



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0036152
(43) 공개일자 2015년04월07일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 307/68 (2006.01) C07H 1/08 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07D 307/68 (2013.01)
C07H 1/08 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7001689</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년07월03일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년01월21일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2013/049265</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/008364
국제공개일자 2014년01월09일</p> <p>(30) 우선권주장
61/667,481 2012년07월03일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
질레코 인코포레이티드
미국 매사추세츠주 01801 워번 유닛 엘 살렘 스트리트 271</p> <p>(72) 발명자
쿠퍼, 크리스토퍼
미국 매사추세츠주 02769 레호보스 뉴 스트리트 96
메도프, 마샬
미국 매사추세츠주 02445 브룩클린 애딩턴 로드 90
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인아주양현</p> |
|--|---|

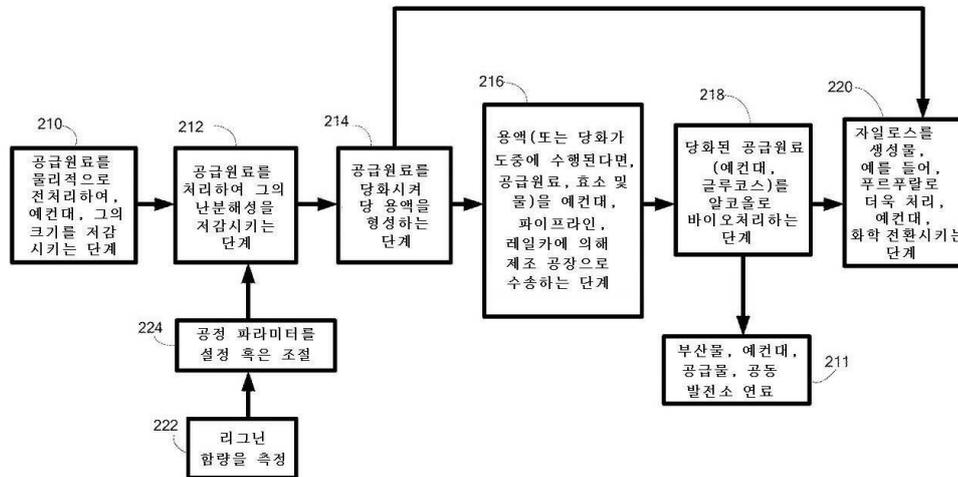
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 바이오매스의 전환

(57) 요약

바이오매스 공급원료(예컨대, 식물 바이오매스, 동물 바이오매스 및 도시 폐 바이오매스)가 가공처리되어, 연료 등과 같은 유용한 생성물을 생산한다. 예를 들어, 공급원료 물질을 당 용액으로 전환시킬 수 있고, 이것을 이어서 푸르푸랄 및 푸르푸랄-유래 생성물로 화학적으로 전환시킬 수 있는 시스템이 기재되어 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C07H 3/02 (2013.01)

(72) 발명자

칸, 지한

미국 매사추세츠주 02140 캠프릿지 #2 워릭 파크 1

마스터맨, 토마스, 크레이그

미국 매사추세츠주 02445 브룩클린 린든 스트리트 26

명세서

청구범위

청구항 1

당을 전환시키는 방법으로서, 상기 방법은,

자일로스를 생성물 또는 중간생성물로 화학적으로 전환시키는 단계를 포함하되, 상기 자일로스는 바이오매스를 조사(irradiation) 및 당화로 처리함으로써 얻어진 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 생성물 또는 중간생성물은 푸르푸랄(furfural)을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학적으로 전환시키는 단계는 상기 자일로스를 산 촉매 상에서 전환시키는 단계를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 푸르푸랄은 푸르푸랄-유래 생성물로 더욱 화학적으로 전환되는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 화학적으로 전환된 푸르푸랄은 환화 반응(cyclization reaction), 중합 반응, 축합 반응, 환원 반응, 산화 반응, 에스터화 반응, 알킬화 반응, 탈카보닐화 반응, 알돌 반응, 아민화 반응, 수소화 반응, 불균화 반응(disproportionation reaction), 탈방향족화 반응, 디스 알더 반응(Diels Alder reaction) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 반응을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 화학적으로 전환된 푸르푸랄은 환화 반응, 중합 반응, 축합 반응, 환원 반응, 산화 반응, 에스터화 반응, 알킬화 반응, 탈카보닐화 반응, 알돌 반응, 아민화 반응, 수소화 반응, 불균화 반응, 탈방향족화 반응, 디스 알더 반응, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 두 가지 연속 반응을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 산 촉매는 산성화 제올라이트, 산성화 실리카, 표면 그래프트화 실리카, 작용화 메조포러스 실리카, 폴리산, 산 작용화 폴리머(acid functionalized polymer), 폴리설포산, 폴리아세트산, 폴리포스폰산, 폴리스타이렌 설포산, 테트라오쏘실리케이트, 3-(머캅토프로필)트라이메톡시실란, 루이스산, 미세다공성 실리코알루미나포스페이트, 금속 산화물, ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , 황산염, $(NH_4)_2SO_4$, 금속 할라이드, $MgCl_2$, $LaCl_3$, $FeCl_3$, 금속 카보네이트, $CaCO_3$, 이온성 액체, 텅스텐 산화물, 텅스텐산염, 인산, 포스폰산, 황산, 염산, 질산, 퍼플루오르화 수지-설포산, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, 전환시키는 단계는 자일로스에 대기압 이상을 인가하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제3항에 있어서, 전환시키는 단계는 상기 자일로스를 50℃ 이상 320℃ 이하의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 생성물 또는 상기 중간생성물을 단리시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 11

제4항에 있어서, 상기 푸르푸랄-유래 생성물은 푸르푸릴 알코올, 레블린산, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올, 다이하이드로피란, 푸로산(furoic acid), 메틸 푸란, 메틸테트라하이드로푸란, 푸란, 테트라하이드로푸란, 피롤, 티오피란, 1,4-부탄다이올, 말레산 무수물, 푸르푸릴 아민, 푸란아크릴산, 푸란아크릴로나이트릴, 푸르푸릴리덴 아크롤레인, 알킬 푸르푸릴리덴 케톤, 사이클로펜타다이엔과의 딜스 알더 부가물, 폴리(푸르푸릴 알코올)로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 자일로스는 처리된 바이오매스 물질의 가수분해를 포함하는 공정에 의해 처리된 바이오매스 물질로부터 유래되는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 가수분해는 상기 처리된 바이오매스 물질을 산, 염기, 열, 마이크로파 에너지, 음파 에너지, 기계적 에너지, 전단, 밀링 또는 효소 중 적어도 하나와 접촉시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 가수분해는 상기 처리된 바이오매스를 효소와 접촉시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 효소는 자일라나제를 포함하는 효소 복합체인 것인 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 글루코스를 생성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 자일로스를 화학적으로 전환시키기 전에 상기 자일로스로부터 상기 글루코스를 분리시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 상기 글루코스를 발효시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 바이오매스는 자일란, 글루쿠로노자일란, 아라비노자일란, 글루코만난 및/또는 자일로글루칸을 더 포함하는 헤미셀룰로스를 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조사는 10 내지 200 Mrad의 방사선 선량을 포함하는 것인 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 조사는 전자빔에 의해 제공되는 것인 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 전자빔은 0.5 내지 10 MeV의 파워를 지니는 것인 방법.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오매스는 종이, 종이제품, 폐지, 목재, 파티클 보드, 톱밥, 농산물 폐기물, 오수, 사일리지, 목초, 밀짚, 왕겨, 버개스(bagasse), 목면, 황마, 대마, 아마, 대나무, 사이잘, 마닐라삼, 짚, 옥수수 속대, 옥수수 대, 알팔파, 건초, 코코넛 헤어, 해초, 조류(algae), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 24

당을 전환시키는 방법으로서, 상기 방법은, 자일로스를 생성물 또는 중간생성물로 화학적으로 전환시키는 단계를 포함하되, 상기 자일로스는 바이오매스를 조사 및 당화에 의해 처리함으로써 얻어지며, 상기 생성물은 푸르푸랄을 포함하되, 푸르푸랄은 푸르푸랄-유래 생성물로 더욱 전환되고, 상기 푸르푸랄-유래 생성물은 푸르푸릴 알코올, 레불린산, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올, 다이하이드로피란, 푸로산, 메틸 퓨란, 메틸테트라하이드로퓨란, 퓨란, 테트라하이드로퓨란, 피롤, 티오피란, 1,4-부탄다이올, 말레산 무수물, 푸르푸릴 아민, 퓨란아크릴산, 퓨란아크릴로나이트릴, 푸르푸릴리덴 아크롤레인, 알킬 푸르푸릴리덴 케톤, 사이클로펜타다이엔과의 딜스 알더 생성물, 및 폴리푸르푸릴 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

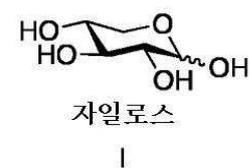
발명의 설명

배경 기술

- [0001] **관련 출원**
- [0002] 본 출원은 미국 가출원 제61/667,481호(출원일: 2012년 7월 3일)에 대한 우선권을 주장한다. 이 가출원의 전체 개시내용은 참조로 본 명세서에 포함된다.
- [0003] 각종 탄수화물, 예컨대, 섬유 형태의 셀룰로스 및 리그노셀룰로스 물질이 생산되고, 가공처리되어, 많은 용도에 대량으로 이용되고 있다. 이러한 물질은 종종 일단 사용되고 나면 쓰레기로서 폐기되거나, 또는 단순히 폐기물, 예컨대, 오수(sewage), 버개스(bagasse), 톱밥 및 여물로 되는 것으로 여겨진다.
- [0004] 각종 셀룰로스 및 리그노셀룰로스 물질, 그들의 용도 및 응용이 미국 특허 제7,846,295호, 제7,307,108호, 제7,074,918호, 제6,448,307호, 제6,258,876호, 제6,207,729호, 제5,973,035호 및 제5,952,105호에; 그리고 PCT/US2006/010648(출원일: 2006년 3월 23일, 발명의 명칭: "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES"), 미국 특허 제2007/0045456호(발명의 명칭: "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES") 및 미국 특허 출원 제12/704,515호 및 제12/417,720호(발명의 명칭: "SACCHARIFYING BIOMASS")를 비롯한 각종 특허 출원에 기재되어 있다.

발명의 내용

- [0005] 일반적으로, 본 발명은 셀룰로스, 전분 또는 리그노셀룰로스 공급원료를 유용한 생성물, 유기 당 유래 생성물, 예를 들어, 푸르푸랄(furfural) 및 푸르푸랄-유래 생성물로 전환시키는 방법에 관한 것이다.
- [0006] 자일로스는 많은 유용한 중간생성물 및 생성물로 화학적으로 전환될 수 있다. 중간생성물 및 생성물은, 푸르푸랄, 푸르푸릴 알코올, 메틸 퓨란, 메틸 테트라하이드로퓨란, 퓨란, 테트라하이드로퓨란 및 유사한 구조를 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 자일로스는 그의 헤미아세탈 구조로 I로서 표시된다. 자일로스는 각종 상이한 화학 형태로 존재할 수 있다.



- [0007]
- [0008] 전환은 자일로스를 생성물 혹은 중간생성물로 화학적으로 전환함으로써 가능하다. 자일로스는, 예를 들어, 환화반응(cyclization reaction), 중합 반응, 축합 반응, 환원 반응, 산화 반응, 에스터화 반응, 알킬화 반응, 및

이들의 조합 중 하나 이상에 의해 화학적으로 전환될 수 있다. 전환의 생성물은, 예를 들어, 푸르푸랄일 수 있다. 선택적으로, 생성물은 (예컨대, 크로마토그래피, 결정화, 석출, 여과, 원심분리, 증발, 추출, 증류, 상 분리, 가열, 진공 증류 또는 이들의 조합에 의해) 단리될 수 있다.

[0009] 예를 들어, 자일로스를 푸르푸랄로 화학적으로 전환할 경우에; 푸르푸랄은 생성물 또는 중간생성물일 수 있고, 이것은 이어서 푸르푸릴 알코올, 푸로산(furoic acid), 메틸 퓨란, 퓨란, 메틸 테트라하이드로퓨란 및 테트라하이드로퓨란을 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아닌 생성물들의 광범위한 배열로 전환될 수 있다. 푸르푸랄의 유용한 생성물로의 전환은 종종 다수의 화학적 전환 단계를 포함하며, 따라서 중간생성물이란 용어는 최종 푸르푸랄-유래 생성물을 얻는데 필요로 되는 단일 중간생성물 또는 수개의 중간생성물을 의미할 수 있다. 퓨란으로의 탈카보닐화를 필요로 하는 테트라하이드로퓨란 생성물의 예는 수소화를 수반한다.

[0010] 몇몇 경우에, 전환은 자일로스 또는 화학적 중간생성물을 산 촉매와 반응시키는 것에 의한 것일 수 있다. 따라서, 예를 들어, 자일로스는 탈수되어 물 3몰을 소실하여, 푸르푸랄을 부여할 수 있고, 푸르푸랄은 푸르푸릴 알코올로 수소화될 수 있다. 선택적으로, 산 촉매는 예를 들어 산성화 제올라이트, 산성화 실리카, 표면 그래프트화 실리카, 산성 점토, 작용화 메조포러스 실리카, 폴리산, 산 작용화 폴리머(acid functionalized polymer), 폴리설폰산, 나피온(Nafion)(등록상표) 퍼플루오르화 설폰산 수지 또는 막, 폴리아세트산, 폴리포스폰산, 폴리스타이렌 설폰산, 테트라오쏘실리케이트, 3-(머캅토프로필) 트라이메톡시실란, 루이스산, 미세다공성 실리코알루미나포스페이트, 금속 산화물, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, V₂O₃, 황산염, (NH₄)₂SO₄, 금속 할라이드, MgCl₂, LaCl₃, FeCl₃, 금속 카보네이트, Cs₂CO₃, 이온성 액체, 텅스텐 산화물, 텅스텐산염, 인산, 포스폰산, 황산, 염산, 질산 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0011] 몇몇 경우에, 상기 방법은 자일로스를 (예컨대, 적어도 50°C, 적어도 60°C, 적어도 70°C, 적어도 80°C 적어도 90°C, 적어도 100°C, 적어도, 120°C 적어도 140°C, 적어도 160°C, 적어도 180°C, 적어도 200°C, 적어도 220°C, 적어도 240°C, 적어도 260°C 또는 적어도 280°C 또는 적어도 300°C, 예컨대, 200 내지 320°C, 250 내지 300°C, 260 내지 290°C로) 가열, 및/또는 이것에 대기압보다 높은 압력(예컨대, 적어도 10psi, 적어도 100 psi, 적어도 500 psi, 적어도 1000psi, 적어도 5000psi, 적어도 12000 psi, 예컨대, 10 내지 12000 psi)을 가하는 것을 포함한다. 압력은 온도에 의해 생성되는 자가 압력으로부터 또는 질소 등과 같은 첨가된 가스로부터의 첨가된 압력에 의해 유래될 수 있다.

[0012] 몇몇 양상에서, 자일로스는 예컨대 푸르푸랄-유래 생성물로 화학적으로 변형된다. 예를 들어, 변형은 환원 반응, 탈카보닐화 반응, 탈방향족화 반응, 중합 반응 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학 반응을 포함할 수 있다. 푸르푸랄-유래 생성물은 푸르푸릴 알코올, 메틸테트라하이드로퓨란, 퓨란, 테트라하이드로퓨란, 퓨란카복스알데하이드, 폴리(푸르푸릴 알코올), 폴리에터 또는 이들의 조합일 수 있다. 이 생성물은 프로카이럴 중심의 화학적 전환에 의해 얻어질 수 있는 것들을 포함하는 모든 가능한 입체이성질체를 포함한다. 예를 들어, 푸르푸릴 알코올의 테트라하이드로푸르푸릴 알코올로의 전환은 알파 탄소에서 입체중심을 지니는 생성물로 된다. 따라서 두 입체이성질체가 제조될 수 있다.

[0013] 본 명세서에 개시된 방법은 공급원료의 당화, 그리고 예컨대 먼 개소(공급원료가 생산되거나 저장된 곳)로부터 제조 설비의 공급원료의 수송을 포함한다. 몇몇 경우에, 당화는 수송 동안 부분적으로 혹은 완전히 일어날 수 있다. 몇몇 구현예에서, 상기 방법은 당화 전 혹은 동안 공급원료의 난분해성(recalcitrance)을 저감시키는 단계를 더 포함한다. 상기 방법은 공급원료의 리그닌 함량을 측정하는 단계 및 측정된 리그닌 함량에 의거해서 소정 조건 하에 그리고 전처리가 필요한지의 여부를 결정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0014] 본 명세서에 기재된 방법들의 다수는, 예를 들어, 천연 물질에 비해서 낮은 난분해성 수준, 낮은 분자량, 상이한 수준의 작용성 및/또는 결정화도를 지니는 셀룰로스 및/또는 리그노셀룰로스 물질을 제공할 수 있다. 상기 방법들의 다수는 에너지, 연료, 식품, 당(예컨대, 자일로스 및 글루코스), 유기 생성물(예컨대, 당으로부터 유래), 및 소재 등과 같은 유용한 생성물을 생산하기 위한 하나 이상의 호모아세토젠 혹은 헤테로아세토젠(효소가수분해 보조와 함께 혹은 없이) 등과 같은 각종 미생물에 의해 더욱 용이하게 이용될 수 있는 물질을 제공한다. 상기 기재된 푸르푸랄에 부가해서, 당으로부터 유래될 수 있는 생성물의 예로는 폴리에터, 수소, 알코올(예컨대, 1가 알코올 혹은 2가 알코올, 예컨대, 에탄올, n-프로판올, 아이소-프로판올, 프로필렌 글라이콜, 1,4-부탄다이올, 1,3-프로판다이올, 이들 알코올 중 임의의 것의 메틸 혹은 에틸 에스터), 바이오디젤, 유기 산(예컨대, 아세트산 및/또는 락트산), 탄화수소, 공동생성물(예컨대, 단백질, 예컨대, 셀룰로스 분해 단백질(효소) 또는 단세포 단백질), 및 이들의 임의의 것의 혼합물을 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 다른 예로는 카복실산, 예컨대, 아세트산 혹은 부티르산, 카복실산의 염, 카복실산과 카복실산의 염과 카복실산카복실산의 에

스터(예컨대, 메틸, 에틸 및 n-프로필 에스터)의 혼합물, 케톤, 알데하이드, 알과, 베타 불포화산, 예컨대, 아크릴산 및 올레핀, 예컨대 에틸렌을 포함한다. 기타 생성물로는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 락트산, 프로피온산, 부티르산, 숙신산, 3-하이드록시프로피온산, 이들 산 중 임의의 것의 염 및 이들 산 및 각각의 염의 임의의 것들의 혼합물을 포함한다.

