

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880010574. X

[51] Int. Cl.

C12P 1/00 (2006.01)

C12P 7/00 (2006.01)

C12P 7/06 (2006.01)

[43] 公开日 2010年2月10日

[11] 公开号 CN 101646776A

[22] 申请日 2008.2.11

[21] 申请号 200880010574. X

[30] 优先权

[32] 2007. 2. 9 [33] US [31] 60/889,165

[86] 国际申请 PCT/US2008/053611 2008.2.11

[87] 国际公布 WO2008/098254 英 2008.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.28

[71] 申请人 齐凯姆公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 丹·W·弗瑟 蒂莫西·J·埃格曼

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉

权利要求书 12 页 说明书 32 页 附图 4 页

[54] 发明名称

制造产物的高能效方法

[57] 摘要

本发明涉及以如下方式将含碳材料例如生物质有效地转化为产物的方法：所述材料的能量、碳和质量含量有效转移至这样的产物中。这样的方法包括将所述材料通过生物转化法转化为至少一种中间产物和通过热化学转化法转化为至少一种中间产物，并且使所述中间产物反应以形成产物。制造所述产物的这种方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造所述产物的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为所述产物制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

1. 由包括含碳化合物的材料制造产物的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质，该方法包括：

将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且至少一种中间产物通过热化学转化法产生，和

使至少一种由生物转化法产生的中间产物与至少一种由热化学法产生的中间产物反应以形成所述产物，

其中由所述材料制造所述产物的所述方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造所述产物的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为所述产物制造方法的一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述方法的化学能量效率为至少约 60%。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述方法的化学能量效率为至少约 65%。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述方法的化学能量效率为至少约 70%。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述方法的化学能量效率为至少约 75%。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述方法的化学能量效率为至少约 80%。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述方法的化学能量效率为约 82%。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述材料中至少约 70%的碳水化合物物质转化为所述产物。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述材料中超过约 70%的碳水化合物物质转化为所述产物。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述材料中至少约 75%的碳水化合物物质转化为所述产物。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述材料中至少约 80%的碳水化合物物质转化为所述产物。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述材料中至少约 90%的碳水化合物物质转化为所述产物。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述材料中至少约 95%的碳水化合物物质转化为所述产物。

14. 权利要求 1 的方法，其中所述材料中约 100%的碳水化合物物质转

化为所述产物。

15. 权利要求 1 的方法，其中在所述生物转化法中基本上不产生二氧化碳。

16. 权利要求 1 的方法，其中所述材料中每摩尔的单糖或单糖单元仅产生 1 摩尔的二氧化碳。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述材料包括碳水化合物物质和非碳水化合物物质。

18. 权利要求 1 的方法，其中所述材料包括生物质。

19. 权利要求 1 的方法，其中所述材料选自草本物质、农业剩余物、林业剩余物、城市固体废弃物、废纸、纸浆和造纸厂剩余物。

20. 权利要求 1 的方法，其中所述材料选自树木、灌木、草、小麦、麦秆、小麦次粉、甘蔗渣、玉米、玉米壳、玉米籽粒、玉米纤维、城市固体废弃物、废纸、庭院废物、树枝、矮树丛、能量作物、水果、水果皮、花朵、谷物、草本作物、叶子、树皮、针叶、原木、根、树苗、短期轮作木本作物、柳枝稷、蔬菜、藤、甜菜浆、燕麦皮、硬木、木屑、来自制浆操作的中间产物流、和软木。

21. 权利要求 1 的方法，其中所述材料选自树木、草、整株植物、和植物的结构组分。

22. 权利要求 1 的方法，其中所述生物转化法包括发酵。

23. 权利要求 1 的方法，其中所述生物转化法包括培养至少一种微生物。

24. 权利要求 23 的方法，其中所述生物转化法包括培养至少一种同型发酵微生物。

25. 权利要求 23 的方法，其中所述至少一种微生物选自同型产乙酸微生物、同型产乳酸微生物、丙酸细菌、丁酸细菌、琥珀酸细菌和 3-羟基丙酸细菌。

26. 权利要求 23 的方法，其中所述至少一种微生物为选自如下的属：梭菌属、乳杆菌属、穆尔氏菌属、热厌氧杆菌属、丙酸杆菌属、丙酸螺菌属、厌氧螺菌属、和类杆菌属。

27. 权利要求 23 的方法，其中所述至少一种微生物为选自如下的种：甲酸醋酸梭菌、丁酸梭菌、热醋穆尔氏菌、凯伍热厌氧杆菌、德氏乳杆菌、丙酸丙酸杆菌、栖树丙酸螺菌、产琥珀酸厌氧螺菌、嗜淀粉拟杆菌和栖瘤胃拟

杆菌。

28. 权利要求 1 的方法，其中所述热化学转化法选自气化、热分解、重整、和部分氧化。

29. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种由生物法产生的中间产物包括羧酸、其盐、或它们的混合物。

30. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种由生物法产生的中间产物选自乙酸、乳酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、3-羟基丙酸、任意所述酸的盐、以及任意所述酸和相应盐的混合物。

31. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种由生物法产生的中间产物选自乙酸、乙酸盐、乙酸和乙酸盐的混合物、乳酸、乳酸盐、乳酸和乳酸盐的混合物、丙酸、丙酸盐、丙酸和丙酸盐的混合物、丁酸、丁酸盐、丁酸和丁酸盐的混合物、琥珀酸、琥珀酸盐、琥珀酸和琥珀酸盐的混合物、3-羟基丙酸、3-羟基丙酸盐、以及 3-羟基丙酸和 3-羟基丙酸盐的混合物。

32. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种由热化学法产生的中间产物选自合成气、合成气组分、合成气组分的混合物、裂解气、裂解气组分、以及裂解气组分的混合物。

33. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种由热化学法产生的中间产物选自氢气、一氧化碳、二氧化碳、和甲醇。

34. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种由生物法产生的中间产物包括羧酸盐，并且其中该方法进一步包括在所述反应步骤前使所述羧酸盐酸化以形成所述羧酸。

35. 权利要求 34 的方法，进一步包括在所述反应步骤前使所述羧酸酯化。

36. 权利要求 29 的方法，进一步包括在所述反应步骤前使所述羧酸酯化。

37. 权利要求 34 的方法，其中所述酸化步骤包括将二氧化碳或者 pKa 比进行酸化的所述羧酸低的酸引入到包含所述羧酸盐的溶液中。

38. 权利要求 34 的方法，其中所述酸化步骤包括引入叔胺与二氧化碳以形成酸/胺络合物。

39. 权利要求 37 的方法，进一步包括使所述酸/胺络合物和与水混溶的溶剂接触以形成所述不与水混溶的溶剂的酯和所述羧酸。

40. 权利要求 1 的方法，其中使所述至少一种由生物法产生的中间产物和至少一种由热化学法产生的中间产物反应的步骤选自化学转化和生物转化。

41. 权利要求 1 的方法，其中所述反应步骤包括使所述至少一种由生物法产生的中间产物和所述至少一种由热化学法产生的中间产物化学反应以产生所述产物。

42. 权利要求 1 的方法，其中所述反应步骤包括使所述至少一种由生物法产生的中间产物和至少一种由热化学法产生的中间产物生物反应以产生所述产物。

43. 权利要求 1 的方法，其中使所述至少一种由生物法产生的中间产物和所述至少一种由热化学法产生的中间产物反应的步骤为还原以产生所述产物的过程。

44. 权利要求 1 的方法，其中使所述至少一种由生物法产生的中间产物和所述至少一种由热化学法产生的中间产物反应的步骤为选自如下的过程：氢化、氢解和通过一氧化碳进行还原。

45. 权利要求 1 的方法，其中所述产物选自醇、羧酸、羧酸盐、和羧酸酯。

46. 权利要求 1 的方法，其中所述产物选自一元醇和二元醇。

47. 权利要求 1 的方法，其中所述产物选自乙醇、丙醇、1,2-丙二醇、丁醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、或它们的甲酯。

48. 权利要求 1 的方法，进一步包括将所述材料分级以形成用于通过生物转化法转化为中间产物的含碳水化合物的部分，和形成用于通过热化学转化法转化为中间产物的包含木质素的残留物部分。

49. 权利要求 48 的方法，其中所述分级步骤选自物理处理、金属离子处理、紫外线处理、臭氧处理、氧气处理、有机溶剂处理、蒸汽爆发处理、有蒸汽爆发处理的石灰浸渍、无蒸汽处理的石灰浸渍、过氧化氢处理、过氧化氢/臭氧(高级氧化)处理、酸处理、稀酸处理、和碱处理。

50. 权利要求 1 的方法，

(a) 其中所述至少一种由生物法产生的中间产物通过所述材料中碳水化合物物质的发酵产生，

(b) 其中所述至少一种由热化学法产生的中间产物通过所述材料中非碳

水化合物物质的热化学转化产生，和

(c) 其中使(a)的至少一种由生物法产生的中间产物和(b)的至少一种由热化学法产生的中间产物化学反应以产生所述产物。

51. 权利要求 1 的方法，

(a) 其中至少一种由生物法产生的中间产物的一部分通过所述材料中碳水化合物物质的发酵产生，

(b) 其中所述至少一种由热化学法产生的中间产物通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生，

(c) 其中至少一种由生物法产生的中间产物的一部分通过对(b)的至少一种由热化学法产生的中间产物的至少一部分进行发酵而产生，和

(d) 其中使(a)的至少一种由生物法产生的中间产物以及(c)的至少一种由生物法产生的中间产物与剩余的(b)的由热化学法产生的至少一种中间产物中的至少一部分化学反应以产生所述产物。

52. 权利要求 1 的方法，

(a) 其中所述材料发酵以产生至少一种由生物法产生的中间产物和包含所述材料未发酵组分的发酵残留物，

(b) 其中所述至少一种由热化学法产生的中间产物通过所述发酵残留物的热化学转化产生，和

(c) 其中使(a)的至少一种由生物法产生的中间产物和(b)的至少一种由热化学法产生的中间产物化学反应以产生所述产物。

53. 由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质，该方法包括：

将所述材料转化为至少两种中间产物，

其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物，和

其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂，和使所述还原剂与所述乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物化学地反应以产生乙醇，

其中由所述材料制造乙醇的所述方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

54. 权利要求 53 的方法，其中所述还原剂选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。

55. 权利要求 53 的方法，其中所述转化步骤包括：

(a) 通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法产生所述乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物，和

(b) 通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生所述还原剂。

56. 权利要求 54 的方法，其中所述生物转化法包括发酵。

57. 由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质，该方法包括：

将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括选自乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的由生物法产生的中间产物，和至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和一氧化碳，其中所述转化步骤包括：

(a) 通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分，和

(b) 通过由所述热化学转化法产生的一氧化碳与一部分氢气的生物转化产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分，和

使剩余的通过热化学转化法产生的氢气与步骤(a)和(b)的由生物法产生的中间产物化学反应以产生乙醇，

其中所述乙醇制造方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

58. 权利要求 57 的方法，其中所述生物转化法包括发酵。

59. 由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质，该方法包括：

将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括选自乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的由生物法产生的中间产物，和至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和一氧化碳，其中所述转化步骤包括：

(a) 通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分，和

(b) 通过由所述热化学转化法产生的一部分一氧化碳的生物转化产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分, 和

使通过所述热化学转化法产生的氢气与步骤(a)和(b)的由生物法产生的中间产物化学反应以形成乙醇,

其中所述乙醇制造方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

60. 权利要求 59 的方法, 其中所述生物转化法包括发酵。

61. 由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法, 其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质, 该方法包括:

将所述材料转化为至少两种中间产物, 其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括选自乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的由生物法产生的中间产物, 和至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和一氧化碳, 其中所述转化步骤包括:

(a) 通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分, 和

(b) 通过由所述热化学转化法产生的一部分氢气和一部分一氧化碳的生物转化产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分, 和

使剩余的通过热化学转化法产生的一氧化碳与步骤(a)和(b)的由生物法产生的中间产物化学反应以形成乙醇,

其中由所述材料制造乙醇的所述方法的化学能量效率高于单独的生物转化法的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

62. 权利要求 61 的方法, 其中所述生物转化法包括发酵。

63. 由包括含碳化合物的材料制造 1,2-丙二醇的方法, 其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质, 该方法包括:

将所述材料转化为至少两种中间产物,

其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括乳酸、乳酸酯、乳酸盐或者乳酸、乳酸酯和乳酸盐的混合物, 和

