



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월08일  
(11) 등록번호 10-1955177  
(24) 등록일자 2019년02월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C10G 1/06* (2006.01) *C01B 17/16* (2006.01)  
*C01C 1/02* (2006.01) *C01C 1/12* (2006.01)  
*C01C 1/247* (2006.01) *C10K 1/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7005634  
(22) 출원일자(국제) 2012년07월26일  
심사청구일자 2017년07월26일  
(85) 번역문제출일자 2014년02월28일  
(65) 공개번호 10-2014-0079765  
(43) 공개일자 2014년06월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/048345  
(87) 국제공개번호 WO 2013/019558  
국제공개일자 2013년02월07일  
(30) 우선권주장  
13/196,645 2011년08월02일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US04415431 A\*  
US05207927 A\*  
US20030111386 A1  
US4749555 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
가스 테크놀로지 인스티튜트  
미국 일리노이 60018 데스 플레이스 사우스 마운트 프로스펙트 로드 1700
- (72) 발명자  
마커 테리 엘.  
미국 일리노이주 60463-1251 팰로스 하이츠 컨트리 스콰이어 로드 39  
펠릭스 래리 지.  
미국 앨라배마주 35124-3628 펠햄 맥파이어 로드 545  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 17 항

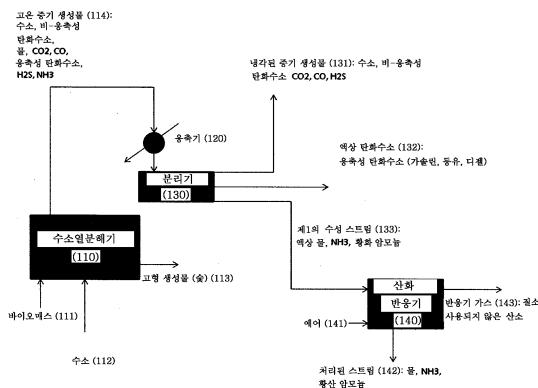
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 수소열분해 생성물 증기로부터 황화수소를 황산암모늄으로서 제거

### (57) 요약

본 발명은, 바이오매스를 수소열분해 반응기에서 가공처리하여 탄화수소 연료, 숯 및 공정 증기 스트림을 생성하는 단계 및 상기 공정 증기 스트림을 응축 온도로 냉각시켜 수성 스트림을 생성하는 단계를 포함하는, 바이오매스를 탄화수소 연료로 되도록 가공처리하는 시스템 및 방법에 관한 것이다. 상기 수성 스트림을 촉매 반응기로 보내고, 여기서 이를 산화시켜 암모니아와 황산암모늄을 함유하는 생성물 스트림을 수득한다. 생성된 냉각된 생성물 증기 스트림은  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , 암모니아 및 황화수소를 포함하는, 비-응축성 공정 증기를 포함한다.

### 대 표 도 - 도1



(72) 발명자

링크 마틴 비.

미국 일리노이주 60304 오크 파크 아파트 2더블유  
해리슨 스트리트 144

로버츠 마이클 제이.

미국 일리노이주 60143 이타스카 월로우 스트리트  
950

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

바이오매스(biomass)를 탄화수소 연료로 되도록 가공처리하는 방법으로서,

바이오매스를 수소열분해 반응기에서 가공처리하여 숯(char), 및 탄화수소 및 수증기를 포함하는 공정 증기 스트림(process vapor stream)을 생성하는 단계;

상기 공정 증기 스트림을 응축 온도로 냉각시켜, 황화암모늄을 포함하는 수성 스트림 및  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , 암모니아 및 황화수소를 포함하는 냉각된 생성물 증기 스트림을 수득하는 단계;

상기 수성 스트림을 촉매 반응기로 보내는 단계;

에어(air)를 상기 촉매 반응기로 주입하여, 암모니아 및 황산암모늄을 함유하는 수성 생성물 스트림을 수득하는 단계; 및

황화수소를 상기 냉각된 생성물 증기 스트림으로부터 제거하는 단계를 포함하는, 바이오매스를 탄화수소 연료로 되도록 가공처리하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매 반응기로 보내어지는 상기 황화암모늄을 포함하는 수성 스트림을 9 내지 12의 pH로 유지시키고, 상기 촉매 반응기에는 상기 에어가, 상기 수성 스트림 중의 각각의 황원자에 대한 5개 초과의 산소원자의 비로, 주입됨을 추가로 포함하는, 바이오매스를 탄화수소 연료로 되도록 가공처리하는 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 냉각된 생성물 증기 스트림으로부터 제거된 상기 황화수소를, 황화암모늄을 포함하는 상기 수성 스트림과 함께, 상기 촉매 반응기로 보내어, 상기 수성 스트림 중에 존재하는 암모니아와 반응시켜, 황산암모늄으로의 전환을 위한 추가의 황화암모늄을 생성시키고, 이에 의해, 황화수소의 황산암모늄으로의 높은 전체 전환율을 수득하는 단계

를 추가로 포함하는, 바이오매스를 탄화수소 연료로 되도록 가공처리하는 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 촉매 반응기를 빠져 나온 상기 수성 생성물 스트림을 사워 물 스트리퍼(sour water stripper)로 처리하여, 주로 암모니아를 포함하는 가스상 스트림과 주로 물 및 황산암모늄을 포함하는 수성 스트림을 생성하는 단계를 추가로 포함하는, 바이오매스를 탄화수소 연료로 되도록 가공처리하는 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 냉각된 생성물 증기 스트림으로부터 상기 황화수소를 제거하여, 황화수소를 거의 함유하지 않거나 전혀 함유하지 않는 제2의 냉각된 생성물 증기 스트림을 수득하는 단계를 추가로 포함하는, 바이오매스를 탄화수소 연료로 되도록 가공처리하는 방법.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수소열분해 반응기로부터의 상기 속을 상기 수성 생성물 스트림으로부터 회수된 황산암모늄과 배합하는 단계를 추가로 포함하는, 바이오매스를 탄화수소 연료로 되도록 가공처리하는 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 황산암모늄과 배합된 상기 속을 펠릿화하여, 치밀화된 영양물(densified nutrient)을 생성하는 단계를 추가로 포함하는, 바이오매스를 탄화수소 연료로 되도록 가공처리하는 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 치밀화된 영양물은 농업용 비료를 추가로 포함하는, 바이오매스를 탄화수소 연료로 되도록 가공처리하는 방법.