[0015] 식품 및 약제학적 생성물을 비롯한 기타 중간생성물 및 생성물은 미국 특허 출원 제12/417,723호(출원일: 2009년 4월 3일)에 기재되어 있으며; 이로써 이 미국 특허 출원의 전체 개시내용은 그의 전문이 참조로 본 명세서에 포함된다.

[0016] 본 명세서에 개시된 방법들에 의해 얻어진 생성물의 몇몇은, 직접 혹은 화학적 중간생성물로서 용매에(예컨대, 운환유 정제용으로), 살진균제로서, 제조제로서, 수송 연료, 나일론, 운환유, 용매, 접착제, 약제, 수지 및 플라스틱으로서 사용될 수 있다. 본 명세서에 개시된 방법들에 의해 얻어진 생성물의 다수, 예컨대, 에탄올 혹은 n-부탄올은, 직접 연료로서 혹은 기타 성분, 예컨대, 가솔린과의 배합물로서, 차량, 트랙, 트랙터, 선박 혹은 열차 동전용으로, 예컨대, 내연 연료로서 혹은 연료 전지 공급원료로서 이용될 수 있다. 기타 생성물(예컨대, 유기산, 예컨대, 아세트산 및/또는 락트산)은 연료로서 전환되어 이용될 수 있는 다른 모이머티(예컨대, 에스터 혹은 무수물)로 전환될 수 있다. 얻어진 생성물의 다수는 또한 선박 및 항공기, 예컨대, 제트 엔진을 지니는 비행기, 또는 헬리콥터 등을 동전시키는데 활용될 수 있다. 또한, 본 명세서에 기재된 생성물은, 예컨대, 종래의 증기발전소에서 혹은 연료 전지 공장에서 전력 발전을 위하여 활용될 수 있다.

[0017] 일 양상에서, 본 발명은 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및/또는 리그노셀룰로스-함유 공급원료(예컨대, 글루코스, 자일로스와 기타 당류의 다당류를 포함하는 바이오매스)를 제공하는 단계, 공급원료를 물 등과 같은 용매, 및 당화 효소 혹은 산 등과 같은 제제와 혼합하는 단계 및 선택적으로 얻어지는 혼합물을 수송하는 단계를 포함하는 방법을 특징으로 한다. 적절한 산으로는 무기산, 예컨대, 황산 혹은 염산을 포함한다.

[0018] 일 양상에 있어서, 본 발명은 자일로를 생성물 또는 중간생성물로 전환시키는 단계를 포함하는, 당을 전환시키기 위한 방법을 특징으로 하되, 자일로는 초음파 처리, 조사(irradiation), 열분해, 산화 및 당화 중 임의의 하나 이상으로 바이오매스를 처리함으로써 얻어진다. 예를 들어 바이오매스는 조사되고 나서 당화될 수 있다.

[0019] 본 발명은 처리된 물질의 가수분해를 포함하는 공정에 의해 처리된 물질로부터 유래된 자일로를 특징으로 한다. 가수분해는 처리된 바이오매스 물질을 산, 염기, 열, 마이크로파 에너지, 음파 에너지, 기계적 에너지, 전단, 밀링 또는 효소 중 적어도 하나와 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 자일로는 처리된 물질을 산화, 초음파 처리, 조사, 열분해 중 적어도 하나와 및/또는 적어도 하나의 자일라나제와 접촉시키는 것으로부터 유래될 수 있다.

[0020] 상기 방법은 글루코스를 생산하는 단계를 포함할 수 있다. 선택적으로 글루코스와 자일로는 자일로를 생성물로 전환시키기 전에 분리된다. 또한 선택적으로, 글루코스는 발효될 수 있고, 이어서 자일로는 중간생성물 혹은 생성물로 전환될 수 있다.

[0021] 본 명세서에 기재된 방법에서 이용되는 바이오매스는 헤미셀룰로스(예컨대, 자일란, 글루쿠로노자일란, 아라비노자일란, 글루코만난 및 자일로글루칸)를 포함할 수 있다. 바이오매스는 종이, 종이제품, 폐지, 목재, 파티클 보드, 톱밥, 농산물 폐기물, 오수, 사일리지, 목초, 밀짚, 왕겨, 버개스, 목면, 황마, 대마, 아마, 대나무, 사이잘, 마닐라삼, 짚, 옥수수 속대, 옥수수 대, 알팔파, 건초, 코코넛 헤어, 해초, 조류(algae), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0022] 몇몇 양상에서, 상기 방법은 당화 전에 바이오매스를 10 내지 200 Mrad로 조사하는 단계를 포함한다. 선택적으로, 조사는 10 내지 75 Mrad 또는 20 내지 50 Mrad로 행할 수 있다. 또한, 조사는, 예를 들어, (예컨대, 전자 가속기로부터의) 전자빔에 의해 제공되며, 전자빔 파워는 0.5 내지 10 MeV(예컨대, 0.5 내지 2MeV)이다. 전형적인 전자빔 조사 장치 전력은 50 kW 내지 500 kW 또는 75 kW 내지 250 kW일 수 있다.

[0023] 상기 방법은 또한, 예컨대, 공급원료를 물리적 처리에 의해 처리함으로써, 공급원료를 용매 및 효소와 혼합하기 전에, 공급원료의 난분해성을 저감시키는 단계를 포함할 수 있다. 물리적 처리는, 예를 들어, 기계적 처리, 방사선, 초음파 처리, 열분해, 산화, 증기 폭발, 화학적 처리, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 화학적 처리는 단일 화학약품, 혹은 2종 이상의 화학약품의 사용을 포함할 수 있다. 기계적 처리는, 예를 들어, 절단, 밀링, 프래싱, 그라인딩, 전단 및 초핑(chopping)을 포함한다. 밀링은, 예를 들어, 볼 밀링, 해머 밀링, 또는 기타 유형의 밀링을 포함할 수 있다.

[0024] 물리적 처리는, 본 명세서에 개시된 처리들 중 임의의 하나 이상을 단독으로 혹은 임의의 바람직한 조합으로 적용하고 또한 1회 혹은 다수회 적용하는 것을 포함할 수 있다. 몇몇 경우에, 물리적 처리는 이온화 방사선으로 단독으로 혹은 조사 전 및/또는 후에 기계적 처리를 수반하여 조사하는 것을 포함할 수 있다. 조사는, 예를 들어, 전자빔으로 수행될 수 있다.

[0025] 몇몇 경우에, 상기 방법은, 예컨대, 공급원료에 대해 전단 처리를 수행함으로써, 공급원료의 벌크 밀도(bulk density)를 저감시키고/시키거나 공급원료의 표면적을 증가시키기 위하여 공급원료를 기계적으로 처리하는 단계를 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 기계적 처리 후, 물질은 0.6 g/cm³, 0.5 g/cm³, 0.4 g/cm³ 0.25 g/cm³ 이하, 예컨대, 0.20 g/cm³, 0.15 g/cm³, 0.10 g/cm³, 0.05 g/cm³ 이하, 예컨대, 0.025 g/cm³의 벌크 밀도를 지닌다. 벌크 밀도는 ASTM D1895B를 이용해서 결정된다. 벌크 밀도는 ASTM D1895B를 이용해서 결정된다. 요약하면, 상기 방법은 공지의 용적을 지니는 계량 실린더에 샘플을 채우고 해당 샘플의 중량을 얻는 것을 포함한다. 벌크 밀도는 샘플의 중량(그램)을 실린더의 공지의 용적(세계급 센티미터)으로 나눔으로써 산출된다.

[0026] 또 다른 양상에서, 본 발명은 약 10 중량% 내지 약 90 중량%의 셀룰로스 혹은 리그노셀룰로스 물질을 포함하는 분산액을 당화시키고 이것을 다른 중간생성물 혹은 생성물(예컨대, 푸르푸랄 및 푸르푸랄 유래 생성물)로 전환 시킴으로써 얻어지는 당 농축물을 특징으로 한다.

[0027] 몇몇 구현예에서, 가공처리 장비, 예를 들어, 기계적 처리 장비, 화학적(예컨대, 산 혹은 염기) 처리 장비, 조사 장비, 초음파 처리, 열분해, 산화, 증기 폭발, 당화 및/또는 발효 장비, 또는 본 명세서에 기재된 기타 장비의 어느 것의 하나 이상의 구성부품은, 예컨대, 미국 특허 출원 제12/374,549호, 국제 출원 공개 제WO 2008/011598호(이들의 전체 개시내용은 참조로 본 명세서에 포함됨)에 기재된 이동식 가공처리 장비의 방식으로, 휴대용일 수 있다.

[0028] 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 물질 혹은 분자(예컨대, 물질의 일부인 분자)의 분자 구조를 변화시키는 것은, 해당 구조의 화학적 결합 배열 혹은 입체 형태를 변화시키는 것을 의미한다. 예를 들어, 분자 구조의 변화는, 물질의 초분자 구조의 변화, 물질 혹은 분자의 산화(예컨대, 산소의 첨가 혹은 수소의 제거), 물질 혹은 분자의 환원(예컨대, 수소화), 물질 혹은 분자의 탈카보닐화, 평균 분자량의 변화, 평균 결정화도의 변화, 표면적의 변화, 중합도의 변화, 다공도의 변화, 분기화도의 변화, 다른 물질 상에의 그래프트화, 결정화 영역 크기의 변화, 또는 전체 영역 크기의 변화를 포함할 수 있다. 분자 구조의 변화는 본 명세서에 기재된 물리적 처리들 중 임의의 하나 이상을 단독으로 혹은 임의로 조합하여 이용해서 한번에 혹은 반복해서 적용함으로써 수행될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 셀룰로스 및 자일란의 각각 글루코스 및 자일로스로의 효소 가수분해를 예시한 도면;

도 2는 공급원료의 각종 생성물로의 전환을 예시한 흐름도;

도 3은 당으로부터 유래된 가능한 유기 중간생성물 또는 생성물을 도시한 반응도식.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 일반적으로, 본 발명은 셀룰로스, 전분 또는 리그노셀룰로스 공급원료를 유용한 생성물, 유기 당 유래 생성물(예컨대, 푸르푸랄 및 푸르푸랄-유래 생성물)로 전환하는 방법에 관한 것이다.

[0031] 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및 리그노셀룰로스 물질, 예컨대 바이오매스(예컨대, 식물 바이오매스, 동물 바이오매스, 종이, 및 도시 폐바이오매스)는, 보다 낮은 수준의 난분해성(필요한 경우)으로 가공처리되고, 본 명세서에서 예로서 열거된 것들과 같은 유용한 생성물로 전환될 수 있다. 셀룰로스 혹은 리그노셀룰로스 물질, 예컨대, 도시 폐기물 스트림 및 폐지 스트림, 예컨대, 신문, 크래프트지, 골판지 혹은 이들의 혼합물을 포함하는 스트림을 가공처리하기 종종 어렵지만 용이하게 풍부하게 이용하는 시스템 및 방법이 본 명세서에서 기재된다. 일반적으로, 필요한 경우, 물질은 기계적 처리, 화학적 처리, 방사선, 초음파 처리, 산화, 열분해 및 증기 폭발 등과 같은 본 명세서에 기재된 방법의 어느 것인가 하나 이상을 이용해서 물리적으로 처리 혹은 가공처리될 수 있다.

[0032] 몇몇 경우에, 본 명세서에 기재된 방법을 이용하는 제조 공장은 그의 동작 과정에서 다양한 상이한 공급원료를 얻을 것이다. 몇몇 공급원료는, 예를 들어, 옥수수 속대의 수송에서 비교적 균질한 조성물일 수 있는 한편, 다른 공급원료, 예를 들어, 도시 폐기물은 다양한 조성일 수 있다.

- [0033] 공급원료는, 예를 들어, 종이, 종이 제품, 목재, 목재-관련 물질, 예컨대, 파크틸 보드, 목초, 왕겨, 버게스, 목면, 황마, 대마, 아마, 대나무, 밀짚, 사이잘, 마닐라삼, 짚, 옥수수 속대, 코코넛 헤어, 조류, 해초, 변형된 셀룰로스, 예컨대, 셀룰로스 아세테이트, 재생 셀룰로스 등, 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0034] 몇몇 경우에, 바이오매스는 미생물 물질이다. 미생물 공급원은, 탄수화물의 공급원(예컨대, 셀룰로스), 예를 들어, 원생생물, 예컨대, 동물 원생생물(예컨대, 편모충류, 아메바류, 섬모류 및 포자충류 등의 원생동물) 및 식물 원생생물(예컨대, 알베오레이트(alveolate), 클로라라크니오식물(chlorarachniophyte), 크립토모나드(cryptomonad), 유글레나류(euglenid), 회조류(glaucophyte), 착편모조(haptophyte), 홍조류(red algae), 부등편모조류(stramenopiles) 및 녹색식물(viridiaeplantae) 등의 조류)을 제공하는 것이 가능하거나 이들을 함유하는 천연 유래 혹은 유전자 변형된 미생물 혹은 유기체의 어느 것이라도 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 다른 예로는 해초, 플랑크톤(예컨대, 매크로플랑크톤, 메조플랑크톤, 마이크로플랑크톤, 나노플랑크톤, 피코플랑크톤 및 펩토플랑크톤), 식물플랑크톤, 박테리아(예컨대, 그람 양성균, 그람 음성균 및 극한성 생물), 효모 및/또는 이들의 혼합물을 포함한다. 몇몇 경우에, 미생물 바이오매스는 천연 공급원, 예컨대, 해양, 호수, 수역, 예컨대, 염수 혹은 담수로부터, 혹은 육지 상에서 얻어질 수 있다. 대안적으로 혹은 부가적으로, 미생물 바이오매스는 배양 시스템, 예컨대, 대규모 건식 및 습식 배양 시스템으로부터 얻어질 수 있다.
- [0035] 용이하게 전환될 수 있는 형태로 공급원료를 가공처리하기 위하여, 공급원료 중의 셀룰로스는 당화제에 의해, 예컨대, 효소에 의해 저분자량 탄수화물, 예컨대, 당으로 가수분해되며, 이 공정은 당화라고 지칭된다. 몇몇 구현예에서, 당화제는 산, 예컨대, 무기산을 포함한다. 산이 이용된 경우, 미생물에 독성인 공동생성물이 생성될 수 있고, 이 경우, 이 공정은 이러한 공동생성물을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 제거는 활성탄, 예컨대, 활성 차콜 혹은 기타 적절한 수법을 이용해서 수행될 수 있다.
- [0036] 셀룰로스를 포함하는 물질은, 예컨대, 해당 물질과 효소를 용매 중, 예컨대, 수용액 중에서 배합함으로써 효소로 처리된다.
- [0037] 효소, 및 바이오매스, 예컨대, 바이오매스의 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및/또는 리그닌 부분을 부수는 바이오매스-과피 유기체는 각종 셀룰로스 분해효소(셀룰라제), 리그닌분해효소, 자일라나제, 헤미셀룰라제 혹은 각종 소분자 바이오매스-과피 대사산물을 포함하거나 만든다. 이들 효소는 바이오매스의 결정질 셀룰로스, 자일란 또는 리그닌 부분을 분해시키도록 상승적으로 작용하는 효소의 복합체일 수 있다. 셀룰로스 분해 효소의 예로는 엔도글루카나제류, 셀로바이오히이드롤라제류 및 셀로비아제류(β -글루코시다제류)를 들 수 있다. 도 1을 참조하면, 셀룰로스 기질은 초기에 랜덤 개소에서 엔도글루카나제에 의해 가수분해되어 올리고머 중간생성물을 생산한다. 이들 중간생성물은 이어서 셀룰로스 폴리머의 말단으로부터 셀로바이오스를 생산하기 위한 셀로비오히이드롤라제 등과 같은 엑소-스플리팅(exo-splitting) 글루카나제용의 기질이다. 셀로바이오스는 글루코스의 수용성 1,4-결합 이량체이다. 최종적으로 셀로비아제는 셀로바이오스를 분할시켜 글루코스를 얻는다. 헤미셀룰로스의 경우에, 자일라나제(예컨대, 헤미셀룰라제)는 이 생체 고분자에 작용하여 가능한 생성물들 중 하나로서 자일로스를 방출한다. 헤미셀룰로스는, 자일로스 단위를 포함하는, 종종 식물 세포벽 내의 성분인 복합 다당류의 부류이고, 자일란, 글루쿠로노자일란, 아라비노자일란, 글루코만난 및 자일로글루칸을 포함한다. 자일라나제는 헤미셀룰로스를 분해, 예컨대, 베타 1,4-자일란 결합을 자일로스로 분해시키는 효소의 부류이며, 따라서 이는 헤미셀룰로스로 더욱 분해된다.
- [0038] 셀룰라제 및/또는 자일라나제는 바이오매스를 분해 가능하고, 진균 혹은 세균 유래일 수 있다. 적절한 효소로는 바실러스(*Bacillus*), 슈도모나스(*Pseudomonas*), 후미콜라(*Humicola*), 푸사륨(*Fusarium*), 티엘라비아(*Thielavia*), 아크레모늄(*Acremonium*), 크리소스포름(*Chrysosporium*) 및 트리코더마(*Trichoderma*) 속으로부터의 셀룰라제 및 자일라나제(헤미셀룰라제)를 포함하고, 또한 후미콜라(*Humicola*), 코프리누스(*Coprinus*), 티엘라비아(*Thielavia*), 푸사륨(*Fusarium*), 마이셀리오프토라(*Myceliophthora*), 아크레모늄(*Acremonium*), 세팔로스포름(*Cephalosporium*), 스키타리둠(*Scytalidium*), 페니실룸(*Penicillium*) 혹은 아스페르길루스(*Aspergillus*) 종(예를 들어, EP 458162 참조), 특히 후미콜라 인솔렌스(*Humicola insolens*)(스키타리둠 써모필룸(*Scytalidium thermophilum*))으로서 재분류됨, 예를 들어, 미국 특허 제4,435,307호 참조), 코프리누스 시네레우스(*Coprinus cinereus*), 푸사륨 옥시스포름(*Fusarium oxysporum*), 마이셀리오프토라 써모필라(*Myceliophthora thermophila*), 메리필루스 기간테우스(*Meripilus giganteus*), 티엘라비아 테레스트리스(*Thielavia terrestris*), 아크레모늄 종(*Acremonium sp.*), 아크레모늄 페르시시눔(*Acremonium persicinum*), 아크레모늄 아크레모늄(*Acremonium acremonium*), 아크레모늄 브라키페눔(*Acremonium brachypenium*), 아크레모늄 디크로모스포름(*Acremonium dichromosporum*), 아크레모늄 오브클라바툼(*Acremonium obclavatum*), 아크레모늄 핀커톤니아(*Acremonium pinkertoniae*), 아크레모늄 로세오그리세움(*Acremonium roseogriseum*), 아크레모늄 인

