

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-523084
(P2015-523084A)

(43) 公表日 平成27年8月13日(2015.8.13)

(51) Int.Cl.

C 13 K	1/02	(2006.01)
C 07 H	3/02	(2006.01)
C 07 H	3/06	(2006.01)

F 1

C 13 K	1/02
C 07 H	3/02
C 07 H	3/06

テーマコード(参考)

4 C O 5 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2015-521855 (P2015-521855)
 (86) (22) 出願日 平成25年7月12日 (2013.7.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年1月5日 (2015.1.5)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2013/050333
 (87) 國際公開番号 WO2014/012030
 (87) 國際公開日 平成26年1月16日 (2014.1.16)
 (31) 優先権主張番号 61/671,264
 (32) 優先日 平成24年7月13日 (2012.7.13)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 513271287
 レンマティックス、インコーポレイテッド
 Renmatix, Inc.
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19
 406, キング オブ プロシア, アレン
 デールロード 660
 (74) 代理人 110001302
 特許業務法人北青山インターナショナル
 (72) 発明者 カザチュキン, ドミトリー ヴィタレーヴ
 イチ
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19
 010, ブリンマー, エス. ブリンマーア
 ヴェニュー 275, アパートメント ジ
 ェイ26

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】バイオマスの超臨界加水分解

(57) 【要約】

単一段階超臨界加水分解によってバイオマスを処理する方法であって、バイオマスがサイズ低減されている方法が開示される。

【選択図】図2A

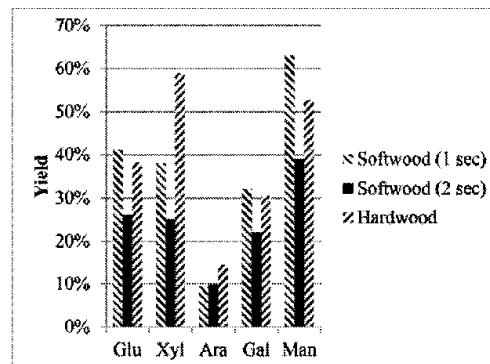


FIGURE 2A

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

出発リグノセルロース系バイオマスをサイズ低減して、粒径約 $5\text{ }0\text{ }0\text{ }\mu\text{m}$ 未満を有するリグノセルロース系バイオマスを形成する工程と、

混合物を形成する工程であって、

水、および

粒径約 $5\text{ }0\text{ }0\text{ }\mu\text{m}$ 未満を有する前記リグノセルロース系バイオマスを含む混合物を形成する工程と、

少なくとも1種類のC₅またはC₆サッカリドを生成するのに十分な時間、少なくとも約374の温度および少なくとも約221バールの圧力で水と前記混合物を接触させる工程と

10

を含む方法において、

前記混合物が、外因性の酸を実質的に含有しないことを特徴とする、方法。

【請求項 2】

請求項1に記載の方法において、

前記サイズ低減が、任意にアンモニア、二酸化硫黄、およびその組み合わせからなる群から選択される化学物質の存在下にて、前記出発リグノセルロース系バイオマスを蒸気爆発させることを含むことを特徴とする、方法。

【請求項 3】

請求項1に記載の方法において、

前記サイズ低減が、前記出発リグノセルロース系バイオマスを粉碎することを含むことを特徴とする、方法。

20

【請求項 4】

請求項1に記載の方法において、

前記混合物が、C₁~C₅アルコールを実質的に含有しないことを特徴とする、方法。

【請求項 5】

請求項1に記載の方法において、

前記出発リグノセルロース系バイオマスが、丸太の形をとることを特徴とする、方法。

【請求項 6】

請求項1に記載の方法において、

前記出発リグノセルロース系バイオマスが、酸官能基を実質的に含有しないことを特徴とする、方法。

30

【請求項 7】

請求項1に記載の方法において、

前記出発リグノセルロース系バイオマスが、自己加水分解に対して実質的に安定であることを特徴とする、方法。

【請求項 8】

請求項1に記載の方法において、

前記リグノセルロース系バイオマスが、堅木、軟木、農業残留物、草、藻類、紙、廃棄物リグノセルロース系バイオマス、熱処理されたセルロース系バイオマス、化学的に処理されたセルロース系バイオマス、またはその組み合わせから誘導されることを特徴とする、方法。

40

【請求項 9】

請求項1に記載の方法において、

前記リグノセルロース系バイオマスが、粒径約 $2\text{ }5\text{ }0\text{ }\mu\text{m}$ 未満を有することを特徴とする、方法。

【請求項 10】

請求項1に記載の方法において、

前記リグノセルロース系バイオマスが、粒径約 $1\text{ }2\text{ }5\text{ }\mu\text{m}$ 未満を有することを特徴とする、方法。

50

【請求項 1 1】

請求項 1 に記載の方法において、

前記リグノセルロース系バイオマスが、粒径約 25 μm 未満を有することを特徴とする、方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 に記載の方法において、

前記 C₅ または C₆ サッカリドが、C₅ 单糖、重合度約 15 未満を有する C₅ オリゴ糖、C₆ 单糖、重合度約 15 未満を有する C₆ オリゴ糖、およびその組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種類の糖であることを特徴とする、方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の方法において、

前記 C₅ または C₆ サッカリドが前記 C₅ 单糖であり、かつ前記 C₅ 单糖が、キシロース、アラビノース、リキソース、リボース、キシリロース、およびその組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種類の糖であることを特徴とする、方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 に記載の方法において、

前記 C₅ または C₆ サッカリドが前記 C₆ 单糖であり、かつ前記 C₆ 单糖が、グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、およびその組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種類の糖であることを特徴とする、方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 2 に記載の方法において、

前記 C₅ または C₆ サッカリドが前記 C₅ オリゴ糖であり、かつ前記 C₅ オリゴ糖が重合度約 2 ~ 約 12 を有することを特徴とする、方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 2 に記載の方法において、

前記 C₅ または C₆ サッカリドが前記 C₆ オリゴ糖であり、かつ前記 C₆ オリゴ糖が重合度約 2 ~ 約 14 を有することを特徴とする、方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 に記載の方法において、

前記 C₅ または C₆ サッカリドが、グルコースとキシロースの組み合わせであることを特徴とする、方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 に記載の方法において、

前記接触工程前に、前記混合物を少なくとも約 200 の温度に加熱することをさらに含むことを特徴とする、方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 に記載の方法において、

前記 C₅ および C₆ サッカリドのうちの少なくとも 1 つを発酵させることをさらに含むことを特徴とする、方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 に記載の方法において、

気相中に放出された少なくとも 1 種類の成分を回収することを含むことを特徴とする、方法。

【請求項 2 1】

請求項 2 0 に記載の方法において、

前記成分が、フルフラール、ヒドロキシメチルフルフラール、酢酸、メタノール、またはその組み合わせであることを特徴とする、方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 に記載の方法において、

前記期間が約 0.1 秒 ~ 約 10 秒であることを特徴とする、方法。

10

20

30

40

50

【請求項 2 3】

請求項 1 に記載の方法において、

前記 C₅ および C₆ サッカリドのうちの少なくとも 1 つを精製することをさらに含むことを特徴とする、方法。

【請求項 2 4】

請求項 2 3 に記載の方法において、

前記精製が、擬似移動層クロマトグラフィーを含むことを特徴とする、方法。

【請求項 2 5】

請求項 1 に記載の方法によって生成されることを特徴とする、組成物。

【請求項 2 6】

組成物の全重量に対して、C₅ 单糖を約 0.1 重量% ~ 約 4 重量% ;

組成物の全重量に対して、重合度約 1.5 未満を有する C₅ オリゴ糖を約 0.1 重量% ~ 約 4 重量% ;

組成物の全重量に対して、C₆ 单糖を約 0.1 重量% ~ 約 8 重量% ;

組成物の全重量に対して、重合度約 1.5 未満を有する C₆ オリゴ糖を約 0.1 重量% ~ 約 8 重量% ;

