



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104263778 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201410205751. 7 *C12P 7/16* (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 10. 26 *C12P 5/00* (2006. 01)

(30) 优先权数据 *C12P 3/00* (2006. 01)

60/854, 519 2006. 10. 26 US *C12P 7/46* (2006. 01)

60/863, 290 2006. 10. 27 US *C12P 7/56* (2006. 01)

60/859, 911 2006. 11. 17 US *C10L 1/02* (2006. 01)

60/875, 144 2006. 12. 15 US *C10L 5/44* (2006. 01)

60/881, 891 2007. 01. 23 US *C10G 1/00* (2006. 01)

(62) 分案原申请数据 *B27K 5/00* (2006. 01)

200780047397. 8 2007. 10. 26 *A23K 1/14* (2006. 01)

(71) 申请人 希乐克公司  
地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 马歇尔·麦道夫

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
代理人 杨青 穆德骏

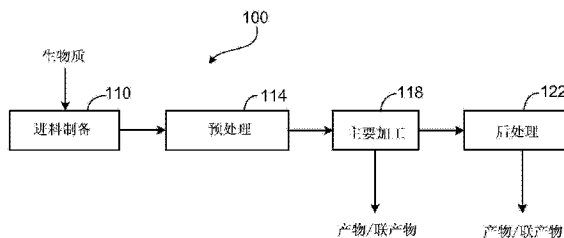
(51) Int. Cl.  
*C12P 19/14* (2006. 01)  
*C08L 1/02* (2006. 01)  
*C08L 97/02* (2006. 01)  
*C08J 3/28* (2006. 01)  
*C12P 7/10* (2006. 01)

权利要求书24页 说明书75页 附图31页

(54) 发明名称  
生物质加工

(57) 摘要

本发明涉及生物质加工。更具体而言,本发明涉及对生物质(例如植物生物质、动物生物质和城市垃圾生物质)进行加工以生产有用的产物,例如燃料。例如,描述了可以使用原料材料例如纤维素和/或木质纤维素材料,通过例如发酵来生产乙醇和/或丁醇的系统。



1. 包括利用酶和 / 或微生物将处理过的生物质原料转化成选自以下的产品的方法：醇、有机酸、糖、烃及其混合物，其中所述处理过的生物质原料的制备是通过用电子束以至少 1.0Mrad/s 的剂量速率辐照生物质原料足以向所述生物质原料递送约 10Mrad 至约 150Mrad 的辐射的时间，以使得辐照过的生物质原料与电子束处理前的生物质原料相比对化学、酶法和 / 或生物学攻击更敏感，所述生物质原料在电子束辐射前已经通过碾磨、粉碎或剪切进行过物理处理。

2. 权利要求 1 的方法，其中生物质原料具有小于约  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$  的堆密度。

3. 权利要求 1 的方法，其中起始原料在物理处理前具有大于约  $0.7\text{g}/\text{cm}^3$  的堆密度。

4. 权利要求 1 至 3 任一项的方法，其中物理处理生物质原料包括通过石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨或空气摩擦粉碎来减小起始原料的尺寸。

5. 权利要求 1 至 3 任一项的方法，其中物理处理生物质原料包括对生物质原料进行剪切。

6. 权利要求 5 的方法，其中生物质原料具有内部纤维，并且其中生物质原料已经被剪切到其内部纤维基本上暴露的程度。

7. 权利要求 1 至 5 任一项的方法，其中生物质原料含有纤维素材料或木质纤维素材料。

8. 权利要求 1 至 7 任一项的方法，其中对生物质原料的处理在被选择用于减小生物质分子量的条件下进行。

9. 权利要求 1 的方法，其中生物质具有大于  $0.25\text{m}^2/\text{g}$  的 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 表面积。

10. 权利要求 1 至 9 任一项的方法，其中生物质具有至少 5 的长度直径比。

11. 权利要求 1 至 10 任一项的方法，其中转化处理过的生物质原料包括发酵所述处理过的生物质原料。

12. 权利要求 1 的方法，其中对生物质原料的处理在被选择用于降低生物质的平均分子量和平均结晶度之一或二者或增加生物质的表面积和孔隙度之一或二者的条件下进行。

13. 权利要求 1 至 5 任一项的方法，其中生物质包括选自以下的材料：纸、纸制品、废纸、木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。

14. 权利要求 13 的方法，其中生物质原料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。

15. 权利要求 13 的方法，其中生物质原料包括纸。

16. 权利要求 1 的方法，其中生物质原料具有大于 70% 的孔隙度。

17. 权利要求 1 到 16 任一项的方法，还包括对处理过的生物质原料进行酶法水解。

18. 权利要求 1 到 17 任一项的方法，其中辐照在约 1Mrad/s 至约 10Mrad/s 的剂量速率下进行。

19. 权利要求 1 到 18 任一项的方法，其中辐照包括向生物质原料施加 20Mrad 至 50Mrad 之间的总剂量。

20. 权利要求 1 到 19 任一项的方法，其中辐照包括用一个以上的电子束向生物质原料施加辐射。

21. 权利要求 1 到 20 任一项的方法，其中电子束递送能量为 0.3MeV 到约 2.0MeV 的电

子。

22. 权利要求 1 到 21 任一项的方法,其中电子束递送能量为 0.7MeV 到约 1.25MeV 的电子。

23. 权利要求 1 到 10 任一项的方法,其中转化包括使辐照过的材料与水性介质中的纤维素酶接触。

24. 一种方法,其包括:用电子束以至少 1.0Mrad/s 的剂量速率辐照生物质原料足以向所述生物质原料递送约 10Mrad 至约 150Mrad 的辐射的时间,以使得辐照过的生物质原料与电子束处理前的生物质原料相比对化学、酶法和 / 或生物学攻击更敏感,所述生物质原料在电子束辐射前已经通过碾磨、粉碎或剪切进行过物理处理;以及利用酶和 / 或微生物将辐照过的生物质原料转化成选自醇、有机酸、糖、烃及其混合物的产品。

25. 权利要求 24 的方法,其中辐照在约 1Mrad/s 至约 10Mrad/s 的剂量速率下进行。

26. 权利要求 24 或 25 的方法,其中辐照包括用一个以上的电子束向生物质原料施加辐射。

27. 权利要求 24 到 26 任一项的方法,其中电子束递送能量为 0.3MeV 到约 2.0MeV 的电子。

28. 权利要求 24 到 27 任一项的方法,其中电子束递送能量为 0.7MeV 到约 1.25MeV 的电子。

29. 权利要求 24 到 28 任一项的方法,其中转化包括使辐照过的材料与水性介质中的纤维素酶接触。

30. 一种方法,其包括:

利用一种或多种纤维素水解酶使处理过的生物质原料糖化,将所述处理过的生物质原料转化成选自醇、有机酸、糖、烃及其混合物的产品,

其中所述处理过的生物质原料的制备是通过用电子束以至少 1.0Mrad/s 的剂量速率辐照生物质原料足以向所述生物质原料递送 10Mrad 至 150Mrad 的总剂量的时间,以使得辐照过的生物质原料与电子束处理前的生物质原料相比对化学、酶法和 / 或生物学攻击更敏感,所述生物质原料在电子束辐射前已经通过碾磨、粉碎或剪切进行过物理处理。

31. 权利要求 30 的方法,其中生物质原料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。

32. 权利要求 30 的方法,其中生物质原料包括纸。

33. 权利要求 30 至 32 任一项的方法,其中辐照在 1Mrad/s 至 10Mrad/s 的剂量速率下进行。

34. 权利要求 30 至 33 任一项的方法,其中辐照包括向生物质原料施加 20Mrad 到 50Mrad 之间的总剂量。

35. 权利要求 30 至 34 任一项的方法,其中电子束递送能量为 0.3MeV 到约 2.0MeV 的电子。

36. 权利要求 30 至 35 任一项的方法,其中物理处理包括使生物质原料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。

37. 权利要求 30 至 36 任一项的方法,其中生物质原料具有小于约 0.5g/cm<sup>3</sup> 的堆密度。

38. 权利要求 30 至 37 任一项的方法,其中起始原料在物理处理前具有大于约 0.7g/cm<sup>3</sup>

的堆密度。

39. 权利要求 30 至 38 任一项的方法,其中生物质原料具有大于  $0.25\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积。

40. 权利要求 30 至 39 任一项的方法,其中生物质原料具有至少 5 的长度直径比。

41. 权利要求 30 至 40 任一项的方法,其中转化处理过的生物质原料还包括发酵所述处理过的生物质原料。

42. 权利要求 30 至 41 任一项的方法,其中辐照包括用一个以上的电子束装置向生物质原料施加辐射。

43. 制造复合材料的方法,所述方法包括:

对包含第一纤维素材料和 / 或木质纤维素材料的纤维材料进行辐照,以提高于所述纤维素材料和 / 或木质纤维素材料的分子量;

将所述纤维素材料和 / 或木质纤维素材料与树脂混合,

其中所述混合在辐射后发生,以及

其中所述纤维材料接受  $0.2\text{Mrad}$  至  $10\text{Mrad}$  的  $\gamma$ -辐射总剂量、或者  $0.1\text{Mrad}$  至  $5\text{Mrad}$  的电子束辐射总剂量。

44. 权利要求 43 的方法,其中树脂选自热塑性树脂、热固性树脂、弹性体、粘合剂及其混合物。

45. 权利要求 43 或 44 的方法,其中纤维材料具有至少 5:1 的长度直径比 (UD)。

46. 权利要求 43 至 45 任一项的方法,其还包括向复合材料添加选自金属、金属合金、陶瓷、木质素、沥青、玻璃及其混合物的添加剂。

47. 权利要求 43 至 46 任一项的方法,其中  $\gamma$ -辐射总剂量为  $1\text{Mrad}$  至  $10\text{Mrad}$ 。

48. 权利要求 43 至 47 任一项的方法,其还包括将纤维材料与树脂的混合材料形成成型复合材料。

49. 权利要求 43 至 48 任一项的方法,其还包括向复合材料添加颗粒尺寸小于  $1000\text{nm}$  的填充剂。

50. 权利要求 49 的方法,其中填充剂的颗粒尺寸小于  $500\text{nm}$ 。

51. 权利要求 49 的方法,其中填充剂的颗粒尺寸小于  $100\text{nm}$ 。

52. 一种方法,其包括:

使用一个以上的电子束装置用一系列的辐射剂量对木质纤维素材料的层进行辐照,以向所述木质纤维素材料递送至少  $20\text{Mrad}$  的辐射总剂量;

使用热交换系统冷却辐照过的木质纤维素材料;以及

用酶或微生物水解经冷却的辐照过的材料以产生糖。

53. 权利要求 52 的方法,其中木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。

54. 权利要求 52 的方法,其中木质纤维素材料包含玉米芯。

55. 权利要求 52 的方法,其中木质纤维素材料包含玉米秸。

56. 权利要求 52 的方法,其中辐照在约  $1\text{Mrad/s}$  至约  $10\text{Mrad/s}$  的剂量速率下进行。

57. 权利要求 52 的方法,其中辐照包括向材料施加约  $20\text{Mrad}$  至约  $50\text{Mrad}$  之间的总剂量。



58. 权利要求 52 的方法,其中电子束装置中的至少一个递送能量为 0.3MeV 到约 2.0MeV 的电子。

59. 权利要求 52 的方法,其中电子束装置中的至少一个递送能量为 0.7MeV 到约 1.25MeV 的电子。

60. 权利要求 52 的方法,其中水解包括使辐照过的材料与水性介质中的纤维素酶接触。

61. 权利要求 52 的方法,所述方法还包括在辐照前细碎木质纤维素材料。

62. 权利要求 61 的方法,其中细碎木质纤维素材料包括使材料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。

63. 权利要求 62 的方法,其中细碎包括粉碎材料。

64. 权利要求 52 的方法,其还包括发酵糖以产生可燃的燃料。

65. 权利要求 64 的方法,其中可燃的燃料包括醇。

66. 权利要求 52 的方法,其还包括穿过并在电子束装置之间移动木质纤维素材料。

67. 一种方法,其包括:

使用一个以上的电子束装置用一系列的辐射剂量对木质纤维素材料的层进行辐照,以向所述木质纤维素材料递送至少 10Mrad 的辐射总剂量;

使用热交换系统冷却辐照过的木质纤维素材料;以及

用酶或微生物水解经冷却的辐照过的材料以产生糖。

68. 权利要求 67 的方法,其中木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。

69. 权利要求 67 的方法,其中木质纤维素材料包含玉米芯。

70. 权利要求 67 的方法,其中木质纤维素材料包含玉米秸。

71. 权利要求 67 的方法,其中辐照在约 1Mrad/s 至约 10Mrad/s 的剂量速率下进行。

72. 权利要求 67 的方法,其中辐照包括向材料施加约 20Mrad 至约 50Mrad 之间的总剂量。

73. 权利要求 67 的方法,其中电子束装置中的至少一个递送能量为 0.3MeV 到约 2.0MeV 的电子。

74. 权利要求 67 的方法,其中所述电子束装置中的至少一个递送能量为 0.7MeV 到约 1.25MeV 的电子。

75. 权利要求 67 的方法,其中水解包括使辐照过的材料与水性介质中的纤维素酶接触。

76. 权利要求 67 的方法,所述方法还包括在辐照前细碎木质纤维素材料。

77. 权利要求 76 的方法,其中细碎木质纤维素材料包括使材料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。

78. 权利要求 77 的方法,其中细碎包括粉碎材料。

79. 权利要求 67 的方法,其还包括发酵糖以产生可燃的燃料。

80. 权利要求 79 的方法,其中可燃的燃料包括醇。

81. 权利要求 67 的方法,其还包括穿过并在电子束装置之间移动木质纤维素材料。

82. 权利要求 52-81 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

83. 权利要求 82 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。
84. 权利要求 83 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂和氢氧化铵。
85. 权利要求 84 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。
86. 权利要求 83 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。
87. 权利要求 83 的方法,其中用硫酸处理材料。
88. 一种方法,其包括:  
细碎木质纤维素材料,所述木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物;  
用约 20Mrad 至约 50Mrad 之间的辐射总剂量辐照所述木质纤维素材料;  
用酶或微生物水解辐照过的材料以产生糖;以及  
发酵糖以产生燃料。
89. 权利要求 88 的方法,其中木质纤维素材料包含玉米芯。
90. 权利要求 88 的方法,其中木质纤维素材料包含玉米秸。
91. 权利要求 88 的方法,其中辐照在约 1Mrad/s 至约 10Mrad/s 的剂量速率下进行。
92. 权利要求 88 的方法,其中辐照用电子束进行。
93. 权利要求 88 的方法,其中辐照包括用一个以上的电子束装置向木质纤维素材料施加辐射。
94. 权利要求 93 的方法,其还包括穿过并在电子束装置之间移动木质纤维素材料。
95. 权利要求 92 的方法,其中电子束装置递送能量为 0.3MeV 到约 2.0MeV 的电子。
96. 权利要求 92 的方法,其中电子束装置递送能量为 0.7MeV 到约 1.25MeV 的电子。
97. 权利要求 88 的方法,其中水解包括使辐照过的材料与水性介质中的纤维素酶接触。
98. 权利要求 88 的方法,其中细碎木质纤维素材料包括使材料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。
99. 权利要求 98 的方法,其中细碎包括粉碎材料。
100. 权利要求 88 的方法,其中燃料包括醇。
101. 一种方法,其包括:  
细碎木质纤维素材料,所述木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物;  
用 10Mrad 至 150Mrad 之间的辐射总剂量辐照所述木质纤维素材料;  
用酶或微生物转化辐照过的材料以产生糖;以及  
发酵糖以产生燃料。
102. 权利要求 101 的方法,其中辐照用电子束进行。
103. 权利要求 101 或 102 的方法,其中辐照在 1Mrad/s 至 10Mrad/s 的剂量速率下进行。
104. 权利要求 101 至 103 任一项的方法,其中木质纤维素材料包含玉米芯或玉米秸。
105. 权利要求 101 至 104 任一项的方法,其中辐照包括用一个以上的电子束装置向木质纤维素材料施加辐射。

106. 权利要求 105 的方法,其还包括穿过并在电子束装置之间移动木质纤维素材料。
107. 权利要求 103 的方法,其中电子束装置递送能量为 0.3MeV 到 2.0MeV 的电子。
108. 权利要求 107 的方法,其中电子束装置递送能量为 0.7MeV 到 1.25MeV 的电子。
109. 权利要求 101 至 108 任一项的方法,其中转化包括使辐照过的材料与水性介质中的纤维素酶接触。
110. 权利要求 101 至 109 任一项的方法,其中细碎木质纤维素材料包括使材料经受以下一种或多种处理:
- 石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。
111. 权利要求 110 的方法,其中细碎包括粉碎材料。
112. 权利要求 101 至 111 任一项的方法,其中燃料选自醇、有机酸、烃及其混合物。
113. 权利要求 112 的方法,其中燃料包括醇。
114. 权利要求 113 的方法,其中醇是乙醇或丁醇。
115. 权利要求 101 的方法,其中用 20Mrad 至 50Mrad 之间的辐射总剂量辐照所述木质纤维素材料。
116. 权利要求 88-115 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。
117. 权利要求 116 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。
118. 权利要求 117 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。
119. 权利要求 118 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。
120. 权利要求 117 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。
121. 权利要求 117 的方法,其中用硫酸处理材料。
122. 权利要求 88-121 任一项的方法,其中燃料选自醇、有机酸、烃及其混合物。
123. 制造糖的方法,所述方法包括:
- 使预处理过的生物质原料与一种或多种纤维素水解酶接触,其中所述原料已经通过电子束辐射以 10Mrad 至 150Mrad 之间的剂量辐照进行过预处理;以及
- 其中生物质原料包括纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。
124. 权利要求 123 的方法,其中辐射的剂量速率从约 1Mrad/s 至 10Mrad/s。
125. 权利要求 123 的方法,其中预处理在被选择用于降低生物质的平均分子量和平均结晶度之一或二者或增加生物质的表面积和孔隙度之一或二者的条件下进行。
126. 权利要求 123 的方法,其中生物质选自:纸、纸制品、废纸、木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。
127. 权利要求 126 的方法,其中生物质选自:木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。
128. 权利要求 123 的方法,其中糖选自葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖及其混合物。
129. 权利要求 128 的方法,其中糖包括木糖。
130. 权利要求 123 的方法,其中木质纤维素材料包含玉米芯。

131. 权利要求 123 的方法,其中木质纤维素材料包含玉米秸。
132. 权利要求 131 的方法,其中辐照包括用一个以上的电子束装置向木质纤维素材料施加辐射。
133. 权利要求 132 的方法,其还包括穿过并在电子束装置之间移动木质纤维素材料。
134. 权利要求 123 的方法,其中电子束装置递送能量为 0.3MeV 到约 2.0MeV 的电子。
135. 权利要求 123 的方法,其中电子束装置递送能量为 0.7MeV 到约 1.25MeV 的电子。
136. 权利要求 123 的方法,其中接触包括使辐照过的材料与水性介质中的纤维素酶接触。
137. 权利要求 123-136 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。
138. 权利要求 137 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。
139. 权利要求 138 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。
140. 权利要求 139 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。
141. 权利要求 138 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。
142. 权利要求 138 的方法,其中用硫酸处理材料。
143. 一种方法,其包括:  
将生物质材料糖化产生的糖转化为丁醇。
144. 权利要求 143 的方法,其中利用微生物进行转化。
145. 权利要求 144 的方法,其中微生物包括厌氧细菌。
146. 权利要求 143 的方法,其中转化包括进行发酵。
147. 权利要求 143 的方法,其中糖化包括使生物质材料与一种或多种微生物和 / 或酶接触。
148. 权利要求 143 的方法,其还包括在糖化前降低生物质材料的顽抗性。
149. 权利要求 148 的方法,其中降低顽抗性包括进行辐照。
150. 权利要求 149 的方法,其中辐照包括将生物质材料暴露于电子束。
151. 权利要求 143 的方法,其中生物质材料包括纤维素材料或木质纤维素材料。
152. 权利要求 151 的方法,其中生物质材料包括木质纤维素材料。
153. 权利要求 152 的方法,其中木质纤维素材料选自:木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。
154. 权利要求 143 的方法,其中糖选自葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖及其混合物。
155. 权利要求 150 的方法,其中辐照在约 1Mrad/s 至约 10Mrad/s 的剂量速率下进行。
156. 权利要求 150 的方法,其中辐照包括向材料施加约 20Mrad 至约 50Mrad 之间的总剂量。
157. 权利要求 150 的方法,其中电子束装置递送能量为 0.3MeV 到约 2.0MeV 的电子。
158. 权利要求 151 的方法,其还包括细碎纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。
159. 权利要求 143 的方法,其中丁醇选自正丁醇、仲丁醇、叔丁醇及其混合物。
160. 权利要求 143-159 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

161. 权利要求 160 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。
162. 权利要求 161 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。
163. 权利要求 162 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。
164. 权利要求 161 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。
165. 权利要求 161 的方法,其中用硫酸处理材料。
166. 制造丁醇的方法,所述方法包括:  
使预处理过的生物质原料与一种或多种微生物和 / 或酶接触以糖化预处理过的生物质材料,以及  
将糖化产物转化为丁醇,  
其中所述原料已经通过辐照所述原料进行过预处理;以及其中生物质原料包括纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。
167. 权利要求 166 的方法,其中利用厌氧细菌进行转化。
168. 权利要求 166 的方法,其中辐照包括用电子束辐射进行处理至 10Mrad 至 150Mrad 之间的总剂量。
169. 权利要求 166 或 167 的方法,其中接触包括利用一种或多种纤维素水解酶。
170. 权利要求 166-169 任一项的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。
171. 权利要求 166-170 任一项的方法,其中辐照在 1Mrad/s 至 10Mrad/s 的剂量速率下进行。
172. 权利要求 166-171 任一项的方法,其中辐照包括向材料施加 20Mrad 至 50Mrad 之间的总剂量。
173. 权利要求 169 的方法,其中电子束递送能量为 0.3MeV 到 2.0MeV 的电子。
174. 权利要求 166-173 任一项的方法,所述方法还包括细碎纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。
175. 权利要求 174 的方法,其中细碎木质纤维素材料包括使材料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。
176. 权利要求 166-175 任一项的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料包括纸。
177. 一种方法,其包括:  
将生物质材料糖化产生的糖转化为烃。
178. 权利要求 177 的方法,其中利用微生物进行转化。
179. 权利要求 178 的方法,其中微生物包括厌氧细菌。
180. 权利要求 177 的方法,其中转化包括进行发酵。
181. 权利要求 177 的方法,其中糖化包括使生物质材料与一种或多种微生物和 / 或酶接触。
182. 权利要求 177 的方法,其还包括在糖化前降低生物质材料的顽抗性。
183. 权利要求 182 的方法,其中降低顽抗性包括进行辐照。
184. 权利要求 183 的方法,其中辐照包括将生物质材料暴露于电子束。

185. 权利要求 177 的方法,其中生物质材料包括纤维素材料或木质纤维素材料。
186. 权利要求 185 的方法,其中生物质材料包括木质纤维素材料。
187. 权利要求 186 的方法,其中木质纤维素材料选自:木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。
188. 权利要求 177 的方法,其中糖选自葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖及其混合物。
189. 权利要求 184 的方法,其中辐照在约 1Mrad/s 至约 10Mrad/s 的剂量速率下进行。
190. 权利要求 184 的方法,其中辐照包括向材料施加约 20Mrad 至约 50Mrad 之间的总剂量。
191. 权利要求 184 的方法,其中电子束装置递送能量为 0.3MeV 到约 2.0MeV 的电子。
192. 权利要求 185 的方法,其还包括细碎纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。
193. 权利要求 177 的方法,其中烃选自甲烷、乙烷、丙烷、戊烷、正己烷及其组合。
194. 权利要求 177 的方法,其中转化包括进行气化。
195. 权利要求 177-194 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。
196. 权利要求 195 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。
197. 权利要求 196 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。
198. 权利要求 197 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。
199. 权利要求 196 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。
200. 权利要求 196 的方法,其中用硫酸处理材料。
201. 一种方法,其包括:  
将生物质材料糖化产生的低分子量糖转化为糠醛。
202. 权利要求 201 的方法,其还包括在糖化前通过选自以下的方法降低生物质材料的顽抗性:超声、辐射、氧化、热解、汽爆及其组合。
203. 权利要求 202 的方法,其中降低顽抗性包括进行辐照。
204. 权利要求 203 的方法,其中辐照包括将生物质材料暴露于电子束。
205. 权利要求 204 的方法,其中辐照包括向材料施加约 1Mrad/s 至约 10Mrad/s 的剂量速率。
206. 权利要求 204 的方法,其中辐照包括向材料施加约 20Mrad 至约 50Mrad 之间的总剂量。
207. 权利要求 201 的方法,其中生物质包括纤维素材料或木质纤维素材料中的至少一种。
208. 权利要求 207 的方法,其中木质纤维素材料选自:纸、纸制品、废纸、木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、麦秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、椰须、棉花、海草、藻类及其混合物。
209. 权利要求 201 的方法,其中糖选自葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖及其混合物。
210. 权利要求 201 的方法,其中糖是木糖。

211. 权利要求 201 的方法,其中糖化包括使生物质与酶或微生物接触。
212. 权利要求 211 的方法,其中酶包括纤维素酶。
213. 权利要求 203 的方法,其还包括用热和 / 或化学物质处理糖。
214. 权利要求 213 的方法,其中化学物质选自酸、碱和强氧化剂。
215. 权利要求 213 的方法,其中化学物质是酸。
216. 一种方法,其包括:  
将生物质材料糖化产生的葡萄糖转化为燃料;以及  
将生物质材料糖化产生的木糖转化为联产物,  
其中生物质在糖化前已经通过选自以下的方法进行过处理以降低生物质的顽抗性:超声、辐射、氧化、热解、汽爆及其组合,以及其中糖化包括用酶或生物体处理生物质。
217. 权利要求 216 的方法,其中联产物是糠醛。
218. 权利要求 216 的方法,其中燃料选自醇、有机酸、糖、烃及其混合物。
219. 权利要求 201-218 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。
220. 权利要求 219 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。
221. 权利要求 220 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。
222. 权利要求 221 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。
223. 权利要求 220 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。
224. 权利要求 220 的方法,其中用硫酸处理材料。
225. 制造包括醇的可燃的燃料的方法,所述方法包括:  
转化预处理过的生物质原料,所述转化包括使所述原料与一种或多种纤维素水解酶接触并利用微生物来产生可燃的燃料,所述微生物是真菌或细菌,其中所述转化包括用真菌或细菌进行发酵,  
其中所述原料已经通过电子束辐射以 10Mrad 至 150Mrad 之间的剂量辐照进行过预处理;以及  
其中生物质原料包括纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。
226. 权利要求 225 的方法,其中生物质原料已经被剪切到其堆密度小于  $0.35\text{g}/\text{cm}^3$  的程度。
227. 权利要求 225 的方法,其还包括通过剪切制备所述生物质原料。
228. 权利要求 225 的方法,其中材料处于纤维材料的形式,所述纤维材料已经通过石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨或空气摩擦粉碎制备。
229. 权利要求 225 的方法,其中材料已经被剪切过以提供第一纤维材料,所述第一纤维材料已经被通过平均孔径为  $1.59\text{mm}$  以下的第一筛网以提供第二纤维材料,以及所述第二纤维材料具有大于  $0.25\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积。
230. 权利要求 229 的方法,其中所述第二纤维材料具有大于  $1\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积。
231. 权利要求 227 的方法,其中剪切过的生物质包含长度直径比 (L/D) 大于 5/1 的离散纤维。
232. 权利要求 225 的方法,其中辐射的剂量速率为  $0.5\text{Mrad}/\text{天}$  至  $10\text{Mrad}/\text{天}$  或  $1\text{Mrad}/\text{s}$  至  $10\text{Mrad}/\text{s}$ 。

233. 权利要求 225 的方法,其中预处理在被选择用于降低生物质的平均分子量和平均结晶度之一或二者或增加生物质的表面积和孔隙度之一或二者的条件下进行。

234. 权利要求 225 的方法,其中生物质选自:纸、纸制品、废纸、木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、稻壳、椰须、棉花、海草、藻类及其混合物。

235. 权利要求 225 的方法,其中燃料包括乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇或其混合物。

236. 权利要求 225 的方法,其中生物质原料具有内部纤维,并且其中生物质原料已经被剪切到其内部纤维基本上暴露的程度。

237. 权利要求 229 或 230 的方法,其中所述第二纤维材料具有大于 25%、50%或 70% 的孔隙度。

238. 权利要求 225 的方法,其中纤维素水解酶选自内切葡聚糖酶、纤维二糖水解酶和纤维二糖酶。

239. 权利要求 225 的方法,其中所述真菌是酵母且 pH 从 4 到 5、或者所述细菌是发酵单胞菌属 (*Zymomonas*) 且 pH 从 5 到 6,以及发酵时间从 24 到 96 小时,温度从 26°C 到 40°C。

240. 权利要求 225 的方法,其中首先用酶处理含有纤维素的预处理过的原料,然后将其与微生物混合,或者其中将所述原料、一种或多种酶以及微生物同时混合。

241. 权利要求 225-240 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

242. 权利要求 241 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。

243. 权利要求 242 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。

244. 权利要求 243 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。

245. 权利要求 242 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。

246. 权利要求 242 的方法,其中用硫酸处理材料。

247. 制造可燃的燃料的方法,所述可燃的燃料是氢气,所述方法包括:

转化预处理过的生物质原料,所述转化包括使所述原料与一种或多种纤维素水解酶接触并利用微生物来产生可燃的燃料,所述微生物是真菌或细菌或酵母,其中所述转化包括用真菌或细菌或酵母进行发酵,

其中所述原料已经通过电子束辐射以 10Mrad 至 150Mrad 之间的剂量辐照进行过预处理;以及

其中生物质原料包括纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。

248. 权利要求 247 的方法,其中生物质原料已经被剪切到其堆密度小于 0.35g/cm<sup>3</sup> 的程度。

249. 权利要求 247 的方法,其还包括通过剪切制备所述生物质原料。

250. 权利要求 247 的方法,其中材料处于纤维材料的形式,所述纤维材料已经通过石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨或空气摩擦粉碎制备。

251. 权利要求 247 的方法,其中材料已经被剪切过以提供第一纤维材料,所述第一纤维材料已经被通过平均孔径为 1.59mm 以下的第一筛网以提供第二纤维材料,以及所述第二纤维材料具有大于 0.25m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积。

252. 权利要求 251 的方法,其中所述第二纤维材料具有大于 1m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积。



253. 权利要求 249 的方法,其中剪切过的生物质包含长度直径比 (L/D) 大于 5/1 的离散纤维。

254. 权利要求 247 的方法,其中辐射的剂量速率为 0.5Mrad/天至 10Mrad/天或 1Mrad/s 至 10Mrad/s。

255. 权利要求 247 的方法,其中预处理在被选择用于降低生物质的平均分子量和平均结晶度之一或二者或增加生物质的表面积和孔隙度之一或二者的条件下进行。

256. 权利要求 247 的方法,其中生物质选自:纸、纸制品、废纸、木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、稻壳、椰须、棉花、海草、藻类及其混合物。

257. 权利要求 247 的方法,其中生物质原料具有内部纤维,并且其中生物质原料已经被剪切到其内部纤维基本上暴露的程度。

258. 权利要求 251 或 252 的方法,其中所述第二纤维材料具有大于 25%、50%或 70% 的孔隙度。

259. 权利要求 247 的方法,其中纤维素水解酶选自内切葡聚糖酶、纤维二糖水解酶和纤维二糖酶。

260. 权利要求 247 的方法,其中首先用酶处理含有纤维素的预处理过的原料,然后将其与微生物混合,或者其中将所述原料、一种或多种酶以及微生物同时混合。

261. 权利要求 247-260 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

262. 权利要求 261 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。

263. 权利要求 262 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。

264. 权利要求 263 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。

265. 权利要求 262 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。

266. 权利要求 262 的方法,其中用硫酸处理材料。

267. 制造可燃的燃料的方法,所述可燃的燃料是烃,所述方法包括:

转化预处理过的生物质原料,所述转化包括使所述原料与一种或多种纤维素水解酶接触并利用微生物来产生可燃的燃料,所述微生物是真菌或细菌或酵母,其中所述转化包括用真菌或细菌或酵母进行发酵,

其中所述原料已经通过电子束辐射以 10Mrad 至 150Mrad 之间的剂量辐照进行过预处理;以及

其中生物质原料包括纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。

268. 权利要求 267 的方法,其中生物质原料已经被剪切到其堆密度小于 0.35g/cm<sup>3</sup> 的程度。

269. 权利要求 267 的方法,其还包括通过剪切制备所述生物质原料。

270. 权利要求 267 的方法,其中材料处于纤维材料的形式,所述纤维材料已经通过石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨或空气摩擦粉碎制备。

271. 权利要求 267 的方法,其中材料已经被剪切过以提供第一纤维材料,所述第一纤维材料已经被通过平均孔径为 1.59mm 以下的第一筛网以提供第二纤维材料,以及所述第二纤维材料具有大于 0.25m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积。

272. 权利要求 271 的方法,其中所述第二纤维材料具有大于  $1\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积。
273. 权利要求 269 的方法,其中剪切过的生物质包含长度直径比 (L/D) 大于 5/1 的离散纤维。
274. 权利要求 267 的方法,其中辐射的剂量速率为 0.5Mrad/天至 10Mrad/天或 1Mrad/s 至 10Mrad/s。
275. 权利要求 267 的方法,其中预处理在被选择用于降低生物质的平均分子量和平均结晶度之一或二者或增加生物质的表面积和孔隙度之一或二者的条件下进行。
276. 权利要求 267 的方法,其中生物质选自:纸、纸制品、废纸、木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、稻壳、椰须、棉花、海草、藻类及其混合物。
277. 权利要求 267 的方法,其中生物质原料具有内部纤维,并且其中生物质原料已经被剪切到其内部纤维基本上暴露的程度。
278. 权利要求 271 或 272 的方法,其中所述第二纤维材料具有大于 70% 的孔隙度。
279. 权利要求 267 的方法,其中纤维素水解酶选自内切葡聚糖酶、纤维二糖水解酶和纤维二糖酶。
280. 权利要求 267 的方法,其中首先用酶处理含有纤维素的预处理过的原料,然后将其与微生物混合,或者其中将所述原料、一种或多种酶以及微生物同时混合。
281. 权利要求 267-280 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。
282. 权利要求 281 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。
283. 权利要求 282 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。
284. 权利要求 283 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。
285. 权利要求 282 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。
286. 权利要求 282 的方法,其中用硫酸处理材料。
287. 制造辐照过的木制品的方法,所述方法包括:  
提供包含具有第一分子量的第一含有碳水化合物的材料的木制品;以及  
对木制品进行辐照,以提供辐照过的木制品,所述木制品包含具有高于所述第一分子量的第二分子量的第二含有碳水化合物的材料,  
其中所述木制品选自木材、层压板或胶合板,以及其中用电子束或  $\gamma$ -辐射对所述木制品进行辐照,  
其中所述木制品接受 0.2Mrad 至 10Mrad 的  $\gamma$ -辐射剂量、或者约 0.1Mrad 至 5Mrad 的电子束辐射剂量,以及  
其中含有碳水化合物的材料是纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。
288. 权利要求 287 的方法,其中所述木制品接受 0.5Mrad 至 7.5Mrad 的  $\gamma$ -辐射剂量。
289. 权利要求 287 或 288 的方法,其中辐照包括利用  $\gamma$ -辐射源。
290. 权利要求 287 的方法,其中辐照包括以 0.1Mrad 至 5Mrad 的剂量来利用电子束辐射。
291. 权利要求 287 的方法,其中木材选自松木、杨木或橡木木材。
292. 权利要求 287 的方法,其中含有碳水化合物的材料是纤维素。

293. 辐照过的木制品,其包含的木材的分子量与形成木材的树木的天然存在的分子量相比较较高。

294. 权利要求 293 的木制品,其中形成木材的树木选自松树、杨树、橡树和轻木。

295. 辐射在提高木材机械性质中的应用。

296. 权利要求 295 的应用,其中机械性质是强度。

297. 权利要求 295 的应用,其中木材是松木木材。

298. 权利要求 295 或 296 的应用,其中辐射包括利用  $\gamma$ -辐射源或电子束辐射。

299. 权利要求 298 的应用,其中电子束辐射的剂量为 0.1Mrad 至 5Mrad。

300. 改变生物质原料的分子结构的方法,所述方法包括:

对已经使用一种或多种选自:辐射、超声、热解、汽爆和氧化的预处理方法进行过预处理的生物质原料进行物理处理。

301. 权利要求 300 的方法,其还包括在预处理前通过物理处理生物质原料以降低所述原料的堆密度,来预备生物质原料。

302. 权利要求 300 或 301 的方法,其中物理处理打开预处理过的生物质原料。

303. 权利要求 300 至 302 任一项的方法,其中物理处理暴露所述原料的内部纤维。

304. 权利要求 300 至 303 任一项的方法,其中物理处理过的材料具有小于约  $0.6\text{g}/\text{cm}^3$  的未压缩堆密度。

305. 权利要求 300 至 304 任一项的方法,其中物理处理过的材料含有长度/直径(L/D)比率至少约为 5 的纤维。

306. 权利要求 300 至 305 任一项的方法,其中物理处理生物质原料包括对所述原料进行剪切。

307. 权利要求 300 至 306 任一项的方法,其中物理处理生物质原料包括使所述原料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。

308. 权利要求 301 的方法,其中预备生物质原料包括对生物质原料进行剪切。

309. 权利要求 301 的方法,其中预备生物质原料包括使生物质原料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。

310. 权利要求 300 至 309 任一项的方法,其中生物质原料含有纤维素材料或木质纤维素材料。

311. 权利要求 310 的方法,其中生物质原料选自:纸、纸制品、废纸、木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。

312. 权利要求 300 至 311 任一项的方法,其还包括使生物质原料与微生物或酶接触。

313. 权利要求 300 至 312 任一项的方法,其还包括使生物质原料经受酶学水解。

314. 权利要求 300 至 313 任一项的方法,其中预处理包括用电离辐射进行辐照。

315. 权利要求 314 的方法,其中电离辐射是电子束。

316. 权利要求 300 至 314 任一项的方法,其中预处理增加所述原料的脆性。

317. 权利要求 300-316 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

318. 权利要求 317 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。

319. 权利要求 318 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧

化理和氢氧化铵。

320. 权利要求 319 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。

321. 权利要求 318 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。

322. 权利要求 318 的方法,其中用硫酸处理材料。

323. 权利要求 300-321 任一项的方法,其中生物质原料已经被物理处理到其 BET 表面积大于约  $0.25\text{m}^2/\text{g}$  的程度。

324. 一种方法,其包括:

使用电子束在空气中对木质纤维素原料材料进行辐照,以通过辐照过的原料与空气的反应产生羧酸基团,从而提供与由其获得辐照过的材料的木质纤维素材料相比,具有更多羧酸基团的辐照过的木质纤维素材料。