其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂, 和使所述还原剂与所述乳酸、乳酸酯、乳酸盐或者乳酸、乳酸酯和乳酸盐

的混合物化学反应以产生 1,2-丙二醇，

其中由所述材料制造 1,2-丙二醇的所述方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造 1,2-丙二醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为 1,2-丙二醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

64. 权利要求 63 的方法，其中所述还原剂选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。

65. 权利要求 63 的方法，其中所述转化步骤包括：

(a) 通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法产生所述乳酸、乳酸酯、乳酸盐或者乳酸、乳酸酯和乳酸盐的混合物，和

(b) 通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生所述还原剂。

66. 权利要求 63 的方法，其中所述生物转化法包括发酵。

67. 由包括含碳化合物的材料制造丙醇和乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质，该方法包括：

将所述材料转化为至少两种中间产物，

其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括丙酸、丙酸酯、丙酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者它们的混合物，且

其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂，和使所述还原剂与所述丙酸、丙酸酯、丙酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐、或它们的混合物化学反应以产生丙醇和乙醇，

其中由所述材料制造丙醇和乙醇的所述方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造丙醇和乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为丙醇和乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

68. 权利要求 67 的方法，其中所述还原剂选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。

69. 权利要求 67 的方法，其中所述转化步骤包括：

(a) 通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法产生丙酸、丙酸酯、丙酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐、或它们的混合物，和

(b) 通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生所述还原剂。

70. 权利要求 67 的方法，其中所述生物转化法包括发酵。

71. 由包括含碳化合物的材料制造丙醇的方法,其中少于约75重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质,该方法包括:

将所述材料转化为至少两种中间产物,其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括丙酸、丙酸酯、丙酸盐或者丙酸、丙酸酯和丙酸盐的混合物,且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气,其中所述转化步骤包括通过所述材料中碳水化合物物质和由所述热化学转化法产生的一部分氢气的生物转化制造丙酸、丙酸酯、丙酸盐、或者丙酸、丙酸酯和丙酸盐的混合物,和

使剩余氢气与所述丙酸、丙酸酯、丙酸盐或者丙酸、丙酸酯和丙酸盐的混合物化学反应以产生丙醇,

其中由所述材料制造丙醇的所述方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造丙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为丙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

72. 权利要求71的方法,其中所述生物转化法包括发酵。

73. 由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法,其中少于约75重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质,该方法包括:

将所述材料转化为至少一种中间产物,其中该至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物以及转化过程残留物,

将所述转化过程残留物转化为至少一种中间产物,其中所述至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂,

使所述乙酸、乙酸盐或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物与所述还原剂化学反应以形成乙醇,

其中由所述材料制造乙醇的所述方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

74. 权利要求73的方法,其中所述还原剂选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。

75. 权利要求73的方法,其中所述转化步骤包括:

通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法产生所述乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的至少一部分。

76. 权利要求 73 的方法，其中所述生物转化法包括发酵。

77. 由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质，该方法包括：

将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括选自乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的由生物法产生的中间产物，且至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和甲醇，其中所述转化步骤包括：

(a) 通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分，和

(b) 通过由所述热化学法产生的甲醇的生物转化产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分，和

使通过所述热化学转化法产生的氢气与步骤(a)和(b)的由生物法产生的中间产物化学反应以形成乙醇，

其中所述乙醇制造方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

78. 权利要求 77 的方法，其中所述生物转化法包括发酵。

79. 由包括含碳化合物的材料制造丁醇和乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质，该方法包括：

将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包含丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐或它们的混合物，且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气，其中所述转化步骤包括通过所述材料中碳水化合物物质和由热化学转化法产生的一部分氢气的生物转化产生丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐或它们的混合物，和

使剩余氢气与所述丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐或它们的混合物化学反应以产生丁醇和乙醇，

其中由所述材料制造丁醇和乙醇的所述方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造丁醇和乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为丁醇和乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

80. 权利要求 79 的方法，其中所述生物转化法包括发酵。

81. 由包括含碳化合物的材料制造 1,4-丁二醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质，该方法包括：

将所述材料转化为至少两种中间产物，

其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括琥珀酸、琥珀酸酯、琥珀酸盐或者琥珀酸、琥珀酸酯和琥珀酸盐的混合物，和

其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂，和使所述还原剂与所述琥珀酸、琥珀酸酯、琥珀酸盐或者琥珀酸、琥珀酸酯和琥珀酸盐的混合物化学反应以产生 1,4-丁二醇，

其中由所述材料制造 1,4-丁二醇的所述方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造 1,4-丁二醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为 1,4-丁二醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

82. 权利要求 80 的方法，其中所述还原剂选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。

83. 权利要求 80 的方法，其中所述转化步骤包括：

(a) 通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法产生所述琥珀酸、琥珀酸酯、琥珀酸盐、或者琥珀酸、琥珀酸酯和琥珀酸盐的混合物，和

(b) 通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生所述还原剂。

84. 权利要求 80 的方法，其中所述生物转化法包括发酵。

85. 由包括含碳化合物的材料制造 1,3-丙二醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质，该方法包括：

将所述材料转化为至少两种中间产物，

其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯、3-羟基丙酸盐或者 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯和 3-羟基丙酸盐的混合物，和

其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂，和使所述还原剂与所述 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯、3-羟基丙酸盐或者 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯和 3-羟基丙酸盐的混合物化学反应以产生 1,3-丙二醇，

其中由所述材料制造 1,3-丙二醇的所述方法的化学能量效率高于单独的

生物转化法制造 1,3-丙二醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为 1,3-丙二醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

86. 权利要求 85 的方法，其中所述还原剂选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。

87. 权利要求 85 的方法，其中所述转化步骤包括：

(a) 通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法产生所述 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯、3-羟基丙酸盐、或者 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯和 3-羟基丙酸盐的混合物，和

(b) 通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生所述还原剂。

88. 权利要求 85 的方法，其中所述生物转化法包括发酵。

制造产物的高能效方法

相关申请的交叉引用

本申请交叉引用了 2007 年 2 月 9 日提交的题为“HIGH ENERGY YIELD CONVERSION PROCESS FOR PRODUCING FUELS FROM RENEWABLE RESOURCES”的序号为 60/889,165 的美国临时专利申请,将其全部内容引入本文作为参考。

技术领域

本发明涉及以如下方式将含碳材料例如生物质有效地转化为产物的方法:所述材料的能量、碳和质量含量有效转移至这样的产物中。

背景技术

合意的是由可再生资源例如生物质制造包括液体燃料例如乙醇的产物,因为容易采收的石油和天然气的供应是有限的并且采收价格不断升高。另外,使用由生物质制造的产物将减少大气中二氧化碳的积累。

特别合意的是以如下方式从生物质制造产物:将这样的材料中所含有的能量含量、碳含量和质量含量的最大量转移到这样的产物中。然而,使用生物质的现有方法在这种转移方面的效率不高。

已经由农业谷物制造了基于可再生物质的常规化学品例如乙醇和乳酸。例如,可容易地由玉米、小麦或其它谷物的淀粉通过酶或酸性水解制造糖,或者以高得率从含糖作物例如甘蔗回收糖。然后,这种糖可容易地通过例如天然酵母生物发酵转化为乙醇。虽然对于酵母发酵,糖材料中约 96% 的能量转移到乙醇中,但是该糖材料中仅约 67% 的碳转移到乙醇中。该低的碳效率是由于酵母每由一摩尔葡萄糖产生两摩尔乙醇则产生两摩尔二氧化碳。该方法导致约 52% 的最高质量(或干重)产率。

然而,生物质向乙醇的转化不如糖向乙醇的转化高效。生物质是复杂的材料,其不仅含有淀粉和其它糖,还含有复杂的并含有若干组分(包括纤维素、半纤维素、和木质素)的结构部分(例如茎、叶、玉米棒子(cob)等)。例如,

玉米植物的约 45% 为谷物(玉米籽粒(kernel))且结构部分占剩余的约 55%。这些组分各自包含约 70% 的碳水化合物。因此, 玉米(最高产的谷物之一)籽粒的淀粉部分仅为整个植物质量和能量含量的约 32% ($45\% \times 70\%$)。

生物质是异种(heterogeneous)混合物, 其各组分是相互混合的并且不能通过简单的物理方法分离。典型地, 生物质包括两种主要部分: 碳水化合物和非碳水化合物。碳水化合物部分包括纤维素、半纤维素、淀粉和糖。纤维素、半纤维素和淀粉通常包括糖例如葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖等。非碳水化合物部分包括作为复杂酚类材料的木质素以及蛋白质、树脂状材料和矿物质。以干重计, 典型生物质例如木材的碳水化合物部分可占总材料的约 60% ~ 约 70%, 而木质素和其它非碳水化合物构成剩余部分。然而, 其它形式的生物质可具有相当低的碳水化合物比例。例如, 来自林业的残留物可包括树皮, 其碳水化合物可为相当低的(通常低于总材料的约 25%, 以干重计)。

玉米植物是用于制造乙醇的生物质的最高效的实例之一。然而, 由于基于玉米的方法仅将玉米植物的淀粉部分转化为乙醇并且由于淀粉仅为该植物质量和能量含量的约 32% (如上所述), 因此整个玉米植物的能量得率仅为约 31% (即 $32\% \times 96\%$) 且干重得率仅为约 17% (即 $32\% \times 52\%$)。这样的得率对谷物作物转化为基于可再生生物的燃料和化学品的用途具有重大限制。

为了克服这种限制和避免作为重要的人类和动物食物来源的谷物的争夺, 已经进行了许多努力以由复杂的纤维素生物质, 特别是作物的非谷粒部分以及非食用植物如木本植物和草制造可再生的化学品和燃料。以干重计, 食用植物的结构(不可食用)部分(例如来自玉米植物的秸秆或来自小麦植物的麦秆)可包含最高达约 70% (对玉米而言包含约 70%) 的以纤维素和半纤维素形式的碳水化合物。如果可以使用直接的基于酵母的乙醇发酵有效地处理该植物结构的所有碳水化合物部分, 则例如可以将最高达植物结构中所储存能量的约 67% ($70\% \times 96\%$) 转化到乙醇中。然而, 仅干重的约 36% ($70\% \times 52\%$) 可以被转化为乙醇。

木本植物和草每单位土地面积具有高的总生物质得率并且因此如果可以有效地利用它们, 则其可提供具有吸引力的经济基础。另外, 已经发现即使对于某些食用作物例如甘蔗和玉米, 也可通过使植物育种标准远离传统目标例如蔗糖浓度和籽粒得率而将其改变为每英亩种植土地的总能量得率来

改善总生物质的得率。

纤维素生物质向乙醇的转化已经是非常活跃的研究领域，这是因为结构生物质的可获得性以及与其仅使用谷物相比的潜在的较高乙醇得率。然而，在该方法可提供基于可再生生物的燃料和化学品的重要来源之前，存在许多需要解决但未解决的技术问题。

将生物质转化为乙醇的一种方法与传统乙醇发酵法直接相似，所述传统乙醇发酵法基于来自得自例如玉米和小麦的淀粉的糖的酵母发酵。然而，在这种情况下糖得自生物质的半纤维素和纤维素部分。

从生物质提取糖的研究已经进行了许多年，并且已经开发了许多方法。一种方法是碳水化合物部分的酸性水解。由于生物质的碳水化合物部分的主要组分是糖类聚合物，因此它们可在水中使用酸性催化剂进行水解。已经尝试了许多不同的无机酸和有机酸，和各种条件。酸性水解的一个关注点是产物糖与酸反应产生使糖得率降低并且可抑制发酵的降解副产物。

替代方法是使用酶来水解碳水化合物。已经在自然界中发现了各种半纤维素和纤维素酶并将它们开发为用于生物质分解的催化剂。另外，通常优选在水解之前对生物质进行预处理以将木质素和半纤维素与纤维素分离。已经开发了预处理与水解的许多不同组合。

与淀粉相反，生物质含有许多不同类型的糖。纤维素主要是葡萄糖聚合物，但半纤维素是通常含有若干不同糖的非常复杂的无定形且支化的聚合物。半纤维素的主要组分含有木糖和阿拉伯糖(所谓的 C5 糖)。各种类型的生物质含有半纤维素糖的不同混合物。

用于乙醇发酵的天然酵母，仅使例如葡萄糖、蔗糖或其它所谓的 C6 糖这样的糖发酵。它们通常不使 C5 糖木糖(半纤维素中发现的)发酵为乙醇。因此，继续进行研究以找到将得自生物质的混合糖转化为乙醇的有效方法。

