(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0132947
(43) 공개일자 2013년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 1/20 (2006.01) *C10G 1/06* (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7019367
(22) 출원일자(국제) 2011년12월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년07월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/067750
(87) 국제공개번호 WO 2012/092440
국제공개일자 2012년07월05일
(30) 우선권주장
61/428,472 2010년12월30일 미국(US)

(71) 출원인
바이렌트, 아이엔씨.
미국, 위스콘신 53704, 메디슨, 3571 앤더슨 스트리트
(72) 발명자
코트라이트, 랜디, 디.
미국, 위스콘신 53726, 메디슨, 2117 채드본 애비뉴
치아오, 밍
미국, 위스콘신 53072, 피워키, 엔18더블유29604 크루키드 크리크 로드
나가키, 딕, 에이.
미국, 텍사스 77381, 더 우드랜즈, 42 드리프트오크 서클
(74) 대리인
허용록

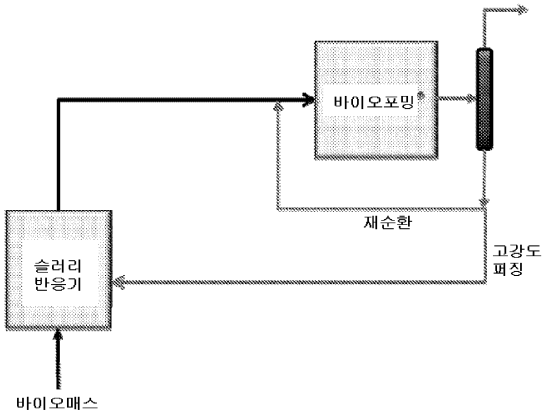
전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 **생물적개질 공정으로부터의 용매를 사용하는 바이오매스 용매화 분해**

(57) 요 약

본 발명은 생물적개질 공정에서 생성된 용매를 사용하여 바이오매스를 분해시키는 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

A. 탈산소화 촉매의 존재 하에, 탈산소화 온도 및 탈산소화 압력에서, 물 및 수용성 $C_{2+}O_{1+}$ 산소화 탄화수소를 액상 또는 기상으로 H_2와 촉매 반응시켜, 반응 스트림 내에 $C_{2+}O_{1-3}$ 탄화수소를 포함하는 바이오매스 처리 용매를 생성하는 단계; 및

B. 분해 온도 및 분해 압력에서 바이오매스 처리 용매를 바이오매스 성분과 반응시켜, 수용성 리그노셀룰로오스 유도체, 수용성 셀룰로오스 유도체, 수용성 헤미셀룰로오스 유도체, 탄수화물, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨 및 폴리올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 구성원(member)을 포함하는 바이오매스 가수분해물을 생성하는 단계

를 포함하는 바이오매스 가수분해물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 바이오매스 처리 용매는 알코올, 케톤, 알데하이드, 환형 에테르, 에스테르, 디올, 트리올, 하이드록시 카복실산, 카복실산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

A. 물, 및 수용액상 또는 기상의 $C_{2+}O_{1+}$ 탄화수소를 포함한 수용성 산소화 탄화수소를 제공하는 단계;

B. H_2를 제공하는 단계;

C. 탈산소화 촉매의 존재 하에, 탈산소화 온도 및 탈산소화 압력에서, 산소화 탄화수소를 H_2와 액상 또는 기상으로 촉매 반응시켜, 반응 스트림 내에 $C_{2+}O_{1-3}$ 탄화수소를 포함하는 산소화물(oxygenate)을 생성하는 단계;

D. 축합 촉매의 존재 하에, 축합 온도 및 축합 압력에서, 산소화물을 액상 또는 기상으로 촉매 반응시켜, 1종 이상의 C_{4+} 화합물을 포함한 바이오매스 처리 용매를 생성하는 단계; 및

E. 분해 온도 및 분해 압력에서 바이오매스 처리 용매를 바이오매스 성분과 반응시켜, 수용성 리그노셀룰로오스 유도체, 수용성 셀룰로오스 유도체, 수용성 헤미셀룰로오스 유도체, 탄수화물, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨 및 폴리올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 구성원을 포함하는 바이오매스 가수분해물을 생성하는 단계

를 포함하는 바이오매스 가수분해물의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 바이오매스 처리 용매는 알칸, 알켄 및 방향족으로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 바이오매스 처리 용매는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌으로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

바이오매스 슬러리를 약 80℃ 내지 350℃의 분해 온도 및 약 100 psi 내지 2000 psi의 분해 압력에서 $C_{2+}O_{1+}$ 탄화수소를 포함한 바이오매스 처리 용매와 반응시켜, 수용성 리그노셀룰로오스 유도체, 수용성 셀룰로오스 유도체, 수용성 헤미셀룰로오스 유도체, 탄수화물, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨 및 폴리올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 구성원을 포함하는 바이오매스 가수분해물을 생성하는 단계를 포함하며; 이때 바이오매스 처리 용매는 탈산소화 촉매의 존재 하에, 탈산소화 온도 및 탈산소화 압력에서, 물 및 수

용성 $C_{2+}O_{1+}$ 산소화 탄화수소를 포함하는 공급원료 수용액을 H_2와 액상 또는 기상으로 촉매 반응시켜 생성되는 것인, 바이오매스의 분해 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, H_2는 *현장에서 생성된* H_2, 외부 H_2 또는 재순환 H_2 중 적어도 하나를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, H_2는 수상 개질 촉매의 존재 하에, 개질 온도 및 개질 압력에서, 산소화 탄화수소와 물의 일부를 액상 또는 기상으로 촉매 반응시켜 현장에서 생성된 H_2를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 산소화 탄화수소는 리그노셀룰로오스 유도체, 셀룰로오스 유도체, 헤미셀룰로오스 유도체, 탄수화물, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨 및 폴리올로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 바이오매스 가수분해물을 재순환시키고 바이오매스 슬러리와 혼합하는 것인 방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 바이오매스 처리 용매는 알코올, 케톤, 알데하이드, 디올, 트리올, 환형 에테르, 에스테르, 하이드록시 카복실산, 카복실산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 바이오매스 처리 용매는 메탄올, 에탄올, n-프로필 알코올, 이소프로필 알코올, 부틸 알코올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로펜탄올, 사이클로헥산올, 2-메틸사이클로펜탄올, 하이드록시케톤, 환형 케톤, 아세톤, 프로파논, 부타논, 펜타논, 헥사논, 2-메틸-사이클로펜타논, 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 메틸글리옥살, 부탄디온, 펜탄디온, 디케토헥산, 하이드록시알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부티르알데하이드, 펜타날, 헥사날, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 락트산, 글리세롤, 퓨란, 테트라하이드로퓨란, 디하이드로퓨란, 2-퓨란 메탄올, 2-메틸-테트라하이드로퓨란, 2,5-디메틸-테트라하이드로퓨란, 2-에틸-테트라하이드로퓨란, 2-메틸 퓨란, 2,5-디메틸 퓨란, 2-에틸 퓨란, 하이드록시메틸퍼퓨랄, 3-하이드록시테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로-3-퓨라놀, 5-하이드록시메틸-2(5H)-퓨라논, 디하이드로-5-(하이드록시메틸)-2(3H)-퓨라논, 테트라하이드로-2-푸로산, 디하이드로-5-(하이드록시메틸)-2(3H)퓨라논, 테트라하이드로퍼퓨릴 알코올, 1-(2-퓨릴)에탄올, 및 하이드록시메틸테트라하이드로퍼퓨랄, 이들의 이성질체, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제6항에 있어서, 탈산소화 촉매는 지지체, 및 Re, Cu, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, 이들의 합금 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택되어 상기 지지체에 부착되는 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제6항에 있어서, 탈산소화 촉매는 Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 지지체는 탄소, 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아, 바나디아, 헤테로폴리산, 규조토(kieselguhr), 수산화인회석(hydroxyapatite), 크로미아, 제올라이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선

택된 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 지지체는 텅스텐화 지르코니아, 텅스텐 개질 지르코니아, 텅스텐 개질 알파-알루미나, 또는 텅스텐 개질 세타 알루미나로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 17

제8항에 있어서, 수상 개질 촉매는 지지체, 및 Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, 이들의 합금, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택되어 상기 지지체에 부착되는 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 수상 개질 촉매는 Cu, B, Mn, Re, Cr, Mo, Bi, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, 이들의 합금, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제8항에 있어서, 수상 개질 촉매 및 탈산소화 촉매가 단일 촉매로 조합되는 것인 방법.

청구항 20

제8항에 있어서, 개질 온도는 약 100℃ 내지 약 450℃ 범위에 속하고, 개질 압력은 물과 산소화 탄화수소가 기상으로 존재하는 압력인 방법.

청구항 21

제8항에 있어서, 개질 온도는 약 100℃ 내지 약 300℃ 범위에 속하고, 개질 압력은 물과 산소화 탄화수소가 기상으로 존재하는 압력인 방법.

청구항 22

제8항에 있어서, 개질 온도는 약 80℃ 내지 400℃ 범위에 속하고, 개질 압력은 물과 산소화 탄화수소가 액체로 존재하는 압력인 방법.

청구항 23

제6항에 있어서, 탈산소화 온도는 약 120℃ 내지 325℃ 범위에 속하고, 탈산소화 압력은 0.1 atm 이상인 방법.

청구항 24

제6항에 있어서, 탈산소화 온도는 약 120℃ 내지 약 325℃ 범위에 속하고, 탈산소화 압력은 물과 산소화 탄화수소가 액체로 존재하는 압력인 방법.

청구항 25

제6항에 있어서, 탈산소화 온도는 약 200℃ 내지 280℃ 범위에 속하고, 탈산소화 압력은 약 600 psig 내지 1800 psig인 방법.

청구항 26

제6항에 있어서, 탈산소화 온도는 120℃ 초과, 또는 150℃ 초과, 또는 180℃ 초과, 또는 200℃ 초과 내지 325℃ 미만, 또는 300℃ 미만, 또는 280℃ 미만, 또는 260℃ 미만, 또는 240℃ 미만, 또는 220℃ 미만인 방법.

청구항 27

제6항에 있어서, 탈산소화 압력은 200 psig 초과, 또는 365 psig 초과, 또는 500 psig 초과 또는 600 psig 초과 내지 2500 psig 미만, 또는 2250 psig 미만, 또는 2000 psig 미만, 또는 1800 psig 미만, 또는 1500 psig 미만, 또는 1200 psig 미만, 또는 1000 psig 미만인 방법.

청구항 28

제19항에 있어서, 개질 온도 및 탈산소화 온도는 약 100℃ 내지 325℃ 범위에 속하고, 개질 압력 및 탈산소화 압력은 약 200 psig 내지 1500 psig 범위에 속하는 것인 방법.

청구항 29

제8항에 있어서, 개질 온도 및 탈산소화 온도는 약 120℃ 내지 300℃ 범위에 속하고, 개질 압력 및 탈산소화 압력은 약 200 psig 내지 1200 psig 범위에 속하는 것인 방법.

청구항 30

제8항에 있어서, 개질 온도 및 탈산소화 온도는 약 200℃ 내지 280℃ 범위에 속하고, 개질 압력 및 탈산소화 압력은 약 200 psig 내지 725 psig 범위에 속하는 것인 방법.

청구항 31

제6항에 있어서, 바이오매스 슬러리를 바이오매스 처리 용매와 반응시키는 단계는 공급원료 수용액이 탈산소화 촉매의 존재 하에 H_2와 촉매 반응되는 단계와 동일한 반응기 내에서 수행되는 것인 방법.

청구항 32

제3항에 있어서, 축합 촉매는 제올라이트인 방법.

청구항 33

제6항에 있어서, 바이오매스 가수분해물을 탈수시키는 단계를 더 포함하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 관련 출원의 상호참조

[0002] 본원은 2010년 12월 30일에 출원된 미국 가출원 번호 61/428,472의 이점을 주장한다.

[0003] 본 발명은 생물적개질 공정에서 생성된 액체를 사용하여 바이오매스를 용매-중개 분해시키는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 화석 연료 비용의 증가 및 환경에 대한 우려로 인해 전 세계는 석유계 연료, 화학물질 및 다른 생성물에 대한 대체물 개발에 관심을 기울여 왔다. 바이오매스 재료는 가능성 있는 재생가능 대체물이다.

