



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103635582 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201280028488. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 06. 08

*C12P 7/10* (2006. 01)

*C08H 8/00* (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/495, 549 2011. 06. 10 US

61/570, 444 2011. 12. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/060865 2012. 06. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/168410 EN 2012. 12. 13

(71) 申请人 先正达参股股份有限公司

地址 瑞士巴塞尔

申请人 昆士兰科技大学

(72) 发明人 张占营 I. M. 奥哈拉

W. O. S. 多赫蒂

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张文辉

权利要求书2页 说明书26页 附图4页

(54) 发明名称

用于处理木质纤维素材料的方法

(57) 摘要

本发明提供了用于木质纤维素材料的预处理的组合物和方法。本发明进一步提供了预处理的木质纤维素材料,其可被用于生产产品,例如可发酵糖。

1. 一种用于生产部分水解的木质纤维素材料的方法,该方法包括用一种预处理溶液预处理木质纤维素材料,该预处理溶液包含按重量计大约 40% 至大约 95% 的一种离子液体、以及按重量计大约 5% 至大约 60% 的水,从而产生一种预处理的部分水解的木质纤维素材料。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中该预处理溶液进一步包含按重量计大约 0.1% 至大约 5% 的一种酸催化剂。

3. 如权利要求 1 或 2 中任一项所述的方法,其中该预处理步骤是在从大约 80℃ 至大约 150℃ 的温度下进行的。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中该预处理步骤是在大约 130℃ 的温度下进行的。

5. 如权利要求 1 或 2 中任一项所述的方法,其中该预处理步骤是在从大约 40℃ 至大约 90℃ 的温度下进行的。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中该预处理步骤被进行持续大约 1 分钟至大约 60 分钟的时间段。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中该预处理步骤被进行持续大约 15 分钟至大约 30 分钟的时间段。

8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的方法,其中该离子液体包含一种咪唑鎓阳离子。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项中所述的方法,其中该离子液体包括一种选自下组的阴离子,该组由以下各项组成:一种卤素离子、一种乙酸根离子、一种甲磺酸根离子、一种甲苯磺酸根离子、或其任何组合。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的方法,其中该离子液体是 1-n- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓氯化物(BMIMCl)。

11. 如权利要求 2-10 中任一项所述的方法,其中该酸催化剂选自下组,该组由以下各项组成:硫酸、磷酸、盐酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、硝酸、酸性金属盐、或其任何组合。

12. 如权利要求 11 所述的方法,其中该酸催化剂是盐酸。

13. 如权利要求 2-12 中任一项所述的方法,其中该酸催化剂是以该预处理溶液的按重量计大约 0.5% 至大约 2% 的量存在的。

14. 如权利要求 1-13 中任一项所述的方法,其中该离子液体是以该预处理溶液的按重量计大约 70% 至大约 85% 的量存在的。

15. 如权利要求 1-14 中任一项所述的方法,其中水是以该预处理溶液的按重量计大约 15% 至大约 25% 的量存在的。

16. 如权利要求 1-15 中任一项所述的方法,其中该部分水解的木质纤维素材料具有在该预处理步骤之前木质纤维素材料中的总木质素的至少 40% 的总回收木质素含量。

17. 如权利要求 1-16 中任一项所述的方法,其中该预处理步骤将木质纤维素材料中的半纤维素的量降低了至少 40%。

18. 如权利要求 1-17 中任一项所述的方法,其中该预处理步骤减少了 5- 羟甲基糠醛、糠醛、和 / 或乙酸的产生。

19. 如权利要求 1-18 中任一项所述的方法,该方法进一步包括从该预处理溶液中分离该预处理的木质纤维素材料并收集该预处理溶液,从而产生一种再循环的预处理溶液。

20. 如权利要求 1-19 中任一项所述的方法,该方法进一步包括用一种碱性溶液洗涤该预处理的木质纤维素材料。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其中该碱性溶液具有大约 pH11 或更高的 pH。
22. 如权利要求 20 或 21 中任一项所述的方法,其中该预处理和洗涤步骤去除了该预处理步骤之前在木质纤维素材料中存在的大约 65% 的木质素。
23. 如权利要求 19 所述的方法,该方法进一步包括向该再循环的预处理溶液中添加水和 / 或一种酸催化剂。
24. 如权利要求 19 或 23 中任一项所述的方法,该方法进一步包括用该再循环的预处理溶液处理一种木质纤维素材料。
25. 如权利要求 24 所述的方法,该方法进一步包括将该预处理的木质纤维素材料加热至从大约 40℃至大约 150℃的温度持续大约 30 分钟至大约 72 小时。
26. 如权利要求 1-25 中任一项所述的方法,该方法进一步包括将该预处理的木质纤维素材料酶促水解以产生一种可发酵糖。
27. 如权利要求 26 所述的方法,其中该预处理的木质纤维素材料的酶消化率与未处理的木质纤维素材料相比增加了至少二倍。
28. 如权利要求 26 或 27 中任一项所述的方法,其中该酶水解步骤是用微生物产生的酶、植物产生的酶、或其任何组合进行的。
29. 如权利要求 26-28 中任一项所述的方法,其中该酶水解步骤是用植物产生的酶进行的,这些酶是由木质纤维素材料产生的。
30. 如权利要求 26-29 中任一项所述的方法,其中该酶水解步骤是用选自下组的一种酶进行的,该组由以下各项组成:一种纤维素酶、一种木质酶、一种半纤维素酶、一种木聚糖酶、一种脂肪酶、一种果胶酶、一种淀粉酶、一种蛋白酶、以及其任何组合。
31. 根据权利要求 26-30 中任一项中所述的方法,其中该可发酵糖选自下组,该组由以下各项组成:葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、鼠李糖、蔗糖、果糖、和其任何组合。
32. 如权利要求 1-31 中任一项所述的方法,其中在该预处理步骤之前,将该木质纤维素材料使用一种酸溶液在从大约 80℃至大约 200℃的温度下处理,其中该酸是以该酸溶液的按重量计大约 0.1% 至大约 5.0% 的量存在的。

## 用于处理木质纤维素材料的方法

### [0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于 2011 年 12 月 14 日提交的美国临时申请号 61/570,444 和 2011 年 6 月 10 日提交的美国临时申请号 61/495,549 的权益和优先权,将其中的每个披露通过引用以其全文结合在此。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及用于木质纤维素材料的预处理溶液,以及用于预处理木质纤维素材料的方法,该方法可被用于生产产品,例如可发酵糖。

### [0004] 发明背景

[0005] 木质纤维素材料可被用于生产生物燃料(例如生物乙醇)和生化药剂,并因此是化石燃料的一种替代物。为了从木质纤维素材料有效生产生物燃料,木质纤维素材料的纤维素和/或半纤维素组分需要被转化为单糖(即,单糖),这些单糖能被发酵成乙醇或丁醇。本领域的现有技术已经提出用于从木质纤维素材料生产可发酵糖的方法,该方法包括对木质纤维素材料的天然结构进行破坏的化学和/或物理预处理,随后将该纤维素和半纤维素组分酶水解成单糖。然后该单糖可被发酵以生产生物燃料,这些生物燃料包括乙醇或丁醇、和/或其他发酵产品,例如有机酸和/或其他醇。然而,这些方法目前还不能商品化,这归因于其高成本、低效率、不良反应条件、以及与预处理方法有关的其他问题。另外,这些方法不是环境友好的,并且为了实现有效的和高效的水解,需要添加大量酶,这进一步增加了成本。

[0006] 通过提供用于木质纤维素材料的预处理溶液和用于预处理木质纤维素材料的可被用于生产可发酵糖的方法,本发明解决了本领域中的前述缺点。

### [0007] 发明概述

[0008] 本发明的第一个方面是用于生产部分水解的木质纤维素材料的一种方法,该方法包括用一种预处理溶液预处理木质纤维素材料,该溶液包括按重量计大约 40% 至大约 95% 的离子液体、按重量计大约 0.1% 至大约 5.0% 的酸催化剂、以及按重量计大约 5% 至大约 60% 的水,从而产生一种预处理的部分水解的木质纤维素材料。

[0009] 本发明的另外一个方面是用于生产一种可发酵糖的方法,该方法包括用一种预处理溶液预处理木质纤维素材料,该溶液包含按重量计大约 40% 至大约 95% 的离子液体、以及按重量计大约 5% 至大约 60% 的水,以产生一种预处理的木质纤维素材料,并且酶促水解该预处理的木质纤维素材料,从而产生一种可发酵糖。

[0010] 现在,就在此所述的其他实施例而言,将更详细地说明本发明的上述以及其他方面。应当理解的是,本发明可以体现为不同的形式,并且不应当被解释为对在此提出的实施例的限制。更确切地说,提出这些实施例以使得本披露将是彻底的和完整的,并将向本领域的普通技术人员充分传达本发明的范围。

### [0011] 附图简要说明

[0012] 图 1 显示了(a)未处理的蔗渣、(b)用一种 HCl 溶液预处理的蔗渣、以及(c)用一种 1-n-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物(BMIMCl)/HCl/水溶液预处理的蔗渣的 FTIR 光谱。

[0013] 图 2 显示了 (a) 未处理的蔗渣、(b) 用一种 HCl 溶液预处理的蔗渣、以及 (c) 用一种 BMIMCl/HCl/ 水溶液预处理的蔗渣的 SEM 图像。样品被放大了 1000 倍。

[0014] 图 3 显示了在 130°C 下预处理 2 小时的甘蔗渣的葡聚糖含量(%)。

[0015] 图 4 显示了在酶水解之后的预处理的甘蔗渣的葡聚糖产率(%)；空心正方形和空心菱形符号相应于用包含 6%FeCl<sub>3</sub> (基于干蔗渣的重量) 的预处理溶液预处理的蔗渣，实心符号相应于用包含 18%FeCl<sub>3</sub> (基于干蔗渣的重量) 的预处理溶液预处理的蔗渣。

[0016] 图 5 显示了在酶水解之后的预处理的甘蔗渣的葡聚糖产率(%)；空心三角形和空心菱形符号相应于用包含 6%FeCl<sub>3</sub> (基于干蔗渣的重量) 的预处理溶液预处理的蔗渣，实心符号相应于用包含 18%FeCl<sub>3</sub> (基于干蔗渣的重量) 的预处理溶液预处理的蔗渣。

#### [0017] 发明详细说明

[0018] 在此处的本发明的说明中使用的术语是仅仅是为了描述具体的实施例并且不意在限制本发明。

[0019] 除非另外定义，在此所使用的所有术语(包括技术术语和科学术语)具有与本发明所属领域之内的普通技术人员通常所理解的相同的含义。将进一步理解的是，术语(例如在常用词典中定义的那些)将被解释为具有与它们在本申请和相关领域的背景下的含义一致的含义，并且不应当被解释为理想化的或过度正式的含义，除非在此清楚地这样定义。在此处的本发明的说明中使用的术语是仅仅是为了描述具体的实施例并且不意在限制本发明。在此提及的所有出版物、专利申请、专利和其他参考文献通过引用以其全文结合在此。

[0020] 如在本发明的说明书和所附的权利要求中所使用的，单数形式“一个”、“一种”和“该”旨在也包括复数形式，除非上下文清楚地另外表明。

[0021] 还如在此使用的，“和 / 或”是指并且涵盖一个或多个相关的列出项的任何及所有所有可能组合，连同当以替代方案(“或”)解释时组合的缺乏。

[0022] 除非上下文另外表明，明确地预期的是在此所述的本发明的不同特征可以按任何组合使用。

[0023] 而且，本发明还考虑到在本发明的一些实施例中，在此提出的任何特征或特征的组合可以被排除或省略。

[0024] 举例说明，如果该说明书陈述包含组分 A、B 和 C 的一种复合物，它明确地预期 A、B 或 C 的任何一种或其组合可被省略和放弃。

[0025] 如在此使用的，过渡短语“基本上由……组成”(以及语法变体)将被解释为包括列举的材料或步骤“以及并不实质上影响本发明的基本特征或新颖特征的那些”。见 In re Herz, 537F. 2d549, 551-52, 190U. S. P. Q. 461, 463 (CCPA1976) (在原文中强调)；还见 MPEP § 2111.03461, 463 (CCPA1976) (emphasis in the original)；see also MPEP § 2111.03. 因此，如在此使用的术语“基本上由……组成”不应当被解释为等同于“包含”。

[0026] 另外，当提及可计量值例如量或浓度(例如，在预处理溶液中的离子液体的量)以及类似情形时，如在此使用的术语“大约”意在包括特定量的 20%、10%、5%、1%、0.5% 或甚至 0.1% 的变化。

[0027] 本发明涉及用于木质纤维素材料的预处理溶液，以及用于水解木质纤维素材料的方法，随后该方法可被用于生产可发酵糖。

[0028] 如在此所使用的“木质纤维素的”或“木质纤维素”是指包含木质素和 / 或纤维素的材料。木质纤维素材料也可包括半纤维素、木聚糖、蛋白质、脂类、碳水化合物(例如淀粉和 / 或糖)或其任何组合。木质纤维素材料可以从活的或先前活的植物材料(例如木质纤维素生物质)中得到。如在此所使用的,“生物质”是指任何木质纤维素材料并且可被用作一种能源。

[0029] 木质纤维素材料(例如木质纤维素生物质)可从单一材料或多种材料的组合中得到和 / 或可以是非修饰的和 / 或修饰的。木质纤维素材料可以是转基因的(即基因修饰的)。如在此使用的“转基因的”是指一种已经向其中递送或导入转基因的植物,并且该转基因可在这种转基因植物中表达以产生一种产物,该产物的存在可以赋予在这种植物中的一种效应和 / 或表型。如在此使用的术语“转基因”,是指在植物的转化中使用的任何核酸序列。如此,转基因可以是一种编码序列、非编码序列、cDNA、基因或其片段或部分、基因组序列、调节元件,等等。在本发明的一些实施例中,该木质纤维素材料是表达或表达了外源酶的一种转基因植物或转基因植物材料。

