



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104619829 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201380047104. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 09

C12M 1/40(2006. 01)

(30) 优先权数据

C12P 19/02(2006. 01)

61/698, 877 2012. 09. 10 US

C12M 1/00(2006. 01)

61/722, 514 2012. 11. 05 US

C12P 5/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/058786 2013. 09. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/039984 EN 2014. 03. 13

(71) 申请人 安德里兹有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 鲁道夫·罗梅罗

贝蒂尔·斯托姆博格 艾伦·特纳

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司

11225

代理人 黄威

权利要求书2页 说明书18页 附图10页

(54) 发明名称

冷却与酶混合前的预处理生物质的方法和装置

(57) 摘要

处理诸如木质纤维素材料的生物质的方法包括：向生物质实施预处理步骤并排出预处理生物质；在至少第一酶水解反应容器中制备液化材料，再循环至少部分来自至少第一反应器的液化材料至添加酶的上游位置，作为用于热预处理生物质的至少部分冷却剂。

1. 用于处理生物质材料的方法,其包括:

提交所述生物质材料至预处理步骤,以制备预处理生物质;

通过添加冷却液和 pH 控制材料冷却并调节所述预处理生物质的 pH,以获得冷却并 pH 控制的预处理生物质,其具有足以使所述冷却并 pH 控制的预处理生物质进行酶水解的温度和 pH;

提交所述冷却并 pH 控制的预处理生物质至第一酶水解步骤,以在至少第一容器中制备液化材料;

将至少部分所述液化材料作为至少部分所述冷却液,与所述预处理步骤获得的所述预处理生物质接触,以冷却所述预处理生物质,其中在被用作至少部分所述冷却液前,所述液化材料被冷却;以及

输送第二部分所述液化材料以进行进一步酶水解。

2. 权利要求 1 所述的方法,其中所述生物质材料是木纤维素材料。

3. 权利要求 1 所述的方法,其中提交至所述预处理步骤前,所述生物质材料被粉碎。

4. 权利要求 1 所述的方法,其中在所述冷却步骤中,水或釜馏物或来自制造厂的再循环过程液被用作部分的所述冷却液。

5. 权利要求 1 所述的方法,进一步包括控制所述冷却的预处理生物质的 pH 至约 4 至约 6.5,以获得冷却并 pH 控制的预处理生物质。

6. 权利要求 5 所述的方法,其中所述冷却并 pH 控制的预处理生物质输送至输送系统。

7. 权利要求 6 所述的方法,其中所述输送系统包括第一输送机。

8. 权利要求 7 所述的方法,其中所述输送系统进一步包括第二输送机。

9. 权利要求 6 所述的方法,其中所述输送系统进一步包括混合容器。

10. 权利要求 7 或 8 所述的方法,其中所述输送系统进一步包括混合容器。

11. 权利要求 6 所述的方法,进一步包括将所述冷却并 pH 控制的预处理生物质与至少第一酶溶液接触。

12. 权利要求 6 所述的方法,其中所述至少第一酶溶液与进入所述输送系统时的所述冷却并 pH 值控制的预处理生物质接触。

13. 权利要求 6 所述的方法,其中所述至少第一酶溶液与进入所述输送系统后的所述冷却并 pH 控制的预处理生物质接触。

14. 权利要求 6 所述的方法,其中所述至少第一酶溶液与从所述输送系统内第一输送机或第二输送机或其结合排出时的所述冷却并 pH 控制的预处理生物质接触。

15. 权利要求 6 所述的方法,其中所述至少第一酶溶液与在所述输送系统内进入混合器或在混合器内部或其结合时的所述冷却并 pH 控制的预处理生物质接触。

16. 权利要求 5 所述的方法,其中所述冷却并 pH 控制的预处理生物质具有从约 10wt% 至约 35wt% 的固体总浓度。

17. 权利要求 16 所述的方法,其中所述冷却并 pH 控制的预处理生物质具有约 40℃ 至约 60℃ 的温度。

18. 权利要求 16 所述的方法,其中所述冷却并 pH 值控制的预处理生物质具有约 45℃ 至约 55℃ 间的温度。

19. 权利要求 1 所述的方法,其中所述液化材料的表观粘度降至约 2,000mPa·s 或更

少,并具有小于约 30%的纤维素至单体糖的转化。

20. 权利要求 19 所述的方法,其中所述液化材料的表观粘度降至约 1,000mPa·s 或更少,并具有小于约 30%的纤维素至单体糖的转化。

21. 权利要求 20 所述的方法,其中所述液化材料的表观粘度降至约 800mPa·s 或更少,并具有小于约 30%的纤维素至单体糖的转化。

22. 权利要求 9 或 10 所述的方法,其中所述混合器包括混合装置,其在所述混合器内以约 400 至约 4,000 转每分的速率旋转。

23. 权利要求 9 或 10 所述的方法,其中所述冷却并 pH 控制的预处理生物质在所述混合器中保持约 0.05 至约 200 秒。

24. 权利要求 1 所述的方法,其中所述液化材料在所述预处理生物质的 pH 控制完成后添加。

25. 权利要求 1 或 24 所述的方法,其中通过添加碱化合物控制所述 pH。

26. 权利要求 1 或 24 所述的方法,其中通过添加酸化合物控制所述 pH。

27. 权利要求 1 所述的方法,其中所述液化材料中水解的量为约 30%或更少。

28. 权利要求 1 所述的方法,其中所述液化材料中水解的量为约 20%或更少。

29. 权利要求 1 所述的方法,其中所述液化材料中水解的量为约 15%或更少。

30. 权利要求 1 所述的方法,其中在所述生物质的所述预处理步骤的所述预处理生物质的温度为至少约 100°C。

31. 权利要求 1 所述的方法,其中所述预处理生物质被冷却以获得约 80°C或更低的温度。

32. 权利要求 1 所述的方法,其中使用生物催化剂以实施酶水解过程以获得所述液化材料、以及进一步酶水解或其任意组合。

33. 权利要求 32 所述的方法,其中所述生物催化剂选自酶、酵母、嗜热菌和嗜常温菌。

34. 权利要求 1 所述的方法,其中获得预处理生物质的所述生物质的所述预处理是蒸汽爆破、酸条件水解、铵水解或石灰水解或其他合适的预处理或其任意组合中的至少一个。

冷却与酶混合前的预处理生物质的方法和装置

相关专利申请的交叉引用

[0001] 本申请涉及、并要求 2012 年 9 月 10 日提交的美国临时专利申请第 61/698,877 号和 2012 年 11 月 5 日提交的美国临时申请第 61/722,514 号的优先权。每个上述优先权专利申请通过引用整体包含在本文中。

背景技术

[0002] 术语“生物质”一般涉及从活的或近期存活的生物机体中获得的任何物质。在能量语境中,它常常被用于指示植物材料,然而来自畜牧业、食品加工和生产以及家用有机废物的副产物和废物均可成为生物质的来源。生物质广泛可得并且包含高比例纤维素、半纤维素和木质素。生物质的四个主要类别为:(1) 木质残渣(包括锯木厂和造纸厂丢弃物)、(2) 市政废纸、(3) 农业残渣(包括玉米秸秆和玉米棒和甘蔗渣)以及(4) 专用能源作物(主要由诸如柳枝稷和芒草的生长迅速的长形、木质草组成)。木质纤维素生物质含有三种组成植物细胞壁的主要聚合物,即,(1) 纤维素,D-葡萄糖聚合物;(2) 半纤维素,其含有两种不同的聚合物,即,木聚糖:木糖聚合物、以及葡甘露聚糖:葡萄糖和甘露糖的聚合物;以及(3) 木质素:愈创木基丙烷和丁香基丙烷单元的聚合物。由于其可以转化为可发酵成乙醇的葡萄糖单体,这些组分纤维素被认为是最需要的。

[0003] 本文中描述的示例性实施方式一般涉及生物质(例如,木质纤维素材料)的酶转化(又名酶水解)以获得单体糖的领域、并特别涉及在预处理生物质的液化阶段中最大化酶性能/效率。

[0004] 从生物质制备乙醇一般需包括如下步骤:(1) 向加工厂采集并运输生物质;(2) 用蒸汽爆破、化学品(如,添加或不添加酸或碱)、物理手段、生物手段等预处理生物质(预水解);(3) 使用催化纤维素解聚为葡萄糖的高特异性酶实施酶水解;(4) 发酵葡萄糖至乙醇;以及(5) 从含水发酵液中分离乙醇。最后,分离步骤除去最终剩余的水,制成适于与汽油混合的无水乙醇。

[0005] 为了制备可更快速有效水解为发酵性糖的基质的目的,已开发出多种预处理生物质的技术。参见,例如,Zheng, Yi 等,“Overview of Biomass Pretreatment for Cellulosic Ethanol Production,” Int. J. Agric&Biol. Eng., Vol. 2, No. 3, pp. 51-68(2009)。这些方案使用的共同的条件和程序为:被设计为增加反应物和酶接触的面积。在使用蒸汽爆破预处理情况中,生物质被纤维化并且纤维素断裂。为了启动酶和预处理生物质间的反应,特别必须存在操作温度范围。

[0006] 在生物质酶水解前,生物质可进行包括一个或多个以下步骤的预处理:酸性条件水解(添加或不添加酸),蒸汽爆破,诸如铵水解、石灰水解等其他预处理。特别地,可能有必要冷却预处理生物质,以提高工艺的酶水解(液化)阶段中的酶性能。

[0007] 例如,诸如木质纤维素材料的生物质可被预处理,以制成易接触酶的诸如半纤维素和纤维素的基于糖的聚合物。在预处理后,在酶水解反应容器中处理生物质,酶水解(例如,分解)半纤维素和纤维素聚合物至单体。预处理生物质趋向于高粘性的。在酶水解期

间,随着预处理生物质的聚合物转化为单体,预处理生物质被液化。单体、糖被进一步加工为乙醇、丁醇或其他基于糖的产品。

[0008] 预处理生物质的酶水解引起许多挑战。这些挑战的范围从酶本身与预处理生物质及其衍生物的生物化学复杂度的相互反应,到液体 / 纤维、单体 / 低聚混合物 (统称为“浆料”) 的物理性质及其流变学特性。

[0009] 用于实施连续酶水解 (在过程中有输入和输出流,但反应体积保持不变的方法) 的传统反应器需要具有昂贵强劲叶轮的大型槽将酶混入浆料中。生物质的酶水解或液化可能需要在大型槽中多个小时 (通常大于 12 小时) 的混合。混合过程通过将生物质从普遍的固体组合物转化为液化浆料降低表观粘度。典型地,在预处理生物质具有半固体、泥浆型稠度时启动混合过程。

[0010] 传统附加酶水解系统包括分批和分批补料方法。在分批法中,在酶水解的起始将所有的组分 (包括 pH 控制物) 放于反应容器中。在生物质的酶水解过程中,没有向反应容器中的输入或来自反应容器的输出。一种替代分批法的方法是分批补料法。在分批补料法中 (如美国专利公开第 2010/0255554A1 号中的记载),在过程中并未从反应容器中除去任何物质,但为了通过一种基质的浓度控制反应率,该基质组分被逐步加入。在整个酶水解期间,向反应器中连续加料该基质,而不取出任何水解物直至过程结束 (与分批法一样)。

[0011] 生物质被预处理,并随后经过酶水解,从而导致向单体糖的转化。相比于预处理生物质的固体含量,添加至预处理生物质的酶通常具有相对低的浓度。在进入混合及酶水解反应器系统时,预处理生物质和酶混合物趋向具有高粘性。混合物的高表观粘度已促进相对小的反应容器的使用,以降低反应容器中混合混合物需要的扭矩。这样的系统通常包括一个或多个酶水解反应容器。酶水解反应容器内部的温度非常重要,以使酶具有适宜活性。酶通常要求的温度环境为 20℃ (摄氏度) 至 65℃。更高的温度可引起酶受损,因此反应器内部和周围的温度水平和温度水平控制是重要要求。酶水解反应 / 保持的工业应用中的一般预期时间跨度为至少 48 小时,更典型地为至少 72 小时。

[0012] 传统生物质处理系统中另一挑战是冷却预处理生物质至适于酶水解的温度。举例来说,在生物质进入用于酶水解的反应容器前,需要将预处理生物质从诸如 100℃ 的预处理容器的排出处的高温度冷却至诸如 20℃ 至 65℃ 的实质上更冷温度。

[0013] 美国专利公开第 2012/0125549 号中描述了一种传统酶水解反应器系统,并且公开了为了在被输送至酶水解反应容器前将预处理生物质的温度从约 100℃ 降低至 40℃ 至 50℃ 的更有利的酶促温度,向经历蒸汽爆破的预处理生物质材料添加冷水。大量的冷水必须添加热预处理生物质,以达到用于成功酶水解反应所需的低温度、以及有利的总固体稠度 (总固体限定为可溶 / 溶解和不可溶 / 不溶固体)。该大量的水不理想地引起了加料至酶水解反应容器的液体量的急剧增长,从而使得酶水解反应容器的体积和温度的一致性控制更为困难。

[0014] 预处理生物质的浓度通过预处理生物质和水的比率示出。维持高浓度预处理生物质和低浓度水是有益的,以确保在酶水解阶段产生的产品中的高浓度糖。虽然添加水冷却预处理生物质有效,但是水的添加不理想地趋向于稀释预处理生物质、并特别稀释了预处理生物质的酶水解制备的糖溶液。

[0015] 图 1 示出工艺流程图,其示出用于以每小时五十吨 (干基) 的速率处理生物质的

传统连续系统。在预处理容器 110 中预处理该生物质。在该方法中,生物质在诸如高于 100℃ 的高温下以及酸性环境中预处理。可使用的其他预处理方法包括但不限于蒸汽爆破或铵水解或石灰水解。预处理生物质 111 可以以 166 立方米每小时 (m^3/h) 的速率(在本示例中使用百分之二十五 25% 的固体总含量)、以百分之二十五 (25%) 至百分之五十 (50%) 生物质固体(基于加料至预处理反应容器的生物质)的固含量、并在至少 100℃ 的温度下从预处理容器 110 中排出。生物质处理过程的固体总含量可为 25% 至 50%。

