

(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2017-537119

(P2017-537119A)

(43) 公表日 平成29年12月14日(2017.12.14)

(51) Int.Cl.

C07D 307/46

(2006.01)

F 1

C07D 307/46

テーマコード(参考)

4 C037

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2017-530586 (P2017-530586)
 (86) (22) 出願日 平成27年12月11日 (2015.12.11)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年6月30日 (2017.6.30)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2015/065403
 (87) 國際公開番号 WO2016/094878
 (87) 國際公開日 平成28年6月16日 (2016.6.16)
 (31) 優先権主張番号 62/095,673
 (32) 優先日 平成26年12月22日 (2014.12.22)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 62/091,319
 (32) 優先日 平成26年12月12日 (2014.12.12)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 514281599
 ヴァーディア、 インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ルイジアナ 70394
 , レースランド, ハイウェイ 182
 1319
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹
 (74) 代理人 100181674
 弁理士 飯田 貴敏
 (74) 代理人 100181641
 弁理士 石川 大輔
 (74) 代理人 230113332
 弁護士 山本 健策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セルロースをフラン生成物に変換するための方法

(57) 【要約】

本発明は、リグノセルロース系材料などのバイオマスからフラン系生成物などの変換生成物を生産するためのシステム、方法およびプロセスに関する。このプロセスは、セルロースパルプをヒドロキシメチルフルフラールに変換するためのプロセスであって、5%以下の量のナトリウムイオンを含むリグニン枯渋加水分解物ストリームを分離する工程であって、それによって水およびヒドロキシメチルフルフラールを含む第1のストリーム；水およびグルコースを含む第2のストリーム；ならびに水およびセロビオースを含む第3のストリームを生産する工程と、前記第2のストリーム中の前記グルコースを異性化する工程であって、それによってフルクトースを生産する工程と、前記フルクトースを脱水する工程であって、それによって前記ヒドロキシメチルフルフラールを含む反応生成物を生産する工程とを含み得る。

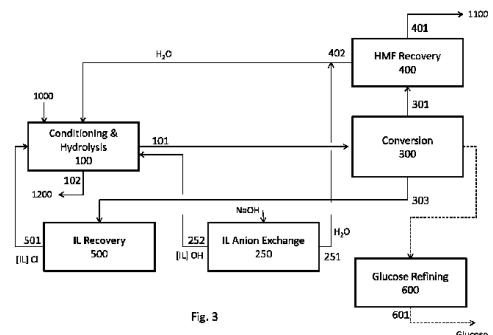


Fig. 3

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

セルロースパルプをヒドロキシメチルフルフラールに変換するためのプロセスであって、

5%以下の量のナトリウムイオンを含むリグニン枯渉加水分解物ストリームを分離する工程であって、それによって水およびヒドロキシメチルフルフラールを含む第1のストリーム；水およびグルコースを含む第2のストリーム；ならびに水およびセロビオースを含む第3のストリームを生産する工程と、

前記第2のストリーム中の前記グルコースを異性化する工程であって、それによってフルクトースを生産する工程と、

前記フルクトースを脱水する工程であって、それによって前記ヒドロキシメチルフルフラールを含む反応生成物を生産する工程とを含むプロセス。

【請求項 2】

溶媒中で前記セルロースパルプを調整する工程であって、それによって調整されたパルプを生成する工程と、

酸触媒を含む水溶液中で前記調整されたパルプを加水分解する工程であって、それによって加水分解物ストリームを生産する工程と、

前記加水分解物ストリームから少なくとも一部のリグニンを除去する工程であって、それによって前記リグニン枯渉加水分解物ストリーム、およびリグニン濃縮組成物を生産する工程であって、前記水溶液のpHを制御するステップ、および前記水溶液を水で希釈するステップを含む工程とをさらに含み、

前記調整する工程、前記加水分解する工程および前記除去する工程を、前記分離する工程、前記異性化する工程および前記脱水する工程に先行して実施する、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記溶媒がイオン液体を含む、請求項2に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記第2のストリームがイオン液体を含み、前記第3のストリームがイオン液体を含む、請求項1、2または3に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記分離する工程、前記異性化する工程および前記脱水する工程に先行して、前記リグニン枯渉加水分解物ストリームを第1の容器から第2の容器へ迂回させる工程をさらに含む、請求項1、2、3または4に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記反応生成物をリサイクルさせる工程であって、前記脱水する工程からの前記反応生成物を前記分離する工程へ導入するステップを含む工程をさらに含む、請求項1、2、3、4または5に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記ヒドロキシメチルフルフラールを前記反応生成物から捕捉する工程であって、前記反応生成物からの前記ヒドロキシメチルフルフラールを非官能性ポリマー上に吸着させるステップを含む工程と、

前記ヒドロキシメチルフルフラールを回収する工程であって、溶媒脱着を含む工程とをさらに含む、請求項1、2、3、4、5または6に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記反応生成物が有機酸を含む、請求項7に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記捕捉する工程が、水および有機アニオンが前記非官能性ポリマー上に吸着されないように、前記反応生成物のpHが前記有機酸のpKaを上回るように制御するステップを

10

20

30

40

50

さらに含む、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記反応生成物の前記 pH を 5 . 8 超に制御する、請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記イオン液体が、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドまたは 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドから選択される、請求項 3 または 4 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記イオン液体を水酸化物形態のイオン液体に変換する工程であって、前記イオン液体を含む水性イオン液体溶液を水酸化物形態の強塩基性アニオン交換樹脂と接触させるステップを含む工程をさらに含む、請求項 11 に記載のプロセス。

10

【請求項 13】

前記異性化する工程が、pH を制御するステップであって、塩基として前記水酸化物形態のイオン液体を使用することを含むステップを含む、請求項 12 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記異性化する工程が、前記水酸化物形態のイオン液体によって触媒される、請求項 3 、 4 または 13 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記水酸化物形態のイオン液体が、前記脱水する工程のために使用されるクロリド形態のイオン液体を生成する、請求項 14 に記載のプロセス。

20

【請求項 16】

閉プロセスループ中でイオン液体をリサイクルさせる方法であって、
イミダゾリウムカチオンを含む希薄水性ストリームを樹脂と接触させる工程であって、前記イミダゾリウムカチオンを前記樹脂上に吸着させるステップを含み、前記樹脂が脱プロトン化形態の弱酸性カチオン交換樹脂である工程と、

前記イミダゾリウムカチオンを脱着させる工程であって、前記樹脂を、塩酸を含む溶液と接触させるステップを含む工程と、

さらなる使用のために、前記溶液およびイミダゾリウムカチオンを前記閉プロセスループに再導入する工程とを含む方法。

30

【請求項 17】

前記閉プロセスループを、異性化反応と脱水反応を連結させるために使用する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 18】

前記異性化反応が、グルコースを異性化してフルクトースを生成するステップを含み、前記脱水反応が、フルクトースを脱水してヒドロキシメチルフルフラールを生成するステップを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】

グルコースをヒドロキシメチルフルフラールに変換するシステムであって、
5 % 以下の量のナトリウムイオンを含むストリームを第 1 のストリーム、第 2 のストリームおよび第 3 のストリームに分離するように構成されたクロマトグラフィー分離ユニットであって；前記第 1 のストリームが水およびヒドロキシメチルフルフラールを含み；前記第 2 のストリームが水およびグルコースを含み；前記第 3 のストリームが水およびセロビオースを含む、クロマトグラフィー分離ユニットと、

40

グルコースのフルクトースへの異性化を実施するように構成された異性化ユニットであって、前記異性化が、前記第 2 のストリームを塩基で処理し、それによって塩基処理された第 2 のストリームを生産することを含む、異性化ユニットと、

前記フルクトースを脱水してヒドロキシメチルフルフラールにするように構成された脱水ユニットと
を含むシステム。

【請求項 20】

50

前記第2のストリームがイオン液体を含み、前記第3のストリームがイオン液体を含む、請求項19に記載のシステム。

【請求項21】

前記第2のストリームの分離を実施し、それによってグルコースを含む生成物ストリームを生産するように構成された第2のクロマトグラフィー分離ユニットをさらに含む、請求項19または20に記載のシステム。

【請求項22】

グルコースを含む前記生成物ストリームを精製してグルコース生成物にするように構成されたグルコース精製ユニットをさらに含み、前記グルコース精製ユニットが、強酸性力チオノ樹脂、アニオノ交換体、活性炭樹脂または蒸発ユニットから選択される少なくとも1つのユニットを含む、請求項21に記載のシステム。

10

【請求項23】

グルコースを含む前記生成物ストリームが、少なくとも60%のグルコース(重量/重量)を含む、請求項22に記載のシステム。

【請求項24】

セルロースをヒドロキシメチルフルフラールに変換するプロセスであって、インプットとして提供される各100gセルロースに対するアウトプットとして少なくとも60gのヒドロキシメチルフルフラールを生産する工程を含むプロセス。

20

【請求項25】

少なくとも63gのヒドロキシメチルフルフラールが、インプットとして提供される各100gセルロースに対するアウトプットとして生産される、請求項24に記載のプロセス。

【請求項26】

少なくとも65gのヒドロキシメチルフルフラールが、インプットとして提供される各100gセルロースに対するアウトプットとして生産される、請求項25に記載のプロセス。

30

【請求項27】

少なくとも67gのヒドロキシメチルフルフラールが、インプットとして提供される各100gセルロースに対するアウトプットとして生産される、請求項26に記載のプロセス。

【請求項28】

前記セルロースを加水分解する工程であって、少なくとも80%のグルコース(重量/乾燥固体)を含む第1の糖ストリームにする工程をさらに含む、請求項24、25、26または27に記載のプロセス。

30

【請求項29】

前記加水分解する工程をイオン液体中で行う、請求項28に記載のプロセス。

【請求項30】

前記イオン液体が、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドまたは1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドから選択される、請求項29に記載のプロセス。

40

【請求項31】

前記第1の糖ストリームが、セロビオース、ヒドロキシメチルフルフラールおよび有機酸を含む、請求項28または29に記載のプロセス。

【請求項32】

ヒドロキシメチルフルフラール、セロビオース、イオン液体、グルコースおよびフルクトースを含む第2の糖ストリームをクロマトグラフィーにより分離する工程であって；逐次的なシミュレーションされた移動床クロマトグラフィーを使用するステップを含む工程をさらに含む、請求項29に記載のプロセス。

【請求項33】

前記クロマトグラフィーにより分離する工程が、第1のアウトプットストリーム、第2のアウトプットストリームおよび第3のアウトプットストリームを生産し；前記第1のア

50

ウトプットストリームがヒドロキシメチルフルフラールを含み；前記第2のアウトプットストリームがイオン液体およびグルコースを含み；前記第3のアウトプットストリームがイオン液体およびセロビオースを含む、請求項32に記載のプロセス。

【請求項34】

前記逐次的なシミュレーションされた移動床クロマトグラフィーが、少なくとも300ミクロンのビーズサイズを含む工業グレードの樹脂を使用する、請求項33に記載のプロセス。

【請求項35】

前記第2のアウトプットストリームを塩基で処理する工程であって、前記グルコースの少なくとも一部をフルクトースに異性化するステップであって、それによって塩基処理された第2のストリームを生産するステップを含む工程をさらに含む、請求項33に記載のプロセス。

10

【請求項36】

前記塩基が前記イオン液体を含み、前記イオン液体が水酸化物形態である、請求項35に記載のプロセス。

【請求項37】

前記塩基処理された第2のストリームを処理する工程であって、前記フルクトースを脱水してヒドロキシメチルフルフラールに脱水するステップであって、それによって脱水された第2のストリームを生産するステップを含み、前記脱水するステップが脱水剤を使用することを含む工程をさらに含む、請求項35に記載のプロセス。

20

【請求項38】

前記塩基処理された第2のストリーム中に存在する前記グルコースの10%以下が前記脱水剤と反応する、請求項37に記載のプロセス。

【請求項39】

ヒドロキシメチルフルフラールを単離する工程であって、

前記脱水された第2のストリームを処理するステップであって、疎水性樹脂使用し、それによってヒドロキシメチルフルフラールを捕捉することを含むステップ、

捕捉された前記ヒドロキシメチルフルフラールを前記疎水性樹脂から脱着させるステップであって、ロードされた樹脂を溶媒S2と接触させることを含むステップ、

30

有機溶媒を添加するステップ、および

共沸蒸留を使用して前記溶媒S2を蒸留するステップ

の少なくとも1つを含む工程をさらに含む、請求項38に記載のプロセス。

【請求項40】

溶媒S2が酢酸エチルである、請求項39に記載のプロセス。

【請求項41】

前記イオン液体をリサイクルさせる工程であって、

イオン液体ストリームの第1の部分を弱酸性カチオン交換樹脂で処理するステップであって、それによって弱酸性カチオン交換樹脂処理されたストリームを生成するステップと、

40

溶媒を前記弱酸性カチオン交換樹脂で処理されたストリームに添加するステップと、

前記溶媒および水を蒸留するステップであって、それによって脱水されたイオン液体ストリームを生成するステップと、

前記脱水されたイオン液体ストリームからの前記イオン液体を前記プロセス中に導入するステップとを含む工程をさらに含む、請求項29に記載のプロセス。

【請求項42】

前記脱水されたイオン液体ストリームからの前記イオン液体を、セルロースを含む反応器中に導入し、前記セルロースは前記反応器中で加水分解してグルコースになる、請求項41に記載のプロセス。

【請求項43】

前記イオン液体をリサイクルさせる工程であって、イオン液体を含むストリームを弱酸

50

性カチオン交換樹脂で処理するステップであって、それによってイオン液体を含む樹脂処理されたストリームを生産するステップと；前記樹脂処理されたストリームからの前記イオン液体を前記プロセス中に再導入するステップとを含む工程をさらに含む、請求項 29 に記載のプロセス。

【請求項 44】

前記樹脂処理されたストリームからの前記イオン液体を、少なくとも 70 % のグルカン（重量 / 乾燥固体）を含む組成物に再導入する、請求項 43 に記載のプロセス。

【請求項 45】

前記イオン液体の少なくとも 99 % をリサイクルさせ、それによってリサイクルされたイオン液体を生産する、請求項 44 に記載のプロセス。

10

【請求項 46】

前記リサイクルされたイオン液体がグルコースまたはセロビオースを含む、請求項 45 に記載のプロセス。

【請求項 47】

少なくとも 5 % のヒドロキシメチルフルフラール（重量 / 重量）および 95 % 以下の量の溶媒（重量 / 重量）を含む組成物であって、前記溶媒が 2 - ブタノール、2 - プロパノール、テトラリンもしくは水またはそれらの組合せから選択される組成物。

【請求項 48】

酢酸エチル、イオン液体カチオン、フルフラール、レブリン酸アニオン、ギ酸アニオン、レブリン酸、ギ酸、グルコース、フルクトースまたはマンノースから選択される少なくとも 50 p p b のマーカー分子を含む、請求項 47 に記載の組成物。

20

【請求項 49】

i) 少なくとも 95 % のイオン液体（重量 / 重量）、
 ii) 0.1 ~ 2 % のセロビオース（重量 / 重量）、
 iii) 0.1 % 以下の量のフルクトース（重量 / 重量）、
 iv) 0.1 % 以下の量のヒドロキシメチルフルフラール（重量 / 重量）、
 v) 4 % 以下の量の水（重量 / 重量）、および
 vi) 2 % 以下の量の溶媒 S 3 （重量 / 重量）

を含む組成物。

30

【請求項 50】

以下の特徴：

i) 0.1 ~ 3 % のグルコース（重量 / 重量）、
 ii) 0.1 % 以下の量のマンノース（重量 / 重量）、
 iii) 0.1 % 以下の量のレブリン酸（重量 / 重量）、および
 iv) 0.1 % 以下の量のギ酸（重量 / 重量）

の少なくとも 1 つを含む、請求項 49 に記載の組成物。

【請求項 51】

以下の特徴：

i) 0.1 ~ 3 % のグルコース（重量 / 重量）、
 ii) 0.1 % 以下の量のマンノース（重量 / 重量）、
 iii) 0.1 % 以下の量のレブリン酸（重量 / 重量）、および
 iv) 0.1 % 以下の量のギ酸（重量 / 重量）

の少なくとも 2 つを含む、請求項 49 に記載の組成物。

40

【請求項 52】

以下の特徴：

i) 0.1 ~ 3 % のグルコース（重量 / 重量）、
 ii) 0.1 % 以下の量のマンノース（重量 / 重量）、
 iii) 0.1 % 以下の量のレブリン酸（重量 / 重量）、および
 iv) 0.1 % 以下の量のギ酸（重量 / 重量）

の少なくとも 3 つを含む、請求項 49 に記載の組成物。

50

【請求項 5 3】

前記溶媒 S 3 がシクロヘキサノールである、請求項 4 9、5 0、5 1 または 5 2 に記載の組成物。

【請求項 5 4】

少なくとも 9 0 % のモノサッカリド（重量 / 乾燥固体）；およびイオン液体カチオン、イミダゾール、イミダゾール誘導体、イミダゾール - 糖アジュバント、ヒドロキシメチルフルフラールまたは溶媒 S 3 から選択される少なくとも 1 0 0 p p b のマーカー分子を含む組成物。

【請求項 5 5】

少なくとも 9 5 % の C 6 炭水化物（重量 / 乾燥固体）をさらに含む、請求項 5 4 に記載の組成物。 10

【請求項 5 6】

少なくとも 9 0 % のグルコース（重量 / 乾燥固体）；および少なくとも 1 つ の非グルコース C 6 炭水化物をさらに含み、前記非グルコース炭水化物の少なくとも 9 0 % がマンノース（重量 / 重量）である、請求項 5 4 に記載の組成物。

【請求項 5 7】

i) 少なくとも 7 7 % の C 6 糖対固体の比、
 ii) 1 5 % 以下の量のリグニン含量、
 iii) 6 % 以下の量の灰分、および
 iv) 2 % 以下の量の C 5 糖対固体の比
 を含む組成物。 20

【請求項 5 8】

i) 前記 C 6 糖対固体の比が少なくとも 9 0 % であり、
 ii) 前記リグニン含量が 6 % 以下の量であり、
 iii) 前記灰分が 3 % 以下の量である、請求項 5 7 に記載の組成物。

【請求項 5 9】

i) 前記 C 6 糖対固体の比が少なくとも 9 3 % であり、
 ii) 前記リグニン含量が 5 % 以下の量であり、
 iii) 前記灰分が 1 % 以下の量であり、
 iv) 前記 C 5 糖対固体の比が 1 % 以下の量である、請求項 5 7 に記載の組成物。 30

