(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110010938 A
(43)申请公布日 2019.07.12

(21)申请号 201910135287.1

(22)申请日 2012.12.19

(30)优先权数据
61/579,568 2011.12.22 US

(62)分案原申请数据
201280062846.7 2012.12.19

(71)申请人 希乐克公司
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 M·梅多夫 T·C·马斯特曼

(74)专利代理机构 上海巅石知识产权代理事务所(普通合伙) 31309
代理人 蒋舫玮 张琤

(51)Int.Cl.
H01M 8/06(2016.01)
H01M 8/1009(2016.01)
H01M 8/16(2006.01)
C08H 8/00(2010.01)
C12P 7/10(2006.01)
C12P 19/02(2006.01)
C12P 19/14(2006.01)

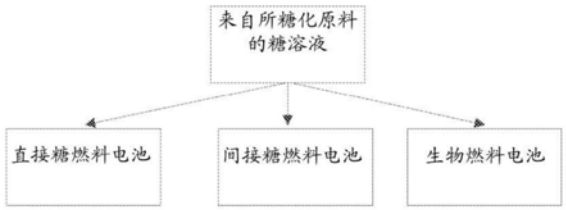
权利要求书1页 说明书18页 附图4页

(54)发明名称

加工生物质以用于燃料电池

(57)摘要

加工生物质(例如,植物生物质、动物生物质以及城市废物生物质)以产生可在燃料电池(例如,直接葡萄糖燃料电池)中使用的碳水化合物溶液。



CN 110010938 A

1.一种用于产生电的方法,所述方法包括:糖化纤维素或木质纤维素材料以产生糖溶液;

利用所述糖溶液作为初级燃料以产生次级燃料;和

在燃料电池中氧化所述次级燃料以产生电。

2.如权利要求1所述的方法,其中,在糖化之前,使所述纤维素或木质纤维素材料的不顺应性相对于处于天然状态下的所述纤维素或木质纤维素材料的所述不顺应性减小。

3.如权利要求2所述的方法,其中减小所述材料的不顺应性包括用电离辐射照射所述材料。

4.如权利要求1所述的方法,其中所述纤维素或木质纤维素材料选自由以下组成的组:纸、纸制品、废纸、纸浆、有色纸、装料纸、涂布纸、填充纸、杂志、印刷品、打印纸、多涂层纸、卡片材料、卡纸板、纸板、下水、棉花、木材、刨花板、林业废弃物、锯末、杨木、木屑、草、柳枝稷、芒草、绳草、草芦、谷物残渣、稻壳、燕麦壳、小麦壳、大麦壳、农业废弃物、青贮饲料、油菜秸、小麦秸、大麦秸、燕麦秸、稻秸、黄麻、大麻、亚麻、竹子、剑麻、蕉麻、玉米穗轴、玉米秸秆、大豆秸秆、玉米纤维、苜蓿、干草、椰子毛、糖加工残渣、甘蔗渣、甜菜浆、龙舌兰渣、海藻、海草、粪肥、污物、秘鲁胡萝卜、荞麦、香蕉、大麦、木薯、葛藤、圆齿酢酱草、西米、高粱、马铃薯、甘薯、芋头、山药、豆类、蚕豆、扁豆、碗豆,以及任何这些的混合物。

5.如权利要求1所述的方法,所述方法进一步包括在糖化之前对所述纤维素或木质纤维素材料进行机械处理。

6.如权利要求5所述的方法,其中对所述纤维素或木质纤维素材料进行机械处理包括减小所述材料的堆积密度和/或增大其表面积。

7.如权利要求1所述的方法,其中利用所述糖溶液发生在所述燃料电池中。

8.如权利要求1所述的方法,其中利用所述糖溶液包括发酵所述糖溶液中的糖。

9.如权利要求1所述的方法,其中所述糖溶液包括葡萄糖和木糖。

10.如权利要求1所述的方法,其中所述次级燃料为醇。

11.一种用于产生电的方法,所述方法包括:

为微生物燃料电池提供燃料,其中

所述燃料通过浓度大于40重量%的糖溶液产生,所述糖溶液进一步包括阻垢剂或者防污垢剂,其中所述糖溶液通过糖化纤维素或木质纤维素材料产生,所述纤维素或木质纤维素材料经电离辐射处理。

加工生物质以用于燃料电池

[0001] 本申请为国际申请号为PCT/US2012/070624,国际申请日为2012年12月19日,发明名称为“加工生物质以用于燃料电池”的PCT申请于2014年6月20日进入中国国家阶段后申请号为201280062846.7的中国国家阶段专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请要求在2011年12月22日提交的美国临时申请序列号61/579,568的优先权,所述申请的完整公开内容以引用的方式并入本文。

[0004] 背景

[0005] 纤维素和木质纤维素材料(例如,生物质材料)在许多应用中大量地生产、加工和使用。所述材料往往使用一次,然后就作为废物丢弃,或者直接就被视为废弃材料,例如污物、甘蔗渣、锯末以及秸秆。

[0006] 典型的生物质材料含有纤维素、半纤维素以及木质素外加较少量的蛋白质、可提取物以及矿物质。可使用纤维素分解酶通过糖化将纤维素和半纤维素部分中含有的复合碳水化合物加工为可发酵的糖,并且随后可使用所述糖作为最终产物或中间体,或者通过进一步生物加工(例如,发酵)将其转化为多种产物,如醇或有机酸。所获得的产物取决于所利用的微生物以及生物加工所发生的条件。

[0007] 概述

[0008] 本发明涉及加工(例如,糖化)含碳水化合物的材料(例如,生物质材料或生物质衍生的材料)以产生可用于燃料电池(如直接糖燃料电池、间接糖燃料电池以及生物燃料电池)的糖(例如,葡萄糖)溶液的方法。本发明还涉及将含碳水化合物的材料衍生的糖溶液用于燃料电池。

[0009] 在一些实施方式中,通过对木质纤维素或纤维素材料进行糖化,例如通过使所述材料与酶(例如,纤维素酶)接触来产生糖溶液。在其它实施方式中,在糖化之前,使木质纤维素或纤维素材料的不顺应性相对于处于其天然状态下的材料的不顺应性已有所减小。在一些情况下,减小原料的不顺应性包括用处理对原料进行处理。所述处理可包括例如电离辐射(例如电子束辐射)、超声处理、热解、氧化、蒸汽爆炸、化学处理、各种机械处理以及任何这些处理的组合。物理处理可包括本文所公开的任何一种或多种处理,其单独应用或以任何所需组合应用并且应用一次或多次。当用电离辐射(例如,电子束辐射)进行处理时,剂量可为至少10毫拉德并且小于约200毫拉德(例如,50毫拉德至150毫拉德)。

[0010] 在一些实施方式中,所述方法可包括在燃料电池中使用添加剂。例如,添加剂可为以任何组合和顺序添加的酸、碱、缓冲液(例如,磷酸盐缓冲液)、矿物质、胶体、乳液、乳化剂、微粒、纳米粒子、阳离子、阴离子、金属离子(例如,Fe^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Cu^{2+}、K^{+}、Na^{+})、维生素、酶、蛋白胨、提取物、表面活性剂、营养物、气体(例如,氢气、氮气、氦气、氩气、一氧化碳、二氧化碳)、化学物质、氮源(例如,氨、尿素)、颜料、芳香剂、阴离子聚合物、阳离子聚合物、非离子聚合物、低聚物、脂质、脂肪、表面活性剂、分散剂、消泡剂、抑菌剂、抗微生物剂、微生物、粘度调节剂、氧化剂(例如,过氧化物、氯酸盐)、还原剂、阻垢剂、腐蚀抑制剂、防污垢剂、沉淀剂、促凝剂。

[0011] 典型的生物质资源含有纤维素、半纤维素以及木质素外加较少量的蛋白质、可提取物以及矿物质。在一些实施方式中，纤维素或木质纤维素材料包括纸、纸制品、废纸、纸浆、有色纸、装料纸、涂布纸、填充纸、杂志、印刷品、打印纸、多涂层纸、卡片材料、卡纸板、纸板、下水、棉花、木材、刨花板、林业废弃物、锯末、杨木、木屑、草、柳枝稷、芒草、绳草、草芦、谷物残渣、稻壳、燕麦壳、小麦壳、大麦壳、农业废弃物、青贮饲料、油菜秸、小麦秸、大麦秸、燕麦秸、稻秸、黄麻、大麻、亚麻、竹子、剑麻、蕉麻、玉米穗轴、玉米秸秆、大豆秸秆、玉米纤维、苜蓿、干草、椰子毛、糖加工残渣、甘蔗渣、甜菜浆、龙舌兰渣、海藻、海草、粪肥、污物、秘鲁胡萝卜、荞麦、香蕉、大麦、木薯、葛藤、圆齿酢酱草(oca)、西米、高粱、马铃薯、甘薯、芋头、山药、豆类、蚕豆、扁豆、碗豆，以及任何这些的混合物。

[0012] 可对纤维素或木质纤维素材料进行机械处理，以减小纤维素或木质纤维素材料的堆积密度和/或增大其表面积。在一些实施方式中，所述方法包括在减小其不顺应性之前和/或之后对原料进行机械处理。机械处理包括例如切割、碾磨(例如，锤磨)、冲压、研磨、剪切以及斩切。例如，粉碎生物质材料可为应用于生物质材料的有效处理。机械处理可减小原料的堆积密度和/或增大原料的表面积。在一些实施方案中，在机械处理之后，材料具有小于0.75g/cm^3，例如小于约0.7、0.65、0.60、0.50、0.35、0.25、0.20、0.15、0.10、0.05或更小，例如小于0.025g/cm^3的堆积密度。使用ASTM D1895B确定堆积密度。

[0013] 在一个方面，本发明的特征在于在燃料电池，例如直接糖燃料电池、间接糖燃料电池和/或生物燃料电池中使用如上所述的源自纤维素或木质纤维素材料的糖溶液。任选地，燃料可为源自纤维素或木质纤维素材料的糖化的糖或醇。

[0014] 本发明的其它特征和优点将由以下详述和权利要求书而显而易见。

[0015] 附图简述

[0016] 图1为示出纤维素酶促水解成葡萄糖的图表。

[0017] 图2为示出生物质原料的转化以用于在燃料电池中使用的流程图。

[0018] 图3为示出在燃料电池中使用糖化的原料的各种方法的图表。

[0019] 图4为直接葡萄糖燃料电池的实例的示意图。

[0020] 图5为间接糖燃料电池的实例的示意图。

[0021] 图6为生物燃料电池的半电池的示意图。

[0022] 详述

[0023] 参考图1，在糖化期间，通过内切葡聚糖酶在随机位置处初始水解纤维素或木质纤维素底物以产生低聚中间体。这些中间体随后为外切葡聚糖酶如纤维二糖水解酶的底物，以从纤维素聚合物的末端产生纤维二糖。纤维二糖是水溶性的1,4-连接的葡萄糖二聚体。最后，纤维二糖酶裂解纤维二糖以得到葡萄糖。源自糖化的葡萄糖或其它糖可用于燃料电池，如本文将详细描述的。

