



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105452425 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201480044834. 0

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(22) 申请日 2014. 08. 11

代理人 陈文平 徐志明

(30) 优先权数据

PA201370441 2013. 08. 09 DK
61/863, 931 2013. 08. 09 US

(51) Int. Cl.

C10L 5/44(2006. 01)
C10L 9/08(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2016. 02. 05

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/DK2014/050240 2014. 08. 11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02015/018423 EN 2015. 02. 12

(71) 申请人 因比肯公司
地址 丹麦腓特烈西亚

(72) 发明人 J·多鲁普 B·埃斯科森
K·K·莫根森

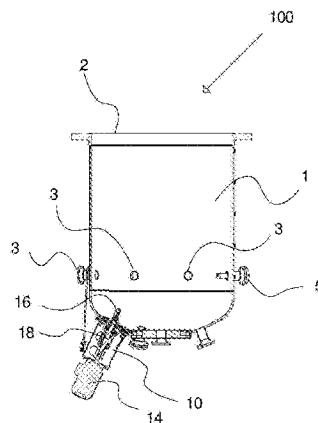
权利要求书3页 说明书19页 附图7页

(54) 发明名称

用于将预处理的生物质从较高压力区域排放至较低压力区域的改进装置

(57) 摘要

提供了一种用于从加压的反应器排放预处理的生物质的排放装置。该装置包含：- 在顶部具有到高压区域的开口，并配置成与加压的生物质预处理装置相连的容器；- 沿容器的侧面定位的一个或多个入口开口，可以通过其加入水或液体；- 在所述容器的下部的孔或阀，所述孔或阀配置成喷射预处理的生物质，任选至管道中。该排放装置的特征在于，它包含机械搅拌工具，所述搅拌工具包含在所述容器的下部安排在所述容器内部的搅拌元件，且配置成提供所述容器的内容物的搅拌，其中所述搅拌工具适于承受所述容器内部10巴或更高的压力。搅拌工具提供了在所述容器中存在的含水浆料高度的特定垂直范围内的温度均衡，从而消除了现有技术的装置和方法的缺点。



1. 一种用于将预处理的生物质从较高压力排放至较低压力的排放装置,其中所述排放装置按预期使用的定向包含:

- 在顶部具有到高压区域的开口,并配置成与加压的生物质预处理装置相连的容器;
- 沿容器的侧面定位的一个或多个入口开口,可以通过其加入水或液体;
- 在所述容器下部的孔或阀,所述孔或阀配置成喷射预处理的生物质,任选地至管道中;

其特征在于所述排放装置包含机械搅拌工具,所述搅拌工具包含在所述容器下部安排在所述容器内部的搅拌元件,且配置成提供所述容器的内容物的搅拌,其中所述搅拌工具适应于承受所述容器内部10巴或更高的压力。

2. 根据权利要求1所述的排放装置,其中所述容器基本上是垂直定向的容器。

3. 根据权利要求1或2所述的排放装置,其中所述容器基本上是圆筒形或圆锥形。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的排放装置,其中所述的机械搅拌工具包含驱动装置和搅拌元件,其中所述驱动装置通过连接元件,如轴,向所述搅拌元件提供机械运动,其中所述搅拌元件被安排在所述容器的内部,并且其中所述驱动装置被安排在所述容器的外部;其中,所述搅拌元件和所述驱动装置由密封件隔开。

5. 根据权利要求4所述的排放装置,其中所述密封件适于承受所述驱动装置和所述搅拌元件之间10-52巴的压力差,例如12-50巴,如14-48巴,例如16-46巴或18-44巴,例如20-42巴,如22-40巴,例如24-38巴,如26-36巴,例如28-34巴,如30-32巴。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的排放装置,其中所述搅拌元件是包含锥形螺杆、推进器、一个或多个叶片或螺旋体的转子的形式。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的排放装置,其中所述容器的内部容积是500升或更大,如1000升或更大,如2000升或更大,例如5000升或更大,如10,000升或更大,例如15,000升或更大,或20,000升或更大。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的排放装置,其中与所述容器的内部容积相关的所述驱动装置的功率是1.5-8.0千瓦/立方米,例如2.0-7.5千瓦/立方米,如2.5-7.0千瓦/立方米,例如3.0-6.5千瓦/立方米,例如3.5-6.0千瓦/立方米,例如4.0-5.5千瓦/立方米,如4.5-5.0千瓦/立方米。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的排放装置,其中所述搅拌元件适于在所述排放装置的使用过程中提供存在于所述容器中的含水浆料高度的特定垂直范围内的温度均衡,以这样的方式使得在所述含水浆料中存在40厘米或以上的高度的垂直范围H,其中所述浆料的温度变化 ΔT 是30°C或更小。

10. 根据权利要求9所述的排放装置,其中所述高度的垂直范围H独立地为40-95厘米,例如45-90厘米,如50-85厘米,例如55-80厘米,如60-75厘米,例如65-70厘米和/或其中所述浆液的所述温度变化 ΔT 独立地是0-30°C,例如2-28°C,如4-26°C,例如6-24°C,例如8-22°C,如10-20°C,如12-18°C,例如14-16°C。

11. 根据权利要求1-10中任一项所述的排放装置,其中所述排放装置还包含管道,其连接一个或多个入口开口与在所述容器下部的所述孔或阀,由此形成用于液体或浆料再循环的回路;所述用于液体或浆料再循环的回路任选地包含用于从所述液体或浆料中分离预处理的生物质的工具;所述用于从所述液体分离预处理的生物质的工具任选地包含压机,例

如螺旋压机,如单或双螺杆压机、带式压机、鼓式过滤机、离心机或沉降式离心机。

12. 根据权利要求1-11中任一项所述的排放装置,其中所述容器包含一个或多个用于监测所述容器的内容物的物理和/或化学特性的传感器,所述传感器选自于:温度传感器、近红外传感器、pH值传感器、电导率传感器、用于检测干物质含量的微波传感器、一个或多个用于检测浆料或液体水平的高度的传感器,如 γ 传感器或压差传感器。

13. 根据权利要求12所述的排放装置,其包含用于至少部分地基于代表来自一个或多个所述传感器的读数的信息控制所述装置的操作的控制单元。

14. 根据权利要求1-13中任一项所述的排放装置,其中配置为与加压的生物质预处理装置连接的在所述容器顶部的所述朝向高压区的开口,适于允许生物质通过从所述开口通过重力垂直落入所述容器中而进入所述装置。

15. 根据权利要求1-14中任一项所述的排放装置,其中在所述容器顶部的所述朝向高压区的开口具有0.2-8平方米的横截面积,例如0.5-7平方米,如1-6平方米,例如2-5平方米或3-4平方米。

16. 根据权利要求1-15中任一项所述的排放装置,其中使用中的所述容器适于允许液体、固体和蒸汽通过相同出口路线离开所述容器。

17. 一种设备,其包含与水热预处理反应器相组合的根据权利要求1-16中任一项所述的排放装置;

其中所述水热预处理反应器包含基本上水平地排列的圆筒并具有在第一轴末端的用于生物质的入口和在与所述第一末端相反的第二轴末端的用于生物质的出口;

其中,所述圆筒在其内部包含可旋转的螺旋螺杆,所述螺旋螺杆被配置为用于将生物质从所述第一轴末端输送到所述第二轴末端;

其中,所述圆筒还包含一个或多个用于蒸汽和/或水的入口;

其中在所述圆筒的第二轴末端处用于水热预处理的生物质的所述出口与安排在所述排放装置的容器顶部的所述开口连接。

18. 根据权利要求17的设备,其中所述设备包含一组连续排列的圆筒,各圆筒基本上水平排列并具有在第一轴末端的用于生物质的入口和在与所述第一末端相反的第二轴末端的用于生物质的出口;

其中,每个所述圆筒在其内部包含可旋转的螺旋螺杆,所述螺旋螺杆被配置用于将生物质从所述圆筒的第一轴末端输送到所述第二轴末端;

其中,对于每个圆筒,在所述圆筒的第二轴末端的出口通过连接元件连接到在后续圆筒的第一轴末端的所述入口;

其中,对于所述一组连续排列的圆筒中的最后一个圆筒,所述最后圆筒的出口被连接到被安排在所述排放装置的容器顶部的所述开口。

19. 根据权利要求18所述的设备,其中所述连续排列的圆筒的组包含2-7,例如3-6,如4-5个圆筒。

20. 根据权利要求18或19中所述的设备,其中每个圆筒被安排在其相继圆筒的顶部;

其中,连接圆筒与其相继圆筒的每个连接元件基本上垂直地排列,从而允许生物质在从一个圆筒到其相继圆筒的过渡中自由落下。

21. 根据权利要求1-16中任一项所述的装置或者根据权利要求17-20中任一项所述的

设备用于将预处理的生物质从较高压力转移到较低压力的用途。

22. 根据权利要求21所述的用途,用于在所述转移过程中抑制从生物质至水相中的C5-糖类,如木聚糖物质的损失。

23. 根据权利要求21所述的用途,用于抑制糠醛的形成和转移到液相中。

24. 根据权利要求21所述的用途,用于限制再固化木质素沉积的不利影响。

25. 一种用于将生物质从较高压力排放至较低压力的方法,包括:

i) 将来自较高压力环境的预处理生物质加载到容器的上端以在所述容器内获得包含生物质的下部含水浆料和上部气体部分;

ii) 通过安排在所述容器内部的机械搅拌元件来执行所述容器下部的所述含水浆料的机械搅拌;

iii) 向所述容器中供给含水液体流;

iv) 从所述容器的下部卸载包含预处理的生物质的含水浆料。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述含水浆料的机械搅拌程度以确保在所述含水浆料高度的特定的垂直范围内的温度均衡的方式进行控制,以使得在所述含水浆料中存在40厘米或以上的高度垂直范围H,其中所述浆料的温度变化 ΔT 是30°C或更小。

27. 根据权利要求26所述的方法,其中所述高度的垂直范围H独立地是40-95厘米,例如45-90厘米,如50-85厘米,例如55-80厘米,如60-75厘米,例如65-70厘米;和/或其中所述浆料的所述温度变化 ΔT 独立地是0-30°C,例如2-28°C,如4-26°C,例如6-24°C,例如8-22°C,如10-20°C,如12-18°C,例如14-16°C。

28. 根据权利要求25-27中任一项所述的方法,其中所述方法是连续的过程。

29. 根据权利要求25-28中任一项所述的方法,其中作为浆料喷射的所述预处理的生物质随后被压榨以回收所述生物质的纤维部分。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中所述生物质的所述纤维部分使用用于从液体中分离预处理的生物质的工具回收,其中所述用于分离预处理的生物质的工具选自于:压机,例如螺旋压机,如单或双螺杆压机、带式压机、鼓式过滤机、离心机或沉降式离心机。

31. 根据权利要求29或30所述的方法,其中水或含水介质在所述分离中回收,并且任选在步骤iii)中返回到所述容器中以再循环这种水或含水介质。

32. 根据权利要求25-31中任一项所述的方法,其中所述加载到所述容器的上端的生物质在其水热预处理之前已经在含水介质中经受浸泡操作,其中所述含水浸泡介质除了水外不包含酸、碱或其它加入的化学品;或其中所述浸泡介质包含pH值为3.0-7.5,例如pH值为3.5-7.0,如pH值为4.0-6.5,例如pH值为4.5-6.0或pH值为5.0-5.5的工艺水或含水介质。

33. 根据权利要求25-32中任一项所述的方法,其中所述生物质是木质纤维素生物质。

34. 根据权利要求25-33中任一项所述的方法,其中所述生物质已经经受3.3-4.3,例如3.4-4.2,如3.5-4.1,如3.6-4.0,例如3.7-3.9的log强度的水热预处理。

35. 根据权利要求25-34中任一项所述的方法,通过使用根据权利要求1-16中任一项所述的排放装置或者通过使用根据权利要求17-20中任一项所述的设备进行。

用于将预处理的生物质从较高压力区域排放至较低压力区域的改进装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于排放已经受加压处理的生物质到较低压力或大气压区域中的排放装置和方法。此外,本发明涉及包含与预处理反应器相结合的这种排放装置的设备。此外,本发明涉及这样的排放装置用于将预处理的生物质从较高压力转移至较低压力的用途。

