



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0159845
(43) 공개일자 2024년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10B 57/02 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
C10B 57/00 (2006.01) C10L 5/36 (2006.01)
C10L 5/44 (2006.01) C10L 9/08 (2006.01)
F23G 5/02 (2006.01) F23K 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10B 57/02 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2024-7033709
(22) 출원일자(국제) 2023년03월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/015149
(87) 국제공개번호 WO 2023/177644
국제공개일자 2023년09월21일
(30) 우선권주장
63/320,050 2022년03월15일 미국(US)

(71) 출원인
카본 테크놀로지 홀딩스, 엘엘씨
미국 55128 미네소타 오크데일 이메이션 웨이 1
(72) 발명자
덴넬, 제임스, 에이.
미국 84121 유타 브라이턴 이. 빅 코튼우드 캐년
로드 12080
다우가드, 데런
미국 65550 미주리 뉴버그 7250 카운티 로드
16191
슬랙, 더스틴
미국 49841 미시간 그윈 프로바이더 스트리트 108
(74) 대리인
양영준, 이상남

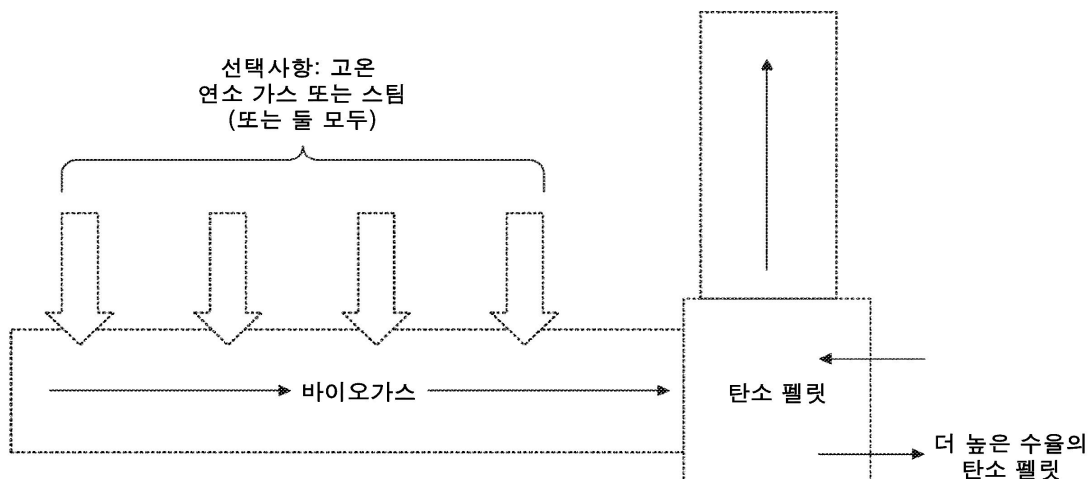
전체 청구항 수 : 총 116 항

(54) 발명의 명칭 키네틱 인터페이스 반응기에서 바이오코크스를 생산하기 위한 프로세스 및 시스템, 그리고 이로부터 생산된 바이오코크스

(57) 요약

바이오코크스를 생성하는 프로세스가 제공되며, 이는 탄소 함유 증기를 포함하는 가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계; 고체 형태의 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계; 키네틱 인터페이스 매체와 가열된 바이오가스 스트림을, 탄소 함유 증기 중 적어도 일부를 바이오코크스로 전환하도록 동작하는 키네틱 인터페이스 반응기 (뒷면에 계속)

대표도



에 도입하는 단계; 키네틱 인터페이스 반응기로부터 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거하는 단계; 및 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 회수하는 단계를 포함한다. 다른 변형은 바이오코크스 생성 프로세스를 제공하며, 이는 탄소 함유 액체를 포함하는 바이오횰드 스트림을 제공하는 단계; 고체 형태의 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계; 키네틱 인터페이스 매체와 바이오횰드 스트림을, 탄소 함유 액체 중 적어도 일부를 바이오코크스로 전환하도록 동작하는 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계; 키네틱 인터페이스 반응기로부터 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거하는 단계; 및 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 회수하는 단계를 포함한다. 많은 실시예가 설명되어 있다.

(52) CPC특허분류

C10B 57/005 (2013.01)

C10L 5/363 (2013.01)

C10L 5/366 (2013.01)

C10L 5/447 (2013.01)

C10L 9/08 (2013.01)

F23G 5/02 (2013.01)

F23K 1/02 (2013.01)

C10L 2290/02 (2013.01)

C10L 2290/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

바이오코크스를 생산하는 연속 프로세스로서, 상기 연속 프로세스는,

가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계- 상기 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함함 -;

상기 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;

상기 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여, 상기 탄소 함유 증기를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계;

상기 고체 바이오코크스를 연속적으로 인출하는 단계;

상기 고체 바이오코크스의 재순환된 부분을 연속적으로 상기 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 상기 고체 바이오코크스의 재순환된 부분은 상기 키네틱 인터페이스 반응기 내에 포함된 키네틱 인터페이스 매체임 -; 및

상기 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계- 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 포함하고, 상기 바이오코크스 생성물 내 총 탄소는 상기 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능성 -을 포함하며,

상기 프로세스는 상기 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는, 프로세스.

청구항 2

제1항에 있어서, 바이오매스 공급원료를 열분해하여 상기 가열된 바이오가스 스트림을 생성하는 단계를 더 포함하며, 상기 탄소 함유 증기는 열분해 증기인, 프로세스.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 쥬, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 억새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함하는, 프로세스.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소 함유 증기는 CO, CO₂, 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜 또는 그 조합으로부터 선택되는, 프로세스.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 매체는 펠릿(pellet) 형태인, 프로세스

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 펠릿은 적어도 약 1 밀리미터에서 최대 약 10 센티미터의 평균 펠릿 유효 직경을 특징으로 하는, 프로세스.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 매체는 분말 형태인, 프로세스.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 분말은 적어도 약 1 마이크론에서 최대 약 500 마이크론의 평균 입자 크기를 특징으로 하는, 프로세스.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 매체는 과립 형태인, 프로세스

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 과립은 적어도 약 100 마이크론에서 최대 약 10 밀리미터의 평균 과립 유효 직경을 특징으로 하는, 프로세스.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 고체 바이오코크스는 상기 키네틱 인터페이스 매체의 표면에 형성되는, 프로세스.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 고체 바이오코크스는 상기 키네틱 인터페이스 매체의 내상으로 형성되는, 프로세스.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 400℃에서 최대 약 1200℃의 코킹 온도를 포함하는, 프로세스.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1bar에서 최대 약 40bar의 코킹 압력을 포함하는, 프로세스.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1초 내지 최대 약 1시간까지의 코킹 증기상 체류 시간을 포함하는, 프로세스.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분에서 최대 약 24시간까지의 코킹 고체상 체류 시간을 포함하는, 프로세스.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간을 포함하는, 프로세스.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 반응 매트릭스로서 상기 키네틱 인터페이스 매체에 의해 씨딩(seeded)되는 코킹 반응을 포함하는, 프로세스.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 상기 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함하는, 프로세스.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 상기 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된, 상기 키네틱 인터페이스 매체가 아닌, 별개의 코킹 촉매에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함하는, 프로세스.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 별개의 코킹 촉매는 상기 키네틱 인터페이스 반응기에서 재사용되도록 연속적으로 또는 주기적으로 재생되는, 프로세스

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 상기 탄소 함유 증기로부터 유리 바이오코크스 입자를 생성하는 촉매화되지 않은 코킹 반응을 포함하는, 프로세스.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 유리 바이오코크스 입자는 화학적으로 또는 물리적으로 상기 키네틱 인터페이스 매체와 조합되지 않는, 프로세스.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 유리 바이오코크스 입자는, 형성된 후, 화학적으로 또는 물리적으로 상기 키네틱 인터페이스 매체와 조합되는, 프로세스.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 탄소 함유 증기의 탄소 전환율은 적어도 25%인, 프로세스.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 탄소 함유 증기의 탄소 전환율은 적어도 50%인, 프로세스.

청구항 27

제25항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 탄소 함유 증기의 탄소 전환율은 적어도 75%인, 프로세스.

청구항 28

제25항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 탄소 함유 증기의 탄소 전환율은 적어도 90%인, 프로세스.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 전환되지 않은 탄소 함유 증기를 포함하는 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 회수하는 단계를 더 포함하는, 프로세스.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 연소시켜 에너지를 생성하는 단계를 더 포함하는, 프로세스.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 에너지를 이용하여 열분해 반응기를 가열하는 단계를 더 포함하고, 상기 열분해 반응기는 상기 키네틱 인터페이스 매체를 제공하도록 구성되고, 상기 키네틱 인터페이스 매체는 바이오매스 공급원료의 열분해된 형태를 포함하는, 프로세스.

청구항 32

제29항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 부분적으로 산화시켜 환원 가스를 생성하는 단계를 더 포함하는, 프로세스.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층(fluidized-bed) 반응기인, 프로세스.

청구항 34

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기가 낙하층(falling-bed) 반응기인, 프로세스.

청구항 35

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 중력 구동(gravity-driven) 용기인, 프로세스.

청구항 36

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 수직 용기 또는 경사 용기인, 프로세스.

청구항 37

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 키네틱 인터페이스 반응기는 수평 용기인, 프로세스.

청구항 38

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 회전로이고, 선택적으로는 상기 회전로는 상기 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 텀블링되고 상기 가열된 바이오가스 스트림이 축방향으로 유동하도록 구성되는, 프로세스.

청구항 39

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 기계적 컨베이어로 구성되는, 프로세스.

청구항 40

제39항에 있어서, 상기 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어, 또는 재순환 컨베이어로부터 선택되는, 프로세스.

청구항 41

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 약 80wt%의 고정 탄소를 포함하는, 프로세스.

청구항 42

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소를 포함하는, 프로세스.

청구항 43

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 약 95 wt%의 고정 탄소를 포함하는, 프로세스.

청구항 44

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 약 99 wt%의 고정 탄소를 포함하는, 프로세스.

청구항 45

제1항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 상기 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 약 75% 재생 가능한, 프로세스.

청구항 46

제1항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 상기 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 약 90% 재생 가능한, 프로세스.

청구항 47

제1항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 상기 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 완전히 재생 가능한, 프로세스.

청구항 48

제1항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물은 본질적으로 회를 포함하지 않는, 프로세스.

청구항 49

제1항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회수 단계에서, 상기 고체 바이오코크스와 상기 키네틱 인터페이스 매체는 서로 분리되는, 프로세스.

청구항 50

제1항 내지 제49항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화제를 첨가하는 단계를 더 포함하고, 상기 탄화제는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 수소화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 할로겐화물, 금속염, 미네랄, 천연 폴리머, 합성 폴리머, 산, 염기, 금속염, 비금속염, 유기 할로겐화물, 무기 할로겐화물 또는 그 유도체 또는 조합을 포함하는, 프로세스.

청구항 51

바이오코크스를 생산하는 연속 프로세스로서, 상기 연속 프로세스는,

바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계- 상기 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함 -;

상기 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;

상기 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여, 상기 탄소 함유 액체를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계;

상기 고체 바이오코크스를 연속적으로 인출하는 단계;

상기 고체 바이오코크스의 재순환된 부분을 연속적으로 상기 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 상기 고체 바이오코크스의 재순환된 부분은 상기 키네틱 인터페이스 반응기 내에 포함된 키네틱 인터페이스 매체임 -; 및

상기 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계- 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 포함하고, 상기 바이오코크스 생성물 내 총 탄소는 상기 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능함 -을 포함하며,

상기 프로세스는 상기 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는, 프로세스.

청구항 52

제51항에 있어서, 바이오매스 공급원료를 열분해하여 상기 바이오리퀴드 스트림을 생성하는 단계를 더 포함하며, 상기 탄소 함유 액체는 응축된 열분해 증기인, 프로세스.

청구항 53

제52항에 있어서, 상기 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 쥬, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 억새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함하는, 프로세스.

청구항 54

제51항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오리퀴드 스트림은 하나 이상의 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜 또는 그 조합을 포함하는, 프로세스.

청구항 55

제51항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 매체는 펠릿 형태인, 프로세스.

청구항 56

제55항에 있어서, 상기 펠릿은 적어도 약 1 밀리미터에서 최대 약 10 센티미터의 평균 펠릿 유효 직경을 특징으로 하는, 프로세스.

청구항 57

제51항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 매체는 분말 형태인, 프로세스.

청구항 58

제57항에 있어서, 상기 분말은 적어도 약 1 마이크론에서 최대 약 500 마이크론의 평균 입자 크기를 특징으로 하는, 프로세스.

청구항 59

제51항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 매체는 과립 형태인, 프로세스.

청구항 60

제59항에 있어서, 상기 과립은 적어도 약 100 마이크론에서 최대 약 10 밀리미터의 평균 과립 유효 직경을 특징으로 하는, 프로세스.

청구항 61

제51항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 고체 바이오코크스는 상기 키네틱 인터페이스 매체의 표면에 형성되는, 프로세스.

청구항 62

제51항 내지 제61항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 고체 바이오코크스는 상기 키네틱 인터페이스 매체의 내상으로 형성되는, 프로세스.

청구항 63

제51항 내지 제62항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 400℃ 내지 최대 약 1200℃의 코킹 온도를 포함하는, 프로세스.

청구항 64

제51항 내지 제63항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1bar에서 최대 약 40bar의 코킹 압력을 포함하는, 프로세스.

청구항 65

제51항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 1시간의 코킹 액체상 체류 시간을 포함하는, 프로세스.

청구항 66

제51항 내지 제65항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간의 코킹 고체상 체류 시간을 포함하는, 프로세스.

청구항 67

제51항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간의 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간을 포함하는, 프로세스.

청구항 68

제51항 내지 제67항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 반응 매트릭스로서 상기 키네틱 인터페이스 매체에 의해 씨딩되는 코킹 반응을 포함하는, 프로세스.

청구항 69

제51항 내지 제68항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 상기 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함하는, 프로세스.

청구항 70

제51항 내지 제69항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 상기 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된, 상기 키네틱 인터페이스 매체가 아닌, 별개의 코킹 촉매에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함하는, 프로세스.

청구항 71

제70항에 있어서, 상기 별개의 코킹 촉매는 상기 키네틱 인터페이스 반응기에서 재사용되도록 연속적으로 또는 주기적으로 재생되는, 프로세스.

청구항 72

제51항 내지 제71항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 효과적인 반응 조건은 상기 탄소 함유 액체로부터 유리 바이오코크스 입자를 생성하는 촉매화되지 않은 코킹 반응을 포함하는, 프로세스.

청구항 73

제72항에 있어서, 상기 유리 바이오코크스 입자는 화학적으로 또는 물리적으로 상기 키네틱 인터페이스 매체와 조합되지 않는, 프로세스.

청구항 74

제72항에 있어서, 상기 유리 바이오코크스 입자는, 형성된 후, 화학적으로 또는 물리적으로 상기 키네틱 인터페이스 매체와 조합되는, 프로세스.

청구항 75

제51항 내지 제74 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 탄소 함유 액체의 탄소 전환율은 적어도 25%인, 프로세스.

청구항 76

제51항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 탄소 함유 액체의 탄소 전환율은 적어도 50%인, 프로세스.

청구항 77

제51항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 탄소 함유 액체의 탄소 전환율은 적어도 75%인, 프로세스.

청구항 78

제51항에 있어서, 상기 전환 동안, 상기 탄소 함유 액체의 탄소 전환율은 적어도 90%인, 프로세스.

청구항 79

제51항 내지 제78항 중 어느 한 항에 있어서, 전환되지 않은 탄소 함유 액체를 회수하는 단계를 더 포함하는, 프로세스.

청구항 80

제79항에 있어서, 상기 전환되지 않은 탄소 함유 액체를 연소시켜 에너지를 생성하는 단계를 더 포함하는, 프로세스.

청구항 81

제80항에 있어서, 상기 에너지를 이용하여 열분해 반응기를 가열하는 단계를 더 포함하고, 상기 열분해 반응기는 상기 키네틱 인터페이스 매체를 제공하도록 구성되는, 프로세스.

청구항 82

제79항에 있어서, 상기 전환되지 않은 탄소 함유 액체를 부분적으로 산화시켜 환원 가스를 생성하는 단계를 더 포함하는, 프로세스.

청구항 83

제51항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기인, 프로세스.

청구항 84

제51항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기가 낙하층 반응기인, 프로세스.

청구항 85

제51항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 중력 구동 용기인, 프로세스.

청구항 86

제51항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 수직 용기 또는 경사 용기인, 프로세스.

청구항 87

제51항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 수평 용기인, 프로세스.

청구항 88

제51항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 회전로이고, 선택적으로는 상기 회전로는 상기 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 텀블링(tumble)되고 상기 가열된 바이오가스 스트림이 축 방향으로 유동하도록 구성되는, 프로세스.

청구항 89

제51항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 기계적 컨베이어로 구성되는, 프로세스.

청구항 90

제89항에 있어서, 상기 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어, 또는 제순환 컨베이어로부터 선택되는, 프로세스.

청구항 91

제51항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 약 80wt%의 고정 탄소를 포함하는, 프로세스.

청구항 92

제51항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소를 포함하는, 프로세스.

청구항 93

제51항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 약 95 wt%의 고정 탄소를 포함하는, 프로세스.

청구항 94

제51항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 약 99 wt%의 고정 탄소를 포함하는, 프로세스.

청구항 95

제51항 내지 제94항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 상기 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 약 75% 재생 가능한, 프로세스.

청구항 96

제51항 내지 제94항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 상기 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 약 90% 재생 가능한, 프로세스.

청구항 97

제51항 내지 제94항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 상기 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 완전히 재생 가능한, 프로세스.

청구항 98

제51항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오코크스 생성물은 본질적으로 회를 포함하지 않는, 프로세스.

청구항 99

제51항 내지 제98항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회수 단계에서, 상기 고체 바이오코크스와 상기 키네틱 인터페이스 매체는 서로 분리되는, 프로세스.

청구항 100

제51항 내지 제99항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화제를 첨가하는 단계를 더 포함하고, 상기 탄화제는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 수소화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 할로겐화물, 금속염, 미네랄, 천연 폴리머, 합성 폴리머, 산, 염기, 금속염, 비금속염, 유기 할로겐화물, 무기 할로겐화물 또는 그 유도체 또는 조합을 포함하는, 프로세스.

청구항 101

연속 프로세스에 의해 생성된 바이오코크스 생성물로서, 상기 연속 프로세스는,

가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계- 상기 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함함 -;

상기 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;

상기 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여, 상기 탄소 함유 증기를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계;

상기 고체 바이오코크스를 연속적으로 인출하는 단계;

상기 고체 바이오코크스의 재순환된 부분을 연속적으로 상기 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 상기 고체 바이오코크스의 재순환된 부분은 상기 키네틱 인터페이스 반응기 내에 함유된 키네틱 인터페이스 매체임-; 및

상기 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계- 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 포함하고, 상기 바이오코크스 생성물 내 총 탄소는 상기 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능함-을 포함하며,

상기 프로세스는 상기 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는, 바이오코크스 생성물.

청구항 102

연속 프로세스에 의해 생성된 바이오코크스 생성물로서, 상기 연속 프로세스는,

바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계- 상기 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함-;

상기 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;

상기 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여, 상기 탄소 함유 액체를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계;

상기 고체 바이오코크스를 연속적으로 인출하는 단계;

상기 고체 바이오코크스의 재순환된 부분을 연속적으로 상기 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 상기 고체 바이오코크스의 재순환된 부분은 상기 키네틱 인터페이스 반응기 내에 포함된 키네틱 인터페이스 매체임-; 및

상기 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계- 상기 바이오코크스 생성물은 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 포함하고, 상기 바이오코크스 생성물 내 총 탄소는 상기 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능함-을 포함하며,

상기 프로세스는 상기 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는, 바이오코크스 생성물.

청구항 103

바이오코크스를 연속적으로 생성하기 위한 시스템으로서, 상기 시스템은, 키네틱 인터페이스 반응기를 포함하며, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 가열된 바이오가스 스트림 및/또는 바이오리퀴드 스트림을 상기 키네틱 인터페이스 반응기로 공급하도록 구성된 제1 입구를 포함하고, 상기 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함하고, 상기 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함하며, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 상기 탄소 함유 증기 및/또는 상기 탄소 함유 액체를 고체 바이오코크스로 전환하기 위한 효과적인 반응 조건 하에 동작하도록 구성되며, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 상기 고체 바이오코크스를 연속적으로 또는 반 연속적으로 인출하도록 구성된 제1 출구를 포함하고, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 상기 출구로부터 인출된 상기 고체 바이오코크스 중 적어도 일부를 공급하도록 구성된 제2 입구를 포함하고, 상기 제1 출구 또는 제2 출구는 바이오코크스 생성물을 인출하고 회수하도록 구성되는, 시스템.

청구항 104

제103항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기인, 시스템.

청구항 105

제103항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기가 낙하층 반응기인, 시스템.

청구항 106

제103항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 중력 구동 용기인, 시스템.

청구항 107

제103항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 수직 용기 또는 경사 용기인, 시스템.

청구항 108

제103항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 수평 용기인, 시스템.

청구항 109

제103항에 있어서, 상기 키네틱 인터페이스 반응기는 회전로인, 시스템.

청구항 110

제109항에 있어서, 상기 회전로는 상기 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 튜블링되고 상기 가열된 바이오가스 스트림 및/또는 상기 바이오리퀴드 스트림이 축방향으로 유동하도록 구성되는, 시스템.

청구항 111

제103항에 있어서, 상기 시스템은 상기 키네틱 인터페이스 매체를 상기 키네틱 인터페이스 반응기로 및/또는 그를 통해 공급하기 위한 기계적 컨베이어로 구성되는, 시스템.

청구항 112

제111항에 있어서, 상기 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어인, 시스템.

청구항 113

제111항에 있어서, 상기 기계적 컨베이어는 벨트 컨베이어인, 시스템.

청구항 114

제111항에 있어서, 상기 기계적 컨베이어는 체인 컨베이어인, 시스템.

청구항 115

제111항에 있어서, 상기 기계적 컨베이어는 연속 유동 컨베이어인, 시스템.

청구항 116

제111항에 있어서, 상기 기계적 컨베이어는 재순환 컨베이어인, 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0002] 본 출원은 2022년 3월 15일자로 출원된 미국 가특허 출원 제63/320,050호의 우선권 이익을 주장하며, 해당 출원은 그 전체가 참조로 본 출원에 통합된다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 발명은 일반적으로 바이오코크스를 제조하는 프로세스 및 시스템과, 이로부터 획득된 바이오코크스 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 전통적으로, 코크스는 약 80 내지 90 wt%의 탄소를 함유한 단단하고 검은 형태의 석탄이다. 코크스는 금속 제조, 예컨대, 강철 생산을 위한 야금 코크스를 비롯하여 다수의 산업에 사용된다. 코크스는 공기가 없는 상태에서 석탄을 가열하는 분해 증류를 통해 상업적으로 제조되어 왔다.

[0006] 코크스는 주조, 철합금 생산, 산화칼슘으로부터 탄화칼슘 생산, 에너지 제공을 위한 연료로 사용된다. 코크스는 공정 열을 제공하는 에너지 역할; 금속 광석의 환원이나 금속의 탄화를 위한 원소 탄소원으로서의 화학적 역할; 또는 장입 물질의 지지체, 층의 가스 투과성 또는 액체 금속 배액과 같은 물리적 역할을 할 수 있다. 예를 들어, 주조 코크스는 선철 제조 프로세스 동안 지지 매트릭스, 환원제, 에너지 운반체로서 사용된다.

[0007] 석탄과 같은 화석 자원과 연관된 경제적, 환경적, 사회적 비용의 증가로 인해, 코크스 및 유사한 탄소 생성물을 생성하는 데 재생 가능한 바이오매스를 사용할 수 있게 하는 기술이 본 기술 분야에 필요하다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0008] 개시된 기술의 일부 변형은 바이오코크스를 생산하는 프로세스를 제공하며, 이러한 프로세스는 다음을 포함한다:

[0009] 가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계- 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함함 -;

[0010] 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태임 -;

[0011] 키네틱 인터페이스 매체와 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;

[0012] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 증기를 바이오코크스로 전환하는 단계- 바이오코크스는 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능하고, 바이오코크스는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되어 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성함 -;

[0013] 키네틱 인터페이스 반응기로부터 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거하는 단계; 및

[0014] 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 회수하는 단계.

[0015] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 펠릿(pellet) 형태이다. 펠릿은 적어도 약 1 밀리미터에서 최대 약 10 센티미터까지의 평균 펠릿 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 분말 형태이다. 분말은 적어도 약 1 마이크론에서 최대 약 500 마이크론까지의 평균 입자 크기를 특징으로 할 수 있다.

[0017] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 과립의 형태이다. 과립은 적어도 약 100 마이크론에서 최대 약 10 밀리미터까지의 평균 과립 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 키네틱 인터페이스 반응기 내에서 적어도 약 10 센티미터에서 최대 약 10 미터의 층 깊이(bed depth)를 갖는다.

[0019] 키네틱 인터페이스 매체는 제1 바이오매스 공급원료의 열분해된 형태를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 제1 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 짚, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 억새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함한다.

[0020] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 원료 바이오매스 공급원료를 포함한다. 원료 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 짚, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 억새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

- [0021] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 원료 바이오매스 공급원료와 열분해 바이오매스 공급원료의 혼합물을 포함한다.
- [0022] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 이전에 형성된 바이오코크스 또는 이전에 형성된 다른 탄소원을 포함한다.
- [0023] 일부 실시예에서, 이 프로세스는 또한 제2 바이오매스 공급원료를 열분해하여 가열된 바이오가스 스트림을 생성하는 단계를 더 포함하고, 탄소 함유 증기는 열분해 증기를 포함한다. 제2 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벧짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 짚, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 억새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.
- [0024] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 제1 바이오매스 공급원료의 열분해 형태를 포함하고, 가열된 바이오가스 스트림은 제1 바이오매스 공급원료의 열분해 동안 생성되고, 키네틱 인터페이스 매체와 가열된 바이오가스 스트림은 공통적인 열분해 반응기에서 획득된다.
- [0025] 일부 실시예에서, 가열된 바이오가스 스트림은 CO, CO₂, 알케인(예를 들어, 메탄), 올레핀(예를 들어, 에틸렌), 방향족(예를 들어, 크실렌), 알데히드(예를 들어, 포름알데히드), 케톤(예를 들어, 아세톤), 산(예를 들어, 아세트산), 알콜(예를 들어, 메탄올) 또는 그 조합을 포함한다.
- [0026] 일부 실시예에서는, 전환 단계 동안 바이오코크스가 키네틱 인터페이스 매체의 표면에 형성된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 전환 단계 동안 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체의 내상(internal phase)으로 형성된다.
- [0027] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 400°C에서 최대 약 1200°C의 코킹 온도를 포함한다.
- [0028] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1bar에서 최대 약 40bar의 코킹 압력을 포함한다.
- [0029] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1초 내지 최대 약 1시간까지의 코킹 증기상(vapor-phase) 체류 시간을 포함한다.
- [0030] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 코킹 고체상(solid-phase) 체류 시간을 포함한다.
- [0031] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간을 포함한다.
- [0032] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 반응 매트릭스로서 키네틱 인터페이스 매체에 의해 씨딩되는(seeded) 코킹 반응을 포함한다. 이러한 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소 성장을 씨딩하거나 개시하지만 진정한 촉매로 기능하지는 않는다.
- [0033] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함한다.
- [0034] 특정 실시예에서는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되고 씨딩되는 둘 모두가 이루어지는 코킹 반응을 포함한다.
- [0035] 일부 실시예에서는, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된, 키네틱 인터페이스 매체가 아닌, 별개의 코킹 촉매에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함한다.
- [0036] 일부 실시예에서, 탄소 함유 증기의 탄소 전환율은 탄소 함유 증기를 바이오코크스로 전환하는 단계에서 적어도 25%이다. 특정 실시예에서, 이 탄소 전환율은 적어도 50%, 적어도 75%, 또는 적어도 90%이다.
- [0037] 일부 실시예에서, 이 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 바이오코크스 농후(biocoke-rich) 생성물과 회수된 키네틱 인터페이스 매체로 분리하는 단계를 더 포함한다. 회수된 키네틱 인터페이스 매체는 선택적으로 적어도 부분적으로 키네틱 인터페이스 반응기로 재순환된다. 바이오코크스 농후 생성

물은 저장, 판매, 운송, 다른 생성물로 전환하거나 달리 사용할 수 있다.

- [0038] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 적어도 일부를 열분해 반응기로 전달하는 단계; 및 열분해된 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 생성하는 단계를 더 포함한다. 열분해된 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 입구를 통해 키네틱 인터페이스 반응기로 다시 도입될 수 있다.
- [0039] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 전환되지 않은 탄소 함유 증기를 포함하는 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 회수하는 단계를 더 포함한다.
- [0040] 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 연소되고, 이에 의해, 에너지를 생성할 수 있다. 일부 실시예에서는 열분해 반응기를 가열하기 위해 에너지를 이용하며, 예컨대, 열분해 반응기는 키네틱 인터페이스 반응기를 위한 키네틱 인터페이스 매체로서 바이오매스 공급원료의 열분해된 형태를 제공하도록 구성된다.
- [0041] 대안적으로 또는 추가적으로, 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 부분적으로 산화되어 적어도 H_2 및/또는 CO를 함유하는 환원 가스를 생성할 수 있다.
- [0042] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 회수 단계 중 또는 회수 단계 후에 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 중 적어도 일부를 제거하여 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 형성하는 단계; 및 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기의 입구로 재순환하는 단계를 더 포함한다.
- [0043] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 회수 단계 중 또는 회수 단계 후에 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 중 적어도 일부를 제거하여 탄소를 포함하는 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 형성하는 단계; 및 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 열분해 반응기로 전달하는 단계를 더 포함한다.
- [0044] 다양한 프로세스에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 예를 들어 유동층(fluidized-bed) 반응기, 낙하층(falling-bed) 반응기, 중력 구동(gravity-driven) 용기, 수직 용기, 경사 용기, 수평 용기, 회전로 또는 그 조합이다. 키네틱 인터페이스 반응기가 회전로인 경우, 회전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 텀블링(tumble)되고 가열된 바이오가스 스트림이 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.
- [0045] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 기계적 컨베이어로 구성된다. 기계적 컨베이어는 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하거나, 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기를 통해 운반하거나, 또는 이들 둘 모두를 수행할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 기계적 컨베이어는 제거 단계에서 키네틱 인터페이스 반응기 외부로 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 운반할 수 있다. 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어, 재순환 컨베이어 또는 그 조합일 수 있다.
- [0046] 가열된 바이오가스 스트림을 이용하는 일부 실시예에서는 제거 단계가 연속적 또는 반연속적으로 수행된다. 제거 단계는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성한 직후에 수행할 수 있다. 다른 실시예에서는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체가 축적되고, 제거 단계는 주기적으로 또는 간헐적으로 수행된다. 일부 실시예에서, 바이오리퀴드 스트림을 이용하여 제거 단계가 회분 단위(batch-wise)로 수행된다. 제거 단계가 연속적, 반연속적 또는 회분식 중 어느 것이든, 그 프로세스가 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는 것이 바람직할 수 있다.
- [0047] 일부 프로세스에서, 키네틱 인터페이스 매체는 적어도 약 25 wt%의 총 탄소, 적어도 약 50 wt%의 총 탄소, 또는 적어도 약 75 wt%의 총 탄소를 포함한다.
- [0048] 일부 프로세스에서는, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 적어도 약 50 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 75 wt%의 고정 탄소, 또는 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소를 포함한다.
- [0049] 일부 프로세스에서는 바이오코크스가 적어도 약 80 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 95 wt%의 고정 탄소, 또는 적어도 약 99 wt%의 고정 탄소를 포함한다. 일부 실시예에서, 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체보다 총 탄소 함량이 더 높다.
- [0050] 바이오코크스 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율 측정으로부터 결정될 때, 적어도 약 75%가 재생 가능할 수 있다. 일부 실시예에서, 바이오코크스 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 90% 재생 가능하다. 특정 실시예에서, 바이오코크스 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$

동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 완전히 재생 가능하다.

- [0051] 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 일반적으로 바이오코크스 자체와 비교하여 탄소 함량을 비롯한 조성이 다르다. 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 50% 재생 가능할 수 있다. 일부 실시예에서, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 90% 재생 가능하다. 특정 실시예에서, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 완전히 재생 가능하다.
- [0052] 일부 실시예에서, 바이오코크스는 본질적으로 회(ash)를 포함하지 않는다. 이러한 실시예 또는 다른 실시예에서, 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체보다 회 함량이 더 낮다.
- [0053] 일부 실시예에서, 이 프로세스는 탄소 함유 증기로부터 유리 바이오코크스 입자를 생성하는 단계를 더 포함하고, 유리 바이오코크스 입자는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되지 않는다. 유리 바이오코크스 입자는 탄소 함유 증기에서만 유래될 수 있으며, 키네틱 인터페이스 매체에서 직접적으로 유래될 수는 없다. 대안적으로, 키네틱 인터페이스 매체가 탄소를 포함하는 경우, 유리 바이오코크스 입자는 탄소 함유 증기와 키네틱 인터페이스 매체 모두에서 유래될 수 있다. 탄소 함유 증기로부터 유리 바이오코크스 입자가 생성되는 일부 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자의 형성은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되거나 씨딩된다.
- [0054] 일부 프로세스에서는 탄화제를 하나 이상의 단계에 추가한다. 탄화제는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 수소화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 할로겐화물, 금속염, 미네랄, 천연 폴리머, 합성 폴리머, 산, 염기, 금속염, 비금속염, 유기 할로겐화물, 무기 할로겐화물 또는 그 유도체 또는 조합을 포함할 수 있다.
- [0055] 기술의 다른 변형에서, 바이오코크스를 생산하는 프로세스는 다음을 포함한다:
- [0056] 바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계- 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함 -;
- [0057] 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태임 -;
- [0058] 키네틱 인터페이스 매체와 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;
- [0059] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 액체를 바이오코크스로 전환하는 단계- 바이오코크스는 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능하고, 바이오코크스는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되어 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성함 -;
- [0060] 키네틱 인터페이스 반응기로부터 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거하는 단계; 및
- [0061] 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 회수하는 단계.
- [0062] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 펠릿 형태이다. 펠릿은 적어도 약 1 밀리미터에서 최대 약 10 센티미터까지의 평균 펠릿 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.
- [0063] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 분말 형태이다. 분말은 적어도 약 1 마이크론에서 최대 약 500 마이크론까지의 평균 입자 크기를 특징으로 할 수 있다.
- [0064] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 과립의 형태이다. 과립은 적어도 약 100 마이크론에서 최대 약 10 밀리미터까지의 평균 과립 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.
- [0065] 일부 실시예에서, 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 경우, 키네틱 인터페이스 매체는 키네틱 인터페이스 반응기 내에서 적어도 약 10 센티미터에서 최대 약 10 미터의 층 깊이를 갖는다.
- [0066] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스는 제1 바이오매스 공급원료의 열분해된 형태이다. 제1 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벧짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 쥬, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 역새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피

칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

[0067] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 원료 바이오매스 공급원료를 포함한다. 원료 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 쥬, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 억새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

[0068] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 원료 바이오매스 공급원료와 열분해된 바이오매스 공급원료의 혼합물을 포함한다. 이러한 실시예에서, 열분해 바이오매스는 원료 바이오매스와 동일한 유형의 공급원료(예를 들어, 소나무와 열분해 소나무)에서 나올 수 있고, 또는 서로 다른 유형의 공급원료(예를 들어, 비열분해 소나무와 열분해 옥수수대)에서 나올 수 있다.

[0069] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 이전에 형성된 바이오코크스를 포함한다.

[0070] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 이 프로세스는 제2 바이오매스 공급원료의 열분해로부터 바이오리퀴드 스트림을 생성하는 단계를 더 포함한다. 제2 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 쥬, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 억새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 바이오리퀴드 스트림은 응축된 열분해 증기, 증기 응축이 아닌 열분해 액체(예를 들어, 타르) 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

[0071] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 바이오리퀴드 스트림은 제1 바이오매스 공급원료의 열분해로부터 생성되고, 키네틱 인터페이스 매체와 바이오리퀴드 스트림은 공통적인 열분해 반응기에서 획득된다.

[0072] 바이오리퀴드 스트림은 하나 이상의 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 바이오리퀴드 스트림은 바이오매스 열분해에서 나온 타르, 리그닌 및/또는 고분자량 성분을 함유할 수 있다.

[0073] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 중에 키네틱 인터페이스 매체 표면에 바이오코크스가 형성된다. 이러한 실시예 또는 다른 실시예에서, 전환 단계 동안 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체의 내상으로 형성된다.

[0074] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 400°C 내지 최대 약 1200°C의 코킹 온도를 포함한다.

[0075] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1bar 내지 최대 약 40bar까지의 코킹 압력을 포함한다.

[0076] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 1시간까지의 코킹 액체상 체류 시간을 포함한다.

[0077] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 코킹 고체상 체류 시간을 포함한다.

[0078] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도

약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간을 포함한다.

- [0079] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 반응 매트릭스로서 키네틱 인터페이스 매체에 의해 씨딩되는 코킹 반응을 포함한다.
- [0080] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함한다.
- [0081] 일부 실시예에서는, 전환 단계 동안 바이오리퀴드 스트림을 이용하여, 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된, 키네틱 인터페이스 매체가 아닌, 별개의 코킹 촉매에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함하는 효과적인 반응 조건이 제공된다.
- [0082] 탄소 함유 액체의 탄소 전환율은 탄소 함유 액체를 바이오코크스로 전환하는 단계에서 적어도 25%일 수 있다. 일부 실시예에서, 탄소 전환율은 적어도 50%, 적어도 75%, 또는 적어도 90%이다.
- [0083] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서, 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 바이오코크스 농후 생성물과 회수된 키네틱 인터페이스 매체로 분리하는 단계를 더 포함한다.
- [0084] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서, 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 적어도 일부를 열분해 반응기로 전달하는 단계; 및 열분해된 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 생성하는 단계를 더 포함한다. 열분해된 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 다시 키네틱 인터페이스 반응기 입구로 재순환될 수 있다.
- [0085] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서, 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 회수하는 단계가 더 포함된다. 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 연소되고, 이에 의해, 에너지를 생성할 수 있다. 에너지는 바이오매스 공급원료의 열분해된 형태로 키네틱 인터페이스 매체를 제공하도록 구성된 열분해 반응기를 가열하는 데 이용될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 부분적으로 산화되어 환원 가스를 생성할 수 있다.
- [0086] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서, 프로세스는 회수 단계 중 또는 회수 단계 이후에 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 중 적어도 일부를 제거하여 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 형성하는 단계; 및 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기의 입구로 재순환하는 단계를 더 포함한다.
- [0087] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서, 프로세스는 회수 단계 중 또는 회수 단계 이후에 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 중 적어도 일부를 제거하여 탄소를 포함하는 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 형성하는 단계; 및 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 열분해 반응기로 전달하는 단계를 더 포함한다.
- [0088] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 다양한 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기, 낙하층 반응기, 중력 구동 용기, 수직 용기, 경사 용기, 수평 용기, 회전로 또는 그 조합(예를 들어, 중력 구동 수직 낙하층 용기)이다. 키네틱 인터페이스 반응기가 회전로인 경우, 회전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 텀블링되고 바이오리퀴드 스트림은 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.
- [0089] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 기계적 컨베이어로 구성된다. 기계적 컨베이어는 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하거나, 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기를 통해 운반하거나, 또는 이들 둘 모두를 수행할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 기계적 컨베이어는 제거 단계에서 키네틱 인터페이스 반응기 외부로 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 운반할 수 있다. 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어, 재순환 컨베이어 또는 그 조합일 수 있다.
- [0090] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 제거 단계를 연속적으로 또는 반연속적으로 수행한다. 제거 단계는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성한 직후에 수행할 수 있다. 다른 실시예에서는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체가 축적되고, 제거 단계는 주기적으로 또는 간헐적으로 수행된다. 일부 실시예에서, 바이오리퀴드 스트림을 이용하여 제거 단계가 회분 단위(batch-wise)로 수행된다. 제거 단계가 연속적, 반연속적 또는 회분식 중 어느 것이든, 그 프로세스로 인해 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는 것이 바람직할 수 있다.

- [0091] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서, 키네틱 인터페이스 매체는 적어도 약 25 wt%의 총 탄소, 적어도 약 50 wt%의 총 탄소, 또는 적어도 약 75 wt%의 총 탄소를 포함한다.
- [0092] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 적어도 약 50 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 75 wt%의 고정 탄소, 또는 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소를 포함한다.
- [0093] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서, 바이오코크스는 적어도 약 80 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 95 wt%의 고정 탄소, 또는 적어도 약 99 wt%의 고정 탄소를 포함한다. 특정 실시예에서, 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체보다 총 탄소 함량이 더 높다.
- [0094] 바이오코크스 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정으로부터 결정될 때, 적어도 약 75%가 재생 가능할 수 있다. 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서 바이오코크스 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 90% 재생 가능하다. 특정 실시예에서, 바이오코크스 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 완전히 재생 가능하다.
- [0095] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 프로세스에서, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 일반적으로 바이오코크스 자체와 비교하여 탄소 함량을 비롯한 조성이 다르다. 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 50% 재생 가능할 수 있다. 일부 실시예에서, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 90% 재생 가능하다. 특정 실시예에서, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 완전히 재생 가능하다.
- [0096] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 바이오코크스는 본질적으로 회를 포함하지 않는다. 이러한 실시예 또는 다른 실시예에서, 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체보다 회 함량이 더 낮다.
- [0097] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 탄소 함유 액체로부터 유리 바이오코크스 입자를 생성하는 단계를 더 포함하고, 유리 바이오코크스 입자는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되지 않는다. 유리 바이오코크스 입자는 탄소 함유 액체에서만 유래될 수 있으며, 키네틱 인터페이스 매체에서 직접적으로 유래될 수는 없다. 대안적으로, 키네틱 인터페이스 매체가 탄소를 포함하는 경우, 유리 바이오코크스 입자는 탄소 함유 액체와 키네틱 인터페이스 매체 모두에서 유래될 수 있다. 탄소 함유 액체로부터 유리 바이오코크스 입자가 생성되는 일부 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자의 형성은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되거나 씨딩된다.
- [0098] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서는 하나 이상의 단계에서 탄화제가 추가된다. 탄화제는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 수소화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 할로겐화물, 금속염, 미네랄, 천연 폴리머, 합성 폴리머, 산, 염기, 금속염, 비금속염, 유기 할로겐화물, 무기 할로겐화물 또는 그 유도체 또는 조합을 포함할 수 있다.
- [0099] 바이오코크스 생성물이 개시된 기술에 의해 제공된다. 일부 변형에서 바이오코크스 생성물은 다음을 포함하는 프로세스에 의해 생산된다:
- [0100] 가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계- 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함함 -;
- [0101] 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태임 -;
- [0102] 키네틱 인터페이스 매체와 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;
- [0103] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 증기를 바이오코크스로 전환하는 단계- 바이오코크스는 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능하고, 바이오코크스는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되어 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성함 -;
- [0104] 키네틱 인터페이스 반응기로부터 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거하는 단계; 및
- [0105] 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 생성물을 회수하는 단계.

- [0106] 다른 변형에서 바이오코크스 생성물은 다음을 포함하는 프로세스에 의해 생산된다:
- [0107] 바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계- 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함 -;
- [0108] 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태임 -;
- [0109] 키네틱 인터페이스 매체와 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;
- [0110] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 액체를 바이오코크스로 전환하는 단계- 바이오코크스는 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능하고, 바이오코크스는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되어 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성함 -;
- [0111] 키네틱 인터페이스 반응기로부터 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거하는 단계; 및
- [0112] 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 생성물을 회수하는 단계.
- [0113] 또 다른 변형은 바이오코크스를 생산하기 위한 시스템을 제공하며, 시스템은 다음을 포함한다:
- [0114] 키네틱 인터페이스 반응기;
- [0115] 가열된 바이오가스 스트림 및/또는 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기로 공급하도록 구성된 제1 입구- 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함하고, 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함 -;
- [0116] 키네틱 인터페이스 반응기 내에 함유된 키네틱 인터페이스 매체- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태이고, 키네틱 인터페이스 반응기는 탄소 함유 증기를 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되는 바이오코크스로 전환하기 위한 효과적인 반응 조건 하에 동작하도록 구성됨 -; 및
- [0117] 바이오코크스를 인출하도록 구성된 제1 출구.
- [0118] 일부 시스템에서는 제1 입구가 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기로 공급하도록 구성된다. 다른 시스템에서, 제1 입구는 키네틱 인터페이스 반응기에 바이오리퀴드 스트림을 공급하도록 구성된다. 특정 시스템에서는 제1 입구가 가열된 바이오가스 스트림과 바이오리퀴드 스트림(예를 들어, 과포화 습식 증기 스트림)의 혼합물을 키네틱 인터페이스 반응기로 공급하도록 구성된다. 특정 시스템에서는, 키네틱 인터페이스 반응기가 가열된 바이오가스 스트림이나 바이오리퀴드 스트림, 또는 그 혼합물로 동작하도록 설계된 경우, 제1 입구는 가열된 바이오가스 스트림이나 바이오리퀴드 스트림, 또는 양자 모두를 서로 다른 시간에 공급하도록 구성된다.
- [0119] 일부 시스템에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기, 낙하층 반응기, 중력 구동 용기, 수직 용기, 경사 용기, 수평 용기, 회전로 또는 그 조합 중에서 선택된다. 회전로를 키네틱 인터페이스 반응기(또는 다수의 키네틱 인터페이스 반응기 중 하나)로 사용하는 시스템에서, 회전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 텀블링되고 가열된 바이오가스 스트림 및/또는 바이오리퀴드 스트림이 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.
- [0120] 일부 시스템은 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기로 및/또는 그를 통해 및/또는 그 외부로 공급하기 위한 기계적 컨베이어로 구성된다. 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어, 재순환 컨베이어 또는 그 조합일 수 있다.
- [0121] 기술의 일부 변형은 바이오코크스를 생산하는 연속 프로세스를 제공하며, 연속 프로세스는 다음 단계를 포함하고:
- [0122] 가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계- 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함함 -;
- [0123] 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;
- [0124] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 증기를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계;
- [0125] 고체 바이오코크스를 연속적으로 인출하는 단계;
- [0126] 고체 바이오코크스의 재순환된 부분을 연속적으로 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 고체 바이오코크스의 재순환 부분은 키네틱 인터페이스 반응기 내에 함유된 키네틱 인터페이스 매체임 -; 및

- [0127] 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계- 바이오코크스 생성물은 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 생성물 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능함 -
- [0128] 이 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는다.
- [0129] 일부 실시예에서, 이 프로세스는 바이오매스 공급원료를 열분해하여 가열된 바이오가스 스트림을 생성하는 단계를 더 포함하고, 탄소 함유 증기는 열분해 증기이다. 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 짚, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 역새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.
- [0130] 일부 실시예에서, 탄소 함유 증기는 CO, CO₂, 알케인(예를 들어, 에탄), 올레핀(예를 들어, 프로필렌), 방향족(예를 들어, 톨루엔), 알데히드(예를 들어, 아세트알데히드), 케톤(예를 들어, 아세틸아세톤), 산(예를 들어, 포름산), 알콜(예를 들어, 프로판올) 또는 그 조합으로부터 선택된다.
- [0131] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 펠릿 형태이다. 펠릿은 적어도 약 1 밀리미터에서 최대 약 10 센티미터까지의 평균 펠릿 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.
- [0132] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 분말 형태이다. 분말은 적어도 약 1 마이크론에서 최대 약 500 마이크론까지의 평균 입자 크기를 특징으로 할 수 있다.
- [0133] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 과립의 형태이다. 과립은 적어도 약 100 마이크론에서 최대 약 10 밀리미터까지의 평균 과립 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.
- [0134] 일부 실시예에서는, 전환 단계 동안, 고체 바이오코크스가 키네틱 인터페이스 매체의 표면에 형성된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 전환 단계 동안, 고체 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체의 내상으로 형성된다.
- [0135] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 400°C에서 최대 약 1200°C의 코킹 온도를 포함한다.
- [0136] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1bar에서 최대 약 40bar의 코킹 압력을 포함한다.
- [0137] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1초 내지 최대 약 1시간까지의 코킹 증기상 체류 시간을 포함한다.
- [0138] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 코킹 고체상 체류 시간을 포함한다.
- [0139] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간을 포함한다.
- [0140] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 반응 매트릭스로서 키네틱 인터페이스 매체에 의해 씨딩되는(seeded) 코킹 반응을 포함한다. 이러한 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소 성장을 씨딩하거나 개시하지만 진정한 촉매로 기능하지는 않는다.
- [0141] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함한다.
- [0142] 일부 실시예에서는, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된, 키네틱 인터페이스 매체가 아닌, 별개의 코킹 촉매에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함한다. 특정 실시예에서는, 별개의 코킹 촉매가 키네틱 인터페이스 반응기에서 재사용되도록 연속적으로 또는 주기적으로 재생된다. 예를 들어, 별개의 코킹 촉매가 알루미늄옥시화물이고 촉매가 탄소의 불응성(recalcitrant) 형태에 의해 비활성화되면, 공기 중에서 산화하여 촉매를 재생할 수 있다.

- [0143] 일부 실시예에서는, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 탄소 함유 증기로부터 유리 바이오코크스 입자를 생성하는 촉매화되지 않은 코킹 반응을 포함한다. 특정 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되지 않는다. 다른 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 형성된 후, 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합된다.
- [0144] 일부 실시예에서, 탄소 함유 증기의 고체 바이오코크스로의 탄소 전환율은 전환 단계에서 적어도 25%이다. 특정 실시예에서, 탄소 전환율은 적어도 50%, 적어도 75%, 또는 적어도 90%이다.
- [0145] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 전환되지 않은 탄소 함유 증기를 포함하는 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 회수하는 단계를 더 포함한다. 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 공기나 산소와 함께 연소되어 에너지를 생성할 수 있다. 에너지는 키네틱 인터페이스 매체를 제공하도록 구성된 열분해 반응기를 가열하는 데 사용될 수 있고, 키네틱 인터페이스 매체는 제1 바이오매스 공급원료의 열분해된 형태를 포함한다. 대안적으로 또는 추가적으로, 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 공기 또는 산소로 부분적으로 산화되어 H_2 및/또는 CO를 함유하는 환원 가스를 생성할 수 있다.
- [0146] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기, 낙하층 반응기, 중력 구동 용기, 수직 용기, 경사 용기, 수평 용기 또는 회전로이다. 회전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 튕겨나가고 가열된 바이오가스 스트림이 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.
- [0147] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 예컨대, 재순환된 바이오코크스를 키네틱 인터페이스 반응기로 운반하거나, 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기를 통해 운반하거나, 및/또는 고체 바이오코크스 생성물을 키네틱 인터페이스 반응기 외부로 운반하기 위한 기계적 컨베이어로 구성된다. 예를 들어, 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어 또는 재순환 컨베이어 중에서 선택될 수 있다.
- [0148] 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 적어도 약 80 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 95 wt%의 고정 탄소, 또는 적어도 약 99 wt%의 고정 탄소를 포함한다.
- [0149] 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 75% 재생 가능하다. 특정 실시예에서, 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 90% 재생 가능하거나 100%(완전히) 재생 가능하다.
- [0150] 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 본질적으로 회를 포함하지 않는다.
- [0151] 일부 실시예에서는, 회수 단계에서 고체 바이오코크스와 키네틱 인터페이스 매체가 서로 분리된다.
- [0152] 일부 실시예에서, 이 프로세스는 또한 탄화제를 추가하는 단계를 더 포함하고, 탄화제는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 수소화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 할로겐화물, 금속염, 미네랄, 천연 폴리머, 합성 폴리머, 산, 염기, 금속염, 비금속염, 유기 할로겐화물, 무기 할로겐화물 또는 그 유도체 또는 조합을 포함한다.
- [0153] 이 기술의 다른 변형은 바이오코크스를 생산하기 위한 연속 프로세스를 제공하며, 연속 프로세스는 다음 단계를 포함하고:
- [0154] 바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계- 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함 -;
- [0155] 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;
- [0156] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 액체를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계;
- [0157] 고체 바이오코크스를 연속적으로 인출하는 단계;
- [0158] 고체 바이오코크스의 재순환된 부분을 연속적으로 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 고체 바이오코크스의 재순환 부분은 키네틱 인터페이스 반응기 내에 함유된 키네틱 인터페이스 매체임 -; 및
- [0159] 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계- 바이오코크스 생성물은 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 생성물 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능함 -

- [0160] 이 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는다.
- [0161] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서, 프로세스는 바이오매스 공급원료를 열분해하여 바이오리퀴드 스트림을 생성하고, 응축된 열분해 증기를 탄소 함유 액체로 수집하는 단계를 더 포함한다. 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 쥬, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 역새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.
- [0162] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 바이오리퀴드 스트림은 하나 이상의 알케인(예를 들어, n-헥산), 올레핀(예를 들어, 시클로펜텐), 방향족(예를 들어, 리그닌 단편), 알데히드(예를 들어, n-헥사날), 케톤(예를 들어, 시클로헥사논), 산(예를 들어, 리그노술포산), 알콜(예를 들어, 시클로헥사놀) 또는 그 조합을 포함한다.
- [0163] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 펠릿 형태이다. 펠릿은 적어도 약 1 밀리미터에서 최대 약 10 센티미터까지의 평균 펠릿 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.
- [0164] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 분말 형태이다. 분말은 적어도 약 1 마이크로미터에서 최대 약 500 마이크로미터까지의 평균 입자 크기를 특징으로 할 수 있다.
- [0165] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 과립의 형태이다. 과립은 적어도 약 100 마이크로미터에서 최대 약 10 밀리미터까지의 평균 과립 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.
- [0166] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 중에 키네틱 인터페이스 매체 표면에 고체 바이오코크스가 형성된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 전환 단계 동안, 고체 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체의 내상으로 형성된다.
- [0167] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 400°C 내지 최대 약 1200°C의 코킹 온도를 포함한다.
- [0168] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1bar 내지 최대 약 40bar까지의 코킹 압력을 포함한다.
- [0169] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 1시간까지의 코킹 액체상 체류 시간을 포함한다.
- [0170] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 코킹 고체상 체류 시간을 포함한다.
- [0171] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간을 포함한다.
- [0172] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 반응 매트릭스로서 키네틱 인터페이스 매체에 의해 씨딩되는 코킹 반응을 포함한다.
- [0173] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함한다.
- [0174] 일부 실시예에서는, 전환 단계 동안 바이오리퀴드 스트림을 이용하여, 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된, 키네틱 인터페이스 매체가 아닌, 별개의 코킹 촉매에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함하는 효과적인 반응 조건이 제공된다. 특정 실시예에서는, 별개의 코킹 촉매가 키네틱 인터페이스 반응기에서 재사용되도록 연속적으로 또는 주기적으로 재생된다. 예를 들어, 별개의 코킹 촉매가 금속 또는 금속 수소화물이고 촉매가 황에 의해 오염되면 수소로 재생하면 촉매를 금속 또는 금속 수소화물 형태로 되돌릴 수 있다.
- [0175] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건에는 탄소 함유 증기로부터 유리 바이오코크스 입자를 생성하는 촉매화되지 않은 코킹 반응이 포함된다. 특정 실시예에서,

유리 바이오코크스 입자는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되지 않는다. 다른 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 형성된 후, 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합된다.

- [0176] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 탄소 함유 증기에서 고체 바이오코크스로의 탄소 전환율은 전환 단계에서 적어도 25%이다. 특정 실시예에서, 탄소 전환율은 적어도 50%, 적어도 75%, 또는 적어도 90%이다.
- [0177] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 이 프로세스는 반응기 내부에서 형성된 탄소 함유 증기(예를 들어, 바이오리퀴드 성분의 증발 또는 화학 반응으로부터 생성)를 포함하는 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 회수하는 단계를 더 포함한다. 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 공기나 산소와 함께 연소되어 에너지를 생성할 수 있다. 에너지는 열분해된 형태의 제1 바이오매스 공급원료를 포함하는 키네틱 인터페이스 매체를 제공하도록 구성된 열분해 반응기를 가열하는 데 사용될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 공기 또는 산소로 부분적으로 산화되어 H_2 및/또는 CO를 함유하는 환원 가스를 생성할 수 있다.
- [0178] 일부 실시예에서, 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 경우, 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기, 낙하층 반응기, 중력 구동 용기, 수직 용기, 경사 용기, 수평 용기 또는 회전로이다. 회전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 텀블링되고 바이오리퀴드 스트림은 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.
- [0179] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 예컨대, 재순환된 바이오코크스를 키네틱 인터페이스 반응기로 운반하거나, 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기를 통해 운반하거나, 및/또는 고체 바이오코크스 생성물을 키네틱 인터페이스 반응기 외부로 운반하기 위한 기계적 컨베이어로 구성된다. 예를 들어, 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어 또는 재순환 컨베이어 중에서 선택될 수 있다.
- [0180] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 바이오코크스 생성물은 적어도 약 80 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 95 wt%의 고정 탄소, 또는 적어도 약 99 wt%의 고정 탄소를 포함한다.
- [0181] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 75% 재생 가능하다. 특정 실시예에서, 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 90% 재생 가능하거나 100%(완전히) 재생 가능하다.
- [0182] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 본질적으로 회를 포함하지 않는다.
- [0183] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 회수 단계에서 고체 바이오코크스와 키네틱 인터페이스 매체가 서로 분리된다.
- [0184] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 이 프로세스는 또한 탄화제를 추가하는 단계를 더 포함하고, 탄화제는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 수소화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 할로겐화물, 금속염, 미네랄, 천연 폴리머, 합성 폴리머, 산, 염기, 금속염, 비금속염, 유기 할로겐화물, 무기 할로겐화물 또는 그 유도체 또는 조합을 포함한다.
- [0185] 또 다른 변형은 다음 단계를 포함하는 연속 프로세스에 의해 생산된 바이오코크스 생성물을 제공하고:
- [0186] 가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계- 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함함 -;
- [0187] 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;
- [0188] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 증기를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계;
- [0189] 고체 바이오코크스를 연속적으로 인출하는 단계;
- [0190] 고체 바이오코크스의 재순환된 부분을 연속적으로 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 고체 바이오코크스의 재순환 부분은 키네틱 인터페이스 반응기 내에 함유된 키네틱 인터페이스 매체임 -; 및
- [0191] 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계- 바이오코크스 생성물은 적어도 75 wt%의 고정 탄소

를 함유하고, 바이오코크스 생성물 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능함 -

- [0192] 이 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는다.
- [0193] 그 밖의 다른 변형은 다음 단계를 포함하는 연속 프로세스에 의해 생산된 바이오코크스 생성물을 제공하고:
- [0194] 바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계- 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함 -;
- [0195] 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;
- [0196] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 액체를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계;
- [0197] 고체 바이오코크스를 연속적으로 인출하는 단계;
- [0198] 고체 바이오코크스의 재순환된 부분을 연속적으로 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 고체 바이오코크스의 재순환 부분은 키네틱 인터페이스 반응기 내에 함유된 키네틱 인터페이스 매체임 -; 및
- [0199] 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계- 바이오코크스 생성물은 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 생성물 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능함 -
- [0200] 이 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는다.
- [0201] 특정 변형은 바이오코크스를 연속적으로 생산하기 위한 시스템을 제공하고, 시스템은 키네틱 인터페이스 반응기를 포함하고, 키네틱 인터페이스 반응기는 가열된 바이오가스 스트림 및/또는 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 공급하도록 구성된 제1 입구를 포함하고, 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함하고, 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함하고, 키네틱 인터페이스 반응기는 탄소 함유 증기 및/또는 탄소 함유 액체를 고체 바이오코크스로 전환하기 위해 효과적인 반응 조건 하에 동작하도록 구성되고, 키네틱 인터페이스 반응기는 고체 바이오코크스를 연속적 또는 반연속적으로 인출하도록 구성된 제1 출구를 포함하고, 키네틱 인터페이스 반응기는 출구에서 인출된 고체 바이오코크스의 적어도 일부를 공급하도록 구성된 제2 입구를 포함하고, 제1 출구 또는 제2 출구는 바이오코크스 생성물을 인출하고 회수하도록 구성된다.
- [0202] 바이오코크스를 연속적으로 생산하도록 설계된 일부 시스템에서는 제1 입구가 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기로 공급하도록 구성된다. 다른 시스템에서, 제1 입구는 키네틱 인터페이스 반응기에 바이오리퀴드 스트림을 공급하도록 구성된다. 특정 시스템에서는 제1 입구가 가열된 바이오가스 스트림과 바이오리퀴드 스트림(예를 들어, 가열된 바이오가스의 기포가 동반된 액체 스트림)의 혼합물을 키네틱 인터페이스 반응기로 공급하도록 구성된다. 특정 시스템에서는, 키네틱 인터페이스 반응기가 가열된 바이오가스 스트림이나 바이오리퀴드 스트림, 또는 그 혼합물로 동작하도록 설계된 경우, 제1 입구는 가열된 바이오가스 스트림이나 바이오리퀴드 스트림, 또는 양자 모두를 서로 다른 시간에 공급하도록 구성된다.
- [0203] 바이오코크스를 연속적으로 생산하도록 설계된 일부 시스템에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기, 낙하층 반응기, 중력 구동 용기, 수직 용기, 경사 용기, 수평 용기, 회전로 또는 그 조합 중에서 선택된다. 회전로를 키네틱 인터페이스 반응기(또는 다수의 키네틱 인터페이스 반응기 중 하나)로 사용하는 시스템에서, 회전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 텀블링되고 가열된 바이오가스 스트림 및/또는 바이오리퀴드 스트림이 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.
- [0204] 바이오코크스를 연속적으로 생산하도록 설계된 일부 시스템에서, 시스템은 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기로 및/또는 그를 통해 및/또는 그 외부로 공급하도록 구성된 기계적 컨베이어를 함유한다. 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어, 재순환 컨베이어 또는 그 조합일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0205] 도 1은 탄소 펠릿을 키네틱 인터페이스 매체로 사용하여 바이오가스를 코킹하여 고수율 탄소 펠릿을 생산하는 프로세스를 묘사하는 예시적인 프로세스 개략도이다.
- 도 2는 바이오매스 열분해로부터 유래된 가열된 바이오가스로부터 바이오코크스를 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 방법을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이다.

