

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C10G 1/06 (2006.01)

C12S 3/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610008062.2

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100365099C

[22] 申请日 2006.2.27

[21] 申请号 200610008062.2

[73] 专利权人 淮北市辉克药业有限公司

地址 235000 安徽省淮北市惠黎路惠黎工商大厦六楼

[72] 发明人 叶红平 孙 萌 朱作霖 陈 佩
李月平 陶威廉 朱作栋 龚建根
吴健生

[56] 参考文献

US5846787A 1998.12.8

CN1676572A 2005.10.5

审查员 张建国

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

全新的生物质生产液体燃料技术

[57] 摘要

本发明公开了一种全新的生物质生产液体燃料技术，在常温常压下使用物理场和催化剂对生物质进行预处理，反应条件温和，操作方便，不会产生对水解和发酵有害的物质，可降低生产成本，提高生物质预处理效果和木质素的提取程度，更有效的全面利用生物质，而且，可以和不同的生物质后加工生产工艺结合在一起。

1、一种全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于包括以下步骤：

a：粉碎干燥的生物质固体，颗粒介于 1.6-2.4mm；

b：把上述的生物质固体和浓度为 0.001wt%~50wt%的催化剂水溶液混合在一起，生物质固体和催化剂水溶液的重量体积比是 1:1~1000；所述的催化剂包括水溶性碱类化合物，还包括水溶性稀酸；

c：在常温常压下，使用物理场对混合物进行处理，作用时间在 1 秒到 1000 分钟，然后过滤分离得到固体和液体两种产物；

d：用水或热蒸汽洗涤固体产物，再用酶催化水解固体产物成单糖，发酵得到乙醇溶液，蒸馏精馏后得到燃料乙醇；

e：用有极性的芳香类化合物萃取液体产物，分离得到木质素，直接作为原料利用加氢裂解生产工艺生产汽油。

2、如权利要求 1 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的催化剂是 0.001wt%~30wt%的氨水，干燥的生物质固体和氨水的重量体积比例是 1:1~1000。

3、如权利要求 1 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的水溶性碱类化合物包括氨水，氢氧化锂，氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化钙，碳酸钠，碳酸钾，氧化钙。

4、如权利要求 1 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的水溶性稀酸包括稀盐酸，稀硫酸，稀磷酸。

5、如权利要求 2 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的氨水的浓度是 5wt%到 25wt%。

6、如权利要求 5 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的氨水的浓度是 10wt%到 20wt%。

7、如权利要求 2 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的干燥的生物质固体和氨水的重量体积比例是 1:2 ~20。

8、如权利要求 7 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的干燥的生物质固体和氨水的重量体积比例 1:3 ~10。

9、如权利要求 1 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的物理场是微波，或者超声波，或者是同时使用的超声波-微波。

10、如权利要求 9 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的微波频率在 300 兆赫(MHz)到 300 千兆赫(GHz)，强度范围在 0.1W-10kW 之间。

11、如权利要求 10 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的微波的强度范围在 100-3000W 之间。

12、如权利要求 9 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的超声波频率范围在 17kHz 到 300MHz 之间，强度范围在 0.1Watts/cm²到 300 Watts/cm²之间。

13、如权利要求 12 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的超声波频率范围在 18kHz 到 100MHz 之间，强度范围在 40Watts/cm²到 100 Watts/cm²之间。

14、如权利要求 1 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的物理场对生物质进行处理的作用时间一般是 1 分钟到 60 分钟。

15、如权利要求 14 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的物理场对生物质进行处理的作用时间是 5 分钟到 30 分钟。

16、如权利要求 1 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的 a 步骤中的干燥的生物质固体与 1~100%生物质固体重量的石灰共同存放 1 天~180 天。

17、如权利要求 1 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的 d 步骤中用水或热蒸汽洗涤固体产物所收集的稀氨水，以及 e 步骤中液体产物被萃取木质素后得到的稀氨水在添加浓氨水调节浓度后，用于 b 步骤。

18、如权利要求 1 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的 e 步骤中的芳香类化合物是单取代苯，多取代苯，液体萘衍生物，液体菲衍生物，液体蒽衍生物。

