

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-513962
(P2014-513962A)

(43) 公表日 平成26年6月19日(2014.6.19)

(51) Int.Cl.

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

F 1

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

テーマコード(参考)

4 C O 5 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2014-509489 (P2014-509489)
(86) (22) 出願日 平成24年5月4日 (2012.5.4)
(85) 翻訳文提出日 平成25年12月10日 (2013.12.10)
(86) 國際出願番号 PCT/US2012/036583
(87) 國際公開番号 WO2012/151521
(87) 國際公開日 平成24年11月8日 (2012.11.8)
(31) 優先権主張番号 61/482,382
(32) 優先日 平成23年5月4日 (2011.5.4)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 513271287
レンマティックス、インコーポレイテッド
Renmatix, Inc.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19
406, キング オブ プロシア, アレン
デールロード 660
(74) 代理人 110001302
特許業務法人北青山インターナショナル
(72) 発明者 キラムビ, シュリニヴァ
アメリカ合衆国 ジョージア州 3009
7, ダルース, インヴァネスウェイ 79
75

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多段セルロース加水分解および酸を使用する、または酸を使用しないクエンチ

(57) 【要約】

多段セルロース加水分解、ならびに酸を使用する、または酸を使用しないクエンチを用いることによって、リグノセルロース系バイオマスからの発酵性 C₆ 糖類の収率を高める方法が開示される。

【選択図】図 1

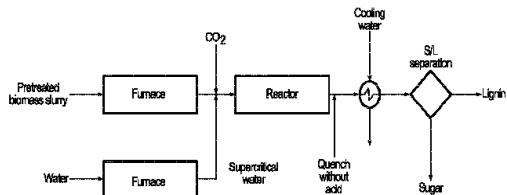


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リグノセルロース系バイオマスから生成されるC₆単糖およびC₆オリゴ糖のレベルを高める方法において、

セルロース；および

リグニン；

を含む第1固体画分；

第1液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

任意に、前記第1固体画分と前記第1液体画分を分離する工程と、

前記第1固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、

前記スラリーを圧力約225バール～約250バールにて温度約210%～約240%に予熱する工程と、

前記スラリーを第2反応流体と接触させて、

リグニン；

を含む第2固体画分；

C₆単糖、C₆オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性C₆サッカリド；

を含む第2液体画分；

を含む第2反応混合物を形成する工程であって、

前記第2反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；

前記第2反応流体が、超臨界状態で前記第2反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約373の温度にある工程と、

前記スラリーの温度を約140未満の温度に下げる工程と、

任意に、前記第2液体画分を加水分解して、より低い单量体単位を有するC₆オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも1種類のC₆サッカリドを含む組成物が形成される工程と、を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 2】

請求項1に記載の方法において、前記スラリーが、滞留時間約5秒～約1分の間、圧力約200バール～約260バールにて温度約245%～約255%に予熱されることを特徴とする、方法。

【請求項 3】

請求項1に記載の方法において、前記第2反応混合物が、圧力約200バール～約260バールにて温度約358%～約380%を有することを特徴とする、方法。

【請求項 4】

請求項1に記載の方法において、前記スラリーを前記第2反応流体と約5秒未満の間、接触させることを特徴とする、方法。

【請求項 5】

請求項1に記載の方法において、前記第2反応混合物が、圧力約200バール～約260バールにて温度約260～約280に冷却されることを特徴とする、方法。

【請求項 6】

前記提供工程前に、前記リグノセルロース系バイオマスを分画する工程をさらに含む、請求項1に記載の方法において、

分画の前記工程が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含む第1反応流体と前記リグノセルロース系バイオマスを接触させることを含み；

前記リグノセルロース系バイオマスが軟木を含む場合に、前記第1反応流体がさらに酸を含み；

前記第1反応流体が、液体状態で前記第1反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約100の温度であることを特徴とする、方法。

10

20

30

40

50

【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法において、連続的であることを特徴とする、方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の方法において、前記反応混合物の温度を下げる前記工程が、水を含む組成物と前記反応混合物を接触させることを含むことを特徴とする、方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法において、前記組成物がさらに、少なくとも 1 種類の C₁ ~ C₅ アルコールを含むことを特徴とする、方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法において、前記反応混合物の温度を下げる前記工程が、水および酸を含む組成物と前記反応混合物を接触させることを含み、前記酸が、前記組成物の全重量に対して約 1 重量 % 未満のレベルで存在することを特徴とする、方法。 10

【請求項 11】

請求項 10 に記載の方法において、前記組成物がさらに、少なくとも 1 種類の C₁ ~ C₅ アルコールを含むことを特徴とする、方法。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の方法において、前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、酵素的に行われることを特徴とする、方法。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の方法において、前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、固定化酵素を用いて行われることを特徴とする、方法。 20

【請求項 14】

請求項 1 に記載の方法において、前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、少なくとも 1 種類の水性酸を添加することを含むことを特徴とする、方法。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の方法において、前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、その場で酸を形成する気体化合物との接触を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 16】

請求項 1 に記載の方法において、前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、少なくとも 1 種類の固体酸触媒との接触を含むことを特徴とする、方法。 30

【請求項 17】

請求項 1 に記載の方法において、前記グルコースの収率が、理論収量の少なくとも約 6 3 % であることを特徴とする、方法。

【請求項 18】

請求項 1 に記載の方法によって生成されることを特徴とする、生成物。

【請求項 19】

セルロース；および
リグニン；
を含む第 1 固体画分；
第 1 液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、
任意に、前記第 1 固体画分と前記第 1 液体画分を分離する工程と、
前記第 1 固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、

前記スラリーを圧力約 225 バール ~ 約 250 バールにて温度約 210 ~ 約 240 に予熱する工程と、

前記スラリーを第 2 反応流体と接触させて、

リグニン；
を含む第 2 固体画分；
C₆ 单糖、C₆ オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性 C₆ サッカリド；

10

20

30

40

50

を含む第2液体画分；

を含む第2反応混合物を形成する工程であって、

前記第2反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；

前記第2反応流体が、超臨界状態で前記第2反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約373の温度にある工程と、

前記スラリーの温度を約140未満の温度に下げる工程と、

任意に、前記第2液体画分を加水分解して、より低い単量体単位を有するC₆オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも1種類のC₆サッカリドを含む組成物が形成される工程と、を含むことを特徴とする、セルロース加水分解の速度を制御する方法。

10

【請求項20】

請求項19に記載の方法において、前記スラリーが、滞留時間約5秒～約1分の間、圧力約200バール～約260バールにて温度約245～約255に予熱されることを特徴とする、方法。

