РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 501 840** (13) **C2**

(51) МПК
C10G 1/00 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2011117547/04, 01.10.2009**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.10.2009

Приоритет(ы):
(30) Конвенционный приоритет:
01.10.2008 US 61/101,805

(43) Дата публикации заявки: **10.11.2012** Бюл. № 31

(45) Опубликовано: **20.12.2013** Бюл. № **35**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2007/128800 A1, 15.11.2007. WO 2008/017145 A1, 14.02.2008. US 2008/0057555 A1, 06.03.2008. WO 2008/019228 A2, 14.02.2008. EA 6758 B1, 28.04.2006. WO 2008/098032 A2, 14.08.2008. WO 2008/084490 A1, 17.07.2008. US 2006/0177917 A1, 10.08.2006. WO 2007/120210 A2, 25.10.2007.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки PCT на национальной фазе: **03.05.2011**

(86) Заявка PCT:
AU 2009/001312 (01.10.2009)

(87) Публикация заявки PCT:
WO 2010/037178 (08.04.2010)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):
ХАМФРИЗ Лен (AU)

(73) Патентообладатель(и):
ЛАЙСЕЛЛА ПТИ ЛТД (AU)

RU 2501840 C2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОНЕФТИ

(57) Реферат:

Данное изобретение касается способов преобразования лигноцеллюлозного материала в топливные продукты. Способ получения бионефти из лигноцеллюлозного материала, где способ включает этапы: (a) сольватирования гемицеллюлозы из лигноцеллюлозного материала с использованием растворителя, (b) удаления сольватированной гемицеллюлозы из твердого вещества, оставшегося после этапа (a); и (c) сольватирования лигнина и целлюлозы из твердого вещества, оставшегося после этапа (a) с использованием растворителя, при реакционной температуре от 180°C до 350°C и реакционном давлении от 8 МПа до 26 МПа, где этап (c) сольватирования лигнина и целлюлозы дает бионефть. Технический результат - улучшение использования энергообразующего потенциала лигнина и

целлюлозы. 27 з.п. ф-лы, 13 табл., 6 ил., 7 пр.

RU 2501840 C2

RU 2501840 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 501 840** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C10G 1/00 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011117547/04, 01.10.2009**

(24) Effective date for property rights:
01.10.2009

Priority:
(30) Convention priority:
01.10.2008 US 61/101,805

(43) Application published: **10.11.2012** Bull. 31

(45) Date of publication: **20.12.2013 Bull. 35**

(85) Commencement of national phase: **03.05.2011**

(86) PCT application:
AU 2009/001312 (01.10.2009)

(87) PCT publication:
WO 2010/037178 (08.04.2010)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):
KhAMFRIZ Len (AU)

(73) Proprietor(s):
LAJSELLA PTI LTD (AU)

(54) METHOD OF PRODUCING BIO-OIL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of producing bio-oil fuel from lignocellulose material, the method comprising the following steps: (a) solvating hemicellulose from lignocellulose material using a solvent, (b) removing the solvated hemicellulose from the solid substance remaining after step (a); and (c) solvating lignin and cellulose from the solid substance remaining after step (a) using a solvent at reaction temperature of 180-350°C and reaction pressure of 8-26 MPa, where the step (c) of solvating lignin and cellulose yields bio-oil.

EFFECT: improving use of the energy-producing potential of lignin and cellulose.

28 cl, 13 tbl, 6 dwg, 7 ex

RU 2501840 C2

RU 2501840 C2

Техническая область

Данное изобретение касается способов преобразования лигноцеллюлозного материала в топливные продукты. Более конкретно, данное изобретение касается способов образования продукта бионефти из специфического компонента(-ов) лигноцеллюлозного материала.

Предпосылки

С постоянной высокой ценой на нефть и ее повышенными стоимостями импортирования во многих странах, образование альтернативных топливных продуктов ("биотоплив") становится все более важным. Существенное количество исследований в области сфокусировалось на преобразовании лигноцеллюлозного материала в топливные продукты, такие как этанол, для обеспечения альтернативного и возобновляемого сырья истощенным источникам исходных материалов на основе углеводородов.

Лигноцеллюлозный материал состоит из углеводных полимеров (целлюлоз и гемицеллюлоз) и фенольного полимера лигнина. Существующие методики преобразования лигноцеллюлозного материала в топливные продукты обычно применяют серию этапов, включающих фракционирование биомассы, а затем осахаривание и ферментацию. Этапы осахаривания и ферментации зачастую являются сложными и добавляют существенно себестоимость способа. Кроме того, гидролиз целлюлозы и гемицеллюлозы в простые сахара, пригодные для ферментации, существенно затруднен присутствием тесно связанного лигнина. Существующие методики расходуют существенную энергию при понижении содержания лигнина во фракциях, содержащих сахар, для повышения доступности гидролитическими ферментами.

Лигнин составляет существенную часть лигноцеллюлозного материала, и требует другого используемого ресурса дополнительно к целлюлозным и гемицеллюлозным компонентам. Однако большая часть способов преобразования биомассы не в состоянии эффективно применять компонент лигнина, который вместо этого идет в отходы. Дополнительно, многие из существующих способов приводят только к этанолу. Хотя этанол пригоден как топливо, содержание энергии на основе объема основании до приблизительно 30% меньше, чем у применяемых в настоящее время ископаемых топлив, и не является практичным в настоящих дизельных двигателях. Этанол также притягивает воду, что делает сложным хранение и обработку.

Существует потребность в улучшенных способах преобразования лигноцеллюлозного материала в продукты, содержащие энергию, такие как биотоплива. Также существует потребность в способах образования биотоплива, которые лучше используют энергообразующий потенциал лигнина.

Краткое описание изобретения

В первом аспекте обеспечен способ для сольватации лигноцеллюлозной биомассы, способ включает этапы:

(a) фракционирования гемицеллюлозы из биомассы при помощи растворителя,

(b) удаления фракционированной гемицеллюлозы из биомассы, оставшейся после этапа (a); и

(c) сольватирования лигнина и целлюлозы из оставшейся биомассы при помощи растворителя.

Во втором аспекте обеспечен способ получения продукта бионефти из лигноцеллюлозной биомассы, способ включает этапы:

(a) фракционирования гемицеллюлозы из биомассы при помощи растворителя,

(b) удаления фракционированной гемицеллюлозы из биомассы, оставшейся после этапа (a); и

(c) сольватирования лигнина и целлюлозы из биомассы, оставшейся после этапа (a) при помощи растворителя,

где сольватирование на этапе (c) дает продукт бионефти.

В третьем аспекте обеспечен способ получения продукта бионефти из лигноцеллюлозной биомассы, способ включает этапы:

(a) фракционирования гемицеллюлозы из биомассы при помощи растворителя,

(b) удаления фракционированной гемицеллюлозы из биомассы, оставшейся после этапа(a);

(c) фракционирования одного из двух:

(i) лигнина

(ii) целлюлозы из биомассы, оставшейся после этапа (a); и

(d) сольватирования одного из двух или обоих лигнина и целлюлозы этапа (c),

где сольватирование на этапе (d) дает продукт бионефти.

В одном варианте осуществления третьего аспекта, фракционирование на этапе (c) выполняют с использованием спирта, водного спирта или воды. Спирт, водный спирт или воду можно применять для фракционирования лигнина или целлюлозы при сверхкритических условиях.

В одном варианте осуществления первого, второго или третьего аспекта, фракционирование гемицеллюлозы на этапе (a) выполняют с использованием докритической воды.

В другом варианте осуществления первого, второго или третьего аспекта, фракционирование гемицеллюлозы с использованием докритической воды выполняют при температуре от приблизительно 100°C до приблизительно 300°C.

В дополнительном варианте осуществления первого, второго или третьего аспекта, фракционирование гемицеллюлозы с использованием докритической воды выполняют при давлении от приблизительно 2 МПа (20 бар) до приблизительно 4 МПа (40 бар).

В дополнительном варианте осуществления первого, второго или третьего аспекта фракционирование гемицеллюлозы с использованием докритической воды выполняют при приблизительно 190°C и приблизительно 3 МПа (30 бар).

В одном варианте осуществления первого, второго или третьего аспекта фракционированный гемицеллюлозный компонент этапа (b) подвергали осахариванию для получения ферментируемого сахарида. Сахарид может быть ферментирован для образования спирта, выбранного из группы, включающей этанол, бутанол, ксилит, маннит и арабинол.

В четвертом аспекте обеспечен способ получения продукта бионефти, способ включает этап сольватации материала, содержащего один из двух или оба:

(i) лигнин,

(ii) целлюлозу,

с применением растворителя, где указанное сольватирование дает продукт бионефти.

В одном варианте осуществления первого, второго, третьего или четвертого аспекта сольватирование выполняют с применением растворителя, который представляет собой алкилирующее средство. Алкилирующее средство можно выбрать из группы, включающей алкилгалогенид, алкилсульфат, олефин и алкилфосфат. Алкилирующим средством может быть спирт. Спирт может являться C1-C6 спиртом. C1-C6 спирт может являться этанолом, метанолом или бутанолом.

Растворитель может быть водным. Водный растворитель может содержать, по меньшей мере, один процент воды на основе общего веса растворителя. Водный растворитель может содержать, по меньшей мере, 80 процентов воды на основе общего веса растворителя. Водный растворитель может содержать, по меньшей мере, 90 процентов воды на основе общего веса растворителя.

В одном варианте осуществления первого, второго, третьего или четвертого аспекта сольватирование выполняют при температуре от приблизительно 230°C до приблизительно 360°C.

В другом варианте осуществления первого, второго, третьего или четвертого аспекта сольватирование выполняют при давлении от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар).

В одном варианте осуществления первого, второго, третьего или четвертого аспекта сольватирование выполняют при температуре от приблизительно 230°C до приблизительно 360°C и при давлении от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар).

В другом варианте осуществления первого, второго, третьего или четвертого аспекта сольватирование выполняют при температуре приблизительно 320°C и давлении приблизительно 18 МПа (180 бар).

В одном варианте осуществления второго, третьего или четвертого аспекта этап сольватации преобразует, по сути, весь лигнин в продукт бионефти.

В одном варианте осуществления второго, третьего или четвертого аспекта этап сольватации преобразует, по сути, всю целлюлозу в продукт бионефти.

В одном варианте осуществления второго, третьего или четвертого аспекта этап сольватации преобразует, по сути, всю целлюлозу и, по сути, весь лигнин в продукт бионефти.

В пятом аспекте обеспечен продукт бионефти, получаемый способом первого, второго, третьего или четвертого аспекта.

В шестом аспекте обеспечен продукт бионефти, получаемый способом первого, второго, третьего или четвертого аспекта.

Продукт бионефти любых предыдущих аспектов может быть применен как биотопливо или биотопливная добавка.

В седьмом аспекте обеспечен способ получения бионефти из лигноцеллюлозного материала, способ включает этапы:

(a) сольватирования гемицеллюлозы из лигноцеллюлозного материала с использованием растворителя,

(b) удаление сольватированной гемицеллюлозы из твердого вещества, оставшегося после этапа (a); и

(c) сольватирование лигнина и целлюлозы из твердого вещества, оставшегося после этапа (a)с использованием растворителя, где этап (c) сольватирования лигнина и целлюлозы дает бионефть.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта лигноцеллюлозный материал содержит 10-35% гемицеллюлозы, 15-45% целлюлозы и 2-35% лигнина.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта лигноцеллюлозный материал содержит 20-35% гемицеллюлозы, 20-45% целлюлозы и 20-35% лигнина.

В другом варианте осуществления седьмого аспекта растворитель этапа (c) представляет собой водный спирт, содержащий не более чем десять углеродных атомов.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта водный спирт представляет

собой этанол или метанол.

В дополнительном варианте осуществления седьмого аспекта водный спирт содержит 1-30% спирта по весу.

В другом варианте осуществления седьмого аспекта водный спирт содержит 5-30% спирта по весу.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта водный спирт содержит приблизительно 25% спирта по весу.

В другом варианте осуществления седьмого аспекта водный спирт содержит приблизительно 20% спирта по весу.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта этап (c) выполняют при реакционной температуре от 250°C до 400°C.

В другом варианте осуществления седьмого аспекта этап (c) выполняют при реакционной температуре от 280°C до 350°C.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта этап (c) выполняют при температуре приблизительно 320°C.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта этап (c) выполняют при реакционном давлении от 12 МПа до 24 МПа.

В другом варианте осуществления седьмого аспекта этап (c) выполняют при реакционном давлении приблизительно 20 МПа.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта лигнин и целлюлоза этапа (c) находятся в форме взвеси.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта взвесь содержит от 2% до 45% твердого вещества по весу.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта взвесь содержит от 2% до 30% твердого вещества по весу.

В дополнительном варианте осуществления седьмого аспекта взвесь содержит приблизительно 5% твердого вещества по весу.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта этап (c) выполняют в течение от 2 минут до 60 минут.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта этап (c) выполняют в течение от 2 минут до 40 минут.

В другом варианте осуществления седьмого аспекта этап (c) выполняют в течение от 5 минут до 30 минут.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта сольватирование гемицеллюлозы на этапе (a) выполняют при реакционной температуре от 100°C до 250°C и реакционном давлении от 0,2 МПа до 5 МПа.

В дополнительном варианте осуществления седьмого аспекта растворитель этапа (a) представляет собой водную кислоту, и обработку выполняют при pH ниже приблизительно 6,5.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта растворитель этапа (a) представляет собой водное основание, и обработку выполняют при pH выше приблизительно 7,5.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта растворитель этапа (a) представляет собой воду.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта способ дополнительно включает предварительную обработку лигноцеллюлозного материала перед сольватацией гемицеллюлозы на этапе (a).

В дополнительном варианте осуществления седьмого аспекта предварительная

обработка включает образование взвеси, содержащей смесь растворителя и частицы, полученные из лигноцеллюлозного материала.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта частицы по размеру от приблизительно 50 микрон до приблизительно 500 микрон.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта частицы по размеру от приблизительно 100 микрон до приблизительно 400 микрон.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта взвесь содержит от приблизительно 5% до приблизительно 20% лигноцеллюлозного материала.

В дополнительном варианте осуществления седьмого аспекта лигнин фракционирован из твердого вещества, оставшегося после этапа (a) перед выполнением сольватирования этапа (c) для получения бионефти.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта, целлюлоза фракционирована из твердого вещества, оставшегося после этапа (a) перед выполнением сольватирования этапа (c) для получения бионефти.

В одном варианте осуществления седьмого аспекта сольватированную гемицеллюлозу, удаленную на этапе (b), подвергли осахариванию для образования ферментируемого сахарида.

В дополнительном варианте осуществления седьмого аспекта сахарид ферментирован для получения спирта, выбранного из группы, включающей этанол, бутанол, ксилит, маннит и арабинол.

В восьмом аспекте обеспечен способ получения продукта бионефти из материала, содержащего лигнин и целлюлозу, способ включающий обработку материала сверхкритическом водным спиртом при реакционной температуре от 180°C до 350°C и реакционном давлении от 8 МПа до 26 МПа, где указанная обработка сольватирует лигнин и целлюлозу, образуя продукт бионефти.

В одном варианте осуществления восьмого аспекта материал обрабатывают при реакционной температуре от 280°C до 350°C и реакционном давлении от 12 МПа до 24 МПа.

В одном варианте осуществления восьмого аспекта водный спирт содержит 1-30% спирта по весу.

В одном варианте осуществления восьмого аспекта водный спирт содержит 5-30% спирта по весу.

В другом варианте осуществления восьмого аспекта водный спирт представляет собой этанол.

В девятом аспекте обеспечена бионефть, получаемая способом седьмого или восьмого аспекта, и т.д.

В десятом аспекте обеспечена бионефть, получаемая способом седьмого или восьмого аспекта, и т.д.

Краткое описание графических материалов

Будет описан предпочтительный вариант осуществления данного изобретения посредством только примера со ссылкой на сопровождающие графические материалы, где:

Фигура 1 является графиком, показывающим результаты анализа с динитросалициловой кислотой (DNS), проведенного на водных образцах гемицеллюлозы, подвергнутых осахариванию с использованием гидролитических ферментов. Показатели поглощения (I_{540}, в mOD (значение оптической плотности)) от контролей только субстрата и контролей только фермента вычли из показателей, полученных из образцов фермент-субстрат. Номера образцов показаны на

горизонтальной оси. Вертикальная ось показывает относительные количества редуцирующих сахаров, присутствующих в каждом образце.

Фигура 2 является графиком, показывающим результаты анализа гель-проникающей хроматографии (GPC) тяжелой нефтяной фракции, образованной в соответствии со способами данного изобретения. Вертикальная ось: нормализованная интенсивность; горизонтальная ось: молекулярный вес; светлая кривая: время удержания 15 минут; темная кривая: время удержания 30 минут.

Фигура 3 является графиком, показывающим результаты термогравиметрического анализа (TGA) тяжелой нефтяной фракции, образованной в соответствии со способами данного изобретения. Вертикальная ось: процент потери массы; горизонтальная ось: температура (°C); кривая: представляет результаты тяжелой нефти, образованной с использованием времени удержания 30 минут.

Фигура 4 является хроматограммой, показывающей результаты анализа газовой хроматографии-масс-спектроскопии (GCMS) экстрагируемой диэтилэфиром нефти, полученной из водной фазы нефтяной эмульсии, полученной в соответствии со способами данного изобретения. Пики: 2,342 (эфир,1-пропенилпропил), 5,600 (2-циклопентен-1-он, 2-метил-), 6,949 (фенол), 8,483 (фенол, 2-метокси-), 9,690 (2,3-диметилгидрохинон), 10,590 (фенол, 4-этил-2-метокси-), 10,625 (1,2-бензолдиол, 4-метил-), 11,433 (фенол, 2-метокси-4-пропил-), 11,731 (ванилин), 12,374 (фенол, 2-метокси-).

Фигура 5 является хроматограмой, показывающей результаты анализа газовой хроматографии-масс-спектроскопии (GCMS) фракции тяжелой нефти, полученной в соответствии со способами данного изобретения, растворенной в тетрагидрофуране. Пики: 10,585 (фенол, 4-этил-2-метокси-), 11,433 (фенол, 2-метокси-4-пропил-), 17,067 (олеиновая кислота), 17,742 (2-изопропил-10-метилфенантрен), 18,343 (3-(3-гидрокси-4-метоксифенил)-1-аланин), 18,442 ((-)-нортрачелогенин), 18,686 (1-фенантренкарбоновая кислота, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидро-1,4a-диметил-7-(1-метилэтил)-, метиловый сложный эфир, [1R-(1.альфа.,4a.бета.,10a.альфа.)]), 18,981 (1-фенантренкарбоновая кислота, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидро-1,4a-диметил-7-(1-метилэтил)-, [1R-(1.альфа.,4a.бета.,10a.альфа.)]), 20,016 (7-(3,4-метилендиокси)-тетрагидробензофуранон), 21,368 (каринол).

Фигура 6 является блок-схемой, показывающей определенные варианты осуществления изобретения.

Определения

Как применяют в данной заявке, формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если в контексте четко не указано другое. Например, выражение "частица" также включает несколько частиц.

Как используется в данном документе, выражение "содержащий" означает "включающий". Вариации слова "содержащий", такие как "содержат" и "содержит", обладают соответственно различными значениями. Таким образом, например, материал, "содержащий" лигнин и целлюлозу, может состоять исключительно из лигнина и целлюлозы или может включать другие дополнительные вещества.

Как используется в данном документе, выражения "лигноцеллюлозный материал" и "лигноцеллюлозная биомасса" применяются взаимозаменяемо и обладают одинаковым значением. Выражения охватывают любое вещество, содержащее лигнин, целлюлозу и гемицеллюлозу.

Как используется в данном документе, выражение "водный растворитель" относится к растворителю, содержащему, по меньшей мере, один процент воды на

основе общего веса растворителя.

Как используется в данном документе, выражение "водный этанол" относится этанольному растворителю, содержащему, по меньшей мере, один процент воды на основе общего веса растворителя.