[0005] 리그노셀룰로오스계(목질계) 바이오매스는 세 가지 주요 성분을 가진다. 생전환 공정을 위한 일차적인 당 공급원인 셀룰로오스는 밀접하게 연결된 글루코스 단량체들로 형성된 고분자량 중합체를 포함한다. 이차적인 당 공급원인 헤미셀룰로오스는 다양한 당으로 형성된 더 짧은 중합체를 포함한다. 리그닌은 복잡한 3차원 구조에 중합된 페닐프로피온산 모이어티를 포함한다. 결과적으로 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 조성은 대략 40 내지 50 중량% 셀룰로오스, 20 내지 25 중량% 헤미셀룰로오스, 및 25 내지 35 중량% 리그닌으로 구성된다.

[0006] 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌을 연료, 화학물질 및 기타 생성물 생성에 더 적합한 성분들로 효과적으로 전환시키기 위한 비용효율적 공정이 현재에는 존재하지 않는다. 보통 그 이유는 효과적으로 중합체 구조를 분해하기 위해 리그닌 성분, 셀룰로오스 성분 및 헤미셀룰로오스 성분 각각에 대해 뚜렷이 상이한 처리 조건, 이를테면 온도, 압력, 촉매, 반응시간 등이 요구되기 때문이다.

[0007] 리그노셀룰로오스계 바이오매스를 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌 스트림으로 분별(fractionate)하기 위해, 아세톤, 에탄올, 4-메틸-2-펜타논과 같은 고가의 유기 용매 및 용매 혼합물을 사용할 수 있다(Paszner 1984; Muurinen 2000; 및 Bozell 1998). 이러한 공정을 이용하면, 유기 용매가 리그닌의 일부를 용해시키므로, 용해된 리그닌을 고체 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스로부터 분리할 수 있게 된다. 리그닌을 분리할 수 있는 한, 분리된 리그닌은 에너지용으로 연소시키거나, 또는 ZSM-5 촉매를 사용하여 벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 액체

연료 화합물로 전환할 수 있다(Thring 2000).

[0008] 바이오매스로부터 리그닌을 제거한 후, 이러한 탈리그닌 처리된 리그노셀룰로오스를 황산, 인산, 및 유기산과 같은 산을 사용하여 산촉매 가수분해시켜 단량체로 분해시킬 수 있다. 산촉매 가수분해는 당, 산 및 기타 성분, 이를테면 폴리올, 올리고당, 유기산, 리그닌 및 단백질을 함유한 가수분해물(hydrolysate)을 생성한다. 가수분해물은 공지된 분별 공정을 이용하여 분리가능하다. 대안으로, Arkenol사가 개발한 전문 산촉매적 가수분해 기법을 이용함으로써, 고농축 산을 사용하여 바이오매스 내의 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 당으로 전환시키고, 모사 이동층 공정을 이용하여 산으로부터 당을 분리시킬 수 있다(Farone 1996).

[0009] 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스는 수상 개질 반응(APR) 및 수소첨가탈산소 반응(HDO)을 비롯한 다양한 생물적개질(bioreforming) 공정 - 수소첨가 반응과 통합되는 경우에 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스를 수소 및 탄화수소(액체 연료 및 기타 화학적 생성물 포함)로 전환시킬 수 있는 촉매적 개질 공정을 위한 공급원료로 사용될 수 있다. APR 및 HDO의 방법 및 기법에 대해 미국특허 제6,699,457호, 제6,964,757호, 제6,964,758호 및 제7,618,612호(이들 전체의 발명자: Cortright 외, 발명의 명칭: "Low-Temperature Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons"); 미국특허 제6,953,873호(발명자: Cortright 외, 발명의 명칭: "Low-Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons"); 미국특허 제7,767,867호 및 제7,989,664호, 그리고 미국 출원 시리얼 번호 제2011/0306804호(이들 전체의 발명자: Cortright, 발명의 명칭: "Methods and Systems for Generating Polyols")에 기재되어 있다. APR 및 HDO의 다양한 방법 및 기법에 대해 미국특허출원 시리얼 번호 제2008/0216391호, 제2008/0300434호 및 제2008/0300435호(이들 전체의 발명자: Cortright 및 Blommel, 발명의 명칭: "Synthesis of Liquid Fuels and Chemicals from Oxygenated Hydrocarbons"); 미국특허출원 시리얼 번호 제2009/0211942호(발명자: Cortright, 발명의 명칭: "Catalysts and Methods for Reforming Oxygenated Compounds"); 미국특허출원 시리얼 번호 제2010/0076233호(발명자: Cortright 외, 발명의 명칭: "Synthesis of Liquid Fuels from Biomass"; 국제특허출원 번호 PCT/US2008/056330(발명자: Cortright 및 Blommel, 발명의 명칭: "Synthesis of Liquid Fuels and Chemicals from Oxygenated Hydrocarbons"); 및 공동 소유이고 동시 계류중인 국제특허출원 번호 PCT/US2006/048030(발명자: Cortright 외, 발명의 명칭: "Catalyst and Methods for Reforming Oxygenated Compounds")에 기재되어 있으며, 이들 모두를 본원에 참조로써 통합하였다.

[0010] 생물적개질 공정을 위한 공급원료로 사용하기 전에, 바이오매스를 덜 복잡한 산소화(oxygenated) 화합물로 분해해야 한다. 바이오매스를 APR, HDO 및 기타 생물적개질 공정에 사용하기에 적합한 스트림으로 분리시키기 위한 비용효율적 방법이 여전히 필요하다.

발명의 내용

[0011] 본 발명은 바이오매스 가수분해물의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은 일반적으로: (1) 탈산소화 촉매의 존재하에, 탈산소화 온도 및 탈산소화 압력에서, 물 및 수용성 $C_{2+}O_{1+}$ 산소화 탄화수소를 액상 또는 기상으로 H_2와 촉매 반응시켜, 반응 스트림 내에 $C_{2+}O_{1-3}$ 탄화수소를 포함하는 바이오매스 처리 용매를 생성하는 단계; 및 (2) 분해 온도 및 분해 압력에서 바이오매스 처리 용매를 바이오매스 성분과 반응시켜, 수용성 리그노셀룰로오스 유도체, 수용성 셀룰로오스 유도체, 수용성 헤미셀룰로오스 유도체, 탄수화물, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨 및 폴리올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 구성원(member)을 포함하는 바이오매스 가수분해물을 생성하는 단계를 포함한다.

[0012] 본 발명의 일 양태는 바이오매스 처리 용매의 조성물이다. 일 구현예에서, 바이오매스 처리 용매는 알코올, 케톤, 알데하이드, 환형 에테르, 에스테르, 디올, 트리올, 하이드록시 카복실산, 카복실산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함한다.

[0013] 본 발명은 또한 (1) 물, 및 수용액상 또는 기상의 $C_{2+}O_{1+}$ 탄화수소를 포함한 수용성 산소화 탄화수소를 제공하는 단계; (2) H_2를 제공하는 단계; (3) 탈산소화 촉매의 존재 하에, 탈산소화 온도 및 탈산소화 압력에서, 산소화 탄화수소를 H_2와 액상 또는 기상으로 촉매 반응시켜, 반응 스트림 내에 $C_{2+}O_{1-3}$ 탄화수소를 포함하는 산소화물(oxygenate)을 생성하는 단계; (4) 축합 촉매의 존재 하에, 축합 온도 및 축합 압력에서, 산소화물을 액상 또는 기상으로 촉매 반응시켜, 1종 이상의 C_{4+} 화합물을 포함한 바이오매스 처리 용매를 생성하는 단계; 및 (5) 분해 온도 및 분해 압력에서 바이오매스 처리 용매를 바이오매스 성분과 반응시켜, 수용성 리그노셀룰로오스 유도체, 수용성 셀룰로오스 유도체, 수용성 헤미셀룰로오스 유도체, 탄수화물, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨 및 폴리올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 구성원을 포함하는 바이오매

스 가수분해물을 생성하는 단계를 포함하는 바이오매스 가수분해물의 제조 방법을 제공한다.

[0014] 바이오매스 처리 용매는 알칸, 알켄 및 방향족으로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 구성원은 벤젠, 톨루엔 및 크실렌으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0015] 일 구현예에서, 축합 촉매는 제올라이트이다.

[0016] 본 발명은 또한 바이오매스의 분해 방법을 제공한다. 상기 방법은 일반적으로 바이오매스 슬러리를 약 80℃ 내지 350℃의 분해 온도 및 약 100 psi 내지 2000 psi의 분해 압력에서 $C_{2+}O_{1-3}$ 탄화수소를 포함한 바이오매스 처리 용매와 반응시켜, 수용성 리그노셀룰로오스 유도체, 수용성 셀룰로오스 유도체, 수용성 헤미셀룰로오스 유도체, 탄수화물, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨 및 폴리올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 구성원을 포함하는 바이오매스 가수분해물을 생성하는 단계를 포함하며; 이때 바이오매스 처리 용매는 탈산소화 촉매의 존재 하에, 탈산소화 온도 및 탈산소화 압력에서, 물 및 수용성 $C_{2+}O_{1+}$ 산소화 탄화수소를 포함하는 공급원료 수용액을 H_2와 액상 또는 기상으로 촉매 반응시켜 생성된다.

[0017] 산소화 탄화수소는 리그노셀룰로오스 유도체, 셀룰로오스 유도체, 헤미셀룰로오스 유도체, 탄수화물, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨 및 폴리올로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 양태는 상기 방법에 의해 제조된 바이오매스 가수분해물을 재순환시키고 바이오매스 슬러리와 혼합하는 것이다.

[0019] 바이오매스 처리 용매는 알코올, 케톤, 알데하이드, 디올, 트리올, 환형 에테르, 에스테르, 하이드록시 카복실산, 카복실산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 바이오매스 처리 용매는 메탄올, 에탄올, n-프로필 알코올, 이소프로필 알코올, 부틸 알코올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로펜탄올, 사이클로헥산올, 2-메틸사이클로펜탄올, 하이드록시케톤, 환형 케톤, 아세톤, 프로파논, 부타논, 펜타논, 헥사논, 2-메틸-사이클로펜타논, 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 메틸글리옥살, 부탄디온, 펜탄디온, 디케토헥산, 하이드록시알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부티르알데하이드, 펜타날, 헥사날, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 락트산, 글리세롤, 퓨란, 테트라하이드로퓨란, 디하이드로퓨란, 2-퓨란 메탄올, 2-메틸-테트라하이드로퓨란, 2,5-디메틸-테트라하이드로퓨란, 2-에틸-테트라하이드로퓨란, 2-메틸 퓨란, 2,5-디메틸 퓨란, 2-에틸 퓨란, 하이드록시메틸퍼퓨랄, 3-하이드록시테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로-3-퓨라놀, 5-하이드록시메틸-2(5H)-퓨라논, 디하이드로-5-(하이드록시메틸)-2(3H)-퓨라논, 테트라하이드로-2-푸로산, 디하이드로-5-(하이드록시메틸)-2(3H)퓨라논, 테트라하이드로퍼퓨릴 알코올, 1-(2-퓨릴)에탄올, 및 하이드록시메틸테트라하이드로퍼퓨랄, 이들의 이성질체, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함한다.

[0020] 탈산소화 촉매는 수용성 산소화 탄화수소를 탈산소화시켜 바이오매스 처리 용매를 생성할 수 있다. 탈산소화 촉매는 지지체, 및 Re, Cu, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, 이들의 합금, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택되어 상기 지지체에 부착되는 구성원을 포함한다. 탈산소화 촉매는 Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 더 포함할 수 있다. 탈산소화 촉매는 활성 금속 관능기 및 산성 관능기를 가질 수 있다. 지지체는 탄소, 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아, 텅스텐, 바나디아, 헤테로폴리산, 규조토(kieselguhr), 수산화인회석(hydroxyapatite), 크로미아, 제올라이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 포함할 수 있다. 지지체는 텅스텐화 지르코니아, 텅스텐 개질 지르코니아, 텅스텐 개질 알파-알루미나, 또는 텅스텐 개질 세타 알루미나로 이루어진 군에서 선택된 구성원일 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 양태는 H_2가 *현장에서 생성된* H_2, 외부 H_2 또는 재순환 H_2 일 수 있다는 것이다. H_2는 수상 개질 촉매의 존재 하에, 개질 온도 및 개질 압력에서, 산소화 탄화수소와 물의 일부를 액상 또는 기상으로 촉매 반응시켜 현장에서 생성될 수 있다.

[0022] 일 구현예에서, 수상 개질 촉매는 지지체, 및 Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, 이들의 합금, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택되어 상기 지지체에 부착되는 구성원을 포함할 수 있다. 수상 개질 촉매는 Cu, B, Mn, Re, Cr, Mo, Bi, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, 이들의 합금, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 구성원을 더 포함할 수 있다. 다른 구현예에서는, 수상 개질 촉매 및 탈산소화 촉매를 단일 촉매로 조합한다.