【請求項21】

請求項19に記載の方法において、前記第2反応流体が、圧力約200バール～約260バールにて温度約358～約380を有することを特徴とする、方法。

20

【請求項22】

請求項19に記載の方法において、前記スラリーを前記第2反応流体と約5秒未満の間、接触させることを特徴とする、方法。

【請求項23】

請求項19に記載の方法において、前記第2反応混合物が、圧力約200バール～約260バールにて温度約260～約280に冷却されることを特徴とする、方法。

【請求項24】

請求項19に記載の方法において、

前記提供工程前に、前記リグノセルロース系バイオマスを分画する工程をさらに含み、

分画の前記工程が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含む第1反応流体と前記リグノセルロース系バイオマスを接触させることを含み；

前記リグノセルロース系バイオマスが軟木を含む場合に、前記第1反応流体がさらに酸を含み；

前記第1反応流体が、液体状態で前記第1反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約100の温度にあることを特徴とする、方法。

30

【請求項25】

請求項19に記載の方法において、連続的であることを特徴とする、方法。

【請求項26】

請求項19に記載の方法において、

前記反応混合物の温度を下げる前記工程が、水を含む組成物と前記反応混合物を接触させることを含むことを特徴とする、方法。

【請求項27】

請求項26に記載の方法において、

前記組成物がさらに、少なくとも1種類のC₁～C₅アルコールを含むことを特徴とする、方法。

40

【請求項28】

請求項19に記載の方法において、

前記反応混合物の温度を下げる前記工程が、水および酸を含む組成物と前記反応混合物を接触させることを含み、前記酸が、前記組成物の全重量に対して約1重量%未満のレベルで存在することを特徴とする、方法。

【請求項29】

請求項28に記載の方法において、

前記組成物がさらに、少なくとも1種類のC₁～C₅アルコールを含むことを特徴とす

50

る、方法。

【請求項 3 0】

請求項 1 9 に記載の方法において、

前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、酵素的に行われることを特徴とする、方法。

【請求項 3 1】

請求項 1 9 に記載の方法において、

前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、固定化酵素を用いて行われることを特徴とする、方法。

【請求項 3 2】

請求項 1 9 に記載の方法において、

前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、少なくとも 1 種類の水性酸を添加することを含むことを特徴とする、方法。

【請求項 3 3】

請求項 1 9 に記載の方法において、

前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、その場で酸を形成する気体化合物との接触を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 3 4】

請求項 1 9 に記載の方法において、

前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、少なくとも 1 種類の固体酸触媒との接触を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 3 5】

請求項 1 9 に記載の方法において、

前記グルコースの収率が、理論収量の少なくとも約 63 % であることを特徴とする、方法。

【請求項 3 6】

請求項 1 9 に記載の方法によって生成されることを特徴とする、生成物。

【請求項 3 7】

セルロース；および

リグニン；

を含む第 1 固体画分；

第 1 液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

任意に、前記第 1 固体画分と前記第 1 液体画分を分離する工程と、

前記第 1 固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、

前記スラリーを圧力約 225 バール～約 250 バールにて温度約 210 ～ 約 240 に予熱する工程と、

前記スラリーを第 2 反応流体と接触させて、

リグニン；

を含む第 2 固体画分；

C₆ 单糖、C₆ オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性 C₆ サッカリド；

を含む第 2 液体画分；

を含む第 2 反応混合物を形成する工程であって、

前記第 2 反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；

前記第 2 反応流体が、超臨界状態で前記第 2 反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約 373 の温度にある工程と、

前記スラリーの温度を約 140 未満の温度に下げる工程と、

任意に、前記第 2 液体画分を加水分解して、より低い单量体単位を有する C₆ オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群

10

20

30

40

50

から選択される少なくとも1種類のC₆サッカリドを含む組成物を形成する工程と、を含むことを特徴とする、グルコースの分解速度を低減する方法。

【請求項38】

請求項37に記載の方法において、

前記スラリーが、滞留時間約5秒～約1分の間、圧力約200バール～約260バールにて温度約245～約255に予熱されることを特徴とする、方法。

【請求項39】

請求項37に記載の方法において、

前記第2反応混合物が、圧力約200バール～約260バールにて温度約358～約380を有することを特徴とする、方法。

10

【請求項40】

請求項37に記載の方法において、

前記スラリーを前記第2反応流体と約5秒未満の間、接触させることを特徴とする、方法。

。

【請求項41】

請求項37に記載の方法において、

前記第2反応混合物が、圧力約200バール～約260バールにて温度約260～約280に冷却されることを特徴とする、方法。

【請求項42】

請求項37に記載の方法において、

前記分画が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含む第1反応流体と前記リグノセルロース系バイオマスを接触させることを含み；

前記リグノセルロース系バイオマスが軟木を含む場合に、前記第1反応流体がさらに酸を含み；

前記第1反応流体が、液体状態で前記第1反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約100の温度にあることを特徴とする、方法。

20

【請求項43】

請求項37に記載の方法において、連続的であることを特徴とする、方法。

【請求項44】

請求項37に記載の方法において、

前記反応混合物の温度を下げる前記工程が、水を含む組成物と前記反応混合物を接触させることを含むことを特徴とする、方法。

30

【請求項45】

請求項44に記載の方法において、

前記組成物がさらに、少なくとも1種類のC₁～C₅アルコールを含むことを特徴とする、方法。

【請求項46】

請求項37に記載の方法において、

前記反応混合物の温度を下げる前記工程が、水および酸を含む組成物と前記反応混合物を接触させることを含み、前記酸が、前記組成物の全重量に対して約1重量%未満のレベルで存在することを特徴とする、方法。

40

【請求項47】

請求項46に記載の方法において、

前記組成物がさらに、少なくとも1種類のC₁～C₅アルコールを含むことを特徴とする、方法。

【請求項48】

請求項37に記載の方法において、

前記第2液体画分を加水分解する前記工程が、酵素的に行われることを特徴とする、方法。

【請求項49】

50

請求項 3 7 に記載の方法において、

前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、固定化酵素を用いて行われることを特徴とする、方法。

【請求項 5 0】

請求項 3 7 に記載の方法において、

前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、少なくとも 1 種類の水性酸の添加を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 5 1】

請求項 3 7 に記載の方法において、

前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、その場で酸を形成する気体化合物との接触を含むことを特徴とする、方法。 10

【請求項 5 2】

請求項 3 7 に記載の方法において、

前記第 2 液体画分を加水分解する前記工程が、少なくとも 1 種類の固体酸触媒との接触を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 5 3】