콜로라툼(*Acremonium incoloratum*) 및 아크레모늄 푸라툼(*Acremonium furatum*) 종으로부터; 바람직하게는, 후미콜라 인솔렌스(*Humicola insolens*) DSM 1800, 후미콜라 옥시스포룸(*Fusarium oxysporum*) DSM 2672, 마이셀리오프트라 써모필라(*Myceliophthora thermophila*) CBS 117.65, 세팔로스포룸 종(*Cephalosporium sp.*) RYM-202, 아크레모늄 종 CBS 478.94, 아크레모늄 종 CBS 265.95, 아크레모늄 페르시시넘 CBS 169.65, 아크레모늄 아크레모늄 AHU 9519, 세팔로스포룸 종 CBS 535.71, 아크레모늄 브라키페눔 CBS 866.73, 아크레모늄 디크로모스포룸 CBS 683.73, 아크레모늄 오브클라바툼 CBS 311.74, 아크레모늄 핀커토니아 CBS 157.70, 아크레모늄 로세오그리세움 CBS 134.56, 아크레모늄 인콜로라툼 CBS 146.62 및 아크레모늄 푸라툼 CBS 299.70H 종으로부터 선택된 균주에 의해 생산된 것들을 포함한다. 셀룰로스 분해 효소는 또한 크리소스포룸, 바람직하게는 크리소스포룸 루크노웬스(*Chrysosporium lucknowense*)의 균주로부터 얻어질 수도 있다. 또한, 트리코더마(특히 트리코더마 비리데(*Trichoderma viride*), 트리코더마 레에세이(*Trichoderma reesei*) 및 트리코더마 코닝기이(*Trichoderma koningii*)), 호알칼리성 바실러스(alkalophilic *Bacillus*)(예를 들어, 미국 특허 제3,844,890호 및 EP 458162 참조) 및 스트렙토마이세스(*Streptomyces*)(예를 들어, EP 458162 참조)가 이용될 수 있다.

- [0039] 당화 과정은 제조 설비 내의 탱크(예컨대, 적어도 4000, 40,000 또는 400,000 l의 체적을 지니는 탱크) 내에서 부분적으로 혹은 완전히 수행될 수 있고/있거나, 수송 중에, 예컨대, 레일카(rail car), 탱커 트럭 혹은 초대형 유조선 혹은 선박의 선창 내에서 부분적으로 혹은 완전히 수행될 수 있다. 완전한 당화를 위해 요구되는 시간은 사용된 공정 조건과 공급원료 및 효소에 좌우될 것이다. 당화가 제어된 조건 하에 제조 설비 내에서 수행된다면, 셀룰로스 및 헤미셀룰로스는 약 12 내지 96시간에 글루코스 및 자일로스로 실질적으로 완전히 전환될 수 있다. 당화가 수송 중에 부분적으로 혹은 완전히 수행된다면, 당화는 보다 긴 시간이 걸릴 수 있다
- [0040] 탱크 내용물은 당화 동안 예컨대 미국 특허 출원 제12/782,694호(출원일: 2010년 5월 18일)에 기재된 바와 같은 제트 혼합을 이용해서 혼합되는 것이 일반적으로 바람직하며; 이 출원의 전체 개시내용은 참조로 본 명세서에 포함된다.
- [0041] 계면활성제의 첨가는 당화 속도를 증대시킬 수 있다. 계면활성제의 예로는 비이온성 계면활성제, 예컨대, 트윈(Tween)(상표명) 20 혹은 트윈(Tween)(상표명) 80 폴리에틸렌 글라이콜 계면활성제, 이온성 계면활성제, 또는 양성 계면활성제를 포함한다.
- [0042] 일반적으로 얻어지는 당(예컨대, 글루코스 및 자일로스) 용액의 농도는 비교적 높은 것, 예컨대, 40중량% 이상, 혹은 50, 60, 70, 80, 90중량% 이상, 혹은 심지어 95중량% 이상인 것이 바람직하다. 이것은 출하될 용적을 감소시키고 또한 용액 중의 미생물의 증식을 억제한다. 그러나, 보다 낮은 농도가 이용될 수 있는데, 이 경우에는 항균성 첨가제, 예컨대, 광범위 항생제를 저농도, 예컨대, 50 내지 150ppm으로 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 기타 적절한 항생제로는 암포테리신 B, 암피실린, 클로람페니콜, 시프로플록사신, 겐타마이신, 하이그로마이신 B, 카나마이신, 네오마이신, 페니실린, 푸로마이신, 스트렙토마이신, 버지니아마이신을 포함한다. 항생제는 수송 및 보관 동안 미생물의 증식을 억제할 것이고 적절한 농도, 예컨대, 15 내지 1000중량ppm, 예컨대, 25 내지 500중량ppm 혹은 50 내지 150중량ppm에서 사용될 수 있다. 필요한 경우, 항생제는 당 농도가 비교적 높더라도 포함될 수 있다.
- [0043] 비교적 고농도 용액이 효소를 지니는 공급원료에 첨가되는 물의 양을 제한함으로써 얻어질 수 있다. 이 농도는, 예컨대, 얼마나 많은 당화가 일어나는지를 제어함으로써 제어될 수 있다. 예를 들어, 농도는 용액에 더 많은 공급원료를 첨가함으로써 증가될 수 있다. 용액 중에서 생성되고 있는 당을 유지하기 위하여, 계면활성제, 예컨대, 위에서 개시된 것들 중 하나가 첨가될 수 있다. 용해도는 또한 용액의 온도를 증가시킴으로써 증가될 수 있다. 예를 들어, 용액은 40 내지 50℃, 60 내지 80℃ 혹은 그 이상의 온도에서 유지될 수 있다.
- [0044] 몇몇 실시형태에 있어서, 공급원료는 편리하면서도 농축된 고체 물질로, 예컨대, 분말화된, 과립상 혹은 입상체 형태로 전환되도록 가공처리된다. 농축된 물질은, 정제된 혹은 원료 혹은 조질의 형태일 수 있다. 농축된 형태는, 예를 들어, 약 90중량% 내지 약 100중량%, 예컨대, 92, 94, 96 혹은 98중량%의 당의 총 당 농도를 지닐 수 있다. 이러한 형태는 특히 비용상, 예컨대, 바이오연료 제조 공장 등과 같은 바이오처리 설비로 출하되기에 효과적일 수 있다. 이러한 형태는 또한 보존하고 취급하는데 유리하고 제조하는데 보다 용이하며 중간생성물과 생성물 둘 모두로 되어, 생성물을 제조하는 바이오리파이너리(biorefiner)에 대한 옵션을 제공할 수 있다.
- [0045] 몇몇 경우에, 분말화된, 과립상 혹은 입상체 물질은 또한 1종 이상의 물질, 예컨대, 본 명세서에 기재된 첨가제 혹은 화학약품, 예컨대, 영양소, 질소 공급원, 예컨대, 유레아 혹은 펩톤, 계면활성제, 효소 또는 본 명세서에 기재된 바와 같은 임의의 미생물을 포함할 수 있다. 몇몇 경우에, 바이오처리를 위하여 필요로 되는 모든 물질은 분말화된, 과립상 혹은 입상체 물질에 배합된다. 이러한 형태는 원격 바이오연료 제조설비 등과 같은 원격

바이오처리 설비로 수송하기 위하여 특히 편리한 형태일 수 있다. 이러한 형태는 또한 보존하고 취급하는데 유리할 수 있다.

[0046] 몇몇 경우에, (첨가제 및 화학약품 등과 같은 물질이 첨가되거나 첨가되지 않은) 분말화된, 과립상 혹은 입상체 물질은 본 명세서에 기재된 물리적 처리들 중 어느 것에 의해서도 처리될 수 있다. 예를 들어, 분말화된, 과립상 혹은 입상체 물질을 조사하는 것은 그의 용해도를 증가시킬 수 있고, 물질을 멸균화시킬 수 있으므로, 바이오처리 설비는, 상정된 중간생성물 혹은 생성물에 대해서 요구될 수 있는 바와 같은 그들의 공정으로 직접 물질을 통합시킬 수 있다.

[0047] 소정의 경우에, (첨가제 및 화학약품 등과 같은 물질이 첨가되거나 첨가되지 않은) 분말화된, 과립상 혹은 입상체 물질은 수송, 보존 혹은 취급의 용이성을 위하여 구조체 혹은 캐리어에 운반될 수 있다. 예를 들어, 이 구조체 혹은 캐리어는 백 혹은 라이너, 예컨대, 분해가능한 백 혹은 라이너를 포함하거나 내포할 수 있다. 이러한 형태는 바이오처리 시스템에 직접 첨가하기 위하여 특히 유용할 수 있다.

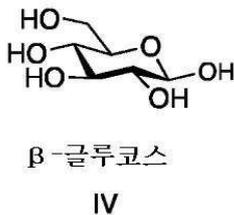
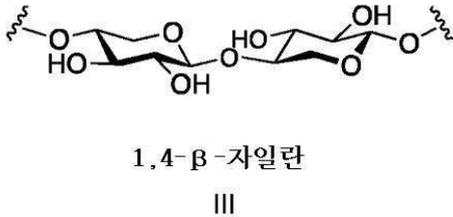
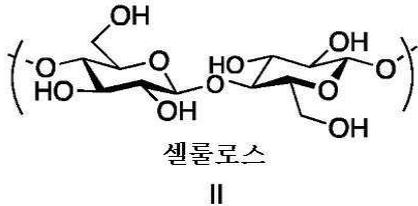
[0048] 도 2를 참조하면, 바이오매스 공급원료로부터 생성물을 제조하는 방법이 도시되어 있다. 예를 들어, 바이오매스는 당화, 바이오처리 및 화학 처리, 예컨대, 자일로스로 및 글루코스로의 당화, 글루코스의 알코올(예컨대, 에탄올)로의 발효, 비발효된 자일로스의 화학 반응에 의한 생성물로의 전환에 의해 전환된다. 이 방법은, 예를 들어, 공급원료를 선택적으로 기계적으로 처리하는 단계(단계 210), 이 처리 전 및/또는 후에, 공급원료를 다른 물리적 처리, 예컨대, 조사에 의해 선택적으로 처리하여 그의 난분해성을 더욱 저감시키는 단계(단계 212), 공급원료를 당화시켜 당 용액(예컨대, 글루코스 및 자일로스)을 형성하는 단계(단계 214), 용액(또는 당화가 도중에 수행된다면, 공급원료, 효소 및 물)을 예컨대 파이프라인, 레일카, 트럭 혹은 바지선에 의해 제조 공장으로 수송하는 단계(단계 216), 이어서 처리된 공급원료를 바이오처리하여 알코올 등과 같은 목적으로 하는 생성물을 생산하는 단계(단계 218), 발효된 용액으로 발효되지 않은 자일로스를 화학 반응에 의해, 예컨대, 수소화, 탈수, 중합 및/또는 산화를 포함하는 단계에 의해 중간생성물 및 생성물로 추가로 가공처리하는 단계(단계 220)를 포함할 수 있다. 이 방법의 개별적인 단계는 이하에 상세히 설명될 것이다. 필요한 경우, 리그닌 함량을 측정하는 단계(단계 222) 및 공정 파라미터를 설정 혹은 조정하는 단계(단계 224)는, 도시된 바와 같이, 예를 들어, 공급원료의 구조를 변화시키는데 이용되는 공정 단계(들) 직전에 공정의 각중 스테이지에서 수행될 수 있다. 이들 단계가 포함된다면, 공정 파라미터는, 미국 특허 제8,415,122호(그의 완전한 개시내용이 참조로 본 명세서에 포함됨)에 기재된 바와 같이, 공급원료의 리그닌 함량의 변동성을 보상하기 위하여 조정된다.

[0049] 제조 공장은, 예를 들어, 기존의 전분기반 혹은 당기반 에탄올 공장 또는 바이오처리 시스템(전형적인 에탄올 공장에서, 일반적으로 곡물 입수 장비, 해머 밀, 슬러리 믹서, 쿨링 장비 및 액화 장비)로부터 상류에 있는 장비를 제거하거나 해체함으로써 개조된 것일 수 있다. 따라서, 이 공장에서 입수된 공급원료는 발효 장비로 직접 투입된다.

[0050] **바이오매스 물질**

[0051] 바이오매스는, 예컨대, 셀룰로스, 헤미셀룰로스 또는 리그노셀룰로스 물질일 수 있다. 이러한 물질로는 종이 및 종이 제품(예컨대, 폴리코팅지 및 크래프트지), 목재, 목재-관련 물질, 예컨대, 파티클 보드, 목초, 왕겨, 버갸스, 황마, 대마, 아마, 대나무, 사이잘, 마닐라삼, 짚, 옥수수 속대, 밀, 밀짚, 코코넛 헤어; 및 셀룰로스 함량이 높은 물질, 예컨대, 목면을 포함한다. 공급원료는 미가공 조각 식물 물질, 예컨대, 자투리천, 소비후 폐기물, 예컨대, 형겔으로부터 얻어질 수 있다. 종이 제품이 이용될 경우, 이것은 미가공 물질, 예컨대, 조각 미가공 물질일 수 있거나, 이것은 소비후 폐기물일 수 있다. 미가공 원료 물질 이외에, 소비후 산업(예컨대, 폐물) 및 가공처리 폐기물(예컨대, 종이 가공처리로부터의 유출물)이 또한 섬유 공급원료로서 이용될 수도 있다. 바이오매스 공급원료는 또한 인간(예컨대, 오수), 동물 혹은 식물 폐기물로부터 얻어지거나 유래될 수 있다. 추가적인 셀룰로스 및 리그노셀룰로스 물질은 미국 특허 제6,448,307호, 제6,258,876호, 제6,207,729호, 제5,973,035호 및 제5,952,105호에 기재되어 있다.

[0052] 몇몇 실시형태에 있어서, 바이오매스 물질은 1개 이상의 β -1,4-결합을 갖고 또한 약 3,000 내지 50,000의 수평균 분자량을 지닌 물질이거나 해당 물질을 포함하는 탄수화물을 포함한다. 이러한 탄수화물은 β (1,4)-글루코사이드 결합의 축합을 통하여 또는 β -D-자일로스 단위의 축합에 의해 각각 (β -글루코스 IV) 및 자일로스로부터 유래되는 셀룰로스(II) 및 자일란(III)이거나 이들을 포함한다. 이 결합은 그 자체가 전분 및 다른 탄수화물에 존재하는 α (1,4)-글루코사이드 결합에 대한 것과 대조를 이룬다.



