



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111534554 A

(43)申请公布日 2020.08.14

(21)申请号 202010208423.8

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.07.12

C12P 19/02(2006.01)

(30)优先权数据

C12P 19/04(2006.01)

61/671,264 2012.07.13 US

C13K 13/00(2006.01)

(62)分案原申请数据

201380034976.4 2013.07.12

(71)申请人 瑞恩麦特克斯股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 德米特里·维塔乐维奇·卡扎齐金

马努克·乔拉克扬

弗雷德里克·约翰·莫思乐

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 高瑜 郑霞

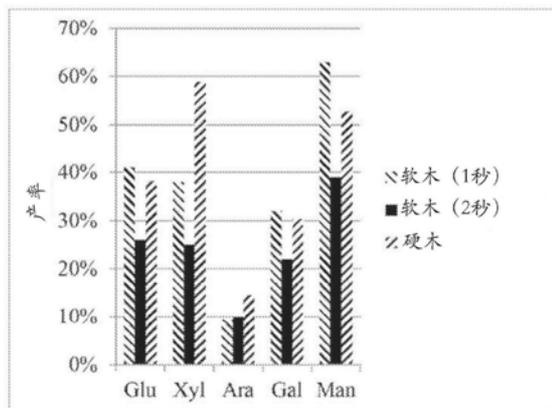
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

生物质的超临界水解

(57)摘要

本申请涉及生物质的超临界水解。本申请披露了用于通过单级超临界水解处理生物质的方法,其中已经减小了该生物质的尺寸。该方法包括使一种起始木质纤维素生物质的尺寸减小以形成具有小于500 μ m的粒度的木质纤维素物质;形成一种混合物,使水在至少约374°C的温度和至少约221巴的压力下与所述混合物接触持续足够产生至少一种C<sub>5</sub>或C<sub>6</sub>糖的持续时间。本申请还披露了一种组合物以及通过所述方法产生的组合物。



1. 一种组合物,所述组合物通过包括以下的方法产生:  
使一种起始木质纤维素生物质的尺寸减小以形成具有小于 $500\mu\text{m}$ 的粒度的木质纤维素生物质;  
形成一种混合物,该混合物包括:水;以及所述具有小于 $500\mu\text{m}$ 的粒度的木质纤维素生物质;并且  
使在至少 $374^{\circ}\text{C}$ 的温度和至少221巴的压力的水与所述混合物接触持续足够产生所述组合物的持续时间,其中所述持续时间是0.1秒至10秒;  
其中所述组合物包含至少一种 $\text{C}_5$ 或 $\text{C}_6$ 糖,并且  
其中基于所述组合物的总重量,所述组合物具有按重量计小于1%的外源酸。
2. 如权利要求1所述的组合物,其中所述尺寸减小包括蒸汽爆破所述起始木质纤维素生物质,任选地在一种选自由氨、二氧化硫、以及其组合组成的组的化学品的存在下,或其中所述尺寸减小包括粉碎所述起始木质纤维素生物质。
3. 如权利要求1所述的组合物,其中所述起始木质纤维素生物质是呈原木的形式。
4. 如权利要求1所述的组合物,其中所述木质纤维素生物质衍生自硬木、软木、农业残渣、草、藻类、纸、废弃的木质纤维素生物质、热处理的纤维素生物质、化学处理的纤维素生物质、或其组合。
5. 如权利要求1所述的组合物,其中所述木质纤维素生物质具有小于 $25\mu\text{m}$ 的粒度。
6. 如权利要求1所述的组合物,其中所述 $\text{C}_5$ 或 $\text{C}_6$ 糖是选自由如下组成的组的至少一种糖: $\text{C}_5$ 单糖、具有小于15的聚合度的 $\text{C}_5$ 寡糖、 $\text{C}_6$ 单糖、具有小于15的聚合度的 $\text{C}_6$ 寡糖、以及其组合。
7. 如权利要求6所述的组合物,其中所述 $\text{C}_5$ 或 $\text{C}_6$ 糖是 $\text{C}_5$ 单糖,并且所述 $\text{C}_5$ 单糖是选自由如下组成的组的至少一种糖:木糖、阿拉伯糖、来苏糖、核糖、木酮糖、以及其组合。
8. 如权利要求6所述的组合物,其中所述 $\text{C}_5$ 或 $\text{C}_6$ 糖是 $\text{C}_6$ 单糖,并且所述 $\text{C}_6$ 单糖是选自由如下组成的组的至少一种糖:葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、以及其组合。
9. 一种组合物,包含:  
基于所述组合物的总重量按重量计0.1%至按重量计4%的 $\text{C}_5$ 单糖;  
基于所述组合物的总重量按重量计0.1%至按重量计4%的具有小于15的聚合度的 $\text{C}_5$ 寡糖;  
基于所述组合物的总重量按重量计0.1%至按重量计8%的 $\text{C}_6$ 单糖;以及  
基于所述组合物的总重量按重量计0.1%至按重量计8%的具有小于15的聚合度的 $\text{C}_6$ 寡糖。
10. 如权利要求9所述的组合物,其中所述 $\text{C}_5$ 单糖是选自由如下组成的组的至少一种糖:木糖、阿拉伯糖、来苏糖、核糖、木酮糖、以及其组合。
11. 如权利要求9所述的组合物,其中所述 $\text{C}_6$ 单糖是选自由如下组成的组的至少一种糖:葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、以及其组合。
12. 如权利要求9所述的组合物,其中所述 $\text{C}_5$ 单糖是选自由如下组成的组的至少一种糖:木糖、阿拉伯糖、来苏糖、核糖、木酮糖、以及其组合,并且其中所述 $\text{C}_6$ 单糖是选自由如下组成的组的至少一种糖:葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、以及其组合。
13. 一种组合物,包括:

基于所述组合物的总重量按重量计0.1%至按重量计4%的C<sub>5</sub>单糖;以及  
基于所述组合物的总重量按重量计0.1%至按重量计8%的C<sub>6</sub>单糖。

14. 如权利要求13所述的组合物,其中所述C<sub>5</sub>单糖是选自由如下组成的组的至少一种糖:木糖、阿拉伯糖、来苏糖、核糖、木酮糖、以及其组合。

15. 如权利要求13所述的组合物,其中所述C<sub>6</sub>单糖是选自由如下组成的组的至少一种糖:葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、以及其组合。

16. 如权利要求13所述的组合物,其中所述C<sub>5</sub>单糖是选自由如下组成的组的至少一种糖:木糖、阿拉伯糖、来苏糖、核糖、木酮糖、以及其组合,并且其中所述C<sub>6</sub>单糖是选自由如下组成的组的至少一种糖:葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、以及其组合。

## 生物质的超临界水解

[0001] 本申请是申请日为2013年7月12日,申请号为201380034976.4,发明名称为“生物质的超临界水解”的申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本专利申请要求于2012年7月13日提交的美国临时专利申请号61/671,264的权益,将其通过引用以其全文结合在此。

### 技术领域

[0004] 本发明总体上涉及使用超临界水解处理生物质的方法。更具体地说,本发明涉及使用单级超临界水解处理生物质的方法。

### 背景技术

[0005] 存在用于将木质纤维素生物质转化成可发酵的C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖的方法,这些方法包括超临界水解、酸水解、以及酶水解。

[0006] 在酸水解中,强无机酸像硫酸或盐酸用作溶剂来将纤维素固体转化为液相糖。目前的酸水解技术具有技术缺陷和经济缺点。技术上,使用稀酸的酸法需要高的温度和压力,这样的高温和高压可使制造设备遭受腐蚀,并且这些酸的去除需要大量的中和剂。使用浓酸的酸法可在较低的温度和压力下操作,但是它们需要用于去除并且回收该酸的显著的资金和操作费用。因此,稀酸系统需要显著的用于维修并且保养系统部件的操作费用,而浓酸系统在建造过程中需要显著的集资费用用于复杂的酸回收系统以及特殊材料。酸采购本身对于该系统就是显著的成本。