325. 权利要求 324 的方法,其中辐照过的材料还包含选自羟基、醛基、酮基和酯基的官能团。

326. 权利要求 324 的方法,其中辐照包括向木质纤维素原料材料施加 10Mrad 至 50Mrad 之间的总剂量。

327. 权利要求 324 至 326 任一项的方法,其中木质纤维素原料材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。

328. 权利要求 324 至 327 任一项的方法,其中辐照在 1Mrad/s 至 10Mrad/s 的剂量速率下进行。

329. 权利要求 324 至 328 任一项的方法,其中辐照包括向木质纤维素原料材料施加约 20Mrad 到约 50Mrad 之间的总剂量。

330. 权利要求 326 的方法,其中电子束装置递送能量为 0.3MeV 到约 2.0MeV 的电子。

331. 权利要求 324 至 330 任一项的方法,其还包括使木质纤维素材料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。

332. 权利要求 324 至 331 任一项的方法,其中在碾磨、扯断、撕裂或粉碎后,辐照过的木质纤维素材料具有小于约  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$  的堆密度。

333. 权利要求 324 至 332 任一项的方法,其中木质纤维素原料材料在物理处理前具有大于约  $0.7\text{g}/\text{cm}^3$  的堆密度。

334. 权利要求 324 至 333 任一项的方法,其中木质纤维素原料材料具有大于  $0.25\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积。

335. 权利要求 324 至 334 任一项的方法,其中木质纤维素原料材料具有至少 5 的长度直径比。

336. 权利要求 324 至 335 任一项的方法,其中辐照包括用一个以上的电子束装置向木质纤维素原料材料施加辐射。

337. 权利要求 324-336 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

338. 权利要求 337 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。

339. 权利要求 338 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化化理和氢氧化铵。

340. 权利要求 339 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。

341. 权利要求 338 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。
342. 权利要求 338 的方法,其中用硫酸处理材料。
343. 一种方法,其包括:  
使用一个以上的电子束装置用一系列的辐射剂量对木质纤维素材料进行辐照,以向所述木质纤维素材料递送至少 20Mrad 的辐射总剂量;以及  
用一种或多种纤维素水解酶或细菌对辐照过的材料进行转化以产生糖。
344. 权利要求 343 的方法,其还包括穿过并在电子束装置之间移动木质纤维素材料。
345. 权利要求 343 或 344 的方法,其中木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。
346. 权利要求 345 的方法,其中木质纤维素材料包含玉米芯或玉米秸。
347. 权利要求 343 至 346 任一项的方法,其中辐照在 1Mrad/s 至 10Mrad/s 的剂量速率下进行。
348. 权利要求 343 至 347 任一项的方法,其中辐照包括向材料施加约 20Mrad 至约 50Mrad 之间的总剂量。
349. 权利要求 343 至 348 任一项的方法,其中电子束装置中的至少一个递送能量为 0.3MeV 到 2.0MeV 的电子。
350. 权利要求 349 的方法,其中电子束装置中的至少一个递送能量为 0.7MeV 到 1.25MeV 的电子。
351. 权利要求 343 至 350 任一项的方法,其中转化包括使辐照过的材料与水性介质中的纤维素酶接触。
352. 权利要求 343 至 351 任一项的方法,所述方法还包括在辐照前细碎木质纤维素材料。
353. 权利要求 352 的方法,其中细碎木质纤维素材料包括使材料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。
354. 权利要求 353 的方法,其中细碎包括粉碎材料。
355. 权利要求 343 至 354 任一项的方法,其还包括发酵糖以产生可燃的燃料。
356. 权利要求 355 的方法,其中可燃的燃料选自醇、有机酸、烃及其混合物。
357. 权利要求 356 的方法,其中可燃的燃料包括醇。
358. 权利要求 357 的方法,其中醇是乙醇或丁醇。
359. 权利要求 343 的方法,其中糖选自葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖及其混合物。
360. 权利要求 343 的方法,其中木质纤维素材料在被辐照时被布置成层。
361. 权利要求 343-360 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。
362. 权利要求 361 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。
363. 权利要求 362 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。
364. 权利要求 363 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。
365. 权利要求 362 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。
366. 权利要求 362 的方法,其中用硫酸处理材料。

367. 制造一种或多种有机酸的方法,所述方法包括:  
使预处理过的生物质原料与一种或多种纤维素水解酶接触以糖化预处理过的生物质材料,以及  
利用微生物将糖化产物转化成一种或多种有机酸,  
其中所述原料已经通过辐照所述原料进行过预处理;  
其中生物质原料包括纤维素材料和 / 或木质纤维素材料;以及  
其中所述原料已经通过用电子束辐射进行辐照至 10Mrad 至 150Mrad 之间的总剂量进行过预处理。
368. 权利要求 367 的方法,其中有机酸包括单或多官能的羧酸。
369. 权利要求 367 或 368 的方法,其中有机酸选自甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、棕榈酸、硬脂酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、油酸、亚油酸、羟基乙酸、乳酸、 $\gamma$ -羟基丁酸及其组合。
370. 权利要求 367 至 369 任一项的方法,其中接触包括利用一种以上的纤维素水解酶。
371. 权利要求 367 至 370 任一项的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。
372. 权利要求 367 至 371 任一项的方法,其中辐照在 1Mrad/s 至 10Mrad/s 的剂量速率下进行。
373. 权利要求 367 至 372 任一项的方法,其中辐照包括向材料施加 20Mrad 至 50Mrad 之间的总剂量。
374. 权利要求 367 的方法,其中电子束递送能量为 0.3MeV 到 2.0MeV 的电子。
375. 权利要求 367 至 374 任一项的方法,所述方法还包括细碎纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。
376. 权利要求 375 的方法,其中细碎木质纤维素材料包括使材料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。
377. 权利要求 367 至 376 任一项的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料包括纸。
378. 权利要求 369 的方法,其中有机酸是乳酸。
379. 权利要求 369 的方法,其中有机酸是琥珀酸。
380. 制造一种或多种有机酸的方法,所述方法包括:  
使预处理过的生物质原料与微生物或酶接触以糖化预处理过的生物质材料并释放糖,  
以及  
将糖转化成多官能的有机酸,  
其中所述原料已经通过辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的至少一种进行过预处理;以  
及  
其中生物质原料包括纤维素材料或木质纤维素材料。
381. 权利要求 380 的方法,其中有机酸选自草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、油酸、亚油酸、羟基乙酸、乳酸、 $\gamma$ -羟基丁酸及其混合物。
382. 权利要求 380 的方法,其中有机酸是乳酸。
383. 权利要求 380 的方法,其中有机酸是琥珀酸。

384. 权利要求 380 的方法,其中糖化产物包括选自以下的糖:葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖、寡糖、多糖及其混合物。

385. 权利要求 384 的方法,其中糖包含葡萄糖和木糖。

386. 权利要求 385 的方法,其中转化包括将所述糖中至少一种发酵成有机酸。

387. 权利要求 386 的方法,其还包括将所述糖中至少一种转化成燃料。

388. 权利要求 387 的方法,其中燃料是醇。

389. 权利要求 380 的方法,其中木质纤维素材料选自纸、纸制品、废纸、木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、稻壳、椰须、合成纤维素、海藻、藻类及其混合物。

390. 权利要求 380 的方法,其还包括在预处理木质纤维素材料前对所述材料进行机械处理。

391. 权利要求 390 的方法,其中机械处理选自切割、碾磨、剪切和砍剁。

392. 权利要求 380 的方法,其中所述原料已经通过电离辐射进行过预处理。

393. 权利要求 392 的方法,其中辐射包括电子束。

394. 权利要求 392 的方法,其中所述原料已经通过总剂量为约 10Mrad 至约 150Mrad 之间的辐射进行过预处理。

395. 生产复合材料的方法,所述方法包括:

将含有碳水化合物的材料与可降解聚合物复合以产生所述复合材料。

396. 权利要求 395 的方法,其还包括辐照碳水化合物材料。

397. 权利要求 396 的方法,其中在辐射前碳水化合物具有第一分子量,以及在辐射后碳水化合物具有大于所述第一分子量的第二分子量。

398. 权利要求 396 的方法,其中辐照导致含有碳水化合物和可降解聚合物的材料之间的界面键合增加。

399. 权利要求 396 的方法,其中辐射在约 1Mrad 至约 10Mrad 的电离辐射剂量下进行。

400. 权利要求 395 的方法,其中含有碳水化合物的材料是纤维素材料或木质纤维素材料。

401. 权利要求 395 的方法,其中可降解聚合物选自多羟酸、聚丙交酯、聚乙交酯、乳酸和乙醇酸的共聚物、聚(羟基丁酸)、聚(羟基戊酸)、聚[丙交酯共(e-己内酯)]、聚[乙交酯共(e-己内酯)]、聚碳酸酯、聚(氨基酸)、聚(羟基链烷酸酯)、聚酸酐、聚原酸酯、和这些聚合物的混合物。

402. 权利要求 395 的方法,其中含有碳水化合物的材料处于纤维的形式。

403. 权利要求 395 的方法,其还包括对复合材料进行染色。

404. 权利要求 395 的方法,其还包括对复合材料进行压缩。

405. 权利要求 395 的方法,其还包括压塑、注塑或挤出形成复合材料。

406. 权利要求 367-405 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

407. 权利要求 406 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。

408. 权利要求 407 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。

409. 权利要求 408 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。

410. 权利要求 407 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。
411. 权利要求 407 的方法,其中用硫酸处理材料。
412. 制造一种或多种蛋白质的方法,所述方法包括:  
使预处理过的生物质材料与一种或多种微生物和 / 或酶接触以产生一种或多种蛋白质,  
其中所述原料已经通过辐照所述原料进行过预处理;以及  
其中生物质原料包括纤维素材料和 / 或木质纤维素材料;  
其中接触包括利用一种或多种纤维素水解酶来糖化生物质材料;以及  
其中所述原料已经通过用电子束辐射进行辐照至 10Mrad 至 150Mrad 之间的总剂量进行过预处理。
413. 权利要求 412 的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。
414. 权利要求 412 或 413 的方法,其中辐照在 1Mrad/s 至 10Mrad/s 的剂量速率下进行。
415. 权利要求 412 至 414 任一项的方法,其中辐照包括向材料施加 20Mrad 至 50Mrad 之间的总剂量。
416. 权利要求 412 的方法,其中电子束递送能量为 0.3MeV 到 2.0MeV 的电子。
417. 权利要求 412 至 416 任一项的方法,所述方法还包括细碎纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。
418. 权利要求 417 的方法,其中细碎木质纤维素材料包括使材料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。
419. 权利要求 412 至 418 任一项的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料包括纸。
420. 一种方法,其包括:  
将中间发酵产物用作动物饲料,  
其中中间发酵产物的获得是通过辐照生物质原料并使辐照过的生物质原料与一种或多种酶和 / 或微生物接触,以及其中生物质原料包括纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。
421. 权利要求 420 的方法,其中使辐照过的生物质原料与一种或多种酶和 / 或微生物接触包括发酵,以及所述方法还包括中断发酵并收集中间发酵产物。
422. 权利要求 420 或 421 的方法,其中辐射使得动物饲料无菌。
423. 权利要求 420 至 422 任一项的方法,其还包括使用干燥器从中间发酵产物除去水分。
424. 权利要求 420 至 423 任一项的方法,其还包括碾磨中间发酵产物。
425. 权利要求 420 至 424 任一项的方法,其中使辐照过的生物质原料与一种或多种酶和 / 或微生物接触包括利用一种或多种纤维素水解酶来糖化生物质材料。
426. 权利要求 420 至 425 任一项的方法,其中所述原料已经通过用电子束辐射进行辐照至 10Mrad 至 150Mrad 之间的总剂量进行过预处理。
427. 权利要求 420 至 426 任一项的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、



藻类及其混合物。

428. 权利要求 420 至 427 任一项的方法,其中辐照在 1Mrad/s 至 10Mrad/s 的剂量速率下进行。

429. 权利要求 420 至 428 任一项的方法,其中辐照包括向材料施加 20Mrad 至 50Mrad 之间的总剂量。

430. 权利要求 426 的方法,其中电子束递送能量为 0.3MeV 到 2.0MeV 的电子。

431. 权利要求 420 至 430 任一项的方法,所述方法还包括细碎纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。

432. 权利要求 429 的方法,其中细碎木质纤维素材料包括使材料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。

433. 权利要求 420 至 432 任一项的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料包括纸。

434. 权利要求 420-433 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

435. 权利要求 434 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。

436. 权利要求 435 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。

437. 权利要求 436 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。

438. 权利要求 435 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。

439. 权利要求 435 的方法,其中用硫酸处理材料。

440. 一种方法,其包括:

燃烧含木质素的残渣以产生能量,

其中通过辐照纤维素材料和 / 或木质纤维素材料获得所述含木质素的残渣。

441. 权利要求 440 的方法,其中燃烧含木质素的残渣以加热流过热交换器的水。

442. 权利要求 441 的方法,其还包括蒸发流过热交换器的水并使其过热成为蒸汽。

443. 权利要求 442 的方法,其还包括将蒸汽用在蒸馏过程中的热交换中。

444. 权利要求 442 或 443 的方法,其还包括允许所述蒸汽膨胀,为与发电机相连的多级蒸汽轮机供能。

445. 权利要求 444 的方法,其还包括将从蒸汽轮机出来的蒸汽用冷却水冷凝,并将冷凝物返回到热交换器中用于重新加热成蒸汽。

446. 权利要求 441 至 445 任一项的方法,其还包括控制水通过热交换器的流速,以便当蒸汽轮机与发电机相连时,从蒸汽轮机获得目标电力输出。

447. 权利要求 446 的方法,其还包括在热交换器中加入水以确保蒸汽轮机在阈值条件之上运行。

448. 权利要求 447 的方法,其中蒸汽轮机的旋转快得足以转动发电机。

449. 权利要求 440 的方法,其中辐照包括用电子束辐射进行处理至 10Mrad 至 150Mrad 之间的总剂量。

450. 权利要求 449 的方法,其中总剂量在 20Mrad 至 50Mrad 之间。

451. 权利要求 440 至 450 任一项的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。

452. 权利要求 440 至 451 任一项的方法,其中辐照在 1Mrad/s 至 10Mrad/s 的剂量速率下进行。

453. 权利要求 449 或 450 的方法,其中电子束递送能量为 0.3MeV 到 2.0MeV 的电子。

454. 权利要求 440 至 453 任一项的方法,所述方法还包括细碎纤维素材料和 / 或木质纤维素材料,例如,细碎包括使材料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。

455. 权利要求 440 至 454 任一项的方法,其中含木质素的残渣还包括纤维素和半纤维素。

456. 权利要求 440 至 455 任一项的方法,其中获得含木质素的残渣还包括使辐照过的材料与一种或多种微生物和 / 或酶接触。

457. 权利要求 440 至 456 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

458. 权利要求 457 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。

459. 权利要求 458 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。

460. 权利要求 459 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。

461. 权利要求 458 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。

462. 权利要求 458 的方法,其中用硫酸处理材料。

463. 生产产物的方法,所述方法包括:

利用一种或多种纤维素水解酶和 / 或微生物将处理过的生物质原料转化成选自醇、有机酸、蛋白质、糖、烃及其混合物的产物,

其中处理过的生物质原料已经被电子束辐照过并用转子-定子装置处理过。

464. 权利要求 463 的方法,其中转子-定子装置是高频转子-定子装置,以及其中生物质原料包括纤维素材料或木质纤维素材料。

465. 权利要求 463 的方法,其中处理过的生物质原料通过用电子束辐射进行辐照至 10Mrad 至 150Mrad 之间的总剂量、例如至 20Mrad 至 50Mrad 之间的总剂量来制备。

466. 权利要求 463 至 465 任一项的方法,其中转化包括利用一种或多种纤维素水解酶来糖化处理过的生物质原料。

467. 权利要求 463 至 466 任一项的方法,其中生物质原料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。

468. 权利要求 463 至 467 任一项的方法,其中辐照在 1Mrad/s 至 10Mrad/s 的剂量速率下进行。

469. 权利要求 463 的方法,其中电子束递送能量为 0.3MeV 到 2.0MeV 的电子。

470. 权利要求 463 至 469 任一项的方法,其还包括通过使生物质原料经受以下一种或多种处理来物理处理生物质:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。

471. 权利要求 463 至 470 任一项的方法,其中生物质原料具有小于 0.5g/cm<sup>3</sup> 的堆密度。

472. 权利要求 463 至 471 任一项的方法,其中起始原料在物理处理前具有小于 0.7g/cm<sup>3</sup> 的堆密度。

473. 权利要求 463 至 472 任一项的方法,其中生物质原料具有大于 0.25m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积。

474. 权利要求 463 至 473 任一项的方法,其中生物质原料具有至少 5 的长度直径比。
475. 权利要求 463 至 474 任一项的方法,其中转化处理过的生物质原料包括发酵所述处理过的生物质原料。
476. 权利要求 463 至 475 任一项的方法,其中辐照包括用一个以上的电子束装置向生物质原料施加辐射
477. 权利要求 463 至 476 任一项的方法,其中生物质原料包括纸。
478. 权利要求 463-477 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。
479. 权利要求 478 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。
480. 权利要求 479 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。
481. 权利要求 480 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。
482. 权利要求 479 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。
483. 权利要求 479 的方法,其中用硫酸处理材料。
484. 生产产物的方法,所述方法包括:  
转化预处理过生物质原料,其包括使所述原料与一种或多种选自以下的微生物接触:细菌、真菌、原生生物、嗜热微生物和遗传工程微生物,其中所述原料已经通过辐照所述原料进行过预处理;以及  
其中生物质原料包括纤维素材料和 / 或木质纤维素材料。
485. 权利要求 484 的方法,其中微生物选自:纤维素分解菌(例如厌氧的纤维素分解菌)、嗜热微生物和遗传工程微生物。
486. 权利要求 484 的方法,其中微生物选自:藻类、原生动物或真菌样原生生物。
487. 权利要求 486 的方法,其中真菌样原生生物是粘菌。
488. 权利要求 484 或 485 的方法,其中微生物包括嗜热厌氧杆菌属的菌种。
489. 权利要求 488 的方法,其中嗜热厌氧杆菌属的菌种是 *T. mathranii*。
490. 权利要求 484 或 485 的方法,其中微生物选自 *Trichoderma viride*、*Trichoderma reesei* 和 *Trichoderma koningii*。
491. 权利要求 484 或 485 的方法,其中微生物选自 *Clostridium thermocelum* 和 *Clostridium phytofermentans* sp. nov.。
492. 权利要求 484 的方法,其中所述原料已经通过用电子束辐射进行辐照至 10Mrad 至 150Mrad 之间的总剂量进行过预处理。
493. 权利要求 492 的方法,其中总剂量在 20Mrad 至 50Mrad 之间。
494. 权利要求 484 至 493 任一项的方法,其中接触包括利用一种或多种纤维素水解酶。
495. 权利要求 484 至 494 任一项的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混合物。
496. 权利要求 484 至 495 任一项的方法,其中辐照在 1Mrad/s 至 10Mrad/s 的剂量速率下进行。
497. 权利要求 484 的方法,其中电子束递送能量为 0.3MeV 到 2.0MeV 的电子。
498. 权利要求 484 至 497 任一项的方法,所述方法还包括细碎纤维素材料和 / 或木质

纤维素材料。

499. 权利要求 498 的方法,其中细碎包括使材料经受以下一种或多种处理:石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨、粉碎或空气摩擦粉碎。

500. 权利要求 484 至 499 任一项的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料包括纸。

501. 权利要求 484 至 500 任一项的方法,其中微生物是酵母。

502. 权利要求 484-501 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

503. 权利要求 502 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。

504. 权利要求 503 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。

505. 权利要求 504 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。

506. 权利要求 503 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。

507. 权利要求 503 的方法,其中用硫酸处理材料。

508. 改变生物质原料的分子结构的方法,所述方法包括:

对预处理过的生物质原料进行加工以生产产物,

其中所述加工包括与微生物和 / 或酶接触,以及所述产物选自醇、有机酸、蛋白质、烃或糖,

其中通过用两种以上不同的预处理方法预处理生物质原料获得所述预处理过的生物质原料,所述预处理方法中的每一种改变生物质原料的分子结构,以及

其中所述不同的预处理方法选自辐射、超声、热解和氧化。

509. 权利要求 508 的方法,其中向生物质原料同时施加两种以上的预处理方法。

510. 权利要求 508 的方法,其中所述预处理方法中的至少一种包括辐射。

511. 权利要求 510 的方法,其中两种以上的预处理方法包括辐射和超声。

512. 权利要求 510 或 511 的方法,其中辐射是电子束的形式。

513. 权利要求 512 的方法,其中施加的电子束辐射的总剂量为至少 10Mrad,以及如果使用超声,则施加的超声的总能量高于  $5\text{MJ}/\text{M}^3$ 。

514. 权利要求 510 至 513 任一项的方法,其中辐射在其它预处理之前,或者其中辐射在其它预处理之后。

515. 权利要求 508 至 514 任一项的方法,其中生物质原料分子结构的改变包括以下任一种或多种的改变:生物质的平均分子量、平均结晶度、表面积、聚合度、孔隙度、分支、接枝、和结构域大小或数量,或者其中生物质原料分子结构的改变包括生物质的平均分子量和平均结晶度中之一或二者的减小,或生物质的表面积和孔隙度中之一或二者的增加。

516. 权利要求 508 至 515 任一项的方法,其中加工包括使预处理过的生物质原料与一种或多种微生物和 / 或酶接触以糖化所述预处理过的生物质原料。

517. 权利要求 516 的方法,其中接触包括利用一种或多种纤维素水解酶。

518. 权利要求 508 至 517 任一项的方法,其中加工包括发酵。

519. 权利要求 508 至 518 任一项的方法,其中生物质原料包括纤维素材料或木质纤维素材料。

520. 权利要求 519 的方法,其中纤维素材料或木质纤维素材料选自草、稻壳、甘蔗渣、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、苜蓿、干草、椰须、海草、藻类及其混

合物。

521. 权利要求 508 至 520 任一项的方法,其还包括通过减小个件生物质的一个或多个维度来制备生物质原料。

522. 权利要求 508-521 任一项的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

523. 权利要求 522 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。

524. 权利要求 523 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。

525. 权利要求 524 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。

526. 权利要求 523 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。

527. 权利要求 523 的方法,其中用硫酸处理材料。

528. 通过以下方法生产的碳水化合物材料,所述方法包括:用辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的任意两种或更多种预处理生物质原料。

529. 权利要求 528 的碳水化合物材料,其中用辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的任意三种或更多种进行预处理。

530. 权利要求 528 或 529 的方法,其还包括用化学物质处理木质纤维素材料。

531. 权利要求 530 的方法,其中化学物质是碱、矿物酸、或碱和矿物酸。

532. 权利要求 531 的方法,其中用选自以下的碱处理材料:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化铵。

533. 权利要求 532 的方法,其中用氢氧化钾处理材料。

534. 权利要求 531 的方法,其中用选自以下的矿物酸处理材料:硫酸、盐酸和磷酸。

535. 权利要求 531 的方法,其中用硫酸处理材料。

## 生物质加工

[0001] 本申请为国际申请日 2007 年 10 月 26 日、国际申请号 PCT/US2007/022719 于 2009 年 6 月 19 日进入中国国家阶段、申请号 200780047397.8、发明名称“生物质加工”的分案申请。

[0002] 与相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求 2006 年 10 月 26 日提交的美国临时申请系列号 No. 60/854, 519、2006 年 10 月 27 日提交的美国临时申请系列号 No. 60/863, 290、2006 年 11 月 17 日提交的美国临时申请系列号 No. 60/859, 911、2006 年 12 月 15 日提交的美国临时申请系列号 No. 60/875, 144 和 2007 年 1 月 23 日提交的美国临时申请系列号 No. 60/881, 891 的优先权，每个临时申请的内容在此以其全文引为参考。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及生物质加工，以及由此制造的产品。

### 背景技术

[0005] 纤维素和木质纤维素材料、例如以纤维形式，在众多应用领域中大量生产、加工和使用。通常，这些材料只使用一次，然后作为废物丢弃，或简单地被当作废弃材料，例如污水、甘蔗渣、锯末和秸秆。

[0006] 各种纤维素和木质纤维素材料、它们的用途以及应用已经描述在美国专利 Nos. 7, 074, 918、6, 448, 307、6, 258, 876、6, 207, 729、5, 973, 035 和 5, 952, 105 中；在各种专利申请中，包括 2006 年 3 月 23 日提交的 PCT/US2006/010648 “纤维材料和复合材料 (FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES)”，以及美国专利申请公布 No. 2007/0045456 “纤维材料和复合材料 (FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES)”。

### 发明内容

[0007] 总的来说，本发明涉及含有碳水化合物材料（例如生物质材料或生物质衍生的材料），制造和加工这些材料以改变它们的结构的方法，以及从改变结构的材料制造的产品。例如，本文描述的许多方法可以提供与天然材料相比具有较低分子量和 / 或结晶度的纤维素和 / 或木质纤维素材料。许多方法提供的材料可以更容易被各种微生物利用，以生产有用的产品，例如氢气、醇类（例如乙醇或丁醇）、有机酸（例如乙酸）、烃、副产物（例如蛋白）或任何这些物质的混合物。

[0008] 一方面，本发明的特点是改变生物质原料的分子结构的方法，其包括通过减小个别生物质的一个或多个维度来制备生物质原料；使用两种或多种不同的预处理方法，每一种都能改变分子结构，对生物质原料进行预处理，其中不同的预处理方法选自辐射、超声、热解和氧化；以及加工制备好的和预处理过的生物质原料，生产产品。

[0009] 在某些实施方案中，制备生物质原料，然后预处理。生物质原料也可以预处理过，然后再制备。

- [0010] 减小个件生物质的一个或多个维度可以包括例如剪切、切割或碾磨。
- [0011] 在某些实施方案中,两种或多种预处理方法被同时或几乎同时施加到生物质原料上。
- [0012] 例如,两种或多种预处理方法可以包括辐射和超声。例如,辐射可以是电子束的形式。在具体实施方案中,施加的电子束辐射的总剂量为大约 10Mrad,施加的超声的总能量在 5MJ/m<sup>3</sup> 以上。辐射可以在超声前进行,或超声可以在辐射前进行,或辐射和超声可以在同时或几乎同时进行。
- [0013] 例如,生物质原料的分子结构变化可以包括生物质的平均分子量、平均结晶度、表面积、聚合度、孔隙度、分支、接枝和结构域大小中任何一个或多个的变化。在某些实施方案中,生物质原料的分子结构变化包括生物质的平均分子量和平均结晶度中的一个或两个减小,或生物质的表面积和孔隙度中的一个或两个增加。
- [0014] 另一方面,本发明的特点是制造产品、例如可燃的燃料的方法,其包括提供含有碳水化合物的材料,所述材料通过包括使用辐射、超声、热解和氧化中的任何两种或多种方法预处理生物质原料的工艺产生;以及将该材料与微生物相接触,所述微生物具有将材料的至少一部分、例如至少大约 1 重量%转化成产品例如可燃的燃料的能力。
- [0015] 在某些实施方案中,两种或多种不同的预处理方法包括辐射和超声、辐射和氧化、辐射和热解、超声和氧化、超声和热解、或氧化和热解。
- [0016] 例如,本文描述的任何方法还可以包括用汽爆预处理生物质原料。
- [0017] 例如,在某些实施方案中,加工不包括用酸或碱水解生物质。
- [0018] 在某些实施方案中,至少大约 70 重量%的生物质是未水解的,例如至少大约 95 重量%的生物质还没有被水解。在具体实施方案中,生物质基本上没有被水解。
- [0019] 例如,在某些实施方案中,至少一种预处理方法在其中少于大约 25 重量%的生物质被液体例如水润湿的生物质上进行。具体来说,在某些实施方案中,至少一种预处理方法在生物质基本上没有被液体例如水润湿的生物质上进行。
- [0020] 在 25°C 和 50% 相对湿度下测量时,生物质可以留有例如大约 5 重量%以下的水。
- [0021] 在某些实施方案中,至少一种预处理方法可以在少于大约 25 重量%的生物质处于溶胀状态的生物质上进行,溶胀状态的特征为体积比未溶胀状态高出大约 2.5% 以上。在其它实施方案中,生物质与溶胀剂混合或包含溶胀剂。
- [0022] 例如,在本文描述的任何方法中,生物质可以与溶胀剂混合或 / 和包含溶胀剂,并且生物质可以接受大约 10Mrad 以下剂量的辐射。
- [0023] 在某些实施方案中,一种预处理方法是辐射或包含辐射。
- [0024] 在某些实施方案中,至少一种预处理方法例如在生物质原料上进行辐射,同时生物质原料暴露于空气。
- [0025] 可以利用压力。例如,至少一种预处理方法例如辐射,可以在大于大约 2.5 个大气压、例如大于大约 5 或 10 个大气压的压力下在生物质上进行。
- [0026] 处理还可以包括对生物质进行氧化、热解或汽爆。
- [0027] 生物质原料的例子包括纸、纸制品、废纸、木材、刨花板、锯末、农业废物、废水、青贮饲料、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、玉米秸、柳枝黍、苜蓿、干草、稻壳、椰须、棉花、合成纤维素、海草、藻类或它们的混合物。

- [0028] 生物质可以是或可以包含天然或合成材料。
- [0029] 燃料的例子包括氢气、醇类和烃中的一种或多种。例如,醇类可以是乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇或它们的混合物。
- [0030] 微生物可以是例如细菌或酵母。
- [0031] 转化可以包括将材料发酵成产品,例如可燃的燃料。
- [0032] 辐照可以例如利用电离辐射来进行,例如  $\gamma$ -射线、电子束、或具有从大约 100nm 到大约 280nm 波长的紫外 C 辐照。
- [0033] 电离辐射可以包括电子束辐射。
- [0034] 例如,施加辐射的总剂量在大约 10Mrad 到大约 150Mrad 之间,例如剂量率为大约 0.5 到大约 10Mrad/天,或 1Mrad/s 到大约 10Mrad/s。
- [0035] 在某些实施方案中,辐照包括施加两种或多种辐射源,例如  $\gamma$ -射线和电子束。
- [0036] 例如,可以以大约 15kHz 到大约 25kHz 之间的频率进行超声,例如大约 18kHz 到 22kHz 之间。
- [0037] 在某些实施方案中,生物质包括具有第一数均分子量的第一种纤维素,碳水化合物材料包含具有低于第一数均分子量的第二数均分子量的第二种纤维素。例如,第二数均分子量比第一数均分子量低大约一倍以上。在某些实施方案中,第一种纤维素具有第一结晶度,第二种纤维素具有比第一结晶度低的第二结晶度。例如,第二结晶度可以比第一结晶度低大约 10% 以上。
- [0038] 在某些实施方案中,第一种纤维素可以具有第一氧化水平,第二种纤维素具有高于第一氧化水平的第二氧化水平。
- [0039] 例如,生物质原料可以通过剪切生物质纤维源以提供纤维材料来制备。例如,剪切可以使用滚刀切割机来进行。纤维材料的纤维可以具有例如大于 5/1 的平均长度-直径比。纤维材料可以具有例如大于 0.25m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积。
- [0040] 在某些实施方案中,碳水化合物可以包含一个或多个  $\beta$ -1,4-键,并具有大约 3,000 到 50,000 之间的平均分子量。
- [0041] 例如,经预处理的生物质材料还可以包含缓冲剂例如碳酸氢钠或氯化铵,电解质例如氯化钾或氯化钠,生长因子例如生物素和 / 或碱基对例如尿嘧啶,表面活性剂,矿物质,或螯合剂。
- [0042] 在某些实施方案中,生物质原料使用辐射、超声、热解和氧化中的任何三种以上,以任何次序、或在大约同时进行预处理。
- [0043] 另一方面,本发明的特点是制造产品例如可燃的燃料的方法,其包括提供含有碳水化合物的材料,所述材料通过将生物质原料用辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的任何一种或多种进行预处理来产生,其中生物质少于大约 25 重量%处于溶胀状,溶胀状的特征为体积比标称的未溶胀态高大约 2.5% 以上;以及将材料与微生物相接触,所述微生物具有将材料的至少一部分、例如至少大约 1 重量%转化成产品例如可燃的燃料的能力。
- [0044] 另一方面,本发明的特点是制造产品例如可燃的燃料的方法,其包括提供含有碳水化合物的材料,所述材料通过将生物质原料用辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的任何一种或多种进行预处理来产生,其中生物质少于大约 25 重量%被水解,然后进行预处理;以及将材料与微生物相接触,所述微生物具有将材料的至少一部分、例如至少大约 1 重量%



转化成产品例如可燃的燃料的能力。

[0045] 另一方面,本发明的特点是制造产品例如可燃的燃料的方法,其包括提供含有碳水化合物的材料,所述材料通过将生物质原料用辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的任何一种或多种进行预处理来产生,其中生物质少于大约 25 重量%与液体例如水相接触;以及将材料与微生物相接触,所述微生物具有将材料的至少一部分、例如至少大约 1 重量%转化成产品例如可燃的燃料的能力。

[0046] 在某些实施方案中,方法包括选择两种或多种不同预处理方法。例如,两种或多种不同预处理方法可以包括辐射和超声、辐射和氧化、辐射和热解、超声和氧化、超声和热解、或氧化和热解。任选,生物质的预处理可以包括汽爆。

[0047] 另一方面,本发明的特点是制造产品例如可燃的燃料的方法,其包括提供含有碳水化合物的材料,所述材料通过将剪切过的生物质原料用辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的任何一种或多种进行预处理来生产;以及将材料与微生物相接触,所述微生物具有将材料的至少一部分、例如至少大约 1 重量%转化成产品例如可燃的燃料的能力。

[0048] 例如,剪切过的生物质可以包含具有大于大约 5/1 的长度-直径比(L/D)的分散纤维。例如,生物质可以具有内部纤维,并且生物质被剪切到其内部纤维基本上得以暴露的程度。例如,生物质被剪切到其堆密度(bulk density)小于大约 0.35g/cm<sup>3</sup>的程度。

[0049] 另一方面,本发明的特点为生物质原料加工系统,该系统包括生物质原料制备组件,用于减小生物质件的尺寸;两种或多种下列预处理组件:被安排成对生物质施加辐射的辐射组件;被安排成对生物质施加声能的超声组件;被安排成氧化生物质的氧化组件;被安排成对生物质施加热的热解组件;以及将生物质移动到加工系统中的组件和在组件之间移动的生物质运输子系统。两种或多种的预处理组件串联排列,和/或被安排成在大约同时处理生物质的一部分。例如,任何系统还可以包含容器。

[0050] 另一方面,本发明的特点是包括反应容器的系统,反应容器装有预处理过的包含碳水化合物的生物质材料。预处理过的生物质材料通过本文描述的任何方法来生产。

[0051] 例如,容器也可以含有与材料相接触的微生物,该微生物具有将至少一部分材料转化成产物例如可燃的燃料的能力。例如,容器可以具有大于大约 1,000L、例如大于 5,000L 的总体积。

[0052] 例如,任何系统可以包括辐射组件和超声组件。

[0053] 另一方面,本发明的特点是通过加工生产的碳水化合物材料,加工包括用辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的任何一种或多种对剪切过的生物质原料进行预处理。例如,预处理可以使用辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的任何两种或多种来进行。

[0054] 另一方面,本发明的特点是通过加工生产的碳水化合物材料,加工包括用辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的任何两种或多种对生物质原料进行预处理。

[0055] 另一方面,本发明的特点是包含纤维素或木质纤维素材料的组合物,所述材料的峰值最大分子量低于大约 25,000,结晶度低于大约 55%。例如,纤维素或木质纤维素材料可以具有大于大约 72%的孔隙度,大于大约 0.75m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积,小于大约 0.5g/cm<sup>3</sup> 的堆密度。例如,组合物还可以包含酶和/或微生物。

[0056] 另一方面,本发明的特点是包含纤维素或木质纤维素材料的组合物,材料含有纤维。纤维素或木质纤维素材料的峰值最大分子量低于大约 25,000,堆密度大约 0.5g/cm<sup>3</sup> 以

下。

[0057] 另一方面,本发明的特点是制造复合材料、例如纤维-树脂复合材料的方法,其包括对含有具有第一分子量的第一种纤维素和/或木质纤维素材料的纤维材料进行辐照,以提供具有高于第一分子量的第二分子量的第二种纤维素和/或木质纤维素材料;以及将第二种纤维素和/或木质纤维素材料与诸如树脂的材料混合。

[0058] 另一方面,本发明的特点是制造复合材料、例如纤维-树脂复合材料的方法,其包括将材料例如树脂与含有具有第一分子量的纤维素和/或木质纤维素材料的纤维材料混合,以提供含有纤维材料和基质的复合材料;以及对复合材料进行辐照,以增加基质例如树脂基质内第一种纤维素和/或木质纤维素材料的分子量。

[0059] 另一方面,本发明的特点是制造复合材料、例如纤维-树脂复合材料的方法,其包括对含有具有第一分子量的第一种纤维素和/或木质纤维素材料的纤维材料进行辐照,以提供具有高于第一分子量的第二分子量的第二种纤维素和/或木质纤维素材料;将第二种纤维素和/或木质纤维素材料与诸如树脂的材料混合,以提供复合材料;以及对复合材料进行辐照。

[0060] 另一方面,本发明的特点是制造辐照过的木制品的方法,其包括提供包含具有第一分子量的第一种含碳水化合物的材料的木制品;以及对木制品进行辐照,以提供辐照过的木制品,它包含第二种含碳水化合物的材料,所述材料具有高于第一分子量的第二分子量。例如,方法还可以包括在例如辐照之前、之后或同时进行超声。

[0061] 所公开的方法包括提供第一种材料,其含有具有第一数均分子量的纤维素;对第一种材料进行辐照,以提供第二种材料,第二种材料含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量;以及将第二种材料与微生物混合。微生物利用例如发酵或转化第二种材料,在某些情况下是第一种材料,以产生有用的材料,例如可燃的燃料。例如,可燃的燃料可以包括氢气、醇类、有机酸、烃或它们的混合物中的一种或多种。优选的材料是乙醇或丁醇,例如正-、仲-或叔-丁醇。

[0062] 在某些实施方案中,第一种材料包括纤维素或木质纤维素材料。例如,第一种材料可以是或可以包括纸、纸制品、木材、木材相关材料、刨花板、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、稻壳、藻类、海草、椰须、棉花、合成纤维素,或任何这些材料的混合物。

[0063] 在优选实施方案中,第一种材料是含有通过剪切纤维源而提供的纤维的纤维材料形式。只用剪切可以降低纤维材料的结晶度,并可以与也能降低结晶度和/或分子量的任何加工技术协同工作。例如,剪切可以使用滚刀切割机来进行。在某些实施方案中,纤维材料具有大于5/1的平均长度-直径比。

