



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98807864.3

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1145514C

[22] 申请日 1998.8.3 [21] 申请号 98807864.3

[30] 优先权

[32] 1997. 8. 4 [33] US [31] 60/054,676

[32] 1998. 3. 17 [33] US [31] 09/042,587

[86] 国际申请 PCT/US1998/015991 1998.8.3

[87] 国际公布 WO99/06133 英 1999.2.11

[85] 进入国家阶段日期 2000.2.1

[71] 专利权人 受控的环境系统有限公司

地址 美国亚拉巴马

[72] 发明人 L·J·小卢索

审查员 李小南

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 4 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 从糖中分离酸的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种分离来自液体的酸和糖的方法，所述液体通过包含纤维素和半纤维素中的至少一种的物质的酸水解而得到，该方法包括：将该液体加入包括阴离子交换或排斥色谱材料床的分离装置中，这样酸就吸附到该色谱材料上，由此得到含糖溶液的一系列第一级分 and 包含酸溶液的随后系列级分。本发明还公开了一种从市政固体废物和其它纤维素类原料中经济地、能量上有效率地生产乙醇的方法。

1. 一种分离来自液体的酸和糖的方法，所述液体通过包含纤维素和半纤维素中的至少一种的物质的酸水解而得到，该方法包括：

将该液体加入包括阴离子交换或排斥色谱材料床的分离装置中，这样酸就吸附到该色谱材料上，由此得到含糖溶液的一系列第一级分和包含酸溶液的随后系列级分。

2. 根据权利要求1的方法，其中所述糖溶液被酸和重金属污染。

3. 根据权利要求2的方法，还包括：

(b) 将糖溶液合并在一起。

4. 根据权利要求3的方法，还包括：

(c) 通过石灰处理以从所述混合糖溶液中去除残余酸和重金属，这样可中和该酸并沉淀重金属，得到包含重金属的石膏。

5. 根据权利要求1的方法，其中所述酸为硫酸。

6. 根据权利要求1的方法，其中所述色谱材料是离子排斥树脂。

7. 一种分离来自液体的酸和糖并从糖中去除残余酸和重金属的方法，所述液体通过纤维素和半纤维素物质中的至少一种的酸水解而得到，该方法包括：

(a) 将该液体加入包括阴离子交换或排斥色谱材料床的分离装置中，这样酸就吸附到该色谱材料上，由此得到含糖溶液的一系列第一级分和包含酸溶液的随后系列级分，

(b) 用石灰处理所述糖溶液以中和所有的残余酸并沉淀可能存在于所述混合糖溶液中的重金属。

8. 根据权利要求7的方法，其中将所述糖溶液在用石灰处理之前合并在一起。

9. 根据权利要求7的方法，其中所述酸为硫酸。

10. 根据权利要求7的方法，其中所述纤维素和半纤维素中的至少一种的物质来自市政固体废物。

11. 根据权利要求7的方法，其中在步骤(a)中，所述色谱材料为

离子排斥树脂。

12. 一种从包含糖和酸的溶液中连续去除重金属的方法，包括：

(a) 用浓酸水解包含重金属以及纤维素和半纤维素中的至少一种的样品，得到部分消化的混合物；

(b) 用水稀释所述部分消化混合物，然后加热足够时间以基本上水解纤维素和半纤维素中的至少一种，得到包含重金属的糖/酸溶液；

(c) 将包含重金属的所述糖/酸溶液加入包括阴离子交换或排斥色谱材料床的模拟移动床分离装置，这样酸就吸附到该色谱材料上，然后用水洗涤所述床，得到含糖溶液的一系列第一级分和包含酸的随后系列级分；

