


|   |  |
|---|--|
|  <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b><br><b>(12) 공개특허공보(A)</b>  | <b>(11) 공개번호</b> 10-2014-0116875<br><b>(43) 공개일자</b> 2014년10월06일   |
| <b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b><br><i>C08L 95/00</i> (2006.01) <i>C08K 3/02</i> (2006.01)<br><i>C08K 3/08</i> (2006.01) <i>C07G 1/00</i> (2011.01)<br><b>(21) 출원번호</b> 10-2014-7020087<br><b>(22) 출원일자(국제)</b> 2012년12월03일<br><b>심사청구일자</b> 없음<br><b>(85) 번역문제출일자</b> 2014년07월17일<br><b>(86) 국제출원번호</b> PCT/US2012/067535<br><b>(87) 국제공개번호</b> WO 2013/101397<br><b>국제공개일자</b> 2013년07월04일<br><b>(30) 우선권주장</b><br>13/472,798 2012년05월16일 미국(US)<br>61/581,865 2011년12월30일 미국(US) | <b>(71) 출원인</b><br><b>렌매틱스, 인코포레이티드.</b><br>미국 펜실베이니아 19406, 킹 오브 프리시아, 660<br>앨런데일 로드<br><b>(72) 발명자</b><br><b>키람비, 스리니바스</b><br>미국, 조지아 30097, 델루스, 7975 인버네스 웨이<br><b>카담, 키란 엘.</b><br>미국, 콜로라도 80401, 골든, 16696 더블유. 바야<br>우드 드라이브<br><b>(74) 대리인</b><br><b>손민</b> |

전체 청구항 수 : 총 27 항

**(54) 발명의 명칭 리그닌을 포함하는 조성물**

### **(57) 요약**

리그닌 및 낮은 수준의 원하지 않는 불순물, 예를 들어 황, 질소 또는 금속을 포함하는 화합물을 포함하는 조성물을 기술한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

리그닌; 및

상기 리그닌의 kg당 총 약 2000 mg 미만의 원소를 포함하며, 여기서 상기 원소가 Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V 및 Zn인 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 리그닌이 ASTM-D240 및 D5865에 의해 측정시 적어도 약 5,000 BTU/lb의 발열량을 갖는 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 리그닌이 약 500 마이크론 미만의 평균입자크기를 갖는 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 리그닌이 약 0.35 g/cc 미만의 체적밀도를 갖는 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 리그닌이 선택적으로 초임계, 아임계 또는 근임계 유체 추출 또는 이의 조합을 사용하여 리그노셀룰로오스계 바이오매스로부터 처리된 것인 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 조성물이 유기 용매를 실질적으로 함유하지않는 조성물.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 리그닌이 분말 형태인 조성물.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 리그닌이 펠렛 형태인 조성물.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 리그닌이 액체 형태인 조성물.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 리그닌의 kg당 약 700 mg 미만의 칼슘을 추가로 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 리그닌의 kg당 약 525 mg 미만의 철을 추가로 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 리그닌의 kg당 약 150 mg 미만의 황을 추가로 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 원소의 수준이 유도성 결합 플라즈마 방출 분광법에 의해 측정된 것인 조성물.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 리그닌의 kg당 약 20 g 미만의 재를 추가로 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 리그닌의 kg당 약 2000 mg 미만의 질소를 추가로 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 탄소에 대한 수소 및 질소의 총질량의 중량비가 약 0.110 미만을 추가로 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 상기 리그닌이 열분해 분자빔 질량분석법에 의해 측정된 상기 조성물의 총중량을 기준으로 적어도 30 중량%의 수준으로 존재하는 조성물.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 과이아실 모노리그놀(guaiacyl monolignol)에 대한 시린질 모노리그놀(syringyl monolignol)의 중량비가 열분해 분자빔 질량분석법에 의해 측정시 약 2.0 내지 약 3.0인 조성물.

#### 청구항 19

리그닌;

상기 리그닌의 kg당 약 700 mg 미만의 칼슘;

상기 리그닌의 kg당 약 525 mg 미만의 철; 및

상기 리그닌의 kg당 약 150 mg 미만의 황을 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 리그닌의 kg당 총 약 2000 mg 미만의 원소를 추가로 포함하며, 여기서 상기 원소가 Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V 및 Zn인 조성물.

#### 청구항 21

리그닌; 및

상기 리그닌의 kg당 약 525 mg 미만의 철을 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 상기 리그닌의 kg당 약 700 mg 미만의 칼슘을 추가로 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 23

제21항에 있어서, 상기 리그닌의 kg당 총 약 2000 mg 미만의 원소를 추가로 포함하며, 여기서 상기 원소가 Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V 및 Zn인 조성물.

#### 청구항 24

리그닌; 및

상기 리그닌의 kg당 약 150 mg 미만의 황을 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 25

제24항에 있어서, 상기 리그닌의 kg당 총 약 2000 mg 미만의 원소를 추가로 포함하며, 여기서 상기 원소가 Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V 및 Zn인 조성물.