【請求項 6 0】

i) 前記 C 6 糖対固体の比が少なくとも 9 6 % であり、
 ii) 前記リグニン含量が 3 % 以下の量であり、
 iii) 前記灰分が 0 . 1 % 以下の量であり、
 iv) 前記 C 5 糖対固体の比が 0 . 1 % 以下の量である、請求項 5 7 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

（関連出願への相互参照）

本出願は、2 0 1 4 年 1 2 月 1 2 日に出願された米国仮出願番号第 6 2 / 0 9 1 , 3 1 9 号および 2 0 1 4 年 1 2 月 2 2 日に出願された米国仮出願番号第 6 2 / 0 9 5 , 6 7 3 号の利益を主張しており、これらの仮出願は、それらの全体がすべての目的のために参考として本明細書中に援用される。

【背景技術】

【0 0 0 2】

（発明の背景）

ヒドロキシメチルフルフラール（H M F）および二置換フラン誘導体は、再生可能な炭素供給源、例えばリグノセルロース系バイオマスをもとにした生産チェーンにおける主要中間体化学物質である。ヒドロキシメチルフルフラールおよび二置換フラン誘導体を生産するための、リグノセルロース系バイオマスを交収率で利用する効率的でスケールアップ

10

20

30

40

50

可能なプロセスおよび方法が所望される。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

(発明の要旨)

本開示は、ヒドロキシメチルフルフラール、二置換フラン誘導体およびサッカリドを生産するのにバイオマスを効率的に利用するためのプロセス、方法、システムおよび組成物を提供する。

【0004】

セルロースパルプのヒドロキシメチルフルフラールへの変換のためのプロセスが本明細書で提供される。このプロセスは、5%以下の量でナトリウムイオンを含むリグニン枯渇(lignin-depleted)加水分解物ストリームを分離する工程であって、それによって水およびヒドロキシメチルフルフラールを含む第1のストリーム；水およびグルコースを含む第2のストリーム；ならびに水およびセロビオースを含む第3のストリームを生産する工程と；第2のストリーム中のグルコースを異性化する工程であって、それによってフルクトースを生産する工程と；フルクトースを脱水する工程であって、それによってヒドロキシメチルフルフラールを含む反応生成物を生産する工程とを含むことができる。

10

【0005】

本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、溶媒中でセルロースパルプを調整する工程であって、それによって調整されたパルプを生成する工程と；酸触媒を含む水溶液中で調整されたパルプを加水分解する工程であって、それによって加水分解物ストリームを生産する工程と；加水分解物ストリームから少なくとも一部のリグニンを除去する工程であって、それによってリグニン枯渇加水分解物ストリーム、およびリグニン濃縮組成物を生産し、ここで、この除去する工程は、水溶液のpHを制御するステップと、水溶液を水で希釈するステップを含む工程とをさらに含むことができる；ここで、上記調整する工程、上記加水分解する工程および上記除去する工程は、上記分離する工程、上記異性化する工程および上記脱水する工程に先行して実施される。

20

【0006】

本明細書で開示されるプロセスにおいて、溶媒は、イオン液体を含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、第2のストリームはイオン液体を含み、第3のストリームはイオン液体を含む。本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、分離する工程、異性化する工程および脱水する工程に先行して、リグニン枯渇加水分解物ストリームを第1の容器から第2の容器へ迂回させる工程をさらに含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、反応生成物をリサイクルさせる工程であって、脱水する工程からの反応生成物を分離する工程へ導入するステップを含む工程をさらに含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、ヒドロキシメチルフルフラールを反応生成物から捕捉する工程であって、反応生成物からのヒドロキシメチルフルフラールを非官能性ポリマー上に吸着させるステップを含む工程と；ヒドロキシメチルフルフラールを回収する工程であって、溶媒脱着を含む工程とをさらに含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、反応生成物は有機酸を含むことができる。

30

【0007】

本明細書で開示されるプロセスにおいて、捕捉する工程は、水および有機アニオンが非官能性ポリマー上に吸着されないように、反応生成物のpHが有機酸のpKaを上回るように制御するステップをさらに含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、反応生成物のpHを5.8超に制御することができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、イオン液体は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドまたは1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドから選択することができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、イオン液体を水酸化物形態のイオン液体に変換する工程であって、イオン液体を含む水性イオン液体溶液を、水酸化物形態の強塩基性ア

40

50

ニオン交換樹脂と接触させるステップを含む工程をさらに含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、異性化する工程は、pHを制御するステップであって、塩基として水酸化物形態のイオン液体を使用することを含むステップを含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、異性化する工程は、水酸化物形態のイオン液体によって触媒されてもよい。本明細書で開示されるプロセスにおいて、水酸化物形態のイオン液体は、脱水する工程のために使用されるクロリド形態のイオン液体を生成することができる。

【0008】

閉プロセスループ中でイオン液体をリサイクルさせる方法が本明細書で提供される。この方法は、イミダゾリウムカチオンを含む希薄水性ストリームを樹脂と接触させる工程であって、イミダゾリウムカチオンを樹脂上に吸着させるステップを含み、樹脂が脱プロトン化形態の弱酸性カチオン交換樹脂である工程と；イミダゾリウムカチオンを脱着させる工程であって、樹脂を、塩酸を含む溶液と接触させるステップを含む工程と；さらなる使用のために、溶液およびイミダゾリウムカチオンを閉プロセスループに再導入する工程とを含むことができる。

10

【0009】

本明細書で開示される方法において、この閉プロセスループは、異性化反応を脱水反応と連結するために使用することができる。本明細書で開示される方法において、異性化反応はグルコースを異性化する工程であって、フルクトースを生成する工程を含むことができ、脱水反応は、フルクトースを脱水する工程であって、ヒドロキシメチルフルフラールを生成する工程を含む。

20

【0010】

グルコースをヒドロキシメチルフルフラールに変換するためのシステムが本明細書で提供される。このシステムは、5%以下の量でナトリウムイオンを含むストリームを第1のストリーム、第2のストリームおよび第3のストリームに分離するように構成されたクロマトグラフィー分離ユニットであって；第1のストリームが水およびヒドロキシメチルフルフラールを含み；第2のストリームが水およびグルコースを含み；第3のストリームが水およびセロビオースを含むクロマトグラフィー分離ユニットと；グルコースのフルクトースへの異性化を実施するように構成された異性化ユニットであって、異性化が第2のストリームを塩基で処理し、それによって塩基処理された第2のストリームを生産することを含む異性化ユニットと；フルクトースを脱水してヒドロキシメチルフルフラールにするように構成された脱水ユニットとを含むことができる。

30

【0011】

本明細書で開示されるシステムにおいて、第2のストリームはイオン液体を含むことができ、第3のストリームはイオン液体を含む。本明細書で開示されるシステムにおいて、このシステムは、第2のストリームの分離を実施し、それによってグルコースを含む生成物ストリームを生産するように構成された第2のクロマトグラフィー分離ユニットをさらに含むことができる。本明細書で開示されるシステムにおいて、このシステムは、グルコースを含む生成物ストリームを精製してグルコース生成物にするように構成されたグルコース精製ユニットをさらに含むことができ、グルコース精製ユニットは、強酸性カチオン樹脂、アニオン交換体、活性炭樹脂または蒸発ユニットから選択される少なくとも1つのユニットを含む。本明細書で開示されるシステムにおいて、グルコースを含む生成物ストリームは、少なくとも60%のグルコース（重量/重量）を含むことができる。

40

【0012】

セルロースをヒドロキシメチルフルフラールに変換するためのプロセスが本明細書で開示される。本プロセスは、インプットとして提供される各100gセルロースに対するアウトプットとして、少なくとも60gのヒドロキシメチルフルフラールを生産する工程を含むことができる。

【0013】

本明細書で開示されるプロセスにおいて、少なくとも63gのヒドロキシメチルフルフ

50

ラールを、インプットとして提供される各 100 g セルロースに対するアウトプットとして生産することができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、少なくとも 65 g のヒドロキシメチルフルフラールを、インプットとして提供される各 100 g セルロースに対するアウトプットとして生産することができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、少なくとも 67 g のヒドロキシメチルフルフラールを、インプットとして提供される各 100 g セルロースに対するアウトプットとして生産することができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、セルロースを加水分解する工程であって、少なくとも 80 % のグルコース（重量 / 乾燥固体）を含む第 1 の糖ストリームにする工程を含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、加水分解する工程は、イオン液体中で行うことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、イオン液体は、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドまたは 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドから選択することができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、第 1 の糖ストリームは、セロビオース、ヒドロキシメチルフルフラールおよび有機酸を含むことができる。

10

【0014】

本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、ヒドロキシメチルフルフラール、セロビオース、イオン液体、グルコースおよびフルクトースを含む第 2 の糖ストリームをクロマトグラフィーにより分離する工程であって；逐次的なシミュレーションされた移動床クロマトグラフィーを使用するステップを含む工程をさらに含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、クロマトグラフィーにより分離する工程は、第 1 のアウトプットストリーム、第 2 のアウトプットストリームおよび第 3 のアウトプットストリームを生産することができ；第 1 のアウトプットストリームはヒドロキシメチルフルフラールを含み；第 2 のアウトプットストリームはイオン液体およびグルコースを含み；第 3 のアウトプットストリームはイオン液体およびセロビオースを含む。本明細書で開示されるプロセスにおいて、逐次的なシミュレーションされた移動床クロマトグラフィーは、少なくとも 300 ミクロンのビーズサイズを含む工業グレードの樹脂を使用することができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、第 2 のアウトプットストリームを塩基で処理する工程であって、グルコースの少なくとも一部をフルクトースに異性化するステップであって、それによって塩基処理された第 2 のストリームを生産するステップを含む工程を含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、この塩基は、水酸化物形態であるイオン液体を含むことができる。

20

【0015】

本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、塩基処理された第 2 のストリームを処理する工程であって、フルクトースを脱水するステップであって、ヒドロキシメチルフルフラールにし、それによって脱水された第 2 のストリームを生産するステップを含み、脱水ステップが脱水剤を使用することを含む工程をさらに含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、塩基処理された第 2 のストリーム中に存在するグルコースの 10 % 以下が脱水剤と反応し得る。

30

【0016】

本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、ヒドロキシメチルフルフラールを単離する工程であって、脱水された第 2 のストリームを処理するステップであって、疎水性樹脂を使用することであって、それによってヒドロキシメチルフルフラールを捕捉することを含むステップ；捕捉されたヒドロキシメチルフルフラールを疎水性樹脂から脱着させるステップであって、ロードされた樹脂を溶媒 S 2 と接触させることを含むステップ；有機溶媒を添加するステップ；および共沸蒸留を使用して溶媒 S 2 を蒸留するステップの少なくとも 1 つを含む工程をさらに含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、溶媒 S 2 は酢酸エチルであってよい。

40

【0017】

本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、イオン液体をリサイクルする工程であって、イオン液体ストリームの第 1 の部分を弱酸性カチオン交換樹脂で処理す

50

るステップであって、それによって弱酸性カチオン交換樹脂処理されたストリームを生成するステップと；溶媒を弱酸性カチオン交換樹脂処理されたストリームに添加するステップと；溶媒および水を蒸留するステップであって、それによって脱水されたイオン液体ストリームを生成するステップと；脱水されたイオン液体ストリームからイオン液体をプロセス中に導入するステップとを含む工程をさらに含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、脱水されたイオン液体ストリームからのイオン液体を、セルロースを含む反応器中に導入することができ、セルロースは反応器中で加水分解してグルコースになる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、本プロセスは、イオン液体をリサイクルさせる工程であって、イオン液体を含むストリームを弱酸性カチオン交換樹脂で処理し、それによってイオン液体を含む樹脂処理されたストリームを生産するステップと；樹脂処理されたストリームからのイオン液体をプロセス中に再導入するステップとを含む工程をさらに含むことができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、樹脂処理されたストリームからのイオン液体を、少なくとも70%のグルカン（重量/乾燥固体）を含む組成物に再導入することができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、イオン液体の少なくとも99%をリサイクルさせ、それによってリサイクルされたイオン液体を生産することができる。本明細書で開示されるプロセスにおいて、リサイクルされたイオン液体はグルコースまたはセロビオースを含むことができる。

10

【0018】

フルフラール生成物組成物が本明細書で提供される。フルフラール生成物組成物は、少なくとも5%のヒドロキシメチルフルフラール（重量/重量）および95%以下の量の溶媒（重量/重量）を含むことができ、溶媒は、2-ブタノール、2-プロパノール、テトラリンもしくは水またはそれらの組合せから選択される。本明細書で開示されるフルフラール生成物組成物では、フルフラール生成物組成物は、酢酸エチル、イオン液体カチオン、フルフラール、レブリン酸アニオン、ギ酸アニオン、レブリン酸、ギ酸、グルコース、フルクトースまたはマンノースから選択される少なくとも50ppbのマーカー分子をさらに含むことができる。

20

【0019】

イオン液体ストリーム組成物が本明細書で提供される。イオン液体ストリーム組成物は、i) 少なくとも95%のイオン液体（重量/重量）；ii) 0.1~2%のセロビオース（重量/重量）；iii) 0.1%以下の量のフルクトース（重量/重量）；iv) 0.1%以下の量のヒドロキシメチルフルフラール（重量/重量）；v) 4%以下の量の水（重量/重量）；およびvi) 2%以下の量の溶媒S3（重量/重量）を含むことができる。

30

【0020】

本明細書で開示されるイオン液体ストリーム組成物において、イオン液体ストリーム組成物は、以下の特徴：i) 0.1~3%のグルコース（重量/重量）；ii) 0.1%以下の量のマンノース（重量/重量）；iii) 0.1%以下の量のレブリン酸（重量/重量）；およびiv) 0.1%以下の量のギ酸（重量/重量）の少なくとも1つをさらに含むことができる。本明細書で開示されるイオン液体ストリーム組成物において、イオン液体ストリーム組成物は、以下の特徴：i) 0.1~3%のグルコース（重量/重量）；ii) 0.1%以下の量のマンノース（重量/重量）；iii) 0.1%以下の量のレブリン酸（重量/重量）；およびiv) 0.1%以下の量のギ酸（重量/重量）の少なくとも2つをさらに含むことができる。本明細書で開示されるイオン液体ストリーム組成物において、イオン液体ストリーム組成物は、以下の特徴：i) 0.1~3%のグルコース（重量/重量）；ii) 0.1%以下の量のマンノース（重量/重量）；iii) 0.1%以下の量のレブリン酸（重量/重量）；およびiv) 0.1%以下の量のギ酸（重量/重量）の少なくとも3つをさらに含むことができる。本明細書で開示されるイオン液体ストリーム組成物において、溶媒S3はシクロヘキサンオールであってよい。

40

【0021】

グルコース生成物ストリーム組成物が本明細書で提供される。グルコース生成物ストリ

50

ーム組成物は、少なくとも90%のモノサッカリド（重量／乾燥固体）；およびイオン液体カチオン、イミダゾール、イミダゾール誘導体、イミダゾール-糖アジュバント、ヒドロキシメチルフルフラールまたは溶媒S3から選択される少なくとも100ppbのマークー分子を含む。グルコース生成物ストリーム組成物では、グルコース生成物ストリーム組成物は、少なくとも95%のC6炭水化物（重量／乾燥固体）をさらに含むことができる。本明細書で開示されるグルコース生成物ストリーム組成物では、グルコース生成物ストリーム組成物は、少なくとも90%のグルコース（重量／乾燥固体）；および少なくとも1つの非グルコースC6炭水化物をさらに含むことができ、非グルコース炭水化物の少なくとも90%はマンノース（重量／重量）である。

【0022】

10

セルロース残余パルプ（cellulose remainder pulp）組成物が本明細書で提供される。セルロース残余パルプ組成物は、(i)少なくとも77%のC6糖対固体の比；(ii)15%以下の量のリグニン含量；(iii)6%以下の量の灰分含量；および(iv)2%以下の量のC5糖対固体の比を含むことができる。本明細書で開示されるセルロース残余パルプ組成物では、(i)C6糖対固体の比は少なくとも90%であってよく；(ii)リグニン含量は6%以下の量であってよく；(iii)灰分含量は3%以下の量であってよい。本明細書で開示されるセルロース残余パルプ組成物では、(i)C6糖対固体の比は少なくとも93%であってよく；(ii)リグニン含量は5%以下の量であってよく；(iii)灰分含量は1%以下の量であってよく；(iv)C5糖対固体の比は1%以下の量であってよい。本明細書で開示されるセルロース残余パルプ組成物では、(i)C6糖対固体の比は少なくとも96%であり；(ii)リグニン含量は3%以下の量であってよく；(iii)灰分含量は0.1%以下の量であってよく；(iv)C5糖対固体の比は0.1%以下の量であってよい。

20

参照による組み込み

【0023】

本明細書において言及するすべての刊行物、特許および特許出願は、それぞれの個別の刊行物、特許および特許出願が参照により組み込まれることが具体的かつ個別的に示されているのと同じ程度に参照により本明細書に組み込まれる。

【図面の簡単な説明】

30

【0024】

【図1】図1は、精製グルコースの任意選択の同時生産を伴う、バイオマスをヒドロキシメチルフルフラールに変換する例示的な変換プロセスの概略ダイアグラムを表す図である。

【0025】

【図2】図2は、ヒドロキシメチルフルフラールを種々の変換生成物に変換するための例示的な逐次変換プロセスの概略ダイアグラムを表す図である。

【0026】

40

【図3】図3は、イオン液体の回収、および精製グルコースの任意選択の同時生産を伴ったセルロースパルプをヒドロキシメチルフルフラールへ変換するための例示的なプロセスの概略ダイアグラムを表す図である。このプロセスは、図4、図5、図6、図7および図8においてさらに詳述される。

【0027】

【図4】図4は、イオン液体媒体中のセルロースパルプのモノサッカリドへの加水分解のため、ならびに残留リグニンの除去および回収のための例示的なプロセスの概略ダイアグラムを表す図である。

【0028】

【図5】図5は、クロマトグラフィー分離、異性化および脱水ステージによる例示的な変換プロセスの概略ダイアグラムを表す図である。

【0029】

50

【図6】図6は、ヒドロキシメチルフルフラールの分離に加えてグルコースの任意選択の

分離を伴う、クロマトグラフィー分離、異性化および脱水ステージによる例示的な変換プロセスの概略ダイアグラムを表す図である。

【0030】

【図7】図7は、溶媒、例えば2-ブタノール中の溶液としてのヒドロキシメチルフルフラールの水溶液からの回収のための例示的なプロセスの概略ダイアグラムを表す図である；水相中に存在する有機酸は水相中に留まる。