含むことを特徴とする、組成物。

10

【請求項 2 7】

組成物の全重量に対して、C₅ 单糖を約 0.1 重量% ~ 約 4 重量% ;

20

組成物の全重量に対して、C₆ 单糖を約 0.1 重量% ~ 約 8 重量% ;

含むことを特徴とする、組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

関連出願の相互参照

本特許出願は、その開示内容全体が参考により本明細書に組み込まれる、2012年7月13日出願の米国仮特許出願第 61/671,264 号明細書の利益を主張する。

【0 0 0 2】

本発明は一般に、超臨界加水分解を用いて、バイオマスを処理する方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、単一段階超臨界加水分解を用いて、バイオマスを処理する方法に関する。

30

【背景技術】**【0 0 0 3】**

超臨界加水分解、酸加水分解、および酵素加水分解などの、リグノセルロース系バイオマスを発酵性 C₅ および C₆ 糖へと転化する方法が存在する。

【0 0 0 4】

酸加水分解において、硫酸または塩酸などの強鉱酸が溶媒として使用され、セルロース固体物が液相糖へと転化される。現在の酸加水分解技術には、科学技術的な弱点および経済的な不利点がある。技術的には、希酸を使用した酸プロセスには、製造装置に腐食を生じさせ得る高温および高圧が必要とされ、その酸の除去には大量の中和剤が必要である。濃酸を使用した酸プロセスは、それより低い温度および圧力で運転することができるが、それにはかなりの資本金と、その酸の除去および再循環の運転費用が必要である。したがって、希酸システムには、システム構成要素の管理および維持のためにかなりの運転費用が必要であり、濃酸システムには、構成時に複雑な酸回収システムおよび特殊な材料のためのかなりの資本費用が必要とされる。酸の購入自体が、システムに対するかなりの費用である。

40

【0 0 0 5】

固有の経済的理由のために、現在は大規模に実施されていないが、技術の基本はよく知られている。濃酸および特殊な回収システムに焦点を当て、一部では酸加水分解が続行されている。これらの酸技術の一部は、増加しつつある量の使用された酸を回収することに

50

よって、このプロセスの運転費の問題にある程度対処する可能性を有するが、これらの大規模な回収システムには、かなりの資本支出が必要であり、得られる糖は高くつき過ぎる。

【0006】

酵素加水分解は、リグノセルロース系バイオマス中に固有のヘミセルロースまたはセルロースを可溶化することができる生物学的触媒の開発を伴う。この分野において進歩はあったが（数十年間研究されている）、問題は2つあり：経済的側面および供給原料の融通性である。酵素加水分解は現在、その市場において、異なるセットの課題に直面している。第一に、酵素自体の費用が高い。第二に、酵素の事業もまた、その酵素自体の生産施設建設の問題、または各週の酵素の数回の輸送の管理および支払いの問題に直面しており、いずれのシナリオでも、上流資本費用におけるかなりの投資が必要である。第三に、酵素は、バイオマスを分解するのに日数もかかり、資本費用が高くなる。酵素経路によって、ごくわずかな副生成物が生成するが、加水分解速度が非常に遅く、大きな反応容器と大量の高価な酵素が必要である。酵素はまた、転化にて相対的に非効率的であり、そのためバイオマスは通常、蒸気爆発、従来の、または特殊な粉碎技術によって、または蒸煮がま技術を用いて前処理される。最後に、様々なタイプのバイオマスに対して酵素を最適化する必要があり得る - 非常に長い時間かかり、かなりの金額がかかり、かつ不確実な結果を有し得るプロセスである。

10

【0007】

スイッチグラス、トウモロコシの茎および穂軸、コムギのわら、および軟木などのすべての種類の供給原料、特に自己加水分解に安定である供給原料を利用したプロセスを開発することが望まれる。重要な消耗品を使用せず、かつそれ自体のプロセスエネルギーの大部分を生成することができることから、セルロースを迅速に分解するために高温および高圧で水のみを用いた超臨界加水分解プロセスを開発することも望まれる。本発明の方法および組成物は、これらに対してのみならず、他の重要な目的に対しても向けられている。

20

【発明の概要】

【0008】

特定の実施形態において、本発明は、超臨界水を使用して、十分な酸官能性が欠如しているために、自己加水分解に適していないバイオマス（軟木および一部の草など）を利用することができるプロセスであって、加水分解を生じさせる酸性環境が提供されるプロセスに関する。単一段階プロセスにおいて超臨界反応器に直接、バイオマス微粒子（例えば、約500ミクロン未満）のスラリーを供給することによって、超臨界水は、ヘミセルロースとセルロースの両方を同時に加水分解することを可能にする。

30

【0009】

特定の実施形態において、本発明は、十分な酸官能性なく、バイオマスを利用することができるプロセスに関し、自己加水分解を実現するのに長い時間かかる、または酸を添加する必要があることから、特定の二段階プロセスは、希望されるほどには効率的ではない。本発明の一段階プロセスは、プロセスに酸を添加する必要性がない。従来のプロセスでは、酸添加剤を使用して、酸官能性が限られているバイオマスからヘミロースが加水分解される。本発明の一段階プロセスは、酸添加剤が使用されず、プロセスが小さな反応器の設置面積しかとらないことから、これらの競合するプロセスよりも優れている。さらに、従来の二段階バイオマス加水分解プロセスは一般に、加水分解された糖を2つのストリーム： C_5 ストリームが生じる第1工程および C_6 ストリームが生じる第2工程に分ける。 C_5 および C_6 糖ストリームの分離によって、1つまたは複数の次のプロセスにおいて各ストリームを所望の最終生成物へと別々かつ効率的に変換（例えば、発酵）することが可能となる。一部の生物、酵素、またはプロセスは、 C_5 糖および C_6 糖両方の混合物を容易に取り扱うことができず、そのため、このストリームの分離は、効率的に変換せらるため多くの場合に必要である。しかしながら、自己加水分解が第1工程で十分に起こらなかつた場合、最初の「自己加水分解」工程後にかなりの量の C_5 糖が残り、第2加水分解工程で、 C_5 糖および C_6 糖両方を含む单糖の单一ストリームが生成される。かかる状況

40

50

において、第1「自己加水分解」工程では、C₆糖ストリームからC₅糖ストリームが効率的に分離することなく、かなりの資本支出および運転費用が付加される。したがって、本発明の方法は、混合C₅およびC₆糖ストリームが許容される、またはさらには望まれるような状況において優れている。さらに、C₆糖からかなりの量のC₅糖を分離するのに十分な程度まで自己加水分解が起こる状況でさえ、自己加水分解システムの資本支出および運転費用を省くことができるため、本発明の方法は依然として、混合C₅およびC₆糖ストリームを許容し得る、プロセスまたは変換に対して望ましく、有益である。

【0010】

一実施形態において、本発明は、

出発リグノセルロース系バイオマスをサイズ低減して、粒径約500μm未満を有するリグノセルロース系バイオマスを形成する工程と、

混合物を形成する工程であって、

水、および

粒径約500μm未満を有する前記リグノセルロース系バイオマスを含む混合物を形成する工程と、

少なくとも1種類のC₅またはC₆サッカリドを生成するのに十分な時間、少なくとも約374の温度および少なくとも約221バールの圧力で水と前記混合物を接触させる工程と

を含む方法であって、

前記混合物が、外因性の酸を実質的に含有しない、方法に関する。一実施形態において、そのサイズ低減は、任意にアンモニア、二酸化硫黄、およびその混合物からなる群から選択される化学物質の存在下にて、前記出発リグノセルロース系バイオマスを蒸気爆発させることを含む。一実施形態において、サイズ低減は、前記出発リグノセルロース系バイオマスを粉碎することを含む。