19、如权利要求 1 所述的全新的生物质生产液体燃料技术，其特征在于所述的 e 步骤中的加氢裂解生产工艺是熔融氯化锌法。

全新的生物质生产液体燃料技术

发明领域：

本发明涉及一种全新的生物质精炼生产燃料技术，更具体地说涉及一种在常温常压下进行生物质预处理以及收集木质素并用于生产汽油的技术。

发明背景：

随着科学技术的进步和全球工业化的迅速发展，人类对化石能源如煤炭，石油，核能，天然气等不可再生性能源的消耗速度迅速增长，化石能源已走进或正在走向其可供应量的峰值。为确保人类的生存与可持续发展，必须开发利用新的可再生形式的能源。

再生性能源是相对于不可再生性能源而言的，如风能，太阳能，生物质能（Biomass Energy）等，取之不尽、用之不竭，而且对环境的冲击性最小。其中，生物质能是以生物质为载体的能量。生物质是一切有生命的可以生长的有机物质，包括动植物和微生物。生物质能由太阳能转换而来，地球上的绿色植物、藻类和光合细菌，通过光合作用，储存化学能。生物质能潜力很大，世界上约有25万种生物，在理想的环境条件下，光合作用的最高效率可达8-15%，一般情况下平均效率为0.5%左右。据推算，全世界每年通过光合作用固定下来的生物质能是全世界全年能源消耗量的10倍。这种能量形式在使用过程中转化为二氧化碳和水，再次通过光合作用而再生。

开发使用富含生物质能的物质可高效转化为液体燃料如汽油，柴油，乙醇等燃料能源，能确保人类的生存与可持续发展。

使用生物质生产液体燃料乙醇的生产工艺有两大类。一类是用酸直接水解生物质得到单糖，然后分离出的单糖通过发酵得到乙醇产品；另一类是生物转化方法首先得到单糖和木质素。

酸水解所需时间长，会生成对发酵有害的副产品。如用浓酸，必须回收，回收浓酸的生产工艺复杂，成本很高。而稀酸水解需要高温（200℃以上）和高压，且会生成对发酵有害的副产品，发酵前需要分离水解中产生的对发酵有害的物质，这种生产工艺复杂，使生产成本升高，且不易降低。

酶水解是使用微生物产生的催化酶将生物质中的多聚糖转化为可以用于发

醇的单糖。酶水解有很多优点。它可以在常温或稍微升高的温度下进行，微生物的培养与维持仅需较少的原料，过程能耗低。酶有很高的选择性，可生成单一产物，故产糖率很高(>95%)。由于酶水解中基本不加化学药品，且仅生成很少的副产物，所以提纯过程相对简单，也避免了环境污染。

但是酶催化水解需要克服限制酶接触纤维素的物理与化学障碍，否则反应极慢。这些物理障碍包括生物质紧密的晶体结构，很小的表面积，和难降解的高聚合程度；这些化学障碍包括生物质内屏蔽住纤维素的木质素，半纤维素，和乙酰基等。这些物理与化学障碍在酶催化水解过程中是交互作用的，单独使用酶来水解生物质的缺点是所需时间很长，要得到有效的水解反应，需要先对生物质进行有效的预处理。通过预处理可除去木质素、溶解半纤维素或破坏纤维素的晶体结构，从而增大生物质内糖聚合物的可接近表面，提高水解速率。

现在所有的已知生物质预处理技术均有它们的局限性，比如纯物理法，能耗太大，效果太差。纯化学法，反应时间长，成本高，污水多。纯生物法，太慢。物理——化学法的蒸汽爆裂法需要高温高压条件和特殊设备，会产生对发酵有害物质，处理效果不好，并且木糖损失大；物理——化学法的氨纤维爆裂方法，也需要高温高压条件和特殊设备，并且分解半纤维素需另外步骤；物理——化学法的CO₂爆裂方法，同样需要高温高压条件和特殊设备，并且处理效果很差。

一个好的预处理工艺应能同时满足以下条件：

- ①可促进糖的生成或有利于后面的酶水解；
- ②能避免碳水化合物的降解损失；
- ③避免生成对水解和发酵有害的副产品；
- ④经济上合理。

发明目的：

本发明的目的在于提供一种全新的生物质生产液体燃料技术，在常温常压下对生物质进行预处理，不产生对水解和发酵有害物质，能减少生物质中碳水化合物的降解损失，尽量减少处理中水的用量，并有利于后面的酶水解。

本发明的目的还在于提供更有效的全面利用生物质的新技术，提高副产品的附加值，使生物质的利用更经济合理。

发明方案:

