



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103502257 B

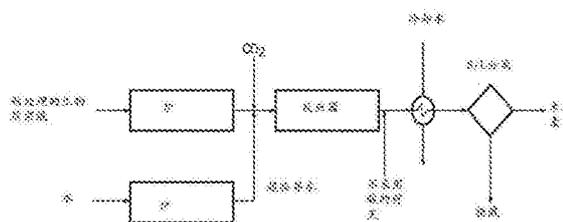
(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201280021615.1
 (22)申请日 2012.05.04
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 103502257 A
 (43)申请公布日 2014.01.08
 (30)优先权数据
 61/482,382 2011.05.04 US
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2013.11.04
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2012/036583 2012.05.04
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02012/151521 EN 2012.11.08
 (73)专利权人 瑞恩麦特克斯股份有限公司
 地址 美国宾夕法尼亚州
 (72)发明人 S·吉拉姆贝 K·卡达姆
 谢丽尔·A·马丁
 (74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理
 有限公司 11262
 代理人 牟静芳 郑霞

(51)Int.Cl.
 C07H 3/02(2006.01)
 C07H 3/06(2006.01)
 C07H 1/08(2006.01)
 C12P 19/02(2006.01)
 C12P 19/04(2006.01)
 B01J 3/06(2006.01)
 (56)对比文件
 WO 2011091044 A1,2011.07.28,权利要求
 1-68,说明书摘要.
 US 5705369 A,1998.01.06,全文.
 US 6022419 A,2000.02.08,全文.
 WO 0132715 A1,2001.05.10,全文.
 WO 2009060126 A1,2009.05.14,全文.
 CN 101449001 A,2009.06.03,全文.
 J.A Pérez et al.Optimizing liquid hot
 water pretreatment conditions to enhance
 sugar recovery from wheat straw for fuel-
 ethanol production.《Fuel》.2008,第87卷(第
 17期),第3640-3647页.
 审查员 贾丹
 权利要求书3页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称
 多级纤维素水解和采用或不采用酸的猝灭

(57)摘要
 本发明披露了通过使用多级纤维素水解和
 采用或不采用酸的猝灭,增加来自木质纤维素生
 物质的可发酵C₆糖的产率的方法。



1. 一种增加从木质纤维素生物质产生的C₆单糖和C₆低聚糖的水平的方法,该方法包括:
提供木质纤维素生物质,该生物质包含:
一种第一固态级分,该第一固态级分包含:
纤维素;和
木质素;以及
一种第一液态级分;
任选地,将所述第一固态级分和所述第一液态级分分离;
将所述第一固态级分与水混合以形成一种浆液;
将所述浆液在225巴至250巴的压力下预加热至210℃至240℃的温度;
使所述浆液与一种第二反应流体接触以形成包含以下的一种第二反应混合物:
一种第二固态级分,该第二固态级分包含:
木质素;以及
一种第二液态级分,该第二液态级分包含:
选自下组的可溶性C₆糖,该组由以下各项组成:C₆单糖、C₆低聚糖、及其混合物;
其中所述第二反应流体为超临界水;
其中在足以维持所述第二反应流体处于超临界形式的压力下,所述第二反应流体处在至少374.2℃的温度下;
其中所述第二反应混合物在200巴至260巴的压力下具有358℃至380℃的温度;并且
降低所述第二反应混合物的温度至小于140℃的温度;和
任选地,水解所述第二液态级分以形成包含至少一种C₆糖的组合物,该C₆糖选自下组,该组由以下各项组成:具有更少单体单元的C₆低聚糖、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、及其混合物。
2. 根据权利要求1所述的方法,还包括:
将所述浆液在200巴至260巴的压力下预加热至245℃至255℃的温度持续5秒至1分钟的停留时间。
3. 根据权利要求1所述的方法,
其中所述浆液与所述第二反应流体接触小于5秒。
4. 根据权利要求1所述的方法,
其中,在所述降低温度步骤之前,将所述第二反应混合物在200巴至260巴的压力下冷却至260℃至280℃的温度。
5. 根据权利要求1所述的方法,进一步包括:
在所述提供步骤之前将所述木质纤维素生物质分级;
其中所述分级步骤包括使所述木质纤维素生物质与包含加压热水和任选地二氧化碳的第一反应流体接触;
其中当所述木质纤维素生物质包括软木时,所述第一反应流体进一步包含酸;并且
其中在足以维持所述第一反应流体处于液体形式的压力下,所述第一反应流体处在至少100℃的温度下。
6. 根据权利要求1所述的方法,
其中所述方法是连续的。

7. 根据权利要求1所述的方法，
其中所述降低所述第二反应混合物的温度包括使所述第二反应混合物与包含水的组合物接触。

8. 根据权利要求7所述的方法，
其中所述组合物进一步包含至少一种C₁-C₅醇。

9. 根据权利要求1所述的方法，
其中所述降低所述第二反应混合物的温度包括使所述第二反应混合物与包含水和酸的组合物接触，其中所述酸基于所述组合物的总重量以按重量计小于1%的水平存在。

10. 根据权利要求9所述的方法，
其中所述组合物进一步包含至少一种C₁-C₅醇。

11. 根据权利要求1所述的方法，
其中所述水解所述第二液态级分以酶促方式实施。

12. 根据权利要求1所述的方法，
其中所述水解所述第二液态级分用固定酶实施。

13. 根据权利要求1所述的方法，
其中所述水解所述第二液态级分包括添加至少一种含水酸。

14. 根据权利要求1所述的方法，
其中所述水解所述第二液态级分包括与原位形成酸的气体化合物接触。

15. 根据权利要求1所述的方法，
其中所述水解所述第二液态级分包括与至少一种固态酸催化剂接触。

16. 根据权利要求1所述的方法，
其中所述葡萄糖的产率是至少63%的理论产率。

17. 一种方法，包括：

提供木质纤维素生物质，该生物质包含：

一种第一固态级分，该第一固态级分包含：

纤维素；和

木质素；以及

一种第一液态级分；

任选地，将所述第一固态级分和所述第一液态级分分离；

将所述第一固态级分与水混合以形成一种浆液；

将所述浆液在225巴至250巴的压力下预加热至210°C至240°C的温度；

使所述浆液与第二反应流体接触以形成包含以下的一种第二反应混合物：

一种第二固态级分，该第二固态级分包含：

木质素；以及

一种第二液态级分，该第二液态级分包含：

选自下组的可溶性C₆糖，该组由以下各项组成：C₆单糖、C₆低聚糖、及其混合物；

其中所述第二反应流体为超临界水；

其中在足以维持所述第二反应流体处于液体形式的压力下，所述第二反应流体处在至少374.2°C的温度下；并且

降低所述第二反应混合物的温度至小于140℃的温度；和

水解所述第二液态级分以形成包含至少一种C₆糖的组合物，该C₆糖选自下组，该组由以下各项组成：具有更少单体单元的C₆低聚糖、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、及其混合物；并且

