



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101990576 A

(43) 申请公布日 2011. 03. 23

(21) 申请号 200980112342. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 02. 09

C12P 7/16 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/026, 910 2008. 02. 07 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/033561 2009. 02. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02009/100434 EN 2009. 08. 13

(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·沃瑟

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

权利要求书 6 页 说明书 11 页 附图 2 页

(54) 发明名称

丁醇和己醇的间接制造

(57) 摘要

公开了将来自许多来源中的任何来源的碳水化合物转化为用于燃料或化学用途的丁醇和己醇的方法。所述方法包括进行同型产乙酸发酵以制造乙酸中间体, 将所述乙酸中间体化学转化为乙醇。将所述乙酸中间体的剩余部分和所述乙醇用作产酸发酵中的底物以制造丁酸和己酸中间体, 随后将所述丁酸和己酸中间体化学转化为丁醇和己醇。

1. 制造丁醇和己醇的方法,包括:
 - (a) 在包含碳水化合物源的培养基中进行同型产乙酸发酵以制造乙酸酯、乙酸或它们的混合物;
 - (b) 将所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇;
 - (c) 在包含所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分和所述乙醇的培养基中进行产酸发酵以制造丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物;和
 - (d) 将所述丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述碳水化合物源中至少约 70%的碳转化为丁醇和己醇。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述碳水化合物源中至少约 80%的碳转化为丁醇和己醇。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述碳水化合物源中至少约 90%的碳转化为丁醇和己醇。
5. 权利要求 1 的方法,其中所述碳水化合物源中基本上没有碳作为二氧化碳放出。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述将乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇的步骤包括:将所述同型产乙酸发酵培养基酸化以使乙酸酯转化为乙酸;将所述乙酸酯化;和将所述乙酸酯还原以形成乙醇。
7. 权利要求 6 的方法,其中所述酸化步骤包括将二氧化碳或具有比乙酸低的 pKa 的酸引入到包含乙酸的盐的发酵培养基中。
8. 权利要求 6 的方法,其中所述酸化步骤包括将胺与二氧化碳引入到所述发酵培养基中以形成乙酸/胺复合物。
9. 权利要求 8 的方法,进一步包括使所述酸/胺复合物和与水不混溶的溶剂接触以形成所述与水不混溶的溶剂和所述乙酸的酯。
10. 权利要求 1 的方法,其中所述将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或混合物化学转化为丁醇和己醇的步骤包括:将所述产酸发酵培养基酸化以使丁酸酯和己酸酯转化为丁酸和己酸;将所述丁酸和己酸酯化;和将所述丁酸酯和己酸酯还原以形成丁醇和乙醇。
11. 权利要求 9 的方法,其中所述酸化步骤包括将二氧化碳或具有比丁酸和己酸低的 pKa 的酸引入到包含丁酸的盐和己酸的盐的发酵培养基中。
12. 权利要求 9 的方法,其中所述酸化步骤包括将胺与二氧化碳引入到所述发酵培养基中以形成丁酸/胺复合物和己酸/胺复合物。
13. 权利要求 12 的方法,进一步包括使所述各酸/胺复合物和与水不混溶的溶剂接触以形成所述与水不混溶的溶剂和所述丁酸的酯、以及所述与水不混溶的溶剂和所述己酸的酯。
14. 权利要求 6 或 10 的方法,其中用于所述还原步骤的还原剂是通过含碳材料的一部分的热化学加工制造的。
15. 权利要求 14 的方法,其中所述热化学加工选自气化、热解、重整和部分氧化。
16. 权利要求 14 的方法,其中所述用于同型产乙酸发酵的碳水化合物源得自所述含碳材料的一部分。
17. 权利要求 6 或 10 的方法,其中所述还原步骤选自加氢、氢解和通过一氧化碳进行的还原。
18. 权利要求 1 的方法,其中所述在培养基中进行同型产乙酸发酵的步骤包括在所述培养基中培养穆尔氏菌属或梭菌属的微生物。

19. 权利要求 1 的方法,其中所述在培养基中进行同型产乙酸发酵的步骤包括在所述培养基中培养热醋穆尔氏菌种或甲酰乙酸梭菌种的微生物。

20. 权利要求 1 的方法,其中所述在培养基中进行产酸发酵的步骤包括在所述培养基中培养梭菌属的微生物。

21. 权利要求 1 的方法,其中所述在培养基中进行产酸发酵的步骤包括在所述培养基中培养克氏梭菌种的微生物。

22. 权利要求 1 的方法,其中所述碳水化合物源得自包含含碳化合物的材料,所述含碳化合物包含碳水化合物物质和非碳水化合物物质。

23. 权利要求 22 的方法,其中所述碳水化合物源通过如下而得自包含含碳化合物的材料:对所述材料进行分级以形成用于同型产乙酸发酵的含有碳水化合物的级分和形成包含木质素的残余物级分,所述残余物级分用于通过热化学转化过程转化为产物。

24. 权利要求 23 的方法,其中将所述热化学转化过程的产物用于所述将乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇的步骤,或者所述将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇的步骤,或者这两个步骤。

25. 权利要求 23 的方法,其中所述分级步骤选自物理处理、金属离子处理、紫外光处理、臭氧处理、氧处理、有机溶剂处理、蒸汽爆破处理、石灰浸渍与蒸汽爆破处理、石灰浸渍而没有蒸汽处理、过氧化氢处理、过氧化氢/臭氧(过氧化氢与臭氧联用)处理、酸处理、稀酸处理和碱处理。

26. 权利要求 22 的方法,其中所述材料包括生物质。

27. 权利要求 22 的方法,其中所述材料选自草本物质、农业废料、林业废料、城市固体废弃物、废纸、制浆和造纸厂废料。

28. 权利要求 22 的方法,其中所述材料选自树、灌木、草、小麦、小麦秆、小麦麸、甘蔗渣、玉米、玉米壳、玉米粒、玉米纤维、城市固体废弃物、废纸、庭园废物、树枝、矮树丛、能源作物、水果、水果皮、花、谷物、草本作物、叶子、树皮、针叶、原木、根、幼树、短期轮作木质作物、柳枝稷草、蔬菜、藤本植物、甜菜浆、燕麦壳、硬材、木屑、来自制浆操作的中间物流以及软木。

29. 权利要求 22 的方法,其中所述材料选自树、草、整株植物、以及植物的结构组成部分。

30. 权利要求 1 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且所述方法的化学能量效率为至少约 50%。

31. 权利要求 1 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且所述方法的化学能量效率为至少约 60%。

32. 权利要求 1 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且所述方法的化学能量效率为至少约 70%。

33. 权利要求 1 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且丁醇和己醇的产率为至少约 100gal/

BDT 碳水化合物源。

34. 权利要求 1 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且丁醇和己醇的产率为至少约 120gal/BDT 碳水化合物源。

