



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0005525
(43) 공개일자 2015년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 37/54 (2006.01) C07C 29/09 (2006.01)
C07C 4/12 (2006.01) F04B 15/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7026688
(22) 출원일자(국제) 2013년02월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년09월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/027393
(87) 국제공개번호 WO 2013/142006
국제공개일자 2013년09월26일
(30) 우선권주장
61/603,217 2012년02월24일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
바이오켄텍스 에스.피.에이
이탈리아 토르토나 (알레산드리야) 스트라다 리
브로카 11 (우: 아이-15057)
(72) 발명자
가스탈도, 덴
미국, 오하이오 44130, 미들버그 헤이즈, 배리어
모어 에비뉴 16441
리바, 스티븐
미국, 오하이오 44281, 워즈워스, 에스 메디나 라
인 로드 2680
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 19 항

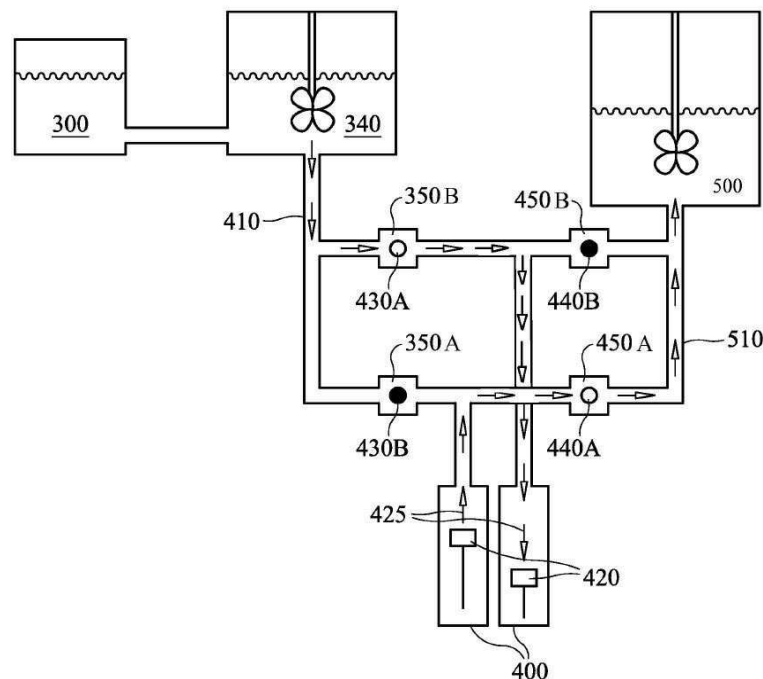
(54) 발명의 명칭 리그닌의 유용한 화합물로의 전환을 위한 연속 공정

(57) 요약

본 명세서에는 입구 밸브, 출구 밸브 및 펌프 캐비티를 갖는 펌프를 사용하여 리그닌을 포함하는 슬러리를 가압함으로써, 상기 리그닌을 포함하는 슬러리를 리그닌 전환 반응기로 도입시키기 위한 공정으로서, 상기 입구 밸브는 개방, 폐쇄 및 적어도 부분적으로 개방으로 이루어지는 군으로부터 선택된 입구 밸브 위치에 존재할 수 있고,

(뒷면에 계속)

대표도 - 도6



상기 출구 밸브는 개방, 폐쇄 및 적어도 부분적으로 개방으로 이루어지는 군으로부터 선택된 출구 밸브 위치에 있을 수 있고, 입구 밸브 및 출구 밸브 모두는 리그닌을 포함하는 슬러리의 비제한적이고(unrestricted) 막히지 않는(unobstructed) 흐름을 가능하게 하고, 상기 가압 단계는, 적어도 부분적으로 개방 및 개방으로 이루어진 군으로부터 선택된 입구 밸브 위치에 있는 입구 밸브를 통하여, 리그닌을 포함하는 슬러리를 펌프 캐비티로 통과시키는 것으로서, 출구 밸브는 폐쇄 출구 밸브 위치에 있고, 펌프 캐비티는 입구 펌프 캐비티 압력에 있는 것; 입구 밸브 위치를 폐쇄로 바꾸는 것; 펌프 캐비티의 압력을 배출 압력으로 증가시키는 것; 출구 밸브 위치를 적어도 부분적으로 개방 및 개방으로 이루어진 군으로부터 선택된 출구 밸브 위치로 바꾸고, 출구 밸브를 통하여 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부분을 밀어냄(forcing)으로써 펌프 캐비티로부터 리그닌 전환 반응기로 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부분을 배출하는 것을 포함하는 공정이 개시된다.

(72) 발명자

머리, 아론

미국, 오하이오 44024, 차튼, 사우스 스트리트 316

엘리엇, 그리즈, 알프

미국, 오하이오 44067, 노스필드 센터, 허니대일
드라이브 7250

(30) 우선권주장

61/719,486 2012년10월28일 미국(US)

61/751,919 2013년01월13일 미국(US)

61/764,611 2013년02월14일 미국(US)

61/765,402 2013년02월15일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

입구 밸브, 출구 밸브 및 펌프 캐비티를 갖는 펌프를 사용하여 리그닌을 포함하는 슬러리를 가압함으로써, 상기 리그닌을 포함하는 슬러리를 리그닌 전환 반응기로 도입시키기 위한 공정으로서,

상기 입구 밸브는 개방, 폐쇄 및 적어도 부분적으로 개방으로 이루어지는 군으로부터 선택된 입구 밸브 위치에 존재할 수 있고, 상기 출구 밸브는 개방, 폐쇄 및 적어도 부분적으로 개방으로 이루어지는 군으로부터 선택된 출구 밸브 위치에 있을 수 있고,

입구 밸브 및 출구 밸브 모두는 리그닌을 포함하는 슬러리의 비제한적이고(unrestricted) 막히지 않는(unobstructed) 흐름을 가능하게 하고,

상기 가압 단계는 하기를 포함하는 공정:

- A. 적어도 부분적으로 개방 및 개방으로 이루어진 군으로부터 선택된 입구 밸브 위치에 있는 입구 밸브를 통하여, 리그닌을 포함하는 슬러리를 펌프 캐비티로 통과시키는 것으로서, 출구 밸브는 폐쇄 출구 밸브 위치에 있고, 펌프 캐비티는 입구 펌프 캐비티 압력 하에 있는 것;
- B. 입구 밸브 위치를 폐쇄로 바꾸는 것;
- C. 펌프 캐비티의 압력을 배출 압력으로 증가시키는 것;
- D. 출구 밸브 위치를 적어도 부분적으로 개방 및 개방으로 이루어진 군으로부터 선택된 출구 밸브 위치로 바꾸고, 출구 밸브를 통하여 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부분을 밀어냄(forcing)으로써 펌프 캐비티로부터 리그닌 전환 반응기로 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부분을 배출하는 것.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 펌프 캐비티는, 피스톤 및 피스톤 챔버를 포함하고, 상기 피스톤은 펌프 캐비티를 형성하기 위하여, 안쪽에 밀봉되고 상기 피스톤 챔버에 맞서는 것이며,

단계 A는 피스톤 챔버로부터 피스톤의 적어도 일부분을 빼내는 것(withdrawing)을 더 포함하고,

단계 C는 리그닌을 포함하는 슬러리의 압력이 배출 압력에 도달할 때까지 피스톤 챔버 내의 피스톤에 힘을 가하는 것을 더 포함하고,

단계 D는 펌프 캐비티의 부피를 줄이고, 출구 밸브를 통해 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부분을 밀기(push) 위하여, 피스톤을 피스톤 챔버쪽으로 더 밀어내는 것을 포함하는 공정.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

평행구조인, 2개 이상의 펌프가 있는 공정.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 입구 밸브 및 출구 밸브는, 동일한 밸브인 공정

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부분은, 리그닌 전환 압력에서 결국 리그닌 전환 반응기로 도입되고, 상기 리그닌 전환 압력은 상기 배출 압력보다 작은 공정.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 배출 압력은, 80 내지 245 bar, 80 내지 210 bar, 90 내지 210 bar 및 90 내지 175 bar로 이루어지는 군으로부터 선택된 범위로부터 선택된 공정.

청구항 7

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 평행구조인, 2개 이상의 펌프는, 동일한 입구 밸브를 공유하는, 공정.

청구항 8

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 평행구조인, 2개 이상의 펌프는, 동일한 출구 밸브를 공유하는, 공정.

청구항 9

제3항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 평행구조인, 2개 이상의 펌프는, 동일한 입구 밸브 및 동일한 출구 밸브를 공유하는, 공정.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리그닌을 포함하는 슬러리의 리그닌은, 펌프 캐비티로 들어가기에 앞서 증기 폭발(steam exploded)된 것인, 공정.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리그닌을 포함하는 슬러리의 리그닌은, 글루코스를 첫번째 유기 화합물로 전환시키거나, 자일로스(xylose)를 두번째 유기 화합물로 전환시키는 효소에 노출된 것인, 공정.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리그닌 전환 반응기로의 슬러리 흐름은, 연속적인, 공정.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 출구 밸브와 상기 리그닌 전환 반응기 사이에, 복수의 추가적인 밸브가 있는 공정.

청구항 14

제1항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 입구 밸브는, 풀 포트 볼 밸브(full port ball valve)인 공정.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 출구 밸브는, 풀 포트 볼 밸브(full port ball valve)인 공정.

청구항 16

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 입구 밸브 및 출구 밸브는, 풀 포트 볼 밸브(full port ball valve)인 공정.

청구항 17

제1항 내지 제16항에 있어서,
상기 공정은, 슬러리 유로(flow path) 내에 체크 밸브를 포함하지 않는 공정.

청구항 18

제1항에 있어서,
상기 펌프는, 실린지 펌프(syringe pump)인 공정.

청구항 19

제1항에 있어서,
상기 펌프는, 원심 펌프(centrifugal pump)인 공정.

명세서

배경 기술

[0001]

우선권 및 상호 참조

[0002]

본 명세서는 2012년 2월 24일 제출된 미국 임시 출원 번호 61/603,217, 2012년 10월 28일 제출된 미국 임시 출원 번호 61/719,486, 2013년 1월 13일 제출된 미국 임시 출원 번호 61/751,919, 2013년 2월 14일 제출된 미국 임시 출원 번호 61/764,611, 및 2013년 2월 15일 제출된 미국 임시 출원 번호 61/765,402의 우선권을 주장하고, 이들 모두의 가르침은 그 전체가 포함된다.

[0003]

수소 및 촉매를 이용하는 회분식 공정(batch processes)에서의 리그닌의 전환이 알려져 있다. 예를 들어, "The Production of Synthetic Organic Liquids from Wood Using a Modified Nickel Catalyst"(Boocock, D.G.B et al)은 "오일 산물"을 생산하기 위하여 340℃ 내지 350℃의 회분식 오토 클레이브에서 1 또는 2시간 동안 공기로 말린 포플러(poplar)를 수소 및 레이니 니켈(Raney Nickel)에 노출키는 것을 개시한다. 그러나, Boocock et al 에 따르면, "레이니 니켈의 사용은 현재 니켈 염으로부터 니켈의 전호로 중단되었다..."

[0004]

리그닌을 회수하기 위한 촉매의 사용 역시 알려졌다. "The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals"(Zakzeski, Pieter C, et al, 2010)은 리그닌을 전환하기 위한 촉매적 시도에 대한 포괄적인 검토이다.

[0005]

많은 사람들이 이론적인 연속 공정을 제안해왔지만, 발명자들은 이론적 근거를 넘어설 수 있게 하는 어떠한 개 시도 알지 못한다. 예를 들어, 고체 리그닌을 전환하는 것은 PNNL- 16079, 2006년 9월에 기록된 바와 같이 중요한 다루기 힘든 문제를 나타낸다.

[0006]

"1973년 아랍 오일 엠바고 이후로 적어도 현대 바이오매스 전환 시스템이 개발되고 있는 한 바이오매스 슬러리를 위한 고압 이송(feeding) 시스템은 공정 개발 이슈로서 인식되어왔다. 저자들은 당업계의 상태와 다양한 슬러리 펌프 시스템을 검토하는데, 그 대다수가 볼 체크 밸브(ball check valve)를 포함한다. 그들의 결론은 고압 공급은 작은 규모의 생산에 대한 문제가 남아 있으나 "바이오매스 슬러리의 고압 공급은 바이오매스의 섬유질의 성질이 오리피스들(orifices) 및 밸브 사이에 다리를 놓아 막을 것이 예상되지 않는 더 큰 유속으로 더 쉽게 달성될 수 있다"를 믿는다는 것이다.

[0007]

그러므로 슬러리를 위한 펌핑 및 충전 계획을 제공할 필요성이 존재한다.

[0008]

이것의 예는 US 2011/0312051, US 2011/0312487, US 2011/0312488, US 2011/0313212, US 2011/0313210, US 2011/0313209, US 2011/0313208, 및 US 2011/0312050인 일련의 출원들에 있다. 이 출원들은 통상의 발명자들에게 에틸렌 글리콜에 대해 높은 촉매적 감도(sensitivity)를 발휘하게 하는 오직 회분식 오토 클레이브에 기초된 연속공정을 제안한다. 그러나, 높은 에틸렌 글리콜 수율은 에틸렌 글리콜의 3 유닛들로 직관적으로 갈라질 셀룰로오스 공급원료의 순도에 의존한다. 나열된 실험 중에서, 산업의 또는 자연의 환경에서 발견되는 것과 같

은 바이오매스 공급원료에 가장 가까운 공급원료를 사용하는 실험은 표백 펄프이다. 그러나, 표백 펄프는 오직 37% 수율을 생산했다. 헤미-셀룰로오스(자일로오스)가 사용되었을 때, 결과는 에틸렌 글리콜로부터 프로필렌 글리콜로 더욱 이동될 것으로 예상된다. 연속 공정이 이론적으로 서술되는 반면, 상기 출원은 가능한 연속 공정을 개시하는데에 실패했다. 예를 들어, 상기 개시는 "연속 공정의 재료는 낮은 압력원으로부터 반응 영역(reaction zone)으로 이송될 수 있어야하고, 산물은 반응 영역으로부터 산물 회수 영역으로 이송될 수 있어야한다. 운용 방식에 따라서, 잔류 고체가 설령 있더라도, 반응 영역으로부터 제거될 수 있어야한다"고 서술했다. 이것은 연속 공정을 운용하기 위해 직관적으로 명백한 요건을 개시하지만 상기 서술은 이들 요건들을 성취하는 방법을 당업자에게 가르치는데 실패했다. 출원의 어디에도 이 필수적인 문제가 논의되거나 해결되지 않았다. 사실, 상기 간행물의 도 2의 논의 중에, 어떻게 슬러리가 1800psig, 또는 심지어 200psig의 열거된 압력에 오를 수 있는지에 관하여 어떠한 개시도 없이 온도 및 압력 조건이 논의되었다. 상기 1973년의 오일 엠바고 이후 존재해왔던 이송 문제를 고려할 때, 2006년 현재, 당업자에게 재료의 이송이 치명적이라고 말하는 개시는 불가능한 것으로 고려될 수 있다.

[0009] 이 일련의 출원들은 또한 액체 상에서 반응 영역에서 물을 유지하는 것을 개시한다. 이것은 상기 회분식 오토 클레이브에서 봉인된 특성 때문에 발생한다. 그러나, 연속공정에서 이것이 어떻게 일어나는지, 또는 그것이 될 수 있는지를 개시하지 못했다.

[0010] 쓰여진 바와 같이 펌핑 및 충전의 문제를 피하기 위하여, 해결되지 않았지만, 상기 출원 및 간행물에서, 리그닌의 용해가 제안된다. WO 2011/117705는 재료가 체크 밸브 및 고압 액체 충전 시스템의 모든 이점을 취하는 액체로서 충전될 수 있도록 리그닌을 용해하는 것에 의존한다. 사실, WO 2011/117705에 따르면 "수소화분해 반응으로 공급된 상기 리그닌이, 상기 용매에서, 공급 온도에서 잘 용해되는 것이 유일한 한계다."

[0011] 그러므로 조작, 충전, 및 공정이 수행될 수 있기 위한 필수적인 조건을 포함하는 연속적으로 리그닌을 전환하는 방법의 적절하게 가능케 하는 개시에 대한 요구가 존재한다. 이들 조건과 단계는 신규하고 진보된 것이라고 여겨지고 처음 실험적으로 할 수 있게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) US 20110312051 A1
(특허문헌 0002) US 20110312487 A1
(특허문헌 0003) US 20110312488 A1
(특허문헌 0004) US 20110313212 A1
(특허문헌 0005) US 20110313210 A1
(특허문헌 0006) US 20110313209 A1
(특허문헌 0007) US 20110313208 A1
(특허문헌 0008) US 20110312050 A1

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) "The Production of Synthetic Organic Liquids from Wood Using a Modified Nickel Catalyst"(Boocock, D.G.B et al)

발명의 내용

개요

- [0014] 본 발명에 개시된 것은 입구 밸브, 출구 밸브 및 펌프 캐비티를 갖는 펌프를 사용하여 리그닌을 포함하는 슬러리를 가압함으로써, 상기 리그닌을 포함하는 슬러리를 리그닌 전환 반응기로 도입시키기 위한 공정으로서, 상기

입구 밸브는 개방, 폐쇄 및 적어도 부분적으로 개방으로 이루어지는 군으로부터 선택된 입구 밸브 위치에 존재할 수 있고, 상기 출구 밸브는 개방, 폐쇄 및 적어도 부분적으로 개방으로 이루어지는 군으로부터 선택된 출구 밸브 위치에 있을 수 있고, 입구 밸브 및 출구 밸브 모두는 리그닌을 포함하는 슬러리의 비제한적이고(unrestricted) 막히지 않는(unobstructed) 흐름을 가능하게 하고, 상기 가압 단계는 하기를 포함하는 공정:

[0016] A. 적어도 부분적으로 개방 및 개방으로 이루어진 군으로부터 선택된 입구 밸브 위치에 있는 입구 밸브를 통하여, 리그닌을 포함하는 슬러리를 펌프 캐비티로 통과시키는 것으로서, 출구 밸브는 폐쇄 출구 밸브 위치에 있고, 펌프 캐비티는 입구 펌프 캐비티 압력 하에 있는 것;

[0017] B. 입구 밸브 위치를 폐쇄로 바꾸는 것;

[0018] C. 펌프 캐비티의 압력을 배출 압력으로 증가시키는 것;

[0019] D. 출구 밸브 위치를 적어도 부분적으로 개방 및 개방으로 이루어진 군으로부터 선택된 출구 밸브 위치로 바꾸고, 출구 밸브를 통하여 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부분을 밀어냄(forcing)으로써 펌프 캐비티로부터 리그닌 전환 반응기로 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부분을 배출하는 것이다.

[0020] 일 구체예에서, 상기 펌프 캐비티는 피스톤 및 피스톤 챔버를 포함하고, 상기 피스톤은 펌프 캐비티를 형성하기 위하여, 안쪽에 밀봉되고 피스톤 챔버에 맞서는 것이다.

[0021] 상기 펌프 캐비티가 피스톤 및 챔버를 포함하는 일 구체예에서, 단계 A는 피스톤 챔버로부터 피스톤의 적어도 일부분을 빼내는 것(withdrawing)을 포함한다. 단계 C는 리그닌을 포함하는 슬러리의 압력이 배출 압력에 도달할 때까지 피스톤 챔버 내의 피스톤에 힘을 가하는 것을 포함한다. 단계 D는 펌프 캐비티의 부피를 줄이고, 출구 밸브를 통해 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부분을 밀기 위하여(push), 피스톤을 피스톤 챔버쪽으로 더 밀어내는 것(forcing)을 포함한다.

[0022] 더 나아간 일 구체예에서, 평행 구조인 적어도 두개의(2개 이상의) 펌프가 있다.

[0023] 또다른 구체예에서, 상기 입구 밸브 및 출구 밸브는 동일한 밸브이다.

[0024] 또다른 구체예에서, 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부분은, 리그닌 전환 압력에서 결국 리그닌 전환 반응기로 도입되고, 상기 리그닌 전환 압력은 상기 배출 압력보다 작다. 일 구체예에서, 상기 배출 압력은 80 내지 245 bar, 80 내지 210 bar, 90 내지 210 bar 및 90 내지 175 bar로 이루어지는 군으로부터 선택된 범위로부터 선택된다.

[0025] 일 구체예에서, 상기 평행구조인 적어도 두개의 펌프는, 동일한 입구 밸브를 공유한다. 더 나아간 일 구체예에서, 상기 평행구조인 적어도 두개의 펌프는, 동일한 출구 밸브를 공유한다. 보다 더 나아간 일 구체예에서, 상기 평행구조인 적어도 두개의 펌프는, 동일한 입구 밸브 및 동일한 출구 밸브를 공유한다.

[0026] 일 구체예에서, 상기 리그닌을 포함하는 슬러리의 리그닌은, 펌프 캐비티로 들어가기에 앞서 증기 폭발(steam exploded)되었다. 또다른 구체예에서, 상기 리그닌을 포함하는 슬러리의 리그닌은, 글루코스를 첫번째 유기 화합물로 전환시키거나, 자일로스(xylose)를 두번째 유기 화합물로 전환시키는 효소에 노출되었다.

[0027] 바람직한 일 구체예에서, 리그닌 전환 반응기로의 슬러리 흐름은 연속적이다.

[0028] 또다른 구체예에서, 상기 출구 밸브와 상기 리그닌 전환 반응기 사이에 복수의 추가적인 밸브가 존재한다.

[0029] 일 구체예에서, 입구 밸브는 풀 포트 볼 밸브(full port ball valve)이다. 또다른 구체예에서, 출구 밸브는 풀 포트 볼 밸브이다. 또다른 구체예에서, 상기 입구 밸브 및 출구 밸브는 풀 포트 볼 밸브이다.

[0030] 일 구체예에서, 상기 공정은 슬러리의 유로 내(path of the slurry flow)에 체크 밸브를 포함하고 있지 않다.

[0031] 일 구체예에서, 상기 펌프는 실린지 펌프(syringe pump)이다. 더 나아간 일 구체예에서, 상기 펌프는 원심 펌프(centrifugal pump)이다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 리그노-셀룰로오스계 바이오매스 공급원료를 폴리에스테르 병으로 연속 전환하기 위한 전체적으로 통합된 공정의 단위 조작의 도식적인 표현이다.

도 2는 공정의 추가의 구체예를 보인다.

도 3은 통합된 시설의 슬러리 생성 단계 또는 전처리에서 재사용된, 리그닌 전환 공정으로부터의 물의 적어도 일부분을 갖는 일 구체예를 보여준다.

도 4는 리그닌 전환 공정을 위한 연속 교반 탱크 반응기(stir tank reactor)의 일 실시예를 보인다.

도 5는 시간 대비 최종 분산된 농도에 대한 혼합 유형 및 진공의 영향을 보인다.

도 6은 리그닌 전환 반응기로 리그닌을 포함하는 슬러리를 충전하기 위하여 쓰이는 피스톤 펌프 및 밸브의 도식을 보인다.

도 7은 리그닌 전환 반응기로 리그닌을 포함하는 슬러리를 충전하기 위하여 쓰이는 피스톤 펌프 및 밸브의 도식을 보인다.

도 8은 기포 컬럼의 도식을 보인다.

도 9는 리그닌을 포함하는 슬러리를 리그닌 전환하는 능력이 연속 교반 탱크 반응기로부터 얻은 리그닌 전환 산물에 필적하는 것을 보인다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 명세서는 특히 바이오매스 공급원료로부터, 고 수율의 연속 리그닌 전환 공정을가능하게 하는 개시이고, 그것을 실제로 실시하는 것이다. 대략적으로 상기 공급원료에서 이용가능한 리그닌의 80%는 사용가능한 산물로서 회수된다.

[0034] 숫자로부터 명백하지 않더라도, 개시된 공정은 매우 고 수율 전환 공정이다. 비슷한 용어로, 사용된 바이오매스 공급원료 1kg은 건조 원료 중량의 50 중량% 리그닌, 41 중량% 탄수화물 및 9 중량% 재(ash)를 포함했다.

[0035] 입증된 공급원료 1kg에 기초한 공정의 고 리그닌 회수는 다음과 같다:

[0036] 공급원료의 건조 중량의 50 중량%는 리그닌이 아니고, 그것이 파괴되거나, 재의 경우, 간단히 사용할 수 있는 것이 아니기 때문에, 사용되지 않는다. 남아있는 리그닌 중 리그닌의 35-40 중량%는 공정으로부터 제거되는 산소이다(탈산소된). 그러므로, 공급원료의 50%는 리그닌인 반면, 그 중량의 40%는 사용할 수 없는 리그닌(산소)여서, 리그닌의 이론적으로 회수가능한 양으로서 공급원료의 전체 중량의 30% 만을 남긴다. 아래의 실험은 공급원료의 24-26 중량%에 이르도록 회수하였고, 또는 대략적으로 이론적으로 이용가능한 리그닌의 80%가 사용할 수 있는 오일로 전환되었다.

[0037] 배경기술 부분에 서술된 바와 같이, 많은 사람들은 회분식 오토 클레이브로부터의 리그닌 전환 데이터 위에 개발된 연속 리그닌 및 바이오매스 반응기를 제안해왔다. 이들 이전의 개시들은 연속 공정을 가르치고 가능할 수 있게 하려는 시도를 해왔다. 그러나, 이들은 가능하게 하는 개시가 아니고 연속공정을 직면한 문제를 다루는데 실패한 공정들로서 보통 작동불가능하다.

[0038] 일 예로서, 상기 연속 공정들은 매우 적은 긴 사슬 지방족 탄화수소를 생산한 반면, 비교되는 회분식 공정은 많은 양의 긴 사슬 지방족 탄화수소를 생산했다. 연속 공정이 탄화수소를 매우 저 분자량의, 메탄 및 이산화탄소와 같은 낮은 끓는점 분자로 분해하고 배출 가스를 통해 그들을 제거한 것으로 믿어진다. 회분식 공정에서, 이들 화합물들은 반응기 내에 보관되고 나아가 긴 사슬 지방족(12탄소들 보다 큰)으로 전환되는 것으로 믿어진다. 그러므로, 본 개시의 연속 공정에서, 전환 산물의 총 중량의 백분율로서 표현되는 11개가 넘는 탄소 수를 갖는 지방족 탄소의 양은 10 중량% 미만이고, 더욱 바람직하게 8 중량% 미만이고, 더욱 바람직하게 5 중량% 미만이고 가장 바람직하게는 2.5 중량% 미만이다.

[0039] 상기 문제는 공업용의 리그노-셀룰로오스 공급원료를 사용하면서 모델 화합물은 사용하지 않으면서 연속 공정을 만들려고 노력할 때에 본 발명자들이 겪게되는 많은 것 중 하나일 뿐이다. 이 문제들은 회분식 데이터 또는 모델 화합물을 토대로한 이론적 연속 공정을 예측하고 실시가능한 것으로 주장하는 것을 불가능하게 만들었다.

[0040] 본 명세서는 당업자가 리그닌을 액체 오일로 전환하기 위한 연속 공정을 가동하는 것을 완전히 가능하게 했을 뿐 아니라, 본 명세서는 또한 폴리에스테르 병 또는 용기를 만들기 위한 오일의 다음 용법을 개시한다.