도 3은 가열된 바이오가스로부터 바이오코크스를 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 방법을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이다.

도 4는 바이오매스 열분해로부터 유래된 바이오리퀴드로부터 바이오코크스를 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 방법을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이다.

도 5는 바이오리퀴드로부터 바이오코크스를 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 방법을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이다.

도 6은 바이오코크스가 키네틱 인터페이스 매체로서 내부 재순환되는, 가열된 바이오가스로부터 바이오코크스를 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 것을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이다.

도 7은 바이오코크스가 키네틱 인터페이스 매체로서 내부 재순환되는, 바이오리퀴드로부터 바이오코크스를 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 것을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0206] 탄소는 매우 다양한 산업의 플랫폼 요소이며 수많은 화학, 재료 및 연료 용도로 사용된다. 탄소는 전기를 포함한 에너지를 생산하는 연료로 사용된다. 탄소는 또한 금속, 금속 합금, 복합재, 탄소 섬유, 전극 및 촉매 지지체를 비롯한 다양한 상품 및 첨단 물질에 대한 엄청난 화학적 가치를 가지고 있다. 금속을 만드는 경우, 특정 형태(예를 들어, 코크스)로 사용되는 탄소는 반응물로 유용하다. 구체적으로, 가공 중 금속 산화물을 금속으로 환원시키기 위해; 가공에 필요한 열을 제공하기 위해 연료로서; 및 금속 합금의 성분으로서 사용된다.

[0207] 코크스는 다수의 산업적 용도를 가진 탄소 농후 물질이다. 블래스트 노 제철소에서는 전통적으로 코크스를 에너지 및 산화철의 환원 둘 모두를 위한 주요 공급원으로서 이용한다. 블래스트 노 프로세스에서 코크스는 다수의 기능을 하며, 환원제, 부담 지지체, 연료로서 중요한 역할을 한다. 연료 등급 코크스(샷 코크스나 스펀지 코크스)는 시멘트 생산에 사용되며 유동층 보일러에서 스팀과 전기를 생성하는 데 사용된다. 가스화 프로세스에서의 코크스의 부분 산화는 합성 가스의 생산을 가능하게 한다. 코크스를 연소시키면 스팀과 전기를 생산할 수 있다. 일부 하소 코크스는 예컨대, 염화물 프로세스에서 이산화티타늄 생산에 사용되거나; 특수 저황 탄소 증가제, 예컨대, 강철 레일 첨가제를 위해 연속 열 탈황을 위한 공급원료로서 사용되거나; 또는 주철 및 강철 제조시 탄소 증가제로서 사용된다. 하소에 적합한 코크스는 알루미늄 산업용 탄소 애노드를 만드는 데 사용된다. 고품질 코크스는 강철 아크로의 흑연 전극을 위해 사용될 수 있다.

[0208] 대부분의 코커는 지연 코커이다. 지연 코킹은 약 500°C의 온도에서 수행되는 열적, 비촉매 프로세스이며, 중질 석유 기반 공급원료를 다양한 가벼운 성분과 고체 탄소 형태일 수 있는 상당한 양의 석유 코크스로 분해되게 한다. 노 관 내에서의 짧은 체류 시간은 코크스가 대형 코킹 드럼에 도달할 때까지 코킹 반응이 "지연(delayed)" 되게 한다. 대형 드럼에서, 고체 코크스를 침강시키고, 가벼운 액체나 증기는 인출되어 분별기로 보내진다. 드럼이 코크스로 채워질 때, 공급은 다른 드럼으로 전환된다. 전체 드럼은 물로 냉각되고, 그 후, 고압 수류 제트를 사용하여 고체 코크스를 파낼 수 있도록 개방된다. 코크스는 레일 카(rail car) 내로 직접 절단되거나, 크러셔 카(crusher car) 내로 절단되고 코크스가 유압으로 펌핑되거나, 구덩이 또는 패드 내로 절단되어 크레인이나 엔드 로더로 코크스를 이동시킬 수 있다.

[0209] 이론상, 코크스는 사실상 임의의 탄소질 물질로부터 생산될 수 있다. 탄소질 물질은 일반적으로 화석 자원을 포함하고, 이는 천연 가스, 석유, 석탄, 갈탄을 포함한다. 탄소질 물질은 또한 리그노셀룰로스 바이오매스 및 탄소 농후 다양한 폐기물 물질과 같은 재생 가능 자원을 포함한다. 바이오매스로부터 유래된 코크스인 바이오코크스로부터 만들어진 에너지는 석탄이나 석유로부터 유래된 코크스에 비교하여 더 낮은 순 CO₂ 배출을 야기한다. 바이오코크스를 사용하여 만든 물질(예컨대, 금속 합금)은 석탄이나 석유로부터 유래된 코크스를 사용하여 만든 물질에 비교하여 탄소 강도가 더 낮다. 종래의 코크스를 대체하고 새로운 응용 분야를 창출할 수 있는 바이오코크스에 대한 상업적 관심이 높다. 코크스, 특히 바이오코크스를 생산하는 데 있어 개선된 프로세스 및 시스템이 필요하다. 특히, 원유에서 만든 코크스의 경우 지연 코커 드럼에서 코크스를 회수하기 위해 통상적으로 수류 블래스팅, 기계적 절단, 또는 심지어 폭발물을 사용해야 하므로 주기적으로 반응기에서 대량의 고체 탄소를 제거할 필요 없이 바이오코크스를 생산하는 것이 바람직하다.

[0210] 정의

[0211] 본 출원에 사용될 때, 본 출원에 개시된 프로세스의 단계 존재에 대한 진술 또는 설명과 관련하여 부정 관사

("a" 또는 "an")가 사용되는 경우, 진술 또는 설명이 명시적으로 반대의 사실을 제공하지 않는 한, 이러한 부정 관사의 사용은 프로세스의 단계 존재를 그 수가 하나인 것으로 제한하지 않는다. 본 출원에 사용될 때, 양, 농도 또는 다른 값이나 파라미터가 범위 또는 상위 값과 하위 값의 목록으로 주어지는 경우 이는 범위가 별도로 개시되는지 여부에 무관하게 임의의 상위 범위 한계 또는 값과 임의의 하위 범위 한계 또는 값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해하여야 한다.

[0212] 본 출원에서 수치 값의 범위가 언급되는 경우, 달리 명시되지 않는 한, 범위는 그의 종점, 및 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하도록 의도된다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정 값으로 제한되도록 의도되지 않는다.

[0213] 본 출원에 사용될 때, 용어 "포함하다(comprise)", 포함하는(comprising), 포함하다(include)", "포함하는(including)", "가지다(has)", "가지는(having)", "함유하다(contain)" 또는 "함유하는(containing)" 또는 임의의 다른 그 변형어는 비배제적인 포함 포괄하도록 의도되었다. 예를 들어, 요소의 목록을 포함하는 조성물, 혼합물, 프로세스, 방법, 물질 또는 장치는 반드시 해당 요소에만 제한되는 것은 아니며, 이러한 조성물, 혼합물, 프로세스, 방법, 물질 또는 장치에 명시적으로 나열되지 않았거나 내재되어 있지 않은 다른 요소를 포함할 수 있다. 이러한 용어는 또한 "~로 본질적으로 구성(consists essentially of)" 또는 "~로 구성(consists of)"이라는 용어의 경우도 포함하지만 이와 등가는 아니다. 따라서, "포함하다(comprise)"라는 용어가 발견되는 경우, 이는 "~로 본질적으로 구성된다(consists essentially of)" 또는 "~로 구성된다(consists of)"으로 대체될 수 있다.

[0214] 또한, 명시적으로 반대로 언급되지 않으면, "또는(or)"은 배타적 또는(exclusive or)이 아니라 포함적 또는(inclusive or)을 의미한다. "또는"이라는 단어가 2개 이상의 항목 목록을 참조할 때, 다른 항목들에 배타적으로 단일 항목만을 의미하는 것으로 명시적으로 제한되지 않는 한, 이때, 이러한 목록에서 "또는"의 사용은 (a) 목록의 임의의 단일 항목, (b) 목록의 모든 항목 또는 (c) 목록의 항목의 임의의 조합을 포함하는 것으로 해석된다. 본 출원에 사용된 "A 및/또는 B"에서와 같은 "및/또는(or/and)"이라는 문구는 A만, B만, 그리고 A와 B 양자 모두를 의미한다. 문맥이 허용하는 경우, 단수 또는 복수 용어는 또한 각각 복수 또는 단수 용어를 포함할 수 있다.

[0215] 본 출원에 사용되는 용어 "약(about)"은 보고된 수치적 양에서 발생할 수 있는 변동을 의미한다. "약"이란 용어는 보고된 수치 값의 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2% 또는 1% 이내를 의미한다.

[0216] 더욱이, 본 출원에 사용되는 "실질적으로(substantially)"라는 용어는 행동, 특성, 속성, 상태, 구조, 항목 또는 결과의 완전하거나 거의 완전한 범위 또는 정도를 지칭한다. 예를 들어, "실질적으로" 둘러싸인 물체는 그 물체가 완전히 둘러싸여 있거나 거의 완전히 둘러싸여 있다는 것을 의미한다. 절대적 완전성으로부터의 정확한 허용 가능한 편차 정도는 일부 경우에 특정 상황에 따라 달라질 수 있다. 그러나, 일반적으로 말해서, 완성에 대한 근접도는 절대적이고 전체적인 완성이 얻어지는 것과 동일한 전체적 결과를 갖게 될 것이다. "실질적으로"의 사용은 활동, 특성, 속성, 상태, 구조, 항목, 또는 결과의 완전한 또는 거의 완전한 결과를 나타내기 위해 부정적인 의미로 사용될 때에도 동등하게 적용 가능하다.

[0217] "첨가제(additive)" 또는 "첨가제들(additives)"은 본 출원에 개시된 임의의 단계 전, 중, 후에 프로세스 전반에 걸쳐 도입될 수 있다. 첨가제는 크게 탄소 수율이나 열분해 시간/온도와 같이 원하는 탄소 순도를 달성하기 위해 프로세스 성능을 개선하기 위해 선택되는 프로세스 첨가제; 및 고탄소 바이오제닉 시약 또는 시약을 통합한 하류 생성물의 하나 이상의 특성을 개선하기 위해 선택된 생성물 첨가제로 분류될 수 있다. 특정 첨가제는 개선된 프로세스 및 생성물(바이오제닉 시약 또는 바이오제닉 시약을 함유하는 생성물) 특성을 제공할 수 있다.

[0218] 첨가제는 수확 전 또는 후에 언제든지 공급원료 자체를 포함하여 프로세스의 임의의 하나 이상의 단계 이전, 도중 또는 후에 추가될 수 있다. 첨가제 처리는 공급원료 크기 조절, 건조 또는 다른 준비 전에, 도중 또는 후에 통합될 수 있다. 첨가제는 공급원료 공급 시설, 수송 트럭, 양하 장비, 보관함, 컨베이어(개방형 또는 폐쇄형 컨베이어를 포함), 건조기, 프로세스 가열기 또는 임의의 다른 유닛에 또는 그 상에서 통합될 수 있다. 첨가제는 적합한 첨가제 도입 수단을 사용하여 열분해 프로세스 자체 어디에나 추가될 수 있다. 원하는 경우 탄화 후에, 또는 심지어 미분화 후에 첨가제를 추가할 수 있다.

[0219] 기술 분야에서 "코크스(coke)"는 일반적으로 코킹이라 지칭되는 프로세스를 통해 저회분 및 저황 역청탄으로부터 유래된 생성물을 의미한다. 석유 코크스 또는 페트 코크스라고 지칭되는 유사한 생성물은 정유 공장에서 원유로부터 얻는다. 본 명세서에서 정의하는 "코크스"에는 석탄이나 원유에서 생산된 코크스는 포함되지만, 바이

오매스에서 생산된 코크스는 포함되지 않는다. 본 출원에 사용될 때, "바이오코크스(biocoke)"는 바이오매스 또는 바이오매스와 다른 탄소원의 혼합물에서 생산된 코크스를 의미하며, 이러한 혼합물은 바이오제닉 탄소, 비바이오제닉 탄소 또는 바이오제닉 탄소와 비바이오제닉 탄소의 혼합물일 수 있다.

- [0220] 본 출원에 사용되는 "바이오제닉(biogenic)"이란 탄소와 같이 몇 개월, 몇 년 또는 몇 십 년의 시간 규모로 재생 가능한 원소를 함유한 물질(공급원료, 생성물 또는 중간체 중 어느 것이든)을 의미한다. 비바이오제닉 물질(예를 들어, 화석 연료)은 재생 불가능할 수 있거나, 또는 수세기, 수천 년, 수백만 년의 시간 규모 또는 훨씬 더 긴 지질학적 시간 규모로 재생 가능할 수 있다.
- [0221] 본 출원에 사용되는 "바이오매스(biomass)"는 임의의 생물학적으로 생성된 물질 또는 바이오제닉 물질을 설명한다. 바이오매스에 함유된 화학 에너지는 자연적인 광합성 프로세스를 사용하여 태양 에너지로부터 유래된다. 광합성은 식물이 그 주변 환경에서 이산화탄소와 물을 흡수하고 햇빛의 에너지를 사용하여 당, 전분, 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및 리그닌으로 전환하는 프로세스이다. 모든 재생 가능 에너지 공급원 중에서 바이오매스는 효과적으로, 저장된 태양 에너지라는 점에서 독특하다. 더욱이, 바이오매스는 유일한 재생 가능 탄소원이다.
- [0222] 자연적으로 발생하는 탄소 동위 원소는 ^{12}C , ^{13}C 및 ^{14}C 의 세 가지이다. ^{12}C 와 ^{13}C 는 안정적이며 자연에서 약 93:1의 비율로 발생한다. ^{14}C 는 상층 대기의 우주 방사선으로부터 나온 열 중성자에 의해 생성되고, 지구로 운반되어 살아있는 바이오제닉 물질에 의해 흡수된다. 동위원소적으로, ^{14}C 는 무시할 수 있는 부분을 구성하지만; 그러나, 이는 반감기가 5,700년인 방사성 물질이기 때문에 방사성 측정으로 검출할 수 있다. 죽은 조직은 ^{14}C 를 흡수하지 않으므로 ^{14}C 의 양을 측정은 바이오제닉 물질의 방사성 연대 측정에 사용될 수 있다.
- [0223] 식물은 광합성을 통해 대기 중 탄소를 고정하여 ^{14}C 를 흡수한다. 그 후, 동물이 식물을 섭취하거나 식물을 섭취하는 다른 동물을 섭취할 때 ^{14}C 를 그 신체 내에 흡수한다. 따라서, 살아있는 식물과 동물은 대기 중 CO_2 와 동일한 ^{14}C 대 ^{12}C 의 비율을 갖는다. 유기체가 죽고나면, 대기와의 탄소 교환이 중단되어 더 이상 새로운 ^{14}C 를 흡수하지 않는다. 그 후, 방사성 붕괴는 유기체의 ^{14}C 를 점진적으로 고갈시킨다. 이 효과는 방사성탄소 연대 측정의 기초가 된다.
- [0224] 석탄과 같은 화석 연료는 수백만 년 전에 퇴적된 식물성 물질로 주로 형성된다. 이 기간은 ^{14}C 의 반감기의 수천 배에 상당하고, 따라서, 화석 연료의 ^{14}C 는 본질적으로 모두 붕괴되어 있다. 화석 연료는 또한 원래 살아있는 유기체로부터 형성되었기 때문에 대기에 비해 ^{13}C 가 고갈된다. 따라서, 화석 연료의 탄소는 바이오제닉 탄소에 비하여 ^{13}C 와 ^{14}C 에서 둘 모두가 고갈되어 있다.
- [0225] 최근에 죽은 유기물의 탄소 동위 원소, 예컨대, 재생 가능 자원으로부터의 것과 석탄이나 원유와 같은 화석 연료의 탄소 동위 원소 사이의 이러한 차이는 조성의 탄소원의 결정을 가능하게 한다. 구체적으로, 탄소 동위 원소 분석은 조성물 속 탄소가 재생 가능 자원에서 유래했는지 또는 화석 연료에서 유래했는지, 다시 말해서, 조성물을 생산하는 데 재생 가능 자원이 사용되었는지 또는 화석 연료가 사용되었는지를 나타낼 수 있다.
- [0226] 하드그로브 분쇄성 지수(Hardgrove Grindability Index; "HGI")는 바이오매스나 석탄과 같은 물질의 분쇄성을 측정하는 지표이다. 석탄의 HGI 파라미터는 석탄이 미분화되어 부유 상태로 연소되는 미분탄 보일러와 같은 발전 응용 분야와, 미분탄이 랜스를 통해 블래스트 노에 주입되는- 미분탄은 코크스를 대체하여 철광석을 금속 철로 환원시킬 수 있음 - 미분탄 주입과 같은 제철에서 중요하다.
- [0227] 본 출원에 사용되는 "펠릿(pellet)"은 느슨한 분말이 아닌 응집된 물체를 의미한다. 펠릿의 기하형상은 구형이나 거의 구형으로 제한되지 않는다. 또한, 본 개시에서 "펠릿"은 "브리켓(briquette)"과 동의어이다. 펠릿 기하형상은 구형(라운드 또는 볼 형상), 원통형, 입방체(정사각형), 팔각형, 육각형, 허니콤/벌집 형상, 타원형 형상, 계란 형상, 기둥 형상, 바 형상, 필로우 형상, 무작위 형상 또는 그 조합일 수 있다. 개시의 편의를 위해, "펠릿"이라는 용어는 일반적으로 바인더로 응집된 분말을 함유하는 임의의 물체에 대해 사용된다. 본 발명은 임의의 개시된 조성물이 펠릿 형태인 것에 결코 제한되지 않는다.
- [0228] 본 출원에 사용될 때, 수정되지 않은 용어 "시약(reagent)"은 연료, 화학물질, 물질, 화합물, 첨가제, 블랜드 성분 또는 용매와 같은 물질을 광범위하게 지칭한다. 시약은 반드시 화학 반응을 야기하거나 그에 참여하는 화

학 시약은 아니다. 일부 실시예에서 시약은 반응에서 소모되는 화학 반응물이다. 시약은 특정 반응에 대한 화학적 촉매가 될 수 있다. 시약은 시약이 추가될 수 있는 물질의 기계적, 물리적 또는 유체 역학 속성의 조절을 야기하거나 조절에 참여할 수 있다. 예를 들어, 금속에 특정 강도 특성을 부여하기 위해 시약을 금속에 도입할 수 있다. 시약은 화학적 분석이나 물리적 테스트에 사용하기에 충분한 순도(현재 문맥에서는 전형적으로 탄소 순도)를 갖는 물질일 수 있다.

[0229] 본 출원에 사용되는 "저고정 탄소(low fixed carbon)" 및 "고고정 탄소("high fixed carbon)"는 본 출원에 개시된 프로세스 및 시스템을 통해 생산될 수 있는 물질을 설명한다. 탄소 함량 또는 임의의 다른 농도에 대한 제한은 표현 그 자체로부터 산출되는 것이 아니라 특정 실시예 및 그 등가물을 참조하여야만 한다.

[0230] 본 개시에서 "생성물(product)"은 예를 들어 조성물, 물질, 물체 또는 구조일 수 있다. "생성물"이라는 용어는 판매, 보관, 거래, 추가 가공, 추가 가공을 위한 중간체로 타인에게 판매되는지 여부 등과 같은 그 상업적 운명에 의해 제한되어서는 안 된다.

[0231] 바이오가스 스트림을 사용한 바이오코크스 생산을 위한 프로세스

[0232] 바이오코크스를 생산하기 위한 프로세스가 본 출원에 개시된다. 바이오코크스를 생산하는 프로세스는 다음을 포함할 수 있다: 가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계- 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함함 -; 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태임 -; 키네틱 인터페이스 매체와 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계; 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 증기를 바이오코크스로 전환하는 단계- 바이오코크스는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되어 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성함 -; 키네틱 인터페이스 반응기로부터 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거하는 단계; 및 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 회수하는 단계.

[0233] "키네틱 인터페이스 매체(kinetic interface media)"란 물질 표면이나 물질 내부, 또는 물질 표면과 물질 내부 모두에서 코크스 형성을 야기하거나, 강화하거나, 지원하는 데 효과적인 물질이다. 탄소 원자는, 물질 내부 또는 물질 표면에 진입시 또는 그 이후, 고체 바이오코크스가 동역학적 및/또는 열역학적으로 형성되도록, 탄소원을 함유하는 외부 증기상, 액체상 또는 고체상으로 형성된 인터페이스를 통해 운반된다.

[0234] 개시된 기술의 일부 변형은 바이오코크스를 생산하는 프로세스를 제공하며, 이러한 프로세스는 다음을 포함한다:

[0235] 가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계- 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함함 -;

[0236] 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태임 -;

[0237] 키네틱 인터페이스 매체와 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;

[0238] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 증기를 바이오코크스로 전환하는 단계- 바이오코크스는 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능하고, 바이오코크스는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되어 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성함 -;

[0239] 키네틱 인터페이스 반응기로부터 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거하는 단계; 및

[0240] 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 회수하는 단계.

[0241] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 펠릿 형태이다. 펠릿은 적어도 약 1 밀리미터에서 최대 약 10 센티미터까지의 평균 펠릿 유효 직경을 특징으로 할 수 있다. 다양한 실시예에서, 평균 펠릿의 유효 직경은 모든 중간 범위를 포함하여 약, 적어도 약 또는 최대 약 1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm, 6 mm, 7 mm, 8 mm, 9 mm, 1cm, 1.5cm, 2cm, 3cm, 4cm, 5cm, 6cm, 7cm, 8cm, 9cm 또는 10cm일 수 있다.

[0242] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 분말 형태이다. 분말은 적어도 약 1 마이크론에서 최대 약 500 마이크론까지의 평균 입자 크기를 특징으로 할 수 있다. 다양한 실시예에서, 분말의 평균 입자 크기는 모든 중간 범위 포함하여, 약, 적어도 약, 또는 최대 약 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 450 또는 500 마이크론일 수 있다.

[0243] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 과립의 형태이다. 과립은 적어도 약 100 마이크론에서 최대 약 10

밀리미터까지의 평균 과립 유효 직경을 특징으로 할 수 있다. 다양한 실시예에서, 평균 과립 유효 직경은 모든 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900 또는 1000 마이크로미터이다. 다양한 실시예에서, 평균 과립 유효 직경은 모든 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm, 6 mm, 7 mm, 8 mm, 9 mm 또는 10 mm이다.

[0244] 입자 크기는 예를 들어 동적 광산란, 레이저 회절, 이미지 분석, 또는 체 분리를 비롯한 다양한 기술을 통해 측정할 수 있다. 동적 광산란은 전형적으로 1 나노미터의 하한까지의 서브마이크론 구역에서 입자 크기와 크기 분포를 측정하는 비침습적이고 잘 정립된 기술이다. 레이저 회절은 수백 나노미터에서 수 밀리미터 크기까지 범위의 물질에 대한 입자 크기 측정에 널리 사용되는 기술이다. 입자 크기를 측정하기 위한 예시적인 동적 광산란 기기 및 레이저 회절 기기는 영국 우스터셔 소재 Malvern Instruments Ltd.에서 입수할 수 있다. 입자 크기와 분포를 추정하기 위한 이미지 분석은 현미경사진, 주사 전자 현미경사진 또는 다른 이미지에서 직접 수행될 수 있다. 마지막으로, 체질은 입자를 크기에 따라 분리하는 종래의 기술이다.

[0245] 키네틱 인터페이스 매체는 이미징 기술을 사용하여 분석할 수 있다. 이미징 기술은 예를 들어, 광학 현미경; 암시야 현미경; 주사 전자 현미경(SEM); 투과 전자 현미경(TEM); X선 단층촬영(XRT)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 분광학 기술은 대안적으로 또는 추가적으로 다양한 실시예에서 이용될 수 있다. 분광학 기술은 예를 들어 에너지 분산형 X선 분광법(EDS), X선 형광(XRF), 적외선(IR) 분광법, 핵자기 공명(NMR) 분광법을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0246] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 적어도 약 10 센티미터에서 최대 약 10 미터까지의 층 깊이를 갖는다. "층 깊이(bed depth)"는 최대 치수(수직 또는 수평일 수 있음)에서 키네틱 인터페이스 매체의 고정 또는 유동층의 상단에서 하단까지의 거리로 정의된다. 다양한 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체 층 깊이는 모든 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 10cm, 25cm, 50cm, 100cm, 250cm, 500cm, 750cm, 1m, 1.5m, 2m, 2.5m, 3m, 4m 또는 5m이다.

[0247] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 제1 바이오매스 공급원료의 열분해된 형태를 포함한다. 제1 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 짚, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 역새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

[0248] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 이전에 형성된 바이오코크스를 포함한다. 이전에 형성된 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 반응기에 공급될 수 있다. 이전에 형성된 바이오코크스는 본 출원에 개시된 임의의 방법 또는 다른 바이오코크스 제조 방법에 따라 형성되었을 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 키네틱 인터페이스 매체는 반드시 바이오코크스가 아닌 다른 유형의 코크스일 수 있다.

[0249] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 원료 바이오매스 공급원료를 포함한다. 원료 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 짚, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 역새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

[0250] 많은 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소를 함유한다. 다른 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소를 함유하지 않는다. 예를 들어, 특정 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수소화물, 금속 질화물 또는 그 조합을 함유한다. 예로는 철, 니켈, 산화니켈, 코발트, 산화코발트, 구리, 산화구리, 아연, 산화아연, 실리카, 모래, 알루미늄, 실리카-알루미늄 복합체 또는 그 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 특정 실시예에서는 바이오매스 회(일반적으로 실리카가 농후)가 키네틱 인터페이스 매체로 이용된다. 예를 들어, 바이오매스 회는 바이오매스를 연소시키고, 부분적으로 산화시키고 및/또는 열분해하는 프로세스를 통해 회수될 수 있다. 특정 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소를 함유하지만 금속과의 화학

물로만 함유한다. 예는 탄화철, 탄화니켈, 탄화코발트, 탄화아연, 탄화규소(규소는 본 출원에서 금속으로 고려됨), 탄화알루미늄 또는 그 조합을 포함한다. 이들 금속 탄화물 물질에 들어 있는 탄소는 코크스가 아니며; 금속 탄화물 상에 또는 내에 형성된 바이오코크스는 분석 기술을 사용하여 쉽게 관찰할 수 있을 뿐만 아니라 바이오코크스 회수를 위한 분리를 통해 회수할 수 있다.

[0251] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 또한 외부 공급원으로부터 수용하는 것이 아니라 가열된 바이오가스 스트림을 생성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 가열된 바이오가스 스트림을 생성하는 것은 제2 바이오매스 공급원료를 열분해하여 달성할 수 있다. 제2 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 쥬, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 역새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

[0252] 일부 실시예에서, 탄소 함유 증기는 열분해 증기를 포함한다. 열분해 증기는 예컨대, CO, CO₂, 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 예시적인 알케인은 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 및 펜탄을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 예시적인 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 부텐 및 부타디엔을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 예시적인 방향족은 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 리그닌을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 예시적인 알데히드는 포름알데히드, 아세트알데히드, 푸르푸랄을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 예시적인 케톤은 아세톤 및 부타논을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 예시적인 산은 포름산, 아세트산, 레볼린산을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 예시적인 알콜은 메탄올, 에탄올, 프로판올을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0253] 특정 실시예에서, 가열된 바이오가스 스트림은 또한 열분해를 통해 키네틱 인터페이스 매체를 만드는 데 사용된 것과 동일한 바이오매스 공급원료인 바이오매스 공급원료의 열분해 동안 생성된다.

[0254] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 제1 바이오매스 공급원료의 열분해 형태를 포함하고, 가열된 바이오가스 스트림은 제1 바이오매스 공급원료의 열분해 동안 생성되고, 키네틱 인터페이스 매체와 가열된 바이오가스 스트림은 공통적인 열분해 반응기에서 획득된다. 가열된 바이오가스 스트림은 CO, CO₂, 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 가열된 바이오가스 스트림은 수소나 수증기와 같은 비탄소 함유 가스를 포함할 수 있다.

[0255] 가열된 바이오가스 스트림에는 다양한 부류의 화합물이 존재할 수 있다. 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 포름산, 메탄올, 포름알데히드를 포함하는(그러나, 이에 제한되지 않는) C₁ 화합물이 존재할 수 있다. 히드록시아세트알데히드 및 히드록시아세톤과 같은(그러나 이에 제한되지 않음) C₂-C₄ 선형 히드록실-치환 및 옥소-치환 알데히드 및 케톤이 존재할 수 있다. 아세트산이나 부티르산과 같은(그러나 이에 제한되지 않음) C₂-C₄ 산이 존재할 수 있다. C₅-C₆ 히드록실-, 히드록시메틸-또는 옥소-치환된 푸란, 피라논, 락톤 및 피라논이 존재할 수 있다. C₅ 및 C₆ 무수당(예컨대, 레보글루코산)을 포함하는 무수당이 존재할 수 있다. 단량체 메톡실-치환 페놀이 존재할 수 있다. 리그닌이나 리그닌 단편이 존재할 수 있다. 가열된 바이오가스 스트림에는 수증기가 존재할 수 있다. 가열된 바이오가스 스트림에는 수소가 존재할 수 있다.

[0256] 가열된 바이오가스는 키네틱 인터페이스 반응기에 도입되기 전, 예를 들어 약 50℃에서 약 800℃의 바이오가스 온도에 있을 수 있다. 다양한 실시예에서, 가열된 바이오가스는 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 50℃, 75℃, 100℃, 150℃, 200℃, 250℃, 300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃, 650℃, 700℃, 750℃ 또는 800℃의 온도에 있다. 가열된 바이오가스 스트림의 일부 성분은 가열된 바이오가스 온도에서는 증기이지만 주변 온도 25℃에서는 액체이고(예를 들어, 메탄올은 100℃에서는 증기이지만 25℃에서는 액체임, 각각의 경우 압력은 1bar), 반면에 다른 성분(예컨대, CO)은 25 내지 800℃ 범위의 임의의 온도에서 증기일 것임을 알 수 있을 것이다. 이는 특정 중 및 조건(온도 및 압력 포함)의 액체-증기 열역학적 평형 특성과 수반되는 다성분 열역학에 따라 달라진다.

[0257] 일부 실시예에서는, 전환 동안 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체의 표면에 형성된다. 일부 실시예에서는, 전환 동안 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체의 내상으로 형성된다. 바이오코크스가 내상으로 형성될

경우, 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체 고체상과 동일한 물질 상(material phase)으로 존재할 수 있으며, 예를 들어 고체 용액이나 합금을 형성한다. 대안적으로, 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체 내에서 상 분리되어 자체 고체상을 형성할 수 있다. 개별 상(separate phase)은 키네틱 인터페이스 매체의 표면에 또는 그 근방에 위치할 수 있고, 이는 하류 분리에 유익하다.

[0258] 본 명세서에서 "전환 동안(during the converting)"은 "전환 단계 동안(during the converting step)"과 동의어이고, 전환은 실제로 하나 이상의 프로세스 단계에서 수행될 수 있는 것으로 이해된다. 마찬가지로, 이러한 동등성(즉, "단계(step)"의 존재 또는 "단계"라는 단어의 암시적 존재)은 제공, 도입, 제거, 회수 등과 같은 다른 프로세스 단계에 대해서도 적용된다.

[0259] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 달성하기 위해 사용되는 효과적인 반응 조건은 적어도 약 400℃에서 최대 약 1200℃의 코킹 온도; 예를 들어, 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃, 650℃, 700℃, 750℃, 800℃, 850℃, 900℃, 950℃, 1000℃, 1050℃, 1100℃, 1150℃ 또는 1200℃를 포함한다. 일반적으로 말하면, 온도가 높을수록 코킹 반응이 촉진되지만 시간, 압력 및 촉매 효과를 비롯한 다른 요인도 고려해야 한다.

[0260] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 달성하기 위해 사용되는 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1bar에서 최대 약 40bar의 코킹 압력; 예를 들어, 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35 또는 40bar를 포함한다.

[0261] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 달성하기 위해 사용되는 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1초 내지 최대 약 1시간까지의 코킹 증기상 체류 시간; 예를 들어, 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 1초, 5초, 10초, 15초, 20초, 30초, 45초, 1분, 2분, 3분, 4분, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분, 30분, 40분, 50분 또는 60분을 포함한다. 일반적으로 말하면, 증기상 체류 시간이 길수록 코킹 반응이 촉진되지만 온도, 압력 및 촉매 효과를 비롯한 다른 요인도 고려해야 한다.

[0262] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 달성하기 위해 사용되는 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 코킹 고체상 체류 시간; 예를 들어, 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 1분, 5분, 10분, 15분, 30분, 45분, 60분, 1.5시간, 2시간, 3시간, 4시간, 8시간, 12시간, 16시간, 20시간 또는 24시간을 포함한다. 코킹 고체상 체류 시간은 다상 반응기 공학에서 알려진 바와 같이 증기상 체류 시간과 독립적인 파라미터이다.

[0263] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 달성하기 위해 사용되는 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간; 예를 들어, 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 1분, 5분, 10분, 15분, 30분, 45분, 60분, 1.5시간, 2시간, 3시간, 4시간, 8시간, 12시간, 16시간, 20시간 또는 24시간을 포함한다. 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간은 코킹 고체상 체류 시간과 동일할 수 있다. 대안적으로, 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간은 코킹 고체상 체류 시간보다 더 높거나, 코킹 고체상 체류 시간보다 더 낮을 수 있다. 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간은 코킹 고체상 체류 시간과는 독립적인 파라미터이지만, 실제로는 적어도 다소는 결합되어 있는 경향이 있다.

[0264] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 달성하기 위해 사용되는 효과적인 반응 조건은 반응 매트릭스로서 키네틱 인터페이스 매체에 의해 씨딩되는 코킹 반응을 포함한다. 대안적으로 또는 추가적으로, 전환 동안, 전환을 달성하기 위해 사용되는 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 달성하기 위해 사용되는 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된 별개의 코킹 촉매에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함한다.

[0265] 별개의 코킹 촉매는 예를 들어 철, 니켈, 산화니켈, 코발트, 산화코발트, 구리, 산화구리, 아연, 산화아연, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄 복합체, 모래, 알루미늄실리케이트, 제올라이트(예를 들어, ZSM-5 제올라이트), 탄화규소 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

[0266] 많은 탄화수소 프로세스에서 산업적으로나 실험실적으로 촉매 코킹이 방지된다. 예를 들어, Pt 함유 촉매를 위에서의 메탄 부분 산화로 합성 가스를 생산할 때, 고체 탄소가 발생하면 촉매가 신속하게 비활성화되고 합성 가스 생산이 본질적으로 중단된다. 그러나, 본 개시에서 별개의 코킹 촉매를 이용하는 경우, 바이오코크스가 의도된 생성물이다. 별개의 코킹 촉매는 결국 불용성 탄소(예를 들어, 유리질 탄소)의 형성으로 인해 비활성화되거나, (예를 들어, 황에 의해) 오염될 수 있으며, 이 경우 원하는 경우 코킹 촉매를 재생할 수 있다.

[0267] 일부 실시예에서, 전환 단계에서 탄소 함유 증기의 탄소 전환율은 임의의 중간 범위를 포함하여 약 또는 적어도

약 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% 또는 99%이다. 예를 들어, 전환 단계를 최적화하여 탄소 함유 증기의 약 25 내지 75%를 고체 바이오코크스로 전환하는 것을 달성할 수 있다.

- [0268] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 적어도 일부를 열분해 반응기로 전달하는 단계를 더 포함한다. 일부 실시예에서, 고체 바이오코크스 함유 인터페이스 매체의 적어도 일부를 열분해 반응기로 전달하는 것은 열분해된 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 생성을 초래한다. 열분해된 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 중 일부 또는 전부는 선택적으로 키네틱 인터페이스 반응기에 다시 도입될 수 있다.
- [0269] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 열분해된 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계를 더 포함한다.
- [0270] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 전환되지 않은 탄소 함유 증기를 포함하는 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 회수하는 단계를 더 포함한다. 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 연소시켜 에너지를 생성하는 단계를 더 포함한다. 이 프로세스는 에너지를 이용하여 열분해 반응기를 가열하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 해당 열분해 반응기는 키네틱 인터페이스 매체를 제공하도록 구성될 수 있으며, 이 경우 키네틱 인터페이스 매체는 제1 바이오매스 공급원료의 열분해된 형태를 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 이러한 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 부분적으로 산화시켜 일반적으로 H_2 및/또는 CO 를 함유하는 환원 가스를 생성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 예컨대 바이오코크스 수율을 증가시키기 위해 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림의 일부 또는 전부를 키네틱 인터페이스 반응기의 입구로 재순환시키는 단계를 더 포함한다.
- [0271] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기의 입구로 재순환시키는 단계를 더 포함한다.
- [0272] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 중 적어도 일부를 회수하는 동안 또는 회수한 후에 제거하여 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 형성하는 단계; 및 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기의 입구로 재순환하는 단계를 더 포함한다.
- [0273] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 중 적어도 일부를 회수하는 동안 또는 회수한 후에 제거하여 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 형성하는 단계- 재생된 키네틱 인터페이스 매체는 탄소를 포함함 -; 및 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 열분해 반응기로 전달하는 단계를 더 포함한다.
- [0274] 일부 실시예에서, 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기에서 탄소 함유 키네틱 인터페이스 매체를 탄화시키는 단계를 더 포함하고, 탄화는 탄소 함유 증기를 바이오코크스로 전환하는 과정과 분리되어 있다. 다시 말해서, 키네틱 인터페이스 매체가 탄소를 포함하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체의 추가 탄화가 바이오코크스로 전환되는 탄소 함유 증기와 별도로 키네틱 인터페이스 반응기에서 발생할 수 있다. 이러한 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 원료 바이오매스 공급원료, 이의 열분해된 형태, 또는 전술한 바의 조합일 수 있거나 이를 포함할 수 있다.
- [0275] 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기, 낙하층 반응기, 중력 구동 용기, 회전로 또는 다른 유형의 반응기일 수 있다. 키네틱 인터페이스 반응기는 수직 용기, 수평 용기 또는 경사진 용기일 수 있다. 키네틱 인터페이스 반응기는 고정되어 있을 수 있거나 회전할 수 있다. 키네틱 인터페이스 반응기가 회전로인 경우, 회전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 덩블링되고 가열된 바이오가스 스트림이 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.
- [0276] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 기계적 컨베이어로 구성된다. 일부 실시예에서, 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어, 재순환 컨베이어이다. 일부 실시예에서, 컨베이어는 본 기술 분야에 알려진 다른 유형의 컨베이어이다. 기계적 컨베이어는 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하거나, 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기를 통해 운반하거나, 또는 이들 둘 모두를 수행할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 기계적 컨베이어는 제거 단계에서 키네틱 인터페이스 반응기 외부로 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 운반할 수 있다. 단일 키네틱 인터페이스 반응기 내에 다수의 기계적 컨베이어가 있을 수 있다.

- [0277] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 내에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 생성하지 않는다. "공간적으로 연속적인 고체 덩어리(spatially continuous solid mass)"란 용기 내부, 벽까지 완전히 채워진 덩어리로, 드릴링이나 수류 제트와 같은 엄격한 기계적 수단 없이는 쉽게 제거할 수 없는 덩어리를 의미한다. 공간적으로 연속적인 고체 덩어리는 키네틱 인터페이스 반응기의 개방된 체적이 완전히 채워지기 전에 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거함으로써 피할 수 있다.
- [0278] 일부 실시예에서, 제거 단계는 연속적으로 또는 반연속적으로 수행된다. 도 1과 같은 일부 실시예에서는 제거가 전환(및 형성) 단계와 동시에 수행된다. 일부 실시예에서, 제거 단계는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성한 직후에 수행된다. 다른 실시예에서는 제거가 주기적으로 또는 간헐적으로만 수행되지만, 여전히 공간적으로 연속적인 고체 덩어리가 형성되기 전에 수행된다.
- [0279] 일부 실시예에서는 제거가 회분 단위로 수행된다. 예를 들어, 전환(및 형성) 단계에서 바이오코크스 형성을 야기하는 시간 기간이 지난 후, 반응을 멈추고 반응기를 개방하여 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거할 수 있다. 그러나, 회분식 처리 모드에서도 공간적으로 연속적인 고체 덩어리가 형성되지 않는 것이 바람직할 수 있다.
- [0280] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 임의의 중간 범위를 포함하여, 적어도 약 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 또는 99 wt%의 총 탄소를 포함한다. 다양한 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 적어도 약 10 wt%의 총 탄소, 적어도 약 25 wt%, 적어도 약 50 wt%, 적어도 약 75 또는 적어도 약 90 wt%를 포함한다. 총 탄소는 고정 탄소와 휘발성 탄소를 포함한다.
- [0281] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 임의의 중간 범위를 포함하여, 적어도 약 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 또는 99 wt%의 고정 탄소를 포함한다. 다양한 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 적어도 약 25 wt%, 적어도 약 50 wt%; 적어도 약 70 wt%, 적어도 약 80 wt%, 또는 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소를 포함한다.
- [0282] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 임의의 중간 범위를 포함하여, 최대 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 또는 50 wt%의 휘발성 탄소를 포함한다.
- [0283] 일부 실시예에서, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 임의의 중간 범위를 포함하여 적어도 약 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84 또는 85 wt%의 고정 탄소를 포함한다. 예를 들어, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 적어도 약 50 wt% 또는 적어도 약 80 wt%의 고정 탄소를 함유할 수 있다.
- [0284] 일부 실시예에서, 바이오코크스는 임의의 중간 범위를 포함하여, 적어도 약 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 또는 99 wt%의 고정 탄소를 포함한다. 예를 들어, 바이오코크스는 적어도 약 80 wt%, 적어도 약 90 wt%, 적어도 약 95 wt%, 또는 적어도 약 99 wt%의 고정 탄소를 함유할 수 있다.
- [0285] 일부 실시예에서, 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체보다 탄소 함량이 더 높다. 또한, 바이오코크스의 탄소 함량이 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 평균 탄소 함량과 대략 동일할 수 있다.
- [0286] 일부 실시예에서, 바이오코크스는 본질적으로 회를 함유하지 않는다. 일부 실시예에서, 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체보다 회 함량이 더 낮다.
- [0287] 일부 실시예에서, 프로세스는 탄소 함유 증기로부터 유리 바이오코크스 입자를 생성하는 단계를 더 포함하고, 유리 바이오코크스 입자는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되지 않는다. 일부 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 탄소 함유 증기에서만 유래되며 키네틱 인터페이스 매체에서 직접적으로 유래되지 않는다. 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소를 포함하고, 유리 바이오코크스 입자는 탄소 함유 증기와 키네틱 인터페이스 매체 모두에서 유래된다. 일부 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 탄소 함유 증기로부터 유래되고, 유리 바이오코크스 입자의 형성은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되거나 씨딩된다.
- [0288] 일부 실시예에서, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 약 또는 적어도 약 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 또는 99% 또는 100%("완전히(fully)") 재생 가능하다. 특정 실시예에서, 고체 바이오코크

스 함유 키네틱 인터페이스 매체 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때, 적어도 약 50%, 적어도 약 90% 또는 완전히 재생 가능하다.

[0289] 일부 실시예에서, 바이오코크스 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100% 재생 가능하다. 특정 실시예에서, 바이오코크스 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 50%, 적어도 약 90%, 적어도 약 95%, 적어도 약 99% 또는 약 100% 재생 가능하다. 바이오코크스 자체가 완전히 재생 가능한 경우에도, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 나머지는 선택적으로 완전히 재생 가능하지 않다.

[0290] 이 프로세스는 연속 프로세스, 반연속 프로세스, 회분식 프로세스 또는 그 조합일 수 있다. 조합은 예를 들어, 한 단계는 회분식일 수 있고, 그 후, 다른 단계는 연속적인 것, 또는 프로세스가 회분식으로 시작할 수 있지만, 그 후, 소정 시간 기간 동안 정상 상태에서 연속적으로 동작할 수 있는 것을 의미한다.

[0291] 일부 실시예에서, 프로세스는 탄화제를 추가하는 단계를 더 포함하고, 탄화제는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 수소화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 할로겐화물, 금속염, 미네랄, 천연 폴리머, 합성 폴리머, 산, 염기, 금속염, 비금속염, 유기 할로겐화물, 무기 할로겐화물 또는 그 유도체 또는 조합을 포함한다.

[0292] 바이오리퀴드 스트림을 사용한 바이오코크스 생산 프로세스

[0293] 바이오코크스를 생산하는 추가적인 프로세스가 본 출원에 개시된다. 바이오코크스를 생산하는 이러한 프로세스는 다음을 포함할 수 있다. 바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계- 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함 -; 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태임 -; 키네틱 인터페이스 매체와 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계; 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 액체를 바이오코크스로 전환하는 단계- 바이오코크스는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되어 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성함 -; 키네틱 인터페이스 반응기로부터 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거하는 단계; 및 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 회수하는 단계.

[0294] 기술의 일부 실시예에서, 바이오코크스를 생산하는 프로세스는 다음을 포함할 수 있다:

[0295] 바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계- 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함 -;

[0296] 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태임 -;

[0297] 키네틱 인터페이스 매체와 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;

[0298] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 액체를 바이오코크스로 전환하는 단계- 바이오코크스는 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능하고, 바이오코크스는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되어 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성함 -;

[0299] 키네틱 인터페이스 반응기로부터 제거하는 단계; 및

[0300] 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 회수하는 단계.

[0301] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 펠릿 형태이다. 펠릿은 적어도 약 1 밀리미터에서 최대 약 10 센티미터까지의 평균 펠릿 유효 직경을 특징으로 할 수 있다. 다양한 실시예에서, 평균 펠릿의 유효 직경은 모든 중간 범위를 포함하여 약, 적어도 약 또는 최대 약 1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm, 6 mm, 7 mm, 8 mm, 9 mm, 1cm, 1.5cm, 2cm, 3cm, 4cm, 5cm, 6cm, 7cm, 8cm, 9cm 또는 10cm일 수 있다.

[0302] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 분말 형태이다. 분말은 적어도 약 1 마이크론에서 최대 약 500 마이크론까지의 평균 입자 크기를 특징으로 할 수 있다. 다양한 실시예에서, 분말의 평균 입자 크기는 모든 중간 범위 포함하여, 약, 적어도 약, 또는 최대 약 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 450 또는 500 마이크론일 수 있다.

[0303] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 과립의 형태이다. 과립은 적어도 약 100 마이크론에서 최대 약 10

밀리미터까지의 평균 과립 유효 직경을 특징으로 할 수 있다. 다양한 실시예에서, 평균 과립 유효 직경은 모든 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900 또는 1000 마이크로미터이다. 다양한 실시예에서, 평균 과립 유효 직경은 모든 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm, 6 mm, 7 mm, 8 mm, 9 mm 또는 10 mm이다.

[0304] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 적어도 약 10 센티미터에서 최대 약 10 미터까지의 층 깊이를 갖는다. 다양한 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체 층 깊이는 모든 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 10cm, 25cm, 50cm, 100cm, 250cm, 500cm, 750cm, 1m, 1.5m, 2m, 2.5m, 3m, 4m 또는 5m이다.

[0305] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 제1 바이오매스 공급원료의 열분해된 형태이다. 제1 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 짚, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 역새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건조 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

[0306] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 이전에 형성된 바이오코크스를 포함한다. 대안적으로 또는 추가적으로, 키네틱 인터페이스 매체는 반드시 바이오코크스가 아닌 다른 유형의 코크스일 수 있다.

[0307] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 원료 바이오매스 공급원료를 포함하거나 본질적으로 이로 구성된다. 원료 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 짚, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 역새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건조 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

[0308] 바이오리퀴드 스트림을 사용하는 많은 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소를 함유한다. 다른 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소를 함유하지 않는다. 예를 들어, 특정 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수소화물, 금속 질화물 또는 그 조합을 함유한다. 예로는 철, 니켈, 산화니켈, 코발트, 산화코발트, 구리, 산화구리, 아연, 산화아연, 실리카, 모래, 알루미늄, 실리카-알루미늄 복합체 또는 그 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 특정 실시예에서는 바이오매스 회(일반적으로 실리카가 농후)가 키네틱 인터페이스 매체로 이용된다. 특정 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소를 함유하지만 금속과의 화합물로만 함유한다. 예는 탄화철, 탄화니켈, 탄화코발트, 탄화아연, 탄화규소(규소는 본 출원에서 금속으로 고려됨), 탄화알루미늄 또는 그 조합을 포함한다. 이들 물질의 탄소는 코크스가 아니며, 금속 탄화물 상에 또는 내에 형성된 바이오코크스는 분석 기술을 사용하여 쉽게 관찰할 수 있을 뿐만 아니라 바이오코크스 회수를 위한 분리를 통해 회수할 수 있다.

[0309] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 외부 공급원으로부터 바이오리퀴드 스트림을 획득하는 대신, 바이오리퀴드 스트림을 생성하는 단계를 더 포함한다. 바이오리퀴드 스트림의 생성은 제2 바이오매스 공급원료의 열분해에 의해 달성될 수 있다. 제2 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 짚, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 역새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건조 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

[0310] 일부 실시예에서, 바이오리퀴드 스트림은 제1 바이오매스 공급원료의 열분해로부터 생성되며, 이 경우 바이오리퀴드 스트림은 증질 열분해 액체(예를 들어, 타르) 및/또는 응축된 열분해 증기를 포함할 수 있다. 바이오리퀴드 스트림은 선택적으로 응축되지 않은 열분해 증기, 예컨대, 동반된 기포나 용해된 가스를 더 포함한다. 응축된 열분해 증기는 예를 들어 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜, 물 또는 그 조합일 수 있다.

응축 열분해 증기는 하나 또는 다수의 응축기 스테이지를 갖춘 응축 시스템을 이용할 수 있다. 응축기 액체는 다중 응축기 스테이지 중 개별 스테이지(예를 들어, 제1 스테이지)의 응축된 생성물이 될 수 있다.

- [0311] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 제1 바이오매스 공급원료의 열분해 형태이고, 바이오리퀴드 스트림은 제1 바이오매스 공급원료의 열분해로부터 생성되고, 키네틱 인터페이스 매체와 바이오리퀴드 스트림은 공통적인 열분해 반응기로부터 획득된다.
- [0312] 일부 실시예에서, 바이오리퀴드 스트림은 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜 또는 그 조합을 포함한다. 일부 실시예에서, 바이오리퀴드 스트림은 물과 같은 비탄소 함유 종을 더 포함한다. 바이오리퀴드 스트림은 1bar의 압력과 25℃의 온도에서 또는 키네틱 인터페이스 반응기에 공급되는 바이오리퀴드 공급 스트림의 온도와 같은 다른 온도에서 실질적으로 액체인 것을 특징으로 할 수 있다. 바이오리퀴드 공급 스트림은 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 25℃, 30℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 100℃, 110℃, 120℃, 130℃, 140℃, 150℃, 160℃, 170℃, 180℃, 190℃ 또는 200℃이상의 온도에 있을 수 있다. "실질적으로 액체(substantially a liquid)"란 바이오리퀴드 스트림이 액체 펌프(예를 들어, 정변위 펌프, 원심 펌프 또는 축류 펌프)를 사용하여 펌핑되거나 키네틱 인터페이스 반응기로 중력식 공급될 수 있음을 의미한다. 액체는 일반적으로 바이오리퀴드 스트림의 증기상-액체상 평형에 따라 증기와 평형을 이룬다는 것을 알 수 있다.
- [0313] 바이오리퀴드 스트림에는 다양한 부류의 화합물이 존재할 수 있다. 포름산, 메탄올, 포름알데히드를 포함하는(그러나 이에 제한되지 않는) C₁ 화합물이 존재할 수 있다. 히드록시아세트알데히드 및 히드록시아세톤과 같은(그러나 이에 제한되지 않음) C₂-C₄ 선형 히드록실-치환 및 옥소-치환 알데히드 및 케톤이 존재할 수 있다. 아세트산 및 레볼린산(이에 제한되지 않음)과 같은 C₂-C₄ 산이 존재할 수 있다. C₅-C₆ 히드록실-, 히드록시메틸-또는 옥소-치환된 푸란, 피라논, 락톤 및 피라논이 존재할 수 있다. C₅ 및 C₆ 무수당(예컨대, 레보글루코산)을 비롯한 무수당과 무수올리고당이 존재할 수 있다. 단량체 메톡실-치환 페놀이 존재할 수 있다. 수용성 탄수화물 유래의 올리고머 및 폴리머 종이 존재할 수 있다. 단량체 리그닌, 저분자량 리그닌, 고분자량 리그닌, 응축형 리그닌 또는 열분해 리그닌과 같은 다양한 형태의 리그닌이 존재할 수 있다. 물이 존재할 수 있다.
- [0314] 일부 실시예에서, 바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계에서는 탄소 함유 증기 뿐만 아니라 탄소 함유 액체를 모두 포함하는 바이오가스 및 바이오리퀴드의 조합이 제공된다. 이러한 실시예에서, 탄소 함유 액체는 응축된 탄소 함유 증기이거나, 다른 공급원으로부터의 다른 액체일 수 있다. 탄소 함유 증기는 탄소 함유 액체의 증발로부터 유래할 수 있다. 탄소 함유 증기와 탄소 함유 액체는 평형을 이룰 수 있다. 대안적으로, 탄소 함유 증기와 탄소 함유 액체는 동역학적으로 제어되거나 물질 전달이 제한되는 상태와 같이 비평형 상태로 존재할 수 있다.
- [0315] 일부 실시예에서는, 전환 동안 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체의 표면에 형성된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 전환 동안 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체의 내상으로 형성된다. 바이오코크스가 내상으로 형성될 경우, 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체 고체상과 동일한 물질 상으로 존재할 수 있으며, 예를 들어 고체 용액이나 합금을 형성한다. 대안적으로, 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체 내에서 상 분리되어 자체 고체상을 형성할 수 있다. 개별 상은 키네틱 인터페이스 매체의 표면에 또는 그 근방에 위치할 수 있고, 이는 하류 분리에 유익하다.
- [0316] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 위한 효과적인 반응 조건은 적어도 약 400℃에서 최대 약 1200℃의 코킹 온도; 예를 들어, 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃, 650℃, 700℃, 750℃, 800℃, 850℃, 900℃, 950℃, 1000℃, 1050℃, 1100℃, 1150℃ 또는 1200℃를 포함한다.
- [0317] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 위한 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1bar에서 최대 약 40bar의 코킹 압력; 예를 들어, 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35 또는 40bar를 포함한다.
- [0318] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 위한 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 8시간까지의 코킹 액체상 체류 시간; 예를 들어, 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 1분, 2분, 3분, 4분, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분, 30분, 40분, 50분, 60분, 또는 1시간, 2시간, 3시간, 4시간, 6시간 또는 8시간을 포함한다.
- [0319] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 위한 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 코킹 고체상 체류 시간; 예를 들어, 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 1분, 5분, 10분,

15분, 30분, 45분, 60분, 1.5시간, 2시간, 3시간, 4시간, 8시간, 12시간, 16시간, 20시간 또는 24시간을 포함한다.