[0064] 第一种和/或第二种材料可以具有例如大于0.25m<sup>2</sup>/g的BET表面积,和/或大于大约25%的孔隙度。

[0065] 在某些实施方案中,辐照使用电离辐射、例如 $\gamma$ -射线或电子束来进行。

[0066] 在优选实施方案中,微生物是细菌或真菌,例如酵母。

[0067] 在某些实施方案中,第二数均分子量比第一数均分子量低至少大约25%,例如低50%。

[0068] 公开的方法包括剪切纤维源以提供第一种纤维材料,其含有具有第一数均分子量

的纤维素；以及对第一种纤维材料进行辐照以提供第二种纤维材料，第二种纤维材料含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量。剪切可以与辐照协同工作，以降低结晶度和 / 或分子量。

[0069] 这样的方法还可以包括将第二种材料与微生物混合。

[0070] 公开的方法包括对含有具有第一数均分子量的纤维素的纤维源例如纸进行辐照，以提供辐照过的纤维源，其含有具有低于第一数均分子量的第二数均分子量的纤维素；以及剪切辐照过的纤维源以提供纤维材料。与预先辐照的材料相比，辐照过的材料在剪切过程中可能是易碎的并且对“打开 (opening up)”更敏感。

[0071] 这样的方法还可以包括将纤维材料与微生物混合。

[0072] 公开的方法包括提供第一种木质纤维素材料，其含有具有第一数均分子量的纤维素；以及对第一种木质纤维素材料进行辐照，以提供第二种木质纤维素材料，其含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量。

[0073] 这样的方法还可以包括将第二种木质纤维素材料与微生物混合或从第二种木质纤维素材料中除去木质素，以提供脱木质素的材料，然后将脱木质素的材料与微生物混合。例如，从加工产生的木质素可以用作塑料的加工辅助剂，或者它可以燃烧以产生能量。

[0074] 公开的方法包括提供第一种纤维材料，其含有具有第一数均分子量的纤维素；将第一种纤维材料压实以提供压实的纤维材料；以及对压实的纤维材料进行辐照，以提供压实的第二种材料，其含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量。压实可以与辐照协同工作以降低分子量，也可以在本文描述的任何加工步骤中增加通量。

[0075] 这样的方法还可以包括将第二种压实的纤维材料与微生物混合，或使第二种压实的纤维材料纤维化，以提供第二种纤维材料，然后将第二种纤维材料与微生物混合。

[0076] 为了进一步帮助减小纤维素的分子量，酶例如纤维素水解酶和 / 或溶胀剂可以用于本文描述的任何方法。

[0077] 公开的方法包括对第一种纤维材料进行超声，第一种纤维材料含有具有第一数均分子量的纤维素，以提供第二种材料，第二种材料含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量；以及将第二种材料与微生物混合。微生物利用例如发酵或转化第二种材料，在某些情况下是第一种材料，来产生有用的材料，例如可燃的燃料。例如可燃的燃料可以是或可以包括氢气、醇类、有机酸、烃或它们的混合物。优选的材料是乙醇或丁醇，例如正 -、仲 - 或叔丁醇。

[0078] 在某些实施方案中，第一种材料包括纤维素或木质纤维素材料。例如，第一种材料可以是或可以包括纸、纸制品、木材、木材相关材料、刨花板、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、稻壳、藻类、海草、椰须、棉花、合成纤维素，或任何这些材料的混合物。

[0079] 在优选实施方案中，第一种材料是含有通过剪切纤维源而提供的纤维的纤维材料形式。剪切可以与超声协同工作，以降低分子量和 / 或结晶度。例如，剪切可以使用滚刀切割机来进行。在某些实施方案中，纤维物质具有大于 5/1 的平均长度 - 直径比。

[0080] 第一种和 / 或第二种材料可以具有例如大于  $0.25\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积，和 / 或大于大约 25% 的孔隙度。

[0081] 在某些实施方案中,超声使用频率大约 16kHz 到大约 100kHz 和 / 或强度大约 30W/cm<sup>2</sup> 到大约 600W/cm<sup>2</sup> 的声波来进行。

[0082] 在优选实施方案中,微生物是细菌或真菌,例如酵母。

[0083] 在某些实施方案中,第二数均分子量比第一数均分子量低至少大约 25%,例如低 50%。

[0084] 公开的方法包括剪切纤维源以提供第一种纤维材料,其含有具有第一数均分子量的纤维素;以及对第一种纤维材料进行超声以提供第二种纤维材料,第二种纤维材料含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量。

[0085] 这样的方法还可以包括将第二种材料与微生物混合。

[0086] 公开的方法包括对含有具有第一数均分子量的纤维素的纤维源例如纸进行超声,以提供超声过的纤维源,其含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量;以及剪切超声过的纤维源以提供纤维材料。与预先超声的材料相比,超声过的材料在剪切过程中可能是易碎的并对“打开”更敏感。

[0087] 这样的方法还可以包括将纤维材料与微生物混合。

[0088] 公开的方法包括对含有具有第一数均分子量的纤维素的纤维源例如木质纤维素材料进行超声,以提供第二种木质纤维素材料,第二种材料含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量。

[0089] 这样的方法还可以包括将第二种木质纤维素材料与微生物混合或从第二种木质纤维素材料中除去木质素,以提供脱木质素的材料,然后将脱木质素的材料与微生物混合。

[0090] 公开的方法包括将含有具有第一数均分子量的纤维素的纤维源例如纤维材料进行超声,以提供第二种纤维材料,第二种纤维材料含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量;并将第二种纤维材料进行压实以提供压实的纤维材料。

[0091] 这样的方法还可以包括将压实的纤维材料与微生物混合或使压实的纤维材料纤维化,以提供第三种纤维材料,然后将第三种纤维材料与微生物混合。

[0092] 为了进一步帮助减小纤维素的分子量,酶例如纤维素水解酶、或化学物质例如次氯酸钠、酸、碱或溶胀剂可以用于本文描述的任何方法。酶和 / 或化学物质处理可以在超声之前、期间或之后进行。

[0093] 公开的方法包括对含有具有第一数均分子量的纤维素的纤维源例如纤维材料进行热解,以提供第二种材料,第二种材料含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量;以及将第二种材料与微生物混合。微生物利用例如发酵或转化第二种材料,在某些情况下是第一种材料,来产生有用的物质,例如可燃的燃料。例如可燃的燃料可以包括氢气、醇类、有机酸、烃或它们的混合物中的一种或多种。优选的材料是乙醇或丁醇。

[0094] 在某些实施方案中,第一种材料包括纤维素或木质纤维素材料。例如,第一种材料可以是或可以包括纸张、纸制品、木材、木材相关材料、刨花板、牧草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、稻壳、藻类、海草、椰须、棉花、合成纤维素,或任何这些材料的混合物。

[0095] 在优选实施方案中,第一种材料是含有通过剪切纤维源而提供的纤维的纤维材料形式。热解相对小的横切面通常可以有更好的控制和效率。例如,剪切可以使用滚刀切割机来进行。在某些实施方案中,纤维材料具有大于 5/1 的平均长度 - 直径比。

[0096] 第一种和 / 或第二种材料可以具有例如大于  $0.25\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积, 和 / 或大于大约 25% 的孔隙度。表面积和 / 或孔隙度高可以增加反应速度, 使加工更有效。

[0097] 在优选实施方案中, 微生物是细菌或真菌, 例如酵母。

[0098] 在某些实施方案中, 第二数均分子量比第一数均分子量低至少大约 25%, 例如低 50%。

[0099] 公开的方法包括剪切纤维源以提供第一种纤维材料, 其含有具有第一数均分子量的纤维素; 以及热解第一种纤维材料以提供第二种纤维材料, 第二种纤维材料含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量。

[0100] 这样的方法还可以包括将第二种材料与微生物混合。

[0101] 方法包括对含有具有第一数均分子量的纤维素的纤维源例如纸进行热解, 以提供热解过的纤维源, 其含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量; 以及对热解过的纤维源进行剪切以提供纤维材料。与预先热解的材料相比, 热解过的材料在剪切过程中可能是易碎的并对“打开”更敏感。剪切热解过的材料的能量强度较低并可能更有效。

[0102] 这样的方法还可以包括将纤维材料与微生物混合。

[0103] 公开的方法包括对含有具有第一数均分子量的纤维素的第二种木质纤维素材料进行热解, 以提供第二种木质纤维素材料, 其含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量。

[0104] 这样的方法还可以包括将第二种木质纤维素材料与微生物混合或从第二种木质纤维素材料中除去木质素, 以提供脱木质素的材料, 然后将脱木质素的材料与微生物混合。

[0105] 公开的方法包括将含有具有第一数均分子量的纤维素的第二种纤维材料进行热解, 以提供第三种纤维材料, 其含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量; 并将第三种纤维材料压实以提供压实的纤维材料。

[0106] 这样的方法还可以包括将压实的纤维材料与微生物混合或使压实的纤维材料纤维化, 以提供第三种纤维材料, 然后将第三种纤维材料与微生物混合。

[0107] 为了进一步帮助减小纤维素的分子量, 酶例如纤维素水解酶或化学物质例如次氯酸钠或者酸或碱, 可以用于本文描述的任何方法。酶和 / 或化学物质处理可以在热解之前、期间或之后进行。

[0108] 在本文描述的任何方面或实施方案中, 热解可以包括下列特点中的任何一种或多种。热解可以包括使用电阻加热元件例如金属丝或金属条加热第一种材料。加热可以通过电阻加热元件与第一种材料之间的直接接触来进行。热解可以包括通过感应对第一种材料进行加热, 例如使用 Currie-Point 热解器。热解可以包括通过施加辐射对第一种材料进行加热, 例如红外辐射。辐射可以通过激光器例如红外激光器来产生。热解可以包括用对流热加热第一种材料。对流热可以通过流动的加热气体流来产生。加热的气体可以维持在低于大约  $1200^\circ\text{C}$  的温度下, 例如低于  $1000^\circ\text{C}$ 、低于  $750^\circ\text{C}$ 、低于  $600^\circ\text{C}$ 、低于  $400^\circ\text{C}$  或甚至低于  $300^\circ\text{C}$ 。加热的气体可以维持在高于大约  $250^\circ\text{C}$  的温度。对流热可以通过第一种材料周围的热体来产生, 例如在炉中。热解可以包括用温度高于大约  $250^\circ\text{C}$  的蒸汽来加热第一种材料。

[0109] 公开的方法包括对含有具有第一数均分子量并具有第一氧含量的纤维素的第二种材料进行氧化, 以提供第三种材料, 其含有的纤维素具有第二数均分子量并具有高于第一氧含量的第二氧含量。第二种材料可以与树脂例如熔化的热塑性树脂混合, 以提供复合

材料。当维持分子量时,较高水平的氧化可以为复合材料提供额外的机械性质,例如改进耐磨性、抗压强度、抗断裂性、抗冲击强度、抗弯强度、拉伸模量、挠曲模量和断裂伸长度。第二种材料也可以与本文描述的任何固体和 / 或液体、或本文中引为参考的任何专利申请、专利或出版物中描述的任何固体和 / 或液体混合。

[0110] 为了进一步改进分散性,树脂可以含有包括氢键基团的组分,例如一个或多个酸酐基团、羧酸基团、羟基基团、酰胺基团、胺基团或任何这些基团的混合物。在某些优选实施方案中,组分包括将聚合物与马来酸酐共聚合和 / 或接枝。这样的材料可以从杜邦 (Dupont) 以商标 **FUSABOND**<sup>®</sup> 获得。

[0111] 第一种材料可以是或可以包含纸、纸制品、木材、木材相关材料、刨花板、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、稻壳、椰须、棉花、合成纤维素,或任何这些材料的混合物。其它包含纤维素的材料描述在本文中。还有一些其它包含纤维素的材料描述在本文引为参考的专利、专利申请和出版物中。

[0112] 在某些适宜的实施方案中,第一种材料是含有纤维的纤维材料形式。这样的纤维材料可以通过例如剪切纤维源来提供,例如通过使用旋转刀刃切割机来剪切纤维源。例如,为了最大化机械性质,通常希望纤维材料的纤维具有大于 5/1 的平均长度 - 直径比。例如,为了最大化分散性,通常希望第一种和 / 或第二种材料具有大于 0.25m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积和 / 或大于大约 25% 的孔隙度。

[0113] 本文描述的材料氧化可以用各种不同的技术来辅助,包括热解。例如,氧化可以包括通过在氧化环境中例如在空气、富含氧的惰性气体 (例如氩气) 或氧气本身的存在下,使用电阻加热元件例如金属丝或金属条加热第一种材料来热解第一种材料。在某些优选方法中,加热通过电阻加热元件与第一种材料之间的直接接触来进行。在其它方法中,氧化包括在氧化环境下通过感应例如使用 Currie-Point 热解器对第一种材料进行加热,来热解第一张材料。在其它方法中,氧化包括在氧化环境下通过施加辐射例如红外辐射对第一种材料进行加热来热解第一种材料。在一种方法中,辐射通过红外激光器来产生。在其它方法中,氧化包括在氧化环境下,通过用对流热加热第一种材料来热解第一种材料。例如对流热可以通过流动的加热气体流来产生。例如,加热的气体可以维持在低于大约 1200°C 的温度下,例如低于 1000°C、低于 750°C、低于 600°C、低于 400°C 甚或低于 300°C。在其它方法中,对流热通过第一种材料周围的热体来产生。在其它方法中,氧化包括通过用温度高于大约 250°C 的蒸汽加热第一种材料来热解第一种材料。

[0114] 材料的氧化也可以通过其它技术包括超声来辅助。例如,氧化可以包括在氧化环境中对第一种材料进行超声。例如,超声可以在第一种材料分散在水性介质中进行。在某些适宜的实施方案中,超声使用具有大约 12kHz 到大约 25kHz 频率的声波来进行。

[0115] 材料的氧化可以通过其它技术包括电离和 / 或非电离辐射来进行。例如,氧化可以包括在氧化环境中用  $\gamma$ -射线辐照第一种材料,和 / 或在氧化环境中用电子束辐照第一种材料。

[0116] 在某些适宜提供复合材料的实施方案中,第二数均分子量比第一数均分子量低不超过 15%。在某些提供复合材料的实施方案中,第二数均分子量与第一数均分子量基本上相同。

[0117] 在某些适宜的实施方案中,第二氧含量比第一氧含量高至少大约 5%,甚或更优选

比第一氧含量高 20%。

[0118] 公开的方法包括剪切纤维源以提供第一种纤维材料,其含有的纤维素具有第一数均分子量和具有第一氧含量。将第一种纤维材料氧化,以提供第二种纤维材料,其含有的纤维素具有第二数均分子量并具有高于第一氧含量的第二氧含量。第二种纤维材料可用于制造复合材料,或者它可以用于其它应用。例如,第二种材料可以与本文描述的任何固体和 / 或液体、或本文中引为参考的任何专利申请、专利或出版物中描述的任何固体和 / 或液体混合。

[0119] 如果需要,以及当制造复合材料时,方法还可以包括将第二种纤维材料与树脂例如热塑性或热固性树脂混合。

[0120] 公开的方法包括将含有具有第一数均分子量和具有第一氧含量的纤维素的纤维源进行氧化,以提供氧化的纤维源,其含有的纤维素具有第二数均分子量并具有高于第一氧含量的第二氧含量。然后将氧化的纤维源剪切,以提供含有纤维的氧化的纤维材料。氧化的纤维材料可用于制造复合材料,或者它可以用于其它应用。例如,第二种材料可以与本文描述的任何固体和 / 或液体、或本文中引为参考的任何专利申请、专利或出版物中描述的任何固体和 / 或液体混合。

[0121] 公开的方法包括将含有具有第一数均分子量和具有第一氧含量的纤维素的的第一种材料进行氧化,以提供第二种材料,其含有的纤维素具有第二数均分子量和具有高于第一氧含量的第二氧含量。第二种纤维材料被压实以提供压实的纤维材料。

[0122] 如果需要,这些方法可以进一步包括将压实的纤维材料与树脂混合。在某些优选实施方案中,方法还包括将压实的纤维物质纤维化,以提供第三种纤维材料,然后将第三种纤维材料与树脂例如热塑性树脂混合。压实的或第三种纤维材料也可以与本文描述的任何固体和 / 或液体、或本文中引为参考的任何专利申请、专利或出版物中描述的任何固体和 / 或液体混合。

[0123] 公开的方法包括将含有具有第一数均分子量和具有第一氧含量的纤维素的的第一种材料转化成第二种材料,第二种材料含有的纤维素具有第二数均分子量和具有高于第一氧含量的第二氧含量;以及将第二种材料与树脂进行混合以提供复合材料。第一种和 / 或第二种材料也可以与本文描述的任何固体和 / 或液体、或本文中引为参考的任何专利申请、专利或出版物中描述的任何固体和 / 或液体混合。

[0124] 公开的方法包括将含有具有第一数均分子量和具有第一氧含量的纤维素的的第一种材料进行氧化,以提供第二种材料,其含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量并具有高于第一氧含量的第二氧含量;以及将第二种材料与微生物进行混合。微生物可以利用第二种材料,例如通过发酵,以产生燃料,例如氢气、醇类、有机酸和烃,或任何这些燃料的混合物。在某些实施方案中,第一种材料也被混合。

[0125] 公开的方法包括将含有具有第一数均分子量和具有第一氧含量的纤维素的的第一种材料转化成第二种材料,第二种材料含有的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量并具有高于第一氧含量的第二氧含量;以及将第二种材料与固体和 / 或液体混合,例如含有微生物和 / 或酶的液体。在某些情况下,第一种材料也被混合。在某些情况下,微生物利用第二种材料来生产燃料,例如氢气、醇类、有机酸和烃,或任何这些燃料的混合物。在某些实施方案中,第一种材料也可以被微生物利用,来生产燃料。

[0126] 当利用微生物时,它可以是天然微生物或工程化的微生物。例如,微生物可以是细菌例如纤维素分解菌,真菌例如酵母,植物或原生生物例如藻类、原生动物或真菌样原生生物,例如粘菌。当生物体相容时,可以采用混合物。一般来说,各种微生物,通过对材料进行操作例如发酵,可以产生多种有用的产品,例如燃料。例如,通过发酵或其它过程,可以产生醇类、有机酸、烃、氢气、蛋白,或任何这些材料的混合物。

[0127] 公开的方法包括对纤维源进行剪切和汽爆以形成纤维材料;以及将纤维材料与微生物相接触以生产产品。有用的产品的例子包括氢气、醇类、有机酸、烃、蛋白及其组合。有用的纤维源的例子包括纤维素材料、木质纤维素材料及其组合。

[0128] 剪切和汽爆纤维源以形成纤维材料可以以任何次序进行。此外,多次剪切和/或汽爆操作可以以任何次序进行。剪切可以例如使用滚刀切割机来进行。在剪切和/或汽爆之前,可以对纤维源进行切割。

[0129] 例如,在某些实施方案中,方法包括将纤维源剪切以形成剪切过的纤维源,然后对剪切过的纤维源进行汽爆以形成纤维材料。也可以通过将汽爆、剪切过的纤维源再加以剪切来生产纤维材料。将纤维源进行第二次剪切以产生第二次剪切的纤维源,然后对其进行汽爆以产生纤维材料,也是可以的。

[0130] 公开的方法包括对纤维源进行汽爆以形成汽爆过的纤维源,然后对汽爆过的纤维源进行剪切以产生纤维材料。也可以通过对剪切、汽爆过的纤维源再加以汽爆来生产纤维材料。

[0131] 公开的方法包括对纤维源同时进行剪切和汽爆以产生纤维材料。

[0132] 在某些实施方案中,方法可以包括将剪切过的材料通过一个或多个筛网,例如平均孔径为 1.59mm 以下(0.0625 英寸)的筛网。过筛按照大小来分离材料。例如,在一个实施方案中,方法包括:对纤维源进行剪切以产生剪切的纤维源;将剪切的纤维源通过第一个筛网以产生筛过的纤维源;对筛过的纤维源进行剪切以产生第二种剪切的纤维源;将第二种剪切的纤维源通过平均孔径小于第一个筛网的第二个筛网,以提供第二种筛过的纤维源;对第二种筛过的纤维源进行汽爆以产生纤维材料。方法可以进一步包括对第二种筛过的纤维源进行剪切,以产生第三种剪切的纤维源,然后对第三种剪切的纤维源进行汽爆,以产生纤维材料。

[0133] 剪切纤维源,同时将其通过筛网,也是可以的。

[0134] 方法还可以进一步包括将纤维材料封装在基本上不透气的材料中,以除去截留的气体并压实纤维材料。基本上不透气的材料可以是水溶性的,并可以以袋的形式提供。

[0135] 可用于生产有用产品的微生物的例子包括细菌、酵母、酶或其组合。例如,微生物可以是细菌例如纤维素水解菌,真菌例如酵母,植物或原生生物例如藻类、原生动物或真菌样原生生物例如粘菌。

[0136] 可以生产的产品的例子包括单和多官能的 C1-C6 烷基醇、单和多官能的羧酸、C1-C6 烃及其组合。适合的醇类的具体例子包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、甘油及其组合。适合的羧酸的具体例子包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、棕榈酸、硬脂酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、油酸、亚油酸、羟基乙酸、乳酸、 $\gamma$ -羟基丁酸及其组合。适合的烃的例子包括甲烷、乙烷、丙烷、戊烷、正己烷及其组合。这些产品中许多可以用作燃料。



[0137] 可以用于生产有用产品的微生物的例子包括细菌、酵母或其组合。例如，微生物可以是细菌例如纤维素水解菌，真菌例如酵母，植物或原生生物例如藻类、原生动物或真菌样原生生物，例如粘菌。

[0138] 可以生产的产品的例子包括单和多官能的 C1-C6 烷基醇、单和多官能的羧酸、C1-C6 烃及其组合。适合的醇类的具体例子包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、甘油及其组合。适合的羧酸的具体例子包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、棕榈酸、硬脂酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、油酸、亚油酸、羟基乙酸、乳酸、 $\gamma$ -羟基丁酸及其组合。适合的烃的例子包括甲烷、乙烷、丙烷、戊烷、正己烷及其组合。这些产品中许多可以用作燃料。

[0139] 本文使用的术语“纤维材料”是含有大量松散、离散和可分离的纤维的材料。例如，纤维材料可以从漂白的牛皮纸纤维源通过例如使用滚刀切割机进行剪切来制备。

[0140] 本文中使用的术语“筛网”是指能够按照大小将材料过筛的物件。筛网的例子包括多孔的板、柱筒等，或者金属丝网或织物。

[0141] 本文使用的术语“热解”是指通过施加热能断裂材料中的连键。热解可以在目的材料处于真空下、或沉浸在气态物质例如氧化性气体如空气或氧气或者还原性气体例如氢气下进行。

[0142] 氧含量通过将样品在 1300°C 以上运行的炉中热解，进行元素分析来测量。

[0143] 术语“生物质”是指任何非化石化的、即可再生的有机物质。各种类型的生物质包括植物生物质（在下面定义）、动物生物质（任何动物副产品、动物废弃物等）和城市垃圾生物质（住宅和轻商业垃圾，除去了可回收物例如金属和玻璃后）。

[0144] 术语“植物生物质”和“木质纤维素生物质”是指实际上任何植物来源的可持续提供能源的有机物质（木质或非木质的）。植物生物质可以包含但不限于农作物废物和垃圾例如玉米秸、麦秆、稻草、甘蔗渣等。植物生物质还包括但不限于树、木质能量作物、木材废物和垃圾例如软木林疏伐物、树皮废物、锯末、造纸和纸浆工业废水、木材纤维等。此外，草本作物例如柳枝黍等也具有被大规模生产用作另一种植物生物质源的潜力。对于城市地区来说，最具潜力的植物生物质原料包括庭院废物（例如剪下的草、树叶、树和灌木的修剪物）以及蔬菜加工废物。“木质纤维素原料”是任何形式的植物生物质，例如但不限于非木质植物生物质、栽培的作物，例如但不限于草、例如但不限于 C4 草例如柳枝黍、米草、黑麦草、芒草、草芦，或其组合，或糖加工残渣，例如甘蔗渣或甜菜渣，农业残留物例如大豆秸杆、玉米秸、稻草、稻壳、大麦秸、玉米芯、麦秆、菜子杆、稻草、燕麦秸、燕麦壳、玉米纤维、回收的木浆纤维、锯末、硬木例如白杨和锯末、软木、或其组合。此外，木质纤维素原料可以包括纤维素废物材料，例如但不限于新闻纸、厚纸板、锯末等。

[0145] 木质纤维素原料可以包括一种纤维，或可选地，木质纤维素原料可以包含源自不同木质纤维素原料的纤维的混合物。此外，木质纤维素原料可以包含新鲜的木质纤维素原料、部分干燥的木质纤维素原料、完全干燥的木质纤维素原料或其组合。

[0146] 对于本公开的意图来说，碳水化合物是完全由一种或多种糖单位组成或包含一种或多种糖单位的物质。碳水化合物可以是多聚（例如等于或大于 10 个单体、100 个单体、1000 个单体、10,000 个单体或 100,000 个单体）、寡聚（例如等于或大于 4 个单体、5 个单体、6 个单体、7 个单体、8 个单体、9 个单体或 10 个单体）、三聚、二聚或单体的。当碳水化合

物由一个以上重复单位构成时,每个重复单位可以相同或不同。

[0147] 多聚碳水化合物的例子包括纤维素、木聚糖、果胶和淀粉,而纤维二糖和乳糖是二聚碳水化合物的例子。单体碳水化合物的例子包括葡萄糖和木糖。

[0148] 碳水化合物可以是超分子结构的一部分,例如共价键合到结构中。这样的材料的例子包括木质纤维素材料,例如在木材中发现的。

[0149] 可燃的燃料是在氧气存在下能够燃烧的材料。可燃的燃料的例子包括乙醇、正丙醇、正丁醇、氢气和这些中任何两种或多种的混合物。

[0150] 本文使用的溶胀剂是引起可察觉的溶胀的材料,例如当作为溶液例如水溶液施加该材料时,导致体积比纤维素和/或木质纤维素材料的未溶胀状态增加 2.5%。其例子包括碱性物质、例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂和氢氧化铵,酸化剂例如无机酸(例如硫酸、盐酸和磷酸)、盐例如氯化锌、碳酸钙、碳酸钠、苯甲基三甲基硫酸铵,和碱性有机胺例如乙二胺。

[0151] 本文使用的“剪切过的材料”是含有离散的纤维的材料,其中至少大约 50% 的离散纤维具有至少大约 5 的长度/直径(L/D)比例,并具有小于大约 0.6g/cm<sup>3</sup> 的未压缩堆密度。因此剪切过的材料与被切、砍或碾磨过的材料是不同的。

[0152] 本文使用的改变生物质原料的分子结构,是指改变结构的化学连键排列或构象。例如,分子结构的改变可以包括改变材料的超分子结构、材料的氧化、改变平均分子量、改变平均结晶度、改变表面积、改变聚合程度、改变孔隙度、改变分支度、在其它材料上接枝、改变结晶结构域大小、或改变总结构域的大小。

[0153] 除非特别定义,本文使用的所有技术和科学术语都与本发明所属的技术领域的普通专业人员所通常理解的含义相同。尽管与本文描述相似或等效的方法和材料可以用于本发明的实践或检验中,但下面描述了适合的方法和材料。本文中提到的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献以其全文引为参考。在有冲突的情况下,以本说明书、包括定义为准。此外,材料、方法和实施例仅仅是说明性的,而不是限制性的。

[0154] 从下面的详细描述和权利要求中,本发明的其它特点和优点将变得明显。

## 附图说明

[0155] 图 1 是说明生物质转化成产品和联产品的框图。

[0156] 图 2 是说明纤维源转化成第一种和第二种纤维材料的框图。

[0157] 图 3 是滚刀切割机的横截面图。

[0158] 图 4 是说明纤维源转化成第一种、第二种和第三种纤维材料的框图。

[0159] 图 5 是说明材料的压实的框图。

[0160] 图 6 是制粒机的透视图。

[0161] 图 7A 颗粒形式中压实的纤维材料。

[0162] 图 7B 是中空颗粒的横向剖面图,其中中空的中心与颗粒的中心共线。

[0163] 图 7C 是中空颗粒的横向剖面图,其中中空的中心在颗粒中心的线外。

[0164] 图 7D 三叶颗粒的横向剖面图。

[0165] 图 8 是说明原料加工的处理顺序的框图。

[0166] 图 9 是  $\gamma$ -辐射仪的透视剖视图。

- [0167] 图 10 是图 9 中 R 区域的放大透视图。
- [0168] 图 11 是说明电子束辐照原料预处理顺序的框图。
- [0169] 图 12 是用于对液体介质中的纤维素材料加工流进行超声的系统的示意图。
- [0170] 图 13 是超声仪的示意图,具有与单一扬声器 (horn) 相连的两个转换器。
- [0171] 图 14 是说明热解原料预处理系统的框图。
- [0172] 图 15 是热解室的横截面侧视图。
- [0173] 图 16 是热解室的横截面侧视图。
- [0174] 图 17 是含有加热丝的热解仪的横截面侧视图。
- [0175] 图 18 是 Curie-Point 热解仪的示意横截面侧视图。
- [0176] 图 19 是炉热解仪的示意横截面侧视图。
- [0177] 图 20 是激光热解装置的示意横截面顶视图。
- [0178] 图 21 是钨丝闪速热解仪的示意横截面顶视图。
- [0179] 图 22 是说明氧化性原料预处理系统的框图。
- [0180] 图 23 是说明将纤维源转化成产品例如乙醇的过程的总体概况框图。
- [0181] 图 24 是汽爆装置的横截面图。
- [0182] 图 25 是混合电子束 / 超声装置的示意横截面侧视图。
- [0183] 图 26 是从多涂层的纸生产的纤维材料放大 25 倍的扫描电镜照片。纤维材料使用具有 1/8 英寸孔的筛网在滚刀切割机上生产。
- [0184] 图 27 是从漂白的牛皮纸板纸生产的纤维材料放大 25 倍的扫描电镜照片。纤维材料使用具有 1/8 英寸孔的筛网在滚刀切割机上生产。
- [0185] 图 28 是从漂白的牛皮纸板纸生产的纤维材料放大 25 倍的扫描电镜照片。纤维材料在滚刀切割机上剪切两次,每次剪切期间使用具有 1/16 英寸孔的筛网。
- [0186] 图 29 是从漂白的牛皮纸板纸生产的纤维材料放大 25 倍的扫描电镜照片。纤维材料在滚刀切割机上剪切三次。第一次剪切期间使用 1/8 英寸的筛网;第二次剪切期间使用 1/16 英寸的筛网,第三次剪切期间使用 1/32 英寸的筛网。
- [0187] 图 30 是超声装置的示意性侧视图,而图 31 是通过图 30 的加工室的横截面图。
- [0188] 图 32 是在滚刀切割机上剪切柳枝黍、然后将剪切过的材料通过 1/32 英寸的筛网而生产的纤维材料放大 1000 倍的扫描电镜照片。
- [0189] 图 33 和 34 是图 32 的纤维材料分别用 10Mrad 和 100Mrad  $\gamma$ -射线辐照后放大 1000 倍的扫描电镜照片。
- [0190] 图 35 是图 32 的纤维材料用 10Mrad 辐照和超声后放大 1000 倍的扫描电镜照片。
- [0191] 图 36 是图 32 的纤维材料用 100Mrad 辐照和超声后放大 1000 倍的扫描电镜照片。
- [0192] 图 37 是在滚刀切割机上剪切的牛皮纸板纸的红外光谱。
- [0193] 图 38 是图 37 的牛皮纸用 100Mrad  $\gamma$ -射线辐照后的红外光谱。
- [0194] 图 39 是用于生物质转化的工艺的示意图。
- [0195] 图 40 是另一种用于生物质转化的工艺的示意图。

图 41 是显示纤维素的治疗吸收系数作为入射能量的函数图。

#### 具体实施方式

- [0196] 生物质 (例如植物生物质、动物生物质和城市垃圾生物质) 可以被加工以生产有

用的产品例如燃料。下面描述了可以用作原料物质例如纤维素和 / 或木质纤维素材料的系统和工艺,这些材料容易获得,但是通过例如发酵可能难以加工。原料物质首先进行物理制备以备加工,通常是通过减小原料物质的大小。物理制备过的原料可以使用辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的一种或多种进行预处理或加工。各种不同的预处理系统和方法可以与这些技术中的两种、三种甚或四种组合使用。

[0197] 在某些情况下,为了提供含有碳水化合物例如纤维素、可以被微生物转化成多种所需产品例如可燃的燃料(例如乙醇、丁醇或氢气)的材料,含有一种或多种糖单位的原料可以通过一种或多种本文描述的工艺进行处理。其它可以生产的产品和联产品包括例如人类食品、动物饲料、药物和类药营养剂(nutriceutical)。提出了许多例子,其范围从每种预处理方法的实验室规模实施到大规模生物质加工厂。

[0198] 生物质的类型

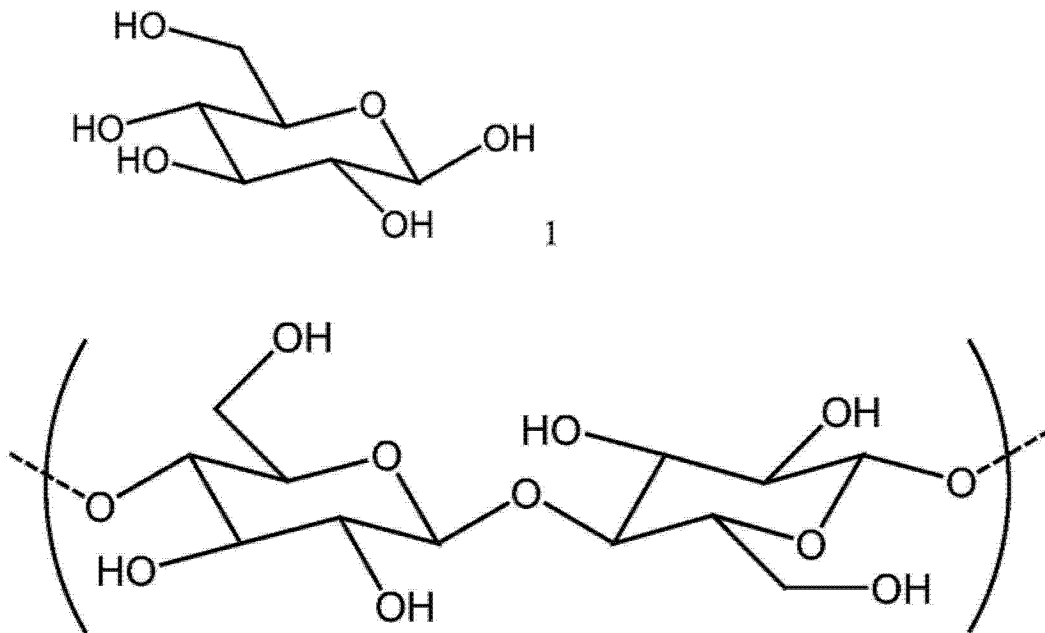
[0199] 总的来说,任何是或含有完全由一种或多种糖单位构成或含有一种或多种糖单位的碳水化合物的生物质材料,可以通过本文描述的任何方法来加工。例如,生物质材料可以是纤维素或木质纤维素材料。

[0200] 例如,这些材料可以包括纸、纸制品、木材、木材相关材料、刨花板、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、稻壳、椰须、藻类、海草、棉花、合成纤维素,或任何这些材料的混合物。

[0201] 纤维源包括纤维素纤维源,包括纸和纸制品(例如多涂层的纸和牛皮纸),以及木质纤维素纤维源,包括木材和木材相关材料,例如刨花板。其它适合的纤维源包括天然纤维源,例如草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、蕉麻、禾秆、玉米芯、稻壳、椰须; $\alpha$ -纤维素含量高的纤维源,例如棉花;以及合成纤维源,例如挤压出的线纱(取向线纱或无取向线纱)。天然或合成纤维源可以从未使用过的碎纺织材料例如边角剩料获得,或者它们可以是消费者使用后的废弃物,例如破布。当纸制品被用作纤维源时,它们可以是未使用过的材料,例如碎的未用过的材料,或者它们可以是消费者使用后的废弃物。除了未使用过的原材料之外,消费者使用后的、工业的(例如下脚料)和加工废物(例如纸张加工的废水)也可以用作纤维源。此外,纤维源可以从人类(例如污水)、动物或植物废物获得或衍生。其它的纤维源已经描述在美国专利 Nos. 6, 448, 307、6, 258, 876、6, 207, 729、5, 973, 035 和 5, 952, 105 中。

[0202] 在某些实施方案中,碳水化合物是或包含具有一个或多个 $\beta$ -1, 4-键并且数均分子量在大约 3, 000 到 50, 000 之间的材料。这样的碳水化合物是或包含纤维素(I),它从( $\beta$ -葡萄糖 1)通过 $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4)-糖苷键的缩合而产生。该键与淀粉和其它碳水化合物中存在的 $\alpha$ (1 $\rightarrow$ 4)-糖苷键形成了对比。

[0203]



[0204] 任何上述材料的混合物也可以使用。

[0205] 处理生物质的系统

[0206] 图 1 显示了将生物质、特别是具有显著的纤维素和木质纤维素成分的生物质转化成有用的产品和联产品的系统 100。系统 100 包括进料制备子系统 110、预处理子系统 114、主要加工子系统 118 和后加工子系统 122。进料制备子系统 110 接受原始形式的生物质，对生物质进行物理制备用作下游加工的原料（例如减小生物质的尺寸和使生物质均匀），并储存原始和原料形式的生物质。具有显著纤维素和木质纤维素成分的生物质原料可以具有高的平均分子量和结晶度，这可以使原料难以加工成有用的产品（例如将原料发酵以生产乙醇）。

[0207] 预处理子系统 114 接受来自进料制备子系统 110 的原料，并通过例如减小原料的平均分子量和结晶度，制备用于主要生产工艺的原料。主要加工子系统 118 接受来自预处理子系统 114 的预处理过的原料并生产有用的产品（例如乙醇、其它醇类、药物和 / 或食物产品）。在某些情况下，主要加工子系统 118 的产品是直接有用的，但是在其它情况下，需要后加工子系统 122 提供进一步加工。后加工子系统 122 为来自主要加工系统 118 的有需要的产品流提供进一步加工（例如乙醇的蒸馏和变性），并处理来自其它子系统的废物流。在某些情况下，子系统 114、118 和 122 的联产品也可以直接或间接用作二级产品和 / 或用于增加系统 100 的总功效。例如，后加工子系统 122 可以产生处理过的水，被循环用作其它子系统的加工用水，和 / 或可以生产可燃的废物，用作产生蒸汽和 / 或电力的锅炉的燃料。