[0030] 木质纤维素通常在例如植物的纤维、果肉、茎、叶、外壳、藤条、外皮、和 / 或穗轴,或者树木和 / 或灌木的纤维、叶、枝、树皮、和 / 或木材中找到。示例性的木质纤维素材料包括但不限于农业生物质,例如农业和 / 或林业材料和 / 或残余物、枝、灌木、藤条、森林、谷物、草地、短轮伐期木本作物、草本作物、和 / 或叶;能源作物,例如玉米、小米、和 / 或大豆;能源作物残余物;造纸厂残余物;锯木厂残余物;城市废纸;果园修剪;丛林;木材废料;砍伐废弃物;森林间伐;短轮伐期木本作物;蔗渣例如甘蔗渣和 / 或高粱渣、浮萍;小麦秸秆;燕麦秸秆;水稻秸秆;大麦秸秆;黑麦秸秆;亚麻秸秆;大豆壳;稻壳;稻草;烟草;玉米麸饲料;燕麦壳;玉米仁;来自仁的纤维;玉米秸秆;玉米茎秆;玉米穗轴;玉米皮;卡诺拉(canola);芒草;能源甘蔗;草原草;鸭茅状磨擦禾(gamagrass);狐尾草;甜菜渣;柑橘果肉;种子外壳;草坪裁剪;棉花、海草;树木;灌木;小麦;小麦秸秆;来自谷物湿磨或干磨的产物和 / 或副产物;庭院垃圾;植物和 / 或树木废品;草本材料和 / 或作物;森林;果实;花;针叶;原木;根;树苗;灌木;柳枝稷;蔬菜;果皮;葡萄藤;小麦麸;燕麦外壳;硬木和软木;或其任何组合。在一些实施例中,该木质纤维素材料已经通过选自下组的处理机处理,该组由以下各项组成:干磨乙醇生产设备、制纸浆设备、树木收获操作、甘蔗工厂、或其任何组合。在本发明的其他实施例中,该木质纤维素材料是蔗渣。

[0031] 本发明的这些方法可以包括用本发明的一种预处理溶液预处理该木质纤维素材料(例如,生物质)(基本上由其组成或由其组成)。如此处所使用的“预处理”(“Pretreating”)、“预处理”(“pretreatment”)以及其任何语法变体是指用本发明的一种预处理溶液对木质纤维素材料进行处理、接触、浸泡、悬浮、浸渍、浸透、浸入、润湿、冲洗、洗涤、浸没、和 / 或其组合。在本发明的某些实施例中,用本发明的一种预处理溶液预处理该木质纤维素材料引起该木质纤维素材料膨胀。

[0032] 该预处理步骤可以在从大约 40℃ 至大约 150℃ 或在其中的任何范围,例如(但不限于)大约 40℃ 至大约 90℃、大约 80℃ 至大约 150℃、大约 90℃ 至大约 130℃、或大约 100℃ 至大约 130℃ 的温度下执行或进行。在具体实施例中,该预处理步骤是在大约 40℃、41℃、42℃、43℃、44℃、45℃、46℃、47℃、48℃、49℃、50℃、51℃、52℃、53℃、54℃、55℃、56℃、57℃、58℃、59℃、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℃、87℃、88℃、89℃、90℃、91℃、92℃、93℃、94℃、95℃、96℃、97℃、98℃、99℃、100℃、101℃、102℃、103℃、104℃、105℃、106℃、107℃、108℃、109℃、110℃、111℃、112℃、113℃、114℃、115℃、116℃、117℃、118℃、119℃、120℃、121℃、122℃、123℃、124℃、125℃、126℃、127℃、128℃、129℃、130℃、131℃、132℃、133℃、134℃、135℃、136℃、137℃、138℃、139℃、140℃、141℃、142℃、143℃、144℃、145℃、146℃、147℃、148℃、149℃、150℃、或在其中的任何范围的温度下进行的。在本发明的一些实施例中,该预处理步骤是在大约 130℃ 的温度下进行的。在本发明的其他实施例中,该预处理步骤是在从大约 40℃ 至大约 90℃ 的温度下进行的。

[0033] 该预处理步骤可以执行或进行持续从大约 1 分钟至大约 24 小时或在其中的任何范围,例如(但不限于)大约 1 小时至大约 6 小时、大约 1 分钟至大约 120 分钟、大约 5 分钟至大约 60 分钟、或大约 15 分钟至大约 30 分钟的时间段。在具体实施例中,该预处理步骤可以进行持续大约 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、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、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120 分钟、或 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24 小时、或在其中的任何范围的时间段。在本发明的某些实施例中,该预处理步骤进行持续大约 30 分钟的一个时间段。

[0034] 木质纤维素生物质加载(即,木质纤维素材料与预处理溶液的比率)可以是预处理溶液的按重量计的从大约 0.1% 至大约 60% 或在其中的任何范围,例如(但不限于)大约 5% 至大约 40%、或大约 5% 至大约 20%。在具体实施例中,该木质纤维素生物质加载是预处理溶液的按重量计的大约 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49%、50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60% 或在其中的任何范围。在本发明的某些实施例中,该木质纤维素生物质加载是预处理溶液的按重量计的大约 10%。

[0035] 本发明的预处理溶液可以包含一种离子液体、一种酸催化剂、水、或其任何组合(基本上由其组成或由其组成)。根据本发明的一些实施例,该预处理溶液包含离子液体和水(基本上由其组成或由其组成)。

[0036] 如在此使用的“离子液体”是指仅由离子组成的物质,其在水的沸点以下保持液态和/或在室温下保持液态。离子液体是低熔点的(通常低于大约 100℃)化合物,其由一种阳离子和一种阴离子组成。离子液体可具有非常低的或不可测量的蒸汽压,可使种类繁多的化合物成为溶剂化物并且是热稳定的、电学稳定的、和化学稳定的。在一种离子液体中的阴离子上的电荷的离域限制了其形成晶格的能力,导致低熔点。在室温下,在一种离子液体中的离子(即,阳离子和阴离子)是以一种较不致密的方式组织的并且自由地与任何存在的溶剂相互作用。因此离子液体可在许多应用中替代水和其他溶剂。

[0037] 一种离子液体可以是包括一种有机离子的一种有机盐。一种有机盐比食盐(例如氯化钠)更大并且更复杂。示例性的有机盐包括但不限于羧酸盐(例如甲酸盐、乳酸盐、乙酸盐、丙酸盐和苯甲酸盐)、以及磺酸盐(例如甲磺酸盐、三氟甲磺酸盐、甲苯磺酸盐、和苯磺酸盐)。

[0038] 可以定制一种离子液体的阴离子和阳离子选择以提供所希望的溶剂特征,例如极性、粘性、氢键形成能力、可混和性、和导电性。可以通过改变阳离子和阴离子的特性(例如但不限于改变阳离子和/或阴离子的侧链长度)来定制离子液体特性(极性、可混和性、疏水性,等等)。在本发明的一些实施例中,该离子液体可以是定制的以积极地介入控制蛋白质功能的氢键合连同疏电作用和疏水作用。

[0039] 可在离子液体中使用的示例性的阳离子包括但不限于咪唑鎓阳离子、吡啶鎓阳离子、磷阳离子、铵阳离子、吡咯烷阳离子、胍阳离子、异脲阳离子、烃基铵阳离子、烃基磷阳离子、烃基吡啶鎓阳离子、二烃基咪唑鎓阳离子、以及其任何组合。可以在离子液体中使用的示例性的阴离子包括但不限于卤素阴离子(例如氯、溴、氟、以及碘阴离子)、乙酸根阴离子、硫酸根离子、磺酸根离子、酰胺阴离子、酰亚胺阴离子、硼酸根离子、磷酸根离子、酸性氯金属酸根(chlorometalate)阴离子、氟硼酸根离子(四氟硼酸根离子和烃基取代的氟硼酸根离子)、氟磷酸根离子(例如六氟磷酸根离子和烃基取代的氟磷酸根离子)、以及其任何组合。在本发明的一些实施例中,在一种离子液体中的阳离子是一种咪唑鎓阳离子。在本发明的其他实施例中,在一种离子液体中的阴离子是一种卤素离子和/或一种乙酸根离子。

[0040] 离子液体的非限制实例包括 1- 烯丙基 -3- 甲基咪唑鎓氯化物 (AMIMCl)、1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓氯化物 (BMIMCl)、1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓甲硫酸盐 (BMIMCH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>)、1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓乙硫酸盐 (BMIMe<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>)、1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓硫酸氢盐 (BMIMHSO<sub>4</sub>)、1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓甲磺酸盐 (BMIMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓甲苯磺酸盐 (BMIMTos)、1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓六氟磷酸盐、1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓氯化物 (EMIMCl)、1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓乙硫酸盐 (EMIMe<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>)、1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓甲磺酸盐 (EMIMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓甲苯磺酸盐 (EMIMTos)、1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓氯化物氯化铝 (III)、1, 3- 二甲基咪唑鎓二甲基磷酸盐、N- 丁基吡啶鎓氯化物氯化铝 (III)、硝酸乙胺 (EAN)、二甲基硫酸氢铵 (DMAHSO<sub>4</sub>)、二甲基三氟甲烷磺酸铵 (TEATf)、三乙基甲烷磺酸铵 (TEAMs)、三甲苯基氯铝酸铵 (TMPACA)、苄基三甲基氯铝酸铵 (BTMACA)、苄基三乙基氯铝酸铵 (BTEACA)、苄基三丁基氯铝酸铵 (“BTBACA”)、三甲苯基氯铝酸磷 (TMPPCA)、苄基三甲基氯铝酸磷 (“BTMPCA”)、苄基三乙基氯铝酸磷 (BTEPCA)、苄基三丁基氯铝酸磷 (BTBPCA)、1- 丁基 -4- 甲基 - 吡啶鎓氯铝酸盐 (BMPYCA)、1- 丁基 - 吡啶鎓氯铝酸盐 (BPYCA)、3- 甲基 -1- 丙基 - 吡啶鎓氯铝酸盐 (MPPYCA)、1- 丁基 -3- 甲基 - 咪唑鎓氯铝酸盐 (BMIMCA)、1- 乙基 -3- 甲基 - 咪唑鎓氯铝酸盐 (EMIMCA)、1- 乙基 -3- 甲基 - 咪唑鎓溴三氯铝酸盐 (EMIMBTCA)、1- 辛基 -3- 甲基 - 咪唑鎓氯铝酸盐 (HMIMCA)、苄基三甲基氯三甲基铝酸铵 (BTMACTMA)、1- 甲基 -3- 辛基 - 咪唑鎓氯铝酸盐 (MOIMCA)、三甲苯基氟硼酸铵 (TMPAFB)、苄基三甲基氟硼酸铵 (BTMAFB)、苄基三乙基氟硼酸铵 (BTEAFB)、苄基三丁基氟硼酸铵 (BTBAFB)、三甲苯基氟硼酸磷 (TMPPFB)、苄基三甲基氟硼酸磷 (BTMPFB)、苄基三乙基氟硼酸磷 (BTEPFB)、苄基三丁基氟硼酸磷 (BTBPFB)、1- 丁基 -4- 甲基 - 吡啶鎓氟硼酸盐 (BMPFB)、1- 丁基 - 吡啶鎓氟硼酸盐 (BPFB)、3- 甲基 -1- 丙基 - 吡啶鎓氟硼酸盐 (MPPFB)、

1-丁基-3-甲基-咪唑鎓氟硼酸盐(BMIMFB)、1-乙基-3-甲基-咪唑鎓氟硼酸盐(EMIMFB)、1-乙基-3-甲基-咪唑鎓溴三氟硼酸盐(EMIMBTFB)、1-己基-3-甲基-咪唑鎓氟硼酸盐(HMIMFB)、1-甲基-3-辛基-咪唑鎓氟硼酸盐(MOIMFB)、苄基三甲基氟磷酸铵(BTMAFP)、以及其任何组合。

[0041] 本发明的预处理溶液中可以存在一种或多种离子液体。本发明的预处理溶液中可以存在例如1种、2种、3种、4种、5种、或更多种离子液体。在本发明的某些实施例中,该离子液体可以具有强酸性阴离子例如但不限于1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲磺酸盐(BMIMCH3SO3)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲苯磺酸盐(BMIMTos)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲磺酸盐(EMIMCH3SO3)、以及1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲苯磺酸盐(EMIMTos)。在一些实施例中,该离子液体可以具有在一种水溶液中的低于大约pH2的pH。在本发明的一些实施例中,该离子液体是1-n-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物(BMIMCl)。

[0042] 该一种或多种离子液体可以以该预处理溶液的按重量计从大约5%至大约99%或在其中的任何范围,例如(但不限于)以该预处理溶液的按重量计大约20%至大约99%、大约40%至大约99%、或大约70%至大约90%的量存在于该预处理溶液中。在本发明的具体实施例中,该一种或多种离子液体是以该预处理溶液的按重量计大约5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49%、50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、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%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、或在其中的任何范围的量存在于该预处理溶液中。在本发明的某些实施例中,该一种或多种离子液体是以该预处理溶液的按重量计从大约70%至大约85%的量存在的。

[0043] 本发明的预处理溶液中可以存在一种或多种酸催化剂。本发明的预处理溶液中可以存在例如1种、2种、3种、4种、5种、或更多种酸催化剂。在本发明的一些实施例中,使用了一种酸催化剂。该一种或多种酸催化剂可以以该预处理溶液的按重量计从大约0.01%至大约10.0%或在其中的任何范围,例如(但不限于)以该预处理溶液的按重量计大约0.1%至大约5%或大约1%至大约3.0%的量存在于该预处理溶液中。在本发明的具体实施例中,该酸催化剂是以该预处理溶液的按重量计大约0.01%、0.025%、0.05%、0.075%、0.1%、0.25%、0.5%、0.75%、1%、1.2%、1.5%、1.75%、2%、2.25%、2.5%、2.75%、3%、3.25%、3.5%、3.75%、4%、4.25%、4.5%、4.75%、5%、5.25%、5.5%、5.75%、6%、6.25%、6.5%、6.75%、7%、7.25%、7.5%、7.75%、8%、8.25%、8.5%、8.75%、9%、9.25%、9.5%、9.75%、10%、或在其中的任何范围的量存在于该预处理溶液中。在本发明的某些实施例中,该一种或多种酸催化剂是以该预处理溶液的按重量计从大约0.5%至大约2%的量存在的。

[0044] 还可以根据该木质纤维素材料的干重计算在该预处理溶液中的酸催化剂的量。该一种或多种酸催化剂可以以干燥的木质纤维素材料的按重量计从大约1%至大约25%或在其中的任何范围,例如(但不限于)以干燥的木质纤维素材料的按重量计大约2%至大约20%或大约5%至大约20%的量存在于该预处理溶液中。在本发明的具体实施例中,一种或多种酸催化剂是以干燥的木质纤维素材料的按重量计大约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、或在其中的任何范

围的量存在于该预处理溶液中的。

[0045] 如在此使用的术语“酸催化剂”是指具有小于 7 的 pH 的可与一种碱形成一种盐的各种水溶性化合物。示例性的酸催化剂可以是一元的或多元的并且可以包括一种、两种、三种、或多种酸功能团。示例性的酸催化剂包括但不限于矿物酸、路易斯酸、酸性金属盐、有机酸、固体酸、无机酸、或其任何组合。特定的酸催化剂包括但不限于盐酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、硝酸、甲酸、乙酸、甲磺酸、甲苯磺酸、三氟化硼合二乙醚、三氟甲磺酸铈(III)、异丙醇钛(IV)、氯化锡(IV)、溴化锌(II)、氯化铁(II)、氯化铁(III)、氯化锌(II)、氯化铜(I)、溴化铜(I)、氯化铜(II)、溴化铜(II)、氯化铝、氯化铬(II)、氯化铬(III)、氯化钒(III)、氯化钼(III)、氯化钡(II)、氯化铂(II)、氯化铂(IV)、氯化钨(III)、氯化铈(III)、沸石、活化沸石、或其任何组合。在某些实施例中,该酸催化剂是盐酸。

