 바이오에너지 생산성이 극대화된 것을 특징으로 하며 관련 공정들은 [도 1] 및 [도 2]에서와 같은 waste-zero 바이오에너지 생산방법을 제공한다.

[0023] 본 발명에 따르면, 상기 바이오매스 전처리공정(1)은 기계적 처리, 열처리, 마이크로웨이브(microwave), 초음파 처리(ultrasonication) 및 산처리, 알칼리처리, 증기폭쇄(steam explosion), 전자선 조사(electron beam irradiation), 물찜(water steam) 등이 포함된다. 상기 바이오당화 및 알콜발효공정(2)은 바이오에탄올을 생산하는 바이오당화 및 에탄올발효공정 또는 바이오부탄올을 생산하는 바이오당화 및 부탄올발효공정(8)을 포함한다. 또, 상기 바이오당화 및 알콜발효공정(2)은 바이오당화 및 에탄올발효공정에서 바이오에탄올을 생산하고 발생하는 액상의 바이오 에탄올 폐발효액(11) 또는 고형 바이오매스폐기물(10), 또는 액상의 바이오 에탄올 폐발효액과 고형의 바이오매스폐기물 전부를 바이오당화 및 부탄올발효공정(8)의 원료로 투입하여 바이오부탄올을 생산하는 공정을 포함한다. 한편, 상기 바이오당화 및 알콜발효공정(2) 중의 바이오당화공정(8)에서 발생한 바이오매스 유래의 당(20)의 일부는 바이오 알콜발효공정으로 공급되기 전에 종속영양 조류재배공정(18)의 조류배양액(G) 내부로 공급된다(도 2).

[0024] 본 발명자들의 실험결과에 따르면, 상기 바이오에탄올 폐발효액(11)은 BOD가 35,000~84,000 mg/L 수준의 유기성 폐수이므로 고형분의 농도가 높아서 폐발효액을 효율적으로 처리하는 기술은 본 발명에서 최초로 개시하였다. 상기 바이오에탄올 폐발효액(11)에 존재하는 다양한 유기물을 폐수처리가 아닌 미생물의 탄소원으로 활용하는 본 발명은 생물학적 화학원료 및 연료생산 기술로의 다양한 응용이 가능하며, 바이오에탄올의 가격경쟁력을 증가시키는 기술로서 강점을 가질 것으로 기대된다.

[0025] 또, 상기 바이오당화 및 알콜발효 공정(2)에서 정제된 바이오알콜(8)을 생산하고 발생하는 고형의 바이오매스폐기물(10) 및 상기 바이오에탄올 및 상기 바이오부탄올 각각의 정제공정(A)에서 발생하는 폐발효액을 포함한 액상의 폐발효액부산물(11)은 혐기소화공정(3)을 거치면서(B) 메탄, 이산화탄소, 황화수소 등을 포함한 바이오가스(13)를 발생시키고 최종 정제된 메탄바이오가스(6)를 생산한다. 상기 혐기소화 공정(3)은 크게 가수분해반응(hydrolysis), 산생성반응(acidogenesis), 메탄생성반응(methanogenesis)이 연속적으로 진행되면서 이루어진다.

[0026] 상기 혐기소화공정(3)은 복잡한 조성을 가지는 유기성 고형물질들이 먼저 fermentative bacteria에 의해 간단한 형태의 용존성 유기물질로 가수분해되며, 고형성분의 탄수화물, 단백질, 지질들은 각각 단당류 및 이당류, 아미노산, 지방산으로 전환된다. 상기 가수분해 산물들은 아세테이트를 비롯한 휘발성 지방산으로 좀 더 분해가 진행되며 이 산생성반응 역시 fermentative bacteria에 의해 이루어진다. 산생성반응 단계에서는 휘발성 지방산 이외에 에탄올과 부탄올 등의 알코올 성분이 생성될 수 있으며, 이산화탄소와 수소가 함께 발생된다. 이 중 아세테이트와 이산화탄소 및 수소는 혐기성 소화의 마지막 단계인 메탄생성반응의 기질로서 이용된다. 메탄생성반응은 완전 혐기성 조건하에서 고세균(archaea)에 의해 일어난다. 본 발명인 waste-zero 바이오에너지 생산공정의 혐기성 소화 공정(3)은 알코올 생산을 위한 발효 공정에서 발생하는 부산물들을 원료물질로 사용하는 것이다. 상기 부산물들 중에서 고형 성분은 탄수화물이 걸쭉된 성상을 지니게 되는데, 이는 전 단계인 알코올 생산공정을 거치면서 탄수화물 성분이 주로 이용되기 때문이다.

