



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102388144 B

(45) 授权公告日 2014.09.24

(21) 申请号 201080015858.5

C13K 1/02 (2006.01)

(22) 申请日 2010.03.31

D21C 5/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

PCT/IT2009/000125 2009.03.31 IT

PCT/IT2009/000129 2009.03.31 IT

PCT/IT2009/000130 2009.03.31 IT

(56) 对比文件

MCMILLAN J.D..Processes for pretreating lignocellulosic biomass: A review. 《NREL Report No. TP-421-4978》.1992, 23-26.

CAPARROS SEBASTIAN

等.Xylooligosaccharides production from Arundo donax. 《JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY》.2007, 第55卷(第14期), 5536-5543.

CAPARROS SEBASTIAN

等.Xylooligosaccharides production from Arundo donax. 《JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY》.2007, 第55卷(第14期), 5536-5543.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011.09.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2010/051412 2010.03.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/113129 EN 2010.10.07

(73) 专利权人 贝塔可再生资源公司

地址 意大利托尔托纳

(72) 发明人 M·加尔贝罗 P·奥托内洛

M·科蒂科梅蒂尼 S·费雷罗

P·托雷 F·切尔奇 A·博纳尼

HUANG H J 等.A review of separation technologies in current and future biorefineries. 《SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY》.2008, 1-21.

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 李进 郭文洁

审查员 王慧

(51) Int. Cl.

C12P 19/02 (2006.01)

C12P 19/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书35页 附图9页

(54) 发明名称

改良的生物质预处理方法

(57) 摘要

用于处理木质纤维素生物质的方法,所述方法包括以下步骤:A)在100至210°C的温度范围,将木质纤维素生物质原料浸泡于水蒸气或液态水或其混合物中1分钟至24小时,以生成含有干内容物和第一液体的经浸泡生物质;B)自该经浸泡生物质分离第一液体的至少一部分,以生成第一液体流和第一固体流;其中该第一固体流包括经浸泡生物质;C)蒸汽爆破该第一固体流,以生成含有固体和第二液体的蒸汽爆破流。

CN 102388144 B

1. 用于处理木质纤维素生物质的方法,所述方法包括以下步骤
 - A) 在低温浸泡步骤中将木质纤维素生物质浸泡在温度范围为 25 至 100° C 的包括水的液体中 1 分钟至 24 小时,且所述低温浸泡步骤之后为分离步骤,以自低温浸泡的木质纤维素生物质分离液体的至少一部分;
 - B) 在 100 至 210° C 的温度范围,将木质纤维素生物质原料浸泡于水蒸气或液态水或其混合物中 1 分钟至 24 小时,以生成含有干内容物和第一液体的经浸泡生物质;
 - C) 自所述经浸泡生物质分离第一液体的至少一部分,以生成第一液体流和第一固体流;其中所述第一固体流包括所述经浸泡生物质;
 - D) 蒸汽爆破所述第一固体流,以生成含有固体和第二液体的蒸汽爆破流。
2. 权利要求 1 的方法,其中将所述蒸汽爆破流中第二液体的至少一些自蒸汽爆破流分离,以生成第二液体流。
3. 权利要求 1 和 2 中任一项的方法,其中所述浸泡步骤 B 在 140 至 210° C 的温度范围内进行 1 分钟至 16 小时。
4. 权利要求 1 和 2 中任一项的方法,其中所述木质纤维素生物质在步骤 B 中浸泡时间范围为 1 分钟至 6 小时。
5. 权利要求 1 和 2 中任一项的方法,其中所述木质纤维素生物质在步骤 B 中浸泡时间范围为 1 分钟至 4 小时。
6. 权利要求 1 和 2 中任一项的方法,其中所述木质纤维素生物质在步骤 B 中浸泡时间范围为 1 分钟至 3 小时。
7. 权利要求 1 和 2 中任一项的方法,其中所述木质纤维素生物质在步骤 B 中浸泡时间范围为 1 分钟至 2.5 小时。
8. 权利要求 1 和 2 中任一项的方法,其中所述木质纤维素生物质在步骤 B 中浸泡时间范围为 1 分钟至 2.0 小时。
9. 权利要求 1 和 2 中任一项的方法,其中所述方法包括将所述第一液体流的液体的至少一部分与所述蒸汽爆破流的至少一部分合并的另一步骤。
10. 权利要求 3 的方法,其中将所述蒸汽爆破流用至少第三液体冲洗以生成第三液体流。
11. 权利要求 9 的方法,其中在将所述第一液体流与所述蒸汽爆破流的至少一部分合并前,将所述第一液体流纯化以生成第一纯化液体流。
12. 权利要求 10 的方法,其中将所述第三液体流纯化并随后与所述蒸汽爆破流的至少一部分合并。
13. 权利要求 1 和 2 中任一项的方法,其中将液体从所述经浸泡生物质的分离通过挤压所述经浸泡生物质进行。
14. 权利要求 11 的方法,其中所述第一液体流的纯化通过闪蒸进行。
15. 权利要求 14 的方法,其中,在闪蒸前不降低所述第一液体流压力至大气压下,进行所述闪蒸。
16. 权利要求 14 的方法,其中,在将第一液体从所述经浸泡生物质分离结束时的所述第一液体流的压力下,进行所述闪蒸。
17. 权利要求 12 的方法,其中所述第二液体流通过汽提纯化。

18. 权利要求 11 的方法,其中在纯化所述第二液体流之前,将所述纯化第一液体流与所述第二液体流合并。
19. 权利要求 12 的方法,其中所述第三液体流通过汽提纯化。
20. 权利要求 12 的方法,其中所述第一液体流、所述第二液体流与所述第三液体流一起纯化。
21. 权利要求 20 的方法,其中纯化为汽提。
22. 权利要求 17 的方法,其中所述汽提之后为用活性炭处理。
23. 权利要求 17 的方法,其中将纯化流浓缩以去除水。
24. 权利要求 17 的方法,其中在纯化所述第二液体流之前,将所述第一纯化流与所述第二液体流合并。
25. 权利要求 2 的方法,其中任何与所述蒸汽爆破流的至少一部分的混合在已水解所述蒸汽爆破流的至少一部分后进行。

改良的生物质预处理方法

[0001] 背景

[0002] 在生物质领域,将木质纤维素生物质转化成乙醇是一种常见的作法。如果生物质是一种含有多糖的生物质且为木质纤维素的,则经常使用预处理以确保木质纤维素内容物的结构对酶更可达,而同时有害抑制性的副产物如乙酸、糠醛和羟甲基糠醛的浓度通常为高的,并造成进一步加工中的问题。

[0003] 总体而言,处理越剧烈,则材料的纤维素内容物越可达。蒸汽爆破 (steam explosion) 的剧烈程度 (severity) 在文献中被称为 R_o ,并为如下表示的时间和温度的函数

$$[0004] \quad R_o = t \cdot e^{[(T-100)/14.75]}$$

[0005] 温度 T 用摄氏温标表示,且时间 t 用常用单位表示。该公式也表示为 $\text{Log}(R_o)$,即

$$[0006] \quad \text{Log}(R_o) = \text{Ln}(t) + [(T-100)/14.75]。$$

[0007] 通常认为高 R_o 值与大量抑制生物质水解和发酵的非所需副产物例如糠醛相关联。

[0008] NREL 报告 No. TP-421-4978,1992 年 11 月,McMillan J.D.,“Processes for Pretreating Lignocellulosic Biomass :A Review(用于预处理木质纤维素生物质的方法:综述)”在其结论中甚至确认:“基于蒸汽爆破的方法……从长远来看没有吸引力,因为降解产物的形成减少产量”,并告诫要研究替代方法,例如氨纤维爆破和基于超临界流体的处理。

[0009] 因此有获得具有高 R_o 的剧烈方法的需要,该方法同时产生含有低糠醛的产物。

[0010] 概述

[0011] 本说明书公开了改良的预处理生物质的方法,该方法包括以下步骤:将生物质原料浸泡在温度范围为 100 至 210℃、优选为 140 至 210℃的水蒸气或液态水中 1 分钟至 24 小时,优选为 1 分钟至 16 小时,更优选为 1 分钟至 2.5 小时,最优选为 1 分钟至 2 小时,以产生一种含有干内容物 (dry content) 和第一液体的经浸泡生物质;从经浸泡生物质分离至少一部分第一液体以产生第一液体流和第一固体流,其中第一固体流包括经浸泡生物质;蒸汽爆破第一固体流以产生蒸汽爆破流,其包括固体和第二液体;任选地从蒸汽爆破流分离第二液体中的至少一些,以产生第二液体流和第二固体流。还公开了该方法可包括将第一液体流的液体的至少一部分与第二固体流合并的另外的步骤。

[0012] 还公开了第三个任选步骤,即在将蒸汽爆破流引入分离步骤之前,用至少第三液体冲洗蒸汽爆破流以产生第三液体流。

[0013] 公开了进一步的纯化步骤,其中,在将第一液体流与第二固体流合并之前,将第一液体流纯化以产生第一纯化液体流。

[0014] 公开了另一步骤,其中将第二液体流纯化产生第二纯化液体流,然后将第二纯化液体流与第二固体流合并。

[0015] 进一步公开了纯化第三液体流,然后将其与第二固体流合并。

[0016] 公开了挤压,作为从经浸泡生物质分离液体的方式。

[0017] 公开了闪蒸,作为纯化第一液体流的步骤。进一步公开,在闪蒸前不降低第一液体流压力至大气压下,进行所述闪蒸。进一步公开,在将第一液体与经浸泡生物质分离结束时,在第一液体流压力下进行闪蒸。

[0018] 还公开了联合或单独汽提任意及所有液体流。还公开了使用来自蒸汽爆破步骤和/或浸泡步骤的蒸汽。

[0019] 还公开了用活性炭纯化任意液体流。还公开了浓缩这些流以去除水。还公开了可在第二固体流的至少一部分水解后合并这些流。

[0020] 本说明书还公开了来自该方法的新型组合物,其包括固体、液体、基于在所述组合物液体和固体中阿拉伯糖和木糖的单体、二聚体、寡聚体和聚合物以及阿聚糖和木聚糖量的一定量 C5、基于包括所述组合物液体和固体中葡聚糖的单体、二聚体、寡聚体和聚合物的葡聚糖含量的一定量 C6,以及糠醛,其中 C5 量与 C6 量的比率低于 0.50,糠醛(始终存在于该组合物中)量与 C5 和 C6 加在一起的量的比率在 0 和 0.0140 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0140 ;0 和 0.0100 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0100 ;0 和 0.0060 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0060 ;0 和 0.0040 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0040 ;0 和 0.0030 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0030 ;0 和 0.0020 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0020 ;0 和 0.0010 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0010 ;或 0 和 0.0009 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0009。还进一步公开,C5 量与 C6 量的比率小于 0.44。

[0021] 公开了另一种新型生物质组合物,其包括固体、液体、基于在所述组合物液体和固体中阿拉伯糖和木糖的单体、二聚体、寡聚体和聚合物以及阿聚糖和木聚糖量的一定量 C5、基于包括所述组合物液体和固体中葡聚糖的单体、二聚体、寡聚体和聚合物的葡聚糖含量的一定量 C6,以及糠醛,其中 C5 量与 C6 量的比率大于 0.50,糠醛量与 C5 和 C6 加在一起的量的比率为任意的以下范围:0 和 0.09 之间,也表示为大于 0 且小于 0.09 ;0 和 0.0060 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0060 ;0 和 0.0050 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0050 ;0 和 0.0040 之间 ;0 和 0.0030 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0030 以及 0 和 0.0016 之间,也表示为大于 0 且小于 0.0016。

[0022] 进一步公开,以任一新型组合物的总重量计,固体量可在任意的以下范围中:3 至 85%、3%至 65%、3%至 20%、11%至 99%、14 至 99%、16 至 99%、19 至 99%、21 至 99%、24 至 99%、26 至 99%、29 至 99%、31 至 99%、36 至 99%和 41 至 99%。

[0023] 附图简述

[0024] 图 1 为所述方法一个实施方案的示意图。

[0025] 图 2 为所述方法第二个实施方案的示意图。

[0026] 图 3 为所述方法第三个实施方案的示意图。

[0027] 图 4 为所述方法第四个实施方案的示意图。

[0028] 图 5 为所述方法第五个实施方案的示意图。

[0029] 图 6 为所述方法第六个实施方案的示意图。

[0030] 图 7 为所述方法第七个实施方案的示意图。

[0031] 图 8 为所述方法第八个实施方案的示意图。

[0032] 图 9 为所述方法第九个实施方案的示意图。

[0033] 详述

[0034] 在本文本的所有实例中,词语“流”用来表示其也由该材料组成。例如,第二液体流应由第二液体组成,第二纯化液体流应由第二纯化液体组成。合并流表示这些流中的材料被混合。

[0035] 该方法对原料流中的原料起作用。原料流由含干内容物的生物质和水组成。通常情况下,水不是自由水,而为吸收到生物质本身中的水。生物质往往根据其干内容物(非水)而表示。20%干内容物生物质对应含80%的水和20%的非水或固体内容物的生物质。术语生物质和水为生物质干内容物加上吸收的水和自由水以及可能已加入的水。例如,生物质加水的量,对于100kg具有20%干内容物的生物质,为100kg。生物质加水的量,对于100kg具有20%干内容物的生物质加上10kg的水,为110kg。

[0036] 据信,所描述的方法能够利用生物质和水的原料流,其中原料流的干物质含量对水优选为20-80%或21-80%,优选为25-70%或26-70%,更优选为25-60%或26-60%,还更优选为25-50%,或26-50%或25-40%,或26%至40%,并最优选为25-35%,或26-35%,或26-34%,或31%-49%。

[0037] 处理后,以组合物的总重量计,固体量可在任意的以下范围中:3至85%、3至85%、3%至65%、3%至20%、11%至99%;14至99%;16至99%;19至99%;21至99%;24至99%;26至99%;29至99%;31至99%;36至99%;和41至99%。

[0038] 或者,这可表示为最小干含量(dry content),即为干内容物相对原料流中水的重量百分比。这将对应至少20%重量的干含量,优选至少25%重量的干含量,更优选至少30%重量的干含量,并最优选至少40%重量的干含量。这些含量的上限由定义是100%,但在实践中,如果以范围表示,80%重量将为这些含量的上限。

[0039] 因此,适合本发明的范围为具有大于3%、15%、20%、21%、25%、26%、30%、31%、35%、36%、40%、50%、60%和80%的干含量的生物质,对于每一下限的上限为100%或90%。

[0040] 生物质纤维和颗粒大小的分布可能涉及的范围为0-150mm,优选为5-125mm,更优选为10-100mm,还更优选为15-30至90mm或20-80mm,最优选为26至70mm。