[0046] 水可以以该预处理溶液的按重量计从大约 1% 至大约 80% 或在其中的任何范围,例如(但不限于)以该预处理溶液的按重量计大约 1% 至大约 60% 或大约 5% 至大约 30% 的量存在于该预处理溶液中。在本发明的具体实施例中,水是以该预处理溶液的按重量计大约 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49%、50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、或在此的任何范围的量存在于该预处理溶液中的。在某些实施例中,水是以该预处理溶液的按重量计从大约 15% 至大约 25% 的量存在的。

[0047] 在本发明的一些实施例中,该预处理溶液包含一种离子液体和一种酸催化剂(基本上由其组成或由其组成)。在本发明的其他实施例中,该预处理溶液包含一种离子液体、一种酸催化剂和水(基本上由其组成或由其组成)。

[0048] 根据本发明的一些实施例,该预处理溶液包含按重量计大约 40% 至大约 99% 的一种离子液体以及按重量计的大约 1% 至大约 60% 的水(基本上由其组成或由其组成)。在本发明的某些实施例中,该预处理溶液包含按重量计大约 70% 至大约 85% 的一种离子液体以及按重量计大约 10% 至大约 30% 的水(基本上由其组成或由其组成)。

[0049] 在本发明的具体实施例中,该预处理溶液包含按重量计大约 40% 至大约 95% 的一种离子液体、按重量计大约 0.1% 至大约 5% 的酸催化剂、以及按重量计的大约 5% 至大约 60% 的水(基本上由其组成或由其组成)。在本发明的一些实施例中,该预处理溶液包含按重量计大约 70% 至大约 85% 的一种离子液体、按重量计大约 0.5% 至大约 2% 的酸催化剂、以及按重量计大约 10% 至大约 30% 的水(基本上由其组成或由其组成)。在本发明的其他实施例中,该预处理溶液包含按重量计大约 78.8% 的一种离子液体、按重量计大约 1.2% 的酸催化剂、以及按重量计大约 20% 的水(基本上由其组成或由其组成)。

[0050] 该预处理步骤可以导致木质纤维素材料的水解和/或分解。如在此使用的“水解”是指使木质纤维素材料结合在一起的化学键的裂解或断裂。例如,水解可以包括但不限于使糖类(即,糖(sugars))连接在一起的糖苷键的断裂或裂解,并还被称为糖化。在一些实施例中,木质纤维素材料可以包括纤维素和/或半纤维素。纤维素是一种葡聚糖,葡聚糖是一种多糖。多糖类是由糖类(例如,单糖或二糖)的重复单元所构成的聚合物化合物,这些糖类的重复单元通过糖苷键连接在一起。糖类的重复单元可以是相同的(即,同质的)以导致

一种同多糖,或可以是不同的(即,异质的)以导致一种杂多糖。纤维素可经受水解以形成纤维糊精(即,与水解反应前的多糖单位相比更短的多糖单位)和/或葡萄糖(即,单糖)。半纤维素是一种杂多糖并可包括多糖类,多糖类包括但不限于木聚糖、葡糖醛酸木聚糖、阿拉伯木聚糖、葡萄甘露聚糖和木葡聚糖。半纤维素可以经受水解以形成更短的多糖单元和/或单糖,包括但不限于戊糖、木糖、甘露糖、葡萄糖、半乳糖、鼠李糖、阿拉伯糖、或其任何组合。

[0051] 在本发明的一些实施例中,该预处理步骤部分地水解该木质纤维素材料。如在此使用的“部分水解”或“部分地水解”以及其任何语法变体是指该水解反应使少于100%的使该木质纤维素材料结合在一起的化学键裂解或断裂。在本发明的其他实施例中,该水解反应使少于100%的存在于该木质纤维素材料中的纤维素和/或半纤维素的糖苷键裂解或断裂。在一些实施例中,部分水解反应可将少于大约20%、15%、10%、或5%的纤维素转化为葡萄糖。在本发明的另外的实施例中,部分水解反应可将少于大约20%、15%、10%、或5%的半纤维素转化为单糖。示例性的单糖包括但不限于木糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、鼠李糖、以及阿拉伯糖。与预处理前存在于该木质纤维素材料中的葡聚糖的量相比,部分的水解反应可导致存在于预处理的木质纤维素材料中的大于大约80%、85%、90%、或95%的葡聚糖的回收。在本发明的一些实施例中,与预处理前存在于该木质纤维素材料中的木聚糖的量相比,部分水解反应可以导致存在于预处理的木质纤维素材料中的少于大约40%、35%、30%、25%、20%、15%、10%、或5%的木聚糖的回收。

[0052] 在本发明的具体实施例中,相对于其他用于木质纤维素材料处理的方法,来自木质纤维素材料的作为预处理步骤的一个结果的所不希望的所不希望的产物的产生减少了。如在此使用的术语“减少(reduce)”、“减少(reduces)”、“减少(reduced)”、“减少(reduction)”以及相似术语是指至少大约5%、10%、25%、35%、50%、75%、80%、85%、90%、95%、97%或更多的减少。示例性的所不希望的产物包含糠醛、乙酸、5-羟甲基糖醛(HMF)、以及甲酸。在一些实施例中,所不希望的产物在预处理溶液、滤液和/或水解产物中的浓度低于35g/kg、30g/kg、25g/kg、20g/kg、15g/kg、10g/kg、或5g/kg,并因此相对于其他用于处理木质纤维素材料的方法降低了。在其他实施例中,所不希望的产物在预处理溶液、滤液和/或水解产物中的浓度低于0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35g/kg、或在其中的任何范围,并因此相对于其他用于处理木质纤维素材料的方法降低了。

[0053] 在本发明的一些实施例中,该预处理步骤可以分解和/或去除存在于该木质纤维素材料中的木质素。在一些实施例中,可以通过水解使该木质纤维素材料结合在一起的化学键将木质素从该木质纤维素材料中去除。因此,在本发明的一些实施例中,与预处理步骤之前存在于该木质纤维素材料中的木质素的量相比,该预处理步骤可导致在预处理的木质纤维素材料中的木质素的大约60%或更少(例如大约55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%,等等)或在其中的任何范围的去除。在本发明的一些实施例中,与预处理步骤之前存在于该木质纤维素材料中的木质素的量相比,该预处理步骤可导致在预处理的木质纤维素材料中的木质素的大约40%或更多(例如大约45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%,等等)或在其中的任何范围的回收。

[0054] 在本发明的其他实施例中,该预处理步骤可影响该木质纤维素材料的结构。例如,该预处理步骤可以导致木质纤维素材料中的纤维的解离,增加木质纤维素材料的孔隙率,

增加木质纤维素材料的比表面积,或其任何组合。在一些实施例中,该预处理步骤降低了纤维素结构的结晶性,通过例如将该纤维素的一部分从结晶状态改变至无定形态。

[0055] 在本发明的一些实施例中,与在此所述的未经受本发明的预处理步骤的木质纤维素材料相比,该预处理步骤可使预处理的木质纤维素材料对酶消化更敏感。因此,在本发明的一些实施例中,与未用在此所述的预处理溶液预处理的木质纤维素材料的酶消化相比,该预处理的木质纤维素材料的酶消化可以增加二倍、三倍、四倍、五倍、六倍、七倍、八倍或更多倍。

[0056] 在本发明的另外的实施例中,在用如在此所述的预处理溶液预处理该木质纤维素材料之后,可以通过本领域的技术人员已知的任何手段从预处理溶液分离该木质纤维素材料。将木质纤维素材料从预处理溶液分离的方法包括但不限于真空过滤、膜过滤、筛过滤、部分或粗分离、或其任何组合。该分离步骤可产生一个液体部分(即,滤液或水解产物)和一个固体残余物部分(即,该预处理的木质纤维素材料)。在本发明的一些实施例中,在分离之前和/或之后将水添加至该预处理的木质纤维素材料中。因此,在本发明的一些实施例中,该预处理的木质纤维素材料可以任选地包括预处理溶液和/或来自预处理过程的副产物(例如但不限于离子液体、酸)以及产生自预处理过程的产物。

[0057] 任选地,如用在此所述的在预处理溶液预处理该木质纤维素材料之后,可用一种预处理后洗涤溶液洗涤该预处理的木质纤维素材料。一种预处理后洗涤溶液可以包含一种碱性溶液和/或一种有机溶剂。一种碱性溶液可具有大约 pH8 或更高的 pH,例如大约 pH8、9、10、11、12、13、或 14。在具体实施例中,一种碱性溶液的 pH 是大约 pH10 或更高、或大约 pH12 或更高。一种碱性溶液可包括碱性化学品,例如但不限于氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、和碱性盐(例如但不限于碳酸钠和碳酸钾)。在碱性溶液中的碱性化学品的浓度可以是以该碱性溶液的按重量计从大约 0.0002% 至大约 12% 或在其中的任何范围,例如但不限于以该碱性溶液的按重量计大约 0.002% 至大约 10%、大约 0.02% 至大约 5%、或大约 0.01% 至大约 0.5%。在具体实施例中,在该碱性溶液中的碱性化学品的浓度是该碱性溶液的按重量计大约 0.2%。在本发明的一些实施例中,一种预处理后洗涤溶液包含一种有机溶剂。对于一种预处理后洗涤溶液的示例性的有机溶剂包括但不限于一种醇(例如甲醇和/或乙醇)、丙酮、和/或 1,4-二噁烷。

[0058] 一个预处理后洗涤可以在从大约 0°C 至大约 100°C 或在其中的任何范围,例如(但不限于)大约 5°C 至大约 80°C、大约 5°C 至大约 40°C、或大约 15°C 至大约 35°C 的温度下进行。在具体实施例中,该预处理后洗涤是在大约室温(即,大约 25°C)下进行的。

[0059] 在本发明的一些实施例中,任选地可在用水洗涤该预处理的木质纤维素材料之前和/或之后进行用一种预处理后洗涤溶液的预处理后洗涤。根据本发明的一些实施例,可用水和/或一种预处理后洗涤溶液洗涤该预处理的木质纤维素材料一次或多次,例如 2 次、3 次、4 次、或更多次。在本发明的某些实施例中,可在预处理之后用一种碱性溶液洗涤该预处理的木质纤维素材料。在本发明的其他实施例中,可在预处理后用水洗涤该预处理的木质纤维素材料一次或多次,然后用一种碱性溶液洗涤该预处理的木质纤维素材料一次或多次,随后任选地用水洗涤该预处理的木质纤维素材料一次或多次。在本发明的一些实施例中,可以用一种有机溶剂洗涤该预处理的木质纤维素材料一次或多次,然后用水洗涤一次或多次。在本发明的另外的实施例中,在用水和/或预处理后洗涤溶液洗涤一次或多次之

后,可以从水和 / 或预处理后洗涤溶液经由以下方法分离该木质纤维素材料:例如但不限于真空过滤、膜过滤、筛过滤、部分或粗分离、或其任何组合。

[0060] 在本发明的某些实施例中,用一种预处理后洗涤溶液的预处理洗涤去除存在于该预处理的木质纤维素材料中的木质素。在具体实施例中,用一种预处理后洗涤溶液的预处理洗涤去除存在于该预处理的木质纤维素材料中的残余木质素。在一些实施例中,由于凝聚在预处理的木质纤维素材料的木质素,在用本发明的一种预处理溶液预处理期间和 / 或之后,残余的木质素可存在于该预处理的木质纤维素材料中。在本发明的一些实施例中,通过用一种预处理后洗涤溶液洗涤该预处理的木质纤维素材料,可以溶解和 / 或去除存在于该预处理的木质纤维素材料中的木质素。

[0061] 在本发明的一些实施例中,在预处理之后,与存在于未处理的木质纤维素材料(即,没有用本发明的预处理溶液处理的和 / 或没有用本发明的预处理后洗涤溶液处理的木质纤维素材料)中的木质素相比,用一种预处理后洗涤溶液洗涤可以导致大约 25% 或更多的木质素的去除。在本发明的某些实施例中,与存在于未处理的木质纤维素材料中的木质素相比,用一种预处理后洗涤溶液洗涤可以导致大约 25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、或更多、或在其中的任何范围的木质素的去除。在本发明的具体实施例中,与存在于未处理的木质纤维素材料中的木质素相比,用一种预处理后洗涤溶液洗涤可以导致大约 25% 至大约 50%、或在其中的任何范围的木质素的去除。因此,在一些实施例中,在如在此所述的预处理和 / 或预处理后洗涤之后,与存在于未处理的木质纤维素材料中的木质素相比,从该木质纤维素材料中去除的木质素的量(即,用本发明的预处理溶液预处理去除的木质素与用本发明的预处理后洗涤溶液预处理后洗涤去除的木质素的总和)是大约 60% 或更多,例如大约 60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、或更多。在某些实施例中,用本发明的一种预处理溶液的预处理和用本发明的预处理后洗涤溶液的预处理后洗涤去除了预处理和预处理后之前存在于该木质纤维素材料中的大约 65% 的木质素。在本发明的某些实施例中,该预处理后洗涤溶液是一种碱性溶液。

[0062] 任选地,在洗涤该预处理的木质纤维素材料之后可以收集预处理后洗涤溶液。在本发明的一些实施例中,收集的预处理后洗涤溶液是一种碱性溶液,可通过将所收集的碱性溶液的 pH 用一种酸性盐或酸(例如但不限于盐酸、硫酸、硝酸、以及磷酸)调节至酸性 pH(即,小于大约 7 的 pH)将其用于回收木质素。在本发明的某些实施例中,所收集的碱性溶液的 pH 被调节至大约 1 至大约 7 或在其中的任何范围,例如但不限于大约 1.5 至大约 6.5、或大约 2 至大约 5。在本发明的一些实施例中,回收木质素的温度可以是大约 0℃ 至大约 90℃ 或在其中的任何范围,例如但不限于大约 5℃ 至大约 70℃ 或大约 5℃ 至大约 40℃。可以通过从所收集的碱性溶液中沉淀木质素来收集该木质素,并且可通过过滤收集,例如但不限于通过真空过滤、膜过滤、筛过滤、部分或粗分离、或其任何组合。所回收的木质素可被用于生产一种有价值的产物,例如但不限于燃烧能源产物、在酚醛树脂中的酚替代物、聚合物添加剂、建筑材料、或其任何组合。