Как используется в данном документе, выражение "сахарид" охватывает любую молекулу, содержащую одну или более моносахаридных единиц. Примеры сахаридов включают, но не ограничиваясь, целлюлозу, гемицеллюлозу, полисахариды, олигосахариды, дисахариды и моносахариды. "Сахариды" также включают гликоконъюгаты, такие как гликопротеины и гликолипиды. Все стереоизомерные и энантиомерные формы сахаридов охватываются выражением.

Как используется в данном документе, "сверхкритическое" вещество (например, сверхкритический растворитель) относится к веществу, которое нагревали выше его критической температуры и подвергали давлению, выше его критического давления (т.е. вещество при температуре и давлении выше своей критической точки). Выражение "сверхкритический" также охватывает условия температуры и/или давления, которые на небольшую, хотя не значительную величину (например, приблизительно, 5%) ниже критической точки обсуждаемого вещества (т.е. "докритический"). Соответственно, выражение "сверхкритический" также охватывает колебательное поведение возле критической точки вещества (т.е. перемещение от сверхкритических условий к докритическим условиям, и наоборот). Например, растворитель, имеющий критическую точку 305 градусов Кельвина и 4,87 атмосфер, может для целей данного изобретения также рассматриваться как "сверхкритическое" при немного более низкой температуре (например, от 290 градусов до 305 градусов Кельвина) и/или немного более низком давлении (например, от 4,63 до 4,87 атмосфер).

Будет понятно, что применение выражения "приблизительно" здесь относительно перечисленных численных значений (например, реакционная температура, давление или pH) включает упомянутые численные значения и численные значения плюс или минус десяти процентов упомянутых значений.

Будет понятно, что применение выражения "от и до" относительно диапазона численных значений охватывает численные значения при каждой конечной точке диапазона. Например, температурный диапазон от 10°C до 15°C является включающим температуры 10°C и 15°C.

Любое описание документов известного уровня техники в данном документе, или утверждения в данном документе, полученные из или основанные на тех документах, не является допущением, что документы или полученные утверждения являются частью общих сведений релевантного уровня техники в Австралии или где-либо еще.

Для целей описания, все документы, упоминаемые здесь, включены ссылкой, если не отмечено другое.

Детальное описание изобретения

Данное изобретение обеспечивает способы образования продукта бионефти из лигноцеллюлозного материала без потребности в ферментативном гидролизе или ферментации. Лигноцеллюлозный материал, обработанный в соответствии со способами данного изобретения, обычно подвергают этапу удаления гемицеллюлозы с последующим прямым преобразованием оставшегося материала (содержащего преимущественно лигнин и целлюлозу) в стабильный продукт бионефти. Продукт бионефти можно применять непосредственно, обрабатывать для образования других продуктов (например, топлив) или применять как топливную добавку. Гемицеллюлоза, отделенная в соответствии со способами данного изобретения, может

быть преобразована в продукты, такие как спирты.

Существующие технологии показали, что лигноцеллюлозный материал может быть растворен сверхкритическими растворителями. Однако образованные продукты часто содержат существенные количества дегтеобразных соединений и являются сложными для обработки. Полагают, что три основных компонента лигноцеллюлозного материала (т.е. лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза) обладают различной реакционной способностью. В частности, полагают, что гемицеллюлоза будет подвержена избыточным преобразованиям, приводящим к высоко нестабильным и/или обугленным материалам, тогда как другие две фракции (лигнин и целлюлоза), как полагают, реагируют более медленно. Высокие температуры, связанные с сверхкритической обработкой, вероятно, вызывают растворение гемицеллюлозы задолго до того, как лигнин и целлюлоза реагируют в значительной степени. Сахара, полученные из гемицеллюлозы, таким образом, дегидратируются быстрее, образуя двойные связи и циклические молекулы с высокой реакционной способностью (например, фурфураль), которые легко полимеризуются и приводят к дегтеобразным соединениям, если не стабилизированы. Это существенно подвергает риску эффективность последующих этапов (например, осахаривания и ферментации), применяемых в данных технологиях для образования биотоплив. Способы данного изобретения обходят эту проблему обеспечением начального этапа отделения гемицеллюлозы при мягких условиях, таким образом сводя к минимуму дегидратацию сахара и образование дегтеобразных молекул во время обработки компонентов лигнина и целлюлозы.

Растворение лигноцеллюлозного материала с использованием современных технологий обычно предшествует дополнительным этапам осахаривания и ферментации, необходимым для образования биотоплива. Эти дополнительные этапы часто являются сложными и добавляют существенно себестоимость способа. К тому же осахаривание растворенной целлюлозы и/или гемицеллюлозы в сахарные цепи пригодной длины для ферментации обычно ограничено присутствием тесно связанного лигнина. Способы данного изобретения обходят эту проблему облегчением непосредственного преобразования лигнина и целлюлозы в продукт бионефти без необходимости этапов осахаривания и ферментации.

Не ограничиваясь конкретным механизмом или способом действия, полагают, что обработка материала, содержащего лигнин и целлюлозу, в соответствии со способами данного изобретения облегчает набухание лигнина и/или целлюлозы и химическую стабилизацию образованного продукта бионефти, таким образом сводя к минимуму полимеризацию в дегтеобразные соединения. Полагают, что механическое набухание целлюлозы и/или лигнина способствует "раскрытию" субстрата, делая его более доступным для гидролиза и деполимеризации, Химическая стабилизация продукта бионефти может встречаться при различных взаимодействиях, включая алкилирование и удаление свободных радикалов. Например, алкилирование реакционноспособных групп в целлюлозе и/или лигнине, вероятно, предупреждает высокореакционноспособные типы от полимеризации. К тому же удаление свободных радикалов растворителем (например, путем образования гидрокси-радикалов и/или этокси-радикалов) может преобразовывать ароматические радикалы в нерадикальные ароматические соединения. Это, в свою очередь, может снижать возможность для поперечного сшивания, включая ароматические соединения в продукт бионефти.

Соответственно, обработка лигноцеллюлозного материала в соответствии со способами данного изобретения обходит количество недостатков, связанных с

существующими способами образования биотоплива и также обеспечивает способы эксплуатации энергообразующего потенциала лигнина.

Лигноцеллюлозный материал

Способы, описанные в данном документе, пригодны для получения продукта бионефти из материала, содержащего лигнин и целлюлозу. Любой материал, содержащий лигнин и целлюлозу, может применяться. Материал может содержать любое количество веществ дополнительно к лигнину и целлюлозе. Альтернативно, материал может состоять преимущественно из лигнина и целлюлозы или состоять только из лигнина и целлюлозы. В определенных вариантах осуществления материал, примененный в способах данного изобретения, дополнительно содержит белки.

В определенных вариантах осуществления материал, применяемый в способах данного изобретения, является лигноцеллюлозным материалом. В основном, лигноцеллюлозный материал относится к веществу, содержащему компоненты лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы.

Относительное соотношение лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы в данном образце будет зависеть от природы лигноцеллюлозного материала.

Например, в некоторых вариантах осуществления лигноцеллюлозный материал, примененный в способах данного изобретения, содержит 2-35% лигнина, 15-45% целлюлозы и 10-35% гемицеллюлозы.

В других вариантах осуществления лигноцеллюлозный материал, примененный в способах данного изобретения, содержит 20-35% лигнина, 20-45% целлюлозы и 20-35% гемицеллюлозы,

В других вариантах осуществления содержание лигнина в лигноцеллюлозном материале составляет больше чем 35% или меньше чем 20%, содержание целлюлозы больше чем 45% или меньше чем 20%, и содержание гемицеллюлозы больше чем 35% или меньше чем 20%.

В некоторых вариантах осуществления лигноцеллюлозный материал содержит, по меньшей мере, приблизительно 10% лигнина, по меньшей мере, приблизительно 15% целлюлозы и, по меньшей мере, приблизительно 10% гемицеллюлозы.

В других вариантах осуществления лигноцеллюлозный материал содержит, по меньшей мере, приблизительно 15% лигнина, по меньшей мере, приблизительно 20% целлюлозы и, по меньшей мере, приблизительно 15% гемицеллюлозы.

В дополнительных вариантах осуществления лигноцеллюлозный материал содержит, по меньшей мере, приблизительно 20% лигнина, по меньшей мере, приблизительно 25% целлюлозы и, по меньшей мере, приблизительно 20% гемицеллюлозы.

В некоторых вариантах осуществления лигноцеллюлозный материал содержит, по меньшей мере, приблизительно 25% лигнина, по меньшей мере, приблизительно 30% целлюлозы и, по меньшей мере, приблизительно 25% гемицеллюлозы.

Специалист признает, что способы, описанные в данном документе, не ограничены относительными соотношениями лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы в данном источнике лигноцеллюлозного материала.

Лигноцеллюлозный материал для применения в способах данного изобретения можно получить из любого источника.

Например, материал древесного растения может применяться как источник лигноцеллюлозного материала. Примеры пригодных древесных растений включают, но не ограничиваясь, сосну (например, Pinus radiata), березу, эвкалипт, бамбук, бук, ель, пихту, кедр, тополь, иву и осину. Древесные растения могут быть порослевыми

древесными растениями (например, порослевая ива, порослевая осина).

В качестве только примера, пропорция гемицеллюлозы в материале древесного растения может быть от приблизительно 15% до приблизительно 40%, пропорция целлюлозы может быть от приблизительно 30% до приблизительно 60% и пропорция лигнина может быть от приблизительно 5% до приблизительно 40%. Предпочтительно, пропорция гемицеллюлозы материала древесного растения составляет от приблизительно 23% до приблизительно 32%, пропорция целлюлозы от приблизительно 38% до приблизительно 50% и пропорция лигнина составляет от приблизительно 15% до приблизительно 25%.

Дополнительно или альтернативно, материал волокнистого растения может быть применен как источник лигноцеллюлозного материала, неограничивающие примеры которого включают траву (например, просо прутьевидное), скошенную траву, лен, кукурузные початки, кукурузную солому, тростник, бамбук, жом сахарного тростника, коноплю, сизаль, джут, коноплю посевную, коноплю, солому, пшеничную солому, банан текстильный, хлопковое растение, кенаф, рисовую шелуху и ворс кокоса.

Пригодные сельскохозяйственные источники лигноцеллюлозного материала включают, но, не ограничиваясь, сельскохозяйственные культуры, пожнивные остатки и отходы приспособления переработки зерна (например, шелуха пшеницы/овса, очистки кукурузы, и т.д.). В основном, материалы сельскохозяйственного источника могут включать ветки, кусты, камыши, кукурузу и обертки початка кукурузы, энергетические культуры, лесоматериал, фрукты, цветы, зерна, травы, зеленые культуры, листья, кору, иголки, полена, корни, саженцы, древесные культуры с коротким циклом оборота, кустарники, просо прутьевидное, деревья, виноградные лозы, древесину твердых пород и древесину мягких пород.

Дополнительно или альтернативно, лигноцеллюлозный материал может быть получен из коммерческих или первобытных лесов (например, деревья, саженцы, отходы древесины, такие как ветви, листья, кора, полена, корни и продукты, полученные от переработки таких материалов).

Дополнительно или альтернативно, продукты и побочные продукты, содержащие лигноцеллюлозный материал, могут быть применены как источник лигноцеллюлозного материала. Неограничивающие примеры включают материалы, связанные с деревом, и древесные отходы (например, сельскохозяйственные остатки, остатки лесного хозяйства или деревообработки, потоки отходов или побочных продуктов из древесных продуктов, отбросы и обрезки лесопильного завода и бумажной фабрики, опилки, прессованная древесина и листья) и промышленные продукты (например, жом, бумага, осадок при производстве бумаги, картон, текстильные изделия и куски материи, декстран и вискозное волокно).

Лигноцеллюлозный материал может быть факультативно предварительно обработан перед выполнением способов данного изобретения. Например, механические и/или химические способы могут быть применены для разрыва структуры лигноцеллюлозного материала. Неограничивающие примеры способов механической предварительной обработки включают давление, измельчение, взбалтывание, резание, размалывание, сжатие/растяжение или другие типы механических воздействий. Предварительную обработку лигноцеллюлозного материала можно выполнить с использоваием механического аппарата, например, экструдера, герметичной емкости или реактора периодического действия.

Способы предварительной обработки могут включать обработку теплотой.

Например, способы предварительной обработки паровым взрывом могут применяться для разрыва структуры лигноцеллюлозного материала. В основном, способы предварительной обработки паровым взрывом включают воздействие на материал потока высокого давления в среде, где он заключен, перед тем, как полученный в результате продукт мгновенно спустили до атмосферного давления. Предварительная обработка паровым взрывом может дополнительно включать взбалтывание лигноцеллюлозного материала.

В предпочтительных вариантах осуществления лигноцеллюлозный материал для применения в способах данного изобретения обеспечен в форме взвеси. Взвесь может быть образована, например, преобразованием лигноцеллюлозного материала в порошок с соответствующим размером частиц (например, с использованием измельчения, взбалтывания, резания, размалывания, сжатия/растяжения и/или других типов механического воздействия) и смешиванием с соответствующей жидкостью (например, вода или водный спирт).

Размер частицы твердого вещества, включенного во взвесь, может быть от приблизительно 10 микрон до приблизительно 10000 микрон. Например, размер частицы твердого вещества, включенного во взвесь, может быть, по меньшей мере, приблизительно 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 или 9000 микрон. Альтернативно, размер частицы может быть от приблизительно 10 микрон до 50 микрон, от приблизительно 10 микрон до приблизительно 100 микрон, от приблизительно 10 микрон до приблизительно 400 микрон, от приблизительно 10 микрон до приблизительно 500 микрон, от приблизительно 100 микрон до приблизительно 200 микрон, от приблизительно 100 микрон до приблизительно 300 микрон, от приблизительно 100 микрон до приблизительно 500 микрон или от приблизительно 100 микрон до приблизительно 1000 микрон.

В одном варианте осуществления размер частицы равен от приблизительно 100 микрон до приблизительно 400 микрон.

В другом варианте осуществления размер частицы равен от приблизительно 50 микрон до приблизительно 500 микрон.

В другом варианте осуществления твердый материал представляет собой древесную муку, и размер частицы составляет от приблизительно 150 микрон до приблизительно 300 микрон.

Концентрация твердого вещества во взвеси может быть высокой (например, выше приблизительно 50% вес/объем). Альтернативно, концентрация твердого вещества во взвеси может быть от приблизительно 1% до приблизительно 50%, от приблизительно 1% до приблизительно 40%, от приблизительно 1% до приблизительно 30%, от приблизительно 1% до приблизительно 20% или от приблизительно 1% до приблизительно 10% вес/объем.

В определенных вариантах осуществления концентрация твердого вещества во взвеси составляет от приблизительно 5% до приблизительно 20% вес/объем.

В одном варианте осуществления твердый материал представляет собой древесную муку, и концентрация твердого вещества во взвеси приблизительно 10% вес/объем.

В альтернативных вариантах осуществления способы данного изобретения проводят с применением материала, содержащего лигнин без целлюлозы. Как используется в данном документе, материал, содержащий лигнин "без" целлюлозы будет пониматься для того, чтобы включать материал без целлюлозы, но также материал, содержащий небольшое количество целлюлозы (как может быть в случае после очистки или фракционирования лигнина из более сложного материала).

В другом альтернативном варианте осуществления способы данного изобретения проводят с применением материала, содержащего целлюлозу без лигнина. Как используется в данном документе, материал, содержащий целлюлозу "без" лигнин пониматься для того, чтобы включать материал без лигнина, но также материал, содержащий небольшое количество лигнина (как может быть в случае после очистки или фракционирования целлюлозы из более сложного материала).

Один или более этапы предварительной обработки могут быть проведены для отделения, повышения концентрации и/или очистки лигнина и/или целлюлозы от исходного материала, содержащего дополнительные вещества.

Фракционирование гемицеллюлозы

Способы данного изобретения могут быть применены для образования продукта бионефти из любого материала, содержащего лигнин и целлюлозу.

В определенных вариантах осуществления материал представляет собой лигноцеллюлозный материал. В вариантах осуществления, где материал представляет собой лигноцеллюлозный материал, гемицеллюлоза может быть фракционирована перед преобразованием лигнина и целлюлозы в бионефть. "Фракционирование" гемицеллюлозы из лигноцеллюлозного материала, как рассматривается в данном документе, относится к способу, при котором гемицеллюлоза частично или полностью отделена от других компонентов (например, лигнина и/или целлюлозы) того же материала.

После фракционирования гемицеллюлозы оставшийся твердый материал, содержащий преимущественно лигнин и целлюлозу, может быть обработан растворителем для получения продукта бионефти с использованием способов данного изобретения.

В альтернативных вариантах осуществления оставшийся твердый материал может быть разделен или существенно разделен на компоненты лигнина и целлюлозы, один из двух или оба из которых могут быть обработаны для получения продукта бионефти с использованием способов данного изобретения.

Лигноцеллюлозный материал может факультативно быть предварительно обработан перед фракционированием гемицеллюлозы, например, как описано в разделе выше, названном "Фракционирование лигноцеллюлозного материала". Фракционирование гемицеллюлозы от лигноцеллюлозного материала будет обычно включать расщепление определенных химических связей. Например, ковалентные поперечные связи между гемицеллюлозой и лигнином могут быть разорваны для облегчения фракционирования. Это может включать расщепление сложноэфирных связей, например, между α-углеродом субъединицы фенилпропана в лигнине и свободной карбонильной группой уроновых кислот и ароматических кислот в гемицеллюлозе.

Дополнительно или альтернативно, расщепление сложноэфирных связей между α-углеродом субъединицы фенилпропана в лигнине и гидроксилами в гемицеллюлозе, такой как L-арабиноза (O-5), D-глюкоза или D-манноза (O-6), O-1 ксилоза, O-3 ксилоза или гликозидный гидроксил (O-1), может также происходить во время фракционирования гемицеллюлозных цепей от лигнина.

Фракционирование гемицеллюлозы может также включать расщепление связей, существующих между гемицеллюлозой и целлюлозой (например, водородные связи), и/или связей внутри структуры гемицеллюлозы (например, β(1→4)-связи между моносахаридными единицами или α(1→6)-связи бокового ответвления).

Фракционирование гемицеллюлозы в соответствии со способами данного

изобретения будет обычно включать применение одного или более растворителей. Любой растворитель, способный к сольватированию гемицеллюлозы, может потенциально применяться, Неограничивающие примеры которого включают воду, водные кислотные растворы, водные щелочные растворы и органические растворители. Пригодные реакционные условия для сольватации гемицеллюлозы из лигноцеллюлозного материала будут зависеть от конкретного растворителя или растворителей, которые применяют, и природы лигноцеллюлозного исходного материала.

Предпочтительно, фракционирование гемицеллюлозы проводят при мягких условиях, таким образом сводя к минимуму дегидратацию сахара и образование дегтеобразных молекул при полимеризации.

В предпочтительных вариантах осуществления гемицеллюлоза фракционирована сольватацией в водном растворе. В основном, сольватация гемицеллюлозы в водном растворе типично будет также включать частичный гидролиз гемицеллюлозы. Примеры пригодных водных растворов для сольватации и частичного гидролиза гемицеллюлозы включают водные кислотные растворы, водные щелочные растворы и водные растворы с нейтральным pH (т.е. pH приблизительно 7,0).

Пригодный щелочной водный раствор может иметь pH выше приблизительно 7.0, или выше приблизительно 7,5. Например, пригодный щелочной водный раствор может иметь pH от приблизительно 7,0 до приблизительно 11,0. В определенных вариантах осуществления щелочной водный раствор имеет pH от приблизительно 7,0 до приблизительно 10,5, от приблизительно 8,0 до приблизительно 10,5, от приблизительно 7,0 до приблизительно 10,0, от приблизительно 7,0 до приблизительно 9,5, от приблизительно 7,0 до приблизительно 9,0, от приблизительно 7,0 до приблизительно 8,5, от приблизительно 7,0 до приблизительно 8,0, от приблизительно 7,2 до приблизительно 8,0 или от приблизительно 7,0 до 7,5.

