



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103228707 B

(45)授权公告日 2017.06.09

(21)申请号 201180054719.8

罗伯特·阿什莉·库珀·本森

(22)申请日 2011.11.04

雷吉斯-奥利维尔·贝内奇

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103228707 A

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

(43)申请公布日 2013.07.31

代理人 武晶晶 杨淑媛

(30)优先权数据
61/410,701 2010.11.05 US

(51)Int.Cl.
C08H 8/00(2006.01)
C12P 19/00(2006.01)
C12P 7/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.05.14

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2011/050689 2011.11.04

CA 2701407 A1,2010.10.23,
US 2002/0148575 A1,2002.10.17,
CA 2701194 A1,2010.10.23,
WO 2009/116070 A2,2009.09.24,
CN 1824379 A,2006.08.30,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/058776 EN 2012.05.10

(73)专利权人 绿源乙醇公司
地址 加拿大安大略省

审查员 薛发珍

(72)发明人 弗兰克·A·多托里

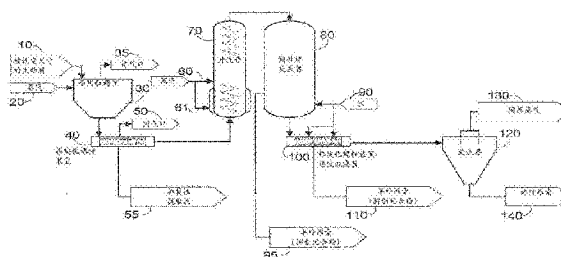
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

用于纤维素乙醇和化学品生产的蔗渣分级分离

(57)摘要

在此定义了一种用于蔗渣的连续蒸汽预处理和分级分离以便产生对酶促水解敏感的浓缩纤维素固体流的方法。通过分级分离由半纤维素的水解和降解产物组成的液体和蒸气流而回收有价值的化学品。生产了纤维素衍生的葡萄糖，用于发酵成生物燃料。回收了一种半纤维素浓缩物，这种半纤维素浓缩物可以被转化成包括乙醇的多种增值产品。



1. 一种用于分级分离甘蔗的蔗渣生物质的连续方法,该方法包括以下步骤:

a) 通过在不存在任何添加的酸的情况下,使具有至少17%的木质素含量的甘蔗的蔗渣生物质经受自水解处理来获得一种预水解的蔗渣生物质,该自水解处理包括通过在一个反应器皿中使该生物质在170℃与220℃之间的预选温度和100与322磅/平方英寸之间的预选反应压力下暴露于蒸汽持续5至90分钟之间的预选暴露时间,以便从该甘蔗的蔗渣生物质中去除所希望量的一个半纤维素部分并且将该甘蔗的蔗渣生物质的一个纤维素部分活化;并且在该预选温度和反应压力下的暴露步骤过程中,通过连续地清除在该暴露步骤过程中形成的液体冷凝物和蒸汽去除并收集一个第一液体流和一个第一蒸气流,该第一液体流含有水溶性化合物,而该第一蒸气流含有挥发性化学品;

b) 在所选择的反应压力下从该预水解的蔗渣生物质中选择性提取一个含有半纤维素的水解组分和降解组分的第二液体流作为一个半纤维素降解流;

c) 在该提取步骤之后迅速释放该预选反应压力用于使该预水解的蔗渣爆炸性减压为预处理的纤维性固体、蒸汽以及冷凝物;并且

d) 从该爆炸性减压中收集蒸汽和冷凝物用于分离和回收副产物。

2. 如权利要求1所述的方法,其中该甘蔗的蔗渣生物质具有50%至70%的含水量、并且在预处理之前被预热至100℃的温度持续最少10分钟。

3. 如权利要求2所述的方法,其中在该暴露步骤之前将预热的蔗渣生物质压缩至该暴露步骤所需要的选定压力,用于去除含有提取物的一个第三液体流。

4. 如权利要求1所述的方法,其中将来自预处理清除的该第一液体流与从该预水解的蔗渣生物质中提取的第二液体流共混。

5. 如权利要求1所述的方法,其中预选暴露时间和预选温度被选择为用来实现3.88至4.11的剧烈程度指数。

6. 如权利要求5所述的方法,其中该剧烈程度指数是4.0。

7. 如权利要求1所述的方法,其中该预选温度是在190℃与210℃之间,该预选压力是在165与260磅/平方英寸之间,并且该预选暴露时间是在7与10分钟之间。

8. 如权利要求7所述的方法,其中该预选温度是205℃,该预选压力是235磅/平方英寸,并且该预选暴露时间是8分钟。

9. 如权利要求1所述的方法,其中该蔗渣生物质在爆炸性减压之前被洗涤并且随后从溶解的半纤维素和不含木质素的低聚木糖以及其余抑制性化学品中分离出来。

10. 如权利要求9所述的方法,其中该蔗渣生物质在爆炸性减压之前在范围从100磅/平方英寸至290磅/平方英寸的蒸汽压力下被洗涤的。

11. 如权利要求1所述的方法,其中预处理的纤维性固体是用水洗涤的。

12. 如权利要求11所述的方法,其中这些洗涤的纤维性固体是通过选自下组的一种分离方法从洗涤水中分离出的,该组由以下各项组成:加压、过滤、离心以及它们的组合。

13. 如权利要求12所述的方法,其中该洗涤是逆流洗涤。

14. 如权利要求11所述的方法,其中该洗涤水是再循环的洗涤水。

用于纤维素乙醇和化学品生产的蔗渣分级分离

发明领域

[0001] 本发明总体上涉及从木质纤维素生物质生产乙醇并且特别是一种用于从甘蔗的蔗渣中提取纤维素和半纤维素的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 对高油价、供应的安全性以及全球变暖的关心使得对可再生能源的需求上升。可再生能源是从植物衍生的生物质产生的能源。可再生能源应用(如燃料乙醇)被看作是对减少化石燃料消耗的有价值的贡献。公共政策支持在很大程度上基于使用玉米作为原料的燃料乙醇工业的产生。燃料乙醇的生产有助于稳定农业收入并且减少农业补贴。然而,随着对燃料乙醇的需求增加,另外的原料(如木质纤维素生物质)也在考虑中(1-3)。

[0004] 燃料乙醇是通过淀粉衍生的糖类的发酵而产生的。蒸馏乙醇并且脱水,从而产生高辛烷值、不含水的汽油代用品。将燃料乙醇与汽油进行共混以便产生一种混合燃料,当与单独的汽油相比时,该混合燃料具有多个环境优点并且可以在自从20世纪80年代以来制造的汽油动力车辆中使用。大多数汽油动力车辆可以通过由汽油和高达10%乙醇组成的一种共混物(称为“E-10”)而行使(4-10)。

[0005] 虽然玉米在北美洲是用于生产乙醇的主要原材料,但在更温暖的地区占优势的乙醇原料是甘蔗。已经清楚的是,大规模使用用于燃料的乙醇将需要新的技术,这些技术将允许这个行业将它的原料选项扩大到包括纤维素(4-10)。

[0006] 纤维素乙醇是从木质纤维素生物质中制造的。木质纤维素生物质可以被分成四大类:(1)木材残余物(包括锯木厂和造纸厂废弃物),(2)城市废纸,(3)农业废弃物(包括玉米秸秆、玉米芯以及甘蔗蔗渣),以及(4)专用能源作物,这些作物大多数由快速长高的本质的草类组成,如柳枝稷和芒属(*Miscanthus*) (8-11)。