[0063] 不受具体理论的束缚,人们认为在该预处理的木质纤维素材料中的木质素的存在负面地影响纤维素的酶水解,这归因于通过木质素的酶(例如纤维素酶)的非生产吸附。人们认为通过木质素的酶的非生产吸附减少了可用于酶水解的酶的实际量。因此,人们认为通过进一步去除存在于预处理的木质纤维素材料中的木质素可以提高酶水解比率,并减少

在酶水解中利用的酶的量。

[0064] 可以在分离之后和 / 或期间收集滤液或水解产物以用于预处理另外的木质纤维素材料(即,滤液 / 水解产物的再循环)。该滤液或水解产物可以被收集和再利用两次、三次、四次、或更多次。另外的组分可任选地被添加至再循环的溶液中,包括但不限于另外的水、酸催化剂、离子液体、或其任何组合。在本发明的一些实施例中,水被添加至该再循环的溶液中。

[0065] 在本发明的一些实施例中,一种预处理的木质纤维素材料可以经受进一步的加工条件,例如但不限于蒸汽爆破。

[0066] 在本发明的其他实施例中,在用本发明的预处理溶液处理之前将该木质纤维素材料用水性酸溶液处理(即,前期预处理)。一种水性酸溶液可以包含矿物酸、路易斯酸、酸性金属盐、有机酸、固体酸、无机酸、或其任何组合(主要由其组成或由其组成)。在该水性酸溶液中可以存在一种或多种酸(例如 1、2、3、4、5、或更多种酸),并且这种或这些酸可以是一元的或多元的并且可以包含一种、两种、三种、或多种酸功能团。示例性的酸包括但不限于盐酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、硝酸、甲酸、乙酸、甲磺酸、甲苯磺酸、三氟化硼合二乙醚、三氟甲磺酸铈(III)、异丙醇钛(IV)、氯化锡(IV)、溴化锌(II)、氯化铁(II)、氯化铁(III)、氯化锌(II)、氯化铜(I)、溴化铜(I)、氯化铜(II)、溴化铜(II)、氯化铝、氯化铬(II)、氯化铬(III)、氯化钒(III)、氯化钼(III)、氯化钼(II)、氯化铂(II)、氯化铂(IV)、氯化钨(III)、氯化铈(III)、沸石、活化沸石、或其任何组合。在某些实施例中,在该水性酸溶液中的酸是盐酸。

[0067] 在本发明的一些实施例中,这种或这些酸可以以该酸溶液的按重量计从大约 0.1% 至大约 5.0% 或在其中的任何范围,例如但不限于以该酸溶液的按重量计的大约 0.1% 至大约 2.5% 的量存在于该水性酸溶液中。因此,在本发明的一些实施例中,这种或这些酸可以以大约 0.1%、0.25%、0.5%、0.75%、1%、1.2%、1.5%、1.75%、2%、2.25%、2.5%、2.75%、3%、3.25%、3.5%、3.75%、4%、4.25%、4.5%、4.75%、5% 或在其中的任何范围的量存在于该酸溶液中。

[0068] 在本发明的另一方面,提供了一种使该预处理的木质纤维素材料与至少一种酶或一种包含至少一种酶的酶组合物接触的方法。一种预处理的木质纤维素材料可包括预处理溶液和 / 或来自预处理过程的副产物(例如但不限于离子液体、酸)以及产生自预处理过程的产物。在某些实施例中,与未处理的木质纤维素材料(即,如在此所述的没有处理的木质纤维素材料)的酶消化率相比,本发明的一种方法可以增加预处理的木质纤维素材料的酶消化率。在一些实施例中,与未处理的木质纤维素材料的酶消化率相比,本发明的一种方法可以将预处理的木质纤维素材料的酶消化率增加至少大约 2 倍或 3 倍。

[0069] 在一些实施例中,一种酶或一种酶组合物被添加至该预处理的木质纤维素材料中。在其他实施例中,水被添加至该预处理的木质纤维素材料中并且可从该溶液中分离固体残余物并将其酶促水解。

[0070] 该酶可以是微生物产生的和 / 或植物产生的,并可以包括但不限于纤维素酶、半纤维素酶、木聚糖酶、木质酶、果胶酶、蛋白酶、淀粉酶、过氧化氢酶、角质酶、葡聚糖酶、葡萄糖淀粉酶、葡萄糖异构酶、脂肪酶、漆酶、植酸酶、支链淀粉酶、木糖异构酶、或其任何组合。该酶组合物可以被制备成一种液体、浆体、固体或凝胶。在本发明的一个方面,该酶是通过木质纤维素植物材料产生的并在用预处理溶液预处理该木质纤维素材料之后保留了它的

功能活性。因此,在本发明的一些实施例中,对于酶水解,没有另外的酶与预处理的木质纤维素材料中接触 / 添加到其中。

[0071] 在本发明的具体实施例中,该酶是一种纤维素酶和 / 或木聚糖酶。如在此使用的“纤维素酶”(cellulase)或“纤维素酶类”(cellulases)是指一种能够将纤维素水解为葡萄糖的酶。纤维素酶的非限制实例包括甘露聚糖内切-1,4- $\beta$ -甘露糖苷酶、1,3- $\beta$ -D-葡聚糖葡聚糖水解酶、1,3- $\beta$ -葡聚糖葡聚糖水解酶、1,3-1,4- $\beta$ -D-葡聚糖葡聚糖水解酶和1,6- $\beta$ -D-葡聚糖葡聚糖水解酶。

[0072] 如在此使用的“木聚糖酶”(xylanase)或“木聚糖酶类”(xylanases)是指一种能够至少将木聚糖水解为木二糖和木三糖的酶。示例性的木聚糖酶可以来自网团菌属,包括但不限于嗜热网球菌 Rt46B.1。参见,例如 Gibbs 等人(1995)《应用环境微生物学》(Appl. Environ. Microbiol.) 61:4403-4408。

[0073] 在本发明的一些实施例中,一种酶可以是耐高温(即,热稳定的)和 / 或低 pH (即,嗜酸的)的酶。关于“热稳定的”或“耐热的”意为该酶在大约 60°C 下持续 30 分钟保留至少大约 70% 的活性,在大约 70°C 下持续 30 分钟保留至少大约 65% 的活性,或在大约 80°C 下持续 30 分钟保留至少大约 60% 的活性。如在此使用的“嗜酸的”意为该酶在大约 pH6 下保留它的大约 60% 至大约 90% 的活性,在 pH5.0 下保留至少大约 65% 的活性,或在 pH4.0 下保留至少大约 60% 的活性。

[0074] 在本发明的一些实施例中,一种酶可以是一种双活性酶。如在此使用的“双活性酶”是指一种具有木聚糖酶和纤维素酶活性两者的酶。本发明的该双活性酶可以是耐热的和 / 或嗜酸的。

[0075] 这些酶的另外的非限制实例包括  $\alpha$ -L-阿拉伯呋喃糖苷酶、 $\alpha$ -葡萄糖醛酸酶、乙酰甘露聚糖酯酶、乙酰木聚糖酯酶、 $\alpha$ -半乳糖苷酶、 $\beta$ -葡糖苷酶、外切木聚糖酶、 $\beta$ -1,4-木糖苷酶、内切-1,4- $\beta$ -木聚糖酶、内切-半乳聚糖酶、内切- $\beta$ -1,4-甘露聚糖酶、1,4- $\beta$ -D-葡聚糖纤维二糖水解酶、内切-1,4- $\beta$ -D-葡聚糖酶、 $\beta$ -葡糖苷酶、内切- $\alpha$ -1,5-阿拉伯聚糖酶、外切- $\beta$ -1,4-甘露糖苷酶、纤维二糖水解酶类、内切葡聚糖酶、外切- $\beta$ -1,4-木糖苷酶、阿魏酸酯酶(feruloyl esterase)、阿魏酸酯酶(ferulic acid esterase)、p-香豆酸酯酶、葡萄糖醛酸木聚糖木聚糖水解酶、木葡聚糖内糖基转移酶、二芳基丙烷过氧化物酶、葡萄糖氧化酶、乙二醛氧化酶、木质素过氧化物酶(LiP)、锰过氧化物酶、甲醇氧化酶、甲醇氧化还原酶、酚氧化酶(漆酶)、酚过氧化物酶、藜芦醇氧化酶、果胶酶(pectolyase)、pectozyme、聚半乳糖醛酸酶、萝藦蛋白酶、菠萝蛋白酶、番木瓜蛋白酶(caricain)、木瓜凝乳蛋白酶、胶原酶、甘氨酸肽链内切酶、胃蛋白酶、链霉蛋白酶、枯草杆菌蛋白酶、嗜热菌蛋白酶或其任何组合。

[0076] 一种酶可以被提供为部分或完全纯化的全长酶、或其活性变体或片段,或者可以被提供为一种产酶微生物。而且,可以以有效水解它们的底物(例如,该预处理的木质纤维素材料,其可任选地包括预处理溶液和 / 或来自预处理过程的副产物(例如但不限于离子液体、酸)以及产生自预处理过程的产物)的量提供任何这些酶,例如以该底物的按重量计从大约 0.001% 至大约 50%、从大约 0.01% 至大约 50%、从大约 0.1% 至大约 50%、从大约 1% 至大约 50%、从大约 10% 至大约 50%、从大约 20% 至大约 50%、从大约 30% 至大约 50%、从大约 40% 至大约 50% 的量或更多。

[0077] 一种酶组合物还可以包括本领域技术人员已知的在加工木质纤维素材料(例如生物物质)中使用的试剂,包括但不限于氯、洗涤剂、次氯酸盐、过氧化氢、草酸、过酸、pH 调节试剂、磷酸三钠、亚氯酸钠、硝酸钠、表面活性剂、脲、缓冲剂、和 / 或水。

[0078] 洗涤剂的实例包括但不限于,阴离子、阳离子或中性洗涤剂,例如诺乃洗涤剂(Nonidet)(N)P-40、十二烷基硫酸钠(SDS)、月桂基硫酸钠(SLS)、磺基甜菜碱、正辛基葡萄糖苷、脱氧胆酸盐、Triton® X-100 (陶氏化学公司(Dow Chemical Co.));米德兰,密歇根州(Midland, MI))和 / 或 Tween® 20 (ICI 美国有限公司(ICI Americas, Inc.));布里奇沃特,新泽西州(Bridgewater, NJ))。

[0079] 表面活性剂的非限制性实例包括仲醇乙氧基化物、脂肪醇乙氧基化物、壬基酚乙氧基化物、脂肪醇磷酸酯、聚氧乙烯醚、聚乙二醇、聚氧乙烯化烷基酚、硬脂酸和 / 或十三烷基乙氧基化物。

[0080] 这些试剂中的任何一种可以被提供为部分或完全纯化的。而且,这些试剂中的任何一种可以按该底物的按重量计的从大约 0.001% 至大约 50%、从大约 0.01% 至大约 50%、从大约 0.1% 至大约 50%、从大约 1% 至大约 50%、从大约 10% 至大约 50%、从大约 20% 至大约 50%、从大约 30% 至大约 50%、从大约 40% 至大约 50% 或更多的量提供。

[0081] 本发明的一种酶组合物还可以包括真菌或其他产酶微生物,尤其是产乙醇和 / 或溶解木质素的微生物,其可有助于加工、分解、和 / 或降解木质纤维素材料。产乙醇和 / 或溶解木质素的微生物的非限制性实例包括细菌和酵母。一般参见 Burchhardt (布哈特)&Ingram (英格拉姆) (1992),《应用与环境微生物学》58:1128-1133;Dien (迪恩) 等人(1998),《酶与微生物技术》23:366-371;Keating (基廷) 等人(2004),《酶与微生物技术》35:242-253;Lawford (劳福德)&Rousseau (卢梭) (1997),《应用生物化学与生物技术》63-65:221-241;《生物技术手册:生产与利用》(Wyman (怀曼) 编辑,CRC 出版社 1996);连同美国专利公开号 2009/0246841 和 2009/0286293;以及美国专利号 6,333,181。这样的微生物可以产生辅助在加工木质纤维素材料中的酶类,包括但不限于醇脱氢酶、丙酮酸脱羧酶、转醛醇酶、转酮醇酶丙酮酸脱羧酶(transketolasepyruvate decarboxylase)、木糖还原酶、木糖醇脱氢酶或木糖异构酶木酮糖激酶。在本发明的一些实施例中,该产乙醇或溶解木质素的微生物包括但不限于以下属的成员:假丝酵母属、欧文菌属、埃希氏菌属、克雷伯菌属、毕赤酵母属、酵母菌属、链霉菌属以及发酵单胞菌属。参见,例如, Dien (迪恩) (1998),如上述;Ingram (英格拉姆)&Conway (康威) (1988),《应用与环境微生物学》54:397-404;Jarboe (扎博) 等人(2007),《生物化学工程 / 生物技术进展》(Adv. Biochem. Engin./Biotechnol.)108:237-261;Keating (基廷) 等人(2004),《工业微生物与生物技术杂志》(J. Indust. Microbiol. Biotech.) 31:235-244;Keating (基廷) 等人(2006),《生物技术与生物工程学》(Biotechnol. Bioeng.) 93:1196-1206;Pasti (帕斯提) 等人(1990),《应用与环境微生物学》56:2213-2218;以及 Zhang (张) 等人(1995),《科学》(Science) 267:240-243。

[0082] 本发明的这些方法可以进一步包括使该预处理的木质纤维素材料(任选地包括该预处理溶液和 / 或来自预处理过程的副产物(例如离子液体、酸、以及产生自预处理过程的产物)与一种微生物包括但不限于产乙醇细菌、酵母或其组合接触(例如发酵)。在一些实施例中,该接触可以处于在从大约 2 至大约 9 的范围内的一个 pH 下。在本发明的另外的实施

例中,然后该预处理的木质纤维素材料可以被加工以用于可发酵糖的生产和 / 或用于生物燃料(例如乙醇)生产。

[0083] 在此描述的这些组合物和方法可以被用来将木质纤维素材料(例如生物质)加工为许多有用的有机化学品、燃料以及产品。例如,一些可以从木质纤维素材料生产的商品与特种化学品包括但不限于,丙酮、乙酸盐、丁二醇、顺式 - 己二烯二酸、乙醇、乙二醇、糠醛、丙三醇、甘氨酸、赖氨酸、有机酸(例如,乳酸)、1,3- 丙二醇、聚羟基烷酸酯、以及木糖。同样地,可以从木质纤维素材料生产动物饲料以及各种食品 / 饮料。一般参见,林德(Lynd)等人(1999)《生物技术进展》(Biotechnol. Prog. )15:777-793;菲利普斯(Philippidis),《生物乙醇手册:生产与利用》(Handbook on Bioethanol:Production and Utilization)中的179-212 页“纤维素生物转化技术”(“Cellulose bioconversion technology”),Wyman(怀曼)编辑(Taylor&Francis1996);以及 Ryu&Mandels (1980)《酶微生物技术》(Enz. Microb. Technol. )2:91-102。潜在的共同生产效益超出了在木质纤维素材料中从发酵性糖合成多种有机产品。例如加工之后剩下的富含木质素的残余物可以转化为木质素衍生的化学品或可以用于电力生产。