[0027] 본 발명의 장점으로, 혐기성 소화 공정(3)에서는 주로 고형 부산물 내에 잔존하는 단백질과 지질 성분 및 기타 난분해성 물질, 그리고 알코올 폐발효액 내에 포함된 고농도 탄소함유 유기물질들을 메탄 바이오가스(6)로 전환시키는데 있다. 본 발명에 따르면, 알코올 발효 부산물을 이용한 혐기성 소화 반응은 폐발효액 내에 존재하는 다양한 성분에 의해 저해받는 현상을 피하기 위해서 혐기성 소화 공정(3)은 반응기 내에 고농도의 미생물 양을 유지할 수 있고 자체적인 고액 분리가 용이한 UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 반응기를 사용한다. 또

한 상기 공정에서 난분해성 고품 성분의 원활한 혐기성 소화를 촉진하기 위하여 기계적 처리, 열처리, 마이크로웨이브(microwave), 초음파처리(ultrasonication), 산처리, 알카리처리, 증기폭쇄(steam explosion), 전자선 조사(electron beam irradiation), 물증(water steam) 등의 다양한 전처리 수단 중에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 조합으로 수행된다는데 특징이 있다. 본 발명에 따르면 바이오가스를 경제적인 에너지원으로 활용하기 위해서 바이오가스 중의 메탄의 순도를 높여 발열량을 높히는 바이오가스 업그레이딩 공정이 수반 될 수 있다.

[0028] 상기 바이오가스 업그레이딩(biogas upgrading) 공정은 악취물질인 H<sub>2</sub>S의 제거와 동시에 온실가스이자 구성비가 높은 CO<sub>2</sub> 함량을 우선적으로 저감하는 수단이 채용된다. 상기 수단은 석탄 및 석유 등 화석연료의 연소배가스를 대상으로 적용되는 대표적인 CO<sub>2</sub> 포집기술이 채용된다. 상기 방법은 MEA(Mercaptoethylamine) 등 알칸올아민계 흡수제를 사용하는 화학적 흡수법이다. 이 방법의 장점은 CO<sub>2</sub> 흡수속도가 빠른 반면 CO<sub>2</sub> 포집후 흡수액의 후처리와 같이 2차적인 처리가 필요하고 흡수액의 재생 과정에서 높은 온도와 에너지, 그리고 이에 상응하는 큰 규모가 장치가 필요하다. 본 발명에 따르면, 상기 수단들의 결점을 감안하여 미세조류 또는 거대조류를 이용한 생물학적 CO<sub>2</sub> 고정 기술을 적용하였다.