背景技术

[0002] 对于富含碳水化合物的生物质的发酵和气化以提供用于燃料、牲畜饲料和有机化学产品前体的石化资源的替代物出现了强烈的兴趣。

[0003] 包含工业和农业废弃物的木质纤维素生物质已经证明作为碳水化合物来源具有特别的意义。

[0004] 对于经受酶促水解处理的木质纤维素生物质,通常需要预处理以便从纤维素纤维中分离木质素和半纤维素和由此提高水解酶的催化有效的接触。多种预处理工艺已被报道,其中许多依靠在高压下的高温处理。综述参见参考文献1和2。

[0005] 预处理的生物质从高压区域排放到在较低压力或大气压下的后续处理提出之前通过三种通用的方法解决的一个技术问题。已开发出适用于半连续加工的水闸系统,其提供生物质从不同压力的区域的压力密封转移。见例如,WO 2011/024145,其在此通过引用整体引入本文。

[0006] 另外,已经使用“蒸汽爆破”实现预处理的生物质从高压区域的排放,其中生物质确实被吹出压力处理装置至排放槽(blow tank)中。参见例如US 6506282。或者,还可以借助于“水力旋流器”系统将生物质从加压的预处理反应器排出,如在WO 2009/147512 A2中所描述的,其全文在此通过引用引入本文。

[0007] WO 2009/147512 A2公开了一种用于将预处理的生物质从较高压力区域排放至较低的压力区域的装置。在高压下在其中部分地填充有水或水性溶液的排放容器的顶部加入预处理的热生物质。该容器包含多个位于其侧面的水喷嘴,通过其注入水或水性溶液以在容器的下部产生强湍流。

[0008] 这种湍流,优选涡旋湍流或“水力旋流”,在生物质和水作为浆料通过容器底部的孔或阀高速喷射之前混合生物质和水。在排放容器内建立稳定的温度分层,由此热水保持在容器的顶部,从而减少预处理反应器的热和蒸汽损失。

[0009] 在纸浆和造纸工业中,使用碎浆机粉碎废纸纤维是公知的。这样的碎浆机包括在下部包含圆锥形螺杆形式的旋转器或搅拌器(其对废纸施加物理冲击)的容器,由此导致废纸纤维的粉碎。在使用这种碎纸机的过程中,工艺水被添加到废纸中。用于废纸工业中的这样的碎浆机的实例在US 4,460,132中公开。在US 4,460,132中公开的设备没有包含用于与加压的生物质预处理装置连接的手段且因此不适合用于将预处理的生物质从较高压力排放至较低压力。

[0010] 在造纸和纸浆工业中使用的另一设备公开于US 4,725 295中。US 4,725 295公开了一种用于在造纸制浆工业中使用的,在加压处理系统中从气态流体分离固体颗粒的设备。该设备包含蒸汽管,其在顶端具有木屑和蒸汽的入口。在蒸汽管的下部设置旋转式搅拌器。在蒸汽管的下部还设置用于还没有被制成纸浆的木片的排放。在蒸汽管的下游,制造的纸浆经过热机械精炼机,之后通过压力驱动的压力浆进入旋流器。旋流器本身包括包含蒸汽排气口的上部和包含叶轮的下部。叶轮被设计用于使用扫孔原理(sweep orifice principle)将纸浆通过纸浆出口孔扫出。由于工艺中的木屑主要是用蒸汽处理而基本上没有液态水存在,在超大气压的压力下存在的含有相当量的液态水的生物质含水浆料的减压问题没有在US 4,725 295的发明中遇到。在US 4,725 295中公开的设备没有提供任何使得存在于超大气压的压力下的含有相当量的液态水的生物质含水浆料从该超大气压的区域安全转移至低压区域的手段。

[0011] 在浆料或液体的处理中涉及搅拌器的组合的其他系统被分别公开在WO 2009/137867 A1、WO 03/045525 A1和US 6,428,591 B1中。

[0012] WO 2009/137867 A1公开了使包含液体悬浮液或纸浆的进料液脱气的设备。该设备包含进料管道以将进料液体输送到分离器中。分离器包含用于在分离室中引起进料液体的旋转流动的机械搅拌器,使得所述旋转流动产生离心涡流以将进料液体分离成基本上由泡沫或气体组成的第一组分和基本上由脱气的液体或淤渣组成的第二组分。较低的输出通道允许将第二组分引导出分离器。用于泡沫的出口形式的溢流通道被安排在分离器的上部,从而提供从分离器的内部到分离器外部的点的直接通路。由于存在这个溢流通道,在WO2009/137867 A1中公开的分离器将不适合于处理在超大气压力下存在的淤浆。

[0013] WO 03/045525 A1公开了一种涡流分离器,其用于将物料分离成具有不同比重的三个部分。所述分离器包含具有上端和下端的涡流管。上端包含用于将物料引入分离器中的进料入口。分离器的下端包含安排在分离器的内部位置的最低出口开口,并适于收集具有最高比重的物料;最高出口开口安排在所述分离器的外部位置并适于收集具有最低比重的物料;和中间出口开口安排在所述分离器的中间位置,并适于收集具有中等比重的物料。在分离器的顶部安排了用于产生被进料到分离器的物料的涡流的叶轮。由于在顶部安排了搅拌器,该设备将不适合用于提供进入装置的固体物料的浆料的搅拌,且特别地这一设备将不适合用于将预处理的生物质从较高压力区域转移到较低压力区域。

[0014] US 6,428,591 B1公开了用于加压的物料处理系统,诸如中密度纤维板(MDF)加工系统中的旋流器,用于分离在维持升高的压力下的气态流体中夹带的固体物料和用于降低VOC的排放。旋流器包含具有上端、下端和限定纵向轴的基本上圆筒形侧壁的壳体。入口在壳体内靠近所述上端形成,并相对于侧壁切向定向用于诱导流体围绕纵向轴旋转,从而对固体物料施加离心力。气态流体出口从壳体的上端向上延伸用于提供气态流体的第一或分离的部分的出口。用于固体的出口在外壳内形成,并在靠近下端定位。搅拌器组件被定位在壳体内靠近下端。搅拌器组件包括与纵向轴同轴设置垂直延伸的,可旋转地支撑的驱动轴。搅拌器组件还包含多个从壳体的内侧延伸到壳体的中央部分的固定的抗旋转元件。由于这些固定的抗旋转元件的存在和木质纤维素生物质的含水浆料的粘性性质,在US 6,428,591 B1中所公开的设备因为堵塞的风险将不适合于加工木质纤维素生物质。

[0015] 在木质纤维素生物质的生产规模的加工中,我们在一定条件下利用WO 2009/

147512 A2中所描述的水力旋流器系统经历负面的复杂化情况。

[0016] 这种水力旋流器系统在该系统包含的流体体积内产生温度梯度。预处理的生物质从大约170摄氏度或更高的温度下从加压反应器释放到水力旋流器内的流体体积中。水喷嘴向系统中灌输热水,从而打破预处理生物质物料的团块并提供了流化的预处理生物质浆料的平稳的连续输出。但结果总是在水力旋流器内出现温度梯度,在容器上方最接近于加压反应器的出口的水比水力旋流器的出口处的水温度显著高。

[0017] 已发现,当使用公开于W0 2009/147512 A2中的装置将水热预处理的生物质从较高压力区域转移到较低压力区域时,最初存在于木质纤维素材料中的不希望的高百分比的C5糖,如木聚糖物质,不可避免地流失到浆料的液相中。因此C5糖的这种损失意味着在其中水热预处理的木质纤维素的固体材料打算用于水解和后续发酵成乙醇的情况中较低的乙醇产率。

[0018] 本文所用的术语“木聚糖”一般用来指木糖的所有寡聚和多聚物长度,其是来源于半纤维素的主要C5糖。然而所测量的“木聚糖”包含单体可溶性木糖的成分,以至可溶性“木聚糖”包含“木糖”。

[0019] 此外,利用W0 2009/147512 A2中公开的装置,已经发现,与这种C5糖流失到浆料的液相中同时,在液相中出现糠醛的累积。众所周知,糠醛在C5和C6糖的乙醇发酵中作为某些特定发酵微生物的发酵抑制物起作用。即使存在于纤维性木质纤维素生物质的液体痕迹(liquid traces)中的少量糠醛可代表对糖发酵微生物的显著的抑制。

[0020] 此外,利用在W0 2009/147512 A2中公开的装置,在某些条件下,在水力旋流器的顶部在较高温度上累积静止层,而预处理生物质的“团块”沉淀到较低的温度下的反应器底部。作为在水力旋流器内建立的温度梯度内预处理生物质的这种不均匀分布的结果,生物质在最早的加压预处理结束之后可能会发生不均匀的额外的“蒸煮”。这随之导致在随后的处理步骤中的困难。此外,作为在反应器的底部和侧面上积聚的预处理材料的沉降团块的结果,可能会出现“木质素炭化”的显著发生率,这引起了在后续处理步骤中使用的过滤器和泵“堵塞”的倾向。

[0021] 因此,存在着对于其中消除上述问题的用于将预处理的生物质从较高压力排放至较低压力的改进的装置和方法的需要。

发明内容

[0022] 根据本发明的排放装置、设备、用途和方法满足了该需要。

[0023] 因此,本发明涉及一种排放装置,其用于将预处理的生物质从较高压力排放至较低压力,所述排放装置按其预期使用的定向包含:

[0024] -在顶部具有到高压区域的开口,并配置成与加压的生物质预处理装置相连的容器;

[0025] -沿容器的侧面定位的一个或多个入口开口,水或液体可以通过其加入;

[0026] -在所述容器的下部的孔或阀,所述的孔或阀被配置成喷射预处理的生物质,任选至管道中;

[0027] 其特征在于所述排放装置包含机械搅拌工具,所述搅拌工具包含在所述容器的下部安排在所述容器内部,和被配置成提供所述容器的内容物的搅拌的搅拌元件,其中所述

搅拌工具适于承受所述容器内部10巴或更高的压力。

[0028] 本发明还涉及一种设备,其包含与水热预处理反应器相结合的根据本发明的排放装置;

[0029] 其中所述水热预处理反应器包含基本上水平地排列和具有在第一轴末端的用于生物质的入口和在与所述第一末端相反的第二轴末端的用于生物质的出口的圆筒;

[0030] 其中,所述圆筒在其内部包含可旋转的螺旋螺杆,所述螺旋螺杆被配置为用于将生物质从所述第一轴末端输送到所述第二轴末端;

[0031] 其中所述圆筒还包含一个或多个用于蒸汽和/或水的入口;

[0032] 其中在所述圆筒的第二轴末端的用于水热预处理的生物质的所述出口被连接至安排在所述排放装置的容器顶部的所述开口。

[0033] 本发明还涉及根据本发明的排放装置或根据本发明的设备用于将生物质从较高压力排放至较低压力的用途。

[0034] 最后,本发明涉及用于将生物质从较高压力排放至较低压力的方法,其包括:

[0035] i)将来自较高压力环境的预处理生物质加载到容器的上端,以在所述容器内获得包含生物质的下部水性浆料和上部气体部分;

[0036] ii)通过安排在所述容器内部的机械搅拌元件进行对所述容器下部的所述含水浆料的机械搅拌;

[0037] iii)向容器中供给含水液体流;

[0038] iv)从所述容器的下部卸载包含预处理的生物质的含水浆料。

[0039] 在根据本发明的排放装置及其用途和方法中,已经令人惊奇地发现,C5-糖如木聚糖物质从纤维性的木质纤维素生物质到液体部分中的损失的减少相对于W02009/147512 A2中公开的装置和方法可以被相当大的降低。这类C5糖代表在预处理的木质纤维素生物质的下游加工中用于发酵生物体的有价值的碳源,从而促进目标物质的产量增加。

[0040] 此外,已经令人惊奇地发现,在根据本发明的排放装置、设备及其用途中和方法中,与用W02009/147512 A2中所述的装置和方法所获得的结果相比,可以降低在伴随纤维性木质纤维素部分的液体部分中糠醛的浓度。

[0041] 因此,在纤维性木质纤维素生物质的液体痕迹中糠醛浓度的显著降低意味着在生物质的下游进一步处理中目标发酵物质产率提高方面非常有益的效果。

[0042] 在木质纤维素生物质已经在导致木质纤维素生物质的木质素部分或全部熔化的温度下进行预处理的情况下,W02009/147512 A2中所述的装置和方法不能够处理含有彼此粘附的木质素颗粒的聚积物的木质素团块。这些团块可能堵塞W02009/147512 A2中所公开的装置的出口端口,因而需要停止、拆解和清洗该装置。