[0084] 在本发明的一些实施例中,在此所述的组合物和 / 或方法可被用于生产一种浆料,例如一种高价值浆料。使用本发明的组合物和 / 或方法所生产的浆料可以被用于各种材料和 / 或产品的生产,例如但不限于纸、纺织品、以及微晶纤维素。

[0085] 在具体实施例中,本发明的方法包括将该预处理的木质纤维素材料酶促水解以产生一种可发酵糖。如在此所使用的“可发酵糖”是指可在发酵过程中通过一种微生物用作一种碳源的低聚糖和 / 或单糖。示例性的可发酵糖包括葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、鼠李糖、蔗糖、果糖、或其任何组合。

[0086] 这些可发酵糖可被转化为有用的增值发酵产物,其非限制实例包括氨基酸,例如赖氨酸、甲硫氨酸、色氨酸、苏氨酸、以及天冬氨酸;维生素;药物;动物饲料添加剂;特种化学品;化学原料;塑料;溶剂;燃料或其他有机聚合物;乳酸;丁醇和 / 或乙醇,包括燃料乙醇和 / 或燃料丁醇;有机酸,包括柠檬酸、琥珀酸和马来酸;和 / 或工业酶,例如蛋白酶、纤维素酶、淀粉酶、葡聚糖酶、乳糖酶、脂肪酶、裂解酶、氧化还原酶、转移酶和木聚糖酶。

[0087] 在本发明的某些实施例中,在用该预处理溶液预处理该木质纤维素材料之后,可添加另外量的酸催化剂和 / 或水以水解该预处理的木质纤维素材料和 / 或以产生一种可发酵糖。该预处理的木质纤维素材料可任选地包括预处理溶液和 / 或来自预处理过程的副产物,例如但不限于离子液体、酸、以及产生自预处理过程的产物。如以上对于该预处理步骤所述的,在如以上针对该预处理步骤所述的温度下,可以用酸催化剂从该预处理的木质纤维素材料进行具有另外量的酸催化剂和 / 或水的可发酵糖的水解和 / 或生产。基于该预处理的木质纤维素溶液或组合物(即,该预处理的木质纤维素材料处于液体、浆体、固体或凝胶的形式)的总重量,可以如以上针对该预处理步骤所述的量添加另外量的酸催化剂和 / 或水。例如,可以向该预处理的木质纤维素材料中添加另外的酸催化剂以具有以该预处理的木质纤维素溶液或组合物的按重量计大约 0.1% 至大约 10.0% 的或以该干燥的木质纤维素材料的按重量计大约 1% 至大约 25% 的浓度,并且可以向该预处理的木质纤维素材料中添加另外的水以具有以该预处理的木质纤维素溶液或组合物的按重量计大约 1% 至大约 80% 的浓度。

[0088] 在某些实施例中,用于水解和 / 或生产一种可发酵糖的另外的离子液体和 / 或酸与用于预处理步骤中的离子液体和 / 或酸是相同的。在其他实施例中,用于水解和 / 或生产一种可发酵糖的另外的离子液体和 / 或酸与用于预处理步骤中的离子液体和 / 或酸是不相同的。在一些实施例中,在该预处理步骤之后和 / 或在分离步骤之后添加另外量的水。在其他实施例中,在该预处理步骤之后和 / 或在分离步骤之后添加另外量的水和酸。在某些实施例中,水是以该总溶液或组合物的按重量计大约 20%、25%、30%、35%、或 45% 或更多的量存在的。

[0089] 在本发明的一些实施例中,在预处理的木质纤维素材料的另外的处理和 / 或酶水解之后,可以从液体、浆体、固体或凝胶中分离这些产物(例如,一种可发酵糖、乙醇、丁醇等等)。可以在分离之后收集离子液体和 / 或酸以用于预处理和 / 或另外的处理步骤(即,离子液体和 / 或酸的再循环)。

[0090] 在本发明的某些实施例中,用于将该木质纤维素材料转化为可发酵糖的总时间段可以是大约 1 小时至大约 35 小时、大约 2 小时至大约 30 小时、或大约 2 小时至大约 20 小时。在具体实施例中,用于将该木质纤维素材料转化为可发酵糖的总时间段可以是大约 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30 小时或在其中的任何范围。在本发明的某些实施例中,用于将该木质纤维素材料转化为可发酵糖的总时间段是少于大约 20 小时。

[0091] 以下实例被包括以便说明本发明的不同实施例并且并不意在是其中本发明可以被实施的所有不同方式或可以被加入本发明中的所有特征的详细目录。本领域的技术人员将理解到可以在不偏离本发明的情况下对不同实施例作出众多变化和添加。因此,以下说明意在阐述本发明的一些具体实施例,并且并没有穷尽地叙述其所有排列、组合和变化。

#### [0092] 实例

##### [0093] 实例 1

##### [0094] 材料和方法

##### [0095] 蔗渣预处理和样品分析

[0096] 根据在此所述的方法在特定条件下制备在以下实例中的这些蔗渣样品,这些条件提供于以下实例中,例如预处理溶液中的组分的浓度和反应条件。

[0097] 将风干的除髓后的蔗渣研磨并且收集在 0.25mm 与 0.50mm 筛之间留下的材料。在一个 100mL 的玻璃烧瓶中,将 4.30 克(6.9% 的含湿量)的所收集的蔗渣与 40 克的预处理溶液(例如水、酸和 1-n- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓氯化物(BMIMCl))混合。将该混合物在 500rpm 下搅拌并在指示温度下加热持续如在每个实例中提出的设置时间。在预处理之后,将该混合物真空过滤以产生滤液(即,水解产物)部分和固体残余物部分(即,预处理的蔗渣)。通过高效液相色谱法(HPLC)使用 Aminex HPX87H 柱(Bio-rad)分析滤液部分(即,水解产物)的葡萄糖、木糖、有机酸、5- 羟甲基糠醛(HMF)、以及糠醛含量。用 400mL 的蒸馏水将固体残余物(即,预处理的蔗渣)洗涤 4 次并且然后过滤。在酶消化率分析之前将洗涤的固体残余物保持在 2°C -6°C。

[0098] 将固体残余物的部分进行冷冻干燥以通过 Laboratory Analytical Procedure (实验室分析程序)(NREL, 2008)用于组成分析(例如葡聚糖、聚木糖和木质素含量)。通过傅立叶变换红外(Fourier transform infra-red)(FTIR)光谱术和扫描电子显微镜检术

(SEM) 分析冷冻干燥样品的一个另外的部分。

[0099] 在以下实例中检验不同预处理条件对蔗渣的消化率的影响, 包括(a) 酸类型、(b) 酸浓度、(c) 水含量、(d) BMIMCl 浓度、(e) 反应温度、和(f) 预处理时间。

[0100] 根据以下公式计算在预处理的蔗渣残余物中的葡聚糖、木聚糖、或木质素含量:

[0101]

$$\text{葡聚糖/木聚糖/木质素含量} = \frac{\text{在预处理的蔗渣残余物中的总葡聚糖/木聚糖/木质素} \times 100\%}{\text{预处理的蔗渣残余物的干重}}$$

[0102] 根据以下公式计算葡聚糖、木聚糖、或木质素的回收:

[0103]

$$\text{葡聚糖/木聚糖/木质素回收} = \frac{\text{在预处理的蔗渣残余物中的总葡聚糖/木聚糖/木质素} \times 100\%}{\text{在未处理的蔗渣中的总葡聚糖/木聚糖/木质素}}$$

[0104] 根据以下公式计算在预处理水解产物中的葡萄糖的产率:

[0105]

$$\text{葡萄糖产率} = \frac{\text{在水解产物中测得的总葡萄糖} \times 100\%}{\text{在未处理的蔗渣中的总葡聚糖} \times 1.111}$$

[0106] 根据以下公式计算在该水解产物中的木糖的产率:

[0107]

$$\text{木糖产率} = \frac{\text{在水解产物中测得的总木糖} \times 100\%}{\text{在未处理的蔗渣中的总木聚糖} \times 1.136}$$

[0108] 根据以下公式计算在该水解产物中的糠醛的产率:

[0109]

$$\text{糠醛产率} = \frac{\text{在水解产物中测得的总糖醛} \times 100\%}{\text{在未处理的蔗渣中的总木聚糖和阿拉伯聚糖} \times 0.727}$$

[0110] 根据以下公式计算在该水解产物中的 HMF 的产率:

[0111]

$$\text{HMF产率} = \frac{\text{在水解产物中测得的总HMF} \times 100\%}{\text{在未处理的蔗渣中的总葡聚糖} \times 0.778}$$

[0112] 还根据未处理的蔗渣的干重计算在预处理水解产物中的葡糖糖、木糖、HMF、糠醛、和乙酸的产率。根据以下公式计算这些产率:

[0113]

$$\text{葡萄糖产率} = \frac{\text{在预处理水解产物中的总葡萄糖} \times 100\%}{\text{在未处理的蔗渣中的总葡聚糖} \times 1.111}$$

[0114]

$$\text{木糖产率} = \frac{\text{在预处理水解产物中的总葡萄糖} \times 100\%}{\text{未处理的蔗渣的干重}}$$

[0115]

$$\text{HMF产率} = \frac{\text{在预处理水解产物中的总HMF} \times 100\%}{\text{未处理的蔗渣的干重}}$$

[0116]

$$\text{糠醛产率} = \frac{\text{在预处理水解产物中的总糖醛} \times 100\%}{\text{未处理的蔗渣的干重}}$$

[0117] 酶消化率的测量

[0118]

$$\text{乙酸产率} = \frac{\text{在预处理水解产物中的总乙酸} \times 100\%}{\text{未处理的蔗渣的干重}}$$

[0119] 水解是在一个含有 5mL 的酶溶液的 20mL 瓶中进行的。将该酶水解在 50℃ 进行 72 小时。在每个瓶中, 预处理的蔗渣包含等量的 2% 纤维素加载。酶 Accellerase® 是以 0.5mL 酶溶液每克预处理的蔗渣的量用于该预处理的蔗渣的酶水解中的。Accellerase® 是一种含有纤维素酶和木聚糖酶的酶混合物。

[0120] 酶消化率是根据由酶水解释放的葡萄糖的量相对于酶水解之前存在于该预处理的蔗渣中的总葡聚糖来计算的。

[0121] 根据以下公式计算消化率:

[0122]

$$\text{消化率} = \frac{\text{在酶水解之后的总葡萄糖} \times 100\%}{\text{在预处理的蔗渣中的总葡聚糖} \times 1.111}$$

[0123] 在酶水解之后根据以下公式计算总葡萄糖产率:

[0124]

$$\text{总葡萄糖产率} = \frac{\text{在酶水解之后的总葡萄糖} \times 100\%}{\text{在未处理的蔗渣中的总葡聚糖} \times 1.111}$$

[0125] 实例 2

[0126] 未处理的蔗渣和预处理的蔗渣的 FTIR 数据

[0127] 图 1 显示了未处理的蔗渣的 FTIR 光谱、来自用含有 1.2% HCl 的水预处理的蔗渣的固体残余物的 FTIR 光谱、以及来自用含有 1.2% HCl 和 10% 水的 BMIMCl 溶液预处理的蔗渣的固体残余物的 FTIR 光谱。对于该 FTIR 数据, 使用了多个条带来监测木质素和碳水化合物的化学变化。通常, 来自用水 / 酸和水性 BMIMCl / 酸预处理的蔗渣的固体残余物的 FTIR 光谱的谱是相似的, 但一些条带的强度不同。相对于未处理样品, 在预处理之后在 1732cm<sup>-1</sup>

处的酯键信号不良,表明在预处理期间在木质素和碳水化合物之间的一些酯键被裂解(Liu (刘) 等人,2009)。与未处理的蔗渣相比,与木质素中的芳香族骨架振动有关的在  $1605\text{cm}^{-1}$  和  $1515\text{cm}^{-1}$  处的峰值(Liu (刘) 等人,2009)在来自用水 / 酸预处理的蔗渣的固体残余物中更突出,表明该预处理过程增加了在该固体残余物中的木质素的比例。这与在表 1 中显示的木质素的含量一致。还在  $1460\text{cm}^{-1}$  和  $1425\text{cm}^{-1}$  处针对用水 / 酸处理的固体残余物观察到了条带强度的增加。这可能归因于在木质素中存在更高含量的甲氧基基团( $-\text{OCH}_3$ )(Guo (郭) 等人,2008)。

[0128] 在  $1375\text{cm}^{-1}$  处针对所有样品可观察到一个酚羟基条带。该酚羟基是与该木质素结构相关的常见官能团中的一个(Guo (郭) 等人,2008 ;Li (李) 等人,2009)。在  $1320\text{cm}^{-1}$  处的峰值归因于在纤维素中的 C-H 振动和在紫丁香基衍生物中的 C1-O 振动(Zhao (赵) 等人,2008)。与未处理的蔗渣和来自酸性离子液体处理的固体残余物相比,针对用水 / 酸处理获得的固体残余物在  $1320\text{cm}^{-1}$  处的条带强度增加了。这可能归因于在水 / 酸预处理的蔗渣中的更高的紫丁香基木质素含量。对于来自预处理的蔗渣的固体残余物在  $1200\text{cm}^{-1}$  左右处的条带强度的增加表明来自 OH 基团的贡献的增加(Guo (郭) 等人,2008)。在  $1240\text{cm}^{-1}$  处的峰指向酯键( $\text{ar-C}-\text{O}-\text{C-al}$ )(Liu (刘) 等人,2009)。它在酸处理的蔗渣的光谱中降低并且在酸性离子液体处理的蔗渣的光谱中几乎消失了。不希望受任何具体理论的束缚,这可能意味着在去除在木质素和碳水化合物之间的酯键中用一种酸性离子液体溶液的预处理比稀酸的预处理更有效。

