



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104955848 B

(45)授权公告日 2019.11.08

(21)申请号 201380071548.9

(22)申请日 2013.11.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104955848 A

(43)申请公布日 2015.09.30

(30)优先权数据

61/732,047 2012.11.30 US

61/838,985 2013.06.25 US

61/897,156 2013.10.29 US

14/092,906 2013.11.27 US

14/092,908 2013.11.27 US

14/092,910 2013.11.27 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/072442 2013.11.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/085730 EN 2014.06.05

(73)专利权人 格兰生物科技知识产权控股有限
责任公司
地址 美国乔治亚州

(72)发明人 金佰利·纳尔逊

西奥多拉·瑞特斯纳

维萨·皮尔卡宁 莱恩·奥康纳

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理
有限公司 11262

代理人 李平 郑霞

(51)Int.Cl.

C08B 15/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1341663 A, 2002.03.27, 说明书第1页第
12-20行, 倒数第2-3行, 第2页第12-20行, 第3页
第1-6行.

CN 1341663 A, 2002.03.27, 说明书第1页第
12-20行, 倒数第2-3行, 第2页第12-20行, 第3页
第1-6行.

CN 102427867 A, 2012.04.25, 说明书第56,
91段.

审查员 苏晓樱

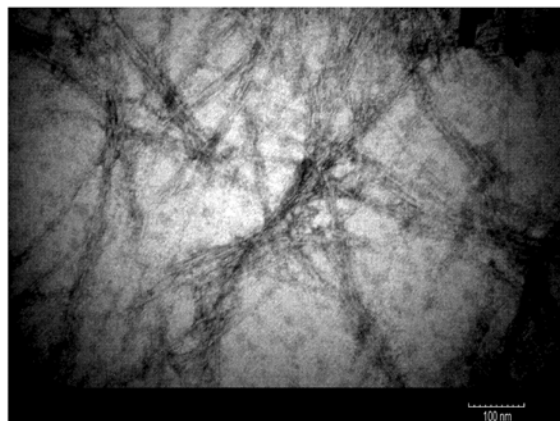
权利要求书3页 说明书25页 附图9页

(54)发明名称

用于生产纳米纤维素、以及由其产生的组合物和产品的的方法和装置

(57)摘要

所披露的方法能够使用出人意料地低的机械能输入将生物质转化为高结晶度的纳米纤维素。在一些变体中,该方法包括使用一种酸(如二氧化硫)、一种溶剂(如乙醇)、和水分馏生物质以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体;并且机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纳米原纤和/或纳米晶体。该总机械能可以小于500千瓦时/吨。



1. 一种通过以下方法生产的纳米纤维素材料,该方法包括:

(a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

(b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏所述原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体;

(c) 机械地处理所述富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的纳米纤维素材料;并且

(d) 回收所述纳米纤维素材料;

其中在步骤(c)过程中,使用每吨所述富含纤维素的固体小于1000千瓦时的总机械能来处理所述富含纤维素的固体。

2. 一种通过以下方法生产的纳米纤维素材料,该方法包括:

(a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

(b) 在二氧化硫、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏所述原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素低聚物和木质素的液体,其中所述富含纤维素的固体的结晶度是至少70%,其中SO₂浓度是从10wt%至50wt%,分馏温度是从130℃至200℃,并且分馏时间是从30分钟至4小时;

(c) 机械地处理所述富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少70%结晶度的纳米纤维素材料;并且

(d) 回收所述纳米纤维素材料;

其中在步骤(c)过程中,使用每吨所述富含纤维素的固体小于1000千瓦时的总机械能来处理所述富含纤维素的固体。

3. 一种通过以下方法生产的疏水纳米纤维素材料,该方法包括:

(a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

(b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏所述原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体,其中使所述木质素的一部分沉积在所述富含纤维素的固体的表面上,由此致使所述富含纤维素的固体是至少部分疏水的;

(c) 机械地处理所述富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的疏水纳米纤维素材料;并且

(d) 回收所述疏水纳米纤维素材料;

其中在步骤(c)过程中,使用每吨所述富含纤维素的固体小于1000千瓦时的总机械能来处理所述富含纤维素的固体。

4. 一种通过以下方法生产的含纳米纤维素的产品,该方法包括:

(a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

(b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏所述原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体;

(c) 机械地处理所述富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的纳米纤维素材料;并且

(d) 将所述纳米纤维素材料的至少一部分结合到一种含纳米纤维素的产品中;

其中在步骤(c)过程中,使用每吨所述富含纤维素的固体小于1000千瓦时的总机械能来处理所述富含纤维素的固体。

5. 一种通过权利要求1中所定义的方法制备的纳米纤维素材料, 包含纳米原纤化的纤维素和/或纳米晶体纤维素, 其中所述纳米纤维素材料的特征在于70%或更大的总纤维素结晶度。

6. 一种通过权利要求2中所定义的方法制备的纳米纤维素材料, 包含具有80%或更大的总纤维素结晶度的纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料包含木质素和硫元素。

7. 如权利要求5所述的纳米纤维素材料, 其中所述总的纤维素结晶度是75%或更大。

8. 如权利要求7所述的纳米纤维素材料, 其中所述总纤维素结晶度是80%或更大。

9. 如权利要求6所述的纳米纤维素材料, 其中所述总纤维素结晶度是85%或更大。

10. 如权利要求7所述的纳米纤维素材料, 其中所述总纤维素结晶度是85%或更大。

11. 如权利要求5所述的纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料还包含木质素。

12. 如权利要求5所述的纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料还包含硫元素。

13. 如权利要求5或6所述的纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料不衍生自被囊动物。

14. 如权利要求5或6所述的纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料的特征在于具有从100至1000的平均纤维素聚合度。

15. 如权利要求14所述的纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料的特征在于具有从300至700的平均纤维素聚合度。

16. 如权利要求14所述的纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料的特征在于具有从150至250的平均纤维素聚合度。

17. 如权利要求5或6所述的纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料的特征在于具有单峰的纤维素聚合度分布。

18. 如权利要求5或6所述的纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料不含酶。

19. 一种通过权利要求3中所定义的方法制备的疏水纳米纤维素材料, 具有70%或更大的总纤维素结晶度, 其中所述纳米纤维素材料含有纳米纤维素颗粒, 这些纳米纤维素颗粒具有的木质素的表面浓度大于颗粒内部的木质素浓度。

20. 如权利要求19所述的疏水纳米纤维素材料, 其中所述总纤维素结晶度是75%或更大。

21. 如权利要求20所述的疏水纳米纤维素材料, 其中所述总纤维素结晶度是80%或更大。

22. 如权利要求21所述的疏水纳米纤维素材料, 其中所述总纤维素结晶度是85%或更大。

23. 如权利要求19所述的疏水纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料还包含硫元素。

24. 如权利要求19所述的疏水纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料不衍生自被囊动物。

25. 如权利要求19所述的疏水纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料的特征在于具有从100至1500的平均纤维素聚合度。

26. 如权利要求25所述的疏水纳米纤维素材料, 其中所述纳米纤维素材料的特征在于具有从300至700的平均纤维素聚合度。

27. 如权利要求25所述的疏水纳米纤维素材料,其中所述纳米纤维素材料的特征在于具有从150至250的平均纤维素聚合度。

28. 如权利要求19所述的疏水纳米纤维素材料,其中所述纳米纤维素材料的特征在于具有单峰的纤维素聚合度分布。

29. 如权利要求19所述的疏水纳米纤维素材料,其中所述纳米纤维素材料不含酶。

30. 一种含纳米纤维素的产品,包含如权利要求5、6和19中任一项所述的纳米纤维素材料。

31. 如权利要求30所述的含纳米纤维素的产品,其中所述含纳米纤维素的产品为结构物体。

32. 如权利要求30所述的含纳米纤维素的产品,其中所述含纳米纤维素的产品选自下组,该组由以下各项组成:泡沫、气凝胶、聚合物复合材料、碳复合材料、涂料、涂料前体、电流或电压载体、过滤器、膜、催化剂、催化剂基底、涂料添加剂、粘合剂添加剂、用于钻井液的添加剂、以及其组合或衍生物。

33. 如权利要求30所述的含纳米纤维素的产品,其中所述含纳米纤维素的产品选自下组,该组由以下各项组成:薄膜、纸张涂料、增稠剂、流变改性剂、以及其组合或衍生物。

用于生产纳米纤维素、以及由其产生的组合物和产品的方法和装置

[0001] 优先权数据

[0002] 本国际专利申请要求于2013年11月27日提交的美国专利申请号14/092,906、2013年11月27日提交的美国专利申请号14/092,908、2013年11月27日提交的美国专利申请号14/092,910、2013年10月29日提交的美国临时专利申请号61/897,156、2013年6月25日提交的美国临时专利申请号61/838,985、以及2012年11月30日提交的美国临时专利申请号61/732,047的优先权,这些申请的每一个特此通过引用结合在此。

[0003] 领域

[0004] 本发明总体上涉及通过分馏木质纤维素生物质并且进一步加工该纤维素馏分生产的纳米纤维素和相关的材料。

[0005] 背景

[0006] 生物质精炼(或生物精炼)在工业上已经变得更普遍。纤维素纤维和糖、半纤维素糖、木质素、合成气、以及这些中间体的衍生物被用于化学和燃料生产。的确,我们现在发现能够加工进入的生物质的集成生物精炼厂的商业化与现在加工原油的石油精炼厂几乎相同。未充分利用的木质纤维素生物质原料具有比石油便宜得多(以碳为基准)、以及从环境生命周期角度上好得多的潜能。

[0007] 木质纤维素生物质是在地球上最丰富的可再生材料并且长期以来已经被视为用于生产化学品、燃料、以及材料的潜在的原料。木质纤维素生物质通常主要包括纤维素、半纤维素、以及木质素。纤维素和半纤维素是糖的天然聚合物,并且木质素是一种增强整个生物质网络的芳香族/脂肪族烃聚合物。一些形式的生物质(例如,再循环的材料)不含有半纤维素。

[0008] 尽管是地球上是最可用的天然聚合物,但是就在最近,纤维素作为一种纳米结构的材料已经成果卓著,处于纳米晶体纤维素(NCC)、纳米原纤纤维素(NFC)、以及细菌纤维素(BC)的形式。正在开发纳米纤维素用于多种多样的应用,例如聚合物增强、抗微生物薄膜、可生物降解的食品包装、印刷纸、颜料和油墨、纸和板包装、阻挡膜、粘合剂、生物复合材料、伤口愈合、药物制剂和药物递送、纺织品、水溶性聚合物、建筑材料、用于运输行业的可再循环的内部和结构部件、流变改性剂、低卡路里的食品添加剂、化妆品增稠剂、药用的药片粘合剂、生物活性纸、用于乳剂和颗粒稳定的泡沫的皮克林(pickering)稳定剂、油漆配制品、用于光交换的薄膜、以及洗涤剂。尽管纳米纤维素有主要的优点如其无毒性和很好的机械特性,但是到现在其用途一直在利基(niche)应用中。其湿度敏感性、其与亲油聚合物的不相容性、以及用于生产例如NFC所需要的高能耗迄今为止阻止了它与其他大宗制品(如普通的纸或塑料)竞争。参见“到2017年的纳米纤维素的全球市场(THE GLOBAL MARKET FOR NANOCELLULOSE TO 2017)”,未来市场公司(FUTURE MARKETS INC.)技术报告编号60,第二版(2012年10月)。

[0009] 可以通过机械加工将生物质衍生的浆料转化为纳米纤维素。虽然该方法可能是简单的,但是缺点包括高能耗、由于强烈的机械处理对纤维和颗粒的损害、以及在原纤维直径

和长度上的宽分布。

[0010] 可以通过化学加工将生物质衍生的浆料转化为纳米纤维素。例如,可以使用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)处理浆料以生产纳米纤维素。此种技术与机械处理相比降低了能耗并且可以产生更均匀的粒径,但是该方法不被认为是经济上可行的。

[0011] 在本领域中需要在降低的能量成本下从生物质生产纳米纤维素的改进的方法。再者,在本领域中需要改进的起始材料(即,生物质衍生的浆料)用于生产纳米纤维素。将特别令人希望的是新方法具有原料灵活性和过程灵活性以生产纳米原纤和纳米晶体中的任一种或两种,并且以共同生产糖、木质素和其他副产品。对于一些应用,令人希望的是生产具有高结晶度的纳米纤维素,导致该纳米纤维素或含有该纳米纤维素的复合材料的良好的机械特性。对于某些应用,增加纳米纤维素的疏水性将是有益的。

[0012] 概述

[0013] 在一些变体中,本发明提供了一种用于生产纳米纤维素材料的方法,该方法包括:

[0014] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0015] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体;

[0016] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的纳米纤维素材料;并且

[0017] (d) 回收该纳米纤维素材料。

[0018] 在一些实施例中,该酸选自下组,该组由以下各项组成:二氧化硫、亚硫酸、三氧化硫、硫酸、木质素磺酸、以及其组合。在具体的实施例中,该酸是二氧化硫。

[0019] 在一些实施例中,在步骤(c)过程中,使用每吨富含纤维素的固体小于约1000千瓦时(如每吨富含纤维素的固体小于约500千瓦时)的总机械能处理这些富含纤维素的固体。在某些实施例中,该总机械能是每吨富含纤维素的固体从约100千瓦时至约400千瓦时。

[0020] 步骤(c)可进一步包括用一种或多种酶或用一种或多种酸处理这些富含纤维素的固体。当采用酸时,它们可以选自下组,该组由以下各项组成:二氧化硫、亚硫酸、木质素磺酸、乙酸、甲酸、以及其组合。再者,步骤(c)可包括用热处理这些富含纤维素的固体。在一些实施例中,步骤(c)不采用任何酶或酸。

[0021] 在一些实施例中,该纳米纤维素材料的结晶度是至少70%、75%、80%、或85%(或更高)。

[0022] 该方法可进一步包括在步骤(c)之前和/或作为步骤(c)的一部分漂白这些富含纤维素的固体。可替代地,或附加地,该方法可进一步包括在步骤(c)过程中和/或在步骤(c)之后漂白该纳米纤维素材料。

[0023] 该纳米纤维素材料可包括或主要由纳米原纤化的纤维素组成。该纳米纤维素材料可包括或主要由纳米晶体纤维素组成。在一些实施例中,该纳米纤维素材料可包括或主要由纳米原纤化的纤维素和纳米晶体纤维素组成。

[0024] 在一些实施例中,该纳米纤维素材料的特征在于从约100至约1500的平均聚合度。例如,该纳米纤维素材料可以特征在于从约300至约700、或从约150至约250的平均聚合度。

[0025] 任选地,该方法进一步包括在步骤(b)和/或步骤(c)中将无定形纤维素水解成葡萄糖,回收该葡萄糖,并且将该葡萄糖发酵成一种发酵产物。任选地,该方法进一步包括回

收、发酵、或进一步处理衍生自该半纤维素的半纤维素糖。任选地，该方法进一步包括回收、燃烧、或进一步处理该木质素。

[0026] 当半纤维素糖被回收并且发酵时，它们可以被发酵以产生一种其单体或前体。该单体可以聚合以产生一种聚合物，然后可以将该聚合物与该纳米纤维素材料组合以形成一种聚合物-纳米纤维素复合材料。

[0027] 在一些实施例中，该纳米纤维素材料在步骤 (b) 过程中通过将该木质素的至少一些沉积在这些富含纤维素的固体的表面上是至少部分疏水的。在这些或其他实施例中，该纳米纤维素材料在步骤 (c) 或步骤 (d) 过程中通过将该木质素的至少一些沉积在该纳米纤维素材料的表面上是至少部分疏水的。