[0007] 该技术的基础是众所周知的,尽管由于固有的经济挑战,现今没有大规模地实行。一些采取酸水解,集中在浓酸和特殊的回收系统上。这些酸技术中的一些通过回收不断增加的量的所使用的酸有潜力在某种程度上解决这种方法的操作费用问题,然而,这些大量的回收系统需要显著的资金支出,导致所产生的糖是不经济的。

[0008] 酶水解涉及开发生物催化剂,这些催化剂可以溶解木质纤维素生物质中固有的半纤维素或纤维素。虽然在这个领域中已经有进展(已经研究了几十年),这些挑战是双重的:经济和原料灵活性。目前,酶水解在市场上面临着一系列不同的挑战。首先,这些酶本身的成本是高的。其次,酶操作还面临着建立它们自己的酶生产设施或每周给予并且组织几批酶装运的问题-其中任何一种情况都需要上游资金费用上的大量投入。第三,酶还会花费几天来分解生物质,导致高的资金费用。虽然这些酶路线产生非常少的副产物,但是水解速度是非常慢的,需要大的反应器以及大量的昂贵的酶。酶在转化上也是相对无效率的,所以,生物质通常通过蒸汽爆破、常规的或专门的研磨技术、或使用消化器技术进行预处理。最后,对于不同类型的生物质,酶可能需要进行优化-一种可能花费非常长的时间、显著的钱成本、并且具有不确定结果的方法。

## 发明内容

[0009] 将令人希望的是开发以下的方法,这些方法利用所有类型的原料,包括柳枝稷、玉米秸秆和穗轴、麦秸、以及软木,尤其是对于自水解可能是稳定的原料。还将令人希望的是开发以下的超临界水解方法,这些方法仅仅利用水在高温和高压下来快速地分解纤维素,因为它们将不使用显著的消耗品并且可以产生其自有进程能量的大部分。本发明的方法和组合物针对这些目的,以及其他重要目的。

[0010] 本申请提供了以下内容:

[0011] 1).一种方法,包括:

[0012] 将一种起始木质纤维素生物质的尺寸减小至形成具有小于约500 $\mu\text{m}$ 的粒度的木质纤维素生物质;

[0013] 形成一种混合物,该混合物包括:

[0014] 水;以及

[0015] 所述具有小于约500 $\mu\text{m}$ 粒度的木质纤维素生物质;并且

[0016] 使水在至少约374 $^{\circ}\text{C}$ 的温度和至少约221巴的压力下与所述混合物接触持续足够产生至少一种C<sub>5</sub>或C<sub>6</sub>糖的持续时间;

[0017] 其中所述混合物基本上不含外源酸。

[0018] 2).如1)所述的方法,

[0019] 其中所述尺寸减小包括任选地在一种选自由氨、二氧化硫、以及其组合组成的组的化学品存在下蒸汽爆破所述起始木质纤维素生物质。

[0020] 3).如1)所述的方法,

[0021] 其中所述尺寸减小包括粉碎所述起始木质纤维素生物质。

[0022] 4).如1)所述的方法,

[0023] 其中所述混合物基本上不含C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>醇。

[0024] 5).如1)所述的方法,

[0025] 其中所述起始木质纤维素生物质是呈原木的形式。

[0026] 6).如1)所述的方法,

[0027] 其中所述起始木质纤维素生物质基本上不含酸官能度。

[0028] 7).如1)所述的方法,

[0029] 其中所述起始木质纤维素生物质对于自水解是基本上稳定的。

[0030] 8).如1)所述的方法,

[0031] 其中所述木质纤维素生物质衍生自硬木、软木、农业残渣、草、藻类、纸、废弃的木质纤维素生物质、热处理的纤维素生物质、化学处理的纤维素生物质、或其组合。

[0032] 9).如1)所述的方法,

[0033] 其中所述木质纤维素生物质具有小于约250 $\mu\text{m}$ 的粒度。

[0034] 10).如1)所述的方法,

[0035] 其中所述木质纤维素生物质具有小于约125 $\mu\text{m}$ 的粒度。

[0036] 11).如1)所述的方法,

[0037] 其中所述木质纤维素生物质具有小于约25 $\mu\text{m}$ 的粒度。

[0038] 12).如1)所述的方法,

- [0039] 其中所述C5或C6糖是至少一种选自下组的糖,该组由以下各项组成:C5单糖、具有小于约15的聚合度的C5寡糖、C6单糖、具有小于约15的聚合度的C6寡糖、以及其组合。
- [0040] 13).如12)所述的方法,
- [0041] 其中所述C5或C6糖是所述C5单糖,并且所述C5单糖是至少一种选自下组的糖,该组由以下各项组成:木糖、阿拉伯糖、来苏糖、核糖、木酮糖、以及其组合。
- [0042] 14).如12)所述的方法,
- [0043] 其中所述C5或C6糖是所述C6单糖,并且所述C6单糖是至少一种选自下组的糖,该组由以下各项组成:葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、以及其组合。
- [0044] 15).如12)所述的方法,
- [0045] 其中所述C5或C6糖是所述C5寡糖,并且所述C5寡糖具有约2至约12的聚合度。
- [0046] 16).如12)所述的方法,
- [0047] 其中所述C5或C6糖是所述C6寡糖,并且所述C6寡糖具有约2至约14的聚合度。
- [0048] 17).如1)所述的方法,
- [0049] 其中所述C5或C6糖是一种葡萄糖和木糖的组合。
- [0050] 18).如1)所述的方法,进一步包括:
- [0051] 将所述混合物在所述接触步骤之前加热到至少约200°C的温度。
- [0052] 19).如1)所述的方法,进一步包括:
- [0053] 使所述C5和C6糖的至少一种发酵。
- [0054] 20).如1)所述的方法,进一步包括:
- [0055] 回收至少一种释放至一种气相中的组分。
- [0056] 21).如20)所述的方法,
- [0057] 其中所述组分是糠醛、羟甲基糠醛、醋酸、甲醇、或其一种组合。
- [0058] 22).如1)所述的方法,
- [0059] 其中所述持续时间是约0.1秒至约10秒。
- [0060] 23).如1)所述的方法,进一步包括:
- [0061] 纯化所述C5和C6糖的至少一种。
- [0062] 24).如23)所述的方法,
- [0063] 其中所述纯化包括模拟的移动床色谱法。
- [0064] 25).一种组合物,由1)所述的方法产生。
- [0065] 26).一种组合物,包含:
- [0066] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约4%的C5单糖;
- [0067] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约4%的具有小于约15的聚合度的C5寡糖;
- [0068] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约8%的C6单糖;以及
- [0069] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约8%的具有小于约15的聚合度的C6寡糖。
- [0070] 27).一种组合物,包含:
- [0071] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约4%的C5单糖;以及
- [0072] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约8%的C6单糖。

[0073] 在某些实施例中,本发明是针对能够使用超临界水利用由于缺少足够的酸官能度而不适合自水解的生物物质(诸如,软木以及一些草)的方法,该超临界水对水解发生提供了一个酸性环境。通过在一个一步法中将一种细小的生物物质颗粒(例如,小于约500微米)的浆料直接进料到一个超临界反应器中,该超临界水能够同时水解半纤维素和纤维素两者。

[0074] 在某些实施例中,本发明是针对能够利用不具有足够的酸官能度的生物物质的方法,其中某些两步法可能不如所希望的那样有效,因为它们将或者花费长时间以便实现自水解或者需要添加酸。本发明的一步法消除了将酸添加到该方法的必要性。常规的方法使用酸添加剂使来自具有有限的酸官能度的生物物质的半纤维素水解。本发明的一步法优于这些竞争的方法,因为没有使用酸添加剂并且这些方法具有一个小的反应器覆盖区。此外,常规的两步生物物质水解方法典型地将水解的糖分离成两个流:产生一个C<sub>5</sub>流的第一步以及产生一个C<sub>6</sub>流的第二步。C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖流的分离允许每个流在一个或多个后续的过程中被分别地并且有效地转化(例如发酵)为所希望的终产物。一些生物体、酶、或过程不能容易地处理一种C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖两者的混合物,这样使得这种流分离在许多情况下对于有效转化发生是必要的。然而,当自水解在一个第一步骤中没有发生至足够程度时,在该第一“自水解”步骤之后大量的C<sub>5</sub>糖留下,并且该第二水解步骤产生一个包含C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖两者的单糖的单一流。在这种情况下,该第一“自水解”步骤增加了显著的资金和操作开支,没有有效地将该C<sub>5</sub>糖流与该C<sub>6</sub>糖流分离。因此,本发明的方法在这种情况下是优越的,其中混合的C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖流是容许的,或者甚至是所希望的。此外,甚至在其中自水解可发生至足够从C<sub>6</sub>糖中分离很大一部分C<sub>5</sub>糖的程度的情况下,本发明的方法对于可以容许混合的C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖流的过程或转化仍然是令人希望的并且是有益的,因为用于一个自水解系统的资金和操作开支可以避免。