Пригодный кислотный водный раствор может иметь pH ниже приблизительно 7,0 или ниже приблизительно 6,5, Например, пригодный кислотный водный раствор может иметь pH от приблизительно 2,0 до приблизительно 7,0, или от приблизительно 3,0 до приблизительно 7,0. В определенных вариантах осуществления кислотный водный раствор имеет pH от приблизительно 3,5 до приблизительно 6,0, от приблизительно 3,5 до приблизительно 7,0, от приблизительно 4,0 до приблизительно 7,0, от приблизительно 4,5 до приблизительно 7,0, от приблизительно 5,0 до приблизительно 7,0, от приблизительно 5,5 до приблизительно 7,0, от приблизительно 6,0 до приблизительно 7,0, от приблизительно 6,0 до приблизительно 6,8 или от приблизительно 6,5 до приблизительно 7,0.

В одном предпочтительном варианте осуществления гемицеллюлоза фракционирована из лигноцеллюлозной биомассы в водном растворе при нейтральном pH (т.е. pH 7,0) или существенно нейтральном pH.

В другом предпочтительном варианте осуществления гемицеллюлоза фракционирована из лигноцеллюлозной биомассы в водном растворе при pH от приблизительно 6,5 до приблизительно 7,5.

В другом предпочтительном варианте осуществления гемицеллюлоза фракционирована из лигноцеллюлозной биомассы в кислотном водном растворе при pH приблизительно 2,0.

В большинстве случаев pH реакционной смеси может регулироваться добавлением

пригодной кислоты или основания.

Неограничивающие примеры пригодных кислот, которые могут быть применены для регулирования pH реакционной смеси включают соляную кислоту, трифторуксусную кислоту, серную кислоту, сернистую кислоту и органические кислоты, такие как пропионовая кислота, молочная кислота, лимонная кислота или гликолевая кислота. Дополнительно или альтернативно, диоксид углерода может быть добавлен к реакционной смеси для получения кислотного pH (т.е. pH ниже приблизительно 7,0)

Неограничивающие примеры пригодных оснований, которые могут быть применены для регулирования pH реакционной смеси, включают гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид аммония, карбонаты и бикарбонаты.

Способы, которыми pH реакционной смеси может быть определен, известны в данном уровне техники, и описаны, например, в Gallagher и Wiley (Eds) Current Protocols Essential Laboratory Techniques John Wiley & Sons, Inc (2008).

Сольватация гемицеллюлозы в водном растворе может быть выполнена при любой реакционной температуре (в комбинации с любыми диапазонами pH или значениями, названными выше). Например, сольватацию гемицеллюлозы в водном растворе можно выполнить при реакционной температуре от приблизительно 120°C до приблизительно 250°C. В определенных вариантах осуществления данного изобретения реакционная температура равна от приблизительно 130°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 140°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 150°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 160°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 170°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 180°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 190°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 200°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 210°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 220°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 240°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 240°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 230°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 220°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 210°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 200°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 190°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 180°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 170°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 160°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 150°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 140°C или от приблизительно 120°C до приблизительно 130°C.

В одном предпочтительном варианте осуществления гемицеллюлоза фракционирована из лигноцеллюлозного материала при реакционных температурах в диапазоне от приблизительно 120°C до приблизительно 190°C.

Пригодные реакционные температуры могут быть получены, например, выполнением сольватации гемицеллюлозы в механическом аппарате, таком как реактор периодического действия или герметичная емкость. Выполнение сольватации гемицеллюлозы в механическом аппарате может также позволить изменение давления, применяемого при предполагаемых рабочих температурах.

Сольватацию гемицеллюлозы в водном растворе можно выполнять при любом реакционном давлении (в комбинации с любыми диапазонами/значениями реакционных температур и/или pH реакции, указанными выше).

Например, сольватацию гемицеллюлозы в водном растворе можно выполнять при

реакционном давлении от приблизительно 0,1 МПа (1 бар) до приблизительно 25 МПа (250 бар), от приблизительно 0,1 МПа (1 бар) до приблизительно 10 МПа (100 бар), от приблизительно 0,1 МПа (1 бар) до приблизительно 5 МПа (50 бар), предпочтительно от приблизительно 0,2 МПа (2 бар) до приблизительно 5 МПа (50 бар) и более предпочтительно от приблизительно 1 МПа (10 бар) до приблизительно 4 МПа (40 бар).

В предпочтительном варианте осуществления гемицеллюлозу фракционировали из лигноцеллюлозного материала при реакционном давлении от приблизительно 0,2 МПа (2 бар) до приблизительно 5 МПа (50 бар).

В другом предпочтительном варианте осуществления гемицеллюлозу фракционировали из лигноцеллюлозного материала при реакционном давлении от приблизительно 1 МПа (10 бар) до приблизительно 4 МПа (40 бар).

В основном реакции проводят в течение периода времени, достаточного для сольватирования в основном всей гемицеллюлозы или большего количества гемицеллюлозы из лигноцеллюлозного материала.

Например, реакцию можно быть провести при условиях, определенных комбинацией любых диапазонов/значений реакционной температуры, реакционного давления и/или pH реакции, которые указаны выше, за меньше чем 20 минут. В некоторых вариантах осуществления реакцию проводят за от приблизительно 2 минут до приблизительно 20 минут. В других вариантах осуществления реакцию проводят от приблизительно 5 минут до приблизительно 15 минут. В других вариантах осуществления реакцию выполняют за период больше чем 20 минут.

Оптимальные реакционные условия для сольватации гемицеллюлозы их лигноцеллюлозного материала будут в конечном итоге зависеть от факторов, включающих тип лигноцеллюлозного материала при обработке и примененного конкретного растворителя. Например, факторы, такие как температура и pH реакционной смеси, изотоничность, количество лигноцеллюлозного материала и растворителя и протяженность времени реакции может изменяться для оптимизации реакции.

Оптимальные реакционные условия будут легко различимыми специалистам в данной области при анализе сольватированной гемицеллюлозы, который можно выполнять с использованием стандартных способов, обычно известных в данном уровне техники. Например, сольватированная гемицеллюлоза может быть анализирована с применением методик спектроскопии. Пригодные методики спектроскопии включают, но не ограничиваясь, спектроскопию в ближней инфракрасной области, инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье, ядерную магнитно-резонансную спектроскопию, микроскопию Рамана, УФ-микроспектрофотометрию и дифракционный рентгеноструктурный анализ. Дополнительно или альтернативно, сольватированная гемицеллюлоза может быть определена при помощи высокоэффективной жидкофазной хроматографии, например с использованием способов, описанных в Bjerre et al., "Quantification of solubilized hemicellulose from pretreated lignocellulose by acid hydrolysis and high performance liquid chromatography", (1996) в публикации Riso-R-855 (EN), Rise National Laboratory.

В одном предпочтительном варианте осуществления гемицеллюлоза фракционирована из лигноцеллюлозного материала при реакционной температуре от приблизительно 100°C до 250°C и реакционном давлении от приблизительно 0,2 МПа (2 бар) до приблизительно 5 МПа (50 бар). pH реакционной смеси может быть приблизительно 7,0, выше приблизительно 7,0 или ниже приблизительно 7,0. pH

реакционной смеси может быть приблизительно 2,0.

В другом предпочтительном варианте осуществления гемицеллюлоза фракционирована из лигноцеллюлозного материала при реакционной температуре от приблизительно 100°C до 250°C и реакционном давлении от приблизительно 1 МПа (10 бар) до приблизительно 4 МПа (40 бар). pH реакционной смеси может быть приблизительно 7,0, выше приблизительно 7,0, или ниже приблизительно 7,0. pH реакционной смеси может быть приблизительно 2,0.

В другом предпочтительном варианте осуществления гемицеллюлозный компонент фракционирован из лигноцеллюлозного материала, с использованием воды при pH реакции приблизительно 7,0 и реакционной температуре приблизительно 210°C.

В определенных вариантах осуществления данного изобретения гемицеллюлоза фракционирована из лигноцеллюлозного материала сольватацией с докритическим растворителем. В контексте данного описания докритический растворитель является жидким при температуре и давлении ниже его термодинамической критической точки.

В одном варианте осуществления гемицеллюлоза сольватирована с применением докритической воды. Например, докритическая вода может быть применена при температуре меньше чем приблизительно 374°C и давлении меньше чем приблизительно 22,1 МПа (221 бар). Пригодным реакционным температурам и давлениям может способствовать, например, выполнение сольватации гемицеллюлозы в реакторе периодического действия, герметичной емкости или автоклаве.

В определенных вариантах осуществления сольватацию гемицеллюлозы в докритической воде можно выполнять при реакционной температуре от приблизительно 100°C до приблизительно 270°C. В других вариантах осуществления реакционная температура составляет от приблизительно 120°C до приблизительно 270°C, от приблизительно 140°C до приблизительно 270°C, от приблизительно 160°C до приблизительно 270°C, от приблизительно 180°C до приблизительно 270°C, от приблизительно 200°C до приблизительно 270°C, от приблизительно 220°C до приблизительно 270°C, от приблизительно 240°C до приблизительно 270°C, от приблизительно 260°C до приблизительно 270°C, от приблизительно 100°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 100°C до приблизительно 230°C, от приблизительно 100°C до приблизительно 210°C, от приблизительно 100°C до приблизительно 190°C, от приблизительно 100°C до приблизительно 170°C, от приблизительно 100°C до приблизительно 150°C или от приблизительно 100°C до приблизительно 130°C.

Сольватация гемицеллюлозы в докритической воде, проводимая при любой из вышеупомянутых температур, может быть выполнена, например, при давлении меньше чем приблизительно 22 МПа (220 бар), меньше чем приблизительно 20 МПа (200 бар), меньше чем приблизительно 16 МПа (160 бар), меньше чем приблизительно 12 МПа (120 бар), меньше чем приблизительно 8 МПа (80 бар), меньше чем приблизительно 4 МПа (40 бар), меньше чем приблизительно 3 МПа (30 бар), меньше чем приблизительно 2 МПа (20 бар) или приблизительно 1 МПа (10 бар).

В одном варианте осуществления гемицеллюлоза фракционирована из лигноцеллюлозного материала сольватацией в докритической воде при температуре приблизительно 190°C и давлении приблизительно 3 МПа (30 бар).

Компонент сольватированной гемицеллюлозы может быть удален из оставшегося твердого вещества (которое, главным образом, содержит лигнин и целлюлозу) с использованием любых подходящих средств. Например, оставшийся твердый материал, содержащий лигнин и целлюлозу, может физически удерживаться

пропусканием смеси через один или более фильтров подходящего размера, через которые фракция сольватированной гемицеллюлозы может проходить. Твердый материал может удерживаться на фильтре(-рах) и промываться, если требуется.

Дополнительно или альтернативно, центрифугирование можно применять для отделения сольватированной гемицеллюлозы от оставшегося твердого вещества. В непрерывной системе встречный поток твердых веществ и жидкости может быть применен для облегчения разделения.

В определенных вариантах осуществления аппарат гидроциклона применен для отделения фракции сольватированной гемицеллюлозы от оставшегося материала, содержащего лигнин и целлюлозу. Гидроциклон представляет собой статический аппарат, использующий центробежную силу для жидкой смеси так, чтобы способствовать отделению тяжелых компонентов, в данном случае оставшегося твердого материала, от легких компонентов, в данном случае фракции сольватированной гемицеллюлозы. В основном, гидроциклон может действовать для отделения гемицеллюлозы от оставшегося твердого вещества следующим образом. Гидроциклон направляет приток по касательной ближе к верху вертикального цилиндра, преобразовывая скорость входящего материала в круговое движение, таким образом создавая центробежную силу. Оставшийся твердый материал движется наружу к стенке цилиндра, где он собирается и движется по спирали вдоль стенки к выходу. Фракция сольватированной целлюлозы движется по направлению оси гидроциклона и вверх к различным выходам.

После фракционирования гемицеллюлозы оставшаяся биомасса, содержащая преимущественно лигнин и целлюлозу, может быть обработана растворителем для образования продукта бионефти с использованием способов данного изобретения.

Альтернативно, оставшаяся биомасса может быть фракционирована в компоненты лигнина и целлюлозы, каждый или оба из которых могут быть обработаны для получения продукта бионефти с использованием способов данного изобретения.

Получение бионефти из целлюлозы и лигнина

Способы данного изобретения обеспечивают средства образования продукта бионефти из материала, содержащего лигнин и целлюлозус использованием растворителя при определенных реакционных условиях. В основном, продукт бионефти является стабильным. Продукт бионефти может быть в форме эмульсии.

Не ограничиваясь конкретным механизмом или способом действия, полагают, что растворитель, применяемый в соответствии со способами данного изобретения, облегчает механическое набухание лигнина и целлюлозы, присутствующих в материале при обработке. Это может быть причиной ряда эффектов, включая, например, содействие "раскрытию" субстрата, делая его более доступным и подверженным гидролизу и деполимеризации. К тому же набухание может само по себе разрывать водородные связи в субстрате (например, те, что присутствуют между целлюлозой и лигнином).

Например, в случае, где водный спирт (например, водный этанол или водный метанол) применяют для образования продукта бионефти в соответствии со способами данного изобретения, полагают, что спирт способен проникать в композит лигнин/целлюлоза, поскольку он менее полярный, чем вода. Полагают, что при определенных реакционных условиях вода растворяет органические вещества, такие как углеводороды и, таким образом, может также взаимодействовать близко с субстратом для облегчения набухания. Полагают, что сольватация субстрата будет облегчена, по меньшей мере, частично, гидролизом, опосредованным растворителем

(например, основный и кислотный катализ). Например, гидролиз углеводов может происходить преимущественно через гидролиз гликозидных связей, тогда как гидролиз лигнина (т.е. деполимеризация лигнина) может быть облегчен гидролизом эфирной связи (где эфир содержит, по меньшей мере, одно ароматическое вещество). К тому же полагают, что дегидратация углеводов может вести к исключению воды и образованию двойных связей.

В основном, полагают, что сольватация лигнина возникает, по меньшей мере, частично из расщепления химических связей внутри разветвленной структуры лигнина, таких как эфирные или связи углерод-углерод. Примеры конкретных связей в структуре лигнина, которые могут быть расщеплены, включают, но не ограничены, β-O-4 связями (например, фенилпропан-β-ариловый эфир), 5-5 связями (например, бифенил и дибензодиоксоцин), β-5 связями (например, фенилкумаран), β-1 связями (например, 1,2-диарилпропан), α-O-4 связями (например, фенилпропан-α-ариловый эфир), 4-O-5 связями (например, диариловый эфир) и β-β связями (например, β-β-связанные структуры). Полагают, что сольватация целлюлозы возникает, по меньшей мере, частично из химических связей, включая, например, β-1,4-связи между единицами D-глюкозы. Сольватация может дополнительно включать расщепление связей, существующих между лигнином и целлюлозой (например, водородные связи и эфирные связи).

Также требуется, чтобы растворитель, применяемый в соответствии со способами данного изобретения, мог действовать как средство химической стабилизации. Снова, не ограничиваясь конкретным механизмом или способом действия, стабилизация может возникать через различные взаимодействия с как промежуточными веществами реакции, так и продуктом бионефти. На химическую стабилизацию может воздействовать, например, алкилирование, арилирование, взаимодействие с фенольными группами и/или улавливание свободных радикалов.

В основном химическая стабилизация служит для предотвращения поперечного сшивания и полимеризации, событий, которые, как полагают, приводят к дегтеобразным соединениям. К тому же улавливание свободных радикалов растворителем (например, через образование гидроксильных радикалов и/или этокси-радикалов) может влиять на преобразование ароматических радикалов в ароматические вещества без радикалов. Это в свою очередь может понижать возможность для поперечного сшивания, включая ароматические вещества в продукте бионефти.

В соответствии со способами данного изобретения преобразование материала, содержащего лигнин и целлюлозу, в продукт бионефти, проводят с использованием растворителя при повышенных температурах. Снова, не ограничиваясь конкретным механизмом или способом действия, полагают, что повышенные температуры облегчают реакции декарбоксилирования и отщепления (дегидратация), посредством чего много кислорода, содержащегося в биомассе, удаляют как газ диоксида углерода и воду, соответственно.

Любой материал, содержащий лигнин и целлюлозу, может быть применен для выполнения способов данного изобретения. Материал может содержать любое количество веществ дополнительно к лигнину и целлюлозе. Альтернативно, материал может преимущественно состоять из лигнина и целлюлозы или состоять только из лигнина и целлюлозы.

В предпочтительных вариантах осуществления материал представляет собой лигноцеллюлозный материал или является полученным из лигноцеллюлозного

материала.

В альтернативных вариантах осуществления способы применены для образования бионефти из материала, содержащего лигнин, из которого целлюлоза была полностью или значительно удалена (как может быть в случае после очистки или фракционирования лигнина из более сложного материала).

В других альтернативных вариантах осуществления способы применяют для образования бионефти из материала, содержащего целлюлозу, из которого лигнин был полностью или значительно удален (как может быть в случае после очистки или фракционирования целлюлозы из более сложного материала).

Способы для образования бионефти, обеспеченные в данном документе, в основном включают обработку материала, содержащего лигнин и целлюлозу, растворителем. Когда материалом является лигноцеллюлозный материал, предусматривается, что гемицеллюлоза будет первой фракционирована и удалена перед образованием бионефти из лигнина/целлюлозы. Предпочтительно, гемицеллюлоза фракционирована и удалена с использованием способов, описанных выше, в разделе, названном "Фракционирование гемицеллюлозы".

В предпочтительных вариантах осуществления данного изобретения бионефть образована из материала, содержащего материал лигнина и целлюлозы, обеспеченный в форме взвеси. Взвесь может быть образована, например, измельчением материала в порошок соответствующего размера частиц (например с использованием дробления, встряхивания, резания, размалывания, сжатия/растяжения и/или других типов механического воздействия) и смешиванием с соответствующей жидкостью (например, водный растворитель).

В определенных вариантах осуществления взвесь образована из твердого вещества, содержащего лигнин и целлюлозу, оставшиеся после фракционирования гемицеллюлозы из лигноцеллюлозного материала (например, как описано в разделе выше под названием "Фракционирование лигноцеллюлозного материала").

Размер частицы твердого вещества, включенного во взвесь, может быть от приблизительно 10 микрон до приблизительно 10000 микрон. Например, размер частицы твердого вещества, включенного во взвесь, может быть, по меньшей мере, приблизительно 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 или 9000 микрон. Альтернативно, размер частицы может быть от приблизительно 10 микрон до приблизительно 50 микрон, от приблизительно 10 микрон до приблизительно 100 микрон, от приблизительно 10 микрон до приблизительно 400 микрон, от приблизительно 10 микрон до приблизительно 500 микрон, от приблизительно 100 микрон до приблизительно 200 микрон, от приблизительно 100 микрон до приблизительно 300 микрон, от приблизительно 100 микрон до приблизительно 500 микрон от приблизительно 100 микрон до приблизительно 500 микрон или от приблизительно 100 микрон до приблизительно 1000 микрон.

В одном варианте осуществления размер частицы от приблизительно 100 микрон до приблизительно 400 микрон.

В другом варианте осуществления размер частицы от приблизительно 50 микрон до приблизительно 500 микрон.

В другом варианте осуществления размер частицы от приблизительно 150 микрон до приблизительно 300 микрон.

Концентрация твердого вещества во взвеси может быть выше приблизительно 50% вес/объем. Альтернативно, концентрация твердого вещества во взвеси может быть от приблизительно 1% до приблизительно 50%, от приблизительно 1% до

приблизительно 40%, от приблизительно 1% до приблизительно 30%, от приблизительно 1% до приблизительно 20% или от приблизительно 1% до приблизительно 10% вес/объем.

Концентрация твердого вещества во взвеси может быть приблизительно 5%, приблизительно 10%, приблизительно 15%, приблизительно 20%, приблизительно 25% или приблизительно 30% вес/объем.

В определенных вариантах осуществления концентрация твердого вещества во взвеси составляет от приблизительно 4% до приблизительно 30% вес/объем.

В определенных вариантах осуществления взвесь содержит от приблизительно 2% до приблизительно 45% твердого вещества по весу.

В определенных вариантах осуществления взвесь содержит от приблизительно 2% до приблизительно 30% твердого вещества по весу.

В определенных вариантах осуществления взвесь содержит приблизительно 5% твердого вещества по весу.