通过发酵、催化、或其组合将所述C₆糖转化成发酵产物、催化产物、或其混合物。

多级纤维素水解和采用或不采用酸的猝灭

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2011年5月4日提交的美国申请号61/482,382的权益,将其全部披露内容通过引用结合在此。

发明领域

[0003] 本发明总体上涉及从木质纤维素生物质增加可发酵C₆糖产率的方法。更具体地,它涉及通过使用多级纤维素水解和在采用或不采用酸的猝灭,增加来自木质纤维素生物质的可发酵C₆糖的产率的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 存在使木质纤维素生物质转化成可发酵C₅和C₆糖的方法。这些方法中的几种首先产生C₅和C₆糖的低聚物,所述的低聚物随后经水解以形成C₅和C₆糖单体的可发酵流。现有方法中存在问题,尤其包括,因反应器中停留时间非常短所致的控制问题,这导致抑制发酵的不利降解产物如酸。

[0006] 发明概述

[0007] 因此,开发以下方法将是有益的,所述方法将是可按比例放大的,使单体形成最大化并且使降解产物的形成最小化。本发明的这些方法和组合物针对这些目的,以及其他重要目的。

[0008] 本发明尤其提供通过以下方式增强反应控制的工艺改进:使反应物迅速达到适宜反应温度并随后迅速降低该温度以停滞反应,以防止形成不希望的降解产物。

[0009] 在一个实施例中,本发明针对增加从木质纤维素生物质产生的C₆单糖和C₆低聚糖的水平的方法,所述方法包括:

[0010] 提供木质纤维素生物质,该生物质包含:

[0011] 一种第一固态级分,该第一固态级分包含:

[0012] 纤维素;和

[0013] 木质素;以及

[0014] 一种第一液态级分;

[0015] 任选地,将所述第一固态级分和所述第一液态级分分离;

[0016] 将所述第一固态级分与水混合以形成一种浆液;

[0017] 将所述浆液在约225巴至约250巴的压力下预加热至约210℃至约240℃的温度;

[0018] 使所述浆液与一种第二反应流体接触以形成包含以下的一种第二反应混合物:

[0019] 一种第二固态级分,该第二固态级分包含:

[0020] 木质素;以及

[0021] 一种第二液态级分,该第二液态级分包含:

[0022] 选自下组的可溶性C₆糖,该组由以下各项组成:C₆单糖、C₆低聚糖、及其混合物;

[0023] 其中所述第二反应流体包含加压热水和任选地二氧化碳;

[0024] 其中在足以维持所述第二反应流体处于超临界形式的压力下,所述第二反应流体

处在至少约373°C的温度下;并且

[0025] 降低所述浆液的温度至小于约140°C的温度;和

[0026] 任选地,水解所述第二液态级分以形成包含至少一种C₆糖的组合物,该C₆糖选自下组,该组由以下各项组成:具有更少单体单元的C₆低聚糖(相对于所述第二液态级分中的C₆低聚糖)、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、及其混合物。

[0027] 在另一个实施例中,本发明针对控制纤维素水解速率的多种方法,这些方法包括:

[0028] 提供木质纤维素生物质,该生物质包含:

[0029] 一种第一固态级分,该第一固态级分包含:

[0030] 纤维素;和

[0031] 木质素;以及

[0032] 一种第一液态级分;

[0033] 任选地,将所述第一固态级分和所述第一液态级分分离;

[0034] 将所述第一固态级分与水混合以形成一种浆液;

[0035] 将所述浆液在约225巴至约250巴的压力下预加热至约210°C至约240°C的温度;

[0036] 使所述浆液与第二反应流体接触以形成一种第二反应混合物:

[0037] 一种第二固态级分,该第二固态级分包含:

[0038] 木质素;以及

[0039] 一种第二液态级分,该第二液态级分包含:

[0040] 选自下组的可溶性C₆糖,该组由以下各项组成:C₆单糖、C₆低聚糖、及其混合物;

[0041] 其中所述第二反应流体包含加压热水和任选地二氧化碳;

[0042] 其中在足以维持所述第二反应流体处于超临界形式的压力下,所述第二反应流体处在至少约373°C、优选地至少约380°C的温度下;

[0043] 降低所述浆液的温度至小于约140°C的温度;和

[0044] 任选地,水解所述第二液态级分以形成包含至少一种C₆糖的组合物,该C₆糖选自下组,该组由以下各项组成:具有更少单体单元的C₆低聚糖(相对于所述第二液态级分中的C₆低聚糖)、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、及其混合物。

[0045] 在另外的其他实施例中,本发明针对降低葡萄糖降解速率的多种方法,这些方法包括:

[0046] 提供木质纤维素生物质,该生物质包含:

[0047] 一种第一固态级分,该第一固态级分包含:

[0048] 纤维素;和

[0049] 木质素;以及

[0050] 一种第一液态级分;

[0051] 任选地,将所述第一固态级分和所述第一液态级分分离;

[0052] 将所述第一固态级分与水混合以形成一种浆液;

[0053] 将所述浆液在约225巴至约250巴的压力下预加热至约210°C至约240°C的温度持续约20秒至约45秒的停留时间;

[0054] 使所述浆液与一种第二反应流体接触以形成包含以下的一种第二反应混合物:

[0055] 一种第二固态级分,该第二固态级分包含:

- [0056] 木质素;以及
- [0057] 一种第二液态级分,该第二液态级分包含:
- [0058] 选自下组的可溶性C₆糖,该组由以下各项组成:C₆单糖、C₆低聚糖、及其混合物;
- [0059] 其中所述第二反应流体包含加压热水和任选地二氧化碳;
- [0060] 其中在足以维持所述第二反应流体处于超临界形式的压力下,所述第二反应流体处在至少约373℃、优选地至少约380℃的温度下;
- [0061] 降低所述浆液的温度至小于约140℃的温度;和
- [0062] 任选地,水解所述第二液态级分以形成包含至少一种C₆糖的组合物,该C₆糖选自下组,该组由以下各项组成:具有更少单体单元的C₆低聚糖(相对于所述第二液态级分中的C₆低聚糖)、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、及其混合物。
- [0063] 在其他实施例中,本发明针对多种方法,这些方法包括:
- [0064] 提供木质纤维素生物质,该生物质包含:
- [0065] 一种第一固态级分,该第一固态级分包含:
- [0066] 纤维素;和
- [0067] 木质素;以及
- [0068] 一种第一液态级分;
- [0069] 任选地,将所述第一固态级分和所述第一液态级分分离;
- [0070] 将所述第一固态级分与水混合以形成一种浆液;
- [0071] 将所述浆液在约225巴至约250巴的压力下预加热至约210℃至约240℃的温度;
- [0072] 使所述浆液与一种第二反应流体接触以形成包含以下的一种第二反应混合物:
- [0073] 一种第二固态级分,该第二固态级分包含:
- [0074] 木质素;以及
- [0075] 一种第二液态级分,该第二液态级分包含:
- [0076] 选自下组的可溶性C₆糖,该组由以下各项组成:C₆单糖、C₆低聚糖、及其混合物;
- [0077] 其中所述第二反应流体包含加压热水和任选地二氧化碳;
- [0078] 其中在足以维持所述第二反应流体处于超临界形式的压力下,所述第二反应流体处在至少约373℃、优选地至少约380℃的温度下;
- [0079] 降低所述浆液的温度至小于约140℃的温度;和
- [0080] 水解所述第二液态级分以形成包含至少一种C₆糖的组合物,该C₆糖选自下组,该组由以下各项组成:具有更少单体单元的C₆低聚糖(相对于所述第二液态级分中的C₆低聚糖)、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、及其混合物;并且
- [0081] 通过发酵、催化、或其组合将所述C₆糖转化成发酵产物、催化产物、或其混合物。
- [0082] 在其他实施例中,本发明针对多种组合物,这些组合物包含:
- [0083] 葡萄糖;
- [0084] 水;
- [0085] 甘油醛;和
- [0086] 乙醇酸;
- [0087] 其中所述甘油醛基于该组合物的总重量以按重量计小于约13.0%甘油醛的水平存在;

[0088] 其中所述乙醇酸基于该组合物的总重量以按重量计小于约2.0%乙醇酸的水平存在;并且

[0089] 其中使用超临界或近临界流体,从所述木质纤维素生物质产生所述葡萄糖。

[0090] 附图简述

[0091] 将附图纳入以提供对本发明的进一步的理解并且将附图并入本说明书中并构成其部分,这些附图说明本发明的实施例并且与说明书一起发挥解释本发明原理的作用。在这些附图中:

[0092] 图1是在本发明的一个实施例中不采用酸猝灭的三工段纤维素水解工艺的示意图。

[0093] 图2是在本发明的一个实施例中采用酸猝灭的三工段纤维素水解工艺的示意图。

[0094] 发明详述

[0095] 如上文及本披露中自始至终使用的,除非另外说明,否则以下术语应当理解成具有以下意思。

[0096] 除非上下文清楚地指明,否则如本文所用,单数形式“a(一个)”、“an(一种)”和“the(这种)”包括复数称谓。

[0097] 尽管本发明能够以多种形式体现,但是下文对几个实施例进行描述,同时理解应将本披露视为本发明的示例并且不意在将本发明限于所示的具体实施例。仅出于方便提供标题并且这些标题不得以任何方式解释为限制本发明。任何标题下所示的实施例可以与任何其他标题下所示的实施例组合。

[0098] 除非另外明确地指出,在本申请中所示的各种定量值中使用的数值称作近似值,如同所述范围内的最小值和最大值均前缀有词汇“约”。以这种方式,来自所述值的轻微变型可以用来实现与所述值基本上相同的结果。另外,范围的披露意图作为包括所述最小值和最大值之间每个值的连续范围以及可以由这类值形成的任何范围。本文中披露了可以通过将所述数值除以任何其他所述数值而形成的任何和全部比率(和任何这类比率的范围)。因而,所述技术人员将理解许多这类比率、范围和比率范围可以毫无疑问地源自本文中提供的数值并且在全部情况下,这类比率、范围和比率范围代表本发明的多种实施例。

[0099] 超临界流体是在其临界温度以上的温度下并处于其临界压力以上压力下的流体。超临界流体在其“临界点”(液相和蒸气相(气)相可以彼此平衡存在的最高温度和压力点)或以上存在。在临界压力和临界温度以上,液相和气相之间的区别消失。超临界流体大致拥有气体的渗透特性,同时具有液体的溶剂特性。因此,超临界流体提取具有高渗透能力和良好溶剂化的益处。

[0100] 报道的临界温度和临界压力包括:对于纯水,约374.2℃度的临界温度和约221巴的临界压力;对于二氧化碳,约31℃的临界温度和约72.9个大气压(约1072psig)的临界压力。近临界水具有在约300℃或以上以及低于水临界温度(374.2℃)的温度,和高到足以确保全部流体处于液相的压力。亚临界水具有小于约300℃的温度和高到足以确保全部流体处于液相的压力。亚临界水温度可以是大于约250℃和小于约300℃,并且在许多情况下,亚临界水具有在约250℃和约280℃之间的温度。术语“加压热水”在本文中可互换地用于水,所述水处于或高于其临界状态,或本文定义为近临界或亚临界,或处于约50℃以上(优选地,至少约100℃)但是小于亚临界的任何其他温度以及使得水处于液态的压力下。

[0101] 如本文所用,处于“超临界”的流体(例如超临界水,超临界CO₂等)表示如果以纯粹形式在给定的温度和压力条件集合下存在将是超临界的流体。例如,“超临界水”表示以至少约374.2℃的温度和至少约221巴压力存在的水,无论水是否为纯水或作为混合物(例如水和乙醇、水和CO₂等)存在。因此,例如,“亚临界水和超临界二氧化碳的混合物”表示处于二氧化碳临界点以上但水临界点以下的温度和压力的水和二氧化碳的混合物,无论超临界相是否含有水并且无论水相是否含有任何二氧化碳。例如,亚临界水和超临界CO₂的混合物可以具有约250℃至约280℃的温度和至少约225巴的压力。