- [0320] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 위한 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간; 예를 들어, 임의의 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 1분, 5분, 10분, 15분, 30분, 45분, 60분, 1.5시간, 2시간, 3시간, 4시간, 8시간, 12시간, 16시간, 20시간 또는 24시간을 포함한다. 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간은 코킹 고체상 체류 시간과 동일할 수 있다. 대안적으로, 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간은 코킹 고체상 체류 시간보다 더 높거나, 코킹 고체상 체류 시간보다 더 낮을 수 있다.
- [0321] 일부 실시예에서, 전환 동안, 전환을 위한 효과적인 반응 조건은 반응 매트릭스로서 키네틱 인터페이스 매체에 의해 씨딩되는 코킹 반응을 포함한다. 대안적으로 또는 추가적으로, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함한다. 대안적으로 또는 추가적으로, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된 별개의 코킹 촉매에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함할 수 있다.
- [0322] 일부 실시예에서, (즉, 전환의 결과로) 탄소 함유 액체의 바이오코크스로의 탄소 전환율은 임의의 중간 범위를 포함하여 약 또는 적어도 약 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% 또는 99%이다.
- [0323] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 적어도 일부를 열분해 반응기로 전달하는 단계; 및 열분해된 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 생성하는 단계를 더 포함한다. 선택적으로, 열분해된 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 키네틱 인터페이스 반응기에 다시 도입될 수 있다.
- [0324] 일부 실시예에서, 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 회수하는 단계를 더 포함하고, 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함한다. 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 연소되어 에너지를 생성할 수 있다. 예를 들어, 에너지는 열분해된 형태의 제1 바이오매스 공급원료를 포함하거나 본질적으로 구성된 키네틱 인터페이스 매체를 제공하도록 구성된 열분해 반응기를 가열하는 데 이용될 수 있다. 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 부분적으로 산화되어 환원 가스를 생성할 수 있다. 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 키네틱 인터페이스 반응기의 입구로 재순환될 수 있다.
- [0325] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기의 입구로 재순환시키는 단계를 더 포함한다.
- [0326] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 중 적어도 일부를 회수하는 동안 또는 회수한 후에 제거하여 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 형성하는 단계; 및 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기의 입구로 재순환하는 단계를 더 포함한다.
- [0327] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 중 적어도 일부를 회수하는 동안 또는 회수한 후에 제거하여 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 형성하는 단계- 재생된 키네틱 인터페이스 매체는 탄소를 포함함 -; 및 재생된 키네틱 인터페이스 매체를 열분해 반응기로 전달하는 단계를 더 포함한다.
- [0328] 일부 실시예에서, 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기에서 키네틱 인터페이스 매체를 탄화시키는 단계를 더 포함하고, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소를 포함하고 및 탄화는 탄소 함유 증기를 바이오코크스로 전환하는 과정과 분리되어 있다.
- [0329] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 원료 바이오매스 공급원료를 포함하거나 본질적으로 이로 구성된다. 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 원료 바이오매스와 열분해된 바이오매스의 혼합물, 또는 원료 바이오매스가 존재하거나 존재하지 않는 다른 유형의 전처리된 바이오매스를 포함한다.
- [0330] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기, 낙하층 반응기, 중력 구동 용기 또는 회전로이다. 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 수직 용기 또는 경사 용기, 또는 수평 용기이다. 키네틱 인터페이스 반응기가 회전로인 경우, 회전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 텀블링되고 바이오리퀴드 스트림은 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.
- [0331] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 기계적 컨베이어로 구성된다. 일부 실시예에서, 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어 또는 재순환 컨베이어이다. 기계적 컨

베이어는 고체 물질을 키네틱 인터페이스 반응기로, 그를 통해 및/또는 그 외부로 이동시킨다.

- [0332] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 내에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 생성하지 않는다.
- [0333] 일부 실시예에서, 제거는 연속적으로 또는 반연속적으로 수행된다. 일부 실시예에서는, 제거는 형성과 함께 수행된다. 일부 실시예에서는 제거가 회분 단위로 수행된다.
- [0334] 일부 실시예에서, 전체 프로세스(즉, 모든 프로세스 단계)는 연속 또는 반연속 프로세스이다.
- [0335] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 모든 중간 범위를 포함하여 적어도 약 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 5, 70, 75, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94 또는 95 wt%의 총 탄소를 포함한다.
- [0336] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 모든 중간 범위를 포함하여 적어도 약 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 5, 70, 75, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94 또는 95 wt%의 고정 탄소를 포함한다.
- [0337] 일부 실시예에서, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 모든 중간 범위를 포함하여 적어도 약 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84 또는 85 wt%의 고정 탄소를 포함한다.
- [0338] 다양한 실시예에서, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 약, 적어도 약 또는 최대 약 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 또는 95 wt%의 고정 탄소를 포함한다.
- [0339] 일부 실시예에서, 바이오코크스는 모든 중간 범위를 포함하여, 약 또는 적어도 약 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 또는 99 wt%의 고정 탄소를 포함한다.
- [0340] 바이오코크스의 탄소 함량이 키네틱 인터페이스 매체보다 더 높은 것은 희귀한 일이 아니다. 또한, 바이오코크스의 탄소 함량이 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 평균 탄소 함량과 대략 동일할 수 있다.
- [0341] 일부 실시예에서, 바이오코크스는 본질적으로 회(ash)를 포함하지 않는다. 일부 실시예에서, 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체보다 회 함량이 더 낮다.
- [0342] 일부 실시예에서, 프로세스는 탄소 함유 액체로부터 유리 바이오코크스 입자를 생성하는 단계를 더 포함하고, 유리 바이오코크스 입자는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되지 않는다. 일부 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 탄소 함유 액체에서만 유래되며 키네틱 인터페이스 매체에서 직접적으로 유래되지 않는다. 다른 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 탄소 함유 액체뿐만 아니라 키네틱 인터페이스 매체(처음 또는 일시적으로 탄소를 함유하는 경우)에서도 유래된다.
- [0343] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소를 포함하고, 유리 바이오코크스 입자는 탄소 함유 액체와 키네틱 인터페이스 매체 모두에서 유래된다. 일부 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 탄소 함유 증기로부터 유래되고, 유리 바이오코크스 입자의 형성은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되거나 씨딩된다.
- [0344] 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 내의 총 탄소는 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99%, 100%("완전히") 재생 가능할 수 있다.
- [0345] 바이오코크스 내의 총 탄소는 고체 바이오코크스 내의 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99% 또는 100% 재생 가능할 수 있다.
- [0346] 일부 실시예에서, 프로세스는 탄화제를 추가하는 단계를 더 포함한다. 탄화제는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 수소화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 할로겐화물, 금속염, 미네랄, 천연 폴리머, 합성 폴리머, 산, 염기, 비금속염, 유기 할로겐화물, 무기 할로겐화물 또는 그 유도체 또는 조합을 포함할 수 있다.
- [0347] 바이오가스 스트림을 이용한 바이오코크스 생산을 위한 연속 또는 반연속 프로세스
- [0348] 바이오코크스를 생산하는 연속 또는 반연속 프로세스가 본 출원에 개시된다. 이러한 프로세스는 다음 단계를 포

함할 수 있고: 가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계- 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함함 -; 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계; 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 증기를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계; 고체 바이오코크스를 연속적 또는 반연속적으로 인출하는 단계; 고체 바이오코크스의 재순환 부분을 연속적으로, 반연속적으로 또는 주기적으로 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 고체 바이오코크스의 재순환 부분은 키네틱 인터페이스 반응기 내에 포함된 키네틱 인터페이스 매체임 -; 및 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계; 이 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는다.

[0349] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 가열된 바이오가스 스트림을 생성하는 단계를 포함할 수 있고, 생성은 바이오매스 공급원료를 열분해하여 달성된다. 가열된 바이오가스 스트림은 열분해 증기를 포함할 수 있고, 열분해 증기는 CO, CO₂, 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 또한, H₂, H₂O 및 N₂와 같은(그러나 이에 제한되지 않음) 탄소를 포함하지 않는 열분해 증기도 존재할 수 있다.

[0350] 일부 실시예에서, 전환 동안 탄소 함유 증기의 탄소 전환율은 적어도 약: 45, 50, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 또는 99%이고, 모든 중간 범위를 포함하며; 예를 들어, 적어도 약 50% 또는 적어도 약 75%이다.

[0351] 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 적어도 약: 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5, 99.9 또는 100 wt%의 고정 탄소를 포함하고, 모든 중간 범위를 포함한다. 예를 들어, 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소를 포함한다.

[0352] 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 총 탄소의 ¹⁴C/¹²C 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 모든 중간 범위를 포함하여 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 또는 99% 또는 100%(또는 "완전히") 재생 가능하다. 예를 들어, 총 탄소의 ¹⁴C/¹²C 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 완전히 재생 가능하다.

[0353] 가열된 바이오가스를 사용하여 바이오코크스를 생산하는 연속 프로세스

[0354] 또한, 바이오코크스를 생산하는 연속 프로세스가 본 출원에 개시된다. 바이오코크스를 생산하는 이러한 연속 프로세스는 다음 단계를 포함할 수 있고: 바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계- 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함 -; 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계; 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 액체를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계; 키네틱 인터페이스 반응기에서 고체 바이오코크스를 연속적으로 인출하는 단계; 고체 바이오코크스의 재순환된 부분을 연속적으로 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 고체 바이오코크스의 재순환 부분은 키네틱 인터페이스 반응기 내에 함유된 키네틱 인터페이스 매체임 -; 및 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계; 연속 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 생성하지 않는다.

[0355] 기술의 일부 변형은 바이오코크스를 생산하는 연속 프로세스를 제공하며, 연속 프로세스는 다음 단계를 포함하고:

[0356] 가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계- 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함함 -;

[0357] 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;

[0358] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 증기를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계;

[0359] 고체 바이오코크스를 연속적으로 인출하는 단계;

[0360] 고체 바이오코크스의 재순환된 부분을 연속적으로 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 고체 바이오코크스의 재순환 부분은 키네틱 인터페이스 반응기 내에 함유된 키네틱 인터페이스 매체임 -; 및

[0361] 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계- 바이오코크스 생성물은 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 생성물 내 총 탄소는 총 탄소의 ¹⁴C/¹²C 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능함 -

[0362] 이 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는다.

[0363] 일부 실시예에서, 이 프로세스는 바이오매스 공급원료를 열분해하여 가열된 바이오가스 스트림을 생성하는 단계를 더 포함하고, 탄소 함유 증기는 열분해 증기이다. 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼

기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 짚, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 엽새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

- [0364] 일부 실시예에서, 탄소 함유 증기는 CO, CO₂, 알케인(예를 들어, 에탄), 올레핀(예를 들어, 프로필렌), 방향족(예를 들어, 톨루엔), 알데히드(예를 들어, 아세트알데히드), 케톤(예를 들어, 아세틸아세톤), 산(예를 들어, 포름산), 알콜(예를 들어, 프로판올) 또는 그 조합으로부터 선택된다. 탄소를 함유하지 않는 열분해 액체, 예를 들어, 물도 존재할 수 있다.
- [0365] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 펠릿 형태이다. 펠릿은 적어도 약 1 밀리미터에서 최대 약 10 센티미터까지의 평균 펠릿 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.
- [0366] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 분말 형태이다. 분말은 적어도 약 1 마이크론에서 최대 약 500 마이크론까지의 평균 입자 크기를 특징으로 할 수 있다.
- [0367] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 과립의 형태이다. 과립은 적어도 약 100 마이크론에서 최대 약 10 밀리미터까지의 평균 과립 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.
- [0368] 일부 실시예에서는, 전환 단계 동안, 고체 바이오코크스가 키네틱 인터페이스 매체의 표면에 형성된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 전환 단계 동안, 고체 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체의 내상으로 형성된다.
- [0369] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 400°C에서 최대 약 1200°C의 코킹 온도를 포함한다.
- [0370] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1bar에서 최대 약 40bar의 코킹 압력을 포함한다.
- [0371] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1초 내지 최대 약 1시간까지의 코킹 증기상 체류 시간을 포함한다.
- [0372] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 코킹 고체상 체류 시간을 포함한다.
- [0373] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간을 포함한다.
- [0374] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 반응 매트릭스로서 키네틱 인터페이스 매체에 의해 씨딩되는(seeded) 코킹 반응을 포함한다. 이러한 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 탄소 성장을 씨딩하거나 개시하지만 진정한 촉매로 기능하지는 않는다.
- [0375] 일부 실시예에서, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함한다.
- [0376] 일부 실시예에서는, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된, 키네틱 인터페이스 매체가 아닌, 별개의 코킹 촉매에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함한다. 특정 실시예에서는, 별개의 코킹 촉매가 키네틱 인터페이스 반응기에서 재사용되도록 연속적으로 또는 주기적으로 재생된다. 예를 들어, 별개의 코킹 촉매가 알루미늄실리케이트이고 촉매가 탄소의 불응성(recalcitrant) 형태에 의해 비활성화되면, 공기 중에서 산화하여 촉매를 재생할 수 있다.
- [0377] 일부 실시예에서는, 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 탄소 함유 증기로부터 유리 바이오코크스 입자를 생성하는 촉매화되지 않은 코킹 반응을 포함한다. 특정 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되지 않는다. 다른 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 형성된 후, 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합된다.
- [0378] 일부 실시예에서, 탄소 함유 증기의 고체 바이오코크스로의 탄소 전환율은 전환 단계에서 적어도 25%이다. 특정 실시예에서, 탄소 전환율은 적어도 50%, 적어도 75%, 또는 적어도 90%이다. 다양한 실시예에서, 전환 동안 탄소

함유 액체의 탄소 전환율은 임의의 중간 범위를 포함하여 적어도 약 45, 50, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 또는 99% 이다.

- [0379] 일부 실시예에서, 이러한 프로세스는 전환되지 않은 탄소 함유 증기를 포함하는 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 회수하는 단계를 더 포함한다. 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 공기나 산소와 함께 연소되어 에너지를 생성할 수 있다. 에너지는 키네틱 인터페이스 매체를 제공하도록 구성된 열분해 반응기를 가열하는 데 사용될 수 있고, 키네틱 인터페이스 매체는 제1 바이오매스 공급원료의 열분해된 형태를 포함한다. 대안적으로 또는 추가적으로, 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 공기 또는 산소로 부분적으로 산화되어 H_2 및/또는 CO 를 함유하는 환원 가스를 생성할 수 있다.
- [0380] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기, 낙하층 반응기, 중력 구동 용기, 수직 용기, 경사 용기, 수평 용기 또는 회전로이다. 회전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 텀블링되고 가열된 바이오가스 스트림이 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.
- [0381] 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 예컨대, 재순환된 바이오코크스를 키네틱 인터페이스 반응기로 운반하거나, 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기를 통해 운반하거나, 및/또는 고체 바이오코크스 생성물을 키네틱 인터페이스 반응기 외부로 운반하기 위한 기계적 컨베이어로 구성된다. 예를 들어, 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어 또는 재순환 컨베이어 중에서 선택될 수 있다.
- [0382] 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 적어도 약 80 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 95 wt%의 고정 탄소, 또는 적어도 약 99 wt%의 고정 탄소를 포함한다. 다양한 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 임의의 중간 범위를 포함하여, 약 또는 적어도 약 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5 또는 99.9 wt%의 고정 탄소를 포함한다.
- [0383] 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 75% 재생 가능하다. 특정 실시예에서, 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 90% 재생 가능하거나 100%(완전히) 재생 가능하다. 다양한 실시예에서, 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99% 또는 100% 재생 가능하다.
- [0384] 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 본질적으로 회를 포함하지 않는다.
- [0385] 일부 실시예에서는, 회수 단계에서 고체 바이오코크스와 키네틱 인터페이스 매체가 서로 분리된다.
- [0386] 일부 실시예에서, 이 프로세스는 또한 탄화제를 추가하는 단계를 더 포함하고, 탄화제는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 수소화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 할로겐화물, 금속염, 미네랄, 천연 폴리머, 합성 폴리머, 산, 염기, 금속염, 비금속염, 유기 할로겐화물, 무기 할로겐화물 또는 그 유도체 또는 조합을 포함한다.
- [0387] 바이오리퀴드를 사용한 바이오코크스 생산을 위한 연속 프로세스
- [0388] 이 기술의 다른 변형은 바이오코크스를 생산하기 위한 연속 프로세스를 제공하며, 연속 프로세스는 다음 단계를 포함하고:
- [0389] 바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계- 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함 -;
- [0390] 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;
- [0391] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 액체를 고체 바이오코크스로 전환하는 단계;
- [0392] 고체 바이오코크스를 연속적으로 인출하는 단계;
- [0393] 고체 바이오코크스의 재순환된 부분을 연속적으로 키네틱 인터페이스 반응기로 반환하는 단계- 고체 바이오코크스의 재순환 부분은 키네틱 인터페이스 반응기 내에 함유된 키네틱 인터페이스 매체임 -; 및
- [0394] 고체 바이오코크스를 바이오코크스 생성물로 회수하는 단계- 바이오코크스 생성물은 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 생성물 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도

50% 재생 가능함 -

- [0395] 이 프로세스는 키네틱 인터페이스 반응기 내부에 채워진 공간적으로 연속적인 고체 덩어리를 초래하지 않는다.
- [0396] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 프로세스에서, 프로세스는 바이오매스 공급원료를 열분해하여 바이오리퀴드 스트림을 생성하고, 응축된 열분해 증기를 탄소 함유 액체로 수집하는 단계를 더 포함한다. 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 질, 에너지 수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 역새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 호두 각피, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 철도 침목, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합을 포함할 수 있다.
- [0397] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 바이오리퀴드 스트림은 하나 이상의 알케인(예를 들어, n-헥산), 올레핀(예를 들어, 시클로헥센), 방향족(예를 들어, 리그닌 단편), 알데히드(예를 들어, n-헥사날), 케톤(예를 들어, 시클로헥사논), 산(예를 들어, 리그노술포산), 알콜(예를 들어, 시클로헥사놀) 또는 그 조합을 포함한다.
- [0398] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 펠릿 형태이다. 펠릿은 적어도 약 1 밀리미터에서 최대 약 10 센티미터까지의 평균 펠릿 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.
- [0399] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 분말 형태이다. 분말은 적어도 약 1 마이크론에서 최대 약 500 마이크론까지의 평균 입자 크기를 특징으로 할 수 있다.
- [0400] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 매체는 과립의 형태이다. 과립은 적어도 약 100 마이크론에서 최대 약 10 밀리미터까지의 평균 과립 유효 직경을 특징으로 할 수 있다.
- [0401] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 중에 키네틱 인터페이스 매체 표면에 고체 바이오코크스가 형성된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 전환 단계 동안, 고체 바이오코크스는 키네틱 인터페이스 매체의 내상으로 형성된다.
- [0402] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 400°C 내지 최대 약 1200°C의 코킹 온도를 포함한다.
- [0403] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1bar 내지 최대 약 40bar까지의 코킹 압력을 포함한다.
- [0404] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 1시간까지의 코킹 액체상 체류 시간을 포함한다.
- [0405] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 코킹 고체상 체류 시간을 포함한다.
- [0406] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 적어도 약 1분 내지 최대 약 24시간까지의 키네틱 인터페이스 매체 체류 시간을 포함한다.
- [0407] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 반응 매트릭스로서 키네틱 인터페이스 매체에 의해 씨딩되는 코킹 반응을 포함한다.
- [0408] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건은 키네틱 인터페이스 매체에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함한다.
- [0409] 일부 실시예에서는, 전환 단계 동안 바이오리퀴드 스트림을 이용하여, 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된, 키네틱 인터페이스 매체가 아닌, 별개의 코킹 촉매에 의해 촉매화되는 코킹 반응을 포함하는 효과적인 반응 조건이 제공된다. 특정 실시예에서는, 별개의 코킹 촉매가 키네틱 인터페이스 반응기에서 재사용되도록 연속적으로 또는 주기적으로 재생된다. 예를 들어, 별개의 코킹 촉매가 금속 또는 금속 수소화물이고 촉매가 황에 의해 오염되면 수소로 재생하면 촉매를 금속 또는 금속 수소화물 형태로 되돌릴 수 있다.
- [0410] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 전환 단계 동안, 효과적인 반응 조건에는 탄소

함유 증기로부터 유리 바이오코크스 입자를 생성하는 촉매화되지 않은 코킹 반응이 포함된다. 특정 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되지 않는다. 다른 실시예에서, 유리 바이오코크스 입자는 형성된 후, 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합된다.

[0411] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 탄소 함유 증기에서 고체 바이오코크스로의 탄소 전환율은 전환 단계에서 적어도 25%이다. 특정 실시예에서, 탄소 전환율은 적어도 50%, 적어도 75%, 또는 적어도 90%이다. 다양한 실시예에서, 전환 동안 탄소 함유 액체의 탄소 전환율은 임의의 중간 범위를 포함하여 적어도 약 45, 50, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 또는 99%이다.

[0412] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 이 프로세스는 반응기 내부에서 형성된 탄소 함유 증기(예를 들어, 바이오리퀴드 성분의 증발 또는 화학 반응으로부터 생성)를 포함하는 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림을 회수하는 단계를 더 포함한다. 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 공기나 산소와 함께 연소되어 에너지를 생성할 수 있다. 에너지는 열분해된 형태의 제1 바이오매스 공급원료를 포함하는 키네틱 인터페이스 매체를 제공하도록 구성된 열분해 반응기를 가열하는 데 사용될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 키네틱 인터페이스 반응기 오프-가스 스트림은 공기 또는 산소로 부분적으로 산화되어 H_2 및/또는 CO를 함유하는 환원 가스를 생성할 수 있다.

[0413] 일부 실시예에서, 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 경우, 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기, 낙하층 반응기, 중력 구동 용기, 수직 용기, 경사 용기, 수평 용기 또는 회전로이다. 회전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 튕겨나가고 바이오리퀴드 스트림은 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.

[0414] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 예컨대, 재순환된 바이오코크스를 키네틱 인터페이스 반응기로 운반하거나, 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기를 통해 운반하거나, 및/또는 고체 바이오코크스 생성물을 키네틱 인터페이스 반응기 외부로 운반하기 위한 기계적 컨베이어로 구성된다. 예를 들어, 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어 또는 재순환 컨베이어 중에서 선택될 수 있다.

[0415] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 바이오코크스 생성물은 적어도 약 80 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 95 wt%의 고정 탄소, 또는 적어도 약 99 wt%의 고정 탄소를 포함한다. 다양한 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 임의의 중간 범위를 포함하여, 약 또는 적어도 약 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5 또는 99.9 wt%의 고정 탄소를 포함한다.

[0416] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 프로세스는 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 75% 재생 가능하다. 특정 실시예에서, 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 약 90% 재생 가능하거나 100%("완전히") 재생 가능하다. 다양한 실시예에서, 바이오코크스 생성물 내의 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}C/^{12}C$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99% 또는 100% 재생 가능하다.

[0417] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 본질적으로 회를 포함하지 않는다.

[0418] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 회수 단계에서 고체 바이오코크스와 키네틱 인터페이스 매체가 서로 분리된다.

[0419] 바이오리퀴드 스트림을 이용하는 일부 실시예에서, 이 프로세스는 또한 탄화제를 추가하는 단계를 더 포함하고, 탄화제는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 수소화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 할로겐화물, 금속염, 미네랄, 천연 폴리머, 합성 폴리머, 산, 염기, 금속염, 비금속염, 유기 할로겐화물, 무기 할로겐화물 또는 그 유도체 또는 조합을 포함한다.

[0420] 바이오코크스 생산 시스템

[0421] 개시된 임의의 프로세스를 수행하도록 구성된 시스템이 본 출원에 개시된다.

[0422] 또 다른 변형은 바이오코크스를 생산하기 위한 시스템을 제공하며, 시스템은 다음을 포함한다:

- [0423] 키네틱 인터페이스 반응기;
- [0424] 가열된 바이오가스 스트림 및/또는 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기로 공급하도록 구성된 제1 입구- 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함하고, 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함 함 -;
- [0425] 키네틱 인터페이스 반응기 내에 함유된 키네틱 인터페이스 매체- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태이고, 키 네틱 인터페이스 반응기는 탄소 함유 증기를 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되는 바이오코크스로 전환하기 위한 효과적인 반응 조건 하에 동작하도록 구성됨 -; 및
- [0426] 바이오코크스를 인출하도록 구성된 제1 출구.
- [0427] 일부 시스템에서는 제1 입구가 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기로 공급하도록 구성된다. 다른 시스템에서, 제1 입구는 키네틱 인터페이스 반응기에 바이오리퀴드 스트림을 공급하도록 구성된다. 특정 시스템에서는 제1 입구가 가열된 바이오가스 스트림과 바이오리퀴드 스트림(예를 들어, 과포화 습식 증기 스트 림)의 혼합물을 키네틱 인터페이스 반응기로 공급하도록 구성된다. 특정 시스템에서는, 키네틱 인터페이스 반응 기가 가열된 바이오가스 스트림이나 바이오리퀴드 스트림, 또는 그 혼합물로 동작하도록 설계된 경우, 제1 입구 는 가열된 바이오가스 스트림이나 바이오리퀴드 스트림, 또는 양자 모두를 서로 다른 시간에 공급하도록 구성된 다.
- [0428] 일부 시스템에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기, 낙하층 반응기, 중력 구동 용기, 수직 용기, 경 사 용기, 수평 용기, 회전로 또는 그 조합 중에서 선택된다. 회전로를 키네틱 인터페이스 반응기(또는 다수의 키네틱 인터페이스 반응기 중 하나)로 사용하는 시스템에서, 회전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 텀 블링되고 가열된 바이오가스 스트림 및/또는 바이오리퀴드 스트림이 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.
- [0429] 일부 시스템은 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인터페이스 반응기로 및/또는 그를 통해 및/또는 그 외부로 공 급하기 위한 기계적 컨베이어로 구성된다. 기계적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어, 재순환 컨베이어 또는 그 조합일 수 있다.
- [0430] 특정 변형은 바이오코크스를 연속적으로 생산하기 위한 시스템을 제공하고, 시스템은 키네틱 인터페이스 반응기 를 포함하고, 키네틱 인터페이스 반응기는 가열된 바이오가스 스트림 및/또는 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인 터페이스 반응기에 공급하도록 구성된 제1 입구를 포함하고, 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포 함하고, 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함하고, 키네틱 인터페이스 반응기는 탄소 함유 증기 및/또 는 탄소 함유 액체를 고체 바이오코크스로 전환하기 위해 효과적인 반응 조건 하에 동작하도록 구성되고, 키네 틱 인터페이스 반응기는 고체 바이오코크스를 연속적 또는 반연속적으로 인출하도록 구성된 제1 출구를 포함하 고, 키네틱 인터페이스 반응기는 출구에서 인출된 고체 바이오코크스의 적어도 일부를 공급하도록 구성된 제2 입구를 포함하고, 제1 출구 또는 제2 출구는 바이오코크스 생성물을 인출하고 회수하도록 구성된다.
- [0431] 바이오코크스를 연속적으로 생산하도록 설계된 일부 시스템에서는 제1 입구가 가열된 바이오가스 스트림을 키네 틱 인터페이스 반응기로 공급하도록 구성된다. 다른 시스템에서, 제1 입구는 키네틱 인터페이스 반응기에 바이 오리퀴드 스트림을 공급하도록 구성된다. 특정 시스템에서는 제1 입구가 가열된 바이오가스 스트림과 바이オリ 퀴드 스트림(예를 들어, 가열된 바이오가스의 기포가 동반된 액체 스트림)의 혼합물을 키네틱 인터페이스 반응 기로 공급하도록 구성된다. 특정 시스템에서는, 키네틱 인터페이스 반응기가 가열된 바이오가스 스트림이나 바 이오리퀴드 스트림, 또는 그 혼합물로 동작하도록 설계된 경우, 제1 입구는 가열된 바이오가스 스트림이나 바이 오리퀴드 스트림, 또는 양자 모두를 서로 다른 시간에 공급하도록 구성된다.
- [0432] 바이오코크스를 연속적으로 생산하도록 설계된 일부 시스템에서, 키네틱 인터페이스 반응기는 유동층 반응기, 낙하층 반응기, 중력 구동 용기, 수직 용기, 경사 용기, 수평 용기, 회전로 또는 그 조합 중에서 선택된다. 회 전로를 키네틱 인터페이스 반응기(또는 다수의 키네틱 인터페이스 반응기 중 하나)로 사용하는 시스템에서, 회 전로는 키네틱 인터페이스 매체가 방사상으로 텀블링되고 가열된 바이오가스 스트림 및/또는 바이오리퀴드 스트 림이 축방향으로 유동하도록 구성될 수 있다.
- [0433] 바이오코크스를 연속적으로 생산하도록 설계된 일부 시스템에서, 시스템은 키네틱 인터페이스 매체를 키네틱 인 터페이스 반응기로 및/또는 그를 통해 및/또는 그 외부로 공급하도록 구성된 기계적 컨베이어를 함유한다. 기계 적 컨베이어는 스크류 컨베이어, 벨트 컨베이어, 체인 컨베이어, 연속 유동 컨베이어, 재순환 컨베이어 또는 그 조합일 수 있다.

- [0434] 조성물 및 생성물
- [0435] 본 출원에 개시된 것은 본 출원에 개시된 임의의 프로세스에 따라 생산된 바이오코크스 조성물이며, 이러한 조성물은 "바이오코크스 생성물(biocoal products)"으로도 설명될 수 있다.
- [0436] 일부 변형에서 바이오코크스 생성물은 다음을 포함하는 프로세스에 의해 생산된다:
- [0437] 가열된 바이오가스 스트림을 제공하는 단계- 가열된 바이오가스 스트림은 탄소 함유 증기를 포함함 -;
- [0438] 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태임 -;
- [0439] 키네틱 인터페이스 매체와 가열된 바이오가스 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;
- [0440] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 증기를 바이오코크스로 전환하는 단계- 바이오코크스는 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능하고, 바이오코크스는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되어 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성함 -;
- [0441] 키네틱 인터페이스 반응기로부터 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거하는 단계; 및
- [0442] 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 생성물을 회수하는 단계.
- [0443] 다른 변형에서 바이오코크스 생성물은 다음을 포함하는 프로세스에 의해 생산된다:
- [0444] 바이오리퀴드 스트림을 제공하는 단계- 바이오리퀴드 스트림은 탄소 함유 액체를 포함함 -;
- [0445] 키네틱 인터페이스 매체를 제공하는 단계- 키네틱 인터페이스 매체는 고체 형태임 -;
- [0446] 키네틱 인터페이스 매체와 바이오리퀴드 스트림을 키네틱 인터페이스 반응기에 도입하는 단계;
- [0447] 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하여 탄소 함유 액체를 바이오코크스로 전환하는 단계- 바이오코크스는 적어도 75 wt%의 고정 탄소를 함유하고, 바이오코크스 내 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정될 때 적어도 50% 재생 가능하고, 바이오코크스는 화학적으로 또는 물리적으로 키네틱 인터페이스 매체와 조합되어 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 형성함 -;
- [0448] 키네틱 인터페이스 반응기로부터 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체를 제거하는 단계; 및
- [0449] 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 바이오코크스 생성물을 회수하는 단계.
- [0450] 예를 들어, 바이오코크스 생성물은 분말이나 펠릿 형태일 수 있다. 펠릿은 펠릿 바인더를 이용할 수 있다. 키네틱 인터페이스 매체가 펠릿 형태이거나, 또는 바이오코크스 생성물이 펠릿 형태인 경우, 펠릿 바인더가 존재할 수 있다.
- [0451] 바인더는 예를 들어, 전분, 열가소성 전분, 가교 전분, 전분 폴리머, 셀룰로스, 셀룰로스 에테르, 헤미셀룰로스, 메틸셀룰로스, 키토산, 리그닌, 락토스, 수크로스, 텍스트로스, 말토덱스트린, 바나나 가루, 밀 가루, 밀 전분, 대두 가루, 옥수수 가루, 목분, 콜타르, 석탄 미분, 메트 코크스, 아스팔트, 콜타르 피치, 석유 피치, 역청, 열분해 타르, 길소나이트, 벤토나이트 점토, 봉사, 석회석, 석회, 왁스, 식물성 왁스, 베이킹 소다, 베이킹 파우더, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 철광석 농축물, 실리카 폼, 석고, 포틀랜드 시멘트, 구아검, 잔탄검, 폴리비돈, 폴리아크릴아미드, 폴리락티드, 포름알데히드, 페놀-포름알데히드 수지, 식물성 수지, 재활용 쉘글(shingle), 재활용 타이어, 피트(peat), 스파그넘 피트(sphagnum peat), 이들의 유도체 또는 전술한 바의 임의의 조합을 포함하거나 본질적으로 그로 구성될 수 있다. 특정 실시예에서, 바인더는 전분, 열가소성 전분, 가교 전분, 전분 폴리머, 그 유도체 또는 전술한 바의 조합으로부터 선택된다.
- [0452] 일부 실시예에서는 외부 바인더가 이용되지 않는다. 이러한 실시예에서 리그닌이나 응축된 증기와 같이 이미 존재하는 물질이 펠릿의 계내(in situ) 바인더로서 작용할 수 있다.
- [0453] 키네틱 인터페이스 매체가 열분해된 바이오매스를 포함하는 경우, 열분해된 바이오매스는 바이오매스를 적어도 약 300°C 내지 최대 약 1200°C의 열분해 온도에, 그리고 적어도 약 10초 내지 최대 약 24시간의 열분해 시간 동안 적용함으로써 획득할 수 있다. 열분해 조건에 대해서는 본 출원에서 추가로 더 구체적으로 설명한다.
- [0454] 일부 실시예에서는, 열분해된 바이오매스, 고체 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 또는 고체 바이오코

크스를 기계적 처리 장치를 이용하여 분쇄한다. 예를 들어, 기계적 처리 장치는 해머 밀, 압출기, 어트리션 밀, 디스크 밀, 핀 밀, 볼 밀, 원추 크러셔, 조오 크러셔 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 중간 물질은 예를 들어 해머 밀, 압출기, 어트리션 밀, 디스크 밀, 핀 밀, 볼 밀, 원추 크러셔, 조오 크러셔 또는 그 조합과 같은 기계적 처리 장치를 이용하여 밀링될 수 있다.

[0455] 바이오코크스 조성물은 적어도 약 50 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 60 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 70 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 75 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 80 wt%의 고정 탄소, 적어도 약 85 wt%의 고정 탄소, 또는 적어도 약 90 wt%의 고정 탄소를 포함할 수 있다. 다양한 실시예에서, 바이오코크스 조성물은 약, 적어도 약 또는 최대 약 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 또는 90 wt%의 고정 탄소를 포함한다.

[0456] 바이오코크스 조성물은 적어도 약 55 wt%의 총 탄소, 적어도 약 60 wt%의 총 탄소, 적어도 약 70 wt%의 총 탄소, 적어도 약 75 wt%의 총 탄소, 적어도 약 80 wt%의 총 탄소, 적어도 약 85 wt%의 총 탄소, 적어도 약 90 wt%의 총 탄소, 또는 적어도 약 95 wt%의 총 탄소를 포함할 수 있다. 다양한 실시예에서, 바이오코크스 조성물은 모든 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 wt%의 총 탄소를 포함한다.

[0457] 일부 실시예에서, 바이오코크스 조성물은 최대 약 10 wt%의 회, 최대 약 5 wt%의 회, 최대 약 2 wt%의 회, 또는 최대 약 1 wt%의 회를 포함한다. 다양한 실시예에서, 바이오코크스 조성물은 모든 중간 범위를 포함하여, 약 또는 최대 약 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.2 또는 0.1 wt%의 회를 함유한다.

[0458] 일부 프로세스에서는 바이오코크스 조성이 적어도 30 또는 적어도 50의 하드그로브 분쇄성 지수를 특징으로 한다. 다양한 실시예에서, 바이오코크스 조성물은 모든 중간 범위를 포함하여 약, 적어도 약 또는 최대 약 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 또는 100의 하드그로브 분쇄성 지수를 특징으로 한다.

[0459] 일부 프로세스에서는 바이오코크스 조성이 건조 기준으로 적어도 약 35 lb/ft^3 , 또는 건조 기준으로 적어도 약 45 lb/ft^3 의 벌크 밀도를 특징으로 한다. 다양한 실시예에서, 바이오코크스 조성물의 벌크 밀도는 모든 중간 범위를 포함하여 건조 기준으로 약 또는 적어도 약 25, 30, 35, 40, 45 또는 50 lb/ft^3 이다.

[0460] 일부 프로세스에서는 바이오코크스 조성을 소수성 바이오코크스 또는 부분적 소수성 바이오코크스를 특징으로 한다.

[0461] 일부 프로세스에서는 펠릿 형태의 바이오코크스 조성이 ASTM D4179에 따라 적어도 1 psi의 파쇄 강도를 특징으로 한다. 다양한 실시예에서, 파쇄 강도는 ASTM D4179에 따라 약 또는 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 psi 또는 그 이상이다.

[0462] 일부 프로세스에서, 바이오코크스 조성은 문헌 [*Manual of Tests and Criteria*, Seventh revised edition 2019, United Nations, Page 375, 33.4.6 Test N.4: "Test method for self-heating substances"]에 따라 자체 발열 시험이 적용될 때 비-자체 발열을 특징으로 한다.

[0463] 일부 프로세스에서는 바이오코크스 조성물은 25°C에서 24시간 동안 냄새 발생이 없는 것을 특징으로 한다. 일부 실시예에서, 바이오코크스 조성물은 24시간 동안 50^É에서 냄새 발생이 없는 것을 특징으로 한다. 일부 실시예에서, 바이오코크스 조성물은 25^É에서 48시간 동안 냄새 발생이 없는 것을 특징으로 한다. 이 문맥에서 "냄새 발생(odor generation)"은 바이오카본 조성에서 유기 분자가 증발되는 것을 의미하며, 이러한 유기 분자는 일반적으로 사람이 검출할 수 있다. 예는 포름알데히드, 아세트산, 에탄올, 메탄올, 메르캅탄을 포함한다.

[0464] 본 출원에 개시된 임의의 프로세스에서, 탄화제는 프로세스의 한 지점(또는 여러 지점)에서 추가될 수 있다. "탄화제(carbonization agent)"는 생산된 최종 조성물에 남아있을 수 있다. "탄화제"는 탄소 함유 전구체로부터 바이오코크스 형성 속도, 선택성 또는 수율을 개선시키는 물질이다. 탄화제는 반응물, 촉매, 촉진제, 기능성 필러 또는 바이오코크스 형성 속도, 선택성 또는 수율을 개선시키는 다른 물질이 될 수 있다.

[0465] 매우 다양한 탄화제가 이용될 수 있다. 탄화제의 부류는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 수소화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 할로겐화물, 미네랄, 천연 폴리머, 합성 폴리머, 산, 염기, 염(금속 염 또는 비금속염), 유기 할로겐화물(예를 들어, 유기 염화물 또는 불화물), 무기 할로겐화물(예를 들어, 무기 염화물 또는 불화물) 및 그 유도체 또는 조합을 포함(그러나 이에 제한되지 않음)한다.

- [0466] 탄화제는 예를 들어 철, 강철, 니켈, 코발트, 구리, 아연, 알루미늄, 망간, 마그네슘, 철광석 농축물, 이들의 합금, 이들의 염, 이들의 산화물, 이들의 수산화물, 이들의 수소화물, 이들의 질화물 또는 그 유도체, 또는 전술한 바의 조합을 포함하거나 본질적으로 이로 구성될 수 있다.
- [0467] 대안적으로 또는 추가적으로, 탄화제는 예를 들어, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 모래, 알루미늄실리케이트, 제올라이트(예를 들어, ZSM-5 제올라이트), 길소나이트, 벤토나이트 점토, 붕사(붕산나트륨), 석회석, 석회, 실리카 폼, 석고, 비산 회(fly ash) 또는 유도체, 또는 그 조합을 포함하거나 본질적으로 이로 구성될 수 있다.
- [0468] 대안적으로 또는 추가적으로, 탄화제는 예를 들어 전분, 가교 전분, 전분 폴리머, 셀룰로스, 셀룰로스 에테르, 헤미셀룰로스, 메틸셀룰로스, 키토산, 리그닌, 락토스, 수크로스, 텍스트로스, 말토텍스트린, 바나나 가루, 밀 가루, 밀 전분, 대두 가루, 옥수수 가루, 목분, 왁스, 식물성 왁스, 구아검, 잔탄검, 폴리비돈, 폴리아크릴아미드, 폴리락티드, 포름알데히드, 페놀-포름알데히드 수지, 식물성 수지 또는 유도체, 또는 그 조합을 포함하거나 본질적으로 이로 구성될 수 있다.
- [0469] 대안적으로 또는 추가적으로, 탄화제는 예를 들어 중탄산나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 염화암모늄, 수산화암모늄, 산화마그네슘, 브롬화수소, 염화수소, 규산나트륨, 과망간산칼륨, 인산이암모늄, 인산칼륨, 인산나트륨, 인산칼슘, 인산마그네슘, 마그네슘, 망간, 알루미늄, 니켈, 크롬, 규소, 붕소, 세륨, 몰리브덴, 인, 텅스텐, 바나듐, 할로젠화철, 염화철, 브롬화철, 백운석, 백운석 석회, 형석, 플루오로스와, 벤토나이트, 산화칼슘, 석회, 고령토, 올리빈, 휘석, 각섬석, 흑운모, 아노르타이트, 조장석, 정장석, 백운모, 석영 및 방해석, 또는 그 유도체 또는 조합을 포함하거나 이로 본질적으로 구성될 수 있다.
- [0470] 일부 실시예에서, 탄화제는 금속 할로젠화물을 포함하거나 본질적으로 이로 구성된다. 금속 할로젠화물은 금속과 할로젠(불소, 염소, 브롬, 요오드, 아스타틴) 사이의 화합물이다. 할로젠은 금속과 다수의 화합물을 형성할 수 있다. 금속 할로젠화물은 일반적으로 염기성 금속염을 할로젠화수소산과 직접 조합시키거나, 또는 더 일반적으로는 중화시켜 얻는다. 일부 실시예에서, 탄화제는 염화철(FeCl_2 또는 FeCl_3), 브롬화철(FeBr_2 또는 FeBr_3), 또는 이들의 수화물, 또는 그 조합을 포함하거나 본질적으로 이로 구성된다.
- [0471] 대안적으로 또는 추가적으로, 탄화제는 탄소 농후 물질, 예컨대(그러나, 이에 제한되지 않음) 콜타르, 석탄 미분, 메트 코크스, 아스팔트, 콜타르 피치, 석유 피치, 역청, 열분해 타르, 활성탄, 카본블랙(예를 들어, 재활용 타이어에서 회수), 흑연, 그래핀, 그래핀 산화물, 다공성 그래핀, 그래핀 판상체, 탄소 나노튜브, 폴리렌, 탄소 섬유, 피치 코크스, 석유 코크스, 비정질 탄소, 유리질 탄소, 열분해된 탄소 함유 분자, 열분해된 파릴렌(예를 들어, 파릴렌-N, 파릴렌-C 또는 파릴렌-AF-4), 폴리방향족 탄화수소(예를 들어, 펜타센, 루브렌, 헥사벤조코로넨 또는 코로넨), 피트, 스파그넘 피트 또는 그 유도체 또는 조합일 수 있다.
- [0472] 탄화제는 고체 미립자나 용액, 현탁액 또는 슬러리 형태로 프로세스에 도입될 수 있다. 탄화제는 물이나 탄화수소와 같은 용매나 액체 운반체와 조합하여 프로세스에 추가될 수 있다. 특정 실시예에서는 용매 또는 액체 운반체가 상당한 양의 탄소를 함유하고 있어서 키네틱 인터페이스 반응기에서 탄소 형성에 더욱 기여하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 열분해 액체는 탄화제를 용해하거나 현탁하는 데 사용될 수 있다.
- [0473] 탄화제는 키네틱 인터페이스 반응기에 직접 도입될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 탄화제는 열분해 반응기에 도입될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 탄화제는 열분해 전에 초기 바이오매스에 적용될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 탄화제는 펠릿화 유닛에 도입될 수 있다(탄화제는 특정 실시예에서 바인더로서도 기능할 수 있다). 대안적으로 또는 추가적으로, 탄화제를 바이오코크스 회수 유닛에 도입할 수 있고; 회수된 키네틱 인터페이스 매체가 키네틱 인터페이스 반응기로 재순환될 수 있으며, 따라서, 재순환된 탄화제가 반응기 내에 존재하게 된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 탄화제를 가열된 바이오가스 스트림에 추가할 수 있다. 예를 들어, 탄화제의 액체 형태를 가열된 바이오가스 스트림에 분무할 수 있거나, 또는 탄화제의 고체 형태가 분말로서 가열된 바이오가스 스트림에 동반될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 탄화제를 바이오리퀴드 스트림에 추가할 수 있다. 탄화제는 프로세스의 임의의 다른 지점에서도 추가될 수 있다.
- [0474] 바이오코크스 생성물은 바이오코크스 회수 유닛나 프로세스 내 다른 곳에서 획득한 물질이 될 수 있다. 바이오코크스 생성물에는 반드시 바이오코크스가 함유되지만, 바이오코크스의 농도는 매우 다양할 수 있다. 일부 실시예에서는, 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체가 생성물로 회수되어 저장, 마케팅 또는 판매된다.
- [0475] 첨가제(예를 들어, 탄화제)는 첨가제가 없는, 그 외에는 동일한 바이오코크스 생성물에 비교하여 바이오코크스 생성물의 반응성을 감소시킬 수 있다. 반응성은 열 반응성일 수 있다. 예를 들어, 첨가제가 진입한 바이오코크

스 생성물은 첨가제가 없는, 그 외에는 동일한 동일한 바이오카본 조성에 비교하여 자체 발열이 더 낮을 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 반응성은 산소, 물, 수소, 일산화탄소 또는 금속(예를 들어, 철)과의 화학 반응성이다.

- [0476] 첨가제가 존재하는 경우, 첨가제(또는 적어도 하나의 첨가제, 2개 이상의 첨가제가 존재하는 경우)는 바이오코크스 생성물 내에서 공극을 충전할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 첨가제를 바이오코크스 생성물의 외부 표면에 배치할 수 있다.
- [0477] 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 분말 형태이다. 다른 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 펠릿 형태이다. 형태가 펠릿인 경우, 첨가제는 펠릿용 바인더를 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 펠릿은 펠릿 내부의 바인더로 저고정 탄소 물질 자체를 이용할 수 있다.
- [0478] 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 본 출원에 참조로 통합된 문헌 [*Manual of Tests and Criteria*, Seventh revised edition 2019, United Nations, Page 375, 33.4.6 Test N.4: "Test method for self-heating substances"]에 따라 자체 발열 시험이 적용될 때 비-자체 발열을 특징으로 한다.
- [0479] 고정 탄소 농도는 바이오코크스 함유 생성물의 중요한 파라미터가 될 수 있다. 본 개시는 다양한 실시예에서 고정 탄소 농도를 최대화- 또는 최적화되지만 반드시 최대화되는 것은 아님 -될 수 있게 한다.
- [0480] 일부 실시예에서, 바이오코크스 함유 생성물의 고정 탄소 농도, 그리고 선택적으로 첨가제 유형 또는 농도는 바이오코크스 생성물과 연관된 에너지 함량을 최적화하도록 선택된다.
- [0481] 일부 실시예에서는, 바이오코크스 함유 생성물의 고정 탄소 농도와, 선택적으로 첨가제 유형 또는 농도가 바이오코크스 생성물과 연관된 벌크 밀도를 최적화하도록 선택된다.
- [0482] 일부 실시예에서는 바이오코크스 함유 생성물의 고정 탄소 농도와 선택적으로 첨가제 유형 또는 농도가 바이오코크스 생성물과 연관된 소수성을 최적화하도록 선택된다.
- [0483] 일부 실시예에서, 바이오코크스 함유 생성물의 고정 탄소 농도, 그리고 선택적으로 첨가제 유형 또는 농도는 바이오코크스 생성물과 연관된 공극 크기를 최적화하도록 선택된다.
- [0484] 일부 실시예에서, 바이오코크스 함유 생성물의 고정 탄소 농도, 그리고 선택적으로 첨가제 유형 또는 농도는 바이오코크스 생성물과 연관된 공극 크기의 비율을 최적화하도록 선택된다.
- [0485] 일부 실시예에서는, 바이오코크스 함유 생성물의 고정 탄소 농도와, 선택적으로 첨가제 유형 또는 농도가 바이오코크스 생성물과 연관된 표면적을 최적화하도록 선택된다.
- [0486] 일부 실시예에서는 바이오코크스 함유 생성물의 고정 탄소 농도와 선택적으로 첨가제 유형 또는 농도가 바이오코크스 생성물과 연관된 반응성을 최적화하도록 선택된다.
- [0487] 일부 실시예에서, 바이오코크스 함유 생성물의 고정 탄소 농도, 그리고 선택적으로 첨가제 유형 또는 농도는 바이오코크스 생성물과 연관된 이온 교환 용량을 최적화하도록 선택된다.
- [0488] 일부 실시예에서, 바이오코크스 함유 생성물은 펠릿 형태이며, 고정 탄소 농도와 선택적으로 첨가제 유형 또는 농도는 펠릿과 연관된 하드그로브 분쇄성 지수를 최적화하도록 선택된다.
- [0489] 일부 실시예에서, 바이오코크스 함유 생성물은 펠릿 형태이며, 고정 탄소 농도와 선택적으로 첨가제 유형 또는 농도는 펠릿과 연관된 펠릿 내구성 지수를 최적화하도록 선택된다.
- [0490] 일부 실시예에서는 고정 탄소 함량을 변화시키면 하드그로브 분쇄성 지수("HGI")를 최적화할 수 있다. 바인더 또는 다른 첨가제를 포함시키는 것도 바이오코크스 생성물에 대한 HGI 조절성을 가능하게 할 수 있다.
- [0491] 펠릿을 이용하는 하류 응용 분야(예를 들어, 보일러의 석탄의 대체)에는 다양한 HGI 요건이 있기 때문에 바이오코크스 펠릿의 HGI를 조절하는 능력이 유익하다. HGI 조절성은 산업적으로 잘 알려진 문제를 해결한다: 원료 바이오매스 분쇄의 어려움 및 펠릿 분쇄의 어려움. 더욱이, 바이오카본 펠릿의 하류 용도가 너무 많고 각각 그 고유한 요건이 있기 때문에 펠릿의 분쇄성을 조절할 수 있다는 것은 매우 유리하다. 보일러 연소, 금속 제조 또는 합성 가스 제조를 위한 가스화와 같은 특정 응용 분야에 맞게 HGI를 조절할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0492] 많은 응용 분야에서 운송, 보관, 안전성의 이점으로 인해 분말(분리된 바이오매스 입자)에 비해 펠릿이 선호된다. 궁극적으로, 펠릿은 원하는 소정 지점에서 다시 분말 또는 적어도 더 작은 물체로 전환되어야 할 필요가 있

을 수 있다. 따라서, 펠릿의 분쇄성은 종종 운영 비용과 자본 비용에 영향을 미치는 중요한 파라미터이다.

- [0493] 일부 실시예에서, 예컨대, 보일러나 가스화기가 유동층이나 탄소 입자의 부유물을 이용하는 경우에 펠릿을 분말로 분쇄하거나 미분화되어야 할 필요가 있다. 또 다른 예는 금속 광석을 금속으로 환원시키기 위해 블래스트 노에 미분화된 탄소를 주입하는 것이다. 이러한 실시예에서는 펠릿의 높은 분쇄성이 바람직하지만, 운송 및 취급 중에 펠릿이 분리될 정도로 너무 높지 않아야 한다. 다른 실시예에서는 펠릿 자체를 금속 제조 프로세스와 같은 프로세스에 공급하는 것이 바람직하다. 이러한 실시예에서, 반응기에서 물질 층을 지지하는 데 약간의 펠릿 강도가 필요할 수 있으므로 더 낮은 분쇄성이 바람직할 수 있다. 다양한 기술마다 펠릿 분쇄성에 대한 요건이 다르다.
- [0494] 바이오코크스 함유 펠릿의 하드그로브 분쇄성 지수는 적어도 약 30, 적어도 약 40, 적어도 약 50, 적어도 약 60, 적어도 약 70, 적어도 약 80, 적어도 약 90 또는 적어도 약 100일 수 있다. 일부 실시예에서, 하드그로브 분쇄성 지수는 약 30 내지 약 50 또는 약 50 내지 약 70이다. "Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method"에 대한 ASTM-표준 D 409/D 409M은 본 출원에 그 전체가 참조로 통합되어 있다. 달리 나타내지 않는 한, 본 개시에서 하드그로브 분쇄성 지수(HGI)에 대한 모든 언급은 ASTM-표준 D 409/D 409M을 참조한 것이다.
- [0495] 다양한 실시예에서, 하드그로브 분쇄성 지수는 모든 중간 범위(예를 들어, 25-40, 30-60 등)를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100이다.
- [0496] 바이오코크스 함유 펠릿은 적어도 약 80%, 적어도 약 85%, 적어도 약 90%, 적어도 약 95%, 또는 적어도 약 99%의 펠릿 내구성 지수를 특징으로 할 수 있다. 바이오카본 펠릿은 최대 약 99%, 최대 약 95%, 최대 약 90%, 최대 약 85%, 또는 최대 약 80%의 펠릿 내구성 지수를 특징으로 할 수 있다. 달리 나타내지 않는 한, 펠릿 내구성 지수에 대한 본 개시의 모든 언급은 문헌 [ISO 17831-1:2015 "Solid biofuels - Determination of mechanical durability of pellets and briquettes - Part 1: Pellets"]을 참조하며, 그 전체 내용은 참조로 본 출원에 통합된다.
- [0497] 일부 실시예에서, 바이오코크스 함유 펠릿은 더 작은 물체를 만드는 출발 물질로 이용되며, 이는 "펠릿"이 기하형상을 제한하지 않으므로 바이오카본 펠릿이라고도 지칭될 수 있다. 예를 들어, 평균 펠릿 직경이 10 mm인 초기 펠릿을 제조할 수 있다. 그런 다음, 이러한 초기 펠릿을 다양한 기계적 수단(예를 들어, 해머 밀을 사용)을 사용하여 파쇄할 수 있다. 파쇄된 펠릿은 크기에 따라, 예컨대 스크리닝에 의해 분리할 수 있다. 이러한 방식으로, 평균 펠릿 직경이 예를 들어 약, 적어도 약 또는 최대 약 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 또는 5000 마이크론인 더 작은 펠릿이 생산될 수 있다. 이 더 작은 펠릿의 평균 펠릿 직경은 바인더와 함께 펠릿을 만드는 데 사용된 초기 탄소 함유 입자의 평균 입자 직경보다 더 큰 것이 바람직하다.
- [0498] 바이오카본 펠릿을 파쇄하여 더 작은 펠릿을 생성하는 경우, 파쇄(및 선택적으로 스크리닝) 단계는 잠재적으로 산업 용도의 현장에서를 비롯하여 다른 프로세스 단계와 통합될 수 있다. 더 작은 펠릿을 생성하기 위한 선택적인 단계에서는 해머 밀, 어트리션 밀, 디스크 밀, 핀 밀, 볼 밀, 원추 크러셔, 조오 크러셔, 암석 크러셔 또는 그 조합과 같은 파쇄 장치를 이용할 수 있다.
- [0499] 다양한 실시예에서, 하드그로브 분쇄성 지수는 적어도 약 40, 적어도 약 50, 적어도 약 60, 적어도 약 70, 적어도 약 80, 적어도 약 90, 또는 적어도 약 100이다. 예를 들어, 하드그로브 분쇄성 지수는 적어도 약 30에서 최대 약 50까지 또는 적어도 약 50에서 최대 약 70까지일 수 있다.
- [0500] 다양한 프로세스에서, 가공 조건은 모든 중간 범위(예를 들어, 30-60, 33-47 등)를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100의 하드그로브 분쇄성 지수를 갖는 최종 바이오코크스 함유 펠릿을 생성하도록 선택되고 최적화된다.
- [0501] 일부 프로세스에서는 바이오코크스 함유 펠릿은 적어도 약 80%, 적어도 약 90%, 또는 적어도 약 95%의 펠릿 내

구성 지수를 특징으로 한다.

- [0502] 일부 실시예에서, 프로세스는 바이오코크스 함유 펠릿을 위한 하드그로브 분쇄성 지수를 사전 선택하고, 사전 선택된 하드그로브 분쇄성 지수에 기초하여 가공 조건을 조절하고, 바이오카본 펠릿에 대해 사전 선택된 하드그로브 분쇄성 지수의 $\pm 20\%$ 이내를 달성하는 것을 포함하며, 가공 조건을 조절하는 것은 열분해 온도, 열분해 시간, 기계적 처리 조건, 펠릿화 조건, 바인더 유형, 바인더 농도, 결합 조건 또는 건조 중 하나 이상을 조절하는 것을 포함한다. 특정 실시예의 프로세스는 펠릿에 대해 사전 선택된 하드그로브 분쇄성 지수의 $\pm 10\%$ 이내, 또는 $\pm 5\%$ 이내를 달성할 수 있다.
- [0503] 바이오코크스 함유 펠릿(또는 다른 물체)의 크기와 기하형상은 다양할 수 있다. 바이오코크스 함유 펠릿은 평균 펠릿 직경을 특징으로 할 수 있고, 이는 구체 또는 실린더의 경우 실제 직경이거나 임의의 다른 3D 기하형상의 경우에는 등가 직경이다. 비구형 펠릿의 등가 직경은 실제 펠릿과 등가 체적의 구체의 직경이다. 일부 실시예에서, 평균 펠릿 직경은 모든 중간 범위를 포함하여, 약 또는 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 또는 25 밀리미터이다. 일부 실시예에서, 평균 펠릿 직경은 모든 중간 범위를 포함하여 약 또는 적어도 약 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500, 6000 또는 6500 마이크로미터이다.
- [0504] 일부 실시예에서, 크기가 비교적 균일한 복수의 펠릿(단순히 "펠릿"이라고도 지칭될 수 있음)이 존재하며, 예컨대, 평균 펠릿 직경의 표준 편차가 최대 약 $\pm 100\%$, 최대 약 $\pm 50\%$, 최대 약 $\pm 25\%$, 최대 약 $\pm 10\%$, 또는 최대 약 $\pm 5\%$ 이다. 다른 실시예에서, 펠릿의 크기는 광범위하고, 이는 일부 응용 분야에서 유리할 수 있다.
- [0505] 바이오코크스 함유 펠릿은 습기를 함유할 수 있다. 펠릿에 존재하는 습기는 탄소 또는 바인더에 화학적으로 결합된 물, 탄소 또는 바인더에 물리적으로 결합된(흡수 또는 흡착된) 물, 탄소 또는 바인더에 화학적으로 또는 물리적으로 결합되지 않은 수상(aqueous phase)으로 존재하는 유리수 또는 그 조합일 수 있다. 결합 프로세스 중에 습기가 필요한 경우, 이러한 습기는 유리수인 것보다는 화학적으로 또는 물리적으로 탄소나 바인더에 결합되어 있는 것이 더욱 바람직할 수 있다.
- [0506] 다양한 습기 수준이 존재할 수 있다. 예를 들어, 펠릿은 적어도 약 1 wt% 내지 최대 약 30 wt%(예를 들어, 32 wt%)의 습기를 포함할 수 있으며, 예컨대, 적어도 약 5 wt% 내지 최대 약 15 wt%의 습기, 적어도 약 2 wt% 내지 최대 약 10 wt%의 습기, 또는 적어도 약 0.1 wt% 내지 최대 약 1 wt%의 습기를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 펠릿은 적어도 약 4 wt%에서 최대 약 8 wt%의 습기를 포함한다. 다양한 실시예에서, 펠릿은 모든 중간 범위를 포함하여 약, 적어도 약 또는 최대 약 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 또는 35 wt%의 습기를 포함한다. 바이오카본 펠릿의 습기 수준은 펠릿 내의 치밀도를 달라지게 하도록 최적화될 수 있다.
- [0507] 농업과 같은 일부 시장 응용 분야의 경우 먼지 제어 또는 다른 이유로 더 높은 습기 수준이 바람직하다. 야금과 같은 다른 시장 응용 분야의 경우 습기 수준이 더 낮은 것이 바람직할 수 있다(예를 들어, 습기 1 wt% 이하). 펠릿을 만드는 프로세스 동안 물이 존재할 수 있지만, 이러한 펠릿은 그 후 선택적으로 건조되며, 이는 최종 펠릿에 반드시 습기가 함유되어 있지는 않음을 의미함에 유의한다.
- [0508] 일부 바이오코크스 함유 펠릿의 경우, 펠릿은 적어도 약 2 wt% 내지 최대 약 25 wt%의 바인더, 적어도 약 5 wt% 내지 최대 약 20 wt%의 바인더, 또는 적어도 약 1 wt% 내지 최대 약 5 wt%의 바인더를 포함한다. 다양한 실시예에서, 펠릿은 모든 중간 범위를 포함하여, 약, 적어도 약 또는 최대 약 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25 또는 30 wt%의 바인더를 포함한다. 일부 실시예에서는 습기 함량과 바인더 농도 사이에 반비례 관계가 있다.
- [0509] 바인더는 탄소 내에서 공극을 충전할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 바인더는 공극 벽과 같은 탄소의 표면에 배치될 수 있다.
- [0510] 바인더는 유기 바인더이거나 무기 바인더일 수 있다. 일부 실시예에서, 바인더는 재생 가능한 물질을 포함하거나 본질적으로 이로 구성된다. 일부 실시예에서, 바인더는 생분해성 물질을 포함하거나 본질적으로 생분해성 물질로 구성된다. 일부 실시예에서, 바인더는 부분적으로 산화되거나 연소될 수 있다.
- [0511] 다양한 실시예에서, 바인더는 전분, 가교 전분, 전분 폴리머, 셀룰로스, 셀룰로스 에테르, 헤미셀룰로스, 메틸 셀룰로스, 키토산, 리그닌, 락토스, 수크로스, 텍스트로스, 말토텍스트린, 바나나 가루, 밀가루, 밀 전분, 대두 가루, 옥수수 가루, 목분, 콜타르, 석탄 미분, 피트, 스파그넘 피트, 메트 코크스, 아스팔트, 콜타르 피치, 석유 피치, 역청, 열분해 타르, 길소나이트, 벤토나이트 점토, 붕사, 석회석, 석회, 왁스, 식물성 왁스, 베이킹 소다, 베이킹 파우더, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 철광석 농축물, 실리카 폼, 석고, 포틀랜드 시멘트, 구아검,

탄탄검, 폴리비돈, 폴리아크릴아미드, 폴리락티드, 포름알데히드, 페놀-포름알데히드 수지, 식물성 수지, 재활용 성글, 재활용 타이어 또는 전술한 바의 유도체 또는 그 조합을 포함한다. 바인더는 분쇄 가능한 가소제를 포함하거나 본질적으로 이로 구성될 수 있다.