[0041] 将纤维和颗粒大小的优选分布限定为范围在优选区间内的生物质的至少20%(w/w)。

[0042] 植物生物质为优选原料。除淀粉外,植物生物质中三种主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,通常将其归类为通称木质纤维素。作为通称,含多糖的生物质包括淀粉和木质纤维素生物质二者。因此,一些类型的原料可为植物生物质、含多糖的生物质和木质纤维素生物质。典型木质纤维素生物质将含有纤维素,具有为干生物质总量的至少5%重量的量,具有干生物质总量的至少10%和20%重量。木质纤维素生物质还可包含淀粉,其量优选低于50%重量,更优选为小于45、35和15%重量。

[0043] 如果生物质为含多糖的生物质且其为木质纤维素的,则经常使用预处理以确保木质纤维素内容物的结构对酶更可达,而同时有害抑制性的副产物如乙酸、糠醛和羟甲基糠醛的浓度保持基本上低的。

[0044] 本发明的含多糖的木质纤维素生物质包括含有聚合的糖类的任何物质,例如以淀粉和精制淀粉、纤维素和半纤维素的形式。

[0045] 用于本发明水解和预处理的相关类型纤维素生物质和多糖木质纤维素生物质可

包括从禾草 (grass) 且更具体为农作物起源的生物物质,例如:淀粉如含有淀粉的谷物和精制淀粉;玉米秸叶、蔗渣、秸秆例如来自于水稻、小麦、黑麦、燕麦、大麦、油菜、高粱;针叶材如欧洲赤松 (*Pinus sylvestris*)、辐射松 (*Pinus radiata*);阔叶材如柳属 (*Salix* spp.)、桉属 (*Eucalyptus* spp.);块茎如甜菜、马铃薯;来自例如水稻、小麦、黑麦、燕麦、大麦、油菜、高粱和玉米的谷物类;废纸、来自沼气加工的纤维部分、粪肥、油棕加工残留物、城市固体废物等具有类似于干物质内容物的生物物质。

[0046] 木质纤维素生物物质原料优选自通常称为禾草的科 (family)。固有名称是有花植物的百合纲 (单子叶植物) 中称为禾本科 (*Poaceae* 或 *Gramineae*) 的科。该科的植物通常称为禾草,或者真草,以区别于其它禾草状的草。也包括竹。有约 600 个属和约 9,000-10,000 或更多种类的禾草 (*Kew Index of World Grass Species* (*Kew* 世界草类索引))。

[0047] 禾本科 (*Poaceae*) 包括世界范围生长的主食谷物和谷类作物、草地草和牧草以及竹。禾本科一般有称为秆的空心茎,在称作节 (沿着秆的点,在此处发出叶子) 的间隔处为填充的 (实心)。禾草叶通常互生、对生 (在一个平面上) 或很少旋列,且为平行脉。每片叶子分化成环绕茎一段距离的较低的叶鞘,以及边缘通常光滑的叶片。许多禾草的叶片由于二氧化硅植物岩而变硬,这有助于阻碍食草动物。在一些禾草 (如剑状叶草 (*sword grass*)) 中,这使得禾草叶片边缘锋利,足以割伤人的皮肤。膜状附属物或边缘为毛茸状,称作叶舌 (*ligule*),位于叶鞘和叶片之间的接合处,防止水或昆虫深入到叶鞘中。

[0048] 禾草叶片生长在叶片的基部,而不是自伸长的茎顶端生长。这种低生长点的进化适应于食草动物,使得禾草得以定期地被吃或割,而不对植物造成严重损害。

[0049] 禾本科的花特异地以小穗状花序排列,每小穗有一个或多个小花 (小穗状花序进一步成簇为圆锥花序或穗状花序)。小穗由两个 (或有时更少) 在基部的苞片组成,称为颖,紧随一个或多个小花。小花组成的花被两个苞片即外稃 (外部的一个) 和内稃 (内部) 包围。花通常是雌雄同体 (*hermaphroditic*) 的 (玉米,雌雄同体 (*monoecious*),是一个例外) 且几乎总是风媒授粉。花被减少至两片,称为浆片,其扩展和收缩以展开外稃和内稃;这些通常解释为变态的萼片 (*modified sepals*)。这种复杂的结构可从左边的图像 (描绘了小麦 (*Triticum aestivum*) 的穗状花序) 看出。

[0050] 禾本科植物的果实为颖果,其中种皮与果实壁融合,因此种皮与果实壁不可分离 (如在玉米粒中)。

[0051] 禾草一般存在三类生长习性;簇生型 (也称为丛生)、匍匐茎和根茎。

[0052] 禾草的成功部分在于它们的形态和生长过程,并部分在于其生理学多样性。大部分禾草分为两种生理学组,使用 C3 和 C4 光合途径用于碳固定。C4 禾草具有与专门的 Kranz 叶解剖学相关联的光合途径,使其特别适应炎热气候和低二氧化碳的大气。

[0053] C3 禾草被称为“凉季禾草”而 C4 植物被认为是“暖季禾草”。禾草可为一年生或多年生。一年生凉季禾草的实例为小麦、黑麦、一年生蓝草 (*bluegrass*) (一年生草地早熟禾 (*meadowgrass*)、早熟禾 (*poa annua*) 和燕麦)。多年生凉季禾草的实例为果园草 (*orchardgrass*) (鸡脚草 (*cocksfoot*)、鸭茅 (*Dactylis glomerata*)),羊茅 (羊茅属),肯塔基蓝草 (*Kentucky Bluegrass*) 和多年生黑麦草 (黑麦草属 (*lolium perenne*))。一年生暖季禾草的实例为玉米、苏丹草 (*sudangrass*) 和珍珠粟 (*pearl millet*)。多年生暖季禾草的实例为大须芒草 (*big bluestem*)、黄假高粱 (*indiangrass*)、狗牙根 (*bermudagrass*) 和

柳枝稷 (switchgrass)。

[0054] 一种分类将禾本科 (grass family) 分为 12 个亚科:这些为 1)anomochlooideae, 阔叶禾草的小谱系,其包括两个属 (Anomochloa、Streptochaeta);2)Pharoideae,包括三个属的禾草小谱系,包括 Pharus 和 Leptaspis;3)Puelioideae,包括非洲属巨菌草 (Puelia) 的小谱系;4)早熟禾亚科 (Pooideae),其包括小麦、大麦、燕麦、雀麦-禾草 (Bronnus) 和芦苇-禾草 (Calamagrostis);5)竹亚科 (Bambusoideae),其包括竹;6)稻亚科 (Ehrhartoideae),其包括水稻和野生水稻;7)芦竹亚科 (Arundinoideae),其包括大芦竹 (giant reed) 和芦苇 (common reed);8)假淡竹叶亚科 (Centothecoideae),11 个属的小亚科,有时包括在黍亚科 (Panicoideae) 内;9)画眉草亚科 (Chloridoideae),包括画眉草属 (Eragrostis,约 350 种,包括埃塞尔比亚画眉草 (teff))、鼠尾粟属 (Sporobolus,约 160 种)、龙爪稷属 (Eleusine coracana(L.)Gaertn.) 和乱子草属 (Muhlenbergia,约 175 种);10)黍亚科 (Panicoideae) 包括黍属、玉米、高粱、甘蔗、大部分粟、fonio 和须芒草;11)小草亚科 (Micrairoideae);12)扁芒草亚科 (Danthoniodieae) 包括蒲苇属;以及 Poa 为约 500 种禾草的属,原产于两个半球的温带地区。

[0055] 用于可食种子而种植的农业禾草被称为谷类。三种常见的谷类为大米、小麦和玉米 (玉米)。所有农作物中,70%为禾草。

[0056] 甘蔗是糖类生产的主要来源。禾草用于建筑。由竹子制成的脚手架是能够抵御可打破钢脚手架的台风力强风。较大的竹子和芦竹有粗壮的竹茎,其可以类似木材的方式使用,禾草根稳固草皮房子的草皮。芦竹 (Arundo) 用来制木管乐器的簧片,而竹子则用于无数的器具。

[0057] 因此,优选的木质纤维素生物质选自禾草。换言之,优选的木质纤维素生物质选自属于禾本科 (Poaceae 或 Gramineae family) 的植物。

[0058] 如果含糖的生物质为木质纤维素的,材料可在预处理前被切成片,其中 20% (w/w) 的生物质优选在 26-70mm 范围内。进入过程之前,优选经预处理材料的干物质含量超过 20%。除了从生物质释放碳水化合物,预处理过程将生物质灭菌,并将其部分溶解,同时从木质素部分洗出氯化钾。

[0059] 生物质含有一些可水解成水溶性种类 (可获自生物质的水解) 的化合物。例如,纤维素可水解成葡萄糖、纤维二糖和高级葡萄糖聚合物,且包括二聚体和寡聚体。纤维素由碳水解纤维素酶水解成葡萄糖。纤维素水解系统的普遍理解将纤维素酶分为三类;外-1,4- β -D-葡聚糖酶或纤维二糖水解酶 (CBH) (EC 3.2.1.91),其从纤维素链的末端将纤维二糖单元断开;内-1,4- β -D-葡聚糖酶 (EG) (EC 3.2.1.4),其随机水解纤维素链内部的 β -1,4-糖苷键;1,4- β -D-葡萄糖苷酶 (EC 3.2.1.21),其将纤维二糖水解为葡萄糖,并且还从纤维寡糖将葡萄糖单元断开。因此,如果生物质含有纤维素,则葡萄糖为可获自生物质水解的水溶性水解种类。

[0060] 通过类似分析,半纤维素的水解产物为获自生物质水解的水溶性水解种类,当然假设生物质含有半纤维素。半纤维素包括木聚糖、葡糖醛酸木聚糖、阿拉伯木聚糖 (arabinoxylan),葡甘露聚糖和木葡聚糖 (xyloglucan)。半纤维素中不同的糖类由半纤维素酶释放。由于半纤维素的异源性质,半纤维素水解系统比纤维素水解系统更为复杂。该系统除其它之外还包括,内-1,4- β -D-木聚糖酶 (EC 3.2.1.8),其水解木聚

糖链的内部键;1,4- β -D-木糖苷酶 (EC 3.2.1.37), 其从非还原端攻击木寡糖并释放木糖;内-1,4- β -D-甘露聚糖酶 (EC 3.2.1.78), 其切割内部键;1,4- β -D-甘露糖苷酶 (EC 3.2.1.25), 其切割甘露寡糖为甘露糖。侧基由许多酶去除;例如 α -D-半乳糖苷酶 (EC 3.2.1.22)、 α -L-阿拉伯呋喃糖酶 (EC 3.2.1.55)、 α -D-葡糖醛酸糖苷酶 (EC 3.2.1.39)、肉桂酰酯酶 (EC 3.1.1.-)、乙酰基木聚糖酯酶 (EC 3.1.1.6) 和阿魏酸酯酶 (EC 3.1.1.73)。

[0061] 参考图 1, 该方法的第一步是将生物质原料流 1 浸泡于物质 (例如水蒸气 (vapor) 形式、蒸汽 (steam) 或液态形式或液态和蒸汽一起的水), 标记为流 2, 生成产物 3。该产物 3 是包含第一液体的经浸泡生物质, 第一液体通常为液态或水蒸气形式或若干混合物的水。

[0062] 该浸泡可通过任何数量的技术实现, 所述技术将物质暴露于水, 该水可为蒸汽或液态或蒸汽和水的混合物, 或更通常, 暴露于高温和高压下的水。温度应在以下范围之一中: 145 至 165 $^{\circ}$ C、120 至 210 $^{\circ}$ C、140 至 210 $^{\circ}$ C、150 至 200 $^{\circ}$ C、155 至 185 $^{\circ}$ C、160 至 180 $^{\circ}$ C。虽然时间可能冗长, 例如至多但少于 24 小时, 或少于 16 小时, 或少于 12 小时, 或少于 9 小时或少于 6 小时; 暴露时间优选为相当短, 范围从 1 分钟至 6 小时、从 1 分钟至 4 小时、从 1 分钟至 3 小时、从 1 分钟至 2.5 小时, 更优选为 5 分钟到 1.5 小时、5 分钟至 1 小时、15 分钟至 1 小时。

[0063] 如果使用蒸汽, 其优选为饱和的, 但可以过热。浸泡步骤可在搅拌或不搅拌下分批或连续进行。另一个实施方案如图 9 所示, 其在高温浸泡前有低温浸泡。低温浸泡的温度范围为 25 至 90 $^{\circ}$ C。虽然时间可能冗长, 例如至多但少于 24 小时, 或少于 16 小时, 或少于 12 小时, 或少于 9 小时或少于 6 小时; 暴露时间优选为相当短, 范围从 1 分钟至 6 小时、从 1 分钟至 4 小时、从 1 分钟至 3 小时、从 1 分钟至 2.5 小时, 更优选为 5 分钟至 1.5 小时、5 分钟至 1 小时、15 分钟至 1 小时。

[0064] 该低温浸泡如图 9 所示, 其中 31 为生物质原料, 32 为水或液体, 33 为经低温浸泡生物质。34 为液体, 且将为已从经低温浸泡生物质分离的第四液体流, 伴随 1 为低温浸泡后的生物质原料。

[0065] 任一浸泡步骤还可包括加入其它化合物例如 H_2SO_4 、 NH_3 , 以在该方法中后续获得更高性能。

[0066] 包含第一液体的产物 3 然后传至分离步骤, 其中第一液体从经浸泡生物质分离。该液体不会完全分离, 使得至少一部分的液体分离, 在经济的时间范围内优选为尽可能多的液体。来自该分离步骤的液体被称为包含第一液体的第一液体流, 在图 1 中标记为 5。第一液体将是浸泡中用的液体, 通常为水和原料的可溶性种类。如表 1 至 16 所示, 这些可溶于水的种类为葡聚糖、木聚糖、半乳聚糖、阿聚糖、葡萄糖寡聚物 (glucolygomer)、木糖寡聚物 (xyloolygomer)、半乳糖寡聚物 (galactolygomer) 和阿拉伯糖寡聚物 (arabinolygomer)。标记为 4 的固体生物质, 被称为第一固体流, 因为它包含了大部分 (如果不是所有的) 固体。

[0067] 液体的分离还可通过已知的技术以及可能一些尚待发明的技术进行。一种优选的设备为挤压机, 因为挤压机可在高压下产生液体, 如后所述这是有用的。

[0068] 然后将第一固体流 4 蒸汽爆破, 以生成蒸汽爆破流 6。蒸汽爆破是生物质领域公知的技术, 相信任何现今和将来可得的系统适用于这一步骤。蒸汽爆破的剧烈程度在文献中

