



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103966877 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201310026862.7

(22)申请日 2013.01.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103966877 A

(43)申请公布日 2014.08.06

(73)专利权人 财团法人金属工业研究发展中心
地址 中国台湾高雄市

(72)发明人 洪俊宏 许富傑 李季旻

(74)专利代理机构 北京泰吉知识产权代理有限公司 11355

代理人 张雅军

(51)Int.Cl.

C12P 7/10(2006.01)

D21B 1/36(2006.01)

(56)对比文件

CN 101565725 A,2009.10.28,
CN 102666865 A,2012.09.12,
CN 102859066 A,2013.01.02,
CN 101362827 A,2009.02.11,
WO 2011/126654 A2,2011.10.13,

审查员 张其民

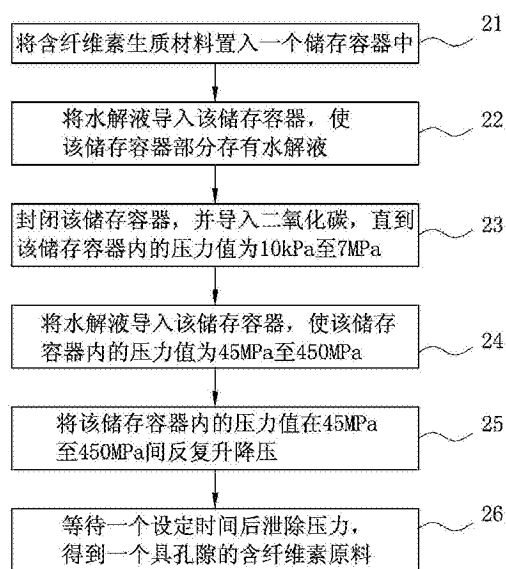
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

含纤维素生质材料处理方法

(57)摘要

一种含纤维素生质材料处理方法,依序包含以下步骤:(a)将纤维素生质材料置入一储存容器中。(b)封闭该储存容器,并导入二氧化碳,直到该储存容器内的压力值为10kPa至7MPa。(c)将水解液导入该储存容器,使该储存容器内的压力值为45MPa至450MPa。(d)等待一设定时间后泄除压力,得到一具孔隙的纤维素原料。利用水解液导入该储存容器产生高压,提高二氧化碳的溶解度,产生稀酸催化水解反应,操作温度、压力相较于现有技术都较低,降低设备成本与能源消耗。



1. 一种含纤维素生质材料处理方法,其特征在于:该处理方法依序包含以下步骤:
 - (a) 将含纤维素生质材料置入一个储存容器中;
 - (b) 封闭该储存容器,并导入二氧化碳,直到该储存容器内的压力值为10kPa至7MPa;
 - (c) 将水解液导入该储存容器,使该储存容器内的压力值为45MPa至450MPa,该水解液是水或水和醇的混合液;及
 - (d) 等待一个设定时间后泄除压力,得到一个具孔隙的含纤维素原料。
2. 根据权利要求1所述的含纤维素生质材料处理方法,其特征在于:步骤(c)中还包括一个次步骤(c-1),将该储存容器内的压力值在45MPa至450MPa间反复升降压。
3. 根据权利要求1所述的含纤维素生质材料处理方法,其特征在于:步骤(a)中该纤维素生质材料的固相物的粒径小于10mm。
4. 根据权利要求1所述的含纤维素生质材料处理方法,其特征在于:步骤(c)中同时加热,但该储存容器内的温度小于180℃,步骤(d)中的设定时间是1分钟至3小时。
5. 根据权利要求1所述的含纤维素生质材料处理方法,其特征在于:步骤(d)中泄除压力后还得到一个含糖的溶液。
6. 一种含纤维素生质材料处理方法,其特征在于:该处理方法依序包含以下步骤:
 - (a) 将含纤维素生质材料置入一个储存容器中;
 - (b) 将水解液导入该储存容器,使该储存容器部分存有水解液,该水解液是水或水和醇的混合液;
 - (c) 封闭该储存容器,并导入二氧化碳,直到该储存容器内的压力值为10kPa至7MPa;
 - (d) 将水解液导入该储存容器,使该储存容器内的压力值为45MPa至450MPa,该水解液是水或水和醇的混合液;及
 - (e) 等待一个设定时间后泄除压力,得到一个具孔隙的含纤维素原料。
7. 根据权利要求6所述的含纤维素生质材料处理方法,其特征在于:步骤(d)中还包括一个次步骤(d-1),将该储存容器内的压力值在45MPa至450MPa间反复升降压。
8. 根据权利要求6所述的含纤维素生质材料处理方法,其特征在于:步骤(d)中同时加热,但该储存容器内的温度小于180℃,步骤(e)中的设定时间是1分钟至3小时。
9. 根据权利要求6所述的含纤维素生质材料处理方法,其特征在于:步骤(e)中泄除压力后还得到一个含糖的溶液。