(d) 将糖溶液合并在一起；

(e) 使用石灰处理所述混合糖溶液以中和所有的残余酸并沉淀可能存在的重金属；

(f) 将包含酸的级分混合并浓缩；并

(g) 重复步骤(a)-(f)至少一次。

13. 根据权利要求12的方法，其中所述酸为硫酸。

14. 根据权利要求12的方法，其中所述样品来自市政固体废物。

15. 根据权利要求12的方法，其中所述样品来自污水污泥或来自化粪池以及污水处理装置的废水或废水污泥或商业废水流。

16. 根据权利要求12的方法，其中在步骤(b)中，所述水为包含有机氮的废水或污水。

17. 根据权利要求12的方法，其中在步骤(e)中，将石灰处理之后的所述含糖溶液浓缩至约12-22%糖。

18. 根据权利要求12的方法，其中在步骤(c)中，所述色谱材料为离子排斥树脂。

19. 一种从包含纤维素和半纤维素中的至少一种的物质中去除重金属和生产糖的方法，包括：

(a) 用浓酸水解包含纤维素和半纤维素中的至少一种的样品，得到部分消化的混合物；

(b) 用水稀释所述部分消化混合物，然后加热足够时间以基本上水解纤维素和半纤维素中的至少一种，得到包含重金属的糖/酸溶液；

(c) 将包含重金属的所述糖/酸溶液加入包括阴离子交换或排斥色谱材料床的模拟移动床分离装置，这样酸就吸附到该色谱材料上，然后用水洗涤所述床，得到含糖溶液的一系列第一级分和包含酸的随后系列级分；

(d) 将第一级分合并在一起，得到包含重金属和酸的糖溶液；

(e) 使用石灰处理包含重金属和酸的所述糖溶液以中和酸并沉淀重金属；

(f) 将包含酸的级分混合并浓缩；然后重复步骤(a)-(e)至少一次；这样可得到一种糖溶液。

20. 根据权利要求19的方法，其中所述浓酸为硫酸。

21. 根据权利要求19的方法，其中所述纤维素和半纤维素来自市政固体废物。

22. 根据权利要求19的方法，其中所述纤维素和半纤维素来自污水污泥或来自化粪池以及污水处理装置的废水或废水污泥或商业废水流。

23. 根据权利要求19的方法，其中在步骤(b)中，所述水为包含有机氮的废水或污水。

24. 根据权利要求19的方法，其中在步骤(e)中，将石灰处理之后的所述含糖溶液浓缩至约12-22%糖。

25. 根据权利要求19的方法，其中在步骤(c)中，所述色谱材料为离子排斥树脂。

26. 一种从包含纤维素和半纤维素中的至少一种的物质中生产乙醇的方法，包括：

(a) 用酸水解包含纤维素和半纤维素中的至少一种的物质，得到可溶组分和不溶组分；

(b) 分离在步骤(a)中得到的可溶组分和不溶组分；

(c) 使用包含阴离子交换或排斥色谱材料的模拟移动床设备，通过

连续离子交换或排斥色谱法，将步骤(b)中得到的可溶组分分离成含酸溶液和含糖溶液；

(d)使用石灰处理含糖溶液以中和所有的残余酸并沉淀重金属；

(e)将步骤(d)中得到的含糖溶液浓缩至约10-22%糖

(f)使用酵母将步骤(e)中得到的溶液发酵，得到啤酒；

(g)视需要，将酵母从步骤(f)所得到的啤酒中去除；

(h)从步骤(g)所得到的啤酒蒸馏出乙醇；

(i)将步骤(b)所得到的不溶组分干燥；

(j)将步骤(i)所得不溶组分作为燃料燃烧，为在步骤(h)中从步骤(g)所得过滤啤酒中蒸馏乙醇提供热量；然后

(k)将步骤(c)所得的含酸溶液浓缩。

27. 根据权利要求26的方法，其中所述酸为硫酸。

28. 根据权利要求26的方法，其中所述纤维素和半纤维素来自市政固体废物。

29. 根据权利要求26的方法，其中所述纤维素和半纤维素来自污水污泥或来自化粪池以及污水处理装置的废水或废水污泥或商业废水流。

30. 根据权利要求26的方法，其中在步骤(c)中，所述色谱材料为离子排斥树脂。

从糖中分离酸的方法

本发明的背景

本发明的领域

本发明涉及从糖中分离酸的方法，所述糖通过纤维素类和/或半纤维素类物质的酸水解而得到。本发明还涉及一种用于去除与酸/糖溶液有关的重金属的方法，所述溶液得自可包含纤维素类和/或半纤维素类物质的市政固体废物(MSW)或污水污泥。