[0016] 由于生物质的预处理所需的条件实质上与酶水解的有利条件不同,所以预处理生物质 11 对于发生酶水解是过酸且过热的。酶水解通常发生在具有 pH 范围约为 4 至 6.5 以及例如约 50℃ 至 55℃ 的温度的环境中。其他温度范围可用于酶水解。基于酵母的酶反应可发生在例如约 28℃ 至 40℃ 的范围中、基于嗜热菌的酶水解可发生在高约 80℃ 的温度、以及基于嗜常温菌的酶水解可发生在约 20℃ 和约 45℃ 之间的温度。诸如混合容器的混合阶段 112 用于调节 pH 并冷却预处理生物质 111。诸如氨、石灰或其他基于碱土金属的氢氧化物或碳酸盐的适当的碱 114 在混合阶段 112 期间添加,以调节预处理生物质 111 的 pH 至适于酶水解的水平。

[0017] 在混合阶段 112 中经导管 116 向预处理生物质 111 添加冷却液。冷却液通常为水、釜馏物或来自制造厂的其他合适的液体。建议使用完全酶水解化的生物质产品 121。典型地,在预处理和酶水解后,生物质具有至少 30% 的单体糖收率,并从大型酶水解反应容器 118 中排出。完全酶水解化的生物质 121 可被分离,一部分经导管 123、通过泵 120 被泵送穿过冷却阶段 122 并经导管 116 至混合阶段 112。

[0018] 在混合阶段 112 中,使用分批模式混合容器以将预处理生物质 111 转化为适于酶水解的条件。分批模式通常包含诸如蒸馏器或其他反应容器的、为较大下游容器(未示出)加料的多个较小混合容器。分批处理增加混合阶段 112 容器中所需的体积,以调节用于混合阶段 112 容器的每个循环的填充和排空部分。

[0019] 预处理生物质的酶水解通常需要很多小时来完成。大型酶水解反应容器 118 或容器集合中的保持期例如可以为 24 至 72 小时或更长。完全酶水解化的生物质产品 121 从酶水解反应容器 118 排出,并且用作制成的单体糖溶液 119。基于较长的酶水解法周期,诸如槽的大型酶水解反应容器 118 的体积可例如大至 37,000 m^3 或更大。传统连续系统的酶水解容器要求的高体积容量、大尺寸导致被处理的生物质材料的限制。

[0020] 用于酶水解的传统大型酶水解反应容器 118 趋向于远大于用于预处理生物质的相应预处理容器 110。由于预处理期通常短于酶水解的处理周期,预处理容器 110 相对较小。

[0021] 如图 1 中所示,已知使用在先完全酶水解化的生物质 121 作为冷却液,以替代整体或部分的水 130 来维持混合阶段 112 中的预处理生物质 111 的高浓度。完全酶水解化的生物质产品 121 已被完全水解化(预处理过程和酶水解中),可被用作制成的单体糖溶液 119。完全酶水解化的生物质产品 121 作为冷却液的使用避免了添加冷却水 130 的过度稀释。完全酶水解化的生物质产品 121 作为冷却液的使用增加了诸如槽的大型酶水解反应容器 118 的需要的体积。大型酶水解反应容器 118 需要调节诸如 24 至 72 小时或更长的停留时间,需要用于来自预处理容器 110 的、主要由聚合纤维素和半纤维素组成的预处理生物质 111 向单体糖溶液 119 的适当的转化。

[0022] 已知其他用于冷却预处理生物质 111 的手段（例如，冷却气或冷却套管输送系统），但可能不适用于所有过程流系统。例如，由于预处理生物质 111 的细小粒径，冷却气常常不能容易地渗透预处理生物质 111。由于例如泥浆型稠度的高粘性预处理生物质 111 不能很容易地流经热交换器的通道，间接热交换往往也不合适。预处理容器 110 和大型酶水解反应容器 118 间的冷却套管输送系统可被用于冷却预处理生物质 111。然而，基于冷却套管输送系统的大直径管中的小面积比体积比率以及预处理生物质 111 和管表面间的不良接触，冷却套管输送系统中实现的热传递的量可能不足以冷却预处理生物质 111 至适于酶水解的温度。

[0023] 对添加至反应器的预处理生物质材料的温度和体积控制具有长期切身需要，以降低向恰当预处理方法中的热预处理生物质添加新鲜冷却液（例如水）的需要。

发明内容

[0024] 除本文中另有表述外，以下解释规则适用于本说明书（即，书面说明书、权利要求书、摘要和 / 或附图）：(a) 本文所用所有词语应解释为随环境要求的性质或数量（单数或复数）；(b) 本说明书和随附权利要求书中使用的单数术语“一”和“该”，除非上下文中清楚指出，否则包括复数个指示物；(c) 应用于引用范围或数值的前提术语“约”表示本领域中的测量方法中已知或预期的范围或数值的偏差内的近似值；(d) 除另有说明外，词语“本文中”、“据此”、“于此”、“对此”、“在上文中”和“在下文中”以及类似意思的词语指的是本说明书的全部而非任何特别段落、权利要求书或其他细部分；(e) 叙述性标题仅为方便起见，并且不应控制或影响说明书的任何部分的含义或结构；以及 (f) 除另有注释外，“或者”和“任何”并非排他的，而且“包含”和“含有”并非限制。进一步地，术语“包括”、“具有”、“包含”和“含有”被理解为开放式术语（即，是指“包括，但不限于”）。

[0025] 为了达到必要提供描述支持的程度，随附权利要求书的主题和 / 或正文通过引用整体并入本文中。

[0026] 除本文另有说明外，本文中数值范围的列举仅为了用作单独提及的落入范围内或其任何子范围内的每个独立数值的速记方法。如本文中单独引用的每个引用范围内的独立数值并入说明书或权利要求书。提供特定数值范围时，应当理解为：除上下文清楚指出外，该范围的上下限和所述范围或其子范围中任何其他所述的或居中值之间的每个居中值至下限单元的十分之一或更低包含在本文中。也包含所有较小子范围。这些较小范围的上下限也包含在本文中，从属于所述范围中任何特定且清楚排除的界限。

[0027] 除另有限定，本文中所有技术和科学术语具有与相关领域中普通技术人员通常理解相同的含义。尽管任何与本文中描述的方法和材料相似或等同也可被使用，但是现对可接受方法和材料进行描述。

[0028] 公开的示例性实施方式的上述和其他特征通过提供从木材、纸浆、纤维、木质纤维素材料等（生物质）获得、制备或提取类似化合物的高效的设备、方法和 / 或系统来实现，以用于诸如包括酒精的燃料生产的其他应用。在其他方面，示例性实施方式可应用以减小粘性的含纤维素材料的表观粘度，以促进材料向其他过程的传送。进一步地，示例性实施方式可体现为从诸如木质纤维素材料（生物质）的含纤维素材料提取某些化合物的单体。此外，为了制备单体糖，示例性实施方式可被应用于酶水解预处理生物质。生物质的预处理可

使用包括但不限于酸性条件水解（添加或不添加酸）、蒸汽爆破、铵水解或石灰水解等的一种或多种或其组合的方法。

[0029] 使用生物质的酸性条件水解的预处理可添加或不添加酸。不加酸的酸性条件水解要求添加水并经常被成为“自动水解”。自动水解要求约 150℃（即，摄氏度）至 220℃间气温和约 1 至 6 的 pH 的处理。加酸溶液的情况用于促进酸性条件水解，温度可低于 150℃，pH 是 1 至 6。

[0030] 作为预处理步骤的生物质的蒸汽爆破可发生在例如约 170℃至 230℃的温度、大约二至五分钟（或更长）、以及约 8bar 至 25.2bar（800 千帕至 2,550 千帕）的表压下。在蒸汽爆破预处理期间，蒸汽直接注入预处理容器中以提供热能，并且一种或多种蒸汽、汽化物和液体水可扩散至生物质的内部结构中。蒸汽和水蒸气在生物质的内部结构的类毛细管的多孔结构中凝结成液体水。经蒸汽爆破预处理的生物质的压力快速下降并戏剧化地降至 1 至 2bar 计量，其中 0bar 计量大体为大气压强。该大型、迅速的压力下降导致生物质的蒸汽爆破预处理。如“闪光”的迅速压力下降将被预处理的生物质的细胞中冷凝液体水转化为蒸汽。生物质的细胞中水转化为蒸汽引起生物质中细胞诸如“爆破”的巨大破坏。由于生物质的细胞中蒸汽所占的体积远大于水所占的体积而发生该破坏。巨大破坏包括生物质个体细胞的破裂、以及沿非晶或结晶纤维素的纤维断裂（例如，在生物质纤维素的柱形管和纤维之间）。

[0031] 另一用于生物质预处理的方法可涉及作为预处理剂的液体胺、石灰等的使用。使用这些化学品预处理生物质可提高后续酶水解步骤的效率。

[0032] 示例实施方式可涉及：在直接添加冷却液（诸如冷水）和 / 或 pH 控制（通常为碱，但一些情况下可为酸）材料之后、之前或添加的同时、向预处理生物质添加一种或多种酶（可选地，酶在溶液中）之前，从一个或多个第一酶水解反应容器输出至热预处理生物质的液化材料的再循环，如必要，该液化材料从一个或多个第一酶水解反应容器排出后已冷却制成冷液化材料。为酶水解提供维持 pH 控制的环境是非常重要的，通常 pH 控制在约 4 至 6.5 的范围。该 pH 控制通过添加 pH 控制材料实现，在一些情况中可添加碱材料实现并控制 pH，其他情况中可需要添加酸性材料，并且还有其他情况可不需添加任何 pH 控制材料。

[0033] 当生物质成为来自至少部分酶水解的流体时，形成本申请限定的液化材料。如本文中所述，酶水解过程步骤不仅限于酶的使用，还可包括其他诸如酵母、嗜热菌、嗜常温菌、或其他生物催化剂的使用。根据该示例实施方式，在部分酶水解后制成液化材料。液化材料在添加先前不在过程中的新鲜或新酶的上游适于作为冷却液再循环（先前不在过程中的新鲜或新酶是指酶溶液），并且包含第一酶水解反应容器中存在的酶（再生酶），具有小于约 30%、可小于约 20%或甚至小于约 15%的纤维素至糖或葡萄糖的转化（本文中该纤维素至糖或葡萄糖的转化是指“水解”），并且表观粘度为约 5,000mPa·s 或更少，诸如小于约 3,000mPa·s、或小于约 2,000mPa·s、或小于约 1,000mPa·s 或甚至小于约 800mPa·s。表观粘度被定义为通过应用技术人员使用的恰当的工具方程获得的值，以牛顿流体比非牛顿流体的粘度计测量获得的粘度。由于本申请的液化材料是非牛顿流体，所以粘度模式的试验参数、主轴和速率均对液化材料的粘度测量具有影响，并导致粘度被报道为“表观粘度”。表观粘度测量可通过使用，但不限于，广泛接受的带有圆柱轴的布氏粘度计获得，特别是具有 4 轴并可在 0.1 至 200 转每分 (rpm) 的速率下操作的 LV DV-II+。使用特定设备用于本

文中描述的目的获得的表观粘度的测量在 20rpm 的速率下获得。在该示例实施方式中,作为冷却材料用于再循环的液化材料,在至少第一酶水解反应容器中发生纤维素向糖的转化可能低于约 30% 并且所需表观粘度可能小于约 5,000mPa · s,而具有小于约 6 小时的反应 / 保持时间。

[0034] 从至少第一酶水解反应容器排出、或之后的液化材料和被冷却至约 20℃ 至 50℃ 间的液化材料的使用提供了冷液化材料,其适于向热预处理生物质提供至少一些冷却液的再循环(降低或消除传统的对冷水添加的需求),并且通过其应用使系统的固体总含量得以维持。通过再循环冷却的液化材料作为至少部分用于预处理生物质的冷却剂,降低了需要的冷却水(新鲜水或来自过程中另一位置的水)的量。因此,无需增加至少第一酶水解反应容器的尺寸超过仅使用水需要的尺寸。冷液化材料用作至少部分用于热预处理生物质的冷却液的系统的优点是减小后续(第二或进一步的)酶水解反应容器的尺寸 / 体积。液化材料再循环的系统中,从第一酶水解反应容器至后续容器的流量降低了再循环冷液化材料的体积。减少用于冷却的水的添加的结果是,最终糖浓度收率也提高了,由此降低了诸如发酵和精馏的区域中下游处理的成本。从后续或进一步的酶水解反应容器排出的完全酶水解化生物质产品不作为冷却液再循环;而将其用于进一步处理或作为最终产品。

[0035] 制备作为生物质的预处理的的结果的材料(预处理生物质)通常在约 100℃ 的温度。在添加酶前,为了建立适于激活酶并与预处理生物质反应的环境,预处理生物质的温度必须降低至约 30℃ 和 80℃ 之间、约 40℃ 至 60℃ 之间、约 45℃ 至 50℃。该示例实施方式使用快速酶水解,以在少于约六小时、少于约四小时、少于约三小时、少于约一小时的短时间段中获得液化材料。不是所有预处理方法都有利于使用本示例实施方式的快速酶水解液化方法,因此必须小心筛选预处理的方法或过程。引入示例实施方式的快速酶水解方法前,可能还有必要调节(减少或增加)固体浓度、以及调节预处理生物质的 pH。