【0011】

他の実施形態において、本発明は、その方法によって生成される生成物に関する。

【0012】

他の実施形態において、本発明は、

組成物の全重量に対して、C₅単糖を約0.1重量%～約4重量%；

組成物の全重量に対して、重合度約15未満を有するC₅オリゴ糖を約0.1重量%～約4重量%；

組成物の全重量に対して、C₆単糖を約0.1重量%～約8重量%；および

組成物の全重量に対して、重合度約15未満を有するC₆オリゴ糖を約0.1重量%～約8重量%；

含む組成物に関する。

【0013】

他の実施形態において、本発明は、

組成物の全重量に対して、C₅単糖を約0.1重量%～約4重量%；および

組成物の全重量に対して、C₆単糖を約0.1重量%～約8重量%；

含む組成物に関する。

【0014】

本発明の更なる理解を提供するために包含され、かつ本明細書に組み込まれ、本明細書の一部を構成する添付の図面は、本発明の実施形態を例証し、明細書と共に本発明の原理を説明するのに役立つ。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、超臨界加水分解システムの概略図である。

【図2A】図2Aは、硬木または軟木を本発明の方法にかけた場合に得られる、異なる糖の収率%を図示する。

【図2B】図2Bは、これらの供給原料を本発明の方法にかけた場合に、硬木または軟木

10

20

30

40

50

に存在する異なる多糖の転化率%を図示する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

上記および開示内容全体を通して用いられる、以下の用語は、別段の指定がない限り、以下の意味を有すると理解されるべきである。

【0017】

本明細書で使用される、単数形「1つ(a)」、「1種類(an)」および「その(the)」は、文脈で特にはっきりと示されていない限り、複数形を包含する。

【0018】

本発明は様々な形態で具体化することができるが、本発明の開示内容が本発明の例証としてみなされ、かつ例証される特定の実施形態に本発明を限定することを意図するものではないという理解のために、いくつかの実施形態の以下の説明がなされている。表題は単に便宜上提供されており、本発明を限定するものと解釈すべきではない。いずれかの表題の下に説明される実施形態は、他の表題の下で説明される実施形態と組み合わせてもよい。10

【0019】

特に明確に指定されていない限り、本出願で指定される様々な定量的値の数値の使用は、指定の範囲内の最小値および最大値の前にあたかも「約」という単語がつけられているかのごとく、近似値として述べられる。このように、指定値のわずかなバリエーションを用いて、指定値と実質的に同じ結果を達成することができる。また、範囲の開示は、記載の最小値と最大値の間のすべての値を含む連続的範囲として、ならびにかかる値によって形成されるあらゆる範囲として意図される。記載の数値を他の記載の数値へと割ることによって形成される、いずれかの比およびすべての比(およびかかるいずれかの比の範囲)も、本明細書に開示される。したがって、当業者は、多くのかかる比、範囲、および比の範囲が、本明細書に示される数値から明らかに誘導することができ、すべての場合において、かかる比、範囲、および比の範囲が本発明の種々の実施形態を表すことを理解されよう。20

【0020】

超臨界流体は、その臨界温度を超える温度にて、かつその臨界圧力を超える圧力にて流体である。超臨界流体は、液体および蒸気(気体)相が互いに平衡状態で存在し得る、最高温度および圧力のポイントである、その「臨界点」にて、またはそれを超えて存在する。臨界圧力および臨界温度を超えると、液相と気相の境界がなくなる。超臨界流体は、液体の溶媒特性と同時に、ほぼ気体の透過特性を有する。したがって、超臨界流体抽出は、高い透過性および良好な溶媒和の利点を有する。30

【0021】

報告される臨界温度および圧力は：純水に関して、臨界温度約374.2、および臨界圧力約221バール；二酸化炭素に関して、臨界温度約31および臨界圧力約72.9気圧(約1072psig)を含む。近臨界水は、約300以上および水の臨界温度(374.2)未満の温度、およびすべての流体が液相中に確實に存在するのに十分に高い圧力を有する。亜臨界水は、約300未満の温度およびすべての流体が液相中に確實に存在するのに十分に高い圧力を有する。亜臨界水温度は、約250を超え、かつ約300未満であってもよく、多くの場合には、亜臨界水は、約250～約280の温度を有する。「加圧熱水」という用語は本明細書において、その臨界状態にある、またはその臨界状態を超える状態にある、または本明細書において近臨界または亜臨界として定義される、または亜臨界未満であるが約50を超える他の温度(好ましくは、少なくとも約100、最も好ましくは少なくとも約150)および水が液体状態であるような圧力での水に対して同義で使用される。40

【0022】

本明細書で使用される、「超臨界」である流体(例えば、超臨界水、超臨界CO₂等)は、所定の温度および圧力条件下で純粋な形で存在する場合に超臨界であると考えられる50

流体を意味する。例えば、「超臨界水」は、水が純水であろうと、混合物（例えば、水とエタノール、水とCO₂等）として存在しようと、少なくとも約374.2の温度および少なくとも約221バールの圧力で存在する水を意味する。したがって、例えば、「亜臨界水と超臨界二酸化炭素との混合物」は、超臨界相が水を含有するかどうかにかかわらず、かつ水相が二酸化炭素を含有するかどうかにかかわらず、二酸化炭素の臨界点を超えるが、水の臨界点未満の温度および圧力での水と二酸化炭素の混合物を意味する。例えば、亜臨界水と超臨界CO₂の混合物は、約250～約280の温度と少なくとも約225バールの圧力を有し得る。

【0023】

本明細書で使用される「連続的」とは、プロセスの継続期間に対してその期間途切れないと、または一瞬だけ中断、中止または一時停止されるプロセスを意味する。バイオマスの処理は、バイオマスが、中断することなく、または実質的に中断することなく装置に供給される場合、または前記バイオマスの処理が回分式プロセスで行われない場合には「連続的」である。

10

【0024】

本明細書で使用される、「滞在時間（reside）」とは、所定の部分またはボーラス（bulb）の材料が反応域または反応容器内にある時間の長さを意味する。実施例およびデータを含む本明細書で使用される「滞留時間（residence time）」は、周囲条件で報告され、必ずしも実際の経過時間とは限らない。

20

【0025】

本明細書で使用される、「実質的に含有しない」という用語は、組成物の全重量に対して、指定の材料を約1重量%未満、好ましくは約0.5重量%未満、およびさらに好ましくは約0.1重量%未満有する組成を意味する。

【0026】

本明細書で使用される、「C₁～C₅アルコール」は、炭素原子1～5個を含むアルコールを意味する。C₁～C₅アルコールの例としては、限定されないが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、i-ブタノール、n-ペントノール、2-ペントノール、3-ペントノール、2-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、および2,2-ジメチル-1-プロパノールが挙げられる。これらのアルコールの1種または複数種の混合物を使用してもよい。

30

【0027】

本明細書で使用される、「リグノセルロース系バイオマス」とは、様々な資源からのセルロース、ヘミセルロース、およびリグニンを含有する植物バイオマス、限定されないが、（1）農業残留物（トウモロコシの茎、サトウキビバガス、もみ殻、カラスムギの殻等）、（2）専用工エネルギー作物、（3）木の残留物（製材工場および製紙工場の廃材など）、および（4）地方自治体廃棄物などを意味する。

【0028】

バイオマスに対して本明細書で使用される、「蒸気爆発」とは、蒸気状態の熱（熱（thermo））、水分の爆発による剪断力（機械（mechanical））、およびグリコシド結合の加水分解（化学（chemical））によって助けられる、バイオマスの構造成分を分解するために使用される熱メカノケミカル（thermomechanical）プロセスを意味する。反応器内で、高圧下の蒸気は、圧力差により、または対流もしくは拡散によって、リグノセルロース系構造に浸透する。バイオマス自体の間質空間内に既に存在する水は、蒸気によって単に加熱され、それによって間質空間内に熱水および/または蒸気が形成される。蒸気の場合には、高圧下で蒸気が凝縮し、それによって材料が「湿潤」される（熱水の場合には、材料は既に湿潤している）。バイオマス中の水は、ヘミセルロースの酸官能基を加水分解し、酢酸などの遊離有機酸が形成される。ギ酸などの酸副生成物もまた形成し得る。次に、酸がヘミセルロースの解重合を触媒し、キシロ-オリゴ糖および限られた量のグルコ-オリゴ糖が放出される。極限条件下にて、セ