然而，即使解决了这些技术问题，仍存在仅部分生物质(即碳水化合物部分)可以通过直接发酵转化为产物的限制。并且由于直接生物法的限制，仍存在明显的得率损失。

生物质的非碳水化合物部分含有许多不能发酵的组分例如木质素。这些组分中的一些也可抑制产生乙醇的生物体。通常将木质素燃料以抵消发酵和回收过程中使用的能量或者将其作为多余能量或热能出售。例如，许多蔗糖厂将剩下的结构材料或甘蔗渣烧掉。

生物质中的碳水化合物发酵为乙醇的替代方案是通过热化学方式例如气化将包括碳水化合物和木质素的所有生物质转化为中间产物合成气。合成气由一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、和氢气(H₂)以及其它少量组分例如焦油和硫化物构成。

存在多种制造合成气的气化方法,通常所述气化方法各自使含碳材料裂解以产生含有 CO、CO₂ 和 H₂ 的气态混合物以及焦油和来自原材料矿物质部分的颗粒。可将第二反应物例如蒸汽、空气、或氧气加入到该过程中。或者,可以在不存在这样的反应物的情况下进行气化;该过程通常称作热解。产物合成气通常必须过滤,然后根据用途调节其组成。除了过滤之外,可对合成气进行净化,例如以便通过各种方式例如洗气或反应而除去焦油,和以便除去特定杂质例如硫化物。可通过各种化学方式或通过某些组分的分离来调节合成气的组成。可通过一氧化碳与蒸汽之间产生氢气和二氧化碳的水煤气变换反应来调节氢气含量。例如,可使用变压吸附(swing absorption)以从合成气中分离并纯化氢气。

生物质材料到合成气的热化学转化导致产物能量的降低以及副产物即热量的产生。通过气化将生物质能量含量的约 70% 转化到合成气中。

在生物质所有组分转化为合成气之后,已经提出两种选择将该合成气转化为乙醇或其它产物。一种方法是通过发酵过程转化合成气。存在许多可利用合成气来制造产物例如乙醇的生物体。与糖发酵相比,这些发酵保存能量能力较差,将合成气中的能量转化为产物化学能的效率通常为约 80%。因此,生物质能量通过这样的组合型气化和发酵方法向乙醇的总体转移为约 56% (70% × 80%)。

第二种方法是使用催化化学法将合成气转化为产物例如乙醇。该方法需要催化剂以及高温和高压。该催化化学法具有与气化加发酵法相同的总化学和热效率,即 56%,因为总的化学是相同的。

热化学路线制造例如乙醇的优点在于其可以潜在地将更多的植物部分转化为产物,因为其可以转化木质素部分。另一方面,该路线在各个步骤中遭受理论得率损失,因此总的来说其能量效率有限。该热化学法通过使碳水化合物降解为合成气而浪费了生物质的碳水化合物部分中所储存的能量,其与碳水化合物到期望产物的生物转化相比效率较低。

对于这些所述方法的每个,还存在着对能够有效地制造何种产物的限

制。生物质到期望产物的直接发酵受到可在生物体中发现或设计的生化途径的限制，以及受到维持生物体的活力和使用可用底物要求的限制。生物质的热化学处理也具有限制，因为例如合成气的发酵还受到生物体约束的限制，而化学催化剂则受到它们将合成气选择性地转化为期望产物而不是转化为复杂混合物的能力的限制。

因此，对于由生物质制造产物，仍然存在这样的需求：将生物质的所有部分中所含的能量、碳和质量有效地转移到产物中。合意的是具有这样的方法，其将生物质的碳水化合物和非碳水化合物部分的利用最大化以制造产物。

发明内容

本发明的一个实施方式是由包括含碳化合物的材料制造产物的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生和至少一种中间产物通过热化学转化法产生。该方法进一步包括使至少一种由生物法产生的中间产物与至少一种由热化学法产生的中间产物反应以形成所述产物。在该方法中，由所述材料制造所述产物的所述方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造所述产物的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为所述产物制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在一些实施方式中，该方法的化学能量效率为至少约 60%、65%、70%、75%、80%、或 82%。在一些实施方式中，所述材料中高于约 70%的碳水化合物物质转化为所述产物或所述材料中至少约 70%、75%、80%、90%、95%或约 100%的碳水化合物物质转化为所述产物。在其它实施方式中，在生物转化法中基本上不产生二氧化碳或者材料中每摩尔单糖或单糖单元仅产生一摩尔的二氧化碳。

在各种实施方式中，所述材料包括碳水化合物物质和非碳水化合物物质。所述材料还可包括生物质和并且可选自草本物质、农业剩余物(residue)、林业剩余物、城市固体废弃物、废纸、纸浆和造纸厂剩余物。该材料还可选自树木、灌木、草、小麦、麦秆、小麦次粉(wheat midling)、甘蔗渣、玉米、玉米壳、玉米籽粒、玉米纤维、城市固体废弃物、废纸、庭院(yard)废物、树枝、矮树丛(bushes)、能量作物、水果、水果皮、花朵、谷物、草本作物、

叶子、树皮、针叶、原木、根、树苗、短期轮作木本作物、柳枝稷(switch grass)、蔬菜、藤、甜菜浆(sugar beet pulp)、燕麦皮、硬木、木屑(wood chip)、来自制浆操作的中间产物流、和软木，并且在优选的实施方式中，该材料选自树木、草、整株植物(whole plant)、和植物的结构组分。

生物转化法可包括发酵或包括培养至少一种微生物。这种微生物可为至少一种同型发酵微生物，并且可选自同型产乙酸微生物、同型产乳酸微生物、丙酸细菌、丁酸细菌、琥珀酸细菌和 3-羟基丙酸细菌。在其它实施方式中，所述微生物为选自如下的属：梭菌属(*Clostridium*)、乳杆菌属(*Lactobacillus*)、穆尔氏菌属(*Moorella*)、热厌氧杆菌属(*Thermoanaerobacter*)、丙酸杆菌属(*Propionibacterium*)、丙酸螺菌属(*Propionispora*)、厌氧螺菌属(*Anaerobiospirillum*)、和类杆菌属(*Bacteroid*)。在其它实施方式中，所述微生物为选自如下的种：甲酸醋酸梭菌(*Clostridium formicoaceticum*)、丁酸梭菌(*Clostridium butyricum*)、热醋穆尔氏菌(*Moorella thermoacetica*)、凯伍热厌氧杆菌(*Thermoanaerobacter kivui*)、德氏乳杆菌(*Lactobacillus delbrukii*)、丙酸丙酸杆菌(*Propionibacterium acidipropionici*)、栖树丙酸螺菌(*Propionispora arboris*)、产琥珀酸厌氧螺菌(*Anaerobiospirillum succinicproducen*)、嗜淀粉拟杆菌(*Bacteriodes amylophilus*)和栖瘤胃拟杆菌(*Bacteriodes ruminicola*)。

在一些实施方式中，所述至少一种由生物法产生的中间产物可包括羧酸、其盐、或它们的混合物。更具体地说，所述至少一种由生物法产生的中间产物可选自乙酸、乳酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、3-羟基丙酸、任意所述酸的盐、以及任意所述酸和相应盐的混合物。或者，所述至少一种由生物法产生的中间产物可选自乙酸、乙酸盐、乙酸和乙酸盐的混合物、乳酸、乳酸盐、乳酸和乳酸盐的混合物、丙酸、丙酸盐、丙酸和丙酸盐的混合物、丁酸、丁酸盐、丁酸和丁酸盐的混合物、琥珀酸、琥珀酸盐、琥珀酸和琥珀酸盐的混合物、3-羟基丙酸、3-羟基丙酸盐以及 3-羟基丙酸和 3-羟基丙酸盐的混合物。

热化学转化法可选自气化、热解、重整、和部分氧化。所述至少一种由热化学法产生的中间产物可选自合成气、合成气组分、合成气组分的混合物、裂解气、裂解气组分、和裂解气组分的混合物。在其它实施方式中，所述至少一种由热化学法产生的中间产物可选自氢气、一氧化碳、二氧化碳、和甲醇。

在进一步的实施方式中，所述至少一种由生物法产生的中间产物包括羧

酸盐，并且该方法进一步包括在反应步骤之前将所述羧酸盐酸化以形成所述羧酸。该实施方式还可包括在反应步骤之前将所述羧酸酯化。在该实施方式中，酸化步骤可包括将二氧化碳或 pKa 比进行酸化的所述羧酸低的酸引入到包含所述羧酸盐的溶液中。或者，酸化步骤可包括引入叔胺与二氧化碳以形成酸/胺络合物。该实施方式可进一步包括使所述酸/胺络合物和与水混溶的溶剂接触以形成所述不与水混溶的溶剂的酯和所述羧酸。

在各种实施方式中，使所述至少一种由生物法产生的中间产物和所述至少一种由热化学法产生的中间产物反应以制造所述产物的步骤可选自化学转化和生物转化。在一些实施方式中，使所述至少一种由生物法产生的中间产物和所述至少一种由热化学法产生的中间产物反应的步骤是还原以制造所述产物的过程或者可选自氢化、氢解和通过一氧化碳进行的还原。

本发明的产物可选自醇、羧酸、羧酸盐、和羧酸酯或者可选自一元醇和二元醇。在具体实施方式中，所述产物可选自乙醇、丙醇、1,2-丙二醇、丁醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、或它们的甲酯。

在一个实施方式中，本发明的方法可包括将所述材料分级以形成用于通过生物转化法转化为中间产物的含有碳水化合物化合物的部分，和形成用于通过热化学转化法转化为中间产物的包含木质素的残留物部分。在该实施方式中，分级步骤可选自物理处理、金属离子处理、紫外线处理、臭氧处理、氧气处理、有机溶剂(organosolv)处理、蒸汽爆发处理、有蒸汽爆发处理的石灰浸渍、无蒸汽处理的石灰浸渍、过氧化氢处理、过氧化氢/臭氧(高级氧化(peroxone))处理、酸处理、稀酸处理、和碱处理。

在本发明的一个实施方式中，所述至少一种由生物法产生的中间产物通过所述材料中碳水化合物物质的发酵产生，和所述至少一种由热化学法产生的中间产物通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生。在该实施方式中，使所述至少一种由生物法产生的中间产物和所述至少一种由热化学法产生的中间产物化学反应以制造所述产物。

在本发明的另一实施方式中，至少一种由生物法产生的中间产物的一部分通过所述材料中碳水化合物物质的发酵产生，且所述至少一种由热化学法产生的中间产物通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生，并且至少一种由生物法产生的中间产物的一部分通过至少一部分所述至少一种由热化学法产生的中间产物的发酵产生。在该实施方式中，使所述两种由生

物法产生的中间产物与剩余的至少一种由热化学法产生的中间产物的至少一部分化学反应以制造所述产物。

在本发明的进一步实施方式中，将所述材料发酵以制造至少一种由生物法产生的中间产物和包含所述材料的非发酵组分的发酵残留物。在该实施方式中，所述至少一种由热化学法产生的中间产物通过所述发酵残留物的热化学转化产生，并且使所述至少一种由生物法产生的中间产物和所述至少一种由热化学法产生的中间产物化学反应以制造所述产物。

本发明的一个具体实施方式是由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物，且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。该方法进一步包括使所述还原剂与所述乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物化学反应以制造乙醇。在该方法中，该方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在该实施方式中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。在该实施方式中，所述转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法产生乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物，和通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生所述还原剂。在该实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

本发明的另一具体实施方式是由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并包括选自乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的由生物法产生的中间产物，和至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和一氧化碳。在该实施方式中，所述转化步骤包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分，和通过由热化学转化法产生的一氧化碳和一部分氢气的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分。该方法进一步包括使剩余的由热化学转化法产生的氢气和由生物法产生的中间产物化学反应以

制造乙醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在该实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

在进一步的实施方式中，本发明是由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该实施方式包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并包括选自乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的由生物法产生的中间产物，和至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和一氧化碳。在该实施方式中，所述转化步骤包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分，和通过由热化学转化法产生的一部分一氧化碳的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分。该方法进一步包括使由所述热化学转化法产生的氢气和由生物法产生的中间产物化学反应以形成乙醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在该实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

在另一实施方式中，本发明的方法是由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括选自乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的由生物法产生的中间产物，和至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和一氧化碳。在该方法中，所述转化步骤包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分，和通过由热化学转化法产生的一部分氢气和一部分一氧化碳的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分。该方法进一步包括使剩余的由所述热化学转化法产生的一氧化碳和由生物法产生的中间产物化学反应以形成乙醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在该实施方式