Любой растворитель, способный образовывать продукт бионефти из материала, содержащего лигнин и/или целлюлозу при реакционных условиях, описанных в данном документе, может быть применен. Растворитель может применяться при сверхкритических условиях, докритических условиях или при условиях, которые колеблются выше и ниже термодинамической критической точки растворителя.

В предпочтительных вариантах осуществления растворителем является водный растворитель (например, водный кислотный раствор, водный щелочной раствор или водный раствор нейтрального pH (т.е. pH приблизительно 7,0)). В контексте данного описания "водный растворитель" представляет собой растворитель, содержащий, по меньшей мере, один процент воды на основе общего веса растворителя. Соотношение растворителя к воде может быть выше приблизительно 0,01 (т.е. 1 часть растворителя: 99 частей воды). Предпочтительно соотношение растворителя к воде равно или выше приблизительно 0,11 (т.е. 1 часть растворителя: 9 частей воды). Более предпочтительно соотношение растворителя к воде равно или выше приблизительно 0,25 (т.е. 1 часть растворителя: 4 части воды). Водный растворитель может содержать воду и от приблизительно 1% до 40% веса растворителя.

В определенных вариантах осуществления растворителем является алкилирующее средство. Алкилирующее средство будет, главным образом, содержать алкильную цепь, несущую соответствующую отщепляемую группу. Перенос алкильной цепи от алкилирующего средства на композит лигнин/целлюлоза может облегчать сольватацию и/или химическую стабилизацию композита.

Неограничивающие примеры пригодных алкилирующих средств включают алкилгалогениды, алкилсульфаты, олефины, алкилфосфаты и спирты.

Неограничивающие примеры алкилгалогенидов включают метилхлорид, изопропилхлорид, этилбромид и метилйодид.

Неограничивающие примеры алкилароматических веществ включают ксилолы и триметилбензолы.

Неограничивающие примеры пригодных олефинов включают моноолефины, такие как этилен, пропилен, n-бутен, изобутилен, 1-пентен, 1-гексен, циклогексен и 1-октен.

Неограничивающим примером пригодного диолефина является 1,3-бутадиен.

Предпочтительно, спирт (например, водный спирт) применяют как растворитель для способов образования бионефти, описанных в данном документе. Пригодные спирты могут иметь от приблизительно одного до приблизительно десяти углеродных атомов. Неограничивающие примеры предпочтительных спиртов включают метанол,

этанол, изопропиловый спирт, изобутиловый спирт, пентиловый спирт, гексанол и изогексанол,

В определенных вариантах осуществления водный спирт содержит от приблизительно 1% до приблизительно 30% спирта по весу.

В определенных вариантах осуществления водный спирт содержит от приблизительно 5% до приблизительно 30% спирта по весу.

В определенных вариантах осуществления водный спирт содержит приблизительно 25% спирта по весу.

В определенных вариантах осуществления водный спирт содержит приблизительно 20% спирта по весу.

В определенных вариантах осуществления растворитель содержит смесь водных спиртов (например, водная смесь, содержащая метанол и, по меньшей мере, один другой спирт, водная смесь, содержащая этанол и, по меньшей мере, один другой спирт, водная смесь, содержащая метанол и этанол, или водная смесь, содержащая метанол и этанол и, по меньшей мере, один другой спирт).

В определенных вариантах осуществления растворитель содержит смесь водных спиртов, содержащую от приблизительно 5% до приблизительно 30% спирта по весу, содержащую от приблизительно 5% до приблизительно 30% спирта по весу, содержащую приблизительно 25% спирта по весу или содержащую приблизительно 20% спирта по весу.

В предпочтительных вариантах осуществления данного изобретения растворитель, используемый для получения бионефти из материала, содержащего лигнин и/или целлюлозу, представляет собой этанол.

В особенно предпочтительных вариантах осуществления этанол представляет собой водный этанол. Соотношение этанола к воде может быть равно или выше приблизительно 0,01 (т.е. 1 часть этанола: 99 частей воды). Предпочтительно соотношение этанола к воде равно или выше приблизительно 0,11 (т.е. 1 часть этанола: 9 частей воды). Более предпочтительно соотношение этанола к воде равно или выше приблизительно 0,25 (т.е. 1 часть спирта: 4 части воды).

В определенных вариантах осуществления водный этанол содержит от приблизительно 1% до приблизительно 30% этанола по весу.

В определенных вариантах осуществления водный этанол содержит от приблизительно 5% до приблизительно 30% этанола по весу.

В определенных вариантах осуществления водный спирт содержит приблизительно 25% этанола по весу.

В определенных вариантах осуществления водный спирт содержит приблизительно 20% этанола по весу.

Применяя способы данного изобретения, материалы, содержащие лигнин и целлюлозу, могут быть преобразованы в продукт бионефти с использованием растворителя (например, любой один или более из конкретных спиртов, водных спиртов или смеси водных спиртов, упоминаемых выше) при реакционной температуре или диапазоне реакционных температур от приблизительно 200°C до приблизительно 400°C или от приблизительно 250°C до приблизительно 400°C. В определенных вариантах осуществления реакционная температура или диапазон реакционных температур составляет от приблизительно 230°C до приблизительно 360°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 350°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 340°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 330°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 320°C, от приблизительно 230°C до

приблизительно 310°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 300°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 290°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 280°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 270°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 260°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 250°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 240°C, от приблизительно 230°C до приблизительно 350°C, от приблизительно 240°C до приблизительно 350°C, от приблизительно 250°C до приблизительно 350°C, от приблизительно 260°C до приблизительно 350°C, от приблизительно 270°C до приблизительно 350°C, от приблизительно 280°C до приблизительно 350°C, от приблизительно 290°C до приблизительно 350°C, от приблизительно 300°C до приблизительно 350°C, от приблизительно 310°C до приблизительно 350°C, от приблизительно 320°C до приблизительно 350°C, от приблизительно 330°C до приблизительно 350°C или от приблизительно 340°C до приблизительно 350°C. В определенных вариантах осуществления реакционная температура равна 320°C.

Применяя способы данного изобретения любая из вышеупомянутых реакционных температур или диапазонов реакционных температур может быть объединена с реакционным давлением или диапазонами реакционных давлений от приблизительно 10 МПа (100 бар) до приблизительно 30 МПа (300 бар), от приблизительно 12 МПа (120 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар), от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар), от приблизительно 15 МПа (150 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар), от приблизительно 16 МПа (160 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар), от приблизительно 17 МПа (170 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар), от приблизительно 18 МПа (180 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар), от приблизительно 19 МПа (190 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар), от приблизительно 20 МПа (200 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар), от приблизительно 21 МПа (210 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар), от приблизительно 22 МПа (220 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар), от приблизительно 23 МПа (230 бар) до приблизительно 24 МПа (240 бар), от приблизительно 12 МПа (120 бар) до приблизительно 22 МПа (220 бар), от приблизительно 12 МПа (120 бар) до приблизительно 18 МПа (180 бар), от приблизительно 12 МПа (120 бар) до приблизительно 16 МПа (160 бар), от приблизительно 12 МПа (120 бар) до приблизительно 14 МПа (140 бар), от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 23 МПа (230 бар), от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 22 МПа (220 бар), от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 21 МПа (210 бар), от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 20 МПа (200 бар), от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 19 МПа (190 бар), от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 18 МПа (180 бар), от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 17 МПа (170 бар), от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 16 МПа (160 бар), от приблизительно 14 МПа (140 бар) до приблизительно 15 МПа (150 бар) или приблизительно 20 МПа (200 бар).

Применяя способы данного изобретения, преобразование материала, содержащего лигнин и целлюлозу, в бионефть может быть выполнено с использованием комбинации любой из вышеупомянутых реакционных температур/диапазонов реакционных температур и реакционных давлений/диапазонов реакционных давлений при подходящем pH реакции. Например, pH может быть нейтральным, кислотным (т.е.

меньше чем 7,0) или основным (т.е. больше чем 7,0). В определенных вариантах осуществления pH от приблизительно 6,5 до 7,5.

В основном реакции для получения бионефти в соответствии с данным изобретением проводят за период времени, достаточный для преобразования почти всего лигнина и целлюлозы в материале или большинства лигнина и целлюлозы в материале в бионефть. Например, реакция, определенная любой комбинацией значений/диапазонов значений температуры, давления и/или pH, изложенной выше, может быть проведена за период от 2 минут до 60 минут. В некоторых вариантах осуществления реакцию проводят за от приблизительно 2 минут до приблизительно 40 минут. В некоторых вариантах осуществления реакцию проводят за от приблизительно 5 минут до приблизительно 40 минут. В других вариантах осуществления реакцию проводят от приблизительно 5 минут до приблизительно 30 минут. В других вариантах осуществления реакцию проводят за период меньше чем приблизительно 20 минут.

Конкретные условия реакции, применяемые для способов образования бионефти, обеспеченных в данном документе, будут зависеть от факторов, таких как тип применяемого растворителя, является ли растворитель водным, и если так, то процент воды в растворителе, количество исходного материала, конкретный тип исходного материала и т.д. Например, факторы, такие как температура и pH реакционной смеси, изотоничность, количество исходного материала, количество растворителя и продолжительность времени реакции, могут варьироваться для оптимизации реакции.

Композиция растворителя (например, процент воды, если он водный) и температура/давление, применяемые во время реакции, могут быть оптимизированы так, чтобы максимально увеличить выход и/или уменьшить время обработки. В предпочтительных вариантах осуществления весь или почти весь лигнин и целлюлоза в данном исходном материале, преобразованы в продукт бионефти.

Желаемых реакционных условий можно достигнуть, например, проведением реакции в пригодном механическом аппарате, способном поддерживать повышенную температуру и/или повышенное давление. Пригодный механический аппарат будет, главным образом, включать любой аппарат, обеспеченный пригодными нагревающими устройствами, который разработан для образования и выдерживания давления.

Будет понятно, что растворитель, используемый для производства бионефти в соответствии со способами данного изобретения, может действовать так при условиях температуры и давления, которые выше критической точки растворителя (т.е. сверхкритические), ниже критической точки растворителя (т.е. докритические) и/или в критической точке растворителя. Критическая точка применяемого растворителя в способах будет зависеть от факторов, таких как процент воды (если применяют водный растворитель) и химическое состояние материала при обработке. Например, критическая точка данного растворителя, вероятно, изменяется в ходе данной реакции, поскольку исходный материал становится сольватированным. Также предусмотрено, что условия реакции в соответствии со способами данного изобретения могут колебаться у критической точки вещества (т.е. движение от сверхкритических условий к докритическим условиям и наоборот).

В определенных вариантах осуществления материал, содержащий лигнин и целлюлозу (например, взвесь, содержащая 2-45% твердого вещества по весу) преобразован в продукт бионефти с использованием водного спирта как растворителя (например, любой из специфических водных этанольных растворителей,

упоминаемых выше) при реакционной температуре или диапазоне реакционных температур от приблизительно 250°C до 400°C и реакционном давлении или диапазоне реакционных давлений от приблизительно 10 МПа (100 бар) до приблизительно 25 МПа (250 бар) за период от приблизительно 2 минут до приблизительно 60 минут. Предпочтительно водный спирт представляет собой водный этанол. Предпочтительно водный этанол содержит от приблизительно 1% до приблизительно 30% этанола по весу и более предпочтительно от приблизительно 5% до приблизительно 30% этанола по весу. Еще более предпочтительно водный этанол содержит приблизительно 20% или приблизительно 25% этанола по весу.

В других вариантах осуществления материал, содержащий лигнин и целлюлозу (например, взвесь, содержащая 2-30% твердого вещества по весу), преобразован в продукт бионефти с использованием водного этанола, содержащего от приблизительно 15% до приблизительно 30% этанола по весу, при реакционной температуре или диапазоне реакционных температур от приблизительно 280°C до 350°C и реакционном давлении или диапазоне реакционных давлений от приблизительно 15 МПа (150 бар) до приблизительно 25 МПа (250 бар) за период от приблизительно 5 минут до приблизительно 30 минут.

В дополнительных вариантах осуществления материал, содержащий лигнин и целлюлозу (например, взвесь, содержащая 2-30% твердого вещества по весу) преобразован в продукт бионефти с использованием водного этанола, содержащего от приблизительно 20% до приблизительно 25% этанола по весу, при реакционной температуре или диапазоне реакционных температур от приблизительно 280°C до 330°C, реакционном давлении или диапазоне реакционных давлений от приблизительно 18 МПа (180 бар) до приблизительно 22 МПа (220 бар) за период от приблизительно 5 минут до приблизительно 20 минут.

В других вариантах осуществления материал, содержащий лигнин и целлюлозу (например, взвесь, содержащая 4-30% твердого вещества по весу) преобразован в продукт бионефти с использованием водного этанола, содержащего от приблизительно 20% до приблизительно 25% этанола по весу, при реакционной температуре или диапазоне реакционных температур от приблизительно 280°C до 330°C и реакционном давлении или диапазоне реакционных давлений от приблизительно 18 МПа (180 бар) до приблизительно 22 МПа (220 бар) за период от приблизительно 5 минут до приблизительно 20 минут.

В одном варианте осуществления продукт бионефти образован из материала, содержащего лигнин и целлюлозу с использованием водного этанола (1 часть этанола:99 частей воды) при реакционной температуре приблизительно 320°C и реакционном давлении приблизительно 18 МПа (180 бар).

В одном варианте осуществления продукт бионефти образован из материала, содержащего лигнин и целлюлозу с использованием водного этанола (1 часть этанола: 9 частей воды) при реакционной температуре приблизительно 320°C и реакционном давлении приблизительно 18 МПа (180 бар).

В другом варианте осуществления продукт бионефти образован из материала, содержащего лигнин и целлюлозу с использованием водного этанола (1 часть этанола:4 части воды) при реакционной температуре приблизительно 320°C и реакционном давлении приблизительно 18 МПа (180 бар).

Образование бионефти из целлюлозы

В альтернативных вариантах осуществления данного изобретения продукт бионефти образован с применением материала, содержащего целлюлозу (т.е.

целлюлозного материала), из которого лигнин был полностью или существенно удален (как может быть в случае после очистки или фракционирования целлюлозы из более сложного материала). Бионефть может быть образована из материала с использованием любых способов (включая условия реакции), описанных в разделе выше, названном "Образование бионефти из целлюлозы и лигнина".

Лигноцеллюлозный материал может быть использован для производства целлюлозного материала, из которого лигнин был полностью или существенно удален.

Например, целлюлозный материал, их которого лигнин был полностью или существенно удален, может быть получен фракционированием лигнина (и, факультативно, гемицеллюлозы) из лигноцеллюлозного материала, как описано в разделе ниже, названном "Образование бионефти из лигнина".

Альтернативно, целлюлозный материал может быть образован фракционированием целлюлозы из лигноцеллюлозного материала. В предпочтительных вариантах осуществления фракционирование выполняют после начального этапа фракционирования гемицеллюлозы, как описано в разделе выше, названном "Фракционирование гемицеллюлозы".

Фракционирование целлюлозы из лигноцеллюлозного материала может быть достигнуто с использованием растворителя.

Примеры пригодных растворителей и способы, при помощи которых целлюлоза может быть сольватирована, описаны в патенте США №2179181, в патенте США №3447939, в патенте США №4097666, в патенте США №4302252, в патенте США №5410034 и в патенте США №6824599.

Примеры способов, при помощи которых целлюлоза может быть сольватирована, включают гидролитическую дезинтеграцию при помощи применения перегретого пара при повышенном давлении. Дополнительно или альтернативно, целлюлоза может быть сольватирована с использованием ионных жидкостей или третичных аминов.

Растворители, пригодные для фракционирования целлюлозы из лигноцеллюлозного материала или его модифицированных форм (например, лигноцеллюлозный материал с удаленной или существенно удаленной гемицеллюлозой) включают, но не ограничиваясь, воду, водные кислотные растворы, водные щелочные растворы и органические растворители.

Предпочтительно, целлюлоза фракционирована из лигноцеллюлозного материала или его модифицированной формы с использованием водного растворителя. В общем, фракционирование целлюлозы сольватацией в водном растворе будет также включать частичный гидролиз целлюлозы.

Водный растворитель может быть водным кислотным растворителем, водным основным растворителем или водным растворителем с нейтральным pH (т.е. pH приблизительно 7,0). Пригодный основный водный раствор будет иметь pH больше чем около 7,0. Например, пригодный основный водный растворитель может иметь pH от приблизительно 7,0 до приблизительно 12,0. Пригодный кислотный водный растворитель может иметь pH меньше чем приблизительно 7,0. Например, пригодный кислотный водный растворитель может иметь pH от приблизительно 7,0 до приблизительно 2,0.

Сольватация целлюлозы в водном растворителе может быть выполнена при любой пригодной реакционной температуре (в комбинации с любыми из диапазонов или значений pH, упомянутых выше).

Например, реакционная температура может быть от приблизительно 80°C до

приблизительно 400°C. В определенных вариантах осуществления данного изобретения реакционная температура составляет от приблизительно 100°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 120°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 140°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 160°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 180°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 200°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 220°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 240°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 260°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 280°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 300°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 320°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 340°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 360°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 380°C до приблизительно 400°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 380°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 360°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 340°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 320°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 300°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 280°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 260°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 240°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 220°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 200°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 180°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 160°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 140°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 120°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 100°C или от приблизительно 80°C до приблизительно 90°C.

В одном варианте осуществления целлюлоза сольватирована и частично гидролизирована с применением воды при pH приблизительно 7,0 и реакционной температуре приблизительно 340°C.

Сольватацию целлюлозы в водном растворе можно выполнить при любом реакционном давлении (в комбинации с любым из диапазонов или значений реакционной температуры и/или pH реакции, упомянутых выше).

Например, сольватацию целлюлозы в водном растворе можно выполнять при реакционном давлении от приблизительно 0,01 МПа (0,1 бар) до приблизительно 25 МПа (250 бар), от приблизительно 0,01 МПа (0,1 бар) до приблизительно 10 МПа (100 бар), от приблизительно 0,01 МПа (0,1 бар) до приблизительно 5 МПа (50 бар), предпочтительно от приблизительно 0,02 МПа (0,2 бар) до приблизительно 5 МПа (50 бар) и более предпочтительно от приблизительно 1 МПа (10 бар) до приблизительно 4 МПа (40 бар).

В основном, реакции проводят за период времени, достаточный для сольватации (т.е. фракционирования) в основном всей целлюлозы или большей части целлюлозы.

Например, реакцию при условиях, определенных комбинацией любых значений или диапазонов pH реакции, и/или реакционных температур, и/или реакционного давления, указанных выше, можно проводить за меньше чем 20 минут. В некоторых вариантах осуществления реакцию проводят за от приблизительно 2 минут до приблизительно 20 минут. В других вариантах осуществления реакцию проводят за от приблизительно 5 минут до приблизительно 15 минут. В других вариантах осуществления реакцию проводят за период более чем 20 минут.

Оптимальные реакционные условия для сольватации целлюлозы в конечном итоге будут зависеть от факторов, включая чистоту типа целлюлозы при обработке и применяемого конкретного растворителя. Например, факторы, такие как температура

и pH реакционной смеси, изотоничность, количество целлюлозного материала и растворителя и продолжительность времени реакции, могут варьироваться для оптимизации реакции.

Оптимальные реакционные условия будут легко очевидны специалисту данной области исходя из анализа сольватированной целлюлозы, который может быть проведен с использованием стандартных способов, обычно известных в данном уровне техники. Например, сольватированная целлюлоза может быть анализирована с использованием методик спектроскопии. Пригодные методики спектроскопии включают, но не ограничиваясь, спектроскопию в ближней инфракрасной области, инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье, ядерную магнитно-резонансную спектроскопию, микроскопию Рамана, УФ-микроспектрофотометрию и дифракционный рентгеноструктурный анализ. Дополнительно или альтернативно, сольватированная целлюлоза может быть определена при помощи высокоэффективной жидкофазной хроматографии.

В определенных вариантах осуществления фракционирования целлюлозы из лигноцеллюлозного материала можно достичь обработкой сверхкритической водой. В общем, вода может быть приведена в сверхкритическое состояние нагреванием до более высокой температуры, чем приблизительно 370°C, при давлении приблизительно 22,0 МПа (220 бар).