[0075] 在一个实施例中,本发明是针对方法,该方法包括:

[0076] 将一种起始木质纤维素生物物质的尺寸减小至形成一种具有小于约500 $\mu$ m粒度的木质纤维素生物物质;

[0077] 形成一种混合物,该混合物包括:

[0078] 水;以及

[0079] 所述具有小于约500 $\mu$ m粒度的木质纤维素生物物质;并且

[0080] 使水在至少约374 $^{\circ}$ C的温度和至少约221巴的压力下与所述混合物接触持续足够产生至少一种C<sub>5</sub>或C<sub>6</sub>糖的持续时间;

[0081] 其中所述混合物基本上不含外源酸。

[0082] 在一个实施例中,该尺寸减小包括任选地在一种选自由氨、二氧化硫、以及其混合物组成的组的化学品存在下蒸汽爆破所述起始木质纤维素生物物质。在一个实施例中,该尺寸减小包括粉碎所述起始木质纤维素生物物质。

[0083] 在另一个实施例中,本发明是针对由本方法产生的产物。

[0084] 在其他实施例中,本发明是针对组合物,该组合物包含:

[0085] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约4%的C<sub>5</sub>单糖;

[0086] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约4%的具有小于约15的聚合度的C<sub>5</sub>寡糖;

[0087] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约8%的C<sub>6</sub>单糖;以及

[0088] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约8%的具有小于约15的聚

合度的C<sub>6</sub>寡糖。

[0089] 在其他实施例中,本发明是针对组合物,该组合物包含:

[0090] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约4%的C<sub>5</sub>单糖;以及

[0091] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约8%的C<sub>6</sub>单糖。

### 附图说明

[0092] 纳入以提供对本发明的进一步的理解并且并入本说明书中并构成其一部分的附图说明了本发明的实施例并且与本说明一起用于解释本发明的原理。这些附图中:

[0093] 图1是一个超临界水解系统的示意图。

[0094] 图2A说明了当使硬木或软木经受本发明的方法时获得的不同糖的百分比产率。

[0095] 图2B说明了当使这些原料经受本发明的方法时存在于硬木或软木中的不同多糖的转化率。

### 具体实施方式

[0096] 如上文及遍及本披露使用的,除非另外说明,否则以下术语应当理解成具有以下含义。

[0097] 除非上下文清楚地指明,否则如本文所用的,单数形式“a(一个)”、“an(一种)”和“the(这种)”包括复数指示物。

[0098] 虽然本发明能够以不同的形式实施,但进行以下若干实施例的说明,同时理解,应将本披露视为是本发明的一个范例,并且不旨在将本发明限于这些展示的具体实施例。仅出于方便提供标题,并且这些标题不得以任何方式解释为限制本发明。在任何标题下说明的实施例可以与在任何其他标题下说明的实施例结合。

[0099] 除非另外明确地指明,否则在本申请中所示的各种定量值中使用的数值称作近似值,如同所述范围内的最小值和最大值均前缀有词汇“约”。以此方式,可以使用与所述值些许不同的值来达到与所述值大体上相同的结果。而且,范围的披露意在表示连续范围,该连续范围包括在所列举的最小与最大值之间的每一个值,以及可以由这样的值形成的任何范围。在本文中披露了可以由所列举的数字值除以任何其他所列举的数字值而形成的任何和全部的比率(以及任何这样的比率的范围)。因此,本领域技术人员将理解,许多这样的比率、范围以及比率的范围可以明确地从在本文中呈现的数字值中导出,并且在所有例子中,这样的比率、范围以及比率的范围代表本发明的不同实施例。

[0100] 超临界流体是在其临界温度以上的温度下并处于其临界压力以上压力的流体。超临界流体存在于该流体的“临界点”或该点之上,临界点为液相和汽(气)相可以彼此均衡存在的最高温度和压力的点。高于临界压力和临界温度,液相和气相之间的区别消失。超临界流体大致上具有气体的渗透性质同时具有液体的溶剂性质。因此,超临界流体萃取具有高渗透性以及良好的溶剂化的好处。

[0101] 报道的临界温度和临界压力包括:对于纯水,约374.2°C的临界温度和约221巴的临界压力;对于二氧化碳,约31°C的临界温度和约72.9大气压的临界压力(约1072psig)。近临界水具有为约300°C或更高的并且低于水的临界温度(374.2°C)的温度,以及足够高从而能确保所有流体处于液相的压力。亚临界水具有低于约300°C的温度以及足够高从而能确

保所有流体处于液相的压力。亚临界水的温度可以是大于约250°C且小于约300°C,并且在许多情况下,亚临界水具有在约250°C与约280°C之间的温度。术语“加压热水”在本文中可互换地用于水,所述水处于或高于其临界状态,或在本文定义为近临界的或亚临界的,或处于高于约50°C(优选地,至少约100°C,并且最优选至少约150°C)但是小于亚临界的任何其他温度以及使得水处于液态的压力下。

[0102] 如在本文中所用,“超临界”的流体(例如,超临界水、超临界CO<sub>2</sub>等)表示如果在给定的一组温度和压力条件下以纯形式存在,那么将是超临界的一种流体。例如,“超临界水”表示在至少约374.2°C的温度和至少约221巴压力下存在的水,无论水是否为纯水或作为混合物(例如水和乙醇、水和CO<sub>2</sub>等)存在。因此,举例来说,“亚临界水与超临界二氧化碳的一种混合物”表示处于高于二氧化碳的临界点但低于水的临界点的温度和压力下的水和二氧化碳的混合物,不论该超临界相是否包含水并且不论水相是否包含任何二氧化碳。举例来说,亚临界水与超临界CO<sub>2</sub>的一种混合物可以具有约250°C到约280°C的温度和至少约225巴的压力。

[0103] 如本文所用,“连续的”表示一种过程,所述过程就其持续期而言是不间断的或相对于该过程的持续期而言仅短暂中断、暂停或中止。当在没有中断或者没有实质性的中断,或者生物质的处理未以分批处理进行的情况下将所述生物质进料到该装置中时,所述生物质的处理是“连续的”。

[0104] 如本文所用,“停留”表示物料的给定部分或团块位于反应区或反应釜内部的时间长度。如本文所用,包括实例和数据,“停留时间”在环境条件下报道并且不必然是逝去的实际时间。

[0105] 如本文所用,术语“基本上不含”指一种组合物,所述组合物基于该组合物的总重量具有按重量计小于约1%、优选地按重量计小于约0.5%、并且更优选地按重量计小于约0.1%的所述物质。

[0106] 如在本文中所用的,“C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>醇”表示包含1至5个碳原子的醇。C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>醇的实例包括但不限于:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲-丁醇、叔-丁醇、异-丁醇、正-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、和2,2-二甲基-1-丙醇。可以使用这些醇中的一种或多种的混合物。

[0107] 如在本文中所用的,“木质纤维素生物质”是指来自多种来源的含有纤维素、半纤维素以及木质素的植物生物质,这些来源包括但不限于(1)农业残渣(包括玉米秸、甘蔗渣、稻壳、燕麦壳、以及类似物), (2) 专用能源作物, (3) 木材残渣(包括锯木厂和造纸厂抛弃物)以及(4)城市废物。