[0024] 参考图2，用于制造并入到燃料电池系统中的糖溶液的方法可包括例如任选对纤维素和/或木质纤维素原料进行机械处理(步骤110)。在此处理之前和/或之后，可任选用另一种物理处理(例如，照射)处理原料，以减小或进一步减小其不顺应性(步骤112)。通过经由例如添加一种或多种酶(步骤111)糖化原料(步骤114)来形成糖溶液。任选地，所述方法还可包括例如通过管道、轨道车、卡车或驳船将糖溶液(或如果在途中进行糖化的话，为原料、酶和水)运输到制造工厂中(步骤116)。例如，本文可使用如在2009年1月21日提交的美

国专利8,318,453中所描述的运输和加工生物质的方法;所述专利的完整公开内容以引用的方式并入本文。如果需要,可在所述方法的各个阶段进行测量木质素含量(步骤118)以及基于此测量设定或调节工艺参数(步骤120)的步骤,例如,如在2011年2月11日提交的美国申请号12/704,519中所描述,所述申请的完整公开内容以引用的方式并入本文。随后将糖溶液并入到燃料电池或燃料电池系统(122)中。任选地,可对所述方法中产生的产物进行进一步加工和/或改性,例如,如果来自所述方法的糖被发酵为产物,则可以例如通过蒸馏(124)纯化所述产物。在这些方法中产生的产物也可用于燃料电池系统。

[0025] 图3为示出在燃料电池中使用糖化的原料的方法的图表。来自糖化的原料的糖溶液可用于直接糖燃料电池、间接糖燃料电池或生物燃料电池。葡萄糖和木糖通常是可从生物质中获得的最丰富的糖,并且源自生物质的糖溶液可包括处于各种比率的木糖与葡萄糖的混合物。例如,可仅存在葡萄糖或者可仅存在木糖,特别是当糖已分离和/或纯化的情况下。当需要时,可以利用其它比率,例如,作为总葡萄糖与木糖的百分比,葡萄糖的量可在100%与90%之间、90%与80%之间、80%与70%之间、70%与60%之间、60%与50%之间、50%与40%之间、40%与30%之间、30%与20%之间、20%与10%之间、10%与0%之间。尽管葡萄糖和木糖通常是丰富的生物质衍生的糖,常常提供大于10wt.%的糖与生物质之比(例如,大于20wt.%、大于30wt.%、大于40wt.%、大于50wt.%、大于60wt.%或甚至大于70wt.%)并且适用于这些不同的燃料电池,但是其它糖和多糖也可为适用的。例如,可使用阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖和鼠李糖、纤维素、淀粉、木聚糖、葡糖醛酸木聚糖、阿糖基木聚糖、葡甘露聚糖以及木糖基葡聚糖(xylogulcan)。可使用任何这些糖的混合物。此外,可使本文所述的糖异构化(例如,异构化为果糖)并随后用于燃料电池。在下文中对这些不同的燃料电池以及其用途进行更详细地讨论。

[0026] 直接糖燃料电池,例如葡萄糖燃料电池通常包括阴极电极、阳极电极,以及隔板(例如,阴离子交换膜(AEM)或扩散层)。燃料电池可为酸性或碱性的。在图4所示的实例中,AEM被夹在阳极电极与阴极电极之间,其中流场提供在每个电极与AEM之间。在一些情况下,电池具有双筒结构,其中一个电极(例如,阳极)呈内筒形式并且另一个(例如,阴极)呈外筒形式。

[0027] 阳极的活性组分可为例如PdNi或Pd-Pt,并且阴极的活性组分可为例如钴卟啉络合物(CoTPP)和尖晶石($MnCo_2O_4$)的组合催化剂或者其它合适的催化剂。

[0028] 在图4所示的直接糖燃料电池的实施方案中,例如通过蠕动泵(未示出)将含有葡萄糖和(通常)氢氧化钾(KOH)的燃料溶液进料到阳极流道中,同时将氧进料到阴极流场中。葡萄糖在阳极被氧化并且还原产物通过阳极出口通道流出。电子从阳极流出并流经负载。氧在阴极被还原并且废气从阴极流场中排出。

[0029] 直接糖燃料电池在发电时可能或可能不将糖燃料完全氧化成二氧化碳和水。例如,可发生如在此所示的葡萄糖的完全氧化反应。

[0030] 阳极反应:$C_6H_{12}O_6+24OH^- \rightarrow 18H_2O+6CO_2+18e^-$

[0031] 阴极反应:$6O_2+12H_2O+24e^- \rightarrow 24OH^-$

[0032] 总反应:$C_6H_{12}O_6+6O_2 \rightarrow 6CO_2+6H_2O \quad \Delta H=-2830KJ/mol$

[0033] 由于葡萄糖的完全氧化继续进行产生很多中间体(例如,葡糖酸、葡糖二酸、γ-葡糖酸内酯、γ-葡糖二酸内酯、2-酮葡糖酸、阿拉伯糖、三羟基戊二酸、酒石酸、羟基丙二酸以

及草酸)，所以任何这些中间体也可用于燃料电池。任何这些中间体如果通过一些本文所述的方法产生(例如，糖化、发酵)，则可适用于在燃料电池中发电。任选地，不能用于在直接燃料电池中发电的任何糖产物可如图2所示进一步加工，例如可将其发酵成醇并通过蒸馏分离醇。在一些情况下，燃料电池可使用一种糖(例如，葡萄糖)并且不使用其它糖(例如，木糖)，并且第二种糖可用于后续工艺。在一些其它情况下，一种工艺(例如，发酵)仅使用一种糖(例如，葡萄糖)，留下可随后用于燃料电池的其它糖。在很多情况下，在直接糖燃料电池中仅发生葡萄糖的部分氧化。例如，发生葡萄糖向葡糖酸的氧化，从而迅速提供2个电子并且释放最多约200KJ/mol的能量(例如，约7％的可用能量)。就可用能量而言，燃料电池将至少1％的燃料转化为电能(例如，至少5％、至少7％、至少10％、至少14％、至少20％、至少25％、至少30％、至少40％、至少50％、至少60％、至少70％、至少80％、至少90％)。在一些情况下，将约1％与90％之间的燃料转化为电能(例如，约1％与70％之间、约1％与50％之间、约1％与20％之间、约1％与10％之间、约5％与90％之间、约5％与70％之间、约5％与50％之间、约5％与25％之间、约5％与10％之间、约10％与90％之间、约10％与70％之间、约10％与50％之间、约10％与30％之间、约10％与20％之间、约20％与70％之间)。

[0034] 除糖和产物(如醇)之外，通过本文所述的方法源自生物质的溶液可包括各种固体或溶解的化合物和/或材料。例如，溶液可包括酶(例如，酶的部分、活性酶、变性酶)、氨基酸、营养物、活细胞、死细胞、细胞碎片(例如，裂解的细胞、酵母提取物)、酸、碱、盐(例如，卤化物、硫酸盐和磷酸盐、碱(alkai)、碱土、过渡金属盐)、部分水解产物(例如，纤维素和半纤维素片段)、木质素、木质素残余物、无机固体(例如，含硅材料、粘土、碳黑、金属)、糖化的生物质的残留物以及其组合。

[0035] 可存在的酶可为用于加工的完整酶或变性酶或者可源自这些酶(例如，蛋白质和氨基酸)。这些可为溶解的/和或沉淀的以及悬浮的固体。例如，糖溶液可具有高达约10wt.％的酶(例如，高达9wt.％、高达8wt.％、高达5wt.％、高达2wt.％、高达1wt.％、约0.1wt.％与5wt.％之间、约1wt.％与5wt.％之间、约2wt.％与5wt.％之间、约0.1wt.％与1wt.％之间、约0.01wt.％与1wt.％之间、约0.001wt.％与0.1wt.％之间)。

[0036] 在生物质的糖化期间，最佳pH可常常处于酸性区并且因此所使用的溶液如果直接用于燃料电池系统可具有约2与5之间的pH(例如，约4与5之间)。在糖化之后也可向上或向下调节pH和或在较高或较低pH下进行糖化。在一些实施方案中，在燃料电池中使用的溶液可因此具有选自广泛范围的pH值。例如，pH可选自约2至约10的范围(例如，约2与5之间、约3与5之间、约3与6之间、约4与6之间、约5与10之间、约6与10之间、约8与10之间)。

[0037] 源自本文所述的方法并在燃料电池系统中使用的糖溶液可包括以下列浓度存在的非糖悬浮或溶解的固体：高达约50wt.％，例如在约1wt.％与50wt.％之间、2wt.％与40wt.％之间、3wt.％与25wt.％之间、5wt.％与25wt.％之间、40wt.％与50wt.％之间、30wt.％与40wt.％之间、10wt.％与20wt.％之间、1wt.％与5wt.％之间、10wt.％与40wt.％之间、小于约50wt.％、小于约40wt.％、小于约30wt.％、小于约20wt.％、小于约10wt.％、小于约5wt.％、小于约1wt.％、小于约0.5wt.％、小于约0.01wt.％。这些溶液可具有高浊度，例如至少约5比浊法浊度单位(NTU)(例如，至少约10NTU、至少约50NTU、至少约100NTU、至少约100NTU、至少约200NTU、至少约300NTU、至少约400NTU以及甚至大于约500NTU)。在一些情况下，在用于燃料电池中之前完全或部分除去固体。例如，可以通过过滤、离心、沉降、漂浮

以及这些的组合来除去固体。在一些情况下，固体源自已沉淀的先前的可溶性材料，例如已变性的酶。在除去固体之后，溶液的浊度可减小多达约500NTU(例如，减小多达约100NTU、减小多达约50NTU、减小多达约5NTU)。

[0038] 除混浊之外，由本文所述方法产生的糖溶液可因有色杂质而为着色的。例如，一些金属离子以及在加工木质纤维素生物质期间产生或释放的多酚和木质素衍生的产物可为高度着色的。溶液可直接用于本文所述的燃料电池系统或者可在使用之前部分或完全脱色。例如，可将有色杂质过滤出溶液，破坏(例如，通过化学分解)和/或从溶液中沉淀出来。

[0039] 生物质衍生的糖溶液的离子强度可由于生物质的来源以及如本文所述的生物质的加工而为较高的。溶液可直接或完全使用，在用于本文所述的燃料电池系统之前选择性或部分去离子化。

[0040] 在一些实施方案中，燃料电池可包括生物质(例如，木质纤维素生物质、纤维素生物质、淀粉)以及糖化酶。例如，糖可在其正通过糖化酶作用于生物质材料而产生的同时用于燃料电池系统。