40

50

ルロースの非晶質領域がある程度まで加水分解される。しかしながら、過度な条件、つまり高温および高圧もまた、フルフラールへのキシロースの分解および5-ヒドロキシメチルフルフラールへのグルコースの分解を促進し得る。「湿潤」バイオマスは、反応器内の圧力が放出された時に「爆発」する。この時点でいくつかの現象が起こる。第一に、構造内の凝縮された水分が、圧力が突然低下することにより瞬時に蒸発する。水蒸気の膨張は、周囲構造に対して剪断力を及ぼす。この剪断力が十分に高い場合には、蒸気は、リグノセルロース系構造の機械的破壊を生じさせる。

【0029】

本明細書で使用される、「粉碎」とは、圧潰、摩碎、衝突ミリング（colliding）など、固体物のサイズ低減に用いられる機械的技術を意味する。10

【0030】

したがって、一実施形態において、本発明は、
出発リグノセルロース系バイオマスをサイズ低減して、粒径約500μm未満を有する
リグノセルロース系バイオマスを形成する工程と、
混合物を形成する工程であって、

水、および

粒径約500μm未満を有する前記リグノセルロース系バイオマス
を含む混合物を形成する工程と、

少なくとも1種類のC₅またはC₆サッカリドを生成するのに十分な時間、少なくとも約374の温度および少なくとも約221バールの圧力で水と前記混合物を接触させる20
工程と

を含む方法であって、

前記混合物が、外因性の酸を実質的に含有しない、方法に関する。

【0031】

特定の実施形態において、そのサイズ低減は、任意にアンモニア、二酸化硫黄、およびその組み合わせからなる群から選択される化学物質の存在下にて、前記出発リグノセルロース系バイオマスを蒸気爆発させることを含む。特定の他の実施形態において、サイズ低減は、前記出発リグノセルロース系バイオマスを粉碎することを含む。

【0032】

図1は、本発明の方法を行うために使用され得るシステムの一例を示す。図1の特徴は、水(1)、急冷ポンプ(2)、凝縮物(3)、冷却水供給(4)、屋根への排気(5)、冷却水の戻り(6)、超臨界水ポンプ(7)、スチームヒーター(8)、電気ヒーター(9)、水の戻り(10)、セルロース加水分解供給タンク(11)(つまり、超臨界加水分解反応器内に後に供給される、バイオマスと水の混合物を保有するタンク)、スラリーポンプ(12)、蒸気供給(13)、圧力制御弁(14)、減圧弁(15)、フラッシュタンク(16)、試料口(17)、受け取りタンク(18)、および凝縮器(19)を含む。30

【0033】

特定の実施形態において、前記混合物は、C₁～C₅アルコールを実質的に含有しない。40

【0034】

特定の実施形態において、前記出発リグノセルロース系バイオマスは、丸太の形をとる。

【0035】

特定の実施形態において、前記出発リグノセルロース系バイオマスは、酸官能基を実質的に含有しない。酸官能基としてはアセチル基が挙げられる。バイオマスに存在する酸官能基は、固体分析-C-O-C結合すべてが強酸(例えば、硫酸)の存在下にて分解され、得られた液体が高性能液体クロマトグラフィー(HPLC)を使用して分析され、バイオマス上の酸(例えば、アセチル)基の量が示される、分析手順によって測定され得る。

【0036】

10

20

30

40

50

特定の実施形態において、前記出発リグノセルロース系バイオマスは実質的に、自己加水分解に対して安定である。本明細書で使用される、「自己加水分解」とは、バイオマス上に天然に存在する酸基が、熱水処理（例えば、水を含む液体中で高温および／高圧で）中にバイオマスから放出されるプロセスである。熱水処理中に放出される酸官能基は、バイオマス／液体混合物のpHを下げ、それによってバイオマス中に存在する多糖（ヘミセルロースなど）の少なくとも一部の加水分解（つまり、自己加水分解）が起こる。本明細書で使用される、「自己加水分解に対して実質的に安定な」とは、（a）熱水処理中の少なくとも部分的な（例えば、実質的または完全な）自己加水分解を起こすことを可能にするのに十分な酸官能基を持つないバイオマス、および／または（b）自己加水分解が起こる可能性を有する十分な酸官能基を有するが、バイオマスの構造的および／または化学的特性の結果として、少なくとも部分的な自己加水分解を起こすのに十分な量で酸官能基が放出されない、かつ／または放出された酸官能基が、バイオマスのなくとも部分的な（例えば、実質的または完全な）自己加水分解を促進することができない、バイオマスを意味する。

10

【0037】

特定の実施形態において、前記リグノセルロース系バイオマスは、堅木、軟木、農業残留物、草、藻類、紙、廃棄物リグノセルロース系バイオマス、熱処理されたセルロース系バイオマス、化学的に処理されたセルロース系バイオマス、またはその組み合わせから誘導される。

20

【0038】

特定の実施形態において、前記リグノセルロース系バイオマスは、約500μm未満、例えば、約450μm未満、約400μm未満、約350μm未満、約300μm未満、約250μm未満、約200μm未満、約150μm未満、約125μm未満、約100μm未満、約75μm未満、約50μm未満、または約25μm未満の粒径を有する。その代わりとして、前記リグノセルロース系バイオマスは、約5μmを超える、例えば、約10μmを超える、約25μmを超える、約50μmを超える、約75μmを超える、約100μmを超える、約125μmを超える、約150μmを超える、約200μmを超える、約250μmを超える、約300μmを超える、約350μmを超える、約400μmを超える、または約450μmを超える粒径を有する。したがって、前記リグノセルロース系バイオマスの粒径は、上述の終点のうちのいずれか2つによって範囲が形成され得る。例えば、粒径は、約250μm～約450μm、約25μm～約125μm、または約400μm～約500μmであり得る。

30

【0039】

特定の実施形態において、前記C₅またはC₆サッカリドは、C₅単糖、重合度約15未満を有するC₅オリゴ糖、C₆単糖、重合度約15未満を有するC₆オリゴ糖、およびその組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種類の糖である。

40

【0040】

特定の実施形態において、前記C₅またはC₆サッカリドは前記C₅単糖であり、前記C₅単糖は、キシロース、アラビノース、リキソース、リボース、キシリロース、およびその組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種類の糖である。

40

【0041】

特定の実施形態において、前記C₅またはC₆サッカリドは前記C₆単糖であり、前記C₆単糖は、グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、およびその組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種類の糖である。

【0042】

特定の実施形態において、前記C₅またはC₆サッカリドは前記C₅オリゴ糖であり、前記C₅オリゴ糖は、重合度約2～約15を有する。例えば、C₅オリゴ糖は、約2以上、例えば、約3以上、約4以上、約5以上、約6以上、約7以上、約8以上、約9以上、約10以上、約11以上、約12以上、約13以上、または約14以上の重合度を有する。その代わりとして、またはさらに、C₅オリゴ糖は、約15以下、例えば、約14以下

50

、約13以下、約12以下、約11以下、約10以下、約9以下、約8以下、約7以下、約6以下、約5以下、約4以下、または約3以下の重合度を有する。したがって、C₅オリゴ糖は、上述の終点のうちのいずれか2つによって範囲が形成される重合度を有し得る。例えば、C₅オリゴ糖は、重合度約4～約10、約6～約12、または約3～約5を有する。好ましい実施形態において、C₅オリゴ糖は重合度約2～約12を有する。

