(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0003673
(43) 공개일자 2025년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07G 1/00 (2011.01) *B01D 11/02* (2006.01)
C08L 97/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07G 1/00 (2013.01)
B01D 11/0288 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7036615
(22) 출원일자(국제) 2023년04월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월01일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2023/053331
(87) 국제공개번호 WO 2023/194866
국제공개일자 2023년10월12일
(30) 우선권주장
2250426-0 2022년04월04일 스웨덴(SE)

(71) 출원인
스토라 엔소 오와이제이
핀랜드 에프아이엔-00101 헬싱키 피엘 309
(72) 발명자
올손, 빌헬름
스웨덴, 18331 테뷔, 네스뷔달스베겐 2, 14층
스톡웰, 울리카
스웨덴, 118 52 스톡홀름, 마리아 프레스트고르드 가타 5
뵈르크, 마리아
스웨덴, 653 49 칼스타드, 링가탄 39
(74) 대리인
강명구

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **리그닌 정제 방법**

(57) 요 약

본 발명은 고체 형태의 리그닌을 제공하는 단계, 리그닌을 산성 수용액에 침지시켜 금속을 리그닌에서 산성 수용액으로 제거하는 단계 및 정제 리그닌을 산성 수용액에서 분리하는 단계를 포함하는 리그닌 정제 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 200 ppm 미만의 총 금속 함량을 갖는 리그닌에 관한 것이다. 본 발명에 개시된 정제 리그닌은 탄소 농축 재료로 더욱 가공될 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08L 97/005 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리그닌을 정제하는 방법으로서, 다음 단계를 포함하는 방법:

a) 고체 형태의 리그닌을 제공하는 단계;

b) 6 미만의 pH를 갖는 산성 수용액을 제공하는 단계;

c) 리그닌을 산성 수용액에 15 분 이상 동안 침지시켜 (여기서 침지 동안 산성 수용액의 온도는 40℃ 내지 100℃ 범위임), 금속을 리그닌에서 산성 수용액으로 제거하여 상기 정제 리그닌을 수득하는 단계;

d) 수득된 정제 리그닌을 산성 수용액에서 분리하는 단계; 및

e) 선택적으로 분리된 정제 리그닌을 세척하는 단계;

여기서 리그닌은 방법의 모든 단계 동안 고체 형태로 유지됨.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 크래프트 리그닌인 방법.

청구항 3

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 500 ppm 이상의 총 금속 함량을 갖는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 18 ppm 이상의 알루미늄 함량; 18 ppm 이상의 칼슘 함량; 16 ppm 이상의 철 함량; 30 ppm 이상의 칼륨 함량; 45 ppm 이상의 마그네슘 함량; 11 ppm 이상의 망간 함량; 및 400 ppm 이상의 나트륨 함량을 갖는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 리그닌은 입자 형태로 제공되고 상기 리그닌 입자의 입자 크기 분포는 80 wt-% 이상의 입자가 0.2 mm 미만의 직경을 갖도록 하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 산성 수용액 중 산의 총량은 산성 수용액에 침지된 리그닌의 건조 중량을 기준으로 0.1 내지 6 wt% 범위인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 산성 수용액은 적어도 하나의 유기산을 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 적어도 하나의 유기산은 포름산 및 옥살산 중에서 선택되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)에서 분리는 여과를 사용하여 수행되는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c-d 및 선택적으로 e)는 한 번 이상 반복되는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 분리된 리그닌은 수성 세척 용액으로 세척되는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 분리되고 선택적으로 세척된 리그닌을 건조하는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 수득된 정제 리그닌은 200 ppm 미만의 총 금속 함량을 갖는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 수득된 정제 리그닌은 15 ppm 미만의 철 함량을 갖는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 수득된 정제 리그닌은 10 ppm 미만의 망간 함량을 갖는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 수득된 정제 리그닌은 17 ppm 미만의 알루미늄 함량; 16 ppm 미만의 칼슘 함량; 10 ppm 미만의 칼륨 함량; 42 ppm 미만의 마그네슘 함량; 및 30 ppm 미만의 나트륨 함량을 갖는 방법.

청구항 17

200 ppm 미만의 총 금속 함량을 갖는 리그닌.

청구항 18

제17항에 있어서, 15 ppm 미만의 철 함량을 갖는 리그닌.

청구항 19

제17항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 10 ppm 미만의 망간 함량을 갖는 리그닌.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 17 ppm 미만의 알루미늄 함량; 16 ppm 미만의 칼슘 함량; 10 ppm 미만의 칼륨 함량; 42 ppm 미만의 마그네슘 함량; 및 30 ppm 미만의 나트륨 함량을 갖는 리그닌.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 크래프트 리그닌인 리그닌.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리그닌을 정제하는 방법에 관한 것이며, 여기서 금속이 리그닌에서 제거된다. 또한, 본 발명은 총 금속 함량이 200 ppm 미만인 리그닌에 관한 것이다. 정제된 리그닌은 탄소 농축 재료와 같은 최종 제품으로 더 가공될 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 방향족 고분자인 리그닌은 예를 들어 목재의 주요 구성성분으로, 셀룰로스에 이어서 지구상에서 두 번째로 가장 풍부한 탄소원이다. 최근 몇 년간, 펄프 제조 공정으로부터 고도로 정제된 고체의 특화된 형태로 리그닌을 추출하는 기술의 개발 및 상용화로써, 현재 석유화학 산업으로부터 공급되는 주로 방향족인 화학 전구체의 가능한 재생가능 대체물로서 상당한 주목을 받고 있다.