Сверхкритическое условия могут быть достигнуты, например, проведением реакции в пригодном механическом аппарате, способном поддерживать повышенную температуру и/или повышенное давление. Примеры пригодного механического аппарата включают автоклав, сверхкритический реактор или любой аппарат, оснащенный пригодными нагревающими средствами и разработанный для сопротивления применяемому давлению. В основном, аппарат будет предпочтительно обеспечивать средства для смешивания растворителя с материалом, содержащим целлюлозу и приведения/поддержания растворителя в смеси в сверхкритическом состоянии.

Целлюлозный материал, из которого лигнин полностью или существенно удален, может быть дополнительно обработан или модифицирован перед преобразованием в бионефть с применением способов данного изобретения. Это может быть сделано для того, чтобы способствовать или улучшить химические или физические свойства материала, содержащего целлюлозу, так, чтобы он лучше подходил для нефтяного преобразования с применением способов, описанных в данном документе.

Образование бионефти из лигнина

В альтернативных вариантах осуществления данного изобретения, продукт бионефти образован с применением материала, содержащего лигнин, из которого целлюлоза была полностью или существенно удалена (как может быть в случае после очистки или фракционирования лигнина из более сложного материала). Бионефть может быть образована из материала с использованием любых способов (включая условия реакции), описанных в разделе выше, названном "Образование бионефти из целлюлозы и лигнина".

Материал, содержащий лигнин, из которого целлюлоза была полностью или существенно удалена, может быть получен фракционированием целлюлозы (и, факультативно, гемицеллюлозы) из лигноцеллюлозного материала, как описано в разделе выше "Образование бионефти из целлюлозы".

Альтернативно, материал может быть образован фракционированием лигнина из лигноцеллюлозного материала. В предпочтительных вариантах осуществления

фракционирование выполняют после начального этапа фракционирования гемицеллюлозы, как описано в разделе выше, названном "Фракционирование гемицеллюлозы".

Фракционирования лигнина из лигноцеллюлозного материала можно достичь, например, обработкой сверхкритическим растворителем. В предпочтительных вариантах осуществления, фракционирование выполняют после начального этапа фракционирования гемицеллюлозы, как описано в разделе выше, названном "Фракционирование гемицеллюлозы".

В основном, сверхкритический растворитель представляет собой растворитель, нагретый выше своей критической температуры и находящийся под давлением, выше своего критического давления, так, чтобы он проявлял свойства как газа, так и жидкости. Однако будет понятно, что выражение "сверхкритический", как используется в данном документе, также охватывает условия температуры и/или давления, которые на небольшую, хотя не существенную, величину (например, приблизительно 5%) ниже сверхкритической точки рассматриваемого вещества (т.е. "докритические"). Соответственно, выражение "сверхкритическое" также охватывает колебательное поведение около сверхкритической точки вещества (т.е. движение от сверхкритических условий к докритическим условиям и наоборот).

Может быть применен любой сверхкритический растворитель, который способен к сольватации лигнина из биомассы. Неограничивающие примеры пригодных растворителей включают закись азота, диоксид серы, растворители на основе аммиака, амины, диоксид углерода и их смеси.

Фракционирование лигнина со сверхкритическим растворителем может быть выполнено при температуре, которая, по меньшей мере, является критической температурой для выбранного растворителя и предпочтительно выше критической температуры. Когда предполагают такие рабочие температуры, давление, применяемое во время реакции, будет, по меньшей мере, эквивалентным желательному для поддержания растворителя как сверхкритической жидкости. Температура, композиция растворителя и диапазон давления во время сольватации лигнина могут быть выбраны так, чтобы максимально увеличить фракционирование лигнина, а также уменьшить время обработки. Примеры сверхкритических температур и давлений для различных растворителей, пригодных для сольватации лигнина, обеспечены в Таблице 1 ниже.

Неограничивающие примеры различных сверхкритических растворителей, которые могут быть применены для сольватации лигнина из лигноцеллюлозного материала (или его модифицированной формы с удаленной гемицеллюлозой).

Таблица 1

Растворитель	Молекулярный вес	Критическая температура	Критическое давление	Критическая плотность
	г/моль	K	МПа (атм)	г/см^3
Диоксид углерода (CO_2)	44,01	304,1	7,38 (72,8)	0,469
Вода (H_2O)	18,02	647,3	22,12(218,3)	0,348
Метан (CH_4)	16,04	190,4	4,60(45,4)	0,162
Этан (C_2H_6)	30,07	305,3	4,87(48,1)	0,203
Пропан (C_3H_8)	44,09	369,8	4,25(41,9)	0,217
Этилен (C_2H_4)	28,05	282,4	5,04(49,7)	0,215
Пропилен (C_3H_6)	42,08	364,9	4,60(45,4)	0,232
Метанол (CH_3OH)	32,04	512,6	8,09(79,8)	0,272
Этанол (C_2H_5OH)	46,07	513,9	6,14(60,6)	0,276

Сверхкритические условия могут быть достигнуты, например, проведением реакции в пригодном механическом аппарате, способном поддерживать повышенную температуру и/или повышенное давление. Примеры пригодного механического аппарата включают автоклав, сверхкритический реактор или любой аппарат, оснащенный пригодными нагревающими средствами и разработанный для сопротивления применяемому давлению. В основном, аппарат будет предпочтительно обеспечивать средства для смешивания растворителя с материалом, содержащим лигнин и приведения/поддержания растворителя в смеси в сверхкритическом состоянии.

В одном варианте осуществления данного изобретения сверхкритический спирт применен для сольватации компонента лигнина. Примеры пригодных спиртов включают, но не ограничиваясь, метанол, этанол, изопропиловый спирт, изобутиловый спирт, пентиловый спирт, гексанол и изогексанол.

В предпочтительном варианте осуществления, лигнин фракционирован из биомасы с использованием сверхкритического этанола. В основном, этанол может быть приведен в сверхкритическое состояние путем нагревания вышеуказанной реакции до температуры выше приблизительно 245°C при давлении выше приблизительно 6,0 МПа (60 бар).

В определенных вариантах осуществления лигнин отделен от твердого вещества, оставшегося после фракционирования гемицеллюлозы из лигноцеллюлозного материала. Отделение лигнина выполняют с применением сверхкритического этанола в качестве растворителя при реакционной температуре выше приблизительно 230°C и давлении выше приблизительно 5,5 МПа (55 бар). Предпочтительно, реакцию проводят при реакционной температуре выше приблизительно 250°C и давлении выше приблизительно 6,5 МПа (65 бар). В определенных вариантах осуществления реакцию проводят за от приблизительно 2 минут до приблизительно 15 минут. Предпочтительно, реакцию проводят за от приблизительно 3 минут до приблизительно 10 минут.

Фракцию сольватированного лигнина может быть удалена из оставшегося твердого вещества, например, с помощью применения аппарата циклона. Аппарат циклона можно применять для отделения лигнина от оставшегося твердого вещества следующим образом. Высокоскоростной вращающийся поток воздуха, содержащий сольватированный лигнин, может быть установлен в коническом или циллиндрическом циклоне, воздух протекает по спирали из верхнего (более широкого) конца к нижнему (узкому) концу. Поток воздуха покидает циклон в прямом потоке через центр циклона и из верхней части. Частицы оставшегося твердого вещества во вращающемся потоке воздуха обладают слишком большой инерцией, чтобы оставаться в потоке воздуха, и падают на дно нижнего конца циклона, откуда их удаляют.

Материал, содержащий лигнин, из которого целлюлоза была полностью или существенно удалена, может быть дополнительно обработан или модифицирован перед преобразованием в нефть с применением способов, описанных в данном документе. Это может быть сделано для того, чтобы способствовать или улучшить химические или физические свойства материала, содержащего лигнин, так, чтобы он лучше подходил для нефтяного преобразования с применением способов, описанных в данном документе.

Продукт бионефти

Определенные варианты осуществления данного изобретения относятся к продукту

бионефти, полученному или такому, который может быть получен, способами данного изобретения. Продукт бионефти будет в основном стабильным продуктом бионефти.

Продукт бионефти может содержать соединения, включая, но не ограничиваясь, линейные и разветвленные алифатические и ароматические вещества с и без функциональных групп (например, гексан, толуол), метоксифенол, этилметоксифенол и метоксипропенилфенол. Соединения в бионефти могут содержать функциональные группы включая, но не ограничиваясь, фенолы (например, ArOH), альдегиды (например, RCHO), ароматические группы, алкилирующие группы (например, олефин), кислородсодержащие функциональные группы (например, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты), метил, метилен и ароматической метил.

Продукт бионефти может быть получен в форме эмульсии. Неограничивающие примеры соединений, которые могут присутствовать в эмульсии, включают фенол, 2-циклопентен-1-он, 2-метил, метоксифенол, этилметоксифенол и метоксипропилфенол.

В определенных вариантах осуществления эмульсия содержит более легкую водную фазу и более тяжелую фазу тяжелых нефтяных остатков.

Легкая водная фаза может содержать соединения, включая, но не ограничиваясь, эфир, 1-пропенилпропил, 2-циклопентен-1-он, 2-метил-, фенол, фенол, 2-метокси-, 2,3-диметилгидрохинон, фенол, 4-этил-2-метокси-, 1,2-бензолдиол, 4-метил-, фенол, 2-метокси-4-пропил-, ванилин и фенол, 2-метокси-.

Более тяжелая фаза тяжелых нефтяных остатков может содержать приблизительно 70-80% углерода и до приблизительно 5-10% водорода. Фаза тяжелых нефтяных остатков может содержать соединения, включая, но не ограничиваясь, фенол, 4-этил-2-метокси-, фенол, 2-метокси-4-пропил-, олеиновая кислота, 2-изопропил-10-метилфенантрен, 3-(3-гидрокси-4-метоксифенил)-1-аланин, (-)-нортрачелогенин, 7-(3,4-метилендиокси)-тетрагидробензофуранон, 1-фенантренкарбоновая кислота, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидро-1,4a-диметил-7-(1-метилэтил)-, сложный метиловый эфир, [1R-(1.альфа.,4a.бета.,10a.альфа.)], 1-фенантренкарбоновая кислота, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидро-1,4a-диметил-7-(1-метилэтил)-, [1R-(1.альфа.,4a.бета.,10a.альфа.)] и каринол.

Фаза бионефти может быть выделена из эмульсии с использованием стандартных методик, известных в данном уровне техники, примеры которых включают применение высоких температур, давления, силы тяжести, микрофильтрации, химикатов (например, таких как экстрагенты и деэмульгаторы), большим усилием сдвига и звуковой энергии. Специфические примеры способов, которыми нефть может быть отделена от эмульсии, включают применение большого усилия сдвига или турбулентности для вытеснения нефти из смеси (см. например, патент США №4481130), устройства, такие как описанные в патенте США №5538628 и патенте США №4483695, и способы, такие как описанные в PCT публикации WO 2001/074468.

Предпочтительно, продукт бионефти имеет содержание энергии от приблизительно 10 МДж/кг до приблизительно 30 МДж/кг. В определенных вариантах осуществления продукт бионефти имеет содержание энергии от приблизительно 10 МДж/кг до приблизительно 25МДж/кг, от приблизительно 18 МДж/кг до приблизительно 28МДж/кг, или от приблизительно 10 МДж/кг до приблизительно 15 МДж/кг. В конкретных вариантах осуществления продукт бионефти имеет содержание энергии приблизительно 30 МДж/кг.

Продукт бионефти может быть использован во многих применениях. В определенных вариантах осуществления бионефть применяют как биотопливо.

Продукт бионефти может быть применен непосредственно. Дополнительно или альтернативно, бионефть может быть применена как топливная добавка. Например, продукт бионефти может быть смешан с другими топливами, включая, например, этанол, биодизель и подобное. Дополнительно или альтернативно, продукт бионефти может быть дополнительно обработан, например, для преобразования в другое топливо.

Осахаривание и ферментация гемицеллюлозы

Фракционированная гемицеллюлоза, полученная в соответствии с описанными способами данного изобретения, может быть подвергнута осахариванию для получения ферментируемых Сахаров. Например, осахаривание фракционированной гемицеллюлозы может производить полисахариды, олигосахариды, дисахариды, моносахариды или их смеси. Предпочтительно осахаривание компонента гемицеллюлозы будет производить полисахаридные цепи, содержащие от приблизительно двух до приблизительно 50 моносахаридных единиц. Более предпочтительно осахаривание компонента гемицеллюлозы будет производить полисахаридные цепи, содержащие от приблизительно двух до приблизительно 10 моносахаридных единиц и/или от приблизительно пяти моносахаридных единиц до приблизительно двух моносахаридных единиц. Наиболее предпочтительно осахаривание компонента гемицеллюлозы будет производить моносахариды.

Образование более коротких полисахаридных цепей, олигосахаридов, дисахаридов и/или моносахаридов может быть получено расщеплением одной или более химических связей, присутствующих в фракционированной гемицеллюлозе с использованием любых пригодных средств. Неограничивающие примеры предпочтительных связей в структуре гемицеллюлозы, которые могут быть расщеплены, включают S-гликозидные связи, N-гликозидные связи, C-гликозидные связи, O-гликозидные связи, α-гликозидные связи, β-гликозидные связи, 1,2-гликозидные связи, 1,3-гликозидные связи, 1,4-гликозидные связи и 1,6-гликозидные связи, эфирные связи, водородные связи и/или сложноэфирные связи.

Осахаривание фракционированной гемицеллюлозы может быть выполнено с использованием любого пригодного способа, известного в данном уровне техники.

Например, пиролиз может быть применен для расщепления химических связей во фракционированной гемицеллюлозе для получения более коротких полисахаридов, олигосахаридов, дисахаридов, моносахаридов или их смесей. В основном, пиролиз включает расщепление химических связей с применением теплоты. Неограничивающие примеры методик пиролиза, которые могут быть использованы для осахаривания, включают безводный пиролиз (выполняют в отсутствие кислорода), водный пиролиз (выполняют в присутствии воды) и вакуумный пиролиз (выполняют в вакууме). Способы, которыми может быть обеспечено тепло для пиролиза, обычно известны в данном уровне техники и включают, например, прямой перенос тепла с использованием горячего газа или циркулирующих твердых веществ, и непрямой перенос тепла с поверхностями обмена, такими как стенки или трубки. Пригодные реакторы для пиролиза описаны, например, в патенте США №3853498, в патенте США №4510021, Scott et al., Canadian Journal of Chemical Engineering (1984) 62: 404-412 and Scott et al., Industrial and Engineering Chemistry Process and Development (1985) 24: 581-588.

Дополнительно или альтернативно, осахаривания фракционированной гемицеллюлозы можно достичь при помощи гидролиза. Например, фракционированная гемицеллюлоза может быть гидролизирована добавлением

разбавленной кислоты (например, серной кислоты), разбавленного основания или водой с нейтральным pH с подводом тепла.

Гемицеллюлоза, фракционированная из лигноцеллюлозного материала, может быть гидролизирована с применением одного или более гидролитических ферментов. Любой фермент, способный катализировать гидролиз гемицеллюлозы для получения более коротких полисахаридов, олигосахаридов, дисахаридов, моносахаридов и их смесей может быть применен. В основном, гидролитические ферменты, пригодные для осахаривания гемицеллюлозы, фракционированной с применением способов данного изобретения, классифицированы по EC (Классификация ферментов) 3 (гидролазы) номенклатуры ферментов Номенклатурного Комитета Международного союза Биохимии и Молекулярной Биологии (NC-IUBMB) (http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/) на момент даты подачи данной заявки. Предпочтительно, примененными гидролитическими ферментами являются те, которые классифицированы в классе EC 3.2 (гликозилазы) номенклатуры ферментов NC-IUBMB.

В определенных вариантах осуществления гидролитические ферменты, пригодные для применения в способах, описанных в данном документе, являются теми, которые классифицированы в подклассе 3.2.1 (Гликозидазы, т.е. ферменты, гидролизирующие O- и S-гликозильные соединения) NC-IUBMB номенклатуры. В других вариантах осуществления гидролитические ферменты, которые можно использовать, классифицированы в подклассе EC 3.2.2 (Гидролизирующие N-гликозильные соединения) NC-IUBMB номенклатуры. В других вариантах осуществления гидролитические ферменты, которые можно использовать, классифицированы в подклассе EC 3.2.3 (Гидролизирующие S-гликозильные соединения) NC-IUBMB номенклатуры.

Неограничивающие примеры гликозидгидролаз и карбогидраз, пригодных для применения в способах, описанных в данном документе, и коммерческие источники тех ферментов описаны в патентной публикации США №20060073193. Предпочтительные примеры включают целлюлазы, ксиланазы, арабинозидазы, β-глюкозидазы, β-ксилозидазы, маннаназы, галактаназы, декстраназы, эндоглюканазы и альфа-галактозидазы.

Гидролитические ферменты могут быть применены в очищенной или существенно очищенной форме к фракционированной гемицеллюлозе или в комбинации с другими веществами или соединениями (например, как часть супернатанта культуры). Дополнительно или альтернативно, образующий гидролитический фермент микроорганизм или смесь микроорганизмов, способных образовывать гидролитические ферменты, можно культивировать в присутствии гемицеллюлозы, фракционированной в соответствии со способами, описанными в данном документе, для обеспечения источника гидролитических ферментов.

Гидролитические ферменты, пригодные для применения в соответствии со способами, описанными в данном документе, могут происходить из любого пригодного микроорганизма, включая, но не ограничиваясь, бактерии и грибы/дрожжи. Микроорганизм может быть психрофильным, мезофильным, термофильным или чрезвычайно термофильным организмом в соответствии с классификацией, описанной в Brock, 1986, "Thermophiles: General Molecular and Applied Microbiology", (T.D Brock, Ed) John Wiley and Sons, Inc. New York, and Bergquist et al., 1987, Biotechnol Genet. Eng. Rev.5:199-244.

В одном варианте осуществления ферментативный гидролиз фракционированной гемицеллюлозы выполняют с применением термофильных гидролитических

ферментов. Применение термостабильных гидролитических ферментов для гидролиза фракционированной гемицеллюлозы предлагает несколько преимуществ перед применением гидролитических ферментов, которые оптимально функционируют при более низких температурах, включая более специфичную активность и более высокую стабильность. Типично, термофильные гидролитические ферменты показывают гидролитическую активность при повышенных реакционных температурах. Например, термофильный гидролитический фермент будет типично оставаться активным при реакционной температуре более чем 60°C.

Неограничивающие примеры бактерий, из которых пригодные гидролитические ферменты могут быть получены, включают Acidothermus sp. (например, A. cellulolyticus), Anaerocellum sp. (например, A. thermophilum). Bacillus sp., Butyrivibrio sp. (например, B. fibrisolvens), Cellulomonas sp. (например, C. fimi), Clostridium sp. (например, C. thermocellum, C. stercorarium}, Envima sp. (например, E. chrysanthemf), Fibrobacter sp. (например, F. succinogenes), Micromonospora sp., Rhodothermus sp. (например, R. marinus), Ruminococcus sp. (например, R. albus, R. flavefaciens), Streptomyces sp., Thermotoga sp. (например, T. maritima, T. neapolitana), Xanthomonas sp. (например, X. campestris) и Zymomonas sp. (например, Z. mobilis).

Неограничивающие примеры грибов/дрожжей, из которых пригодные гидролитические ферменты могут быть получены, включают Aureobasidium sp., Aspergillus sp. (например, A. awamori, A. niger и A. oryzae), Candida sp., Chaetomium sp. (например, C. thermophilum, C. thermophila), Chrysosporium sp. (например, C. lucknowense), Corynascus sp. (например C. thermophilus), Dictyoglomus sp. (например D. thermophilum), Emericella sp., Fusarium sp., Gliocladium sp., Hansenula sp., Humicola sp. (например, H. insolens и H. grisea), Hypocrea sp., Kluyveromyces sp., Myceliophthera sp. (например, M. thermophila), Neurospora sp., Penicillium sp., Pichia sp., Rhizomucor sp. (например, R. pusillus), Saccharomyces sp,, Schizosaccharomyces sp., Sporotrichum sp., Thermoanaerobacterium sp. (например, T. saccharolyticum), Thermoascus sp. (например, T. aurantiacus, T. lanuginosa), Thermomyces sp. (например, T. lanuginosd), Thermonospora sp. (например, T. curvata, T. fused), Thielavia sp. (например T. terrestris), Trichoderma sp. (например T. reesei, T. viride, T. koningii, T. harzianum) и Yarroma sp.