【0031】

【図8】図8は、イオン液体を乾燥し、さらに使用するためにそれをリサイクルさせるための例示的なプロセスの概略ダイアグラムを表す図である。

【0032】

【図9】図9は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、サッカリドおよびヒドロキシメチルフルフラールのクロマトグラフィーによる分離を示すパルス試験の結果を表す図である。

【0033】

【図10】図10は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、サッカリド、ヒドロキシメチルフルフラールおよび有機酸の溶出を示すパルス試験の結果を表す図である。

【0034】

【図11】図11は、グルコースおよび1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドのクロマトグラフィーによる分離を示すパルス試験の結果を表す図である。

【0035】

【図12】図12は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドおよび1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヒドロキシドを含む溶液における、グルコースのフルクトースへの異性化反応の時間プロファイルを表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0036】

(発明の詳細な説明)

本開示は、ヒドロキシメチルフルフラール、二置換フラン誘導体およびサッカリドを生産するのにバイオマスを効率的に利用するためのプロセス、方法、システムおよび組成物を提供する。ヒドロキシメチルフルフラールおよび二置換フラン誘導体は、バイオマスをもとにした生産チェーンにおける中間体である。バイオマスは、リグノセルロース系バイオマス、特にセルロース残余パルプを含むことができる。本明細書で開示されるプロセスおよび方法において使用されるバイオマスは、セルロース残余パルプに限定されない。セルロース残余パルプに代わるものには、ボール紙、廃ボール紙、製紙工場パルプ、溶解パルプ、綿の繊維もしくは糸くずまたはリサイクル紙が含まれる。ヒドロキシメチルフルフラールは、ヒドロキシメチルフルフラールの変換生成物への変換反応に適した溶媒中で回収することができる。ヒドロキシメチルフルフラールは、例えば本明細書で開示される変換プロセスおよび方法(変換)に従ってセルロース系糖から誘導することができる。本開示に従って生産されるヒドロキシメチルフルフラールは、多くの他の化学製品に変換することができる。開示される変換は、バイオマスからの価値ある化学物質の生産を容易にする。

【0037】

バイオマスからの糖および糖変換生成物の生産は、本明細書で開示するようなイオン液体(I-L)の使用を含むことができる。イオン液体および深共晶溶媒(DES)は、結晶性セルロースを含むセルロースを可溶化することができる。これらの高度に荷電された液体は、結晶性セルロースの結晶構造を開放して(open up)、サッカリドポリマーを曝露することができ、低濃度の鉛酸(例えば、塩酸)での酸分解によるか、または酵素触媒作用によってその糖化を容易にするのを助けることができる。イオン液体の説明は、U.S. 7,900,542、U.S. 9,157,130; PCT/U.S. 2013/039194; U.S. 6,177,575; およびU.S. 2010/0196967にも見出すことができる。

10

20

30

40

50

【0038】

セルロース残余パルプは、当該技術分野で公知のような、そしてPCT/US2013/039585およびPCT/US2013/068824により例示されているような、バイオ精製プロセスによって生産することができる。投入バイオマス材料、例えばセルロース残余パルプは、主にセルロース、および残留物レベルの本明細書で説明するような他のバイオマス成分を含むことが望ましい。バイオマスのセルロースパルプへの加工の間に生産され得るリグニン、灰分、ヘミセルロースおよび抽出物は、変換を妨害する可能性があり、このプロセスにおいて使用される溶媒のリサイクルに起因して起こり得る蓄積(build up)を防止するために、効率的に除去することができる。PCT/US2013/039585およびPCT/US2013/068824は、第1の抽出プロセスにおいて、バイオマスから、ヘミセルロース、灰分および抽出物を抽出するプロセスおよび方法を開示している。残存するリグノセルロース材料は、第2の抽出プロセスにおいて抽出されることができ、リグニンを取り除き、リグニン、ヘミセルロース、灰分および抽出物を本質的に含まない残存するセルロースパルプを残し、これは残余セルロースパルプをもたらす。セルロース残余パルプは、本明細書で説明するプロセスおよび方法によって、軟材、硬材、バガス、サトウキビの葉および茎、一年生作物、あるいは森林残渣、ピンズアンドファインズ(pins and fines)および農業または産業廃棄物を含む他のバイオマス原料から誘導することができる。

10

【0039】

セルロース残余パルプは、公知の特性評価法によって特性評価することができる。例えば、セルロース残余パルプは、技術報告書NREL/TP-510-42618において、国立再生可能エネルギー研究所によって提供されている実験室分析手順(Laboratory Analytical Procedure provided by the National Renewable Energy Laboratory in the Technical Report NREL/TP-510-42618)に従って特性評価することができる。簡潔に述べると、NREL/TP-510-42618の実験室分析手順は、硫酸中でのセルロースおよびヘミセルロースポリマーの加水分解、ならびに、バイオマス中の炭水化物の量をそれから計算できる溶解した糖の決定を含み、リグニンは残留固体であると決定される。セルロース残余パルプから得られるデータの例を本明細書で開示する。例えば、実施例1、実施例2および実施例3は、ユーカリおよびマツからのセルロース残余パルプを記載しており、実施例4は、バガスからのセルロース残余パルプを記載している。

20

30

【0040】

本明細書で提供されるようなセルロース残余パルプは、1つまたは複数の物理的属性によって特性評価することができる。

【0041】

いくつかの例では、セルロース残余パルプは、(i)少なくとも77%のC6糖対固体の比(重量/重量)；(ii)15% (重量/重量)以下のリグニン含量；(iii)6% (重量/重量)以下の灰分含量；および(iv)2% (重量/重量)以下のC5糖対固体の比によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、(i)少なくとも90% (重量/重量)のC6糖対固体の比；(ii)6% (重量/重量)以下のリグニン含量；および(iii)3% (重量/重量)以下の灰分含量によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、(i)少なくとも93% (重量/重量)のC6糖対固体の比；(ii)5% (重量/重量)以下のリグニン含量；(iii)1% (重量/重量)以下の灰分含量；および(iv)1% (重量/重量)以下のC5糖対固体の比によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、(i)少なくとも96% (重量/重量)のC6糖対固体の比；(ii)3% (重量/重量)以下のリグニン含量；(iii)0.1% (重量/重量)以下の灰分含量；および(iv)0.1% (重量/重量)以下のC5糖対固体の比によって特徴付けることができる。

40

【0042】

50

いくつかの例では、セルロース残余パルプは、(i)少なくとも70%重量/重量のC6糖対固体の比；(ii)少なくとも70%重量/重量のグルコース対固体の比；(iii)5%重量/重量以下のC5糖対固体の比；および(iv)少なくとも75%重量/重量の全糖対固体の比によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、(i)80、70、60、50または40%以下のアルファセルロース重量/重量；(ii)少なくとも30、40、50または60%のベータセルロース重量/重量；(iii)少なくとも0.2、0.5、1または1.5%のガンマセルロース重量/重量；および(iv)0.1%以下のジクロロメタン抽出物重量/重量によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、(i)3、2、1または0.5mm以下の平均纖維長，(ii)約20マイクロメートルの平均纖維幅；および(iii)少なくとも10、20、30、40または50%の微粒子含量(fine content)重量/重量によって特徴付けることができる。
10

【0043】

いくつかの例では、セルロース残余パルプは以下の特徴：(i)少なくとも80%（重量/重量）のセルロース対固体の比；(ii)少なくとも50%（重量/重量）の結晶性セルロース対固体の比；(iii)15%（重量/重量）以下のリグニン対固体の比；および(iv)6%（重量/重量）以下のヘミセルロース炭水化物対固体の比の1つもしくは複数、2つもしくはそれ超、3つもしくはそれ超または4つもしくはそれ超によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、少なくとも85%（重量/重量）のセルロース対固体の比によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、以下の特徴：(i)少なくとも85%（重量/重量）のセルロース対固体の比；(ii)少なくとも50%（重量/重量）の結晶性セルロース対固体の比；(iii)10%（重量/重量）以下のリグニン対固体の比；および(iv)4%（重量/重量）以下のヘミセルロース炭水化物対固体の比の1つもしくは複数、2つもしくはそれ超、3つもしくはそれ超または4つもしくはそれ超によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、少なくとも90%（重量/重量）のセルロースによって特徴付けることができる。
20

【0044】

いくつかの例では、セルロース残余パルプは、以下の特徴：(i)少なくとも70%（重量/重量）のC6糖対固体の比；(ii)少なくとも70%（重量/重量）のグルコース対固体の比；(iii)5%（重量/重量）以下のC5糖対固体の比；(iv)少なくとも75%（重量/重量）の全糖対固体の比；(v)10ppm以下の微量Mg、Mn、Na、Zn；および(vi)200ppm以下の微量Cu、Fe、K、Al、Crの1つもしくは複数、2つもしくはそれ超、3つもしくはそれ超、4つもしくはそれ超、5つもしくはそれ超または6つもしくはそれ超によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、以下の特徴：(i)2.0~5.0%または1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5もしくは5.0%の乾燥損失；(ii)0.29~0.36g/ccまたは0.2、0.25、0.29、0.3、0.35、0.36もしくは0.4g/ccのかさ密度；(iii)食品用公定化学品集(Food Chemical Codex)(FCC)(第5版、2004年)における識別試験AおよびBに合格(試験Aでは、255mLの水中45gのセルロースの分散液100mLを高速パワーブレンダー(18,000rpm)中で5分間混合し、100mLメスシリンダー中で3時間静置した後、表面で上澄み液を形成しない白色不透明の泡のない分散液が得られ、試験Bでは、20mLの分散液を数滴のヨウ素試液と混合し、淡紫色~青色または青色が生じない)；(iv)350単位以下の重合度；(v)5.5~7.0または5.0、5.5、6.0、6.5、7.0もしくは7.5のpH；(vi)75μS/cm以下の伝導率；(vii)0.05%（重量/重量）以下の強熱残分；(viii)水溶性物質は12.5mg/5g以下である；(ix)エーテル可溶性物質は5.0mg/10g以下である；(x)重金属は0.001%（重量/重量）以下である；(x)銅テトラミンヒドロキシド中の溶解性；(xi)250ミクロン未満の粒子サイズが少なくとも10%
30
40
50

(重量 / 重量) ; ならびに (x i i) 150 ミクロン未満の粒子サイズが少なくとも 50 % (重量 / 重量) の 1 つもしくは複数、2 つもしくはそれ超、3 つもしくはそれ超、4 つもしくはそれ超、5 つもしくはそれ超、または 6 つもしくはそれ超、7 つもしくはそれ超、8 つもしくはそれ超、9 つもしくはそれ超、10 つもしくはそれ超、11 つもしくはそれ超または 12 つもしくはそれ超によって特徴付けることができる。

【0045】

いくつかの例では、セルロース残余パルプは、以下の特徴：(i) 少なくとも 90 % (重量 / 重量) のセルロース対固体の比；(ii) 少なくとも 50 % (重量 / 重量) の結晶性セルロース対固体の比；(iii) 10 % (重量 / 重量) 以下のリグニン対固体の比；および(iv) 4 % (重量 / 重量) 以下のヘミセルロース炭水化物対固体の比の 1 つもしくは複数、2 つもしくはそれ超、3 つもしくはそれ超、4 つもしくはそれ超によって特徴付けることができる。

10

【0046】

いくつかの例では、C6 糖対固体の比は 100 % (重量 / 重量) 以下である。いくつかの例では、C6 糖対固体の比は 77 ~ 100 % (重量 / 重量) である。いくつかの例では、C6 糖対固体の比は少なくとも 45、50、55、60、65、70、75、80、83、85、90、95、99 または 100 % (重量 / 重量) である。いくつかの例では、リグニン含量は少なくとも 0.001 % (重量 / 重量) である。いくつかの例では、リグニン含量は 0.001 ~ 15 % (重量 / 重量) である。いくつかの例では、リグニン含量は、15、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.5 または 0.05 % (重量 / 重量) 以下である。いくつかの例では、灰分含量は少なくとも 0.001 % (重量 / 重量) である。いくつかの例では、灰分含量は 0.001 ~ 6 % (重量 / 重量) である。いくつかの例では、灰分含量は 5、4、3、2、1、0.5 または 0.05 % (重量 / 重量) 以下である。いくつかの例では、C5 糖対固体の比は少なくとも 0.001 % (重量 / 重量) である。いくつかの例では、C5 糖対固体の比は 0.001 ~ 2 % (重量 / 重量) である。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、10、5、4、3、2、1、0.5 または 0.05 % (重量 / 重量) 以下の C5 糖対固体の比によって特徴付けることができる。

20

【0047】

いくつかの例では、グルコース対固体の比は、少なくとも 45、50、55、60、65、70、75、80、83、85、90、95 または 99 % (重量 / 重量) である。いくつかの例では、全糖対固体の比は、少なくとも 45、50、55、60、65、70、75、80、83、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98 または 99 % (重量 / 重量) である。いくつかの例では、残留リグニンは、少なくとも 85、90 または 95 % の酸不溶性リグニン (不溶性リグニン重量 / 全リグニン重量) によって特徴付けることができる。

30

【0048】

セルロース系残余パルプ試料中の無機不純物の量は、誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) によって測定することができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、1000、900、800、700、600、500、400、300、200 または 100 ppm 以下の微量硫黄の量によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、1000、900、800、700、600、500、400、300、200 または 100 ppm 以下の微量カルシウムの量によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、1000、900、800、700、600、500、400、300、200 または 100 ppm 以下の微量鉄の量によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、1000、900、800、700、600、500、400、300、200 または 100 ppm 以下の微量カリウムの量によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、500、400、300、200、100、90、80、70、60、50、40、30、20 または 10 ppm 以下の微量マグネシウムの量に

40

50

よって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、500、400、300、200、100、90、80、70、60、50、40、30、20または10 ppm以下の微量ナトリウムの量によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、500、400、300、200、100、90、80、70、60、50、40、30、20または10 ppm以下の微量クロムの量によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、10 ppm以下のMg、Mn、NaおよびZnならびに200 ppm以下の微量Cu、Fe、K、AlおよびCrの量によって特徴付けることができる。

【0049】

いくつかの例では、セルロース残余パルプは、少なくとも80、85、90、92、94、96、98または99%のセルロースによって特徴付けることができる。乾燥損失は、セルロース残余パルプを固体から乾燥固体へ乾燥させた場合の材料損失重量/重量のパーセントであってよい。セルロース残余パルプは、乾燥するまでの時間の間、加熱することができる。セルロース残余パルプは、乾燥するまでの時間の間、200、190、180、170、160、150、140、130、120、110、100、90、80、70、60、50、40または30以下の温度に加熱することができる。乾燥するまでセルロース残余パルプを加熱する時間は、100、90、80、70、60、50、48、40、30、24、20、16、12、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1または0.5時間以下であってよい。

【0050】

いくつかの例では、セルロース残余パルプは、高いセルロース対固体の比、低いリグニン対固体の比および低いヘミセルロース炭水化物対固体の比によって特徴付けることができる。一部の態様では、セルロース組成物は、高い結晶性セルロース対固体の比によって特徴付けられる。一部の態様では、セルロース組成物は、高いセルロース対固体の比、低いリグニン対固体の比、高い結晶性セルロース対固体の比および低いヘミセルロース炭水化物対固体の比によって特徴付けられる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、少なくとも90、92、94、96、98または99%（重量/重量）のセルロース対固体の比によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、少なくとも50、60、70、80、90%（重量/重量）の結晶性セルロース対固体の比によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、10、9、8、7、6、5、4、3、2または1%（重量/重量）以下のリグニン対固体の比によって特徴付けることができる。いくつかの例では、セルロース残余パルプは、4、3、2または1%（重量/重量）以下のヘミセルロース炭水化物対固体の比によって特徴付けることができる。

【0051】

本明細書で開示される実施形態による、ヒドロキシメチルフルフラールへの、例示的なセルロースパルプの逐次的な加水分解、異性化および脱水の概観を図1、図2および図3に示す。図1に示されているように、(1)セルロースパルプ1000はバイオ精製所(biorefinery)においてバイオマスから抽出され精製される；(2)セルロースパルプ1000は、イオン液体中に可溶化され、酸分解1050により糖化される；(3)モノサッカリド、オリゴサッカリドおよびポリマーサッカリドを含む得られたイオン液体溶液を変換1100にかけ、それによってヒドロキシメチルフルフラール1100-P1および任意選択でグルコース1100-P2を生産する。図2に示されているように、(4)ヒドロキシメチルフルフラールは、(4)(i)ヒドロキシメチルフルフラールの2,5-フランジカルボン酸(FDCA)1300-P1への酸化1300；(4)(ii)2,5-ジメチルフラン(DMF)1600-P1およびメチルエチルケトン(MEK)1600-P2を生成するための、水素供与体としての2-ブタノールでのヒドロキシメチルフルフラールの水素化1600；(5)p-キシレン1700-P1を生成するための、エチレンでの2,5-ジメチルフランの付加環化1700；または(4)(iii)開環反応1500による2,5-ジメチルフランの1,6-ヘキサンジオール1500-P1

10

20

30

40

50

への変換を含んで、変換生成物へさらに変換する。ステップ(1)、(2)、(3)および(4)(i)は、中間体生成物の単離なしで連続的に実行することができる。ステップ(1)、(2)、(3)および(4)(ii)は、中間体生成物の単離なしで連続的に実行することができる。ステップ(1)、(2)、(3)、(4)(iii)および(5)は、中間体生成物の単離なしで連続的に実行することができる。ステップ(1)、(2)、(3)および(4)(iv)は、中間体生成物の単離なしで連続的に実行することができる。

【0052】

図3は、ヒドロキシメチルフルフラールをセルロースパルプから生産するための段階的プロセスの概略図を提供する。セルロースパルプ1000を、調整ユニット100において、イオン液体中で最初に調整して、可溶化されたセルロースを提供することができる。イオン液体中のモノサッカリド、ジサッカリドおよびヒドロキシメチルフルフラールの溶液が提供されるように、塩酸および水を加えて加水分解を促進させることができる。塩基および水を加えて溶液251を中和することができ、フミンと残留リグニンを分離することができる。塩基は、水酸化物形態のイオン液体252であってよい。水酸化物形態のイオン液体252はイオン液体アニオン交換体250で作製することができ、したがって、そのプロセスにおいて形成される塩の量を減少させることができる。例えば、ナトリウムイオンは、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5または5.5%以下の量で存在することができる。サッカリド、ヒドロキシメチルフルフラール、有機酸、水およびイオン液体を含む脱酸溶液のストリーム101を、変換プロセス300のためのフィードとすることができます。ストリーム101をクロマトグラフィーで分離して：(i)ヒドロキシメチルフルフラールおよび有機酸を含む水性ストリーム301；(ii)モノサッカリドを含むイオン液体／水性ストリーム302；および(iii)ジサッカリドを含むイオン液体／水性ストリーム303を得ることができる。以下でさらに詳述し、図5および図6に示すように、モノサッカリドを含むストリーム302は、異性化330～脱水350ステージを通してリサイクルさせることができる。