[0208] 生物质转化工厂的最适大小的影响因素包括规模的经济性以及用作原料的生物质的类型和可获得性。增加工厂大小倾向于增加与工厂加工有关的规模的经济性。但是，增加工厂的大小也倾向于增加每单位原料的成本（例如运输成本）。分析这些因素的研究表明，生物质转化工厂的适当大小在每天 2000 到 10,000 吨干原料的范围内，至少部分取决于使用的原料类型。原料的类型也可以影响工厂的储存要求，主要设计用于加工可获得性随季节变化的原料（例如玉米秸）的工厂与设计用于加工可获得性相对稳定的原料（例如

废纸)的工厂相比,需要更多的当地或外地原料储存。

#### [0209] 进料制备

[0210] 在某些情况下,加工方法从原料的物理制备开始,例如通过切割、碾碎、剪切或砍剁来减小原始原料物质的大小。在某些情况下,松散的原料(例如回收的纸或柳枝黍)通过剪切或粉碎进行制备。筛网和/或磁铁可以用于从进料流中除去尺寸过大的或不需要的物体例如石块或钉子。

[0211] 进料制备系统可以被构造成产生具有特定特征的进料流,例如特定的最大尺寸、特定的长宽比或特定的表面积比率。作为进料制备的一部分,可以控制(例如增加)原料的堆密度。

#### [0212] 减小尺寸

[0213] 在某些实施方案中,待加工的材料是纤维材料的形式,含有通过剪切纤维源所提供的纤维。例如,可以使用滚刀切割机来进行剪切。

[0214] 例如,并参考图 2,纤维源 210 在例如滚刀切割机中进行剪切,以提供第一种纤维材料 212。将第一种纤维材料 212 通过平均孔径 1.59mm 以下(1/16 英寸,0.0625 英尺)的第一个筛网 214,以提供第二种纤维材料 216。如果需要,纤维源在剪切之前可以被切碎,例如使用粉碎机。例如,当纸用作纤维源时,首先可以使用粉碎机,例如对旋式螺旋粉碎机,例如由 Munson(Utica, N. Y.) 制造,将纸切成例如 1/4 到 1/2 英寸宽的条。作为粉碎的替代方案,可以通过使用闸刀式切割机切到所需尺寸来减小纸的大小。例如,闸刀式切割机可用于将纸切割成例如 10 英寸宽 12 英寸长的片。

[0215] 在某些实施方案中,剪切纤维源以及将得到的第一种纤维材料通过第一个筛网是同时进行的。剪切和过筛也可以以批式加工进行。

[0216] 例如,滚刀切割机可用于同时剪切纤维源和过筛第一种纤维材料。参考图 3,滚刀切割机 220 包括进料斗 222,其可以装载通过粉碎纤维源制备的粉碎的纤维源 224。粉碎的纤维源在固定刀片 230 和旋转刀片 232 之间剪切,以提供第一种纤维材料 240。将第一种纤维材料 240 通过筛网 242,将获得的第二种纤维材料 244 捕集在贮仓 250 中。为了帮助收集第二种纤维材料,贮仓可以具有低于标准大气压的压力,例如比标准大气压低至少 10%,例如比标准大气压低至少 25%、比标准大气压低至少 50%、或比标准大气压低至少 75%。在某些实施方案中,利用真空源 252 来维持贮仓低于标准大气压。

[0217] 剪切对于“打开”和“加压”纤维材料是有利的,使得材料的纤维素对链断裂更敏感,和/或减小结晶度。打开的材料也可在辐照时对氧化更敏感。

[0218] 纤维源可以在干燥状态、水合状态(例如具有最高 10 重量%的吸收水)或湿润状态例如具有大约 10%到大约 75%重量的水下进行剪切。甚至当部分或完全浸泡在液体例如水、乙醇、异丙醇之下时,纤维源也可以进行剪切。

[0219] 纤维源也可以在气体(例如在空气之外的其它气体流或气氛)例如氧气或氮气或水蒸气下进行剪切。

[0220] 其它制造纤维材料的方法包括,例如,石磨、机械扯断或撕裂、销钉碾磨或空气摩擦粉碎。

[0221] 如果需要,纤维材料可以按照它们的长度、宽度、密度、材料类型或这些属性的某些组合,连续地或分批地分离成部分。例如,为了形成复合材料,通常需要具有相对窄的纤

维长度分布。

[0222] 例如,可以通过将含有铁质材料的纤维材料通过磁铁例如电磁铁,然后将获得的纤维材料通过一系列筛网,每个筛网的具有孔径大小不同,来将铁质材料与任何纤维材料分开。

[0223] 也可以通过例如使用高速气体,例如空气,对纤维材料进行分离。在这样的方法中,纤维材料通过抽取不同的部分来分离,如果需要的话,这些部分可以通过光子表征。这样的分离装置在 Lindsey 等的美国专利 No. 6, 883, 667 中进行了讨论。

[0224] 纤维材料可以在制备后立即辐照,或者可以将它们在例如大约 105°C 干燥 4-18 小时,使得在使用前水分含量低于大约 0.5%。

[0225] 如果需要,可以从任何包含木质素的纤维材料中除去木质素。此外,为了帮助含有纤维素的材料分解,在辐照前可以用热、化学物质(例如无机酸、碱或强氧化剂例如次氯酸钠)和/或酶对材料进行处理。

[0226] 在某些实施方案中,第一种筛网的平均孔径小于 0.79mm(1/32 英寸,0.03125 英寸),例如小于 0.51mm(1/50 英寸,0.02000 英寸)、小于 0.40mm(1/64 英寸,0.015625 英寸)、小于 0.23mm(0.009 英寸)、小于 0.20mm(1/128 英寸,0.0078125 英寸)、小于 0.18mm(0.007 英寸)、小于 0.13mm(0.005 英寸),甚或小于 0.10mm(1/256 英寸,0.00390625 英寸)。筛网通过将直径适合的单丝交织以给出所需的孔径来制备。例如,单丝可以由金属制成,例如不锈钢。当孔径变小时,对单丝的结构要求可能变得更高。例如,对于小于 0.40mm 的孔径来说,由不锈钢之外的其它材料制成的单丝制造筛网可能是有利的,例如钛、钛合金、无定形金属、镍、钨、铈、铪、陶瓷或玻璃。在某些实施方案中,筛网用有孔的板例如金属板制造,例如用激光在板中切出孔。在某些实施方案中,筛的孔面积小于 52%,例如小于 41%、小于 36%、小于 31%、小于 30%。

[0227] 在某些实施方案中,第二种纤维被剪切并通过第一种筛网或不同尺寸的筛网。在某些实施方案中,第二种纤维材料被通过平均孔径等于或小于第一种筛网的第二种筛网。

[0228] 参考图 4,通过剪切第二种纤维材料 216,并将获得的材料通过平均孔径小于第一种筛网 214 的第二种筛网 222,可以从第二种纤维材料 216 制备第三种纤维材料 220。

[0229] 一般来说,纤维材料的纤维可具有相对大的平均长度-直径比(例如大于 20 比 1),即使它们已经被剪切一次以上。此外,本文描述的纤维材料的纤维可以具有相对窄的长度和/或长度-直径比分布。

[0230] 本文使用的平均纤维宽度(即直径),是通过随机选择大约 5,000 根纤维进行光学测定的。平均纤维长度是长度加权的长度。BET (Brunauer、Emmet 和 Teller) 表面积是多点表面积,孔隙度是由水银孔隙度法测定的。

[0231] 第二种纤维材料 14 的平均长度-直径比可以例如大于 8/1、例如大于 10/1、大于 15/1、大于 20/1、大于 25/1、或大于 50/1。第二种纤维材料 14 的平均长度可以在例如大约 0.5mm 到 2.5mm 之间,例如大约 0.75mm 到 1.0mm 之间,第二种纤维材料 14 的平均宽度(即直径)可以在大约 5  $\mu$ m 到 50  $\mu$ m 之间,例如大约 10  $\mu$ m 到 30  $\mu$ m 之间。

[0232] 在某些实施方案中,第二种纤维材料 14 的长度的标准偏差小于第二种纤维材料 14 的平均长度的 60%,例如小于平均长度的 50%、小于平均长度的 40%、小于平均长度的 25%、小于平均长度的 10%、小于平均长度的 5%、甚或小于平均长度的 1%。

[0233] 在某些实施方案中,第二种纤维材料的BET表面积大于 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 、例如大于 $0.25\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $1.75\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $35\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $60\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $75\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、甚或大于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。第二种纤维材料14的孔隙度可以例如大于20%、大于25%、大于35%、大于50%、大于60%、大于70%、大于80%、大于85%、大于90%、大于92%、大于94%、大于95%、大于97.5%、大于99%、甚或大于99.5%。

[0234] 在某些实施方案中,第一种纤维材料的平均长度-直径比与第二种纤维材料的平均长度-直径比的比率可以例如小于1.5、例如小于1.4、小于1.25、小于1.1、小于1.075、小于1.05、小于1.025,甚或基本上等于1。

[0235] 在特定实施方案中,第二种纤维材料被再次剪切,并将得到的纤维材料通过平均孔径小于第一种筛网的第二种筛网,以提供第三种纤维材料。在这样的情况下,第二种纤维材料的平均长度-直径比与第三种纤维材料的平均长度-直径比的比率可以例如小于1.5,例如小于1.4、小于1.25、甚或小于1.1。

[0236] 在某些实施方案中,第三种纤维材料被通过第三种筛网,以生产第四种纤维材料。第四种纤维材料可以通过第四种筛网以产生第五种材料。类似的过筛过程可以被重复所需的次数,以产生具有所需性质的所需纤维材料。

[0237] 压实

[0238] 压实的材料可以通过本文描述的任何方法来加工。

[0239] 具有低的堆密度的材料,例如纤维材料,可以被压实成具有较高堆密度的产品。例如,堆密度为 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的材料组合物可以通过将纤维材料密封在相对不透气的结构中,例如由聚乙烯制成的袋子或由聚乙烯和尼龙的交替层制成的袋子中,然后从该结构中抽出截留的气体例如空气,来进行压实。在从结构中抽出空气后,纤维材料可以具有例如大于 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的堆密度,例如 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 或以上,例如 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 。压实后,产品可以通过本文描述的任何方法来加工,例如辐照,例如使用 $\gamma$ -射线辐照。当希望将材料运输到另一个位点、例如远方的制造厂时,这是有利的,在该位点处纤维材料组合物被加入到溶液中,以例如生产乙醇。在将基本上不透气的结构刺穿后,压实的纤维材料可以恢复到接近其起始堆密度,例如大于其起始堆密度的60%,例如其起始堆密度的70%、80%、85%或以上,例如95%。为了减小纤维材料中的静电,可以在材料中加入抗静电剂。

[0240] 在某些实施方案中,结构,例如袋子,由在液体例如水中溶解的材料形成。例如,结构可以从聚乙烯醇形成,以便当与基于水的系统接触时溶解。这样的实施方案允许将压实的材料直接加入到含有微生物的溶液中,而不用首先释放结构中的内含物,例如通过切割。

[0241] 参考图5,可以将生物质材料与任何所需的添加剂和粘合剂混合,然后通过施加压力进行压实,例如将材料通过对旋式压紧辊之间界定的辊隙,或将材料通过制粒机。在施加压力的过程中,可任选加热以帮助压实纤维材料。然后可以对压实的材料进行辐照。

[0242] 在某些实施方案中,压实前的材料具有小于 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 的堆密度,例如 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 或以下,例如 $0.025\text{g}/\text{cm}^3$ 。堆密度使用ASTM D1895B测定。简单来说,方法包括在已知体积的测量桶中装满样品并获得样品的重量。堆密度通过用样品重量的克数除以桶的已知体积的立方厘米数来计算。

[0243] 优选的粘合剂包括在水中可溶的、被水溶胀的、或通过差示扫描量热法测定到的



玻璃态转变温度低于 25°C 的粘合剂。对水溶性粘合剂来说,我们是指在水中的溶解度为至少大约 0.05 重量百分比的粘合剂。对于水可溶胀的粘合剂来说,我们是指暴露在暴露于水后体积增加大于 0.5% 的粘合剂。

[0244] 在某些实施方案中,可溶于水或可以被水溶胀的粘合剂含有能够与纤维材料例如纤维素纤维材料的纤维形成键例如氢键的官能团。例如,官能团可以是羧酸基团、羧酸酯基团、羰基基团例如醛或酮的、磺酸基团、磺酸酯基团、磷酸基团、磷酸酯基团、酰胺基团、胺基基团、羟基基团例如醇的,以及这些基团的组合,例如羧酸基团和羟基基团。具体单体的例子包括甘油、乙二醛、抗坏血酸、尿素、甘氨酸、季戊四醇、单糖或二糖、柠檬酸和酒石酸。适合的糖包括葡萄糖、蔗糖、乳糖、核糖、果糖、甘露糖、阿拉伯糖和赤藓糖。聚合物的例子包括聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚羧酸、聚酰胺、聚胺、和聚磺酸聚磺酸酯。具体聚合物的例子包括聚丙二醇 (PPG)、聚乙二醇 (PEG)、聚环氧乙烷例如 **POLYOX**<sup>®</sup>、环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、聚丙烯酸 (PAA)、聚丙烯酰胺、多肽、聚乙烯亚胺、聚乙烯吡啶、聚(4-苯乙 烯磺酸钠)和聚(2-丙烯酰胺基-甲基-1-丙磺酸)。

[0245] 在某些实施方案中,粘合剂包括玻璃态转变温度低于 25°C 的聚合物。这样的聚合物的例子包括热塑性弹性体 (TPEs)。TPEs 的例子包括聚醚嵌段酰胺,例如在商标名 **PEBAX**<sup>®</sup> 下可获得的;聚醚弹性体,例如在商标名 **HYTREL**<sup>®</sup> 下可获得的;以及苯乙烯嵌段共聚物,例如在商标名 **KRATON**<sup>®</sup> 下可获得的。其它玻璃态转变温度低于 25°C 的适合的聚合物包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、聚烯烃例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物,以及乙烯和  $\alpha$ -烯烃例如 1-辛烯的共聚物,例如在商标名 **ENGAGE**<sup>®</sup> 下可获得的。在某些实施方案中,例如当材料是纤维化的多涂层纸时,材料的压实不用另外加入低玻璃态转变温度的聚合物。

[0246] 在具体的实施方案中,粘合剂是木质素,例如天然或合成修饰的木质素。

[0247] 加入到材料中的粘合剂的合适量,基于干重计算,是以压实的材料总重量计例如大约 0.01% 到大约 50%,例如 0.03%、0.05%、0.1%、0.25%、0.5%、1.0%、5%、10% 或以上,例如 25%。粘合剂可以作为纯净的纯液体、作为其中溶解了粘合剂的液体、作为粘合剂的干粉、或作为粘合剂的颗粒加入到材料中。

[0248] 压实的纤维材料可以在制粒机中制造。参考图 6,制粒机 300 具有进料斗 301,用于容纳含有含碳水化合物材料例如纤维素的未压实的材料 310。进料斗与变速马达 314 驱动的螺旋推进器 312 相连,以便未压实的材料被运输到调节器 320,调节器 320 用通过调节器马达 330 旋转的桨叶 322 来搅拌未压实的材料。其它成分,例如本文描述的任何添加剂和 / 或填充剂,可以加到入口 332。如果需要,当纤维材料在调节器中时可以加热。调制后,材料从调节器通过卸装斜槽 340 到达另一个螺旋推进器 342。卸装斜槽由致动器 344 控制,允许材料从调节器到螺旋推进器的通道无阻碍。螺旋推进器由马达 346 旋转,并控制纤维材料进料到模具和辊组件 350 中。具体来说,材料被导入中空的筒状模具 352 中,模具绕水平轴旋转,并具有径向延伸的模具孔 250。模具 352 通过马达 360 绕轴旋转,马达包括马力计量器,指示马达消耗的总功率。压实的材料 370,例如以颗粒的形式,从斜槽 372 落下并被捕集和加工,例如辐照。

[0249] 压实后的材料,适当的是具有各种形状的颗粒或小片的形式。然后可以对颗粒进

行辐照。在某些情况下,颗粒或小片的形状为圆柱形,例如最大横向维度为例如 1mm 以上,例如 2mm、3mm、5mm、8mm、10mm、15mm 或以上,例如 25mm。制造复合材料的另一种合适的形状包括板状形式的颗粒或小片,例如厚度为 1mm 以上,例如 2mm、3mm、5mm、8mm、10mm 或以上,例如 25mm;宽度为例如 5mm 以上,例如 10mm、15mm、25mm、30mm 或以上,例如 50mm;长度为 5mm 以上,例如 10mm、15mm、25mm、30mm 或以上,例如 50mm。

[0250] 现在参考图 7A-7D,可以制造颗粒使得它们内部中空。正如所示,中空一般与颗粒的中心共线(图 7B),或在颗粒中心线之外(图 7C)。制造内部中空的颗粒可以增加辐照后在液体中的溶解速度。

[0251] 现在参考图 7D,颗粒可以具有例如多叶的横截面形状,例如所示的三叶、或四叶、五叶、六叶或十叶。制造这种横截面形状的颗粒也可以增加辐照后在溶液中的溶解速度。

[0252] 实施例

[0253] 在一个实施例中,由堆密度为 20lb/ft<sup>3</sup> 的未印刷过的白色牛皮纸板制成的半加仑果汁硬纸盒可以用作原料。硬纸盒可以被折平,然后进料到粉碎机中,以产生彩色纸屑样的材料,宽度在 0.1 英寸和 0.5 英寸之间,长度在 0.25 英寸和 1 英寸之间,厚度等于起始材料的厚度(大约 0.075 英寸)。彩色纸屑样的材料可以被进料到滚刀切割机中,对彩色纸屑样的纸片进行剪切,撕开纸片,并释放出纤维材料。

[0254] 在某些情况下,多个粉碎机-剪切机系列可以以输出物串联排列。在一个实施方案中,两个粉碎机-剪切机系列可以串联排列,第一个剪切机的输出物作为输入物进料到第二个粉碎机中。在另一个实施方案中,三个粉碎机-剪切机系列可以串联排列,第一个剪切机的输出物作为输入物进料到第二个粉碎机中,第二个剪切机的输出物作为输入物进料到第三个粉碎机中。预计多次通过粉碎机-剪切机系列可以减小进料流中的颗粒大小,并增加总表面积。

[0255] 在另一个实施例中,粉碎和剪切果汁硬纸盒产生的纤维材料可以被处理,以增加其堆密度。在某些情况下,纤维材料可以喷上水或在水中制备的 POLYOX™ WSR N10(聚环氧乙烷)的稀释储存液。然后可以通过在室温操作的制粒机对润湿的纤维材料进行加工。制粒机可以增加进料流的堆密度超过一个数量级。

[0256] 预处理

[0257] 物理制备的原料可以通过例如减小原料的平均分子量和结晶度、和/或增加原料的表面积和/或孔隙度进行预处理,以用于主要生产工艺中。预处理工艺可以包括辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的一种或多种。各种不同的预处理系统和方法可以与这些技术中的两种、三种甚或四种组合使用。

[0258] 预处理组合

[0259] 在某些实施方案中,可以通过应用两种或多种本文描述的任何工艺,对生物质进行加工,例如辐射、超声、氧化、热解和汽爆中的两种或多种,可以进行或不进行本文所述之前、之间或之后的原料制备。工艺可以以任何次序(或同时)应用于生物质,例如纤维素和/或木质纤维素材料。在其它实施方案中,含有碳水化合物的材料通过应用三种、四种或以上本文描述的任何工艺(以任何次序或同时)来制备。例如,可以通过对纤维素和/或木质纤维素材料进行辐射、超声、氧化、热解以及任选的汽爆(以任何次序或同时),来制备碳水化合物。然后通过一种或多种微生物,例如细菌、酵母或酵母和细菌的混合物,将所

提供的含有碳水化合物的材料转化成多种所需的产品,例如本文描述的产品。多种工艺可以提供能够容易被各种微生物利用的材料,因为它们的分子量较低、结晶度较低和/或溶解度增加。多种工艺可以提供协同性,并与任何单一工艺相比可以减少所需的总能量输入。

[0260] 例如,在某些实施方案中,提供了含有碳水化合物的原料,所述材料通过包括辐射和超声(依次或同时)纤维素和/或木质纤维素材料的工艺、包括辐射和氧化(依次或同时)纤维素和/或木质纤维素材料的工艺、包括辐射和热解纤维素和/或木质纤维素材料的工艺、包括辐射和热解(依次或同时)纤维素和/或木质纤维素材料的工艺、或包括辐射和汽爆(依次或同时)纤维素和/或木质纤维素材料的工艺来产生。然后可以将提供的原料与微生物相接触,该微生物具有将至少一部分、例如至少大约 1 重量%的原料转化成本文描述的产品例如可燃的燃料的能力。

[0261] 在某些实施方案中,工艺不包括使用例如酸或碱,例如无机酸如盐酸或硫酸,来水解纤维素和/或木质纤维素材料。

[0262] 如果需要,某些原料可以包含水解过的材料,或不包含。例如,在某些实施方案中,至少大约 70 重量%的原料是未水解的材料,例如,至少 95 重量%的原料是未水解的材料。在某些实施方案中,基本上所有的原料都是未水解的材料。

[0263] 任何原料或任何装有原料的反应器或发酵罐可以含有缓冲剂,例如碳酸氢钠、氯化铵或 Tris;电解质例如氯化钾、氯化钠或氯化钙;生长因子例如生物素和/或碱基对例如尿嘧啶或其等效物;表面活性剂例如 Tween<sup>®</sup> 或聚乙二醇;矿物质例如钙、铬、铜、碘、铁、硒或锌;或螯合剂例如乙二胺、乙二胺四乙酸(EDTA)(或其盐形式,例如 EDTA 钠或钾)、或二巯基丙醇。

[0264] 当利用辐射时,它可以施加到任何干燥或湿润、甚或分散在液体例如水中的样品上。例如,辐照可以在其中至少大约 25 重量%的纤维素和/或木质纤维素材料具有被液体例如水润湿的表面的纤维素和/或木质纤维素材料上进行。在某些实施方案中,辐照在其中基本上没有纤维素和/或木质纤维素材料被液体例如水润湿的纤维素和/或木质纤维素材料上进行。

[0265] 在某些实施方案中,本文描述的任何加工发生在纤维素和/或木质纤维素材料保持获得时的干燥、或使用热和/或减压进行干燥之后。例如,在某些实施方案中,当在 25°C 和 50%相对湿度下测量时,纤维素和/或木质纤维素材料具有大约 5 重量%以下的残留水。

[0266] 如果需要,在本文描述的任何工艺中可以使用本文定义的溶胀剂。在某些实施方案中,当使用辐射处理纤维素和/或木质纤维素材料时,少于大约 25 重量%的纤维素和/或木质纤维素材料处于溶胀状态,溶胀状态的特征为体积比未溶胀状态高大约 2.5%以上,例如比未溶胀状态高 5.0%、7.5%、10%或 15%以上。在某些实施方案中,当对纤维素和/或木质纤维素材料使用辐射时,基本上没有纤维素和/或木质纤维素材料处于溶胀状态。

[0267] 在使用辐射的具体实施方案中,纤维素和/或木质纤维素材料含有溶胀剂,溶胀的纤维素和/或木质纤维素接受大约 10Mrad 以下的剂量。

[0268] 当在任何工艺中使用辐射时,可以在纤维素和/或木质纤维素暴露于空气、富含氧气的空气甚或氧气本身时,或被惰性气体例如氮气、氩气或氦气被覆时施加。当需要最大程度氧化时,使用氧化性环境,例如空气或氧气。

[0269] 当使用辐射时,其可以在大于大约 2.5 大气压、例如大于 5、10、15、20 甚或大于大

约 50 大气压的压力下,施加到生物质例如纤维素和 / 或木质纤维素材料上。

[0270] 在具体的实施方案中,工艺包括辐照和超声,并且辐照在超声之前。在其它具体实施方案中,超声在辐照之前,或辐照与超声同时进行。

[0271] 在某些实施方案中,工艺包括辐照和超声(依次或同时),并且还包括氧化、热解或汽爆。

[0272] 当工艺包括辐射时,辐照可以使用电离辐射,例如  $\gamma$ -射线, x-射线,高能紫外辐射例如波长从大约 100nm 到大约 280nm 的紫外 C 辐射,粒子束例如电子束、慢中子或  $\alpha$  粒子束。在某些实施方案中,辐照包括两种或多种辐射源,例如  $\gamma$ -射线和电子束,它们可以依次或同时施加。

[0273] 在具体的实施方案中,超声可以以大约 15kHz 到大约 25kHz 之间的频率进行,例如大约 18kHz 到 22kHz 之间,使用 1KW 或更大的扬声器,例如 2、3、4、5 甚或 10KW 的扬声器。

[0274] 在某些实施方案中,纤维素和 / 或木质纤维素材料包含具有第一数均分子量的第一种纤维素,得到的碳水化合物包含具有低于第一数均分子量的第二数均分子量的第二种纤维素。例如,第二数均分子量比第一数均分子量低大约 25% 以上,例如低 2、3、5、7、10、25、甚至 100 倍。

[0275] 在某些实施方案中,第一种纤维素具有第一结晶度,第二种纤维素具有低于第一结晶度的第二结晶度,例如低大约 2%、3%、5%、10%、15% 或低 25%。

[0276] 在某些实施方案中,第一种纤维素具有第一氧化水平,第二种纤维素具有高于第一氧化水平的第二氧化水平,例如高 2%、3%、4%、5%、10% 甚或 25%。

[0277] 在使用辐射以及氧化作为预处理的一个实施例中,由堆密度为 20lb/ft<sup>3</sup> 的未印刷过的多涂层白色牛皮纸板制成的半加仑果汁硬纸盒被用作原料。硬纸板被折平,然后进料到串联排列的一系列三个粉碎机-剪切机系列序列中,第一个剪切机的输出物作为输入物进料到第二个粉碎机中,第二个剪切机的输出物作为输入物进料到第三个粉碎机中。由此产生的纤维材料可以被喷上水,并通过在室温操作的制粒机进行加工。压实的颗粒可以被放置在玻璃安瓿中,在空气环境下密封。将安瓿中的颗粒用  $\gamma$ -射线辐照大约 3 小时,剂量率为每小时大约 1Mrad,以提供辐照过的材料,其中纤维素具有比纤维牛皮纸起始材料更低的分子量。

[0278] 辐射处理

[0279] 可以使用一种或多种辐照处理程序来处理各种各样不同来源的生原料,以从原料提取有用的物质,并提供部分降解的有机材料,用作进一步处理步骤和 / 或程序的输入物。辐照可以减小原料的分子量和 / 或结晶度。在某些实施方案中,储存在材料中将电子从其原子轨道上释放的能量被用于辐照材料。辐射可以由下列物质提供:1) 重的带电粒子,例如  $\alpha$ -粒子;2) 在例如  $\beta$ -衰变或电子束加速器中产生的电子;或 3) 电磁辐射,例如  $\gamma$ -射线、x-射线或紫外线。在一种方法中,由放射活性物质产生的辐射可用于辐照原料。在另一种方法中,电磁辐射(例如使用电子束发射器产生的)可用于辐照原料。使用的剂量取决于所需的效果和具体的原料。例如,高剂量辐射可以打断原料成分内的化学键,低剂量辐射可以增加原料成分内的化学键合(例如交联)。

[0280] 参考图 8,在一种方法中,将是或包含具有第一数均分子量 ( $M_{n1}$ ) 的纤维素的第一种材料 2 进行辐照,例如用电离辐射(例如  $\gamma$ -辐射、x-射线辐射、100nm 到 280nm 的紫外

(UV) 光、电子或其它带电粒子束) 进行处理, 以提供第二种材料 3, 其包含的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量 ( $M_{n2}$ )。第二种材料 (或第一种和第二种材料) 可以与微生物 (例如细菌或酵母) 混合, 所述微生物可以利用第二种和 / 或第一种材料来生产燃料 5, 燃料 5 是或包含氢气、醇 (例如乙醇或丁醇, 例如正 -、仲 - 或叔丁醇)、有机酸、烃或任何这些的混合物。

[0281] 因为第二种材料 3 含有的纤维素具有比第一种材料低的分子量, 以及在某些情况下结晶度也减小, 因此第二种材料一般更易分散、溶胀和 / 或溶解在含有微生物的溶液中。这些性质使得第二种材料 3 相对于第一种材料 2 来说, 对化学、酶法和 / 或生物学攻击更敏感, 这可以大为改善所需产品例如乙醇的生产速度和 / 或生产水平。辐照也可为材料除菌。

[0282] 在某些实施方案中, 第二数均分子量 ( $M_{n2}$ ) 比第一数均分子量 ( $M_{n1}$ ) 低大约 10% 以上, 例如 15%、20%、25%、30%、35%、40%、50%、60%, 甚或大约 75% 以上。

[0283] 在某些情况下, 第二种材料含有的纤维素的结晶度 ( $C_2$ ) 低于第一种材料的纤维素的结晶度 ( $C_1$ )。例如 ( $C_2$ ) 可以比 ( $C_1$ ) 低大约 10% 以上, 例如 15%、20%、25%、30%、35%、40%, 甚或大约 50% 以上。

[0284] 在某些实施方案中, 起始结晶度指数 (在辐照之前) 为大约 40% 到大约 87.5%, 例如从大约 50% 到大约 75%, 或从大约 60% 到大约 70%, 辐照后的结晶度指数为大约 10% 到大约 50%, 例如从大约 15% 到大约 45%, 或从大约 20% 到大约 40%。但是, 在某些实施方案中, 例如在延长辐照后, 结晶度指数低于 5% 是可能的。在某些实施方案中, 辐照后的材料是基本上无定形的。

[0285] 在某些实施方案中, 起始数均分子量 (辐照前) 为大约 200,000 到大约 3,200,000, 例如从大约 250,000 到大约 1,000,000, 或从大约 250,000 到大约 700,000, 辐照后的数均分子量为大约 50,000 到大约 200,000, 例如从大约 60,000 到大约 150,000, 或从大约 70,000 到大约 125,000。但是, 在某些实施方案中, 例如在延长辐照后, 具有低于大约 10,000 甚或低于大约 5,000 的数均分子量是可能的。

[0286] 在某些实施方案中, 第二种材料的氧化水平 ( $O_2$ ) 可以高于第一种材料的氧化水平 ( $O_1$ )。材料的氧化水平较高有助于其分散性、溶胀性和 / 或溶解性, 进一步增强材料对化学、酶法或生物学攻击的易感性。在某些实施方案中, 为了相对于第一种材料来说增加第二种材料的氧化水平, 辐照在氧化环境下进行, 例如在空气或氧气被覆下进行, 产生比第一种材料更氧化的第二种材料。例如, 第二种材料可以具有更多的羟基、醛基、酮基、酯基或羧酸基团, 这可以增加其亲水性。

[0287] 电离辐射

[0288] 每种形式的辐射通过由辐射的能量确定的特定相互作用使生物质电离。重的带电荷粒子主要通过库仑散射使物质电离; 此外, 这些相互作用产生高能电子, 可以使物质进一步电离。 $\alpha$ -粒子与氦原子核相同, 是由各种放射性核的  $\alpha$ -衰变产生的, 例如铀、钍、镭、钷、钷、镭、钷、钷、钷、钷、钷和钷的同位素。

[0289] 电子通过库仑 (Coulomb) 散射和由于电子速度变化产生的韧致辐射发生相互作用。电子可以由经历  $\beta$ -衰变的放射性核产生, 例如碘、铯、钷和钷的同位素。或者, 可以使用电子枪经过热电子发射作为电子源。

[0290] 电磁辐射经过三种过程发生相互作用: 光电吸收、康普顿 (Compton) 散射和电子

偶产生。优势的相互作用由入射辐射的能量和物质的原子序数决定。在纤维素物质中对吸收的辐射有贡献的相互作用总和可以用质量吸收系数表示。

[0291]

[0292] 电磁辐射根据波长被细分成  $\gamma$ -射线、x-射线、紫外线、红外线、微波或无线电波。

[0293] 例如,可以使用  $\gamma$ -射线来辐照材料。参考图 9 和 10 (R 区域的放大图),  $\gamma$ -辐射器 10 包含  $\gamma$ -辐射源 408, 例如  $^{60}\text{Co}$  颗粒, 支持待辐照的材料的工作台 14, 以及由例如多个铁片制成的储存器 16, 所有这些都装在混凝土封闭的仓室 20 中, 仓室 20 包含迷宫般的入口 22, 尽头是铅衬的门 26。储存器 16 包含多个通道 30, 例如 16 个以上的通道, 使得  $\gamma$ -辐射源在接近工作台的通路上通过储存器。

[0294] 在操作中, 待辐照的样品放置在工作台上。辐射器被构造成投送所需的剂量率, 并监测设备与实验组块 31 相连。然后操作人员通过迷宫般的入口通道和通过铅衬的门离开封闭的仓室。操作人员操作控制板 32, 指令计算机 33 使用与液压泵 40 相连的汽缸 36 将辐射源 12 升高到工作位置。

[0295]  $\gamma$ -射线具有显著深穿透样品中各种材料的优点。 $\gamma$ -射线源包括放射性核, 例如钴、钙、镓、铬、镓、铟、碘、铁、氦、钷、钷、钠、铈和铀的同位素。

[0296] x-射线源包括电子束与金属靶例如钨或钼或合金的碰撞, 或紧凑型光源, 例如由 Lyncean 商业化生产的。

[0297] 紫外辐射源包括氙灯或镉灯。

[0298] 红外辐射源包括蓝宝石、锌或硒化物窗口的陶瓷灯。

[0299] 微波源包括速调管、Slevin 类型的 RF 源、或使用氢气、氧气或氮气的原子束源。

[0300] 电子束

[0301] 在某些实施方案中, 电子束被用作辐射源。电子束具有高剂量率 (例如每秒 1、5 甚或 10Mrad)、高通量、较少封闭和较少限制设备的优点。电子也可以更有效引起链断裂。此外, 具有 4-10MeV 能量的电子可以具有 5 到 30mm 或以上的穿透深度, 例如 40mm。

[0302] 电子束可以由例如静电发电机、级联发电机、变压发电机、带有扫描系统的低能加速器、带有线性阴极的低能加速器、线性加速器和脉冲加速器产生。电子作为电离辐射源可以用于例如相对薄的材料堆, 例如小于 0.5 英寸, 例如小于 0.4 英寸、0.3 英寸、0.2 英寸或小于 0.1 英寸。在某些实施方案中, 电子束中每个电子的能量从大约 0.3MeV 到大约 2.0MeV (百万电子伏特), 例如从大约 0.5MeV 到大约 1.5MeV, 或从大约 0.7MeV 到大约 1.25MeV。

[0303] 图 11 显示了工艺流程图 3000, 包括电子束辐照原料预处理程序的各个步骤。在第一步 3010 中, 从进料源接收干原料的供应。正如上面讨论的, 来自进料源的干原料在投送到电子束辐照装置之前可以被预先处理。例如, 如果原料源自于植物来源, 在收集植物材料之前和 / 或原料运输装置发送植物材料之前, 可以除去某些部分的植物材料。可选的, 或额外地, 正如在任选步骤 3020 中表示的, 生物质原料在投送到电子束辐照装置之前可以进行机械加工 (例如减小原料中的平均纤维长度)。

[0304] 在步骤 3030 中, 干原料被转移到原料运输装置 (例如传送带), 并在原料运输装置的横截面宽度上按体积几乎均匀地分配。这可以通过例如在电子束辐照加工之前在原料运输装置中的某些点手动或诱导局部振动运动来完成。

[0305] 在某些实施方案中,在任选的工艺 3040 中,混合系统将化学药剂 3045 导入到原料中,产生料浆。将水和加工过的原料在混合步骤 3040 中混合,产生水性原料料浆,它可以通过例如管道而不是使用例如传送带运输。

[0306] 下一步 3050 是循环步骤,包括将原料(干燥或料浆形式)经过一个或多个(称为 N 个)电子束辐照装置暴露于电子束辐射。在步骤 3052 中,原料料浆移动通过电子束的 N 个“喷头”中的每一个。运动可以是以连续的速度通过喷头或喷头之间,或者可以在通过每个喷头时暂停,然后突然运动到下一个喷头。在步骤 3053 中,一小部分原料料浆在每个喷头暴露一定的预定暴露时间。

[0307] 电子束辐照装置可以从 Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, 比利时或 Titan Corporation, San Diego, CA 商业获得。典型的电子能量可以是 1MeV、2MeV、4.5MeV、7.5MeV 或 10MeV。典型的电子束辐照装置的功率可以是 1kW、5kW、10kW、20kW、50kW、100kW、250kW 或 500kW。原料料浆的解聚效力取决于所用的电子能量和使用的剂量,而暴露时间取决于功率和剂量。典型的剂量可以取 1kGy、5kGy、10kGy、20kGy、50kGy、100kGy 或 200kGy 的值。

[0308] 在考虑电子束辐照装置功率规格中需要权衡的包括操作成本、资金成本、折旧和装置占地面积。在考虑电子束辐照的暴露剂量水平中需要权衡的是能量成本和环境、安全和健康(ESH)顾虑。在考虑电子能量中需要权衡的包括能量成本;较低电子能量对于促进某些原料料浆的解聚可能是有利的(参见例如 Bouchard 等, Cellulose(2006)13:601-610)。

[0309] 为了提供更有效的解聚工艺,提供双程电子束辐照可能是有利的。例如,原料运输装置可以向下并以与起始运输方向相反的方向运输原料(以干燥或料浆的形式)。双程系统可以允许对较稠的原料料浆进行处理,并在原料料浆的整个厚度上可以提供更均匀的解聚。

[0310] 电子束辐照装置可以产生固定束或扫描束。具有大扫描长度和高扫描速度的扫描束可能是有利的,因为这将有效地取代大的固定束宽度。此外,可以获得 0.5m、1m、2m 或以上的可用摆动宽度。

[0311] 一旦一部分原料料浆已经被运输通过 N 个电子束辐照装置后,在某些实施方案中,可能必需象步骤 3060 中那样,将原料料浆的液体和固体成分进行机械分离。在这些实施方案中,原料料浆的液体部分被滤除残留的固体颗粒,并重新循环返回到料浆制备步骤 3040。然后原料料浆的固体部分通过原料运输装置前进到下一个加工步骤 3070。在其它实施方案中,原料维持在料浆形式进行进一步加工。

[0312] 电磁辐射

[0313] 在以电磁辐射进行辐照的实施方案中,电磁辐射每个光子的能量(电子伏特)可以例如大于  $10^2$ eV,例如大于  $10^3$ 、 $10^4$ 、 $10^5$ 、 $10^6$  甚或大于  $10^7$ eV。在某些实施方案中,电磁辐射的每个光子能量在  $10^4$  到  $10^7$  之间,例如  $10^5$  到  $10^6$ eV。电磁辐射的频率可以例如大于  $10^{16}$ hz、大于  $10^{17}$ hz、 $10^{18}$ 、 $10^{19}$ 、 $10^{20}$  甚或大于  $10^{21}$ hz。在某些实施方案中,电磁辐射的频率在  $10^{18}$  到  $10^{22}$ hz 之间,例如  $10^{19}$  到  $10^{21}$ hz。