[0041] **리그닌**

[0042] 청구항화된 공정은 리그닌을 포함하는 공급원료나 원료를 이용한다. 그것은 또한 리그닌으로 구성되는(consisting of) 공급원료, 또는 리그닌으로 필수적으로 구성되는(consisting essentially of) 공급원료, 또는

적어도 95 중량%의 리그닌을 포함하는 공급원료를 이용할 수 있다.

[0043] 리그닌은 단일의 화학 구조를 갖지 않는다. 사실, 커크 오스머 인사이클로페디아(Kirk Othmer Encyclopedia)에 따르면, 리그닌의 정확한 화학적 구조는, 그것이 나무에서 발생하기 때문에, 알려지지 않았으며, 그것의 구조를 바꾸지 않고서는 나무로부터 그것을 추출하는 것이 어렵기 때문에, 정확한 구조는 절대 알려지지 않을지도 모른다. 리그닌의 많은 변이가 존재할지라도, 용어 리그닌은, 본 명세서에서 쓰이는 바와 같이, p-하이드록시페닐 단위, 시링길 단위, 및 구아아아실 단위를 포함하는 중합체를 나타낸다.

[0044] 오르가노솔브(Organosolv), 아세토솔브(Acetosolv) 리그닌과 같은 순수 리그닌이 쓰일 수 있을지라도, 그것의 자연 근원으로부터의 리그닌의 추출은 환경적 이슈를 동반하는 유기 용제를 사용하면서 비싸다. 청구항화된 공정의 견고함(robustness)은 공정이 리그닌-셀룰로오스계(lignin cellulosic) 바이오매스 공급원료에서 리그닌이 발견되는 것에 맞춰 리그닌을 계속적으로 전환함이 실험적으로 입증된다는 사실에 의해 세워진다.

[0045] **리그닌 셀룰로오스계 바이오매스 공급원료**

[0046] 본 발명에서 전환되는 리그닌은 적어도 하나의 탄수화물 및 리그닌을 포함하는 천연 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 공급원료 또는 원료로써 존재할 수 있다. 천연 리그노-셀룰로오스계 바이오매스가 어떻게 처리되는지에 따라, 공급원료의 다른 구체에는 아래에 설명된 조성물 및 특유한 분해 온도 및 표면적을 가질 수 있다.

[0047] 상기 공급원료는 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스를 사용할 수 있기 때문에, 스트림은 상대적으로 신생 탄소 재료를 가질 것이다. ASTM D 6866-04로부터 채택된, 하기 내용은 콘템포러리 탄소를 설명하는데, 이것은 수천년 전의 바이오매스로부터 유래된 유정으로부터 유래된 탄화수소와 대조적으로, 바이오 기반 탄화수소에서 발견된다. "화석 탄소와 살아있는 생명권 탄소의 상대적인 기여도의 직접적인 지표는 콘템포러리 탄소의 분획(fraction)(또는 백분율)과 같이, 기호 f_c 로 표현될 수 있다. ^{14}C (마이너)의 화석 회석 및 핵 실험 상승(메이저)의 조합된 효과를 대표하는, 최근 몇십년 동안 대기의 ^{14}C 에 대한 관측된 입력 함수의 사용을 통한 f_M 으로부터 얻어진다. f_c 와 f_M 사이의 관계는 필연적으로 시간의 함수이다. 1985까지 ASTM D6866-04의 인용된 문헌(상기 문헌 전체가 참조로써 통합됨)에서 입자성 샘플링이 논의될 때, f_M 비율은 약(ca.) 1.2까지 감소하였다."

[0048] 화석 탄소는 ^{14}C 의 5730 년의 반감기보다 훨씬 큰 그것의 나이 때문에 기본적으로 방사성탄소를 포함하고 있지 않는 탄소이다. 모던(modern) 탄소는 SRM4990b(본래의 옥살산 방사성탄소 기준)의 특정한 활성의 정확히 0.95배이고, $\delta^{13}\text{C}=-19\text{‰}$ 로 정규화된다. 함수적으로, 모던 탄소의 탄소 함량은 1/0.95인데, 단위 1은 서기 1950년 나무와 동시대(즉, 대기의 핵 실험 이전이다)의 ^{14}C 의 농도로 정의되고, 0.95는 서기 1950 대기로의 폭탄 ^{14}C 주입 이후에 대해 바로잡는데 쓰인다. 분석 및 실험 방법의 해석 부분에 설명된 바와 같이, 100%의 ^{14}C 는 본 공정으로부터 유래된 산물과 같이 전적으로 모던 탄소 원천을 가리킨다. 그러므로, 상기 공정으로부터 산물 스트림의 ^{14}C 의 백분율은 적어도 75%일 것이고, 보다 바람직하게는 85%일 것이고, 더욱 바람직하게는 95%일 것이고 보다 더욱 바람직하게는 99%일 것이고 가장 바람직하게는 적어도 100%일 것이다.(실험 방법은 ^{14}C 백분율은 방법에 따라 근소하게 100%이상일 수 있다고 언급한다). 이들 백분율은 또한 콘템포러리 탄소의 양과 같을 수 있다.

[0049] 그러므로 탄소의 전체 양에 대한 콘템포러리 탄소의 양은 적어도 75%가 선호되고, 적어도 85%가 더 선호되며, 적어도 95%가 보다 더 선호되고, 적어도 99%가 보다 더 선호되고, 적어도 100%가 가장 선호된다. 상응하여, 복수의 탄소 함유 전환 산물을 포함하는 반응기 내의 각 탄소 함유 화합물은 탄소의 전체 양에 대비하여 바람직하게 적어도 75% 이상, 더 바람직하게 85% 이상, 보다 바람직하게 95% 이상, 보다 더 바람직하게 99% 이상 및 가장 바람직하게 적어도 100%의 콘템포러리 탄소의 양을 가질 것이다.

[0050] 보통, 자연적 또는 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스는 본 공정을 위하여 하나의 공급 원료가 될 수 있다. 리그노-셀룰로오스계 재료는 다음과 같이 설명될 수 있다:

[0051] 녹말(starch)을 제외하고, 식물 바이오매스에서 세가지 주요 성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌이고, 이들은 흔히 일반용어 리그노셀룰로오스라고 불린다. 일반 용어인 다당류를 함유하는 바이오매스는 녹말 및 리그노셀룰로오스계 바이오매스를 포함한다. 그러므로, 공급원료의 몇몇 유형은 식물 바이오매스, 다당류를 함유하는 바이오매스, 및 리그노-셀룰로오스계 바이오매스일 수 있다.

[0052] 본 발명에 따른 다당류를 함유하는 바이오매스는 녹말뿐 아니라, 정제된 녹말, 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의

형태와 같은 중합체성 당류를 포함하는 어떠한 재료를 포함한다.

- [0053] 본 청구항화된 발명을 얻기 위한 자연적으로 발생하는 바이오매스의 적절한 유형은 녹말을 포함하는 곡물, 정제 녹말; 옥수수 스토버(stover), 바가스(bagasse), 쌀, 밀, 귀리, 보리, 유채, 수수로부터의 밀짚(straw); 구주소 나무(*Pinus sylvestris*), 라디에타 소나무(*Pinus radiata*)와 같은 침엽수; 버드나무(*Salix app.*), 유칼립투스 와 같은 활엽수; 비트(beet), 감자와 같은 괴경(tubers); 쌀, 밀, 귀리, 보리, 유채, 수수 및 옥수수로부터의 곡류; 폐지, 생물가스 공정으로부터의 섬유 부분; 거름, 기름야자나무 공정으로부터의 잔해물, 도시 고형 폐기 물 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 농작물로부터 유래된 바이오매스를 포함할 수 있다. 실험들이 상기 열거 된 목록의 몇몇의 예에 제한될지라도, 캐릭터리제이션(characterization)이 주로 리그닌 및 표면적의 특유한 특 성에 있기 때문에, 본 발명은 모두에 적용가능한 것으로 믿어진다.
- [0054] 조성물을 얻기 위하여 쓰이는 상기 리그노-셀룰로오스계 바이오매스 공급원료는 바람직하게 보통 글래스 (*grasses*)로 불리는 과(family)에서 온다. 적절한 이름은 종자식물의 외떡잎식물강에서 벼과식물(*Poaceae* 또는 *Gramineae*)로 알려진 과이다. 이 과의 식물들은 보통 글래스로 불리거나, 그들을 다른 그라미노이드(graminoid)와 구별짓기 위하여 벼과 식물(true grasses)라고 불린다. 대나무(Bamboo) 역시 포함된다. 약 600 개의 속 및 9,000-10,000 또는 그 이상의 종의 글래스가 있다(Kew Index of World Grass Species).
- [0055] 벼과식물(*Poaceae*)은 주음식 곡물(grains) 및 세계에서 자라는 곡물(cereal crops), 글래스밭 및 벼과 사료 작 물, 및 대나무를 포함한다. 벼과식물은 보통 줄기(culms)라 불리는, 잎이 나는 줄기를 따라 있는 점인 마디 (nodes)라 불리는 간격에 꽃히는(고체) 속이 빈 줄기(hollow stem)를 갖는다. 글래스 잎은 보통 선택적으로 2 열생(하나의 평면에서) 또는 드물게 가시, 및 평행맥이다. 각 잎은 일정거리에서 줄기를 감싸는 낮은 수초 및 보통 전체의 남은 것으로 잎몸(blade)으로 분화된다. 많은 글래스의 잎몸은 풀을 뜯어먹는 동물을 방해하는데 도움을 주는 실리카 식물 구조체로 단단해진다. 몇몇 글래스(칼모양의 잎이 있는 풀)는 잎몸을, 인간 피부를 벨 수 있을 정도로 날카롭게 만든다. 잎혀로 불리는 털의 막질의 부속물 또는 수염은 수초로의 침입으로부터 물 또는 곤충을 막기위하여 수초와 잎몸 사이의 교차점에 누워있다.
- [0056] 잎몸은 늘어진 주대 말단부로부터가 아닌 잎몸의 기저에서 자란다. 이 저성장점은 식물을 뜯어먹는 동물에 대응 하여 진화되었고, 글래스가 식물에 심각한 피해가 없이 규칙적으로 뜯어먹히거나 베어지도록 한다.
- [0057] 벼과식물의 꽃은 잔이삭(*spikelets*)에 특질상 배열되는데, 각 잔이삭은 가 하나 이상의 잔꽃(florets)(잔이삭은 더 나아가 원주꽃차례 또는 수상꽃차례로 무리지어진다)을 갖는다. 잔이삭은 기저에서 하나 이상의 잔꽃을 따르는 호형이라 불리는 두개의(때론 더 적은) 포엽으로 구성된다(consists of). 꽃부분은 외호형(*lemma*, 바깥쪽 것) 및 내호형(*palea*, 안쪽 것)의 두개의 호형으로 둘러싸인 꽃으로 구성된다. 꽃은 보통 암수동체(자웅동체인, 옥수수(maize)는 예외이다)이고 수분은 거의 항상 풍매이다. 꽃덮개는 두개의 비늘로 줄어드는데, 인피 (*lodicules*)라고 불리며, 상기 인피는 내호형 및 외호형을 펼치도록 확장되고 접촉한다 ; 이들은 보통 꽃받침으 로 바뀌는 것으로 판단된다.
- [0058] 벼과식물의 열매는 곡과(caryopsis)인데, 씨앗 껍질이 과실벽으로 융합되고 따라서, 껍질로부터 분리될 수 없다 (옥수수 알맹이에 있는 것처럼).
- [0059] 글래스에 존재하는 성장 습성의 일반적인 세가지 종류는; 다발 유형(또는 세스피토스(caespitose)로 불린다), 야경성(stoloniferous) 및 땅속줄기(rhizomatous)의 유형이다.
- [0060] 글래스의 성공은 형태학의 부분 및 성장 프로세스, 및 그들의 생리적 다양성과 관계가 있다. 글래스의 대부분은 탄소 고정을 위한 C3 및 C4의 광합성 경로를 사용하는 두가지 생리적 군으로 나뉜다. C4 글래스는 그들을 특별히 뜨거운 기후 및 공기 중 낮은 이산화탄소에 적응하도록 특화된 크란츠(Kranz) 잎 구조에 연결된 광합성 경로를 갖는다.
- [0061] C4 글래스가 "난지형 목초"로 간주되는 반면 C3 글래스는 "동형 목초"로 언급된다. 글래스는 일년생 또는 다년 생일 수 있다. 일년생 동형 목초의 예는 밀, 호밀, 일년생 블루글래스(일년생 왕포아풀, 새포아풀 및 귀리)이다. 다년생 동형 목초의 예는 오리새(*cocksfoot*, *Dactylis glomerata*), 김의털(큰김의털(*Festuca spp.*)), 켄터키 블루글래스 및 다년생 라이글래스(호밀풀)이다. 일년생 난지형 목초의 예는 옥수수, 수단글래스 및 펄 밀렛이다. 다년생 난지형 목초의 예는 큰 나도기름새, 인디안 글래스, 버뮤다 글래스 및 스위치 글래스이다.
- [0062] 글래스 과의 일 분류는 12개 아과(subfamilies)를 인정한다. 이들은 1) 아노모클루아이데이(*Anomochlooideae*), 두개 속을 포함하는 넓은 잎을 가진 풀의 작은 혈통(아노모클로아(*Anomochloa*), 스트렙토체타(*Streptochaeta*));

2) 파로이데이(*Pharoidae*), 파루스(*Pharus*) 및 랩타스피스(*Leptaspis*)를 포함하는 3 속을 포함하는 풀의 작은 혈통; 3) 퓨리오데이(*Puelioideae*) 아프리카 종인 퓨에리아(*Puelia*)를 포함하는 작은 혈통; 4) 밀, 보리, 귀리, 브롬-글래스(브로너스(*Bronnus*)) 및 갈대(칼라마그로스티스(*Calamagrostis*))를 포함하는 푸이데이(*Pooideae*); 5) 대나무를 포함하는 대나무아과(*Bambusoideae*); 6) 쌀, 및 야생 쌀을 포함하는 벼아과(*Ehrhartoideae*); 7) 큰 갈대 및 보통 갈대를 포함하는 물대야과(*Arundinoideae*); 8) 종종 기장아과(*Panicoideae*)에 포함되는 11 속의 작은 아과를 포함하는 조릿대풀아과(*Centothecoideae*); 9) 참새그령(그령, 테프(*teff*))를 포함하는 약 350개 종), 드롭시드(스포로볼루스(*Sporobolus*), 약 160 종), 포아풀과(에류신 코라카나 (엘.) 가에르튼(*Eleusine coracana* (L.) Gaertn)), 및 머흐리(*muhly*) 클래스(머흐렌벌지아(*Muhlenbergia*), 약 175종)을 포함하는 나도바랭이아과(*Chloridoideae*); 10) 수수속, 옥수수, 수수, 사탕수수, 모스트 밀렛(*most millets*), 폰니오(*fonio*) 및 블루스텝 클래스를 포함하는 기장아과; 11) 마이크라이로이데이(*Micrairoideae*) 및 12) 팜파스 클래스를 포함하는 단소니오디데이(*Danthoniodieae*); 양 반구의 온대지방에 고유한 약 500개의 풀의 종의 속인 포아(*Poa*)와 함께)가 있다.

[0063] 그들의 먹을 수 있는 씨앗을 위해 성장한 농업의 클래스는 곡물이라고 불린다. 세가지 보통 곡물은 쌀, 밀 및 옥수수(마이즈(*maize*))다. 모든 농작물의 70%가 클래스이다.

[0064] 사탕수수는 설탕 생산의 주 공급원이다. 클래스는 제조를 위해 쓰인다. 대나무로부터 만들어진 비계는 철 비계를 부러뜨릴 수 있는 태풍 힘 바람을 견딜 수 있다. 더 큰 대나무 및 물대(*Arundo donax*)는 튼튼한 줄기를 갖기 때문에 목재와 유사한 방식으로 쓰일 수 있고 클래스 뿌리는 뗏장집의 폐를 안정화시킨다. 물대는 목관악기를 위한 리드를 만드는데 쓰이고, 대나무는 셀 수 없는 도구를 위해 쓰인다.

[0065] 다른 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스 공급원료는 수목(*woody plant*) 또는 목재(*wood*)이다. 수목은 그것의 구조적 조직을 사용하는 식물이다. 이들은 전형적으로 관다발 조직에 인접하여 생산된 목재로 보강한 줄기 및 큰 뿌리의 다년생 식물이다. 이 식물의 주경, 더 큰 가지, 및 뿌리는 보통 얇은 나무껍질의 층에 의해 덮혀있다. 수목은 보통 나무, 관목, 또는 리아나(*lianas*) 중의 하나다. 목재는 수목이 해마다 땅 줄기로부터 자라날 수 있도록 하는 구조적 세포 적응이고, 따라서 몇몇 수목을 가장 크고 가장 높은 식물로 만든다.

[0066] 이 식물들은 물 및 영양분을 뿌리로부터 잎(물관부)까지 옮기고 당을 잎으로부터 식물의 나머지 부분으로(체관부) 옮기기 위한 관다발계를 필요로한다. 이들은 두 종류의 물관부: 1차 목질부는 전형성층으로부터 일기생장 동안 형성되고 2차 목질부는 관다발 부름켜로부터 2차생장 동안 형성된다.

[0067] 보통 "목재"로 불리는 것은 그러한 식물의 2차 목질부이다.

[0068] 2차 목질부가 발견될 수 있는 두 주요 군은:

[0069] 1) 침엽수(코니페레(*Coniferae*)): 침엽수의 600여의 종이 존재한다. 모든 종은 이 군을 통틀어서 비교적 한결같은 구조인 2차 목질부를 갖는다. 많은 침엽수는 큰 나무가 된다: 그러한 나무의 2차 목질부는 연재로서 매매된다.

[0070] 2) 속씨식물(안지오스페메(*Angiospermae*)): 약 25만 내지 40만의 속씨식물이 있다. 이들 군 중 목질부는 외떡잎 식물에서는 발견되지 않는다(예들들어, 벼과 식물). 많은 외떡잎 식물이 아닌 속씨식물은 나무가 되고, 이들의 2차 목질부는 경재로서 매매된다.

[0071] 본 공정에 유용한 용어 연재(*softwood*)는 겉씨식물에 속하는 나무로부터의 목재를 설명하는데 쓰인다. 겉씨식물은 씨방에 싸이지 않은 벗겨진 씨앗을 가진 식물이다. 이들 씨앗 "과일"은 경재보다 더 원시적인 것으로 간주된다. 연재 나무는 보통 상록수, 베어 콘(*bear cones*)이고, 바늘 또는 잎과 같은 비늘을 갖는다. 그들은 소나무, 가문비나무, 전나무, 및 향나무와 같은 구과식물 종을 포함한다.

[0072] 본 공정에 유용한 용어 경재(*hardwood*)는 속씨식물 과에 속하는 나무로부터의 목재를 설명하는데 쓰인다. 속씨식물은 씨방에서 보호를 위해 싸여진 밀씨를 갖는 식물이다. 수정될 때, 이들 밀씨는 씨앗쪽으로 성장한다. 경재 나무는 보통 잎이 넓다: 온대 및 아한대 지역에서 그들은 대부분 낙엽성이나, 열대 및 아열대 지역에서는 대부분 상록성이다. 이들 잎은 간단하거나(단엽) 그들은 잎 줄기에 붙은 소엽을 가진 조성물일 수 있다. 모양에 있어 모든 경재가 다양할지라도 잎은 미세한 입맥의 구별되는 네트워크를 갖는다. 경재 식물은 예컨대 사시나무, 자작나무, 체리나무, 단풍나무, 오크나무 및 티크나무를 포함한다.

[0073] 그러므로 바람직한 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스는 풀 및 목재로 이루어진 군으로부터

선택된 것일 수 있다. 다른 바람직한 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스는 침엽수, 속씨식물, 비과식물 및 과에 속하는 식물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다. 다른 바람직한 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스는 그것을 셀룰로오스로 건조한 것의 적어도 10 중량%, 또는 보다 바람직하게 그것을 셀룰로오스로 건조한 것의 적어도 5 중량%를 갖는 바이오매스일 수 있다.

[0074] 본 발명을 포함하는 탄수화물은 포도당, 목당, 및 마노스(mannose) 단량체 및 이들의 혼합물을 기초로한 탄화수소의 군으로부터 선택된다.

[0075] 리그닌을 포함하는 공급원료는 작은 파티클로 연마되거나, 더 진행된 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스일 수 있다. 리그닌을 포함하는 공급원료를 만들기 위한 공정은, 다음의 단계를 포함한다.

[0076] 바람직한 전처리

[0077] 공급원료의 전처리가 가압된 환경에서 리그닌 또는 다당류를 포함하는 불용성 고체 공급원료를 가공하는 도전에 대한 해결방법이라는 이론이 제시되어왔다. US 2011/0312051에 따르면, 정립(sizing), 뿔기, 건조, 뜨거운 촉매의 처리 및 이들의 조합이 공급원료의 연속 이송을 가능하게 하는 공급원료의 적합한 전처리이다. 어떠한 실험적 증거도 제시하지 않으면서, US2011/0312051은 다당류의 약산 가수분해, 다당류의 촉매 수소첨가, 다당류의 효소 가수분해가 모두 운송가능한 공급원료를 생산하는데 적합하다고 주장한다. US2011/0312051은 또한 열수 처리, 증기 처리, 열처리, 화학적 처리, 생물학적 처리, 또는 촉매 처리가 처리되지 않은 것에 비하여 좀더 쉽게 운송되는 낮은 분자량의 다당류 및 단량화된 리그닌을 야기한다고 주장한다. 이것이 운송을 도울 수 있는 반면, 전처리에 의하여 발생된 고체/액체 슬러리를 어떻게 가압하는지에 대한 해결책이나 개시는 없다. 사실, 본 발명자들은 전처리된 리그노-셀룰로오스계 바이오매스 공급원료가 사용될 때, 슬러리를 가압하기 위해 사용된 종래의 시스템 및 종래의 지식을 배워왔기 때문에 실패했다.

[0078] 통합된 2세대 산업 운용에서, 전처리는 종종 리그노-셀룰로오스계 내용물의 구조가 효소와 같은 촉매에 더욱 접근가능하게 되도록 사용되고, 동시에 아세트산, 푸르푸랄 및 히드록시메틸 푸르푸랄과 같은 해로운 저해 부산물의 농도를 대체로 낮게 유지하는 것을 확보하는데에 사용된다. 증가된 접근성을 성취하기 위한 많은 전략들이 있고, 이들의 다수는 아직도 발명되고 있을 것이다.

[0079] 현재 전처리 전략은 리그노-셀룰로오스계 바이오매스 재료를 다음과 같이 1~60분 동안 110~250℃ 온도에 두는 것을 암시한다:

[0080] 열수 추출

[0081] 액체 물질이 형성되기 전에 용해된 재료를 제거하는 다단계 회산 가수분해

[0082] 상대적으로 낮은 강도(severity) 조건에서 회산 가수분해

[0083] 알칼리성 습식 산화

[0084] 증기 폭발.

[0085] 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 바람직한 전처리는 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스 바이오매스 공급원료의 소킹(soaking) 및 소킹된 자연적으로 발생한 리그노-셀룰로오스계 바이오매스 공급원료의 적어도 일부분의 증기 폭발을 포함한다.

[0086] 소킹은, 산물을 제조하기 위해, 증기(vapor) 상태, 증기(steam), 또는 액체 상태 또는 액체와 증기가 같이 있는 것 중의 어느 하나인 물과 같은 물질에서 발생한다. 산물은 첫번째 액체를 함유하는 소킹된 바이오매스인데, 상기 첫번째 액체는 그것의 액체 또는 증기 형태 또는 일부 혼합에서 보통 물이 있다.

[0087] 소킹은, 물질을 증기 또는 액체 또는 증기 및 물의 혼합인 물, 또는, 좀더 일반적으로, 고온 및 고압에 있는 물에 노출시키는 많은 기술에 의하여 이행될 수 있다. 온도는 다음 범위의 하나 내에 있어야 한다: 145 내지 165℃, 120 내지 210℃, 140 내지 210℃, 150 내지 200℃, 155 내지 185℃, 160 내지 180℃. 상기 시간은 길 수 있을지라도, 24시간 미만, 16시간 미만, 또는 12시간 미만, 또는 9시간 미만, 또는 6시간 미만; 상기 노출 시간은 꽤 짧은데 바람직하게, 1분 내지 6시간, 1분 내지 4시간, 1분 내지 3시간, 1분 내지 2.5시간, 더욱 바람직하게 5분 내지 1.5시간, 5분 내지 1시간, 15분 내지 1시간의 범위이다.

[0088] 증기(steam)가 사용되면, 그것은 바람직하게 포화되거나, 과열될 수 있다. 소킹 단계는 회분식 또는 연속식, 교반(stirring)과 함께 또는 교반이 없이일 수 있다. 고온 소크(soak) 전에 저온 소크가 사용될 수 있다. 저온 소

크의 온도는 25 내지 90℃의 범위에 있다. 상기 시간은 길수 있을지라도, 24시간까지이나 그 미만, 16시간 미만, 또는 12시간 미만, 또는 9시간 미만, 또는 6시간 미만; 상기 노출 시간은 바람직하게 꽤 짧은데, 1분 내지 6시간, 1분 내지 4시간, 1분 내지 3시간, 1분 내지 2.5시간, 더욱 바람직하게 5분 내지 1.5시간, 5분 내지 1시간, 15분 내지 1시간의 범위이다.

[0089] 또한 소킹 단계는 공정 후반기에 더 높은 성능을 성취하기 위하여 예컨대 H_2SO_4 , NH_3 와 같은 다른 화합물의 추가를 포함할 수 있다. 그러나, 산, 염 또는 할로젠은 이 공정 또는 전처리의 어느 곳에도 쓰이지 않는 것이 바람직하다. 공급원료는 바람직하게 부가된 황, 할로젠, 또는 질소를 결여한다. 조성물 내의 황의 양은, 존재한다면, 전체 조성물의 건조중량으로 0 내지 1%의 범위에 있다. 추가적으로, 전체 0 내지 1%의 범위에 있다. 할로젠의 양은, 존재한다면, 전체 조성물의 건조중량으로 0 내지 1%의 범위에 있다. 공급원료로부터 할로젠을 유지함으로써, 리그닌 전환 산물에는 할로젠이 없다.

[0090] 첫번째 액체를 포함하는 산물은 첫번째 액체가 소킹된 바이오매스로부터 분리되는 분리 단계로 옮겨지게 된다. 액체는 바람직하게 경제적 시간 틀에서 가능한 많은 액체를 가진, 액체의 적어도 일부분이 분리되도록 완벽하게 분리되지는 않는다. 상기 분리 단계로부터의 액체는 첫번째 액체를 포함하는 첫번째 액체 스트림으로 알려져 있다. 첫번째 액체는 소킹에서 쓰인 액체일 것이며, 통상 물 및 공급원료의 가용성 중이다. 이들 가용성 종은 글루칸, 자일렌, 갈락탄, 아라비난, 글루콜리고머, 자일로올리고머, 갈락톨리고머 및 아라비놀리고머이다. 고체 바이오매스는 고체의 전체는 아닐지라도 고체 대부분을 포함하고 있기 때문에 첫번째 고체 스트림으로 불린다.