[0036] 酶水解用于从预处理生物质制备单体糖。通常,促进所需酶反应的预处理生物质的条件是约 40℃ 至 60℃ 温度范围以及约 4 至 6.5 的 pH。酶水解反应吸热,并且随着冷却并 pH 控制的预处理生物质穿过至少第一酶水解反应容器,可引起冷却并 pH 控制的预处理生物质的少许冷却。通常在添加 pH 控制材料和如需要的诸如水的附加冷却液或其下游(虽然再循环的冷液化材料可与 pH 控制材料一起添加或甚至在添加 pH 控制材料后添加)、以及添加酶溶液的上游,从至少第一酶水解反应容器排出的部分液化材料被移出、冷却并再循环至热预处理生物质。在作为冷却液被添加前,被再循环的液化材料可使用新鲜冷水、或釜馏物、或制造厂的再循环过程液体作为冷却液,用间接(或直接)热交换冷却至再循环液化材料的较低温度至约 20℃ 至 40℃ 的范围,以制备冷液化材料。冷却的再循环冷液化材料比进入至少第一酶水解反应容器的流体低至少约 5℃、低至少约 10℃、低至少约 15℃、低至少约 20℃。确保进入至少第一酶水解反应容器的流的适宜温度,与仅使用水或来自制造厂的再循环过程液体相比,使用冷液化材料替代至少部分水或来自制造厂的再循环过程液体还提供获得进入至少第一酶水解反应容器的流较高固体浓度。进入至少第一酶水解反应容器的流的高固体总含量导致较高葡萄糖收率和浓度。

[0037] 再循环冷液化材料可在添加 pH 控制(通常为碱、但一些环境中可为酸)材料后、但添加酶的上游引入,但可与 pH 控制材料一起或甚至在 pH 控制材料前引入,预处理生物质的 pH 应在必需避免酶变性的范围中。在一些情况中,随着再循环冷液化材料或 pH 控制材

料可能需要引入附加冷却液（诸如冷水）。

[0038] 木质纤维素材料的酶水解具有挑战性，尤其是关于酶和木质纤维素材料（及其衍生物）间的相互作用，以及基于诸如浆料的预处理木质纤维素颗粒或纤维、单体/低聚混合物的物理性质、以及木质纤维素材料的这些流变学特性的挑战性。在酶添加前，通过将再循环酶水解反应器排出材料引入至热蒸汽爆破的木质纤维素材料中降低所需冷却液的总量、尤其是所需冷水的量是一项长期迫切需要。

[0039] 在很多包含预处理和酶水解步骤的生物质转化为糖的工业过程中，酶水解可在约 96 小时、约 48 小时或约 24 小时的时限以至少一步实施。要求以至少一步酶水解的一个示例实施方式（其中该至少一步制备快速酶水解液化材料）在约 0.5 至 6 小时的期间和其间的的所有子范围内作为预处理生物质冷却剂材料适于再循环以制备液化材料。在制备液化材料后酶水解继续。

[0040] 根据本示例性实施方式的冷液化材料的再循环降低作为冷却剂的水添加的需要，而使制备液化材料的初始快速酶水解相完成后，可实现酶水解的高固体浓度。现已发现：再循环冷却后的至少一些液化材料，作为至少一些预处理生物质的冷却液，在 72 小时的酶水解时刻比仅使用水作为预处理生物质冷却剂的传统系统提高至少 1% 的葡萄糖收率。该收率的提高取决于使用的预处理方法，并且已实现了比传统方法收率提高至少 5%。

[0041] 已设计出在进入至少第一酶水解反应容器前冷却和 pH 控制预处理生物质的设备、系统（包括工艺流程系统）和方法，其使用进一步处理该液化材料前从至少第一酶水解反应容器中提取的液化材料。液化材料被冷却并与预处理生物质混合。液化材料可在其从第一酶水解反应容器流出并在该材料流入后续、第二、或更多酶水解反应容器前被提取。

[0042] 即使生物质在诸如 0.5 至 6 小时（小于约六小时、小于约五小时、小于约四小时、小于约三小时、小于约二小时、小于约一小时）的相对短的周期被酶水解，液化材料被充分液化。液化材料具有低表观粘度，其可能与完全酶水解的生物质的表观粘度相似。为了本申请的目的，与液化材料的少于 30% 的糖收率相反，完全酶水解生物质具有高于 30% 的糖收率。较低表观粘度液化材料可被泵送穿过诸如直接热交换器的冷却装置，以制备冷液化材料并进入混合阶段。混合阶段可为连续混合装置。混合装置后的冷却并 pH 控制的预处理生物质的固体总含量（溶解加未溶解固体）可比混合器后流经输送系统的总质量大于约 30%、大于约 25%、大于约 20%、大于约 15%、大于约 10%。预处理和酶水解生物质以形成液化材料的方法可为连续方法，而不是分批或分批补料法。液化材料的制备后，后续或进一步的酶水解过程可为连续的或分批的。

[0043] 同样认为：方法内不同位置的、包括酶溶液（新鲜酶或先前不在方法中的酶）的多类型的酶的使用是有益的。例如，在第一酶水解反应容器前添加内切葡聚糖酶（攻击链的中心并将链破坏至较小聚合或低聚片段的酶）可能是有用的。在第一酶水解反应容器后，例如在进一步酶水解中，添加外切葡聚糖酶（攻击链的端部并破坏链以制成单体片段的酶）以继续酶水解可能是有益的。可能需要在在一个位置引入内切葡聚糖酶并在不同位置引入外切葡聚糖酶，由于在至少第一酶水解反应容器前两种酶均可能添加，可能发生任一种或二种酶在再循环冷却流中。

[0044] 已设计的方法包括：在生物质上实施预处理步骤以制备预处理生物质；控制预处理生物质的 pH 在约 4 至 6.5 间（或约 4.5 至 6.5 间），控制预处理生物质的 pH 在约 4 至

6.5 间（或约 4.5 至 6.5 间）可能要求用 pH 控制材料（通常为基于碱的化合物，但在一些环境中可为酸化合物，并且在其他环境中不添加 pH 控制材料）与预处理生物质混合直至预处理生物质的平均 pH 在从约 4 至约 6.5 或约 4.5 至 6.5 间；添加至少再循环冷液化材料（其中再循环冷液化材料是在至少第一容器中仅被部分酶水解并制备的）至预处理生物质以实现约 40℃至约 60℃间的预处理生物质平均温度，由此制备具有从约 10%至约 35%固体总浓度（与冷却并 pH 控制的预处理生物质的总重量相比的总固体的重量的 wt%）的冷却并 pH 控制的预处理生物质；输送冷却并 pH 控制的预处理生物质至至少第一容器；在向至少第一容器的输送的起始、或输送的中部或在输送的结束或其任意组合时，将至少第一部分酶溶液添加至冷却并 pH 控制的预处理生物质，以混合并将冷却并 pH 控制的预处理生物质从较高表观粘度向较低表观粘度转换，以产生大体上的液体材料，其中仅从添加至少第一部分酶溶液前直至从至少第一容器离开，冷却并 pH 控制的预处理生物质的温度保持在从约 40℃至 60℃、或约 45℃至 55℃的温度。

[0045] 在另一实施方式中，设计的方法包括：在生物质上实施预处理步骤以制备预处理生物质；控制预处理生物质的 pH 在约 4 至 6.5 间（或约 4.5 至 6.5 间），控制预处理生物质的 pH 在约 4 至 6.5 间（或约 4.5 至 6.5 间）可能要求用 pH 控制材料（通常为基于碱的化合物，但在一些环境中可为酸化合物，并且在一些环境中不添加 pH 控制材料）与预处理生物质混合直至预处理生物质的平均 pH 在从约 4 至约 6.5（或约 4.5 至 6.5），添加至少第一容器中制备的再循环冷液化材料至预处理生物质以实现约 40℃至约 60℃的预处理生物质平均温度，由此制备具有从约 10%至 35%固体总浓度（与冷却并 pH 控制的预处理生物质的总重量相比的总固体的重量的 wt%）的、冷却并 pH 至控制的生物质；输送冷却并 pH 控制的预处理生物质至至少第一容器；向冷却并 pH 控制的预处理生物质添加至少第一部分酶溶液至至少第一容器，其中至少第一容器可混合并将冷却并 pH 控制的预处理生物质从较高表观粘度向较低表观粘度转换，以产生大体上的液体材料，其中从仅添加至少第一部分酶溶液前直至从至少第一容器离开，冷却并 pH 控制的预处理生物质的温度保持在从约 40℃至 60℃、或约 45℃至 55℃的温度。

[0046] 在另一种实施方式中，在向至少第一容器的输送的起始、或输送的中部或在输送的结束或其任意组合时，将至少第一部分酶溶液添加至冷却并 pH 控制的预处理生物质，以混合并将冷却并 pH 控制的预处理生物质从较高表观粘度向较低表观粘度转换，以产生大体上的液体材料，其中仅从添加至少第一部分酶溶液前直至从至少第一容器离开，冷却并 pH 控制的预处理生物质的温度保持在从约 40℃至 60℃、或约 45℃至 55℃的温度。

[0047] 进一步的实施方式可经正排量泵输送冷却并 pH 控制的预处理生物质至混合器；在混合器中以从约 400 至 4,000rpm 的速率用约 0.05 至 200 秒混合冷却并 pH 控制的预处理生物质，其中在所述混合期间添加第一部分酶溶液；输送冷却并 pH 控制的预处理生物质至至少第一酶水解反应容器，其中可添加第二部分酶溶液，以将材料从较高表观粘度向较低表观粘度转换，以产生大体上的液体材料，其中从仅添加至少第一部分酶溶液前直至从至少第一酶水解反应容器离开，冷却并 pH 控制的预处理生物质的温度保持在从约 40℃至 60℃、或约 45℃至 55℃的温度。

[0048] 在还有另一实施方式中，在向至少第一容器的输送的起始、或输送的中部或在输送的结束或其任意组合时，将至少第一部分酶溶液添加至冷却并 pH 控制的预处理生物质，

其中第一容器是以从约 400 至 4,000rpm 的速率用约 0.05 至 200 秒的混合器;将冷却并 pH 控制的预处理生物质从第一容器输送至第二容器,第二容器为至少第一酶水解反应容器,其中可添加第二部分酶溶液,以将材料从较高表观粘度向较低表观粘度转换,以产生大体上的液体材料,其中从仅添加至少第一部分酶溶液前直至从至少第一酶水解反应容器离开,冷却并 pH 控制的预处理生物质的温度保持在从约 40℃至 60℃、或约 45℃至 55℃的温度。

[0049] 一个其他实施方式包括:在向至少第一容器的输送的起始、或输送的中部或在输送的结束或其任意组合时,将至少第一部分酶溶液添加至冷却并 pH 控制的预处理生物质,其中第一容器是以从约 400 至 4,000rpm 的速率用约 0.05 至 200 秒的混合器;其中向混合器添加第二部分酶溶液;将冷却并 pH 控制材料从第一容器(混合器)输送至第二容器,第二容器为至少第一酶水解反应容器,以将材料从较高表观粘度向较低表观粘度转换,以产生大体上的液体材料,其中从仅添加至少第一部分酶溶液前直至从至少第一酶水解反应容器离开,冷却并 pH 控制的预处理生物质的温度保持在从约 40℃至 60℃、或约 45℃至 55℃的温度。

[0050] 此外,另一实施方式提供在第一容器前不添加酶溶液,第一容器是混合器,酶溶液可在混合器处添加,从混合器输送至第二容器,其中第二容器是至少第一酶水解反应容器,以混合并将冷却并 pH 控制的预处理生物质从较高表观粘度向较低表观粘度转换,以产生大体上的液体材料,其中从仅添加酶溶液前直至从至少第一酶水解反应容器离开,冷却并 pH 控制的预处理生物质的温度保持在从约 40℃至 60℃、或约 45℃至 55℃的温度。

[0051] 另一种实施方式提供在第一容器前不添加酶溶液,第一容器是混合器,向混合器添加至少部分酶溶液;从混合器输送至第二容器,第二容器是至少酶水解第一反应容器;在输送中或向至少第一酶水解反应容器添加至少第二部分酶溶液,以混合并将冷却并 pH 控制的预处理生物质从较高表观粘度向较低表观粘度转换,以产生大体上的液体材料,其中从仅添加酶溶液前直至从至少第一酶水解反应容器离开,冷却并 pH 控制的预处理生物质的温度保持在从约 40℃至 60℃、或约 45℃至 55℃的温度。

[0052] 使用至少一个输送机可完成预处理生物质向至少第一容器的输送,其中来自至少第一酶水解反应容器的再循环冷液化材料和 pH 控制材料(通常为基于碱的化合物,但在一些环境中可为酸化合物,并且在一些环境中不添加 pH 控制材料)添加至至少一个输送机,直至预处理生物质的平均 pH 为从约 4 至 6.5(或约 4.5 至 6.5),以及预处理生物质的平均温度为从 40℃至 60℃,并且冷却并 pH 控制的预处理生物质具有从约 10 至 35%的固体总浓度(与冷却并 pH 控制的预处理生物质的总重量相比的总固体的重量的 wt%);在至少一个输送机中向冷却并 pH 控制的预处理生物质添加第一部分酶溶液,其中从至少一个输送机内部多于一个的位置向输送机添加酶;输送冷却并 pH 控制的预处理生物质至第一容器。

[0053] 向至少第一容器输送预处理生物质还可包含多个(两个或更多)输送机,并且再循环冷液化材料和 pH 控制材料(如需要)在第一输送机处添加,并且酶溶液可在进入至少第一容器前的多个输送机的任意处添加。

[0054] 另一种实施方式允许多个输送机内部的多个位置添加酶溶液。

[0055] 进一步方法包括:发生在第二个多个输送机中向冷却并 pH 控制的预处理生物质添加第一部分酶溶液的步骤,其中从第二个多个输送机内部的多于一个的位置向第二个多

个输送机添加酶。

[0056] 至少一个酶水解反应容器可为连续酶水解反应器, 以将材料从较高表观粘度向较低表观粘度转换, 以产生大体上的液体材料, 其中从仅添加第一部分酶溶液前直至从至少第一酶水解反应容器离开, 冷却并 pH 控制的预处理生物质的温度保持在从约 40℃ 至 60℃、或约 45℃ 至 55℃。