請求項 3 7 に記載の方法において、

前記グルコースの収率が、理論収量の少なくとも約 63 % であることを特徴とする、方法。 20

【請求項 5 4】

請求項 3 7 に記載の方法によって生成されることを特徴とする、生成物。

【請求項 5 5】

セルロース；および

リグニン；

を含む第 1 固体画分；

第 1 液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

任意に、前記第 1 固体画分と前記第 1 液体画分を分離する工程と、

前記第 1 固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、

前記スラリーを圧力約 225 バール～約 250 バールにて温度約 210 ～ 約 240 30

に予熱する工程と、

前記スラリーを第 2 反応流体と接触させて、

リグニン；

を含む第 2 固体画分；

C₆ 単糖、C₆ オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性 C₆ サッカリド； 40

を含む第 2 液体画分；

を形成する工程であって、

前記第 2 反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；

前記第 2 反応流体が、液体状態で前記第 2 反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約 373 の温度にある工程と、

前記スラリーの温度を約 140 未満の温度に下げる工程と、

前記第 2 液体画分を加水分解して、より低い単量体単位を有する C₆ オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種類の C₆ サッカリドを含む組成物が形成される工程と、

前記 C₆ サッカリドを発酵、触媒、またはその組み合わせによって、発酵生成物、触媒生成物、またはその混合物へと変換する工程と、

を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 5 6】

請求項 5 5 に記載の方法によって生成されることを特徴とする、生成物。 50

【請求項 5 7】

グルコース；

水；

グリセルアルデヒド；

グリコール酸；

を含む組成物において、

前記グリセルアルデヒドが、前記組成物の全重量に対してグリセルアルデヒド約 13.0 重量 % 未満のレベルで存在し；

前記グリコール酸が、前記組成物の全重量に対してグリコール酸約 2.0 重量 % 未満のレベルで存在し；

前記グルコースが、超臨界または近臨界流体を用いて前記リグノセルロース系バイオマスから生成されることを特徴とする、組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、その開示内容全体が参考により本明細書に組み込まれる、2011年5月4日出願の米国特許出願第 61/482,382 号の利益を主張する。

【0002】

本発明は一般に、リグノセルロース系バイオマスからの発酵性 C₆ 糖類の収率を高める方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、多段セルロース加水分解および酸を使用する、または酸を使用しないクエンチを用いることによって、リグノセルロース系バイオマスからの発酵性 C₆ 糖類の収率を高める方法に関する。

【背景技術】

【0003】

リグノセルロース系バイオマスを発酵性 C₅ および C₆ 糖類に変換する方法が存在する。これらの方法のいくつかは最初に、C₅ および C₆ 糖類のオリゴマーを生成し、次いでそれを加水分解して C₅ および C₆ 糖類の発酵性ストリームを形成する。とりわけ、反応器内での滞留時間が非常に短いために制御問題など、現在の方法には問題が存在し、発酵を妨げる酸などの不要な分解生成物が生じる。したがって、モノマー形成を最大化し、かつ分解生成物の形成を最小化する、拡大縮小可能な方法を開発することは有益であるだろう。本発明の方法および組成物は、これらの目的ならびに他の重要な目的に関する。

【発明の概要】

【0004】

本発明は特に、迅速に反応物を適切な反応温度にし、次いで迅速にその温度を下げて反応を止め、不要な分解生成物の形成を防ぐことによって、反応制御を高めるプロセスの改良を提供する。

【0005】

一実施形態において、本発明は、リグノセルロース系バイオマスから生成される C₆ 单糖および C₆ オリゴ糖のレベルを増加する方法であって：

セルロース；

リグニン；

を含む第 1 固体画分；

第 1 液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

任意に、前記第 1 固体画分と前記第 1 液体画分を分離する工程と、

前記第 1 固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、

前記スラリーを圧力約 225 バール～約 250 バールにて温度約 210 ～ 約 240 に予熱する工程と、

前記スラリーを第 2 反応流体と接触させて、

10

20

30

40

50

リグニン；

を含む第2固体画分；

C_6 单糖、 C_6 オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性 C_6 サッカリド；

を含む第2液体画分；

を含む第2反応混合物を形成する工程であって、

前記第2反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；

前記第2反応流体が、超臨界状態で前記第2反応流体を維持するのに十分な圧力下にて少なくとも約373 の温度にある工程と、

前記スラリーの温度を約140 未満の温度に下げる工程と、

任意に、前記第2液体画分を加水分解して、より低い単量体単位を有する（前記第2液体画分における C_6 オリゴ糖に対して） C_6 オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも1種類の C_6 サッカリドを含む組成物が形成される工程と、

を含む方法に関する。

【0006】

他の実施形態において、本発明は、セルロース加水分解の速度を制御する方法であって：

セルロース；および

リグニン；

を含む第1固体画分；

第1液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

任意に、前記第1固体画分と前記第1液体画分を分離する工程と、

前記第1固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、

前記スラリーを圧力約225バール～約250バールにて温度約210 ～約240 に予熱する工程と、

前記スラリーを第2反応流体と接触させて、

リグニン；

を含む第2固体画分；

C_6 单糖、 C_6 オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性 C_6 サッカリド；

を含む第2液体画分；

を含む第2反応混合物を形成する工程であって、

前記第2反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；

前記第2反応流体が、超臨界状態で前記第2反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約373 、好ましくは少なくとも約380 の温度にある工程と、

前記スラリーの温度を約140 未満の温度に下げる工程と、

任意に、前記第2液体画分を加水分解して、より低い単量体単位を有する（前記第2液体画分における C_6 オリゴ糖に対して） C_6 オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも1種類の C_6 サッカリドを含む組成物が形成される工程と、

を含む方法に関する。

【0007】

さらに他の実施形態において、グルコースの分解速度を低減する方法であって：

セルロース；および

リグニン；

を含む第1固体画分；

第1液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

10

20

30

40

50

任意に、前記第1固体画分と前記第1液体画分を分離する工程と、
 前記第1固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、
 滞留時間約20秒～約45秒の間、前記スラリーを圧力約225バール～約250バールにて温度約210～約240に予熱する工程と、
 前記スラリーを第2反応流体と接触させて、
 リグニン；
 を含む第2固体画分；
 C₆単糖、C₆オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性C₆サッカリド；
 を含む第2液体画分；
 を含む第2反応混合物を形成する工程であって、
 前記第2反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；
 前記第2反応流体が、超臨界状態で前記第2反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約373、好ましくは少なくとも約380の温度にある工程と、
 前記スラリーの温度を約140未満の温度に下げる工程と、
 任意に、前記第2液体画分を加水分解して、より低い単量体単位を有する（前記第2液体画分におけるC₆オリゴ糖に対して）C₆オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも1種類のC₆サッカリドを含む組成物が形成される工程と、
 を含む方法に関する。