#### 청구항 9

바이오매스 전환 생성물로부터 황을 제거하는 방법으로서, 상기 방법은,

상기 바이오매스를 수소열분해 반응기에서 가공처리하여, 속, 및 수소, 수증기, 응축성(condensable) 탄화수소 증기, 비-응축성(non-condensable) 탄화수소 증기, 일산화탄소 및 이산화탄소를 함유하는 가열된 공정 증기 스트림을 수득하는 단계;

상기 가열된 공정 증기 스트림을 냉각시켜,

액상 탄화수소 스트림;

물, 암모니아, 및 황화암모늄을 함유하는 수성 스트림; 및

$H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , 암모니아 및 황화수소를 포함하는 비-응축성 공정 증기를 함유하는 냉각된 생성물 증기 스트림

을 분리하는 단계를 포함하고;

또한, 상기 방법은 추가로,

상기 수성 스트림을 사워 물 스트리퍼로 처리하여, 정제된 액상 물 스트림 및 황화암모늄을 포함하는 용액을 수득하는 단계;

황화암모늄을 포함하는 상기 용액을 촉매 반응기로 보내고, 이에 의해, 상기 황화암모늄을 촉매 상에서 황산암모늄으로 산화시키는 단계; 및

황산암모늄을 포함하는 수성 생성물 스트림을 수득하는 단계를 포함하는, 바이오매스 전환 생성물로부터 황을 제거하는 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

황산암모늄을 포함하는 상기 수성 생성물 스트림으로부터 암모니아를 스트리핑하여 가스상 암모니아의 별개의 정제된 스트림을 생성시키는 단계를 추가로 포함하는, 바이오매스 전환 생성물로부터 황을 제거하는 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

황산암모늄을 포함하는 상기 수성 생성물 스트림을 보일러(boiler)에 도입하여 황산암모늄을 결정화된 황산암모늄 및 스텀으로 전환시키는 단계를 추가로 포함하는, 바이오매스 전환 생성물로부터 황을 제거하는 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 수성 생성물 스트림으로부터 과잉의 물을 증발시켜 결정화된 황산암모늄을 수득하고, 여과에 의해 상기 결정화된 황산암모늄을 분리하는 단계를 추가로 포함하는, 바이오매스 전환 생성물로부터 황을 제거하는 방법.

### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 과잉의 물의 증발은 스텀을 제공하고, 상기 방법은 상기 스텀을 스텀 개질기(steam reformer)로 보내는 단계를 추가로 포함하는, 바이오매스 전환 생성물로부터 황을 제거하는 방법.

### 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 스텀을 상기 스텀 개질기의 업스트림에 위치하는 가드 베드(guard bed) 속으로 보내어, 미량의  $H_2S$ 를 상기 스텀으로부터 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 바이오매스 전환 생성물로부터 황을 제거하는 방법.

### 청구항 15

제12항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 과잉의 물의 증발 후 및 상기 여과에 의한 상기 결정화된 황산암모늄의 분리 전에, 상기 수성 생성물 스트림을 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는, 바이오매스 전환 생성물로부터 황을 제거하는 방법.

### 청구항 16

제9항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 모노설폰화된(monosulfonated) 코발트 프탈로시아닌인, 바이오매스 전환 생성물로부터 황을 제거하는 방법.

### 청구항 17

제9항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 반응기 속에서의 산화 전에, 상기 정제된 액상 물 스트림을 상기 황화암모늄을 포함하는 용액과 재배합하는 단계를 추가로 포함하는, 바이오매스 전환 생성물로부터 황을 제거하는 방법.

### 청구항 18

삭제

### 청구항 19

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

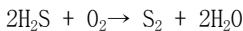
[0001] 본 발명은, 황화암모늄을 형성시키는 암모니아( $NH_3$ )와의 반응을 통해 수소열분해 반응기로부터 나오는 생성물 중 기로부터 황화수소( $H_2S$ )를 제거하는 방법에 관한 것이다. 또한, 상기 방법은 황화수소를 황산암모늄으로 전환시킨다.

### 배경 기술

[0002] 본 발명의 상기 방법은 수소열분해 반응기로부터 나오는 배출 증기로부터  $H_2S$ 를 제거하는 것에 관한 것이다. 수소열분해 반응기는 당업계에 공지되어 있다.

[0003] 상업적으로,  $H_2S$ 는 통상적으로 클라우스(Claus) 플랜트에서 클라우스 공정을 통해 증기 스트림으로부터

제거된다. 상기 클라우스 공정에서,  $H_2S$ 는 산화되어 이산화황( $SO_2$ )을 형성하고, 이어서 상기 이산화황은  $H_2S$ 와 더 반응하여 물( $H_2O$ )과 황 원소를 생성한다. 전체 반응은 다음과 같다:



[0005] 상기 공정은 익히 공지되어 있고, 석유 제품의 정련 및 개질에 광범위하게 적용된다. 그러나, 상기 공정은 복잡하고 흔히 다중반응 단계를 포함한다. 게다가, 상기 공정은 분자 기준으로  $H_2S$ 를 25% 이상 함유하는 스트림에 가장 효율적으로 적용된다.  $H_2S$  뿐만 아니라 암모니아를 함유하는 스트림이 클라우스 플랜트에서 가공처리하는 경우, 상기 암모니아는  $H_2S$ 와 함께 산화된다. 이것은, 암모니아가 상기 수소열분해 공정의 잠재적으로-가치있는 반응 생성물이기 때문에, 바람직하지 않을 수 있다.

[0006] 수소열분해 반응기로부터의 상당 부분의 생성물 증기 스트림은, 수증기 및 대기압에서 비점이 70°F 미만인 탄화수소를 포함한다. 수소열분해 반응기로부터의 상기 생성물 증기는, 액상 탄화수소가 별도의 생성물 스트림으로서 회수되기 위해서는 주위 온도로 냉각되어야만 한다. 상기 생성물 스트림이 냉각되는 경우, 상기 생성물 증기 스트림 내 수증기는 응축하여 액상 물을 형성하고, 상기 생성물 증기 스트림 내 임의의  $H_2S$  및  $NH_3$ 의 상당 부분이 상기 액상 물에 용해된다. 따라서, 상기 수득한 수용액은 암모니아와 설파이드 화합물(황화물 화합물)을 함유한다.

[0007] 수용성 설파이드 화합물이 촉매적으로 산소와 반응하여 안정한 설페이트 화합물을 형성하는 공정은 문헌[참조: Mannangeli et al., U.S. Patent 5,207,927 Gillespie, U.S. Patent 5,470,486]에 기재되어 있다. 마리난겔리(Marinangeli) 등에 의해 교시된 상기 방법은 용액의 pH가 9 내지 12이고 약 5를 초과하는 산소 대 황 비가 유지되는 조건하에서 설파이드 화합물과 산소 둘 다를 함유하는 수성 스트림을 적당한 산화 촉매상으로 통과시킴을 포함한다. 길레스피(Gillespie)에 의해 교시된 상기 접근법은 pH가 12를 초과해야 하고 약 4 초과의 산소 대 황 비(oxygen-to-sulfur ratio)가 유지되어야만 한다. 상기 두 가지 접근법은 금속 프탈로시아닌을 선호하고 길레스피의 방법은 탄소 지지체의 사용을 선호한다. 따라서, 모든 설파이드 화합물이 설페이트 화합물로 전환되기 때문에 설파이드 화합물이 실질적으로 없는 생성물 스트림이 수득된다.

## 발명의 내용

[0008] 본 발명의 방법의 수소열분해 반응기에서, 바이오매스 공급원료(biomass feedstock)는 아래 물질을 함유하는 스트림으로 전환된다:

[0009] 1. 탈산소화된 응축성(condensable) 탄화수소(가솔린, 디젤 및 등유의 성질에 상응하는 성질을 가짐)

[0010] 2. 비-응축성(non-condensable) 탄화수소 증기(예: 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄),

[0011] 3. 기타 비-응축성 증기( $CO_2$ ,  $CO$ , 및 수소),

[0012] 4. 물, 및 액상 물에 용해가능한 종들, 예를 들어, 암모니아( $NH_3$ ) 및 황화수소( $H_2S$ ).