[0057] 在一些示例性实施方式中, 只有冷却并 pH 控制的预处理生物质输送至第一容器, 第一容器为混合器且经正排量泵输送, 酶可在单一位置添加。该酶的单一添加可为任何位置, 其中再循环冷液化材料添加在添加 pH 控制材料 (如需要) 前或同时以及随着 pH 控制材料一起添加或不添加的冷水时。

[0058] 至少一些实施方式的混合器可为流体化混合器。在至少一些实施方式中, 混合器少于约 200 秒、少于 0.5 秒以及二者期间所有的点的保持时间。在至少一些实施方式中, 混合器的速率大于约 400 转/分 (rpm) 并小于约 4,000rpm。

[0059] 混合可能发生在混合阶段或第一容器的混合器以及至少第一酶水解反应容器内部。混合阶段或第一容器的混合器可以是高剪切混合器, 而至少第一酶水解反应容器中的混合可来自慢动混合器。

[0060] 已设计的处理生物质的附加方法包括: 在至少约 100℃ 的温度预处理生物质; 使用冷液化材料和 pH 控制材料的连续流冷却并控制该预处理生物质的温度至不大于约 80℃ 或不大于约 50℃ 以及约 1 至 6 间的 pH; 使用酶、酵母、嗜热菌或嗜常温菌或其他生物催化剂的至少一个酶水解冷却的预处理生物质以产生液化材料的步骤; 提取和再循环酶水解步骤中由冷却的预处理生物质制备的液化材料的连续流。

[0061] 酶水解步骤可包括: 在第一酶水解反应容器中酶水解冷却的预处理生物质以制备液化材料、以及在其后的第二或多个酶水解反应容器中酶水解冷却的预处理生物质, 以及发生在第一和第二酶水解反应容器间或第一酶水解反应容器排出处的液化材料的连续流的提取。

[0062] 在另一示例实施方式中, 已设计出的工序流程系统包括: 预处理反应容器, 配置为在至少约 100℃ 的温度下预处理生物质; 冷却装置, 配置为冷却预处理生物质的连续流至不大于约 80℃ 或不大于约 50℃ 的温度, 其中冷却装置使用冷液化材料的连续流; pH 控制装置, 配置为向预处理生物质添加 pH 控制材料; 第一酶水解反应容器, 配置为使用酶、酵母、嗜热菌、嗜常温菌、或其他生物催化剂的至少之一酶水解冷却的预处理生物质以制备液化材料; 进一步或后续多个酶水解反应容器, 配置为使用酶、酵母、嗜热菌、嗜常温菌、或其他生物催化剂的至少之一酶水解第一酶水解反应容器中制备的液化材料, 其中进一步酶水解反应容器结合接收至少部分第一酶水解反应容器排出的液化材料; 以及泵, 配置为向冷却装置泵送部分液化材料。

附图说明

[0063] 图 1 描述用于预处理生物质、冷却预处理生物质和酶水解冷却并预处理的生物质的示例性现有技术系统的工艺流程图。

[0064] 图 2 描述用于预处理生物质、冷却预处理生物质和酶水解冷却并预处理的生物质的新型系统的工艺流程图。

[0065] 图 3 描述了为了使用用于冷却的再循环液化材料制备单体糖或其他有用副产品,在酶水解反应中将木质纤维素材料与一种或多种酶或含酶溶液混合的全过程的工艺流程图。

[0066] 图 4 描述了为了使用用于冷却的再循环液化材料制备单体糖或其他有用副产品,在酶水解反应中使用单独酶添加将木质纤维素材料与一种或多种酶或含酶溶液混合的全过程的工艺流程图。

[0067] 图 5 描述了为了在添加 pH 控制液后使用用于冷却的再循环液化材料制备单体糖或其他有用副产品,在酶水解反应中将木质纤维素材料与一种或多种酶或含酶溶液混合的全过程的工艺流程图。

[0068] 图 6 描述预处理甘蔗渣的糖化期间示出粘度测量装置的表观粘度比 rpm 的粘度分布图的线性图表。

[0069] 图 7 描述预处理甘蔗渣的糖化期间示出粘度测量装置的表观粘度比 rpm 的粘度分布图的柱状图。

[0070] 图 8 描述通过单次与再循环液化材料作为冷却剂相比的试验 1 的葡聚糖向葡萄糖转化的线性图表。

[0071] 图 9 描述通过单次与再循环液化材料作为冷却剂相比的试验 1 的葡聚糖向葡萄糖转化的柱状图。

[0072] 图 10 描述通过单次与再循环液化材料作为冷却剂相比的试验 2 的葡聚糖向葡萄糖转化的线性图表。

[0073] 图 11 描述通过单次与再循环液化材料作为冷却剂相比的试验 2 的葡聚糖向葡萄糖转化的柱状图。

具体实施方式

[0074] 本文中描述的示例性方法和过程可应用于酶水解预处理的生物质以诸如制备单体糖。这些方法和过程可用于从包括,但不限于,木材、浆料、纤维、农业废料、再生纤维等源自、制备或提取简单化合物用于包括乙醇的燃料的生产和其他应用。相似地,描述的方法和过程可体现为在诸如木质纤维素材料(生物质)的含纤维素材料中提取化合物的单体。酶水解可包括,但不限于,以下一种或多种材料的使用:酶、酵母、嗜热菌、嗜常温菌或其他生物催化剂。

[0075] 图 1 示出以五十吨(干基)每小时的速率处理生物质的传统连续系统的工艺流程图。生物质在预处理容器 110 中被预处理。在该过程中,生物质在诸如大于 100℃ 的高温以及酸性环境预处理。还可使用包括,但不限于,蒸汽爆破或铵水解或石灰水解的其他预处理过程。预处理生物质 111 可以以 166 立方米每小时(m^3/h)(对于该实施例,使用 25% 的固体总含量)、生物质固体 25% 至 50% 的固体总含量(基于供给至预处理反应容器的生物质)、并在至少 100℃ 温度从预处理容器 110 中排出。生物质处理过程的固体总含量可为 25% 至 50%。

[0076] 预处理生物质 111 经常过酸并过热而不能进行酶水解处理,否则易受其影响。生物质的预处理条件通常与酶水解的条件不同。酶水解一般发生在具有 pH 范围为约 4 至 6.5 和诸如约 50℃ 至 55℃ 温度的环境中。其他温度范围可用于酶水解。基于酵母的酶反应可

发生在例如约 28℃至 40℃的范围中、基于嗜热菌的酶水解可发生在高约 80℃的温度、以及基于嗜常温菌的酶水解可发生在约 20℃和约 45℃间的温度。诸如混合容器的混合阶段 112 用于增加 pH 并冷却预处理生物质 111。诸如氨、石灰或其他基于碱土金属的氢氧化物或碳酸盐的适当的碱 114(该实施例中使用的作为预处理条件的碱是酸性的)在混合阶段 112 期间添加,以调整预处理生物质 111 的 pH 至适于酶水解的水平。

[0077] 在混合阶段 112 中经导管 116 向预处理生物质 111 添加冷却液。冷却液通常为水、釜馏物或来自制造厂的其他合适的液体。建议使用完全酶水解化的生物质产品 121。典型地,在预处理和酶水解后,生物质具有至少 30%的单体糖收率,并从大型酶水解反应容器 118 中排出。完全酶水解化的生物质 121 可被分离,一部分经导管 123、通过泵 120 被泵送穿过冷却阶段 122 并经导管 116 至混合阶段 112。

[0078] 在混合阶段 112 中,使用分批模式混合容器以将预处理生物质 111 转化为适于酶水解的条件。分批模式通常包含诸如蒸馏器或其他反应容器的、为较大下游容器(未示出)加料的多个较小混合容器。分批处理增加混合阶段 112 容器中所需的体积,以调节用于混合阶段 112 容器的每个循环的填充和排空部分。

[0079] 酶水解是通常需要很多小时来完成的过程。大型酶水解反应容器 118 或容器集中的保持期可以为约 24 至 72 小时或更长。完全酶水解化的生物质产品 121 从酶水解反应容器 118 排出,并且用作制成的单体糖溶液 119。基于较长的酶水解法周期,诸如槽的大型酶水解反应容器 118 的体积可例如大至约 37,000m³。传统系统的酶水解容器要求的高体积容量、大尺寸可导致被处理的生物质材料的限制或酶水解系统的成本增加。

[0080] 用于酶水解的传统大型酶水解反应容器 118 趋向于远大于用于预处理生物质的相应预处理容器 110。由于预处理期通常短于酶水解的处理周期,预处理容器 110 较小。

[0081] 如图 1 中所示,已知使用在先完全酶水解化的生物质 121 作为冷却液,以替代整体或部分的水 130 来维持混合阶段 112 中的预处理生物质 111 的高浓度。完全酶水解化的生物质产品 121 已被完全水解化(从预处理过程和酶水解中)并可被用作制成的单体糖溶液 119。完全酶水解化的生物质产品 121 作为冷却液的使用避免了添加冷却水 130 的过度稀释。完全酶水解化的生物质产品 121 作为冷却液的使用增加了诸如槽的大型酶水解反应容器 118 的需要的体积。大型酶水解反应容器 118 需要调节诸如 24 至 72 小时或更长的停留时间,需要用于来自预处理容器 110 的、主要由聚合纤维素和半纤维素组成的预处理生物质 111 向单体糖溶液 119 的适当的转化。

[0082] 已知其他可用于冷却预处理生物质 111 的装置(例如,冷却气或冷却套管输送系统),但可能不适于所有处理流系统。由于预处理生物质 111 的细小粒径,冷却气常常不能容易地渗透预处理生物质 111。由于例如泥浆型稠度的高粘性预处理生物质 111 不能很容易地流经热交换器的通道,间接热交换往往不合适。预处理容器 110 和大型酶水解反应容器 118 间的冷却套管输送系统可被用于冷却预处理生物质 111。然而,基于冷却套管输送系统的大直径管中的小面积比体积比率以及预处理生物质 111 和管表面间的不良接触,冷却套管输送系统中实现的热传递的量可能不足以冷却预处理生物质 111 至适于酶水解的温度。不良热传输可能因此导致非常大且昂贵的间接冷却系统的需求。

[0083] 图 2 描述以约 50 吨(干基)每小时的速率处理生物质的新型系统的工艺流程图。系统与图 1 中示出的系统相似,并且使用共同的附图标记以表示相同的过程结果和步骤。

生物质以诸如大于约 100℃ 的温度以及酸性环境中在预处理容器 110 中预处理。预处理生物质 111 可从预处理容器 110 以约 166 立方米每小时 (m³/h) 的速率排出。

[0084] 混合阶段 112 可为诸如混合槽或螺旋输送机的连续流混合装置。诸如氨、石灰或其他基于碱土金属的氢氧化物或碳酸盐的适当的碱 114 在混合阶段 112 期间添加,以控制(提高或降低)预处理生物物质的 pH 至适于酶水解的水平。

[0085] 在混合阶段 112 中添加冷却液并经导管 116 添加至向预处理生物质中。冷却液是从第一酶水解反应容器 126 排出的液化材料(部分酶水解的生物质材料)131。液化材料 131 穿过导管 123 并通过泵 120 被泵送穿过冷却阶段 122 并经导管 116 至混合阶段 112。冷却阶段 122 可为诸如热交换器或围绕用于部分酶水解生物物质的传输导管的冷却套管的冷却装置。冷却阶段可降低液化材料的温度至约 50℃ 至 30℃,由此制备冷液化材料。

[0086] 第一酶水解反应容器 126 可为相对小的容器,例如具有约 1,550m³的体积、或约 750 至 500m³范围内的体积。容器 126 可为圆锥形,在容器窄端具有上部入口。在容器的上游(上部)区中,混合臂可能相对短,并且在容器下游(下部)区相对长。第一酶水解反应容器 126 的上部区适于处理高表观粘度预处理生物质 111,预处理生物质 111 通常为细颗粒固体-水混合物或非常高表观粘度泥浆型物质。在第一酶水解反应容器 126 中的酶水解期间,预处理生物质 111 中固体被转化为具有相对低表观粘度的液体。基于低表观粘度,驱动第一酶水解反应容器 126 的下部区中长混合臂需要的扭矩可能大体上类似于驱动第一酶水解反应容器 126 的上部区中穿过更粘的冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 的短混合臂需要的扭矩。

[0087] 冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 在第一酶水解反应容器 126 中可具有诸如约 0.5 至 6.0 小时的相对短的保持期。在第一酶水解反应容器 126 中,从冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 至液化材料 131 中的从纤维素向糖的固体部分转化需要的保持期可能是少于约 6 小时、以及可以小于 3 小时或小于 2 小时。在诸如约 6 至 0.5 小时时间的短保持期的结尾,冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 的酶水解并未完成,即,并未制成完全酶水解生物质。

[0088] 由于冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 的长链聚合物切断至较短分子,第一酶水解反应容器 126 中酶水解过程减小冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 的表观粘度。因为其大体为液体并具有低表观粘度(相对于预处理生物质),所以液化材料 131 可被分离,并且至少一部分经导管 123 并可通过泵 120 被连续泵送穿过冷却阶段 122 并经导管 116 至混合阶段 112。

[0089] 混合阶段 112 可以是连续过程。在连续过程中,从第一酶水解反应容器 126 排出的液化材料 131 的连续流经泵 120 被泵送穿过诸如间接冷却装置或带有冷却套管(冷液化材料制备的位置)的导管的冷却阶段 122,并流入混合阶段 112 内部的诸如螺旋输送机和混合器的混合装置中。管理流经导管 123 进入冷却阶段 122 的部分液化材料 131 的速率,以控制进入上部入口至第一酶水解反应容器 126 的预处理生物质 111 和冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 的混合物的温度。此外,可添加碱材料 114 以控制诸如提高预处理生物质 111 和液化材料 131 的混合物的 pH,并且可添加用于冷却的附加水 130。

