



(51) МПК

C07H 3/02 (2006.01)

C07H 3/06 (2006.01)

C07H 1/08 (2006.01)

C12P 19/02 (2006.01)

C12P 19/04 (2006.01)

B01J 3/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2012154205, 04.05.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.05.2012Дата регистрации:
30.01.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
04.05.2011 US 61/482,382

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2014 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 30.01.2017 Бюл. № 4

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 13.12.2012(86) Заявка РСТ:
US 2012/036583 (04.05.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/151521 (08.11.2012)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

КИЛАМБИ Сринивас (US),
КАДАМ Киран (US),
МАРТИН Черил А. (US)

(73) Патентообладатель(и):

РЕНМЭТИКС, ИНК. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2556496 C2, 10.07.2015. RU
2194078 C2, 10.12.2002. WO2010034055 A1,
01.04.2010. Кузнецов Б.Н. и др., Журнал
Российского химического общества им. Д.И.
Менделеева, 2004, том XLVIII, N3, 4-20.
US5705369 A1, 06.01.1998. US 20100170504 A1,
08.07.2010. WO2009060126 A1, 14.05.2009.
WO2001032715 A1, 10.05.2001.(54) **МНОГОСТАДИЙНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И БЫСТРОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ И БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КИСЛОТЫ**

(57) Формула изобретения

1. Способ повышения содержания C_6 моносахаридов и C_6 олигосахарида, получаемых из лигноцеллюлозной биомассы, где способ включает:
подачу лигноцеллюлозной биомассы, включающей:
первую твердую фракцию, включающую:
целлюлозу; и
лигнин; и
первую жидкую фракцию;
необязательно, разделение указанной первой твердой фракции и указанной первой жидкой фракции;
смешение указанной первой твердой фракции с водой с образованием пульпы;
предварительное нагревание указанной пульпы до температуры от 210°C до 240°C при давлении от 225 бар до 250 бар;

контактирование указанной пульпы со второй реакционной жидкостью с образованием второй реакционной смеси, включающей:
вторую твердую фракцию, включающую:
лигнин; и
вторую жидкую фракцию, включающую:
растворимый С₆ сахарид, выбранный из группы, состоящей из С₆ моносахаридов, С₆ олигосахаридов и их смесей;

где указанная вторая реакционная жидкость включает сверхкритическую воду и, необязательно, диоксид углерода;

где указанная вторая реакционная жидкость находится при температуре, по меньшей мере, 374,2°С при давлении, достаточном для поддержания указанной второй реакционной жидкости в сверхкритическом состоянии; и

понижение температуры указанной пульпы до температуры ниже чем 140°С; и
необязательно, кислотный гидролиз указанной второй жидкой фракции с образованием композиции, включающей, по меньшей мере, один С₆ сахарид, выбранный из группы, состоящей из С₆

олигосахарида, имеющего меньшее число элементарных звеньев, глюкозы, галактозы, маннозы, фруктозы и их смесей.

2. Способ по п. 1, где указанную пульпу предварительно нагревают до температуры от 245°С до 255°С при давлении от 200 бар до 260 бар для времени пребывания от 5 секунд до одной минуты.

3. Способ по п. 1, где указанная вторая реакционная смесь имеет температуру от 358°С до 380°С при давлении от 200 бар до 260 бар.

4. Способ по п. 1, где указанную пульпу контактируют с указанной второй реакционной жидкостью в течение меньше чем 5 секунд.

5. Способ по п. 1, где указанную вторую реакционную жидкость охлаждают до температуры от 260°С до 280°С при давлении от 200 бар до 260 бар.

6. Способ по п. 1, дополнительно включающий:
фракционирование указанной лигноцеллюлозной биомассы перед указанной стадией подачи лигноцеллюлозной биомассы;

где указанная стадия фракционирования включает контактирование указанной лигноцеллюлозной биомассы с первой реакционной жидкостью, включающей горячую воду под давлением и, необязательно, диоксид углерода;

где указанная первая реакционная жидкость дополнительно включает кислоту, когда указанная лигноцеллюлозная биомасса включает мягкую древесину; и

где указанная первая реакционная жидкость находится при температуре, по меньшей мере, 100°С при давлении, достаточном для поддержания указанной первой реакционной жидкости в жидкой форме.

7. Способ по п. 1, где указанный способ является непрерывным.

8. Способ по п. 1, где указанное понижение температуры указанной реакционной смеси включает контактирование указанной реакционной смеси с композицией, включающей воду.

9. Способ по п. 8, где указанная композиция дополнительно включает, по меньшей мере, один С₁-С₅ спирт.

10. Способ по п. 1, где указанное понижение температуры указанной реакционной смеси включает контактирование указанной реакционной смеси с композицией, включающей воду и кислоту, где указанная кислота присутствует при содержании меньше чем 1% по массе, в расчете на общую массу указанной композиции.

11. Способ по п. 10, где указанная композиция дополнительно включает, по меньшей

мере, один C₁-C₅ спирт.