#### 청구항 26

제24항에 있어서, 상기 리그닌의 kg당 약 700 mg 미만의 칼슘을 추가로 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 27

제24항에 있어서, 상기 리그닌의 kg당 약 525 mg 미만의 철을 추가로 포함하는 것인 조성물.

### 명세서

### 기술분야

[0001] [관련출원에 대한 상호참조]

[0002] 본 출원은 2011년 12월 30일자 출원된 미국특허출원 제61/581,865호 및 2012년 5월 16일자 출원된 미국특허출원 제13/472,798호의 우선권을 주장하며, 상기 출원의 전체 기술내용은 본 명세서에서 참고로 포함된다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 최대수준의 원하지 않는 불순물, 예를 들어 황, 질소 또는 금속을 포함하는 화합물을 함유하는 리그닌을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0004] 리그노셀룰로오스계 바이오매스(lignocellulosic biomass)를 다양한 당분의 액상 스트림(liquid stream)으로 전환하는 다수의 방법이 있다. 특정의 바람직한 방법은 높은 처리능력, 혼합 공급원료의 사용, 당분의 분리 및 농축 산, 미생물 배양물 및 효소의 회피를 포함하는 여러가지 장점을 제공하는 초임계수(SCW) 또는 고온용출수(HCW) 기술에 기초한다. 고온용출수를 사용하는 공정은 두개의 뚜렷한 작업(operation), 즉 전처리 및 셀룰로스 가수분해를 포함할 수 있다. 전처리 공정은 리그노셀룰로오스계 바이오매스 및 셀룰로스 가수분해(CH) 공정의 헤미셀룰로스 성분을 가수분해하고, 셀룰로스 섬유를 가수분해한다. 얻어진 5탄당(C5) 및 6탄당(C6) 스트림은 별도로 회수한다. 대부분 리그닌으로 구성된 남은 고체는 바람직하게는 여과를 통하여 회수하고 공정 자체에 또는 다른 공정을 위해 열적 에너지를 제공하는 연료로서 사용할 수 있다. 리그닌은 26.6 KJ/g의 연소열을 갖고, 탄소, 수소 및 산소를 포함하는 모든 자연의 중합 화합물 사이에서 가장 높은 에너지를 유지한다. 에너지에서, 리그닌은 에탄올과 평형을 이루는데, 또한 탄소, 수소 및 산소를 포함하고 30 KJ/g의 연소열을 가진다. 그러나, 주어진 부피에 대해, 리그닌의 보다 높은 밀도 때문에 리그닌의 연소열은 대략 에탄올의 1.5 배이다(<http://www.altenergymag.com/emagazine/2009/06/lignin-as-alternative-renewable-fuel/1384>). 그러므로, 리그닌은 유용한 재생가능한 에너지원으로서 역할을 한다.

[0005] 리그노셀룰로오스계 바이오매스는 단백질, 지질(지방, 왁스 및 오일) 및 미네랄의 적은 양에 덧붙여 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및 리그닌을 포함한다. 셀룰로스 물질의 건조질량의 약 3분의 2는 남은 건조질량의 대부분을 이루는 리그닌과 함께 셀룰로스 및 헤미셀룰로스로서 존재한다. 리그닌은 10,000 달톤을 초과한 분자량을 갖는 가교된 라세믹 거대분자이다. 이것은 자연에서 비교적 소수성 및 방향족이다. 추출중에 조직이 파괴되고 분자가 무계획적 방법으로 반복된다고 여겨지는 다양한 유형의 하부구조로 구성되어 있기 때문에 자연에서 중합도는 측정하기 어렵다. 리그닌의 다른 유형은 분리 방법에 의존하여 기술되어 진다. "Lignin and its Properties: Glossary of Lignin Nomenclature," Dialogue/Newsletters Volume 9, Number 1, Lignin Institute, July 2001. *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Berlin: Springer-Verlag.

[0006] 다양한 정도로 메톡실화된 3개의 모노리그놀 단량체가 있다: p-코우마릴 알코올, 코니페릴 알코올 및 시나필 알코올. K. Freudenberg & A.C. Nash (eds) (1968). 상기 리그놀은 각각 페닐프로판오니드 p-하이드록시페닐(H), 과시아실(G) 및 시린갈(S)의 형태로 리그닌에 삽입된다. W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher (June 2003). "Lignin bios". *Ann. Rev. Plant Biol.* 54 (1): 519-549. 겉씨식물은 H의 적은 양과 함께 G의 거의 대부분으로 이루어진 리그닌을 가진다. 쌍자엽 식물의 속씨 식물의 리그닌은 대개 G 및 S(매우 적은 H를 함유)의 혼합물이고, 단자엽식물의 리그닌은 3개 모두의 혼합물이다. *Id.* 많은 풀은 대부분 G를 포함한 반면에 일부 팜(palm)은 대부분 S를 가진다. 모든 리그닌은 삽입 또는 변형된 모노리그놀의 작은 양을 포함하고, 다른 단량체는 비목질의 식물중에 중요하다. J. Ralph, et al. (2001). "Elucidation of new structures in lignins of CAD- and COMT-deficient plants by NMR." *Phytochem.* 57 (6): 993-1003.