[0102] 如本文所用,“连续的”表示一种过程,所述过程就其持续期而言是不间断的或相对于该过程的持续期而言仅短暂中断、停留或中止。当生物质在不中断或在基本上不中断的情况下送入设备时,生物质的处理是“连续的”,或所述生物质的加工不以分批过程进行。

[0103] 如本文所用,“停留”表示物料的给定部分或团块位于反应区或反应釜内部的时间长度。如本文所用,包括实例和数据,“停留时间”在环境条件下报道并且不必然是逝去的实际时间。

[0104] 如本文所用,术语“基本上不含”指一种组合物,该组合物基于该组合物的总重量,具有按重量计小于约1%、优选地按重量计小于约0.5%、并且更优选地按重量计小于约0.1%的所述物质。

[0105] 如本文所用,“C₁-C₅醇”表示包含1至5个碳原子的醇。C₁-C₅醇的实例包括但不限于:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲-丁醇、叔-丁醇、异-丁醇、正-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、和2,2-二甲基-1-丙醇。可以使用这些醇中的一种或多种醇的混合物。

[0106] 如本文所用,“木质纤维素生物质或其组分部份”指各种来源的、含有纤维素、半纤维素、和木质素的植物生物质,包括而不限于(1)农业残余物(包括玉米秸秆和甘蔗渣),(2)专用能源作物,(3)木质残余物(包括锯木厂和造纸厂抛弃物),和(4)城市废物,和它们的组成部分,包括而不限于木质纤维素生物质本身、木质素、C₆糖(包括纤维素、纤维二糖、C₆低聚糖、C₆单糖、和C₅糖(包括半纤维素、C₅低聚糖和C₅单糖))。

[0107] 如本文所用,“浆液”指任何粘度的固体粒子在液体中的悬液。

[0108] 因此,在一个实施例中,本发明针对增加从木质纤维素生物质产生的C₆单糖和C₆低聚糖的水平的方法,这些方法包括:

[0109] 提供木质纤维素生物质,该生物质包含:

[0110] 一种第一固态级分,该第一固态级分包含:

[0111] 纤维素;和

[0112] 木质素;以及

[0113] 一种第一液态级分;

[0114] 任选地,将所述第一固态级分和所述第一液态级分分离;

[0115] 将所述第一固态级分与水混合以形成一种浆液;

[0116] 将所述浆液在约225巴至约250巴的压力下预加热至约210℃至约240℃的温度(在某些实施例中持续约20秒至约45秒的停留时间);

[0117] 使所述浆液与一种第二反应流体接触以形成包含以下的一种第二反应混合物:

[0118] 一种第二固态级分,该第二固态级分包含:

- [0119] 木质素;以及
- [0120] 一种第二液态级分,该第二液态级分包含:
- [0121] 选自下组的可溶性C₆糖,该组由以下各项组成:C₆单糖、C₆低聚糖、及其混合物;
- [0122] 其中所述第二反应流体包含加压热水和任选地二氧化碳;
- [0123] 其中在足以维持所述第二反应流体处于超临界形式的压力下,所述第二反应流体处在至少约373°C、优选地至少约380°C的温度下;
- [0124] 降低所述浆液的温度至小于约140°C、优选地小于约100°C的温度;和
- [0125] 任选地,水解所述第二液态级分以形成包含至少一种C₆糖的组合物,该C₆糖选自下组,该组由以下各项组成:具有更少单体单元的C₆低聚糖(相对于所述第二液态级分中的C₆低聚糖)、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、及其混合物。
- [0126] 在另一个实施例中,本发明针对控制纤维素水解速率的多种方法,这些方法包括:
- [0127] 提供木质纤维素生物质,该生物质包含:
- [0128] 一种第一固态级分,该第一固态级分包含:
- [0129] 纤维素;和
- [0130] 木质素;以及
- [0131] 一种第一液态级分;
- [0132] 任选地,将所述第一固态级分和所述第一液态级分分离;
- [0133] 将所述第一固态级分与水混合以形成一种浆液;
- [0134] 将所述浆液在约225巴至约250巴的压力下预加热至约210°C至约240°C的温度(在某些实施例中持续约20秒至约45秒的停留时间);
- [0135] 使所述浆液与一种第二反应流体接触以形成包含以下的一种第二反应混合物:
- [0136] 一种第二固态级分,该第二固态级分包含:
- [0137] 木质素;以及
- [0138] 一种第二液态级分,该第二液态级分包含:
- [0139] 选自下组的可溶性C₆糖,该组由以下各项组成:C₆单糖、C₆低聚糖、及其混合物;
- [0140] 其中所述第二反应流体包含加压热水和任选地二氧化碳;
- [0141] 其中在温度足以维持所述第二反应流体处于超临界形式的压力下,所述第二反应流体处在至少约373°C、优选地至少约380°C的温度下;
- [0142] 降低所述浆液的温度至小于约140°C、优选地小于约100°C的温度;和
- [0143] 任选地,水解所述第二液态级分以形成包含至少一种C₆糖的组合物,该C₆糖选自下组,该组由以下各项组成:具有更少单体单元的C₆低聚糖(相对于所述第二液态级分中的C₆低聚糖)、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、及其混合物。
- [0144] 在另外的其他实施例中,本发明针对降低葡萄糖降解速率的多种方法,这些方法包括:
- [0145] 提供木质纤维素生物质,该生物质包含:
- [0146] 一种第一固态级分,该第一固态级分包含:
- [0147] 纤维素;和
- [0148] 木质素;以及
- [0149] 一种第一液态级分;