[0053]

[0054]

[0055]

전분 물질은 전분 자체, 예컨대, 옥수수 전분, 밀 전분, 감자 전분 또는 쌀 전분, 전분의 유도체, 또는 전분, 예컨대, 식용 식품 제품 혹은 작물 등을 포함하는 물질을 포함한다. 예를 들어, 전분 물질은 아라카차, 메밀, 바나나, 보리, 카사바, 쉰, 안데스팽이밥, 사고, 수수, 보통 가정용 감자, 고구마, 타로, 양, 또는 1종 이상의 콩, 예컨대, 잠두, 렌즈콩 혹은 완두일 수 있다. 2종 이상의 전분 물질의 배합물도 또한 전분 물질이다.

[0056]

몇몇 경우에, 바이오매스는 미생물 물질이다. 미생물 공급원은, 탄수화물의 공급원(예컨대, 셀룰로스), 예를 들어, 원생생물, 예컨대, 동물 원생생물(예컨대, 편모충류, 아메바류, 섬모류 및 포자충류 등의 원생동물) 및 식물 원생생물(예컨대, 알베오레이트, 클로라라크니오식물, 크립토포나드, 유글레나류, 회조류, 착편모조, 홍조류, 부등편모조류 및 녹색식물 등의 조류)을 제공하는 것이 가능하거나 이들을 함유하는 천연 유래 혹은 유전자 변형된 미생물 혹은 유기체의 어느 것이라도 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 다른 예로는 해초, 플랑크톤(예컨대, 매크로플랑크톤, 메조플랑크톤, 마이크로플랑크톤, 나노플랑크톤, 피코플랑크톤 및 퀵토포플랑크톤), 식물플랑크톤, 박테리아(예컨대, 그람 양성균, 그람 음성균 및 극한성 생물), 효모 및/또는 이들의 혼합물을 포함한다. 몇몇 경우에, 미생물 바이오매스는 천연 공급원, 예컨대, 해양, 호수, 수역, 예컨대, 염수 혹은 담수로부터, 혹은 육지 상에서 얻어질 수 있다. 대안적으로 혹은 부가적으로, 미생물 바이오매스는 배양 시스템, 예컨대, 대규모 건식 및 습식 배양 시스템으로부터 얻어질 수 있다.

[0057]

물리적 처리

[0058]

물리적 처리 과정은, 예컨대, 기계적 처리, 화학적 처리, 조사, 초음파 처리, 산화, 열분해 혹은 증기 폭발 등과 같은 본 명세서에 기재된 것들 중 한 가지 이상을 포함한다. 처리 방법은 이들 기술 중 둘, 셋, 넷 혹은 심지어 모두의 조합으로 (임의의 수순으로) 이용될 수 있다. 하나보다 많은 처리 방법이 이용될 경우, 그 방법들은 동시에 혹은 상이한 시기에 적용될 수 있다. 바이오매스 공급원료의 분자 구조를 변화시키는 기타 처리가 또한 단독으로, 또는 본 명세서에 개시된 처리방법과 조합하여 이용될 수 있다.

[0059]

이하에 기재된 처리 방법들 중 하나 이상은 위에서 논의된 난분해성 저감 조작 시스템에 포함될 수 있다. 대안적으로 혹은 부가적으로 난분해성을 저감시키는 기타 처리방법이 포함될 수도 있다.

[0060]

기계적 처리

[0061]

몇몇 경우에, 상기 방법은 바이오매스 공급원료를 기계적으로 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 기계적 처리는, 예를 들어, 절단, 밀링, 프레스, 분쇄, 전단 혹은 쇼핑 등을 포함한다. 밀링은 예를 들어 볼 밀링, 해머 밀링, 회전자/고정자 건식 혹은 습식 밀링, 또는 기타 유형의 밀링을 포함할 수 있다. 기타 기계적 처리는, 예컨대, 스톤 그라인딩(stone grinding), 크래킹(cracking), 기계적 찢기(mechanical ripping) 혹은 찢기(tearing), 핀

그라인딩(pin grinding) 혹은 공기 마찰 밀링(air attrition milling)을 포함한다.

- [0062] 기계적 처리는, 셀룰로스 혹은 리그노셀룰로스 물질을 "개방"(opening up), "응력 부여"(stressing), 파괴 및 파쇄하여, 사슬 절단되고/되거나 결정화도 저감되기 더욱 쉬운 물질의 셀룰로스로 만드는 데 유리할 수 있다. 개방된 물질은 또한 조사될 경우 산화되기 더욱 쉬울 수 있다.
- [0063] 몇몇 경우에, 기계적 처리는, 입수된 바와 같은 공급원료의 초기 준비, 예를 들어, 절단, 분쇄, 전단, 분체화 또는 초핑 등에 의한 물질의 크기 감소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 경우에, 느슨한 공급원료(예컨대, 재생지, 전분 물질 혹은 지팽이풀)는 전단 혹은 세단(shredding)에 의해 준비된다.
- [0064] 대안적으로 혹은 부가적으로, 공급원료 물질은 기타 물리적 처리방법들, 예컨대, 화학적 처리, 방사선, 초음파 처리, 산화, 열분해 혹은 증기 폭발 중 한가지 이상에 의해 물리적으로 처리되고 나서, 기계적으로 처리될 수 있다. 이 수순은 상기 기타 처리의 하나 이상, 예컨대, 조사 혹은 열분해에 의해 처리된 물질이 더욱 부서지기 쉬운 경향이 있기 때문에 기계적 처리에 의해 물질의 분자 구조를 더욱 변화시키기는 것이 더욱 용이할 수 있으므로 유리하다.
- [0065] 몇몇 실시형태에 있어서, 공급원료 물질은 섬유 물질의 형태이고, 기계적 처리는 섬유 물질 중의 섬유를 노출시키기 위한 전단을 포함한다. 전단은, 예를 들어, 회전식 나이프 커터를 이용해서 수행될 수 있다. 공급원료를 기계적으로 처리하는 다른 방법으로는 예를 들어 밀링 혹은 그라인딩을 포함한다. 밀링은, 예를 들어, 해머 밀, 볼 밀, 콜로이드 밀, 코니컬 혹은 콘 밀, 디스크 밀, 에지 밀(edge mill), 윌리 밀(Wiley mill) 혹은 그리스트 밀(grist mill)을 이용해서 수행될 수 있다. 그라인딩은, 예를 들어, 스톤 그라인더, 핀 그라인더, 커피 그라인더 혹은 버 그라인더(burr grinder)를 이용해서 수행될 수 있다. 그라인딩은, 핀 밀의 경우에서처럼, 예를 들어, 왕복이동 핀 혹은 기타 요소에 의해 제공될 수 있다. 기타 기계적 처리 방법은 기계적 찢기 혹은 찢기, 섬유에 압력을 가하는 다른 방법 및 공기 마찰 밀링을 포함한다. 적절한 기계적 처리는 공급원료의 분자 구조를 변화시키는 임의의 기타 수법을 추가로 포함한다.
- [0066] 필요한 경우, 기계적으로 처리된 물질은 예컨대 평균 개구 크기가 1.59mm(1/16 인치, 0.0625 인치) 이하인 스크린을 통과할 수 있다. 몇몇 실시형태에서, 전단, 혹은 기타 기계적 처리 및 체거름(스크리닝)은 동시에 수행된다. 예를 들어, 회전식 나이프 커터는, 공급원료를 동시에 전단하고 체거름하는데 이용될 수 있다. 공급원료는 정지 블레이드와 회전 블레이드 사이에서 전단되어 전단된 물질을 제공하고, 이는 체를 통과하고 나서, 이어서 통 속으로 포획된다. 이 통은 공칭 대기압보다 낮은 압력, 예컨대, 공칭 대기압보다 적어도 10 퍼센트 이하, 예컨대, 공칭 대기압보다 적어도 25 퍼센트 이하, 공칭 대기압보다 적어도 50 퍼센트 이하, 또는 공칭 대기압보다 적어도 75 퍼센트 이하의 압력을 지닐 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 진공 공급원은 통을 공칭 대기압보다 낮게 유지하기 위하여 이용된다.
- [0067] 셀룰로스 혹은 리그노셀룰로스 물질은 건조 상태(예컨대, 그 표면에 물이 거의 없거나 전혀 없는 것), 수화 상태(예컨대, 물을 10중량%까지 흡수함) 또는 젖은 상태, 예컨대, 물을 약 10중량% 내지 약 75중량% 지닌 상태에서 기계적으로 처리될 수 있다. 섬유 공급원은 액체, 예컨대, 물, 에탄올 혹은 아이소프로판올 하에 부분적으로 혹은 완전히 침지된 상태에서 기계적으로 처리될 수도 있다.
- [0068] 셀룰로스 혹은 리그노셀룰로스 물질은 또한 가스(공기 이외의 가스의 스트림 혹은 분위기 등), 예컨대, 산소 혹은 질소, 또는 증기 하에 기계적으로 처리될 수도 있다.
- [0069] 필요한 경우, 리그닌은 리그닌을 포함하는 공급원료 물질들의 어느 것으로부터도 제거될 수 있다. 또한, 셀룰로스를 포함하는 물질의 파괴를 돕기 위하여, 해당 물질은 기계적 처리 혹은 조사 전 혹은 동안에 열, 화학약품(예컨대, 무기산, 염기 혹은 강산화제, 예컨대, 아염화나트륨) 및/또는 효소로 처리될 수 있다. 예를 들어, 그라인딩은 산의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0070] 기계적 처리 시스템은, 예를 들어, 특정 최대 크기, 특정 길이-대-폭, 또는 특정 표면적비 등과 같은 특정 특성을 지니는 스트림을 생산하도록 구성될 수 있다. 기계적 처리는, 물질을 개방시키고 용액 중 시약 등과 같은 시약 및/또는 처리에 더욱 접근 가능하게 함으로써 반응 속도를 증가시킬 수 있거나 또는 요구되는 가공처리 시간을 저감시킬 수 있다. 공급원료의 벌크 밀도는 또한 기계적 처리를 이용해서 제어될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시형태에 있어서, 기계적 처리 후, 상기 물질은 0.25 g/cm³ 이하, 예컨대, 0.20 g/cm³, 0.15 g/cm³, 0.10 g/cm³, 0.05 g/cm³ 이하, 또는, 예컨대, 0.025 g/cm³ 이하의 벌크 밀도를 지닌다. 벌크 밀도는 ASTM D1895B를 이용해서 결정된다. 요약하면, 이 방법은 기지의 용적의 계량 실린더를 샘플로 채우는 단계 및 해당 샘플의 중량을 구하는 단계를 포함한다. 벌크 밀도는 샘플의 중량(g)을 실린더의 기지의 용적(cm³)으로 나눔으로써 산출된다.

- [0071] 공급원료가 섬유 물질이면, 기계적으로 처리된 물질 중의 섬유는, 1회 이상 전단되더라도, 비교적 큰(예컨대, 20-대-1보다 큰) 평균 길이-대-직경비를 지닐 수 있다. 또, 본 명세서에 기재된 섬유 물질 중의 섬유는 비교적 좁은 길이 및/또는 길이-대-직경비 분포를 지닐 수도 있다.
- [0072] 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, 평균 섬유 폭(즉, 직경)은 대략 5,000개의 섬유를 랜덤하게 선택함으로써 광학적으로 결정된 것이다. 평균 섬유 길이는 보정된 길이-가중치 부여된 길이이다. BET(Brunauer, Emmet 및 Teller) 표면적은 다점 표면적이고, 다공도는 수는 다공도측정법에 의해 결정된 것이다.
- [0073] 공급원료가 섬유 물질이면, 기계적으로 처리된 물질 중의 섬유의 평균 길이-대-직경비는, 예컨대, 8/1 이상, 예컨대, 10/1 이상, 15/1 이상, 20/1 이상, 25/1 이상 또는 50/1 이상일 수 있다. 기계적으로 처리된 물질의 평균 섬유 길이는, 예를 들어, 약 0.5mm 내지 2.5mm, 예컨대, 약 0.75mm 내지 1.0mm일 수 있고, 제2섬유 물질(14)의 평균 폭(예를 들어, 직경)은 예컨대 약 5 μ m 내지 50 μ m, 예컨대, 약 10 μ m 내지 30 μ m일 수 있다.
- [0074] 몇몇 실시형태에 있어서, 상기 공급원료가 섬유 물질이면, 기계적으로 처리된 물질의 섬유 길이의 표준 편차는 기계적으로 처리된 물질의 평균 섬유 길이의 60 퍼센트 이하, 예컨대, 해당 평균 길이의 50 퍼센트 이하, 평균 길이의 40 퍼센트 이하, 평균 길이의 25 퍼센트 이하, 평균 길이의 10 퍼센트 이하, 평균 길이의 5 퍼센트 이하, 또는 심지어 평균 길이의 1 퍼센트 이하이다.
- [0075] 몇몇 실시형태에 있어서, 기계적으로 처리된 물질의 BET 표면적은 0.1 m²/g 이상, 예컨대, 0.25 m²/g 이상, 0.5 m²/g 이상, 1.0 m²/g 이상, 1.5 m²/g 이상, 1.75 m²/g 이상, 5.0 m²/g 이상, 10 m²/g 이상, 25 m²/g 이상, 35 m²/g 이상, 50 m²/g 이상, 60 m²/g 이상, 75 m²/g 이상, 100 m²/g 이상, 150 m²/g 이상, 200 m²/g 이상 또는 심지어 250 m²/g 이상이다.
- [0076] 기계적으로 처리된 물질의 다공도는, 예컨대, 20 퍼센트 이상, 25 퍼센트 이상, 35 퍼센트 이상, 50 퍼센트 이상, 60 퍼센트 이상, 70 퍼센트 이상, 80 퍼센트 이상, 85 퍼센트 이상, 90 퍼센트 이상, 92% 이상, 94 퍼센트 이상, 95 퍼센트 이상, 97.5 퍼센트 이상, 99 퍼센트 이상 또는 심지어 99.5 퍼센트 이상일 수 있다.
- [0077] 몇몇 상황에서, 낮은 벌크 밀도 물질을 제조하고, 이 물질을 치밀화하며(예컨대, 다른 부위로 수송하기 더욱 용이하고 더욱 저렴하게 하며), 이어서 이 물질을 더 낮은 벌크 밀도 상태로 복귀시키는 것이 더 바람직할 수도 있다. 치밀화된 물질은 본 명세서에 기재된 방법들 중 어느 하나에 의해 가공처리될 수 있거나, 또는 본 명세서에 기재된 방법들 중 어느 하나에 의해 가공처리된 임의의 물질이, 예컨대, WO 2008/073186에 개시된 바와 같이, 후속으로 치밀화될 수 있다.
- [0078] **방사선 처리**
- [0079] 하나 이상의 방사선 처리 수순은 공급원료를 가공처리하고, 또한 추가의 가공처리단계 및/또는 수순으로의 입력으로서 기능하는 구조적으로 개질된 물질을 제공하기 위하여 이용될 수 있다. 조사는 예를 들어 공급원료의 분자량 및/또는 결정화도를 감소시킬 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 원자 궤도로부터 전자를 방출하는 물질에 축적된 에너지는 물질을 조사하는데 이용된다. 방사선은 1) 무거운 하전된 입자, 예컨대, 알파 입자 혹은 양자, 2) 예를 들어, 베타 붕괴 또는 전자빔 가속기에서 생성된 전자 또는 3) 전자기 방사선, 예를 들어, 감마선, x선, 또는 자외선에 의해 제공될 수 있다. 하나의 접근법에 있어서, 방사성 물질에 의해 생성된 방사선은 공급원료를 조사하는데 이용될 수 있다. 몇몇 실시형태에서, 상기 (1) 내지 (3)의 임의의 조합이 임의의 순서로 혹은 동시에 이용될 수 있다. 다른 접근법에서, 전자기 방사선(예컨대, 전자빔 이미터를 이용해서 생성됨)은 공급원료를 조사하는데 이용될 수 있다. 적용된 선량은 목적으로 하는 효과 및 특정 공급원료에 의존한다. 예를 들어, 고선량의 방사선은 공급원료 성분들 내의 화학 결합을 파괴시킬 수 있다. 몇몇 경우에, 사슬 절단이 요망되고/되거나 폴리머 사슬 작용화(functionalized)가 요망될 때, 양자, 헬륨핵, 아르곤 이온, 규소 이온, 네온 이온, 탄소 이온, 인 이온, 산소 이온 혹은 질소 이온 등과 같은 전자보다 무거운 입자가 이용될 수 있다. 개환 사슬 절단이 요망될 경우, 양으로 하전된 입자들이 증가된 개환 사슬 절단을 위해 그들의 루이스산 특성을 위해 이용될 수 있다. 예를 들어, 최대 산화가 요망될 경우, 산소 이온이 이용될 수 있고, 최대 질화가 요망될 경우, 질소 이온이 이용될 수 있다.
- [0080] 하나의 방법에서, 제1수평균 분자량(제1M_n)을 지니는 셀룰로스가거나 해당 셀룰로스를 포함하는 제1물질은, 예컨대, 이온화 방사선(예컨대, 감마 방사선, X-선 방사선, 100nm 내지 280nm 자외(UV)광, 전자 빔 또는 기타 하전 입자의 형태)에 의한 처리에 의해 조사되어, 제1수평균 분자량보다 낮은 제2수평균 분자량(제2M_n)을 지닌 셀룰로스를 포함하는 제2물질을 제공한다. 제2물질(또는 제1 및 제2물질)은 제2 및/또는 제1물질 또는 그의 구성요소인

당 혹은 리그닌을 이용할 수 있는 미생물(효소 처리되거나 되지 않은 것)과 배합되어, 수소, 알코올(예컨대, 에탄올, 혹은 부탄올, 예컨대, n-, sec- 또는 t-부탄올), 유기산, 탄화수소 혹은 이들의 임의의 혼합물이거나 이들을 포함하는 연료 혹은 기타 유용한 생성물을 생산할 수 있다.