[0028] 在一些实施例中，该方法进一步包括将该纳米纤维素材料化学地转化为一种或多种纳米纤维素衍生物。例如，纳米纤维素衍生物可以选自下组，该组由以下各项组成：纳米纤维素酯、纳米纤维素醚、纳米纤维素醚酯、烷基化的纳米纤维素化合物、交联的纳米纤维素化合物、酸官能化的纳米纤维素化合物、碱官能化的纳米纤维素化合物、以及其组合。

[0029] 某些变体提供了一种用于生产纳米纤维素材料的方法，该方法包括：

[0030] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料；

[0031] (b) 在二氧化硫、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素低聚物和木质素的液体，其中这些富含纤维素的固体的结晶度是至少70%，其中SO₂浓度是从约10wt%至约50wt%，分馏温度是从约130℃至约200℃，并且分馏时间是从约30分钟至约4小时；

[0032] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体，由此产生一种具有至少70%结晶度的纳米纤维素材料；并且

[0033] (d) 回收该纳米纤维素材料。

[0034] 在一些实施例中，该SO₂浓度是从约12wt%至约30wt%。在一些实施例中，该分馏温度是从约140℃至约170℃。在一些实施例中，该分馏时间是从约1小时至约2小时。可以控制该方法使得在步骤 (b) 过程中，使所溶解的木质素的一部分有意地沉积回到这些富含纤维素的固体的表面上，由此致使这些富含纤维素的固体是至少部分疏水的。

[0035] 在一些实施例中，本发明提供了一种用于生产疏水纳米纤维素材料的方法，该方法包括：

[0036] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料；

[0037] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体，其中使该木质素的一部分沉积在这些富含纤维素的固体的表面上，由此致使这些富含纤维素的固体是至少部分疏水的；

[0038] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体，由此产生一种具有至少60%结晶度的疏水纳米纤维素材料；并且

[0039] (d) 回收该疏水纳米纤维素材料。

[0040] 在一些实施例中，该酸选自下组，该组由以下各项组成：二氧化硫、亚硫酸、三氧化硫、硫酸、木质素磺酸、以及其组合。

[0041] 在一些实施例中，在步骤 (c) 过程中，使用每吨富含纤维素的固体小于约1000千瓦时 (如每吨富含纤维素的固体小于约500千瓦时) 的总机械能处理这些富含纤维素的固体。

[0042] 在不同的实施例中,该纳米纤维素材料的结晶度是至少70%或至少80%。

[0043] 该纳米纤维素材料可包括纳米原纤化的纤维素、纳米晶体纤维素、或纳米原纤化的纤维素和纳米晶体纤维素两者。该纳米纤维素材料可以特征在于从约100至约1500(如从约300至约700、或从约150至约250)的平均聚合度。

[0044] 任选地,用于生产疏水纳米纤维素材料的方法可进一步包括化学地改性该木质素以增加该纳米纤维素材料的疏水性。该木质素的化学改性可以在步骤(b)、步骤(c)、步骤(d)过程中、在步骤(d)之后、或某一组合中进行。

[0045] 在一些变体中,本发明还提供了一种用于生产含纳米纤维素的产品的的方法,该方法包括:

[0046] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0047] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体;

[0048] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的纳米纤维素材料;并且

[0049] (d) 将该纳米纤维素材料的至少一部分结合到一种含纳米纤维素的产品中。

[0050] 该含纳米纤维素的产品包括该纳米纤维素材料、或其经处理的形式。在一些实施例中,该含纳米纤维素的产品主要由该纳米纤维素材料组成。

[0051] 在一些实施例中,步骤(d)包括形成一种包括该纳米纤维素材料、或其衍生物的结构物体。

[0052] 在一些实施例中,步骤(d)包括形成一种包括该纳米纤维素材料、或其衍生物的泡沫或气凝胶。

[0053] 在一些实施例中,步骤(d)包括将该纳米纤维素材料、或其衍生物与一种或多种其他材料组合以形成一种复合材料。例如,该其他材料可包括选自聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、或其组合的一种聚合物。可替代地,或附加地,该其他材料可包括处于不同形式的碳。

[0054] 结合到一种含纳米纤维素的产品中的纳米纤维素材料可以在步骤(b)过程中通过将该木质素的至少一些沉积在这些富含纤维素的固体的表面上是至少部分疏水的。再者,该纳米纤维素材料可以在步骤(c)或步骤(d)过程中通过将该木质素的至少一些沉积在该纳米纤维素材料的表面上是至少部分疏水的。

[0055] 在一些实施例中,步骤(d)包括形成一种包含该纳米纤维素材料、或其衍生物的薄膜。在某些实施例中,该薄膜是光学透明的并且柔性的。

[0056] 在一些实施例中,步骤(d)包括形成一种包含该纳米纤维素材料、或其衍生物的涂料或涂料前体。在一些实施例中,该含纳米纤维素的产品是一种纸张涂料。

[0057] 在一些实施例中,该含纳米纤维素的产品被配置为一种催化剂、催化剂基底、或助催化剂。在一些实施例中,该含纳米纤维素的产品被电化学地配置用于承载或存储电流或电压。

[0058] 在一些实施例中,将该含纳米纤维素的产品结合到一种过滤器、膜、或其他分离设备中。

[0059] 在一些实施例中,将该含纳米纤维素的产品作为一种添加剂结合到一种涂料、油漆、或粘合剂中。在一些实施例中,该含纳米纤维素的产品作为一种胶合剂添加剂被结合。

[0060] 在一些实施例中,该含纳米纤维素的产品作为一种增稠剂或流变改性剂被结合。例如,该含纳米纤维素的产品可以是在钻井液中的一种添加剂,如(但不限于)一种油回收液和/或气体回收液。

[0061] 本发明还提供了纳米纤维素组合物。在一些变体中,纳米纤维素组合物包含具有约70%或更大的纤维素结晶度的纳米原纤化的纤维素。该纳米纤维素组合物可包含木质素和硫。

[0062] 在一些变体中,纳米纤维素组合物包含纳米原纤化的纤维素和纳米晶体纤维素,其中该纳米纤维素组合物的特征在于约70%或更大的总纤维素结晶度。该纳米纤维素组合物可包含木质素和硫。

[0063] 在一些变体中,纳米纤维素组合物包含具有约80%或更大的纤维素结晶度的纳米晶体纤维素,其中该纳米纤维素组合物包含木质素和硫。

[0064] 在一些实施例中,该纤维素结晶度是约75%或更大、如约80%或更大、或约85%或更大。在不同的实施例中,该纳米纤维素组合物不衍生自被囊动物。

[0065] 一些实施例的纳米纤维素组合物的特征在于从约100至约1000(如从约300至约700或从约150至约250)的平均纤维素聚合度。在某些实施例中,该纳米纤维素组合物的特征在于具有单峰的纤维素聚合度分布。在某些实施例中,该纳米纤维素组合物不含酶。

[0066] 其他变体提供了一种具有约70%或更大的纤维素结晶度的疏水纳米纤维素组合物,其中该纳米纤维素组合物包含纳米纤维素颗粒,这些颗粒具有的木质素的表面浓度大于木质素的主体(内部颗粒)浓度。在一些实施例中,在纳米纤维素颗粒上存在一个木质素的涂层或薄膜,但是该涂层或薄膜不必是均匀的。

[0067] 该疏水纳米纤维素组合物可以具有约75%或更大、约80%或更大、或约85%或更大的纤维素结晶度。该疏水纳米纤维素组合物可进一步包括硫。

[0068] 该疏水纳米纤维素组合物可以或不衍生自被囊动物。该疏水纳米纤维素组合物可以不含酶。

[0069] 在一些实施例中,该疏水纳米纤维素组合物的特征在于从约100至约1500(如从约300至约700或从约150至约250)的平均纤维素聚合度。该纳米纤维素组合物可以特征在于具有单峰的纤维素聚合度分布。

[0070] 含纳米纤维素的产品可以包括所披露的纳米纤维素组合物中的任一种。许多含纳米纤维素的产品是可能的。例如,含纳米纤维素的产品可以选自下组,该组由以下各项组成:结构物体、泡沫、气凝胶、聚合物复合材料、碳复合材料、薄膜、涂料、涂料前体、电流或电压载体、过滤器、膜、催化剂、催化剂基底、涂料添加剂、油漆添加剂、粘合剂添加剂、胶合剂添加剂、纸张涂料、增稠剂、流变改性剂、用于钻井液的添加剂、以及其组合或衍生物。

[0071] 一些变体提供了一种通过以下方法生产的纳米纤维素材料,该方法包括:

[0072] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0073] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体;

[0074] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的纳米纤维素材料;并且

[0075] (d) 回收该纳米纤维素材料。

[0076] 一些实施例提供了一种通过以下方法生产的聚合物-纳米纤维素复合材料,该方法包括:

[0077] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0078] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体;

[0079] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的纳米纤维素材料;

[0080] (d) 回收该纳米纤维素材料;

[0081] (e) 发酵衍生自该半纤维素的半纤维素糖以产生一种其单体或前体;

[0082] (f) 使该单体聚合以产生一种聚合物;并且

[0083] (g) 将该聚合物与该纳米纤维素材料组合以形成该聚合物-纳米纤维素复合材料。

[0084] 一些变体提供了一种通过以下方法生产的纳米纤维素材料,该方法包括:

[0085] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0086] (b) 在二氧化硫、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素低聚物和木质素的液体,其中这些富含纤维素的固体的结晶度是至少70%,其中SO₂浓度是从约10wt%至约50wt%,分馏温度是从约130℃至约200℃,并且分馏时间是从约30分钟至约4小时;

[0087] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少70%结晶度的纳米纤维素材料;并且

[0088] (d) 回收该纳米纤维素材料。

[0089] 一些变体提供了一种通过以下方法生产的疏水纳米纤维素材料,该方法包括:

[0090] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0091] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体,其中使该木质素的一部分沉积在这些富含纤维素的固体的表面上,由此致使这些富含纤维素的固体是至少部分疏水的;

[0092] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的疏水纳米纤维素材料;并且

[0093] (d) 回收该疏水纳米纤维素材料。

[0094] 一些变体提供了一种通过以下方法生产的含纳米纤维素的产品,该方法包括:

[0095] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0096] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体;

[0097] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的纳米纤维素材料;并且

[0098] (d) 将该纳米纤维素材料的至少一部分结合到一种含纳米纤维素的产品中。

[0099] 包含该纳米纤维素材料的产品可以选自下组,该组由以下各项组成:结构物体、泡沫、气凝胶、聚合物复合材料、碳复合材料、薄膜、涂料、涂料前体、电流或电压载体、过滤器、膜、催化剂、催化剂基底、涂料添加剂、油漆添加剂、粘合剂添加剂、胶合剂添加剂、纸张涂料、增稠剂、流变改性剂、用于钻井液的添加剂、以及其组合或衍生物。

[0100] 附图简要说明

[0101] 图1描绘了根据本发明的一些实施例从生物质生产纳米纤维素材料。

[0102] 图2描绘了根据本发明的一些实施例从生物质生产纳米纤维素材料。

[0103] 图3描绘了根据本发明的一些实施例从生物质生产纳米纤维素材料。

[0104] 图4描绘了根据本发明的一些实施例从生物质生产纳米纤维素材料。

[0105] 图5是示出了在一些实施例中纳米纤维素的实验聚合度对比分馏时间的图。

[0106] 图6是示出了在一些实施例中纳米纤维素的实验卡伯 (Kappa) 值对比分馏时间的图。

[0107] 图7是在一些实施例中纤维素纳米原纤的扫描电子显微镜图像。

[0108] 图8是在一些实施例中纤维素纳米晶体的扫描电子显微镜图像。

[0109] 图9是在一些实施例中纤维素纳米晶体 (晶须) 的透射电子显微镜图像。

[0110] 一些实施方式的详细说明

[0111] 本说明将使本领域普通技术人员能够制造并使用本发明, 并且描述了本发明的若干实施例、修改、变体、替代方案以及用途。当结合任何附图参考本发明的以下详细说明时, 本发明的这些和其他实施例、特征以及优点对于本领域技术人员来说将变得更清楚。

[0112] 如本说明书和所附权利要求书中所使用的, 除非上下文另有明确指示, 否则单数形式“一个/一种 (a/an)”和“该 (the)”包括复数的指示物。除非另外定义, 否则在此使用的所有技术和科学术语具有本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的相同的含义。除非另外指明, 基于百分数的所有组成数值和范围是重量百分数。数值或条件的所有范围意味着包括包含在该范围内的任何具体值 (四舍五入到任何适合的小数点)。

[0113] 除非另外指明, 否则本说明书和权利要求书中使用的表示参数、反应条件、组分浓度等的所有数字应被理解为在所有情况下用术语“约”来修饰。因此, 除非相反地指明, 否则在以下说明书和所附权利要求书中阐明的数值参数是近似值, 这些近似值至少可以根据具体的分析技术而变化。

[0114] 与“包括”、“含有”或“特征在于”同义的术语“包含”是包含性的或开放性的并且不排除附加的、未列举的元素或方法步骤。“包含”是权利要求语言中使用的专门术语, 其是指所指定的权利要求要素是必要的, 但是可以添加其他权利要求要素并且仍然构成在该权利要求的范围内的概念。

[0115] 如在此使用的, 短语“由……组成”不包括未在该权利要求中指明的任何要素、步骤或成分。当短语“由…组成” (或其变体) 出现在一项权利要求的主体的从句中, 而不是紧随前序部分, 则它仅限制了该从句中所列出的要素; 其他要素作为整体未被排除在该权利要求之外。如在此使用的, 短语“主要由…组成”将一项权利要求的范围限制到指定的要素或方法步骤, 加上本质上不影响所要求保护的主题的基础和一个或多个新颖特征的那些要素或方法步骤。

[0116] 关于术语“包含”、“由……组成”以及“主要由…组成”, 当在此使用这三个术语之一时, 当前披露的且要求保护的主题可以包括使用其他两个术语中的任一个。因此, 在未以其他方式明确叙述的一些实施例中, “包含”的任何实例可以替换成“由……组成”, 或可替代地替换成“主要由…组成”。

[0117] 总体上, 有益的是以一种有效地将主要馏分 (纤维素、半纤维素、和木质素) 彼此分

离的方式来加工生物质。可以使该纤维素经受进一步的加工以生产纳米纤维素。木质纤维素的蒸馏导致纤维素纤维的释放并且通过溶解在这些纤维素微原纤之间的木质素和半纤维素打开细胞壁结构。这些纤维由于转化为纳米原纤或纳米晶体而变得更易接近。可以将半纤维素糖发酵成多种产品如乙醇,或者转化为其他化学品。来自生物质的木质素具有以下价值:作为一种固态燃料并且还作为一种生产液体燃料、合成气、或氢气的能量原料;并且作为一种制成多种聚合化合物的中间体。附加地,对于专门的应用可以萃取并且纯化微量组分如蛋白质或稀有糖。

[0118] 本披露描述了有效地将任何基于木质纤维素的生物质蒸馏成其初级主要组分(纤维素、木质素、以及如果存在的话,半纤维素)的方法和装置,使得每一种可以被用于潜在不同的方法中。该方法的优点是它产生富含纤维素的固体,而同时产生一种包含高产率的半纤维素糖和木质素两者的液相、以及较低量的木质素和半纤维素降解产物。该灵活的分馏技术使这些产品的多种用途成为可能。该纤维素是一种生产纳米纤维素的有利的前体,如将在此描述的。