中，所述生物转化法可包括发酵。

本发明的进一步实施方式是由包括含碳化合物的材料制造 1,2-丙二醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括乳酸、乳酸酯、乳酸盐或者乳酸、乳酸酯和乳酸盐的混合物，并且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。该方法进一步包括使所述还原剂与所述乳酸、乳酸酯、乳酸盐或者乳酸、乳酸酯和乳酸盐的混合物化学反应以制造 1,2-丙二醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造 1,2-丙二醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为 1,2-丙二醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在该方法中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。另外，所述转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法产生乳酸、乳酸酯、乳酸盐或者乳酸、乳酸酯和乳酸盐的混合物，和通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生所述还原剂。在该方法中，所述生物转化法可包括发酵。

在进一步的实施方式中，本发明包括由包括含碳化合物的材料制造丙醇和乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括丙酸、丙酸酯、丙酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐、或它们的混合物，并且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。该方法还包括使所述还原剂与所述丙酸、丙酸酯、丙酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐、或它们的混合物化学反应以制造丙醇和乙醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造丙醇和乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为丙醇和乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在该实施方式中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。而且，所述转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法产生丙酸、丙酸酯、丙酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐、或它们的混合物，和通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化而产生所述还原剂。在该方法中，所述生物转化法可包括发酵。

本发明的另一实施方式为由包括含碳化合物的材料制造丙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所

述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并包括丙酸、丙酸酯、丙酸盐、或者丙酸、丙酸酯和丙酸盐的混合物，并且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气。在该方法中，所述转化步骤包括通过所述材料中的碳水化合物物质和由热化学转化法产生的一部分氢气的生物转化而产生丙酸、丙酸酯、丙酸盐、或丙酸、丙酸酯和丙酸盐的混合物。该方法进一步包括使剩余氢气与所述丙酸、丙酸酯、丙酸盐、或丙酸、丙酸酯和丙酸盐的混合物化学反应以制造丙醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造丙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为丙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在该方法中，所述生物转化法可包括发酵。

在另一实施方式中，本发明包括由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括：将所述材料转化为至少一种中间产物，其中所述至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物以及转化过程残留物；和将所述转化过程残留物转化为至少一种中间产物，其中所述至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。该方法进一步包括使所述乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物与所述还原剂化学反应以形成乙醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在该方法中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。另外，所述转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法而产生所述乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的至少一部分。在该方法中，所述生物转化法可包括发酵。

本发明的另一实施方式为由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括选自乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的由生物法产生的中间产物，和至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和甲醇。在该方法中，所述转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分，

和通过由热化学法产生的甲醇的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分。该方法进一步包括使由热化学转化法产生的氢气与由生物法产生的中间产物化学反应以形成乙醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在该方法中，所述生物转化法可包括发酵。

本发明的进一步实施方式是由包括含碳化合物的材料制造丁醇和乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐或它们的混合物，并且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气。在该方法中，所述转化步骤包括通过所述材料中的碳水化合物物质和由热化学转化法产生的一部分氢气的生物转化而产生丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐或它们的混合物。该方法进一步包括使剩余氢气与所述丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐或它们的混合物化学反应以制造丁醇和乙醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造丁醇和乙醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为丁醇和乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在该方法中，所述生物转化法可包括发酵。

本发明的又一实施方式是由包括含碳化合物的材料制造 1,4-丁二醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括琥珀酸、琥珀酸酯、琥珀酸盐、或者琥珀酸、琥珀酸酯和琥珀酸盐的混合物，并且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。该方法进一步包括使所述还原剂与所述琥珀酸、琥珀酸酯、琥珀酸盐、或琥珀酸、琥珀酸酯和琥珀酸盐的混合物化学反应以制造 1,4-丁二醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造 1,4-丁二醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为 1,4-丁二醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。而且，在该实施方式中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。在该方法中，所述转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法产生

所述琥珀酸、琥珀酸酯、琥珀酸盐、或者琥珀酸、琥珀酸酯和琥珀酸盐的混合物，和通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生所述还原剂。在该方法中，所述生物转化法可包括发酵。

本发明的又一实施方式包括由包括含碳化合物的材料制造 1,3-丙二醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯、3-羟基丙酸盐或者 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯和 3-羟基丙酸盐的混合物，并且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。该方法进一步包括使所述还原剂与所述 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯、3-羟基丙酸盐或者 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯和 3-羟基丙酸盐的混合物化学反应以制造 1,3-丙二醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造 1,3-丙二醇的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为 1,3-丙二醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。在该实施方式中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。另外，所述转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法而产生所述 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯、3-羟基丙酸盐或者 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯和 3-羟基丙酸盐的混合物，和通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化而产生所述还原剂。在该方法中，所述生物转化法可包括发酵。

附图说明

图 1 说明对于不同转化技术，生物质组成对向乙醇的最大理论能量转化的影响。

图 2 说明本发明用于制造乙醇的具体实施方式。

图 3 说明本发明用于制造乙醇的具体实施方式。

图 4 说明本发明用于制造乙醇的具体实施方式。

图 5 说明本发明用于制造乙醇的具体实施方式。

图 6 说明本发明用于制造乙醇的具体实施方式。

图 7 说明本发明用于制造乙醇的具体实施方式。

图 8 说明本发明用于制造 1,2-丙二醇的具体实施方式。

图 9 说明本发明用于制造丙醇和乙醇的具体实施方式。

图 10 说明本发明用于制造丙醇的具体实施方式。

图 11 说明本发明用于制造丁醇和乙醇的具体实施方式。

图 12 说明本发明用于制造 1,4-丁二醇的具体实施方式。

图 13 说明本发明用于制造 1,3-丙二醇的具体实施方式。

具体实施方式

本发明人已经发现了这样的新方法：其克服了将复杂生物质转化为产物的传统路线限制。该方法所捕集的储存在生物质所有部分中的能量、碳和质量更多并将该能量、碳和质量转移到产物中。该方法包括利用生物学和热化学转化法两者制造中间产物。然后将通过这两种方法产生的中间产物以各种方式重新组合成期望产物。该两步法或间接法在能量和质量效率方面具有重要的优势。

在一个实施方式中，本发明应用于不是纯糖但含有所有生物质部分的复杂生物质材料。本发明提供将这样的复杂生物质转化为期望产物的、其中能量、碳和质量转移效率比使用复杂生物质来制造这种期望产物的任何已知方法中高的方法。

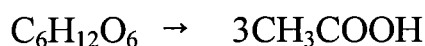
本发明的一个实施方式是由包括含碳化合物的材料制造产物的方法。该方法包括如下步骤：(a)将所述材料转化为至少两种中间产物，使得至少一种中间产物通过生物转化法产生和至少一种中间产物通过热化学转化法产生，和(b)使至少一种由生物转化法产生的中间产物与至少一种由热化学转化法产生的中间产物反应以形成所述产物。本发明方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造所述产物的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为所述产物制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。所述材料中的含碳化合物包含少于 75 重量%的碳水化合物物质。

本发明可包括这样的过程，其中将所述含碳材料中的碳水化合物物质发酵为至少一种由生物法产生的中间产物并且将含有非碳水化合物的材料气化以制造至少一种由热化学法产生的中间产物例如合成气，其一部分经发酵为至少一种由生物法产生的中间产物。使由生物法产生的各自中间产物和至少一种由热化学法产生的中间产物反应以制造期望产物。

本发明包括将发酵与气化以及后续反应组合而由可再生资源制造化学品和燃料的高能效方法。在这样的方法中，发酵介质中的糖和合成气组分

(CO、H₂、CO₂)被转化成有机酸中间产物。在发酵中使用糖和合成气组分的组合作为原料可以得到高的能量得率，因为可以认为典型生物质原料中的所有组分均是“可发酵的”。根据期望产物，可使用厌氧细菌的纯培养物和混合培养物。所得有机酸中间产物可以回收并直接使用、或者进一步加工成其它有用的化学品和燃料例如醛、酯、醇或链烯烃。

典型的生物质资源含有纤维素、半纤维素、和木质素以及少量的蛋白质、可提取物、灰等。利用预处理和水解，可将纤维素和半纤维素部分中所含的复杂碳水化合物加工成可发酵的糖。当通过厌氧细菌代谢时，这些糖可同时以高的能量和碳得率转化为有用的有机酸中间产物。例如，当使用同型产乙酸菌(homoacetogen)将葡萄糖转化为乙酸物(acetate)时，



该反应具有 100% 的碳得率且所得乙酸物含有初始葡萄糖的化学能的约 94%。本文中为了讨论，忽略单元批量生产(cell mass production)的影响。化学能量效率定义为产物燃烧热除以原料的燃烧热，乘以 100 以转化为百分比。例如，采用 Roels, J. A. 的 *Energetics and Kinetics in Biotechnology*, Elsevier Biomedical, 1983 的表 3.7 中的值，葡萄糖和乙酸的燃烧热(基于 HHV)分别为 2807 KJ/mol 和 876 kJ/mol，所以该反应的化学能量效率为 $3 \times 876 / 2807 \times 100 = 93.4\%$ 。

典型的生物质资源可能仅有约 60% 的化学能以复杂碳水化合物的形式储存。生物质中储存的化学能的剩余部分为通常认为不可发酵的形式例如木质素。

许多厌氧细菌能够将合成气组分(CO、H₂、CO₂ 混合物)发酵成有用的产物。表 1 显示许多同型产乙酸菌以约 77% 的化学效率从合成气混合物制造乙酸物。另一类厌氧细菌(称作异型产乙酸菌)可以约 80% 的化学能量效率由合成气混合物直接制造乙醇。该文献具有能够代谢糖和合成气原料两者的厌氧细菌的更多实例。例如，醋丝菌属和真杆菌属(丁酸杆菌属)将由这些原料产生乙酸物和丁酸的混合物。

表 1. 同型产乙酸菌和异型产乙酸菌的化学能量效率的实例

	化学能量效率, %
同型产乙酸菌	
$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2$	77.4
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	77.0

$2\text{CO}_2+4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}+2\text{H}_2\text{O}$	76.6
异型产乙酸菌-乙醇作为主要产物	
$6\text{CO}+3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+4\text{CO}_2$	80.6
$2\text{CO}+4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	80.1
$2\text{CO}_2+6\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+3\text{H}_2\text{O}$	79.8

(基于 Roels, J. A., *Energetics and Kinetics in Biotechnology*, Elsevier Biomedical, 1983 中的值计算)

天然厌氧环境中细菌聚生体(consortium)将由生物质原料中有机物质的可发酵部分产生多种有机酸中间产物。来自这种发酵的典型产物是乙酸物、丙酸物(propionate)、丁酸物(butyrate)、氢气、二氧化碳、和甲烷。同型产乙酸的纯培养物可用于使大部分产物成为乙酸物。然后所述乙酸物可作为有机盐或有机酸回收,或者进一步转化为醛、酯、醇或链烯烃。可对所得有机酸混合物进行回收和/或将其转化为有机酸盐、酸、醛、酯、醇、链烯烃。如果需要,可将所述混合物分离为相对纯的部分。

本发明包括使用产乙酸菌和其它细菌中的糖和合成气两种代谢途径使原料中的碳和化学能成为乙酸物和其它有机酸中间产物。从化学能的观点看来,糖的厌氧发酵通常是非常有效的。然而,这样的发酵受到原料中以糖或复杂碳水化合物形式存在的能量的量的限制。从化学能的观点看来,合成气发酵通常是无效率的。对于生物质气化,气化的化学能量效率(也称作冷气体效率)通常为约 70%,并且合成气发酵的化学效率为约 77%~约 80%。相乘起来,这两个步骤提供约 56%的理论最大化学能量得率。然而,合成气发酵的优点在于原料的所有有机部分可向最终产物贡献碳和化学能两者。

使糖和合成气两者发酵的一个优点在于,这消除了任何由于原料中以可发酵物和/或复杂碳水化合物形式存在的碳量的限制所引起的对可获得的最大能量效率的限制。这对具有碳水化合物形式的相对低能量水平的生物质原料特别有用。

参照图 1,对呈现若干竞争技术的乙醇最大理论化学能量得率随生物质原料的变化的计算进行了说明。该计算基于例如以下的简化假设:所有碳水化合物能量均为葡萄糖的形式、所有反应均 100%完成、气化器冷气体效率为 70%、从合成气回收 H_2 的化学能量效率为 85%、无能量或蒸汽的净输入或输出、且运行该过程所需的所有能量和蒸汽均可由余热产生。以下将更详细地讨论各种情形。