一种全新的生物质生产液体燃料技术, 其特征在于包括以下步骤:

a: 粉碎干燥的生物质固体;

b: 把粉碎好的生物质固体和催化剂混合在一起, 混合比例(重量体积之比, 固液比)是 1:1~1000, 所述的催化剂为浓度 0.001wt%-50wt%的水溶液, 包括水溶性碱类化合物氨水, 氢氧化锂, 氢氧化钠, 氢氧化钾, 氢氧化钙, 碳酸钠, 碳酸钾, 氧化钙, 还包括水溶性稀酸稀盐酸, 稀硫酸, 稀磷酸;

c: 在常温常压下, 使用物理场对混合物进行处理, 作用时间在 1 秒到 1000 分钟, 然后过滤分离得到固体和液体两种产物;

d: 用水或热蒸汽洗涤固体产物, 再用酶催化水解固体产物成单糖, 所得的单糖通过发酵得到乙醇溶液, 蒸馏精馏后得到燃料乙醇;

e: 用有极性的芳香类化合物萃取液体产物, 绝大多数的木质素在萃取液有机相中, 分离得到木质素, 直接作为原料利用加氢裂解生产工艺生产汽油。

所述的物理场是微波, 超声波, 或者是同时使用的超声波-微波。

如果使用的催化剂是氨水, 则冲洗固体后所收集的稀氨水或热蒸汽脱洗固体后冷凝所收集的稀氨水, 以及 e 步骤中液体产物被萃取木质素后得到的稀氨水在添加浓氨水调节浓度后, 用于 b 步骤。

所述的 a 步骤中的生物质固体存储时可以加入石灰共放, 此法所得生物质固体更易于进行预处理。

本发明所说的生物质预处理包括上述步骤中的 a、b、c 三步。

本发明所说的生物质是剔除可食用部分后其它的富含生物质能的物质, 如各种草木(包括水生各种植物), 城市木质废物, 农作物茎叶根, 坚果壳, 造纸厂的木头废料, 锯末, 榨过油或糖后的下脚料, 和森林伐木产生的废料, 等等。

发明详述:

目前人类已知的使用生物质生产液体燃油的方法有生物质直接裂解法, 如快速裂解, 快速加氢裂解, 真空裂解, 低温裂解, 部分燃烧裂解等; 类似于煤炭汽化生产合成气而后转化为甲醇等产品的工艺; 和生物质精炼用于生产燃料乙醇和汽油的技术。生产燃料乙醇和汽油的技术使生物质能的转化率最高, 被认为是将来最主要的能源供应技术之一。在生物质到乙醇和汽油的生产工艺中, 影响生物质预处理技术最大的成本因子是生物质预处理反应的温度, 和生物质预处理反应

中使用液体的总量。

本发明中的生物质预处理技术可以在常温常压下进行,对比已知的需要高温高压条件的生物质预处理技术,本发明所需的预处理反应釜设备可以是常温常压釜。一般的耐压反应釜的造价是普通反应釜的三倍以上;在常温常压下进行的预处理,生产成本对比高温高压会有一定的降低;催化剂的用量低且可以回收循环使用,也会降低预处理费用;同时因为工作条件温和,降低了设备损耗;预处理反应不产生任何对后面酶催化有害的物质,不需要另外的操作步骤来脱毒,降低了整个生产线的运行费用;这种新的预处理的技术能回收超过 90% 的木质素,提高了附加值产品,这样,整个生产工艺的总费用就会进一步降低。

本发明中揭示的生物质预处理技术能够在常温常压的反应条件下进行,避免了高温高压下生物质预处理中已经溶出的木质素和纤维素再次聚合的逆反应,这种聚合逆反应的产物常常是极难再溶的物质。所以本发明提高了生物质预处理效果和木质素的提取程度。

本发明中揭示的生物质预处理技术能够在温和的反应条件下,通过一步反应而解决影响生物质水解的物理与化学障碍。通过这种处理,打破生物质的晶体结构,增大生物质的表面积,降低生物质的聚合程度,分离出生物质内的木质素,和去除生物质内绝大部分乙酰基等。并且可以根据需要,最大限度地保留生物质内的半纤维素。

本发明中使用的催化剂包括水溶性碱类化合物,如氨水,氢氧化锂,氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化钙,碳酸钠,碳酸钾,氧化钙,可以做为催化剂的还包括水溶性稀酸,如稀盐酸,稀硫酸,稀磷酸,等等。本发明中使用的生物质固体(干重)和催化剂的比例(重量体积之比,固液比)可以是 1:1~1000,催化剂的浓度为 0.001wt%-50wt%水溶液。