10

20

20

30

40

【0053】

ストリーム301を、ヒドロキシメチルフルフラール回収プロセス400に移すことができ、ここで、水を除去することができ、ヒドロキシメチルフルフラールを有機酸および水から分離し、さらに下流での変換に適した溶媒中の溶液として単離することができる。ストリーム303を、イオン液体回収500に移すことができ、ここで、水を、蒸発、共沸蒸発または吸着、あるいは組合せにより除去することができる。セロビオースは、イオン液体で分画することができ、さらなる加水分解および逐次的変換のために戻すことができる。以下でさらに詳述し、そして図6に示すように、モノサッカリドを含むストリーム302を、第2のクロマトグラフィー分離315で分離して：(i)グルコースを含む水性ストリーム316、および(ii)グルコースを含むイオン液体／水性ストリーム317を得ることができる。ストリーム317を、異性化330～脱水350ステージを通してリサイクルさせることができる。ストリーム316をグルコース回収に移し、精製することができ、そこで、グルコースを、蒸発、強酸性カチオン(SAC)樹脂、アニオン交換体、混床(MB)樹脂または活性炭(AC)との接触を含む方法の少なくとも1つによって回収し、精製することができる。これらのそれぞれを本明細書でさらに詳細に説明する。

【0054】

本明細書で数値の範囲が挙げられている場合、別段の記述のない限り、その範囲は、その端点ならびにその範囲内のすべての整数および分数を含むものとする。範囲を定義する場合、本発明の範囲を、挙げられている特定の値に限定しようとするものではない。本明細書で指定されるすべての値は、「約」その値かまたは正確にその値であってよく、この「約」という用語は、生じ得る報告数量の変動を指す。この「約」という用語は、報告数値の10、9、8、7、6、5、4、3、2または1%以内を意味する。

【0055】

50

本明細書で使用される場合、「糖 (sugar)」および「サッカリド (saccharide)」という用語は互換的に使用される。

【0056】

本明細書で使用される場合、「含む (comprises)」、「含むこと (comprising)」、「含む (includes)」、「含むこと (including)」、「有する」、「有すること」、「含有する」もしくは「含有すること」という用語またはそれらの任意の他の変形体は、非排他的包含をカバーするものとする。本明細書で使用される場合、「～からなる」という用語は、排他的包含をカバーするものとする。本明細書で使用される場合、「～から本質的になる」という用語は、特許請求事項の基本的な新規の特徴に実質的に影響を及ぼさない材料、ステップまたは成分に限定された排除をカバーするものとする。本明細書で使用される場合、「含む」という用語は、「含む」、「～から本質的になる」および「～からなる」を包含する。例えば、要素のリストを含む組成物、混合物、プロセス、方法、物品または装置は、必ずしもそれらの要素だけに限定されず、明白には挙げられていないまたはそのような組成物、混合物、プロセス、方法、物品もしくは装置に固有のものではない他の要素を包含することができる。さらに、それとは反対の明白な記述がない限り、「または」は包含的な「または」を指し、排他的な「または」は指さない。

I. セルロースパルプ可溶化および加水分解

a) セルロースパルプ可溶化

【0057】

セルロースパルプを可溶化し、それを加水分解してグルコースにするための例示的なプロセスの概略図を図4に示す。セルロースパルプ1000を、適切な液体中で調整110して、それを可溶化し、セルロースの結晶構造を開放し、それを加水分解にアクセスできるようにすることができる。この調整する工程は、制御された時間および温度で、パルプと液体を攪拌することによって実施することができる。適切な液体は、イオン液体または深共晶溶媒から選択することができる。その適切な液体は、セロビオースを含むリサイクルされたイオン液体を含むことができる。本明細書でさらに詳細に説明するように、リサイクルされたイオン液体ストリームを処理して、過剰な水および不純物を除去することができる。そのようなリサイクルは、前の反応サイクルからの未反応セロビオースのさらなる加水分解を可能にすることができる。したがって、セルロースからの全ヒドロキシメチルフルフラール収率を最大化することができる。任意選択で、ストリーム111を、別の反応容器に移して加水分解120を実施することができる。代替的にまたは組み合わせて、加水分解120を、加水分解ステップ100と同じ容器内で実施することができる(図3を参照されたい)。加水分解120は、ストリーム111への酸および水の添加によって開始させることができる。加水分解が完了した後、例えば水酸化物形態のイオン液体によってpHを増大させることができ、水をストリーム121に添加して、セルロースが可溶化され得る間に同時に溶解されるリグニン残渣の沈殿を引き起こすことができ、このリグニンを130で濾過することができ、そして高純度リグニン1200を収集するために、そのリグニンが濾過されたストリーム131を、140において回収し精製することができる。pHの増大は、溶媒として使用される塩基形態のイオン液体の添加によって行う(affect)ことができる。pHを変更する前に、フミンを除去するための追加的な濾過を実施することができる。

【0058】

パルプを、溶融塩溶液中、イオン液体または深共晶溶媒の融点を超える温度で混合することによって、セルロースパルプをイオン液体または深共晶溶媒中に可溶化させることができる。少なくとも5、10、15、20または25重量/重量のセルロースパルプを溶融イオン液体または深共晶溶媒に添加することができ、それを、100～150の温度で少なくとも30、45、60、90、120～180、240、300または360分間混合する。

【0059】

イオン液体中での可溶化に先行して、セルロースパルプを前処理して、残留量のリグニ

10

20

30

40

50

ンまたは灰分を除去することができる。残留リグニンは、少なくとも 85、90、95 または 99 % の酸不溶性リグニン重量 / 全リグニン重量を含むことができる。これらに限定されないが、水または塩基性溶液もしくは酸性溶液での洗浄、任意の酸化剤による漂白あるいは溶媒溶液での洗浄を含む、そのような不純物をさらに除去するのに適した任意のプロセスを適用することができる。

【0060】

イオン液体は、室温で結晶というよりもむしろ液体である塩である。多くのイオン液体を、本開示の前処理プロセスにおいて使用することができる。イオン液体は、バイオマスの前処理、および熱安定性のセルラーゼによるセルロースの加水分解に適し得る。適切なイオン液体の非限定的な例は、ChemFiles (2006年) 6巻(9号) (これらは Sigma - Aldrich ; Milwaukee, WI から市販されている) に教示されている。¹⁰ 適切なイオン液体には、これらに限定されないが、1 - アルキル - 3 - アルキルイミダゾリウムアルカネート、1 - アルキル - 3 - アルキルイミダゾリウムアルキルスルフェート、1 - アルキル - 3 - アルキルイミダゾリウムメチルスルホネート、1 - アルキル - 3 - アルキルイミダゾリウムハイドロジェンスルフェート、1 - アルキル - 3 - アルキルイミダゾリウムチオシアネートおよび1 - アルキル - 3 - アルキルイミダゾリウムハライドが含まれ、ここで、「アルキル」は1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 個の炭素原子を含むアルキル基であり、「アルカネート (alkanate)」は1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 個の炭素原子を含むアルカネートである。「アルキル」は、1、2、3 または 4 個の炭素原子を含むアルキル基であってよい。「アルキル」は、メチル基、エチル基またはブチル基であってよい。「アルカネート」は、1、2、3 または 4 個の炭素原子を含むアルカネートであってよい。「アルカネート」はアセテートであってよい。ハライドはクロリドであってよい。²⁰

【0061】

イオン液体は、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート (EMIMアセテート)、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (EMIM Cl)、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムハイドロジェンスルフェート (EMIM HOSO₃)、1 - エチル - r - メチルイミダゾリウムメチルスルフェート (1-ethyl-r-methylimidazolium methylsulfate) (EMIM MeOSO₃)、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムエチルスルフェート (EMIM EtOSO₃)、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムメタンスルホネート (EMIM MeSO₃)、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラクロロアルミニネート (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate) (EMIM AlCl₄)、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムチオシアネート (EMIM SCN)、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (BMIM Cl)、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムハイドロジェンスルフェート (BMIM HO SO₃)、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート (BMIM MeSO₃)、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムメチルスルフェート (BMIM MeOSO₃)、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラクロロアルミニネート (BMIM AlCl₄)、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムチオシアネート (BMIM SCN)、1 - エチル - 2,3 - ジメチルイミダゾリウムエチルスルフェート (EDIM EtOSO₃)、トリス (2 - ヒドロキシエチル) メチルアンモニウムメチルスルフェート (TEOA MeOSO₃)、1 - メチルイミダゾリウムクロリド (MIM Cl)、1 - メチルイミダゾリウムハイドロジェンスルフェート (MIM HOSO₃)、1,2,4 - トリメチルピラゾリウムメチルスルフェート、トリブチルメチルアンモニウムメチルスルフェート、酢酸コリン、サリチル酸コリンなどを含むことができる。³⁰

【0062】

イオン液体はクロリドイオン液体を含むことができる。イオン液体はイミダゾリウム塩であってよい。イオン液体は1 - アルキル - 3 - イミダゾリウムクロリド、例えば1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドまたは1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (1-butyl-3-methylimidazolium chloride) であってよい。⁴⁰

10

20

30

40

50

【0063】

イオン液体は、ピリジニウム塩、ピリダジニウム塩、ピリミジニウム塩、ピラジニウム塩、イミダゾリウム塩、ピラゾリウム塩、オキサゾリウム塩、1,2,3-トリアゾリウム塩、1,2,4-トリアゾリウム塩、チアゾリウム塩、イソキノリウム塩、キノリニウム塩、イソキノリニウム塩、ピペリジニウム塩およびピロリジニウム塩を含むことができる。イオン液体の例示的なアニオンには、これらに限定されないが、ハロゲン（例えば、クロリド、フルオリド、ブロミドおよびヨージド）、擬ハロゲン（pseudoholgen）（例えば、アジドおよびイソシアネート）、アルキルカルボキシレート、スルホネート、アセテートおよびアルキホスフェートが含まれる。

【0064】

10

イオン液体は、クロリド形態の場合、それが、弱いルイス酸であり、その水酸化物形態では弱いルイス塩基であるように選択することができる。

【0065】

イオン液体は、1つの化合物、または化合物の混合物を含むことができる。

【0066】

セルロースパルプ材料をイオン液体と接触させるステップは、100～160の温度で実施することができる。例えば、100、110、120、130、140、150または160の温度で。イオン液体と接触させるステップは、0.5時間～16時間の期間、または1時間～12時間の期間または1時間～6時間の期間実施することができる。

20

【0067】

セルロースパルプは、塩化コリン-クエン酸-クエン酸-水和物系を含む深共晶溶媒に溶解させることができる。溶解のために使用できる塩化コリン-クエン酸-クエン酸-水和物系は、塩化コリン、クエン酸およびクエン酸-水和物を4:1:1（重量）の比で、85～95で混合することによって調製することができる。

20

b) 酸加水分解

【0068】

加水分解は、可溶化されたセルロースの加水分解のための触媒としての酸を添加することによって実施することができる。酸触媒の添加の前に、可溶化されたセルロースを含むイオン液体溶液の温度を調節することができる。この調節は、その溶液を100、105、110または115に冷却することを含むことができる。

30

【0069】

酸触媒は、酸性水溶液を含むことができる。酸性水溶液には、これらに限定されないが、塩酸溶液、硫酸溶液およびそれらの混合物が含まれる。酸性水溶液は塩酸溶液であつてよい。酸性水溶液は、2.0M～12Mの濃度を有することができる。酸性水溶液は、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3または2M以下の酸濃度を有することができる。酸性水溶液は、2M以下の酸濃度を有することができる。2.0M～12Mの濃度を有する酸性水溶液を、イオン液体中のセルロースパルプ材料の溶液に添加することができる。2.0M～12Mの濃度を有する酸性水溶液は、イオン液体中のセルロースパルプ材料の溶液に、少なくとも2.0M～12Mの濃度を有する酸性水溶液および水を独立に添加して2.0M～12Mの濃度を有する水溶液を得ることによって形成させることができる。少なくとも2.0M～12Mの濃度を有する酸性水溶液および水を、分割量で、イオン液体中のセルロースパルプ材料の溶液に添加することができる。少なくとも2.0M～12Mの濃度を有する酸性水溶液および水を、ポンプまたは連続添加用の他の手段によって、イオン液体中のセルロースパルプの溶液に連続的に添加することができる。

40

【0070】

イオン液体中にセルロースパルプ材料を含む溶液に酸性水溶液を添加することは、60～110の温度で実施することができる。この添加するステップは、0.5～6時間の期間実施することができる。

【0071】

50

イオン液体溶液中の酸濃度は、適切な量の酸および水を、反応の過程にわたって徐々に

添加することによって維持することができる。2.0M～12Mの濃度を有する酸性水溶液を、イオン液体中のセルロースパルプ材料の溶液に添加することができる。酸性水溶液は、一括でまたは段階的に添加することができる。酸性水溶液は、ポンプまたは連続添加用の他の手段によって、イオン液体中のセルロースパルプの溶液に連続的に添加することができる。

【0072】

イオン液体中のセルロースパルプ材料の溶液への酸性水溶液の添加は、80～140の温度で実施することができる。

【0073】

加水分解の最後でのイオン液体溶液は、出発セルロースの少なくとも50%のグルコース重量収率(weight yield)、出発セルロースの少なくとも5%のセロビオース重量収率、および出発セルロースの少なくとも1%までのヒドロキシメチルフルフラール重量収率を含むことができる。そのような溶液は、U.S. 7,222,878またはWO 2013/166237に記載されている。セルロースのグルコースへの加水分解の100モル収率%は、110重量収率%と同等であることに留意すべきである。イオン液体溶液は、少なくとも50、60、70、80、90または95%の、出発セルロースからのグルコースの重量収率を含むことができる。加水分解反応の最後で、イオン液体相中の溶解固体物は、少なくとも94%のグルコース、少なくとも5～10%のセロビオース、少なくとも7～12%のヒドロキシメチルフルフラール、1.5%以下のレブリン酸、および1.5%以下のギ酸(すべて重量/重量%乾燥固体)を含むことができる。生成物のセルロース、セロビオース、ヒドロキシメチルフルフラール、レブリン酸およびギ酸の物質収支は、反応混合物をサンプリングし、水で10倍希釈し、濾過し、Aminex HPLC-87カラムでのHPLCに注入することによって定量される。理論重量収率が110%である場合、測定される重量収率は少なくとも105、107、109または110重量収率%であり得る。説明されている被分析物の高い物質収支は、レブリン酸およびギ酸の検出量以外の、副生成物へのセルロースの有意の損失がないことを示すことができる。この溶液は少量のフミンを含み得る。溶液を、任意のタイプの適切なフィルターで濾過して、固体粒子として存在するフミンを捕捉し除去することができる。

【0074】

セルロースパルプはリグニン残渣を含むことができ、したがってこのリグニンは、イオン液体溶液中に溶解または半溶解して存在することができる。そのようなリグニンを溶液から除去することが所望され得る。イオン液体溶液は水で1:1～4:1の比で希釈することができ、水酸化物形態のイオン液体の添加によって、pHを3.3～4、または～3.5に調節することができる。例えば、溶媒として使用されるイオン液体が1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドである場合、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヒドロキシドを添加し；溶媒として使用されるイオン液体が1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドである場合、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヒドロキシドを添加するなどである。pH調節および水での希釈後、リグニンを沈殿させ、適切な任意の濾過ユニットによって濾別することができる。濾液をメチルエチルケトンと水の80:20溶液で洗浄し、沈殿物のメチルエチルケトン相中への溶解を引き起こすことができる。その溶液を、強酸性カチオン交換体と接触させて、残留するすべてのイオン液体カチオンを樹脂上に捕捉することができる。次いで、溶解したリグニンを、PCT/U.S. 2013/039585およびPCT/U.S. 2013/068824に開示されているように回収することができる。

【0075】

イオン液体の水溶液を水酸化物形態の強塩基性樹脂と接触させることによって、イオン液体をその塩基形態に変換することができる。適切な市販のSBA樹脂は、FineX (AS510GCタイプI、強塩基性アニオン、ゲル形態)から購入することができる。同様のグレードのものを、Lanxess AG、Purolite、Dow Chemicals Ltd. (またはRohm & Haas、Dow Chemicals com

10

20

30

40

50

pany)を含む他の製造業者から購入することができる。マクロ多孔質SBA樹脂を、代替的にまたは組み合わせて使用することができる。この樹脂は、水酸化ナトリウム溶液との定期的な接触によって水酸化物形態に再生することができる。イオン液体のその塩基形態へのこの変換は、異なるプロセスステップのpH制御のための必要な塩基のすべてを提供することができ、したがって、イオン液体サイクルにおいて塩を形成することになる水酸化ナトリウムまたは他の塩基を導入する必要性を排除することができる。イオン液体サイクルにおいて形成される塩が増大し、そのサイクルから除去しようとする大きなチャレンジが提起される恐れがあるので、これは有利である可能性がある。

I I . 加水分解物のヒドロキシメチルフルフラールへの変換

【0076】

10

本明細書で説明されるような、セルロース加水分解物のヒドロキシメチルフルフラールへの変換プロセスは、ヒドロキシメチルフルフラールを高収率で生産することができる。加水分解物は、クロリドでのイオン液体、水酸化物形態のイオン液体、グルコース、セロビオース、ヒドロキシメチルフルフラール、有機酸および水を含むことができる。この変換プロセスは、ヒドロキシメチルフルフラールの目標高収率を達成するために協働して行われる少なくとも3つのプロセスステップを含むことができる。理論的に、ヒドロキシメチルフルフラールの最高重量収率は、100モル収率%（炭素収率）と等価な77.7%重量/重量のセルロースである。本明細書で開示される変換プロセスは、少なくとも55、60、62、64、66または68%重量/重量である、セルロースからのヒドロキシメチルフルフラールの全収率を提供することができる。全体の変換プロセスの例を、図5に概略的に示す。加水分解物からヒドロキシメチルフルフラールへの変換プロセスは、少なくとも以下のステップ：（1）クロマトグラフ分離310；（2）異性化330；および（3）脱水350を含むことができる。この変換プロセスは、これらに限定されないが、濾過、pH調節、温度制御、加熱もしくは冷却、蒸発または希釈を含む追加のステップを含むことができる。

