

(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2010-517581

(P2010-517581A)

(43) 公表日 平成22年5月27日(2010.5.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 2 P 7/08 (2006.01)	C 1 2 P 7/08	4 B 0 6 4
C 1 2 P 7/02 (2006.01)	C 1 2 P 7/02	4 B 0 6 5
C 1 2 P 7/18 (2006.01)	C 1 2 P 7/18	4 D 0 0 4
C 1 2 N 1/00 (2006.01)	C 1 2 N 1/00 S	
B 0 9 B 3/00 (2006.01)	B 0 9 B 3/00 Z A B A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-549293 (P2009-549293)
 (86) (22) 出願日 平成20年2月11日 (2008.2.11)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年8月28日 (2009.8.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/053611
 (87) 国際公開番号 W02008/098254
 (87) 国際公開日 平成20年8月14日 (2008.8.14)
 (31) 優先権主張番号 60/889,165
 (32) 優先日 平成19年2月9日 (2007.2.9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502307014
 ジーケム インコーポレイテッド
 ZeaChem Inc.
 アメリカ合衆国 94025 カリフォル
 ニア州 メンロ パーク オブライエン
 ドライブ 1490
 (74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣
 (74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠
 (74) 代理人 100142907
 弁理士 本田 淳
 (74) 代理人 100149641
 弁理士 池上 美穂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 良好なエネルギー効率で生成物を生成するための方法

(57) 【要約】

本発明は、材料のエネルギー、炭素及び質量成分が効率的に生成物に転換されるような方法でバイオマスのような炭素含有材料を効率的に生成物に変換する方法に関する。そのような方法には、生物学的変換法によって少なくとも1つの中間体に、且つ熱化学変換法によって少なくとも1つの中間体に、材料を変換するステップと、中間体を反応させて生成物を形成するステップとが含まれる。そのような方法は、生成物を生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、生成物を生成する方法の化学エネルギー効率より大きい、生成物を生成するための化学エネルギー効率を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

約 75 重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料から生成物を生成するための方法において、

生物学的変換法によって生成される、少なくとも 1 つの中間体と、熱化学変換法によって生成される、少なくとも 1 つの中間体とを含む、少なくとも 2 つの中間体に、材料を変換するステップと、

少なくとも 1 つの生物学的方法で生成される中間体と、少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体とを反応させて前記生成物を形成するステップとを備え、

前記材料から前記生成物を生成する前記方法の化学エネルギー効率が、前記生成物を生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、前記生成物を生成する方法の化学エネルギー効率より大きい方法。

10

【請求項 2】

化学エネルギー効率が、少なくとも 60%である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

化学エネルギー効率が、少なくとも 65%である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

化学エネルギー効率が、少なくとも 70%である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

化学エネルギー効率が、少なくとも 75%である請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

化学エネルギー効率が、少なくとも 80%である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

化学エネルギー効率が、82%である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記材料における少なくとも 70%の炭水化物物質が前記生成物に変換される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記材料における 70%を超える炭水化物物質が前記生成物に変換される請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記材料における少なくとも 75%の炭水化物物質が前記生成物に変換される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記材料における少なくとも 80%の炭水化物物質が前記生成物に変換される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記材料における少なくとも 90%の炭水化物物質が前記生成物に変換される請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記材料における少なくとも 95%の炭水化物物質が前記生成物に変換される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記材料における 100%の炭水化物物質が前記生成物に変換される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記生物学的変換法では本質的に二酸化炭素が生成されない請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記材料における単糖類又は単糖類単位のもル当たり 1 もルのみの二酸化炭素が生成され

50

る請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記材料が、炭水化物物質と非炭水化物物質とを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記材料がバイオマスを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

前記材料が、草本類、農業残余物、林業残余物、都市ゴミ、古紙、パルプ及び製紙工場の残余物から成る群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

前記材料が、樹木、灌木、草、コムギ、ムギワラ、コムギフスマ、サトウキビの搾りかす、トウモロコシ、トウモロコシの鞘、トウモロコシの穀粒、トウモロコシの繊維、都市ゴミ、古紙、庭ゴミ、枝、低木、エネルギー作物、果実、果実の皮、花、穀類、草本作物、葉、樹皮、針状葉、丸太、根、苗木、短回転の木質作物、スイッチグラス、野菜、つる草、砂糖大根パルプ、外皮、広葉樹材、木製チップ、パルプ化操作由来の中間流及び針葉樹材から成る群から選択される請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 21】

前記材料が、樹木、草、植物体全体及び植物体の構成成分から成る群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 22】

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 23】

前記生物学的変換法が、少なくとも 1 種の微生物を培養するステップを備える請求項 1 に記載の方法。

【請求項 24】

前記生物学的変換法が、少なくとも 1 種のホモ発酵型微生物を培養するステップを備える請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記少なくとも 1 種の微生物が、ホモ酢酸生成微生物、ホモ乳酸微生物、プロピオン酸菌、酪酸菌、コハク酸菌及び 3 - ヒドロキシプロピオン酸菌から成る群から選択される請求項 23 に記載の方法。

30

【請求項 26】

前記少なくとも 1 種の微生物が、Clostridium、Lactobacillus、Moorella、Thermoanaerobacter、Propionibacterium、Propionispora、Anaerobiospirillum及びBacteriodesから成る群から選択される属のものである請求項 23 に記載の方法。

【請求項 27】

前記少なくとも 1 種の微生物が、Clostridium formicoaceticum、Clostridium butyricum、Moorella thermoacetica、Thermoanaerobacter kivui、Lactobacillus delbrukii、Propionibacterium acidipropionici、Propionispora arboris、Anaerobiospirillum succinicproducing、Bacteriodes amylophilus及びBacteriodes ruminicolaから成る群から選択される種のものである請求項 23 に記載の方法。

40

【請求項 28】

前記熱化学変換法が、ガス化、熱分解、改質及び部分酸化から成る群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 29】

前記少なくとも 1 つの生物学的方法で生成される中間体が、カルボン酸、その塩、又はそ

50

これらの混合物を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 0】

前記少なくとも 1 つの生物学的な方法で生成される中間体が、酢酸、乳酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸、これらの酸のいずれかの塩及びこれらの酸のいずれかと各塩との混合物から成る群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記少なくとも 1 つの生物学的な方法で生成される中間体が、酢酸、酢酸塩、酢酸と酢酸塩との混合物、乳酸、乳酸塩、乳酸と乳酸塩との混合物、プロピオン酸、プロピオン酸塩、プロピオン酸とプロピオン酸塩との混合物、酪酸、酪酸塩、酪酸と酪酸塩との混合物、コハク酸、コハク酸塩、コハク酸とコハク酸塩との混合物、3 - ヒドロキシプロピオン酸、及び 3 - ヒドロキシプロピオン酸塩、及び 3 - ヒドロキシプロピオン酸と 3 - ヒドロキシプロピオン酸塩との混合物から成る群から選択される請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3 2】

前記少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体が、合成ガス、合成ガスの成分、合成ガスの成分の混合物、熱分解ガス、熱分解ガスの成分、熱分解ガスの成分の混合物から成る群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体が、水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタノールから成る群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記少なくとも 1 つの生物学的な方法で生成される中間体が、カルボン酸の塩を含有し、反応させる前記ステップの前に前記カルボン酸の塩を酸性化してカルボン酸を形成するステップをさらに備える、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3 5】

反応させる前記ステップの前に前記カルボン酸をエステル化するステップをさらに備える、請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】

反応させる前記ステップの前に前記カルボン酸をエステル化するステップをさらに備える、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 7】

酸性化する前記ステップが、前記カルボン酸の塩を含む溶液に、二酸化炭素、又は酸性化される前記カルボン酸より低い pK_a を持つ酸を導入するステップを備える、請求項 3 4 に記載の方法。

30

【請求項 3 8】

酸性化する前記ステップが、二酸化炭素と共に三級アミンを導入して酸 / アミン錯体を形成するステップを備える、請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 9】

水と非混和性の溶媒に前記酸 / アミン錯体を接触させて前記水に非混和性の溶媒と前記カルボン酸とのエステルを形成するステップをさらに備える、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 4 0】

前記少なくとも 1 つの生物学的な方法で生成される中間体と前記少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体とを反応させる前記ステップが、化学的変換及び生物学的変換から成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 4 1】

反応させる前記ステップが、前記少なくとも 1 つの生物学的な方法で生成される中間体と前記少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体とを化学的に反応させて前記生成物を生成するステップを備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 2】

反応させる前記ステップが、前記少なくとも 1 つの生物学的な方法で生成される中間体と前記少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体とを生物学的に反応させて前記生成物を

50

生成するステップを備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記少なくとも 1 つの生物学的方法で生成される中間体と前記少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体とを反応させる前記ステップが、還元して前記生成物を生成する方法である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 4】

前記少なくとも 1 つの生物学的方法で生成される中間体と前記少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体とを反応させる前記ステップが、水素添加、水素化分解及び一酸化炭素による還元から成る群から選択される方法である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 5】

前記生成物が、アルコール、カルボン酸、カルボン酸の塩及びカルボン酸のエステルから成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 6】

前記生成物が、一価のアルコール及び二価のアルコールから成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 7】

前記生成物が、エタノール、プロパノール、プロピレングリコール、ブタノール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - プロパンジオール又はそれらのメチルエステルから成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記材料を分画して、生物学的方法によって中間体に変換するための炭水化物含有分画を形成し、熱化学変換法によって中間体に変換するためのリグニンを含む残余物分画を形成するステップをさらに備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 9】

分画する前記ステップが、物理的処理、金属イオン処理、紫外線処理、オゾン処理、酸素処理、オルガノソルブ処理、蒸気爆砕処理、蒸気爆砕処理を伴う石灰含浸処理、蒸気処理しない石灰含浸処理、過酸化水素処理、過酸化水素/オゾン(ペロキソン)処理、酸処理、希釈酸処理及び塩基処理から成る群から選択される、請求項 4 8 に記載の方法。

【請求項 5 0】

(a) 前記少なくとも 1 つの生物学的方法で生成される中間体が前記材料における炭水化物物質の発酵によって生成され、

(b) 前記少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体が前記材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって生成され、

(c) (a) の前記少なくとも 1 つの生物学的方法で生成される中間体と (b) の前記少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体とを化学的に反応させて前記生成物を生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5 1】

(a) 少なくとも 1 つの生物学的方法で生成される中間体の一部が前記材料における炭水化物物質の発酵によって生成され、

(b) 前記少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体が前記材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって生成され、

(c) 少なくとも 1 つの生物学的方法で生成される中間体の一部が、(b) の少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体の少なくとも一部の発酵によって生成され、

(d) (a) の前記少なくとも 1 つの生物学的方法で生成される中間体と、(c) の前記少なくとも 1 つの生物学的方法で生成される中間体と、(b) の残りの前記少なくとも 1 つの熱化学法で生成される中間体の少なくとも一部とを化学的に反応させて前記生成物を生成する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5 2】

(a) 前記材料を発酵させて、少なくとも 1 つの生物学的方法で生成される中間体と、前記材料の非発酵成分を含む発酵残余物を生成し、

10

20

30

40

50

(b) 前記少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体が前記発酵残余物の熱化学変換によって生成され、

(c) (a) の前記少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体と(b) の前記少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体とを化学的に反応させて前記生成物を生成する請求項1に記載の方法。

【請求項53】

約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成するための方法において、

生物学的方法によって生成され、酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、前記材料を変換するステップと、

前記還元剤と、酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物とを化学的に反応させてエタノールを生成するステップとを備え、

前記材料からエタノールを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、エタノールを生成する単なる生物学的方法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい方法。

【請求項54】

前記還元剤が、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から成る群から選択される請求項53に記載の方法。

【請求項55】

変換する前記ステップが、

(a) 前記材料における炭水化物物質から生物学的方法によって前記酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物を生成するステップと、

(b) 前記材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって前記還元剤を生成するステップとを含む請求項53に記載の方法。

【請求項56】

前記生物学的方法が発酵を含む請求項54に記載の方法。

【請求項57】

約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成するための方法において、

生物学的方法によって生成され、酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物から成る群から選択される生物学的方法で生成される中間体を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素と一酸化炭素とを含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、前記材料を変換するステップであって、

(a) 前記材料における炭水化物物質の生物学的方法によって少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、

(b) 前記熱化学変換法によって生成された一酸化炭素と水素の一部との生物学的方法によって少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む、変換するステップと、

前記熱化学変換法によって生成された残りの水素とステップ(a)及びステップ(b)の生物学的方法で生成された中間体とを化学的に反応させてエタノールを生成するステップとを備え、

エタノールを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、エタノールを生成する単なる生物学的方法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい方法。

【請求項58】

10

20

30

40

50

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項 5 7 に記載の方法。

【請求項 5 9】

約 7 5 重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成するための方法であって、前記方法が、

生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物から成る群から選択される生物学的な方法で生成される中間体を含む、少なくとも 1 つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素と一酸化炭素とを含む、少なくとも 1 つの中間体とを含む、少なくとも 2 つの中間体に、前記材料を変換するステップであって、

(a) 前記材料における炭水化物物質の生物学的変換によって少なくとも 1 つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、

(b) 前記熱化学変換法によって生成された一酸化炭素の一部の生物学的変換によって少なくとも 1 つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む、変換するステップと、

前記熱化学変換法によって生成された水素と、ステップ (a) 及びステップ (b) の生物学的な方法で生成された中間体とを化学的に反応させてエタノールを形成するステップとを備え、

エタノールを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、エタノールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい方法。

【請求項 6 0】

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項 5 9 に記載の方法。

【請求項 6 1】

約 7 5 重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成するための方法において、

生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物から成る群から選択される生物学的な方法で生成される中間体を含む、少なくとも 1 つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素と一酸化炭素とを含む、少なくとも 1 つの中間体とを含む、少なくとも 2 つの中間体に、前記材料を変換するステップであって、