[0108] 如在本文中所使用的关于生物质,“蒸汽爆破”是指一种用于通过呈蒸汽形式的热(热的),由于水分的膨胀的剪切力(机械)、以及糖苷键的水解(化学的)的辅助分解该生物质的结构组分的热机械化学法(thermomechanicochemical process)。在该反应器中,处于高压下的蒸汽由于压差或者通过对流或扩散穿透这些木质纤维素的结构。该蒸汽还可以简单地加热已经存在于该生物质本身的细胞间隙内部的水,由此在这些细胞间隙中形成热水和/或蒸汽。在蒸汽的情况下,该蒸汽在高压下凝结,由此“湿润”该材料(在热水情况下,该材料将已经是“湿润的”)。在该生物质中的水水解该半纤维素的酸官能度,形成游离有机酸,诸如醋酸。还可以形成酸副产物,诸如甲酸。这些酸进而催化半纤维素的解聚,释放低聚

木糖和有限数量的低聚葡萄糖。在极限条件下,纤维素的非晶区域可以被水解到某种程度。然而,极度的条件,即,高温和高压,还可以促进木糖降解为糠醛以及葡萄糖降解为5-羟甲基糠醛。当释放该反应器内部的压力时,“爆破”该“湿润的”生物质。此时发生几个现象。首先,在该结构内部的凝结的水分由于突然的压力减小瞬间蒸发。该水蒸汽的膨胀在周围的结构上施加一个剪切力。如果这个剪切力足够高,该蒸汽将导致这些木质纤维素结构的机械分解。

[0109] 如在本文中所使用的,“粉碎”是指用于减小固体尺寸的任何机械技术,诸如压碎、研磨、碰撞研磨、以及类似的技术。

[0110] 因此,在一个实施例中,本发明是针对方法,该方法包括:

[0111] 将一种起始木质纤维素生物质的尺寸减小至形成一种具有小于约500 $\mu\text{m}$ 粒度的木质纤维素生物质;

[0112] 形成一种混合物,该混合物包括:

[0113] 水;以及

[0114] 所述具有小于约500 $\mu\text{m}$ 粒度的木质纤维素生物质;并且

[0115] 使水在至少约374 $^{\circ}\text{C}$ 的温度和至少约221巴的压力下与所述混合物接触持续足够产生至少一种 $\text{C}_5$ 或 $\text{C}_6$ 糖的持续时间;

[0116] 其中所述混合物基本上不含外源酸。

[0117] 在某些实施例中,该尺寸减小包括任选地在一种选自自由氨、二氧化硫、以及其组合组成的组的化学品存在下蒸汽爆破所述起始木质纤维素生物质。在某些其他的实施例中,该尺寸减小包括粉碎所述起始木质纤维素生物质。

[0118] 图1说明了一个可以用于进行本发明的方法的系统的实例。图1的特征包括水1、急冷泵2、冷凝物3、冷却水供应4、排气到顶部5、冷却水返回6、超临界水泵7、蒸汽加热器8、电加热器9、水返回10、纤维素水解进料槽11(即,一个容纳随后进料到该超临界水解反应器的生物质和水的混合物的槽)、浆料泵12、蒸汽供应13、压力控制阀14、下泄(let down)阀15、闪蒸罐16、样品口17、接收罐18、以及冷凝器19。

[0119] 在某些实施例中,所述混合物基本上不含 $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ 醇。

[0120] 在某些实施例中,所述起始木质纤维素生物质是处于原木的形式。

[0121] 在某些实施例中,所述起始木质纤维素生物质基本上不含酸官能度。酸官能度包括乙酰基团。存在于生物质中的酸官能度可以通过固体分析测量,该固体分析是一种分析程序,其中在强酸(例如,硫酸)存在下打断所有的C-O-C键,并且然后使用高效液相色谱法(HPLC)分析所产生的液体,其示出了在该生物质中的酸(例如,乙酰)基团的量。

[0122] 在某些实施例中,所述起始木质纤维素生物质对于自水解是基本上稳定的。如在本文中使用的,“自水解”是一种过程,其中在生物质中天然存在的酸基团在水热处理(例如,在一种包含水的液体中的高温和/或压力)过程中从该生物质中释放。在水热处理过程中释放的这些酸官能度降低了该生物质/液体混合物的pH,导致存在于该生物质中的至少一部分多糖(诸如半纤维素)水解(即,自水解)。如在本文中使用的,“对自水解基本上稳定”是指(a)不具有能够使至少部分(例如,大量或完全的)自水解在水热处理过程中发生的足够酸官能度的生物质,和/或(b)以下生物质,该生物质具有足够酸官能度对于自水解发生具有潜力,但是,由于该生物质的结构和/或化学特征,这些酸官能度没有以对于至少部分

自水解发生的足够数量释放和/或这些释放的酸官能度不能够促进该生物物质的至少部分(例如,大量或完全的)自水解。

[0123] 在某些实施例中,所述木质纤维素生物物质衍生自硬木、软木、农业残渣、草、藻类、纸、废弃的木质纤维素生物物质、热处理的纤维素生物物质、化学处理的纤维素生物物质、或其组合。

[0124] 在某些实施例中,所述木质纤维素生物物质具有小于约500 $\mu\text{m}$ 的粒度,例如,小于约450 $\mu\text{m}$ 、小于约400 $\mu\text{m}$ 、小于约350 $\mu\text{m}$ 、小于约300 $\mu\text{m}$ 、小于约250 $\mu\text{m}$ 、小于约200 $\mu\text{m}$ 、小于约150 $\mu\text{m}$ 、小于约125 $\mu\text{m}$ 、小于约100 $\mu\text{m}$ 、小于约75 $\mu\text{m}$ 、小于约50 $\mu\text{m}$ 、或小于约25 $\mu\text{m}$ 。可替代地,所述木质纤维素生物物质具有大于约5 $\mu\text{m}$ 的粒度,例如,大于约10 $\mu\text{m}$ 、大于约25 $\mu\text{m}$ 、大于约50 $\mu\text{m}$ 、大于约75 $\mu\text{m}$ 、大于约100 $\mu\text{m}$ 、大于约125 $\mu\text{m}$ 、大于约150 $\mu\text{m}$ 、大于约200 $\mu\text{m}$ 、大于约250 $\mu\text{m}$ 、大于约300 $\mu\text{m}$ 、大于约350 $\mu\text{m}$ 、大于约400 $\mu\text{m}$ 、或大于约450 $\mu\text{m}$ 。因此,所述木质纤维素生物物质的粒度可以由上述端点的任何两个限定。例如,该粒度可以是约250 $\mu\text{m}$ 至约450 $\mu\text{m}$ 、约25 $\mu\text{m}$ 至约125 $\mu\text{m}$ 、或约400 $\mu\text{m}$ 至约500 $\mu\text{m}$ 。

[0125] 在某些实施例中,所述C<sub>5</sub>或C<sub>6</sub>糖是至少一种选自下组的糖,该组由以下各项组成: C<sub>5</sub>单糖、具有小于约15的聚合度的C<sub>5</sub>寡糖、C<sub>6</sub>单糖、具有小于约15的聚合度的C<sub>6</sub>寡糖、以及其组合。

[0126] 在某些实施例中,所述C<sub>5</sub>或C<sub>6</sub>糖是所述C<sub>5</sub>单糖,并且所述C<sub>5</sub>单糖是至少一种选自下组的糖,该组由以下各项组成:木糖、阿拉伯糖、来苏糖、核糖、木酮糖、以及其组合。

[0127] 在某些实施例中,所述C<sub>5</sub>或C<sub>6</sub>糖是所述C<sub>6</sub>单糖,并且所述C<sub>6</sub>单糖是至少一种选自下组的糖,该组由以下各项组成:葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、以及其组合。

[0128] 在某些实施例中,所述C<sub>5</sub>或C<sub>6</sub>糖是所述C<sub>5</sub>寡糖,并且所述C<sub>5</sub>寡糖具有约2至约15的聚合度。例如,该C<sub>5</sub>寡糖具有约2或更多的聚合度,例如,约3或更多、约4或更多、约5或更多、约6或更多、约7或更多、约8或更多、约9或更多、约10或更多、约11或更多、约12或更多、约13或更多、或约14或更多。可替代地,或此外,该C<sub>5</sub>寡糖具有约15或更少的聚合度,例如,约14或更少、约13或更少、约12或更少、约11或更少、约10或更少、约9或更少、约8或更少、约7或更少、约6或更少、约5或更少、约4或更少、或约3或更少。因此,该C<sub>5</sub>寡糖可以具有由上述端点的任何两个限定的聚合度。例如,该C<sub>5</sub>寡糖可以具有约4到约10、约6到约12、或约3到约5的聚合度。在一个优选的实施例中,该C<sub>5</sub>寡糖具有约2到约12的聚合度。