[0029] 본 발명에 따르면 상기 혐기소화공정(3)에서 발생하는 혐기소화슬러지(12)는 열분해(pyrolysis)를 통하여 바이오차(biochar)(22)로 제조되어진다. 한편 상기 혐기소화공정에서 발생된 바이오가스(13)는 독립영양 또는 혼합영양 조류재배공정(4)의 조류배양액 하부로 투입되어 조류배양액에 조류의 광합성에 필요한 이산화탄소를 공급한다. 또 상기 혐기소화공정에서 발생한 액상폐기물(14)은 상기 독립영양 또는 혼합영양 조류재배공정(4) 및 중속영양 미세조류재배공정(18) 각각의 조류배양액(21)에 투입되어 조류배양액에 질소 및 인을 공급한다. 본 발명에서 상기 조류는 미세조류(15, 19) 또는 거대조류(16)를 모두 포함한다. 또 상기 바이오가스(13)에 포함된 황화수소는 조류배양액(21)에 용해되어 처리된다. 이때, 본 발명에서 사용되는 황화수소 산화제는 Fe(III)EDTA, Fe(III)EDTA 외의 Fe(III) 3가 철염, 산소(O<sub>2</sub>), 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 염소(Cl<sub>2</sub>), 차아염소산나트륨(NaOCl), 모노클로로아민(NH<sub>2</sub>Cl), 오존(O<sub>3</sub>) 등을 포함한다. 본 발명 실시예 2에서는 조류배양액에 Fe(III)EDTA 투입 농도가 0~4 mM 범위에서는 35~40%의 CO<sub>2</sub> 제거율을 나타내며 H<sub>2</sub>S 제거율은 거의 일정하게 100% 수준에 이른다. 따라서 본 발명에 따르는 상기 조류배양조건에서 처리할 수 있는 바이오가스의 황화수소 임계부하량 이상의 바이오가스의 황화수소 부하가 걸릴 경우에는 Fe(III)EDTA 투입 농도를 4 mM 이하로 유지하여 바이오가스의 황화수소 임계부하량 초과분의 황화수소를 유리황(S<sub>0</sub>)으로 산화시킬 수 있음이 확인되었다. 본 발명의 실시예 2에 따르면 상기 바이오가스는 메탄바이오가스(6)로 정제된다. 또, 본 발명에 따르면 상기 조류가 미세조류(15, 19)인 경우에는 상기 조류재배공정(4, 18)에서 미세조류 수확 후에 수확된 미세조류(15, 19)를 바이오디젤 제조공정(5)에 투입하여 바이오디젤(7)을 생산할 수 있다. 본 발명에서는 배양조건을 제어함으로써 상기 미세조류(15, 19)가 건조중량당 약 30~50%의 lipid 오일을 축적하며 조류종에 따라서는 70% 가까이 오일을 생산한다. 본 발명에 따르면 바이오디젤을 생산하기 위하여 유지가 추출되고 남은 미세조류의 당함유 폐기물 탈지세포(17)에는 탄수화물 및 단백질이 포함되어 있으며 이 중 통상적인 탄수화물의 함량은 45~50% 수준으로 확인되었다. 따라서 이 탄수화물은 적절한 가수분해 및 당화(2)를 거쳐 알코올 발효공정(2)의 원료로 사용할 수 있었다. 본 발명에 따르면 바이오디젤을 생산하는 공정(5)에서 바이오디젤 생산량(E) 대비 5~20%(w/v)정도의 고농도 글리세롤(9)이 부산물(D)로 발생된다. 따라서 본 발명에서는 바이오디젤 제조공정(5)의 부산물인 액상글리세롤(9)은 중속영양 조류재배공정(18)의 조류배양액 내부로 공급(F)하거나 상기 바이오 당화 및 알콜발효 공정으로 반송(C)시키고, 바이오디젤 제조공정(5)의 부산물인 고상의 당 함유 폐기물(17)은 상기 바이오당화 및 알콜발효 공정(2)의 바이오매스 전처리공정으로 반송시키는 것을 특징으로 한다. 한편 본 발명에 따르면 상기 조류재배공정(4)에서 조류가 거대조류인 경우에는 거대조류 수확 후에 수확된 거대조류(16)를 상기 바이오당화 및 알콜발효 공정(2)의 바이오매스 전처리공정으로 반송시키고, 중속영양 미세조류 재배공정(18)에서 수확한 미세조류(19)는 바이오디젤 제조공정(5)으로 독립 또는 혼합영양 재배공정(4)에서 별도로 수확된 미세조류(15)와 별도로(H) 또는 동시에 반송시키는 특징이 있다.

[0030] 따라서, 본 발명에 따르면, 혐기소화공정(3)에서 배출되는 CO<sub>2</sub>를 저감 시키고 바이오에너지 생산공정들 외부로 배출되는 공정폐기물이 거의 없거나(waste-free) 최소화 시키는 것을 특징으로하므로 지구온난화에 기여하는 대표적인 온실가스인 이산화탄소의 배출 문제를 극복하고 바이오매스 처리효율과 바이오에너지 생산성이 극대화를 달성할 수 있는 바이오에너지 생산공정이 제공된다.

[0031] 이하에서는 본 발명의 단계별 주요 공정의 실시예를 구체적으로 설명하고자 하지만 본 발명의 권리범위가 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0032] <실시예 1> 본 발명에 따른 바이오에너지 생산량 산출을 위한 waste-zero 바이오에너지 생산공정 실험

[0033] 본 발명의 waste-zero 바이오에너지 생산공정을 적용하여 과실부산물을 원료로 생산할 수 있는 바이오에너지 종류별 생산량을 물질수지식에 기초하여 공정 시뮬레이션을 수행하였다. 본 실시예는 연간 9,000 톤의 과실부산물을 수거하여 원료로 사용하는 것으로하였다. 또 과실부산물 내의 탄수화물 함량은 80%, 바이오디젤 생산공정에서 발생하는 폐바이오매스 내의 탄수화물 함량은 30%, 탄수화물당 바이오에탄올 수율은 0.45, 폐글리세롤당 바이오에탄올 수율은 0.45, 에탄올 생산량 대비 부탄올 생산량 비율은 5%, 혐기성 소화공정 내에서 바이오매스당 바이오가스 수율은 0.3, 바이오가스 내 이산화탄소 및 메탄 함량은 각각 40%와 60%, 바이오가스 내 이산화탄소를 이용한 미세조류 생산 수율은 0.25, 조류 바이오매스당 바이오디젤 생산 수율은 0.4, 바이오디젤 생산량 대비 폐 글리세롤 발생량 비율은 0.1 등의 양론계수를 적용하였다.

