(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0120196
(43) 공개일자 2016년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C12P 7/06 (2006.01) *B01D 11/04* (2006.01)
C07D 307/08 (2006.01) *C07D 307/36* (2006.01)
C07D 307/50 (2006.01) *C12P 17/04* (2006.01)
C12P 7/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C12P 7/06 (2013.01)
B01D 11/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7025880
(22) 출원일자(국제) 2015년01월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년09월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/013192
(87) 국제공개번호 WO 2015/126581
국제공개일자 2015년08월27일
(30) 우선권주장
61/942,188 2014년02월20일 미국(US)

(71) 출원인
아처 다니엘 미드랜드 캄파니
미국 일리노이주 62526 데카투르 패리스 파크웨이 4666
(72) 발명자
바인더, 톰
미국, 일리노이 62522, 데카투르, 2323 더블유 패커드 스트리트
힐러리, 아마드
미국, 일리노이 62535, 포사이스, 432 타이론 드라이브
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
허용록

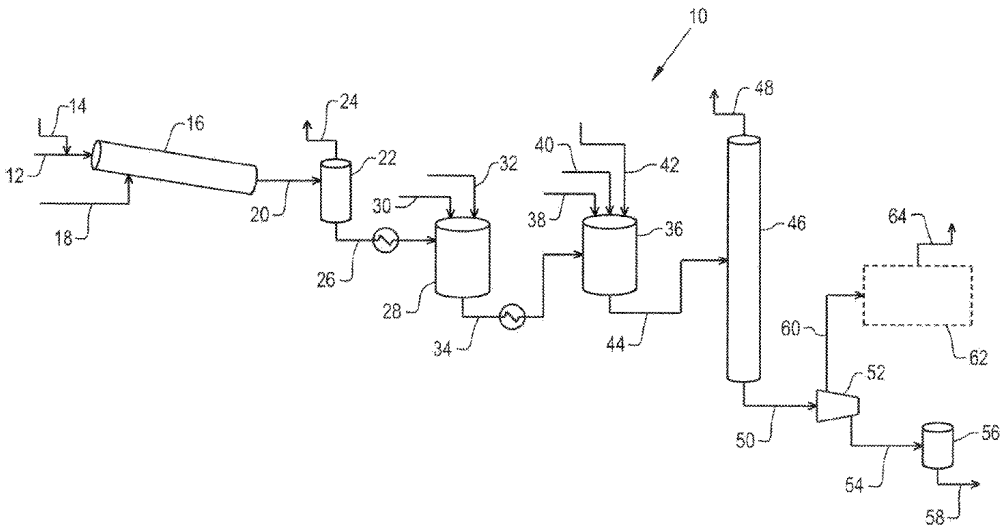
전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 발명의 명칭 **푸르푸랄을 만드는 방법**

(57) 요 약

푸르푸랄을 유기상부로 추출하는데 유효한 수 비혼화성 저비점 유기 용매, 예를 들어 톨루엔의 존재 하에 고온에서 푸르푸랄을 제공하기 위해 수용성 산이 사용되어 펜토스들을 탈수 및 고리화함으로써, 펜토스들과 헥소스들의 혼합물로부터 푸르푸랄을 제조하는 방법들이 기술되어 있다. 특정 구현예에서, 발효 단계는, 푸르푸랄을 만들기 위해 펜토스들과 헥소스들의 혼합물 중 펜토스들을 보존하면서, 펜토스들과 헥소스들의 혼합물 중 헥소스들을 에탄올로 전환하는 탈수 단계 이전에 수행된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C07D 307/08 (2013.01)
C07D 307/36 (2013.01)
C07D 307/50 (2013.01)
C12P 17/04 (2013.01)
C12P 7/10 (2013.01)
Y02E 50/17 (2013.01)
(72) 발명자
호프만, 윌리엄 크리스토퍼
미국, 일리노이 62526, 데카투르, 2641 트윈 옥스 코트
산보른, 알렉산드라
미국, 일리노이 62656, 링컨, 1865 티파니 애비뉴

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 헥소스들과 펜토스들의 혼합물을 발효시켜 이 혼합물 중 헥소스들을 에탄올로 전환하는 단계;

b) 혼합물 중 펜토스들이 당 알코올로 임의의 상당한 전환율로 전환되기 전에 발효를 종결시키는 단계;

c) 상기 혼합물 중 전환되지 않은 펜토스들을 발효를 통해 형성된 에탄올과 분리하여 에탄올 생성물을 제조하는 단계;

d) 상기 전환되지 않은 분리 펜토스들을 푸르푸랄로 탈수 및 고리화하는 단계; 및

f) 푸르푸랄 생성물을 회수하는 단계

를 포함하는, 펜토스들과 헥소스들의 혼합물로부터 에탄올과 푸르푸랄 둘 다를 만드는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 분리 단계 c) 이전에, 전분 발효로부터 유래한 에탄올과, 펜토스들과 헥소스들의 혼합물 중 헥소스들의 발효로부터 유래한 에탄올을 합하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 전분은 펜토스들과 헥소스들의 혼합물 중 헥소스들과 혼합되고, 상기 전분 및 헥소스들은 함께 발효되어 에탄올 생성물이 제공되는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 펜토스들의 푸르푸랄로의 탈수 및 고리화는, 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매의 존재 하에 고온에서 수용성 산 촉매가 사용됨으로써 달성되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 펜토스들의 푸르푸랄로의 탈수 및 고리화는, 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매의 존재 하에 고온에서 수용성 산 촉매가 사용됨으로써 달성되는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매는 톨루엔, 에탄올, 테트라하이드로푸란 및 메틸테트라하이드로푸란으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매는 톨루엔, 에탄올, 테트라하이드로푸란 및 메틸테트라하이드로푸란으로부터 선택되는 방법

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 수용성 산 촉매는 황산, 인산, 염화수소산, 아세트산, 포름산, AlC13 ?6H2O, 및 이것들 중 임의의 것의 혼합물들로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 수용성 산 촉매는 황산, 인산, 염화수소산, 아세트산, 포름산, AlC13 ?6H2O, 및 이것들 중 임의의 것의 혼합물들로부터 선택되는 방법.