[0041] 在其它实施方案中，在本文所述的燃料电池中使用的糖溶液可包括添加剂。所述添加剂可改变溶液的特性，如pH、粘度、化学势、表面张力、热特性、颜色、气味、不透明性、离子强度、导电性、无菌性和/或营养值。例如，添加剂可为以任何组合和顺序添加的酸、碱、缓冲液(例如，磷酸盐缓冲液)、矿物质、胶体、乳液、乳化剂、微粒、纳米粒子、阳离子、阴离子、金属离子(例如，Fe^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Cu^{2+}、K^{+}、Na^{+})、维生素、酶、蛋白胨、提取物、表面活性剂、营养物、气体(例如，氢气、氮气、氦气、氩气、一氧化碳、二氧化碳)、化学物质、氮源(例如，氨、尿素)、颜料、芳香剂、阴离子聚合物、阳离子聚合物、非离子聚合物、低聚物、脂质、脂肪、表面活性剂、分散剂、消泡剂、抑菌剂、抗微生物剂、微生物、粘度调节剂、氧化剂(例如，过氧化物、氯酸盐)、还原剂、阻垢剂、腐蚀抑制剂、防污垢剂、沉淀剂、促凝剂。添加剂可以百万分之几至百分之几的范围添加。例如，1至1000ppm、5至500ppm、5至100ppm、50至100ppm、100至1000ppm、1wt.％至10wt.％、2wt.％至10wt.％、5wt.％至10wt.％、2wt.％至5wt.％)。在包括阳离子、阴离子、金属离子的一些实施方案中，数量在1ppm至1000ppm之间。在其中添加酸、碱或缓冲剂的一些实施方案中，在添加添加剂之后最终pH可选择为在pH2与pH10之间(例如，在约4与8之间、在约5与7之间、在约6与8之间、在约4与5之间、在约7与8之间、在约8与10之间以及在约2与4之间)。添加剂也可以在约1uM至5M之间的量(例如，在约1mM与1M之间、在约5mM与100mM之间、在约100mM与1摩尔之间、在约10mM与100mM之间)计量和添加。

[0042] 图5为间接糖燃料电池的实例的示意图。通常，间接糖燃料电池使用生物学方法将初级燃料转化为次级燃料并且次级燃料使用燃料电池产生电流。使初级燃料(1)与生物组分(2)接触，其中这产生次级燃料(3)和废弃物(4)。将次级燃料装入燃料电池中并使其与阳极(5)接触，其中所述次级燃料被氧化，从而产生还原产物(8)，将电子释放到外部电路并提供质子。质子在燃料电池中行进穿过离子选择膜(6)到达阴极(7)。将氧供应给阴极，其中所述氧被从外部电路供应的电子还原，并且与质子组合产生水。在另一个可能的设计中，生物组分位于燃料电池内，以使得产物和电的产生都发生在燃料电池内。在一些情况下，也不需要离子选择膜。在其它情况下，氧化剂可为除分子氧之外的氧化剂(例如，过氧化氢、有机过氧化物以及无机过氧化物)。

[0043] 在间接燃料电池中使用的初级燃料可为糖(例如，葡萄糖和木糖)以及可通过如先

前所讨论的生物质的糖化所产生的多糖。次级燃料可为初级燃料的发酵产物。例如，次级燃料可为醇或其它发酵产物(例如，乙醇、甲醇、丁醇、多元醇、乙酸、乳酸以及H_2)。通常，初级燃料和次级燃料可选自以下所讨论的中间体和产物。生物组分可为微生物材料，其包括但不限于任何天然存在或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、不等鞭毛藻、以及绿色植界(viridaeplantae))。其它实例包括海草、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、超微型浮游生物以及超微微型浮游生物)、浮游植物、细菌(例如，革兰氏阳性细菌、革兰氏阴性细菌以及极端微生物)、人细胞、哺乳动物细胞、酵母和/或这些的混合物。可存在若干种生物组分，例如可存在专门生成适用于由不同或相同燃料组分产生电流的不同产物的若干细菌。例如，本文所讨论的发酵方法和发酵有机体可用于产生次级产物。

[0044] 可用于产生间接糖燃料电池中的次级燃料的一些微生物物种为:糖丁基丙酮梭菌(Clostridium saccharobutylacetonicum)、糖乙酸多丁醇梭菌(Clostridium saccharoperbutylacetonicum)、糖丁酸梭菌(Clostridium saccharobutylicum)、略紫色梭菌(Clostridium puniceum)、拜氏梭菌(Clostridium beijemckii)、丙酮丁醇梭菌(Clostridium acetobutylicum)、金黄丁酸梭菌(Clostridium aurantibutyricum)、费新尼亚梭菌(Clostridium felsineum)、丁酸梭菌(Clostridium butyricum)、地杆菌属某些种(Geobacter species)、酵母菌属某些种的菌株(例如，酿酒酵母(面包酵母)、糖化酵母(Saccharomyces distaticus,)、葡萄汁酵母(Saccharomyces uvarum))、克鲁维酵母菌属的菌株(例如，马克斯克鲁维酵母(Kluyveromyces marxianus)、脆壁克鲁维酵母(Kluyveromyces fragilis)种)、假丝酵母属菌株(例如，伪热带假丝酵母(Candida pseudotropicalis)和芸薹假丝酵母(Candida brassicae))、树干毕赤酵母(休哈塔假丝酵母(Candida shehatae)的亲缘菌)、棒孢酵母属的菌株(例如，葡萄牙棒孢酵母(Clavispora lusitaniae)和仙人掌棒孢酵母(Clavispora opuntiae)种)、管囊酵母属的菌株(例如，嗜鞣管囊酵母(Pachysolen tannophilus)种)、以及酒香酵母属(Bretannomyce)的菌株(例如，克劳森酒香酵母(Bretannomyces clausenii)种(Handbook on Bioethanol:Production and Utilization,Wyman,C.E.编辑,Taylor&Francis,Washington,DC,179-212中的Philippidis,G.P.,1996,Cellulose bioconversion technology))。可用于次级燃料的形成的可商购获得的酵母包括，例如，RedStar®/Lesaffre Ethanol Red(购自Red Star/Lesaffre,USA)、FALI®(购自Fleischmann's Yeast(Burns Philip Food Inc.的部门),USA)、SUPERSTART®(购自Alltech,现在的Lalemand)、GERT STRAND®(购自Gert Strand AB,瑞典)以及FERMOL®(购自DSM Specialties)。

[0045] 生物燃料电池是能够经由涉及生物化学途径的电化学反应将化学燃料直接转换为电能的装置。通常，这涉及用于催化的酶或酶的活性部分。酶可处于活有机体内(例如，微生物燃料电池)或者可处于活细胞外(例如，酶燃料电池)。图6示出生物燃料电池的通用半电池的示意图。使供应的燃料与生物组分接触，所述生物组分氧化燃料并形成需除去的废弃物。将从燃料中释放的电子从生物组分转移到介体中，所述介体扩散到电极处或者与电极相关联，在所述电极处，所述介体被氧化成其原始状态，从而将电子释放到外部电路。未

示出燃料电池的氧化剂侧。一些氧化剂可为例如由空气供应的O_2，或者为过氧化物(例如，过氧化氢、有机过氧化物、无机过氧化物)。一些生物燃料电池不需要介体，在所述电池中，电子直接从生物组分转移到电极。在一些生物燃料电池中，与氧的阳极反应由生物组分催化。一些生物燃料电池已例如由Derek Lovely在“The microbe electric:conversion of organic matter to electricity”，Current Opinions in Biotechnology，2008，第19卷，第1-8页中或者在2007年5月18日提交的美国专利号8,283,076中进行描述；这些参考文献的全部公开内容以引用的方式并入本文。

[0046] 在生物燃料电池中使用的燃料可为如先前所讨论的来自生物质的糖化产物。特别是在其中利用有机体的情况下(例如，微生物燃料电池)，可向燃料中添加其它营养物和培养基组分，例如离子(例如，钠、钾、铁、镁、锰、锌、铜)、磷酸盐、硫酸盐、氨、尿素、氨基酸、蛋白质、维生素、缓冲液、有机酸、无机酸、有机碱、无机碱、富含营养物的提取物(例如，酵母提取物、肉提取物以及蔬菜提取物)。另外，可控制温度和pH。例如，可使用在10℃与70℃之间的温度(例如，在约10℃与60℃之间、在约10℃与50℃之间、在约10℃与40℃之间、在约20℃与70℃之间、在约20℃与60℃之间、在约20℃与50℃之间、在约20℃与40℃之间、在约30℃与70℃之间、在约30℃与60℃之间、在约30℃与50℃之间、在约30℃与40℃之间)。pH可在约3与10之间(例如，在约3与9之间、在约3与8之间、在约3与7之间、在约3与6之间、在约3与5之间、在约4与9之间、在约4与8之间、在约4与7之间、在约5与9之间、在约5与8之间、在约5与7之间)。

[0047] 可适用于生物燃料电池的有机体的实例为地杆菌属的某些种、普通变形杆菌(proteus vulgaris)、脱硫弧菌(Desulphovibrio desulphuricans)、大肠杆菌、琥珀酸放线杆菌(Actinobacillus succinogene)、普通脱硫弧菌(Desulphovibrio vulgaris)、腐败希瓦菌(Shewanella putrefaciens)以及铁还原红螺菌(Rhodoferax ferrireducens)。

[0048] 可适用于生物燃料电池的酶的实例为葡糖氧化酶、醇脱氢酶、乙醛脱氢酶、甲酸脱氢酶、氧化还原酶、心肌黄酶、香料(flavor)氧化还原酶、漆酶、微过氧化物酶、葡糖脱氢酶、氢化酶、过氧化物酶、从此列表中重构的酶以及其组合。

[0049] 机械处理

[0050] 可在其它处理之前或之后对生物质原料(例如，纤维素和/或木质纤维素材料)进行机械处理。对含碳水化合物的材料进行机械处理的方法包括例如碾磨或研磨。可使用例如锤磨机、球磨机、胶体磨、圆锥或锥形磨、盘磨机、轮碾机、威利磨(Wiley mill)、谷物碾磨机或其它磨进行碾磨。可使用例如切割/冲击型研磨机进行研磨。一些示例性研磨机包括石料研磨机、销棒研磨机、咖啡研磨机以及磨盘式研磨机。研磨或碾磨可以例如通过使销棒或其它元件往复移动来提供，在销棒碾磨机中就是这样。其它机械处理方法包括机械撕破或撕裂、对纤维施加压力的其它方法以及空气摩擦碾磨。合适的机械处理进一步包括继续进行由先前的加工步骤引发的材料内部结构破裂的任何其它技术。

[0051] 机械进料制备系统可被配置成产生具有特定特征(例如像特定最大尺寸、特定长宽比或特定表面积比)的进料流。物理制备可提高反应速率、改善材料的移动、改善材料的照射曲线、提高材料的辐射均匀度、或者减少打开材料并使其对于方法和/或试剂(如溶液中的试剂)更易接近所需要的加工时间。

[0052] 可以控制(例如，增大)原料的堆积密度。在一些情况下，可希望例如通过使材料致

密化(例如,致密化可使将其运输到另一个位置更容易并且成本更低)以及随后使材料恢复到较低堆积密度状态(例如,在运输之后)来制备低堆积密度材料。可使材料致密化,例如从小于约0.2g/cc至大于约0.9g/cc(例如,小于约0.3g/cc至大于约0.5g/cc、小于约0.3g/cc至大于约0.9g/cc、小于约0.5g/cc至大于约0.9g/cc、小于约0.3g/cc至大于约0.8g/cc、小于约0.2g/cc至大于约0.5g/cc)。例如,可通过在Medoff的美国专利号7,932,065和国际公布号WO 2008/073186(2007年10月26日提交,以英语公布并且指定美国)中公开的方法和设备来使材料致密化,所述专利的全部公开内容以引用的方式并入本文。可通过本文所述的任何方法加工致密化的材料,或者由本文所述的任何方法加工的任何材料可随后致密化。

