



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103180450 B

(45)授权公告日 2016.10.26

(21)申请号 201180050600.3

(73)专利权人 希乐克公司

(22)申请日 2011.10.18

地址 美国马萨诸塞州

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 M·梅多夫 T·马斯特曼

申请公布号 CN 103180450 A

(74)专利代理机构 北京市铸成律师事务所
11313

(43)申请公布日 2013.06.26

代理人 郝文博

(30)优先权数据

(51)Int.CI.

61/394,851 2010.10.20 US

C12P 7/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2013.04.22

WO 2009134816 A1,2009.11.05,

(86)PCT国际申请的申请数据

WO 2009140057 A2,2009.11.19,

PCT/US2011/056782 2011.10.18

审查员 王亦秋

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/054536 EN 2012.04.26

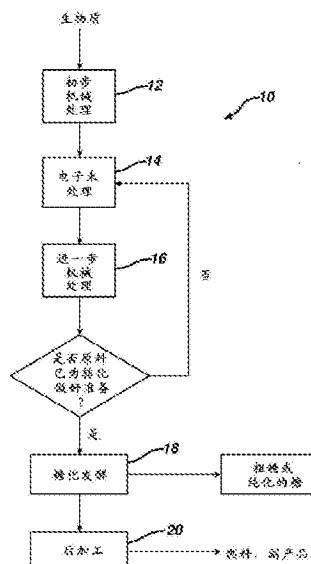
权利要求书2页 说明书15页 附图6页

(54)发明名称

通过用电子束照射来处理木质纤维素材料的方法

(57)摘要

提供了制造燃料的方法。这些方法经常使用难以加工的木质纤维素材料，例如作物残体和草。所述方法可以容易地在商业规模上以经济可行的方式，在一些情况下使用否则将作为废物丢弃的材料作为原料来实施。



1.一种方法,其包括:

用以1MeV或更小的电压及至少50kW的功率操作的电子束照射经机械处理的木质纤维素材料;

将所述经照射的木质纤维素材料常压浸泡在温度为至少70℃的水中至少6小时;以及

将浸泡过的经照射的木质纤维素材料与酶和/或微生物合并在容器中,所述酶和/或微生物利用所述经照射的木质纤维素材料产生产品;其中所述木质纤维素材料包括木质素、纤维素和半纤维素,并且

其中在产品形成期间半纤维素存在于所述容器中。

2.根据权利要求1所述的方法,其中照射以至少0.5毫拉德/秒的剂量率执行。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述木质纤维素材料包含玉米芯。

4.根据权利要求1所述的方法,其中所述木质纤维素材料包含玉米芯、玉米粒和玉米秆的混合物。

5.一种方法,其包括:

用至少0.5毫拉德/秒的剂量率的电子束照射经机械处理的木质纤维素材料,其中所述电子束以1MeV或更小的电压操作;

将经照射的木质纤维素材料常压浸泡在温度为至少70℃的水中至少6小时;以及

将所述浸泡过的经照射的木质纤维素材料与酶和/或微生物合并在容器中,所述酶和/或微生物利用所述经照射的木质纤维素材料产生产品;其中所述木质纤维素包括木质素、纤维素和半纤维素;并且

其中在产品形成期间半纤维素存在于所述容器中。

6.根据权利要求5所述的方法,其中所述电子束以至少150kW的功率操作。

7.根据权利要求5所述的方法,其中所述木质纤维素材料包含玉米芯。

8.根据权利要求5所述的方法,其中所述木质纤维素材料包含玉米芯、玉米粒和玉米秆的混合物。

9.一种方法,其包括:

用以小于3MeV的电压以及至少50kW的功率操作的电子束以至少0.5毫拉德/秒的剂量率照射经机械处理的木质纤维素材料;

将经照射的木质纤维素材料常压浸泡在温度为至少70℃的水中至少6小时;以及

将浸泡过的经照射的木质纤维素材料转移至罐中,并在所述罐中将所述木质纤维素材料分散在水性介质中,并且

利用酶糖化所述浸泡过的经照射的木质纤维素材料,同时利用喷射混合器搅拌所述罐的内容物;其中所述木质纤维素材料包括木质素、纤维素和半纤维素,并且

其中在产品形成期间半纤维素存在于所述容器中。

10.根据权利要求9所述的方法,其进一步包括在糖化后,在不将所述罐的内容物从所述罐中移出的情况下使所述内容物发酵,以产生醇。

11.根据权利要求9所述的方法,其进一步包括在糖化后从所述罐的内容物中分离出糖。

12.根据权利要求9所述的方法,其进一步包括在照射之前锤磨所述木质纤维素材料。

13.根据权利要求9所述的方法,其中所述木质纤维素材料包含玉米芯。

14. 根据权利要求9所述的方法,其中照射包括向所述木质纤维素材料递送约25至35毫拉德的总剂量。

15. 根据权利要求9所述的方法,其中照射包括多道次照射,每道次递送20毫拉德或更小的剂量。

16. 根据权利要求9所述的方法,进一步包括在糖化之后将所述罐的整体内容物转移至另一罐中,发酵所述另一罐中的内容物,以产生产品。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述产品为醇。

通过用电子束照射来处理木质纤维素材料的方法

[0001] 相关申请案

[0002] 本申请要求2010年10月20日提交的美国临时申请第61/394,851号的优先权。该临时申请的全部公开内容据此以引用的方式并入本文中。

[0003] 背景

[0004] 纤维素和木质纤维素材料在许多应用中大量地生产、加工和使用。通常，此类材料只使用一次，然后作为废物丢弃，或简单地被视为废弃材料，例如污水、甘蔗渣、锯末和秸秆。

发明概要

[0005] 一般来说，本发明涉及使用生物质，例如纤维素和木质纤维素材料，更具体地，通常难以加工的木质纤维素材料，例如作物残体和草制造燃料和其他产品的方法。本文所公开的方法可以容易地在商业规模上以经济可行的方式，在一些情况下使用否则将作为废物丢弃的材料作为原料来实施。

[0006] 本文所公开的方法的特征是对材料加工的四个方面的增强：(1)机械处理原料，(2)通过照射降低原料的不顺应性，(3)通过糖化将经照射的原料转化为糖，和(4)发酵该糖从而将该糖转化为其他产品，例如固体、液体或气体燃料，例如，可燃性燃料，或本文所描述的任何其他产品，例如，醇，如乙醇、异丁醇或正丁醇，糖醇如赤藓糖醇，有机酸，例如，氨基酸、柠檬酸、乳酸或谷氨酸，或它们的混合物。将两种或更多种本文所描述的增强以任何组合方式组合在一些情况下可进一步增强加工。

[0007] 在一些实施方式中，本文所公开的方法包括处理纤维素或木质纤维素材料以改变该材料的结构，所述处理通过用相对低的电压、高的功率的电子束辐射照射所述材料来进行。

[0008] 在一方面，本发明的特征是一种方法，其包括用在小于3MeV，例如，小于2MeV、小于1MeV，或0.8MeV或更小的电压及至少25kW，例如，至少30kW、40kW、50kW、60kW、65kW、70kW、80kW、100kW、125kW，或150kW的功率操作的电子束照射纤维素或木质纤维素材料，以及将经照射的纤维素或木质纤维素材料与酶和/或微生物合并在一起，所述酶和/或微生物利用经照射的纤维素或木质纤维素材料产生固体、液体或气体燃料或其他产品，例如，醇，如乙醇、异丁醇或正丁醇，糖醇，例如赤藓糖醇，或有机酸。

[0009] 一些实施方式包括一个或多个以下特征。该方法可进一步包括在将经照射的纤维素或木质纤维素材料与酶和/或微生物合并在一起之前，将经照射的纤维素或木质纤维素材料浸泡在温度为至少40℃，例如，60-70℃、70-80℃或90-95℃的水中。照射可以以至少0.5毫拉德/秒的剂量率执行。纤维素或木质纤维素材料可以例如包括玉米芯，或玉米芯、玉米粒和玉米秆的混合物。在一些情况下，该材料包括整个玉米植株。

[0010] 在另一方面，本发明的特征是一种方法，其包括用电子束照射纤维素或木质纤维素材料，将经照射的纤维素或木质纤维素材料浸泡在温度为至少40℃的水中，以及将经照射的纤维素或木质纤维素材料与酶和/或微生物合并在一起，所述酶和/或微生物利用经照

射的纤维素或木质纤维素材料产生燃料或其他产品,例如,醇,如乙醇、异丁醇或正丁醇,糖醇,如赤藓糖醇,或有机酸。

[0011] 一些实施方式包括一个或多个以下特征。在一些情况下,以小于3MeV,例如,小于2MeV或小于1MeV的电压,及至少25kW,例如,至少30kW、40kW、50kW、60kW、65kW、70kW、80kW、100kW、125kW,或150kW的功率操作电子束。照射可以以至少0.5毫拉德/秒的剂量率执行。纤维素或木质纤维素材料可以例如包括玉米芯,或玉米芯、玉米粒和玉米秆的混合物。在一些情况下,该材料包括整个玉米植株。

[0012] 在另一方面,本发明的特征是一种方法,其包括用电子束以至少0.5毫拉德/秒的剂量率照射纤维素或木质纤维素材料,以小于1.0MeV的电压操作所述电子束,并且还包括将经照射的纤维素或木质纤维素材料与酶和/或微生物合并在一起,所述酶和/或微生物利用经照射的纤维素或木质纤维素材料产生燃料或其他产品,例如,醇,如乙醇、异丁醇或正丁醇,糖醇,如赤藓糖醇,或有机酸。

[0013] 一些实施方式包括一个或多个以下特征。所述方法可进一步包括在将经照射的纤维素或木质纤维素材料与酶和/或微生物合并在一起之前,将经照射的纤维素或木质纤维素材料浸泡在温度为至少40℃,例如,60–70℃、70–80℃或90–95℃的水中。在一些情况下,以至少25kW,例如,至少30kW、40kW、50kW、60kW、65kW、70kW、80kW、100kW、125kW,或150kW的功率操作电子束。纤维素或木质纤维素材料可以例如包括玉米芯,或玉米芯、玉米粒和玉米秆的混合物。在一些情况下,该材料包括整个玉米植株。