[0081] 제2물질은 제1물질에 비해서 감소된 분자량 그리고 몇몇 경우에 있어서, 감소된 결정화도를 또한 지니는 셀룰로스를 지니므로, 상기 제2물질은 일반적으로 미생물 및/또는 효소를 함유하는 용액 중에서 더욱 분산가능하고/하거나 팽윤가능하고/하거나 가용성이다. 이들 특성은 제2물질을 제1물질에 비해서 화학적, 효소적 및/또는 생물학적 공격에 더욱 민감하게 만들고, 따라서, 원하는 생성물, 예컨대, 에탄올의 생산 속도 및/또는 생산 수준을 크게 향상시킬 수 있다. 방사선은 또한 물질 또는 해당 물질을 바이오처리하는데 필요로 되는 임의의 매질을 멸균시킬 수도 있다.

[0082] 몇몇 실시형태에 있어서, 제2수평균 분자량(제2M_n)은 제1수평균 분자량(제1M_n)보다 약 10 퍼센트 이상, 예컨대, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 퍼센트, 60 퍼센트, 또는 심지어 약 75 퍼센트 이상 낮다.

[0083] 몇몇 경우에, 제2물질은 제1물질의 셀룰로스의 결정화도(C1)보다 낮은 결정화도(C2)를 지니는 셀룰로스를 구비한다. 예를 들어, (C2)는 (C1)보다 약 10 퍼센트 이상, 예컨대, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 또는 심지어 약 50 퍼센트 이상 낮을 수 있다.

[0084] 몇몇 실시형태에 있어서, 출발 결정화도(조사 전)는 약 40 내지 약 87.5 퍼센트, 예컨대, 약 50 내지 약 75 퍼센트 또는 약 60 내지 약 70 퍼센트이고, 조사 후의 결정화도는 약 10 내지 약 50 퍼센트, 예컨대, 약 15 내지 약 45 퍼센트 또는 약 20 내지 약 40 퍼센트이다. 그러나, 몇몇 실시형태에 있어서, 예컨대, 광범위한 조사 후, 5%보다 낮은 결정화도를 지니는 것이 가능하다. 몇몇 실시형태에 있어서, 조사 후의 물질은 실질적으로 비정질이다.

[0085] 몇몇 실시형태에 있어서, 출발 수평균 분자량(조사 전)은 약 200,000 내지 약 3,200,000, 예컨대, 약 250,000 내지 1,000,000 또는 약 250,000 내지 약 700,000이고, 조사 후의 수평균 분자량은 약 50,000 내지 약 200,000, 예컨대, 약 60,000 내지 약 150,000, 또는 약 70,000 내지 약 125,000이다. 그러나, 몇몇 실시형태에 있어서, 예컨대, 광범위한 조사 후, 약 10,000 이하 또는 심지어 약 5,000 이하의 수평균 분자량을 지니는 것이 가능하다.

[0086] 몇몇 실시형태에 있어서, 제2물질은 제1물질의 산화 수준(O1)보다 높은 산화 수준(O2)을 지닐 수 있다. 상기 물질의 보다 높은 산화 수준은 그의 분산성, 팽윤성 및/또는 용해도에 도움을 줄 수 있고, 더욱, 화학적, 효소적 혹은 생물학적 공격에 대한 물질 감도를 증강시킬 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 제1물질에 비해서 제2물질의 산화 수준을 증가시키기 위하여, 조사는 산화 환경 하, 예컨대, 공기 혹은 산소의 블랭킷 하에 수행하여, 제1물질보다 더욱 산화된 제2물질을 생성한다. 예를 들어, 제2물질은 더 많은 하이드록실기, 알데하이드기, 케톤기, 에스터기 또는 카복실산기를 지닐 수 있고, 이것은 그의 친수성을 증가시킬 수 있다.

[0087] **이온화 방사선**

[0088] 방사선의 각 형태는, 방사선의 에너지에 의해 결정된 바와 같이, 특정 상호작용을 통해 탄소-함유 물질을 이온화시킨다. 무거운 하전된 입자는 주로 쿨롱 산란을 통해 물질을 이온화시키고; 또한, 이들 상호작용은 더욱 물질을 이온화시킬 수 있는 에너지 전자를 생산한다. 알파 입자는 헬륨 원자의 핵과 동일하며, 이것은 각종 방사성 핵, 예컨대, 비스무트, 폴로늄, 아스타틴, 라돈, 프란슘, 라듐, 수개의 악티늄족 원소, 예컨대, 악티늄, 토륨, 우라늄, 넵투늄, 퀴륨, 칼리포르늄, 아메리슘 및 플루토늄 등의 동위 원소의 알파 붕괴에 의해 생성된다.

[0089] 입자들이 이용될 경우, 이들은 중성(미하전), 양하전 혹은 음하전되어 있을 수 있다. 하전된 경우, 하전된 입자는 단일의 양하전 혹은 음하전 또는 다수의 전하, 예컨대, 1, 2, 3 혹은 심지어 4개 이상의 전하를 지닐 수 있다. 사슬 절단이 요망될 경우에, 양하전 입자가 그들의 산성 특성으로 인해 부분적으로 바람직할 수 있다. 입자들이 이용될 경우, 해당 입자들은 정지 전자(resting electron)의 질량 혹은 그 이상, 예컨대, 정지 전자의 500, 1000, 1500, 2000, 10,000 또는 심지어 100,000배 이상의 질량을 지닐 수 있다. 예를 들어, 입자들은 약 1원자 단위(amu) 내지 약 150원자 단위, 예컨대, 약 1원자 단위 내지 약 50원자 단위 또는 약 1 내지 약 25, 예컨대, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 혹은 15 amu의 질량을 지닐 수 있다. 입자를 가속시키는데 이용되는 가속기는 정전 DC, 전기역학적 DC, RF 선형, 자기 유도 선형 혹은 연속 파일 수 있다. 예를 들어, 사이클로트론식 가속기로는 벨기에의 IBA로부터 로다트론(Rhodatron)(등록상표) E-빔 가속기 시스템이 입수가능한 한편, DC 방식 가속기로는 RDI(이제는 IBA 인터스트리얼사임)로부터 다이내미트론(Dynamitron)(등록상표) 등이 입수가능하다. 이온들 및 이온 가속기들은 문헌들[Introductory Nuclear Physics, Kenneth S. Krane, John Wiley & Sons, Inc.

(1988), Krsto Prelec, FIZIKA B 6 (1997) 4, 177-206, Chu, William T., "Overview of Light-Ion Beam Therapy" Columbus-Ohio, ICRU-IAEA Meeting, 18-20 March 2006, Iwata, Y. et al., "Alternating-Phase-Focused IH-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators" Proceedings of EPAC 2006, Edinburgh, Scotland and Leaner, C.M. et al., "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus" Proceedings of EPAC 2000, Vienna, Austria에 기재되어 있다.

[0090] 감마 방사선은 각종 물질 속으로의 상당한 침투 깊이의 이점을 지닌다. 감마선의 공급원으로는 코발트, 칼슘, 테크네튬, 크롬, 갈륨, 인듐, 요오드, 철, 크립톤, 사마륨, 셀레늄, 나트륨, 탈륨 및 제논의 동위원소와 같은 방사능 핵을 포함한다.

[0091] x선의 공급원으로는 텅스텐 혹은 몰리브덴 혹은 합금 등의 금속 표적과의 전자빔 충돌, 또는 린신 테크놀로지스사(Lyncean Technologies, Inc.)에서 상업적으로 제조된 것들과 같은 소형 광원을 포함한다.

[0092] 자외 방사선의 공급원으로는 듀테륨 혹은 카드뮴 램프를 포함한다.

[0093] 적외 방사선의 공급원으로는 사파이어, 아연 혹은 셀렌화물 창 세라믹 램프를 포함한다.

[0094] 마이크로파의 공급원으로는 클라이스트론(klystron), 슬레빈형 RF 공급원(Slevin type RF source), 또는 수소, 산소 혹은 질소 가스를 이용하는 원자 빔 공급원을 포함한다.

[0095] 몇몇 실시형태에서, 전자빔은 방사선 공급원으로서 이용된다. 전자빔은 높은 선량률(예컨대, 1, 5 혹은 심지어 10Mrad/초), 높은 처리량, 낮은 오염 및 낮은 제한 장비의 이점을 지닌다. 전자는 더욱 효율적으로 사슬 절단을 일으킬 수 있다. 또한, 4 내지 10MeV의 에너지를 지닌 전자는 5 내지 30mm 이상, 예컨대 40mm의 침투 깊이를 지닐 수 있다. 선택적으로, 0.8 내지 2 MeV의 에너지를 지니는 전자가 이용될 수도 있다.

[0096] 전자빔은, 예컨대, 정전기 발생기, 캐스캐이드 발생기, 트랜스포머 발생기, 주사 시스템을 구비한 저 에너지 가속기, 선형 캐소드를 구비한 저 에너지 가속기, 선형 가속기 및 펄스 가속기에 의해 발생될 수 있다. 이온화 방사선 공급원으로서의 전자는, 예컨대, 물질의 비교적 얇은 부분, 예컨대, 0.5 인치 이하, 예컨대, 0.4 인치, 0.3 인치, 0.2 인치 이하, 또는 0.1 인치 이하의 부분에 대해서 유용할 수 있다. 몇몇 실시형태에서, 전자빔의 각 전자의 에너지는 약 0.3MeV(million electron volt) 내지 약 2.0MeV, 예컨대, 약 0.5MeV 내지 약 1.5MeV 또는 약 0.7MeV 내지 약 1.25MeV이다.

[0097] 전자빔 조사장치는 벨기에의 루바인-라-누브에 소재한 이온빔 애플리케이션즈(Ion Beam Applications) 또는 캘리포니아주의 샌디에이고시에 소재한 티탄 코퍼레이션(Titan Corporation)으로부터 상업적으로 구입할 수 있다. 전형적인 전자 에너지는 1MeV, 2MeV, 4.5MeV, 7.5MeV 혹은 10MeV일 수 있다. 전형적인 전자빔 조사장치 전력은 1kW, 5kW, 10kW, 20kW, 50kW, 100kW, 250kW 또는 500kW일 수 있다. 공급원료의 탈중합 수준은 이용된 전자 에너지 및 인가된 선량에 의존하는 한편, 노광 시간은 전력 및 선량에 의존한다. 전형적인 선량은 1kGy, 5kGy, 10kGy, 20kGy, 50kGy, 100kGy 혹은 200kGy의 값을 취할 수 있다.

[0098] **이온 입자 빔**

[0099] 전자보다 무거운 입자는 물질, 예컨대, 탄수화물 혹은 탄수화물을 포함하는 물질, 예컨대, 셀룰로스 물질, 리그노셀룰로스 물질, 전분 물질, 또는 이들 및 본 명세서에 기재된 기타의 것들 중 임의의 것들의 혼합물을 조사하는데 이용될 수 있다. 예를 들어, 양성자, 헬륨 핵, 아르곤 이온, 규소 이온, 네온 이온, 탄소 이온, 인 이온, 산소 이온 혹은 질소 이온이 이용될 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 전자보다 무거운 입자는 (보다 가벼운 입자에 비해서) 보다 많은 양의 사슬 절단을 유발할 수 있다. 몇몇 경우에, 양하전 입자는 그들의 산성도로 인해 음하전 입자보다 많은 양의 사슬 절단을 유발할 수 있다.

[0100] 보다 무거운 입자 빔은 예컨대 선형 가속기 혹은 사이클로트론을 이용해서 발생될 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 빔의 각 입자의 에너지는 약 1.0MeV/원자 단위 내지 약 6,000MeV/원자 단위, 예컨대, 약 3MeV/원자 단위 내지 약 4,800MeV/원자 단위 또는 약 10MeV/원자 단위 내지 약 1,000MeV/원자 단위이다.

[0101] 소정의 실시형태에 있어서, 탄소-함유 물질, 예컨대, 바이오매스 물질을 조사하는데 이용되는 이온 빔은 하나 이상의 유형의 이온을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이온 빔은 둘 이상(예컨대, 셋 혹은 넷 이상)의 상이한 유형의 이온의 혼합물을 포함할 수 있다. 예시적인 혼합물로는 탄소 이온과 양성자, 탄소 이온과 산소 이온, 질소 이온과 양성자, 그리고 철 이온과 양성자를 포함할 수 있다. 더욱 일반적으로, 전술한 이온(혹은 임의의 다른 이온)의 임의의 혼합물이 조사 이온 빔을 형성하는데 이용될 수 있다. 특히, 비교적 가벼운 이온과 비교적 무거운 이온

의 혼합물이 단일 이온 빔에 이용될 수 있다.

[0102] 몇몇 실시형태에 있어서, 물질을 조사하기 위한 이온 빔은 양하전 이온을 포함한다. 양하전 이온은, 예를 들어, 양하전 수소 이온(예컨대, 양성자), 귀금속 가스 이온(예컨대, 헬륨, 네온, 아르곤), 탄소 이온, 질소 이온, 산소 이온, 규소 이온, 인 이온 및 금속 이온, 예컨대, 나트륨 이온, 칼슘 이온 및/또는 철 이온을 포함할 수 있다. 어떠한 이론에도 구속되길 원치 않지만, 이러한 양하전 이온은 물질에 노출될 경우 루이스 산 부분으로서 화학적으로 거동하여, 산화적 환경에서 양이온성 개환 사슬 절단 반응을 개시시키고 유지하는 것으로 여겨진다.

[0103] 소정의 실시형태에 있어서, 물질을 조사하기 위한 이온 빔은 음하전 이온을 포함한다. 음하전 이온은, 예를 들어, 음하전 수소 이온(예컨대, 하이드라이드 이온), 및 각종 상대적으로 음전기 핵(예컨대, 산소 이온, 질소 이온, 탄소 이온, 규소 이온 및 인 이온)의 음하전 이온을 포함할 수 있다. 어떠한 이론에도 구속되길 원치 않지만, 이러한 음하전 이온은 상기 물질에 노출될 경우 루이스 염기 부분으로서 화학적으로 거동하여, 환원 환경에서 음이온성 개환 사슬 절단 반응을 유발하는 것으로 여겨진다.

[0104] 몇몇 실시형태에 있어서, 물질을 조사하기 위한 빔은 중성 원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 수소 원자, 헬륨 원자, 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 네온 원자, 규소 원자, 인 원자, 아르곤 원자 및 철 원자의 임의의 1종 이상이 바이오매스 물질의 조사에 이용되는 빔에 포함될 수 있다. 일반적으로, 상기 유형의 원자의 임의의 2종 이상(예컨대, 3종 이상, 4종 이상 혹은 그 이상)의 혼합물이 빔에 존재할 수 있다.

[0105] 소정의 실시형태에 있어서, 물질을 조사하는데 이용되는 이온 빔은

[0106] H^+ , H^- , He^+ , Ne^+ , Ar^+ , C^+ , C^- , O^+ , O^- , N^+ , N^- , Si^+ , Si^- , P^+ , P^- , Na^+ , Ca^+ 및 Fe^+ 의 하나 이상 등과 같은 단일 하전 이온을 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 이온 빔은 C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , N^{3+} , N^{5+} , N^{3-} , O^{2+} , O^{2-} , O_2^{2-} , Si^{2+} , Si^{4+} , Si^{2-} 및 Si^{4-} 의 하나 이상 등과 같은 다가 하전된 이온을 포함할 수 있다. 일반적으로, 이온 빔은 또한 다가의 양 혹은 음 하전을 보유하는 더 많은 복합 다핵 이온을 포함할 수 있다. 소정의 실시형태에 있어서, 다핵 이온의 구조에 의해서, 양 혹은 음 하전이 이온의 실질적으로 전체 구조에 대해서 효율적으로 분배될 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 양 혹은 음 하전은 이온의 구조의 부분에 비해서 다소 편재화되어 있을 수 있다.

[0107] **전자기 방사선**

[0108] 전자기 방사선으로 조사가 수행되는 실시형태에 있어서, 해당 전자기 방사선은, 예를 들어, 10^2 eV 이상, 예컨대, 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 이상 또는 심지어 10^7 eV 이상의 에너지/광자(전자 볼트: eV)를 지닐 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 전자기 방사선은 10^4 내지 10^7 , 예컨대, 10^5 내지 10^6 eV의 에너지/광자를 지닌다. 전자기 방사선은, 예컨대, 10^{16} Hz 이상, 10^{17} Hz, 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} 이상 또는 심지어 10^{21} Hz 이상의 주파수를 지닐 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 전자기 방사선은 10^{18} 내지 10^{22} Hz, 예컨대, 10^{19} 내지 10^{21} Hz의 주파수를 지닌다.

[0109] 몇몇 실시형태에 있어서, (임의의 방사선 공급원 혹은 이들 공급원의 조합을 이용한) 조사는 물질이 적어도 0.25 Mrad, 예컨대, 적어도 1.0 Mrad, 적어도 2.5 Mrad, 적어도 5.0 Mrad 또는 적어도 10.0 Mrad의 선량을 받을 때까지 수행된다. 몇몇 실시형태에 있어서, 조사는, 물질이 약 1.0 Mrad 내지 6.0 Mrad, 예컨대, 1.5 Mrad 내지 4.0 Mrad의 선량을 받을 때까지 수행된다.