[0119] 在一些变体中,本发明以下面的发现为前提:在与 AVAP® 方法相关联的包括工艺条件的某些条件和步骤下可以生产纳米纤维素和相关的材料。出人意料地,已经发现在纳米纤维或纳米晶体的形成过程中可以产生并且保持非常高的结晶度,不需要一个酶促或单独的酸处理步骤来水解无定形的纤维素。高结晶度可以转化为机械上强力的纤维或优良的物理增强特性,这对于例如,复合材料、增强的聚合物、以及高强度的纺成纤维和纺织品是有利的。

[0120] 生产纤维素纳米原纤(CNF)的一个显著的技术经济障碍是高能耗和高成本。使用二氧化硫(SO₂)和乙醇(或其他溶剂),在此披露的预处理不仅有效地从生物质中去除半纤维素和木质素而且还去除纤维素的无定形区,产生一种独特的、高度结晶的纤维素产物,该纤维素产物对于转化为CNF需要最小的机械能。低的机械能要求产生自在去除纤维素的这些无定形区时的化学预处理过程中所形成的原纤化的纤维素网络。

[0121] 如在此所预期的,“纳米纤维素”被广泛定义为包括一系列纤维素材料,包括但不限于微原纤化的纤维素、纳米原纤化的纤维素、微晶纤维素、纳米晶体纤维素、以及微粒的或原纤化的溶解浆料。典型地,如在此提供的纳米纤维素将包括具有在纳米尺度上的至少一个长度尺寸(例如,直径)的颗粒。

[0122] “纳米原纤化的纤维素”或等价地“纤维素纳米原纤”意思是含有纳米级的颗粒或纤维、或者微米级和纳米级的颗粒或纤维两者的纤维素纤维或区域。“纳米晶体纤维素”或等价地“纤维素纳米晶体”意思是含有纳米级域、或微米级和纳米级域两者的纤维素颗粒、区域、或晶体。“微米级的”包括从1μm至100μm并且“纳米级的”包括从0.01nm至1000nm(1μm)。较大的域(包括长纤维)还可以存在于这些材料中。

[0123] 现在将描述本发明的某些示例性实施例。这些实施例不旨在限制如所要求的本发明的范围。可以改变步骤的顺序,可以省略一些步骤,和/或可以添加其他步骤。在此提及的第一步骤、第二步骤等是出于仅仅说明一些实施例的目的。

[0124] 在一些变体中,本发明提供了一种用于生产纳米纤维素材料的方法,该方法包括:

[0125] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0126] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维

素的固体和含有半纤维素和木质素的液体；

[0127] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体，由此产生一种具有至少60%结晶度(即，纤维素结晶度)的纳米纤维素材料；并且

[0128] (d) 回收该纳米纤维素材料。

[0129] 在一些实施例中，该酸选自下组，该组由以下各项组成：二氧化硫、亚硫酸、三氧化硫、硫酸、木质素磺酸、以及其组合。在具体的实施例中，该酸是二氧化硫。

[0130] 该生物质原料可以选自硬木、软木、森林残余物、桉树、工业废弃物、浆料和造纸废弃物、消费型废弃物、或其组合。一些实施例利用农业残余物，这些农业残余物包括与食物作物、一年生草、能源作物、或其他每年可再生的原料相关联的木质纤维素生物质。示例性的农业残余物包括，但不限于，玉米秸秆、玉米纤维、小麦秸秆、甘蔗渣、甘蔗秸秆、稻秆、燕麦秸秆、大麦秸秆、芒草、能源甘蔗秸秆/残余物、或其组合。在此披露的方法受益于原料的灵活性；对于多种多样的含纤维素的原料是有效的。

[0131] 如在此使用的，“木质纤维素生物质”意思是含有纤维素和木质素的任何材料。木质纤维素生物质还可含有半纤维素。可以使用一种或多种类型的生物质的混合物。在一些实施例中，该生物质原料包括除了一种含蔗糖的组分(例如，甘蔗或能源甘蔗)之外的木质纤维素组分(如以上描述的一种)和/或淀粉组分(例如，玉米、小麦、稻等)两者。不同的水分水平可能与起始生物质相关。该生物质原料不必是，但是可能是，相对干燥的。总体上，该生物质处于微粒或碎片的形式，但是粒径在本发明中不是关键的。

[0132] 在一些实施例中，在步骤(c)过程中，使用每吨富含纤维素的固体小于约1000千瓦时(如每吨富含纤维素的固体小于约950、900、850、800、750、700、650、600、550、500、450、400、350、300、或250千瓦时)的总机械能处理这些富含纤维素的固体。在某些实施例中，该总机械能是每吨富含纤维素的固体从约100千瓦时至约400千瓦时。能量消耗可以按照任何其他适合的单位测量。驱动机械处理设备的发动机耗用的电流表测量电流是一种获得总机械能的评估的方式。

[0133] 在步骤(c)中机械地处理可采用一种或多种已知的技术如，但决不限于，研磨、碾磨、打浆、超声、或任何其他的手段来形成或释放在该纤维素中的纳米原纤和/或纳米晶体。基本上，可以利用物理地分离纤维的任何类型的研磨机或设备。此类研磨机在工业中是众所周知的并且包括，但不限于，Valley打浆机、单盘精磨机、双盘精磨机、锥形精磨机(包括广角和窄角两者)、圆柱形精磨机、均质器、微流化器、以及其他类似的研磨或碾磨装置。例如，参见，Smook，用于纸浆与造纸技术人员的手册(Handbook for Pulp&Paper Technologists)，Tappi出版社，1992；以及Hubbe等人，“纤维素纳米复合材料：综述(Cellulose Nanocomposites:A Review)，”生物资源(BioResources) 3(3)，929-980(2008)。

[0134] 机械处理的程度可以在该过程期间通过几种手段中的任何一种进行监控。某些光学仪器可以提供与纤维长度分布和%精细度相关的连续数据，这两者中的任一者可以用于限定机械处理步骤的端点。在机械处理过程中可以改变时间、温度、和压力。例如，在一些实施例中，可以利用在环境温度和压力下从约5分钟至2小时时间的超声处理。

[0135] 在一些实施例中，将这些富含纤维素的固体的一部分转化为纳米原纤，而这些富含纤维素的固体的剩余部分不是原纤化的。在不同实施例中，将这些富含纤维素的固体的

约10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、99%、或基本上所有原纤化为纳米原纤。

[0136] 在一些实施例中,将这些纳米原纤的一部分转化为纳米晶体,而这些纳米原纤的剩余部分没有转化为纳米晶体。在不同实施例中,将这些纳米原纤的约10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、99%、或基本上所有转化为纳米晶体。在干燥过程中,有可能的是少量纳米晶体回到一起并且形成纳米原纤。

[0137] 在机械处理之后,可以通过粒径分类该纳米纤维素材料。可以使一部分材料经受一个单独的过程,如酶促水解以生成葡萄糖。例如,此类材料可能具有优良的结晶度,但是可能不具有令人希望的粒径或聚合度。

[0138] 步骤(c)可进一步包括用一种或多种酶或用一种或多种酸处理这些富含纤维素的固体。当采用酸时,它们可以选自下组,该组由以下各项组成:二氧化硫、亚硫酸、木质素磺酸、乙酸、甲酸、以及其组合。可以单独地或与其他酸组合使用与半纤维素相关联的酸,如乙酸或糖醛酸。再者,步骤(c)可包括用热处理这些富含纤维素的固体。在一些实施例中,步骤(c)不采用任何酶或酸。

[0139] 在步骤(c)中,当采用一种酸时,该酸可以是一种强酸例如像硫酸、硝酸、或磷酸。在更苛刻的温度和/时间下,可以采用较弱的酸。或者代替酸,或者可能地在酸性水解之前或之后的连续配置中,在步骤(c)中可以使用水解纤维素(即,纤维素酶)并且可能水解半纤维素(即,具有半纤维素酶活性)的酶。

[0140] 在一些实施例中,该方法包括酶促地处理这些富含纤维素的固体以水解无定形纤维素。在其他实施例中,或在酶促处理之前或之后顺序地,该方法可包括酸处理这些富含纤维素的固体以水解无定形纤维素。

[0141] 在一些实施例中,该方法进一步包括酶促地处理该纳米晶体纤维素。在其他实施例中,或在酶促处理之前或之后顺序地,该方法进一步包括酸处理处理该纳米晶体纤维素。

[0142] 如果希望的话,在该机械处理之前或可能与该机械处理同时地可以使用酶促处理。然而,在优选的实施例中,在纳米纤维的分离之前,不需要酶处理来水解无定形的纤维素或弱化这些纤维壁的结构。

[0143] 在机械处理之后,可以回收该纳米纤维素。可以使用能够分裂细胞壁的亚显微结构同时保存这些纳米原纤的完整性的装置实现纤维素纳米原纤和/或纳米晶体的分离。例如,可以使用均质器。在一些实施例中,回收纤维素聚集的原纤维,具有在1-100nm宽度范围内的组分原纤维,其中这些原纤维尚未彼此完全地分离。

[0144] 该方法可进一步包括在步骤(c)之前和/或作为步骤(c)的一部分漂白这些富含纤维素的固体。可替代地,或附加地,该方法可进一步包括在步骤(c)过程中和/或在步骤(c)之后漂白该纳米纤维素材料。可以使用任何已知的漂白技术或程序,包括酶促漂白。

[0145] 该纳米纤维素材料可包括或主要由纳米原纤化的纤维素组成。该纳米纤维素材料可包括或主要由纳米晶体纤维素组成。在一些实施例中,该纳米纤维素材料可包括或主要由纳米原纤化的纤维素和纳米晶体纤维素组成。

[0146] 在一些实施例中,这些富含纤维素的固体(即,该纳米纤维素前体材料)的结晶度是至少60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、81%、82%、83%、84%、85%、86%或更高。在这些

或其他实施例中,该纳米纤维素材料的结晶度是至少60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、81%、82%、83%、84%、85%、86%或更高。使用任何已知的技术可以测量结晶度。例如,可以利用X射线衍射和固态¹³C核磁共振。

[0147] 值得注意的是,该纳米纤维素前体材料具有高的结晶度—其总体上有助于机械强度—然而,必需非常低的机械能消耗来使该纳米纤维素前体材料分裂开成纳米原纤和纳米晶体。据信,因为机械能输入是低的,所以在最终产品中基本上保持高的结晶度。

[0148] 在一些实施例中,该纳米纤维素材料的特征在于从约100至约1500(如约125、150、175、200、225、250、300、400、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、或1400)的平均聚合度。例如,该纳米纤维素材料可以特征在于从约300至约700、或从约150至约250的平均聚合度。该纳米纤维素材料(当处于纳米晶体的形式时)可具有小于100(如约75、50、25、或10)的聚合度。该材料的部分可具有高于1500(如约2000、3000、4000、或5000)的聚合度。

[0149] 在一些实施例中,该纳米纤维素材料的特征在于具有单峰的聚合度分布。在其他实施例中,该纳米纤维素材料的特征在于具有两个峰的聚合度分布,如一个在150-250的范围内居中并且另一个峰在300-700的范围内居中。

[0150] 在一些实施例中,该纳米纤维素材料的特征在于从约10至约1000(如约15、20、25、35、50、75、100、150、200、250、300、400、或500)的颗粒的平均长度与宽度的长宽比。纳米原纤总体上与比纳米晶体更高的长宽比相关联。例如,纳米晶体可具有约100nm至500nm的长度范围和约4nm的直径,转化为25至125的长宽比。纳米原纤可具有约2000nm的长度和5至50nm的直径范围,转化为40至400的长宽比。在一些实施例中,该长宽比小于50、小于45、小于40、小于35、小于30、小于25、小于20、小于15、或小于10。

[0151] 任选地,该方法进一步包括在步骤(b)和/或步骤(c)中将无定形纤维素水解成葡萄糖,回收该葡萄糖,并且将该葡萄糖发酵成一种发酵产物。任选地,该方法进一步包括回收、发酵、或进一步处理衍生自该半纤维素的半纤维素糖。任选地,该方法进一步包括回收、燃烧、或进一步处理该木质素。

[0152] 可以将从无定形纤维素的水解产生的葡萄糖结合到整体方法中来生产乙醇、或另一种发酵副产物。因此,在一些实施例中,该方法进一步包括在步骤(b)和/或步骤(c)中将无定形纤维素水解成葡萄糖,并且回收该葡萄糖。可以纯化并且出售该葡萄糖。或者可以将该葡萄糖发酵成一种发酵产物,如但不限于乙醇。如果希望的话,可以将该葡萄糖或发酵产物再循环至前端,如至半纤维素糖加工中。

[0153] 当半纤维素糖被回收并且发酵时,它们可以被发酵以产生一种其单体或前体。该单体可以聚合以产生一种聚合物,然后将该聚合物与该纳米纤维素材料组合以形成一种聚合物-纳米纤维素复合材料。

[0154] 在一些实施例中,该纳米纤维素材料在步骤(b)过程中通过将该木质素的至少一些沉积在这些富含纤维素的固体的表面上是至少部分疏水的。在这些或其他实施例中,该纳米纤维素材料在步骤(c)或步骤(d)过程中通过将该木质素的至少一些沉积在该纳米纤维素材料的表面上是至少部分疏水的。

[0155] 在一些实施例中,该方法进一步包括将该纳米纤维素材料化学地转化为一种或多种纳米纤维素衍生物。例如,纳米纤维素衍生物可以选自下组,该组由以下各项组成:纳米

纤维素酯、纳米纤维素醚、纳米纤维素醚酯、烷基化的纳米纤维素化合物、交联的纳米纤维素化合物、酸官能化的纳米纤维素化合物、碱官能化的纳米纤维素化合物、以及其组合。

[0156] 可以使用不同类型的纳米纤维素官能化或衍生,如使用聚合物的官能化、化学表面改性、使用纳米颗粒(即,除了该纳米纤维素之外的其他纳米颗粒)的官能化、使用无机物或表面活性剂的改性、或生物化学改性。

[0157] 某些变体提供了一种用于生产纳米纤维素材料的方法,该方法包括:

[0158] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0159] (b) 在二氧化硫、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素低聚物和木质素的液体,其中这些富含纤维素的固体的结晶度是至少70%,其中SO₂浓度是从约10wt%至约50wt%,分馏温度是从约130℃至约200℃,并且分馏时间是从约30分钟至约4小时;

[0160] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少70%结晶度的纳米纤维素材料;并且

[0161] (d) 回收该纳米纤维素材料。

[0162] 在一些实施例中,该SO₂浓度是从约12wt%至约30wt%。在一些实施例中,该分馏温度是从约140℃至约170℃。在一些实施例中,该分馏时间是从约1小时至约2小时。可以控制该方法使得在步骤(b)过程中,使所溶解的木质素的一部分有意地沉积回到这些富含纤维素的固体的表面上,由此致使这些富含纤维素的固体是至少部分疏水的。

[0163] 限制强度增强的、轻质的纳米纤维素在复合材料中的应用的一个重要因素是纤维素的固有亲水性。对纳米纤维素表面进行表面改性以赋予疏水性使在一种疏水聚合物基体中均匀分散成为可能是一个有效的研究领域。已经发现,当使用在此描述的方法制备纳米纤维素时,在某些条件下木质素可以在浆料上浓缩,产生了在卡伯值上的上升并且产生一种棕色或黑色的材料。该木质素增加了该纳米纤维素前体材料的疏水性,并且在机械处理过程中保留了该疏水性,其条件是通过漂白或其他步骤没有去除该木质素。(仍可以进行某种漂白,例如,或者来调节木质素含量或者来攻击某一类型的木质素)。