35. 权利要求 1 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且丁醇和己醇的产率为至少约 140gal/BDT 碳水化合物源。

36. 制造丁醇和己醇的方法,包括:

(a) 在包含乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇的培养基中进行产酸发酵以制造丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物;和

(b) 将所述丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇。

37. 权利要求 36 的方法,其中所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物是通过如下制造的:在包含碳水化合物源的培养基中进行同型产乙酸发酵以制造乙酸酯、乙酸或它们的混合物。

38. 权利要求 36 的方法,其中所述乙醇是通过如下制造的:在包含碳水化合物源的培养基中进行同型产乙酸发酵以制造乙酸酯、乙酸或它们的混合物,并且将所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇。

39. 权利要求 36 的方法,其中所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇中至少约 70%的碳转化为丁醇和己醇。

40. 权利要求 36 的方法,其中所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇中至少约 80%的碳转化为丁醇和己醇。

41. 权利要求 36 的方法,其中所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇中至少约 90%的碳转化为丁醇和己醇。

42. 权利要求 36 的方法,其中所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇中基本上没有碳作为二氧化碳放出。

43. 权利要求 38 的方法,其中所述将乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇的步骤包括:将所述同型产乙酸发酵培养基酸化以使乙酸酯转化为乙酸;将所述乙酸酯化;和将所述乙酸酯还原以形成乙醇。

44. 权利要求 43 的方法,其中所述酸化步骤包括将二氧化碳或具有比乙酸低的 pKa 的酸引入到包含乙酸的盐的发酵培养基中。

45. 权利要求 43 的方法,其中所述酸化步骤包括将胺与二氧化碳引入到所述发酵培养基中以形成乙酸/胺复合物。

46. 权利要求 45 的方法,进一步包括使所述酸/胺复合物和与水不混溶的溶剂接触以形成所述与水不混溶的溶剂和所述乙酸的酯。

47. 权利要求 36 的方法,其中所述将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或混合物化学转化为丁醇和己醇的步骤包括:将所述产酸发酵培养基酸化以使丁酸酯和己酸酯转化为丁酸和己酸;将所述丁酸和己酸酯化;和将所述丁酸酯和己酸酯还原以形成丁醇和乙醇。

48. 权利要求 47 的方法,其中所述酸化步骤包括将二氧化碳或具有比丁酸和己酸低的 pKa 的酸引入到包含丁酸的盐和己酸的盐的发酵培养基中。

49. 权利要求 47 的方法,其中所述酸化步骤包括将胺与二氧化碳引入到所述发酵培养

基中以形成丁酸 / 胺复合物和己酸 / 胺复合物。

50. 权利要求 49 的方法,进一步包括使所述酸 / 胺复合物和与水不混溶的溶剂接触以形成所述与水不混溶的溶剂和所述丁酸的酯、以及所述与水不混溶的溶剂和所述己酸的酯。

51. 权利要求 43 或 47 的方法,其中用于所述还原步骤的还原剂是通过含碳材料的一部分的热化学加工制造的。

52. 权利要求 51 的方法,其中所述热化学加工选自气化、热解、重整和部分氧化。

53. 权利要求 51 的方法,其中所述用于同型产乙酸发酵的碳水化合物源得自所述含碳材料的一部分。

54. 权利要求 43 或 47 的方法,其中所述还原步骤选自加氢、氢解和通过一氧化碳进行的还原。

55. 权利要求 37 的方法,其中所述在培养基中进行同型产乙酸发酵的步骤包括在所述培养基中培养穆尔氏菌属或梭菌属的微生物。

56. 权利要求 37 的方法,其中所述在培养基中进行同型产乙酸发酵的步骤包括在所述培养基中培养热醋穆尔氏菌种或甲酰乙酸梭菌种的微生物。

57. 权利要求 36 的方法,其中所述在培养基中进行产酸发酵的步骤包括在所述培养基中培养梭菌属的微生物。

58. 权利要求 36 的方法,其中所述在培养基中进行产酸发酵的步骤包括在所述培养基中培养克氏梭菌种的微生物。

59. 权利要求 37 的方法,其中所述碳水化合物源得自包含含碳化合物的材料,所述含碳化合物包含碳水化合物物质和非碳水化合物物质。

60. 权利要求 59 的方法,其中所述碳水化合物源通过如下得自包含含碳化合物的材料:对所述材料进行分级以形成用于同型产乙酸发酵的含有碳水化合物的级分和形成包含木质素的残余物级分,所述残余物级分用于通过热化学转化过程转化为产物。

61. 权利要求 60 的方法,其中将所述热化学转化过程的产物用于所述将乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇的步骤,或者所述将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇的步骤,或者这两个步骤。

62. 权利要求 60 的方法,其中所述分级步骤选自物理处理、金属离子处理、紫外光处理、臭氧处理、氧处理、有机溶剂处理、蒸汽爆破处理、石灰浸渍与蒸汽爆破处理、石灰浸渍而没有蒸汽处理、过氧化氢处理、过氧化氢 / 臭氧(过氧化氢与臭氧联用)处理、酸处理、稀酸处理和碱处理。

63. 权利要求 59 的方法,其中所述材料包括生物质。

64. 权利要求 59 的方法,其中所述材料选自草本物质、农业废料、林业废料、城市固体废弃物、废纸、制浆和造纸厂废料。

65. 权利要求 59 的方法,其中所述材料选自树、灌木、草、小麦、小麦秆、小麦麸、甘蔗渣、玉米、玉米壳、玉米粒、玉米纤维、城市固体废弃物、废纸、庭园废物、树枝、矮树丛、能源作物、水果、水果皮、花、谷物、草本作物、叶子、树皮、针叶、原木、根、幼树、短期轮作木质作物、柳枝稷草、蔬菜、藤本植物、甜菜浆、燕麦壳、硬材、木屑、来自制浆操作的中间物流以及软木。

66. 权利要求 59 的方法,其中所述材料选自树、草、整株植物、以及植物的结构组成部分。

67. 权利要求 37 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且所述方法的化学能量效率为至少约 50%。

68. 权利要求 37 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且所述方法的化学能量效率为至少约 60%。

69. 权利要求 37 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且所述方法的化学能量效率为至少约 70%。

70. 权利要求 37 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且丁醇和己醇的产率为至少约 100gal/BDT 碳水化合物源。

71. 权利要求 37 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且丁醇和己醇的产率为至少约 120gal/BDT 碳水化合物源。

72. 权利要求 37 的方法,其中所述碳水化合物源是包含含碳化合物的材料,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质并且丁醇和己醇的产率为至少约 140gal/BDT 碳水化合物源。