[0512] 특정 실시예에서, 바인더는 전분, 열가소성 전분, 가교 전분, 전분 기반 폴리머(예를 들어, 아밀로스와 아밀로펙틴을 기초로 한 폴리머), 그 유도체 또는 전술한 바의 조합을 포함한다. 전분은 비이온성 전분, 음이온성 전분, 양이온성 전분 또는 양쪽이온성 전분일 수 있다.

[0513] 전분은 가장 풍부한 바이오폴리머 중 하나이다. 이는 완전히 생분해성이고, 저렴하고, 재생 가능하며, 화학적으로 쉽게 개질될 수 있다. 강한 수소 결합과 함께 전분 분자의 순환 구조는 전분에 견고한 구조를 부여하고 고도로 정렬된 결정질 및 과립 구역을 생성한다. 전분은 그 과립 상태로는 일반적으로 열가소성 가공에 적합하지 않다. 열가소성 전분을 획득하기 위해 반결정질 전분 과립은 열적, 기계적 힘에 의해 분해될 수 있다. 순수 전분의 용점은 그 분해 온도보다 상당히 더 높기 때문에, 물이나 글리콜과 같은 가소제를 추가할 수 있다. 자연적인 결정성은 그 후 상승된 온도에서의 격렬한 혼합(전단)에 의해 파괴될 수 있으며, 이는 열가소성 전분을 산출한다. 전분은 물, 글리세롤 또는 소르비톨과 같은 전분 히드록실기와 수소 결합할 수 있는 상대적으로 낮은 수준의 분자에 의해 가소화(탈구조화)될 수 있다.

[0514] 열가소성 전분은 화학적으로 개질되거나 또는 다른 바이오폴리머와 블렌딩되어 더 강인하고, 더 연성이 있고, 탄력성이 있는 바이오플라스틱을 생산할 수 있다. 예를 들어, 전분은 폴리락트산, 폴리카프로락톤 또는 폴리히드록시부티레이트와 같은 천연 또는 합성(생분해성) 폴리에스테르와 혼합될 수 있다. 전분/폴리에스테르 블렌드의 상용성을 개선하기 위해 폴리(에틸렌-코-비닐 알콜)이나 폴리비닐 알콜과 같은 적합한 상용화제를 추가할 수 있다. 전분의 친수성 히드록실기(-OH)는 에컨대, 에스테르화나 에테르화를 통해 소수성(반응성) 기로 대체될 수 있다.

[0515] 일부 실시예에서, 전분 함유 바인더는 가교 전분을 포함하거나 본질적으로 가교 전분으로 구성된다. 전분을 가교하는 다양한 방법이 본 기술 분야에 알려져 있다. 전분 물질은 예를 들어 수성 매질에 용해 또는 분산시킨 후 산성 또는 알칼리성 조건 하에서 가교결합될 수 있다. 알데히드(예를 들어, 글루타르알데히드나 포름알데히드)가 전분을 가교결합하는 데 사용될 수 있다.

[0516] 가교 전분의 한 예는 전분과 글리세롤 또는 다른 폴리올, 예컨대(그러나 이에 제한되지 않음), 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 부탄디올, 부탄트리올, 에리트리톨, 자일리톨, 소르비톨 또는 그 조합의 반응 생성물이다. 반응 생성물은 산, 예컨대(그러나 이에 제한되지 않음) 포름산, 아세트산, 젖산, 시트르산, 옥살산, 우론산, 글루쿠론산, 또는 그 조합에 의해 촉매화되는 가교 반응으로부터 형성될 수 있다. 황산과 같은 무기산도 가교 반응을 촉매화하는 데 이용될 수 있다. 일부 실시예에서, 열가소화 및/또는 가교 반응 생성물은 염기, 예컨대(그러나 이에 제한되지 않음), 암모니아 또는 붕산나트륨에 의해 대신 촉매화되는 가교 반응으로부터 형성될 수 있다.

[0517] 일부 실시예에서, 바인더는 내수성 바인더로 설계된다. 예를 들어, 전분의 경우 친수성 그룹은 물에 더 잘 견디는 소수성 그룹으로 대체될 수 있다.

[0518] 일부 실시예에서, 바인더는 예컨대(그러나 이에 제한되지 않음), 바이오카본 펠릿의 물 유지, 미생물의 먹이 공급원 등의 다른 목적으로 사용된다.

[0519] 일부 실시예에서, 바인더는 바인더가 없는, 그 외에는 동일한 바이오카본 펠릿과 비교했을 때 바이오카본 펠릿의 반응성을 감소시킨다. 반응성은 열 반응성이나 화학 반응성을 의미할 수 있다.

[0520] 열 반응성의 경우, 바이오카본 펠릿은 바인더가 없는, 그 외에는 동일한 바이오카본 펠릿에 비교하여 자체 발열이 더 낮을 수 있다. "자체 발열(self-heating)"은 어떠한 외부 점화도 없이 비교적 낮은 온도와 산화성 분위기에서 바이오카본 펠릿이 자발적 발열 반응을 일으켜 바이오카본 펠릿의 내부 온도의 상승을 야기하는 것을 의미한다.

[0521] 화학 반응성은 산소, 물, 수소, 일산화탄소, 금속(예를 들어, 철) 또는 그 조합과의 반응성일 수 있다. 화학 반응성은 예를 들어 CO, CO₂, H₂O, 열분해 오일 또는 열과의 반응과 연관될 수 있다.

[0522] 선택적으로, 펠릿은 무기 벤토나이트 점토, 석회석, 전분, 셀룰로스, 리그닌 또는 아크릴아마이드와 같은 첨가제(반드시 바인더일 필요는 없음)를 포함할 수 있다. 리그닌을 바인더 또는 다른 첨가제로 사용하는 경우, 리그닌은 열분해 프로세스에 사용되는 것과 동일한 바이오매스 공급원료로부터 획득할 수 있다. 예를 들어, 출발 바

이오매스 공급원료에 리그닌 추출 단계가 적용되어 바인더 또는 첨가제로 사용하기 위해 소정 양의 리그닌을 제거할 수 있다.

[0523] 다른 가능한 첨가제로는 무기 염화물, 무기 불화물 또는 석회와 같은 용제(fluxing agent)를 포함한다. 일부 실시예에서, 첨가제는 산, 염기 또는 그 염으로부터 선택된다. 일부 실시예에서, 첨가제는 금속, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 할로겐화물 또는 그 유도체 또는 조합을 포함하거나 본질적으로 이로 구성된다. 예를 들어, 첨가제는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 산화마그네슘, 브롬화수소, 염화수소, 규산나트륨, 과망간산칼륨, 마그네슘, 망간, 알루미늄, 니켈, 크롬, 규소, 붕소, 세륨, 몰리브덴, 인, 텅스텐, 바나듐, 할로겐화철, 염화철, 브롬화철, 백운석, 백운석 석회, 형석, 플루오로소파, 벤토나이트, 산화칼슘, 석회, 또는 그 유도체 또는 조합을 포함할 수 있다. 첨가제는 수확 전 또는 후에 언제든지 공급원료 자체를 포함하여 프로세스의 임의의 하나 이상의 단계 이전, 도중 또는 후에 추가될 수 있다.

[0524] 본 출원에 개시된 바이오코크스 함유 펠릿은 매우 다양한 하류 용도를 갖는다. 펠릿은 보관, 판매, 운송이 가능하며 다른 생성물로 전환될 수 있다. 펠릿은 보일러에서 사용하기 위해 미분화되어 탄소를 연소하고 전기적 에너지 또는 열을 생성할 수 있다. 펠릿은 금속 제조의 블래스트 노와 같은 노에 공급하기 위해 미분화, 파쇄 또는 밀링될 수 있다. 바이오카본 펠릿은 금속 제조의 테크노어드 노와 같은 노에 직접 공급될 수 있다. 펠릿은 바이오카본 펠릿으로부터 합성 가스를 제조하기 위한 목적으로 가스화기에 공급하기 위해 미분화, 파쇄 또는 밀링될 수 있다.

[0525] 많은 실시예에서, 바이오코크스 함유 펠릿은 직접적으로 또는 미분화, 파쇄, 밀링 또는 달리 입자 크기를 감소시키는 단계 이후에 노에 공급된다. 노는 블래스트 노, 상단 가스 재순환 블래스트 노, 고로, 반사로(공기로라고도 알려짐), 도가니로, 머플링 노, 레토르트 노, 플래시 노, 테크노어드 노, 오스멜트 노, ISASMELT 노, 퍼들링 노, 보기 노상로, 연속 체인 노, 푸셔로, 회전 노상로, 워킹 빔 노, 전기 아크로, 유도로, 순산소 전로, 퍼들링 노, 베세머 노, 직접 환원 금속 노, 또는 그 조합이나 파생물일 수 있다.

[0526] 바이오코크스 함유 펠릿의 하드그로브 분쇄성 지수와 무관하게 나중에 반드시 분쇄 프로세스가 적용되는 것은 아님을 유의한다. 예를 들어, 펠릿은 농업 응용 분야에 직접 사용할 수 있다. 또 다른 예로, 펠릿을 조정 벽과 같은 가공 구조에 직접 통합할 수 있다. 펠릿을 함유하는 구조의 수명 종료시, 그 후, 펠릿을 분쇄, 연소, 가스화하거나 또는 달리 재사용 또는 재활용할 수 있다.

[0527] 일부 실시예에서는 바이오코크스 함유 생성물 내의 총 탄소가 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율 측정을 통해 결정되는 대로 적어도 50% 재생 가능한 것이 바람직하다. 일부 실시예에서, 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 적어도 90% 재생 가능하다. 특정 실시예에서, 총 탄소는 총 탄소의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비율의 측정으로부터 결정될 때 완전히 재생 가능하다.

[0528] 바이오코크스의 표면적은 매우 다양할 수 있다. 바이오코크스의 예시적인 표면적(예를 들어, BET 표면적)은 임의의 중간 범위를 포함하여, 약 $400\text{m}^2/\text{g}$ 에서 약 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 범위, 예컨대, 약 $500\text{m}^2/\text{g}$, $600\text{m}^2/\text{g}$, $800\text{m}^2/\text{g}$, $1000\text{m}^2/\text{g}$, $1200\text{m}^2/\text{g}$, $1400\text{m}^2/\text{g}$, $1600\text{m}^2/\text{g}$ 또는 $1800\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 바이오코크스 표면적은 예를 들어, 탄소의 키네틱 가용성(kinetic availability)에 의존하는 또는 제한된 탄소 물질 전달이 존재하는 다양한 상업적 응용 분야에 중요할 수 있다. 때로는 예컨대, 바이오코크스 층을 통한 더 우수한 가스 투과성을 위해서는 낮은 바이오코크스 표면적이 바람직하다. 때로는, 예컨대, 바이오코크스가 야금에서 화학적 환원제로 사용되는 경우와 같이 높은 바이오코크스 표면적이 필요하다.

[0529] 개시된 기술에서는 바이오매스를 사용하여 바이오코크스를 생성함으로써 바이오코크스 생성물 및 프로세스의 낮은 탄소 강도를 유발한다. 생성물(또는 프로세스)의 "탄소 강도(carbon intensity)"는 생성물 톤당, 또는 때로는 생성물을 만들기 위해 가공된 공급원료 톤당 생성된 이산화탄소의 중량 기준 순량(net quantity)을 의미한다. " CO_2 -등가(equivalent) 탄소 강도"는 또한 생성물 톤당 생성된 이산화탄소 환산량의 순량으로 정의할 수 있다. "이산화탄소 환산량(carbon dioxide equivalent)" 또는 " CO_2e "는 지구 온난화에 동일한 영향을 미치는 CO_2 의 양을 의미한다. 탄소 강도의 전형적인 단위는 생성물 메트릭 톤(1000kg) 당 킬로그램 이산화탄소 환산량이다.

[0530] 온실 가스(또는 greenhouse gas; "GHG")는 열을 흡수하고 재방출하여 행성 대기를 그렇지 않았을 때보다 더 온난화하는 대기 중의 임의의 가스이다. 지구 대기의 주요 GHG는 수증기, 이산화탄소, 메탄, 아산화질소, 오존이

다. 관례에 따라, CO₂의 지구 온난화 잠재력이 1로 정의된다. CH₄의 지구 온난화 잠재력은 약 30이고, 즉, 메탄은 온실 가스로서 CO₂보다 30배 더 강력하다. 문헌 ["IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007", Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge (2007)]을 참조하며, 이는 본 출원에 참조로 통합된다.

[0531] 일반적으로, 생성물과 프로세스의 탄소 강도를 계산하기 위해서는, 출발 물질의 탄소 강도를 추정할 필요가 있으며, 출발 물질에서 중간체로 전환되는 프로세스와 연관된 탄소 강도, 중간체에서 최종 생성물로 전환되는 프로세스와 연관된 탄소 강도도 마찬가지로 포함된다. 화학공학 기술 분야의 숙련자는 이러한 계산을 할 수 있으며, 이러한 계산은 수명 사이클 분석 소프트웨어(예를 들어, GREET® 또는 SimaPro® 소프트웨어)와 같은 소프트웨어의 도움을 받을 수 있다. 수명 사이클 평가(LCA)는 원자재 가공, 제조, 유통, 사용, 재순환 및 최종 폐기를 포함한 생성물의 수명 사이클 전반에 걸쳐 생성물의 환경 영향을 평가하는 데 사용되는 잘 알려진 방법이다. 다수의 생성물을 생산하는 경우, 각각의 생성물에 기인한 LCA 영향을 계산하는 데 할당 규칙이 사용된다.

[0532] 본 기술의 일부 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 바이오코크스 생성물 메트릭 톤당 약 500kg CO₂e미만의 탄소 강도, 예컨대, 바이오코크스 생성물 메트릭 톤당 약 400, 300, 200, 100, 50, 25 또는 0 kg CO₂e 미만 또는 대략 그 미만을 특징으로 한다. 본 기술의 다양한 실시예에서, 바이오코크스 생성물은 바이오코크스 생성물 메트릭 톤당 0 kg CO₂e 미만의 음의 탄소 강도, 예컨대 바이오코크스 생성물 메트릭 톤당 약 -100, -200, -300, -400 또는 -500 kg CO₂e 미만의 탄소 강도를 특징으로 한다.

[0533] 재생 가능한 바이오카본 조성물이 바람직할 수 있지만, 본 발명의 원리는 재생 불가능한 물질에도 적용될 수 있다. 특정 실시예에서, 바이오매스 함유 공급원료는 바이오매스(본 출원에 언급된 바이오매스 공급원과 같은)뿐만 아니라 석탄과 같은 재생 불가능 공급원료도 포함한다. 따라서, 바이오매스-석탄 혼합물은 바이오매스 함유 공급원료로 이용될 수 있으며, 예를 들어 도 2, 4 또는 6 중 임의의 도면의 "바이오매스"를 대체할 수 있다. 공급원료 혼합물에 사용될 수 있는 기타 비-바이오매스 공급원료는 예를 들어, 열분해 석탄, 코크스, 석유 코크스, 야금 코크스, 활성탄, 카본블랙, 흑연, 그래핀, 열분해 폴리머 또는 그 유도체 또는 조합을 포함한다.

[0534] 본 출원에 개시된 프로세스를 수행하도록 구성된 시스템이 본 출원에 개시된다.

[0535] 본 발명의 일부 실시예를 첨부 도면(도면 1 내지 7)을 참조하여 설명할 것이며, 도면은 다양한 프로세스 및 시스템을 예시한다. 블록 흐름도에서, 점선 상자과 선은 각각 선택적 단위와 스트림을 나타낸다.

[0536] 도 1은 고수율 탄소 펠릿을 생산하기 위해 키네틱 인터페이스 매체인 탄소 펠릿에 바이오가스를 코킹하는 프로세스를 묘사하는 예시적인 프로세스 개략도이다. 고온 연소 가스 또는 스팀을 바이오가스에 직접 주입할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 고온 연소 가스 또는 스팀의 열 함량을 간접적으로 바이오가스 스트림으로 전달하여 그 온도를 증가시킬 수 있다.

[0537] 도 2는 바이오매스 열분해로부터 유래된 가열된 바이오가스로부터 바이오코크스를 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 방법을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이다. 바이오매스 공급원료는 열분해되어 바이오제닉 시약과 바이오가스 스트림을 형성한다. 바이오제닉 시약은 선택적으로 펠릿화되어 가열된 바이오가스와 함께 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된다. 바이오가스는 열분해 반응기에 주입된 열로 가열되며, 선택적으로 예컨대, 직접 또는 간접 스팀 가열을 통해 추가로 가열된다. 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 반응기에서 회수되며, 선택적으로 바이오코크스 회수 유닛으로 보내져 바이오코크스 생성물을 생산한다.

[0538] 도 3은 가열된 바이오가스로부터 바이오코크스를 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 방법을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이다. 가열된 바이오가스와 함께 키네틱 인터페이스 매체가 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된다. 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 반응기로부터 회수되고, 선택적으로 바이오코크스 회수 유닛으로 보내지고, 이에 의해 바이오코크스 생성물이 생산된다.

[0539] 도 4는 바이오매스 열분해로부터 유래된 바이오리퀴드로부터 바이오코크스를 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 방법을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이다. 바이오매스 공급원료는 열분해되어 바이오제닉 시약과 열분해 증기를 형성한다. 바이오제닉 시약은 선택적으로 펠릿화되어 열분해 증기를 위한 응축기에서 나온 바이오리퀴드 스트림과 함께 키네틱 인터페이스 반응기에 도입된다. 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 반응기로부터 회수되고, 선택적으로 바이오코크스 회수 유닛으로 보내지고, 이에 의해 바이오코크스 생성물이 생산된다.

- [0540] 도 5는 바이오리퀴드로부터 바이오코크스를 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 방법을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이다. 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 반응기로부터 회수되고, 선택적으로 바이오코크스 회수 유닛으로 보내지고, 이에 의해 바이오코크스 생성물이 생산된다.
- [0541] 도 6은 가열된 바이오가스로부터 바이오코크스를 연속적으로 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 방법을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이며, 바이오코크스의 내부 재순환은 키네틱 인터페이스 매체이다. 선택적으로, 키네틱 인터페이스 반응기는 키네틱 인터페이스 매체와 다른 코킹 촉매(예를 들어, 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수소화물, 금속 탄화물, 알루미늄노실리케이트)를 사용할 수 있다. 원하는 경우 코킹 촉매가 재생될 수 있다. 바이오코크스 생성물은 바이오코크스 회수 유닛에서 획득될 수 있다. 촉매는 전술한 바와 같이 탄화제일 수 있거나, 다른 촉매일 수 있다. 도 6에 도시된 바와 같이 촉매 재생이 공기 산화를 사용하여 수행되는 일부 실시예에서, 촉매는 바람직하게는 탄소 농후 촉매(예를 들어, 흑연)가 아닌데, 그 이유는 촉매 자체가 산화될 가능성이 높기 때문이다. 또한, 도 6에서는 키네틱 인터페이스 매체와 촉매 외에도 탄화제가 또한 별개의 물질로서 존재할 수 있다.
- [0542] 도 7은 바이오리퀴드로부터 바이오코크스를 형성하기 위해 키네틱 인터페이스 반응기를 사용하는 방법을 묘사하는 예시적인 프로세스 블록 흐름도이며, 바이오코크스의 내부 재순환은 키네틱 인터페이스 매체이다. 선택적으로, 키네틱 인터페이스 반응기는 키네틱 인터페이스 매체와 다른 코킹 촉매를 사용할 수 있다. 코킹 촉매는 예를 들어 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 수소화물, 금속 탄화물 또는 알루미늄노실리케이트일 수 있다. 원하는 경우 코킹 촉매는 재생될 수 있다. 바이오코크스 생성물은 바이오코크스 회수 유닛에서 획득될 수 있다. 촉매는 본 출원에 설명된 바와 같은 탄화제이거나 다른 촉매일 수 있다. 도 7에 도시된 바와 같이 공기 산화를 사용하여 촉매 재생을 수행하는 일부 실시예에서, 촉매는 촉매 자체가 산화될 가능성이 높기 때문에 탄소 농후 촉매가 아닌 것이 바람직하다. (탄소 농후 촉매는 쉽게 산화 가능한 형태의 탄소를 포함하는 물질을 의미함을 유의한다. 따라서, 1 wt%의 실리카와 99 wt%의 흑연의 혼합물은 탄소 농후 촉매가 되는 반면, 탄화규소는 탄소 농후 촉매로 고려되지 않는다.) 또한, 도 7에서, 키네틱 인터페이스 매체와 촉매 외에도 탄화제가 또한 별개의 물질로 존재할 수 있다.
- [0543] 일부 프로세스에서는 적어도 적어도 2개의 별개의 열분해 반응기가 사용된다. 이러한 실시예에서, 열분해 반응기는 전형적으로 모두 연속적으로 수행되거나 모두 회분식 방식으로 수행되지만, 원론적으로 반응 모드를 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 별개의 열분해 반응기가 사용되는 경우, 이들은 공통된 장소에 있을 수 있거나, 서로 다른 장소에 있을 수 있다.
- [0544] 일부 실시예에서는, 하나의 프로세스가 서로 다른 시간에, 예컨대, 별개의 생산 캠페인에서, 공통적인 열분해 반응기에서 수행된다. 단일 열분해 반응기를 사용하는 경우, 예를 들어, 저고정 탄소 물질과 고고정 탄소 물질을 별도로 배치하여 회분식 처리 모드로 동작하거나, 별개의 열분해 조건을 사용할 수 있다. 대안적으로, 단일 열분해 반응기는 연속 또는 반연속적으로 동작될 수 있고, 그래서, 제1 물질이 제1 기간 동안 생산된 다음, 제2 물질이 제2 기간 동안 생산되며, 그 후 반응기는 제1 물질이나 다른 물질을 생산하는 과정으로 다시 전환될 수 있다.
- [0545] 일부 프로세스 실시예에서, 제1 열분해 반응기는 적어도 약 250℃에서 최대 약 1250℃, 예컨대, 적어도 약 300℃에서 최대 약 700℃의 제1 열분해 온도에서 동작된다. 제2 열분해 반응기는 적어도 약 250℃에서 최대 약 1250℃, 예컨대, 적어도 약 300℃에서 최대 약 700℃의 제2 열분해 온도에서 동작될 수 있다. 제2 열분해 온도는 제1 열분해 온도와 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0546] 일부 실시예에서, 제1 열분해 반응기는 적어도 약 10초에서 최대 약 24시간까지의 제1 열분해 시간 동안 동작된다. 이러한 실시예 또는 다른 실시예에서, 제2 열분해 반응기는 적어도 약 10초에서 최대 약 24시간까지의 제2 열분해 시간 동안 동작될 수 있다. 제2 열분해 시간은 제1 열분해 시간과 동일할 수 있거나 그와 상이할 수 있다.
- [0547] 일부 실시예는 탄소 기질을 생성하기 위한 (본 출원에 교시된 원리를 사용한) 탄소 재포집, 탄소 기질의 기계적 크기 감소 및 탄소 기질을 응집시켜 바이오카본 펠릿을 형성하기 위한 바인더의 사용과 함께 바이오매스의 최적화된 열분해를 전제로 한다. 탄소 기질은 저고정 탄소 물질과 고고정 탄소 물질의 블렌드를 포함하거나 본질적으로 이로 구성될 수 있다.
- [0548] 열분해 프로세스 및 시스템
- [0549] 이제, 바이오매스 공급원료를 열분해하는 데 적합한 프로세스와 시스템에 대해 추가로 자세히 설명한다. 열분해

반응기(또는 반응)에 대한 설명은 일부 경우에는 특히 키네틱 인터페이스 매체 또는 그 전구체를 생산하기 위한 반응기(또는 반응)에 대한 언급으로 이해하여야 한다.

- [0550] 본 출원에 사용될 때, "열분해(pyrolysis)" 및 "열분해하다(pyrolyze)"는 탄소질 물질의 열적 분해를 의미한다. 열분해에서는 물질의 완전 연소에 필요한 산소보다 더 적은, 예컨대, 완전 연소에 필요한 산소(O_2 몰 기준)의 약 10%, 5%, 1%, 0.5%, 0.1% 또는 0.01% 미만이 존재한다. 일부 실시예에서는, 열분해는 산소가 없는 상태에서 수행된다.
- [0551] 열분해 중 발생할 수 있는 예시적인 변화는 다음 중 임의의 것을 포함할 수 있다: (i) 열원으로부터의 열 전달이 공급원료 내부의 온도를 증가시킴; (ii) 이 높은 온도에서 1차 열분해 반응이 시작되면 휘발성 물질이 방출되고 숯이 형성됨; (iii) 더 저온인 고체를 향한 고온 휘발성 물질의 유동은 고온 휘발성 물질과 더 저온인 비열분해 공급원료 사이의 열 전달을 초래함; (iv) 공급원료의 더 저온인 부분에서 일부 휘발성 물질의 응축과 그 이후의 2차 반응으로 타르가 생성될 수 있음; (v) 자가촉매적 2차 열분해 반응이 진행되는 동안, 동시에 1차 열분해 반응이 경쟁적으로 발생함; 및 (vi) 체류 시간, 온도 및 압력 프로파일의 함수로서 추가적인 열적 분해, 개질, 수성가스 전환 반응, 자유 라디칼 재조합 또는 탈수가 또한 발생할 수 있음.
- [0552] 열분해는 출발 공급원료(예를 들어, 리그노셀룰로스 바이오매스)를 적어도 부분적으로 탈수시킬 수 있다. 다양한 실시예에서, 열분해는 출발 공급원료로부터 물의 약 50%, 75%, 90%, 95%, 99% 이상을 초과하여 제거한다.
- [0553] 일부 실시예에서, 출발 바이오매스 공급원료는 연목 칩, 경목 칩, 목재 수확 찌꺼기, 나뭇가지, 나무 그루터기, 잎, 나무껍질, 톱밥, 옥수수, 옥수수대, 밀, 밀짚, 벼, 벼짚, 사탕수수, 사탕수수 바가스, 사탕수수 짚, 에너지수수, 사탕무, 사탕무 펄프, 해바라기, 수수, 카놀라, 조류, 역새, 알팔파, 스위치그래스, 과일, 과일 각피, 과병, 과일 껍질, 과일 씨, 채소, 채소 각피, 채소 줄기, 채소 껍질, 채소 씨, 포도 경석, 아몬드 각피, 피칸 각피, 코코넛 각피, 커피 찌꺼기, 음식물 쓰레기, 상업 폐기물, 잔디 펠릿, 건초 펠릿, 목재 펠릿, 판지, 종이, 종이 펄프, 종이 포장, 종이 자투리, 식품 포장, 건설 또는 철거 폐기물, 리그닌, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 도시 하수 또는 그 조합으로부터 선택된다. 전형적인 바이오매스 공급원료는 적어도 탄소, 수소, 산소를 포함함을 유의한다.
- [0554] 바이오제닉 시약은 적어도 약 50 wt%의 총 탄소, 적어도 약 75 wt%, 또는 적어도 약 90 wt%를 포함할 수 있다. 다양한 실시예에서, 바이오제닉 시약은 약, 적어도 약 또는 최대 약 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 99 wt%의 탄소를 함유한다. 총 탄소는 고정 탄소와 휘발성 물질에 존재하는 비고정 탄소를 더한 것이다. 일부 실시예에서, 성분 중량 백분율은 절대 기준이며, 이는 달리 언급되지 않는 한 그러한 것으로 가정된다. 다른 실시예에서, 성분 중량 백분율은 무게기 및 무회분 기준으로 한다. 저고정 탄소 함량의 물질과 고고정 탄소 함량의 물질의 조성은 위에서 자세히 설명되었다.
- [0555] 열분해 조건은 바이오제닉 시약 및 열분해 오프-가스에 대한 원하는 조성, 출발 공급원료, 반응기 구성 및 기타 요인에 따라 광범위하게 달라질 수 있다.
- [0556] 일부 실시예에서, 다수의 반응기 구역은 공급원료 변동 및 생성물 요건에 대한 유연성과 조절성을 유지하면서 열분해로부터 탄소 수율 및 생성물 품질을 최적화하는 방식으로 설계 및 동작된다.
- [0557] 일부 비제한적 실시예에서는, 비교적 느린 열분해 화학 반응을 달성하기 위해 온도와 체류 시간이 선택된다. 이 점은 잠재적으로 바이오매스 구조에 함유된 세포벽의 상당한 보존이며, 이는 최종 생성물이 출발 바이오매스의 형상과 강도의 일부, 대부분 또는 전부를 유지할 수 있음을 의미한다. 이러한 잠재적 이점을 최대화하기 위해, 세포벽을 기계적으로 파괴하지 않거나 또는 달리 바이오매스 입자를 작은 미립자로 전환하지 않는 장치를 이용하는 것이 바람직하다. 아래에 프로세스 설명에 따른 특정 적합한 반응기 구성에 대해 설명한다.
- [0558] 추가적으로, 공급원료가 목재 칩이나 펠릿과 같은 밀링 또는 크기 조정된 공급원료인 경우, 공급원료를 신중하게 밀링 또는 크기 조정하는 것이 바람직할 수 있다. 신중한 초기 처리는 천연 공급원료 공급원(예를 들어, 나무)에 존재하는 강도와 세포벽 무결성을 보존하는 경향이 있다. 이는 또한 최종 생성물이 출발 바이오매스의 형상과 강도의 일부, 대부분 또는 전부를 유지해야 하는 경우에 중요할 수 있다.
- [0559] 일부 실시예에서, 열분해 반응기의 제1 구역은 바이오매스에 "충격(shock)"을 주지 않는 방식으로 바이오매스(또는 다른 탄소 함유 공급원료)를 공급하기 위해 구성되며, 이러한 충격은 세포벽을 파열시키고, 고체상의 증기와 가스로의 신속한 분해를 개시한다. 이 제1 구역은 약한 열분해로 고려될 수 있다.
- [0560] 일부 실시예에서, 열분해 반응기의 제2 구역은 예열된 바이오매스가 열분해 화학을 거쳐 가스 및 응축성 증기를

방출하고 고탄소 반응 중간체인 상당한 양의 고체 물질을 남기는 1차 반응 구역으로 구성된다. 바이오매스 성분(주로 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 리그닌)은 분해되어 증기를 생성하며, 증기는 공극을 관통하거나 새로운 나노공극을 생성하여 빠져나간다. 후자의 효과는 다공성과 표면적 생성에 기여한다.

- [0561] 일부 실시예에서, 열분해 반응기의 제3 구역은 고탄소 반응 중간체를 수용하고 고체를 다소 냉각하도록 구성된다. 전형적으로, 제3 구역은 제2 구역보다 낮은 온도일 것이다. 제3 구역에서는 화학 반응과 물질 수송이 놀라울 정도로 복잡할 수 있다. 임의의 특정 이론이나 제안된 메커니즘에 제한되지 않고, 2차 반응이 제3 구역에서 발생할 수 있다고 믿어진다. 본질적으로, 가스상(gas phase)에 있는 탄소 함유 성분은 분해되고 또는 추가적인 고정 탄소를 형성하거나 탄소에 흡착될 수 있다. 따라서, 일부 실시예에서, 최종 탄소질 물질은 단순히 가공 단계의 휘발성 물질이 제거된 고체 잔류물이 아니며 오히려, 예컨대, 탄소를 형성할 수 있는 유기 증기(예를 들어, 타르)의 분해에 의해 가스상으로부터 침착된 추가 탄소를 포함할 수 있다.
- [0562] 특정 실시예는 냉각된 탄소가 탄소 함유 종을 포함하는 환경에 적용되어 최종 생성물의 탄소 함량을 개선시키는 별개의 유닛을 포함함으로써 추가적인 탄소 형성의 개념을 확장한다. 본 유닛의 온도가 열분해 온도보다 더 낮은 경우, 추가 탄소는 추가 고정 탄소가 아닌 흡착된 탄소질 종의 형태일 것으로 예상된다.
- [0563] 임의의 특정 구역에 존재하는 하나 이상의 상의 중간 입력 및 출력(피지 또는 프로브) 스트림, 다양한 물질 및 에너지 재순환 계획, 프로세스 어디에나 도입될 수 있는 다양한 첨가제, 생성물 분포를 맞춤화하기 위한 반응 및 분리 조건을 모두 포함하는 가공 조건의 조절 등 많은 수의 옵션이 존재한다. 구역별 입력 및 출력 스트림은 예컨대, FTIR 샘플링 및 동적 프로세스 조절을 통해 우수한 프로세스 모니터링 및 제어가 가능하다.
- [0564] 일부 실시예에서는 신속한 열분해를 사용하지 않고, 일부 실시예에서는 느린 열분해를 사용하지 않는다. 매우 높은 분율의 고정 탄소를 갖는 조성물을 포함하는 놀라운 정도로 고품질 탄소 물질이 개시된 프로세스 및 시스템으로부터 획득될 수 있다.
- [0565] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약을 생산하기 위한 열분해 프로세스는 다음 단계를 포함한다:
- [0566] (a) 바이오매스를 포함하는 탄소 함유 공급원료를 제공하는 단계;
- [0567] (b) 선택적으로 공급원료를 건조하여 공급원료 내에 함유된 습기의 적어도 일부를 제거하는 단계;
- [0568] (c) 선택적으로 공급원료에 함유된 격자간 산소(있는 경우)의 적어도 일부를 제거하기 위해 공급원료를 탈기하는 단계;
- [0569] (d) 실질적으로 불활성 가스상의 존재 하에 약 250℃ 내지 약 700℃에서 선택된 적어도 하나의 온도에서 적어도 10분 동안 공급원료를 열분해하여 고온 열분해 고체, 응축성 증기 및 비응축성 가스를 생성하는 단계;
- [0570] (e) 고온 열분해 고체로부터 응축성 증기의 적어도 일부와 비응축성 가스의 적어도 일부를 분리하는 단계;
- [0571] (f) 고온 열분해 고체를 냉각하여 냉각된 열분해 고체를 생성하는 단계; 및
- [0572] (g) 냉각된 열분해 고체의 적어도 일부를 포함하는 바이오제닉 시약을 회수하는 단계.
- [0573] 본 발명은 또한 화석 연료(예를 들어, 석탄 또는 석유 코크스), 또는 바이오매스와 화석 연료의 임의의 혼합물(예컨대, 바이오매스/석탄 블렌드)과 같은 바이오매스 이외의 탄소 함유 공급원료에 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, 바이오제닉 공급원료는 석탄, 오일 셰일, 원유, 아스팔트, 또는 원유 가공으로부터의 고체(예컨대, 페트코크)이거나 이를 포함한다. 공급원료는 폐 타이어, 재활용 플라스틱, 재활용 종이, 건설 폐기물, 해체 폐기물 및 기타 폐기물 또는 재활용 물질을 포함할 수 있다. 의심의 여지 없이, 본 출원에 설명된 임의의 방법, 장치 또는 시스템은 임의의 탄소질 공급원료와 함께 사용될 수 있다. 탄소 함유 공급원료는 트럭, 기차, 선박, 바지선, 트랙터 트레일러 또는 임의의 다른 차량이나 수송 수단과 같은 알려진 임의의 수단으로 수송될 수 있다.
- [0574] 특정 공급원료 또는 공급원료들의 선택은 기술적으로 중요한 것으로 고려되지 않으며, 경제적인 프로세스에 유리한 경향의 방식으로 수행된다. 전형적으로, 선택된 공급원료에 무관하게 (일부 실시예에서는) 바람직하지 않은 물질을 제거하기 위한 스크리닝이 이루어질 수 있다. 공급원료는 가공 전에 선택적으로 건조될 수 있다.
- [0575] 사용되는 공급원료는 매우 다양한 입자 크기 또는 형상으로 제공되거나 가공될 수 있다. 예를 들어, 공급 물질은 미세한 분말일 수 있거나 미세한 입자와 거친 입자의 혼합물일 수 있다. 공급 물질은 목재 칩 또는 다른 형태의 목재(예를 들어, 라운드, 원통형, 정사각형 등)와 같은 큰 단편의 물질의 형태일 수 있다. 일부 실시예에서, 공급 물질은 함께 가압되거나 또는 달리 결합된, 예컨대, 바인더로 결합된 펠릿 또는 다른 응집 형태의 입

자를 포함한다.

- [0576] 크기 감소는 비용이 많이 들고 에너지 집약적 프로세스라는 점을 유의하여야 한다. 열분해된 물질은 상당히 적은 에너지 입력으로 크기를 조절할 수 있고, 즉, 공급원료의 크기가 아닌 생성물의 입자 크기를 감소시키는 것이 더욱 바람직할 수 있다. 이는 이 프로세스가 미세한 출발 물질을 필요로 하지 않기 때문에 본 발명의 선택 사항이며, 가공 중에 반드시 임의의 상당한 입자 크기 감소가 이루어지는 것은 아니다. 공급원료의 매우 큰 단편을 가공할 수 있는 능력은 본 발명의 중요한 경제적 이점이다. 특히, 고탄소 생성물의 일부 시장 응용 분야는 실제로 큰 크기(예를 들어, 센티미터 정도)를 요구하므로 일부 실시예에서는 큰 단편이 공급, 생산 및 판매된다.
- [0577] 실린더 형태와 같이 구조적 무결성을 갖는 최종 탄소질 바이오제닉 시약을 생산하는 것이 바람직할 경우, 본 발명에 관련하여 적어도 2개의 옵션이 있다. 먼저, 프로세스에서 생산된 물질을 수집한 다음 기계적으로 원하는 형태로 추가 가공할 수 있다. 예를 들어, 생성물은 바인더를 사용하여 가압 또는 펠릿화될 수 있다. 두 번째 옵션은 일반적으로 최종 생성물에 대해 원하는 크기 또는 형상을 소유하는 공급 물질을 이용하고 공급 물질의 기본 구조를 파괴하지 않는 가공 단계를 사용하는 것이다. 일부 실시예에서, 공급물과 생성물은 구형, 실린더 또는 입방체와 같은 유사한 기하학적 형상을 갖는다.
- [0578] 프로세스 전체에 걸쳐 공급 물질의 대략적인 크기를 유지하는 능력은 생성물 강도가 중요할 때 유익하다. 또한, 이를 통해 고정 탄소 함량이 높은 물질을 펠릿화하는 데 따르는 어려움과 비용을 피할 수 있다.
- [0579] 알 수 있는 바와 같이, 출발 공급 물질은 다양한 습기 수준을 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 공급 물질은 이미 충분히 건조되어 열분해 전에 추가로 건조될 필요가 없을 수 있다. 전형적으로, 일반적으로 습기를 함유하는 상업적인 바이오매스 공급원을 이용하고 열분해 반응기에 도입하기 전에 건조 단계를 통해 바이오매스를 공급하는 것이 바람직할 것이다. 그러나, 일부 실시예에서는 건조된 공급원료를 이용할 수 있다.
- [0580] 일반적으로, 열분해 반응기에 비교적 저산소 환경, 예컨대, 약 또는 최대 약 10몰%, 5몰%, 4몰%, 3몰%, 2몰%, 1.5몰%, 1 몰%, 0.5 몰%, 0.2 몰%, 0.1 몰%, 0.05 몰%, 0.02 몰% 또는 0.01 몰%의 O_2 를 가스상으로 제공하는 것이 바람직하다. 먼저, 안전 상의 이유로 열분해 반응기에서는 제어되지 않은 연소가 발생하는 것을 피해야 한다. CO_2 로의 일부 양의 총 탄소 산화가 발생할 수 있으며, 발열 산화에서 방출되는 열은 흡열 열분해 화학 반응을 도울 수 있다. 합성 가스로의 부분 산화를 포함한 많은 양 탄소 산화는 고체로의 탄소 수율을 감소시킨다.
- [0581] 실질적으로 말하면, 반응기에서 엄격하게 무산소 환경을 달성하는 것은 어려울 수 있다. 이 한계에 접근할 수는 있으며, 일부 실시예에서 반응기에는 가스상의 분자 산소가 실질적으로 없다. 열분해 반응기 내에 산소가 거의 또는 전혀 존재하지 않는 것을 보장하기 위해, 공급 물질이 반응기에 도입되기 전에 공급 물질로부터 공기를 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 공급원료에서 공기를 제거하거나 감소시키는 데는 다양한 방법이 있다.
- [0582] 일부 실시예에서, 흡착된 산소를 제거하고 공급원료 공극을 관통하여 공극으로부터 산소를 제거할 수 있는 또 다른 가스의 존재하에 건조 전 또는 후에 공급원료가 운반되는 탈기 유닛이 이용된다. 본질적으로 O_2 가 21vol% 미만인 임의의 가스를 다양한 효과로 사용할 수 있다. 일부 실시예에서는 질소가 사용된다. 일부 실시예에서는 CO 또는 CO_2 가 사용된다. 혼합물이 사용될 수 있으며, 예컨대, 질소와 소량의 산소의 혼합물이 사용될 수 있다. 탈기 가스에 스팀이 존재할 수 있지만 공급 가스에 상당한 습기를 다시 추가하는 것은 피해야 한다. 탈기 유닛에서 나오는 유출물은 (대기 또는 배출 처리 유닛으로) 퍼지되거나 재순환될 수 있다.
- [0583] 원론적으로, 탈기 유닛으로부터의 유출물(또는 그 일부)은 고체로부터 제거된 산소가 이제 고도로 희석될 것이기 때문에 이는 열분해 반응기 자체로 도입될 수 있다. 이러한 실시예에서, 역류 구성으로 동작할 때, 탈기 유출 가스를 반응기의 마지막 구역에 도입하는 것이 유리할 수 있다.
- [0584] 다양한 유형의 탈기 유닛을 사용할 수 있다. 건조를 수행할 경우, 존재하는 습기로부터 가용성 산소를 제거하는 것은 비효율적일 수 있으므로 건조한 다음 탈기하는 것이 바람직할 수 있다. 특정 실시예에서, 건조 단계와 탈기 단계가 단일 유닛으로 조합되거나, 또는 건조 동안 일부 양의 탈기가 달성되는 등이다.
- [0585] 선택적으로, 건조되고, 선택적으로 탈기된 공급 물질은 열분해 반응기 또는 여러 반응기에 직렬 또는 병렬로 도입된다. 공급 물질은 예를 들어 스크류 공급기 또는 로킹 호퍼를 포함한 임의의 알려진 수단을 사용하여 도입될 수 있다. 일부 실시예에서, 물질 공급 시스템은 에어 나이프를 통합한다.
- [0586] 단일 반응기를 사용하는 경우, 다수의 구역이 존재할 수 있다. 2개, 3개, 4개 이상의 구역과 같은 다수의 구역

을 사용하는 것은 전체 프로세스 성능을 조절하기 위해 온도, 고체 체류 시간, 가스 체류 시간, 가스 조성, 유동 패턴 또는 압력을 별도로 제어할 수 있게 한다.

[0587] "구역(zone)"에 대한 언급은 단일 물리적 유닛, 물리적으로 분리된 유닛 또는 그 임의의 조합 내의 공간 구역을 포함하는 것으로 광범위하게 해석된다. 연속 반응기의 경우 구역의 구분은 반응기 내의 플라이트 또는 별개의 구역에 열을 제공하기 위한 별개의 가열 요소의 존재와 같은 구조와 관련될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 연속 반응기에서 구역의 구분은 별개의 온도, 유체 유동 패턴, 고체 유동 패턴, 반응 정도 등과 같은 기능과 관련될 수 있다. 단일 회분식 반응기에서 "구역"은 공간이 아닌 시간에 따른 동작 체제이다. 다수의 회분식 반응기가 또한 사용될 수 있다.

[0588] 한 구역에서 다른 구역으로의 급격한 전이가 반드시 필요한 것은 아니라는 점을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 예열 구역과 열분해 구역 사이의 경계는 다소 임의적일 수 있고; 소정 양의 열분해가 예열 구역의 일부에서 발생할 수 있고, 소정 양의 "예열(preheating)"이 열분해 구역에서 계속해서 발생할 수 있다. 반응기 내의 온도 프로파일은 반응기 내의 구역 경계를 포함하여 전형적으로 연속적이다.

[0589] 일부 실시예에서는 예열 또는 약한 열분해 조건 하에서 동작되는 제1 구역을 사용한다. 제1 구역의 온도는 약 150℃에서 약 500℃, 예컨대 약 300℃에서 약 400℃ 사이에서 선택될 수 있다. 제1 구역의 온도는 바이오매스 물질에 충격을 주어 세포벽을 파열시키고 고체상이 증기와 가스로의 신속한 분해를 개시할 정도로 높지 않은 것이 바람직하다.

[0590] 본 명세서에서 구역 온도에 대한 모든 언급은 존재하는 벌크 고체, 가스상 또는 반응기 벽(프로세스 측)에 적용될 수 있는 온도를 포함하도록 비제한적인 방식으로 해석되어야 한다. 각각의 구역에는 축방향 및 방사상 둘 모두뿐만 아니라 시간적으로(즉, 시동 이후 또는 과도 현상으로 인해) 온도 구배가 있다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 구역 온도에 대한 언급은 실제 동역학(kinetics)에 영향을 미칠 수 있는 평균 온도 또는 다른 유효 온도에 대한 언급일 수 있다. 온도는 열전대나 기타 온도 프로브로 직접 측정할 수 있거나 또는 다른 수단으로 간접적으로 측정하거나 추정할 수 있다.

[0591] 제2 구역, 또는 일반적으로 1차 열분해 구역은 열분해 또는 탄화 조건 하에서 동작된다. 제2 구역의 온도는 약 250℃ 내지 약 700℃, 예컨대 약 또는 적어도 약 또는 최대 약 300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃ 또는 650℃에서 선택될 수 있다. 이 구역 내에서 예열된 바이오매스는 열분해 화학 반응을 거쳐 가스와 응축성 증기를 방출하고, 고탄소 반응 중간체로서 상당한 양의 고체 물질을 남긴다. 바이오매스 성분(주로 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 리그닌)은 분해되어 증기를 생성하며, 증기는 공극을 관통하거나 새로운 공극을 생성하여 빠져나간다. 적합한 온도는 적어도 제2 구역의 체류 시간뿐만 아니라 공급원료의 특성 및 원하는 생성물 속성에 따라 달라질 것이다.

[0592] 제3 구역 또는 냉각 구역은 고탄소 반응 중간체를 다양한 정도로 냉각하기 위해 동작된다. 최소한 제3 구역의 온도는 제2 구역의 온도보다 더 낮은 온도이어야 한다. 제3 구역의 온도는 약 100℃에서 약 550℃, 예컨대, 약 150℃에서 약 350℃ 사이에서 선택될 수 있다.

[0593] 냉각 구역에서는 화학 반응이 계속 일어날 수 있다. 임의의 특정 이론에 제한되지 않고, 2차 열분해 반응은 제3 구역에서 개시될 수 있는 것으로 믿어진다. 가스상의 탄소 함유 성분은 (제3 구역의 온도 감소로 인해) 응축될 수 있다. 그러나, 온도는 응축된 액체로부터 추가적인 고정 탄소를 형성할 수 있는 반응(2차 열분해)을 촉진하거나 적어도 흡착된 중과 고정 탄소 사이의 결합을 형성할 수 있을 만큼 충분히 높게 유지된다. 발생할 수 있는 한 가지 예시적인 반응은 일산화탄소를 이산화탄소와 고정 탄소로 전환시키는 부두아르(Boudouard) 반응이다.

[0594] 반응기 구역의 체류 시간은 다양할 수 있다. 시간과 온도의 상호작용이 있으며, 따라서, 원하는 양의 열분해에 대해 더 높은 온도는 더 낮은 반응 시간을 가능하게 할 수 있으며, 그 반대의 경우도 마찬가지이다. 연속 반응기(구역)에서의 체류 시간은 체적을 체적 유량으로 나눈 값이다. 회분식 반응기에서의 체류 시간은 반응 온도까지 가열한 이후의 회분식 반응 시간이다.

[0595] 다상 반응기에서는 다수의 체류 시간이 있다는 점을 알아야 한다. 본 문맥에서, 각각의 구역에는 고체상과 증기상 둘 모두의 체류 시간(및 체류 시간 분포)이 있다. 다수의 구역을 이용하고 주어진 처리량을 갖는 주어진 장치의 경우, 구역에 걸친 체류 시간은 일반적으로 고체측에서 결합되지만, 다수의 입구 및 출구 포트가 개별 구역에서 이용되는 경우 체류 시간은 증기측에서 분리될 수 있다. 고체 및 증기 체류 시간은 분리된다.

[0596] 예열 구역의 고체 체류 시간은 약 10, 20, 30, 40 또는 50분과 같이 약 5분 내지 약 60분 중에서 선택될 수 있다. 온도에 따라 바이오매스가 원하는 예열 온도에 도달할 수 있게 하기 위해 충분한 시간이 필요하다. 입자 유

형과 크기, 물리적 장치, 가열 파라미터에 따라 달라지는 열 전달 속도는 고체가 원하는 예열 온도에 도달하게 하는 데 필요한 최소 체류 시간을 결정한다. 일부 실시예에서, 예열 구역에서 소정 양의 약한 열분해를 의도하지 않는 한 추가 시간은 더 높은 자본 비용에 기여하므로 바람직하지 않을 수 있다.

[0597] 열분해 구역의 고체 체류 시간은 약 10분 내지 약 120분, 예컨대 약 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 또는 100분 중에서 선택될 수 있다. 이 구역의 열분해 온도에 따라 필요한 열 전달 이후 탄화 화학이 발생할 수 있게 하기에 충분한 시간이 있어야 한다. 약 10분 미만의 시간 동안 많은 양의 비탄소 요소를 제거하기 위해서, 온도는 예컨대, 700℃를 초과하는 것 같이 매우 높아야 할 필요가 있다. 이 온도는 신속한 열분해를 및 그 탄소 자체에서 유래된 증기 및 가스의 생성을 촉진하며, 이는 의도된 생성물이 고체 탄소인 경우 피해야 한다.

[0598] 정적 시스템에서, 특정 시간에 실질적으로 도달할 수 있는 평형 전환이 존재할 것이다. 특정 실시예에서와 같이 증기가 연속적인 휘발성 물질 제거와 함께 고체 위로 연속적으로 유동하는 경우, 반응 속도가 0에 접근할 때까지 열분해 및 탈휘발화가 계속되게 하도록 평형 제약 조건이 제거될 수 있다. 시간이 더 길어져도 남아 있는 불응성 고체는 실질적으로 변하지 않는 경향이 있다.

[0599] 냉각 구역의 고체 체류 시간은 약 5분 내지 약 60분, 예컨대, 약 10, 20, 30, 40 또는 50분에서 선택될 수 있다. 이 구역의 냉각 온도에 따라 탄소 고체가 원하는 온도로 냉각될 수 있게 하기에 충분한 시간이 있어야 한다. 냉각 속도와 온도는 탄소가 냉각되게 하는 데 필요한 최소 체류 시간을 결정한다. 일부 실시예에서, 소정 양의 2차 열분해가 필요하지 않는 한 추가 시간은 바람직하지 않다.

[0600] 전술한 바와 같이, 증기상의 체류 시간은 별도로 선택하여 제어할 수 있다. 예열 구역의 증기 체류 시간은 약 0.1분 내지 약 15분, 예컨대 약 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10분 중에서 선택될 수 있다. 열분해 구역의 증기 체류 시간은 약 0.1분 내지 약 20분, 예컨대 약 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15분 중에서 선택될 수 있다. 냉각 구역의 증기 체류 시간은 약 0.1분 내지 약 15분, 예컨대 약 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10분 중에서 선택될 수 있다. 증기 체류 시간이 더 짧을수록 시스템으로부터 휘발성 물질의 신속한 스윕핑을 촉진하는 반면 증기 체류 시간이 더 길수록 증기상 성분과 고체상 성분의 반응이 촉진된다.

[0601] 반응기 및 전체 시스템의 동작 모드는 연속식, 반연속식, 회분식 또는 그 임의의 조합이나 변형일 수 있다. 일부 실시예에서, 반응기는 고체와 증기가 실질적으로 반대 방향으로 유동하는 연속적인 역류 반응기이다. 반응기는 또한 회분식으로 동작될 수 있지만 배치 용기로부터 가스상을 주기적으로 도입하고 제거하는 것과 같이 증기의 시뮬레이션된 역류 유동을 사용하여 동작될 수 있다.

[0602] 다양한 유동 패턴이 필요하거나 관찰될 수 있다. 다수의 반응기 구역의 다수의 상을 수반하는 화학 반응 및 동시 분리를 통해 유체 역학은 매우 복잡할 수 있다. 전형적으로, 고체의 유동은 플러그 유동(방사상 차원에서 잘 혼합됨)에 접근할 수 있는 반면 증기 유동은 완전히 혼합된 유동(방사상 및 축방향 차원 모두에서의 신속한 수송)에 접근할 수 있다. 증기의 입구 및 출구 포트가 다수 개이면 전반적인 혼합에 기여할 수 있다.

[0603] 각각의 구역의 압력을 개별적으로 선택하고 제어할 수 있다. 각각의 구역의 압력은 약 1kPa 내지 약 3000kPa, 예컨대, 약 101.3kPa(정상 대기압)에서 독립적으로 선택될 수 있다. 대기압 미만의 구역 압력이 필요할 때 가스를 인출하기 위한 진공 포트를 비롯하여, 다수의 가스 입구 및 출구를 사용하는 경우 압력의 독립적인 구역 제어가 가능하다.

[0604] 일부 실시예에서는, 이 프로세스는 편리하게 대기압에서 동작될 수 있다. 기계적 단순성부터 개선된 안전성까지 범위의, 대기압에서의 동작과 연관된 많은 이점이 있다. 특정 실시예에서, 열분해 구역은 약 90kPa, 95kPa, 100kPa, 101kPa, 102kPa, 105kPa, 또는 110kPa(절대 압력)의 압력에서 동작된다.

[0605] 진공 동작(예를 들어, 10-100kPa)은 시스템으로부터의 휘발성 물질의 신속한 스윕핑을 촉진한다. 오프-가스를 고압 동작에 공급할 경우, 더 높은 압력(예를 들어, 100-1000kPa)이 유용할 수 있다. 높은 압력은 열 전달, 화학 반응 또는 분리를 촉진하는 데에도 유용할 수 있다.

[0606] 고온 열분해 고체로부터 응축성 증기의 적어도 일부와 비응축성 가스의 적어도 일부를 분리하는 단계는 반응기 자체에서 또는 별개의 분리 유닛을 사용하여 달성될 수 있다. 실질적으로 불활성인 스위프 가스가 하나 이상의 구역에 도입될 수 있다. 응축성 증기 및 비응축성 가스는 그 후 스위프 가스의 구역(들)으로부터 이격 방향으로 반응기 밖으로 운반된다.

[0607] 스위프 가스는 예를 들어 N₂, Ar, CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄, 기타 경질 탄화수소 또는 그 조합일 수 있다. 스위프

가스는 도입 전에 먼저 예열될 수 있거나, 가능하게는, 가열된 공급원에서 획득한 경우 냉각할 수 있다.