[0164] 在一些实施例中,本发明提供了一种用于生产疏水纳米纤维素材料的方法,该方法包括:

[0165] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0166] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体,其中使该木质素的一部分沉积在这些富含纤维素的固体的表面上,由此致使这些富含纤维素的固体是至少部分疏水的;

[0167] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的疏水纳米纤维素材料;并且

[0168] (d) 回收该疏水纳米纤维素材料。

[0169] 在一些实施例中,该酸选自下组,该组由以下各项组成:二氧化硫、亚硫酸、三氧化硫、硫酸、木质素磺酸、以及其组合。

[0170] 在一些实施例中,在步骤(c)过程中,使用每吨富含纤维素的固体小于约1000千瓦时(如每吨富含纤维素的固体小于约500千瓦时)的总机械能处理这些富含纤维素的固体。

[0171] 在不同的实施例中,该纳米纤维素材料的结晶度是至少70%或至少80%。

[0172] 该纳米纤维素材料可包括纳米原纤化的纤维素、纳米晶体纤维素、或纳米原纤化的纤维素和纳米晶体纤维素两者。该纳米纤维素材料可以特征在于从约100至约1500 (例如 (不限于) 如从约300至约700、或从约150至约250) 的平均聚合度。

[0173] 步骤 (b) 可包括工艺条件, 如延长的时间和/或温度 (例如, 参见图6)、或用于木质素的减少的溶剂浓度, 其倾向于促进木质素在纤维上沉积。可替代地, 或附加地, 步骤 (b) 可包括被适配为沉积该木质素的至少一些的一个或多个洗涤步骤, 该木质素在最初的分馏过程中是溶解的。一种方法是使用水而不是水和溶剂的溶液进行洗涤。因为木质素通常在水中不可溶, 它将开始沉淀。任选地, 在分馏、洗涤、或其他步骤过程中, 可以改变其他条件如 pH 和温度来使沉积在表面上的木质素的量最优化。应注意, 为了使木质素表面浓度高于本体浓度, 该木质素需要首先被拉入溶液中并且然后再沉积; 内部木质素 (在纳米纤维素颗粒的内部) 不以相同的方式增强疏水性。

[0174] 任选地, 用于生产疏水纳米纤维素材料的方法可进一步包括化学地改性该木质素以增加该纳米纤维素材料的疏水性。该木质素的化学改性可以在步骤 (b)、步骤 (c)、步骤 (d) 过程中、在步骤 (d) 之后、或某一组合中进行。

[0175] 在热塑性塑料中已经取得了高的木质素负载速率。使用众所周知的木质素改性获得了甚至更高的负载水平。包含大量木质素的有用聚合材料的制备一直是三十多年来的研究的主题。典型地, 可以将木质素通过挤出共混到聚烯烃或聚酯中一直到 25-40wt%, 同时满足机械特征。为了增加在木质素与其他疏水聚合物之间的相容性, 已经使用了不同的方法。例如, 木质素的化学改性可以通过与长链脂肪酸的酯化实现。

[0176] 可以在该木质素上进行任何已知的化学改性以进一步增加通过本发明的实施例提供的木质素涂覆的纳米纤维素材料的疏水性。

[0177] 在一些变体中, 本发明还提供了一种用于生产含纳米纤维素的产品的的方法, 该方法包括:

[0178] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0179] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体;

[0180] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体, 由此产生一种具有至少 60% 结晶度的纳米纤维素材料; 并且

[0181] (d) 将该纳米纤维素材料的至少一部分结合到一种含纳米纤维素的产品中。

[0182] 该含纳米纤维素的产品包括该纳米纤维素材料、或其经处理的形式。在一些实施例中, 该含纳米纤维素的产品主要由该纳米纤维素材料组成。

[0183] 在一些实施例中, 步骤 (d) 包括形成一种包括该纳米纤维素材料、或其衍生物的结构物体。

[0184] 在一些实施例中, 步骤 (d) 包括形成一种包括该纳米纤维素材料、或其衍生物的泡沫或气凝胶。

[0185] 在一些实施例中, 步骤 (d) 包括将该纳米纤维素材料、或其衍生物与一种或多种其他材料组合以形成一种复合材料。例如, 该其他材料可包括选自聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、或其组合的一种聚合物。可替代地, 或附加地, 该其他材料可包括处于不同形式的碳。

[0186] 结合到一种含纳米纤维素的产品中的纳米纤维素材料可以在步骤 (b) 过程中通过

将该木质素的至少一些沉积在这些富含纤维素的固体的表面上是至少部分疏水的。再者，该纳米纤维素材料可以在步骤(c)或步骤(d)过程中通过将该木质素的至少一些沉积在该纳米纤维素材料的表面上是至少部分疏水的。

[0187] 在一些实施例中，步骤(d)包括形成一种包含该纳米纤维素材料、或其衍生物的薄膜。在某些实施例中，该薄膜是光学透明的并且柔性的。

[0188] 在一些实施例中，步骤(d)包括形成一种包含该纳米纤维素材料、或其衍生物的涂料或涂料前体。在一些实施例中，该含纳米纤维素的产品是一种纸张涂料。

[0189] 在一些实施例中，该含纳米纤维素的产品被配置为一种催化剂、催化剂基底、或助催化剂。在一些实施例中，该含纳米纤维素的产品被电化学地配置用于承载或存储电流或电压。

[0190] 在一些实施例中，将该含纳米纤维素的产品结合到一种过滤器、膜、或其他分离设备中。

[0191] 在一些实施例中，将该含纳米纤维素的产品作为一种添加剂结合到一种涂料、油漆、或粘合剂中。在一些实施例中，该含纳米纤维素的产品作为一种胶合剂添加剂被结合。

[0192] 在一些实施例中，该含纳米纤维素的产品作为一种增稠剂或流变改性剂被结合。例如，该含纳米纤维素的产品可以是在钻井液中的一种添加剂，如(但不限于)一种油回收液和/或气体回收液。

[0193] 本发明还提供了纳米纤维素组合物。在一些变体中，纳米纤维素组合物包含具有约70%或更大的纤维素结晶度的纳米原纤化的纤维素。该纳米纤维素组合物可包含木质素和硫。

[0194] 该纳米纤维素材料可进一步包含某一磺化木质素，该磺化木质素衍生自在该生物质消解的过程中与SO₂(当用作分馏中的该酸时)的磺化反应。磺化木质素的量可以是约0.1wt%(或更少)、0.2wt%、0.5wt%、0.8wt%、1wt%、或更多。再者，不被任何理论所限制，在一些实施例中，推测少量的硫可以与纤维素本身发生化学反应。

[0195] 在一些变体中，纳米纤维素组合物包含纳米原纤化的纤维素和纳米晶体纤维素，其中该纳米纤维素组合物的特征在于约70%或更大的总纤维素结晶度。该纳米纤维素组合物可包含木质素和硫。

[0196] 在一些变体中，纳米纤维素组合物包含具有约80%或更大的纤维素结晶度的纳米晶体纤维素，其中该纳米纤维素组合物包含木质素和硫。

[0197] 在一些实施例中，该纤维素结晶度是约75%或更大、如约80%或更大、或约85%或更大。在不同的实施例中，该纳米纤维素组合物不衍生自被囊动物。

[0198] 一些实施例的纳米纤维素组合物的特征在于从约100至约1000(如从约300至约700或从约150至约250)的平均纤维素聚合度。在某些实施例中，该纳米纤维素组合物的特征在于具有单峰的纤维素聚合度分布。在某些实施例中，该纳米纤维素组合物不含酶。

[0199] 其他变体提供了一种具有约70%或更大的纤维素结晶度的疏水纳米纤维素组合物，其中该纳米纤维素组合物包含纳米纤维素颗粒，这些颗粒具有的木质素的表面浓度大于木质素的本体(内部颗粒)浓度。在一些实施例中，在纳米纤维素颗粒上存在一个木质素的涂层或薄膜，但是该涂层或薄膜不必是均匀的。

[0200] 该疏水纳米纤维素组合物可以具有约75%或更大、约80%或更大、或约85%或更

大的纤维素结晶度。该疏水纳米纤维素组合物可进一步包括硫。

[0201] 该疏水纳米纤维素组合物可以或不衍生自被囊动物。该疏水纳米纤维素组合物可以不含酶。

[0202] 在一些实施例中,该疏水纳米纤维素组合物的特征在于从约100至约1500(如从约300至约700或从约150至约250)的平均纤维素聚合度。该纳米纤维素组合物可以特征在于具有单峰的纤维素聚合度分布。

[0203] 含纳米纤维素的产品可以包括所披露的纳米纤维素组合物中的任一种。许多含纳米纤维素的产品是可能的。例如,含纳米纤维素的产品可以选自下组,该组由以下各项组成:结构物体、泡沫、气凝胶、聚合物复合材料、碳复合材料、薄膜、涂料、涂料前体、电流或电压载体、过滤器、膜、催化剂、催化剂基底、涂料添加剂、油漆添加剂、粘合剂添加剂、胶合剂添加剂、纸张涂料、增稠剂、流变改性剂、用于钻井液的添加剂、以及其组合或衍生物。

[0204] 一些变体提供了一种通过以下方法生产的纳米纤维素材料,该方法包括:

[0205] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0206] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体;

[0207] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的纳米纤维素材料;并且

[0208] (d) 回收该纳米纤维素材料。

[0209] 一些实施例提供了一种通过以下方法生产的聚合物-纳米纤维素复合材料,该方法包括:

[0210] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0211] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体;

[0212] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少60%结晶度的纳米纤维素材料;

[0213] (d) 回收该纳米纤维素材料;

[0214] (e) 发酵衍生自该半纤维素的半纤维素糖以产生一种其单体或前体;

[0215] (f) 使该单体聚合以产生一种聚合物;并且

[0216] (g) 将该聚合物与该纳米纤维素材料组合以形成该聚合物-纳米纤维素复合材料。

[0217] 一些变体提供了一种通过以下方法生产的纳米纤维素材料,该方法包括:

[0218] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料;

[0219] (b) 在二氧化硫、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素低聚物和木质素的液体,其中这些富含纤维素的固体的结晶度是至少70%,其中SO₂浓度是从约10wt%至约50wt%,分馏温度是从约130℃至约200℃,并且分馏时间是从约30分钟至约4小时;

[0220] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体,由此产生一种具有至少70%结晶度的纳米纤维素材料;并且

[0221] (d) 回收该纳米纤维素材料。

[0222] 一些变体提供了一种通过以下方法生产的疏水纳米纤维素材料,该方法包括:

[0223] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料；

[0224] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体，其中使该木质素的一部分沉积在这些富含纤维素的固体的表面上，由此致使这些富含纤维素的固体是至少部分疏水的；

[0225] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体，由此产生一种具有至少60%结晶度的疏水纳米纤维素材料；并且

[0226] (d) 回收该疏水纳米纤维素材料。

[0227] 一些变体提供了一种通过以下方法生产的含纳米纤维素的产品，该方法包括：

[0228] (a) 提供一种木质纤维素生物质原料；

[0229] (b) 在一种酸、一种用于木质素的溶剂、和水的存在下分馏该原料以产生富含纤维素的固体和含有半纤维素和木质素的液体；

[0230] (c) 机械地处理这些富含纤维素的固体以形成纤维素原纤维和/或纤维素晶体，由此产生一种具有至少60%结晶度的纳米纤维素材料；并且

[0231] (d) 将该纳米纤维素材料的至少一部分结合到一种含纳米纤维素的产品中。

[0232] 含有该纳米纤维素材料的含纳米纤维素的产品可以选自下组，该组由以下各项组成：结构物体、泡沫、气凝胶、聚合物复合材料、碳复合材料、薄膜、涂料、涂料前体、电流或电压载体、过滤器、膜、催化剂、催化剂基底、涂料添加剂、油漆添加剂、粘合剂添加剂、胶合剂添加剂、纸张涂料、增稠剂、流变改性剂、用于钻井液的添加剂、以及其组合或衍生物。

[0233] 可以参考图1-4理解一些方法变体。虚线表示任选的流。现在将进一步描述不同的实施例，关于本发明的范围没有限制。这些实施例本质上是示例性的。

[0234] 在一些实施例中，一个第一工艺步骤是“蒸煮”（等价地，“消解”），该蒸煮使这三种木质纤维素材料组分（纤维素、半纤维素、以及木质素）分馏以允许易于下游去除。具体地，半纤维素溶解并且超过50%的完全水解；纤维素被分离但是保持耐水解；并且该木质素的一部分被磺化为水溶性的木质素磺酸盐。

[0235] 在脂肪醇、水、和二氧化硫的溶液（蒸煮液）中加工该木质纤维素材料。该蒸煮液优选地含有至少10wt%（如至少20wt%、30wt%、40wt%、或50wt%）的一种用于木质素的溶剂。例如，该蒸煮液可含有约30-70wt%的溶剂，如约50wt%的溶剂。该用于木质素的溶剂可以是一种脂肪醇，如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、1-戊醇、1-己醇、或环己醇。该用于木质素的溶剂可以是一种芳族醇，如苯酚或甲酚。其他木质素溶剂是可能的，如（但不限于）甘油、甲乙酮、或二乙醚。可以使用多于一种溶剂的组合。

[0236] 优选地，足够的溶剂被包括在萃取剂混合物中以溶解存在于该起始材料中的木质素。该用于木质素的溶剂可以与水完全可混溶、可部分混溶、或不可混溶，使得可能存在多于一个液相。当该溶剂与水可混溶时，并且而且当该溶剂与水不可混溶时，出现潜在的方法优点。当该溶剂是可与水混溶时，一个单一的液相形成，所以木质素和半纤维素萃取的质量传递增强，并且该下游过程必须仅仅处理一个液流。当该溶剂在水中不可混溶时，该萃取剂混合物容易地分离以形成多个液相，所以可以避免或简化一个明显的分离步骤。如果一个液相含有大部分木质素并且其他液相含有大部分半纤维素糖，因为这促进该木质素从这些半纤维素糖中回收，这可以是有利的。

[0237] 该蒸煮液优选地含有二氧化硫和/或亚硫酸（ H_2SO_3 ）。该蒸煮液优选地含有 SO_2 ，以

溶解的或反应的形式,浓度为至少3wt%、优选地至少6wt%、更优选地至少8wt%、如约9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%或更高。该蒸煮液还可含有一种或多种与SO₂分开的种类来调节pH。该蒸煮液的pH典型地是约4或更少。

[0238] 二氧化硫是一种优选的酸催化剂,因为在水解之后它可以容易地从溶液中回收。来自该水解产物中的大部分SO₂可以被汽提并且被再循环回该反应器中。与可比较的硫酸的中和相比,回收和再循环转化为更少所需要的时间、较少的固体要处理、以及较少的分离设备。由于二氧化硫的固有特性而增加的效率意思是可以需要较少的总酸或其他催化剂。因为硫酸可能是昂贵的,这具有成本优势。附加地,并且相当显著地,较少的酸使用还将转化为对于下游操作的增加水解之后的pH的碱(例如,石灰)的较低的成本。此外,较少的酸和较少的碱将还意味着实质上较少的废物盐(例如,石膏)的产生,这些废物盐可能另外需要处理。