Пригодные микроорганизмы, которые обычно вырабатывают гидролитические ферменты, например любые бактерии или грибы/дрожжи, которые указаны выше, могут быть культивированы при пригодных условиях для размножения и/или экспрессии интересующего гидролитического фермента или ферментов. Способы и условия, пригодные для культивирования микроорганизмов, обычно известны в данном уровне техники и описаны в, например, Current Protocols in Microbiology (Coico et al. (Eds), John Wiley и Sons, Inc. 2007).

Рекомбинантные организмы могут быть применены как источник гидролитических ферментов для осахаривания гемицеллюлозы, фракционированной в соответствии со способами, описанными в данном документе. Дополнительно или альтернативно, рекомбинантные организмы, способные образовывать гидролитические ферменты, могут быть культивированы с фракционированной гемицеллюлозой. Могут быть образованы рекомбинантные микроорганизмы, включая бактериальные или грибковые/дрожжевые штаммы, экспрессирующие один или более гидролитических ферментов, полученных от экзогенного источника. Способы образования рекомбинантных микроорганизмов обычно известны в данном уровне техники и описаны, например, в Ausubel et al., (Eds) Current Protocols in Molecular Biology (2007) John Wiley & Sons; Sambrook et al., Molecular Cloning: A Laboratory Manual, (2000) 3rd Ed.,

Cold Spring Harbor Laboratory Press; Molecular Cloning (Maniatis et al., Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor, N.Y., 1982); и Current Protocols in Microbiology (Coico et al. (Eds), John Wiley and Sons, Inc. 2007).

Условия реакции для ферментативного гидролиза типично основаны на рассмотрении условий, пригодных для конкретного фермента или смеси ферментов. В общем, типичные условия для ферментативного гидролиза включают реакционную температуру от приблизительно 30°C до приблизительно 90°C и pH от приблизительно 4,0 до приблизительно 8,0. Пригодные реакционные температуры и pH для ферментативного гидролиза полисахаридов описаны, например, в Viikari et al., "Thermostable Enzymes in Lignocellulosic Hydrolysis", 2007, 108:121-145.

Неограничивающие примеры олигосахаридных фрагментов, которые могут быть получены осахариванием гемицеллюлозы, включают олигосахариды, такие как маннан-олигосахариды, фрукто-олигосахариды и галакто-олигосахариды.

Неограничивающие примеры дисахаридных фрагментов, которые могут быть получены осахариванием гемицеллюлозы, включают сахарозу, лактозу, мальтозу, трегалозу, целлобиозу, ламинарибиозу, ксилобиозу, гентиобиозу, изомальтозу, маннобиозу, койибиозу, рутинозу, нигерозу и мелибиозу.

Неограничивающие примеры моносахаридных фрагментов, которые могут быть получены осахариванием гемицеллюлозы, включают триозы, включающие альдотриозы (например, глицеральдегид) и кетотриозы (например, дигидроксиацетон), тетрозы, включающие альдотетрозы (например, треоза и эритроза) и кетотетрозы (например, эритрулоза), пентозы, включающие альдопентозы (например, ликсоза, рибоза, арабиноза, дезоксирибоза) и кетопентозы (например, ксилулоза и рибулоза), гексозы, включающие альдогексозы, (например, глюкоза, манноза, альтроза, идоза, галактоза, аллоза, талоза и гулоза) и кетогексозы (например, фруктоза, псикоза, тагатоза и сорбоза), гептозы, включающие кетогептозы (например, седогептулоза и манногептулоза), октозы, включающие октолозу и 2-кето-3-деокси-манно-октонат, и нонозы, включающие сиалозу.

В предпочтительном варианте осуществления осахаривание гемицеллюлозных фракций приводит к водному раствору, содержащему полисахаридные цепи более короткой длины, олигосахариды, дисахариды, моносахариды или их смеси.

В альтернативном варианте осуществления данного изобретения фракционированная гемицеллюлоза, полученная в соответствии со способами, описанными в данном документе, может быть подвергнута гидротермического обогащения в до-сверхкритической воде для получения ферментируемых Сахаров. Способы для гидротермического обогащения известны в данном уровне техники и описаны, например, в Srokol et al., "Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds'" Carbohydr Res. 2004 Jul 12;339(10):1717-26.

Определенные варианты осуществления данного изобретения относятся к сахаридам, получаемым или полученным из фракционированной гемицеллюлозы в соответствии со способами, описанными в данном документе.

В соответствии со способами, описанными в данном документе, сахара, полученные из фракционированной гемицеллюлозы, могут быть ферментированы для получения одного или более продуктов ферментированного сахара. Например, микроорганизм может быть способен преобразовывать сахаридные фрагменты в спирты (например, этанол) или органические кислоты (например, янтарная кислота и глутаминовая кислота). Органические кислоты могут быть применены в образовании других продуктов, например биополимеров, аминокислот и антибиотиков. Пригодные

микроорганизмы для ферментации включают, но не ограничиваясь, бактерии, грибы/дрожжи и/или рекомбинантные разновидности этих организмов.

Ферментация может быть выполнена непосредственно на фракционированной гемицеллюлозе. Дополнительно или альтернативно, ферментация может быть выполнена на фрагментированных сахаридах, полученных из осахаривания фракционированной гемицеллюлозы. Дополнительно или альтернативно, ферментация может быть выполнена одновременно с осахариванием фракционированной гемицеллюлозы. Например, реакционная смесь, содержащая гидролитические ферменты и/или микроорганизмы, способные производить гидролитические ферменты, может быть объединена с микроорганизмами, которые ферментируют сахара, и применена при соответствующих культуральных условиях к фракционированной гемицеллюлозе в соответствии со способами, описанными в данном документе.

В определенных вариантах осуществления остаточный лигнин может быть удален из фракционированных гемицеллюлозных компонентов перед ферментацией. Остаточный лигнин может быть удален, например с использованием способов, описанных в Mosier et al., "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass", 2005, Bioresource Technology, 96:673-86.

В основном, ферментация может быть проведена с применением микроорганизма, способного преобразовывать сахариды в один или более желательные продукты ферментированного сахара. Например, микроорганизм может быть способен преобразовывать сахариды в спирты (включая этанол) или органические кислоты (например, янтарная кислота и глутаминовая кислота). Органические кислоты могут быть применены в получении других продуктов ферментированного сахара, например биополимеров, аминокислот и антибиотиков.

В определенных вариантах осуществления микроорганизм способен ферментировать сахариды, полученные из фракционированной гемицеллюлозы, в один или более спирты. Неограничивающие примеры спиртов, которые могут быть получены в соответствии со способами, описанными в данном документе, включают ксилит, маннит, арабинол, бутанол и этанол.

В предпочтительном варианте осуществления 5-углеродные сахариды (пентозы), полученные из осахаривания гемицеллюлозной фракции, ферментированы для получения спиртов, Неограничивающие примеры которых включают ксилит, маннит, арабинол и этанол.

Неограничивающие примеры микроорганизмов, способных образовывать этанол из сахаридов, включают Zymomonas sp. (например, Z mobilis), Saccharomyces sp. (например, S. cerevisiae), Candida sp. (например, C shehatae), Schizosaccharomyces sp. (например, S. pombe), Pachysolen sp. (например, P.tannophilus) и Pichia sp. (например P.stipitis).

Микроорганизмы, пригодные для ферментации сахаридов для получения маннита включают, например, грибы/дрожжи и молочнокислые бактерии. Пригодные микроорганизмы будут, в основном, экспрессировать ферменты, необходимые для образования маннита, например, маннитолдегидрогеназа.

Примеры видов бактерий, которые могут применяться для ферментации сахаридов в манит, включают Leuconostoc sp. (например, Leuconostoc mesenteroides), Lactobacillus sp. (например, L. bevis, L. buchnei, L. fermeyitum, L. sanfranciscensis), Oenococcus sp. (например, O. oenf), Leuconostoc sp. (например, L. mesenteriode) и Mycobacterium sp. (например, M. smegmatis).

Примеры грибов/дрожжей, пригодных для ферментации сахаридов для получения маннита, включают, но не ограничиваясь, Basidiomycetes sp., Trichocladium sp., Geotrichum sp., Fusarium sp., Mucor sp. (например, M. rouxii}, Aspergillus sp. (например, A. mdulans), Penicillium sp. (например, P.scabrosum), Candida sp. (например, C. zeylannoide, C. lipolitica), Cryptococcus sp. (например, C neoformans) и Torulopsis sp. (например, T. mannitofaciens).

Способы для ферментации сахаридов для получения маннита описаны, например, в патенте США №6528290 и PCT публикации WO/2006/044608.

Микроорганизмы, пригодные для ферментации сахаридов для получения ксилита, включают дрожжи, такие как Saccharomyces sp., Candida sp. (например, C. magnoliae, C. tropicalis, C. guilliermondif), Pichia sp. и Debaryomyces sp. (например, D. hansenii). Способы ферментации ксилита из сахаридов описаны, например, в патенте США №5081026, патенте США №5686277, патенте США №5998181 и патенте США №6893849.

В предпочтительных вариантах осуществления данного изобретения ферментацию сахаридов выполняют с использованием одного или более рекомбинантых микроорганизмов. Способы для получения рекомбинантных микроорганизмов в общем известны в данном уровне техники и описаны, например, в Ausubel et al., (Eds) Current Protocols in Molecular Biology (2007) John Wiley & Sons and Sambrook et al,. Molecular Cloning: A Laboratory Manual, (2000) 3rd Ed., Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, N.Y. В основном, рекомбинантные микроорганизмы, пригодные для применения в способах, описанных в данном документе, будут экспрессировать один или более генов, кодирующих ферменты, необходимые для преобразования сахаридов в желательный целевой продукт.

Примерами предпочтительных рекомбинантных этанологенных микроорганизмов являются те, которые экспрессируют алкогольдегидрогеназу и пируватдекарбоксилазу. Гены, кодирующие алкогольдегидрогеназу и пируватдекарбоксилазу, могут быть получены, например, из Zymomonas mobilis. Примеры рекомбинантных микроорганизмов, экспрессирующих один или оба этих фермента, и способы для их получения описаны, например, в патенте США №5000000, патенте США №5028539, патенте США №424202 и патенте США №5482846.

Пригодные рекомбинантные микроорганизмы могут быть способны преобразовывать как пентозы, так и гексозы в этанол. Рекомбинантные микроорганизмы, способные преобразовывать пентозы и гексозы в этанол, описаны, например, в патенте США №5000000, патенте США №5028539, патенте США №5424202, патенте США №5482846 и патенте США №5514583.

Условия культивирования, пригодные для ферментации сахаридов в спирты, органические кислоты и другие продукты ферментированного сахара, обычно известны в данном уровне техники и описаны в, например Bonifacino et al., (Eds) Current Protocols in Cell Biology (2007) John Wiley and Sons, Inc. и Coico et al., (Eds) Current Protocols in Microbiology (2007) John Wiley and Sons, Inc. Обычно микроорганизмы можно культивировать при температуре от приблизительно 30°C до приблизительно 40°C и pH от приблизительно 5,0 до приблизительно 7,0. Преимущественно можно добавить коферменты для ферментов ферментации и/или питательные вещества для микроорганизмов для оптимизации ферментной ферментации. Например, коферменты, такие как NADPH и/или NAD, могут быть добавлены к культуре, чтобы способствовать активности ферментов ферментации (например, ксилозаредуктаза и ксилитолдегидролаза). Источники углерода, азота и

серы могут также быть включены в культуру.

Продукты ферментированного сахара, полученные из фракционированной гемицеллюлозы, могут быть дополнительно очищены или переработаны.

Соответственно, определенные варианты осуществления данного изобретения относятся к продуктам ферментированного сахара, полученным или получаемым из фракционированной гемицеллюлозы, полученной в соответствии со способами, описанными в данном документе.

Специалистам данной области будет очевидно, что множество вариаций и/или модификаций может быть сделано для данного изобретения, как показано в конкретных вариантах осуществления, без отклонения от сущности или объема данного изобретения, как широко описано. Данные варианты осуществления, следовательно, рассматриваются во всех отношениях как иллюстративные и неограничивающие.

Примеры

Данное изобретение будет описано, ссылаясь на конкретные примеры, которые не должны толковаться как каким-либо образом ограничивающие

Пример 1: обзор

Блок-схема, показывающая определенные варианты осуществления данного изобретения, обеспечена ниже.

Пример 2: Экстракция гемицеллюлозы из древесной муки

Приготовление взвеси древесной муки

Измеренное количество воды добавили в сырьевой бак с использованием индикатора расхода. Древесную муку добавили в бак, и мешалку применили для суспендирования древесной муки и образования взвеси.

Взвесь подали в установку реактора через поршневой насос с переменной скоростью. Скорость насоса установили для обеспечения желаемой производительности. Насосом можно подавать либо взвесь древесной муки, либо водопроводную воду для начала и окончания через автоматический трехходовой клапан.

Предохранительный клапан, прилаженный выпускному отверстию подающего взвесь насоса, ограничивал максимальное давление системы до 60 бар. Давление на выходе контролировали при помощи датчика давления, работающий в реальном времени. Рабочий бак может быть опорожнен и промыт отведением выпуска подающего насоса в слив через трехходовый ручной клапан.

Нагревание

Взвесь нагревали в два этапа, в первом применяли двойную или концентрическую трубку теплообменных блоков, наполненных насыщенным паром из испарителя, и впоследствии электрические нагревающие элементы.

В первом этапе нагревания взвесь нагрели до температуры, близкой к температуре насыщенного пара (180°C), поданного непосредственно из испарителя при максимальном давлении. Температуру на выходе этого этапа нагревания, контролировали при помощи датчика температуры, работающего в реальном времени. Паровой конденсат из первого этапа нагревания возвращали в рабочий бак воды испарителя через пароуловитель. Это повысило термическую эффективность испарителя и способствовало большей скорости образования пара.

После выхода из этапа нагревания пара взвесь следовала, проходя три 4кВт электрических нагревательных элемента 3 м длиной, прикрепленных последовательно к трубам процесса. Этот длительный путь нагревания (9 м) постепенно нагревал

взвесь до конечной целевой температуры (210°C). Окончательная температура взвеси контролировалась при помощи датчика температуры, работающего в реальном времени, и контролировалась изменением подачи напряжения всем трем нагревающим элементам.

Этапы нагревания расположили для способствования медленному и постепенному нагреванию взвеси до нужной температуры 210°C, чтобы избежать риска термического распада любого материала и приводящего к блокированиям способа.

Реакция

После нагревания до нужной температуры, взвесь удерживали в ряду труб с диаметром большего размера (50 мм) в течение 5 минут для обеспечения достаточного времени для возникновения реакции. Время пребывания в реакторе может быть снижено до 2,5 минут (при необходимости) путем изменения конфигурации реакторных труб. Эти реакционные трубы были хорошо изолированы, но не нагреты, и температуру на выходе контролировали при помощи датчика температуры, работающего в реальном времени. Оборудование предварительно нагрели перед действием путем пропускания воды, пока не были достигнуты нужные условия.

Охлаждение

После выхода из реактора, взвесь охладили до приблизительно 80°C с использованием бака с концентрическими трубчатыми теплообменниками и водопроводной водой. Охлаждение до такой температуры требовалось для работы вакуумного фильтра из-за высокого давления пара горячей воды, предотвращающего действие вакуума. В основном, желательно отфильтровать взвесь настолько горячей, насколько возможно, для снижения риска осаждения и формирования отложений.

Температуру на выходе охладителя контролировали при помощи диалогового датчика температуры, и контролировали путем управления потоком водопроводной воды контрольным клапаном.

Фильтрация

После охлаждения, взвесь загрузили в бак с небольшим вакуумным барабанным фильтром через контрольный клапан. Этот контрольный клапан применяли, чтобы задать давление системы, как контролировалось при помощи датчика давления. Трехходовой автоматический клапан также позволял изменять выпуск через ручной клапан в качестве запасного.

Взвесь можно также выпустить через трехходовой автоматический клапан. Это дает возможность всей системе начинать работу на воде или промываться в конце цикла. Этот клапан также позволяет оборудованию продолжать работать в течение более короткого периода в случае возникновения любых проблем с фильтром.

Барабанный вращающийся фильтр включен в вакуумный насос и центробежный насос. Они собирают и переносят фильтрат в и из подходящей вертикальной трубы с индикатором уровня. Фильтрат (жидкость гемицеллюлозы/сахар) из вертикальной трубы загрузили в сборный резервуар для последующего применения. Синтетическая фильтрующая ткань обладала проницаемостью воздуха приблизительно 35 cfm (кубических футов в минуту) и покрывала область 1858 $см^2$.

Барабанный фильтр использовал вибрационную мешалку для предотвращения осаждения взвеси в баке для сбора. Приводные двигатели барабана и мешалки контролировали местно действующими приводами с регулируемой скоростью для того, чтобы способствовать оптимизации толщины фильтрационной корки и пропускной способности фильтра.

Фильтрационную корку удалили из синтетической ткани, покрывающей барабан,

регулируемым скребком-лопаткой, откуда она падал под действием силы тяжести наполненный водой бак для приема, постоянно перемешиваясь мешалкой для разбивания и суспендирования фильтрационной корки. Перед проведением работы, этот бак заполнили водой через расходомер до уровня выше мешалки, предупреждая возможное повреждение мешалки.

Из бака для приема взвесь (содержащую лигнин и целлюлозу) переместили в сырьевой бак в другой реактор (для дальнейшей обработки) при помощи диафрагменного насоса пневматического действия, воздух к которому регулируется соленоидным клапаном.

Система полива

Панель для полива, установленную над барабаном, применяли для промывания раствора продукта (жидкость гемицеллюлозы/сахар) из фильтрационной корки для максимального увеличения выхода. Панель для полива получала горячую водопроводную воду из охладителя, снижая потребление воды и способствуя более эффективному промыванию относительно применения холодной воды.

Поток воды для промывания контролировали контролирующим клапаном и измерителем расхода, работающего в реальном времени. Контрольный клапан отводил избыток горячей воды, не требуемый панелью для полива, в слив.

Поток воды для промывания контролировали по степени интенсивности подачи, так что потока было достаточно для вытеснения связывающей жидкости только в фильтровальной корке. Таким образом, хорошего промывания достигли без избыточного разбавления жидкого продукта.

Освобожденную гемицеллюлозу можно затем подвергать ферментативной деполимеризации и последующей ферментации и перегонке установленными способами для получения этанола. Оставшиеся древесные фракции целлюлозы/лигнина можно собрать в виде твердого вещества и дополнительно обработать.

ОПИСАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ

Описания установки реактора:

Основные эксплуатационные характеристики промышленного реактора были следующими:

Скорость подачи сырья:	120 кг/час взвеси в час
Консистенция сырья:	максимум 10% твердых веществ
Размер сырья:	максимальный размер частиц 300 микрон
Рабочее давление процесса:	40 бар (манометрическое)
Расчетное давление процесса:	60 бар (манометрическое)
Расчетная температура процесса:	250°C
Рабочее давление процесса:	210°C
Расчетное давление кожуха теплообменника:	20 бар
Расчетная температура кожуха теплообменника:	325°C
Давление/температура насыщенного пара на входе:	10 бар (манометрическое);
	180°C

Пример 3: Фракционирование жидкости гемицеллюлозы из сосны лучистой (Pinus radiata)

Выполнили серию различных прогонов, при которых жидкую гемицеллюлозу экстрагировали из сосны лучистой (Pinus radiata). Различные реакционные условия, примененные для каждого из тринадцати типичных прогонов, описаны в Таблице 2 ниже.