相关技术

美国专利 5580389 公开了一种分离酸和糖的方法，这些物质通过包含纤维素和半纤维素的生物质的强酸水解而得到。首先将纤维素和半纤维素解晶，然后水解成含糖和酸的水解产物。可通过进一步处理来去除存在于生物质中的二氧化硅。然后将剩余的固体物质经受第二解晶和水解处理以优化糖产率。此外公开了一种从水解产物的酸中分离出糖的方法。然后可将包含己糖和戊糖的所得糖液流发酵。尤其是，从水解产物中分离糖的方法包括树脂分离装置的应用，其中糖吸附在强酸树脂上。然后将液体加至树脂上，得到包含低于 2% 糖的酸液流。

美国专利 5407580 和 5538637 公开了一种在极性溶液中，使用离子排斥技术，从糖之类的非离子组分中分离出酸之类的离子组分的方法。尤其是，该方法包括，通过离子交换柱内的酸来控制由树脂收缩造成的分散作用。这种连续法采用了酸树脂，其与酸-糖溶液接触，这样第一级分包含富酸级分，而以后的级分则包含富糖级分。

美国专利 5407817 和 5571703 公开了处理市政固体废物以回收可再利用物质并由纤维素类组分生产乙醇的方法。市政固体废物的一个特殊问题是，重金属组分会抑制糖通过酵母或其它发酵微生物进行发酵。按照这些专利，可按照两种不同方法中的任何一种来去除重金属。在“前段”法中，重金属通过在约 40-100℃ 用稀硫酸处理碎纤维素组分

以基本上溶解重金属而去除。然后回收包含纤维素的反应混合物中的不溶组分并处理得到乙醇。在“后段”法中，直接用浓硫酸来水解碎纤维素组分。在用水稀释和高温蒸煮之后，去除不溶性木质素。发现这些重金属与不溶性木质素缔合，这使得可从含糖溶液中去除重金属。

美国专利 5651895 公开了通过加入铁盐，然后加入碱将 pH 值增至约 8-10 来去除某些废水中重金属的方法。随着碱的加入，形成包含重金属的沉淀物，然后通过标准过滤技术加以去除。该方法可连续或间歇进行。

本发明的综述

本发明涉及一种分离酸和糖的方法，这些物质来自通过纤维素类和半纤维素类物质中的至少一种的酸水解而得到的液体，该方法包括：

将该液体加入包括阴离子交换或排斥色谱材料床的分离装置中，这样酸就吸附到该色谱材料上，由此得到包含糖溶液的一系列第一级分和包含酸溶液的随后系列级分。

本发明明显不同于采用阳离子树脂来吸附糖的已有技术。在该已有技术实施方案中，将糖作为分离“产物”进行处理，且与首先从树脂中洗脱的酸相比，所得糖的纯度较高。酸级分含很少杂质或没有出现酸的分级分离。相反，按照本发明，酸被吸附到阴离子交换或排斥色谱材料上，结果在糖已从床中洗脱之后才洗脱出酸。因此，按照本发明，酸是作为分离产物处理的，因此与采用阳离子树脂时相比，具有较高的纯度和浓度。由于浓缩酸(用于循环工艺)比浓缩糖(用于发酵)更加昂贵，因此与使用阳离子树脂时相比，使用阴离子交换或排斥色谱材料可明显在能量需求和资金费用上节约成本。

由于糖不滞留在阴离子交换或排斥色谱材料上，因此它首先洗脱且被某些酸和重金属污染。重金属污染在从 MSW 中得到纤维素类和/或半纤维素类物质时非常明显。在该实施方案中，残余酸和重金属可通过用石灰处理而从合并糖级分中去除，石灰可同时中和残余酸和沉淀重金属，得到包含重金属的石膏。

因此，本发明还涉及一种分离来自液体的酸和糖并从所得糖溶液中

去除残余酸和重金属的方法，所述液体通过纤维素类和/或半纤维素类物质的酸水解而得到，该方法包括：

(a) 将该液体加入包括阴离子交换或排斥色谱材料床的分离装置中，这样酸就吸附到该色谱材料上，由此得到含糖溶液的一系列第一级分和包含酸溶液的随后系列级分；然后

(b) 使用石灰处理糖溶液以中和所有的残余酸并沉淀可能存在于混合糖溶液中的重金属。

本发明还涉及一种分离来自液体的酸和糖并从所得糖溶液中去除残余酸和重金属的方法，所述液体通过纤维素类和/或半纤维素类物质的酸水解而得到，该方法包括：

(a) 将该液体加入包括阴离子交换或排斥色谱材料床的分离装置中，这样酸就吸附到该色谱材料上，由此得到含糖溶液的一系列第一级分和包含酸溶液的随后系列级分；

(b) 将含糖溶液的第一级分混合；然后

(c) 使用石灰处理该混合糖溶液以中和所有的残余酸并沉淀可能存在于混合糖溶液中的重金属。

本发明提供了用于连续去除重金属的方法。重金属会同时污染酸和糖级分。因此，一部分重金属包含在要进行混合、浓缩和循环的酸级分中。通过重复循环酸和去除混合糖溶液中的重金属部分，重金属可在酸级分中达到稳定态的浓度。