[0043] 通过如在本发明中包括机械搅拌工具,消除了与这种堵塞相关的问题,因为机械搅拌工具在与此类团块冲击时将这些团块粉碎成具有不引起堵塞相关问题的尺寸的较小颗粒。

[0044] 尽管大体上参照“生物质”的加工描述了本发明,但本发明特别地预期用于与木质纤维素生物质相关的用途。可以使用任何合适的木质纤维素生物质,包括软木质纤维素生物质,例如至少小麦秸秆、玉米秸秆、玉米穗轴、空果串、稻草、燕麦秸秆、大麦秸秆、黑麦秸秆、加拿大油菜/油菜秆、高粱、甜高粱、大豆秸秆、柳枝稷、百慕大草和其它草类、甘蔗渣、甜

菜浆、玉米纤维或它们的任意组合。也可以使用硬木质纤维素生物质,至少包括硬木、软木、木浆和林业废料。木质纤维素生物质可以用作源自不同原料的材料的混合物,其可以是新鲜的、部分干燥的、充分干燥的或它们的任意组合。

附图说明

[0045] 图1:示出根据W0 2009/147512 A2的现有技术装置的侧视图,其用于将已经受加压处理的生物质排放至较低压力或大气压区域中。

[0046] 图2a示出根据本发明的排放装置的侧视图,其用于将已经受加压处理的生物质排放至较低压力或大气压区域中。

[0047] 图2b示出根据图2a的排放装置的顶视图。

[0048] 图2c示出根据图2b的排放装置的截面图。

[0049] 图3示出在具有(曲线的右侧)和没有装置内容物的搅拌(曲线的左侧)的情况下在本发明排放装置下游分离的木质纤维素生物质浆料的固体部分中的木聚糖含量。

[0050] 图4示出具有装置内容物的搅拌(曲线的右侧)和没有装置内容物的搅拌(曲线的左侧)的情况下在本发明装置的下游分离的木质纤维素生物质浆料的液体部分中的糠醛浓度。

[0051] 图5a示出在使用没有用于搅拌的工具的现有技术水力旋流器的稳态状况中给定时间的水力旋流器内部的温度梯度。

[0052] 图5b示出在使用根据本发明的排放装置的稳态状况中给定时间,该装置的容器内部的温度梯度。

具体实施方式

[0053] 根据本发明的排放装置

[0054] 本发明涉及一种排放装置,其用于将预处理的生物质从较高压力排放至较低压力,所述排放装置按其预期使用的定向包含:

[0055] -在顶部具有到高压区域的开口,并配置成与加压的生物质预处理装置相连的容器;

[0056] -沿容器的侧面定位的一个或多个入口开口,水或液体可以通过其中加入;

[0057] -在所述容器的下部的孔或阀,所述的孔或阀被配置成喷射预处理的生物质,任选至管道中。

[0058] 根据本发明的排放装置的特征在于,该排放装置包含机械搅拌工具,所述搅拌工具包含在所述容器的下部安排在所述容器内部,和被配置成提供所述容器的内容物的搅拌的搅拌元件,其中所述搅拌工具适于承受所述容器的内部10巴或更高的压力。

[0059] 因此,本发明的排放装置包含的容器具有用于接收预处理的生物质的开口,用于供给液体的一个或多个开口和在所述容器的下端用于喷射预处理的生物质的输出端口,预处理的生物质通过穿过该容器已被冷却到允许被转移到大气环境的温度。所述容器包含机械搅拌工具,其又包含在所述容器的下部安排在所述容器的内部的搅拌元件。该机械搅拌工具将负责至少部分地打破使用过程中容器中存在的液体或浆料所遭遇的温度分层或梯度,如先前从W02009/147512 A2中已知的。

[0060] 通过打破温度分层或温度梯度(其在不包含机械搅拌工具的情况下就会存在),将发生所述容器中存在的含水浆料高度的特定垂直范围内温度的均衡,其方式使得在所述含水浆料中存在着其中温度变化具有指定上限的高度的垂直范围。

[0061] 在本说明书和所附权利要求书中的术语“预期使用的定向”应被解释为指其中该装置适于排放所述预处理的生物质的定向。

[0062] 在本说明书和所附权利要求书中的术语“容器的下部”应解释为指的是所述容器的内部垂直高度的的下面一半,优选地下面三分之一。

[0063] 在本发明的一个实施方式中,所述容器是基本上垂直定向的容器。

[0064] 由于热预处理的生物质在容器的顶部进入和在下端离开,和由于该容器的目的是降低生物质的温度,因此使该容器在垂直方向上具有相比于水平方向更大的延伸是有利的,从而在垂直方向上提供最大距离以允许生物质达到较低的温度。

[0065] 在本发明的装置的一个实施方式中,所述容器基本上是圆筒形或圆锥形。

[0066] 容器本身优选地是基本上圆筒形或圆锥形,并且可以是适合于所要求使用体积的任何尺寸。如本文所用的术语“基本上圆筒形或圆锥形”包含圆筒形和圆锥形部分的任意组合。例如,顶部部分是圆筒形的和底部部分是圆锥形的容器是如本文所用的基本上圆筒形或圆锥形的。如本文所用的术语“容器的直径”是指最宽的直径。

[0067] 优选地,该容器和所述的搅拌工具适于承受所述容器内部10巴或更高,例如12巴或更高,例如14巴或更高,如16巴或更高,如18巴或更高,如20巴或更高,像22巴或更高,例如24巴或更高,如26巴或更高,如28巴或更高,或30巴或更高的压力。

[0068] 在其他的实施方式中,已经发现其满足所述搅拌工具适于承受所述容器内部6-8巴或更高的压力的要求。

[0069] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,所述机械搅拌工具包含驱动装置和搅拌元件,其中,所述驱动装置通过连接元件,诸如轴,向所述搅拌元件提供机械运动,其中所述的搅拌元件被安排在所述容器的内部,和其中所述驱动装置被安排在所述容器的外部;其中所述的搅拌元件和所述驱动装置由密封件隔开。

[0070] 可优选地以这样的方式设计机械搅拌工具,其使得所述驱动装置,例如电动马达,被安排在容器内部以外,而向容器的内容物提供机械运动的搅拌元件显然必须存在于该容器的内部。

[0071] 通过在容器的内部以外设置驱动装置,例如电动马达,可以容易地进行任何维护。另外,由于驱动装置可能构成精密设备,在容器的外部相对于在容器内部对该设备提供更好的保护。在这样的实施方式中,密封件在容器内部和外部之间提供了足够的分隔。

[0072] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,所述的密封件适于承受驱动装置和搅拌元件之间10-52巴,例如12-50巴,如14-48巴,例如16-46巴或18-44巴,如20-42巴,例如22-40巴,如24-38巴,例如26-36巴,如28-34巴,例如30-32巴的压力差。

[0073] 对于密封件的这些压力范围要求将足够用于将水热预处理的木质纤维素生物质从预处理反应器中的高压区域到根据本发明的容器中的典型转移。

[0074] 在本说明书和所附权利要求书中使用的术语“适于承受压力差”应当被理解为在指定的压力差下,该密封件不从密封件的高压侧泄漏任何物料至密封件的低压侧。

[0075] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,向所述密封件提供用于冷却的装置,例

如用于水冷的装置。

[0076] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,所述的搅拌元件是包含锥形螺杆、推进器、一个或多个叶片或螺旋状物的转子的形式。

[0077] 这种类型的搅拌元件已被证明有利于机械地搅拌预处理生物质的预期目的。

[0078] 已发现锥形螺杆特别适合用于此目的。优选地,在搅拌元件是锥形螺杆的形式的情况下,旋转方向使得生物质将从容器内部轴向远离螺杆顶端的点朝向螺杆顶端的方向被抽吸。然而,相反的旋转方向也是可能的。

[0079] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,该容器具有500升或以上,如1000升或以上,例如2000升或以上,例如5000升或以上,例如10,000升或以上,例如15,000升或以上,或20,000升或以上的内部容积。

[0080] 这样的容积已被证明适用于第二代生物乙醇生产设备的通常大小的预处理反应器。

[0081] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,所述驱动装置的功率相对于所述容器的内部容积是1.5-8.0千瓦/立方米,例如2.0-7.5千瓦/立方米,例如2.5-7.0千瓦/立方米,例如3.0-6.5千瓦/立方米,例如3.5-6.0千瓦/立方米,例如4.0-5.5千瓦/立方米,例如4.5-5.0千瓦/立方米。

[0082] 这种功率已被证明适用于向根据本发明的排放装置的容器的内容物提供充分搅拌。

[0083] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,在使用所述装置的过程中,所述搅拌元件适于提供存在于所述容器中的含水浆料的高度的特定垂直范围内的温度均衡,其方式使得在所述含水浆料中存在40厘米或以上的高度垂直范围H,其中所述浆料的温度变化 ΔT 是30°C或更小。

[0084] 以上的H和 ΔT 值可以被解释为该装置均衡化容器内容物的温度的能力的表示;H的值越高和 ΔT 的值越低,该装置均衡化容器内容物的温度的能力越高。

[0085] 在本说明书和所附权利要求中,术语“均衡”一词不应被理解为在数学意义中的“使所有物质达到精确相同的温度”。相反,该术语应被解释为是指在容器的各个不同高度处的内容物的温度差显著减小。

[0086] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,所述高度的垂直范围H独立地是40-95厘米,如45-90厘米,例如50-85厘米,如55-80厘米,例如60-75厘米,如65-70厘米。

[0087] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,所述浆料的温度变化 ΔT 独立地是0-30°C,如2-28°C,例如4-26°C,如6-24°C,例如8-22°C,例如10-20°C,如12-18°C,如14-16°C。

[0088] 已经证实高度垂直范围H和温度变化 ΔT 的这些范围是足够的并适合于预期的目的。在使用过程中适于提供上文所述的温度均衡的搅拌元件的实施方式的要求在本说明书和所附权利要求书中意味着,对于根据本发明的装置的任何给定的尺寸和几何形状,当用于连续加入已经受160-210°C的温度下的加压预处理的木质纤维素生物质以便使该生物质到达较低压力或大气压区域中时,当在其中含水浆料在底部的孔或阀处除去和再循环至入口开口(任选地去除纤维生物质)的“稳态”的情况中时,在所述含水浆料中存在指定大小的高度垂直范围H,其中所述含水浆料的温度变化 ΔT 如所指示的。

[0089] 含水浆料中温度变化的这一限制在以下情况中是特别有效的:容器具有30-50%

的切割成40mm的平均长度的生物质(优选木质纤维生物质,如麦秆)的体积填充水平,其中含水浆料的纤维的干物质含量是在4-11重量%的范围内,例如5-10重量%,例如6-9重量%或7-8重量%,并且其中再循环的程度在14-18%的范围内,例如15-16%。

[0090] 因此,这一要求表示了搅拌元件和相关的搅拌工具在含水浆料中提供导致所需的温度均衡的搅拌的能力。

[0091] 在本申请中,再循环的程度被定义为相对于经由顶部的开口添加的生物质的干物质重量(用吨衡量),经由一个或多个入口开口添加的液体的量(用立方米衡量)。

[0092] 在另一个和替代的实施方式中(其一般适用而不考虑根据本发明的排放装置的容器的内部容积和/或内部高度),在使用所述排放装置的过程中,所述的搅拌元件适于提供在所述容器中存在的含水浆料的高度的特定垂直范围内的温度均衡,其方式使得具有50°C/米或更小,如45°C/米或更小,例如40°C/米或更小,如35°C/米或更小,例如30°C/米或更小,例如25°C/米或更小;或20°C/米或更小的垂直温度梯度。所述垂直温度梯度优选适用于在所述水性浆料中10厘米或以上的高度垂直范围H,如15厘米或以上,如20厘米或以上,例如25cm或以上;或30厘米或以上。所述垂直温度梯度优选存在于容器的浆料内容物的上面一半中,如上面三分之一。

[0093] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,所述排放装置还包含连接一个或多个入口开口与在所述容器下部的所述孔或阀的管道,由此形成用于再循环液体或浆料的回路。

[0094] 在该实施方式的一个实施方式中,用于再循环液体或浆料的这一回路包含用于从所述液体分离预处理的生物质的装置。

[0095] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,所述用于从所述液体分离预处理的生物质的装置包含压机,例如螺旋压机,如单或双螺杆压机、带式压机、鼓式过滤机、离心机或沉降式离心机。

[0096] 该排放装置具有连接一个或多个入口开口与在所述容器下部的所述孔或阀的管道,由此形成回路,使得允许液体或浆料的再循环。这意味着源自预处理反应器的液体部分的再使用并因此节省了所使用的新鲜水的量。