Приготовили древесную муку (150-300 микрон) и объединили с водой в дозировочном резервуаре для получения взвеси (концентрация твердых веществ 5-10% объем/объем), которую затем перекачали в реактор. Взвесь нагрели паром до температуры 120°C-210°C и гемицеллюлозу экстрагировали при нейтральном pH или при кислотных условиях, обеспеченных добавлением серной кислоты (0,1-0,4 вес.%) или диоксид углерода. Реакции экстракции гемицеллюлозы проводят за не больше чем 10 минут.

После окончания реакции смесь пропустили через фильтр для обеспечения отдельных фракций твердых веществ (лигнин и целлюлоза) и жидких веществ (гемицеллюлоза и вода). В некоторых случаях твердую фракцию (фильтрационная корка) промыли для получения остаточной жидкости гемицеллюлозы. Отдельные фракции гемицеллюлозы затем анализировали на содержание сахара, как описано в Примерах 4 и 5 ниже.

Реакционные условия для экстракции гемицеллюлозы из P.Radiata

Таблица 2

Переменная	Доступный диапазон	Условия действий					
		1	2	3	4	5	6
Давление (бар)	22-60	40	40	40	30	30	30
Температура (°C)	120-210	120-210	120-210	120-210	120-190	120-190	120-190
Концентрация твердых веществ (%)	5-15%	10	10	10	10	20	10
Время удерживания (мин)	0-10	10	5	0	10	20	10
PH	2-7	7	7	7	~2	7	~2
Добавки	этанол, фосфорная кислота, серная кислота, диоксид углерода	нет	нет	нет	0,4% серная кислота	нет	диоксид углерода
Размер частиц древесной муки	180 и 300 микрон	300	300	300	300	300	300
Древесные породы	сосна лучистая, дуб	сосна лучистая	сосна лучистая	сосна лучистая	сосна лучистая	сосна лучистая	сосна лучистая

Таблица 2 (продолжение)

Реакционные условия для экстракции гемицеллюлозы из P.Radiata

Переменная	Доступный диапазон	Условия действий					
		7	8	9	10	11	12
Давление (бар)	22-60	30	30	30	30	30	30
Температура (°C)	120-210	120-190	160-190	160-190	190	140-160	190
Концентрация твердых веществ (%)	5-15%	15% или больше	10	10	10	10	10
Время удержания (мин)	0-10	20	2,5	5	5	5	5
PH	2-7	7	7	7	7	7	7
Добавки	этанол, фосфорная кислота, серная кислота, диоксид углерода	нет	нет	нет	нет	0,1 вес.% серной кислоты	нет
Размер частиц древесной муки	180 и 300 микрон	300	300	300	150	300	150
Древесные породы	сосна лучистая, дуб	сосна лучистая	сосна лучистая	сосна лучистая	сосна лучистая	сосна лучистая	сосна лучистая

Пример 4: Образование редуцирующих сахаров из фракции гемицеллюлозы с использованием ферментативного гидролиза

Ферментативный гидролиз проводили на фракциях жидкости гемицеллюлозы, полученных из образцов сосны лучистой способом, описанным в Примере 3 выше.

3.1 Материалы и способы

Условия для ферментативного гидролиза показаны в Таблице 3 ниже.

Таблица 3

Ферментативный гидролиз образцов

Номер образца	pH (жидкие образцы)	pH (с ферментом + буфер)	Температура во время отбора (°C)	Вес экстрактивных веществ * (мг/мл)	Описание/ комментарии
1.1	4,90	5,16	КТ	5,2	10% ВС
1.2	3,82	4,8	190	12,0	
1.3	3,84	4,8	190	11,12	
1.4	4,12	4,96	150	11,68	
1.5	4,24	5,02	150	11,08	
1.6	4,37	5,11	130	7,76	
1.7	4,49	5,10	130	7,40	
2.1	4,75	5,15	КТ	5,16	10% ВС
2.2	4,19	5,0	190	13,12	
2.3	4,21	5,0	190	13,08	
2.4	4,40	5,08	163	9,56	
2.5	4,46	5,12	163	8,44	
2.6	4,72	5,17	105	6,28	
2.7	4,62	5,20	105	5,68	

ВС: взвесь сырья;
ЕСТ: комнатная температура
*: на основе сухого веса из 25 мл прозрачных жидких образцов, высушенных в чашке Петри при 70°C, 14,5 часов

Буферы и pH

120 ммоль универсального буфера (pH 6,5) включили в реакционные смеси для обеспечения оптимальных условий для воздействия гидролитических ферментов на гемицеллюлозу, присутствующую в различных фракциях. Нужный pH во время этих анализов составлял ~5-6. Как показано в Таблице 3 выше, pH каждого образца измеряли перед и после добавления образцов буфера и фермента.

Гидролитические ферменты

Рекомбинантный штамм Trichoderma reesei использовали для производства смеси гидролитических ферментов, содержащих как гидролитические грибные ферменты, так и термофильные ксиланазы (XynB).

Реакционные смеси

Реакционные смеси для ферментативного гидролиза приготовили следующим образом:

(i) образцы жидкости гемицеллюлозы

Субстрат	500 мкл
Фермент	300 мкл
Унив. буфер (pH 6,5)	200 мкл

(ii) Контроль только субстрата

Субстрат	500 мкл
Унив. буфер (pH 6,5)	200 мкл
H_2O	300 мкл

(iii) Контроль только фермента:

Фермент	300 мкл
Унив. буфер (pH 6,5)	200 мкл
H_2O	500 мкл

Все пробирки инкубировали при 50°C (с вращением) в течение 1,5 часа, затем удалили и хранили при 4°C.

Колориметрический анализ редуцирующего сахара

Колориметрический анализ редуцирующего сахара с динитросалициловой кислотой (DNS) применяли как индикатор ферментативного гидролиза (см. Bailey and Poutanen (1989), "Production of xylanases by strains of Aspergillus", Appl. Microbiol. Biotechnol. 30: 5-10). Способ определения редуцирующего сахара с DNS определяет присутствие свободных карбонильных групп (C=O), пристутсвующих в восстанавливающих сахарах (например, глюкоза, ксилоза, манноза и т.д.). В результате, 3,5-динитросалициловая кислота (DNS) восстанавливается до 3-амино,5-нитросалициловой кислоты в щелочных условиях и образовалась интенсивная оранжево-коричневая окраска, указывающая на восстанавливающие сахара и т.д.

50 мкл образца собрали из каждой пробирки после ферментативного гидролиза, смешали с 75 мкл DNS и кипятили 5 минут. Поглощение I_{540} считывали из 100 мкл образцов.

3.2 Результаты

Колориметрический анализ редуцирующего сахара

Считывания поглощения, полученные из 100 мкл образцов, помеченных 1.1-1.7 и 2.1-2.7, нанесли на график и показали на Фигуре 1. Эти результаты указывают на присутствие и последующее возрастание восстанавливающих концов после гидролиза со смесью примененных гидролитических ферментов.

Пример 5: Кислотный гидролиз общего сахара и анализ высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ)

Ферментативный гидролиз проводили на жидких фракциях гемицеллюлозы, полученных из образцов сосны лучистой способом, описанным в Примере 3 выше.

4.1 Материалы и способы

Анализ общего сахара выполнили согласно стандартному методу испытаний для углеводного распределения целлюлозных Материалов, TAPPI Standard, обозначение: D 5896-96 (2007) с некоторьми незначительными модификациями.

Кратко, образцы приготовили следующим образом:

1. Образцы жидкости (содержащие 100 мг всех экстрактивных веществ, см Таблица 3) перенесли в 20×150 мм стеклянные культуральные пробирки и высушили в сушильном шкафу, установленном на 75°C.

2. 1 мл холодной 72% серной кислоты добавили в каждую пробирку, содержащую 100 мг экстрактивных веществ/углевода (абсолютно сухая основа), осторожно смешали, затем инкубировали в холодильнике всю ночь (4°C).

3. Образцы нагревали при 30°C в течение 1 часа, после добавили 28 мл MilliQ-H_2O

4. Образцы автоклавировали при 121°C в течение 1 часа (влажный прогон), затем охладили до комнатной температуры.

5. 20-25 мл супернатанта удалили и центрифугировали при 13500 об/мин в течении 30-60 минут при комнатной температуре.

6. Чистый супернатант удалили для анализа или хранили при - 20°C. Высокоэффективную жидкостную хроматографию затем выполнили при Australian Proteome Analysis Facility (APF, www.proteome.org.au)

4.2 Результаты

Кислотный гидролиз общего сахара и ВЭЖХ анализ

Таблицы 4-9 обобщают общие расчеты концентрации сахара и молекулярные соотношения различных типов моносахаров в жидких образцах гемицеллюлозы, подвергнутых кислотному гидролизу. Результаты обобщены в Таблице 10.

Таблица 4

Определенное количество HPAEC (высокоэффективная анионообменная хроматография)-PAD (пмоль)

	Образец (i)	Образец (i) (контроль)	Образец (ii)	Образец (ii) (контроль)
Арабиноза	192	220	112	223
Галактоза	329	35	332	52
Глюкоза	319	91	298	36
Ксилоза	132	49	346	90
Манноза	465	21	756	29
Фруктоза	0	87	0	0

Таблица 5

Концентрация образца, разведенного водой до 1/50 (мкМ)

	Образец (i)	Образец (i) (контроль)	Образец (ii)	Образец (ii) (контроль)
Арабиноза	19	22	11	22
Галактоза	33	4	33	5
Глюкоза	32	9	30	4
Ксилоза	13	5	35	9
Манноза	46	2	76	3
Фруктоза	0	9	0	0

Таблица 6

Концентрация образца (мкМ, × 50 разбавление)

Молекулярный вес		Образец (i)	Образец (i) (контроль)	Образец (ii)	Образец (ii) (контроль)
150,13	Арабиноза	959	1100	561	1117
180,16	Галактоза	1647	176	1658	261
180,2	Глюкоза	1593	456	1489	182
150,1	Ксилоза	661	247	1731	448
180,16	Манноза	2325	105	3780	147
	Сумма	7184	2083	9218	2154

Таблица 7

Молекулярное соотношение (%)

	Образец (i)	Образец (i) (контроль)	Образец (ii)	Образец (ii) (контроль)
Арабиноза	13	53	6	52
Галактоза	23	8	18	12
Глюкоза	22	22	16	8
Ксилоза	9	12	19	21
Манноза	32	5	41	7
Сумма	100	100	100	100

Таблица 8

Вес в 29 мл (мг)

	Образец (i)	Образец (i) (контроль)	Образец (ii)	Образец (ii) (контроль)
Арабиноза	4,2	4,8	2,4	4,9
Галактоза	8,6	0,9	8,7	1,4
Глюкоза	8,3	2,4	7,8	0,9

Ксилоза	2,9	1,1	7,5	1,9
Манноза	12,1	0,5	19,7	0,8
Сумма	36,1	9,7	46,2	9,9

Таблица 9

Весовое соотношение (%)				
	Образец (i)	Образец (i) (контроль)	Образец (ii)	Образец (ii) (контроль)
Арабиноза	12	49	5	49
Галактоза	24	9	19	14
Глюкоза	23	25	17	10
Ксилоза	8	11	16	20
Манноза	34	6	43	8
Сумма	100	100	100	100

Таблица 10

Обзор кислотного гидролиза общего сахара								
Сахар	Концентрация (мкМ)				Весовое соотношение (%)			
	Образец (i)	Образец (i) контроль	Образец (ii)	Образец (ii) контроль	Образец (i)	Образец (i) контроль	Образец (ii)	Образец (ii) контроль
Арабиноза	959	1100	561	1117	12	49	5	49
Галактоза	1647	176	1658	261	24	9	19	14
Глюкоза	1593	456	1489	182	23	25	17	10
Ксилоза	661	247	2325	105	8	11	16	20
Манноза	2325	105	3780	147	34	6	43	8
Сумма	7184	2083	9218	2154	100	100	100	100

Результаты ВЭЖХ показали, что каждый анализированный образец являлся фракцией гемицеллюлозы на основе типа и соотношения моносахаров, высвобожденных после кислотного гидролиза. Относительно 100 мг общих моносахаров процентные соотношения основных Сахаров после кислотного гидролиза для образца (ii) были следующими: манноза:галактоза:глюкоза:ксилоза: арабиноза = 43:19:17:16:5.

Пример 6: Экстракция гемицеллюлозы из взвеси древесной муки и стабилизация композита лигнин/целлюлоза для получения продукта бионефти

Применяли поэтапный способ для экстрации гемицеллюлозы из сырья древесной муки и образования стабильной нефти из оставшегося композита лигнин/целлюлоза.

Получение взвеси древесной муки

Взвесь древесной муки для экстракции гемицеллюлозы получили из приблизительно 25 кг древесной муки. Добавили воду так, чтобы полученная взвесь содержала приблизительно 18% древесной суки и 82% воды.

Экстракция гемицеллюлозы

Гемицеллюлозу экстрагировали из взвеси, как описано в Примере 2 выше с использованием следующих условий:

температура реактора 190°C,

давление реактора 31 бар,

время удержания 5 минут,

размер частиц древесной муки 150 микрон (в воде).

Полученную в результате фильтрационную корку (содержащую лигнин и целлюлозу) переместили в другой реактор для дальнейшей обработки.

Преобразование лигнина/целлюлозы в продукт бионефти

Фильтрационную корку, содержащую композит лигнина и целлюлозы, полученный из предварительной обработки, подвергли обработке водным этанолом в реакторе. Реакционные условия были следующими:

Температура реактора:	320°C
Давление реактора:	200 бар
Оценочное соотношение взвеси древесной муки (по весу):	5%
Добавки-Этанол (80 л)	25% по объему
Время удержания	18 минут

Анализ эмульсии бионефти

Анализированный образец был на водной основе и содержался в бутылке из полиэтилен-терефталата. Он был в форме эмульсии оранжевого цвета. Некоторое количество коричневой нефти/дегтя покрывало стенку бутылки. Небольшое количество оранжевой эмульсии взболтали с диэтиловым эфиром, что приводило к получению коричневого эфирного слоя и прозрачного, слегка окрашенного нижнего (водного) слоя. Эфирный слой анализировали газовой хроматографией-масс-спектроскопией (GCMS), также как и фазу коричневой нефти/дегтя, также растворенную в эфире.

Результаты газовой хроматографии-масс-спектроскопии (GCMS)

GCMS хроматограммы раскрывали присутствие многих соединений в эмульсии. Пики большего размера в отчетах GCMS объединялись автоматически, и масс-спектр, связанный с пиками, сравнивали со спектральной библиотекой. Соединение библиотеки с самой близким спектром, подходящим под пару, затем приписали пику с помощью программного обеспечения. Примеры соединений, которые подходили с высокой степенью достоверности, включают:

(i) Соединения в эмульсии:
фенол, 2-циклопентен-1-он,
2-метил, метоксифенол,
этилметоксифенол,
метоксипропилфенол.

(ii) Соединения в нефти:
метоксифенол,
этилметоксифенол,
метоксипропенилфенол

Протонный ЯМР анализ

Образец нефти растворили в d6-ацетоне и записали протонный ЯМР спектр. Некоторую часть оставшейся фазы эмульсия/вода экстрагировали диэтиловым эфиром, который затем удалили при сниженном давлении для получения оранжево-коричневого "эфирного экстракта". Образец растворили в d6-ацетоне и записали протонный ЯМР спектр.

Спектр ЯМР коричневой нефти/дегтя и эфирного экстракта являлся сложным. Спектр нефти, в частности, имел широкие, слабовыраженные пики. Спектр эфирного экстракта разделили приблизительно на 5 областей химического сдвига, так что сигналы могли быть объединены, обеспечивая примерное представление о типах, и относительные распространенности присутствующих функциональных групп могут быть получены (см. Таблицу 11). Эти распространенности округляли до ближайшего целого числа (кроме первого ряда) и не учитывали возможное присутствие сигналов остаточного растворителя (эфир, этанол, изопропанол, ацетон, вода) как погрешности при интегрировании.

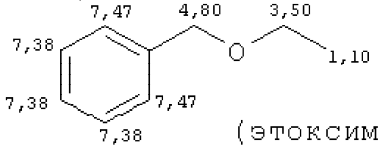
Таблица 11

анализ ЯМР спектра

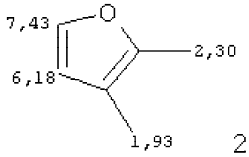
Возможное химическое окружение протона	Приблизительная относительная распространенность протонов	Диапазон химического сдвига
ArOH или RCHO	0,5	9+
Ароматическое вещество или олефин	7	9-5
Смежные с кислородом	4	5-3
Метилен или ароматический метил	6	3-1,2
Метил	3	<1,2

Сложная смесь такой природы не может быть представлена небольшим количеством соединений. Для концептуальной целей, эквимолярная смесь двух соединений, представленных ниже, может давать подобные интегрирования для областей химического сдвига в Таблице 11 выше (NB: ArOH/RCHO протоны для этой цели не учитывали).

Оцененные химические сдвиги протонов показаны синим



(этоксиметил) бензол



2,3-диметилфуран

Также было замечено, что, как оказывается, никакой древесной взвеси не присутствовало в продукте эмульсии, означая, что вся взвесь была преобразована в нефть и потенциально газообразные продукты.

Пример 7: Образование бионефти из древесной муки сосны лучистой

(i) Реакционные условия

Для улучшения качества продукта бионефти влияние изменения времени удержания реактора и различных реакционных условий определяли на древесной муке сосны лучистой, освобожденной от гемицеллюлозы (см. Пример 2 выше), в смеси воды и 5-20 вес.% этанола под давлением.

Испытания проводили при различных условиях, показанных в Таблице 12. В Таблице 12 перечислены целевые температура и давление, при которых условия экспериментальной установки поддерживались как можно более близко к применяемьм в практике.

Таблица 12

вариации реакционных условий

Удержание реактора (минут)	Целевое давление (бар)	Целевая температура (°C)	Концентрация взвеси твердых веществ (вес.%)
15	120-240	280-350	4-30
5	120-240	280-350	4-30
30	120-240	280-350	4-30

В каждом случае древесная мука была успешно переработана для образования жидкого продукта, содержащего две фазы:

1. Легкую водную фазу, содержащую более легкие растворенные органические вещества, которые можно экстрагировать для образования маловязкой легкой нефти.

2. Более тяжелую фазу тяжелых нефтяных остатков.

(ii) Анализ продукта

Фаза тяжелых нефтяных остатков

Образцы более тяжелой нефти, образованные за 15 и 30 минут удержания реактора, анализировали с использованием гельпроникающей хроматографии (GPC) для

обеспечения указания молекулярно-весовых распределений молекулярного веса различных соединений в тяжелой нефти. Типичные измеренные распределения показаны на Фигуре 2.

Результаты GPC показали, что повышенное время удержания снижает молекулярно-весовые распределений, давая в результате более легкую нефть.

Образец более тяжелой нефти, полученный за 15 минут удержания реактора, высушили, удаляя связанную воду дистилляцией, и затем выполняли элементный анализ на сухом образце. Анализированные элементы и измеренный вес фракций сообщен в Таблице 13. На основе сухого вещества, сосна лучистая содержит типично 40% кислорода по весу. Из результатов видно, что образец тяжелой нефти может иметь не более чем 19% кислорода, как определено разницей. Это составляет, по меньшей мере, 50% снижения содержания кислорода по сравнению с исходным сырьем, сильно увеличивая энергию тяжелой нефти по сравнению с исходным сырьем.

Таблица 13

Элементый анализ более тяжелой нефти 30 минут удержания

Элемент	Весовая фракция
Углерод	74,71%
Водород	6,39%
Азот	0,00%
Сера	0,00%

Образец тяжелой нефти, полученной за 30 минут удержания реактора, использовали для термогравиметрического анализа (TGA). С помощью термогравиметрического анализа (TGA) измеряли потерю массы образцом во время нагревания в потоке сухого азота. Как показано согласно результатам на Фигуре 3, более тяжелая нефть имела очень широкий диапазон точки кипения и является относительно летучей до приблизительно 400°C.

GCMS является методикой, которую можно использовать для определения соединений. Газовый хроматограф (GC) применяли для разделения отдельных соединений в образце, и продукт выходящий из GC затем подавали в масс-спектрометр (MS), который ионизировал соединения, и измеряли соотношение массы к заряду фрагментов. Данные затем сопоставили с библиотекой для обеспечения возможного определения соединений.

