



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102770552 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201180009230. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 02. 08

C12P 19/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B08B 17/00 (2006. 01)

61/302, 338 2010. 02. 08 US

C08H 8/00 (2006. 01)

C12P 7/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C13K 1/02 (2006. 01)

2012. 08. 06

C23F 15/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2011/000149 2011. 02. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02011/094859 EN 2011. 08. 11

(71) 申请人 艾欧基能源公司

地址 加拿大安大略省

(72) 发明人 罗伯特·格里芬

弗拉迪米尔·帕夫洛维奇

达芙妮·瓦衣

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 吴鹏章

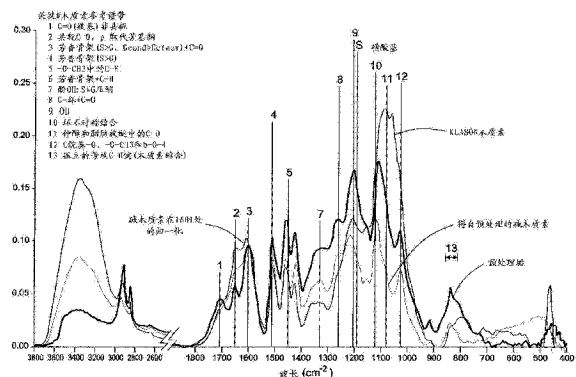
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 3 页

(54) 发明名称

木质纤维素转化过程中的除垢方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于处理木质纤维素原料的方法,包括在反应器中将木质纤维素原料暴露于酸中以至少水解所述木质纤维素原料中存在的半纤维素,其中在所述暴露过程中,在所述反应器的内表面上形成包括木质素的垢沉积物;和在约 140°C~约 250°C 的温度下用碱溶液处理所述垢沉积物以除垢。还提供一种用于减少在木质纤维素原料与酸的反应阶段的过程中在工艺设备上形成的垢沉积物的方法。



1. 一种用于处理木质纤维素原料的方法,包括以下步骤:
  - a. 在预处理反应器中用酸预处理所述木质纤维素原料,以使所述原料更易于用纤维素酶进行水解,其中在所述预处理过程中,在所述预处理反应器的内表面上形成包括木质素的垢沉积物;和
  - b. 在约 140°C~约 250°C 的温度下用碱溶液处理所述垢沉积物。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述处理步骤在约 160°C~约 220°C 的温度下进行。
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述处理步骤在约 180°C~约 220°C 的温度下进行。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述处理步骤中使用的碱溶液是氢氧化钠或氢氧化钾。
5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中在所述处理步骤中使用的碱溶液是氢氧化钠。
6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述氢氧化钠的浓度为约 1~约 10wt%。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中进行所述预处理以水解在所述原料中存在的半纤维素。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述预处理在约 160~约 280°C 的温度下,约 0.4~约 3.5 的 pH 下进行约 0.05~约 20 分钟的时间。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述预处理步骤中使用的酸选自硫酸、亚硫酸、二氧化硫及其组合。
10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中在所述预处理步骤中使用的酸为硫酸。
11. 一种用于处理木质纤维素原料的方法,包括以下步骤:
  - a. 在反应器中将木质纤维素原料暴露于酸中以至少水解所述木质纤维素原料中存在的半纤维素,其中在所述暴露过程中,在所述反应器的内表面上形成包括木质素的垢沉积物;和
  - b. 在约 140°C~约 250°C 的温度下用碱溶液处理所述垢沉积物。
12. 一种用于处理木质纤维素原料的方法,包括以下步骤:
  - a. 在第一预处理反应器中将所述木质纤维素原料用酸进行预处理,以使所述原料更易于用纤维素酶进行水解,其中在所述预处理过程中,在所述第一预处理反应器的内表面上形成包括木质素的垢沉积物;和
  - b. 在约 140°C~约 250°C 的温度下用碱溶液处理所述第一预处理反应器中的所述垢沉积物,其中在所述处理过程中,将输入的木质纤维素原料再引导至第二预处理反应器中并在其中进行预处理。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中在所述处理步骤中使用的碱溶液是氢氧化钠或氢氧化钾。
14. 一种用于减少在木质纤维素原料与酸的反应阶段的过程中在工艺设备上形成的垢沉积物的方法,所述方法包括在约 140°C~约 250°C 的温度下用碱溶液处理在所述工艺设备上形成的所述垢沉积物,其中所述垢沉积物包括木质素。
15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中在木质纤维素原料与酸的反应阶段的过程中,至少部分半纤维素被水解。

## 木质纤维素转化过程中的除垢方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及木质纤维素原料的加工方法。更具体地,本发明涉及利用酸预处理加工木质纤维素原料的方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,对于由木质纤维素原料产生乙醇和精细化学品的兴趣逐渐增加。这些原料由于价格低廉并且往往被焚烧或填埋而受到特别关注。因此,它们作为可发酵糖源以生产乙醇或其他副产物的用途具有尚未开发的巨大潜力。可发酵糖由原料的多糖组分产生,即占大多数关键原料的 30%~50%的纤维素和占大多数原料的 15%~30%的半纤维素。木质纤维素原料的其余部分包括通常占 15%~30%的木质素、灰分、蛋白质和淀粉。

[0003] 为了由木质纤维素原料生产糖,首先必须将多糖分解成其可分解的糖分子,这通常是通过物理和/或化学预处理,接着进行纤维素水解来完成的。化学预处理的一个例子是酸预处理(参见美国专利 No. 4,461,648),该预处理将大部分半纤维素水解成木糖、半乳糖、甘露糖和阿拉伯糖,但基本不产生纤维素到葡萄糖的转化。纤维素可通过纤维素酶或通过进一步的酸化学处理而被水解成葡萄糖。

[0004] 也已知在单一步骤中利用酸来水解木质纤维素原料,即利用更苛刻的条件来实施对原料的半纤维素和纤维素组分二者的水解。

[0005] 葡萄糖可以发酵成燃料,包括但不限于乙醇或丁醇或其他化学物质,其实例包括糖醇和有机酸。戊糖、木糖和阿拉伯糖可以通过重组酵母(参见美国专利 No. 5,789,210(Ho 等人)、美国专利 No. 5,126,266(Jeffries 等人),WO 2008/130603(Abbas 等人)和 WO 03/095627(Boles 和 Becker))或通过细菌而发酵成乙醇。此外,由木糖生产木糖醇已受到许多关注,这是因为其具有作为替代糖的甜味剂的价值。

[0006] 能够经济地运行和维护的生产乙醇或其他发酵产物的连续工艺的发展已经成为本领域各个研究人员的目标。生产量的降低是对生产率的妥协,这可以转化成显著的成本。为了保持一个连续且高生产量的过程,整个过程中的流量应保持一致。如果通过过程中的一个阶段的流量减少,则后续阶段同样受到影响,从而最终降低整个系统的生产量。此外,过程的中断也会显著降低过程的效率。

[0007] 出乎意料地发现,固体沉积物(本文中称为“垢”、“垢沉积物”或“预处理垢”)可以积累在预处理反应器内。一旦出现,则发现其阻止原料浆液流过反应器并且因而阻止通过过程的下游阶段。垢的累积使得必须频繁中止过程进行清洗操作,而这被证明是耗时且高成本的工作,这是因为系统必须拆卸,然后进行高压水清洗。垢的成份直到调查工作揭示才被知晓为由木质素组成。