[0053] 在一些实施方案中,待加工的材料呈纤维材料的形式,所述纤维材料包括通过剪切纤维来源提供的纤维。例如,可用旋转切割机进行剪切。

[0054] 例如,可以例如在旋转切割机中剪切例如具有不顺应性的或其不顺应性水平已减小的纤维来源,以提供第一纤维材料。使第一纤维材料通过例如具有1.59mm或更小(1/16英寸,0.0625英寸)的平均开口尺寸的第一筛网,提供第二纤维材料。如果需要,可在剪切之前例如用切碎机切割纤维来源。例如,当使用纸作为纤维来源时,可首先用切碎机,例如反相旋转螺旋切碎机(如由Munson(Utica,N.Y.)制造的那些)将纸切割成例如1/4-英寸至1/2-英寸宽的条。作为切碎的替代,可通过使用闸刀式切纸机切割至所希望的尺寸来减小纸的尺寸。例如,闸刀式切纸机可用于将纸切割成例如10英寸宽×12英寸长的片。

[0055] 在一些实施方案中,纤维来源的剪切和使所得的第一纤维材料通过第一筛网是同时进行的。也可以在间歇型过程中进行剪切和通过。

[0056] 例如,旋转切割机可用于同时剪切纤维来源和筛选第一纤维材料。旋转切割机包括可装载有通过切碎纤维来源制备的切碎的纤维来源的料斗。

[0057] 在一些实施方式中,在糖化和/或发酵之前对原料进行物理处理。物理处理方法可包括一种或多种本文所述的任何那些方法,如机械处理、化学处理、照射、超声处理、氧化、热解或蒸汽爆炸。处理方法可与两种、三种、四种或甚至所有这些技术组合使用(以任何顺序)。当使用一种以上的处理方法时,所述方法可同时或不同时应用。改变生物质原料的分子结构的其它方法也可单独使用或与本文所公开的方法组合使用。

[0058] 可使用的机械处理以及机械处理的原料的特征在2011年10月18日提交的美国序列号13/276,192中进一步详细描述,所述专利的全部公开内容以引用的方式由此并入本文。

[0059] 除了此尺寸缩减(可在加工期间初期和/或后期进行)之外,机械处理还可有利地“打开”、“压紧”、破坏或破碎原料材料,从而使材料的纤维素在结构改性处理期间更易于断链和/或晶体结构破裂。

[0060] 生物质可处于干燥形式,例如具有小于约35%含湿量(例如,小于约20%、小于约15%、小于约10%、小于约5%、小于约4%、小于约3%、小于约2%或甚至小于约1%)。生物质还可在湿润状态下例如作为湿固体、具有至少约10wt%固体的浆液或悬浮液(例如,至少约20wt.%、至少约30wt.%、至少约40wt.%、至少约50wt.%、至少约60wt.%、至少约70wt.%)递送。

[0061] 本文公开的方法可利用低堆积密度材料,例如已物理预处理成具有小于约0.75g/cm^3,例如小于约0.7、0.65、0.60、0.50、0.35、0.25、0.20、0.15、0.10、0.05或更小,例如小于

约0.025g/cm^{3}的堆积密度的纤维素或木质纤维素原料。使用ASTM D 1895B确定堆积密度。简单地说,所述方法涉及用样品填充具有已知体积的量筒以及获得样品的重量。堆积密度通过用样品重量(克)除以已知的量筒体积(立方厘米)来计算。如果需要,可以例如通过Medoff的美国专利号7,971,809中所述的方法对低堆积密度材料进行致密化,所述专利的全部公开内容以引用的方式由此并入。

[0062] 在一些情况下,可通过具有所希望的开口尺寸的网或多孔板筛选生物质,所述开口尺寸例如小于约6.35mm(1/4英寸,0.25英寸)(例如,小于约3.18mm(1/8英寸,0.125英寸)、小于约1.59mm(1/16英寸,0.0625英寸)、小于约0.79mm(1/32英寸,0.03125英寸),例如小于约0.51mm(1/50英寸,0.02000英寸)、小于约0.40mm(1/64英寸,0.015625英寸)、小于约0.23mm(0.009英寸)、小于约0.20mm(1/128英寸,0.0078125英寸)、小于约0.18mm(0.007英寸)、小于约0.13mm(0.005英寸),或甚至小于约0.10mm(1/256英寸,0.00390625英寸))。

[0063] 生物质材料的筛选还可通过手动方法,例如通过去除不想要的材料的操作员或机械体(例如,配备有颜色、反射率或其它传感器的机器人)进行。筛选还可通过磁筛选进行,其中将磁铁设置在输送的材料附近并且通过磁力去除磁性材料。

[0064] 任选地,在进一步加工之前,可以例如通过IR辐射、微波、燃烧(例如,气体、煤、油、生物质)、电阻性加热和/或感应加热对生物质材料进行加热。可以例如出于干燥材料的目的进行加热。在干燥材料的情况下,在加热或不加热的情况下,这还可通过气体(例如,空气、氧气、氮气、He、CO_2、氩气)在生物质上和/或通过所述生物质的移动来促进。

[0065] 任选地,可在机械处理之前或之后冷却生物质。冷却材料在Medoff的美国专利号7,900,857中描述,所述专利的公开内容以引用的方式并入本文。

[0066] 辐射处理

[0067] 在一些情况下,可对原料进行照射以改性其结构并且因此减小其不顺应性。照射可例如减小原料的平均分子量,改变原料的晶体结构,改变原料的官能化(例如,通过氧化)和/或增大原料的表面积和/或多孔性。

[0068] 在本文所公开的方法中可使用多种其它照射装置,包括场致电离源、静电离子分离器、场致电离发生器、热电子发射源、微波放电离子源、再循环或静电加速器、动态线性加速器、范德格拉夫加速器以及折叠式串列加速器。所述装置公开于例如Medoff的美国专利号7,931,784中,所述专利的完整公开内容以引用的方式并入本文。

[0069] 电子束可用作辐射源。电子束具有高剂量速率(例如,1、5或甚至10毫拉德/秒)、高流通量、更少的约束(containment)以及更少的限制(confinement)设备的优点。电子束还可具有高电效率(例如,80%),以允许相对于其它辐射方法的较低能量使用,这可转化为与所使用能量的较小量相对应的较低操作成本和较低温室气体排放。电子束可例如由静电发生器、级联发生器、互感发生器、具有扫描系统的低能加速器、具有线性阴极的低能加速器、线性加速器以及脉冲加速器产生。

[0070] 电子还可(例如)通过断链机制更有效地引起含碳水化合物的材料的分子结构的改变。此外,具有0.5-10MeV能量的电子可穿透低密度材料,如本文所述的生物质材料,例如具有小于0.5g/cm^{3}的堆积密度和0.3-10cm的深度的材料。作为电离辐射源的电子可适用于(例如)相对薄的材料堆、材料层或材料床,例如小于约0.5英寸,例如小于约0.4英寸、0.3英寸、0.25英寸或小于约0.1英寸。在一些实施方案中,电子束的每个电子的能量为约0.3MeV

至约2.0MeV(兆电子伏特),例如约0.5MeV至约1.5MeV或约0.7MeV至约1.25MeV。在2011年10月18日提交的美国专利申请公布2012/01000577 A1中讨论了照射材料的方法,所述公布的全部公开内容以引用的方式并入本文。

[0071] 电子束照射装置可从Ion Beam Applications(Louvain-la-Neuve,比利时)或Titan Corporation(San Diego,CA)商业上获得。典型的电子能可为0.5MeV、1MeV、2MeV、4.5MeV、7.5MeV或10MeV。典型的电子束照射装置功率可为1KW、5KW、10KW、20KW、50KW、60KW、70KW、80KW、90KW、100KW、125KW、150KW、175KW、200KW、250KW、300KW、350KW、400KW、450KW、500KW、600KW、700KW、800KW、900KW或甚至1000KW。

[0072] 考察电子束照射装置功率规格的权衡因素包括操作成本、投资成本、折旧以及装置占地面积。考察电子束照射的暴露剂量水平的权衡因素是能量成本与环境、安全以及健康(ESH)问题。通常,发生器容纳于例如铅或混凝土的穹顶中,特别是对于从在所述过程中产生的X-射线来产生。考察电子能的权衡因素包括能量成本。

[0073] 电子束照射装置可产生固定束抑或扫描束。具有大的扫描扫掠长度和高扫描速度的扫描束可能是有利的,因为这将有效代替大的、固定的束宽。此外,可得到0.5m、1m、2m或更大的可用扫描宽度。

[0074] 在一些实施方案中,使用两个或更多个辐射源,如两个或更多个电离辐射源。例如,可以任何顺序用电子束、随后用γ辐射和具有约100nm至约280nm波长的UV光处理样品。在一些实施方案中,用三种电离辐射源(如电子束、γ辐射和高能UV光)处理样品。通过照射区(图3中的354)输送生物质,其中可以例如通过电子照射所述生物质。通常优选的是,生物质材料床在照射时具有如先前所述的相对均匀的厚度。

[0075] 改变分子/超分子结构和/或减小含碳水化合物的生物质的不顺应性的效力取决于所使用的电子能和所施加的剂量,而暴露时间取决于功率和剂量。

[0076] 在一些实施方案中,(用任何辐射源或源的组合)进行照射直到材料接收至少约0.05毫拉德,例如至少约0.1、0.25、0.5、0.75、1.0、2.5、5.0、7.5、10.0、15、20、25、30、40、50、60、70、80、90、100、125、150、175或200毫拉德的剂量。在一些实施方案中,进行照射直到材料接收0.1-100毫拉德、1-200、5-200、10-200、5-150、50-150、100-200、100-150、80-120、5-100、5-50、5-40、10-50、10-75、15-50、20-35毫拉德之间的剂量。

[0077] 在一些实施方案中,以5.0千拉德/小时与1500.0千拉德/小时之间,例如10.0千拉德/小时与750.0千拉德/小时之间或50.0千拉德/小时与350.0千拉德/小时之间的剂量速率进行照射。在其它实施方案中,以10千拉德/小时与10000千拉德/小时之间、100千拉德/小时与1000千拉德/小时之间,或500千拉德/小时与1000千拉德/小时之间的剂量速率进行照射。

[0078] 在一些实施方式中,希望在照射期间冷却材料。例如,可在例如通过螺杆挤出机或其它输送设备输送材料时冷却所述材料。

[0079] 可在纤维素和/或木质纤维素材料暴露于空气、富氧空气或甚至氧气本身或者由如氮气、氩气或氦气的惰性气体覆盖时施加辐射。当希望最大化氧化时,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(例如臭氧和/或氮的氧化物)形成最大化。