- [0150] 任选地,将所述第一固态级分和所述第一液态级分分离;
- [0151] 将所述第一固态级分与水混合以形成一种浆液;
- [0152] 将所述浆液在约225巴至约250巴的压力下预加热至约210°C至约240°C的温度(在某些实施例中持续约20秒至约45秒的停留时间);
- [0153] 使所述浆液与一种第二反应流体接触以形成包含以下的一种第二反应混合物:
- [0154] 一种第二固态级分,该第二固态级分包含:
- [0155] 木质素;以及
- [0156] 一种第二液态级分,该第二液态级分包含:
- [0157] 选自下组的可溶性C₆糖,该组由以下各项组成:C₆单糖、C₆低聚糖、及其混合物;
- [0158] 其中所述第二反应流体包含加压热水和任选地二氧化碳;
- [0159] 其中在足以维持所述第二反应流体处于超临界形式的压力下,所述第二反应流体处在至少约373°C、优选地至少约380°C的温度下;
- [0160] 降低所述浆液的温度至小于约140°C、优选地小于约100°C的温度;和
- [0161] 任选地,水解所述第二液态级分以形成包含至少一种C₆糖的组合物,该C₆糖选自下组,该组由以下各项组成:具有更少单体单元的C₆低聚糖(相对于所述第二液态级分中的C₆低聚糖)、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、及其混合物。
- [0162] 在其他实施例中,本发明针对多种方法,这些方法包括:
- [0163] 提供木质纤维素生物质,该生物质包含:
- [0164] 一种第一固态级分,该第一固态级分包含:
- [0165] 纤维素;和
- [0166] 木质素;以及
- [0167] 一种第一液态级分;
- [0168] 任选地,将所述第一固态级分和所述第一液态级分分离;
- [0169] 将所述第一固态级分与水混合以形成一种浆液;
- [0170] 将所述浆液在约225巴至约250巴的压力下预加热至约210°C至约240°C的温度;
- [0171] 使所述浆液与一种第二反应流体接触以形成包含以下的一种第二反应混合物:
- [0172] 一种第二固态级分,该第二固态级分包含:
- [0173] 木质素;以及
- [0174] 一种第二液态级分,该第二液态级分包含:
- [0175] 选自下组的可溶性C₆糖,该组由以下各项组成:C₆单糖、C₆低聚糖、及其混合物;
- [0176] 其中所述第二反应流体包含加压热水和任选地二氧化碳;
- [0177] 其中在足以维持所述第二反应流体处于超临界形式的压力下,所述第二反应流体处在至少约373°C、优选地至少约380°C的温度下;
- [0178] 降低所述浆液的温度至小于约140°C的温度;
- [0179] 水解所述第二液态级分以形成包含至少一种C₆糖的组合物,该C₆糖选自下组,该组由以下各项组成:具有更少单体单元的C₆低聚糖(相对于所述第二液态级分中的C₆低聚糖)、葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、及其混合物;并且
- [0180] 通过发酵、催化、或其组合将所述C₆糖转化成发酵产物、催化产物、或其混合物。这类产物包括,例如,乙醇和丁醇、及其混合物。

[0181] 本发明的方法优选地连续进行,不过它们可以作为分批或半分批过程进行。

[0182] 本发明的方法可以在任何适合的反应器中实施,所述反应器包括但不限于管状反应器、蒸煮器(立式、卧式、或倾斜式)等。适合的蒸煮器包括在US-B-8,057,639中描述的蒸煮器系统,该系统包括蒸煮器和蒸气爆炸单元,将其全部披露内容通过引用结合。

[0183] 在某些实施例中,通过使所述木质纤维素生物质与包含加压热水和任选地二氧化碳的第一反应流体接触,制备分级的木质纤维素生物质;其中当所述木质纤维素生物质包括软木时,所述第一反应流体进一步包含酸;并且其中在足以维持所述第一反应流体处于液体形式的压力下,所述第一反应流体处在至少约100°C的温度下。在某些实施例中,酸作为含水酸添加,通过第一反应流体与原位形成酸的气体化合物接触而生成;和/或通过第一反应流体与固态酸催化剂接触而生成。酸可以是无机酸或有机酸、或原位形成的酸。无机酸包括但不限于:硫酸、磺酸、磷酸、磷酸、硝酸、亚硝酸、氢氯酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸。有机酸包括但不限于:脂族羧酸(如乙酸和甲酸)、芳族羧酸(如苯甲酸和水杨酸)、二羧酸(如草酸、酞酸、癸二酸、和己二酸)、脂族脂肪酸(如油酸、棕榈酸、和硬脂酸)、芳族脂肪酸(如苯基硬脂酸)、和氨基酸。在某些实施例中,酸优选地是硫酸、氢氯酸、磷酸、硝酸、或其组合。原位形成酸的气体化合物包括但不限于:SO₂、CO₂、NO₂、HX(其中X是Cl、Br、F、或I)、或其组合。适合的固态酸包括但不限于沸石、阴离子交换树脂、及其组合。

[0184] 在某些实施例中,降低所述反应混合物温度的步骤包括使所述反应混合物与包含水的组合物接触。在某些实施例中,该组合物进一步包含至少一种C₁-C₅醇,优选地是乙醇、丁醇、及其混合物。在某些实施例中,这种或这些种C₁-C₅醇基于该组合物的总重量以小于约50%的水平存在。

[0185] 在某些实施例中,降低所述反应混合物温度的步骤包括使所述反应混合物与包含水和酸(单独添加或原位形成的)的组合物接触,其中所述酸以基于所述组合物的总重量,按重量计小于约1%,基于所述组合物的总重量优选按重量计小于约0.5%、更优选按重量计小于约0.3%的水平存在。在某些实施例中,该组合物进一步包含至少一种C₁-C₅醇,优选地是丙酮、乙醇、丁醇、及其混合物。在某些实施例中,这种或这些种C₁-C₅醇基于该组合物的总重量以小于约50%的水平存在。酸可以是无机酸或有机酸。无机酸包括但不限于:硫酸、磺酸、磷酸、磷酸、硝酸、亚硝酸、氢氯酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸。有机酸包括但不限于:脂族羧酸(如乙酸和甲酸)、芳族羧酸(如苯甲酸和水杨酸)、二羧酸(如草酸、酞酸、癸二酸、和己二酸)、脂族脂肪酸(如油酸、棕榈酸、和硬脂酸)、芳族脂肪酸(如苯基硬脂酸)、和氨基酸。在某些实施例中,该酸优选地是硫酸、氢氯酸、磷酸、硝酸、或其组合。原位形成酸的气体化合物包括但不限于:SO₂、CO₂、NO₂、HX(其中X是Cl、Br、F、或I)、或其组合。