[0008] WO 2006/128304 公开了含无机盐的垢可沉积在预处理反应器下游的工艺设备上。垢沉积发生在酶水解之前和添加碱以将反应器中存在的酸预处理浆液的 pH 调节至 4-6 之后。这种垢沉积物含有由于在预处理过程中加入的硫酸和原料中存在的钙得到的硫酸钙和硫酸氢钙。

[0009] 木质素是一种有机化合物,其赋予纤维耐水性和刚度并且防止微生物的侵袭。木质素与纤维素和半纤维素不同之处在于木质素不是由糖单元组成,而是酚基丙烷单元的复杂三维基质。虽然木质素不会产生任何发酵糖,但是它可以在工厂中燃烧以为转化过程产生电力,由此避免使用化石燃料。在工厂中燃烧的木质素得自该过程的下游阶段,通常在利用纤维素酶进行纤维素水解之后。酶水解后残留的不溶物含有不溶性的木质素并且可通过过滤与糖分离,然后在锅炉中燃烧以产生蒸汽。

[0010] 已知在纤维素转化过程开始时从木质纤维素原料自身中移除木质素,为此目的已经提出许多试剂。例子包括用乙醇和水处理,接着在高温下进行半纤维素水解(WO2007/129921);在氧化条件下通过用石灰进行预处理来脱木素,接着进行纤维素的酶水解(US 2008/0121359),通过用有机溶剂(如乙醇)蒸煮木质纤维素原料来溶解木质素并释放单糖、多糖和低聚糖,接着进行纤维素酶糖化和发酵(美国专利 No. 7, 465, 791);以及利用乙醇胺进行白杨屑脱木质素(Shah 等人,1991, Applied Biochemistry and Biotechnology 28/29 :99-109)。木质素的酶法降解也得到了研究(Eriksson,1993, Journal of Biotechnology 30 :149-158)。然而,上述参考文献中没有公开木质素垢的产生,也没有公开任何能够采取的预防或移除该垢的措施。

[0011] EP 1,026,312 公开了一种将溶解的木质素针对性地沉淀到纸浆纤维上以提高非漂白纸浆的纸浆产率的方法。这种沉淀是通过在粗纸浆的洗涤阶段过程中将酸加入稀木质素流来完成的。稀木质素流的 pH 降低到足以使木质素沉淀到纸浆纤维上的水平并且提高纸浆产率。然而,在该过程中,酸的浓度足够低,以防止在管道中或在洗浆机上发生结块或堵塞。

[0012] 美国专利 No. 3, 546, 200 公开了一种从黑液中沉淀出木质素的方法,所述黑液是在苏打或硫酸盐造纸过程中木浆蒸煮后残留的液体材料。该方法涉及将含木质素的黑液酸化至 pH 小于 4.1 并且在过滤步骤之前用烃处理该混合物以增加沉淀。

## 发明内容

[0013] 本发明涉及一种用于处理木质纤维素原料的方法。更具体地,本发明提供一种用于处理木质纤维素原料的方法,该方法包括酸性预处理。

[0014] 本发明的一个目的是提供一种用于处理木质纤维素原料的改进方法。

[0015] 本发明基于以下发现,即在预处理反应器的内表面上形成垢沉积物,这进而降低了通过预处理反应器和下游阶段的浆料流量。通过元素分析和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对垢沉积物进行的表征表明该垢沉积物由木质素组成。不希望受到理论约束,认为这种木质素垢是通过聚合反应形成的,其形成为三维且高度支化的无限分子量的木质素分子网络。由于垢的复杂化学结构,它被证明难以溶解,尤其是在垢被老化时。

[0016] 然而,本发明人已经发现可以通过高温碱处理来进行除垢。有利的是,处理条件可导致在相对短的时期内产生高水平的除垢。碱溶解木质素被认为是氢氧根离子的作用,这表明可以使用多种碱来溶解该垢。无论机理如何,在这种情况下移除垢沉积物,可以使除垢造成的停工期降到最低,这进而可以显著改善工艺的经济性。

[0017] 因此,根据本发明的第一方面,提供一种用于处理木质纤维素原料的方法,包括以下步骤:

[0018] a. 在预处理反应器中用酸预处理木质纤维素原料以使所述原料更易于用纤维素酶进行水解,其中在预处理过程中,在所述预处理反应器的内表面上形成包括木质素的垢沉积物;和

[0019] b. 在约 140°C~约 250°C 的温度下用碱溶液处理所述垢沉积物。

[0020] 木质纤维素原料可选自:小麦秸秆、大麦秸秆、玉米秸秆、大豆秸秆,油菜秸秆、燕麦秸秆、稻秆、柳枝稷、芒草、甘蔗渣、甘蔗秸秆和芦苇。

[0021] 在本发明的一个实施方案中,进行所述预处理以水解原料中存在的半纤维素。所述预处理可在约 160~约 280°C 的温度、约 0.4~约 3.5 的 pH 下进行约 0.05~约 20 分钟。在预处理步骤中使用的酸可以选自硫酸、亚硫酸、二氧化硫及其组合。优选地,所述酸是硫酸。

[0022] 根据本发明的一个实施方案,处理所述垢的步骤在约 160°C~约 220°C 或约 180°C~220°C 的温度下进行。

[0023] 用于处理步骤的碱溶液可以是氢氧化钠或氢氧化钾。在本发明的一个实施方案中,所述碱溶液是氢氧化钠。碱的浓度可为 1% (w/w)~10% (w/w)。

[0024] 根据本发明的第二方面,提供一种用于处理木质纤维素原料的方法,包括以下步骤:

[0025] a. 在反应器中将木质纤维素原料暴露于酸中以至少水解所述木质纤维素原料中存在的半纤维素,其中在所述暴露过程中,在所述预处理反应器的内表面上形成包括木质素的垢沉积物;和

[0026] b. 在约 140°C~约 250°C 的温度下用碱溶液处理所述垢沉积物。

[0027] 根据本发明的第二方面,所述原料中存在的至少部分纤维素在暴露于所述酸的过程中被水解。

[0028] 根据本发明的另一方面,提供一种用于减少在木质纤维素原料与酸反应阶段期间在处理设备上形成的垢的方法。所述方法包括在约 140°C~约 250°C 的温度下用碱溶液处理形成在处理设备上的所述垢沉积物,其中所述垢沉积物包括木质素。

[0029] 在木质纤维素原料与酸反应的阶段期间,至少部分半纤维素可被水解。

[0030] 应当理解的是,该发明内容部分不一定描述了本发明的所有技术特征。

## 附图说明

[0031] 本发明的这些和其他特征将根据以下参照附图的说明而变得更加清楚。

[0032] 图 1 是预处理垢、从预处理中提取的碱木质素和 Klason 木质素的傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 图。

[0033] 图 2A 和 2B 是示出在 4% 的 NaOH 和 10% 的 NaOH 中作为温度函数的可溶性木质素浓度 (图 2A) 和预处理垢的溶解度 (图 2B) 的图。在每个实例中,NaOH 的溶解时间为 2 小时。