[0080] 超声处理、热解、氧化、蒸汽爆炸

[0081] 如果需要，除照射之外或代替照射，可使用一种或多种超声处理、热解、氧化或蒸汽爆炸方法，以减小原料的不顺应性。这些方法在美国序列号12/429,045中详细描述，所述专利的全部公开内容以引用的方式并入本文。

[0082] 糖化

[0083] 处理的生物质材料通常可通过将材料和纤维素酶在流体介质(例如水溶液)中组合来进行糖化。在一些情况下，在糖化之前在热水中对材料进行煮沸、浸泡或蒸煮，如在2011年10月18日提交的美国专利申请公布2012/01000577 A1中所描述。

[0084] 糖化过程可在制造工厂的罐(例如，具有至少4000、40,000或500,000L的体积的罐)中部分或完全地进行，和/或可在转运中，例如在轨道车、油罐卡车中、或在超级油轮或船仓中部分或完全地进行。完全糖化所需要的时间将取决于工艺条件和所使用的含碳水化合物的材料和酶。如果在控制的条件下在制造工厂中进行糖化，则可在约12-96小时内将纤维素基本上完全转化为糖，例如葡萄糖。如果在转运中部分或完全地进行糖化，则糖化可能花费较长时间。

[0085] 通常优选在糖化期间例如使用喷射混合对罐内容物进行混合，如在2010年5月18日提交的国际申请号PCT/US2010/035331中所描述，所述申请以英语公布为WO 2010/135380并且指定美国，所述申请的全部公开内容以引用的方式并入本文。

[0086] 表面活性剂的添加可提高糖化的速率。表面活性剂的实例包括非离子型表面活性剂(如Tween® 20或Tween® 80聚乙二醇表面活性剂)、离子型表面活性剂或者两性表面活性剂。

[0087] 通常优选由糖化得到的糖溶液的浓度相对较高，例如，大于40重量％，或大于50重量％、60重量％、70重量％、80重量％、90重量％或甚至大于95重量％。可以例如通过蒸发去除水分以增加糖溶液的浓度。这减小了待装运的体积并且还抑制了溶液中的微生物生长。

[0088] 可选地，可使用较低浓度的糖溶液，在这种情况下，可能希望以低浓度(例如，50ppm至150ppm)添加抗微生物添加剂，例如广谱抗生素。其它合适的抗生素包括两性霉素B、氨苄青霉素、氯霉素、环丙沙星、庆大霉素、潮霉素B、卡那霉素、新霉素、青霉素、嘌呤霉素、链霉素。抗生素将在运输和储存期间抑制微生物的生长，并且可以适当的浓度(例如，以重量计在15ppm与1000ppm之间，例如，在25ppm与500ppm之间，或在50ppm与150ppm之间)使用。如果希望，则即使糖浓度相对较高也可包括抗生素。可选地，可使用具有抗微生物或防腐特性的其它添加剂。优选的，一种或多种抗微生物添加剂是食品级的。

[0089] 可以通过限制与酶一起添加到含碳水化合物的材料中的水量来获得相对较高浓度的溶液。可以例如通过控制糖化发生多少来控制浓度。例如，可以通过向溶液中添加更多含碳水化合物的材料来增加浓度。为了保持正在溶液中产生的糖，可以添加表面活性剂，例如，以上所讨论的那些中的一种。也可以通过增加溶液的温度来增加溶解度。例如，可将溶液维持在40℃-50℃、60℃-80℃或甚至更高的温度下。

[0090] 糖

[0091] 在本文所述的方法中，例如在糖化之后，可对糖(例如，葡萄糖和木糖)进行分离。例如，可以通过沉淀法、结晶法、色谱法(例如，模拟的移动床色谱法、高压色谱法)、离心法、萃取法、本领域已知的任何其它分离方法以及其组合来对糖进行分离。

[0092] 发酵

[0093] 酵母和发酵单胞菌属(Zymomonas)细菌，例如，可用于将一种或多种糖发酵或转化成一种或多种醇。其它微生物在下文进行讨论。用于发酵的最佳pH为约pH4至pH7。例如，酵母的最佳pH为约pH4至pH5，而发酵单胞菌的最佳pH为约pH5至pH6。典型的发酵时间为约24小时至168小时(例如，24小时至96小时)，其中温度范围为20℃至40℃(例如，26℃至40℃)，然而嗜热微生物偏好较高的温度。

[0094] 在一些实施方案中，例如当使用厌氧有机体时，至少一部分发酵是在缺乏氧气，例如在惰性气体(如N_2、Ar、He、CO_2或其混合物)的覆盖下进行的。另外，所述混合物可在部分或全部发酵期间使惰性气体的持续吹扫流动通过罐。在一些情况下，可以通过发酵期间的二氧化碳产生来实现或维持厌氧条件而不需要额外的惰性气体。

[0095] 在一些实施方案中，可在低分子量糖完全转化成产物(例如，乙醇)之前中断全部或部分发酵过程。中间发酵产物包括高浓度的糖和碳水化合物。糖和碳水化合物可经由本领域已知的任何手段进行分离。这些中间发酵产物可用于制备用于人或动物消耗的食品。另外或者可选地，可以在不锈钢实验室磨中将中间发酵产物磨碎成细小颗粒大小，以产生面粉状物质。

[0096] 可在发酵期间使用喷射混合，并且在一些情况下，可在同一个罐中进行糖化和发酵。

[0097] 可以在糖化和/或发酵期间添加微生物的营养物，例如，在2011年7月15日提交的美国专利申请公布2012/0052536中所述的基于食物的营养物包，所述公布的完整公开内容以引用的方式并入本文。

[0098] 可以利用移动发酵罐，如在国际申请号PCT/US2007/074028(所述申请在2007年7月20日提交，以英语公布为WO 2008/011598并且指定美国)中所描述的，所述申请的内容以引用的方式整体并入本文。类似地，糖化设备可为移动的。此外，糖化和/或发酵可在转运期间部分或完全地进行。

[0099] 蒸馏

[0100] 发酵之后，可使用例如“醪塔”对所得的流体进行蒸馏，以使乙醇和其它醇与大部分水和残余固体分离。流出醪塔的蒸气可以是例如35重量％乙醇并且可进料到精馏塔中。可以使用气相分子筛将来自精馏塔的接近共沸的(92.5％)乙醇与水的混合物纯化为纯(99.5％)乙醇。可将醪塔底部物传送到三级蒸发器的第一级。精馏塔回流冷凝器可为此第一级提供热量。在第一级之后，可以使用离心机分离固体并且在旋转干燥器中干燥。可将离心机流出液的一部分(25％)再循环至发酵，并且将其余部分传送到第二蒸发器级和第三蒸发器级。大部分蒸发器冷凝液可作为相当干净的冷凝液返回到所述过程中，其中分离小部分至废水处理以防止低沸点化合物的堆积。

[0101] 中间体和产品

[0102] 使用本文所述的方法，可将生物质材料转化为一种或多种产品，如能量、燃料、食品以及材料。产品的特定实例包括但不限于：氢气、糖(例如，葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖、果糖、二糖、寡糖以及多糖)、醇(例如，一元醇或二元醇，如乙醇、正丙醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇或正丁醇)、水合醇或含水醇(例如，含有大于10％、20％、30％或甚至大于40％的水)、生物柴油、有机酸、烃(例如，甲烷、乙烷、丙烷、异丁烯、戊烷、正己烷、生物柴油、生物汽油以及其混合物)、副产品(例如，蛋白质，如纤维素分解蛋白(酶)或单细胞蛋白

质)、以及处于任何组合或相对浓度的这些物质中的任何物质的混合物,并且所述任何物质任选与任何添加剂(例如,燃料添加剂)组合。其它实例包括羧酸、羧酸的盐、羧酸与羧酸的盐的混合物以及羧酸的酯(例如,甲基、乙基以及正丙基酯)、酮(例如,丙酮)、醛(例如,乙醛)、α和β不饱和酸(例如,丙烯酸)以及烯烃(例如,乙烯)。其它醇和醇衍生物包括:丙醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、糖醇(例如,赤藓醇、乙二醇、甘油、山梨醇、苏糖醇、阿糖醇、核糖醇、甘露醇、半乳糖醇、岩藻糖醇、艾杜醇、异麦芽酮糖醇、麦芽糖醇、乳糖醇、木糖醇、以及其它多元醇)以及任何这些醇的甲基或乙基酯。其它产品包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、乳酸、柠檬酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、戊酸、己酸、3-羟基丙酸、棕榈酸、硬脂酸、草酸、丙二酸、戊二酸、油酸、亚油酸、羟乙酸、γ-羟基丁酸以及其混合物、任何这些酸的盐、任何所述酸及其对应盐的混合物。获得的许多产品(如乙醇或正丁醇)可用作燃料,用于为汽车、卡车、拖拉机、船或火车提供动力,例如作为内部燃烧燃料或作为燃料电池原料。获得的许多产品还可用于为飞行器(如,例如具有喷气发动机的飞机,或直升机)提供动力。此外,本文所述的产物可以例如在常规蒸汽发电厂或燃料电池工厂中用于电能产生。

[0103] 包括食品和药物产品的其它中间体和产品描述于2009年4月3日提交的美国申请号12/417,900,所述申请的全部公开内容以引用的方式由此并入本文。

[0104] 含碳水化合物的材料(生物质材料)

[0105] 如本文使用的,术语“生物质材料”可与术语“含碳水化合物的材料”互换使用并且包括木质纤维素、纤维素、淀粉以及微生物材料。可使用本文所述的任何生物质材料的混合物实践本文所述的任何方法。

[0106] 木质纤维素材料包括但不限于木材、刨花板、林业废弃物(例如,锯末、杨木、木屑)、草(例如,柳枝稷、芒草、绳草、草芦)、谷物残渣(例如,稻壳、燕麦壳、小麦壳、大麦壳)、农业废弃物(例如,青贮饲料、油菜秸、小麦秸、大麦秸、燕麦秸、稻秸、黄麻、大麻、亚麻、竹子、剑麻、蕉麻、玉米穗轴、玉米秸秆、大豆秸秆、玉米纤维、苜蓿、干草、椰子毛)、糖加工残渣(例如,甘蔗渣、甜菜浆、龙舌兰渣)、海藻、海草、粪肥、污物,以及任何这些的混合物。

[0107] 在一些情况下,木质纤维素材料包括玉米穗轴。磨碎或锤磨粉碎的玉米穗轴可以相对均匀厚度的层进行铺展以用于照射,并且在照射之后易于分散在介质中以进行进一步加工。为了促进收获和收集,在一些情况下,使用整个玉米植株,包括玉米秸秆、玉米粒,并且在一些情况下甚至包括所述植株的根系统。