[0013] 상기  $NH_3$ 은 바이오매스 공급원료 중에 질소의 존재로 인해 수소열분해 생성물 스트림 중에 존재한다. 상기  $H_2S$ 는 상기 바이오매스 공급원료 중에 황의 존재로 인해 수소열분해 스트림 중에 존재한다. 상기 공급원료 중의 질소 및 황은 수소열분해 반응기에서 수소와 반응하여 각각  $NH_3$  및  $H_2S$ 를 형성한다.

[0014] 본 발명의 하나의 목적은, 바이오매스의 수소열분해에 의해 생성된 황화수소가 생성물 증기 스트림으로부터 제거될 수 있는 방법을 제공하는 것이다. 수소열분해 실험의 과정에서 바이오매스가 탈산소화되어 탄화수소를 함유하는 생성물로 전환되는 수소열분해 실험은, 수소열분해기를 빠져 나오는 증기 스트림이 수증기,  $NH_3$  및  $H_2S$ 를 함유하며, 이들의 비율이, 상기 생성물이,  $H_2S$ 가 수용액 중에서  $NH_3$ 와 배합되고 이어서 산화되어 황산암모늄을 형성하는 공정에 독특하게 적합하도록 하는 비율임을 보여준다. 이들 실험은 독창적이고, 증기 스트림 중의 질소 및 황 화합물의 농도들은 예상치않게 놀라운 것이다. 상기 실험은 하기에 제시된 실시예에서 상세히 기재되어 있다.

[0015] 본 발명과 관련된 수소열분해 반응기에서 수소열분해를 수행하기 위해, 상기 반응기로부터의 수소열분해 생성물

스트림의 일부는 증기 개질기로 보내질 수 있고 거기에서 증기와 반응하여 수소를 생성한다. 일반적으로, 메탄, 에탄, 부탄 등과 같은 비-응축성 탄화수소 증기의 일부 또는 전부를 상기 개질기로 보내는 것이 바람직할 수 있다. 이어서, 이와 같이 수득된 수소를 수소열분해 반응기로 다시 도입하여 수소열분해가 계속 수행될 수 있도록 할 수 있다. 따라서, 본 발명과 관련된 수소열분해 공정 외부의 수소 공급원의 필요성을 감소시키거나 배제할 수 있다.  $H_2S$ 는 황이 공급원에 존재하는 한 수소열분해 공정으로부터의 생성물 증기 스트림에 존재할 것이고,  $H_2S$ 의 존재가 여러 문제를 발생시킬 것이다.

[0016] 상기 생성물 증기 스트림 중의  $H_2S$ 는 사람에게 매우 독성이다. 또한, 상기  $H_2S$ 는 수소열분해 반응기로부터의 생성물 증기의 스팀 개질에 관여하는 촉매에 독성을 부여할 수 있다. 또한, 상기  $H_2S$ 는  $NH_3$ 와 반응하여 황화암모늄( $(NH_4)_2S$ )을 생성하고, 이어서 산화하여 비료로서 상당한 상업적 가치가 있는 생성물인 황산암모늄( $(NH_4)_2SO_4$ )을 생성시킬 수 있다.

[0017] 본 발명은, 바이오매스의 수소열분해로부터의 생성물 증기에 함유된  $H_2S$  및  $NH_3$ 가 수성 스트림 중에 포획되게 하는 방법을 기재하고 있다. 바이오매스 수소열분해 실험은 본 발명과 관련된 수소열분해 방법이 특히  $(NH_4)_2SO_4$ 로의 전환을 통한  $H_2S$  제거를 위해 요구되는 조건을 얻을 수 있게 하는 양으로 수증기,  $H_2S$  및  $NH_3$ 를 함유하는 생성물 스트림을 생성시킴을 입증하였다. 실질적으로, 수성 스트림 중에 포획된 모든  $H_2S$ 는  $NH_3$ 와 반응하여  $(NH_4)_2S$ 를 형성한다. 또한,  $(NH_4)_2S$ 의  $(NH_4)_2SO_4$ 로의 후속적 전환을 위해 요구되는 수성 스트림의 pH를 대략적으로 12 이상 또는 이하로 증가시키기 위해 과잉의 미반응  $NH_3$ 를 제공하고 수성 스트림 중에 용해시킨다. 이어서, 상기 스트림을 열적 비촉매 전환 영역에서 산소와 반응시켜 용해된  $(NH_4)_2S$ 를  $(NH_4)_2SO_4$  및 티오설페이트로 실질적으로 전환시킬 수 있다. 상기 스트림은 문헌[참조: Gillespie, U.S. Patent 5,470,486]에 기재된 방법에 따라 산소와 산화 촉매와 추가로 접촉될 수 있거나, 선택적으로 새로 들어오는(incoming) 수성 스트림은 문헌[참조: U.S. Patent 5,207,927 (Marinangeli, et al.)]에 기재된 방법에 따라 적당한 촉매의 존재하에 산소와 반응시킬 수 있다. 상기 특허문헌에 교시된 pH, 산소 대 황의 몰 비, 압력, 온도 및 액체 시간당 공간 속도의 범위 내에서 어느 하나의 기술을 사용함으로써  $NH_3$  및  $(NH_4)_2SO_4$ 를 함유하는 수성 스트림을 수득하고, 이어서 이들 화합물을 회수하여 비료로서 시판할 수 있다. 아황산암모늄 및 용해된 암모니아를 함유하는 수성 스트림으로부터 황산암모늄을 수득하기 위한 다양한 방법이 현재 사용중에 있고 상기 인용된 예는 확립된 기술이 상기 전환을 수행하기 위해 존재함을 설명한다.

[0018] 회수되고 비료로서 시판될 수 있는 이들 암모니아-유래된 화합물은, 상기 공정에 의해 생성된 숯(char)과 혼합하고 펠렛화하여 토양을 비옥하게 하고 개질시키기 위한 생성물을 생성할 수 있다. 또한, 회수되어 비료로서 시판될 수 있는 상기 공정에 의해 제조된 이들 암모니아-유래된 화합물은 또한 숯 및 기타 필수 토양 영양물 및 무기물과 혼합하고 펠렛화하여, 토양을 개량하고, 비옥하게 하고 개질시키기 위한 생성물을 생성할 수 있다. 또한, 숯 및 기타 필수 토양 영양물 및 무기물이 혼입된 이들 암모니아-유래된 화합물은 지역 방출 제형으로 제조하여 농업 환경(agricultural setting)에서 반복 적용을 피할 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다.

[0019] 실질적으로 모든  $H_2S$ 가 제거된 생성물 증기 스트림이 또한 수득된다. 이어서, 이러한 증기 스트림은 스팀을 증가시키고 이를 스팀 개질기로 유도하기 위한 연료로서 사용함을 포함하는 다양한 방식으로 취급될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0020] 본 발명의 이러한 목적 및 기타 목적 및 특징은 하기 도면과 연계하여 고려된 하기의 상세한 설명으로부터 보다 잘 이해될 것이다:

도 1은  $H_2S$ 가  $NH_3$ 를 함유하는 제1의 수성 스트림 중에 포획되고 반응기에서 산화되어  $(NH_4)_2SO_4$ 를 형성하는, 본 발명의 하나의 바람직한 양태에 따른 공정 흐름 다이아그램을 도시한다.

도 2는 냉각된 증기 생성물 스트림에 여전히 잔류하는  $H_2S$ 가 수착 베드(sorbent bed)에 포획된, 본 발명의 하나의 바람직한 양태에 따른 공정 흐름 다이아그램을 도시한다.