[0034] 图 3 是示出 200°C 下利用 4% 的 NaOH 进行溶解处理 2 小时的作为预处理老化时间的函数的可溶性木质素浓度和垢溶解度的图。

## 具体实施方式

[0035] 以下描述的是优选实施方案。

[0036] 本方法的原料是木质纤维素材料。术语“木质纤维素原料”是指任何类型的植物生物物质,例如但不仅限于:非木质植物生物物质;种植作物,例如但不限于草,例如但不限于 C4 草,如柳枝稷、米草、黑麦草、细叶芒、芦草或其组合;糖加工残余物,例如但不限于蔗渣如甘蔗渣、甜菜浆或其组合;农业残余物,例如但不限于大豆秸秆、玉米秸秆、稻秆、甘蔗秸秆、稻壳、大麦秸秆、玉米芯、小麦秸秆、油菜秸秆、燕麦秸秆、燕麦壳、玉米纤维或其组合;林业生物物质,例如但不限于再生木浆纤维、木屑、硬木例如白杨木、软木或其组合。此外,木质纤维素原料可包括纤维素废料或林业废料,例如但不限于:新闻纸、纸板等。木质纤维素原料可包括一类纤维,或者作为替代方案,木质纤维素原料可包括来自不同木质纤维素原料的纤维的混合物。此外,木质纤维素原料可包括新鲜的木质纤维素原料、部分干燥的木质纤维素原料、完全干燥的木质纤维素原料或其组合。

[0037] 木质纤维素原料包含纤维素,其量大于约 20%,更优选大于约 30%,更优选大于约 40% (w/w)。例如,木质纤维素材料可包含约 20%~约 50% (w/w) 的纤维素或更多,或其间的任意量,例如但不限于 20、22、24、26、28、30、32、34、36、38、40、42、44、46、48 和 50% (w/w) 的纤维素。木质纤维素原料还包含木质素,其量大于约 10%,更典型的量为大于约 15% (w/w)。木质纤维素原料还可包含少量的蔗糖、果糖和淀粉。

[0038] 优选的木质纤维素原料的例子包括:(1) 农业废弃物,如玉米秸秆、小麦秸秆、大麦秸秆、油菜秸秆、燕麦秸秆、稻秆和大豆秸秆;(2) 草,例如柳枝稷、芒草、米草和芦草。

[0039] 木质纤维素原料可首先通过包括但不限于轧制、研磨、搅拌、粉碎、压缩/膨胀或其他类型的机械作用的方法来减小尺寸。通过机械作用的尺寸减小可利用适合于该目的的任何类型的设备来进行,例如但不限于,锤式粉碎机。原料可减小至具有约 1/16~约 1 英寸或其间的任意量的平均长度的颗粒;例如,颗粒长度可以是约 1/16、1/8、3/16、1/4、5/16、3/8、7/16、1/2、9/16、5/8、11/16、3/4、13/16、7/8 或 1 英寸或其间的任意量。化学作用通常包括利用热(通常是蒸汽)、酸和溶剂。几种化学和机械预处理方法是本领域中公知的。用于减小粒径的优选设备是锤式粉碎机、磨浆机或辊压机,如在 WO 2006/026863 中公开的,其通过引用并入本文。

[0040] 采用预处理以增加木质纤维素原料被纤维素酶水解的敏感性。例如,可进行预处理以使木质纤维素原料中存在的半纤维素或其一部分水解成单体糖,例如木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖或其组合。在一个实施方案中,预处理设计为使得半纤维素完全或显著水解,但纤维素有限地转化为葡萄糖。优选地,进行预处理以使木糖的降解和糠醛的产生最小化。例如,原料中少于约 10% 的木聚糖可在预处理中转化成糠醛,并且在预处理中产生的糠醛量小于在预处理和酶水解步骤中产生的葡萄糖量的 5wt%。纤维素在后续使用纤维素酶的步骤中被水解成葡萄糖。

[0041] 在预处理过程中,通常使用浓度为约 0.02% (w/w)~约 2% (w/w) 或其间任意量的酸来处理木质纤维素原料。

[0042] 该过程通常是连续过程,亦即木质纤维素原料被连续泵送通过预处理反应器。连续酸预处理为本领域技术人员所熟知(例如,美国专利 No. 5, 536, 325 和 4, 237, 226)。然而,结垢也可潜在地成为间歇处理过程中的问题。因此,间歇过程也包括在本发明的范围内。

[0043] 优选地,原料在预处理前被浆化成液体。原料可在约 40°C~约 100°C 的温度或其

间的任意温度范围下进行浆化。例如,原料可在约 40、45、50、55、60、65、70、75、80、85 或 90℃或其间的任意温度下。热水可在该过程中从其他地方再循环或在加入原料前立即加热。

[0044] 预处理温度通常取决于保留时间、酸浓度、所用原料和所需处理程度。例如,温度可为约 160℃~280℃,或其间的任意温度。例如,温度可为约 160、165、170、175、180、185、190、195、200、205、210、215、220、225、230、235、240、245、250、255、260、265、270、275、280℃或其子值。

[0045] 进入预处理反应器的浆料浓度可为约 5%~40% (w/w) 的原料固体,或其间的任意量。在本发明的另一实施方案中,进入预处理系统的浆料浓度为约 4%~32% (w/w) 的原料固体,或其间的任意量。加热所述浆料时蒸汽的冷凝使固体浓度降低至其初始值的约 80%。因此,预处理反应器的进料通常是约 3%~约 27% (w/w) 的原料固体,或其间的任意量。

[0046] 预处理可在压力下进行。例如,预处理过程中的压力可为约 50~约 1000psig 或约 75~约 700psig,或其间的任意压力范围。亦即,预处理可在 50、100、75、150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、850、900、950 或 1000psig 或其子值下进行。

[0047] 在预处理过程中,原料可以用蒸汽加热。在非限制性的例子中,一种进行这种加热的方法是使用低压蒸汽来部分加热原料,然后将原料泵送至几个阶段的加热系列。

[0048] 作为将原料直接泵送进入加热系列的替代方案是从原料中浸提出盐、蛋白质和其他杂质,如 Griffin 等人在 WO 02/070753(通过引用并入本文)所教导的。原料可随后被泵送进入加热系列。

[0049] 不受限制地,加热系列可包括至少一个蒸汽加热原料的阶段,以及采用连续更高温度的后续加热阶段。在一个非限制性实例中,可以使用约 2~8 个阶段或其间的任意量;例如,2、3、4、5、6、7 或 8。优选地,阶段数足够高以提供在任何可得的不同压力下使用蒸汽的能力,但又足够低以使泵的成本和复杂程度合理。

[0050] 在该过程中可用的酸的例子包括选自硫酸、亚硫酸、二氧化硫及其组合中的酸。优选的酸是硫酸。该酸可存储为 93% w/w 的浓度。酸的添加量可有所不同,但应该足以达到约 0.02%~约 2% w/w 的最终酸浓度,或其间的任意量。原料的所得 pH 为约 pH 0.4~约 pH 3.5,或其间的任意 pH 范围。例如,浆料的 pH 可为约 0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5 或其子值。