[0314] 剂量

[0315] 在某些实施方案中,辐照(使用任何辐射源或源的组合)进行到材料接收到的剂

量为至少 0.25Mrad, 例如至少 1.0Mrad、至少 2.5Mrad、至少 5.0Mrad 或至少 10.0Mrad。在某些实施方案中, 辐照进行到材料接收到的剂量在 1.0Mrad 到 6.0Mrad、例如 1.5Mrad 到 4.0Mrad 之间。

[0316] 在某些实施方案中, 辐照以 5.0 到 1500.0 千拉德 / 小时之间的剂量率进行, 例如 10.0 到 750.0 千拉德 / 小时之间或 50.0 到 350.0 千拉德 / 小时之间。

[0317] 在某些实施方案中, 使用两个或多个辐射源, 例如两种或多种电离辐射。例如样品可以以任何次序用电子束、然后用  $\gamma$ -辐射和波长为大约 100nm 到大约 280nm 的紫外光处理。在某些实施方案中, 样品用三种电离辐射源进行处理, 例如电子束、 $\gamma$ -辐射和高能紫外光。

[0318] 在某些实施方案中, 相对低剂量的辐射可以使含有碳水化合物的材料例如纤维素或木质纤维素材料 (例如纤维素) 交联、接枝或增加分子量。这样分子量增加的材料可以用于例如制造诸如具有改进的机械性质的复合材料, 例如抗磨性、抗压强度、抗断裂性、抗冲击强度、抗弯强度、抗张模量、挠曲模量和断裂伸长率。

[0319] 例如, 含有具有第一数均分子量的第一种纤维素和 / 或木质纤维素材料的纤维材料可以进行辐照的方式, 是致使提供具有高于第一分子量的第二分子量的第二种纤维素和 / 或木质纤维素材料。例如, 如果使用  $\gamma$ -辐射作为辐射源, 可以使用从大约 1Mrad 到大约 10Mrad 的剂量, 例如从大约 1.5Mrad 到大约 7.5Mrad, 或从大约 2.0Mrad 到大约 5.0Mrad。在低剂量辐射后, 可以将第二种纤维素和 / 或木质纤维素材料与树脂混合并形成复合材料, 例如通过压模、注模或挤出。复合材料的形成描述在 W02006/102543, 以及美国下列临时专利申请系列号 Nos. :2005 年 3 月 24 日提交的 60/664, 832、2005 年 6 月 7 日提交的 60/688, 002、2005 年 8 月 24 日提交的 60/711, 057、2005 年 9 月 9 日提交的 60/715, 822、2005 年 10 月 12 日提交的 60/725, 674、2005 年 10 月 12 日提交的 60/726, 102 以及 2005 年 12 月 13 日提交的 60/750, 205 中。

[0320] 或者, 含有具有第一数均分子量的第一种纤维素和 / 或木质纤维素材料的纤维材料可以与树脂混合以提供复合材料, 然后可以用相对低剂量的辐射对复合材料进行辐照, 以提供具有高于第一分子量的第二分子量的第二种纤维素和 / 或木质纤维素材料。例如, 如果使用  $\gamma$ -辐射作为辐射源, 可以使用从大约 1Mrad 到大约 10Mrad 的剂量。使用这种方法, 使材料在与树脂基质一起时其分子量增加, 在某些实施方案中, 树脂是可交联的树脂, 因此当含有碳水化合物的材料分子量增加时树脂发生交联, 这可以提供协同的效应, 为复合材料提供最大的机械性质。例如, 这样的复合材料可以具有优良的低温性能, 例如在低温下断裂和 / 或裂开的倾向性降低, 例如低于 0°C 的温度, 例如低于 -10°C、-20°C、-40°C、-50°C、-60°C 甚或低于 -100°C, 和 / 或优良的高温性能, 例如能够在相对高的温度下维持它们的有利的机械性质, 例如在 100°C 以上的温度, 例如在 125°C、150°C、200°C、250°C、300°C、400°C 以上甚或 500°C 以上。此外, 这样的复合材料可以具有优良的化学物质抗性, 例如对抗在溶剂例如烃溶剂中溶胀、对抗化学攻击例如强酸、强碱、强氧化剂 (例如氯或漂白剂) 或还原剂 (例如活泼金属例如钠和钾) 的攻击。

[0321] 或者, 在另一个实施例中, 含有纤维素和 / 或木质纤维素材料的纤维材料被辐照, 并任选用声能例如超声进行处理。

[0322] 在一个使用辐射作为预处理的实施例中, 由堆密度为 20lb/ft<sup>3</sup> 的未印刷过的多涂



层白色牛皮纸板制成的半加仑果汁硬纸盒被用作原料。硬纸盒被折平,然后进料到串联排列的一系列三个粉碎机-剪切机序列中,第一个剪切机的输出物作为输入物被进料到第二个粉碎机中,第二个剪切机的输出物作为输入物被进料到第三个粉碎机中。由此产生的纤维材料可以被喷上水,并通过在室温操作的制粒机进行加工。压实的颗粒可以放置在玻璃安瓿中,在高真空下抽气,然后用氩气回充。安瓿在氩气下密封。将安瓿中的颗粒用  $\gamma$ -射线辐照大约 3 小时,剂量率为每小时大约 1Mrad,以提供辐照过的材料,其中纤维素具有比起始材料更低的分子量。

#### [0323] 超声

[0324] 可以使用一种或多种超声处理程序来处理各种各样不同来源的生原料,以从原料提取有用的物质,并提供部分降解的有机材料,用作下一个处理步骤和 / 或程序的输入物。超声可以减小原料的分子量和 / 或结晶度。

[0325] 再次参考图 8,在一种方法中,将包含具有第一数均分子量 ( $M_{n1}$ ) 的纤维素的第一种材料 2 分散在介质例如水中,进行超声和 / 或涡凹处理,以提供第二种材料 3,其包含的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量 ( $M_{n2}$ )。第二种材料 (或在某些实施方案中第一种和第二种材料) 可以与微生物 (例如细菌或酵母) 混合,微生物可以利用第二种和 / 或第一种材料来生产燃料 5,燃料 5 是或包含氢气、醇、有机酸、烃或任何这些物质的混合物。

[0326] 因为第二种材料含有的纤维素相对于第一种材料来说分子量减小,以及在某些情况下结晶度也降低,因此第二种材料一般更易分散、溶胀和 / 或溶解在含有微生物的溶液中,例如浓度大于  $10^6$  个微生物 / mL 的溶液。这些性质使得第二种材料 3 相对于第一种材料 2 来说,对化学、酶和 / 或微生物攻击更敏感,这可极大提高所需产品例如乙醇的生产速度和 / 或生产水平。超声也可作为材料除菌,但是在需要微生物活着的情况下不应该使用。

[0327] 在某些实施方案中,第二数均分子量 ( $M_{n2}$ ) 比第一数均分子量 ( $M_{n1}$ ) 低大约 10% 以上,例如 15%、20%、25%、30%、35%、40%、50%、60%,甚或大约 75% 以上。

[0328] 在某些情况下,第二种材料含有的纤维素的结晶度 ( $C_2$ ) 低于第一种材料的纤维素的结晶度 ( $C_1$ )。例如 ( $C_2$ ) 可比 ( $C_1$ ) 低大约 10% 以上,例如 15%、20%、25%、30%、35%、40%,甚或大约 50% 以上。

[0329] 在某些实施方案中,起始结晶度指数 (在超声之前) 为大约 40% 到大约 87.5%,例如从大约 50% 到大约 75%,或从大约 60% 到大约 70%,超声后的结晶度指数为大约 10% 到大约 50%,例如从大约 15% 到大约 45%,或从大约 20% 到大约 40%。但是,在某些实施方案中,例如在延长超声后,结晶度指数低于 5% 是可能的。在某些实施方案中,超声后的材料是基本上无定形的。

[0330] 在某些实施方案中,起始数均分子量 (超声前) 为大约 200,000 到大约 3,200,000,例如从大约 250,000 到大约 1,000,000,或从大约 250,000 到大约 700,000,超声后的数均分子量为大约 50,000 到大约 200,000,例如从大约 60,000 到大约 150,000,或从大约 70,000 到大约 125,000。但是,在某些实施方案中,例如在延长超声后,具有低于大约 10,000 甚或低于大约 5,000 的数均分子量是可能的。

[0331] 在某些实施方案中,第二种材料的氧化水平 ( $O_2$ ) 可高于第一种材料的氧化水平 ( $O_1$ )。材料的氧化水平较高有助于其分散性、溶胀性和 / 或溶解性,进一步增强材料对化

学、酶或微生物攻击的易感性。在某些实施方案中,为了相对于第一种材料来说增加第二种材料的氧化水平,超声在氧化介质中进行,产生比第一种材料更加氧化的第二种材料。例如,第二种材料可以具有更多的羟基、醛基、酮基、酯基或羧酸基团,这可以增加其亲水性。

[0332] 在某些实施方案中,超声介质是水性介质。如果需要,介质可以含有氧化剂例如过氧化物(例如过氧化氢)、分散剂和/或缓冲液。分散剂的例子包括离子型分散剂例如月桂基硫酸钠,以及非离子型分散剂例如聚(乙二醇)。

[0333] 在其它实施方案中,超声介质是非水性的。例如,超声可以在烃例如甲苯或庚烷、醚例如二乙醚或四氢呋喃中、甚或在液化气体例如氩气、氙气或氮气中进行。

[0334] 不希望受到任何具体理论的束缚,据信超声通过在含有纤维素的介质中产生气泡,这些气泡长大然后剧烈坍塌,从而断裂纤维素中的键。在气泡坍塌的过程中,该过程在纳秒以下的时间内发生,内爆力将气泡内的局部温度升高到大约 5100K(在某些情况下甚至更高;参见例如 Suslick 等, Nature 434, 52-55),并产生从几百大气压到超过 1000 大气压或以上的压力。正是这些高温和高压使键断裂。此外,不希望受到任何具体理论的束缚,据信结晶度降低至少部分源自于气泡坍塌过程中极高的冷却速度,它可以大于大约  $10^{11}$ K/秒。高的冷却速度一般使得纤维素不能组织和结晶,导致材料的结晶度降低。超声系统和超声化学在例如下列文献中讨论:Ollivier 等,美国专利 No. 5,766,764; Roberts, 美国专利 No. 5,828,156; Mason, 《使用超声的化学》(Chemistry with Ultrasound), Elsevier, Oxford, (1990); Suslick 主编,《超声:其化学、物理和生物学效应》(Ultrasound: its Chemical, Physical and Biological Effects), VCH, Weinheim, (1988); Price, “超声化学中的最新进展”(“Current Trends in Sonochemistry”), Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1992); Suslick 等, Ann. Rev. Mater. Sci. 29, 295, (1999); Suslick 等, Nature 353, 414(1991); Hiller 等, Phys. Rev. Lett. 69, 1182(1992); Barber 等, Nature, 352, 414(1991); Suslick 等, J. Am. Chem. Soc., 108, 5641(1986); Tang 等, Chem. Comm., 2119(2000); Wang 等, Advanced Mater., 12, 1137(2000); Landau 等, J. of Catalysis, 201, 22(2001); Perkash 等, Chem. Comm., 988(2001); Nikitenko 等, Angew. Chem. Inter. Ed. (2001 年 12 月); Shafi 等, J. Phys. Chem B 103, 3358(1999); Avivi 等, J. Amer. Chem. Soc. 121, 4196(1999); 以及 Avivi 等, J. Amer. Chem. Soc. 122, 4331(2000)。

[0335] 超声系统

[0336] 图 12 显示了总系统,其中纤维素材料流 1210 与水流 1212 在储液器 1214 中混合,形成加工流 1216。第一个泵 1218 从储液器 1214 抽取加工流 1216,通入流动池 1224。当加工流流过流动池 1224 时,超声转换器 1226 将超声波能量发射到加工流 1216 中。第二个泵 1230 从流动池 1224 抽取加工流 1216,进行后续处理。

[0337] 储液器 1214 包括第一个进口 1232 和第二个进口 1234,它们与容器 1236 流体连通。传送器(未显示)将纤维素材料流 1210 通过第一个进口 1232 投送到储液器 1214。水流 1212 通过第二个进口 1234 进入储液器 1214。在某些实施方案中,水流 1212 沿切线进入容器 1236,在容器 1236 中产生涡流。在某些实施方案中,纤维素材料流 1210 和 1212 沿着相反的轴被引入容器 1236,以增强容器内的混合。图 39 是用于生物质转化的工艺的示意图。

[0338] 阀 1238 控制水流 1212 流过第二个进口,产生所需的纤维素物质 与水的比例(例

如大约 10% 重量体积比的纤维素材料)。例如, 2000 吨 / 天的纤维素材料可以与 100 万到 150 万加仑 / 天、例如 125 万加仑 / 天的水混合。

[0339] 纤维素材料和水在储液器 1214 中的混合受容器 1236 的尺寸和纤维素材料和水进入容器的流速的控制。在某些实施方案中, 调整容器 1236 的尺寸以产生纤维素材料和水的最小混合滞留时间。例如, 当 2000 吨 / 天的纤维素材料与 125 万加仑 / 天的水流过储液器 1214 时, 容器 1236 可以是大约 32, 000 加仑, 以产生大约 15 分钟的最小混合滞留时间。

[0340] 储液器 1214 包括与容器 1236 流体连通的混合器 1240。混合器 1240 搅拌容器 1236 的内含物, 将纤维素材料分散在容器中的水中。例如, 混合器 1240 可以是安装在储液器 1214 中的旋转叶片。在某些实施方案中, 混合器 1240 将纤维素材料基本上均匀地分散在水中。

[0341] 储液器 1214 还包含与容器 1236 和加工流 1216 流体连通的出口 1242。容器 1236 中纤维素材料和水混合物通过出口 1242 流出储液器 1214。出口 1242 被安排得靠近储液器 1214 的底部, 允许通过重力将纤维素材料和水混合物拉出储液器 1214 并进入加工流 1216。

[0342] 第一个泵 (例如 Essco Pumps&Controls, Los Angeles, California 制造的几种凹式叶轮涡旋泵中的任何一种) 将加工流 1216 的内含物移向流动池 1224。在某些实施方案中, 第一个泵 1218 搅拌加工流 1216 的内含物, 使得纤维素材料和水混合物在流动池 1224 的入口 1220 处基本上均匀。例如, 第一个泵 1218 搅拌加工流 1216, 产生沿着第一个泵和流动池 1224 的入口 1220 之间加工流持续的涡旋流。

[0343] 流动池 1224 包括与入口 1220 和出口 1222 流体连通的反应器容器 1244。在某些实施方案中, 反应器容器 1244 是能够经受升高的压力 (例如 10 巴) 的不锈钢管。此外或可选的, 反应器容器 1244 具有矩形横 截面。

[0344] 流动池 1224 还包括热交换器 1246, 与反应器容器 1244 的至少一部分热连通。冷却流体 1248 (例如水) 流入热交换器, 并吸收加工流 1216 在反应器容器 1244 中超声时产生的热量。在某些实施方案中, 控制冷却流体 1248 流入热交换器 1246 的流速, 以在反应器容器 1244 中维持大致恒定的温度。此外或可选地, 控制流入热交换器 1246 的冷却流体 1248 的温度, 以在反应器容器 1244 中维持大致恒定的温度。在某些实施方案中, 反应器容器 1244 的温度维持在 20 到 50°C, 例如 25、30、35、40 或 45°C。此外或可选地, 从反应器容器 1244 传递给冷却流体 1248 的热量可用于整个工艺的其它部分。

[0345] 转接器部分 1226 在反应器容器 1244 和与超声转换器 1226 偶联 (例如使用凸缘机械偶联) 的放大器 1250 之间产生流体连通。例如, 转接器部分 1226 可以包括凸缘和 O 型环组件, 安排成在反应器容器 1244 和放大器 1250 之间产生密封的连接。在某些实施方案中, 超声传感器 1226 是由 Hielscher Ultrasonics of Teltow, 德国制造的高功率超声转换器。

[0346] 在操作中, 发电机 1252 将电力输送给超声转换器 1252。超声转换器 1226 含有将电能转变成超声波范围内的声音的压电单元。在某些实施方案中, 材料进行超声使用的是频率从大约 16kHz 到大约 110kHz 的声波, 例如从大约 18kHz 到大约 75kHz 或从大约 20kHz 到大约 40kHz (例如具有 20kHz 到 40kHz 频率的声波)。

[0347] 然后通过放大器 1248 将超声能量发送到工作介质中。

[0348] 超声能量通过放大器 1248 在反应器容器 1244 中的行进,在加工流 1216 中产生了一系列压缩和疏松作用,其强度足以在加工流 1216 中产生空化作用。空化作用使分散在加工流 1216 中的纤维素材料松解。空化作用也在加工流 1216 的水中产生自由基。这些自由基的作用进一步使加工流 1216 中的纤维素材料分解。

[0349] 一般来说,将 5 到 4000MJ/m<sup>3</sup>,例如 10、25、50、100、250、500、750、1000、2000 或 3000MJ/m<sup>3</sup> 的超声能量施加到以大约 0.2m<sup>3</sup>/s(大约 3200 加仑/分钟)的速度流动的加工流 16 上。在反应器容器 1244 中暴露于超声能量后,加工流 1216 通过出口 1222 离开流动池 1224。第二个泵 1230 将加工流 1216 移向后续加工(例如 Essco Pumps&Controls, Los Angeles, California 制造的几种凹式叶轮涡旋泵中的任何一种)。

[0350] 尽管已经描述了特定的实施方案,但其它的实施方案也是可能的。

[0351] 例如,尽管加工流 1216 按单一流径进行描述,但其它安排也是可能的。例如在某些实施方案中,加工流 1216 包括多个平行的流径(例如以 10 加仑/分钟的速度流动)。此外或可选地,加工流 1216 的多个平行流径流入了分开的流动池,并平行地进行超声(例如使用多个 16kW 超声转换器)。

[0352] 再例如,尽管将单个超声转换器 1226 描述成与流动池 1224 相连,但其它安排也是可能的。在某些实施方案中,多个超声转换器 1226 被安排在流动池 1224 中(例如可以在流动池 1224 中安排 10 个超声转换器)。在某些实施方案中,由多个超声转换器 1226 中的每个产生的声波是时控的(例如彼此异相同步),以增强作用于加工流 1216 上的空化作用。

[0353] 再例如,尽管描述的是单一流动池 1224,但其它安排也是可能的。在某些实施方案中,第二个泵 1230 将加工流移动到第二个流动池,在此第二个放大器和超声转换器对加工流 1216 进一步超声。

[0354] 再例如,尽管描述的反应器容器 1244 是封闭的容器,但在某些实施方案中,反应器容器 1244 对环境条件开放。在这样的实施方案中,超声预处理可以与其它预处理技术基本上同时进行。例如,可以将超声能量施加到反应器容器 1244 中的加工流 1216 上,此时同时将电子束导入加工流 1216 中。

[0355] 再例如,尽管描述的是流过工艺,但其它的安排也是可能的。在某些实施方案中,超声在分批工艺中进行。例如,容器可以充有 10%(重量体积比)的纤维素材料在水中的混合物,并暴露于强度从大约 50W/cm<sup>2</sup> 到大约 600W/cm<sup>2</sup> 的声波,例如从大约 75W/cm<sup>2</sup> 到大约 300W/cm<sup>2</sup>,或从大约 95W/cm<sup>2</sup> 到大约 200W/cm<sup>2</sup>。此外或可选地,容器中的混合物可以超声大约 1 小时到大约 24 小时,例如从大约 1.5 小时到大约 12 小时,或从大约 2 小时到大约 10 小时。在某些实施方案中,材料被超声预定的时间,然后在再次超声之前可以静置第二个预定的时间。

[0356] 现在参考图 13,在某些实施方案中,两个电声转换器被机械连接到单个扬声器上。如图所示,一对压电转换器 60 和 62,通过相应的中间连接扬声器 70 和 72 连接到开缝的条形扬声器 64 上,70 和 72 也被称为放大扬声器。转换器对施加到其上的高频电能做出响应而提供的机械振动,被传送到相应的连接扬声器上,它们可以被构建成提供机械增益,例如以 1 比 1.2 的比例。扬声器设有相应的固定凸缘 74 和 76,用于在固定机座中支持转换器和扬声器组件。

[0357] 从转换器通过连接或放大扬声器传送的振动与扬声器的输入表面 78 相连,并通

过扬声器传送到相对布置的输出表面 80, 在操作过程中, 它们与振动所施加到的工作部件 (未显示) 啮合在一起。

[0358] 由电源 82 提供的高频电能, 经过平衡变压器 84 和相应的串联电容器 86 和 90, 输送到每个电并联的转换器上, 一个电容器与每个转换器的电连接串联。平衡变压器也被称为“balun”, 代表“平衡单元”。平衡变压器含有磁芯 92 和一对相同的线圈 94 和 96, 也被分别称为初级线圈和次级线圈。

[0359] 在某些实施方案中, 转换器包括可商购的压电转换器, 例如 Branson Ultrasonics Corporation 的 105 或 502 型, 每种被设计用于在 20kHz 工作, 最大功率为 3kW。用于在转换器的输出表面提供最大移动偏移的激励电压是 930Vrms。流过转换器的电流可以根据负载阻抗, 在 0 到 3.5 安培之间变化。在 930Vrms 时, 输出移动为大约 20 微米。因此, 对于同样的移动幅度来说, 终端电压的最大差别可以是 186 伏特。这样的电压差可以导致大的循环电流在转换器之间流动。平衡单元 430 通过提供相等的通过转换器的电流确保平衡条件, 因此消除了循环电流的可能性。针对上面提到的全负载电流, 线圈的导线尺寸必须进行选择, 跨线圈输出端出现的最大电压是 93 伏特。

[0360] 作为使用超声能量的替代方案, 可以利用高频转子-定子装置。这种类型的装置产生高剪切的微型空化力, 可以分解与这样的力接触的生物质。两种可商购的高频转子-定子分散装置是 Supraton™ 装置, 由 Krupp Industrieteknik GmbH 制造并由 Connecticut 的 Dorr-Oliver Deutschland GmbH 销售, 以及 Dispax™ 装置, 由 Cincinnati, Ohio 的 Ika-Works, Inc. 制造和销售。这种微型空化装置的操作在 Stuart 的美国专利 No. 5, 370, 999 中讨论。

[0361] 尽管描述的超声转换器 1226 包含一个或多个压电活性单元用于产生超声能量, 但其它的安排也是可能的。在某些实施方案中, 超声转换器 1226 含有由其它类型的磁致伸缩材料 (例如铁金属) 制成的活性单元。这样的高能超声转换器的设计和操作在 Hansen 等的美国专利 No. 6, 624, 539 中讨论。在某些实施方案中, 超声能量通过电动液压系统传递到加工流 16。

[0362] 尽管描述的超声转换器使用了磁致伸缩材料的电磁响应来产生超声能量, 但其它的安排也是可能的。在某些实施方案中, 采用水下火花放电, 可以将剧烈冲击波形式的声能直接施加到加工流 16 上。在某些实施方案中, 超声能量通过热工水力系统传递到加工流 16。例如, 可以跨封闭的电解质容器施加电能, 从而加热封闭的容器并产生压力升高, 随后通过声波传播介质 (例如加工流 1216) 传播, 产生高能量密度的声波。这样的热工水力转换器的设计和操作在 Hartmann 等的美国专利 6, 383, 152 中讨论。

[0363] 热解

[0364] 可以使用一种或多种热解处理程序来处理各种各样不同来源的生原料, 以从原料提取有用的物质, 并提供部分降解的有机材料, 用作下一个处理步骤和 / 或程序的输入物。

[0365] 再次参考图 8 中的总示意图, 将包含具有第一数均分子量 ( $M_{n1}$ ) 的纤维素的第一种材料 2 通过例如将第一种材料在管式炉中加热而进行热解, 以提供第二种材料 3, 其包含的纤维素具有低于第一数均分子量的第二数均分子量 ( $M_{n2}$ )。第二种材料 (或在某些实施方案中第一种和第二种材料) 与微生物 (例如细菌或酵母) 混合, 所述微生物可以利用第二种和 / 或第一种材料来生产燃料 5, 燃料 5 是或包含了氢气、醇 (例如乙醇或丁醇, 如正 -、

仲 - 或叔丁醇)、有机酸、烃或任何这些的混合物。

[0366] 因为第二种材料含有的纤维素相对于第一种材料来说分子量减小、以及在某些情况下结晶度也降低,因此第二种材料一般更易分散、溶胀和 / 或溶解在含有微生物的溶液中,例如浓度大于  $10^6$  个微生物 / mL 的溶液。这些性质使得第二种材料 3 相对于第一种材料 2 来说,对化学、酶和 / 或微生物攻击更易感,这可以极大地增加所需产品例如乙醇的生产速度和 / 或生产水平。热解也可用于为第一种和第二种材料除菌。

[0367] 在某些实施方案中,第二数均分子量 ( $M_{n2}$ ) 比第一数均分子量 ( $M_{n1}$ ) 低大约 10% 以上,例如 15%、20%、25%、30%、35%、40%、50%、60%, 甚或大约 75% 以上。

[0368] 在某些情况下,第二种材料含有的纤维素的结晶度 ( $C_2$ ) 低于第一种材料的纤维素的结晶度 ( $C_1$ )。例如 ( $C_2$ ) 比 ( $C_1$ ) 低大约 10% 以上,例如 15%、20%、25%、30%、35%、40%, 甚或大约 50% 以上。

[0369] 在某些实施方案中,起始结晶度指数(在热解之前)为大约 40% 到大约 87.5%, 例如从大约 50% 到大约 75%, 或从大约 60% 到大约 70%, 热解后的结晶度指数为大约 10% 到大约 50%, 例如从大约 15% 到大约 45%, 或从大约 20% 到大约 40%。但是,在某些实施方案中,例如在延长热解后,结晶度指数低于 5% 是可能的。在某些实施方案中,热解后的材料是基本上无定形的。

[0370] 在某些实施方案中,起始数均分子量(热解前)为大约 200,000 到大约 3,200,000, 例如从大约 250,000 到大约 1,000,000, 或从大约 250,000 到大约 700,000, 热解后的数均分子量为大约 50,000 到大约 200,000, 例如从大约 60,000 到大约 150,000, 或从大约 70,000 到大约 125,000。但是,在某些实施方案中,例如在延长热解后,具有低于大约 10,000 甚或低于大约 5,000 的数均分子量是可能的。

[0371] 在某些实施方案中,第二种材料的氧化水平 ( $O_2$ ) 高于第一种材料的氧化水平 ( $O_1$ )。材料的氧化水平提高有助于其分散性、溶胀性和 / 或溶解性,进一步增强材料对化学、酶或微生物攻击的易感性。在某些实施方案中,为了相对于第一种材料来说增加第二种材料的氧化水平,热解在氧化性环境下进行,产生比第一种材料更加氧化的第二种材料。例如,第二种材料可以具有更多的羟基、醛基、酮基、酯基或羧酸基团,这可以增加其亲水性。

[0372] 在某些实施方案中,材料的热解是连续的。在其它实施方案中,将材料热解预定的时间,然后在再次热解之前,令其冷却第二个预定的时间。

[0373] 热解系统

[0374] 图 14 显示了包含原料热解预处理系统中各种步骤的工艺流程图 6000。在第一步 6010 中,从进料源接受干燥原料的供应。

[0375] 如前所述,来自进料源的干燥原料在投送到热解室之前可以被预处理。例如,如果原料来自植物来源,在收集植物材料之前和 / 或原料运输装置发送植物材料之前,可以除去植物材料的某些部分。可选地或额外地,生物质原料在投送到热解室之前,可以进行机械加工 6020(例如减小原料中纤维的平均长度)。

[0376] 在机械加工后,原料经历了水分调节步骤 6030。水分调节步骤的性质取决于机械加工的原料的水分含量。通常,当原料的水分含量在原料重量的大约 10% 到大约 30% 之间(例如 15% 到 25% 之间)时,原料的热解进行得最有效。如果原料的水分含量大于大约 40 重量%,因原料的水含量引起的额外热负荷增加了随后的热解步骤的能量消耗。

[0377] 在某些实施方案中,如果原料的水分含量大于大约 30 重量%,可以在掺入低水分含量的较干燥原料材料 6220,在步骤 6030 中产生平均水分含量在上面讨论的限度范围内的原料混合物。在某些实施方案中,具有高水分含量的原料可以简单通过将原料材料分散在移动的传送机上进行干燥,该传送机使原料循环通过内置 (in-line) 的加热单元。加热单元使原料中存在的一部分水蒸发。

[0378] 在某些实施方案中,如果来自步骤 6020 的原料具有太低的水分含量 (例如大约 10 重量%以下),可以将机械加工的原料与具有较高水分含量的较湿的原料材料 6230 例如污水淤泥混合。可选地或额外地,水 6240 可以被加入到步骤 6020 的干燥原料中,以增加其水分含量。

[0379] 在步骤 6040 中,原料——现在水分含量调整到适当的限度内——可以在任选的预加热步骤 6040 中进行预加热。预加热步骤 6040 可用于将原料的温度升高到 75°C 到 150°C 之间,为随后原料的热解做准备。根据原料的性质和热解室的具体设计,原料的预加热可以确保在热解过程中原料中的热量分布保持得更均匀,并可以减轻热解室上的热负荷。

[0380] 然后将原料运送到热解室,在步骤 6050 中经历热解。在某些实施方案中,原料的运输通过在原料流中加入一种或多种压缩气体 6210 来帮助。气体在原料运输管道中产生压力梯度,推动原料进入热解室 (甚至通过热解室)。在某些实施方案中,原料的运输通过机械进行;也就是说,包含传送机例如螺旋推运器的运输系统将原料运输到热解室。

[0381] 在热解室之前,其它气体 6210 也可以加到原料上。例如,在某些实施方案中,可以将一种或多种催化气体加到原料上以帮助原料在热解过程中分解。在某些实施方案中,可以将一种或多种净化剂加入到原料中,以截留热解过程中释放的挥发性物质。例如,在热解过程中可释放各种硫化化合物例如硫化物,试剂例如氢气可以加入到原料中,引起热解产品的脱硫作用。氢气与硫化物混合形成硫化氢气体,它可以从热解过的原料中除去。

[0382] 原料在室中的热解可以包括将原料加热到相对高的温度,引起原料的部分分解。通常,原料被加热到 150°C 到 1100°C 范围的温度。原料被加热到的温度取决于多种因素,包括原料的组成、原料的平均颗粒大小、水分含量和所需的热解产物。例如,对于许多类型的生物质原料来说,使用 300°C 到 550°C 之间的热解温度。

[0383] 原料在热解室中的滞留时间通常取决于多种因素,包括热解温度、原料的组成、原料的平均颗粒大小、水分含量和所需的热解产物。在某些实施方案中,原料材料在刚好高于原料在惰性环境中的分解温度的温度下进行热解,例如高于分解温度大约 2°C 到大约 10°C,或高于分解温度大约 3°C 到大约 7°C。在这样的实施方案中,材料一般在这个温度下保持 0.5 小时以上,例如 1.0 小时以上或大约 2.0 小时以上。在其它实施方案中,材料在远高于原料在惰性环境中的分解温度的温度下进行热解,例如高于分解温度大约 75°C 到大约 175°C,或高于分解温度大约 85°C 到大约 150°C。在这样的实施方案中,材料一般在这个温度下保持 0.5 小时以下,例如 20 分钟以下、10 分钟以下、5 分钟以下或 2 分钟以下。在其它实施方案中,材料在极高的温度下热解,例如高于原料在惰性环境中的分解温度大约 200°C 到大约 500°C,或高于分解温度大约 250°C 到大约 400°C。在这样的实施方案中,材料一般在这个温度下保持 1 分钟以下,例如 30 秒以下、15 秒以下、10 秒以下、5 秒以下、1 秒以下或 500 毫秒以下。这样的实施方案一般被称为闪速热解。

[0384] 在某些实施方案中,原料在室中被相对快速地加热到选定的热解温度。例如,室可

以被设计成以 500°C /s 到 11,000°C /s 之间的速度加热原料。用于生物质来源的原料材料的典型加热速度是例如从 500°C /s 到 1000°C /s。

[0385] 原料材料在热解室中的湍流通常是有利的,因为它确保了相对有效的热量从加热子系统传递到原料材料。可以通过例如使用一种或多种注入的载气 6210,将原料材料吹过该室,来实现湍流。一般来说,载气对于原料材料来说是相对惰性的,即使是在热解室中的高温下。示例性的载气包括例如氮气、氩气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳。可选地或额外地,机械运输系统例如螺旋推运器可以在热解室中运送和循环原料,以产生原料湍流。

[0386] 在某些实施方案中,原料的热解在基本上不存在氧或其它反应性气体下发生。通过用高压氮气(例如氮气压力在 2 巴以上)定期吹扫热解室,将氧气从热解室中除去。在吹扫热解室后,热解室中存在的气体混合物(例如在原料热解期间)可以包含少于 4 摩尔%的氧气(例如少于 1 摩尔%、甚至少于 0.5 摩尔%的氧气)。不存在氧气确保在升高的热解温度下原料不会发生燃烧。

[0387] 在某些实施方案中,相对少量的氧气可以被引入到原料中并在热解过程中存在。这种技术被称为氧化热解。通常,氧化热解发生在多个加热阶段中。例如,在第一个加热阶段中,原料在氧气存在下加热,导致原料的部分氧化。该阶段消耗了热解室中可用的氧气。然后,在后续的加热阶段中,原料温度被进一步升高。但是,随着热解室中所有的氧气都被消耗,不会发生原料燃烧,而是发生原料的无燃烧热解分解(例如产生烃产物)。一般来说,在热解室中加热原料以启动分解的过程是吸热的。但是,在氧化热解中,由原料氧化形成二氧化碳是放热过程。二氧化碳形成中释放的热量可以帮助进一步的热解加热阶段,从而减少原料显示出的热负荷。

[0388] 在某些实施方案中,热解在惰性环境下进行,例如原料材料浸浴在氩气或氮气中。在某些实施方案中,热解在氧化环境下进行,例如在空气或富含氩气的空气中。在某些实施方案中,热解可以在还原环境下进行,例如原料材料浸浴在氢气中。为了帮助热解,在热解之前或期间,可以在材料中加入各种化学剂,例如氧化剂、还原剂、酸或碱。例如,可以加入硫酸,或可以加入过氧化物(例如过氧化苯甲酰)。

[0389] 正如上面讨论的,可以使用各种不同的处理条件,其取决因素诸如原料的组成和所需的热解产物。例如,对于含有纤维素的原料材料来说,可以使用相对温和的热解条件,包括 375°C 到 450°C 之间的闪速热解温度,以及 1 秒以下的滞留时间。另一个例子是,对于有机固体废物例如污水淤泥来说,一般使用 500°C 到 650°C 之间的闪速热解温度,滞留时间在 0.5 到 3 秒之间。一般来说,许多热解工艺参数,包括滞留时间、热解温度、原料湍流、水分含量、原料组成、热解产物组成以及加入的气体组成,都可以由调节器系统和自动控制系统进行自动调节。

[0390] 在热解步骤 6050 之后,热解产物经历了淬火步骤 6250,以在进一步加工之前降低产物的温度。通常,淬火步骤 6250 包括用冷却水流 6260 喷洒热解产物。冷却水也形成了含有固体、未溶解的产物材料和各种溶解产物的料浆。在产物流中还存在含有各种气体的混合物,例如产物气体、载气和其它类型的加工气体。

[0391] 产物流通过内置管道被运输到气体分离器中进行气体分离步骤 6060,其中将产物气体和其它气体与热解产物淬火时形成的料浆分开。被分离的气体混合物任选被导向鼓风机 6130,它通过将空气鼓入混合物中而增加气体压力。气体混合物可经历过滤步骤 6140,



其中气体混合物通过一个或多个滤器（例如活性炭滤器）以除去颗粒和其它杂质。在随后的步骤 6150 中，过滤后的气体可以被压缩并储存，以备进一步使用。或者，过滤后的气体可以进行进一步的处理步骤 6160。例如，在某些实施方案中，过滤后的气体可以被冷凝，以分离气体混合物中的不同气体化合物。不同的化合物可以包括例如在热解过程中产生的各种烃产物（例如醇类、烷烃、烯烃、炔烃、醚）。在某些实施方案中，含有烃成分的混合物的过滤后的气体，可以与蒸汽 6170（例如水蒸气和氧气的混合物）混合，并进行裂化过程，以减小烃成分的分子量。

[0392] 在某些实施方案中，热解室包含热源，其燃烧烃气体例如甲烷、丙烷和 / 或丁烷来加热原料。分离气体的一部分 6270 可以被重新循环到热解室中用于燃烧，以产生维持热解过程的工艺用热。

[0393] 在某些实施方案中，热解室接受的工艺用热可用于增加原料材料的温度。例如，用辐射（例如  $\gamma$ -辐射、电子束辐射或其它类型的辐射）照射原料可以将原料材料加热到相对高的温度。加热的原料材料可以通过热交换系统将一部分多余的热量从被辐照的原料中除去而进行冷却。热交换系统可以被构造成将一部分热量运送到热解室以加热（或预加热）原料材料，从而减少热解过程的能量成本。

[0394] 含有液体和固体热解产品的料浆可以经历任选的脱水步骤 6070，其中通过例如机械压制和蒸发，可以从料浆中除去多余的水。多余的水 6280 可以被过滤，然后重新循环以进一步用于淬灭步骤 6250 中热解分解产物。

[0395] 脱水后的料浆然后经历机械分离步骤 6080，其中通过一系列越来越细的滤器将固体产物材料 6110 与液体产物材料 6090 分开。在步骤 6100 中，液体产物材料 6090 然后可以被浓缩（例如通过蒸发），以除去废水 6190，并通过例如抽提的工艺进行纯化。抽提可以包括例如加入一种或多种有机溶剂 6180，以将产物例如油与产物例如醇类分开。适合的有机溶剂包括例如各种烃和卤代烃。然后将纯化的液体产物 6200 进行进一步加工步骤。如果需要，废水 6190 可以被过滤，并重新循环以进一步用于淬灭步骤 6250 中的热解分解产物。

[0396] 在步骤 6080 中的分离之后，固体产物材料 6110 被任选进行干燥步骤 6120，该步骤可包括蒸发水。固体材料 6110 然后可以被储存以备后用，或者如果合适，可进行进一步的加工步骤。

[0397] 上面讨论的热解工艺参数是示例性的。一般来说，这些参数的值根据原料和所需产物的性质变化很大。此外，可以使用各种各样不同的热解技术，包括使用热源例如烃燃烧和 / 或焚烧炉、红外激光器、微波加热器、感应加热器、阻抗加热器和其它加热装置和构造。

[0398] 可以使用各种各样不同的热解室来分解原料。例如，在某些实施方案中，热解原料可以包括使用阻抗加热元件例如金属丝或金属条来加热材料。加热可以通过阻抗加热元件和材料之间的直接接触来进行。

[0399] 在某些实施方案中，热解可以包括通过感应来加热材料，例如使用 Currie-Point 热解仪。在某些实施方案中，热解可以包括通过施加辐射、例如红外辐射来加热材料。辐射可以通过激光器例如红外激光器来产生。