[0003] 오늘날, 상업적으로 가장 의의가 있는 리그닌 공급원은 크래프트 리그닌이다. 이 리그닌은 크래프트 공정을 통

해 경재 또는 연재에서 얻어진다. 리그닌은 예를 들어 막여과 또는 한외여과를 이용하여 알칼리성 흑액에서 분리될 수 있다. LignoBoost은 일반적인 분리 공정 중 하나이며 예를 들어 WO2006031175 A1에 기술되어 있다. 이 공정에서, 리그닌은 보통 이산화탄소를 첨가함으로써 pH 수준을 감소시키는 것을 통해 알칼리성 흑액에서 침전되고 여과된다. 리그닌 필터 케이크는 다음 단계에서 일반적으로 황산을 사용하여 산성 조건하에 재슬러리화되고 세척된다. 침전된 세척 리그닌은 그대로 사용되거나 더욱 건조될 수 있다.

[0004] 흑액은 크래프트 공정에서 부산물로서 쉽게 입수 가능하며 따라서 비용 효율적인 리그닌 공급원이다. 그러나, 흑액이 대부분 목재 및 펄프화 공정 동안 사용된 조제 화학물질에서 유래한 일정량의 금속을 포함하므로, 흑액에서 침전된 리그닌도 일정량의 금속을 포함할 것이다. 일반적으로, 리그닌은 상대적으로 높은 수준의 나트륨 및 칼륨뿐만 아니라, 더 적은 양의 다른 금속, 예컨대 알루미늄, 칼슘, 철, 마그네슘 및 망간을 포함할 것이다. 리그닌은 미량의 다른 금속을 포함할 수도 있다.

[0005] 나트륨 및 칼륨과 같은 일부 금속은 분리 공정 동안 산성 세척 단계에 의해 침전된 리그닌에서 대부분 제거될 수 있다. 그러나 다른 금속은 침전된 리그닌에서 제거하기가 더 어렵다. 많은 잠재적인 응용분야에서, 예컨대 바이오연료에서 그리고 탄소 섬유 및 탄소 분말과 같은 탄소 농축 재료로 전환시키기 위해, 특히 재료의 기능을 방해할 수 있는 금속의 양과 관련하여, 사용된 리그닌이 고순도를 갖는 것이 중요하다. 이는 리그닌을 에너지 저장 응용분야에서 사용될 탄소 농축 재료로 전환시키려고 의도할 경우 특히 중요하다. 구체적으로, 철 및 망간과 같은 전이 금속이 리그닌에서 얻은 탄소 농축 재료를 포함하는 에너지 저장 응용분야에 존재하는 경우, 에너지 저장 장치의 장기 안정성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 충전 및 방전 중에 전이 금속의 석출에 의해 야기되고, 전이 금속에 의해 촉매화되는 반응에 의한 전해질의 분해에 의해서도 야기되는 것으로 생각된다.

[0006] 리그닌은 유기용매(organosolv) 공정 또는 리그닌 가수분해와 같은 다양한 분별 방법을 통해 얻을 수도 있다. 그러나 유기용매 공정은 크래프트 공정과 비교하여 리그닌 생산에 있어서 상업적으로 관심이 더 적다.

[0007] 리그닌에서 금속을 제거하려는 다양한 시도가 이루어졌다. 이러한 방법들에 대해 공통적인 것은 이들이 많은 추가적 가공 단계를 포함하여 다소 복잡하다는 점; 및/또는 이들이 금속 제거 효율이 충분히 효율적이지 않아 불충분한 순도 수준 및/또는 긴 세척 시간을 유발한다는 점이다.

[0008] KR101451299 B1은 회분 함량이 낮은 리그닌을 얻기 위해 리그닌이 반복적으로 용해되고 침전되는 방법을 개시한다. 그러나, 많은 추가 공정 단계가 필요하다.

[0009] WO2020013752 A1은 리그닌이 산성 수성 용매에 용해되는 방법을 개시한다. 상 분리를 통해 하나의 상은 리그닌이 풍부한 상이고 다른 상은 리그닌이 부족하며 리그닌에서 추출된 금속 양이온을 포함하는 2상 시스템을 얻는다. 그러나 많은 추가 공정 단계가 필요하다.

[0010] 따라서, 정제 리그닌이 고순도의 재료가 요구되는 응용분야에서도 사용될 수 있도록, 수득된 정제 리그닌이 충분히 낮은 금속 함량을 갖는 개선된 리그닌 정제 방법이 필요하다. 또한, 이 방법은 비용 효율적이고 대규모 제조와 양립 가능해야 한다.

발명의 내용

[0011] **발명의 요약**

[0012] 본 발명의 목적은 종래 기술 방법의 단점 중 적어도 일부를 제거하거나 완화하는 개선된 리그닌 정제 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 수득된 리그닌이 감소된 총 금속 함량을 갖는 리그닌 정제 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 대규모 제조에 적합한 리그닌 정제 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 위에 언급한 목적뿐만 아니라 본 발명에 비추어 당업자에 의해 실현될 다른 목적이 본 발명의 다양한 양태에 의해 달성된다.

[0016] 제1 양태에 따르면, 본 발명은 다음 단계를 포함하는 리그닌 정제 방법에 관한 것이다:

[0017] a) 고체 형태의 리그닌을 제공하는 단계;

[0018] b) 6 미만의 pH를 갖는 산성 수용액을 제공하는 단계;

[0019] c) 리그닌을 산성 수용액에 15 분 이상 동안 침지시켜 (여기서 침지 동안 산성 수용액의 온도는 40℃ 내지 100

℃ 범위임), 금속을 리그닌에서 산성 수용액으로 제거하여 상기 정제 리그닌을 수득하는 단계;

[0020] d) 수득된 정제 리그닌을 산성 수용액에서 분리하는 단계; 및

[0021] e) 선택적으로 분리된 정제 리그닌을 세척하는 단계

[0022] 여기서 리그닌은 방법의 모든 단계 동안 고체 형태로 유지된다.