[0186] 在某些实施例中,将浆液在约200巴至约260巴的压力下预加热至约245°C至约255°C的温度持续约5秒至约1分钟的停留时间。

[0187] 在某些实施例中,第二反应混合物在约200巴至约260巴的压力下具有约358°C至约380°C的温度。

[0188] 在某些实施例中,浆液与所述第二反应流体接触小于约5秒,优选地小于约2秒。

[0189] 在某些实施例中,将反应混合物在约200巴至约260巴的压力下冷却至约260°C至约280°C的温度。

[0190] 在某些实施例中,由C₆单糖、C₆低聚糖、及其混合物组成的第二液态级分经水解以

形成C₆单糖,该C₆单糖选自下组,该组由以下各项组成:葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、及其混合物。适合实施水解的技术包括酶促技术(包括使用固定酶);添加含水酸;与原位形成酸的气体化合物接触;和/或与固态酸催化剂接触。

[0191] 在某些实施例中,水解步骤包括向第二液态级分中添加选自下组的至少一种含水酸,该组由以下各项组成:有机酸、无机酸、及其混合物。适合的无机酸包括但不限于:硫酸、磺酸、磷酸、膦酸、硝酸、亚硝酸、氢氯酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸。适合的有机酸包括但不限于:脂族羧酸(如乙酸和甲酸)、芳族羧酸(如苯甲酸和水杨酸)、二羧酸(如草酸、酞酸、癸二酸、和己二酸)、脂族脂肪酸(如油酸、棕榈酸、和硬脂酸)、芳族脂肪酸(如苯基硬脂酸)、和氨基酸。在某些实施例中,该酸优选地是硫酸、氢氯酸、磷酸、硝酸、或其组合。硫酸是特别优选的。在某些实施例中,基于向其中添加酸的级分(或者分级的木质纤维素生物质或者第一液态级分)的总重量,酸以按重量计约0.05%、至按重量计约2.0%的水平存在。在某些其他实施例中,酸的量可以按从约0.07%至约2%、约0.1%至约1.5%、约0.1%至约1%、约0.1%至约0.5%、约0.1%至约0.4%、约0.1%至约0.3%、约0.1%至约0.2%、约0.5%至约2%、约0.5%至约1.5%、约0.5%至约1%、小于约2%、小于约1.5%、小于约1%、小于约0.5%、小于约0.4%、小于约0.3%、小于约0.2%、或小于约0.1%的量存在。

[0192] 在某些其他实施例中,水解步骤包括使所述第二液态级分与原位形成酸的气体化合物接触。原位形成酸的气体化合物包括但不限于:SO₂、CO₂、NO₂、HX(其中X是Cl、Br、F、或I)、或其组合。在某些实施例中,基于液态级分的重量,酸以按重量计约0.05%至按重量计约2.0%的水平存在。在某些其他实施例中,酸的量可以按从约0.07%至约2%、约0.1%至约1.5%、约0.1%至约1%、约0.1%至约0.5%、约0.1%至约0.4%、约0.1%至约0.3%、约0.1%至约0.2%、约0.5%至约2%、约0.5%至约1.5%、约0.5%至约1%、小于约2%、小于约1.5%、小于约1%、小于约0.5%、小于约0.4%、小于约0.3%、小于约0.2%、或小于约0.1%的量存在。

[0193] 在另外的其他实施例中,水解步骤包括使所述第二液态级分与固态酸催化剂接触。适合的固态酸催化剂包括但不限于沸石、阴离子交换树脂、及其组合。

[0194] 在某些实施例中,使用本领域技术人员已知的技术,将C₆单糖(葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、或其混合物)发酵成乙醇、丁醇、其他醇、及其混合物,所述技术包括但不限于使用酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)和梭菌属(*Clostridium* sp.)的酵母发酵。在某些优选的实施例中,低聚物发酵罐能够直接摄取低聚物(对于热纤梭菌(*Clostridium thermocellum*)),通常高达最大尺寸,例如,6个单体单元)。

[0195] 在某些实施例中,所述葡萄糖的产率是至少约63%、优选地至少约65%的理论产率。

[0196] 在某些实施例中,C₆单糖的产率是至少60%的理论产率、优选地至少65%的理论产率。

[0197] 在某些实施例中,本发明针对由本发明的方法产生的产物。

[0198] 在其他实施例中,本发明针对多种组合物,这些组合物包含:

[0199] 葡萄糖;

[0200] 水;

[0201] 甘油醛;和

- [0202] 乙醇酸;
- [0203] 其中所述甘油醛基于该组合物的总重量以按重量计小于约13.0%甘油醛的水平存在;
- [0204] 其中所述乙醇酸基于该组合物的总重量以按重量计小于约2.0%乙醇酸的水平存在;并且
- [0205] 其中使用超临界或近临界流体,从所述木质纤维素生物质产生所述葡萄糖。
- [0206] 例如使用雷尼镍催化剂,甘油醛可以容易被氢化成单-乙二醇(MEG)。此外,生成了乙醇酸、甘油醛、乳酸、和乙酸,其中可以使用例如液-液提取来分离它们。
- [0207] 由本发明方法产生的这些产物可以用于其中常规利用C₆糖的多种应用中,所述应用包括但不限于使用发酵、酶促、催化、和非催化(例如,热分解)工艺生产各种化学品和燃料。这类工艺可用于制备原料以用于制备以下非排他性清单:
- [0208] 燃料(如汽油、喷气发动机燃料、丁醇等);
- [0209] 化学品(如乙酸、乙酸酐、丙酮、丙烯酸、己二酸、苯、乙醇、乙烯、乙二醇、环氧乙烷、甲醇、聚丙烯、对酞酸、甲苯、二甲苯、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等);
- [0210] 药物和食品(如乙偶姻、丙氨酸、阿糖醇、抗坏血酸、天冬氨酸、柠檬酸、香豆酸、延胡索酸、甘油、甘氨酸、曲酸、乳酸、赖氨酸、丙二酸、脯氨酸、丙酸、丝氨酸、山梨醇、琥珀酸、苏氨酸、木糖醇、糖酸(葡萄糖二酸、葡糖酸、木糖酸)等);
- [0211] 专用化学品(如乌头酸(aconitic acid)、谷氨酸、苹果酸、草酸等);
- [0212] 纺织品应用(如甲酸等);和
- [0213] 工业用中间体(乙醛、3-羟基丙酸、2,5-呋喃二羧酸、糠醛、戊二酸、衣康酸、乙酰丙酸等)。
- [0214] 在以下实例中进一步定义本发明,其中除非另外声明,否则全部份数和百分比均以重量计。应当理解地是,这些实例,尽管表示为本发明的优选实施例,但仅以说明的方式给出并且不应以任何方式解释为限制性的。从以上讨论和这些实例中,本领域技术人员可以确定本发明的必要特征,并且在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以对本发明作出各种变化和修改以使之适应各种用途和条件。
- [0215] 实例
- [0216] 实例1:三工段纤维素水解和不采用酸猝灭
- [0217] 预加热工段
- [0218] 将分级的木质纤维素固形物与水混合以形成浆液(4%w/w)。这种进料通常具有约4.2的pH。在230巴+/-30巴的压力下,将进料逐渐升温至约250°C+/-5°C的温度并且将这个温度维持一个短的停留时间(约20秒)。纤维素水解工段
- [0219] 随后在230巴+/-30巴的压力下,将来自预加热工段的预热浆液对冲(接触)于超临界水,以达到368°C+/-10°C的反应温度(相对于浆液1:1的比率),从而浆液温度立即升至反应温度并且维持一个非常短的停留时间(根据环境条件约2秒)。
- [0220] 猝灭
- [0221] 随后将来自纤维素水解工段的预热并水解的浆液用冷水猝灭以降低温度约30°C,之后将它送至热交换器。猝灭迟滞进一步的反应,包括进一步水解和单体进一步降解成不想要的降解产物,如乙醇酸和乙醇醛。