[0108] 有利地,在玉米穗轴或含有显著大量玉米穗轴的纤维素或木质纤维素材料的发酵期间不需要另外的营养物(除了氮源,例如尿素或氨之外)。

[0109] 玉米穗轴在粉碎之前和之后也更易于输送和分散,并且与如干草和草的其它纤维素或木质纤维素材料相比,具有较小的在空气中形成爆炸混合物的倾向。

[0110] 纤维素材料包括例如纸、纸制品、废纸、纸浆、有色纸、装料纸、涂布纸、填充纸、杂志、印刷品(例如,书、目录、手册、标签、日历、贺卡、小册子、内容说明书、新闻用纸)、打印纸、多涂层纸、卡片材料、卡纸板、纸板、具有高α-纤维素含量的材料(如棉花),以及任何这些的混合物。例如,如美国申请号13/396,365(在2012年2月14日提交的Medoff等的“Magazine Feedstocks”)中所述的纸制品,所述申请的全部公开内容以引用的方式并入本文。

[0111] 纤维素材料还可包括已脱木质化的木质纤维素材料。

[0112] 淀粉材料包括淀粉本身(例如玉米淀粉、小麦淀粉、马铃薯淀粉或米淀粉)、淀粉衍生物或者包括淀粉的材料(如可食用的食物产品或农作物)。例如,淀粉材料可以是秘鲁胡萝卜、荞麦、香蕉、大麦、木薯、葛藤、圆齿酢酱草、西米、高粱、普通家用马铃薯、甜薯、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共混物也是淀粉材料。还可使用淀粉、纤维素和或木质纤维素材料的混合物。例如,生物质可以是整个植株、植株的一部分或植株的不同部分,例如,小麦植株、棉花植株、玉米植株、水稻植株或树。可通过本文所述的任何方法处理淀粉材料。

[0113] 微生物材料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、不等鞭毛藻、以及绿色植界(viridaeplantae))。其它实例包括海草、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、超微型浮游生物以及超微微型浮游生物)、浮游植物、细菌(例如,革兰氏阳性细菌、革兰氏阴性细菌以及极端微生物)、酵母和/或这些的混合物。在一些情况下,微生物生物质可从天然来源获得,例如海洋、湖泊、水体(例如,咸水或淡水)或在陆地上。或者或另外,微生物生物质可从培养系统获得,例如大规模干燥与湿润培养和发酵系统。

[0114] 在其它实施方案中,如纤维素、淀粉和木质纤维素原料材料的生物质材料可从已相对于野生型品种修饰的转基因微生物和植物获得。所述修饰可例如通过选择和育种的迭代步骤来在植物中获得所希望的性状。此外,所述植物相对于野生型品种可已被去除、修饰、沉默和/或添加遗传材料。例如,遗传修饰的植物可通过重组DNA方法产生,其中遗传修饰包括引入或修饰来自亲本品种的特定基因;或者例如通过使用转基因育种来产生,其中将一个或多个特定基因从不同品种的植物和/或细菌中引入到植物中。形成遗传变异的另一种方式是通过突变育种,其中新的等位基因由内源基因人工形成。人工基因可通过多种方式形成,所述方式包括用例如化学诱变剂(例如,使用烷化剂、环氧化物、生物碱、过氧化物、甲醛)、照射(例如,X-射线、γ射线、中子、β粒子、α粒子、质子、氘核、UV辐射)以及温度冲击或其它外部应力处理植株或种子,以及随后的选择技术。提供修饰的基因的其它方法是通过易错PCR和DNA改组,随后将所希望的修饰的DNA插入到所希望的植株或种子中。在种子或植株中引入所希望的遗传变异的方法包括例如细菌载体的使用、基因枪、磷酸钙沉淀法、电穿孔、基因剪接、基因沉默、脂转染、微量注射以及病毒载体。另外的遗传修饰的材料已在2012年2月14日提交的美国申请序列号13/396,369中描述,所述申请的全部公开内容以引用的方式并入本文。

[0115] 糖化剂

[0116] 合适的纤维素分解酶包括来自以下属中的种的纤维素酶:芽孢杆菌属、鬼伞属、毁丝霉属、头孢霉属、柱顶孢霉属、青霉属、曲霉属、假单孢菌属、腐质霉属、镰刀菌属、梭孢壳属、枝顶孢属、金孢子菌属以及木霉属;特别是由选自以下种的菌株产生的那些纤维素酶:曲霉属(参见,例如,欧洲公布号0 458 162)、特异腐质霉(Humicola insolens)(被重新分类为嗜热柱顶孢霉(Scytalidium thermophilum),参见例如美国专利号4,435,307)、灰盖鬼伞(Coprinus cinereus)、尖孢镰刀菌(Fusarium oxysporum)、嗜热毁丝霉

(Myceliophthora thermophila)、大型亚灰树花菌(Meripilus giganteus)、太瑞斯梭孢壳霉(Thielavia terrestris)、枝顶孢属某种(Acremonium sp.)(包括但不限于桃色枝顶孢(A.persicinum)、A.acremonium、A.brachypenium、A.dichromosporum、A.obclavatum、A.pinkertoniae、粉灰枝顶孢(A.roseogriseum)、A.incoloratum以及棕色枝顶孢(A.furatum))。优选菌株包括特异腐质霉DSM 1800、尖孢镰刀菌DSM 2672、嗜热毁丝霉CBS 117.65、头孢霉属某种RYM-202、枝顶孢菌属某种CBS 478.94、枝顶孢菌属某种CBS 265.95、桃色枝顶孢CBS 169.65、Acremonium acremonium AHU 9519、头孢霉属某种CBS 535.71、Acremonium brachypenium CBS 866.73、A.dichromospomm CBS 683.73、Acremonium obclavatum CBS 311.74、Acremonium pinkertoniae CBS 157.70、粉灰枝顶孢CBS 134.56、Acremonium incoloratum CBS 146.62,以及棕色枝顶孢CBS 299.70H。纤维素分解酶还可从金孢子菌属,优选Chrysosporium lucknowense的菌株获得。可使用的另外的菌株包括但不限于:木霉属(特别是绿色木霉(T.viride)、里氏木霉(T.reesei)以及康宁木霉(T.koningii))、嗜碱性芽孢杆菌(alkalophilic Bacillus)(参见,例如美国专利号3,844,890和欧洲公布号0 458 162)以及链霉菌属(参见,例如欧洲公布号0 458 162)。

[0117] 发酵剂

[0118] 在发酵中使用的一种或多种微生物可以是天然存在的微生物和/或工程改造的微生物。可将这些发酵剂用于例如将初级燃料转化为用于在间接燃料电池中发电的次级燃料。发酵剂可用于转化不能在本文方法中所述的燃料电池中使用的糖或中间体。微生物的实例可为细菌(包括但不限于,例如纤维素分解细菌)、真菌(包括但不限于,例如酵母)、植物、原生生物例如,原生动物或类真菌原生生物(包括但不限于,例如黏菌)或海藻。当有机体相容时,可利用有机体的混合物。

[0119] 合适的发酵微生物具有将碳水化合物(如葡萄糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖、寡糖或多糖)转化成发酵产物的能力。发酵微生物包括以下种属的菌株:酵母属某些种(Saccharomyces spp.)(包括但不限于酿酒酵母(S.cerevisiae)(面包酵母)、糖化酵母(S.distaticus)、葡萄汁酵母(S.uvarum))、克鲁维酵母属(Kluyveromyces)(包括但不限于马克斯克鲁维酵母(K.marxianus)、脆壁克鲁维酵母(K.fragilis))、假丝酵母属(Candida)(包括但不限于伪热带假丝酵母(C.pseudotropicalis)和芸薹假丝酵母(C.brassicae))、树干毕赤酵母(Pichia stipitis)(休哈塔假丝酵母(Candida shehatae)的亲缘菌)、棒孢酵母属(Clavispora)(包括但不限于葡萄牙棒孢酵母(C.lusitaniae)和仙人掌棒孢酵母(C.opuntiae))、管囊酵母属(Pachysolen)(包括但不限于嗜鞣管囊酵母(P.tannophilus))、酒香酵母属(Bretannomyces)(包括但不限于,例如克劳森酒香酵母(B.clausenii)(Handbook on Bioethanol:Production and Utilization,Wyman,C.E.编辑,Taylor&Francis,Washington,DC,179-212中的Philippidis,G.P.,1996,Cellulose bioconversion technology))。其它合适的微生物包括例如运动发酵单胞菌(Zymomonas mobilis)、梭菌属某些种(Clostridium spp.)(包括但不限于热纤维梭菌(Clostridium thermocellum)(Philippidis,1996,同上)、糖丁基丙酮梭菌(Clostridium saccharobutylacetonicum)、费新尼亚梭菌(Clostridium felsineum)、糖丁酸梭菌(Clostridium saccharobutylicum)、略紫色梭菌(Clostridium Puniceum)、拜氏梭菌(Clostridium beijernckii)、丙酮丁醇梭菌(Clostridium acetobutylicum)以及

Clostridium aurantibutylicum)、丛梗孢酵母(Moniliella pollinis)、解脂耶氏酵母(Yarrowia lipolytica)、短梗霉属某种(Aureobasidium sp.)、三型孢菌某种(Trichosporonoides sp.)、变异三角酵母(Trigonopsis variabilis)、毛孢子菌属某种(Trichosporon sp.)、丛梗孢酵母属某种(Moniliellaacetoabutans sp.)、Typhula variabilis、木兰假丝酵母(Candida magnolia)、黑粉菌纲某种(Ustilaginomycetes sp.)、Pseudozyma tsukubaensis、接合酵母属(Zygosaccharomyces)的酵母种、德巴利酵母属(Debaryomyces)、汉逊酵母属(Hansenula)和毕赤酵母属(Pichia),以及暗丛梗孢形圆酵母属(Torula)的真菌。

[0120] 许多所述微生物菌株可公开商购获得抑或通过储藏所获得,所述储藏所如,例如,ATCC(美国典型培养物保藏中心(American Type Culture Collection),Manassas,Virginia,USA)、NRRL(农业研究机构保藏中心(Agricultural Research Sevice Culture Collection),Peoria,Illinois,USA)或DSMZ(德意志微生物保藏中心(Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH),Braunschweig,德国)。

[0121] 可商购获得的酵母包括,例如,RedStar®,/Lesaffre Ethanol Red(购自Red Star/Lesaffre,USA)、FALI®(购自Fleischmann's Yeast(Bums Philip Food Inc.的部门),USA)、SUPERSTART®(购自Alltech,现在的Lalemand)、GERT STRAND®(购自Gert StrandAB,瑞典)以及FERMOL®(购自DSM Specialties)。

[0122] 除了在本文的实施例中或者除非以其它方式明确指出之外,本说明书的以下部分和所附权利要求书中的所有数值范围、量、值以及百分比,如用于材料的量、元素含量、反应的时间和温度、量之比以及其它的那些,可被理解为如同前置有词语"约",即使术语"约"可能没有连同值、量或范围明确地出现。因此,除非有相反的指示,否则以下说明书和所附权利要求书中所阐述的数值参数为近似值,其可根据本发明要寻求获得的所需性质而变化。在最低限度并且不试图限制对权利要求书范围的等价范围的原则的应用,每个数值参数均应当至少根据报道的有效数字的数值和通过应用普通四舍五入技术来解读。

[0123] 尽管陈述本发明的宽泛范围的数值范围和参数是近似值,但在特定实施例中所陈述的数值尽可能准确地进行报道。然而,任何数值都固有地含有必然由其以下各自测试量测中存在的标准偏差引起的误差。此外,当在本文阐述数值范围时,这些范围是将所引用范围端点包含在内的(即,可使用端点)。当本文使用以重量计的百分比时,所报道的数值相对于总重量。