- [0608] 스윙프 가스는 휘발성 성분이 응축되거나 추가로 반응할 수 있기 전에 시스템으로부터 이들을 꺼냄으로써, 휘발성 성분을 더욱 철저히 제거된다. 스윙프 가스는 주어진 프로세스 온도에서 단순히 기화만으로 획득할 수 있는 것보다 더 높은 속도로 휘발성 물질을 제거할 수 있게 한다. 또는, 스윙프 가스의 사용은 더 온화한 온도를 사용하여 특정 양의 휘발성 물질을 제거할 수 있게 한다. 스윙프 가스가 휘발성 물질 제거를 개선시키는 이유는 분리 메커니즘이 단순히 상대적인 휘발성이 아니라 스윙프 가스에 의해 보조되는 액체상/증기상 분리이기 때문이다. 스윙프 가스는 기화의 물질 전달 한계 감소시킬 뿐만 아니라 주어진 휘발성 증을 지속적으로 고갈시켜 더 많은 양의 휘발성 증을 증발하게 하여 열역학적 평형을 달성함으로써 열역학적 제한을 감소시키는 둘 모두를 수행할 수 있다.
- [0609] 일부 실시예에서는 고고정 탄소 생성물을 생산하기 위해 후속 가공 스테이지에서 휘발성 유기 탄소가 함유된 가스를 제거한다. 제거하지 않으면, 휘발성 탄소가 열분해 고체에 흡착 또는 흡수될 수 있고, 이에 의해, 바람직할 수 있는 더 순수한 형태의 탄소를 달성하기 위해 추가 에너지(비용)가 필요하다. 증기를 신속하게 제거함으로써, 또한, 열분해 고체의 다공성이 개선될 수 있다고 추측된다. 일부 생성물의 경우 더 높은 다공성이 바람직하다.
- [0610] 특정 실시예에서, 대기압과 같은 비교적 낮은 프로세스 압력과 함께 스윙프 가스는 필요한 많은 양의 불활성 가스 없이도 신속한 증기 제거를 제공한다.
- [0611] 일부 실시예에서, 스윙프 가스는 공급원료의 유동 방향과 역류 유동한다. 다른 실시예에서, 스윙프 가스는 공급원료의 유동 방향과 병류 유동한다. 일부 실시예에서, 고체의 유동 패턴은 플러그 유동에 접근하는 반면, 스윙프 가스 및 가스상의 유동 패턴은 일반적으로 하나 이상의 구역에서 완전히 혼합된 유동에 접근한다.
- [0612] 스윙프는 어느 하나 이상의 반응기 구역에서 수행될 수 있다. 일부 실시예에서, 스윙프 가스는 냉각 구역으로 도입되고 냉각 또는 열분해 구역으로부터 (생성된 휘발성 물질과 함께) 추출된다. 일부 실시예에서, 스윙프 가스는 열분해 구역으로 도입되고 열분해 또는 예열 구역으로부터 추출된다. 일부 실시예에서, 스윙프 가스는 예열 구역으로 도입되고 열분해 구역으로부터 추출된다. 이들 또는 다른 실시예에서, 스윙프 가스는 각각의 예열, 열분해 및 냉각 구역으로 도입될 수 있고 또한 각각의 구역으로부터 추출될 수 있다.
- [0613] 일부 실시예에서, 분리가 수행되는 구역 또는 구역은 반응기와 물리적으로 분리된 유닛이다. 원하는 경우 분리 유닛 또는 구역을 반응기 구역 사이에 배치할 수 있다. 예를 들어, 열분해와 냉각 유닛 사이에 분리 유닛을 배치할 수 있다.
- [0614] 특히, 고체가 연속적으로 유동하는 경우 스윙프 가스는 연속적으로 도입될 수 있다. 열분해 반응이 회분식 프로세스로 동작되는 경우, 스윙프 가스는 특정 양의 시간이 이후 또는 주기적으로 도입되어 휘발성 물질을 제거할 수 있다. 열분해 반응이 연속적으로 동작되는 경우에도, 스윙프 가스는 원하는 경우 적합한 밸브 및 제어장치를 사용하여 반연속적으로 또는 주기적으로 도입될 수 있다.
- [0615] 휘발성 물질 함유 스윙프 가스는 하나 이상의 반응기 구역으로부터 빠져나갈 수 있으며, 다수의 구역에서 획득한 경우 조합될 수 있다. 다양한 증기를 함유하는 생성된 가스 스트림은 그 후 대기 배출 제어를 위해 열 산화기로 공급될 수 있다. 알려진 임의의 열산화 유닛을 사용할 수 있다. 일부 실시예에서, 열 산화기에는 천연 가스와 공기가 공급되어 그 안에 함유된 휘발성 물질을 실질적으로 파괴하기에 충분한 온도에 도달한다.
- [0616] 열 산화기의 유출물은 물, 이산화탄소 및 질소를 포함하는 고온 가스 스트림이 된다. 원하는 경우 이 유출 스트림은 대기 배출로 직접 퍼지될 수 있다. 바람직하게는, 열 산화기 유출물의 에너지 함량은 예컨대, 폐열 회수 유닛을 통해 회수된다. 또한, 에너지 함량은 다른 스트림(예컨대, 스윙프 가스)과의 열 교환을 통해 회수될 수 있다. 에너지 함량은 건조기나 반응기와 같은 프로세스 내 다른 곳의 유닛을 직접 또는 간접적으로 가열하거나 가열을 보조함으로써 이용될 수 있다. 일부 실시예에서, 본질적으로 모든 열 산화기 유출물은 건조기의 간접 가열(유틸리티 측)을 위해 사용된다. 열 산화기는 천연 가스 외의 다른 연료를 사용할 수 있다.
- [0617] 탄소질 물질의 수율은 공급원료의 유형, 가공 조건을 비롯한 전술한 요인에 따라 달라질 수 있다. 일부 실시예에서, 건조 기준으로 출발 공급원료의 백분율로서 고체의 순 수율은 적어도 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% 이상이다. 나머지는 테르펜, 타르, 알콜, 산, 알데히드 또는 케톤과 같은 응축성 증기와 일산화탄소, 수소, 이산화탄소, 메탄과 같은 비응축성 가스 사이에서 분할된다. 비응축성 가스와 비교한 응축성 증기의 상대적인 양은 또한 존재하는 물을 비롯한 가공 조건에 따라 달라진다.

- [0618] 탄소 균형의 관점에서, 일부 실시예에서 공급원료 중 출발 탄소의 백분율로서 탄소의 순 수율은 적어도 25%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80% 이상이다. 예를 들어, 일부 실시예에서 탄소질 물질은 출발 공급원료에 함유된 탄소의 약 40% 내지 약 70%를 함유한다. 나머지 탄소는 다양한 범위에서 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소, 경질 탄화수소, 방향족 화합물, 타르, 테르펜, 알콜, 산, 알데히드 또는 케톤의 형성을 조래한다.
- [0619] 대안 실시예에서, 이들 화합물의 일부 부분은 탄소 농후 고체와 조합되어 생성물의 탄소 및 에너지 함량을 풍부하게 한다. 이러한 실시예에서, 다양한 증기를 함유하는 반응기로부터 생성된 가스 스트림의 일부 또는 전부는 적어도 부분적으로 응축될 수 있고, 이어서 냉각 구역 또는 별개의 냉각 유닛으로부터 유래된 냉각된 열분해 고체 위로 통과될 수 있다. 이러한 실시예가 아래에서 더 구체적으로 설명된다.
- [0620] 냉각 구역(존재하는 경우) 내에서 반응 및 냉각 이후에 탄소질 고체가 별개의 냉각 유닛으로 도입될 수 있다. 일부 실시예에서, 고체가 수집되고 단순히 느린 속도로 냉각되도록 허용된다. 탄소질 고체가 공기 중에서 반응성이 있거나 불안정한 경우, 불활성 분위기를 유지하거나 고체를 예를 들어 40℃ 미만의 온도, 예컨대, 주변 온도로 신속하게 냉각하는 것이 바람직할 수 있다. 일부 실시예에서는, 빠른 냉각을 위해 물 켄칭(quench)이 사용된다. 일부 실시예에서는 유동층 냉각기가 사용된다. "냉각 유닛(cooling unit)"은 컨테이너, 탱크, 파이프 또는 그 일부를 또한 포함하는 것으로 광범위하게 해석되어야 한다.
- [0621] 일부 실시예에서, 프로세스는 냉각 유닛을 동작하여 따뜻한 열분해 고체를 스팀으로 냉각함으로써 저온인 열분해 고체 및 과열 스팀을 생성하는 단계를 더 포함하고; 건조는 냉각 유닛으로부터 유래된 과열 스팀을 사용하여 적어도 부분적으로 수행된다. 선택적으로, 냉각 유닛은 먼저 따뜻한 열분해 고체를 스팀으로 냉각하여 제1 냉각 유닛 온도에 도달한 다음 공기를 사용하여 제2 냉각 유닛 온도에 도달하도록 동작될 수 있으며, 제2 냉각 유닛 온도는 제1 냉각 유닛 온도보다 더 낮고 공기 존재 하에서 따뜻한 열분해 고체에 대한 연소 위험 감소와 연관되어 있다.
- [0622] 주변 조건으로 냉각한 이후, 탄소질 고체는 회수 및 저장되거나, 다른 현장 동작으로 운반되거나, 다른 현장으로 수송되거나, 또는 달리 처분, 거래 또는 판매될 수 있다. 고체는 입자 크기를 감소시키기 위해 유닛에 공급될 수 있다. 파쇄기, 슈레더, 분쇄기, 미분화기, 제트 밀, 핀 밀 및 볼 밀을 포함하는 다양한 크기 감소 유닛이 본 기술 분야에 알려져 있다.
- [0623] 입자 크기에 기초한 분리를 위해 스크리닝 또는 소정의 다른 수단이 포함될 수 있다. 분쇄는 분쇄의 상류 또는 하류에 존재할 수 있다. 스크리닝된 물질의 일부(예를 들어, 대형 청크)는 분쇄 유닛으로 복귀될 수 있다. 작은 입자와 큰 입자는 별개의 하류 용도를 위해 회수될 수 있다. 일부 실시예에서, 냉각된 열분해 고체는 미분화된 탄소 또는 활성탄 생성물과 같은 미세한 분말로 분쇄된다.
- [0624] 본 출원에 개시된 임의의 단계 이전, 도중, 또는 후에 프로세스 전체에 걸쳐 다양한 첨가제가 도입될 수 있다. 첨가제는 크게 탄소 수율이나 열분해 시간/온도와 같이 원하는 탄소 순도를 달성하기 위해 프로세스 성능을 개선하기 위해 선택되는 프로세스 첨가제; 및 바이오제닉 시약 또는 시약을 통합한 하류 생성물의 하나 이상의 특성을 개선하기 위해 선택된 생성물 첨가제로 분류될 수 있다. 특정 첨가제는 개선된 프로세스 및 생성물(바이오제닉 시약 또는 바이오제닉 시약을 함유하는 생성물) 특성을 제공할 수 있다.
- [0625] 첨가제는 수확 전 또는 후에 언제든지 공급원료 자체를 포함하여 프로세스의 임의의 하나 이상의 단계 이전, 도중 또는 후에 추가될 수 있다. 첨가제 처리는 공급원료 크기 조절, 건조 또는 다른 준비 전에, 도중 또는 후에 통합될 수 있다. 첨가제는 공급원료 공급 시설, 수송 트럭, 양하 장비, 보관함, 컨베이어(개방형 또는 폐쇄형 컨베이어를 포함), 건조기, 프로세스 가열기 또는 임의의 다른 유닛에 또는 그 상에서 통합될 수 있다. 첨가제는 적합한 첨가제 도입 수단을 사용하여 열분해 프로세스 자체 어디에나 추가될 수 있다. 원하는 경우 탄화 후에, 또는 심지어 미분화 후에 첨가제를 추가할 수 있다.
- [0626] 일부 실시예에서, 첨가제는 금속, 금속 산화물, 금속 수산화물 또는 그 조합으로부터 선택된다. 예를 들어, 첨가제는 마그네슘, 망간, 알루미늄, 니켈, 크롬, 규소, 붕소, 세륨, 몰리브덴, 인, 텅스텐, 바나듐, 염화철, 브롬화철, 산화마그네슘, 백운석, 백운석 석회, 형석, 플루오로스파, 벤토나이트, 산화칼슘, 석회 및 그 조합으로부터 선택될 수 있지만, 그에 제한되지는 않는다.
- [0627] 일부 실시예에서, 첨가제는 산, 염기 또는 그 염으로부터 선택된다. 예를 들어, 첨가제는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 산화마그네슘, 브롬화수소, 염화수소, 규산나트륨, 과망간산칼륨, 또는 그 조합으로부터 선택될 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

- [0628] 일부 실시예에서, 첨가제는 금속 할로겐화물에서 선택된다. 금속 할로겐화물은 금속과 할로젠(불소, 염소, 브롬, 요오드, 아스타틴) 사이의 화합물이다. 할로젠은 금속과 다수의 화합물을 형성할 수 있다. 금속 할로겐화물은 일반적으로 염기성 금속염을 할로겐화수소산과 직접 조합시키거나, 또는 더 일반적으로는 중화시켜 얻는다. 일부 실시예에서, 첨가제는 염화철(FeCl_2 또는 FeCl_3), 브롬화철(FeBr_2 또는 FeBr_3), 또는 이의 수화물, 및 이의 임의의 조합)로부터 선택된다.
- [0629] 첨가제는 최종 생성물의 에너지 함량(에너지 밀도)이 더 높아지게 할 수 있다. 에너지 함량의 증가는 총 탄소, 고정 탄소, 휘발성 탄소 또는 심지어 수소의 증가로 인해 발생할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 에너지 함량의 증가는 불연성 물질 또는 탄소보다 에너지 밀도가 더 낮은 물질의 제거로 인해 발생할 수 있다. 일부 실시예에서, 첨가제는 고체 및 가스 형성에 유리하게, 또는 고체 형성에 유리하게 액체 형성 정도를 감소시킨다.
- [0630] 임의의 특정 가설에 제한되지 않고, 첨가제는 출발 바이오매스 또는 열분해 전에 처리된 바이오매스를 화학적으로 변형하여 더 큰 강도/무결성을 위해 세포벽의 파괴를 감소시킬 수 있다. 일부 실시예에서, 첨가제는 열분해 전에 바이오매스 공급원료의 고정 탄소 함량을 증가시킬 수 있다.
- [0631] 첨가제는 항복 강도, 압축 강도, 인장 강도, 피로 강도, 충격 강도, 탄성 계수, 벌크 계수 또는 전단 계수와 같은 기계적 특성이 개선된 바이오제닉 시약을 생성할 수 있다. 첨가제는 단순히 존재함으로써(예를 들어, 첨가제 자체가 혼합물에 강도를 부여함), 또는 첨가제 상(additive phase) 또는 생성된 혼합물 내에서 발생하는 일부 변형으로 인해 기계적 특성을 개선시킬 수 있다. 예를 들어, 첨가제를 포함하는 바이오제닉 시약의 일부 내에서 유리화와 같은 반응이 발생하여 최종 강도가 개선될 수 있다.
- [0632] 화학 첨가제는 습식 또는 건조 바이오매스 공급원료에 적용될 수 있다. 첨가제는 고체 분말, 스프레이, 미스트, 액체 또는 증기 형태로 적용될 수 있다. 일부 실시예에서, 첨가제는 액체 용액(예컨대, 수용액 또는 용매 중의)을 분무하는 것을 통해, 또는, 탱크, 통, 백 또는 기타 컨테이너에 액침시킴으로써, 도입될 수 있다.
- [0633] 특정 실시예에서, 고체 공급원료가 고체 공급 물질 내로 첨가제가 침투하도록 허용하기에 충분한 시간 동안 회분별로 또는 연속적으로 첨가제를 포함하는 욕조에 액침시키는 액침 전처리가 사용된다.
- [0634] 일부 실시예에서, 공급원료에 적용되는 첨가제는 열분해에 대한 에너지 요건을 감소시키거나 탄소질 생성물의 수율을 증가시킬 수 있다. 이들 또는 다른 실시예에서, 공급원료에 적용된 첨가제는 탄소질 생성물의 의도된 용도에 바람직한 기능성을 제공할 수 있다.
- [0635] 처리량 또는 프로세스 용량은 임의의 파일럿, 실증 또는 준상업 규모를 비롯하여, 소규모 실험실 규모 단위부터 전체 운송까지 광범위하게 달라질 수 있다. 다양한 실시예에서, 프로세스 용량(공급원료, 생성물 또는 양자 모두에 대해)은 적어도 약 1kg/일, 10kg/일, 100kg/일, 1톤/일(모든 톤수는 미터톤임), 10톤/일, 100톤/일, 500톤/일, 1000톤/일, 2000톤/일 이상이다.
- [0636] 일부 실시예에서, 생성된 고체의 일부는 프로세스의 프론트엔드, 즉, 건조 또는 탈기 유닛으로 또는 반응기로 직접 재순환될 수 있다. 프론트엔드로 복귀하여, 프로세스를 다시 통과하면 처리된 고체의 고정 탄소 함량이 더 높아질 수 있다. 프로세스 내에서 생성되거나 존재하는 고체, 액체 및 가스 스트림은 독립적으로 재순환되거나, 후속 단계로 전달되거나, 임의의 지점에서 프로세스에서 제거/퍼지될 수 있다.
- [0637] 일부 실시예에서, 열분해된 물질은 회수된 다음 추가 열분해를 위해 별개의 유닛으로 공급되어 더 높은 탄소 순도를 갖는 생성물을 생성한다(예를 들어, 저고정 탄소 물질의 고고정 탄소 물질로의 전환). 일부 실시예에서, 2차 프로세스는 가열된 불활성 가스(예컨대, 가열된 N_2)가 통과하는 강철 드럼과 같은 간단한 컨테이너에서 수행될 수 있다. 이 목적에 유용한 다른 컨테이너에는 프로세스 탱크, 배럴, 통, 토트, 자루 및 물오프가 포함된다. 예를 들어, 휘발성 물질이 포함된 이 2차 스위프 가스는 열 산화기로 보내지거나 다시 주 프로세스 반응기로 보내질 수 있다. 최종 생성물을 냉각하기 위해, 예를 들어 처음에 주변 온도에 있는 또 다른 불활성 가스 스트림이 고체를 통과하여 고체를 냉각한 다음 불활성 가스 예열 시스템으로 복귀할 수 있다.
- [0638] 본 발명의 일부 변형은 다음을 포함하는 바이오제닉 시약 생산 시스템을 이용한다:
- [0639] (a) 탄소 함유 공급원료를 도입하도록 구성된 공급기;
- [0640] (b) 공급기와 동작 가능하게 연통하도록 배치되어 탄소 함유 공급원료에 함유된 습기를 제거하도록 구성된 선택적 건조기;
- [0641] (c) 건조기와 동작 가능하게 연통하도록 배치된 다중 구역 반응기- 다중 구역 반응기는 공간적으로 분리된 냉각

구역과 동작 가능하게 연통하여 배치된 적어도 열분해 구역을 함유하고, 다중 구역 반응기는 고체로부터 응축성 증기 및 비응축성 가스를 제거하기 위한 출구를 갖도록 구성됨 -;

[0642] (d) 다중 구역 반응기와 동작 가능하게 연통하도록 배치된 고체 냉각기; 및

[0643] (e) 고체 냉각기와 동작 가능하게 연통되어 배치된 바이오제닉 시약 회수 유닛.

[0644] 일부 변형은 다음을 포함하는 바이오제닉 시약 생산 시스템을 이용한다:

[0645] (a) 탄소 함유 공급원료를 도입하도록 구성된 공급기;

[0646] (b) 공급기와 동작 가능하게 연통하도록 배치되어 탄소 함유 공급원료에 함유된 습기를 제거하도록 구성된 선택적 건조기;

[0647] (c) 공급원료를 가열 또는 약하게 열분해하도록 구성된, 건조기와 동작 가능하게 연통하여 배치된 선택적인 예열기;

[0648] (d) 예열기와 동작 가능하게 연통하여 배치되고 공급원료를 열분해하도록 구성된 열분해 반응기;

[0649] (e) 열분해 반응기와 동작 가능하게 연통하도록 배치되어 열분해된 고체를 냉각하도록 구성된 냉각기; 및

[0650] (f) 냉각기와 동작 가능하게 연통하도록 배치된 바이오제닉 시약 회수 유닛-

[0651] 시스템은 고체로부터 응축성 증기 및 비응축성 가스를 제거하기 위한 적어도 하나의 가스 출구를 갖도록 구성됨 -.

[0652] 공급기는 공급 고체를 제1 반응 구역에 도입하기 위해, 예컨대, 스크류 공급기 또는 오거 메커니즘을 사용하여 다중 구역 반응기와 물리적으로 통합될 수 있다.

[0653] 일부 실시예에서, 시스템은 열분해 구역과 동작 가능하게 연통하여 배치된 예열 구역을 더 포함한다. 열분해 구역, 냉각 구역 및 예열 구역(존재)은 각각 단일 유닛 내에 위치할 수 있거나, 또는 별개의 유닛에 위치할 수 있다.

[0654] 선택적으로, 건조기는 다중 구역 반응기 내의 건조 구역으로 구성될 수 있다. 선택적으로, 고체 냉각기는 다중 구역 반응기 내에 배치될 수 있다(즉, 추가 냉각 구역으로 구성되거나 주 냉각 구역과 통합됨).

[0655] 이 시스템은 시스템에서 산소를 제거하기 위한 퍼지 수단을 포함할 수 있다. 예를 들어, 퍼지 수단은 실질적으로 불활성 가스를 도입하기 위한 하나 이상의 입구와 시스템으로부터 실질적으로 불활성 가스 및 배출된 산소를 제거하기 위한 하나 이상의 출구를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 퍼지 수단은 건조기와 다중 구역 반응기 사이에 동작 가능하게 연통하여 배치된 탈기기이다.

[0656] 다중 구역 반응기는 적어도 제1 가스 입구와 제1 가스 출구를 갖도록 구성될 수 있다. 제1 가스 입구와 제1 가스 출구는 서로 다른 구역 또는 동일한 구역과 연통되어 배치될 수 있다.

[0657] 일부 실시예에서, 다중 구역 반응기는 제2 가스 입구 또는 제2 가스 출구를 갖도록 구성된다. 일부 실시예에서, 다중 구역 반응기는 제3 가스 입구 또는 제3 가스 출구를 갖도록 구성된다. 일부 실시예에서, 다중 구역 반응기는 제4 가스 입구 또는 제4 가스 출구를 갖도록 구성된다. 일부 실시예에서, 다중 구역 반응기에 존재하는 각각의 구역은 가스 입구와 가스 출구를 갖도록 구성된다.

[0658] 가스 입구 및 출구는 증기의 도입 및 인출을 허용할 뿐만 아니라, 가스 출구(프로브)는 특히 프로세스의 모든 스테이지까지, 그리고, 잠재적으로는 프로세스의 모든 스테이지를 포함하여, 프로세스의 다양한 스테이지에 걸친 정확한 프로세스 모니터링 및 제어를 허용한다. 정확한 프로세스 모니터링은 동작 이력이 가공 조건을 조절하기 위해 이용될 수 있을 때, 시간 기간에 걸쳐, 그리고, 동적으로, 둘 모두에서 수율 및 효율 개선을 유발할 것으로 예상된다.

[0659] 특정 실시예에서, 반응 가스 프로브는 열분해 구역과 동작 가능하게 연통하여 배치된다. 이러한 반응 가스 프로브는 반응 정도, 열분해 선택성 또는 다른 프로세스 모니터링을 결정하기 위해 가스를 추출하고 분석하는 데 유용할 수 있다. 그 후, 측정을 기초로, 프로세스는 예컨대, 공급 속도, 불활성 가스 스위프 속도, (하나 이상의 구역의) 온도, (하나 이상의 구역의) 압력 첨가제 등을 조절하는 등에 의해, 임의의 수의 방식으로 프로세스를 제어하거나 조절할 수 있다.

[0660] 본 출원에서 의도된 바와 같이, 반응 가스 프로브를 통한 "모니터링 및 제어(monitor and control)"는 반응 가

스 프로브를 통한 어느 하나 이상의 샘플 추출을 포함하고, 선택적으로, 필요하거나 바람직하다고 고려되는 경우, 프로세스 제어의 잘 알려진 원리(피드백, 피드포워드, 비례-적분-미분 로직 등)를 사용하여 측정에 기초하여 프로세스 또는 장비 조절을 수행하는 것으로 해석되어야 한다.

[0661] 반응 가스 프로브는 다양한 방식으로 가스 샘플을 인출하도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 샘플링 라인(은 열분해 반응기 압력보다 더 낮은 압력을 가질 수 있으며, 따라서, 샘플링 라인이 개방되면 소정 양의 가스가 열분해 구역에서 쉽게 인출될 수 있다. 예컨대, 열분해 구역이 대기압에 가까울 때, 샘플링 라인은 진공 하에 있을 수 있다. 전형적으로, 반응 가스 프로브는 하나의 가스 출력 또는 그 일부(예를 들어, 가스 출력 라인에서 분할된 라인)와 연관된다.

[0662] 일부 실시예에서, 가스 입력 및 가스 출력 양자 모두는 불활성 가스를 구역에 주기적으로 도입하고 프로세스 샘플과 함께 불활성 가스를 가스 출력 외부로 끌어당김("샘플 스위프(sample sweep)")으로써 반응 가스 프로브로 이용된다. 이러한 배열은 가공을 위한 실질적으로 불활성 가스에 대한 가스 입구/출구를 달리 갖지 않는 구역에서 사용될 수 있거나, 반응 가스 프로브는 프로세스 입구 및 출구 이외의 별개의 가스 입구/출구와 연관될 수 있다. 샘플링을 위해 주기적으로 도입 및 인출되는 샘플링 불활성 가스(샘플 스위프를 이용하는 실시예에서)는 원하는 경우 분석의 정확성 이유로 또는 분석적 추적자를 도입하기 위해 심지어 프로세스 불활성 가스와 상이할 수 있다.

[0663] 예를 들어, 열분해 구역의 가스상 내 아세트산 농도가 샘플을 추출하기 위해 가스 프로브를 사용하여 측정될 수 있으며, 이는 그 후 적합한 기술(예컨대, 가스크로마토그래피(GC); 질량 분석법(MS), GC-MS 또는 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR))을 사용하여 분석된다. 가스상의 CO 또는 CO₂ 농도가 측정될 수 있고, 예를 들어, 가스/증기에 대한 열분해 선택성을 나타내는 지표로 사용될 수 있다. 예를 들어, 가스상의 테르펜 농도를 측정하여 액체에 대한 열분해 선택성을 나타내는 지표로 사용할 수 있다.

[0664] 일부 실시예에서, 시스템은 냉각 구역, 건조 구역(존재하는 경우) 또는 예열 구역(존재하는 경우)과 동작 가능하게 연통되도록 배치된 적어도 하나의 추가 가스 프로브를 더 포함한다.

[0665] 예를 들어, 냉각 구역용 가스 프로브는 냉각 구역에서 발생하는 임의의 추가 화학 작용의 정도를 결정하는 데 유용할 수 있다. 냉각 구역의 가스 프로브는 (예를 들어, 냉각 구역에 배치된 열전대에 추가로) 독립적인 온도 측정으로도 유용할 수 있다. 이 독립적인 측정은 냉각 온도와 특정 종의 측정된 양의 상관 관계를 나타낼 수 있다. 상관 관계는 별도로 개발될 수 있거나 소정 기간의 프로세스 운영 후에 정립될 수 있다.

[0666] 건조 구역용 가스 프로브는 예를 들어 물 함량을 측정하여 건조 정도를 결정하는 데 유용할 수 있다. 예를 들어, 예열 구역의 가스 프로브는 임의의 약한 열분해가 발생하는 정도를 결정하는 데 유용할 수 있다.

[0667] 특정 실시예에서, 냉각 구역은 가스 입구를 갖도록 구성되고, 열분해 구역은 고체상에 대해 가스상의 실질적 역류 유동을 발생시키기 위한 가스 출구를 갖도록 구성된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 예열 구역(존재하는 경우)은 고체상에 대해 가스상의 실질적 역류 유동을 생성하기 위해 가스 출구를 갖도록 구성될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 건조 구역은 실질적으로 역류 유동을 생성하기 위해 가스 출구를 갖도록 구성될 수 있다.

[0668] 열분해 반응기 또는 반응기는 열분해 프로세스를 수행할 수 있는 임의의 적합한 반응기 구성으로부터 선택될 수 있다. 예시적인 반응기 구성에는 고정층 반응기, 유동층 반응기, 동반 유동 반응기, 오거, 삭마 반응기, 회전 원주, 회전 드럼 가마, 하소기, 로스터, 이동층 반응기, 수송층 반응기, 삭마 반응기, 회전 원주 또는 마이크로파 보조 열분해 반응기가 포함되지만 이에 제한되지 않는다.

[0669] 오거가 사용되는 일부 실시예에서는 모래 또는 다른 열 운반체가 선택적으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 공급 원료와 모래가 스크류의 일 단부로 공급될 수 있다. 스크류는 모래와 공급원료를 혼합하여 반응기로 이송한다. 스크류는 공급원료 체류 시간에 대한 우수한 제어를 제공할 수 있으며 열분해된 생성물을 운반체나 유동화 가스로 회석하지 않는다. 모래는 별개의 용기에서 재가열될 수 있다.

[0670] 삭마 프로세스가 사용되는 일부 실시예에서, 공급원료는 뜨거운 금속 표면에 대해 고속으로 이동된다. 표면에 형성되는 임의의 숯의 삭마는 높은 열 전달 속도를 유지할 수 있다. 이러한 장치는 생성물의 회석을 방지할 수 있다. 대안적으로, 공급원료 입자는 운반 가스에 현탁되어 벽이 가열된 사이클론을 통해 고속으로 도입될 수 있다.

[0671] 유동층 반응기가 사용되는 일부 실시예에서, 공급원료는, 전형적으로, 재순환된 생성물 가스인 가스에 의해 유

동화되는 고온 모래의 층으로 도입될 수 있다. 본 출원에서 "모래(sand)"에 대한 언급은 또한 예컨대, 유리 입자, 회수된 회 입자 등과 유사하고 실질적으로 불활성인 물질도 포함한다. 유동화된 모래로부터의 높은 열 전달 속도는 공급원료가 신속히 가열될 수 있게 한다. 모래 입자에 의한 마삭으로 인해 약간의 삭마가 발생할 수 있다. 열은 일반적으로 고온 연소 가스가 유동하는 열 교환기 관을 통해 제공된다.

[0672] 순환 유동층 반응기를 사용할 수 있으며, 여기서는 가스, 모래 및 공급원료가 함께 이동한다. 예시적인 수송 가스는 재순환 생성물 가스와 연소 가스를 포함한다. 모래로부터의 높은 열 전달 속도는 공급원료의 신속한 가열을 보장하며, 삭마는 일반 유동층보다 더 강할 것으로 예상된다. 분리기를 사용하면 생성물 가스를 모래와 숯 입자로부터 분리할 수 있다. 모래 입자는 유동화 버너 용기에서 재가열되어 반응기로 재순환될 수 있다.

[0673] 일부 실시예에서, 다중 구역 반응기는 공급원료 입구, 각각의 반응 구역 내에서 온도 및 혼합을 개별적으로 제어하도록 구성된 복수의 공간적으로 분리된 반응 구역, 및 탄소질 고체 출구를 포함하는 연속 반응기이고, 반응 구역 중 하나는 실질적으로 불활성 가스를 반응기 내로 도입하기 위한 제1 가스 입구를 갖도록 구성되고, 반응 구역 중 하나는 제1 가스 출구를 갖도록 구성된다.

[0674] 다양한 실시예에서 반응기는 적어도 2개, 3개, 4개 이상의 반응 구역을 포함한다. 각각의 반응 구역은 전기적 열 전달, 스팀 열 전달, 핫오일 열 전달, 상변화 열 전달, 폐열 전달 또는 그 조합 중에서 독립적으로 선택된 개별적으로 조절 가능한 가열 수단과 연통하도록 배치된다. 일부 실시예에서, 존재하는 경우, 적어도 하나의 반응기 구역은 열 산화기로부터의 유출 스트림으로 가열된다.

[0675] 반응기는 반응기 내에 존재하는 모든 반응 구역까지 포함하여 적어도 2개의 반응 구역의 가스상 조성 및 가스상 체류 시간을 개별적으로 조절하도록 구성될 수 있다.

[0676] 반응기에는 제2 가스 입구 또는 제2 가스 출구가 장착될 수 있다. 일부 실시예에서, 반응기는 각각의 반응 구역에 가스 입구를 갖도록 구성된다. 이들 또는 다른 실시예에서, 반응기는 각각의 반응 구역에 가스 출구를 갖도록 구성된다. 반응기는 병류 반응기 또는 역류 반응기가 될 수 있다.

[0677] 일부 실시예에서, 공급원료 입구는 스크류 또는 오거 공급 메커니즘을 포함한다. 일부 실시예에서, 탄소질 고체 출구는 스크류 또는 오거 출력 메커니즘을 포함한다.

[0678] 특정 실시예에서는 스크류 공급기가 있는 회전 하소기를 이용한다. 이러한 실시예에서, 반응기는 축방향으로 회전 가능하고, 즉, 이는 그 중심선 축을 중심으로 회전한다. 회전 속도는 고체 유동 패턴, 열 및 물질 수송에 영향을 미친다. 각각의 반응 구역은 내부 벽에 플라이트가 배치되어 고체의 교반을 제공하도록 구성될 수 있다. 각각의 반응 구역에서 플라이트는 개별적으로 조절 가능할 수 있다.

[0679] 오거, 스크류 또는 패들 컨베이어와 같은 다른 고체 교반 수단을 사용할 수 있다. 일부 실시예에서, 반응기는 각각의 반응 구역 전체에 걸쳐 배치된 단일의 연속 오거를 포함한다. 다른 실시예에서, 반응기는 각각의 반응 구역 전체에 걸쳐 배치된 트윈 스크류를 포함한다.

[0680] 일부 시스템은 프로세스 전체에 걸쳐 공급 물질의 대략적인 크기를 유지할 수 있는 기능을 갖도록 - 즉, 그 구조를 파괴하거나 크게 손상시키지 않고 바이오매스 공급원료를 가공할 수 있도록 구체적으로 설계되었다. 일부 실시예에서, 열분해 구역은 열분해되는 공급 물질의 크기를 크게 감소시키는 경향이 있는 오거, 스크류 또는 갈퀴를 함유하지 않는다.

[0681] 본 발명의 일부 실시예에서, 시스템은 응축성 증기 및 비응축성 가스가 제거되는 출구와 동작 가능하게 연통하여 배치된 열 산화기를 더 포함한다. 열 산화기는 연료 및 응축성 증기의 적어도 일부의 연소에 적응된 별개의 연료(예컨대, 천연 가스)와 산화제(예컨대, 공기)를 연소실로 수용하도록 구성되는 것이 바람직하다. CO 또는 CH₄와 같이 특정 비응축성 가스도 CO₂로 산화될 수 있다.

[0682] 열 산화기를 사용하는 경우, 시스템은 열 산화기와 건조기 사이에 배치된 열 교환기를 포함할 수 있으며, 이는 건조기에 대한 연소 열의 적어도 일부를 이용하도록 구성될 수 있다. 이러한 실시예는 프로세스의 전반적인 에너지 효율을 높이는 데 상당히 기여할 수 있다.

[0683] 일부 실시예에서, 시스템은 고체 냉각기와 동작 가능하게 연통하여 배치되고 적어도 부분적으로 응축된 형태의 응축 가능한 증기를 고체와 조합하도록 구성된 탄소 증강 유닛을 더 포함한다. 탄소 증강 유닛은 회수 유닛으로부터 획득한 바이오제닉 시약의 탄소 함량을 증가시킬 수 있다.

[0684] 시스템은 바이오제닉 시약을 추가로 열분해하여 그 탄소 함량을 추가로 증가시키도록 적응된 별개의 열분해 유

닛을 더 포함할 수 있다. 별개의 열분해 유닛은 탱크, 배럴, 통, 드럼, 토트, 자루 또는 폴오프와 같은 비교적 단순한 컨테이너, 유닛 또는 디바이스일 수 있다.

- [0685] 전체 시스템은 고정된 위치에 있을 수 있거나, 또는 여러 위치에 분산될 수 있다. 실용적인 확장을 위해 간단히 복제할 수 있는 모듈을 사용하여 시스템을 구축할 수 있다. 또한, 시스템은 프로세스 산업에서 잘 알려진 규모의 경제 원리를 사용하여 구축될 수 있다.
- [0686] 이제, 고체의 탄소 증강과 관련된 몇 가지 변형에 대해 더 구체적으로 설명하겠다. 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약을 생산하는 프로세스는 다음을 포함한다:
- [0687] (a) 바이오매스를 포함하는 탄소 함유 공급원료를 제공하는 단계;
- [0688] (b) 선택적으로 공급원료를 건조하여 공급원료 내에 함유된 습기의 적어도 일부를 제거하는 단계;
- [0689] (c) 선택적으로 공급원료에 함유된 격자간 산소(있는 경우)의 적어도 일부를 제거하기 위해 공급원료를 탈기하는 단계;
- [0690] (d) 열분해 구역에서, 실질적 불활성 가스의 존재 하에 약 250℃ 내지 약 700℃에서 선택된 열분해 온도에서 적어도 10분 동안 공급원료를 열분해하여 고온 열분해 고체, 응축성 증기 및 비응축성 가스를 생성하는 단계;
- [0691] (e) 고온 열분해 고체로부터 응축성 증기의 적어도 일부와 비응축성 가스의 적어도 일부를 분리하는 단계;
- [0692] (f) 냉각 구역에서, 실질적으로 불활성 가스의 존재 하에 열분해 온도 미만의 냉각 온도로 적어도 5분 동안 고온 열분해 고체를 냉각시켜 따뜻한 열분해 고체를 생성하는 단계;
- [0693] (g) 선택적으로 따뜻한 열분해 고체를 냉각하여 저온 열분해 고체를 생성하는 단계;
- [0694] (h) 이어서, 단계 (e)로부터의 응축성 증기의 적어도 일부 또는 비응축성 가스의 적어도 일부를 따뜻한 열분해 고체 또는 저온 열분해 고체에 걸쳐 통과시켜 증가된 탄소 함량을 갖는 개선된 열분해 고체를 형성하는 단계; 및
- [0695] (i) 개선된 열분해 고체의 적어도 일부를 포함하는 바이오제닉 시약을 회수하는 단계.
- [0696] 일부 실시예에서, 단계 (h)는 단계 (e)로부터의 응축성 증기의 적어도 일부를 증기 또는 응축된 형태로 따뜻한 열분해 고체에 걸쳐 통과시켜 증가된 탄소 함량을 갖는 개선된 열분해 고체를 생성하는 단계를 포함한다. 일부 실시예에서, 단계 (h)는 증가된 탄소 함량을 갖는 개선된 열분해 고체를 생성하기 위해 단계 (e)로부터의 비응축성 가스의 적어도 일부를 따뜻한 열분해 고체에 걸쳐 통과시키는 단계를 포함한다.
- [0697] 대안적으로 또는 추가적으로, 증기 또는 가스가 저온인 열분해 고체와 접촉될 수 있다. 일부 실시예에서, 단계 (h)는 단계 (e)로부터의 응축성 증기의 적어도 일부를 증기 또는 응축된 형태로 저온인 열분해 고체에 걸쳐 통과시켜 탄소 함량이 증가된 개선된 열분해 고체를 생성하는 단계를 포함한다. 일부 실시예에서, 단계 (h)는 단계 (e)로부터의 비응축성 가스의 적어도 일부를 냉각된 열분해 고체에 걸쳐 통과시켜 탄소 함량이 증가된 개선된 열분해 고체를 생성하는 단계를 포함한다.
- [0698] 특정 실시예에서, 단계 (h)는 단계 (e)로부터의 실질적으로 모든 응축성 증기를 증기 또는 응축된 형태로 저온인 열분해 고체에 걸쳐 통과시켜 탄소 함량이 증가된 개선된 열분해 고체를 생성하는 단계를 포함한다. 특정 실시예에서, 단계 (h)는 단계 (e)로부터의 실질적으로 모든 비응축성 가스를 냉각된 열분해 고체에 걸쳐 통과시켜 탄소 함량이 증가된 개선된 열분해 고체를 생성하는 단계를 포함한다.
- [0699] 이 프로세스는 탄소 증강에 사용하기 전에 증기나 가스를 처리하거나 분리하는 다양한 방법을 포함할 수 있다. 예를 들어, 단계 (e)에서 획득한 응축성 증기의 적어도 일부와 비응축성 가스의 적어도 일부를 포함하거나 본질적으로 이로 구성된 중간 공급 스트림이 적어도 제1 및 제2 출력 스트림을 생성하도록 구성된 분리 유닛에 공급될 수 있다. 특정 실시예에서, 중간 공급 스트림은 응축 가능한 증기 전부, 비응축성 가스 전부, 또는 양자 모두를 포함한다.
- [0700] 분리 기술에는 증류 컬럼, 플래시 용기, 원심분리기, 사이클론, 멤브레인, 필터, 충전층, 모세관 컬럼 등이 포함되거나 사용될 수 있다. 분리는 주로, 예를 들어, 증류, 흡수, 흡착 또는 확산에 기초할 수 있으며 증기압, 활성, 분자량, 밀도, 점도, 극성, 화학적 기능성, 고정상(stationary phase)에 대한 친화력 및 그 임의의 조합의 차이를 이용할 수 있다.
- [0701] 일부 실시예에서, 제1 및 제2 출력 스트림은 상대 휘발성에 기초하여 중간 공급 스트림으로부터 분리된다. 예를

들어, 분리 유닛은 증류 컬럼, 플래시 탱크 또는 응축기일 수 있다.

- [0702] 따라서, 일부 실시예에서, 제1 출력 스트림은 응축성 증기를 포함하고, 제2 출력 스트림은 비응축성 가스를 포함한다. 응축성 증기는 테르펜, 알콜, 산, 알데히드 또는 케톤으로부터 선택된 적어도 하나의 탄소 함유 화합물을 포함할 수 있다. 열분해로 인한 증기는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌과 같은 방향족 화합물을 포함할 수 있다. 내화성 타르와 같은 더 무거운 방향족 화합물이 증기에 존재할 수 있다. 비응축성 가스는 일산화탄소, 이산화탄소 또는 메탄 중에서 선택된 적어도 하나의 탄소 함유 분자를 포함할 수 있다.
- [0703] 일부 실시예에서, 제1 및 제2 출력 스트림은 상대 극성에 기초하여 분리된 중간 공급 스트림이다. 예를 들어, 분리 유닛은 스트리핑 컬럼, 충전층, 크로마토그래피 컬럼 또는 멤브레인일 수 있다.
- [0704] 따라서, 일부 실시예에서, 제1 출력 스트림은 극성 화합물을 포함하고, 제2 출력 스트림은 비극성 화합물을 포함한다. 극성 화합물은 메탄올, 푸르푸랄 또는 아세트산 중에서 선택된 적어도 하나의 탄소 함유 분자를 포함할 수 있다. 비극성 화합물은 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 테르펜 또는 테르펜 유도체 중에서 선택된 적어도 하나의 탄소 함유 분자를 포함할 수 있다.
- [0705] 단계 (h)는 단계 (h)가 없는, 그 외에는 동일한 프로세스에 비해 바이오제닉 시약의 총 탄소 함량을 증가시킬 수 있다. 다양한 실시예에서, 탄소 함량의 증가 정도는 예를 들어 약 1%, 2%, 5%, 10%, 15%, 25%, 또는 심지어 그보다 더 높을 수 있다.
- [0706] 일부 실시예에서, 단계 (h)는 바이오제닉 시약의 고정 탄소 함량을 증가시킨다. 이들 또는 다른 실시예에서, 단계 (h)는 바이오제닉 시약의 휘발성 탄소 함량을 증가시킨다. 휘발성 탄소 함량은 시약 내의 휘발성 물질에 기인한 탄소이다. 휘발성 물질은 지방족 또는 방향족 화합물(예를 들어, 테르펜)을 포함하는 탄화수소; 알콜, 알데히드 또는 케톤을 포함한 산소화물; 그리고 다양한 타르일 수 있지만 이에 제한되지 않는다. 휘발성 탄소는 전형적으로 주변 조건에서 고체에 결합되거나 흡착된 상태로 유지되지만 가열 시 고정 탄소가 산화되거나 가스화되거나 또는 달리 증기로 방출되기 전에 방출된다.
- [0707] 단계 (h)와 연관된 조건에 따라 소정 양의 휘발성 탄소가 (예를 들어, CO로부터 부두아르 탄소 형성을 통해) 고정 탄소가 될 수 있다. 전형적으로, 휘발성 물질은 고정 탄소의 미세 공극으로 들어가 응축/흡착된 증으로 존재하지만 비교적 휘발성을 유지한다. 이러한 잔류 휘발성은 높은 표면적과 다공성을 필요로 하는 생성물 응용 분야에 비교하여 연료 응용 분야에 더 유리할 수 있다.
- [0708] 단계 (h)는 바이오제닉 시약의 에너지 함량(즉, 에너지 밀도)을 증가시킬 수 있다. 에너지 함량의 증가는 총 탄소, 고정 탄소, 휘발성 탄소 또는 심지어 수소의 증가로 인해 발생할 수 있다. 다양한 실시예에서, 에너지 함량의 증가 정도는 예를 들어 약 1%, 2%, 5%, 10%, 15%, 25%, 또는 심지어 그보다 더 높을 수 있다.
- [0709] 프로세스 내에서 사용하거나 추가 가공을 위해 하나 이상의 비응축성 가스 또는 응축성 증기를 회수하기 위해 추가 분리가 사용될 수 있다. 예를 들어, 정제된 일산화탄소 또는 수소를 생산하기 위해 추가 가공이 포함될 수 있다.
- [0710] 또 다른 예로서, 아세트산의 분리를 수행한 후, 아세트산을 에탄올로 환원시킬 수 있다. 아세트산의 환원은 생성된 비응축성 가스로부터 유래된 수소를 사용하여 적어도 부분적으로 달성될 수 있다.
- [0711] 응축성 증기는 프로세스의 에너지(예컨대, 열 산화) 또는 탄소 농축에 사용되어 바이오제닉 시약의 탄소 함량을 증가시킬 수 있다. CO 또는 CH₄와 같은 특정 비응축성 가스는 프로세스의 에너지로 이용되거나 열분해 단계에서 실질적으로 불활성 가스의 일부로 이용될 수 있다. 전술한 것 중 임의의 것을 조합하는 것도 가능하다.
- [0712] 단계 (h)를 포함함으로써 획득할 수 있는 잠재적인 이점은 가스 스트림이 세정되어(scrubbed) 생성된 가스 스트림에 CO 및 CO₂가 농축된다는 것이다. 생성된 가스 스트림은 에너지 회수에 이용되거나, 고체의 탄소 농축을 위해 재순환되거나, 또는 반응기에서 불활성 가스로 사용될 수 있다. 유사하게, 응축성 증기로부터 비응축성 가스를 분리함으로써 CO/CO₂ 스트림은 예를 들어 반응기 시스템 또는 냉각 시스템에서 불활성 가스로 사용하기 위해 준비된다.
- [0713] 다른 변형은 탄소 증강 단계의 원리가 탄소를 추가하기를 원하는 임의의 공급원료에 적용될 수 있다는 인식을 전제로 한다.
- [0714] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약을 생산하기 위한 회분식 또는 연속 프로세스는 다음을 포함한다:

- [0715] (a) 탄소 함유 물질을 포함하는 고체 스트림을 제공하는 단계;
- [0716] (b) 응축성 탄소 함유 증기, 비응축성 탄소 함유 가스, 또는 응축성 탄소 함유 증기와 비응축성 탄소 함유 가스의 혼합물을 포함하는 가스 스트림을 제공하는 단계; 및
- [0717] (c) 탄소 함유 물질에 비해 탄소 함량이 증가된 탄소 함유 생성물을 형성하기 위해 적합한 조건 하에서 고체 스트림에 걸쳐 가스 스트림을 통과시키는 단계.
- [0718] 일부 실시예에서, 탄소 함유 출발 물질은 열분해 바이오매스 또는 반탄화 바이오매스이다. 탄소 함유 물질을 제공하는 통합 프로세스 중에 가스 스트림을 획득할 수 있다. 또는, 탄소 함유 물질의 별도 처리를 통해 가스 스트림을 획득할 수 있다. 가스 스트림 또는 그 일부는 외부 공급원(예를 들어, 제재소의 오븐)에서 획득할 수 있다. 다양한 공급원에서 나오는 가스 스트림의 혼합물 뿐만 아니라 탄소 함유 물질의 혼합물이 가능하다.
- [0719] 일부 실시예에서, 프로세스는 탄소 함유 생성물의 탄소 또는 에너지 함량을 추가로 증가시키기 위해 프로세스를 반복하기 위해 가스 스트림을 재순환하거나 재사용하는 것을 더 포함한다. 일부 실시예에서, 프로세스는 탄소 함유 물질과 다른 또 다른 공급원료의 탄소 또는 에너지 함량을 증가시키기 위한 프로세스를 수행하기 위해 가스 스트림을 재순환하거나 재사용하는 것을 더 포함한다.
- [0720] 일부 실시예에서, 프로세스는 적어도 제1 및 제2 출력 스트림을 생성하도록 구성된 분리 유닛에 가스 스트림을 도입하는 단계를 더 포함하며, 가스 스트림은 응축성 탄소 함유 증기와 비응축성 탄소 함유 가스의 혼합물을 포함한다. 제1 및 제2 출력 스트림은 상대 휘발성, 상대 극성 또는 임의의 다른 속성을 기초로 분리될 수 있다. 탄소 함유 물질의 별도 처리를 통해 가스 스트림을 획득할 수 있다.
- [0721] 일부 실시예에서, 프로세스는 탄소 함유 생성물의 탄소 함량을 추가로 증가시키기 위해 프로세스를 반복하기 위해 가스 스트림을 재순환하거나 재사용하는 것을 더 포함한다. 일부 실시예에서, 프로세스는 또 다른 공급원료의 탄소 함량을 증가시키는 프로세스를 수행하기 위해 가스 스트림을 재순환하거나 재사용하는 것을 더 포함한다.
- [0722] 탄소 함유 생성물은 출발 탄소 함유 물질에 비해 증가된 총 탄소 함량, 더 높은 고정 탄소 함량, 더 높은 휘발성 탄소 함량, 더 높은 에너지 함량, 또는 그 임의의 조합을 가질 수 있다.
- [0723] 관련 변형에서 바이오제닉 시약 생산 시스템은 다음을 포함한다:
- [0724] (a) 탄소 함유 공급원료를 도입하도록 구성된 공급기;
- [0725] (b) 공급기와 동작 가능하게 연통하도록 배치되어 탄소 함유 공급원료에 함유된 습기를 제거하도록 구성된 선택적 건조기;
- [0726] (c) 건조기와 동작 가능하게 연통하도록 배치된 다중 구역 반응기- 다중 구역 반응기는 공간적으로 분리된 냉각 구역과 동작 가능하게 연통하여 배치된 적어도 열분해 구역을 함유하고, 다중 구역 반응기는 고체로부터 응축성 증기 및 비응축성 가스를 제거하기 위한 출구를 갖도록 구성됨 -;
- [0727] (d) 다중 구역 반응기와 동작 가능하게 연통하도록 배치된 고체 냉각기;
- [0728] (e) 고체 냉각기와 동작 가능하게 연통하여 배치되고 응축성 증기 또는 비응축성 가스를 고체에 걸쳐 통과시켜 탄소 함량이 증가된 개선된 고체를 형성하도록 구성된 물질 농축 유닛; 및
- [0729] (f) 물질 농축 유닛과 동작 가능하게 연통하여 배치된 바이오제닉 시약 회수 유닛.
- [0730] 시스템은 열분해 구역과 동작 가능하게 연통하여 배치된 예열 구역을 더 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 건조기는 다중 구역 반응기 내의 건조 구역으로 구성된다. 각각의 구역은 단일 유닛 내에 위치할 수 있거나 별개의 유닛에 위치할 수 있다. 또한, 고체 냉각기는 다중 구역 반응기 내부에 배치될 수 있다.
- [0731] 일부 실시예에서, 냉각 구역은 가스 입구를 갖도록 구성되고, 열분해 구역은 고체상에 대해 가스상의 실질적 역류 유동을 발생시키기 위한 가스 출구를 갖도록 구성된다. 이러한 또는 다른 실시예에서, 예열 구역 또는 건조 구역(또는 건조기)은 고체상에 대해 가스상의 실질적 역류 유동을 생성하기 위한 가스 출구를 갖도록 구성된다.
- [0732] 특정 실시예에서, 시스템은 다음을 포함하는 물질 농축 유닛을 통합한다:
- [0733] (i) 상부 부분과 하부 부분을 갖는 하우징;

- [0734] (ii) 응축성 증기 및 비응축성 가스를 운반하도록 구성된 하우징 하부 부분의 하단의 입구;
- [0735] (iii) 응축성 증기 및 비응축성 가스로부터 유래된 농축된 가스 스트림을 운반하도록 구성된 하우징 상부 부분의 상단의 출구;
- [0736] (iv) 하우징의 상부 부분과 하부 부분 사이에 정의된 경로; 및
- [0737] (v) 경로를 따르는 수송 시스템으로서, 수송 시스템은 고체를 수송하도록 구성되는, 수송 시스템-여기서, 하우징은 고체가 응축성 증기의 적어도 일부 및/또는 비응축성 가스의 적어도 일부를 흡착하도록 형상화됨 -.
- [0738] 본 발명은 바이오제닉 시약으로 유용한 다양한 조성물 및 이러한 시약을 통합하는 생성물을 생산할 수 있다. 일부 변형에서, 바이오제닉 시약은 예컨대, 다음 단계를 포함하는 프로세스와 같은, 본 출원에 개시된 임의의 프로세스에 의해 생산된다:
- [0739] (a) 바이오매스를 포함하는 탄소 함유 공급원료를 제공하는 단계;
- [0740] (b) 선택적으로 공급원료를 건조하여 공급원료 내에 함유된 습기의 적어도 일부를 제거하는 단계;
- [0741] (c) 선택적으로 공급원료에 함유된 격자간 산소(있는 경우)의 적어도 일부를 제거하기 위해 공급원료를 탈기하는 단계;
- [0742] (d) 열분해 구역에서, 실질적 불활성 가스의 존재 하에 약 250℃ 내지 약 700℃에서 선택된 열분해 온도에서 적어도 10분 동안 공급원료를 열분해하여 고온 열분해 고체, 응축성 증기 및 비응축성 가스를 생성하는 단계;
- [0743] (e) 고온 열분해 고체로부터 응축성 증기의 적어도 일부와 비응축성 가스의 적어도 일부를 분리하는 단계;
- [0744] (f) 냉각 구역에서, 실질적으로 불활성 가스의 존재 하에 열분해 온도 미만의 냉각 온도로 적어도 5분 동안 고온 열분해 고체를 냉각시켜 따뜻한 열분해 고체를 생성하는 단계;
- [0745] (g) 따뜻한 열분해 고체를 냉각하여 저온 열분해 고체를 생성하는 단계; 및
- [0746] (h) 저온 열분해 고체의 적어도 일부를 포함하는 바이오제닉 시약을 회수하는 단계.
- [0747] 일부 실시예에서, 시약은 건조 기준으로 적어도 약 70 wt%, 적어도 80 wt%, 적어도 90 wt%, 또는 적어도 95 wt%의 총 탄소를 포함한다. 총 탄소는 적어도 고정 탄소를 포함하고, 휘발성 물질로부터의 탄소를 더 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 휘발성 물질로부터의 탄소는 바이오제닉 시약에 존재하는 총 탄소의 적어도 약 5%, 적어도 10%, 적어도 25% 또는 적어도 50%이다. 고정 탄소는 ASTM D3172를 사용하여 측정할 수 있는 반면 휘발성 탄소는 예를 들어, ASTM D3175를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0748] 바이오제닉 시약은 건조 기준으로 약 10 wt% 이하, 예컨대 약 5 wt% 이하의 수소를 포함할 수 있다. 바이오제닉 시약은 건조 기준으로 약 1 wt% 이하, 예컨대 약 0.5 wt% 이하의 질소를 포함할 수 있다. 바이오제닉 시약은 건조 기준으로 약 0.5 wt% 이하, 예컨대 약 0.2 wt% 이하의 인을 포함할 수 있다. 바이오제닉 시약은 건조 기준으로 약 0.2 wt% 이하, 예컨대 약 0.1 wt% 이하의 황을 포함할 수 있다.
- [0749] 탄소, 수소 및 질소는 궁극적 분석을 위해 예를 들어, ASTM D5373을 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, ASTM D3176을 사용하여 산소를 측정할 수 있다. 예를 들어, 황은 ASTM D3177을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0750] 특정 실시예는 수소(존재할 수 있는 임의의 습기 제외), 질소, 인 또는 황이 거의 없거나 본질적으로 없는 시약을 제공하며, 실질적으로 탄소에, 존재하는 임의의 회와 습기가 더해진다. 따라서, 일부 실시예에서는 건조/무회분(DAF) 기준으로 최대 100%의 탄소를 포함하는 바이오제닉 시약을 제공한다.
- [0751] 일반적으로 말하면, 바이오매스와 같은 공급원료는 열분해 중에 쉽게 방출되지 않는 실리카 및 다양한 금속을 포함한 비휘발성 종을 함유한다. 물론 무회분 공급원료를 이용하는 것도 가능하며, 이 경우 열분해 고체에 상당한 양의 회가 없어야 한다. 예를 들어, ASTM D3174를 사용하여 회를 측정할 수 있다.
- [0752] 다양한 양의 불연성 물질, 예컨대, 회가 존재할 수 있다. 바이오제닉 시약은 건조 기준으로 약 10 wt% 이하, 예컨대 약 5 wt%, 약 2 wt%, 약 1 wt% 이하의 불연성 물질을 포함할 수 있다. 특정 실시예에서, 시약은 회를 거의 함유하지 않거나 심지어 본질적으로 회 또는 기타 불연성 물질을 함유하지 않는다. 따라서, 일부 실시예에서는 건조 기준으로 100% 탄소를 포함하여 본질적으로 순수한 탄소를 제공한다.
- [0753] 다양한 양의 습기가 존재할 수 있다. 총 질량 기준으로, 바이오제닉 시약은 적어도 1 wt%, 2 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 25 wt%, 35 wt%, 50 wt% 이상의 습기를 포함할 수 있다. 본 출원에서 의도된 바와 같이, "습기

(moisture)"는 흡수된 습기, 흡착된 물 분자, 화학적 수화물 및 물리적 수화물을 포함하여 바이오제닉 시약에 존재하는 임의의 형태의 물을 포함하는 것으로 해석된다. 평형 습기 함량은 적어도 상대 습도와 같은 지역 환경에 따라 달라질 수 있다. 또한, 습기는 수송, 사용 준비 및 기타 물류 과정 동안 달라질 수 있다. 예를 들어, ASTM D3173을 사용하여 습기를 측정할 수 있다.

[0754] 바이오제닉 시약은 다양한 에너지 함량을 가질 수 있으며, 이는 현재 목적상 완전 건조(bone-dry) 시약의 총 연소와 연관된 더 높은 발열량을 기초로 한 에너지 밀도를 의미한다. 예를 들어, 바이오제닉 시약은 적어도 약 11,000 Btu/lb, 적어도 12,000 Btu/lb, 적어도 13,000 Btu/lb, 적어도 14,000 Btu/lb, 또는 적어도 15,000 Btu/lb의 에너지 함량을 소유할 수 있다. 특정 실시예에서 에너지 함량은 약 14,000 -15,000 Btu/lb 사이이다. 예를 들어, ASTM D5865를 사용하여 에너지 함량을 측정할 수 있다.

[0755] 바이오제닉 시약은 거친 분말 또는 미세한 분말과 같은 분말로 형성될 수 있다. 예를 들어, 시약은 실시예에서 약 200 메시, 약 100 메시, 약 50 메시, 약 10 메시, 약 6 메시, 약 4 메시, 또는 약 2 메시의 평균 메시 크기를 갖는 분말로 형성될 수 있다.

[0756] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 가압되거나, 바인딩되거나, 응집된 입자를 포함하는 구조적 물체로 형성된다. 이러한 물체를 형성하기 위한 출발 물질은 입자 크기 감소에 의해 획득된 중간체와 같은 분말 형태의 시약일 수 있다. 물체는 선택적으로 바인더 또는 입자를 함께 응집시키는 다른 수단을 사용하여 기계적 가압 또는 기타 힘에 의해 형성될 수 있다.