[0007] 木质纤维素生物质是由构成植物细胞壁的三种主要聚合物组成的:纤维素、半纤维素以及木质素。纤维素是一种D-葡萄糖的聚合物。半纤维素含有两种不同的聚合物,即木聚糖(木糖的聚合物)和葡甘露聚糖(葡萄糖和甘露糖的聚合物)。木质素是一种具有愈创木基丙烷单元和紫丁香基丙烷单元的聚合物(12-14)。

[0008] 纤维素纤维被锁在半纤维素和木质素的刚性结构中。木质素和半纤维素形成化学连接的复合物,这些复合物将水溶性半纤维素结合在一个通过木质素来粘结在一起的三维阵列中。木质素覆盖了纤维素微纤丝并且保护它们不受酶降解和化学降解的影响。这些聚合物为植物细胞壁提供了强度和抗降解性,这使木质纤维素生物质用作生物燃料生产的基质成为挑战。这些聚合物的含量或结构变化显著影响了纤维素乙醇生产的全部步骤(12-14)。

[0009] 纤维素或 β -1-4-葡聚糖是葡萄糖的线性多糖聚合物,它由纤维二糖单元组成(12, 13)。这些纤维素链通过氢键填充在微纤丝中(14)。这些纤丝通过半纤维素、不同糖类的无定形聚合物而彼此粘附并且被木质素覆盖。

[0010] 半纤维素是围绕这些纤维素纤维的物理屏障,并且保护纤维素不受降解的影响。有证据表明,含有木糖聚合物(木聚糖)的半纤维素限制了纤维素分解酶的活性,从而降低

了纤维素向葡萄糖的转化速率(11-14)。因此,为了生产可发酵糖类和乙醇,令人希望的是使一种木聚糖含量低的高反应性纤维素受到酶促水解。

[0011] 木质素是由被连接在一个三维结构中的苯基丙烷单元构建的非常复杂的分子,木质素是特别难以生物降解。木质素是植物细胞壁的最强的组分。在木质素、半纤维素以及纤维素聚合物之间存在多个化学键。有证据表明,木质素的比例越高,对化学水解和生物水解的抗性越高。木质素和一些可溶的木质素衍生物抑制酶促水解和发酵过程(14,15)。因此,令人希望的是使用一种低木质素的木质纤维素原料。

[0012] 蔗渣的木质素含量是可变的,并且基于干物质按重量计从低(10%)至高(25%)范围变动。一些蔗渣残余物的低木质素含量使得这种废弃物成为用于生产乙醇的良好生物原料,然而高木质素的蔗渣更适合用于废热发电应用,其中蔗渣被用作燃料源,同时提供用在造纸厂中的热能以及典型地被出售给消费者电网的电力。

[0013] 关于用于从纤维素生物质生产可发酵糖类的各种方法的已经公布的著作表明:在木质素含量与基于糖的聚合物的酶促水解效率之间存在一种反比关系(16)。木质纤维素微纤丝是以大纤丝的形式缔合。这种复杂的结构和木质素的存在为植物细胞壁提供了强度和抗降解性,这还使这些材料用作生产生物燃料和生物产品的基质成为挑战。因此,对于产生与催化剂(如酶)反应良好的高反应性的纤维素而言,预处理是必要的(17)。

[0014] 出于许多目的,纯化的不含纤维素和木质素的低聚木糖是有价值的。确切地说,从生物质中提取的、具有低木质素含量的反应性纤维素可以容易被水解成可发酵的糖单体,并且然后被发酵成乙醇和其他生物燃料。从半纤维素部分提取的不含木质素的低聚木糖是有价值的,并且可以容易地在用于食物和药物应用的益生元物质的制备中使用。

[0015] 预处理的最好方法和条件会变化,并且极大地取决于所使用的木质纤维素原材料的类型(18,19)。预处理配置和运行条件必须相对于该原材料中的木质纤维素聚合物的含量或结构而调整,以便达到纤维素向可发酵糖的最佳转化(11)。纤维素对木质素的比值是主要因素。要考虑的其他参数是半纤维素的含量、半纤维素的乙酰化程度、纤维素可及表面积、聚合度以及结晶度(11)。

[0016] 有效的预处理应当满足以下要求:(a)产生针对酶击的反应性纤维素纤维,(b)避免纤维素和半纤维素破坏,以及(c)避免形成可能的针对水解酶和发酵微生物的抑制剂(17-20)。

[0017] 已经研究了用于预处理木质纤维素材料以便产生反应性纤维素的若干方法。这些方法被分类为物理预处理、生物预处理以及物理化学预处理(21-22)。

[0018] 现有技术传授了物理预处理和生物预处理是不适合用于工业应用。物理方法(如研磨、照射以及挤出)是高能量需求的并且产生低等级的纤维素。同样,已知的生物处理的速率是非常低的(11,23-25)。

[0019] 组合了化学方法和物理方法两者的预处理被称为物理化学方法(26)。这些方法是处于最有效的方法之中,并且包括用于工业应用的最有希望的方法。半纤维素水解经常是几乎完全的。随着纤维素表面积增加,出现纤维素聚合度和结晶度降低。这些变化大大增加了总体的纤维素反应性。处理速率通常是迅速的(16-26)。这些预处理方法通常采用了使用酸(半纤维素水解)和碱用于木质素去除的水解技术(27-39)。

[0020] 蒸汽爆破法有充分的文件记录。已经由若干研究团队和公司在实验室和中试规模

中测试了分批和连续的方法(40-44)。在蒸汽爆破预处理中,生物质是在酸性条件下在高压和高温下(即在pH值<pH4.0下,160℃至260℃持续1分钟至20分钟)处理的(21,17-23)。突然降低该预处理的生物质的压力,使这些材料经历爆炸性减压,导致木质纤维素纤维的去纤维化(45-47)。

[0021] 蒸汽爆破预处理在溶解木质素中不是非常有效的,但它能使该木质素结构破裂并且增加纤维素对酶促水解的敏感性。蒸汽爆破预处理通常导致广泛的半纤维素分解以及在一定程度上的木糖和葡萄糖的降解(40-44)。

[0022] 蒸汽爆破预处理已经被成功地应用于宽范围的木质纤维素生物质。乙酸、硫酸或二氧化硫是最常使用的催化剂(40-44)。经过稀酸或二氧化硫催化的蒸汽爆破预处理是指使用0.1%-1.0%稀硫酸或0.5%-4.0%二氧化硫(45-47)。

[0023] 在酸催化的预处理方法中,催化剂必须被再循环或者所获得的预水解产物流必须被稀释,以便使毒性和抑制性化合物的浓度相对于纤维素分解酶和发酵生物降低至一个可接受的水平。结果,在酶促水解步骤之前需要大量的水。这不仅导致资本设备成本(罐贮费用)增加,而且通过限制最终乙醇滴度(由于施加给生物质预水解产物流的稀释因子)而导致运行成本增加,然后显著地增加了能量需要和蒸馏的成本(11,20,45-47)。

[0024] 在自水解过程中,不需要添加酸来达到低于4.0的pH值。在分解乙酰化半纤维素过程中释放乙酸,这是由蒸煮阶段过程中施加于生物质的高压蒸汽引起的。半纤维素乙酰化的程度在不同的生物质来源之间是可变的(11,41,48)。蔗渣的半纤维素含量高。许多半纤维素是乙酰化的,这意味着在预处理过程中发生的半纤维素的分解和增溶导致了乙酸的形成。

[0025] 乙酸的存在减少了对酸催化剂的需要,这有益于该预处理方法和因而发生的下游加工。然而,乙酸是水解和葡萄糖发酵过程两者的强有力的抑制剂。乙酸保留在预处理的生物质中,并且贯穿至水解和发酵步骤。一种包括在pH值<pH4.0下进行的预处理步骤使半纤维素增溶最大化的方法是所希望的。然而,在蒸汽预处理之后,必须去除乙酸和预处理降解产物以便增强在酶促水解步骤中纤维素的可消化性,并且在发酵步骤中使葡萄糖能够向乙醇更迅速和完全的转化。