[0124] 同样,应理解,本文所引用的任何数值范围意在包括其中包含的所有子范围。例如,"1至10"的范围意在包括在引用的最小值1与引用的最大值10(含1和10)之间的所有子范围,即具有等于或大于1的最小值以及等于或小于10的最大值。除非另外指明,否则如本文使用的术语"一个/种(one、a或an)"意在包括"至少一个/种"或"一个或多个/一种或多种"。

[0125] 被描述成以引用方式全文或部分并入本文的任何专利、公布或其它公开材料必须满足以下前提:并入的材料不得与本公开内容中阐述的现有定义、声明或其它公开材料冲突。因此,并且在必要的程度上,如本文所明确阐述的公开取代以引用的方式并入本文的任何冲突的材料。据称以引用的方式并入本文、但与本文所阐述的现有定义、陈述、或其它公

开材料相冲突的任何材料或其部分将仅仅是在不会在所并入的材料与现有公开材料之间出现冲突的程度上并入。

[0126] 另一方面，本申请还提供了以下实施方式：

[0127] 1.一种方法，所述方法包括：

[0128] 在燃料电池中利用包含糖化的纤维素或木质纤维素材料的糖溶液。

[0129] 2.如实施方式1所述的方法，其中所述燃料电池选自由以下组成的组：直接糖燃料电池、间接糖燃料电池以及生物燃料电池。

[0130] 3.如实施方式2所述的方法，其中，在糖化之前，使所述纤维素或木质纤维素材料的不顺应性相对于处于其天然状态下的所述纤维素或木质纤维素材料的所述不顺应性有所减小。

[0131] 4.如实施方式3所述的方法，其中减小所述材料的所述不顺应性的方法选自由以下组成的组：机械处理、化学处理、超声处理、热解、照射、氧化、蒸汽爆炸以及其组合。

[0132] 5.如实施方式3所述的方法，其中减小所述材料的不顺应性的所述方法包括用电离辐射照射所述材料。

[0133] 6.如实施方式5所述的方法，其中照射包括用至少10毫拉德的剂量照射。

[0134] 7.如实施方式5所述的方法，其中电离辐射包括电子束照射。

[0135] 8.如实施方式1所述的方法，其中所述纤维素或木质纤维素生物质选自由以下组成的组：纸、纸制品、废纸、纸浆、有色纸、装料纸、涂布纸、填充纸、杂志、印刷品、打印纸、多涂层纸、卡片材料、卡纸板、纸板、下水、棉花、木材、刨花板、林业废弃物、锯末、杨木、木屑、草、柳枝稷、芒草、绳草、草芦、谷物残渣、稻壳、燕麦壳、小麦壳、大麦壳、农业废弃物、青贮饲料、油菜秸、小麦秸、大麦秸、燕麦秸、稻秸、黄麻、大麻、亚麻、竹子、剑麻、蕉麻、玉米穗轴、玉米秸秆、大豆秸秆、玉米纤维、苜蓿、干草、椰子毛、糖加工残渣、甘蔗渣、甜菜浆、龙舌兰渣、海藻、海草、粪肥、污物、秘鲁胡萝卜、荞麦、香蕉、大麦、木薯、葛藤、圆齿酢酱草、西米、高粱、马铃薯、甘薯、芋头、山药、豆类、蚕豆、扁豆、碗豆，以及任何这些的混合物。

[0136] 9.如实施方式1所述的方法，所述方法进一步包括对所述纤维素或木质纤维素材料进行机械处理，例如以减小所述材料的堆积密度和/或增大其表面积。

[0137] 11.如实施方式1所述的方法，所述方法进一步包括在所述燃料电池中利用添加剂。

[0138] 12.一种燃料电池，其包括：

[0139] 电极以及糖化的纤维素或木质纤维素生物质。

[0140] 13.一种用于产生电的方法，所述方法包括：

[0141] 为燃料电池提供燃料，其中

[0142] 所述燃料通过对处理的木质纤维素材料进行糖化产生。

[0143] 14.如实施方式13所述的方法，其中所述木质纤维素材料的处理选自由以下组成的组：超声处理、热解、照射、氧化、蒸汽爆炸以及其组合。

[0144] 15.如实施方式13所述的方法，所述方法进一步包括使所述木质纤维素材料与酶接触。

[0145] 16.如实施方式15所述的方法，其中所述酶为纤维素酶。

[0146] 17.如实施方式13所述的方法，其中所述燃料包括糖。

[0147] 18.如实施方式13所述的方法，所述方法进一步包括发酵所述糖化处理的木质纤维素材料以产生所述燃料。

[0148] 19.如实施方式18所述的方法，其中所述燃料为醇。

[0149] 20.如实施方式14所述的方法，其中对所述木质纤维素材料进行处理包括用电离辐射照射所述木质纤维素材料。

[0150] 21.如实施方式20所述的方法，其中照射包括用至少10毫拉德的剂量照射所述材料。

[0151] 22.如实施方式20所述的方法，其中所述电离辐射包括电子束。

[0152] 虽然本发明已参考其优选实施方案进行特定显示和描述，但是本领域技术人员应了解，可在不脱离由随附权利要求书所涵盖的本发明的范围的情况下在其中在形式和细节方面做出各种改变。