情形 1 是起始材料的直接发酵。乙醇得率与原料中存在的碳水化合物的量成正比。这种情形总是受到碳水化合物的碳限制并且仅在原料具有非常高碳水化合物含量时才产生高的最大理论得率。

情形 2 是碳水化合物到乙酸物的非产乙酸菌发酵，随后进行氢化以制造乙醇。在这种情形下，每发酵 1 摩尔葡萄糖则产生 2 摩尔乙酸物。对于低于约 60% 的原料碳水化合物能量水平，非碳水化合物部分中有足够的剩余能量来提供氢化所需的氢气。在这种情形下，该体系受到碳水化合物的碳的限制并且原料中每摩尔葡萄糖的净产量为 2 摩尔乙醇，这与直接发酵相同。在高于约 60% 的原料碳水化合物水平下，非碳水化合物部分中没有足够的能量来提供氢化所需的氢气，除非也将一些碳水化合物气化。在这种情形下，该体系受到能量的限制并且总化学能量效率为约 58%。

情形 3 是碳水化合物到乙酸物的同型产乙酸菌发酵，随后进行氢化以制造乙醇。与情形 2 中一样，该体系可以受到碳水化合物的碳的限制或者受到能量限制。对于计算中使用的假设，转折点出现在约 50% 处。与情形 2 相比，该情形总是具有较高的最大理论得率。对于所含碳水化合物形式的能量少于该原料能量的约 75% 的原料，当与情形 1 相比时，最大理论产量也是较高的。情形 3 对本文中所公开的许多实施方式进行示例。

情形 4 是所有原料气化，随后进行合成气的异型产乙酸菌发酵以制造乙醇。这种情形的最大化学能量效率与原料的组成无关。在所述计算的假设下，当原料含有相对低水平的碳水化合物形式的能量时，情形 4 具有比情形 1、2 和 3 高的最大能量效率。

情形 5 是碳水化合物与合成气的同型产乙酸菌发酵，随后进行氢化以制造乙醇。与情形 2 和 3 中一样，最大化学能量效率被分成两个区域。对于碳水化合物的碳能量含量高于约 50% 的原料，该体系是能量受限的，这意味着一些碳水化合物必须气化以制造用于氢化步骤的氢气。对于低于 50% 的原料碳水化合物能量含量，该体系受到碳的限制。然而，由于可以合成气和碳水化合物的形式提供碳，因此最大化学能量效率的下降不如情形 2 和 3 中明显。该情形同样对本发明的一些实施方式进行示例，除了在高碳水化合物原料下之外，该情形具有最高的最大化学能量效率，其中，所述直接发酵情形在所述高碳水化合物原料下具有所述优势。

大部分生物质资源的约 60% 能量与碳水化合物形式有关，因此为了获得

最高的可能的最大化学能量效率，优选情形 3 和 5 的技术。在低碳水化合物能量水平下情形 5 胜过情形 3。低碳水化合物能量水平可与实际水平，例如具有许多树皮的木质材料有关，或者其可与例如如下的“事实上”低水平有关：其中有效碳水化合物能量含量比所述化学组合物所含的能量含量低的特别抗预处理和酶水解的软木。

如上所述，本发明涉及以高的能量效率转化包括含碳水化合物的材料的方法。如以上参照图 1 所描述的，通过直接发酵使起始材料转化的能量效率与所述起始材料中所存在的碳水化合物的量成正比。因此，可通过具有高碳水化合物含量的材料的直接发酵而实现高的能量效率。例如，对于高于约 75 重量%含碳水化合物为碳水化合物的材料，所述材料制造例如乙醇的单独的生物转化法例如直接发酵是图 1 中所述方法中最有效的转化方法。作为对比，起始材料的全部原料通过热化学法例如气化随后发酵以制造例如乙醇的转化的能量效率与所述原料组成无关并且该能量效率为约 56%。相反，本文中公开的发明包括将包含少于约 75 重量%碳水化合物物质的材料以这样的方式转化为产物的方法，所述方式使得本发明方法由所述材料制造所述产物的化学能量效率高于单独的生物转化法制造所述产物的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为所述产物制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。应理解，以上句子中所述的各种方法或过程中材料的组成和量是相同的。

本发明之一是由包括含碳水化合物的材料制造产物的方法。这样的材料的特征在于具有少于约 75 重量%的作为碳水化合物物质的含碳水化合物。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物。至少一种中间产物通过生物转化法产生和至少一种中间产物通过热化学转化法产生。该方法进一步包括使至少一种通过生物转化法产生的中间产物与至少一种通过热化学转化法产生的中间产物反应以形成所述产物。在该发明中，所述方法制造所述产物的化学能量效率高于单独的生物转化法制造所述产物的转化法的化学能量效率并且高于其中所有所述材料首先经历作为所述产物制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。本文中使用的术语例如“转化”、“反应”、“制造”等应理解为涉及部分过程以及完整的过程。例如，应将“使中间产物反应”、“使所述中间产物反应”、“使所述多种中间产物反应”、“使剩余的中间产物反应”和“使至少一种中间产物反应”理解为涵盖“使所述

至少一种中间产物的全部反应”和“仅使所述至少一种中间产物的一部分反应”，除非明确说明一种或其它这样的解释。这种对这样的术语的理解不仅适用于一般术语中间产物，还适用于所有特定的中间产物，例如还原剂、乙酸等。

本发明包括含碳化合物的材料。这种材料既包括碳水化合物物质又包括非碳水化合物物质。本文中所述的术语碳水化合物物质指包含一种或多种单糖单元的有机化合物类。未改性的单糖单元具有通式 $C_m(H_2O)_m$ ，其中 m 表示该单糖单元中碳的数目；通常 m 至少为 3。未改性和/或改性单糖可以多种方式连接而形成较复杂的碳水化合物。本发明的材料包括少于约 75 重量 % 的碳水化合物。确定碳水化合物含量的方法是本领域技术人员所公知的。

非碳水化合物物质可包括蛋白质、脂类、核酸和多种化合物。在本发明的材料中通常发现的非碳水化合物物质包括木质素、蛋白质、树脂状材料和矿物质。

在一些实施方式中，所述包括含碳化合物的材料可以为生物质。在一些实施方式中，所述包括含碳化合物的材料可选自草本物质、农业剩余物、林业剩余物、城市固体废弃物、废纸、纸浆和造纸厂剩余物。在一些实施方式中，所述包括含碳化合物的材料可选自树木、灌木、草、小麦、麦秆、小麦次粉、甘蔗渣、玉米、玉米壳、玉米籽粒、玉米纤维、城市固体废弃物、废纸、庭院废物、树枝、矮树丛、能量作物、水果、水果皮、花朵、谷物、草本作物、叶子、树皮、针叶、原木、根、树苗、短期轮作木本作物、柳枝稷、蔬菜、藤、甜菜浆、橡树壳、硬木、木屑、得自制浆操作的中间产物流例如亚硫酸盐纸浆废液、和软木。在具体实施方式中，所述包括含碳化合物的材料可选自树木、草、整株植物、和植物的结构组分。

术语生物转化法是指通过生物法改变包括含碳化合物的材料的化学性质的过程。例如，这种生物转化法可以包括发酵过程或酶过程。

在一些实施方式中，所述生物转化法包括发酵过程例如包括在液体培养基中培养至少一种微生物的过程。这种微生物可以是好氧的或厌氧的。在本发明的优选实施方式中，使用厌氧细菌进行发酵。合适的微生物包括野生型微生物、重组微生物或已经是常规菌株开发努力的课题的微生物。本发明的发酵可包括单一微生物的纯培养物或者两者或更多种微生物的混合培养物。可这样定义这种混合培养物：该混合物是通过将两种或更多种纯的培养物组

合而有目的地产生的或者它们可以是来自天然环境微生物的聚生体。在一些实施方式中，所述微生物是同型发酵微生物。在一些实施方式中，所述微生物不是同型发酵微生物。本文中使用的术语同型发酵涉及这样的微生物：在培养时产生单一或基本上单一的最终产物。例如，合适的微生物包括同型产乙酸微生物、同型产乳酸微生物、丙酸细菌、丁酸细菌、琥珀酸细菌、和3-羟基丙酸细菌。更具体地说，在优选实施方式中，所述微生物可以是选自如下的属：梭菌属、乳杆菌属、穆尔氏菌属、热厌氧杆菌属、丙酸杆菌属、丙酸螺菌属、厌氧螺菌属、和类杆菌属。在进一步优选的实施方式中，所述微生物以是选自如下的种：甲酸醋酸梭菌、丁酸梭菌、热醋穆尔氏菌、凯伍热厌氧杆菌、德氏乳杆菌、丙酸丙酸杆菌、栖树丙酸螺菌、产琥珀酸厌氧螺菌、嗜淀粉拟杆菌和栖瘤胃拟杆菌。在一个实施方式中，使用设计成制造期望产物的重组微生物，例如转化有能够对指导期望产物产生的蛋白质进行编码的一种或多种基因的重组大肠杆菌；例如参见2005年2月8日授权的美国专利 No. 6,852,517。

适合于本发明微生物发酵的工艺条件、介质和设备是本领域中已知的并且可以基于所使用的微生物进行选择。

术语中间产物指这样的化合物：其根据本发明的实施方式产生，然后将其根据本发明的实施方式转化为至少一种其它化合物。在本发明的各种实施方式中，通过生物转化法产生的中间产物(生物法产生的中间产物)包括羧酸、其盐、或它们的混合物。更具体地说，通过生物法产生的中间产物可选自乙酸、乳酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、和3-羟基丙酸、任意所述酸的盐、和任意所述酸与相应盐的混合物。在一些实施方式中，通过生物法产生的中间产物可选自乙酸、乙酸盐、乙酸和乙酸盐的混合物、乳酸、乳酸盐、乳酸和乳酸盐的混合物、丙酸、丙酸盐、丙酸和丙酸盐的混合物、丁酸、丁酸盐、丁酸和丁酸盐的混合物、琥珀酸、琥珀酸盐、和琥珀酸与琥珀酸盐的混合物、3-羟基丙酸、3-羟基丙酸盐、以及3-羟基丙酸与3-羟基丙酸盐的混合物。

在本发明的各种实施方式中，通过生物法产生的酸或酸盐中间产物可在与由热化学法产生的中间产物反应的步骤之前通过酸化和/或酯化进行处理。例如，通过生物法产生的中间产物可包括羧酸盐，在这种情况下所述方法可进一步包括使所述羧酸盐酸化以形成包含羧酸的由生物法产生的中间产物。可将包含羧酸的由生物法产生的中间产物酯化以形成包含羧酸酯的由生物

法产生的中间产物。这种酸化和酯化过程可以通过生物或化学方式完成。在一个实施方式中，酸化步骤可包括将二氧化碳或者 pKa 值比进行酸化的所述羧酸低的酸引入到包含羧酸盐的溶液中。在另一实施方式中，酸化步骤包括引入叔胺和二氧化碳以形成酸/胺络合物。该方法可进一步包括使所述酸/胺络合物和与水混溶的溶剂接触以形成所述不与水混溶的溶剂的酯与所述羧酸。在 2005 年 8 月 11 日公布的 WO 2005/073161 和 2000 年 9 月 14 日公布的 WO 00/53791 中更详细地描述了酸化和酯化的方法，将这两篇文献的全部内容引入本文作为参考。

在本发明的各种实施方式中，由生物法产生的中间产物包括羧酸酯，例如如上所述的方法所产生的那些。这样的酯可以是适合用于本文所述产物的后续形成的任意类型的酯。例如，这样的酯可以是烷基酯。在一些实施方式中，这样的中间产物可选自乙酸酯、乳酸酯、丙酸酯、丁酸酯、琥珀酸酯、3-羟基丙酸酯及它们的混合物。还包括包含这些酯和它们相应酸和/或盐的混合物的中间产物。

本文所用的术语热化学转化法是指这样的方法，其中通过工艺条件(包括施加升高的温度)而改变的包括含碳化合物的材料的化学性质。更具体地说，热化学转化法可选自气化、热解、重整、和部分氧化。