[0014] 在进一步的方面,本发明的特征是一种方法,其包括用电子束照射纤维素或木质纤维素材料,所述纤维素或木质纤维素材料包含玉米芯、玉米粒和玉米秆,以及将经照射的纤维素或木质纤维素材料与酶和/或微生物合并在一起,所述酶和/或微生物利用经照射的纤维素或木质纤维素材料产生燃料或其他产品,例如,醇,如乙醇、异丁醇或正丁醇,糖醇,如赤藓糖醇,或有机酸。

[0015] 一些实施方式包括一个或多个以下特征。所述方法可进一步包括在将经照射的纤维素或木质纤维素材料与酶和/或微生物合并在一起之前,将经照射的纤维素或木质纤维素材料浸泡在温度为至少40℃,例如,60–70℃、70–80℃或90–95℃的水中。在一些情况下,以小于3MeV,例如,小于2MeV或小于1MeV的电压,及至少25kW,例如,至少30kW、40kW、50kW、60kW、65kW、70kW、80kW、100kW、125kW,或150kW的功率操作电子束。照射可以至少0.5毫拉德/秒的剂量率执行。在一些情况下,所述材料包括整个玉米植株,并且所述方法进一步包括通过收获整个玉米植株来获得纤维素或木质纤维素材料。

[0016] 在又一个进一步方面,本发明的特征是一种方法,其包括以至少0.5毫拉德/秒的剂量率用以小于3MeV,例如,小于2MeV或小于1MeV的电压,及至少25kW,例如,至少30kW、40kW、50kW、60kW、65kW、70kW、80kW、100kW、125kW,或150kW的功率操作的电子束照射纤维素或木质纤维素材料,将经照射的纤维素或木质纤维素材料转移至罐中,以及在所述罐中将纤维素或木质纤维素材料分散在水性介质中,以及糖化经照射的纤维素或木质纤维素材料,同时用喷射混合器搅拌该罐的内容物。

[0017] 一些实施方式包括一个或多个以下特征。所述方法可进一步包括,在糖化后,从罐的内容物中分离出糖,和/或使罐的内容物发酵,在一些情况下在不将内容物从罐中移出的情况下使罐的内容物发酵,以产生燃料或其他产品,例如醇,如乙醇、异丁醇或正丁醇,糖

醇,如赤藓糖醇,或有机酸。所述方法可进一步包括在照射之前锤磨纤维素或木质纤维素材料。纤维素或木质纤维素材料可包括玉米芯。照射可包括向纤维素或木质纤维素材料递送约25至35毫拉德的总剂量。照射可在一些情况下包括多道次(pass)照射,每道次递送20毫拉德或更小,例如,10毫拉德或更小,或5毫拉德或更小的剂量。所述方法可进一步包括在将经照射的纤维素或木质纤维素材料与微生物合并在一起之前,将经照射的纤维素或木质纤维素材料浸泡在温度为至少40℃的水中。

[0018] 在进一步的方面,本发明的特征是一种方法,其包括用电子束照射木质纤维素材料,所述木质纤维素材料包含玉米芯并且具有小于1mm的粒度,所述方法还包括将经照射的木质纤维素材料与酶和/或微生物合并在一起,所述酶和/或微生物利用经照射的木质纤维素材料产生燃料或其他产品,例如,醇,如乙醇、异丁醇或正丁醇,糖醇,如赤藓糖醇,或有机酸。

[0019] 在一些情况下,木质纤维素材料可包括例如木材、草(例如,柳枝稷)、谷物残体(例如,稻壳)、蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹子、剑麻、蕉麻、稻草、玉米芯、椰子毛、海藻、海草,和其中的任何物质的混合物。纤维素材料包括例如纸、纸制品、纸浆、诸如棉花的具有高 α -纤维素含量的材料,以及其中的任何材料的混合物。本文所描述的任何方法都可以利用纤维素与木质纤维素材料的混合物实施。

[0020] 除非另外定义,否则本文所使用的所有技术和科学术语都具有与本发明所属领域普通技术人员通常理解的含义相同的含义。虽然在本发明的实践或检测中可以使用与本文中所描述的方法和材料类似或等价的方法和材料,但是下面描述了合适的方法和材料。本文中所提到的所有公布、专利申请、专利和其他参考文献都以引用的方式完整地本文中。如果有冲突,则以包括定义的本说明书为准。此外,所述材料、方法和实例仅是说明性的,并不是要进行限制。

[0021] 本发明的其他特征和优点将从以下详细描述和权利要求书变得明显。

[0022] 附图简述

[0023] 图1是在用照射降低木质纤维素材料的不顺应性之前所述木质纤维素材料的图示。

[0024] 图2是在照射后图1中所示材料的图示。

[0025] 图3是示出生物质转化为产品和副产品的框图。

[0026] 图4是示出生物质的处理和经处理生物质在发酵过程中的应用的框图。

[0027] 图5、5A和5B是电子能量沉积(MeV cm²/g)与厚度x密度(g/cm²)的图表。

[0028] 详述

[0029] 使用本文所描述的方法,可加工木质纤维素生物质以生产燃料和其他产品,例如,本文所描述的任何产品。下面描述了可使用容易获得但可能很难通过诸如发酵的工艺加工的木质纤维素材料作为原料的系统和工艺。例如,在一些情况下,原料包括玉米芯,并且为了便于收获可包括整个玉米植株,包括玉米秆、玉米粒、叶和根。为了使此类材料能被加工成燃料,对该材料进行照射以降低它们的不顺应性,如用图解法在图1和2中示出的。如用图解法在图2中示出的,照射导致该材料中发生“断裂”,从而破坏保护纤维素免受酶攻击的介于木质素、纤维素和半纤维素之间的键结。

[0030] 在本文所公开的方法中,这个照射步骤包括用相对低的电压、高的功率的电子束

辐射,通常以相对高的剂量率照射木质纤维素材料。有利且理想地,照射设备是自屏蔽的(利用钢板而不是混凝土穹顶(vault)屏蔽)、可靠的、有电效率的,且可商购获得。在一些情况下,照射设备具有高于50%的电效率,例如,高于60%、70%、80%,或甚至高于90%的电效率。

[0031] 所述方法进一步包括机械处理原材料,并且在一些情况下机械处理经照射的材料。机械处理材料提供了相对匀质的细粒材料,其可分配在具有基本上均匀厚度的薄层中用于照射。机械处理还在一些情况下用于“打开”所述材料以增强它对酶攻击的敏感性,并且如果在照射后执行,则可以增加所述材料的断裂并因而进一步降低它的不顺应性。

[0032] 本文还讨论了对糖化和发酵过程的增强,包括在照射之后且在糖化之前煮沸、蒸煮或浸渍所述材料。

[0033] 用于处理生物质的系统

[0034] 图3示出将生物质,特别是具有大量纤维素和木质纤维素组分的生物质转化成有用中间体和产品的过程10。过程10包括例如通过锤磨初步机械处理原料(12),例如从而降低原料的尺寸,使得该原料可被分配在输送机上的薄均匀层中以便用电子束照射。然后用相对低的电压、高的功率的电子束辐射处理经机械处理的原料(14),从而例如通过使材料晶体结构中的键弱化或断裂来降低它的不顺应性。电子束器件可包括多个头(常称为角状物(horn)),如下面将详细讨论的。接着,对经照射的材料任选地进行进一步机械处理(16)。这个机械处理可与初步机械处理相同或不同。例如,初步处理可以是尺寸缩减(例如,切割)步骤,接着进行磨碎,例如,锤磨,或剪切步骤,而进一步处理可以是磨碎或碾磨步骤。

[0035] 然后如果期望在进一步加工之前有进一步结构变化(例如,不顺应性的降低),那么可以对所述材料进行进一步照射,以及在一些情况下进行进一步机械处理。

[0036] 接着,将经处理材料糖化为糖,并且使该糖发酵(18)。如果需要,可将一些或所有糖作为产品出售或将其掺入到产品中,而不是使其发酵。

[0037] 在一些情况下,步骤(18)的输出物是直接有用的,但在其他情况下,需要由后加工步骤(20)提供的进一步加工以产生燃料,例如乙醇、异丁醇或正丁醇,以及在一些情况下副产品。例如,在醇的情况下,后加工可涉及蒸馏,而在一些情况下可涉及变性。

[0038] 图4示出利用上述步骤生产醇的系统100。系统100包括生物质原料在其中经受初步机械处理(上面的步骤12)的模块102、经机械处理的原料在其中经受照射(上面的步骤14)的电子束器件104,和经结构改性的原料在其中经受进一步机械处理(上面的步骤16)的任选模块(未示出)。在一些实施方式中,经照射的原料未经进一步机械处理即加以使用,而在其他实施方式中,使经照射的原料返回至模块102中用于进一步机械处理而不是在单独的模块中进一步机械处理。

[0039] 在这些处理(其可以按需要重复多次以获得期望的原料性质)之后,将经处理的原料在糖化模块106中糖化为糖,并且将该糖递送至发酵系统108。在一些情况下,糖化和发酵在单一罐中执行,如USSN 61/296,673中所讨论的,该参考文献的全部公开内容以引用的方式并入本文。混合可以在发酵期间执行,在这种情况下该混合可以是相对温和(低剪切)的混合以便将对诸如酶和其他微生物的剪切敏感性成分的损害减至最低。在一些实施方案中,使用喷射混合,如USSN 61/218,832、USSN 61/179,995和USSN 12/782,692中描述的,该参考文献的全部公开内容以引用的方式并入本文中。在一些情况下,可以使用高剪切混合。在此类情况下,一般期望监控罐内容物的温度和/或酶活性。

[0040] 再次参考图3,发酵产生粗乙醇混合物,其流入储罐110中。使用汽提塔112从粗乙醇混合物中汽提水或其他溶剂以及其他非乙醇组分,然后使用蒸馏单元114,例如精馏器蒸馏乙醇。蒸馏可以通过真空蒸馏进行。最终,可以使用分子筛116干燥乙醇和/或进行变性(如果有必要),并且输出到期望的装运方法。