因此，本发明还涉及一种从糖和酸溶液中连续去除重金属的方法，包括：

(a) 用浓酸水解包含重金属和纤维素和/或半纤维素的样品，得到部分消化的混合物；

(b) 用水(可包括原污水、来自化粪池以及污水处理装置的废水(septage)、污水污泥、废水污泥、商业废水流和/或来自土地填筑的沥滤液)稀释部分消化混合物，然后加热足够时间以基本上水解纤维素和/或半纤维素，得到包含重金属的糖/酸溶液；

(c) 将包含重金属的糖/酸溶液加入包括阴离子交换或排斥色谱材

料床的模拟移动床分离装置，这样酸就吸附到该色谱材料上，得到含糖溶液的一系列第一级分和包含酸的随后系列级分；

(d) 将含糖溶液的第一级分混合；

(e) 使用石灰处理该混合糖溶液以中和所有的残余酸并沉淀可能存在于混合糖溶液中的重金属；

(f) 将包含酸的级分混合并浓缩。

本发明的优点是多方面的：

(1) 混合酸级分的酸浓度与使用阳离子交换树脂时(约 4.5-7%)相比较(约 8-16%，更优选 10-16%)，这降低了在工艺中用于浓缩酸并对其加以回收的酸蒸发器的尺寸、成本、能耗和总体操作成本。除了酸蒸发器，酸还可通过其它方法，如电渗析和萃取来浓缩。

(2) 与使用阳离子交换树脂时相比，酸级分中的糖较少，结果在酸蒸发器中的污垢较少且糖的回收率较高。

(3) 含糖级分中有较多酸，使得可通过加入石灰来回收重金属和中和 pH 值。

(4) 尽管与使用阳离子交换树脂时(约 8-14%，更优选 10-14%)相比糖浓度较低(约 3-9%，更优选 5-9%)，但糖溶液的浓缩容易通过反渗透装置或通过蒸发来实现。由于糖溶液的浓缩即使在使用阳离子交换树脂时也是必需的，因此使用阴离子交换或排斥色谱材料时所必需的附加浓缩步骤不会明显增加该工艺的资金或操作成本。

令人惊奇的是，前述方法可从含纤维素和半纤维素的物质，如污水污泥和/或市政固体废物中高效且成本可行地生产乙醇。

优选实施方案的描述

在本发明中，原料可以是任何含纤维素或半纤维素的物质，如生物质(包括庭院废物、农业残余物、农业废物、软枝草、叶子、谷物秸秆、杂交杨木等)、废纸、碎纸或纸板、纸污泥、纸浆细料等、木屑、锯屑或 MSW(包括直接得自市政或得自事先填埋并随后回收的市政固体废物的废物)及其任意组合。除了市政固体废物，原料可包含污水污泥、来自化粪池以及污水处理装置的废水污泥、和废水污泥，其优选形式为

可能包含大量纤维素类物质的污水污泥饼、或已用得自糖-酸分离器的酸加以酸化的污水污泥(如,通过来自第二“木质素”过滤器的洗涤水)。污水污泥的酸化有助于保持其为溶液和悬浮液形式,并有助于降低微生物活性,从而减少酸化物质的气味。

纤维素和半纤维素废料可通过全自动接收站进入设备。然后将废料倒在散装传送机上。然后可以回收任何可回收的物质,如有价值的散装物品、黑色金属、有色金属(如,铝)、玻璃、塑料、和橡胶等。回收这些物品的方法是熟知的,例如公开于美国专利 5184780、5104419、5060871、5009672、4974781、4874134、4692167、4553977、4541530、4341353、4069145 和 4063903。