청구항 10

제4항에 있어서, 상기 방법에서 형성된 푸르푸랄은 수 비혼화성 저비점 용매로 추출되어 들어가는 방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 상기 방법에서 형성된 푸르푸랄은 수 비혼화성 저비점 용매로 추출되어 들어가는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 펜토스들의 푸르푸랄로의 탈수 및 고리화와, 푸르푸랄의 수 비혼화성 저비점 용매로의 추출은, 각각의 반응기에서 유래한 수 비혼화성 저비점 용매 상류가 첨가되고, 각각의 반응기의 뒤에서 유기상 부 중에 존재하는 푸르푸랄이 부분적으로 회수되는, 일련의 반응기들 내에서 달성되는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 펜토스들의 푸르푸랄로의 탈수 및 고리화와, 푸르푸랄의 수 비혼화성 저비점 용매로의 추출은, 각각의 반응기에서 유래한 수 비혼화성 저비점 용매 상류가 첨가되고, 각각의 반응기의 뒤에서 유기상 부 중에 존재하는 푸르푸랄이 부분적으로 회수되는, 일련의 반응기들 내에서 달성되는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 유기상 부들을 수집하고, 이 수집된 유기상 부들로부터 수 비혼화성 저비점 용매를 플래시 오프한 다음, 나머지를 증류하여 푸르푸랄 생성물을 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 유기상 부들을 수집하고, 이 수집된 유기상 부들로부터 수 비혼화성 저비점 용매를 플래시 오프한 다음, 나머지를 증류하여 푸르푸랄 생성물을 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 각각의 반응기의 뒤에서 수용성 산 촉매 포함 수성상 부들을 수집하는 단계와, 이 수집된 수성상 부들을 탈수 및 고리화 단계에서 재사용하기 위해 재순환하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 각각의 반응기의 뒤에서 수용성 산 촉매 포함 수성상 부들을 수집하는 단계와, 이 수집된 수성상 부들을 탈수 및 고리화 단계에서 재사용하기 위해 재순환하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 수 비혼화성 저비점 용매는 톨루엔이고, 톨루엔 중으로 추출되어 들어간 푸르푸랄을 촉매에 의해 탈카르보닐화하여 푸란을 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 상기 수 비혼화성 저비점 용매는 톨루엔이고, 이 방법은 톨루엔 중으로 추출되어 들어간 푸르푸랄을 촉매에 의해 탈카르보닐화하여 푸란을 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 푸란을 촉매에 의해 테트라하이드로푸란으로 수소화하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 푸란을 촉매에 의해 테트라하이드로푸란으로 수소화하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 펜토스들과 헥소스들의 혼합물은 바이오매스 중 셀룰로스들과 헤미셀룰로스들의 가수 분해를 포함하는, 리그노셀룰로스 바이오매스의 분획화로부터 제조되는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 바이오매스 중 셀룰로스들과 헤미셀룰로스들의 가수 분해는, 추후 펜토스들의 푸르푸랄로의 탈수 및 고리화를 촉매화하는 데 사용되는 수용성 산에 의해 달성되는 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 상기 펜토스들과 헥소스들의 혼합물은 고온에서 전체 바이오매스의 산 가수 분해를 통해 제조된 물질인 방법.

청구항 25

제25항에 있어서, 상기 전체 바이오매스의 산 가수 분해에 사용되는 산은 추후 펜토스들의 푸르푸랄로의 탈수 및 고리화를 촉매화하는 데 사용되는 수용성 산인 방법.

청구항 26

a) 헥소스들과 펜토스들의 혼합물을 발효시켜 이 혼합물 중 헥소스들을 에탄올로 전환하는 단계

b) 혼합물 중 펜토스들이 당 알코올들로 임의의 상당한 전환율로 전환되기 전에 발효를 종결시키는 단계;

c) 발효액 중 전환되지 않은 펜토스들을 푸르푸랄로 탈수 및 고리화하는 단계; 및

d) 이와 같이 형성된 푸르푸랄을 분리해내는 단계;

를 포함하는, 펜토스들과 헥소스들의 혼합물로부터 푸르푸랄을 만드는 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 펜토스들의 푸르푸랄로의 탈수 및 고리화는, 이 푸르푸랄이 추출되어 들어간, 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매로서, 발효액에 첨가된 유기 용매의 존재 하에 고온에서 수용성 산 촉매가 사용되어 달성되는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 푸르푸랄의 형성과 추출은 연속적이면서 동시에 수행되는 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 펜토스들의 푸르푸랄로의 탈수 및 고리화와, 상기 푸르푸랄의 수 비혼화성 저비점 용매로의 추출은, 각각의 반응기에서 유래한 수 비혼화성 저비점 용매 상류가 첨가되고, 각각의 반응기의 뒤에서 유기상 부 중에 존재하는 푸르푸랄이 부분적으로 회수되는 일련의 반응기들 내에서 연속적으로 달성되는 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 유기상 부들을 수집하고, 이 수집된 유기상 부들로부터 수 비혼화성 저비점 용매를 플래시 오프한 다음, 나머지를 증류하여 푸르푸랄 생성물을 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 31

제29항에 있어서, 상기 수 비혼화성 저비점 용매는 톨루엔이고, 톨루엔 중에 추출되어 들어간 푸르푸랄을 촉매에 의해 탈카르보닐화하여 푸란을 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 푸란을 촉매에 의해 수소화하여 테트라하이드로푸란을 제조하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 33

제26항에 있어서, 상기 펜토스들과 헥소스들의 혼합물은, 바이오매스 중 헤미셀룰로스들과 셀룰로스들의 가수 분해를 포함하는, 리그노셀룰로스 바이오매스의 분획화로부터 제조되는 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 바이오매스 중 셀룰로스들과 헤미셀룰로스들의 가수 분해는, 추후 펜토스들의 푸르푸랄로의 탈수 및 고리화를 촉매화하는 데 사용되는 수용성 산에 의해 달성되는 방법.

청구항 35

제26항에 있어서, 상기 펜토스들과 헥소스들의 혼합물은 고온에서 전체 바이오매스의 산 가수 분해를 통해 제조된 물질인 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 전체 바이오매스는 옥수수 알갱이 섬유를 포함하는 방법.

청구항 37

제35항에 있어서, 상기 전체 바이오매스의 산 가수 분해에 사용된 산은, 추후 펜토스들의 푸르푸랄로의 탈수 및 고리화를 촉매화하는 데 사용된 수용성 산인 방법.

청구항 38

a) 연속으로 배열된 일련의 반응기들 내에서 수용성 산 촉매가 사용되어 혼합물 중 펜토스들을 푸르푸랄로 탈수 및 고리화하는 단계;

b) 각각의 반응기의 뒤에서 푸르푸랄을 유기상 부로 선택적으로 추출하기 위하여 이 반응기들에서 유래한 수 비혼화성 저비점 용매 상류의 일부를 첨가하는 단계;

c) 유기상 부들을 수집하는 단계;

d) 수집된 유기상 부들로부터 수 비혼화성 저비점 용매를 플래시 오프하는 단계; 및

e) 나머지를 증류하여 푸르푸랄 생성물을 제조하는 단계;

를 포함하는, 펜토스들 및 헥소스들의 혼합물로부터 푸르푸랄을 만드는 연속적 방법.

청구항 39

a) 연속으로 배열된 일련의 반응기들 내에서 수용성 산 촉매가 사용되어 혼합물 중 펜토스들을 푸르푸랄로 탈수 및 고리화하는 단계;

b) 각각의 반응기의 뒤에서 푸르푸랄을 유기상 부로 선택적으로 추출하기 위하여 유기산 부에 각각의 반응기에서 유래한 수 비혼화성 저비점 용매 상류의 일부를 첨가하는 단계;

c) 유기상 부들을 수집하는 단계;

d) 수집된 유기상 부들 중 푸르푸랄을 푸란으로 촉매에 의해 탈카르보닐화하는 단계; 및

e) 증류에 의하여 수 비혼화성 저비점 용매를 포함하는 나머지로부터 푸란 생성물을 분리하는 단계

를 포함하는, 펜토스들 및 헥소스들의 혼합물로부터 푸란을 제조하는 연속적 방법.

청구항 40

제38항에 있어서, 푸란 생성물을 테트라하이드로푸란으로 수소화하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 푸르푸랄을 만드는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화석 기원 물질들의 공급이 위태로워지거나, 또는 이와 같은 물질들의 획득 및 사용이 더욱 어려워지거나 비용

이 많이 들어감에 따라서, 현재 화석 기원 물질들, 예를 들어 석유로부터 유래한 화학 물질들 및 연료 생성물들을 제공하거나, 또는 이와 같은 화학 물질들 및 연료 생성물들에 대한 허용 가능 생물 기반 기능성 대안물들을 제공함에 있어서, 탄소 함유물이 화석에서 기원하기보다는 생물에서 기원한 물질들인 바이오매스가 사용되면서 최근들어 점점 이의 연구 및 개발 투자와 노력에 대한 관심이 늘어나고 있다.

[0003] 임의의 화학 생성물 및 연료 생성물의 대체물들 또는 대안물들은 이미 바이오매스들로부터 상업적 규모로 다량 생산되고 있다. 액체 연료 생성물 분야에 있어서, 예를 들어 에탄올과 바이오디젤(지방산 알킬 에스테르들)은 지금까지 옥수수나 기타 다른 곡물들, 그리고 사탕수수(에탄올), 그리고 다양한 식물성 오일들과 지방들(바이오디젤)로부터 상업적 규모로 생산되어 왔다.