20

a) クロマトグラフ分離

【0077】

30

図6に示されているように、セロビオース、グルコース、ヒドロキシメチルフルフラールおよび有機酸ならびに水およびイオン液体を含む脱酸されたストリーム251（図3を参照されたい）を、クロマトグラフ分離310へのフィードとすることができる。グルコースの濃度は少なくとも6、7、8、9または10%であってよく、セロビオースの濃度は1%以下であってよく、ヒドロキシメチルフルフラールの濃度は3%以下であってよく、レブリン酸およびギ酸の濃度はそれぞれ1.5、1、0.1、0.05%以下であってよく、水の濃度は20～30%（すべて重量/重量）であってよい。グルコースの濃度は2～5%であってよく、セロビオースの濃度は1%以下であってよく、ヒドロキシメチルフルフラールの濃度は2%以下であってよく、レブリン酸の濃度は0.1%以下であってよく、ギ酸濃度は0.1%以下であってよく、水の濃度は70%（すべて重量/重量）以下であってよい。

【0078】

40

クロマトグラフィーステップは、フィード混合物、ストリーム251を3つのストリーム：ヒドロキシメチルフルフラール、有機酸および水を含むストリーム301；グルコース、他のサッカリドおよびイオン液体を含むストリーム302；ならびにセロビオースおよびイオン液体を含むストリーム303に分離することができる。この分離は、フィード混合物中の異なる化合物に対して異なる親和性を有する適切な樹脂を選択し、シミュレーションされた移動床装置において適切なシーケンスのステップを適用することによって達成することができる。1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドおよび1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートを含むシミュレーションされた移動床（SMB）クロマトグラフィーの説明は、Caesによって説明されている（Catalytic Systems for Carbohydrate Conversion、6章、B.R. Caes、R.T. Raines監修、ウィスコンシン大学マディソン校での博士論文、およびN

50

.L. Maiら、Journal of Chromatography A、1227巻(2012年)67~72頁)。シミュレーションされた移動床によるイオン液体からのヒドロキシメチルフルフラールの分離の非限定的な例を本明細書で説明する。

【0079】

大規模クロマトグラフ分離のための2つの方法は、逐次的なシミュレーションされた移動床クロマトグラフィー(SSFMB)およびシミュレーションされた移動床クロマトグラフィーである。両方の方法には、適切な吸着剤を充填し、直列に連結した、いくつかのカラムを使用することができる。フィードおよび溶媒(リサイクルされた溶媒を含み得る)のための入口ポート、および2つまたはそれ超の生成物(または他の分離画分)のための出口ポートがあつてよい。分離されるべき混合物溶液の注入は、液体の流れ方向に沿つたカラム間で定期的に切り替え、それによってポートおよび液体に対する吸着剤の連続的な動きをシミュレーションすることができる。シミュレーションされた移動床は、連続向流型の操作であつてよい。逐次的なシミュレーションされた移動床クロマトグラフィーはより進歩した方法と考えることができ、これは逐次型操作である。シミュレーションされた移動床クロマトグラフィーより優れ、かつ他の古い方法より優れているその利点は、シミュレーションされた移動床法と比較して、逐次的なシミュレーションされた移動床法において必要とされる、より少ない数のカラムを含み得る。これは、より少ない樹脂を必要とし、大きなシステムのための付随する設置費を削減することができる。さらに、逐次的なシミュレーションされた移動床クロマトグラフィーの圧力プロファイルは他の分離技術の圧力プロファイルよりうまく制御することができ、これは、より高感度の樹脂の使用を容易にすることができます。さらに、逐次的なシミュレーションされた移動床システムを使用した場合、達成可能な回収率および/または純度は、シミュレーションされた移動床システムで得られる場合より高くなり得る。

10

20

30

【0080】

混合物からのヒドロキシメチルフルフラールおよび糖の分別は、強酸性カチオン交換体を使用して遂行することができる。適切な市販の強酸性カチオン樹脂は、Purolite(Purolite PCR642H、Purolite PCR450Na、Purolite SSTPCR541Ca、Purolite PCR145Na)またはDow Chemicals Ltd(Dowex(登録商標)50WX4、プロトン形態またはDowex 99Ca/320、Ca²⁺形態)から購入することができ、同様のグレードのものは、Lanxess AGまたはFineexを含む他の製造業者から購入することができる。強酸性カチオン樹脂は300ミクロン+/-75のサイズであつてよい。強酸性カチオン樹脂は、グレード付けされたクロマトグラフ樹脂であつてよい。樹脂の形態は、少なくとも6、7、8、9または10ベッド体積の水の中のそれぞれのイオン液体で樹脂を最初に調整することによって、イオン液体カチオン、例えば1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンまたは1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン形態へと交換することができる。フィードストリーム251のpHを、水酸化物形態のイオン液体の添加によって、pH3から6へ調節することができる。

b) 異性化

【0081】

フルクトースは、所与の温度で、グルコースをヒドロキシメチルフルフラールへ変換させ得るより高い選択率および変換率でヒドロキシメチルフルフラールに変換することができる。したがって、セルロースからのヒドロキシメチルフルフラールの高い全収率を達成するために、グルコースのフルクトースへの異性化を加速させることが有利であり得る。グルコースのフルクトースへの異性化は、溶解されているかまたは不均一な塩基により触媒されてもよい(異性化反応について、参照により本明細書に組み込まれる:A.J. Seusabaugh Jr.、P.L. Carey、CIM.、1967年、24巻; US3,684,574を参照されたい)。驚くべきことに、制御された量の水酸化物形態のイオン液体を添加することにより水/イオン液体溶液のpHを増大させることによって、グルコースのフルクトースへの異性化を触媒することができることが見出された。図5に示されているように、クロ

40

50

マトグラフ分離 310 から流出し、グルコース、水およびイオン液体を含み、7 以下の pH を有するストリーム 302 を、溶液の pH を少なくとも 8、9、10、11、12 または 13 に増大させるため、混合器 320 中で、水酸化物形態のイオン液体を含むストリームおよび水と混合することができる。pH 調節に先行して、ストリーム 302 を、水を蒸発させて指定濃度まで濃縮することができる。得られたストリーム 321 を異性化反応器 330 に移し、そこで、45~80 もしくは 50~60 または 40、45、50、55、60、65、70、75、80 の温度で、0.5~10 時間もしくは 5~7 時間、または 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5 もしくは 10.0 時間攪拌することができる。ストリーム 321 は、1~10% または 1、2、3、4、5、6、7、8、9、もしくは 10% (重量/重量) のグルコース；17~25% または 17、18、19、20、21、22、23、24 もしくは 25% (重量/重量) のクロリド形態のイオン液体；および 0.1~15% または 0.1、0.5、1、3、5、7、10 もしくは 15% (重量/重量) の水酸化物形態のイオン液体を含むことができる。そのような条件下でのグルコースのフルクトースへの変換率は、70~85% または 70、75、80 もしくは 85% 超の選択率で、20~30% または 20、25、27、29 もしくは 30% (重量/重量) 超であってよい。異性化の主要副生成物はマンノースであり、グルコースに対して 8~13% または 8、9、10、11、12 もしくは 13% の選択率で形成される。

10

20

30

【0082】 同じ条件下での異性化のための代替供給源として、任意のグルコース源を使用することができる。グルコース供給源は、バイオマス、例えばコーン、メイズ、ジャガイモ、小麦、大麦、米およびキャッサバに由来する市販のブドウ糖シロップならびに代替のリグノセルロース供給源であってよい。代替のリグノセルロース供給源は、他の加水分解法により加水分解し、精製して、本明細書で開示される加水分解法によりもたらされるグルコースストリームと同様のレベルの純度にすることができる。すなわち、ヘミセルロー系サッカリド、リグニン、灰分、有機酸、抽出物およびグルコース以外の他のバイオマス関連化合物を十分に除去することができる。

c) 脱水

30

【0083】

フルクトースのヒドロキシメチルフルフラールへの脱水は、強酸性カチオン樹脂の存在下、水/イオン液体溶液中で実施することができる。フルクトースとグルコースの両方を含む混合物を、フルクトースの少なくとも一部がヒドロキシメチルフルフラールに変換され、かつグルコースの少なくとも一部が変換されない化学反応にかけることができる。フルクトースの少なくとも 50~99% または 50、55、60、65、70、75、80、85、89、90、95、97 もしくは 99% をヒドロキシメチルフルフラールに変換することができ、かつグルコースの少なくとも 60~99% または 60、65、70、75、80、85、90、95、97 もしくは 99% は変換されない。マクロ多孔質強酸性カチオン樹脂を使用することができる。

40

【0084】

マクロ多孔質強酸性カチオン樹脂は、いくつかの供給業者、例えば Purolite PCR145K SAC マクロ多孔質-C145 型、特殊グレード、Purolite NRW1600、Roehm and Haas Amberlite 200、Amberlite 252 および Amberlite FPC23 ならびに他の供給業者から市販されている。強酸性カチオン樹脂の少なくとも一部はイオン液体カチオン形態であってよい。樹脂は、定期的に再生して少なくとも一部をイオン液体カチオン形態にし、連続的性能を可能にすることができる。グルコースが反応して望ましくない副生成物にならないようにしながら、フルクトースを脱水してヒドロキシメチルフルフラールにすることができる。

50

【0085】

脱水に先行して、溶液の pH を、溶液をプロトン形態の弱酸性カチオン (W A C) 樹脂と接触させることによる酸性への pH 調節 340 によって調節することができる。この接触する工程はまた、イオン液体カチオンが、樹脂によって放出されたプロトンと交換するので、その樹脂のイオン液体カチオン形態への少なくとも部分的な変化ももたらすことができる。酸を直接添加することによって、ストリーム 341 の pH をさらに低下させることができる。この酸は、イオン液体のアニオン部分と同じであるように選択することができる。例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドまたは 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドが使用されるイオン液体である場合、その酸は塩酸であつてよい。pH を調節すること 340 による pH の調節は、イオン液体をリサイクルすること、およびプロセスの全体的酸消費を少なくとも 30 ~ 60 または 30、40、50 もしくは 60 % 低減することを可能にする。その理由は、pH を調節すること 340 で使用された樹脂を、以下でさらに説明されるその後のプロセスストリームにおいて生成してプロトン形態に戻すことができるからである。

【0086】

ストリーム 341 中の水の量は、水の蒸発または水の添加によって制御することができる。調節されたストリーム 341 を脱水 350 に移して脱水することができる。ストリーム 341 は、4 ~ 10 % のグルコース、1 ~ 4 % のフルクトース、15 ~ 45 % の水 (すべて重量 / 重量) を含むことができる。脱水 350 は、脱水反応の開始時に 5 ~ 15 % (重量 / 重量) のマクロ多孔質強酸性カチオン樹脂を含むことができる。溶液を、50 ~ 100、70 ~ 90、75 ~ 85 または 50、55、60、65、70、75、80、85、90、95 もしくは 100 で、30 ~ 180、70 ~ 120 または 80 ~ 100 分間攪拌して、少なくとも 75 ~ 99 % または 75、80、85、90、95、96、97、98 もしくは 99 % のヒドロキシメチルフルフラールへの選択率で、少なくとも 85 ~ 98 % または 85、90、95、96、97 もしくは 98 % のフルクトースの変換率を達成することができる。追加的な量の酸を脱水反応器に添加することができる。同じ条件下でのグルコースの変換率は、5、4、3、2 または 1 % 以下であってよく、物質収支において占められる全糖は、少なくとも 90、92、94、96、98 または 99 % であってよい。多孔質強酸性カチオン樹脂は、反応の最後に溶液から分離することができる。強酸性カチオン樹脂は、プロトンの少なくとも一部を、イオン液体カチオンと徐々に交換することができる。交換された強酸性カチオン樹脂は、塩酸溶液と接触させ、それによってイオン液体カチオンを溶液に放出させることによって再生することができる。放出されたイオン液体カチオンを含むこの消費された酸溶液を、調整する工程および加水分解 100 にリサイクルして戻すことができる。このリサイクルする工程は、イオン液体の損失を防止し、プロセス全体における酸インプットを減少させることができる。

【0087】

得られるストリーム 351 は、3 ~ 10 % のグルコース、0.2 % 以下のフルクトース、15 ~ 45 % の水および 1 ~ 3 % のヒドロキシメチルフルフラールを含むことができ、1 以下の pH を有する酸性として特徴付けることができる。ストリーム 351 の pH を、少なくとも部分的にイオン液体カチオンを予めロードされた弱酸性カチオン樹脂を用いて pH を調節すること 340 により 2 ~ 3 に調節し、こうして弱酸性カチオン樹脂をそのプロトン形態に再生することができる。脱水前に溶液の pH を低下させ、脱水後に溶液の pH を増大させるための弱酸性カチオン樹脂のこのスイング様の使用は、このプロセスの全体の酸インプットを少なくとも 30、40、50 または 60 % 削減することを可能にすることができる。弱酸性カチオン樹脂を、酸を用いて定期的に再生して、連続的な性能を可能にすることができます。酸およびイオン液体カチオンを含む再生溶液を、調整する工程および加水分解 100 にリサイクルさせることができます。

I I I . グルコースの分離および精製

【0088】

ヒドロキシメチルフルフラールへの変換以外の目的のために使用する精製グルコース生成物として、加水分解されたセルロースパルプの一部を取り込むことが所望され得る。グ

10

20

30

40

50

ルコースは、発酵および化学的変換プロセスのためのフィードとして、ならびに食品のためのフィードとして、プロセスにおいて多くの用途を有している。

【0089】

セルロースパルプのヒドロキシメチルフルフラールへの全般的な変換への追加的な生成物ストリームとして、グルコースを生産するプロセスを図6に示すが、これは、図5で示したものに対する代替的プロセスである。ストリーム302の一部をストリーム311に迂回させることによって、両方のプロセスを並行して実行することができる。ストリーム311は1～8%のグルコースを含むことができ、ストリーム316およびストリーム317が得られるように、15～40%のイオン液体を第2のクロマトグラフィー分離にフィードすることができる。ストリーム316は、水中において優勢に、5、4、3、2、1または0.5%以下のイオン液体濃度を有するグルコースであってよい。ストリーム317を迂回させて変換プロセス300に戻すことができる。各クロマトグラフィー分離、フィードの全体濃度、および分離しようとする化合物の特定の濃度について最適化することができる。第2のクロマトグラフィー分離のために使用される樹脂は、第1のクロマトグラフィー分離で使用されるものと同じであってよい。あるいは、異なる樹脂を使用することができる。さらに、グルコース生成物の全体収率または純度を増大させるために、当該技術分野で公知であるように、フローパラメーターを各クロマトグラフィー分離について変化または最適化させることができる。

10

【0090】

ストリーム316を、グルコース精製工程へ移すことができる。精製する工程は、このストリームを、強酸性カチオン樹脂、WBA樹脂、混床樹脂もしくは活性炭と少なくとも1回接触させるか、または蒸発によって達成することができる。ストリームを最初に強酸性カチオン樹脂と接触させて残留イオン液体カチオンを捕捉することができ、これらの残留量をプロセスにリサイクルさせることができ；ストリーム316をアニオン交換体と接触させて酸性を中和し、残留有機酸を除去することができる。アニオン交換体は、WBA樹脂または液体アニオン交換体、例えばアミン抽出有機相から選択することができる。イオン交換体の選択は、このプロセスステップの効率性および経済性に基づくことができ、例えば、溶液中の有機酸の量が糖重量に対して0.1重量%超である場合、液体アニオン交換体が好ましくあり得ある。活性炭を、有機不純物を除去するために使用することができる。強酸性カチオンを、残留カチオンを除去するために使用することができる。第2のWBAを、中和するために使用することができる。蒸発を使用して、30～50%の溶解固形物を得ることができる。混床樹脂を、仕上げ（polish）のために使用することができる。最終的な蒸発を使用して水中70%のグルコース溶液を得ることができる。

20

30

【0091】

これらに限定されないが、例えば図5および図6に示されているようなグルコース生成物組成物を含む組成物が本明細書で提供される。

【0092】

本明細書で提供される組成物は、i)少なくとも95%のC6炭水化物（重量/乾燥固体）；ii)少なくとも90%のモノサッカリド（重量/乾燥固体）；iii)少なくとも90%のグルコース（重量/乾燥固体）；iv)非グルコースC6炭水化物の少なくとも90%がマンノース（重量/重量）である、少なくとも1つの非グルコースC6炭水化物；およびv)イオン液体カチオン、イミダゾール、イミダゾール誘導体、イミダゾール-糖アジュバント、ヒドロキシメチルフルフラールまたは溶媒S3から選択される少なくとも100ppbのマーカー分子を含むことができる。

40

【0093】

いくつかの例では、上記組成物は、99%以下のC6炭水化物（重量/乾燥固体）を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、95～99%または90、91、92、93、94、95、96、97、98もしくは99%のC6炭水化物（重量/乾燥固体）を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、99%以下のモノサッカリド（重量/乾燥固体）を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、90～9

50

9 %または90、91、92、93、94、95、96、97、98もしくは99 %のモノサッカリド(重量/乾燥固体)を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、99 %以下のグルコース(重量/乾燥固体)を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、90 ~ 99 %または90、91、92、93、94、95、96、97、98もしくは99 %のグルコース(重量/乾燥固体)を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、非グルコースC6炭水化物(重量/重量)に対して99 %以下のマンノースを含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、非グルコースC6炭水化物(重量/重量)に対して90 ~ 99 %または90、91、92、93、94、95、96、97、98もしくは99 %のマンノースを含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、イオン液体カチオン、イミダゾール、イミダゾール誘導体、イミダゾール-糖アジュバント、ヒドロキシメチルフルフラールまたは溶媒S3から選択される、5000 ppm (5,000,000 ppb)のマーカー分子を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、イオン液体カチオン、イミダゾール、イミダゾール誘導体、イミダゾール-糖アジュバント、ヒドロキシメチルフルフラールまたは溶媒S3から選択される、100 ppb ~ 5000 ppm (5,000,000 ppb)のマーカー分子を含むことができる。10