[0034] 시뮬레이션 결과, 연간 9,000 톤의 과실부산물을 원료로 사용할 때 생산 가능한 바이오에너지 양은 연간 바이오에탄올 3,245 톤, 바이오부탄올 162 톤, 정제 바이오가스 328 톤, 바이오디젤 22 톤으로 계산되었으며 이를 하기 [표 1]에 나타내었다. 본 발명 실시예 1에 따르면 원료물질(톤/년) 대비 41.7% 이상의 높은 바이오에너지 생산(톤/년)이 가능하였다. 본 발명 실시예 1에는 바이오매스의 전처리공정으로 반송되는 혐기소화공정에서 발생하는 혐기슬러지는 고려하지 않았다. 한편 중간생성물질은 전체 공정 내에서 순환되는 것으로 각각 다음 단계의 단위공정으로 유입되는 것으로 하고, 바이오디젤 생산공정에서 발생하는 중간생성물질은 바이오당화 및 알콜발효공정으로 반송되는 것으로 하였다.

표 1

[0035] 본 발명의 waste-zero 바이오에너지 생산공정 시뮬레이션 결과

단위공정	유입물질		중간생성물질		바이오에너지 생산량	
바이오당화 및 알콜발효공정	과실부산물	9,000	폐바이오매스	1,823	바이오에탄올	3,245
	폐바이오매스	33				
	폐글리세롤	2				
혐기소화공정	폐바이오매스	1,823	바이오가스	547		
조류배양공정	바이오가스	547	미세조류	55	정제바이오가스	328
바이오디젤 생산공정	미세조류	55	폐바이오매스	33	바이오디젤	22
			폐글리세롤	2		

[0036] <실시예 2> 미세조류 배양기에서의 이산화탄소와 황화수소의 제거

[0037] Fe(III)EDTA가 포함된 광생물반응기 내 미세조류 *Scenedesmus accuminatus* AG10316를 5% CO<sub>2</sub>와 0.01% H<sub>2</sub>S 공급조건에서 배양하였다. Fe(III)EDTA는 H<sub>2</sub>S 산화를 위한 흡수제로 사용하였다. 대조구는 미세조류를 제외한 모든 조건을 동일하게 적용하였다. 실험결과, H<sub>2</sub>S는 S<sup>0</sup>(유리황)로 침전되었고 CO<sub>2</sub>는 미세조류의 탄소원으로 광합성에 의해 바이오매스로 고정되었다.

[0038] 실험결과, Fe(III)EDTA 투입 농도에 따른 CO<sub>2</sub>의 제거율(도 3a), H<sub>2</sub>S의 제거율(도 3b), 세포농도에 대한 흡광도(optical density)의 변화(도 3c) 및 Fe(III) 농도변화를 나타내었다(도 3d). 본 실시예에서는 Fe(III)EDTA 투입 농도가 0~4 mM 범위에서 35~40%의 CO<sub>2</sub> 제거율을 나타내었으며 H<sub>2</sub>S 제거율은 거의 일정하게 100% 수준을 나타내었다. 세포 농도는 Fe(III)EDTA가 0~4 mM 범위에서는 시간에 따라 증가함으로써 이 농도 범위에서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 동시에 제거하는 것이 가능한 것으로 확인되었다. 본 실시예에서 Fe(III)의 농도가 변화없이 일정한 것은 미세조류 광합성에 의하여 발생하는 O<sub>2</sub>에 의하여 Fe(II)가 Fe(III)로 산화되어 재순환되기 때문으로 평가되었다.

[0039] <실시예 3> 글리세롤로부터 바이오알콜의 제조

[0040] 에탄올 생산균주 *Saccharomyces cerevisiae* KCTC 7296은 한국생명공학연구원 생물자원센터(BRC)에서 구입하였다. 상기균주를 GPY 배지([표 2]참조)를 사용하여, 30℃, 130 rpm에서 호기적으로 배양한 후, 25% 글리세롤이 포함된 상태로 -72℃ 냉동고에 보관하고 본 발명의 공시재료로 사용하였다.