[0129] 在某些实施例中,所述C<sub>5</sub>或C<sub>6</sub>糖是所述C<sub>6</sub>寡糖,并且所述C<sub>6</sub>寡糖具有约2至约15的聚合度。例如,该C<sub>6</sub>寡糖具有约2或更多的聚合度,例如,约3或更多、约4或更多、约5或更多、约6或更多、约7或更多、约8或更多、约9或更多、约10或更多、约11或更多、约12或更多、约13或更多、或约14或更多。可替代地,或此外,该C<sub>6</sub>寡糖具有约15或更少的聚合度,例如,约14或更少、约13或更少、约12或更少、约11或更少、约10或更少、约9或更少、约8或更少、约7或更少、约6或更少、约5或更少、约4或更少、或约3或更少。因此,该C<sub>6</sub>寡糖可以具有由上述端点的任何两个限定的聚合度。例如,该C<sub>6</sub>寡糖可以具有约3到约9、约10到约15、或约2到约7的聚合度。在一个优选的实施例中,该C<sub>6</sub>寡糖具有约2到约14的聚合度。

[0130] 在某些实施例中,所述C<sub>5</sub>或C<sub>6</sub>糖是一种葡萄糖和木糖的组合。

[0131] 在某些实施例中,该方法进一步包括将所述混合物在所述接触步骤之前加热到至少约150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。例如,在该接触步骤之前,可以将该混合物加热到至少约175 $^{\circ}\text{C}$ 、至少约

200℃、至少约225℃、至少约250℃、至少约275℃、至少约300℃、至少约325℃、或至少约350℃的温度。可替代地,或此外,在该接触步骤之前,可以将该混合物加热到约360℃或更低的温度,例如,约350℃或更低、约325℃或更低、约300℃或更低、约275℃或更低、约250℃或更低、约225℃或更低、约200℃或更低、或约175℃或更低。因此,在该接触步骤之前,可以将该混合物加热到由上述端点的任何两个限定的温度。例如,在该接触步骤之前,可以将该混合物加热到约225℃至约350℃、约275℃至约325℃、或约175℃至约250℃的温度。在一个优选的实施例中,将该混合物在该接触步骤之前加热到至少约200℃的温度。

[0132] 在某些实施例中,该混合物的固体含量基于该混合物的总重量是约1wt.%或更多,例如,约5wt.%或更多、约10wt.%或更多、约11wt.%或更多、约12wt.%或更多、约13wt.%或更多、约14wt.%或更多、约15wt.%或更多、约16wt.%或更多、约17wt.%或更多、约18wt.%或更多、约19wt.%或更多、约20wt.%或更多、约21wt.%或更多、约22wt.%或更多、约23wt.%或更多、约24wt.%或更多、约25wt.%或更多、约26wt.%或更多、约27wt.%或更多、约28wt.%或更多、约29wt.%或更多、约30wt.%或更多、约32wt.%或更多、或约34wt.%或更多。可替代地,或此外,该混合物的固体含量基于该混合物的总重量是约35wt.%或更少,例如,约34wt.%或更少、约32wt.%或更少、约30wt.%或更少、约29wt.%或更少、约28wt.%或更少、约27wt.%或更少、约26wt.%或更少、约25wt.%或更少、约24wt.%或更少、约23wt.%或更少、约22wt.%或更少、约21wt.%或更少、约20wt.%或更少、约19wt.%或更少、约18wt.%或更少、约17wt.%或更少、约16wt.%或更少、约15wt.%或更少、约14wt.%或更少、约13wt.%或更少、约12wt.%或更少、约11wt.%或更少、约10wt.%或更少、约5wt.%或更少。因此,该混合物的固体含量可以由上述端点的任何两个限定。例如,该混合物的固体含量可以是约15wt.%至约29wt.%、约10wt.%至约18wt.%、或约24wt.%至约27wt.%。

[0133] 在某些实施例中,该方法进一步包括使所述C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖的至少一种发酵。

[0134] 在某些实施例中,该方法进一步包括回收至少一种释放至气相中的组分。在某些实施例中,所述组分是糠醛、羟甲基糠醛、醋酸、甲醇、或其一种组合。

[0135] 与该混合物接触的水具有至少约374℃的温度,例如,至少约375℃、至少约380℃、至少约390℃、至少约400℃、至少约410℃、至少约420℃、至少约430℃、至少约440℃、至少约450℃、至少约460℃、至少约470℃、至少约480℃、至少约490℃、至少约500℃、至少约510℃、至少约520℃、至少约530℃、至少约540℃、或至少约550℃。可替代地,或此外,与该混合物接触的水具有约575℃或更低的温度,例如,约550℃或更低、约540℃或更低、约530℃或更低、约520℃或更低、约510℃或更低、约500℃或更低、约490℃或更低、约480℃或更低、约470℃或更低、约460℃或更低、约450℃或更低、约440℃或更低、约430℃或更低、约420℃或更低、约410℃或更低、约400℃或更低、约390℃或更低、约380℃或更低、或约375℃或更低。因此,与该混合物接触的水可以具有由上述端点的任何两个限定的温度。例如,该水可以具有约374℃至约450℃、约400℃至约520℃、或约375℃至约430℃的温度。

[0136] 与该混合物接触的水具有至少约221巴的压力,例如,至少约225巴、至少约230巴、至少约250巴、至少约275巴、至少约300巴、至少约325巴、至少约350巴、至少约375巴、至少约400巴、至少约425巴、至少约450巴、至少约475巴、至少约500巴、至少约525巴、至少约550巴、至少约575巴、至少约600巴、至少约625巴、至少约650巴、至少约675巴、至少约700巴、至

少约725巴、至少约750巴、至少约775巴、或至少约800巴。可替代地,或此外,与该混合物接触的水具有小于约800巴的压力,例如,小于约775巴、小于约750巴、小于约725巴、小于约700巴、小于约675巴、小于约650巴、小于约625巴、小于约600巴、小于约575巴、小于约550巴、小于约525巴、小于约500巴、小于约475巴、小于约450巴、小于约425巴、小于约400巴、小于约375巴、小于约350巴、小于约325巴、小于约300巴、小于约275巴、小于约250巴、或小于约225巴。因此,与该混合物接触的该水的压力可以由上述端点的任何两个限定。例如,该压力可以是约230巴至约500巴、约325巴至约750巴、或约275巴至约350巴。

[0137] 在某些实施例中,所述持续时间是约0.1秒至约10秒。例如,该持续时间是约0.1秒或更多,例如,约0.2秒或更多、约0.3秒或更多、约0.4秒或更多、约0.5秒或更多、约0.6秒或更多、约0.7秒或更多、约0.8秒或更多、约0.9秒或更多、约1秒或更多、约1.1秒或更多、约1.2秒或更多、约1.3秒或更多、约1.4秒或更多、约1.5秒或更多、约2秒或更多、约2.5秒或更多、约3秒或更多、约3.5秒或更多、约4秒或更多、约4.5秒或更多、约5秒或更多、约6秒或更多、约7秒或更多、约8秒或更多、或约9秒或更多。可替代地,或此外,该持续时间是约10秒或更少,例如,约9秒或更少、约8秒或更少、约7秒或更少、约6秒或更少、约5秒或更少、约4.5秒或更少、约4秒或更少、约3.5秒或更少、约3秒或更少、约2.5秒或更少、约2秒或更少、约1.5秒或更少、约1.4秒或更少、约1.3秒或更少、约1.2秒或更少、约1.1秒或更少、约1秒或更少、约0.9秒或更少、约0.8秒或更少、约0.7秒或更少、约0.6秒或更少、约0.5秒或更少、约0.4秒或更少、约0.3秒或更少、或约0.2秒或更少。因此,该持续时间可以由上述端点的任何两个限定。例如,该持续时间可以是约0.1秒至约0.3秒、约1.1秒至约5秒、或约0.9秒至约9秒。在一个优选的实施例中,该持续时间是约1.4秒或更少。