气化过程将含碳材料转化为包含一氧化碳、二氧化碳和氢气的合成气体(合成气)。用于能量和化学物质回收的含碳材料的气化是沿用已久的技术并且可使用任意合适的气化法。对于生物质气化，有许多种工艺流程设计。例如，在流化床反应器的分段蒸汽重整(steam reformation)中，首先在没有氧气存在的情况下将生物质热解，然后用提供额外的(added)氢气和氧气的蒸汽将该热解蒸气重整为合成气。过程热来自于木炭的燃烧。使用螺旋钻反应器(screw auger reactor)时，在热解阶段引入湿气(和氧气)，并且过程热来自于后续阶段中所产生气体中的一些的燃烧。在夹带型流动重整(entrained flow reformation)中，将外部蒸汽和空气两者引入到单级气化反应器中。部分氧化气化使用纯氧气，而不使用蒸汽以提供合适量的氧气。

在本发明的各种实施方式中，通过热化学法产生的中间产物(热化学法产生的中间产物)可包括合成气、合成气组分、合成气组分的混合物、裂解气、裂解气组分、或裂解气组分的混合物。在优选的实施方式中，通过热化学法产生的中间产物可包括氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲醇、或它们的混

合物。

在本发明的各种实施方式中,使通过生物法产生的中间产物与通过热化学法产生的中间产物反应的步骤可包括化学转化或生物转化。使这样的中间产物反应的方法是本领域技术人员所公知的。在一些优选的实施方式中,该反应步骤包括使通过生物法产生的中间产物与通过热化学法产生的中间产物化学反应。在这样的实施方式中,使中间产物反应的步骤可包括还原以产生所述产物。还原例如可以是氢化、氢解或者通过一氧化碳进行的还原。在一些实施方式中,通过生物法使产物反应可包括酶处理、固定化细胞的使用(例如美国专利 No. 4,851,344 中公开的)。

通过所述反应步骤产生的产物包括有机产物,其实例可包括醇、羧酸、羧酸盐、和羧酸酯。在一些实施方式中,所述产物可选自一元醇和二元醇。在具体实施方式中,所述产物可选自乙醇、丙醇、1,2-丙二醇、丁醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、及它们的甲酯。本发明还包括通过已知的方法使任意这样的初级产物(例如乙醇、丙醇、1,2-丙二醇、丁醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、或它们的甲酯)反应以形成二次产物例如醛、酮、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或乙烯。

本发明包括由含碳材料制造产物的方法,其中这种制造的化学能量效率高于单独的生物转化法制造所述产物的化学能量效率或者高于其中所有所述材料首先经历作为所述产物制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率,这些方法或过程各自使用相同的材料。本文中所述的术语化学能量效率是指起始材料的高热值(HHV)与产物的 HHV 的比值乘以 100%。术语 HHV 是指物质的总热值或总能量。该术语等于一旦将规定量的物质(最初为 25℃)燃烧并且已经使产物回到 25℃ 的温度时由该物质释放的热量。因此,HHV 考虑了燃烧产物中水的蒸发潜热。在本发明的各种实施方式中,化学能量效率可为至少约 60%、至少约 65%、至少约 70%、至少约 75%、至少约 80% 或约 82%。优选地,使包括含碳化合物的材料中高百分比的碳转化为所述产物。这种百分比通常与化学能量效率强烈相关。

在本发明的优选实施方式中,使包括含碳化合物的材料中高百分比的碳水化合物物质转化为所述产物。更具体地说,使包括含碳化合物的材料中至少约 70%、至少约 75%、至少约 80%、至少约 85%、至少约 90%、至少约 95% 或约 100% 的碳水化合物物质转化为所述产物。在一个实施方式中,使

所述材料中高于 70% 的碳水化合物物质转化为所述产物。

在本发明的一些实施方式中，生物转化法基本上不产生二氧化碳。在其它实施方式中，起始材料中每摩尔的单糖或单糖单元仅产生 1 摩尔的二氧化碳。可使用本领域技术人员已知的技术测量二氧化碳。

在本发明的各种实施方式中，所述方法还可包括使包括含碳水化合物的材料分级的步骤。这种分级过程可形成含碳水化合物的部分和通常包括木质素的含非碳水化合物的部分。应注意，含碳水化合物的部分和含非碳水化合物的部分涉及这样的各个部分：其中与最初起始材料的碳水化合物或非碳水化合物(例如，木质素)含量相比，使所述部分中的碳水化合物含量或非碳水化合物(例如，木质素)含量富集。因此，这种术语不应该理解为暗示了例如含碳水化合物的部分不含木质素或者含木质素的部分不含碳水化合物。在一些这样的实施方式中，通过生物转化法将含碳水化合物的部分转化为中间产物和/或通过热化学转化法将含有非碳水化合物(例如，木质素)的部分转化为中间产物。分级步骤可选自物理处理、金属离子处理、紫外线处理、臭氧处理、氧气处理、有机溶剂处理、蒸汽爆发处理、有蒸汽爆发处理的石灰浸渍、无蒸汽处理的石灰浸渍、过氧化氢处理、过氧化氢/臭氧(高级氧化)处理、酸处理、稀酸处理和碱处理。

在各种实施方式中，包括含碳水化合物的材料的分级可包括预处理(例如，使生物质软化)步骤和糖化作用步骤(例如，通过酸性水解或酶处理产生糖)。任意合适的预处理工艺可用于本发明，并且包括化学、物理或生物手段。本文中使用的术语“预处理”是指旨在改变天然生物质使其可以更有效地和经济地转化为中间产物的任意步骤。预处理方法可利用不同浓度的酸(包括硫酸、盐酸、有机酸等)和/或其它组分例如氨、铵、石灰等。预处理方法可额外地或者替代地使用包括水、热、蒸汽或加压蒸汽的水热处理。物理处理例如研磨、沸腾、冷冻、碾磨、真空渗入等可与本发明的方法一起使用。还可将该生物质与金属离子、紫外线、臭氧等接触。其它预处理工艺是本领域技术人员所公知的，并且可包括例如有机溶剂处理、蒸汽爆发处理、有蒸汽爆发处理的石灰浸渍、过氧化氢处理、过氧化氢/臭氧(高级氧化)处理、稀酸处理、和包括氨纤维爆裂(AFEX)技术的碱处理。可使用两种或更多种预处理工艺。

本领域中已知许多合适的预处理工艺。例如，在具有高纤维素含量的生

物质可用纤维素酶络合物成功处理前，用酸使半纤维素水解以从木质素中释放纤维素，并由此以使纤维素结构为纤维素酶络合物所作用。随后在酶反应之前中和酸。

可以在各种类型的容器、反应器、管道、流通池(flow through cell)等中发生或运用预处理。一些预处理方法将导致半纤维素水解为五碳糖，从而至少引发糖化作用。仅使用酸的常规预处理方法通常也不使纤维素水解，虽然在一些已知的预处理技术中可发生纤维素的部分水解。

预处理之后，重要的是由经预处理的材料产生可发酵的糖。例如，所述经预处理的材料中存在的淀粉可以例如通过本领域中已知的酸性水解而水解为糖。此外，在生物质中提供可发酵糖的酶是本领域中已知的并且期望用于糖化作用。例如，葡糖淀粉酶可用于完成淀粉分子的水解。葡糖淀粉酶是进攻淀粉分子末端的外酶。该酶使 1,4 连接和 1,6 连接两者水解，所以可实现淀粉几乎完全的水解。葡糖淀粉酶的最佳条件通常为 58 ~ 62°C、pH 4.4 ~ 5.0、和 24 ~ 48 小时的停留时间。较长的停留时间通常没有益处，因为该酶也催化不可发酵的二糖的形成-称为逆转和后退的过程。

由于期望用于本发明的许多生物质来源不含有大量淀粉，因此合意的是利用其它主要的碳水化合物部分，包括半纤维素和纤维素部分。

半纤维素的水解可以若干方式进行。已知有关酸性水解的许多研究，并且酶水解也是众所周知的。半纤维素的完全酶水解需要酶的混合物。使用 α -L-阿拉伯呋喃糖酶和 α -葡糖醛酸酶从木糖主链上除去悬垂的阿拉伯糖和葡糖醛酸。使用内- β -1,4-木聚糖酶和 β -木糖酶水解木糖主链。

已知用于将纤维素水解为可发酵糖的若干方法。已知有关酸水解的许多研究，并且酶水解也是众所周知的。例如，纤维素通过以下三种纤维素酶的协同作用而水解：内- β -葡聚糖酶、外- β -葡聚糖酶、和 β -葡糖苷酶。内- β -葡聚糖酶是使纤维素分子内部的 1,4 连接随机水解的内酶。外- β -葡聚糖酶从纤维素链的非还原末端除去纤维二糖单元(β -连接型葡萄糖的二糖)， β -葡糖苷酶将纤维二糖单元水解为两个葡萄糖分子。这三种酶共同作用时可将纤维素转化为葡萄糖单体。

在过去的 10 ~ 20 年中半纤维素酶和纤维素酶已经是许多研究工作的焦点。需要这些酶以将木质生物质材料有效地转化为可发酵的糖，然后可通过常规工艺将所述可发酵的糖用作乙醇和其它发酵产物的发酵原料。在本发明

的方法中也可使用木质素降解酶和其它辅助酶例如阿魏酸酯酶。

在称作同时糖化和发酵(SSF)的设计中通过使糖化活性与发酵过程重叠可获得酶成本的降低。通过将葡萄糖转化为乙醇或其它期望的发酵产物而避免了纤维素酶的产物抑制。SSF基本原理已经在使用淀粉酶的乙醇工业中使用了几十年。这个概念也适用于半纤维素酶和纤维素酶体系。该工艺也可用于本发明中。其为合意的工艺,因为与大量消耗葡萄糖部分的酵母发酵相比,本发明中所用的发酵利用了更多类型的在水解中产生的糖并且进一步加速了水解。本发明的特征还在于本发明中所述的一些细菌例如乳酸菌和同型产乙酸菌直接利用纤维二糖,这也降低了水解的反馈抑制。

除了利用包括半纤维素和纤维素的起始材料的纤维部分之外,在本发明中还希望利用蛋白质部分。

蛋白酶用于将起始材料中的蛋白质水解为较小的肽和氨基酸。这些氨基酸和肽是发酵细菌的主要氮源。蛋白质的水解使发酵中的氮同化作用加速。美国专利 No.4,771,001 显示了蛋白酶在提高乳酸发酵的蛋白质利用中的用途。该专利也说明了不同原料(在这种情况下为干酪乳清)的使用。对于本发明,用于对发酵进行补充的蛋白质可来自于生物质或者来自于其它蛋白质来源并且可以混合到介质中。可使用为后续发酵(包括乳酸或乙酸发酵)产生适合的发酵介质且不抑制所述发酵的任意蛋白质来源。

作为分级过程的一部分,将碳水化合物与木质素和其它不可发酵组分分离以利于剩余的方法步骤。该分离可以在额外的预处理步骤之前、期间或之后进行。例如,可以在释放用于后续转化为可发酵糖的纤维素的化学-机械过程中除去木质素。还可通过酶方法,例如使用木质酶除去木质素。通常,在脱木质素作用中采用两个或更多个步骤。

本文中所公开的一个发明是由包括含碳化合物的材料制造产物的方法,其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括通过所述材料中碳水化合物物质的发酵而产生至少一种中间产物。该方法进一步包括通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化而产生至少一种中间产物。本发明进一步包括使这两种中间产物化学反应以制造产物。在该方法中,化学能量效率高于单独的生物转化法的化学能量效率并且高于使所有起始材料进行热化学转化的转化法的化学能量效率。

本文中所公开的另一发明是由包括含碳化合物的材料制造产物的方法,

其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括通过所述材料中碳水化合物物质的发酵产生而至少一种由生物法产生的中间产物的一部分。该方法进一步包括通过所述包括含碳化合物的材料中非碳水化合物物质的热化学转化而产生至少一种中间产物。该方法进一步包括通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化产生的一部分中间产物的发酵而制造至少一种由生物法产生的中间产物的一部分。该方法进一步包括使由发酵产生的中间产物与由所述材料中非碳水化合物物质的化学转化产生的剩余中间产物的至少一部分化学反应。在该方法中，由所述材料制造产物的方法的化学能量效率高于单独的生物转化法或者使所有起始材料进行热化学转化的转化法的化学能量效率。

本文中所公开的又一发明是由包括含碳化合物的材料制造产物的方法，其中少于 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括使所述材料发酵以制造至少一种由生物法产生的中间产物和包括所述材料未发酵组分的发酵残留物。该方法进一步包括通过所述发酵残留物的热化学转化制造中间产物，并且进一步包括使所述至少一种由生物法产生的中间产物与由发酵残留物的热化学转化产生的中间产物化学反应以制造所述产物。