[0090] 没有转移以冷却预处理生物质 111 的部分液化材料 131 经导管 132 流至第二酶水解反应容器 128。部分液化材料 131 向第二酶水解反应容器 128 的输送可通过泵(未示出)

进行。第二酶水解反应容器 128 可为诸如圆柱容器的传统槽,并且具有与第一酶水解反应容器 126 (第一酶水解反应容器 126 可具有约 $1,550\text{m}^3$ 的体积) 不同的体积 (例如,第二酶水解反应容器可需要约 $11,500\text{m}^3$ 的体积)。因为部分液化材料 131 用于冷却预处理生物质 111,所以第二酶水解反应容器 128 所需的容量不需如图 1 的传统系统的单一酶水解反应容器 128 的大。第二酶水解反应容器 128 可以连续或分批模式下操作。第二酶水解反应容器 128 中完成酶水解的周期可相对长,例如约 21 至 69 小时或更长。第一酶水解反应容器 126 和第二酶水解反应容器 128 中发生的酶水解的组合周期可类似于诸如图 1 中示出的过程中传统酶水解周期,示例性实施方式 (图 2) 的第一酶水解反应容器 126 和第二酶水解反应容器 128 的总体积可显著小于图 1 的传统系统的 $37,000\text{m}^3$, 约为 $13,050\text{m}^3$ 。传统系统 (图 1) 和示例性实施方式 (图 2) 系统间用于酶水解的总容积的减小是显著的,并导致了大量设备成本节约。

[0091] 如前所述,第一和第二酶水解反应容器 126、128 的结合体积可显著小于诸如图 1 中示出的酶水解反应容器的体积。通过与水 130 一同使用液化材料 131 (部分酶水解生物质) 以冷却并调整预处理生物质 111 的固体浓度并使用混合和酶水解的连续处理法,图 2 中所示过程中示出的混合阶段 112 和酶水解反应容器 126、128 需要的体积与图 1 中示出的过程所需的体积相比显著减少。

[0092] 使用共同的附图标记表示图 1 和图 2 中示出的共同过程结构和步骤,图 3 中示出用于预处理生物质与酶混合的示例性实施方式。预处理木质纤维素生物质 9 进入缓冲槽 110 (缓冲槽 110 可为旋流器或其他容器),在一些实施方式中预处理木质纤维素生物质 9 作为浆料进入缓冲槽 110 并作为预处理生物质 111 离开缓冲槽 110,在某示例实施方式中,预处理生物质 111 从缓冲槽 110 输送至第一输送机 12。预处理木质纤维素生物质 9 可具有大于约 $10,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的表观粘度、或大于约 $15,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的表观粘度,或者在其他示例实施方式中,大于约 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或甚至约 $25,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的表观粘度。缓冲槽 110 中预处理木质纤维素生物质 9 可为约 100°C 温度 (约 100°C 的 15°C 内),可为按重量计 40% 的固体以及可具有约 1 至 4 的 pH。预处理生物质 111 从缓冲槽 110 输送至第一输送机 12。第一输送机 12 可为螺旋体、或尤其是“冷却和 pH 控制螺旋体”。在某些实施例中,如上所述,该第一输送机 12 中,预处理生物质 111 的温度和 pH 可改变,由此使用于酶的条件更理想。在某些示例实施方式中,预处理生物质 111 的温度降低,且 pH 升高。液化材料 131 离开第一酶水解反应容器 126 排出装置 38,并且被分为再循环至缓冲槽 110 和 / 或第一输送机 12 的第一液化材料部分 38' 以及送至泵 21 的第二液化材料部分 38''。第一液化材料部分 38' 在冷却器 8 中冷却以制备冷却第一液化材料部分 40。来自缓冲槽 110 的、第一输送机 12 中的预处理生物质 111 的温度可通过添加再循环液化材料 131、特别是冷却第一液化材料部分 40 降低。然而,这仅是举例说明,而根据预处理期间或之后的混合物的 pH 或温度,可能并不总这种情况。

[0093] 从第一酶水解反应容器 126 排出的液化材料 131 经排出装置 38 在约 40°C 至 55°C 的温度下排出。经装置 38 排出的部分液化材料 131 可经导管 39' 再循环至缓冲槽 110 和 / 或经导管 39 再循环至第一输送机 12。为了冷却从反应器排出装置 38 再循环的第一液化材料部分 38', 可使用冷却器 8 (诸如间接热交换器或其他恰当装置) 降低再循环第一液化材料部分 38' 的温度至约 20°C 至 40°C 间,使用冷水或其他合适的冷却液产生冷却第一液

化材料部分 40。

[0094] 在某些示例实施方式中,在第一输送机 12 中,为了控制预处理生物质 111 的温度、或固体总稠度或温度以使这些值落入酶水解需要的范围内,可向预处理生物质 111 添加诸如碱化合物或酸化合物(如必要)的 pH 控制材料 3、或诸如再循环冷却第一液化材料部分 40 和 / 或冷却液 5(诸如冷水、釜馏物或制造厂的过程液体)的变温材料(经导管 39)。诸如温度和 / 或 pH 传感器的传感器 11 可监控第一输送机 12 排出的冷却并 pH 控制的预处理生物质 134,并提供用于控制加料进入第一输送机 12 的预处理生物质 111 的 pH 和温度的数据。

[0095] 在某些实施例中,至少部分再循环冷却第一液化材料 40 可经导管 39' 添加至缓冲槽 110,并且可为基于碱化合物(或者如必须,为酸性化合物)的 pH 控制材料 3 带有或不带经导管 39 添加的附加再循环冷却第一液化材料 40 进入预处理生物质 111。

[0096] 在某些实施例中,再循环冷却第一液化材料 40 可经导管 39' 添加至缓冲槽 110,并且可为基于碱化合物(或视情况,要求为酸性化合物)的、带有诸如冷水、釜馏物或来自制造厂的过程流的冷却液 5 的 pH 控制材料 3 可添加至预处理生物质 111。

[0097] 在其他示例实施方式中,如果预处理生物质 111 的 pH 过高,为了控制预处理生物质 111 的 pH 使得这些值落入上述范围内,可添加包括酸性化合物的 pH 控制材料 3。在进一步示例实施方式中,第一输送机 12 中,预处理生物质 111 的固体总浓度按重量计降低至约 10 至 30%、或至约 15 至 30%、或至约 18 至 25%。

[0098] 通过在第一输送机 12 中添加诸如碱化合物的 pH 控制材料 3 和经导管 39' 和 / 或 39 和 / 或诸如再循环冷却第一液化材料 40 和冷却液 5 的变温材料,改变预处理生物质 111 的 pH、或温度、或固体总浓度以使其落入酶性能更理想或所需的范围后,冷却并 pH 控制预处理生物质 134 可输送至也可为螺旋输送机的第二输送机 14。在该第二输送机 14 中,酶溶液 7 的酶溶液第一部分 7' 可在第二输送机 14 中喷涂、否则结合冷却并 pH 控制预处理生物质 134。在一些情况中,酶溶液第一部分 7' 可经喷雾嘴 15 在第二输送机 14 中喷涂,以均匀分布整个第二输送机 14。在其他示例实施方式中,酶溶液第一部分 7' 可经轴入口 13(可在第二输送机 14 的两端)、或位于第二输送机 14 上各种不规则空间位置的入口添加至冷却并 pH 控制预处理生物质 134。

[0099] 添加酶溶液第一部分 7' 至浆料 150 后,(浆料具有冷却并 pH 控制预处理生物质 134 并包括酶溶液第一部分 7') 可被输送至容器 16。在某些示例实施方式中,浆料 150 将停留在容器 16 中直至用于保持处理步骤的更多浆料 150 添加至容器 16。容器 16 可为缓冲槽。在其他示例实施方式中,浆料 150 可从第二输送机 14 直接输送至混合器 18,而不进入容器 16。在一些实施方式中,混合器 18 可为流体化混合器。在一些情况下,正排量泵 17' 可用于将浆料 150 经管 23 从容器 16 输送至混合器 18。正排量泵 17' 可为中稠度正排量泵。可选地,正排量泵 17' 可在从第二输送机 14 延伸至混合器 18 的管 23 中。

[0100] 在某些示例实施方式中,当浆料 150 输送至混合器 18,浆料 150 具有低至约 2,000mPa·s 至 3,000mPa·s 的表观粘度。

[0101] 混合器 18 可为中粘度混合器。酶溶液第二部分 7'' 可添加至带有浆料 150 的混合器 18。或者,一旦浆料 150 输送至混合器 18,浆料 150 可被混合,并且此后酶溶液第二部分 7'' 可添加至浆料 150。在一些情况中,酶溶液第二部分 7'' 可在混合浆料 150 和酶溶液第二

部分 7”前添加。在其他示例实施方式中,酶溶液第二部分 7”可在混合开始的同时、或之后添加。在进一步示例实施方式中,酶溶液第二部分 7”可在浆料 150 添加至混合器 18 的同时添加至混合器 18,以使混合开始前浆料 150 和酶溶液第二部分 7”均存在。

[0102] 在一个示例实施方式中,在混合器 18 以诸如约 200 至 6,000rpm(转每分)、约 300 至 5,000rpm、和约 400 至 4,000rpm 的速率范围的转速下运行时,酶溶液第二部分 7”和浆料 150 大致同时添加至混合器 18。浆料 150 和酶溶液第二部分 7”可混合诸如约 0.05 至 500 秒、约 0.1 至 300 秒、和约 0.1 至 100 秒的周期范围的一定预设周期。以此方式以及上述速率在混合器 18 中混合的浆料 150 和酶溶液第二部分 7”可在酶溶液 7 的酶不显著降解或变性下,有利地导致浆料 150 中木质纤维素颗粒和聚合糖通过酶的更快消解。

[0103] 在酶溶液第一部分 7’和酶溶液第二部分 7”均混合至浆料 150 中后,然后浆料 150 可被输送(诸如泵送)至另一容器,第一酶水解反应容器 126。第一酶水解反应容器 126 可为高稠度反应器或混合器。第一酶水解反应容器 126 可进行从很粘的材料向较小粘性材料或在某些示例实施方式中甚至向液体的更顺利的转化。

[0104] 在一些实施方式中,混合器 18 和第一酶水解反应容器 126 可为设备的单件(诸如未示出的混合器/反应器),使得提供液化材料的混合和酶水解的功能在设备的单件中实施。

[0105] 任何酶溶液 7 添加至冷却并 pH 控制预处理生物质 134 前,输送设备的不仅限于螺旋输送机或多重螺旋输送机的单块中还可能发生输送、冷却和 pH 控制的功能。在一些实施方式中,在混合器 18 和第一酶水解反应容器 126 或结合的单一混合器/反应器设备前,酶溶液 7 的添加可仅在冷却并 pH 控制预处理生物质 134 的输送期间进行。在其他另外实施方式中,仅在混合器 18 或仅第一酶水解反应容器 126 或在结合的单一混合器/反应器设备添加酶溶液。

[0106] 再循环回路使用经反应器排出装置 38 排出的液化材料 131 制成。液化材料 131 可被分为至少两部分,一部分 38”(第二液化材料部分 38”)传送至液化材料泵 21 用于进一步操作,以及另一部分 38'''(第一液化材料部分 38''')传送至冷却器 8,在此被冷却并再循环至预处理容器 110 和/或第一输送机 12 或其他根据要求注入酶溶液 7 和 pH 控制材料 3 前的适宜位置。

[0107] 如图 3 中所示,浆料 150 变成从第一酶水解反应容器 126 中经反应器排出装置 38 排出的液化材料 131 前,可使用液化材料泵 21 输送第二液化材料部分 38”至至少一个第二酶水解反应容器 128’(128”、128’’),其在某些示例实施方式中可发生进一步液化或进一步酶水解。在某些示例实施方式中,用于输送第二液化材料部分 38”至第二酶水解反应容器 128’、128”、128’’的液化材料泵 21 可为离心或正排量泵。在进一步示例实施方式中,至少一个第二酶水解反应容器 128’(128”、128’’)可为单一的第二酶水解反应容器。在一些情况中,大体完成酶水解可发生在一个或多个、每个带有旋转混合装置的第二酶水解反应容器 128’、128”、128’’中。从第二酶水解反应容器 128’、128”、128’’排出的产品 119 可为完全酶水解生物质的流。

[0108] 在某些示例实施方式中,酶水解过程的产品 119 可包括诸如单体糖的糖,并可通过产品泵 46 泵送以用于广泛的各个领域或用途。产品泵 46 可为正排量泵。产品 119 可被用于制备乙醇、或其他任何增值化学品。

[0109] 图 4(与图 1 至 3 共同的设备和流使用相同附图标记)示出替代实施方式,其中经导管 7''' 单一添加酶溶液 7 穿过混合器 8,而不在第二输送机 14 处添加酶溶液 7。在这种情况下,可能不需第二输送机 14。酶溶液部分 7 可添加至带有冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 的混合器 18。或者,一旦冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 输送至混合器 18,冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 可被混合,且其后酶溶液 7 可被添加至冷却并 pH 控制的预处理生物质 134。在一些情况中,酶溶液 7 可在混合冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 和酶溶液 7 前添加。在其他示例实施方式中,酶溶液 7 可在混合开始的同时、或之后添加。在进一步示例实施方式中,酶溶液 7 可在冷却并 pH 控制的预处理生物质 134 添加至混合器 18 的同时添加至混合器 18,以使混合开始前二者均存在。