[0007] 불순물은 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 처리를 통해 리그닌에 도입할 수 있다. 리그닌 조성물이 SCW 또는 HCW 공정 또는 다른 공정중에 연료로써 사용될 수 있기 때문에 그들은 바람직하게 건강, 환경 및 안전의식에 기여하는 오염물질 또는 낮은 수준의 불순물을 가진다. 예를 들면, 황의 존재가 리그닌이 연소될 때 SO<sub>x</sub> 방출에 기여할 수 있기 때문에 리그닌 조성물중에 황을 함유하는 전혀 또는 단지 낮은 수준의 화합물을 갖기를 상당히 바람직할 수 있다. 다른 적용에서, 황의 낮은 수준은 촉매공정을 통해 리그닌이 후속 제품 또는 파생물로 화학적인 변환하도록 낮은 수준의 황이 역시 바람직할 수 있다. 최종 제품 내에 낮은 수준의 황은 승인기준으로부터 역시 바람직할 수 있거나 또는 낮은 수준의 황은 이러한 화학적 전환에 대해 때이른 촉매불활성화를 방지하도록 도울 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 낮은 수준의 불순물 뿐만 아니라 다른 중요한 목적을 갖는 리그닌 조성물에 관한 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 일 실시형태에서, 본 발명은,

[0010] 리그닌; 및

[0011] 상기 리그닌의 kg당 총 약 2000 mg 미만의 원소를 포함하며, 여기서 상기 원소가 Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V 및 Zn인 조성물에 관한 것이다.

[0012] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 700 mg 미만의 칼슘을 추가로 포함한다. 다른 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 525 mg 미만의 철을 추가로 포함한다. 또한, 다른 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 150 mg 미만의 황을 추가로 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 20 g 미만의 재를 추가로 포함한다. 다른 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 2000 mg 미만의 질소를 포함한다. 또한, 다른 실시형태에서, 상기 조성물은 탄소에 대한 수소 및 질소의 총질량의 중량비가 약 0.110 미만을 추가로 포함한다.

[0013] 다른 실시형태에서, 본 발명은,

[0014] 리그닌;

[0015] 상기 리그닌의 kg당 약 700 mg 미만의 칼슘;

[0016] 상기 리그닌의 kg당 약 525 mg 미만의 철; 및

[0017] 상기 리그닌의 kg당 약 150 mg 미만의 황을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0018] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 총 약 2000 mg 미만을 포함하며, 여기서 상기 조성물은 Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V 및 Zn이다.

[0019] 또한, 다른 실시형태에서, 본 발명은,

[0020] 리그닌; 및

[0021] 상기 리그닌의 kg당 약 700 mg 미만의 칼슘을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0022] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 총 약 2000 mg 미만의 원소를 포함하며, 여기서 상기 원소는 Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V 및 Zn이다.

[0023] 또한, 추가 실시형태에서, 본 발명은,

[0024] 리그닌; 및

[0025] 상기 리그닌의 kg당 약 525 mg 미만의 철을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0026] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 총 약 2000 mg 미만의 원소를 포함하며, 여기서 상기 원소는 Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn,

Sr, Ti, Tl, V 및 Zn이다.

[0027] 또한, 또 다른 실시형태에서, 본 발명은,

[0028] 리그닌; 및

[0029] 상기 리그닌의 kg당 약 150 mg 미만의 황을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0030] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 총 약 2000 mg 미만의 원소를 포함하며, 여기서 상기 원소는 Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V 및 Zn이다.

### 발명의 효과

[0031] 리그닌 및 낮은 수준의 원하지 않는 불순물, 예를 들어 황, 질소 또는 금속을 포함하는 화합물을 포함하는 조성물을 제조할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 상기 및 본 명세서 전반을 통해 사용되는 다음의 용어들은 달리 명시되지 않는한 다음을 의미하는 것으로 이해할 수 있다.

[0033] 본 명세서에 사용되는 단수 형태 "하나"(a, an) 및 "상기"(the)는 문맥에서 명백하게 달리 명시되지 않는한 복수의 언급을 포함한다.

[0034] 본 발명은 다양한 형태로 구체화할 수 있지만, 몇몇의 실시형태의 하기 기술은 본 명세서가 본 발명의 예시로서 여겨지는 것이지, 예시된 구체적 실시형태로 본 발명을 제한되지 않는 것으로 이해된다. 주제는 단지 편의상 제공되며 어떤 식으로 본 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않는다. 임의의 주제로 예시된 실시형태는 임의의 다른 주제로 예시된 실시형태와 조합할 수 있다.