[0041] 在一些情况下,本文所描述的运输系统或其组件可以是便携的,以便所述系统可以从一个场所被运输(例如通过铁路、卡车,或海洋船舶)至另一个场所。本文所描述的方法步骤可以在一个或多个场所执行,并且在一些情况下所述步骤中的一个或多个步骤可以在运输中执行。此种可移动加工描述于美国第12/374,549号和国际申请第WO 2008/011598号中,所述参考文献的全部公开内容以引用的方式并入本文中。

[0042] 本文所描述的任何或所有方法步骤都可以在环境温度下执行。如果需要,可以在某些步骤期间采用冷却和/或加热。例如,可在机械处理期间冷却原料以增加其脆性。在一些实施方案中,在初始机械处理和/或后续机械处理之前、期间或之后采用冷却。冷却可以如12/502,629中所描述的那样执行,该参考文献的全部公开内容以引用的方式并入本文中。而且,可以控制发酵系统108中的温度以增强糖化和/或发酵。

[0043] 现进一步详细描述上述方法的各个步骤以及所使用的材料。

[0044] 机械处理

[0045] 原料的机械处理可以包括例如切割、碾磨(例如锤磨)、磨碎、按压、剪切或剁碎。合适的锤磨机可以从例如Bliss Industries以商品名ELIMINATORTMHammermill以及从Schutte-Buffalo Hammermill获得。

[0046] 初步机械处理步骤在一些实施方式中可以包括缩减原料的尺寸。在一些情况下,通过切割、剪切和/或切碎初步制备疏松原料(例如回收的纸或柳枝稷)。在这个初步制备步骤中,可以使用滤网和/或磁铁从进料流中去除过大或不希望的物体,例如岩石或铁钉。

[0047] 除了这种尺寸缩减(其可以在加工期间初期和/或后期进行)之外,机械处理还可有利地用于“打开”、“压紧”、破坏或碎裂所述原料材料,从而使所述材料的纤维素在结构改性处理期间更容易发生断链和/或晶体结构破裂。当被照射时,打开的材料也可能更容易被氧化。

[0048] 机械处理原料的方法包括例如碾磨或磨碎。碾磨可以使用例如锤磨机、球磨机、胶体磨机、圆锥或锥形磨机、盘磨机、轮碾机、Wiley碾磨机或谷物碾磨机进行。磨碎可以使用例如切割/撞击型磨碎机执行。磨碎机的具体实例包括石料磨碎机、销棒磨碎机、咖啡磨碎机和磨盘式磨碎机。磨碎或碾磨可以例如通过使销棒或其他元件往复移动来提供,在销棒碾磨机中就是这样。其他机械处理方法包括机械撕破或撕裂、对纤维施加压力的其他方法,和空气摩擦碾磨。合适的机械处理进一步包括任何其他使由先前的加工步骤引发的材料内部结构的破裂继续进行的技术。

[0049] 合适的切割/冲击型磨碎机包括可以商品名A10 Analysis Grinder和M10 Universal Grinder从IKA Works购得的那些。此类磨碎机包括在碾磨腔内以高速(例如大于30m/s,或甚至大于50m/s的速度)旋转的金属捣轮和刀片。碾磨腔在运转期间可以处于环境温度下或可以例如用水或干冰加以冷却。

[0050] 在一些实施方式中,在结构改性之前或之后例如用旋转切割机剪切原料。也可以将原料过筛。在一些实施方案中,剪切原料和使材料通过滤网是同时进行的。

[0051] 加工条件

[0052] 原料可以以干燥状态、水化状态(例如具有多达10重量%的吸收水)或湿润状态(例如具有介于约10重量%与约75重量%之间的水)进行机械处理。在一些情况下,原料可以在气体(如非空气的气体流或气氛),例如氧气或氮气或蒸汽下进行机械处理。

[0053] 在一些情况下,当原料被引入到其将在其中经受糖化的反应器中时可以处理该原料,例如,当该材料被进料到该反应器中时将蒸汽注入到该材料中或将蒸汽注入穿过该材料。

[0054] 一般优选在基本上干燥的条件(例如具有少于10重量%的吸收水,并且优选少于5重量%的吸收水)下机械处理原料,因为干纤维往往更易碎,并且因此较容易发生结构破裂。在优选的实施方案中,使用切割/冲击型磨碎机磨碎基本上干燥、结构上改性的原料。

[0055] 然而,在一些实施方案中,可以将原料分散在液体中并且进行湿润碾磨。该液体优选为经处理的原料将在其中被进一步加工,例如糖化的液体介质。一般优选在向液体介质中加入任何剪切或热敏感成分如酶和营养物之前终止湿润碾磨,因为湿润碾磨一般是相对高剪切过程。湿润碾磨可以利用热敏感成分执行,然而,只要使碾磨时间保持最低,和/或监控温度和/或酶活性即可。在一些实施方案中,所述湿润碾磨设备包括转子/定子配置。湿润碾磨机包括可从IKA Works, Wilmington, NC(www.ikausa.com)商购获得的胶体和锥形磨机。湿润碾磨在与本文所描述的浸泡处理组合使用时是特别有利的。

[0056] 如果需要,可以从任何包括木质素的原料中去除木质素。此外,为了帮助原料的分解,在一些实施方案中,可以在照射和/或机械处理之前、期间或之后冷却原料,如在12/502,629中描述的,该参考文献的全部公开内容以引用的方式并入本文中。此外或替代地,可用加热、化学品(例如无机酸、碱或强氧化剂如次氯酸钠)和/或酶处理原料。然而,在许多实施方案中,由于机械和结构改性处理的组合提供了不顺应性的有效降低,因此此类额外的处理是不必要的。

[0057] 经机械处理的原料的特性

[0058] 机械处理系统可以经配置用于生产具有特定特性,例如特定的体积密度、最大尺寸、纤维长宽比或表面积比的进料流。原料的一种期望特性是它的尺寸一般是均匀的,并且该尺寸足够小,使得该原料可经过电子束被运送在具有基本上均匀的厚度的层中,所述基本上均匀的厚度小于约20mm,例如,小于15mm、小于10mm、小于5mm,或小于2mm,优选为约1mm至10mm。优选当电压为3MeV至10MeV时,该层的厚度的标准偏差小于约50%,例如10%至50%。当该电压为约1MeV至3MeV时,优选该厚度的标准偏差小于25%,例如,10%至25%,并且当该电压小于1MeV时,优选该标准偏差小于10%。维持由图5-5B中的数据得到的在这些最大标准偏差范围内的样品厚度往往促进样品内的剂量均匀性。

[0059] 如果粉碎的原料为颗粒形式,则一般优选粉碎的原料的粒度相对小。例如,优选多于约75%、80%、85%、90%或95%的原料具有小于约1.0mm的粒度。还期望该粒度不要过于细小。例如,在一些情况下,少于约15%、10%、5%或2%的原料具有小于约0.1mm的粒度。在一些实施方式中,75%、80%、85%、90%或95%的原料的粒度为约0.25mm至2.5mm,或约0.3mm至1.0mm。一般来说,期望该颗粒不会太大以至于难以形成具有期望厚度的均匀层,并且不会太细小以至于需要花费不切实际的能量来粉碎原料材料。

[0060] 重要的是该层具有相对均匀的厚度,并且该材料本身具有相对均匀的粒度和密

度,因为材料厚度和密度与电子束穿透深度之间有关联。当使用相对低的电压的电子束时这种关联特别重要,因为电子束在经照射材料中的穿透随着电子的入射能量线性增加。结果,在1MeV和更小的加速电压下,剂量随着穿透深度的增加而显著降低。就大于500keV的剂量而言,该剂量往往随着在材料中的深度增加至大约最大电子射程的一半,并然后在电子已消耗其大部分动能的较大深度处降低至几乎为零。贯穿样品厚度的剂量均匀性可通过如下方式增加:提供如上所讨论的相对薄的样品,控制该样品的密度(优选较低的密度),并施加多道次辐射而不是单道次辐射,如下面进一步讨论的。

[0061] 在从0.4MeV至10MeV范围内的样品的深度-剂量分布在图5-5B中示出。这些深度-剂量曲线的形状可由数个有用的射程参数界定。R(opt)是出射剂量等于入射剂量的最佳厚度。R(50)为出射剂量为最大剂量的一半时的厚度。R(50e)为出射剂量为入射剂量的一半时的厚度。通过使用下列线性方程,可以以用于工业应用的足够的精确度使这些参数与入射电子能量E关联:

[0062] $R(\text{opt})=0.404E-0.161$

[0063] $R(50)=0.435E-0.152$

[0064] $R(50e)=0.458E-0.152$

[0065] 其中电子射程值以 g/cm^2 表示并且电子能量值以MeV表示。

[0066] 影响剂量均匀性的另一个重要参数是材料的密度。给定能量的电子在密度较小的材料中的穿透深度大于在密度较大的材料中的穿透深度。本文所讨论的机械处理是有利的,因为它们往往降低原料材料的体积密度。例如,经机械处理的材料的体积密度可以小于约 $0.65\text{g}/\text{cm}^3$,例如,小于 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、小于 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、小于 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$,或甚至小于 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 。在一些实施方式中,该体积密度为约 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。使用ASTM D1895B测定体积密度。

[0067] 也可以利用机械处理增大材料的BET表面积和孔隙率,从而使材料更容易受到酶攻击。

[0068] 在一些实施方案中,经机械处理的生物质材料的BET表面积大于 $0.1\text{m}^2/\text{g}$,例如,大于 $0.25\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $1.75\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $35\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $60\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $75\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $200\text{m}^2/\text{g}$,或甚至大于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0069] 经机械处理的原料在结构改性之前或之后的孔隙率可以,例如,大于20%、大于25%、大于35%、大于50%、大于60%、大于70%,例如,大于80%、大于85%、大于90%、大于92%、大于94%、大于95%、大于97.5%、大于99%,或甚至大于99.5%。

[0070] 在每次机械处理之后以及在结构改性之后,该材料的孔隙率和BET表面积一般增大。

[0071] 电子束处理

[0072] 如上所讨论,对原料照射以改性它的结构并从而降低它的不顺应性。照射可以例如降低原料的平均分子量、改变原料的晶体结构(例如,通过使结构内部形成微裂缝,其可能改变或可能不改变如通过衍射方法测得的结晶度),和/或增大原料的表面积和/或孔隙率。在一些实施方案中,结构改性降低原料的分子量和/或增大原料的氧化水平。