10

20

30

40

50

【0008】
 他の実施形態において、
 セルロース；および
 リグニン；
 を含む第1固体画分；
 第1液体画分；
 を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、
 任意に、前記第1固体画分と前記第1液体画分を分離する工程と、
 前記第1固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、
 前記スラリーを圧力約225バール～約250バールにて温度約210～約240に予熱する工程と、
 前記スラリーを第2反応流体と接触させて、
 リグニン；
 を含む第2固体画分；
 C₆単糖、C₆オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性C₆サッカリド；
 を含む第2液体画分；
 を含む第2反応混合物を形成する工程であって、
 前記第2反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；
 前記第2反応流体が、超臨界状態で前記第2反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約373、好ましくは少なくとも約380の温度にある工程と、
 前記スラリーの温度を約140未満の温度に下げる工程と、
 任意に、前記第2液体画分を加水分解して、より低い単量体単位を有する（前記第2液体画分におけるC₆オリゴ糖に対して）C₆オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも1種類のC₆サッカリドを含む組成物が形成される工程と、
 前記C₆サッカリドを発酵、触媒、またはその組み合わせによって、発酵生成物、触媒生成物、またはその混合物へと変換する工程と、
 を含む方法に関する。

【0009】

更なる実施形態において、本発明は、
グルコース；
水；
グリセルアルデヒド；および
グリコール酸；
を含む組成物であって、

前記グリセルアルデヒドが、組成物の全重量に対してグリセルアルデヒド約13.0重量%未満のレベルで存在し；

前記グリコール酸が、組成物の全重量に対してグリコール酸約2.0重量%未満のレベルで存在し；

前記グルコースが、超臨界または近臨界流体を用いて前記リグノセルロース系バイオマスから生成される、組成物に関する。

【0010】

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

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明の一実施形態における、酸を使用しないクエンチを用いた、三段セルロース加水分解プロセスの概略図である。

【図2】図2は、本発明の一実施形態における、酸を使用したクエンチを用いた、三段セルロース加水分解の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

上記および開示内容全体で用いられる、以下の用語は、別段の指定がない限り、以下の意味を有すると理解されたい。

【0013】

本明細書で使用される、単数形、「a」、「an」および「the」は、内容がはっきりと特に指定されていない限り、複数形を包含する。

【0014】

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

【0015】

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

【0016】

超臨界流体は、その臨界温度を超える温度にて、かつその臨界圧力を超える圧力にて流

10

20

30

40

50

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

【0017】

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

10

【0018】

本明細書で使用される、超臨界である「流体」（例えば、超臨界水、超臨界CO₂等）は、所定の温度および圧力条件下で純粋な形で存在する場合に超臨界であると考えられる流体を意味する。例えば、「超臨界水」は、水が純水であろうと、混合物（例えば、水とエタノール、水とCO₂等）として存在しようと、少なくとも約374.2の温度および少なくとも約221バールの圧力で存在する水を意味する。したがって、例えば、「亜臨界水と超臨界二酸化炭素との混合物」は、超臨界相が水を含有するかどうかにかかわらず、かつ水相が二酸化炭素を含有するかどうかにかかわらず、二酸化炭素の臨界点を超えるが、水の臨界点未満の温度および圧力での、水と二酸化炭素の混合物を意味する。例えば、亜臨界水と超臨界CO₂の混合物は、約250～約280の温度と少なくとも約225バールの圧力を有し得る。

20

【0019】

30

本明細書で使用される、「連続的」とは、プロセスのその期間に途切れない、またはプロセスの期間に対してわずか少しの間、中断される、停止される、または休止されるプロセスを意味する。中断することなく、または実質的に中断することなく、バイオマスが装置内に供給される場合に、または前記バイオマスの処理が回分プロセスで行われない場合に、バイオマスの処理は「連続的」である。

【0020】

40

本明細書で使用される、「残留時間（resides）」とは、反応域および反応容器内に所定の一部の材料または1回分の材料がある時間の長さを意味する。実施例およびデータを含む本明細書で使用される「滞留時間」は、周囲条件で報告され、必ずしも実際の経過時間ではない。

【0021】

40

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

【0022】

50

本明細書で使用される、「C₁～C₅アルコール」は、炭素原子1～5個を含むアルコールを意味する。C₁～C₅アルコールの例としては、限定されないが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、i-ブタノール、n-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-1-ブタ

ノール、3-メチル-2-ブタノール、および2,2-ジメチル-1-プロパノールが挙げられる。これらのアルコールのうちの1つまたは複数の混合物を使用してもよい。

【0023】

本明細書で使用される、「リグノセルロース系バイオマスまたはその構成部分」とは、様々な資源からのセルロース、ヘミセルロース、およびリグニンを含有する植物バイオマス、限定されないが、(1)農業残留物(トウモロコシの茎およびサトウキビバガス)、(2)専用エネルギー作物、(3)木の残留物(製材工場および製紙工場の廃材など)、および(4)地方自治体廃棄物、およびその構成部分、限定されないが、リグノセルロースバイオマス自体、リグニン、C₆サッカリド(セルロース、セロビオース、C₆オリゴ糖、C₆単糖など)、およびC₅サッカリド(ヘミセルロース、C₅オリゴ糖、およびC₅単糖など)を意味する。

10

【0024】

本明細書で使用される、「スラリー」とは、液体中の固体粒子のいずれかの粘度の懸濁液を意味する。

【0025】

したがって、本発明の一実施形態において、リグノセルロース系バイオマスから生成されるC₆単糖およびC₆オリゴ糖のレベルを高める方法であって：

セルロース；および
リグニン；
を含む第1固体画分；

第1液体画分；
を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

任意に、前記第1固体画分と前記第1液体画分を分離する工程と、
前記第1固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、
前記スラリーを圧力約225バール～約250バールにて温度約210～約240

に予熱する(特定の実施形態において、滞留時間約20秒～約45秒の間)工程と、

前記スラリーを第2反応流体と接触させて、
リグニン；
を含む第2固体画分；

C₆単糖、C₆オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性C₆サッカリド；

を含む第2液体画分；
を含む第2反応混合物を形成する工程であって、

前記第2反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；
前記第2反応流体が、超臨界状態で前記第2反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約373、好ましくは少なくとも約380の温度にある工程と、

前記スラリーの温度を約140未満、好ましくは約100未満の温度に下げる工程と、

任意に、前記第2液体画分を加水分解して、より低い单量体単位を有する(前記第2液体画分におけるC₆オリゴ糖に対して)C₆オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも1種類のC₆サッカリドを含む組成物が形成される工程と、