考虑到回收问题,本发明优选氨水。氨水的重量百分比浓度可以是 0.001wt% 到 30wt%,一般是 5wt%到 25wt%,最好是 10wt%到 20wt%。生物质固体和氨水的重量体积比例(固液比)一般是 1:2 ~20,最好是 1:3 ~10。在选择适当的反应条件下,固液比是 1:3 时就可以得到非常好的生物质预处理效果。

本发明中使用的物理场强化手段,可加快生物质预处理反应,包括微波(microwave),超声波(ultrasound),或者是协同作用的超声-微波。微波电磁场可使生物质中的极性分子从原来的热运动状态转向依照电磁场的方向交变而排列取向。利用微波交变电磁场的能量或超声波振动的空化作用可打破生物质的

晶体结构,降低生物质的聚合程度,裂解生物质内的木质素和多糖之间的共价键,水解生物质内绝大部分乙酰基等。

本发明中使用的微波频率在 300 兆赫(MHz)到 300 千兆赫(GHz, 波长 1 米 - 1 毫米), 微波的强度范围一般在 0.1W-10kW 之间, 常用微波的强度范围在 100-3000W 之间。

本发明中使用的超声波频率范围在 17kHz 到 300MHz 之间, 最合适的频率范围在 18kHz 到 100MHz 之间, 强度范围在 0.1W-10 kW 之间(0.1Watts/cm²到 300 Watts/cm²之间), 最合适的强度范围在 1-6 kW 之间(40Watts/cm²到 100 Watts/cm²之间)。超声波可以使用机械, 电, 电磁, 和热能法来产生。典型的电磁源是一个磁致伸缩换能器(Magnetostrictive transducer), 它通过对某些特定的金属、合金、或者铁素体施加交变磁场(Alternating magnetic field)来将磁能转化为超声波能。典型的电源是一个压电转换器(Piezoelectric transducer), 它使用单晶体(天然或者合成的, 如石英)或陶瓷(钛酸钡陶瓷或者锆酸铅陶瓷), 通过对晶体或陶瓷的正对面施加交变电压, 使晶体或陶瓷在外加频率的作用下产生交变膨胀和收缩, 电能转化为超声波能。

在本发明中, 微波和超声波对反应体系的作用时间可以是 1 秒到 1000 分钟, 一般是 1 分钟到 60 分钟, 最好是 5 分钟到 30 分钟。

在本发明中, 在相同的反应时间内, 用微波氨水体系处理生物质, 处理后的生物质酶可水解程度和生物质内的木质素脱去效果高于超声波氨水体系。但是微波氨水体系损失的木聚糖太多, 并且反应中体系升温太快。

微波和超声波对反应体系作用时产生的热不影响秸秆的处理效果。

在本发明中, 在适当的反应条件下, 处理后的生物质中 95%的纤维素可以得到保留为固体部分, 而约 90%的木质素可被脱去, 保留在液体部分。

在本发明中, 存储生物质时使用石灰共放, 有利于生物质进行预处理反应, 存储时间可以是 1 天~180 天, 石灰使用量是生物质原料重量的 1%-100%。这样处理后的生物质的酶可水解程度和生物质内的木质素脱去效果好于不使用石灰, 因为石灰能够用来压缩生物质, 使木质素变形, 增强生物质黏性, 使生物质易于压缩成块, 起到提高生物质密度的作用, 从而减小生物质体积, 便于生物质的存储和运输。

预处理反应可以在间歇反应器(Batch reactor systems)中进行, 也可以在连续式流动反应器系统(Continuous flow reactor systems), 或者是持续流经式反应

器系统 (Flow through reactor systems)。

本发明中的生物质预处理反应条件温和, 操作方便, 可以和不同的生物质后加工生产工艺结合在一起, 比如单糖生产工艺, 醋酸生产工艺, 酒精生产工艺, 和其它液固体产品生产工艺, 等等。

在本发明中, 预处理过的生物质不含有影响酶催化水解和单糖发酵的有害毒副产品, 比如, 醛类副产物如糠醛-Furfural 等, 酸类副产物如醋酸等, 以及一些金属离子, 等等); 同时由于微波, 或者超声波, 或者是微波和超声波的组合对微生物的杀灭作用, 预处理过的生物质不含有其它的微生物, 减少了水解和单糖发酵中微生物污染的可能。