[0051] 如本领域技术人员将会认识到的,预处理系统的高温和压力对 pH 测量提出了挑战,并且在这些条件下 pH 探头也是不可靠的。基于本说明书的目的,预处理的 pH 是通过在 25℃温度下在原料中加入酸和水(以及其他液体,如果存在的话)在预处理反应器入口处存在的浓度下测量的 pH 值。

[0052] 预处理反应器可以是输送原料浆料的活塞流从中通过的圆柱管。预处理反应器中的停留时间将根据温度、酸浓度、所用的原料和所需的处理程度而有所不同。例如,浆料可以在预处理反应器中保留约 0.05~约 20 分钟,或约 0.05~约 10 分钟,或其间的任意时间。亦即,保留时间可为约 0.05、0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、

8.5、9、9.5、10、10.5、11、11.5、12、12.5、13、13.5、14、14.5、15、15.5、16、16.5、17、17.5、18、18.5、19、19.5、20 分钟或其子值。

[0053] 预处理反应器可设计为维持原料的均匀流或活塞流。在本发明的一个实施方案中,进行预处理使得固体或液体的沟流(channeling)最小化。如果使用蒸汽,则可以在预处理反应器的出口处使用阀,以保持必要的背压,以使蒸汽压力保持在所需水平。

[0054] 在酸预处理过程中,发现固体沉积物累积在预处理反应器的内表面上。对垢进行电感耦合等离子体原子发射光谱分析,在将结果与木质素的可得文献数据对比时,发现了显著的相似之处(见实施例1)。此外,使用FT-IR来比较该垢材料与从小麦秸秆中提取的碱木质素。结果表明,二者具有非常相似的特征(见实施例1)。

[0055] 垢沉积物也有可能是在单步酸水解木质纤维素原料的过程中产生。这种过程利用比预处理更苛刻的条件对原料中的半纤维素和纤维素组分实施水解。

[0056] 垢沉积物被认为是由木质素聚合反应形成的。不受理论限制,木质纤维素原料中的木质素在酸处理过程中解聚。这被认为产生了低分子量的可溶性木质素,其中的一些随后沉淀在反应器壁上,在此处形成垢。预处理必须周期性地停工以移除垢积聚物,因为这种累积会最终堵塞浆料在过程中流动。沉积在预处理反应器上的木质素垢不溶于水。

[0057] 木质素垢通过高温碱处理来移除。在本发明的一个示例性实施方案中,该温度为约120℃~约250℃,或约140℃~约220℃,或约160℃~约220℃,或约180℃~约220℃,或其间的任意温度范围。例如,碱处理可在约140、145、150、155、160、165、170、175、180、185、190、195、200、205、210、215、220、225、230、235、240、245、250℃或其子值的温度下进行。

[0058] 木质素垢的碱溶解机理被认为是通过醚键被氢氧根裂解而发生的。因此,在本发明实施中使用的碱可以是在选定的处理条件下在溶液中产生足够水平的氢氧根以使垢溶解或软化的任何化学物质。

[0059] 在本发明实施中可使用的碱的非限制性例子包括选自氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、氢氧化铵、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠和碳酸氢钠中的那些。在本发明的一个实施方案中,碱是氢氧化钠或氢氧化钾。在本发明的又一实施方案中,碱是氢氧化钠。

[0060] 存在多种因素可能影响从预处理反应器中移除垢的速率。例如,垢暴露于酸性预处理条件下的时间越长,则它越硬(在本文中也被称为垢的“老化”)并变得越来越耐碱溶解。可以调节以达到所需的垢溶解水平的变量包括处理过程中的碱浓度和垢在碱中的暴露时间。然而,应该理解的是,垢不需要完全溶解。亦即,利用碱处理将垢软化就足够了,然后经由液体通过系统的流动使其被物理移除。

[0061] 基于经济性的理由,预处理运行时间优选在垢积聚物被移除或显著减少之前尽可能长。然而,不受限制地,优选垢积聚物在其累积至操作必须停止的程度之前被移除。例如,预处理运行时间可长达140小时,然后才实施垢移除。作为替代方案,除垢可在运行时间只有1~2天后进行,在这种情况下碱处理可以是较温和的。在本发明的一个实施方案中,除垢前的预处理运行时间为约12~约140小时,约24~约140小时,或约50~约140小时。

[0062] 在预处理反应器的清洗除垢过程中,原料浆料可以重新引导到第二预处理反应器中并在其中进行预处理。通过这种方式重新引导原料,消除了与碱清洗相关的任何停机时间。

[0063] 在本发明的另一实施方案中,输入的原料浆料被引导至预处理反应器上游的封闭循环回路中。在以这种方式重新引导原料浆料后,碱处理可以在循环回路的下游开始。碱处理可通过在线碱洗系统进行,所述在线碱洗系统包括氢氧化钠储池和泵。将烧碱从储库引入预处理反应器上游的预处理系统并泵送通过预处理反应器,然后进行废水处理或重新使用。如果在酸处理前进行蒸汽注入(例如,WO 2006/034590, Foody 等,其通过引用并入本文),则可将烧碱引入蒸汽添加点上游的系统。通过在该点引入烧碱,可以利用现有设备将烧碱加热至根据本发明所采用的高温。作为替代方案,可将蒸汽引入烧碱清洗系统自身中的管线。在碱洗后,将原料浆重新引导至预处理反应器并且原料的预处理可以重新开始。

[0064] 在采用氢氧化钠或氢氧化钾进行碱处理的那些实施方案中,加入预处理反应器的溶液中的碱含量可以大于 1% (w/w)。例如,氢氧化钠或氢氧化钾的含量可为约 1%~约 10% (w/w),或约 2%~约 10% (w/w),或约 4%~约 10% (w/w),或 5%~约 10% (w/w)。高于 10% (w/w) 的浓度也包括在本发明的范围内,但是实际上碱的成本限制了使用高于此的浓度。

[0065] 没有受到限制,尤其有利的是碱处理的持续时间尽可能短,以减少与除垢相关的停机时间。因此,在本发明的示例性实施方案中,碱处理足够快速使得木质素垢在不到 10 小时的时间内被移除。例如,碱处理时间可少于约 10、9、8、7、6、5、4、3、2 或 1 小时。在本发明的一个实施方案中,碱处理进行约 2 小时~约 6 小时,或约 3 小时~约 5 小时。

[0066] 木质素垢在形成在预处理反应器自身上以外,也可能沉积在预处理反应器的上游或下游的工艺设备上。亦即,任何暴露于与酸反应的木质纤维素原料中的工艺设备都容易出现包含木质素的垢沉积物。因此,本发明在其范围内包括利用前述碱处理来减少在酸性反应条件下暴露于原料的工艺设备上形成的木质素垢沉积物的方法。易于产生包含木质素的垢沉积物的工艺设备包括但不限于闪蒸容器、蒸汽混合器、活塞流反应器、垂直反应器、水平反应器、阀、管和泵。