[0035] 본 출원에 명시된 다양한 정량 값에서 수치의 사용은 달리 명확하게 지시되지 않는한 언급된 범위내에 최소 및 최대 값은 단어 "약"에 의해 둘다 앞서 기재되어 있더라도 대략적인 것으로 언급된다. 이러한 방법으로, 언급한 수치로부터 약간의 변화는 언급한 수치와 같이 실질적으로 동일한 결과를 얻기 위해 사용할 수 있다. 또한, 범위의 기술은 인용된 최소 및 최대값 사이의 모든 값을 포함하는 연속적인 범위 뿐만 아니라 이러한 값에 의해 형성될 수 있는 임의의 범위를 포함하는 연속적인 범위로써 의도된다. 또한, 본 명세서는 인용된 수치 값을 임의의 다른 인용된 수치 값으로 나누는 것에 의해 형성될 수 있는 임의의 및 모든 비(및 임의의 이러한 비의 범위)가 기술된다. 따라서, 당업자는 많은 이러한 비, 범위 또는 비율의 범위가 본 명세서에 나타내는 수치 값으로부터 확실하게 유도될 수 있으며, 또한 모든 경우에 이러한 비율, 범위 또는 비율의 범위가 본 명세서의 다양한 실시형태를 나타낸다는 것을 이해할 것이다.

[0036] 본 명세서에 사용되는 어구 "실질적으로 불함유"는 상기 성분을 포함하는 임의의 조성물의 총중량을 기준으로 성분의 약 1 중량% 이하, 바람직하게는 약 0.5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 0.1 중량% 미만을 가진다는 것을 의미한다.

[0037] 초임계 유체(supercritical fluid)는 임계 온도 이상의 온도 및 임계 압력 이상의 압력에서 유체이다. 초임계 유체는 임계점에서 또는 그 이상에서 존재하고, 여기서 임계점은 액체 및 증기(기체) 상이 서로 평형으로 존재

할 수 있는 상기 가장 높은 온도 및 압력의 점이다. 임계 압력 및 임계 온도 이상에서, 액체상과 기체상 사이의 차이가 사라진다. 초임계 유체는 액체의 용매 특성과 유사하게 기체의 침투 특성을 대략적으로 가진다. 따라서, 초임계 유체 추출은 높은 침투성 및 우수한 용매화의 장점을 가진다.

[0038] 보고된 임계 온도 및 임계 압력은 순수한 물의 경우 약 374.2℃의 임계 온도 및 약 221 바의 임계 압력; 이산화탄소의 경우 약 31℃의 임계 온도 및 약 72.9 대기의 임계 압력(약 1072 psig)을 포함한다. 근임계수는 약 300℃에서 또는 그 이상 및 물의 임계 온도(374.2℃) 이하의 온도, 및 모든 유체가 액체상에 있는 것을 보장하기에 충분히 높은 압력을 가진다. 아임계수는 약 300℃ 미만의 온도 및 모든 유체가 액체상에 있다는 것을 보장하기에 충분히 고압을 가진다. 아임계수 온도는 약 250℃ 이상 및 약 300℃ 미만일 수 있고, 많은 경우에 아임계수는 약 250℃ 내지 약 280℃의 온도를 가진다. 용어 "고온용출수(hot compressed water)"는 임계상태에서 또는 그 이상인 물에 대해 본 명세서에서 서로 교대로 사용되거나 또는 근임계 또는 아임계 또는 약 50℃ 이상이지만 아임계 온도 미만의 임의의 다른 온도(바람직하게는, 적어도 약 100℃) 및 액체상태에서 물인 압력으로써 본 명세서에서 정의된다.

[0039] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "초임계"(즉, 초임계수, 초임계 CO<sub>2</sub> 등)인 유체는 주어진 온도 및 압력 조건 하에 순수한 형태로 존재한다면 초임계적인 유체를 가르킨다. 예를 들면, "초임계수"는 물이 순수한 물이거나 또는 혼합물(즉, 물 및 에탄올, 물 및 CO<sub>2</sub> 등)으로써 존재하든 간에 상관없이 적어도 약 374.2℃ 및 적어도 약 221 바의 압력에서 존재하는 물을 가르킨다. 그러므로, 예를 들면, "아임계수 및 초임계 이산화탄소의 혼합물"은 초임계상이 물을 포함하든지 아닌지에 상관없이 또한 물 상이 임의의 이산화탄소를 포함하든지 아닌지에 상관없이 이산화탄소에 대한 임계점 이상이지만 물에 대한 임계점 아래의 온도 및 압력에서 물과 이산화탄소의 혼합물을 가르킨다. 예를 들면, 아임계수와 초임계 CO<sub>2</sub>의 혼합물은 약 250℃ 내지 약 280℃의 온도 및 적어도 약 225 바의 압력을 가질 수 있다.

[0040] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "리그노셀룰로오스계 바이오매스 또는 그의 구성 성분"은 제한없이 다양한 원료로부터 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및 리그닌을 포함하는 식물 바이오매스를 언급하며, 예를 들면 (1) 농산 부산물(옥수수 대 및 사탕수수 바가스를 포함함), (2) 전용에너지 수확물, (3) 목재 잔재(건재, 연재, 제재소 및 제지 공장 폐기물을 포함함) 및 (4) 도시 쓰레기를 포함하고 제한없이 리그노셀룰로오스계 바이오매스 자체, 리그닌, C6 당류(셀룰로스, 셀로비오스, C6 올리고당류, C6 단당류를 포함함), C5 당류(헤미셀룰로스, C5 올리고당류 및 C5 단당류를 포함함)의 그의 구성 요소 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0041] 본 명세서에 사용되는 용어 "재"는 샘플(sample)이 탄 후에 남아있는 대부분 금속 산화물로 구성된 비수성 잔재를 나타낸다. 재 함량은 ASTM 표준 방법 No. E1755-01 "Standard Method for the Determination of Ash in Biomass"에 따라 측정할 수 있다. 이 테스트 방법은 550℃ 내지 600℃에서 건조 산화 후에 남아있는 잔재의 퍼센트로써 표현되는 재의 결정을 포함한다. 모든 결과는 샘플의 105℃ 오븐 건조 중량에 대해서 보고한다. 또한, 본 명세서에 참고로 삽입된 <http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/42622.pdf> 및 <http://www.astm.org/Standards/E1755.htm>를 참조한다.