(a) 前記材料における炭水化物物質の生物学的変換によって少なくとも 1 つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、

(b) 前記熱化学変換法によって生成された一酸化炭素の一部と水素の一部との生物学的変換によって少なくとも 1 つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む、変換するステップと、

前記熱化学変換法によって生成された残りの一酸化炭素と、ステップ (a) 及びステップ (b) の生物学的な方法で生成された中間体とを化学的に反応させてエタノールを生成するステップとを備え、

前記材料からエタノールを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい方法。

【請求項 6 2】

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項 6 1 に記載の方法。

【請求項 6 3】

約 7 5 重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からプロピレングリコールを生成するための方法において、

生物学的変換法によって生成され、乳酸、乳酸エステル、乳酸塩、又は乳酸、乳酸エステル及び乳酸塩の混合物を含む、少なくとも 1 つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも 1 つの中間体とを含む、少なくとも 2 つの中間体に、前

10

20

30

40

50

記材料を変換するステップと、

前記還元剤と、乳酸、乳酸エステル、乳酸塩、又は乳酸、乳酸エステル及び乳酸塩の混合物とを化学的に反応させてプロピレングリコールを生成するステップとを備え、

前記材料からプロピレングリコールを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、プロピレングリコールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、プロピレングリコールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい方法。

【請求項 6 4】

前記還元剤が、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から成る群から選択される請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 6 5】

変換する前記ステップが

(a) 前記材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって乳酸、乳酸エステル、乳酸塩、又は乳酸、乳酸エステル及び乳酸塩の混合物を生成するステップと、

(b) 前記材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって前記還元剤を生成するステップとを備える、請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 6 6】

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 6 7】

約 7 5 重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からプロパノールとエタノールとを生成するための方法において、

生物学的変換法によって生成され、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物を含む、少なくとも 1 つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも 1 つの中間体とを含む、少なくとも 2 つの中間体に、前記材料を変換するステップと、

前記還元剤と、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物とを化学的に反応させてプロパノールとエタノールとを生成するステップとを備え、

前記材料からプロパノールとエタノールとを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、プロパノールとエタノールとを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、プロパノールとエタノールとを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい、方法。

【請求項 6 8】

前記還元剤が、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から成る群から選択される請求項 6 7 に記載の方法。

【請求項 6 9】

変換する前記ステップが

(a) 前記材料における炭水化物物質から生物学的変換法によってプロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物を生成するステップと、

(b) 前記材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって前記還元剤を生成するステップとを含む請求項 6 7 に記載の方法。

【請求項 7 0】

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項 6 7 に記載の方法。

【請求項 7 1】

約 7 5 重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からプロパノールを生成するための方法において、

生物学的変換法によって生成され、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、又はプロピオン酸、プロピオン酸エステル及びプロピオン酸塩の混合物を含む、少なくとも 1 つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素を含む、少なくとも 1 つ

10

20

30

40

50

の中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、前記材料を変換するステップであって、材料における炭水化物物質の生物学的変換によってプロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、又はプロピオン酸、プロピオン酸エステル及びプロピオン酸塩の混合物を生成するステップと、前記熱化学変換法によって生成される水素の一部を生成するステップとを含む、変換するステップと、

残りの水素と、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、又はプロピオン酸、プロピオン酸エステル及びプロピオン酸塩の混合物とを化学的に反応させてプロパノールを生成するステップとを備え、

前記材料からプロパノールを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、プロパノールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、プロパノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい、方法。

【請求項72】

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項71に記載の方法。

【請求項73】

約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成するための方法において、

生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物、及び変換プロセス残余物を含む、少なくとも1つの中間体に、前記材料を変換するステップと、

熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体に、変換プロセス残余物を変換するステップと、

酢酸、酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物と前記還元剤とを化学的に反応させてエタノールを形成するステップとを備え、

前記材料からエタノールを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、エタノールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい、方法。

【請求項74】

前記還元剤が、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から成る群から選択される請求項73に記載の方法。

【請求項75】

変換する前記ステップが、前記材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって前記酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物の少なくとも一部を生成するステップを含む請求項73に記載の方法。

【請求項76】

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項73に記載の方法。

【請求項77】

約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成するための方法において、

生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物から成る群から選択される生物学的方法で生成された中間体を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素とメタノールとを含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、前記材料を変換するステップであって、

(a) 前記材料における炭水化物物質の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、

(b) 前記熱化学法によって生成されたメタノールの生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む、変換するステップと、

10

20

30

40

50

前記熱化学変換法によって生成された水素と、ステップ (a) 及びステップ (b) の生物学的な方法で生成された中間体とを化学的に反応させてエタノールを形成するステップとを備え、

エタノールを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、エタノールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい、方法。

【請求項 78】

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項 77 に記載の方法。

【請求項 79】

約 75 重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からブタノールとエタノールとを生成するための方法において、

生物学的変換法によって生成され、酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物を含む、少なくとも 1 つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素を含む、少なくとも 1 つの中間体とを含む、少なくとも 2 つの中間体に、前記材料を変換するステップであって、前記材料における炭水化物物質の生物学的変換によって酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物を生成するステップと、前記熱化学変換法によって生成される水素の一部を生成するステップとを含む、変換するステップと、

残りの水素と、酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物とを化学的に反応させてブタノールとエタノールとを形成するステップとを備え、

前記材料からブタノールとエタノールとを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、ブタノールとエタノールとを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、ブタノールとエタノールとを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい、方法。

【請求項 80】

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項 79 に記載の方法。

【請求項 81】

約 75 重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料から 1, 4 - ブタンジオールを生成するための方法において、

生物学的変換法によって生成され、コハク酸、コハク酸エステル、コハク酸塩、又はコハク酸、コハク酸エステル及びコハク酸塩の混合物を含む、少なくとも 1 つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも 1 つの中間体とを含む、少なくとも 2 つの中間体に、前記材料を変換するステップと、

前記還元剤と、コハク酸、コハク酸エステル、コハク酸塩、又はコハク酸、コハク酸エステル及びコハク酸塩の混合物とを化学的に反応させて 1, 4 - ブタンジオールを生成するステップとを備え、

前記材料から 1, 4 - ブタンジオールを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、1, 4 - ブタンジオールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、1, 4 - ブタンジオールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい、方法。

【請求項 82】

前記還元剤が、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から成る群から選択される請求項 80 に記載の方法。

【請求項 83】

変換する前記ステップが、

(a) 前記材料における炭水化物物質から生物学的変換法によってコハク酸、コハク酸エステル、コハク酸塩、又はコハク酸、コハク酸エステル及びコハク酸塩の混合物を生成するステップと、

10

20

30

40

50

(b) 前記材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって前記還元剤を生成するステップとを備える請求項 80 に記載の方法。

【請求項 84】

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項 80 に記載の方法。

【請求項 85】

約 75 重量%未滿が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料から 1, 3 - プロパンジオールを生成するための方法において、

生物学的変換法によって生成され、3 - ヒドロキシプロピオン酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸エステル、3 - ヒドロキシプロピオン酸塩、又は 3 - ヒドロキシプロピオン酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸エステル及び 3 - ヒドロキシプロピオン酸塩の混合物を含む、少なくとも 1 つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも 1 つの中間体とを含む、少なくとも 2 つの中間体に、前記材料を変換するステップと、

前記還元剤と、3 - ヒドロキシプロピオン酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸エステル、3 - ヒドロキシプロピオン酸塩、又は 3 - ヒドロキシプロピオン酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸エステル及び 3 - ヒドロキシプロピオン酸塩の混合物とを化学的に反応させて 1, 3 - プロパンジオールを生成するステップとを備え、

前記材料から 1, 3 - プロパンジオールを生成する前記方法の化学エネルギー効率が、1, 3 - プロパンジオールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ前記材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、1, 3 - プロパンジオールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい、方法。

【請求項 86】

前記還元剤が、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から成る群から選択される請求項 85 に記載の方法。

【請求項 87】

変換する前記ステップが、

(a) 前記材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって 3 - ヒドロキシプロピオン酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸エステル、3 - ヒドロキシプロピオン酸塩、又は 3 - ヒドロキシプロピオン酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸エステル及び 3 - ヒドロキシプロピオン酸塩の混合物を生成するステップと、

(b) 前記材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって前記還元剤を生成するステップとを備える、請求項 85 に記載の方法。

【請求項 88】

前記生物学的変換法が発酵を含む請求項 85 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、材料のエネルギー、炭素及び質量成分が効率的に生成物に転換されるような方法でバイオマスなどの炭素含有材料を効率的に生成物に変換する方法に関する。

(関連出願の相互参照)

本出願は、2007年2月9日に提出された「再生可能な資源から燃料を生成するための高エネルギー収率の変換法」と題する米国特許仮出願第 60 / 889, 165 号を相互参照し、この仮出願は参照によってその全体が本明細書に組み入れられる。

【背景技術】

【0002】

容易に回収される石油や天然ガスの限られた供給及び回収価格の高騰のために、たとえば、バイオマスなどの再生可能な資源からエタノールなどの液体燃料を始めとする生成物を生成することが好適である。さらに、バイオマスから生成された生成物の使用は、大気中での二酸化炭素の蓄積を減らすであろう。

【0003】

そのような材料の中に含有されるエネルギー成分、炭素成分及び質量成分の最大量がそ

のような生成物に転換されるような方法でバイオマスから生成物を生成することが特に望ましい。しかしながら、バイオマスを使用する現在の方法は、そのような転換において効率的ではない。

【0004】

エタノールや乳酸のような従来の再生可能系の化学物質は、農業穀物から生成されている。たとえば、糖は、酵素又は酸加水分解によってトウモロコシ、コムギ若しくはそのほかの穀物のデンプンから容易に生成することができ、又はサトウキビのような糖含有作物から高収率で回収することができる。そのような糖は次いで、たとえば、天然の酵母生物発酵によって容易にエタノールに変換することができる。酵母発酵では、糖材料におけるエネルギーの約96%がエタノールに転換されるが、糖材料における炭素は約67%しかエタノールに転換されない。この炭素の低い効率は、1モルのグルコースから生成される2モルのエタノールに対して酵母が2モルの二酸化炭素を生成するためである。この方法では、結果的に約52%の最大質量（又は乾燥重量）収率を生じる。

10

【0005】

しかしながら、バイオマスのエタノールへの変換は、糖のエタノールへの変換ほど効率的ではない。バイオマスは、デンプンやそのほかの糖だけでなく、複雑であり、セルロース、ヘミセルロース及びリグニンを始めとする幾つかの成分を含有する構造部分（たとえば、茎、葉、穂軸など）も含有する複雑な材料である。たとえば、トウモロコシ植物体の約45%が穀類（トウモロコシ穀粒）であり、構造部分は残り約55%を構成する。これらの成分はそれぞれ約70%の炭水化物を含む。従って、最も生産的な穀類の1つであるトウモロコシ穀粒のデンプン分画は、植物体全体の質量成分及びエネルギー成分のたった約32%（45%×70%）でしかない。

20

【0006】

バイオマスは非均質な混合物であり、その構成成分は混ざっており、単純な物理的手段によっては分離することはできない。通常、バイオマスは2つの主な分画、炭水化物と非炭水化物とを含む。炭水化物分画には、セルロース、ヘミセルロース、デンプン及び糖が含まれる。セルロース、ヘミセルロース及びデンプンは通常、グルコース、キシロース、アラビノース、マンノースなどのような糖を含む。非炭水化物分画は、複雑なフェノール系物質であるリグニン、並びに、タンパク質、樹脂系物質及び鉱物を含む。材木のような典型的なバイオマスの炭水化物分画は、乾燥重量を基にして材料全体の約60%～約70%を構成してもよく、リグニン及びそのほかの非炭水化物がその残りを構成する。しかしながら、バイオマスのそのほかの形態は、炭水化物の相当に低い比率を有してもよい。たとえば、林業の残余物は樹皮を含んでもよいが、その炭水化物は相当に低くてもよい（乾燥重量を基にして材料全体の約25%未満であることが多い）。

30

【0007】

トウモロコシ植物体は、エタノールを生成するのに使用されるバイオマスの最も効率的な例の1つである。しかしながら、トウモロコシを基にした方法では、トウモロコシ植物体のデンプン分画しかエタノールに変換しないので、また、デンプンは、植物体の質量成分及びエネルギー成分の約32%でしかない（上述のように）、トウモロコシ植物体全体からのエネルギー収率は約31%（すなわち、32%×96%）しかなく、乾燥重量収率は約17%（すなわち、32%×52%）でしかない。そのような収率は、再生可能系の燃料や化学物質への変換のための穀類作物の使用において重大な限界を表している。

40

【0008】

この限界を克服し、ヒトや動物の重要な食料源としての穀類に対する競合を回避するために、複雑なセルロース系バイオマス、特に木本植物や草類のような非食物植物と同様に作物の非穀類部分から再生可能な化学物質や燃料を生成する多数の尽力があった。食物植物の構造（非食用）部分（たとえば、トウモロコシ植物体の葉又はコムギ植物体のワラ）は、セルロース及びヘミセルロースの形態で乾燥重量を基にしてトウモロコシについては、約70%までの炭水化物を含みうる。酵母を用いた直接エタノール発酵を使って、植物構造の炭水化物分画のすべてを効率的に処理できれば、たとえば、植物構造に保存された

50

エネルギーの約67% (70% × 96%) までをエタノールに変換できるだろう。しかしながら、乾燥重量のたった約36% (70% × 52%) しかエタノールに変換できないだろう。