[0138] 在某些实施例中,该方法进一步包括纯化所述C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖的至少一种。合适的纯化方法包括色谱法以及类似方法。模拟的移动床色谱法是优选的。

[0139] 本发明的方法优选地连续进行,不过它们可以分批或半分批过程进行。

[0140] 本发明的方法可以在任何适合的反应器中进行,所述反应器包括但不限于管状反应器、消化器(立式、卧式或倾斜式)等。适合的消化器包括US-B-8,057,639中描述的消化器系统,该消化器系统包括一个消化器和一个蒸汽爆破单元,US-B-8,057,639的全部披露内容通过引用结合在此。

[0141] 在某些实施例中,使用本领域技术人员已知的技术,可以将C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖类糖发酵成乙醇、丁醇、及其组合,所述技术包括但不限于使用酿酒酵母和梭菌属(*Clostridium* sp.)的酵母发酵。在某些优选的实施例中,一种低聚物发酵罐能够直接摄取低聚物(对于热纤梭菌,例如,通常高达6个单体单元的最大尺寸)。

[0142] 在某些实施例中,所述C<sub>5</sub>和/或C<sub>6</sub>糖的产率是理论产率的至少30%,例如,理论产率的至少约35%、至少约40%、至少约45%、至少约50%、至少约55%、至少约60%、至少约65%、至少约70%、至少约75%、至少约80%、至少约85%、至少约90%、或至少约95%。在一个优选的实施例中,该C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖的产率是理论产率的至少约70%,最优选理论产率的至少约85%。如在本文中使用的,百分比产率可以指的是仅C<sub>5</sub>糖、仅C<sub>6</sub>糖、或一种C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖的组合的百分比产率。如在本文中使用的,百分比产率还可指的是如在本文中在别处定义的特殊的C<sub>5</sub>和/或C<sub>6</sub>糖的任一种的百分比产率。

[0143] 在某些实施例中,所述C<sub>5</sub>和/或C<sub>6</sub>糖的转化率是至少约20%,例如,至少约25%、至

少约30%、至少约35%、至少约40%、至少约45%、至少约50%、至少约55%、至少约60%、至少约65%、至少约70%、至少约75%、至少约80%、至少约85%、至少约90%、至少约95%、或约100%。如在本文中使用的,转化率可以指的是仅C<sub>5</sub>糖、仅C<sub>6</sub>糖、或一种C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖的组的转化率。如在本文中使用的,转化率还可指的是如在本文中在别处定义的特殊C<sub>5</sub>和/或C<sub>6</sub>糖的任一种的转化率。在一个优选的实施例中,C<sub>6</sub>糖的转化率是至少约50%。在一个优选的实施例中,C<sub>5</sub>糖的转化率是至少约85%。

[0144] 在另一个实施例中,本发明是针对由在本文中描述的方法产生的产物。

[0145] 在其他实施例中,本发明是针对组合物,该组合物包含:

[0146] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约4%的C<sub>5</sub>单糖;

[0147] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约4%的具有小于约15的聚合度的C<sub>5</sub>寡糖;

[0148] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约8%的C<sub>6</sub>单糖;以及

[0149] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约8%的具有小于约15的聚合度的C<sub>6</sub>寡糖。

[0150] 在其他实施例中,本发明是针对组合物,该组合物包含:

[0151] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约4%的C<sub>5</sub>单糖;以及

[0152] 基于该组合物的总重量按重量计约0.1%至按重量计约8%的C<sub>6</sub>单糖。

[0153] 该C<sub>5</sub>单糖可以基于该组合物的总重量按重量计至少约0.1%,例如,至少约0.5%、至少约1%、至少约1.5%、至少约2%、至少约2.5%、至少约3%、或至少约3.5%的量存在于一种组合物中。可替代地,或此外,该C<sub>5</sub>单糖可以基于该组合物的总重量按重量计小于约4%,例如,小于约3.5%、小于约3%、小于约2.5%、小于约2%、小于约1.5%、小于约1%、或小于约0.5%的量存在于一种组合物中。因此,存在于一种组合物中的C<sub>5</sub>单糖的量可以由上述端点的任何两个限定。例如,该C<sub>5</sub>单糖可以基于该组合物的总重量按重量计约0.5%至约3.5%、约1%至约4%、或约2.5%至约3%的量存在于一种组合物中。

[0154] 该C<sub>5</sub>寡糖可以基于该组合物的总重量按重量计至少约0.1%,例如,至少约0.5%、至少约1%、至少约1.5%、至少约2%、至少约2.5%、至少约3%、或至少约3.5%的量存在于一种组合物中。可替代地,或此外,该C<sub>5</sub>寡糖可以基于该组合物的总重量按重量计小于约4%,例如,小于约3.5%、小于约3%、小于约2.5%、小于约2%、小于约1.5%、小于约1%、或小于约0.5%的量存在于一种组合物中。因此,存在于一种组合物中的C<sub>5</sub>寡糖的量可以由上述端点的任何两个限定。例如,该C<sub>5</sub>寡糖可以基于该组合物的总重量按重量计约1.5%至约4.5%、约0.1%至约2%、或约1.5%至约3.5%的量存在于一种组合物中。

[0155] 该C<sub>6</sub>单糖可以基于该组合物的总重量按重量计至少约0.1%,例如,至少约0.5%、至少约1%、至少约1.5%、至少约2%、至少约2.5%、至少约3%、至少约3.5%、至少约4%、至少约4.5%、至少约5%、至少约5.5%、至少约6%、至少约6.5%、至少约7%、或至少约7.5%的量存在于一种组合物中。可替代地,或此外,该C<sub>6</sub>单糖可以基于该组合物的总重量按重量计小于约8%,例如,小于约7.5%、小于约7%、小于约6.5%、小于约6%、小于约5.5%、小于约5%、小于约4.5%、小于约4%、小于约3.5%、小于约3%、小于约2.5%、小于约2%、小于约1.5%、小于约1%、或小于约0.5%的量存在于一种组合物中。因此,存在于一种组合物中的C<sub>6</sub>单糖的量可以由上述端点的任何两个限定。例如,该C<sub>6</sub>单糖可以基于该组合

物的总重量按重量计约0.5%至约6.5%、约1.5%至约7%、或约2.5%至约3%的量存在于一种组合物中。

[0156] 该C<sub>6</sub>寡糖可以基于该组合物的总重量按重量计至少约0.1%，例如，至少约0.5%、至少约1%、至少约1.5%、至少约2%、至少约2.5%、至少约3%、至少约3.5%、至少约4%、至少约4.5%、至少约5%、至少约5.5%、至少约6%、至少约6.5%、至少约7%、或至少约7.5%的量存在于一种组合物中。可替代地，或此外，该C<sub>6</sub>寡糖可以基于该组合物的总重量按重量计小于约8%，例如，小于约7.5%、小于约7%、小于约6.5%、小于约6%、小于约5.5%、小于约5%、小于约4.5%、小于约4%、小于约3.5%、小于约3%、小于约2.5%、小于约2%、小于约1.5%、小于约1%、或小于约0.5%的量存在于一种组合物中。因此，存在于一种组合物中的C<sub>6</sub>寡糖的量可以由上述端点的任何两个限定。例如，该C<sub>6</sub>寡糖可以基于该组合物的总重量按重量计约0.5%至约6.5%、约1.5%至约7%、或约2.5%至约3%的量存在于一种组合物中。

[0157] 在某些实施例中，在本文中描述的所述组合物进一步包括基于该组合物的总重量，按重量计小于约15%、优选地小于约10%的副产物，其中所述副产物选自下组，该组由以下各项组成：乙醇醛、乙醇酸、甘油醛、及其组合物。