[0129] 相应于微晶纤维素的在  $1105\text{cm}^{-1}$  处的条带强度(Li (李) 等人,2010)对于酸预处理的残余物是更强的。不希望受任何具体理论的束缚,这被认为表明了酸预处理通过有效去除非结晶半纤维素组分增加了生物质结晶性。在  $1050\text{cm}^{-1}$  处的峰可能归因于在木质素中的第一羟基基团(Guo (郭) 等人,2008)。它在两种预处理样品中是突出的。在  $898\text{cm}^{-1}$  处的峰是  $\beta$ -糖苷键的特征,并表明在纤维素和半纤维素中的糖单元之间的主要  $\beta$ -糖苷键的存在(Liu (刘) 等人,2009)。在  $835\text{cm}^{-1}$  处的峰属于在木质素中的平面振动外的 C-H (Zhao (赵) 等人,2008),并且在用酸性离子液体溶液获得的固体残余物的强度上是更低的。这个结果与在表 1 中显示的化学分析数据一致。

### [0130] 实例 3

[0131] 未处理的蔗渣和预处理的蔗渣的 SEM

[0132] 进行扫描电子显微镜术(SEM)分析以研究蔗渣形态学的改变。不处理这些蔗渣样品或用酸溶液或 BMIMCl / 酸 / 水溶液在  $130^\circ\text{C}$  下将这些蔗渣样品预处理 30 分钟。该酸溶液含有 1.2% HCl 和 98.8% 水。该 BMIMCl / 酸 / 水溶液含有 78.8% BMIMCl、1.2% HCl、和 20% 水。

[0133] 如在图 2 中所显示的,未处理的蔗渣样品展现了网格和致密原纤维(图 2a),这阻碍了在糖化过程中酶进入蔗渣(即,该木质纤维素材料)的纤维素组分和半纤维素组分的能力。用酸溶液预处理的蔗渣的形态学与未处理的蔗渣相比没有显著改变(图 2b),尽管在这些酸预处理蔗渣中出现了一些孔。相比之下,用 BMIMCl / 酸 / 水溶液预处理破坏了蔗渣的刚性结构(图 2c)。不受具体理论的束缚,这可能归因于半纤维素和来自用 BMIMCl / 酸 / 水溶液预处理的蔗渣的一些木质素的去除导致了原纤维的解离,增加了孔隙率和增加了预处理的蔗渣的比表面积。

### [0134] 实例 4

[0135] 在预处理溶液中的 BMIMCl 浓度对预处理的蔗渣的含量、回收、和酶消化率的影响

[0136] 检测 BMIMCl/HCl/ 水预处理溶液中的 BMIMCl 的量的变化的影响。在不同 BMIMCl/HCl/ 水预处理溶液中使用的 BMIMCl、HCl、和水的浓度连同在该预处理的蔗渣的含量、回收、和酶消化率上的结果在表 1 中给出。在 130℃ 下用预处理溶液将蔗渣样品预处理 30 分钟。

[0137] Table1. 在预处理溶液中使用不同 BMIMCl 浓度预处理蔗渣。

[0138]

| 水<br>/BMIMCl/HCl<br>(%) | 固体残余物中的含量<br>(%) |     |      | 固体残余物中的回收<br>(%) |      |      | 消化率 (24<br>h/72 h, %) | 总葡萄糖<br>产率 (72 h,<br>%) |
|-------------------------|------------------|-----|------|------------------|------|------|-----------------------|-------------------------|
|                         | 葡聚糖              | 木聚糖 | 木质素  | 葡聚糖              | 木聚糖  | 木质素  |                       |                         |
| 3.0/95.8/1.2            | 63.5             | 0.0 | -    | 52.7             | 0.0  | -    | 97.5/100.0            | 52.7                    |
| 10.0/88.8/1.2           | 72.1             | 1.0 | 24.3 | 85.6             | 2.2  | 45.8 | 98.2/100.0            | 85.6                    |
| 20.0/78.8/1.2           | 69.6             | 1.9 | 25.9 | 92.8             | 4.8  | 54.9 | 94.5/97.5             | 90.5                    |
| 30.0/68.8/1.2           | 65.4             | 5.8 | 26.1 | 93.4             | 15.6 | 59.2 | 89.3/93.7             | 87.5                    |
| 50.0/58.8/1.2           | 63.7             | 6.9 | 27.0 | 94.2             | 19.2 | 63.4 | 65.3/83.5             | 78.7                    |
| 98.8/0.0/1.2            | 56.3             | 8.5 | 31.0 | 95.1             | 27.0 | 83.2 | 32.5/38.4             | 36.5                    |

[0139] 表 2 显示了用包含 1.2% HCl 的 BMIMCl/ 酸 / 水预处理溶液在 130℃ 下将蔗渣预处理 30 分钟之后在水解产物中所检测到的不同组分的浓度。在水解产物中葡萄糖比例随着 BMIMCl 浓度的增加而降低。不受具体理论的束缚, 这被认为这归因于更多 5- 羟甲基糠醛 (HMF) 的产生。HMF 是葡萄糖的一种脱水产物, 其随着 BMIMCl 浓度的降低而降低。

[0140] 当在预处理溶液中的 BMIMCl 浓度降低时木糖浓度增加。获得的糠醛的价值随着在预处理溶液中水浓度从 10% 至 20% 的增加而增加, 并随着在预处理溶液中水浓度从 20% 至 50% 的增加而降低。预期具有高 BMIMCl 浓度的预处理溶液比具有较低 BMIMCl 浓度的预处理溶液具有更高的木糖和糠醛浓度, 因为具有较高 BMIMCl 浓度的预处理溶液可能具有较高的酸度。因此有可能一些化合物可被转化为未被鉴定的产物。

[0141] 在水解产物中的乙酸浓度 (其是作为预处理结果产生的) 在预处理溶液的从 4.4g/kg 溶液至 4.7g/kg 溶液之间变化。

[0142] Table2. 用包含 1.2% HCl 和不同的水和 BMIMCl 浓度的预处理溶液将蔗渣预处理之后获得的水解产物的组成。

[0143]

| 水<br>/BMIMCl/HCl<br>(%) | 蔗渣上的产率 (%) |      |     |     |     | 葡聚糖上的产率 (%) |     | 木聚糖上的产率 (%) |      |
|-------------------------|------------|------|-----|-----|-----|-------------|-----|-------------|------|
|                         | 葡萄糖        | 木糖   | HMF | 糠醛  | 乙酸  | 葡萄糖         | HMF | 木糖          | 糠醛*  |
| 3.0/95.8/1.2            | 0.3        | 2.3  | 2.6 | 2.3 | 4.7 | 0.8         | 7.9 | 0.9         | 13.2 |
| 10.0/88.8/1.2           | 0.6        | 1.4  | 0.6 | 4.0 | 4.7 | 1.2         | 1.8 | 5.4         | 22.8 |
| 20.0/78.8/1.2           | 1.0        | 5.0  | 0.3 | 5.6 | 4.6 | 2.1         | 0.9 | 19.3        | 32.0 |
| 30.0/68.8/1.2           | 1.3        | 12.3 | -   | 4.1 | 4.4 | 2.7         | -   | 47.5        | 23.4 |
| 50.0/48.8/1.2           | 0.8        | 18.9 | -   | 0.7 | 4.4 | 1.7         | -   | 73.0        | 4.0  |
| 98.8/0.0/1.2            | 0.6        | 21.7 | -   | 0.1 | 4.4 | 1.2         | -   | 79.2        | 0.7  |

[0144] \* 该糠醛产率是根据木聚糖和阿拉伯聚糖的总量估算的。

#### [0145] 实例 5

[0146] 在预处理溶液中的工作温度和酸浓度对预处理的蔗渣的含量、回收、和酶消化率的影响

[0147] 表 3 显示了不同温度和不同酸浓度对预处理的蔗渣的含量、回收、和酶消化率的影响。每种预处理溶液包含在表 3 中所示的浓度下的 BMIMCl、HCl、和水。在 90℃、110℃、或 130℃下用预处理溶液将蔗渣样品预处理 30 分钟。

[0148] 用包含 1.2%HCl 的预处理溶液在 130℃的工作温度下预处理的蔗渣实现了在蔗渣中最高量的葡聚糖、更高的酶消化率,并去除了存在于蔗渣中的大部分木聚糖。

[0149] 对于每种预处理溶液,不考虑在预处理溶液中所使用的酸浓度,在固体残余物(即,预处理的蔗渣)中的葡聚糖的含量是大约 60%。通过用包含 78.8%BMIMCl、1.2%HCl、和 20% 水的预处理溶液在 130℃下预处理蔗渣实现了在酶水解之后的最高的总葡萄糖产率。

[0150] Table3. 使用包含不同酸浓度的 BMIMCl/HCl/ 水预处理溶液在 90℃、110℃或 130℃下对蔗渣进行的 30 分钟的预处理。

[0151]

| BMIMCl/HCl/水百分比<br>和温度 | 固体残余物中的<br>含量 (%) |     | 固体残余物中的<br>回收 (%) |      | 消化率 (%) | 总葡萄糖<br>产率<br>(%) |
|------------------------|-------------------|-----|-------------------|------|---------|-------------------|
|                        | 葡聚糖               | 木聚糖 | 葡聚糖               | 木聚糖  |         |                   |
| 76.4/3.6/20.0, 90℃     | 60.0              | 9.2 | 94.8              | 27.4 | 63.1    | 59.8              |
| 77.6/2.4/20.0, 110℃    | 63.2              | 7.3 | 93.1              | 20.2 | 91.8    | 85.5              |
| 78.8/1.2/20.0, 110℃    | 60.7              | 8.0 | 93.6              | 23.2 | 79.1    | 74.0              |
| 78.8/1.2/20.0, 130℃    | 69.6              | 1.9 | 92.8              | 4.8  | 97.5    | 90.5              |
| 79.6/0.4/20.0, 130℃    | 62.3              | 6.9 | 94.5              | 19.7 | 92.8    | 87.7              |

#### [0152] 实例 6

[0153] 反应时间对预处理的蔗渣的含量、回收、和酶消化率的影响

[0154] 表 4 显示了反应时间对预处理的蔗渣的含量、回收、和酶消化率的影响。将这些蔗渣样品用包含 1.2%HCl、78.8%BMIMCl、和 20% 水的预处理溶液在 130℃预处理 15、30、或 45

分钟。

[0155] 当预处理时间增加时从该预处理的蔗渣中去除了更高比例的木聚糖。甚至在预处理 15 分钟之后,在固体残余物中的葡聚糖的含量超过了 60%,并且在 72 小时酶水解之后该酶消化率是 92.6%。如在表 4 中所示,更长的预处理时间导致 100% 的消化率。

[0156] 表 4. 用包含 1.2% $\text{HCl}$ 、78.8% $\text{BMIMCl}$ 、和 20.0% 水的预处理溶液在 130℃ 对蔗渣进行的 15、30、或 45 分钟的预处理。

[0157]

| 预处理时间  | 固体残余物中的含量 (%) |     | 固体残余物中的回收 (%) |      | 消化率 (%) | 总葡萄糖产率 (%) |
|--------|---------------|-----|---------------|------|---------|------------|
|        | 葡聚糖           | 木聚糖 | 葡聚糖           | 木聚糖  |         |            |
| 15 min | 63.4          | 6.2 | 93.3          | 17.2 | 92.6    | 86.4       |
| 30 min | 69.6          | 1.9 | 92.8          | 4.8  | 97.5    | 90.5       |
| 45 min | 70.1          | 1.1 | 92.1          | 2.7  | 100.0   | 92.1       |

[0158] 实例 7

[0159] 在预处理溶液中使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为酸催化剂

[0160] 表 5 显示了在用使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为酸催化剂的一种  $\text{BMIMCl}$ // 酸 / 水预处理溶液在 130℃ 下进行的 30 或 60 分钟的蔗渣预处理之后,在固体残余物中的葡聚糖和木聚糖的含量 (%) 和在固体残余物中的总回收 (%)。如在表 5 中所示,在使用包含 88.4% $\text{BMIMCl}$ 、10% 水、和 1.6% $\text{H}_2\text{SO}_4$  的一种预处理溶液持续 30min 和使用包含 78.4% $\text{BMIMCl}$ 、20% 水、和 1.6% $\text{H}_2\text{SO}_4$  的一种预处理溶液持续 60min 的 72 小时酶水解之后实现了完全的酶消化(100%)。然而,与包含 20% 水的预处理溶液相比,包含 10% 水的预处理溶液导致了在固体残余物中更多葡聚糖的损失。其结果是,用包含 78.4% $\text{BMIMCl}$ 、20% 水、和 1.6% $\text{H}_2\text{SO}_4$  的预处理溶液预处理蔗渣 60 分钟随后用包含 78.4% $\text{BMIMCl}$ 、20% 水、和 1.6% $\text{H}_2\text{SO}_4$  的预处理溶液预处理蔗渣 30 分钟并且然后用包含 78.4% $\text{BMIMCl}$ 、20% 水、和 1.6% $\text{H}_2\text{SO}_4$  的预处理溶液预处理蔗渣 30 分钟在酶水解之后实现了 90.8% 的最高的总葡聚糖产率。

[0161] 表 5. 在预处理溶液中使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为酸催化剂预处理蔗渣。

[0162]

| Water / $\text{BMIMCl}$ / $\text{H}_2\text{SO}_4$ (%)<br>和预处理时间 | 固体残余物中的含量 (%) |      | 固体残余物中的总回收 (%) |       | 消化率 (%) | 总葡萄糖产率 (%) |
|-----------------------------------------------------------------|---------------|------|----------------|-------|---------|------------|
|                                                                 | 葡聚糖           | 木聚糖  | 葡聚糖            | 木聚糖   |         |            |
| 10.0/88.4/1.6, 30 min                                           | 68.2          | 1.0  | 87.9           | 2.3   | 100.0   | 87.9       |
| 20.0/78.4/1.6, 30 min                                           | 65.1          | 5.5  | 94.3           | 15.0  | 93.5    | 88.2       |
| 20.0/78.4/1.6, 60 min                                           | 69.1          | 2.9  | 90.8           | 7.1   | 100.0   | 90.8       |
| 未处理的蔗渣                                                          | 42.9          | 22.8 | 100.0          | 100.0 | 6.9     | 6.9        |

[0163] 实例 8

[0164] 在预处理溶液中使用  $\text{FeCl}_3$  作为酸催化剂

[0165] 表 6 显示了在用使用  $\text{FeCl}_3$  作为酸催化剂的一种 BMIMCl// 酸 / 水预处理溶液在  $130^\circ\text{C}$  下进行的 30min、60min、或 120min 的蔗渣预处理之后,在固体残余物中的葡聚糖和木聚糖的含量(%)和在固体残余物中的总回收(%)。针对用包含 88.2%BMIMCl、10% 水、和 1.8% $\text{FeCl}_3$  的预处理溶液预处理 60 分钟的蔗渣的最高葡聚糖消化率是 100%。通过增加预处理时间和在预处理溶液中的  $\text{FeCl}_3$  浓度和降低预处理溶液中的水浓度增加了消化率。