经过预处理的生物质包括固体和液体两部分, 固体部分主要是纤维素, 半纤维素, 和极少量的木质素; 液体部分主要是木质素, 半纤维素, 和很少量的纤维素。固体和液体部分的分离可以采用所有传统的分离方法。

分离后的固体部分用少量的水冲洗除去残留的催化剂和木质素, 如使用氨水作催化剂, 也可用热蒸汽脱去残留的氨水, 然后直接用于酶催化水解而被转化为可发酵的单糖。用热蒸汽脱去残留氨水的生产燃料乙醇的工艺流程如附图所示。水洗的生产工艺与热蒸汽脱去区别不大, 只是处理后得到的固体产物用水洗, 洗脱液并入液体产品。液体产品被萃取木质素后的氨水液体, 添加浓氨水调节到合适的浓度后, 再用于生物质预处理-回收再用。如果经过太多循环后的液体产物内含有太多的杂质, 液体产物被萃取木质素后, 使用热蒸汽脱去所有的氨含量, 液体部分就不再循环, 而是冷凝下来的氨水进入循环。而固体产物热蒸汽脱去是使用热蒸汽, 残留的氨水被热蒸汽带走, 然后经过冷却为液体后, 进入调节釜, 添加浓氨水调节到合适的浓度后, 再用于生物质预处理-回收再用。

液体部分内的木质素和半纤维素可以采用如下各种方法进行处理: 一是将液体部分用芳香类化合物进行萃取, 芳香类化合物是指所有的单一组分芳香类化合物以及它们的混合物, 它们是单取代苯, 如甲苯, 多取代苯, 如二甲苯, 液体萘衍生物, 如四氢萘、液体菲衍生物, 如二氢菲、液体蒽衍生物, 如二氢蒽、四氢蒽, 等等。芳香类化合物萃取分离出的基本上全是木质素, 含半纤维素的氨水溶液经过添加浓氨水调节到需要的含氨浓度后, 循环使用于生物质预处理; 二是用芳香类化合物萃取分离出木质素后, 含半纤维素的氨水溶液通过热蒸汽脱去氨水而分出半纤维素, 而冷凝下来的氨水回收再用于生物质预处理; 三是含有主要是木质素, 半纤维素, 和很少量的纤维素液体部分通过热蒸汽脱氨后直接用于沼气

(甲烷气)的制备,所得沼气用于系统生产工艺工程中的发电而提供所需的电力;等等。

生物质预处理中所得的木质素可以通过一系列分离得到各种芳香类化合物,也可以直接用于加氢制油生产工艺。已知的所有煤炭液化制油的技术均可用于此处将木质素转化为汽油,最理想的是熔融氯化锌催化液化工艺。

附图说明:

附图是本发明的用热蒸汽脱去残留氨水的生产燃料乙醇的工艺流程图。

下面所给出的实施例是为了更好地说明本发明,并不是说本发明所揭示的内容仅限于下面的实施例。本发明中的生物质预处理方法适合于所有的生物质预处理,各种主要成份的分离包括说明书中给出的方法,而各种主要成份的用途也是说明书中给出的各种方向。

具体实施方式:

以下所给出的实例中使用的生物质是粉碎好的自然干燥的玉米秸秆。玉米秸秆颗粒介于 1.6-2.4mm 之间,玉米秸秆颗粒的构成为 36.4wt%的 β -葡聚糖 (β -glucan), 18.8wt%的木聚糖 (xylan), 2.8wt%阿拉伯多糖 (arabinan), 1.8wt%的葡甘聚糖 (mannan), 2.2wt%的半乳聚糖 (galactan), 20.2wt%的卡森木质素 (Klason lignin), 7.0wt%的灰份 (ash), 3.2wt%的乙酰基组分 (acetyl group), 4.0wt%的蛋白质 (protein), 和 3.8wt%的醛糖酸 (Uronic acid)。

玉米秸秆的酶催化水解程度 (Enzymatic digestibility): 使用<<国家再生能源实验室化学分析实验室规程>>(NREL Chemical Analysis and Testing Task Laboratory Analytical Procedure, LAP-009)测定。

固体样品中的糖和木质素含量: 使用酸处理后,用 HPLC 方法测定[<<国家再生能源实验室生物质分析实验室规程>>(NREL Chemical Analysis and Testing Standard Procedure, 001-004, 1996)]。

乙醇的产率: 使用气相色谱法测定。

预处理的玉米秸秆的可被水解程度: 使用 Spezyme CP 纤维素水解酶 (Genencor 公司, 平均活性为 30.6FPU/ml 和 20CBU/ml, 每毫升含蛋白质 106 毫克)测定。使用的 β -葡萄糖苷酶 (Novozyme 公司) 的活性是 5.0CBU/ mg。同时