[0004] 그러나 통상 산 세제 불용성 리그닌 6%(건조 중량 기준) 이상을 함유하고 식품으로서 사용되지 않거나, 또는 토지 이용 양상과 행동(예를 들어, 대두, 옥수수 등의 농작물들을 추가로 생산하기 위한 삼림 벌채)에 실질적으로 악영향을 미치지 않고, 수확 또는 공급 및 사용될 수 있는 리그노셀룰로스 바이오매스들로부터 적당한 액체 연료들과 연료 첨가물들을 만들 수 있는 것이 바람직할 것임이 오랫동안 인식되어 오고 있다. 다수의 비 식품성 리그노셀룰로스 바이오매스, 예를 들어 계획 생육된 비 식용 바이오매스 농작물(예를 들어, 잔디, 단수수, 속성수), 또는 더 구체적으로는 폐재(예를 들어, 전지, 목재칩, 톱밥) 그리고 생분해성 폐기물(green waste)(예를 들어, 잎, 예지물 및 식물 및 과실 폐기물)이 이와 같은 목적의 주역으로서 고려될 수 있다. 뿐만 아니라, 이미 식용 농작물이 경작되고 있거나 기타 다른 목적으로 사용되고 있는 토지들에 관해서, 이 토지로부터 생산된 바이오매스의 약 4분의 3이 폐기물인 것으로 추산되고 있으므로, 당해 바이오매스가, 식용 농작물 또는 기타 다른 몇몇 농작물 경작에 사용되고 있던 토지에서의 상기 식용 농작물 또는 기타 몇몇 농작물 생산에 있어서 폐기물인지, 아니면 어떠한 경작 농작물과도 연관되지 않은 공급원들로부터 제조된 것인지에 따라서, 이용 가능한 리그노셀룰로스 공급물들의 풍부함으로 말미암아 우리가 필요로 하는 다양한 화학 생성물과 연료 생성물, 즉 리그노셀룰로스 바이오매스를 출발 물질로 하여 제조될 수 있었던 다양한 화학 생성물과 연료 생성물은 사실상 경제적으로 만들어질 수 있을 것으로 보인다.

[0005] 그러나 실질적인 문제로서, 리그노셀룰로스 바이오매스로부터 유래한, 관심의 대상인 다양한 화학 생성물들과 연료 생성물들의 생성은 다수의 상당한 문제들을 가지고 있다. 첫 번째 어려움은 다양한 성분들이 포함된 리그노셀룰로스 바이오매스들의 매우 상이한 특징들로부터 발생한다.

[0006] 이와 관련해서, 화석 기반 물질들, 예를 들어 석유와 마찬가지로, 요구되는 규모로, 품질, 경제성 및 효율성을 가지고 소용되거나 소용될 전 범위의 상업용 화학 물질들과 연료 생성물의 대체물들이나 대안물들을 생산함에 있어서 현 업계의 실질적인 능력은, 공급 원료(리그노셀룰로스 바이오매스)가 이것의 성분으로 어떻게 효과적이면서 효율적으로 분획화될 수 있는지, 그리고 이와 같은 성분의 부분들을 결과적으로 어떻게 효과적이면서 효율적으로 더 가공하여 원하는 상업용 화학 물질들과 연료 생성물의 대체물들이나 대안물들로 만들 수 있는지에 어느 정도 의존적이다.

[0007] 리그노셀룰로스 바이오매스는 주로 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및 리그닌 분획들로 이루어져 있는데, 상기 3 가지 성분들 중 가장 많은 부분을 차지하고 있는 것은 셀룰로스이다. 셀룰로스는 식물의 구조 조직으로부터 유래하는 것으로서, 1,4번 위치들을 통해 결합되어 있는 베타 글루코시드 잔기들로 장쇄를 이루고 있다. 이와 같은 결합들은 셀룰로스가 높은 결정화도를 가지게 만드므로, 추가의 가공을 위해 셀룰로스를 C6 당(또는 헥소스)으로 가수 분해하기 위한 것으로 제안되었던 효소들이나 산 촉매들에 대한 접근 가능성은 낮아진다. 이와는 대조적으로 헤미셀룰로스는 비결정질 이종 중합체로서 용이하게 가수분해되는 반면에, 방향성 3차원 중합체인 리그닌은 식물 섬유 세포 내 셀룰로스와 헤미셀룰로스 사이에 배치되어 있어서 추가 가공 및 품질 개선시 가장 중요한 문제들을 일으킨다.

[0008] 미국 특허 제5,562,777호(Farone et al., “Method of Producing Sugars Using Strong Acid Hydrolysis of Cellulosic and Hemicellulosic Materials”)와 관련되어 있는 바와 같이, 바이오매스의 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및 리그닌 분획들간 차이점들과, 다양한 바이오매스들 중에 존재하는 기타 다른 소량의 분획들의 고려로 말미암아, 수년에 걸쳐 리그노셀룰로스 바이오매스들을 분획화하고, 셀룰로스 분획들과 헤미셀룰로스 분획들을 가수 분해하기 위한 다수의 방법들이 개발 및 제안되어 오고 있다.

[0009] 근본적으로 생물학적 방법들과 비 생물학적 방법들 둘 다가 개시되어 있는데, 이 방법들 중 셀룰로스로부터 당을 제조하기 위한, 가장 오래되었으면서도 가장 잘 알려진 비 생물학적 방법은, 묽은 산 접근법, 진한 산 접근법 또는 이와 같은 접근법의 조합이 이용되는 산 가수 분해, 가장 일반적으로는 황산 기반 가수 분해를 포함한다. 상기 ’777호 특허(Farone et al.)에는 당 업계에 알려진, 다양한 황산 기반 방법들의 이점들과 단점들이

기술되어 있는데, 상기 특허에는 강산/황산 가수 분해가 이용되고, 바이오매스(및/또는 전 단계들의 반복 수행 중 재결정 단계로부터 남은 고체들 포함)가 25% 내지 90%의 황산 용액과 혼합되어 바이오매스 일부가 가용화되고, 이후 산이 20% 내지 30%로 희석된 다음, 가수 분해되지 않았던 셀룰로스 분획 및 임의의 헤미셀룰로스 물질이 가용화되는 시간 동안 바람직하게 80℃ 내지 100℃까지 상기 혼합물이 가열되는 재결정 단계의 조합이 1 회 이상 반복 수행되는 추가의 변형 예가 제시되어 있다.

[0010] 보다 최근에 본 출원에 일반적으로 할당된 몇몇 용도들에 있어서, 본 발명자들은 리그노셀룰로스 바이오매스를 분획화한 후 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및 리그닌 분획들중 1 개 이상을 추가로 가공함으로써 상업적으로 관심을 받는 다양한 생성물들을 제조하기 위한 대안적 방법들을 기술하였다.

[0011] 예를 들어, US 제2013/013331호(Binder et al.)(“US’331호”)에는, 바이오매스 중 헤미셀룰로스 물질을 해중합하고 리그닌을 가용화하기에 충분한 조건들 하에서 바람직하게는 바이오매스 수집 시점과 근접한 시점에 리그노셀룰로스 바이오매스에 제1 약 유기산이 적용되는 방법이 기술되어 있다. “데쳐진(cooked)” 산성화 바이오매스는 이후 건조되고, 그 결과 상기 바이오매스로부터 어느 정도 물이 제거되며, 이로 말미암아 건조된 고체들이 중앙 처리 시설로 운반되도록 펠릿화될 수 있다. 그 다음, 중앙 처리 시설에서 펠릿화된 약산 가공 바이오매스는 가용화 및 해중합된 헤미셀룰로스 및 리그닌을 바이오매스의 셀룰로스 분획으로부터 분리하는데 효과적인 용매 또는 용매 혼합물로 세정되고, 이후 셀룰로스 분획은 헥소스 생성물 또는 흐름이 제공되기에 적당한 조건들 하에서 제2 강 무기산(또는 무기산들)과 접촉된다. 바람직하게, 제1 약 유기산은, 부분적으로 펠릿화 단계에 도입되기 전 바이오매스의 건조 하중을 줄이기 위하여, 고온에서 증기의 형태로 바이오매스에 적용된다.