[0222] 酸后水解

[0223] 从以上过程获得的葡萄糖低聚物通过借助酸后水解转化成单体进行定量。在冷却至环境温度(约25℃)后,通过真空滤器过滤浆液样品并且测量所获得的液体的pH。将10毫升液体样品转移至压力瓶中并且基于样品pH,添加72%w/w硫酸以使得每份样品的酸浓度至4%。将压力瓶保持良好密封并且在高压釜中在121℃保持1小时。在高压釜循环结束后,将水解物缓慢冷却至接近室温,之后移走密封。缓慢添加碳酸钙以中和每份样品至pH 5-6。通过经历相同条件的糖回收系列(SRS)测定糖回收系数对于葡萄糖是约0.95。随后,将在后水解之后测量的葡萄糖单体浓度除以糖回收系数以校正糖降解。

[0224] 图1显示不采用酸(或者作为添加的酸或者原位形成的酸)猝灭的三工段纤维素水解工艺的示意图。

[0225] 实施一个1小时连续试验。在相似条件下收集5份样品。将全部液体收集在一个容器中。结果示于下表中:

[0226]

样品	开始 T (°C)	T 窗	P (巴)	P 窗	葡萄糖产 率 (%)	乙醇醛 (%)
		+/-		+/-		
1	367	6	228	21	65	12
2	367	2	225	7	68	12
3	365	2	219	2	66	11
4	370	4	235	10	63	12
5	373	7	230	19	57	16
收集自 1 小时运行 的容器	368	11	230	34	62	11
平均数	368		228		64	12

[0227] 实例2:三工段纤维素水解和采用酸猝灭

[0228] 预加热工段

[0229] 将预处理的木质纤维素固形物与水混合以形成浆液(4%w/w)。这种进料通常具有约4.2的pH。在230巴+/-30巴的压力下,将进料逐渐升温至约250℃+/-5℃的温度并且将这个温度维持一个短的停留时间(约20秒)。

[0230] 纤维素水解工段

[0231] 随后在230巴+/-30巴的压力下,将来自预加热工段的预热浆液对冲于超临界水,以达到375℃+/-5℃的反应温度(相对于浆液1:1的比率),从而浆液温度立即升至反应温度并且维持一个非常短的停留时间(根据环境条件约2秒)。

[0232] 猝灭工段

[0233] 随后将来自纤维素水解工段的预热并水解的浆液用稀酸流,如稀硫酸按浆液0.2%w/w猝灭,以便在230巴+/-30巴的压力下降低温度至约270°C+/-10°C持续一个非常短的停留时间(根据环境条件约2秒),之后将它送至热交换器。猝灭迟滞进一步的反应,包括进一步水解和单体进一步降解成不想要的降解产物,如乙醇酸和甘油醛。酸的存在使得任何剩余的C₆低聚糖转化成更小的C₆低聚物和单体。

[0234] 酸后水解

[0235] 从以上过程获得的葡萄糖低聚物通过借助酸后水解转化成单体进行定量。在冷却至环境温度(约25°C)后,通过真空滤器过滤浆液样品并且测量所获得的液体的pH。将10毫升液体样品转移至压力瓶中并且基于样品pH,添加72%w/w硫酸以使得每份样品的酸浓度至4%。将压力瓶保持良好密封并且在高压釜中在121°C保持1小时。在高压釜循环结束后,将水解物缓慢冷却至接近室温,之后移走密封。缓慢添加碳酸钙以中和每份样品至pH 5-6。通过经历相同条件的糖回收系列(SRS)测定糖回收系数对于葡萄糖是约0.95。随后,将在后水解之后测量的葡萄糖单体浓度除以糖回收系数以校正糖降解。

[0236] 图2显示采用酸猝灭的三工段纤维素水解工艺的示意图。

[0237] 实施一个连续试验。在相似条件下收集4份样品。结果示于下表中:

[0238]

样品	葡萄糖产率(%)	乙醇醛 (%)	乙醇酸 + 甘油醛 产率 (%)
1	69.4	6.3	1.3
2	68.5	7.5	1.2
3	68.0	7.5	1.4
4	63.7	12.2	1.6
平均数	67.4	8.375	1.4
标准偏差	2.5	2.6	0.2

[0239] 尽管已经披露了本发明的多种优选形式,但对本领域技术人员而言,显而易见可以作出将实现本发明的一些优点而不脱离本发明精神和范围的多种变化和修改。因此,本发明范围仅由所附权利要求书决定。

[0240] 当在此使用的范围用于物理特性(如分子量)或化学特性(如化学式)时,意在包括其中具体实施例的范围的全部组合和子组合。

[0241] 本文件中引用或描述的每份专利、专利申请和出版物的披露内容通过引用以其整体结合在此。

[0242] 本领域技术人员将理解,可以对本发明的优选实施例作出许多变化和修改并且可以作出此类变化和修改而不脱离本发明的精神。因此所附权利要求书意在覆盖落在本发明的真实精神和范围内的全部这类等效变体。