【0043】

特定の実施形態において、前記C₅またはC₆サッカリドは前記C₆オリゴ糖であり、前記C₆オリゴ糖は重合度約2～約15を有する。例えば、C₆オリゴ糖は、約2以上、例えば、約3以上、約4以上、約5以上、約6以上、約7以上、約8以上、約9以上、約10以上、約11以上、約12以上、約13以上、または約14以上の重合度を有する。10
その代わりとして、またはさらに、C₆オリゴ糖は、約15以下、例えば、約14以下、約13以下、約12以下、約11以下、約10以下、約9以下、約8以下、約7以下、約6以下、約5以下、約4以下、または約3以下の重合度を有する。したがって、C₆オリゴ糖は、上述の終点のうちのいずれか2つによって範囲が形成される重合度を有し得る。例えば、C₆オリゴ糖は、重合度約3～約9、約10～約15、または約2～約7を有し得る。好ましい実施形態において、C₆オリゴ糖は、重合度約2～約14を有する。

【0044】

特定の実施形態において、前記C₅またはC₆サッカリドは、グルコースとキシロースの組み合わせである。

【0045】

特定の実施形態において、その方法はさらに、前記接触工程前に、少なくとも約150の温度に前記混合物を加熱する工程を含む。例えば、混合物は、接触工程前に少なくとも約175、少なくとも約200、少なくとも約225、少なくとも約250、少なくとも約275、少なくとも約300、少なくとも約325、または少なくとも約350の温度に加熱され得る。その代わりとして、またはさらに、混合物は、接触工程前に約360以下、例えば、約350以下、約325以下、約300以下、約275以下、約250以下、約225以下、約200以下、または約175以下の温度に加熱され得る。したがって、接触工程前に、上述の終点のうちのいずれか2つによって範囲が形成される温度に加熱され得る。例えば、混合物は、接触工程前に、約225～約350、約275～約325、または約175～約250の温度に加熱され得る。好ましい実施形態において、混合物は、接触工程前に少なくとも約200の温度に加熱される。30

【0046】

特定の実施形態において、混合物の全重量に対する混合物の固形分は、約1重量%以上、例えば、約5重量%以上、約10重量%以上、約11重量%以上、約12重量%以上、約13重量%以上、約14重量%以上、約15重量%以上、約16重量%以上、約17重量%以上、約18重量%以上、約19重量%以上、約20重量%以上、約21重量%以上、約22重量%以上、約23重量%以上、約24重量%以上、約25重量%以上、約26重量%以上、約27重量%以上、約28重量%以上、約29重量%以上、約30重量%以上、約32重量%以上、または約34重量%以上である。その代わりとして、またはさらに、混合物の全重量に対する混合物の固形分は、約35量%以下、例えば、約34重量%以下、約32重量%以下、約30重量%以下、約29重量%以下、約28重量%以下、約27重量%以下、約26重量%以下、約25重量%以下、約24重量%以下、約23重量%以下、約22重量%以下、約21重量%以下、約20重量%以下、約19重量%以下、約18重量%以下、約17重量%以下、約16重量%以下、約15重量%以下、約14重量%以下、約13重量%以下、約12重量%以下、約11重量%以下、約10重量%以下、約5重量%以下である。したがって、混合物の固形分は、上述の終点のうちのいずれか2つによって範囲が形成され得る。例えば、混合物の固形分は、約15重量%～約29重量%、約10重量%～約18重量%、または約24重量%～約27重量%であり得る。40

【0047】

10

20

30

40

50

特定の実施形態において、その方法はさらに、前記C₅およびC₆サッカリドのうちの少なくとも1つを発酵させる工程を含む。

【0048】

特定の実施形態において、その方法はさらに、気相中に放出された少なくとも1種類の成分を回収する工程を含む。特定の実施形態において、前記成分は、フルフラール、ヒドロキシメチルフルフラール、酢酸、メタノール、またはその組み合わせである。

【0049】

混合物と接触させる水は、少なくとも約374、例えば、少なくとも約375、少なくとも約380、少なくとも約390、少なくとも約400、少なくとも約410、少なくとも約420、少なくとも約430、少なくとも約440、少なくとも約450、少なくとも約460、少なくとも約470、少なくとも約480、少なくとも約490、少なくとも約500、少なくとも約510、少なくとも約520、少なくとも約530、少なくとも約540、または少なくとも約550の温度を有する。その代わりとして、またはさらに、混合物と接触させる水は、約575以下、例えば、約550以下、約540以下、約530以下、約520以下、約510以下、約500以下、約490以下、約480以下、約470以下、約460以下、約450以下、約440以下、約430以下、約420以下、約410以下、約400以下、約390以下、約380以下、または約375以下の温度を有する。したがって、混合物と接触させる水は、上述の終点のうちのいずれか2つによって範囲が形成される温度を有し得る。例えば、その水は、約374～約450、約400～約520、または約375～約430の温度を有し得る。
10

【0050】

混合物と接触させる水は、少なくとも約221バール、例えば、少なくとも約225バール、少なくとも約230バール、少なくとも約250バール、少なくとも約275バール、少なくとも約300バール、少なくとも約325バール、少なくとも約350バール、少なくとも約375バール、少なくとも約400バール、少なくとも約425バール、少なくとも約450バール、少なくとも約475バール、少なくとも約500バール、少なくとも約525バール、少なくとも約550バール、少なくとも約575バール、少なくとも約600バール、少なくとも約625バール、少なくとも約650バール、少なくとも約675バール、少なくとも約700バール、少なくとも約725バール、少なくとも約750バール、少なくとも約775バール、または少なくとも約800バールの圧力を有する。その代わりとして、またはさらに、混合物と接触させる水は、約800バール未満、例えば、約775バール未満、約750バール未満、約725バール未満、約700バール未満、約675バール未満、約650バール未満、約625バール未満、約600バール未満、約575バール未満、約550バール未満、約525バール未満、約500バール未満、約475バール未満、約450バール未満、約425バール未満、約400バール未満、約375バール未満、約350バール未満、約325バール未満、約300バール未満、約275バール未満、約250バール未満、または約225バール未満の圧力を有し得る。したがって、混合物と接触させる水の圧力は、上述の終点のうちのいずれか2つによって範囲が形成され得る。例えば、その圧力は、約230バール～約500バール、約325バール～約750バール、または約275バール～約350バールであり得る。
20
30

【0051】

特定の実施形態において、前記期間は、約0.1秒～約10秒である。例えば、その期間は、約0.1秒以上、例えば、約0.2秒以上、約0.3秒以上、約0.4秒以上、約0.5秒以上、約0.6秒以上、約0.7秒以上、約0.8秒以上、約0.9秒以上、約1秒以上、約1.1秒以上、約1.2秒以上、約1.3秒以上、約1.4秒以上、約1.5秒以上、約2秒以上、約2.5秒以上、約3秒以上、約3.5秒以上、約4秒以上、約4.5秒以上、約5秒以上、約6秒以上、約7秒以上、約8秒以上、または約9秒以上である。その代わりとして、またはさらに、その期間は、約10秒以下、例えば、約9秒以
40
50

下、約8秒以下、約7秒以下、約6秒以下、約5秒以下、約4.5秒以下、約4秒以下、約3.5秒以下、約3秒以下、約2.5秒以下、約2秒以下、約1.5秒以下、約1.4秒以下、約1.3秒以下、約1.2秒以下、約1.1秒以下、約1秒以下、約0.9秒以下、約0.8秒以下、約0.7秒以下、約0.6秒以下、約0.5秒以下、約0.4秒以下、約0.3秒以下、または約0.2秒以下である。したがって、その期間は、上述の終点のうちのいずれか2つによって範囲が形成され得る。例えば、その期間は、約0.1秒～約0.3秒、約1.1秒～約5秒、または約0.9秒～約9秒であり得る。好ましい実施形態において、その期間は約1.4秒以下である。

【0052】

特定の実施形態において、この方法はさらに、前記C₅およびC₆サッカリドのうちの少なくとも1つを精製する工程を含む。適切な精製方法としては、クロマトグラフィー等が挙げられる。擬似移動層クロマトグラフィーが好ましい。