[0023] 수상 개질 반응 및 탈산소화 반응은 열역학적으로 유리한 온도와 압력에서 수행된다. 일 구현예에 의하면, 개질

온도는 약 100℃ 내지 약 450℃ 또는 약 100℃ 내지 약 300℃ 범위에 속하고, 개질 압력은 물과 산소화 탄화수소가 기상으로 존재하는 압력이다. 다른 구현예에서, 개질 온도는 약 80℃ 내지 400℃ 범위에 속하고, 개질 압력은 물과 산소화 탄화수소가 액체로 존재하는 압력이다.

[0024] 탈산소화 온도는 120℃ 초과, 또는 150℃ 초과, 또는 180℃ 초과, 또는 200℃ 초과 내지 325℃ 미만, 또는 300℃ 미만, 또는 280℃ 미만, 또는 260℃ 미만, 또는 240℃ 미만, 또는 220℃ 미만일 수 있다. 탈산소화 압력은 200 psig 초과, 또는 365 psig 초과, 또는 500 psig 초과 또는 600 psig 초과 내지 2500 psig 미만, 또는 2250 psig 미만, 또는 2000 psig 미만, 또는 1800 psig 미만, 또는 1500 psig 미만, 또는 1200 psig 미만, 또는 1000 psig 미만일 수 있다. 탈산소화 온도는 또한 약 120 내지 325℃ 범위에 속할 수 있으며, 탈산소화 압력은 0.1 atm 이상이다. 기타 구현예에서, 탈산소화 온도는 약 120℃ 내지 약 325℃, 또는 약 200℃ 내지 280℃ 범위에 속하며, 탈산소화 압력은 약 365 psig 내지 약 2500 psig, 또는 약 600 psig 내지 1800 psig이다.

[0025] 일 구현예에서, APR 촉매 및 탈산소화 촉매는 단일 촉매로 조합된다. 이러한 양태에서, 개질 온도 및 탈산소화 온도는 약 100℃ 내지 325℃, 또는 약 120℃ 내지 300℃, 또는 약 200℃ 내지 280℃ 범위에 속할 수 있고, 개질 압력 및 탈산소화 압력은 약 200 psig 내지 1500 psig, 또는 약 200 psig 내지 1200 psig, 또는 약 200 psig 내지 725 psig 범위에 속할 수 있다.

[0026] 다른 구현예에서, 바이오매스 슬러리를 바이오매스 처리 용매와 반응시키는 단계는 공급원료 수용액이 탈산소화 촉매의 존재 하에 H_2와 촉매 반응되는 단계와 동일한 반응기 내에서 수행된다. 분해 온도와 탈산소화 온도는 약 100℃ 내지 325℃, 또는 약 120℃ 내지 300℃, 또는 약 200℃ 내지 280℃ 범위에 속할 수 있고, 분해 압력과 탈산소화 압력은 약 200 psig 내지 1500 psig, 약 200 psig 내지 1200 psig, 또는 약 600 psig 내지 1800 psig 범위에 속할 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 양태는 바이오매스 가수분해물을 탈수시키는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 바이오매스를 액체 연료로 전환시키는 방법을 예시하는 흐름도이다.

도 2는 APR/HDO 공정에서 바이오매스 가수분해물의 전환과정으로부터 유도된 바이오매스 처리 용매를 사용하여 바이오매스를 액체 연료로 전환시키는 방법을 예시하는 흐름도이다.

도 3은 벤젠, 톨루엔 및 4-메틸-2-펜타논을 사용한 바이오매스 분해의 결과를 예시한다.

도 4는 APR 수성 생성물 용매 내의 주요 화합물들을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명은 생물적개질 공정에서 생성된 바이오매스 처리 용매를 사용하여 바이오매스를 가수분해 또는 분해하기 위한 방법을 제공한다. 이렇게 수득된 생성물 스트림에는 바이오매스 가수분해물이 포함되며, 상기 가수분해물은 바이오매스 처리 용매, 그리고 원하는 화합물로 추가 전환되는 생성물 스트림을 제공하기 위해 생물적개질 공정에서 추가로 처리가능하다. 생물적개질 공정 및 분해 공정은 상이한 반응기에서 별도로 수행되거나 또는 단일 반응기에서 함께 수행될 수 있으며, 대개는 연속식 공정의 일부로서 안정적 상태(steady-state)에서 수행된다.

[0030] 본원에 사용된 바와 같이, "바이오매스"란 용어는, 비제한적으로, 식물(이를테면, 잎, 뿌리, 씨앗 및 줄기), 그리고 미생물 및 동물 대사 폐기물에 의해 생성된 유기 물질을 가리킨다. 바이오매스의 일반적인 공급원으로는 (1) 옥수수 대, 짚, 씨앗 껍질, 사탕수수 잎을 비롯한 농작물 찌꺼기; 버개스(bagasse), 견과껍질, 씨아찌거기 및 가축, 가금, 그리고 돼지 사료; (2) 나무 또는 나무 껍질, 톱밥, 목재 슬래시 및 제분 조작을 비롯한 나무 소재; (3) 재생지, 폐지 및 정원에서 잘라낸 잔가지를 비롯한 도시 고형 쓰레기; 및 (4) 포플라, 버드나무, 수수풀(switch grass), 참억새, 수수, 알팔파, 초원 벽계(prairie bluestream), 옥수수, 대두 등을 비롯한 에너지 작물이 있다. 상기 용어는 또한 이들 공급원의 일차적 구성 단위, 즉, 그 중에서도 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 탄수화물, 이를테면 당류, 당 및 전분을 가리킨다.

[0031] 본원에 사용된 바와 같이, "생물적 개질"이란 용어는, 비제한적으로, 수상 개질, 수소화 반응, 가수소분해 반응, 수소첨가탈산소 반응 및/또는 불균일 촉매의 사용을 포함하는 기타 전환 공정을 이용하여, 바이오매스 및 기타 탄수화물을 저분자량 탄화수소 및 산소화 화합물, 이를테면 알코올, 케톤, 환형 에테르, 에스테르, 카복실

산, 알데하이드, 디올 및 기타 폴리올로 촉매 전환시키는 공정을 가리킨다. 생물적개질은 또한 이러한 저분자량 산소화 화합물로부터 C_{4+} 화합물로의 추가적 촉매 전환을 포함한다.

[0032] 분해 공정은 생물적개질 공정에서 생성된 바이오매스 처리 용매 또는 용매 혼합물을 사용한다. 이러한 공정 중 하나를 도 1에 예시하였다. 우선, 분해 공정에서는, 바이오매스 슬러리를 생물적개질 공정에서 생성된 바이오매스 처리 용매 또는 용매 혼합물과 조합한다. 바이오매스 슬러리는 전환 공정에 맞게 처리가능한 크기로 잘게 썰거나, 채로 썰거나, 가압하거나, 분쇄시키거나, 가공처리한 모든 유형의 바이오매스를 포함할 수 있다. 바이오매스 처리 용매 또는 용매 혼합물은 광범위한 산소화물, 이를테면 케톤, 알코올, 환형 에테르, 알데하이드, 산, 에스테르, 디올, 및 기타 폴리올, 및/또는 C_{4+} 탄화수소, 이를테면, C_{4+} 알칸, C_{4+} 알켄, 및 (벤젠, 톨루엔, 크실렌을 포함한) 방향족 화합물을 함유할 수 있다. 바람직한 일 구현예에 의하면, 바이오매스 처리 용매 또는 용매 혼합물은 바이오매스 가수분해물로부터 유도되거나, 또는 도 1과 도 2에 예시된 바와 같이 바이오매스 가수분해물을 생물적개질 공정에서 추가로 처리하는 경우에 유도된다.

[0033] 바이오매스 분해반응으로부터 생성된 생성물 스트림은 일반적으로 물, 미반응 또는 완전히 반응하지 않은 생성물, 회분, 및 바이오매스 가수분해물을 포함하게 되며, 이때 바이오매스 가수분해물은 리그닌 및 리그노셀룰로오스계 유도체, 셀룰로오스 및 셀룰로오스계 유도체, 헤미셀룰로오스 및 헤미셀룰루오스계 유도체, 탄수화물, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨, 폴리올, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게, 바이오매스 가수분해물은 당, 당알코올, 전분, 당류 및 기타 다가알코올을 포함한다. 더 바람직하게, 바이오매스 가수분해물은 당, 이를테면 글루코오스, 프룩토오스, 수크로오스, 말토오스, 락토오스, 마노스 또는 크실로오스; 또는 당알코올, 이를테면 아라비톨, 에리트리톨, 글리세롤, 아이소말트, 락티톨, 말리톨, 마니톨, 소르비톨, 크실리톨 또는 글리콜을 포함한다. 특정 구현예에서, 바이오매스 가수분해물은 또한 알코올, 케톤, 환형 에테르, 에스테르, 카복실산, 알데하이드, 디올, 및 처리 용매로 유용한 기타 폴리올을 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 바이오매스 가수분해물은 또한 C_{4+} 탄화수소(이를테면, C_{4+} 알칸, C_{4+} 알켄)로 추가 전환될 수 있는 모노-산소화 탄화수소, 그리고 액체 연료 및 화학물질로 유용한 방향족 화합물(이를테면, 벤젠, 톨루엔, 크실렌)을 포함할 수 있다.

[0034] 수득된 바이오매스 가수분해물을 수거하여 생물적개질 공정에서 추가로 처리하거나, 또는 대안으로, 발효 기법 또는 효소 기법을 이용한 연료 및 화학물질 제조를 비롯한 기타 전환 공정용 공급원료로 사용할 수 있다. 예를 들어, 수용성 탄수화물, 이를테면 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 및 당알코올; 및 리그닌, 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스로부터의 수용성 유도체는 생물적개질 공정에 사용하기에 적합하다. 대안으로는, 수득된 바이오매스 가수분해물을 재순환시킨 후 추가 전환 공정을 위해 바이오매스 슬러리와 혼합하거나, 또는 처리 용매로 사용할 수 있다.

[0035] 특정 적용분야에서, 바이오매스 생성물 스트림은 바이오매스 가수분해물을 제공하도록 바이오매스 생성물 스트림으로부터 회분, 미반응 바이오매스 및 완전히 반응하지 않은 바이오매스를 분리시키기 위한 하나 이상의 분리 단계를 거친다. 또한, 생물적개질 공정에 부적합한 리그닌계 탄화수소와 같은 유기상 생성물로부터 수상 생성물을 분리시키기 위한 추가 처리가 바이오매스 가수분해물에 요구될 수도 있다. 생물적개질 공정에 도입하기 전에 바이오매스 가수분해물을 탈수시키거나 추가로 정제시킬 수도 있다. 이러한 탈수 공정과 정제 공정은 당해 기술분야에 공지되어 있으며, 모사 이동층 기법, 증류법, 여과법 등을 포함할 수 있다.