【0009】

木本植物や草類は、土地面積の単位当たり、総バイオマスの高い収率を有するので、それらを効率的に利用できれば魅力的な経済的基礎を提供しうる。さらに、サトウキビやトウモロコシのような特定の食料作物についてさえ、従来目標を離れて植物育成の基準、たとえば、スクロースの濃度や穀粒の収率を作付け地のエーカー当たりの総エネルギー収率に変えることによって全体的なバイオマスの収率を改善可能であることが分かっている。

10

【0010】

セルロース系バイオマスのエタノールへの変換は、構造バイオマスの利用可能性及び穀類のみを使用することと比べてエタノールの潜在的に高い収率のために研究上非常に活気のある分野である。しかしながら、このアプローチが再生可能系の燃料や化学物質の重要な供給源を提供することが可能になる前に解決することが必要とされる多数の未解決の技術上の問題がある。

【0011】

バイオマスをエタノールに変換する方法の1つは、たとえば、トウモロコシやコムギに由来するデンプンからの糖の酵母発酵に基づいた従来エタノール発酵法の直接的類比である。しかしながら、この場合、糖はバイオマスのヘミセルロース及びセルロースの分画に由来する。

20

【0012】

長年、バイオマスから糖を抽出することに関する研究が行われており、多数の方法が開発されている。方法の1つは、炭水化物分画の酸加水分解である。バイオマスの炭水化物分画の主成分は糖ポリマーなので、それらは、水中で酸触媒を用いて加水分解することができる。多数の異なる鉱酸、有機酸、及び広範囲の条件が試みられている。酸加水分解に関係している1つは、生成物である糖と酸との反応であり、糖の収率を下げ、発酵を抑制する可能性がある分解副生成物を生成する。

【0013】

代替的な方法は、炭水化物を加水分解する酵素の使用である。種々のヘミセルラーゼ及びセルラーゼ酵素が天然で見出され、バイオマスの分解のための触媒として開発されている。さらに、バイオマスを予備処理し、加水分解の前にリグニン及びヘミセルロースをセルロースから分離することがより好ましい場合が多い。予備処理と加水分解の多数の異なる組み合わせが開発されている。

30

【0014】

バイオマスは、デンプンとは対照的に、多数の異なる種類の糖を含有する。セルロースは主としてグルコースポリマーであるが、ヘミセルロースは、通常数種の異なる糖を含有する、非常に複雑な非晶性の、分岐ポリマーである。ヘミセルロースの主な構成成分は、キシロース及びアラビノース、いわゆるC5糖を含有する。各種のバイオマスはヘミセルロース糖の様々な混合物を含有する。

40

【0015】

エタノール発酵に使用される天然の酵母は、グルコース、スクロース又はそのほかのいわゆるC6糖のような糖しか発酵させない。それらは通常、C5糖キシロース(ヘミセルロースに見出される)をエタノールへと発酵させない。従って、バイオマスに由来する混合糖をエタノールに変換する効率的な方法を見出すために研究が継続して行われている。

【0016】

しかしながら、これらの技術上の問題が解決したとしても、直接発酵によってはバイオマスの一部(すなわち、炭水化物分画)しか生成物に変換できないという限界は依然として存在する。しかも、直接的な生物学的アプローチの限界のために、重大な収率の損失はそのままである。

50

【0017】

バイオマスの非炭水化物分画は、リグニンのような多数の発酵できない成分を含有する。それら成分の一部は、エタノールを生成する生物に抑制的である可能性もある。リグニンは、焼却されて発酵や回収プロセスでのエネルギーの使用を相殺することが多く、又は過剰な出力若しくは熱エネルギーとして販売されることが多い。たとえば、多数のサトウキビ製造工場は、使い残しの植物体構造物質又は搾りかすを焼却する。

【0018】

バイオマスにおける炭水化物のエタノールへの発酵の代替は、ガス化のような熱化学的手段による炭水化物及びリグニンを含めたバイオマスすべての中間体合成ガスへの変換である。合成ガスは、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)及び水素(H₂)、並びにタールやイオウ化合物のようなそのほかの少量の成分で構成される。

10

【0019】

合成ガスを生成するには様々なガス化法があり、その各々は通常、炭素含有材料を分解して、原料の鉱物分画に由来するタールや粒子状物と共にCO、CO₂及びH₂を含有するガス状混合物を生成する。水蒸気、空気又は酸素のような第2の反応物質をそのプロセスに加えることができる。或いは、ガス化はそのような反応物質の非存在下で行うことができ、この方法は、熱分解と呼ばれることが多い。生成物の合成ガスは普通ろ過し、次いで用途に合わせて組成を調整しなければならない。ろ過に加えて、合成ガスは浄化されて、たとえば、洗浄又は反応のような種々の手段によってタールを除去し、イオウ化合物のような特殊な不純物を除去してもよい。合成ガスの組成は、種々の化学的手段又は特定の成分の分離によって調整することができる。一酸化炭素と水蒸気との間の水-気体シフト反応によって水素成分を調整して水素と二酸化炭素とを得ることができる。圧力回転吸収を用いて、たとえば、合成ガスから水素を分離し、精製することができる。

20

【0020】

バイオマス材料の合成ガスへの熱化学変換は、副生成物の熱の生成と共に生成物のエネルギーの低下を生じさせる。ガス化によってバイオマスのエネルギー成分の約70%が合成ガスに変換される。

【0021】

バイオマスの全成分を合成ガスに変換した後、合成ガスをエタノール又はそのほかの生成物に変換するために2つの選択肢が提案されている。アプローチの1つは、発酵法による合成ガスの変換である。合成ガスを利用してエタノールのような生成物を生成することができる多数の生物が存在する。これらの発酵は、糖発酵よりもエネルギーの貯蔵ができにくく、通常、合成ガス中のエネルギーを生成物の化学エネルギーに変換するのに約80%が有効である。従って、そのようなガス化と発酵法との併用によるバイオマスエネルギーのエタノールへの転換は全体で約56%(70%×80%)である。

30

【0022】

第2のアプローチは、合成ガスをエタノールのような生成物に変換するための触媒化学法の使用である。この方法は高温及び高圧と共に触媒を必要とする。触媒化学法は、全体としての化学反応は同一なので、ガス化と発酵法とを合わせたものと全体として同様の化学的効率性及び熱による効率性、すなわち56%を有する。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0023】

【特許文献1】米国特許第6,852,517号明細書

【特許文献2】国際公開第2005/073161号パンフレット

【特許文献3】国際公開第00/53791号パンフレット

【特許文献4】米国特許第4,851,344号明細書

【特許文献5】米国特許第4,771,001号明細書

【非特許文献】

【0024】

50

【非特許文献1】ロエルズ、ジェイ エー (Roels, J. A.), *Energetics and Kinetics in Biotechnology*, Elsevier Biomedical (1983年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0025】

たとえば、エタノールを生成する熱化学経路の利点は、リグニン分画を変換することができるので、植物体のより多くの分画を生成物に潜在的に変換することができるということである。他方、この経路は各ステップでの理論的な収率損失に悩まされるので、全体的なそのエネルギー効率は限定される。熱化学法は、炭水化物を合成ガスに分解することによって、バイオマスの炭水化物分画に貯蔵されたエネルギーを無駄にし、それにより炭水化物の所望の生成物への生物学的変換より効率が低い。

10

【0026】

これら記載された方法のそれぞれについて、どの生成物を効率的に生成することができるかについても制限がある。バイオマスの所望の生成物への直接発酵は、生物の生存率を維持し、利用可能な基質を使用することの必要性と同様に、生物で発見される又は遺伝子操作されうる生化学的な経路によって限定される。バイオマスの熱化学法もまた、たとえば、化学触媒が複雑な混合物ではなく所望の生成物に選択的に合成ガスを変換する能力によって限定されているのに対して、合成ガスの発酵は生物の制約によっても限定されているので限界がある。

20

【0027】

従って、バイオマスのあらゆる部分に含有されるエネルギー、炭素及び質量が効率的に生成物に転換されるようにバイオマスから生成物を生成するニーズが依然としてある。バイオマスの炭水化物分画及び非炭水化物分画双方の使用を最大化して生成物を生成する方法を有することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0028】

本発明の実施形態の1つは、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料から生成物を生成する方法である。前記方法は、生物学的変換法によって生成される少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成される少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。前記方法はさらに、少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体と少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体とを反応させて生成物を形成するステップを含む。この方法では、材料から生成物を生成する方法の化学エネルギー効率は、生成物を生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、生成物を生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。一部の実施形態では、前記方法の化学エネルギー効率は、少なくとも約60%、約65%、約70%、約75%、約80%又は82%である。一部の実施形態では、材料における炭水化物物質の約70%を超える物質が生成物に変換される、又は材料における炭水化物物質の少なくとも約70%、約75%、約80%、約90%、約95%、若しくは約100%が生成物に変換される。ほかの実施形態では、生物学的変換法では本質的に二酸化炭素は生成されない、又は材料における単糖類若しくは単糖類単位のもル当たりたった1もルの二酸化炭素が生成される。

30

40

【0029】

種々の実施形態では、材料は炭水化物物質と非炭水化物物質とを含む。材料はまたバイオマスを含むことができ、草本類、農業残余物、林業残余物、都市ゴミ、古紙、パルプ及び製紙工場の残余物から選択することができる。材料はまた、樹木、灌木、草、コムギ、ムギワラ、コムギフスマ、サトウキビの搾りかす、トウモロコシ、トウモロコシの鞘、トウモロコシの穀粒、トウモロコシの繊維、都市ゴミ、古紙、庭ゴミ、枝、低木、エネルギー作物、果実、果実の皮、花、穀類、草本作物、葉、樹皮、針状葉、丸太、根、苗木、短

50

回転の木質作物、スイッチグラス、野菜、つる草、砂糖大根パルプ、外皮、広葉樹材、木製チップ、パルプ化操作由来の中間流及び針葉樹材から成る群から選択することができ、好ましい実施形態では、樹木、草、植物体全体及び植物体の構成成分から成る群から選択される。

【0030】

生物学的変換法は、発酵を含むか、又は少なくとも1種の微生物を培養するステップを含むことができる。そのような微生物は、少なくとも1種のホモ発酵型微生物であることができ、ホモ酢酸生成微生物、ホモ乳酸微生物、プロピオン酸菌、酪酸菌、コハク酸菌、及び3-ヒドロキシプロピオン酸菌から選択することができる。ほかの実施形態では、微生物は、Clostridium、Lactobacillus、Moorella、Thermoanaerobacter、Propionibacterium、Propionispora、Anaerobiospirillum及びBacteriodesから選択される属のものである。ほかの実施形態では、微生物は、Clostridium formicoaceticum、Clostridium butyricum、Moorella thermoacetica、Thermoanaerobacter kivui、Lactobacillus delbrukii、Propionibacterium acidipropionici、Propionispora arboris、Anaerobiospirillum succinicprodicens、Bacteriodes amylophilus及びBacteriodes ruminicolaから選択される種のものである。

10

20

【0031】

一部の実施形態では、少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体は、カルボン酸、その塩又はそれらの混合物を含むことができる。さらに具体的には、少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体は、酢酸、乳酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、これらの酸のいずれかの塩及びこれらの酸のいずれかと各塩との混合物から選択することができる。或いは、少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体は、酢酸、酢酸塩、酢酸と酢酸塩との混合物、乳酸、乳酸塩、乳酸と乳酸塩との混合物、プロピオン酸、プロピオン酸塩、プロピオン酸とプロピオン酸塩との混合物、酪酸、酪酸塩、酪酸と酪酸塩との混合物、コハク酸、コハク酸塩、コハク酸とコハク酸塩との混合物、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸塩、及び3-ヒドロキシプロピオン酸と3-ヒドロキシプロピオン酸塩との混合物から選択することができる。

30

【0032】

熱化学変換法は、ガス化、熱分解、改質及び部分酸化から選択することができる。少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体は、合成ガス、合成ガスの成分、合成ガスの成分の混合物、熱分解ガス、熱分解ガスの成分、熱分解ガスの成分の混合物から選択することができる。ほかの実施形態では、少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体は、水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタノールから選択することができる。

【0033】

さらなる実施形態では、少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体は、カルボン酸の塩を含み、前記方法はさらに、反応させるステップの前にカルボン酸の塩を酸性化してカルボン酸を形成するステップを含む。この実施形態はまた、反応させるステップの前にカルボン酸をエステル化するステップも含む。この実施形態では、酸性化するステップは、カルボン酸の塩を含む溶液に、二酸化炭素、又は酸性化されるカルボン酸より低いpKaを持つ酸を導入するステップを含むことができる。或いは、酸性化するステップは、二酸化炭素と共に三級アミンを導入して酸/アミン錯体を形成するステップを含むことができる。この実施形態はさらに、水と非混和性の溶媒に酸/アミン錯体を接触させて水に非混和性の溶媒とカルボン酸とのエステルを形成するステップを含むことができる。

40

【0034】

種々の実施形態では、少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体と少なくとも

50

1つの熱化学法で生成される中間体とを反応させて生成物を生成するステップは、化学的変換及び生物学的変換から選択することができる。一部の実施形態では、少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体と少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体とを反応させるステップは、還元して生成物を生成するプロセスであり、水素添加、水素化分解及び一酸化炭素による還元から選択することができる。

【0035】

本発明の生成物は、アルコール、カルボン酸、カルボン酸の塩及びカルボン酸のエステルから選択することができる、又は一価アルコール及び二価アルコールから選択することができる。特定の実施形態では、生成物は、エタノール、プロパノール、プロピレングリコール、ブタノール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール又はそれらのメチルエステルから選択することができる。