糖化发酵法 (Simultaneous Saccharification and Fermentation) 使用的菌种是酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*, NREL-D₅A), 其生长液 (Growth medium) 是含有 1% 酵母菌萃取物 (yeast extract, Sigma 公司) 和 2% 蛋白胨 (peptone, Sigma 公司) 的 YP (蛋白胨琼脂) 培养基。

实施例 1: 超声波预处理时间对预处理效果的影响

在一个适当的容器内加入 20 克粉碎好的自然干燥的玉米秸秆, 然后加入 300 毫升 15wt% 的氨水作溶剂, 封好口后, 在 2kW/20kHz 的超声波反应器内进行处理, 处理中不断晃动盛玉米秸秆的容器, 此为样品 1-2。同时进行对比试验的还有样品 1-3: 使用去离子纯净水作溶剂, 2kW/20kHz 的超声波处理 60 分钟; 样品 1-4: 使用氨水作溶剂, 不使用超声波处理; 样品 1-1: 完全不处理。处理完后, 开启盛玉米秸秆的容器取 10 毫升左右液体样品进行分析, 其余使用超声波处理的液体产品合并在一起用甲苯萃取 (2×400 毫升)。固体样品用去离子纯净水洗掉氨水后, 真空干燥, 然后取样进行固体组成分析和酶催化水解程度分析, 结果如表 1:

表 1: 超声波氨水系统中预处理时间对预处理效果的影响

样品		固 体(%)			液 体(%)		D-木质素 (%)	可水解程度
		β -葡聚糖	木聚糖	木质素	β -葡聚糖	木聚糖		15FPU(%)
样品 1-1		36.4±0.3	18.8±0.4	20.2±0.4	0	0	0	16.3±1.2
样 品 1-2	处理 5min	36.1±0.3	16.6±0.4	4.9±0.4	0.3±0.1	2.2±0.2	75.7±2.1	93.6±2.1
	处理 10 min	35.8±0.4	15.8±0.3	3.2±0.2	0.6±0.1	3.0±0.2	84.1±1.2	96.8±2.3
	处理 15 min	35.5±0.4	15.3±0.2	2.2±0.1	0.9±0.1	3.5±0.2	89.1±1.0	99.1±2.5
	处理 60 min	35.2±0.5	14.8±0.3	1.8±0.1	1.2±0.2	4.0±0.4	91.1±0.8	99.4±1.1
样品 1-3		36.2±0.3	16.6±0.5	11.9±0.3	0.2±0.1	2.2±0.3	41.1±1.1	32.3±1.3
样品 1-4		36.4±0.3	18.4±0.4	19.8±0.4	0	0.4±0.1	2.0±0.3	18.8±1.1

上表中: D-木质素%表示固体样品中木质素被除去的百分比。

结果显示, 在氨水溶剂中, 超声波能够除去 90% 以上的木质素, 处理时间只需要 10 分钟就可以使生物质的酶可水解程度超过 96%。而不使用超声波的样品

1-4 或者不使用氨水做溶剂的样品 1-3 以及不作任何处理的样品 1-1，效率则很低。

实施例 2：微波预处理时间对预处理效果的影响

在一个适当的容器（如 PFA 或者 PTFE 反应容器，PTFE-聚四氟乙烯 polytetrafluoroethylene；PFA-过氟烷氧基铁氟龙 perfluoralkoxy）内加入 7.0 克粉碎好的自然干燥的玉米秸秆，然后加入 100 毫升 15wt%的氨水作溶剂，封好口后，在 1000W/2.45GHz 的微波反应器内进行处理，处理反应过程中保持不断晃动盛玉米秸秆的容器，此为样品 2-2。同时进行对比试验的还有样品 2-3：使用去离子纯净水作溶剂，1000W/2.45GHz 的微波处理 20 分钟；样品 2-4：使用氨水作溶剂，不使用微波处理；样品 2-1：完全不处理。处理完后，冷却到室温，开启盛玉米秸秆的容器取 10 毫升左右液体样品进行分析，其余使用微波处理的液体产品合并在一起用甲苯萃取（2×200 毫升）。固体样品用去离子纯净水洗掉氨水后，真空干燥，然后取样进行固体组成分析和酶催化水解程度分析，结果如表 2 中所示：