[0073] 电子束照射提供非常高的流通量,而相对低的电压/高的功率的电子束装置的使用消除了对昂贵穹顶屏蔽物的需要(此类装置是“自屏蔽”装置)并且提供安全高效的工艺。

虽然该“自屏蔽”装置确实包括屏蔽物(例如,金属板屏蔽物),但是它们不需要构建混凝土穹顶,从而大大减少资本支出并且常常允许使用现有制造设施,而不需要昂贵的修改,这种修改可能往往降低不动产的价值。

[0074] 使用标称能量小于10MeV,例如,小于7MeV、小于5MeV,或小于2MeV,例如,约0.5MeV至1.5MeV、约0.8MeV至1.8MeV,或约0.7MeV至1MeV的电子束装置执行照射。在一些实施方式中,该标称能量为约500keV至800keV。

[0075] 电子束具有相对高的总束功率(所有加速头的组合束功率,或如果使用多个加速器,则所有加速器和所有头的组合束功率),例如,至少25kW,例如,至少30kW、40kW、50kW、60kW、65kW、70kW、80kW、100kW、125kW,或150kW。在一些情况下,该功率甚至高达500kW、750kW,或甚至1000kW或更高。在一些情况下,该电子束具有1200kW或更高的束功率。

[0076] 这种高总束功率通常通过利用多个加速头实现。例如,电子束装置可以包括两个、四个或更多个加速头。作为一个实例,电子束装置可以包括四个加速头,其中的每个加速头的束功率均为300kW,总束功率为1200kW。各具有相对低的束功率的多个头的使用阻止材料的温度过度升高,从而阻止材料燃烧,并且还增加贯穿材料层厚度的剂量均匀性。

[0077] 照射期间的温度升高值由下列公式控制:

$$\Delta T = D(\text{ave})/c$$

[0079] 其中:

[0080] ΔT 是绝热温升,

[0081] $D(\text{ave})$ 是以kGy(J/g)表示的平均剂量,以及

[0082] c 是以J/g°C表示的热容量

[0083] 因而,在使不顺应性良好地降低的高剂量照射与避免材料燃烧之间存在平衡,材料燃烧不利地影响可从材料获得产品的产率。通过使用多个头,可利用相对低的单道次剂量照射材料,各道次之间存在让热量从材料上消散出去的时间,同时该材料仍然接受相对高的总辐射剂量。

[0084] 剂量率是照射过程的另一个重要因素。吸收的剂量D与G值(每100eV吸收的电离能所产生或破坏的分子或离子数量)和被照射材料的分子量M_r相关,如由下列方程式所表示的:

$$D = N_a (100/G) e / M_r$$

[0086] 其中:

[0087] N_a 是阿伏伽德罗常数(分子个数/摩尔),

[0088] 100/G是每个反应性分子吸收的电子伏特的数量,

[0089] e 是以库仑表示的电子电荷(也是从电子伏特到焦耳的转换因子),以及

[0090] M_r 表示以克表示的质量/摩尔。

[0091] $N_a = 6.022 \times 10^{23}$ 并且 $e = 1.602 \times 10^{-19}$,因而上面的方程式可以改写为:

$$D = 9.65 \times 10^6 / (M_r G)$$

[0093] 因为照射使得分子量降低,并且如上所示,吸收的剂量与分子量成反比,所以当材料被照射时,随着时间的推移,需要增大水平的辐射能量来使分子量进一步渐进地降低。因此,为了减少不顺应性降低过程所需的能量,期望尽可能快地照射。一般来说,优选以大于约0.25毫拉德每秒,例如,大于约0.5毫拉德每秒、0.75毫拉德每秒、1毫拉德每秒、1.5毫拉

德每秒、2毫拉德每秒、5毫拉德每秒、7毫拉德每秒、10毫拉德每秒、12毫拉德每秒、15毫拉德每秒,或甚至大于约20毫拉德每秒,例如,约0.25毫拉德每秒至2毫拉德每秒的剂量率执行照射。较高的剂量率一般需要较高的线速度,以避免材料热分解。在一个实施方式中,对于约20mm的样品厚度(体积密度为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的粉碎的玉米芯材料),加速器被设定为3MeV、50mA束电流,并且线速度为24英尺/分钟。

[0094] 在一些实施方式中,期望在照射期间冷却材料。例如,在材料被例如螺杆挤出机或其他输送设备输送的时候可以对其进行冷却。

[0095] 在一些实施方案中,执行照射直到材料接受至少5毫拉德,例如至少10毫拉德、20毫拉德、30毫拉德或至少40毫拉德的总剂量为止。在一些实施方案中,执行照射直到材料接受约10毫拉德至约50毫拉德,例如,约20毫拉德至约40毫拉德,或约25毫拉德至约30毫拉德的剂量。在一些实施方式中,25毫拉德至35毫拉德的总剂量是优选的,其理想地在几秒钟内施加,例如,以5毫拉德/道次施加,每道次施加约1秒。施加大于7毫拉德/道次至8毫拉德/道次的剂量在一些情况下可导致原料材料热降解。

[0096] 使用如上所讨论的多个头,可以在多道次,例如,由几秒钟的冷却间隔开的10至20毫拉德/道次,例如,12至18毫拉德/道次的两道次,或者7至12毫拉德/道次,例如,9至11毫拉德/道次的三道次施加辐射。如上所讨论,以数个相对低的剂量而不是一个高剂量施加辐射往往阻止材料过度加热,并且还增大贯穿材料厚度的剂量均匀性。在一些实施方式中,在每道次期间或之后搅拌或以其他方式混合材料,并然后在下一道次之前再次将其平滑成均匀层以进一步增强剂量均匀性。

[0097] 在一些实施方案中,将电子加速至例如,大于光速的75%,例如,大于光速的85%、90%、95%,或99%的速度。

[0098] 在一些实施方案中,本文所描述的任何加工发生在获得时就保持干燥或已经例如使用加热和/或减压干燥的木质纤维素材料上。例如,在一些实施方案中,在 25°C 和50%相对湿度下测量,纤维素和/或木质纤维素材料具有小于约5重量%的滞留水。

[0099] 辐射可以在纤维素和/或木质纤维素材料暴露于空气、富氧空气或甚至氧气本身时施加,或被惰性气体如氮气、氩气或氦气覆盖时施加。当期望最大化氧化时,利用氧化环境,如空气或氧气,并且优化与辐射源的距离以使反应性气体形成,例如臭氧和/或氮的氧化物最大化。

[0100] 电子束加速器可例如从IBA、Belgium, 和NHF Corporation, Japan获得。

[0101] 电子束可以例如由静电发生器、联级发生器、感应变频机、具有扫描系统的低能量加速器、具有线性阴极的低能量加速器、线性加速器和脉冲加速器产生。

[0102] 为了提供更有效的解聚过程,提供双道次电子束照射可能是有利的。例如,原料运送装置可以引导下面的原料(干燥或浆液形式)并且以与初始运送方向相反的方向引导。多道次系统可以允许加工较厚的材料层并且可以提供贯穿该层厚度的更均匀的照射。

[0103] 电子束照射装置可以产生固定光束或扫描光束。具有大扫描长度和高扫描速度的扫描光束可能是有利的,因为这将有效地代替大的、固定的光束宽度。进一步地,可得到0.5m、1m、2m或更大的可用扫描宽度。

[0104] 超声处理、热解、氧化、蒸汽爆破

[0105] 如果需要,除了照射之外,还可以使用一种或多种超声处理、热解、氧化,或蒸汽爆

破工艺来进一步在结构上改性经机械处理的原料。这些工艺详细描述于美国第12/429,045号中,其全部公开内容以引用的方式并入本文中。

[0106] 糖化和发酵

[0107] 糖化

[0108] 为了将经处理的原料转化成可以被容易发酵的形式,在一些实施方式中,首先用糖化剂,例如酶将原料中的纤维素水解成低分子量的碳水化合物,如糖,这个过程称为糖化。用酶处理包括纤维素的经照射的木质纤维素材料,所述处理例如通过将该材料与酶合并在介质中,例如合并在水溶液中来进行。如上所讨论,优选在糖化期间使用喷射混合来搅拌木质纤维素材料、介质和酶的混合物。

[0109] 在一些情况下,在糖化之前,在热水中煮沸、浸渍,或蒸煮经照射材料。优选地,将经照射材料浸泡在温度为约50°C至100°C,优选约70°C至100°C的水中。浸泡(例如煮沸或浸渍)可以执行任何期望的时间,例如,约10分钟至2小时,优选30min至1.5小时,例如,45min至75min。在一些实施方式中,浸泡时间为至少2小时,或至少6小时。一般来说,水的温度越高,该时间将越短。

[0110] 不需要向水中添加任何溶胀剂或其他添加剂,实际上如此做将会增加成本并且在一些情况下如果该添加剂对糖化和/或发酵中使用的微生物有害,则可能对进一步加工产生有害影响。

[0111] 一般来说,为了简化加工,在环境温度下执行浸泡。然而,如果需要,可以在升高的压力下,例如在压力锅条件下,加工水与经照射材料的混合物。

[0112] 在浸泡之后,将该混合物冷却或让该混合物冷却直至达到用于发酵的合适的温度,例如,用于酵母菌的约30°C,或用于细菌的约37°C。

[0113] 发酵

[0114] 在糖化后,使糖化过程产生的糖发酵从而产生例如一种(多种)醇、糖醇如赤藓糖醇,或有机酸,例如,乳酸、谷氨酸或柠檬酸或氨基酸。酵母菌和发酵单胞菌属(*Zymomonas*)细菌例如可以用于发酵。其他微生物讨论在下面的材料部分中。

[0115] 酵母菌的最佳pH为约pH4至5,而发酵单胞菌属的最佳pH为约pH5至6。典型的发酵时间为约24至96小时,温度在26°C至40°C的范围内,然而嗜热微生物偏好较高的温度。