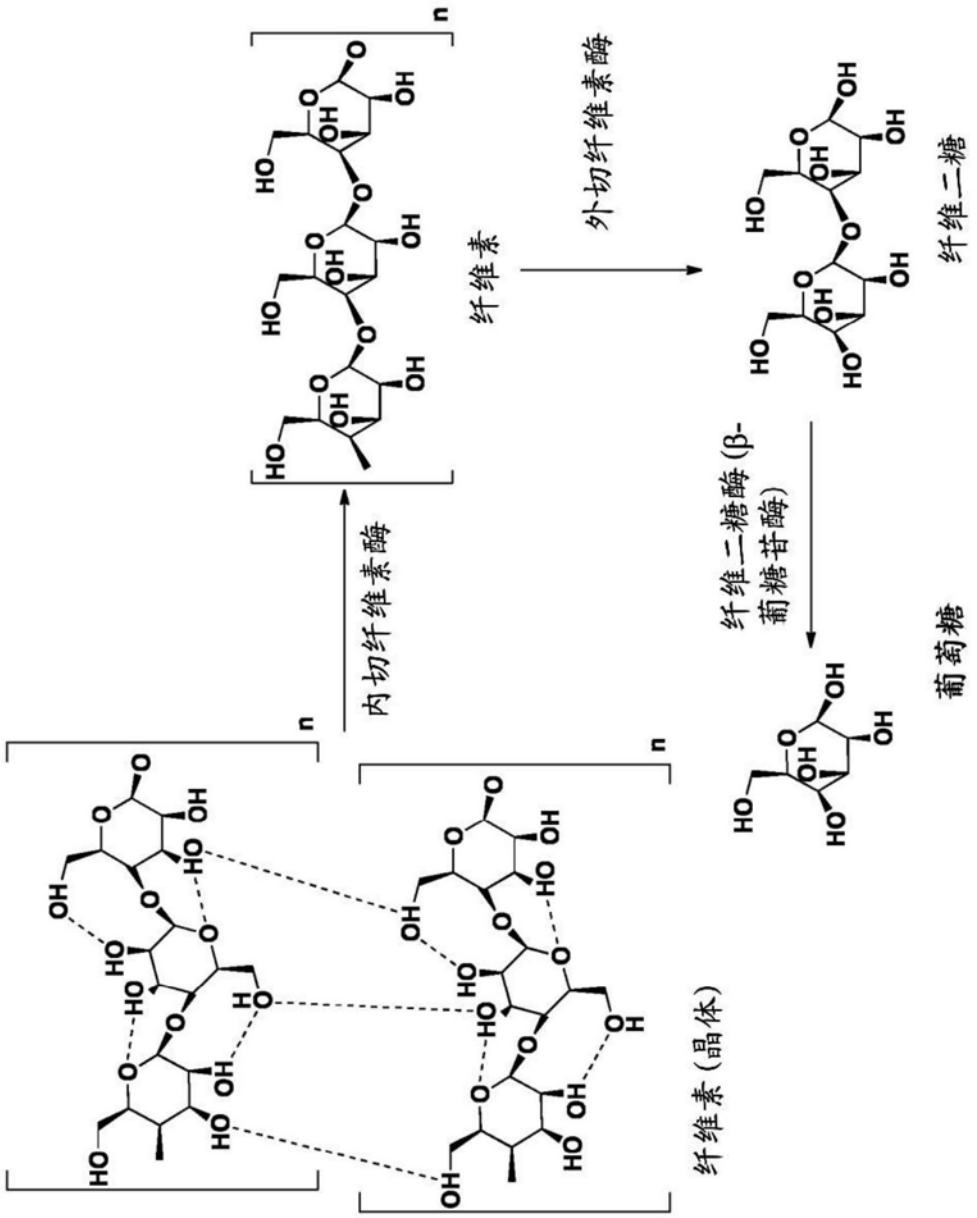


图1

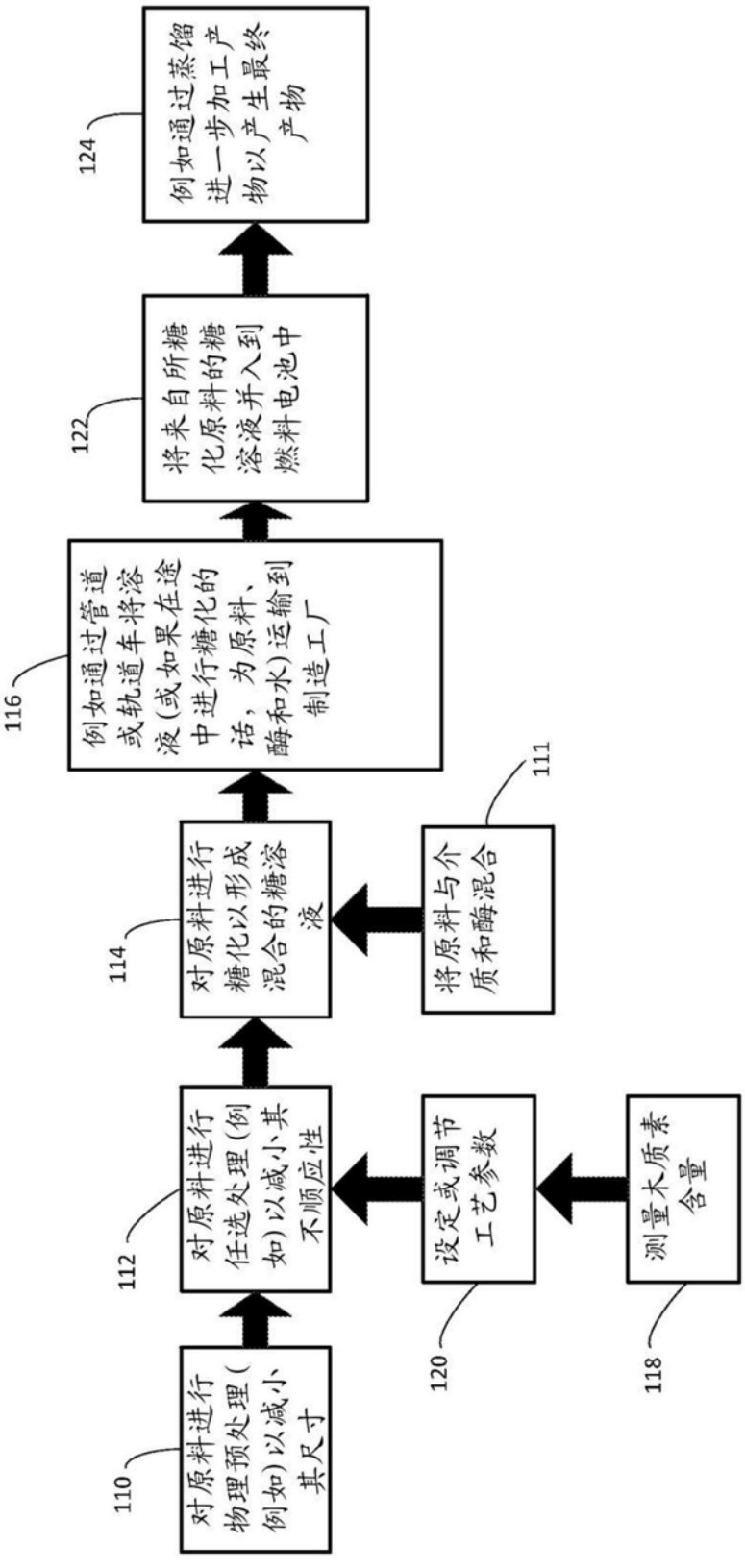

对原料进行物理预处理(例如)以减小其尺寸
110
对原料进行任选处理(例如)以减小其不顺应性
112
设定或调节工艺参数
120
测量木质素含量
118
对原料进行糖化以形成混合的糖溶液
114
将原料与介质和酶混合
111
例如通过管道或轨道车将溶液(或如果在途中进行糖化的话，为原料、酶和水)运输到制造工厂
116
将来自所糖化原料的糖溶液并入到燃料电池中
122
例如通过蒸馏进一步加工产物以产生最终产物
124

图2

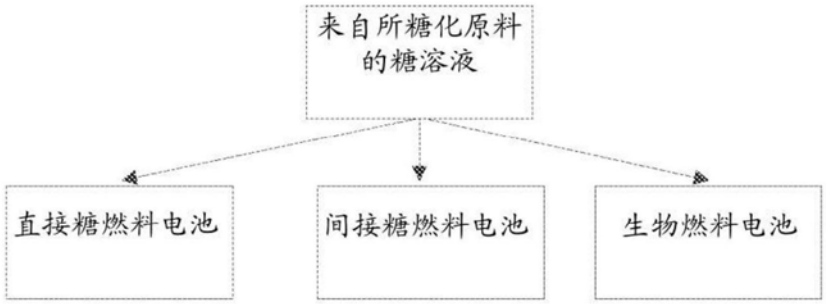

来自所糖化原料的糖溶液
直接糖燃料电池
间接糖燃料电池
生物燃料电池

图3

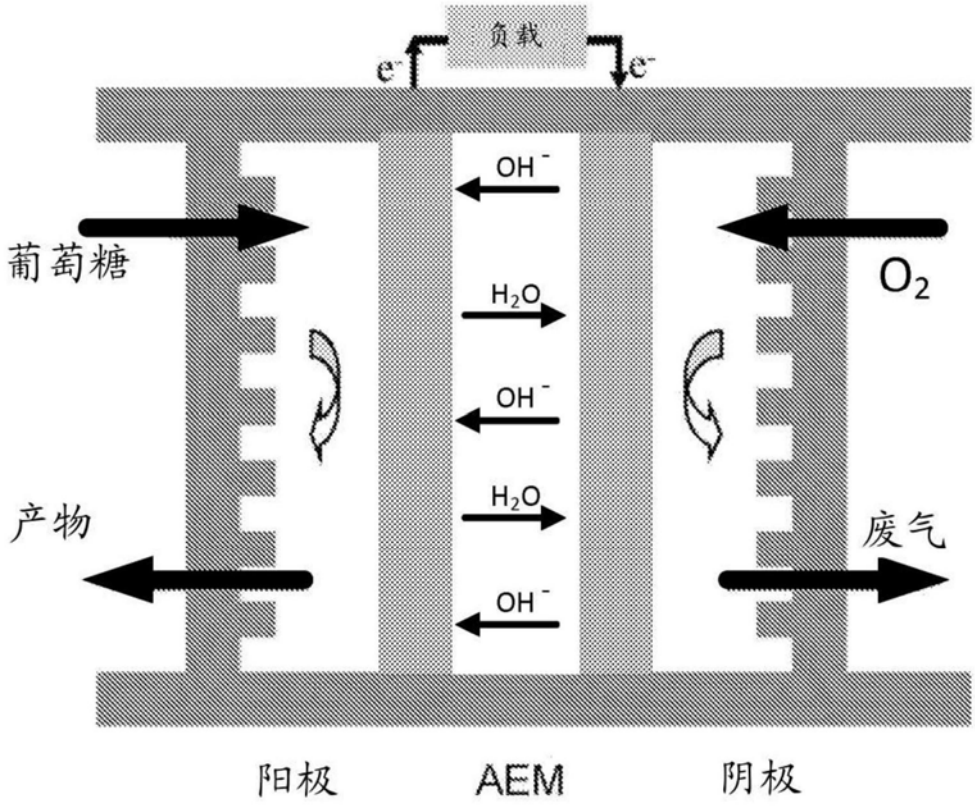

负载
e⁻
e⁻
OH⁻
葡萄糖
H₂O
O₂
OH⁻
H₂O
产物
废气
OH⁻
阳极
AEM
阴极

图4

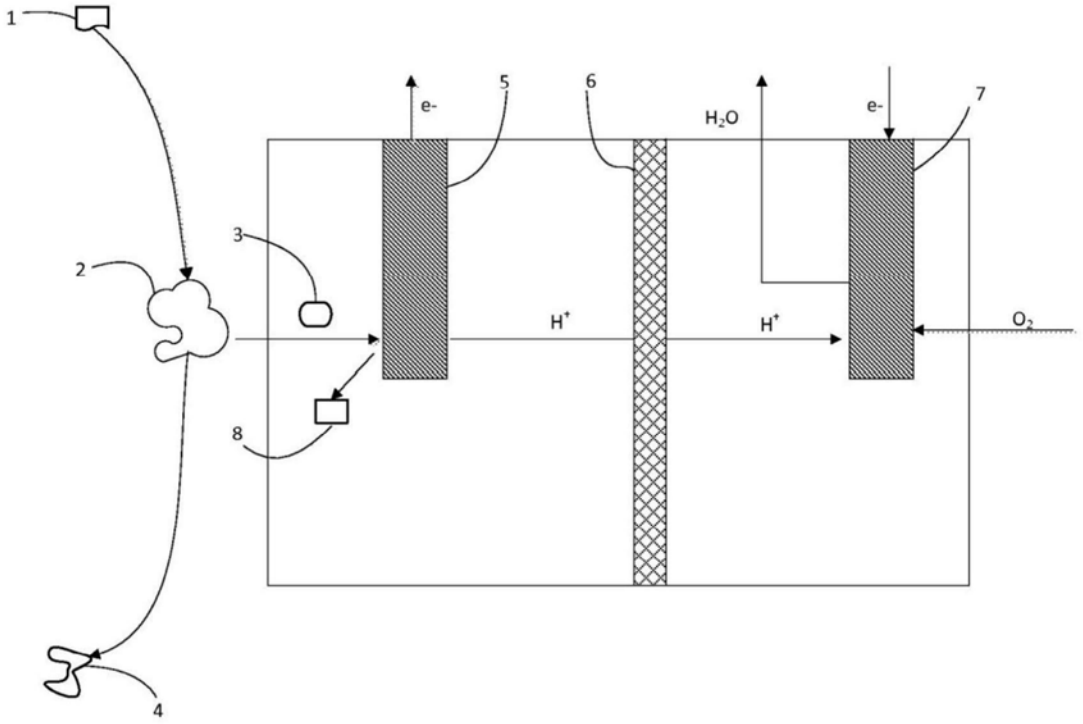


图5

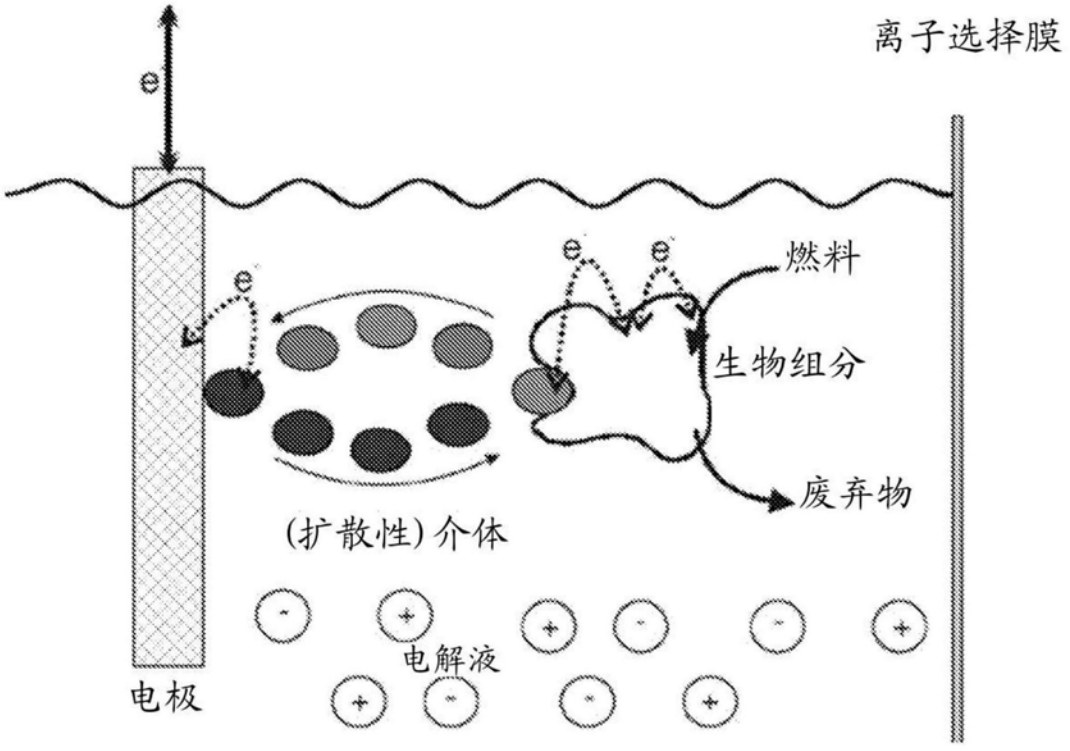


图6