[0239] 在一些实施例中,以约0.1wt%至10wt%或更多的量可以包括一种添加剂以增加纤维素粘度。示例性的添加剂包括氨、氢氧化氨、脲、蒽醌、氧化镁、氢氧化镁、氢氧化钠、以及它们的衍生物。

[0240] 使用分批或连续蒸煮器在一个或多个阶段中进行该蒸煮。固体和液体可以并流地或逆流地、或以实现所希望的分馏的任何其他流型流动。如果希望的话,可以内部地搅拌该蒸煮反应器。

[0241] 根据有待加工的木质纤维素材料,改变这些蒸煮条件,其中温度从约65℃至190℃,例如75℃、85℃、95℃、105℃、115℃、125℃、130℃、135℃、140℃、145℃、150℃、155℃、165℃或170℃,并且在该液相或气相中对应的压力从约1大气压至约15大气压。一个或多个阶段的蒸煮时间可以选自约15分钟至约720分钟,如约30、45、60、90、120、140、160、180、250、300、360、450、550、600、或700分钟。总体上,在该消解步骤过程中所使用的温度与获得该生物质至其组成部分的优良的分馏所需要的时间之间存在一个反比的关系。

[0242] 该蒸煮液与木质纤维素材料的比率可以选自约1至约10,如约2、3、4、5、或6。在一些实施例中,在一个具有低液体体积(低的蒸煮液与木质纤维素材料比率)的加压容器中消解生物质,使得该蒸煮空间填充有与水分平衡的乙醇和二氧化硫蒸汽。在富含醇的溶液中洗涤经蒸煮的生物质以回收木质素和所溶解的半纤维素,同时进一步加工所剩余的浆料。在一些实施例中,该分馏木质纤维素材料的方法包括使用脂肪醇(或其他用于木质素的溶剂)、水、以及二氧化硫气相蒸煮木质纤维素材料。例如,参见,美国专利号8,038,842和8,268,125,这些专利通过引用结合在此。

[0243] 该二氧化硫的一部分或全部可以作为亚硫酸存在于该萃取液中。在某些实施例中,二氧化硫通过引入亚硫酸、亚硫酸根离子、亚硫酸氢根离子、其组合、或前述中的任何一种的盐原位产生。在水解之后,可以回收并且再使用过量的二氧化硫。

[0244] 在一些实施例中,在一个第一温度下二氧化硫在水(或水溶液,任选地具有一种醇)中是饱和的,并且然后在一个总体上更高的第二温度下进行该水解。在一些实施例中,二氧化硫是不完全饱和的。在一些实施例中,二氧化硫是过饱和的。在一些实施例中,选择二氧化硫浓度以实现一定程度的木质素磺化,如1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、或10%的硫含量。SO₂与木质素化学地反应以形成稳定的木质素磺酸,这些木质素磺酸可以

在固相和液相两者中存在。

[0245] 可以改变在该溶液中的二氧化硫、添加剂以及脂肪醇(或其他溶剂)的浓度以及蒸煮的时间以控制该浆料中的纤维素和半纤维素的产率。可以改变二氧化硫的浓度以及蒸煮的时间以控制该水解产物中的木质素对比木质素磺酸盐的产率。在一些实施例中,可以改变二氧化硫的浓度,蒸煮的温度、以及时间以控制可发酵糖的产率。

[0246] 一旦实现了从该固相分馏半纤维素和木质素两者的所希望的量,分离液相和固相。可以选择用于该分离的条件以最小化或增强在该固相上的所萃取的木质素的再沉淀。通过在至少木质素的玻璃化转变温度的温度(约120℃)下进行分离或洗涤有利于使木质素再沉淀最小化;相反地,通过在小于木质素的玻璃化转变温度的温度下进行分离或洗涤有利于增强木质素再沉淀。

[0247] 或者通过将全部混合物转移至一个可以进行该分离和洗涤的设备中、或者通过从该反应器中去除这些相中的仅仅一个同时保持其他相在原位可以实现该物理分离。可以通过液体可以穿过的适当尺寸的筛物理地保留该固相。该固体被保留在这些筛上并且可以保持在那里用于连续的固体洗涤循环。可替代地,该液体可以被保留并且使用离心或其他力迫使固相离开该反应区,这些力可以有效地将这些固体从该浆料转移出。在一个连续系统中,固体和液体的逆流可以实现该物理分离。

[0248] 所回收的固体通常将含有一定量的木质素和糖,其中一些可以容易地通过洗涤去除。该洗涤液体组合物可以与在分馏过程中使用的液体组合物相同或不同。可以进行多次洗涤以增加有效性。优选地,使用一种包含用于木质素的溶剂的组合物进行一次或多次洗涤以从这些固体中去除附加的木质素,接着是使用水进行一次或多次洗涤以从这些固体中移置残余溶剂和糖。循环流(如来自溶剂回收操作)可以用于洗涤这些固体。

[0249] 在如描述的分离和洗涤之后,获得了固相和至少一个液相。该固相含有实质上未被消解的纤维素。当该溶剂和水以所存在的相对比例可混溶时,通常获得了一个单一的液相。在那种情况下,该液相含有呈溶解形式的最初在起始木质纤维素材料中的大部分木质素,以及在可能已经存在的任何半纤维素的水解中形成的可溶的单体的和低聚物的糖。当该溶剂和水完全或部分地不可混溶时,多个液相倾向于形成。该木质素倾向于被包含在含有大部分该溶剂的液相中。半纤维素水解产物倾向于存在于含有大部分水的液相中。

[0250] 在一些实施例中,使来自该蒸煮步骤的水解产物经受压力降低。例如,压力降低可以在蒸煮结束时在一个分批蒸煮器中、或者在从一个连续蒸煮器中萃取之后在一个外部闪蒸罐中完成。可以将来自该压力降低的闪蒸蒸汽回收至蒸煮液补给容器中。该闪蒸蒸汽含有基本上所有的未反应的二氧化硫,这些未反应的二氧化硫可以直接地溶解于新的蒸煮液中。然后该纤维素被去除以如所希望的被洗涤并且进一步被处理。

[0251] 一个方法洗涤步骤从该纤维素中回收该水解产物。经洗涤的纤维素是可以用于不同目的(例如,纸或纳米纤维素生产)的浆料。来自该洗涤器的弱的水解产物继续至最终反应步骤中;在一个连续蒸煮器中这种弱的水解产物可以与来自该外部闪蒸罐的所萃取的水解产物组合。在一些实施例中,水解产物和富含纤维素的固体的洗涤和/或分离在至少约100℃、110℃、或120℃的温度下进行。经洗涤的纤维素通过用酶或酸的纤维素水解还可以用于葡萄糖生产。

[0252] 在另一个反应步骤中,在一个或多个步骤中可以进一步处理该水解产物以将这些

低聚物水解成单体。可以在去除溶剂和二氧化硫之前、过程中、或之后进行这个步骤。该溶液可能或可能不含有残余溶剂(例如,醇)。在一些实施例中,二氧化硫被添加或被允许通过这个步骤以帮助水解。在这些或其他实施例中,引入一种酸(如亚硫酸或硫酸)以帮助水解。在一些实施例中,该水解产物通过加热在压力下自水解。在一些实施例中,没有引入附加的酸,但是在最初蒸煮过程中产生的木质素磺酸对于将半纤维素低聚物催化水解成单体是有效的。在不同实施例中,这个步骤利用约0.01wt%至30wt%(如约0.05wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、5wt%、10wt%、或20wt%)的浓度的二氧化硫、亚硫酸、硫酸。这个步骤可以在从约100℃至220℃(如约110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、200℃、或210℃)的温度下进行。加热可以是直接或间接的以达到所选择的温度。

[0253] 该反应步骤产生可发酵糖,然后通过蒸发将这些可发酵糖浓缩成一种发酵原料。可以在水解低聚物的处理之前、过程中、或之后实现通过蒸发的浓缩。该最终的反应步骤任选地可以紧接是所产生的水解产物的蒸汽汽提以去除并且回收二氧化硫和醇,并且以去除潜在的抑制发酵的副产品。该蒸发过程可以在真空或压力下,从约-0.1个大气压至约10个大气压,如约0.1atm、0.3atm、0.5atm、1.0atm、1.5atm、2atm、4atm、6atm、或8atm。

[0254] 回收并且再循环二氧化硫可利用分离,如,但不限于,气-液脱离(例如闪蒸)、蒸汽汽提、萃取、或其组合或多个阶段。可以实践不同的循环比,如约0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、0.95、或更大。在一些实施例中,最初装入的SO₂的约90%-99%通过蒸馏从该液相中容易地被回收,其中剩余的1%-10%(例如,约3%-5%)的SO₂主要与处于木质素磺酸盐形式的溶解的木质素结合。

[0255] 在一个优选的实施例中,该蒸发步骤利用一个整合的醇汽提器和蒸发器。可以隔离所蒸发的蒸汽流以便在不同流中具有不同浓度的有机化合物。可以隔离蒸发器冷凝物流以便在不同流中具有不同浓度的有机化合物。通过冷凝排出蒸汽并且返回到在该蒸煮步骤中的蒸煮液补给容器可以从该蒸发过程中回收醇。来自该蒸发过程的清洁的冷凝物可以用于该洗涤步骤中。

[0256] 在一些实施例中,使用一个整合的醇汽提器和蒸发器系统,其中通过蒸汽汽提去除脂肪醇,通过从所产生的汽提器产物流中蒸发水来浓缩该流,并且使用蒸气压缩来压缩所蒸发的蒸汽并且将其再使用于提供热能。

[0257] 来自蒸发和最终反应步骤的该水解产物主要包含可发酵糖,但是取决于在整个工艺配置中的木质素分离的位置还可含有木质素。可以将该水解产物浓缩至约5wt%至约60wt%的固体(如约10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%或55wt%的固体)的浓度。该水解产物含有可发酵糖。

[0258] 可发酵糖被定义为纤维素、半乳葡甘露聚糖、葡甘露聚糖、阿拉伯葡糖醛酸木聚糖、阿拉伯半乳聚糖、以及葡糖醛酸木聚糖至它们对应的短链低聚物和单体产物的水解产物,即,葡萄糖、甘露糖、半乳糖、木糖、以及阿拉伯糖。这些可发酵糖可以按照纯化的形似被回收,例如,作为一种糖浆料或干燥的糖固体。可以使用任何已知的技术来回收一种糖的浆料或者来干燥该溶液以生产干燥的糖固体。

[0259] 在一些实施例中,可发酵糖被发酵以生产生物化学品或生物燃料如(但决不限于)乙醇、异丙醇、丙酮、1-丁醇、异丁醇、乳酸、丁二酸、或任何其他发酵产物。一定量的发酵产

物可以是一种微生物或酶,如果希望的话其可以被回收。

[0260] 当该发酵将使用细菌如梭状芽孢杆菌细菌时,优选的是进一步加工并且调节该水解产物以提高pH并且去除残余的SO₂和其他发酵抑制物。可以将该残余的SO₂(即,通过汽提去除其大部分之后)催化地氧化以通过氧化将残余的亚硫酸根离子转化为硫酸根离子。可以通过添加一种将亚硫酸根离子氧化为硫酸根离子的氧化催化剂(如FeSO₄·7H₂O)实现该氧化,这对于发酵成丙酮/丁醇/乙醇(ABE)是众所周知的实践。优选地,将该残余的SO₂减少至小于约100ppm、50ppm、25ppm、10ppm、5ppm、或1ppm。

[0261] 在一些实施例中,该方法进一步包括回收该木质素作为一种副产物。该磺化的木质素还可以被回收作为一种副产物。在某些实施例中,该方法进一步包括燃烧或气化该磺化的木质素,回收在一个含有所回收的二氧化硫的气流中的该磺化的木质素中含有的硫,并且然后再循环所回收的二氧化硫以再使用。

[0262] 该方法木质素分离步骤是用于从该水解产物中分离木质素并且可以位于最终反应步骤和蒸发之前或之后。如果位于之后,那么木质素将从该水解产物中沉淀,因为醇已经位于该蒸发步骤中去除。可以通过使用例如一种碱土金属氧化物(优选地氧化钙(石灰))将该水解产物转化为碱性条件(pH高于7)来沉淀剩余的水溶性木质素磺酸盐。可以过滤组合的木质素和木质素磺酸盐沉淀物。该木质素和木质素磺酸盐滤饼可以被干燥作为一种副产物或者被燃烧或被气化用于能源生产。来自过滤的水解产物可以被回收并且作为一种浓缩的糖溶液产品出售或者进一步在一个随后的发酵或其他反应步骤中被加工。

[0263] 天然的(非磺化的)木质素是疏水的,而木质素磺酸盐是亲水的。亲水的木质素磺酸盐可能具有凝集、聚结、以及粘在表面上的较少倾向。甚至经受了一定的缩合以及分子量增加的木质素磺酸盐将仍然具有将有助于某一溶解度(亲水的)的HSO₃基团。

[0264] 在一些实施例中,在溶剂已经在该蒸发步骤中去除之后,该可溶的木质素从该水解产物中沉淀。在一些实施例中,使用过量的石灰(或其他碱,如氨)在脂肪醇存在下从水解产物中有选择地沉淀反应性的木质素磺酸盐。在一些实施例中,熟石灰被用于沉淀木质素磺酸盐。在一些实施例中,一部分木质素以反应性的形式被沉淀并且剩余的木质素以水溶性的形式被磺化。

[0265] 该方法的发酵和蒸馏步骤旨在用于生产发酵产物,如醇或有机酸。在去除蒸煮化学品和木质素、以及进一步处理(低聚物水解)之后,该水解产物主要含有在水溶液中的可发酵糖,从该水溶液中已经优选地去除或中和了任何发酵抑制物。将该水解产物发酵以产生稀释的醇或有机酸(从1wt%至20wt%的浓度)。该稀释产物被蒸馏或以其他方式纯化,如在本领域中已知的。

[0266] 当生产醇(如乙醇)时,其一些可以用于该方法的蒸煮步骤中的蒸煮液补充。再者,在一些实施例中,具有或不具有蒸发器冷凝物的蒸馏柱流(如底部物)可以被再使用以洗涤纤维素。在一些实施例中,石灰可以用于使产物醇脱水。可以从该水解产物中去除并且回收副产品。可以通过加工来自最终反应步骤中的排气和/或来自该蒸发步骤中的冷凝物分离这些副产品。副产品包括例如糠醛、羟甲基糠醛(HMF)、甲醇、乙酸、以及木质素衍生的化合物。

[0267] 可以将葡萄糖发酵为一种醇、有机酸、或另一种发酵产物。该葡萄糖可以被用作一种甜味剂或被异构化以使其果糖含量富集。该葡萄糖可以被用于生产面包酵母。该葡萄糖

可以被催化地或热转化为不同的有机酸和其他材料。

[0268] 当半纤维素存在于该起始生物质中时,该液相的全部或一部分含有半纤维素糖和可溶的低聚物。优选的是如以上描述的从该液体中去除大部分木质素以生产一种发酵液,该发酵液将含有水、可能一些用于木质素的溶剂、半纤维素糖、以及来自该消解过程的各种微量组分。这种发酵液可以直接地与一种或多种其他发酵流组合使用或进一步被处理。进一步的处理可以包括通过蒸发的糖浓缩;葡萄糖或其他糖(任选地如从纤维素糖化获得的)的添加;各种营养物质如盐、维生素、或微量元素的添加;pH调节;以及发酵抑制物如乙酸和酚类化合物的去除。调节步骤的选择将是特定于一种或多种目标产物以及所使用的一种或多种微生物。