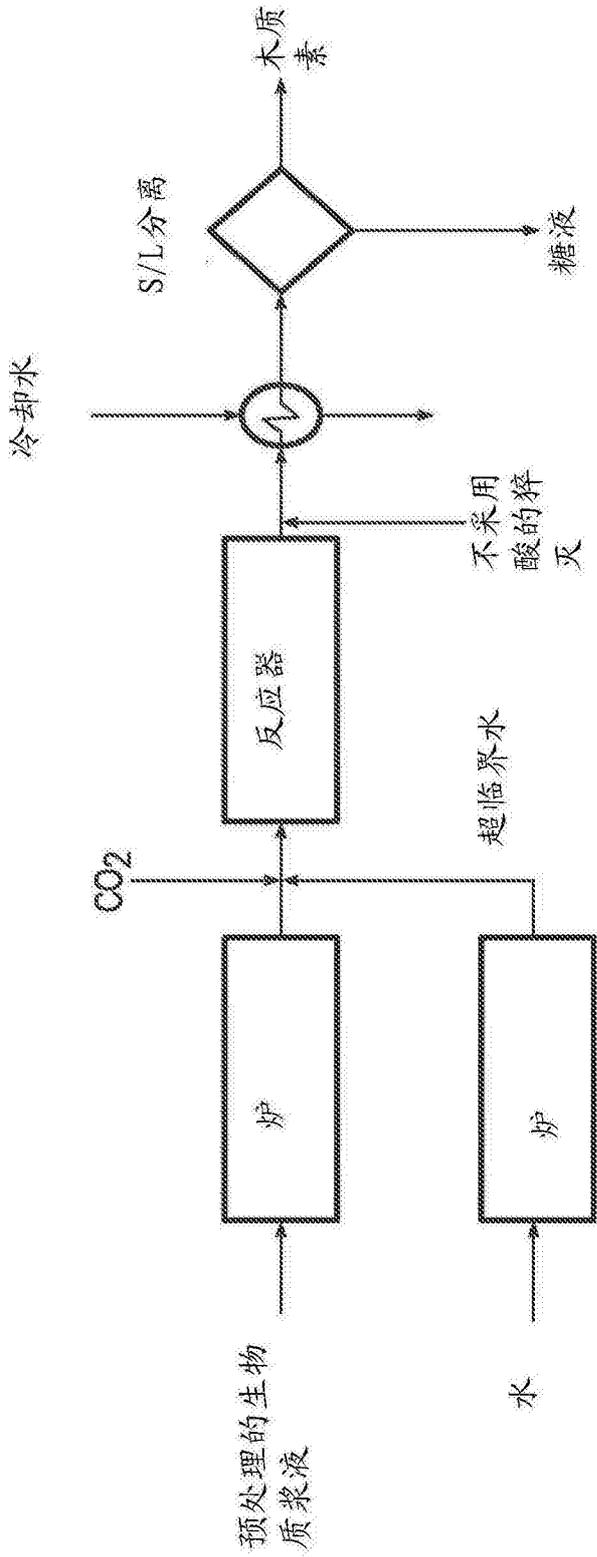


图1

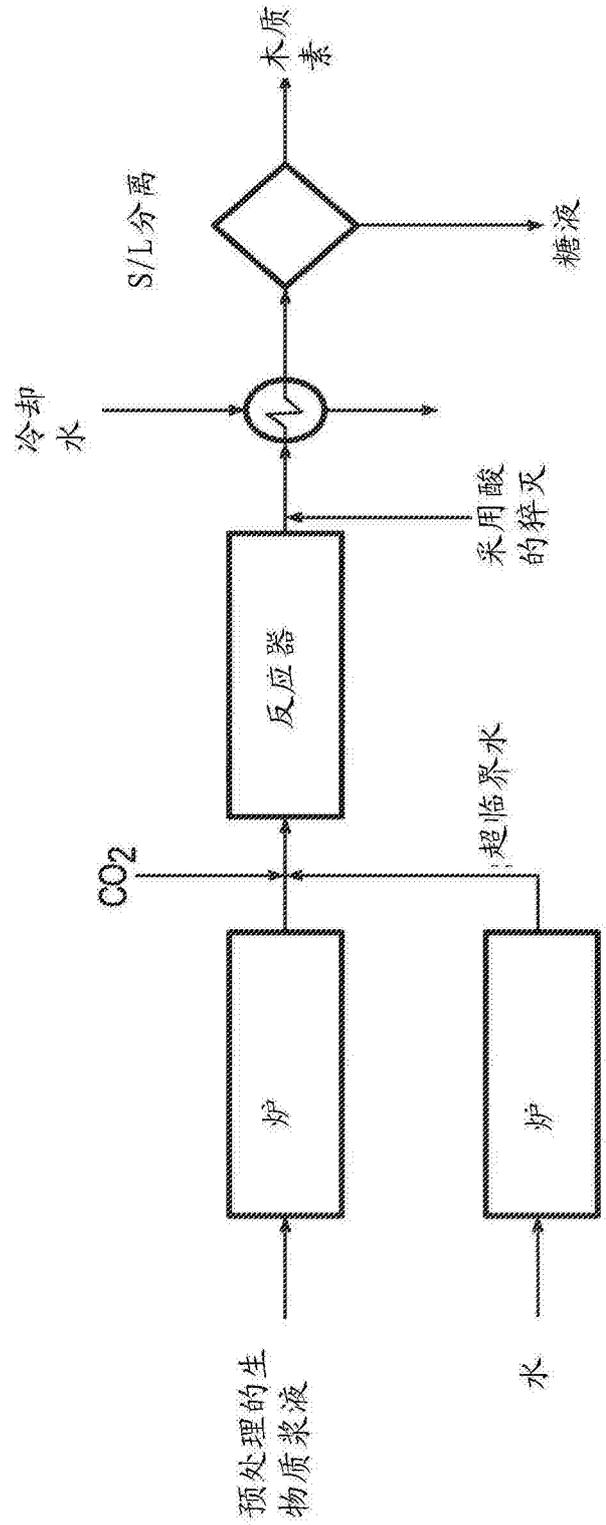


图2