[0026] 木质纤维素生物质的预处理预计为单一的、最昂贵的加工步骤,代表了大约20%的总成本。木质纤维素生物质预处理的资本密集是一个问题(49)。因此,一种用于将木质纤维素生物质有效分级分离成多个流的方法是所希望的,这些流(i)含有增值的化合物并且(ii)可以显著地改进生物燃料生产设施的总体经济情况。

[0027] 低聚木糖(由木糖单元构成的非可消化的糖低聚物)的日益增长的商业重要性是基于它们的有益健康特性;特别是益生元活性,并且使它们成为高增值生物产品的良好候选物。来自各种农业残余物水解的低聚木糖混合物展现出类似于商业上可获得的低聚木糖产品的极大益生元潜力(50-52)。

[0028] 如从已知途径的以上论述中清楚的是,提高总乙醇产率并且减少酶使用或水解时间通常是与运行成本增加相联系的。这些增加的成本可能超过乙醇产率增加的价值,从而致使现有方法在经济上不可接受。

[0029] 发明简述

[0030] 现在本发明的一个目的是提供一种克服以上这些缺点中的至少一个的方法。

[0031] 与其他生物质(如玉米芯)相比,蔗渣中的乙酰基含量较低加上木质素含量较高,使蔗渣更难以预处理。例如,玉米芯典型地具有基于干物质大约4.6%-5.5%浓度的乙酰基。玉米芯典型地具有基于干物质4%至7%范围内的木质素含量。这比蔗渣的木质素含量低。由于乙酰基和木质素的浓度,可以在添加没有添加酸的情况下在玉米芯中实现自水解。

[0032] 与玉米芯相比,蔗渣中的乙酰基浓度典型地是基于干物质在大约3.2%-3.5%范围内。典型地,蔗渣具有大约17%与20%之间的木质素含量,该含量高达在玉米芯中所发现的木质素含量的五倍。因为蔗渣具有比玉米芯更低含量的乙酰基和更高含量的木质素,用来预处理蔗渣的常规方法需要使用添加的无机酸来辅助水解。然而,添加无机酸是不利的,因为它催化了使纤维素更难以酶促水解的木质素的缩合。

[0033] 现在,诸位发明人出人意料地发现在蔗渣的预处理过程中,通过仔细选择导致自水解预处理的处理条件可以完全避免使用无机酸。鉴于蔗渣中相对较低含量的乙酰基和较高含量的木质素,这是出人意料和意外的。具体地说,诸位发明人出人意料地发现通过控制温度、压力以及处理时间的条件,可以实现蔗渣生物质的有效预处理而不需要添加酸。诸位发明人进一步发现,可以通过在预处理步骤过程中严密控制这些处理条件来减少在所获得的预水解产物中的乙酸的量。具体地说,诸位发明人已经意外地发现了产生足够乙酸的温度、压力以及处理时间的条件,以便通过自水解过程预处理该蔗渣生物质,而同时将预水解产物中的乙酸含量限制到不会引起在下游发酵过程中的任何显著延迟的水平。

[0034] 诸位发明人还发现纤维素分解酶的催化活性明确地被半纤维素的可溶形式(可溶性低聚木糖和木糖)抑制。在蔗渣预处理过程中释放的、保留在预处理的生物质中并且贯穿至水解和发酵步骤的半纤维素分解的产物可以负面影响纤维素向葡萄糖的酶转化。

[0035] 因此,描述了一种用于甘蔗蔗渣的连续蒸汽爆破预处理的方法,其中不添加无机酸并且控制了在该预处理步骤中所释放的乙酸量,以便使该蒸汽爆破步骤的效率最大化。

[0036] 提供了足够的停留时间以确保半纤维素的适当分解/水解以及纤维素部分的活化。

[0037] 在退出预处理反应器之前,在压力下提取蒸汽爆破预处理的蔗渣纤维。使用最少量的水作为洗脱剂以便去除水溶性半纤维素和纤维素降解产物,如木糖、低聚木糖、呋喃、脂肪酸、固醇、酯、醚以及乙酸。

[0038] 诸位发明人已经发现,完全去除这些抑制性化合物是实现最经济上可行的预处理方法既不需要也不希望的。诸位发明人已经鉴定了用于去除抑制性化合物的窄范围的提取条件,其中半纤维素和半纤维素水解产物和降解产物以及其他抑制剂仍然存在,但被降低至它们对这些酶具有大大降低的抑制作用的水平。另外,生物质的分级分离还提供了一定经济量的有价值的半纤维素。用较低体积的洗脱剂和稀释水平来实现提取,使该方法更有成本效益。实际上,提取成本显著小于所实现的乙醇产率增加、酶用量较低、以及加工时间减少的价值。当与理想的预处理温度、时间以及杂质清除相组合时,实现了蔗渣向可发酵糖转化的经济方法。

[0039] 我们的新方法的一个另外重要的特征是连续提取来自预处理方法的一种液体清除物。这种清除物通过使糠醛的形成最小化而增加从单体糖类回收半纤维素,这些单体糖类是在预处理过程中释放的。将来自该预处理系统的液体清除物与所提取的半纤维素合并。提取通常是指用或不用添加或利用洗脱剂(稀释步骤)从纤维中去除液体部分的单步骤

或多步骤方法。典型地,通过使用一个机械加压装置(如一个模块化螺杆装置)来增强提取。可以将该洗脱剂再循环以便增加它的使用经济或作为一个例子它被例如在已知的逆流洗涤方法中使用。随后,将蒸汽处理的半纤维素生物质中的液化组分以及溶解的组分从这些纤维性固体中去除。通常,这去除了大多数溶解化合物、洗涤水,洗涤水主要由对下游水解和发酵步骤为抑制性的半纤维素水解产物和降解产物组成。

[0040] 该提取系统通常使用了这样一种装置,该装置采用机械压榨或其他手段使固体从液体分离或使空气从固体分离。这可以在如上所述的压力下完成和/或在大气压下用若干不同类型的机器来完成,这些机器的详情对于本发明并不是重要的。

[0041] 将含有低聚木糖部分的提取物流与来自预处理系统的液体清除物合并。收集合并的流并且浓缩至所希望的干燥度,用于进一步应用。对于生产具有适合用于药物、食物和饲料、以及农业应用的纯度的低聚木糖,一个最终的精制步骤是需要的。可以应用真空蒸发以便增加浓度,并且同时去除挥发性化合物如乙酸和香精或它们的前体。已经由本领域的技术人员提出溶剂提取、吸附以及离子交换沉淀。

[0042] 优选地,要保持水溶性组分(低聚木糖部分)的去除与添加的洗涤/洗脱剂的量最小化的需要之间的平衡。所希望的是使水的使用最小化,因为为了低聚木糖部分的最后使用必须将它浓缩,这需要设备和能量,这两者都必须被最小化。

[0043] 另外,乙醇生产的经济情况需要将来自该方法的所有副产物流的价值最大化。作为一个例子,乙酸可以被回收作为工业化学品而出售。同样,低聚木糖(由木糖单元构成的非可消化的糖低聚物)具有有益的健康特性;特别是它们的益生元活性。这使它们成为高增值生物产品的良好候选物。

[0044] 在该新方法中,加压活化的纤维素通过迅速释放该压力而突然进入一个旋流器中,以便确保使预处理的蔗渣爆炸性减压成纤维性固体和蒸汽。这打开了这些纤维以便增加对酶的可及性。具有低残余水平的半纤维素的纯化的纤维素可以被送至水解和发酵阶段。