[0091] 액체의 분리는 알려진 기술들에 의하여 다시 행하여질 수 있고, 이들의 다수는 아직 발명되고 있을 것이다. 장비의 바람직한 하나는 가압기인데, 가압기가 고압 하에 액체를 발생시키기 때문이다.

[0092] 첫번째 고체 스트림은 이후 고체 및 두번째 액체를 포함하는 증기 폭발된 스트림을 만들기 위하여 증기 폭발된다. 증기 폭발은 바이오매스 분야에 잘 알려진 기술 및 오늘날 및 장래에 본 단계에 적합하다고 믿겨지는 어떠한 이용가능한 시스템이다. 증기 폭발의 강도는 Ro 같은 문자에 알려져 있고, 시간 및 온도의 함수이며, 다음과 같이 표현된다.

[0093] $Ro = \text{texp}[(T-100)/14.75]$

[0094] 섭씨로 표현된 온도 T , 일반적인 단위로 표현된 시간 t

[0095] 식은 또한 $\log(Ro)$ 와 같이 표현되며, 즉

[0096] $\log(Ro) = \ln(t) + [(T-100)/14.75]$.

[0097] $\log(Ro)$ 는 바람직하게 2.8 내지 5.3, 3 내지 5.3, 3 내지 5.0 및 3 내지 4.3의 범위에 있다.

[0098] 증기 폭발된 스트림은 선택적으로 적어도 물로 세척될 수 있고, 다른 첨가제 또한 사용될 수 있다. 장래에 다른 액체가 쓰일 수 있다는 것이 상상 가능하므로, 물이 절대적으로 필수적인 것으로 믿어지지 않는다. 이 점에서, 물은 선호되는 액체이고 물이 사용된다면, 그것이 세번째 액체로 간주된다. 선택적인 세척으로부터의 액체 오물은 세번째 액체 스트림이다. 본 세척 단계는 필수적인 것으로 간주되지 않고 선택적이다.

[0099] 세척된 폭발된 스트림은 이후 세척된 폭발된 재료에서 액체의 적어도 일부분을 제거하도록 처리된다. 이 분리 단계는 또한 선택적이다. "적어도 일부분"이라는 용어는 가능한 많은 액체의 제거가 바람직할지라도(가압), 100%의 제거는 불가능해 보인다는 점을 상기시키기 위한 것이다. 어떠한 경우에도, 물의 100%의 제거는 물이 차후의 가수분해 반응을 위해 필요하기 때문에 바람직하지 않다. 본 단계를 위한 바람직한 공정은 다시 가압이나, 다른 알려진 기술 및 아직 발명되지 않은 것들이 적합하다고 믿어진다. 본 공정에서 분리된 산물은 두번째 고체 스트림에 있는 고체와 두번째 액체 스트림에 있는 액체이다.

[0100] 증기 폭발된 스트림은 이후 가수분해된 스트림을 만들기 위하여 가수분해된다. 선택적으로 첫번째 액체 스트림의 액체의 적어도 일부가 증기 폭발된 스트림에 추가된다. 또한, 물이 선택적으로 더해진다. 증기 폭발된 스트림의 가수분해는 증기 폭발된 스트림을 촉매와 접촉시킴으로써 현실화된다. 효소 및 효소 조성물은 선호되는 촉매이다. 리그닌을 변하게 하는 것으로 알려진 효소인 라카아제가 사용될 수 있는 반면, 조성물은 바람직하게 리그닌을 전환시키는 적어도 하나의 효소를 결여한다. 선호되는 증기 폭발된 스트림의 가수분해는 하기의 단계를 포함한다:

[0101] A) 증기 폭발된 스트림의 가수분해로부터 얻어질 수 있는 수용성 가수 분해된 종과 같은 적어도 일부가 수용성 가수분해된 종을 포함하는 용매의 적어도 일부분과 증기 폭발된 스트림을 접촉시키는 것;

- [0102] B) 증기 폭발된 스트립과 용제의 접촉을 20℃ 내지 200℃의 범위의 온도에서 5분 내지 72시간의 시간동안 증기 폭발된 스트립으로부터 가수분해된 스트립을 만들기 위하여 유지하는 것.
- [0103] 가수분해된 스트립은 글루코스, 자일로스, 및 만노스로 이루어진 군으로부터 선택된 탄화수소 단량체로 이루어진다.
- [0104] 가수분해된 스트립은 조성물 및 물로 이루어지는 발효된 스트립을 만들기 위하여 발효에 놓인다. 상기 발효는 효모 또는 효모 조성물을 상기 가수분해된 스트립에 첨가함으로써 수행된다.
- [0105] 결국 가수분해 및 발효는 동시의 당화 및 발효(SSF)의 공지된 기술에 따라 동시에 수행될 수 있다.
- [0106] 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스로부터 얻어지는 조성물은 발효된 스트립 안에서 물로부터 분리된다. 액체의 분리는 알려진 기술들에 의하여 행하여질 수 있고, 이들의 다수는 아직 발명되고 있을 것이다. 장비의 바람직한 하나는 가압기이다.
- [0107] 조성물은 그것이 표준 Brunauer, Emmett and Teller(BET)방법에 따라 계산된 바와 같이 큰 표면적을 갖는 데에서 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스와 다르다.
- [0108] 건조 조성물의 BET 표면적은 적어도 4m²/gm이고 더욱 바람직하게는 4 내지 80m²/gm, 4 내지 50m²/gm가 더욱 바람직하고, 4 내지 25m²/gm가 훨씬 바람직하며, 4 내지 15m²/gm가 훨씬 더욱 바람직하고 4 내지 12m²/gm가 가장 바람직하다.
- [0109] 조성물은 나아가 TGA로 알려진 열 중량 분석 동안 발생된 피크에 의하여 특징지어진다.
- [0110] 열 중량 분석에서 온도에 대한 중량의 플롯(plot) 및 온도에 대한 중량의 1차 도함수의 플롯이 일반적으로 사용된다.
- [0111] 재료 또는 재료의 구성 요소의 분해가 특정한 온도에서 발생하면, 온도에 대한 중량의 1차 도함수의 플롯은 특정한 온도의 범위에서 최고를 나타내고, 또한 1차 도함수의 피크라고 정의된다. 1차 도함수의 피크에 상응하는 온도의 값은 재료 또는 재료의 구성요소의 분해 온도로 간주된다.
- [0112] 재료는 특정한 온도 범위에서 분해되는 많은 구성요소의 조성물이고, 온도에 대한 중량의 1차 도함수의 플롯은 각 특정한 온도 범위에서 각 구성요소의 분해에 연관된 1차 도함수 피크를 나타낸다. 1차 도함수 피크에 상응하는 온도 값은 재료의 각 구성요소의 분해 온도로 간주된다.
- [0113] 대략, 최고는 두개의 최저 사이에 위치된다. 최저에 상응하는 온도의 값은 두개의 최저 사이에 구성되는 1차 도함수 피크에 상응하는 분해온도의 구성요소의 분해 온도 범위의 마지막 분해 온도 및 초기의 분해 온도로서 간주된다. 이렇게 하여, 도함수 피크는 분해 온도 범위에 일치한다. 초기의 분해 온도 및 마지막 분해 온도사이의 범위 내에 재료의 중량 손실은 재료의 구성요소의 분해 및 1차 도함수 피크에 연관되어 있다.
- [0114] 리그닌 조성물을 얻는데 쓰이는 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스가 풀 또는 식물의 다른 종 또는 다른 물질의 혼합이라면, 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 혼합은 조성물이 얻어진 재료와 비교하기 위하여 쓰이는 것일 것이다.
- [0115] 만들어진 조성물은 첫번째 리그닌 분해 피크의 최고 값에 상응하는 온도가 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 첫번째 리그닌 분해 피크의 최고 값에 상응하는 온도보다 작은 특징을 갖는다. 이 차이는 적어도 10℃, 적어도 15℃, 적어도 20℃, 및 적어도 25℃로 이루어진 군으로부터 선택된 값에 의해, 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 첫번째 리그닌 분해 피크의 최고값에 상응하는 온도보다 작아지는 첫번째 리그닌 분해 피크의 최고값으로 표시된다.
- [0116] 첫번째 리그닌 분해 온도의 최고값에서의 감소는 전처리 후의 첫번째 리그닌 분해 온도의 최고값에 비교될 수 있다.
- [0117] 추가적으로, 청구항화 된 리그닌 조성물의 첫번째 리그닌 분해 피크와 연관된 건조량 기준 위의 절대적 질량은 두번째 리그닌 분해 피크의 건조량 기준의 절대적 질량보다 크다. 물대(*Arundo donax*)에 대하여, 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 첫번째 분해 온도의 절대적 질량이 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 두번째 분해 온도의 절대적 질량보다 큰데, 이것은 옥수수대 및 밀짚과 같은 많은 리그노-셀룰로오스계 바이오매스에 대하여는 사실이 아니다. 그러나, 전환후에, 이들 바이오매스로부터 얻어낸 리그닌 조성물은 두번째 리그닌 분해 온도와 연관된 건조량 기준 절대 질량보다 더 큰 첫번째 리그닌 분해 온도와

연관된 건조량 기준 절대 질량을 갖는다.

[0118] 공급원료는 나아가 첫번째 리그닌 분해 범위의 최대값과 연관된 온도와 공급원료를 얻어내기 위하여 쓰인 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 첫번째 리그닌 분해 범위의 최대값과 연관된 온도를 비교함으로써 특징지어질 수 있다.

[0119] 공급원료는 또한 나아가 건조량 기준으로 나타내는 글루칸 및 자일란을 포함하는 탄수화물의 상대적인 양에 의하여 특징지어질 수 있다. 조성물은 조성물의 건조 중량의 10 내지 60%의 범위, 보다 바람직하게 10 내지 40%, 가장 바람직하게 5 내지 35%의 범위로 조성물에 존재하는 전체 탄수화물의 양을 가질 수 있다. 물론, 조성물에 존재하는 전체 리그닌의 양은 조성물의 건조 중량의 30 내지 80%의 범위 내이고, 탄수화물의 중량 백분율과 리그닌의 중량 백분율을 더한것은 공급원료 건조 중량의 100%보다 작은 조건에서 그렇다.

[0120] 리그닌을 포함하는 공급원료의 조성물은 그것이 얻어지는 시작 재료에 의하여 변하기때문에, 공급원료가 얻어지는 자연적으로 발생하는 리그노-셀룰로오스계 바이오매스는 풀 및 식용작물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0121] **슬러리 생성**

[0122] 리그닌은 액체에 슬러리화된 고체로서 리그닌 전환 반응기(500)에 충전될 수 있다. 이 바람직한 일 구체예에서 상기 액체는 물을 포함할 수 있다. 다른 구체예에서, 상기 액체는 수소 공여체를 포함할 수 있다. 수소 공여체의 사용은 잘 알려져 있으며 Wang, X, 와 Rinaldi, R.의 "특이하고, 낮은 준열 조건에서 페놀 및 방향족 바이오파이너리의 개선을 위한 RANEY® Ni를 이용한 수소-이송을 이용하는 것(Exploring H-Transfer reactions with RANEY® Ni for upgrade of phenolic and aromatic biorefinery feeds under unusual, low severity conditions)"(Energy Environ. Sci., 2012, 5, 8244)에 설명되어 있다.

[0123] 리그닌을 포함하는 슬러리는 그것을 생성, 유지 및 다루기 힘들게 만드는 몇 독특한 성질을 갖는 것이 밝혀졌고, 많은 사례에서 리그닌을 포함하는 슬러리는 전통의 슬러리의 반대 방식으로 행동한다.

[0124] 리그닌을 포함하는 슬러리의 고체 내용물은 약 1 내지 70 중량%의 범위에 있어야하고 5 내지 35 중량% 고체 내용물이 더욱 바람직하다. 전통적으로, 슬러리는 고체 내용물이 낮을 때, 유지하기 더 쉽다. 놀랍게도, 리그닌을 포함하는 슬러리는 고체 내용물이 높을 때 유지하기 더 쉽다(고체 20 중량%보다 큰).

[0125] 리그닌을 포함하는 슬러리의 파티클 사이즈는 숫자 평균 사이즈가 200 마이크론보다 작고 바람직하게 150 마이크론보다 작고 가장 바람직하게 100 마이크론보다 작은 범위 정도까지에 있어야한다. 파티클 크기 감소는 리그닌을 포함하는 공급원료가 주기 폭발한 때에는 필요하지 않다. 그러나, 파티클 크기 감소는 실무자가 목재 칩과 같은 자연적으로 발생하는 리그닌으로 시작한다면 필요하다고 고려된다.

[0126] 계면활성제 및 에멀전화제는 필요하지 않으나, 그들은 사용될 수 있다.

[0127] 청구항화 된 공정의 제조하는 위치에 따라 리그닌을 포함하는 슬러리 생성을 위한 몇몇 전략이 있다. 리그닌 전환이 리그노-셀룰로오스계 바이오매스(10)의 전처리 또는 탄수화물 전환과 함께 위치된다면, 리그닌은 이미 종종 증류폐액(stillage) 또는 증류폐액 리그닌으로 불리는 슬러리 형태로, 수용성 당이 거의 없이 또는 수용성 당 없이 존재할 수 있다. 리그노-셀룰로오스계 바이오매스(10)가 먼저 전처리 또는 탄수화물 전환 공정을 지나갈 때, 수용성 당은 당이 아닌 종으로 전환된다. 리그닌 및 그들의 대부분이 여전히 리그닌과 결합되어 있는 불용해성, 미전환 탄수화물을 포함하는 바닥을 남기면서, 수용성 당은 씻겨져 나갈 것이고, 추출되거나 효소 또는 촉매에 의하여 당이 아닌 종으로 전환될 것이다. 이 바닥은 자유 수용성 당이 없거나 실질적으로 없다.

[0128] 반복되는 본 구체예에서, 당 또는 탄수화물 전환 공정(예컨대, 발효)의 바닥,(또는 그것이 종종 불리는 것처럼 증류폐액 또는 증류폐액 리그닌)은 나아가 더 많은 탄수화물을 제거할 수 있는 다음 공정으로 직접 전달되거나; 바닥은 본 명세서에 설명된 리그닌 전환 공정으로 직접 전달된다. 이러한 방식으로, 그렇지 않았다면 비싼 폐수 처리 공장을 통해 처리해야 했을 탄수화물 전환 공정으로부터의 물은 리그닌 전환 공정에 넣기 위해 리그닌을 포함하는 슬러리를 유지하거나 만들기 위한 슬러리 액체로 사용된다. 리그닌을 포함하는 탄수화물 전환 공정으로부터 제거된 슬러리 액체인 증류폐액 리그닌은 이후 리그닌을 전환시킴과 동시에 리그닌 전환 공정의 수소에 의하여 현장에서 세척된다. 후에 설명되는 바와 같이, 리그닌 전환 공정으로부터 오는 슬러리 액체는, 증류폐액 리그닌으로부터의 들어오는 슬러리 액체 내 COD's 및 BOD's의 양에 비해 상당히 적은, BOD's로도 알려진 총 생물학적 산소 요구량 및/또는 하는 화학적 산소 요구량(COD's로도 알려진)을 가질 것이고, 따라서 환경에 슬러리 액체를 방출하기 전에 필요한 폐수 처리의 양과 비용을 줄이게 된다. BOD's 및 COD's는 리그닌 전환 공정의 조

건에 의하여 화학적으로 분해되었다.

- [0129] 더 나아가 정제에서, 리그닌 전환 공정으로부터의 슬러리 액체의 적어도 일부분은 전처리 공정에서 물이나 증기를 만드는데 쓰일 수 있고, 따라서 수처리의 양과 비용을 상당히 줄인다.(도 3을 보라)
- [0130] 도식은 도 3에 설명되어 있는데, 본 사례 발효에서, 리그노-셀룰로오스계 바이오매스(10)는 전처리 공정에 들어가고 전처리된 리그노-셀룰로오스계 바이오매스는 탄수화물 전환 공정으로 통과된다. 상기 탄수화물 전환 공정에서, 당은 최종 산물 또는 산물로 전환된다. 전처리 공정의 증기 폭발 단계에 앞서거나 이와 동시에 리그닌 전환 공정으로부터의 슬러리 액체를 넣는 것이 바람직하다.
- [0131] 리그닌, 슬러리 액체, 및 아마도 탄수화물을 포함하는 바닥, 또는 증류폐액, 이 슬러리 생성 단계를 지나가게 된다.(300). 만약 증류폐액 리그닌이 충분히 안정정인 슬러리이고 희망했던 농도이면,(예컨대, 고체, 완충제, pH), 예컨대, 물 희석,또는 물 감소, 교반, 진공의 어떠한 추가의 처리 없이, 그것은 슬러리 펌프(400)로 바로 통과될 수 있다.
- [0132] 만일 수정이 필요하다면, 리그닌을 포함하는 슬러리는 교반 및 선택적으로 진공 하에 고체 농도를 수정함으로써 최적의 슬러리 조건으로 이끌어진다. 보통 이것은 리그닌을 포함하는 슬러리의 고 전단 교반 하이다.
- [0133] 일부 구체예에서, 탄수화물 전환 공정의 바닥은 리그닌 전환을 위한 다른 위치로 옮겨질 것이다. 이미 슬러리로된 증류폐액을 옮기는 것이 가능한 반면, 물을 옮기는 비용은 옮기는 비용을 매우 비싸게 만든다. 이 경우에, 리그닌을 포함하는 공급원료는 고체 및 보통 필터 프레스, 건조하는 것, 또는 양자에 의해 가능한 많은 물이 제거된 건조 형태로서 옮겨질 것이 기대된다. 종종, 리그닌을 포함하는 고체 공급원료는 이송 또는 저장동안 미생물의 성장을 막기 위하여 차게 식혀지거나 심지어 얼려질 수 있다. 탈수 공정으로부터의 슬러리 액체는 종종 BOD's 및 COD's가 제거되는 폐수 처리로 보내지고, 이후 환경에 방출되거나 전처리 공정의 일부에 재사용된다. 그것은 리그닌 전환 공정으로부터 슬러리 액체의 적어도 일부분을 재사용 또는 재활용함으로써 최소화되거나 감소될 수 있는 외부 처리 단계이다.
- [0134] 리그닌을 포함하는 공급원료가 매우 다루기 힘들고 파티클이 매우 분리하기 어려운 것이 바로 관찰되었다. 이것은 리그닌을 포함하는 공급원료가 필터 프레스와 같은, 탈수를 위한 탈수 압력에 놓인 경우이다. 가시광선 현미경을 이용한 조사는 리그닌을 포함하는 공급원료가 거의 벨크로(Velcro®)와 같이, 촉수 및 고리를 갖는 덩굴손을 가짐을 보여준다.
- [0135] 먼저 명시된 바와 같이, 탄수화물 전환 단계 이후의 공급원료가 이미 슬러리라면, 슬러리를 추가의 처리 없이 공정에 바로 가하는 것이 가능할 수 있다. 그러나, 통상 이것은 기대되지 않는다. 탄수화물 전환 이후, 제거되어야 하는 증류폐액 리그닌 안에 갇힌 가스가 있기 쉽다.
- [0136] 리그닌 전환이 리그노-셀룰로오스계 바이오매스(10)의 전처리 또는 발효와 함께 수행되지 않는다면, 리그닌을 포함하는 슬러리를 생성하기 위한 하나의 전략은 고 전단 압력을 가하는 능력이 있는 기계를 사용하여 리그닌을 포함하는 슬러리화 되지 않은 고체 공급원료에 고 전단 압력을 가하는 것이다. 고 전단 압력은 리그닌을 포함하는 고체 공급원료를 컴파운더(compounder)를 통하여 공급함으로써 이루어질 수 있다. 바람직한 컴파운더 구체예는 이축 스크류가 함께 회전하는 스크류 컴파운더, 이축 스크류가 카운터-회전하는 스크류 혼합자, 압출기, 혼합기(bonbury), 또는 그것을 통해 처리되는 재료에 기계적인 힘을 전할 수 있는 것으로 알려진 또 다른 장치를 포함한다.
- [0137] 요구되는 기계적인 힘의 양은 리그닌을 포함하는 고체 공급원료가 순조롭게 분산될 수 있도록 하기위해 요구되는 에너지의 양과 연관된다. 리그닌을 포함하는 고체 공급원료에 가해지는 기계적인 힘이 많을 수록, 분산이 더 쉽게 일어난다. 요구되는 기계적인 힘의 양은 그 결과물인 고체를 슬러리의 슬러리 액체로 분산하기 위해 요구되는 에너지와 소비되는 에너지를 반복적으로 비교함으로써 결정될 수 있다. 리그닌을 포함하는 고체 공급원료에 가해지는 기계적인 힘의 양과 유형을 다르게 하는 기술은 장비에 따라 다르고, 사용되고 있는 특정한 기계에 익숙한 담당자들에게 잘 알려져 있다.
- [0138] 슬러리 액체는 리그닌을 포함하는 슬러리를 생산하기 위하여 리그닌을 포함하는 고체 공급원료에 가해질 수 있다. 컴파운더를 떠난 후에 슬러리 액체는 리그닌을 포함하는 고체 공급원료에 가해지는 것이 바람직하다. 이 점과 관련하여, 리그닌을 포함하는 고체 공급원료는 자유 액체를 결여하는데 이는 자유액체가 조성물의 5 중량% 미만을 차지하는 것을 의미하고, 자유 액체가 없는 것이 바람직함을 의미한다. 다른 구체예에서, 슬러리 액체는 컴파운더 안에서 리그닌을 포함하는 고체 공급원료에 더해질 수 있다. 바람직한 구체예에서 슬러리 액체는 물을 포함한다. 다른 구체예에서, 슬러리 액체는 수소 공여자를 포함할 수 있다. 본 명세서의 목적을 위해, 슬러리

액체는 또한 수송 액체로도 알려져 있다는 것을 주목되어야 한다.

- [0139] 슬러리 액체로 분산될 때 슬러리 액체로 순조롭게 분산시킬 수 있고/있거나 낮은 점도를 갖는 리그닌을 포함하는 고체 공급원료를 만들기 위하여 필요한 컴파운더에 의해 소비되는 에너지의 양은 토크를 측정함으로써 결정될 수 있다. 리그닌을 포함하는 고체 공급원료를 가수분해 촉매의 부재하에 슬러리 액체로 분산시키는데 요구되는 토크의 양이, 기계적인 힘의 적용 전의 동일한 조건하에서 리그닌을 포함하는 고체 공급원료를 슬러리 액체로 분산시키는데 요구되는 토크의 양의 50% 미만일 때, 그 리그닌 포함 고체 공급원료는 슬러리 액체내로 쉽게 분산된다.
- [0140] 토크의 양은 고체를 슬러리 액체로 분산시키기 위한 고체-슬러리 액체 혼합물에 적용되는 에너지의 전체 양이다. 토크의 양은 고체가 슬러리 액체로 분산된 것으로 간주되는 점에 상응하는 시간 점인, t 에서 적용된 토크의 곡선 아래의 면적에 의하여 결정될 수 있다. 고체는 슬러리 액체의 앨리쿼트(aliquot)의 통계적으로 유효한 수의 건조 물질 내용물의 백분율의 수적 평균이, 슬러리 액체 내의 전체 건조 물질 내용물의 백분율의 2.5% 이내일 때, 슬러리 액체로 분산되는 것으로 간주된다.
- [0141] 25℃, 10s-1의 전단 속도에서 측정된, 슬러리 액체 내용물 내에 분산된 리그닌을 포함하는 기계적으로 분산된 고체 공급원료의 속도가, 리그닌을 포함하는 슬러리의 점도는 같은 조건(예컨대, 건조 물질 내용물)에서 측정되었을 때 기계적인 처리에 앞서 슬러리 액체 내에 분산된 리그닌을 포함하는 고체 공급원료의 슬러리의 점도보다 작아야만 한다.
- [0142] 리그닌을 포함하는 슬러리를 생산한 후에, 리그닌을 포함하는 슬러리는 기계적 교반의 방식에 의하여 유지될 수 있다.
- [0143] 리그닌 전환이 리그노-셀룰로오스계 바이오매스(10)의 전처리 또는 발효와 함께 수행되지 않는 경우에 리그닌을 포함하는 슬러리를 만들기 위한 또다른 전략은 리그닌 액체 내의 바람직하게는 물, 리그닌을 포함하는 고체 공급원료를 진공 또는 0.8 bar 미만이 바람직한, 0.7 bar 미만이 더욱 바람직한, 0.4 bar 미만이 좀더 바람직하고 0.2 bar 미만이 가장 바람직한 대기 압력보다 작은 압력에 노출시키는 것이다. 리그닌을 포함하는 공급원료는 작은 파티클로 급격히 확장, 분해, 및 분산될 것이다. 이러한 식으로, 고 전단 혼합 및/또는 고 전단 압력은 가능한 더 높은 농도로 피해진다. 더욱 급격하게 파티클을 분산시키기 위하여 진공 단계와 동시에 일어나는 적어도 얼마의 기계적 교반을 갖는 것이 바람직하다. "슬러리 생성 실험적 부분" 및 "도 5"는 양적으로 슬러리에 가하는 압력을 증가시키기 이전에 리그닌을 포함하는 고체 공급원료에 진공을 사용하는 것의 이점을 보여준다. 진공은 전달하는 스크류를 통하여, 전단 및 교반과 동시에 적용될 수 있다. 적용된 것을 유지하는 진공을 위한 최소의 시간은 25℃에서 이론적 분산의 50%보다 큰, 보다 바람직하게는 25℃에서 75% 분산보다 큰, 가장 바람직하게는 25℃에서 90% 분산보다 크게 파티클을 분산시키기에 충분한 시간이다. 리그닌을 포함하는 고체 공급원료가 진공의 모든 유효성을 위하여 슬러리 액체에 의하여 둘러싸이거나 에워싸이는 것이 바람직하다. 바람직한 일 구체예에서 슬러리 액체는 물이다. 다른 구체예에서, 슬러리 액체는 수소 공여자를 포함한다. 25℃에서 100% 분산은 이론적 분산이다. 분산의 양은 침강의 2분 후 샘플에서 고체의 양을 측정함으로써 결정된다. 액체의 84gms에 고체의 16gms가 있다면, 100% 분산에서의 건조 물질 내용물은 16%일 것이다. 이론적 분산의 50%에서, 침강의 2분 후 샘플의 건조 물질 내용물은 8%일 것이다.
- [0144] 리그닌 전환이 리그노-셀룰로오스계 바이오매스(10)의 전처리 또는 발효와 함께 수행되지 않는 경우에 리그닌을 포함하는 슬러리를 만들기 위한 마지막 전략은 리그닌 액체 바람직하게는 물 내의 리그닌을 포함하는 고체 공급원료를 블렌더(blender) 내에서 발견되는 것과 같은 고 전단에 노출시키는 것으로 이것은 시간이 지남에 따라 또한 슬러리 도처에 리그닌을 포함하는 공급원료의 파티클을 분산시킬 것이다. 다른 구체예에서, 슬러리 액체는 수소 공여자이다.
- [0145] 가장 많은 경우 슬러리 액체는 물이거나 적어도 하나의 수소 공여자와의 조합된 물질일 것이다. 리그닌 공급원료의 건조 중량에 대한 슬러리 액체의 물의 중량의 비율량은 바람직하게 0.3 내지 9의 범위내, 더 바람직하게 0.5 내지 9, 훨씬 더 바람직하게 1 내지 9이고, 더 바람직하게는 2 내지 9이고, 가장 바람직한 비율을 3 내지 5이다.
- [0146] **슬러리 생성 실험**
- [0147] 실험은, 표준 기계적 교반하의 슬러리 준비와 비교하여 진공 처리 하에 슬러리 준비를 평가하기 위하여 수행되

었다.