[0110] 图 5 示出 pH 控制发生在添加来自酶水解反应器的液化材料前的蒸汽爆破的生物质酶水解方法 300 的附加实施方式。

[0111] 热预处理给料 301- 蒸汽爆破的木质纤维素材料(生物质)通常在大于约 60℃ 的温度供给至缓冲槽 302。通过添加冷却材料 312 完成给料 301 的部分温度调节和 pH 控制。冷却材料 312 可为水、或来自过程内部别处的添加 pH 控制液 309 并可经热交换器或冷却器 308 冷却的滤液 311。材料从缓冲槽 302 供给至酶水解供给装置 303,其中至少部分酶水解连续反应器排出物 305 经导管 306 和冷却器 307 供给至酶水解供给装置 303,以制备冷却反应器给料 315。冷却反应器给料 315 输送至混合器 313,其中酶溶液经导管 314 添加在第一酶混合器 313 或第一酶混合器 313 前,以制备用于在至少一个连续酶水解反应器 304 中处理和 / 或附加酶水解反应器、连续或分批反应器中的进一步处理的冷却反应器给料和酶的混合物 316。来自连续酶水解反应器 304 的部分酶水解连续反应器排出物 305 供给至用于进一步或后续酶水解的其他过程设备。

[0112] 本文中描述的以下系统为连续流系统。

[0113] 虽然整个酶水解过程中给料 301 的温度或 pH 轻微波动,但在某些示例实施方式中,为了增加酶活性,温度保持在约 40℃ 至 55℃ 下(或约 50℃ 下),并且 pH 保持在约 4 至 6.5(或约 4.5 至 6.5)的范围中是有益的。

[0114] 图 6 是示出粘度测试装置中预处理生物质(该例中为甘蔗渣)的表观粘度比混合作用的 rpm 间的关系的线性图表。表观粘度材料中使用的 rpm 对测量非常重要。在本申请中,表观粘度测量使用广泛接受的带有圆柱轴的布氏粘度计,特别是具有 4 轴并可在 0.1 至 200 转每分(rpm)的速率下操作的 LV DV-III+。用于本文中描述的目的报告的表观粘度的测量在 20rpm 的速率下获得。

[0115] 图 7 示出酶水解处理相期间各时期的表观粘度,用于本研究的生物质还是甘蔗渣。预处理甘蔗渣在一至三小时的期间不包括任何再循环液化材料。第一酶水解反应容器具有连续操作的三小时保持时间,因此在第一酶水解反应容器的启动时添加的材料在第一酶水解反应容器内保持三小时,并可被认为是对照样品。对于第一个三小时操作期间的预处理甘蔗渣,仅添加作为冷却剂材料的冷水。

[0116] 在一小时时表观粘度大于约 3,000mPa·s,三小时后,表观粘度保持在大于约 1,000mPa·s,并且酶水解反应容器排出的液化材料适于用作冷却剂,作为冷却剂前,如必要,液化材料被冷却至冷却剂所需温度。三小时连续操作(第一个三小时被认为是对照样品)后,酶水解反应容器制备并排出的液化材料用作供给酶水解反应容器的预处理甘蔗渣

的冷却剂。再循环液化材料冷却的预处理甘蔗渣的表观粘度在 3.1 小时取样。在第一个 3 小时操作中,由于用作冷却剂的再循环液化材料中固体含量高于水作为唯一冷却剂的固含量,表观粘度发生上升。随着操作继续至六小时,预处理甘蔗渣的酶水解也继续制备液化材料。六小时点后取出液化材料的样品,并且表观粘度应为约 1,000mPa·s。3.1 小时至六小时的冷却液从全部水变为至少部分冷却液为液化材料的时间段说明再循环液化材料的影响。在该评估中,液化材料比非液化材料比率的比例为 2.2。如图 7 中所示,三小时点(测试的对照部分)的表观粘度高于六小时点的表观粘度,确认了再循环液化材料作为至少部分冷却液的使用是有益于该方法的。

[0117] 图 8 示出酶水解发生时随时间葡聚糖(纤维素)向葡萄糖转化(收率百分比)的线性图表。需要在过程随着时间、特别是第一个 72 小时点中具有高转化、高葡萄糖收率百分比。大部分酶水解的工业操作限制接触酶的总保持时间约为 72 小时。如图 8 中所示,与仅水用作冷却液的对照相比,当液化材料为再循环的并用作至少部分冷却液时葡萄糖收率百分比更高。

[0118] 图 9 示出相应于图 8 的柱形图和收率表。该图和葡萄糖收率数据(对照比上述再循环案例)示出随时间紧密追踪约第一个 6 小时的葡萄糖收率,但在生物质的工业酶水解通常认为结束的约 72 小时处,使用至少部分再循环液化材料作为预处理生物质的冷却剂的过程实现了几乎约 5% 的葡萄糖收率提升。

[0119] 图 10 是第二试验,仍示出对照和再循环液化材料的酶水解操作的较早时期紧密跟踪的葡萄糖收率,并且使用再循环液化材料作为至少部分冷却液的案例的显著葡萄糖收率提升在约 72 小时点。图 11 以带有添加的收率表的柱形图表示出如图 10 相同信息。在酶水解约 72 小时的点,对照案例的葡萄糖收率比使用再循环液化材料作为至少部分预处理生物质冷却液的案例的葡萄糖收率几乎低约 5%。

[0120] 本书面说明书的所有读者应理解本公开的示例实施方式可适于在缺少任何本文中特别公开的、或未特别公开的要素、步骤或特征下实施。

[0121] 除本文中另有说明或上下文明确矛盾外,本文中描述的所有方法可以以任意恰当的顺序实施。除声明外,本文中提供的任何和所有示例或示例语言(例如,“诸如”)的使用,趋向于仅更高的说明示例实施方式并不造成随附权利要求书的范围的限制。说明书中的语言不应被理解为指代任何未要求的基本要素。

[0122] 本文中描述的示例实施方式的优点和特征可通过本书面说明书中特别指出工具和组合实现并获得。应理解为前述的发明内容和随后的具体说明仅为示例性和解释性的,并不作为对权利要求书的限制。示例实施方式已详细描述,前述发明内容在所有方面说明而并非限制。应理解不超出示例实施方案的范围可涉及出很多其他改进和变体,并且趋向于涵盖随附权利要求书的精神和范围内包括的很多改进和等同设置。