10

【0036】

実施形態の1つでは、生物学的変換法によって、中間体への変換のための炭水化物含有分画を形成するために、及び熱化学変換法によって、中間体への変換のためのリグニンを含む残留分画を形成するために材料を分画するステップを含むことができる。この実施形態では、分画するステップは、物理的処理、金属イオン処理、紫外線処理、オゾン処理、酸素処理、オルガノソルブ処理、蒸気爆砕処理、蒸気爆砕処理を伴う石灰含浸処理、蒸気処理しない石灰含浸処理、過酸化水素処理、過酸化水素/オゾン(ペロキソン)処理、酸処理、希釈酸処理及び塩基処理から選択することができる。

20

【0037】

本発明の実施形態の1つでは、少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体は、材料における炭水化物物質の発酵によって生成され、少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体は、材料における非炭水化物物質の熱変換によって生成される。この実施形態では、少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体と少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体とを化学的に反応させて生成物を生成する。

【0038】

本発明の別の実施形態では、少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部が、材料における炭水化物物質の発酵によって生成され、少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体が、材料における非炭水化物物質の熱変換によって生成され、少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部が、少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体の少なくとも一部の発酵によって生成される。この実施形態では、2つの生物学的な方法で生成される中間体と残りの少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体の少なくとも一部とを化学的に反応させて生成物を生成する。

30

【0039】

本発明のさらなる実施形態では、材料を発酵させて、少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体と材料の非発酵成分を含む発酵残余物とを生成する。この実施形態では、発酵残余物の熱化学変換によって少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体を生成し、少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体と少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体とを化学的に反応させて生成物を生成する。

【0040】

本発明の特定の実施形態は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法である。前記方法は、生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。前記方法はさらに還元剤と、酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物とを化学的に反応させてエタノールを生成するステップを含む。この方法では、該方法の化学エネルギー効率、エタノールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。この実施形態では、

40

50

還元剤は、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。この実施形態では、変換するステップは、材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物を生成するステップと、材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって還元剤を生成するステップとを含むことができる。この実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

【0041】

本発明の別の特定の実施形態は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法である。この方法は、生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物から選択される生物学的な方法で生成される中間体を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素及び一酸化炭素を含む少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。この実施形態では、変換するステップは、材料における炭水化物物質の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、熱化学変換法によって生成された一酸化炭素と一部の水素の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む。前記方法はさらに、熱化学変換法によって生成された残りの水素と生物学的な方法で生成された中間体とを化学的に反応させてエタノールを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、エタノールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。この実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

10

20

【0042】

さらなる実施形態では、本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法である。この実施形態は、生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物から成る群から選択される生物学的な方法で生成される中間体を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素及び一酸化炭素を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。この実施形態では、変換するステップは、材料における炭水化物物質の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、熱化学変換法によって生成された一酸化炭素の一部の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む。前記方法はさらに、熱化学変換法によって生成された水素と、生物学的な方法で生成された中間体とを化学的に反応させてエタノールを形成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、エタノールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。この実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

30

【0043】

別の実施形態では、本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法である。この方法は、生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸塩、酢酸エステル、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物から成る群から選択される生物学的な方法で生成される中間体を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素及び一酸化炭素を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に材料を変換するステップを含む。この方法では、変換するステップは、材料における炭水化物物質の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、熱化学変換法によって生成された一酸化炭素の一部及び水素の一部の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む。前記方法はさら

40

50

に、熱化学変換法によって生成された残りの一酸化炭素と生物学的方法で生成された中間体とを化学的に反応させてエタノールを形成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、単なる生物学的方法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。この実施形態では、生物学的方法は発酵を含むことができる。

【0044】

本発明のさらなる実施形態は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からプロピレングリコールを生成する方法である。この方法は、生物学的方法によって生成され、乳酸、乳酸エステル、乳酸塩、又は乳酸、乳酸エステル及び乳酸塩の混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。前記方法はさらに還元剤と、乳酸、乳酸エステル、乳酸塩、又は乳酸、乳酸エステル及び乳酸塩の混合物とを化学的に反応させてプロピレングリコールを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、プロピレングリコールを生成する単なる生物学的方法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、プロピレングリコールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。この方法では、還元剤は、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。さらに、変換するステップは、材料における炭水化物物質から生物学的方法によって乳酸、乳酸エステル、乳酸塩、又は乳酸、乳酸エステル及び乳酸塩の混合物を生成するステップと、材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって還元剤を生成するステップとを含むことができる。この方法では、生物学的方法は発酵を含むことができる。

10

20

【0045】

さらなる実施形態では、本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からプロパノール及びエタノールを生成する方法である。この方法は、生物学的方法によって生成され、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。前記方法はさらに還元剤と、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物とを化学的に反応させてプロパノール及びエタノールを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、プロパノール及びエタノールを生成する単なる生物学的方法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、プロパノール及びエタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。この実施形態では、還元剤は、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。さらに、変換するステップは、材料における炭水化物物質から生物学的方法によってプロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物を生成するステップと、材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって還元剤を生成するステップとを含むことができる。この方法では、生物学的方法は発酵を含むことができる。

30

40

【0046】

本発明の別の実施形態は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からプロパノールを生成する方法である。この方法は、生物学的方法によって生成され、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、又はプロピオン酸、プロピオン酸エステル及びプロピオン酸塩の混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。この方法では、変換するステップは、材料における炭水化物物質の生物学的方法によってプロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、又はプロピオン酸、プロピオン酸エステル及びプロピオン酸塩の混合物と、熱化学変換法によって生成される水素の一部とを生成するステップを含む。前

50

記方法はさらに、残りの水素と、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、又はプロピオン酸、プロピオン酸エステル及びプロピオン酸塩の混合物とを化学的に反応させてプロパノールを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、プロパノールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、プロパノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。この方法では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

【0047】

別の実施形態では、本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法を含む。この方法は、生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物及び変換プロセス残余物を含む、少なくとも1つの中間体に、材料を変換するステップと、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体に、変換プロセス残余物を変換するステップとを含む。前記方法はさらに、酢酸、酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物と還元剤とを化学的に反応させてエタノールを形成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、エタノールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。この方法では、還元剤は、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。さらに、変換する方法は、材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物の一部を生成するステップを含むことができる。この方法では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

【0048】

本発明の別の実施形態は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法である。この方法は、生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物から成る群から選択される生物学的な方法で生成される中間体を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素及びメタノールを含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。この方法では、変換するステップは、材料における炭水化物物質の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、熱化学法によって生成されたメタノールの生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む。前記方法はさらに、熱化学変換法によって生成された水素と、生物学的な方法で生成された中間体とを化学的に反応させてエタノールを形成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、エタノールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。この方法では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

【0049】

本発明のさらなる実施形態は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からブタノール及びエタノールを生成する方法である。この方法は、生物学的変換法によって生成され、酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。この方法では、変換するステップは、材料における炭水化物物質の生物学的変換によって酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物を生成するステップと、熱化学変換法によって生成される水素の一部を生成するステップとを含むことができる。前記方法はさらに残りの水素と、酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物とを化学的に反応

させてブタノール及びエタノールを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、ブタノール及びエタノールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、ブタノール及びエタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。この方法では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

【0050】

本発明のその上さらなる実施形態は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料から1,4-ブタンジオールを生成する方法である。この方法は、生物学的変換法によって生成され、コハク酸、コハク酸エステル、コハク酸塩、又はコハク酸、コハク酸エステル及びコハク酸塩の混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。前記方法はさらに還元剤と、コハク酸、コハク酸エステル、コハク酸塩、又はコハク酸、コハク酸エステル及びコハク酸塩の混合物とを化学的に反応させて1,4-ブタンジオールを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、1,4-ブタンジオールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、1,4-ブタンジオールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。さらにこの実施形態では、還元剤は、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。この方法では、変換するステップは、材料における炭水化物物質から生物学的変換法によってコハク酸、コハク酸エステル、コハク酸塩、又はコハク酸、コハク酸エステル及びコハク酸塩の混合物を生成するステップと、材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって還元剤を生成するステップとを含むことができる。この方法では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

10

20

30

40

【0051】

本発明のその上さらなる実施形態は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料から1,3-プロパンジオールを生成する方法である。この方法は、生物学的変換法によって生成され、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル、3-ヒドロキシプロピオン酸塩、又は3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル及び3-ヒドロキシプロピオン酸塩の混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。前記方法はさらに還元剤と、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル、3-ヒドロキシプロピオン酸塩、又は3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル及び3-ヒドロキシプロピオン酸塩の混合物とを化学的に反応させて1,3-プロパンジオールを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、1,3-プロパンジオールを生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、1,3-プロパンジオールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。この実施形態では、還元剤は、水素、一酸化炭素及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。さらに、変換するステップは、材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル、3-ヒドロキシプロピオン酸塩、又は3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル及び3-ヒドロキシプロピオン酸塩の混合物を生成するステップと、材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって還元剤を生成するステップとを含むことができる。この方法では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】種々の変換技術についてのエタノールへの理論的最大エネルギー変換におけるバイオマス組成の効果を示すグラフ。

【図2】エタノールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図。

50

【図3】エタノールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図。

【図4】エタノールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図。

【図5】エタノールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図。

【図6】エタノールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図。

【図7】エタノールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図。

【図8】プロピレングリコールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図

。【図9】プロパノール及びエタノールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図。

【図10】プロパノールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図。

10

【図11】ブタノール及びエタノールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図。

【図12】1,4-ブタンジオールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図。

【図13】1,3-プロパンジオールの生成について本発明の特定の実施形態を説明する模式図。

【発明を実施するための形態】

【0053】

本発明者らは、複雑なバイオマスを生成物に転換する従来の経路の限界を克服する新しい方法を発見した。この方法は、バイオマスのあらゆる部分に貯蔵されたエネルギー、炭素及び質量のさらに多くを捕捉し、そのエネルギー、炭素及び質量を生成物に転換する。前記方法は、生物学的変換法及び熱化学変換法の双方を利用して中間体を生成する。2つの方法によって生成された中間体は次いで種々の方法で所望の生成物に組換えられる。この2つのステップの、又は間接的な方法は、エネルギー及び質量の効率性という点で重要な利点を有する。

20

【0054】

実施形態の1つでは、本発明は、純粋な糖ではないが、バイオマスのあらゆる分画を含有する複雑なバイオマス材料に適用される。本発明は、複雑なバイオマスをもとに所望の生成物に変換する方法を提供し、その際、エネルギー、炭素及び質量の転換の効率性は、複雑なバイオマスを用いてそのような生成物を生成するいかなる既知の方法における効率性よりも高い。

30

【0055】

本発明の実施形態の1つは、炭素含有化合物を含む材料から生成物を生成する方法である。前記方法は、(a)少なくとも1つの中間体が生物学的変換法によって生成され、少なくとも1つの中間体が熱化学変換法によって生成されるように材料を少なくとも2つの中間体に変換するステップと、(b)少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体と少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体とを反応させて生成物を形成するステップとを含む。本発明の方法の化学エネルギー効率は、生成物を生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、生成物を生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。材料における炭素含有化合物は75重量%未満の炭水化物物質を含む。

40

【0056】

本発明は、炭素含有化合物中の炭水化物物質を、少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体に発酵させ、非炭素含有材料をガス化させて合成ガスのような少なくとも1つの熱化学法で生成される中間体を生成し、その一部を少なくとも1つの生物学的方法で生成される中間体に発酵させる方法を含むことができる。各生物学的方法で生成された中間体と少なくとも1つの熱化学法で生成された中間体とを反応させて所望の生成物を生成する。

【0057】

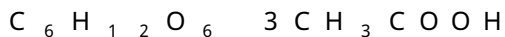
本発明は、発酵とガス化及びそれに続く反応とを組み合わせ、再生可能な資源から化学

50

物質及び燃料を生成するエネルギー効率が低い方法を含む。そのような方法では、発酵培地における糖及び合成ガス成分（ CO 、 H_2 、 CO_2 ）が有機酸中間体に変換される。発酵における供給原料として糖及び合成ガス成分の組み合わせを使用することによって典型的なバイオマスの供給原料の成分すべてを「発酵可能」とみなすことができるので、高エネルギー収率が可能になる。所望の生成物によって、嫌気性細菌の純粋培養及び混合培養のいずれも使用することができる。得られる有機酸中間体は、回収して、そのまま使用するか、又はさらに処理を施し、ほかの有用な化学物質及び燃料、たとえば、アルデヒド、エステル、アルコール又はアルケンにすることができる。

【0058】

典型的なバイオマス資源は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンに加えて少量のタンパク質、抽出可能物、灰などを含有する。セルロース及びヘミセルロースの分画に含有される複雑な炭水化物は予備処理と加水分解とを用いて処理を施し、発酵可能な糖にすることができる。嫌気性細菌に代謝されると、これらの糖は高いエネルギー収率と高い炭素収率の双方で、有用な有機酸中間体に変換することができる。たとえば、ホモ酢酸生成菌を用いてグルコースを酢酸に変換する場合、



反応は100%の炭素収率を有し、得られる酢酸は最初のグルコースの化学エネルギーの約94%を含有する。本明細書での議論のために、細胞の質量生成の影響は無視する。化学エネルギー効率は、供給原料の燃焼熱で生成物の燃焼熱を割り、それに100を掛けて比率に変換した比として定義される。たとえば、非特許文献1の表3.7の値を利用して、グルコースの燃焼熱（HHVベースで）及び酢酸の燃焼熱はそれぞれ、2807 kJ/mol及び876 kJ/molであるので、この反応の化学エネルギー効率は、 $3 \times 876 / 2807 \times 100 = 93.4\%$ である。

【0059】

典型的なバイオマス資源は、複雑な炭水化物の形態で貯蔵される約60%の化学エネルギーのしか有していない可能性がある。バイオマスに貯蔵された化学エネルギーの残りは、リグニンのような発酵できない形態であると通常みなされるものにある。