优选的是,将所有的废胎物质分离到单独的散装传送机上以送到废胎处理和橡胶回收体系中,在那里将废胎切碎,然后回收橡胶、钢和纤维。

使用遥控起重机从固体废物传送机上去除所有的尺寸太大的、庞大的物质或其它物质。这些尺寸太大物质可进一步处理以降低尺寸。然后将该物质送到回收储存斗中用于散装处理。

去除尺寸太大物质之后,使用滚筒筛或能够破裂任何袋并产生两个不同处理物流的其它筛选机械将剩余的废料分级。通过适当分级,一个物流包含主要由纤维素和半纤维素物质组成的有机废物,而另一物流则包含特殊尺寸的金属产品、塑料、玻璃和橡胶。

通过几个磁力分离步骤来处理废料,这样可去除所有的黑色金属。然后将废料通过涡流分离器以去除所有的有色金属。将黑色金属和有色金属都传送到储存斗中等待包装。将有机废物弄碎,然后在接受废料的乙醇生产体系中进行处理以将其加工得到乙醇。

如果使用污水污泥,那么可首先将其脱水以得到污水污泥饼。将污水污泥脱水得到污水污泥饼的方法是本领域熟知的。例如,污水污泥的水含量可通过真空过滤器降至 75-85% 水含量,得到污水污泥饼。由于污水污泥饼通常不含大量的可回收物质(铝、玻璃、塑料等),它们可直接水解并在乙醇生产体系中进行处理。但如果需要,可通过急

骤干燥或喷雾干燥来进一步干燥该污水污泥饼，其中将污水污泥饼颗粒在热气流中悬浮干燥，这样几乎瞬时去除了过多的水分。也可使用旋转式干燥器和间接加热体系。这些干燥技术通常包括拌泥机、旋转炉干燥器、干式旋风分离器和织物洗涤器(web-scrubber)。前述干燥技术公开于 Sludge Digestion and Disposal(污泥消化和处理), Public Works 125(5):D47-D58(1994)。

可以市售一部分来自乙醇工艺的副产物。为了帮助工厂操作，也可燃烧一部分副产物以同时生成电，产生用于蒸发的热量、或产生用于废物干燥的热量。例如，纤维素类和/或半纤维素类物质水解之后得到的不溶性物质主要由木质素、存在于所有维管植物中的天然芳族有机聚合物组成。如果将木质素作为锅炉燃料燃烧，那么可明显降低操作工艺设备的总能耗。参见美国专利 5571703。此外，也可燃烧 MSW 的非氯化塑料组分。能够从氯化塑料(如，PVC)中分离非氯化塑料的技术(称作 Vinyl Cycle™)可购自 National Recovery Technologies, Nashville, Tennessee。Vinyl Cycle™技术公开于美国专利 5260576。这种复合木质素/塑料也可作为锅炉燃料进行燃烧，这进一步降低了所公开的乙醇生产工艺的能耗。

在前述筛选工艺之后剩余的任何非有机物质可以造粒，然后在商业上用作建筑材料的添加剂。

本发明方法可完全自动化，仅需要在每次变换操作结束时进行常规养护。全自动化筛选技术可消除对不卫生的手工分拣的需求。

不可处理的物质是危险的废物、爆炸物和传染性废物。该体系能够处理电冰箱、洗衣机、干燥器、炉灶、汽车废金属、大件物品、小件工业废物和标准市政固体废物。该体系设计用于从固体废物中回收白色物品、塑料、玻璃、橡胶、黑色金属、和有色金属。

重金属在污水污泥(及由其组成的饼)或 MSW 的纤维素类组分中的含量可根据废物的来源而显著变化。例如，由 MSW(来自城市或高度工业化地区)的纤维素类组分产生的水解产物可能会被重金属污染，以致于会抑制随后的酵母发酵工艺。因此，这些 MSW 样品必须在发酵之前进

行处理以降低重金属含量。

含半纤维素和纤维素物质进行酸水解得到酸/糖溶液的方法是熟知的，例如公开于美国专利 5407817、5407580、5538637、5562777、5571703、5580389、5597714 和 5620877，在此将其作为参考完全并入本发明。

以下讨论内容描述了可用于降低原料中纤维素和/或半纤维素组分重金属含量的方法。一种是在水解之前降低重金属含量，另两种则是在水解之后。根据原料中重金属污物的含量，可以确定使用何种方法。