73. 由包含含有碳水化合物物质和非碳水化合物物质的含碳化合物的材料制造丁醇和己醇的方法,包括:

a. 在包含所述碳水化合物物质的至少一部分的培养基中进行同型产乙酸发酵以制造乙酸酯、乙酸或它们的混合物;

b. 通过热化学加工对所述非碳水化合物物质的至少一部分进行加工以制造还原剂;

c. 使用所述还原剂将所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇;

d. 在包含所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分和所述乙醇的培养基中进行产酸发酵以制造丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物;和

e. 使用所述还原剂将所述丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇。

74. 权利要求 73 的方法,其中:

a. 所述将乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇的步骤包括:将所述同型产乙酸发酵培养基酸化以使乙酸酯转化为乙酸;将所述乙酸酯化;和使用所述还原剂将所述乙酸酯还原以形成乙醇;和

b. 其中所述将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或混合物化学转化为丁醇和己醇的步骤包括:将所述产酸发酵培养基酸化以使丁酸酯和己酸酯转化为丁酸和己酸;将所述丁酸和己酸酯化;和使用所述还原剂将所述丁酸酯和己酸酯还原以形成丁醇和乙醇。

75. 权利要求 74 的方法,其中所述还原步骤选自加氢、氢解和通过一氧化碳进行的还原。

76. 权利要求 73 的方法,其中所述热化学加工选自气化、热解、重整和部分氧化。

丁醇和己醇的间接制造

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据 35 U. S. C. § 119(e) 要求在 2008 年 2 月 7 日提交的题为“INDIRECT PRODUCTION OF BUTANOL AND HEXANOL”的序列号为 No. 61/026, 910 的美国临时专利申请的优先权,其全部内容在此通过该引用引入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及将来自许多来源中的任何来源的碳水化合物转化为用于燃料或化学用途的丁醇和己醇的方法。本发明使用同型产乙酸发酵和产酸发酵的组合以大大提高来自碳水化合物的丁醇和己醇的产率。

背景技术

[0004] 丙酮-丁醇-乙醇发酵 (ABE) 已经被知道并且在工业上实践了接近 100 年。Acetone-Butanol Fermentation Revisited, Microbial Reviews, 2006 年 12 月; 50(4); 484-524 详细地综述了生物学、历史和技术。来自碳水化合物的全部溶剂 A+B+E 的产率报道为约 32% (重量/重量)。在发酵中存在两个阶段,其中首先制造酸,随后由所述酸制造溶剂。然而,不是所有的酸(主要是乙酸和丁酸)都转化为溶剂,因此最终的发酵液含有许多需要进行回收或处理的副产物。此外,主要的副产物是 H₂ 和 CO₂。已经研究了所有的生物化学途径。已经进行了许多尝试以改善方法的产率和工艺经济效果。已经提出了许多方法以使用来自生物质的碳水化合物作为原料。然而,主要的限制是目标溶剂的低的总产率和由此引起的差的经济效果,其已经导致所有的工业生产被终止。这是非常成熟的技术。

[0005] 最近,已经提出使用混合方法,其中制造丁酸,随后在单独的加氢步骤中将丁酸转化为丁醇。优势在于,可选择产生丁酸和气态副产物的发酵有机体例如酪丁酸梭菌,如美国专利公布 2008/0248540 中提出的。然而,这种微生物和大部分丁酸细菌也产生 CO₂,使得碳产率低。所提出的方法中报道的产率在理论上为 41% (重量/重量)。

[0006] 虽然制造丁醇和其它溶剂的能力已经在工业上被证实并且通过进一步的研究而改善,但是找到具有更好经济效果并且可以在工业基础上竞争的具有更高产率的方法将是合乎需要的。

发明内容

[0007] 本发明的一种方法是制造丁醇和己醇的方法。所述方法包括在包含碳水化合物源的培养基中进行同型产乙酸发酵以制造乙酸酯、乙酸或它们的混合物。将所述乙酸酯、乙酸或混合物的一部分化学转化为乙醇。在包含所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分和所述乙醇的培养基中进行产酸发酵以制造丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物。所述方法还包括将所述丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇。

[0008] 在该方法的各种实施方式中,所述碳水化合物源中至少约 70%、至少约 80% 或至少约 90% 的碳转化为丁醇和己醇。在另外的实施方式中,所述碳水化合物源中基本上没有

碳作为二氧化碳放出。在另外的实施方式中,当所述碳水化合物源为包含含碳化合物的材料并且所述含碳化合物中的少于约 75 重量%为碳水化合物物质时,所述方法的化学能量效率可为至少约 50%、至少约 60%、或至少约 70%。在另外的实施方式中,当所述碳水化合物源为包含含碳化合物的材料并且所述含碳化合物中的少于约 75 重量%为碳水化合物物质时,丁醇和己醇的产率可为至少约 100gal/BDT 碳水化合物源、至少约 120gal/BDT 碳水化合物源、或者至少约 140gal/BDT 碳水化合物源。

[0009] 在该方法的另一实施方式中,所述将乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇的步骤可以包括:将同型产乙酸发酵培养基酸化以使乙酸酯转化为乙酸,将所述乙酸酯化,和将所述乙酸酯还原以形成乙醇。在该实施方式中,所述酸化步骤可以包括将二氧化碳或具有比乙酸低的 pKa 的酸引入到包含乙酸的盐的发酵培养基中。或者,在该实施方式中,所述酸化步骤可以包括将胺和二氧化碳引入到所述发酵培养基中以形成乙酸/胺复合物 (complex)。该实施方式还可以包括使所述酸/胺复合物和与水不混溶的溶剂接触以形成所述与水不混溶的溶剂和所述乙酸的酯。

[0010] 所述将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇的步骤可以包括:将所述产酸发酵培养基酸化以使丁酸酯和己酸酯转化为丁酸和己酸,将所述丁酸和己酸酯化,和将所述丁酸酯和己酸酯还原以形成丁醇和乙醇。在该实施方式中,所述酸化步骤可以包括将二氧化碳或具有比丁酸和己酸低的 pKa 的酸引入到包含丁酸的盐和己酸的盐的发酵培养基中。或者,所述酸化步骤可以包括将胺和二氧化碳引入到所述发酵培养基中以形成丁酸/胺复合物和己酸/胺复合物。该实施方式还可以包括使所述酸/胺复合物和与水不混溶的溶剂接触以形成所述与水不混溶的溶剂和所述丁酸的酯、以及所述与水不混溶的溶剂和所述己酸的酯。

[0011] 在所述实施方式中的任一个中,所述还原步骤可以利用通过对含碳材料的一部分进行热化学加工而制造的还原剂进行。在这样的实施方式中,所述热化学加工可选自气化、热解、重整 (reforming) 和部分氧化。另外,在这样的实施方式中,用于所述同型产乙酸发酵的碳水化合物源可以得自所述含碳材料的一部分。而且,所述还原步骤可选自加氢、氢解和通过一氧化碳进行还原。