10

【0053】

本発明の方法は好ましくは、連続的に行われるが、回分式または半回分式プロセスとして実施してもよい。

【0054】

本発明の方法は、限定されないが、管型反応器、蒸煮がま（垂直、水平、または傾斜）等のいずれかの適切な反応器内で製造され得る。適切な蒸煮がまとしては、その開示内容全体が参照により組み込まれる、米国特許第8,057,639号明細書に記載される、蒸煮がまと蒸気爆発ユニットを含む、蒸煮がまシステムが挙げられる。

20

【0055】

特定の実施形態において、C₅およびC₆サッカリド糖は、限定されないが、サッカロミセス・セレビジエ（*Saccharomyces cerevisiae*）およびクロストリジウム属（*Clostridium sp.*）を使用した酵母発酵などの当業者に公知の技術を用いて、エタノール、ブタノール、およびその組み合わせへと発酵され得る。特定の好ましい実施形態において、オリゴマー発酵槽は、オリゴマーを直接取り込むことができる（一般に、例えば、クロストリジウム・テルモセルム（*Clostridium thermocellum*）に関しては6mer単位の最大サイズまで）。

【0056】

特定の実施形態において、前記C₅および/またはC₆サッカリドの収率は、理論収量の少なくとも30%、例えば、理論収量の少なくとも約35%、少なくとも約40%、少なくとも約45%、少なくとも約50%、少なくとも約55%、少なくとも約60%、少なくとも約65%、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、または少なくとも約95%である。好ましい実施形態において、C₅およびC₆サッカリドの収率は、理論収量の少なくとも約70%、最も好ましくは少なくとも約85%である。本明細書で使用される収率%は、C₅サッカリドのみ、C₆サッカリドのみ、またはC₅およびC₆サッカリドの組み合わせの収率%を意味し得る。本明細書で使用される収率%は、本明細書の他で定義される、特定のC₅および/またはC₆サッカリドのいずれかの収率%も意味し得る。

30

【0057】

特定の実施形態において、前記C₅および/またはC₆サッカリドの転化率は、少なくとも約20%、例えば、少なくとも約25%、少なくとも約30%、少なくとも約35%、少なくとも約40%、少なくとも約45%、少なくとも約50%、少なくとも約55%、少なくとも約60%、少なくとも約65%、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、少なくとも約95%、または約100%である。本明細書で使用される、転化率とは、C₅サッカリドのみ、C₆サッカリドのみ、またはC₅およびC₆サッカリドの組み合わせの転化率を意味し得る。本明細書で使用される、転化率は、本明細書の他で定義される、特定のC₅および/またはC₆サッカリドのいずれかの転化率も意味し得る。好ましい実施形態において、C₆サッカリドの転化率は少なくとも約50%である。好ましい実施形態において、C₅サ

40

50

ツカリドの転化率は少なくとも約8.5%である。

【0058】

他の実施形態において、本発明は、本明細書に記載の方法によって生成される生成物に関する。

【0059】

他の実施形態において、本発明は、

組成物の全重量に対して、C₅ 単糖を約0.1重量%～約4重量%；

組成物の全重量に対して、重合度約1.5未満を有するC₅ オリゴ糖を約0.1重量%～約4重量%；

組成物の全重量に対して、C₆ 単糖を約0.1重量%～約8重量%；

10

組成物の全重量に対して、重合度約1.5未満を有するC₆ オリゴ糖を約0.1重量%～約8重量%；

含む、組成物に関する。

【0060】

他の実施形態において、本発明は、

組成物の全重量に対して、C₅ 単糖を約0.1重量%～約4重量%；

組成物の全重量に対して、C₆ 単糖を約0.1重量%～約8重量%；

含む組成物に関する。

【0061】

C₅ 単糖は、組成物の全重量に対して、少なくとも約0.1重量%、例えば、少なくとも約0.5重量%、少なくとも約1重量%、少なくとも約1.5重量%、少なくとも約2重量%、少なくとも約2.5重量%、少なくとも約3重量%、または少なくとも約3.5重量%の量で組成物中に存在し得る。その代わりとして、またはさらに、C₅ 単糖は、組成物の全重量に対して、約4重量%未満、例えば、約3.5重量%未満、約3重量%未満、約2.5重量%未満、約2重量%未満、約1.5重量%未満、約1重量%未満、または約0.5重量%未満の量で組成物中に存在し得る。したがって、組成物中に存在するC₅ 単糖の量は、上述の終点のうちのいずれか2つによって範囲が形成され得る。例えば、C₅ 単糖は、組成物の全重量に対して、約0.5～約3.5重量%、約1～約4重量%、または約2.5～約3重量%の量で組成物中に存在し得る。

20

【0062】

C₅ オリゴ糖は、組成物の全重量に対して、少なくとも約0.1重量%、例えば、少なくとも約0.5重量%、少なくとも約1重量%、少なくとも約1.5重量%、少なくとも約2重量%、少なくとも約2.5重量%、少なくとも約3重量%、または少なくとも約3.5重量%の量で組成物中に存在し得る。その代わりとして、またはさらに、C₅ オリゴ糖は、組成物の全重量に対して、約4重量%未満、例えば、約3.5重量%未満、約3重量%未満、約2.5重量%未満、約2重量%未満、約1.5重量%未満、約1重量%未満、約0.5重量%未満の量で組成物中に存在し得る。したがって、組成物中に存在するC₅ オリゴ糖の量は、上述の終点のうちのいずれか2つによって範囲が形成され得る。例えば、C₅ オリゴ糖は、組成物の全重量に対して、約1.5重量%～約4.5重量%、約0.1重量%～約2重量%、または約1.5重量%～約3.5重量%の量で組成物中に存在し得る。

30

【0063】

C₆ 単糖は、組成物の全重量に対して、少なくとも約0.1重量%、例えば、少なくとも約0.5重量%、少なくとも約1重量%、少なくとも約1.5重量%、少なくとも約2重量%、少なくとも約2.5重量%、少なくとも約3重量%、少なくとも約3.5重量%、少なくとも約4重量%、少なくとも約4.5重量%、少なくとも約5重量%、少なくとも約5.5重量%、少なくとも約6重量%、少なくとも約6.5重量%、少なくとも約7重量%、または少なくとも約7.5重量%の量で組成物中に存在し得る。その代わりとして、またはさらに、C₆ 単糖は、組成物の全重量に対して、約8重量%、例えば、約7.5重量%未満、約7重量%未満、約6.5重量%未満、約6重量%未満、約5.5重量%

40

50

未満、約 5 重量 % 未満、約 4 . 5 重量 % 未満、約 4 重量 % 未満、約 3 . 5 重量 % 未満、約 3 重量 % 未満、約 2 . 5 重量 % 未満、約 2 重量 % 未満、約 1 . 5 重量 % 未満、約 1 重量 % 未満、約 0 . 5 重量 % 未満の量で組成物中に存在し得る。したがって、組成物中に存在する C₆ 単糖の量は、上述の終点のうちのいずれか 2 つによって範囲が形成され得る。例えば、C₆ 単糖は、組成物の全重量に対して、約 0 . 5 重量 % ~ 約 6 . 5 重量 %、約 1 . 5 重量 % ~ 約 7 重量 %、または約 2 . 5 重量 % ~ 約 3 重量 % の量で組成物中に存在し得る。