“前段”法这样分离可抑制糖发酵的重金属：将加入的碎纤维素和/或半纤维素物质与稀硫酸进行混合，然后加热该混合物。然后压榨固体物质，用石灰处理液体物质，得到副产物石膏。然后去除石膏，将剩余固体物质在水解体系中分解成糖。该“前段”法详细描述于美国专利 5571703。

另一方法是可用于去除许多重金属的“后段”法，包括进行水解步骤，然后回收水不溶性木质素。已经发现，许多重金属键接到木质素上。木质素可直接燃烧，或首先用浓盐溶液预处理以洗脱重金属以用于处理。该“后段”法详细描述于美国专利 5571703。

回收重金属的第三种方法包括用浓酸(如，浓硫酸)水解纤维素类和/或半纤维素类物质，用阴离子排斥树脂从糖中分离酸，然后收集含糖、重金属和少量酸的起始级分。使用旋转式树脂床，通过连续离子排斥色谱连续分离酸和糖的方法描述于美国专利 5580389、5407580、5538637 和 5571703。在本发明方法中，使用阴离子交换或排斥色谱材料替代前述专利所述的阳离子树脂。

可用于本发明方法的阴离子交换或排斥色谱材料的例子包括具有叔铵基团、季铵基团或聚胺基团的色谱材料。阴离子官能团可连接到各种物质(参见，例如 V.R. Meyer, 实用高效液相色谱(Practical High-Performance Liquid Chromatography), 第2版, 1994, John Wiley & Sons, New York, 附录 3, 323 页)上，尤其包括各种聚合物(即，树脂)，

如聚苯乙烯-二乙烯基苯、hydroxyalkylmacrolate、乙烯基醇共聚物、和琼脂糖。阴离子官能团还可连接到二氧化硅上(K. K. Unger 等人的“利用柱液相色谱分离生物聚合物的键接二氧化硅相”, High-Performance Liquid Chromatography, Advances and Perspectives, 1988, Academic Press, New York, 第5卷, 17页)。键接相的稳定性和 pH 稳定性可通过首先用聚硅氧烷处理多孔二氧化硅颗粒来提高(H. Engelhard 等, 1989, 色谱(Chromatographia)第27卷, 535页及美国专利 5203991)。阴离子官能团可连接于其上的其它物质包括, 尤其是控孔玻璃和多孔石墨碳(V. R. Meyer, Practical High-Performance Liquid Chromatography, 第2版, 1994, John Wiley & Sons, New York, 98页)。

离子排斥是一种也可用离子交换色谱材料进行的分离机理(J. S. Fitz 色谱杂志(J. Chromatography), 1991, 第546卷, 111页)。在离子排斥过程中, 交换物质上的离子官能团排斥相同电荷的离子, 以使它们不会进入交换物质的孔体系中, 从而不受阻滞。确实进入孔体系中的化合物通过筛析色谱根据孔径来分离。如果使用聚苯乙烯-二乙烯基苯, 那么机械稳定性会随着二乙烯基苯交联剂百分数的增加而增加(V. R. Meyer, Practical High-Performance Liquid Chromatography, 第2版, 1994, John Wiley & Sons, New York, 96页)。但所产生的孔结构简单化导致葡萄糖之类小分子的保留时间缩短(参见, 例如美国专利 5407580)。

可以使用的阴离子交换或排斥树脂的具体例子包括 DEAE SEPHADEX、QAE SEPHADEX、DEAE SEPHAROSE、DEAE-TRISACRYL PLUS、DEAE SEPHACEL、DEAE CELLULOSE、EXPRESS-ION EXCHANGER D、ECTEOLA CELLULOSE、PEI CELLULOSE、QAE CELLULOSE、EXPRESS ION EXCHANGER Q(得自 Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, Missouri); BIORAD AG-1X2、BIORAD AG-1X1、BIORAD AG-1X4、BIORAD AG-21K、BIORAD AG-1X8、BIORAD AG-1X10、BIORAD AG-2X4、BIORAD AG-2X8、BIORAD AG-2X10、BIOREX 9、AMBERLITE IRA-900、AMBERLITE IRA-938-C、AMBERLITE A-26、AMBERLITE IRA-400、AMBERLITE IRA-401S、AMBERLITE