[0116] 如上所讨论,在发酵期间可以使用喷射混合,并且在一些情况下糖化与发酵在同一罐中执行。

[0117] 在糖化和/或发酵期间可以添加营养物,例如,USSN 61/365,493中描述的基于食品的营养物包,所述参考文献的全部内容以引用的方式并入本文中。

[0118] 可以使用可移动的发酵罐,如在美国第12/374,549号和国际申请第WO 2008/011598号中描述的。类似地,糖化设备可以是可移动的。进一步地,糖化和/或发酵可以在输送期间部分或完全地进行

[0119] 后加工

[0120] 蒸馏

[0121] 在发酵之后,可以使用例如“醪塔”蒸馏所得流体以使乙醇和其他醇与大部分水和残余固体分离。流出醪塔的蒸气可以为例如35重量%乙醇并且可以被进料到精馏塔中。来自精馏塔的接近共沸的(92.5%)乙醇和水的混合物可以使用气相分子筛纯化至纯(99.5%)乙

醇。可以将醪塔底部残留物传送至三效蒸发器的第一效。精馏塔回流冷凝器可以为该第一效提供热量。在第一效之后，可以使用离心机分离固体并且在旋转干燥器中进行干燥。可以将离心机流出液的一部分(25%)回收用于发酵并且将其余部分传送至第二和第三蒸发器效。大部分蒸发器冷凝液可以作为相当干净的冷凝液返回至该过程，只分离一小部分至废水处理以防止低沸点化合物的积聚。

[0122] 中间体和产品

[0123] 可利用本文所公开的工艺生产的产品的具体实例包括但不限于氢气、醇(例如一元醇或二元醇，如乙醇、正丙醇或正丁醇)、糖(例如葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖，以及它们的混合物)、生物柴油、有机酸(例如乙酸、柠檬酸、谷氨酸，和/或乳酸)、烃类、副产品(例如蛋白质，如纤维素分解蛋白质(酶)或单细胞蛋白质)以及其中的任何物质的混合物。其他实例包括羧酸(如醋酸或丁酸)、羧酸盐、羧酸和羧酸盐和羧酸酯(例如甲酯、乙酯和正丙酯)的混合物、酮、醛、 α 、 β -不饱和酸(如丙烯酸)和烯烃如乙烯。其他醇和醇衍生物包括丙醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、这些醇中的任何醇的甲酯或乙酯。其他产品包括糖醇(例如，赤藓糖醇)、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、乳酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、3-羟基丙酸、任何所述酸的盐以及任何所述酸和相应盐的混合物。

[0124] 上述产品彼此之间的任何组合，和/或上述产品与其他产品之间的任何组合可包装在一起并作为产品出售，所述其他产品是可通过本文所描述的工艺或其他方式制备的产品。可以将该产品组合，例如混合、掺和或共溶解或可以将该产品简单地包装在一起或一起出售。

[0125] 在出售本文所描述的任何产品或产品组合之前，可以例如在纯化或分离后或甚至在包装后对所述产品或产品组合进行照射，例如以对所述的一种(多种)产品消毒或杀菌和/或以使可能存在于所述一种(多种)产品中的一种或多种潜在的不期望的污染物失效。此种照射可以例如采用小于约20毫拉德，例如，约0.1毫拉德至15毫拉德，约0.5毫拉德至7毫拉德，或约1毫拉德至3毫拉德的剂量。

[0126] 本文所描述的工艺可以产生多种可用于产生待用于工厂其他部分(热电联产)或在开放性市场上出售的蒸汽和电力的副产物流。例如，从燃烧副产物流产生的蒸汽可用于蒸馏过程。作为另一个实例，从燃烧副产物流产生的电力可用来为预处理中使用的电子束发生器供电。

[0127] 用来产生蒸汽和电力的副产物源自整个所述工艺的许多来源。例如，废水的厌氧消化可产生甲烷含量高的沼气和少量废弃生物质(污泥)。作为另一个实例，糖化后和/或蒸馏后固体(例如，从预处理和主要过程残留下来的未转化的木质素、纤维素和半纤维素)可以用作燃料，例如作为燃料燃烧。

[0128] 材料

[0129] 原料材料

[0130] 原料优选为木质纤维素材料，尽管本文所描述的工艺也可以与纤维素材料，例如，纸、纸制品、纸浆、棉花，和这些物质中的任何物质的混合物，以及其他类型的生物质一起使用。本文所描述的工艺特别可与木质纤维素材料一起使用，因为这些工艺特别有效地降低木质纤维素材料的不顺应性并允许此类材料以经济上可行的方式被加工成产品和中间体。

[0131] 在一些情况下，木质纤维素材料可以包括例如，木材、草(例如柳枝稷)、谷物残体

(例如稻壳)、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹子、剑麻、蕉麻、稻草、玉米芯、玉米秆、椰子毛、海藻、海草,和这些物质中的任何物质的混合物。

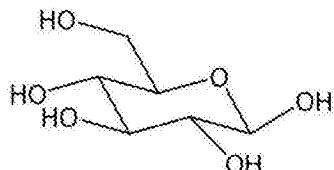
[0132] 在一些情况下,木质纤维素材料包括玉米芯。经磨碎或锤磨的玉米芯可以散布在具有相对均匀厚度的层中用于照射,并且在照射后容易分散在介质中用于进一步加工。为了便于收获和收集,在一些情况下使用整个玉米植株,包括玉米秆和玉米粒,并且在一些情况下甚至包括该植物的根部系统。

[0133] 有利地,在玉米芯或含有大量玉米芯的原料的发酵过程中不需要另外的营养物(除氮源,例如尿素或氨以外)。

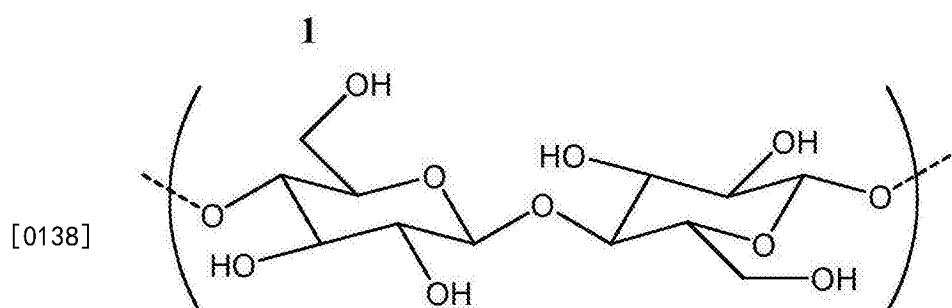
[0134] 玉米芯在粉碎之前和之后也较容易输送和分散,并且与诸如干草和草的其他原料相比具有较小的在空气中形成爆炸混合物的倾向。

[0135] 其他生物质原料包括淀粉材料及微生物材料。

[0136] 在一些实施方案中,生物质材料包括碳水化合物,该碳水化合物是或包括具有一个或多个 β -1,4-连键并具有介于约3,000与50,000之间的数均分子量的材料。此种碳水化合物是或包括纤维素(I),纤维素(I)通过 β (1,4)-糖苷键的缩合从(β -葡萄糖1)衍生而得。这种连键本身与存在于淀粉和其他碳水化合物中的 α (1,4)-糖苷键有差异。



[0137]



[0138]

I

[0139] 淀粉材料包括淀粉本身例如玉米淀粉、小麦淀粉、马铃薯淀粉或大米淀粉,淀粉衍生物,或包括淀粉的材料如可食用的食物产品或作物。例如,淀粉材料可以是秘鲁胡罗卜、荞麦、香蕉、大麦、木薯、葛、酢酱草(oca)、西米、高粱、普通家用马铃薯、甘薯、芋头、山药,或一种或多种豆类,如蚕豆、扁豆或豌豆。任何两种或更多种淀粉材料的掺和物也是淀粉材料。

[0140] 在一些情况下,生物质是微生物材料。微生物来源包括但不限于含有或能够提供碳水化合物(例如纤维素)源的任何天然存在或经基因修饰的微生物或有机体,例如原生生物,例如动物原生生物(例如原生动物,如鞭毛虫、变形虫、纤毛虫和孢子虫)和植物原生生物(例如海藻,如alveolates、chlorarachniophytes、隐藻、裸藻、灰藻、定鞭藻、红藻、stramenopiles和viridaeplantae)。其他实例包括海草、浮游生物(例如大型浮游生物、中

型浮游生物、小型浮游生物、微型浮游生物、超微型浮游生物和超微微型浮游生物(femtoplankton))、浮游植物、细菌(例如革兰阳性细菌、革兰阴性细菌和极端微生物)、酵母菌和/或这些的混合物。在一些情况下,微生物生物质可以从天然来源,例如海洋、湖泊、水体例如咸水或淡水,或在陆地上获得。替代地或此外,微生物生物质可以从培养系统,例如大规模干燥和湿润培养系统获得。