[0400] 在某些实施方案中，热解可以包括用对流热来加热材料。对流热可以通过使加热的气体流流动来产生。加热的气体可以维持在低于大约 1200°C 的温度，例如低于 750°C、低于 600°C、低于 400°C 甚或低于 300°C。加热的气体可以维持在高于大约 250°C 的温度。对

流热可以由围绕第一种材料的热体产生,例如在炉中。

[0401] 在某些实施方案中,热解可以包括用温度高于大约 250°C 的蒸汽加热材料。

[0402] 热解室的实施方案显示在图 15 中。热解室 6500 包括带有废气排放口 6600 的隔热室壁 6510、产生用于热解过程的热量的多个燃烧器 6520、运输原料通过热解室 6500 的运输管道 6530、用于将原料以湍流移动通过管道 6530 的螺旋推进器 6590,以及包含用于移动热解产物的螺旋推进器 6610、用冷却水喷洒热解产物的喷水器 6550 的淬灭系统 6540,和用于将气体产物 6580 从含有固体和液体产物的料浆 6570 中分离出来的气体分离器。

[0403] 热解室的另一个实施方案显示在图 16 中。热解室 6700 包括隔热室壁 6710、原料供应管道 6720、倾斜的内部室壁 6730、产生用于热解过程的热量的燃烧器 6740、废气排放口 6750,以及将气体产物 6770 从固体和液体产物 6780 中分离出来的气体分离器 6760。热解室 6700 被构造成在箭头 6790 显示的方向上旋转,以确保热解室内原料的充分混合和湍流。

[0404] 热解室的另一个实施方案显示在图 17 中。热丝热解仪 1712 包括 样品筒(holder) 1713,以及阻抗加热元件 1714,其形式为导线缠绕在样品筒 1713 所限定的整个开放空间上。任选地,加热元件可以绕轴 1715 旋转(如箭头 1716 指示),以翻滚样品筒 1713 中含有纤维素材料。由外壳 1719 限定的空间 1718 维持在高于室温的温度下,例如 200 到 250°C。在典型的用法中,载气例如惰性气体或者氧化或还原性气体,在阻抗加热元件旋转并被加热到所需温度例如 325°C 时,横穿过样品筒 1713。经过适当的时间,例如 5 到 10 分钟后,将热解过的材料从样品筒中清空。图 17 中显示的系统可以是成比例的并制成连续性的。例如,不使用导线作为加热元件,加热元件可以是推进器螺旋。材料可以连续落入样品筒中,撞击加热过的螺旋,使材料热解。同时,螺旋可以将热解过的材料推出样品筒,使得加入新鲜的、未热解过的材料。

[0405] 热解室的另一个实施方案显示在图 18 中,其特征为 Curie-Point 热解仪 1820,热解仪 1820 包括样品室 1821,装有铁磁薄片 1822。在样品室 1821 周围是 RF 线圈 1823。由外壳 1825 限定的空间 1824 被维持在高于室温的温度下,例如 200 到 250°C。在典型的用法中,载气在薄片 1822 被施加的 RF 场进行感应加热时横穿过样品室 1821,在所需温度下热解材料。

[0406] 热解室的还一个实施方案显示在图 19 中。炉热解仪 130 包括可移动的样品筒 131 和炉 132。在典型的用法中,样品降低到(如箭头 137 指示)炉 132 的加热区 135,同时载气充入机壳 136 并横穿过样品筒 131。样品被加热到所需的温度并持续所需的时间,以提供热解产物。通过升高样品筒(如箭头 134 所示),从热解仪中移除热解产物。

[0407] 在如图 20 所示的某些实施方案中,纤维素靶 140,可以通过用激光、例如波长为大约 225nm 到大约 1500nm 的光处理装在真空室 141 中的靶来进行热解。例如,靶可以在 266nm 处,使用 Nd-YAG 激光器(Spectra Physics, GCR170, San Jose, Calif.) 的第四谐波进行烧蚀。显示的光学构造允许使用镜 144 和 145 将由激光器 142 产生的近似单色的光 143 在通过真空室 141 中的透镜 146 后导到靶上。通常,真空室中的压力维持在大约  $10^{-6}$  mm Hg 以下。在某些实施方案中,使用红外辐射,例如来自 Nd-YAG 激光器的 1.06 微米辐射。在这样的实施方案中,可以将红外敏感染料与纤维素材料混合,以产生纤维素靶。红外染料能增加纤维素材料的加热。激光烧蚀由 Blanchet-Fincher 等在美国专利 No. 5, 942, 649 中进行了

描述。

[0408] 参考图 21,在某些实施方案中,纤维素材料可以通过用所需的纤维素材料包裹钨丝,例如 5 到 25mil 的钨丝,同时将材料装在真空室 151 中进行闪速热解。为了执行热解,将电流通过钨丝,导致钨丝快速加热所需的时间。通常,在令钨丝冷却之前加热持续数秒钟。在某些实施方案中,加热被进行许多次以实现所需量的热解。

[0409] 在某些实施方案中,含有碳水化合物的生物质材料可以在不存在氧气的情况下在流化床反应器中加热。如果需要,为了有效传递热,含有碳水化合物的生物质可以具有相对薄的横截面,并且可以含有任何本文描述的纤维材料。材料可以通过反应器中的热金属或陶瓷、例如玻璃珠或沙子进行热传导来加热,得到的热解液体或油可以被运输到中央精炼厂,以制造可燃的燃料或其它有用产品。

[0410] 氧化

[0411] 可以使用一种或多种氧化处理程序来加工各种各样不同来源的生原料,以从原料提取有用的物质,并提供部分降解的有机材料,用作下一个处理步骤和 / 或程序的输入物。

[0412] 再次参考图 8,将包含具有第一数均分子量 ( $M_{N1}$ ) 和第一氧含量 ( $O_1$ ) 的纤维素的第一种材料 2 氧化,例如,通过将第一种材料在管式炉中在空气或富含氧气的空气流中加热,以提供第二种材料 3,其包含的纤维素具有第二数均分子量 ( $M_{N2}$ ) 并具有高于第一氧含量 ( $O_1$ ) 的第二氧含量 ( $O_2$ )。第二种材料 (或在某些实施方案中第一种和第二种材料) 可以与例如树脂例如熔化的热塑性树脂或微生物混合,以提供具有所需机械性质的复合材料 4,或燃料 5。提供较高的氧化水平可以改进氧化的材料在树脂中的分散性,并也改进了氧化的材料和树脂之间的界面键合。改进的分散性和 / 或界面键合 (在某些情况下与维持分子量一起),可以为复合材料提供超常的机械性质,例如改进的耐磨性、抗压强度、抗断裂性、抗冲击强度、抗弯强度、拉伸模量、挠曲模量和断裂伸长率。

[0413] 这样的材料也可以与固体和 / 或液体混合。例如,液体可以以溶液的形式,固体可以以颗粒的形式。液体和 / 或固体可以包含微生物例如细菌和 / 或酶。例如,细菌和 / 或酶可以作用于纤维素或木质纤维素材料,以产生燃料例如乙醇或联产物例如蛋白。燃料和联产物记载于 2006 年 6 月 15 日提交的“纤维材料和复合材料”(FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES),USSN11/453,951 中。上述每个申请在此以其全文引为参考。

[0414] 在某些实施方案中,第二数均分子量比第一数均分子量降低不超过 97%,例如比第一数均分子量降低不超过 95%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、30%、20%、12.5%、10.0%、7.5%、5.0%、4.0%、3.0%、2.5%、2.0%或不超过 1.0%。分子量的减少量将取决应用。例如,在提供复合材料的某些优选实施方案中,第二数均分子量与第一数均分子量基本上相同。在其它应用例如制造乙醇或另一种燃料或联产物中,一般优选分子量减少量较高。

[0415] 例如,在提供复合材料的某些实施方案中,起始数均分子量 (氧化之前) 从大约 200,000 到大约 3,200,000,例如从 250,000 到大约 1,000,000,或从大约 250,000 到大约 700,000,氧化后的数均分子量从大约 175,000 到大约 3,000,000,例如从大约 200,000 到大约 750,000,或从大约 225,000 到大约 600,000。

[0416] 使用的树脂可以是热固性的或热塑性的。热塑性树脂的例子包括刚性和弹性体热塑性塑料。刚性热塑性塑料包括聚烯烃 (例如聚乙烯、聚丙烯、或聚烯烃共聚物)、聚酯 (例

如聚对苯二甲酸乙二酯)、聚酰胺(例如尼龙 6,6/12 或 6/10)以及聚乙烯亚胺。弹性体热塑性树脂的例子包括弹性苯乙烯共聚物(例如苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物)、聚酰胺弹性体(例如聚醚-聚酰胺共聚物)和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0417] 在具体的实施方案中,使用了木质素,例如在任何本文所述工艺中产生的任何木质素。

[0418] 在某些实施方案中,热塑性树脂的熔体流动速率,使用 ASTM1238 测量时,在 10g/10 分钟到 60g/10 分钟之间,例如在 20g/10 分钟到 50g/10 分钟之间,或在 30g/10 分钟到 45g/10 分钟之间。在某些实施方案中,可以使用任何上述热塑性树脂的相容混合物。

[0419] 在某些实施方案中,热塑性树脂具有大于 1.5 的多分散性指数(PDI),即重均分子量与数均分子量的比率,例如大于 2.0、大于 2.5、大于 5.0、大于 7.5 甚或大于 10.0。

[0420] 在具体实施方案中,聚烯烃或聚烯烃的混合物被用作热塑性树脂。

[0421] 热固性树脂的例子包括天然橡胶、丁二烯橡胶和聚氨酯。

[0422] 在材料被用于制造燃料或联产物的某些实施方案中,起始数均分子量(在氧化之前)为大约 200,000 到大约 3,200,000,例如从大约 250,000 到大约 1,000,000,或从大约 250,000 到大约 700,000,而氧化后的数均分子量是从大约 50,000 到大约 200,000,例如从大约 60,000 到大约 150,000 或从大约 70,000 到大约 125,000。但是,例如在某些实施方案中,在延长氧化后,具有小于大约 10,000 甚或小于大约 5,000 的数均分子量也是可能的。

[0423] 在某些实施方案中,第二氧含量比第一氧含量高至少大约 5%,例如高 7.5%、高 10%、高 12.5%、高 15.0% 或高 17.5%。在某些优选实施方案中,第二氧含量比第一种材料的氧含量高至少大约 20.0%。氧含量通过将样品在 1300°C 以上运行的炉中热解以进行元素分析来测量。适合的元素分析仪是带有 VTF-900 高温热解炉的 LECO CHNS-932 分析仪。

[0424] 在某些实施方案中,第一种材料 200 的氧化不导致纤维素结晶度的显著变化。但是,在某些情况下,例如在极端氧化后,第二种材料所具有的纤维素的结晶度( $^1C_2$ )低于下第一种材料的纤维素的结晶度( $^1C_1$ )。例如, $^1C_2$  可以比  $^1C_1$  低大约 5% 以上,例如 10%、15%、20% 甚或 25%。这在目标是优化复合材料的弯曲疲劳性质是希望的。例如,降低结晶度可以改进复合材料的断裂伸长率,或可以增加抗冲击强度。这在增加材料在液体、例如含有细菌和 / 或酶的液体中的溶解性的情况下也是希望的。

[0425] 在某些实施方案中,起始结晶度指数(在氧化之前)是从大约 40% 到大约 87.5%,例如从大约 50% 到大约 75%,或从大约 60% 到大约 70%,氧化后的结晶度指数从大约 30% 到大约 75.0%,例如从大约 35.0% 到大约 70.0%,或从大约 37.5% 到大约 65.0%。但是,在某些实施方案中,例如在延长氧化后,具有低于 5% 的结晶度指数是可能的。在某些实施方案中,氧化后的材料基本上是无定形的。

[0426] 不希望受到任何具体理论的束缚,据信氧化增加了纤维素上成氢键基团的数量,例如羟基基团、醛基基团、酮基基团、羧酸基团或酸酐基团,这可以增加其可分散性和 / 或溶解性(例如在液体中)。为了进一步改进在树脂中的可分散性,树脂可以包含含有成氢键基团的成分,例如一个或多个酸酐基团、羧酸基团、羟基基团、酰胺基团、胺基基团或任何这些基团的混合物。在某些优选实施方案中,成分包括与马来酸酐共聚和 / 或接枝的聚合物。这样的材料可以从 Dupont 公司的商标名 FUSABOND<sup>®</sup> 下获得。

[0427] 一般来说,第一种材料 200 的氧化发生在氧化环境下。例如,可以通过在氧化性环

境例如在空气或富含氩气的空气上进行热解,来实施或帮助氧化。为了帮助氧化,在氧化之前或期间可以在材料中加入各种化学剂,例如氧化剂、酸或碱。例如,在氧化前可以加入过氧化物(例如过氧化苯甲酰)。

#### [0428] 氧化系统

[0429] 图 22 显示了包括原料氧化预处理系统中各种步骤的工艺流程图 5000。在第一步 5010 中,从进料源接受干燥原料的供应。进料源可以包括例如通过传送带或其它原料运输装置与内置的氧化反应器相连的储存台或容器。

[0430] 如上所述,来自进料源的干燥原料在投送到氧化反应器中之前可以被预处理。例如,如果原料来自于植物来源,在收集植物材料之前和 / 或在将植物材料通过原料运输装置投送之前,可以除去植物材料的某些部分。可选地或此外,生物质原料在投送到氧化反应器之前,可以进行机械加工(例如减小原料中纤维的平均长度)。

[0431] 在机械加工 5020 之后,将原料 5030 运输到混合系统中,该系统在机械混合工艺中将水 5150 导入到原料中。在混合步骤 5040 中将水与加工过的原料混合,产生水性原料料浆 5050,然后将它用一种或多种氧化剂处理。

[0432] 通常,对于每 0.02kg 到 1.0kg 干原料来说,在混合物中加入 1 升水。混合物中原料与水的比例取决于原料的来源以及在整个工艺中下游将进一步使用的具体氧化剂。例如,在木质纤维素生物质的典型工业加工程序中,水性原料料浆 5050 在每升水中含有大约 0.5kg 到大约 1.0kg 干燥的生物质。

[0433] 在某些实施方案中,在原料混合步骤 5040 中,也可以将一种或多种纤维保护添加剂 5170 加入到原料料浆中。纤维保护添加剂在原料氧化过程中帮助减少某些类型生物质纤维(例如纤维素纤维)的降解。例如,如果由木质纤维素原料的加工产生的所需产物含有纤维素纤维,可以使用纤维保护添加剂。示例性的纤维保护添加剂包括镁化合物,例如氢氧化镁。原料料浆 5050 中纤维保护添加剂的浓度可以为例如生物质原料干重的 0.1% 到 0.4%。

[0434] 在某些实施方案中,水性原料料浆 5050 可以进行使用有机溶剂的任选提取步骤 5180,以从料浆中除去不溶于水的物质。例如,使用一种或多种有机溶剂提取料浆 5050,产生了纯化的料浆和含有水不溶性材料例如脂肪、油和其它非极性的、基于烃的物质的有机废物流 5210。用于执行料浆 5050 的提取的适合溶剂包括例如各种醇、烃和卤代烃。

[0435] 在某些实施方案中,水性原料料浆 5050 可以进行任选的热处理 5190,以进一步制备用于氧化的原料。热处理的例子包括在存在加压蒸汽的情况下对原料料浆进行加热。在纤维生物质原料中,加压蒸汽使纤维溶胀,将较大部分纤维表面暴露于水性溶剂和在随后的处理工艺中导入的氧化剂。

[0436] 在某些实施方案中,水性原料料浆 5050 可以进行任选的用碱性剂处理的步骤 5200。用一种或多种碱性试剂进行处理,可以帮助将木质素与木质纤维素生物质原料中的纤维素分开,从而改进原料的后续氧化。示例性的碱性剂包括碱金属和碱土金属的氢氧化物,例如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙。一般来说,可以使用各种不同的碱性剂,浓度典型为原料干重的大约 0.01% 到大约 0.5%。

[0437] 将水性原料料浆 5050 运输(例如通过内置的管道系统)到室中,它可以是氧化预处理室或氧化反应器。在氧化预处理步骤 5060 中,将一种或多种氧化剂 5160 加入到原料料

浆 5050 中,形成氧化介质。例如,在某些实施方案中,氧化剂 5160 可以包含过氧化氢。过氧化氢可以作为水性溶液加入到料浆 5050 中,比例为料浆 5050 重量的 3%到 30%和 35%之间。过氧化氢作为氧化剂具有许多优点。例如,水性过氧化氢溶液相对便宜,相对化学稳定,相对于其它氧化剂来说不是特别危险(因此不需要麻烦的操作程序和昂贵的安全设备)。此外,过氧化氢在原料氧化过程中分解形成水,所以废液流的清理相对直接和便宜。

[0438] 在某些实施方案中,氧化剂 5160 可以包含氧(例如氧气),可以是单独的,或是与过氧化氢组合。氧气可以鼓泡进入料浆 5050,比例为料浆 5050 重量的 0.5%到 10%。可选地或此外,氧气也可以导入到与料浆 5050 平衡的气态相中(例如料浆 5050 上方的蒸汽压)。取决于氧化处理系统的构造,氧气可以被导入到氧化预处理室或氧化反应器中(或者者中)。例如,通常,在料浆 5050 上方蒸汽中的氧分压高于氧气的环境压,并根据原料性质,在 0.5 巴到 35 巴的范围内。

[0439] 氧气可以以纯的形式导入,或者可以与一种或多种载气混合。例如,在某些实施方案中,高压空气提供了蒸汽中的氧。在某些实施方案中,氧可以被持续供应到蒸汽相中,以确保在原料加工过程中蒸汽中氧浓度保持在某些预定的限度内。在某些实施方案中,在开始时可以导入浓度足够的氧气,以氧化原料,然后将原料运输到封闭的、加压的容器(例如氧化反应器)中进行处理。

[0440] 在某些实施方案中,氧化剂 5160 可以含有初生态氧(例如氧自由基)。通常,初生态氧在需要时通过一个或多个分解反应,在氧化反应器或与氧化反应器流体连通的室中产生。例如,在某些实施方案中,初生态氧可以从气体混合物或溶液中 NO 和 O<sub>2</sub> 之间的反应产生。在某些实施方案中,初生态氧可以从溶液中 HOCl 的分解产生。其它可产生初生态氧的方法包括例如在电解质溶液中通过电化学产生。

[0441] 一般来说,由于氧自由基相对高的反应性,初生态氧是有效的氧化剂。但是,初生态氧也可以是相对选择性的氧化剂。例如,当用初生态氧处理木质纤维素原料时,发生了木质素的选择性氧化,优先于原料的其它成分例如纤维素。结果,使用初生态氧氧化原料,提供了在某些原料中选择性除去木质素部分的方法。通常,使用浓度在原料干重的大约 0.5%到 5%之间的初生态氧来执行有效氧化。

[0442] 不希望受到任何理论的束缚,据信初生态氧按照至少两种不同的机制与木质纤维素原料反应。在第一种机制中,初生态氧经历了与木质素的加成反应,导致木质素的部分氧化,使木质素溶解在水性溶液中。因此,可以通过清洗将溶解的木质素从剩余的原料中除去。在第二种机制中,初生态氧破坏了丁烷交联和/或打开了通过丁烷交联连接的芳香环。因此,木质素在水性溶液中的溶解度增加了,可以通过清洗将木质素部分与剩余部分的原料分开。

[0443] 在某些实施方案中,氧化剂 5160 包括臭氧(O<sub>3</sub>)。使用臭氧可在氧化处理工序中引入几个化学操作考虑事项。如果加热太剧烈,臭氧的水性溶液可剧烈分解,对人类系统操作人员和系统设备具有潜在的不利后果。因此,臭氧一般在与含有原料料浆的容器分开的厚壁隔热容器中产生,并在适当的处理阶段将其运输到含有原料料浆的容器中。

[0444] 不希望受到理论的束缚,据信臭氧分解成氧和氧自由基,其中氧自由基(例如初生态氧)以上面讨论的方式负责臭氧的氧化性质。通常,臭氧倾向于氧化木质纤维素材料中的木质素部分,留下了纤维素部分相对不受干扰。

[0445] 生物质原料基于臭氧的氧化条件一般取决于生物质的性质。例如,对于纤维素和/或木质纤维素原料来说,浓度从  $0.1\text{g}/\text{m}^3$  到  $20\text{g}/\text{m}^3$  干原料的臭氧提供有效的原料氧化。通常,料浆 5050 中的水含量在重量的 10 重量%到 80 重量%之间(例如 40 重量%到 60 重量%之间)。在基于臭氧的氧化过程中,料浆 5050 的温度可以维持在  $0^\circ\text{C}$  到  $100^\circ\text{C}$  之间,以避免臭氧的剧烈分解。

[0446] 在某些实施方案中,原料料浆 5050 可以用含有一种或多种碱金属和碱土金属氢氧化物例如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙的水性碱溶液进行处理,然后用含有臭氧的气体在氧化反应器中进行处理。已经观察到该工艺显著增加了料浆 5050 中生物质的分解。例如,通常,碱溶液中氢氧根离子的浓度为料浆 5050 重量的 0.001%到 10%之间。在原料通过与碱溶液接触被润湿后,将含有臭氧的气体导入氧化反应器中,与接触并氧化原料。

[0447] 氧化剂 5160 也可以含有其它物质。例如,在某些实施方案中,可以将基于卤素的氧化剂例如氯和氯氧剂(例如次氯酸盐)导入料浆 5050。在某些实施方案中,可以将含氮的氧化物质导入料浆 5050。示例性的含氮氧化物质包括例如  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ 。含氮剂也而可以与氧在料浆 5050 中混合,以产生其它氧化剂。例如,  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  都与料浆 5050 中的氧混合,以形成硝酸盐化合物,它是生物质原料的有效氧化剂。在某些实施方案中,根据原料性质,基于卤素和氮的氧化剂可以引起生物质原料的漂白。对于在后续加工步骤中提取出来的某些生物质来源的产物来说,漂白可能是希望的。

[0448] 其它的氧化剂可以包括例如各种不同的过氧酸、过氧乙酸、过硫酸盐、过碳酸盐、高锰酸盐、四氧化钨和氧化铬。

[0449] 在氧化预处理步骤 5060 后,原料料浆 5050 在步骤 5070 中进行氧化。如果氧化剂 5160 是加入到氧化反应器中的料浆 5050 中的,那么氧化在同样的反应器中进行。可选地,如果氧化剂 5160 是加入到预处理反应室中的料浆 5050 中的,那么通过内置的管道系统将料浆 5050 运输到氧化反应器中。一旦进入氧化反应器,生物质原料的氧化在一组受控的环境条件下进行。通常,氧化反应器是例如对外部环境封闭并加压的圆柱形容器。批式和连续操作都是可能的,尽管在联机(in-line)批式加工操作中,环境条件的控制一般更容易些。

[0450] 通常,原料料浆 5050 的氧化在氧化反应器中在升高的温度下发生。例如,氧化反应器中料浆 5050 的温度通常被维持在  $100^\circ\text{C}$  以上,在  $120^\circ\text{C}$  到  $240^\circ\text{C}$  的范围内。对于许多类型的生物质原料来说,如果料浆 5050 的温度维持在  $150^\circ\text{C}$  到  $220^\circ\text{C}$  之间,氧化将是特别有效的。可以使用各种热传导装置来加热料浆 5050。例如,在某些实施方案中,氧化反应器与含有油或熔化的盐的加热浴相接触。在某些实施方案中,一系列热交换管道围绕并与氧化反应器相接触,管道中热流体的循环加热了反应器中的料浆 5050。其它可用于加热料浆 5050 的加热装置包括例如阻抗加热元件、感应加热器和微波源。

[0451] 原料料浆 5050 在氧化反应器中的滞留时间可以根据加工原料的需要而变化。通常,料浆 5050 在反应器中花费 1 分钟到 60 分钟经历氧化。对于相对软的生物质材料例如木质纤维素物质来说,在氧化反应器中的滞留时间,在例如反应器中氧气压力为 3 到 12 巴、料浆温度为  $160^\circ\text{C}$  到  $210^\circ\text{C}$  之间的情况下,可以从 5 分钟到 30 分钟。但是,对于其它类型的原料来说,在氧化反应器中的滞留时间可以较长,例如长达 48 小时。为了确定料浆 5050 在氧化反应器中的合适滞留时间,可以在特定间隔从反应器中取出料浆的等份试样并进行分析,以确定特定的目的产品例如复杂糖的浓度。关于料浆 5050 中某些产物的浓度作为时间

的函数而增加的信息,可用于为特定类型的原料材料确定滞留时间。

[0452] 在某些实施方案中,在原料料浆 5050 的氧化过程中,可以通过将一种或多种化学剂导入氧化反应器对料浆的 pH 进行调整。例如,在某些实施方案中,氧化在 pH 为大约 9-11 的范围内进行得最有效。为了将 pH 维持在该范围内,可以在氧化反应器中导入化学剂例如碱金属和碱土金属氢氧化物、碳酸盐、氨和碱性缓冲溶液。

[0453] 料浆 5050 在氧化过程中的循环对于确保氧化剂 5160 和原料之间的充分接触是重要的。料浆的循环可以使用各种不同技术来实现。例如,在某些实施方案中,含有叶轮片或桨轮的机械搅拌装置可以安装在氧化反应器中。在某些实施方案中,氧化反应器可以是环流式反应器,其中悬浮有原料的水性溶剂同时从反应器的底部排出并通过泵重新循环到反应器的顶部,从而确保料浆被持续重新混合而不会停滞在反应器中。

[0454] 在原料的氧化完成后,料浆被运输到分开的装置中,在那里进行机械分离步骤 5080。通常,机械分离步骤 5080 包括一个或多个对料浆进行越来越细的过滤的阶段,以将固体和液体组分机械分离开。

[0455] 液相 5090 与固相 5100 分离,次后两相被独立加工。固相 5100 可以任选在例如干燥装置中经历干燥步骤 5120。干燥步骤 5120 可以包括例如将固体材料机械分散到干燥表面上,并通过对固体材料进行温和加热,从固相 5100 中蒸发水分。在干燥步骤 5120 之后(或可选不经历干燥步骤 5120),将固相 5100 运输到进一步的加工步骤 5140。

[0456] 液相 5090 可以任选经历干燥步骤 5110,以降低液相中的水浓度。例如,在某些实施方案中,干燥步骤 5110 可以包括通过温和加热液体从液相 5090 中蒸发和/或蒸馏和/或提取出水。可选地或此外,一种或多种化学干燥剂可用于从液相 5090 中除去水。在干燥步骤 5110 之后(或可选不经历干燥步骤 5110),液相 5090 被运输到进一步的加工步骤 5130,它可以包括各种不同的化学或生物学步骤,例如化学和/或酶法水解。

[0457] 干燥步骤 5110 产生了废液流 5220,它是可以含有相对低浓度的溶解的化学剂例如酸和碱的水性溶液。废液流 5220 的处理可以包括例如使用一种或多种无机酸或碱进行 pH 中和。根据废液流中溶解的盐的浓度,溶液可以被部分去离子化(例如将废液流通过离子交换系统)。然后将主要含有水的废液流重新循环到总工艺中(例如作为水 5150)、转向另一个工艺、或丢弃。

[0458] 通常,对于木质纤维素生物质原料来说,在分离步骤 5070 之后,液相 5090 含有各种可溶性多糖和寡糖,它们然后通过进一步的加工步骤被分离,和/或减小成链较小的糖类。固相 5100 通常主要含有例如纤维素,以及较少量的半纤维素和木质素衍生的产物。

[0459] 在某些实施方案中,氧化可以在升高的温度下在反应器例如热解室中进行。例如,再次参考图 17,原料材料可以在热丝热解仪 1712 中氧化。在典型的用法中,当阻抗加热元件被旋转并加热到所需温度例如 325°C 时,氧化性载气例如空气或空气/氩气混合物通过样品筒 1713。经过适当的时间例如 5 到 10 分钟后,可以将被氧化过的材料从样品筒中清空。图 2 中显示的系统可以是按比例并制成连续性的。例如,不使用导线作为加热元件,加热元件是推进器螺旋。材料可以连续落入样品筒中,撞击加热过的螺旋,使材料热解。同时,螺旋可以将氧化过的材料推出样品筒,使得新鲜的、未氧化过的材料进入。

[0460] 再次参考图 18,原料材料可以在 Curie-Point 热解仪 1820 中氧化。在典型的用法



中,氧化性载气在薄片 1822 被施加的 RF 场感应加热时穿过样品室 1821,在所需温度下氧化材料。

[0461] 再次参考图 19,原料材料可以在炉热解仪 130 中进行氧化。在典型的用法中,样品降低到(按照箭头 137 的指示)炉 132 的热区 135,同时氧化性载气充入机壳 136 并穿过样品筒 131。样品被加热到所需的温度并持续所需的时间,以提供氧化过的产物。通过升高样品筒(按照箭头 134 的指示)从热解仪中移除氧化过的产物。

[0462] 再次参考图 20,可以通过与氧化剂例如过氧化物形成纤维素靶 140,并用激光,例如波长为大约 225nm 到大约 1600nm 的光处理放置在真空室 141 中的靶,来氧化原料材料。显示的光学构造允许使用镜 144 和 145 将由激光器 142 产生的单色光 143 在通过真空室 141 中的透镜 146 后导向靶上。通常,真空室中的压力维持在大约  $10^{-6}$  mm Hg 以下。在某些实施方案中,使用了红外辐射,例如来自 Nd-YAG 激光器的 1.06 微米辐射。在这样的实施方案中,可以将对红外敏感的染料与纤维素材料混合,以产生纤维素靶。红外染料可以增加纤维素材料的加热。聚合物的激光处理由 Blanchet-Fincher 等在美国专利 No. 5,942,649 中进行了描述。

[0463] 再次参考图 21,可以通过用所需的纤维素材料与氧化剂例如过氧化物一起包被钨丝 150,同时将材料放置在真空室 151 中,进行快速氧化原料材料。为了执行氧化,将电流通过钨丝,导致钨丝快速加热所需的时间。通常,在允许钨丝冷却之前加热持续数秒钟。在某些实施方案中,加热被进行许多次以执行所需量的氧化。

[0464] 再次参考图 12,在某些实施方案中,原料材料可以在声波和 / 或空化的帮助下进行氧化。一般来说,为了执行氧化,将材料在氧化性环境下超声,例如用氧气或其它化学氧化物例如过氧化氢饱和的水。

[0465] 再次参考图 9 和图 10,在某些实施方案中,电离辐射被用于帮助原料材料的氧化。一般来说,为了执行氧化,将材料在氧化性环境例如空气或氧中进行辐照。例如,可以使用  $\gamma$  辐射和 / 或电子束辐射来辐照材料。

[0466] 其它工艺

[0467] 汽爆可以在没有本文描述的任何工艺的情况下单独使用,或与本文描述的任何工艺组合使用。

[0468] 图 23 显示了通过一种工艺将纤维源 400 转化成产物 450 例如乙醇的完整过程的概述,该工艺包括剪切和汽爆以产生纤维材料 401,然后将其水解和转化,例如发酵,以产生产物。纤维源可以通过多种可能的方法转化成纤维材料 401,包括至少一种剪切工艺和至少一种汽爆工艺。

[0469] 例如,一种选择包括剪切纤维源,然后是任选的过筛步骤和任选的附加剪切步骤来产生剪切过的纤维源 402,然后将其汽爆以产生纤维材料 401。汽爆工艺后任选进行纤维回收工艺,以除去从汽爆工艺产生的液体或“液汁”404。剪切过的纤维源进行汽爆产生的材料可以通过任选的附加剪切步骤和 / 或任选的过筛步骤进一步剪切。

[0470] 在另一种方法中,首先将纤维材料 401 汽爆以产生汽爆过的纤维源 410。然后对得到的汽爆过的纤维源进行任选的纤维回收工艺,以除去液体或液汁。然后将得到的汽爆过的纤维源进行剪切,以产生纤维材料。汽爆过的纤维源也可以进行一个或多个任选的过筛步骤和 / 或一个或多个任选的附加剪切步骤。对纤维源进行剪切和汽爆以产生剪切和汽爆

过的纤维材料的工艺,将在下面进一步讨论。

[0471] 在剪切或汽爆之前,纤维源可以被切成片状或条状的碎屑材料。剪切工艺可以在干燥(例如具有 0.25 重量%以下的吸收水)、水合甚或材料部分或完全浸泡在液体例如水或异丙醇中的情况下进行。工艺最理想地也可以包含汽爆或剪切后将输出物干燥的步骤,以允许额外的干燥剪切或汽爆步骤。剪切、过筛和汽爆步骤可以在存在或不存在各种不同化学溶液的情况下发生。

[0472] 在汽爆工艺中,将纤维源或剪切过的纤维源在高压下与蒸汽相接触,蒸汽扩散到纤维源的结构中(例如木质纤维素结构)。然后蒸汽在高压下浓缩,从而“润湿”纤维源。纤维源中的水分可以水解纤维源中的任何乙酰基团(例如半纤维素部分中的乙酰基团),形成有机酸例如乙酸和糖醛酸。酸又可以催化半纤维素的解聚,释放出木聚糖和有限量的葡聚糖。然后“湿润”的纤维源(或剪切过的纤维源等)在压力释放时“爆炸”。由于压力突然降低,浓缩的水分立即蒸发,水蒸气的膨胀将剪切力施加到纤维源(或剪切过的纤维源等)上。足够的剪切力将引起纤维源内部结构(例如木质纤维素结构)的机械破坏。

[0473] 然后将剪切过和汽爆过的纤维材料转化成有用的产物,例如乙醇。在某些实施方案中,纤维材料被转化成燃料。一种将纤维材料转化成燃料的方法是通过水解以产生可发酵的糖 412,然后将其发酵以产生产物。也可以使用其它已知和未知的将纤维材料转化成燃料的方法。

[0474] 在某些实施方案中,在与微生物混合之前,剪切过和汽爆过的纤维材料 401 被灭菌,以杀死纤维材料上可能存在的任何竞争微生物。例如,可以通过将纤维材料暴露于辐射例如红外辐射、紫外辐射或电离辐射例如  $\gamma$ -辐射,对纤维材料进行灭菌。也可以使用化学灭菌剂例如漂白剂(例如次氯酸钠)、氯己定或环氧乙烷来杀死微生物。

[0475] 水解剪切过和汽爆过的纤维材料的一种方法是通过使用纤维素酶。纤维素酶是协同作用以水解纤维素的一组酶类。也可以使用可商购的 Accellerase™1000,它含有能够将木质纤维素生物质还原成可发酵的糖的酶复合物。

[0476] 按照目前的理解,纤维素酶的成分包括内切葡聚糖酶、外切葡聚糖酶(纤维二糖水解酶)和  $\beta$ -葡萄糖苷酶(纤维二糖酶)。当两种或多种成分的组合产生的水解超过了单个成分表现出的活性的总和时,纤维素酶成分之间存在协同作用。纤维素酶系统(特别是长枝木霉(*T. longibrachiatum*))对结晶纤维素的普遍接受的机制是:内切葡聚糖酶水解无定形区域的内部  $\beta$ -1,4-糖苷键,从而增加了暴露的非还原末端的数量。然后外切葡聚糖酶从非还原末端切下纤维二糖单位,它又被  $\beta$ -葡萄糖苷酶水解成单个的葡萄糖单位。内切和外切葡聚糖酶有几种构型,立体特异性不同。总的来说,为了最优的纤维素水解,需要各种不同构型的成分的协同作用。但是,纤维素酶更倾向于水解纤维素的无定形区域。在结晶度和水解速度之间存在线性关系,从而较高的结晶度指数对应于较慢的酶水解速度。纤维素的无定形区域的水解速度是结晶区域速度的两倍。剪切过和汽爆过的纤维材料的水解可以通过任何水解生物物质的工艺来进行。

[0477] 生物物质的汽爆有时导致副产物的形成,例如抑制微生物或酶活性的有毒物质。因此,将剪切过和汽爆过的纤维材料转化成燃料的工艺,在发酵之前任选可以包括过量加石灰的步骤,以沉淀某些有毒物质。例如,剪切过和汽爆过的纤维材料的 pH 可以通过加入氢氧化钙( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )增加到超过 pH10,然后通过加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的步骤将 pH 降低到大约 5。然后

可以将过量加石灰的纤维材料不除去沉淀直接使用。如图 23 中所示,任选的过量加石灰步骤发生在剪切过和汽爆过的纤维材料的水解步骤之前,但是也考虑到在水解步骤之后和发酵步骤之前进行过量加石灰的步骤。

[0478] 图 24 描绘了汽爆装置 460 的一个例子。汽爆装置 460 包含反应室 462,其中纤维源和 / 或纤维材料通过纤维源入口 464 放置。通过关闭纤维源入口阀 465 将反应室密封。反应室还包含加压蒸汽入口 466,它含有蒸汽阀 467。反应室还包含爆炸减压出口 468,它包括通过连接管道 472 与旋风分离器 470 连通的出口阀 469。一旦反应室包含纤维源和 / 或剪切过的纤维源,并通过关闭阀门 465、467 和 469 密封后,通过打开蒸汽入口阀 467 使蒸汽通过蒸汽入口 466 进入,将蒸汽投送到反应室 462 中。一旦反应室达到了靶温度,这可能花费大约 20-60 秒,开始进入保留时间。将反应温度在靶温度保持所需的保留时间,这通常持续大约 10 秒到 5 分钟。在保留时间结束时,打开出口阀,使得爆炸减压发生。爆炸减压过程将反应室 462 的内含物从爆炸减压出口 468 推出,通过连接管道 472,进入旋风分离器 470。然后汽爆过的纤维源或纤维材料以料泥的形式从旋风分离器出来,进入收集斗 474,同时大量剩余的蒸汽从旋风分离器出来,通过排气口 476 进入大气。汽爆装置还含有清洗出口 478,它带有与连接管道 472 相连通的清洗出口阀 479。在使用汽爆装置 460 进行汽爆的过程中,清洗出口阀 479 是关闭的,但是在清洗反应室 462 的过程中打开。反应室 462 的靶温度优选在 180 到 240 摄氏度之间,或在 200 到 220 摄氏度之间。保留时间优选在 10 秒到 30 分钟之间,或在 30 秒到 10 分钟之间,或在 1 分钟到 5 分钟之间。

[0479] 因为汽爆工艺产生了汽爆过的纤维材料的料泥,汽爆过的纤维材料任选可以包含纤维回收工艺,其中将“液汁”与汽爆过的纤维材料分开。该纤维回收步骤是有帮助的,因为它使得可以进行进一步的剪切和 / 或过筛工艺,并可以允许将纤维材料转化成燃料。纤维回收工艺通过使用筛布将纤维与液汁分离开来进行。也可以包含进一步的干燥工艺,以制备纤维材料或汽爆过的纤维源,用于后续的加工。