[0012] US 제2014/322766호(“US’766호”), US 제2014/022742호(“US’742호”) 및 US 제2014/0322763호(“US’763호”)에는, 리그노셀룰로스 바이오매스를 가공하여 아실화된 셀룰로스 펄프를 형성하는 방법으로서, 리그노셀룰로스 바이오매스와, 아세트산, 포름산 및 이것들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 양의 C1-C2 산을 접촉시키는 단계를 포함하는 방법과 이 방법의 개선점들이 기술되어 있다. 접촉된 리그노셀룰로스 바이오매스는 헤미셀룰로스와 리그닌의 제1 부가 가수 분해에 의해 방출되기에 충분한 시간 동안 이에 충분한 온도까지 가열되는데, 이때 가수 분해물 액체 및 아실화된 리그노셀룰로스 케이크가 형성된다. 상기 아실화된 리그노셀룰로스 케이크는 제1 가수 분해물 액체로부터 분리된 후 제2 양의 C1-C2 산과 접촉되고, 그 결과 아실화된 리그노셀룰로스 케이크로부터 헤미셀룰로스와 리그닌이 씻겨 나오게 된다. 가용성 헤미셀룰로스와 리그닌을 포함하는 상기 산 세정 액체는 산 세정 케이크로부터 분리되고, 이 케이크는 제1 양의 C1-C2 산 혼화성 유기 용매와 접촉하여, 또 다시 C1-C2 산 세정이 진행되고, 이처럼 산 세정된 아실화 케이크로부터 헤미셀룰로스와 리그닌이 씻겨 나오게 되며, 이때 C1-C2 산 혼화성 용매 세정 액체로부터 분리된 아실화 셀룰로스 펄프가 남게 된다. 추가의 구현예에서, 용매 세정 액체는 가수 분해물과 산 세정 액체 중 1 개 이상과 합하여질 수 있으며, 이때 산성 유기 용매 추출물이 형성된다. 산 유기 용매 추출물은 헤미셀룰로스와 리그닌이 증량된 산성 유기 용매 시럽을 형성하면서 응축된다. 상기 시럽에 제2 양의 C1-C2 산 혼화성 유기 용매가 첨가될 수 있으며, 이때 상기 제2 양은 헤미셀룰로스와 리그닌으로 구성된 침전물을 형성하기에 충분한 양이다. 그 다음, 헤미셀룰로스와 리그닌의 침전물은 산성 유기 용매 시럽으로부터 분리된다. 상기 침전물은 수성 용매와 혼합되어 가용화 헤미셀룰로스 및 불용성 리그닌의 용액을 형성하고, 이 불용성 리그닌은 가용화 헤미셀룰로스로부터 분리된다.

[0013] 상기 언급된 “C1-C2 산 혼화성 유기 용매”는 WO’042호에 아세트산과 혼화 가능하고, 헤미셀룰로스와 리그닌을 함유하는 아세트산 용액으로부터 이 헤미셀룰로스 및 리그닌의 침전물을 형성할 수 있되, 다만 C1-C2 산 혼화성 유기 용매 할로겐화되지 않은 비 산성 유기 용매라고 정의되어 있다. 사용된 유기 용매는, 용매 중 당들의 용해도는 낮아야 하고, 적어도 리그닌의 소 분획은 용매 중 부분적으로 가용성이어야 한다는 특징들을 가진다. 이와 같은 용매들은 약간의 극성을 가진다. 바람직하게 유기 용매 중 물의 용해도는 낮아야 한다. 뿐만 아니라, 용매의 극성은 너무 낮아서 물로부터 아세트산을 효과적으로 추출할 수 없을 정도이어서는 안된다. 적당한 예로서는 저분자량 알코올, 케톤 및 에스테르, 예를 들어 C1-C4 알코올, 아세톤, 아세트산에틸, 아세트산메틸, 메틸에틸 케톤 및 테트라하이드로푸란을 포함한다.

[0014] 상기 기술된 방법에 대한 개선에 있어서, 특정 단계에서 여과 대신 액체/액체 분리 방법이 사용됨으로써 여과 방법이 본래 가지고 있던 점도로 인한 한계들이 극복된다. 이와 관련하여, 농축된 헤미셀룰로스 및 리그닌 시럽 중 고체들은, C1-C2 산 혼화성 유기 용매가 증발에 의해 제거되므로, 여과 관련 점도의 관점에서 약 40% 이하로 한정된다. 액체/액체 분리 방법이 사용됨에 따라서, 증발은 농축된 헤미셀룰로스 및 리그닌 시럽 중 고체의 농도가 52% 이상에 도달할 때까지 수행될 수 있다. 고체 농도 수준이 높아지면 이에 따라서 추후 정제 단계들에서 사용될 산과 용매의 양은 줄어든다. 또한 물 세정 단계들에서 실질적으로 감소된 양의 물이 필요하므로, 산 및 용매 회수시, 특히 물과 산 혼합물의 분리시의 비용은 감소한다. 또 기타 다른 이점 및 개선점에 대해서도 추가

로 기술되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 따라서, 본 발명은 이하에 기재된 바와 같은 해결 수단을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 이하에는, 본 발명의 양태들 중 일부의 기본적인 이해를 돕기 위한 본 발명의 간단한 개요가 제시되어 있다. 본 개요는 본 발명의 광범위한 개관이 아니라, 본 발명의 핵심 요소들이나 중요한 요소들을 정의하기 위한 것도 아닐뿐더러 본 발명의 범주를 서술하고자 하는 것도 아니다. 본 개요의 목적은 단지 본 발명의 몇몇 개념들을 추후 제시된 더 상세한 설명에 대한 서막으로서 단순화된 형태로 제공하기 위한 것이다.

[0017] 언급된 바와 같이, 리그노셀룰로스 바이오매스의 분획화에 사용된 방법이 무엇이든지 간에, 이와 같은 방법들 전부의 공통된 목적은 경제적인 방법으로 현재 화석 기원 물질, 예를 들어 석유로부터 유래하는 화학 물질들 및 연료 생성물들, 또는 이와 같은 화학 물질들 및 연료 생성물들에 대하여 허용 가능한 생물 기반 기능성 대안물로서의 품질이 더 개선되기에 충분한 순도로 재생 가능한 공급물 다수를 제공하는 것이다.

[0018] 예를 들어 공개된 US'742호, US'763호 및 US'766호 출원들에서와 같이, 일반적으로 펜토스 당들과 헥소스 당들이 증량된 당 시럽들이 추구되고 있다. 헥소스 당들은 용이하게 에탄올로 발효되지만, 펜토스 당에 대해서는 동일하다고 말할 수 없다. 결과적으로 선행 기술의 한 가지 접근법은 C5/C6 혼합 당 흐름들의 발효를 개선하였음과 동시에, 리그노셀룰로스 바이오매스를 가수 분해에 의해 분획화하는 가장 효과적인 방법에 따를 때조차도 펜토스들의 몇몇 함유물은 임의의 헥소스 생성물/공급물 중에 존재할 것이고, 헥소스들의 몇몇 함유물은 임의의 펜토스 생성물/공급물 중에 존재할 것임을 인지하였다.