【 0 0 6 4 】

C₆ オリゴ糖は、組成物の全重量に対して、少なくとも約 0 . 1 重量 %、例えば、少なくとも約 0 . 5 重量 %、少なくとも約 1 重量 %、少なくとも約 1 . 5 重量 %、少なくとも約 2 重量 %、少なくとも約 2 . 5 重量 %、少なくとも約 3 重量 %、少なくとも約 3 . 5 重量 %、少なくとも約 4 重量 %、少なくとも約 4 . 5 重量 %、少なくとも約 5 重量 %、少なくとも約 5 . 5 重量 %、少なくとも約 6 重量 %、少なくとも約 6 . 5 重量 %、少なくとも約 7 重量 %、または少なくとも約 7 . 5 重量 % の量で組成物中に存在し得る。その代わりとして、またはさらに、C₆ オリゴ糖は、組成物の全重量に対して、約 8 重量 % 未満、例えば、約 7 . 5 重量 % 未満、約 7 重量 % 未満、約 6 . 5 重量 % 未満、約 6 重量 % 未満、約 5 . 5 重量 % 未満、約 5 重量 % 未満、約 4 . 5 重量 % 未満、約 4 重量 % 未満、約 3 . 5 重量 % 未満、約 3 重量 % 未満、約 2 . 5 重量 % 未満、約 2 重量 % 未満、約 1 . 5 重量 % 未満、約 1 重量 % 未満、約 0 . 5 重量 % 未満の量で組成物中に存在し得る。したがって、組成物中に存在する C₆ オリゴ糖の量は、上述の終点のうちのいずれか 2 つによって範囲が形成され得る。例えば、C₆ オリゴ糖は、組成物の全重量に対して、約 0 . 5 重量 % ~ 約 6 . 5 重量 %、約 1 . 5 重量 % ~ 約 7 重量 %、または約 2 . 5 重量 % ~ 約 3 重量 % の量で組成物中に存在し得る。

【 0 0 6 5 】

特定の実施形態において、本明細書に記載の前記組成物はさらに、組成物の全重量に対して副生成物を約 1 5 重量 % 未満、好ましくは約 1 0 重量 % 未満含み、前記副生成物は、グリコールアルデヒド、グリコール酸、グリセラルデヒド、およびその組み合わせからなる群から選択される。

【 0 0 6 6 】

本発明の組成物は、エタノールまたはブタノールへと発酵され得る、または有用な他の材料へと転化され得る、出発原料として特に有用である。

【 0 0 6 7 】

グリコールアルデヒドは、例えばラネーニッケル触媒を使用してモノエチレングリコール (M E G) へと容易に水素化され得る。ラネーニッケル触媒は、ニッケル - アルミニウム合金から誘導される大部分がニッケルで構成される微粒子固体である。ラネーニッケルは、「骨格 (s k e l e t a l) 触媒」または「スponジ金属触媒」としても化学分野で知られている。さらに、グリコール酸、グリセロールアルデヒド、乳酸、および酢酸が生成され、例えば液液抽出を用いて単離することができる。

【 0 0 6 8 】

本発明の方法によって生成される生成物および組成物は、C₅ および C₆ 糖が従来から用いられている多種多様な用途、限定されないが、発酵、酵素、触媒および非触媒（例えば、熱分解）プロセスを用いた様々な化学製品および燃料の製造などで用いることができる。かかるプロセスは、以下の非網羅的なリスト：

燃料（ガソリン、ジェット燃料、ブタノール等）；

化学物質（酢酸、無水酢酸、アセトン、アクリル酸、アジピン酸、ベンゼン、エタノール、エチレン、エチレングリコール、エチレンオキシド、メタノール、ポリプロピレン、テレフタル酸、トルエン、キシレン、1 , 3 - プロパンジオール、1 , 4 - ブタンジオール等）；

薬剤および食品（アセトイン、アラニン、アラビトール、アスコルビン酸、アスパラギン酸、クエン酸、クマル酸、フマル酸、グリセロール、グリシン、コウジ酸、乳酸、リジン、マロン酸、プロリン、プロピオン酸、セリン、ソルビトール、コハク酸、トレオニン

10

20

30

40

50

、キシリトール、糖酸（グルカル酸、グルコン酸、キシロン酸）等）；
 特殊化学物質（アコニット酸、グルタミン酸、リンゴ酸、シュウ酸等）；
 繊維分野（ギ酸等）；および
 工業中間体（アセトアルデヒド、3-ヒドロキシプロピオン酸、2,5-フランジカルボン酸、フルフラール、グルタル酸、イタコン酸、レブリン酸等）；
 を製造するための供給原料の製造に有用である。

【0069】

本発明はさらに、以下の実施例で定義され、別段の指定がない限り、すべての部およびパーセンテージは重量によるものである。これらの実施例は、本発明の好ましい実施形態を示すが、単に実例として示されており、限定するものとして解釈すべきではないことを理解されたい。上記の記述およびこれらの実施例から、当業者は本発明の本質的な特徴を把握することができ、その精神および範囲から逸脱することなく、本発明に様々な変更および修正を加えて、様々な用途および条件にそれを適応させることができる。

10

【実施例】

【0070】

実施例1：

ラッキングによる蒸気爆発のためにセットアップされた図1に示す超臨界加水分解(SH)システムへの供給原料として水スラリー(固体分12%)中の堅木粉バイオマス(140メッシュ)を使用して、トライアルを実施した。このシステムは、2つの減圧弁(LDV)を使用してセットアップされた。第2LDVは、第1LDVの直後に位置付けられた。反応器の長さは12フィートであった。反応器内に、またはシステムの他の場所にも、インラインミキサーは設置されなかった。反応器は、反応器の中央に6インチのスプール部品を有し、ファウリングの厚さを測定し、そのファウリングについての観察を記録した後に、その部品は除去された。

20

【0071】

反応器内で混合する前に、スラリーを200に予熱し、超臨界水を400に加熱した。反応器の目標温度は375であった。急冷混合後の目標温度は280であった。反応器圧力を3335psiに設定した。第2圧力は2175psiであった。

30

【0072】

キシランのおよそ100%が転化され、キシロース収率70~85%であった。グルカンのおよそ25~50%が転化され、グルコース収率25~30%であった。システムのファウリングは、2段階プロセスにおいて供給材料として前処理された固体物を通常使用するよりも、トライアル中に著しく少なかった。

40

【0073】

実施例2：

図1に示すシステムと同様な超臨界加水分解(SH)システムへの供給原料として、水スラリー(固体分4%)中の堅木粉バイオマス(140メッシュ)を使用して、トライアルを実施した。滞留時間は約1秒であった。このシステムは、1つの減圧弁(LDV)を使用してセットアップされ、インラインミキサーが反応器内に設置された。堅木粉バイオマスの組成を以下の表1に示す(全重量100kgに基づく)。

40

【0074】

図1に示すシステムと同様な超臨界加水分解(SH)システムへの供給原料として、水スラリー(固体分4%)中の軟木粉(テーダマツ)バイオマス(140メッシュ)を使用して、第3のトライアルを実施した。第3トライアルは異なる2通りの滞留時間(約1秒および約2秒)にて二重反復で実施し、それぞれの滞留時間について2つの実験を平均化して、本明細書で報告する値が得られた。このシステムは、1つの減圧弁(LDV)を使用してセットアップされ、インラインミキサーが反応器内に設置された。軟木粉バイオマスの組成を以下の表1に示す(全重量100kgに基づく)。

表 1

成分	堅木 (kg)	軟木 (kg)
グルカン	41.41	39
キシラン	17.42	8.7
アラビナン	0.85	1.3
ガラクタン	0.89	2.1
マンナン	2.12	7.8
アセチル	3.2	1

10

【0075】

第2および第3トライアルの両方において、温度約400を有する超臨界水と反応器内で接触させる前に、スラリーを約220に予熱した。反応器の目標温度は約364～約383であった。「滞留時間」は、トライアル中に反応器内にバイオマスが存在する時間の長さである。急冷混合後の目標温度は約200であった。反応器圧力は約3500psiに設定した。表2は、軟木および堅木供給原料を単一段階超臨界加水分解にかけた後に得られた液体および固体の組成を示す。

20

表 2

成分	堅木	軟木	
	滞留時間 約1秒	滞留時間 約1秒	滞留時間 約2秒
	質量 (kg)	質量(kg)	質量(kg)
液体	グルコース	17.6	18
	キシロース	11.6	3.75
	アラビノース	0.14	0.139
	ガラクトース	0.3	0.742
	マンノース	1.24	5.46
固体	グルカン	10.6	12
	キシラン	0.35	0.2
	アラビナン	0.03	0.056
	ガラクタン	0.03	0.125
	マンナン	0.11	0.48