被称为 R_o ，为时间和温度的函数，并表示为

$$[0069] \quad R_o = t e^{[(T-100)/14.75]}$$

[0070] 温度 T 用摄氏温标表示，时间 t 用常用单位表示。

[0071] 该公式也表示为 $\text{Log}(R_o)$ ，即

$$[0072] \quad \text{Log}(R_o) = \text{Ln}(t) + [(T-100)/14.75].$$

[0073] 如下文操作条件所公开的，该过程在高 R_o 下会产生固体组合物，其新颖在于其糠醛含量低。如数据所示，糠醛不是生物质中天然存在的化合物。当将生物质暴露于高温时，则生成糠醛。

[0074] $\text{Log}(R_o)$ 优选在 2.8 至 5.3、3 至 5.3、3 至 5.0 和 3 至 4.3 范围内。

[0075] 蒸汽爆破流可任选至少用水冲洗，也可使用其它添加剂。可以想象的是，将来可能使用另外的液体，因此认为水不是绝对必要的。此时，水是优选的液体，并且如果使用水，它被认为是第三液体。来自任选的冲洗的液体流出液为第三液体流 8。尽管在本说明书附图示出，此冲洗步骤不认为是必要的且为任选的。

[0076] 含有经冲洗的爆破生物质的冲洗蒸汽爆破流标记为 7。然后处理冲洗爆破流以去除冲洗爆破材料中至少一部分液体。该分离步骤也是任选的。术语去除至少一部分，是提醒人们尽管去除尽可能多的液体是合意的（挤压），但 100% 去除是不太可能的。在任何情况下，去除 100% 的水是不合意的，因为随后的水解反应需要水。该步骤的优选方法还是挤压，但其它已知的技术和那些还没有发明的技术被认为是合适的。从该过程分离的固体在第二固体流 10 中。标记了流 9 且其为第二液体流。

[0077] 图 7 中的实施方案显示没有任选冲洗和从蒸汽爆破材料中分离液体的过程。

[0078] 然后将第一液体流的液体与第二固体流的固体合并形成流 20。

[0079] 注意到该方法的产物非常有特异性，在于取得了以下改良的一种或任意组合：

[0080] A) 伴随生物质中多种材料进入后续步骤（如酶水解、发酵、最终产物的分离）的抑制物和非所需产物的水平比其它方法低很多；

[0081] B) 总体半纤维素的溶解产量高于其它方法；

[0082] C) 相对于其它方法，生物质去结构化（de-structuring）有所改良。

[0083] 本方法的新型组合物可基于其 C5、C6 和糠醛的量而表征。为避免稀释效应，C5/C6 和糠醛与 C5 加 C6 的比率的表达，以及存在的糠醛，就足以表征该新型组合物。

[0084] 该组合物中总 C5 为组合物中阿聚糖和木聚糖的总和，其包括在组合物的液体和固体中阿拉伯糖和木糖的单体、二聚体、寡聚体和聚合物。该组合物中总 C6 为葡聚糖含量，其包括在液体和固体中的单体、二聚体、寡聚物和聚合物。

[0085] 文献中已知，典型的蒸汽爆破生物质的糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 至少为 50，并且 C5 与 C6 的比率大于 0.55。如表 13 和 14 的实验用流所示，本文所描述的方法能够产生蒸汽爆破产物，其中糠醛含量大于 0（其始终存在），但糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 60。因此预期 C5 与 C6 的比率范围为 0.45 至 0.54，且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 在 0 和 60 之间，或更优选 0 和 50 之间，或更优选 0 和 30 之间的组合物。在表 13 和 14 中还注意到另一个新特征在于，该产物的 C5 低，这也减少了糠醛含量。

[0086] 如由表 13 和 14 可见，来自蒸汽爆破的这些组合物可表征为：始终存在糠醛，且 C5 与 C6 的比率小于 0.45 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 40，或更优选为 C5 与 C6

的比率小于 0.45 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 15, 或更优选为 C5 与 C6 的比率小于 0.45 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 10; 或更优选为 C5 与 C6 的比率小于 0.40 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 40, 或还更优选为 C5 与 C6 的比率小于 0.40 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 9, C5 与 C6 的比率小于 0.35 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 10, 或还更优选为 C5 与 C6 的比率小于 0.30 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 7。

[0087] 还如表 13 和 14 所示, 液体流的组合物也是独特的且可描述为: 始终含有糠醛, 且 C5 与 C6 的比率大于 4.0 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 80, 或更优选为 C5 与 C6 的比率大于 4.0 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 60, 或还更优选为 C5 与 C6 的比率大于 4.0 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 30, 或 C5 与 C6 的比率大于 3.0 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 160 的更宽范围。

[0088] 还预期该液体流的组合物始终含有糠醛, 且 C5 与 C6 的比率大于 1.0 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 800, 或更优选为 C5 与 C6 的比率大于 1.0 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 700, 或还更优选为 C5 与 C6 的比率大于 1.0 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 400, 或 C5 与 C6 的比率大于 1.0 且糠醛与 [C5 加 C6] 的比率 $\times 10000$ 小于 300 的较窄的宽范围。

[0089] 该方法的下一进展, 图 2, 为纯化第一液体流以去除更多的例如乙酸、甲酸、乙酰丙酸、糠醛、5-HMF、酚类化合物的抑制物, 和更一般而言, 在先前步骤期间可能形成的任何非所需产物。这些化合物的一些可通过闪蒸去除, 闪蒸为优选方法, 以利用挤压后的流的温度和压力。

[0090] 例如, 使用常规条件闪蒸第一液体流 (温度: 185°C , 饱和液相) 至大气压力。对于闪蒸的 100 克原料流, 其具有 0.1 克糠醛、2 克乙酸、0.1 克甲酸和 82 克水, 去除了 0.045 克糠醛、0.024 克乙酸、0.06 克甲酸和 14.7 克水。这表示在没有任何额外操作成本也没有任何糖类损失的情况下, 去除了 45% 的糠醛, 12% 的乙酸, 6% 的甲酸和 17% 的水。

[0091] 闪蒸步骤另一个优点为, 纯化液体流 11 中的糖类得以浓缩。

[0092] 在闪蒸过程中, 来自分离中挤压的压力优选保留直至材料传至闪蒸罐 (flash tank) 和去除挥发物。还可通过任何其它已知的技术 (如蒸汽汽提) 和可能的一些尚待发明的技术完成第一液体流的纯化。该第一纯化材料可见于第一纯化材料流 11 并随后与固体流 10 合并。

[0093] 更进一步精炼 (refinement) 描述在图 3 中, 即纯化任选的冲洗流出液, 第三液体流 8, 成为第二纯化液体流 12, 并随后将它与第二固体流 10 合并。由于挥发物的性质, 即使可以使用任何其它方法或已知的技术和可能的一些尚待发明的技术或方法, 认为优选途径仍为使用常规或非常规方法的蒸汽汽提。

[0094] 若可能, 在其组成基础上, 优选使用来自蒸汽爆破的蒸汽进行蒸汽汽提。

[0095] 同样, 参考图 3, 可纯化第二液体流 9 生成第二纯化液体流 13 中的第二纯化液体, 并将它与第二固体流 10 中的材料合并。再次地, 给定已知属性情况下, 蒸汽汽提被认为是优选的解决方案。

[0096] 由于蒸汽汽提是常见的, 认为该过程的优选实施方案为在同一装置中蒸汽汽提第二和第三液体流。还认为, 对第一纯化液体流也优选蒸汽汽提, 通常在闪蒸后。因此另一个

实施方案为图 4, 其中液体流在同一装置中纯化, 优选蒸汽汽提以生成纯化流 14, 其随后与第二固体流 10 合并。

[0097] 若可能, 在其组成基础上, 可使用来自蒸汽爆破的蒸汽进行任意的蒸汽汽提。

[0098] 例如, 如图 2 所呈现的方法中, 其中纯化步骤由第一液体流 5 的大气闪蒸步骤和随后所得液体的蒸汽汽提步骤组成, 利用蒸汽爆破产生的所有蒸汽进行, 结果第一液体流 5 所含的 30% 的水、80% 的乙酸、85% 的糠醛和 65% 的甲酸被去除。

[0099] 是否需要进一步纯化取决于原料和生物质类型, 可通过另一过程 (图 5), 例如活性炭、活性碳、分子筛或膜进一步纯化纯化流 14, 以生成流 15。

[0100] 由于预计纯化流具有高的水含量, 认为浓缩水解反应物和去除水是合意的, 因此认为浓缩步骤对优选实施方案 (图 6) 是有益的。水浓缩步骤可为任意的已知技术例如沸腾、结晶等。在浓缩步骤期间, 需要去除一些挥发性抑制物。浓缩步骤后, 流 16 与流 10 中的材料合并。

[0101] 如下面数据所示, 该方法的多个步骤已增加了水解反应的效率。

[0102] 讨论

[0103] 可通过将工作实施例 5-6 与对照实施例 1、2、3 和 4 所呈现的结果看出预处理的优越性。

[0104] 在预处理中, 从木聚糖部分生成抑制物的量比在连续蒸汽爆破过程中生成抑制物的量要低很多。

[0105] 使用芦竹, 由预处理, 仅有 1.3% 存在于原材料中的木聚糖降解为抑制物化合物 (实施例 5), 而在蒸汽爆破过程中, 19.3% (实施例 1) 和 63.8% (实施例 2) 降解为抑制物化合物。

[0106] 使用芦竹在葡聚糖降解中也观察到类似行为。使用芦竹, 由预处理, 仅有 0.1% 存在于原材料中的葡聚糖降解为抑制物化合物 (实施例 5), 而在蒸汽爆破过程中, 1.9% (实施例 1) 和 4.5% (实施例 2) 降解为抑制物化合物。

[0107] 使用高粱, 由预处理, 仅有 0.97% 存在于原材料的木聚糖降解为抑制物化合物 (实施例 6), 而在蒸汽爆破过程中, 61.7% (实施例 3) 和 94.9% (实施例 4) 降解为抑制物化合物。

[0108] 使用芦竹在葡聚糖降解中也观察到类似行为。使用芦竹, 由预处理, 仅有 0.1% 存在于原材料中的葡聚糖降解为抑制物化合物 (实施例 6), 而在蒸汽爆破过程中, 8.0% (实施例 3) 和 9.5% (实施例 4) 降解为抑制物化合物。

[0109] 可发酵糖 (溶解的木聚糖和葡聚糖的总和) 的总溶解产率为预处理的另一优势。

[0110] 由预处理, 高粱在酶水解后获得的可发酵糖 (溶解的木聚糖和葡聚糖的总和) 的总产率为 91.2% (实施例 5), 这大大高于用传统蒸汽爆破获得的值 (实施例 1 中为 65.9%, 实施例 2 中为 69.0%)。

[0111] 由预处理, 芦竹在酶水解后获得的可发酵糖 (溶解的木聚糖和葡聚糖的总和) 的总产率为 91.3% (实施例 6), 这大大高于用传统蒸汽爆破获得的值 (实施例 3 中为 56.0%, 实施例 4 中为 50.6%)。

[0112] 实验概要

[0113] 对芦竹和高粱进行不同的预处理过程。将传统连续蒸汽爆破与由浸泡过程和后续

蒸汽爆破过程组成的预处理相比。

[0114] 在预处理中,将生成自浸泡过程的液体部分回收为独特的流。

[0115] 在浸泡过程中,溶解作用发生在半纤维素部分的主要部分。由于操作条件较温和,此过程生成的抑制物量低。

[0116] 经浸泡的材料随后进行挤压过程以去除液体部分(约62%)。

[0117] 随后对固体部分进行蒸汽爆破处理,其中发生剩余半纤维素的溶解和纤维素部分的去结构化。

[0118] 对浸泡过程生成的液体部分进行精炼过程,并随后回收至蒸汽爆破材料。

[0119] 预处理导致离开预处理区的流中的抑制物更少,其结果为与传统蒸汽爆破预处理相比时可发酵糖类的损失更低,以及增加经预处理材料的酶可达性。

[0120] 对来自传统蒸汽爆破和所述预处理的经预处理材料进行酶水解以评价酶可达性。

[0121] 该过程的总产率计算自进入预处理过程的原材料组分开始,并考虑到该过程的材料平衡以及葡聚糖和木聚糖的酶水解产率。

[0122] 实施例 1

[0123] 芦竹具有以下组分:37.5%葡聚糖、19.3%木聚糖、5.8%乙酰基、22.6%硫酸木质素(Klason lignin)、6.3%灰分、8.5%提取物。

[0124] 在200℃下对芦竹进行连续蒸汽爆破(Stake Tech反应器)6分钟。该预处理导致70.6%木聚糖和8.6%葡聚糖的溶解。19.3%木聚糖降解为抑制物化合物(糠醛和其它降解产物),1.9%葡聚糖降解为抑制物化合物(HMF和甲酸)。

[0125] 将一定量的经预处理材料(其组分可概括为溶剂、可溶固体、不可溶固体)加入实验室发酵罐。将溶剂(水、缓冲液、抗菌溶液)和催化剂溶液加入该材料以达到总固体含量为7.5%。对于经预处理的芦竹,催化剂溶液计算为具有60FPU/g葡聚糖和109FXU/g木聚糖活性。

[0126] 进入酶水解的流组分如表1所示。

[0127] 表1. 进入酶水解的流组分

[0128]

	进入酶水解的流 (g)
	芦竹
总量	1000.0
水	925.0
总固体	75.0
不可溶固体	55.2
葡聚糖	25.7
木聚糖	4.2

乙酰基	3.0
木质素	18.9
灰分	3.3
提取物	0.0
可溶固体	19.8
提取物	6.43
葡聚糖	0.26
木聚糖	0.75
乙酰基	2.96
乙酸	2.17
5-HMF	0.11
糠醛	0.22
甲酸	0.00
葡萄糖寡聚物作为葡聚糖	1.65
木糖寡聚物作为木聚糖	6.74

[0129] 在酶水解后,分析该过程液体和固体部分以定量葡聚糖和木聚糖的溶解产率。在酶水解过程中,葡聚糖溶解产率为 71%,而木聚糖溶解产率为 84%。

[0130] 该过程的总体产率自进入预处理过程的原材料组分开始计算,并考虑到该过程的材料平衡以及葡聚糖和木聚糖的酶水解产率。

[0131] 葡聚糖的过程溶解产率(process solubilisation yield)计算为69.3%,而木聚糖的过程溶解产率计算为 59.3%。相对于存在原材料中的葡聚糖和木聚糖总量,该过程中的总体溶解产率计算为 65.9%。芦竹的总体产率如表 2 所示。