含纤维素生质材料处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造方法,特别是涉及一种含纤维素生质材料处理方法。

背景技术

[0002] 在油价上涨、降低二氧化碳排放压力,以及期望增加自主能源等因素的驱使下,世界各国纷纷建立政策来支持生质燃料发展,其中生质酒精在生质燃料的开发上最受注目。

[0003] 一般而言,生质酒精依原料来源能够区分为淀粉酒精、糖质酒精及纤维素酒精等三大类。以含糖作物或淀粉作物生产酒精的技术已成熟并商业化,但易产生与粮食资源竞争的问题,进而造成粮价上涨的现象。有鉴于此,若以纤维素生质物为原料产生生质酒精时,不但能够避免与人争粮的问题外,同时具备原料成本低、来源多样化及木质素能够作为发电燃料,降低对传统石化能源的需求等优点,所以纤维素酒精已被视为未来最具潜力的生质酒精生产技术。

[0004] 一般纤维素生质原料主要含有60%至80%的纤维素与半纤维素,以及15%至25%的木质素,纤维素主要是由葡萄糖单体所聚合而成,而半纤维素则是以木糖为主要单体糖类聚合而成。由于大部分发酵菌株并无法直接利用纤维素、半纤维素转化成酒精,因此必须经过糖化水解作用,将纤维素、半纤维素降解成菌株能够利用的单糖型式,才能再利用菌株进行发酵作用产生出酒精。

[0005] 酵素水解纤维素是利用微生物分泌的纤维素酶作催化剂,使纤维素水解的过程。酵素水解具有反应性高、作用性专一、反应条件温和的优点。惟天然纤维素结晶度高,又被半纤维素、木质素包围,使酵素难以接触纤维素。因此,使酵素进行纤维素水解前必须对生质纤维原料进行适当处理以提高材料孔隙率,如局部破坏纤维结构、水解半纤维素、降低纤维素结晶度、脱除木质素等手段,使纤维素酶与纤维素接触面积提高。

[0006] 如美国专利第6022419号发明案所揭示,将纤维素生质原料浸泡在pH值1至5的酸性溶液中,并配合多段温度的连续式高温(140℃至220℃),以达到提高半纤维素水解的目的。

[0007] 又如美国专利第9228177号发明案也利用多段温度的高温(约205℃)酸性溶液(pH<5)处理后,将温度骤降到140℃左右,同样能提高半纤维素水解率,更能防止单糖的降解。

[0008] 最后,美国专利第7763724号发明案利用500MPa至1000MPa超高液压,在温度60℃至80℃的条件下,使海藻纤维素液化,提高水解速度与产率。

[0009] 但上述三件专利案不管是利用高温酸性处理溶液或超高液压,由于在升温、降温上能源的消耗及高压密封的设备需求,皆使得生产上的成本提高,不利于商业上的实施,且在高温与酸性溶液的环境中,糖也会转化成抑制水解与发酵的副产物(有机酸),如呋喃,使水解的效率无法最大化。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种减少副产物产生的含纤维素生质材料处理方法。