Фигуры 4 и 5 показывают данные, обеспеченные анализом GCMS водных и более тяжелых нефтяных фаз от продуктов 30 минут удержания. Сотни соединений присутствовали, и 10 самых больших пиков на основе площади был и определены из NIST (Национальный институт науки и техники) спектральной библиотеки. Распределения обеспечивали показание относительно природы нефтей, которые являются ароматическими веществами, значительно насыщенными кислородом. Фигура 4 показывает результаты анализа GCMS водной фазы. Фигура 5 показывает результаты анализа GCMS более тяжелой нефтяной фазы.

Включение признаков путем ссылки

Данная заявка заявляет приоритет по предварительной заявке Соединенных Штатов номер 61/101805, поданной 1 октября 2008, полное содержание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Формула изобретения

1. Способ получения бионефти из лигноцеллюлозного материала, где способ включает этапы:

(a) сольватирования гемицеллюлозы из лигноцеллюлозного материала с использованием растворителя,

(b) удаления сольватированной гемицеллюлозы из твердого вещества, оставшегося после этапа (a); и

(c) сольватирования лигнина и целлюлозы из твердого вещества, оставшегося после этапа (a) с использованием растворителя, при реакционной температуре от 180 до 350°C и реакционном давлении от 8 до 26 МПа, где этап (c) сольватирования лигнина и целлюлозы дает бионефть.

2. Способ по п.1, где указанный лигноцеллюлозный материал содержит 10-35% гемицеллюлозы, 15-45% целлюлозы и 2-35% лигнина.

3. Способ по п.1, где указанный лигноцеллюлозный материал содержит 20-35% гемицеллюлозы, 20-45% целлюлозы и 20-35% лигнина.

4. Способ по п.1, где растворитель этапа (c) представляет собой водный спирт, содержащий не более десяти атомов углерода.

5. Способ по п.4, где водный спирт представляет собой этанол или метанол.

6. Способ по п.4, где водный спирт содержит 1-30% спирта по весу.

7. Способ по п.4, где водный спирт содержит приблизительно 20% спирта по весу.

8. Способ по любому одному из пп.1-7, где этап (c) выполняют при реакционной температуре от 280 до 350°C.

9. Способ по любому одному из пп.1-7, где этап (c) выполняют при температуре приблизительно 320°C.

10. Способ по любому одному из пп.1-7, где этап (c) выполняют при реакционном давлении от 12 до 24 МПа.

11. Способ по любому одному из пп.1-7, где этап (c) выполняют при реакционном давлении приблизительно 20 МПа.

12. Способ по любому одному из пп.1-7, где лигнин и целлюлоза этапа (c) находятся в форме взвеси.

13. Способ по п.12, где взвесь содержит от 2 до 45% твердого вещества по весу.

14. Способ по п.12, где взвесь содержит приблизительно 5% твердого вещества по весу.

15. Способ по любому одному из пп.1-7, где этап (c) выполняют в течение от 2 до 60 мин.

16. Способ по любому одному из пп.1-7, где этап (c) выполняют в течение от 5 минут до 30 минут.

17. Способ по любому одному из пп.1-7, где сольватирование гемицеллюлозы на этапе (a) выполняют при реакционной температуре от 100 до 250°C и реакционном давлении от 0,2 до 5 МПа.

18. Способ по любому одному из пп.1-7, где растворитель этапа (a) представляет собой водную кислоту и обработку выполняют при pH ниже приблизительно 6,5.

19. Способ по любому одному из пп.1-7, где растворитель этапа (a) представляет собой водное основание и обработку выполняют при pH выше приблизительно 7,5.

20. Способ по любому одному из пп.1-7, где растворитель этапа (a) представляет собой воду.

21. Способ по любому одному из пп.1-7, дополнительно включающий предварительную обработку лигноцеллюлозного материала перед сольватированием гемицеллюлозы на этапе (a).

22. Способ по п.21, где предварительная обработка включает образование взвеси, содержащей смесь растворителя и частиц, полученных из лигноцеллюлозного

материала.

23. Способ по п.22, где указанные частицы имеют размер от приблизительно 50 до приблизительно 500 мкм.

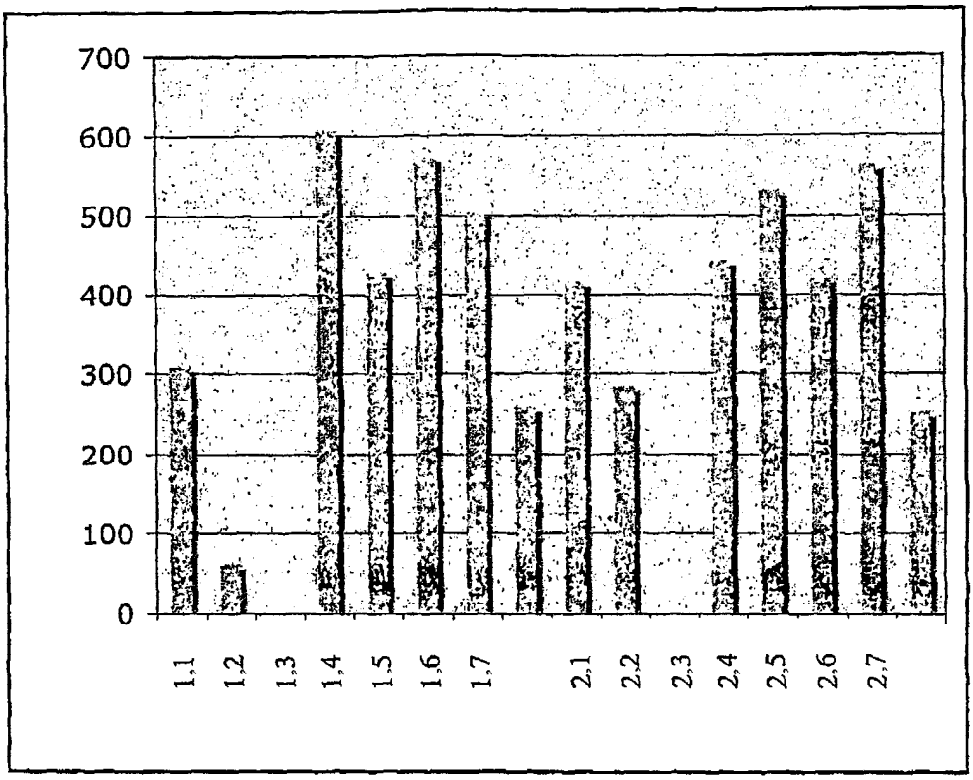
24. Способ по п.22, где взвесь содержит от приблизительно 5 до приблизительно 20% лигноцеллюлозного материала.

25. Способ по любому одному из пп.1-7, где лигнин фракционируют из твердого вещества, оставшегося после этапа (a), перед выполнением этапа (c) сольватирования для получения бионефти.

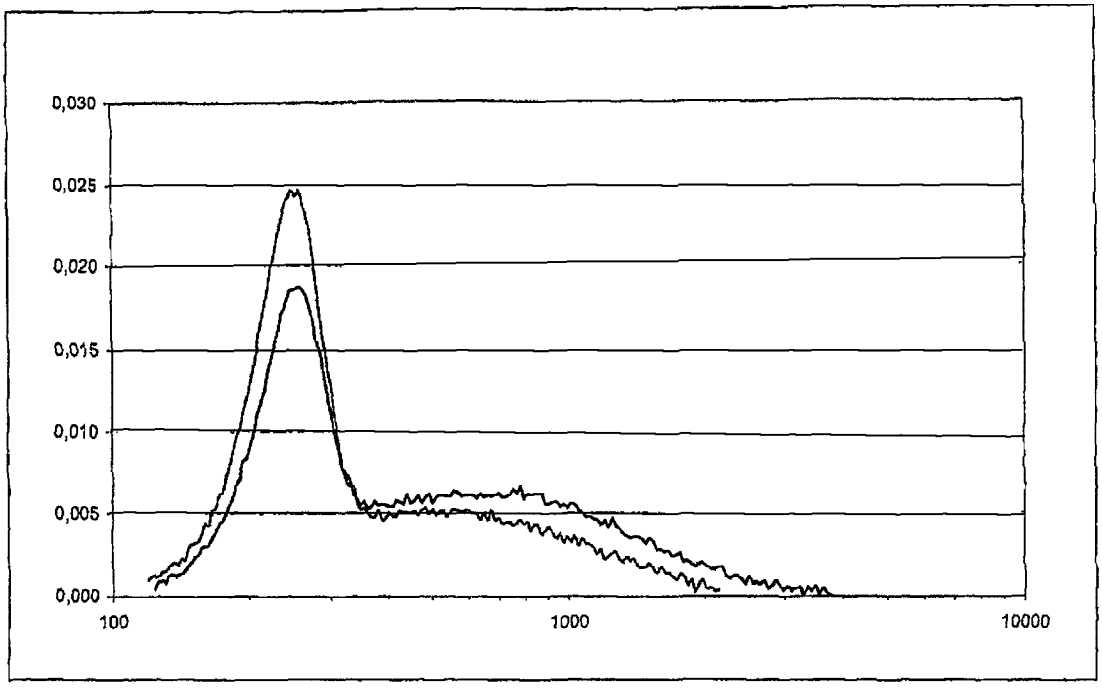
26. Способ по любому одному из пп.1-7, где целлюлозу фракционируют из твердого материала, оставшегося после этапа (a), перед выполнением этапа (c) сольватирования для получения бионефти.

27. Способ по любому одному из пп.1-7, где сольватированную гемицеллюлозу, удаленную на этапе (b), подвергают осахариванию для получения ферментируемого сахарида.

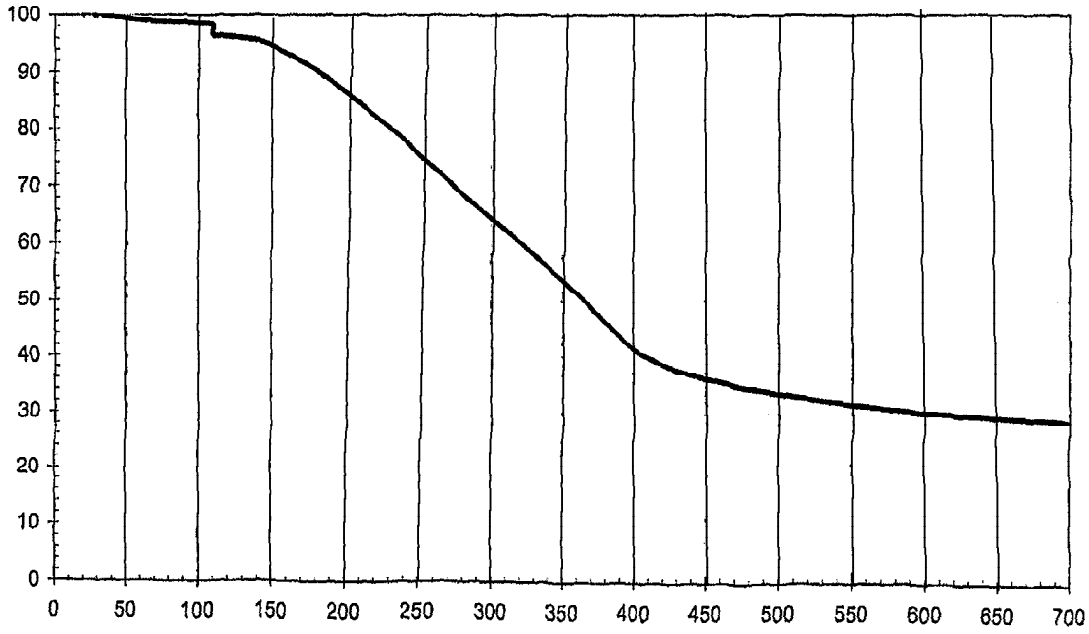
28. Способ по п.27, где указанный сахарид ферментируют для получения спирта, выбранного из группы, включающей этанол, бутанол, ксилит, маннит и арабинол.


700
600
500
400
300
200
100
0
1,1
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6
1,7
2,1
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7

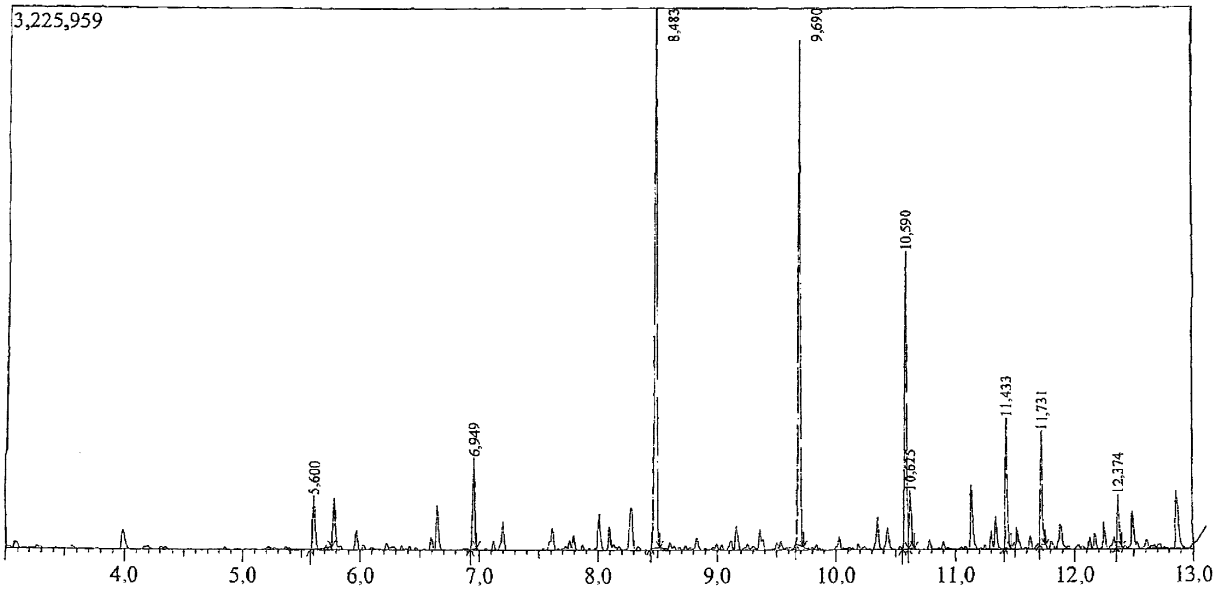
Фиг.1


0,030
0,025
0,020
0,015
0,010
0,005
0,000
100
1000
10000

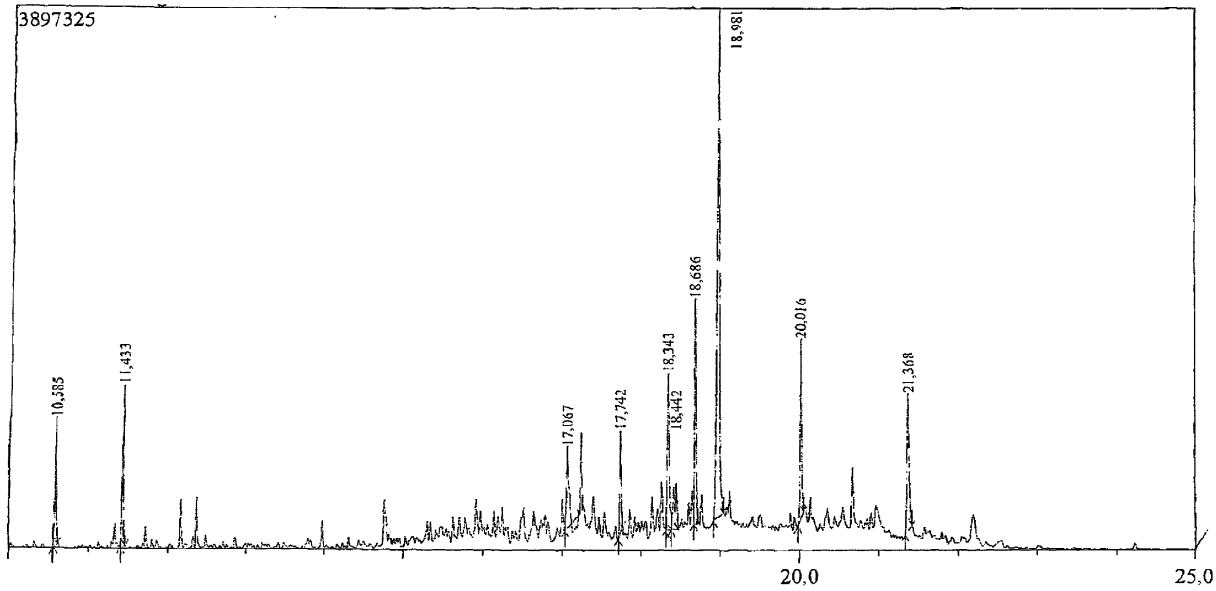
Фиг.2


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700

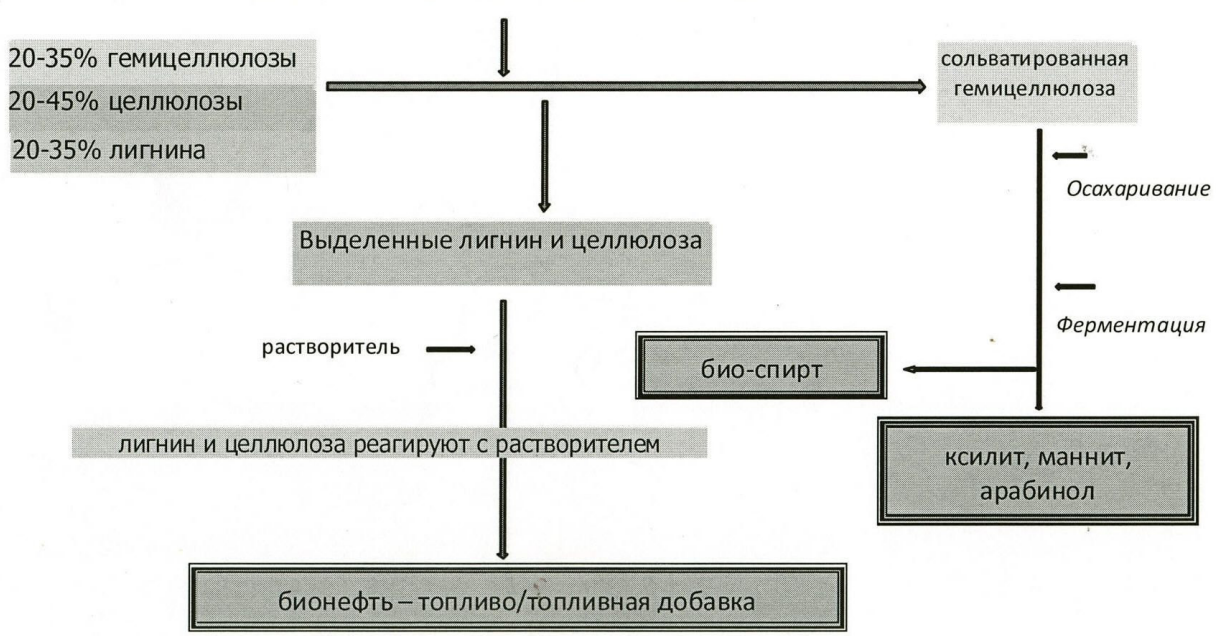
Фиг.3


3,225,959
5,600
6,949
8,483
9,690
10,590
10,825
11,433
11,731
12,374
4,0
5,0
6,0
7,0
8,0
9,0
10,0
11,0
12,0
13,0

Фиг.4


3897325
10,585
11,433
17,067
17,742
18,343
18,442
18,686
18,981
20,016
21,368
20,0
25,0

Фиг.5


Докритический растворитель, например, вода
20-35% гемицеллюлозы
20-45% целлюлозы
20-35% лигнина
сольватированная гемицеллюлоза
Осахаривание
Ферментация
Выделенные лигнин и целлюлоза
растворитель
био-спирт
лигнин и целлюлоза реагируют с растворителем
ксилит, маннит, арабинол
бионефть – топливо/топливная добавка

Фиг.6