[0067] 预处理得到经预处理的原料组合物(例如,经预处理的原料浆),其包含可溶性组分(包括得自半纤维素水解的糖)和含有未水解的原料和木质素的固体。

[0068] 根据本发明的一个实施方案,将经预处理的原料组合物的可溶性组分与固体分离。包括在预处理过程中释放的糖和其他可溶性组分(包括抑制剂)的可溶性组分可随后送至发酵,用以将这些糖转化成发酵产物。

[0069] 前述分离可通过用水溶液洗涤经预处理的原料组合物以产生洗涤流和包含未水解的经预处理原料的固体流。作为替代方案,通过利用已知方法例如离心、微滤、板框(plate and frame)过滤、错流(cross-flow)过滤、压力过滤、真空过滤等使经预处理的原料组合物进行固液分离来将可溶性组分与固体分离。任选地,洗涤步骤可被引入固液分离。含有纤维素的分离固体可随后被送去进行纤维素酶的酶水解,以将纤维素转化成葡萄糖。由此产生的含葡萄糖流可随后被发酵成乙醇、丁醇或其他发酵产物。

[0070] 作为替代方案,经预处理的原料组合物不进行分离步骤来移除在预处理过程中释放的糖。亦即,在预处理过程中释放的糖存在下进行将纤维素转化成葡萄糖的酶水解。在该实施方案中,在纤维素被纤维素酶水解后,通常会存在葡萄糖、木糖、半乳糖、甘露糖、阿拉伯糖、岩藻糖和鼠李糖。

[0071] 无论从经预处理的原料中移除可溶性组分与否,通常在纤维素酶水解之前,通常

将经预处理的原料的 pH 调节到约 4 ~ 约 6。纤维素酶在此范围内表现出高活性,但是如果使用嗜碱纤维素,则该 pH 可以更高。

[0072] 酶水解可利用能够将纤维素水解成葡萄糖的任何类型的纤维素酶进行,而不论其来源。经最广泛的研究、表征和商业化生产的纤维素酶是从曲霉属、腐质霉属和木霉属的真菌得到的和从芽孢杆菌属和嗜热放线菌属的细菌得到的那些。纤维素酶通常包括 CBHs、EGs 和  $\beta$ -葡萄糖苷酶中的一种或更多种,并且还可含有半纤维素酶、酯酶和膨胀素 (swollenins) (参见,纤维素酶体系综述的 Lynd 等,2002, *Microbiology and Molecular Biology Reviews*,66(3):506-577; 以及 Coutinho 和 Henrissat,1999, "Carbohydrate-active enzymes:an integrated database approach." In *Recent Advances in Carbohydrate Bioengineering*, Gilbert, Davies, Henrissat and Svensson eds., The Royal Society of Chemistry, Cambridge,3-12 页,均通过引用并入本文)。

[0073] 在经预处理的原料浆进行纤维素酶水解后,在所得糖流中存在的包括但不限于木质素的任何不溶性固体可在进行任何进一步处理之前利用常规固液分离技术来移除。这些固体可被焚烧以为整个过程提供能量。

[0074] 糖流可随后通过微生物发酵来生产包含发酵产物的发酵液。

[0075] 对于乙醇生产而言,可使用酵母菌属的酵母进行发酵。优选地,通常存在于糖流中的葡萄糖和任何其他己糖可通过野生型酿酒酵母发酵成乙醇,但是也可以使用转基因酵母菌。例如,如果存在戊糖和己糖,则发酵可利用设计用于同时发酵己糖和戊糖成乙醇的重组酿酒酵母 (*recombinant Saccharomyces cerevisiae*) 进行。可将戊糖、木糖发酵成乙醇的重组酵母描述在美国专利 No. 5,789,210 中,其通过引用并入本文。此外,戊糖、阿拉伯糖和木糖可通过在 Boles 等人 (WO 2006/096130,其通过引用并入本文) 中描述的酵母被转化成乙醇。

[0076] 包括在本发明范围内的其他发酵产物的例子包括山梨糖醇、正丁醇、1,3-丙二醇和 2,3-丁二醇。其他可用于发酵的微生物包括野生型或重组的大肠杆菌、发酵单胞菌、念珠菌、毕赤酵母、霉菌、芽孢杆菌、乳酸杆菌和梭菌。

[0077] 实践中,发酵是在发酵微生物的最适宜温度和 pH 值或其附近进行的。使用酿酒酵母将葡萄糖发酵成乙醇的典型温度范围为约 25°C ~ 约 35°C,但是如果酵母是天然热稳定的或可转基因成热稳定的,则温度可以更高。采用酿酒酵母的典型发酵的 pH 为约 3 ~ 约 6。发酵微生物的剂量将取决于其他因素,如发酵微生物的活性、所需发酵时间、反应器容积等参数。然而,应当认识到这些参数可由本领域技术人员根据需要进行调节以实现最优的发酵条件。

[0078] 糖流也可以补充有发酵微生物生长所需的其他营养。例如,可以将酵母提取物、特定氨基酸、磷酸盐、氮源、无机盐、微量元素和维生素添加到水解浆中以支持其生长。

[0079] 发酵可在带或不带搅拌的间歇、连续或间歇进料模式下进行。优选地,利用机械搅拌轻轻地搅拌发酵反应器。典型的商业规模的发酵可使用一系列反应器如 1 ~ 6 个反应器进行。发酵微生物可以回收回发酵罐或可不经回收送去蒸馏。

[0080] 应当理解的是,水解和发酵反应可以在同一反应器中同时进行,但是优选水解和发酵分别进行以实现每个过程的最佳温度。

[0081] 如果乙醇或丁醇是发酵产物,则通常进行蒸馏以浓缩醇类。送去蒸馏的发酵液是

含有包括未转化纤维素的固体和在发酵过程中添加的用以支持微生物生长的其他组分的稀醇溶液。微生物的潜在存在取决于在发酵过程中是否对其进行回收。发酵液优选被脱气以去除二氧化碳,然后泵送通过一个或更多个蒸馏塔以将醇与发酵液中的其他组分分离。操作模式取决于醇的沸点低于或是高于水。大多数情况下,往往是醇的沸点低于水,如在蒸馏乙醇的情况下。

[0082] 根据浓缩乙醇的实施方案,蒸馏单元中的塔柱优选以连续模式操作,但是应该理解的是本发明也可以包括间歇过程。蒸馏过程的热可在一个或更多个点处通过直接蒸汽注入或经由热交换器间接来引入。蒸馏单元可包括一个或更多个单独的啤酒塔和精馏塔。在这种情况下,稀释的发酵液被送到啤酒塔,进行部分浓缩。蒸汽从啤酒塔进入精馏塔进行进一步纯化。作为替代方案,采用的蒸馏塔包括一体化的富集或精馏部分。在蒸馏后,可利用分子筛树脂通过本领域技术人员所熟知的吸附或其他共沸破坏方法从蒸汽中移除残余的水。蒸汽可随后冷凝和变性。

[0083] 在乙醇蒸馏后残余并且含有固体的水流(本文中称为“塔底残余物(still bottom)”)被从蒸馏单元的一个或更多个塔柱中收回。

[0084] 当醇(如丁醇)的沸点高于水时,运行蒸馏以从醇中移除水和其他挥发性化合物。水蒸汽离开蒸馏塔的顶部,这被称为“塔顶流(overhead stream)”。