[0042] 따라서 일 실시형태에서, 본 발명은,

[0043] 리그닌; 및

[0044] 상기 리그닌의 kg당 총 약 2000 mg 미만, 바람직하게는 약 1775 mg 미만의 원소를 포함하며, 여기서 상기 원소는 Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V 및 Zn인 조성물에 관한 것이다.

[0045] 다른 실시형태에서, 본 발명은,



- [0046] 리그닌;
- [0047] 상기 리그닌의 kg당 약 700 mg 미만, 바람직하게는 약 675 mg 미만의 칼슘;
- [0048] 상기 리그닌의 kg당 약 525 mg 미만, 바람직하게는 약 505 mg 미만의 철; 및
- [0049] 상기 리그닌의 kg당 약 150 mg 미만, 바람직하게는 약 147 mg 미만의 황을 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0050] 일부 실시형태에서, 본 조성물은,
- [0051] 리그닌; 및
- [0052] 상기 리그닌의 kg당 약 700 mg 미만, 바람직하게는 약 675 mg 미만의 칼슘을 포함한다.
- [0053] 일부 실시형태에서, 본 조성물은,
- [0054] 리그닌; 및
- [0055] 상기 리그닌의 kg당 약 525 mg 미만, 바람직하게는 약 505 mg 미만의 철을 포함한다.
- [0056] 일부 실시형태에서, 본 조성물은,
- [0057] 리그닌; 및
- [0058] 상기 리그닌의 kg당 약 150 mg 미만, 바람직하게는 약 147 mg 미만의 황을 포함한다.
- [0059] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 총 약 2000 mg 미만, 바람직하게는 약 1775 mg 미만의 원소를 포함하며, 여기서 상기 원소는 Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V 및 Zn이다.
- [0060] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 700 mg 미만, 바람직하게는 약 675 mg 미만의 칼슘을 추가로 포함한다. 다른 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 525 mg 미만의 철을 추가로 포함한다. 또한, 다른 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 150 mg 미만의 황을 추가로 포함한다.
- [0061] 일부 실시형태에서, 리그닌은 ASTM-D240 및 D5865에 의해 측정시 적어도 약 5,000 BTU/lb, 바람직하게는 적어도 약 7,500 BTU/lb 및 보다 바람직하게는 적어도 약 8,000 BTU/lb의 발열량을 가진다.
- [0062] 일부 실시형태에서, 상기 리그닌은 약 500 마이크론 미만의 평균입자크기를 가진다. 바람직한 실시형태에서, 상기 리그닌은 응집되지 않은 평균입자크기 약 100 마이크론 미만을 가진다. 다른 바람직한 실시형태에서, 상기 리그닌은 응집되지 않은 평균입자크기 약 60 마이크론 미만을 가진다.
- [0063] 일부 실시형태에서, 리그닌은 입자크기에 의존하는 약 0.35 g/cc 미만의 체적밀도를 가진다.
- [0064] 일부 실시형태에서, 상기 리그닌은 선택적으로 초임계, 아임계 또는 근임계 유체 추출 또는 이의 조합을 사용하여 리그노셀룰로오스계 바이오매스로부터 처리된다.

- [0065] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 유기 용매를 실질적으로 함유하지 않는다.
- [0066] 일부 실시형태에서, 리그닌은 분말 형태이다. 다른 실시형태에서, 리그닌이 펠렛 형태이다. 또한, 다른 실시형태에서, 리그닌이 액체 형태이다. 추가로, 리그닌이 이들 형태의 조합일 수 있다.
- [0067] 일부 실시형태에서, 리그닌은 열분해 분자빔 질량분석법에 의해 측정시 상기 조성물의 총중량을 기준으로 적어도 30 중량%의 수준으로 존재한다.
- [0068] 일부 실시형태에서, 과이아실 모노리그놀(guaiacyl monolignol)에 대한 시린질 모노리그놀(syringyl monolignol)의 중량비가 열분해 분자빔 질량분석법에 의해 측정시 약 2.0 내지 약 3.0이다.
- [0069] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 700 mg 미만, 바람직하게는 약 675 mg 미만의 칼슘을 추가로 포함한다.
- [0070] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 525 mg 미만, 바람직하게는 약 505 mg 미만의 철을 추가로 포함한다.
- [0071] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 150 mg 미만, 바람직하게는 약 147 mg 미만의 황을 추가로 포함한다.
- [0072] 일부 실시형태에서, 상기 원소의 수준이 유도성 결합 플라즈마 방출 분광법에 의해 측정된다.
- [0073] 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 20 g 미만의 재, 바람직하게는 상기 리그닌의 kg당 약 17.5 g 미만의 재를 추가로 포함한다.
- [0074] 다른 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 kg당 약 2000 mg 미만의 질소, 바람직하게는 상기 리그닌의 kg당 약 1900 mg 미만의 질소를 포함한다. 질소는 연소 및 환원 후에 열전도도 검출기에 의해 측정할 수 있다.
- [0075] 또한, 일부 실시형태에서, 상기 조성물은 약 0.110 미만, 바람직하게는 약 0.105 미만의 탄소에 대한 수소 및 질소의 총질량(mass)의 중량비를 추가로 포함한다. 탄소, 수소 및 질소 수준은 연소 및 환원 후에 열전도도 검출기에 의해 측정할 수 있다.
- [0076] 특정의 다른 실시형태에서, 리그닌을 포함하는 조성물은 하기 표에서 각각 또는 조합으로 임의의 원소의 최대치 미만을 추가로 포함한다:

| 원소 | 대략 수준 미만(원소의 mg/리그닌의 kg) |
|----|--------------------------|
| Al | 50                       |
| As | 16                       |
| B  | 3.25                     |
| Ba | 3.7                      |
| Be | 0.04                     |
| Cd | 0.850                    |
| Co | 1.25                     |
| Cr | 2.0                      |
| Cu | 20.0                     |
| K  | 45.0                     |
| Li | 0.310                    |
| Mg | 22.5                     |
| Mn | 7.00                     |
| Mo | 3.00                     |
| Na | 61.5                     |
| Ni | 1.50                     |
| P  | 115                      |
| Pb | 10.00                    |
| Sb | 9.50                     |
| Se | 21.0                     |
| Si | 65.0                     |
| Sn | 11.00                    |
| Sr | 2.25                     |
| Ti | 6.00                     |
| Tl | 21.0                     |
| V  | 0.350                    |
| Zn | 11.5                     |

[0077]

[0078]

추가 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 총중량을 기준으로 약 0.5 중량% 미만의 물혼합성 저급 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알코올(예, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, t-부탄올)을 포함하는 알코올과 같은 유기용매를 추가로 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 상기 조성물은 상기 리그닌의 총중량을 기준으로 약 0.1 중량% 미만의 유기용매를 포함한다. 보다 바람직한 실시형태에서, 조성물은 실질적으로 어떤 유기 용매도 포함하지 않는다.

[0079]

본 발명의 조성물은 초임계, 아임계 및/또는 근임계수를 사용하는 공정에 의해, 바람직하게는 산의 첨가없이, 바이오매스로부터 제조하는 것이 바람직하다. 상기 공정은 초임계 또는 근임계수를 사용하여 셀룰로스 및 리그닌으로부터 C5 당분(단량체 및/또는 올리고머)을 분리하는 전처리 단계 또는 단계들을 포함할 수 있다. 전처리 단계에서, 적절한 온도는 약 130℃ 내지 약 250℃, 적절한 압력은 약 4 바 내지 약 100 바 및 적절한 체류시간은 약 0.5 분 내지 약 5 시간이다. 또한, 상기 공정은 초임계 또는 근임계수를 사용하여 리그닌으로부터 셀룰로스(C6 단량체 및/또는 올리고 당분을 형성하기 위한 프로세스일 수 있음)를 분리하는 셀룰로스 가수분해 단계 또는 단계들을 포함한다. 가수분해 단계(들)에서, 적절한 온도는 약 250℃ 내지 약 450℃, 적절한 압력은 약 40 바 내지 약 260 바 및 적절한 체류시간은 약 0.1 초 내지 약 3 분이다.

[0080]

본 발명의 조성물은 관형 반응기, 침지기(수직, 수평 또는 사선) 또는 이와 유사한 것을 포함하지만 이에 제한되는 않는 임의의 적절한 반응기에서 제조할 수 있다. 적절한 침지기는 전체 명세서에 참고로 삽입된 침지기 및 수증기폭발 단위를 포함하는 US-B-8,057,639에 기술된 상기 침지기 시스템을 포함한다.

[0081]

리그닌을 포함하는 본 발명의 조성물은 다양한 적용에 이용할 수 있으며, 연료, 접착부여제, 입자 판자 및 합판의 제조중에 페놀 포름알데히드 레진 회석제, 성형화합물의 제조중에 우레탄 및 에폭시 레진, 향산화제, 지효성제, 흐름 조절제, 시멘트-콘크리트 믹스, 석고보드 제품, 유정굴착, 일반적 분산, 태닝가죽, 도로 회복제, 바닐린 제품, 디메틸 설파이드 및 디메틸 설펜시화물 제품, 폴리올레핀 혼합제에 페놀 수지 삽입 중에 페놀대체제, 방향족(페놀) 단량체, 추가의 여러 종류의 단량체, 탄소섬유, 용액중에 금속 제거, 겔형성의 기반, 재생가능한 응집제/회석제로써 폴리우레탄 공중합체 및 이와 같은 종류를 포함한다.