[0141] 本文所描述的任何生物质材料的掺和物可以用于制备本文所描述的任何中间体或产品。例如,纤维素材料与淀粉材料的掺和物可以用于制备本文所描述的任何产品。

[0142] 糖化剂

[0143] 纤维素酶能够降解生物质,并且可能来源于真菌或细菌。合适的酶包括来自以下的纤维素酶:杆菌属(*Bacillus*)、假单胞菌属(*Pseudomonas*)、腐质霉属(*Humicola*)、镰刀菌属(*Fusarium*)、梭孢壳菌属(*Thielavia*)、枝顶孢属(*Acremonium*)、金孢子菌属(*Chrysosporium*)和木霉属(*Trichoderma*),并且包括腐质霉属、鬼伞属(*Coprinus*)、梭孢壳菌属、镰刀菌属、毁丝霉属(*Myceliophthora*)、枝顶孢属、头孢霉属(*Cephalosporium*)、节格孢属(*Scytalidium*)、青霉属(*Penicillium*)或曲霉属(*Aspergillus*)(参见,例如EP 458162)的物种,特别是由选自以下物种的菌株产生的那些:特异腐质霉(*Humicola insolens*)(二级分类为嗜热节格孢(*Scytalidium thermophilum*),参见,例如美国专利第4,435,307号)、灰盖鬼伞菌(*Coprinus cinereus*)、尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*)、嗜热毁丝菌(*Myceliophthora thermophila*)、大型亚灰树花菌(*Meripilus giganteus*)、太瑞斯梭孢壳霉菌(*Thielavia terrestris*)、枝顶孢菌属某个种(*Acremonium* sp.)、桃色枝顶孢(*Acremonium persicinum*)、*Acremonium acremonium*、*Acremonium brachypenium*、*Acremonium dichromosporum*、*Acremonium obclavatum*、*Acremonium pinkertoniae*、*Acremonium roseogriseum*、*Acremonium incoloratum*和棕色枝顶孢(*Acremonium furatum*);优选来自物种特异腐质霉DSM 1800、尖孢镰刀菌DSM 2672、嗜热毁丝菌CBS 117.65、头孢霉菌属某个种RYM-202、枝顶孢菌属某个种CBS478.94、枝顶孢菌属某个种CBS 265.95、桃色枝顶孢CBS169.65、*Acremonium acremonium* AHU 9519、头孢霉菌属某个种CBS 535.71、*Acremonium brachypenium* CBS 866.73、*Acremonium dichromosporum* CBS 683.73、*Acremonium obclavatum* CBS 311.74、*Acremonium pinkertoniae* CBS 157.70、*Acremonium roseogriseum* CBS 134.56、*Acremonium incoloratum* CBS 146.62和棕色枝顶孢CBS 299.70H。纤维素分解酶还可以从金孢子菌属(*Chrysosporium*),优选*Chrysosporium lucknowense*的菌株获得。此外,可以使用木霉属(*Trichoderma*)(特别是绿色木霉(*Trichoderma viride*)、里氏木霉(*Trichoderma reesei*)和康宁木霉(*Trichoderma koningii*))、嗜碱杆菌(*alkalophilic Bacillus*)(参见,例如美国专利第3,844,890号和EP 458162)和链霉菌(参见,例如EP 458162)。

[0144] 发酵剂

[0145] 在发酵中使用的一种(多种)微生物可以是天然微生物和/或工程微生物。例如,该微生物可以是细菌(例如纤维素分解细菌)、真菌(例如酵母菌)、植物或原生生物(例如海藻)、原生动物或类真菌原生生物(例如黏菌)。当有机体相容时,可以利用有机体的混合物。

[0146] 合适的发酵微生物具有将碳水化合物(如葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖、寡糖或多糖)转化成发酵产品的能力。发酵微生物包括以下菌属的菌株:酵母菌属某些

种(*Sacchromyces spp.*)，例如酿酒酵母(*Sacchromyces cerevisiae*)(面包酵母(baker's yeast))、糖化酵母(*Saccharomyces distaticus*)、葡萄汁酵母(*Saccharomyces uvarum*)；克鲁维酵母属(*Kluyveromyces*)，例如物种马克斯克鲁维酵母(*Kluyveromyces marxianus*)、脆壁克鲁维酵母(*Kluyveromyces fragilis*)种；念珠菌属(*Candida*)，例如伪热带念珠菌(*Candida pseudotropicalis*)和*Candida brassicae*、树干毕赤酵母菌(*Pichia stipitis*)（休哈塔假丝酵母(*Candida shehatae*)的亲缘菌）；棒孢酵母属(*Clavispora*)，例如物种葡萄牙棒孢酵母(*Clavispora lusitaniae*)和*Clavispora opuntiae*；管囊酵母属(*Pachysolen*)，例如物种嗜鞣管囊酵母(*Pachysolen tannophilus*)；酒香酵母属(*Bretannomyces*)，例如物种克劳森酒香酵母(*Bretannomyces clausenii*)*(Philippidis, G.P., 1996, Cellulose bioconversion technology, in Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Wyman, C.E., 编著, Taylor & Francis, Washington, DC, 179–212)*。

[0147] 可商购获得的酵母菌包括例如Red Star®/Lesaffre Ethanol Red(可从Red Star/Lesaffre, USA获得)、FALI®(可从Fleischmann's Yeast, Burns Philip Food Inc., USA的一个部门获得)、SUPERSTART®(可从Alltech, 即现在的Lallemand获得)、GERT STRAND®可从Gert Strand AB, Sweden获得)和FERMOL®(可从DSM Specialties获得)。可以使用诸如丛梗孢酵母(*Moniliella pollinis*)的酵母菌生产糖醇如赤藓糖醇。

[0148] 还可以在发酵中使用细菌，例如运动发酵单胞菌(*Zymomonas mobilis*)和嗜热梭菌(*Clostridium thermocellum*)*(Philippidis, 1996, 上文)*。

[0149] 其他实施方案

[0150] 已经描述了本发明的许多实施方案。然而，应理解，在不脱离本发明的精神和范围的条件下可以作出各种修改。

[0151] 例如，可以根据原料的木质素含量调整本文所讨论的任何加工步骤的工艺参数，例如如在美国临时申请第61/151,724号和美国第12/704,519号中公开的，所述参考文献的全部公开内容以引用的方式并入本文中。

[0152] 此外，除了糖和醇之外还可以使用本文所描述的工艺制造多种多样的产品和中间体，或者可以使用本文所描述的工艺制造多种多样的产品和中间体以作为糖和醇的替代。可使用本文所描述的工艺制造的中间体或产品包括能量、燃料、食品和材料。产品的具体实例包括，但不限于，氢气，醇(例如一元醇或二元醇，如乙醇、正丙醇或正丁醇)，例如含有大于10%、20%、30%或甚至大于40%的水的水化或含水醇，木糖醇，糖，生物柴油，有机酸(例如醋酸和/或乳酸)，烃类，副产品(例如蛋白质，如纤维素分解蛋白质(酶)或单细胞蛋白质)，以及任意组合或任何相对浓度的这些物质中的任何物质的混合物，所述的任何物质任选地与任何添加剂，例如燃料添加剂组合。其他实例包括羧酸(如醋酸或丁酸)、羧酸盐、羧酸和羧酸盐和羧酸酯(例如甲酯、乙酯和正丙酯)的混合物、酮(例如丙酮)、醛(乙醛)、α,β不饱和酸(如丙烯酸)和烯烃(如乙烯)。其他醇和醇衍生物包括丙醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、这些醇中的任何醇的甲酯或乙酯。其他产品包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、乳酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、3-羟基丙酸、任何所述酸的盐，以及任何所述酸和相应盐的混合物。