[0757] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 그 구조가 실질적으로 공급원료로부터 유래하는 구조적 물체의 형태로 생산된다. 예를 들어, 공급원료 칩은 바이오제닉 시약의 생성물 칩을 생산할 수 있다. 또는, 공급원료 실린더는 다소 더 작을 수 있지만 그 외에는 출발 물질의 기본 구조와 기하형상을 유지하는 바이오제닉 시약 실린더를 생산할 수 있다.

[0758] 본 발명에 따른 바이오제닉 시약은 적어도 약 1 cm, 2 cm, 3 cm, 4 cm, 5 cm, 6 cm, 7 cm, 8 cm, 9cm, 10cm 이상의 최소 치수를 갖는 물체로서 생산되거나 형성될 수 있다. 다양한 실시예에서, 최소 치수 또는 최대 치수는 길이, 폭 또는 직경일 수 있다.

[0759] 본 발명의 다른 변형은 프로세스, 생성물, 또는 양자 모두에 대한 첨가제의 통합에 관한 것이다. 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 프로세스 동안 통합된 적어도 하나의 프로세스 첨가제를 포함한다. 이러한 실시예 또는 다른 실시예에서, 시약은 프로세스 이후 시약에 도입되는 적어도 하나의 생성물 첨가제를 포함한다.

[0760] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 건조 기준으로:

[0761] 70 wt% 이상의 총 탄소;

[0762] 5 wt% 이하의 수소;

[0763] 1 wt% 이하의 질소;

[0764] 0.5 wt% 이하의 인;

[0765] 0.2 wt% 이하의 황; 및

[0766] 금속, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 할로겐화물 또는 그 조합으로부터 선택된 첨가제를 포함한다.

[0767] 첨가제는 마그네슘, 망간, 알루미늄, 니켈, 크롬, 규소, 붕소, 세륨, 폴리브덴, 인, 텅스텐, 바나듐, 염화철, 브롬화철, 산화마그네슘, 백운석, 백운석 석회, 형석, 플루오로소프, 벤토나이트, 산화칼슘, 석회 및 그 조합으로부터 선택될 수 있지만, 그에 제한되지는 않는다.

[0768] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 건조 기준으로:

[0769] 70 wt% 이상의 총 탄소;

[0770] 5 wt% 이하의 수소;

[0771] 1 wt% 이하의 질소;

[0772] 0.5 wt% 이하의 인;

[0773] 0.2 wt% 이하의 황; 및

- [0774] 산, 염기 또는 그 염으로부터 선택된 첨가제를 포함한다.
- [0775] 첨가제는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 산화마그네슘, 브롬화수소, 염화수소, 규산나트륨, 과망간산칼륨, 또는 그 조합으로부터 선택될 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0776] 특정 실시예에서, 바이오제닉 시약은 건조 기준으로:
- [0777] 70 wt% 이상의 총 탄소;
- [0778] 5 wt% 이하의 수소;
- [0779] 1 wt% 이하의 질소;
- [0780] 0.5 wt% 이하의 인;
- [0781] 0.2 wt% 이하의 황;
- [0782] 금속, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 할로젠화물, 또는 그 조합으로부터 선택되는 제1 첨가제; 및
- [0783] 산, 염기 또는 그 염으로부터 선택된 제2 첨가제를 포함하고,
- [0784] 제1 첨가제는 제2 첨가제와 다르다.
- [0785] 제1 첨가제는 마그네슘, 망간, 알루미늄, 니켈, 크롬, 규소, 붕소, 세륨, 몰리브덴, 인, 텅스텐, 바나듐, 염화철, 브롬화철, 산화마그네슘, 백운석, 백운석 석회, 형석, 플루오로스파, 벤토나이트, 산화칼슘, 석회, 및 그 조합으로부터 선택될 수 있고, 반면에, 제2 첨가제는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 산화마그네슘, 브롬화수소, 염화수소, 규산나트륨, 과망간산칼륨 또는 그 조합으로부터 독립적으로 선택될 수 있다.
- [0786] 특정 바이오제닉 시약은 건조 기준으로 탄소, 수소, 질소, 인, 황, 불연성 물질, 및 첨가제로 본질적으로 구성되고, 첨가제는 마그네슘, 망간, 알루미늄, 니켈, 크롬, 규소, 붕소, 세륨, 몰리브덴, 인, 텅스텐, 바나듐, 염화철, 브롬화철, 산화마그네슘, 백운석, 백운석 석회, 형석, 플루오로스파, 벤토나이트, 산화칼슘, 석회, 또는 그 조합으로부터 선택된다.
- [0787] 특정 실시예에서, 바이오제닉 시약은 건조 기준으로 탄소, 수소, 질소, 인, 황, 불연성 물질, 및 수산화나트륨, 수산화칼륨, 산화마그네슘, 브롬화수소, 염화수소, 규산나트륨 또는 그 조합으로부터 선택되는 첨가제로 본질적으로 구성된다.
- [0788] 첨가제(또는 총 첨가제)의 양은 약 0.1 wt%, 약 1 wt%, 약 5 wt%, 약 10 wt%, 또는 약 20 wt%를 포함하여 약 0.01 wt% 내지 약 25 wt%와 같이 광범위하게 달라질 수 있다. 이때, 비교적 많은 양의 첨가제(예컨대, 약 1 wt% 초과)가 통합되면, 총 시약 중량(첨가제 포함)을 기준으로 계산된 에너지 함량이 감소할 것이라는 것을 알 수 있을 것이다. 또한, 다양한 실시예에서, 첨가제(들)가 포함된 바이오제닉 시약은 적어도 약 11,000Btu/lb, 적어도 12,000 Btu/lb, 적어도 13,000 Btu/lb, 적어도 14,000 Btu/lb, 또는 적어도 15,000 Btu/lb의 에너지 함량을 소유할 수 있다.
- [0789] 생성물 형태에 관한 위의 설명은 첨가제를 통합하는 실시예에도 적용된다. 실제로, 특정 실시예에서는 특정 응용 분야에 대한 최종 특성을 개선시키기 위해 결합제, 용제 또는 기타 개질제로서 첨가제를 통합한다.
- [0790] 특정 실시예에서, 바이오제닉 시약에 함유된 대부분의 탄소는 재생 가능 탄소로 분류된다. 일부 실시예에서는, 실질적으로 모든 탄소가 재생 가능 탄소로 분류된다. 가치가 바이오제닉 시약 내의 재생 가능 탄소 함량에 기인하는 특정 시장 메커니즘(예를 들어, RIN(Renewable Identification Number), 세금 공제 등)이 있을 수 있다.
- [0791] 특정 실시예에서, 고정 탄소는 재생 불가능 탄소(예를 들어, 석탄으로부터)로 분류될 수 있는 반면, 별도로 추가될 수 있는 휘발성 탄소는 에너지 함량뿐만 아니라 재생 가능 탄소 가치를 또한 증가시키기 위해 재생 가능 탄소일 수 있다.
- [0792] 본 출원에 설명된 바와 같이 생산된 바이오제닉 시약은 매우 다양한 탄소질 생성물에 유용하다. 바이오제닉 시약 자체가 바람직한 시장 제품이 될 수 있다. 본 출원에 제공된 바이오제닉 시약은 최신 기술에 비교하여 더 낮은 수준의 불순물, 감소된 프로세스 배출 및 개선된 지속 가능성(더 높은 재생 가능 탄소 함량 포함)과 연관된다.
- [0793] 변형에서, 생성물은 개시된 프로세스를 통해 획득할 수 있거나 또는 본 출원에 제시된 조성물에 설명된 임의의

바이오제닉 시약 또는 그 임의의 부분, 조합 또는 유도체를 포함한다.

- [0794] 일반적으로 말하면, 바이오제닉 시약은 연소되어 에너지(전기 및 열 포함)를 생성할 수 있거나; 부분적으로 산화되거나, 가스화되거나, 스팀 개질되어 합성 가스를 생성할 수 있거나; 그 흡착 또는 흡수 특성으로 이용될 수 있거나; 금속 정련(예컨대, 금속 산화물 환원) 또는 기타 산업적 가공 동안 그 반응 특성이 이용될 수 있거나; 또는 탄소강 및 기타 다양한 금속 합금에서 그 물질 특성이 이용될 수 있다. 본질적으로, 바이오제닉 시약은 개발될 특수 용도를 포함하여 탄소 기반 상품 또는 첨단 물질의 임의의 시장 응용 분야에 이용될 수 있다.
- [0795] 임의의 생성물 응용 분야에서의 적합성 또는 실제 사용 이전에, 개시된 바이오제닉 시약은 다양한 방식으로 분석, 측정 및 선택적으로 개질(예컨대, 첨가제를 통해)될 수 있다. 화학적 조성 및 에너지 함량 이외에 잠재적으로 관심을 가질 만한 일부 특성은 몇몇 특성을 들자면 밀도, 입자 크기, 표면적, 미세다공성, 흡수성, 흡착성, 결합 용량, 반응성, 탈황 활성 및 염기도를 포함한다.
- [0796] 이러한 바이오제닉 시약을 포함할 수 있는 생성물 또는 물질은 탄소 기반 블래스트 노 첨가 생성물, 탄소 기반 타코나이트 펠릿 첨가 생성물, 레이들 첨가 탄소 기반 생성물, 메트 코크스 탄소 기반 생성물, 석탄 대체 생성물, 탄소 기반 코킹 생성물, 탄소 브리즈 생성물, 유동층 탄소 기반 공급원료, 탄소 기반 노 첨가 생성물, 주입 가능 탄소 기반 생성물, 미분화 탄소 기반 생성물, 스토키 탄소 기반 생성물, 탄소 전극, 또는 활성탄 생성물을 통합하지만 이에 제한되지는 않는다.
- [0797] 금속 생산에 개시된 바이오제닉 시약을 사용하면 슬래그를 감소시키고 전반적인 효율을 증가시키며 생애 주기 환경 영향을 감소시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예는 금속 가공 및 제조에 특히 적합하다.
- [0798] 본 발명의 일부 변형에서는 바이오제닉 시약을 탄소 기반 블래스트 노 첨가 생성물로 이용한다. 블래스트 노는 철과 같은(그러나, 이에 제한되지 않음) 산업용 금속을 생산하기 위해 제련하는 데 사용되는 일종의 야금로이다. 제련은 추출 야금의 한 형태이고; 그 주요 용도는 광석에서 금속을 생산하는 것이다. 제련은 열과 화학적 환원제를 사용하여 광석을 분해한다. 탄소나 탄소에서 유래된 일산화탄소는 광석에서 산소를 제거하고 원소 금속만 남긴다.
- [0799] 환원제는 바이오제닉 시약을 포함하거나 본질적으로 바이오제닉 시약으로 구성될 수 있다. 블래스트 노에서는 바이오제닉 시약, 광석 및 전형적으로 석회석을 블래스트 노 상단을 통해 연속적으로 공급될 수 있으며, 반면에, 공기(선택적으로 산소 농축됨)는 챔버 하단으로 송풍되고, 따라서, 물질이 아래로 이동함에 따라 노 전체에 걸쳐 화학 반응이 발생한다. 최종 생성물은 일반적으로 노 하단으로부터 탭핑된 용융 금속과 슬래그 상(slag phase), 그리고 노 상단에서 나오는 연도 가스이다. 고온 일산화탄소 농후 가스의 상향 유동과 접촉하는 광석의 하향 유동은 역류 프로세스이다.
- [0800] 블래스트 노 내의 탄소 품질은 분해에 대한 그 저항성으로 측정된다. 투과성 매체로서 탄소의 역할은 경제적인 블래스트 노 동작에 매우 중요하다. 탄소의 분해는 블래스트 노 내의 위치에 따라 다르며 CO₂, H₂O 또는 O₂와의 반응 및 서로에 대한, 그리고, 장입물의 다른 성분과의 탄소 입자의 마모의 조합을 수반한다. 분해된 탄소 입자는 막힘 및 열악한 성능의 원인이 될 수 있다.
- [0801] 코크스 반응성 시험은 블래스트 노 내 탄소의 성능을 측정하는 높이 평가되는 척도이다. 이 시험은 2개의 성분을 갖는다: 코크스 반응성 지수(CRI) 및 반응 후 코크스 강도(CSR). 더 우수한 블래스트 노 성능을 위해서는 낮은 CRI 값(높은 반응성)과 높은 CSR 값을 갖는 탄소 기반 물질이 더욱 바람직하다. CRI는 본 기술 분야에 알려진 임의의 적합한 방법에 따라, 예를 들어 ASTM 방법 DS341에 따라 도착 기준(as-received basis)으로 결정될 수 있다.
- [0802] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 블래스트 노에 직접 도입하기에 적합한 특성을 갖는 탄소 생성물을 제공한다.
- [0803] 바이오제닉 시약의 강도는 본 기술 분야에 알려진 임의의 적합한 방법, 예를 들어 낙하 파쇄 시험 또는 CSR 시험에 의해 결정될 수 있다. 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 선택적으로 다른 탄소원과 블렌딩될 때 적어도 약 50%, 60%, 또는 70%의 CSR을 갖는 최종 탄소 생성물을 제공한다. 조합 생성물은 또한 블래스트 노에서의 연소에 적합한 반응성을 갖는 최종 코크스 생성물을 제공할 수 있다. 일부 실시예에서, 생성물은 바이오제닉 시약이 메트 석탄, 메트 코크스, 코크스 브리즈, 주조 코크스, 또는 주입 가능한 석탄에 대한 첨가제 또는 대체물로서 사용하기에 적합하도록 하는 CRI를 갖는다.
- [0804] 일부 실시예는 CRI 또는 CSR이 블래스트 노 생성물로 사용하기에 불충분한 또 다른 탄소원(예를 들어, 코크스)

에 첨가될 때 블래스트 노에서 사용하기에 충분한 CRI 또는 CSR을 갖는 복합 생성물을 제공하는 바이오제닉 시약을 제공하기에 충분한 양으로 하나 이상의 첨가제를 사용한다. 일부 실시예에서, 하나 이상의 첨가제는 약 40%, 30% 또는 20% 이하의 CRI를 갖는 바이오제닉 시약을 제공하기에 충분한 양으로 존재한다.

[0805] 일부 실시예에서, 알칼리 토금속, 또는 이의 산화물 또는 카보네이트로부터 선택된 하나 이상의 첨가제는 바이오제닉 시약을 생산하는 프로세스 동안 또는 그 후에 도입된다. 예를 들어, 칼슘, 산화칼슘, 탄산칼슘, 산화마그네슘 또는 탄산마그네슘이 첨가제로서 도입될 수 있다. 열분해 이전, 도중 또는 후에 이러한 화합물을 첨가하면 블래스트 노에서 바이오제닉 시약의 반응성이 증가할 수 있다. 이러한 화합물 더 강한 재료, 즉, 더 높은 CSR을 초래하고, 그에 의해, 블래스트 노 효율을 개선시킬 수 있다. 또한, 알칼리 토금속, 그 산화물 또는 그 카보네이트로부터 선택된 것과 같은 첨가제는 더 낮은 배출(예를 들어, SO_2)을 초래할 수 있다.

[0806] 일부 실시예에서, 블래스트 노 대체 생성물은 적어도 약 55 wt%의 탄소, 약 0.5 wt% 이하의 황, 약 8 wt% 이하의 불연성 물질 및 파운드당 적어도 약 11,000Btu의 발열량을 포함하는 본 발명에 따른 바이오제닉 시약이다. 일부 실시예에서, 블래스트 노 대체 생성물은 약 0.035 wt% 이하의 인, 약 0.5 wt% 내지 약 50 wt% 휘발성 물질, 및 선택적으로 하나 이상의 첨가제를 더 포함한다. 일부 실시예에서, 블래스트 노 대체 생성물은 약 2 wt% 내지 약 15 wt% 백운석, 약 2 wt% 내지 약 15 wt% 백운석 석회, 약 2 wt% 내지 약 15 wt% 벤토나이트, 또는 약 2 wt% 내지 약 15 wt% 산화칼슘을 포함한다. 일부 실시예에서, 블래스트 노 대체 생성물은 실질적으로 약 1 cm 내지 약 10 cm 범위의 치수를 갖는다.

[0807] 일부 실시예에서, 본 발명에 따른 바이오제닉 시약은 주조 코크스 대체 생성물로 유용하다. 주조 코크스는 일반적으로 적어도 약 85 wt%의 탄소 함량, 약 0.6 wt%의 황 함량, 약 1.5 wt% 이하의 휘발성 물질, 약 13 wt% 이하의 회, 약 8 wt% 이하의 습기, 약 0.035 wt%의 인, 약 30의 CRI 값, 약 5cm 내지 약 25cm 범위의 치수를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0808] 본 발명의 일부 변형은 탄소 기반 타코나이트 펠릿 첨가 생성물로서 바이오제닉 시약을 이용한다. 강철 및 철을 만드는 데 사용되는 광석은 산화철이다. 주요 산화철 광석은 적철광, 갈철광(브라운 오어라고도 지칭됨), 타코나이트 및 자철광, 블랙 오어를 포함한다. 타코나이트는 자철광과 적철광을 모두 함유하고 있는 저등급이지만 중요한 광석이다. 타코나이트의 철 함량은 일반적으로 25 wt% 내지 30 wt%이다. 블래스트 노는 전형적으로 효율적인 동작을 위해 적어도 50 wt%의 철 함량의 광석을 필요로 한다. 철광석은 파쇄, 스크리닝, 텀블링, 부유선별, 자기 분리를 비롯한 선광 과정을 거칠 수 있다. 정제된 광석은 60%를 초과하도록 철이 농축되며, 운송 전에 펠릿 형태로 형성되는 경우가 많다.

[0809] 예를 들어, 타코나이트는 미세한 분말로 분쇄되어 벤토나이트 점토 및 석회석과 같은 바인더와 조합될 수 있다. 예를 들어, 약 65 wt%의 철을 함유하는 약 1 센티미터 직경의 펠릿이 형성될 수 있다. 펠릿이 연소되면, 자철광이 적철광으로 산화된다. 펠릿은 내구성이 있어 블래스트 노 장비물이 가열된 가스가 통과하여 펠릿화된 광석과 반응할 수 있게 하기에 충분한 다공성을 유지하는 것을 보장한다.

[0810] 블래스트 노 추가 생성물과 관련하여 전술한 바와 같이 타코나이트 펠릿이 블래스트 노에 공급되어 철을 생산할 수 있다. 일부 실시예에서는 바이오제닉 시약이 블래스트 노에 도입된다. 이러한 실시예 또는 다른 실시예에서는 바이오제닉 시약이 타코나이트 펠릿 자체에 통합된다. 예를 들어, 선광 후 타코나이트 광석 분말을 바이오제닉 시약 및 바인더와 혼합하고 작은 물체로 롤링된 다음 경도를 위해 베이킹될 수 있다. 이러한 실시예에서, 적합한 조성을 갖는 타코나이트-탄소 펠릿은 별개의 탄소원을 필요로 하지 않고 블래스트 노에 편리하게 도입될 수 있다.

[0811] 본 발명의 일부 변형은 바이오제닉 시약을 레이들 첨가 탄소 기반 생성물로서 이용한다. 레이들은 용융 금속을 수송하고 붓는 데 사용되는 용기이다. 주조 레이들은 용융 금속을 몰드에 부어 주조물을 생성하는 데 사용된다. 이송 레이들은 한 프로세스에서 다른 프로세스로 대량의 용융 금속을 전달하는 데 사용된다. 처리 레이들은 레이들에 다양한 요소를 첨가하여 주철을 연성 철로 전환하는 것과 같이 용융 금속의 일부 양태를 변화시키기 위해 레이들 내에서 발생하는 프로세스에 사용된다.

[0812] 바이오제닉 시약은 임의의 유형의 레이들에 도입될 수 있지만 전형적으로 탄소는 목표 탄소 함량에 따라 적합한 양으로 처리 레이들에 첨가된다. 최종 조성물로의 탄소의 우수한 물질 수송을 위해 레이들에 주입된 탄소는 미세한 분말 형태일 수 있다. 일부 실시예에서, 본 발명에 따른 바이오제닉 시약은 레이들 첨가 생성물로 사용되는 경우 최소 치수가 약 0.5cm, 예컨대, 약 0.75cm, 약 1cm, 약 1.5cm 이상이다.

[0813] 일부 실시예에서, 본 발명에 따른 고탄소 바이오제닉 시약은 예를 들어 탄소의 레이들 첨가가 사용되는(예를 들

어, 강철 제조 동안 레이들 탄소에 첨가되는) 위치마다 순산소 전로 또는 전기 아크로 시설에서 레이들 첨가 탄소 첨가제로서 유용하다.

[0814] 일부 실시예에서, 레이들 첨가 탄소 첨가제는 최대 약 5 wt%의 망간, 최대 약 5 wt%의 산화칼슘, 또는 최대 약 5 wt%의 백운석 석회를 추가적으로 포함한다.

[0815] 해면철이라고도 지칭되는 직접 환원 철(DRI)은 천연 가스나 석탄에서 통상적으로 생산되는 환원 가스에 의해 철 광석(덩어리, 펠릿 또는 미분의 형태)을 직접 환원시켜 생산된다. 환원 가스는 전형적으로 환원제로서 작용하는 수소와 일산화탄소의 혼합물인 합성 가스이다. 본 출원에 제공된 바이오제닉 시약은 CO를 포함하는 가스 스트림으로 전환되어 직접 환원 철을 생성하는 환원제로서 작용할 수 있다.

[0816] 첼피는 고품질의 제강 및 주철 공급 물질이다. 첼피는 본질적으로 모두 철과 탄소로 되어 있으며 맥석(슬래그)이 거의 없고 금속 잔류물이 낮은 수준이다. 이 생성물은 우수한 운송 및 취급 특성을 갖춘 프리미엄 등급 선철 생성물이다. 첼피 또는 임의의 그 일부에 함유된 탄소는 본 출원에 제공된 바이오제닉 시약일 수 있다. 첼피는 환원제 및 에너지 공급원으로서 바이오제닉 시약을 사용하여 회전 노상로에서의 철광석의 환원을 통해 생산할 수 있다.

[0817] 본 발명의 일부 변형에서는 바이오제닉 시약을 야금 코크스 탄소 기반 생성물로 이용한다. "메트(met)" 코크스라고도 알려진 야금 코크스는 일반적으로 다양한 역청탄 블렌드를 분해 증류하여 제조되는 탄소 물질이다. 최종 고체는 야금 코크스라고 지칭되는 녹지 않는 탄소이다. 휘발성 가스의 손실과 부분적인 용융의 결과로 메트 코크스는 개방된 다공성 형태를 갖는다. 메트 코크스는 휘발성 물질 함량이 매우 낮다. 그러나, 원래의 역청탄 공급원료의 일부였던 회 성분은 결과 코크스에 캡슐화되어 남아 있다. 메트 코크스 공급원료는 미세한 분말로부터 농구공 크기의 덩어리까지 광범위한 크기로 입수할 수 있다. 전형적인 순도는 86 내지 92 wt% 고정 탄소 범위이다.

[0818] 야금 코크스는 고품질의 강인하고 탄력성이 있는 내구성 있는 탄소가 필요 한 곳에 사용된다. 응용 분야는 전도성 바닥재, 마찰재(예를 들어, 탄소 라이닝), 주조 코팅, 주조 탄소 라이저, 부식 물질, 드릴링 응용 분야, 환원제, 열처리제, 세라믹 팩킹 매체, 전해 프로세스 및 산소 배제를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0819] 메트 코크스는 일반적으로 파운드당 약 10,000 내지 14,000Btu의 발열량과 적어도 약 10 wt% 이상의 회 함량을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 따라서, 일부 실시예에서, 메트 코크스 대체 생성물은 적어도 약 80 wt%, 85 wt%, 또는 90 wt% 탄소, 약 0.8 wt% 이하 황, 약 3 wt% 이하 휘발성 물질, 약 15 wt% 이하 회, 약 13 wt% 이하 습기, 약 0.035 wt% 이하 인을 포함하는 본 발명에 따른 바이오제닉 시약을 포함한다. 본 발명에 따른 바이오제닉 시약은 메트 코크스 대체 생성물로 사용되는 경우, 예를 들어 약 2cm 내지 약 15cm의 크기 범위를 가질 수 있다.

[0820] 일부 실시예에서, 메트 코크스 대체 생성물은 크롬, 니켈, 망간, 산화마그네슘, 규소, 알루미늄, 백운석, 플루오로소프, 산화칼슘, 석회, 백운석 석회, 벤토나이트 및 그 조합과 같은 첨가제를 더 포함한다.

[0821] 본 발명의 일부 변형에서는 바이오제닉 시약을 석탄 대체 생성물로 이용한다. 석탄을 사용하는 임의의 프로세스이나 시스템은 원론적으로 바이오제닉 시약을 사용하도록 적응될 수 있다.

[0822] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 하나 이상의 석탄 기반 생성물과 조합되어 석탄 기반 생성물(들)보다 더 높은 등급을 갖거나 연소될 때 순수한 석탄 기반 생성물보다 더 적은 배출을 갖는 복합 생성물을 형성한다.

[0823] 예를 들어, 아역청탄과 같은 저등급 석탄은 본 발명에 따른 바이오제닉 시약의 선택된 양을 저등급 석탄 생성물과 조합함으로써, 일반적으로 역청탄 같은 고등급 석탄 생성물이 필요한 응용 분야에 사용될 수 있다. 다른 실시예에서, 혼합 석탄 생성물의 등급(예를 들어, 상이한 등급의 복수의 석탄의 조합)은 혼합 석탄을 소정 양의 바이오제닉 시약과 조합함으로써 개선될 수 있다. 석탄 생성물(들)과 혼합되는 바이오제닉 시약의 양은 석탄 생성물(들)의 등급, 바이오제닉 시약의 특성(예를 들어, 탄소 함량, 발열량 등) 및 최종 조합된 생성물의 원하는 등급에 따라 달라질 수 있다.

[0824] 예를 들어, 무연탄은 일반적으로 적어도 약 80 wt%의 탄소, 약 0.6 wt% 황, 약 5 wt% 휘발성 물질, 최대 약 15 wt% 회, 최대 약 10 wt% 습기 및 약 12,494Btu/lb의 발열량을 갖는 것을 특징으로 한다. 일부 실시예에서, 무연탄 대체 생성물은 적어도 약 80 wt%의 탄소, 약 0.6 wt% 이하의 황, 약 15 wt% 이하의 회 및 적어도 약 12,000Btu/lb의 발열량을 포함하는 바이오제닉 시약이다.

[0825] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 열탄 대체 생성물로 유용하다. 열탄 생성물은 일반적으로 높은 황 수준,

높은 인 수준, 높은 회 함량 및 최대 약 15,000 Btu/lb의 발열량을 갖는 것을 특징으로 한다. 일부 실시예에서, 열탄 대체 생성물은 약 0.5 wt% 이하의 황, 약 4 wt% 이하의 회 및 적어도 약 12,000Btu/lb의 발열량을 포함하는 바이오제닉 시약이다.

[0826] 본 발명의 일부 변형에서는 바이오제닉 시약을 탄소 기반 코킹 생성물로서 이용한다. 임의의 코킹 프로세스이나 시스템은 바이오제닉 시약을 사용해 코크스를 생산하거나 코크스 공급원료로 사용하도록 적응될 수 있다.

[0827] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 열탄 또는 코크스 대체 생성물로 유용하다. 예를 들어, 열탄이나 코크스 대체 생성물은 본질적으로 적어도 약 50 wt%의 탄소, 약 8 wt% 이하의 회, 약 0.5 wt% 이하의 황 및 적어도 약 11,000 Btu/lb의 발열량을 포함하는 바이오제닉 시약으로 구성될 수 있다. 다른 실시예에서, 열 코크스 대체 생성물은 약 0.5 wt% 내지 약 50 wt%의 휘발성 물질을 더 포함한다. 열탄 또는 코크스 대체 생성물은 약 0.4 wt%에서 약 15 wt%의 습기를 포함할 수 있다.

[0828] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 석유(페트) 코크스 또는 하소 페트 코크스 대체 생성물로 유용하다. 하소 페트 코크스는 일반적으로 적어도 약 66 wt% 탄소, 최대 4.6 wt% 황, 최대 약 5.5 wt% 휘발성 물질, 최대 약 19.5 wt% 회, 최대 약 2 wt% 습기를 갖는 것을 특징으로 하며, 전형적으로 크기는 약 3 메시 이하이다. 일부 실시예에서, 하소 페트 코크스 대체 생성물은 적어도 약 66 wt%의 탄소, 약 4.6 wt% 이하의 황, 약 19.5 wt% 이하의 회, 약 2 wt% 이하의 습기를 포함하는 바이오제닉 시약이고, 크기는 약 3 메시 이하이다.

[0829] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 코킹 탄소 대체 탄소(예를 들어, 코킹로에서 야금 석탄과 함께 동시연소됨)로서 유용하다. 일 실시예에서, 코킹 탄소 대체 생성물은 적어도 약 55 wt%의 탄소, 약 0.5 wt% 이하의 황, 약 8 wt% 이하의 불연성 물질 및 파운드당 적어도 약 11,000Btu의 발열량을 포함하는 바이오제닉 시약이다. 일부 실시예에서, 코킹 탄소 대체 생성물은 약 0.5 wt% 내지 약 50 wt%의 휘발성 물질, 또는 하나 이상의 첨가제를 포함한다.

[0830] 본 발명의 일부 변형은 바이오제닉 시약을 탄소 브리즈 생성물로 이용하며, 이는 전형적으로 6 mm, 3 mm, 2 mm, 1 mm 이하와 같은 매우 미세한 입자 크기를 갖는다. 일부 실시예에서, 본 발명에 따른 바이오제닉 시약은 코크스 브리즈 대체 생성물로 유용하다. 코크스 브리즈는 일반적으로 약 6 mm 이하의 최대 치수, 적어도 약 80 wt%의 탄소 함량, 0.6 wt% 내지 0.8 wt% 황, 1% 내지 20 wt% 휘발성 물질, 최대 약 13 wt% 회, 및 최대 약 13 wt%의 습기를 갖는 것을 특징으로 한다. 일부 실시예에서, 코크스 브리즈 대체 생성물은 적어도 약 80 wt%의 탄소, 약 0.8 wt% 이하의 황, 약 20 wt% 이하의 휘발성 물질, 약 13 wt% 이하의 회, 약 13 wt% 이하의 습기 및 최대 치수 약 6 mm를 포함하는 본 발명에 따른 바이오제닉 시약이다.

[0831] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 예를 들어 타코나이트 펠릿 생산 중 또는 제철 프로세스에서 탄소 브리즈 대체 생성물로 유용하다.

[0832] 일부 변형에서는 바이오제닉 시약을 다양한 유동층의 공급원료로 이용하거나 유동층 탄소 기반 공급원료 대체 생성물로 이용한다. 탄소는 총 연소, 부분 산화, 가스화, 스팀 개질 등을 위해 유동층에 사용될 수 있다. 탄소는 주로 에너지 생산(예를 들어, 열병합 발전) 또는 액체 연료(예를 들어, 메탄올 또는 피셔-트롭쉬 디젤 연료)를 포함한 다양한 하류 용도를 위해 합성 가스로 전환될 수 있다.

[0833] 일부 실시예에서, 본 발명에 따른 바이오제닉 시약은 (예를 들어, 공정 열 또는 에너지 생산을 위해) 예를 들어 석탄이 사용되는 모든 유동층 노에서 유동층 석탄 대체 생성물로서 유용하다.

[0834] 일부 변형에서는 바이오제닉 시약을 탄소 기반의 노 첨가 생성물로 이용한다. 석탄 기반 탄소에 첨가 생성물은 일반적으로 높은 황 수준, 높은 인 수준 및 높은 회 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 이는 급속 생성물의 품질 열화에 기여하고 대기 오염을 생성한다. 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약을 포함하는 탄소에 첨가 대체 생성물은 약 0.5 wt% 이하의 황, 약 4 wt% 이하의 회, 약 0.03 wt% 이하의 인을 포함하고, 최대 치수 약 7.5cm를 포함한다. 일부 실시예에서, 탄소에 첨가 대체 생성물 대체 생성물은 약 0.5 wt% 내지 약 50 wt% 휘발성 물질 및 약 0.4 wt% 내지 약 15 wt% 습기를 포함한다.

[0835] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 예를 들어 노 첨가 탄소가 사용되는 순산소 전로 또는 전기 아크로 시설에서 노 첨가 탄소 첨가제로서 유용하다. 예를 들어, 전기 아크로 시설에서 강철을 제조하는 동안 고철에 노 첨가 탄소를 첨가할 수 있다. 전기 아크로 응용 분야의 경우 불순물을 조기에 제거한 이후 불순물이 프로세스에 다시 도입되지 않도록 고순도 탄소가 필요하다.

[0836] 일부 실시예에서, 노 첨가 탄소 첨가제는 적어도 약 80 wt%의 탄소, 약 0.5 wt% 이하의 황, 약 8 wt% 이하의 불

연성 물질 및 파운드당 적어도 약 11,000Btu의 발열량을 포함하는 바이오제닉 시약이다. 일부 실시예에서, 노첨가 탄소 첨가제는 최대 약 5 wt% 망간, 최대 약 5 wt% 플루오로소프, 약 5 wt% 내지 약 10 wt% 백운석, 약 5 wt% 내지 약 10 wt% 백운석 석회, 또는 약 5 wt% 내지 약 10 wt% 산화칼슘을 더 포함한다.

[0837] 일부 변형은 바이오제닉 시약을 스톡 노 탄소 기반 생성물로 이용한다. 일부 실시예에서, 본 발명에 따른 바이오제닉 시약은 석탄이 사용되는 곳이면 어디든(예를 들어, 공정 열 또는 에너지 생산을 위해) 예를 들어 스톡 노 시설에서 스톡 석탄 대체 생성물로 유용하다.

[0838] 일부 변형은 바이오제닉 시약을 주입 가능한(예를 들어, 미분화된) 탄소 기반 물질로 이용한다. 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 주입 등급 하소 펄트 코크스 대체 생성물로 유용하다. 주입 등급 하소 펄트 코크스는 일반적으로 적어도 약 66 wt%의 탄소, 약 0.55 내지 약 3 wt% 황, 최대 약 5.5 wt% 휘발성 물질, 최대 약 10 wt% 회, 최대 약 2 wt% 습기를 갖는 것을 특징으로 하며, 크기는 약 6 메시 이하이다. 일부 실시예에서, 하소 펄트 코크스 대체 생성물은 적어도 약 66 wt%의 탄소, 약 3 wt% 이하의 황, 약 10 wt% 이하의 회, 약 2 wt% 이하의 습기를 포함하는 바이오제닉 시약이고, 크기는 약 6 메시 이하이다.

[0839] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 주입 가능한 탄소가 사용되는(예를 들어, 강철 제조 동안 슬래그 또는 레이들에 주입되는) 임의의 응용 분야에서 예를 들어 순산소 전로 또는 전기 아크로 시설에서 주입 가능한 탄소 대체 생성물로 유용하다.

[0840] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 예를 들어, 미분탄이 사용될 때마다(예를 들어, 공정 열 또는 에너지 생산을 위해) 미분화된 탄소 대체 생성물로서 유용하다. 일부 실시예에서, 미분탄 대체 생성물은 최대 약 10%의 산화칼슘을 포함한다.

[0841] 일부 변형은 금속 생산을 위한 탄소 첨가 생성물로 바이오제닉 시약을 이용한다. 일부 실시예에서, 본 발명에 따른 바이오제닉 시약은 탄소강 또는 탄소를 포함하는 다른 금속 합금의 생산을 위한 탄소 첨가 생성물로서 유용하다. 석탄 기반 후기 스테이지 탄소 첨가 생성물은 일반적으로 높은 황 수준, 높은 인 수준, 높은 회 함량을 갖는 것을 특징으로 하고, 수은 수준이 높으며, 이는 금속 품질을 저하시키 대기 오염에 기여할 수 있다. 본 발명의 일부 실시예에서, 탄소 첨가 생성물은 약 0.5 wt% 이하의 황, 약 4 wt% 이하의 회, 약 0.03 wt% 이하의 인, 약 1 내지 5 mm의 최소 치수, 및 약 8 내지 12 mm의 최대 치수를 포함한다.

[0842] 일부 변형은 탄소 전극 내의 바이오제닉 시약을 이용한다. 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 예를 들어 알루미늄 생산에 사용하기에 적합한 전극(예를 들어, 애노드) 물질로서 유용하다.

[0843] 탄소 전극에서 바이오제닉 시약의 다른 용도는 배터리, 연료 전지, 커패시터 및 기타 에너지 저장 또는 에너지 전달 디바이스에서의 응용 분야를 포함한다. 예를 들어, 리튬 이온 배터리에서 바이오제닉 시약은 리튬을 삽입하기 위해 애노드층에서 사용될 수 있다. 이런 응용 분야에서는 탄소 순도와 낮은 회가 매우 중요할 수 있다.

[0844] 본 발명의 일부 변형에서는 바이오제닉 시약을 촉매 지지체로 이용한다. 탄소는 탄소 상(carbon phase)에 지지된 황화 코발트-몰리브덴 금속 촉매 또는 합성 가스로부터의 고급 탄화수소의 피셔-트롭쉬 합성을 위해 탄소에 지지된 철 기반 촉매를 사용하여 합성 가스로부터 혼합 알콜 합성과 같은 광범위한 촉매 화학 반응에서 알려진 촉매 지지체이다.

[0845] 일부 변형은 바이오제닉 시약을 활성탄 생성물로 이용한다. 활성탄은 수처리, 공기 정화, 용매 증기 회수, 식품 및 음료 가공, 제약을 비롯한 매우 다양한 액체상 및 가스상 응용 분야에 사용된다. 활성탄의 경우, 물질의 다공성과 표면적이 일반적으로 중요하다. 본 출원에 제공된 바이오제닉 시약은 다음에 기인하여 다양한 실시예에서 우수한 활성탄 생성물을 제공할 수 있다: (i) 화석 연료 기반 활성탄보다 더 큰 표면적; (ii) 탄소 재생 가능성; (iii) 첨가제와 함께 바이오매스 공급원료의 맥관 속성은 오염물 제어를 개선하는 첨가제의 침투/분포를 더 잘 허용함; 및 (iv) 더 적은 불활성 물질(회)은 더 큰 반응성을 초래한다.

[0846] 위의 바이오제닉 시약의 시장 응용 분야에 대한 설명에서 설명된 응용 분야는 배타적이지 않으며, 모두를 철저히 설명하는 것도 아님을 알아야 한다. 따라서, 한 유형의 탄소 생성물에 적합한 것으로 설명된 바이오제닉 시약은 다양한 실시예에서 설명된 임의의 다른 응용 분야에 적합할 수 있다. 이들 응용 분야는 단지 예시일 뿐이며, 바이오제닉 시약의 다른 응용 분야가 존재한다.

[0847] 또한, 일부 실시예에서는 동일한 물리적 물질이 통합된 방식으로 또는 순차적으로 다수의 시장 프로세스에서 사용될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 탄소 전극 또는 활성탄으로 사용되는 바이오제닉 시약은 성능 물질로서의 그 유효 수명이 끝나면, 그 후, 에너지 가치를 위해 연소 프로세스 또는 금속 제조(예를 들어, 금속 광석 환원) 프

로세스 등에 도입될 수 있다.

- [0848] 일부 실시예는 그 반응성/흡착 특성을 위해 그리고 또한 연료로서의 양자 모두를 위해 바이오제닉 시약을 사용할 수 있다. 예를 들어, 배출 스트림에 주입된 바이오제닉 시약은 오염물을 제거한 후 바이오제닉 시약 입자 및 가능하면 오염물을 연소하여 에너지를 생성하고 오염물을 열적으로 파괴하거나 화학적으로 산화시키는 데 적합할 수 있다.
- [0849] 종래의 화석 연료 기반 생성물에 비교하여 상당한 환경 및 생성물 사용 이점이 바이오제닉 시약과 연관될 수 있다. 바이오제닉 시약은 환경적으로 우수할 뿐만 아니라, 예를 들어 더 높은 순도 때문에 가공 관점에서 기능적으로도 우수할 수 있다.
- [0850] 금속 생산의 일부 실시예와 관련하여, 개시된 프로세스에 의한 바이오제닉 시약의 생산은 금속 생산에 사용하기 위해 준비하는 데 필요한 석탄 기반 생성물의 코킹과 비교하여 훨씬 더 낮은 CO, CO₂, NO_x, SO₂ 및 유해 대기 오염물의 배출을 초래할 수 있다.
- [0851] 석탄이나 코크스 대신 바이오제닉 시약을 사용하면 SO₂, 유해 대기 오염물 및 수은의 환경 배출도 크게 감소한다.
- [0852] 또한, 이러한 바이오제닉 시약의 순도(낮은 회 함량 포함)로 인해, 개시된 바이오제닉 시약은 회분식 금속 제조 프로세스에서 슬래그를 감소시키고 생산 용량을 증가시킬 잠재력을 갖는다.
- [0853] 일부 실시예에서, 바이오제닉 시약은 활성탄으로 기능한다. 예를 들어, 저고정 탄소 물질이 활성화될 수 있거나, 고고정 탄소물질이 활성화될 수 있거나, 또는 두 물질 모두 활성화되고, 따라서, 바이오카본 조성물(블렌드)이 활성탄으로 기능할 수 있다.
- [0854] 특정 실시예에서, 바이오제닉 시약의 일부는 활성탄 생성물로 회수되는 반면, 바이오제닉 시약의 다른 부분(예를 들어, 나머지)은 바인더를 사용하여 펠릿화되어 바이오카본 펠릿을 생성한다. 다른 실시예에서, 바이오제닉 시약은 바이오카본 펠릿을 생성하기 위해 바인더로 펠릿화되며, 이는 나중에 활성탄 생성물로 전환하기 위해 운송된다. 이후의 전환은 분말로 다시 미분화하는 단계를 포함할 수 있고, 또한, 예를 들어, 스팀, 산 또는 염기를 이용한 화학적 처리를 포함할 수 있다. 이러한 실시예에서, 바이오카본 펠릿은 활성탄 전구체 펠릿으로 고려될 수 있다.
- [0855] 특정 실시예에서, 바이오제닉 시약 내의 고정 탄소는 주로 활성탄을 만드는 데 사용될 수 있는 반면, 바이오제닉 시약 내의 휘발성 탄소는 주로 환원 가스를 만드는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 단계 (b)에서 생성된 바이오제닉 시약 내의 고정 탄소의 적어도 50 wt%, 적어도 90 wt%, 또는 본질적으로 전부가 단계 (f)에서 활성탄으로서 회수될 수 있는 반면, 예를 들어, 단계 (b)에서 생성된 바이오제닉 시약 내의 휘발성 탄소의 적어도 50 wt%, 적어도 90 wt%, 또는 본질적으로 전부가 (예를 들어, CO로의 휘발성 탄소의 스팀 개질 반응을 통해) 환원 가스로 향해질 수 있다.
- [0856] 활성탄은 생산될 경우 예를 들어 적어도 약 500, 750, 800, 1000, 1500 또는 2000의 요오드가를 특징으로 할 수 있다. 활성탄은 바람직하게는 활성탄의 ¹⁴C/¹²C 동위원소 비율 측정을 통해 결정되는 재생 가능 탄소 함량이 적어도 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 또는 95%인 것을 특징으로 한다. 일부 실시예에서, 활성탄은 활성탄의 ¹⁴C/¹²C 동위원소 비율 측정을 통해 결정되는 (완전히) 재생 가능한 활성탄을 특징으로 한다.
- [0857] 일부 실시예에서, 열분해 반응기는 다양한 유형의 활성탄 생산을 최적화하도록 구성된다. 예를 들어, 반응 조건 (예를 들어, 시간, 온도 및 스팀 농도)은 요오드가와 같은 특정 속성을 가진 활성탄 생성물을 위해 선택될 수 있다. 요오드가가 더 높은 것과 같은 다른 활성탄 생성물에 대해 다른 반응 조건을 선택할 수 있다. 열분해 반응기는 캠페인 모드에서 동작하여 하나의 생성물을 생산한 다음 다른 생성물을 위해 다른 모드로 전환될 수 있다. 제1 생성물은 제1 캠페인 동안 연속적으로 또는 주기적으로 제거될 수 있거나, 열분해 반응기의 반응 조건을 전환하기 전에 제거될 수 있다.
- [0858] 활성탄은 예를 들어 적어도 약 500, 750, 1000, 1500 또는 2000의 요오드가를 특징으로 할 수 있다. 활성탄은 활성탄의 ¹⁴C/¹²C 동위원소 비율 측정을 통해 결정되는 재생 가능 탄소 함량이 적어도 90%인 것을 특징으로 할 수 있다. 일부 실시예에서, 활성탄은 활성탄의 ¹⁴C/¹²C 동위원소 비율 측정을 통해 결정되는 (완전히) 재생 가능한 활성탄을 특징으로 한다.

- [0859] 본 출원에 개시된 프로세스에 의해 생성된 활성탄은 다양한 방식으로 사용될 수 있다.
- [0860] 일부 실시예에서, 활성탄은 하나 이상의 1차 생성물을 정제하기 위해 프로세스 현장에서 내부적으로 이용된다. 일부 실시예에서, 활성탄은 정수를 위해 현장에서 이용된다. 이러한 실시예 또는 다른 실시예에서, 활성탄은 현장에서 액체상 폐기물 스트림을 처리하여 액체상 배출을 감소시키거나 증기 폐기물 스트림을 처리하여 대기 배출을 감소시키는 데 이용된다. 일부 실시예에서, 활성탄은 새로운 바이오매스의 생성을 돕기 위해 토양 개량제로서 이용되고, 이러한 새로운 바이오매스는 현장에서 지역 공급원료로 이용되는 것과 동일한 유형의 바이오매스일 수 있다.
- [0861] 본 출원에 개시된 프로세스에 따라 준비된 활성탄은 전통적인 화석 연료 기반 활성탄과 동일하거나 더 우수한 특성을 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 활성탄은 화석 연료 기반 활성탄과 연관된 표면적과 비슷하거나, 동일하거나, 더 큰 표면적을 갖는다. 일부 실시예에서, 활성탄은 전통적인 활성탄 생성물과 같거나 그보다 더 우수한 정도로 오염물을 제어할 수 있다. 일부 실시예에서, 활성탄은 전통적인 활성탄 생성물과 연관된 불활성 물질(예를 들어, 회) 수준과 비슷하거나, 동일하거나, 그 미만이 불활성 물질(예를 들어, 회) 수준을 갖는다. 일부 실시예에서, 활성탄은 전통적인 활성탄 생성물과 연관된 입자 크기 또는 입자 크기 분포와 비슷하거나, 동일하거나, 더 크거나, 더 작은 입자 크기 또는 입자 크기 분포를 갖는다. 일부 실시예에서, 활성탄은 전통적인 활성탄 생성물과 연관된 입자 형상과 비슷하거나, 실질적으로 유사하거나 동일한 입자 형상을 갖는다. 일부 실시예에서, 활성탄은 전통적인 활성탄 생성물과 연관된 입자 형상과 실질적으로 다른 입자 형상을 갖는다. 일부 실시예에서, 활성탄은 전통적인 활성탄 생성물과 연관된 공극 체적과 비슷하거나, 동일하거나, 더 큰 공극 체적을 갖는다. 일부 실시예에서, 활성탄은 전통적인 활성탄 생성물과 연관된 공극 치수와 비슷하거나, 실질적으로 유사하거나, 동일한 공극 치수를 갖는다. 일부 실시예에서, 활성탄은 전통적인 활성탄 생성물과 연관된 입자의 마삭 내성 값과 비슷하거나, 실질적으로 유사하거나 동일한 입자의 마삭 내성 값을 갖는다. 일부 실시예에서, 활성탄은 전통적인 활성탄 생성물과 연관된 경도 값과 비슷하거나, 실질적으로 유사하거나 동일한 경도 값을 갖는다. 일부 실시예에서, 활성탄은 전통적인 활성탄 생성물과 연관된 벌크 밀도 값과 비슷하거나, 실질적으로 유사하거나 동일한 벌크 밀도 값을 갖는다. 일부 실시예에서, 활성탄 생성물은 전통적인 활성탄 생성물과 연관된 흡착 용량과 비슷하거나, 실질적으로 유사하거나 동일한 흡착 용량을 갖는다.
- [0862] 임의의 생성물 응용 분야에서의 적합성 또는 실제 사용 이전에, 개시된 활성탄은 다양한 방식으로 분석, 측정 및 선택적으로 개질(예컨대, 첨가제를 통해)될 수 있다. 잠재적으로 관심을 가질 만한 일부 특성에는 밀도, 입자 크기, 표면적, 미세다공성, 흡수성, 흡착성, 결합 용량, 반응성, 탈황 활성, 염기도, 경도 및 요오드가가 포함된다.
- [0863] 활성탄은 수처리, 공기 정화, 용매 증기 회수, 식품 및 음료 가공, 설탕 및 감미료 정제, 자동차 용도 및 제약을 비롯한 매우 다양한 액체상 및 가스상 응용 분야에서 상업적으로 사용된다. 활성탄의 경우 주요 생성물 속성은 입자 크기, 형상, 조성, 표면적, 공극 체적, 공극 치수, 입자 크기 분포, 탄소 표면 및 내부의 화학적 특성, 입자의 마삭 내성, 경도, 벌크 밀도, 및 흡착 용량을 포함할 수 있다.
- [0864] 예를 들어, 바이오제닉 활성탄 또는 바이오코크스의 벌크 밀도는 약 50 g/리터에서 약 650 g/리터까지일 수 있다.
- [0865] 바이오제닉 활성탄 또는 바이오코크스의 표면적은 매우 다양할 수 있다. 예시적인 표면적(예를 들어, BET 표면적)은 약 400m²/g 내지 약 2000m²/g 이상, 예컨대 약 500m²/g, 600m²/g, 800m²/g, 1000m²/g, 1200m²/g, 1400m²/g, 1600m²/g 또는 1800m²/g의 범위이다. 표면적은 일반적으로 흡착 용량과 상관 관계가 있다.
- [0866] 공극 크기 분포는 활성탄이나 바이오코크스의 공극적 성능을 결정하는 데 중요할 수 있다. 공극 크기 측정은 미세공극 함량, 중간공극 함량, 거대공극 함량을 포함할 수 있다.
- [0867] 요오드가는 활성탄의 성능을 특성화하는 데 사용되는 파라미터이다. 요오드가는 탄소의 활성화 정도를 측정하며 미세공극(예를 들어, 0 내지 20 Å) 함량을 측정하는 기준이다. 이는 액체상 응용 분야에 있어서 중요한 측정치이다. 본 개시의 실시예에 의해 생산된 활성탄 생성물의 예시적인 요오드가는 모든 중간 범위를 포함하여 약 500, 600, 750, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1500, 1600, 1750, 1900, 2000, 2100 및 2200을 포함한다. 요오드가의 단위는 탄소 그램당 요오드 밀리그램이다.
- [0868] 또 다른 공극 관련 측정치는 중간공극 함량(예를 들어, 20 내지 500 Å)을 측정하는 메틸렌 블루 수치이다. 본 개시의 실시예에 의해 생산된 활성탄 생성물 또는 바이오코크스에 대한 예시적인 메틸렌 블루 수치는 모든 중간

범위를 포함하여 약 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 및 500을 포함한다. 메틸렌 블루 수치의 단위는 탄소 그램당 밀리그램 메틸렌 블루(염화메틸티오니움)이다.

- [0869] 다른 공극 관련 측정치는 거대공극 함량(예를 들어, >500 Å)을 측정하는 당밀가(Molasses Number)이다. 본 개시의 실시예에 의해 생성된 활성탄 생성물 또는 바이오코크스에 대한 예시적인 당밀가는 모든 중간 범위를 포함하여 약 100, 150, 200, 250, 300, 350 및 400을 포함한다. 당밀가의 단위는 탄소 그램당 당밀 밀리그램이다.
- [0870] 일부 실시예에서, 활성탄 또는 바이오코크스는 예를 들어 적어도 약 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, 예컨대 적어도 약 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 중간공극 체적을 특징으로 한다.
- [0871] 활성탄이나 바이오코크스는 그 보수력에 따라 특징지어질 수 있다. 다양한 실시예에서, 본 개시의 실시예에 의해 생성된 활성탄 생성물은 25°C에서 약 10% 내지 약 300%(물 중량을 건조 활성탄의 중량으로 나눈 값), 예컨대 약 50% 내지 약 100%, 예를 들어 약 60-80%의 보수력을 갖는다.
- [0872] 경도 또는 마모수는 활성탄의 마삭 내성을 측정하는 기준이다. 이는 취급 또는 사용 중 마찰력과 기계적 응력을 견디는 활성탄 또는 바이오코크스의 물리적 무결성을 나타내는 지표이다. 소정 양의 경도가 바람직하지만, 경도가 너무 높으면 과도한 장비 마손을 초래할 수 있다. ASTM D3802에 따라 측정된 예시적인 마모수는 약 1% 내지 약 99% 초과, 예컨대 약 1%, 약 5%, 약 10%, 약 15%, 약 20%, 약 25%, 약 30%, 약 35%, 약 40%, 약 45%, 약 50%, 약 55%, 60%, 약 65%, 약 70%, 약 75%, 약 80%, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 96%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 또는 약 99% 초과 범위이다.
- [0873] 일부 실시예에서, 활성탄 또는 바이오코크스가 합리적으로 마삭에 저항하지만 활성탄을 가공하는 자본 시설에서 마모 및 마손을 유발하지 않는 최적의 범위의 경도가 달성될 수 있다. 이러한 최적 조건은 공급원료의 선택 및 가공 조건으로 인해 본 개시의 일부 실시예에서 가능해진다. 하류 용도가 높은 경도를 처리할 수 있는 일부 실시예에서, 본 개시의 프로세스는 경도를 증가시키거나 최대화하여 마모수가 약 75%, 약 80%, 약 85%, 약 90%, 약 95%, 약 96%, 약 97%, 약 98%, 약 99%, 또는 약 99% 초과인 바이오제닉 활성탄 또는 바이오코크스 생성물을 생성하도록 동작될 수 있다.
- [0874] 본 개시에 의해 제공되는 바이오제닉 활성탄은 광범위한 상업적 용도를 갖는다. 예를 들어, 제한 없이, 바이오제닉 활성탄은 배출 제어, 정수, 지하수 처리, 폐수 처리, 에어 스트리퍼 응용 분야, PCB 제거 응용 분야, 악취 제거 응용 분야, 토양 증기 추출, 제조된 가스 플랜트, 산업 용수 여과, 산업용 훈증, 탱크 및 프로세스 통기구, 펌프, 송풍기, 필터, 사전 필터, 미스트 필터, 배관, 배관 모듈, 흡착기, 흡수기 및 컬럼에 이용될 수 있다.
- [0875] 일 실시예에서, 활성탄을 사용하여 배출을 감소시키는 방법은 다음을 포함한다:
- [0876] (a) 본 출원에 개시된 제2 반응기로부터 회수된 바이오제닉 활성탄 조성물을 포함하는 활성탄 입자를 제공하는 단계;
- [0877] (b) 적어도 하나의 선택된 오염물을 포함하는 가스상 배출 스트림을 제공하는 단계;
- [0878] (c) 가스상 배출 스트림으로부터 선택된 오염물의 제거를 돕기 위해 선택된 첨가제를 제공하는 단계;
- [0879] (d) 활성탄 입자 및 첨가제를 가스상 배출 스트림에 도입하여 선택된 오염물의 적어도 일부를 활성탄 입자 상에 흡착함으로써 가스상 배출 스트림 내에 오염물이 흡착된 탄소 입자를 생성하는 단계; 및
- [0880] (e) 오염물이 감소된 가스상 배출 스트림을 생성하기 위해 가스상 배출 스트림으로부터 오염물이 흡착된 탄소 입자의 적어도 일부를 분리하는 단계.
- [0881] 바이오제닉 활성탄 조성을 위한 첨가제는 활성탄 입자의 일부로 제공될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 첨가제는 가스상 배출 스트림, 연료층 또는 연소 구역에 직접 도입될 수 있다. 본 기술 분야의 숙련자가 알 수 있는 바와 같이, 선택된 오염물을 제거하기 위해 첨가제를 가스상 배출 스트림에 직접 또는 간접적으로 도입하는 다른 방식도 가능하다.
- [0882] 선택된 오염물(가스상 배출 스트림 내)은 수은, 붕소, 셀레늄, 비소 또는 이들의 임의의 화합물, 염 또는 혼합물로부터 선택된 금속과 같은 금속일 수 있다. 선택된 오염물은 예를 들어 유해한 대기 오염물, 유기 화합물(예컨대, VOC) 또는 비응축성 가스를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 바이오제닉 활성탄 생성물은 비바이오제닉 활성탄 생성물의 비교 가능한 양보다 더 많은 양으로 선택된 오염물을 흡착, 흡수 또는 화학흡착한다. 이러한 일부 실시예에서, 선택된 오염물은 금속, 유해 대기 오염물, 유기 화합물(예컨대, VOC), 비응축성 가스 또는 그

임의의 조합이다. 일부 실시예에서, 선택된 오염물은 수은을 포함한다. 일부 실시예에서, 선택된 오염물은 하나 이상의 VOC를 포함한다. 일부 실시예에서, 바이오제닉 활성탄은 적어도 약 1 wt%의 수소 또는 적어도 약 10 wt%의 산소를 포함한다.

[0883] 유해 대기 오염물은 암이나 기타 심각한 건강 영향, 예컨대, 생식 영향, 선천적 결함, 또는 부정적인 환경 및 생태적 영향)을 유발하거나 유발할 수 있는 오염물이다. 개정된 대기 청정법(Clean Air Act) 섹션 112는 그 전체 내용이 본 출원에 참조로 통합된다. 대기 청정법(Clean Air Act) 섹션 112에 따르면, 미국 환경 보호국(EPA)은 189종의 유해 대기 오염물을 통제할 의무가 있다. 현재 또는 미래에 EPA에서 유해 대기 오염물로 분류한 임의의 화합물이 현재 문맥에서 가능한 선택된 오염물에 포함된다.

[0884] 그 중 일부가 유해 대기 오염물이기도한 휘발성 유기 화합물은 통상의 실온 조건에서 높은 증기압을 갖는 유기 화학 물질이다. 예는 단쇄 알케인, 올레핀, 알콜, 케톤, 알데히드 등을 포함한다. 많은 휘발성 유기 화합물은 사람의 건강에 위험하거나 환경에 해를 유발한다. EPA는 공기, 물, 토양에 존재하는 휘발성 유기 화합물을 규제한다. EPA의 휘발성 유기 화합물 정의는 40 CFR 섹션 51.100에 설명되어 있으며, 본 출원에 그 전체 내용이 참조로 통합된다.

[0885] 비응축성 가스는 통상의 실온 조건 하에 응축되지 않는 가스이다. 비응축성 가스는 산화질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 황화수소, 이산화황, 삼산화황, 메탄, 에탄, 에틸렌, 오존, 암모니아 또는 그 조합을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다.

[0886] 개시된 활성탄 입자를 통해 다수의 오염물을 제거할 수 있다. 일부 실시예에서, 오염물이 흡착된 탄소 입자는 적어도 2개의 오염물, 적어도 3개의 오염물 또는 그 이상을 포함한다. 본 출원에 개시된 활성탄은 다중 오염물 제어뿐만 아니라 특정 대상 오염물(예를 들어, 셀레늄) 제어도 가능하게 할 수 있다.