参照附图对本文中所公开的各种发明进行说明。具体参照图 2，一个发明是由包括含碳化合物并且其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质的材料制造乙醇的方法。该发明包括将所述材料转化为至少两种中间产物。一种中间产物通过生物转化法产生并且包括乙酸、乙酸酯、乙酸盐、或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物。在图 2(以及图 3~13)中，酸(例如 CH_3COOH)应理解为包括所述酸和相应的盐。此外，“乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物”和其它类似短语指所列组分中任意两种或更多种的混合物。另一中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。在该方法中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。该方法进一步包括使所述还原剂与所述乙酸、乙酸盐、乙酸酯或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物化学反应以产生乙醇。该乙醇制造方法的化学能量效率高于单独的生物转化法或者其中所有材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的转化法的化学能量效率。

在本发明的进一步实施方式中，所述转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法而产生乙酸、乙酸酯、乙酸盐、或它们的混合物

的至少一部分。而且，该转化步骤可包括通过所述材料中的非碳水化合物物质的热化学转化法而产生还原剂的至少一部分。在又一实施方式中，该生物转化法可包括发酵。

参考图 3 对进一步的发明进行说明。这是由包括含碳化合物并且其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质的材料制造乙醇的方法。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物。至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括选自乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的由生物法产生的中间产物。其它中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和一氧化碳。在该方法中，转化步骤包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分和通过由热化学转化法产生的一氧化碳和一部分氢气的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分。该方法进一步包括使通过热化学转化法产生的剩余氢气、和/或其它还原剂和所述由生物法产生的中间产物化学反应以制造乙醇。在该方法中，所述乙醇制造方法的化学能量效率高于单独的生物转化法或其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的转化法的化学能量效率。

在本发明的进一步实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

参照图 4 对进一步的发明进行说明。该发明是由包括含碳化合物并且其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质的材料制造乙醇的方法。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物。至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括选自乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物的由生物法产生的中间产物。至少一种其它中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和一氧化碳。在该方法中，所述转化步骤包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分和通过由热化学转化法产生的一部分一氧化碳的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分。该方法进一步包括使通过热化学转化法产生的氢气、和/或其它还原剂和由生物法产生的中间产物化学反应以形成乙醇。在该方法中，乙醇制造方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的化学能量效率或其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的转化法的化学能量效率。

在本发明的进一步实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

参照图 5 对本文中所公开的进一步发明进行说明。该发明涉及由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并包括选自乙酸、乙酸酯、乙酸盐、或它们的混合物的由生物法产生的中间产物，和至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和一氧化碳。所述转化步骤包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分和通过由热化学转化法产生的一部分氢气和一部分一氧化碳的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分。该方法进一步包括使通过热化学转化法产生的剩余的一氧化碳、和/或其它还原剂和步骤(a)和(b)的由生物法产生的中间产物化学反应以形成乙醇。在该方法中，由所述材料制造乙醇的方法的化学能量效率高于单独的生物转化法的化学能量效率并高于其中所述所有的材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

在本发明的进一步实施方式中，所述生物转化法可包括发酵且热化学转化法可包括化学转化法。

在图 6 中对本文中所公开的进一步发明进行说明。该发明涉及由包括含碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法将所述材料转化为至少两种中间产物。至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括选自乙酸、乙酸酯、乙酸盐、或它们的混合物的由生物法产生的中间产物。至少一种其它中间产物通过热化学转化法产生并且包括氢气和甲醇。在该方法中，所述转化步骤包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分和通过由热化学法产生的甲醇的生物转化而产生至少一种由生物法产生的中间产物的一部分。该方法进一步包括使通过热化学转化法产生的氢气、和/或其它还原剂和由生物法产生的中间产物化学反应以形成乙醇。在该方法中，该方法的化学能量效率高于单独的生物转化法或其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的转化法的化学能量效率。

在本发明的进一步实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

参照图 7 对本文中所公开的进一步发明进行说明。该发明包括由包括含

碳化合物的材料制造乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括通过生物转化法将材料转化为至少一种中间产物，其中所述中间产物包括乙酸、乙酸酯、乙酸盐、或它们的混合物以及转化过程残留物。该方法进一步包括通过热化学转化法将转化过程残留物转化为包括还原剂的至少一种中间产物。在该方法中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。该方法进一步包括使所述乙酸、乙酸酯、乙酸盐或它们的混合物与还原剂化学反应以形成乙醇。在该方法中，所述方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造乙醇的能量效率或者其中所有所述材料首先经历作为乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的方法的化学能量效率。

在本发明的进一步实施方式中，转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法而产生乙酸、乙酸酯、乙酸盐或它们的混合物的至少一部分。而且，该生物转化法可包括发酵且热化学转化法可包括化学转化法。

参照图 8 对本中所公开的进一步发明进行说明。该发明涉及由包括含碳化合物的材料制造 1,2-丙二醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物。所述中间产物之一通过生物转化法产生并且包括乳酸、乳酸酯、乳酸盐、或它们的混合物。另一中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。在该方法中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。该方法进一步包括使所述还原剂与所述乳酸、乳酸酯、乳酸盐、或它们的混合物化学反应以制造 1,2-丙二醇。在该方法中，该方法的化学能量效率高于单独的生物转化法制造 1,2-丙二醇的化学能量效率或者其中所有所述材料首先经历作为 1,2-丙二醇制造方法一部分的热化学转化步骤的转化方法的化学能量效率。

在本发明的进一步实施方式中，转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法而产生乳酸、乳酸酯、乳酸盐或它们的混合物。而且，该转化步骤可包括通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化法而产生所述还原剂。在进一步的实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

参照图 9 对本文中所公开进一步发明进行说明。该发明涉及由包括含碳化合物的材料制造丙醇和乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该发明包括将所述材料转化为至少两种中间产物。

至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括丙酸、丙酸酯、丙酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐、或它们的混合物。至少一种其它中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。在该方法中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。该方法进一步包括使所述还原剂与所述丙酸、丙酸酯、丙酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐或它们的混合物化学反应以制造丙醇和乙醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造丙醇和乙醇的化学能量效率或者其中所有所述材料首先经历作为丙醇和乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的转化法的化学能量效率。

在本发明的进一步实施方式中，所述转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化法而产生由生物法产生的中间产物。而且，所述转化步骤可包括通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化法而产生所述还原剂。在更进一步的实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

参照图 10 对本文中所公开的进一步发明进行说明。该发生涉及由包括含碳化合物的材料制造丙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括丙酸、丙酸酯、丙酸盐、或者丙酸、丙酸酯和丙酸盐的混合物，并且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。在该方法中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。转化步骤包括通过所述材料中碳水化合物物质和由热化学转化法产生的一部分还原剂的生物转化而制造丙酸、丙酸酯、丙酸盐、或者丙酸、丙酸酯和丙酸盐的混合物。该方法进一步包括使剩余的氢气、和/或其它还原剂与丙酸、丙酸酯、丙酸盐、或丙酸、丙酸酯和丙酸盐的混合物化学反应以制造丙醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造丙醇的化学能量效率或者其中所有所述材料首先经历作为丙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的转化法的化学能量效率。在更进一步的实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

参照图 11 对本文中所公开进一步发明进行说明。该发明涉及由包括含碳化合物的材料制造丁醇和乙醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯、

乙酸盐的混合物，并且至少一种其它中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。在该方法中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。转化步骤包括通过所述材料中碳水化合物物质和由热化学转化法产生的一部分还原剂的生物转化而制造丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐的混合物。该方法进一步包括使剩余氢气、和/或其它还原剂与所述丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯、乙酸盐或者丁酸、丁酸酯、丁酸盐、乙酸、乙酸酯和乙酸盐的混合物化学反应以产生丁醇和乙醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造丁醇和乙醇的化学能量效率或者其中所有所述材料首先经历作为丁醇和乙醇制造方法一部分的热化学转化步骤的转化法的化学能量效率。在更进一步的实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

参照图 12 对本文中所公开的进一步发明进行描述。该发明涉及由包括含碳化合物的材料制造 1,4-丁二醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括琥珀酸、琥珀酸酯、琥珀酸盐、或者琥珀酸、琥珀酸酯和琥珀酸盐的混合物，并且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。在该方法中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。该方法进一步包括使还原剂与所述琥珀酸、琥珀酸酯、琥珀酸盐、或者琥珀酸、琥珀酸酯和琥珀酸盐的混合物化学反应以制造 1,4-丁二醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造 1,4-丁二醇的化学能量效率或者其中所有所述材料首先经历作为 1,4-丁二醇制造方法一部分的热化学转化步骤的转化法的化学能量效率。在该方法中，所述转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化而产生琥珀酸、琥珀酸酯、琥珀酸盐、或者琥珀酸、琥珀酸酯和琥珀酸盐的混合物和通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化而产生所述还原剂。在更进一步的实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

参照图 13 对本文中所公开的进一步发明进行说明。该发明涉及由包括含碳化合物的材料制造 1,3-丙二醇的方法，其中少于约 75 重量%的所述含碳化合物为碳水化合物物质。该方法包括将所述材料转化为至少两种中间产物，其中至少一种中间产物通过生物转化法产生并且包括 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯、3-羟基丙酸盐或者 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯和 3-羟基丙酸盐的

混合物，并且其中至少一种中间产物通过热化学转化法产生并且包括还原剂。在该方法中，所述还原剂可选自氢气、一氧化碳、以及氢气和一氧化碳的混合物。该方法进一步包括使所述还原剂与所述 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯、3-羟基丙酸盐或者 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯和 3-羟基丙酸盐的混合物化学反应以制造 1,3-丙二醇。在该方法中，化学能量效率高于单独的生物转化法制造 1,3-丙二醇的化学能量效率或者其中所有所述材料首先经历作为 1,3-丙二醇制造方法一部分的热化学转化步骤的转化法的化学能量效率。在该方法中，所述转化步骤可包括通过所述材料中碳水化合物物质的生物转化而产生 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯、3-羟基丙酸盐或者 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸酯和 3-羟基丙酸盐的混合物和通过所述材料中非碳水化合物物质的热化学转化而产生所述还原剂。在进一步的实施方式中，所述生物转化法可包括发酵。

已经在上述说明书中描述了本发明的原理、优选实施方式和操作模式。然而，这里希望保护的发明不应解释为限于所公开的具体形式，因为这些应认为是说明性而不是限制性的。在不偏离本发明的精神的情况下，本领域技术人员可进行变型和改变。因此，实施本发明的上述最佳模式应被认为本质上是示例性的且不对所附权利要求中所阐明的本发明的范围和精神进行限制。