[0097] 提供具有用于从所述液体分离预处理生物质的装置的这种回路用于再循环液体或浆料使得允许分离生物质用于进一步的下游加工。

[0098] 应当指出的是,源自除了预处理反应器之外的任何来源的新鲜水或液体(例如水)的混合物可以被提供到容器中的一个或多个入口开口。

[0099] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,所述容器包含一个或多个传感器,其用于监测所述容器的内容物的物理和/或化学特性,所述传感器选自于:温度传感器、NIR传感器、pH值传感器、电导率传感器、用于检测干物质含量的微波传感器、用于检测浆料或液体的水平高度的一个或多个传感器,如 γ 传感器或压差传感器。

[0100] 在该实施方式的一个实施方式中,容器包含用于至少部分地基于代表来自一个或多个所述传感器的读数的信息控制所述装置的操作的控制单元的。

[0101] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,所述在容器顶部到高压区域的开口(配置为与加压的生物质预处理装置连接)适于允许生物质通过从所述开口由重力垂直落入所述容器中而进入所述装置。

[0102] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,所述在容器顶部到高压区域的开口具有

0.2-8平方米,如0.5-7平方米,例如1-6平方米,如2-5平方米或3-4平方米的截面积。

[0103] 由于预期用于用根据本发明的装置处理的生物质可能是非常粘性的,并且包含可能相互缠绕的细长的物料,例如稻草等,因此该容器允许生物质以安全和有效的方式进入内部而不具有堵塞在顶部的开口的任何风险是重要的。上述两个实施方式允许这一点。

[0104] 在本发明的排放装置的一个实施方式中,在使用中的所述容器适于允许液体、固体和蒸汽通过相同的出口通路离开容器。

[0105] 优选的是使用中的排放装置的容器适于允许液体、固体和蒸汽通过相同的通路离开容器。优选有利的是,该容器不包含用于将容器的内容物分离成不同部分,如蒸汽部分、固体部分和液体部分的装置(其中一个或多个部分通过自己的出口通路离开)。

[0106] 根据本发明的设备

[0107] 本发明还涉及一种设备。根据本发明的设备包含根据本发明的排放装置,其与水热预处理反应器相结合;

[0108] 其中所述的水热预处理反应器包含基本上水平地排列和具有在第一轴末端的用于生物质的入口和在与所述第一末端相反的第二轴末端的用于生物质的出口的圆筒;

[0109] 其中,所述圆筒在其内部包含可旋转的螺旋螺杆,所述螺旋螺杆被配置为用于将生物质从所述第一轴末端输送到所述第二轴末端;

[0110] 其中所述圆筒还包含一个或多个用于蒸汽和/或水的入口;

[0111] 其中在所述圆筒的第二轴末端的用于水热预处理的生物质的所述出口被连接至安排在所述排放装置的容器顶部的所述开口。

[0112] 在根据本发明的设备的一个实施方式中,所述设备包含一组连续排列的圆筒,各圆筒被基本上水平地排列和具有在第一轴末端的用于生物质的入口和在与所述第一末端相反的第二轴末端的用于生物质的出口;

[0113] 其中每个所述圆筒在其内部包含可旋转的螺旋螺杆,所述螺旋螺杆被配置为用于将生物质从所述圆筒的第一轴末端输送到所述第二轴末端;

[0114] 其中对于每个圆筒,在所述圆筒的第二轴末端的出口通过连接元件连接到随后圆筒的第一轴末端的所述入口;

[0115] 其中对于一组连续排列的圆筒中的最后一个圆筒,所述最后的圆筒的出口被连接到安排在所述排放装置的容器顶部的所述开口。

[0116] 在根据本发明的设备的一个实施方式中,所述连续排列的圆筒的组包含2-7,例如3-6如4-5个圆筒。

[0117] 在水热预处理反应器中使用一组圆筒提供使得允许在各种热和化学强度水平下的处理生物质。此外,一组圆筒可以比具有相当于一组圆筒的容积之和的容积的单个圆筒节省地面空间。

[0118] 在根据本发明的设备的一个实施方式中,各圆筒被安排在它的相继的圆筒的顶部;

[0119] 其中连接圆筒与它的相继的圆筒的各个连接元件基本上垂直地排列,从而使生物质在其从一个圆筒到其相继圆筒的过渡中自由落下。

[0120] 在水热预处理反应器的每个圆筒之间生物质的自由下落用于混合生物质,且因此更好地传热和更均匀地加热。

[0121] 根据本发明的用途

[0122] 本发明还涉及根据本发明的排放装置用于将预处理的生物质从较高压力转移到较低压力的用途。

[0123] 在一个实施方式中,该用途涉及在所述转移过程中抑制从生物质至水相中的C5-糖类如木聚糖物质的损失的目的。

[0124] 在另一个实施方式中,该用途涉及抑制糠醛形成和转移到液相中的目的。

[0125] 而在又一个实施方式中,这个用途涉及限制再固化木质素沉积的不利影响。

[0126] 根据本发明的方法

[0127] 本发明最后涉及一种用于将生物质从较高压力排放至较低压力的方法。此方法包括:

[0128] i)将来自较高压力环境的预处理的生物质加载到容器的上端,以在所述容器内获得包含生物质的下部含水浆料和上部气体部分;

[0129] ii)通过安排在所述容器内部的机械搅拌元件来执行在所述容器下部的所述含水浆料的机械搅拌;

[0130] iii)向容器中供给含水液体流;

[0131] iv)从所述容器的下部卸载包含预处理的生物质的含水浆料。

[0132] 在本发明的方法的一个实施方式中,该容器是基本上垂直定向的容器。

[0133] 由于热预处理的生物质在容器的顶部进入和在下端离开,和由于该容器的目的是降低生物质的温度,使该容器在垂直方向上具有相比于水平方向更大的延伸是有利的,从而在垂直方向上提供最大距离以使得生物质达到较低的温度。

[0134] 在本发明的方法的一个实施方式中,所述含水浆料的机械搅拌程度以确保在所述含水浆料的高度的特定垂直范围内的温度均衡的方式控制,其方式使得在所述含水浆料中存在40厘米或更大的高度垂直范围H,其中所述浆料的温度变化 ΔT 是30°C或更小。

[0135] 以上的H和 ΔT 值可以被解释为该装置均衡化所述容器的内容物的温度的能力的表示;H值越高和 ΔT 值越低,该装置均衡化所述容器的内容物的温度的能力越高。

[0136] 在本发明的方法的一个实施方式中,所述高度垂直范围H独立地是40-95厘米,如45-90厘米,例如50-85厘米,如55-80厘米,例如60-75厘米,如65-70厘米。

[0137] 在本发明的方法的一个实施方式中,所述浆料的温度变化 ΔT 独立地是0-30°C,如2-28°C,例如4-26°C,如6-24°C,例如8-22°C,例如10-20°C,如12-18°C,如14-16°C。

[0138] 已经证实高度垂直范围H和温度变化 ΔT 的这些范围是足够的并适合于预期的目的。

[0139] 在根据本发明的方法的另一个和可选的实施方式中(其一般适用而不考虑该方法所使用的排放装置的容器的内部容积和/或内部高度),存在于所述容器中的含水浆料的高度的特定垂直范围内的温度均衡以这样一种方式建立以使得存在50°C/米或更小的垂直温度梯度,如45°C/米或更小,例如40°C/米或更小,如35°C/米或更小,例如30°C/米或更小,例如25°C/米或更小;或20°C/米或更小。所述垂直温度梯度优选适用于在所述水性浆料中10厘米或以上,如15厘米或以上,如20厘米或以上,例如25cm或以上;或30厘米或以上的高度垂直范围H。所述垂直温度梯度优选存在于容器的浆料内容物的上半部分,如上面三分之一。

[0140] 在本发明的方法的一个实施方式中,所述方法是连续的工艺。

[0141] 连续的工艺是优选的,因为它提供了一种更有效的处理。

[0142] 如前面提到的,使木质纤维素生物质在第二代生物乙醇设备中进行水热预处理的目的是松解包含纤维素、半纤维素和木质素的聚合物结构,以使纤维素在后续处理步骤中更易于接近酶促水解中的酶。

[0143] 水热预处理的严苛度是温度和时间的函数;木质纤维素生物质进行水热预处理的时间越长,纤维素将变得更容易被酶攻击。同样地,水热预处理的温度越高,纤维素将变得更容易被酶攻击。

[0144] 为了更好地比较木质纤维素生物质的水热预处理中温度和处理时间的各种组合的严苛度,已经引入强度指数。

[0145] 强度指数被定义(在没有向水热预处理中添加酸或碱的情况下)为:

[0146] $\text{强度} = R_0 = t_r \text{ EXP}[(T_r - 100)/14.75]$

[0147] 其中 t_r 为预处理的反应时间,以分钟为单位,和其中 T_r 为预处理的反应温度,以摄氏度测定。一般,强度以log强度给出。

[0148] 根据本发明的装置、设备、用途和方法适合用于排放生物质,如木质素纤维素生物质,其已按照3.3-4.3的log强度,例如3.4-4.2的log强度,例如3.5-4.1的log强度,如3.6-4.0的log强度,例如3.7-3.9的log强度被预处理。

[0149] 然而,代表使得纤维素容易受到酶攻击的预处理程度的强度因子具有副作用,因为对应于该强度因子的预处理也造成生物质中存在的半纤维素降解为降解产物,如各种羧酸。

[0150] 因此,使纤维素易于受酶攻击和由此允许在后续的水解步骤中形成葡萄糖付出了生物质中存在的半纤维素转化为降解产物而损失的代价。

[0151] 在一些情况下,例如在待处理的生物质是为了在发酵工艺中用于发酵成乙醇或其他化学品(其中微生物将葡聚糖和半纤维素发酵成所需产物)的情况下,理想的是源自生物质的半纤维素变成降解产物的损失相对于水热预处理前原本存在于生物质中的半纤维素含量是小于40重量%,如小于35重量%,例如小于30重量%,如小于25重量%或小于20重量%。

[0152] 在其它的情况下,例如在待处理的生物质是为了在发酵工艺中用于发酵成乙醇或其他化学品(其中微生物仅将葡聚糖发酵成所需产物)的情况下,源自生物质的半纤维素变成降解产物的损失相对于水热预处理前原本存在于生物质中的半纤维素含量是40重量%或更多,例如45重量%或更多,例如50重量%或更多,例如55重量%或更多,例如60重量%或更多,例如75重量%或更多,或甚至80重量%或更多是可接受的。

[0153] 在本发明的方法的一个实施方式中,所述预处理的生物质喷射到管道中并由压力驱动而至进一步的处理步骤。

[0154] 在本发明的方法的一个实施方式中,所述预处理的生物质被喷射为浆料,其随后被压榨以回收随后再循环的水。

[0155] 在本发明的方法的一个实施方式中,所述喷射为浆料的预处理的生物质随后被压榨以回收所述生物质的纤维部分。

[0156] 在该实施方式的一个实施方式中,使用用于从液体中分离预处理的生物质的装置

回收所述生物质的纤维部分,其中所述用于分离预处理的生物质的装置选自于:压机,例如螺旋压机,如单或双螺杆压机、带式压机、鼓式过滤机、离心机或沉降式离心机。

[0157] 由于纤维部分包含有价值的碳源,理想的是从液相中分离该纤维部分。

[0158] 在这些实施方式的一个实施方式中,水或含水介质在分离中回收,并且任选在步骤iii)被返回到所述容器中以回收这种水或含水介质。

[0159] 该方法中水或含水介质的再循环节省了成本。

[0160] 在本发明的方法的一个实施方式中,通过使所述生物质经受升高的压力和温度而水热预处理所述生物质;其中进行所述的生物质的水热预处理不添加除水或蒸汽以外的任何酸、碱或其它化学品。

[0161] 在一个实施方式中,被载入所述容器上端的所述生物质在水热预处理之前已经在含水介质中进行浸泡操作,其中所述含水浸泡介质除了水以外不含有酸、碱或其它加入的化学品;或其中所述的浸泡介质包含pH值为3.0-7.5,例如pH值为3.5-7.0,如pH值为4.0-6.5,例如pH值为4.5-6.0或pH值为5.0-5.5的工艺水或水性介质。

[0162] 在本发明的方法的一个实施方式中,所述生物质是木质纤维素生物质。

[0163] 已被水热预处理的木质纤维素生物质特别适合用于本发明的方法。

[0164] 在本发明的方法的一个实施方式中,所述生物质已经以log强度3.3-4.3,如3.4-4.2,例如3.5-4.1,例如3.6-4.0,如3.7-3.9进行水热预处理。