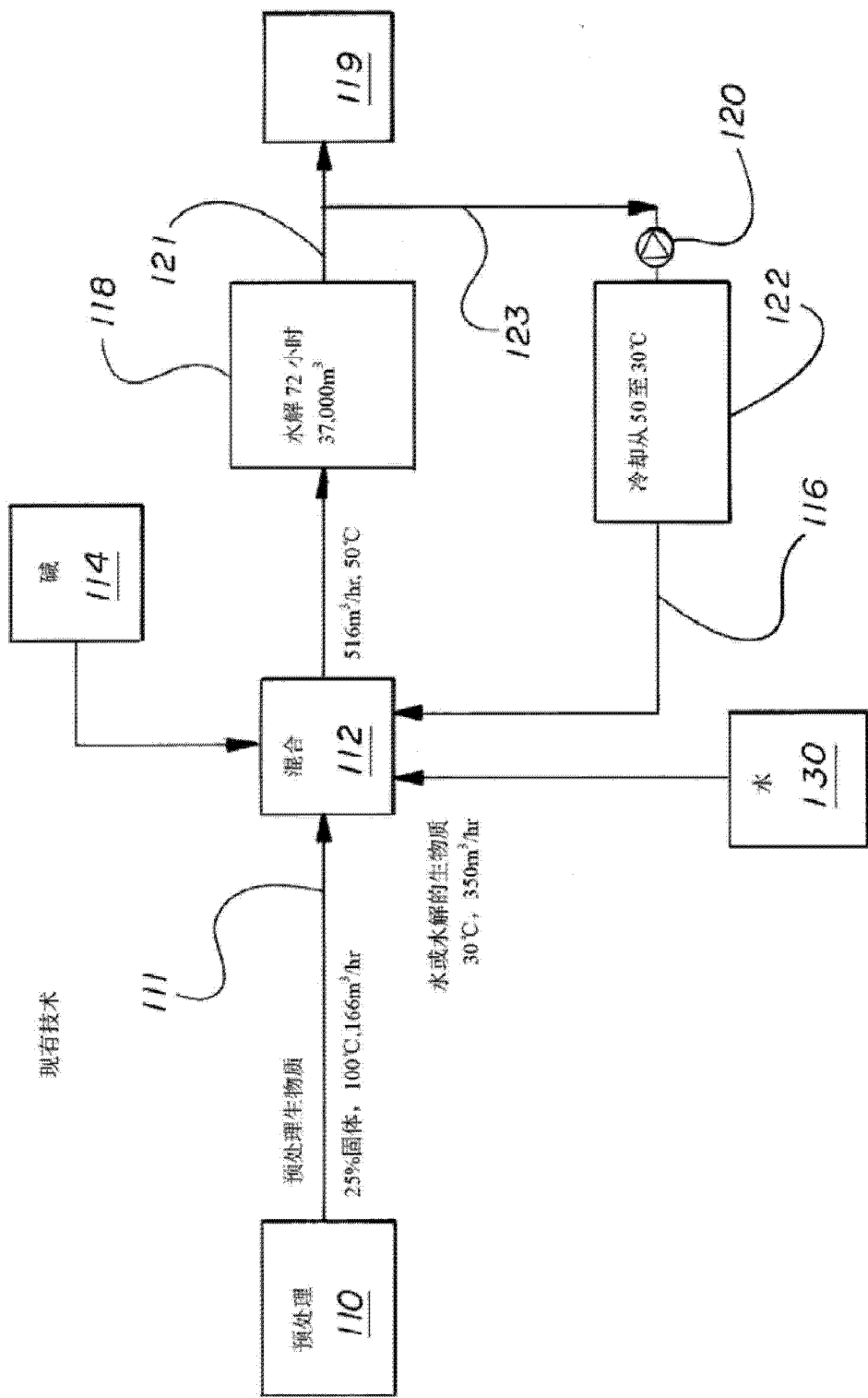


图 1

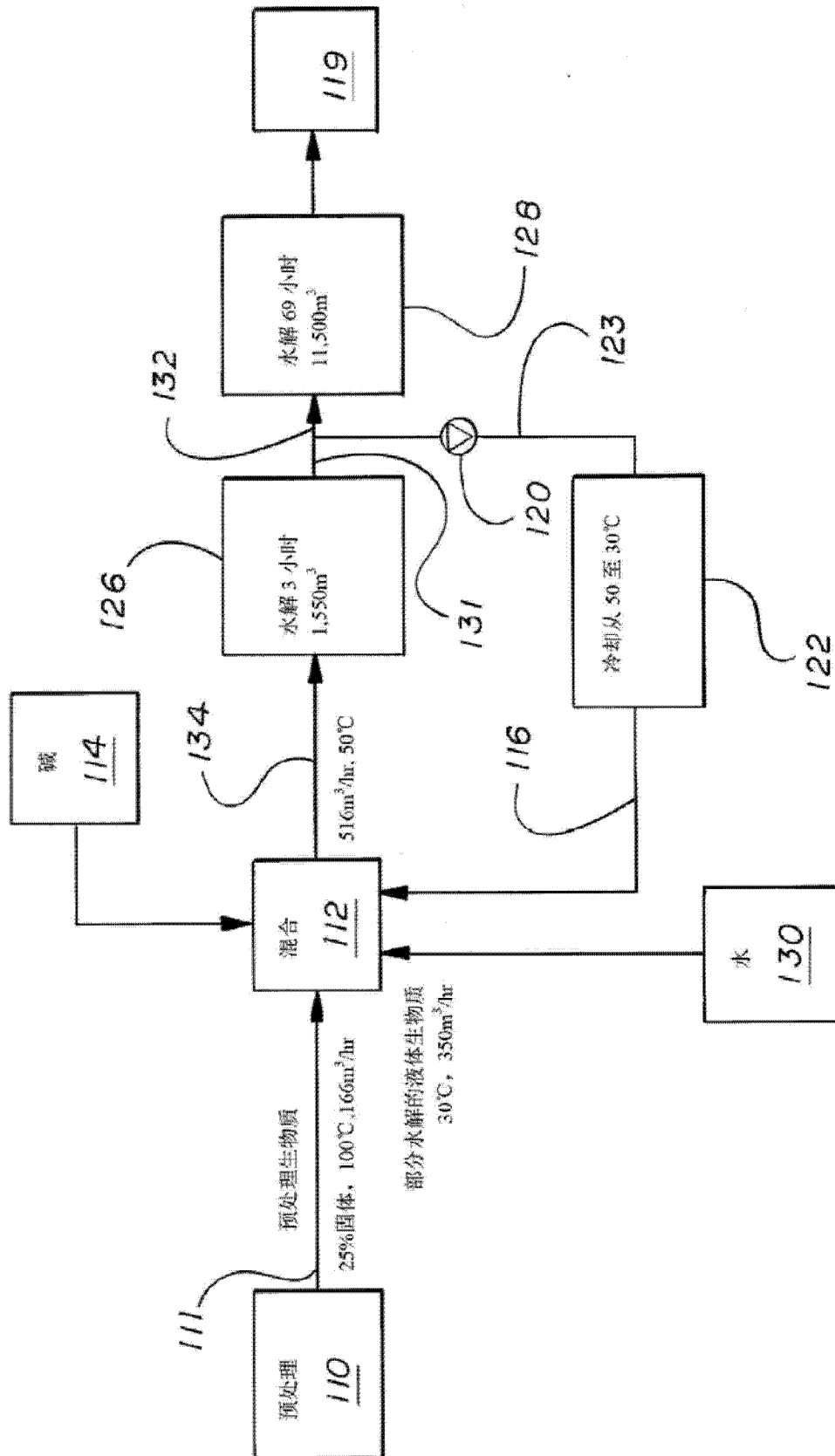


图 2

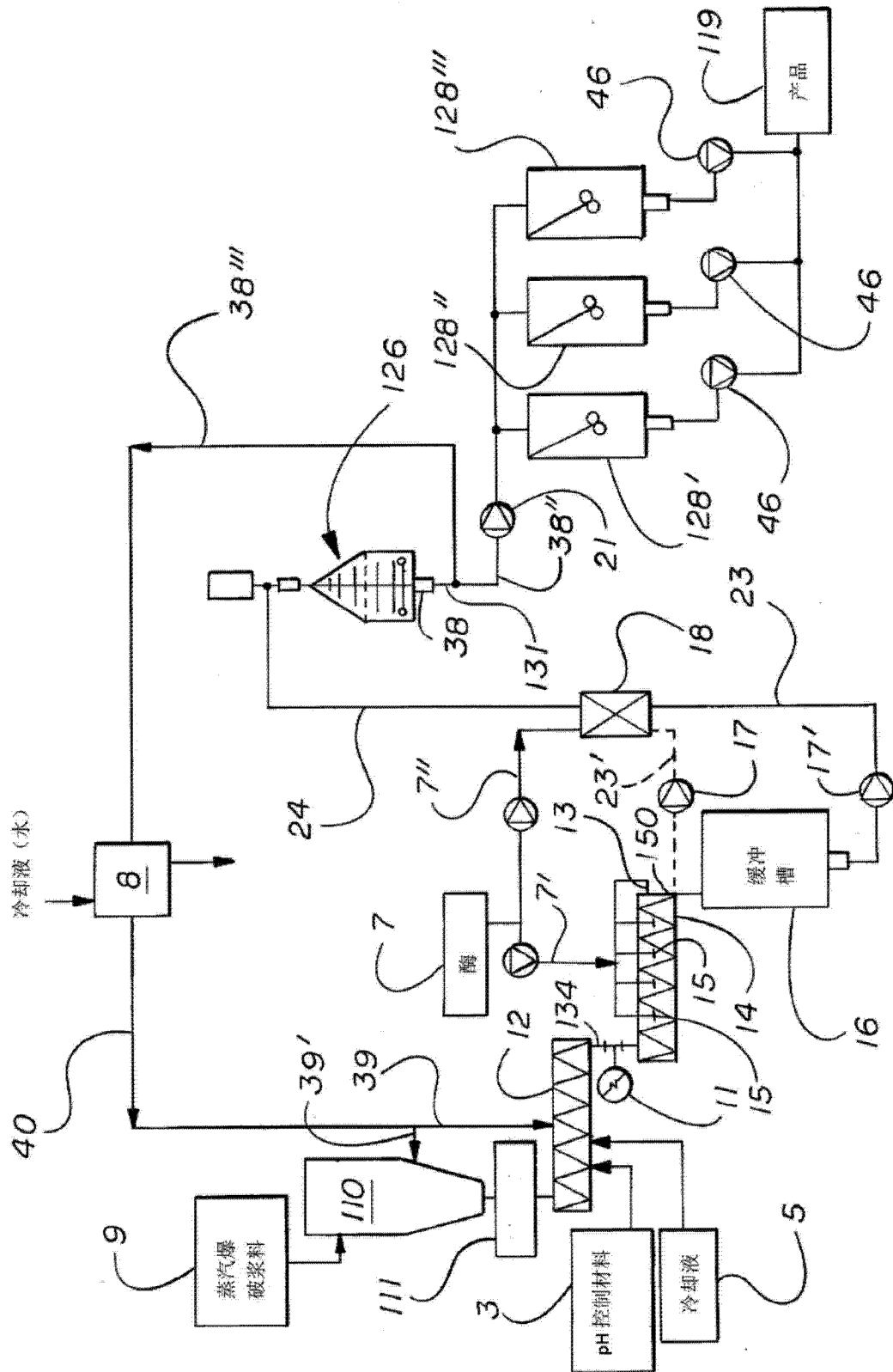


图 3

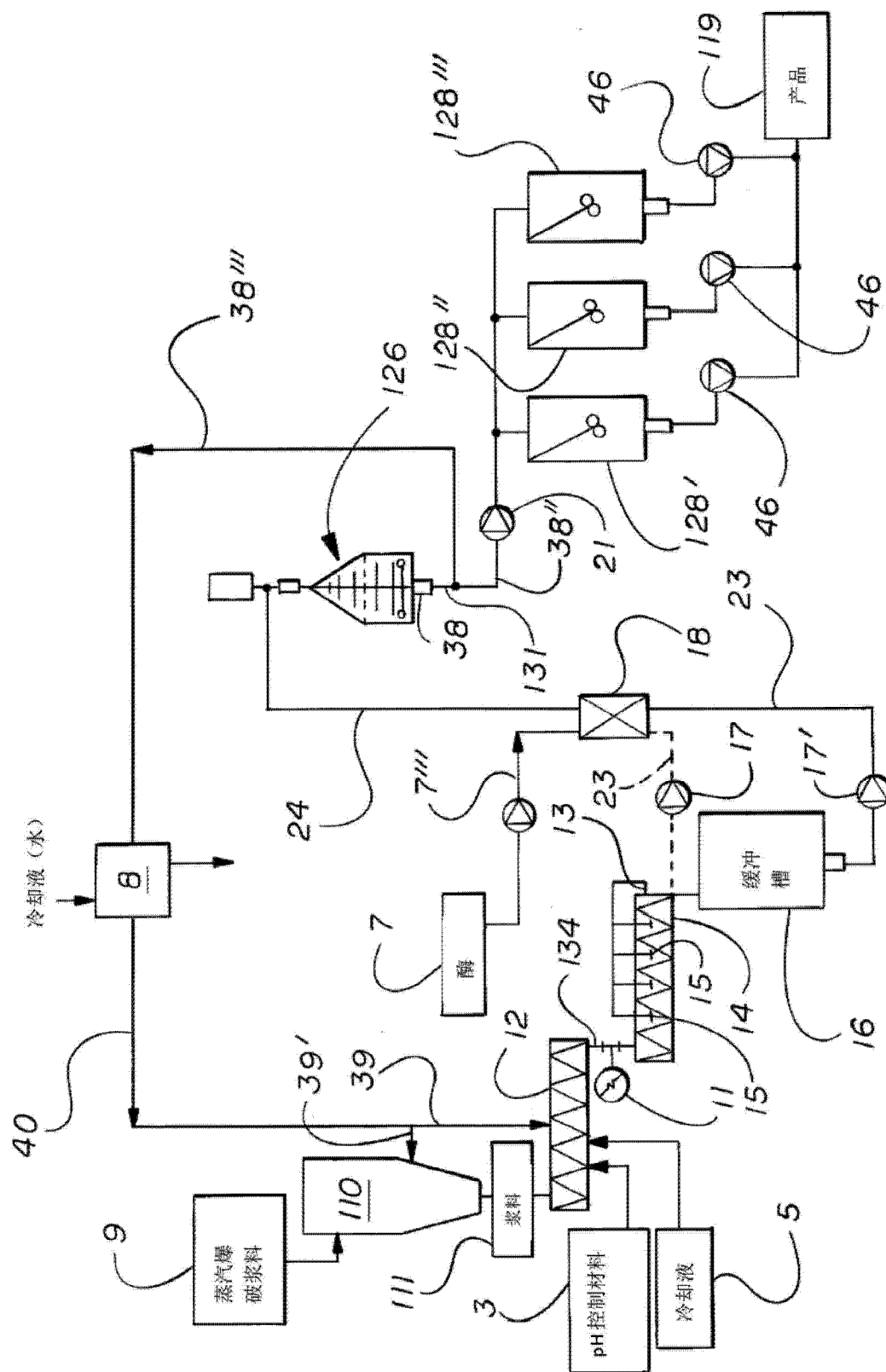


图 4

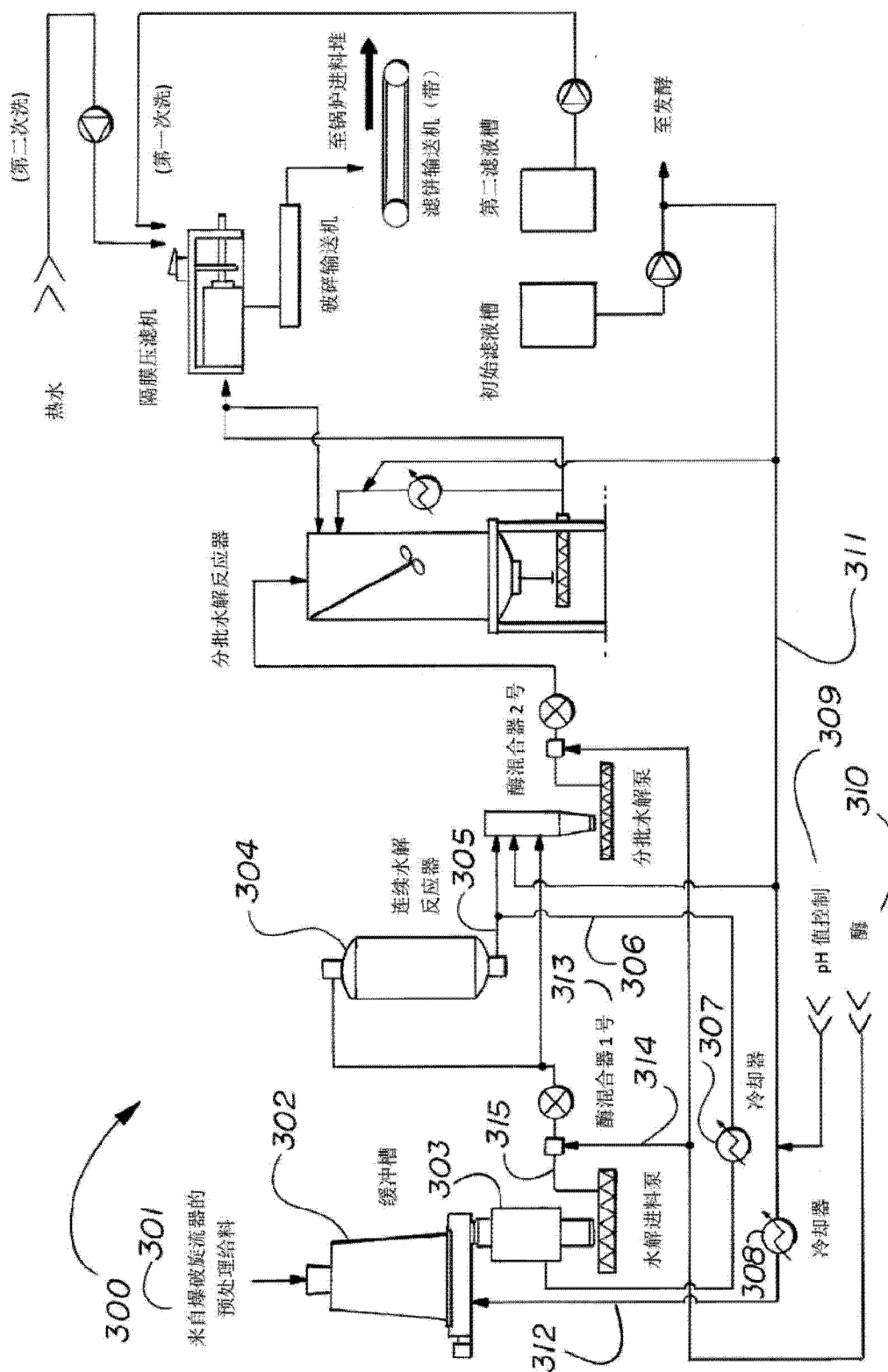


图 5

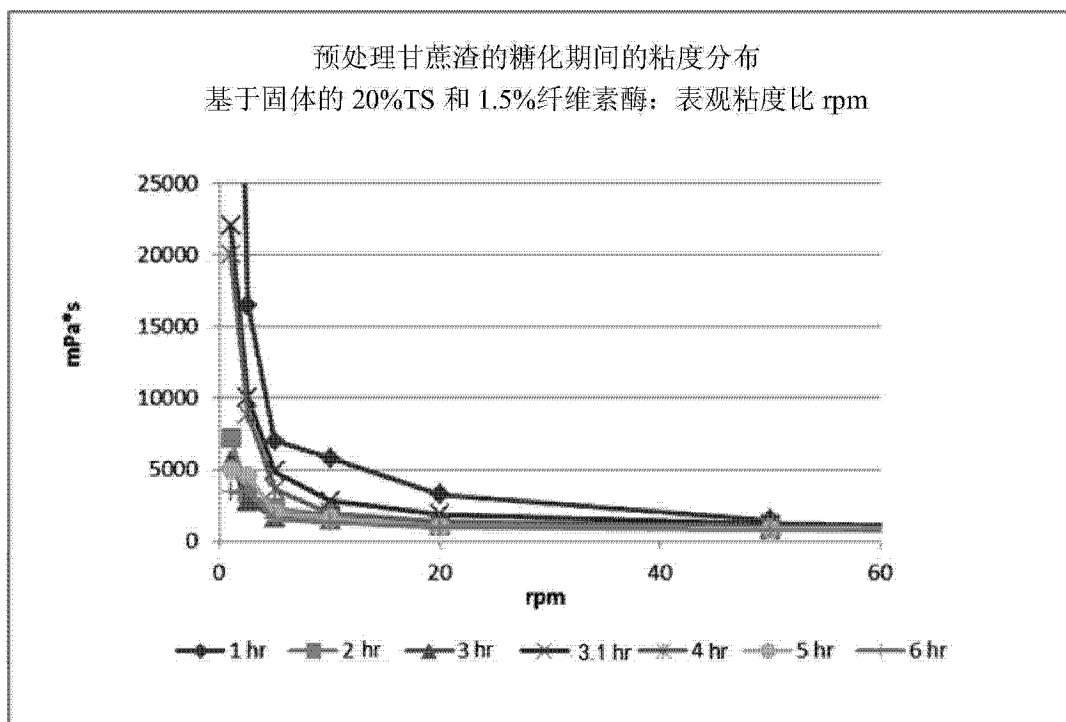