[0153] 包括食品和药物产品在内的其他中间体和产品描述于美国第12/417,900号中,该参考文献的全部公开内容以引用的方式并入本文中。

[0154] 因此,其他实施方案在所附权利要求书的范围内。

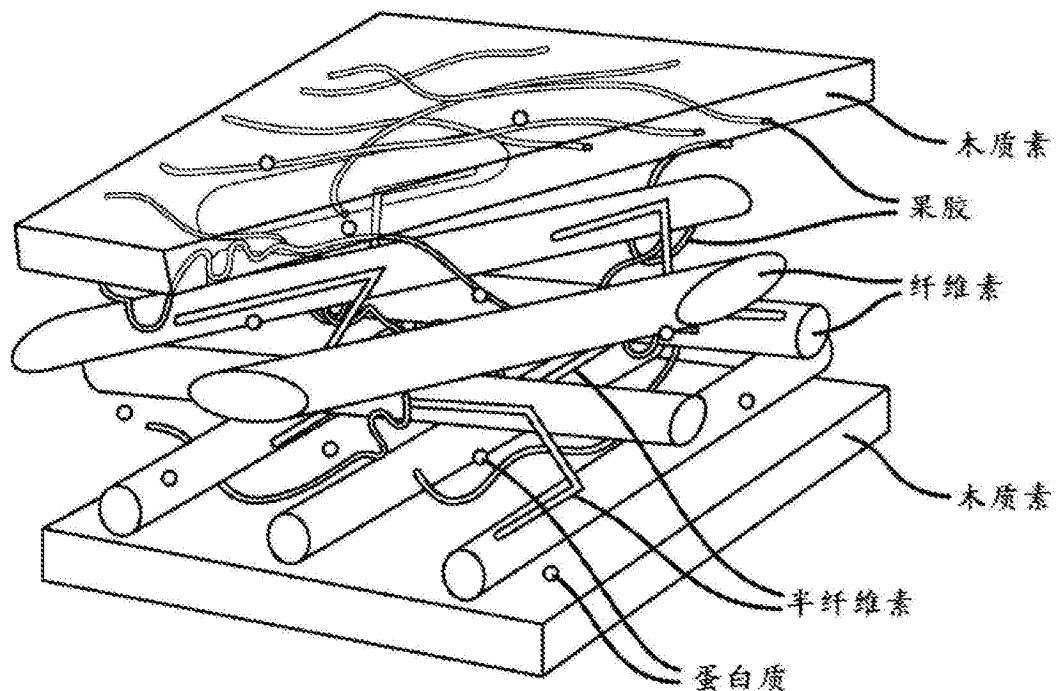


图1

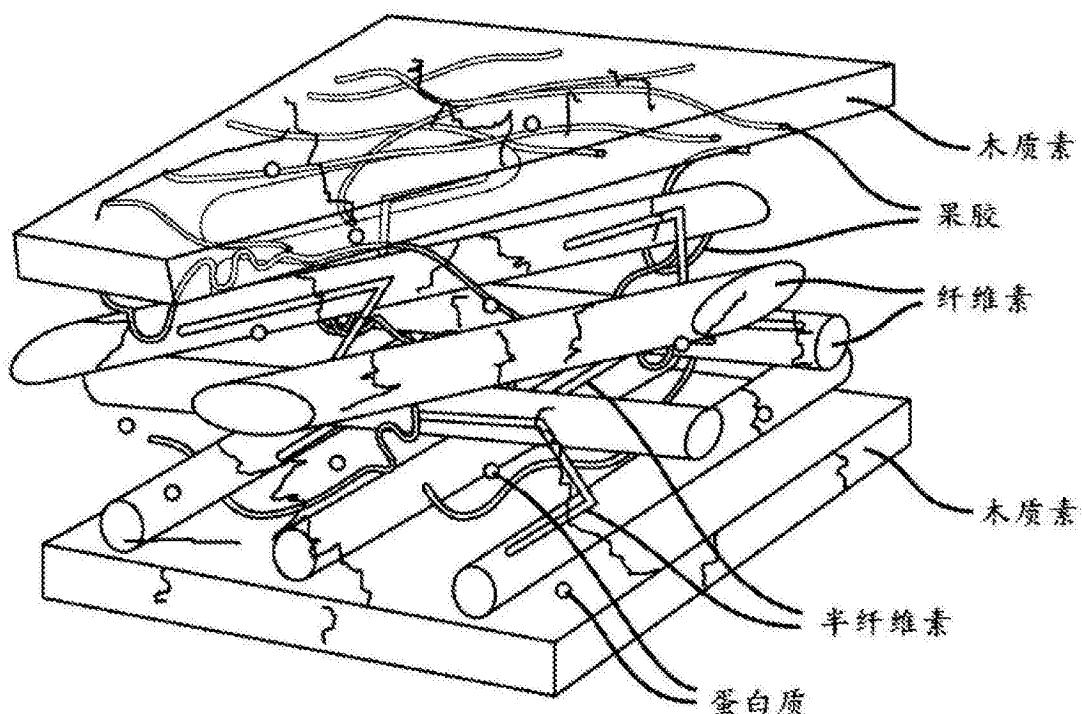


图2