[0023] 제1 양태에 따른 본 발명의 방법은 리그닌을 15 분 이상 동안 40℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 산성 수용액에 침지시켜 금속을 고체 형태의 리그닌에서 제거할 수 있다는 놀라운 실현에 기초한다. 이는 빠르고 추가 방법 단계를 거의 포함하지 않으며, 흑액에서 리그닌을 생산하는 동안 사용되는 기존 처리 장비를 사용하여 수행될 수 있는 리그닌 정제 방법을 가능하게 한다. 따라서 이 방법은 대규모 제조와 양립 가능하다.

[0024] 제2 양태에 따르면, 본 발명은 200 ppm 이하의 총 금속 함량을 갖는 리그닌에 관한 것이다.

[0025] 금속 함량이 낮은 리그닌 재료는 다양한 응용분야에서, 예컨대 바이오연료에서 그리고 탄소 섬유 및 탄소 분말과 같은 탄소 농축 재료로의 전환을 위해, 특히 에너지 저장 응용분야에서 사용하기 위해 관심대상이 된다.

[0026] **상세한 설명**

[0027] 제1 양태에 따른 방법의 단계 a)는 고체 형태의 리그닌을 제공하는 것을 포함한다. 본 명세서 전반에 걸쳐 표현 "리그닌"은 임의의 종류의 리그닌, 예를 들어 경목, 연목 또는 환형 식물로부터 유래한 리그닌을 포함하는 것으로 의도된다. 또한, 리그닌은 화학적으로 변성될 수 있다. 바람직하게는, 리그닌은 본 발명에 따른 공정에서 사용되기 전에 정제 또는 분리된다. 리그닌은 본 발명에 따른 공정에서 사용되기 전에 흑액으로부터 분리되고 선택적으로 추가로 정제될 수 있다. 정제는 전형적으로 리그닌 재료의 순도가 리그닌 재료의 건조 중량을 기준으로 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 98% 이상이 되도록 한다. 따라서, 본 발명의 공정에 따라 사용되는 리그닌 재료는 바람직하게는 리그닌 재료의 건조 중량을 기준으로 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 더욱 바람직하게는 2% 미만 불순물, 예컨대 셀룰로스 및 무기 화합물을 포함한다.

[0028] 리그닌은 유기용매 공정 또는 크래프트(Kraft) 공정과 같은 다양한 분획 방법을 통해 수득될 수 있다. 바람직하게는, 제1 양태에 따른 방법의 단계 a)에서 제공된 리그닌은 크래프트 리그닌, 즉 크래프트 공정을 통해 수득된 리그닌이다. 바람직하게는, 크래프트 리그닌은 경목 또는 연목, 가장 바람직하게는 연목으로부터 수득된다.

[0029] 리그닌은 일반적으로 LignoBoost 공정으로 지칭되는, WO2006031175 A1에 개시된 공정을 사용하여 수득될 수 있다. 전형적으로, 이 공정은 산성화에 의해 알칼리성 흑액에서 리그닌을 침전시키는 단계; 침전된 리그닌의 분리 단계; 및 산성 조건하에 리그닌을 한 번 이상 재슬러리화하는 단계를 포함한다. 수득된 리그닌은 건조되고 분쇄되어 고체 입자로서 제공될 수 있다. 이 방법에 의해 수득된 리그닌은 주로 목재 공급원 및 펄핑 공정 중에 첨가되는 쿠킹 화학물질에서 기인하는 500 ppm 내지 5000 ppm 범위의 총 금속 함량을 전형적으로 갖는다. 수득된 리그닌의 pH는 전형적으로 3 내지 4의 범위이다. 수득된 리그닌의 황 함량은 전형적으로 약 1-3 wt%이다. 이 리그닌은 본 발명의 방법의 바람직한 시작 재료이다.

[0030] 본원에서 사용 시 용어 "총 금속 함량"은 리그닌에 존재하는 금속의 총량을 지칭한다. 전형적으로 리그닌에 존재하는 금속은 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 철 및 망간이다. 미량의 다른 금속도 존재할 수 있다. 금속 함량은 무기 원소 분석에 의해 결정될 수 있다. 총 금속 함량은 모든 개별 금속의 양을 합하여 결정된다. 한 구현예에서, 제1 양태에 따른 본 방법의 단계 a)에서 제공된 리그닌은 500 ppm 이상, 바람직하게는 600 ppm 이상, 더욱 바람직하게는 700 ppm 이상의 총 금속 함량을 갖는다. 또 다른 구현예에서, 제1 양태에 따른 방법의 단계 a)에서 제공된 리그닌은 500 ppm 내지 5000 ppm 범위, 바람직하게는 600 ppm 내지 3000 ppm 범위, 더욱 바람직하게는 700 ppm 내지 1500 ppm 범위의 총 금속 함량을 갖는다.

[0031] 한 구현예에서, 제1 양태에 따른 방법의 단계 a)에서 제공된 리그닌은 18 ppm 이상 또는 19 ppm 이상의 알루미늄 함량; 18 ppm 이상 또는 19 ppm 이상의 칼슘 함량; 16 ppm 이상 또는 17 ppm 이상의 철 함량; 30 ppm 이상 또는 50 ppm 이상의 칼륨 함량; 45 ppm 이상 또는 48 ppm 이상의 마그네슘 함량; 11 ppm 이상 또는 12 ppm 이상의 망간 함량; 및 400 ppm 이상 또는 650 ppm 이상의 나트륨 함량을 가질 수 있다.

[0032] 대안적인 구현예에서, 제1 양태에 따른 방법의 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 18 내지 25 ppm, 바람직하게는 19 내지 23 ppm 범위의 알루미늄 함량; 18 내지 40 ppm, 바람직하게는 19 내지 25 ppm 범위의 칼슘 함량; 16 내지 30 ppm, 바람직하게는 17 내지 22 ppm 범위의 철 함량; 30 내지 90 ppm, 바람직하게는 50 내지 70 ppm 범위의 칼륨 함량; 45 내지 55 ppm, 바람직하게는 48 내지 53 ppm 범위의 마그네슘 함량; 11 내지 30 ppm, 바람직

하게는 12 내지 16 ppm 범위의 망간 함량; 및 400 ppm 내지 2000 ppm, 바람직하게는 650 내지 1000 ppm 범위의 나트륨 함량을 갖는다.