[0166] 表 6. 在预处理溶液中使用  $\text{FeCl}_3$  作为酸催化剂预处理蔗渣。

[0167]

| FeCl <sub>3</sub> /BMIMCl/water (%) 和预处理<br>时间 | 固体残余物中的含量 (%) |      | 消化率 (%) |
|------------------------------------------------|---------------|------|---------|
|                                                | 葡聚糖           | 木聚糖  |         |
| 0.6/89.4/10.0, 60 min                          | 60.7          | 5.2  | 90.1    |
| 0.6/79.4/20.0, 60 min                          | 61.2          | 10.8 | 60.4    |
| 1.2/78.4/20.0, 30 min                          | 63.1          | 8.3  | 86.0    |
| 1.8/88.2/10.0, 30 min                          | 63.8          | 4.6  | 95.3    |
| 1.8/88.2/10.0, 60 min                          | 66.8          | 4.0  | 100.0   |
| 1.8/78.2/20.0, 60 min                          | 65.7          | 6.6  | 97.6    |
| 1.8/98.2/0.0, 120 min                          | 53.6          | 9.7  | 42.9    |
| 未处理的蔗渣                                         | 42.9          | 22.8 | 6.9     |

[0168] 实例 9

[0169] 用包含矿物卤化物的预处理溶液对蔗渣进行的预处理

[0170] 用包括  $\text{FeCl}_3$  和水的预处理溶液在  $130^\circ\text{C}$  下将甘蔗渣预处理 2 小时。在预处理溶液中的  $\text{FeCl}_3$  浓度是基于干蔗渣的重量并且是 6% 或 18%。在预处理步骤中的含水量是 30% 或 50%。在预处理之后的葡聚糖含量示于图 3 中。

[0171] 用包含  $\text{FeCl}_3$  和水的预处理溶液在  $80^\circ\text{C}$  下将甘蔗渣预处理 24 小时。在预处理溶液中的  $\text{FeCl}_3$  浓度是基于干蔗渣的重量并且是 6% 或 18%。在预处理步骤中的含水量是 0% 或 30%。在预处理之后,向该预处理的蔗渣中添加水以洗涤该固体残余物。然后将该固体残余物从该预处理溶液中分离出来。然后将该固体残余物酶水解以产生可发酵糖。在酶水解期间的不同时间的葡萄糖产率(%)示于图 4 中。

[0172] 用包含  $\text{FeCl}_3$  和水的预处理溶液在  $130^\circ\text{C}$  下将甘蔗渣预处理 2 小时。在预处理溶液中的  $\text{FeCl}_3$  浓度是基于干蔗渣的重量并且是 6% 或 18%。在预处理步骤中的含水量是 30% 或 50%。在预处理之后,向该预处理的蔗渣中添加水以洗涤该固体残余物。然后将该固体残余物从该预处理溶液中分离出来。然后将该固体残余物酶水解以产生可发酵糖。在酶水解期间的不同时间的葡萄糖产率(%)示于图 5 中。

[0173] 实例 10

[0174] 预处理溶液的再循环

[0175] 用包含 78.8%BMIMCl、1.2% $\text{HCl}$  和 20.0% 水的新鲜的一批预处理溶液在  $130^\circ\text{C}$  下将蔗渣样品预处理 30min。在预处理之后,收集滤液 / 水解产物并通过在  $80^\circ\text{C}$  下真空蒸发去除水以产生一种浓缩滤液。不添加任何另外的酸,该浓缩的滤液被调整至大约 20% 的水浓

度以产生一种再循环的预处理溶液。

[0176] 然后将该再循环的预处理溶液用于在 130℃ 下将另一种新鲜蔗渣样品(即,第二种蔗渣样品)预处理 30min。在预处理之后,再次收集滤液并随后进行用于再循环该预处理溶液的相同过程。随后将该预处理溶液再循环另外的两次,并将每种再循环的预处理溶液用于在 130℃ 下将另一种新鲜蔗渣样品(即,第三种和第四种蔗渣样品)预处理 30min。在每次预处理之后,收集该预处理的蔗渣,在酶水解之前洗涤并过滤。

[0177] 如在表 7 中所示,一种再循环的预处理溶液的使用导致酶消化率的高水平。因此,该预处理溶液可以被反复使用,由此增加该过程的效率。

[0178] Table7. 用再循环的 BMIMCl/HCl/ 水预处理溶液预处理的蔗渣的葡聚糖消化率。

| [0179] | 预处理批次     | 消化率 (%) |
|--------|-----------|---------|
|        | 第一 (新鲜溶液) | 97.5    |
|        | 第二        | 98.0    |
|        | 第三        | 97.4    |
|        | 第四        | 97.3    |

[0180] 实例 11

[0181] 两步预处理

[0182] 执行两步预处理过程以确定抑制剂(例如乙酸、HMF、和糠醛)的水平是否可以被降低。在两步预处理过程的第一步中,使用 1.2% 的 HCl 溶液以在 130℃ 下将该蔗渣预处理(即前期预处理) 60min。如可在表 1 中看到的,用 1.2% HCl 的处理从该前期预处理的蔗渣中去除了大部分木聚糖和乙酰基(针对乙酸的前体)。

[0183] 如在以下的表 8 中所示的,在该两步预处理过程的第二步中,用一种离子液体 / 酸 / 水预处理溶液将该前期预处理的蔗渣在 130℃ 下处理 30 分钟。如在表 2 和 8 中所示,在该两步预处理之后,基于未处理的蔗渣的干重的乙酸产率被显著降低至 0.5%。基于在未处理的蔗渣中的总木聚糖的糠醛产率也被显著降低,对于用包含 20% 水的 BMIMCl 预处理溶液预处理的蔗渣是从 32.0% 降低至 11.4%,并且对于用包含 30% 水的 BMIMCl 预处理溶液预处理的蔗渣是从 23.4% 降低至 7.2%。

[0184] 与一种一步预处理过程,例如在表 2 中所示的用包含 78.8% BMIMCl、1.2% HCl、和 20.0% 水的预处理溶液对蔗渣进行的预处理相比,该两步预处理显著降低了在水解产物中的乙酸和糠醛的浓度(表 8)。

[0185] Table8. 在该两步预处理过程之后的水解产物的组成。

[0186]

| 水/BMIMCl/HCl<br>(%) | 基于未处理的蔗渣的干重的产率 (%) |     |     |     |     | 基于在未处理的蔗渣中的总葡聚糖的产率 (%) |     | 基于在未处理的蔗渣中的总木聚糖的产率 (%) |      |
|---------------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|------------------------|-----|------------------------|------|
|                     | 葡萄糖                | 木糖  | HMF | 糠醛  | 乙酸  | 葡萄糖                    | HMF | 木糖                     | 糠醛   |
| 20.0/78.8/1.2       | 0.9                | 1.0 | 0.4 | 1.9 | 0.5 | 1.9                    | 1.2 | 3.9                    | 11.4 |
| 30.0/68.8/1.2       | 1.0                | 2.6 | 0.1 | 1.2 | 0.5 | 2.1                    | 0.3 | 10.0                   | 7.2  |

[0187] 在该两步预处理过程的第二步之后的预处理的蔗渣的葡聚糖消化率示于表 9 中。与如在表 1 中所示的一步预处理过程相比,该二步预处理过程显示出相似的葡聚糖消化率的水平。

[0188] 表 9. 在两步预处理过程的第二步之后的葡聚糖消化率。

| BMIMCl/HCl/水  | 固体残余物中的含量 (%) |     | 消化率 (%) |
|---------------|---------------|-----|---------|
|               | 葡聚糖           | 木聚糖 |         |
| 78.8/1.2/20.0 | 68.4          | 2.1 | 95.0    |
| 68.8/1.2/30.0 | 65.9          | 3.3 | 93.7    |

[0190] 实例 12

[0191] 在预处理之后的脱木质化

[0192] 用 40.0 克的包含 78.8%BMIMCl、1.2% HCl 和 20.0% 水的预处理溶液在 130℃ 下将 4.30 克的干蔗渣预处理 30min。在预处理之后,在室温下(大约 24℃),将该预处理的蔗渣用 400mL 的水洗涤四次,并且然后用 100mL 的一种包含 0.2%NaOH (0.005M, pH12.3) 的碱性溶液洗涤四次。

[0193] 在用该碱性溶液洗涤之后,在该固体残余物中的葡聚糖的含量与未用一种碱性溶液洗涤的预处理的蔗渣相比被提高至超过 80% (表 10)。对于用该碱性溶液洗涤的蔗渣,木质素含量被降低至少于 10% (表 10)。

[0194] 表 10. 稀释苏打 (0.2%NaOH 溶液)洗涤对纤维素、木聚糖和木质素含量和回收的影响。

[0195]

| 条件    | 固体残余物中的含量 (%) |     |      | 固体残余物中的回收 (%) |     |      |
|-------|---------------|-----|------|---------------|-----|------|
|       | 葡聚糖           | 木聚糖 | 木质素  | 葡聚糖           | 木聚糖 | 木质素  |
| 在洗涤之前 | 69.6          | 1.9 | 25.9 | 92.8          | 4.8 | 54.9 |
| 在洗涤之后 | 90.3          | 2.3 | 5.7  | 92.0          | 4.4 | 9.2  |

[0196] 随后用变化量的纤维素酶 (Accellerase® 1000) 将该预处理的蔗渣样品消化,该预处理的蔗渣样品是用如上所述的碱性溶液洗涤过的(即,该“洗涤的”蔗渣样品),或未用碱性溶液洗涤的(即,该“未洗涤的”蔗渣样品)。如在表 11 中所示,在 0.33-0.50mL/g 纤维素的纤维素酶加载下,该洗涤的蔗渣样品的葡聚糖消化率在 12 小时比未洗涤的固体残余

物的葡聚糖消化率高 15.8-23.3%。该洗涤的固体残余物的 72h 葡聚糖消化率轻微高于未洗涤的样品的葡聚糖消化率。

[0197] Table11. 未洗涤的和洗涤的蔗渣样品的葡聚糖消化率。

[0198]

|      | 12 h消化率 (%) |      |      | 72 h消化率 (%) |      |     |
|------|-------------|------|------|-------------|------|-----|
|      | 未洗涤的        | 洗涤的  | 提高   | 未洗涤的        | 洗涤的  | 提高  |
| 0.50 | 80.2        | 96.0 | 15.8 | 97.5        | 98.9 | 1.4 |
| 0.33 | 69.4        | 90.1 | 20.7 | 96.8        | 97.8 | 1.0 |
| 1.67 | 42.7        | 66.0 | 23.3 | 92.4        | 96.0 | 3.6 |

[0199] 实例 13

[0200] 用包含 EMIMCl 的预处理溶液对蔗渣进行的预处理

[0201] 检测了用包含 EMIMCl 和 HCl (处于不同的浓度) 的预处理溶液在不同的温度下对蔗渣进行的 30 分钟的预处理。如在表 12 中所示的, 每种预处理溶液包含 20% 水。用包含 78.8%EMIMCl、20% 水、和 1.2%HCl 的预处理溶液在 130℃ 下预处理 30 分钟的蔗渣导致获得在该固体残余物中的 71.6% 葡聚糖和 0.9% 木聚糖并在 72 小时酶消化之后实现了完全的 (100%) 消化率。

[0202] 表 12. 使用 EMIMCl/HCl/ 水预处理溶液对蔗渣进行的预处理

[0203]

| EMIMCl/HCl/水                 | 固体残余物中的含量 (%) |      | 消化率 (%) |
|------------------------------|---------------|------|---------|
|                              | 葡聚糖           | 木聚糖  |         |
| 78.8/1.2/20.0, 90°C, 30 min  | 57.9          | 12.6 | 31.5    |
| 79.6/0.4/20.0, 130°C, 30 min | 65.2          | 3.7  | 93.5    |
| 78.8/1.2/20.0, 130°C, 30 min | 71.6          | 0.9  | 100.0   |
| 未处理的蔗渣                       | 42.9          | 22.8 | 6.9     |

[0204] 实例 14

[0205] 用包含 BMIMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 的预处理溶液对蔗渣进行的预处理

[0206] 检查了用包含 BMIMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (处于不同的浓度) 的具有和没有酸催化剂的预处理溶液在不同的温度下对蔗渣进行的 30 或 60 分钟的预处理。如在表 13 中所示, 用包含 78.8%BMIMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、1.2%HCl、和 20% 水的预处理溶液在 130℃ 下预处理 30 分钟的蔗渣导致在固体残余物中具有 80.1% 葡聚糖和 5.9% 木聚糖以及在 72 小时酶水解之后 96.6% 的消化率。用包含 80.0%BMIMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、20% 水并且没有酸催化剂的预处理溶液在 130℃ 下预处理 60 分钟的蔗渣导致在固体残余物中具有 80.3% 葡聚糖和 5.8% 木聚糖以及在 72 小时酶水解之后 98.6% 的消化率。作为对比, 用包含 80.0%BMIMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、20% 水并且没有酸催化剂的一种预处理溶液在 110℃ 下对蔗渣进行的 60 分钟的预处理导致大大降低的消化率 (38.6%)。

[0207] 表 13. 用包含 BMIMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 的预处理溶液对蔗渣进行的预处理

[0208]

| BMIMCH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /HCl/水 | 固体残余物中的含量 (%) |      | 消化率 (%) |
|--------------------------------------------|---------------|------|---------|
|                                            | 葡聚糖           | 木聚糖  |         |
| 78.8/1.2/20.0, 130°C, 30 min               | 80.1          | 5.9  | 96.6    |
| 80.0/0.0/20.0, 130°C, 60 min               | 80.3          | 5.8  | 98.6    |
| 80.0/0.0/20.0, 110°C, 60 min               | 71.7          | 11.9 | 38.6    |

[0209]

|                             |      |      |      |
|-----------------------------|------|------|------|
| 80.0/0.0/20.0, 90°C, 60 min | 58.1 | 17.6 | 13.5 |
| 未处理的蔗渣                      | 42.9 | 22.8 | 6.9  |

[0210] 以上所述情形是用作说明本发明的, 并且不应当解释为本发明的限制。本发明是由以下权利要求书所定义的, 这些权利要求的等效物被包括在其中。在此引用的所有的公开、专利申请、专利、专利公开以及其他参考文件对于引用中提及的有关句子和 / 或段落的传授内容通过引用以其全文结合在此。