【0060】

多数の嫌気性細菌は、合成ガスの成分（ CO 、 H_2 、 CO_2 、混合物）を有用な生成物に発酵することが可能である。表1は、約77%の化学効率で多数のホモ酢酸生成菌が合成ガス混合物から酢酸を生成することを示している。ヘテロ酢酸生成菌として知られる別の部類の嫌気性細菌は、約80%の化学エネルギー効率で合成ガス混合物から直接エタノールを生成することができる。非特許文献1には、糖及び合成ガス双方の供給原料を代謝することが可能である嫌気性細菌のさらに多数の例がある。たとえば、*Acetone* *ma*及び*Eubacterium* (*Butyribacterium*)は、これらの供給原料から酢酸と酪酸との混合物を生成する。

(表1) ホモ酢酸生成菌及びヘテロ酢酸生成菌の化学エネルギー効率の例

【0061】

10

20

30

【表 1】

	化学エネルギー効率 %
ホモ酢酸生成菌	
$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2$	77.4
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	77.0
$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	76.6
ヘテロ酢酸生成菌－主生成物としてエタノール	
$6\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{CO}_2$	80.6
$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	80.1
$2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	79.8

10

20

30

40

50

(非特許文献 1 の値に基づく計算)

天然の嫌気性環境における細菌の共同体は、バイオマス供給原料における有機物の発酵可能な分画から種々の有機酸中間体を生成する。そのような発酵からの典型的な生成物は、アセテート、プロピオネート、ブチレート、水素、二酸化炭素及びメタンである。ホモ酢酸生成菌の純粋培養を用いて生成物のほとんどをアセテートにすることができる。次いでこのアセテートが有機塩又は有機酸として回収されるか、又はさらにアルデヒド、エステル、アルコール又はアルケンに転換することができる。得られた有機酸混合物を回収することができ、且つ有機酸塩、酸、アルデヒド、エステル、アルコール、アルケンに転換することができる、若しくはそのいずれかを行うことができる。所望であれば、混合物を相対的に純粋な分画に分離することができる。

【0062】

本発明は、供給原料の炭素及び化学エネルギーをアセテート及びそのほかの有機酸中間体にするための酢酸生成菌及びそのほかの細菌における糖及び合成ガス双方の代謝経路の使用を含む。糖の嫌気性発酵は、通常、化学エネルギーの見地から非常に効率的である。しかしながら、そのような発酵は、糖又は複雑な炭水化物の形態のいずれかでの供給原料に存在するエネルギーの量によって限定される。合成ガスの発酵は、化学エネルギーの見地からは通常非効率的である。バイオマスのガス化についてのガス化の化学エネルギー効率 (a . k . a 冷ガス効率) は通常、約 70 % であり、合成ガスの発酵の化学効率は約 77 % ~ 約 80 % である。連続して、2つのステップは、約 56 % の理論的最大化学エネルギー収率を提供する。しかしながら、合成ガスの発酵の利点は、供給原料の有機分画すべてが炭素及び化学エネルギー双方を最終生成物に寄与させることが可能である。

【0063】

発酵に糖及び合成ガスの双方を供給することの利点の 1 つは、発酵可能な炭水化物及び複雑な炭水化物、若しくはそのいずれかの形態における供給原料に存在する炭素の量の限界が原因で生じる最大で入手可能なエネルギー効率における制約をこれにより取り除くということである。炭水化物の形態で相対的にエネルギーレベルの低いバイオマス供給原料にとって、これは特に有用である。

【0064】

図 1 を参照して、幾つかの競合する技術について、バイオマス供給原料の関数としてのエタノールの理論的最大化学エネルギー収率を示す計算を説明する。計算は、単純化した仮定、たとえば、炭水化物のエネルギーはすべてグルコースの形態であり、反応はすべて 100 % 完了し、ガス発生機の冷ガス効率は 70 %、合成ガスからの H_2 の回収に関する化学エネルギー効率は 85 %、出力及び蒸気の正味の出入りはなく、前記方法を実施するのに必要とされる出力及び蒸気はすべて余熱から生成することができるという仮定に基づく。各事例について以下でさらに詳しく議論する。

【 0 0 6 5 】

事例 1 は、出発物質の直接発酵である。エタノールの収率は、供給原料に存在する炭水化物の量に直接比例する。この事例は、常に炭水化物の炭素によって限定され、供給原料が非常に高い炭水化物含量を有する場合にのみ高い理論的最大収率を生成する。

【 0 0 6 6 】

事例 2 は、後に水素添加によるエタノール生成が続く、炭水化物のアセテートへの非酢酸生成菌による発酵である。この事例では、発酵されたグルコースのモル当たり 2 モルのアセテートが生成される。供給原料の炭水化物エネルギーレベルが約 6 0 % 未満については、非炭水化物分画には水素添加に必要とされる水素を提供するのに十分な残留エネルギーがある。この事例では、系は、炭水化物の炭素によって限定され、正味の生成は、供給原料におけるグルコースのモル当たり 2 モルのエタノールであり、直接発酵と同じである。供給原料の炭水化物レベルが約 6 0 % 超では、炭水化物の一部が同様にガス化されない限り、非炭水化物分画には水素添加に必要とされる水素を提供するのに十分なエネルギーがない。この事例では、系はエネルギーによって限定され、全体の化学エネルギー効率は約 5 8 % である。

10

【 0 0 6 7 】

事例 3 は、後に水素添加によるエタノール生成が続く、炭水化物のアセテートへのホモ酢酸生成菌による発酵である。事例 2 のように、系は、炭水化物の炭素又はエネルギーによって限定することができる。計算で使用される仮定については、折れ点は約 5 0 % で生じる。この事例は、事例 2 に比べてより高い理論的最大収率を有する。炭水化物の形態で約 7 5 % 未満のエネルギーを含有する供給原料に関する事例 1 に比べた場合も理論的最大収率は高い。事例 3 は本明細書で開示される実施形態の多数を例示する。

20

【 0 0 6 8 】

事例 4 は、後に合成ガスのヘテロ酢酸生成菌発酵によるエタノール生成が続く、供給原料全体のガス化である。この事例の最大化学エネルギー効率は、供給原料の組成とは無関係である。計算の仮定のもとで、事例 4 は、供給原料が炭水化物の形態で相対的に低いレベルのエネルギーを含有する場合、事例 1、事例 2 及び事例 3 よりも高い最大エネルギー効率を有する。

【 0 0 6 9 】

事例 5 は、後に水素添加によるエタノール生成が続く、炭水化物と合成ガスとのホモ酢酸生成菌による発酵である。事例 2 及び事例 3 のように、最大化学エネルギー効率は 2 つの領域に分けられる。系が、約 5 0 % を超える炭水化物炭素エネルギー含量を持つ供給原料について、エネルギーによって限定されるということは、炭水化物の一部が水素添加ステップのための水素を生成するためにガス化されなければならないことを意味する。系は、供給原料の炭水化物エネルギーレベルが 5 0 % 未満については炭素によって限定される。しかしながら、炭素は、合成ガス及び炭水化物双方の形態で供給することができるので、最大化学エネルギー効率の低下は事例 2 及び事例 3 ほど劇的ではない。本発明の一部の実施形態も例示するこの事例は、高炭水化物供給原料を除いて最も高い最大化学エネルギー効率を有し、その際、直接発酵の事例は利点を有する。

30

【 0 0 7 0 】

ほとんどのバイオマス資源は、炭水化物の形態で合わせられる約 6 0 % のエネルギーを有するので、最も高い可能な最大化学エネルギー効率を得るためには、事例 3 及び事例 5 の技術が好ましい。低い炭水化物エネルギーレベルでは事例 5 の方が事例 3 よりも効率がいい。低い炭水化物エネルギーレベルとしては、実際のレベル、たとえば、樹皮の多い木質材料を挙げることができ、又は「効果的に」低いレベルを挙げることができ、たとえば、針葉樹材は予備処理や酵素的加水分解に特に抵抗性であり、その有効な炭水化物エネルギー含量は、化学的組成から示されるものより低い。

40

【 0 0 7 1 】

上述したように、本発明は、炭素含有化合物を含む材料を高いエネルギー効率で変換するための方法を指向する。図 1 を参照して上述したように、直接発酵による出発物質の変

50

換のエネルギー効率は出発物質に存在する炭水化物の量に比例する。従って、高い炭水化物含量を有する材料の直接発酵によって高いエネルギー効率が達成できる。たとえば、炭水化物として約75重量%を超える炭素含有化合物を有する材料については、たとえば、エタノールを生成するのに材料の直接発酵のような単なる生物学的変換法が、図1で示される方法のうち最も効率の良い変換の方法である。相対的に、たとえば、後に発酵によるエタノール生成が続く、ガス化のような熱化学法によって、出発物質の供給原料全体を変換する場合のエネルギー効率は、供給原料の組成とは無関係であり、約56%である。本明細書で開示される本発明は、対照的に、材料から生成物を生成するための本発明の方法の化学エネルギー効率が、生成物を生成する単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、生成物を生成する変換法の化学エネルギー効率より大きい方法で、約75重量%未満の炭水化物物質を含む材料を生成物に変換する方法を含む。前文で記載された方法(プロセス)のそれぞれにおける材料の組成及び量が同一であることが十分に理解されるべきである。

10

20

30

40

50

【0072】

本発明の1つは、炭素含有化合物を含む材料から生成物を生成する方法である。そのような材料は炭水化物物質として約75重量%未満の炭素含有化合物を有することを特徴とする。前記方法は材料を少なくとも2つの中間体に変換するステップを含む。少なくとも1つの中間体は生物学的変換法によって生成され、少なくとも1つの中間体は熱化学変換法によって生成される。前記方法はさらに生物学的方法で生成された少なくとも1つの中間体と熱化学法で生成された少なくとも1つの中間体とを反応させて生成物を形成するステップを含む。本発明では、生成物を生成する前記方法の化学エネルギー効率は、生成物を生成する単なる生物学的変換法である変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、生成物を生成する変換法の化学エネルギー効率より大きい。本明細書で使用されるとき、「変換するステップ」、「反応するステップ」、「生成(形成)するステップ」などのような用語は、完全なプロセス、と同様に部分的なプロセスを言うものとして理解されるべきである。たとえば、「中間体を反応させるステップ」、「残りの中間体を反応させるステップ」、及び「少なくとも1つの中間体を反応させるステップ」は、1又はそのほかのそうした解釈が特定されない限り、「少なくとも1つの中間体のすべてを反応させるステップ」及び「少なくとも1つの中間体の一部だけを反応させるステップ」の双方を包含すると解釈されるべきである。そのような用語のこの理解は、一般的な用語、中間体に適用されるだけでなく、還元剤、酢酸などの特定の間接体すべてにも適用される。

【0073】

本発明は、炭素含有化合物を含む材料を含む。そのような材料には、炭水化物物質及び非炭水化物物質の双方が含まれる。本明細書で使用されるとき、用語「炭水化物物質」は、1以上の単糖類単位を含む有機化合物の部類を言う。未修飾の単糖類単位は一般式 $C_m(H_2O)_m$ を有し、式中、 m は単糖類単位における炭素の数を表し、通常 m は少なくとも3である。未修飾の単糖類及び修飾された単糖類、もしくはそのいずれかは種々の方法で連結し、さらに複雑な炭水化物を形成することができる。本発明の材料は約75重量%未満の炭水化物を含む。炭水化物含量を決定する方法は当業者に既知である。

【0074】

非炭水化物物質としては、タンパク質、脂質、核酸及び種々の化合物を挙げることができる。本発明の材料に通常見出される非炭水化物物質としては、リグニン、タンパク質、樹脂性物質及び鉱物が挙げられる。

【0075】

一部の実施形態では、炭素含有化合物を含む材料はバイオマスでありうる。一部の実施形態では、炭素含有化合物を含む材料は、草本類、農業残余物、林業残余物、都市ゴミ、古紙、パルプ及び製紙工場の残余物から選択することができる。一部の実施形態では、炭素含有化合物を含む材料は、樹木、灌木、草、コムギ、ムギワラ、コムギフスマ、サトウキビの搾りかす、トウモロコシ、トウモロコシの鞘、トウモロコシの穀粒、トウモロコシ

の繊維、都市ゴミ、古紙、庭ゴミ、枝、低木、エネルギー作物、果実、果実の皮、花、穀類、草本作物、葉、樹皮、針状葉、丸太、根、苗木、短回転の木質作物、スイッチグラス、野菜、つる草、砂糖大根パルプ、外皮、広葉樹材、木製チップ、パルプ化操作由来の中間流、たとえば、亜硫酸塩溶液及び針葉樹材から選択することができる。特定の実施形態では、炭素含有化合物を含む材料は、樹木、草、植物体全体及び植物体の構成成分から選択することができる。

【0076】

用語「生物学的変換法」は、生物学的方法によって炭素含有化合物を含む材料の化学的性質を変える方法を言う。たとえば、そのような生物学的変換法としては、発酵法又は酵素法を挙げることができる。