[0012] 本发明的方法的同型产乙酸发酵可以包括在发酵培养基中培养穆尔氏菌 (*Moorella*) 属或梭菌属的微生物。更具体地说,所述微生物可以为热醋穆尔氏菌 (*Moorella thermoacetica*) 种或甲酰乙酸梭菌 (*Clostridium formicoaceticum*) 种的微生物。在另外的实施方式中,所述产酸发酵可以包括在培养基中培养梭菌属的微生物。更具体地说,所述产酸发酵可以包括在培养基中培养克氏梭菌 (*Clostridium kluyveri*) 种的微生物。

[0013] 在本发明的各种实施方式中,所述碳水化合物源可以得自具有含碳化合物的材料,所述含碳化合物包含碳水化合物物质和非碳水化合物物质。所述碳水化合物源可以通过如下而得自包含含碳化合物的材料:对所述材料进行分级 (fractionate) 以形成用于同型产乙酸发酵的含有碳水化合物的级分和形成包含木质素的残余物级分,所述残余物级分用于通过热化学转化过程转化为产物。在该实施方式中,所述热化学转化过程的产物可以用于所述将乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇的步骤,或者所述将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇的步骤,或者这两个步骤。所述分级步骤可选自物理处理、金属离子处理、紫外光处理、臭氧处理、氧处理 (oxygen

treatment)、有机溶剂处理 (organosolv treatment)、蒸汽爆破处理、石灰浸渍与蒸汽爆破处理、石灰浸渍而没有蒸汽处理、过氧化氢处理、过氧化氢 / 臭氧 (过氧化氢与臭氧联用氧化 (过臭氧化, peroxone)) 处理、酸处理、稀酸处理、或碱处理。或者, 所述由其得到碳水化合物源的材料可以包括生物质或者可以选自草本物质、农业废料 (residue)、林业废料、城市固体废弃物、废纸、制浆和造纸厂废料 (pulp and paper mill residue)。此外, 所述材料可以选自树、灌木、草、小麦、小麦秆、小麦麸 (wheat midlings)、甘蔗渣、玉米、玉米壳、玉米粒、玉米纤维、城市固体废弃物、废纸、庭园废物 (yard waste)、树枝、灌木丛、能源作物、水果、水果皮、花、谷物、草本作物、叶子、树皮、针叶、原木、根、幼树、短期轮作木质作物、柳枝稷草、蔬菜、藤本植物、甜菜浆、燕麦壳、硬材、木屑、来自制浆操作的中间物流、或软木。所述材料还可以选自树、草、整株植物、以及植物的结构组成部分。

[0014] 本发明的另一方法产生丁醇和己醇。该方法包括在包含乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇的培养基中进行产酸发酵。该产酸发酵产生丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物。所述方法进一步包括将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇。在一些实施方式中, 通过在包含碳水化合物源的培养基中进行同型产乙酸发酵制造乙酸酯、乙酸或它们的混合物。另外, 所述乙醇可通过如下制造: 在具有碳水化合物源的培养基中进行同型产乙酸发酵以制造乙酸酯、乙酸或它们的混合物并且将所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇。

[0015] 在本发明的各种实施方式中, 所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇中至少约 70%、至少约 80% 或至少约 90% 的碳转化为丁醇和己醇。在另外的实施方式中, 所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇中基本上没有碳作为二氧化碳放出。在另外的实施方式中, 当所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物是通过在包含碳水化合物源的培养基中的同型产乙酸发酵制造的并且所述碳水化合物源为包含含碳化合物的材料且所述含碳化合物中的少于约 75 重量% 为碳水化合物物质时, 所述方法的化学能量效率可以为至少约 50%、至少约 60%、或至少约 70%。或者, 当所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物是通过在具有碳水化合物源的培养基中的同型产乙酸发酵制造的并且所述碳水化合物源为包含含碳化合物的材料且所述含碳化合物中的少于约 75 重量% 为碳水化合物物质时, 丁醇和己醇的产率可以为至少约 100gal/BDT 碳水化合物源、至少约 120gal/BDT 碳水化合物源、或至少约 140gal/BDT 碳水化合物源。

[0016] 在该方法中, 所述将乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇的步骤和所述将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇的步骤可以包括上述的具体化学转化工艺步骤。此外, 在该方法中, 用于进行同型产乙酸发酵或产酸发酵的微生物可以与以上具体描述的相同。此外, 在该方法中, 所述碳水化合物源可以与以上具体描述的相同。

[0017] 本发明的另一方法是由具有含碳化合物的材料制造丁醇和己醇的方法, 所述含碳化合物包含碳水化合物物质和非碳水化合物物质。该方法包括在包含至少一部分所述碳水化合物物质的培养基中进行同型产乙酸发酵以制造乙酸酯、乙酸或它们的混合物。至少一部分所述非碳水化合物物质通过热化学加工方法进行加工以制造还原剂。使用所述还原剂将所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇。所述方法进一步包括在包含所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分以及所述乙醇的培养基中进行产酸发酵以制

造丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物,所述丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物使用所述还原剂化学转化为丁醇和己醇。

[0018] 在该方法中,所述将乙酸酯、乙酸或它们的混合物化学转化为乙醇的步骤可以包括:将同型产乙酸发酵培养基酸化以使乙酸酯转化为乙酸,将所述乙酸酯化,和使用所述还原剂将所述乙酸酯还原以形成乙醇。该实施方式还包括通过如下将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇的步骤:将所述产酸发酵培养基酸化以使丁酸酯和己酸酯转化为丁酸和己酸,将所述丁酸和己酸酯化,和使用所述还原剂将所述丁酸酯和己酸酯还原以形成丁醇和乙醇。

[0019] 所述还原步骤可以选自加氢、氢解和通过一氧化碳进行还原。所述热化学加工可以选自气化、热解、重整和部分氧化。

附图说明

[0020] 图 1 说明本发明的具有产乙酸发酵和产酸发酵的用于制造丁醇和己醇的具体实施方式。

[0021] 图 2 是 ABE 发酵方法、丁酸混合方法 (butyric acid hybrid process) 和本发明的方法在使用生物质例如木材作为原材料时的化学能量流和化学效率的对比。