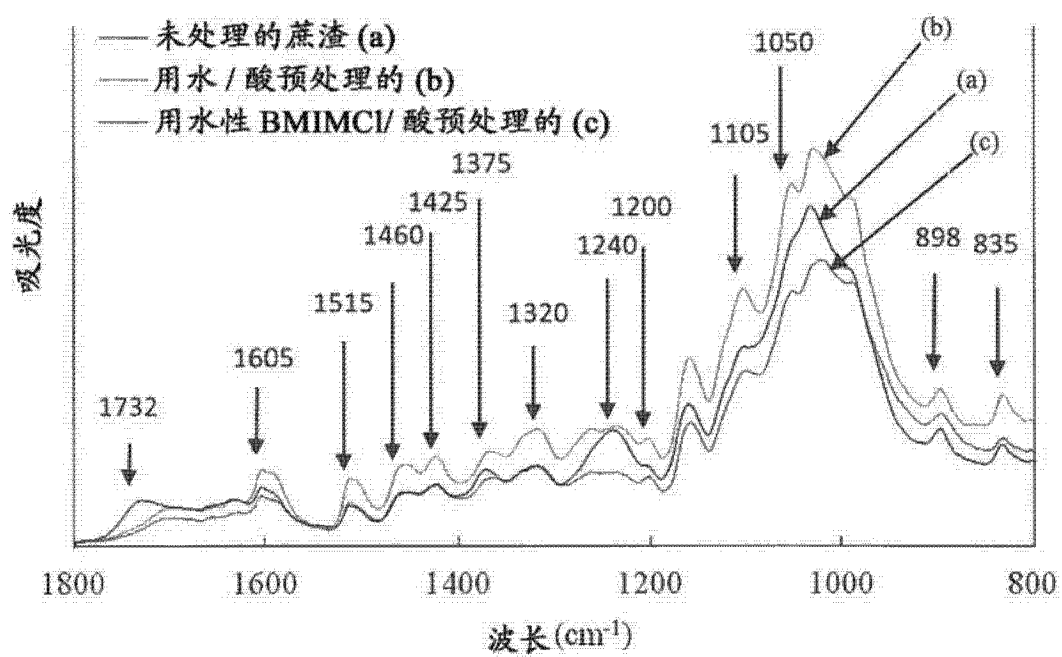


图 1

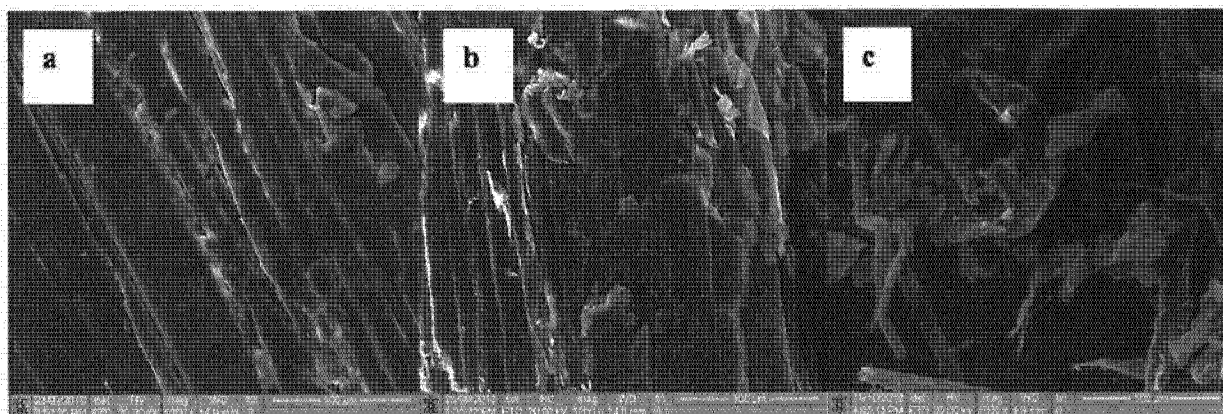


图 2

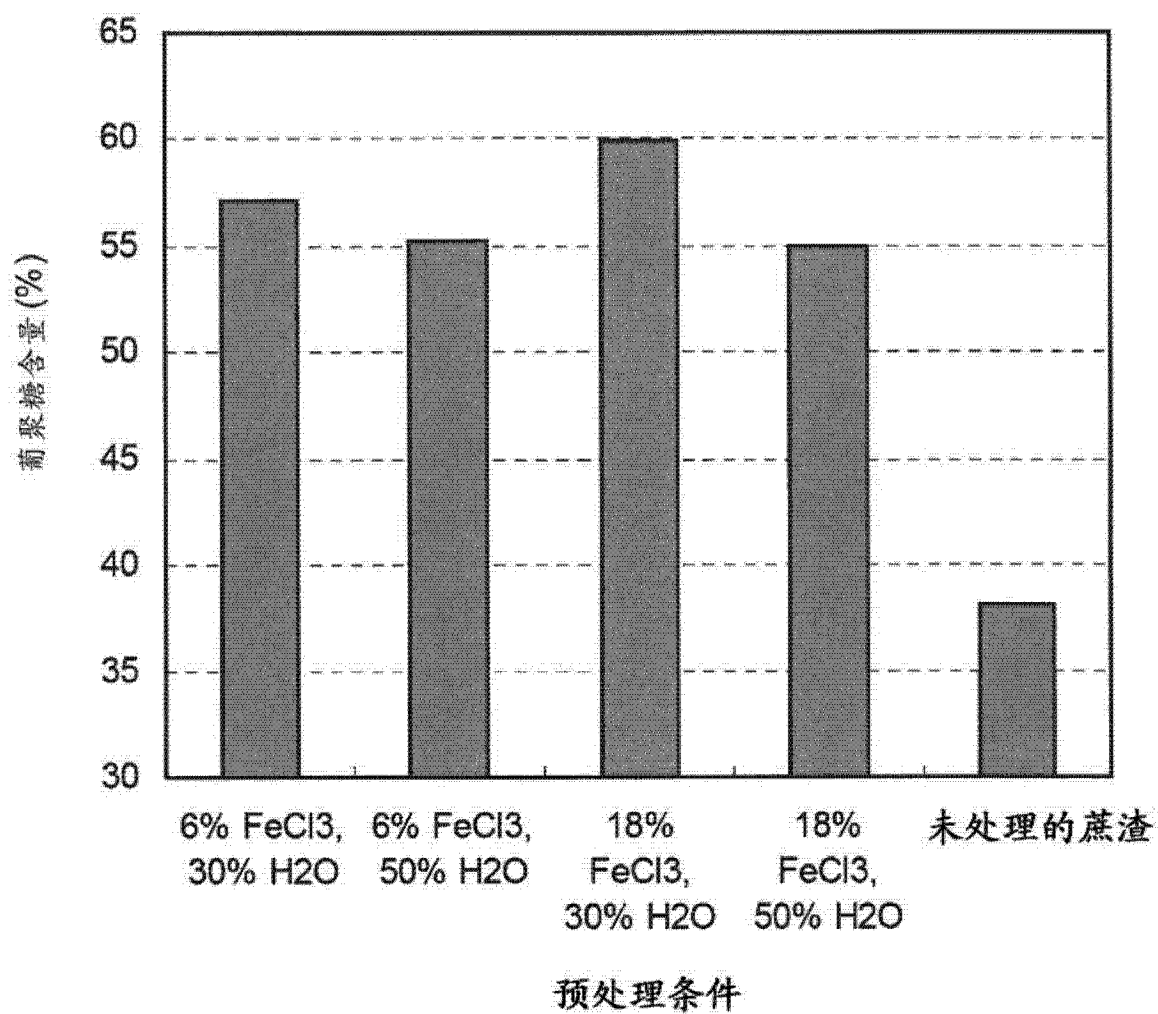


图 3

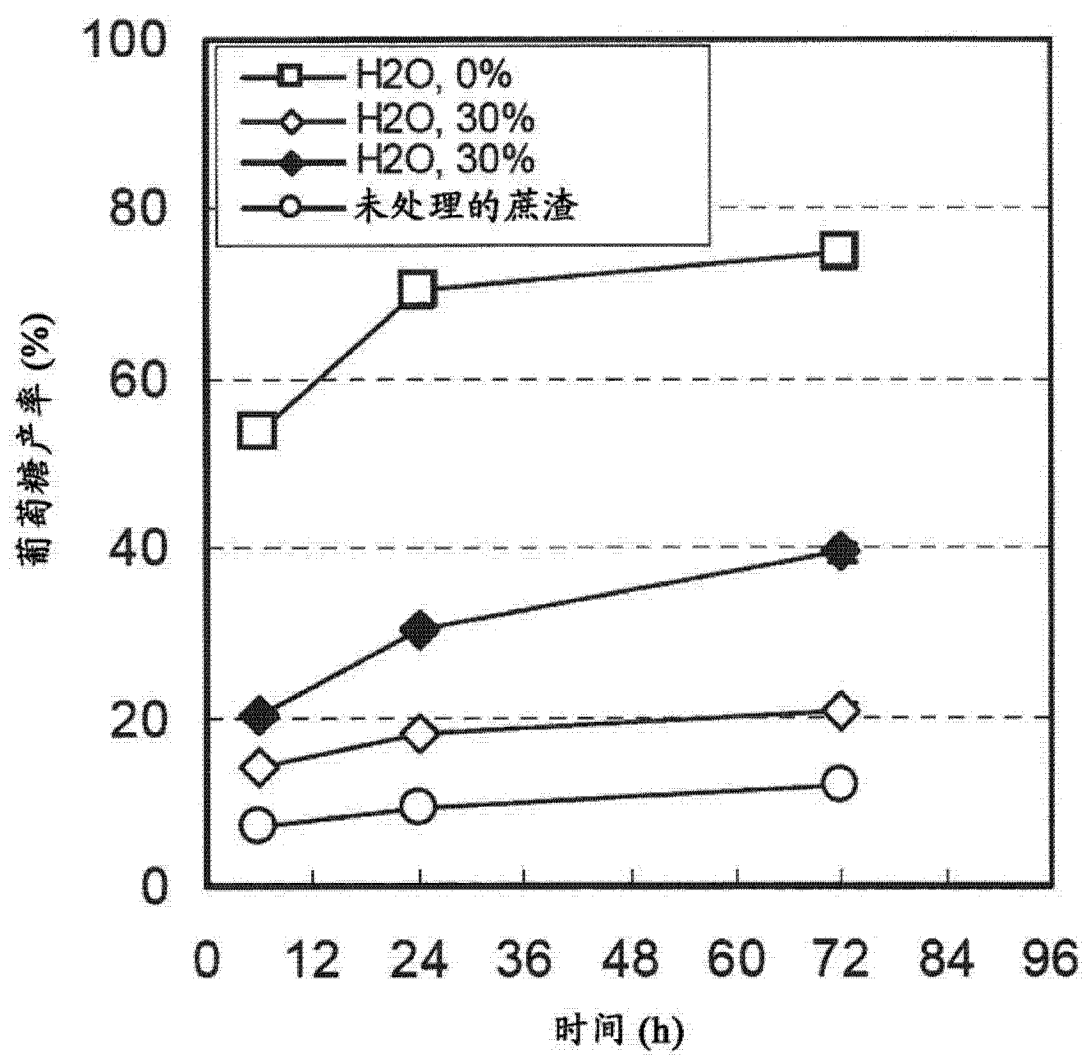


图 4

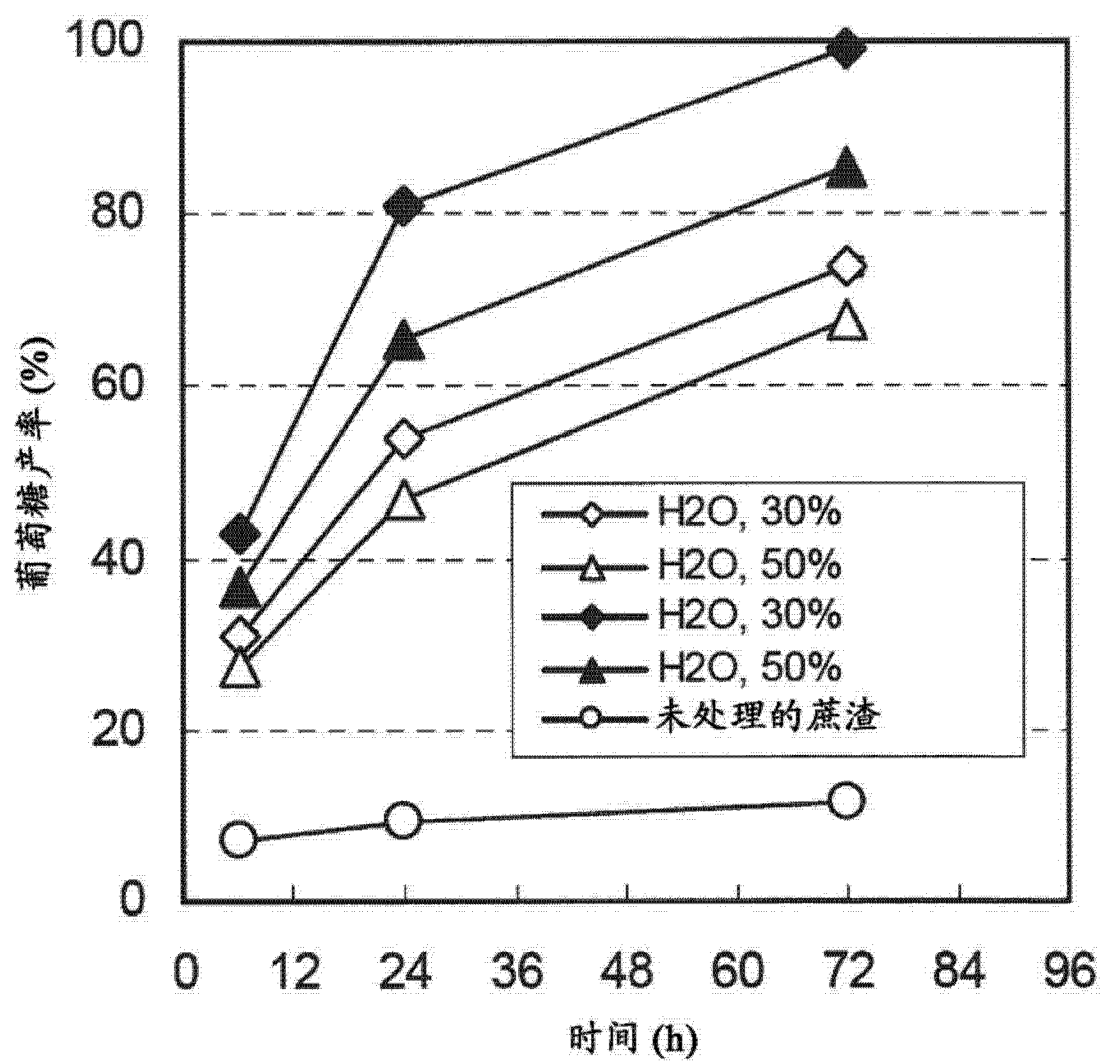


图 5