[0033] 제1 양태에 따른 방법의 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 90 ppm 이상 또는 100 ppm 이상의 규소 함량을 가질 수도 있다. 대안적으로, 규소 함량은 90 내지 140 ppm, 바람직하게는 100 내지 130 ppm 범위일 수 있다.

[0034] 제1 양태에 따른 방법의 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 고체 형태이고, 즉 용해된 상태가 아니다. 한 구현예에서, 리그닌은 건조 분말 형태로 제공된다. 대안적으로, 리그닌은 습윤할 수 있거나 슬러리 또는 현탁액으로 제공될 수 있다. 리그닌은 리그닌 분리 공정에서 수득된 파쇄 리그닌 케이크로서 제공될 수도 있다. 리그닌은 제1 양태에 따른 방법의 어느 단계에서도 용해되지 않고 고체 형태로 남아 있다.

[0035] 대안적으로, 리그닌은 본 발명에 따른 방법의 단계 동안 고체 리그닌의 작은 단편만이 용해되도록 적은 정도로 용해될 수 있다. 따라서, 리그닌은 주로 고체 상태로 남아 있을 것이다. 임의의 용해된 리그닌은 분리 단계 동안 제거되고 공정에서 폐기될 것이다.

[0036] 바람직하게는, 제1 양태에 따른 방법의 단계 a)에서 제공되는 리그닌은 분말 형태와 같은 미립자 형태이다. 리그닌 입자의 입자 크기 분포는 바람직하게는 입자의 80 wt% 이상이 0.2 mm 미만의 직경을 갖도록 하는 것이다. 본 발명의 맥락에서, 입자의 직경은 입자가 구형이 아닌 경우 입자의 등가 구경이다. 등가 구경은 동일 부피의 구의 지름이다.

[0037] 제1 양태에 따른 방법의 단계 b)는 6 미만의 pH를 갖는 산성 수용액을 제공하는 것을 포함한다. 본원에서 사용 시 용어 "산성 수용액"은 7 미만의 pH를 갖는 임의의 유형의 수용액을 지칭한다. 제1 양태에 따른 방법의 단계 b)에서 산성 수용액은 적어도 하나의 산을 수용액에 첨가하여 제공될 수 있다. 제1 양태에 따른 방법의 단계 b)에서 제공된 산성 수용액의 pH는 6 미만, 바람직하게는 5 미만, 더욱 바람직하게는 4 미만의 pH를 갖는다. 대안의 구현예에서, 산성 수용액의 pH는 7 미만일 수 있다. 또 다른 대안적인 구현예에서, 산성 수용액의 pH는 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 5, 더욱 바람직하게는 1 내지 4 범위일 수 있다.

[0038] 리그닌은 산이 첨가된 후 수용액에 첨가될 수 있다. 대안적으로, 리그닌은 산을 첨가하기 전에 수용액에 첨가될 수 있다. 수용액은 산 및 리그닌을 첨가하기 전 또는 첨가한 후에 가열된다. 한 구현예에서, 산은 가열된 수용액에 첨가되고, 여기에 리그닌이 후속하여 첨가된다. 또 다른 구현예에서, 리그닌은 산성 수용액에 첨가되고 이는 후속하여 가열된다. 또 다른 구현예에서, 산은 리그닌을 포함하는 수용액에 첨가된다. 이 구현예에서, 수용액은 산의 첨가 전 또는 후에 가열된다. 바람직한 구현예에서, 리그닌은 가열된 수용액에 첨가되고, 산은 리그닌을 포함하는 수용액에 후속하여 첨가된다.

[0039] 산성 수용액은 산성 수용액의 pH가 7 미만, 또는 6 미만, 또는 5 미만 또는 4 미만이도록 적어도 하나의 산을 포함한다. 한 바람직한 구현예에서, 산성 수용액은 적어도 하나의 유기산을 포함한다. 유기산은 카르복실산일 수 있고 단일 양성자성, 이중 양성자성 또는 삼중 양성자성일 수 있다. 바람직한 구현예에서, 유기산은 4.75 이하의 적어도 하나의 산성기에 대한 pKa 값을 갖는다. 유기산은 아세트산, 시트르산, 포름산 및 옥살산 중 적어도 하나 중에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 산성 수용액은 포름산 및 옥살산 중에서 선택된 적어도 하나의 유기산을 포함한다. 유기산 사용은 침지 단계 동안 리그닌의 금속 함량을 추가로 감소시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 포름산 및 옥살산과 같은 유기산은 저렴하고 취급하기 용이하며 독성이 낮고 보통 황, 질소 및/또는 인을 함유하는 산에 비해 특정 폐기물 처리 규정에 덜 제한된다.

[0040] 대안적인 구현예에서, 산성 수용액은 황산, 염산 또는 인산과 같은 적어도 하나의 무기산을 포함한다.

[0041] 산성 수용액은 또한 둘 이상의 유기산 또는 무기산의 조합과 같은 하나 초과의 산을 포함할 수 있다. 산성 수용액은 또한 유기산 및 무기산의 조합을 포함할 수 있다 한 구현예에서, 산성 수용액은 포름산 및 옥살산 둘 다를 포함한다.

[0042] 제1 양태에 따른 방법의 한 구현예에서, 산성 수용액 중 산의 총량은 산성 수용액에 침지된 리그닌의 건조 중량을 기준으로 0.1 내지 6 wt%, 바람직하게는 0.5 내지 5 wt% 범위이다. 본원에서 사용 시 용어 "산의 총량"은 산성 수용액에 첨가된 농축된 산의 총량을 지칭한다. 산의 양 증가는 리그닌에서 금속의 제거를 증가시킬 수 있다. 그러나 공정 관점에서, 비용상의 이유와 폐기물 처리가 용이해지기 때문에 많은 양의 산의 사용을 피하는 것이 좋다. 또한, 리그닌을 분해할 수 있는 부반응은 산성 수용액 중 산의 양을 증가시킴으로써 촉발될 수 있다.