[0148] 슬러리 생성 실험 1

[0149] 53%의 건조 물질을 가진 리그닌이 풍부한 조성물 450g은, 1050g의 물과 함께 3리터의 둥근바닥 플라스크로 주입되었는데, 이는 혼합물에서 리그닌이 풍부한 조성물의 건조 물질의 16%의 이론적 농도에 도달하기 위함이다. 기계적 혼합은 가해지지 않았다.

[0150] 플라스크는 대략적으로 16cm의 치수(dimension)를 갖고, 대략적으로 6cm의 치수인 스테러(stirrer)를 갖추고 있었다.

[0151] 플라스크는 밀봉되었고 29.8mmHg의 진공이 5분동안 가해졌고, 제거되었다. 침강시간의 2분 후, 리그닌을 포함하는 슬러리의 첫번째 샘플링이 추출되었다.

[0152] 기계적인 교반은 1분동안 대기압에서 리그닌을 포함하는 슬러리에 가해졌고, 그 후 기계적인 교반은 멈춰졌고 침강시간의 2분이 지난 후 샘플링이 추출되었다. 기계적인 교반 절차는 나아가 교반 시간의 5, 10, 30, 및 60분에 반복되었고 샘플링은 2분의 교반 시간 후에 매번 추출되었다.

[0153] 플라스크의 바닥에 어떠한 덩어리도 존재하지 않았고 리그닌으로 구성되는 슬러리는 동일한 종류의 것으로 혼합된 것처럼 보였다.

[0154] 슬러리 생성 실험 2

[0155] 대조실험은 53%의 건조 물질을 가진, 450g의 리그닌이 풍부한 조성물을 3 리터의 둥근 바닥 플라스크로 1050g의 물과 함께 주입함으로써 실현되었는데, 혼합물에서 리그닌이 풍부한 조성물의 16% 건조 물질의 이론적 농도에 도달하기 위함이다.

[0156] 플라스크 및 기계적인 스테러는 진공으로 수행된 실험에서와 같았다. 리그닌을 포함하는 슬러리는 오직 기계적인 교반에만 놓이고, 샘플링은 교반의 5, 1, 5, 10, 30, 60분 후에 추출되었다. 각 샘플링 이전에, 기계적 교반은 침강시간의 2분동안 멈췄다.

[0157] 플라스크의 바닥에 덩어리의 의미있는 양이 존재하였고 리그닌을 포함하는 슬러리는 동질이 아닌 것처럼 보였다.

[0158] 기계적인 교반은 양 실험에서 리그닌을 포함하는 슬러리를 250rpm으로 저음(stirring)으로써 얻어졌다.

[0159] 리그닌이 풍부한 조성물의 건조 물질의 농도는 오븐에서 105℃에서 15시간 동안 샘플을 건조시킴으로써 측정되었다.

[0160] 도 5는 리그닌을 포함하는 슬러리에서, 리그닌이 풍부한 조성물의 백분을 완전 분산의 그래프를 보인다. 백분을 완전 분산은, 이론적 농도에 대응하여 정규화된 리그닌을 포함하는 슬러리에서, 리그닌이 풍부한 조성물의 건조 물질의 농도이다.

[0161] 실험은, 리그닌을 포함하는 슬러리 내 리그닌이 풍부한 조성물의 완전한 분산을 얻는데 필요한 시간이 진공을 가함으로써 크게 감소됨을 증명하고, 그렇게 함으로써 혼합하는 에너지를 절약하는 것, 시간을 절약하는 것 및 슬러리 탱크 부피 감소를 가능하게 함을 증명한다.

[0162] **슬러리 가압 및 운송**

[0163] 리그닌을 포함하는 슬러리가 만들어진 이후에, 압력은 슬러리가 리그닌 전환 반응기(500)에 충전될 수 있도록, 리그닌 전환 반응기 압력과 리그닌 전환 반응기(500)으로의 슬러리 펌프 출구로부터의 압력을 더한 것보다 근소하게 큰 압력이 되어야한다.

[0164] 리그닌을 포함하는 슬러리는, 슬러리 펌프(400)를 사용함으로써 가압될 수 있다. 본 명세서의 목적을 위해, 용어 슬러리 펌프(400)는 피스톤 펌프 및/또는 실린지 펌프와 같이, 원하는 압력에 도달할 수 있는 어떠한 펌프를 나타내는 것으로 의미된다. 다만 원심 펌프 또한 요구되는 압력에 도달할 수 있을 것이다. 실험에 사용된 피스톤 펌프처럼 묘사된 슬러리 펌프(400)는 입구 밸브(350)를 가질 것이다. 입구 밸브 위치는 완전히 개방에서 완전 폐쇄까지의 범위 위에 걸쳐있다. 그러므로, 입구 밸브 위치는 개방은 완전히 개방을 의미(압력 강하(pressure drop)에 의해 측정되는 것처럼 밸브에 의한 제한은 최소한 가능(minimum possible)하다)하고, 폐쇄는 어떤 액체나 가스가 밸브를 통해 지나갈 수 없게 하는 완전한 폐쇄를 의미하며, 적어도 부분적으로 개방은 완전 폐쇄 및 완전 개방 사이의 어느 곳에 존재하는 것으로, 밸브가 완전히 개방되거나 완전히 폐쇄된 것이 아님을

의미하는, 개방, 폐쇄 및 적어도 부분적으로 개방으로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다. 슬러리 펌프(400)는 출구 밸브(450)를 가질 것이다. 출구 밸브는 개방, 폐쇄 및 적어도 부분적으로 개방이, 입구 밸브 위치에 대한 동일한 의미를 갖는 개방, 폐쇄 및 적어도 부분적으로 개방으로 이루어진 군으로부터 선택된 출구 밸브 위치에 존재할 수 있다.

[0165] 슬러리 펌프(400)는 나아가 피스톤(420) 및 피스톤 챔버(425)를 포함할 것이다. 피스톤(420)은 안쪽에 밀폐 공간을 형성하고 펌프 캐비티를 형성하기 위하여 피스톤 챔버(425)에 맞서(against) 있다. 캐비티의 크기는 피스톤(420)이 안에 있는 곳인 피스톤 챔버(425)에 의존한다.

[0166] 리그닌을 포함하는 슬러리는 적어도 부분적으로 개방 또는 개방(430A)의 입구 밸브 위치에 있는 입구 밸브(350)를 통하여 피스톤 챔버(425)로부터 피스톤(420)의 적어도 일부분이 물러남으로써 형성되는 펌프 캐비티로 통과된다. 상기 입구 단계동안, 출구 밸브(450)는 폐쇄 출구 밸브 위치(440B)에 있다. 펌프 캐비티는 입구 펌프 캐비티 압력에 있을 것이다. 상당한 양의 리그닌을 포함하는 슬러리가 펌프 캐비티에 들어간 후, 입구 밸브 위치는 폐쇄형(430B)로 바뀌거나, 다시말해서, 입구 밸브는 닫힌다. 힘은 이후 리그닌을 포함하는 슬러리의 압력이, 리그닌 전환 반응기 압력 또는 탈산소화 압력이라고 알려진 반응기 가동 압력보다 큰 배출 압력에 도달할 때까지, 피스톤 챔버(425)에서 피스톤(420)에 가해지거나 위치하게 된다. 반응기는 80 내지 245 bar, 80 내지 210 bar, 90 내지 210 bar 및 90 내지 175 bar의 범위에서 운용된다. 그러므로 펌프의 배출 압력은 또한 80 내지 245 bar, 80 내지 210 bar, 90 내지 210 bar 및 90 내지 175 bar의 범위에 있어야하나 리그닌 전환 압력보다 큰 범위에 있어야 한다. 본 명세서의 목적을 위해, 용어 리그닌 전환 용기(vessel) 및 리그닌 전환 반응기는 교체할 수 있다.

[0167] 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 부분은 출구 밸브(450)를 개방함으로써(또한 출구 밸브 위치를 적어도 부분적으로 개방 및 개방으로 이루어진 군으로부터 선택된 위치로 바꾸는 것이라고 알려진 출구 밸브 개방) 펌프 캐비티로부터 배출된다. 피스톤(420)은 펌프 캐비티의 용적을 줄이고, 출구 밸브(450)를 통하여 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부를 밀어내기 위하여, 펌프 몸통쪽으로 더 밀린다. 출구 밸브(450)는 튜빙, 파이프, 또는 다른 연결에 의하여 리그닌 전환 반응기(500)에 연결된다. 리그닌 전환 반응기에 연결된다는 것은 펌프 캐비티로부터의 재료가 출구 밸브를 통하여 흐를 수 있고, 통상 파이프, 튜브 또는 일련의 파이프나 튜브에 연결된 것을 통하여 리그닌 전환 반응기로 흐를 수 있다는 것을 의미한다. 일 구체예에서 출구 밸브 및 리그닌 전환 반응기(500)사이에는, 리그닌 전환 반응기(500)를 분리하기 위한 밸브와 같이 추가적인 많은 밸브가 있을 수 있다.

[0168] 공정을 연속 방식으로 가동하기 위하여 리그닌을 포함하는 슬러리가 연달아 리그닌 전환 반응기(500)에 도입될 필요는 없다. 예를 들어, 오직 하나의 피스톤 펌프가 사용될 때, 리그닌을 포함하는 슬러리는 고정적인 앨리쿼트(aliquots) 또는 펄스(pulses)로 리그닌 전환 반응기(500)으로 도입된다. 그러므로, 리그닌 전환 반응기로 어떠한 산물도 들어가지 않는 순간이 있다. 그러나, 시간이 흐르면서, 리그닌 전환 반응기로 도입되는 질량이 리그닌 전환 반응기로부터 제거되는 질량과 같아진다. 연속 및 회분 공정 사이의 한가지 구별되는 특징은, 연속 공정에서는, 반응이 리그닌을 포함하는 슬러리가 동시에 리그닌 전환 반응기(500)로 도입되면서 및/또는 리그닌 전환 산물이 리그닌 전환 반응기로부터 제거되는 것이다. 이점을 설명하기 위한 다른 방법은 리그닌 전환 반응기에서 전환(예를 들어, 산소제거, 또는 수소첨가)이 동시에, 또는 함께, 리그닌 전환 반응기(500)로부터 리그닌 전환 내용물의 적어도 일부를 분리하면서 발생한다는 것이다. 그러한 제거는 리퀴트 또는 펄스 제거를 포함하는 연속 방식에서 행해진다.

[0169] 이전의 기술은 고압 반응기 충전을 위하여 피스톤 펌프나 실린지 펌프를 제안한다. 그러나, 기술의 일치는 체크 밸브를 사용하는 것이다. 이 간단한 요소 접근법은 수년동안 사용되어왔다. 그러나, 본 발명자들에 의해 발견되면서, 체크 밸브 및 다른 밸브 배치는 리그닌을 포함하는 슬러리와 함께 일하지 않을 것이다. 본 발명자들은 다양한 펌프 및 밸브 실무자를 살피고 실무자에 의해 제안된 무수한 해결책을 평가하였으나, 리그닌을 포함하는 슬러리를 연속적으로 리그닌 전환 반응기로 충전되게 하는 것은 없었다. 압력은 유지될 수 없었거나 오랫동안 유지될 수 없었다. 관찰은, 리그닌의 거칠고 섬유질의 성질이 리그닌을 포함하는 슬러리로부터의 리그닌이, 밸브 시트(valve seats)를 꽂막히게하고(stuck in), 밸브를 막히게 하는 저수류(low flow) 또는 고밀착(high impaction)의 지역에서 쌓이게한다(build up)는 것을 보여준다.

[0170] 좀더 복잡한 작동되는 밸브 시스템이 발견되었다. 산업 표준 및 간단한 체크 밸브의 사용은 조절될 수 있는 위치를 갖는 밸브로 대체되어야 하고, 밸브는 밸브 또는 그것의 유로(flow path)를 통하여, 리그닌을 포함하는 슬러리의 비제한적이고 막히지 않는 흐름을 제공해야 함이 밝혀졌다. 비제한적인 흐름(unrestricted flow)이란,

밸브를 통한 리그닌을 포함하는 슬러리의 흐름(유로)이, 예컨대 굽은 곳에서 방향을 바꾸지 않고, 예컨대 좁은 유로에서 선속도를 증가시키지 않는다는 것을 의미한다. 막히지 않는 흐름(unobstructed flow)이란, 유로는, 밸브가 완전히 개방 위치에 있을 때, 슬러리 흐름의 유로에서 슬러리가 추가적인 요소의 주변으로 흐르거나 부딪히게 되는, 나비형 밸브(butterfly valve)의 삽입 몸체(insert body)와 같은 어떠한 추가적인 요소를 포함하지 않음을 의미한다. 나아가, 상기 유로는 게이트 밸브(gate valve)의 시트 그루브(seat groove)와 같은 추가적인 데드 존(dead zone)을 포함하지 않는다. 게이트 밸브의 시트 그루브와 같은 데드 존은 밸브가 개방될 때 슬러리로 가득찰 것이고, 밸브가 폐쇄될 때에는 게이트는 슬러리를 그루브쪽으로 압축할 것이고, 이는 그루브내 리그닌을 포함하는 슬러리의 축적 및 압축을 허용할 것이다. 본 예에서, 시간이 흐를수록 상기 밸브는 시트(seat) 또는 씰(seal)하지 않을 것이고, 압력을 유지하지 못할 것이다.

[0171]

본 발명을 제한하지 않는 예시를 들어, 비제한적이고 막히지 않는 리그닌을 포함하는 슬러리의 흐름을 가능하게 하는 밸브는 볼 밸브, 풀 포트 볼 밸브(full port ball valve) 또는 풀 포트 고정 볼 밸브(full port fixed ball valve)를 포함할 수 있다. 대조적으로, 글로브 밸브(globe valve), 대복수의 앵글 밸브(angle valve), 대부분의 다이어프램 밸브(diaphragm valve), 대부분의 나비형 밸브 및 대부분의 체크 밸브와 같은 종래의 밸브들은 리그닌을 포함하는 슬러리의 흐름을 제한하고/하거나 막고, 리그닌을 포함하는 슬러리로부터의 리그닌이 저수류(low flow) 또는 고 밀착(impaction)의 지역에 쌓이게 하여, 밸브가 결국 막히거나(plug), 씰(seat) 또는 씰(seal)하지 않게하고, 압력을 유지하지 못하게 한다. 그러한 밸브의 예시는 'Chemical Engineers' Handbook, 5th 에디션, Perry&Chilton, 6-54 페이지 내지 6-57 페이지, 1973'에 설명되어 있다.) 실제로, 리그닌을 포함하는 슬러리로부터의 리그닌의 쌓임은 매우 급격히 일어날 수 있고, 몇몇 경우, 너무 급격해서 리그닌을 포함하는 슬러리가 입구 밸브를 통하여 전혀 충전되지 않을 것이고, 펌프 캐비티로 충전되지 않을 것이다(슬러리 펌핑 실험 1을 보라).

[0172]

체크 밸브를 제거함으로써, 시스템은 밸브에서 더이상 자동이 아니었지만, 동기 방식(synchronized manner)에서 각 밸브를 온 및 오프로 하는 특별히 추가적인 제어를 필요로 했다. 그러므로, 이전 기술 및 많은 경우에 본 발명자에게 펌프 및 밸브 실무자가 제안한 것의 정반대로, 오직 입구 밸브(350) 및 출구 밸브(450)가 체크 밸브가 아니라, 비제한적이고 막히지 않는 흐름을 제공하는 밸브(체크 밸브는 흐름의 역전을 막기 위한 밸브이다)이었을 때, 공정이 기능하였다. 가압 공정, 반응기로의 방출 및 궁극의 충전은 슬러리 유로에서 어떠한 체크 밸브도 없는 것이 바람직하다. 그 대신에, 슬러리는 반응기에 들어가기 위하여 슬러리 펌프로(400)의 체크 밸브를 통하여 흐르지 않는다.

[0173]

다른 구체예들이 이용가능하다. 예를 들어 적어도 두개의 피스톤 펌프를 포함하는 많은 슬러리 펌프가 있을 수 있다. 두개의 펌프가 있는 곳은 각각의 펌프가 그들의 입구 밸브 및 출구밸브(예컨대, 첫번째 피스톤 펌프는 두번째 피스톤 펌프가 두번째 입구 밸브(350B) 및 두번째 출구 밸브(450B)를 갖는 반면, 첫번째 입구 밸브(350A) 및 첫번째 출구 밸브(450A)를 갖는다)를 가질 수 있다. 많은 슬러리 펌프는 평행구조에 있을 수 있다. 평행구조의 두개 피스톤 펌프는 같은 입구 밸브(350) 및/또는 출구 밸브(450)를 공유할 수 있다. 다른 구조는 입구 밸브(350) 및 출구 밸브(450)가 동일한 밸브인 곳이다.

[0174]

결국 리그닌을 포함하는 슬러리의 적어도 일부분(일부분은 고체 형태에 있는)은 리그닌 전환 반응기(500)으로 도입된다. 리그닌 전환 반응기는 리그닌 전환 압력 및 리그닌 전환 온도를 가질 것이다. 리그닌 전환 압력은 리그닌 전환 반응기 입구에 슬러리펌프(400)로부터 떨어지는 압력의 양인 슬러리 펌프 배출 압력보다 적어도 근소하게 작을 것이다. 보통, 슬러리 펌프 배출 압력은, 슬러리 펌프 방출로부터 리그닌 반응기(500)로의 공정에서 압력 강하의 절대량과 리그닌 전환 압력을 더한 것보다 큰 슬러리 펌프 배출 압력으로, 리그닌 전환 압력보다 클 것이다.

[0175]

슬러리 펌핑 실험

[0176]

실험은 리그닌을 포함하는 슬러리를 압력이 가압된 리그닌 전환 반응기에 충전하기 위하여 실행되었다. 이하의 절차는 별도로 명시되지 않는다면, 모든 실험에 적용되었다.

[0177]

탈이온수는 슬러리의 질량의 20 중량 백분율의 건조 물질 내용물을 갖는 리그닌을 포함하는 슬러리를 얻기 위하여, 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 전처리로부터 얻어진 리그닌이 풍부한 조성물에 더해졌다. 혼합물은 블렌더(웨어링 블렌더, HGBSSS6 모델)로 주입되었고 균질한 슬러리에 달하도록 1 내지 2분 동안 간헐적으로 완전히 혼합되었다. 슬러리의 균질성은 시각에 의해 평가되었다. 슬러리는 지속적인 교반과 함께 혼합 탱크(340)로 주입되었다. 혼합 탱크(340)는 스테인리스 스틸로, 두개의 펌프 캐비티를 갖는 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프에 연결된 바닥 배출 포트 및 표준 실험실 패들 혼합기를 포함하는, 대략 1 L의 부피를 갖는 바닥 탱크를

담고 있다. 입구 밸브(350)는 혼합 탱크(340) 및 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프의 두개 펌프 캐비티 사이에 끼워져 있었다. Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프는 듀얼 45° 경사진 터빈 날개, 냉각 코일, 분리된 가스 및 슬러리 공급 포트 및 배출 침적관(610)을 갖춘 Parr 4575 반응기로 연결되었다. 출구 밸브(450)는 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프 및 Parr 반응기 사이에 끼워졌다. 온도 20℃에서 200 내지 400 scfh 사이의 수소는 48.3 bar의 압력에 도달하도록 Parr 반응기로 주입되었다. Parr 반응기는 반응 온도의 90%에 상응하는 온도까지 가열되었고 수소의 연속 흐름이 Parr 반응기로 시작되었다. Parr 반응기에서 마지막 온도 및 압력은 275-325℃ 및 100 부터 175 bar까지 변화하였다. 압력은 Parr 반응기에 연결된 압력변환기(Ashcroft Type 62)에 의하여 측정되었다.

[0178] 리그닌을 포함하는 슬러리는 첫번째 입구 밸브(350A)의 입구 밸브 위치를 변화시킴으로써 믹스 탱크(340)로부터 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프의 두개 펌프 중 첫번째 것으로 통과되었다. 리그닌을 포함하는 슬러리가 첫번째 펌프 캐비티에 도달한 후, 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 첫번째 입구 밸브(350A)는 구동기에 의하여 폐쇄 입구 밸브 위치(430B)로 바뀌었다. 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 첫번째 입구 밸브(350A)가 폐쇄된 후, 리그닌을 포함하는 슬러리는 구동기에 의해 두번째 펌프 캐비티에 상응하는 두번째 입구 밸브(350B)의 위치를 개방 위치(430A)로 바꿈으로써 혼합 탱크(340)으로부터 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프의 두개 펌프의 두번째 것으로 통과되었다.

[0179] 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 첫번째 입구 밸브(350A)가 폐쇄(430B)된 후, Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프는 첫번째 펌프 캐비티에서 리그닌을 포함하는 슬러리를 Parr 반응기의 압력보다 큰 압력까지 가압하였다. 첫번째 펌프 캐비티의 리그닌을 포함하는 슬러리가 가압되는 동안 첫번째 입구 밸브(350A) 및 첫번째 출구 밸브(450A) 모두는 폐쇄되었다. 첫번째 펌프 캐비티의 리그닌을 포함하는 슬러리가 Parr 반응기의 압력보다 크도록 가압된 후, 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 첫번째 출구 밸브(450A)는 첫번째 펌프 캐비티의 리그닌을 포함하는 가압된 슬러리를 parr 반응기에 충전되도록 하는 구동기에 의해 개방 위치(440A)로 변화되었다.

[0180] 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 첫번째 출구 밸브(450A)가 열린 후에, 두번째 펌프 캐비티에 상응하는 두번째 입구 밸브(350B)는 구동기에 의해 폐쇄 위치(430B)로 변화되었다. 두번째 펌프 캐비티에 상응하는 두번째 입구 밸브(350B)가 폐쇄된 후(430B), Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프는 두번째 펌프 캐비티에서 리그닌을 포함하는 슬러리를 Parr 반응기의 압력보다 큰 압력까지 가압하였다. 두번째 펌프 캐비티의 리그닌을 포함하는 슬러리가 가압되는 동안 두번째 입구 밸브(350B) 및 두번째 출구 밸브(450B) 모두는 폐쇄되었다. Parr 반응기의 압력은 탈산소 압력이고 범위가 90에서 175 bar까지 이를 수 있다. 두번째 펌프 캐비티에서 리그닌을 포함하는 슬러리가 Parr 반응기의 압력보다 더 큰 압력까지 가압된 후, 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 출구 밸브(450A)는 구동기에 의해 폐쇄 위치(440B)로 변화되었다. 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 첫번째 출구 밸브(450A)가 폐쇄된 후, 두번째 펌프 캐비티에 상응하는 두번째 출구 밸브(450B)는 두번째 펌프 캐비티의 리그닌을 포함하는 가압된 슬러리를 parr 반응기에 충전되도록 하는 구동기에 의해 개방 위치(440A)로 변화되었다.

[0181] 두번째 펌프 캐비티에 상응하는 두번째 출구 밸브(450B)가 개방된 후, 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 첫번째 입구 밸브(350A)는, 구동기에 의해 개방위치(430A)로 변화였는데, 이는 믹스 탱크(340)로부터의 리그닌을 포함하는 추가적인 슬러리를 가압하고 실질적으로 Parr 반응기로 충전하게 한다.

[0182] 슬러리 펌핑 실험 1 및 2

[0183] 슬러리 펌핑 실험 1 및 2를 위해, 입구 밸브 및 출구 밸브는 Vindum Engineering의 모델 번호, CV-505-SS의 스템 밸브를 올리는 작은 오리피스(orifice)이다. 이들 밸브는 슬러리 펌핑 분야의 실무자에 의하여 추천되었고, 리그닌을 포함하는 슬러리를 가압된 반응기로 충전하는 것에 대하여 충분하다고 묘사되었다.

[0184] 실험 1을 위해, 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 입구 밸브가 개방 위치로 변화되었을때, 그것은 즉시 리그닌을 포함하는 슬러리로부터의 고체 리그닌으로 메워졌다. 리그닌을 포함하는 슬러리는 첫번째 펌프 캐비티 및 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 출구 밸브, 또는 Parr 반응기에 전혀 도달하지 않았다.

[0185] 실험 2를 위해, 슬러리 펌핑 분야의 실무자는 리그닌을 포함하는 슬러리를 입구 밸브를 통해 펌프 캐비티로 충전하는 것을 돕기 위해, 혼합 탱크(340)을 2.5 에서 3 bar 사이로 가압하는 것을 추천했다. 실무자는 믹스 탱크(340)을 가압하는 것이 리그닌을 포함하는 슬러리를 입구 밸브를 메우지 않고 펌프 캐비티로 통과할 수 있게 할 것이라고 대변했다. 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 입구 밸브가 개방 위치로 바뀌었을 때, 그것은 즉시 리그닌을 포함하는 슬러리는 첫번째 펌프 캐비티 및 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 출구 밸브, 또는 Parr 반응기에 전혀 도달하지 않고, 리그닌을 포함하는 슬러리로부터의 고체 리그닌으로 메워졌다.

