

(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.		F I		テーマコード (参考)	
C 1 3 K	1/02	(2006.01)	C 1 3 K	1/02	4 C 0 5 7
C 0 7 H	3/02	(2006.01)	C 0 7 H	3/02	
C 0 7 H	3/06	(2006.01)	C 0 7 H	3/06	

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)	(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
(86) (22) 出願日	平成25年7月12日 (2013. 7. 12)	(74) 代理人	110001302 特許業務法人北青山インターナショナル
(85) 翻訳文提出日	平成27年1月5日 (2015. 1. 5)	(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, プリンマー, エス. プリンマーア ヴェニュー 275, アパートメント ジ エイ26
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/050333		
(87) 国際公開番号	W02014/012030		
(87) 国際公開日	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)		

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 2 A

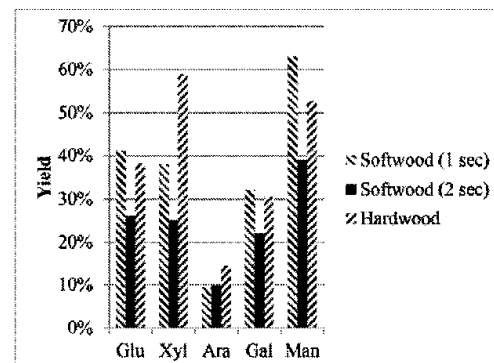


FIGURE 2A

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

混合物形成する工程であって、

水、および

粒径約 500 μm 未満を有する前記リグノセルロース系バイオマス

を含む混合物形成する工程と、

少なくとも 1 種類の C_5 または C_6 サッカリド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、

20

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砕することを含むことを特徴とする、方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法において、

前記混合物が、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 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、

30

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。

【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 250 μm 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 125 μm 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 C_5 または C_6 サッカリドが、 C_5 単糖、重合度約 15 未満を有する C_5 オリゴ糖、 C_6 単糖、重合度約 15 未満を有する C_6 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 C_5 または C_6 サッカリドが前記 C_5 単糖であり、かつ前記 C_5 単糖が、キシロース、アラビノース、リキソース、リボース、キシロース、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 C_5 または C_6 サッカリドが前記 C_6 単糖であり、かつ前記 C_6 単糖が、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 C_5 または C_6 サッカリドが前記 C_5 オリゴ糖であり、かつ前記 C_5 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 C_5 または C_6 サッカリドが前記 C_6 オリゴ糖であり、かつ前記 C_6 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 C_5 または C_6 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 C_5 および C_6 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 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% ;
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 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% ;
含むことを特徴とする、組成物。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

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照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。

【0002】

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】**【0003】**

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。

【0004】

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、セルロース固形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

【0005】

固有の経済的問題のために、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、効率的に変換させるために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った場合、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 糖両方を含む単糖の単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、 C_6 糖ストリームから C_5 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 C_5 および C_6 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、 C_6 糖からかなりの量の C_5 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 C_5 および C_6 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 500 μm 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 500 μm 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 C_5 または C_6 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
オマスを粉砕することを含む。

【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、 C_5 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 C_5 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、 C_6 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 C_6 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、 C_5 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、 C_6 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 2 A】図 2 A 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 2 B】図 2 B 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

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実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実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 CO_2 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 CO_2 の混合物は、約 $250 \sim 280$ 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、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。

【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ラス (bolus) 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。

【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、「 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルコール」は、炭素原子 $1 \sim 5$ 個を含むアルコールを意味する。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 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 -ペンタノール、 2 -ペンタノール、 3 -ペンタノール、 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。

【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、バイオマスの構成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

10

20

30

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、摩砕、衝突ミリング (collision milling) など、固形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500 μm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500 μm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 °Cの温度および少なくとも約221 barの圧力で水と前記混合物を接触させる工程と

20

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】

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）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たないバイオマス、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10 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）自己加水分解を促進することができない、バイオマスを意味する。

【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。

【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30 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。

【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。

【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、キシルロース、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。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。