[0132] 表 2. 葡聚糖和木聚糖的酶水解和过程产率

芦竹		
蒸汽爆破 (200 °C, 6 min)		
[0133]	酶水解产率葡聚糖(%)	71
	酶水解产率木聚糖(%)	84
	葡聚糖过程产率(%)	69.3
	木聚糖过程产率(%)	59.3
	FPU/g 纤维素	60
	FPU/g 木聚糖	220

[0134] 实施例 2

[0135] 芦竹具有以下组分 :37.5% 葡聚糖、19.3% 木聚糖、5.8% 乙酰基、22.6% 硫酸木质素、6.3% 灰分、8.5% 提取物。

[0136] 在 215°C, 将芦竹经过连续蒸汽爆破 (Stake Tech 反应器) 6 分钟。该预处理导致 90.8% 木聚糖和 7.1% 葡聚糖的溶解。63.8% 木聚糖降解为抑制物化合物 (糠醛和其它降解产物), 4.5% 葡聚糖降解为抑制物化合物 (HMF 和甲酸)。

[0137] 将一定量的经预处理材料 (其组分可概括为溶剂、可溶固体、不可溶固体) 加入实验室发酵罐。将溶剂 (水、缓冲液、抗菌溶液) 和催化剂溶液加入该材料以达到总固体含量为 7.5%。对于经预处理的芦竹, 催化剂溶液计算为具有 60FPU/g 葡聚糖和 248FXU/g 木聚糖活性。

[0138] 进入酶水解的流组分如表 3 所示。

[0139] 表 3. 进入酶水解的流组分

[0140]

	进入酶水解的流 (g)
	芦竹
总量	1000.0
水	925.0
总固体	75.0
不可溶固体	53.0
葡聚糖	26.1
木聚糖	1.3
乙酰基	1.8

木质素	20.2
灰分	3.6
提取物	0.0
可溶固体	22.0
提取物	6.4
葡聚糖	0.3
木聚糖	0.8
乙酰基	1.6
乙酸	3.6
5-HMF	0.0
糠醛	0.3
甲酸	0.1
葡萄糖寡聚物作为葡聚糖	0.5
木糖寡聚物作为木聚糖	3.6

[0141] 在酶水解后,分析该过程液体和固体部分以定量葡聚糖和木聚糖的溶解产率。在酶水解过程,葡聚糖溶解产率为 82%,而木聚糖溶解产率为 99%。

[0142] 该过程的总体产率自进入预处理过程的原材料组分开始计算,并考虑到该过程的材料平衡以及葡聚糖和木聚糖的酶水解产率。

[0143] 葡聚糖的过程溶解产率计算为 87.8%,而木聚糖的过程溶解产率计算为 35%。相对于原材料中存在的葡聚糖和木聚糖总量,该过程中的总体溶解产率计算为 69.0%。

[0144] 芦竹的总体产率如表 4 所示。

[0145] 表 4. 葡聚糖和木聚糖的酶水解和过程产率

芦竹		
蒸汽爆破 (215 °C, 6 min)		
[0146]	酶水解产率葡聚糖(%)	92
	酶水解产率木聚糖(%)	99
	葡聚糖过程产率(%)	87.8
	木聚糖过程产率(%)	35.0
	FPU/g 纤维素	60
	FPU/g 木聚糖	220

[0147] 实施例 3

[0148] 纤维高粱具有以下组分 :35.8% 葡聚糖、20.0% 木聚糖、5.61% 乙酰基、17.3% 硫酸木质素、6.4% 灰分、14.8% 提取物。

[0149] 在 200°C, 将切碎的高粱经过连续蒸汽爆破 (Stake Tech 反应器) 6 分钟。该预处理导致 86.6% 木聚糖和 25.5% 葡聚糖的溶解。61.7% 木聚糖降解为抑制物化合物 (糠醛和其它降解产物), 8.0% 葡聚糖降解为抑制物化合物 (HMF 和甲酸)。

[0150] 将一定量的经预处理材料 (其组分可概括为溶剂、可溶固体、不可溶固体) 加入实验室发酵罐。将溶剂 (水、缓冲液、抗菌溶液) 和催化剂溶液加入该材料以达到总固体含量为 7.5%。对于经预处理的高粱, 催化剂溶液计算为具有 60FPU/g 葡聚糖和 220FXU/g 木聚糖活性。

[0151] 进入酶水解的流组分如表 5 所示。

[0152] 表 5. 进入酶水解的流组分

[0153]

	进入酶水解的流 (g)
	高粱
总量	1000.0
水	925.0
总固体	75.0
不可溶固体	42
葡聚糖	20.0
木聚糖	2.0
乙酰基	0.5

木质素	17.1
灰分	2.4
提取物	0.0
可溶固体	33.0
提取物	11.1
葡聚糖	0.1
木聚糖	0.5
乙酰基	0.2
乙酸	1.8
5-HMF	0.1
糠醛	0.2
甲酸	0.6
葡萄糖寡聚物作为葡聚糖	4.6
木糖寡聚物作为木聚糖	3.2

[0154] 在酶水解后,分析该过程液体和固体部分以定量葡聚糖和木聚糖的溶解产率。在酶水解过程,葡聚糖溶解产率为 77%,而木聚糖溶解产率为 85%。

[0155] 该过程的总体产率自进入预处理过程的原材料组分(表 1)开始计算,并考虑到该过程的材料平衡以及葡聚糖和木聚糖的酶水解产率。

[0156] 葡聚糖的过程溶解产率计算为 70.8%,而木聚糖的过程溶解产率计算为 32.1%。相对于存在原材料中的葡聚糖和木聚糖总量,该过程中的总体溶解产率计算为 56.0%。

[0157] 高粱的总体产率如表 6。

[0158] 表 6. 葡聚糖和木聚糖的酶水解和过程产率

		高粱
		蒸汽爆破 (200 °C, 6 min)
[0159]	酶水解产率葡聚糖(%)	77
	酶水解产率木聚糖(%)	85
	葡聚糖过程产率(%)	70.8
	木聚糖过程产率(%)	32.1
	FPU/g 纤维素	60
	FPU/g 木聚糖	220

[0160] 实施例 4

[0161] 纤维高粱具有如下组分:35.8%葡聚糖、20.0%木聚糖、5.61%乙酰基、17.3%硫酸木质素、6.4%灰分、14.8%提取物。

[0162] 在 207°C,将剁碎的高粱经过连续蒸汽爆破 (Stake Tech 反应器)6 分钟。该预处理导致 94.9%木聚糖和 23.4%葡聚糖的溶解。86.3%木聚糖降解为抑制物化合物(糠醛和其它降解产物),9.5%葡聚糖降解为抑制物化合物(HMF 和甲酸)。

[0163] 将一定量的经预处理材料(其组分可概括为溶剂、可溶固体、不可溶固体)加入实验室发酵罐。将溶剂(水、缓冲液、抗菌溶液)和催化剂溶液加入该材料以达到总固体含量为 7.5%。对于预处理的高粱,催化剂溶液计算为具有 60FPU/g 葡聚糖和 248FXU/g 木聚糖活性。

[0164] 进入酶水解的流组分如表 7 所示。

[0165] 表 7. 进入酶水解的流组分

[0166]

	进入酶水解的流 (g)
	高粱
总量	1000.0
水	925.0
总固体	75.0
不可溶固体	42
葡聚糖	26.1
木聚糖	1.3
乙酰基	1.8

木质素	20.2
灰分	3.6
提取物	0.0
可溶固体	33.0
提取物	6.4
葡聚糖	0.3
木聚糖	0.8
乙酰基	1.6
乙酸	3.6
5-HMF	0.0
糠醛	0.3
甲酸	0.1
葡萄糖寡聚物作为葡聚糖	0.5
木糖寡聚物作为木聚糖	3.6

[0167] 在酶水解后,分析该过程液体和固体部分以定量葡聚糖和木聚糖的溶解产率。在酶水解过程,葡聚糖溶解产率为 79%,而木聚糖溶解产率为 99%。

[0168] 该过程的总体产率自进入预处理过程的原材料组分开始计算,并考虑到该过程的材料平衡以及葡聚糖和木聚糖的酶水解产率。

[0169] 葡聚糖的过程溶解产率计算为 71.5%,而木聚糖的过程溶解产率计算为 13.4%。相对于原材料中存在的葡聚糖和木聚糖总量,该过程中的总体溶解产率计算为 50.60%。

[0170] 高粱的总体产率如表 8。

[0171] 表 8. 葡聚糖和木聚糖的酶水解和过程产率

高粱

蒸汽爆破(207 °C, 6 min)

	酶水解产率葡聚糖(%)	79
[0172]	酶水解产率木聚糖(%)	99
	葡聚糖过程产率(%)	71.5
	木聚糖过程产率(%)	13.4
	FPU/g 纤维素	60
	FPU/g 木聚糖	248

[0173] 实施例 5

[0174] 芦竹具有如下组分 :37.5% 葡聚糖、19.3% 木聚糖、5.8% 乙酰基、22.6% 硫酸木质素、6.3% 灰分、8.5% 提取物。

[0175] 在 160°C 下,将芦竹经过分批浸泡过程 100 分钟,其中发生该原材料的首次溶解。该过程形成固相和液相。在 200°C 下,将固相经过分批蒸汽爆破预处理 8 分钟。随后将浸泡过程形成的液相回收至经蒸汽爆破的材料。

[0176] 该预处理导致 81.2% 木聚糖和 3.7% 葡聚糖溶解。1.3% 木聚糖降解为抑制物化合物(糠醛和其它降解产物),且 0.1% 葡聚糖降解为抑制物化合物(HMF 和甲酸)。

[0177] 将一定量的经预处理材料(其组分可概括为溶剂、可溶固体、不可溶固体)加入实验室发酵罐。将溶剂(水、缓冲液、抗菌溶液)和催化剂溶液加入该材料以达到总固体含量为 7.5%。对于经预处理的芦竹,催化剂溶液计算为具有 34FPU/g 葡聚糖和 68FXU/g 木聚糖活性。

[0178] 进入酶水解的流组分如表 9 所述。

[0179] 表 9. 进入酶水解的流组分

[0180]

	进入酶水解的流 (g)
	芦竹
总量	1000.0
水	925.0
总固体	75.0
不可溶固体	42.7
葡聚糖	26.7
木聚糖	2.5

半乳聚糖	0.4
阿聚糖	0.2
乙酰基	0.8
木质素	10.8
灰分	1.2
提取物	0.0
可溶固体	32.3
葡聚糖	0.1
木聚糖	1.2
半乳聚糖	0.1
阿聚糖	0.3
乙酸	1.0
HMF	0.0
糠醛	0.1
葡萄糖寡聚物作为葡聚糖	0.9
木糖寡聚物作为木聚糖	9.4
半乳糖寡聚物作为半乳聚糖	0.1
阿拉伯糖寡聚物作为阿聚糖	0.3
乙酰基	1.2
提取物	6.4

[0181] 该过程的总产率自进入预处理过程的原材料组分（表 1）开始计算，并考虑到该过程的材料平衡以及葡聚糖和木聚糖的酶水解产率。

[0182] 葡聚糖的过程溶解产率计算为 87.4%，而木聚糖的过程溶解产率计算为 97.5%。相对于存在原材料中的葡聚糖和木聚糖总量，该过程中的总体溶解产率计算为 91.2%。

[0183] 芦竹的总体产率如表 10。

[0184] 表 10. 葡聚糖和木聚糖的酶水解和过程产率

芦竹		
浸泡(160 °C, 100 min) + 蒸汽爆破(Stm Exp) (200 °C, 8 min)		
[0185]	酶水解产率葡聚糖(%)	87.6
	酶水解产率木聚糖(%)	98.8
	葡聚糖过程产率(%)	87.4
	木聚糖过程产率(%)	97.5
	FPU/g 纤维素	34
	FPU/g 木聚糖	68

[0186] 实施例 6

[0187] 纤维高粱具有如下组分:35.8%葡聚糖、20.0%木聚糖、5.61%乙酰基、17.3%硫酸木质素、6.4%灰分、14.8%提取物。

[0188] 在 180°C 下,将纤维高粱经过分批浸泡过程 25 分钟,其中发生该原材料的首次溶解。该过程形成固相和液相。在 200°C 下,将固相经过分批蒸汽爆破预处理 8 分钟。随后将浸泡过程形成的液相回收至经蒸汽爆破的材料。

[0189] 该预处理导致 63.6%木聚糖和 6.3%葡聚糖溶解。0.97%木聚糖降解为抑制物化合物(糠醛和其它降解产物),且 0.1%葡聚糖降解为抑制物化合物(HMF 和甲酸)。

[0190] 将一定量的经预处理材料(其组分可概括为溶剂、可溶固体、不可溶固体)加入实验室发酵罐。将溶剂(水、缓冲液、抗菌溶液)和催化剂溶液加入该材料以达到总固体含量为 7.5%。对于预处理的高粱,催化剂溶液计算为具有 34FPU/g 葡聚糖和 59FXU/g 木聚糖活性。

[0191] 进入酶水解的流组分如表 11 所述。

[0192] 表 11. 进入酶水解的流组分

[0193]

	进入酶水解的流 (g)
	高粱
总量	1000.0
水	925.0
总固体	75.0
不可溶固体	42.4
葡聚糖	25.0
木聚糖	5.9

半乳聚糖	0.0
阿聚糖	0.4
乙酰基	1.1
木质素	8.9
灰分	1.1
提取物	0.0
可溶固体	32.6
葡聚糖	0.1
木聚糖	0.3
半乳聚糖	0.0
阿聚糖	0.4
乙酸	0.9
HMF	0.0
糠醛	0.1
葡萄糖寡聚物作为葡聚糖	1.3
木糖寡聚物作为木聚糖	7.1
半乳糖寡聚物作为半乳聚糖	0.3
阿拉伯糖寡聚物作为阿聚糖	0.5
乙酰基	0.8
提取物	11.1

[0194] 该过程的总产率自进入预处理过程的原材料组分（表1）开始计算，并考虑到该过程的材料平衡以及葡聚糖和木聚糖的酶水解产率。

[0195] 葡聚糖的过程溶解产率计算为 87.8%，而木聚糖的过程溶解产率计算为 97.8%。相对于存在原材料中的葡聚糖和木聚糖总量，该过程中的总体溶解产率计算为 91.3%。

[0196] 高粱的总体产率如表 12。

[0197] 表 12. 葡聚糖和木聚糖酶水解和过程产率

高粱		
浸泡(180 °C, 25 min) + Stm Exp (200 °C, 8 min)		
[0198]	酶水解产率葡聚糖(%)	87.9
	酶水解产率木聚糖(%)	98.9
	葡聚糖过程产率(%)	87.8
	木聚糖过程产率(%)	97.8
	FPU/g 纤维素	34
	FPU/g 木聚糖	59