[0043] 산성 수용액은 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 첨가제는 글리세롤 또는 지방산과 같은 분산제일

수 있다. 첨가제는 또한 과산화수소 또는 EDTA와 같은 산화제일 수 있다. 다른 첨가제는 아세트산 암모늄 및 황산 암모늄과 같은 암모늄 염과 같은 이온 교환제를 포함한다. 산성 수용액 중 첨가제는 리그닌에서 금속을 제거하는 효과를 향상시킬 수 있다.

[0044] 제1 양태에 따른 방법의 단계 c)는 리그닌 입자를 산성 수용액에 15 분 이상 동안 침지시켜 (여기서 침지 동안 산성 수용액의 온도는 40℃ 내지 100℃ 범위임), 금속을 리그닌에서 산성 수용액으로 제거하여 상기 정제 리그닌을 수득하는 단계를 포함한다.

[0045] 본원에서 사용 시 용어 "침지"는 리그닌 입자 형태와 같은 고체 형태의 리그닌을 일정 기간 동안 산성 수용액과 접촉시키는 과정을 지칭한다. 제1 양태에 따른 방법의 침지 단계 동안, 리그닌의 전체 표면적은 산성 수용액과 접촉하며, 이는 리그닌이 산성 수용액에 완전히 잠겨 있음을 의미한다.

[0046] 리그닌은 40℃ 내지 100℃, 예컨대 50℃ 내지 90℃ 또는 60℃ 내지 80℃ 범위의 온도에서 산성 수용액에 침지된다. 한 구현예에서, 리그닌은 40℃ 내지 110℃, 예컨대 80℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 산성 수용액에 침지된다. 산성 수용액은 당업자에게 공지된 임의의 적합한 수단을 사용하여 가열될 수 있다. 온도는 전체 침지 단계 동안 정의된 범위로 유지된다. 산성 수용액을 가열함으로써, 금속 제거 효율이 증가한다. 그러나 지나치게 높은 온도를 사용하는 경우, 리그닌이 손상되거나 분해될 수 있다.

[0047] 제1 양태에 따른 방법의 단계 c)에서 침지 시간은 15 분 이상, 바람직하게는 30 분 이상, 또는 더욱더 바람직하게는 1 시간 이상이다. 제1 양태에 따른 방법의 대안적인 구현예에서, 침지 시간은 15 분 내지 6 시간, 바람직하게는 30 분 내지 5 시간 범위, 또는 더욱더 바람직하게는 1 시간 내지 4 시간 범위이다. 침지 시간을 증가시킴으로써, 금속 제거 효율이 증가할 수 있다. 그러나, 쉽게 규모 확대될 수 있는 비용 효율적인 방법을 가능하게 하기 위해, 상대적으로 짧은 침지 시간을 갖는 것이 중요하다. 그럼에도 불구하고 침지 시간은 리그닌에서 금속을 충분히 제거하도록 길어야 한다.

[0048] 제1 양태에 따른 방법의 바람직한 구현예에서, 산성 수용액은 침지 단계 동안 교반된다. 당업자에게 공지된 것과 같은 임의의 적합한 교반 수단이 사용될 수 있다.

[0049] 침지 단계 동안, 금속이 리그닌에서 산성 수용액으로 제거되어 정제 리그닌이 수득된다. 본원에서 사용 시 용어 "정제 리그닌"은 리그닌 재료의 건조 중량을 기준으로 99 wt% 이상의 리그닌 및 리그닌 재료의 건조 중량을 기준으로 1 wt% 미만의 셀룰로스 및 무기 화합물과 같은 다른 성분과 같이, 본질적으로 리그닌만을 포함하는 리그닌 재료를 지칭한다. 특히, 정제 리그닌은 감소된 양의 금속을 포함한다. 제1 양태에 따른 방법의 바람직한 구현예에서, 방법의 단계 c)에서 수득된 정제 리그닌은 200 ppm 미만, 바람직하게는 150 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 100 ppm 미만의 총 금속 함량을 갖는다. 위에서 언급한 바와 같이, 리그닌은 침지 단계 동안 용해되지 않으며, 이는 금속이 용해된 리그닌이 아니라 고체 리그닌에서 제거됨을 의미한다. 따라서, 제1 양태에 따른 방법의 단계 c)에서 수득된 정제 리그닌은 또한 입자 형태와 같은 고체 형태이다.

[0050] 저금속 리그닌은 제1 양태에 따른 본 발명의 방법에 의해 수득된다. 바람직하게는 리그닌은 저금속 리그닌 입자가 수득되도록 미립자 형태이다.

[0051] 제1 양태에 따른 방법의 단계 d)는 산성 수용액에서 수득된 정제 리그닌을 분리하는 것을 포함한다. 정제 리그닌은 분리 동안 고체 형태이다. 본원에서 사용 시 용어 "분리"는 산성 수용액에서 리그닌을 분리하는 과정을 지칭한다.

[0052] 제1 양태에 따른 방법의 바람직한 구현예에서, 단계 d)에서 분리는 여과를 사용하여 수행된다. 대안적으로, 분리는 원심분리 또는 침강 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 적합한 수단에 의해 수행될 수 있다. 정제 리그닌이 산성 수용액에서 분리되므로, 분리 단계 동안 산성 수용액 및 리그닌의 pH는 침지 단계 동안의 pH와 동일할 것이다. 따라서, 산성 수용액의 pH는 정제 리그닌을 분리하는 단계 동안 6 미만, 바람직하게는 5 미만 또는 더욱 바람직하게는 4 미만이다. 한 구현예에서, 산성 수용액의 pH는 1 내지 7, 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 5, 가장 바람직하게는 2 내지 4 범위일 수 있다.