[0110] 몇몇 실시형태에 있어서, 조사는 5.0 내지 1500.0 킬로rad/시간, 예컨대, 10.0 및 750.0 킬로rad/시간 또는 50.0 내지 350.0 킬로rad/시간의 선량률에서 수행된다.

[0111] 몇몇 실시형태에 있어서, 2가지 이상의 방사선 공급원, 예컨대, 2가지 이상의 이온화 방사선이 이용된다. 예를 들어, 샘플은, 임의의 순서로, 전자빔에 이어서, 감마 방사선 및 약 100nm 내지 약 280nm의 파장을 지니는 UV광으로 처리될 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 샘플은 3가지 이상의 이온화 방사선 공급원, 예컨대, 전자빔, 감마 방사선 및 에너지 UV광으로 처리된다.

[0112] **초음파 처리**

[0113] 하나 이상의 초음파 처리 수순이 상이한 광범위한 공급원으로부터 물질을 처리하여 해당 물질로부터 유용한 물질을 추출하고, 또한 추가의 가공처리단계 및/또는 수순으로의 입력으로서 기능하는 부분적으로 분해된 유기 물질(유기 물질이 이용될 경우)을 제공하기 위하여 이용될 수 있다. 초음파 처리는 본 명세서에 기재된 물질들 중 임의의 것의 1종 이상, 예컨대, 1종 이상의 탄수화물 공급원, 예컨대, 셀룰로스 혹은 리그노셀룰로스 물질, 또

는 전분 물질 등과 같은 물질의 분자량 및/또는 결정화도를 저감시킬 수 있다.

- [0114] 하나의 방법에서, 제1수평균 분자량(M_{n1})을 지니는 셀룰로스를 포함하는 제1물질은, 예컨대, 물 등과 같은 매체 중에 분산되고 초음파 처리 되고/되거나 다르게는 공동화되어(cavitated), 제1수평균 분자량보다 낮은 제2수평균 분자량(M_{n2})을 지닌 셀룰로스를 포함하는 제2물질을 제공한다. 제2물질(또는 소정의 실시형태에서는 제1및 제2물질)은 제2 및/또는 제1물질을 이용할 수 있는 미생물(효소 처리되거나 되지 않은 것)과 배합되어, 수소, 알코올, 유기산, 탄화수소 혹은 이들의 임의의 혼합물이거나 이들을 포함하는 연료를 생산할 수 있다.
- [0115] 제2물질은 제1물질에 비해서 감소된 분자량 그리고 몇몇 경우에 있어서, 감소된 결정화도를 또한 지니는 셀룰로스를 지니므로, 제2물질은 일반적으로 미생물을 함유하는 용액 중에서 또는 10^6 미생물/ml보다 높은 농도에서 더욱 분산가능하고/하거나 팽윤가능하고/하거나 가용성이다. 이들 특성은 제2물질을 제1물질에 비해서 화학적, 효소적 및/또는 생물학적 공격에 더욱 민감하게 만들고, 따라서, 원하는 생성물, 예컨대, 에탄올의 생산 속도 및/또는 생산 수준을 크게 향상시킬 수 있다. 초음파 처리는 또한 물질을 멸균시킬 수도 있지만, 미생물이 살아 있는 것으로 추정되는 경우 이용되어서는 안 된다.
- [0116] 몇몇 실시형태에 있어서, 제2수평균 분자량(제2 M_n)은 제1수평균 분자량(제1 M_n)보다 약 10 퍼센트 이상, 예컨대, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 퍼센트, 60 퍼센트, 또는 심지어 약 75 퍼센트 이상 낮다.
- [0117] 몇몇 경우에, 제2물질은 제1물질의 셀룰로스의 결정화도(C1)보다 낮은 결정화도(C2)를 지니는 셀룰로스를 구비한다. 예를 들어, (C2)는 (C1)보다 약 10 퍼센트 이상, 예컨대, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 또는 심지어 약 50 퍼센트 이상 낮을 수 있다.
- [0118] 몇몇 실시형태에 있어서, 출발 결정화도(초음파 처리 전)는 약 40 내지 약 87.5 퍼센트, 예컨대, 약 50 내지 약 75 퍼센트 또는 약 60 내지 약 70 퍼센트이고, 초음파 처리 후의 결정화도는 약 10 내지 약 50 퍼센트, 예컨대, 약 15 내지 약 45 퍼센트 또는 약 20 내지 약 40 퍼센트이다. 그러나, 몇몇 실시형태에 있어서, 예컨대, 광범위한 초음파 처리 후, 5%보다 낮은 결정화도를 지니는 것이 가능하다. 몇몇 실시형태에 있어서, 초음파 처리 후의 물질은 실질적으로 비정질이다.
- [0119] 몇몇 실시형태에 있어서, 출발 수평균 분자량(초음파 처리 전)은 약 200,000 내지 약 3,200,000, 예컨대, 약 250,000 내지 1,000,000 또는 약 250,000 내지 약 700,000이고, 초음파 처리 후의 수평균 분자량은 약 50,000 내지 약 200,000, 예컨대, 약 60,000 내지 약 150,000, 또는 약 70,000 내지 약 125,000이다. 그러나, 몇몇 실시형태에 있어서, 예컨대, 광범위한 초음파 처리 후, 약 10,000 이하 또는 심지어 약 5,000 이하의 수평균 분자량을 지니는 것이 가능하다.
- [0120] 몇몇 실시형태에 있어서, 제2물질은 제1물질의 산화 수준(O1)보다 높은 산화 수준(O2)을 지닐 수 있다. 상기 물질의 보다 높은 산화 수준은 그의 분산성, 팽윤성 및/또는 용해도에 도움을 줄 수 있고, 더욱, 화학적, 효소적 혹은 생물학적 공격에 대한 물질 감도를 증가시킬 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 제1물질에 비해서 제2물질의 산화 수준을 증가시키기 위하여, 초음파 처리는 산화 매체 내에서 수행되어, 제1물질보다 더욱 산화된 제2물질을 생성한다. 예를 들어, 제2물질은 더 많은 하이드록실기, 알데하이드기, 케톤기, 에스터기 또는 카복실산기를 지닐 수 있고, 이것은 그의 친수성을 증가시킬 수 있다.
- [0121] 몇몇 실시형태에 있어서, 초음파 처리 매체는 수성 매체이다. 필요한 경우, 매체는 산화제, 예컨대, 과산화물(예컨대, 과산화수소), 분산제 및/또는 완충액을 포함할 수 있다. 분산제의 예로는, 이온성 분산제, 예컨대, 라우릴황산나트륨 및 비이온성 분산제, 예컨대, 폴리(에틸렌 글라이콜)을 포함한다.
- [0122] 다른 실시형태에 있어서, 초음파 처리 매체는 비수성이다. 예를 들어, 초음파 처리는 탄화수소, 예컨대, 톨루엔 혹은 헵탄, 에터, 예컨대, 디에틸에터 혹은 테트라하이드로퓨란 중에서, 또는 심지어 액화 가스, 예컨대, 아르곤, 제논 혹은 질소 중에서 수행될 수 있다.
- [0123] **공급원료 물질의 열분해**
- [0124] 하나 이상의 열분해 처리 수준이 상이한 광범위한 공급원료로부터 탄소-함유 물질을 처리하여 해당 물질로부터 유용한 물질을 추출하고, 또한 추가의 가공처리단계 및/또는 수준으로의 입력으로서 기능하는 부분적으로 분해된 물질을 제공하기 위하여 이용될 수 있다.
- [0125] 하나의 방법에서, 제1수평균 분자량(MN1)을 지니는 셀룰로스를 포함하는 제1물질은, 예컨대, 관형 로(tube furnace)에서(산소의 존재 혹은 부재 중에) 제1물질을 가열하여, 제1수평균 분자량보다 낮은 제2수평균 분자량

(MN2)을 지닌 셀룰로스를 포함하는 제2물질을 제공한다. 제2물질(또는 소정의 실시형태에서는 제1및 제2물질)은 제2 및/또는 제1물질을 이용할 수 있는 미생물(효소 처리되거나 되지 않은 것)과 배합되어, 수소, 알코올(예컨대, 에탄올, 혹은 부탄올, 예컨대, n-, sec- 또는 t-부탄올), 유기산, 탄화수소 혹은 이들의 임의의 혼합물이거나 이들을 포함하는 연료를 생산할 수 있다.

[0126] 제2물질은 제1물질에 비해서 감소된 분자량 그리고 몇몇 경우에 있어서, 감소된 결정화도를 또한 지니는 셀룰로스를 지니므로, 상기 제2물질은 일반적으로 미생물을 함유하는 용액 중에서 또는 10^6 미생물/ml보다 높은 농도에서 더욱 분산가능하고/하거나 팽윤가능하고/하거나 가용성이다. 이들 특성은 제2물질을 제1물질에 비해서 화학적, 효소적 및/또는 생물학적 공격에 더욱 민감하게 만들고, 따라서, 원하는 생성물, 예컨대, 에탄올의 생산 속도 및/또는 생산 수준을 크게 향상시킬 수 있다. 열분해는 또한 제1 및 제2물질을 멸균시킬 수 있다.

[0127] 몇몇 실시형태에 있어서, 제2수평균 분자량(제2M_n)은 제1수평균 분자량(제1M_n)보다 약 10 퍼센트 이상, 예컨대, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 퍼센트, 60 퍼센트, 또는 심지어 약 75 퍼센트 이상 낮다.

[0128] 몇몇 경우에, 제2물질은 제1물질의 셀룰로스의 결정화도(C1)보다 낮은 결정화도(C2)를 지니는 셀룰로스를 구비한다. 예를 들어, (C2)는 (C1)보다 약 10 퍼센트 이상, 예컨대, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 또는 심지어 약 50 퍼센트 이상 낮을 수 있다.

[0129] 몇몇 실시형태에 있어서, 출발 결정화도(열분해 전)는 약 40 내지 약 87.5 퍼센트, 예컨대, 약 50 내지 약 75 퍼센트 또는 약 60 내지 약 70 퍼센트이고, 열분해 후의 결정화도는 약 10 내지 약 50 퍼센트, 예컨대, 약 15 내지 약 45 퍼센트 또는 약 20 내지 약 40 퍼센트이다. 그러나, 몇몇 실시형태에 있어서, 예컨대, 광범위한 열분해 후, 5%보다 낮은 결정화도를 지니는 것이 가능하다. 몇몇 실시형태에 있어서, 열분해 후의 물질은 실질적으로 비정질이다.

[0130] 몇몇 실시형태에 있어서, 출발 수평균 분자량(열분해 전)은 약 200,000 내지 약 3,200,000, 예컨대, 약 250,000 내지 1,000,000 또는 약 250,000 내지 약 700,000이고, 열분해 후의 수평균 분자량은 약 50,000 내지 약 200,000, 예컨대, 약 60,000 내지 약 150,000, 또는 약 70,000 내지 약 125,000이다. 그러나, 몇몇 실시형태에 있어서, 예컨대, 광범위한 열분해 후, 약 10,000 이하 또는 심지어 약 5,000 이하의 수평균 분자량을 지니는 것이 가능하다.

[0131] 몇몇 실시형태에 있어서, 제2물질은 제1물질의 산화 수준(O1)보다 높은 산화 수준(O2)을 지닐 수 있다. 상기 물질의 보다 높은 산화 수준은 그의 분산성, 팽윤성 및/또는 용해도에 도움을 줄 수 있고, 더욱, 화학적, 효소적 혹은 생물학적 공격에 대한 물질 감도를 증가시킬 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 제1물질에 비해서 제2물질의 산화 수준을 증가시키기 위하여, 조사는 산화 환경 하, 예컨대, 공기 혹은 산소의 블랭킷 하에 수행하여, 제1물질보다 더욱 산화된 제2물질을 생성한다. 예를 들어, 제2물질은 더 많은 하이드록실기, 알데하이드기, 케톤기, 에스터기 또는 카복실산기를 지닐 수 있고, 이것은 그의 친수성을 증가시킬 수 있다.

[0132] 몇몇 실시형태에 있어서, 상기 물질의 열분해는 연속적이다. 다른 실시형태에 있어서, 물질은 미리 결정된 시간 동안 열분해되고 나서, 재차 열분해되기 전에 제2의 미리 결정된 시간 동안 냉각된다.

[0133] **공급원료 물질의 산화**

[0134] 하나 이상의 산화 처리 수순이 상이한 광범위한 공급원으로부터 탄소-함유 물질을 처리하여 해당 물질로부터 유용한 물질을 추출하고, 또한 추가의 가공처리단계 및/또는 수순으로의 입력으로서 기능하는 부분적으로 분해된 및/또는 변경된 물질을 제공하기 위하여 이용될 수 있다.

[0135] 하나의 방법에서, 제1수평균 분자량(제1M_n)을 지니고 또한 제1산소 함량(O1)을 지니는 셀룰로스를 포함하는 제1 물질은, 예컨대, 해당 제1물질을 공기 혹은 산소-풍부 공기의 스트림 중에서 가열함으로써 산화시켜, 제2수평균 분자량(제2M_n)을 지니면서 제1산소 함량(O1)보다 높은 제2산소 함량(O2)을 지니는 셀룰로스를 포함하는 제2물질을 제공한다.

[0136] 이러한 물질은 또한 고체 및/또는 액체와 배합될 수 있다. 액체 및/또는 고체는 미생물, 예컨대, 세균 및/또는 효소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 세균 및/또는 효소는 셀룰로스 혹은 리그노셀룰로스 물질에 작용하여, 연료, 예컨대, 에탄올 혹은 공동생성물, 예컨대, 단백질을 생산할 수 있다. 연료 및 공동생성물은, 미국 특허 출원 제11/453,951호(발명의 명칭: "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES", 출원일: 2006년 6월 15일)에 기재되어 있다. 상기 출원의 각각의 전체 내용은 참조로 본 명세서에 포함된다.

- [0137] 몇몇 실시형태에 있어서, 제2수평균 분자량은, 제1수평균 분자량보다 97퍼센트 이하로 낮고, 예컨대, 제1수평균 분자량보다 95 퍼센트, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 30, 20, 12.5, 10.0, 7.5, 5.0, 4.0, 3.0, 2.5, 2.0 퍼센트 이하로, 또는 1.0 퍼센트 이하로 낮다. 분자량의 감소량은 용도에 좌우될 것이다. 예를 들어, 복합체를 제공하는 몇몇 바람직한 실시형태에 있어서, 제2수평균 분자량은 제1수평균 분자량과 실질적으로 동일하다. 에탄올 혹은 다른 연료 또는 공동생성물을 제조하는 등과 같은 다른 적용에 있어서, 보다 높은 양의 분자량 감소가 일반적으로 바람직하다.
- [0138] 물질이 연료 혹은 공동생성물을 제조하는데 이용되는 몇몇 실시형태에 있어서, 출발 수평균 분자량(산화 전)은 약 200,000 내지 약 3,200,000, 예컨대, 약 250,000 내지 1,000,000 또는 약 250,000 내지 약 700,000이고, 열분해 후의 수평균 분자량은 약 50,000 내지 약 200,000, 예컨대, 약 60,000 내지 약 150,000, 또는 약 70,000 내지 약 125,000이다. 그러나, 몇몇 실시형태에 있어서, 예컨대, 광범위한 열분해 후, 약 10,000 이하 또는 심지어 약 5,000 이하의 수평균 분자량을 지니는 것이 가능하다.
- [0139] 몇몇 실시형태에 있어서, 제2산소 함량은 제1산소 함량보다 적어도 약 5 퍼센트 이상 높고, 예컨대, 7.5 퍼센트 이상, 10.0 퍼센트 이상, 12.5 퍼센트 이상, 15.0 퍼센트 이상 또는 17.5 퍼센트 이상 높다. 몇몇 바람직한 실시형태에 있어서, 제2산소 함량은 제1물질의 제1산소 함량보다 적어도 약 20.0 퍼센트 높다. 산소 함량은 1300 °C 이상에서 동작하는 노에서 샘플을 열분해시킴으로써 원소 분석에 의해 측정된다. 적절한 원소 분석기는 VTF-900 고온 열분해로를 구비한 LECO CHNS-932 분석기이다.
- [0140] 일반적으로, 물질의 산화는 산화 환경에서 일어난다. 예를 들어, 산화는 공기 중 혹은 아르곤 풍부 공기 중 등과 같은 산화 환경에서 열분해에 의해 일어나거나 도움을 받을 수 있다. 산화를 돕기 위하여, 각종 화학적 제제, 예컨대, 산화제, 산 혹은 염기가 산화 전 혹은 동안에 물질에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 과산화물(예컨대, 과산화벤조일)이 산화 전에 첨가될 수 있다.
- [0141] 난분해성을 저감시키는 몇몇 산화 방법은 펜톤(Fenton) 혹은 펜톤형 화학을 이용한다. 이러한 방법은, 예를 들어, 미국 특허 출원 제12/639,289호(출원일: 2009년 12월 16일)에 개시되어 있으며, 그의 전체 개시내용은 참조로 본 명세서에 포함된다.
- [0142] 예시적인 산화제로는 과산화물, 예컨대, 과산화수소 및 과산화벤조일, 과황산염, 예컨대, 과황산암모늄, 산소의 활성화 형태, 예컨대, 오존, 과망간산염, 예컨대, 과망간산칼륨, 과염소산염, 예컨대, 과염소산 나트륨, 아염소산염, 예컨대, 아염소산나트륨(가정용 표백제)을 포함한다.
- [0143] 몇몇 상황에서, pH는 접촉 동안 약 5.5에서 혹은 그 이하에서, 예컨대, 1 내지 5, 2 내지 5, 2.5 내지 5, 또는 약 3 내지 5에서 유지된다. 조건은 또한 2 내지 12시간, 예컨대, 4 내지 10시간 또는 5 내지 8시간의 접촉 기간을 포함할 수 있다. 몇몇 경우에, 조건은 300°C 이하, 예컨대, 250, 200, 150, 100 또는 50°C 이하를 포함한다. 특정 바람직한 경우에, 온도는 실질적으로 주위, 예컨대, 약 20 내지 25°C에서 유지된다. 몇몇 바람직한 실시형태에 있어서, 1종 이상의 산화제는, 제1셀룰로스 혹은 리그노셀룰로스 물질 및 가스로서의 1종 이상의 화합물에 입자빔, 예컨대, 전자를 이용해서 공기를 통해서 조사함으로써, 상기 제1셀룰로스 혹은 리그노셀룰로스 물질 및 1종 이상의 화합물에 적용된다.
- [0144] 특정 바람직한 실시형태에 있어서, 제1셀룰로스 혹은 리그노셀룰로스 물질은 1종 이상의 화합물이 분산되고/되거나 용해되는 물 혹은 수성 매체 중에 우선 분산되고, 침지 시간 후에 물을 제거하고(예컨대, 유리된 자유로운 물을 여과에 의해 제거하고) 나서, 제1셀룰로스 혹은 리그노셀룰로스 및 1종 이상의 화합물에 입자빔, 예컨대, 전자를 이용해서 공기를 통해서 조사함으로써(예컨대, 각각 3 MeV 내지 10 MeV의 전위차에 의해 가속되고 있음) 오존을 인시츄로 발생시키는 등에 의해 1종 이상의 산화제를 이 배합물에 가스로서 적용시킨다.
- [0145] 몇몇 실시형태에 있어서, 혼합물은 1종 이상의 화합물과 1종 이상의 산화제를 포함하며, 1종 이상의 화합물 대 1종 이상의 산화제의 물비는 약 1:1000 내지 약 1:25, 예컨대, 약 1:500 내지 약 1:25 또는 약 1:100 내지 약 1:25이다.
- [0146] 몇몇 바람직한 실시형태에 있어서, 혼합물은, 전자 전달 반응에 도움을 줄 수 있는, 2,5-다이메톡시하이드로퀴논(DMHQ) 등과 같은 1종 이상의 하이드로퀴논 및/또는 2,5-다이메톡시-1,4-벤조퀴논(DMBQ) 등과 같은 1종 이상의 벤조퀴논을 더 포함한다.
- [0147] 몇몇 바람직한 실시형태에 있어서, 하나 이상의 산화제는 전기화학적으로 인시츄로 발생된다. 예를 들어, 과산화수소 및/또는 오존은 접촉 또는 반응 용기 내에서 전기화학적으로 생성될 수 있다.