- [0011] 本发明含纤维素生质材料处理方法,依序包含以下步骤:
- [0012] (a) 将含纤维素生质材料置入一个储存容器中。
- [0013] (b) 封闭该储存容器,并导入二氧化碳,直到该储存容器内的压力值为10kPa至7MPa。
- [0014] (c) 将水解液导入该储存容器,使该储存容器内的压力值为45MPa至450MPa。
- [0015] (d) 等待一个设定时间后泄除压力,得到一个具孔隙的含纤维素原料。
- [0016] 本发明的目的及解决其技术问题还可采用以下技术措施进一步实现。
- [0017] 较佳地,前述的含纤维素生质材料处理方法,其中步骤(c)中还包括一个次步骤(c-1),将该储存容器内的压力值在45MPa至450MPa间反复升降压。
- [0018] 较佳地,前述的含纤维素生质材料处理方法,其中步骤(a)中该纤维素生质材料的固相物的粒径小于10mm。
- [0019] 较佳地,前述的含纤维素生质材料处理方法,其中步骤(c)中使用的水解液是水或水和醇的混合液。
- [0020] 较佳地,前述的含纤维素生质材料处理方法,其中步骤(c)中同时加热,但该储存容器内的温度小于180℃。步骤(d)中的设定时间是1分钟至3小时。
- [0021] 较佳地,前述的含纤维素生质材料处理方法,其中步骤(d)中泄除压力后还得到一个含糖的溶液。
- [0022] 再者,本发明的另一目的,在于提供一种节省能源消耗的含纤维素生质材料处理方法。
- [0023] 本发明含纤维素生质材料处理方法,依序包含以下步骤。
- [0024] (a) 将含纤维素生质材料置入一个储存容器中。
- [0025] (b) 将水解液导入该储存容器,使该储存容器部分存有水解液。
- [0026] (c) 封闭该储存容器,并导入二氧化碳,直到该储存容器内的压力值为10kPa至7MPa。
- [0027] (d) 将水解液导入该储存容器,使该储存容器内的压力值为45MPa至450MPa。
- [0028] (e) 等待一个设定时间后泄除压力,得到一个具孔隙的含纤维素原料。
- [0029] 较佳地,前述的含纤维素生质材料处理方法,其中步骤(d)中还包括一个次步骤(d-1),将该储存容器内的压力值在45MPa至450MPa间反复升降压。
- [0030] 较佳地,前述的含纤维素生质材料处理方法,其中步骤(d)中同时加热,但该储存容器内的温度小于180℃。步骤(e)中的设定时间是1分钟至3小时。
- [0031] 较佳地,前述的含纤维素生质材料处理方法,其中步骤(e)中泄除压力后还得到一个含糖的溶液。
- [0032] 再者,本发明的又一目的,在于提供一种节省制造成本的含纤维素生质材料处理方法。
- [0033] 本发明含纤维素生质材料处理方法,依序包含以下步骤。
- [0034] (a) 将含纤维素生质材料置入一个储存容器中。
- [0035] (b) 封闭该储存容器,并导入水解液,直到该储存容器内的压力值为10kPa至7MPa。
- [0036] (c) 将二氧化碳导入该储存容器,使该储存容器内的压力值为45MPa至450MPa。
- [0037] (d) 等待一个设定时间后泄除压力,得到一个具孔隙的含纤维素原料。

[0038] 较佳地,前述的含纤维素生质材料处理方法,其中步骤(c)中还包括一个次步骤(c-1),将该储存容器内的压力值在45MPa至450MPa间反复升降压。

[0039] 较佳地,前述的含纤维素生质材料处理方法,其中步骤(c)中同时加热,但该储存容器内的温度小于180℃。步骤(d)中的设定时间是1分钟至3小时。

[0040] 较佳地,前述的含纤维素生质材料处理方法,其中步骤(d)中泄除压力后还得到一个含糖的溶液。

[0041] 本发明的有益效果在于:利用水解液导入该储存容器产生高压,提高二氧化碳的溶解度,产生稀酸催化水解反应,在泄压后二氧化碳会释出能避免酸液造成的副产物产生,且本发明温度、压力相较于现有技术都较低,降低设备的建置及维护成本。

附图说明

[0042] 图1是一流程图,说明本发明含纤维素生质材料处理方法的一较佳实施例;