[0045] 在一个方面,本发明提供了一种用于分级分离甘蔗蔗渣生物质的连续方法,该方法包括以下步骤:a)通过在不添加酸的情况下使蔗渣生物质在170°C与220°C之间的预选温度和100与322磅/平方英寸之间的预选反应压力下暴露于蒸汽持续5至90分钟之间的预选暴露时间使蔗渣生物质经自水解处理,以便从蔗渣生物质中去除所希望量的一个半纤维素部分并且使蔗渣生物质的一个纤维素部分活化,从而获得一种预水解的蔗渣生物质;并且在暴露步骤过程中,在该预选温度和反应压力下i)连续清除所形成的液体冷凝物和蒸汽以便去除并收集一个第一液体流和一个第一蒸气流,该第一液体流包括水溶性化合物,而该第一蒸气流包括挥发性化学品;b)在预选反应压力下,从含有半纤维素水解组分和降解组分的该预水解的蔗渣生物质进行选择提取;c)在该提取步骤之后,迅速释放该预选反应压力用于使该预水解的蔗渣爆炸性减压为预处理的纤维性固体、蒸汽以及冷凝物;并且d)从该爆炸性减压中收集该蒸汽和冷凝物用于分离和回收副产物。

[0046] 优选地,蔗渣生物质具有50%至70%的含水量、并且在预处理之前被预热至大约100°C的温度持续最少大约10分钟。

[0047] 更优选地,该含水量是70%。

[0048] 本新方法的一个另外的特征是通过在预处理之前添加一个机械挤压步骤而在预

处理之前去除毒性化合物,通过去除在生物质中所发现的提取物来改进发酵。优选地,从大气压至预处理所要求的选定压力对该预热的蔗渣进行挤压同时去除多种提取物的一个流。

[0049] 优选地,将来自该预处理清除流的液体与从该预水解的蔗渣生物质中提取的液体进行共混。

[0050] 优选地,将该预选暴露时间和预选温度选择为用于实现3.88至4.11的剧烈程度指数。更优选地,该剧烈程度指数是4.0。优选地,该预选温度是在190°C与210°C之间,该预选压力是在165与260磅/平方英寸之间,并且该预选暴露时间是在7与10分钟之间。更优选地,该预选温度是大约205°C,该预选压力是大约235磅/平方英寸,并且该预选暴露时间是大约8分钟。

[0051] 优选地,该蔗渣生物质在爆炸性减压之前被洗涤并且随后从溶解的半纤维素和不含木质素的低聚木糖以及其余抑制性化学品中分离出来。

[0052] 优选地,该蔗渣生物质在爆炸性减压步骤之前在范围从100磅/平方英寸至290磅/平方英寸的蒸汽压力下被洗涤的。优选地,预处理的纤维性固体是用水洗涤的。

[0053] 优选地,这些洗涤的纤维性固体是通过选自下组的一种分离方法从洗涤水中分离出的,该组由以下各项组成:加压、过滤、离心以及它们的组合。优选地,该洗涤是逆流洗涤。该洗涤水优选地是再循环的洗涤水。

[0054] 附图简要说明

[0055] 在阅读详细说明并且参考附图后,本发明的其他目的和优点将变得清楚,其中:

[0056] 图1显示了在实例中所提出的连续预处理单元的一个流程图。

[0057] 图2显示了经过蔗渣的分级分离而产生的纤维素和半纤维素的总回收百分比。

[0058] 图3展示了来自蔗渣的预处理的纤维素对酶促水解(纤维素向葡萄糖转化)的敏感性和水解的纤维素的可发酵性(葡萄糖向乙醇转化)。

[0059] 表1显示了针对蔗渣生物质的12%稠度的蔗渣水解产物在不同的消化水平与剧烈程度指数下纤维素向葡萄糖的转化时间。

[0060] 在50°C、pH5.0以及0.4%酶载量下进行水解。

[0061] 在中试规模(每天500kg)下进行蔗渣的预处理。在12%稠度、50°C、pH5.0以及0.4%酶载量下进行蔗渣预水解产物的250升水解。在33°C、pH5.3下,使用一种工业级C6-发酵酵母进行蔗渣水解产物的发酵。

[0062] 使用液氨(30%)来进行水解和发酵的pH调整。灰色圆圈指示葡萄糖浓度。黑色方块指示乙醇浓度。

[0063] 优选实施方式的详细说明

[0064] 在详细解释本发明之前,应当理解的是本发明不限于在此包含的这些优选实施例。本发明能够在其他的实施例中并且以各种各样的方式实践或进行。应当理解的是,在此所采用的短语或术语是出于说明而不是限制的目的。

[0065] 在这些附图中所使用的缩写具有以下含义:

[0066] °C,摄氏度温度

[0067] ms,毫秒

[0068] DM,干物质

[0069] SI,剧烈程度指数

[0070] 甘蔗蔗渣的预处理

[0071] 本发明是一种用于将来自蔗渣的木质纤维素生物质分级分离为两大组分(确切地说是一种富含纤维素的玉米芯纤维和一种富含低聚木糖的溶液)的新方法。出于许多目的,该富含纤维素的组分是有价值的。确切地说,它可以比在以前的方法中更容易地被水解成葡萄糖,进而可以更容易被发酵成乙醇或其他生物燃料。

[0072] 本发明的一个优选方面是一种用于预处理蔗渣的连续方法,产生高反应性的纤维素预水解产物,该预水解产物具有降低含量的对纤维素水解和葡萄糖发酵有抑制作用的化合物。

[0073] 本发明的另一个优选方面是一种用于预处理蔗渣以便产生不含木质素的低聚木糖溶液的方法,该溶液具有大于4的低聚木糖对来自半纤维素降解的乙酸和挥发性化合物的比值。

[0074] 本发明的优选方法包括对地面、预热的蔗渣纤维进行预蒸以便添加水分并且去除空气的步骤。在这之后是去除一定量的毒性提取物的一个加压挤压步骤。然后,在不使用无机酸催化剂的情况下,在170°C至220°C、在100至322磅/平方英寸下,对该预蒸的、挤压的生物质进行预处理持续5至90分钟。该预处理优选地包括连续清除挥发性的和液体化合物。该暴露步骤优选地将该生物质蒸汽处理直到针对3.8SI至4.1的剧烈程度指数的一个温度和保持时间,该剧烈程度指数是根据如下方程计算的:

[0075] 剧烈程度指数 = $\text{Log} \times \text{Exp} \{ (\text{温度}^{\circ}\text{C} - 100) / 14.75 \} \times \text{保留时间} (\text{min})$ 。

[0076] 该暴露步骤最优地具有4.0的剧烈程度指数。

[0077] 将蔗渣暴露于4.0的剧烈程度指数导致3.5至4.0的最终pH。

[0078] 该方法还包括在压力下用/或不用洗脱剂添加来提取蒸汽处理的纤维,以便去除水溶性半纤维素、酸类以及半纤维素和纤维素降解产物。作为一个选项,可以在预处理之后或在预处理过程中和之后两者情况下提取这些抑制剂。从纤维中提取水溶性生物质优选地生成基于4%至10%的木糖的糖类,这些糖类由保留在预水解的纤维中的单体和低聚糖组成。

[0079] 将富含半纤维素的提取物与来自预处理的液体清除物合并,该液体清除物包含在压力下提取的另外量的半纤维素。

[0080] 在一个旋流分离器中,将这些提取的纤维(又称为预水解产物)从气态的反应产物中分离出来、收集在该分离器的底部,然后粉碎并且稀释至所希望的稠度,并且随后被运输至酶促水解步骤。