- [0148] **가용화, 난분해성 저감 혹은 작용화시키는 기타 방법**
- [0149] 이 단락의 방법의 어느 것이라도 본 명세서에 기재된 방법들의 어느 것 없이 단독으로 혹은 본 명세서에 기재된 방법들, 즉, 증기 폭발, 산처리(예컨대, 황산, 염산 등의 무기산, 트라이플루오로아세트산 등의 유기산에 의한 농축 및 회석 산처리를 포함함), 염기 처리(예컨대, 석회 혹은 수산화나트륨에 의한 처리), UV 처리, 나사 압출 처리(예컨대, 미국 특허 출원 제12/417,723호(출원일: 2008년 11월 18일)), 용매 처리(예컨대, 이온성 액체에 의한 처리) 및 동결 밀링(예컨대, 미국 특허 제7,900,857호)의 임의의 것과 조합하여(임의의 수준으로) 이용될 수 있다.
- [0150] **연료 및/또는 기타 생성물의 바이오처리에 의한 생산**
- [0151] 위에서 기재된 가공처리단계들의 하나 이상이 바이오매스에 대해 수행된 후에, 셀룰로스 및 헤미셀룰로스 분해에 포함된 복합 탄수화물은 위에서 기재된 바와 같이, 당화 과정을 이용해서 당으로 가공처리될 수 있다.
- [0152] 얻어지는 당 용액은 발효에 의한 각종 생성물, 예컨대, 알코올, 예컨대, 에탄올, 또는 유기 산으로 전환될 수 있다. 얻어진 생성물은 이용되는 미생물, 그리고 바이오처리가 일어나는 조건에 의존한다. 이들 단계는, 예를 들어, 옥수수-기반 에탄올 제조 설비의 기존의 장비를 이용해서 수행될 수 있다.
- [0153] 일반적으로, 발효는 각종 미생물을 이용한다. 리그노셀룰로스 물질의 당화에 의해 생성된 당 용액은 일반적으로 글루코스뿐만 아니라 자일로스를 함유할 것이다. 몇몇 통상적으로 이용되는 미생물(예컨대, 효모)이 자일로스에 작용하지 않으므로, 예컨대, 크로마토그래피에 의해 자일로스를 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 자일로스는 회수되어 다른 생성물, 예컨대, 감미료인 자일리톨의 제조에 이용될 수 있다. 자일로스는 발효가 수행되는 제조 설비에 당 용액의 전달 전 혹은 후에 제조될 수 있다.
- [0154] 미생물은 천연 미생물 또는 공학적으로 조작된 미생물일 수 있다. 예를 들어, 미생물은 세균, 예컨대, 셀룰로스 분해 세균, 균류, 예컨대, 효모, 식물 또는 원생생물, 예컨대, 조류, 원충 또는 균류-유사 원생생물, 예컨대, 점균류일 수 있다. 유기체가 거부반응을 일으키지 않을 경우, 유기체의 혼합물이 이용될 수 있다. 미생물은 혐기성 혹은 호기성일 수 있다. 미생물은 정상발효성 미생물(단일 또는 실질적으로 단일 최종 생성물을 생성함)일 수 있다. 미생물은 호모아세토젠 미생물, 호모락탄산 미생물, 프로피온산 박테리움, 부티르산 박테리움, 숙신산 박테리움 또는 3-하이드록시프로피온산 박테리움일 수 있다. 미생물은 클로스트리듐(*Clostridium*), 락토바실러스(*Lactobacillus*), 무렐라(*Moorella*), 써모안에어로박터(*Thermoanaerobacter*), 프로피오니박테리움(*Propionibacterium*), 프로피오니스페라(*Propionispora*), 안에어로바이오스피릴룸(*Anaerobiospirillum*) 및 박테리오테이스(*Bacteriodes*) 균으로부터 선택된 속일 수 있다. 특정 경우에, 미생물은 클로스트리듐 포미코아세티쿰(*Clostridium formicoaceticum*), 클로스트리듐 부티리쿰(*Clostridium butyricum*), 무렐라 써모아세티카(*Moorella thermoacetica*), 써모안에어로박터 키부이(*Thermoanaerobacter kivui*), 락토바실러스 델브루키이(*Lactobacillus delbrukii*), 프로피오니박테리움 아시디프로피오니시(*Propionibacterium acidipropionici*), 프로피오니스페라 아보리스(*Propionispora arboris*), 안에어로바이오스피릴룸 숙시닉프로두센스(*Anaerobiospirillum succinicproducing*), 박테리오테이스 아밀로필러스(*Bacteriodes amylophilus*) 또는 박테리오테이스 루미니콜라(*Bacteriodes ruminicola*)일 수 있다. 예를 들어, 미생물은, 목적으로 하는 생성물을 생산하도록 공학적으로 조작된 재조합 미생물, 예컨대, 목적으로 하는 생성물의 제조를 지향하는 단백질을 암호화하는 것이 가능한 하나 이상의 유전자를 이용해서 변형된 재조합 에스케리키아 콜라이(*Escherichia coli*)일 수 있다(예컨대, 미국 특허 제6,852,517호(공고일: 2005년 2월 8일) 참조).
- [0155] 카복실산기는 일반적으로 발효 용액의 pH를 낮춰서, 몇몇 미생물, 예컨대, 피키아 스티피티스(*Pichia stipitidis*)에 의한 발효를 저지하는 경향이 있다. 따라서, 몇몇 경우에 발효 전 혹은 동안 염기 및/또는 완충액을 첨가하여 용액의 pH를 올리는 것이 바람직하다. 예를 들어, 수산화나트륨 혹은 석회를 발효 배지에 첨가하여 배지의 pH를 이용되는 미생물에 최적의 범위로 상승시킬 수 있다.
- [0156] 발효는 일반적으로 수성 성장 배지에서 행해지며, 이때의 성장 배지는 비타민과 미량 미네랄 및 금속과 함께 질소 공급원 혹은 기타 영양 공급원, 예컨대, 유레아를 함유할 수 있다. 일반적으로 성장 배지는 멸균성이거나 적어도 낮은 미생물 부하, 예컨대, 세균수를 지니는 것이 바람직하다. 성장 배지의 멸균화는 임의의 목적으로 하는 방법으로 달성될 수 있다. 그러나, 바람직한 구현예에서, 멸균화는 혼합 전에 성장 배지 혹은 성장 배지의 개별의 성분을 조사함으로써 달성된다. 방사선의 선량은, 에너지 소비 및 결과적인 비용을 최소화하기 위하여 적절한 결과를 여전히 얻으면서, 일반적으로 가능한 한 낮다. 예를 들어, 많은 경우에, 성장 배지 자체 또는 성장 배지의 성분들은 5 Mrad 이하, 예컨대, 4, 3, 2 또는 1 Mrad 이하의 방사선 선량으로 처리될 수 있다. 구체적인

인 예에서, 성장 배지는 약 1 내지 3 Mrad의 선량으로 처리된다.

[0157] **화학 반응에 의한 생성물**

[0158] 도 3은 개방 사슬 알데하이드 형태의 자일로스(3a)의 생성물로의 각종 변형을 도시한다. 예를 들어, 촉매를 이용한 화학적 변형은 본 명세서에 기재된 바와 같은 바이오매스 물질로부터 유래된 당(예컨대, 자일로스)을 유용한 유기 생성물로 전환시키는데 유용하다. 생성물은 생성물(예컨대, 푸르푸랄(3b))로 직접 전환될 수 있거나 또는 도 3에 도시된 바와 같은 각종 중간생성물을 통해서 전환될 수 있다. 전환 전에, 당(예컨대, 자일로스)은, 예컨대, 증류, 결정화, 석출, 크로마토그래피(예컨대, 시물레이션된 이동상 크로마토그래피 또는 개량된 시물레이션된 이동상 크로마토그래피), 원심분리, 침전, 침강, 부상(floatation), 발효(예컨대, 글루코스 등과 같은 기타 당의 자일로스보다 큰 정도로의 발효) 또는 이들 및/또는 기타 방법의 조합 등과 같은 각종 방법을 이용해서 당화된 바이오매스로부터 단리, 농축 및/또는 정제될 수 있다.

[0159] 화학적 전환은 당화와 동일한 탱크에서(예컨대, 당화 직후 인시츄로) 수행될 수 있거나 또는 화학 반응용의 제2 탱크로 (선택적으로 정제 공정으로) 이송될 수 있다. 예를 들어, 화학 반응용의 탱크는 온도 조절 유닛, 혼합 유닛이 장비될 수 있고, 부식 혹은 용해 용매에 견디고 대기압보다 높은 압력에서 견디어낼 수 있다. 이들 화학적 전환은 또한 연속적인 방식(예컨대, 관형 반응기, 연속 교반형 탱크 반응기를 이용) 또는 반연속적인 방식으로 행해질 수 있다.

[0160] 자일로스의 푸르푸랄 및 후속의 생성물로의 화학적 전환에는 도 3에 도시되어 있다. 생성물들 중 몇 가지는 입체화학을 지니는 어떠한 탄소 원자를 지니지 않지만, 생성물(3d 및 3f)은 입체중심을 지닌다. 여기에서 상정되는 화학은 순수한 입체이성질체 또는 분할될 수 있는 D,L 혼합물로 유도될 수 있다.

[0161] 자일로스(3a)의 메틸 테트라하이드로퓨란(3f)으로의 화학적 전환은 수개의 단계에서 행해질 수 있다. 제1단계에서, 자일로스(3a)는 대안적으로 유성의 무색 복소환식 알데하이드인 푸란카복스알데하이드라고 불리는 푸르푸랄(3b)로 탈수 및 환화된다. 수개의 촉매계는 자일로스를 푸르푸랄로 성공적으로 변형될 수 있다. 몇몇 가능한 산성 시스템은 H₃PO₄/H₂SO₄로 산성화된 제올라이트; 설펜산, 실리카 표면 그래프트형; 1-메틸아미다졸, i-BuC(=O)Me; KI, KCl; 1-알킬-3-메틸아미다졸륨 이온성 액체; NaCl, HCl, SiO₂, 제올라이트 베타, 설펜산 작용화 메조포러스 실리카 MCM-41; 퍼플루오르화 설펜산 수지(나피온(Nafion)(등록상표)), 산성 점토, FeCl₃, NaCl; 메조포러스 실리카 담지형; SBA-15 담지된 설펜산, SiO₂, H₂SO₄; 테트라에틸 오쏘실리케이트, 3-(머캅토프로필) 트라이메톡시 실란, LaCl₃; 미세다공성 실리코알루미늄오포스페이트; ZrO₂, 텅스텐산염; LSC 수지; Al₂O₃, 텅스텐산염; TiO₂ 설펜화형; V₂O₅, H₃PO₄; ZrO₂, Al₂O₃, (NH₄)SO₄; SiO₂, MgCl₂; HCl, 마이크로파 조사; 암버라이스트(Amberlyst) 15; Cs₂CO₃, SiO₂이다. 이들 반응은 보다 고온 및/또는 고압 하에 수행될 수 있다.

[0162] 푸르푸랄은 살진균제 및 제초제로서, 윤활유를 정제시키기 위한 용제로서 이용된다. 푸르푸랄은 또한 중요한 공업적 용매인 메틸테트라하이드로퓨란(3f)의 생산에서의 화학적 중간생성물이다. 또한, 푸르푸랄(3b)은 다른 잠재적인 수송 연료용의 빌딩 블록으로서 역할할 수 있다. 푸르푸랄은 중요한 재생, 비석유계, 화학적 공급원료이다. 이것은 그의 열경화성, 물리적 강도 및 내부식성에 대해서 높게 간주된다. 이것은 나일론, 윤활제, 용매, 접착제, 약제 및 플라스틱 등과 같은 화학적 제품을 합성하는데 있어서 중간생성물 제품으로서 화학 산업에 의해 소비된다.

[0163] 푸르푸랄은 또한 푸르푸랄의 알데하이드기의 환원이 푸르푸릴 알코올(3c)을 제공하므로 푸르푸릴 알코올에 대한 화학적 중간생성물이다. 푸르푸릴 알코올은 또한 유용한 화학적 중간생성물이고, 또 테트라하이드로푸르푸릴 알코올(3d)로 탈방향축화될 수 있다. 산업적 공정들 중 몇몇이 이하에 열거된다:

[0164] 2-단계 공정에 있어서, 자일로스를 함유하는 바이오매스(예컨대, 식물 물질)를 산(예컨대, 희석 황산) 또는 당화 효소와 혼합하여, 자일로스를 포함하는 당을 생산한다. 자일로스는 산(예컨대, 선택적으로 제1단계로부터의 희석 황산)을 이용해서 사이클로수소화되어 물 3몰을 잃어 제2단계에서의 푸르푸랄로 된다. 이 생성물은 산과 소화되지 않은 바이오매스의 혼합물로부터 스타프 증류에 의해 회수될 수 있다.

[0165] 푸르푸랄(3b)은 다목적 화학 중간생성물이며, 산화를 통해서 기타 푸란 화합물, 예컨대, 푸로산, 그리고 팔라듐 촉매화된 기상 탈카보닐화를 통해서 푸란(3g) 자체를 만드는데 이용될 수 있다. 푸르푸릴 알코올(3c)은 푸르푸랄의 촉매 환원에 의해 제조될 수 있다. 푸르푸랄 알데하이드기(3b)의 환원은 푸르푸릴 알코올을 수득할 수 있다. 예를 들어, 알데하이드는 1시간 내에 MeOH 중 NaBH₄를 사용해서 환원될 수 있다(예컨대, 10% 이상, 예컨대,

20% 이상, 30% 이상, 40% 이상, 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상의 생성물을 수득할 수 있다). 이 변형을 위하여 이용될 수 있는 기타 반응물로는, $FeCl_3$, $ZnCl_2$; $NiCl_2$, Al_2O_3 ; Pt, TiO_2 , SiO_2 ; $(NH_4)_2.HCO_2$, Ni; $[RhCl(COD)]_2$; CuO , Cr_2O_3 , SiO_2 를 포함한다.

[0166] 2-푸릴메탄올 또는 2-푸란카비놀(3c)이라고도 불리는 푸르푸릴 알코올(3c)은 푸란 치환 하이드록시메틸기를 함유하는 유기 화합물이다. 이것은 순수하다면 무색 투명한 액체이지만, 장기간 정치 시 호박색으로 된다. 이것은 약한 연소 냄새 및 보다 쓴 맛을 지닌다. 이것은 물과 혼화되지만 물 속에서 불안정하다. 이것은 통상의 유기 용매 중에 가용성이다. 산, 열 및/또는 촉매로 처리 시, 푸르푸릴 알코올은 수지인 폴리(푸르푸릴 알코올)로 중합되게 될 수 있다. 이것은 또한 용매로서 그리고 주조 수지, 접착제 및 습윤제 등과 같은 각종 화학 제품의 제조에서의 성분으로서 이용될 수도 있다.