[0887] 일부 실시예에서는, 오염물이 흡착된 탄소 입자를 처리하여 활성탄 입자를 재생한다. 일부 실시예에서, 본 방법은 오염물이 흡착된 탄소 입자를 열산화하는 단계를 포함한다. 오염물이 흡착된 탄소 입자 또는 그 재생된 형태는 연소되어 에너지를 제공할 수 있다.

[0888] 일부 실시예에서, 활성탄용 첨가제는 산, 염기, 염, 금속, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 할로젠화물 또는 그 조합으로부터 선택된다. 특정 실시예에서, 첨가제는 마그네슘, 망간, 알루미늄, 니켈, 철, 크롬, 규소, 붕소, 세륨, 몰리브덴, 인, 텅스텐, 바나듐, 염화철, 브롬화철, 산화마그네슘, 백운석, 백운석 석회, 형석, 플루오로소파, 벤토나이트, 산화칼슘, 석회, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 브롬화수소, 염화수소, 규산나트륨, 과망간산칼륨, 유기산(예를 들어, 시트르산) 또는 그 조합으로부터 선택된다.

[0889] 일부 실시예에서, 가스상 배출 스트림은 황 함량이 높은 금속 광석의 가공과 같은 금속 가공으로부터 유래된다.

[0890] 수은 제어에 관한 예시적인 실시예로서, 활성탄은 전기 집진기 또는 패브릭 필터와 같은 미립자 물질 제어 디바이스의 상류에 (예컨대, 배관 내로) 주입될 수 있다. 일부 경우에, 연도 가스 탈황(건식 또는 습식) 시스템이 활성탄 주입 지점 하류에 배치될 수 있다. 활성탄은 분말 형태로 공압 주입될 수 있다. 주입 위치는 전형적으로 기존 플랜트 구성(새로운 현장이 아닌 경우)과 추가 하류 미립자 물질 제어 장비의 수정 여부에 따라 결정된다.

[0891] 현재 미립자 물질 제어 디바이스가 장착된 보일러의 경우 수은 제어를 위해 바이오제닉 활성탄 주입을 구현하려면 다음 이 필요할 수 있다: (i) 기존 미립자 물질 제어 디바이스(전기 집진기 또는 패브릭 필터)의 상류에 분말 활성탄을 주입하는 것; (ii) 기존 전기 집진기의 하류에, 그리고, 개조 패브릭 필터의 상류에 분말 활성탄을 주입하는 것; 또는 (iii) 전기 집진기 전기장 사이에 분말 활성탄을 주입하는 것. 철이나 철 함유 화합물을 포함시키면 수은 제어를 위한 정전기 집진기의 성능이 크게 개선될 수 있다. 더욱이, 철 또는 철 함유 화합물을 포함시키면 사용된 활성탄 고체가 다른 회로부터 분리될 수 있기 때문에 수명 종료 옵션이 크게 변할 수 있다.

[0892] 일부 실시예에서, 분말 활성탄 주입 접근법은 기존 SO₂ 제어 디바이스와 함께 사용될 수 있다. 활성탄은 주입 지점의 하류에서 활성탄 흡착제를 수집하는 수단의 가용성에 따라 SO₂ 제어 디바이스 이전 또는 SO₂ 제어 디바이스 이후에 주입될 수 있다.

[0893] 일부 실시예에서, 동일한 물리적 물질은 통합된 방식으로 또는 순차적으로 다수의 프로세스에 사용될 수 있다. 따라서, 예를 들어 활성탄은 성능 물질로서의 그 유효 수명이 끝나면, 그 후, 에너지 가치를 위한 연소 프로세스나 탄소가 필요하지만 활성탄의 특성은 필요하지 않은 금속 제조 프로세스 등에 도입될 수 있다.

[0894] 바이오제닉 활성탄 및 본 개시의 원리는 예를 들어 물, 다양한 순도의 수성 스트림, 용매, 액체 연료, 폴리머,

용융염 및 용융 금속의 가공을 포함하는 액체상 응용 분야에 적용될 수 있다. 본 출원에서 의도된 바와 같이, "액체상(liquid phase)"은 슬러리, 현탁액, 에멀전, 다상 시스템, 또는 적어도 일부 양의 액체 상태가 존재하는 (또는 가지도록 조절될 수 있는) 임의의 다른 물질을 포함한다.

- [0895] 일 실시예에서, 본 개시는 활성탄을 사용하여 액체를 정제하는 방법을 제공하며, 일부 변형에서는 다음 단계를 포함한다:
- [0896] (a) 제2 반응기로부터 회수된 활성탄 입자를 제공하는 단계;
- [0897] (b) 적어도 하나의 선택된 오염물을 포함하는 액체를 제공하는 단계;
- [0898] (c) 선택된 오염물을 액체에서 제거하는 데 도움이 되도록 선택된 첨가제를 제공하는 단계; 및
- [0899] (d) 액체를 활성탄 입자 및 첨가제와 접촉시켜 적어도 하나의 선택된 오염물의 적어도 일부를 활성탄 입자 상에 흡착시켜 오염물이 흡착된 탄소 입자 및 오염물이 감소된 액체를 생성하는 단계.
- [0900] 첨가제는 활성탄 입자의 일부로 제공될 수 있다. 또는, 첨가제를 액체에 직접 도입할 수 있다. 일부 실시예에서, 동일하거나 상이할 수 있는 첨가제는 활성탄 입자의 일부로서 뿐만 아니라 액체에 직접 도입되는 둘 모두의 방식으로 도입된다.
- [0901] 액체상 응용 분야와 관련된 일부 실시예에서, 첨가제는 산, 염기, 염, 금속, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 할로겐화물, 또는 그 조합으로부터 선택된다. 예를 들어, 첨가제는 마그네슘, 망간, 알루미늄, 니켈, 철, 크롬, 규소, 붕소, 세륨, 몰리브덴, 인, 텅스텐, 바나듐, 염화철, 브롬화철, 산화마그네슘, 백운석, 백운석 석회, 형석, 플루오로소프, 벤토나이트, 산화칼슘, 석회, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 브롬화수소, 염화수소, 규산나트륨, 과망간산칼륨, 유기산(예를 들어, 시트르산) 또는 그 조합으로부터 선택될 수 있다.
- [0902] 일부 실시예에서, 선택된 오염물(처리할 액체에 존재하는 오염 물질)은 비소, 붕소, 셀레늄, 수은 또는 이들의 임의의 화합물, 염 또는 혼합물로부터 선택된 금속과 같은 금속이다. 일부 실시예에서, 선택된 오염물은 유기 화합물(예컨대, VOC), 할로젠, 바이오제닉 화합물, 살충제 또는 제초제이다. 오염물이 흡착된 탄소 입자는 2중, 3중 또는 그 이상의 오염물을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 활성탄 생성물은 비바이오제닉 활성탄 생성물의 비교 가능한 양보다 더 많은 양으로 선택된 오염물을 흡착, 흡수 또는 화학흡착한다. 이러한 일부 실시예에서, 선택된 오염물은 금속, 유해 대기 오염물, 유기 화합물(예컨대, VOC), 비응축성 가스 또는 그 임의의 조합이다. 일부 실시예에서, 선택된 오염물은 수은을 포함한다. 일부 실시예에서, 선택된 오염물은 하나 이상의 VOC를 포함한다. 일부 실시예에서, 바이오제닉 활성탄은 적어도 약 1 wt%의 수소 또는 적어도 약 10 wt%의 산소를 포함한다.
- [0903] 처리될 액체는 전형적으로 수성일 것이지만, 이는 본 개시의 원리에 반드시 필요한 것은 아니다. 일부 실시예에서, 액체는 고정층에서 활성탄 입자로 처리된다. 다른 실시예에서, 액체는 용액 내 또는 이동층 내 활성탄 입자로 처리된다.
- [0904] 일 실시예에서, 본 개시는 액체로부터 황 함유 오염물의 적어도 일부를 제거하기 위해 바이오제닉 활성탄 조성물을 사용하는 방법을 제공하며, 이 방법은 다음을 포함한다:
- [0905] (a) 본 출원에 개시된 제2 반응기로부터 회수된 활성탄 입자를 제공하는 단계;
- [0906] (b) 황 함유 오염물을 함유하는 액체를 제공하는 단계;
- [0907] (c) 액체에서 황 함유 오염물 제거를 돕기 위해 선택된 첨가제를 제공하는 단계; 및
- [0908] (d) 액체를 활성탄 입자 및 첨가제와 접촉시켜 황 함유 오염물의 적어도 일부를 활성탄 입자 상에 또는 내부로 흡착 또는 흡수하는 단계.
- [0909] 일부 실시예에서, 황 함유 오염물은 원소 황, 황산, 아황산, 이산화황, 삼산화황, 황산염 음이온, 중황산염 음이온, 아황산염 음이온, 중황산염 음이온, 티올, 황화물, 디설파이드, 폴리설파이드, 티오에테르, 티오에스테르, 티오아세탈, 설펍시드, 술폰, 티오설파네이트, 설퍼미드, 설펍시미드, 설펍다이민, 할로젠화황, 티오케톤, 티오알데히드, 황 산화물, 티오카르복실산, 티오아미드, 설펍산, 설펍산, 설펍산, 설펍산, 설펍산, 옥소설펍산, 설펍란, 퍼설펍란, 또는 그 조합, 염 또는 유도체로부터 선택된다. 예를 들어, 황 함유 오염물은 음이온 또는 염 형태의 황 산염일 수 있다.
- [0910] 액체는 물과 같은 수성 액체일 수 있다. 일부 실시예에서, 물은 금속 채굴, 산성 광산 배수, 광물 가공, 도시

하수 처리, 펄프 및 종이, 에탄올 또는 폐수에 황 함유 오염물을 배출할 수 있는 임의의 다른 산업 프로세스에서 선택된 프로세스와 연관된 폐수이다. 물은 또한 호수, 강 또는 개울과 같은 자연적인 수역(또는 그 일부)일 수 있다.

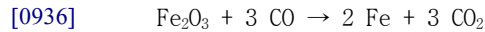
- [0911] 일 실시예에서, 본 개시는 물 중 황산염의 농도를 감소시키는 프로세스를 제공하며, 이 프로세스는 다음을 포함한다:
- [0912] (a) 본 출원에 개시된 제2 반응기로부터 회수된 활성탄 입자를 제공하는 단계;
- [0913] (b) 황산염을 함유한 물의 체적 또는 스트림을 제공하는 단계;
- [0914] (c) 물에서 황산염 제거를 돕기 위해 선택된 첨가제를 제공하는 단계; 및
- [0915] (d) 물을 활성탄 입자 및 첨가제와 접촉시켜 황산염의 적어도 일부를 활성탄 입자 상에 또는 내에 흡착 또는 흡수시키는 단계.
- [0916] 일부 실시예에서, 황산염은 물에서 약 50 mg/L 이하의 농도, 예컨대 물에서 약 10 mg/L 이하의 농도로 감소된다. 일부 실시예에서, 황산염은 주로 황산염 음이온 또는 중황산염 음이온의 형태로 존재한다. pH에 따라 황산염은 또한 황산염 염의 형태로 존재할 수 있다.
- [0917] 물은 폐수 스트림의 일부 또는 전체에서 유래될 수 있다. 예시적인 폐수 스트림은 금속 채굴, 산성 광산 배수, 광물 가공, 도시 하수 처리, 펄프 및 종이, 에탄올 또는 황 함유 오염물을 폐수로 배출할 수 있는 임의의 다른 산업 프로세스와 연관될 수 있는 것들이다. 물은 호수, 강 또는 개울과 같은 자연 수역일 수 있다. 일부 실시예에서는, 이러한 프로세스가 연속적으로 수행된다. 다른 실시예에서는, 이러한 프로세스가 회분식으로 수행된다.
- [0918] 활성탄으로 물을 처리할 때, 물의 여과, 물의 삼투 또는 활성탄 입자를 물에 직접 첨가(침전, 정화 등을 통해)할 수 있다. 삼투가 사용될 때, 활성탄은 삼투 디바이스 내에서 또는 삼투 디바이스를 돕기 위해 여러 방식으로 사용될 수 있다. 일부 실시예에서는, 활성탄 입자와 첨가제가 삼투 이전에 물에 직접 도입된다. 활성탄 입자와 첨가제는 선택적으로 삼투 전 사전 여과에 사용된다. 특정 실시예에서는 활성탄 입자와 첨가제가 삼투를 위한 막에 통합된다.
- [0919] 일부 실시예에서, 활성탄은 원소 황, 황산, 아황산, 이산화황, 삼산화황, 황산염 음이온, 중황산염 음이온, 아황산염 음이온, 중황산염 음이온, 티올, 황화물, 디설파이드, 폴리설파이드, 티오에테르, 티오에스테르, 티오아세탈, 술폭시드, 술폰, 티오설파네이트, 설피미드, 설피시미드, 설피디미딘, 할로젠화황, 티오케톤, 티오알데히드, 황 산화물, 티오카르복실산, 티오아미드, 설피산, 설피산, 설피산, 설피산, 옥소설피산, 설피판, 설피판, 또는 그 조합, 염 또는 유도체로부터 선택된 황 함유 오염물의 제거에 유효하다.
- [0920] 일반적으로 말하면, 개시된 활성탄은 전통적인 활성탄이 사용될 수 있는 임의의 응용 분야에 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, 활성탄은 전통적인 활성탄의 전체(즉, 100%) 대체물로서 사용된다. 일부 실시예에서, 활성탄은 특정 응용 분야에 사용되는 활성탄의 본질적으로 전부 또는 실질적으로 전부를 포함한다. 일부 실시예에서, 활성탄은 약 1% 내지 약 100%의 바이오제닉 활성탄을 포함한다.
- [0921] 예를 들어, 제한 없이 활성탄은 단독으로 또는 전통적인 활성탄 생성물과 함께 필터에 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, 충전층 또는 충전 컬럼은 개시된 활성탄을 포함한다. 이러한 실시예에서, 바이오제닉 활성탄은 특정한 충전층 또는 충전 컬럼에 적합한 크기 특성을 갖는다. 가스 스트림에 바이오제닉 활성탄을 주입하는 것은 석탄 화력 발전소, 바이오매스 화력 발전소, 금속 가공 플랜트, 원유 정제소, 화학 플랜트, 폴리머 플랜트, 펄프 및 제지 플랜트, 시멘트 플랜트, 폐기물 소각로, 식품 가공 플랜트, 가스화 플랜트 및 합성 가스 플랜트에서 유래된 가스 스트림 또는 액체 스트림의 오염물 배출을 제어하는 데 유용할 수 있다.
- [0922] 금속 산화물 환원에서의 바이오코크스의 사용
- [0923] 본 출원에 개시된 바이오코크스 함유 펠릿 또는 그 미분화된 형태, 또는 기타 바이오코크스 조성물을 금속 광석 노 또는 화학 환원로에 공급하는 다양한 실시예가 있다.
- [0924] 금속 광석 노 또는 화학 환원로는 블래스트 노, 상단 가스 재순환 블래스트 노, 고로, 반사로(공기라고도 알려짐), 도가니로, 머플링 노, 레토르트 노, 플래시 노, 테크노어드 노, 오스멜트 노, ISASMELT 노, 퍼들링 노, 보기 노상로, 연속 체인 노, 푸셔로, 회전 노상로, 워킹 빔 노, 전기 아크로, 유도로, 순산소 전로, 퍼들링 노, 베세머 노, 직접 환원 금속 노, 또는 그 조합이나 파생물일 수 있다.

- [0925] 금속 광석 노나 화학 환원로는 수평, 수직 또는 경사지게 배열될 수 있다. 고체와 유체(액체나 가스)의 유동은 병류 또는 역류일 수 있다. 노 내부의 고체는 고정층이나 유동층에 있을 수 있다. 금속 광석 노 또는 화학 환원로는 온도, 압력, 체류 시간 등 다양한 가공 조건에서 동작할 수 있다.
- [0926] 본 발명의 일부 변형은 특히 블래스트 노와 관련된다. 블래스트 노는 철이나 구리와 같은 산업용 금속을 생산하기 위해 제련하는 데 사용되는 일종의 야금로이다. 블래스트 노는 철광석을 제련하여 상업용 철 및 강철 생산에 이용되는 중간 물질인 선철을 생산하는 데 사용된다. 블래스트 노는 예를 들어, 비금속 제련시 소결 플랜트와 함께 사용되기도 한다.
- [0927] 본 출원에 사용될 때, "블래스트(blast)"는 연소 공기가 대기압을 초과하여 강제 송풍되거나 공급되는 것을 의미한다. 블래스트 노에서는 금속 광석, 탄소(본 개시에서는 바이오제닉 시약 또는 그 유도체), 일반적으로 플럭스(예를 들어, 석회석)가 노 상단을 통해 연속적으로 공급되고, 동시에, 고온 공기 블래스트(선택적으로 산소 농축과 함께)가 송풍구라고 지칭되는 일련의 파이프를 통해 노의 하부 섹션으로 송풍된다. 물질이 아래로 떨어짐에 따라 노 전체에 걸쳐 화학적 환원 반응이 발생한다. 최종 생성물은 일반적으로 하단에서 탭핑되는 용융 금속 및 슬래그 상과 노 상단에서 나오는 폐가스(환원 오프-가스)이다. 고온 CO 농후 가스의 상향 유동과 역류 접촉하는 플럭스와 함께 금속 광석의 하향 유동은 금속 광석을 금속으로 환원시키는 효율적인 화학 반응을 가능하게 한다.
- [0928] 공기로(예컨대, 반사로)는 일반적으로 굴뚝 연도에서 고온 가스의 대류에 의해 자연적으로 흡인된다. 이러한 넓은 정의에 따르면, 철을 위한 블루머리, 주석을 위한 블로잉 하우스, 납을 위한 스멜트 밀은 블래스트 노로 분류된다.
- [0929] 블래스트 노는 현대 철 생산의 중요한 부분으로 남아 있다. 연도 가스로부터의 폐열로 유입 블래스트 공기를 예열하는 쿠퍼(Cowper) 스토프와 노에서 배출되는 고온 가스로부터 열을 추출하는 회수 시스템을 포함하여 현대식 노는 매우 효율적이다. 블래스트 노는 전형적으로 내화 벽돌로 라이닝된 높은 구조 형태로 구축되며, 공급 물질이 하강하는 동안 가열되면서 팽창하고 후속하여 용융이 시작되면서 크기가 감소가 발생하게 하도록 프로파일링된다.
- [0930] 철 생산과 관련된 일부 실시예에서, 바이오카본 펠릿, 철광석(산화철) 및 석회석 플럭스는 블래스트 노의 상단에 장입된다. 철광석이나 석회석 플럭스를 바이오카본 펠릿에 통합할 수 있다. 선택적으로, 바이오카본 펠릿은 블래스트 노에 공급하기 전에 크기가 감소된다. 예를 들어, 바이오카본 펠릿은 미분화되어 블래스트 노에 공급되는 분말로 형성될 수 있다.
- [0931] 블래스트 노는 일산화탄소 함량이 높은 고온의 더러운 가스가 노구에서 배출되게 하도록 구성할 수 있으며, 동시에, 블리더 밸브는 갑작스러운 가스 압력 급증으로부터 노 상단을 보호할 수 있다. 배기 가스의 거친 입자는 침강되어 처분될 수 있는 반면, 가스는 벤츨리 스크러버 또는 전기 집진기 또는 가스 냉각기를 통해 흘러 세정된 가스의 온도를 감소시킬 수 있다. 노 하단에 있는 캐스트하우스에는 액체 철과 슬래그를 주조하는 장비가 함유된다. 내화성 플러그를 통해 탭홀이 천공될 수 있으며, 그래서, 액체 철과 슬래그가 개구를 통해 트로프 아래로 흘러 철과 슬래그가 분리된다. 선철과 슬래그를 탭핑한 후에, 내화성 점토로 탭홀을 막을 수 있다. 송풍구라고 지칭되는 노즐은 블래스트 노의 효율을 증가시키기 위해 고온 블래스트를 구현하는 데 사용된다. 고온 블래스트는 베이스 근방의 냉각된 송풍구를 통해 노로 향하게 된다. 예를 들어, 열풍 온도는 900℃에서 1300℃(공기 온도)까지될 수 있다. 블래스트 노 내부의 온도는 2000℃ 이상까지 올라갈 수 있다. 다른 탄소질 물질 또는 산소를 또한 송풍구 수준에서 노에 주입하여 (바이오카본 펠릿으로부터의) 탄소와 조합하여 추가 에너지를 방출하고 존재하는 환원 가스의 백분율을 증가시켜 생산성을 증가시킬 수 있다.
- [0932] 블래스트 노는 금속 광석(예를 들어, 철광석)의 산소에 대한 친화력이 대응 금속보다 더 강한 일산화탄소가 금속을 그 원소 형태로 환원시키는 화학적 환원 원리에 따라 동작한다. 블래스트 노는, 블래스트 노에서, 연도 가스가 광석 및 금속과 직접 접촉하여 일산화탄소가 광석으로 확산되고 금속 산화물이 탄소와 혼합된 원소 금속으로 환원되게 한다는 점에서 블루머리 및 반사로와 다르다. 블래스트 노는 일반적으로 연속적인 역류 교환 프로세스로 운영된다.
- [0933] 실리카는 일반적으로 선철에서 제거된다. 실리카는 산화칼슘과 반응하여 규산염을 형성하고, 이는 슬래그로 용융된 선철 표면에 떠오른다. 아래로 이동하는 금속 광석, 플럭스, 탄소 및 반응 생성물의 컬럼은 연도 가스가 통과하기에 충분하게 다공성이어야 한다. 이를 위해서는 바이오제닉 시약 탄소가 투과성이 있을 만큼 충분히 큰 입자(예를 들어, 바이오카본 펠릿 또는 펠릿으로부터 유래된 더 작은 물체)로 되어 있어야 한다. 따라서, 펠릿

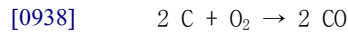
또는 파쇄된 펠릿은 위에 있는 물질의 중량으로 인해 파쇄되지 않도록 충분히 강해야 한다. 탄소의 물리적 강도 외에도, 이는 또한 황, 인, 희의 함량이 낮을 수 있다.

[0934] 블래스트 노에서는 많은 화학 반응이 일어난다. 화학은 출발 금속 산화물로서 적철광(Fe_2O_3)에 관련하여 이해할 수 있다. 이러한 형태의 산화철은 초기 공급원료 또는 블래스트 노 내에서 생산되는 철광석 가공에서 일반적이다. 다른 형태의 철광석(예를 들어, 타코나이트)은 다양한 농도의 다양한 산화철(Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO 등)을 갖는다.

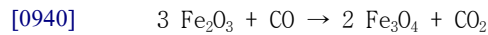
[0935] 블래스트 노에서 용융 철을 생산하는 주요 전체 화학 반응은 다음과 같다:



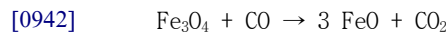
[0937] 이는 흡열 반응이다. 이러한 전체 반응은 많은 단계에 걸쳐 발생하며, 첫 번째는 노에 송풍된 예열된 블래스트 공기가 (예를 들어, 바이오카본 펠릿으로부터의) 탄소와 반응하여 일산화탄소와 열을 생성하는 것이다:



[0939] 고온 일산화탄소는 철광석의 환원제이며 산화철과 반응하여 용융 철과 이산화탄소를 생성한다. 노의 다양한 부분의 온도(전형적으로 하단에서 가장 높음)에 따라 철은 여러 단계로 환원된다. 상단에서, 온도는 일반적으로 200-700°C 범위에 있고, 산화철은 부분적으로 산화철(II, III), Fe_3O_4 로 환원된다:



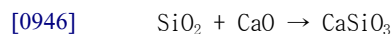
[0941] 노의 더 아래에서의 온도인 약 850°C에서 철(II, III)은 산화철(II)인 FeO 로 추가로 환원된다:



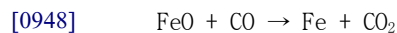
[0943] 고온 이산화탄소, 미반응 일산화탄소, 공기로부터의 질소는 새로운 공급 물질이 반응 구역으로 아래로 이동함에 따라 노를 통해 상향 통과한다. 물질이 아래로 이동함에 따라, 역류 가스는 공급 장입물을 예열하고 석회석(사용될 때)을 산화칼슘과 이산화탄소로 분해하는 둘 모두를 수행한다:



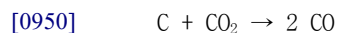
[0945] 분해에 의해 형성된 산화칼슘은 철(특히 실리카)의 다양한 산성 불순물과 반응하여 슬래그를 형성하며, 이는 주로 규산칼슘 CaSiO_3 이다:



[0947] FeO 가 최대 1200°C 범위의 더 높은 온도를 갖는 구역으로 하향 이동함에 따라 FeO 는 다시 일산화탄소를 반응물로 사용하여 철 금속으로 추가 환원된다:



[0949] 이 프로세스에서 형성된 이산화탄소는 역부두아르 반응(reverse Boudouard reaction)을 통해 탄소와 반응하여 일산화탄소로 다시 전환될 수 있다:



[0951] 위에 나타난 화학 반응에서, 환원 가스는 노 내의 현장 생성물이 되기 보다는 대안적으로 또는 추가적으로 블래스트 노에 직접 도입될 수 있다는 점에 유의하는 것이 중요하다. 전형적으로, 이러한 실시예에서, 환원 가스는 수소와 일산화탄소를 모두 포함하며, 이들은 양자 모두 금속 산화물을 화학적으로 환원시키는 기능을 한다. 선택적으로, 환원 가스는 개질, 가스화 또는 부분 산화를 통해 바이오카본 펠릿으로부터 별도로 생산될 수 있다.

[0952] 종래의 블래스트 노에는 금속 산화물 환원을 야기하는 데 이용할 수 있는 수소가 없다. 수소는 블래스트 노에 직접 주입될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 바이오카본 펠릿에 수소와 연관된 휘발성 탄소(예를 들어, 무거운 타르 성분)가 함유되어 있는 경우 블래스트 노에 공급되는 바이오카본 펠릿 내에서 수소가 이용 가능할 수 있다. 공급원에 무관하게 수소는, 위의 것들과 유사한 추가 환원 반응을 야기할 수 있지만 CO 를 H_2 로 대체한다:

- [0953] $3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- [0954] $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2 \rightarrow 3 \text{ Fe} + 4 \text{ H}_2\text{O}$
- [0955] 이는 CO와의 환원 반응과 병행하여 발생한다. 또한, 수소는 이산화탄소와 반응하여 역 수성가스 전환 반응에서 더 많은 CO를 생성할 수 있다. 특정 실시예에서, 수소로 본질적으로 구성된 환원 가스가 블래스트 노에 공급된다.
- [0956] 블래스트 노에서 생산되는 "선철(pig iron)"은 전형적으로 약 3 wt% 내지 6 wt%의 비교적 높은 탄소 함량을 갖는다. 선철은 주철을 만드는 데 사용될 수 있다. 블래스트 노에서 생산된 선철은 일반적으로 탄소와 황 함량을 감소시키고 상업적으로 사용되는 다양한 등급의 강철을 생산하기 위해 추가 가공을 거친다. 기본 산소 제강이라고 지칭되는 추가 프로세스 단계에서는 액체 선철에 산소를 송풍하여 탄소를 산화시켜 조강을 형성한다.
- [0957] 통상적으로, 탈황은 액체 철을 제철소로 수송하는 동안 선철에 함유된 황화철과 반응하여 황화칼슘을 형성하는 산화칼슘을 첨가함으로써 수행된다. 일부 실시예에서, 금속 황화물을 (환원 가스 내의) CO와 반응시켜 금속 및 카르보닐 황화물, CSO를 형성함으로써 탈황이 또한 노 내에서 또는 노의 하류에서 발생할 수 있다. 이들 또는 다른 실시예에서, 탈황은 또한 금속 황화물을 (환원 가스 내의) H_2 와 반응시켜 금속 및 황화수소 H_2S 를 형성함으로써 노 내에서 또는 노의 하류에서 발생할 수 있다.
- [0958] 다른 유형의 노는 다른 화학 반응을 사용할 수 있다. 전환시 탄소 또는 환원 가스를 이용하여 금속 산화물을 금속으로 화학적 전환할 때 해당 탄소는 바람직하게는 재생 가능 탄소라는 것을 이해할 것이다. 본 개시는 바이오매스의 열분해를 통해 생산된 바이오제닉 시약에서 재생 가능 탄소를 제공한다. 특정 실시예에서는, 노에서 이용되는 탄소 중 일부가 재생 가능 탄소가 아니다. 다양한 실시예에서, 금속 광석 노에서 소모되는 총 탄소 중, 재생 가능한 탄소의 백분율은 적어도 약 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 99% 또는 100%일 수 있다.
- [0959] 일부 변형에서, 테크노어드 노나 그 수정형이 이용된다. 테크노어드 프로세스는 원래 브라질의 Tecnored Desenvolvimento Tecnológico S.A.가 개발했으며, 냉간 집합, 탄소 함유, 자용성 및 자가 환원 펠릿을 환원시키는 저압 이동층 환원로를 기초로 한다. 환원은 전형적인 환원 온도에서 높이가 짧은 고로에서 수행된다. 이 프로세스에서는 높은 효율로 고온 금속(전형적으로 액체 철)을 생성한다.
- [0960] 테크노어드 기술은 코크스가 없는 제철 프로세스로 개발되어 환경적으로 유해한 코크스 오븐 대한 투자와 운영을 피하고, 그에 더하여, 고온 금속의 생산시 온실 가스 배출을 크게 감소시켰다. 테크노어드 프로세스는 고온 블래스트와 저온 블래스트를 조합하여 사용하며 추가 산소가 필요하지 않다. 이는 코크스 플랜트, 소결 플랜트, 토니지(tonnage) 산소 플랜트에 대한 필요성을 제거한다. 따라서, 이 프로세스는 전통적인 제철 경로보다 운영 및 투자 비용이 훨씬 더 낮다.
- [0961] 본 개시에서, 테크노어드 프로세스는 다양한 방식으로 사용되도록 적응될 수 있다. 일부 실시예는 철광석 미분 또는 철 함유 잔류물로부터 생성된 자가 환원 응집체(예컨대, 바이오카본 펠릿)와 본 출원에 개시된 바이오제닉 시약을 제공한다. 용제 및 결합제와 혼합된 이러한 물질은 응집되고 열 경화되어 테크노어드 프로세스의 물리적 및 야금적 요구에 충분한 강도를 갖는 바이오카본 펠릿을 생성한다. 생산된 응집체는 그 후, 테크노어드 노에서 제련된다. 테크노어드 노의 연료는 그 자체로 바이오카본 펠릿이거나 펠릿이 아닌 바이오카본 조성물(예를 들어, 분말)일 수 있다.
- [0962] 브리켓 내에서 산화철의 미세 입자와 환원제를 조합함으로써 환원제와 접촉하는 산화물의 표면적과 결과적으로 반응 속도론 둘 모두가 극적으로 증가한다. 자가 환원 브리켓은 함유된 철 함유 공급물의 완전한 환원을 허용하기에 충분한 환원제를 함유하고, 선택적으로 원하는 슬래그 화학을 제공하기 위한 플럭스를 함유하도록 설계될 수 있다. 자가 환원 브리켓은 노에 공급되기 전에 낮은 온도에서 경화된다. 자가 환원 브리켓 내에서 반응을 추진하는 데 필요한 열은 또한 브리켓 형태일 수 있는 고체 연료 층에 의해 제공되며, 그 위에 자가 환원 브리켓이 노 내에 공급된다.
- [0963] 테크노어드 노는 3개의 구역을 갖는다: (i) 상부 샤프트 구역; (ii) 용융 구역; 및 (iii) 하부 샤프트 구역. 상부 샤프트 구역에서, 고체 연료(바람직하게는 바이오제닉 시약)가 장입된다. 이 구역에서, 부두아르 반응($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}$)이 방지되어 에너지가 절약된다. 노의 이 구역에서의 후연소는 예열을 위한 에너지와 장입량 감소를 제공하는 CO를 연소시킨다. 펠릿 내부에서, 다음과 같은 반응이 매우 빠른 속도로 일어난다:

[0964] $\text{Fe}_x\text{O}_y + y \text{ CO} \rightarrow x \text{ Fe} + y \text{ CO}_2$

[0965] $y \text{ CO}_2 + y \text{ C} = 2y \text{ CO}$

[0966] 여기서 x 은 1에서 전형적으로 5까지이고 y 은 1에서 전형적으로 7까지이다.

[0967] 용융 구역에서, 장입물의 환원 분위기로 인해 재산화가 방지된다. 장입물의 용융은 환원 분위기 하에 발생한다. 하부 샤프트 구역에는 고체 연료가 장입된다. 일부 경우에, 고체 연료는 바이오카본 펠릿을 포함하거나 본질적으로 바이오카본 펠릿으로 구성된다. 이 구역에서, 잔류 산화철의 추가 감소와 맥석 물질 및 연료 회로의 슬래그화 반응이 액체 상태에서 발생한다. 또한, 금속과 슬래그 액체의 과열이 발생한다. 이러한 과열된 금속 및 슬래그 액체는 중력으로 인해 노상으로 가라앉아 그곳에 축적된다.

[0968] 이 수정된 테크노어드 프로세스는 탄소 유닛의 2개의 상이한 투입물, 즉, 환원제와 고체 연료를 이용한다. 환원제는 통상적으로 석탄 미분이지만, 본 개시에서, 환원제는 미분화된 바이오카본 펠릿을 포함할 수 있다. 자가 환원 응집체는 본 출원에 개시된 바이오카본 펠릿일 수 있다. 필요한 탄소 미분의 양은 탄소 대 광석 미분의 비율에 의해 설정되고, 이는 바람직하게는 금속 산화물의 완전한 환원을 달성하도록 선택된다.

[0969] 고체 연료는 바이오코크스 미분 형태일 필요는 없다. 예를 들어, 고체 연료는 테크노어드 프로세스에서 고체 연료에 필요한 물리적 및 열적 요구를 처리하기 위해 크기가 약 40-80 mm와 같은 덩어리 형태일 수 있다. 이러한 덩어리는 바이오카본 펠릿을 완전히 분말까지는 아니도록 분해(예를 들어, 파쇄)함으로써 만들 수 있다. 고체 연료는 (상부 샤프트의 흡열 부두아르 반응을 피하기 위해) 측면 공급기를 통해 장입되며, 프로세스에 필요한 대부분의 에너지를 제공한다. 이 에너지는 일반적으로 1차 블래스트($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)와 2차 블래스트에 의해 형성되며, 여기서 노상에서 고체 연료가 가스화되면서 생성된 상류 CO가 연소된다($2 \text{ CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2$).

[0970] 특정한 예시적인 실시예에서, 수정-테크노어드 프로세스는 바인더로서 시멘트를 사용하여 140 메시 미만 크기의 철광석 미분, 200 메시 미만 크기의 바이오제닉 시약 미분, 및 140 메시 미만 크기의 소석회와 같은 플럭스를 펠릿화하는 것을 포함한다. 펠릿은 테크노어드 노 상단에 공급되기 전에 200°C에서 경화되고 건조된다. 노 내에서 장입물의 총 체류 시간은 약 30 내지 40분이다. 40 mm 내지 80 mm 크기 범위의 고체 연료 형태의 바이오제닉 시약이 측면 공급기를 사용하여 고온 펠릿 영역 아래의 노에 공급된다. 약 1150°C의 고온 블래스트 공기가 노 측면에 위치한 송풍구를 통해 송풍되어 바이오제닉 탄소에 연소 공기를 제공한다. 소량의 노 가스가 측면 공급기를 통해 유동하도록 허용되어 고체 연료 건조 및 예열에 사용된다. 상부 샤프트에서 CO의 후연소를 촉진하기 위해 저온 블래스트 공기를 더 높은 지점에서 송풍한다. 생산된 고온 금속은 레이들 카의 레이들로 탭핑되며, 레이들은 슬래그 제거를 위해 레이들을 기울일 수 있다. 액체 철은 선택적으로 레이들에서 탈황되고, 슬래그가 슬래그 냄비에 굽어 모여진다. 고온 금속은 전형적으로 약 3 내지 5 wt%의 탄소를 함유한다.

[0971] 통상적으로, 외부 CO나 H_2 는 테크노어드 노를 사용한 자가 환원 프로세스에서 중요한 역할을 하지 않는다. 그러나, 외부 H_2 또는 (환원 가스로부터의) CO는 위 반응에서($\text{Fe}_x\text{O}_y + y \text{ CO} \rightarrow x \text{ Fe} + y \text{ CO}_2$) 또는 수소를 반응물로 사용하는 반응($\text{Fe}_x\text{O}_y + y \text{ H}_2 \rightarrow x \text{ Fe} + y \text{ H}_2\text{O}$)에서 산화철의 전환율을 증가시킴으로써 전반적인 화학 반응을 도울 수 있다. 환원 화학은 적어도 펠릿 또는 브리켓의 표면에서 보조될 수 있으며, 그리고 가능하게는, 고온 환원 가스의 물질 전달이 신속하기 때문에 펠릿이나 브리켓의 벌크 상(bulk phase) 내에서 보조될 수 있다. 본 개시의 일부 실시예는 블래스트 노의 양태와 테크노어드 노의 양태를 조합하여, 노 내의 환원 가스의 사용에 더하여 자가 환원 펠릿 또는 브리켓이 이용될 수 있게 한다.

[0972] 이전에 언급한 바와 같이, 금속 광석 가공을 위한 많은 수의 가능한 노 구성이 존재한다. 본 명세서에서는 모든 가능한 노에서 발생할 수 있는 다양한 조건 및 화학을 자세히 설명하지는 않지만, 본 기술 분야의 숙련자는 본 발명의 원리가 본질적으로 금속 광석에서 금속을 제조하는 프로세스 중 소정 위치에서 탄소를 사용하는 임의의 노 또는 프로세스에 적용될 수 있음을 이해할 것이다.

[0973] 또한, 일부 프로세스는 바이오코크스 함유 펠릿을 이용하고, 일부 프로세스는 환원 가스를 이용하고, 일부 프로세스는 바이오코크스 함유 펠릿과 환원 가스를 모두 이용한다는 것도 관찰할 수 있을 것이다. 본 출원에 제공된 프로세스는 고체 바이오코크스 함유 펠릿뿐만 아니라 환원 가스를 모두 생산할 수 있다. 일부 실시예에서는, 고체 바이오코크스 함유 펠릿만이 금속 광석 전환 프로세스에 사용된다. 다른 실시예에서는, 금속 광석 전환 프로세스에서 환원 가스만이 사용된다. 또 다른 실시예에서는 바이오코크스 함유 펠릿과 환원 가스가 모두 금속 광석 전환 프로세스에 사용된다. 재생 가능 탄소의 두 공급원을 모두 이용하는 이러한 실시예에서, 환원 가스로부

터의 금속 광석 전환에서 전체 탄소 사용량의 백분율은 약, 적어도 약 또는 최대 약 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95% 또는 100%일 수 있다. 다른 탄소 사용량은 바이오코크스 함유 펠릿으로부터 나올 수 있다. 대안적으로, 다른 탄소 사용량의 일부 또는 전부가 석탄 미분이나 종래의 코크스 미분과 같은 종래의 탄소 투입물에서 나올 수 있다.

[0974] 바이오카본 조성물의 환원 가스로의 전환

[0975] 일부 변형에서는 환원 가스를 생성하기 위해 바이오코크스 조성물(펠릿, 분말 또는 다른 형태)을 사용하며, 환원 가스는 프로세스에서 현장에서 이용될 수 있거나 회수 및 판매될 수 있다.

[0976] 환원 가스(본 출원에서는 "바이오-환원제 가스(bio-reductant gas)"라고도 지칭됨)의 선택적인 생산이 이제 더 설명될 것이다. 바이오코크스 조성물을 환원 가스로 전환하는 과정은 바이오-환원제 형성 유닛이라고 지칭될 수 있는 반응기에서 발생한다.

[0977] 반응물은 바이오코크스 조성물과 반응하여 환원 가스를 생성하는 데 사용될 수 있다. 반응물은 산소, 스팀 또는 그 조합 중에서 선택될 수 있다. 일부 실시예에서, 산소가 스팀과 혼합되고, 그리고 생성된 혼합물이 제2 반응기에 추가된다. 산소 또는 산소 농후 공기를 첨가하여 탄소를 산소로 부분적으로 또는 전체 산화시키는 것과 같은 발열 반응을 야기하거나; 환원 가스에서 더욱 유리한 H_2/CO 비율을 달성하거나; (iii) 환원 가스 수율을 증가시키거나; 또는 (iv) 예를 들어, CO_2 , 열분해 생성물, 타르, 방향족 화합물 또는 기타 바람직하지 않은 생성물의 양을 감소시킴으로써 환원 가스의 순도를 증가시킬 수 있다.

[0978] 일부 실시예에서는 스팀이 원하는 반응물이다. 스팀(즉, 증기상의 H_2O)은 하나 이상의 입력 스트림으로 반응기에 도입될 수 있다. 스팀은 바이오카본 펠릿에 함유된 습기에 의해 생성된 스팀뿐만 아니라 물을 생성하는 임의의 화학 반응에 의해 생성된 스팀도 포함할 수 있다.

[0979] 본 출원에서 화학 종의 "비율(ratio)"에 대한 모든 언급은 달리 표시되지 않는 한 몰 비율에 대한 언급이다. 예를 들어, H_2/CO 비율 1은 이산화탄소 1몰당 수소 1몰을 의미한다.

[0980] 산소나 스팀을 추가하면 스팀 개질, 부분 산화, 수성가스 전환(WGS) 또는 연소 반응이 발생할 수 있다. 예시적인 반응이 예를 들어, 셀룰로스 공급원료에서 발견되는 셀룰로스 반복 유닛($C_6H_{10}O_5$)에 관련하여 아래에 제시된다. 바이오코크스 함유 펠릿을 비롯하여 탄소 함유 임의의 공급원료에서 유사한 반응이 일어날 수 있다.

[0981] 스팀 개질 $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 6 CO + 6 H_2$

[0982] 부분 산화 $C_6H_{10}O_5 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 6 CO + 5 H_2$

[0983] 수성가스 전환 $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$

[0984] 완전 연소 $C_6H_{10}O_5 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 5 H_2O$

[0985] 바이오-환원제 형성 유닛은 환원 가스를 생성하는 적어도 하나의 화학 반응을 야기할 수 있는 임의의 반응기이다. 본 기술 분야에 잘 알려진 종래의 스팀 개질기가 촉매와 함께 또는 촉매 없이 사용될 수 있다. 다른 가능성은 자열 개질기, 부분 산화 반응기 및 여러 반응 메커니즘을 조합하는(예를 들어, 부분 산화 후 수성가스 전환) 다단 반응기를 포함한다. 반응기 구성은 고정층, 유동층, 복수의 마이크로채널 또는 소정의 다른 구성일 수 있다.

[0986] 일부 실시예에서, 반응물로서 스팀의 총량은 공급 물질의 탄소 몰당 적어도 약 0.1몰의 스팀이다. 다양한 실시예에서, 탄소 몰당 적어도 약 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0몰 이상 중 임의의 스팀이 첨가되거나 존재한다. 일부 실시예에서, 탄소 몰당 약 1.5-3.0몰 사이의 스팀이 첨가되거나 존재한다.

[0987] 제2 반응기에 첨가되는 스팀의 양은 열분해 반응기의 조건 같은 요인에 따라 달라질 수 있다. 열분해가 탄소 농후 고체 물질을 생성할 때 일반적으로 더 많은 스팀(또는 더 많은 산소)을 사용하여 CO 및 H_2 를 생성하는 데 이용할 수 있는 C에 필요한 H 및 O 원자를 추가한다. 전체 시스템의 관점에서 볼 때, 바이오코크스 함유 펠릿에 함유된 습기는 얼마나 많은 추가적인 양의 물(스팀)이 프로세스에 첨가될지를 결정하기 위해 고려될 수 있다.

[0988] 예시적인 산소 대 스팀의 비율(O_2/H_2O)은 제2 반응기에서 약 2, 1.5, 1, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01 이하

중 임의의 것 이하이다. O_2/H_2O 의 비율이 1보다 더 클 때, 연소 반응이 부분 산화에 비해 우세해지기 시작하여 바람직하지 않게 낮은 CO/CO_2 비율을 생성할 수 있다.

[0989] 일부 실시예에서, 스팀이 없는 산소가 반응물로서 사용된다. 산소는 실질적으로 순수한 형태로 추가될 수 있거나, 또는 선택적으로 산소 농축 공기의 첨가를 통해 프로세스에 공급될 수 있다. 일부 실시예에서, 산소가 농축되지 않은 공기가 추가된다. 다른 실시예에서, 예를 들어 인근 공기 분리 플랜트로부터의 스트림일 수 있는 오프-스펙 또는 재순환 스트림으로부터의 농축 공기가 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, N_2 의 양이 감소된(즉, 79 vol% 미만) 농축 공기를 사용하면 생성된 환원 가스에서 더 적은 N_2 를 유발한다. N_2 를 제거하는 데 비용이 많이 들 수 있기 때문에 N_2 이 더 적거나 전혀 없는 환원 가스를 생성하는 방법이 전형적으로 바람직하다.

[0990] 일부 실시예에서, 산소의 존재는 산소가 없는 동일한 방법에 의해 생성된 비율과 비교하여 환원 가스 내 H_2/CO 의 비율을 변경한다. 환원 가스의 H_2/CO 비율은 약 0.5 내지 약 2.0 사이, 예컨대 약 0.75-1.25 사이, 약 1-1.5, 또는 약 1.5-2.0일 수 있다. 알 수 있는 바와 같이, 증가된 수성가스 전환(더 높은 스팀 첨가 속도에 의해)은 예컨대, 적어도 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 또는 심지어 그 이상과 같은 더 높은 H_2/CO 비율을 생성하는 경향이 있으며, 이는 수소 생산을 포함한 특정 응용 분야에 바람직할 수 있다.

[0991] 촉매는 선택적으로 환원 가스를 생성하기 위해 반응기에서 이용될 수 있다. 촉매는 알칼리 금속염, 알칼리 토금속 산화물 및 염, 광물 물질 또는 석탄 내 회, 전이 금속 및 이들의 산화물 및 염, 그리고 공융염 혼합물을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다. 촉매의 특정 예는 수산화칼륨, 탄산칼륨, 수산화리튬, 탄산리튬, 수산화세슘, 산화니켈, 니켈 치환 합성 운모 몬모릴로나이트(NiSMM), NiSMM 지지 폴리브텐, 수산화철, 질산철, 철-칼슘 합금 염, 니켈 우라닐 산화물, 불화나트륨 및 빙정석을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0992] 다른 예시적인 촉매에는 니켈, 산화니켈, 로듐, 루테튬, 이리듐, 팔라듐 및 백금이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 이러한 촉매는 예를 들어 감마-알루미나(선택적으로 마그네슘, 란타늄 또는 바륨과 같은 안정화 요소로 도핑됨)와 같은 하나 이상의 지지체 물질 상에 코팅되거나 침착될 수 있다.

[0993] 시스템에 첨가되기 전에, 임의의 촉매는 총 표면적, 활성 표면적, 사이트 밀도, 촉매 안정성, 촉매 수명, 촉매 조성, 표면 거칠기, 표면 분산, 다공성, 밀도 또는 열 확산율에 영향을 미치는 알려진 기술을 사용하여 전처리되거나 활성화될 수 있다. 촉매의 전처리에는 하소, 워시코트 추가, 입자 크기 감소 및 열적 또는 화학적 수단에 의한 표면 활성화가 포함되지만 이에 제한되지 않는다.

[0994] 촉매 첨가는 먼저 촉매(들)를 물 또는 가스화 또는 개질될 수 있는 임의의 탄화수소와 같은 용매에 용해시키거나 슬러리화함으로써 수행될 수 있다. 일부 실시예에서, 촉매는 이러한 슬러리를 용기에 직접 주입하여 추가된다. 일부 실시예에서는 촉매를 스팀에 추가하고, 스팀/촉매 혼합물을 시스템에 추가한다. 이러한 실시예에서, 첨가된 촉매는 스팀에서 평형 용해도 또는 그 근방에 있을 수 있거나 스팀에 동반된 입자로서 도입되어 시스템에 도입될 수 있다.

[0995] 물질은 일반적으로 단일 스크류, 트윈 스크류, 램 등에 의해 반응기 안팎으로 운반될 수 있다. 물질은 물리적 힘(금속 접촉), 압력 구동 유동, 공압 구동 유동, 원심 유동, 중력 유동, 유동화 유동 또는 소정의 다른 알려진 고체상 및 가스상 이동 수단을 통해 기계적으로 운반될 수 있다. 특히, 기계적으로 강인할 필요가 있는 바이오카본 펠릿 층 위에 배치된 금속 산화물 층을 사용하는 실시예에서는 반응기에서 바이오카본 펠릿의 고정층을 이용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0996] 일부 실시예에서, 반응기는 환원 가스를 생성하기 위해 바이오코크스 함유 조성물의 가스화를 이용한다. 가스화는 전형적으로 약 600°C에서 약 1100°C의 상승된 온도에서 수행된다. 반응성이 낮은 바이오제닉 시약은 더 높은 동작 온도가 필요하다. 도입되는 반응물의 양(예를 들어, 공기, 산소, 농축 공기 또는 산소-스팀 혼합물)은 전형적으로 가스화 온도를 제어하는 주요인이 된다. 바이오매스 가스화에서는 대기압으로부터 약 50bar까지의 동작 압력이 사용되었다. 또한, 가스화에는 반응물, 일반적으로 공기, 고순도 산소, 스팀 또는 이러한 가스의 일부 혼합물이 필요하다.

[0997] 가스화기는 용기 내에서 고체를 지지하는 수단, 고체와 가스 둘 모두의 유동 방향, 반응기에 열을 공급하는 방법에 따라 구별될 수 있다. 가스화기가 대기압에 가까운 압력에서 동작하는지 또는 높은 압력에서 동작하는지 여부, 및 가스화기가 공기 송풍식인지 산소 송풍식인지 여부 또한 구별되는 특성이다. 일반적인 분류는 고정층 상승 기류, 고정층 하강 기류, 버블링 유동층 및 순환 유동층이 있다.

- [0998] 일반적으로 고정층 가스화기는 밀짚, 옥수수대 또는 정원 폐기물과 같은 섬유질 초본 공급원료를 처리할 수 없다. 그러나, 개시된 프로세스에서 바이오매스는 먼저 펠릿화된 바이오제닉 시약으로 열분해되고, 그리고 바이오카본 펠릿은 가스화될 수 있다. 고정층 가스화기를 사용하면 바이오카본 펠릿을 직접 가스화할 수 있으며, 펠릿 크기를 반드시 감소시킬 필요는 없다.
- [0999] 순환 유동층 가스화 기술은 Lurgi 및 Foster Wheeler로부터 입수할 수 있으며 바이오매스와 기타 폐기물에 이용되는 기존 가스화 기술의 대부분을 나타낸다. 버블링 유동층 가스화(예를 들어, U-GAS® 기술)가 상업적으로 사용되었다.
- [1000] 직접 가열식 가스화기는 단일 반응 용기에서 흡열 및 발열 가스화 반응을 수행하고; 추가 가열이 필요 없다. 이와 대조적으로, 간접적으로 가열 가스화기는 외부 열원이 필요하다. 간접적으로, 가열되는 가스화기는 일반적으로 2개의 용기를 사용한다. 제1 용기는 스팀을 이용해 공급물을 가스화한다(흡열 프로세스). 열은 일반적으로 모래인 열 전달 매체를 순환시켜 공급된다. 제1 용기에서 생성된 환원 가스와 고체 숯은 모래와 함께 분리된다. 혼합된 숯과 모래는 제2 용기에 공급되고, 숯을 공기와 함께 연소시켜 모래를 가열하는 방식이다. 고온 모래는 제1 용기로 다시 순환된다.
- [1001] 바이오코크스 조성물은 "건식 공급물(dry feed)"(선택적으로 습기는 포함하지만 유리 액체상은 없음)로 가스화기에 도입되거나 물에 용해된 슬러리 또는 현탁액으로 도입될 수 있다. 건식 공급 가스화기는 전형적으로 높은 통과당 탄소 전환율을 허용하여 환원 가스와 우수한 에너지 효율을 허용한다. 건식 공급 가스화기에서, 가스화 반응에 의해 방출된 에너지는 가스화기가 극도로 높은 온도에 도달할 수 있게 한다. 이 문제는 습식 벽 설계를 사용하면 해결할 수 있다.
- [1002] 일부 실시예에서, 가스화기에 대한 공급물은 수소 함량이 높은 바이오카본 펠릿이다. 생성된 환원 가스는 수소가 비교적 농후하며, $H_2/CO > 1.5$ 이상과 같이 높은 H_2/CO 비율을 갖는다.
- [1003] 일부 실시예에서, 가스화기로의 공급물은 수소 함량이 낮은 바이오코크스 함유 펠릿을 포함한다. 그 결과로 생성되는 환원 가스는 비교적 낮은 H_2/CO 비율을 가질 것으로 예상된다. $H_2/CO > 1$ 을 요구하는 하류 프로세스의 경우, 가스화기 온도를 조절하고(현열 효과 및/또는 흡열 화학을 통해), 그리고, H_2/CO 비율을 더 높고 더욱 바람직한 비율로 전환시키는 둘 모두를 위해 물이나 스팀을 가스화기에 주입하는 것이 바람직할 수 있다. 물 추가는 또한 스팀 개질 화학을 통해 흡열 소비로 온도 조절에 기여할 수 있다. 스팀 개질에서 H_2O 는 탄소나 타르, 벤젠/톨루엔/크실렌과 같은 탄화수소와 반응하여 환원 가스를 생성하고 단열 가스화 온도를 낮춘다.
- [1004] 특정 변형에서, 가스화기는 버블링 유동화 가스화 반응기와 같은 유동층 가스화기이다. 유동화는 가스화기 층 내의 온도가 실질적으로 균일해지게 한다. 알루미늄 모래나 실리카 모래 같은 유동화 층 물질은 잠재적인 마찰 문제를 감소시킬 수 있다. 가스화기 온도는 충분히 낮은 온도로 조절되어 회 입자가 고체에서 용융 형태- 가스화기 내에서 응집 및 유동화 손실을 야기할 수 있음-로 변형되기 시작하지 않도록 하는 것이 바람직하다.
- [1005] 유동층 가스화기를 사용하는 경우, 모든 성분의 총 유량은 가스화기 층이 유동화되도록 보장해야 한다. 총 가스 유량과 층 직경은 가스화기를 통한 가스 속도를 설정한다. 적절한 유동화를 보장하기 위해서는 올바른 속도를 유지해야 한다.
- [1006] 변형에서, 가스화기 유형은 동반 유동 슬래그화, 동반 유동 비슬래그화, 수송, 버블링 유동층, 순환 유동층 또는 고정층일 수 있다. 일부 실시예에서는 가스화 촉매를 사용한다.
- [1007] 순환 유동층 가스화기를 사용할 수 있으며, 여기서는, 가스, 모래 및 공급원료(예를 들어, 파쇄 또는 미분화된 바이오카본 펠릿)가 함께 이동한다. 예시적인 수송 가스는 재순환 생성물 가스, 연소 가스 또는 재순환 가스를 포함한다. 모래로부터의 높은 열 전달 속도는 공급원료의 신속한 가열을 보장하며, 석마는 일반 유동층보다 더 강할 것으로 예상된다. 분리기를 사용하면 환원 가스를 모래와 숯 입자로부터 분리할 수 있다. 모래 입자는 유동화 버너 용기에서 재가열되어 반응기로 재순환될 수 있다.
- [1008] 역류 고정층 가스화기가 사용되는 일부 실시예에서, 반응기는 가스화제(예컨대, 스팀, 산소 또는 재순환 가스)가 그를 통해 역류 구성으로 유동하는 공급원료의 고정층을 포함하거나 본질적으로 그로 구성된다. 회는 건조 상태로 제거되거나 슬래그로서 제거된다.
- [1009] 병류 고정층 가스화기가 사용되는 일부 실시예에서, 반응기는 역류형과 유사하지만 가스화제 가스는 공급원료와 병류 구성으로 유동한다. 소량의 공급원료를 연소하거나 외부 열원으로부터 층의 상부에 열이 추가된다. 생성된

가스는 고온으로 반응기를 빠져나가며, 이 열의 대부분은 층 상단에 추가된 가스화제로 전달되어 우수한 에너지 효율을 초래한다.