10

【0077】

一部の実施形態では、生物学的変換法は、液体培地中で少なくとも1種の微生物を培養するステップを含む方法のような発酵法を含む。そのような微生物は、好気性細菌又は嫌気性細菌であることができる。本発明の好ましい実施形態では、発酵は嫌気性細菌と共に行われる。好適な微生物としては、野生型微生物、組換え型微生物、又は従来株開発尽力の対象であった微生物が挙げられる。本発明の発酵は、単一微生物の純粋培養又は2種以上の微生物の混合培養のいずれかを含むことができる。そのような混合培養は、混合が2種以上の純粋培養を組み合わせることによって目的を持って創られている、又はそれらが天然環境に由来する微生物の共同体であることが可能であるように定義されうる。一部の実施形態では、微生物は、ホモ発酵型微生物である。一部の実施形態では、微生物は、ホモ発酵型微生物ではない。本明細書で使用されるとき、用語「ホモ発酵型」は、培養したとき、単一の又は実質的に単一の最終生成物を生成する微生物を言う。たとえば、好適な微生物としては、ホモ酢酸生成微生物、ホモ乳酸微生物、プロピオン酸細菌、酪酸細菌、コハク酸細菌及び3-ヒドロキシプロピオン酸細菌が挙げられる。さらに詳しくは、好ましい実施形態では、微生物は、*Clostridium*、*Lactobacillus*、*Moorella*、*Thermoanaerobacter*、*Propionibacterium*、*Propionispora*、*Anaerobiospirillum*及び*Bacteriodes*の群から選択される属のものであることができる。その上さらに、好ましい実施形態では、微生物は、*Clostridium formicoaceticum*、*Clostridium butyricum*、*Moorella thermoacetica*、*Thermoanaerobacter kivui*、*Lactobacillus delbrukii*、*Propionibacterium acidipropionici*、*Propionispora arboris*、*Anaerobiospirillum succinicproducing*、*Bacteriodes amylophilus*及び*Bacteriodes ruminicola*から選択される種のものであることができる。実施形態の1つでは、所望の生成物を生成するように操作された組換え微生物、たとえば、所望の生成物の生成を指向するタンパク質をコードすることができる1以上の遺伝子で形質転換された組換え大腸菌(*Escherichia coli*)が使用される。たとえば、2005年2月8日に発行された特許文献1を参照のこと。

20

30

40

【0078】

本発明の微生物の発酵に好適なプロセス条件、培地及び設備は当該技術で既知であり、使用される微生物に基づいて選択することができる。

用語「中間体」は、本発明の実施形態に従って生成され、次いで本発明の実施形態に従って少なくとも1つのほかの化合物に変換される化合物を言う。本発明の種々の実施形態では、生物学的変換法によって生成される中間体(生物学的方法で生成される中間体)は、カルボン酸、その塩又はそれらの混合物を含む。さらに詳しくは、生物学的方法によって生成される中間体は、酢酸、乳酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸及び3-ヒドロキシプロピオン酸、これらの酸のいずれかの塩、及びこれらの酸のいずれかと各塩との混合物から選択することができる。一部の実施形態では、生物学的方法によって生成される中間

50

体は、酢酸、酢酸塩、酢酸と酢酸塩との混合物、乳酸、乳酸塩、乳酸と乳酸塩との混合物、プロピオン酸、プロピオン酸塩、プロピオン酸とプロピオン酸塩との混合物、酪酸、酪酸塩、酪酸と酪酸塩との混合物、コハク酸、コハク酸塩、コハク酸とコハク酸塩との混合物、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸塩、3-ヒドロキシプロピオン酸と3-ヒドロキシプロピオン酸塩との混合物から選択することができる。

【0079】

本発明の種々の実施形態では、生物学的方法によって生成された酸又は酸塩の中間体は、熱化学法で生成される中間体と反応させるステップの前に、酸性化及びエステル化、若しくはそのいずれかによって処理することができる。たとえば、生物学的方法によって生成された中間体はカルボン酸の塩を含むことができ、その場合、方法はさらにカルボン酸塩を酸性化するステップを含み、カルボン酸を含む生物学的方法で生成される中間体を形成することができる。カルボン酸を含む生物学的方法で生成される中間体をエステル化してカルボン酸エステルを含む生物学的方法で生成される中間体を形成することができる。そのような酸性化及びエステル化は、生物学的手段又は化学的手段によって達成することができる。実施形態の1つでは、酸性化するステップは、カルボン酸の塩を含む溶液に、二酸化炭素、又は酸性化されるカルボン酸より低い pK_a を持つ酸を導入するステップを含むことができる。別の実施形態では、酸性化するステップは、二酸化炭素と共に三級アミンを導入して酸/アミン錯体を形成するステップを含む。この方法はさらに、水と非混和性の溶媒に酸/アミン錯体を接触させて水に非混和性の溶媒とカルボン酸とのエステルを形成するステップを含むことができる。酸性化及びエステル化の方法は、2005年8月11日に公表された特許文献2及び2000年9月14日に公表された特許文献3にさらに詳細に記載されており、これらは、参照によってその全体が本明細書に組み入れられる。

10

20

【0080】

本発明の種々の実施形態では、生物学的方法で生成される中間体は、上述の方法によって生成されるもののようなカルボン酸エステルを含む。そのようなエステルは、本明細書に記載されるような生成物のその後の形成に好適であるいかなる種類のエステルであることができる。たとえば、そのようなエステルはアルキルエステルであることができる。一部の実施形態では、そのような中間体は、酢酸エステル、乳酸エステル、プロピオン酸エステル、酪酸エステル、コハク酸エステル、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル、及びそれらの混合物から選択することができる。また、そのようなエステルとその各酸及び塩、若しくはそのいずれかとの混合物を含む中間体も含まれる。

30

【0081】

本明細書で使用されるとき、用語「熱化学変換法」は、高温の適用を含むプロセス条件によって炭素含有化合物を含む材料の化学的性質を変える方法を言う。さらに詳しくは、熱化学変換法は、ガス化、熱分解、改質及び部分酸化から選択することができる。

【0082】

ガス化法は、炭素含有材料を、一酸化炭素、二酸化炭素及び水素を含む合成気体（合成ガス）に変換させる。エネルギー及び化学物質を回収するための炭素質物質のガス化は、定評のある技術であり、好適な任意のガス化法を使用することができる。バイオマスのガス化のために多数のプロセス設計がある。たとえば、流動床反応器による段階的な蒸気の改質にて、酸素の非存在下でバイオマスは先ず熱分解され、次いで熱分解蒸気が、添加された水素と酸素とを提供する蒸気と共に合成気体に改質される。プロセス熱は炭化物を燃やすことに由来する。スクリュウオーガー反応器によって、水分（及び酸素）が熱分解段階に導入され、プロセス熱は後の段階で生成された気体の一部を燃やすことに由来する。導入された流れの改質にて外部の蒸気及び空気の双方が単一段階のガス化反応器に導入される。部分酸化のガス化は、蒸気なしで純粋な酸素を使用し、適切な量の酸素を提供する。

40

【0083】

本発明の種々の実施形態では、熱化学法によって生成された中間体（熱化学法で生成さ

50

れる中間体)は、合成ガス、合成ガスの成分、合成ガスの成分の混合物、熱分解ガス、熱分解ガスの成分、又は熱分解ガスの成分の混合物を含むことができる。好ましい実施形態では、熱化学法によって生成された中間体は、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタノール又はそれらの混合物を含むことができる。

【0084】

本発明の種々の実施形態では、生物学的方法によって生成された中間体と熱化学法によって生成された中間体とを反応させるステップは、化学的変換又は生物学変換を含むことができる。そのような中間体とを反応させる方法は当業者に既知である。一部の好ましい実施形態では、反応させるステップは、生物学的方法によって生成された中間体と熱化学法によって生成された中間体とを化学的に反応させるステップを含む。そのような実施形態では、中間体を反応させるステップは、生成物を生成する還元を含むことができる。還元は、たとえば、水素添加、水素化分解、又は一酸化炭素による還元であることができる。一部の実施形態では、生物学的方法によって生成物を反応させるステップは、酵素処理、不動化細胞の使用を含むことができる(特許文献4で開示されたように)。

10

【0085】

反応させるステップによって生成された生成物は、有機生成物を含み、その例には、アルコール、カルボン酸、カルボン酸の塩及びカルボン酸のエステルが挙げられる。一部の実施形態では、生成物は、一価のアルコール及び二価のアルコールから選択することができる。特定の実施形態では、生成物は、エタノール、プロパノール、プロピレングリコール、ブタノール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール及びそれらのメチルエステルから選択することができる。本発明は、そのような一次生成物(たとえば、エタノール、プロパノール、プロピレングリコール、ブタノール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール又はそれらのメチルエステル)のいずれかをさらに反応させて、既知の方法によって、アルデヒド、ケトン、アクリル酸、メタクリル酸メチル、又はエチレンのような二次生成物を形成するステップも含む。

20

【0086】

本発明は、炭素含有材料から生成物を生成する方法を含み、その際、そのような生成の化学エネルギー効率、生成物を生成する単なる生物学変換法、又は材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、生成物を生成する方法のいずれかの化学エネルギー効率より大きく、これらの方法(プロセス)のそれぞれは同一の材料を使用する。本明細書で使用されるとき、用語「化学エネルギー効率」は、出発物質の高位発熱量(HHV)対生成物のHHVの比に100%を掛けたものを言う。用語「HHV」は、物質の総カロリー値又は総エネルギーを言う。この用語は、いったん物質が燃焼され、生成物が25の温度に戻った特定量の物質(最初は25)によって放出される熱の量に等しい。従って、HHVは燃焼生成物における水の気化の潜熱を考慮に入れる。本発明の種々の実施形態では、化学エネルギー効率は、少なくとも約60%、少なくとも約65%、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%又は約82%であることができる。好ましくは、炭素含有化合物を含む材料における高い比率の炭素が生成物に変換される。そのような比率は通常、化学エネルギー効率と強く相関する。

30

【0087】

本発明の好ましい実施形態では、炭素含有化合物を含む材料における高い比率の炭水化物物質が生成物に変換される。さらに詳しくは、炭素含有化合物を含む材料における少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、少なくとも約95%又は約100%の炭水化物物質が生成物に変換される。実施形態の1つでは、材料における70%より多くの炭水化物物質が生成物に変換される。

40

【0088】

本発明の一部の実施形態では、生物学変換法によって二酸化炭素は本質的に生成されない。ほかの実施形態では、出発材料の単糖類又は単糖類単位のモル当たり、たった1モルの二酸化炭素が生成される。当業者に既知の技法を用いて二酸化炭素を測定することが

50

できる。

【0089】

本発明の種々の実施形態では、前記方法はまた、炭素含有化合物を含む材料を分画するステップも含む。そのような分画プロセスでは、炭水化物含有分画と、通常リグニンを含む非炭水化物含有分画とを形成することができる。炭水化物含有分画及び非炭水化物含有分画への参照は、元々の出発物質の炭水化物含量又は非炭水化物（たとえば、リグニン）含量に比べて分画の炭水化物含量又は非炭水化物（たとえば、リグニン）含量が濃縮されている分画を言うことに留意すべきである。従って、そのような用語は、たとえば、炭水化物含有分画がリグニンを含有せず、又はリグニン含有分画が炭水化物を含有しないということのいずれかを意味すると解釈されるべきではない。一部の実施形態では、生物学的変換法によって炭水化物含有分画が中間体に変換され、且つ熱化学変換法によって非炭水化物（リグニン）含有分画が中間体に変換される、若しくはそのいずれかが行われる。分画するステップは、物理的処理、金属イオン処理、紫外線処理、オゾン処理、酸素処理、オルガノソルブ処理、蒸気爆砕処理、蒸気爆砕処理を伴う石灰含浸処理、蒸気処理しない石灰含浸処理、過酸化水素処理、過酸化水素/オゾン（ペロキソン）処理、酸処理、希釈酸処理及び塩基処理から選択することができる。

10

【0090】

種々の実施形態では、炭素含有化合物を含む材料の分画は、予備処理（たとえば、バイオマスを軟化すること）及び糖化（たとえば、酸加水分解又は酵素処理により糖を生成すること）のステップを含むことができる。本発明の目的のため、いかなる好適な予備処理方法を使用してもよく、化学的手段、物理的手段又は生物的手段が挙げられる。用語「予備処理」は、本明細書で使用される時、さらに効率的に且つ経済的に中間体生成物に変換することができるように元々のバイオマスを変化させることを意図する任意のステップを言う。予備処理方法では、種々の濃度の酸（硫酸、塩酸、有機酸など）及びアンモニア、アンモニウム、石灰などのようなそのほかの化合物、若しくはそれらのいずれかを利用することができる。予備処理方法では、追加的に又は代替的に、水、熱、蒸気又は加圧蒸気を含む熱水処理を利用することができる。粉碎、沸騰、凍結、製粉、減圧浸透などのような物理的処理を本発明の方法と共に用いてもよい。また、バイオマスを金属イオン、紫外線、オゾンなどに接触させてもよい。追加的な予備処理方法は当業者に既知であり、たとえば、オルガノソルブ処理、蒸気爆砕処理、蒸気爆砕処理を伴う石灰含浸処理、過酸化水素処理、過酸化水素/オゾン（ペロキソン）処理、希釈酸処理及び塩基処理を挙げることができる。アンモニア繊維爆砕（AFEX）技術が含まれる。2以上の予備処理方法を使用してもよい。

20

30

【0091】

多数の好適な予備処理方法が当該技術で既知である。例として、高いセルロース含量のバイオマスをセルラーゼ酵素複合体で上手く処理できる前に、ヘミセルロースを酸で加水分解してリグニンからセルロースを解放するので、セルラーゼ酵素複合体による作用に対してセルロース構造を開放する。その後、酵素反応の前に酸を中和する。

【0092】

種々の種類の容器、反応器、パイプ、セルを通る流れなどにおいて予備処理が生じる可能性があり、又はそれが実施される可能性がある。一部の予備処理方法は、ヘミセルロースのペントース糖への加水分解を生じ、それによって少なくとも糖化を開始する。一部の既知の予備処理技術のもとでセルロースの部分加水分解が生じてもよいが、酸のみによる従来の予備処理方法では、通常、セルロースは加水分解されない。

40

【0093】

予備処理の後、予備処理された材料から発酵可能な糖を生成することが重要である。たとえば、予備処理された材料に存在するデンプンは、当該技術で既知の酸加水分解などによって糖に加水分解することができる。さらに、バイオマスにて発酵可能な糖を提供する酵素は当該技術で既知であり、糖化について熟考される。たとえば、グルコアミラーゼを用いてデンプン分子の加水分解を完了することができる。グルコアミラーゼは、デンプン