표 2

[0041] *S. cerevisiae* KCTC 7296 균주용 GPY 배지조성

성분	g/L
글루코오스(Glucose)	40
펩톤(Peptone)	5
효모 추출물	5

[0042] *S. cerevisiae* KCTC 7296 균주에 의한 에탄올 생산 배지는 리터(L)당 글루코오스 150 g, NH<sub>4</sub>Cl 1.95 g, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.12 g, CaCl<sub>2</sub> 0.06 g, 효모추출물 8.5 g의 조성으로 실험하였다.

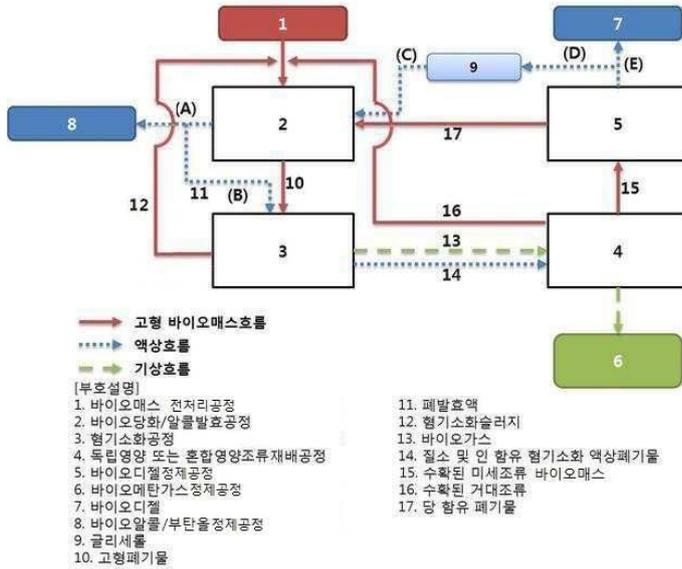
[0043] 상기 공시 균주의 seed 배양을 위해 글리세롤 25%에 상기 동결된 *S. cerevisiae* KCTC 7296 균주를 GPY agar 배지에 접종하여 30℃에서 23일 배양하고 활성화시킨 후, 단일 콜로니를 100 mL GPY 액체 배지에 접종하고 30℃, 130 rpm에서 1.5일간 배양하였다. 배양액 전부를 원심분리하여 얻은 미생물 pellet을 0.85% NaCl 용액으로 1회 washing 후 10 mL 0.85% NaCl에 현탁시켰다. 에탄올 생산은 10 L stirred-vessel (Fermentec, Co. Ltd., Korea) 발효기(2기)에서 수행하였으며, 실제 working volume은 7 L(총 14 L)로 실험하였다. 플라스크 배양 시 30℃, 130 rpm에서, 발효기의 경우 30℃, 300 rpm으로 운전되었으며 pH는 조절하지 않았다. 플라스크와 발효기의 상부는 스폰지 배양 마개로 막아 기체가 자유롭게 통과할 수 있도록 하였다.

[0044] 실험결과, 50.5 시간의 반응 후 에탄올은 60.1 g/L가 생산되었으며, 부산물로 아세트산 1 g/L, 2,3-butanediol 1.9 g/L가 생산되었다. 에탄올의 수율은 0.4 g-ethanol 및 g-glucose로서 이론수율의 80%정도 생산되었다.