도 3은 냉각된 증기 생성물 스트림에 잔류하는  $H_2S$ 가 포획되어 제1의 수성 스트림과 함께  $H_2S$ 의  $(NH_4)_2SO_4$ 로의 보

다 완전한 전체 전환을 촉진시키는 산화 반응기로 보내지는, 본 발명의 하나의 바람직한 양태에 따른 공정 흐름 다이아그램이다.

도 4는 물,  $\text{NH}_3$  및  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 함유하는 처리된 수성 생성물 스트림이 사워-가스 스트리퍼(sour-gas stripper)에서 처리되는, 본 발명의 하나의 바람직한 양태에 따른 공정 흐름 다이아그램을 도시한다.

도 5는 사워-물 스트리퍼가 수성 스트림의 산화 반응기로의 도입 전에 제1의 수성 스트림으로부터  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 를 제거하는, 본 발명의 하나의 바람직한 양태에 따른 공정 흐름 다이아그램을 도시한다.

도 6은, 냉각된 증기 생성물 스트림과 연합된  $\text{H}_2\text{S}$  제거 유닛과, 산화 반응기의 업스트림에 위치하는 사워-물 스트리퍼 둘 다가 혼입된, 본 발명의 하나의 바람직한 양태에 따른 공정 흐름 다이아그램을 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021]

도 1 내지 6은 본 발명의 다양한 바람직한 양태를 도시한다. 도 1은  $\text{H}_2\text{S}$ 가  $\text{NH}_3$ 를 함유하는 제1의 수성 스트림에 포함되고 반응기에서 산화되어  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 형성하는, 본 발명의 공정의 가장 단순한 양태를 설명하는 공정 흐름 다이아그램을 도시한다. 상기 양태에서의 생성물 스트림은 주로 공정 증기를 포함하고 일부  $\text{H}_2\text{S}$ 를 함유하는 냉각된 증기 스트림, 주로 응축된 탄화수소를 포함하는 액체 스트림, 주로 질소 및 산소를 포함하는 제2의 증기 스트림 및 주로 물,  $\text{NH}_3$  및  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 포함하는 처리된 수성 스트림을 포함한다.

[0022]

도 1은 본 발명의 공정의 제1의 가장 기본적인 양태를 도시한다. 바이오매스(111) 및 수소(112)는, 고형 탄소성 생성물(113)(속으로 언급됨) 및 생성물 증기 스트림(114)을 생성하는 수소열분해기(110)로 도입된다. 고형 생성물(113)은 바이오매스 공급원료(111)의 수소열분해 후 잔류하는, 주로 탄소성 잔류물을 포함한다. 상기 생성물 증기 스트림(114)은, 최소한, 모든 성분들이 가스 상태로 유지되기에 충분히 높은 이러한 수소열분해 공정을 특징으로 하는 온도에서 수소열분해기(110)(단일 반응기 또는 연속 다중 반응기를 포함할 수 있는)를 빠져나온다. 그러나, 이러한 수소열분해 전환 공정을 특징으로 하는 바와 같이, 상기 온도는 또한 상기 최소 온도 보다 상당히 높을 수 있다. 상기 생성물 증기 스트림(114)은 주로:

[0023]

1. 탈산소화된 응축성 탄화수소(가솔린, 디젤 및 등유의 탄화수소에 상응하는 성질을 가짐),

[0024]

2. 비-응축성 탄화수소 증기(예: 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄),

[0025]

3. 기타 비-응축성 증기( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , 및  $\text{H}_2$ ),

[0026]

4. 물, 및 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 및 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ )와 같은 액상 물에 용해가능한 종들

[0027]

을 포함한다.

[0028]

상기 증기 스트림은 응축기(120), 또는 기타 장치 또는 다른 세트의 장치를 통과하고, 여기서, 상기 증기 스트림의 온도는 실질적으로 모든 응축성 탄화수소가 액체 스트림으로서 회수될 수 있는 지점까지 감소한다. 상기 지점에서, 3개의 상이 나타난다: 냉각된 증기 상, 탄화수소 상 및 수성 상. 모든 3개의 상을 함유하는 상기 냉각된 생성물 스트림은 분리기(130)로 보내지고, 여기서, 상기 3개의 상은 3개의 별도의 스트림으로 갈라질 수 있다.

[0029]

상기 응축성 탄화수소 생성물 스트림(132)은 바람직하게 상기 지점에서 회수된다. 처음에 고온 생성물 증기 스트림(114)에 있었던  $\text{H}_2\text{S}$ 는 나누어져, 일부는 냉각된 증기 스트림(131) 내의 분리기를 나오고, 일부는 제1의 수성 스트림(133)에 있다. 미량의  $\text{H}_2\text{S}$ 는 또한 액상 탄화수소 스트림(132)에 존재할 수 있지만, 액상 탄화수소 스트림 중의 극성  $\text{H}_2\text{S}$  분자의 용해도는 최소이다.

[0030]

상기 분리기를 빠져 나오는 상기 냉각된 증기 생성물 스트림(131)은 주로  $\text{H}_2$ , 비-응축성 탄화수소,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 를 포함한다.

[0031]

상기 분리기를 빠져 나오는 제1의 수성 스트림(133)은 주로 물,  $\text{NH}_3$  및 황화암모늄( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ )을 포함한다. 상기 스트림 중  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 는 증기 스트림으로부터의  $\text{H}_2\text{S}$ 가 수성 스트림으로 들어가서 수성 스트림 중에서 또한 용액 중에 존재하는  $\text{NH}_3$ 와 반응하는 경우 생성된다. 본 발명의 목적은, 제1의 수성 스트림(133)의 pH가 대략 12가 되도록

록(이것은 상기 스트림 중의  $\text{NH}_3$ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ 로서)의 농도가 강염기성 용액을 생성하기에 충분히 높음을 의미한다) 본 발명의 공정을 조절하는 것이다. 이것은, 부분적으로, 상기 수성 스트림 중에서  $\text{H}_2\text{S}$ 를 안정화시키고 이의 용해도를 증가시키는 것을 도와준다. 이것은 또한  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 가 산화되어  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 생성하는 산화 반응기(140)의 작동을 위한 바람직한 조건이다.

[0032] 이어서, 분리기(130)로부터의 제1의 수성 스트림(133)은 본원에서 촉매 반응기로서도 언급되는 산화 반응기(140)로 도입된다. 에어(air) 스트림(141)은 또한 각각의 황의 물에 대해 대략 5몰의 산소를 제공하기에 충분한 양으로 산화 반응기로 도입된다. 적당한 촉매의 존재하에 적당한 온도 및 압력에서 및 충분한 잔류 시간 동안 반응시킨 후, 제1의 수성 스트림(133) 중의  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 는 실질적으로 완전히 산화된다.

[0033] 본 발명의 방법의 상기 제1 양태에 따라, 처리된 수성 생성물 스트림(142)은 바람직하게  $\text{NH}_3$ , 액상 물 및  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 포함하는 산화 반응기로부터 수득한다. 또한, 반응기 가스 생성물 스트림(143)은 주로 질소 및 사용되지 않은 산소를 포함하고 미량의  $\text{NH}_3$  및 수증기를 함유하는 산화 반응기로부터 수득한다. 상기 제1 양태에서, 상당한 농도의  $\text{H}_2\text{S}$ 가 분리기 유닛(130)을 나오는 냉각된 생성물 증기 스트림(131)에 여전히 존재함을 주지해야 한다.