[0480] 本文描述的任何加工技术可以在高于或低于正常的地面上的大气压下使用。例如,任何利用辐射、超声、氧化、热解、汽爆、或任何这些工艺的组合以提供含有碳水化合物的材料的工艺,都可以在能够增加反应速度的高压下进行。例如,任何工艺或工艺的组合,可以在高于大约 25Mpa 以上,例如 50Mpa、75Mpa、100Mpa、150Mpa、200Mpa、250Mpa、350Mpa、500Mpa、750Mpa、1,000Mpa 以上、或 1,500Mpa 以上的压力下进行。

[0481] 辐照、超声和氧化装置的组合

[0482] 在某些实施方案中,将两种或多种不同的辐照、超声、热解和 / 或氧化装置合并成单一的混合机器可能是有利的。对于这样的混合机器来说,多个工艺可以紧密接近甚或同时进行,其好处是增加了预处理通量并可能节省成本。

[0483] 例如,考虑电子束辐照和超声工艺。每种不同的工艺能够有效地将纤维素材料的平均分子量降低一个数量级以上,当系列进行时可以降低几个数量级。

[0484] 辐照和超声工艺可以使用如图 25 中所示的混合电子束 / 超声装置来进行。图示的混合的电子束 / 超声装置 2500 位于分散在水性氧化剂介质例如过氧化氢或过氧化脲中的纤维素材料料浆 2550 的浅池(深度大约 3-5cm)之上。混合的装置 2500 有能量源 2510,它为电子束发射器 2540 和超声扬声器 2530 供能。

[0485] 电子束发射器 2540 产生电子束,电子束通过电子束瞄准装置 2545 击中含有纤维

素材料的料浆 2550。电子束瞄准装置可以是扫描仪,它在与料浆 2550 大致平行的方向上将电子束扫过最多大约 6 英尺的范围。

[0486] 在电子束发射器 2540 的每一侧是超声扬声器 2530,它将超声波能量投送到料浆 2550。超声扬声器 2530 的末端是可拆卸的尾端件 2535,它与料浆 2550 相接触。

[0487] 超声扬声器 2530 有长期余留暴露于电子束辐射而损坏的风险。因此,可以用标准防护物 2520 对扬声器进行保护,例如由铅或含有重金属的合金例如利玻维兹 (Lipowitz) 金属制成,它们对电子束辐射来说是不能透过的。但是,必需采取预防措施以确保超声能量不受防护物存在的影响。可拆卸的尾端件 2535 由同样的材料制成,并与扬声器 2530 相连,用于与纤维素材料 2550 相接触,并预计将被破坏。因此,可拆卸的尾端件 2535 被构造成可以容易更换。

[0488] 这样同时进行电子束和超声工艺的另一个好处是这两种工艺具有互补的结果。单独使用电子束辐照时,剂量不足可能导致纤维素材料中部分聚合物交联,这降低了总体解聚工艺的效率。较低剂量的电子束辐照和 / 或超声辐射也可用于获得与分开使用电子束辐照和超声时获得的同样程度的解聚。

[0489] 电子束装置也可以与一种或多种高频转子-定子装置组合,可以用作超声能量装置的替代方案,并执行同样的功能。

[0490] 装置的其它组合也是可能的。例如,可以将产生从例如  $^{60}\text{Co}$  颗粒发射的  $\gamma$ -辐射的电离辐射装置,与电子束源和 / 或超声波源组合。在这种情况下,屏蔽要求可能更严格。

[0491] 上面描述的用于生物质预处理的辐射装置,也可以与执行一种或多种热解处理工序的一种或多种装置组合。这样的组合仍可以具有较高通量的优点。然而,必须小心,因为在某些辐射工艺和热解之间可能存在冲突的要求。例如,超声辐射装置可能需要原料浸泡在液体氧化介质中。另一方面,正如上面讨论的,经历热解的原料样品含有特定的水分含量可能是有利的。在这种情况下,新系统自动测量和监测具体的水分含量并对其进行调控。此外,某些或所有上述装置、特别是热解装置,可以与前面讨论的氧化装置组合。

[0492] 主要工艺

[0493] 发酵

[0494] 一般来说,各种不同的微生物,通过在预处理过的生物质材料商进行操作例如发酵,可以产生大量有用的产物,例如燃料。例如,通过发酵或其它工艺,可以生产醇类、有机酸、烃、氢气、蛋白或任何这些物质的混合物。

[0495] 微生物可以是天然微生物或工程微生物。例如,微生物可以是细菌例如纤维素水解菌,真菌例如酵母,植物或原生生物例如藻类,原生动物或真菌样原生生物例如粘菌。当生物体相容时,可以使用生物体的混合物。

[0496] 为了帮助分解含有纤维素的材料,可以使用一种或多种酶,例如纤维素水解酶。在某些实施方案中,含有纤维素的材料首先用酶处理,例如将材料与酶在水性溶液中混合。然后将该材料与微生物混合。在其它实施方案中,含有纤维素的材料、一种或多种酶以及微生物被同时混合,例如在水性溶液中混合。

[0497] 此外,为了帮助分解含有纤维素的材料,可以将材料在辐照后用热、化学物质(例如无机酸、碱或强氧化剂例如次氯酸钠)和 / 或酶进行处理。

[0498] 在发酵过程中,从水解纤维素的水解或糖化步骤中释放的糖,被发酵微生物例

如酵母发酵成例如乙醇。合适的发酵微生物具有将碳水化合物例如葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖、寡糖或多糖转化成发酵产物的能力。发酵微生物包括酵母菌属 (*Sacchromyces* spp.) 的菌株, 例如酿酒酵母 (*Sacchromyces cerevisiae*) (面包酵母)、糖化酵母 (*Saccharomyces distaticus*)、葡萄汁酵母 (*Saccharomyces uvarum*); 克鲁维酵母菌属 (*Kluyveromyces*), 例如马克思克鲁维酵母 (*Kluyveromyces marxianus*)、脆壁克鲁维酵母 (*Kluyveromyces fragilis*) 种; 假丝酵母属 (*Candida*), 例如拟热带假丝酵母 (*Candida pseudotropicalis*) 和芸薹假丝酵母 (*Candida brassicae*) 种; 棒孢酵母属 (*Clavispora*), 例如葡萄牙棒孢酵母 (*Clavispora lusitaniae*) 和 *Clavispora opuntiae* 种; 管囊酵母属 (*Pachysolen*) 例如嗜鞣管囊酵母 (*Pachysolen tannophilus*) 种; 和酒香酵母属 (*Bretannomyces*)、例如克劳森酒香酵母 (*Bretannomyces clausenii*) 种 (Philippidis, G.P., 1996, “纤维素生物转化技术” (Cellulose bioconversion technology), 《生物乙醇手册: 生产和应用》 (Handbook on Bioethanol: Production and Utilization), Wyman, C.E. 主编, Taylor&Francis, Washington, DC, 179-212)。

[0499] 可商购的酵母包括例如 Red **Star**<sup>®</sup> / Lesaffre Ethanol Red (可以从 Red Star / Lesaffre, USA 获得)、**FALI**<sup>®</sup> (可以从 Fleischmann's Yeast, Burns Philip Food Inc., USA 的分部获得)、**SUPERSTART**<sup>®</sup> (可以从 Alltech 获得)、**GERT STRAND**<sup>®</sup> (可以从 Gert Strand AB, Sweden 获得) 和 **FERMOL**<sup>®</sup> (可以从 DSM Specialties 获得)。

[0500] 可以将生物质发酵成乙醇和其它产物的细菌包括例如运动发酵单胞菌 (*Zymomonas mobilis*) 和热纤梭菌 (*Clostridium thermocellum*) (Philippidis, 1996, 同上)。Leschine 等 (International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 2002, 52, 1155-1160) 从森林土壤中分离到了一株厌氧、嗜温性纤维素水解细菌, 植物发酵梭菌新种 (*Clostridium phytofermentans* sp. nov.), 它可以将纤维素转化成乙醇。

[0501] 可以使用某些类型的嗜热或遗传工程微生物将生物质发酵成乙醇和其它产物, 例如嗜热厌氧杆菌属 (*Thermoanaerobacter*) 的菌种, 包括 *T. mathranii*, 以及酵母菌种例如毕赤酵母菌种 (*Pichia* species)。 *T. mathranii* 菌株的一个例子是 A3M4, 描述在 Sonne-Hansen 等 (Applied Microbiology and Biotechnology 1993, 38, 537-541) 或 Ahring 等 (Arch. Microbiol. 1997, 168, 114-119) 中。

[0502] 酵母和发酵单胞菌属 (*Zymomonas*) 的细菌可用于发酵或转化。酵母的最适 pH 从大约 pH4 到 5, 而发酵单胞菌的最适 pH 从大约 pH5 到 6。典型的发酵时间是大约 24 到 96 小时, 温度在 26°C 到 40°C 的范围内, 但是嗜热微生物偏好较高的温度。

[0503] 在糖化过程中将生物质例如纤维素分解成含有较低分子量碳水化合物的材料例如葡萄糖的酶, 被称为水解纤维素的酶或纤维素酶。这些酶可以是协同作用以降解结晶纤维素的酶复合物。纤维素水解酶的例子包括内切葡聚糖酶、纤维二糖水解酶和纤维二糖酶 ( $\beta$ -葡萄糖苷酶)。纤维素底物首先被内切葡聚糖酶在随机位置水解, 产生寡聚中间体。然后这些中间体成为外切葡聚糖酶例如纤维二糖水解酶的底物, 从纤维素聚合物的末端产生纤维二糖。纤维二糖是葡萄糖的水溶性  $\beta$ -1, 4- 连接的二聚体。最后纤维二糖酶切开纤维二糖产生葡萄糖。

[0504] 纤维素酶能够降解生物质,并可以是真菌或细菌来源的。适合的酶包括来自芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、腐质霉属 (*Humicola*)、镰孢霉属 (*Fusarium*)、梭孢壳属 (*Thielavia*)、支顶孢属 (*Acremonium*)、金孢霉属 (*Chrysosporium*) 和木霉属 (*Trichoderma*) 的纤维素酶,以及包括腐质霉属、鬼伞属 (*Coprinus*)、梭孢壳属、镰孢霉属、毁丝霉属 (*Myceliophthora*)、支顶孢属、头孢霉属 (*Cephalosporium*)、柱顶孢霉属 (*Scytalidium*)、青霉属 (*Penicillium*) 或曲霉属 (*Aspergillus*) 的菌种的纤维素酶(参见例如 EP458162),特别是由选自下列菌种的菌株生产的纤维素酶:特异腐质霉 (*Humicola insolens*) (重新分类成嗜热革节孢 (*Scytalidium thermophilum*),参见例如美国专利 No. 4,435,307)、灰盖鬼伞 (*Coprinus cinereus*)、尖孢镰刀菌 (*Fusarium oxysporum*)、嗜热毁丝霉 (*Myceliophthora thermophila*)、大型亚灰树花菌 (*Meripilus giganteus*)、太瑞斯梭孢壳霉 (*Thielavia terrestris*)、支顶孢 (*Acremonium* sp.)、桃色支顶孢 (*Acremonium persicinum*)、*Acremonium acremonium*、*Acremonium brachyphenium*、*Acremonium dichromosporum*、*Acremonium obclavatum*、*Acremonium pinkertoniae*、*Acremonium roseogriseum*、*Acremonium incoloratum* 和 *Acremonium furatum*;优选来自菌株特异腐质霉 DSM1800、尖孢镰刀菌 DSM2672、嗜热毁丝霉 CBS117.65、头孢霉 RYM-202、支顶孢 CBS478.94、支顶孢 CBS265.95、桃色支顶孢 CBS169.65、*Acremonium acremonium* AHU9519、头孢霉 CBS535.71、*Acremonium brachyphenium* CBS866.73、*Acremonium dichromosporum* CBS683.73、*Acremonium obclavatum* CBS311.74、*Acremonium pinkertoniae* CBS157.70、*Acremonium roseogriseum* CBS134.56、*Acremonium incoloratum* CBS146.62 和 *Acremonium furatum* CBS 299.70H 的纤维素酶。纤维素水解酶也可以从金孢霉属获得,优选 *Chrysosporium lucknowense* 菌株。此外,木霉(特别是绿色木霉 (*Trichoderma viride*)、里氏木霉 (*Trichoderma reesei*) 和康宁木霉 (*Trichoderma koningii*))、嗜碱性芽孢杆菌(参见例如美国专利 No. 3,844,890 和 EP458162)、以及链霉菌属 (*Streptomyces*) (参见例如 EP458162) 也可以使用。

[0505] 已经从土壤中分离到了厌氧的纤维素水解细菌,例如梭菌的新的水解纤维素的种类,植物发酵梭菌新种 (*Clostridium phytofermentans* sp. nov.) (参见 Leschine 等, *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* (2002), 52, 1155-1160)。

[0506] 使用重组技术的纤维素水解酶也可以使用(参见例如 W02007/071818 和 W02006/110891)。

[0507] 所用的纤维素水解酶,可以通过将上面提到的微生物菌株在含有适合的碳源和氮源以及无机盐的培养基上,使用本技术领域已知的方法(参见例如 Bennett, J. W. 和 LaSure, L. 主编,《真菌中的更多基因操作》(*More Gene Manipulations in Fungi*), Academic Press, CA1991) 进行发酵来生产。适合的培养基可以从商业供应商获得,或可以按照已出版的组成(例如在美国典型培养物中心 (*American Type Culture Collection*) 的目录中) 制备。适合生长和纤维素酶生产的温度范围和其它条件在本技术领域是已知的(参见例如 Bailey, J. E. 和 Ollis, D. F., 《生物化学工程基础》(*Biochemical Engineering Fundamentals*), McGraw-Hill Book Company, NY, 1986)。

[0508] 用纤维素酶处理纤维素通常在 30°C 到 65°C 之间的温度下进行。纤维素酶在 pH 大

约 3 到 7 的范围内有活性。糖化步骤可以持续多达 120 小时。纤维素酶的剂量实现了足够高水平的纤维素转化。例如，适合的纤维素酶剂量典型在每克纤维素 5.0 到 50 滤纸单位 (FPU 或 IU) 之间。FPU 是一种标准测量，按照 Ghose (1987, Pure and Appl. Chem. 59:257-268) 进行定义和测定。

#### [0509] 气化

[0510] 除了将热解用于原料的预处理之外，热解也可用于对预处理过的原料进行加工以提取有用的材料。具体来说，可以运用一种被称为气化的热解形式来产生燃料气体以及各种其它气态、液态和固态的产物。为了进行气化，将预处理过的原料导入热解室，并加热到高温，典型为 700°C 以上。使用的温度取决于多种因素，包括原料的性质和所需的产物。

[0511] 将一定量氧气（例如作为纯氧气和 / 或空气）和蒸汽（例如过热蒸汽）也加入到热解室中，以促进气化。这些化合物与含碳的原料材料在多步反应中反应，产生被称为合成气体（或“syngas”）的气体混合物。性质上，在气化过程中，有限量的氧气被导入热解室中，允许某些原料材料燃烧形成一氧化碳，并产生了过程热。过程热然后可用于促进第二个反应，将其它的原料材料转化成氢气和一氧化碳。

[0512] 在整个反应的第一步中，加热原料材料产生炭焦，其中可以含有各种各样不同的基于烃的种类。可以产生某些挥发性的物质（例如某些气态烃物质），导致原料材料的总重量减少。然后，在反应的第二步中，某些在第一步中产生的挥发性物质与氧在燃烧反应中进行反应，产生一氧化碳和二氧化碳。燃烧反应释放出热，它促进了第三步反应。在第三步中，二氧化碳和蒸汽（例如水）与第一步中产生的炭焦反应，形成了一氧化碳和氢气。一氧化碳也可以在水煤气变换反应中与蒸汽反应，以形成二氧化碳和其它的氢气。

[0513] 气化可用作主要工艺，以从预处理过的原料直接产生产物，用于例如后面的运输和 / 或销售。可选地或此外，气化可用作辅助工艺，用于为整个加工系统生产燃料。通过气化工艺产生的富含氢气的合成气体可以被例如燃烧，以产生电力和 / 或过程热，它们可以被导向加工系统中的其它位点进行使用。结果，整个加工系统可以是至少部分自给的。在气化过程中和 / 或之后，还可以获得许多其它产物，包括热解油和气态的基于烃的物质；如果需要，它们可以被分离和储存或运输。

[0514] 有各种不同的热解室适合用于预处理过的原料的气化，包括在本文中公开的热解室。具体来说，流化床反应器系统，其中预处理过的原料在蒸汽和氧气 / 空气 中被流体化，提供了相对高的通量和产物的直接回收。在气化后残留在流化床系统中（或在其它热解室中）的固态炭焦可以被燃烧，产生另外的过程热，以促进后续的气化反应。

#### [0515] 后处理

#### [0516] 蒸馏

[0517] 发酵后，可以使用例如“啤酒塔”对获得的流体进行蒸馏，以将乙醇和其它醇类与大部分水和残留的固体分离开。从啤酒塔排出的汽可以是 35 重量%的乙醇，并进入精馏塔。从精馏塔中出来的接近共沸的 (92.5%) 乙醇和水的混合物，可以使用汽相分子筛纯化成纯的 (99.5%) 乙醇。啤酒塔的底部可以通向三效蒸发装置的第一种效应。精馏塔回流冷凝器可以为该第一种效应提供热量。在第一种效应之后，可以使用离心机将固体分离，并在旋转干燥器中干燥。一部分 (25%) 离心机流出物可以被重新循环以发酵，剩余部分送往第二种和第三种蒸发器效应。大部分蒸发其冷凝液可以作为相当干净的冷凝液回到工艺

中,少部分分流到废水处理中,以防止低沸点化合物的堆积。

#### [0518] 废水处理

[0519] 通过处理工艺用水并在工厂中重新使用,废水处理用于最小化工厂对补充水的需求。废水处理也可以产生燃料(例如淤泥和生物气体),可用于提高乙醇生产工艺的总体效率。例如,正如将在下面进一步详细描述,淤泥和生物气体可用于产生蒸汽和电力,可用于工厂的各种不同的工艺中。

[0520] 首先将废水泵过筛网(例如条状筛)以除去大颗粒,并将它们收集在料斗中。在某些实施方案中,大颗粒被送到埋填场。此外或可选地,大颗粒按照下面的进一步描述被燃烧以产生蒸汽和/或电力。一般来说,条状筛上的间隔在 1/4 英寸到 1 英寸之间(例如 1/2 英寸的间隔)。

[0521] 然后将废水流到均化槽中,在那里废水的有机浓度在滞留时间内被均衡。一般来说,滞留时间在 8 小时到 36 小时之间(例如 24 小时)。槽中放置有混合器,以搅拌槽中的内含物。在某些实施方案中,放置在整个槽中的多个混合器用于搅拌槽中的内含物。在某些实施方案中,混合器将均化槽的内含物基本上混匀,使得整个槽中的条件(例如废水浓度和温度)均一。

[0522] 第一个泵将水从均化槽移动通过液-液热交换器。控制热交换器(例如通过控制流体通过热交换器的流速),使得流出热交换器的废水处于厌氧处理所需的温度。例如,厌氧处理所需的温度可以在 40°C 到 60°C 之间。

[0523] 从热交换器流出后,废水进入一个或多个厌氧反应器。在某些实施方案中,每个厌氧反应器中淤泥的浓度与废水中淤泥的总浓度相同。在其它实施方案中,厌氧反应器具有的淤泥浓度比废水中淤泥的总浓度高。

[0524] 含有氮和磷的营养溶液被计量放入每个含有废水的厌氧反应器中。营养溶液与厌氧反应器中的淤泥发生反应,产生生物气体,其中可以含有 50% 的甲烷,并具有每磅大约 12,000 英国热单位或 Btu 的热值。生物气体通过排气口从每个厌氧反应器中出来,并流入多支管中,在那里多个生物气体流合并成单一流。压缩机将生物气体流移向将在下面进一步详细描述锅炉或内燃机。在某些实施方案中,压缩机也将生物气体的单一流移动通过脱硫催化剂。此外或可选地,压缩机可以将生物气体的单一流移动通过沉积阱。

[0525] 第二个泵将厌氧流出物从厌氧反应器移向一个或多个好氧反应器(例如活性污泥反应器)。在每个好氧反应器中安置有通风器,对厌氧流出物、淤泥、氧气(例如空气中包含的氧气)进行混合。在每个好氧反应器中,厌氧流出物中细胞物质的氧化产生了二氧化碳、水和氨。

[0526] 好氧流出物移动(例如通过重力)到分离器,在那里将淤泥与处理过的水分开。某些淤泥被返回到一个或多个好氧反应器中,在好氧反应器中产生升高的淤泥浓度,从而促进废水中细胞物质的好氧分解。传送器将多余的淤泥从分离器中移出。正如将在后面进一步详细描述,多余的淤泥被用作燃料以产生蒸汽和/或电力。

[0527] 处理过的水从分离器被泵到沉降槽中。分散在处理过的水中的固体沉降到沉降槽的底部,然后被除去。在沉降期后,处理过的水从沉降槽被泵过细的滤器,以除去水中残留的任何其它固体。在某些实施方案中,在处理过的水中加入氯气以杀死病原细菌。在某些实施方案中,使用了一种或多种物理-化学分离技术来进一步纯化处理过的水。例如,处理



过的水可以被泵过碳吸附反应器。另一个例子,处理过的水可以被泵过反向渗透反应器。

#### [0528] 废物燃烧

[0529] 从生物质生产乙醇可以导致产生各种不同的副产物流,用于产生在工厂的其它部分使用的蒸汽和电力。例如,从副产物流燃烧产生的蒸汽可用于蒸馏工艺。另外,例如,从副产物流燃烧产生的电力可用于为预处理中使用的电子束发生器和超声转换器供电。

[0530] 用于产生蒸汽和电力的副产物源自于整个工艺过程中大量的来源。例如,废水的厌氧消化产生富含甲烷的生物气体和少量废物生物 质(淤泥)。另外,例如,蒸馏后的固体(例如预处理和主要工艺剩余的未转化的木质素、纤维素和半纤维素)可以用作燃料。

[0531] 生物气体被转移到与发电机相连的内燃机以产生电力。例如,生物气体可用作火花点火式天然气发动机的燃料源。另外,例如,生物气体可用作直喷式天然气发动机的燃料源。另外,例如,生物气体可用作燃气轮机的燃料源。此外或可选地,内燃机可以被构造成热电联产构造。例如,内燃机的废热可用于为整个工厂提供热水或蒸汽。

[0532] 淤泥以及蒸馏后固体被燃烧以加热流过热交换器的水。在某些实施方案中,流过热交换器的水被蒸发并过热成为蒸汽。在某些实施方案中,蒸汽被用于预处理反应器中以及蒸馏和蒸发工艺的热交换器中。此外或可选地,蒸汽膨胀,为与发电机相连的多级蒸汽轮机供能。从蒸汽轮机出来的蒸汽用冷却水冷凝,并返回到热交换器中重新加热成蒸汽。在某些实施方案中,控制水通过热交换器的流速,以获得从与发电机相连的蒸汽轮机的目标电力输出。例如,可以在热交换器中加入水以确保蒸汽轮机在阈值条件之上运行(例如蒸汽轮机的旋转快得足以转动发电机)。

[0533] 尽管已经对某些实施方案进行了描述,但其它的实施方案也是可能的。

[0534] 例如,尽管描述的是生物气体被转移到与发电机相连的内燃机,但在某些实施方案中,生物气体可以通过燃料转化器以产生氢气。然后通过燃料电池将氢气转化成电力。

[0535] 另外例如,尽管描述的是生物气体与淤泥和蒸馏后固体分开燃烧,但在某些实施方案中,所有的废物副产物可以被一起燃烧以产生蒸汽。

#### [0536] 产物 / 联产物

#### [0537] 醇

[0538] 产生的醇可以是单羟基醇例如乙醇,或多羟基醇例如乙二醇或甘油。可以生产的醇的例子包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇例如正-、仲-或叔丁醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、甘油,或这些醇的混合物。

[0539] 由工厂产生的每种醇都具有作为工业原料的商业价值。例如,乙醇可用于制造清漆和香水。另外例如,甲醇可以用作溶剂,作为挡风玻璃雨刷液的成分使用。另外例如,丁醇可以用在增塑剂、树脂、漆和刹车液中。

[0540] 由工厂生产的生物乙醇是有价值的,可以作为用于食品和饮料工业中的成分。例如,由工厂生产的乙醇可以被纯化食品级酒精,在酒精饮料中用作主要成分。

[0541] 由工厂生产的生物乙醇也具有作为运输燃料的商业价值。使用乙醇作为运输燃料,对于火花点火式发动机制造商和物主来说,可以花费相对少的资本投入来实施(例如改变喷射定时、燃料空气比以及燃料注射系统的部件)。目前,许多汽车制造商提供弹性燃料汽车,能够使用高达85体积%乙醇的乙醇/汽油混合物来运行(例如Chevy Tahoe4x4上的标准设备)。

[0542] 由这种工厂生产的生物乙醇可用作发动机燃料,以改善工厂所在地之外的环境和经济状况。例如,由这种工厂生产并用作燃料的乙醇可以减少人为来源(例如运输来源)的温室气体的排放。另外例如,由这种工厂生产并用作发动机燃料的乙醇也可以取代从石油精制的汽油的消费。

[0543] 生物乙醇与常规汽油相比具有更高的辛烷值,因此可用于提高火花点火式发动机的性能(例如允许更高的压缩比率)。例如,少量(例如 10 体积%)乙醇可以与汽油混合,作为在火花点火式发动机中使用的燃料的辛烷增强剂。另外例如,更大量(例如 85 体积%)的乙醇可以与汽油混合,以进一步增加燃料的辛烷值并取代更大体积的汽油。

[0544] 生物乙醇策略由例如 DiPardo 在《生物质乙醇生产和需求展望杂志(EIA 预测)》(Journal of Outlook for Biomass Ethanol Production and Demand(EIA Forecasts), 2002); Sheehan 在 Biotechnology Progress, 15:8179, 1999 中; Martin 在 Enzyme Microbes Technology, 31:274, 2002 中; Greer 在 BioCycle, 61-65, April 2005 中; Lynd 在 Microbiology and Molecular Biology Reviews, 66:3, 506-577, 2002 中; Ljungdahl 等在美国专利 No. 4, 292, 406 以及 Bellamy 想美国专利 No. 4, 094, 742 中讨论。

[0545] 有机酸

[0546] 产生的有机酸可以包括单羧基酸或多羧基酸。有机酸的例子包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、棕榈酸、硬脂酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、油酸、亚油酸、羟基乙酸、乳酸、 $\gamma$ -羟基丁酸或这些酸的混合物。

[0547] 食品原料

[0548] 在某些实施方案中,在纤维素材料被完全转化成乙醇之前,可以中断全部或部分发酵过程。中间发酵产物包括高浓度糖和碳水化合物。这些中间发酵产物可用于制备人类或动物食用的食品。在某些实施方案中,纤维素材料的辐照预处理将使中间发酵产物无菌(例如适合人类食用)。在某些实施方案中,中间发酵产物在用作食品前需要后处理。例如,可以使用干燥剂从中间发酵产物中除去水分,以利于储存、处理和储存期限。此外或可选地,中间发酵产物可以在不锈钢实验室磨中研磨成细小的颗粒尺寸,以生产类似面粉的物质。

[0549] 动物饲料

[0550] 蒸馏糟和溶质可以转化成蒸馏-脱水工艺的有价值的副产物。在蒸馏-脱水工艺后,可以将蒸馏糟和溶质干燥,以改进储存和处理材料的能力。得到的干燥蒸馏糟和溶质(DDGS)淀粉低、脂肪高、蛋白高、纤维高和磷高。因此,例如,DDGS 作为动物饲料的来源(例如作为乳牛的饲料源)是有价值的。然后可以将 DDGS 与营养添加剂混合,以满足特定类别的动物的特定饮食需求(例如平衡猪饮食中可消化的赖氨酸和磷)。

[0551] 药物

[0552] 上面讨论的预处理工艺可以施加到具有药用性质的植物上。在某些实施方案中,超声可以刺激具有药用性质的植物的药用成分的生物活性和/或生物利用度。此外或可选地,辐照刺激具有药用性质的植物的药用成分的生物活性和/或生物利用度。例如,超声和辐照可以在柳树皮的预处理中组合使用,以刺激水杨苷的生产。

[0553] 类药营养剂(Nutriceutical)

[0554] 在某些实施方案中,可以对中间发酵产物(例如含有高浓度糖和碳水化合物的产

物) 进行补充以产生类药营养剂。例如, 中间发酵产物可以补充钙, 以产生提供能量并帮助改进或维持骨骼强度的类药营养剂。

[0555] 联产物

[0556] 木质素残渣

[0557] 如上所述, 来自主要和预处理工艺的含有木质素的残渣有作为高 / 中能燃料的价值, 可以用来产生在工厂加工中使用的电能和蒸汽。但是, 这样的木质素残渣是一种新型的固体燃料, 在工厂边界之外对它几乎没有需求, 其潜在价值仅够扣除将其干燥用于运输的费用。在某些情况下, 将木质素残渣气化可以以较低的成本将其转化成较高价值的产物。

[0558] 其它联产物

[0559] 细胞物质、糠醛和乙酸已被鉴定为是生物质到燃料的加工设备的可能的联产物。间质细胞物质可能是有价值的, 但是可能需要相当的纯化。糠醛和乙酸的市场是有的, 尽管它们不可能大到足以消耗所有商业化木质纤维素到乙醇工业的产出。

[0560] 实施例

[0561] 下面的实施例目的是为了说明, 对本公开的讲授没有限制作用。

[0562] 实施例 1 - 从多涂层纸制备纤维材料

[0563] 从 International Paper 获得一托盘 1500 磅的由未印刷的多涂层白色牛皮纸板制成的未用过的半加仑果汁硬纸盒, 其牛皮纸板的堆密度为  $20\text{lb}/\text{ft}^3$ 。每个硬纸盒被折平, 然后以大约每小时 15 到 20 磅的速度进料到 3hp Flinch Baugh 粉碎机中。粉碎机装备有两个 12 英寸的旋转刀片、两个固定刀片和 0.30 英寸的卸料筛。旋转和固定刀片之间的缝隙被调整到 0.10 英寸。粉碎机的输出物类似彩色纸屑, 宽度在 0.1 英寸到 0.5 英寸之间, 长度在 0.25 英寸到 1 英寸之间, 厚度与起始材料相同 (大约 0.075 英寸)。

[0564] 类似彩色纸屑的材料被进料到 SC30 型 Munson 滚刀切割机中。SC30 型装备有四个旋转刀片、四个固定刀片以及开口为 1/8 英寸的卸料筛。旋转和固定刀片之间的缝隙被设置到大约 0.020 英寸。滚刀切割机通过刀锋对类似彩色纸屑的纸片进行剪切, 撕开纸片, 并以大约每小时 1 磅的速度释放出纤维材料。纤维材料的 BET 表面积为  $0.9748\text{m}^2/\text{g} \pm 0.0167\text{m}^2/\text{g}$ , 孔隙度为 89.0437%, 堆密度 (@0.53psia) 为  $0.1260\text{g}/\text{mL}$ 。纤维的平均长度是 1.141mm, 纤维的平均宽度是 0.027mm, 得出了平均 L/D 为 42:1。纤维材料的扫描电子显微镜照片以 25X 的放大倍数显示在图 26 中。

[0565] 实施例 2 - 从漂白的牛皮纸板制备纤维材料

[0566] 从 International Paper 公司获得一托盘 1500 磅的未用过的、漂白的白色牛皮纸板, 其堆密度为  $30\text{lb}/\text{ft}^3$ 。材料被折平, 然后以大约每小时 15 到 20 磅的速度进料到 3hp Flinch Baugh 粉碎机中。粉碎机装备有两个 12 英寸的旋转刀片、两个固定刀片和 0.30 英寸的卸料筛。旋转和固定刀片之间的缝隙被调整到 0.10 英寸。粉碎机的输出物类似彩色纸屑, 宽度在 0.1 英寸到 0.5 英寸之间, 长度在 0.25 英寸到 1 英寸之间, 厚度与起始材料相同 (大约 0.075 英寸)。类似彩色纸屑的材料被进料到 SC30 型 Munson 滚刀切割机中。卸料筛的开口为 1/8 英寸。旋转和固定刀片之间的缝隙被设置到大约 0.020 英寸。滚刀切割机对类似彩色纸屑的纸片进行剪切, 以大约每小时 1 磅的速度释放出纤维材料。纤维材料的 BET 表面积为  $1.1316\text{m}^2/\text{g} \pm 0.0103\text{m}^2/\text{g}$ , 孔隙度为 88.3285%, 堆密度 (@0.53psia) 为  $0.1497\text{g}/\text{mL}$ 。纤维的平均长度是 1.063mm, 纤维的平均宽度是 0.0245mm, 得出了平均 L/D 为

43:1。纤维材料的扫描电子显微镜照片以 25X 的放大倍数显示在图 27 中。

[0567] 实施例 3 - 从漂白的牛皮纸板制备两次剪切的纤维材料

[0568] 从 International Paper 公司获得一托盘 1500 磅的未用过的、漂白的白色牛皮纸板,其堆密度为 30lb/ft<sup>3</sup>。材料被折平,然后以大约每小时 15 到 20 磅的速度进料到 3hp Flinch Baugh 粉碎机中。粉碎机装备有两个 12 英寸的旋转刀片、两个固定刀片和 0.30 英寸的卸料筛。旋转和固定刀片之间的缝隙被调整到 0.10 英寸。粉碎机的输出物类似彩色纸屑(如上述)。类似彩色纸屑的材料被进料到 SC30 型 Munson 滚刀切割机中。卸料筛的开口为 1/16 英寸。旋转和固定刀片之间的缝隙被设置到大约 0.020 英寸。滚刀切割机对类似彩色纸屑的纸片进行剪切,以大约每小时 1 磅的速度释放出纤维材料。从第一次剪切获得的材料被送回与上述相同的装置中并再次剪切。得到的纤维材料的 BET 表面积为 1.4408m<sup>2</sup>/g+/-0.0156m<sup>2</sup>/g,孔隙度为 90.8998%,堆密度(@0.53psia)为 0.1298g/mL。纤维的平均长度是 0.891mm,纤维的平均宽度是 0.026 mm,得出了平均 L/D 为 34:1。纤维材料的扫描电子显微镜照片以 25X 的放大倍数显示在图 28 中。

[0569] 实施例 4 - 从漂白的牛皮纸板制备三次剪切的纤维材料

[0570] 从 International Paper 公司获得一托盘 1500 磅的未用过的、漂白的白色牛皮纸板,其堆密度为 30lb/ft<sup>3</sup>。材料被折平,然后以大约每小时 15 到 20 磅的速度进料到 3hp Flinch Baugh 粉碎机中。粉碎机装备有两个 12 英寸的旋转刀片、两个固定刀片和 0.30 英寸的卸料筛。旋转和固定刀片之间的缝隙被调整到 0.10 英寸。粉碎机的输出物类似彩色纸屑(如上述)。类似彩色纸屑的材料被进料到 SC30 型 Munson 滚刀切割机中。卸料筛的开口为 1/8 英寸。旋转和固定刀片之间的缝隙被设置到大约 0.020 英寸。滚刀切割机通过刀锋对类似彩色纸屑的纸片进行剪切。从第一次剪切获得的材料被送回到与上述相同的装置中,并将筛网换成 1/16 英寸的筛网。对该材料进行剪切。从第二次剪切获得的材料被送回到相同的装置中,并将筛网换成 1/32 英寸的筛网。对该材料进行剪切。得到的纤维材料的 BET 表面积为 1.6897m<sup>2</sup>/g+/-0.0155m<sup>2</sup>/g,孔隙度为 87.7163%,堆密度(@0.53psia)为 0.1448g/mL。纤维的平均长度是 0.824mm,纤维的平均宽度是 0.0262mm,得出了平均 L/D 为 32:1。纤维材料的扫描电子显微镜照片以 25X 的放大倍数显示在图 29 中。

[0571] 实施例 5 - 不加入粘合剂从漂白的牛皮纸板制备压实的纤维材料

[0572] 纤维材料按照实施例 2 进行制备。在每 10 磅纤维材料上喷洒大约 1 磅水。使用在 75°C 运行的 California 制粒机 1100 对纤维材料进行压实。获得的颗粒的堆密度范围为大约 7lb/ft<sup>3</sup> 到大约 15lb/ft<sup>3</sup>。

[0573] 实施例 6 - 使用粘合剂从漂白的牛皮纸板制备压实的纤维材料

[0574] 纤维材料按照实施例 2 进行制备。

[0575] 在水中制备 2%重量比的 POLYOX™ WSR N10(聚环氧乙烷)储液。

[0576] 在每 10 磅纤维材料上喷洒大约 1 磅储液。使用在 75°C 运行的 California 制粒机 1100 对纤维材料进行压实。获得的颗粒的堆密度范围为大约 15lb/ft<sup>3</sup> 到大约 40lb/ft<sup>3</sup>。

[0577] 实施例 7 - 通过  $\gamma$ -辐射和最小氧化减小纤维牛皮纸中纤维素的分子量

[0578] 纤维材料按照实施例 4 进行制备。纤维牛皮纸按照实施例 5 进行压实。

[0579] 将压实过的颗粒放置在最大容量为 250mL 的玻璃安瓿中。玻璃安瓿在高真空下(10<sup>-5</sup>torr)抽气 30 分钟,然后回填氩气。将安瓿在氩气下密封。以大约每小时 1Mrad 的剂

量率对安瓿中的颗粒辐照大约 3 小时,以提供辐照过的材料,其中纤维素具有比纤维牛皮纸起始材料低的分子量。

[0580] 实施例 8 - 通过  $\gamma$ -辐射和最大氧化减小纤维牛皮纸中纤维素的分子量

[0581] 纤维材料按照实施例 4 进行制备。纤维牛皮纸按照实施例 5 进行压实。

[0582] 将压实过的颗粒放置在最大容量为 250mL 的玻璃安瓿中。玻璃安瓿在空气环境下密封。用  $\gamma$ -辐射以大约每小时 1Mrad 的剂量率对安瓿中的颗粒辐照大约 3 小时,以提供辐照过的材料,其中纤维素具有比纤维牛皮纸起始材料低的分子量。

[0583] 实施例 9 - 通过凝胶渗透色谱测定纤维素和木质纤维素材料的分子量的方法

[0584] 用于分析的纤维素和木质纤维素材料按照实施例 4 进行处理。下面表格中出现的样品材料包括牛皮纸 (P)、麦秸 (WS)、苜蓿 (A) 和柳枝黍 (SG)。样品 ID 的号码“132”是指材料在剪切通过 1/32 英寸筛网后的颗粒大小。破折号之后的数字是指辐射剂量 (Mrad)，“US”是指超声处理。例如,样品 ID“P132-10”是指已经剪切到颗粒大小为 132 目并用 10Mrad 进行辐照的牛皮纸。