[0158] 本发明的组合物特别地用作可以发酵成乙醇或丁醇、或者转化为其他有用材料的原料。

[0159] 例如使用雷尼镍催化剂，乙醇醛可以容易地被氢化成单-乙二醇 (MEG)。雷尼镍催化剂是一种主要由衍生自镍-铝合金的镍形成的细晶的固体。雷尼镍在化学领域中还被称为“骨架催化剂”或“海绵状金属催化剂”。此外，生成了乙醇酸、甘油醛、乳酸、和乙酸，可以使用例如液-液萃取来分离它们。

[0160] 由本发明方法产生的这些产物和组合物可以用于其中常规利用C<sub>5</sub>和C<sub>6</sub>糖的多种应用中，所述应用包括但不限于使用发酵、酶促、催化、和非催化（例如，热分解）工艺生产各种化学品和燃料。这类工艺适用于制备用于制备以下非详尽性清单的原料：

[0161] 燃料（例如汽油、喷气燃料、丁醇等等）；

[0162] 化学品（例如乙酸、乙酸酐、丙酮、丙烯酸、己二酸、苯、乙醇、乙烯、乙二醇、环氧乙烷、甲醇、聚丙烯、对苯二甲酸、甲苯、二甲苯、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等等）；

[0163] 药品和食品（例如乙偶姻、丙氨酸、阿拉伯糖醇、抗坏血酸、天冬氨酸、柠檬酸、香豆酸、反丁烯二酸、甘油、甘氨酸、曲酸、乳酸、赖氨酸、丙二酸、脯氨酸、丙酸、丝氨酸、山梨糖醇、丁二酸、苏氨酸、木糖醇、糖酸（葡糖二酸、葡萄糖酸、木糖酸）等等）；

[0164] 专用化学品（例如乌头酸 (aconitic acid)、谷氨酸、苹果酸、乙二酸等等）；

[0165] 纺织品应用（例如甲酸等等）；以及

[0166] 工业用中间物（乙醛、3-羟基丙酸、2,5-呋喃二羧酸、糠醛、戊二酸、衣康酸、乙酰丙酸等等）。

[0167] 在以下实例中进一步定义本发明，其中除非另外说明，否则所有份数和百分比都以重量计。应当理解地是，这些实例，尽管表示本发明的优选实施例，但仅以说明的方式给出并且不应以任何方式解释为限制性的。根据以上讨论和这些实例，本领域普通技术人员可以确定本发明的基本特征，并且在不偏离本发明的精神和范围下，可以对本发明进行各种改变和修改以使其适于不同的用途和条件。

[0168] 实例

[0169] 实例1:

[0170] 使用在一种水浆料(12%的固体)中的硬木粉状物生物质(140目)作为进入到在图1中示出的超临界水解(SH)系统(为通过闪蒸的蒸汽爆破建立)中的原料运行一个试验。该系统配备有两个下泄阀(LDV)。第二个LDV位于紧接在第一个LDV之后。反应器长度是12英尺。没有管路混合器位于该反应器中或在该系统中的别处。该反应器具有一个六英寸的在该反应器中间的排气套管,该排气套管在运行后移除以便测量任何结垢的厚度并且记录在该结垢上的观察结果。

[0171] 在该反应器中混合之前将该浆料预热到200℃并且将超临界水加热到400℃。该反应器的目标温度是375℃。在淬火混合之后的目标温度是280℃。该反应器压力设为3335psi。第二压力是2175psi。

[0172] 转化了大约100%的木聚糖,其中木糖的产率为70%-85%。转化了大约25%-50%的葡聚糖,其中葡萄糖产率为25%-30%。在该试验过程中,在该系统中的结垢显著地少于在一个两级方法中使用预处理固体作为进料的典型的结垢。

[0173] 实例2:

[0174] 使用在一种水浆料(4%的固体)中的硬木粉状物生物质(140目)作为进入到一个类似于图1中示出的超临界水解(SH)系统中的原料运行第二个试验。停留时间是约1秒。该系统配备有一个LDV,并且一个管路混合器位于该反应器中。该硬木粉状物生物质的组成在以下表1中示出(100kg的总质量基准)。

[0175] 使用在一种水浆料(4%的固体)中的软木粉状物(火炬松)生物质(140目)作为进入到一个类似于图1中示出的超临界水解(SH)系统中的原料运行第三个试验。在两个不同的停留时间(约1秒和约2秒)下一式两份进行该第三试验,并且对于每个停留时间平均这两个实验以便获得在本文中报道的值。该系统配备有一个LDV,并且一个管路混合器位于该反应器中。该软木粉状物生物质的组成在以下表1中示出(100kg的总质量基准)。

[0176] 表1

[0177]

组分	硬木(kg)	软木(kg)
葡聚糖	41.41	39
木聚糖	17.42	8.7
阿聚糖	0.85	1.3
半乳聚糖	0.89	2.1
甘露聚糖	2.12	7.8
乙酰	3.2	1

[0178] 在第二和第三试验两者中,将该浆料在该反应器中与具有约400℃温度的超临界水接触之前预加热到约220℃。反应器的目标温度是约364℃至约383℃。“停留时间”是在该试验的过程中生物质在该反应器内部停留的时间长度。在淬火混合之后的目标温度是约200℃。反应器压力设为约3500psi。表2示出了在使这些软木和硬木原料经受了单级的超临界水解之后所产生的液体和固体的组成。

[0179] 表2

	组分	硬木	软木		
		停留时间 约 1 秒	停留时间 约 1 秒	停留时间 约 2 秒	
		质量 (kg)	质量 (kg)	质量 (kg)	
[0180]	液体	葡萄糖	17.6	18	11.6
		木糖	11.6	3.75	2.49
		阿拉伯糖	0.14	0.139	0.146
		半乳糖	0.3	0.742	0.503
		甘露糖	1.24	5.46	3.37
[0181]	固体	葡聚糖	10.6	12	6.39
		木聚糖	0.35	0.2	0.105
		阿聚糖	0.03	0.056	0.02
		半乳聚糖	0.03	0.125	0.066
		甘露聚糖	0.11	0.48	0.255

[0182] 表3示出了在超临界水解之后在所产生的液体中的单体糖的百分比产率。该百分比产率是通过以下方式计算的：将一种存在于该生物质经受了超临界水解之后的液体中的特定糖（例如，葡萄糖）的量除以该特定糖（例如，葡萄糖）的可能已经能够形成的最大量（即，基于该生物质的原始组成，一种特定糖的可能已经形成的理论最大量）。

[0183] 表3

	组分	硬木	软木	
			停留时间 约 1 秒	停留时间 约 2 秒
		产率 (%)	产率 (%)	产率 (%)
[0184]	葡萄糖	38	41	26
	木糖	59	38	25
	阿拉伯糖	14	9.4	9.9
	半乳糖	30	32	22
	甘露糖	53	63	39

[0185] 表4示出了在经受了超临界水解之后的该起始生物质中的多糖的转化率（相对于其他产物）。该转化率是通过以下方式计算的：从该起始组成中的一种特定多糖（例如，葡聚

糖)的量减去在超临界水解之后保留的该特定多糖(例如,葡聚糖)的量,并且将该结果除以在该起始组成中的该特定多糖(例如,葡聚糖)的量。

[0186] 表4

[0187]	组分	硬木	软木	
			停留时间 约 1 秒	停留时间 约 2 秒
		转化率 (%)	转化率 (%)	转化率 (%)
[0188]	葡聚糖	74	69	84
	木聚糖	98	98	99
	阿聚糖	96	96	98
	半乳聚糖	97	94	97
	甘露聚糖	95	94	97

[0189] 图2A示出了分别对于硬木和软木的第二和第三实验(在两个不同的停留时间下)的葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、半乳糖以及甘露糖的百分比产率。图2B示出了分别对于硬木和软木的第二和第三实验(在两个不同的停留时间下)的葡聚糖、木聚糖、阿聚糖、半乳聚糖、以及甘露聚糖的转化率。如在图2A和2B中示出的,对于硬木和软木两者该木聚糖的大约90%-100%转化,其中木糖的产率为约20%-60%。如果排除一个2秒停留时间的软木数据,则木糖的产率为差不多40%-60%。该葡聚糖的大约70%-85%转化,其中葡萄糖产率为约25%-40%。此外,如果排除一个2秒停留时间的软木数据,则葡萄糖的产率为差不多40%。很明显,该方法可以进一步被优化以便进一步提高糖的产率。