[0053] 제1 양태에 따른 방법의 한 구현예에서, 단계 c-d 및 선택적으로 e)는 한 번 이상 반복된다. 분리된 리그닌은 이 구현예에서 제2 분리 단계 전에 산성 수용액에 두 번째로 침지된다. 침지 단계 동안 산성 수용액의 pH 및 온도와 시간은 위에 논의된 바와 같이 선택된다. 침지 단계 및 분리 단계가 반복되는 구현예에서, 침지 동안 pH, 온도 및 시간과 같은 파라미터는 모든 침지 단계에서 동일할 수 있거나 여러 침지 단계마다 달라질 수 있다. 한 구현예에서, 두 침지 단계 동안 동일한 파라미터가 사용된다. 한 구현예에서, pH는 제1 침지 단계보다 제2 침지 단계에서 더 낮을 수 있다. 또 다른 구현예에서, 침지 시간은 제1 침지 단계보다 제2 침지 단계에서 더 짧을 수

있다. 또 다른 구현예에서, 온도는 제2 침지 단계보다 제1 침지 단계에서 더 높을 수 있다. 총 침지 시간은 개별 단계에 대한 침지 시간의 합이다. 분리는 바람직하게는 각 침지 단계 후 여과에 의해 수행된다. 리그닌의 금속 함량은 추가적인 침지 단계를 추가하고 각 단계의 시간, 온도 및 pH와 같은 파라미터를 최적화하여 더욱 감소될 수 있다.

[0054] 제1 양태에 따른 방법의 단계 e)는 선택적으로 분리된 정제 리그닌을 세척하는 것을 포함한다. 제1 양태에 따른 방법의 한 구현예에서, 분리된 리그닌은 수성 세척 용액으로 세척된다. 수성 세척 용액은 바람직하게는 물이다. 한 구현예에서, 분리된 정제 리그닌은 세척에 사용된 물의 pH가 중성이 될 때까지 물로 세척된다.

[0055] 제1 양태에 따른 방법의 한 구현예에서, 이 방법은 분리되고 선택적으로 세척된 정제 리그닌을 건조하는 추가 단계를 포함한다. 정제 리그닌은 분리 단계 후 또는 추가적 세척 단계 후에 건조될 수 있다. 정제 리그닌의 건조는 당업계에 공지된 방법 및 장비에 의해 수행될 수 있다. 건조 동안의 온도는 바람직하게는 60℃ 내지 160℃ 범위, 더욱 바람직하게는 100℃ 내지 120℃ 범위이다. 건조는 주위 압력, 감소된 압력 또는 진공하에 수행될 수 있다.

[0056] 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된 정제 리그닌은 200 ppm 미만, 바람직하게는 150 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 100 ppm 미만의 총 금속 함량을 가질 수 있다.

[0057] 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된 정제 리그닌은 17 ppm 미만 또는 13 ppm 미만의 알루미늄 함량; 16 ppm 미만 또는 10 ppm 미만의 칼슘 함량; 10 ppm 미만 또는 5 ppm 미만의 칼륨 함량; 42 ppm 미만 또는 25 ppm 미만의 마그네슘 함량; 및 30 ppm 미만 또는 15 ppm 미만의 나트륨 함량을 가질 수 있다.

[0058] 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된 정제 리그닌은 15 ppm 미만, 바람직하게는 10 ppm 미만의 철 함량을 가질 수 있다.

[0059] 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된 정제 리그닌은 10 ppm 미만, 바람직하게는 6 ppm 미만의 망간 함량을 가질 수 있다.

[0060] 대안적인 구현예에서, 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된 정제 리그닌은 0 내지 200 ppm, 예컨대 0.1 내지 200 ppm 범위, 바람직하게는 0 내지 150 ppm, 예컨대 0.1 내지 150 ppm 범위, 더욱 바람직하게는 0 내지 100 ppm, 예컨대 0.1 내지 100 ppm 범위의 총 금속 함량을 가질 수 있다.

[0061] 대안적인 구현예에서, 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된 정제 리그닌은 0 내지15 ppm, 또는 0 내지 10 ppm, 또는 0.1 내지 15 ppm, 또는 0.1 내지 10 ppm 범위의 철 함량을 가질 수 있다.

[0062] 대안적인 구현예에서, 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된 정제 리그닌은 0 내지 10 ppm, 또는 0 내지 6 ppm, 또는 0.1 내지 10 ppm, 또는 0.1 내지 6 ppm 범위의 망간 함량을 가질 수 있다.

[0063] 대안적인 구현예에서, 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된 정제 리그닌은 0 내지 17 ppm 또는 0 내지 13 ppm 범위의 알루미늄 함량; 0 내지 16 ppm 또는 0 내지 10 ppm 범위의 칼슘 함량; 0 내지 10 ppm 또는 0 내지 5 ppm 범위의 칼륨 함량; 0 내지 42 ppm 또는 0 내지 25 ppm 범위의 마그네슘 함량; 및 0 내지 30 ppm 또는 0 내지 15 ppm 범위의 나트륨 함량을 가질 수 있다.

[0064] 대안적인 구현예에서, 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된 정제 리그닌은 0.1 내지 17 ppm 또는 0.1 내지 13 ppm 범위의 알루미늄 함량; 0.1 내지 16 ppm 또는 0.1 내지 10 ppm 범위의 칼슘 함량; 0.1 내지 10 ppm 또는 0.1 내지 5 ppm 범위의 칼륨 함량; 0.1 내지 42 ppm 또는 0.1 내지 25 ppm 범위의 마그네슘 함량; 및 0.1 내지 30 ppm 또는 0.1 내지 15 ppm 범위의 나트륨 함량을 가질 수 있다.