を含む方法に関する。

【0026】

他の実施形態において、本発明は、セルロース加水分解の速度を制御する方法であって

、
セルロース；および
リグニン；
を含む第1固体画分；
第1液体画分；

20

40

50

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

任意に、前記第1固体画分と前記第1液体画分を分離する工程と、

前記第1固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、

前記スラリーを圧力約225バール～約250バールにて温度約210～約240に予熱する（特定の実施形態において、滞留時間約20秒～約45秒の間）工程と、

前記スラリーを第2反応流体と接触させて、

リグニン；

を含む第2固体画分；

C₆単糖、C₆オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性C₆サッカリド；

を含む第2液体画分；

を含む第2反応混合物を形成する工程であって、

前記第2反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；

前記第2反応流体が、超臨界状態で前記第2反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約373、好ましくは少なくとも約380の温度にある工程と、

前記スラリーの温度を約140未満、好ましくは約100未満の温度に下げる工程と、

任意に、前記第2液体画分を加水分解して、より低い単量体単位を有する（前記第2液体画分におけるC₆オリゴ糖に対して）C₆オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも1種類のC₆サッカリドを含む組成物が形成される工程と、

を含む方法に関する。

【0027】

さらに他の実施形態において、本発明は、グルコースの分解速度を低減する方法であつて、

セルロース；および

リグニン；

を含む第1固体画分；

第1液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

任意に、前記第1固体画分と前記第1液体画分を分離する工程と、

前記第1固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、

前記スラリーを圧力約225バール～約250バールにて温度約210～約240に予熱する（特定の実施形態において、滞留時間約20秒～約45秒の間）工程と、

前記スラリーを第2反応流体と接触させて、

リグニン；

を含む第2固体画分；

C₆単糖、C₆オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性C₆サッカリド；

を含む第2液体画分；

を含む第2反応混合物を形成する工程であって、

前記第2反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；

前記第2反応流体が、超臨界状態で前記第2反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約373、好ましくは少なくとも約380の温度にある工程と、

前記スラリーの温度を約140未満、好ましくは約100未満の温度に下げる工程と、

任意に、前記第2液体画分を加水分解して、より低い単量体単位を有する（前記第2液体画分におけるC₆オリゴ糖に対して）C₆オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも1種類のC₆サッカリドを含む組成物が形成される工程と、

10

20

30

40

50

を含む方法に関する。

【0028】

他の実施形態において、本発明は、

セルロース；および

リグニン；

を含む第1固体画分；

第1液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

任意に、前記第1固体画分と前記第1液体画分を分離する工程と、

前記第1固体画分を水と混合して、スラリーを形成する工程と、

前記スラリーを圧力約225バール～約250バールにて温度約210～約240

に予熱する工程と、

前記スラリーを第2反応流体と接触させて、

リグニン；

を含む第2固体画分；

C_6 単糖、 C_6 オリゴ糖、およびその混合物からなる群から選択される可溶性 C_6 サッカリド；

を含む第2液体画分；

を含む第2反応混合物を形成する工程であって、

前記第2反応流体が、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含み；

前記第2反応流体が、超臨界状態で前記第2反応流体を維持するのに十分な圧力下にて、少なくとも約373、好ましくは少なくとも約380の温度にある工程と、

前記スラリーの温度を約140未満の温度に下げる工程と、

任意に、前記第2液体画分を加水分解して、より低い单量体単位を有する（前記第2液体画分における C_6 オリゴ糖に対して） C_6 オリゴ糖、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも1種類の C_6 サッカリドを含む組成物が形成される工程と、

前記 C_6 サッカリドを発酵、触媒、またはその組み合わせによって、発酵生成物、触媒生成物、またはその混合物へと変換する工程と、

を含む方法に関する。かかる生成物は、例えば、エタノールおよびブタノール、およびその混合物を含む。

【0029】

本発明の方法は、回分または半回分プロセスとして実施するが、好ましくは、連続的に行われる。

【0030】

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

【0031】

特定の実施形態において、圧縮熱水、任意に二酸化炭素を含む第1反応流体と前記リグノセルロース系バイオマスを接触させることによって、分画リグノセルロース系バイオマスが製造され；前記リグノセルロース系バイオマスが軟木を含む場合、前記第1反応流体はさらに酸を含み；かつ前記第1反応流体は、液体状態で前記第1反応流体を維持するのに十分な圧力下にて少なくとも約100の温度にある。特定の実施形態において、その酸は、水性の酸として添加され、その場で酸を形成する気体化合物と第1反応流体を接触させることによって生成され；かつ／または第1反応流体を固体酸触媒と接触させることによって生成される。その酸は、無機酸または有機酸、あるいはその場で形成される酸であってもよい。無機酸としては、限定されないが、硫酸、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、硝酸、亜硝酸、塩化水素酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸が挙げられる

10

20

30

40

50

。有機酸としては、限定されないが、脂肪族カルボン酸（酢酸およびギ酸など）、芳香族カルボン酸（安息香酸およびサリチル酸など）、ジカルボン酸（シュウ酸、フタル酸、セバシン酸、およびアジピン酸など）、脂肪族脂肪酸（オレイン酸、パルミチン酸、およびステアリン酸など）、芳香族脂肪酸（フェニルステアリン酸など）、およびアミノ酸が挙げられる。特定の実施形態において、その酸は、好ましくは硫酸、塩化水素酸、リン酸、硝酸、またはその組み合わせである。その場で酸を形成する気体化合物としては、限定されないが、 SO_2 、 CO_2 、 NO_2 、 HX （Xは、Cl、Br、F、またはIである）、またはその組み合わせが挙げられる。適切な固体酸としては、限定されないが、ゼオライト、陰イオン交換樹脂、およびその組み合わせが挙げられる。

【0032】

10

特定の実施形態において、前記反応混合物の温度を下げる工程は、水を含む組成物と前記反応混合物を接触させることを含む。特定の実施形態において、組成物はさらに、少なくとも1種類のC₁～C₅アルコール、好ましくはエタノール、ブタノール、およびその混合物を含む。特定の実施形態において、C₁～C₅アルコールは、組成物の全重量に対して約50%未満のレベルで存在する。