【0094】

いくつかの例では、上記組成物は、水中70 %のグルコース溶液を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、少なくとも90、91、92、93、94、95、96または97 %のC6糖を含むことができる。糖の少なくとも60、70、80または90重量/全糖重量 %はグルコースであってよく、残りの糖の少なくとも90、95または98 %はマンノースであってよい。糖の少なくとも90、91、92、93、94、95、96、97または98 %はモノマーの形態であってよい。いくつかの例では、上記組成物は、イオン液体カチオン、イミダゾール、イミダゾール誘導体、イミダゾール-糖アジュバント、ヒドロキシメチルフルフラールまたは溶媒S3から選択される少なくとも100 ppbのマーカー分子を含むことができる。20

I V . ヒドロキシメチルフルフラールの回収

【0095】

図3、図5および図6におけるストリーム301は、ヒドロキシメチルフルフラールを含み得る生成物ストリームであってよい。生成物ストリーム中のヒドロキシメチルフルフラールの濃度は、低くてよく、代表的には、5、4、3、2または1 % (重量/重量)以下であってよい。ストリーム301は、ヒドロキシメチルフルフラールまたはフルフラールの分解によって生成した残留量の有機酸、例えばギ酸およびレブリン酸を含み得る。ヒドロキシメチルフルフラールを回収し、それを、この高度に希釈された溶液から回収するための費用効率の高い方法を実行することが所望され得る。図7は、希薄ストリームからのヒドロキシメチルフルフラールの効率的かつエネルギー効果的な回収のためのシステムおよびプロセスを示す。ヒドロキシメチルフルフラールに対して高い親和性を有すると報告されている非官能性ポリマー(NF)樹脂を、希薄水溶液からヒドロキシメチルフルフラール生成物を吸着し、したがってトラップの機能を果たす吸着濃縮410において使用することができる。適切な非官能性ポリマー樹脂は、Puroline Hypersol-1-Macronet(登録商標)MN200、または当該技術分野で使用される他の任意の類似の非官能性ポリマー樹脂であってよい。この非官能性ポリマー樹脂は、脱プロトン化された場合、有機酸を捕捉しない。したがって、pHを有機酸の脱プロトン化pHより高く制御することによって、濯ぎ液でこれらの有機酸を溶出させながら、ヒドロキシメチルフルフラールを捕捉する。溶液のpHは、非官能性ポリマー樹脂と接触させる前に、水酸化物形態のイオン液体を混合することによって6.5 ~ 7.5に調節することができる。その樹脂がほぼ全容量または全容量に達したら、捕捉されたヒドロキシメチルフルフラールを、80:20 ~ 99:1の比のずっと少ない体積の溶媒S2:水溶液で、樹脂から脱着させることができる。30

【0096】

10

20

30

40

50

溶媒 S 2 は、ヒドロキシメチルフルフラールを可溶化させることにより特徴付けることができる。溶媒 S 2 は、共沸混合物の沸点が、最大で 90 であり、溶媒 S 2 の沸点より低い、水との不均一共沸混合物の形成により特徴付けることができる。溶媒中の水溶解度は低く、かつ水相中の溶媒溶解度は低いことが好ましい。溶媒 S 2 は、酢酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノールまたはそれらの組合せから選択することができる。溶媒 S 2 は酢酸エチルであってよい。

【0097】

非官能性ポリマー樹脂を、ヒドロキシメチルフルフラールを回収し、有機酸を除去するために使用することができ、そこで酢酸エチルは再生媒体の役割を果たすことができる。ストリーム 301 と比較してストリーム 411 の溶媒重量を 2、4、6、8、10、20 10 、50 または 100 分の 1 削減できるので、また、水と酢酸エチルの相対部数を 100 % 重量 / 重量から 3 ~ 4 % 重量 / 重量へ削減することもできるので、410 の吸着 - 脱着作用は、ヒドロキシメチルフルフラールを回収するためのエネルギーコストを、少なくとも 5、7、10、15 または 20 分の 1 削減することができる。ストリーム 411 を蒸留 4 20 へ移し、そこで、酢酸エチルを 70.4 または 70.70.4、70.5 もしくは 71 で沸騰留去 (boiled off) させることができ。蒸気ストリーム 421 をデカンティング 4 30 に移して、水を溶媒から分離することができる。得られたストリーム 432 は 97 : 3 の酢酸エチル : 水を含むことができ、次いで、さらなる使用のためにリサイクルさせることができる。水相 431 を、ストリッパー 415 に移して、ストリーム 417 を介して残留量の溶媒を蒸発させることによって除去することができる。ストリーム 416 を、プロトン形態の弱酸性カチオン樹脂と接触させてカチオン交換 440 で残留イオン液体カチオンを捕捉することができ、これを、その弱酸性カチオン樹脂を酸と接触させて再生し、イオン液体カチオンを加水分解ヘリサイクルすることができる。イオン液体カチオンをストリッピングされた水性ストリームを排水処理プラントへ移送することができ、そこで有機酸を発酵させてメタンを生成させることができる。蒸留の前、その間またはその後に、より高い沸点の溶媒を、ヒドロキシメチルフルフラールの使用の次のステージのために必要となる、ヒドロキシメチルフルフラールのための適切な共溶媒として添加することができる。より高い沸点の溶媒は、2 - ブタノール、2 - プロパノール、テトラリンもしくは水またはそれらの組合せから選択することができる。より高い沸点の溶媒は 2 - ブタノールであってよい。生成物 1100 は、少なくとも 5、10、15、20、25 または 30 % のヒドロキシメチルフルフラールを含むことができる。生成物 1100 はまた、酢酸エチル、水、イオン液体カチオン、フルフラール、レブリン酸アニオン、ギ酸アニオン、グルコース、フルクトース、マンノース、または糖およびイオン液体カチオンの附加物から選択される少なくとも 50 ppb のマーカー分子を含むことができる。生成物 1100 は、酢酸エチル、イオン液体カチオン、フルフラール、レブリン酸アニオン、ギ酸アニオン、グルコース、フルクトースまたはマンノースから選択される少なくとも 50 ppb のマーカー分子も含むことができる。

【0098】

これらに限定されないが、例えば図 7 に示されているような生成物 1100 を含む組成物が、本明細書で提供される。

【0099】

本明細書で提供される組成物は、少なくとも 5 % のヒドロキシメチルフルフラール (重量 / 重量) および 95 % 以下の溶媒 (重量 / 重量) を含むことができ、溶媒は、2 - ブタノール、2 - プロパノール、テトラリンもしくは水またはそれらの組合せから選択される。いくつかの例では、上記組成物は、酢酸エチル、イオン液体カチオン、フルフラール、レブリン酸アニオン、ギ酸アニオン、レブリン酸、ギ酸、グルコース、フルクトースまたはマンノースから選択される少なくとも 50 ppb のマーカー分子を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、50 % 以下のヒドロキシメチルフルフラール (重量 / 重量) を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、5 ~ 50 % または 5、10、15、20、25、30、35、40、45 もしくは 50 % のヒドロキシメチルフル

10

20

30

40

50

フラール（重量 / 重量）を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、10% 以下のヒドロキシメチルフルフラール（重量 / 重量）を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、5 ~ 10% のヒドロキシメチルフルフラール（重量 / 重量）を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、酢酸エチル、イオン液体カチオン、フルフラール、レブリン酸アニオン、ギ酸アニオン、レブリン酸、ギ酸、グルコース、フルクトースまたはマンノースから選択される 5000 ppm (5,000,000 ppm) のマーカー分子を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、酢酸エチル、イオン液体カチオン、フルフラール、レブリン酸アニオン、ギ酸アニオン、レブリン酸、ギ酸、グルコース、フルクトースまたはマンノースから選択される 50 ppm ~ 5000 ppm (5,000,000 ppm) のマーカー分子を含むことができる。

10

20

30

40

50

V. イオン液体のリサイクル

【0100】

それらは代表的には揮発性または可燃性ではないので、また、一部のイオン液体がそれらの低い環境毒性に起因して環境的に安全であるので、イオン液体は、従来の溶媒より反応媒体としての利点を有している。特定のイオン液体は、結晶性セルロースを溶解させるのに非常に効果的であり得る。イオン液体の潜在的な欠点は高いコストであり得る。イオン液体の浪費、および付随するコストの増大を回避するために、本明細書で開示されるプロセスでのイオン液体の非常に効果的なリサイクルを設計することが有益であり得る。イオン液体を捕捉および / またはリサイクルする方法およびプロセスが本明細書で提供される。

a) 希薄水性ストリームにおけるイオン液体カチオンの捕捉

【0101】

イオン液体を捕捉する工程および / またはリサイクルする工程は、イオン液体カチオン、例えば 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオンまたは 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン形態の吸着を引き起こすために、各希薄水性ストリーム（例えば、廃棄物処理に向けられる希薄水性ストリーム）を弱酸性カチオン樹脂で処理するステップを含むことができる。イオン液体カチオンは、樹脂を酸ストリームと接触させることによって再生することができるか、あるいは、そのプロセスにおける水および酸の全体的な使用を低減するために、そのようなストリームは、過剰のプロトンを有する強酸性カチオン樹脂溶出液ストリームであってよい。

b) セルロース可溶化のためのイオン液体のリサイクル

【0102】

本明細書で開示されるプロセスは水を使用することを含むことができ、セルロースが加水分解される前に水がセルロースを沈殿させてるので、セルロース可溶化のためのリサイクルの間にイオン液体から水を除去することが所望され得る。水の除去は、イオン液体および水と混合し、水と不均一共沸混合物を形成する溶媒 S3 を添加することによって遂行することができ、その共沸混合物の沸点は 100 mmHg で 100 以下であってよく、水との溶媒混和性は 1% 以下であってよい。溶媒 S3 は、ヒドロキシ、オキソ、ニトリルまたはハライドから選択される少なくとも 1 つの置換基で置換された直鎖状または分枝状 C8、C9、C10、C11 または C12 アルキルであってよい。溶媒 S3 は、ヒドロキシ、オキソ、ニトリルまたはハライドから選択される少なくとも 1 つの置換基で置換された直鎖状または分枝状 C5、C6 または C7 アリールであってよい。溶媒 S3 は、シクロヘキサノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、塩化ヘキシル、ブチロニトリル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジイソブチルケトン、ジプロピルケトン、メチルオキシド、メチルアミルケトン、2,4 - ペンタンジオン (2,4-pentandione)、2,3 - ジクロロプロパノール、ジクロロペンタジエン、エチルベンゼン、スチレンまたはキシレンから選択することができる。共沸混合物蒸留は、減圧下、100、80 または 60 以下で実施することができる。1 kg の水を蒸発させるためのエネルギー必要量を、イオン液体相から水を直接蒸発させるのに要するエネルギーの 80、70、60、50 または 40 % 以下に削減することができる。

【0103】

これに限定されないが、例えば図8に示されているようなストリーム501を含む組成物が本明細書で提供される。

【0104】

本明細書で提供される組成物は、i)少なくとも95%のイオン液体(重量/重量); ii)0.1~2%のセロビオース(重量/重量); iii)0.1%以下のフルクトース(重量/重量); iv)0.1%以下のヒドロキシメチルフルフラール(重量/重量); v)4%以下の水(重量/重量); およびvi)2%以下の溶媒S3(重量/重量)を含むことができる。いくつかの例では、上記組成物は、i)少なくとも95%のイオン液体(重量/重量); ii)0.1~2%のセロビオース(重量/重量); iii)0.1%以下のフルクトース(重量/重量); iv)0.1%以下のヒドロキシメチルフルフラール(重量/重量); v)4%以下の水(重量/重量); vi)2%以下の溶媒S3(重量/重量); ならびに以下の特徴: i)0.1~3%のグルコース(重量/重量); ii)0.1%以下のマンノース(重量/重量); iv)0.1%以下のレブリン酸(重量/重量); およびv)0.1%以下のギ酸(重量/重量)の少なくとも1つを含むことができる。10

【0105】

いくつかの例では、上記組成物は、i)少なくとも95%のイオン液体(重量/重量); ii)0.1~2%のセロビオース(重量/重量); iii)0.1%以下のフルクトース(重量/重量); iv)0.1%以下のヒドロキシメチルフルフラール(重量/重量); v)4%以下の水(重量/重量); vi)2%以下の溶媒S3(重量/重量); ならびに以下の特徴: i)0.1~3%のグルコース(重量/重量); ii)0.1%以下のマンノース(重量/重量); iv)0.1%以下のレブリン酸(重量/重量); およびv)0.1%以下のギ酸(重量/重量)の少なくとも2つを含むことができる。20

【0106】

いくつかの例では、上記組成物は、i)少なくとも95%のイオン液体(重量/重量); ii)0.1~2%のセロビオース(重量/重量); iii)0.1%以下のフルクトース(重量/重量); iv)0.1%以下のヒドロキシメチルフルフラール(重量/重量); v)4%以下の水(重量/重量); vi)2%以下の溶媒S3(重量/重量); ならびに以下の特徴: i)0.1~3%のグルコース(重量/重量); ii)0.1%以下のマンノース(重量/重量); iv)0.1%以下のレブリン酸(重量/重量); およびv)0.1%以下のギ酸(重量/重量)の少なくとも3つを含むことができる。30

【0107】

いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、少なくとも94、95、96、97、98または99%のイオン液体(重量/重量)を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、99.7%以下のイオン液体(重量/重量)を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、95~99.7%のイオン液体(重量/重量)を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、少なくとも0.001%のフルクトース(重量/重量)を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、0.001~0.1%または0.001、0.005、0.01、0.05もしくは0.1%のフルクトース(重量/重量)を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、少なくとも0.001%のヒドロキシメチルフルフラール(重量/重量)を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、0.001~0.1%または0.001、0.005、0.01、0.05もしくは0.1%のヒドロキシメチルフルフラール(重量/重量)を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、少なくとも0.4%の水(重量/重量)を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、0.4~4%または0.4、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5もしくは4%の水(重量/重量)を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、少なくとも0.2%の溶媒S3(重量/重量)を含むこ4050

とができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、0.2～2%または0.2、0.5、1、1.5もしくは2%の溶媒S3（重量/重量）を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、少なくとも0.001%のマンノース（重量/重量）を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、0.001～0.1%または0.001、0.005、0.01、0.05もしくは0.1%のマンノース（重量/重量）を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、少なくとも0.001%のレブリン酸（重量/重量）を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、0.001～0.1%または0.001、0.005、0.01、0.05もしくは0.1%のレブリン酸（重量/重量）を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、0.001～0.1%または0.001、0.005、0.01、0.05もしくは0.1%のギ酸（重量/重量）を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、0.001～0.1%または0.001、0.005、0.01、0.05もしくは0.1%のギ酸（重量/重量）を含むことができる。

10

20

30

【0108】

いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、セロビオース、グルコース、フルクトース、マンノース、ヒドロキシメチルフルフラール、レブリン酸、ギ酸、水または溶媒S3から選択される少なくとも1つの化合物を含むことができる。いくつかの例では、本明細書で提供される組成物は、0.1～2%のセロビオース（重量/重量）；0.1～3%のグルコース（重量/重量）；0.1、0.05または0.01%以下のフルクトース（重量/重量）；0.1、0.05または0.01%以下のマンノース（重量/重量）；0.1、0.05または0.01%以下のヒドロキシメチルフルフラール（重量/重量）；0.1、0.05、0.01、0.005または0.001%以下のレブリン酸（重量/重量）；0.1、0.05、0.01、0.005または0.001%以下のギ酸（重量/重量）；0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5または4%の水（重量/重量）；および2、1、0.5、0.1または0.05%以下の溶媒S3（重量/重量）を含むことができる。

【0109】

いくつかの例では、溶媒S3は、シクロヘキサノールである。

【実施例】

【0110】

本発明の好ましい実施形態を本明細書で示し説明してきたが、そのような実施形態は単に例として示されていることは当業者に明らかである。本発明を逸脱することなく、多くの改変、変更および置換がここで当業者に想起されよう。本明細書で説明される本発明の実施形態に対する様々な代替案を、本発明の実践において使用することができることを理解すべきである。以下の特許請求の範囲は本発明の範囲を定義するものであり、これらの特許請求の範囲およびそれらの均等物の範囲内の方法および構造はそれによってカバーされるものとする。

（実施例1）

マツおよびユーカリから誘導されたセルロース残余パルプの組成

【0111】

新鮮な木材チップを高圧反応器に供給し、0.3～0.5%のH₂SO₄および0.2%のSO₂を含む溶液中、135～145で1～3時間加熱した。残留した固体を、ヘミセルロース糖、灰分、有機酸、酸可溶性リグニンおよび抽出物を含む液体から分離した。固体を新しい酸溶液で洗浄し乾燥した。

40

【0112】

次いで、残留するリグノセルロース物質を、1:1のメチルエチルケトン：水および0.5～1.5%（重量/重量）の酢酸を含む溶液中、160～210で1～3時間加熱した。残留するパルプを収集し、水飽和メチルエチルケトンで洗浄し乾燥した。得られたセルロースパルプの組成物を、NREL法TP-510-42618に従って特性評価した。灰分は、NREL法TP-510-42622に従って決定した。

50

【表 1 A】

表 1A:セルロース残余パルプの組成

試料 (ref)	C ₆ 糖 (グルコ- ース) %wt/wt (%wt/wt)	C ₅ 糖 %wt/wt	全糖 %wt/wt	リグニン %wt/wt	灰分 %wt/wt
ユーカリ(60 分@ 160°C、0.5%酸) (18789)	57.0 (53, 2)	3.8	60.8	18.23	0.11
ユーカリ(180 分@ 160°C、0.5%酸) (18790)	70.7 (66.8)	3.8	73.8	11.35	0.1
マツ(60 分@170°C、 0.5%酸) (18791)	52.6 (47.3)	4.1	56.7	37.43	0.39
マツ(120 分@200°C、 1.5%酸)	63.4 (60.5)	1.5	64.9	23.8	0.52

10

20

30

【表 1 B】

表 1B:このプロセスによって得られた残留セルロースパルプを ICP により分析した

参照試料	種	S	Ca	Fe	K	Mg	Na
16995	ユーカリ	400	150	160	40	20	30
16998	ユーカリ	430	110	100	30	6	10
18104	マツ	530	40	130	150	80	10
18116	マツ	400	40	200	70	20	2

(実施例 2)

ユーカリから誘導されたセルロース残余パルプの組成

【0113】

実施例 1 に記載されているように、ユーカリ原料を処理して、ヘミセルロース糖、灰分および酸可溶性リグニンを抽出した。リグノセルロース系残留物をミリングして約 1400 ミクロンの粉末を得た。約 20 g の 5 % 水分のミリングした粉末を加圧反応器へ投入した。100 g の水および 80 g のメチルエチルケトンを反応器に加え、全液体に対して酢酸 0.5 % ~ 2.5 % wt / wt を加えた。反応器を 160 ~ 190 で 1 ~ 3 時間加熱した。反応器を冷却し、固体と液体を分離した。固体を、追加量の飽和 M E K 水溶液で洗浄し、真空下で乾燥させた。