12. Способ по п. 1, где указанный гидролиз указанной второй жидкой фракции включает добавление, по меньшей мере, одного водного раствора кислоты.

13. Способ по п. 1, где указанный гидролиз указанной второй жидкой фракции включает контактирование с газообразным соединением, которое образует кислоту *in situ*.

14. Способ по п. 1, где указанный гидролиз указанной второй жидкой фракции включает контактирование, по меньшей мере, с одним твердым кислотным катализатором.

15. Способ по п. 1, где выход указанной глюкозы составляет, по меньшей мере, 63% от теоретического выхода.

16. Способ контролирования скорости гидролиза целлюлозы, включающий:

подачу фракционированной лигноцеллюлозной биомассы, включающей:

первую твердую фракцию, включающую:

целлюлозу; и

лигнин; и

первую жидкую фракцию;

где указанная фракционированная лигноцеллюлозная биомасса получена путем контактирования лигноцеллюлозной биомассы с первой реакционной жидкостью, включающей горячую воду под давлением и, необязательно, диоксид углерода;

где указанная первая реакционная жидкость дополнительно включает кислоту, когда указанная лигноцеллюлозная биомасса включает мягкую древесину; и

где указанная первая реакционная жидкость находится при температуре, по меньшей мере, 100°C, при давлении, достаточном для поддержания указанной первой реакционной жидкости в жидкой форме;

необязательно, разделение указанной первой твердой фракции и указанной первой жидкой фракции;

смешение указанной первой твердой фракции с водой с образованием пульпы;

предварительное нагревание указанной пульпы до температуры от 210°C до 240°C при давлении от 225 бар до 250 бар;

контактирование указанной пульпы со второй реакционной жидкостью с образованием второй реакционной смеси, включающей:

вторую твердую фракцию, включающую:

лигнин; и

вторую жидкую фракцию, включающую:

растворимый C₆ сахарид, выбранный из группы, состоящей из C₆ моносахаридов, C₆ олигосахаридов и их смесей;

где указанная вторая реакционная жидкость включает сверхкритическую воду и, необязательно, диоксид углерода;

где указанная вторая реакционная жидкость находится при температуре, по меньшей мере, 374,2°C при давлении, достаточном

для поддержания указанной второй реакционной жидкости в сверхкритическом состоянии; и

понижение температуры указанной пульпы до температуры ниже чем 140°C; и

необязательно, кислотный гидролиз указанной второй жидкой фракции с образованием композиции, включающей, по меньшей мере, один C₆ сахарид, выбранный из группы, состоящей из C₆ олигосахарида, имеющего меньшее число элементарных звеньев, глюкозы, галактозы, маннозы, фруктозы и их смесей;

где указанный способ является непрерывным.

17. Способ по п. 16, где указанную пульпу предварительно нагревают до температуры от 245°C до 255°C при давлении от 200 бар до 260 бар для времени пребывания от 5 секунд до одной минуты.
18. Способ по п. 16, где вторая реакционная смесь имеет температуру от 358°C до 380°C при давлении от 200 бар до 260 бар.
19. Способ по п. 16, где указанную пульпу контактируют с указанной второй реакционной жидкостью в течение меньше чем 5 секунд.
20. Способ по п. 16, где указанную вторую реакционную смесь охлаждают до температуры от 260°C до 280°C при давлении от 200 бар до 260 бар.
21. Способ по п. 16, где указанное понижение температуры указанной реакционной смеси включает контактирование указанной реакционной смеси с композицией, включающей воду.
22. Способ по п. 21, где указанная композиция дополнительно включает, по меньшей мере, один C₁-C₅ спирт.
23. Способ по п. 16, где указанное понижение температуры указанной реакционной смеси включает контактирование указанной реакционной смеси с композицией, включающей воду и кислоту, где указанная кислота присутствует при содержании меньше чем 1% по массе, в расчете на общую массу указанной композиции.
24. Способ по п. 23, где указанная композиция дополнительно содержит, по меньшей мере, один C₁-C₅ спирт.
25. Способ по п. 16, где указанный гидролиз указанной второй жидкой фракции включает добавление, по меньшей мере, одного водного раствора кислоты.
26. Способ по п. 16, где указанный гидролиз указанной второй жидкой фракции включает контактирование с газообразным соединением, которое образует кислоту in situ.
27. Способ по п. 16, где указанный гидролиз указанной второй жидкой фракции включает контактирование, по меньшей мере, с одним твердым кислотным катализатором.
28. Способ по п. 16, где выход указанной глюкозы составляет, по меньшей мере, 63% от теоретического выхода.
29. Способ понижения скорости разложения глюкозы, включающий:
 - подачу лигноцеллюлозной биомассы, включающей:
 - первую твердую фракцию, включающую:
 - целлюлозу; и
 - лигнин; и
 - первую жидкую фракцию;
 - необязательно, разделение указанной первой твердой фракции и указанной первой жидкой фракции;
 - смешение указанной первой твердой фракции с водой с образованием пульпы;
 - предварительное нагревание указанной пульпы до температуры от 210°C до 240°C при давлении от 225 бар до 250 бар;
 - контактирование указанной пульпы со второй реакционной жидкостью с образованием второй реакционной смеси, включающей:
 - вторую твердую фракцию, включающую:
 - лигнин; и
 - вторую жидкую фракцию, включающую:
 - растворимый C₆ сахарид, выбранный из группы, состоящей из C₆ моносахаридов, C₆ олигосахаридов и их смесей;
 - где указанную пульпу приводят в контакт с указанной второй реакционной