【0033】

20

特定の実施形態において、前記反応混合物の温度を下げる工程は、水および酸（別々に添加されるか、またはその場で形成される）を含む組成物と前記反応混合物を接触させることを含み、前記酸は、前記組成物の全重量に対して約1重量%未満、好ましくは約0.5重量%未満、さらに好ましくは約0.3重量%未満のレベルで存在する。特定の実施形態において、この組成物はさらに、少なくとも1種類のC₁～C₅アルコール、好ましくはアセトン、エタノール、ブタノール、およびその混合物を含む。特定の実施形態において、C₁～C₅アルコールが、組成物の全重量に対して約50%未満のレベルで存在する。その酸は無機酸または有機酸であってもよい。無機酸としては、限定されないが、硫酸、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、硝酸、亜硝酸、塩化水素酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸が挙げられる。有機酸としては、限定されないが、脂肪族カルボン酸（酢酸およびギ酸など）、芳香族カルボン酸（安息香酸およびサリチル酸など）、ジカルボン酸（シュウ酸、フタル酸、セバシン酸、およびアジピン酸など）、脂肪族脂肪酸（オレイン酸、パルミチン酸、およびステアリン酸など）、芳香族脂肪酸（フェニルステアリン酸など）、およびアミノ酸が挙げられる。特定の実施形態において、その酸は、好ましくは硫酸、塩化水素酸、リン酸、硝酸、またはその組み合わせである。その場で酸を形成する気体化合物としては、限定されないが、 SO_2 、 CO_2 、 NO_2 、 HX （Xは、Cl、Br、F、またはIである）、またはその組み合わせが挙げられる。

30

【0034】

特定の実施形態において、スラリーは、滞留時間約5秒～約1分の間、圧力約200バール～約260バールにて温度約245～約255に予熱される。

40

【0035】

特定の実施形態において、第2反応混合物は、圧力約200バール～約260バールにて温度約358～約380を有する。

50

【0036】

特定の実施形態において、スラリーを前記第2反応流体と約5秒未満、好ましくは約2秒未満の間、接触させる。

50

【0037】

特定の実施形態において、反応混合物を圧力約200バール～約260バールにて温度260～約280に冷却する。

50

【0038】

特定の実施形態において、C₆单糖、C₆オリゴ糖、およびその混合物からなる第2液体画分を加水分解して、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物からなる群から選択されるC₆单糖が形成される。加水分解を行うのに適した技術としては、酵素技術（固定化酵素を使用する技術など）；水性酸の添加；その場で酸

を形成する気体化合物との接触；および／または固体酸触媒との接触が挙げられる。

【0039】

特定の実施形態において、加水分解工程は、有機酸、無機酸、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも1種類の水性酸を第2液体画分に添加することを含む。適切な無機酸としては、限定されないが：硫酸、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、硝酸、亜硝酸、塩化水素酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸が挙げられる。適切な有機酸としては、限定されないが、脂肪族カルボン酸（酢酸およびギ酸など）、芳香族カルボン酸（安息香酸およびサリチル酸など）、ジカルボン酸（シュウ酸、フタル酸、セバシン酸、およびアジピン酸など）、脂肪族脂肪酸（オレイン酸、パルミチン酸、およびステアリン酸など）、芳香族脂肪酸（フェニルステアリン酸など）、およびアミノ酸が挙げられる。特定の実施形態において、その酸は、好ましくは硫酸、塩化水素酸、リン酸、硝酸、またはその組み合わせである。硫酸が特に好ましい。特定の実施形態において、酸は、酸が添加される画分（分画リグノセルロース系バイオマスまたは第1液体画分）の全重量に対して約0.05重量%～約2.0重量%のレベルで存在する。特定の他の実施形態において、酸の量は、約0.07%～約2%、約0.1%～約1.5%、約0.1%～約1%、約0.1%～約0.5%、約0.1%～約0.4%、約0.1%～約0.3%、約0.1%～約0.2%、約0.5%～約2%、約0.5%～約1.5%、約0.5%～約1%、約2%未満、約1.5%未満、約1%未満、約0.5%未満、約0.4%未満、約0.3%未満、約0.2%未満、または約0.1%未満の量で存在し得る。

10

【0040】

他の特定の実施形態において、加水分解工程は、その場で酸を形成する気体化合物と前記第2液体画分を接触させることを含む。その場で酸を形成する気体化合物としては、限定されないが、SO₂、CO₂、NO₂、HX（XはCl、Br、F、またはIである）、またはその組み合わせが挙げられる。特定の実施形態において、酸は、液体画分の重量に対して約0.05重量%～約2.0重量%のレベルで存在する。特定の他の実施形態において、酸の量は、約0.07%～約2%、約0.1%～約1.5%、約0.1%～約1%、約0.1%～約0.5%、約0.1%～約0.4%、約0.1%～約0.3%、約0.1%～約0.2%、約0.5%～約2%、約0.5%～約1.5%、約0.5%～約1%、約2%未満、約1.5%未満、約1%未満、約0.5%未満、約0.4%未満、約0.3%未満、約0.2%未満、または約0.1%未満の量で存在し得る。

20

【0041】

さらに他の実施形態において、加水分解工程は、前記第2液体画分を固体酸触媒と接触させることを含む。適切な固体酸触媒としては、限定されないが、ゼオライト、陰イオン交換樹脂、およびその組み合わせが挙げられる。

30

【0042】

特定の実施形態において、限定されないが、サッカロミセス・セレビジエ（Sacccharomyces cerevisiae）およびクロストリジウム属（Clostridium sp.）を使用した酵母発酵などの当業者に公知の技術を用いて、C₆单糖（グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、およびその混合物）をエタノール、ブタノール、他のアルコール、およびその混合物へと発酵させる。特定の好ましい実施形態において、オリゴマー発酵槽は、オリゴマーを直接取り込むことができる（一般には、最大サイズまで、例えばクロストリジウム・テルモセルム（Clostridium thermocellum）に関しては6单量体単位の最大サイズまで）。

40

【0043】

特定の実施形態において、前記グルコースの収率は、理論収量の少なくとも約63%、好ましくは少なくとも約65%である。

【0044】

特定の実施形態において、C₆单糖の収率は、理論収量の少なくとも60%、理論収量の少なくとも65%である。

【0045】

50

特定の実施形態において、本発明は、本発明の方法によって生成された生成物に関する。

【0046】

更なる実施形態において、本発明は、
グルコース；
水；
グリセルアルデヒド；および
グリコール酸；
を含む組成物であって、

前記グリセルアルデヒドが、組成物の全重量に対してグリセルアルデヒド約13.0重量%未満のレベルで存在し；

前記グリコール酸が、組成物の全重量に対してグリコール酸約2.0重量%未満のレベルで存在し；

前記グルコースが、超臨界または近臨界流体を用いて前記リグノセルロース系バイオマスから生成される、組成物に関する。

【0047】

グリセルアルデヒドは、例えばラネーニッケル触媒を使用してモノエチレングリコール(MEG)に容易に水素化され得る。さらに、グリコール酸、グリセロールアルデヒド、乳酸、および酢酸が生成され、例えば、液液抽出を用いて単離することができる。