[0081] 用水将该预水解产物稀释至10%-30%稠度,并且然后与纤维素酶反应以便产生葡萄糖。富含葡萄糖的溶液被容易地在随后的发酵步骤中利用,在该步骤中一种生物将葡萄糖转化成乙醇。

[0082] 实例

[0083] 在以下实例中,参考号是指如在图1中所示的预处理系统和过程流的特征。

[0084] 在一个连续的蒸汽枪爆破预处理系统(图1)中进行蔗渣的连续蒸汽爆破预处理。

[0085] 得到50%至70%水分的蔗渣纤维(10),并且通过一个V形的漏斗和螺旋钻(未显示)使用基于干物质每小时40kg蔗渣纤维的进料速率进料。

[0086] 在大气压下、在一个储存箱或进行预热和调节的容器(30)中用流通蒸汽(20)将蔗

渣纤维预热至95℃-100℃的温度,持续大约10-60分钟。将含水量调整至75%-80%。通过一个排气口(35)将空气和蒸汽从该进行预热和调节的容器(30)中放出。

[0087] 在一个第一模块化螺杆装置(40)中将预热的蔗渣纤维加压,以便通过一个排气口除去空气(50)和抑制性提取物(55)。然后将蔗渣纤维馈送到一根加压的升流管(70)。

[0088] 在该升流管的一个护套部分中,通过直接注入蒸汽(60)和/或间接注入蒸汽(61)将处于205℃温度的加压饱和蒸汽注入升流管(70)的上游和/或注入到其中,直到达到所希望的蒸煮压力。

[0089] 借助于一个螺旋输送机/混合器,使蔗渣纤维移动穿过该升流管(3分钟),并且排放到预处理反应器(80)中。

[0090] 在该预处理反应器(80)中、在205℃下停留5分钟之后,蔗渣纤维被连续地从该预处理反应器排放到一个第二加压模块化螺杆装置(100)中。

[0091] 在该停留时间过程中,通过清除排放控制阀(95)清除被收集在该预处理反应器底部的冷凝物和蒸煮液体。

[0092] 在预处理压力下,用水洗涤预处理的蔗渣纤维。随着纤维从该预处理反应器中排放出,添加热水(90)以便稀释该预处理的蔗渣。也沿着该加压装置(100)添加另外的热水,以便达到大约6:1的洗涤水对蔗渣的比值并且实现半纤维素的更好提取。收集提取的半纤维素溶液(110),将其与来自该液体清除物的半纤维素流合并并且浓缩至所希望的干燥度用于进一步应用。

[0093] 使这些加压的、洗涤的蔗渣纤维迅速进入一个旋流器(120)。使这些固体(即在旋流分离器底部收集的纯化的纤维素)经受进一步加工(即粉碎),并且然后用新鲜水稀释至所希望的稠度用于水解和发酵。

[0094] 将这些气态组分收集、冷凝(130)并且馈送到冷凝物罐。在一个环境控制单元(未显示)中收集和来自该蒸汽枪、该旋流分离器以及该装备的其他部件的任何气态排放物。将净化的气体从该环境控制单元中排放至大气。

[0095] 在中试规模下,使用基于干物质0.4%载量的纤维素酶和半纤维素酶的一种商用混合物来进行蔗渣预处理最佳条件的筛选。

[0096] 用4.0SI的剧烈程度指数进行的蔗渣纤维预处理导致最可消化的蔗渣预水解产物的产生。4.0的剧烈程度使达到最大理论纤维素向葡萄糖转化的50%至90%的时间最短(参见表1)。

[0097] 从连续的中试规模预处理中提取的纤维素是对酶促水解高度敏感的。使用仅0.3%载量的商用酶产品,在111小时内实现最大理论纤维素向葡萄糖转化的80%(表1)。

[0098] 在中试规模下进行从蔗渣中提取纤维素,具有98%的回收百分比(图2)。在提取的纤维素中的抑制性化合物的含量小于1%(w/w,DM)乙酸,并且在酶促水解和发酵之前或之后没有检测到呋喃类。

[0099] 在不含木质素的低聚木糖溶液中回收了呈可溶性形式的63%的进入的半纤维素,该低聚木糖溶液由来自预处理步骤的清除物和来自提取阶段的富含半纤维素的流的一种共混物组成。(图2)。回收了呈低聚物形式的85%的半纤维素糖类。

[0100] 将连续预处理的蔗渣的样品进行水解,并且在一个250升分批进料水解和发酵试验中进行发酵(图3)。这些结果与实验室规模的结果一致(表1)。当达到最大理论纤维素向

葡萄糖转化的80% (即, 仅仅使用0.3%干物质载量的商用纤维素酶产品, 水解13%稠度浆料110小时) 时, 达到54g/L葡萄糖浓度。

[0101] 该水解纤维素的可发酵性是高的。在20小时内达到2.6% (w/v) 乙醇浓度 (图3)。这等于95%的葡萄糖向乙醇转化的产率。

[0102] 使用以下分析方法, 在该方法的每个步骤中进行生物质样品分析:

[0103] 干物质: 通过在130°C下将固体 (1g至2g) 和液体 (5g至10g) 样品孵育16h至24h的时间进行DM测定。

[0104] HPLC分析: 通过高效液相色谱分析 (HPLC) 来进行液体样品和浆料中的可溶性产品的定量。所使用的HPLC系统是装备有来自伯乐公司 (BioRad) 的阳离子交换柱HPX87H、折射率检测器以及等度泵 (isocratic pump) 的安捷伦1200系列。将样品 (即液体、浆料以及悬浮液中的固体) 离心、过滤并且使用0.02N硫酸 (也被用作洗脱液) 稀释。

[0105] 目标分子是糖单体 (如葡萄糖和木糖) 以及乙醇、毒性化合物 (如不同的羧酸类, 即乙酸、琥珀酸以及乳酸) 以及碳水化合物的降解产物 (如HMF和糠醛)。还测量了发酵副产物 (如甘油) 的浓度。

[0106] 由一个外部实验室 (DairyOne) 进行样品的元素分析和湿化学分析 (木质素、蛋白质、脂肪、灰分、非纤维碳水化合物)。内部对照 (即具有已知组成的样品和重复样品) 被包括在送去用于分析的一系列样品中。

[0107] 使用一种改良的TAPPI方法T249和来自安捷伦的GC7890A来进行样品的碳水化合物组成分析, 该GC7890A装备有来自安捷伦的柱DB225。简单地说, 从碱化 (alkination) 步骤开始改良该方法。代替使用氢氧化钡 (如TAPPI方法所需要的), 使用了氢氧化铵。通过使用一种催化剂 (1-甲基咪唑) 和比TAPPI方法T249所需要的体积更大的乙酸酐来改变乙酰化步骤。

[0108] 表1

[0109]

| | | | | | | | | | | |
|---------|-------------|-----------|------------|----------|------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 转化 | 剧烈程度指数 (SI) | 3.35 * | 3.55 ** | 3.6 4 | 3.79 | 3.8 5 | 3.9 9 | 4.0 8 | 4.2 9 | 4.5 6 |
| 时间 (小时) | 温度 (°C) | 190 | 190 | 200 | 205 | 20 | 205 | 215 | 21 | 21 |
| | 时间 (分钟) | 5 | 8 | 5 | 5 | 8 | 8 | 5 | 8 | 15 |
| 转化 | 50 | > 200 | > 200 | 56 | 35 | 30 | 25 | 32 | 38 | 48 |
| 转化 | 60 | > | > | 110 | 62 | 52 | 44 | 55 | 58 | 61 |