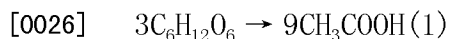
具体实施方式

[0022] 本发明的方法用于以高的碳产率和重量产率以及高的能量效率制造丁醇和己醇的混合物。所述方法可以总体上包括同型产乙酸发酵和产酸发酵的使用,其中碳产率和重量产率非常高,基本上不产生二氧化碳,使得所述发酵中基本上所有的碳底物都转化为产物。所述方法可以总体上包括将所述同型产乙酸发酵的产物即乙酸酯、乙酸或混合物的一部分用于化学转化为乙醇,然后该乙醇被用作随后的产酸发酵中的底物。另外,所述同型产乙酸发酵的产物(乙酸酯、乙酸或混合物)的一部分还和所述乙醇一起用作随后的产酸发酵中的底物。所述产酸发酵产生丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或混合物,所述丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或混合物随后化学转化为丁醇和己醇。由于所述方法包括同型产乙酸发酵和产酸发酵的使用,所以实现比其它的用于制造丁醇和己醇的已知方法更高的碳产率和重量产率以及更好的能量效率。另外,当使用复杂原材料例如生物质的全部级分时,可实现特别高的碳产率和重量产率以及改善的能量效率。例如,当使用生物质作为原料时,本发明的方法可以包括在各种化学转化步骤中使用非碳水化合物级分以提供相对于替代 (alternative) 方法的显著优势。

[0023] 本发明的一个具体实施方式是制造丁醇和己醇的方法。该方法包括在含有碳水化合物源的培养基中进行同型产乙酸发酵。所述方法的同型产乙酸发酵步骤产生作为乙酸中间体的乙酸酯、乙酸或它们的混合物。所述方法进一步包括将所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇。该实施方式进一步包括在包含如下物质的培养基中进行产酸发酵:通过所述乙酸酯、乙酸、或乙酸酯与乙酸的混合物的化学转化产生的乙醇以及来自所述同型产乙酸发酵的未化学转化为乙醇的所述乙酸酯、乙酸或混合物的一部分。所述产酸发酵产生多种产物,包括丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或所有所述产物的混合物。该实施方式进一步包括将所述丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇。

[0024] 同型产乙酸发酵

[0025] 用于进行同型产乙酸发酵以产生作为乙酸中间体的乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及将所述中间体化学转化为乙醇的优选方法描述于 PCT 公布 W0 00/53791“Process for Producing Ethanol”中,其全部引入本文作为参考。同型产乙酸发酵是指培养同型产乙酸微生物以制造乙酸、乙酸酯或它们的混合物。同型产乙酸微生物是利用独特的生物化学途径由糖以 100% 碳产率制造乙酸的一类细菌。例如,三摩尔的葡萄糖可以通过热醋梭菌 (*Clostridium thermoaceticum*) 转化为九摩尔的乙酸,如下所示:



[0027] 葡萄糖 (或者葡萄糖和木糖) 通过同型发酵产乙酸菌发酵为乙酸酯

[0028] 同型产乙酸菌 (或者同型发酵微生物) 内在地将 CO_2 转化为乙酸酯。它们不将任何碳水化合物转化为 CO_2 并且只产生乙酸。同型产乙酸菌的实例公开于 Drake, H. L. (编者), *Acetogenesis*, Chapman & Hall, 1994 中,其全部引入本文作为参考。另外,这些同型发酵微生物典型地将各种糖转化为乙酸,所述糖包括葡萄糖、木糖、果糖、乳糖等。因此,它们特别适合于发酵来自生物质的复杂水解产物。

[0029] 合适的用于进行同型产乙酸发酵的微生物包括穆尔氏菌属和梭菌属的微生物。具体地说,热醋穆尔氏菌 (之前分类为热醋梭菌) 种或甲酰乙酸梭菌种的微生物适于进行本发明的同型产乙酸发酵。现在已知有 22 个属中的约 100 种产乙酸菌,其中到目前为止研究得最多的是热醋穆尔氏菌 (之前的热醋梭菌)。当前的产乙酸菌的综述可参见 Drake 等, *Ann. NY Acad. Sci.* 1125 :100-128 (2008),其全部引入本文作为参考。

[0030] 存在许多本领域中公知的适合用于本发明的同型产乙酸发酵的包含碳水化合物源的发酵培养基。任何合适的培养基制备方法都可用于本发明的目的。在本发明的最一般的实施方式中,本发明不依赖于发酵培养基中的特定碳水化合物源,而是可使用任何合适的来源。例如,制备合适的用于同型产乙酸发酵的发酵培养基的方法更详细地描述于 W0 00/53791 中从第 10 页第 28 行开始的标题为“Preparation of Suitable Fermentation Substrate”的部分。作为说明性实例,W0 00/53791 描述了使用玉米作为用于发酵底物的原材料,其中在玉米研磨中进行若干预处理步骤并且进行随后的加工以使用淀粉、纤维素、半纤维素或蛋白质级分。使用玉米级分作为发酵底物可以通过在称作同时糖化和发酵 (SSF) 的设计中将糖化活性与发酵过程重叠来实现。

[0031] 在另外的实施方式中,用于同型产乙酸发酵的发酵培养基中的碳水化合物源可来自包含含碳化合物的材料,所述含碳化合物包含碳水化合物物质和非碳水化合物物质,并且这样的材料可以是生物质。例如,所述生物质可以选自草本物质、农业废料、林业废料、城市固体废弃物、废纸、制浆或造纸厂废料。或者,所述材料可以选自树、灌木、草、小麦、小麦秆、小麦麸、甘蔗渣、玉米、玉米壳、玉米粒、玉米纤维、城市固体废弃物、废纸、庭院废物、树枝、矮树丛 (bushes)、能源作物、水果、水果皮、花、谷物、草本作物、叶子、树皮、针叶、原木、根、幼树、短期轮作木质作物、柳枝稷草、蔬菜、藤本植物、甜菜浆、燕麦壳、硬木、木屑、来自制浆操作的中间物流、或软木。另外,所述材料可以选自树、草、整株植物、或植物的结构组成部分。在本发明的一些实施方式中,由包含含碳化合物的材料制造产物,其中所述含碳化合物的少于约 75 重量%为碳水化合物物质。本发明的方法特别适合用于这样的材料,因为非碳水化合物物质可以部分地用于制造产物,例如在加氢或氢解步骤中使用由非碳水化合

物物质的气化而来的氢气。

[0032] 在一些实施方式中,所述碳水化合物源通过如下而得自包含含碳化合物的材料:对所述材料进行分级以形成用于同型产乙酸发酵的含有碳水化合物的级分和形成包含木质素的残余物级分,所述残余物级分用于通过热化学转化过程转化为产物。在这样的实施方式中,所述分级步骤可以选自物理处理、金属离子处理、紫外光处理、臭氧处理、氧处理、有机溶剂处理、蒸汽爆破处理、石灰浸渍与蒸汽爆破处理、石灰浸渍而没有蒸汽处理、过氧化氢处理、过氧化氢/臭氧(过氧化氢与臭氧联用氧化)处理、酸处理、稀酸处理和碱处理。如下所述,热化学转化过程的产物可以用于将乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇的步骤、或者将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇的步骤、或者这两个步骤。