40

【0114】

残留固体中のセルロースおよびリグニンの量を、N R E L / T P - 510 - 42618 に従って測定した。結果は、リグニンの抽出における反応条件の高い効率を示しており、最適条件下で、5 % 未満のリグニン (重量 / 重量) 固体を残して、2 % もの低い値も達成可能である。

【表2】

表2:セルロース残余パルプの組成

時間(h)	温度(°C)	%AcOH	残留固体(g/100g 初期固体)	%リグニン	%セルロース
2	175	2.5	54.7	2.1	96.2
1	190	0.5	54.2	10.6	80.4
3	160	0.5	60.5	7.5	87.6

10

(実施例3)

ユーカリから誘導されたセルロース残余パルプの組成

【0115】

実施例2の手順を15倍スケールアップして、7リットル加圧反応器にした。ヘミ枯渇(hemi-depleted)ユーカリを粉碎し、種々の反応条件を試験し、得られたパルプの組成を特性評価した。結果を表3にまとめる。

【表3】

表3:セルロース残余パルプの組成

ロット番号	H ₂ O/ 固体	酢酸 (%)	MEK/ H ₂ O	時間 (分)	温度 (°C)	灰 分 (%)	Kリ グニ ン(%)	ASL (%)	セルロ ース(%)	ヘミ (%)
ヘミ枯渇ユーカリ						0.2	34.2	4.3	46.7	8.2
DB-121113-1	10	0.5	50:5 0	180	180	0.2	3.5	2.1	85.7	4.2
DB-031214-1	10	1.0	50:5 0	120	187	0.2	5.2	2.1	79.6	4.1
DD-031414-1	10	1.0	50:5 0	120	190- 192	0.2	5.2	2.0	76.6	3.6
DB-031814-1	10	1.0	50:5 0	150	192	0.2	5.7	2.1	79.1	3.3

20

30

(実施例4)

バガスから誘導されたセルロース残余パルプの組成

【0116】

バガスを、複数サイクルのせん断処理にかけることによって脱灰し、高圧で洗浄して石、砂および灰分を除去した。得られた脱灰バイオマスを、0.5%のH₂SO₄(16:1重量/重量)で、135~145で0.5~3時間加熱してヘミセルロース、ASL、有機酸および残留灰分を抽出した。次いで、残留リグノセルロース物質を、1:1メチルエチルケトン:水および0.5~1.5%(重量/重量)の酢酸を含む溶液中、160~210で1~3時間加熱した。残留パルプを収集し、水飽和メチルエチルケトンで洗浄し乾燥した。得られたセルロースパルプの組成を、NREL法TP-510-42618に従って特性評価した。灰分は、NREL法TP-510-42622に従って決定した。

40

50

【表4】

表4:セルロース残余パルプの組成

組成	wt. %
グルカン	84.40 ± 0.40
キシラン	1.95 ± 0.03
リグニン	7.49 ± 0.59
灰分	5.08 ± 0.12
その他	1.08 ± 0.72

10

(実施例5)

セルロース残余パルプの溶解特性

【0117】

パルプを、Avicel PH-200との比較において、水およびエーテル中へのそれらの溶解度により特性評価した。結果を表5にまとめる。

【表5】

表5:種々のセルロースパルプの溶解特性

	LIMS	pH	伝導率 μS/cm	水溶性物質 %	水溶性物質 mg/5gr	エーテル可 溶性物質 mg/10gr
Avicel PH-200	文献*	5.5-7	75	0.25	12.5	5
バガス	17558	5.7-6.4	15-30	0.21	10.7	19.6
マツ	18578	4.4-4.6	35-50	0.19	9.7	19.8
ユーカリ	16995	4.2-4.5	45-65	0.25	12.7	2.2

30

*オンラインで公開されている: <http://www.sigmetchem.com/downloads/datasheets/Fmc-biopolymer/Avicel-Ph-200-Specifications.pdf>

(実施例6)

バガスおよびユーカリから誘導されたセルロース残余パルプの組成

【0118】

最初にヘミセルロースを抽出し、次いでリグニンを抽出するために、バガスおよびユーカリ原料を実施例1と同様に処理した。セルロース残余パルプを特性評価した。結果を表6にまとめる。

40

【表 6】

表 6: バガスおよびユーカリセルロースパルプの特性評価

化学的特性(方法)	バガス	ユーカリ
リグニン, wt% (T249: NREL/TP-510-42618)	10.14	5.84
酸不溶性, wt%	9.67	5.43
酸可溶性, wt%	0.47	0.41
糖 (T249: NREL/TP-510-42618)	90.59	92.90
アラビナン, wt%	<0.01	<0.01
ガラクタン, wt%	<0.01	<0.01
グルカン, wt%	87.88	92.39
キシラン, wt%	2.63	0.51
マンナン, wt%	<0.01	<0.01
アルファセルロース, wt% (T203)	63.6	35.0
ベータセルロース, wt% (T203)	35.2	63.5
ガンマセルロース, wt% (T203)	1.2	1.4
DCM 抽出物 (T204)	0.097	0.097
灰分, wt% (T211)	1.54	0.196

(実施例 7)

ヒドロキシメチルフルフラール / グルコース / セロビオース / イオン液体のクロマトグラフィー分離

【0119】

グルコース、ヒドロキシメチルフルフラール、セロビオースおよび 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドの混合物を、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム形態の樹脂 P C R - 6 4 2 に通した。2 . 5 c m の直径で 2 4 0 m L の体積を使用して、稼働を 6 0 で実行した。カラムを、脱イオン水で 8 m l / 分の速度で溶出させた。合計 6 0 0 m L について、1 0 m L の画分を収集し、A m i n e x H P X - 8 7 H カラムで H P L C により分析した。得られたプロファイルは図 9 で見られる。

(実施例 8)

グルコースのフルクトースへの異性化

【0120】

水中の 2 2 % の 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドおよび 3 % のグルコース溶液を、1 0 % の 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヒドロキシドストック溶液を用いて所望 p H まで滴定した。3 . 0 g のストック溶液を、攪拌子および気密キャップを備えた 5 つのガラス容器に量り込んだ。反応物を、取りあげた 1 つの容器で加熱し、毎回冷却した。各水性試料を 0 . 1 M 塩酸溶液 (水中) で 1 0 倍に希釈して、塩基を中和し、試料を A m i n e x H P X - 8 7 H カラムおよび / または D i o n e x C a r b o P a c S A - 1 0 カラム H P A E に注入するために濾過し、パルスアンペロメトリー検出器 (P A D) により検出した。結果を表 6 にまとめる。A m i n e x H P X - 8 7 H カラムは、フルクトース、マンノースおよびキシロース (糖中の C 5 不純物) を分離しない。高い非グルコース糖選択性を有する試料を D i o n e x 上で分離してフルクトース、マンノースおよびキシロースを区別した。

10

20

30

40

【表8】

表8: ガルコースのフルクトースへの異性化

温度 (°C)	時間 (分)	初期 pH	初期 % wt/wt			最良の結果 % wt/wt			物質	ガルコース Conv.	フルクトース 収率	フルクトース Sel.	マンノース 収率	マンノース Sel.
			水	BMIMCl	ガルコース	BMIMOH 10%	ガルコース	フルクトース						
45	240	11	71.8	21.2	3.02	3.98	2.52	0.45	-	99.40	15.70	15.09	96.19	-
50	60	11.17	63.3	18.6	2.53	15.55	1.84	0.60	-	98.82	25.50	24.31	95.38	-
55	240	11	72.7	21.5	3.06	2.78	1.62	0.79	0.02	101.03	25.80	24.05	93.33	2.75
55	240	10	74.3	22.1	2.97	0.07	2.88	0.11	-	100.30	3.50	3.53	100.82	-
55	240	10.5	73.7	21.9	2.95	1.49	2.76	0.20	-	99.75	7.10	6.88	96.52	-
60	40	10.95	68.7	20.2	2.75	8.40	1.81	0.70	0.11	95.89	34.14	25.47	74.62	4.00
80	15	11	72.0	21.1	2.88	3.99	1.83	0.89	-	97.10	34.60	31.74	91.64	-
55	180	10.94	41.7	48.0	6.89	3.46	5.35	1.23	0.03	95.98	22.32	17.89	80.14	-
55	180	11.5	56.1	25.8	3.71	14.42	1.84	1.44	0.04	92.95	50.49	38.81	76.86	-
55	180	12.00	44.7	20.5	2.96	31.79	1.18	1.31	0.08	94.81	60.10	44.17	73.49	-
45	180	11.50	53.3	30.4	3.99	12.32	2.29	1.10	0.14	93.51	39.20	29.14	74.24	3.61
45	180	11.90	46.9	26.8	3.51	22.76	1.75	1.15	0.17	91.85	47.60	34.44	72.38	4.99
45	180	11.90	46.6	28.4	4.06	20.88	2.36	1.32	0.19	98.43	42.00	32.48	77.34	4.64
														11.05

(実施例9)

フルクトースのヒドロキシメチルフルフラールへの脱水

【0121】

フルクトース、ガルコース、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドおよび水を含む溶液の脱水反応を、触媒として強酸性カチオン樹脂を使用して実施した。反応条件および生成物を表9にまとめる。データは、フルクトースのヒドロキシメチルフルフラールへの高い特異的変換を示しており、ガルコースはほとんど変化していないことを示す。試験した強酸性カチオン樹脂は、Purolite CT275DR SAC樹脂またはRohm & Haas Amberlyst-15であった。

【表9】

表9: フルクトースのヒドロキシメチルフルフラールへの脱水

% 水	温度	滞留時間	溶液の触媒 ローディング%	ガルコース 変換率 mol%	フルクトース 変換率 mol%	HMF収率 mol%	HMF選択率 %, %	モルでの糖 バランス, %
15%	T=85°C	60 分	9.2% SAC	8.88	99.16	28.69	78.35	92.07
15%	T=75°C	45 分	9.5% SAC	0.79	97.99	27.94	89.61	96.76
15%	T=70°C	45 分	10.5% SAC	0.87	92.04	27.84	95.70	98.75
30%	T=85°C	60 分	7.8% SAC	0.63	60.40	16.67	90.02	98.15
30%	T=85°C	120 分	10% SAC	6.61	100.00	12.98	37.82	78.65
30%	T=80°C	60 分	10% SAC	0.00	63.12	17.85	97.24	99.49
30%	T=80°C	90 分	10% SAC	0.46	87.49	25.02	91.49	97.67
30%	T=80°C	90 分	18% SAC	0.94	93.88	24.69	90.02	97.26
30%	T=80°C	90 分	10% SAC	0.00	65.42	19.59	100.82	100.16
30%	T=80°C	90 分	10% Amberlyst-15	0.00	74.48	11.94	59.35	91.82
30%	T=80°C	90 分	10% SAC	0.00	62.47	18.16	97.47	99.53
45%	T=85°C	60 分	5.9% SAC	0.44	12.07	4.34	99.73	99.99

(実施例10)

ヒドロキシメチルフルフラールの回収および精製

【0122】

約30mLのPurolite Hypersol-Macronet(登録商標)MN200、535±85μm、非官能性樹脂をビーカー中、脱イオン水で30分間洗浄した。15mLの洗浄された樹脂を25mLカラムに充填した。樹脂を、2ベッド体積(BV)の水を用いて、0.8mL/分でフラッシュした。フィード溶液を表10に従って作製し、そのフィード溶液をpH7に調節した。フィードを0.8mL/分でカラムにロードした。合計20BVをカラムに通過させ、1BVの試料に分画した。試料を濾過し、Aminex HPX-87Hカラムを備えたHPLCにより分析した。有機酸は、樹脂により吸着されることなくカラムを通過した。BV3後での有機酸濃度は、フィード中の濃度と一致していた。カラム中に残っていた濯ぎ洗浄液により希釈されていたため、最初の2ベッド体積中の有機酸濃度はフィードより低かった。BV17まで、さらにはより高いBVまで、溶出液中でヒドロキシメチルフルフラールは検出されなかった。これは、樹脂の容量が完全にロードされていたことを示している。

10

20

30

40

50

【表 10】

表 10: フィード組成

	質量(g)	% w/w	pKa
ヒドロキシメチルフルフラール	1.2065	0.302	12.8
水	398.5304	99.633	
レブリン酸	0.1285	0.032	4.8
ギ酸	0.1346	0.034	3.8
合計	400		

10

(実施例 11)

ヒドロキシメチルフルフラール / グルコース / セロビオース / イオン液体 / 有機酸のクロマトグラフィー分離

【0123】

表 11 に示すような組成を有するグルコース、ヒドロキシメチルフルフラール、セロビオースおよび 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドの 8 mL の混合物を、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム形態の樹脂 P U R O L I T E P C R 6 4 2 H に通した。2.5 cm の直径で 250 mL の体積を使用して、稼働を 60 で実行した。カラムを、脱イオン水で 8 mL / 分の速度で溶出させた。合計 600 mL について、10 mL の画分を収集し、A m i n e x H P X - 8 7 H カラムで H P L C により分析した。得られたプロファイルは図 10 で見られる。

20

【表 11】

表 11: フィード組成

物質收支		
	入(g)	出(g)
イオン液体	4.2	4.8
グルコース	0.61	0.61
セロビオース	0.017	0.016
ヒドロキシメチルフルフラール	0.095	0.10
酢酸	0.057	0.052
レブリン酸	0.053	0.051
ギ酸	0.036	0.039

30

40

(実施例 12)

グルコースと 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドのクロマトグラフィー分離

【0124】

グルコースと 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドの混合物を、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム形態の樹脂 P C R - 6 4 2 H に通した。2.5 cm の直径で 240 mL の体積を使用して、稼働を 60 で実行した。カラムを、脱イオン水で 8 mL / 分の速度で溶出させた。合計 600 mL について、10 mL の画分を収集し、A m i n e x H P X - 8 7 H カラムで H P L C により分析した。得られたプロファイルは図 11

50

で見られる。

(実施例 13)

グルコースの回収および精製

【0125】

1～8%のグルコース、15～40%の1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、約1%のレブリン酸および約1%のギ酸の混合物を、強酸性カチオン樹脂クロマトグラフィーユニットに供給する。0.5～5%の低い1-エチル-3-メチルイミダゾリウム濃度を有する溶液を作製し、続いて第2の強酸性カチオン樹脂クロマトグラフィーユニットと接触させて、残留する1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンを捕捉する。得られた混合物のpHを6～7に中和し、アミン抽出有機相を使用して残留するレブリン酸およびギ酸を除去する。活性炭を使用して残留有機不純物を除去する。混合物を蒸発ユニット中で蒸発させて40%の溶解固体物、および水中90%のグルコースの溶液を得る。

10

(実施例 14)

セルロース可溶化のためのイオン液体のリサイクル

【0126】

2-エチル-1-ヘキサノールを、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、水および糖のストリームに添加する。このストリームを蒸留ユニットに供給し、そこで、圧力を125トールに調節するために真空ポンプを使用して、共沸蒸留を実施して1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムを除去する。2-エチル-1-ヘキサノールの沸点は185である、水と2-エチル-1-ヘキサノールの両方の共沸沸点は99.1である。共沸混合物中の2-エチル-1-ヘキサノールの組成は20%（重量/重量）であり、水は残りの80%である。1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムをセルロース残余パルプ前処理ヘリサイクルさせる。リサイクルされた1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムの組成を表14に示す。

20

【表A】

表1：リサイクルされた1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムの組成

	%（重量/重量）
BMIM	96.5
セロビオース	0.9
フルクトース	0.05
ヒドロキシメチル フルフラール	0.05
水	1.5
2-エチル-1-ヘキ サノール	1