[0165] 在本发明的方法中,可以通过包含由驱动装置驱动的搅拌元件的机械搅拌工具(如关于根据本发明的装置所公开的)来执行含水浆料的机械搅拌。

[0166] 在本发明的方法的一个实施方式中,该方法是通过使用根据本发明的排放装置进行;或者通过使用根据本发明的设备进行。

[0167] 现在详细参考用于说明本发明的目的的附图,图1示出了现有技术装置的侧视图,其用于将已经受加压处理的生物质排放至较低压力或大气压区域中。如图所示,该装置包含圆筒形排放容器1,并在顶部具有至高压区域的开口2,预处理的生物质通过其加入。在使用期间,该容器被部分地填充水或水溶液,并配备有喷嘴3。通过喷嘴3引入水或水溶液在出口孔5周围建立了湍流。出口孔5连通管道6,射出的预处理的生物质可以通过其输送。

[0168] 在图1所示的现有技术装置中,多个水喷嘴或喷口位于排放容器的侧面上。这些喷嘴或喷口用于在容器的底部部分上建立涡旋。通过这些喷嘴或喷口注入水或其他液体,以这样的方式在容器的下部建立这样的涡旋。典型地,通过这些喷嘴或喷口注入的水或液体的温度比沸腾温度略低。

[0169] 在容器的底部的至少一个出口孔或阀在水/生物质的混合物高速喷射到例如承载混合物至进一步的处理步骤的管道中时确保压力降。

[0170] 在图1所示的现有技术装置中,通过喷嘴加入液体将在容器内容物的液相中建立湍流4。该湍流导致建立液相的温度分层。这意味着,温度梯度将存在于液体中;在顶部位置具有相对高的温度和在较低的位置具有逐渐降低的温度。

[0171] 虽然在图1所示的现有技术装置提供了已在高温下预处理的木质纤维素生物质从高压区域向低压区域的便利转移,然而这一现有技术的装置不用于最佳地利用存在于纤维性生物质中的,因为已经发现,当使用这种装置用于处理预处理的木质纤维素生物质时,最初存在于纤维性木质纤维素生物质中的有价值的C5糖损失到液相中。

[0172] 图2a示出了根据本发明的排放装置100的实施方式的侧视图。图2a显示该排放装置100包含在该情况下垂直定向的圆筒形排放容器1。该容器包含顶端和底端。在顶端安排了到高压区域的开口2, 预处理的生物质可以通过其加入。在下端安排了多个入口开口3用于供给液体。在装置的下部设置了孔或阀5, 其被配置成喷射预处理的生物质, 任选地至管道中。

[0173] 在一些实施方式中, 排放容器利用加压密封直接固定到加压的生物质预处理装置上。或者, 加压的生物质预处理装置可通过管或其它的输送装置与排放容器连通。

[0174] 此外, 图2a显示, 该排放装置设置有机械搅拌工具10。在此情况下该机械搅拌工具10包含在所述容器的下部安排在所述容器内部的锥形螺杆形式的搅拌元件16(在图2a中未示出)。该搅拌元件被配置为提供所述容器的内容物的搅拌。

[0175] 该机械搅拌工具10还包含驱动装置14。该驱动装置是电动马达的形式, 其可以经由轴形式的连接元件18(在图2a中未示出)向所述搅拌元件16提供机械运动。如在图2a中所示, 该驱动装置14被安排在所述容器的外部。该搅拌元件和所述驱动装置由密封件分隔。

[0176] 容器1本身优选基本上是圆筒形或圆锥形的, 并且可以是适合于所要求的使用体积的任何尺寸。如本文所用的术语“基本上圆筒形或圆锥形”包含圆筒形和圆锥形部分的任意组合。例如, 顶部部分是圆筒形和底部部分是圆锥形的排放容器是如本文所用的基本上圆筒形或圆锥形的。在优选的实施方式中, 该排放容器适合于在生产规模的生物质预处理中使用和具有至少500升, 或至少700升, 或至少为2000升的容积。

[0177] 如本文所用的排放容器的“顶部”与加压的生物质预处理装置相连的末端, 而其中“底部”是生物质从其喷射的末端。生物质通过其喷射的孔或阀可以是单一开口或群聚在一个总的区域中的多个开口。在一些实施方式中, 可以使用多于一个出口孔或阀。

[0178] 在使用中, 该排放容器填充有一定量的水或水溶液, 优选占其总内部容积的约1/2至约2/3之间。在一些实施方式中, 该排放容器可以填充到其总内部容积的4/5。在可替代的实施方式中, 低填充水平是所期望的。然而, 优选的是填充水平超过沿容器侧面定位的入口开口的垂直位置, 使得蒸汽不直接接触这些开口。

[0179] 在高温下, 通常160-210°C之间, 和在高压下, 一般5和25个大气压之间, 在容器的顶部加入生物质。理想情况下, 预处理的生物质应具有足够的密度和/或其它性能以沉浸在排放容器内的水或水溶液中。在某些情况下, 调整非常长的颗粒(诸如草或稻草)的尺寸以达到快速沉降是有利的。

[0180] 如图2a中所示, 多个入口开口3位于排放容器的侧面。入口开口优选位于容器的下部。这些入口开口3起到加入水或含水液体的作用, 这将导致容器的热内容物的冷却。

[0181] 虽然可能只存在一个入口开口, 优选地向容器提供多个这样的入口开口, 如2、3、4、5、6、7或8个入口开口。

[0182] 通过这些入口开口注入的水或液体优选地比沸点略低, 优选约95°C。

[0183] 在优选的实施方式中, 该排放容器是基本上竖直取向的且生物质沉浸在液体中至容器底部。可选的实施方式可包含水平取向的排放容器。随着水/生物质的混合物高速地喷射至优选将混合物输送至进一步的处理步骤的管道中, 在容器下部的至少一个出口孔或阀5确保压力降。压力降单独足以驱动水/生物质混合物通过管道。

[0184] 因为在加压区域中的水是在高于沸点的温度下, 与系统其他部分中的压力相比,

从排放容器喷射的生物质和水的混合物可以含有细蒸汽泡,这有助于确保生物质通过管道运输而不堵塞。

[0185] 离开容器的水/生物质混合物通常由于在进入较低压力区域时的闪蒸而释放一些蒸汽。在优选的实施方式中,在通过管道输送到后续的处理步骤后,从水中过滤生物质。因此生物质可以以高干物质含量进行预处理,在排放过程中稀释成浆料,然后过滤返回到用于进一步处理的适当干物质含量。随之,可以回收从浆料过滤的水并再循环回到排放容器中。

[0186] 在排放容器的顶部的液体是非常热的,其中热量通过蒸煮的生物质引入。然而,在容器的底部,液体是比较凉的。

[0187] 图2b是图2a所示的装置的顶视图。因此,图2b示出了如从装置顶部的开口2所观察到的排放装置100。图2b示出了出口孔5,和机械搅拌工具的搅拌元件16被设置在容器的内部12中。这种情况下搅拌元件16是所述容器下部设置在所述容器内部的锥形螺杆的形式。

[0188] 图2c是从图2b的A-A切面所观察到的截面图。在图2c中看到在容器顶部的开口2,用于供给液体的入口开口3以及出口孔5。此外,示出了机械搅拌工具10的各种元件包含电动马达形式并设置在容器外部的驱动装置14、锥形螺杆形式和配置在容器内部的搅拌元件16、在机械搅拌工具的内部和外部部分之间提供耐压密封的密封件及连接驱动装置到搅拌元件的轴形式的连接元件18。

[0189] 包含搅拌元件16的机械搅拌工具对容器的内容物提供了相对剧烈的搅拌。从而该容器的内容物的这种搅拌使得能够消除温度的分层或梯度(否则其会存在于容器中浆料的整个垂直距离中(如根据WO2009/147512 A2的装置所遭遇的)),因为机械搅拌工具的激活将提供容器中的浆料的如此多的运动以使得差不多恒定的温度将存在于容器内浆料的整个特定垂直距离中。

[0190] 优选地,提供将允许搅拌工具10的功率逐步或连续地调节的工具,使得所述搅拌元件速度的相应的分步或连续的调节成为可能。

[0191] 除了较少的C5糖从生物质损失到容器内容物的液相中的这一事实,机械搅拌工具的装置还提供了用于该装置的更好的温度控制。

[0192] 在优选的实施方式中,该装置还包含安排在容器1中的一个或多个传感器,如温度传感器、NIR传感器、pH值传感器、电导率传感器、用于检测干物质含量的微波传感器、用于检测浆料或液体水平的高度一个或多个传感器,如 γ 传感器或压差传感器。

[0193] 还优选地,提供了具有可以,基于这些传感器数据输入特别地控制孔或阀5、入口开口3和搅拌元件16的速度的控制单元。

[0194] 其中设计和结构是简单的,需要相对少的机械部件和因此在生产中具有长的使用寿命的优选实施方式是更有利的。

[0195] 在优选的实施方式的典型用途中,排放容器中的水或水溶液的液位波动。在一些实施方式中,可以通过调整出口孔或阀的开口和/或通过喷嘴或喷口引入的流的速率来控制液位的波动。在一些实施方式中,可以通过调整出口孔的连续阀保持稳态水平。

[0196] 在优选的实施方式中,根据本发明的装置可以在连续的生物质处理中使用。如本文所用的术语“连续处理”,是指通过处理步骤的非脉冲的、相对恒定的原料流。

[0197] 实施例

[0198] 在丹麦凯龙堡的Inbicon示范工厂进行实验。

[0199] 本实施例说明了使用W0 2009/147512 A2中所公开的类型现有技术水力旋流器的水热预处理和随后排放木质纤维素生物质至较低大气压区域中的过程,然而通过并入包含在水力旋流器下部被安排在水力旋流器容器内部的搅拌元件的机械搅拌工具而改良。

[0200] 以两种不同的模式进行本实验;一种模式中没有采用搅拌工具;和另一种模式中应用搅拌工具。

[0201] 木质纤维素生物质的水热预处理

[0202] 小麦秸秆形式的木质纤维素生物质(切成大约40毫米的平均长度)被连续加载到反应器上用于在185-200°C下以1500公斤/小时的速率将生物质水热预处理20分钟。该反应器包含具有沿水平方向定向的轴向轴的圆筒。在圆筒内,悬置可旋转的螺旋输送机,它对反应器的内容物提供了从一端到另一端的总体水平运动。在水热预处理过程中,反应器内部压力保持在10-15巴。

[0203] 温度的均衡

[0204] 温度均衡化在W0 2009/147512 A2中公开的类型现有技术水力旋流器中方便地进行和如上所述地进行改良。

[0205] 水力旋流器,在下文中表示的“排放装置”,由垂直定向的圆筒状容器组成,其在下端包含圆锥形的端帽。排放装置在其上端连接于水热反应器,生物质和水从其中加载到排放装置中。排放装置具有2400毫米的内部高度、圆筒部分中1800毫米的内径和5700升的近似总容积。典型的填充水平为2800升至3900升。

[0206] 此外,该排放装置包含用于连续卸载排放装置的内容物的出口和用于工艺液体的五个入口。以这样一种方式设计用于工艺液体的入口以使得以其中没有应用搅拌工具的模式操作排放装置的过程中,入口水的入口流在排放装置的容器下部中产生内容物的循环或搅拌运动。这种效果是通过使相应的入口喷嘴具有朝向排放装置的容器的底部成轻微的角度而获得的。

[0207] 该循环或搅拌效果用于在排放装置的容器内产生温度梯度,以使得在排放装置的容器的上部存在的预处理生物质具有相对高的温度,而在排放装置的容器的下部存在的预处理生物质具有相对低的温度,从而当从顶部移动到底部时逐渐降低浆料的温度。在本实施例中使用的排放装置还包含管道回路,其开始于排放装置的容器的出口并包含形成与用于工艺液体的入口的回路连接的导管。该管道回路另外包含用于从液体中分离固体纤维性物质的装置。

[0208] 以这种方式,在所述排放装置的操作过程中,离开出口的材料包含工艺液体以及纤维性木质纤维素材料,而通过用于工艺水的入口进入排放装置的材料基本上仅包含液体。