【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。

【0047】

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

20

【0050】

混合物と接触させる水は、少なくとも約 221 パール、例えば、少なくとも約 225 パール、少なくとも約 230 パール、少なくとも約 250 パール、少なくとも約 275 パール、少なくとも約 300 パール、少なくとも約 325 パール、少なくとも約 350 パール、少なくとも約 375 パール、少なくとも約 400 パール、少なくとも約 425 パール、少なくとも約 450 パール、少なくとも約 475 パール、少なくとも約 500 パール、少なくとも約 525 パール、少なくとも約 550 パール、少なくとも約 575 パール、少なくとも約 600 パール、少なくとも約 625 パール、少なくとも約 650 パール、少なくとも約 675 パール、少なくとも約 700 パール、少なくとも約 725 パール、少なくとも約 750 パール、少なくとも約 775 パール、または少なくとも約 800 パ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 パール未満、例えば、約 775 パール未満、約 750 パール未満、約 725 パール未満、約 700 パール未満、約 675 パール未満、約 650 パール未満、約 625 パール未満、約 600 パール未満、約 575 パール未満、約 550 パール未満、約 525 パール未満、約 500 パール未満、約 475 パール未満、約 450 パール未満、約 425 パール未満、約 400 パール未満、約 375 パール未満、約 350 パール未満、約 325 パール未満、約 300 パール未満、約 275 パール未満、約 250 パール未満、または約 225 パ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 パール ~ 約 500 パール、約 325 パール ~ 約 750 パール、または約 275 パール ~ 約 350 パールであり得る。

30

40

【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

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 6 mer 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 85 % 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 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%；

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。

【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。

【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。

【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%

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。

【0064】

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。

【0065】

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 15 重量%未満、好ましくは約 10 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、グリセルアルデヒド、およびその組み合わせからなる群から選択される。

【0066】

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。

【0067】

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 (MEG) 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 (skeleton) 触媒」または「スポンジ金属触媒」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。

【0068】

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

、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。

【実施例】

【0070】

実施例 1：

フラッシ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（固形分 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。

【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3335 psiに設定した。第2圧力は2175 psiであった。

【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形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。

【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（固形分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）。

【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（固形分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
ガラクトン	0.89	2.1
マンナン	2.12	7.8
アセチル	3.2	1

10

【 0 0 7 5 】

第 2 および第 3 トライアルの両方において、温度約 4 0 0 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 2 2 0 に予熱した。反応器の目標温度は約 3 6 4 ~ 約 3 8 3 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 2 0 0 であった。反応器圧力は約 3 5 0 0 p s i 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	11.6
	キシロース	11.6	3.75	2.49
	アラビノース	0.14	0.139	0.146
	ガラクトース	0.3	0.742	0.503
	マンノース	1.24	5.46	3.37
固体	グルカン	10.6	12	6.39
	キシラン	0.35	0.2	0.105
	アラビナン	0.03	0.056	0.02
	ガラクトン	0.03	0.125	0.066
	マンナン	0.11	0.48	0.255

30

【 0 0 7 6 】

表 3 は、超臨界加水分解後に得られる液体中の単量体糖の収率 % 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
ガラクトナン	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、ガラクトナ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関して、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 】

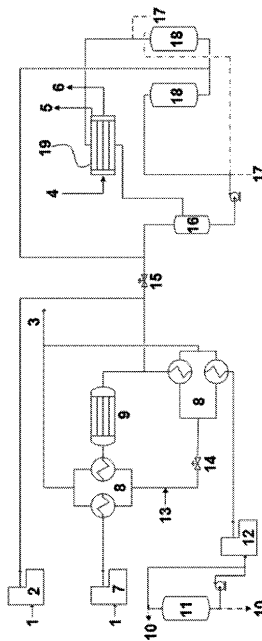


FIGURE 1

【 図 2 】

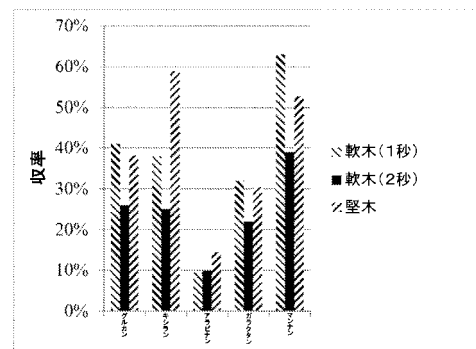


図 2A

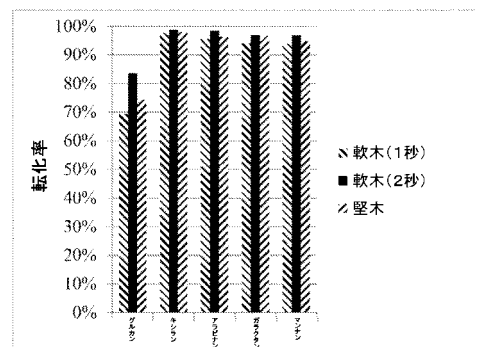




図 2B

【 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 P10621525 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, RS, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, 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, バーウィン, マウントビューロード 642

Fターム(参考) 4C057 AA06 BB01 BB02 BB04