生物质组成对向乙醇的最大理论能量转化的影响

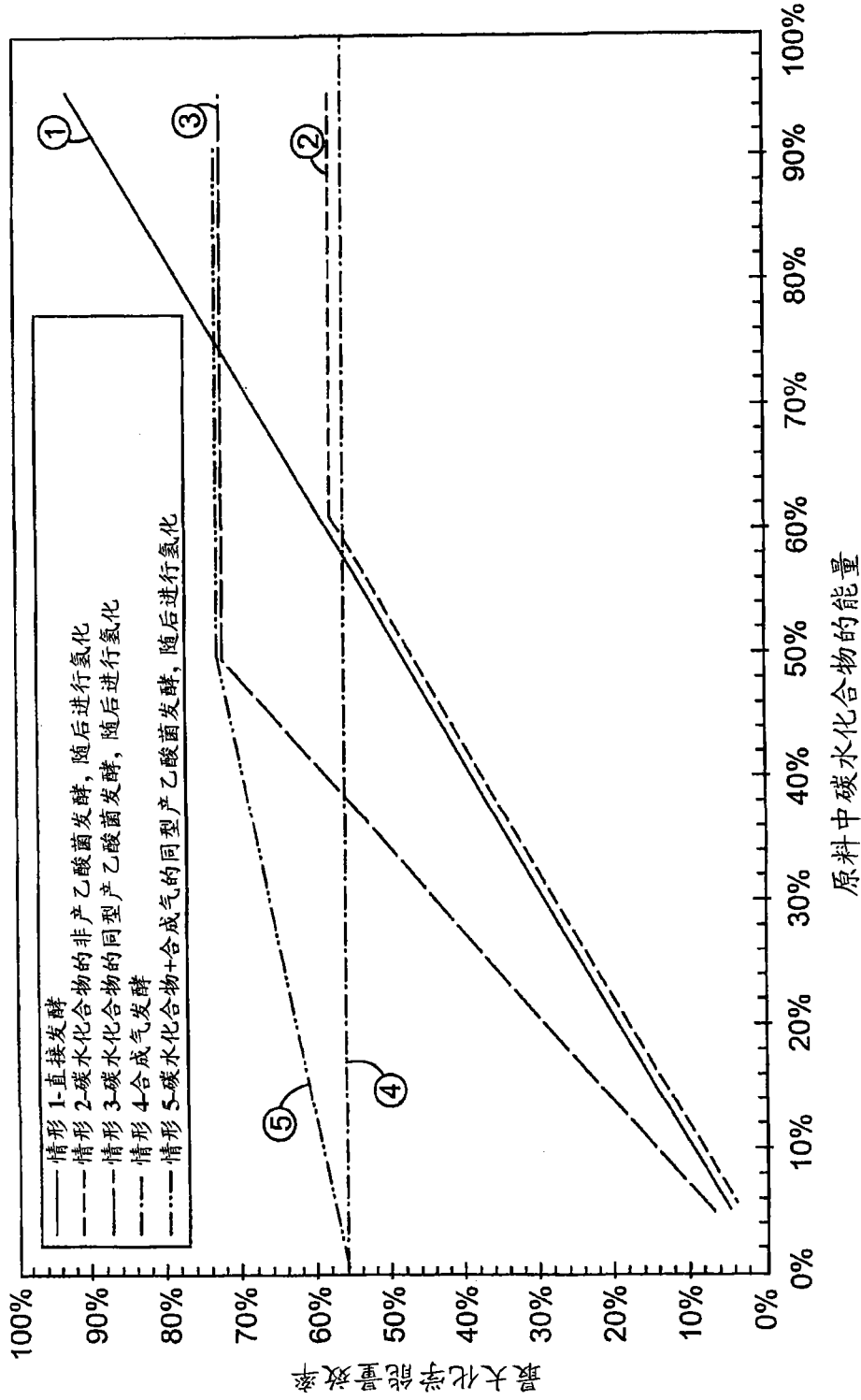


图 1

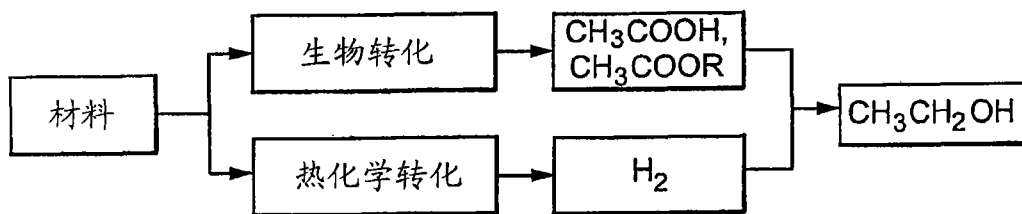


图 2

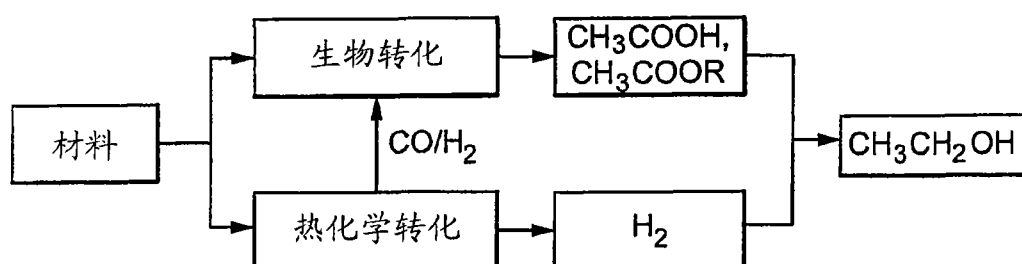


图 3

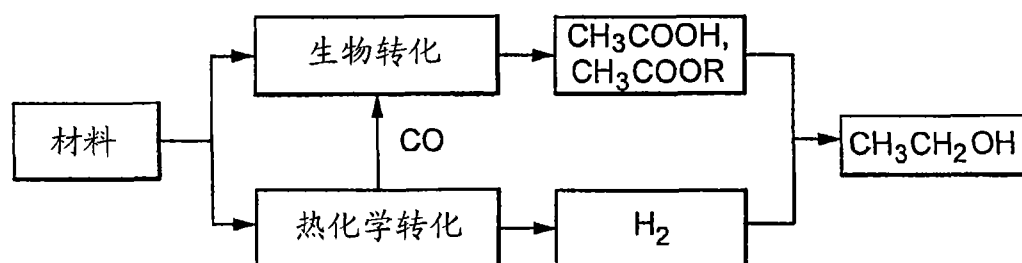


图 4

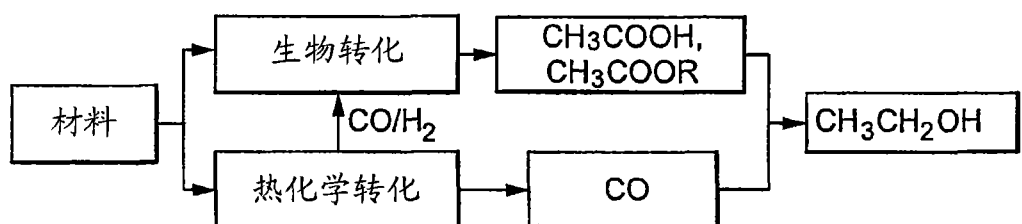


图 5

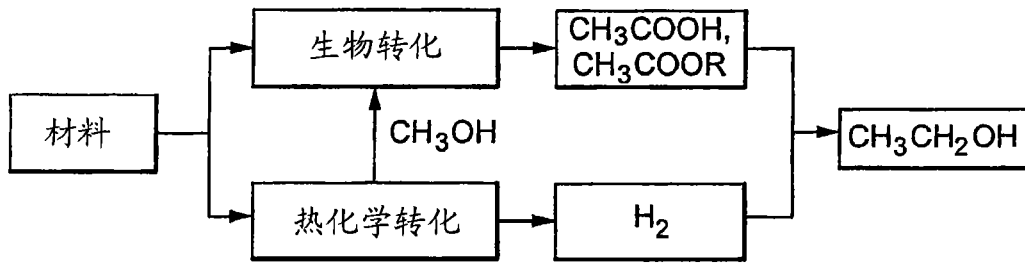


图 6

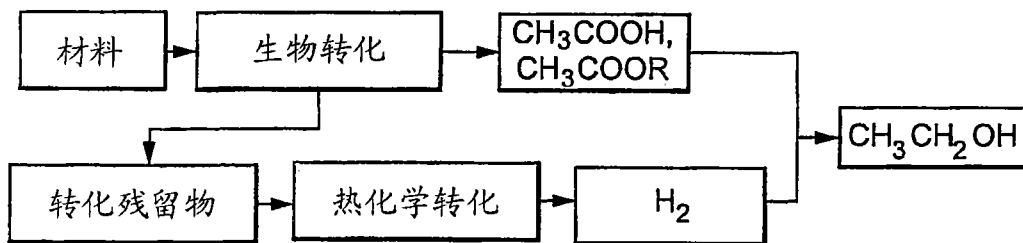


图 7

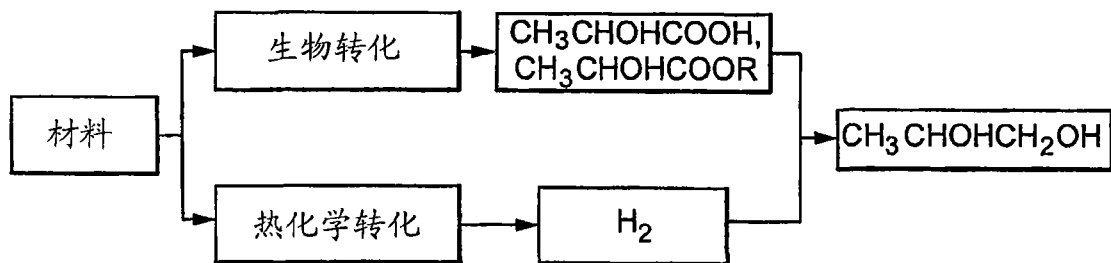


图 8

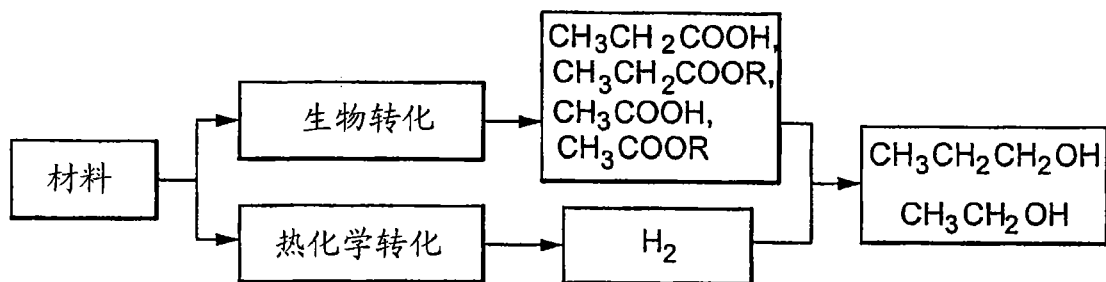


图 9

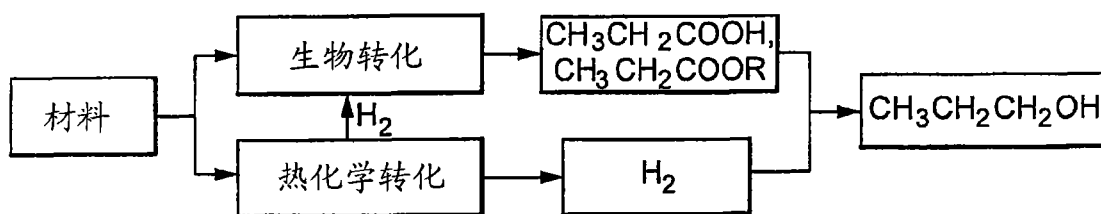


图 10

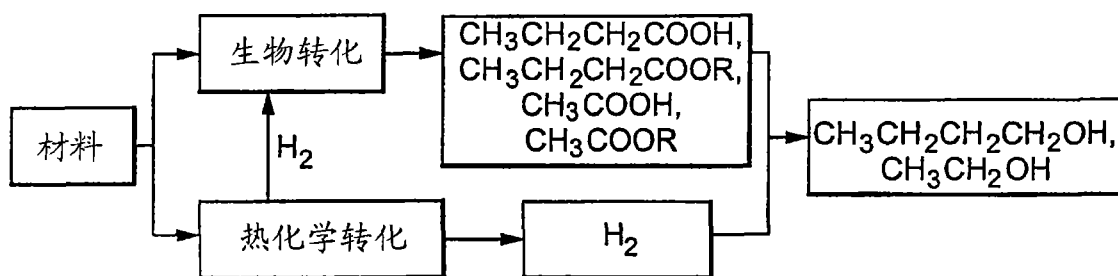


图 11

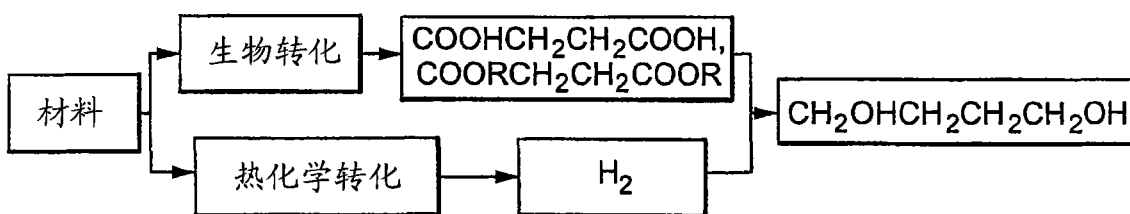


图 12

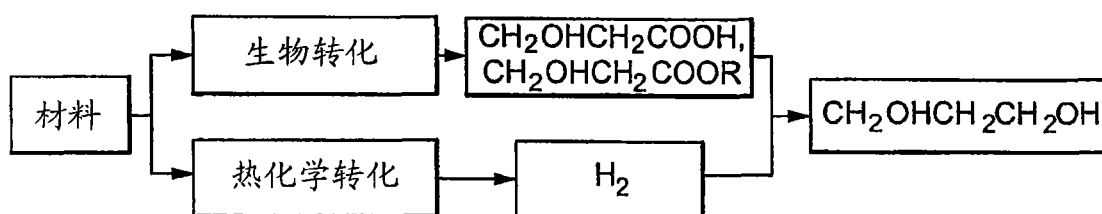


图 13