[0199] 表 13 和 14 显示,使用本说明书中的仪器在如表所述条件下,进料在其通过如图 1 所述过程的各种阶段时的流分析。

[0200] 表 13 高粱

[0201]

	对照	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5
材料	高粱	高粱	高粱	高粱	高粱	高粱
浸泡(来自图 1 的 4)						
时间(min)	-	60	100	15	25	25
温度(°C)	-	160	160	180	180	180
Log(R ₀)	-	3.545	3.767	3.532	3.753	3.753
C5 (%wt/wt 干物质基础)	20.0%	20.2%	17.4%	17.6%	17.5%	18.3%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	35.2%	44.9%	52.0%	43.3%	50.6%	47.5%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.000%	0.007%	0.005%	0.033%	0.058%	0.021%
C5/C6 比率	0.570	0.450	0.335	0.407	0.346	0.385
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁽⁴⁾	0.000	1.092	0.698	5.401	8.487	3.190
蒸汽爆破 (来自图 1 的 6)						
时间(min)		8	12	8	8	8
温度(°C)		200	200	200	200	200
Log(R ₀)		3.847	4.024	3.847	3.847	3.847
C5 (%wt/wt 干物质基础)		19.9%	16.7%	17.4%	17.2%	18.3%
C6 (%wt/wt 干物质基础)		44.8%	52.0%	43.3%	50.6%	47.5%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)		0.087%	0.060%	0.086%	0.047%	0.256%
C5/C6 比率		0.444	0.321	0.402	0.340	0.386
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁽⁴⁾		13.466	8.741	14.119	6.990	38.852
液体流 (来自图 1 的 5)						
C5 (%wt/wt 干物质基础)		18.0%	24.1%	26.6%	23.2%	20.7%
C6 (%wt/wt 干物质基础)		4.95%	3.56%	6.97%	4.22%	5.72%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)		0.069%	0.435%	0.326%	0.365%	0.378%
C5/C6 比率		3.638	6.749	3.825	5.501	3.623
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁽⁴⁾		30.091	157.376	97.113	132.866	142.787
总体过程(来自图 1 的 20)						
C5 (%wt/wt 干物质基础)		19.5%	19.4%	19.5%	19.4%	19.3%
C6 (%wt/wt 干物质基础)		35.2%	35.2%	35.2%	35.2%	35.1%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)		0.083%	0.190%	0.140%	0.153%	0.292%
C5/C6 比率		0.553	0.552	0.554	0.552	0.548
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁽⁴⁾		15.164	34.860	25.584	28.035	53.632

[0202] 表 14 芦竹

[0203]

材料	对照	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5
	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹
浸泡(来自图 1 的 4)						
时间(min)	-	100	100	60	25	15
温度(°C)	-	160	160	160	180	180
Log(R ₀)	-	3.767	3.767	3.545	3.753	3.532
C5 (%wt/wt 干物质基础)	19.3%	18.4%	18.4%	19.0%	15.5%	16.1%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	37.0%	47.3%	47.3%	45.0%	51.7%	49.3%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.000%	0.015%	0.015%	0.005%	0.015%	0.014%
C5/C6 比率	0.521	0.390	0.390	0.421	0.300	0.326
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁽⁴⁾	0.000	2.324	2.324	0.807	2.221	2.140
蒸汽爆破(来自图 1 的 6)						
时间(min)		8	12	8	8	8
温度(°C)		200	200	200	200	200
Log(R ₀)		3.847	4.024	3.847	3.847	3.847
C5 (%wt/wt 干物质基础)		18.0%	17.9%	18.8%	15.4%	15.9%
C6 (%wt/wt 干物质基础)		47.2%	47.2%	45.0%	51.7%	49.3%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)		0.182%	0.173%	0.056%	0.045%	0.027%
C5/C6 比率		0.380	0.379	0.417	0.298	0.323
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁽⁴⁾		27.980	26.625	8.855	6.751	4.145
液体流(来自图 1 的 5)						
C5 (%wt/wt 干物质基础)		20.5%	20.5%	18.9%	26.4%	26.7%
C6 (%wt/wt 干物质基础)		2.43%	2.43%	3.95%	3.23%	4.91%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)		0.120%	0.120%	0.067%	0.174%	0.248%
C5/C6 比率		8.441	8.441	4.773	8.177	5.426
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁽⁴⁾		52.203	52.203	29.411	58.721	78.382
总体过程(来自图 1 的 20)						
C5 (%wt/wt 干物质基础)		18.5%	18.5%	18.8%	18.7%	18.9%
C6 (%wt/wt 干物质基础)		37.0%	37.0%	37.0%	36.9%	36.9%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)		0.168%	0.161%	0.059%	0.084%	0.089%
C5/C6 比率		0.502	0.501	0.508	0.507	0.513
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁽⁴⁾		30.276	29.051	10.496	15.162	15.853

[0204] 以下两个系列的实验 (15 和 16) 分别对麦秆和芦竹以连续过程进行。有些组分不含糠醛,这被认为是由蒸汽爆破后过量蒸汽将糠醛保持在水蒸气流中而引起的。

[0205] 表 15A- 麦秆

[0206]

材料	对照	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5
	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆
浸泡						
温度(°C)	-	155	165	165	165	165
时间(min)	-	97	67	67	67	67
Log(R ₀)	-	3.61	3.74	3.74	3.74	3.74
蒸汽爆破						
温度(°C)	-	195	195	200	205	195
时间(min)	-	4	4	4	4	4
Log(R ₀)	-	3.40	3.40	3.55	3.69	3.40
C5 (%wt/wt 干物质基础)	21.6%	11.2%	10.0%	8.6%	6.9%	9.1%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	34.9%	45.3%	44.2%	49.2%	48.9%	44.9%
糠醛 (%wt/wt 干物质基础)	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
C5/C6 比率	0.62	0.25	0.23	0.18	0.14	0.20
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
液体流						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	-	32.9%	39.6%	39.6%	39.6%	21.5%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	-	11.6%	14.9%	14.9%	14.9%	14.8%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	-	0.90%	0.83%	0.83%	0.83%	2.95%
C5/C6 比率	-	2.85	2.66	2.66	2.66	1.45
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	-	202.42	151.76	151.76	151.76	810.50
总体过程						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	21.6%	14.7%	14.0%	13.0%	11.7%	10.2%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	34.9%	39.8%	40.3%	44.4%	43.9%	42.3%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.00%	0.15%	0.11%	0.12%	0.12%	0.25%
C5/C6 比率	0.62	0.37	0.35	0.29	0.27	0.24
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	0.00	27.07	20.49	20.18	21.70	48.02

[0207] 表 15B- 麦秆

[0208]

	试验 6	试验 7	试验 8	试验 9	试验 10	试验 11
材料	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆
浸泡						
温度(°C)	165	165	165	165	165	165
时间(min)	67	67	51	51	51	37
Log(R0)	3.74	3.74	3.62	3.62	3.62	3.48
蒸汽爆破						
温度(°C)	200	205	195	200	205	195
时间(min)	4	4	4	4	4	4
Log(R0)	3.55	3.69	3.40	3.55	3.69	3.40
C5 (%wt/wt 干物质基础)	5.8%	4.9%	8.5%	6.0%	4.7%	14.5%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	44.1%	44.9%	44.9%	43.9%	40.9%	49.6%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.05%	0.06%	0.04%	0.06%	0.06%	0.00%
C5/C6 比率	0.13	0.11	0.19	0.14	0.12	0.29
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	10.88	12.10	7.98	11.58	13.62	0.00
液体流						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	21.5%	21.5%	19.7%	19.7%	19.7%	26.6%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	14.8%	14.8%	14.4%	14.4%	14.4%	14.7%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	2.95%	2.95%	2.32%	2.32%	2.32%	2.95%
C5/C6 比率	1.45	1.45	1.37	1.37	1.37	1.81
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	810.50	810.50	681.43	681.43	681.43	713.38
总体过程						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	7.2%	6.4%	9.5%	7.2%	6.1%	15.2%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	41.6%	42.4%	42.1%	41.2%	38.5%	47.6%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.30%	0.31%	0.25%	0.26%	0.27%	0.17%
C5/C6 比率	0.17	0.15	0.23	0.18	0.16	0.32
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	61.89	63.08	48.54	54.54	60.22	27.69

[0209] 表 15C- 麦秆

[0210]

材料	试验 12	试验 13	试验 14	试验 15	试验 16	试验 17
	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆
浸泡						
温度(°C)	165	165	165	165	165	170
时间(min)	37	37	27	27	27	37
Log(R ₀)	3.48	3.48	3.35	3.35	3.35	3.63
蒸汽爆破						
温度(°C)	200	205	195	200	205	195
时间(min)	4	4	4	4	4	4
Log(R ₀)	3.55	3.69	3.40	3.55	3.69	3.40
C5 (%wt/wt 干物质基础)	7.6%	4.9%	14.0%	8.0%	5.7%	8.2%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	50.6%	47.9%	49.9%	49.8%	48.2%	53.5%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.02%	0.03%	0.00%	0.00%	0.03%	0.00%
C5/C6 比率	0.15	0.10	0.28	0.16	0.12	0.15
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	3.96	4.85	0.00	0.00	5.71	0.00
液体流						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	26.6%	26.6%	29.8%	29.8%	29.8%	27.3%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	14.7%	14.7%	16.4%	16.4%	16.4%	13.5%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	2.95%	2.95%	1.99%	1.99%	1.99%	1.70%
C5/C6 比率	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	2.03
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	713.38	713.38	430.07	430.07	430.07	417.42
总体过程						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	8.7%	6.2%	15.1%	9.5%	7.5%	9.9%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	48.5%	46.0%	47.6%	47.4%	45.8%	49.9%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.20%	0.20%	0.14%	0.14%	0.18%	0.15%
C5/C6 比率	0.18	0.13	0.32	0.20	0.16	0.20
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	34.20	37.95	21.90	25.26	33.63	25.38

[0211] 表 15D- 麦秆

[0212]

	试验 18	试验 19	试验 20	试验 21	试验 22	试验 23
材料	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆	麦秆
浸泡						
温度(°C)	170	170	155	155	155	155
时间(min)	37	37	72	72	72	72
Log(R ₀)	3.63	3.63	3.48	3.48	3.48	3.48
蒸汽爆破						
温度(°C)	200	205	195	200	195	195
时间(min)	4	4	4	4	4	4
Log(R ₀)	3.55	3.69	3.40	3.55	3.40	3.40
C5 (%wt/wt 干物质基础)	5.6%	4.9%	14.3%	10.4%	18.7%	17.0%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	48.8%	48.8%	49.4%	46.7%	43.6%	44.7%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.02%	0.02%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
C5/C6 比率	0.12	0.10	0.29	0.22	0.43	0.38
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	4.46	4.39	0.00	0.00	0.00	0.00
液体流						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	27.3%	27.3%	22.7%	22.7%	29.3%	31.7%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	13.5%	13.5%	12.3%	12.3%	14.3%	14.3%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	1.70%	1.70%	2.01%	2.01%	1.61%	1.96%
C5/C6 比率	2.03	2.03	1.85	1.85	2.05	2.22
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	417.42	417.42	574.97	574.97	369.56	427.34
总体过程						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	7.6%	6.9%	15.2%	11.7%	19.3%	18.6%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	45.7%	45.7%	45.4%	43.1%	41.9%	41.4%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.17%	0.17%	0.21%	0.21%	0.10%	0.21%
C5/C6 比率	0.17	0.15	0.33	0.27	0.46	0.45
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	32.67	32.95	35.37	39.14	15.65	35.64

[0213] 表 15E- 麦秆

材料	试验 24	试验 25	试验 26
	麦秆	麦秆	麦秆
浸泡			
温度(°C)	155	155	155
时间(min)	132	132	132
Log(R ₀)	3.74	3.74	3.74
蒸汽爆破			
温度(°C)	190	195	200
时间(min)	4	4	4
Log(R ₀)	3.25	3.40	3.55
C5 (%wt/wt 干物质基础)	14.0%	11.2%	10.8%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	45.7%	45.6%	45.8%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.00%	0.00%	0.00%
C5/C6 比率	0.31	0.25	0.24
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	0.00	0.00	0.00
液体流			
C5 (%wt/wt 干物质基础)	27.8%	27.8%	27.8%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	12.4%	12.4%	12.4%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	2.62%	2.62%	2.62%
C5/C6 比率	2.24	2.24	2.24
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	651.91	651.91	651.91
总体过程			
C5 (%wt/wt 干物质基础)	15.6%	13.1%	12.7%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	42.0%	41.9%	42.1%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.30%	0.30%	0.30%
C5/C6 比率	0.37	0.31	0.30
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	51.30	53.70	53.88

[0215] 表 16A- 芦竹

[0216]

材料	对照	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5
	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹
浸泡						
温度(°C)	-	52	127	127	127	52
时间(min)	-	165	155	155	155	175
Log(R ₀)	-	3.630	3.723	3.723	3.723	3.924
蒸汽爆破						
温度(°C)	-	6	6	4	6	6
时间(min)	-	195	200	195	195	195
Log(R ₀)	-	3.575	3.723	3.399	3.575	3.575
C5 (%wt/wt 干物质基础)	20.0%	12.1%	10.4%	11.0%	14.0%	6.8%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	33.7%	42.5%	49.0%	53.5%	45.8%	51.6%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.0%	0.0%	0.1%	0.0%	0.0%	0.0%
C5/C6 比率	0.521	0.28	0.21	0.20	0.31	0.13
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	0.000	0.00	14.66	3.51	7.08	3.51
液体流						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	-	20.9%	32.2%	29.1%	22.9%	25.7%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	-	12.13%	18.66%	16.46%	20.60%	11.10%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	-	0.953%	1.589%	1.706%	0.737%	2.915%
C5/C6 比率	-	1.720	1.724	1.769	1.113	2.314
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	-	288.973	312.769	374.226	169.278	792.653
总体过程						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	-	13.2%	14.6%	15.6%	16.2%	11.8%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	-	38.5%	43.2%	44.0%	39.6%	40.8%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	-	0.126%	0.375%	0.455%	0.213%	0.793%
C5/C6 比率	-	0.344	0.338	0.355	0.409	0.290
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	-	24.337	64.984	76.369	38.271	150.873

[0217] 表 16B- 芦竹

[0218]