[0085] 本发明将在以下实施例中进一步说明。然而,应该理解的是这些实施例仅用于说明目的,而不应被用于以任何方式限制本发明的范围。

[0086] 实施例

[0087] 实施例 1:预处理垢的发现和表征

[0088] 在预处理过程中,发现固体沉积物沿预处理反应器的内表面累积,由此破坏了小麦秸秆浆通过反应器的流动并且随之破坏了过程的下游阶段。

[0089] 在预处理之前,原料的尺寸被减小。小麦秸秆以测量为 3 英尺 × 4 英尺 × 3 英尺的包装接收,并切碎成约 1/4 英寸尺寸。然后将秸秆用硫酸进行预处理,这涉及将小麦秸秆与水混合并将所产生的浆料送至添加有 93% (w/w) 硫酸的储水塔中以使浆料的 pH 降低至约 0.9 ~ 1.4。将浆料泵送通过直接注入 600psig 的蒸汽加热的管道以达到 170 ~ 220°C 温度,接着将该加热且酸化的原料在通过与预处理反应器时在该温度下保持 1 分钟。当离开预处理反应器时,将浆料通过了一系列闪蒸罐进行闪蒸以使温度下降至 85°C。

[0090] 整个预处理反应器积累约 200 克固体沉积物每吨秸秆。还发现沉积物厚度从预处理反应器的入口到出口而增加。垢被证实难以溶解,并且实验室分析表明预处理垢在 74°C 的 15% NaOH 溶液中经 30 分钟后具有非常低的溶解度。

[0091] 进行元素分析以鉴定在预处理操作过程中积累的固体沉积物。从预处理反应器的入口、中部区域和出口处收集垢样品,并且通过 ICP-AES(电感耦合等离子体原子发射光谱)测定 C、H、N、O、S 和 Si 的重量百分比。也对 Klason 木质素(无灰基)、得自 **Sigma-Aldrich®** 的碱木质素(产品号:370959)、得自 **Sigma-Aldrich®** 的低磺酸盐碱木质素(产品号:471003)、未经处理的小麦秸秆和利用 Hoareau 等,2004, *Polymer Degradation and Stability*, 86:567-576 描述的步骤由小麦秸秆制备的碱提取木质素进行元素分析。这些重量百分比转换为相对于碳的摩尔比并在下表 1 中报告。

[0092] 表 1:木质素样品、小麦秸秆和从预处理反应器中的不同位置得到的预处理垢的

## 摩尔组成的对比

[0093]

样品	C=1	H	N	O	S	硅
<b>Klason 木质素, 无灰基</b>	<b>1.00</b>	<b>1.02</b>	<b>0.01</b>	<b>0.35</b>	-	-
得自 Jensen 等人 <sup>1</sup> 的木质素组合物	1.00	1.10	0.00	0.29	-	-
得自 Sigma Aldrich®的碱木质素	1.00	1.09	0.01	0.34	0.01	0.00
得自 Sigma Aldrich®的低磷酸盐碱木质素	1.00	1.11	0.01	0.48	0.03	0.00
碱提取的小麦秸秆木质素	1.00	1.09	0.02	0.44	-	0.00
未经处理的小麦秸秆	1.00	1.60	0.01	0.70	$3.8 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-2}$
木质素垢-反应器入口						
样品 1	1.00	1.01	0.01	0.25	$2.4 \times 10^{-3}$	-
样品 2	1.00	1.03	0.01	0.22	$8.7 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-3}$
木质素垢-反应器中部区域						
样品 1	1.00	1.02	0.01	0.26	$6.6 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$
样品 2	1.00	1.01	0.01	0.27	-	-
样品 3	1.00	1.03	0.01	0.24	$6.3 \times 10^{-4}$	$7.6 \times 10^{-4}$
样品 4	1.00	0.96	0.01	0.30	$7.1 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-3}$
木质素垢-反应器末端部						
样品 1	1.00	0.95	0.01	0.27	-	$5.2 \times 10^{-3}$
样品 2	1.00	1.01	0.01	0.25	$5.4 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-3}$
样品 3	1.00	0.98	0.01	0.27	$9.9 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-3}$

[0094] 1. Jensen 等人, 1998, Energy and Fuels, 12(5) :929-938

[0095] 预处理固体沉积物的 C : H : O 摩尔比大致对应于文献中引用的木质素组成 (Jensen 等人, 1998, Energy and Fuels, 12(5) :929-938), 大约每 10 个碳原子少 1 个水分子。在预处理垢形成过程中木质素的可能脱水可由于木质素的  $\beta$ -O-4 键的酸解以及随后两个木质素链通过直接 C-C 键合缩合而造成。值得注意的是, 垢的摩尔比不同于未经处理的小麦秸秆的摩尔比。

[0096] 利用金刚石 ATR-FT-IR 分析来进一步表征和比较不同的预处理垢材料。记录的 FT-IR 谱与酸不溶性 (Klason) 木质素和从小麦秸秆中提取的碱木质素进行比较。值得注意的是, 所有的预处理沉积物表现出具有不同强度的相同特征碱木质素带 (图 1)。预处理反应器垢 FT-IR 谱表明没有可被识别的额外官能团, 只有典型的木质素带 (芳环、丁香基环和愈创木基环、OH、C-C、C-H、C-O、C=O、O-CH<sub>3</sub> 和  $\beta$ -O-4)。此信息连同元素分析数据证实, 木质素是所有预处理沉积物的基本结构单元。

[0097] 实施例 3 : 温度对木质素垢的碱溶解的作用

[0098] 从预处理反应器收集垢。在溶解实验中使用的垢是从估计持续运行 140 小时并且

堵塞预处理反应器的运行中获取的。发现该垢非常硬而脆。

[0099] 干燥后,将预先在咖啡研磨机中研磨的 0.7g 垢和 14 克的 4% 或 10% (w/w) 的 NaOH 加入实验室弹形反应器 (3/4 英寸开口外径 ;5/8 英寸内径)。将该弹两端密封,然后浸入特定温度的热油浴中。反应在油浴温度为 120、140、160、180、200 和 220°C 下与 4% 或 10% (w/w) 的 NaOH 进行两个小时。为了终止反应,将该弹从油浴中小心取出并浸没到冷水桶中 1 分钟。在 220°C 下利用 10% NaOH 经 2 小时实现完全垢溶解。在滤液中最大可溶木质素通过利用 UV/Vis 光谱仪测量 340nm 处吸光度和利用 9.9L/g-cm 消光系数来测定。这个值在整个实验中用于比较,以计算溶解的垢的相对%。

[0100] 垢溶解程度发现在 180°C 以上温度下显著增加 (图 2A 和 2B)。绘制的误差柱代表重复试验的标准偏差。在 120°C ~ 180°C 的温度下,用 4% (w/w) 和 10% (w/w) 的 NaOH 进行处理,垢溶解低于 20%,而在 200°C 下,使用 4% (w/w) NaOH 时垢溶解为约 50%,使用 10% (w/w) NaOH 时垢溶解为约 95%。在 220°C 下,使用 4% (w/w) NaOH 时垢溶解为约 80%,使用 10% (w/w) NaOH 时垢溶解为 100%。