- [1010] 유동층 반응기가 사용되는 일부 실시예에서, 공급원료는 재순환 가스, 산소, 공기 또는 스팀에 의해 유동화된다. 회는 건조한 상태로 제거되거나, 유동화되지 않는 무거운 응집체로서 제거될 수 있다. 고체의 재순환이나 후속 연소가 사용되어 전환을 증가시킬 수 있다. 유동층 반응기는 슬래그화 반응기의 벽을 손상시킬 수 있는 고도로 부식성인 회를 형성하는 공급원료에 유용하다.
- [1011] 동반 유동 가스화기가 사용되는 일부 실시예에서, 바이오카본 펠릿은 병류 유동하는 산소, 공기 또는 재순환 가스로 미분화 및 가스화된다. 가스화 반응은 매우 미세한 입자의 고밀도 구름 속에서 발생한다. 높은 온도를 사용하여, 환원 가스에서 낮은 양의 타르와 메탄을 제공할 수 있다.
- [1012] 동반 유동 반응기는 동작 온도가 전형적으로 회 용합 온도를 훨씬 초과하기 때문에 회의 대부분을 슬래그로서 제거한다. 회의 더 작은 부분은 매우 미세한 건조 비산 회나 비산 회 슬러리로서 생성된다. 특정 동반층 반응기는 부분적으로 응고된 슬래그로 덮인 내부 수냉 또는 스팀 냉각식 벽이 있다.
- [1013] 가스화기 챔버는 프리보드의 적합한 구성이나 내부 사이클론의 사용을 통해 적절한 열 회수 수준으로 하류 동작으로의 고체의 이전을 유지하도록 설계될 수 있다. 미반응 탄소는 가스화기 챔버 하단으로부터 인출되어 냉각된 후 회수될 수 있다.
- [1014] 가스화기는 부분 산화, 역 수성가스 전환 또는 탄소 함유 종의 건식(CO_2) 개질에 효과적인 촉매와 같은 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있다.
- [1015] 일부 실시예에서는, 버블링 유동층 탈휘발 반응기가 이용된다. 반응기는 고온 재순환 가스 스트림에 의해 예상 슬래그화 온도보다 더 낮은 약 600°C 까지 적어도 부분적으로 가열된다. 제2 반응기에는 또한 스팀, 산소 또는 공기가 도입될 수 있다. 두 번째는 프리보드의 적합한 구성이나 내부 사이클론의 사용을 통해 하류의 열 회수에 적절한 수준으로 고체의 이전을 유지하도록 설계될 수 있다. 미반응 숯은 탈휘발 챔버 하단으로부터 인출되어 냉각된 다음 유틸리티 보일러에 공급되어 이 스트림의 잔여 발열량이 회수될 수 있다.
- [1016] 유동층 가스화기를 사용하는 경우, 공급원료는 재순환 가스와 같은 가스에 의해 유동화된 고온 모래의 층으로 도입될 수 있다. 본 출원에서 "모래"에 대한 언급은 또한 예컨대, 유리 입자, 회수된 회 입자 등과 유사하고 실질적으로 불활성인 물질도 포함한다. 유동화된 모래로부터의 높은 열 전달 속도는 공급원료가 신속히 가열될 수 있게 한다. 모래 입자에 의한 마식으로 인해 약간의 삭마가 발생할 수 있다. 열은 고온 연소 가스가 유동하는 열 교환기 관을 통해 제공될 수 있다.
- [1017] 순환 유동층 반응기를 사용할 수 있으며, 여기서는 가스, 모래 및 공급원료가 함께 이동한다. 예시적인 수송 가스는 재순환 생성물 가스, 연소 가스 또는 재순환 가스를 포함한다. 모래로부터의 높은 열 전달 속도는 공급원료의 신속한 가열을 보장하며, 삭마는 일반 유동층보다 더 강할 것으로 예상된다. 분리기를 사용하면 환원 가스를 모래와 숯 입자로부터 분리할 수 있다. 모래 입자는 유동화 버너 용기에서 재가열되어 반응기로 재순환될 수 있다.
- [1018] 역류 고정층 반응기가 사용되는 일부 실시예에서, 반응기는 가스화제(예컨대, 스팀, 산소 또는 재순환 가스)가 그를 통해 역류 구성으로 유동하는 공급원료의 고정층을 포함하거나 본질적으로 그로 구성된다. 회는 건조 상태로 제거되거나 슬래그로서 제거된다.
- [1019] 병류 고정층 반응기가 사용되는 일부 실시예에서, 반응기는 역류형과 유사하지만 가스화제 가스는 공급원료와 병류 구성으로 유동한다. 소량의 공급원료를 연소하거나 외부 열원으로부터 층의 상부에 열이 추가된다. 환원 가스는 고온으로 반응기를 빠져나가며, 이 열의 대부분은 층 상단에 추가된 반응물로 전달되어 우수한 에너지 효율을 초래한다. 이 구성에서는 타르가 탄소의 고온 층을 통과하므로 타르 수준은 역류형을 사용할 때보다 더 낮을 것으로 예상된다.
- [1020] 유동층 반응기가 사용되는 일부 실시예에서, 공급원료는 재순환 가스, 산소, 공기 또는 스팀에 의해 유동화된다. 회는 건조한 상태로 제거되거나, 유동화되지 않는 무거운 응집체로서 제거된다. 고체의 재순환이나 후속 연소가 사용되어 전환을 증가시킬 수 있다.
- [1021] 열 및 물질 전달을 개선시키기 위해 노즐을 사용하여 반응기에 물을 도입할 수 있으며, 노즐은 일반적으로 유체가 오리피스를 통해 밀폐된 챔버나 파이프로 진입할 때 유체 유동의 방향이나 특성을 제어하도록 설계된 기계

디바이스이다. 노즐은 물 액적 크기를 감소시켜 미세한 물 스프레이를 생성할 수 있다. 노즐은 분무기 노즐(연료 분사기와 유사), 액체를 접선 방향으로 분사하는 스월 노즐 등 중에서 선택할 수 있다.

[1022] 수원은 프로세스 응축수, 기타 재활용수, 폐수, 보충수, 보일러 급수, 도시 용수 등의 직접 배관을 포함할 수 있다. 물은 선택적으로 먼저 세정, 정제, 처리, 이온화, 증류 등의 과정을 거칠 수 있다. 여러 수원을 사용하는 경우, 다양한 수원의 체적 비율이 가능하다. 일부 실시예에서, 제2 반응기의 물의 일부 또는 전부는 폐수이다.

[1023] 일부 변형에서, 환원 가스는 다른 생성물로 전환되기 전에 여과, 정제 또는 달리 조절된다. 예를 들어, 냉각된 환원 가스가 조절 유닛에 도입될 수 있고, 컨디셔닝 유닛에서, 벤젠, 톨루엔, 에틸 벤젠, 크실렌, 황 화합물, 질소, 금속 또는 기타 불순물이 환원 가스로부터 선택적으로 제거된다.

[1024] 일부 실시예는 환원 가스 세정 유닛을 포함한다. 환원 가스 세정 유닛은 그 설계에 있어서 특별히 제한이 없다. 예시적인 환원 가스 세정 유닛은 사이클론, 원심분리기, 필터, 멤브레인, 용매 기반 시스템 및 미립자 또는 기타 특정 오염물을 제거하는 다른 수단을 포함한다. 일부 실시예에서, 산성 가스 제거 유닛이 포함되며, 환원 가스로부터 H_2S , CO_2 또는 기타 산성 가스를 제거하기 위해 본 기술 분야에 알려진 임의의 수단일 수 있다.

[1025] 산성 가스 제거 단계의 예는 CO_2 에 대한 하나 이상의 용매를 사용한 CO_2 제거 또는 압력 스윙 흡착 유닛에 의한 CO_2 제거를 포함한다. 반응성 용매 기반 산성 가스 제거에 적절한 용매는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 디이소프로필아민 및 아미노에톡시에탄올을 포함한다. 물리적 용매 기반 산성 가스 제거에 적합한 용매는 폴리에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르(예컨대, Selexol® 프로세스) 및 냉장 메탄올(예컨대, Rectisol® 프로세스)을 포함한다.

[1026] 본 발명에 따라 설명된 바와 같이 생성된 환원 가스는 다양한 방식으로 이용될 수 있다. 환원 가스는 일반적으로 수소, 일산화탄소, 메탄, 올레핀(예컨대, 에틸렌), 산소화물(예컨대, 디메틸 에테르), 알콜(예컨대, 메탄올 및 에탄올), 파라핀 및 기타 탄화수소로 화학적으로 전환 또는 정제될 수 있다. 환원 가스는 피셔-트롭쉬 화학에 의해 선형 또는 분지형 C_5 - C_{15} 탄화수소, 디젤 연료, 가솔린, 왁스 또는 올레핀으로; 다양한 촉매에 의해 혼합 알콜로; 이소합성에 의한 이소부탄으로; 수소 생산 및 이어서 하버 프로세스에 의해 암모니아로; 옥소합성에 의해 알데히드와 알콜로; 및 다양한 프로세스를 통해 디메틸 에테르, 아세트산, 에틸렌, 프로필렌 및 포름알데히드를 포함한 많은 메탄올 유도체로 전환될 수 있다. 환원 가스는 또한 고체 산화물 연료 전지, 스틸링 엔진, 마이크로 터빈, 내연 기관, 열전 발전기, 스크롤 팽창기, 가스 버너 또는 열-광발전 디바이스와 같은 에너지 변환 디바이스를 사용하여 에너지로 전환될 수 있다.

[1027] 본 상세한 설명에서, 본 발명을 이해하고 실시할 수 있는 방식에 관한 본 발명의 다수의 실시예 및 비제한적인 예가 참조되었다. 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않으면서 본 출원에 제시된 모든 특징과 이점을 제공하지는 않는 다른 실시예가 이용될 수 있다. 본 발명은 본 출원에 설명된 방법과 시스템의 일상적인 실험과 최적화를 통합한다. 이러한 수정 및 변형은 청구범위에 의해 정의된 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 고려된다.

[1028] 본 명세서에 인용된 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은 각각의 간행물, 특허 또는 특허 출원이 구체적으로 개별적으로 본 출원에 제시된 것처럼 전체 내용이 참조로 본 출원에 통합된다. 본 출원에 참조로서 통합된 자료가 본 개시와 충돌하는 경우, 본 개시가 우선한다.

[1029] 앞서 설명된 방법 및 단계가 특정 순서로 발생하는 특정 이벤트를 나타내는 경우, 본 기술 분야의 숙련자는 특정 단계의 순서가 수정될 수 있으며 이러한 수정이 본 발명의 변형에 따른다는 것을 인식할 것이다. 추가적으로, 가능하면 특정 단계는 병렬 프로세스에서 동시에 수행될 수 있을 뿐만 아니라 순차적으로 수행될 수도 있다.

[1030] 따라서, 본 발명의 변형이 본 개시의 정신 내에 있거나 첨부된 청구항에서 발견되는 발명과 동일하거나 개시된 정신 내에 있는 한, 본 특허는 이러한 변형도 마찬가지로 포괄하는 것을 의도한다. 본 발명은 청구범위에 의해 서만 제한된다.

[1031] 예

[1032] 예 1: 혼합된 경목/연목의 열분해로 획득한 바이오가스를 이용한 바이오코크스 생산.

[1033] 경목과 연목의 혼합을 함유하는 목재 칩이 바이오매스 공급원료로 제공된다. 목재 칩의 평균 크기는 길이가 약 25 밀리미터, 폭이 약 25 밀리미터, 두께가 약 5 밀리미터이다.

- [1034] 바이오매스 공급원료는 약 600℃의 열분해 온도에서 연속 열분해 반응기에서 열분해되며, 이때 사용되는 열분해 고체상 체류 시간은 약 30분이다. 열분해 압력은 본질적으로 N₂로 구성된 불활성 가스 하에서 약 1bar(대기압)이다. 열분해 반응기에는 고체 출력(열분해 고체)과 증기 출력(열분해 증기)이 있다. 탄소를 함유한 열분해 고체는 호퍼에 수집되며, 평균 입자 크기가 약 500 마이크론인 과립 형태이다. 열분해 증기에는 CO, CO₂, H₂O, 그리고 다양한 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜이 함유되어 있다.
- [1035] 열분해 증기는 키네틱 인터페이스 반응기에서 바이오코크스로 전환된다. 키네틱 인터페이스 반응기는 열분해 고체가 키네틱 인터페이스 매체로서 실질적으로 한 방향으로 유동하는 역류 회전로이다. 열분해 증기는 회전로에 공급되고 열분해 고체의 유동 방향과 실질적으로 반대 방향으로 유동한다. 키네틱 인터페이스 반응기는 약 900℃의 온도, 약 1bar의 압력, 약 120분의 고체상 체류 시간 및 약 30분의 증기상 체류 시간에서 동작된다. 추가적인 코킹 촉매는 키네틱 인터페이스 반응기에 추가되지 않는다. 열분해 증기는 반응하여 바이오코크스(고체 생성물)와 오프-가스(증기 생성물)를 형성하는 데, 오프-가스는 예를 들어, 열분해 증기의 산소와 수소 함량으로부터 형성된 물 등을 함유한다. 열분해 증기의 고체로의 탄소 전환율은 약 80%이이고, 열분해 증기의 CO 및 CO₂로의 탄소 전환율은 약 10%이고, 그리고 열분해 증기의 약 10%는 전환되지 않고 (CO, CO₂, H₂O 등과 함께) 반응기 오프-가스 스트림의 일부로 남겨진다. 따라서, "탄소 함유 증기의 탄소 전환율(carbon conversion of the carbon-containing vapor)"은 약 80%이다.
- [1036] 회전로의 고체 출력물에서 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체가 수집된다. 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 각각의 입자는 열분해 고체의 초기 과립을 함유하는 코어와, 바이오코크스로 전환된 열분해 증기의 고체 반응 생성물을 함유하는 셸이다. 주사 전자 현미경으로 관찰할 수 있는 바와 같이, 열분해 고체 코어와 바이오코크스 셸 사이에는 불연속적인 인터페이스가 있다.
- [1037] ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 약 80 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D6866에 따른 ¹⁴C/¹²C 동위 원소 측정 결과, 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 100% 재생 가능 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 바이오코크스 부분은 약 85 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 추정된다. 바이오코크스 자체는 100% 재생 가능 탄소를 함유해야 하며, 그 이유는 ¹⁴C/¹²C 동위 원소 측정에서 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 전체가 100% 재생 가능 탄소를 갖고, 바이오코크스는 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 일부(외부 영역)인 것으로 나타내기 때문이다.
- [1038] 원하는 경우 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 전체를 바이오코크스 응용 분야에서, 예컨대, 구조 바이오코크스를 위해, 지지 매트릭스, 환원제 및/또는 에너지 운반체로서 이용할 수 있다. 선택적으로, 열분해 증기로부터 형성된 바이오코크스는 분리 및 회수를 통해 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 회수될 수 있다.
- [1039] 예 2: 바이오가스로부터의 바이오코크스 생산.
- [1040] 경목과 연목의 혼합을 함유하는 목재 칩이 바이오매스 공급원료로 제공된다. 목재 칩의 평균 크기는 길이가 약 25 밀리미터, 폭이 약 25 밀리미터, 두께가 약 5 밀리미터이다.
- [1041] 바이오매스 공급원료는 약 650℃의 열분해 온도에서 연속 열분해 반응기에서 열분해되며, 이때 사용되는 열분해 고체상 체류 시간은 약 20분이다. 열분해 압력은 본질적으로 N₂로 구성된 불활성 가스 하에서 약 1bar(대기압)이다. 열분해 반응기에는 고체 출력(열분해 고체)과 증기 출력(열분해 증기)이 있다. 탄소를 함유한 열분해 고체는 호퍼에 수집되며, 평균 입자 크기가 약 500 마이크론인 과립 형태이다.
- [1042] 바이오가스는 음식물 쓰레기를 메탄과 소량의 다른 가스로 발효시키는 혐기성 소화조에서 얻어진다. 바이오가스는 완전 재생 가능 탄소를 함유한다. 이 바이오가스는 바이오코크스로 전환되는 탄소 함유 증기이다.
- [1043] 바이오가스는 키네틱 인터페이스 반응기에서 바이오코크스로 전환된다. 키네틱 인터페이스 반응기는 열분해 고체가 키네틱 인터페이스 매체로서 실질적으로 한 방향으로 유동하는 역류 회전로이다. 바이오가스는 회전로에 공급되고 열분해 고체의 유동 방향과 실질적으로 반대 방향으로 유동한다. 키네틱 인터페이스 반응기는 약 1000℃의 온도, 약 2bar의 압력, 약 120분의 고체상 체류 시간 및 약 30분의 증기상 체류 시간에서 동작된다. 추가적인 코킹 촉매는 키네틱 인터페이스 반응기에 추가되지 않는다. 바이오가스는 반응하여 바이오코크스(고체 생성물)와 예를 들어, CO와 CO₂를 함유하는 오프-가스(증기 생성물)를 형성한다. 바이오가스의 고체로의 탄소 전

환율은 약 75%이고, 바이오가스의 CO 및 CO₂로의 탄소 전환율은 약 20%이고, 약 5%의 바이오가스는 전환되지 않은 상태로 반응기 오프-가스 스트림(반응하지 않은 CH₄, CO, CO₂, H₂O 등을 함유)의 일부로 존재한다. 따라서, "탄소 함유 증기의 탄소 전환율"은 약 75%이다.

[1044] 회전로의 고체 출력물에서 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체가 수집된다. 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 각각의 입자는 열분해 고체의 초기 과립을 함유하는 코어와, 바이오코크스로 전환된 바이오가스의 고체 반응 생성물을 함유하는 셸이다. 주사 전자 현미경으로 관찰할 수 있는 바와 같이, 열분해 고체 코어와 바이오코크스 셸 사이에는 불연속적인 인터페이스가 있다.

[1045] ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 약 75 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D6866에 따른 ¹⁴C/¹²C 동위 원소 측정 결과, 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 100% 재생 가능 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 바이오코크스 부분은 약 80 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 추정된다. 바이오코크스는 ¹⁴C/¹²C 동위 원소 측정에 따른 100% 재생 가능 탄소를 함유한다.

[1046] 원하는 경우 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 전체를 바이오코크스 응용 분야에서, 예컨대, 구조 바이오코크스를 위해, 지지 매트릭스, 환원제 및/또는 에너지 운반체로서 이용할 수 있다. 선택적으로, 바이오가스로부터 형성된 바이오코크스는 분리 및 회수를 통해 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 회수될 수 있다.

[1047] 예 3: 혼합된 경목/연목의 열분해로 획득된 바이오리퀴드로부터의 바이오코크스 생산.

[1048] 경목과 연목의 혼합을 함유하는 목재 칩이 바이오매스 공급원료로 제공된다. 목재 칩의 평균 크기는 길이가 약 25 밀리미터, 폭이 약 25 밀리미터, 두께가 약 5 밀리미터이다.

[1049] 바이오매스 공급원료는 약 600℃의 열분해 온도에서 연속 열분해 반응기에서 열분해되며, 이때 사용되는 열분해 고체상 체류 시간은 약 30분이다. 열분해 압력은 본질적으로 N₂로 구성된 불활성 가스 하에서 약 1bar(대기압)이다. 열분해 반응기에는 고체 출력(열분해 고체)과 증기 출력(열분해 증기)이 있다. 탄소를 함유한 열분해 고체는 호퍼에 수집되며, 평균 입자 크기가 약 500 마이크론인 과립 형태이다. 열분해 증기에는 CO, CO₂, H₂O, 그리고 다양한 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜이 함유되어 있다.

[1050] 열분해 증기는 2-스테이지 응축기로 보내지며, 제1 응축기 스테이지에서 많은 양의 물을 응축시킨 다음 제2 응축기 스테이지에서 바이오리퀴드를 응축시킨다. CO와 CO₂를 함유한 열분해 탄소 함유 증기를 포함하는 제1 응축기 스테이지의 증기 출력은 제2 응축기 스테이지로 진입한다. 제2 응축기 스테이지에서 나오는 증기 출력에는 대부분의 CO와 CO₂가 함유되어 있으며, 잠재적으로 메탄, 메탄올, 아세트산과 같은 경질 탄화수소도 함유될 수 있다. 제2 응축기 스테이지의 액체 출력물은 바이오코크스로 전환되는 바이오리퀴드이다.

[1051] 바이오리퀴드는 키네틱 인터페이스 반응기에서 바이오코크스로 전환된다. 키네틱 인터페이스 반응기는 열분해 고체가 키네틱 인터페이스 매체로서 중력에 의해 실질적으로 아래로 유동하는 수직 용기이다. 바이오리퀴드는 수직 용기로 펌핑되고 열분해 고체의 유동 방향과 반대 방향으로 실질적으로 상향 유동한다. 키네틱 인터페이스 반응기는 약 950℃의 온도, 약 3bar의 압력, 약 90분의 고체상 체류 시간, 약 40분의 액체상 체류 시간에서 동작된다. 추가적인 코킹 촉매는 키네틱 인터페이스 반응기에 추가되지 않는다. 바이오리퀴드는 반응하여 바이오코크스(고체 생성물)와 오프-가스(증기 생성물)를 형성하는 데, 이는 예를 들어 바이오리퀴드의 산소와 수소 함량(예를 들어, 아세트산의 O와 H 원자)으로 형성된 물을 함유한다. 바이오리퀴드의 고체로의 탄소 전환율은 약 90%이고, 바이오리퀴드의 CO 및 CO₂로의 탄소 전환율은 약 10%이고, 전환되지 않은 바이오리퀴드는 실질적으로 존재하지 않는다. 따라서, "탄소 함유 액체의 탄소 전환율(carbon conversion of the carbon-containing liquid)"은 약 90%이다.

[1052] 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 수직 용기의 고체 출력물로서 수집된다. 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 각각의 입자는 열분해 고체의 초기 과립을 함유하는 코어와, 바이오코크스로 전환된 바이오리퀴드의 고체 반응 생성물을 함유하는 셸이다. 주사 전자 현미경으로 관찰할 수 있는 바와 같이, 열분해 고체 코어와 바이오코크스 셸 사이에는 불연속적인 인터페이스가 있다.

[1053] ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 약 85 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로

결정되었다. ASTM D6866에 따른 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위 원소 측정 결과, 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 100% 재생 가능 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 바이오코크스 부분은 약 90 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 추정된다. 바이오코크스 자체는 100% 재생 가능 탄소를 함유해야 하며, 그 이유는 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위 원소 측정에서 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 전체가 100% 재생 가능 탄소를 갖고, 바이오코크스는 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 일부(외부 영역)인 것으로 나타내기 때문이다.

[1054] 원하는 경우 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 전체를 바이오코크스 응용 분야에서, 예컨대, 구조 바이오코크스를 위해, 지지 매트릭스, 환원제 및/또는 에너지 운반체로서 이용할 수 있다. 선택적으로, 바이오리퀴드로부터 형성된 바이오코크스는 분리 및 회수를 통해 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 회수될 수 있다.

[1055] 예 4: 바이오리퀴드로부터의 바이오코크스 생산.

[1056] 경목과 연목의 혼합을 함유하는 목재 칩이 바이오매스 공급원료로 제공된다. 목재 칩의 평균 크기는 길이가 약 25 밀리미터, 폭이 약 25 밀리미터, 두께가 약 5 밀리미터이다.

[1057] 바이오매스 공급원료는 약 700°C의 열분해 온도에서 연속 열분해 반응기에서 열분해되며, 이때 사용되는 열분해 고체상 체류 시간은 약 15분이다. 열분해 압력은 본질적으로 N_2 와 약 0.1 vol%의 O_2 로 구성된 실질적 불활성 가스 하에서 약 1bar(대기압)이다. 열분해 반응기에는 고체 출력(열분해 고체)과 증기 출력(열분해 증기)이 있다. 탄소를 함유한 열분해 고체는 호퍼에 수집되고, 약 200 마이크론의 평균 입자 크기를 가진 과립 형태이다. 열분해 증기에는 CO , CO_2 , H_2O , 그리고 다양한 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜이 함유되어 있다.

[1058] 열분해 고체의 과립은 전분 바인더를 사용하여 바이오펠릿으로 형성된다. 바이오펠릿은 거의 구형이며 직경이 약 10 밀리미터이다. 전분이 100% 재생 가능하므로 펠릿 바인더는 100% 재생 가능 탄소를 함유하고, 따라서 바이오펠릿도 100% 재생 가능 탄소를 함유한다.

[1059] 바이오리퀴드는 옥수수대에서 셀룰로스 에탄올을 생성하는 발효 프로세스를 통해 얻는다. 바이오리퀴드는 셀룰로스-에탄올 플랜트로부터의 탈수되었지만 퍼지되지 않은 에탄올이다. 따라서, 다양한 불순물이 존재한다.

[1060] 바이오리퀴드는 키네틱 인터페이스 반응기에서 바이오코크스로 전환된다. 키네틱 인터페이스 반응기는 바이오펠릿이 키네틱 인터페이스 매체로서 중력에 의해 실질적으로 아래로 유동하는 수직 용기이다. 바이오리퀴드는 수직 용기로 펌핑되고, 또한, 바이오펠릿과 병류로 실질적으로 아래로 유동한다. 키네틱 인터페이스 반응기는 약 100°C의 온도, 약 2bar의 압력, 약 100분의 고체상 체류 시간, 약 30분의 액체상 체류 시간에서 동작된다. 추가적인 코킹 촉매는 키네틱 인터페이스 반응기에 추가되지 않는다. 바이오리퀴드는 반응하여 바이오코크스(고체 생성물)와 오프-가스(증기 생성물)를 형성하는 데, 이는 예를 들어 바이오리퀴드의 산소와 수소 함량(예를 들어, 에탄올의 O와 H 원자)으로 형성된 물을 함유한다. 고체로의 바이오리퀴드의 탄소 전환율은 약 80%이고, 바이오리퀴드의 CO 및 CO_2 로의 탄소 전환율은 약 15%이고, 바이오리퀴드의 약 5%는 전환되지 않은 채로 반응기 오프-가스 스트림의 일부로 남겨진다. 따라서, "탄소 함유 액체의 탄소 전환율"은 약 80%이다.

[1061] 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 수직 용기의 고체 출력으로서 수집된다. 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 각각의 입자는 초기 펠릿을 함유하는 코어와, 바이오코크스로 전환된 바이오리퀴드의 고체 반응 생성물을 함유하는 셸이다. 주사 전자 현미경으로 관찰할 수 있는 바와 같이, 바이오펠릿 코어와 바이오코크스 셸 사이에는 불연속적인 인터페이스가 있다.

[1062] ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 약 85 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D6866에 따른 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위 원소 측정 결과, 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 100% 재생 가능 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 바이오코크스 부분은 약 90 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 추정된다. 바이오코크스 자체에는 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위 원소 측정에 따른 100% 재생 가능 탄소가 함유되어 있다.

[1063] 원하는 경우 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 전체를 바이오코크스 응용 분야에서, 예컨대, 구조 바이오코크스를 위해, 지지 매트릭스, 환원제 및/또는 에너지 운반체로서 이용할 수 있다. 선택적으로, 바이오리퀴드로부터 형성된 바이오코크스는 분리 및 회수를 통해 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 회수

될 수 있다.

- [1064] 예 5: 혼합된 경목/연목의 열분해로 획득한 바이오가스를 이용한 바이오코크스 생산.
- [1065] 경목과 연목의 혼합을 함유하는 목재 칩이 바이오매스 공급원료로 제공된다. 목재 칩의 평균 크기는 길이가 약 25 밀리미터, 폭이 약 25 밀리미터, 두께가 약 5 밀리미터이다.
- [1066] 바이오매스 공급원료는 약 600℃의 열분해 온도에서 연속 열분해 반응기에서 열분해되며, 이때 사용되는 열분해 고체상 체류 시간은 약 30분이다. 열분해 압력은 본질적으로 N₂로 구성된 불활성 가스 하에서 약 1bar(대기압)이다. 열분해 반응기에는 고체 출력(열분해 고체)과 증기 출력(열분해 증기)이 있다. 탄소를 함유한 열분해 고체는 호퍼에 수집되고, 약 500 마이크론의 평균 입자 크기를 가진 과립 형태이다. 열분해 증기에는 CO, CO₂, H₂O, 그리고 다양한 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜이 함유되어 있다.
- [1067] 실리카와 알루미늄의 혼합물은 키네틱 인터페이스 매체로 기능하는 목적으로 획득된다. 키네틱 인터페이스 매체에는 처음에는 탄소가 있는 경우에도 매우 적게 함유한다(탄소는 바이오코크스나 바이오카본 형태가 아니라 토양 불순물이나 SiC와 같은 다른 성분의 형태이다). 실리카/알루미나 혼합물은 평균 입자 크기가 약 100 마이크론인 분말이다.
- [1068] 열분해 증기는 키네틱 인터페이스 반응기에서 바이오코크스로 전환된다. 키네틱 인터페이스 반응기는 실리카/알루미나 혼합물이 키네틱 인터페이스 매체로서 실질적으로 한 방향으로 유동하는 역류 회전로이다. 열분해 증기는 회전로에 공급되고 열분해 고체의 유동 방향과 실질적으로 반대 방향으로 유동한다. 키네틱 인터페이스 반응기는 약 900℃의 온도, 약 1bar의 압력, 약 120분의 고체상 체류 시간 및 약 30분의 증기상 체류 시간에서 동작된다. 추가적인 코킹 촉매는 키네틱 인터페이스 반응기에 추가되지 않는다. 열분해 증기는 반응하여 바이오코크스(고체 생성물)와 오프-가스(증기 생성물)를 형성하는 데, 오프-가스는 예를 들어, 열분해 증기의 산소와 수소 함량으로부터 형성된 물 등을 함유한다. 열분해 증기의 고체로의 탄소 전환율은 약 80%이이고, 열분해 증기의 CO 및 CO₂로의 탄소 전환율은 약 10%이고, 그리고 열분해 증기의 약 10%는 전환되지 않고 (CO, CO₂, H₂O 등과 함께) 반응기 오프-가스 스트림의 일부로 남겨진다. 따라서, "탄소 함유 증기의 탄소 전환율"은 약 80%이다.
- [1069] 회전로의 고체 출력물에서 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체가 수집된다. 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 각각의 입자는 실리카와 알루미늄의 초기 혼합물(그 자체로는 어떠한 화학적 전환도 일어나지 않음)을 함유하는 코어와 바이오코크스로 전환된 열분해 증기의 고체 반응 생성물을 함유하는 셸이다. 실리카/알루미나 코어와 바이오코크스 셸 사이에는 불연속적인 인터페이스가 존재하며, 이는 주사 전자 현미경, 에너지 분산 분광법 또는 X선 광전자 분광법을 통해 관찰할 수 있다.
- [1070] ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 약 50 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D6866에 따른 ¹⁴C/¹²C 동위 원소 측정 결과, 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체는 99%를 초과하는 재생 가능 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체의 바이오코크스 부분은 약 85 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 추정된다. 바이오코크스 자체에는 바이오코크스 상(biocoal phase)의 ¹⁴C/¹²C 동위 원소 측정에 따른 100% 재생 가능 탄소가 함유되어 있다.
- [1071] 원하는 경우 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체 전체를 바이오코크스 응용 분야에 이용할 수 있으나, 실리카와 알루미늄의 함량이 높아 특정 용도에는 적합하지 않을 수 있다. 선택적으로, 열분해 증기로부터 형성된 바이오코크스는 분리 및 회수를 통해 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체로부터 회수될 수 있다. 이러한 분리는 탄소, 실리카 및 알루미늄 사이의 밀도 차이를 이용할 수 있으며, 왜냐하면 C는 SiO₂ 또는 Al₂O₃보다 더 낮은 밀도를 갖기 때문이다. 예를 들어, 바이오코크스 함유 키네틱 인터페이스 매체에서 실리카와 알루미늄을 우선적으로 제거하고 실질적으로 바이오코크스를 남기는 반응물로 처리하는 것 같은 화학적 분리 방법을 이용할 수 있다.
- [1072] 예 6: 혼합된 경목/연목의 열분해로 획득한 바이오가스를 이용한 바이오코크스 생산.
- [1073] 경목과 연목의 혼합을 함유하는 목재 칩이 바이오매스 공급원료로 제공된다. 목재 칩의 평균 크기는 길이가 약 25 밀리미터, 폭이 약 25 밀리미터, 두께가 약 5 밀리미터이다.
- [1074] 바이오매스 공급원료는 약 600℃의 열분해 온도에서 연속 열분해 반응기에서 열분해되며, 이때 사용되는 열분해 고체상 체류 시간은 약 30분이다. 열분해 압력은 본질적으로 N₂로 구성된 불활성 가스 하에서 약 1bar(대기압)

이다. 열분해 반응기에는 고체 출력(열분해 고체)과 증기 출력(열분해 증기)이 있다. 열분해 증기에는 CO, CO₂, H₂O, 그리고 다양한 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜이 함유되어 있다. 탄소를 함유한 열분해 고체는 호퍼에 수집되고, 약 500 마이크론의 평균 입자 크기를 가진 과립 형태이다. 이 예에서는 열분해 고체는 더 이상 이용되지 않는다.

[1075] 열분해 증기는 키네틱 인터페이스 반응기에서 연속적으로 바이오코크스로 전환된다. 키네틱 인터페이스 반응기는 연속적인 수평 플러그 유동 반응기이다. 열분해 증기는 플러그 유동 반응기에 공급된다. 키네틱 인터페이스 반응기는 약 900℃의 온도, 약 2bar의 압력, 약 15분의 증기상 체류 시간, 약 60분의 고체상 체류 시간에서 동작된다. 추가적인 코킹 촉매는 키네틱 인터페이스 반응기에 추가되지 않는다. 열분해 증기는 반응하여 고체 바이오코크스와 예를 들어 열분해 증기의 산소와 수소 함량으로 형성된 물을 함유하는 오프-가스를 형성한다. 열분해 증기의 고체로의 탄소 전환율은 약 80%이이고, 열분해 증기의 CO 및 CO₂로의 탄소 전환율은 약 10%이이고, 그리고 열분해 증기의 약 10%는 전환되지 않고 (CO, CO₂, H₂O 등과 함께) 반응기 오프-가스 스트림의 일부로 남겨진다. 따라서, "탄소 함유 증기의 탄소 전환율"은 약 80%이다.

[1076] 플러그 유동 반응기의 출구는 분리 유닛으로 진입하는데, 이 분리 유닛에서 출력물이 오프-가스 스트림과 고체 스트림으로 연속적으로 분리된다. 고체 스트림은 바이오코크스이다. 고체 스트림의 약 80%가 바이오코크스 생성물로 연속적으로 회수된다. 나머지 20%의 고체 스트림은 열분해 증기의 공급과 동일측에 진입하지만 별개의 입구 포트를 통해 키네틱 인터페이스 반응기로 연속적으로 재순환된다. 재순환된 바이오코크스는 플러그 유동 반응기 내에서 키네틱 인터페이스 매체로 기능하여 열분해 증기로부터 바이오코크스 형성을 촉매화하거나 씨당한다.

[1077] 플러그 유동 반응기는 500시간 동안 연속적으로 동작되고, 반응기 내부에 공간적으로 연속된 고체 덩어리가 채워져 반응기를 정지시키고 바이오코크스의 고체 덩어리를 물리적으로 제거해야 하는 일은 절대 존재하지 않는다.

[1078] ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 생성물은 약 90 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D6866에 따른 ¹⁴C/¹²C 동위 원소 측정 결과, 바이오코크스 생성물은 100% 재생 가능 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다.

[1079] 바이오코크스 생성물은 원하는 경우 바이오코크스 응용 분야에서 예컨대 구조 바이오코크스를 위해 지지 매트릭스, 환원제 및/또는 에너지 운반체로서 이용될 수 있다.

[1080] 예 7: 혼합된 경목/연목의 열분해로 획득된 바이오리퀴드로부터의 바이오코크스 생산.

[1081] 경목과 연목의 혼합을 함유하는 목재 칩이 바이오매스 공급원료로 제공된다. 목재 칩의 평균 크기는 길이가 약 25 밀리미터, 폭이 약 25 밀리미터, 두께가 약 5 밀리미터이다.

[1082] 바이오매스 공급원료는 약 600℃의 열분해 온도에서 연속 열분해 반응기에서 열분해되며, 이때 사용되는 열분해 고체상 체류 시간은 약 30분이다. 열분해 압력은 본질적으로 N₂로 구성된 불활성 가스 하에서 약 1bar(대기압)이다. 열분해 반응기에는 고체 출력(열분해 고체)과 증기 출력(열분해 증기)이 있다. 열분해 증기에는 CO, CO₂, H₂O, 그리고 다양한 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜이 함유되어 있다. 탄소를 함유한 열분해 고체는 호퍼에 수집되고, 약 500 마이크론의 평균 입자 크기를 가진 과립 형태이다. 이 예에서는 열분해 고체는 더 이상 이용되지 않는다.

[1083] 열분해 증기는 2-스테이지 응축기로 보내지며, 제1 응축기 스테이지에서 많은 양의 물을 응축시킨 다음 제2 응축기 스테이지에서 바이오리퀴드를 응축시킨다. CO와 CO₂를 함유한 열분해 탄소 함유 증기를 포함하는 제1 응축기 스테이지의 증기 출력은 제2 응축기 스테이지로 진입한다. 제2 응축기 스테이지에서 나오는 증기 출력에는 대부분의 CO와 CO₂가 함유되어 있으며, 잠재적으로 메탄, 메탄올, 아세트산과 같은 경질 탄화수소도 함유될 수 있다. 제2 응축기 스테이지의 액체 출력물은 바이오코크스로 전환되는 바이오리퀴드이다.

[1084] 바이오리퀴드는 키네틱 인터페이스 반응기에서 연속적으로 바이오코크스로 전환된다. 키네틱 인터페이스 반응기는 연속적인 수직 유동층 반응기이다. 바이오리퀴드는 유동층 반응기에 공급된다. 키네틱 인터페이스 반응기는 약 1100℃의 온도, 약 4bar의 압력, 약 45분의 액체상 체류 시간, 약 180분의 고체상 체류 시간에서 동작된다. 추가적인 코킹 촉매는 키네틱 인터페이스 반응기에 추가되지 않는다. 바이오리퀴드는 반응하여 고체 바이오코크

스와 예를 들어, 바이오리퀴드의 산소와 수소 함량으로 형성된 물을 함유하는 오프-가스를 형성한다. 고체로의 바이오리퀴드의 탄소 전환율은 약 80%이고, 바이오리퀴드의 CO 및 CO₂로의 탄소 전환율은 약 10%이고, 그리고 바이오리퀴드의 약 10%는 전환되지 않고 반응기 오프-가스 스트림(CO, CO₂, H₂O 등과 함께)의 일부로 남겨진다. 따라서, "탄소 함유 액체의 탄소 전환율"은 약 80%이다.

[1085] 유동층 반응기는 반응기 상단에 오프-가스를 배출하는 출구를 갖는다. 유동층 반응기는 반응기 하단에 고체 바이오코크스를 위한 출구를 갖추고 있다. 오프-가스와 고체 바이오코크스는 유동층 반응기에서 연속적으로 배출된다. 고체 스트림의 약 75%가 바이오코크스 생성물로 연속적으로 회수된다. 나머지 25%의 고체 스트림은 키네틱 인터페이스 반응기로 연속적으로 재순환되어 유동층 반응기의 측면 포트로 진입한다. 재순환된 바이오코크스는 유동층 반응기 내에서 키네틱 인터페이스 매체로 기능하여 열분해 증기로부터 바이오코크스 형성을 촉매화하거나 씨딩한다.

[1086] 유동층 반응기는 500시간 동안 연속 동작되고, 반응기 내부에 공간적으로 연속된 고체 덩어리가 채워져 반응기를 정지시키고 반응기 층으로부터 바이오코크스의 고체 덩어리를 물리적으로 제거해야 하는 일은 절대 존재하지 않는다.

[1087] ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 생성물은 약 95 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D6866에 따른 ¹⁴C/¹²C 동위 원소 측정 결과, 바이오코크스 생성물은 100% 재생 가능 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다.

[1088] 바이오코크스 생성물은 원하는 경우 바이오코크스 응용 분야에서 예컨대 주조 바이오코크스를 위해 지지 매트릭스, 환원제 및/또는 에너지 운반체로서 이용될 수 있다.

[1089] 예 8: 혼합된 경목/연목의 열분해로 획득한 바이오가스를 이용한 바이오코크스 생산.

[1090] 경목과 연목의 혼합을 함유하는 목재 칩이 바이오매스 공급원료로 제공된다. 목재 칩의 평균 크기는 길이가 약 25 밀리미터, 폭이 약 25 밀리미터, 두께가 약 5 밀리미터이다.

[1091] 바이오매스 공급원료는 약 600℃의 열분해 온도에서 연속 열분해 반응기에서 열분해되며, 이때 사용되는 열분해 고체상 체류 시간은 약 30분이다. 열분해 압력은 본질적으로 N₂로 구성된 불활성 가스 하에서 약 1bar(대기압)이다. 열분해 반응기에는 고체 출력(열분해 고체)과 증기 출력(열분해 증기)이 있다. 열분해 증기에는 CO, CO₂, H₂O, 그리고 다양한 알케인, 올레핀, 방향족, 알데히드, 케톤, 산, 알콜이 함유되어 있다. 탄소를 함유한 열분해 고체는 호퍼에 수집되고, 약 500 마이크론의 평균 입자 크기를 가진 과립 형태이다. 이 예에서는 열분해 고체는 더 이상 이용되지 않는다.

[1092] 열분해 증기는 키네틱 인터페이스 반응기에서 연속적으로 바이오코크스로 전환된다. 키네틱 인터페이스 반응기는 연속 유동층 반응기이다. 열분해 증기는 유동층 반응기의 하단 입구 포트로 공급된다. 키네틱 인터페이스 반응기는 약 800℃의 온도, 약 2bar의 압력, 약 10분의 증기상 체류 시간, 약 30분의 고체상 체류 시간에서 동작된다. 추가적인 코킹 촉매는 측면 포트를 통해 키네틱 인터페이스 반응기에 추가된다. 추가적인 코킹 촉매는 니켈 함유 알루미늄실리케이트 촉매이다. 추가적인 코킹 촉매는 유동층 반응기에서 더 낮은 온도와 더 짧은 체류 시간을 가능하게 한다. 알루미늄실리케이트 촉매는 바이오코크스보다 더 높은 밀도를 가지고, 하단을 향해 떨어지는 경향이 있기 때문에, 주기적으로, 유동층 반응기 하단 근방에서 추가적인 코킹 촉매를 인출하여 재생할 수 있다.

[1093] 열분해 증기는 반응하여 고체 바이오코크스와 예를 들어 열분해 증기의 산소와 수소 함량으로 형성된 물을 함유하는 오프-가스를 형성한다. 열분해 증기의 고체로의 탄소 전환율은 약 90%이고, 열분해 증기의 CO 및 CO₂로의 탄소 전환율은 약 8%이고, 그리고 열분해 증기의 약 2%는 전환되지 않고 (CO, CO₂, H₂O 등과 함께) 반응기 오프-가스 스트림의 일부로 남겨진다. 따라서, "탄소 함유 증기의 탄소 전환율"은 약 90%이다.

[1094] 유동층 반응기는 반응기 상단에 오프-가스를 배출하는 출구를 갖는다. 유동층 반응기는 반응기 하단에 고체 바이오코크스를 위한 출구를 갖추고 있다. 오프-가스와 고체 바이오코크스는 유동층 반응기에서 연속적으로 배출된다. 고체 스트림의 약 90%가 바이오코크스 생성물로 연속적으로 회수된다. 나머지 10%의 고체 스트림은 키네틱 인터페이스 반응기로 연속적으로 재순환되어, 코킹 촉매 측면 포트는 다른, 유동층 반응기의 측면 포트로 진입한다. 재순환된 바이오코크스는 유동층 반응기 내에서 키네틱 인터페이스 매체로 기능하여 열분해 증기로부터

바이오코크스 형성을 촉매화하거나 씨딩한다.

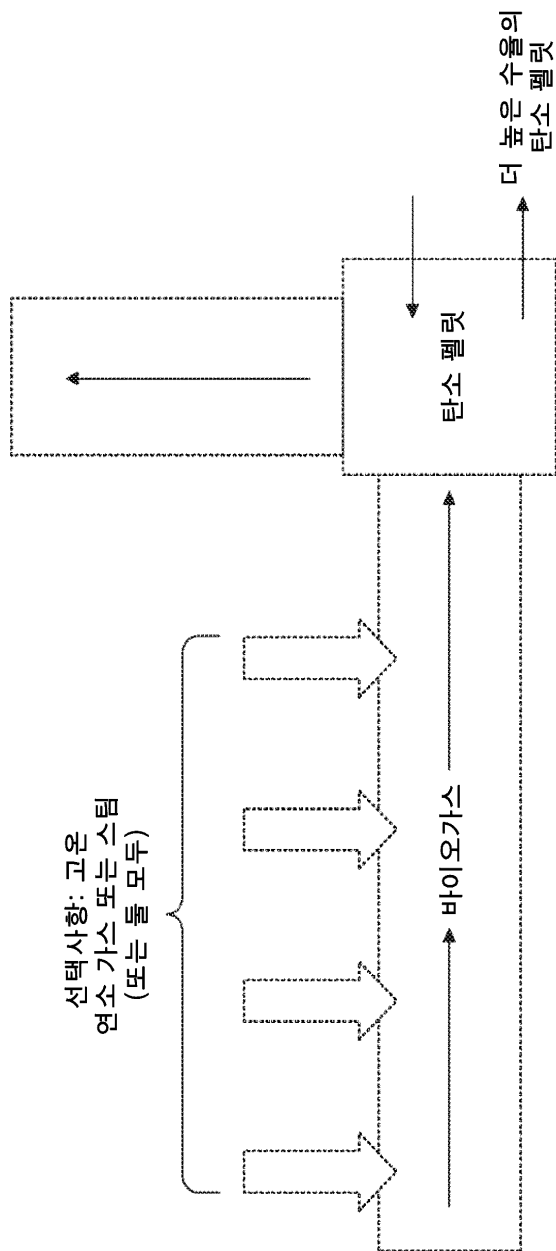
[1095] 유동층 반응기는 500시간 동안 연속 동작되고, 반응기 내부에 공간적으로 연속된 고체 덩어리가 채워져 반응기를 정지시키고 반응기 층으로부터 바이오코크스의 고체 덩어리를 물리적으로 제거해야 하는 일은 절대 존재하지 않는다.

[1096] ASTM D3172에 따르면 바이오코크스 생성물은 약 98 wt%의 고정 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다. ASTM D6866에 따른 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위 원소 측정 결과, 바이오코크스 생성물은 100% 재생 가능 탄소를 함유하는 것으로 결정되었다.

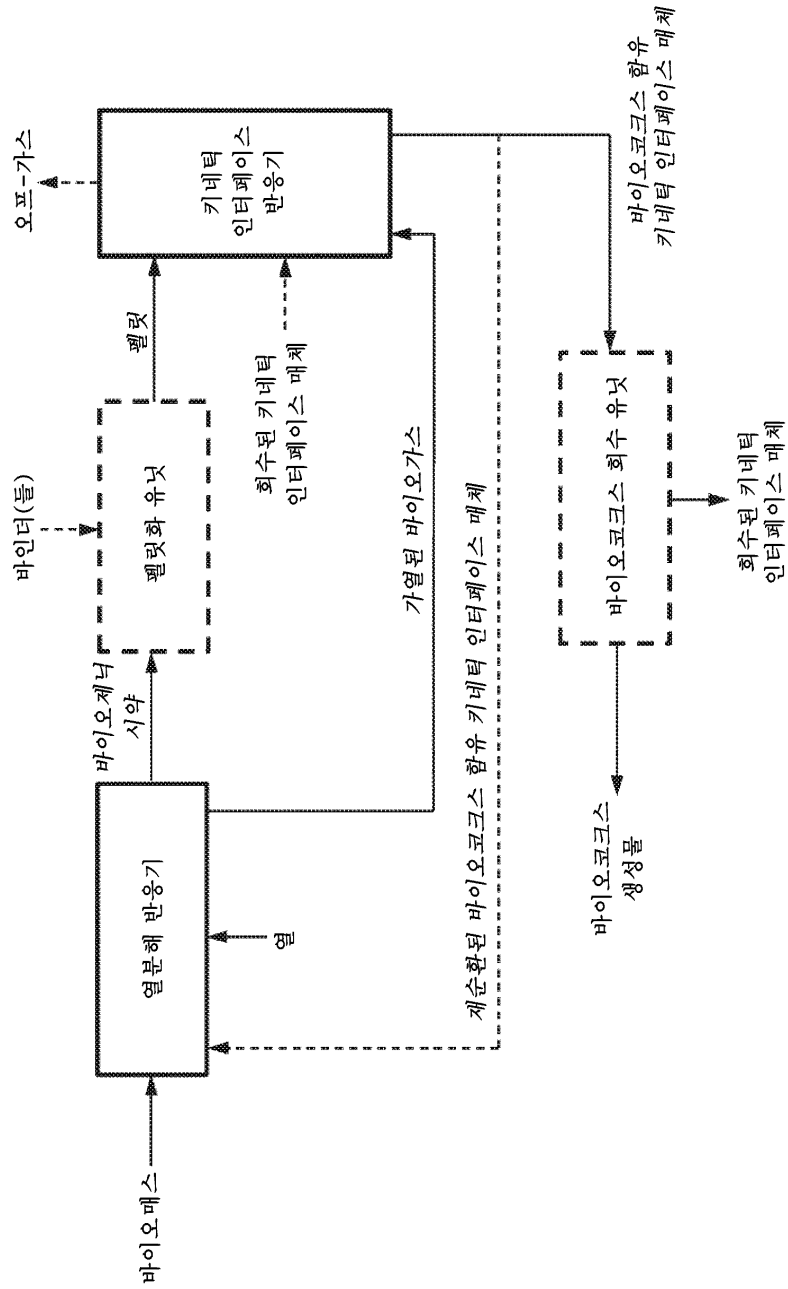
[1097] 고품질 바이오코크스 생성물은 원하는 경우 바이오코크스 응용 분야에서 예컨대 주조 바이오코크스를 위해 지지 매트릭스, 환원제 및/또는 에너지 운반체로서 이용될 수 있다.

도면

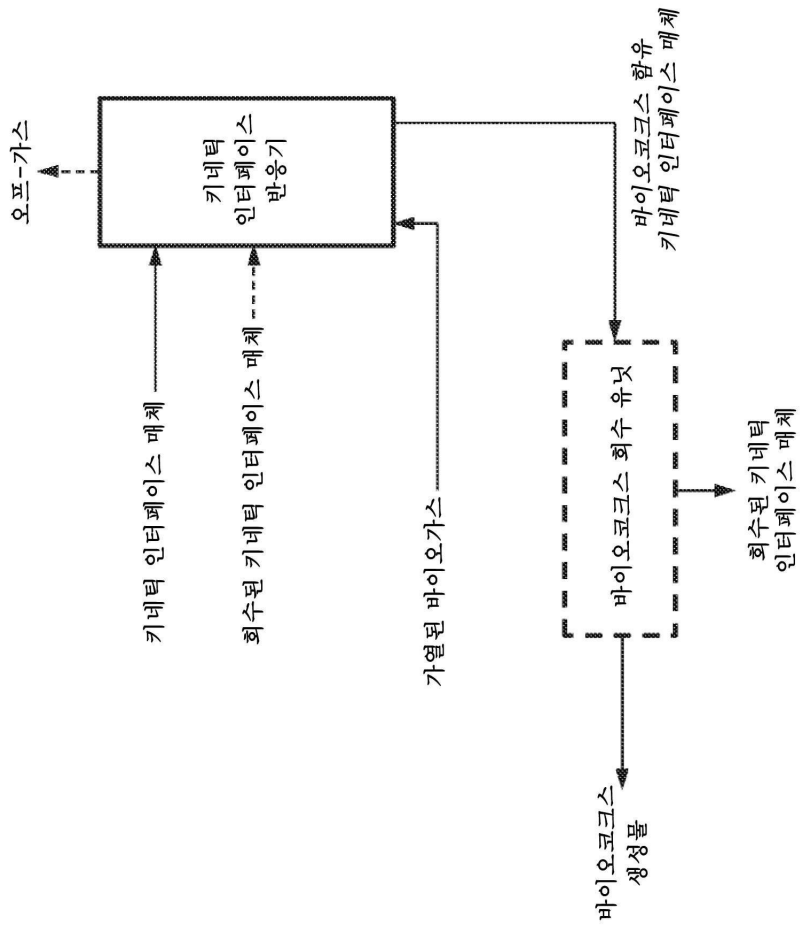
도면1



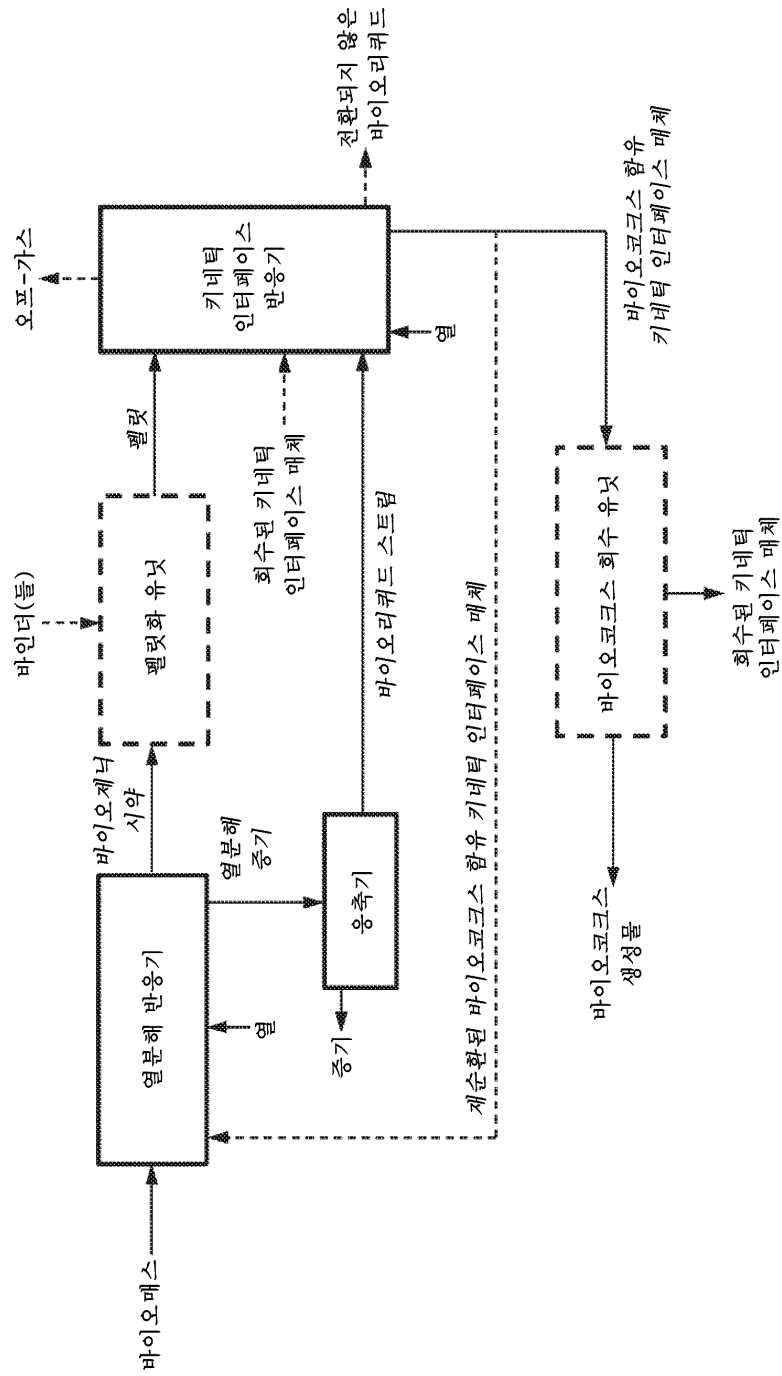
도면2



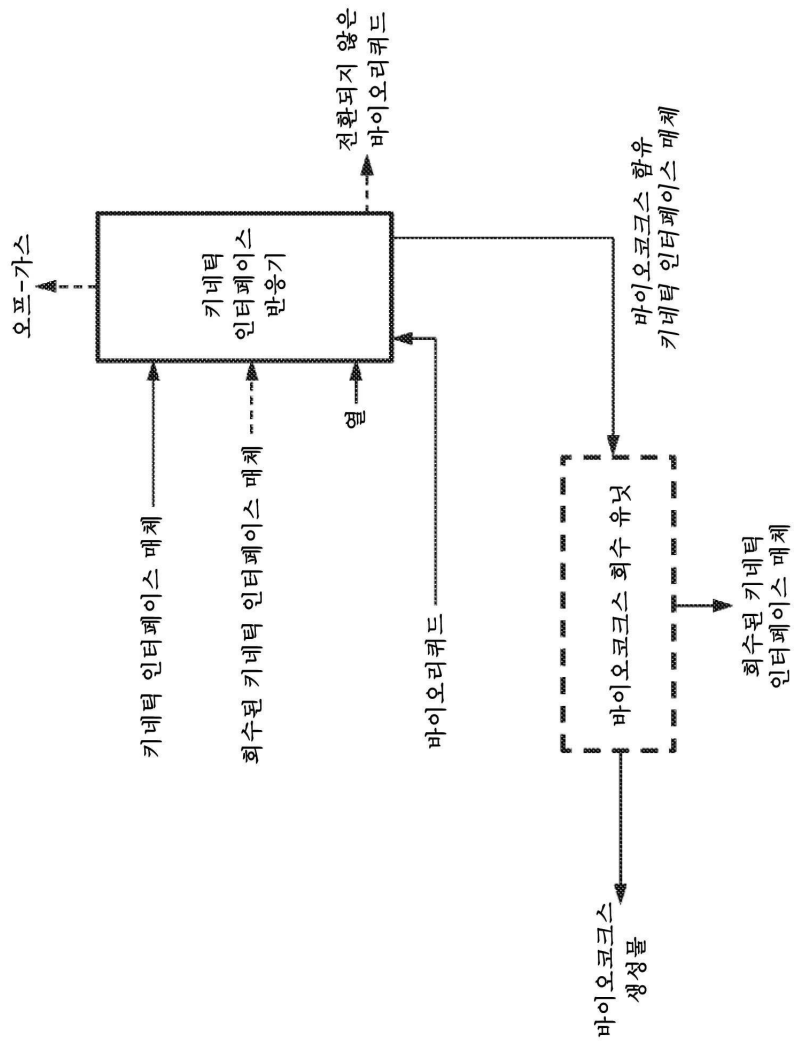
도면3



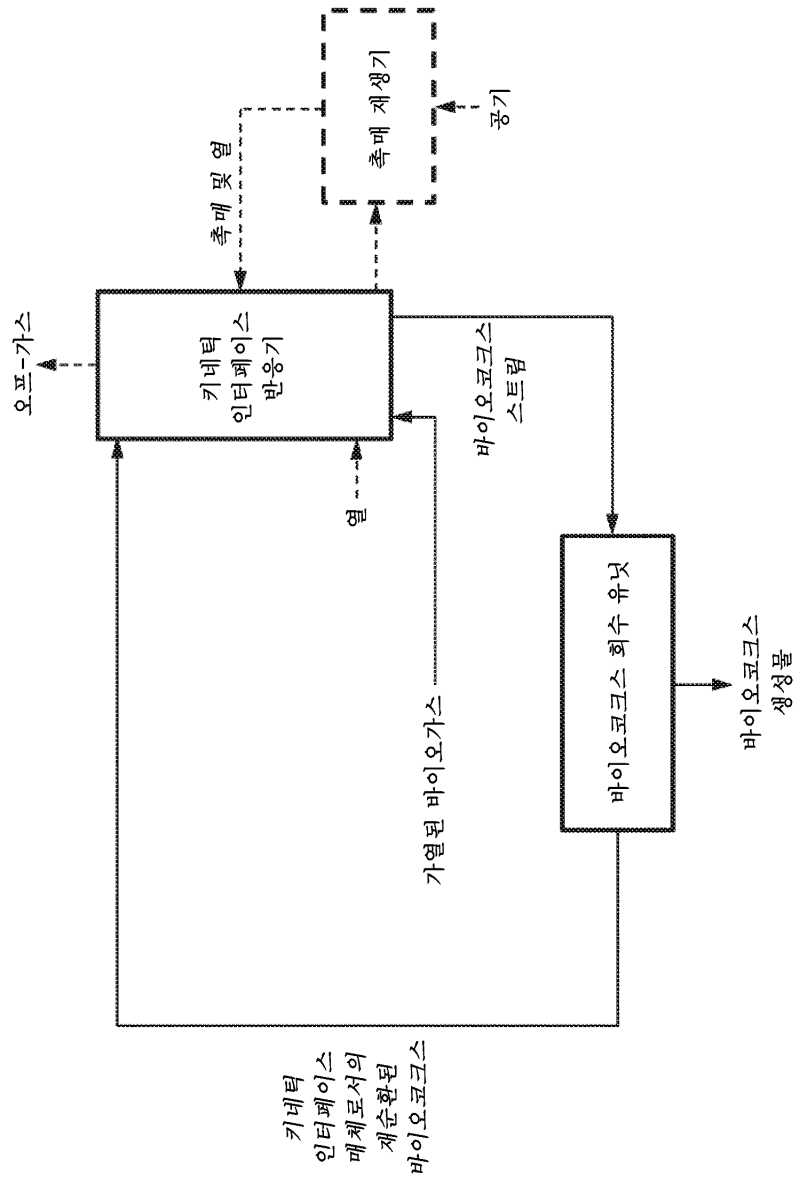
도면4



도면5



도면6



도면7