[0036] **바이오매스 처리 용매**

[0037] 생물적개질 공정은 전분, 당 및 기타 폴리올을 광범위한 산소화물로 전환시키며, 이러한 산소화물은 바이오매스 분해반응을 용이하게 하는 유기 화합물을 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, "산호화물"은 일반적으로 2개 이상의 탄소 원자와, 1개, 2개 또는 3개의 산소 원자를 가진 탄화수소 화합물(본원에서는 $C_{2+}O_{1-3}$ 탄화수소로 지칭됨), 이를테면 알코올, 케톤, 알데하이드, 하이드록시 카복실산, 카복실산, 환형 에테르, 에스테르, 디올 및 트리올을 가리킨다. 바람직하게, 산소화물은 2개 내지 6개의 탄소 원자, 또는 3개 내지 6개의 탄소 원자를 가진다. 알코올은, 비제한적으로, 일차, 이차, 선형, 분지형 또는 환형 C_{2+} 알코올, 이를테면 에탄올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 이소부틸알코올, 부탄올, 펜탄올, 사이클로펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 2-메틸-사이클로펜타놀, 헵타놀, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 및 이들의 이성질체를 포함할 수 있다. 케톤은, 비제한적으로, 하이드록시 케톤, 환형 케톤, 디케톤, 아세톤, 프로파논, 2-옥소프로파날, 부타논, 부탄-2,3-디온, 3-하드록시부탄-2-온, 펜타논 사이클로펜타논, 펜탄-2,3-디온, 펜탄-2,4-디온, 헥사논, 사이클로헥사논, 2-메틸-사이클로펜타논, 헵타논, 옥타논, 노나논, 데카논, 운데카논, 도데

카논, 메틸글리옥살, 부탄디온, 펜탄디온, 디케토헥산, 및 이들의 이성질체를 포함할 수 있다. 알데하이드는, 비제한적으로, 하이드록시알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부티르알데하이드, 펜타날, 헥사날, 헵타날, 옥타날, 노날, 데카날, 운데카날, 도데카날, 및 이들의 이성질체를 포함할 수 있다. 카복실산은, 비제한적으로, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 이들의 이성질체, 및 이들의 유도체(2-하이드록시부탄산 및 락트산과 같은 수산화 유도체를 포함함)를 포함할 수 있다. 디올은, 비제한적으로, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올, 옥탄디올, 노난디올, 데칸디올, 운데칸디올, 도데칸디올, 락톤, 및 이들의 이성질체를 포함할 수 있다. 트리올은, 비제한적으로, 글리세롤, 1,1,1-트리스(하이드록시메틸)-에탄(트리메틸올에탄), 트리메틸올프로판, 헥산트리올, 및 이들의 이성질체를 포함할 수 있다. 환형 에테르는, 비제한적으로, 퓨란, 퍼퓨랄, 테트라하이드로퓨란, 디하이드로퓨란, 2-퓨란 메탄올, 2-메틸-테트라하이드로퓨란, 2,5-디메틸-테트라하이드로퓨란, 2-메틸퓨란, 2-에틸-테트라하이드로퓨란, 2-에틸 퓨란, 하이드록실메틸퍼퓨랄, 3-하이드록시테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로-3-퓨라놀, 2,5-디메틸퓨란, 5-하이드록시메틸-2(5H)-퓨라논, 디하이드로-5-(하이드록시메틸)-2(3H)-퓨라논, 테트라하이드로-2-퓨로산, 디하이드로-5-(하이드록시메틸)-2(3H)-퓨라논, 테트라하이드로퍼퓨릴알코올, 1-(2-퓨릴)에탄올, 하이드록시메틸테트라하이드로퍼퓨랄, 및 이들의 이성질체를 포함한다.

[0038] 상기 산소화물은 임의의 공급원으로부터 유래될 수 있지만, 바람직하게는 바이오매스 슬러리 내의 바이오매스를 초기 처리하여 수득되는 산소화 탄화수소로부터 유도된다. 산소화 탄화수소는 2개 이상의 탄소 원자와 적어도 1개의 산소 원자를 가진 임의의 수용성 산소화 탄화수소(본원에세는 $C_{2+}O_{1+}$ 탄화수소로 지칭됨)일 수 있다. 바람직하게, 산소화 탄화수소는 2개 내지 12개의 탄소 원자($C_{1-12}O_{1-11}$ 탄화수소), 더 바람직하게는 2개 내지 6개의 탄소 원자($C_{1-6}O_{1-6}$ 탄화수소), 및 1개, 2개, 3개, 4개, 5개, 6개 또는 그 이상의 산소 원자를 가진다. 또한 산소화 탄화수소의 산소-대-탄소비는 0.75:1.0, 1.0:1.0, 1.25:1.0, 1.5:1.0을 비롯한 0.5:1 내지 1.5:1, 및 이들 사이의 다른 비일 수 있다. 일 예에서, 산소화 탄화수소의 산소-대-탄소비는 1:1이다. 바람직한 수용성 산소화 탄화수소의 비제한적 예로, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨, 에탄디올, 에탄디온, 아세트산, 프로판올, 프로판디올, 프로피온산, 글리세롤, 글리세르알데하이드, 디하이드록시아세톤, 락트산, 피루브산, 말론산, 부탄디올, 부탄산, 알도테트로오스, 타르타르산, 알도펜토오스, 알도헥소오스, 케토테트로오스, 케토펜토오스, 케토헥소오스, 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스계 유도체, 리그노셀룰로오스계 유도체, 폴리올 등이 있다. 바람직하게, 산소화 탄화수소는 전분, 당, 당알코올, 당류 및 기타 다가알코올을 포함한다. 더 바람직하게, 산소화 탄화수소는 당, 이를테면 글루코오스, 프룩토오스, 수크로오스, 말토오스, 락토오스, 마노스 또는 크실로오스; 또는 당알코올, 이를테면 아라비톨, 에리트리톨, 글리세롤, 아이소말트, 락티톨, 말리톨, 마니톨, 소르비톨, 크실리톨, 리비톨 또는 글리콜이다.

[0039] **바이오매스 처리 용매의 제조**

[0040] 아래의 표 1에 나타낸 바와 같이, 생물적개질 공정은 복합 유기 혼합물을 생성한다. 다양한 유기물의 혼합물은 고품질 바이오매스 분해 용매용으로 좋은 후보 화합물을 제공한다.

표 1

[0041] 생물적개질 공정의 전형적인 생성물들

수상		유기상	
성분	상 %	성분	상 %
2-펜타논	13.75	3-헥사논	12.98
부탄산	13.61	2-헥사논	12.60
2-부타논	13.08	2-펜타논	9.53
퓨란, 테트라하이드로-2,5-디메틸-	10.70	물	6.64
아세톤	8.43	부탄산	6.19
프로피온산	8.15	2-퓨란메탄올, 테트라하이드로-	5.68
아세트산	4.82	퓨란, 테트라하이드로-2,5-디메틸-	5.29
펜탄산	4.68	3-펜타논	4.93
2-부탄올, (+/-)-	3.77	펜탄산	4.41
2-헥사논	3.75	2-부타논	4.35
3-헥사논	3.57	2H-피란, 테트라하이드로-2-메틸-	2.78
(R)-(-)-2-펜탄올	1.82	2-헥산올	2.22

이소프로필 알코올	1.73	헥산산	2.10
헥산산	1.09	퓨란, 테트라하이드로-2-메틸-	1.95
2-부타논, 3-하이드록시-	1.05	2(3H)-퓨라논, 5-에틸디하이드로-	1.71
		2-펜탄올	1.71
		3-헥산올	1.62
		헥산	1.55
		펜탄	1.52
		프로피온산	1.42

[0042] 산소화물은 물과 수용성 산소화 탄화수소를 함유한 공급원료 수용액을 촉매 물질 상에서 수소와 반응시켜 바람직한 산소화물을 생성하는 것으로 제조된다. 수소는 수상 개질반응을 이용하여 *현장에서* 제조된 수소(*현장에서 제조된* H_2 또는 APR H_2)이거나, 또는 APR H_2, 외부 H_2 또는 재순환 H_2의 조합물이거나, 또는 단순한 외부 H_2 또는 재순환 H_2일 수 있다. "외부 H_2"란 용어는 공급원료 용액으로부터 유래되지 않은 수소를 가리키지만, 외부 공급원으로부터 반응 시스템에 첨가된다. "재순환 H_2"란 용어는 소모되지 않은 수소를 가리키며, 이러한 수소는 수거된 후 추가 용도를 위해 반응 시스템에 다시 재순환된다. 외부 H_2 및 재순환 H_2는 전체 또는 개별적으로 "보충용 H_2"를 가리킬 수도 있다. 대개, 보충용 H_2는 APR 수소를 보충시킬 목적으로, 또는 시스템 내의 반응 압력을 높이기 위해, 또는 탄소 및/또는 산소에 대한 수소의 몰비를 증가시켜 케톤 및 알코올과 같은 특정 반응 생성물 종류의 제조 수율을 향상시키기 위해 첨가될 수 있다.

[0043] APR H_2를 활용하는 공정에서, 산소화물은 수용성 산소화 탄화수소를 함유한 공급원료 수용액의 일부와 물을, APR 촉매의 존재 하에, 개질 온도 및 개질 압력에서 촉매 반응시켜 APR H_2를 생성한 후; APR H_2(그리고, 재순환 H_2 및/또는 외부 H_2)와 공급원료 용액의 일부를, 탈산소화 촉매의 존재 하에, 탈산소화 온도 및 탈산소화 압력에서 촉매 반응시켜 원하는 산소화물을 생성함으로써 제조된다. 재순환 H_2 또는 외부 H_2를 수소 공급원으로 활용하는 시스템에서, 산소화물은 단순히 재순환 H_2 및/또는 외부 H_2를, 탈산소화 촉매의 존재 하에, 탈산소화 온도 및 탈산소화 압력에서 공급원료 용액과 촉매 반응시킴으로써 제조된다. 상기 각 경우에서, 산소화물은 또한 재순환 산소화물(재순환 $C_{1+}O_{1-3}$ 탄화수소)을 포함할 수 있다.

[0044] 바람직하게 탈산소화 촉매는, 산소화 탄화수소로부터 1개 이상의 산소 원자를 분리시켜 알코올, 케톤, 알데하이드, 환형 에테르, 에스테르, 카복실산, 하이드록시 카복실산, 디올 및 트리올을 생성하도록, 수소와 산소화 탄화수소 사이의 반응을 촉진시킬 수 있는 1종 이상의 활성 물질을 가진 불균일 촉매이다. 이를 달성하기 위해 일반적으로 탈산소화반응 불균일 촉매는 활성 금속 관능기뿐만 아니라 산성 관능기도 가질 수 있다. 예를 들어, 산성 지지체(예컨대, 등전점이 낮은 지지체)는 일단 산소화 화합물의 탈수소화 반응을 촉진시킨다. 그런 후에는 H_2의 존재 하에 수소화 반응이 금속성 촉매 상에서 발생하면서, 산소 원자에 결합되지 않는 탄소 원자를 생성한다. 이관능성 탈수소화/수소화 경로에서 H_2가 소모되어, 후속으로 다양한 폴리올, 디올, 케톤, 알데하이드, 알코올, 카복실산, 하이드록시 카복실산 및 환형 에테르(이를테면, 퓨란 및 피란)이 형성된다.

[0045] 지지체에 부착되는 활성 물질은, 비제한적으로, Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, 이들의 합금, 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 탈산소화 촉매는 이들 원소를 단독으로 포함하거나, 또는 Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, Ce 및 이들의 조합물 중 1종 이상과의 조합 형태로 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 탈산소화 촉매는 Pt, Pd, Ru, Re, Ni, W 또는 Mo를 포함한다. 또 다른 구현예에서, 탈산소화 촉매는 Sn, W, Mo, Ag, Fe 및/또는 Re, 그리고 Ni, Pd, Pt 및 Ru 중에서 선택된 적어도 1종의 전이금속을 포함한다. 다른 구현예에서, 촉매는 Fe, Re, 그리고 적어도 Cu 또는 VIIIB족 전이금속 1종을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 탈산소화 촉매는 산성 지지체 상의 Cu 또는 Ag와 합금 또는 혼합되며, 산성 지지체 상에 담지된 Pd를 포함한다. 또 다른 구현예에서, 탈산소화 촉매는 산성 지지체 상에 담지된 VIB족 금속 1종과 합금 또는 혼합된 Pd를 포함한다. 또 다른 구현예에서, 탈산소화 촉매는 산성 지지체 상의 VIB 금속 1종과 IVA족 금속 1종과 합금 또는 혼합된 Pd 합금을 포함한다. 지지체는 탄소, 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아, 텅스텐, 바나디아, 크로미아, 제올라이드, 헤테로폴리산, 규조토, 수산화인회석, 및 이들의 혼합물을 포함하는 지지체를 비롯한, 대다수의 지지체 중 어느 하나일 수 있다.

[0046] 탈산소화 촉매는 원하는 관능성을 제공하기 위해 개질되거나 구성된 산성 지지체를 포함할 수 있다. 헤테로폴리산은 $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, 및 $H_6P_2W_{18}O_{62}$와 같은 종으로 예시되는 고상 산의 한 부류이다. 헤테로폴리산은 뚜렷한 국소 구조를 가진 고상 산이며, 그 중 가장 일반적인 구조는 텅스텐-기재 케긴 구조이다. 기타 예로는, 비제한적으로, 텅스텐화 지르코니아, 텅스텐 개질 지르코니아, 텅스텐 개질 알파-알루미나, 또는 텅스텐 개질 세타 알루미나가 있을 수 있다.

[0047] 제1 원소(즉, Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, 이들의 합금, 및 이들의 조합물)의 투입량은 탄소에 대해 0.25 중량% 내지 25 중량% 범위에 속하며, 그 사이의 중량 퍼센트 증가폭은 0.10% 및 0.05%로, 이를테면, 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%. 10.00%, 12.50%, 15.00% 및 20.00%이다. 제2 원소(즉, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, Ce, 및 이들의 조합물)의 바람직한 원자비는 0.25 대 1 내지 10 대 1의 범위에 속하며, 그 사이의 모든 비, 이를테면 0.50 대 1, 1.00 대 1, 2.50 대 1, 5.00 대 1, 및 7.50 대 1을 포함한다. 촉매가 지지체에 부착되는 경우, 촉매와 지지체의 조합물은 일차 원소의 0.25 중량% 내지 10 중량%이다.