	试验 6	试验 7	试验 8	试验 9	试验 10	试验 11
材料	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹
浸泡						
温度(°C)	52	52	52	52	52	52
时间(min)	175	175	175	175	175	175
Log(R ₀)	3.924	3.924	3.924	3.924	3.924	3.924
蒸汽爆破						
温度(°C)	2	2	6	2	2	6
时间(min)	195	210	195	195	205	205
Log(R ₀)	3.098	3.540	3.575	3.098	3.393	3.870
C5 (%wt/wt 干物质基础)	6.8%	4.3%	5.0%	6.0%	5.0%	4.4%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	52.6%	47.8%	47.5%	48.8%	47.5%	50.2%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C5/C6 比率	0.13	0.09	0.10	0.12	0.10	0.09
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	3.60	3.82	5.08	3.26	5.08	4.34
液体流						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	25.7%	25.7%	24.0%	24.0%	24.0%	24.0%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	11.10%	11.10%	13.08%	13.08%	13.08%	13.08%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	2.915%	2.915%	2.328%	2.328%	2.328%	2.328%
C5/C6 比率	2.314	2.314	1.835	1.835	1.835	1.835
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	792.653	792.653	627.740	627.740	627.740	627.740
总体过程						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	11.7%	10.8%	10.6%	11.3%	10.6%	10.5%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	41.9%	36.7%	37.4%	38.3%	37.4%	38.6%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.768%	0.894%	0.703%	0.696%	0.703%	0.744%
C5/C6 比率	0.280	0.294	0.283	0.295	0.283	0.272
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	143.325	188.168	146.649	140.422	146.649	151.571

[0219] 表 16C- 芦竹

[0220]

材料	试验 12	试验 13	试验 14	试验 15	试验 16	试验 17
	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹
浸泡						
温度(°C)	127	127	127	97	97	187
时间(min)	155	155	155	165	165	155
Log(R ₀)	3.723	3.723	3.723	3.901	3.901	3.891
蒸汽爆破						
温度(°C)	6	2	2	6	2	6
时间(min)	195	195	213	195	195	195
Log(R ₀)	3.575	3.098	3.628	3.575	3.098	3.575
C5 (%wt/wt 干物质基础)	12.3%	13.2%	10.1%	11.4%	13.6%	14.1%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	42.1%	36.2%	48.2%	45.4%	46.9%	45.2%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.0%	0.0%	0.1%	0.0%	0.0%	0.0%
C5/C6 比率	0.29	0.37	0.21	0.25	0.29	0.31
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	4.56	2.30	11.54	2.07	1.65	2.10
液体流						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	24.0%	24.0%	24.0%	24.8%	24.8%	26.2%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	15.73%	15.73%	15.73%	11.47%	11.47%	14.90%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	1.178%	1.178%	1.178%	1.372%	1.372%	1.501%
C5/C6 比率	1.527	1.527	1.527	2.166	2.166	1.759
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	296.352	296.352	296.352	377.872	377.872	365.159
总体过程						
C5 (%wt/wt 干物质基础)	14.9%	15.4%	13.5%	14.1%	15.9%	16.8%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	36.2%	32.2%	40.2%	38.6%	39.7%	38.4%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.283%	0.244%	0.341%	0.284%	0.287%	0.344%
C5/C6 比率	0.413	0.479	0.336	0.364	0.400	0.438
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	55.330	51.220	63.585	53.986	51.659	62.326

[0221] 表 16D- 芦竹

[0222]

	试验 18	试验 19	试验 20	试验 21	试验 22
材料	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹	芦竹
浸泡					
温度(°C)	187	67	67	65	65
时间(min)	155	165	165	165	165
Log(R ₀)	3.891	3.740	3.740	3.727	3.727
蒸汽爆破					
温度(°C)	2	6	2	4	4
时间(min)	195	195	195	195	205
Log(R ₀)	3.098	3.575	3.098	3.399	3.694
C5 (%wt/wt 干物质基础)	14.8%	11.4%	13.1%	15.91%	10.80%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	43.5%	44.9%	46.5%	44.74%	49.06%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	0.0%	0.0%	0.0%	0.04%	0.08%
C5/C6 比率	0.34	0.26	0.28	0.36	0.22
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	2.08	4.52	2.21	6.07	12.76
液体流					
C5 (%wt/wt 干物质基础)	26.2%	20.3%	20.3%	24.8%	24.8%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	14.90%	10.91%	10.91%	10.64%	10.64%
糠醛(%wt/wt 干物质基础)	1.501%	0.958%	0.958%	2.187%	2.187%
C5/C6 比率	1.759	1.862	1.862	2.335	2.335
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	365.159	306.865	306.865	616.267	616.267
总体过程					
C5 (%wt/wt 干物质基础)	17.3%	13.4%	14.7%	17.9%	14.1%
C6 (%wt/wt 干物质基础)	37.4%	37.1%	38.3%	37.2%	40.0%
糠醛 (%wt/wt 干物质基础)	0.331%	0.238%	0.232%	0.511%	0.576%
C5/C6 比率	0.462	0.362	0.385	0.480	0.353
糠醛/(C5+C6) * 10 ⁴	60.614	47.022	43.701	92.755	106.421

[0223] 酶水解程序

[0224] 该程序用来测定基于最大加酶量的给定预处理的功效。

[0225] 该程序描述了将天然或经预处理的木质纤维素生物质的纤维素和半纤维素酶糖化成葡萄糖和木糖,以测定可消化性的最大可能程度(使用市售或内部生产的纤维素酶制剂的饱和水平和长达一周的水解时间)。

[0226] 经预处理的生物质-已经过碾磨,用水或蒸汽、强酸(碱)或稀酸(碱)化学处理,或其它物理或化学方法处理的生物质,使得该材料的纤维素内容物对酶作用更可达。

[0227] 纤维素酶-表现全部三种协同纤维素水解活性的酶制剂:内-1,4-β-D-葡聚糖酶

活性、外-1,4- β -葡糖苷酶活性或 β -D-葡糖苷酶活性,它们在不同纤维素酶制剂中存在程度不同。

[0228] 将经预处理的材料用于在 3L 发酵罐 (Infors HT, Labfors 3) 中酶水解 (EH)。使用市售酶溶液在 7.5% 固体浓度运行 EH。将温度和 pH 保持在 45°C 和 5.0, 搅拌器保持在 400rpm。

[0229] 将一定量的经预处理材料 (其组分可概括为溶剂、可溶固体、不可溶固体) 加入实验室发酵罐。将溶剂 (水、缓冲液、抗菌溶液) 和催化剂溶液加入该材料以达到总固体含量为 7.5%。经计算, 催化剂溶液的活性表示为 34FPU/g 纤维素。

[0230] 催化剂组分如下表所示:

[0231] 表 15

[0232]

酶混合物	体积组分	密度	比活	
名称	%	g/ml		
纤维素酶复合体	87.4%	1.08	100	FPU/g 酶溶液 I
木聚糖酶	5.3%	1.2	500	FBG/g 酶溶液 I
半纤维素酶	6.6%	1.1	470	FXU/g 酶溶液 I
酶复合体	0.7%	1.2	100	FBG/g 酶溶液 I
总量	100.0%	1.09		

[0233] 通过加入缓冲液或通过碱或酸溶液, 将 pH 保持在所需值。

[0234] 在不同时间取液体部分的等分试样, 并用于分析糖类 (葡萄糖、木糖和纤维二糖) 含量。回收反应结束时的固相。在 50°C, 将固相的等分试样在 3 倍体积的水中冲洗三次。冲洗期间, 清除所有吸附于固体上的可溶部分。然后依据标准方法 (NREL), 对经冲洗的固体施以水分 (moisture) 和定量酸水解 (用 72% H_2SO_4) 以定量其组分。

[0235] 试剂

[0236] 7.1 试剂

[0237] 叠氮化钠 (20mg/ml, 在蒸馏水中)

[0238] 已知活性的纤维素酶复合体, FPU/mL

[0239] 已知活性的木聚糖酶, FXU/mL

[0240] 分析测定

[0241] 将原材料经过水分和提取物测定以及经过用 72% H_2SO_4 依据标准方法 (NREL/TP-510-42618、NREL/TP-510-42619、NREL/TP-510-42622) 定量酸水解。水解后的固体残余通过过滤回收, 并认为是硫酸木质素。对水解产物通过 HPLC 分析单糖 (来自纤维素的葡萄糖; 来自半纤维素的木糖和阿拉伯糖) 和乙酸 (来自乙酰基)。使用装有离子交换树脂 Biorad Aminex HPX-87A 的 Dionex P680A_LPG 柱, 在以下条件下进行色谱测定: 移动相, 0.05mol/L 硫酸; 流速, 0.6ml/min; 以及柱温, 65°C。

[0242] 通过在 105°C 烘箱干燥至恒重测定所有样品的水分含量。

[0243] 预处理后, 通过过滤回收固体残余, 用水冲洗, 空气干燥并称重用于产率测定。使用施用于流的经冲洗的固体部分以进行原材料分析的同样方法, 对来自预处理的固体残余

的等分试样测定组分。

[0244] 由以下标准方法 (EL/TP-510-42627) 测定样品的不可溶固体含量。

[0245] 将来自浸泡的液相 (并且该液相伴随蒸汽爆破材料) 的等分试样烘箱干燥至恒重, 以测定非挥发性固体的含量 (NREL/TP-510-42621)。

[0246] 液剂 (liquor) 用于直接 HPLC 测定单糖、糠醛、羟甲基糠醛和乙酸。在 121°C, 用 4% (w/w) H_2SO_4 将液剂的等分试样施以定量酸水解 60 分钟, 然后进行 HPLC 分析 (NREL/TP-510-42623)。葡萄糖寡糖、阿拉伯糖寡糖、木糖寡糖的浓度计算自液剂水解后通过 HPLC 分析的葡萄糖、木糖和阿拉伯糖的增加 (NREL 方法)。