[0269] 在一些实施例中,半纤维素糖不被发酵而是被回收并且纯化、存储、出售、或转化为一种专门的产品。例如,可以将木糖转化为木糖醇。

[0270] 一种木质素产品可以容易地从一个液相中使用几种方法中的一种或多种获得。一种简单的技术是蒸发掉所有的液体,产生一种固体富含木质素的残余物。如果该用于木质素的溶剂是与水不可混溶的,这项技术将是特别有利的。另一种方法是使得该木质素从溶液中沉淀出来。沉淀该木质素的一些方法包括(1)从该液相(但是非水)中去除该用于木质素的溶剂,如通过从该液相中有选择性地蒸发该溶剂直到该木质素不再是可溶的;(2)使用水稀释该液相直到该木质素不再是可溶的;并且(3)调节该液相的温度和/或pH。然后可以利用如离心的方法来捕获该木质素。用于去除木质素的还另一种技术是连续的液液萃取以选择性地从该液相中去除该木质素,接着是去除该萃取溶剂以回收相对纯的木质素。

[0271] 根据本发明生产的木质素可以用作一种燃料。作为一种固态燃料,木质素在能量含量上与煤类似。木质素可以充当一种在液体燃料中的氧化的组分以提高辛烷同时满足作为一种可再生燃料的标准。在此所生产的木质素还可以用作聚合材料,并且用作一种用于生产木质素衍生物的化学前体。该磺化的木质素可以作为一种木质素磺酸盐产品出售,或者被燃烧用于燃料值。

[0272] 本发明还提供了配置用于进行所披露的方法的系统,以及由其产生的组合物。通过所披露的方法产生的任何流可以部分地或全部地被回收、纯化或进一步处理、和/或销售或出售。

[0273] 某些含纳米纤维素的产品提供了例如高的透明度、优良的机械强度、和/或增强的气体(例如, O_2 或 CO_2)阻挡特性。在此提供的某些含疏水纳米纤维素材料的含纳米纤维素的产品可以用作例如抗湿涂料和防结冰涂料。

[0274] 由于低的机械能输入,在此提供的含纳米纤维素的产品可以特征在于通常产生自强烈的机械处理的较少的缺点。

[0275] 一些实施例提供了具有用于传感器、催化剂、抗微生物材料、载流能力和储能能力的应用的含纳米纤维素的产品。纤维素纳米晶体具有帮助合成金属和半导体纳米颗粒链的能力。

[0276] 一些实施例提供了含有纳米纤维素以及含碳材料的复合材料,如(但不限于)木质素、石墨、石墨烯、或碳气凝胶。

[0277] 纤维素纳米晶体可以与表面活性剂的稳定化特性相结合并且被利用用于制造各种半导体材料的纳米架构。

[0278] 在纳米纤维素中的-OH侧基的反应性表面促进化学种类接枝以取得不同的表面特性。表面官能化允许颗粒表面化学的定制以促进在大范围母体聚合物内的自组装、受控制的分散,并且控制颗粒-颗粒和颗粒-母体键强度两者。复合材料可以是透明的,具有大于铸铁的拉伸强度,并且具有非常低的热膨胀系数。潜在的应用包括,但不限于,阻挡膜、抗微生物薄膜、透明薄膜、柔性显示器、用于聚合物的增强填充剂、生物医学植入物、药物制剂、药物递送、纤维和纺织品、用于电子部件的模板、分离膜、电池、超级电容器、电活性聚合物、以及许多其他的。

[0279] 适合于本发明的其他纳米纤维素应用包括增强的聚合物、高强度的纺成纤维和纺织品、先进的复合材料、用于阻挡和其他特性的薄膜、添加剂(用于涂料、油漆、漆和粘合剂)、可切换的光学器件、药物制剂和药物递送系统、骨置换和牙齿修复、改进的纸、包装和建筑产品、用于食品和化妆品的添加剂、催化剂、以及水凝胶。

[0280] 航空航天和运输复合材料可得益于高的结晶度。汽车应用包括具有聚丙烯、聚酰胺(例如尼龙)、或聚酯(例如PBT)的纳米纤维素复合材料。

[0281] 在此提供的纳米纤维素材料适合作为用于可再生的和可生物降解的复合材料的增强强度的添加剂。这些纤维素纳米原纤结构可以用作在两个有机相之间的粘合剂用于在包装、建筑材料、家用电器、以及可再生的纤维中的应用中改进断裂韧性并且预防裂纹形成。

[0282] 在此提供的纳米纤维素材料适合作为透明且尺寸稳定的增强强度的添加剂和基底以应用于柔性显示器、柔性电路、可印刷的电子产品、以及柔性太阳能电池板中。将纳米纤维素结合到这些基底薄片,例如通过真空过滤、在压力下干燥并且压延形成。在一种薄片结构中,纳米纤维素充当一种在填充剂聚集体之间的胶。所形成的压延薄片是光滑并且柔性的。

[0283] 在此提供的纳米纤维素材料适合于允许用于裂纹减少并且增加韧度和强度的复合材料和胶合剂添加剂。发泡的、多孔的纳米纤维素混凝土的混杂材料允许用于具有增加的裂纹减少和强度的轻质结构。

[0284] 用纳米纤维素的强度增强增加了黏结面积和黏结强度两者以应用于具有增强的水分和氧阻挡特性的高强度、高体积、高填充剂含量的纸和板中。该浆料和造纸工业特别地可得益于在此提供的纳米纤维素材料。

[0285] 纳米原纤化的纤维素纳米纸比常规的纸具有更高的密度和更高的拉伸机械特性。它还可以是光学透明的并且柔的、具有低的热膨胀和优异的氧阻挡特征。该纳米纸的功能性可以通过结合其他实体(如碳纳米管、纳米粘土或导电聚合物涂层)进一步扩大。

[0286] 多孔的纳米纤维素可以用于多孔生物塑料、绝缘和塑料以及生物活性的膜和滤光片。高度多孔的纳米纤维素材料总体上在制造过滤介质以及用于生物医学应用(例如,在透析膜上)中是令人非常感兴趣。

[0287] 在此提供的纳米纤维素材料适合作涂覆材料的,因为预期它们具有高的氧阻挡以及与木纤维的亲合力以应用于食品包装和印刷纸中。

[0288] 在此提供的纳米纤维素材料适合作为添加剂以改进漆、保护漆和清漆的耐久性免于由UV辐射引起的磨损。

[0289] 在此提供的纳米纤维素材料适合作为在食品和化妆品产品中的增稠剂。纳米纤维

素可以用作触变的、可生物降解的、在尺寸上稳定的增稠剂(针对温度和盐添加是稳定的)。在此提供的纳米纤维素材料适合作为用于乳剂和颗粒稳定的泡沫的皮克林稳定剂。

[0290] 这些纳米纤维素材料的大的表面面积与它们的生物可降解性组合使得它们对于高度多孔的、机械稳定的气凝胶是吸引人的材料。纳米纤维素气凝胶显示了95%或更高的孔隙率,并且它们是延展性并且柔性的。

[0291] 钻井液是在天然气和石油工业、以及其他使用大钻孔设备的工业中的钻孔中使用的流体。钻井液用于润滑、提供了静水压,并且保持该钻孔机冷却,并且使钻屑的孔尽可能干净。在此提供的纳米纤维素材料适合作为这些钻井液的添加剂。

[0292] 实例

[0293] 实例1:纤维素纳米原纤和纤维素纳米晶体的生产。

[0294] 在一个250-mL反应器中在一个具有12wt%SO₂、56wt%乙醇、和液体与生物质比率为6的热油浴中蒸煮桉树碎片(30湿克;46wt%水分)。该分馏化学溶液由49.2g 95wt%乙醇溶液、23.5g蒸馏水和10.4gSO₂组成。改变时间和温度以研究对于最终原纤化步骤的聚合度、颗粒形态、以及机械能消耗的影响。

[0295] 研究了以下条件:

[0296] 分馏温度145°C,分馏时间45分钟

[0297] 分馏温度145°C,分馏时间60分钟

[0298] 分馏温度165°C,分馏时间15分钟

[0299] 分馏温度165°C,分馏时间30分钟

[0300] 分馏温度165°C,分馏时间45分钟

[0301] 分馏温度165°C,分馏时间60分钟

[0302] 分馏温度165°C,分馏时间75分钟

[0303] 分馏温度165°C,分馏时间90分钟

[0304] 在分馏之后,将该浆料(富含纤维素的固体)使用100g的50wt%乙醇/水在60°C下洗涤(两次)接着是使用500mL蒸馏水在室温下洗涤(两次)。分析经洗涤的浆料(经洗涤的富含纤维素的固体)的卡伯值和聚合度。

[0305] 然后将经洗涤的浆料使用一种DEpD程序漂白。例如,在145°C下和45分钟的处理之后该经洗涤的浆料具有8的卡伯值。在该第一漂白阶段中,在浆料上的0.65wt%进料下将二氧化氯添加至一种10%浆料悬浮液中。在该第二阶段中,在浆料上的2.00%进料下将氢氧化钠连同在浆料上的0.5%进料下的过氧化氢一起添加至一种12%浆料悬浮液中。在该最终的阶段,在浆料上的1%进料下将二氧化氯添加至一种10%浆料悬浮液中。分析经漂白的浆料的产率和聚合度。发现由于去除了小的纤维素碎片在漂白之后所测量的聚合度稍微增加。

[0306] 对于每一个处理条件,制成一种0.65wt%经漂白浆料的悬浮液并且使其穿过一个来自微流体(Microfluidics)(美国马萨诸塞州韦斯特伍德(Westwood,Massachusetts,US))的M-110EH-30微流体加工机(Microfluidizer Processor)最高达30次,该加工机使用具有87μm、200μm、以及400μm的内径的相互作用室的组合(取决于所需要的尺寸减少的水平)。以恒定的速率将最高达30kpsi的恒压提供给该产品流。相互作用室的固定几何形状的微通道将该产品流加速到高速率。高的剪切力和冲击力减少颗粒的尺寸,因为高速率产品

流撞击在它自己和耐磨表面(多晶的金刚石)上。热交换器控制温度。在每一次穿过时取出样品以通过SEM和TEM观察颗粒形态。

[0307] 例如,使用在145℃和45分钟分馏时间所产生的材料,一次穿过该400μm的室产生断裂的纤维。一次穿过这些200μm和87μm的室产生纤维和原纤维。五次穿过这些200μm和87μm的室产生原纤维,如通过SEM示出的。完成更多次穿过室以示出增加的原纤化。这个结果证明了从生物质分馏145℃、45分钟、以及在水中12%SO₂和用于木质素的溶剂开始可以产生纤维素纳米原纤。能耗被估计是约860kWh/吨。

[0308] 使用在165℃和15分钟分馏时间所产生的材料,一次穿过这些400μm和200μm的室产生纤维和原纤维。五次或十次穿过这些200μm和87μm的室产生原纤维和晶须。三十次穿过这些200μm和87μm的室产生初级晶须,如通过SEM观察的。

[0309] 使用在165℃和90分钟分馏时间所产生的材料,五次穿过该200μm的室产生晶体。五次或三十次穿过这些200μm和87μm的室产生晶体。这个结果证明了从生物质分馏165℃、90分钟、以及在水中12%SO₂和用于木质素的溶剂开始可以产生纤维素纳米晶体。能耗被估计是约370kWhr/吨,尽管据信使用较少次穿过这些相互作用室可能必需更少的能量。

[0310] 图5是示出了在这个实例1中纳米纤维素的实验聚合度对比分馏时间的图。图6是示出了在这个实例1中纳米纤维素的实验卡伯值对比分馏时间的图。SEM图像证实了DP是用于在原纤化之后的纳米材料(包括纳米原纤和纳米晶体的混合物)类型/长度的一个优良的预测器。

[0311] 图7是纤维素纳米原纤的一个示例性的扫描电子显微镜图像。图8是纤维素纳米晶体的一个示例性的扫描电子显微镜图像。图9是纤维素纳米晶体(晶须)的一个示例性的透射电子显微镜图像。

[0312] 实例2:从软木生产纳米纤维素材料。

[0313] 在165℃下使用12wt%SO₂、56wt%乙醇、和液体与生物质比率为6进行软木的分馏持续60分钟。机械处理包括在360W下超声处理持续10分钟以产生纳米纤维素。这些富含纤维素的固体的结晶度被估计是86%。该纳米纤维素的结晶度被估计是86%,示出了该前体材料和该纳米纤维素两者的高的结晶度,以及在机械处理过程中很少或没有结晶度的损失。这些纳米纤维素颗粒的特征在于约20nm的平均宽度以及从约300nm约1000nm或更多的范围内的长度。

[0314] 实例3:从甘蔗秸秆生产纳米纤维素材料。

[0315] 在165℃下使用12wt%SO₂、56wt%乙醇、和液体与生物质比率为6进行甘蔗秸秆的分馏持续60分钟。机械处理包括在360W下超声处理持续10分钟以产生纳米纤维素。这些富含纤维素的固体的结晶度被估计是大于80%。该纳米纤维素的结晶度被估计是大于80%,示出了该前体材料和该纳米纤维素两者的高的结晶度,以及在机械处理过程中很少或没有结晶度的损失。这些纳米纤维素颗粒的特征在于约20nm的平均宽度以及从约300nm约1000nm或更多的范围内的长度。

[0316] 实例4:木质素涂覆的纤维素纳米原纤的生产。

[0317] 在一个250mL反应器中在一个热油浴(具有12wt%SO₂、56wt%乙醇、和液体与生物质比率为6)中在145℃下蒸煮桉树碎片(30湿克;46wt%水分)持续45分钟。该分馏化学溶液由49.2g 95wt%乙醇溶液、23.5g蒸馏水和10.4g SO₂组成。在室温下使用500mL蒸馏水洗涤

该浆料(两次)。所溶解的未磺化的木质素在水中不可溶并且沉淀在该纤维表面上。当进行使用乙醇/水的洗涤时与8.0的卡伯值相比所测量的卡伯值是约14.5(图6)。即,使用水的洗涤仅仅有助于木质素沉积,这在这种情况下是令人希望的。

[0318] 如以上描述的,在0.65wt%下微流化所产生的材料,最高达20次穿过。作为一种稀释的固体悬浮体回收该纳米纤维素产物。

[0319] 在此详细说明中,已经参照了本发明的多个实施例以及可以如何理解和实践本发明相关的多个非限制性实例。在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以使用未提供在此阐述的所有特征和优点的其他实施例。本发明纳入了在此描述的方法和系统的例行实验和优化。这样的修改和变体被视为落入由权利要求书限定的本发明范围内。

[0320] 以上讨论的附加的实施例和/或一些实施例的进一步描述可以在此处附录中找到。

[0321] 本说明书中所引用的所有出版物、专利和专利申请的全部内容均通过引用结合在此,就如同每个出版物、专利或专利申请已经在此明确地且单独地提出。

[0322] 当上述方法和步骤表明某些事件以某种顺序发生时,本领域普通技术人员将认识到可以修改某些步骤的顺序,并且此类修改是根据本发明的变体进行的。另外,这些步骤中的某些步骤可以在可能的情况下按并行过程同时进行、也可以依次进行。