[0110]

| | | | | | | | | | | |
|-----|----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|----|----|
| | | 200 | 200 | | | | | | | |
| | | > | > | > | | | | | | |
| (%) | 70 | 200 | 200 | 200 | 118 | 84 | 66 | 88 | 84 | 90 |
| | | > | > | > | >20 | 17 | | | 14 | 15 |
| | 80 | 200 | 200 | 200 | 0 | 8 | 111 | 126 | 0 | 7 |
| | | | | | | > | | | > | > |
| | | > | > | > | > | 20 | | > | 20 | 20 |
| | 90 | 200 | 200 | 200 | 200 | 0 | 200 | 200 | 0 | 0 |

[0111] * 在100小时内达到20%转化

[0112] ** 在100小时内达到30%转化

[0113] 参考文献

[0114] (1) Shapouri H等人(1995),“美国农业部报告(USDAReport) 721.评估玉米乙醇的净能量平衡”(Estimating the net energy balance of corn ethanol)。

[0115] (2) Shapouri H等人(2002),“美国农业部报告(USDAReport) 813.玉米乙醇的能量平衡:更新版”(The Energy Balance of corn ethanol:an update)。

[0116] (3) Chow J等人(2003)《科学》(Science),302,1528-1531,“能量资源和全球发展”(Energy resources and global development)。

[0117] (4) Wald ML,Barrionuevo A(2007)《纽约时报》(New York Times),4月7日,“能源挑战:重新推动乙醇而不是玉米”(The Energy challenge:A Renewed push for ethanol, without the corn)。

[0118] (5) Greeg D(2008)《生物循环》(Biocycle),49,11-47,“使纤维素乙醇商品化”(Commercializing cellulo sic ethanol)。

[0119] (6) Hill J等人(2006),《美国国家科学院院刊》(Proe.Natl.Acad.Sci.USA),103,11206-11210,“生物柴油和乙醇生物燃料的环境、经济以及能源成本和利益”(Environmental,economic,and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels)。

[0120] (7) Farrell AE等人(2006)《科学》,311,506-508,“乙醇可以有助于能源和环境目标”(Ethanol can contribute to energy and environmental goals)。

[0121] (8) Somerville C(2007)《当代生物学》(Current biology),17,115-119,“生物燃料”(Biofuels)。

[0122] (9) Schuetzle D等人(2007)西部州长协会(Western Governors'Association),“来自生物质的乙醇燃料-生产技术评定”(Alcohol fuels from biomass-Assessment of production technologies)。

[0123] (10) Chum L,Overend R(2002)《燃料过程技术》(Fuel Processing technology),71,187-195,“生物质和可再生燃料”(Biomass and renewable fuels)。

[0124] (11) Wyman CE(1996)Taylor&Francis:美国华盛顿特区(Washington DC, USA),“生物乙醇手册:生产和利用”(Handbook on bioethanol:production and utilization)。

[0125] (12) Delmer DP,Amor Y(1995)《植物细胞》(Plant Cell),7,987-1000,“纤维素生

物合成”(Cellulose biosynthesis)。

[0126] (13) Morohoshi N(1991),《木材和纤维素化学》(In Wood and cellulosic chemistry);Hon,D.N.S,Shiraishi,N.,编著;Marcel Dekker公司:美国纽约(Marcel Dekker,Inc.:New York,USA),“木材及其组分的化学表征”(Chemical characterization of wood and its components)。

[0127] (14) Ha MA等人(1998),《植物杂志》(Plant J).1998,16,183-190,“纤维素微纤丝中的精细结构:来自洋葱和温柏的NMR证明”(Fine structure in cellulose microfibrils:NMR evidence from onion and quince)。

[0128] (15) Palmqvist E,Hahn-Hägerdal B(2000),《生物资源技术》(Bioresource Technol.),74,25-33,“木质纤维素水解产物的发酵.II:抑制剂和抑制机制”(Fermentation of lignocellulosic hydrolysates II:Inhibitors and mechanisms of inhibition)。

[0129] (16) De Vrije T等人(2002),《国际氢能杂志》(International journal of hydrogen energy),27,1381-1390,“通过埃氏热袍菌预处理芒属用于氢气生产”(Pretreatment of miscanthus for hydrogen production by thermotoga elfii)。

[0130] (17) Galbe M,Zacchi G(2002),《应用微生物生物技术》(Appl Microbiol Biotechnol)59618-628,“从软木生产乙醇的综述”(A review of the production of ethanol from softwood)。

[0131] (18) Torget R等人(1991),《生物资源技术》(Bioresource Technol.),35,239-246,“硬木树皮的稀硫酸预处理”(Dilute sulfuric acid pretreatment of hardwood bark)。

[0132] (19) Donghai S等人(2006),《中国化学工程杂志》(Chinese J.Chem.Eng.),14,796-801,“不同预处理方式对玉米叶和玉米秆的酶可消化性的影响”(Effects of different pretreatment modes on the enzymatic digestibility of corn leaf and corn stalk)。

[0133] (20) Sun Y,Cheng J(2002),《生物资源技术》(Bioresources Technol.),83,1-11,“用于乙醇生产的木质纤维素材料的水解:综述”(Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production:A review)。

[0134] (21) McMillan JD,(1994),“酶性转化生物质用于燃料生产”(In Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production);Himmel,M.E.,Baker,J.O.,Overend,R.P.,编著;ACS:美国华盛顿特区(Washington DC,USA),1994;第292-324页,“木质纤维素生物质的预处理”(Pretreatment of lignocellulosic biomass)。

[0135] (22) Fan L等人(1982),《生物化学工程/生物技术进展》(Adv.Biochem.Eng.Biotechnol.),23,158-183,“木质纤维素的性质及其用于酶促水解的预处理”(The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis)。

[0136] (23) Mosier N等人(2005),《生物资源技术》(Bioresources Technol),96,673-686,“用于预处理木质纤维素生物质的有希望的技术的特征”(Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass)。

- [0137] (24) Henley RG等人(1980),《酶微生物技术》(Enzyme Microb.Tech.),2,206-208,“在膜反应器中的纤维素的酶解糖化”(Enzymatic saccharification of cellulose in membrane reactors)。
- [0138] (25) Berlin A等人(2006),《生物技术杂志》,125,198-209,“通过软木木质素制剂抑制纤维素酶、木聚糖酶以及 β -葡糖苷酶活性”(Inhibition of cellulase,xylanase and beta-glucosidase activities by softwood lignin preparations)。
- [0139] (26) Chandra R等人(2007),《生物化学工程/生物技术进展》(Adv.Biochem.Eng.Biotechnol),108,67-93,“基质预处理:有效酶促水解木质纤维素的关键”(Substrate pretreatment:The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics)。
- [0140] (27) Kassim EA,El-Shahed AS(1986),《农业废弃物》(Agr.Wastes),17, 229-233,“某些纤维素材料的酶促水解和化学水解”(Enzymatic and chemical hydrolysis of certain cellulosic materials)。
- [0141] (28) Xu Z等人(2007),《生物质生物工程》(Biomass Bioenerg).2007,
- [0142] 31,162-167,“预处理的大豆秸秆的酶促水解”(Enzymatic hydrolysis of pretreated soybean straw)。
- [0143] (29) Vaccarino C等人(1987),《生物废弃物》(Biol.Waste),20,79-88,“ SO_2NaOH 和 Na_2CO_3 预处理对葡萄渣的可降解性和纤维素酶可消化性的影响”(Effect of SO_2NaOH and Na_2CO_3 pretreatments on the degradability and cellulase digestibility of grape marc)。
- [0144] (30) Silverstein RA等人(2007),《生物资源技术》(Bioresource Technol.),2007,98,3000-3011,“用于改进棉秆糖化的化学预处理方法的比较”(A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks)。
- [0145] (31) Zhao X等人(2007)《生物资源技术》(Bioresource Technol.),99,3729-3736,“对用于改进紫茎泽兰茎的酶可消化性的化学预处理方法的比较研究”(Comparative study on chemical pretreatment methods for improving enzymatic digestibility of crofton weed stem)。
- [0146] (32) Gaspar M等人(2007),《过程生物化学》(Process Biochem.),2007,42,1135-1139,“玉米纤维作为一种用于半纤维素和乙醇生产的原材料”(Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production)。
- [0147] (33) Saha BC,Cotta MA(2006),《生物技术进展》(Biotechnol.Progr.),22,449-453,“从碱性过氧化物预处理的酶解糖化的麦秆生产乙醇”(Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw)。
- [0148] (34) Saha BC,Cotta MA(2007),《酶微生物技术》(Enzyme Microb.Tech.),41,528-532,“将碱性过氧化物预处理的稻壳酶解糖化和发酵成乙醇”(Enzymatic saccharification and fermentation of alkaline peroxide pretreated rice hulls to ethanol)。
- [0149] (35) Mishima D等人(2006),《生物资源技术》(Bioresource Technol.)2006,97,