[0034] 도 2는 냉각된 증기 생성물 스트림 중에 여전히 잔류하는  $\text{H}_2\text{S}$ 가 수착 베드에 포획되는, 본 발명의 공정의 양태를 설명하는 공정 흐름 다이아그램이다. 이러한 경우에, 냉각된 생성물 증기 스트림 중에 잔류하는  $\text{H}_2\text{S}$ 의 제거는 실질적으로 완전하다.

[0035] 도 2는 본 발명의 공정의 제2 양태를 설명한다. 상기 제2 양태에서,  $\text{H}_2\text{S}$  제거 유닛(250)이 분리기(230)의 다운 스트림에 부가되었다. 상기 제1의 냉각된 증기 생성물 스트림(231)은  $\text{H}_2\text{S}$  제거 유닛(250)(수착 베드, 액상 세척 액 또는 다른 유사 장치를 포함할 수 있는)을 통과한다. 제1의 냉각된 증기 생성물 스트림(231) 중의  $\text{H}_2\text{S}$ 는 제1의 냉각된 증기 생성물 스트림(231)으로부터 실질적으로 완전히 제거되고, 주로  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  및 비응축성 탄화수소 증기를 포함하는 제2의 냉각된 증기 생성물 스트림(251)이 수득된다. 상기 양태에서, 상기  $\text{H}_2\text{S}$ 는 회수되지 않고, 예를 들어,  $\text{H}_2\text{S}$ -함유 폐기물이 적당히 버려지고  $\text{H}_2\text{S}$  제거 유닛(250)이 소생되는 경우 처분된다.

[0036] 도 3은 본 발명의 공정의 제3 양태를 설명한다. 상기 제3 양태에서,  $\text{H}_2\text{S}$  제거 유닛(350)은 상기된 제2 양태에서 와 같이 분리기(330)의 다운스트림에 부가된다. 제1의 냉각된 증기 생성물 스트림(331)은  $\text{H}_2\text{S}$  제거 유닛(350)(재활용 수착 베드, 아민 스크러버 또는 일부 유사 장치를 포함할 수 있는)을 통과한다. 제1의 냉각된 증기 생성물 스트림(331) 중의  $\text{H}_2\text{S}$ 는 실질적으로 완전히 제거되고, 주로  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  및 비-응축성 탄화수소 증기를 포함하는 제2의 냉각된 증기 생성물 스트림(351)이 수득된다. 그러나, 상기 제3 양태에서, 상기  $\text{H}_2\text{S}$ 는 주로 가스 상태의  $\text{H}_2\text{S}$ 를 포함하는 스트림(352) 중에서  $\text{H}_2\text{S}$  제거 유닛(350)으로부터 회수되고, 제1의 수성 스트림(333)과 함께 산화 반응기(340)로 보내진다. 산화 반응기에서, 가스상  $\text{H}_2\text{S}$  스트림(352)은 제1의 수성 스트림(333) 및 적당한 촉매와 접촉하고  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 형성하고, 이어서 산화되어  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 형성한다. 상기 방식에서, 단지 미량의  $\text{H}_2\text{S}$ 를 함유하고 주로  $\text{H}_2$ , 비응축성 탄화수소,  $\text{CO}_2$  및  $\text{CO}$ 를 포함하는 제2의 냉각된 생성물 증기 스트림(351)이 수득된다. 또한,  $\text{H}_2\text{S}$ 의 총 전환은 증가되고, 상기된 본 발명의 공정의 제1 양태에서보다 높다.

[0037] 도 4는 본 발명의 방법의 제4 양태를 설명한다. 암모니아( $\text{NH}_3$ )는 잠재적으로 가치있는 생성물이고, 본 발명의 공정의 제4 양태에서 사워-물 스트리퍼(460) 중 산화 반응기(440)를 빠져 나오는 제1의 처리된 수성 스트림(442)으로부터 분리된다. 이러한 접근법은 주로  $\text{NH}_3$ 을 포함하는 가스상 스트림(461)이 회수 가능하게 하고, 물 및  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 제2의 처리된 수성 스트림(462) 중 사워-물 스트리퍼로부터 별도로 회수된다.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 고도로 수용성이고,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 수용액은 농업용 비료로서 잠재적인 가치를 갖는다. 경우에 따라, 상기 용액은 제2의 처리된 수성 스트림(462)을 추가로 가열하여 상기 스트림 중 일부의 물 및 모든 물을 제거하여 농축시킬 수 있다.

[0038] 도 5는 본 발명의 공정의 제5 양태를 설명한다. 상기 양태는 분리기로부터 제1의 수성 스트림(533)을 수용하는

산화 반응기(540)의 업스트림에 위치한 사워-물 스트리퍼(560)를 특징으로 한다. 물,  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ , 및  $\text{NH}_3$ 와  $\text{H}_2\text{S}$ 의 반응에 의해 형성된 임의의  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 는 사워-물 스트리퍼(560)로부터 제거되고, 상기 사워-물 스트리퍼에서 가스상 스트림(562)으로 빠져 나온다. 이에 의해 정제된 액상 물(561)의 스트림이 생성된다. 이어서, 상기 정제된 물 스트림(561)은 생성물 스트림으로서 사용가능하다. 경우에 따라, 상기 정제된 물 스트림(561)의 일부는 사워-물 스트리퍼로부터의  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 의 가스상 스트림과 다시 접촉시킬 수 있다. 이러한 경우에, 상기  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 는 액상 물 스트림(561)의 상기 부분 중에 용액으로 다시 복귀하여  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 형성하고, 이어서 상기 용액은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로의 전환을 위해 산화 반응기(540)로 도입된다. 그러나, 바람직하게 정제된 물 스트림은 가스상 스트림(562)과 다시 접촉되지 않고, 바람직하게 스트림(562)은 상기 스트림 중의 물이 응축되고 상기 스트림 중  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 가 용액으로 다시 복귀하여  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 형성하도록 하기 위해 요구되는 만큼 냉각시키고, 이어서 상기 용액은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로의 전환을 위해 산화 반응기(540)로 도입한다. 상기 접근법은 정제된 물(561)의 스트림을 사용가능하게 하고, 산화 반응기(540)의 출구에서 물,  $\text{NH}_3$  및  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 농축된 처리된 스트림(542)을 생성시킨다.

[0039] 도 6은 본 발명의 공정의 제6 양태를 설명한다. 상기 양태는 분리기(630)로부터 제1의 수성 스트림(633)을 수용하는 산화 반응기(640)의 업스트림에 위치한 사워-물 스트리퍼(660)를 특징으로 한다. 이것은 또한 상기된 제3 양태에서와 같이 분리기(630)의 다운스트림에 위치한  $\text{H}_2\text{S}$  제거 유닛을 특징으로 한다. 제1의 냉각된 증기 생성물 스트림(631)은  $\text{H}_2\text{S}$  제거 유닛(650)(수착 베드, 아민 스크러버 또는 일부 유사한 장치를 포함할 수 있는)을 통과한다. 제1의 냉각된 증기 생성물 스트림(631) 중  $\text{H}_2\text{S}$ 는 실질적으로 완전히 제거되고, 주로  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  및 비-응축성 탄화수소 증기를 포함하는 제2의 냉각된 생성물 증기 스트림(651)이 수득된다. 제3 양태에서와 같이, 상기  $\text{H}_2\text{S}$ 는 주로 가스성  $\text{H}_2\text{S}$ 를 포함하는 스트림(652)에서 회수되고, 산화 반응기(640)로 보내진다.