[0048] 산소화물을 생성하기 위해, 산소화 탄화수소를 물과 조합함으로써, 원하는 반응 생성물을 형성하기에 효과적인 농도를 지닌 공급원료 수용액을 제공한다. 물 대 탄소의 비는 몰 기준으로 바람직하게 약 0.5:1 내지 약 100:1이며, 이를테면 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 15:1, 25:1, 50:1, 75:1, 100:1 및 그 사이의 모든 비를 포함한다. 공급원료 용액은 또한 전체 용액의 1.0 중량%(wt%) 이상이 산소화 탄화수소인 용액이라는 것이 특징이기도 하다. 예를 들어, 상기 용액은 1종 이상의 산소화 탄화수소를 함유할 수 있으며, 용액 내 산소화 탄화수소의 총 농도는 적어도 약 1 중량%, 5 중량%, 10 중량%, 20 중량%, 30 중량%, 40 중량%, 50 중량%, 60 중량%, 70 중량%, 80 중량% 또는 그 이상으로, 그 사이의 모든 퍼센트를 포함하고, 사용된 산소화 탄화수소에 따라 좌우된다. 일 구현예에서, 공급원료 용액은 당, 이를테면 글루코오스, 프룩토오스, 수크로오스, 또는 크실로오스; 또는 당알코올, 이를테면 소르비톨, 마니톨, 글리세롤, 또는 크실리톨을 적어도 약 10 중량%, 20 중량%, 30 중량%, 40 중량%, 50 중량% 또는 60 중량% 포함한다. 위에 명시한 범위 밖의 물 대 탄소의 비와 퍼센트 역시 이에 포함된다. 바람직하게, 공급원료 용액의 나머지는 물이다. 일부 구현예에서, 공급원료 용액은 물, 1종 이상의 산소화 탄화수소, 및 선택적으로는 본원에 기술된 1종 이상의 공급원료 개질제(이를테면, 알칼리 또는 알칼리 수산화물 또는 알칼리토염 또는 산)로 필수적으로 구성된다. 공급원료 용액은 또한 반응 시스템으로부터 재순환된, 재순환 산소화 탄화수소를 함유할 수 있다. 공급원료 용액은 또한 무시해도 될 정도로 소량의 수소, 바람직하게는 공급원료 1몰 당 약 1.5몰 미만의 수소를 함유할 수 있다.

[0049] 공급원료 용액은, 탈산소화 촉매의 존재 하에, 탈산소화반응의 온도 및 압력 조건에서, 그리고 원하는 산소화물을 생성시키기에 효과적인 중량공간시속으로 수소와 반응한다. 공급원료 용액, 반응 온도, 반응 압력, 물의 농도, 수소의 농도, 촉매의 반응도, 및 공간시속, 가스 공간시속(GHSV) 그리고 중량공간시속(WHSV)에 영향을 미치는 공급원료 용액의 유량(질량/시간(time) 단위 당 각 촉매 단위에 대한 반응물의 부피)을 비롯한 다양한 요인에 따라, 특정 산소화물이 생성된다. 예를 들어, 유량 증가, 및 따라서 시간에 따른 촉매에 대한 공급원료 노출의 감소는 발생할 수 있는 반응의 정도를 제한하게 되며, 이에 따라 케톤 및 알코올의 수율의 감소와 더불어, 디올 및 트리올의 수율 수준이 증가된다.

[0050] 바람직하게, 탈산소화반응의 온도 및 압력은 공급원료의 적어도 일부가 반응기 입구에서 액상에 유지되도록 선택된다. 그러나, 이러한 온도 및 압력 조건은 또한 원하는 생성물을 기상, 또는 액상과 기상 모두를 가진 혼합상으로 생성하도록 더 유리하게 선택될 수 있음을 주목한다. 일반적으로, 반응은 제안된 반응의 열역학이 유리한 공정 조건에서 수행된다. 예를 들어, 공급원료의 일부를 액상에 유지하기 위해 요구되는 최소 압력은 반응 온도에 따라 변경될 것이다. 온도가 높아지면, 원하는 경우 공급원료를 액상에 유지하기 위해 일반적으로 더 높은 압력이 요구될 것이다. 공급원료를 액상에 유지하기 위해 요구되는 압력보다 높은 압력(즉, 기상) 또한 적합한 공정 조건이다.

[0051] 일반적으로, 탈산소화 온도는 120℃ 또는 150℃ 또는 180℃ 또는 200℃ 초과 내지 325℃ 또는 300℃ 또는 280℃ 또는 260℃ 또는 240℃ 또는 220℃ 미만이어야 한다. 반응 압력은 200 psig 또는 365 psig 또는 500 psig 또는 600 psig 초과 내지 2500 psig 또는 2250 psig 또는 2000 psig 또는 1800 psig 또는 1500 psig 또는 1200 psig 또는 1000 psig 미만이어야 한다. 일 구현예에서, 탈산소화 온도는 약 150℃ 내지 300℃, 또는 약 200℃ 내지 280℃, 또는 약 220℃ 내지 260℃, 또는 약 150℃ 내지 260℃이다. 다른 구현예에서, 탈산소화 압력은 약 365 psig 내지 2500 psig, 또는 약 500 psig 내지 2000 psig, 또는 약 600 psig 내지 1800 psig, 또는 약 365 psig 내지 1500 psig이다.

[0052] 촉매계의 활성 및/또는 안정성을 증가시키는 개질제를 사용하여 응축 액상법을 수행할 수도 있다. 바람직하게는 물과 산소화 탄화수소가 0.1 내지 0.05의 pH 증가폭을 가지는 약 1.0 내지 약 10.0의 적합한 pH에서, 더 바람직하게는 약 4.0 내지 약 10.0의 pH에서 반응한다. 일반적으로, 사용된 촉매계의 총 중량에 대해 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% 범위에 속하는 양의 개질제를 공급원료 용액에 첨가하지만, 이러한 범위 밖의 양도 본 발명에 포함된다.

[0053] 일반적으로, 본 반응은 촉매 상에서 공급원료 용액의 체류 시간이 원하는 생성물을 생성시키기에 적절한 조건 하에 수행되어야 한다. 예를 들어, 반응을 위한 WHSV는 시간 당 촉매 1g에 대해 적어도 약 0.1g의 산소화 탄화수소일 수 있으며, 더 바람직하게 WHSV는 약 0.1 내지 40.0 g/g hr로, 약 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3,4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 5.0, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35, 40 g/g hr 및 그 사이의 비(0.83, 0.85, 1.71, 1.72, 1.73 등을 포함)에 해당하는 WHSV를 포함한다.

[0054] 탈산소화 반응에 사용되는 수소는 현장에서 생성시킨 H_2, 외부 H_2 또는 재순환 H_2일 수 있다. 공급원료에 도입되는 외부 H_2 또는 재순환 H_2의 양(몰)은 공급원료 내 산소화 탄화수소(들)의 총 몰수에 대해 0 내지 100%, 0 내지 95%, 0 내지 90%, 0 내지 85%, 0 내지 80%, 0 내지 75%, 0 내지 70%, 0 내지 65%, 0 내지 60%, 0 내지 55%, 0 내지 50%, 0 내지 45%, 0 내지 40%, 0 내지 35%, 0 내지 30%, 0 내지 25%, 0 내지 20%, 0 내지 15%, 0 내지 10%, 0 내지 5%, 0 내지 2% 또는 0 내지 1%로, 이들 사이의 모든 구간을 포함한다. 공급원료 용액 또는 상기 용액의 임의의 일부를 APR 수소 및 외부 H_2 또는 재순환 H_2와 반응시킬 때, APR 수소 대 외부 H_2(재순환 H_2)의 몰비는 적어도 1:100, 1:50, 1:20, 1:15, 1:10, 1:5, 1:3, 1:2. 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1, 50:1, 100:1 및 그 사이의 비(4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 및 19:1, 그리고 반대의 경우도 포함)이다.

[0055] **현장에서의 수소 제조**

[0056] 본 발명의 한 이점은 현장에서 H_2를 제조하고, 제조된 H_2를 사용할 수 있게 한다는 것이다. APR H_2는 수상 개질 조건 하에 수상 개질 촉매(APR 촉매)를 사용하여 공급원료로부터 제조된다. 바람직하게 APR 촉매는 후술되는 조건 하에 H_2를 형성하기 위해 물과 산소화 탄화수소의 반응을 촉진시킬 수 있는 불균일 촉매이다. 일 구현예에서, APR 촉매는 지지체, 및 VIIIB족 금속, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, 이들의 합금, 및 이들의 조합물 중 적어도 1종을 포함한다. APR 촉매는 또한 VIIIB족, VIIB족, VIB족, VB족, IVB족, IIB족, IB족, IVA족 또는 VA족 금속, 이를테면 Cu, B, Mn, Re, Cr, Mo, Bi, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, Ce, 이들의 합금, 및 이들의 조합물 중 적어도 1종의 추가 물질을 포함할 수 있다. 바람직한 VIIB족 금속으로는 Re, Mn, 또는 이들의 조합물이 있다. 바람직한 VIB족 금속으로는 Cr, Mo, W, 이들의 조합물이 있다. 바람직한 VIIB족 금속으로는 Pt, Rh, Ru, Pd, Ni, 또는 이들의 조합물이 있다. 지지체는, 촉매계의 원하는 활성에 따라, 후술되는 촉매 지지체 중 임의의 하나를 함유할 수 있다.

[0057] APR 촉매는 또한 탈산소화 촉매와 원자적으로 또한 동일할 수 있다. 예를 들어, APR 촉매 및 탈산소화 촉매는 Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, 이들의 합금, 및 이들의 조합물과 합금 또는 혼합된 Pt를 포함할 수 있다. APR 촉매 및 탈산소화 촉매는 또한 Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, 이들의 합금, 및 이들의 조합물과 합금 또는 혼합된 Ru를 포함할 수 있다. APR 촉매는 또한 Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, 이들의 합금, 및 이들의 조합물과 합금 또는 조합된 Ni를 포함할 수 있다.

[0058] 일차적 VIIIB족 금속의 바람직한 투입량은 탄소에 대해 0.25 중량% 내지 25 중량% 범위에 속하며, 그 사이의 중량 퍼센트 증가폭은 0.10% 및 0.05%로, 이를테면, 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% 및 20.00%이다. 제2 원소의 바람직한 원자비는 0.25 대 1 내지 10 대 1의 범위에 속하며, 그 사이의 모든 비, 이를테면 0.50 대 1, 1.00 대 1, 2.50 대 1, 5.00 대 1, 및 7.50 대 1을 포함한다.

[0059] 더 나아가, 바람직한 촉매 조성물은 IIIB족의 산화물 및 관련된 희토류의 산화물을 첨가함으로써 달성된다. 이러한 경우에, 바람직한 성분은 란타넘 또는 세륨의 산화물일 것이다. IIIB족 화합물 대 일차 VIIIB족 금속의 바람직한 원자비는 0.25 대 1 내지 10 대 1의 범위에 속하며, 그 사이의 모든 비, 이를테면 0.50 대 1, 1.00 대 1, 2.50 대 1, 5.00 대 1, 및 7.50 대 1을 포함한다.

[0060] 또 다른 바람직한 촉매 조성물은 플래티넘 및 레늄을 함유한 조성물이다. Pt 대 Re의 바람직한 원자비는 0.25

대 1 내지 10 대 1의 범위에 속하며, 그 사이의 모든 비, 이를테면 0.50 대 1, 1.00 대 1, 2.50 대 1, 5.00 대 1, 및 7.00 대 1을 포함한다. Pt의 바람직한 투입량은 0.25 중량% 내지 5.0 중량% 범위에 속하며, 그 사이의 중량 퍼센트 증가폭은 0.10% 및 0.05%로, 이를테면 0.35 중량%, 0.45 중량%, 0.75 중량%, 1.10 중량%, 1.15 중량%, 2.00 중량%, 2.50 중량%, 3.0 중량%, 및 4.0 중량%이다.