[0019] 이와 같은 점을 염두에 두었을 때, 하나의 양태에서 본 발명은 오랫동안 실행되어 온 에탄올 제조를 위한 발효 방법들로부터 벗어날 필요 없이, 근본적으로 상이한 방법으로 리그노셀룰로스 바이오매스로부터 유래한 C5/C6 혼합 당을 처리하는 방법에 관한 것이다. 근본적으로 C5/C6 혼합 당 공급물 중 헥소스들의 통상적 발효는, 에탄올을 제조하기 위하여 헥소스 함유 공급물을 발효하는 과정에서 펜토스들의 존재를 전부 수용하고자 하기 보다는 우선 펜토스들을 당 알코올들로 최소한 전환하기 위한 목적을 가지고 수행된다.

[0020] 상기 제1 양태에 따른 하나의 구현예에서, C5/C6 혼합 당 공급물 중 헥소스들은 액화 전분으로 보충되고 나서 헥소스 발효 단계에 도입되고, 그 결과 후속 증류 단계에서 개선된 에너지 이용률을 제공하는데, 이때 C5/C6 혼합 당 공급물 중 펜토스들 및 C5/C6 혼합 당 공급물 중 전환되지 않은 임의의 헥소스들로부터 상업적 등급의 에탄올 생성물이 분리된다. 뿐만 아니라, 바람직하게 C5/C6 혼합 당 공급물 중에 존재하는 펜토스들의 최소한의 전환이 발효 단계에서 추구되므로, 이러한 펜토스들은 증류 이후의 후속 가공 단계로 운반된다. 그 다음 C5/C6 혼합 당 공급물의 나머지는 산 촉매화 탈수 및 고리화를 진행하게 되고, 그 결과 펜토스들로부터 푸르푸랄이 제조된다. 임의의 구현예에서, 탈수 및 고리화는 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매의 존재 하에 수용성 산이 사용되어 달성된다. 푸르푸랄은 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매를 포함하는 유기 용매상으로 추출되어 들어가고, 이때 전환되지 않은 헥소스 당들 및/또는 유용한 헥소스 탈수 생성물들(예를 들어, 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄(또는 HMF) 및 레불린산)이 수성상에서 회수된다. 특정 구현예에서, C5/C6 혼합 당 공급물 중 펜토스들로부터 유래하는 푸르푸랄에 대한 거의 정량적인 수율과 바이오매스 중 합하여진 당들의 높은 가측성으로써 높은 건조 고체 출발 농도가 달성될 수 있다.

[0021] 특정 구현예에서, 발효된 C5/C6 혼합 당 공급물은, 바이오매스의 셀룰로스 성분이 헥소스로 가수 분해되고 바이오매스의 헤미셀룰로스 성분이 펜토스로 가수 분해되는 상류 바이오매스 분획화 방법으로부터 유래한다. 특정 구현예에서, 출원들 US'742호, US'763호, US'766호 또는 US'331호 중 임의의 것에 따른 상류 바이오매스 분획화 방법은 C5/C6 혼합 당 흐름을 생성하는 데 사용된다. 다른 구현예에서, 발효된 C5/C6 혼합 당 공급물은 선행 바이오매스 분획화 방법으로부터 유래한 것이 아닌, 전체 바이오매스의 직접 가수 분해물이다.

[0022] 대안적 구현예에서, 헥소스 발효 단계로부터 유래한 에탄올은 별도의 전분 발효로부터 유래한 에탄올과 합하여져, C5/C6 혼합 당 공급물 중 펜토스들과 이 C5/C6 혼합 당 공급물 중 전환되지 않은 임의의 헥소스들로부터 상업적 등급의 에탄올 생성물이 분리되는 후속 증류 단계에서 개선된 에너지 이용률을 제공한다.

[0023] 이와 같은 제1 양태에 따른 추가의 대안적 구현예에서, C5/C6 혼합 당 공급물 중 헥소스들에는 헥소스 발효 단

계 전에 액화 전분이 보충되지 않고, 그 결과 헥소스 발효 단계로부터 유래하는 에탄올은 후속 증류 단계에서 회수되지 않는 대신에, 산 촉매화 탈수 단계에 대한 특정 구현예들에서 사용되는, 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매의 특성들을 변형하고, 수성상 중 유용한 헥소스 탈수 생성물, 즉 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF) 및 레불린산의 회수율을 개선하는 데 사용된다.

[0024] 다른 양태에서, 본 발명은 헥소스 발효 단계가 선행되지 않는 조건 하에서 리그노셀룰로스 바이오매스로부터 유래한 C5/C6 혼합 당 공급물로부터 푸르푸랄을 만드는 방법에 관한 것이다. 이와 같은 대안적 양태에서, C5/C6 혼합 당 공급물은 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매의 존재 하에 수용성 산이 사용되는 산 촉매화 탈수를 거치게 되고, 이에 따라서 상기 C5/C6 혼합 당 공급물 중 펜토스들은 푸르푸랄로 전환된다. 푸르푸랄은 유기 용매상으로 추출되어 들어가고, 이때 수성상 중에 존재하는 유용한 헥소스 탈수 생성물들(예를 들어, 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄(또는 HMF) 및 레불린산)은 임의의 전환되지 않은 헥소스들과 함께 회수된다. 특정 구현예에서, 출원들 US'742호, US'763호, US'766호 또는 US'331호 중 임의의 것에 따른 상류 바이오매스 분획화 방법은 C5/C6 혼합 당 흐름을 생성하는 데 사용된다. 다른 구현예에서, C5/C6 혼합 당 공급물은 선행하는 바이오매스 분획화 방법으로부터 유래한 것이 아닌, 전체 바이오매스의 직접 가수 분해물이다.

[0025] 상기 2 개의 양태들 중 어느 하나의 양태에 따른 특정 구현예에서, 헥소스 발효 단계가 사용되거나 사용되지 않는 산 촉매화 탈수는, 일련의 반응기 각각의 상류에, 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매가 첨가되는 다수의 반응기 내에서 달성된다. 일련의 과정들의 후 수성 및 유기 분획들이 분리된 다음 푸르푸랄 탈수 생성물로부터 용매가 회수되는데 필요한 에너지 요구량이 줄어들도록 디자인된 추가의 개량예에 있어서, 유기 용매의 일부는 증류 단계에 도입되기 전 오버헤드(overhead)에 플래싱(flashing)되고, 그 결과 유기 분획으로부터 푸르푸랄이 회수된다. 대안적 접근법에서, 유기 분획은 촉매에 의해 탈카르보닐화되고, 그 결과 본 출원인의 특허 협력 조약에 의한 출원 일련 번호 PCT/US2014/048783호(2014년 7월 31일 출원; "Process for Producing Furan from Furfural from Biomass"; 2013년 8월 9일 출원된 미국 가출원 일련 번호 제61/864,228호(이하 "WO'783호")의 우선권의 이익 주장)에 기술된 바와 같이 푸르푸랄을 푸란으로 전환시키고, 이후 푸란 생성물과 용매는 증류에 의해 분리된다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은, 제1 양태에 따른 "전체 바이오매스" 방법을 개략적으로 나타낸 것으로서, 여기서 전체 바이오매스 가수 분해로부터 유래한 C5/C6 혼합 당 공급물의 발효는, 이 C5/C6 혼합 당 공급물 중 펜토스들을 푸르푸랄로 전환하기 위하여 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매의 존재 하에서 수용성 산이 이용되는 산 촉매화 탈수에 선행한다.