[0040] 제5 양태의 기재에서 상기된 바와 같이, 용해된  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ , 및  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 의 반응에 의해 형성되는 임의의  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 는 사워-물 스트리퍼(660) 내 제1의 수성 스트림(633)으로부터 송출된다. 물,  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ , 및  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 의 반응에 의해 형성되는  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 는 사워-물 스트리퍼(660)에서 제거되고, 가스상 스트림(662)으로서 사워-물 스트리퍼로부터 빠져 나온다. 이에 의해 정제된 물(661)의 스트림이 생성된다. 이어서, 상기 정제된 물 스트림(661)은 생성물 스트림으로서 사용가능하다. 경우에 따라, 상기 정제된 물 스트림(661) 부분은 사워-물 스트리퍼로부터의  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 의 가스상 스트림(662)과 다시 접촉할 수 있다. 이러한 경우에, 상기  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 는 액상 물 스트림(661)의 상기 부분에서 용액으로 다시 복귀하여  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 형성하고, 이어서 상기 용액은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로의 전환을 위해 산화 반응기(640)로 도입된다. 그러나, 바람직하게 상기 정제된 물 스트림은 가스상 스트림(662)과 다시 접촉시키지 않고, 바람직하게는 스트림(662)은 상기 스트림 중 물이 응축되고 상기 스트림 중  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 가  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 형성하는 용액으로 다시 복귀시키고, 이어서 상기 용액을  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로의 전환을 위해 산화 반응기(640)로 도입한다. 상기 접근법은 정제된 물 스트림(661)의 스트림을 사용가능하게 하고, 산화 반응기(640)의 배출구에서 물,  $\text{NH}_3$  및  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 농축된 처리된 스트림(642)을 생성시킨다.  $\text{H}_2\text{S}$  제거 유닛으로부터의 회수된  $\text{H}_2\text{S}$ 의 스트림(652)은 또한 산화 반응기로 도입한다.

[0041] 본 발명의 공정의 상기 제6 양태는 정제된 물(661)의 스트림을 사용가능하게 하고, 산화 반응기(640)의 배출구에서 물,  $\text{NH}_3$  및  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 농축된 처리된 스트림(642)을 생성시킨다. 이것은 또한 적은 농도의  $\text{H}_2\text{S}$ 를 함유할 수 있는 냉각된 증기 생성물(651)의 제2의 스트림을 제공하고,  $\text{H}_2\text{S}$ 의  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  생성물로의 높은 전체 전환율을 촉진시킨다.

[0042] 바이오매스(토양 및 물 기반 바이오매스, 이들 물질을 사용하는 공정으로부터의 폐기물)의 수소열분해로부터 생성된 속, 및 바이오매스 또는 석유로부터 유래된 플라스틱은 필수적으로 불활성의 탄소성 물질인 것으로 밝혀졌고 사람 또는 식물에게 독성인 탄화수소 오염물이 없다. 본 발명의 한가지 의도는 바이오매스 또는 플라스틱의 수소열분해로부터 생성된 속을 상기 공정으로 회수된 황산암모늄과 배합하여 농업용 기질로서 사용하기 위한 토양의 질을 개선시키고 리그노셀룰로스 바이오매스의 물질에 대한 비료 성분을 제공할 수 있는 분말, 과립 또는 펠렛화된 물질로서 농업용 비료 생성물을 제조하는 것이다.

[0043] 실시예

[0044] 대부분의 목재 종의 성질을 나타내는 성질을 갖는 목재 샘플을 수소열분해시켰다. 목재의 기본 조성은 하기 표 A에 제공한다. 상기 조성은 전체를 기준으로(공급원료의 수분 및 재를 포함하는) 그리고 수분 및 재 - 부재(MAF: moisture and ash - free)를 기준으로 제공된다. 표 A에서 알 수 있는 바와 같이, 소량이지만 상당량의 질소와 황이 목재에 존재한다.

[0045] 실험용 수소열분해기를 빠져 나오는 증기 스트림에서 수득된 수소열분해 생성물의 수율은 표 B에 제공한다. 목재에 초기에 존재하는 질소 및 황 모두가 궁극적으로 수소열분해기로부터의 증기 스트림에서 발견되는 것은 아니다. 황의 일부 및 질소의 일부는 수소열분해기로부터의 고형 생성물(숯 및 재를 포함하는)의 스트림 중에서 화학적으로 결합한다. 그러나, 상기 실험은 제1의 생성물 증기 스트림 중에  $\text{NH}_3$ 의 수율이 MAF 기준으로 공급원료 질량의 0.18%를 구성함을 입증하였다.  $\text{H}_2\text{S}$ 의 수율은 MAF 기준으로 공급원료의 질량의 0.05%를 구성하였다. 표 B에서 총 질량은 104.83%로 증강됨을 주지한다. 이것은 소정량의 수분 및 재 - 부재의 목재가 수소열분해 공정에서 수소와 반응하고, 생성된 생성물이 반응하는 목재보다 큰 총 질량을 갖는다는 사실 때문이다.

[0046] 일례로서, 1kg의 수분 - 부재, 재 - 부재의 목재가 수소열분해에 적용됨을 추정할 수 있다. 이러한 경우에, 상기 증기 스트림은 1.8g의  $\text{NH}_3$  및 0.5g의  $\text{H}_2\text{S}$ 를 함유한다.  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 의 상이한 몰 질량으로 인해, 이것은 0.106 몰의  $\text{NH}_3$  및 0.014몰의  $\text{H}_2\text{S}$ 에 해당한다. 따라서,  $\text{NH}_3$  대  $\text{H}_2\text{S}$ 의 몰비는 7.4 내지 1이다. 수용액 중에서  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 형성하기 위해, 2몰의  $\text{NH}_3$ 이  $\text{H}_2\text{S}$ 의 각 몰에 대해 요구된다. 수소열분해 반응기로부터 빠져 나오는 증기 스트림 중의  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 의 상대적 양은 스트림 중의 모든  $\text{H}_2\text{S}$ 가  $\text{NH}_3$ 와 반응하고  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 의 수용액을 제조하기에 적정한 것보다 많다.

[0047] 또한, 수소열분해 공정에서 수소와의 상호작용은 건조 재 - 부재 목재에서 상당 부분의 산소를 상기 수소열분해 공정을 빠져 나오는 증기 스트림에서 수증기로 전환시킨다. 공급원료가 완전히 건조상태라 할지라도, 목재 공급원료의 수소열분해 동안에 상당한 양의 물이 여전히 형성되고, 생성되는 물의 양은 수소열분해 생성물 증기 스트림에 존재하는  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$  모두를 실질적으로 그리고 완전히 용해시킨다.