30

40

【 図 1 】

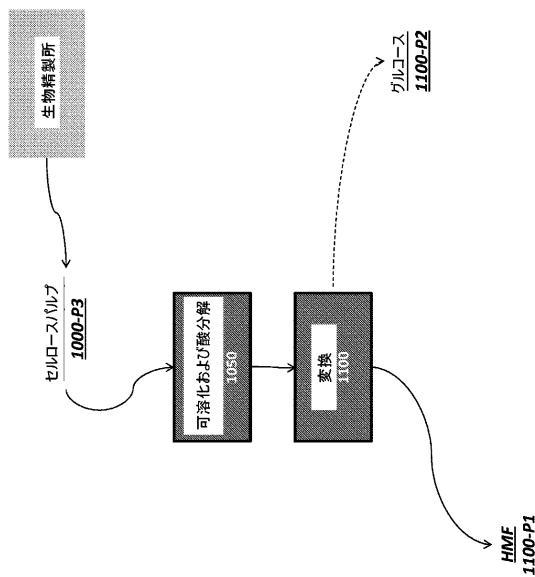


Fig. 1

〔 図 2 〕

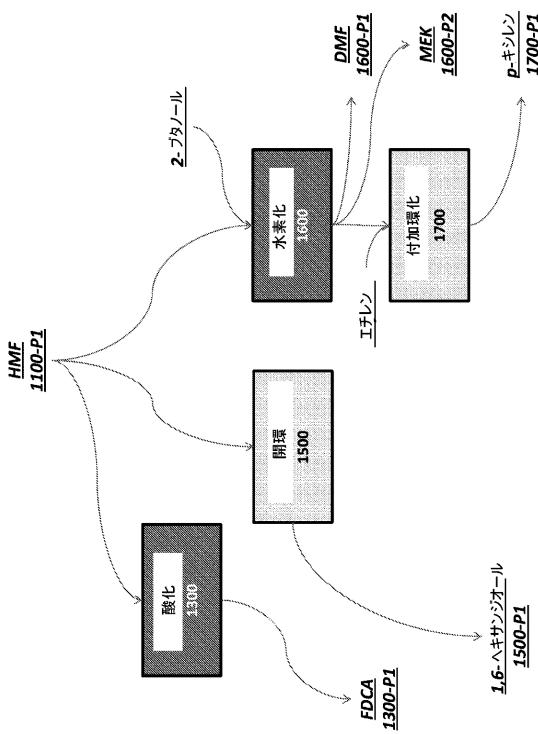


Fig. 2

【 四 3 】

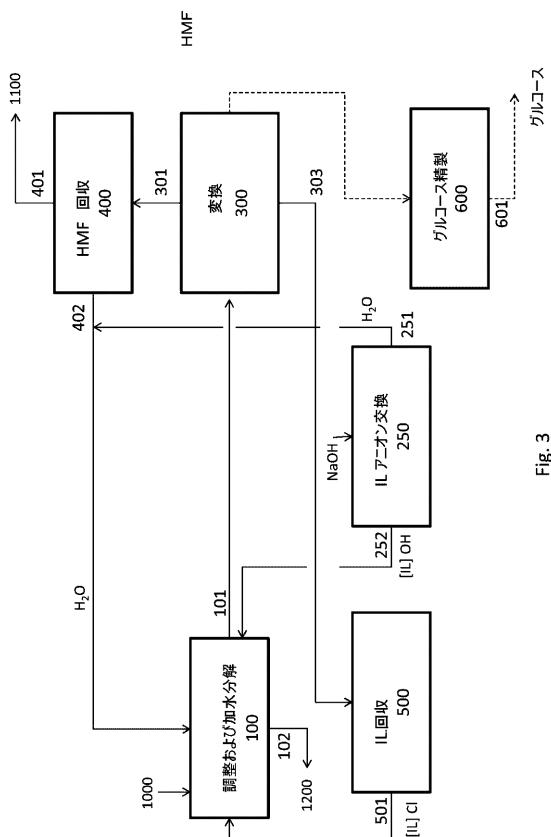


Fig. 3

【 図 4 】

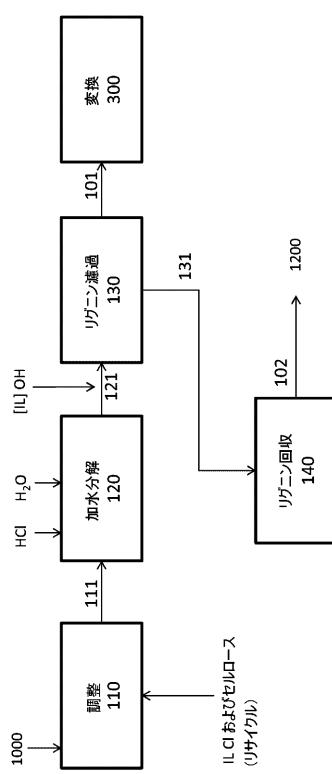
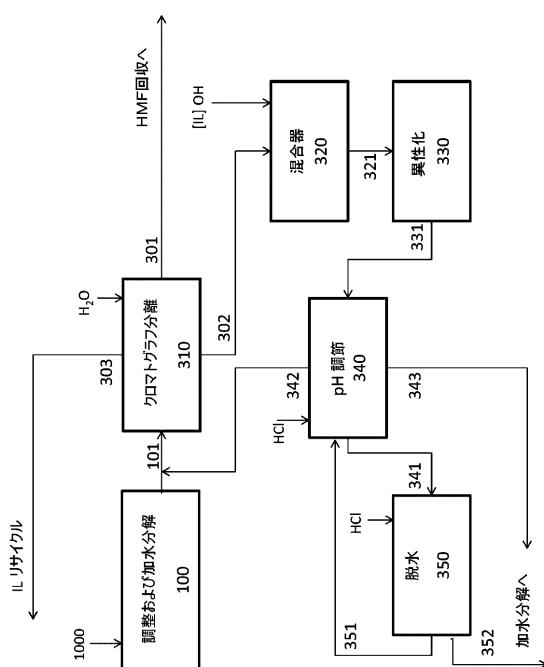


Fig. 4

【 四 5 】



【 四 6 】

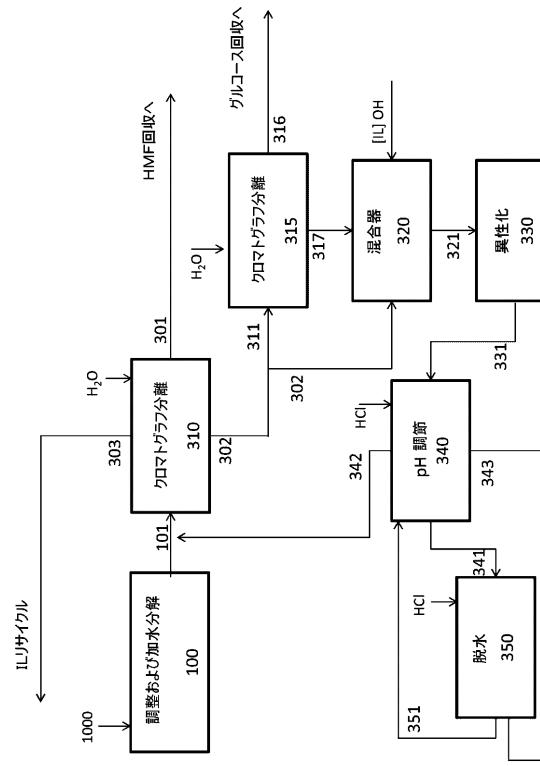
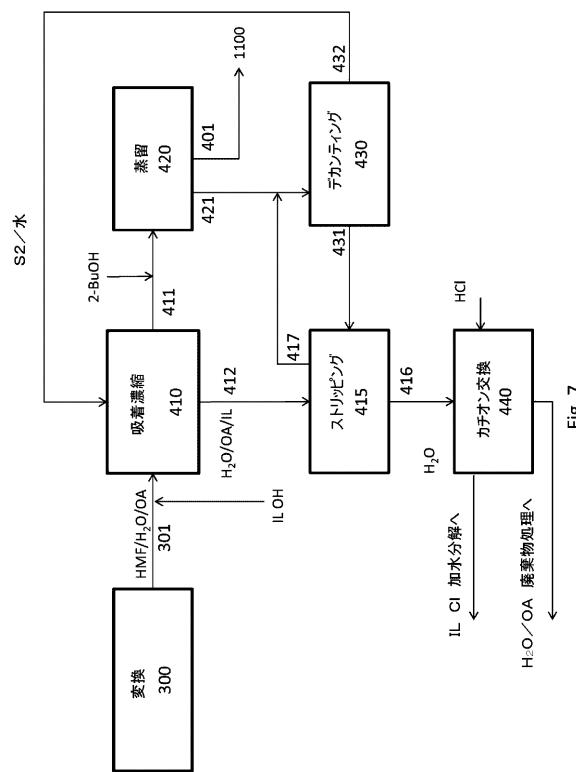
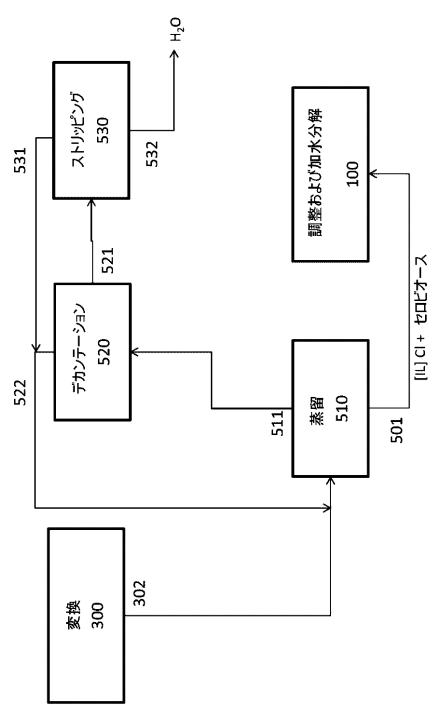


Fig. 6

【 図 7 】



【 図 8 】



88

【図 9】

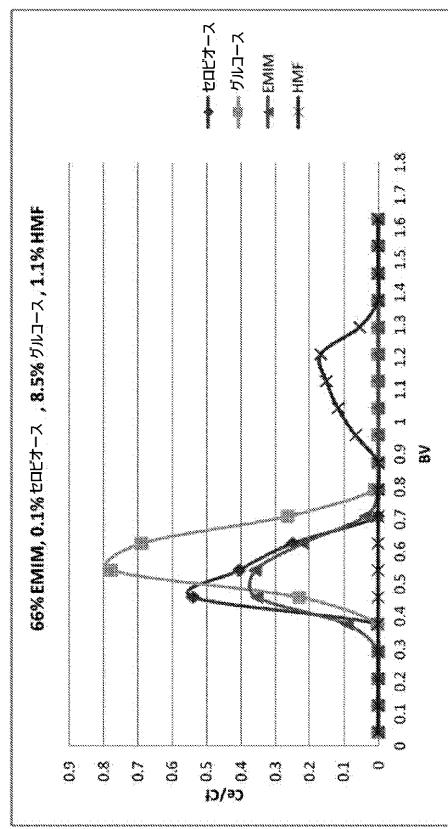


Fig. 9

【図 10】

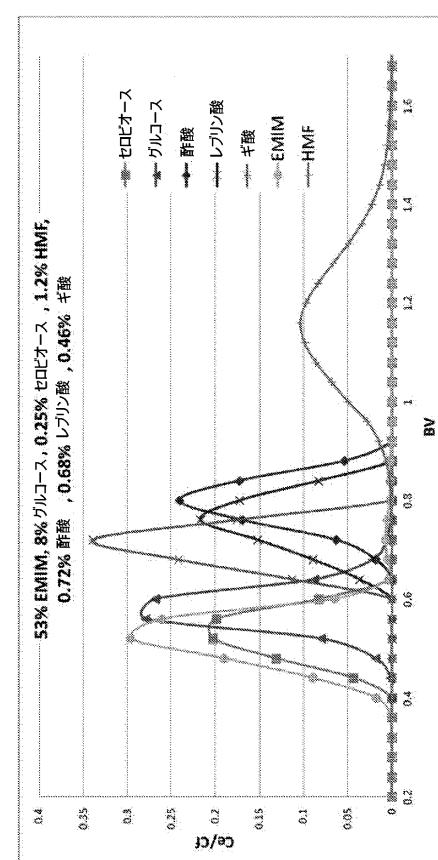


Fig. 10

【図 11】

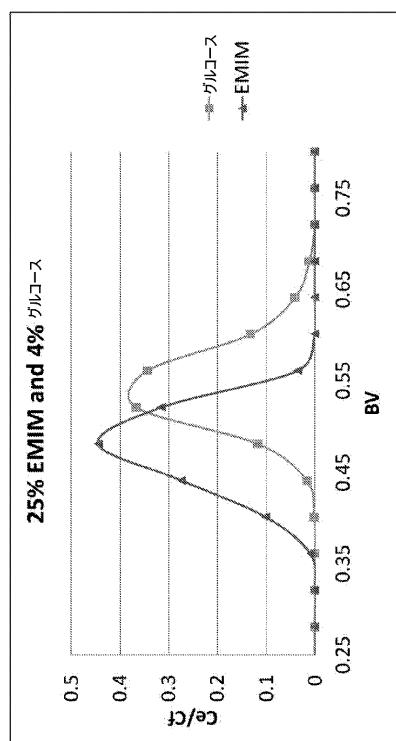


Fig. 11

【図 12】

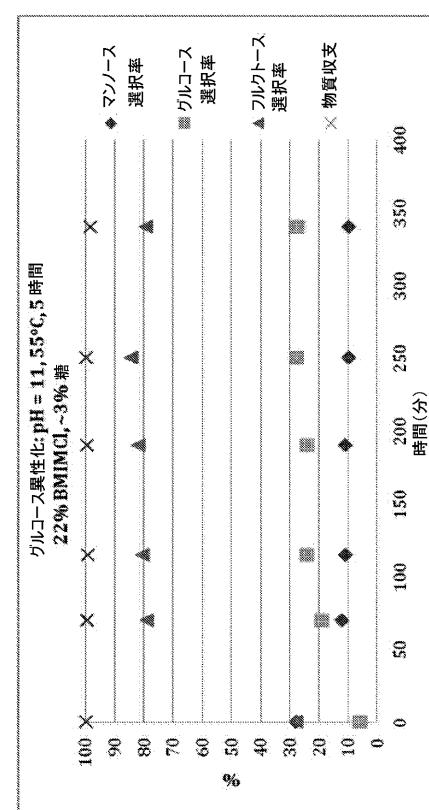


Fig. 12

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US15/65403
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C07D 307/48; C07H 3/02; C12P 7/10 (2016.01) CPC - C07D 307/48; C07H 3/02 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) IPC(8): C07D 307/48; C07H 3/02; C12P 7/10; C13K 1/02 (2016.01) CPC: C07D 307/48; C07H 3/02; C12P 7/10; C13K 1/02; USPC: 127/2.44; 252/182.12; 536/128		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatSeer; Google; Google Scholar; IP.com; PubMed; EBSCO; Virdia, Jansen, Lawson, Travisano, Stout, Hulchanski, Matis, Lapidot, Zviel, Carden, Falson, Hallac, White, lignin-depleted, chromatography, sequential simulated moving bed chromatography, sodium, first stream, second stream, cellobiose, glucose, fructose, conditioning, cellulose pulp, soaking hydrolyzing, hydroxymethyl furfural, cellulose		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ROMAN-LESHKOV, Y et al Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts. <i>Top. Catal.</i> , Vol. 52, 2009, pp. 297-303 [online], [retrieved on 2016-01-26]. Retrieved from the Internet <URL: https://www.researchgate.net/profile/Yuriy_Roman-Leshkov/publication/225617833_Solvent_Effects_on_Fructose_Dehydration_to_5-Hydroxymethylfurfural_in_Biphasic_Systems_Saturated/	47-48
X	US 2014/0235851 A1 (WISCONSIN ALUMNI RESEARCH FOUNDATION) 21 August 2014; abstract; figure 2, 4, 5b; paragraphs [0003], [0011], [0020], [0022], [0024], [0031], [0034], [0046], [0053], [0060], [0069]-[0071], [0075]-[0078], [0085], [0096]-[0099], [0101]	24-27
Y	SU, Y et al. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. <i>Applied Catalysis A: General</i> , Vol. 361, 2009, pp. 117-122 [online], [retrieved on 2016-01-26]. Retrieved from the Internet <URL: http://602.dicp.ac.cn/pdf/02.pdf >; abstract; page 117, column 1, paragraph 1; page 117, column 2, paragraphs 1-2; page 118, column 1, paragraphs 1, 2-5; page 118, table 1	1, 4/1, 19-20, 21/19-20, 22/21/19-20, 23/22/21/19-20, 28/24-27, 29/28/24-27, 30/29/28/24-27, 32/28/24-27
Y	US 8,816,131 B2 (CHEN, J et al) 26 August 2014; abstract; figure 1; column 1, lines 47-52; column 3, lines 1-10, 58-63; column 4, lines 1-5; column 5, lines 1-15, 50-60; column 7, lines 63-68; column 8, lines 1-5	1, 4/1, 19-20, 21/19-20, 22/21/19-20, 23/22/21/19-20
Y	US 8,816,131 B2 (CHEN, J et al) 26 August 2014; abstract; figure 1; column 1, lines 47-52; column 3, lines 1-10, 58-63; column 4, lines 1-5; column 5, lines 1-15, 50-60; column 7, lines 63-68; column 8, lines 1-5	16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 January 2016 (26.01.2016)		Date of mailing of the international search report 17 MAR 2016
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US15/65403
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2009/0277841 A1 (JOHNSON, DA et al) 12 November 2009; paragraph [0038]	16
Y	US 2014/0190471 A1 (VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC.) 10 July 2014; claims 1, 4	28/24-27, 29/28/24-27, 30/29/28/24-27, 32/29/28/24-27
Y	JP 2010516750 A (PROBELTE PHARMA SA) 25 January 2008; English translation; abstract; page 6, paragraph 2; page 7, paragraph 9	21/19-20, 22/21/19-20, 23/22/21/19-20
Y	WO 2014/138600 A1 (XYLECO, INC) 12 September 2014; abstract; paragraphs [0035], [0052], [00152]; figure 1	32/29/28/24-27
Y	US 4,618,579 A (DWIGGINS, BL et al) 21 October 1986; column 5, lines 25-30; claim 22	23/22/21/19-20
A	US 4,764,596 A (LORA, JH et al) 16 August 1988; claim 1	2-3, 4/2-3
A	US 2009/0270608 A1 (ZHANG, ZC et al) 29 October 2009; paragraph [0029], [0039]	49-52, 53/49-52
A	US 2013/0274456 A1 (SWEETWATER ENERGY, INC) 17 October 2013; figure 1; paragraphs [0040]-[0041], [0150], [0224]	57-60

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US15/65403
Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)		
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
<p>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</p> <p>2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:</p> <p>3. <input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: 5-15, 17-18, 31 because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</p>		
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:		
<p>1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.</p> <p>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.</p> <p>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</p> <p>4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</p>		
<p>Remark on Protest</p> <p><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.</p> <p><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.</p> <p><input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.</p>		

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,ST,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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

- (72)発明者 ジャンセン , ロバート
アメリカ合衆国 イリノイ 62234 , コリンズビル , イースト ウッドクレスト ドライブ 200
- (72)発明者 ローソン , ジェイムズ アラン
アメリカ合衆国 メイン 04605 , エルズワース , リンカン ストリート 10
- (72)発明者 トライサーノ , フィリップ
アメリカ合衆国 バージニア 24541 , ダンビル , ランドルフ ストリート 237
- (72)発明者 スタウト , ブレンドン クリストファー
アメリカ合衆国 ノースカロライナ 27215 , バーリントン , エッジウッド コート 515
- (72)発明者 ハルチャンスキー , アリソン ジーン
アメリカ合衆国 ノースカロライナ 27517 , チャペル ヒル , スプリング メドー ドライブ 13303
- (72)発明者 マティス , ネタ
イスラエル国 4526314 ホッド ハシャロン , ハオラニム ストリート 3
- (72)発明者 ラピドット , ノア
イスラエル国 90805 メバセレット ジオン , メボ サピル ストリート 5
- (72)発明者 ズビエリー , マイケル
イスラエル国 34996 ハイファ , ハイム ハザズ ストリート 3
- (72)発明者 カーデン , アダム タイラー
アメリカ合衆国 ノースカロライナ 27537 , ヘンダーソン , ブール ロック ロード 2359
- (72)発明者 フェイソン , マイケル アンドリュー
アメリカ合衆国 バージニア 24541 , ダンビル , リバーサイド ドライブ 6171
- (72)発明者 ハラック , バッセム
イスラエル国 91141 エルサレム , ベイト ハニナ , カリル アル - サカキニ ストリート
- (72)発明者 ホワイト , スターリング アレクサンダー
アメリカ合衆国 バージニア 24151 , ロッキー マウント , メープル アベニュー 260
- F ターム(参考) 4C037 HA20