[0323] 因此,在本发明存在落入本披露的精神内的或等效于所附权利要求书中找到的这些发明的变体的程度上,本专利还旨在覆盖这些变体。本发明将仅由权利要求书限制。

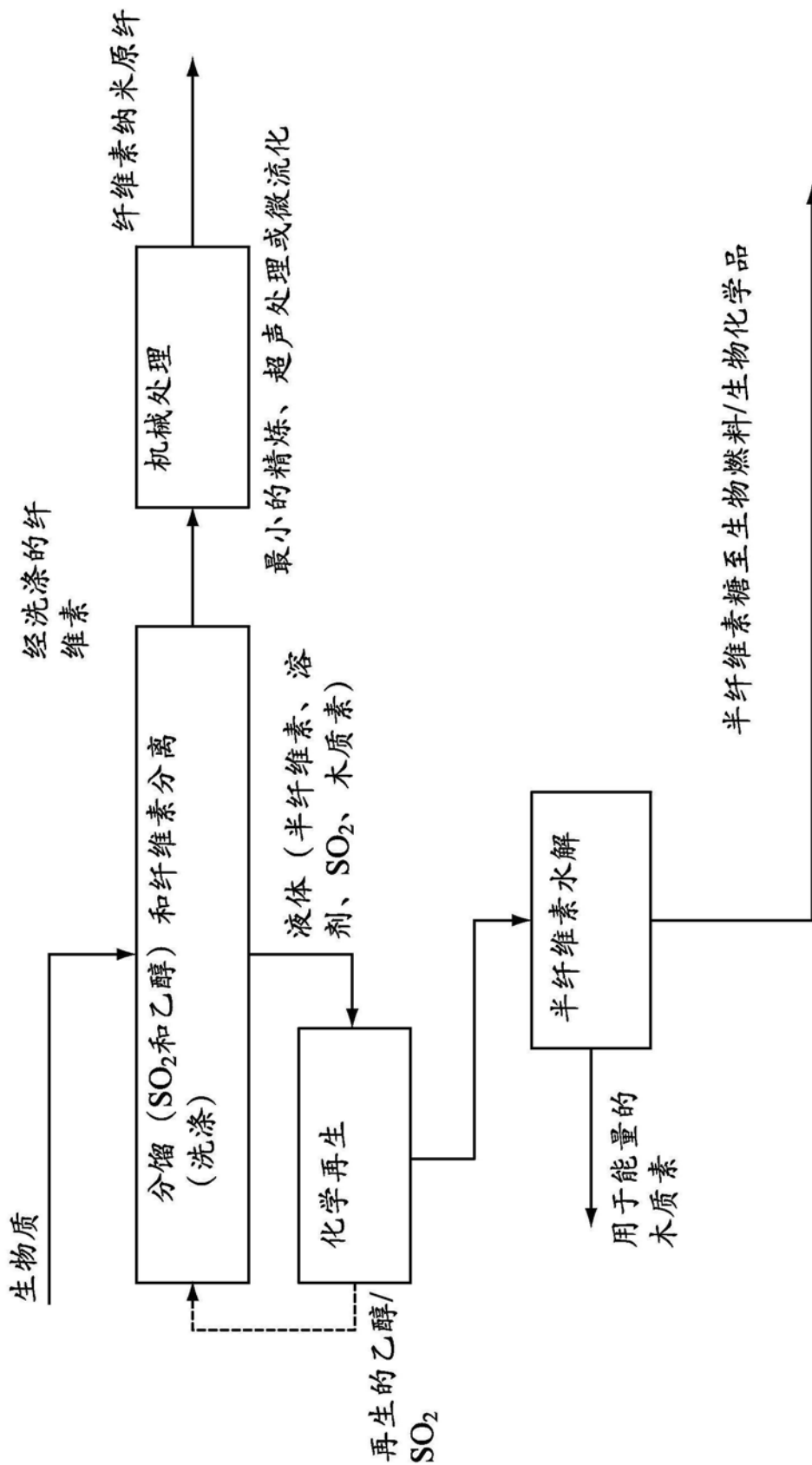


图1

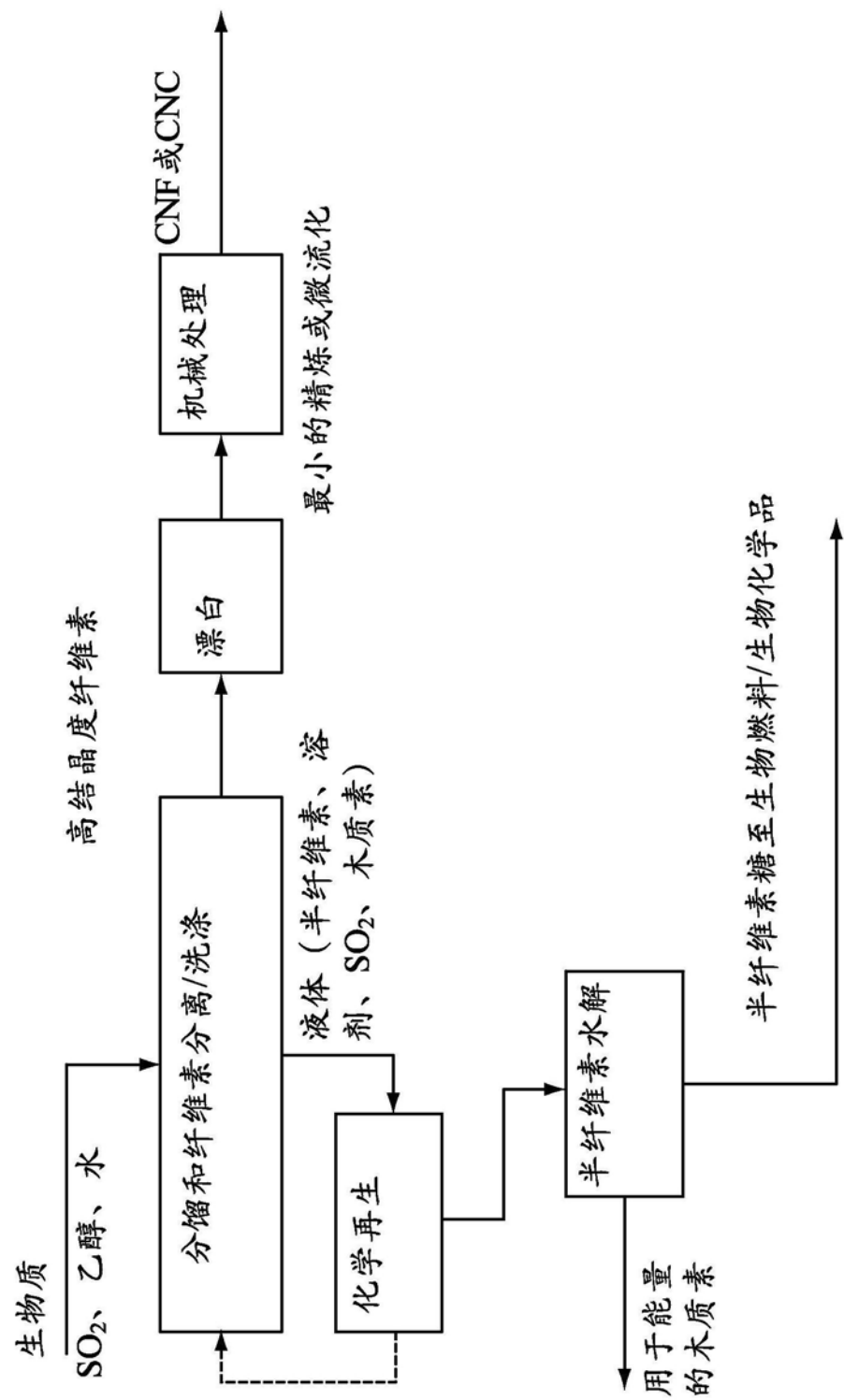


图2

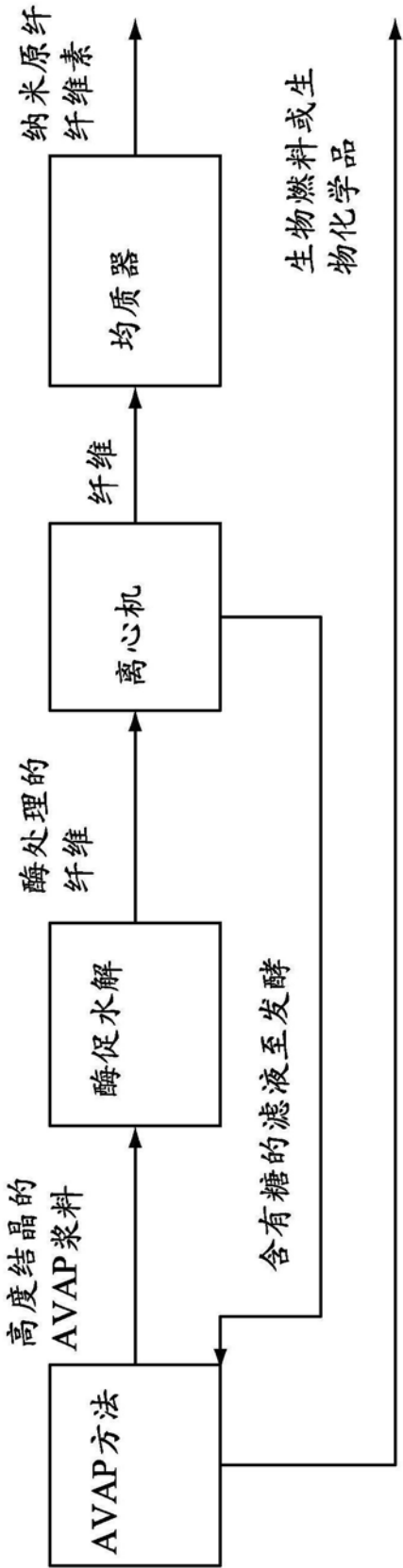


图3

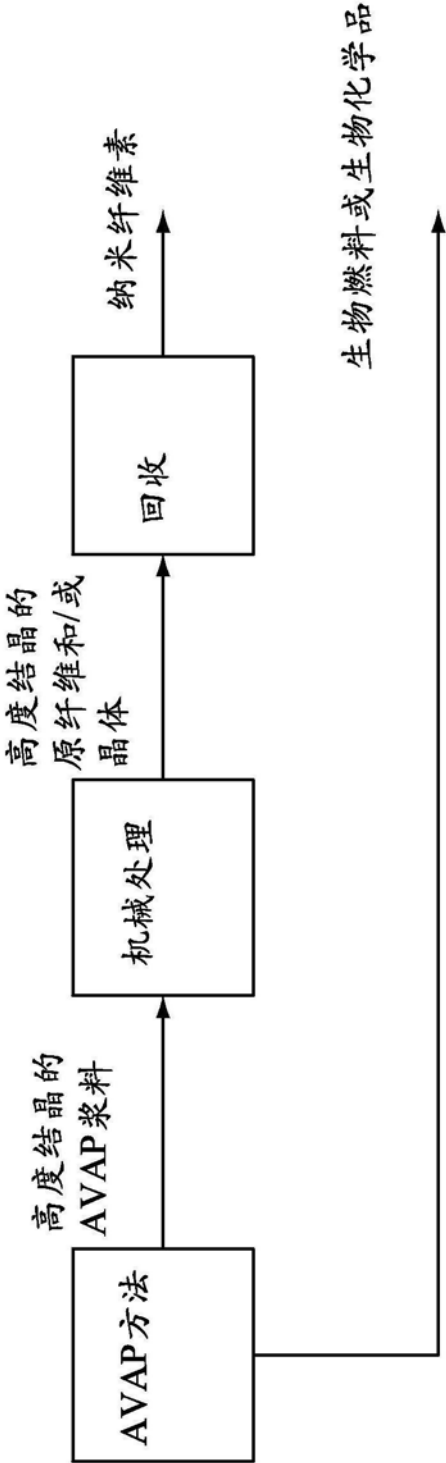