[0048] 수소열분해 반응기로부터 빠져 나오는 모든 또는 거의 모든  $\text{NH}_3$ 은 궁극적으로 제1의 수성 스트림에서 용액이 되고, 수용액 중의  $\text{H}_2\text{S}$ 의 용해도는 온도, 압력, 및 용액의 pH와 같은 다양한 인자에 좌우된다. 제1의 수성 스트림에서 용액 중의  $\text{NH}_3$ 은 용액이 알칼리성이 되게 하고, 이것은 알칼린 수용액 중  $\text{H}_2\text{S}$ 의 용해도를 상당히 증가시킨다.  $\text{H}_2\text{S}$  및  $\text{NH}_3$ 은 수용액에서 자발적으로 반응하여  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 형성하지만, 황화물은 해리된 형태로 존재할 수 있다. 그러나, 생성물 증기 스트림 내의 모든  $\text{H}_2\text{S}$ 가, 공정 증기가 냉각되는 경우, 제1의 수성 스트림으로 도입되는 것은 아니다. 상당한 농도의  $\text{H}_2\text{S}$ 를 함유하는 냉각된 증기 스트림은 여전히 실행되고 있다. 상기된 본 발명의 다양한 양태의 공정은  $\text{H}_2\text{S}$ 의 상기 잔류 농도가 냉각된 증기 스트림으로부터 제거될 수 있고, 궁극적으로  $\text{NH}_3$  및 산소와 반응하여  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 형성하는 수단을 제공한다.

[0049] 실제 실행에서, 수소열분해기로 전달되는 바이오매스 공급원료는 또한 일부 혼합물을 함유하여 수소열분해기로부터의 가열된 증기 스트림에서 수증기의 실제 양은 상당히 더 많은 양의 물을 함유할 것이고 이는 공급원료가 완전히 건조된 경우이다. 이러한 현상은, 제1의 수성 스트림 중의  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 의 농도가 공급 원료가 완전히 건조된 경우보다 더 낮을 것이 때문에, 냉각된 증기 스트림으로부터의  $\text{H}_2\text{S}$ 의 제거를 도와주고, 이는 보다 많은  $\text{H}_2\text{S}$ 가 상기된 본 발명의 공정의 양태의 응축기 및 분리기에서 냉각된 증기 스트림으로부터 스트리핑될 수 있음을 의미한다. 물 중의  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 의 용해도는 매우 높고, 52질량% 이하의  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 함유하는  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  용액이 시판중인 것으로 나타난다.

[0050]

[표 A]

목재 공급원료의 조성:

목재	초기 조성	초기 조성, MAF 기준
% C(MF)	47.6	50.2
% H(MF)	5.7	6.0
% O(MF)	41.2	43.5
% N(MF)	0.2	0.2
% S(MF)	0.1	0.1
% 재(MF)	1.1	
% 수분	14.3	

[0051]

[0052]

[표 B]

수분 - 및 재 - 부재 (MAF) 기준으로, 목재의 수소열분해로부터의

고온 증기 생성물의 수율

목재 수소열분해 고온 증기 생성물 수율 (MAF 기준):	종량%
가솔린	16
디젤	10
숯	13
물	36
CO	8.4
CO <sub>2</sub>	8.4
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	12.8
H <sub>2</sub> S	0.05
NH <sub>3</sub>	0.18

[0053]

[0054]

모든 바이오매스가 균등하지는 않고, 물리적 성질, 성장 사이클 및 조성의 관점에서 목재와는 상당히 상이한 제 2의 공급원료를 또한 시험하였다. 상기 공급원료는 옥수수 대(corn stover)였다. 옥수수 대는 식물의 영양 부분이 수확된 후 남겨진 옥수수 줄기 및 껍질의 잔사를 포함한다. 조사된 상기 샘플은 옥수수 수확 동안에 생성된 가장 전형적인 타입의 옥수수 대이다. 옥수수 대 샘플의 조성은 표 C에서 전체 기준(공급원료 중 수분 및 재를 포함함) 및 수분 - 및 재 - 부재(MAF) 기준으로 제공된다. 표 C에서 알 수 있는 바와 같이, 소량이지만 상당량의 질소 및 황이 옥수수 대에 존재하고 목재 공급원료와 같은 경우이다. 표에서 알 수 있는 바와 같이, 옥수수 대 샘플은 목재의 샘플처럼 훨씬 많은 재와 수분을 함유하였다.

[0055]

목재 공급원료에서와 같이, 옥수수 대 수소열분해 공정으로부터 빠져 나오는 고온 생성물 증기에서 황화수소와 암모니아 간의 비율은 매우 중요하다. 옥수수 대의 수소열분해 증기 조성은 MAP를 기준으로 목재의 경우와 매우 유사한 것으로 밝혀졌다. 상기 관련 값은 표 D에 나타낸다. 표 B와 D 간의 하나의 상당한 차이는 생성물 증기에서 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>S의 농도와 관련된다. 옥수수 대의 경우에, 생성물 증기에서 H<sub>2</sub>S에 대한 NH<sub>3</sub>의 몰비는 15.2이다. 또한, 생성물 증기 스트림 중 H<sub>2</sub>S와 반응하여 황화암모늄을 형성하기에 충분한 것보다 많은 NH<sub>3</sub>이 존재한다. 목재의 경우에서와 같이, 옥수수 대의 수소열분해 동안에 임의의 황화암모늄을 완전히 용해시키고 용액 중에서 이를 본 발명의 공정을 통해 이송하기에 충분한 것보다 많은 양의 물이 형성된다. 표 D에서 총 질량은 106%까지 증강함을 주지한다. 이것은 소정량의 수분 및 재 - 부재 옥수수 대가 수소열분해 공정에서 수소와 반응하고, 생성된 생성물이 반응하는 공급원료보다 총 질량이 훨씬 크다는 사실 때문이다.

[0056]

[표 C]

전형적인 옥수수 대 샘플의 조성

옥수수 대:	초기 조성	초기 조성, MAF 기준
% C(MF)	38.0	50.7
% H(MF)	4.8	6.4
% O(MF)	31.2	41.6
% N(MF)	0.9	1.2
% S(MF)	0.1	0.2
% 재(MF)	8.3	
% 수분	20.0	

[0057]

[0058]

[豆 D]

MAF 기준으로 전형적인 옥수수 대의  
수소열분해의 배출 증기의 조성

옥수수 대수	
수소열분해	
고온 증기 생성물 수율 (MAF 기준):	증량%
가솔린	15
디젤	9
숯	15
물	36
CO	8.4
CO2	8.4
C1-C3	13.8
H2S	0.12
NH3	0.92

[0059]

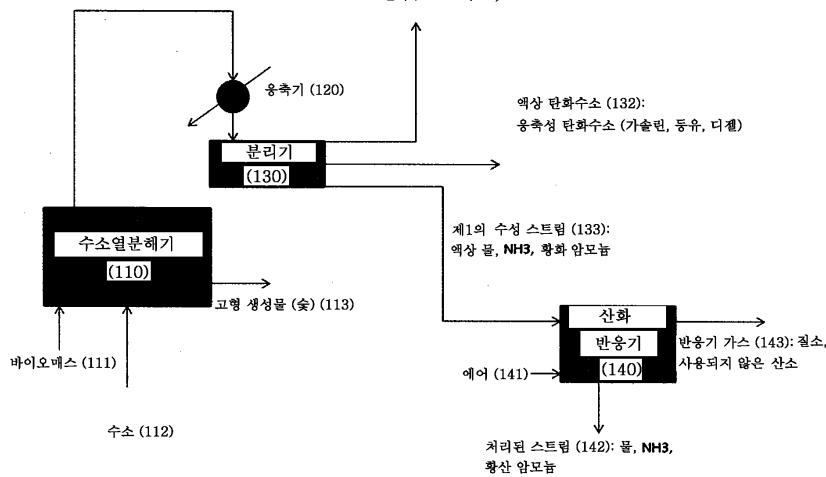
[0060] 상기 상세한 설명에서 본 발명은 이의 특정 바람직한 양태와 관련하여 기재되었고 많은 세부 사항이 설명을 목적으로 제공되었지만, 본 발명은 본 발명에는 추가의 양태가 있을 수 있고 본원에 기재된 특정 세부 사항이 본 발명의 기본 원리에서 벗어나지 않고 상당히 다양할 수 있다는 것이 당업자에게 자명할 것이다.