도 2는, 산 촉매화 탈수를 달성하기 위한 방법에 관한 하나의 구현예를 개략적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 예시적 구현예들에 대한 상세한 설명

[0028] 이하 도 1을 참고로 하였을 때, C5/C6 혼합 당 공급물 중 헥소스들은 에탄올로 발효되는 반면에, C5/C6 혼합 당 공급물 중 펜토스들은 산 촉매화 탈수 및 고리화를 통하여 푸르푸랄로 제조되는, 제1 양태에 따른 본 발명의 하나의 방법이 개략적으로 도시되어 있다.

[0029] 도 1에 나타낸 "전체 바이오매스" 구현예(10)에 대한 개관으로서, 리그노셀룰로스 바이오매스(12)는 소화조(digestor)(16) 내에서 수용성 산(14)과 합하여지고, 이때 바이오매스(12)의 소화를 위한 열을 제공하기 위해 흐름(18)이 첨가된다. 옥수수 알갱이 섬유는 현존하는 옥수수로부터 에탄올로의 습식 분쇄에서 용이하게 사용가능한 바이오매스로서, 편리한 리그노셀룰로스 바이오매스(12)를 제공한다. 전체 바이오매스 방법에 바람직한 수용성 산(14)은 오랜 기간에 걸쳐 옥수숫대 등으로부터 푸르푸랄을 제조하는 데 사용되었던 산, 예를 들어 가용성 무기산, 예를 들어 황산, 인산 및 염화수소산일 것이고; 이미 산 가수 분해 단계를 거친, 선행 분획화 방법으로부터 유래하는 C5/C6 혼합 당 공급물로 수행되는, 이하에 기술된 대안적 구현예에서, 바람직한 수용성 산들은 선행하는 분획화 방법으로부터 유래하는 당의 수용액 중에 이미 존재하던 것들일 수 있거나 이러한 것들을 포함할 수 있고, 또한 존재하던 산들은 펜토스들로부터의 푸르푸랄의 제조와, 추가의 선택적인 구현예에서는 헥소스들로부터의 레불린산의 제조를 달성하는데 충분할 수 있음이 이해될 것이다. 그러므로, 예를 들어 수용성 산들은 아세트산, 포름산 및 이 아세트산과 포름산의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 C1-C2 산들일 수 있거나 이 산들을 포함할 수 있다. 기타 다른 산 촉매들, 예를 들어 AlCl3 6 수화물도 또한 염화수소산과 함께

사용될 수 있다. 물론, 펜토스들로부터 푸르푸랄을 형성함과 아울러, 헥소스들로부터 레불린산을 제조하기 위해서는 추가의 산도 공급될 수 있음이 이해될 것이다.

[0030] 소화조(16)(또는 선행 분획화 방법으로부터 유래하는 고온의 C5/C6 혼합 당 공급물)로부터 유래하는 바이오매스 가수 분해물(20)은 이후 플래시 용기(22)로 들어가는데, 이 용기에서는 과량의 물이, 흐름(24)을 타고 오버헤드로 플래싱된다. 이후, 탈수 가수 분해물 흐름(26)이 방법(10)의 매싱(mashing), 당화 및 발효 구획에 도입될 때, 탈수된 가수 분해물 흐름(26)은 냉각되고, 그 결과 소화조(16) 내에서 바이오매스(12)의 소화에 사용되었던 과량의 열이 제거된다.

[0031] 그 다음, 흐름(26)은 용기(28)에 도입되는데, 여기에서는 첨가된 염기(30)(예를 들어, 수산화암모늄)에 의한 부분 중화와 셀룰라아제 효소(32)(예를 들어 α-아밀라아제 효소)의 첨가가 이루어진 후, 펜토스와 헥소스 당들 및 올리고머들 뿐만 아니라 몇몇 비 발효성 고체들의 혼합물을 포함하는 액화 매시(34)(liquefied mash)가 제조된다. 이후, 액화 매시(34)는 발효 용기(36)로 도입되는데, 여기에서 매시(34)는 종래의 에탄올 발효 방법들에 따라서 발효성 에탄올 생산 미생물(38)(예를 들어, 사카로마이세스 세레비지아에(Saccharomyces cerevisiae), 세균 또는 진균) 및 추가 효소들(40)(예를 들어, 글루코아밀라아제)과 혼합되고, 그 결과 매시(34)로부터 에탄올이 제조된다. 발효는, 매시(34) 중 펜토스들의 당 알코올들로의 최소 전환을 달성하고자 제어되므로, 상기 펜토스들은 추후 푸르푸랄로 전환될 수 있는데; 본 발명자들은, 예를 들어 종래의 사카로마이세스 세레비지아에 발효가 진행되는 가운데 상기 최소 전환 달성 목표는 시간이 경과함에 따른 이산화탄소 생성 속도를 추적해서, 이산화탄소 생성 속도가 0에 도달하고, 더 용이하게 발효된 매시(34) 중 헥소스 당들이 고갈될 때 발효를 중단함으로써 달성될 수 있음을 발견하였다. 이와 관련하여 초기 당 혼합물 중 헥소스 99.5% 이상, 바람직하게는 99.9%만큼은, 달리 이용될 수 있을 펜토스들이 부당하게 소실될 위험 없이, 푸르푸랄과, 이 푸르푸랄로부터 만들어질 수 있는 생성물로 전환될 수 있을 것이 예상된다. 임의의 경우 발효는, 바람직하게 펜토스의 90% 이상이 전환되지 않은 채 남아있도록, 더 바람직하게 펜토스의 95% 이상이 전환되지 않은 채 남아있도록, 훨씬 더 바람직하게 펜토스의 99% 이상이 전환되지 않은 채 남아있도록, 가장 바람직하게 펜토스의 99.5% 이상이 전환되지 않은 채 남아있도록 제어된다.

[0032] 후속 증류 단계에서의 리보일러 의무(reboiler duty)를 축소함으로써 이 후속 증류시 제조된 에탄올의 더 경제적인 회수를 실현하는 것이 적절하고 또한 이것이 요구되는 경우, 매시(34) 중 헥소스 당들은 (흐름(40)에 첨가된 효소들의 양과 유형에 대한 임의의 필수적인 조정과, 기타 다른 용기(36) 내 발효 조건들의 적절한 조정과 아울러) 흐름(42)을 통한 액화 전분의 첨가에 의해 보충될 수 있다. 다른 구현예에서, 용기(36)에서 제조된 에탄올은, 그 자체로서, 아니면 (동시에 수행되고 있는 방법(10)들에서 사용되거나 별도로 작동되고 있는) 기타 다른 발효조들로부터 유래한 에탄올과 합하여질 때, 흐름(42)을 통한 발효조(36)로의 전분 첨가 과정을 생략하기 위해 첨가된 액화 전분으로부터 제조될 에탄올의 부재 하에서도 충분히 경제적으로 증류된다.

[0033] 또 다른 구현예에서, 상기 발명의 개요에 언급된 바와 같이, 용기(36)에서 제조된 에탄올은 증류를 통해 상업적 등급의 생성물로서 회수되지는 않을 것이지만, 추후 푸르푸랄 제조시 산 촉매화 탈수 단계에 관한 특정 구현예에서 사용된, 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매의 특성들을 변형하고, 푸르푸랄 이외의 유용한 헥소스 탈수 생성물들, 즉 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF) 및 레불린산의 회수율을 개선하는 데 사용될 것이다.