[0061] 바람직하게, APR 촉매와 탈산소화 촉매는 동일한 원자식을 갖는다. 이들 촉매는 또한 다른 원자식을 가질 수 있다. 이들 촉매는 전술된 APR 물질과 탈산소화 물질의 조합에 의해 제공되는 APR 관능성과 탈산소화 관능성을 모두 지닌 단일 촉매일 수 있다. 이러한 경우, APR 촉매와 탈산소화 촉매의 선호되는 원자비는 5:1 내지 1:5 범위에 속하며, 이를테면 비제한적으로 4.5:1, 4.0:1, 3.5:1, 3.0:1, 2.5:1, 2.0:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5, 1:2.0, 1:2.5, 1:3.0, 1:3.5, 1:4.0, 1:4.5, 및 그 사이의 모든 비이다.

[0062] 탈산소화 반응과 유사하게, 개질 온도 및 압력 조건은 공급원료의 적어도 일부가 반응기 입구에서 액상에 유지되도록 선택되는 것이 바람직하다. 그러나, 개질 온도 및 압력 조건은 또한 원하는 생성물을 기상, 또는 액상과 기상 모두를 가진 혼합상으로 생성하도록 더 유리하게 선택될 수 있다. 일반적으로, APR 반응은 열역학이 유리한 온도에서 수행된다. 예를 들어, 공급원료의 일부를 액상에 유지하기 위해 요구되는 최소 압력은 반응 온도에 따라 변경될 것이다. 온도가 높아지면, 공급원료를 액상에 유지하기 위해 일반적으로 더 높은 압력이 요구될 것이다. 공급원료를 액상에 유지하기 위해 요구되는 압력보다 높은 압력(즉, 기상) 또한 적합한 공정 압력이다. 기상 반응을 위해, 상기 반응은 산소화 탄화수소 화합물의 기체 압력이 적어도 약 0.1 atm(그리고 바람직하게는 상당히 더 높은 압력)이고, 반응의 열역학이 유리한 개질 온도에서 수행되어야 한다. 사용된 특정 산소화 탄화수소 화합물에 따라 온도가 결정될 수 있지만, 반응이 기상에서 일어나도록 대체로 약 100℃ 내지 450℃, 또는 약 100℃ 내지 300℃ 범위에 속한다. 액상 반응을 위해, 개질 온도는 약 80℃ 내지 400℃, 개질 압력은 약 72 psig 내지 1300 psig일 수 있다.

[0063] 일 구현예에서, 반응 온도는 약 100℃ 내지 400℃, 또는 약 120℃ 내지 300℃, 또는 약 200℃ 내지 280℃, 또는 약 150℃ 내지 270℃이다. 반응 압력은 바람직하게 약 72 내지 1300 psig, 또는 약 72 내지 1200 psig, 또는 약 145 내지 1200 psig, 또는 약 200 내지 725 psig, 또는 약 365 내지 700 psig, 또는 약 600 내지 650 psig이다.

[0064] APR 촉매 및 탈산소화 촉매가 단일 촉매로 결합되거나, 또는 반응들이 단일 반응기에서 동시에 수행되는 구현예에서, 개질 온도 및 탈산소화 온도는 약 100℃ 내지 325℃, 또는 약 120℃ 내지 300℃, 또는 약 200℃ 내지 280℃ 범위에 속할 수 있고, 개질 압력 및 탈산소화 압력은 약 200 psig 내지 1500 psig, 또는 약 200 psig 내지 1200 psig, 또는 약 200 psig 내지 725 psig 범위에 속할 수 있다.

[0065] APR 촉매계의 활성 및/또는 안정성을 증가시키는 개질제를 사용하여 응축 액상법을 수행할 수도 있다. 바람직하게는 물과 산소화 탄화수소가 0.1 내지 0.05의 pH 증가폭을 가지는 약 1.0 내지 10.0의 적합한 pH에서, 또는 그 사이에 0.1 내지 0.05의 pH 증가폭을 가지는 약 4.0 내지 10.0의 pH에서 반응하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 사용된 촉매계의 총 중량에 대해 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% 범위에 속하는 양의 개질제를 공급원료 용액에 첨가하지만, 이러한 범위 밖의 양도 본 발명에 포함된다.

[0066] 반응 생성물 내 수소의 비율을 최적화하기 위해 알칼리 또는 알칼리토 염을 또한 공급원료에 첨가할 수 있다. 적합한 수용성 염의 예로, 알칼리 또는 알칼리토 금속 수산화물, 탄산염, 질산염, 또는 염화염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 있다. 예를 들어, pH 약 4.0 내지 약 10.0을 제공하기 위한 알칼리(염기성)염의 첨가는 개질 반응의 수소 선택성을 향상시킬 수 있다.

[0067] 또한 산성 화합물들의 첨가는 후술되는 수소화 반응에서 원하는 반응 생성물의 선택도를 높일 수 있다. 수용성 산은 질산염, 인산염, 황산염, 염화염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 산성 개질제를 사용하는 경우, 수상 공급 스트림의 pH를 약 1.0 내지 약 4.0의 값까지 낮추기에 충분한 양으로 함유되는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로 공급 스트림의 pH를 낮추면 최종 반응 생성물 내 산소화물의 비율이 높아질 수 있다.

[0068] 일반적으로, 본 반응은 APR 촉매 상에서 공급원료 용액의 체류 시간이 원하는 산소화물을 제공하도록 탈산소화 촉매 상에서 공급원료 용액의 제2 부분과 반응하기에 충분한 양의 APR 수소를 생성시키기에 적절한 조건 하에서 수행되어야 한다. 예를 들어, 반응을 위한 WHSV는 APR 촉매 1g 당 적어도 약 0.1g의 산소화 탄화수소, 바람직하게는 APR 촉매 1g 당 약 1.0 내지 40.0g의 산소화 탄화수소, 더 바람직하게는 APR 촉매 1g 당 약 0.5 내지 8.0g 산소화 탄화수소일 수 있다. 정률증가식 제조(scaled-up production)면에서, 공정이 시작된 후, APR 반응

시스템의 공정을 제어함으로써 반응이 안정-상태 평형 조건에서 진행되도록 해야 한다.

[0069] **C_{4+} 화합물을 함유한 바이오매스 처리 용매**

[0070] 바이오매스 처리 용매 또는 용매 혼합물은 또한 산소화물의 추가 처리 과정으로부터 유도된 C_{4+} 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 적용분야에서, 산소화물은 축합 촉매의 존재 하에서의 축합반응에 의해 C_{4+} 화합물로 더 전환된다. 축합 촉매는 일반적으로 두 가지의 산소-함유 종을 하나의 새로운 탄소-탄소 결합을 통해 연결시켜 더 긴 사슬의 화합물을 형성하고, 수득된 화합물을 탄화수소, 알코올 또는 케톤으로 전환시킬 수 있는 촉매, 이를테면 산 촉매, 염기 촉매, 또는 산 관능성 및 염기 관능성을 모두 가진 다관능성 촉매일 수 있다. 축합 촉매는 비제한적으로, 탄화물, 질화물, 지르코니아, 알루미나, 실리카, 알루미노실리케이트, 인산염, 제올라이트, 산화티타늄, 산화아연, 산화바나듐, 산화란타넘, 산화이트륨, 산화스칸듐, 산화마그네슘, 산화세륨, 산화바륨, 산화칼슘, 수산화물, 헤테로폴리산, 무기산, 산 개질 수지, 염기 개질 수지, 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 축합 촉매는 이들을 단독으로 포함하거나, 또는 Ce, La, Y, Sc, P, B, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, 및 이들의 조합물과 같은 개질제와의 조합 형태로 포함할 수 있다. 축합 촉매는 또한 금속 관능성을 제공하기 위해, Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, 이들의 합금, 및 이들의 조합물과 같은 금속을 포함할 수 있다. 축합 촉매는 또한 APR 촉매 및/또는 탈산소화 촉매와 원자적으로 또한 동일하거나, 또는 APR 및/또는 탈산소화 및/또는 축합 관능성을 부여하기 위해 단일 촉매 형태로 조합될 수 있다.

[0071] 축합 촉매는 자체지지형(즉, 지지체로 역할하는 다른 물질이 필요하지 않는 촉매)일 수 있거나, 또는 반응물 스트림에 촉매를 현탁시키기에 적합한 별도의 지지체를 필요로 할 수 있다. 한 가지 특히 이로운 지지체는 졸-겔 합성법, 침전법 또는 발연법으로 수득되는 실리카, 특히 높은 표면적(100 m^2/g 초과)을 가진 실리카이다. 다른 구현예에 의하면, 특히 축합 촉매가 분말일 때, 촉매계는 촉매가 바람직한 촉매 형태로 성형되는데 도움을 주기 위한 결합제를 포함할 수 있다. 적용가능한 성형 공정으로는 압출법, 펠렛화법, 오일 적하법 또는 기타 공지된 공정들이 있다. 산화아연, 알루미나 및 해교제(peptizing agent)를 또한 함께 혼합한 후 압출시켜, 성형 물질을 제조할 수도 있다. 이 물질을 건조시킨 후, 촉매 활성상을 형성하기에 적절한 온도(보통, 450℃보다 높은 온도가 요구됨)에서 하소한다.

[0072] 특정 적용분야에서, 축합 반응은 산 촉매를 사용하여 수행된다. 산 촉매로는, 비제한적으로, 알루미노실리케이트(제올라이트), 실리카-알루미나 인산(SAPO), 인산 알루미늄(ALPO), 비정질 실리카 알루미나, 지르코니아, 황산화 지르코니아, 텅스텐화 지르코니아, 탄화텅스텐, 탄화몰리브덴, 티타니아, 산성 알루미나, 인산화 알루미나, 인산화 실리카, 황산화 탄소, 인산화 탄소, 산성 수지, 헤테로폴리산, 무기산, 및 이들의 조합물이 있다. 일 구현예에서, 본 촉매는 또한 Ce, Y, Sc, La, P, B, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, 및 이들의 조합물과 같은 개질제를 포함할 수 있다. 촉매는 또한 금속 관능성을 제공하기 위한 Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, 이들의 합금, 및 이들의 조합물과 같은 금속; 및/또는 Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, 및 이들의 조합물의 황화물 및 산화물의 첨가를 통해 개질될 수 있다. 갈륨 또한 본 공정을 위한 촉진제로서 특히 유용하다는 것이 밝혀졌다. 산 촉매는 균일하거나, 또는 자체지지형이거나, 또는 하기에 더 기술되는 지지체들 중 임의의 하나에 부착될 수 있다: 탄소, 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아, 바나디아, 세리아, 질화물, 질화붕소, 헤테로폴리산, 이들의 합금, 및 이들의 혼합물이 함유된 지지체.

[0073] 활성을 갖는 제올라이트 촉매를 제공하기 위해 Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta 및 란탄족 원소는 제올라이트 상부로 대체될 수 있다. 본원에 사용된 뱹ㅗ철瓚鉗춏란 용어는 미세다공성 결정성 알루미노실리케이트만을 가리키는 것이 아니라 갈로알루미노실리케이트(galloaluminosilicate) 및 갈로실리케이트(gallosilicate)와 같은 미세다공성 결정성 금속-함유 알루미노실리케이트 구조도 가리킨다. 금속 관능성은 Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, 이들의 합금, 및 이들의 조합물과 같은 금속에 의해 부여될 수 있다.

[0074] 적합한 제올라이트 촉매의 예로는 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 및 ZSM-48이 있다. 제올라이트 ZSM-5 및 이의 통상적 제조법에 대해 미국특허 제3,702,886호; Re. 29,948 (높은 규토질의 ZSM-5); 제4,100,262호 및 제4,139,600호에 기재되어 있으며, 이들 모두를 참조로써 본원에 통합하였다. 제올라이트 ZSM-11 및 이의 통상적 제조법에 대해 미국특허 제3,709,979호에 기재되어 있으며, 이를 또한 본원에 참조로써 통합하였다. 제올라이트 ZSM-12 및 이의 통상적 제조법에 대해 미국특허 제3,832,449호에 기재되어 있으며, 이 또한

본원에 참조로써 통합하였다. 제올라이트 ZSM-23 및 이의 통상적 제조법에 대해 미국특허 제4,076,842호에 기재되어 있으며, 이를 또한 본원에 참조로써 통합하였다. 제올라이트 ZSM-35 및 이의 통상적 제조법에 대해 미국특허 제4,016,245호에 기재되어 있으며, 이를 또한 본원에 참조로써 통합하였다. 또 다른 ZSM-35의 제조법에 대해 미국특허 제4,107,195호에 기재되어 있으며, 그 개시내용 또한 본원에 참조로써 통합하였다. ZSM-48 및 이의 통상적 제조법에 대해 미국번호 제4,375,573호에 교시되어 있으며, 이를 또한 본원에 참조로써 통합하였다. 제올라이트 촉매의 기타 예에 대해 미국특허 제5,019,663호 및 미국특허 제7,022,888호에 기재되어 있으며, 이를 또한 본원에 참조로써 통합하였다.