## 도면

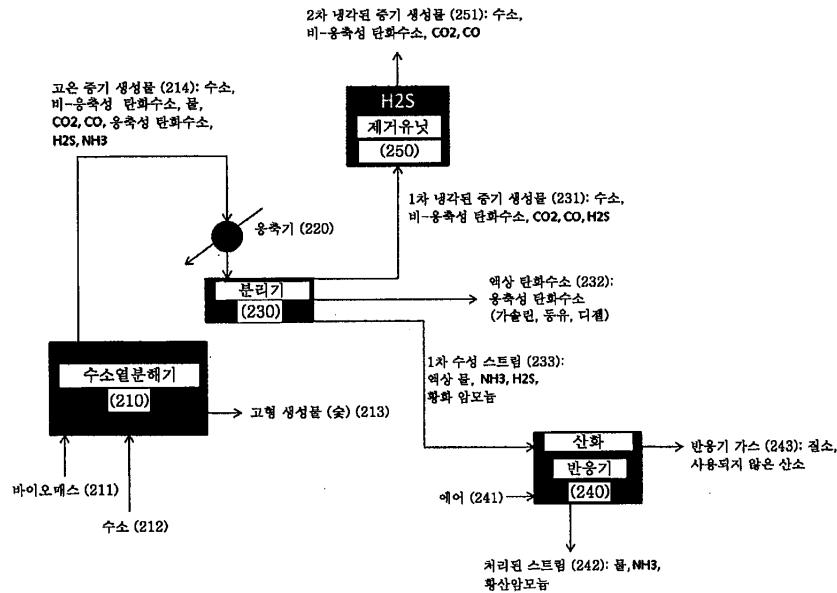
## 도면1

고온 증기 생성물 (114):  
수소, 비-옹축성  
탄화수소,  
물,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  
옹축성 탄화수소,  
 $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$

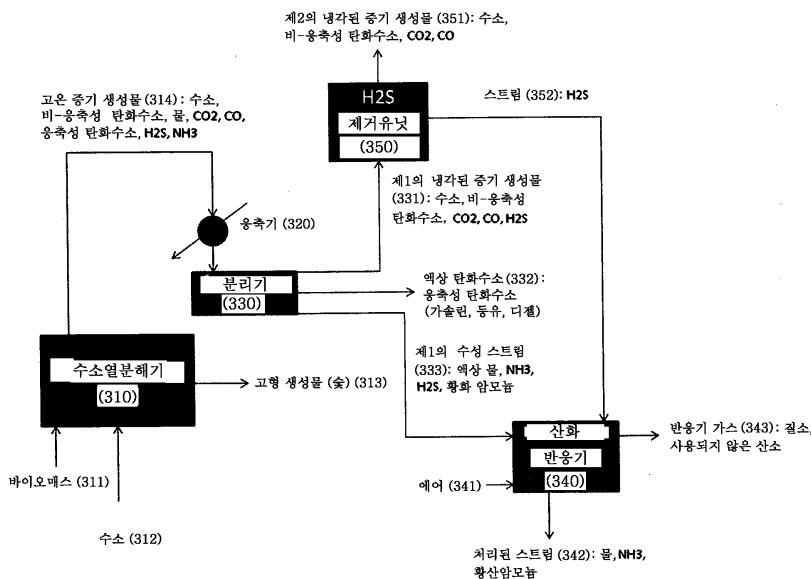
### 냉각된 중기 생성물 (131): 수소, 비-옹축성 탄화수소 $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{S}$



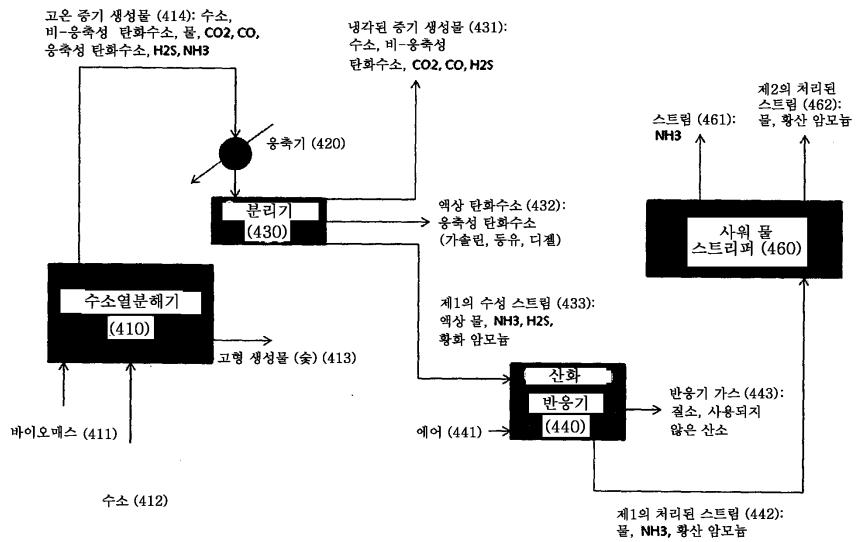
## 도면2



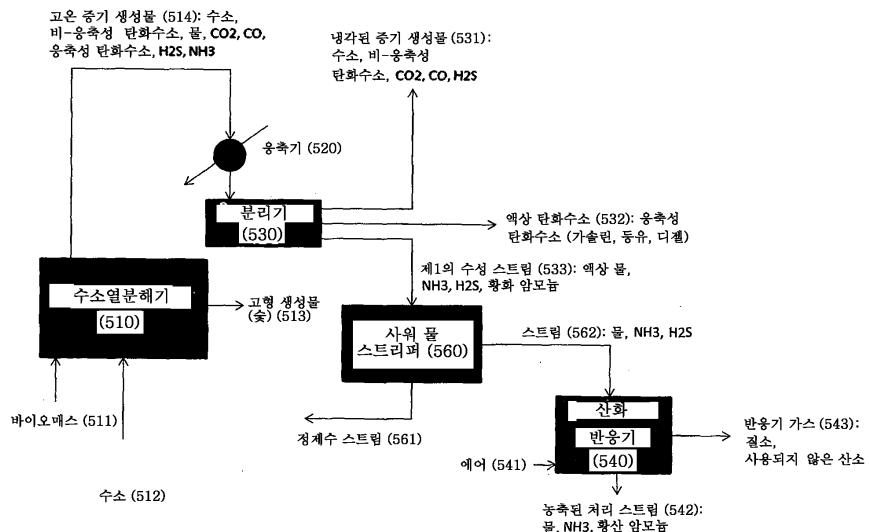
## 도면3



## 도면4



## 도면5



## 도면6