- [0186] 슬러리 펌핑 실험 3 및 4
- [0187] 슬러리 펌핑 실험 3 및 4를 위해, 슬러리 펌핑 분야의 실무자는 Swagelock Bellows Seal Valve, 모델 No. SS-HBS6-C로 대체된 출구 밸브 및 입구 밸브를 추천했다. 실험 3 및 4의 입구 밸브 및 출구 밸브는 실험 1 및 2의 것보다 큰 오리피스를 갖고 이들 더 큰 오리피스는 입구 밸브를 메우지 않고 리그닌을 포함하는 슬러리를 입구 밸브를 통해 펌프 캐비티로 통과시킬 수 있다고 대변했다.
- [0188] 실험 3을 위해, 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 입구 밸브가 개방 위치로 변화되었을 때, 그것은 첫번째 펌프 캐비티로의 리그닌을 포함하는 슬러리의 일부분을 Parr 반응기에 충전되도록 했다. 그러나, 15 내지 20분의 시간 후에, 입구 밸브는 다시 리그닌을 포함하는 슬러리의 고체 리그닌으로 메워졌다.
- [0189] 실험 4를 위해, 슬러리 펌핑 분야의 실무자는 리그닌을 포함하는 슬러리가 입구 밸브를 통해 펌프 캐비티로 충전되는 것을 돕기위해 2.5 에서 3 bar 까지 혼합 탱크(340)을 가압하는 것을 추천했다. 실무자는 다시 실무자는 믹스 탱크(340)을 가압하는 것이 리그닌을 포함하는 슬러리를 입구 밸브를 메우지 않고 펌프 캐비티로 통과할 수 있게 할 것이라고 대변했다. 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 입구 밸브가 개방 위치로 변화되었을 때, 그것은 첫번째 펌프 캐비티로의 리그닌을 포함하는 슬러리의 일부분을 Parr 4575 반응기에 충전되도록 했다. 그러나, 25 내지 30분의 시간 후, 입구 밸브는 다시 리그닌을 포함하는 슬러리의 고체 리그닌으로 메워졌다.
- [0190] 슬러리 펌핑 실험 5 및 6
- [0191] 실험 5를 위해, 본 발명자들은 입구 밸브를 Swagelok 60 Serise 3 Piece Ball Valve, 모델 No. SS-62T56로 대체하기로 결심했다. 출구 밸브는 실험 3 및 4에 사용된 것과 같은 Swagelock Bellows Seal Valve였다. 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 입구 밸브가 개방 위치로 변화되었을때, 그것은 그 후 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 출구 밸브를 통해 통과되고 Parr 반응기로 충전되는 리그닌을 포함하는 슬러리의 일부분을 첫번째 펌프 캐비티로 들어가도록 했다. 공정은 출구 밸브가 리그닌을 포함하는 슬러리의 고체 리그닌으로 메워지는 시간인 대략 2 일의 기간 동안 계속되었다.
- [0192] 실험 6을 위해, 입구 밸브는 실험 5에서 이용된 것과 동일한 Swagelok 60 Serise 3 Piece Ball Valve였고, 그러나 본 발명자들은 출구 밸브를 Swagelok 60 Serise 3 Piece Ball Valve, 모델 No.SS-62TS6으로 대체하기로 결심했다. 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 입구 밸브가 개방 위치로 변화되었을때, 그것은 그 후 첫번째 펌프 캐비티에 상응하는 출구 밸브를 통해 통과되고 Parr 반응기로 충전되는 리그닌을 포함하는 슬러리의 일부분을 첫번째 펌프 캐비티로 들어가도록 했다.
- [0193] 펌프는 이후 입구 밸브 및 출구 밸브를 메우지 않고 Parr 반응기로 리그닌을 포함하는 슬러리를 계속적으로 충전할 수 있었다. 반응기를 충전하기 위해 믹스탱크(340)을 가압하는 것이 필요하지 않았다.
- [0194] **차르(CHAR) 방지**
- [0195] 어떤 리그닌 전환 공정에서의 어려움 중 하나는 차르의 형성을 피하는 것이다. 차르 형성은 리그닌 전환 산물의 감소된 수율을 야기하고, 리그닌 전환 공정은 정지할 것이 틀림없고 공정을 시작하기 앞서 리그닌 전환 반응기로부터 차르가 제거되기 때문에, 리그닌 전환 공정의 연속 성질을 방해한다.
- [0196] 본 발명자들은 차르를 피하기 위해, H₂ 가스 또는 수소 공여자를 통하는 것처럼 수소에 리그닌을 노출시키는 탈 산소화가, 리그닌 전환 온도 및 리그닌 전환 압력에서 발생하는 것을 발견하였는데, 상기 리그닌 전환 온도는 대기압에서 반응기의 액체 조성물의 끓는점보다 크고 액체 조성물의 임계온도보다 작은 범위 내에 있고, 상기 리그닌 전환 압력은, 리그닌 전환 압력이 차르의 형성을 피하기 위하여 선택된 조건에 따라 리그닌 전환 온도에서 반응기의 액체 조성물의 기포 압력보다 커진다.
- [0197] 반응기의 액체 조성물은 용기(vessel)에 더해지는 액체 요소의 조성물이다. 예를 들어, 일 구체예에서, 액체 조성물은 용해물을 갖는 거의 순수한 물이다. 순수한 물의 경우에서 수소는 더해진 수소 가스로부터 올 수 있다. 순수한 물 또는 거의 순수한 물의 경우에서, 기포 압력은 리그닌 전환 온도에서 물의 증기 압력이다. 다른 구체예에서, 액체 조성물은 물 및 수소 공여자를 포함할 수 있다. 상기 액체 조성물은 그것의 기포 압력 및 온도 범위의 하한 및 상한을 형성하는 임계온도를 갖는데, 이는 두번의 체류 주기 후에 반응기를 열고, 반응기를 코팅하고 있는 어두운 잔류물인 차르의 존재 또는 부재를 관찰함으로써 시각적으로 확인될 수 있는, 두번 체류 주기 후의 차르의 형성을 피하기 위하여 선택된 리그닌 전환 압력인 추가적 조건에 따른다. 반응기는 또한 어떤 액체도 결여할 것이다.

- [0198] 리그닌 전환 압력이 역시 반응기를 떠나는 가스의 양의 함수라는 것이 밝혀졌다. 수소 가스나 질고와 같이 사용된 가스의 양이 높을수록, 요구되는 압력이 더 커진다. 수소 공여자의 경우에서, 적은 가스가 사용되고 따라서 차르를 방지하기 위하여 적은 리그닌 전환 압력이 요구된다.
- [0199] 적절한 낮은 리그닌 전환 압력은 다음과 같이 경험적으로 쉽게 설정될 수 있다. 하나가 반응기에 충전된 액체 조성물을 결정할 수 있다. 대부분의 경우에서 그것은 슬러리 및 수소 공여자 화합물과 같은 것이, 만일 있다면, 사용되는 것으로부터의 물일 것이다. 설계는 반응기를 떠나는 가스에 대한 유량을 포함할 수 있다. 계산이 수동으로 되는 반면, 상업적 시뮬레이션 패키지가 액체 혼합물의 증기 액체 평형 조건(기포 압력)을 결정하는데 사용될 수 있다. 이것은 표2에 설명되어 있는데 액체로서 물을 사용하는 "액체 물에 대한 계산된 반응기 압력"이다. 표에 의해 보여질 수 있듯이, 이론적 계산은 가까운 근사치이지만, 물의 경우, 실제 압력은 순수한 요소를 기초로한 계산된 양보다 여전히 더 컸다. 일단 근사치가 결정되면, 반응은 두번의 체류 주기 동안 행하여질 수 있고, 용기(vessel)이 개방되었고 차르에 대하여 조사되었다. 차르가 있다면, 반응 압력은 두번의 체류 주기 후에 차르가 형성되지 않는 조건하에서 차르가 없을 때까지 증가된다.
- [0200] 체류 주기는 반응기 내용물을 뒤집는 시간의 양이다. 체류 부피이 용기(vessel)에서 4 L이고 용기(vessel)이 1L/hr의 가동 조건에 체적 유속으로 충전되어 지고 있다면, 체류 주기는 4시간이고 2번의 체류 주기는 8시간이다. 2 L/hr에서, 체류 주기는 2 hrs 이고 2번의 체류 주기는 4시간이다.
- [0201] 상기 보여진 바와 같이 리그닌 전환 공정은 리그닌 전환 온도에서 일어나야하는데, 상기 리그닌 전환 온도는 대기압에서 슬러리 액체의 끓는 점보다 크고 리그닌 전환 압력이 리그닌 전환 온도에서 슬러리 액체의 기포 압력보다 크고 리그닌 전환 압력인 차르의 형성을 피하기 위하여 선택된 조건하에서 슬러리 액체의 임계 온도보다 작은 범위에 있다.
- [0202] 차르 형성을 피하기 위하여, 리그닌 전환 압력은 리그닌 전환 압력이 리그닌 전환 온도에서 슬러리 액체의 기포 압력보다 크도록 선택되어야한다. 기포 압력은 리그닌 전환 반응기의 모든 요소의 부분적 증기 압력의 합이다.
- [0203] 슬러리 액체가 물로 구성될 때, 리그닌 전환 공정은 물의 임계 온도 아래의 리그닌 전환 온도에서 일어나야한다.
- [0204] 일반적으로, 리그닌 전환 공정은 190℃ 내지 370℃의 범위 안의 리그닌 전환 온도에서 일어난다. 리그닌 전환 온도 범위는 바람직하게 190℃ 내지 370℃, 210℃내지 370℃, 220℃ 내지 360℃, 240℃ 내지 360℃, 250℃ 내지 360℃, 280℃ 내지 360℃, 290℃ 내지 350℃, 및 300℃ 내지 330℃으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0205] 슬러리 액체가 수소 공여자로 구성되는, 리그닌 전환 공정은 190℃ 내지 350℃, 보다 바람직하게 210℃ 내지 300℃, 훨씬 더 바람직하게 210℃ 내지 300℃, 및 가장 바람직하게 210℃ 내지 280℃의 범위 내의 리그닌 전환 온도에서 일어날 수 있다.
- [0206] 수소 공여자는 또한 액체 슬러리로부터 각기 리그닌 전환 반응기로 도입될 수 있다. 수소 공여자는 또한 탄수화물 전환 단계로부터 올 수 있고, 이렇게하여 리그노-셀룰로오스계 바이오매스는 공정에서 사용하기 위한 그것의 수소를 만들고있다. 그러한 공정에서, 에틸렌 글리콜과 같은 수소 공여자는 도 3의 탄수화물 전환 단계에서 제조될 수 있고 액체 슬러리로 통과될 수 있고 스트림 325를 통하여 리그닌 전환 반응기로 도입될 수 있다.
- [0207] 차르를 방지하기 위하여 위에 설명된 바와 같이 리그닌 전환 압력을 조절하는 것 역시 중요하다. 리그닌 전환 압력은 바람직하게 70bar 내지 300bar, 80bar 내지 245bar, 82bar 내지 242bar, 82bar 내지 210bar, 90bar 내지 207bar 및 90bar 내지 172bar로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0208] 탄수화물의 존재하에서 연속 리그닌 전환은 리그닌 전환 온도에서 물의 이론적 평형 증기 압력보다 높은 리그닌 전환 압력에서 일어나야한다. 차르는 리그닌 전환 압력이 액체의 정상을 휩쓰는 떠나는 가스의 이유가 되는 리그닌 전환 온도에서 계산된 물 증기 압력보다 훨씬 클 때 형성되는 것이 직접적으로 관찰되었다. 어떠한 차르도 리그닌 전환 압력이 리그닌 전환 온도에서 계산된 물 증기 압력보다 상당히 높을 때 관찰되지 않았다. 연속 공정에서 차르 형성을 방지하기 위하여, 반응기 내용물의 적어도 일부분을 액체로서 유지하는 것이 필요하고, 그러기 위해서는, 요구되는 압력이 예상되거나 예측되었던 것보다 훨씬 높아야한다는 것이 발견되었다.
- [0209] 차르 형성은 회분 반응기 상태가 항상 이론적 평형이기 때문에 회분 반응기에서는 보이지 않는다. 출구 스위핑(sweeping) 가스가 연속 공정에 도입될 때, 평형 상태는 더이상 존재하지 않고 리그닌 전환 반응기에서 반응기 내용물의 적어도 일부를 액체로서 유지하기 위해 요구되는 압력은 종래의 지식 또는 혁신이 알려주었던 것보다 훨씬 높았다. 공정 시뮬레이션이 처음에 주어진 조건에서 리그닌 전환 압력을 근사치를 내는 반면, 실제 최소

리그닌 전환 압력은 쉽게 차르가 관찰되지 않을 때까지 압력을 증가시킴으로써 경험적으로 설정될 수 있다. 이러한 본 발명을 실행하는 것은 압력의 증가가 반응기로부터 유량에 크게 의존할 수 있다는 점이 주의된다.

[0210] 차르 방지 실험

[0211] 다음의 절차는 특별히 명시되지 않으면, 모든 실험에 적용되었다.

[0212] 탈이온수는 슬러리의 질량의 20 중량 백분율의 건조 물질 내용물을 갖는 리그닌을 포함하는 슬러리를 얻기 위하여, 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 전처리로부터 얻어진 리그닌이 풍부한 조성물에 더해졌다. 혼합물은 블렌더(웨어링 블렌더, HGBSSSS6 모델)로 주입되었고 균질한 슬러리에 달하도록 10분동안 간헐적으로 완전히 혼합되었다. 슬러리의 균질성은 시각에 의해 평가되었다. 슬러리는 지속적인 교반과 함께 혼합 탱크로 주입되었다. 혼합 탱크는 스테인리스 스틸로, 두개의 펌프 캐비티를 갖는 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프에 연결된 바닥 배출 포트를 포함하는 바닥 탱크를 담고 있다. 입구 밸브는 혼합 탱크 및 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프의 두개 펌프 캐비티 사이에 끼워져 있었다. Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프는 듀얼 45° 경사진 터빈 날개, 냉각 코일, 분리된 가스 및 슬러리 공급 포트 및 배출 침적관 갖춘 Parr 4575 반응기로 연결되었다. 출구 밸브는 혼합 탱크 및 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프의 두개 펌프 캐비티 사이에 끼워져 있었다.

[0213] 20℃의 온도에서 수소는 48.3bar의 압력에 도달하도록 Parr 반응기로 주입되었다. Parr 반응기는 반응 온도의 90%에 상응하는 온도까지 가열되었고 수소의 연속 흐름이 Parr 반응기로 시작되었다. 압력은 Parr 반응기에 연결된 압력변환기(Ashcroft Type 62)에 의하여 측정되었다.

[0214] 리그닌을 포함하는 슬러리는 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프를 통하여, 입구 밸브 및 출구 밸브를, 리그닌을 포함하는 슬러리가 Parr 반응기로 연속적으로 통과되도록하는 방식으로 개방 및 폐쇄함으로써, 혼합 탱크로부터 Parr 반응기로 통과되었다.

[0215] 실험은 기재된 절차에 따라 실행되었다. 실험 파라미터는 표 1에 기재되어 있다.

표 1

실험 파라미터

Exp. No.	Temp (℃)	H2 Flow (sccm)	압력. (bar)	유량		리그닌이 풍부한 조성물 농도(wt %)	체류 시간(min)	촉매 대 리그닌 풍부한 조성물 비율	도달하지 않은 리그닌(이론의 %)	% 촉매 소실
				슬러리(m L/min)	고체(g/min)					
1	340	150	156.1	2.8	0.42	15	53	0.50		
2	340	500	173.4	5.6	0.84	15	26	2.60		
3	340	500	173.4	2.8	0.42	15	51	1.25		
4	305	100	122.4	3.8	0.19	5	45	0.25	3.1	13.3
5	325	100	166.5	3.8	0.19	5	42	0.25	0.2	1.7
6	305	800	122.4	3.8	0.19	5	45	2.00	0.6	1.3
7	325	100	166.5	2.3	0.12	5	70	0.25	0.3	1.1
8	305	100	122.4	3.8	0.57	15	45	2.00	20.8	18.4

[0217] 액체가 없이 많은 양의 차르가 실험 1-3의 반응 산물에서 관찰되었다. 실험 4-8에서 차르 및 액체 물은 관찰되지 않았다.

[0218] 분해와 대조적으로 진행되는 반응을 위해, 액체상의 물과 같이, 액체를 존재하게 하는 것이 중요하다고 믿어진다.

[0219] 가스 압력에 비해 340℃(146.1bar)의 증기 압력보다 훨씬 높은 전체 시스템(반응기) 압력에서 반응기가 작동되더라도, 여전히 물 또는 용액이 존재하지 않는다는 것을 발견했다.

표 2

[0220]

반응기 조건과 차르 형성의 비교

Exp. No.	Temp.	순수한 물의 증기 압력	액체 물에 대한 최소 계산된 반응기 압력(bar)	반응기 압력	차르
1	340	146.1	165.3	156.1	있음
2	340	146.1	172.9	173.4	있음
3	340	146.1	196.3	173.4	있음
4	305	92.1	95.6	122.4	없음
5	325	120.7	125.8	166.5	없음
6	305	92.1	116.3	122.4	없음
7	325	120.7	128.6	166.5	없음
8	305	92.1	98.2	122.4	없음

[0221]

촉매 보유 및 분리

[0222]

리그닌 전환 촉매는 자유 파티클(625), 및 고정층이 아닌채로 존재하기 때문에, 리그닌 전환 촉매는 리그닌 전환 산물로부터 분리되는 것이 필요하다. 촉매 파티클(625)은 액체 리그닌 전환 산물이 여과, 침강(settling), 원심분리, 사이클로닝 또는 다른 업계에 알려진 과정에 의하여 리그닌 전환 반응기(500)으로부터 분리된 후에, 액체 리그닌 전환 산물로부터 분리될 수 있다. 분리된 촉매는 이후 추가의 반응을 위하여 리그닌 전환 반응기로 재도입되거나, 보충을 위해 처리되고 재사용되거나, 또는 버려진다. 이들 전통적인 방법이 알려져 있다.

[0223]

자유 촉매 파티클(625)은 리그닌 공급원료의 리그닌 전환 산물로의 연속 촉매 전환이 일어나는 동안 리그닌 전환 반응기(500) 사이인 원위치에 존재하는 리그닌 전환 산물로부터 분리될 수 있다. 그러므로, 리그닌 전환 산물은 리그닌 공급원료의 리그닌 전환 산물로의 연속 촉매 전환동안 촉매 파티클(625)로부터 분리될 수 있다.

[0224]

분리는 중력 침강에 의해 되는데, 리그닌 전환 반응기를 떠나는 리그닌 전환 산물(액체 및 가스)의 유체 선 속도(미터/분)가 반응기를 떠나는 액체/가스 리그닌 전환 산물 스트림에 촉매 파티클(625)의 중력 침강 선속도 보다 작다. 그러므로, 리그닌 전환 반응기로부터 제거되는 리그닌 전환 산물이 촉매 파티클(625)의 침강 속도보다 작은 선속도로 리그닌 전환 반응기로부터 제거되고, 반응기에서 액체 수준(level)보다 더 높은 점(중력에 비례하여)으로부터 제거되는 한, 촉매 파티클은 리그닌 전환 반응기에 남을 것이다.

[0225]

리그닌 전환 반응기의 액체 수준은 리그닌 전환 반응기(500)에서 벌크 액체 상 및 벌크 가스 상의 물리적인 접점에 있다. 벌크 가스 상은 벌크 액체 상의 특이한 중력보다 작은 특이한 중력을 갖는 연속 가스 단계이다. 벌크 가스 상은 벌크 가스 상에 액체의 유적(droplets)을 가질 수 있다. 이와 마찬가지로, 벌크 액체 상은 연속 액체 상이고 용해된 가스 및 가스 기포를 가질 것이다.

[0226]

리그닌 전환 산물이 리그닌 전환 반응기로부터 제거되는 액체 수준에 비례하는 높이는 이탈 높이라고 불린다. 이탈 높이는 촉매 파티클(625)이 리그닌 전환 산물에 따라 이동될 때 도달할 위치인 촉매 파티클 이동 높이보다 크다. 촉매 파티클의 침강 속도가 리그닌 전환 산물 제거 속도보다 크기 때문에, 촉매 파티클(625)은 결국, 아래 논의되는 것처럼 침강 지역에 이탈 높이가 촉매 파티클의 적어도 대부분(625)이 리그닌 전환 산물이 리그닌 전환 반응기로부터 제거되는 점에 도달하지 않도록 이동 높이에 비례하여 충분히 큰 이상 리그닌 전환 반응기(500)로 되돌아갈 것이다.

[0227]

실제는, 촉매 파티클의 침강 속도가 액체 리그닌 전환 산물 제거 속도보다 상당히 큰 이상, 이탈 높이는 촉매 파티클(625)의 적어도 대부분이 액체 리그닌 전환 산물이 리그닌 전환 반응기로부터 제거되는 점에 절대 도달하지 않도록 충분히 커야한다. 예를 들어, 액체 리그닌 전환 산물이 도 4에 보여진 바와 같이, 침적관 주 길이(612) 및 침적관 부 길이(614)를 갖는 "L" 형상의 침적관을 통해 제거되는 곳인 이탈 점은 침적관 부 길이(614)보다 틀림없이 작아야 한다. 만일 침적관 부 길이(614)가 1 미터, 촉매 파티클의 침강 속도는 1.2 미터/초, 액체 리그닌 전환 산물 제거 속도는 1 미터/초이면, 액체 리그닌 전환 산물은 1초 안에 이탈 높이(또한 침적관 부 길이(614)인)에 도달할 것이다. 촉매 파티클(625)이 액체 리그닌 전환 산물 속도보다 0.2미터/초 큰 침강 속도를 갖기 때문에, 촉매 파티클(625)은 액체 리그닌 전환 산물이 침적관(610)에 이르도록 이동하는 것보다 0.2미터/초 작은 속도(본 예시에서는 0.8미터/초)에서 침적관에 이르도록 이동할 것이다. 그 결과, 액체 리그닌 전환 산물이 1초 후 1미터의 이탈 높이(또한 침적관 부 길이(614))에 도달할 때, 촉매 파티클(625)은 0.8 미터 움직였을 뿐이다. 이런 식으로, 촉매 파티클은 절대 이탈 높이에 도달하지 않으며, 리그닌 전환 반응기(500)으로 "침강(settle)"하여 되돌아올 것이다.

- [0228] 역으로, 만일 촉매 파티클의 침강 속도가 액체 리그닌 전환 산물 제거 속도보다 작다면, 촉매 파티클(625)은 이 탈 높이에 도달하거나 초과할 것이고 반응기로부터 제거될 것이다. 예를 들어, 만일 촉매 파티클의 침강 속도가 0.8 미터/초이고 액체 리그닌 전환 산물 제거 속도가 1 미터/초이면, 촉매 파티클(625)은 액체 리그닌 전환 산물과 적어도 같은 속도에서 이동할 것이다. 이런 식으로 촉매 파티클은 액체 리그닌 전환 산물처럼 적어도 같은 시간에 이 탈 높이에 도달할 것이고, 그렇게 함으로써 침적관(610)을 통해 리그닌 전환 반응기(500)로부터 제거될 것이다.
- [0229] 바람직한 구체예에서, 리그닌 전환 반응기는 교반 지역 및 경사분리(decantation) 지역으로도 알려진 침강 지역을 가질 것이다. 침강 지역에서, 반응기의 액체 상은 교반 지역에서보다 적은 교반에 노출된다. 교반 지역은 아래에 논의되는 바와 같이 침적관의 사용에 의하여 만들어질 수 있다. 침적관의 내부는 매우 적은 교반이 있으므로 그러한 구체예에서 침강 지역이다. 침강 지역은 또한 스틸 스팟(still spot)을 만들기 위해 배플(baffles)을 교반기 위 및 액체 수준 아래에 위치하게 함으로써 만들어질 수 있다. 다른 방법은 교반을 갖지 않는 분리된 반응기나 용기(vessel)을 갖는 것이다. 이 원심분리는 기포 탐 부분에서 설명된다. 리그닌 전환 산물은 리그닌 전환 산물 제거 속도로 침강 지역으로부터 제거된다. 촉매의 보다 효과적인 제거를 위해, 리그닌 전환 산물 제거는 리그닌 전환 반응기의 액체 수준보다 중량에 비례하여 더 높은 점에 도달하기 위한 조건에 놓인다.
- [0230] 도 4는 원칙의 일 구체예를 보여준다. 이 구체예에서, 산물은 리그닌 전환 산물이 떠나야 하는 침적관(610)을 통하여 제거된다. 리그닌 전환 산물이 튜브 위로 이동하면서, 첫번째 촉매 파티클(625)이 그것과 함께 이동한다. 그러나, 첫번째 촉매 파티클은, 파티클이 반응기의 액체 리그닌 전환 산물을 통해 떨어지는 속도인 종단 또는 침강 속도를 가질 것이다. 만일 누군가가 침적관(610)으로부터 나오는 촉매 파티클(625)을 관찰한다면, 전환 산물이 첫번째 촉매 파티클이 관을 내려가는 속도보다 작은 속도에서 중력에 비례하여 관 위로 이동하도록, 중력에 비례하는 리그닌 전환 산물 속도를 줄이기 위해(속도를 늦추다) 침적관의 직경을 확장하는 것은 간단한 문제이다. 만일 누군가가 촉매를 제거하거나, 이전의 촉매가 제거될 수 있도록 새로운 촉매를 더하기 원한다면, 그는 관의 직경을 줄이고(유속을 높이는) 촉매 파티클(625)이 리그닌 전환 반응기(500)에서 흘러나오도록 할 것이다. 촉매 제거 및 보충은 촉매의 미리 준비된 백분율이 계속적인 기초를 기반으로 제거되고 보충될 수 있도록 연속적으로 될 수 있다.
- [0231] 실제로, 촉매 파티클(625) 크기 및 모양에서 다양할 것이고, 각기 다른 침강 속도를 가질 것이다. 그러므로, 바람직한 리그닌 전환 산물 제거 속도는 촉매 파티클의 적어도 75 중량%의 침강 속도보다 작고, 리그닌 전환 산물 제거 속도는 촉매 파티클의 적어도 85 중량%의 침강 속도보다 작은 것이 더욱 바람직하고, 리그닌 전환 산물 제거 속도는 촉매 파티클의 적어도 90 중량%의 침강 속도보다 작은 것이 훨씬 더욱 바람직하고, 리그닌 전환 산물 제거 속도는 촉매 파티클의 적어도 95 중량%의 침강 속도보다 작은 것이 훨씬 더 더욱 바람직하고, 리그닌 전환 산물 제거 속도는 촉매 파티클의 적어도 100 중량%의 침강 속도보다 작은 것이 가장 바람직하다.
- [0232] "촉매 파티클의 75 중량%"는 촉매의 전체 양의 75 중량%가 반응기에 남아있고, 반응기 내 촉매의 전체 양의 25 중량%가 제거된 것을 의미한다. 다르게는, 백분율은 다음과 같다.
- [0233]
$$100 * R / [R + X]$$
- [0234] 상기 R은 남아있는 촉매의 중량이고, 상기 X는 반응기로부터 배출 또는 제거된 촉매의 질량이다. 상기 100은 숫자를 백분율로 만들어주는 것이다.
- [0235] 당업자는 이제, 어떻게 적절히 설계된 시스템이 연속적으로 촉매를 제거하는지(5 중량%의 촉매를 제거하면서 새로운 촉매의 5 중량%를 더한다는 말)를 쉽게 알 수 있다. 그러므로, 촉매가 끊임없이 회전될 수 있다.
- [0236] **촉매 보유 실험**
- [0237] 실험은 촉매를 반응기에 유지하기 위하여 행해졌다. 다음의 과정은 특별히 명시되지 않으면, 모든 실험에 적용되었다.
- [0238] 탈이온수는 슬러리의 질량의 20 중량 백분율의 건조 물질 내용물을 갖는 리그닌을 포함하는 슬러리를 얻기 위하여, 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 전처리로부터 얻어진 리그닌이 풍부한 조성물에 더해졌다. 혼합물은 블렌더(웨어링 블렌더, HGBSSSS6 모델)로 주입되었고 균질한 슬러리에 달하도록 10분동안 간헐적으로 완전히 혼합되었다. 슬러리의 균질성은 시각에 의해 평가되었다. 슬러리는 지속적인 교반과 함께 혼합 탱크(340)로 주입되었다. 혼합 탱크(340)는 스테인리스 스틸로, 두개의 펌프 캐비티를 갖는 Chandler Quizix 0X 듀얼 실린지 펌프에 연결된 바닥 배출 포트를 포함하는 바닥 탱크를 담고 있다. 입구 밸브(350)는 혼합 탱크(340) 및 Chandler

Quizix OX 듀얼 실린지 펌프의 두개 펌프 챔버 사이에 끼워져 있었다. Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프는 듀얼 45° 경사진 터빈 날개, 냉각 코일, 분리된 가스 및 슬러리 공급 포트 및 0.25 인치의 외부 직경 및 0.152 인치의 내부 직경을 갖는 스테인리스 스틸 배출 침적관(610)을 갖춘 Parr 4575 반응기로 연결되었다. 출구 밸브는 혼합 탱크 및 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프의 두개 펌프 챔버 사이에 끼워져 있었다.