[0075] 미국특허 제7,022,888호에 기재된 바와 같이, 산 촉매는 Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, 이들의 합금, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터의 적어도 1종의 금속성 원소 또는 Ga, In, Zn, Fe, Mo, Au, Ag, Y, Sc, Ni, P, Ta, 란탄족 원소, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터의 개질제를 포함하는 이관능성 펜타실 제올라이트 촉매일 수 있다. 바람직하게 제올라이트는 강한 산성을 띠는 탈수소화반응 자리를 갖고 있으며, 산소화 탄화수소를 함유한 반응물 스트림과 함께 500℃ 미만의 온도에서 사용될 수 있다. 이관능성 펜타실 제올라이트는 다수 개의 5-원 산소고리, 즉, 펜타실 고리로 구성된 ZSM-5, ZSM-8, 또는 ZSM-11 유형의 결정 구조를 가질 수 있다. ZSM-5 유형 구조를 가진 제올라이트가 특히 바람직한 촉매이다. 바람직하게, 이관능성 펜타실 제올라이트 촉매는 Ga 및/또는 In-개질 ZSM-5 유형 제올라이트, 이를테면 Ga 및/또는 In-함침 H-ZSM-5, Ga 및/또는 In-치환 H-ZSM-5, ZSM-5 유형 구조의 H-갈로실리케이트 및 ZSM-5 유형 구조의 H-갈로알루미노실리케이트이다. 이관능성 ZSM-5 유형 펜타실 제올라이트는 4면체의 알루미늄, 및/또는 제올라이트 골격 또는 격자 내에 존재하는 갈륨, 그리고 8면체의 갈륨 또는 인듐을 함유할 수 있다. 8면체 자리는 바람직하게 제올라이트 골격에는 존재하지 않지만 제올라이트 양성자성 산 자리에 인접한 제올라이트 채널에 존재하는데, 그 이유는 제올라이트 내에 4면체의 알루미늄 및 갈륨이 존재하기 때문이다. Al 및/또는 Ga 사면체 또는 골격은 제올라이트가 산 관능을 가지게 되는 원인인 것으로 여겨지며, Ga 및/또는 Ir의 8면체 또는 비-골격은 제올라이트가 탈수소화 관능을 가지게 되는 원인인 것으로 여겨진다.

[0076] 일 구현예에서, 축합 촉매는 Si/Al 및 Si/Ga 몰비가 각각 약 10 내지 1000 및 15 내지 150인 골격(4면체), 그리고 약 0.5 내지 5.0 중량%의 비-골격(8면체) Ga를 가진 ZSM-5 유형 이관능성 펜타실 제올라이트의 H-갈로알루미노실리케이트일 수 있다. 이러한 펜타실 H-갈로알루미노실리케이트 제올라이트를 축합 촉매로 사용하는 경우, Al/Si 골격 몰비를 이용하여 강산 자리의 밀도를 조절할 수 있다. Al/Si의 몰비가 높을 수록, 강산 자리의 밀도가 높다. 고분산 비-골격 산화갈륨 종은 제올라이트를 H_2 및 스팀으로 전처리하여 제올라이트를 탈갈륨화(degalliation)시켜 수득될 수 있다. 높은 밀도의 강산 자리를 가지며 또한 제올라이트 산 자리에 인접하여 고분산 비-골격 산화갈륨 종을 함유한 제올라이트가 바람직하다. 촉매는 선택적으로 알루미나, 실리카 또는 점토 물질과 같은 임의의 결합제를 함유할 수 있다. 촉매는 다양한 형상 및 크기의 펠렛, 압출재 및 입자 형태로 사용가능하다.

[0077] 산 촉매는 실리카-알루미나의 케이지(cage) 유사 구조를 포함하여 하나 이상의 제올라이트 구조를 포함할 수 있다. 제올라이트는 뚜렷한 기공 구조를 가진 결정성 미세다공성 물질이다. 제올라이트는 제올라이트 골격 내에 생성될 수 있는 활성 자리(보통, 산 자리)를 함유한다. 활성 자리의 강도 및 농도는 특정 적용분야에 맞추어 조절가능하다. 이차 알코올 및 알칸을 축합시키는데 적합한 제올라이트의 예로는, 본원에 참조로써 통합된 미국특허 제3,702,886호에 기재된 바와 같이 양이온(이를테면, Ga, In, Zn, Mo, 및 이들 양이온의 혼합물)으로 선택 개질된 알루미노실리케이트가 있을 수 있다. 당해 기술분야에 인지되어 있는 바와 같이, 특정 제올라이트(들)의 구조를 변화시켜, 생성물 혼합물 내 다양한 양의 각종 탄화수소 종을 제공할 수 있다. 제올라이트 촉매의 구조에 따라, 생성물 혼합물에는 다양한 양의 방향족 탄화수소와 환형 탄화수소가 함유될 수 있다.

[0078] 대안으로는, 본 발명을 시행하는데 있어서, 인산염, 염화물, 실리카 및 기타 산성 산화물로 개질된 알루미나와 같은 고체산 촉매를 사용할 수 있다. 또한, 상기 요구되는 산성도는 황산화 지르코니아 또는 텅스텐화 지르코티아에 의해 제공될도 수 있다. Re 및 Pt/Re 촉매도 산소화물의 C_{5+} 탄화수소 및/또는 C_{5+} 모노-산소화물로의 축합반응을 촉진시키는데 유용하다. Re는 산-촉매 축합반응을 촉진시키기에 충분히 산성이다. 산성도는 또한 황산염 또는 인산염 첨가를 통해 활성 탄소에 더해질 수 있다.

[0079] 축합 반응의 결과로 C_{4+} 알칸, C_{4+} 알켄, C_{5+} 사이클로알칸, C_{5+} 사이클로알켄, 아릴, 축합 아릴, C_{4+} 알코올, C_{4+} 케톤, 및 이들의 혼합물이 생성된다. C_{4+} 알칸 및 C_{4+} 알켄은 4개 내지 30개의 탄소 원자를 가지며(C_{4-30} 알칸 및 C_{4-30} 알켄), 분지형 또는 직쇄형 알칸 또는 알켄일 수 있다. C_{4+} 알칸 및 C_{4+} 알켄은 또한 C_{4-9}, C_{7-14}, C_{12-24} 알칸

및 알켄 부분을 각각 포함할 수 있으며, 이때 C_{4-9} 부분은 가솔린을 위한 것이고, C_{7-14} 부분은 제트기 연료를 위한 것이며, C_{12-24} 부분은 디젤 연료 및 기타 공업 용도를 위한 것이다. 다양한 C_{4+} 알칸 및 C_{4+} 알켄의 예로는, 비제한적으로, 부탄, 부텐, 펜탄, 펜텐, 2-메틸부탄, 헥산, 헥센, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2,2-디메틸부탄, 2,3-디메틸부탄, 헵탄, 헵텐, 옥탄, 옥텐, 2,2,4-트리메틸펜탄, 2,3-디메틸헥산, 2,3,4-트리메틸펜탄, 2,3-디메틸펜탄, 노난, 노넨, 데칸, 데켄, 운데탄, 운데켄, 도데칸, 도데켄, 트리데칸, 트리데켄, 테트라데칸, 테트라데켄, 펜타데칸, 펜타데켄, 헥사데칸, 헥사데켄, 헵틸데칸, 헵틸데켄, 옥틸데칸, 옥틸데켄, 노닐데칸, 노닐데켄, 아이코산(eicosane), 아이코센, 운아이코산, 운아이코센, 도아이코산, 도아이코센, 트리아이코산, 트리아이코센, 테트라아이코산, 테트라아이코센, 및 이들의 이성질체가 있다.

[0080] C_{5+} 사이클로알칸 및 C_{5+} 사이클로알켄은 5개 내지 30개의 탄소 원자를 가지며, 비치환, 일-치환 또는 다-치환될 수 있다. 일-치환 및 다-치환 화합물의 경우, 치환되는 기는 분지형 C_{3+} 알킬, 직쇄형 C_{1+} 알킬, 분지형 C_{3+} 알킬렌, 직쇄형 C_{1+} 알킬렌, 직쇄형 C_{2+} 알킬렌, 페닐, 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 치환되는 기의 적어도 하나는 분지형 C_{3-12} 알킬, 직쇄형 C_{1-12} 알킬, 분지형 C_{3-12} 알킬렌, 직쇄형 C_{1-12} 알킬렌, 직쇄형 C_{2-12} 알킬렌, 페닐, 또는 이들의 조합물을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 치환되는 기의 적어도 하나는 분지형 C_{3-4} 알킬, 직쇄형 C_{1-4} 알킬, 분지형 C_{3-4} 알킬렌, 직쇄형 C_{1-4} 알킬렌, 직쇄형 C_{2-4} 알킬렌, 페닐, 또는 이들의 조합물을 포함한다. 바람직한 C_{5+} 사이클로알칸 및 C_{5+} 사이클로알켄의 예로는, 비제한적으로, 사이클로펜탄, 사이클로펜텐, 사이클로헥산, 사이클로헥센, 메틸-사이클로펜탄, 메틸-사이클로펜텐, 에틸-사이클로펜탄, 에틸-사이클로펜텐, 에틸-사이클로헥산, 에틸-사이클로헥센, 및 이들의 이성질체가 있다.

[0081] **바이오매스 분해**

[0082] 분해 공정에서는, 바이오매스 슬러리를 전술된 바이오매스 처리 용매와 조합한 후, 분해 촉매 상에서 수소와 반응시켜, 바이오매스 가수분해물을 형성한다. 바람직하게, 바이오매스 슬러리는 공급원료의 10 내지 50%를 구성한다. 바이오매스 슬러리는 모든 유형의 바이오매스를 포함할 수 있으며, 이러한 바이오매스로는 잘게 썰거나 분쇄된 고형물, 미세결정성 또는 면 셀룰로오스, 목재 또는 비-목재 리그노셀룰로오스, 재활용 섬유, 이를테면 신문지 또는 보드지, 산림 및 농작물 찌꺼기(톱밥, 버개스(bagasse), 및 옥수수 대를 포함), 및 에너지 농작물(이를테면, 참억새, 수수풀(switch grass), 수수(sorghum) 등)이 포함되나, 이에 제한되지 않는다. 바이오매스 처리 용매는 전술된 바와 같은 광범위한 산소화물을 함유한다.

[0083] 분해 공정은 회분식이거나 연속식일 수 있다. 일 구현예에서, 분해 공정은 병렬 또는 직렬 배치된 1개 이상의 연속식 교반조를 이용하는 연속식 공정이다. 분해 온도는 일반적으로 80℃ 초과, 또는 120℃ 초과, 또는 150℃ 초과, 또는 180℃ 초과, 또는 250℃ 초과 내지 350℃ 미만, 또는 325℃ 미만, 또는 300℃ 미만, 또는 260℃ 미만일 수 있다. 일 구현예에서, 분해 온도는 약 80℃ 내지 350℃, 또는 약 120℃ 내지 300℃, 또는 약 150℃ 내지 260℃, 또는 약 180℃ 내지 260℃이다.

[0084] 분해 압력은 일반적으로 100 psi 초과, 또는 250 psi 초과, 또는 300 psi 초과, 또는 625 psi 초과 또는 900 psi 초과, 또는 1000 psi 초과, 또는 1200 psi 초과 내지 2000 psi 미만, 또는 1500 psi 미만, 또는 1200 psi 미만이다. 일 구현예에서, 분해 압력은 약 300 psi 내지 2000 psi, 또는 약 300 psi 내지 1500 psi, 또는 약 1000 psi 내지 1500 psi이다. 바람직하게, 슬러리는 대략 5분 내지 2시간 동안 용매와 접촉된다.

[0085] 분해 공정은 바이오매스 내의 셀룰로오스, 리그닌 및 헤미셀룰로오스의 일부를 분별 및 용해시킨다. 이러한 공정을 통해, 리그닌, 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스는 탄수화물, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨, 폴리올, 및 이들의 혼합물로 분해된다. 미반응 성분은 상분리를 통해 상호오염을 최소화하면서 분리가능하다.

[0086] **바이오매스 가수분해물의 탈수**

[0087] 바이오매스 가수분해 생성물 스트림은 다량의 물을 함유하는데, 이는 반응기의 크기, 촉매 활성 및 공정의 전체 비용효율성에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 바이오매스 가수분해물을 탈수시키는 것은 하류 생물적개질 공정 반응들을 위해 더 유리한 조건을 만들 수 있다. 적합한 탈수 방법들은 당해 기술분야에 공지되어 있으며, 습식 분류법, 원심분리법, 여과법, 또는 유사한 고-액 분리 공정을 포함한다.