[0034] 그러나, 상업적 등급의 에탄올 생성물 회수율이 요구되는 경우라면, 생성물(44)은 상당한 양의 에탄올, 추후 푸르푸랄의 제조를 위한 펜토스, 그리고 특정 비 발효성 고체들을 포함하는 발효조(36)를 통과하여 증류 컬럼(46)으로 도입될 것이다. 이 증류 컬럼 내에서의 생성물(44)의 증류는 흐름(48)으로서 상업적 등급의 에탄올 생성물(통상적으로 그리고 바람직하게 95%의 에탄올)을 오버헤드에 제공하는 반면에, 푸르푸랄의 제조를 위해 지정된 가용화 펜토스들과 비 발효성 고체 둘 다를 포함하는 저부 흐름(50)은 고체-액체 분리기, 예를 들어 원심 분리기(52)로 도입된다. 분리기(52)로부터 유래한 고체(54)들은 건조기(56) 내에서 건조되어 고단백 동물용 사료 생성물(58)로 제공될 수 있는 반면에, 저부 흐름(50)으로부터 유래하는 가용화 펜토스들은, 분리기(52)로부터 회수되어 액체 공급물(60)을 타고, 푸르푸랄 생성물(64)을 제조하기 위한 후속 제조 단계(62)에 도입된다.

[0035] 이하 도 2를 참고로 하였을 때, 도 2에는 이러한 하나의 방법(62)에 관한 개략도가 제공되어 있는데, 여기서 가용화 펜토스들을 포함하는 액체 공급물(60)은 일련의 반응기 각각에서 유래한, 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매 상류가 첨가됨과 아울러 다수의 반응기 내에서 산 탈수된다. 도 2에 나타낸 특정 구현예에서, 펜토스의 푸르푸랄로의 산 탈수는 일련의 3 개의 반응기 단(66)들 내에서 연속적으로 달성된다. 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 유기 용매는 이와 같은 반응기 단(66)들의 상응하는 증량(68) 상류들 3 개에 첨가되며, 이때 인라인 스태틱 믹서(static mixer)(70)들은 제1 반응기 단(66)의 액체 공급물(60) 상류와 용매를 철저하게 혼합

하고, 제1 반응기 단(66)과 제2 반응기 단(66)을 거쳐간 후의 부분 전환 액체 공급물과 용매를 철저하게 혼합하는 데 사용된다. 실질적으로 수 비혼화성인 바람직한 저비점 용매들로서는 톨루엔, 에탄올, 테트라하이드로푸란 및 메틸테트라하이드로푸란을 포함하는데; 톨루엔과 테트라하이드로푸란은, 푸란이 제조된 후 이 푸란으로부터 THF가 제조되는 데에 푸르푸랄이 사용되는 것과 관련하여 고려될 때 분명한 통합 사양들을 제공하는 반면에, 본원에 기술된 바와 같은 에탄올은, 선행하는 바이오매스 분획화 또는 전체 바이오매스(예를 들어, 옥수수 알갱이 섬유)의 가수 분해로부터 유래한 C5/C6 혼합 당 공급물 중 헥소스들로부터 제조될 수 있으므로, 추가의 분명한 통합 사양들과 이점들을 제공한다.

[0036] 반응기 단(66)들 사이의 단간 분리기(72)들은 각각 실질적으로 수 비혼화성인 유기 용매 중 (및/또는 이전의 산 가수 분해를 포함하는 바이오매스 분획화 방법에서) 흐름(14)을 통하여 첨가된 가용성 산 촉매의 존재 하에서의 탈수를 통해 형성된 푸르푸랄을 포함하는 유기상 부(74)를 회수하는 역할을 하는 반면에, 임의의 전환되지 않은 5 탄당들 및 6 탄당들, 염들, 수용성 산 촉매, 5-하이드록시메틸푸르푸랄 및 레불린산으로 구성된 수성상 부(76)들은 후속 단(66)으로 계속 흘러가거나, 또는 레불린산 생성물로의 추가 탈수를 위해 일련의 반응기 단(66)들이 시작되는 지점에서 액체 공급물(60)과 합하여지도록 재순환될 수 있다. 몇 개의 단간 분리기(72)들로부터 수집된 유기상 부(74)들은 경사 분리기(decanter)(80) 내 임의의 잔여 수성상 물질(78)들로부터 분리되며, 이때 경사 분리된 푸르푸랄/용매 혼합물(82)은 플래시 용기(84)로 흘러들어가게 되고, 여기에서 재순환될 용매의 일부(86)는, 용매 재순환 흐름(88)을 타고 플래시 오프(flash off)된다. 나머지(90)는 증류 컬럼(92)내에서 증류되고, 그 결과 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 용매는 재순환되기 위해 푸르푸랄 생성물 흐름(64) 및 용매 재순환 흐름(88) 중에 분리되어 혼입된다.

[0037] 대안적 구현예(나타내지 않음)에서, 경사 분리된 푸르푸랄/용매 혼합물(82)은 촉매에 의해 탈카르보닐화되고, 그 결과 본 발명자들의 WO'783호 출원에 기술된 바와 같이 푸르푸랄은 푸란으로 전환된다. 상기 출원에서, 탈카르보닐화는 바이오매스로부터 유래하는 펜토스 함유 분획의 산 촉매화 탈수/고리화 푸르푸랄 생성물의 톨루엔 추출물과, 톨루엔 공급물 중 합성 5% 푸르푸랄 둘 다를 대상으로 진행되며, 이때 합성 공급물 실시예들에 대해서는 200℃ 내지 250℃의 온도에서 1% Pd/Al2O3 촉매와 2% Pd/C 촉매가 사용되고, 실제 탈수 공급물들의 경우에는 250℃의 온도에서 상기와 동일한 알루미나 촉매 상 팔라듐이 사용된다. 지지 및 증진 또는 비증진 백금, 로듐, 팔라듐 및 니켈 촉매를 포함하는 기타 다른 촉매들도 사용될 수 있었다. 이후 푸란 탈카르보닐화 생성물과 용매는 간단한 증류에 의해 분리된다. 이와 관련하여, 푸르푸랄의 비점은 161.7℃인 반면에(톨루엔의 비점이 110.6℃인 것과 비교됨), 푸란의 비점은 이보다 훨씬 낮은 31.3℃이어서 상당히 더 적은 에너지를 필요로 하면서 톨루엔으로부터 분리될 수 있다.

[0038] 그 다음, 이와 같이 제조되어 회수된 푸란은 수소화될 수 있는데, 그 결과 스판덱스® 탄성 중합체 폴리우레탄 섬유 및 기타 다른 중합체의 제조에서 중요한 용매이자 중간체인 테트라하이드로푸란(THF)이 제조된다. 다수의 촉매들과 방법들이 이러한 목적으로 사용되는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, US 제2,846,449호(Banford et al.)에는 유공성 라니(Raney)® 니켈 스폰지 금속 촉매와 함께, 비활성 지제체 상에 고정되었거나 순수한 상태로 존재하는 미세 분할 니켈, 백금 또는 팔라듐, 그리고 바람직한 촉매 선택군으로서 나열된 미세 분할 환원 니켈 또는 규조토가 사용된다고 기술되어 있다.

[0039] 수년에 걸쳐 바이오매스에서 발견된 펜토스들 또는 바이오매스로부터 얻어진 펜토스들을 푸르푸랄로 탈수하고, 이 푸르푸랄을 푸란으로 탈카르보닐화한 다음, 마지막으로 이 푸란을 THF로 수소화하는 것과 관련하여 상당한 양의 연구가 행하여져 오고 있음에도 불구하고, 통상적으로 THF는 비 재생성 공급원들로부터 만들어지고 있다.

[0040] 그러나, THF 기술 분야에서 가장 큰 제조사들과 개발자들 중 하나에 의한 일련의 관련 출원들(예를 들어, US 제2013/0168227호, US 제2013/0172581호, US 제2013/0172582호, US 제2013/0172583호, US 제2013/0172584호, US 제2013/0172585호, US 제2013/0109869호, US 제2012/0157697호 및 US 제2011/0213112호 참조)에 의해 입증된 바와 같이, THF로 수소화될 수 있는 푸란 생성물의 경제적 제조를 유도할, 바이오매스로부터 푸르푸랄을 제조하는 방법을 더 개선할 실질적인 필요성이 남아있다.