жидкостью в течение меньше чем 5 секунд;

где указанная вторая реакционная жидкость включает сверхкритическую воду и, необязательно, диоксид углерода;

где указанная вторая реакционная жидкость находится при температуре, по меньшей мере, 374,2°C при давлении, достаточном для поддержания указанной второй реакционной жидкости в сверхкритическом состоянии;

где указанная вторая реакционная жидкость имеет температуру от 358°C до 380°C при давлении от 200 бар до 260 бар; и

понижение температуры указанной пульпы до температуры ниже чем 140°C; и необязательно, кислотный гидролиз указанной второй жидкой фракции с образованием композиции, включающей, по меньшей мере, один C₆ сахарид, выбранный из группы, состоящей из C₆ олигосахарида, имеющего меньшее число элементарных звеньев, глюкозы, галактозы, маннозы, фруктозы и их смесей.

30. Способ по п. 29, где указанную пульпу предварительно нагревают до температуры от 245°C до 255°C при давлении от 200 бар до 260 бар для времени пребывания от 5 секунд до одной минуты.

31. Способ по п. 29, где указанную вторую реакционную смесь охлаждают до температуры от 260°C до 280°C при давлении от 200 бар до 260 бар.

32. Способ по п. 29, дополнительно включающий:
фракционирование указанной лигноцеллюлозной биомассы до указанной стадии подачи;

где указанное фракционирование включает контактирование указанной лигноцеллюлозной биомассы с первой реакционной жидкостью, включающей горячую воду под давлением и, необязательно, диоксид углерода;

где указанная первая реакционная жидкость дополнительно включает кислоту, когда указанная лигноцеллюлозная биомасса включает мягкую древесину; и

где указанная первая реакционная жидкость находится при температуре, по меньшей мере, 100°C при давлении, достаточном для поддержания указанной первой реакционной жидкости в жидкой форме.

33. Способ по п. 29, где указанный способ является непрерывным.

34. Способ по п. 29, где указанное понижение температуры указанной реакционной смеси включает контактирование указанной реакционной смеси с композицией, включающей воду.

35. Способ по п. 34, где указанная композиция дополнительно включает, по меньшей мере, один C₁-C₅ спирт.

36. Способ по п. 29, где указанное понижение температуры указанной реакционной смеси включает контактирование указанной реакционной смеси с композицией, включающей воду и кислоту, где указанная кислота присутствует при содержании меньше чем 1% по массе, в расчете на общую массу указанной композиции.

37. Способ по п. 36, где указанная композиция дополнительно содержит, по меньшей мере, один C₁-C₅ спирт.

38. Способ по п. 29, где указанный гидролиз указанной второй жидкой фракции включает добавление, по меньшей мере, одного водного раствора кислоты.

39. Способ по п. 29, где указанный гидролиз указанной второй жидкой фракции включает контактирование с газообразным соединением, которое образует кислоту *in situ*.

40. Способ по п. 29, где указанный гидролиз указанной второй жидкой фракции включает контактирование, по меньшей мере, с одним твердым кислотным катализатором.

41. Способ по п. 29, где выход указанной глюкозы составляет, по меньшей мере, 63% от теоретического выхода.

42. Способ по п. 1, дополнительно включающий:

кислотный гидролиз указанной второй жидкой фракции с образованием композиции, включающей, по меньшей мере, C_6 сахарид, выбранный из группы, состоящей из C_6 олигосахарида, имеющего меньшее число элементарных звеньев, глюкозы, галактозы, маннозы, фруктозы и их смесей; и

превращение путем брожения, каталитической реакции или их комбинации указанных C_6 сахаридов в этанол, бутанол или другие спирты или их смесь.

43. Способ по п. 1, где выполняют указанное разделение указанной первой твердой фракции и указанной первой жидкой фракции.

44. Способ по п. 16, где выполняют указанное разделение указанной первой твердой фракции и указанной первой жидкой фракции.

45. Способ по п. 29, где выполняют указанное разделение указанной первой твердой фракции и указанной первой жидкой фракции.

46. Способ по п. 42, где выполняют указанное разделение указанной первой твердой фракции и указанной первой жидкой фракции.

R U 2 6 0 8 9 9 9 C 2

R U 2 6 0 8 9 9 9 C 2