[0101] 因此,不打算受到限制,碱处理优选在高于 180°C 的温度下进行。如此高的温度在垢难以溶解例如该运行所得的垢的情况下是特别有利的。然而,应该认识到也可以采用较低的温度,例如,在碱中的暴露时间增加或垢从较短运行得到的情况下。

[0102] 实施例 4 :垢老化对碱溶解的影响

[0103] 为了了解垢老化对利用苛性碱处理的溶解的对抗性,将 20 小时短暂的预处理运行后获得的垢蒸煮不同的时间长度,以模拟硫酸的预处理条件。

[0104] 垢的老化涉及将预先在咖啡研磨机中研磨的 0.7g 垢和 14 克 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1.5) 加入 10 个实验室弹形反应器 (3/4 英寸开口外径 ;5/8 英寸内径)。称重前,将垢暴露于空气中过夜以使水分蒸发。

[0105] 随后在 200°C 的台式烘箱中将垢在所述弹中蒸煮 2、4、7、8 和 10 天。蒸煮时间结束时,从烘箱中取出两个弹并通过过滤回收经老化的垢并将其置于通风橱中干燥过夜。干燥的垢用于进行垢溶解试验。

[0106] 对所有经老化的垢进行 200°C 下 4% NaOH 的 2 小时溶解测试。这是通过将 0.7g 经老化的垢加入弹形反应器 (3/4 英寸开口外径 ;5/8 英寸内径) 来进行的。随后将苛性碱溶液 (14g) 转移到弹中。将该弹两端密封,然后浸没在 200°C 热油浴中。为了终止反应,将该弹从油浴中小心取出并浸没到冷水桶中 1 分钟。

[0107] 观察到,垢的老化时间越长,则其颜色越深。在溶解结束时,将弹的内容物转移到真空过滤器中,收集滤液和固体。滤液中的可溶性木质素通过利用 UV/Vis 光谱仪测量 340nm 处吸光度和利用 9.9L/g-cm 消光系数来测定。