[0239] 리그닌 전환 반응기 압력은, Parr 반응기와 산물 수용기 사이의 리그닌 전환 반응기 배출관에 위치한 Mity Mite Model 91 Back Pressure Regulator(BPR)에 의해 조절되었다. 리그닌 전환 압력은 Parr 반응기에 연결된 압력 변환기(Ashcroft Type 62)을 사용하여 측정되었다.

[0240] Parr 반응기는 실험에 앞서 150 mL의 탈이온수로 채워졌다. 리그닌 전환 반응기 압력은 20℃의 수소에 의하여 48.3 bar까지 증가되었다. 리그닌 전환 반응기는 리그닌을 포함하는 슬러리를 리그닌 전환 반응기에 충전하기에 앞서 리그닌 전환 온도의 90%로 가열되었다. 리그닌 전환 온도의 90%로 온도가 증가한 후에, 추가의 탈이온수가 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프를 통해 혼합 탱크(340)으로부터 리그닌 전환 반응기(500)로 2.8mL/min의 속도로 통과되었다. 수소 흐름은 150 sccm의 속도로 리그닌 전환 반응기로 더해졌다. 이 지점에서, 리그닌 전환 반응기의 온도는 리그닌 전환 온도의 100%로 증가되었고, 리그닌 전환 반응기 압력은 BPR을 통하여 실험에서 반영된 것처럼 바람직한 가동 압력으로 조정되었다.

[0241] 리그닌을 포함하는 슬러리는 이후 2.8mL/min의 속도로 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프를 통하여 반응기로 충전되었다. 리그닌을 포함하는 슬러리는 리그닌 슬러리가 Parr 반응기로 연속적으로 통과할 수 있도록 하는 방식으로 입구 밸브(350) 및 출구 밸브(450)를 개방 및 폐쇄함으로써, Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프를 통해 혼합 탱크(340)로부터 Parr 반응기로 통과된다. 리그닌 전환 산물은 연속적으로 침적관(610)을 통하여 리그닌 전환 반응기(500)로부터 제거되고 BPR을 통하여 통과하기 전에 대략 35℃로 냉각된다. BPR을 통하여 통과한 이후, 리그닌 전환 산물은 리그닌 전환 반응기로부터의 비응축 가스를 리그닌 전환 산물로부터 분리하기 위한 통풍관(vent line)에 맞는 스테인리스 스틸 산물 수용기에 모아진다.

[0242] 리그닌 전환 반응기는 정상상태에 도달하도록 되었고, 네번의 반응기 체류 주기 후에, 리그닌 전환 산물은 대략적으로 1회 추가의 반응기 체류 주기동안 산물 수용기에 모아졌다. 이때, 리그닌 전환 반응기로의 모든 공급 스트림은 중단되었고, 리그닌 전환 반응기는 격리 밸브(isolation valve)로 산물 수용기에서 고립되었다. 리그닌 전환 반응기는 대략 30℃으로 냉각되었고 압력은 통풍관을 개방함으로써 대기압으로 감소하였다.

[0243] 액체 리그닌 전환 산물은 메틸 삼차 부틸 에테르(methyl tertiary butyl ether, MTBE)와 동량으로 혼합되었다. 이 혼합물은 Whatman #1 여과지와 맞는 흡인 여과기(Buchner funnel)을 통해 여과되었다.

[0244] 촉매 보유 실험 1

[0245] 실험 1을 위해, 스폰지 니켈 촉매가 리그닌을 포함하는 슬러리로 직접 더해져서 건조량 기준 13.5 중량 백분율의 리그닌 및 7.0 중량 백분율의 스폰지 니켈 촉매를 포함하는 슬러리를 야기한다. 스폰지 니켈 촉매는 10에서 40μm 사이 범위의 파티클 크기를 가졌다. 리그닌 전환 반응기는 340℃ 및 340℃에서 물의 증기 압력보다 대략 10 bar 높은 156.4 bar에서 가동되었다. 가동 조건에서, 리그닌을 포함하는 슬러리의 평균 체류시간은 53분이었다.

[0246] 놀랍게도, 실험이 중단되고 리그닌 전환 산물이 여과된 후에, 여과지 위에 매우 적은 촉매가 보였고, 어떤 경우에는, 촉매가 전혀 보이지 않았다. 필터지 위에 촉매가 관찰되는 곳에서는 촉매의 미립자로서 보였다. Parr 반응기가 멈추고 개방된 때, 놀랍게도 촉매의 거의 대부분이 리그닌 전환 반응기 내에 남아있었다.

[0247] 촉매 보유 실험 2

[0248] 실험 2를 위해, 실험에 앞서 초반 150mL의 탈이온수와 함께, 건조량 기준 28g의 스폰지 니켈 촉매가 Parr 반응기로 직접 충전되었다. 조금의 촉매도 리그닌을 포함하는 슬러리를 리그닌 전환 반응기에 충전하기에 앞서 리그닌을 포함하는 슬러리에 더해지지 않았다. 그 결과, 리그닌을 포함하는 슬러리는 건조량 기준 15 중량 백분율의 리그닌을 함유했다. 리그닌 전환 반응기는 340℃ 및 340℃에서 물의 증기 압력보다 대략 17 bar 높은 173.4 bar에서 가동되었다. 수소 유속은 500sccm으로 증가했다. 슬러리 공급 속도 및 평균 체류 시간은 실험 1과 같이 유지되었다.

[0249] 놀랍게도, 실험이 중단되고 리그닌 전환 산물이 여과된 후에, 리그닌 전환 반응기(500)에 대부분의 촉매가 남아있음이 관찰되었다. 촉매의 더욱 미세한 미립자가 여과지 위에 보였다. 더 높은 리그닌 전환 속도가 달성되는 곳일수록, 여과지 위의 더 적은 촉매가 존재하는 것에 의한 증거로서, 더 적은 촉매가 리그닌 전환 반응리로부터

터 제거된다.

[0250] 촉매 파티클의 침강 속도가 침적관(610)을 통하여 리그닌 전환 반응기(500)로부터의 리그닌 전환 산물의 제거 속도보다 크다는 것이 믿어졌다. 이것은 리그닌 전환 반응기에서 촉매의 놀랍고 이로운 보유를 야기한다. 나아가 리그닌을 포함하는 슬러리에서 섬유, Velcro®-유사한 성질의 리그닌이 풍부한 조성물은, 더 낮은 수준의 리그닌 전환이 성취되는 리그닌 전환 반응기로부터 촉매 파티클을 제거하고 스스로 촉매 파티클(625)에 부착할 것이 믿겨졌다. 리그닌 전환 반응기로부터 촉매의 전부 또는 일부의 제거가 요구되는 곳에서, 침적관의 직경 및 길이를 줄임으로써 Parr 반응기로부터 촉매의 전부 또는 일부를 제거할 수 있고, 그렇게 함으로써 Parr 반응기로부터의 리그닌 전환 산물의 제거 속도를 촉매의 침강 속도의 그것보다 큰 수준까지 증가시킨다.

[0251] 기포 컬럼 반응기

[0252] 공정은 리그닌 전환 반응기가 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)인 곳에서 가동될 수 있을지라도, CSTR은 높은 에너지 투입을 요하고, 연속 기반에서 리그닌을 전환하기 위해 고압이 요구되어 CSTR을 활용할 때 불필요하게 큰 반응기를 야기한다. 기포 컬럼 반응기는 적은 에너지 투입을 요하고 연속 리그닌 전환 공정을 위해 더 작은 반응기를 고려한다.

[0253] CSTR에 대한 하나의 대안은 미국 특허 4,240,644에 설명된 바와 같은 유동층 반응기(ebullating bed reactor)이다. 유동층 반응기의 일 버전은 기포 컬럼 반응기이다. 기포 컬럼 반응기는 적어도 부분적으로 물로 찬 적어도 하나의 수직 실린더로 구성된다. 가스는 기포의 난류성 상승 스트림을 낳는 가스 공급관을 통하여 실린더의 바닥으로 공급된다. 바람직한 일 구체예에서 액체는 물을 포함할 것이다. 다른 구체예에서 액체는 수소 공여자를 포함할 것이다. 가스 흐름은 반응기의 액체 요소 사이에 촉매 파티클을 유동 상태로 유지하기에 충분한 속도에서, 질소 또는 수소 가스일 수 있다.

[0254] 바람직한 일 구체예에서, 기포 컬럼 반응기는 또한 수직 실린더의 바닥에서 가스 기포의 균등한 분배를 고려하는 가스 배전기를 포함할 것이다. 바람직한 가스 배전기는 스테인리스 스틸 메쉬와 같은 반응물에 의하여 부식되지 않은 재료를 포함한다.

[0255] 리그닌을 포함하는 슬러리는 슬러리 공급관을 통하여 수직 실린더의 바닥으로 공급될 수 있다. 기포 컬럼 반응기로 공급되는 리그닌을 포함하는 슬러리의 양은 온도, 압력, 수소 흐름, 촉매의 양 및 체류 시간에 기초하여, 아래의 실험 부분에 설명된바와 같이 리그닌 전환의 증가된 속도를 성취하기 위하여 달라질 수 있다.

[0256] 일 구체예에서 많은 촉매들은 슬러리 공급관을 통하여 기포 컬럼 반응기로 충전될 수 있다. 다른 구체예에서 많은 촉매들은 수소 및/또는 리그닌을 포함하는 슬러리를 기포 컬럼 반응기로 충전하기에 앞서 직접적으로 기포 컬럼 반응기로 충전될 수 있다.

[0257] 기포 컬럼을 위한 반응기 계획은 또한 중력에 의해 기포 컬럼 또는 유동층 반응기의 바닥으로 흘러가기 위하여 교체 비반응 리그닌 및 촉매의 유리를 위한 두번째 컬럼을 포함할 수 있고, 신선한 가스와 재접촉할 수 있다.

[0258] 기포 컬럼 반응기는 또한 기포 컬럼 반응기 온도의 조절을 감안하는 발열체를 포함할 수 있다. 바람직하게 본 발열체는 수직 실린더를 둘러싼 많은 발열 코일을 포함한다. 바람직한 일 구현예에서 기포 컬럼 반응기 온도는 220°C에서 350°C사이다. 압력 및 온도의 반응기 조건은 앞서 논의된 바와 같이 차르 형성을 방지하기 위하여 선택되어야 한다.

[0259] 기포 컬럼 반응기 압력은 아래 실험 부분에서 설명되는 바와 같이 가스 유량 및 기포 컬럼 반응기 온도에 근거를 두어 달라질 수 있다. 바람직한 일 구체예에서 기포 컬럼 반응기 압력은 150 bar 내지 230 bar 사이다.

[0260] 침적관은 복수의 리그닌 전환 산물을 산물 수용기로 제거하기 위하여 수직 실린더의 정상에 삽입될 수 있다.

[0261] 일 구체예에서 기포 컬럼 반응기는 각각 분리된 가스 공급관, 분리된 슬러리 공급관 및 분리된 침적관을 갖는 많은 수직 실린더를 포함할 수 있다.

[0262] CSTR 대신 기포 컬럼 반응기를 활용함으로써 분리된 교반 부재가 없기 때문에 의미있는 양의 에너지 절약을 얻을 수 있음이 발견되었다. 추가적으로, 기포 컬럼은 리그닌을 포함하는 슬러리를 유사한 산물로 전환하는 동안 CSTR보다 더 높은 전환 속도를 야기한다.

[0263] 기포 컬럼 반응기 실험

[0264] 다음 과정은 특별히 명시되지 않으면, 모든 실험에 적용되었다. 탈이온수는 슬러리의 질량의 5 중량 백분율의

건조 물질 내용물을 갖는 리그닌을 포함하는 슬러리를 얻기 위하여, 리그노-셀룰로오스계 바이오매스의 전처리로부터 얻어진 리그닌이 풍부한 조성물에 더해졌다. 혼합물은 블렌더(웨어링 블렌더, HGBSSSS6 모델)로 주입되었고 균질한 슬러리에 달하도록 10분 동안 30초 간격(30초 혼합 후 30초 혼합없는)으로 간헐적으로 완전하게 혼합되었다.(양에 대한 기저위에 균질하게 퍼지기 위한 Waring HGBSS6 블렌더의 능력을 실험적으로 수립하는 것을 보라). 슬러리의 균질성은 시각에 의해 평가되었다.

[0265] 슬러리는 지속적인 교반과 함께 혼합 탱크로 주입되었다. 혼합 탱크는 스테인리스 스틸로, 두개의 펌프 캐비티를 갖는 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프에 연결된 바닥 배출 포트를 포함하는 바닥 탱크를 담고 있다. 입구 밸브는 혼합 탱크 및 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프의 두개 펌프 캐비티 사이에 끼워져 있었다. Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프는 스트림(1545)에 의해, 1 인치의 내부 직경(1540), 30인치의 높이(1545), 발열재(1550), 2인치의 길이를 갖는 스테인리스 스틸 메쉬를 포함하는 가스 배전기(1570), 리그닌 슬러리를 기포 컬럼 반응기로 공급하기 위한 6 인치 길이를 갖는 컬럼의 바닥에 슬러리 공급 관(1560), 및 반응 산물을 산물 수용기로 제거하기 위한 기포 컬럼 반응기의 정상에 전제선(transfer line)(1580)에 연결된 8인치 길이를 갖는 침적관(1565)을 갖는 기포 컬럼 반응기에 연결되었다. 산물 수용기는 기포 컬럼 반응기와 같은 압력에서 유지되었다. 기포 컬럼 반응기는 압력 변환기(1522) 및 파열판(rupture disk)(1521)에 연결된 통풍관(1520)을 더 포함했다. 기포 컬럼 반응기는 실험동안 기포 컬럼 반응기 안쪽의 온도를 측정하기 위한 더멀 웰(thermal well)(1590)을 더 포함했다.

[0266] 리그닌을 포함하는 슬러리는 입구 및 출구 밸브를 개방 및 폐쇄함으로써 리그닌 슬러리를 기포 컬럼 반응기로 연속적으로 통과하게하는 방식으로 Chandler Quizix OX 듀얼 실린지 펌프를 통하여 혼합 탱크로부터 기포 컬럼 반응기로 통과되었다.

[0267] 본 발명자들은 일련의 7가지 실험을 행하였다. 이들 실험의 결과는 아래 표 3 및 표 4에 요약되어있다.

[0268] 기포 컬럼 실험 1

[0269] 실험 1을 위해, 43g의 레이니 니켈 촉매(1500)가 실험을 시작하기 앞서, 150g의 액체 물과 함께 기포 컬럼 반응기로 직접적으로 충전된다. 수소는 가스 공급관(1530)을 통하여 300scc/m의 가스 유속으로 연속적으로 시스템을 휩쓸고 지나가며 가스 배전기(1570)으로 갔다. 기포 컬럼 반응기는 165.5 bar의 목표 기포 컬럼 반응기 압력을 성취하기 위해, 310℃의 기포 컬럼 반응 온도로 가열되었다. 리그닌을 포함하는 슬러리는 3 mL/min의 속도로 기포 컬럼 반응기로 공급되었다. 리그닌을 포함하는 슬러리는 반응기를 통하여 리그닌을 포함하는 슬러리의 4.1 체류 주기 전체 또는 5시간의 기간동안, 공급되고 기포 컬럼 반응기로부터 제거되었다. 시스템을 통하여 통과되는 리그닌을 포함하는 슬러리의 전체 양은 45g이었다. 본 발명자들이 실험을 마칠때, 기포 컬럼 반응기에 리그닌을 포함하는 미반응 슬러리 11.1293g이 남아있었으나, 기포 컬럼으로부터 리그닌을 포함하는 미반응 슬러리를 제거하면서 알려지지 않은 양이 유출되었다.

[0270] 리그닌 전환 산물은 G.C 질량분석에 의해 측정된바와 같이 조성면에서, 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)에서 리그닌 전환 공정 동안 생산된 폐놀 오일과 거의 동일한 폐놀 오일임이 관찰되었다(도 9를 보라). 리그닌을 포함하는 슬러리의 전환율은 75.27%이고, 유출된 리그닌을 포함하는 미반응 슬러리의 알려지지 않은 양은 계산에 포함되지 않았다.

[0271] 기포 컬럼 실험 2

[0272] 실험 2를 위해, 본 발명자들은 기포 컬럼 반응기 온도를 310℃에서 318℃까지 증가시켰다. 실험동안 추정된 정상 상태에 도달한 후 기포 컬럼 반응기에 존재하는 리그닌을 포함하는 슬러리의 거둬지는 양은 15.2587g이었다. 모든 다른 조건은 실험 1에서와 같이 유지되었다. 본 발명자들이 실험을 끝낼 때, 15.2587g의 리그닌을 포함하는 미반응 슬러리가 기포 컬럼 반응기에 남아있었다.

[0273] 증가된 기포 컬럼 반응기 온도는 66.09%의 리그닌을 포함하는 슬러리의 전환율을 야기했음이 관찰됐다.

[0274] 기포 컬럼 실험 3

[0275] 실험 3을 위해, 본 발명자들은 기포 컬럼 반응기에 충전되는 촉매의 양을 43g에서 21.5g으로 감소시켰다. 실험동안 추정된 정상 상태에 도달한 후 기포 컬럼 반응기에 존재하는 리그닌을 포함하는 슬러리의 거둬지는 양은 16.5924g이었다. 모든 다른 조건은 실험 2에서와 같이 유지되었다. 본 발명자들이 실험을 끝낼 때, 16.5924g의 리그닌을 포함하는 미반응 슬러리가 기포 컬럼 반응기에 남아있었다.

[0276] 감소된 기포 컬럼 반응기 내의 촉매는 감소된 63.13%의 리그닌을 포함하는 슬러리의 전환율을 야기했음이 관찰

됐다.

[0277] 기포 컬럼 실험 4

[0278] 실험 4를 위해, 본 발명자들은 기포 컬럼 반응기 압력을 166.49 bar에서 172.4 bar로 증가시켰고, 슬러리 흐름 속도를 3mL/min에서 2mL/min로 감소시켰다. 전체 반응 시간은 6시간 40분으로 증가되었고, 전체 리그닌을 포함하는 슬러리의 투입은 40g으로 줄었다. 기포 컬럼 반응기를 통한 리그닌을 포함하는 슬러리의 전환(turn) 수는 3.62로 감소하였다. 실험동안 추정된 정상 상태에 도달한 후 기포 컬럼 반응기에 존재하는 리그닌을 포함하는 슬러리의 전체 양은 18.4116g이었다. 다른 모든 조건은 실험 2와 동일하게 유지되었다. 본 발명자들이 실험을 끝낼 때, 18.4116g의 리그닌을 포함하는 미반응 슬러리가 기포 컬럼 반응기에 남아있었다.

[0279] 감소된 슬러리 흐름이 53.97%의 리그닌을 포함하는 슬러리의 더 낮은 전환율을 야기했음이 관찰됐다.

[0280] 기포 컬럼 실험 5

[0281] 실험 5를 위해, 본 발명자들은 나아가 슬러리 흐름의 속도를 2 mL/min에서 1.2 mL/min로 감소시켰다. 전체 반응 시간은 10 시간으로 증가되었고, 전체 리그닌을 포함하는 슬러리의 투입은 36g으로 감소되었다. 반응기를 통한 리그닌을 포함하는 슬러리의 체류 주기의 수는 3.26으로 감소하였다. 실험동안 추정된 정상 상태에 도달한 후 기포 컬럼 반응기에 존재하는 리그닌을 포함하는 슬러리의 전체 양은 14.2125g이었다. 다른 모든 조건은 실험 4와 동일하게 유지되었다. 본 발명자들이 실험을 끝낼 때, 14.2125g의 리그닌을 포함하는 미반응 슬러리가 기포 컬럼 반응기에 남아있었다.

[0282] 4시간, 8시간, 및 10시간에서, 산물 수용기는 감압되고 배출되었다. 4시간 후, 산물 수용기는 페놀 오일 0.89g을 함유했다. 8시간 후 산물 수용기는 페놀 오일 3.25g을 함유했다. 10시간 후 산물 수용기는 페놀 오일 0.97g을 함유했다. 실험이 끝나자, 전제선에 2.4g의 페놀 오일이 남아있는 것이 더 관찰되었다. 잔여의 고체가 기포 컬럼 반응기로부터 빠지고, 여과되고, 아세톤에 의해 세척되고 회전증발된(Rotovapped) 때, 1g의 페놀 오일이 잔여 고체에 남아 있다는 것이 더 관찰되었다. 총 8.51g의 페놀 오일이 모여졌고 39.06%의 리그닌을 포함하는 전환된 슬러리의 양에 의존한 페놀 오일 수율 %를 야기했다. 기포 컬럼 반응기에 충전된 리그닌을 포함하는 전환된 슬러리의 양에 의존한 페놀 오일 수율 %은 23.64%였다.

[0283] 감소된 슬러리 흐름에 불구하고, 증가된 전체 반응 시간은 60.52%의 더 높은 리그닌을 포함하는 슬러리의 전환율을 야기했음이 관찰됐다.

[0284] 기포 컬럼 실험 6

[0285] 실험 6을 위해, 본 발명자들은 반응기를 통한 가스 흐름을 300scc/m에서 600scc/m으로 증가시킨 결과 기포 컬럼 반응기 압력을 172.4 bar에서 187.2 bar로 증가시키는 것을 야기했다. 전체 반응 시간은 역시 12시간으로 증가되었다. 이것은 72g의 리그닌을 포함하는 슬러리의 증가된 전체 투입을 야기했다. 반응기를 통한 리그닌을 포함하는 슬러리의 체류 주기의 수는 7로 증가했다. 실험동안의 어떤 일_시간에 기포 컬럼 반응기에 존재하는 리그닌을 포함하는 슬러리의 전체 양은 23.5214g 이었다. 다른 모든 조건은 실험 4와 동일하게 유지되었다. 본 발명자들이 실험을 끝낼 때, 기포 컬럼 반응기에 리그닌을 포함하는 슬러리의 23.5214g이 남아있었다.

[0286] 2시간 40분, 5시간 20분, 8시간, 10시간 40분, 12시간의 시간에 산물 수용기는 감압되었고 배출되었다. 2시간 40분 후 산물 수용기는 1.43g의 페놀 오일을 함유했다. 5시간 20분 후 산물 수용기는 3.27g의 페놀 오일을 함유했다. 8시간 후 산물 수용기는 2.64g의 페놀 오일을 함유했다. 10시간 40분 후 산물 수용기는 4.7g의 페놀 오일을 함유했다. 12시간 후 산물 수용기는 3.57g의 페놀 오일을 함유했다. 실험이 끝나자, 전제선에 9.29g의 페놀 오일이 남아있는 것이 더 관찰되었다. 잔여의 고체가 기포 컬럼 반응기로부터 빠지고, 여과되고, 아세톤에 의해 세척되고 회전증발된(Rotovapped) 때, 1.05g의 페놀 오일이 더 잔여 고체에 남아 있다는 것이 관찰되었다. 총 25.95g의 페놀 오일이 모여졌고 53.53%의 리그닌을 포함하는 전환된 슬러리의 양에 의존한 페놀 오일 수율 %를 야기했다. 기포 컬럼 반응기에 충전된 리그닌을 포함하는 전환된 슬러리의 양에 의존한 페놀 오일 수율 %은 36.04%였다.

[0287] 증가된 가스 흐름이 67.33%의 더 높은 리그닌을 포함하는 슬러리의 전환율을 야기했음이 관찰됐다. 가스 유량을 증가시키는 것이 리그닌을 포함하는 전환된 슬러리의 양과 기포 컬럼 반응기에 충전된 리그닌을 포함하는 슬러리의 양쪽에 의존하는 수율 백분율을 증가시키는 것이 더 관찰되었다.

[0288] 기포 컬럼 실험 7

[0289]

실험 7을 위해, 본 발명자들은 기포 컬럼 반응기 온도를 335℃로 증가시켰고, 이는 207.9 bar의 증가된 기포 컬럼 반응기 압력을 야기했다. 본 발명자들은 또한 기포 컬럼 반응기에 충전된 촉매의 양을 85g으로 증가시켰고, 슬러리의 유량을 2mL/min에서 3mL/min으로 증가시켰다. 전체 가동 시간은 5시간으로 감소하였다. 이는 45g의 리그닌을 포함하는 슬러리의 전체 투입량을 감소시켰다. 반응기를 통한 리그닌을 포함하는 슬러리의 체류 주기의 수는 4.3으로 감소하였다. 실험 중 어느때나 기포 컬럼 반응기에 존재하는 리그닌을 포함하는 슬러리의 전체량은 12.082g이었다. 다른 모든 조건은 실험 6과 동일하게 유지되었다. 본 실험자들이 실험을 끝낼 때, 12.082g의 리그닌을 포함하는 미반응 슬러리가 기포 컬럼 반응기에 남아있었다.

[0290]

2시간, 4시간, 5시간의 시간에 산물 수용기는 감압되고 충전되었다. 2시간후 산물 수용기는 2.69g의 페놀 오일을 함유했다. 4시간 후 산물 수용기는 1.34g의 페놀 오일을 함유했다. 5시간 후 산물 수용기는 0.36g의 페놀 오일을 함유했다. 실험이 끝나자, 전재선에 11.92g의 페놀 오일이 남아있는 것이 더 관찰되었다. 잔여의 고체가 기포 컬럼 반응기로부터 빠지고, 여과되고, 아세톤에 의해 세척되고 회전증발된(Rotovapped) 때, 1.25g의 페놀 오일이 잔여 고체에 남아 있다는 것이 더 관찰되었다. 총 17.56g의 페놀 오일이 모여졌고 53.34%의 리그닌을 포함하는 전환된 슬러리의 양에 의존한 페놀 오일 수율 %를 야기했다. 기포 컬럼 반응기에 충전된 리그닌을 포함하는 전환된 슬러리의 양에 의존한 페놀 오일 수율 %은 39.02%였다.

[0291]

기포 컬럼 반응기 온도, 촉매의 양 및 가스 흐름을 증가시키는 것이 이전의 6개 실험의 어느것보다도 더 높은 전환율을 야기함이 관찰됐다. 나아가, 더 높은 전환율이, 증가된 전환된 리그닌의 양에 의존하는 페놀 오일 %를 야기하지 않음에도 불구하고, 증가된 기포 컬럼 반응기에 충전된 리그닌을 포함하는 슬러리의 양에 의존한 페놀 오일 수율 %을 야기함이 관찰됐다.