[0088] **바이오매스 처리 용매의 재순환**

[0089] 위에 나타낸 바와 같이, 생물적개질 공정은 유기 화합물들의 복합 혼합물을 생성한다. 일 구현예에 의하면, APR 및/또는 HDO와 같은 생물적개질 공정이 완료된 후, 다양한 공정 스트림은 분리되어 바이오매스 처리 용매 용도로 재순환되거나, 또는 액체 연료 및 화학물질로의 전환을 위한 추가 처리에 인도될 수 있다.

[0090] 일 구현예에서, APR/HDO 공정의 생성물은 표준 분별 기법을 이용하여 산소화물의 열역학적 특성(예컨대, 비점)에 근거하여 분리될 수 있다. 이러한 적용분야에서, 휘발성이 더 강한 화합물은 중질휘발성 및 경질휘발성(heavier and less volatile) 화합물을 함유한 저부 스트림으로부터 분리된다. 이러한 중질 저부 스트림에는 위의 표 1에 열거된 화합물들 중 일부가 포함된다. 중질 저부 스트림을 나누어서, 중질 저부 스트림의 일부는 생물적개질 공정으로 재순환시켜 추가 처리하고, 중질 저부 스트림의 나머지는 분해 공정 이전의 바이오매스 슬러리와 혼합되도록 재순환시킬 수 있다. 중질 저부 스트림 내의 유기 화합물은 리그닌의 용해 및 균열에 도움을 주어, 바이오매스 슬러리로부터의 리그닌 제거를 향상시킨다.

[0091] 본 발명의 다른 구현예에 의하면, 배출 스트림(effluent stream)을 생물적개질 생성물 스트림으로부터 분리할 수 있다. 이러한 배출 스트림은 표 1에 열거된 유기상 화합물들은 물론 표 1에 열거된 수상 성분들 중 일부를 포함한다. 배출 스트림을 재순환시켜 분해 공정에 앞서 바이오매스 슬러리와 함께 혼합할 수 있다. 배출 스트림에 남아있는 유기산은 바이오매스 분해반응을 향상시킬 수 있다.

[0092] 특정 구현예에서, 바이오매스 분해 및 생물적개질 공정은 단일 반응기에서 동시에 수행될 수 있다. 이러한 반응기의 한 예는 슬러리 반응기이며, 슬러리 반응기에서 바이오매스는 미반응 또는 완전히 반응하지 않은 바이오매스 및 후속의 중질 저부 스트림으로부터 수거된 바이오매스 처리 용매 둘 다가 포함된 재순환 스트림과 함께 제1 단부에 도입된다. 이러한 적용분야에서, 바이오매스 처리 용매는 바이오매스 분해를 촉진시키며, 이는 결과적으로 반응기 내에서 탈산소화 촉매에 의해 산소화물로 전환되는 산소화 탄화수소를 제공한다. 결국, 산소화물의 일부는 반응기 안에 유지되고, 바이오매스 처리 용매 용도로 재순환되고/되거나 액체 연료 및 화학물질을 제공하기 위해 추가 처리될 수 있다.

[0093] 본원에 기술된 바이오매스 분해 공정은 생물적개질 공정에 추가 사용하기 위한 수용성 산소화 탄화수소를 제공하기 위해 리그닌, 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스를 가수분해하는 방식으로, 리그노셀룰로오스 바이오매스 내의 가용 성분들을 효율적으로 활용한다. 본 바이오매스 분해 공정은 고가의 분해반응 용매를 구입하는 필요성을 없애고, 생물적개질 공정에서 생성된 중간생성물로부터 용매를 재순환시켜 용매 회수 비용과 세척 비용을 없앰으로써, 바이오매스 분해 비용을 절감시킨다. 본 바이오매스 분해 공정은 또한 리그닌, 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 성분들을 유용한 탄수화물, 전분, 단당류, 이당류, 다당류, 당, 당알코올, 알디톨, 폴리올, 및 이들의 혼합물로 용해시킴으로써 생물적개질 스트림을 제공한다.

[0094] 실시예 1

[0095] 생물적개질 유기상 생성물들의 혼합물을 사용하여 일차적 분해 실험을 수행하였다. 용매는 60 중량%의 생물적개질 유기 성분들과 40 중량%의 탈이온수로 구성되었다. 용매 내 바이오매스(사탕수수 버개스)의 농도가 5 중량%인 바이오매스 슬러리를 오토클레이브 반응기 내에서 2시간의 기간에 걸쳐 180℃의 온도에서 반응시켰다. 반응 결과, 40%의 사탕수수 버개스가 유기상 및 수상 생성물로 전환되었으며, 잔류 고형물은 저함량의 리그닌의 섬유였다. 가시적 탈리그닌화 효과는 생물적개질 공정으로부터의 복합 유기 혼합물이 매우 효율적인 분해 용매로서 유용한 화합물들을 함유하고 있다는 것을 보여 주었다.

[0096] 실시예 2

[0097] 벤젠, 톨루엔 및 4-메틸-2-펜타논을 사용한 초기 바이오매스 분해의 실험 결과를 도 3에 예시하였다. 반응 조건은 다음과 같았다: 10% 버개스, 170℃, 500 psi N_2, 30분 가열, 30분 체류. 도 3에 도시된 목표 중량 퍼센트를 제공하기 위해 용매를 물과 혼합하였다. 고농도 용매를 사용한 경우, 리그닌의 일부가 분해되어, 액체 형태 생성물들을 생성하였다.

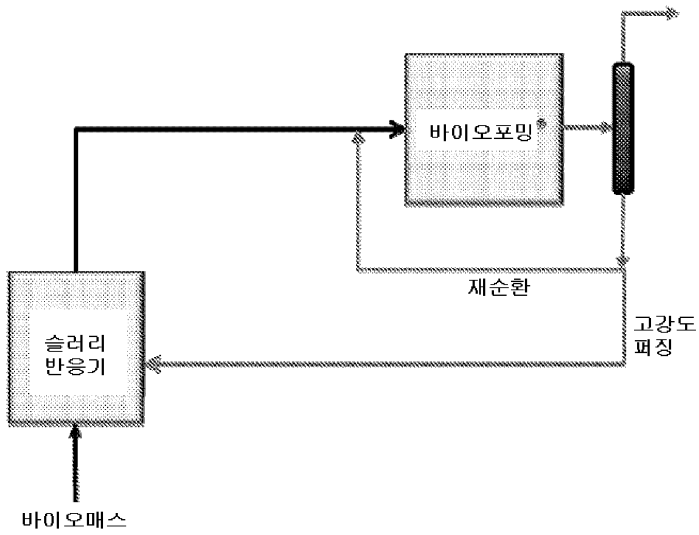
[0098] 실시예 3

[0099] 옥수수 대의 분리된 효소적 가수분해물로부터 유도된 리그닌 잔류물을 액체화시키기 위한 용매로서 APR 수성 생성물을 사용하여 분해 실험을 수행하였으며, 이들 생성물의 주요 화합물을 도 4에 예시하였다. 100g의 APR 수성 생성물이 함유되어 있는 회분식 반응기에 10.0g의 리그닌을 투입하였다. 반응기를 밀봉하고, (실온에서) 질소로 101.6 psi까지 가압한 후, 800 RPM으로 교반시켰다. 슬러리를 (330 psi의 압력에서) 190℃까지 가열하고, 90분 동안 침지시켰다. 실험 말미에 리그닌은 100% 액체화되어, 액상 바이오매스 가수분해물을 생성하였다. 이는 APR

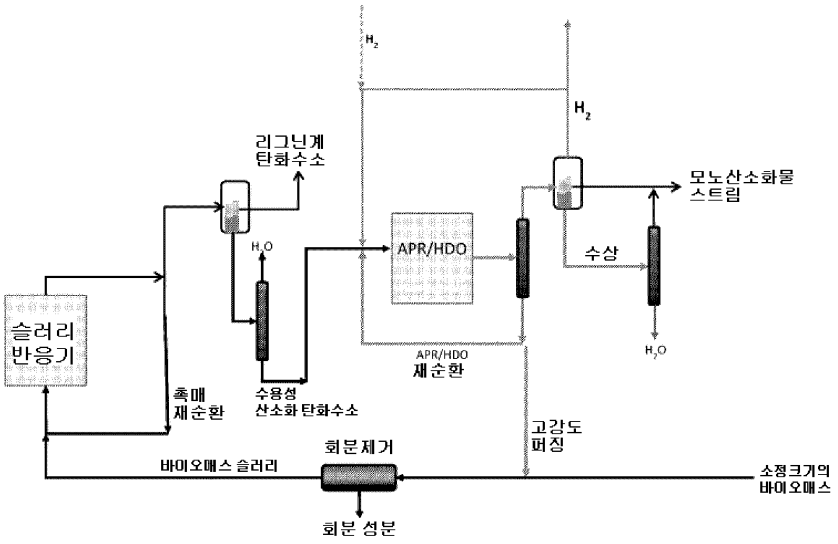
수성 생성물이 매우 효율적인 분해 용매로서 유용한 화합물들을 함유하고 있다는 것을 보여 준다.

도면

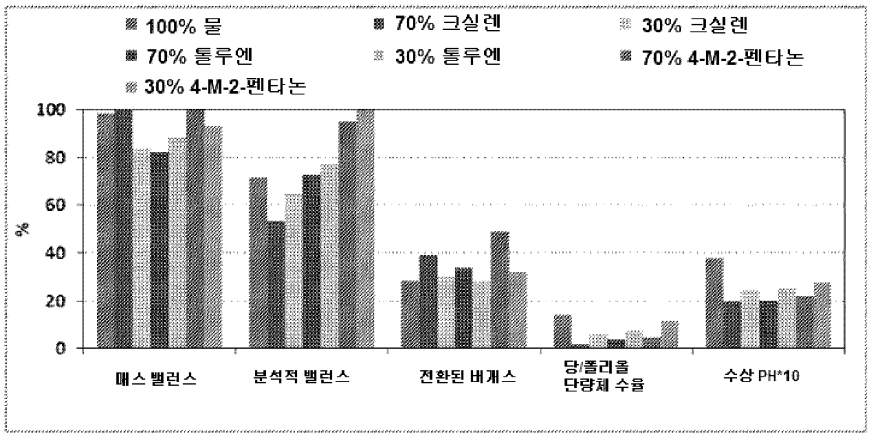
도면1



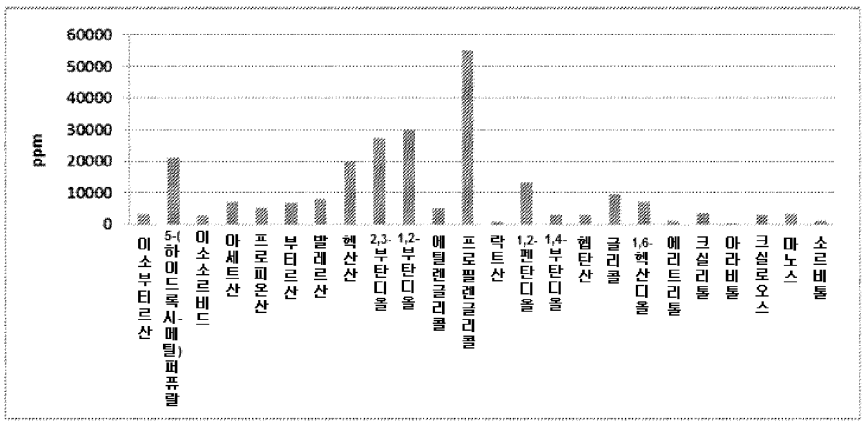
도면2



도면3


100% 물
70% 톨루엔
30% 4-M-2-펜타논
70% 크실렌
30% 톨루엔
30% 크실렌
70% 4-M-2-펜타논
%
100
80
60
40
20
0
매스 밸런스
분석적 밸런스
전환된 베개스
당/졸리올 단량체 수율
수상 PH*10

도면4


ppm
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
이소부티르산
5-(하이드록시메틸)퍼퓨랄
이소소르비드
아세트산
프로피온산
부티르산
발레르산
헥산산
2,3-부탄디올
1,2-부탄디올
에틸렌글리콜
프로필렌글리콜
락트산
1,2-펜탄디올
1,4-부탄디올
펜탄산
글리콜
1,6-헥산디올
에리트리톨
크실리톨
아라비톨
크실로오스
마노스
소르비톨