[0209] 工艺水以5-45立方米/小时,例如10-40立方米/小时的速率通过用于工艺水的入口加载到所述装置的容器中。

[0210] 为了能够控制排放装置的操作,在排放装置的容器中设置一对伽马源和伽玛检测器。此外,在排放装置中包含压差监测系统。伽马源和伽玛探测器以及压差监测系统用于控制该排放装置的容器的加载水平的目的。

[0211] 温度传感器在排放装置的容器中按以下的垂直位置一个在另一个上方竖直地设置,零为排放装置的容器的底部:650毫米、880毫米、1110毫米、1340毫米、1570毫米、1800毫米、2030毫米、2260毫米。

[0212] 在本实施例中使用的排放装置配备有机械搅拌工具。机械搅拌工具包含由瑞典的Cellwood提供的Grubbens Rotorenhed 26/26GHP型的电动马达,其配备有安排在所述排放装置的容器内部的下部的锥形螺杆型转子形式的搅拌元件。该马达被连接到允许调整转速的频率变换器。

[0213] 该机械搅拌工具具有15千瓦的功效。

[0214] 马达被安排在水力旋流器的容器的外部。电动机和锥形螺杆型转子设置有能承受至少18巴的压力差的水冷却密封。

[0215] 以连续模式将水热处理的木质纤维素物料转移到排放装置,如通过水热反应器的螺杆的旋转速度所定义的。

[0216] 在所述排放装置的温度降低过程中,经由出口端口连续除去其内容物的部分。这一物流通过用于分离水热预处理的小麦秸秆的带式压机传导。来自该纤维压榨的保留的工艺水被传送到排放装置的入口端口之一,以产生循环工艺水的闭合回路。控制各个不同的流以不断地获得排放装置的容器中的载量,其对应于约1300-1700毫米的水平。

[0217] 该连续工艺允许运行多天,并以预定的时间间隔取出液体以及生物质样品用于进行分析。在这些运行的第一部分,未应用搅拌工具,这意味着搅拌工具没有提供搅拌,而在这些运行的后一部分,真正应用搅拌工具,即搅拌工具在这些后面部分中确实提供搅拌。

[0218] 预处理的生物质以其中没有应用搅拌工具的模式加工过程中,遭遇到排放装置中处理的不规则性。

[0219] 这些不规则性包括在排放装置的容器的内下侧形成厚的熔渣层和同时堵塞出口。堵塞和层形成可能是由于燃烧的木质素形成彼此粘附和粘附到排放装置的容器的内壁的聚集体。

[0220] 同时,控制排放装置以便获得生物质和液体的浆料的所需出口温度变得越来越困难。

[0221] 在实验过程中密切监测上述定义的容器内含水浆料的垂直水平处的温度。这些温度测量表明在排放装置的容器内的特定高度处不能够维持令人满意的稳定温度。

[0222] 在其中开启搅拌工具的运行的后面部分中,温度测量证明,在其中搅拌工具提供生物质浆料的搅拌的处理过程中,液相中存在非常不明显的温度梯度。事实上,相当恒定的温度水平存在于水力旋流器的整个下部“湿”相的各个水平处。

[0223] 在运行的后面部分,没有发生堵塞或厚层的积聚,并且没有控制排放装置以便获得生物质的所需出口温度的困难。

[0224] 化学分析和结果

[0225] 在连续的预处理期间以特定时间间隔收集液体部分和纤维部分的样品。

[0226] 根据(Sluiser,Hames等,2006,参见参考文献6)用配备来自Phenomenex的Rezex单糖柱的Dionex Ultimate 3000HPLC系统分析来自预处理的纤维部分的碳水化合物,和根据(Sluiser,Hames等,2005,见参考文献4)用配备有Rezex单糖柱的Dionex Ultimate 3000HPLC系统分析液体部分的碳水化合物和降解产物。

[0227] 通过将纤维部分悬浮在1:4比率的水和5mM硫酸溶液中来分析纤维部分的降解产物,和之后根据(Sluiters,Hames等2005,见参考文献4)用配备有Rezex单糖柱Phenomenex的Dionex Ultimate 3000HPLC系统进行分析。

[0228] 根据(Weiss,Stickel等,2009,见参考文献5)分析干物质和悬浮固体物质的量。图3描绘了关于固体部分的木聚糖含量测量的分析结果。图3说明,在40小时的时间跨度内在根据该实施例的运行的固体部分中,以各种不同时间间隔测量八次的木聚糖含量(由菱形点表示)。在前20小时,在搅拌工具处于关闭模式操作水力旋流器。在后20小时,在搅拌工具处于开启模式操作水力旋流器。

[0229] 图3表明,在其中搅拌工具没有提供搅拌的前20个小时的运行中,分离的固体部分的木聚糖含量平均约为5.0%(重量/重量)。

[0230] 然而,在其中搅拌工具被开启并确实向含水浆料提供搅拌的最后20个小时的运行中,分离的固体部分的木聚糖含量平均约为9.0%(重量/重量)。

[0231] 这种增加相当于80%的提高且仅归因于使用搅拌工具搅拌存在于排放装置中的含水浆料的效果。

[0232] 木聚糖的增加含量来源于半纤维素减少的分解和随后的增溶。木聚糖的含量增加意味着更多的糖可用于在预处理步骤的下游发酵成乙醇,从而导致乙醇产量的总体增加。

[0233] 图4示出了关于浆料的液体部分的糠醛浓度测量的分析结果。图4显示,在延续三个月(2011年9月至2011年12月)的时间段内和后来的约一个月(2012年2月)的时间内以不同时间间隔多次测定糠醛浓度(由菱形点表示)。在前一时期中,排放装置以关闭模式的搅拌工具操作。在后一时期中,排放装置以开启模式的搅拌工具操作。

[0234] 图4显示,在其中搅拌工具没有提供搅拌的前一时期中,分离的液体部分中的糠醛浓度平均为约1.8克/千克(固体、粗线;图的左手侧)。

[0235] 然而,在其中搅拌工具被开启并确实向含水浆料提供搅拌的后一时期中,分离的液体部分的糠醛含量平均为约1.15克/公斤(固体,粗线;图右手侧)。

[0236] 这种降低相当于糠醛浓度降低约36%,且仅归因于使用搅拌工具搅拌存在于排放装置中的含水浆料的效果。

[0237] 图4表明,当开启搅拌工具时,不仅糠醛浓度降低,而且另外,消除了液相中极高浓度糠醛的存在(如在少量的单一样品中呈现的)。

[0238] 液相中糠醛的浓度降低意味着,减少的糠醛量被固体材料携带到进一步的下游处理。由于糠醛用作发酵抑制剂,尽可能多的降低液相中的糠醛浓度将是有益的,因为这将导致整体增加的乙醇产量。

[0239] 图5a示出,在其中没有实施生物质浆料的搅拌的实施例的实验中,在稳态状况下,水力旋流器的容器内部出现的温度梯度。图5a显示相对于水力旋流器的容器的底部的各个不同高度(即650毫米、880毫米、1110毫米、1340毫米、1570毫米、1800毫米、2030毫米和2260毫米),温度传感器定位在该位置或高度处。关于每个温度传感器,在实验的特定时间测量温度。这些温度示于图5a中和如可以看到的,它们的范围从在容器的最高设置的传感器的187°C至最低设置的传感器的81°C。气相和液相之间的边界通过虚线表示,其对应于约1500mm的高度。

[0240] 图5a中显示,在没有采用生物质的机械搅拌的实验中,在容器的上部(即在气相以

及在液相的顶层中)生物质遇到相当高的温度(液相的顶层的温度测得为152°C)。

[0241] 因此,在其中没有采用生物质的机械搅拌的实验中,已经进行水热预处理并进入水力旋流器的生物质在该生物质“温度均衡化”至低于水的沸点的温度之前,在水力旋流器中在水力旋流器容器的液相中遭遇一些额外的“蒸煮”。这种附加的“蒸煮”因此加强了生物质在水热预处理反应器中已经受到的“蒸煮”,且因此加强了处理的总强度。这种额外的蒸煮导致C5-糖类从生物质流失到水性液体的不利影响和增加了水性液体中的糠醛浓度的不利影响,如图3和图4所证明的。

[0242] 图5b中示出,在该实施例的实验过程中,在稳态状况中,根据本发明的排放装置的容器的内部出现的温度梯度。图5b显示相对于本发明排放装置的容器的底部的各个不同高度(即650毫米、880毫米、1110毫米、1340毫米、1570毫米、1800毫米、2030毫米和2260毫米),温度传感器定位在该位置或高度处。关于每个温度传感器,在实验的特定时间测量温度。这些温度示于图5b中,且如可以看到的,它们的范围从在容器的最高设置的传感器处的181°C至在最低设置的传感器处的81°C。气相和液相之间的边界通过虚线表示,其对应于约1500mm的高度。

[0243] 图5b显示,在其中使用生物质的机械搅拌的实验中,相比于没有使用搅拌的实施例,该生物质一从上部气相落下降就会遭遇显著较冷的液相。如图5b中所呈现的,靠近其表面的液相具有91°C或更低的温度。

[0244] 在生物质水热预处理领域中普遍认为,低于100°C的生物质预处理温度几乎不产生强度,且因而对经受这样的温度的生物质不会造成纤维素的松解和半纤维素的降解。

[0245] 这意味着,相比于其中没有采用生物质的搅拌的实施例的情况,被排放至排放装置中的生物质将不会在排放装置自身的容器中发生额外的“蒸煮”。因此,利用在本实施例中所用的操作模式,生物质所经受的强度水平可以被更好地控制,因为生物质一旦进入排放装置的容器中,在预处理反应器中赋予的强度几乎立即停止。

[0246] 与其中采用和不采用生物质的搅拌的情况相关的不同温度梯度状况(分别如图5a和5b所示)至少部分地解释了如图3和4中所示的令人惊讶的发现,即对已经被加载到排放容器中的生物质浆料提供搅拌意味着一方面,在生物质的纤维部分中保留较高的木聚糖物质,以及在另一方面,较小程度的糠醛形成和糠醛到浆料的液相中的随后转移。

[0247] 本实施例的结果表明,通过对用于将预处理的生物质从较高压力排放至较低压力的现有技术的装置提供用于在处理木质纤维素生物质过程中均衡化容器内容物的水相中的各个不同高度处的温度差的机械搅拌工具,有可能显著减少生物质的纤维部分的木聚糖含量到液相中的损失。

[0248] 此外,该实验表明,同时水相中的糠醛含量显著降低。此外,已经发现,先前所遇到的与再凝固木质素的沉积相关的问题可被消除。

[0249] 应当理解,上面讨论的分别关于本发明的装置、设备、用途和方法的任何一个方面的所有特征和功效以及其任何实施方式也同样适用于本发明的那些方面中其它方面的发明。

[0250] 参考文献

[0251] 1.Y.Sun和J.Cheng,“Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production:a review”,Bioresource Technology(2002)83:1.

[0252] 2.Felby,C.,Klinke,H.B,Olsen,H.S等,“Ethanol from wheat straw cellulose by wetoxidation pretreatment and simultaneous saccharification and fermentation,APPLICATIONS OF ENZYMES TO LIGNOCELLULOSESICS,855卷,157-174页,2003版.

[0253] 3.Sluite,A.等,“Determination of Extractives in Biomass,”US National Renewable Energy Laboratory(NREL),Laboratory Analytical Procedure(LAP),发行日期2005年7月17日,NREL/TP-510-42619,2008年1月修订.

[0254] 4.Sluite,A.等,“Determination of Sugars,Byproducts,and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples,”US National Renewable Energy Laboratory(NREL),Laboratory Analytical Procedure(LAP),发行日期2006年12月8日,NREL/TP-510-42623,2008年1月修订.

[0255] 5.Weiss,N.D.等,“A simplified Method for the Measurement of Insoluble Solids in Pretreated Biomass Slurries.”,Appl.Biochem.Biotechnol.(2009),975-987:162(4).

[0256] 6.Sluite,A.等,“Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass,”US National Renewable Energy Laboratory(NREL),Laboratory Analytical Procedure(LAP),发行日期2008年4月25日,NREL/TP-510-42618,2008年4月修订.