IRA-401、AMBERLITE IRA-400C、AMBERLITE IRP-67、AMBERLITE IRP-67M、AMBERLITE IRA-410、AMBERLITE IRA-910、DOWEX 1X2、DOWEX 1X4、DOWEX 21K、DOWEX MSA-1、DOWEX 1X8、DOWEX SBR、DOWEX 11、DOWEX MSA-2、DOWEX SAR、DOWEX 2X4、DUOLITE ES-111、DUOLITE A101D、IONAC A-540、IONAC A-544、IONAC A-548、IONAC A-546、IONAC A-550、IONAC A-5、IONAC A-580、IONAC A-590、IONAC A0000、QAE SEPHADEX A-25、QAE SEPHADEX A-50、DIAION TYPE I 和 DIAION TYPE II 强碱阴离子交换剂。优选的强碱阴离子交换树脂包括 AMBERLITE IRP-67、BIORAD AG-1X10、BIORAD AG-1X8 和 DOWEX 1X8。更优选的是 AMBERLITE IRP-67M。最优选的是 Purolite A600。可以使用的阴离子交换或排斥二氧化硅基色谱材料的具体例子包括 Absorbosphere SAX、Baker Quaternary Amine、Bakerbond Quaternary Amine、Nucleosil SB、Partisil SAX、Progel-TSK DEAE-3SW、Progel-TSK DEAE-2SW、Spherisorb S SAX、Supelcosil SAX1、Ultrasil-AX、和 Zorbax SAX。

用于含酸和糖液流的连续分离的模拟移动床设备可购自 Advanced Separation Technologies Incorporated, Lakeland, Florida (LC1000 和 ISEP LC2000 型)、和 Illinois Water Treatment (IWT), Rockford, IL (ADSEP 体系, 参见 Morgart 和 Graaskamp, Paper No. 30, Continuous Process Scale Chromatography, 分析化学和应用光谱学 Pittsburgh 会议, New Orleans, 1988 年 2 月 22 日), 两者都采用了离子排斥树脂。这些设备, 例如公开于美国专利 4522726 和 4764276。关于通过离子排斥色谱从酸溶液中分离糖的方法, 另外参见美国专利 5407580、5538637、5580389 和 5571703。

分离温度可以是室温至约 80°C。优选的是, 分离温度为约 60°C。可通过围绕分离装置放置加热夹套并用热电偶控制温度来获得高温。

在一个优选实施方案中, 由这种分离方法得到的糖液流包含残余酸。使用石灰(以产生石膏)或氨之类的碱来中和残余酸至 pH 值约 6。如果纤维素类物质来自 MSW, 它可能包含显著量的应该在发酵之前去除的重金属。在该实施方案中, 优选用石灰处理早期含糖级分以中和

pH 值并沉淀重金属。

在该方法中，一部分重金属包裹在含糖级分中，另一部分则键接到木质素上，剩余部分则在含酸级分中。将这些含酸级分混合并浓缩，然后在酸水解反应中循环。重金属的量通过循环而增加，而且取决于作为木质素和石膏一部分而去除的重金属的含量会达到稳定态含量。

另外，按照美国专利 5651895，重金属可这样去除：用铁盐进行处理，将碱加入溶液中以提高 pH 值至约 8-10，然后去除包含重金属的沉淀物。可用于此的碱包括任何碱土金属氧化物或氢氧化物，如钙或镁的氧化物或氢氧化物。

在将糖从酸中分离之后，用水洗涤色谱床以去除残余酸和其它污染物。可以使用保护柱来保护色谱床不受颗粒物的污染。在保护柱中，可以使用从色谱床中去除的失活色谱材料。当保护柱被弄脏，可将它们从生产线上取走，反洗，然后返回使用。该步骤可以自动化，其中通过保护柱上的压降来控制切换和反洗周期。在洗涤和净化之后，色谱床就可用于另一分离工艺。如果采用“模拟移动树脂床”设备，可连续进行分离工艺。

模拟移动床技术是一种逆流色谱法，可避免移动固体吸附剂介质的困难。这可通过将入口(原料和解吸剂)和出口(产物和副产物)沿着介质固定床顺序排列来实现，所述介质固定床由分配器分成几个区，所述分配器允许液体流入或流出每个区。一外部循环泵将液体连续循环通过多区柱，同时入口和出口以与液体流动相同的方向环绕该体系顺序排列。这使分离介质按照与液体流动相反的方向进行模拟流动。