표 3

[0292]

Exp. No.	Temp (°C)	압력 (bar)	H2O (g)	촉매 (g)	슬러리 흐름 (ml/min)	슬러리 (wt%)	H2 흐름 (scc/m)	전체 리그닌 in B.C	체류 주기
BC1	310	165.5	150	43	3	5	300	*	4.1
BC2	318	165.5	150	43	3	5	300	15.2587	4.1
BC3	318	165.5	150	21.5	3	5	300	16.5924	4.1
BC4	318	172.4	150	43	2	5	300	18.4116	3.62
BC5	318	172.4	150	43	1.2	5	300	14.2125	3.26
BC6	318	187.2	150	43	2	5	600	23.5214	7
BC7	335	207.9	150	85	3	5	600	12.082	4.3

[0293]

*기포 컬럼 반응기의 리그닌을 포함하는 전체 슬러리는 중단상태의 기포 컬럼 반응기에 남아있는 비전환된 리그닌 슬러리의 양과 동일하다. BC1에서, 11.1293g의 비전환 리그닌이 기포 컬럼 반응기에 남아있었지만, 미반응 리그닌의 알려지지 않은 양이 실험의 말미에 기포 컬럼 반응기로부터 제거 위에 유출되었고 이는 부정확한 측정을 야기했다.

표 4

[0294]

Exp. No.	전환률 (%)	전체 페놀 오일(g)	페놀 오일 수율% (전환된)	페놀 오일 수율(%) (충전된)	반응기에 남아있는 촉매 (g)	반응기에 남아있는 리그닌(g)	반응기에 남아있는 촉매/리그닌(g)
BC1	*	N/A	N/A	N/A	24.03	*	2.16/1
BC2	66.09	N/A	N/A	N/A	19.71	15.2587	1.29/1
BC3	63.13	N/A	N/A	N/A	15.83	16.5924	0.95/1
BC4	53.97	N/A	N/A	N/A	29.71	18.4116	2.16/1
BC5	60.52	8.51	39.06	23.64	27.62	14.2125	1.94/1
BC6	67.33	25.95	53.53	36.04	30.81	23.5214	1.31/1
BC7	73.15	17.56	53.34	39.02	56.79	12.082	4.7/1

[0295]

*반응기에 남아있는 비전환된 리그닌의 11.1293g이 BC1에서 75.27%의 전환율을 야기했으나, 미반응 리그닌의 알려지지 않은 양이 실험의 말미에 기포 컬럼 반응기로부터 제거 위에 유출되었고 이는 부정확한 측정을

야기했다.

- [0296] 본 리그닌 전환 공정은 리그닌 전환 산물이 연속 방식으로 리그닌 전환 반응기(500)으로부터 제거되기 때문에 연속 공정으로 여겨진다. 리그닌을 포함하는 슬러리의 요소와 같은 반응물질은 보통 도한 연속 방식으로 리그닌 전환 반응기로 도입된다. "연속 방식"은 공급원료 또는 산물이 같은 속도로 연속적으로 도입되거나 제거되는 것을 의미하지 않는다. 예를 들어, 오직 하나의 피스톤 펌프가 사용되는 때, 리그닌을 포함하는 슬러리는 고정적인 앨리쿼트(aliquots) 또는 펄스(pulses)로 리그닌 전환 반응기(500)로 도입된다. 그러므로, 리그닌 전환 반응기로 어떠한 산물도 들어가지 않는 순간이 있다. 그러나, 시간이 흐르면서, 리그닌 전환 반응기로 도입되는 질량이 리그닌 전환 반응기로부터 제거되는 질량과 같아진다. 연속 및 회분 공정 사이의 한가지 구별되는 특징은, 연속 공정에서는, 반응이 리그닌을 포함하는 슬러리가 동시에 리그닌 전환 반응기로 도입 되고/되거나 리그닌 전환 산물이 리그닌 전환 반응기로부터 제거되는 것이다. 이점을 설명하기 위한 다른 방법은 리그닌 전환 반응기에서 전환(예를들어, 산소제거, 또는 수소첨가)이 동시에, 또는 함께, 리그닌 전환 반응기로부터 리그닌 전환 내용물의 적어도 일부를 제거하면서 발생한다는 것이다. 그러한 제거는 펄스 제거를 포함하는 연속 방식에서 행해진다.
- [0297] 본 발명의 공정은 공급원료의 리그닌을 몇몇 다른 산물 유형으로 전환시킨다. 뒤에 설명오디는 바와 같이, 공정 조건은 다른 종류의 화합물로 한 종류의 화합물을 생산하도록 예정될 수 있다.
- [0298] 리그닌 전환은 리그닌의 탄산소화로 여겨질 수 있다. 리그닌은 단일 화합물로 전환되지 않을 것이고, 복수의 리그닌 전환 산물로 전환될 것이다. 리그닌을 포함하는 공급원료는 리그닌 전환 반응기의 온도 및 압력에 따른 종래의 방식에서 더해지는 추가적인 수소 가스(H_2)에 노출 된다. 복수의 리그닌 전환 산물은 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜을 결여할 수 있다.
- [0299] 리그닌 전환 반응기(500)에는 또한 첫번째 촉매가 존재할 것이다. 그것이 첫번째 촉매로 불리는 이유는 리그닌 전환 반응기에 두번째 촉매가 가해질 수 있거나 두번째 촉매가 다른 단계에서 리그닌 전환 산물을 더 반응시키는데 사용될 수 있기 때문이다. 두번째 촉매가 있을 수 있을지라도, 일 구체예에서 오직 하나의 촉매, 즉 첫번째 촉매만 있을 수 있다. 리그닌 전환 반응기는 두번째 촉매를 결여할 수 있다.
- [0300] 리그닌 전환 산물은 제트 연료에서 발견되는 화합물을 포함할 수 있고, 또는 리그닌 전환 산물은 제트 연료를 포함하는 화합물로 더 전환될 수 있다.
- [0301] 첫번째 촉매는 리그닌과 함께 수소의 반응을 촉매하는 것으로 알려진 촉매의 어느 하나 일 수 있다. 전환 공정에 사용된 첫번째 촉매는 바람직하게, US 1,628,190에서 주장되고 설명된 바와 같은 레이니(Raney) 공정에 의하여 만들어진 적어도 하나의 스폰지 원소 금속을 포함하는 스폰지 금속 원소 촉매이고, 이것의 가르침은 그들의 전체에 걸쳐 포함되어 있다. 청구항화 된 것과 같은 공정은 적어도 하나의 첫번째 금속 및 첫번째 금속으로부터 나온 두번째 금속의 합금을 만들어, 고 표면적을 가진 잘게 나뉜 첫번째 원소 금속을 남기고 떠난다. 고 표면적은 종종 스폰지 구조로 설명된다. 리그닌 전환 공정의 바람직한 첫번째 촉매는 레이니 니켈(Raney Nickel)로 알려지고, 또는 잘게 분리된 원소 금속이 니켈이다. 다른 바람직한 금속은 팔라듐, 백금, 니켈, 루테튬, 로듐, 몰리브덴, 코발트 및 철로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이다. 물이 반응의 특성이기 때문에, 촉매 구조, 특히 그것의 지원은 열수작용 안정적일 것임에 틀림없다. 이질성의 성질때문에, 첫번째 촉매의 적어도 일부분은 많은 파티클로 존재하거나, 또는 파티클 형태로 존재한다. 첫번째 촉매의 적어도 일부분은, 첫번째 촉매의 전부가 아니라면, 고정층으로서 존재하지 않는다.
- [0302] 첫번째 촉매는 지원되거나 지원되지 않을 수 있으나, 보통 고정층으로서 존재하지 않는다. 고정층 촉매가 사용되면, 공급원료는 고체가 고정층의 기공을 막지 않도록 슬러리와 대조적으로 액체로 존재해야 한다. 고정층의 고려는, 본 공정의 많은 가능하게 하는 원칙이 슬러리 공급원료 및 고체가 없는 액체 공급원료 또는 고체가 고정층의 기공보다 작은 사이즈로 존재하는 슬러리의 1 중량% 고체(solid by weight)보다 적은 액체 공급원료 둘다에 적용될 수 있다고 믿어지기 때문에 구상의 일부분이다.
- [0303] 첫번째 촉매의 양은 리그닌 공급원료의 건조 중량에 대한 엘레멘탈 니켈의 중량으로 표현될 수 있고, 상기 공급원료에 리그닌의 건조 중량에 대한 엘레멘탈 니켈의 중량은 약 0.25 내지 약 2.0의 범위내, 더욱 바람직하게 약 0.3 내지 약 1.5의 범위내, 가장 바람직하게 약 0.5 내지 1.0의 범위내에 있다. 일 구체예에서, 공정은 두번째 촉매의 촉매량을 결여한다.
- [0304] 두번째 촉매가 만약 사용된다면, 알려진 표준 수소화 촉매의 하나, 바람직하게 첫번째 촉매와 동일한 두번째 촉매일 수 있다. 두번째 촉매가 첫번째 촉매와 동일할 때, 두번째 촉매의 양은 첫번째 촉매의 양과 동일하다. 탈

산화 및 탈수소화가 같은 용기(vessel)에서 동시에 이행될 때, 첫번째 촉매와 같이 가해지는 추가의 두번째 촉매는 없고, 그것의 양은 탈수소화 반응을 위한 두번째 촉매가 된다.

[0305] 또한 첫번째 및 두번째 촉매와 상이한 세번째 촉매의 바람직한 도입이 존재한다. 바람직한 세번째 촉매는 산성의 환경에서 공정에 반응을 위한 이질성의 사이트를 만드는 제올라이트(Zeolite)이다.

[0306] 많은 전환 산물은 바람직하게 이산화탄소, 메탄, 에탄, 페놀, 벤젠 톨루엔 및 자일렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 산물을 포함한다.

[0307] 반응 공정이 CSTR-연속 교반 탱크 반응기와 같이 가동될 수 있는지 도 4에서 분명할 것이다.

[0308] 본 발명은 침적관을 사용하는 분리가, 고체가 잘게 분산된 파티클로 존재하는 대부분의 어떠한 고체-액체에 적용가능한 상황에 의해 가르쳐진다. 본 발명의 이러한 관점은 리그닌 전환 공정에 제한되지 않는다.

[0309] 본 공정의 다른 구체예는 복수의 리그닌 전환 산물이 액체 고체 분리기(600)뒤에 위치한 역압력 조절기(700)로 액체 및 고체로부터 증기를 준비하는 반응기를 떠난 후에 냉각되고, 리그닌 전환 공정의 압력은 이제 조절될 수 있다.

[0310] 리그닌 전환 공정에 의해 만들어진 리그닌 전환 산물의 온도는 리그닌 전환 공정에 앞서는 탄수화물 전환 공정 및 전처리의 발효 및 소킹 공정, 스팀의 온도보다 주로 크다. 본 발명자들은 통합된 또는 함께 위치한 가동에서, 리그닌 전환 산물로부터의 열이 전처리 공정의 발효, 소킹, 스팀 전처리 및/또는 가수분해(hydrolysis)로 옮겨지는지를 명확하게 고려한다.

[0311] 일단 액체 리그닌 전환 산물이 얻어지면, 그들은 그후 많은 상이한 화학적 공급원료 및 중간체로 전환될 수 있다. 하나의 바람직한 중간체는 에틸렌 글리콜, 테레프탈 산, 및 아이소프탈 산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 폴리에스터 중간체이다. 일단 중간체가 만들어지면, 중간체의 폴리에스터 및 소프트 드링크 병, 맥주 병, 및 다른 포장 물건과 같은 이후의 물건으로의 전환은 오늘날 알려진 종래의 기술 및 아직 발명되지 않은 기술을 이용하여 성취될 수 있다.

[0312] 리그닌이 종종 다루기 힘든 탄수화물이 딸려있기 때문에, 탄수화물 전환 산물을 얻기 위한 탄수화물 전환 단계로 공급원료를 처음 처리하는 것이 바람직할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 탄수화물 전환 산물은 알콜, 폴리올, 글루칸, 클루코-리그닌 및 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된다. 발효는 탄수화물 전환 단계와 같은 것이다. 도 1에 담긴 다른 탄수화물 전환 단계는 탄수화물 및 리그닌을 포함하는 슬러리 공급원료를 만들고, 그것을 US2011/312487 및 US2011/312488 및 US2011/0313212에 설명된 바와 같이 본 명세서에 설명된 바와 같은 슬러리 공급원료를 가압하고 첫번째 반응 지역에 공급하고,

[0313] a) 연속방식으로 리그닌 슬러리 공급원료를 첫번째 반응 지역에서, 적어도 하나의 폴리올, 수소, 물, 및 적어도 하나의 부산물을 포함하는 폐수 스트림을 만들기위해 수소, 물, 및 촉매와 접촉시킴

[0314] (셀룰로오스는 포함하는 공급원료, 수소, 물은 연속 방식을 따르며, 첫번째 반응 지역의 촉매는 다음에서 선택되는 적어도 두개의 유효 금속 요소를 필수적으로 포함하는

[0315] (i) 금속은 자연의 상태에 있거나 탄화 화합물(carbide compound), 질화 화합물(nitride compound), 또는 인화 화합물(phosphide compound)인 Mo, W, V, Ni, Co, Fe, Ta, Nb, Ti, o, Zr 및 이들의 조합;

[0316] (ii) 자연의 상태인Pt, Td, Ru 및 이들의 조합 및

[0317] (iii) (i) 및 (ii)의 어떠한 조합인)

[0318] b)폐수 스트림으로부터 수소를 분리하고 분리된 수소의 적어도 일부분을 반응 지역에 재활용함;

[0319] c)폐수 스트림으로부터 물을 분리하고 분리된 물의 적어도 일부분을 반응 지역에 재활용함; 및

[0320] d)폴리올을 유출 스트림으로부터 회수함으로써 탄수화물 전환 반응기로 공급함으로써 탄수화물 전환 반응기로 탄수화물 및 리그닌을 포함하는 슬러리 공급원료를 공급한다.

[0321] 리그닌을 포함하는 2차 공급원료 스트림을 만들기 위해 유출 스트림으로부터폴리올과 같은 전환된 탄수화물을 회수한 후, 리그닌을 포함하는 2차 공급원료 스트림은 다시 선택적으로 가압될 수 있고, 리그닌을 페놀 및 복수의 리그닌 전환 산물의 요소로 전환하기 위해 리그닌 전환 반응기(500)로 공급될 수 있다.

[0322] 바람직한 일 구체예에서, 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과 같은 폴리올은 리그닌을 리그닌 전환 산물로 전

환하기 위한 수소 공여자로서 사용될 수 있다. 다른 구체예에서, 유출 스트림으로부터의 수소는 리그닌을 리그닌 전환 산물로 전환시키는 수소의 원천으로 사용될 수 있다. 또한, 유출 스트림으로부터의 물은 리그노-셀룰로오스계 바이오매스 공급원료를 전처리 하기 위한 처리수로서 재사용 또는 재활용될 수 있다.

[0323]

단위 작업이 설명되었으므로, 일 구체예 및 그것의 변형(variation)을 묘사하기 위하여 도 1에 의지할 수 있다. 도 1에 그려진 바와 같이, 리그노-셀룰로오스계 바이오 매스의 전환은 전처리 된 리그노-셀룰로오스계 바이오매스(20A 또는 20B) 또는 처리되지 않은 리그노-셀룰로오스계 바이오매스(10A 또는 10B) 둘 중 하나로 시작할 수 있다. A 스트림은, 리그닌을 전환시키기에 앞서 탄수화물을 유용한 산물로 전환하기 위하여 선택적 탄수화물 전환 공정으로 공급된다. 선택된 공급원료는 스트림(110)을 통하여 탄수화물 전환 반응기(100)로 들어간다. 수소와 같은 추가적인 반응물은 (120)으로 가해진다. 리그노-셀룰로오스계 바이오매스가 슬러리로서 가해지고 촉매가 사용된다면, 전환 후, 탄수화물 전환 산물은 탄수화물 전환 반응기(100)로부터 스트림(210)을 통해 탄수화물 전환 산물 회수(200)으로 통과된다. 두가지 유형의 탄수화물 전환 산물이 있을 수 있는데, 하나는 (220)을 통해 나가는 가스이다. 상기 가스는 스트림 개질과 같은 알려진 기술에 의하여 수소로 전환될 수 있는 메탄일 수 있다. 수소는 스트림(520)을 통해 수소를 리그닌 전환 반응기(500)로 도입시킴으로써 더 많은 탄수화물이나 리그닌을 전환하는데 사용될 수 있다. 상기 구체예가 에틸렌 글리콜을 생산한다면, 상기 에틸렌 글리콜은, 스트림(230)을 통하여, 에틸렌 글리콜을 프리폼(preform) 및 폴리에스터 병과 같은 완성된 폴리에스터 물건으로 후에 전환되는 폴리에스터 수지로 전환시키는 폴리에스터 제조 설비로 옮겨질 수 있다.

[0324]

탄수화물 전환 공정으로부터의 리그닌은 스트림(310)을 통하여 리그닌 슬러리 생성 단계(300)로 들어간다. 첫 번째 탄수화물 전환 단계가 없는 상기 구체예는 스트림 (20B) 및 (10B)에 의해 각각 그려진다. 본 발명자들에 의해 고려된 바와 같이, 이들은 곧바로 공급할 수 있고, 곧바로 슬러리 생성 단계(300)에 공급될 때 연속적으로 전환되는 것이 증명되었다. 보급수 또는 다른 용액이, 스트림(330)을 통해 가해지는 선택적 진공과 함께 스트림(320)을 통하여 가해진다.

[0325]

(20B) 또는 (10B) 중 어느 하나의 리그노-셀룰로오스계 공급원료가 이미 슬러리 형태라면, 단계(300)은 생략될 수 있고 스트림(10B) 또는 (20B)는 스트림(410)을 통해 곧바로 슬러리 펌프 또는 슬러리 펌프들(400)로 공급될 수 있다. 상기 설명된 바와 같은 펌핑 시스템은 슬러리의 압력을 리그닌 전환 반응기(500)의 반응기 전환 압력보다 더 크도록 증가시킨다. 슬러리를 리그닌 전환 반응기의 반응기 전환 압력보다 더 크게 가압한 후, 슬러리 펌프는 리그닌을 포함하는 슬러리를 스트림(510)을 통하여, 리그닌 전환 반응기(500)로 출구 밸브(450)를 통해 배출할 것이다. 리그닌 전환 반응기(500)는 리그닌 슬러리 및 적어도 첫 번째 촉매를 함유할 것이다. 수소는 스트림(520)을 통해 압력에서(at pressure) 리그닌 전환 반응기(500)로 들어갈 것이다. CSTR 같이, 리그닌 전환 산물은 리그닌 전환 반응기(500)로 내려와 정착한 촉매와 함께, 침적관(610)을 통해 위쪽으로 통과된다. 용기(vessel)(600)는 액체 고체 분리기인데, 상기 용기는 스트림(710)을 통하여 분리 용기(600)를 떠나고, 전체 시스템의 압력을 조절하는 배압 조절기(700)로 지나가는 가스 부산물을 가진다. 압력을 감소시킨 후, 가스는 스트림(720)을 통해 통과된다. 탄수화물이 리그닌 전환 반응기에 도입되었다면, 스트림(720)은 탄수화물의 전환 산물인 메탄을 포함할 것이고, 따라서 탄수화물 전환 공정은 리그닌 전환과 함께 현장에서 행해진다. 메탄은 예를 들어 스트림 개질을 통해 수소로 더 전환될 수 있고 공정에서 재사용될 수 있으며, 따라서 수소면에 있어서는 적어도 부분적으로 공정을 자급자족하도록 만든다.

[0326]

리그닌 전환 공정으로부터의 고체는, 스트림(620)에서 통과하는 고체 및 스트림(810)을 통하여 BTX 전환 단계(800)로 통과하는 액체와 함께 단계(600)내의 액체로부터 분리된다. 도 3의 스트림(650)은 리그닌 전환 공정으로부터 물의 분리를 보인다. 물이 액체 상에 존재할 동안에, (720)에는 일부 수증기 또한 존재할 수 있다. 도 1에 그려진 바와 같이, 본 구체예에서, 물의 적어도 일부분은 리그닌을 포함하는 슬러리를 만들거나 보충하기 위하여 재사용된다. 리그닌 전환 공정이 새로운 물 생산자이므로, 일부 물은 스트림(620)에서 제거된다.

[0327]

페놀의 BTX로의 전환은 이용가능한 몇몇 방법으로 잘 알려진 화학이다. 리그닌 전환이 대부분 페놀을 생산하므로, 알려진 방법에 의한 페놀의 전환은 당업자의 수준에서 잘 고려된다. 일단 BTX(벤젠, 톨루엔, 자일렌)가 형성되면 스트림(910)을 통해 BTX를 테레프탈 산으로 전환하고, 테레프탈 산을 에틸렌 글리콜과 반응시키고 폴리에스터 수지 및 폴리에스터 수지로부터의 그 뒤의 물건(900)을 만드는 전환 단계로 통과될 수 있다. 이들 산물을 테레프탈 산으로 전환하고, 테레프탈 산을 에틸렌 글리콜과 반응시키고 폴리에스터 수지 및 필름, 트레이, 프리폼, 병(bottles) 및 병(jars)과 같은 폴리에스터 수지로부터의 그 뒤의 물건을 만드는 것은 역시 당업자의 수준에서 쉽다.

[0328]

통합된 공정 실험

[0329] 재료 준비

[0330] 실험은 출발 원재료로서 밀짚(wheat straw)로부터 얻어진 조성물을 사용했다.

[0331] 원재료는 65분 동안 155℃의 온도의 물에서 소킹 처리되고 그 후 4분 동안 190℃의 온도에서 증기가 폭발했다.

[0332] 폭발된 증기 재료 및 소킹 재료로부터의 액체는, 함께 혼합되었고 효소의 가수분해, 에탄올로의 발효 및 증류되었다.

[0333] 사용된 상세한 파라미터들은 실험에 대해 관련있지 않은 것으로 간주되었고, 이에 한해 조성물의 백분율 내용물이 보존되었다.

[0334] 증류 후의 액체 및 고체 혼합물은 80℃의 온도에서 15 bar로 가압되었는데, 상기 가압은 밀집하고 조밀한 고체를 얻기 위한 것이고, 상기 고체는 55%의 건조 물질 내용물을 갖고 건조물 기준으로 다음의 조성물에 의해 특징지어진다.

표 5

[0335] 리그닌 공급원료 분석

요소	백분율 내용물(percentage content)
재(Ash)	13.04
리그닌	49.71
글루칸	21.77
자일란	6.81
다른 화합물	8.67

[0336] 리그닌이 풍부한 조성물은 0℃보다 낮은 온도에서 실험 수행 전까지 얼린상태로 보존되었다.

[0337] 리그닌 전환 절차(procedure)

[0338] 다음 절차는 특별히 명시되지 않으면 기포 컬럼을 사용하지 않는 모든 실험에 적용된다.

[0339] 냉동된 리그닌이 풍부한 조성물은, 자연적으로 20℃의 온도에 도달할 때까지 해동된다.

[0340] 탈이온화수는, 각 실험에서 계획된 슬러리 내의 최종적 리그닌이 풍부한 조성물 농도에 도달하기 위하여, 리그닌이 풍부한 조성물에 가해진다. 혼합물은 블렌더(Waring Blender, model HGBSS6)로 주입되고, 균질한 슬러리에 도달하기 위해 10분동안 간헐적(예컨대, 30초간 펄스되고(pulsed), 30초간 멈추는)으로 완전히 혼합됐다. 슬러리의 균질성은 시각으로 평가됐다.

[0341] 슬러리는 지속적인 교반과 함께 혼합 탱크로 주입되었다. 혼합 탱크는 스테인리스 스틸로, 모든 포트 볼 밸브를 갖춘 Chandler Quizix QX 듀얼 실린지 펌프에 연결된 바닥 배출 포트를 가진 디쉬(dish) 바닥 탱크이고, 리그닌 전환 반응기에 연결되었다. 펌프 배출은 배관을 써서 반응기로 연결되었다.

[0342] 리그닌 전환 반응기는 듀얼 45° 경사진 터빈 날개, 냉각 코일, 분리된 가스 및 슬러리 공급 포트 및 배출 침적관을 갖춘 Parr 4575 반응기였다. 반응기는 각 실험의 실험적 조건에 따라 (~220mL)의 물 및 촉매(Johnson Matthey A-5000 스폰지 촉매)로 충전되었고 봉인되었다. 도입된 촉매의 중량은 촉매의 중량과 일 체류 시간에 리그닌 전환 반응기에 가해지는 리그닌이 풍부한 조성물의 건조물 중량 사이의 비율로서 나타내어진다. 20℃의 온도에서 수소는 48.3 bar의 압력에 도달할 때까지 리그닌 전환 반응기로 주입되었다. 리그닌 전환 반응기는 반응기 온도의 90%에 상응하는 온도까지 가열되었고, 수소의 연속 흐름은 리그닌 전환 반응기로 이동되었다. 리그닌 전환 반응기는 산물 수용기로 연결되고 25℃에서 유지되었다. 압력은 리그닌 전환 반응기에 연결된 압력 변환기(Ashcroft Type 62)를 수단으로 측정되었고 산물 수용기의 하류에 위치한 배압 조절기(Dresser Mity Mite 5000, model 91)를 수단으로 조절되었다. 온도는 반응 온도까지 증가되었고 리그닌을 포함하는 슬러리의 흐름은 리그닌 전환 반응기로 도입되었다. 슬러리 유량은 가동 조건에서 각 실험에 반응기 내 리그닌 공급의 체류 시간을 얻기 위해 계산되었다. 3 체류 시간에 상응하는 시간 후에 정상상태에 도달하는 것이 고려되었고, 고체 및 액체 반응 산물이 1 체류 시간에 상응하는 시간 동안 수용기에 모였다. 수용기는 대기압으로 감압되었고, 비-가스의 반응 산물이 메틸 삼차 부틸 에테르 유기 용액으로 추출되고, 여과되었고, 액체 상은 분별깔때기에 의해 분리되었다.

[0343] 이 시스템은 2 교대(약 16시간)에 이르기까지, 멈추지 않고 여러번 연속적으로 가동되었다.

[0344] 실험은 설명된 절차에 따라 이 행되었다. 실험의 파라미터는 표 6에 기록된다.