[0033] 适合用于本发明的微生物的同型产乙酸发酵的工艺条件、培养基和设备是本领域中已知的并且可基于所使用的微生物进行选择。

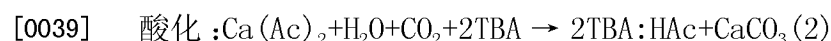
[0034] 所述方法的同型产乙酸发酵步骤的产物为包含乙酸酯、乙酸或它们的混合物的乙酸中间体。所述方法进一步包括如下所述将所述乙酸酯、乙酸或混合物的一部分化学转化为乙醇。另外,如下所述,所述乙酸酯、乙酸或混合物的一个不同的部分与所述乙醇一起用作产酸发酵的底物。

[0035] 乙酸到乙醇的化学转化

[0036] 将通过同型产乙酸发酵产生的包含乙酸酯、乙酸或它们的混合物的乙酸中间体的一部分化学转化为乙醇。化学转化为乙醇的乙酸中间体的量取决于随后的产酸发酵中微生物所需要的乙醇和乙酸中间体的相对量。优选地,转化为乙醇的乙酸中间体的量产生足够的乙醇,所述乙醇与剩余的乙酸中间体组合满足随后的产酸发酵中微生物的需要而没有显著过量的乙醇或乙酸中间体。

[0037] 化学转化过程中的步骤可以为乙酸酯的形成。当有机酸以其质子化酸的形式(例如乙酸)存在时,酯化是容易的,但是当有机酸为盐形式(例如乙酸钙)时,酯化更困难。乙酸是 $pK_a = 4.76$ 的弱有机酸。如果在接近中性 pH(即 $pH = 7.0$) 下进行同型产乙酸发酵,则发酵产物将主要为乙酸盐而不是乙酸。可向发酵培养基中直接加入无机酸例如硫酸以将乙酸盐转化为其质子化形式,但是这导致盐副产物例如石膏的化学计量生成。对于商品规模的生产过程,低价值的盐副产物的大量生成是不合乎需要的。因此,优选将乙酸盐转化为酸,并且必须从在水中的稀溶液中除去所述酸。

[0038] 在一个实施方式中,酸化步骤可以包括将二氧化碳或具有比正被酸化的羧酸低的 pK_a 的酸引入到包含所述羧酸的盐的溶液中。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/胺复合物。例如,使二氧化碳和三丁基胺(TBA)与乙酸钙反应以形成胺复合物和碳酸钙:



[0040] 二氧化碳是以上反应中的酸化剂。当二氧化碳溶解在水中时,形成弱酸性的碳酸溶液。碳酸又将乙酸盐酸化,乙酸盐又转化为胺复合物(即 $\text{TBA}:\text{HAc}$)。可使用任何低压二氧化碳源(例如,锅炉废气、石灰厂排气、来自 H_2 生产的富含 CO_2 的废气等)。当三丁基胺与水混合时,其通常形成分离的液相。然而, $\text{TBA}:\text{HAc}$ 复合物是水溶性的。因此,当发生酸化反应时,含有 TBA 的第二液相消失并且所得反应混合物是具有碳酸钙沉淀物的单一液相。

碳酸钙基本上不溶于水,所以其可以几乎 100%的产率回收并且再循环用作发酵中的基料(base)。

[0041] 该过程可以进一步包括使所述酸/胺复合物和与水不混溶的溶剂(例如,能够与水形成分离的液相的醇(例如正丁醇、戊醇、己醇、辛醇等))接触以形成所述与水不混溶的溶剂和所述羧酸的酯。可以对含有所述醇和 TBA:HAc 复合物的有机提取物进行加热并且由所述复合物直接形成所述酯:

[0042] 酯化: $TBA:HAc+BuOH \rightarrow TBA+BuAc+H_2O(3)$

[0043] 可以从反应物料中蒸馏出水以驱动反应完成。在反应完成之后,可以对混合物进行蒸馏以收取 TBA 和过量的丁醇以用于再循环,并且可对乙酸丁酯中间体进行进一步处理。可使用其它的与水不混溶的醇,包括戊醇、己醇等。

[0044] 在 PCT 公布 WO 2005/073161“Energy Efficient Methods to Produce Products”和 WO 2000/53791 中更详细地描述了酸化和酯化的方法,这两篇文献全部引入本文作为参考。

[0045] 当在乙酸中间体到乙醇的化学转化过程中形成酯时,所述酯可以被还原以形成乙醇。例如,所述酯可以通过选自如下的方法还原:加氢、氢解或通过一氧化碳进行还原。氢解是指同时水解和加氢。通过一氧化碳进行还原的实例是美国专利 No. 4, 851, 344“Microbial Reduction of Monocarboxylic and Dicarboxylic Acids in the Presence of Carbon Monoxide and/or Formates Plus Mediators”。

[0046] 酯加氢制造醇是公知的反应。美国专利 No. 2, 782, 243、No. 4, 113, 662、No. 4, 454, 358 和 No. 4, 497, 967 公开了将乙酸酯加氢为乙醇的方法,这些专利全部引入本文作为参考。加氢可以在液相或气相中进行。可使用任何合适的加氢方法。该反应也是平衡反应。可通过使用高的氢气分压驱动该反应向右移动。取决于所需的转化率和选择性,典型的反应条件为 150°C ~ 250°C 和 500psi ~ 3000psi。所述反应可以通过任何合适的加氢催化剂例如亚铬酸铜、镍、拉尼镍、钨和铂进行催化。优选亚铬酸铜、镍、或拉尼镍催化剂用于加氢,因为这些催化剂不因水而中毒。在液相方法中,醇例如乙醇是良好的溶剂。

[0047] 作为氢解的实例,在气相方法中,可使酯进料气化并且将其与过量的氢气一起进料到加氢反应器中。在通过床之后,将蒸气冷却并灌注到 (flash into) 低压分离鼓 (knockout drum) 中。使富含氢气的蒸气相再循环回所述反应器。将产物(例如,乙醇)与未反应的酯和醇溶剂分离,所述未反应的酯和醇溶剂可以再循环用于进一步的反应。

[0048] 取决于来自酯化和加氢单元的副产物的性质和量,另一精制方法例如蒸馏塔可用作最后的精加工 (polishing) 步骤。

[0049] 用于乙醇的制造的优选乙酸酯为乙酸丁酯或乙酸己酯,因为乙酸丁酯和乙酸己酯各自避免将第二化合物引入到所述方法中,所述第二化合物必须从产物流中除去。

[0050] 可以使用水洗提塔从酸化单元、酯化单元和加氢单元收集水流。可以对所述水进行汽提以回收溶剂价值,然后将所述水送去进行最后的处理和排放或者再循环到发酵段。