[0247] NREL 分析方法

[0248] 生物质中结构碳水化合物和木质素的测定

[0249] Laboratory Analytical Procedure (实验室分析程序) (LAP) 发行日 :4/25/2008

[0250] 技术报告 NREL/TP-510-42618 2008 年 4 月修订

[0251] 生物质中提取物的测定

[0252] 实验室分析程序 (LAP) 发行日 :7/17/2005

[0253] 技术报告 NREL/TP-510-42619 2008 年 1 月

[0254] 用于组分分析的样品制备

[0255] 实验室分析程序 (LAP) 发行日 :9/28/2005

[0256] 技术报告 NREL/TP-510-42620 2008 年 1 月

[0257] 生物质中总固体和液体过程样品中的总溶解固体的测定

[0258] 实验室分析程序 (LAP) 发行日 :3/31/2008

[0259] 技术报告 NREL/TP-510-42621 2008 年 3 月修订

[0260] 生物质中灰分的测定

[0261] 实验室分析程序 (LAP) 发行日 :7/17/2005

[0262] 技术报告 NREL/TP-510-42622 2008 年 1 月

[0263] 液体部分过程样品中糖类、副产物和降解产物的测定

[0264] 实验室分析程序 (LAP) 发行日 :12/08/2006

[0265] 技术报告 NREL/TP-510-42623 2008 年 1 月

[0266] 经预处理的生物质材料中不可溶固体的测定

[0267] 实验室分析程序 (LAP) 发行日 :03/21/2008

[0268] NREL/TP-510-42627 2008 年 3 月

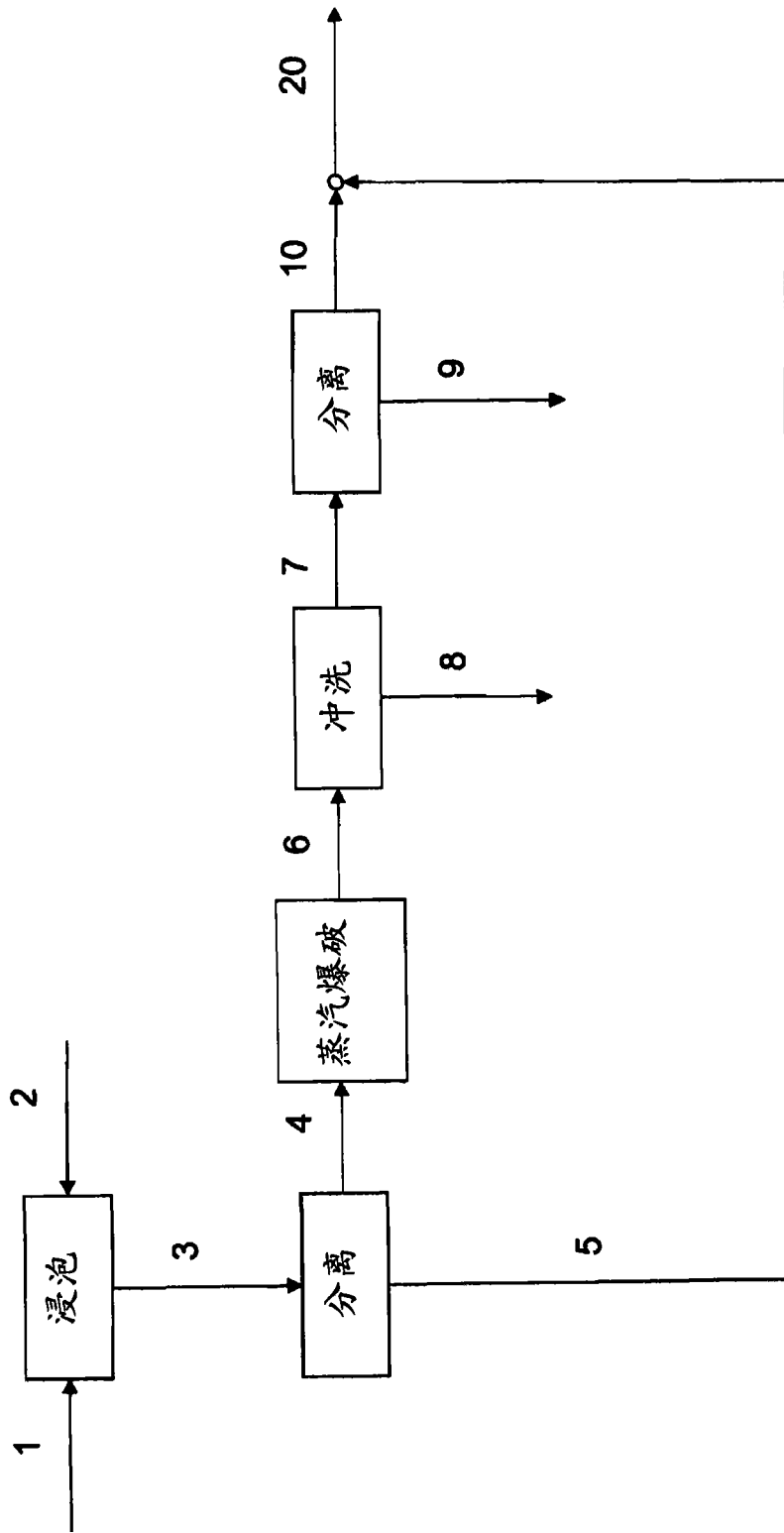


图 1

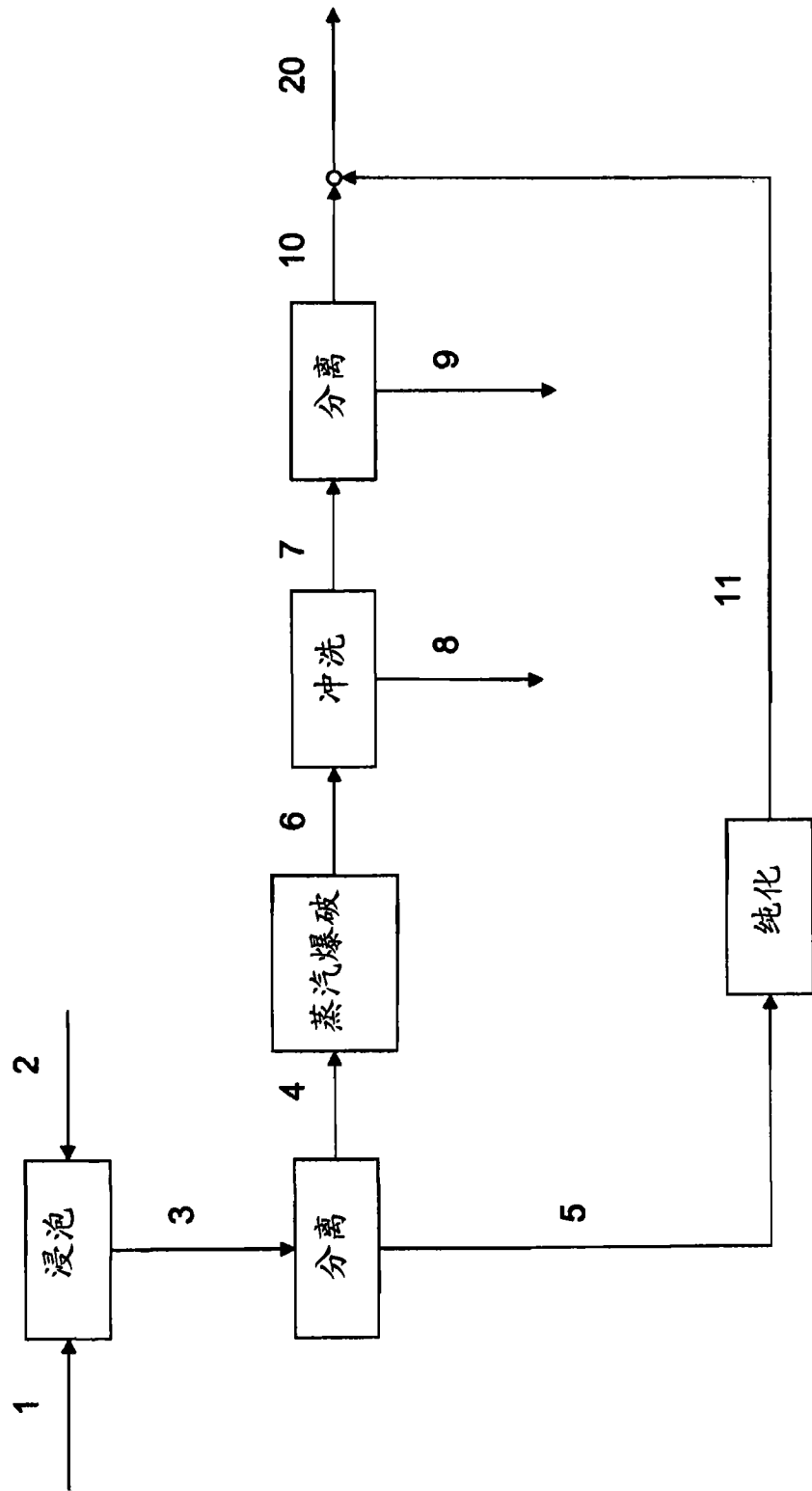


图 2

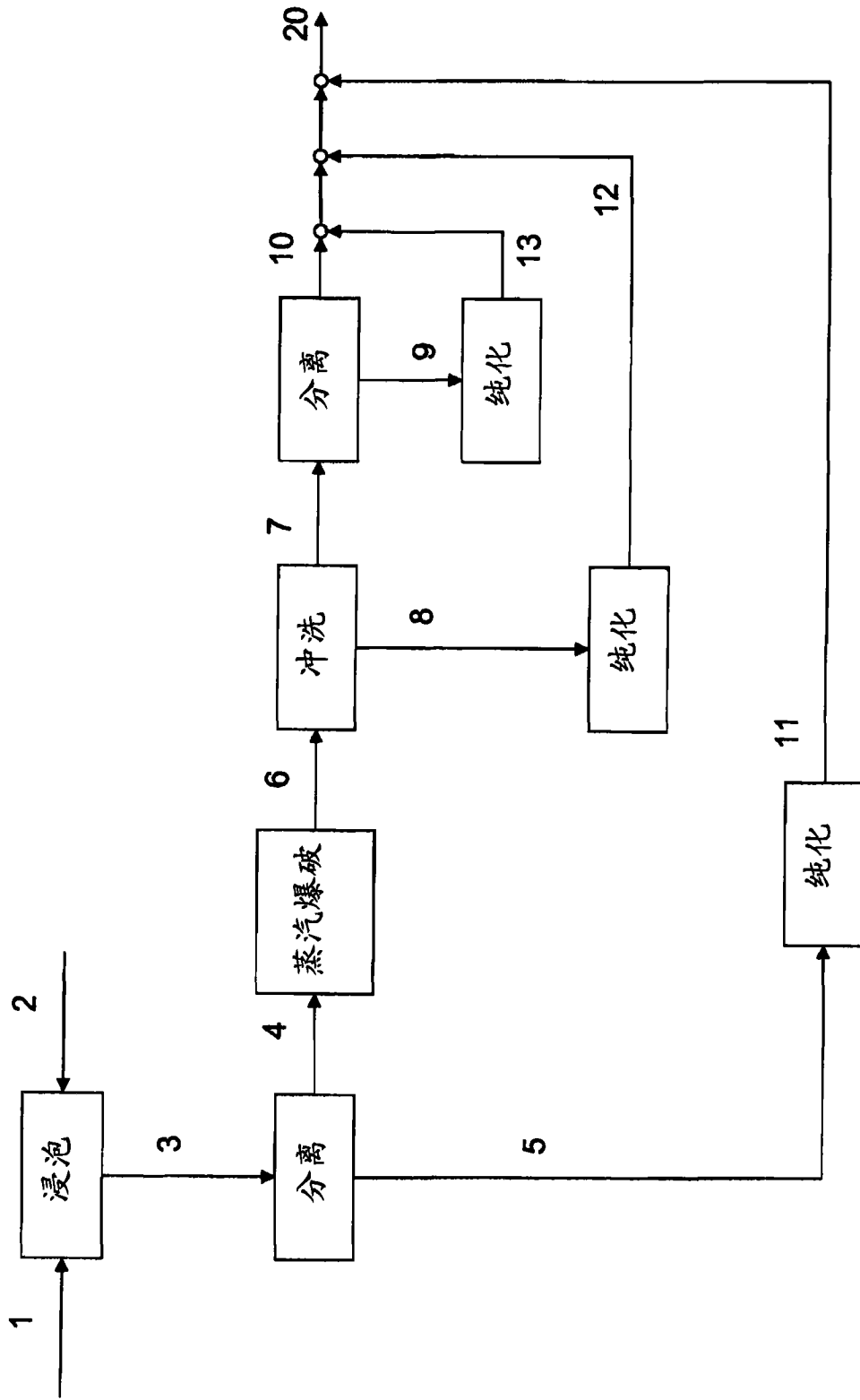


图 3

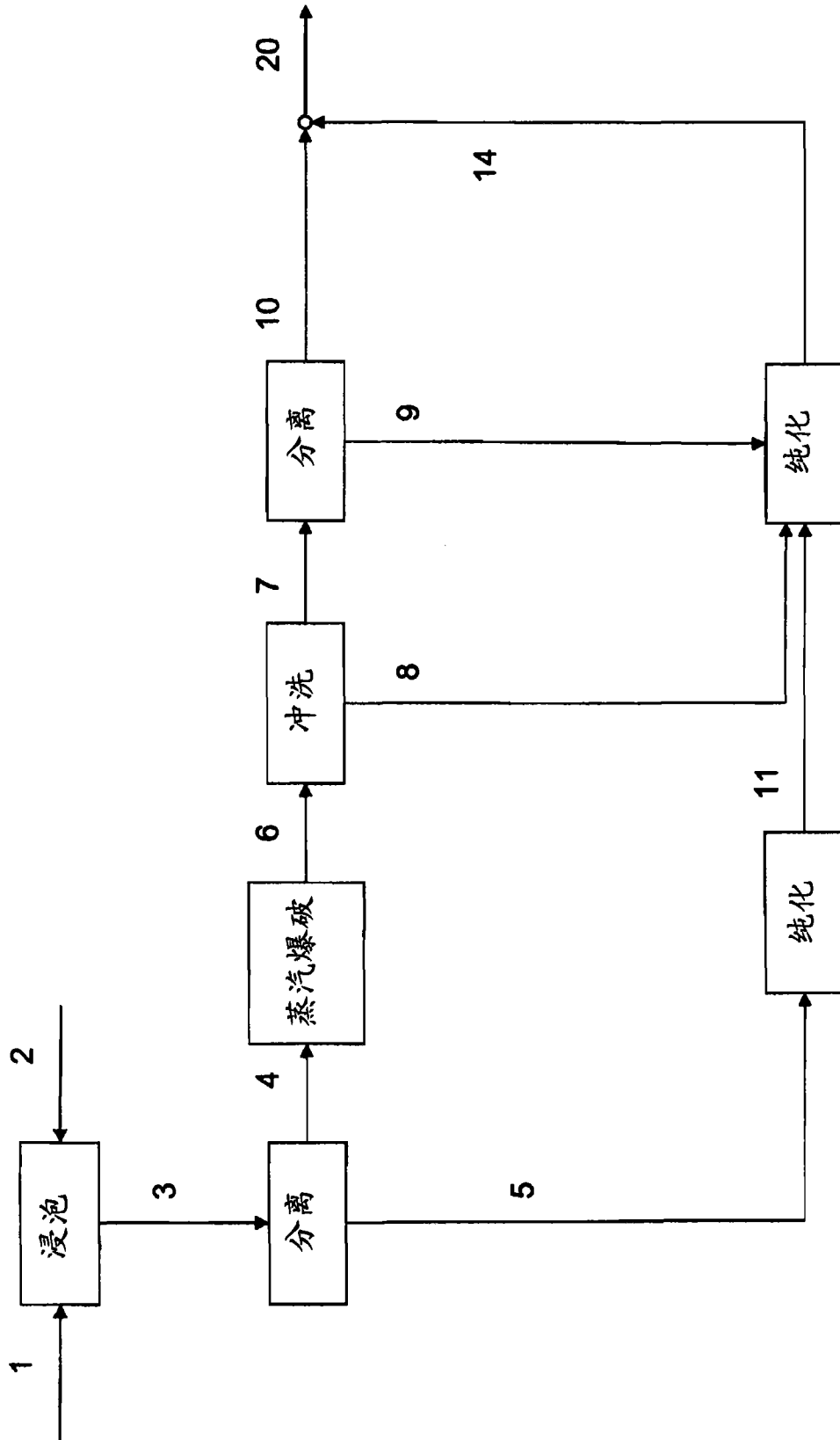


图 4

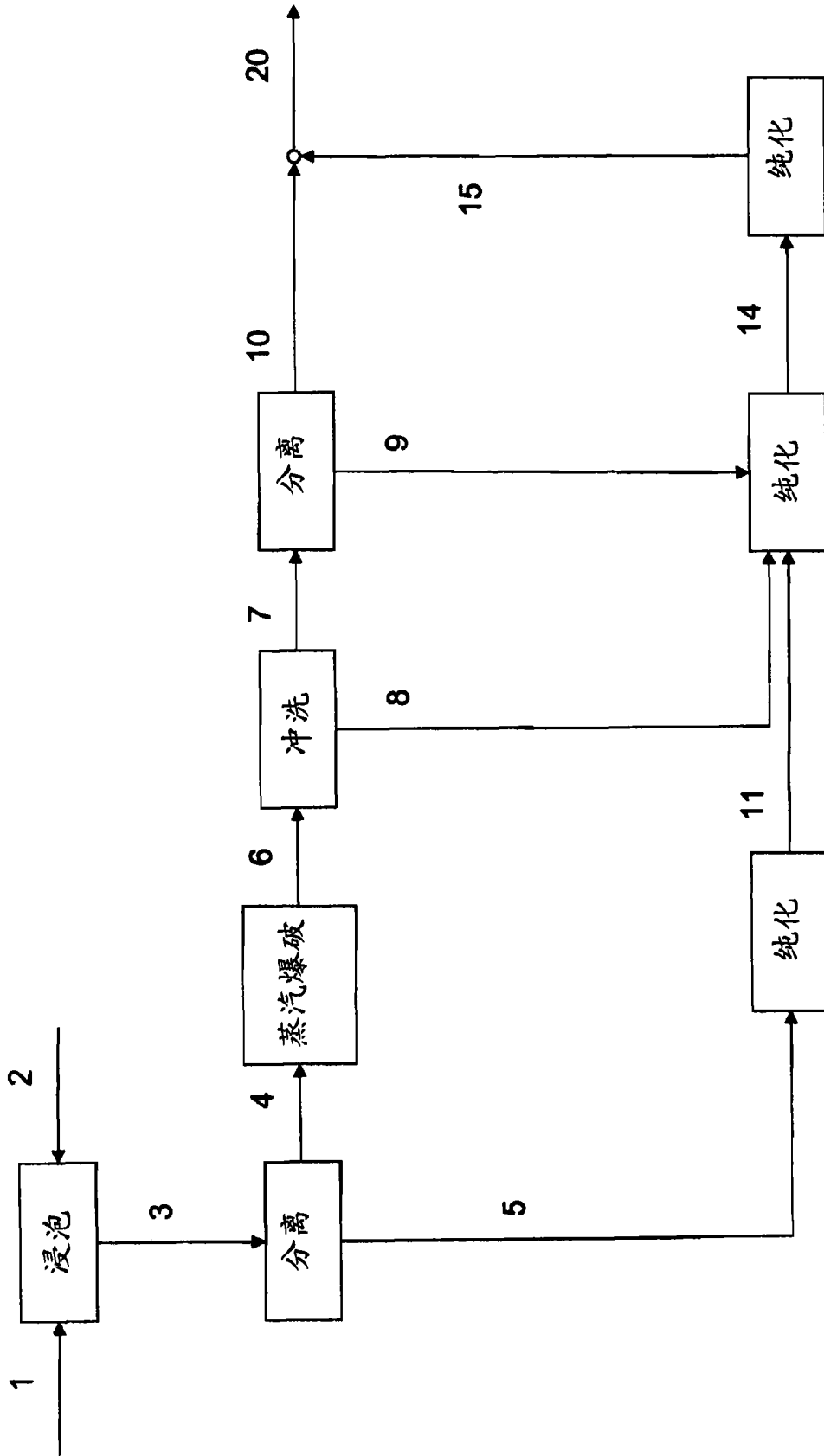


图 5

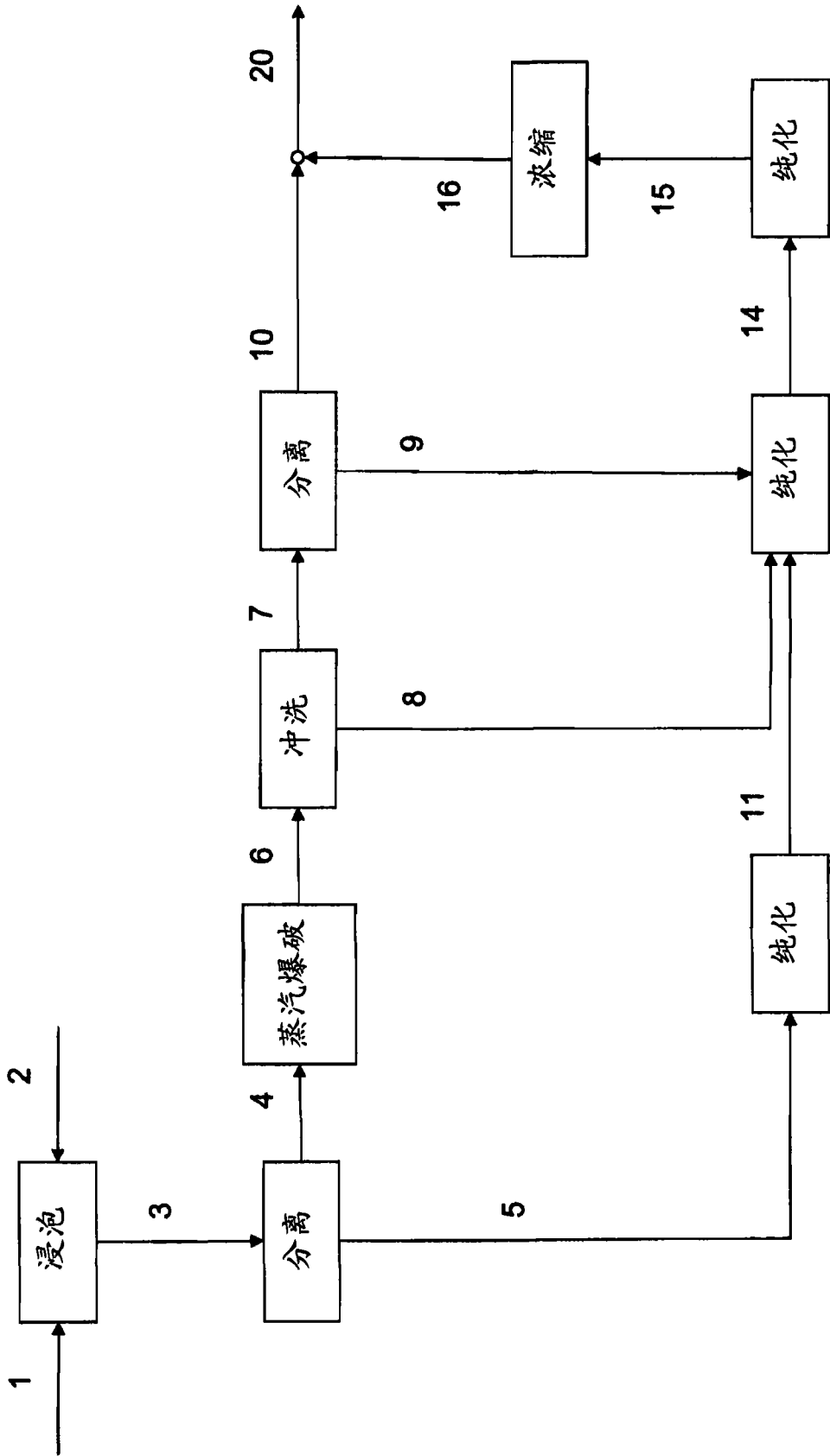


图 6

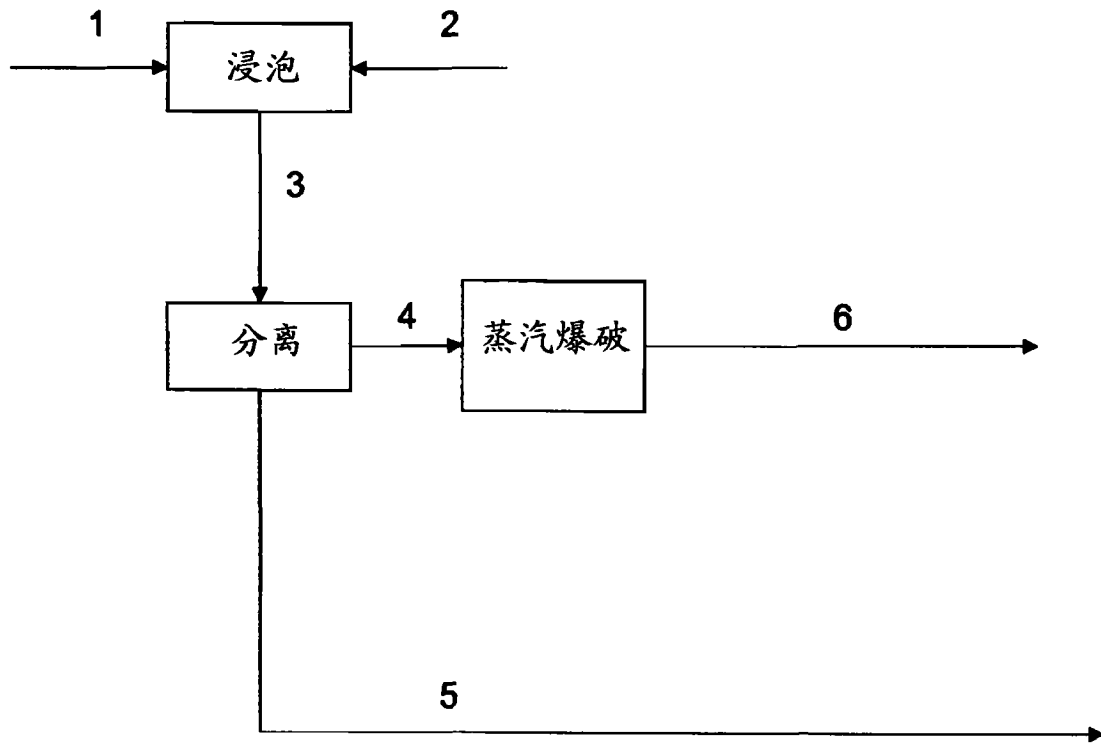


图 7

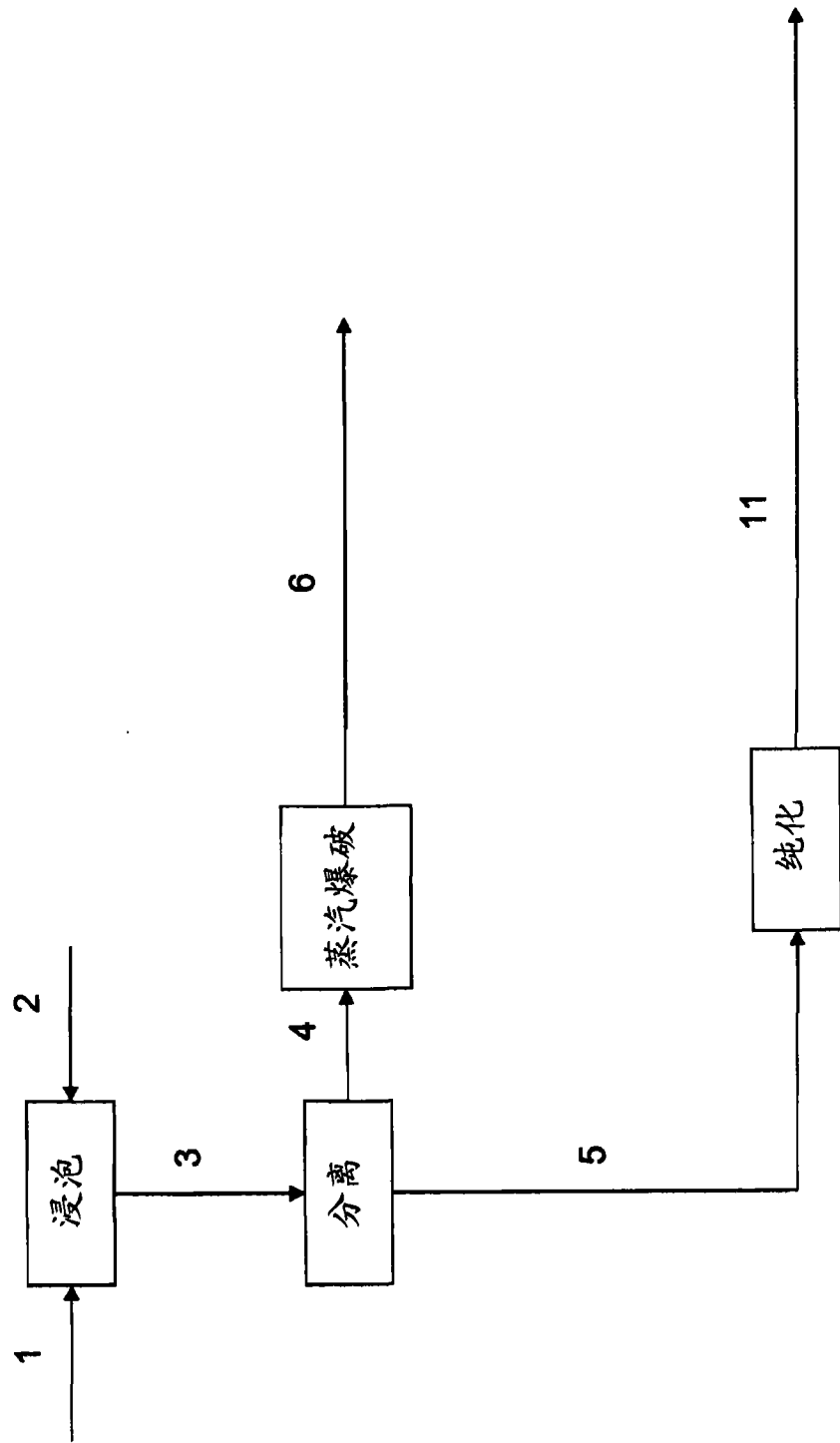


图 8

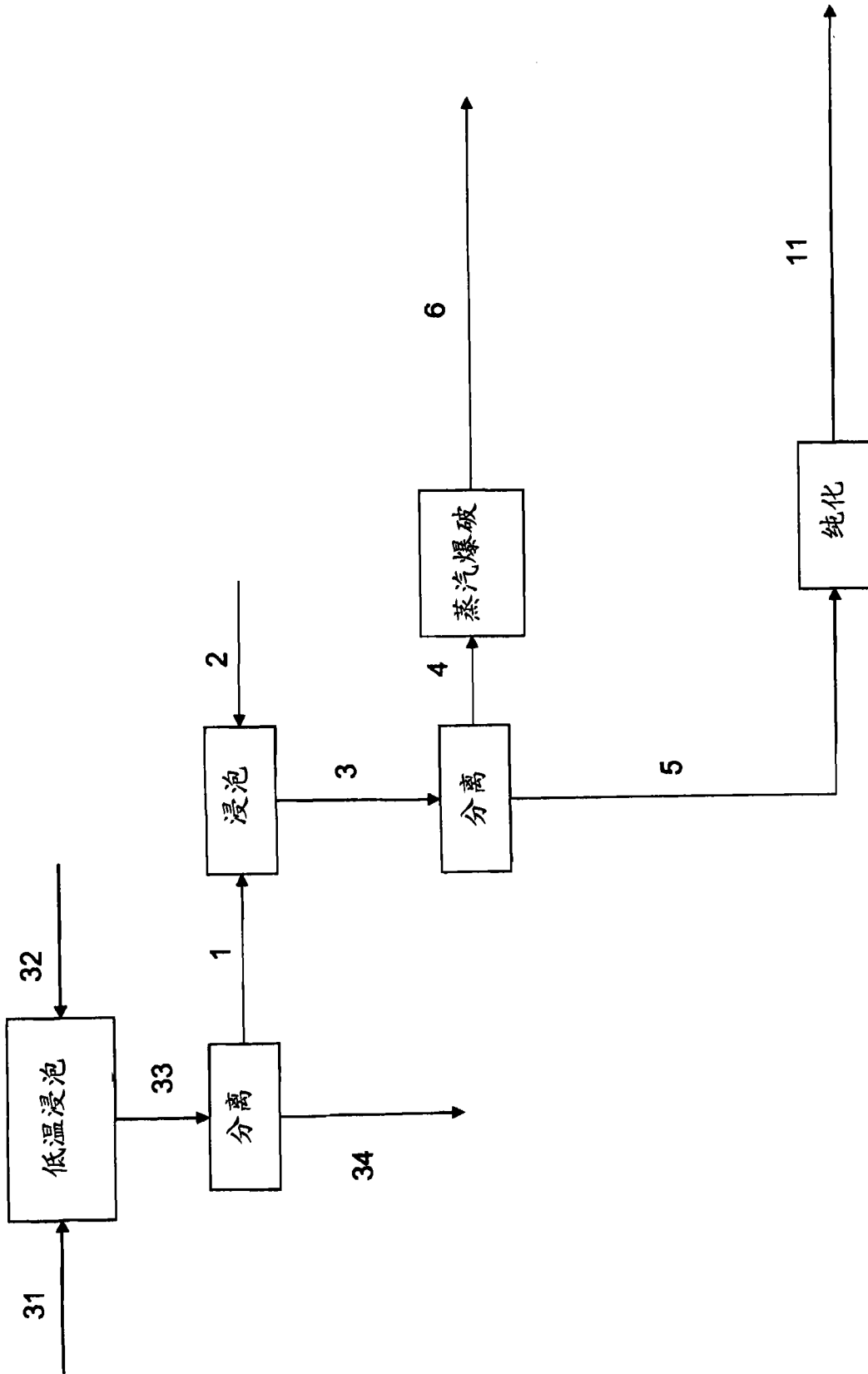


图 9