2166-2172, “加速在水净化方法中使用的水产大型植物生物质酶促水解的化学预处理的比较研究” (Comparative study on chemical pretreatments to accelerate enzymatic hydrolysis of aquatic macrophyte biomass used in water purification processes)。

[0150] (36) Sun XF等人(2005),《碳水化合物研究》(Carbohydr.Res.),340,97-106,“从蒸汽爆破的麦秆获得的降解的纤维素的特征”(Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw)。

[0151] (37) Alizadeh H等人(2005),《应用生物化学和生物技术》(Appl.Biochem.Biotechnol.),124,1133-41,“通过氨纤维爆破(AFEX)预处理柳枝稷”(Pretreatment of switchgrass by ammonia fiber explosion(AFEX))。

[0152] (38) Chundawat SP等人(2007),《生物技术和生物工程》(Biotechnol.Bioeng.),96,219-231,“磨碎玉米秸秆的基于粒径的分离对AFEX预处理和酶可消化性的影响”(Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility)。

[0153] (39) Eggeman T, Elander RT. (2005),《生物资源技术》(Bioresource Technol.),96,2019-2025,“预处理技术的过程和经济分析”(Process and economic analysis of pretreatment technologies)。

[0154] (40) Chum HL(1985),太阳能研究所:戈尔登,科罗拉多(Solar Energy Research Institute:Golden,Colorado),1-64,“用于纤维素的酶促水解的生物质预处理的评价”(Evaluation of pretreatments of biomass for enzymatic hydrolysis of cellulose)。

[0155] (41) Taherzadeh MJ, Karimi K(2007),《生物资源》(Bioresources),2,472-499,“用于从木质纤维素材料I获得乙醇的方法:基于酸的水解过程”(Process for ethanol from lignocellulosic materials I:Acid-based hydrolysis processes)。

[0156] (42) Ruiz E(鲁伊斯E)等人(2008),《酶微生物技术》(Enzyme Microb.Tech.),42,160-166,“用于向日葵秆的酶促水解的蒸汽爆破预处理的评价”(Evaluation of steam explosion pretreatment for enzymatic hydrolysis of sunflower stalks)。

[0157] (43) Ballesteros M等人(2004),《过程生物化学》(Process Biochem.),39,1843-1848,“通过用马克思克鲁维酵母CECT10875的同时糖化和发酵方法(SFS)从木质纤维素材料中获得乙醇”(Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SFS) with *Kluyveromyces marxianus* CECT10875)。

[0158] (44) Negro MJ等人(2003),《应用生物化学和生物技术》(Appl.Biochem.Biotechnol.),105,87-100,“增强从杨树生物质生产乙醇的水热预处理条件”(Hydrothermal pretreatment conditions to enhance ethanol production from poplar biomass)。

[0159] (45) Kurabi A等人(2005)《应用生物化学和生物技术》(Appl.Biochem.Biotechnol.),121-124,“通过新颖的和商业真菌纤维酶的蒸汽爆破的和乙醇有机溶剂预处理的花旗松的酶促水解”(Enzymatic hydrolysis of steam exploded

and ethanol organosolv-pretreated Douglas-fir by novel and commercial fungal cellulases)。

[0160] (46) Varga E 等人 (2004), 《应用生物化学和生物技术》(Appl. Biochem. Biotechnol.), 509-523, “用来增强酶可消化性的玉米秸秆的蒸汽预处理的优化”(Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance enzymatic digestibility)。

[0161] (47) Eklund R (1995), 《生物资源技术》(Bioresource Technol.), 52, 225-229, “在蒸汽预处理之前SO₂和H₂SO₄浸渍对柳木的影响”(The influence of SO₂ and H₂SO₄ impregnation of willow prior to steam pretreatment)。

[0162] (48) Yang B, Wyman CE (2004), 《生物技术和生物工程》(Biotechnol. Bioeng), 86, 88-95, “通过分批和流过预处理的木聚糖和木质素去除对玉米秸秆纤维素的酶可消化性的影响”(Effect of xylan and lignin removal by batch and flowthrough pretreatment on the enzymatic digestibility of corn stover cellulose)。

[0163] (49) Eggeman T, Elander RT. (2005), 《生物资源技术》(Bioresource Technol.), 96, 2019-2025, “预处理技术的过程和经济分析”(Process and economic analysis of pretreatment technologies)。

[0164] (50) Nabarlantz D 等人 (2007), 《碳水化合物聚合物》(Carbohydrate Polymers), 69, 20-28, “用于生产低聚木糖的农业副产物的自水解”(Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides)。

[0165] (51) Vazquez M 等人 (2006), 《工业作物和产物》(Industrial Crops and Products), 24, 152-159, “增强来自玉米芯自水解的低聚糖作为益生元食品成分潜力”(Enhancing the potential of oligosaccharides from corncob autohydrolysis as prebiotic food ingredients)。

[0166] (52) Moura P 等人 (2007) LWT, 40, 963-972, “通过双歧杆菌和乳酸菌菌株的来自玉米芯自水解的低聚木糖的体外发酵”(In vitro fermentation of xylooligosaccharides from corncobs autohydrolysis by Bifidobacterium and Lactobacillus strains)。