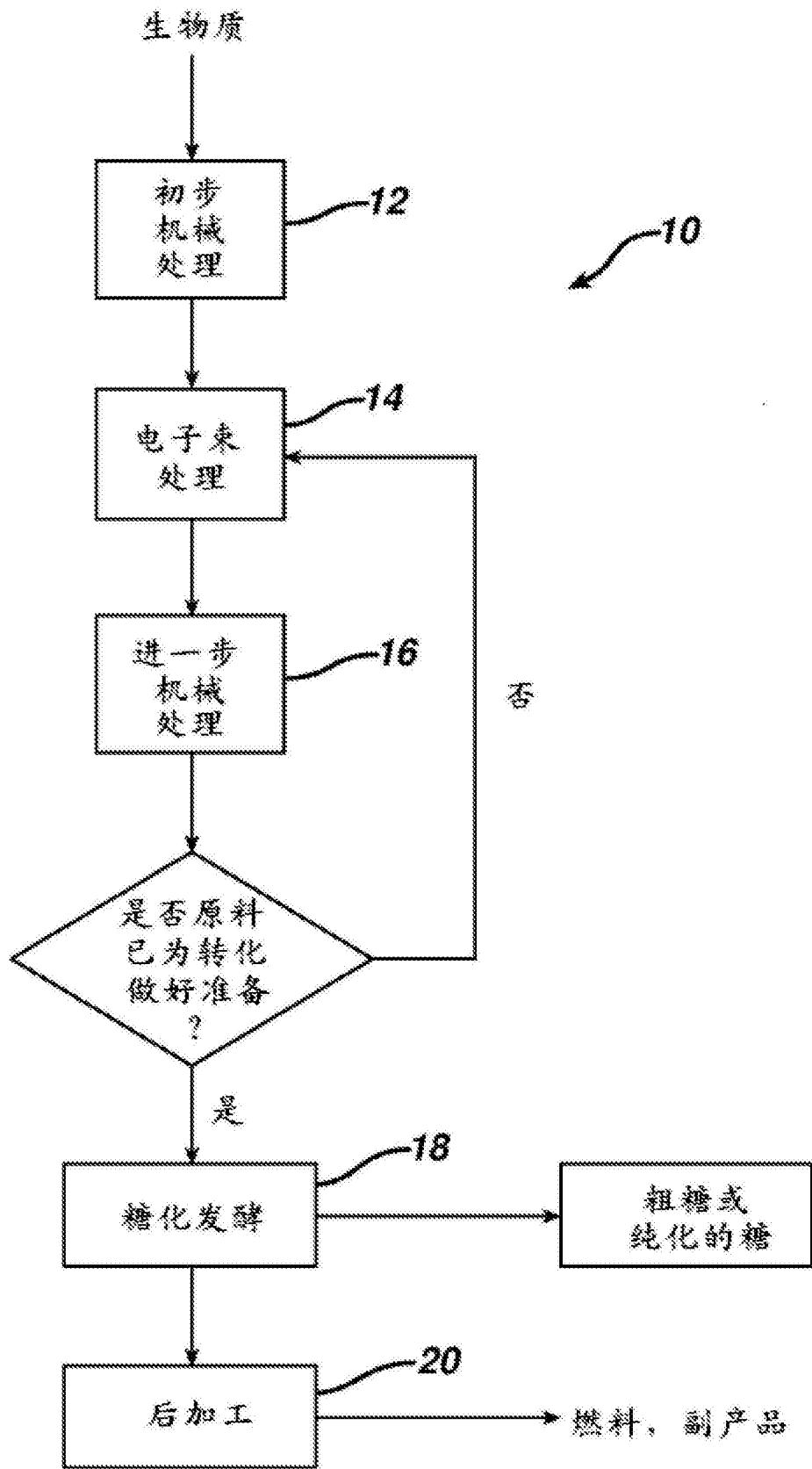


图3

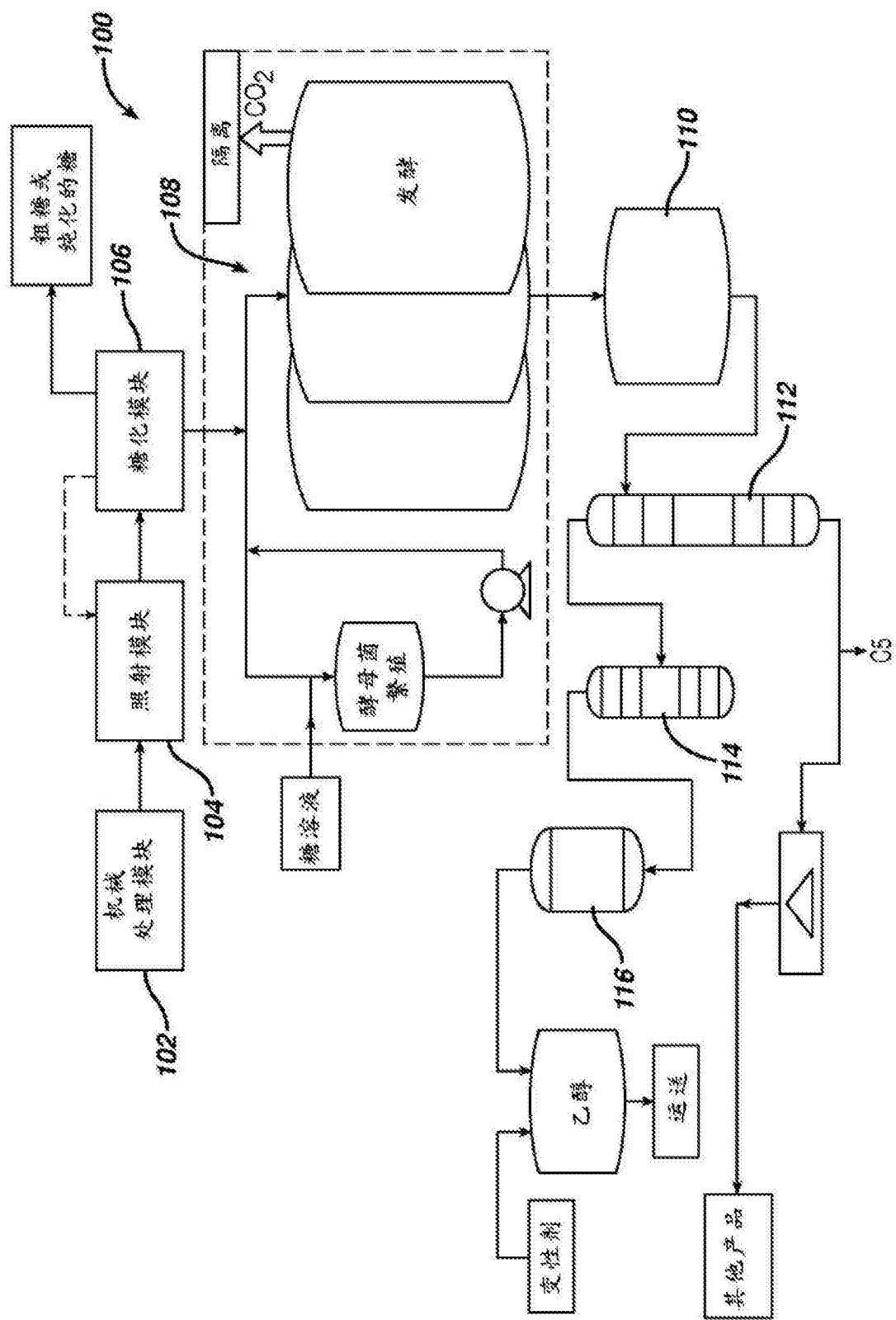


图4

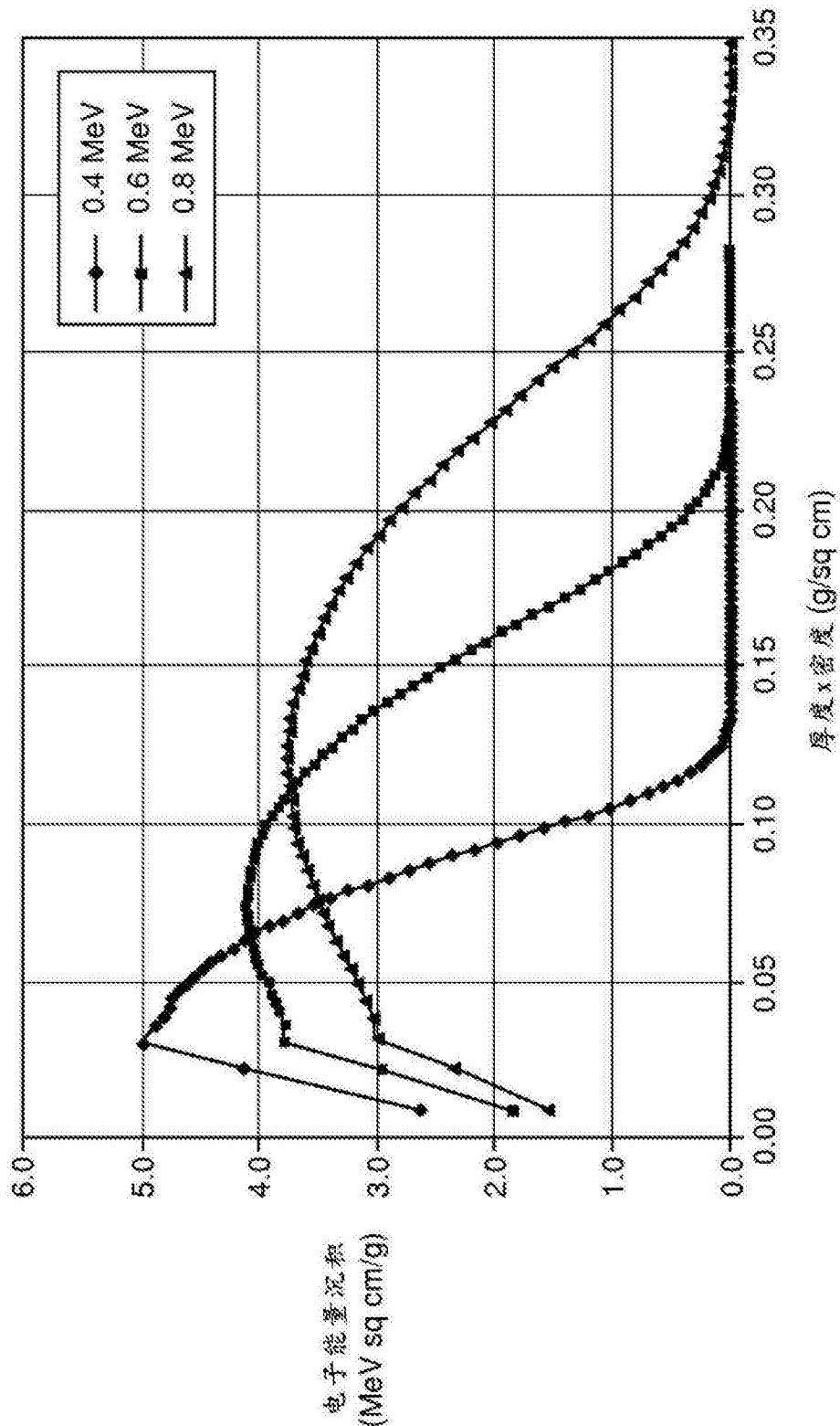


图5

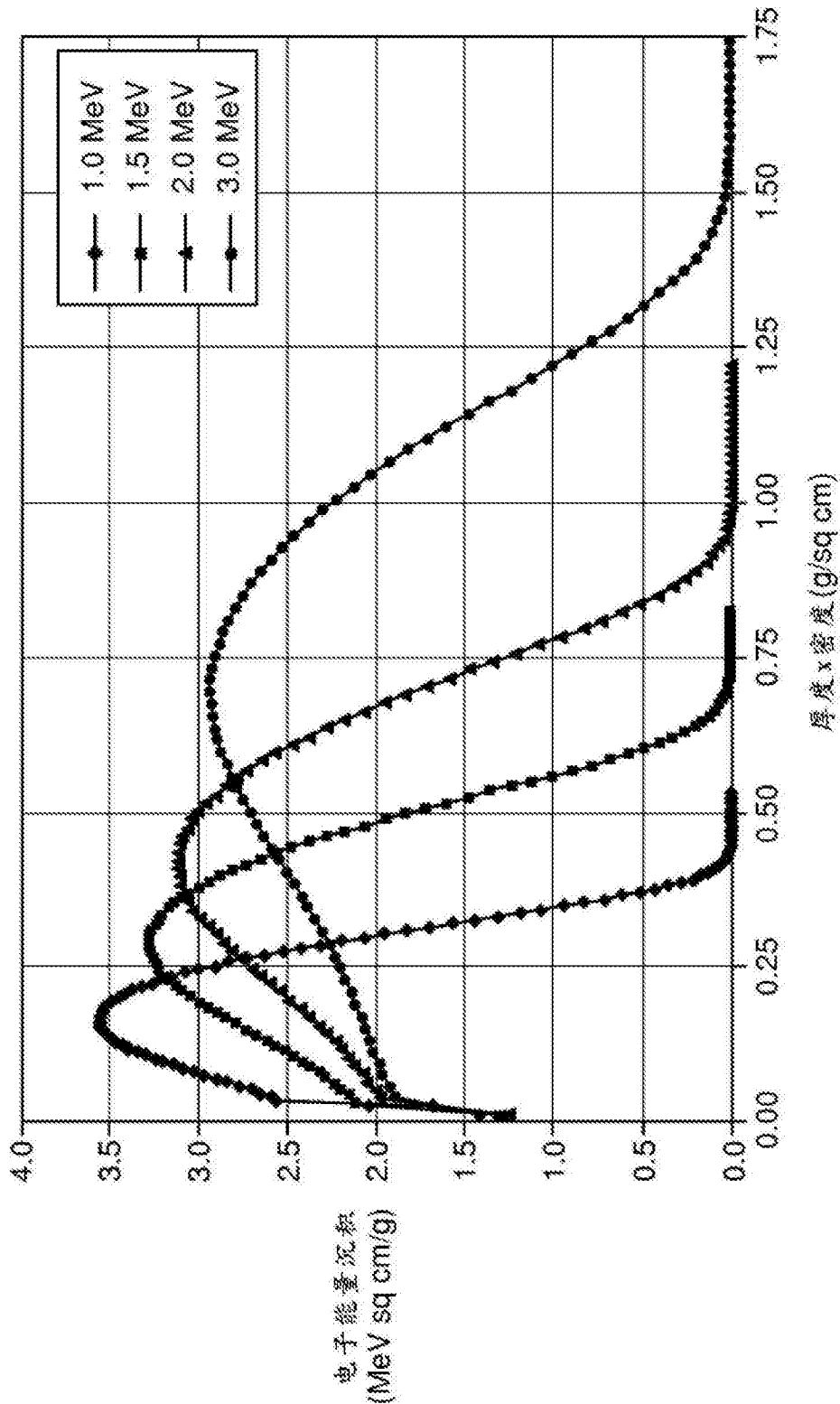


图5A

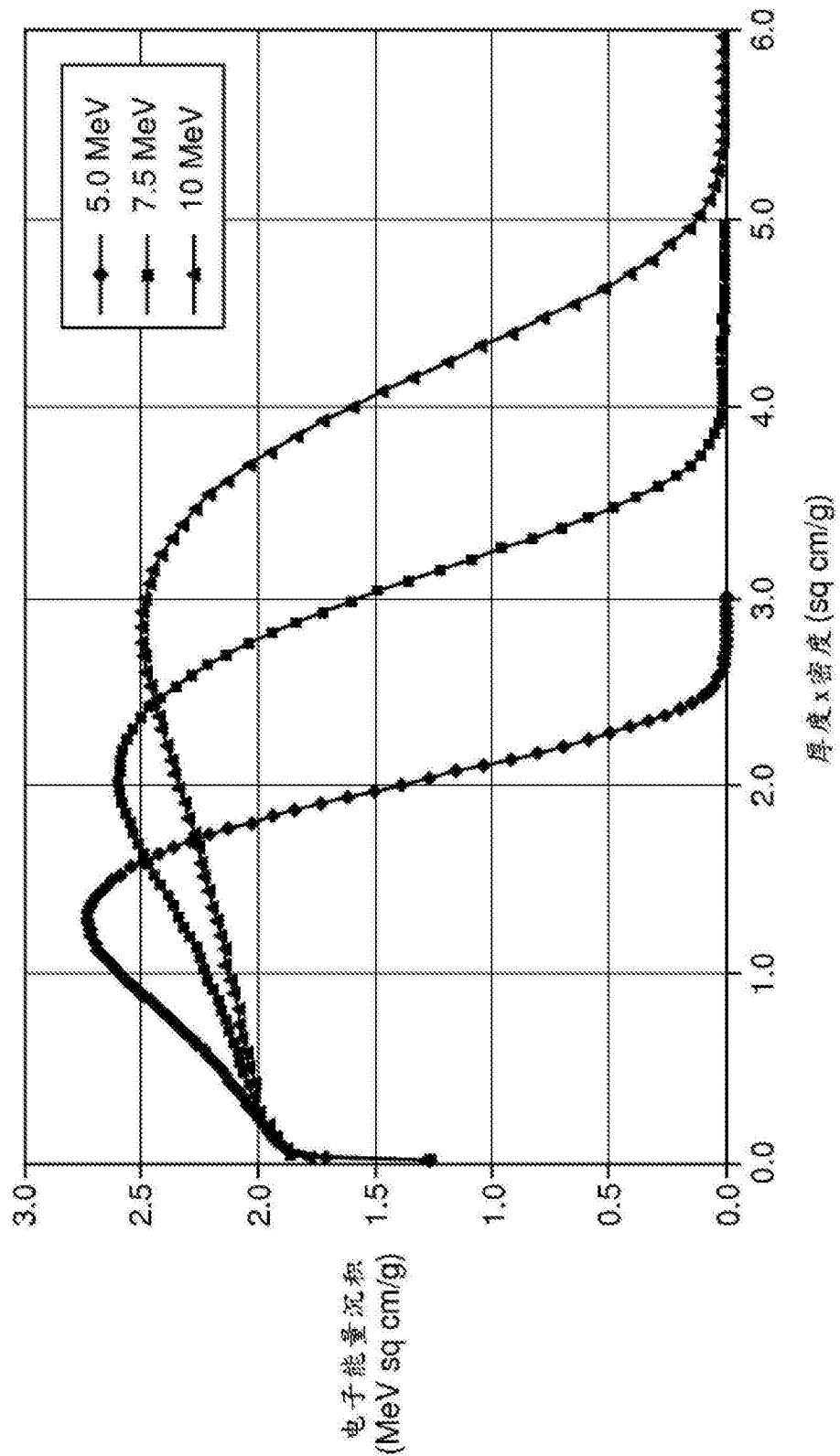


图5B