表 2：微波氨水系统中预处理时间对预处理效果的影响

样品		固 体(%)			液 体(%)		D-木质素(%)	可水解程度
		β-葡聚糖	木聚糖	木质素	β-葡聚糖	木聚糖		15FPU (%)
样品 2-1		36.4±0.3	18.8±0.4	20.2±0.4	0	0	0	16.2±1.1
样品 2-2	处理3min	36.1±0.3	10.6±0.4	4.8±0.3	0.3±0.1	8.2±0.2	76.3±2.1	93.4±2.1
	处理6 min	34.4±0.4	4.7±0.3	3.1±0.2	2.0±0.1	14.1±0.2	84.6±1.2	96.8±2.3
	处理10 min	33.5±0.4	1.3±0.2	2.3±0.1	2.9±0.1	17.5±0.2	88.6±1.1	99.2±2.5
	处理20 min	33.2±0.5	0.3±0.1	1.8±0.1	3.2±0.2	18.5±0.4	91.1±0.8	99.5±1.1
样品 2-3		35.4±0.3	10.6±0.4	7.9±0.2	1.0±0.1	8.2±0.3	60.9±1.1	52.3±1.1
样品 2-4		36.4±0.3	18.4±0.4	19.9±0.4	0	0.4±0.1	0.3±0.1	17.9±1.1

结果显示，微波氨水体系处理生物质，在较短的时间内处理后的生物质酶可水解程度和生物质内的木质素脱去效果高于超声波氨水体系。但是该体系损失的木聚糖太多，并且反应中体系升温太快。

实施例 3：使用不同的液体体积对预处理效果的影响

在适当的容器内加入 20.0 克粉碎好的自然干燥的玉米秸秆，然后分别加入 20、40、60、80、100、200、300 毫升 15wt%的氨水，为样品 3-1、3-2、3-3、3-4、3-5、3-6、3-7，封好口后，在 2kW/20kHz 的超声波反应器内进行处理 15 分钟，处理中不断晃动盛玉米秸秆的容器。处理后，开启盛玉米秸秆的容器取 10 毫升左右液体样品进行分析，其余的液体产品合并在一起用甲苯萃取（2×200 毫升）。固体样品用去离子纯净水洗掉氨水后，真空干燥，然后取样进行固体组成分析和酶催化水解程度分析，结果如表 3 中所示：

表 3：超声波氨水体系中液体体积对预处理效果的影响

样品	固 体(%)			液 体(%)		D-木质素 (%)	可水解程度
	β -葡聚糖	木聚糖	木质素	β -葡聚糖	木聚糖		15FPU (%)
3-1	36.2 $\pm$ 0.3	17.8 $\pm$ 0.4	12.2 $\pm$ 0.2	0.2 $\pm$ 0.1	1.0 $\pm$ 0.1	39.6 $\pm$ 1.1	56.3 $\pm$ 1.2
3-2	35.9 $\pm$ 0.3	16.7 $\pm$ 0.4	8.9 $\pm$ 0.4	0.5 $\pm$ 0.1	2.1 $\pm$ 0.2	55.9 $\pm$ 1.7	73.6 $\pm$ 2.1
3-3	35.8 $\pm$ 0.4	15.8 $\pm$ 0.3	2.5 $\pm$ 0.2	0.6 $\pm$ 0.1	3.0 $\pm$ 0.2	87.6 $\pm$ 1.2	97.8 $\pm$ 2.3
3-4	35.5 $\pm$ 0.4	15.3 $\pm$ 0.2	2.2 $\pm$ 0.1	0.9 $\pm$ 0.1	3.5 $\pm$ 0.2	89.1 $\pm$ 1.0	98.1 $\pm$ 2.5
3-5	35.6 $\pm$ 0.5	15.6 $\pm$ 0.3	2.1 $\pm$ 0.1	0.8 $\pm$ 0.2	3.2 $\pm$ 0.4	89.6 $\pm$ 0.8	98.4 $\pm$ 1.1
3-6	35.2 $\pm$ 0.3	15.3 $\pm$ 0.4	1.9 $\pm$ 0.2	1.2 $\pm$ 0.1	3.5 $\pm$ 0.3	90.6 $\pm$ 1.1	98.8 $\pm$ 1.3
3-7	35.4 $\pm$ 0.3	15.4 $\pm$ 0.4	1.9 $\pm$ 0.2	1.0 $\pm$ 0.1	3.4 $\pm$ 0.1	90.6 $\pm$ 1.1	99.1 $\pm$ 1.1