[0043] 图2是一比较图,说明加热方式与加压方式在杀菌能耗上的比较。

具体实施方式

[0044] 下面结合附图及实施例对本发明进行详细说明。

[0045] 参阅图1,为本发明含纤维素生质材料处理方法的一较佳实施例,依序包含以下步骤。

[0046] 步骤21,将藻类、菌类或植物(如:玉米杆、稻杆、麦杆等)具有纤维素、半纤维素、木质素的呈颗粒状或浆料状的含纤维素生质材料置入一储存容器中,其中若是使用玉米杆、稻杆、麦杆等植物的根茎类材料,则需先用打碎机将材料打成颗粒,而藻类本身就是细小的颗粒状,所以不需打碎就概呈颗粒状,较佳地,所述纤维素生质材料的固相物的粒径小于10mm。

[0047] 步骤22,将水解液导入该储存容器,使该储存容器部分存有水解液。

[0048] 步骤23,封闭该储存容器,并导入二氧化碳,直到该储存容器内的压力值(配合之后实验数值的呈现,此时的压力也称为P1压力值)为10kPa至7MPa。

[0049] 步骤24,将水解液导入该储存容器,使该储存容器内的压力值为45MPa至450MPa(为配合之后实验数值的呈现,此时的压力也称为P2压力值)。此步骤24中,水解液能够是水或是水和醇的混合液。一般来说,醇对于木质素有较好的破坏能力,因此若所述颗粒状纤维素生质材料中含有木质素的成分,用水及醇的混合液在效果上较佳,若纤维素生质材料只含有纤维素或半纤维素,那只使用水就能够达到分解效果,也能够更降低成本。且步骤23或步骤24中,能够同时进行加热,但该储存容器内的温度需小于180℃。

[0050] 特别说明的是,步骤22、步骤23、步骤24就是将二氧化碳及水解液导入该储存容器中,因此在顺序上不以本实施例为限,也能够是先导入二氧化碳后再导入水解液,或是先导入水解液后再导入二氧化碳,但在本实施例中,先将部分的水解液导入该储存容器,能够减少高压的水解液导入的质量及导入时间,在制造上更省成本。

[0051] 通过水解液的导入,挤压原存在于该储存容器中的二氧化碳,让压力值达到45MPa至450MPa,并使得水解液中能溶入更多的二氧化碳,变化为稀酸(经实验此时的酸碱值约3~5),而催化纤维素生质材料水解反应的进行,使纤维素、半纤维素、木质素降解。

[0052] 步骤25,将水解液重复抽出该储存容器及灌入该储存容器,使该储存容器内的压力值在45MPa至450MPa间反复升降压,或阶梯形式的升降压,但采用的压力值不以此为限,且当压力变小时,溶入在水解液中的二氧化碳会释出,减少水解液的酸度,能避免在高温与酸性环境中副产物(有机酸,如呋喃)的产生,使水解反应不会受到抑制,水解的效率提升。需要说明的是,步骤25的反复升降压是可选择性的实施,而有反复升降压是能够让步骤26中的等待时间缩短。

[0053] 步骤26,等待一设定时间后泄除压力,得到一含糖的溶液,及一具孔隙的含纤维素原料,该含糖的溶液能作为糖液利用或之后能够再投入菌种,进行发酵作用,就能够产制出酒精,而该具孔隙的含纤维素原料在此是指在微观的条件下,生质材料中的纤维素被破坏而形成有多个孔隙的态样,使后续的酵素能容易渗入,提高后续酵素水解效率或直接食用的消化分解效率。本实施例中,该设定时间是1分钟至3小时。

[0054] 另外,本实施例中,在泄除压力时,是将水解液抽出该储存容器,此时二氧化碳也会因压力变小而从水解液中释出,而能够将二氧化碳再回收、储存,待下次制程再使用,降低制造上的成本。