图4

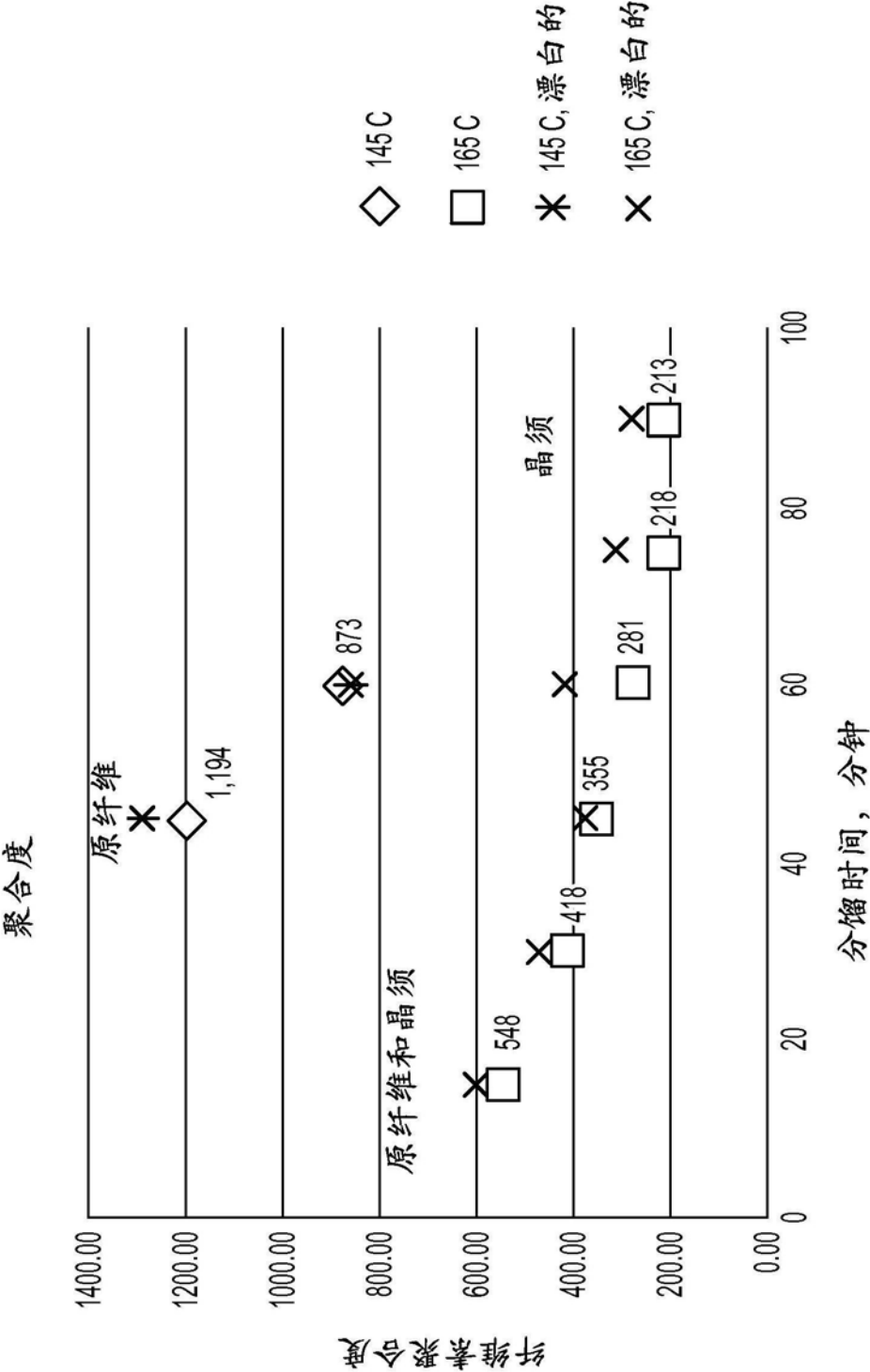


图5

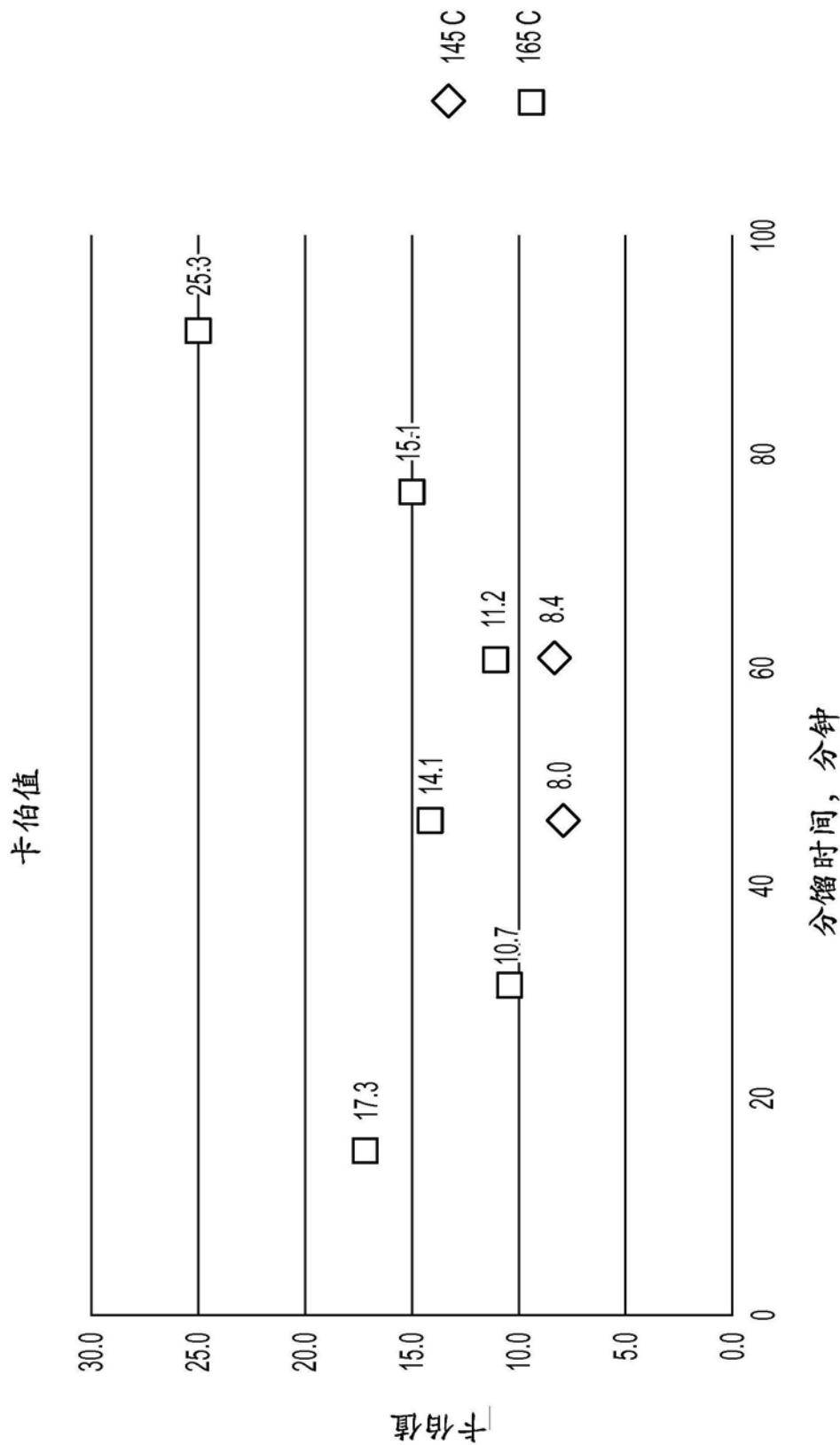


图6

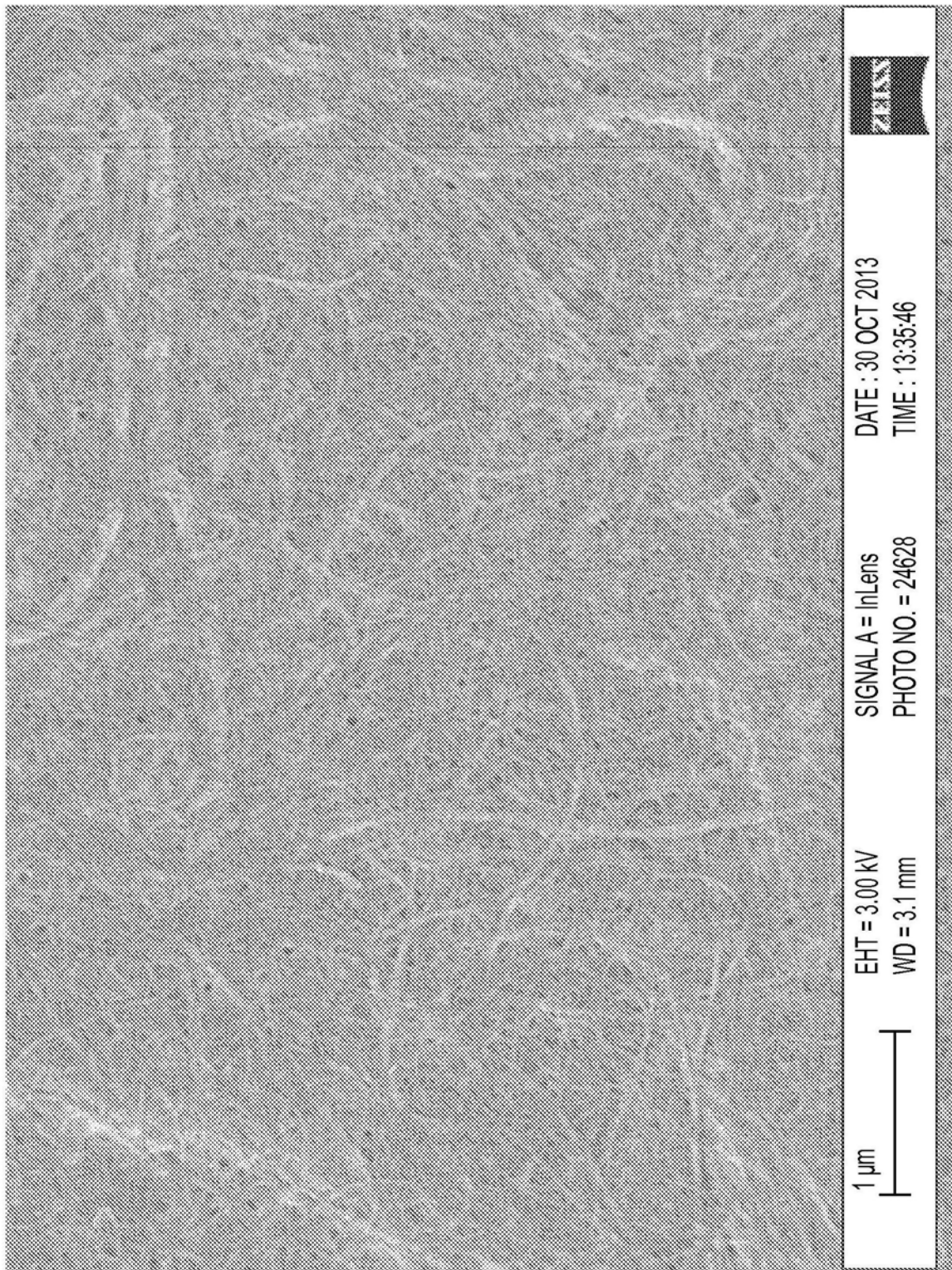


图7

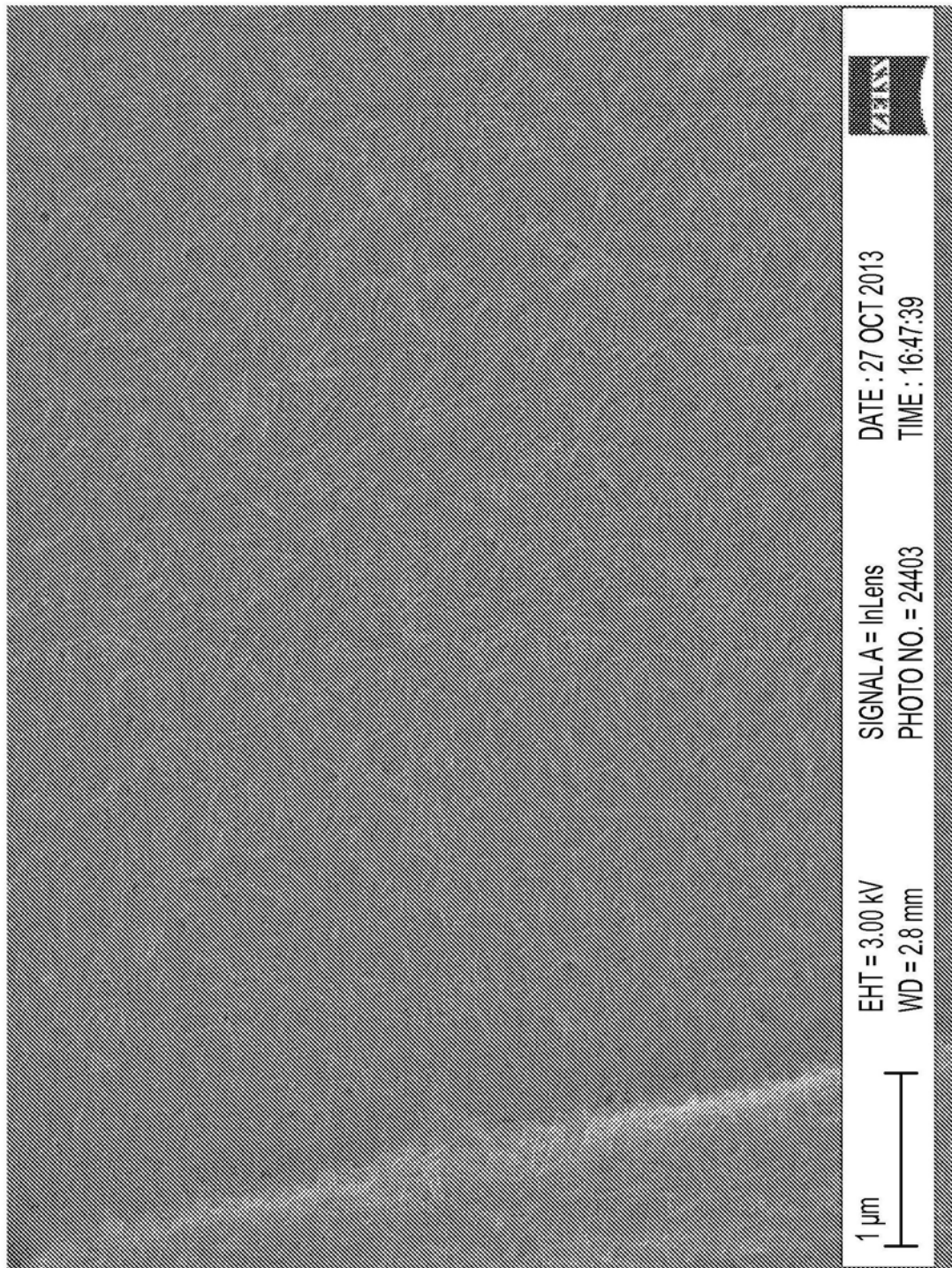


图8

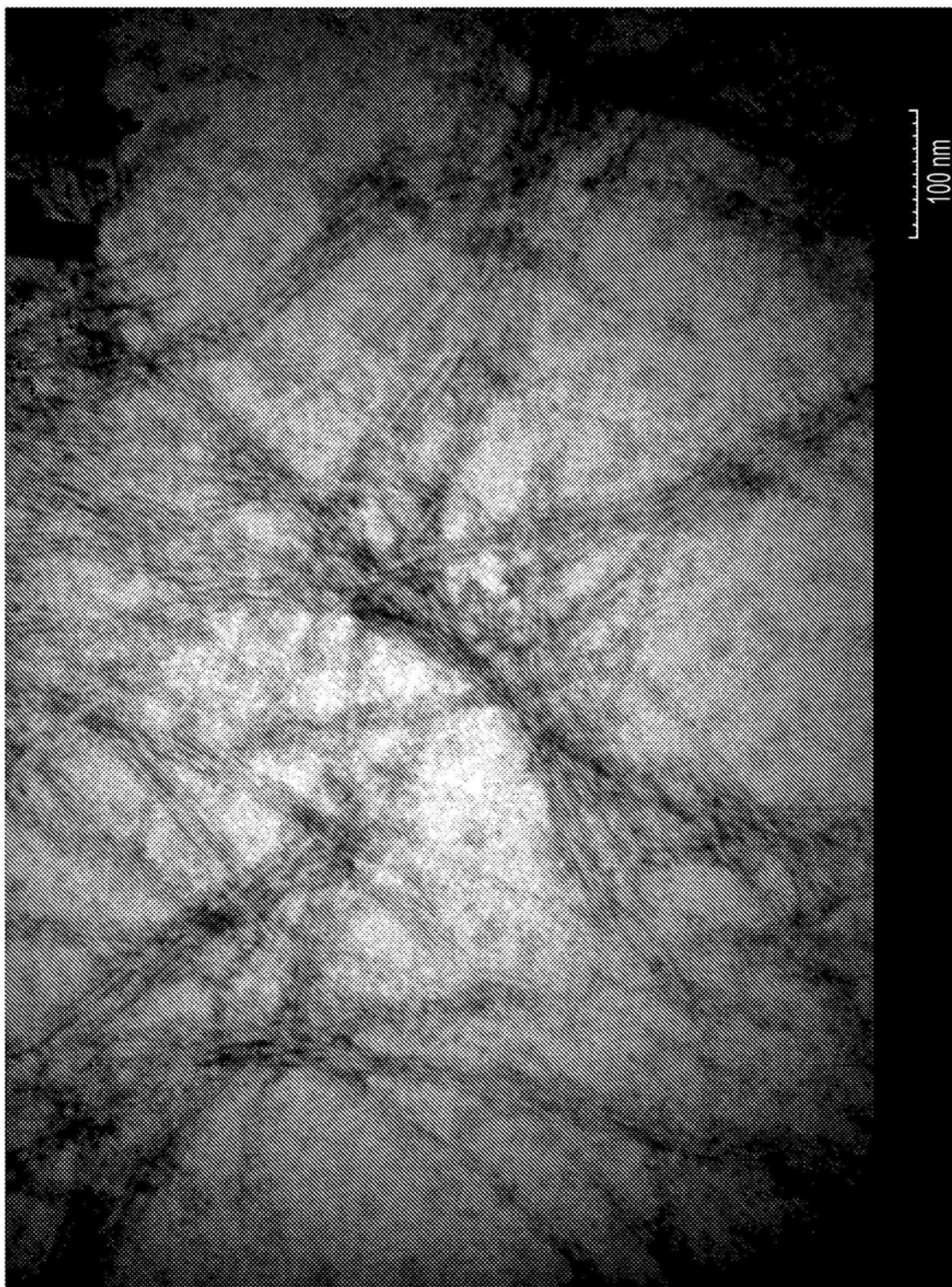


图9