[0082] 본 발명은 다음의 실시예에서 추가로 정의되는데, 여기서 다른 언급이 없는한 모든 부 및 퍼센트는 중량비이다. 이들 실시예는, 본 발명의 바람직한 실시형태를 나타내지만, 단지 예시적인 것이며, 어떤 식으로 제한하는 것으로 해석되어서는 아니된다. 상기 논의 및 이들 실시예로부터, 당업자는 본 발명의 필수적인 특징을 확인할 수 있고, 이의 정신 및 범위를 벗어나지 않고 본 발명의 다양한 변화 및 변형을 하여 다양한 용법 및 조건에 합하게 할 수 있다.

[0083] 실시예

[0084] 실시예 1: 리그닌 조성물의 제조

[0085] 본 발명의 리그닌 조성물은 초임계, 아임계 및 근임계수 추출을 사용하여 두단계 공정에서 제조하였다. 140 메쉬 또는 그 미만의 혼합된 견목재 칩으로 구성된 미립자 리그노셀룰로오스계 바이오매스는 물과 혼합하여 슬러리(약 20 중량% 고체)를 형성하였다. 상기 슬러리는 약 170-245℃의 온도로 가열한 다음 물을 액체상으로 유지하기에 충분한 압력하에 약 1-120 분 동안 전처리 반응기에 넣었다. 이어서 상기 전처리된 슬러리는 약간의 압력(약 10 bar 미만) 또는 무압력하에 약 100℃ 미만의 온도까지 냉각하였다. 이어서 상기 전처리한 고체는 압력여과기를 사용하여 액체 스트림으로 분리하였다. 대안적으로, 상기 고체는 원심분리 압력여과기를 사용하여 분리할 수 있다. 이어서 상기 전처리한 고체는 물과 혼합하여 슬러리를 형성하고 상기 슬러리는 약 150-250℃의 온도까지 가열하였다. 이어서 상기 슬러리는 약 230-300 바의 압력하에 약 0.05-10 초 동안 가수분해 반응기에서 약 374-600℃에서 초임계수로 처리하였다. 가수분해 반응기에서 빼낸 후에, 가수분해된 슬러리는 물에 쿼칭(quench)하고, 이어서 약 주변 온도 및 압력에 놓아 물을 제거하였다. 이어서 리그닌 고체는 원심분리 디켄터를 사용하여 액체 스트림으로부터 분리하고 공기건조시켰다.

[0086] 실시예 2: 유도성 결합 플라즈마를 사용한 리그닌 조성물의 분석

[0087] 실시예 1의 리그닌을 포함하는 건조된 조성물은 유도성 결합 플라즈마 방출 분광법을 사용하여 분석하였다. 상기 결과는 하기 표에 나타낸다:

| ICP<br>원소 | 샘플 A<br>기록된<br>농도<br>(mg/kg) | 재기록<br>된 농도<br>(mg/kg) | 샘플 B<br>기록된<br>농도<br>(mg/kg) | 재기록<br>된 농도<br>(mg/kg) | 샘플 C<br>기록된<br>농도<br>(mg/kg) | 재기록<br>된 농도<br>(mg/kg) | 평균     |
|-----------|------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|--------|
| Al        | 45.5                         | 47.8                   | 39.1                         | 37.5                   | 43.6                         | 40.4                   | 42.3   |
| As        | < 12.6                       | < 14.6                 | < 12.1                       | < 12.5                 | < 13.6                       | < 15.6                 | 13.5   |
| B         | 3.22                         | 0.777                  | 2.88                         | 1.66                   | 0.603                        | < 0.605                | 1.6    |
| Ba        | 3.34                         | 3.62                   | 2.99                         | 2.99                   | 3.02                         | 2.77                   | 3.1    |
| Be        | < 0.0300                     | < 0.0349               | < 0.0288                     | < 0.0299               | < 0.0326                     | < 0.0374               | 0.0    |
| Ca        | 618                          | 671                    | 551                          | 535                    | 594                          | 545                    | 585.7  |
| Cd        | < 0.667                      | < 0.777                | < 0.640                      | < 0.665                | < 0.724                      | < 0.830                | 0.7    |
| Co        | < 0.972                      | < 1.13                 | < 0.933                      | < 0.969                | < 1.05                       | < 1.21                 | 1.0    |
| Cr        | 1.56                         | 1.94                   | 1.60                         | 1.66                   | 1.33                         | 1.38                   | 1.6    |
| Cu        | 5.89                         | 8.80                   | 7.26                         | 7.87                   | 6.64                         | 19.0                   | 9.2    |
| Fe        | 465                          | 501                    | 313                          | 298                    | 351                          | 320                    | 374.6  |
| K         | 39.1                         | 40.4                   | 23.7                         | 31.1                   | 33.1                         | 44.1                   | 35.3   |
| Li        | < 0.245                      | < 0.285                | < 0.235                      | < 0.244                | < 0.266                      | < 0.304                | 0.3    |
| Mg        | 21.9                         | 22.1                   | 18.8                         | 19.0                   | 18.6                         | 19.8                   | 20.0   |
| Mn        | 5.89                         | 6.47                   | 5.02                         | 4.99                   | 4.34                         | 4.01                   | 5.1    |
| Mo        | < 2.34                       | < 2.72                 | < 2.25                       | < 2.33                 | < 2.54                       | < 2.91                 | 2.5    |
| Na        | 58.7                         | 52.0                   | 54.6                         | 40.7                   | 50.6                         | 61.0                   | 52.9   |
| Ni        | < 1.16                       | < 1.35                 | < 1.12                       | < 1.16                 | < 1.26                       | < 1.45                 | 1.3    |
| P         | < 89.9                       | < 105                  | < 86.2                       | < 89.6                 | < 97.5                       | < 112                  | 96.6   |
| Pb        | < 7.95                       | < 9.25                 | < 7.63                       | < 7.92                 | < 8.63                       | < 9.89                 | 8.5    |
| S         | 105                          | 132                    | 146                          | 128                    | 128                          | 103                    | 123.6  |
| Sb        | < 7.46                       | < 8.68                 | < 7.16                       | < 7.43                 | < 8.09                       | < 9.28                 | 8.0    |
| Se        | < 16.5                       | < 19.2                 | < 15.9                       | < 16.5                 | < 18.0                       | < 20.6                 | 17.8   |
| Si        | 54.9                         | 63.9                   | 42.1                         | 57.2                   | 67.6                         | 64.5                   | 58.4   |
| Sn        | 9.23                         | 9.19                   | 7.04                         | 7.65                   | 10.9                         | 10.1                   | 9.0    |
| Sr        | 2.11                         | 2.20                   | 1.81                         | 1.77                   | 1.93                         | 1.80                   | 1.9    |
| Ti        | 3.56                         | 5.57                   | 2.77                         | 5.87                   | 3.26                         | 3.46                   | 4.1    |
| Tl        | < 16.7                       | < 19.5                 | < 16.1                       | < 16.7                 | < 18.2                       | < 20.8                 | 18.0   |
| V         | < 0.260                      | < 0.303                | < 0.250                      | < 0.332                | < 0.282                      | < 0.324                | 0.3    |
| Zn        | 9.79                         | 11.0                   | 9.28                         | 9.86                   | 7.48                         | 6.37                   | 9.0    |
| 총<br>원소   | 1610.3                       | 1762.1                 | 1378.7                       | 1347.2                 | 1496.6                       | 1441.4                 | 1506.0 |

[0088]

[0089]

실시예 3: 탄소, 수소 및 질소에 대한 리그닌 분석

[0090]

리그닌을 포함하는 건조된 조성물은 연소 및 환원 후에 열전도도 검출기에 의해 분석하여 재, 탄소, 수소 및 질소의 수준을 결정하였다. 상기 결과는 하기 표에 나타낸다:

| 원소/금속    | 샘플 1   | 샘플 2   |
|----------|--------|--------|
| C        | 56.76% | 57.09% |
| H        | 5.46%  | 5.66%  |
| N        | 0.18%  | 0.19%  |
| 재        | 1.1%   | 1.1%   |
| N+H:C의 비 | 0.099  | 0.102  |

[0091]

[0092]

실시예 4: 리그닌 특징

[0093]

리그닌에 대해 NREL 방법(<http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/42618.pdf>)에 기술된 표준 NREL 절차에 따라 산 가수분해 후에 중력 프로토콜 및 열분해 분자량 질량분석법(py-MBMS)은 표준으로써 견목재료로부터 리그닌을 사용하여 고체에서 리그닌 수준을 정량화하여 사용하였다. 상기 결과는 하기 표에 나타낸다:

| 샘플                  | NREL 방법으로부터<br>리그닌 중량% | py-MBMS<br>방법으로부터<br>리그닌 중량% | py-MBMS<br>방법으로부터<br>시린질/파리아실<br>중량비 |
|---------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 견목재 표준              | 28                     | 23.3                         | 2.6                                  |
| 전처리 고체              | 40-44                  | 21.6                         | 2.4                                  |
| 초임계 가수분해 후<br>고체 잔재 | >50                    | 33.3                         | 2.5                                  |

[0094]

[0095]

분자량 등의 물리적 특성 또는 화학식 등의 화학적 특성에 대한 범위가 본 명세서에 사용되는 경우, 본 명세서에서 범위구체적 실시형태의 모든 조합 및 준조합이 포함되는 것이다.

[0096]

본 명세서에 인용되거나 또는 기술된 각각의 특허, 특허출원 및 공보의 기술내용은 여기에서 전부 참조로 도입된다.

[0097]

당업자들은 본 발명의 바람직한 실시형태에 수많은 변화 및 변형이 이루어질 수 있고 이러한 변화 및 변형은 본 발명의 정신을 벗어나지 않고 이루어질 수 있다는 것을 인식할 것이다. 그러므로, 첨부된 특허청구범위는 본 발명의 진정한 정신 및 범위내에 포함되는 이러한 모든 동등한 변화를 포함하도록 의도된다.