【0048】

本発明の方法によって生成される生成物は、C₆糖類が従来どおりに用いられる多種多様な用途において、限定されないが、発酵、酵素、触媒、および非触媒(例えば、熱分解)プロセスを用いた様々な化学物質および燃料の製造などにおいて用いることができる。かかるプロセスは、以下の非網羅的なリスト：

燃料(ガソリン、ジェット燃料、ブタノール等)；
化学物質(酢酸、無水酢酸、アセトン、アクリル酸、アジピン酸、ベンゼン、エタノール、エチレン、エチレングリコール、エチレンオキシド、メタノール、ポリブロピレン、テレフタル酸、トルエン、キシレン、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール等)；
薬剤および食品(アセトイン、アラニン、アラビトール、アスコルビン酸、アスパラギン酸、クエン酸、クマル酸、フマル酸、グリセロール、グリシン、コウジ酸、乳酸、リジン、マロン酸、プロリン、プロピオン酸、セリン、ソルビトール、コハク酸、トレオニン、キシリトール、糖酸(グルカル酸、グルコン酸、キシロン酸)等)；
特殊化学物質(アコニット酸、グルタミン酸、リンゴ酸、シュウ酸等)；
繊維用途(ギ酸等)；および

工業中間体(アセトアルデヒド、3-ヒドロキシプロピオン酸、2,5-フランジカルボン酸、フルフラール、グルタル酸、イタコン酸、レブリン酸等)；
の製造に用いられる供給原料の製造に有用である。

【0049】

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

【実施例】

【0050】

実施例1：三段セルロース加水分解および酸を使用しないクエンチ
予熱段階

分画リグノセルロース系固体を水と混合して、スラリー(4重量%)を形成する。この

10

20

30

40

50

供給物は一般に、pH約4.2を有する。圧力230+/-30バールにて、供給物を温度約250+/-5に上げ、この温度を短い滞留時間（約20秒）の間、維持する。

【0051】

セルロース加水分解段階

次いで、圧力230+/-30バールにて、予熱段階からの予熱されたスラリーを超臨界水と衝突（接触）させて（スラリーに対する比1:1）、反応温度368+/-10に到達させ、その結果スラリー温度は即座に、反応温度まで上昇し、ごく短い滞留時間（周囲条件に従って約2秒）の間、その温度を維持する。

【0052】

クエンチ

次いで、熱交換器に送る前に、セルロース加水分解段階からの予熱かつ加水分解されたスラリーを冷水でクエンチし、温度を約30下げる。更なる加水分解、ならびに不要な分解生成物、例えばグリコール酸およびグリコールアルデヒドへのモノマーの更なる分解などの更なる反応が、クエンチによって抑制される。

【0053】

加水分解後の酸

加水分解後の酸によってモノマーへと変換することによって、上記のプロセスから得られたグルコースオリゴマーを定量化した。周囲温度（約25）に冷却した後、真空濾過機によって、スラリー試料を濾過し、得られた液体のpHを測定した。液体試料10ミリリットルを加圧びんに移し、試料のpHに基づいて72重量%硫酸を添加して、各試料の酸濃度を4%にした。加圧びんをしっかりと密閉した状態に維持し、121にてオートクレーブ内で1時間維持した。オートクレーブサイクルが完了した後、密封を除去する前に、水解物をゆっくりと冷却して、室温近くに戻した。炭酸カルシウムをゆっくりと添加して、各試料をpH5~6に中和した。同一条件にかけられた糖回収シリーズ（SRS）によって、グルコースの糖回収率約0.95が決定された。次いで、加水分解後のグルコースモノマー測定濃度を糖回収率で割り、糖の分解に対して補正した。

【0054】

酸（酸の添加として、またはその場で形成された酸）を使用しないクエンチを用いた三段セルロース加水分解プロセスの略図を図1に示す。

【0055】

1時間の連続運転を行った。同様な条件で5つの試料を回収した。すべてのリカーを1つの容器内に回収した。この結果を以下の表に示す：

試料	開始温度 (°C)	温度窓	圧力 (バール)	圧力窓	グルコース 収率 (%)	グリコール アルデヒド (%)
		+/-		+/-		
1	367	6	228	21	65	12
2	367	2	225	7	68	12
3	365	2	219	2	66	11
4	370	4	235	10	63	12
5	373	7	230	19	57	16
1時間の 運転から 回収された 容器	368	11	230	34	62	11
平均	368		228		64	12

10

20

30

40

50

【0056】

実施例2：三段セルロース加水分解および酸を用いてのクエンチ

予熱段階

前処理されたリグノセルロース系固体を水と混合して、スラリー（4重量%）を形成する。この供給物は一般に、pH約4.2を有する。圧力230+/-30バールにて、供給物を温度約250+/-5に上げ、この温度を短い滞留時間（約20秒）の間、維持する。

【0057】

セルロース加水分解段階

次いで、圧力230+/-30バールにて、予熱段階からの予熱されたスラリーを超臨界水と衝突させて（スラリーに対する比1:1）、反応温度375+/-5に到達させ、その結果スラリー温度は即座に、反応温度まで上昇し、ごく短い滞留時間（周囲条件に従って約2秒）の間、その温度を維持する。

【0058】

クエンチ段階

次いで、熱交換器に送る前に、スラリーに対して0.2重量%にて希硫酸などの希酸ストリームで、セルロース加水分解段階からの予熱かつ加水分解されたスラリーをクエンチして、非常に短い滞留時間（周囲条件に従って約2秒）の間、圧力230+/-30バールにて温度を約270+/-10に下げた。更なる加水分解、ならびに不要な分解生成物、例えばグリコール酸およびグリセルアルデヒドへのモノマーの更なる分解などの更なる反応が、クエンチによって抑制される。酸が存在することによって、残存するC₆オリゴ糖がより小さなC₆オリゴマーおよびモノマーへと変換される。

【0059】

加水分解後の酸

加水分解後の酸によってモノマーへと変換することによって、上記のプロセスから得られたグルコースオリゴマーを定量化した。周囲温度（約25）に冷却した後、真空濾過機によって、スラリー試料を濾過し、得られた液体のpHを測定した。液体試料10ミリリットルを加圧びんに移し、試料のpHに基づいて7.2重量%硫酸を添加して、各試料の酸濃度を4%にした。加圧びんをしっかりと密閉した状態に維持し、121にてオートクレーブ内で1時間維持した。オートクレーブサイクルが完了した後、密封を除去する前に、水解物をゆっくりと冷却して、室温近くに戻した。炭酸カルシウムをゆっくりと添加して、各試料をpH5~6に中和した。同一条件にかけられた糖回収シリーズ（SRS）によって、グルコースの糖回収率約0.95が決定された。次いで、加水分解後のグルコースモノマー測定濃度を糖回収率で割り、糖の分解に対して補正した。