30

【0076】

表3は、超臨界加水分解後に得られる液体中の单量体糖の収率%を示す。その収率%は、超臨界加水分解にバイオマスをかけた後に液体中に存在する特定の糖（例えば、グルコース）の量を、おそらく形成され得た特定の糖（例えば、グルコース）の最大量（つまり、バイオマスの出発組成に基づいて形成され得た特定の糖の理論上の最大量）で割ることによって計算される。

40

表 3

成分	堅木	軟木	
		滞留時間 約 1 秒	滞留時間 約 2 秒
	収率 (%)	収率 (%)	収率 (%)
グルコース	38	41	26
キシロース	59	38	25
アラビノース	14	9.4	9.9
ガラクトース	30	32	22
マンノース	53	63	39

10

【 0 0 7 7 】

表 4 は、超臨界加水分解にかけた後の出発バイオマス中の多糖の転化率%（他の生成物への）を示す。転化率%は、出発組成物中の特定の多糖（例えば、グルカン）の量から、超臨界加水分解後に残存する特定の多糖（例えば、グルカン）の量を引き、出発組成物中の特定の多糖（例えば、グルカン）の量でその結果を割ることによって計算される。

20

表 4

成分	堅木	軟木	
		滞留時間 約 1 秒	滞留時間 約 2 秒
	転化率 (%)	転化率 (%)	転化率 (%)
グルカン	74	69	84
キシラン	98	98	99
アラビナン	96	96	98
ガラクタン	97	94	97
マンナン	95	94	97

30

【 0 0 7 8 】

図 2 A は、堅木および軟木（2通りの異なる滞留時間で）それぞれの第2および第3トライアルに関するグルコース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、およびマンノースの収率%を示す。図 2 B は、堅木および軟木（2通りの異なる滞留時間で）それぞれの第2および第3トライアルに関するグルカン、キシラン、アラビナン、ガラクタンおよびマンナンの転化率%を示す。図 2 A および 2 B に示すように、堅木および軟木の両方に關して、キシランのおよそ 90 ~ 100 % が転化され、キシロース収率約 20 ~ 60 % であった。滞留時間 2 秒に関する軟木のデータが除外される場合には、キシロース収率は、ほぼ 40 ~ 60 % である。グルカンのおよそ 70 ~ 85 % が転化され、グルコース収率約 25 ~ 40 % であった。また、滞留時間 2 秒に関する軟木のデータが除外される場合、グルコース収率は、ほぼ 40 % である。糖の収率をさらに向上させるために、このプロセスをさらに最適化してもよいことは明らかである。

40

【 0 0 7 9 】

本発明の好ましい形態が開示されているが、当業者であれば、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、本発明の利点の一部を達成する、様々な変更および修正が加えられることは理解されよう。したがって、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲によってのみ決定される。

50

〔 0 0 8 0 〕

分子量などの物理的性質、または化学式などの化学的性質に関して本明細書で範囲が用いられる場合、本明細書における具体的な実施形態の範囲のすべてのコンビネーションおよびサブコンビネーションが包含されることが意図される。

〔 0 0 8 1 〕

この文書に記載または記述される、各特許、特許出願、および出版物の開示内容は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 8 2 】

当業者であれば、本発明の好ましい実施形態に多くの変更および修正を加えることができ、かつかかる変更および修正が本発明の精神から逸脱することなく加えられることは理解されよう。したがって、添付の特許請求の範囲が、本発明の真の趣旨および範囲内に含まれるとして、すべてのかかる同等な変形形態を含むことが意図される。

10

〔 図 1 〕

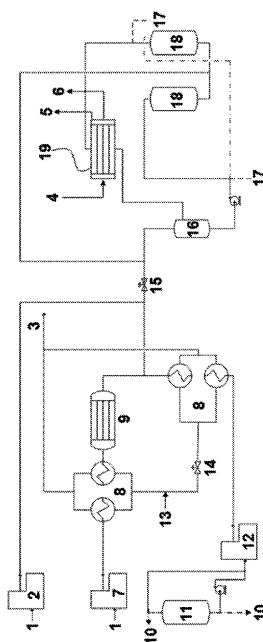


FIGURE 1

(四 2)

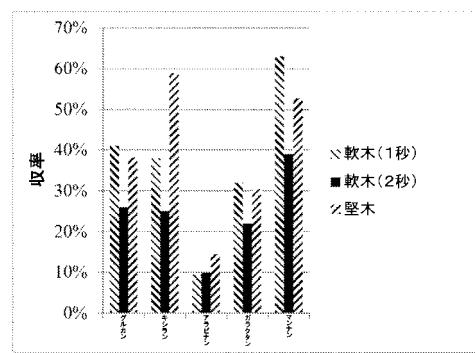


図2A

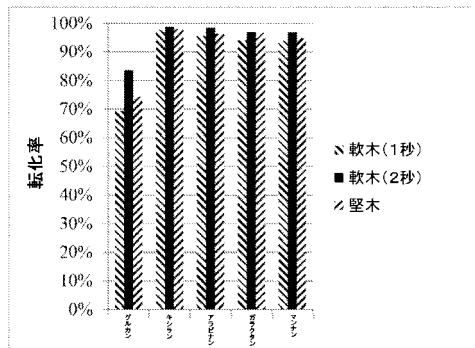


図2B

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/050333
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C12P 19/02(2006.01)i, C12P 19/04(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C12P 19/02; F22B 1/00; C10L 5/00; C12S 3/00; F22G 1/00; C13K 1/02; B01J 19/08; A61K 7/09; C12P 19/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: lignocellulose, biomass, particle size, C5 saccharide, C6 saccharide		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012-0145094 A1 (SIMARD, MICHEL ADAM) 14 June 2012 See claims 31, 35 and 40.	1-27
A	US 2011-0219679 A1 (BUDARIN, VITALIY LVOVICH et al.) 15 September 2011 See claims 9-11.	1-27
A	US 2012-0108798 A1 (WENGER, KEVIN S. et al.) 03 May 2012 See claims 1, 6, 10 and 45.	1-27
A	US 2010-0170504 A1 (ZHANG, Y. H. PERCIVAL) 08 July 2010 See paragraphs [0021] and [0024].	1-27
A	US 2002-0172650 A1 (CANNELL, DAVID W. et al.) 21 November 2002 See claim 1.	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 14 October 2013 (14.10.2013)		Date of mailing of the international search report 15 October 2013 (15.10.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer HEO Joo Hyung Telephone No. +82-42-481-8150

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2013/050333

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012-0145094 A1	14/06/2012	None	
US 2011-0219679 A1	15/09/2011	EP 2318487 A2 WO 2010-001137 A2 WO 2010-001137 A3	11/05/2011 07/01/2010 24/06/2010
US 2012-0108798 A1	03/05/2012	CA 2739451 A1 CO 6362051 A2 WO 2010-045576 A2 WO 2010-045576 A3	22/04/2010 20/01/2012 22/04/2010 22/07/2010
US 2010-0170504 A1	08/07/2010	AT 497058 T AU 2007-340913 A1 AU 340913 B2 BR PI0621525 A2 CA 2647516 A1 CN 101449001 A DE 602006019919 D1 DK 2007945 T3 EP 2007945 A1 EP 2007945 A4 EP 2007945 B1 ES 2360828 T3 JP 2009-531424 A PT 2007945 E SI 2007945 T1 WO 2007-111605 A1	15/02/2011 04/10/2007 20/09/2012 13/12/2011 04/10/2007 03/06/2009 10/03/2011 09/05/2011 31/12/2008 29/04/2009 26/01/2011 09/06/2011 03/09/2009 29/04/2011 31/05/2011 04/10/2007
US 2002-0172650 A1	21/11/2002	None	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 コラキャン , マヌク

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19003 , アードモア , シブレイアヴェニュー 120 ,
405

(72)発明者 モースラー , フレデリック ジョン

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19312 , パーウィン , マウントビューロード 642

F ターム(参考) 4C057 AA06 BB01 BB02 BB04