[0055] 同时,本实施例采用的温度(180℃以下)、压力(45MPa至450MPa)的操作条件相较于现有的技术较低,对于设备的要求较低,能够降低购置的成本;且如图2所示,为浙江大学生物系统工程与食品科学学院的「农产品超高压加工过程能耗研究」的超高压杀菌与巴氏热杀菌加工的能耗比较,如加热至90℃的能耗约300KJ/Kg,而加压至600MPa需约100KJ/Kg(测试值),显示利用加热方式的能耗远大于利用加压方式的能耗,因此背景技术中升降温度的方式催化水解反应需消耗大量的能源,而步骤25中利用升降压力的方式消耗的能源较少,因此本实施例确实能节省能源的消耗。

[0056] 如表1所载,为发明人进行两次的实验参数,且实验结果都显示绿藻的纤维结构(细胞壁)破裂,并用斐琳试剂(Fehling's solution)测试排出的水解液,产生红褐色沉淀,确认有水解反应还原成糖。

[0057] 表1

[0058]

	实验例1	实验例2
步骤21	1200ml的储存容器置入绿藻62g(100ml)	1200ml的储存容器置入绿藻62g(100ml)
步骤22	导入800ml的水解液	导入800ml的水解液
步骤23	P1压力值5MPa	P1压力值5MPa
步骤24	P2压力值140MPa 并加热至120℃	P2压力值140MPa 不加热,温度25℃
步骤26	保持压力3小时后泄压	保持压力3小时后泄压

[0059] 所以本实施例利用二氧化碳与水解液,在高压及低温的环境下,就能够让含纤维素生质材料产生水解反应,使纤维素、半纤维素降解,且较不会产生出抑制水解、发酵反应

的副产物,提升整体的水解效率,且在制造上消耗的能源较少,相对地减少成本,更提升市场上的竞争力。

[0060] 综上所述,本发明含纤维素生质材料处理方法,配合二氧化碳及水解液的使用,产生稀酸催化水解反应,解决高压低温处理方法的技术瓶颈,并减少抑制水解、发酵反应的副产物产出,提升水解效率,也更节省能源消耗及降低设备的需求性。