例如，酸和糖的混合物(其中酸比糖更易吸附到色谱材料上)的连续分离可通过将该混合物加入一个柱区中来启动。随着糖跑在酸前面，发生分离作用。当糖向下流入下一柱区，加料点就顺序排列到下一下游柱区，这样可保持纯化的糖在加料点的下游，纯化的酸在加料点的上游。在处于相对于加料点上游几个柱区的某个点，加入洗脱剂以从介质中去除酸。

尽管所有流动都是一个方向，但吸附的酸则相对加料点向后移动，

而加料点比纯化的酸向前移动更快。因此，酸在加料点上游和洗脱剂加入点下游的某个位置被去除，同时糖在加料点下游和洗脱剂加入点上游被去除。

结果，就入口和出口而论，介质以与液体流动相反的方向“移动”。通过该体系，可在整个吸附介质中保持并循环色谱分离分布。该分布可通过优化得到最低稀释的高纯度产物和高纯度副产物液流。参见 Morgart 和 Graaskamp, Paper No. 230, Continuous Process Scale Chromatography, 分析化学和应用光谱学 Pittsburgh 会议, New Orleans, 1988 年 2 月 22 日。

在中和分离出的糖溶液并去除重金属之后，将糖溶液浓缩并混以酵母以生产乙醇/水溶液。与使用阳离子交换树脂相比，在阴离子交换或排斥色谱材料上分离之后得到的糖溶液更稀，因此首先必须加以浓缩。该糖溶液可浓缩至约 10-22%，更优选约 12-22%。这可通过蒸发，例如加热和/或施加真空来实现。为了避免糖的热诱导分解并提高该工艺的经济效益，优选使用反渗透膜或过滤器以浓缩该溶液。反渗透的理论上限为 18%，且可行操作范围为 15-16%。这种反渗透膜或过滤器可购自，例如 Dow Chemical (Midland, MI)、Du Pont (Wilmington, DE)、Millipore (Bedford, MA)、Monsanto (St. Louis)、Amicon (Danvers, MA) 和 Culligan (Northbrook, IL)。

可以使用许多已知酵母或细菌中的任何一种将糖转化成乙醇，这取决于溶液中是否存在 C_5 和/或 C_6 糖。这些生物的例子可参见美国专利 5198074、5135861、5036005、4952503、4650689、4384897、4288550 和 5580389。优选的生物是美国专利 5000000 所述的包含 Zymonas PDC 和 ADH 基因的 *E. coli* (大肠杆菌)，它能够同时将 C_5 和 C_6 糖发酵成乙醇。如果纤维素类物质来自 MSW，那么糖主要是可用常规可得的面包师或酿造师的酵母来发酵的 C_6 糖。可以加入氨和酵母营养物，然后仔细控制 pH 值以保证最佳发酵所需的约 6 的 pH 值平衡。

发酵之后，回收乙醇。酵母可在回收乙醇之前去除或不去除。乙醇可通过蒸馏来回收，或另外通过用溶剂(对发酵微生物无毒)进行溶剂

萃取来回收。参见美国专利 5036005。酵母还可通过离心处理来去除。参见美国专利 4952503。优选的是，首先去除剩余的酵母，然后将发酵液体泵送到蒸馏塔中以提取乙醇。

另外，可将糖发酵成乳酸。参见美国专利 5503750 和 5506123。葡萄糖的其它可能发酵产物包括有机酸，如柠檬酸、乙酸、甲酸、苹果酸和琥珀酸；醇，如丙醇、异丙醇、丁醇，而且也可生产出甘油(除了乙醇之外)。通过葡萄糖发酵得到的其它产物都是可能的，这取决于发酵方法和所用的培养基，如酶、氨基酸、抗生素和蛋白质。这些发酵作用都是本领域早已记载的。参见，例如 Bernard Atkinson 和 Ferda Mavituna 的生物化学工程和生物技术手册, New York, NY, Nature Press(1983)。

现在已完全描述了本发明，本领域普通技术人员应该理解，本发明可在操作方式和其它参数的较宽相当范围内来进行，而不会影响本发明或其任何实施方案的范围。本文所公开的所有出版物、专利申请和专利都作为参考完全并入本发明。