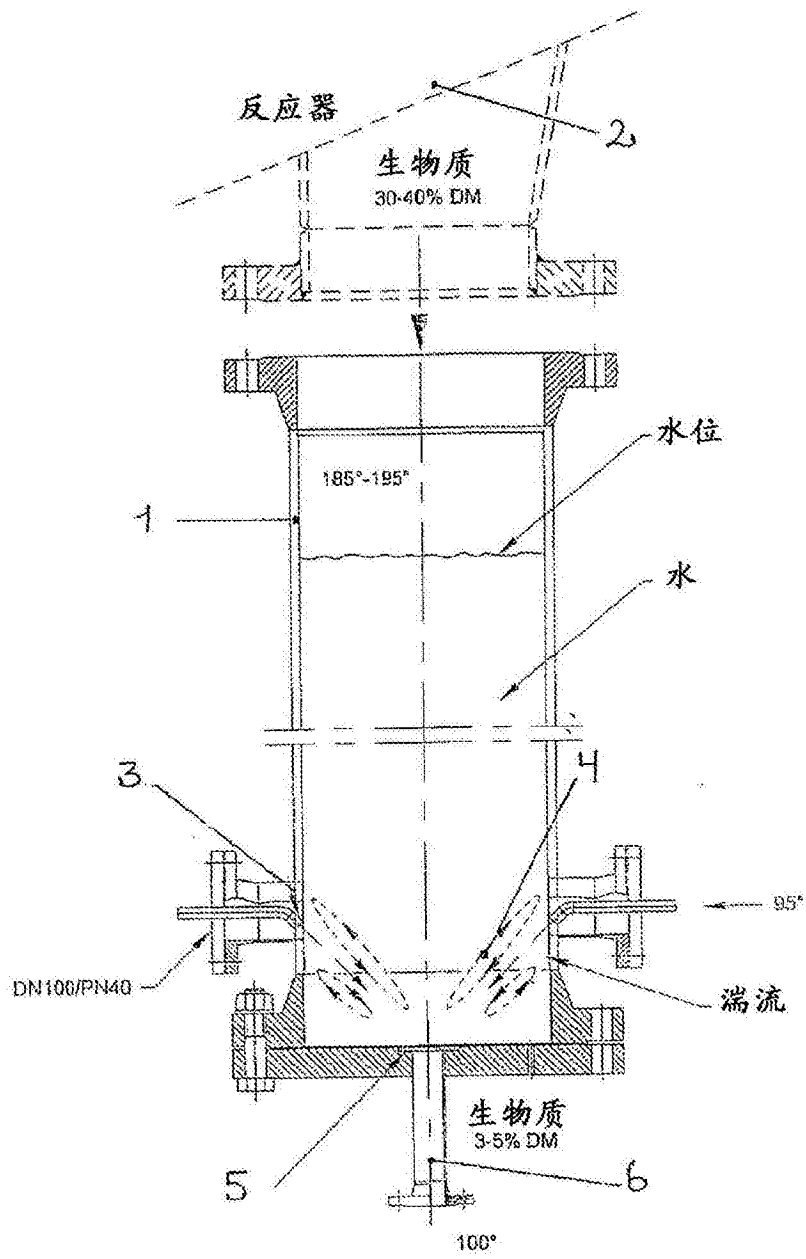


图1

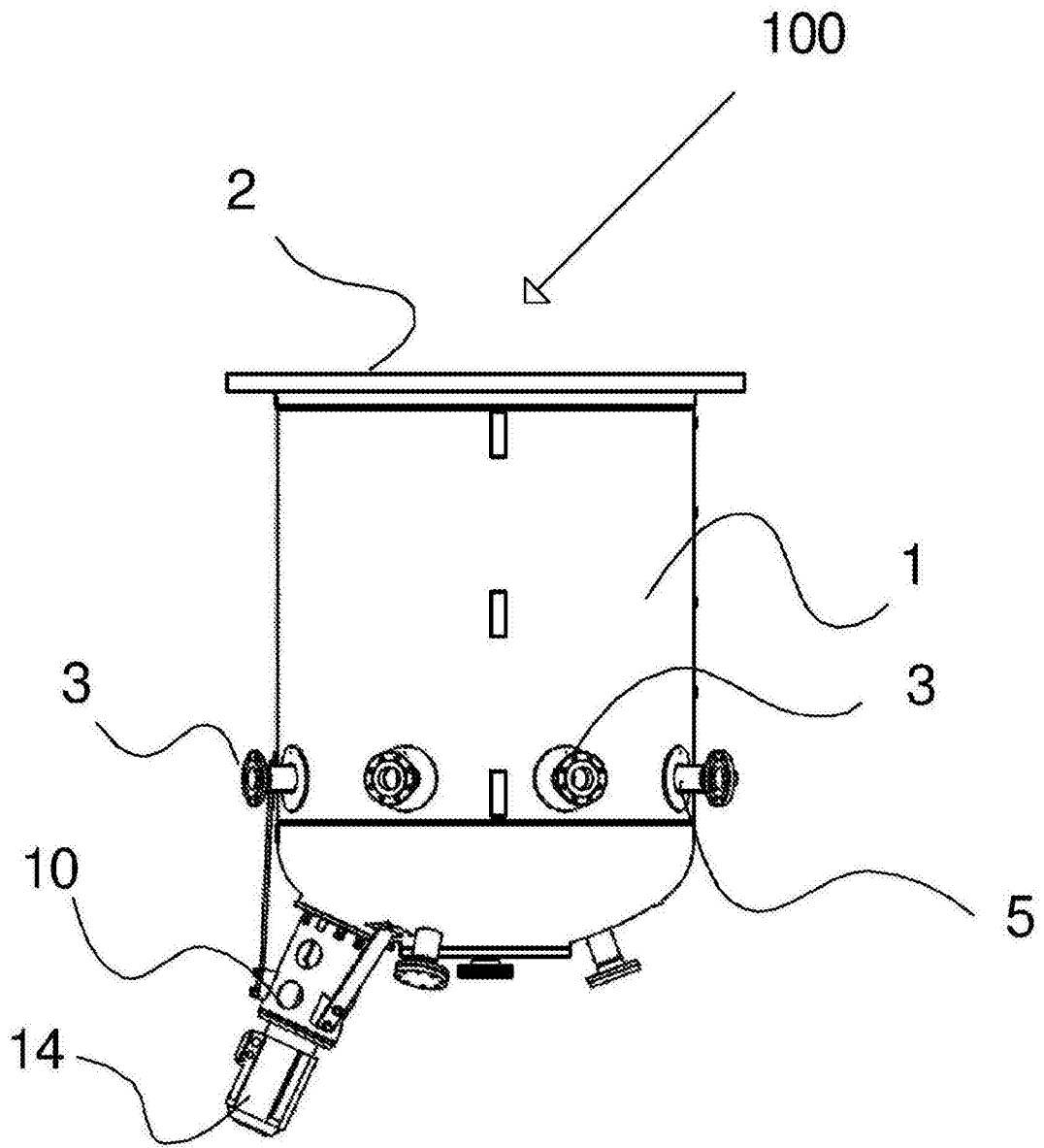


图2a

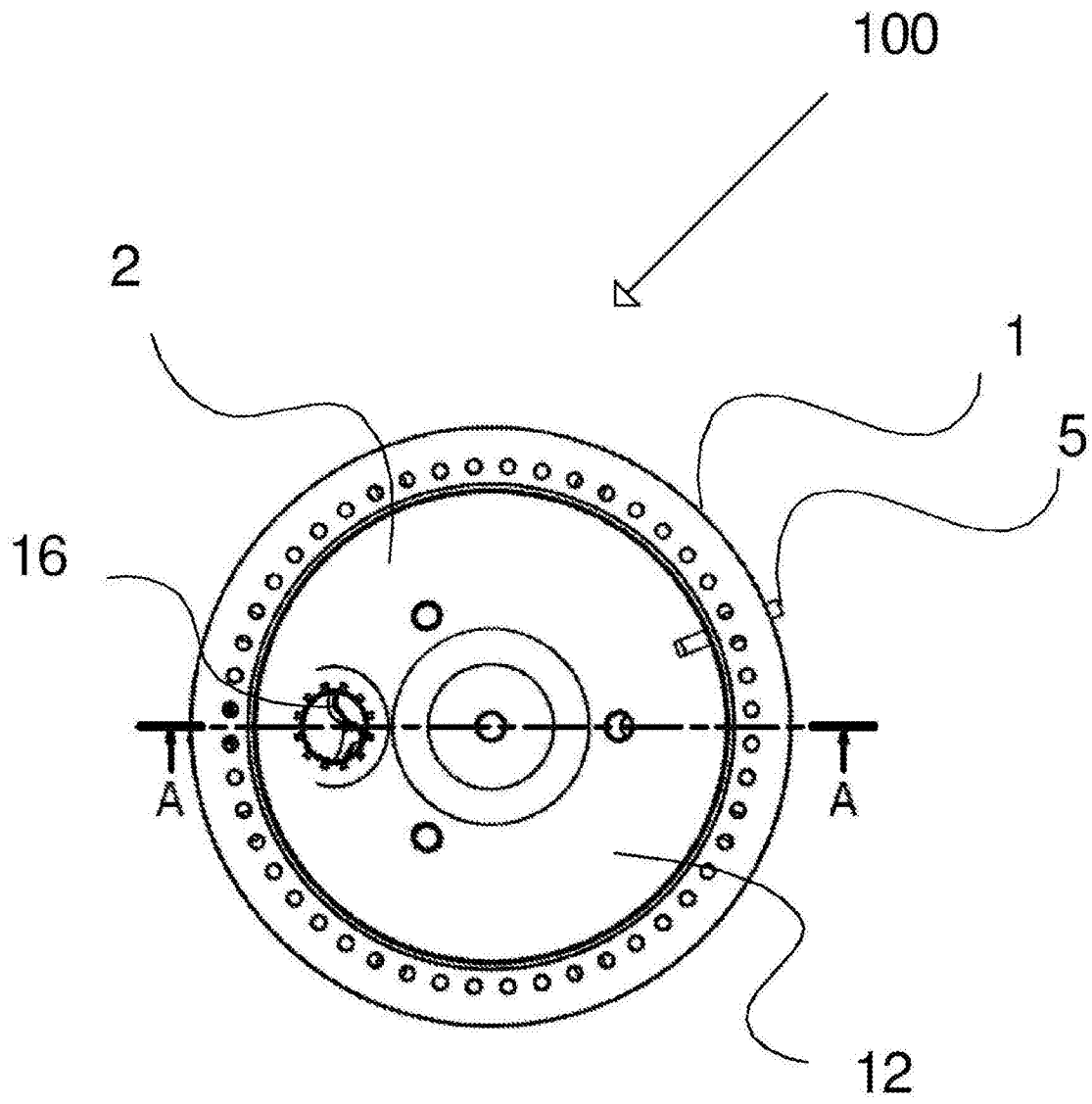


图2b

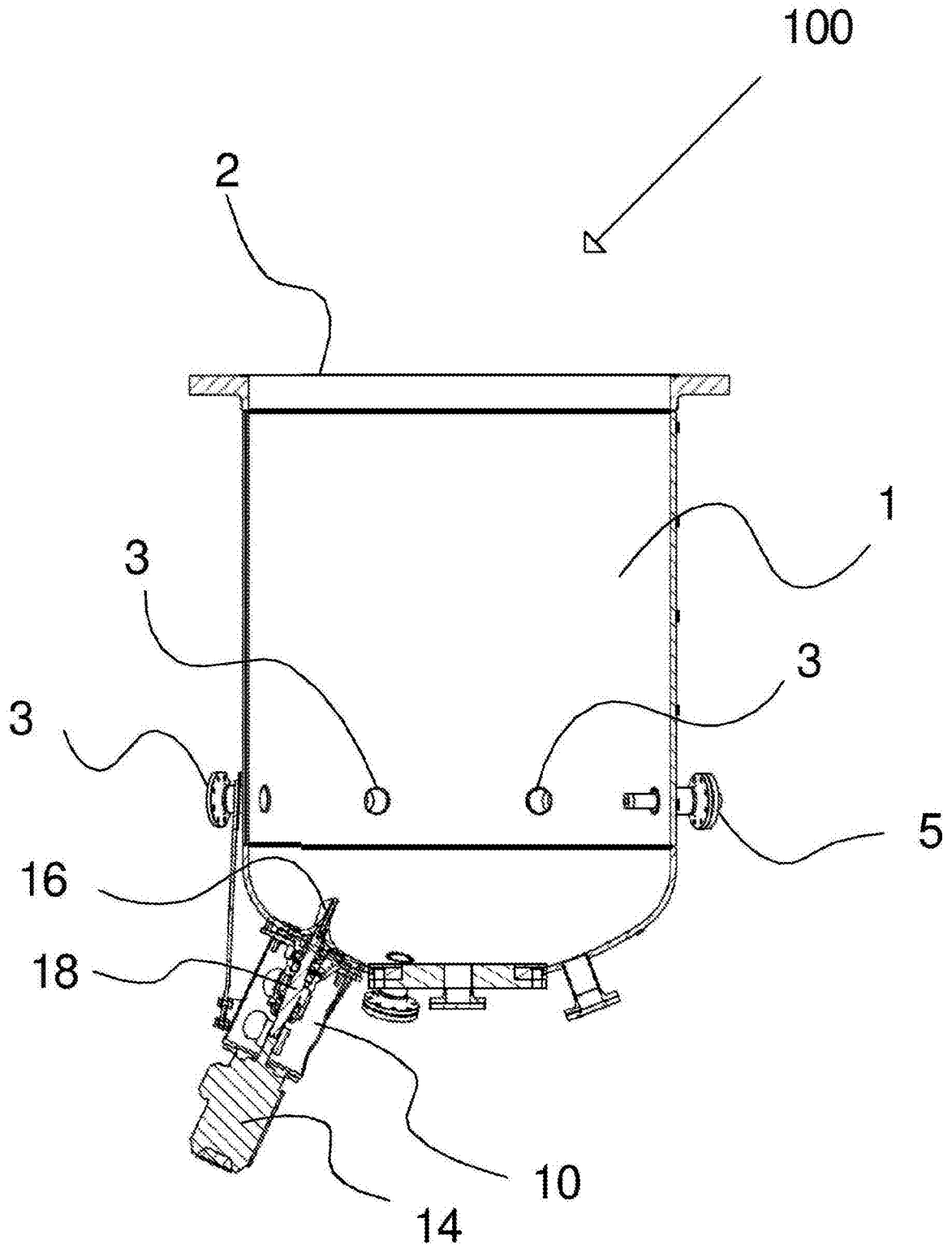


图2c