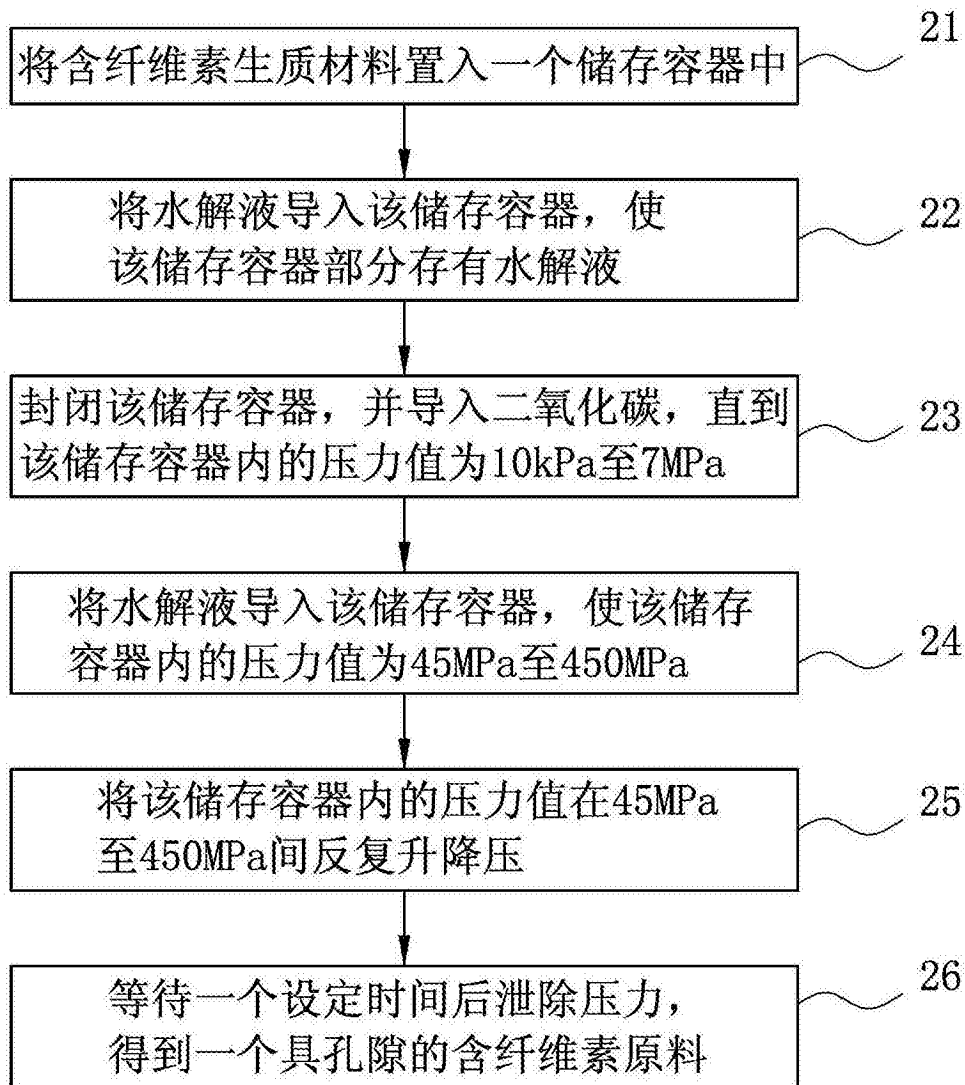


图1

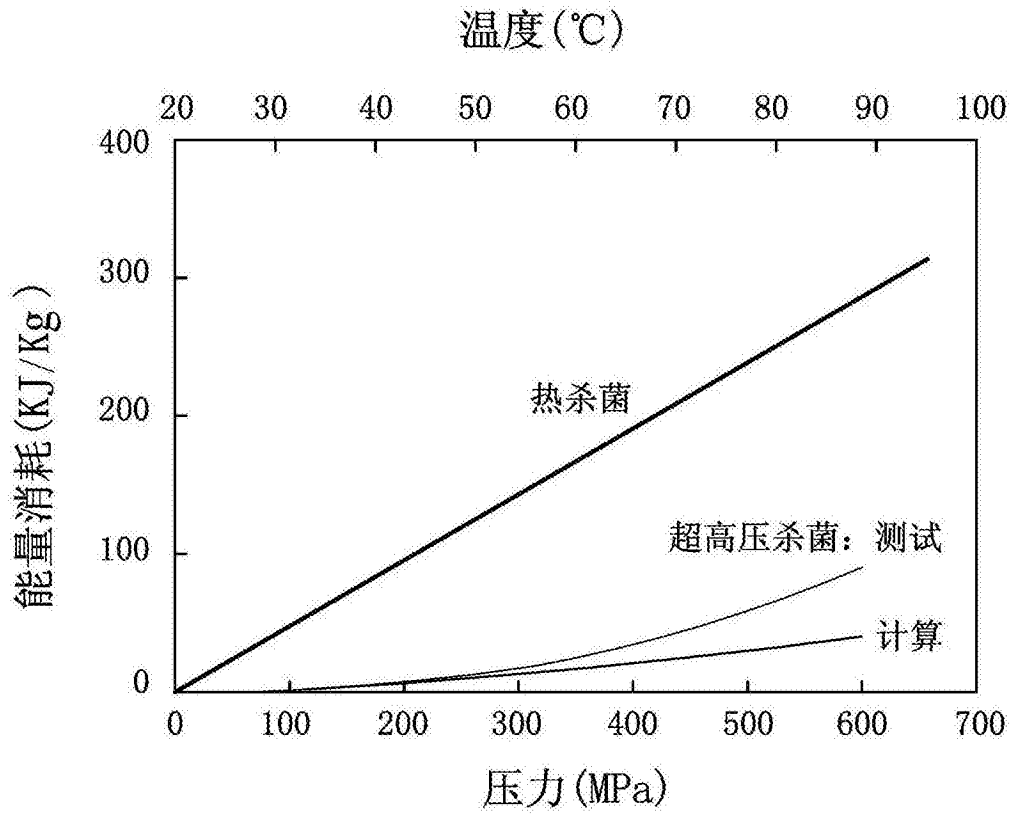


图2