도면

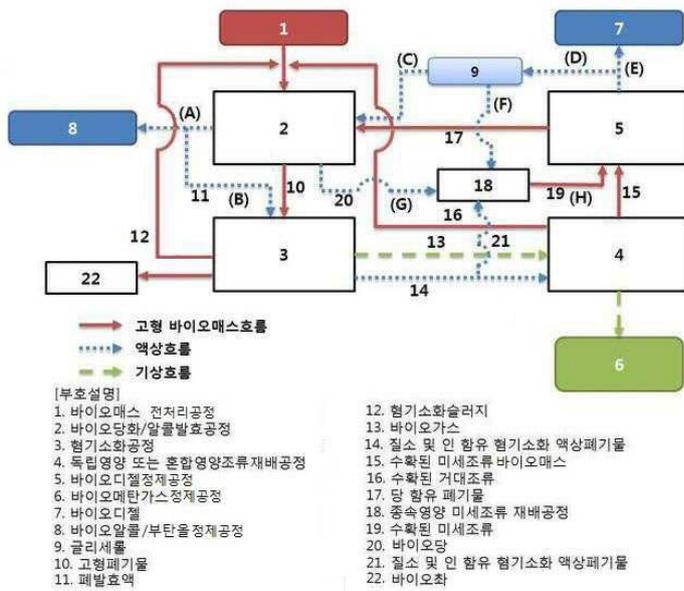
도면1

Waste Zero 바이오에너지 생산시스템

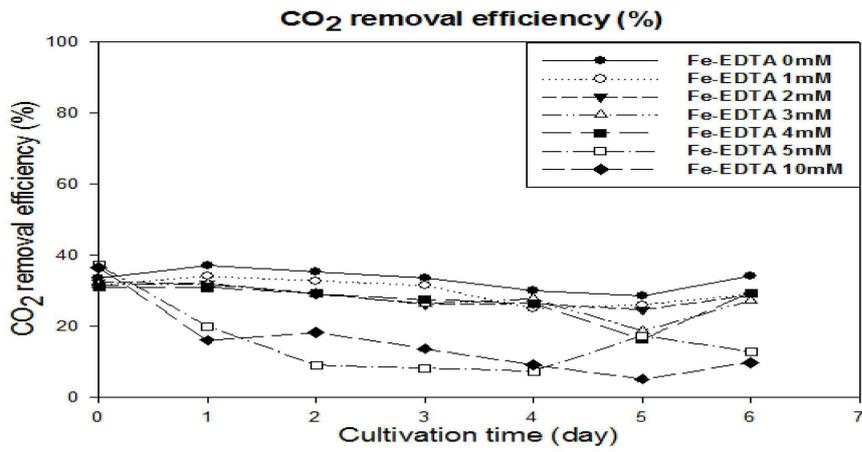


도면2

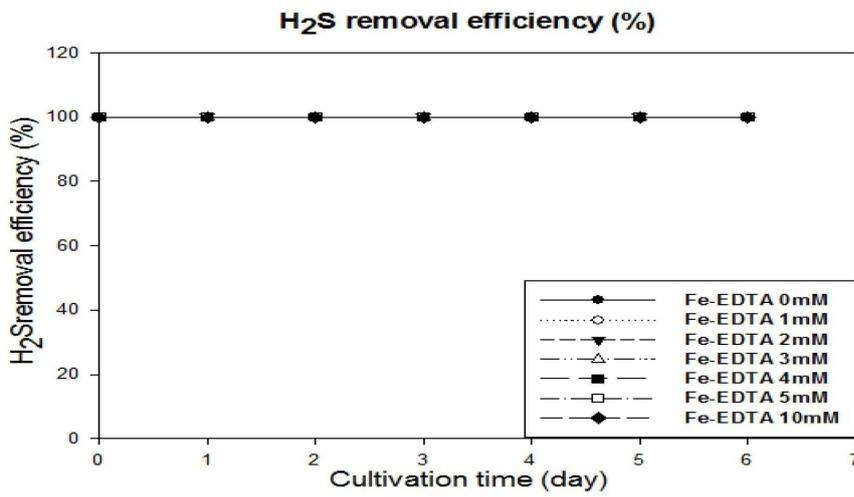
Waste Zero 바이오에너지 생산시스템



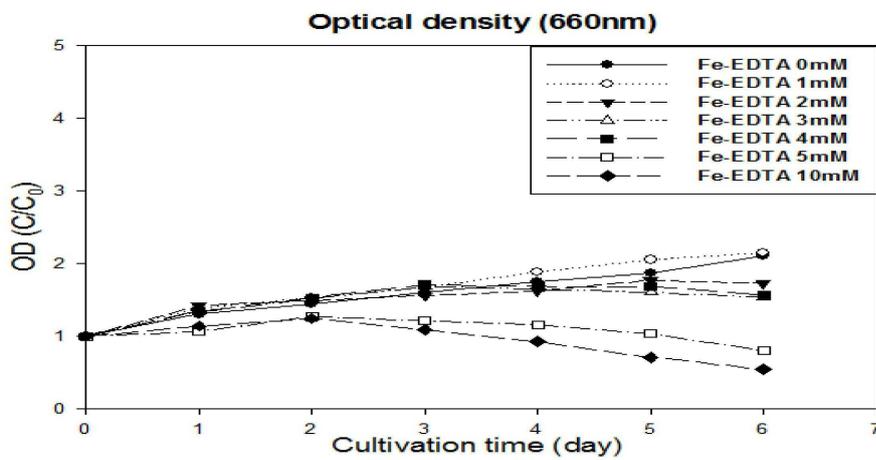
도면3a



도면3b



도면3c



도면3d