50

分子の末端を攻撃する外酵素である。酵素は、1, 4 - 結合及び1, 6 - 結合の双方を加水分解するので、デンプンのほぼ完全な加水分解を達成することができる。グルコアミラーゼの最適条件は通常、58 ~ 62 °C、pH 4.4 ~ 5.0 及び24 ~ 48時間の反応時間である。酵素は、発酵可能ではない二糖類の形成も触媒するので、つまり復帰及び逆行と呼ばれるプロセスであるが、さらに長い滞留時間は通常有益ではない。

【0094】

本発明における使用について熟考されるバイオマスの多数の供給源は大量のデンプンを含んでいないので、ヘミセルロース分画及びセルロース分画を含むほかの主な炭水化物分画を利用することが望ましい。

【0095】

幾つかの方法でヘミセルロースの加水分解を行うことができる。酸加水分解について多数の研究が知られ、酵素加水分解も周知である。ヘミセルロースの完全な酵素加水分解は酵素の混合物を必要とする。β-L-アラビノフラノシダーゼ及びβ-グルクロニダーゼを用いてキシロース主鎖からペンダントアラビノース及びグルクロン酸が除かれる。エンド-β-1, 4-キシラナーゼ及びβ-キシロシダーゼを用いてキシロース主鎖を加水分解する。

【0096】

セルロースを発酵可能な糖に加水分解することについて幾つかの方法が知られている。酸加水分解で多数の研究が知られ、酵素加水分解も周知である。たとえば、3つのセルラーゼ酵素、つまりエンド-β-グルカナーゼ、エクソ-β-グルカナーゼ及びβ-グルコシダーゼの相乗作用によってセルロースは加水分解される。エンド-β-グルカナーゼは、セルロース分子の内部で1, 4 - 結合を無作為に加水分解する内酵素である。エクソ-β-グルカナーゼは、セルロース鎖の非還元末端からセロピオース単位(β-結合グルコースの二糖類)を外す。β-グルコシダーゼは、セロピオース単位を2つのグルコース分子に加水分解する。一緒に作用して、3つの酵素は、セルロースをグルコース単量体に変換することができる。

【0097】

ヘミセルロース酵素及びセルロース酵素は、過去10 ~ 20年間にわたって多数の研究作業の焦点であった。木質バイオマス材料の発酵可能な糖への効率的な変換にこれらの酵素が必要とされ、この糖は、その後発酵の供給原料として及び従来の方法によるそのほかの発酵生成物として使用することができる。リグニン分解酵素及びフェルラ酸エステラーゼのようなそのほかの補助的酵素も同様に本発明の方法で使用することができる。

【0098】

同時糖化・発酵(SSF)と呼ばれる設定で糖化活性を発酵法と重ね合わせることによって酵素のコスト削減を得ることができる。グルコースをエタノール又はそのほかの所望の発酵生成物に変換することによってセルラーゼの生成物阻害を回避する。SSFの考え方は、デンプン酵素によるエタノール産業によって何十年も使用されてきた。この概念はまた、ヘミセルラーゼ及びセルラーゼの酵素系でも機能する。この方法は本発明で使用されてもよい。本発明で使用される発酵は、加水分解で生成されたより多くの種類の糖を利用し、さらに、大量のグルコース分画を消費する酵母発酵と比べて加水分解を促進するので、それは望ましい方法である。また、本発明で記載されるように、たとえば、乳酸菌やホモ酢酸生成菌のような特定の細菌が直接セロピオースを利用し、それが加水分解のフィードバック阻害を減らすことも本発明の特徴である。

【0099】

ヘミセルロース及びセルロースを含む出発材料の繊維分画を利用することに加えて、本発明ではタンパク質分画を利用することが望ましい場合がある。

プロテアーゼ酵素を使用して、出発材料におけるタンパク質をさらに小さなペプチド及びアミノ酸に加水分解する。これらのアミノ酸及びペプチドは、発酵細菌のための主な窒素源である。タンパク質の加水分解は発酵における窒素同化作用を速める。特許文献5は、乳酸発酵によるタンパク質の利用を高めるためのプロテアーゼ酵素の使用を示している

10

20

30

40

50

。この特許は、異なった原料、この場合、チーズ乳清の使用も説明している。本発明のために、発酵を補完するために使用されるタンパク質は、バイオマス由来であり、又はほかのタンパク質源に由来し、培地に混合することができる。その後の発酵（乳酸発酵又は酢酸発酵を含む）のために好適な発酵培地を作製し、発酵を阻害しないいかなるタンパク質源も使用してよい。

【0100】

分画プロセスの一部として、リグニン及びそのほかの発酵できない成分から炭水化物を分離して残りの方法のステップを円滑にする。追加の予備処理ステップの前、途中又は後で分離することができる。たとえば、その後の発酵可能な糖への変換のためにセルロースを遊離する化学機械的方法でリグニンを除くことができる。たとえば、リグニナーゼの使用のような酵素法によってもリグニンを除くことができる。脱リグニン化では2以上のステップを採用することが多い。

10

【0101】

本明細書で開示される発明の1つは、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料から生成物を生成する方法である。この方法は、材料における炭水化物物質の発酵によって少なくとも1つの中間体を生成するステップを含む。この方法はさらに、材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって少なくとも1つの中間体を生成するステップを含む。本発明はさらに、これら2つの中間体を化学的に反応させて生成物を生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ出発材料すべての熱化学変換を含む変換法の化学エネルギー効率より大きい。

20

【0102】

本明細書で開示されるさらなる発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料から生成物を生成する方法である。この方法は、材料における炭水化物物質の発酵によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップを含む。この方法はまた、炭素含有化合物を含む材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって少なくとも1つの中間体を生成するステップを含む。前記方法はさらに、材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって生成された中間体の一部の発酵によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップを含む。前記方法はさらに、発酵によって生成された中間体と、材料における非炭水化物物質の化学変換によって生成された残りの中間体の少なくとも一部とを化学的に反応させるステップを含む。この方法では、材料から生成物を生成する方法の化学エネルギー効率は、単なる生物学的変換法、又は出発材料すべての熱化学変換を含む変換法のいずれかの化学エネルギー効率より大きい。

30

【0103】

本明細書で開示されるその上さらなる発明は、75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料から生成物を生成する方法である。この方法は、材料を発酵させて少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体と、材料の非発酵成分を含む発酵残余物とを生成するステップを含む。前記方法はさらに、発酵残余物の熱化学変換による中間体を生成するステップを含み、さらに、少なくとも1つの生物学的な方法で生成された中間体と、発酵残余物の熱化学変換により生成された中間体とを化学的に反応させて生成物を生成するステップを含む。

40

【0104】

図面に関して、本明細書で開示される種々の発明が説明される。特に図2を参照して、発明の1つは、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法である。本発明は、材料を少なくとも2つの中間体に変換するステップを含む。中間体の1つは、生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物を含む。図2（同様に図3～図13）では、酸（たとえば、 CH_3COOH ）への参照は、酸及び相当する塩の双方を含めると理解されるべきである。さらに「酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物」及びそ

50

のほかの類似の語句への言及は、列記された成分のいずれか2以上の混合物を言う。もう1つの中間体は、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む。この方法では、還元剤は、水素、一酸化炭素、及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。前記方法はさらに、還元剤と、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物とを化学的に反応させてエタノールを生成するステップを含む。エタノールを生成するこの方法の化学エネルギー効率は、単なる生物学的変換法か、材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する変換法のいずれかの化学エネルギー効率より大きい。

【0105】

本発明のさらなる実施形態では、変換するステップは、材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物の少なくとも一部を生成するステップを含むことができる。さらに、変換するステップは、材料における非炭水化物物質から熱化学変換法によって還元剤の少なくとも一部を生成するステップを含むことができる。その上さらなる実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

10

【0106】

図3を参照して、さらなる発明を説明する。これは、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法である。前記方法は、材料を2つの中間体に変換するステップを含む。少なくとも1つの中間体は、生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物から選択される生物学的な方法で生成される中間体を含む。他方の中間体は、熱化学変換法によって生成され、水素及び一酸化炭素を含む。前記方法では、変換するステップは、材料における炭水化物物質の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、熱化学変換法によって生成された一酸化炭素と水素の一部との生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む。前記方法はさらに、熱化学変換法によって生成された残りの水素及びそのほかの還元剤、若しくはそのいずれかと、生物学的な方法で生成された中間体とを化学的に反応させてエタノールを生成するステップを含む。この方法では、エタノールを生成する該方法の化学エネルギー効率は、単なる生物学的変換法か、材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する変換法のいずれかの化学エネルギー効率より大きい。

20

30

【0107】

本発明のさらなる実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

図4を参照して、さらなる発明を説明する。本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法である。この方法は、材料を少なくとも2つの中間体に変換するステップを含む。少なくとも1つの中間体は、生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物から選択される生物学的な方法で生成される中間体を含む。少なくとも1つの他方の中間体は、熱化学変換法によって生成され、水素及び一酸化炭素を含む。この方法では、変換するステップは、材料における炭水化物物質の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、熱化学変換法によって生成された一酸化炭素の一部の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む。前記方法はさらに、熱化学変換法によって生成された水素及びそのほかの還元剤、若しくはそのいずれかと、生物学的な方法で生成された中間体とを化学的に反応させてエタノールを生成するステップを含む。この方法では、エタノールを生成する該方法の化学エネルギー効率は、エタノールを生成する単なる生物学的変換法か、材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する変換法のいずれかの化学エネルギー効率より大きい。

40

【0108】

本発明のさらなる実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

50

図5を参照して、本明細書で開示されるさらなる発明を説明する。本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法を指向する。前記方法は、生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物から選択される生物学的な方法で生成される中間体を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、水素及び一酸化炭素を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。変換するステップは、材料における炭水化物物質の生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、熱化学変換法によって生成された一酸化炭素の一部と水素の一部との生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む。前記方法はさらに、熱化学変換法によって生成された残りの一酸化炭素及びそのほかの還元剤、若しくはそのいずれかと、ステップ(a)及びステップ(b)の生物学的な方法で生成された中間体を化学的に反応させてエタノールを形成するステップを含む。この方法では、材料からエタノールを生成する方法の化学エネルギー効率は、単なる生物学的変換法の化学エネルギー効率より大きく、且つ材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する方法の化学エネルギー効率より大きい。

10

【0109】

本発明のさらなる実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができ、熱化学変換法は化学変換法を含むことができる。

本明細書で開示されるさらなる発明は図6で説明される。本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法を指向する。前記方法は、材料を少なくとも2つの中間体に変換するステップを含む。少なくとも1つの中間体は、生物学的変換法によって生成され、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物から選択される生物学的な方法で生成される中間体を含む。少なくとも1つの他方の中間体は、熱化学変換法によって生成され、水素及びメタノールを含む。この方法では、変換するステップは、材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップと、熱化学変換法によって生成されたメタノールの生物学的変換によって少なくとも1つの生物学的な方法で生成される中間体の一部を生成するステップとを含む。前記方法はさらに、熱化学変換法によって生成された水素及びそのほかの還元剤、若しくはそのいずれかと、生物学的な方法で生成された中間体とを化学的に反応させてエタノールを形成するステップを含む。この方法では、方法の化学エネルギー効率は、単なる生物学的変換法、又は材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する変換法の化学エネルギー効率より大きい。

20

30

【0110】

本発明のさらなる実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

図7を参照して、本明細書で開示されるさらなる発明を説明する。本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からエタノールを生成する方法を含む。この方法は、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物、及び変換プロセス残余物を含む、少なくとも1つの中間体に、材料を生物学的変換法によって変換するステップを含む。前記方法はさらに、熱化学変換法による還元剤を含む少なくとも1つの中間体に変換プロセス残余物を変換するステップを含む。この方法では、還元剤は、水素、一酸化炭素、及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。前記方法はさらに、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物を還元剤と化学的に反応させてエタノールを形成するステップを含む。この方法では、該方法の化学エネルギー効率は、エタノールを生成する単なる生物学的変換法、又は材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、エタノールを生成する変換法の化学エネルギー効率より大きい。

40

【0111】

本発明のさらなる実施形態では、変換するステップは、材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物の少なくとも

50

一部を生成するステップを含むことができる。さらに、生物学的変換法は発酵を含むことができ、熱化学変換法は化学変換法を含むことができる。

【0112】

図8を参照して、本明細書で開示されるさらなる発明を説明する。本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からプロピレングリコールを生成する方法を指向する。この方法は、材料を少なくとも2つの中間体に変換するステップを含む。中間体の1つは、生物学的変換法によって生成され、乳酸、乳酸エステル、乳酸塩、又はそれらの混合物を含む。もう1つの中間体は、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む。この方法では、還元剤は、水素、一酸化炭素、及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。前記方法はさらに、還元剤と、乳酸、乳酸エステル、乳酸塩、又はそれらの混合物とを化学的に反応させてプロピレングリコールを生成するステップを含む。この方法では、該方法の化学エネルギー効率は、プロピレングリコールを生成する単なる生物学的変換法か、材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、プロピレングリコールを生成する変換法のいずれかの化学エネルギー効率より大きい。

10

【0113】

本発明のさらなる実施形態では、変換するステップは、材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって乳酸、乳酸エステル、乳酸塩、又はそれらの混合物を生成するステップを含むことができる。さらに、変換するステップは、材料における非炭水化物物質から熱化学変換法によって還元剤を生成するステップを含むことができる。その上さらなる実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

20

【0114】

図9を参照して、本明細書で開示されるさらなる発明を説明する。本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からプロパノールとエタノールとを生成する方法を指向する。本発明は、材料を少なくとも2つの中間体に変換するステップを含む。少なくとも1つの中間体は、生物学的変換法によって生成され、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物を含む。少なくとも1つの他方の中間体は、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む。この方法では、還元剤は、水素、一酸化炭素、及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。前記方法はさらに、還元剤と、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又はそれらの混合物とを化学的に反応させてプロパノールとエタノールとを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、プロパノールとエタノールとを生成する単なる生物学的変換法か、材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、プロパノールとエタノールとを生成する変換法のいずれかの化学エネルギー効率より大きい。