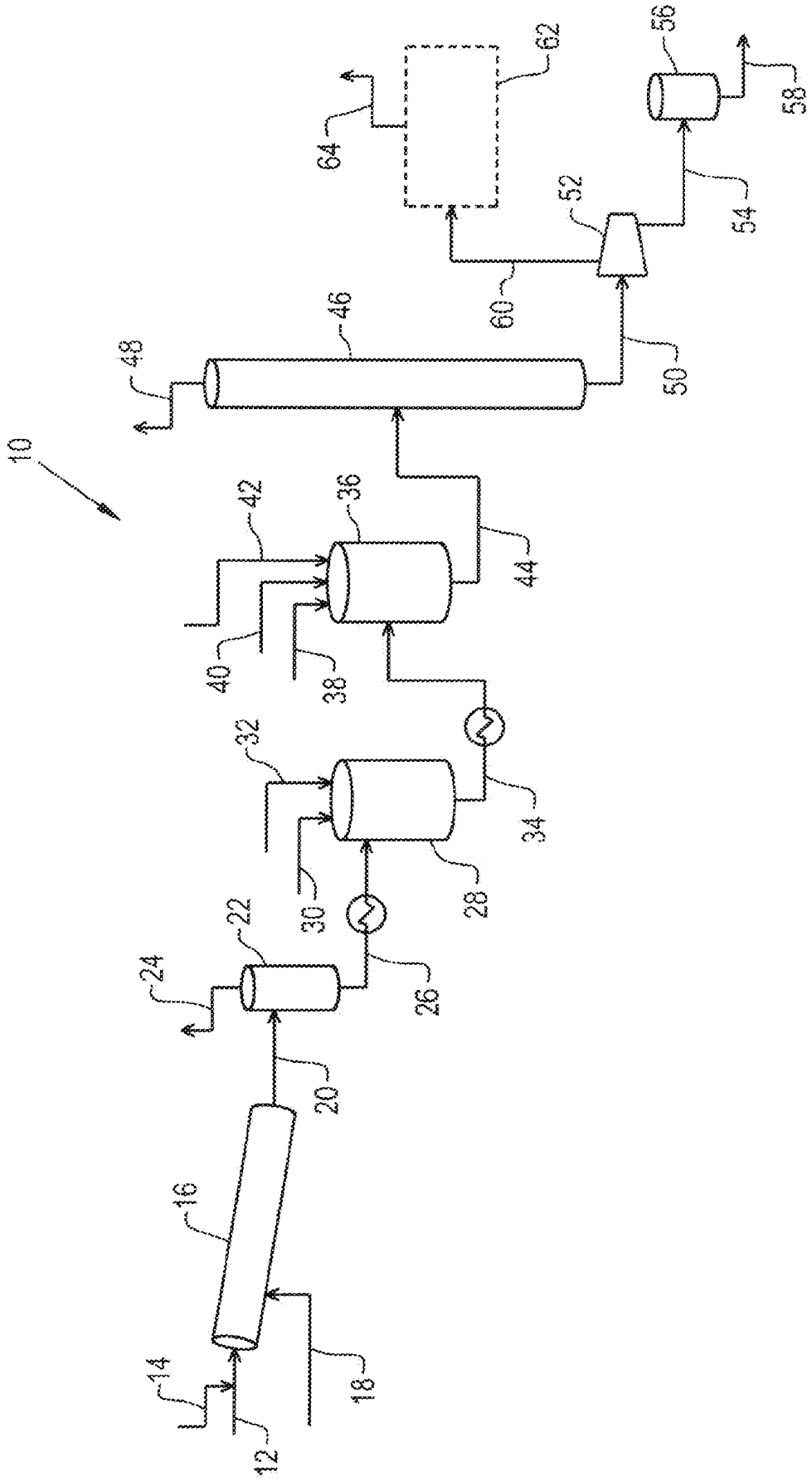
[0041] US 제2013/0172584호(Corbin et al.)는 이와 같은 출원들에서 이용된 접근법의 대표적인 예로서, 여기서 푸르푸랄은, C5 당들 및/또는 C6 당들을 함유하는 수성 공급 원료 용액이, 가열된 수 혼화성 고비점 용매, 예를 들어 설폴란과, 고체 산 촉매와 혼합됨으로써 제조된다. 더 구체적으로, 수 혼화성 고비점 유기 용매 중 고체 산 촉매가 담겨 있는 반응 용기에 공급 원료 수용액이 첨가되고, 탈수 반응은 100℃ 내지 250℃의 온도와 0 Mpa 내지 0.21 MPa의 압력의 용기 내에서 진행되는 반응 증류 방법이 기술되어 있다. 물과 푸르푸랄의 혼합물은, 수 혼화성 유기 용매 오버헤드의 손실을 "최소화"하기 위하여 다단 증류를 통한 환류에 의해 반응 용기의 상부에 위

치하는 증류 컬럼의 오버헤드에서 제거되는 반면에, 수 혼화성 고비점 유기 용매는 부산물들, 예를 들어 휴민들을 용해된 채로 유지하여, 고체 촉매들에 이 휴민들이 침착되는 것을 막기 위해 사용된다. 참고 문헌에 기술된 연속적 구현예에 있어서, 반응 용기 내용물의 적어도 일부는 고체 산 촉매가 흡인되는 것을 막도록 필터나 스크린을 통해 펌핑(pumping)된 다음, 이후 공급 원료 수용액 물이나 단순히 물만으로 희석되며, 그 결과 수 혼화성 고비점 용매 중 용액으로부터 수 불용성 부산물이 침전된다. 이와 같은 수 불용성 부산물들은 이후 여과나 원심분리에 의해 제거된다.

[0042] 그러나, 용매의 재순환이 계내 부산물들과, 아마도 침전 및 여과 또는 원심 분리에 의해 제거되지 않은 잔여 휴민들을 증량하는 것을 포함할 가능성이 있는 한, 증류를 통한 수 혼화성 고비점 용매의 회수는 비용이 상당히 많이 들 것이다. 톨루엔이 실질적으로 수 비혼화성인 저비점 용매로서 본 발명에 사용되는 것이 바람직한 경우, 기타 다른 다수의 이점들도 실현될 수 있다. 우선, 톨루엔은 설폴란과 같은 수 혼화성 고비점 용매보다 훨씬 더 저렴한 용매이다. 톨루엔은 편리하게 WO'783호에 따라 후속 방법에서도 사용될 수 있거나, 또는 푸르푸랄로부터 용이하게 분리될 수 있는 반면에, 이와는 비교되게 푸르푸랄/물 오버헤드의 증류시 수 혼화성 고비점 용매의 약간의 손실은 분명히 Corbin et al의 방법에서는 용인되며, 또한 값비싼 고비점 용매는 저부 흐름들로부터 휴민들, 고체 촉매 및 염들을 제거하기 위한 추가의 단계들에서 손실될 가능성이 있을 것이다. 뿐만 아니라, 휴민들, 고체 촉매 및 염들을 제거하기 위한 저부 흐름들의 가공뿐만 아니라, 의례 행하여질 것으로 생각되는 고체 산 촉매의 재생은, 상당한 추가 가공 비용이 들 것임을 나타내지만, 수 비혼화성 저비점 용매가 사용되면 염들과 산 촉매의 추가 사용을 위한 직접적인 재순환이 허용된다. 마지막으로 Corbin et al의 방법에서 잔여 헥소스들은 추가의 휴민들을 생성함과 아울러, 푸르푸랄의 하류 가공 및 회수를 더 복잡하게 만든다.

도면

도면1


10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
54
56
58
60
62
64

도면2