[0108] 为了计算溶解的垢的最大可能量,对利用 10% NaOH 在 220°C 苛性碱处理 2 小时完全溶解的固定量的垢,测定可溶性木质素的浓度。

[0109] 溶解试验的结果如图 3 所示。随着老化时间的增加,苛性碱处理后可溶性木质素的量减少,这表明预处理的时间越长,则垢变得越难以溶解。

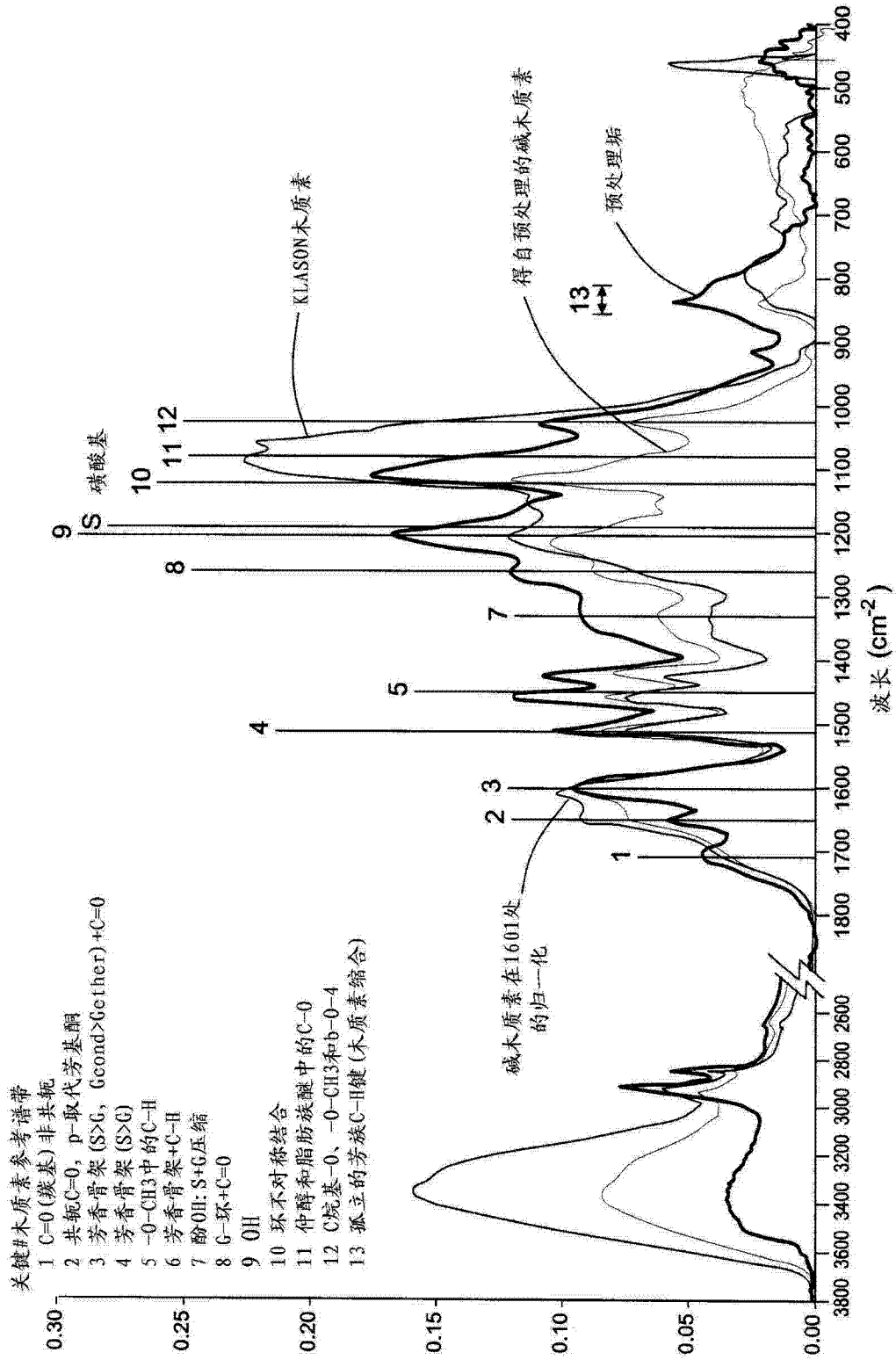


图 1

可溶性木质素浓度作为温度的函数

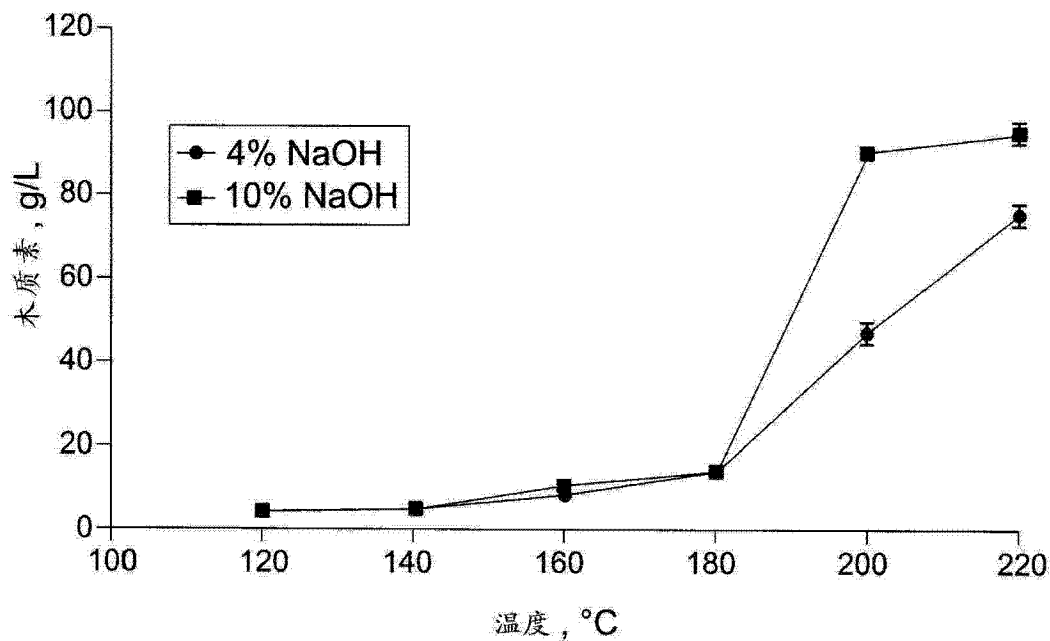


图 2A

可溶性木质素浓度作为温度的函数

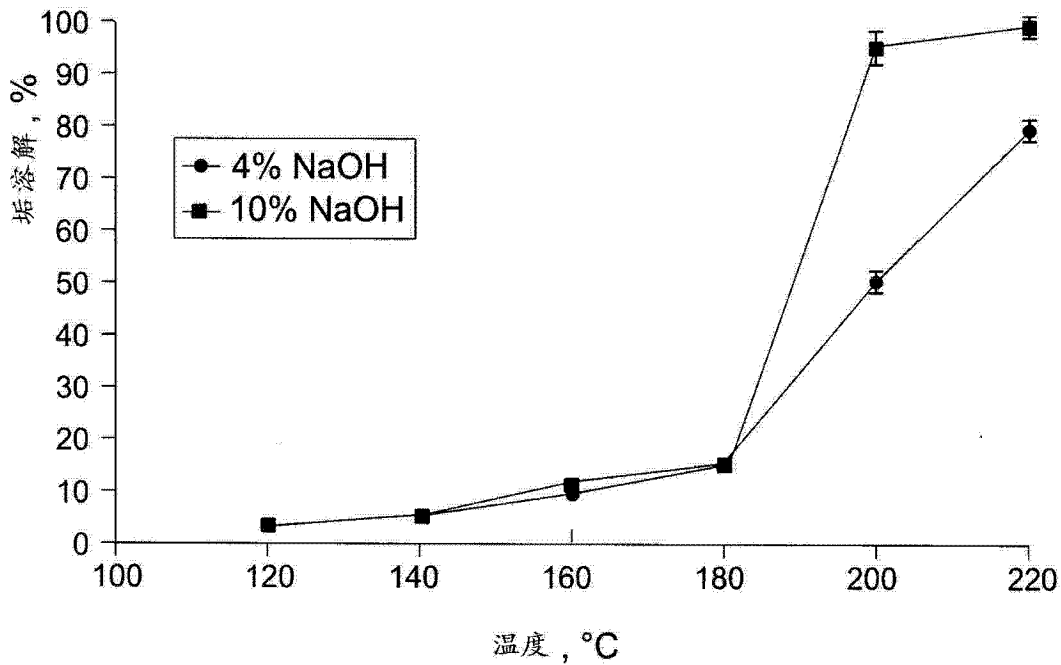


图 2B

可溶性木质素浓度和垢溶解作为老化时间的函数

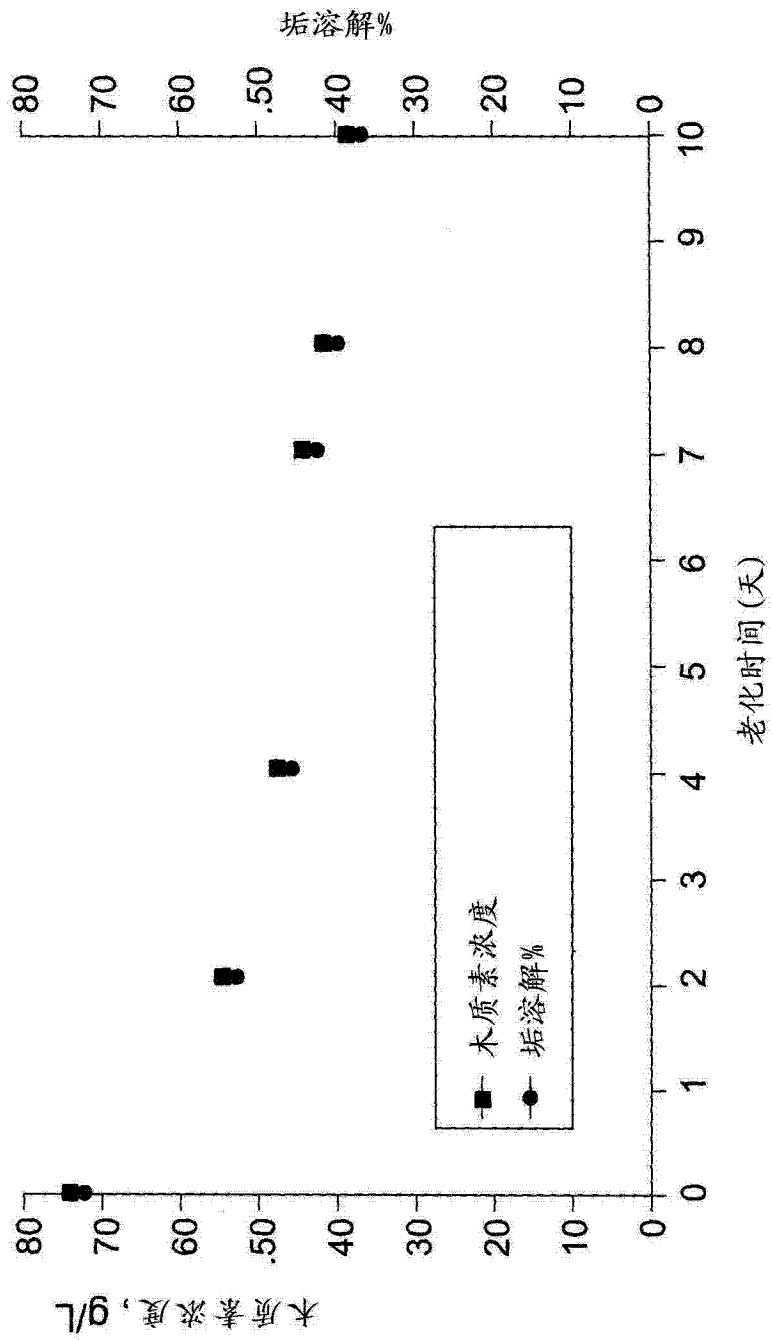


图 3