结果显示，超声波氨水体系处理生物质，氨水浓度为 15wt%，当固液比为 1：3（wt：v，重量体积之比）时即样品 3-3，处理后的生物质酶可水解程度和生物质内的木质素脱去效果基本上和当固液比为 1：15 时即样品 3-7 的效果相当。因此，最低使用的液体体积可以达到固液比为 1：3（wt：v，重量体积之比）。

实施例 4：存放生物质时使用石灰（氢氧化钙）共放对预处理效果的影响

自然干燥的玉米秸秆和约 10%玉米秸秆重量的石灰均匀混合在一起存放 10 天后，抖动除去石灰，粉碎到颗粒介于 1.6-2.4mm 之间。在一个适当的容器内加

入 20.0 克粉碎好的自然干燥的玉米秸秆，然后加入 200 毫升 15wt%的氨水，封好口后，在 2kW/20kHz 的超声波反应器内进行处理 5 分钟，处理中不断晃动盛玉米秸秆的容器。处理后，开启盛玉米秸秆的容器取 10 毫升左右液体样品进行分析，其余的液体产品合并在一起用甲苯萃取（2×100 毫升）。固体样品用去离子纯净水洗掉氨水后，真空干燥，然后取样进行固体组成分析和酶催化水解程度分析，结果如表 4 中所示：

表 4：生物质和石灰共存放对预处理效果的影响

样品	固体(%)			液体(%)		D-木质素 (%)	可水解程度
	β -葡聚糖	木聚糖	木质素	β -葡聚糖	木聚糖		15FPU (%)
无石灰	36.1±0.3	16.6±0.4	4.9±0.4	0.3±0.1	2.2±0.2	75.7±2.1	93.1±2.1
有石灰	35.9±0.4	16.2±0.3	3.1±0.2	0.5±0.1	2.6±0.2	84.6±1.2	95.5±2.1

结果显示，存放生物质时使用石灰共放，对超声波氨水体系处理生物质，处理后的生物质酶可水解程度和生物质内的木质素脱去效果好于不使用石灰。石灰能够压缩生物质，有希望用来提高生物质密度，从而减小生物质体积，便于生物质的存储和运输。

实施例 5：木质素的提取效果和同时糖化发酵效果

在一个适当的容器内加入 200.0 克粉碎好的自然干燥的玉米秸秆，然后加入 1000 毫升 15wt%的氨水，封好口后，在 2kW/20kHz 的超声波反应器内进行处理 30 分钟，处理中不断晃动盛玉米秸秆的容器。处理后，开启盛玉米秸秆的容器取液体样品进行分析，其余的液体产品用四氢萘(tetrahydronaphthalene, THNP, bp=207°C)萃取（2×100 毫升），测定水溶液中的木质素含量。固体样品用去离子纯净水洗掉氨水，真空干燥后，使用同时糖化发酵法（NREL 标准实验方法）测验其乙醇转化程度，木聚糖在反应体系中的含量是 3wt%(重量/体积)，试验结果如表 5 中所示：

表 5: 木质素的提取效果

液体产品				同时糖化发酵结果
β -葡聚糖(%)	木聚糖(%)	萃取前 木质素(%)	萃取后 木质素(%)	24 小时后, 乙醇的浓度为 14.8g/L(理论值的 86%)
0.9 ± 0.1	3.5 ± 0.2	18.0 ± 1.1	0.9 ± 0.1	

结果显示, 使用四氢萘萃取, 木质素的萃取率可达 95%。预处理后的固体生物质很容易被转化为乙醇产品。

实施例 6: 木质素转化为汽油产品

实施例 1-4 中所得的木质素甲苯溶液在减压条件下除去绝大多数的甲苯, 得到黏稠产物 (基本上是木质素), 同时产物中的绝大多数水份和甲苯一起共沸被除去。在一个哈氏 (Hastolly C) 压力反应器内加入 20 克木质素黏稠产物, 20 克的四氢萘和 40 克的氯化锌, 在 12Mpa 的氢气压力下, 加热到 390-400°C 并保持该温度 1 小时。反应使用磁搅拌, 反应结束后, 冷却到室温。分析液体组成部分发现, 反应生成 8.4% 水, C_6-C_{12} 沸点介于 60-200°C 之间的组分含量为 86.8% (汽油)。结果显示, 本发明的生物质预处理方法所得的木质素, 是很好的生产汽油的原材料。