[0051] 存在用于本发明中的许多潜在氢气源。可使用产生纯度足以用于加氢反应并且不会使催化剂中毒的氢气的任何合适的氢气源。用于氢气制造的原材料包括水,可由水通过电解制造氢气。还可以使用许多化石和可再生有机原料。如果使用化石原料例如来自天然气的甲烷,则将连同氢气一起生成一些 CO₂。然而,如果使用可再生原料,则 CO₂ 生成对于环

境将是中性的。例如,几乎含有碳的任何原料都可以用于制造氢气。木屑、锯屑、城市废弃物、再循环的纸、来自纸浆和造纸工业的废弃物、来自动物和 / 或农作物生产的固体农业废弃物都是可用于氢气制造(例如使用气化技术的氢气制造)的可再生原料的实例。

[0052] 甲烷的蒸汽重整(steam reforming)制造氢气是公知的方法。天然气和水可以在蒸汽重整器(steam reformer)中反应形成氢气和二氧化碳。还可使用另外的制造氢气的方法(烃的部分氧化、煤的部分氧化、水电解等)。在可得到纯氧气的情况下,例如在使用空气分离装置的边界线(fenceline)操作中,部分氧化方法可为经济上可行的。在可得到廉价电来源的情况下,电解可为可行的。

[0053] 在优选的实施方式中,可由包含含有碳水化合物物质和非碳水化合物物质的含碳水化合物的材料获得氢气,如 WO 2008/098254 “Energy Efficient Methods to Produce Products”中所述的,其全部引入本文作为参考。如 WO 2008/098254 中详细描述,可使用热化学转化方法转化非碳水化合物物质。这样的热化学转化方法可包括气化、热解、重整和部分氧化。这样的方法可以产生可包括如下的中间体:氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲醇和 / 或它们的混合物。该实施方式的重要部分在于其提供使用复杂原材料例如生物质的所有级分的能力,因为在复杂原材料的碳水化合物级分通过发酵步骤转化的同时,复杂原材料的非碳水化合物残余物可以转化为氢气用于化学转化步骤。这是在使用生物质作为原料时该实施方式相对于替代方法的优势中的关键因素。

[0054] 产酸发酵

[0055] 本发明的方法可以进一步包括在包含乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分和乙醇的培养基中进行产酸发酵以制造丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物。本文中使用的术语产酸是指将碳源转化为一种或多种有机酸而不产生二氧化碳的发酵方法。这样的方法可包括其它物质例如氢气的生成。

[0056] 产酸发酵可以通过培养将碳源转化为一种或多种有机酸而不产生二氧化碳的微生物而进行。例如,梭菌细菌种可以将乙醇和乙酸转化为丁醇和己酸。特别地,克氏梭菌可以在不产生 CO₂ 的过程中将乙醇和乙酸基本上转化为丁酸、己酸和氢气(参见,例如, Stanier 等, *Microbial World*, Prentice Hall, 1976; Thauer 等, *European J. Biochem.*, 4(1968), 第 173-180 页,这两篇文献全部特此引入作为参考)。克氏梭菌菌株可以作为 ATCC 8527 从 ATCC 获得。

[0057] $6\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} +$

[0058] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (4)

[0059] 乙醇和乙酸发酵为丁酸和己酸

[0060] 适合用于本发明的微生物发酵的工艺条件、培养基和设备是本领域中已知的并且可以基于所用微生物进行选择。

[0061] 丁酸和己酸到丁醇和己醇的化学转化

[0062] 以上对于乙酸到乙醇的化学转化所描述的酸化、酯化和还原步骤可以用于将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇。

[0063] $3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 8\text{H}_2 \rightarrow$

[0064] $3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (5)

[0065] 丁酸和己酸通过酯化和氢解转化为丁醇和己醇

[0066] 这种由碳水化合物制造醇的途径的理论产率为 63% 重量 / 重量, 这比之前公开的替代方法高约 50% (ABE 方法为 32% 重量 / 重量, 美国专利公布 2008/0248540 的方法为 41% 重量 / 重量)。

[0067] 本发明的各种实施方式在将碳水化合物源中的碳转化为丁醇和己醇方面是高度有效的。更具体地说, 在本发明的优选实施方式中, 所述碳水化合物源中至少约 70% 的碳转化为丁醇和己醇, 所述碳水化合物源中至少约 75% 的碳转化为丁醇和己醇, 所述碳水化合物源中至少约 80% 的碳转化为丁醇和己醇, 所述碳水化合物源中的至少约 85% 的碳转化为丁醇和己醇, 所述碳水化合物源中至少约 90% 的碳转化为丁醇和己醇, 或者所述碳水化合物源中至少约 95% 的碳转化为丁醇和己醇。在另外的实施方式中, 所述碳水化合物源中基本上没有碳作为二氧化碳放出。

[0068] 本发明的用于制造丁醇和己醇的方法的化学能量效率可以是非常高的。例如, 这样的用于由包含含碳化合物 (其中所述含碳化合物中的少于约 75 重量% 为碳水化合物物质) 的材料制造丁醇和己醇的方法的化学能量效率可以为至少约 50%、至少约 55%、至少约 60%、至少约 65%、至少约 70%、至少约 75%。

[0069] 本发明还可以实现高的丁醇和己醇产率。具体地说, 当由包含含碳化合物 (其中所述含碳化合物中的少于约 75 重量% 为碳水化合物物质) 的材料制造丁醇和己醇时, 丁醇和己醇的产率可以为至少约 100gal/BDT 碳水化合物源、至少约 110gal/BDT 碳水化合物源、至少约 120gal/BDT 碳水化合物源、至少约 130gal/BDT 碳水化合物源、至少约 140gal/BDT 碳水化合物源、至少约 150gal/BDT 碳水化合物源。

[0070] 本发明的具体实施方式是由包含含碳化合物的材料制造丁醇和己醇的方法, 所述含碳化合物包含碳水化合物物质和非碳水化合物物质。所述方法包括在包含所述碳水化合物物质的至少一部分的培养基中进行同型产乙酸发酵以制造乙酸酯、乙酸或它们的混合物。所述方法进一步包括通过热化学加工对所述非碳水化合物物质的至少一部分进行加工以制造还原剂并且使用所述还原剂将所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇。在包含所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分和所述乙醇的培养基中进行产酸发酵以制造丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物。所述方法然后包括使用所述还原剂将所述丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇。在一些实施方式中, 所述将乙酸酯、乙酸或它们的混合物化学转化为乙醇的步骤包括: 将同型产乙酸发酵培养基酸化以使乙酸酯转化为乙酸; 将所述乙酸酯化; 和使用还原剂将所述乙酸酯还原以形成乙醇。那些实施方式还包括将丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或混合物化学转化为丁醇和己醇的步骤, 其包括: 将所述产酸发酵培养基酸化以使丁酸酯和己酸酯转化为丁酸和己酸; 将所述丁酸和己酸酯化; 和使用还原剂将所述丁酸酯和己酸酯还原以形成丁醇和乙醇。在这些实施方式中, 所述还原步骤可以选自加氢、氢解和通过一氧化碳进行的还原。另外, 所述热化学加工可以选自气化、热解、重整和部分氧化。