표 6

[0345] 실험의 파라미터

Exp. No.	Temp (°C)	H2 흐름 (sccm)	압력 (bar)	유량		리그닌 이 풍부 한 조성 물 농도 (wt%)	체류 시간 (min)	리그닌 이 풍부 한 조성 물에 대 한 촉매 비율	처리된 리그닌 (이론 적의 %)	% 촉매 손 실
				슬러리 (mL/min)	고체 (g/min)					
1	340	150	156.1	2.8	0.42	15	53	0.50		
2	340	500	173.4	5.6	0.84	15	26	2.60		
3	340	500	173.4	2.8	0.42	15	51	1.25		
4	305	100	122.4	3.8	0.19	5	45	0.25	3.1	13.3
5	325	100	166.5	3.8	0.19	5	42	0.25	0.2	1.7
6	305	800	122.4	3.8	0.19	5	45	2.00	0.6	1.3
7	325	100	166.5	2.3	0.12	5	70	0.25	0.3	1.1
8	305	100	122.4	3.8	0.57	15	45	2.00	20.8	18.4

[0346] 실험은 다음 주산물을 생산했다:

[0347] 표 6, 실험 4에 대한 리그닌 전환 산물(이하 표 7)

표 7

산물 ID	상대적인 양(G.C의 면적%) (Relative Amount (Area % of G.C.))				
	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8
2-Methoxyphenol	10.908	13.87	6.337	11.641	6.578
2,6-Dimethoxyphenol	8.673	9.69	5.918	7.229	5.315
4-Ethyl-2-methoxy-phenol	8.139	9.728	8.729	9.994	8.802
2,6-Dimethoxy-4-propylphenol	5.764	3.063	8.458	5.261	7.637
2-Methoxy-4-propyl-phenol	5.118	2.322	5.417	4.042	5.798
4-Ethylphenol	4.563	5.335	5.265	6.228	5.081/ 1.38
1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone	4.288	2.943		1.868	1.635
2,6-Dimethoxy-4-ethylphenol	3.859	3.529	6.363	2.634	3.02
Cyclopentanone	2.57	1.667	1.764	1.087	
2-Methyl-2-Cyclopenten-1-one	2.233	2.525		2.431	1.244 3 methyl?
2-Methoxy-4-methylphenol	2.153	2.576	2.12	2.18	1.377
2-methyl-Cyclopentanone	2.142		1.772	2.194	1.208
Phenol	1.932	2.808		2.753/ 2.054	
2,6-Dimethoxy-methylphenol	1.858	2.504	2.107	1.975	1.365
2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	1.239	1.184	2.987	1.192	1.179
2-Methyl-Cyclopentanone		1.324			1.208
>C20 Aliphatic			2.114		
>C20 Aliphatic			1.902		
Formic Acid, 1,1, dimethylethyl ester			1.406		
Cyclohexanol			1.263		
>C10 Aliphatic			1.146		
>C20 Aliphatic			1.131		
2,3-Dimethyl-2-Cyclopenten-1-one				1.329	
Eugenol				1.086	1.435
Cyclohexanone, 3-ethenyl				1.074	1.559
Flopropione					1.471
>C20 Aliphatic					1.228

- [0349] 이들 정체불명의 종합 화합물은, 표에 실린 화합물과 라이브러리에서 20%의 일치율을 가졌고 따라서 그들은 탄소의 수에 의하여만 언급된다.
- [0350] **폐수 재활용 처리**
- [0351] 촉매적 수소화의 리그닌 전환 공정이, 공정으로 들어가는 증류폐액의 물로부터 많은 오염물질을 제거한다는 것 역시 발견되었다.
- [0352] 이는 리그닌 전환 공정에 앞서 발효(탄수화물 전환 공정)로부터의 증류폐액의 CODs로 알려진 화학적 산소 요구량을 분석하고, 리그닌 전환 공정 이후 물 상태로부터의 CODs를 분석함으로써 쉽게 설명된다.
- [0353] 관측에 의해, 클래스 샘플 용기 내의 처리되지 않은 증류폐액은 짙은 갈색의 균질 용액으로 보였다. 리그닌 전환 공정에서 공정되기에 앞서 액체 분획이 짙은 갈색에서 검은색으로되었는데, 이는 많은 양의 가용성 오염물질을 가리킨다. 리그닌 전환 공정(리그노-셀룰로오스계 바이오매스 공급원료의 일부로서)을 통해 물을 통과시킨 후, 상기 물은 유기 산물로부터 분리되었다. 상기 물은 더이상 어둡지 않았으나, 호박 밀짚 금색(amber straw gold)이었다.
- [0354] CODs를 측정하였을 때, 처리되지 않은 증류폐액은 54,000 mg/L의 COD였다. 리그닌 전환 공정에서 공정을 한 후 물의 CODs는 69%의 CODs감소하여, 1,7000 mg/L였다.
- [0355] 그러므로, 본 공정의 일 구체예는 COD 농도가, 리그닌 전환 공정의 리그닌 공급원료의 수상(aqueous phase)의 COD 농도의 바람직하게 50%보다 작은 COD를 갖는 수상을 생산할 것이다. 40% 미만이 더욱 바람직하고 32% 미만 이 가장 바람직하다.
- [0356] 수상은, 탄수화물 전환 단계에서 증기 폭발 또는 세탁수 또는 발효 스트림의 물을 소킹(soaking)하면서 COD 제거 또는 COD 농도의 감소와 함께 또는 없이, 재활용 또는 재사용될 수 있다; 또는 슬러리 생성 또는 보급수의 일부분으로서 리그닌 전환 단계에서 재활용 또는 재사용될 수 있다.
- [0357] 수상의 단지 10%의 재사용 또는 재활용은 폐수 처리를 위한 많은 영향을 갖는데, 상기 재사용 또는 재활용은 탄수화물 전환 공정, 리그닌 전환 공정, 또는 통합 공정을 가동하는 비용의 상당한 부분이다.
- [0358] 리그닌-셀룰로오스계 공급원료로부터의 물은 제거되고, 시각적 분석적으로 리그닌 전환 공정에서 처리되기 앞서 평가되었다.
- [0359] 상기 물의 재사용은 도 3에 그려지는데, 반응으로부터의 물의 적어도 일부분은 리그닌 전환 산물로부터 분리되고 공정에서 재사용된다. 스트림(650)으로서 그려진 물은, 스트림(320)에서 슬러리 또는 탄수화물 전환의 (120)에서 가수분해의 부분으로서 사용될 수 있거나, 전처리의 증기 폭발 단계 또는 소킹에서 사용될 수 있다. 재사용되지 않는다면, 물은, 보통, 이후의 환경으로의 재도입을 위한 정화 및 폐수 처리로 보내진다.
- [0360] **분석적인 측정**
- [0361] **1. 리그닌이 풍부한 조성물의 조성**
- [0362] 리그닌이 풍부한 조성물의 조성은 다음 표준 절차에 따라서 결정된다:
- [0363] **바이오매스 내 구조 탄수화물 및 리그닌의 측정**
- [0364] 실험실 분석적 절차(LAP) 이슈 데이트 : 4/25/2008
- [0365] 기술 보고서(Technical Report) NREL/TP-510-42618 개정된(revised) 2008년 4월
- [0366] **바이오매스 내 추출물의 측정(determination)**
- [0367] 실험실 분석적 절차(LAP) 이슈 데이트 : 7/17/2005
- [0368] 기술 보고서(Technical Report) NREL/TP-510-42619 2008년 1월
- [0369] **조성 분석을 위한 샘플의 준비**
- [0370] 실험실 분석적 절차(LAP) 이슈 데이트 : 9/28/2005
- [0371] 기술 보고서(Technical Report) NREL/TP-510-42620 2008년 1월
- [0372] **바이오매스 내 전체 교체; 및 액체 공정 샘플 내 전체 용해된 고체의 측정**

- [0373] 실험실 분석적 절차(LAP) 이슈 데이터 : 3/31/2008
- [0374] 기술 보고서(Technical Report) NREL/TP-510-42621 개정된 2008년 3월
- [0375] **바이오매스 내 재의 측정**
- [0376] 실험실 분석적 절차(LAP) 이슈 데이터 : 7/17/2005
- [0377] 기술 보고서(Technical Report) NREL/TP-510-42622 2008년 1월
- [0378] **분획 공정 샘플 내 당, 부산물, 및 퇴화물의 측정**
- [0379] 실험실 분석적 절차(LAP) 이슈 데이터 : 12/08/2006
- [0380] 기술 보고서(Technical Report) NREL/TP-510-42623 2008년 1월
- [0381] **전처리된 바이오매스 재료 내 비용해성 고체의 측정**
- [0382] 실험실 분석적 절차(LAP) 이슈 데이터 : 03/21/2008
- [0383] 기술 보고서(Technical Report) NREL/TP-510-42627 2008년 3월
- [0384] **2. 액체 산물의 조성**
- [0385] 액체 산물의 조성은 다음 절차 및 파라미터에 따라, Agilent 7890 가스 크로마토그램 및 Agilent 5975C 질량 탐지기를 수단으로 측정되었다.
- [0386] **가스 크로마토그램 내 인젝터 파라미터**
- [0387] 주입 부피 : 2ul
- [0388] 펄스드 스플트 인젝션(Pulsed split injection)
- [0389] 인젝션 펄스드(injection pulsed) 압력 : 0.5분동안 50 psi
- [0390] 온도 : 220℃
- [0391] 압력 : 20.386 psi
- [0392] 셉텀 퍼지(Septum purge) : 3 ml/min
- [0393] 분할 비율(split ratio) : 10:1
- [0394] 분할 흐름 13ml/min
- [0395] **분석적 컬럼 :**
- [0396] 컬럼 : Restek RXI-5Sil MS, 30 미터, 0.25 mm ID, 0.5um df
- [0397] 흐름 (He): 1.3 ml/min
- [0398] **MSD 전제선 : (질량 탐지기)**
- [0399] 온도 특성 : 전체 운행 동안 280℃
- [0400] 컬럼 전제선 : HP-101 메틸 실록산-101 메틸 실록산 : 12m×200um×0.25um
- [0401] **오븐 파라미터 : (컬럼에 연결된)**
- [0402] 1분 동안 40℃
- [0403] 0분 동안 12℃/min 에서 220℃(12℃/min to 220℃ for 0 min)
- [0404] 17분동안 30℃/min 에서 300℃(30℃/min to 300℃ for 17 min)
- [0405] **탐지기 파라미터 :**
- [0406] 온도 : 310℃
- [0407] H2 흐름 : 45 ml/min

[0408]

공기 흐름 : 450 ml/min

[0409]

보급 흐름(make up flow) : 26.730 ml/min

[0410]

MS 습득(acquisition) 파라미터 :

[0411]

EM 전압 : 1871

[0412]

로우 매스(low mass) : 10

[0413]

하이 매스(high mass) : 350.00

[0414]

한계점 : 25

[0415]

샘플 : 3

[0416]

MS 원료 : 230℃

[0417]

MS 쿼드(quad) : 150℃

[0418]

산물 및 액체 산물의 중량에 비례하는 관련된 백분율 내용물은 NIST 2008 peak identification 소프트웨어 수단을 확인되었다. 전체 스펙트럼 면적의 1%보다 큰 면적에 상응하는 산물만이 보고되었다.

[0419]

3. 고체 산물의 조성

[0420]

여과된 고체는 건조되고 이후 재가 되었다. 탄 부분은 미반응 리그닌으로 여겨진다. 재 부분은 니켈 촉매로 여겨진다.

[0421]

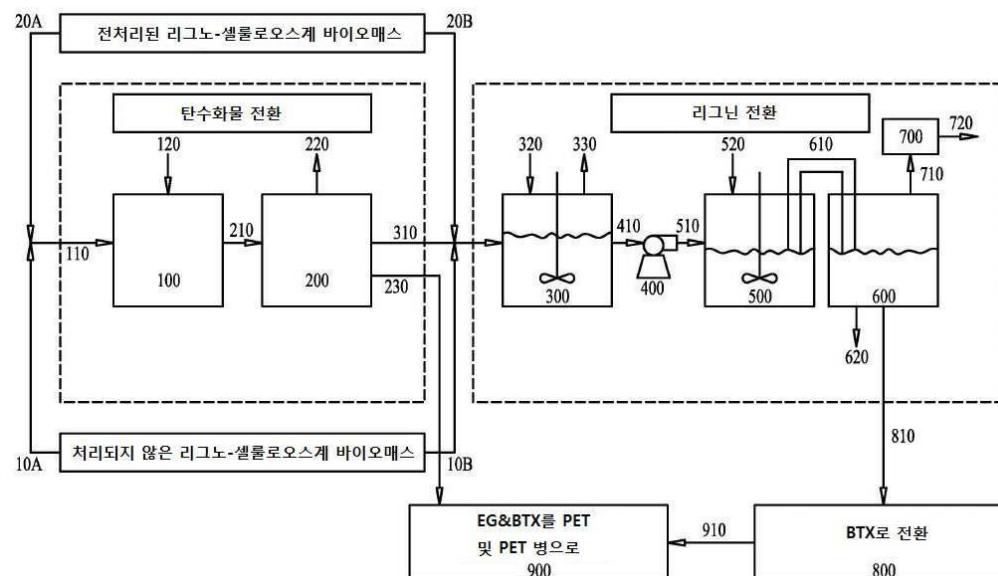
4. 가스 산물의 조성

[0422]

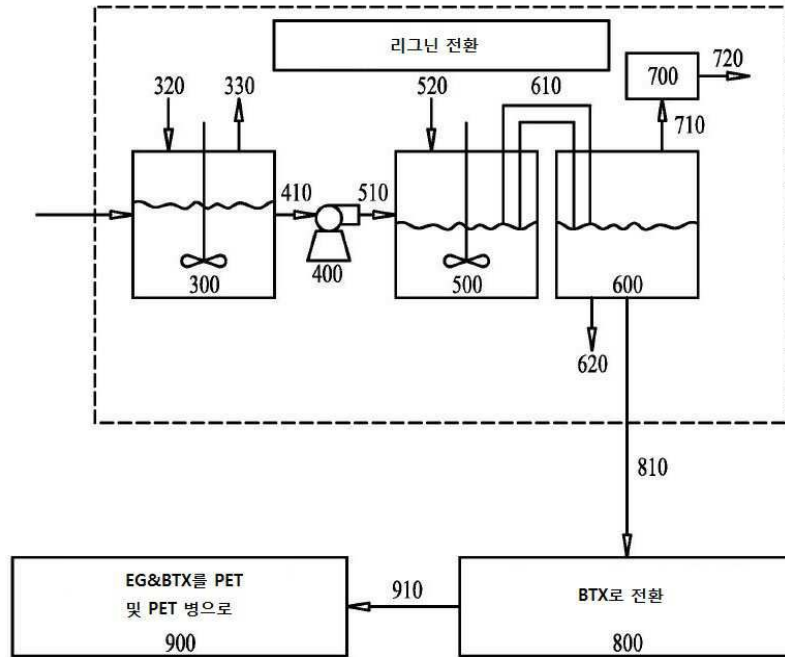
비응축 가스가 가스 크로마토그래피에 의해 확인되었다.

도면

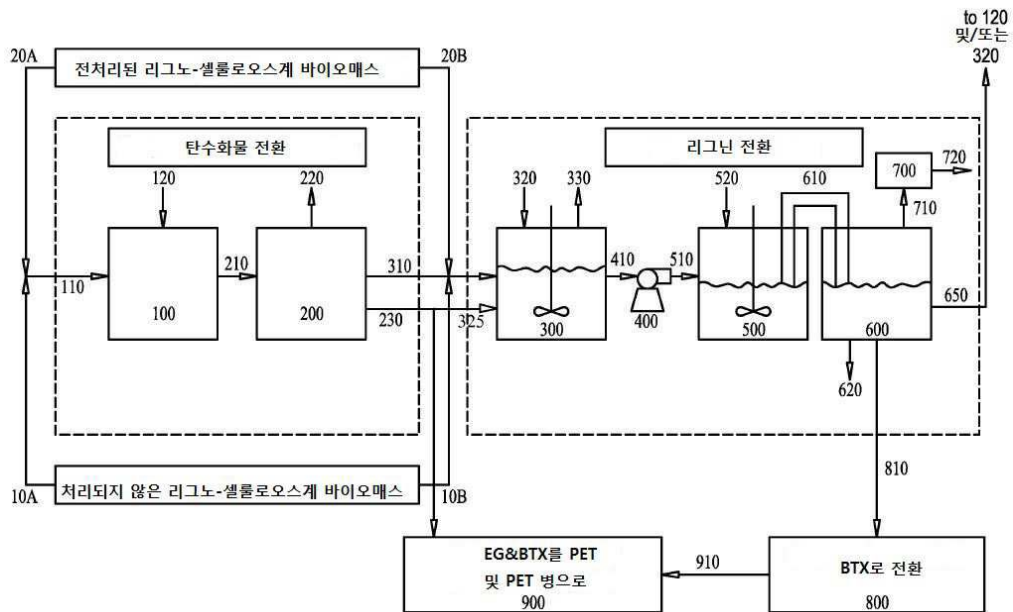
도면1



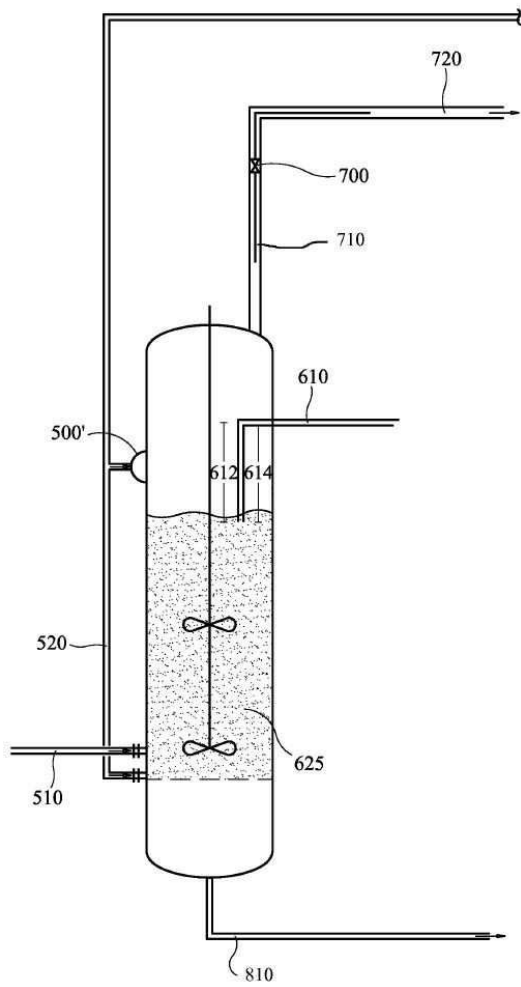
도면2



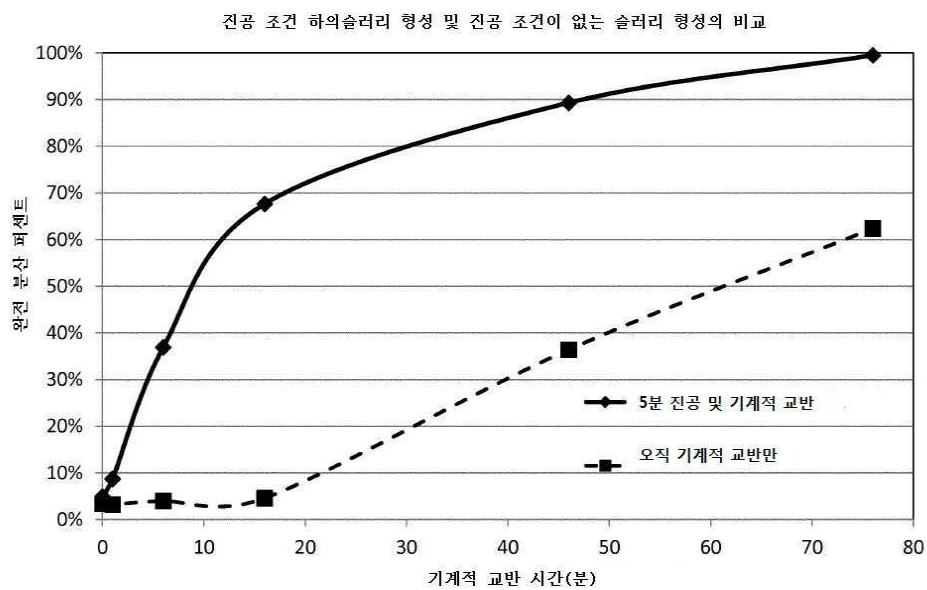
도면3



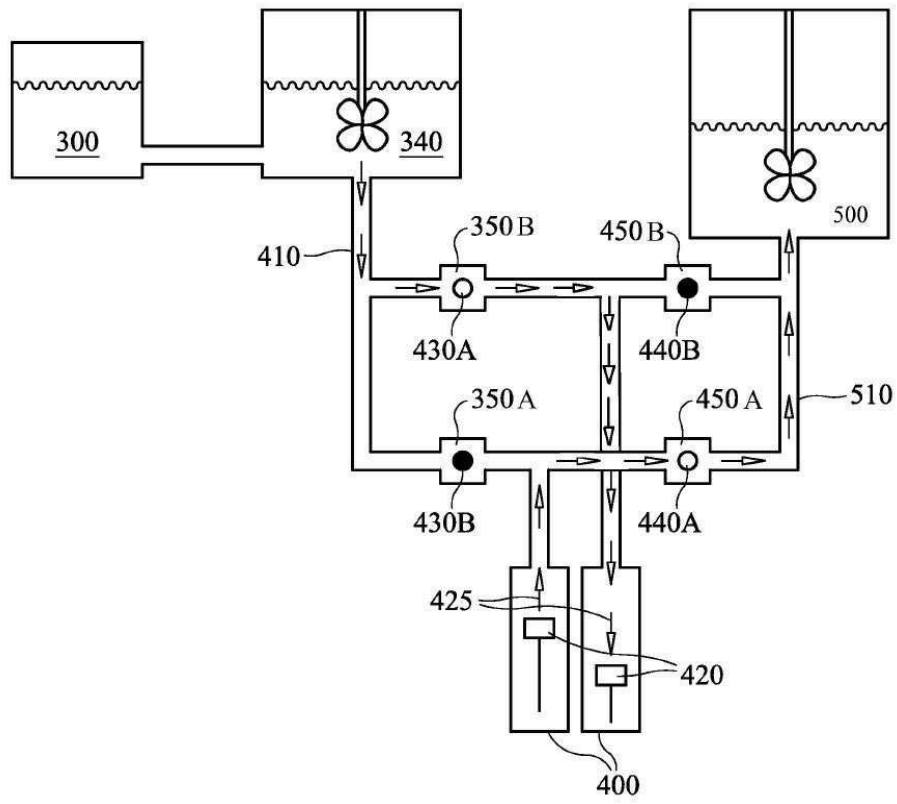
도면4



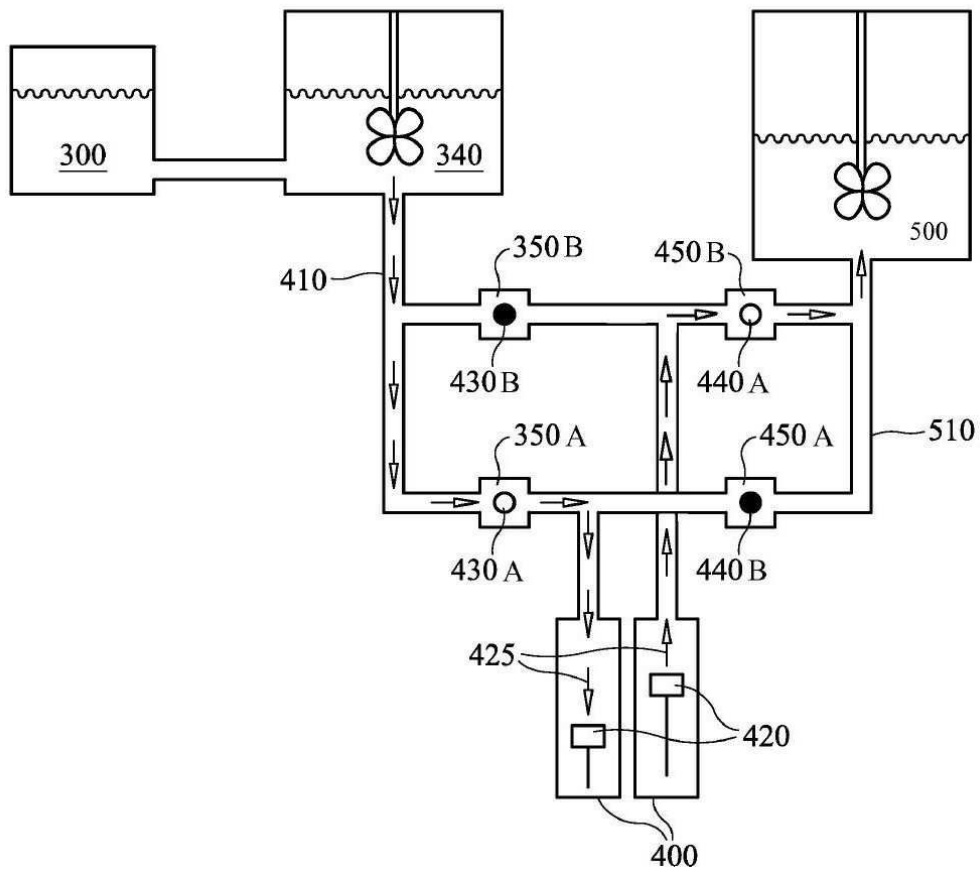
도면5



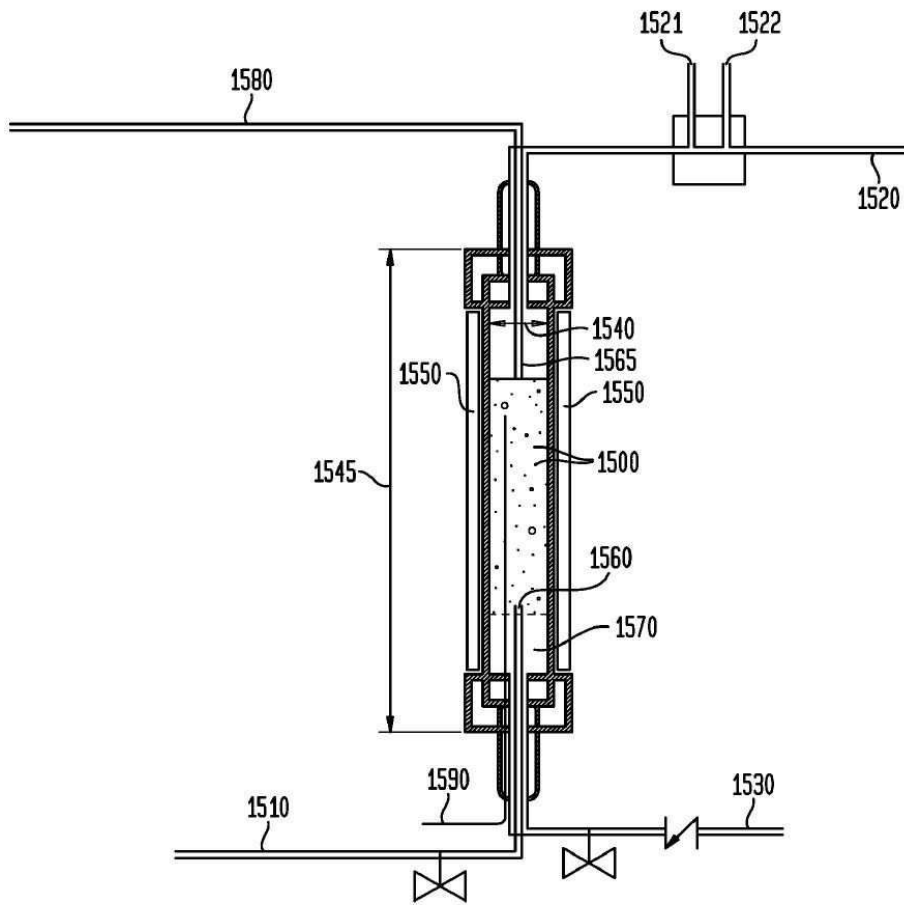
도면6



도면7



도면8



도면9