图 6

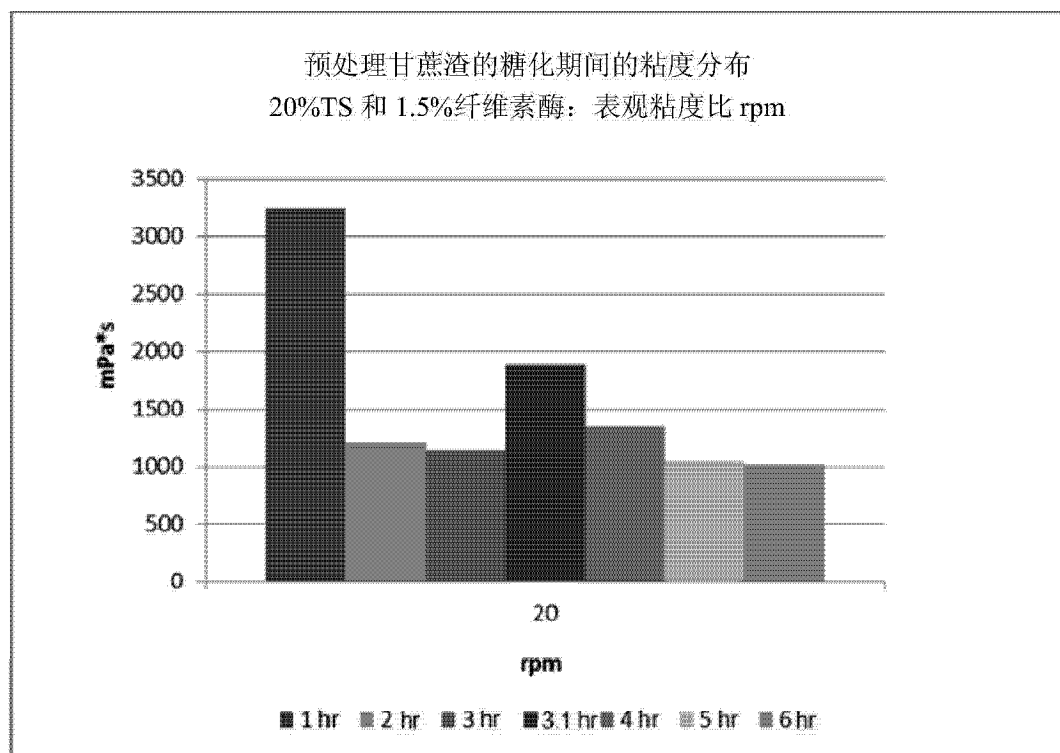


图 7

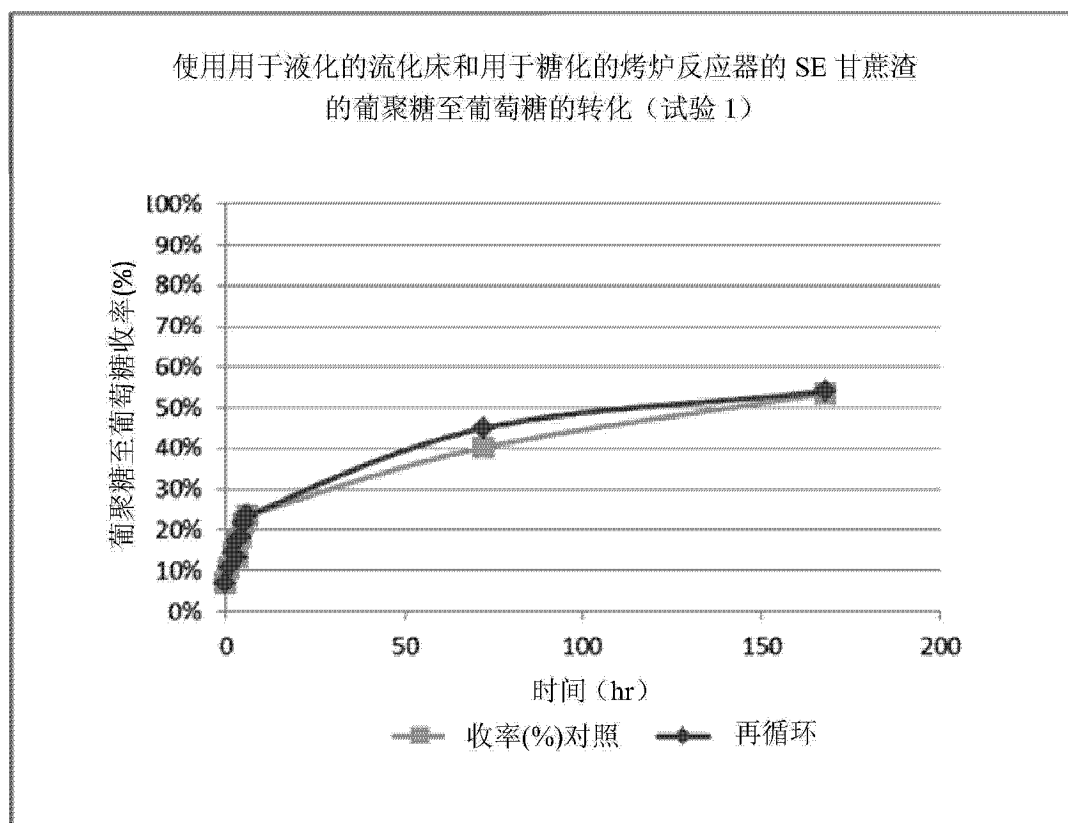


图 8

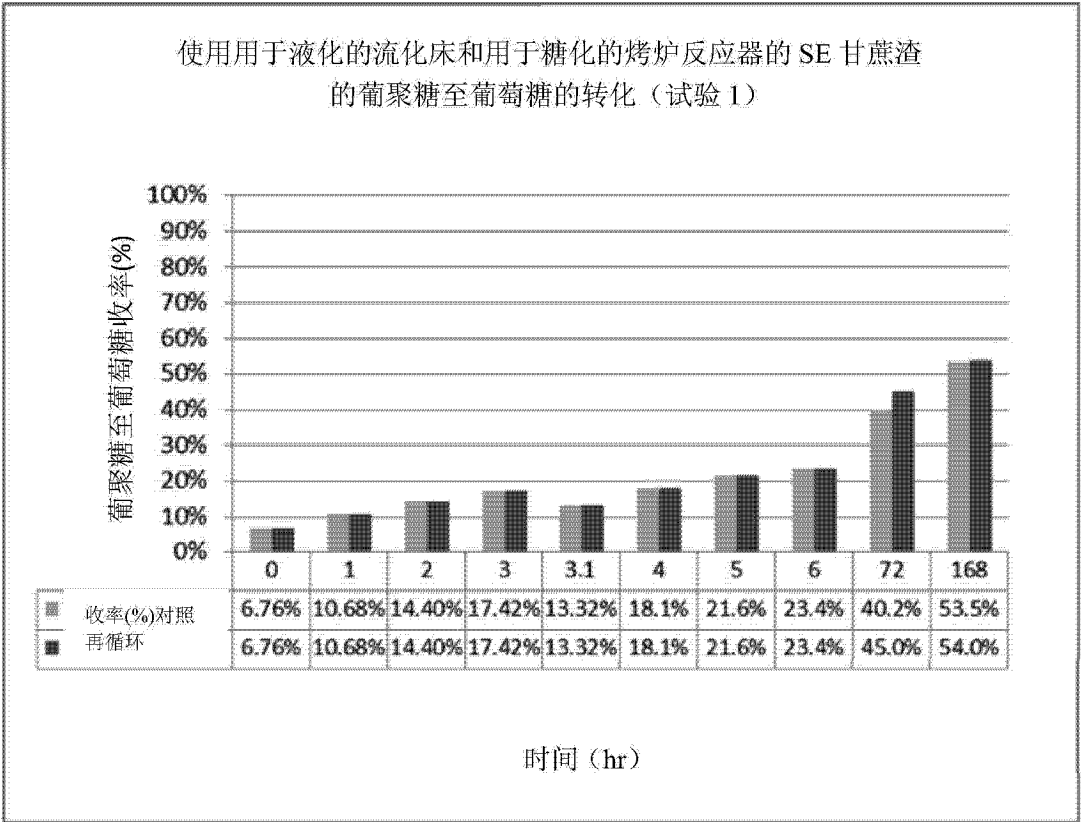


图 9

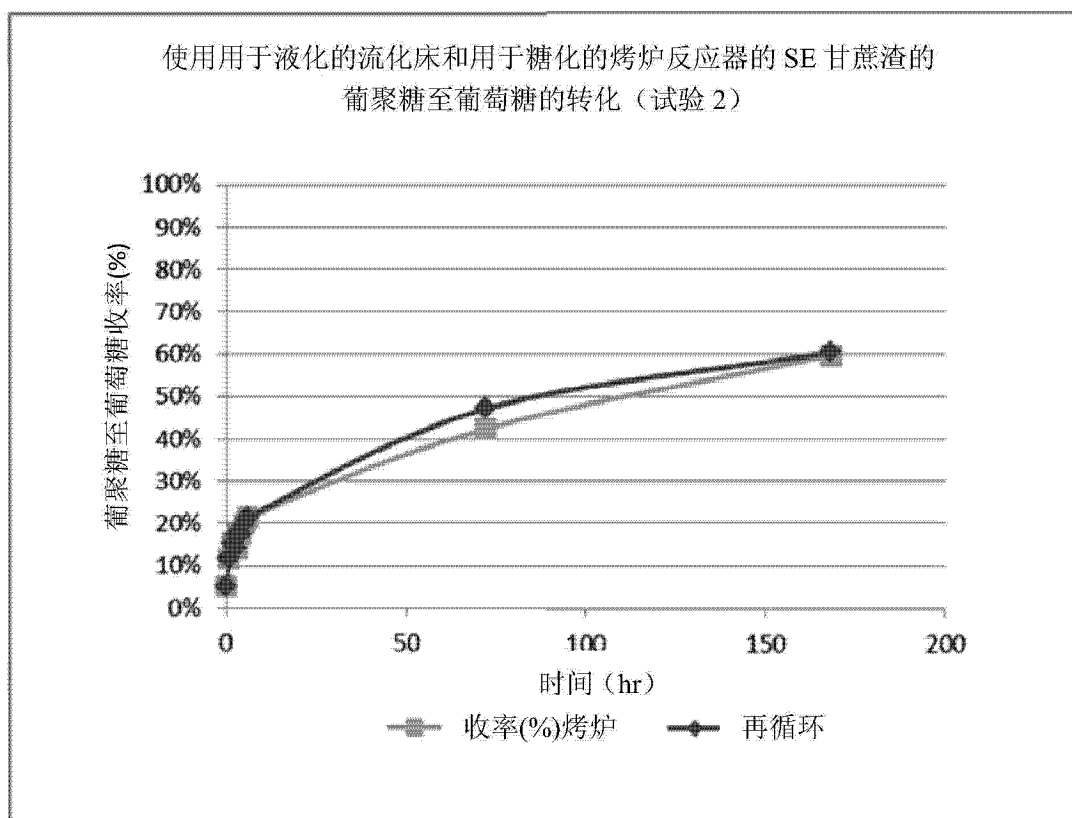


图 10

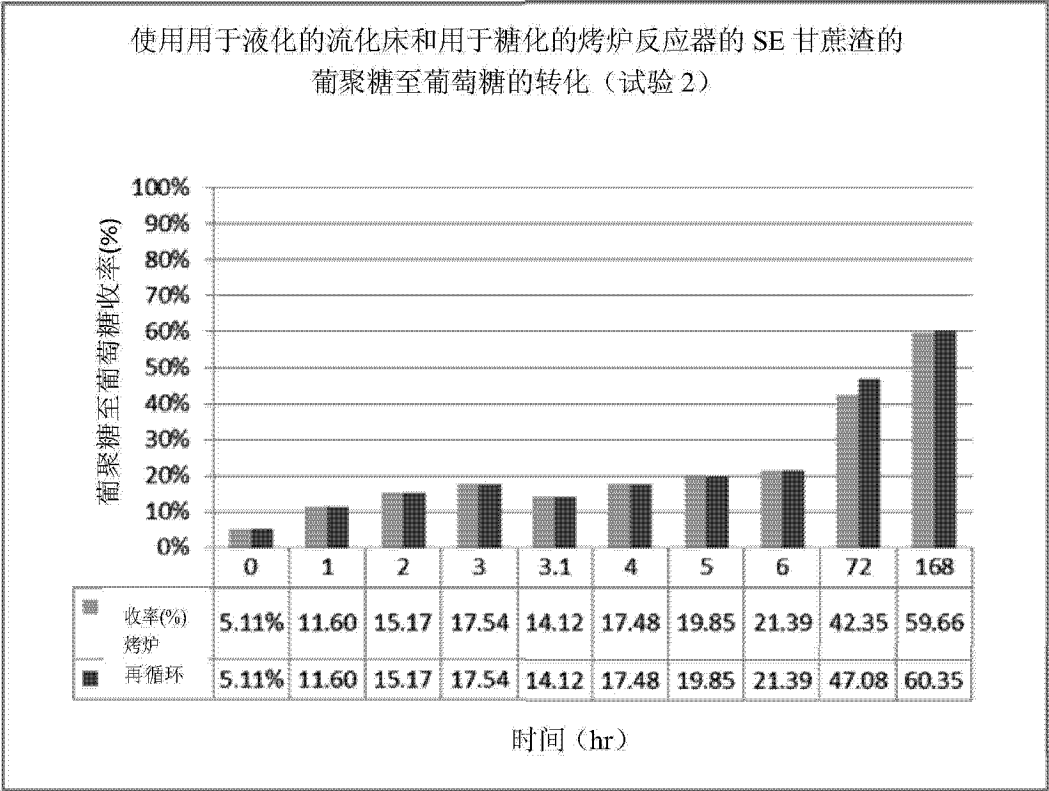


图 11