[0190] 尽管已经披露了本发明的优选形式,但本领域技术人员将明白,可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下做出不同的改变和修改,这些改变和修改将实现本发明的某些优点。因此,本发明的范围将仅由所附权利要求书确定。当范围在本文中用于物理特性(如分子量)或化学特性(如化学式)时,意在包括其中具体实施例的范围的全部组合和子组合。

[0191] 本文件中引用或描述的每份专利、专利申请和出版物的披露内容因此通过引用以其全文结合在此。

[0192] 本领域技术人员将理解,可以对本发明的优选实施例作出许多变化和修改并且可以作出此类变化和修改而不脱离本发明的精神。因此,所附权利要求书旨在涵盖属于本发明的真实精神和范围内的所有这样的等效变体。

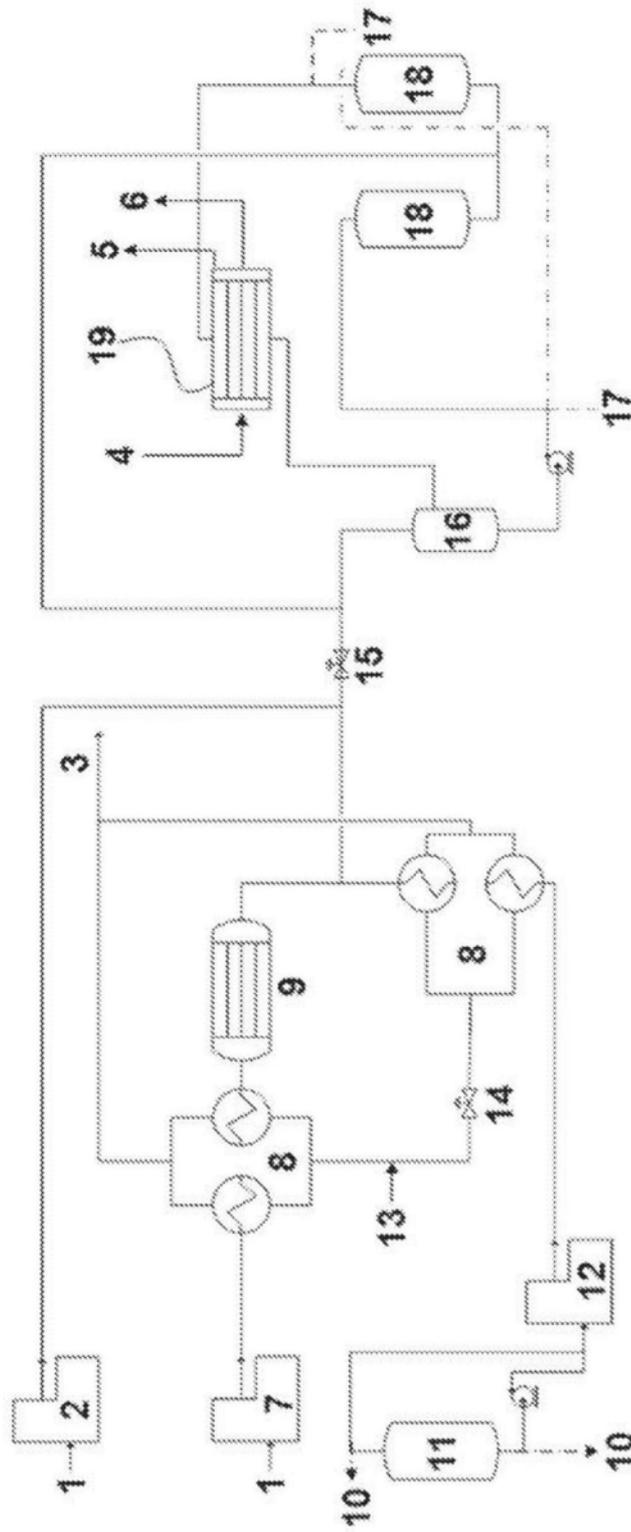


图1

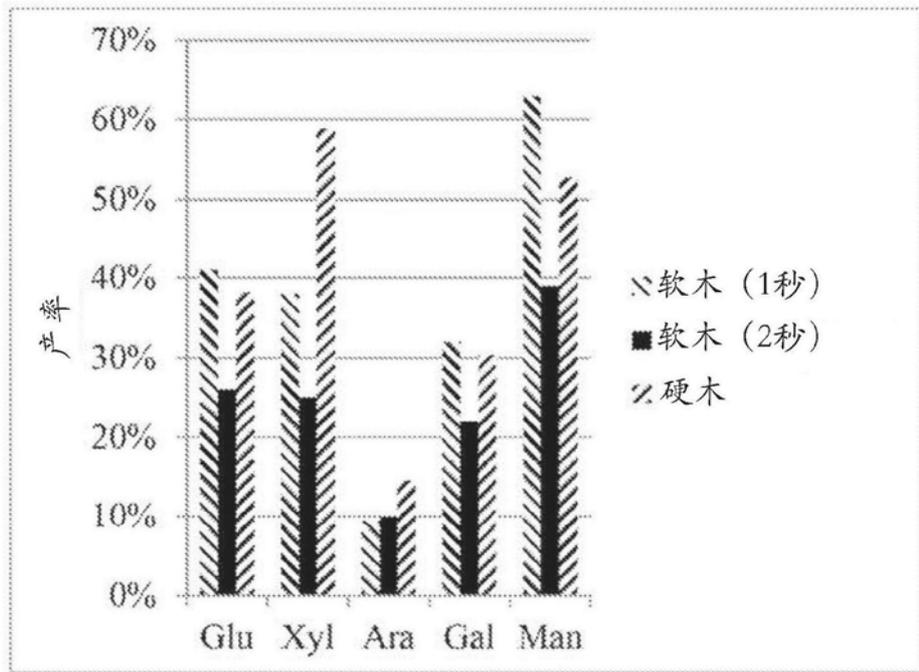


图2A

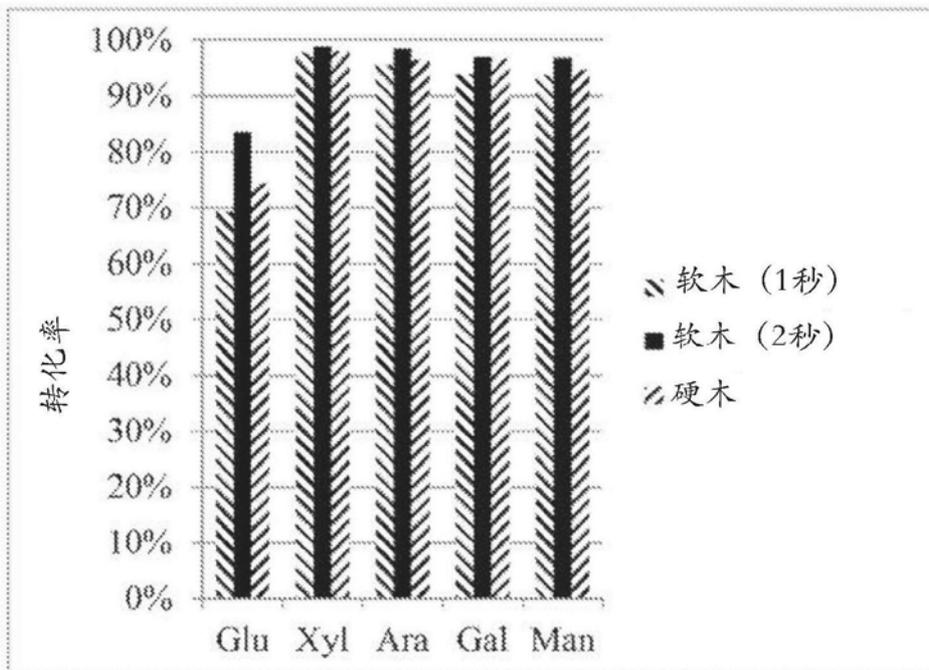


图2B