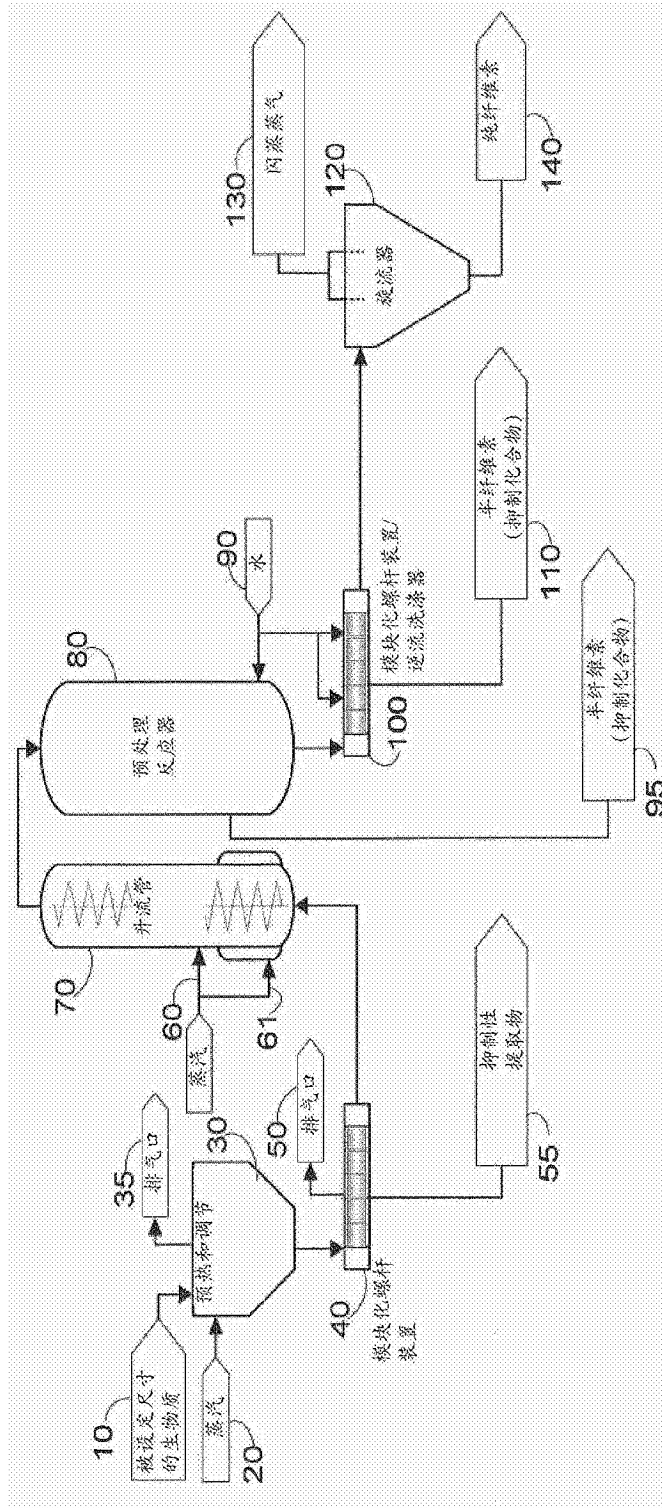


图1

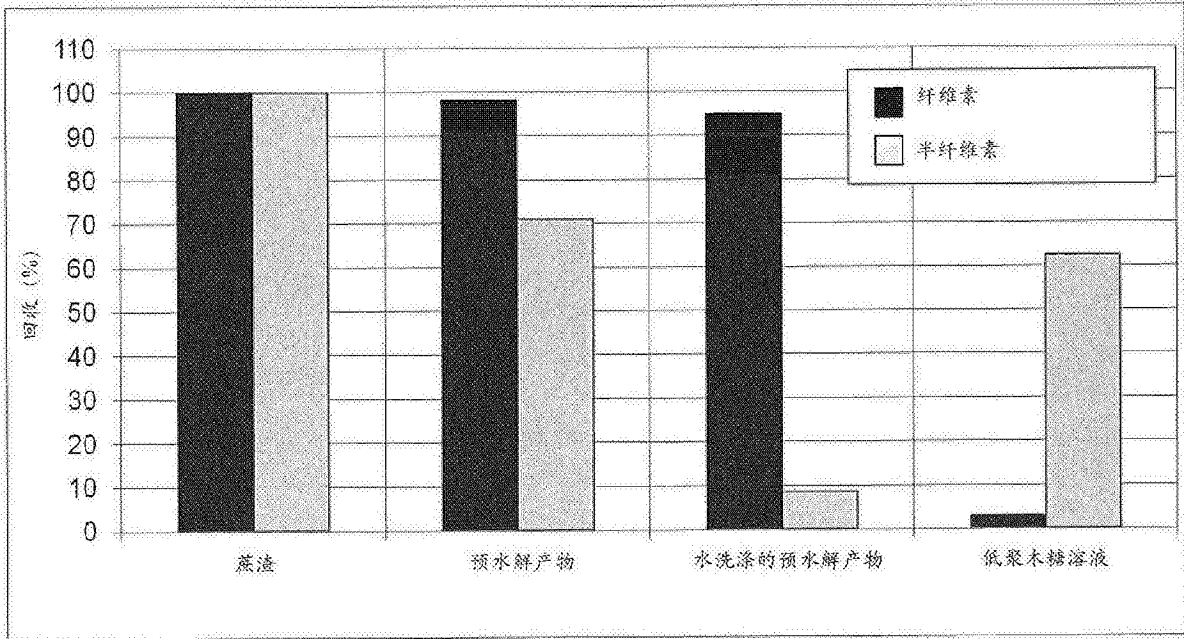


图2

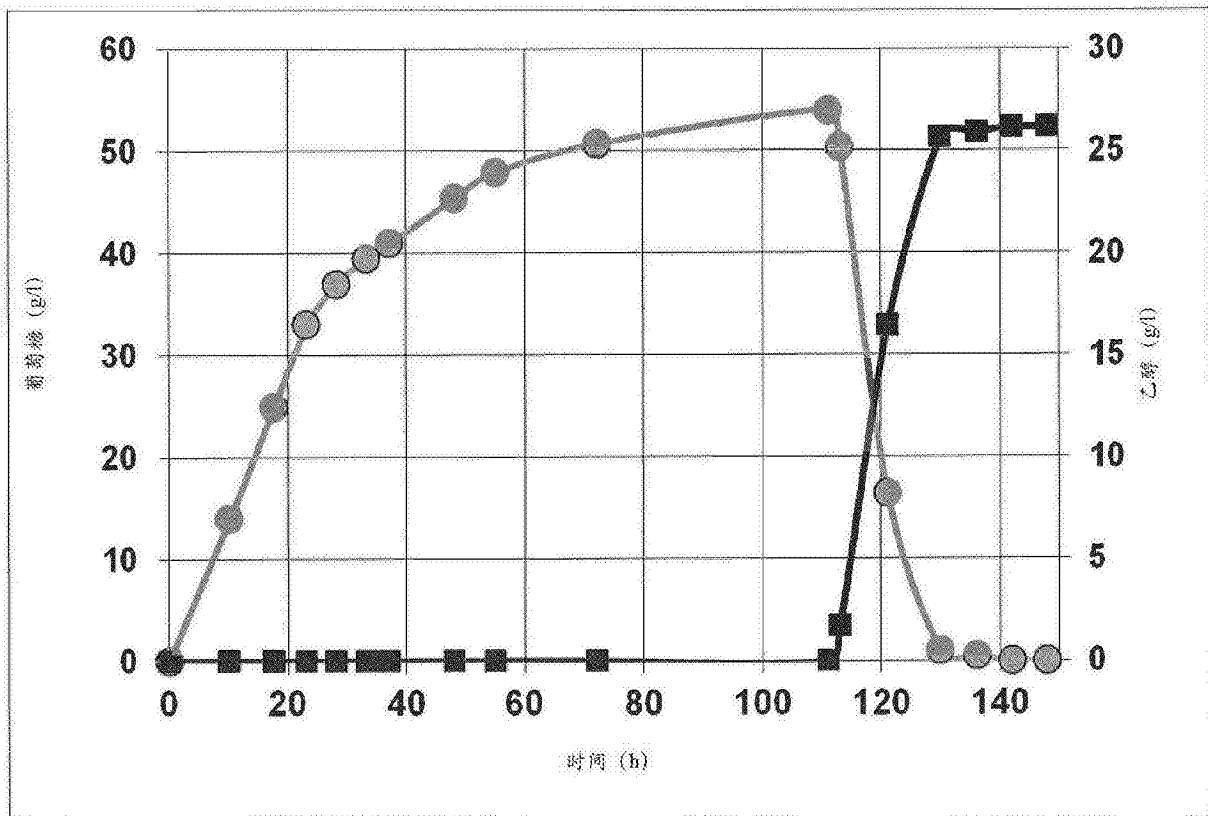


图3