30

【0115】

本発明のさらなる実施形態では、変換するステップは、材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって生物学的な方法で生成される中間体を生成するステップを含むことができる。さらに、変換するステップは、材料における非炭水化物物質から熱化学変換法によって還元剤を生成するステップを含むことができる。その上さらなる実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

40

【0116】

図10を参照して、本明細書で開示されるさらなる発明を説明する。本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からプロパノールを生成する方法を指向する。この方法は、生物学的変換法によって生成され、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、又はプロピオン酸、プロピオン酸エステル及びプロピオン酸塩の混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。この方法では、還元剤は、水素、一酸化炭素、及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。変換するステップは、材料における炭水化

50

物質の生物学的変換によってプロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、又はプロピオン酸、プロピオン酸エステル及びプロピオン酸塩の混合物を生成するステップと、熱化学変換法によって生成される還元剤を生成するステップとを含む。前記方法はさらに、残りの水素及びほかの還元剤、若しくはそのいずれかと、プロピオン酸、プロピオン酸エステル、プロピオン酸塩、又はプロピオン酸、プロピオン酸エステル及びプロピオン酸塩の混合物とを化学的に反応させてプロパノールを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、プロパノールを生成する単なる生物学的変換法か、材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、プロパノールを生成する変換法のいずれかの化学エネルギー効率より大きい。その上さらなる実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

10

【0117】

図11を参照して、本明細書で開示されるさらなる発明を説明する。本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料からブタノールとエタノールとを生成する方法を指向する。この方法は、生物学的変換法によって生成され、酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。この方法では、還元剤は、水素、一酸化炭素、及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。変換するステップは、材料における炭水化物物質の生物学的変換によって酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物を生成するステップと、熱化学変換法によって生成される還元剤の一部を生成するステップとを含む。前記方法はさらに、残りの水素及びほかの還元剤、若しくはそのいずれかと、酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル、酢酸塩、又は酪酸、酪酸エステル、酪酸塩、酢酸、酢酸エステル及び酢酸塩の混合物とを化学的に反応させてブタノールとエタノールとを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、ブタノールとエタノールとを生成する単なる生物学的変換法か、材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、ブタノールとエタノールとを生成する変換法のいずれかの化学エネルギー効率より大きい。その上さらなる実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

20

30

【0118】

図12を参照して、本明細書で開示されるさらなる発明を説明する。本発明は、約75重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料から1,4-ブタンジオールを生成する方法を指向する。この方法は、生物学的変換法によって生成され、コハク酸、コハク酸エステル、コハク酸塩、又はコハク酸、コハク酸エステル及びコハク酸塩の混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。この方法では、還元剤は、水素、一酸化炭素、及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。前記方法はさらに、還元剤と、コハク酸、コハク酸エステル、コハク酸塩、又はコハク酸、コハク酸エステル及びコハク酸塩の混合物を化学的に反応させて1,4-ブタンジオールを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、1,4-ブタンジオールを生成する単なる生物学的変換法か、材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、1,4-ブタンジオールを生成する変換法のいずれかの化学エネルギー効率より大きい。この方法では、変換するステップは、材料における炭水化物物質の生物学的変換によってコハク酸、コハク酸エステル、コハク酸塩、又はコハク酸、コハク酸エステル及びコハク酸塩の混合物を生成するステップと、材料における非炭水化物物質の熱化学変換によって還元剤を生成するステップとを含むことができる。その上さらなる実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

40

【0119】

図13を参照して、本明細書で開示されるさらなる発明を説明する。本発明は、約75

50

重量%未満が炭水化物物質である、炭素含有化合物を含む材料から1,3-プロパンジオールを生成する方法を指向する。この方法は、生物学的変換法によって生成され、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル、3-ヒドロキシプロピオン酸塩、又は3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル及び3-ヒドロキシプロピオン酸塩の混合物を含む、少なくとも1つの中間体と、熱化学変換法によって生成され、還元剤を含む、少なくとも1つの中間体とを含む、少なくとも2つの中間体に、材料を変換するステップを含む。この方法では、還元剤は、水素、一酸化炭素、及び水素と一酸化炭素との混合物から選択することができる。前記方法はさらに、還元剤と、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル、3-ヒドロキシプロピオン酸塩、又は3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル及び3-ヒドロキシプロピオン酸塩の混合物とを化学的に反応させて1,3-プロパンジオールを生成するステップを含む。この方法では、化学エネルギー効率は、1,3-プロパンジオールを生成する単なる生物学的変換法か、材料すべてを最初に供する熱化学変換ステップを含む、1,3-プロパンジオールを生成する変換法のいずれかの化学エネルギー効率より大きい。この方法では、変換するステップは、材料における炭水化物物質から生物学的変換法によって3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル、3-ヒドロキシプロピオン酸塩、又は3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸エステル及び3-ヒドロキシプロピオン酸塩の混合物を生成するステップと、及び材料の非炭水化物物質の熱化学変換によって還元剤を生成するステップとを含むことができる。その上さらなる実施形態では、生物学的変換法は発酵を含むことができる。

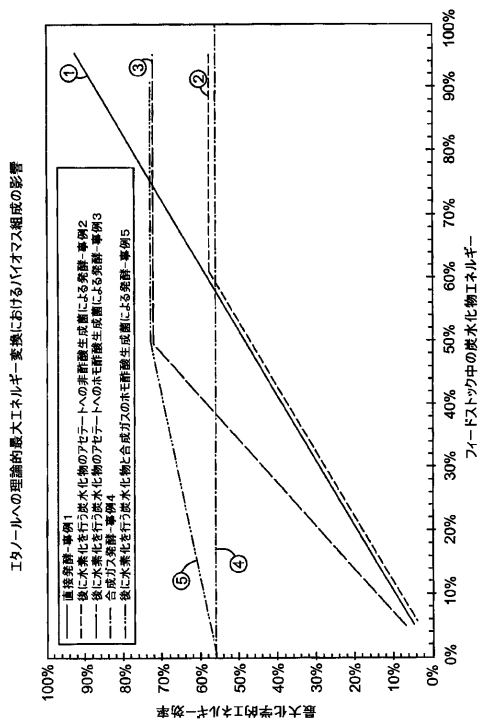
10

20

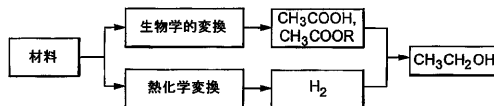
【0120】

前述の明細書にて本発明の原理、好ましい実施形態及び操作形態を記載してきた。しかしながら、本明細書で保護されることを意図される本発明は、開示された特定の形態に限定されると解釈されるべきではない。なぜならば、これらは制約ではなく例示としてみなされるべきであるからである。本発明の要旨を逸脱することなく、当業者によって変形及び変更が為されてもよい。従って、前述の発明を実施する最良の形態は、事実上例示としてみなされるべきであり、添付のクレームで述べられるような本発明の範囲及び要旨に対する限定とみなすべきではない。

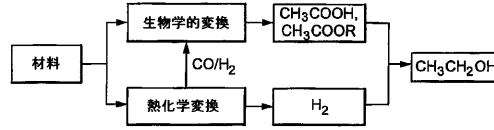
【 図 1 】



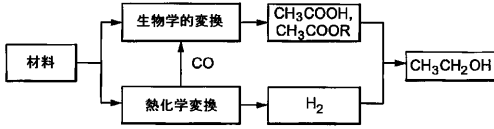
【 図 2 】



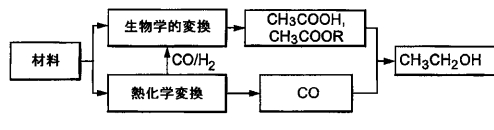
【 図 3 】



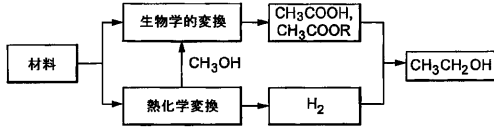
【 図 4 】



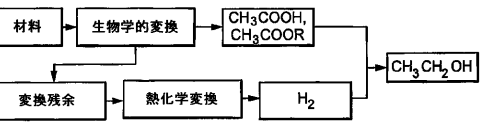
【 図 5 】



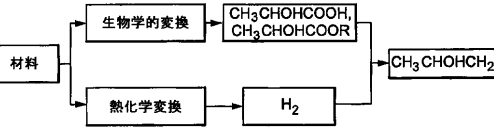
【 図 6 】



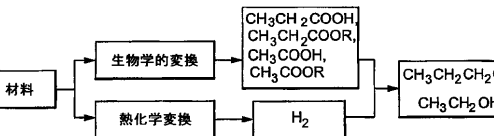
【 図 7 】



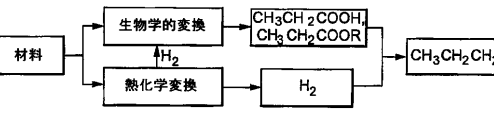
【 図 8 】



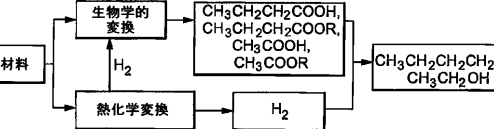
【 図 9 】



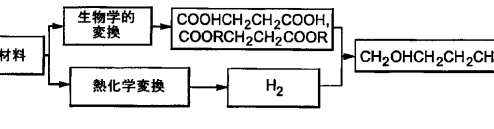
【 図 10 】



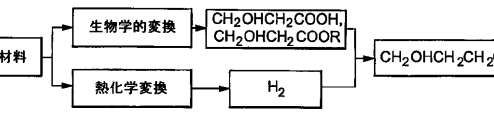
【 図 11 】



【 図 12 】



【 図 13 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US08/53611
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C12P 1/00(2006.01),7/00(2006.01),7/06(2006.01) USPC: 435/41,155,161 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) U.S. : 435/41,155,161 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) Please See Continuation Sheet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/0112739 A1 (GOLUBKOV) 26 May 2005 (26.05.2005), whole document	53-62 and 73-78
A	US 7,351,559 B2 (VERSER, et al) 1 April 2008 (1.4.2008), whole document	53-62 and 73-78
A	US 6,852,517 B1 (SUTHERS, et al) 8 February 2005 (08.02.2008), whole document	53-62 and 73-78
<input 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	"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	
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 28 August 2008 (28.08.2008)	Date of mailing of the international search report 16 SEP 2008	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201	Authorized officer Aaron Kosar Telephone No. (571) 272-1600	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US08/53611

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:
STN (CA, REGISRTY) search terms- ethanol, acetic acid, carbon monoxide, hydrogen, carbohydrate, clostridium, moorella

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US08/53611

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:

1. Claims Nos.: 1-52
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
Please See Continuation Sheet
2. 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:
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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:
Please See Continuation Sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all
searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment
of any additional fees.
3. 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.:
4. 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.: 53-62 and 73-78
- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the
payment of a protest fee.
- 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.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US08/53611

Box II Observations where certain claims were found unsearchable I. because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

The claims are considered to be drawn to subject matter considered non-statutory, including naturally occurring processes. For example, the claims may be drawn to mammalian (e.g human or ruminant) ingestion/digestion of fruit/grass material by a gastric/glycolytic (thermochemical) conversion process to provide Acetyl CoA and the conversion of said material via a biological conversion process to provide Oxaloacetate, whereby said Acetyl-CoA and said Oxaloacetate may be reacted to provide a citrate product.

BOX III. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING

This application contains claims directed to more than one species of the generic invention. These species are deemed to lack unity of invention because they are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1.

In order for more than one species to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

The species are as follows: (a) *propylene glycol*, (b) *propanol* (c) *ethanol*, (d) *propanol and ethanol*, (e) *butanol*, (f) *1,4-butanediol*, (g) *1,3-propanediol*, (h) *a carboxylic acid or salt thereof*, and (i) *an ester*.

The claims are deemed to correspond to the species listed above in the following manner:

Claims 53-62 and 73-78 are drawn to a method of producing ethanol.
Claims 63-66 are drawn to a method of producing propylene glycol.
Claims 67-70 are drawn to a method of producing a propanol and ethanol composition.
Claims 71-72 are drawn to a method of producing propanol.
Claims 79-80 are drawn to a method of producing butanol.
Claims 81-84 are drawn to a method of producing 1,4-butanediol.
Claims 85-88 are drawn to a method of producing 1,3-propanediol.

The species listed above do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, the species lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: The species lack a special technical feature because the methods are drawn to making products for which a significant structural element among all of the alternatives do not belong to a recognized class of chemical compounds (e.g .ethanol vs. carboxylic acid vs. ester).

フロントページの続き

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)
C 1 2 P	7/42	(2006.01)	B 0 9 B	3/00	3 0 2 Z	
C 1 2 P	7/62	(2006.01)	C 1 2 P	7/42		
			C 1 2 P	7/62		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, 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, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 バーサー、ダン ダブリュ .

アメリカ合衆国 9 4 0 2 5 カリフォルニア州 メンロ パーク サクソン ウェイ 1 1 2 0

(72) 発明者 エッグマン、ティモシー ジェイ .

アメリカ合衆国 8 0 2 2 8 コロラド州 レイクウッド サウス エリス コート 2 3 1 9

F ターム(参考) 4B064 AC02 AC03 AC04 AC05 AD02 AD64 CA02 CC30 DA16

4B065 AA01X AA23X AA30X CA55

4D004 AA04 AA12 AA46 BA06 CA18 CA24 CA27 CC07