[0065] 제1 양태에 따른 방법의 단계 a)에서 시작 재료로서 제공된 리그닌은 바람직하게는 500 ppm 내지 5000 ppm 범위의 금속 함량을 갖는다. 이는 본 발명의 방법에 의한 총 금속 함량의 감소가 60% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상일 수 있음을 의미한다.

[0066] 규소와 같은 다른 무기 불순물이 또한 침지 단계 동안 리그닌에서 산성 수용액으로 제거될 수 있다. 따라서, 제1 양태에 따른 방법의 한 구현예에서, 규소는 침지 단계에서 리그닌에서 산성 수용액으로 또한 제거되고; 수득된 정제 리그닌은 80 ppm 미만, 예컨대 0 내지 80 ppm 또는 0.1 내지 80 ppm 범위의 규소 함량을 갖는다.

[0067] 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된 정제 리그닌은 다양한 열처리와 같은 추가의 처리를 거칠 수 있다.

[0068] 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된 정제 리그닌은 에너지 저장 응용분야에 의도되는 탄소 농축 재료로의 추가

전환에 특히 적합하며 200 ppm 미만의 총 금속 함량을 갖는 리그닌 재료가 관심사인 다른 응용분야에도 적합하다.

[0069] 본 발명의 제2 양태에 따른 리그닌은 200 ppm 이하의 총 금속 함량을 갖는다. 이 리그닌은 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득된다. 리그닌의 낮은 금속 함량으로 인해, 에너지 저장 응용분야에서 사용될 수 있는 탄소 농축 재료로 추가로 전환되기에 적합하다. 제2 양태에 따른 리그닌은 제1 양태와 관련하여 위에 제시된 바와 같이 추가로 정의될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] **실시예**

[0071] 모든 실시예에서, LignoBoost 공정에서 수득된 크래프트 리그닌 분말이 사용되었다.

[0072] 리그닌 샘플(즉 다양한 처리를 거친 리그닌 분말) 중 알루미늄, 칼슘, 철, 칼륨, 마그네슘, 망간, 나트륨 및 규소와 같은 무기물의 함량은 ICP-OES(유도 결합 플라즈마-광학 방출 분광법)로 평가되었다. 리그닌 샘플은 과산화수소로 산화되고 후속하여 질산으로 전자레인지에서 습식 소화되었다. 무기물의 함량은 ICP-OES에 의해 정량화되었다. 총 금속 함량은 개별 금속의 함량을 합하여 계산되었다.

[0073] 임의의 처리 전의 리그닌 분말 시작 재료(샘플 0) 중 무기물 함량은 ICP 분석으로 평가되었다. 표 1을 참조하라.

[0074] **표 1:** 크래프트 리그닌 분말 중 무기물인 "금속"의 함량은 총 금속 함량을 지칭한다.

표 1

[0075]

샘플 (번호)	금속 (ppm)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)
0	936	19	20	17	60	50	12	748	103

[0076] 실시예 1 - 산의 유형

[0077] LignoBoost 공정의 크래프트 리그닌 분말(150 g)을 교반하는 동안 가열된 물(1.5 l, 60℃ 또는 80℃)에 첨가했다. 그 후 7.5 g(물에 첨가된 리그닌의 건조 중량을 기준으로 5 wt%)의 산(옥살산, 포름산, 인산 또는 황산)을 첨가하고 혼합물을 4 시간 동안 유지된 온도에서 교반했다. 후속하여 혼합물을 여과하고, 리그닌을 수집하고 60℃의 진공 오븐에서 하룻밤 동안 건조했다. 실험 세부사항은 표 2에 요약되어 있고 ICP 분석 결과는 표 3에 요약되어 있다. 80℃의 옥살산(1d)은 가장 낮은 총 금속 함량 및 가장 낮은 Fe 및 Mn과 같은 중요한 전이 금속 수준 측면 모두에서 가장 높은 리그닌 순도를 제공함을 주목할 수 있다.

[0078] **표 2:** 실시예 1에 대한 실험 세부사항

표 2

[0079]

샘플 (번호)	산	양 (wt%)	온도 (℃)	시간 (시간)
1a	옥살산	5	60	4
1b	포름산	5	60	4
1c	인산	5	60	4
1d	옥살산	5	80	4
1e	황산	5	80	4

[0080] **표 3:** 실시예 1의 샘플 중의 무기물 함량. "금속"은 총 금속 함량을 지칭한다.

표 3

[0081]

샘플 (번호)	금속 (ppm)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)
1a	103	13	11	12	2.7	41	9.2	10	70
1b	132	16	17	15	3.7	41	9.8	21	73

1c	273	17	13	14	13	41	9.6	158	71
1d	90	12	16	8.8	3.4	24	4.8	14	54
1e	105	13	8.8	12	4.0	29	6.5	23	48

[0082] 실시예 2 - 비교예

[0083] 비교예에서, LignoBoost 공정의 크래프트 리그닌 분말(150 g)을 교반하는 동안 60℃(샘플 2a) 또는 80℃(샘플 2b)의 온도를 갖는 가열된 물(1.5 l)에 첨가했다. 혼합물을 4 시간 동안 유지되는 온도에서 교반했다. 산을 첨가하지 않았다. 후속하여 혼합물을 여과하고, 리그닌을 수집하고 60℃의 진공 오븐에서 하룻밤 동안 건조했다. ICP 분석의 결과는 표 4에 요약된다.

[0084] **표 4:** 실시예 2의 샘플 중의 무기물 함량. "금속"은 총 금속 함량을 지칭한다.