【0060】

酸によるクエンチを用いての三段セルロース加水分解プロセスの略図を図2に示す。

【0061】

連続運転を行った。同様な条件で4つの試料を回収した。この結果を以下の表に示す：

試料	グルコース収率 (%)	グリコールアルデヒド (%)	グリコール酸 + グリセルアルデヒド 収率(%)
1	69.4	6.3	1.3
2	68.5	7.5	1.2
3	68.0	7.5	1.4
4	63.7	12.2	1.6
平均	67.4	8.375	1.4
標準偏差	2.5	2.6	0.2

10

20

30

40

50

【0062】

本発明の好ましい形態が開示されているが、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、本発明の利点の一部を達成する種々の変更および修正を加えてもよいことは当業者には明らかであるだろう。したがって、本発明の範囲は、添付される特許請求の範囲によってのみ決定されるべきである。

【0063】

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

【0064】

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

【0065】

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

【図1】

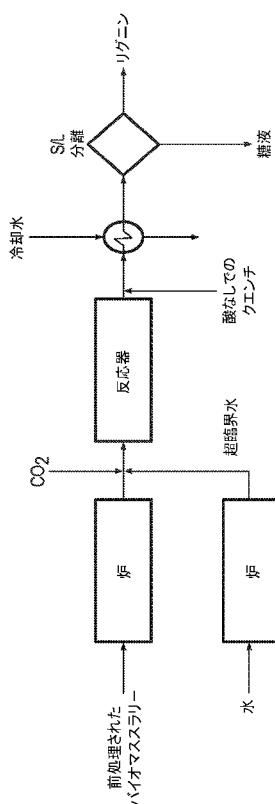


図1

【図2】

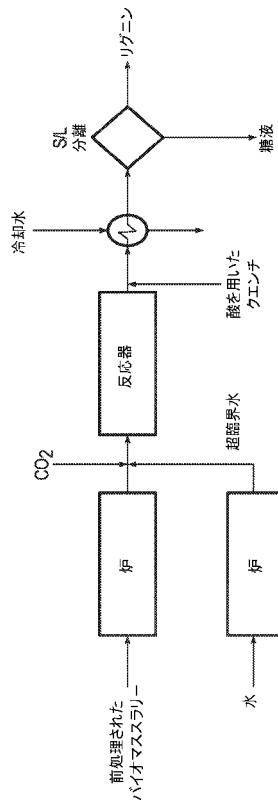


図2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/036583
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07H 3/02(2006.01)i, C07H 3/06(2006.01)i, C07H 1/08(2006.01)i, C12P 19/02(2006.01)i, C12P 19/04(2006.01)i, B01J 3/06(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07H 3/02; C07G 17/00; C08B 5/04; D21C 3/22; D21F 1/66; C12N 9/26; C13K 1/02; C02F 3/34; C08B 1/00; C12P 19/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: cellulose hydrolysis, quench, monosaccharides, oligosaccharide, lignocellulosic biomass		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	WO 2011091044 A1 (SRIYA INNOVATIONS, INC) 28 July 2011 See abstract; claim 1, 4, 5, 11, 13, 51, 58, 59, 64, 65, 68	1-57
X A	US 06022419A A (TORGET R. W. et al.) 08 February 2000 See abstract; claims 1, 3, 4, 5; column 1 line 14-30; example	18,36,54,56,57 1-17,19-35,37-53 ,55
A	WO 2009060126 A1 (CHEMPOLIS OY) 14 May 2009 See abstract; claims 1, 3, 4	1-57
A	US 5705369 A (TORGET, R. W. et al.) 6 January 1998 See abstract; claims 1, 2	1-57
A	US 20100170504 A1 (ZHANG, Y. H. P.) 8 July 2010 See abstract; claim 1	1-57
A	WO 0132715 A1 (WASTE ENERGY RENEGRATED SYSTEMS, LLC) 10 May 2001 See abstract; claims 1, 2, 7, 27	1-57
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 30 NOVEMBER 2012 (30.11.2012)	Date of mailing of the international search report 30 NOVEMBER 2012 (30.11.2012)	
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer LEE, HYUN SONG Telephone No. 82-42-481-8161	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/US2012/036583	
---	--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011-091044 A1	28.07.2011	CA 2769746 A1	28.07.2011
US 06022419A A	08.02.2000	AU 2000-41970 A1 CA 2267172 A1 CA 2369086 A1 EP 0951347 A1 EP 0951347 B1 EP 1177037 A1 EP 1177037 B1 US 6228177 B1 WO 00-61276 A1 WO 98-14270 A1	14.11.2000 09.04.1998 19.10.2000 29.12.2004 24.10.2007 06.02.2002 21.12.2005 08.05.2001 19.10.2000 09.04.1998
WO 2009-060126 A1	14.05.2009	AU 2008-324070 A1 CA 2705125 A1 CN 101855368 A EP 2215273 A1 JP 2011-504098 A KR 20100086499A US 2010-0240112 A1	14.05.2009 14.05.2009 06.10.2010 11.08.2010 03.02.2011 30.07.2010 23.09.2010
US 05705369A A	06.01.1998	EP 0715657 A1 EP 0715657 B1 US 05424417 A US 05503996 A WO 95-08648 A1	01.12.1999 10.04.2002 13.06.1995 02.04.1996 30.03.1995
US 2010-0170504 A1	08.07.2010	AU 2006-340913 A1 CA 2647516 A1 CN 101449001 A DE 602006019919 D1 EP 2007945 A1 EP 2007945 A4 EP 2007945 B1 JP 2009-531424 A WO 2007-111605 A1	04.10.2007 04.10.2007 03.06.2009 10.03.2011 31.12.2008 29.04.2009 26.01.2011 03.09.2009 04.10.2007
WO 01-32715 A1	10.05.2001	AU 2001-15842 A1 WO 01-32715A1	14.05.2001 10.05.2001

フロントページの続き

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

(72)発明者 カダム , キラン

アメリカ合衆国 コロラド州 80401 , ゴールデン , ダブリュ . ベイオードドライヴ 166
96

(72)発明者 マーティン , シエリル エイ .

アメリカ合衆国 ワシントン ディー . シー . 20037 , エヌ . ストリート エヌダブリュ
2201

F ターム(参考) 4C057 AA03 BB02 BB04