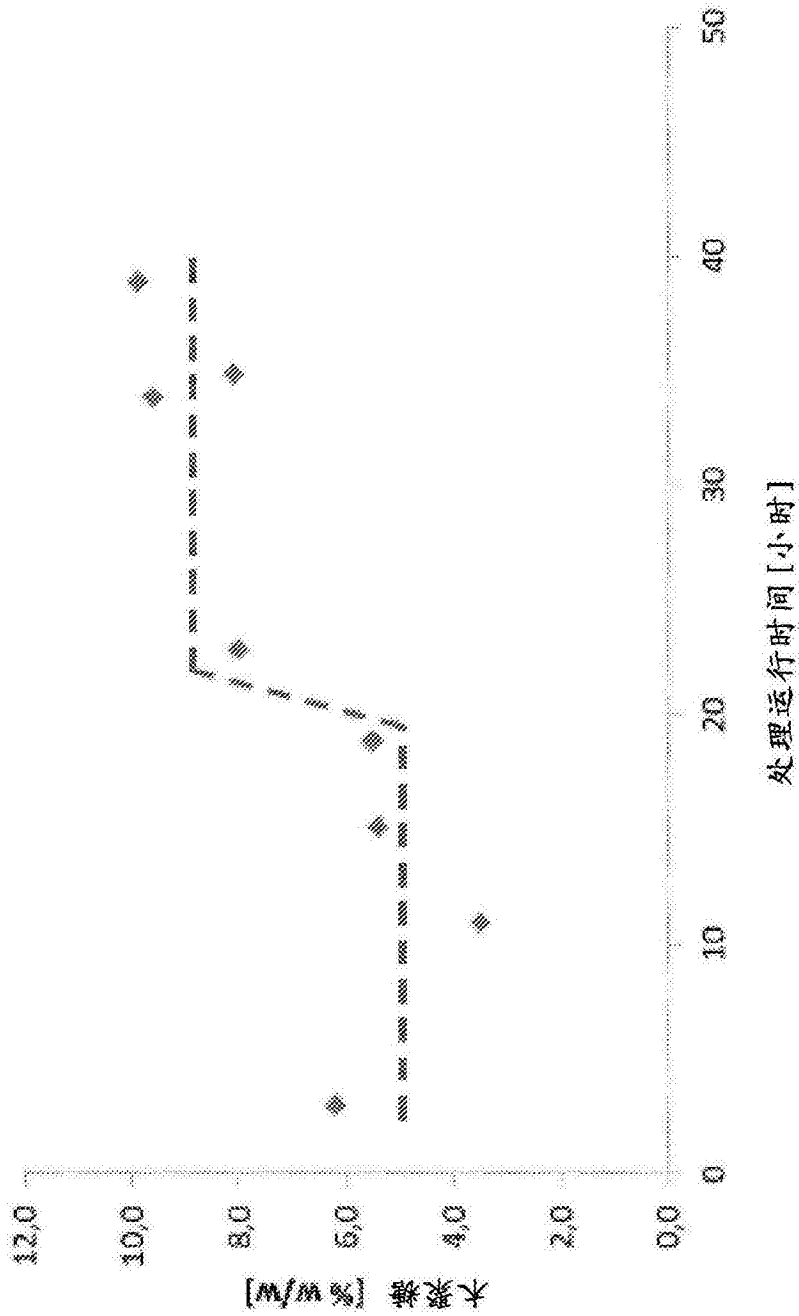


图3

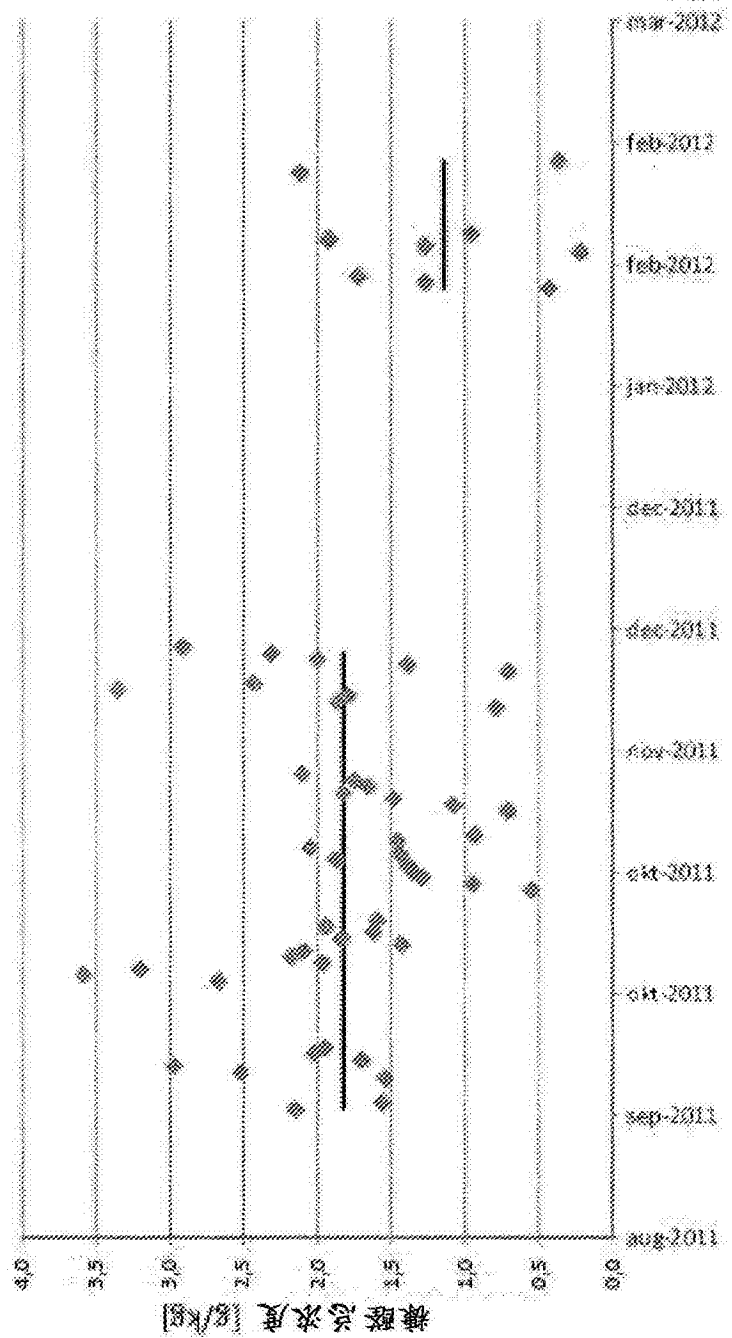


图4

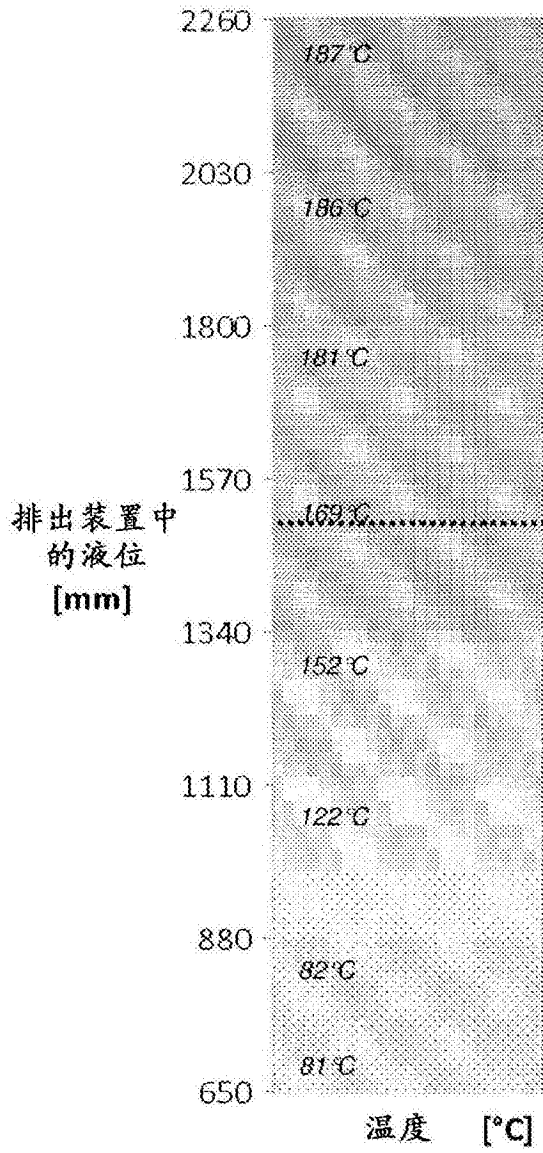


图5a

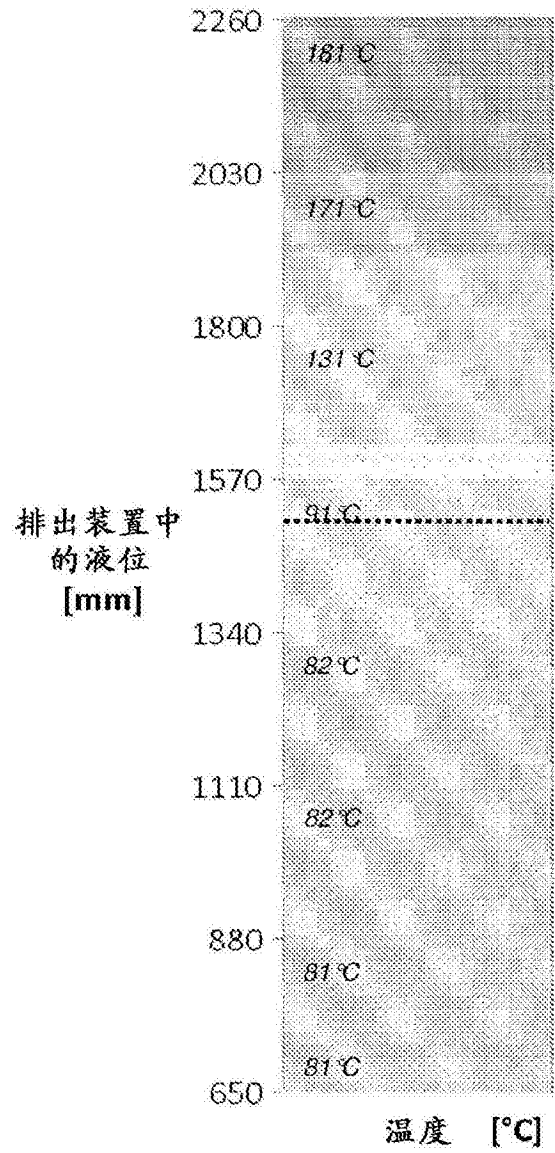


图5b