표 4

[0085]

샘플 (번호)	금속 (ppm)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)
2a	274	20	13	17	15	42	11	143	74
2b	315	18	7.3	15	18	21	4.9	220	51

[0086] 실시예 3 - 첨가된 산의 양

[0087] LignoBoost 공정의 크래프트 리그닌 분말(150 g)을 교반하는 동안 가열된 물(1.5 l, 60℃ 또는 80℃)에 첨가했다. 그 후1.5 g 또는 7.5 g(물에 첨가된 리그닌의 건조 중량을 기준으로 각각 1 wt% 또는 5 wt%)의 산(옥살산 또는 포름산)을 첨가하고 혼합물을 4 시간 동안 유지되는 온도에서 교반했다. 후속하여 혼합물을 여과하고, 리그닌을 수집하고 60℃의 진공 오븐에서 하룻밤 동안 건조했다. 실험 세부사항은 표 5에 요약되어 있고 ICP 분석 결과는 표 6에 요약되어 있다. 산의 양을 1 wt%에서 5 wt%로 증가시키는 것은 세척이 60-80℃에서 네 시간 동안 유지될 때 작은 효과만 있다는 것이 명백하다.

[0088] **표 5:** 실시예 3에 대한 실험 세부사항

표 5

[0089]

샘플 (번호)	산	양 (wt%)	온도 (℃)	시간 (시간)
3a	옥살산	1	80	4
3b	옥살산	5	80	4
3c	포름산	1	60	4
3d	포름산	5	60	4

[0090] **표 6:** 실시예 3의 샘플 중의 무기물 함량. "금속"은 총 금속 함량을 지칭한다.

표 6

[0091]

샘플 (번호)	금속 (ppm)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)
3a	78	10	6.6	11	2.5	22	4.7	14	47
3b	90	12	16	8.8	3.4	24	4.8	14	54
3c	143	17	17	15	6.2	41	10	25	77
3d	132	16	17	15	3.7	41	9.8	21	65

[0092] 실시예 4 - 산성 수용액의 온도

[0093] LignoBoost 공정의 크래프트 리그닌 분말(150 g)을 교반하는 동안 물(1.5 l)에 첨가했다. 물을 20℃(샘플 4a), 60℃(샘플 4b) 또는 80℃(샘플 4c)로 가열했다. 그 후 7.5 g(물에 첨가된 리그닌의 건조 중량을 기준으로 5 wt%)의 옥살산을 첨가하고 혼합물을 4 시간 동안 유지된 온도에서 교반했다. 후속하여 혼합물을 여과하고, 리그

닌을 수집하고 60℃의 진공 오븐에서 하룻밤 동안 건조했다. ICP 분석의 결과는 표 7에 요약된다. 20℃에서 60℃ 또는 80℃로 높이는 것이 잔류 금속 수준을 by 50% 이상 감소시키는 것이 명백하다. 60℃에서 80℃로 온도를 증가시키면 Fe, Mg 및 Mn과 같은 금속의 함량을 더욱 감소시키는 데 도움이 된다.

[0094] **표 7:** 실시예 4의 샘플 중의 무기물의 함량. "금속"은 총 금속 함량을 지칭한다.

표 7

[0095]

샘플 (번호)	금속 (ppm)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)
4a	208	17	13	17	11	41	9.4	86	72
4b	103	13	11	12	2.7	41	9.2	10	70
4c	90	12	16	8.8	3.4	24	4.8	14	54

[0096] 실시예 5 - 침지 시간

[0097] LignoBoost 공정의 크래프트 리그닌 분말(150 g)을 교반하는 동안 가열된 물(1.5 l, 60℃ 또는 80℃)에 첨가했다. 그 후 7.5 g(물에 첨가된 리그닌의 건조 중량을 기준으로 5 wt%)의 옥살산 또는 포름산을 첨가하고 혼합물을 15 분 내지 4 시간 동안 유지된 온도에서 교반했다. 후속하여 혼합물을 여과하고, 리그닌을 수집하고 60℃의 진공 오븐에서 하룻밤 동안 건조했다. 한 샘플(5d)에 대해, 리그닌이 여과 후 수집되고 제2 침지를 거쳤다. 모든 파라미터가 두 침지 단계 모두에 대해 동일했으므로, 총 침지 시간은 8 시간이었다. 실험 세부사항은 표 8에 요약되어 있고 ICP 분석 결과는 표 9에 요약되어 있다. 1 시간 동안의 세척이 86 ppm의 낮은 총 금속 함량에 도달하기에 충분한 것을 알 수 있다. 다만 더 높은 온도와 더 긴 세척 시간의 조합이 가장 높은 순도의 리그닌을 생성하는 것 또한 분명하다. 80℃에서 두 번의 반복된 세척 시험에서, 4h는 마그네슘을 제외한 모든 개별 금속 수준을 10 ppm 미만으로, 총 금속을 58 ppm으로 할 수 있다.

[0098] **표 8:** 실시예 5에 대한 실험 세부사항

표 8

[0099]

샘플 (번호)	산	양 (wt%)	온도 (℃)	시간 (시간)
5a	옥살산	5	80	0.25
5b	옥살산	5	80	1
5c	옥살산	5	80	4
5d	옥살산	5	80	2 x 4
5e	옥살산	5	60	1
5f	옥살산	5	60	4
5g	포름산	5	80	0.25
5h	포름산	5	80	1

[0100] **표 9:** 실시예 5의 샘플 중의 무기물 함량. "금속"은 총 금속 함량을 지칭한다.

표 9

[0101]

샘플 (번호)	금속 (ppm)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)
5a	115	14	16	11	6.2	28	6.4	23	77
5b	86	12	8.5	11	4.8	25	5.7	12	62
5c	90	12	16	8.8	3.4	24	4.8	14	54
5d	58	9.3	5.3	7.0	3.1	17	3.3	6.7	62
5e	171	20	16	14	10	43	9.4	36	130
5f	103	13	11	12	2.7	41	9.2	10	70
5g	117	17	8.2	13	7.0	26	6.1	26	65
5h	100	16	9.4	11	6.7	18	3.8	21	59

[0102] 본 발명의 상기 상세한 설명을 고려하여, 다른 수정 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 그러나, 그러한 다른 수정 및 변경은 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고서도 이루어질 수 있음이 명백해야 한다.