[0071] 本发明的另一实施方式是包括进行产酸发酵的制造丁醇和己醇的方法。所述发酵在包含乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇的培养基中进行。所述发酵产生丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物。所述方法还包括将所述丁酸酯、丁酸、己酸酯、己酸或它们的混合物化学转化为丁醇和己醇。在该实施方式中, 所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及所述乙醇可得自任何来源。例如, 所述乙醇可以通过任何常规的乙醇制造方法制造,

例如来自玉米干法研磨或湿法研磨的葡萄糖的酵母发酵、或者由蔗糖汁或糖蜜进行酵母发酵。所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物也可以通过任何常规的制造方法制造,例如由天然气通过石油化学途径制造、或者由乙醇通过加醋方法制造。然而,在一些实施方式中,所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物通过如下制造:在包含碳水化合物源的培养基中进行同型产乙酸发酵以产生乙酸酯、乙酸或它们的混合物。在又一些实施方式中,所述乙醇通过如下制造:在包含碳水化合物源的培养基中进行同型产乙酸发酵以产生乙酸酯、乙酸或它们的混合物,然后所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物的一部分化学转化为乙醇。

[0072] 这种将乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇转化为丁醇和己醇的方法由于使用了产酸发酵而在将碳水化合物源中的碳转化为丁醇和己醇方面是高度有效的。更具体地说,在所述方法的优选实施方式中,碳源(即乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇)的至少约 70% 的碳转化为丁醇和己醇,碳源的至少约 75% 转化为丁醇和己醇,碳源的至少约 80% 转化为丁醇和己醇,碳源中至少约 85% 转化为丁醇和己醇,碳源的至少约 90% 转化为丁醇和己醇,或者碳源的至少约 95% 转化为丁醇和己醇。在另外的实施方式中,所述乙酸酯、乙酸或它们的混合物以及乙醇中基本上没有碳作为二氧化碳放出。

[0073] 参考图 1,说明了本发明的如下具体实施方式:其中将生物质原料转化为丁醇和己醇,所述生物质原料包含约 60% 碳水化合物和 40% 残余物,这在大部分生物质例如木材或草中是典型的。对生物质 10 进行化学分级 20。生物质 10 可以选自如以上总体描述的各种材料。一个级分 30 包括可发酵的糖或者可以容易地转化为可发酵的糖的材料。例如,生物质典型地包括碳水化合物级分和非碳水化合物级分。所述碳水化合物级分可包括纤维素、半纤维素、淀粉和糖。纤维素、半纤维素和淀粉典型地包括糖例如葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖等。另一级分 40 为非碳水化合物级分,该非碳水化合物级分可以包括木质素(其为复杂的酚类材料)以及蛋白质、树脂状材料和无机物。级分 40 可以经受气化过程 100,在气化过程 100 中产生氢气 110。氢气 110 可用在为了制造乙醇 130 的加氢步骤 120 中,或者用在用以制造丁醇和己醇 220 的加氢 210 步骤中。

[0074] 使用包含可发酵的糖或者可以容易地转化为可发酵的糖的材料的级分 30 作为产酸发酵 50 中的底物。产酸发酵 50 的产物为乙酸酯、乙酸和它们的混合物并且可以将包含这些组分的发酵培养基酸化为乙酸 60。发酵过程的目的是将可发酵的碳水化合物转化为乙酸。然后将乙酸 60 和醇 90 例如甲醇或乙醇一起直通到(direct through)酯化过程 70 以形成挥发性的酯 80。可使用反应蒸馏方法驱动酸化和酯化过程至高的转化率。通过使用来自气化过程 100 的氢气 110 进行加氢 120 而实现乙酸 60 的酯 80 到两种醇的转化。存在许多用于该过程的潜在氢气来源,但是可使用产生纯度足以用于所述反应并且不使加氢催化剂中毒的氢气的任何来源。加氢过程 120 形成乙醇 130 和另外的醇 90。将另外的醇 90 再循环回酯化步骤。另外的醇 90 可以为任何醇,包括乙醇。

[0075] 将来自加氢 120 的乙醇 130 级分和来自产酸发酵 50 的乙酸 60 级分组合用作产酸发酵 150 中的底物以制造丁酸、丁酸酯、己酸、己酸酯和它们的混合物,并且可以将包含这些组分的发酵培养基酸化为丁酸和己酸 160。使所述丁酸和己酸 160 经历酯化过程 170,在酯化过程 170 中,所述酸转化为酯 180。通过加氢 210 实现丁酸和己酸 160 的酯 180 到醇的转化。将来自气化过程 100 的氢气 200 提供到加氢步骤 210。丁酸和己酸 160 的酯 180 的加氢 210 将所述酯转化为丁醇、己醇和它们的混合物 220 以及另外的醇 190。使通过加氢过

程 210 产生的另外的醇 190 再循环 190 回所述酸混合物的酯化步骤 170。

[0076] 与其它已知技术相比,本发明的方法显著更高地将来自生物质的化学能量流俘获到高级醇产物中和提供更高的化学效率。参考图 2,示出了两种已知的制造丁醇的技术与本发明的实施方式的对比。图 2 中的不同路径显示三种不同技术中的各种工艺步骤连同化学能量流,所述化学能量流相对于等于 100 的起始生物质归一化并且以粗体和下划线数字表示。还示出了各技术的化学效率,其中假设 200gal/BDT(绝干吨(Bone Dry Ton))的产率为 100%化学效率,基于木材的能量含量(HHV-高热值(higher heating value))。

[0077] ABE 发酵技术计算基于 Acetone-Butanol Fermentation Revisited, Microbial Reviews, 2006 年 12 月;50(4);484-524, 丁酸混合技术(Butyric Acid Hybrid technology) 计算基于美国专利公布 2008/0248540。产酸混合技术(Acidogenic Hybrid technology) 是本发明的实施方式。如图 2 中所示,ABE 技术的化学能量流导致起始生物质的化学能量的 30%转化为丁醇、乙醇和丙酮,丁酸混合技术导致起始生物质的化学能量的 50%转化为丁醇。相反,本发明的产酸混合技术导致起始生物质的化学能量的 75%转化为丁醇和己醇。另外,本发明的产酸混合技术的产率为 150gal/BDT,其显著高于丁酸混合技术的产率(100gal/BDT) 和 ABE 技术的产率(60gal/BDT)。

[0078] 虽然已经详细描述了本发明的各种实施方式,但是本领域技术人员会想到那些实施方式的变型和修改是显然的。然而,应清楚地理解,这样的变型和修改在本发明的精神和范围内。