[0167] 푸르푸릴 알코올(3c)은 로켓 공학에서 연료로서 이용되어 왔으며, 이는 백색 발연 질산 혹은 적색 발연 질산 산화제로 점화된다. 푸르푸릴 알코올(3c)은, 그의 저분자량으로 인해, 목재의 세포에 함침될 수 있고, 여기서 열, 방사선 및/또는 촉매 또는 추가의 반응물에 의해 (예컨대, 미국 특허 제7,846,295호(참조로 본 명세서에 참조로 포함됨)에 개시된 방법에 의해) 목재와 중합되어 결합될 수 있다. 처리된 목재는 개선된 수분 안정성, 치수 안정성, 경도, 미생물 내후저항성(microbial decay resistance) 및 내충성(insect resistance)을 지니며; 촉매는 염화아연, 시트르산 혹은 폼산, 또는 붕산염을 포함할 수 있다.

[0168] 푸르푸릴 알코올(3c)의 테트라하이드로푸르푸릴 알코올(3d)로의 탈방향족화는 고압(예컨대, 10 내지 8000psi) 및 온도(예컨대, 50 내지 400°C) 하에서 수종의 금속 촉매를 이용해서 수행될 수 있다. 예를 들어, 촉매는 특히 헥토라이드 담지형 Ru 나노입자; 붕화니켈// SiO_2 ; 스�কেleton Ni; L-세린, 알긴산, 백금 착체; Na_2O , ZnO , NiO , Al_2O_3 ; Ni, Al, Mo, Si, Ca; Rh- PPh_3 착체; RuO_2 ; Ru; Ru/ TiO_2 ; Al/Ni 합금; 붕화니켈, 니켈/코발트 붕화물; NiO로부터 선택될 수 있다. 수소화 반응은 수 분(혹은 수 시간) 내지 1일(또는 수 일) 걸린다. 테트라하이드로푸르푸릴 알코올은 물과 혼화성인, 흡습성의 무색 액체이고; 가죽 염색에서 그리고 나일론에서 수지용의 용매로서 이용된다. 테트라하이드로푸르푸릴 알코올은 농업용 제형에서 무독성 용매로서 그리고 잎 구조에 제조제가 침투하는 것을 돕는 보조제로서 이용될 수 있다. 다이하이드로피란은 300 내지 400°C에서 알루미늄 상에서 테트라하이드로푸르푸릴 알코올의 탈수에 의해 제조될 수 있다.

[0169] 2-메틸테트라하이드로푸란(3f)은 분자식 $CH_3C_4H_8O$ 를 지니는 유기 화합물이다. 이것은 고도로 가연성의 이동 액체이다. 이것은, 예컨대, 보다 높은 반응 온도를 얻거나, 또는 2-메틸테트라하이드로푸란의 고리 산소의 용해도, 변화된 산성도 및 변화된 도너 특성으로 인해 보다 용이한 분리를 얻기 위하여, 특수 용도에서 그의 보다 양호한 성능을 위하여 이들 용도에서 THF에 대한 대체물로서 주로 이용된다. 이것은 또한 2차 리튬 전극용의 전해질 조제에서 그리고 대안적인 연료에서의 성분으로서 이용된다. 이것은 저온 반응용의 귀중한 용매이다. 2-메틸테트라하이드로푸란은 유리를 형성하며, 이것은 결정화되지 않고, -196°C에서 분광 연구를 위한 용매로서 빈번하게 이용된다. 메틸테트라하이드로푸란은 산소에 대한 입체중심 알파를 지닌다. 이들 화학에 의해 생산된 메틸테트라하이드로푸란은 입체이성질체들의 50:50 혼합물일 수 있거나 거울상 이성질체에서 풍부할 수 있다.

[0170] 2-메틸테트라하이드로푸란의 기타 통상적인 용도는 유기금속 및 이상성 화학 과정에서 이용되는 그리냐르 시약 용의 용매로서 이용되는데, 그 이유는 공비적 건조 제품에 대한 또는 그리냐르 시약의 마그네슘 이온 성분에 배위하는 산소 원자의 능력 때문이다. 2-메틸테트라하이드로푸란의 이용은 매우 깨끗한 유기-물 상 분리를 제공하는다. 이것은 통속적이지만 테트라하이드로푸란에 대한 값비싼 대체물이다.

[0171] 2-메틸테트라하이드로푸란은 가솔린에 대한 첨가제로서 미국 에너지국에 의해 승인되었다. 푸르푸랄 및 이것과 2-메틸테트라하이드로푸란 간의 기타 부분적으로 수소화/환원된 푸릴 화합물(푸르푸릴 알코올, 메틸푸란, 테트라하이드로푸릴 알코올)은 중합하는 경향이 있고 상당히 휘발성이다. 그러나, 2-메틸테트라하이드로푸란 자체는, 더욱 안정적이고 덜 휘발성이며, 따라서 모터 연료로서 이용하기에 적합하다.

[0172] 2-메틸테트라하이드로푸란은 하나의 입체중심으로 지니므로, 두 거울상 이성질체 형태로 존재한다. 수소화와 얻어진 몇몇 과정에서, 두 거울상 이성질체의 라세미 혼합물이 형성된다. (S)-(+)2-메틸테트라하이드로푸란의 비대칭 합성은 카이랄 촉매 수소화를 이용해서, 예컨대, 목재-로듐 착물 등과 같은 담지된 촉매를 이용해서 달성될 수 있다.

[0173] (3c)의 (3e)로의 전환은 가수소분해를 수반한다. (3e)는 200°C 하에서 라니 Ni를 이용한 기상 수소화에 의해 (3f)로 전환될 수 있다. 푸르푸랄(3b)은 금속 착체에 의해 푸란(3g)으로 촉매적으로 전환될 수 있다. 예를

들어, 이 반응은 금속-아실 수소화물을 통해서 진행될 수 있다. Cu/Mo 고정상 착체는 수소의 연속 흐름과 함께 고압 및 온도(예컨대, 10 내지 20000psi 및 50 내지 400°C) 하에 이 변환을 촉매할 수 있다. Pd와 Ni의 촉매 착체가 또한 이용되어 왔지만 이것은 덜 선택적인 것으로 입증되었다(개환 및 C4 화합물을 초래한다). 퓨란(3g)의 테트라하이드로퓨란(3h)으로의 수소화는 라니 Ni, Ru 및 Pt 등과 같은 금속계 촉매를 이용해서 수소 하에 고압 및 온도 하에 수행될 수 있다.

[0174] 푸르푸랄-유래 생성물은, 광범위하며, 푸르푸릴 알코올, 레볼린산, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올, 다이하이드로피란, 푸로산, 메틸 퓨란, 메틸테트라하이드로퓨란, 퓨란, 테트라하이드로퓨란, 피롤, 티오피란, 1,4-부탄다이올, 말레산 무수물, 푸르푸릴 아민, 퓨란아크릴산, 퓨란아크릴로나이트릴, 푸르푸릴리덴 아크롤레인, 알킬 푸르푸릴리덴 케톤, 사이클로펜타다이엔, 기타 다이엔 및 친다이엔체(dienophile)와의 딜스 알더 생성물(Diels Alder product), 및 폴리푸르푸릴 알코올을 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0175] 푸르푸랄-유래 생성물은 다단계 반응식의 생성물일 수 있다. 이 반응식을 따른 중간생성물은 후속 반응 전에 단리될 수도 있다. 예를 들어, 푸르푸랄은 푸르푸랄 알코올로의 전환 전에 단리되어 정제될 수 있다.

[0176] **실시에**

[0177] 달리 언급되지 않는 한, 화학약품은 알파 케미컬사(Alfa Chemical), 킹스 포인트(Kings Point)(뉴욕주에 소재); 시그마 알드리치 케미컬사(미조리주 세인트 루이스시에 소재)로부터 얻었다.

[0178] 실시예 1: 아세트산을 이용한 자일로스의 푸르푸랄로의 전환

[0179] 벤트 컨테서를 장비한 1ℓ 압력 용기(파르(Parr) 스테인리스강제 반응기, 파르 인스트루먼트사(Parr Instrument Company) 제품, 일리노이주 몰린시에 소재)에, 자일로스 20그램, 빙초산 0.2ml 및 물 400ml를 첨가하였다. 이 용기를 185°C로 가열하고, 이 반응기로부터 액체를 증류시켰다. 총 가열 시간은 2시간이었다. 대부분의 푸르푸랄은 증류액으로부터 회수하였다. 푸르푸랄 수율은 가스 크로마토그래피에 의해 39퍼센트인 것으로 결정되었다.

[0180] 실시예 2: 자일로스의 푸르푸랄로의 전환

[0181] 벤트 컨테서를 장비한 1ℓ 압력 용기(파르 스테인리스강제 반응기, 파르 인스트루먼트사 제품, 일리노이주 몰린시에 소재)에, 자일로스 50그램 및 물 500ml를 첨가하였다. 이 반응기를 185°C로 가열하고 나서, 350 rpm에서 교반하였으며, 압력은 145 psig였다. 푸르푸랄 수율은 45 퍼센트였다.

[0182] 실시예 3: 염화칼슘을 첨가한 자일로스의 푸르푸랄로의 전환.

[0183] 벤트 컨테서를 장비한 1ℓ 압력 용기(파르 스테인리스강제 반응기, 파르 인스트루먼트사 제품, 일리노이주 몰린시에 소재)에, 자일로스 30그램(캐스케이드 아날라이티컬 리젠즈 앤 바이오케미컬즈사(Cascade Analytical Reagents and Biochemicals) 제품, 오레곤주의 코르발리스시에 소재), 메틸테트라하이드로퓨란 300ml, 염화칼슘 30그램 및 물 150ml를 첨가하였다. 이 반응기를 4시간 동안 200°C로 가열하였다. 푸르푸랄 수율은 55 퍼센트였다.

[0184] 실시예 4: 자일로스의 푸르푸랄로의 전환; 연속 가공처리.

[0185] 자일로스를 0.66 몰/리터에서 물 속에 용해시켰다. 이 용액을 가열된 관형 반응기를 통해 펌핑하였다. 180°C에서, 푸르푸랄 수율은 5퍼센트 미만이었다. 200°C에서 수율은 10분 체류 시간에 13%였다. 220°C에서 10분 체류 시간에 40%에 도달하였다.

[0186] 본 명세서의 실시예 이외 혹은 달리 명확하게 특정되지 않는 한, 본 명세서의 이하의 부분 및 첨부된 특허청구 범위에서, 수치 범위, 양, 값 및 퍼센트, 예컨대, 물질, 원소 함량, 시간 및 반응 온도, 양들의 비 및 기타에 대한 것들의 모두는, 용어 "약"이 그 값, 양 혹은 범위에 명확하게 표시되어 있지 않을 수도 있더라도 마치 단어 "약"으로 시작되는 것처럼 읽혀질 수 있다. 따라서, 상반되게 표시되지 않는 한, 이하의 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 기술된 수치 파라미터는 본 발명에 의해 얻고자 추구되는 목적으로 하는 특성에 따라서 변할 수 있는 근사치이다. 적어도 또한 특허청구범위의 범주에 대한 등가물의 원칙의 적용을 제한하는 시도로서가 아니라, 각 수치 파라미터는 보고된 유효숫자의 숫자를 감안하여 그리고 통상의 반올림 수법을 적용함으로써 적어도 해석될 필요가 있다.

[0187] 본 발명의 광범위한 범위를 기술하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정 실시예에서 기술하고 있는 수치는 가능한 한 정확하게 보고되어 있다. 그러나, 어떠한 수치도 반드시 각각의 테스트 측정에 기반하여 발견되는 표준 편차에 기인하는 오차를 고유하게 포함한다. 또한, 수치 범위가 본 명세서에 기술되어 있을

경우, 이들 범위는 인용된 범위의 종말점을 포함한다(즉, 종말점이 이용될 수 있다). 중량 퍼센트가 본 명세서에서 이용된 경우, 그 보고된 수치는 전체 중량에 대한 것이다.

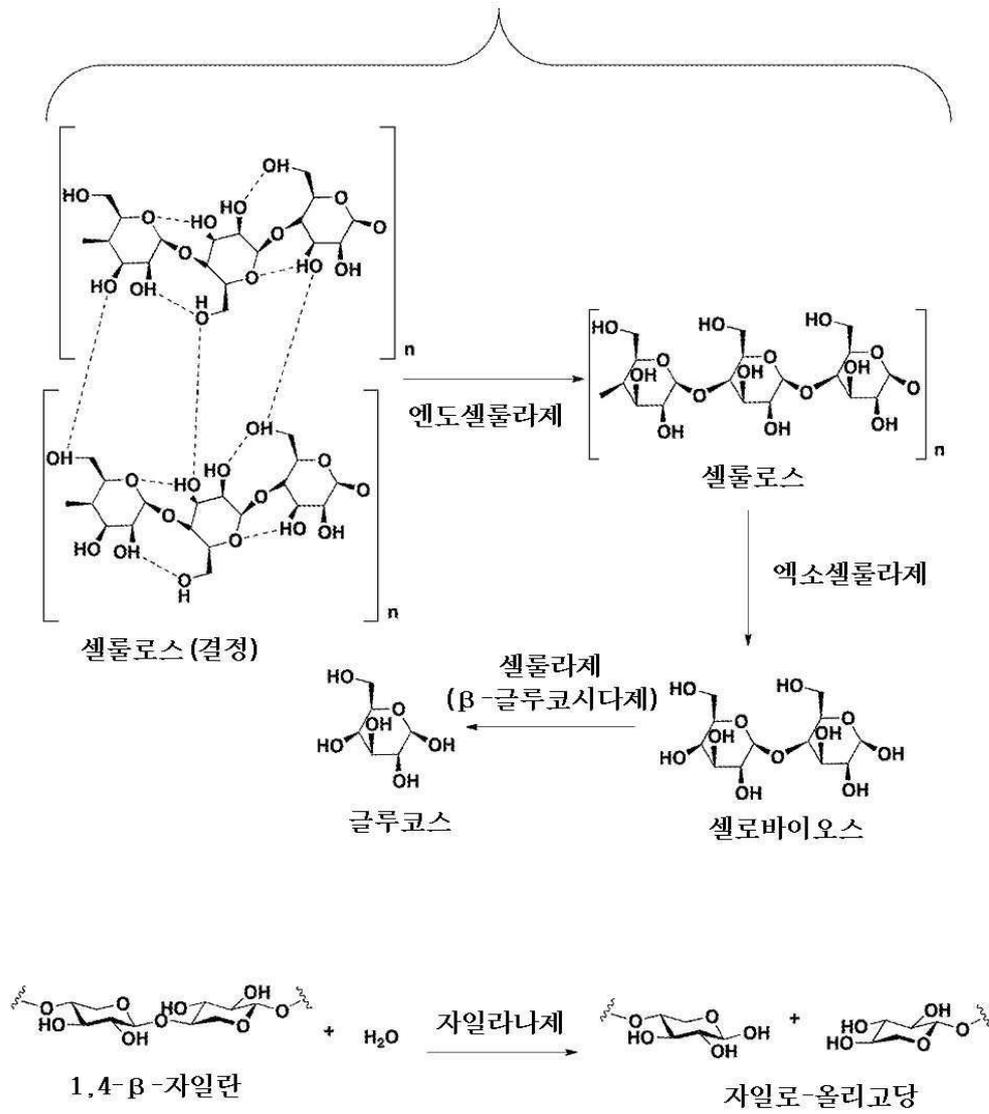
[0188] 또한, 본 명세서에서 인용된 어떠한 수치 범위도 그 안에 포괄되는 모든 하위 범위를 포함하도록 의도된 것임이 이해되어야 한다. 예를 들어, "1 내지 10"의 범위는 인용된 최소값 1과 인용된 최대값 10 사이(이들을 포함함)의, 즉, 1과 동등 혹은 그보다 큰 최소값과 10과 동등 혹은 그보다 작은 최대값을 지니는 모든 하위 범위를 포함하도록 의도된다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "하나", "한 가지" 혹은 "일" 등과 같은 단수 표현은 달리 표시되지 않는 한 "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 포함하도록 의도된다.

[0189] 본 명세서에 참조로 포함된다고 말한 임의의 특허, 공보 혹은 기타 개시 자료는, 전체적으로 혹은 부분적으로, 해당 포함된 자료가 본 발명에 기술된 기존의 정의, 진술 혹은 기타 개시 자료와 상충하지 않는 정도로만 본 명세서에 포함된다. 그와 같이 그리고 필요한 정도로, 본 명세서에 명백하게 기술된 바와 같은 개시내용은 참조로 본 명세서에 포함된 어떠한 상충하는 자료도 대체한다. 본 명세서에 참조로 포함된다고 기재하였지만 본 발명에 기술된 기존의 정의, 진술 혹은 기타 개시 자료와 상충하지 않는 임의의 재료 혹은 그의 일부는 상기 포함된 자료와 기존의 개시 자료 간에 상충이 일어나지 않는 정도로만 포함될 것이다.

[0190] 본 발명은 그의 바람직한 실시형태를 참조하여 특별히 도시되고 기술되었지만, 당업자라면 형태 및 상세의 각종 변화가 첨부된 특허청구범위에 의해 망라되는 본 발명의 범위로부터 벗어나는 일 없이 그 안에서 이루어질 수 있다는 것이 이해될 것이다.

도면

도면1



도면2