[0585] 表 1. 辐照过的牛皮纸的峰值平均分子量

[0586]

| 样品源 | 样品 ID    | 剂量 <sup>1</sup><br>(Mrad) | 超声 <sup>2</sup> | 平均 MW $\pm$ 标准偏差   |
|-----|----------|---------------------------|-----------------|--------------------|
| 牛皮纸 | P132     | 0                         | 否               | 32853 $\pm$ 10006  |
|     | P132-10  | 10                        | “               | 61398 $\pm$ 2468** |
|     | P132-100 | 100                       | “               | 8444 $\pm$ 580     |
|     | P132-181 | 181                       | “               | 6668 $\pm$ 77      |
|     | P132-US  | 0                         | 是               | 3095 $\pm$ 1013    |

[0587] \*\* 低剂量辐射表现出增加某些材料的分子量

[0588] <sup>1</sup> 剂量率 = 1Mrad/ 小时

[0589] <sup>2</sup> 使用 1000W 扬声器,在重复循环条件下用 20kHz 超声处理 30 分钟,材料分散在水中。

[0590] 表 2. 辐照过的材料的峰值平均分子量

[0591]

| 样品 ID        | 峰编号 | 剂量 <sup>1</sup> (MRad) | 超声 <sup>2</sup> | 平均 MW ± 标准偏差     |
|--------------|-----|------------------------|-----------------|------------------|
| WS132        | 1   | 0                      | 否               | 1407411 ± 175191 |
|              | 2   | “                      | “               | 39145 ± 3425     |
|              | 3   | “                      | “               | 2886 ± 177       |
| WS132-10*    | 1   | 10                     | “               | 26040 ± 3240     |
| WS132-100*   | 1   | 100                    | “               | 23620 ± 453      |
| A132         | 1   | 0                      | “               | 1604886 ± 151701 |
|              | 2   | “                      | “               | 37525 ± 3751     |
|              | 3   | “                      | “               | 2853 ± 490       |
| A132-10*     | 1   | 10                     | “               | 50853 ± 1665     |
|              | 2   | “                      | “               | 2461 ± 17        |
| [0592]       |     |                        |                 |                  |
| A132-100*    | 1   | 100                    | “               | 38291 ± 2235     |
|              | 2   | “                      | “               | 2487 ± 15        |
| SG132        | 1   | 0                      | “               | 1557360 ± 83693  |
|              | 2   | “                      | “               | 42594 ± 4414     |
|              | 3   | “                      | “               | 3268 ± 249       |
| SG132-10*    | 1   | 10                     | “               | 60888 ± 9131     |
| SG132-100*   | 1   | 100                    | “               | 22345 ± 3797     |
| SG132-10-US  | 1   | 10                     | 是               | 86086 ± 43518    |
|              | 2   | “                      | “               | 2247 ± 468       |
| SG132-100-US | 1   | 100                    | “               | 4696 ± 1465      |

[0593] \* 处理后峰合并

[0594] \*\* 低剂量辐射表现出增加了某些材料的分子量

[0595] <sup>1</sup> 剂量率 = 1MRad/ 小时

[0596] <sup>2</sup> 使用 1000W 扬声器, 在重复循环条件下用 20kHz 超声处理 30 分钟, 材料分散在水中。

[0597] 凝胶渗透色谱 (GPC) 被用于测定聚合物的分子量分布。在 GPC 分析过程中, 将聚合物样品的溶液通过用捕获小分子的多孔凝胶填装的柱子。样品根据分子大小进行分离, 较大的分子比较小的分子洗脱得更快。每种成分的滞留时间最通常通过折射率 (RI)、蒸发光散射 (ELS) 或紫外 (UV) 检测, 并与校正曲线进行比较。然后使用得到的数据计算样品的分子量分布。

[0598] 分子量分布而不是唯一分子量被用于表征合成聚合物。为了对表征这种分布, 利用了统计学平均值。这些平均值中最常用的是“数均分子量” ( $M_n$ ) 和“重均分子量” ( $M_w$ )。

[0599]  $M_n$  类似于与一组数字有关的标准算术平均值。当用于聚合物时,  $M_n$  是指聚合物中分子的平均分子量。 $M_n$  在计算时对每个分子给予了同等量的重要性, 而不论其个体分子量。平均值  $M_n$  通过下式计算, 其中  $N_i$  是摩尔质量等于  $M_i$  的分子的数量。

$$[0600] \quad \overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

[0601]  $M_w$  是分子量分布的另一种统计学描述符, 对分布中较大的分子给予了比较小的分子更多的强调。下式显示了重均分子量的统计学计算。

$$[0602] \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

[0603] 多分散性指数或 PI 被定义为是  $M_w/M_n$  的比率。PI 越大, 分布得越宽或越分散。PI 的最小值是 1。这代表了单分散样品; 也就是说, 在分布中聚合物的所有分子都具有同样的分子量。

[0604] 分子量峰值 ( $M_p$ ) 是另一个描述符, 被定义为分子量分布的模式。它表示了分布在最丰富的分子量。该值也为分子量分布提供了了解。

[0605] 大部分 GPC 测量是相对于不同的聚合物标准品作出的。结果的精确性取决于被分析的聚合物的特性与使用的标准品的特性相匹配的接近程度。在分别校正的不同系列测定之间, 可重复性的预期误差是大约 5-10%, 并且对于 GPC 测定的限定精度来说是特征性的。因此, 当在同样系列的测定期间进行不同样品的分子量分布之间的比较时, GPC 结果是最有用的。

[0606] 木质纤维素样品在进行 GPC 分析之前需要进行样品制备。首先, 在二甲基乙酰胺 (DMAc) 中制备氯化锂 (LiCl) 的饱和溶液 (8.4 重量%)。将大约 100mg 样品加入到大约 10g 新鲜制备的饱和 LiCl/DMAc 溶液中, 将混合物加热到大约 150°C -170°C, 搅拌 1 小时。获得的溶液一般是浅黄至深黄色的。将溶液的温度降低到大约 100°C, 并再加热 2 小时。然后将溶液的温度降低到大约 50°C, 将样品溶液加热大约 48 到 60 小时。注意的是, 以 100Mrad 辐照过的样品与它们未处理的对照物相比更容易溶解。此外, 剪切过的样品 (用数字 132 表示) 与未切样品相比, 具有略低的平均分子量。

[0607] 使用 DMAc 作为溶剂, 将得到的样品溶液 1:1 稀释, 并通过 0.45  $\mu$ m 的 PTFE 滤器进行过滤。然后通过 GPC 对过滤后的样品溶液进行分析。通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测定, 样品的平均分子量峰值 ( $M_p$ ) 被总结在表 1 和 2 中。每种样品双份制备, 样品的每个制备物被分析两次 (两次注射), 这样每种样品总共注射四次。EasiCal 聚苯乙烯标准品 PS1A 和 PS1B 被用于产生分子量大小从大约 580 到 7,500,00 道尔顿的标准曲线。

[0608] 表 3. GPC 分析条件

[0609]

---

|           |  |
|-----------|--|
| 仪器:       | Waters Alliance GPC 2000                               |
|           | Plgel 10 $\mu$ Mixed-B                                 |
| 柱 (3):    | S/N's: 10M-MB-148-83;<br>10M-MB-148-84; 10M-MB-174-129 |
| 流动相 (溶剂): | 0.5% LiCl 的 DMAc (1.0 mL/min.)                         |
| 柱/检测器温度:  | 70 °C  |
| 进样器温度:    | 70 °C  |
| 进样环大小:    | 323.5 $\mu$ L  |

---

[0610] 实施例 10- 通过 X- 射线衍射测定辐照过的材料的结晶度

[0611] X- 射线衍射 (XRD) 是一种用单能 x- 射线辐照晶体样品的方法。样品的晶格结构与这些 x- 射线的相互作用被记录下来, 提供关于被辐照的晶体结构的信息。得到的特征性“指纹”可以鉴定样品中存在的 晶体化合物。使用全谱拟合分析 (Rietvelt 精修), 对含有一种以上晶体化合物的样品进行定量分析是可能的。

[0612] 表 4. XRD 数据, 包括结构域尺寸和结晶度%

[0613]



| 样品 ID        | 结构域尺寸 (Å) | 结晶度% |
|--------------|-----------|------|
| P132         | 55        | 55   |
| P132-10      | 46        | 58   |
| P132-100     | 50        | 55   |
| P132-181     | 48        | 52   |
| P132-US      | 26        | 40   |
| A132         | 28        | 42   |
| A132-10      | 26        | 40   |
| A132-100     | 28        | 35   |
| WS132        | 30        | 36   |
| WS132-10     | 27        | 37   |
| WS132-100    | 30        | 41   |
| SG132        | 29        | 40   |
| SG132-10     | 28        | 38   |
| SG132-100    | 28        | 37   |
| SG132-10-US  | 25        | 42   |
| SG132-100-US | 21        | 34   |

[0614] 每个样品被放置在零背景架上,放置在 Phillips PW1800 衍射仪中,使用 Cu 辐射。然后在 5° 到 50° 的范围内进行扫描,步长为 0.05°,每步计数时间为 2 小时。

[0615] 一旦获得衍射谱,在国际衍射数据中心(International Center for Diffraction Date)发表的粉末衍射文件(Powder Diffraction File)的帮助下鉴定物相。在所有样品中鉴定到的晶体相是纤维素 - Ia,它具有三斜晶结构。

[0616] 在 20 个样品之间有区别的特点是峰宽,它与晶体结构域尺寸有关。使用实验峰宽计算结构域尺寸和结晶度百分数,并报告在表 4 中。

[0617] 结晶度百分数( $X_c\%$ )被计算为 x-射线衍射峰下晶体面积与总面积的比率,

[0618] 其中, 
$$X_c\% = \frac{A_c}{\{A_a + A_c\}} \times 100\%$$

[0619]  $A_c$  = 晶体相的面积

[0620]  $A_a$  = 无定形相的面积

[0621]  $X_c$  = 结晶度百分数

[0622] 为了测定每个样品的结晶度百分数,必需首先提取无定形相的量。这可以通过估算每个被归于晶体相(由较尖的峰代表)和非晶体相(由在图谱下并位于 22° 和 38° 中间的宽的圆峰代表)的衍射图谱的面积来进行。

[0623] 使用系统处理来最小化在这些计算中由于宽晶体峰以及高背景强度引起的误差。首先施加线性背景,然后再除去。其次,将两个位于  $22^\circ$  和  $38^\circ$  中间、每个宽度为  $10\text{-}12^\circ$  的高斯型峰拟合到晶体峰下方的圆峰上。第三,测定两个宽的高斯型峰下方的面积和剩余的图谱面积。最后,通过用晶体峰下的面积除以总强度(在减掉背景后),计算出结晶度百分数。通过 x-射线衍射(XRD)测定的样品的结构域尺寸和结晶度%显示在表 4 中。

[0624] 实施例 11 - 辐照过的材料的孔隙度测定分析

[0625] 水银孔径和孔体积分析(表 5)是基于在紧密控制的压力下迫使水银(非浸润性液体)进入到有孔结构中。因为水银不浸润大多数物质,并且不会通过毛细作用自发渗透孔,因此必须通过施加外部压力迫使它进入样品的空隙中。填充空隙所需的压力与空隙的大小成反比。填充大的空隙只需要少量的力或压力,而填充非常小的孔的空隙需要大得多的压力。

[0626] 表 5. 水银孔隙度测定分析到的孔径和体积分布

[0627]

| 样品 ID        | 总侵入<br>体积<br>(mL/g) | 总的<br>孔面<br>积<br>(m <sup>2</sup> /g) | 中值孔<br>径 (体<br>积)<br>( $\mu\text{m}$ ) | 中值孔<br>径 (面<br>积)<br>( $\mu\text{m}$ ) | 孔径平<br>均值<br>(4V/A)<br>( $\mu\text{m}$ ) | 堆密度<br>@ 0.50<br>psia<br>(g/mL) | 表观 (骨<br>架) 密度<br>(g/mL) | 孔隙度<br>(%) |
|--------------|---------------------|--------------------------------------|--|--|--|---------------------------------|--------------------------|------------|
| P132         | 6.0594              | 1.228                                | 36.2250                                | 13.7278                                | 19.7415                                  | 0.1448                          | 1.1785                   | 87.7163    |
| P132-10      | 5.5436              | 1.211                                | 46.3463                                | 4.5646                                 | 18.3106                                  | 0.1614                          | 1.5355                   | 89.4875    |
| P132-100     | 5.3985              | 0.998                                | 34.5235                                | 18.2005                                | 21.6422                                  | 0.1612                          | 1.2413                   | 87.0151    |
| P132-181     | 3.2866              | 0.868                                | 25.3448                                | 12.2410                                | 15.1509                                  | 0.2497                          | 1.3916                   | 82.0577    |
| P132-US      | 6.0005              | 14.787                               | 98.3459                                | 0.0055                                 | 1.6231                                   | 0.1404                          | 0.8894                   | 84.2199    |
| A132         | 2.0037              | 11.759                               | 64.6308                                | 0.0113                                 | 0.6816                                   | 0.3683                          | 1.4058                   | 73.7990    |
| A132-10      | 1.9514              | 10.326                               | 53.2706                                | 0.0105                                 | 0.7560                                   | 0.3768                          | 1.4231                   | 73.5241    |
| A132-100     | 1.9394              | 10.205                               | 43.8966                                | 0.0118                                 | 0.7602                                   | 0.3760                          | 1.3889                   | 72.9264    |
| SG132        | 2.5267              | 8.265                                | 57.6958                                | 0.0141                                 | 1.2229                                   | 0.3119                          | 1.4708                   | 78.7961    |
| SG132-10     | 2.1414              | 8.643                                | 26.4666                                | 0.0103                                 | 0.9910                                   | 0.3457                          | 1.3315                   | 74.0340    |
| SG132-100    | 2.5142              | 10.766                               | 32.7118                                | 0.0098                                 | 0.9342                                   | 0.3077                          | 1.3590                   | 77.3593    |
| SG132-10-US  | 4.4043              | 1.722                                | 71.5734                                | 1.1016                                 | 10.2319                                  | 0.1930                          | 1.2883                   | 85.0169    |
| SG132-100-US | 4.9665              | 7.358                                | 24.8462                                | 0.0089                                 | 2.6998                                   | 0.1695                          | 1.0731                   | 84.2010    |
| WS132        | 2.9920              | 5.447                                | 76.3675                                | 0.0516                                 | 2.1971                                   | 0.2773                          | 1.6279                   | 82.9664    |
| WS132-10     | 3.1138              | 2.901                                | 57.4727                                | 0.3630                                 | 4.2940                                   | 0.2763                          | 1.9808                   | 86.0484    |
| WS132-100    | 3.2077              | 3.114                                | 52.3284                                | 0.2876                                 | 4.1199                                   | 0.2599                          | 1.5611                   | 83.3538    |

[0628] AutoPore9520 可以达到 414Mpa 或 60,000psia 的最大压力。有四个低压站用于样品制备和从 0.2psia 到 50psia 收集大孔隙数据。有两个高压仓室,用于从 25psia 到 60,000psia 收集数据。将样品放置在类似碗的被称为透度计的装置中,该装置与具有金属涂层的玻璃毛细杆相连。当水银侵入样品中和周围的空隙时,它在毛细杆中向下移动。毛细杆失去水银导致电容改变。通过了解所用的透度计的杆体积,将实验过程中电容变化转变为水银体积。具有不同碗(样品)尺寸和毛细管的各种不同透度计,可用于配合大部分的样品尺寸和构造。下面的表 6 定义了一些为每个样品计算的关键参数。

[0629] 表 6. 参数的定义

[0630]

| 参数         | 描述  |
|------------|---|
| 总侵入体积:     | 在实验过程中侵入的水银的总体积。这可以包括小颗粒之间的间隙填充、样品的孔隙度和样品的压缩体积。 |
| 总孔面积:      | 假设孔是圆柱形形状, 将总侵入体积转化成面积。                         |
| 中值孔径 (体积): | 在累计体积图上 50%处所对应的尺寸。                             |
| 中值孔径 (面积): | 在累计面积图上 50%处所对应的尺寸。                             |
| 平均孔径:      | 总的孔体积除以总的孔面积 ( $4V/A$ )。                        |
| 堆密度:       | 样品的质量除以堆积体积。堆积体积在典型为 0.5 psia 的填充压力下测定。         |
| 表观密度:      | 样品的质量除以在典型为 60,000 psia 的最高压力下测量的样品体积。          |
| 孔隙度:       | $(\text{堆密度}/\text{表观密度}) \times 100\%$         |

[0631] 实施例 12 - 辐照过的材料的颗粒尺寸分析

[0632] 通过静态光散射测定颗粒尺寸的技术是基于 Mie 理论 (也包含 Fraunhofer 理论)。Mie 理论假定, 只要其它系统变量已知并保持恒定, 强度与角度的关系将是球形散射颗粒的尺寸的函数。这些变量是入射光的波长以及样品材料的相对折射率。使用 Mie 理论提供了详细的颗粒尺寸信息。表 7 概述了使用中值直径、平均直径和众数直径作为参数的颗粒尺寸。

[0633] 表 7. 通过激光散射 (干燥样品分散) 获得的颗粒尺寸

[0634]

| 样品 ID     | 中值直径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 平均直径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 众数直径 ( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| A132      | 380.695                   | 418.778                   | 442.258                |
| A132-10   | 321.742                   | 366.231                   | 410.156                |
| A132-100  | 301.786                   | 348.633                   | 444.169                |
| SG132     | 369.400                   | 411.790                   | 455.508                |
| SG132-10  | 278.793                   | 325.497                   | 426.717                |
| SG132-100 | 242.757                   | 298.686                   | 390.097                |
| WS132     | 407.335                   | 445.618                   | 467.978                |
| WS132-10  | 194.237                   | 226.604                   | 297.941                |
| WS132-100 | 201.975                   | 236.037                   | 307.304                |

[0635] 使用 Malvern Mastersizer2000, 使用下面的条件, 通过激光散射 (干燥样品分散) 测定了颗粒尺寸:

[0636] 进样速度 35%

[0637] 分散器压力: 4Bar

[0638] 光学模式: (2.610, 1.000i), 1.000

[0639] 将适当量的样品引入到振动盘上。调整进料速度和空气压力以确保颗粒被适合分散。关键部分是选择能打破集聚作用而不损害样品完整性的空气压力。所需的样品量根据颗粒大小而变。一般来说, 具有细颗粒的样品比具有粗颗粒的样品需要较少的材料。

[0640] 实施例 13 - 辐照过的材料的表面积分析

[0641] 使用 Micromeritics ASAP2420 比表面积和孔隙度测定系统, 分析每个样品的表面积。首先通过在 40°C 除气 16 小时来制备样品。接下来, 计算含有氦气的自由空间 (温暖的和冷的), 然后将样品管再次抽空以除去氦气。在第二次抽空后开始收集数据, 由确定能够控制加在样品上的气体量的靶压力组成。在每个靶压力下, 测定并记录吸附的气体量和实际压力。样品管内的压力使用压力传感器测量。持续加入更多的气体, 直到达到靶压力, 并令其平衡。通过将多次加到样品上的剂量相加, 确定吸附的气体的量。压力和量限定了气体吸附的等温线, 被用于计算多种参数, 包括 BET 表面积 (表 8)。

[0642]

| 样品 ID        | 单点表面积 (m <sup>2</sup> /g)  | BET 表面积 (m <sup>2</sup> /g) |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|
| P132         | @ P/Po= 0.250387771 1.5253 | 1.6897                      |
| P132-10      | @ P/Po= 0.239496722 1.0212 | 1.2782                      |
| P132-100     | @ P/Po= 0.240538100 1.0338 | 1.2622                      |
| P132-181     | @ P/Po= 0.239166091 0.5102 | 0.6448                      |
| P132-US      | @ P/Po= 0.217359072 1.0983 | 1.6793                      |
| A132         | @ P/Po= 0.240040610 0.5400 | 0.7614                      |
| A132-10      | @ P/Po= 0.211218936 0.5383 | 0.7212                      |
| A132-100     | @ P/Po= 0.238791097 0.4258 | 0.5538                      |
| SG132        | @ P/Po= 0.237989353 0.6359 | 0.8350                      |
| SG132-10     | @ P/Po= 0.238576905 0.6794 | 0.8689                      |
| SG132-100    | @ P/Po= 0.241960361 0.5518 | 0.7034                      |
| SG132-10-US  | @ P/Po= 0.225692889 0.5693 | 0.7510                      |
| SG132-100-US | @ P/Po= 0.225935246 1.0983 | 1.4963                      |
| WS132        | @ P/Po= 0.237823664 0.6582 | 0.8663                      |
| WS132-10     | @ P/Po= 0.238612476 0.6191 | 0.7912                      |
| WS132-100    | @ P/Po= 0.238398832 0.6255 | 0.8143                      |

[0643] 等温线的 BET 模型是广泛使用的计算比表面积的理论。该分析包括通过计算用单个紧密堆积的氮层覆盖整个表面所需的量,来确定样品表面的单层容量。将单层容量乘以探针气体分子的横截面积,确定总表面积。比表面积是样品等份试样的表面积除以样品的质量。

[0644] 实施例 14 - 辐照过的材料的纤维长度测定

[0645] 使用 Techpap MorFi LB01 系统对提交的样品进行三份纤维长度分布测试。平均长度和宽度报告在表 9 中。

[0646] 表 9. 木质纤维素纤维长度和宽度数据的概述

[0647]

| 样品 ID     | 算数平均值<br>(mm) | 长度加权的<br>平均长度<br>(mm) | 统计学校正的长<br>度加权的平均长<br>度(mm) | 宽度<br>(微米)<br>(um) |
|-----------|---------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------|
| P132-10   | 0.484         | 0.615                 | 0.773                       | 24.7               |
| P132-100  | 0.369         | 0.423                 | 0.496                       | 23.8               |
| P132-181  | 0.312         | 0.342                 | 0.392                       | 24.4               |
| A132-10   | 0.382         | 0.423                 | 0.650                       | 43.2               |
| A132-100  | 0.362         | 0.435                 | 0.592                       | 29.9               |
| SG132-10  | 0.328         | 0.363                 | 0.521                       | 44.0               |
| SG132-100 | 0.325         | 0.351                 | 0.466                       | 43.8               |
| WS132-10  | 0.353         | 0.381                 | 0.565                       | 44.7               |
| WS132-100 | 0.354         | 0.371                 | 0.536                       | 45.4               |

[0648] 实施例 15 - 辐照过的和未辐照过的柳枝黍的超声处理

[0649] 柳枝黍按照实施例 4 进行剪切。将柳枝黍用超声单独处理, 或用 10Mrad 或 100Mrad  $\gamma$  - 射线辐照, 然后超声。得到的材料对应于表 1 中显示的 G132-BR(未辐照的)、G132-10-BR(10Mrad 并超声) 和 G132-100-BR(100Mrad 并超声)。对每个样品来说, 超声使用来自 1000W 扬声器的 20kHz 的超声波在重新循环的条件下进行 30 分钟。每种样品以大约 0.10g/mL 的浓度分散在水中。

[0650] 图 30 和 31 显示了用于超声的装置。装置 500 包括与放大器 504 相连的转换器 502, 放大器 504 与钛或钛合金制成的扬声器 506 相连。扬声器, 在其处理侧上其周长周围具有 VITON<sup>®</sup> 制成的密封件 510, 与处理室 508 形成了液密密封。扬声器的处理侧浸在其中分散有将被超声的样品的液体例如水中。室中的压力使用压力表 512 监测。在操作中, 每个样品由泵 517 从储罐 516 移过处理室并被超声。超声后, 样品被捕获在储罐 520 中。该过程可以反过来, 储罐 520 的内含物可以送过处理室并捕获在储罐 516 中。该过程可以被重复许多次, 直到已经对样品投送了所需水平的处理。

[0651] 实施例 16 - 未辐照的柳枝黍与辐照过的和辐照并超声过的柳枝黍相比较的扫描电子显微镜照片

[0652] 用于扫描电子显微镜照片的柳枝黍样品被施加碳带上并用喷金机包被 (70 秒)。照片使用 JEOL6500 场发射扫描电子显微镜摄取。

[0653] 图 32 是从在滚刀切割机上剪切柳枝黍、然后将剪切过的材料通过 1/32 英寸筛网而生产的纤维材料放大 1000 倍的扫描电镜照片。

[0654] 图 33 和 34 是图 32 的纤维材料分别用 10Mrad 和 100Mrad 的  $\gamma$  - 射线辐照后放大 1000 倍的扫描电镜照片。

[0655] 图 35 是图 32 的纤维材料用 10Mrad 辐照和超声后放大 1000 倍的扫描电镜照片。

[0656] 图 36 是图 32 的纤维材料用 100Mrad 辐照和超声后放大 1000 倍的扫描电镜照片。

[0657] 实施例 17 - 辐照过的牛皮纸与未辐照过的牛皮纸的红外光谱比较

[0658] FT-IR 分析在 Nicolet/Impact400 上进行。结果表明表 1 中报道的所有样品都与基于纤维素的材料相一致。

[0659] 图 37 是按照实施例 4 剪切的牛皮纸板纸的红外光谱,而图 38 是图 37 的牛皮纸在用 100Mrad 的  $\gamma$ -射线辐照后的红外光谱。辐照过的样品在 A 区中显示出额外的峰(中心在大约  $1730\text{cm}^{-1}$  处),该峰在未辐照的材料中没有发现。

[0660] 实施例 18 - 电子束和超声预处理的组合

[0661] 柳枝黍被用作原料,并使用 Munson 滚刀切割机剪切成纤维材料。然后将纤维材料均匀分配到由锡构成的面积大于大约 500 平方英寸的敞口盘上。纤维材料在敞口盘中的分布,使得其深度为大约 1-2 英寸。在较低剂量辐照时(10Mrad 以下),纤维材料可以分布在塑料袋中,在较高剂量辐射时,可以不覆盖放置在金属盘上。

[0662] 然后将纤维材料分开的样品暴露于连续剂量的电子束辐射之下,以实现 1Mrad、2Mrad、3Mrad、5Mrad、10Mrad、50Mrad 和 100Mrad 的总剂量。某些样品被维持在与其余样品相同的条件下,但是不进行辐照,以作为对照。冷却后,辐照过的纤维材料被送去通过超声装置进一步加工。

[0663] 超声装置包括与放大器相连的转换器,转换器与钛或钛合金制成的扬声器连通。扬声器,在其处理侧上其周长周围具有 VITON<sup>®</sup> 制成的密封件,与处理室形成了液密密封。扬声器的处理侧浸在液体,例如水中,其中浸泡有待超声的辐照过的纤维材料。室中的压力使用压力表监测。在操作中,每个样品由泵移过处理室,并被超声。

[0664] 为了制备用于超声的辐照过的纤维材料,从任何容器(例如塑料袋)中取出辐照过的纤维材料,以大约  $0.10\text{g/mL}$  的浓度分散在水中。对每个样品使用来自 1000W 扬声器的 20kHz 超声波在重复循环的条件下进行 30 分钟超声。超声后,将辐照过的纤维材料捕获在储罐中。该过程可以被重复许多次,直到根据对柳枝黍结果变化的监测,已经获得了所需水平的处理。同样,某些辐照过的样品被维持在与其余样品相同的条件下,但是不进行超声,以作为对照。此外,某些没有被辐照的样品被超声,也用作对照。因此,某些对照没有被处理,某些仅仅被辐照,某些仅仅被超声。

[0665] 实施例 19 - 预处理过的生物物质的微生物测试

[0666] 分析了按照本文描述进行预处理的特定木质纤维素材料对用于生物燃料工业中乙醇生产的发酵步骤中常用酵母和细菌菌株的毒性。此外,检查了糖含量和与纤维酶类的相容性,以确定处理工艺的可行性。如下所述,预处理过的材料的测试分两个阶段进行。

[0667] I. 毒性和糖含量

[0668] 在酵母酿酒酵母和树干毕赤酵母(*Pichia stipitis*) (ATCC66278) 以及细菌运动发酵单胞菌(ATCC31821) 和热纤梭菌(ATCC31924) 中测量了预处理过的草和纸原料的毒性。对每种生物进行了生长研究,以确定培养和取样的最适时间。

[0669] 然后将每种原料与酿酒酵母、树干毕赤酵母、运动发酵单胞菌和热纤梭菌,在每种生物的标准微生物培养基中进行双份培养。YM 肉汤被用于两种酵母菌株,酿酒酵母和树干毕赤酵母。RM 培养基被用于运动发酵单胞菌,CM4 培养基用于热纤梭菌。加入了纯糖但是没有原料的阳性对照,被用于比较。在培养过程中,在 12 小时的时间内在 0、3、6、9 和 12 小时时总共取 5 个样品,并分析存活性(对运动发酵单胞菌进行平板计数,对酿酒酵母进行直



接计数)和乙醇浓度。

[0670] 原料的糖含量使用装备有 Shodex™sugar SP0810 或 Biorad Aminex® HPX-87P 柱的高效液相色谱 (HPLC) 进行测量。将每种原料 (大约 5g) 与反渗透 (RO) 水混合 1 小时。取出混合物的液体部分,分析葡萄糖、半乳糖、木糖、甘露糖、阿拉伯糖和纤维二糖的含量。分析按照国家生物能源中心 (National Bioenergy Center) 的方案《生物质中结构性碳水化合物和木质素的测定》(Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass) 进行。

[0671] II. 纤维素酶相容性

[0672] 使用可商购的 Accellerase™1000 对原料进行双份测试, Accellerase™1000 中含有将木质纤维素生物质还原成可发酵的糖的酶复合物。两种不同的纤维素酶制备物,里氏木霉和构巢曲霉 (*Aspergillus nidulans*) 在推荐的温度和浓度下置于锥形瓶中。将锥形瓶以大约 200rpm 中速摇动,温育 12 小时。在该时间过程中,在 0、3、6、9 和 12 小时时每三小时取样,以测定锥形瓶的液体部分中还原糖的浓度 (Hope 和 Dean, *Biotech J.*, 1974, 144:403)。

[0673] 实施例 20 - 使用辐照 - 超声预处理生产乙醇

[0674] 生物质转化工厂的最适大小受到的影响因素包括规模的经济性以及用作原料的生物质的类型和可获得性。增加工厂大小倾向于增加与工厂加工有关的规模的经济性。但是,增加工厂的大小也倾向于增加每单位生物质原料的成本 (例如运输成本)。对这些因素进行分析的研究表明,生物质转化工厂的适合大小可以在每天 2000 到 10,000 吨干生物质原料的范围内。下面描述的工厂大小适合于每天处理 2000 吨干生物质原料。

[0675] 图 39 显示了被构建用于加工柳枝黍的生物质转化系统的工艺示意图。进料制备子系统对原始生物质生原料进行处理,除去外来物体并提供了大小一致的颗粒用于进一步加工。预处理子系统通过对生物质原料进行辐照、将辐照过的生物质原料与水混合形成料浆、并对料浆施加超声能量,改变了生物质原料的分子结构 (例如减小了平均分子量和结晶度)。辐照和超声将生物质材料的纤维素和木质纤维素成分转化成可发酵的材料。主要工艺子系统将预处理后出现的葡萄糖和其它低分子量糖发酵以形成醇类。

[0676] 进料制备

[0677] 为工厂选择的设计进料速度是每天 2000 吨干柳枝黍生物质。设计进料是切碎的和 / 或剪切过的柳枝黍。

[0678] 工厂接收到的生物质原料是用载重拖车运来的成捆形式的柳枝黍。在接收货车时,对它们称重并用叉车卸载。某些捆被送去就地储存,其它的被直接送往传送机。从那里,所述捆被传送到自动开包系统,切掉捆周围的塑料包装和 / 或网。然后将生物质原料传送通过磁性分离器,以除去掺杂的金属,然后将它引入粉碎机 - 剪切机序列,在那里减小材料的尺寸。最后,将生物质原料传送到预处理子系统。

[0679] 在某些情况下,柳枝黍捆用塑料网包装,以确保它们在处理时不会散开,也可以包裹在塑料薄膜中,以保护捆不受天气影响。捆是方形的或圆形的。在工厂接收的捆是用大的载重拖车从外地储存库运来的。

[0680] 因为柳枝黍仅仅是季节性可用的,为了全年给工厂提供进料,需要长期储存库。长期储存库可能由 400-500 英亩无遮盖的、堆积成行的捆构成,位于距离乙醇工厂合理近的

地点（或多个地点）。在外部储存区提供了相当于 72 小时生产的当地短期储存库。捆和周围的通道以及运输传送机将位于混凝土路面上。使用混凝土路面是由于运送所需的大量生物质原料所需的运输体积。混凝土路面将最小化储存区中积水的量，并减少生物质原料在灰尘中的暴露。储存的材料为周末、假日以及当正常向工艺直接投送材料被中断时提供了短期的供应。

[0681] 捆用叉车卸载，并直接放置在捆运输传送机上或放在短期储存区中。捆也用叉车从短期储存区取出并装载在捆运输传送机上。

[0682] 捆运送到一个或两个捆开包站。被开包的捆使用撒布机杆分散，然后卸载到传送机上，在粉碎前通过磁性分离器以除去金属。提供了截留磁铁以捕获零散的磁性金属，提供了粗筛用于除去总体过大的和外来的材料，然后材料运往多个粉碎机 - 剪切机序列，在那里将生物质原料减小到适合预处理的大小。粉碎机 - 剪切机序列包括粉碎机和滚刀切割机。粉碎机减小生物质原料的大小，并将得到的材料进料到滚刀切割机。滚刀切割机同时进行生物质原料的剪切并将得到的材料过筛。

[0683] 提供了三个贮料仓以限制由于进料制备子系统设备所需的维护和 / 或故障而引起的整个系统停工时间。每个贮料仓可以容纳大约 55,000 立方英尺的生物质原料（大约 3 小时的工厂运转）。

[0684] 预处理

[0685] 传送带将来自进料制备子系统 110 的生物质原料运送到预处理子系统 114。如图 40 所示，在预处理子系统 114 中，使用电子束发射器对生物质原料进行辐照，与水混合形成料浆，并进行超声能量的施加。正如上面讨论的，生物质原料的辐照改变了生物质原料的分子结构（例如减小平均分子量和结晶度）。将辐照过的生物质原料混合成料浆中以及对料浆施加超声能量，进一步改变生物质原料的分子结构。辐照和超声的顺序施加可能具有协同效应，因为技术的组合表现出实现比任一技术自身所能有效实现的更大的分子结构变化（例如减小平均分子量和结晶度）。不希望受到任何理论的束缚，除了通过断裂生物质原料的纤维素和木质纤维素成分的片段之间的分子内键来减小生物质原料的聚合之外，辐照还可能使生物质原料的整个物理结构更加脆弱。在脆弱的生物质原料混合成料浆后，施加超声能量进一步改变了分子结构（例如减小平均分子量和结晶度），并也能够减小生物质原料颗粒的大小。

[0686] 电子束辐照

[0687] 携带生物质原料进入预处理子系统的传送带 491 将生物质原料分配成多个进料流（例如 50 个进料流），每个导向分开的电子束发射器 492。在该实施方案中，生物质原料被辐照时是干燥的。每个进料流在分开的传送带上被运载到相关的电子束发射器。每个辐射进料传送带可以为大约 1 米宽。在到达电子束发射器之前，在每个传送带上诱导局部振动，使干燥的生物质原料均匀地分布在传送带的横截面宽度上。

[0688] 电子束发射器 492（例如可以从 Titan Corporation, San Diego, CA 商购的电子束辐照装置）被构造成 300kW 的功率施加 100 千格雷应用剂量的电子。电子束发射器是扫描电子束装置，扫描宽度为 1 米，对应于传送带的宽度。在某些实施方案中，使用了具有大的、固定的电子束宽度的电子束发射器。对于每天加工 2000 吨干进料的工厂来说，所需的电子束发射器的数量的决定因素包括带 / 束宽、所需的剂量、生物质原料密度和施加的功率。

**[0689] 超声**

[0690] 在施加超声能量前,将辐照过的生物质原料与水混合以形成料浆。可以存在与每个电子束进料流相联的单独的超声系统,或几个电子束流可以汇集成用于单一超声系统的进料。

[0691] 在每个超声系统中,辐照过的生物质原料通过第一个入口 1232 进料到储液器 1214,水通过第二个入口 1234 进料到储液器 1214。适当的阀(手动或自动)控制生物质原料的流动和水的流动,以产生所需的生物质原料与水的比率(例如 10%纤维素原料,重量体积比)每个储液器 1214 包含混合器 1240,以搅拌容器 1236 的内含物,并将生物质原料分散在整个水中。

[0692] 在每个超声系统中,料浆从储液器 1214 被泵到(例如使用凹式叶轮涡旋泵 1218)并通过包含超声转换器 1226 的流动池 1224。在某些实施方案中,泵 1218 被构造成搅拌料浆 1216,使得生物质原料和水的混合物在流动池 1224 的入口 1220 处基本上均匀。例如,泵 1218 可以搅拌料浆 1216,产生持续通过第一个泵和流动池 1224 的入口 1220 之间的管道的涡旋流。

[0693] 在流动池 1224 中,当料浆流过流动池 1224 时,超声转换器 1226 将超声能量发送到料浆 1216 中。超声转换器 1226 将电能转化成高频机械能(例如超声能量),然后通过放大器 48 投送到料浆中。超声转换器是可商购的(例如从 Hielscher USA, Inc. of Ringwood, New Jersey),能够投送 16 千瓦的连续功率。

[0694] 通过放大器 1248 传送到反应器容器 1244 中的超声能量,在加工流 1216 中产生了一系列压缩和疏松作用,其强度足以在加工流 1216 中产生空化。空化使分散在加工流 1216(例如料浆)中的生物质原料成分、包括例如纤维素和木质纤维素材料松散。空化也在加工流 1216(例如料浆)的水中产生自由基。这些自由基的作用进一步使加工流 1216 中的纤维素材料分解。一般来说,将大约  $250\text{MJ}/\text{m}^3$  的超声能量施加到含有杨木屑的碎片加工流 1216 中。其它水平的超声能量(大约 5 到大约  $4000\text{MJ}/\text{m}^3$  之间,例如 10、25、50、100、250、500、750、1000、2000 或 3000)可以被施加到其它的生物质原料中。在反应器容器 1244 中暴露于超声能量后,加工流 1216 通过出口 1222 离开流动池 24。

[0695] 流动池 1224 还包含热交换器 1246,它与至少一部分反应器容器 1244 热连通。冷却流体 1248(例如水)流入热交换器 1246,并吸收加工流 1216(例如料浆)在反应器容器 1244 中超声时所产生的热量。在某些实施方案中,冷却流体 1248 流入热交换器 1246 受到控制,以在反应器容器 1244 中维持大致恒定的温度。此外或可选地,流入热交换器 1246 的冷却流体 1248 的温度被控制,以在反应器容器 1244 中维持大致恒定的温度。

[0696] 流动池 1224 的出口 1242 被安排成靠近储液器 1214 的底部,以诱导通过重力作用使加工流 1216(例如料浆)从储液器 1214 出来,流向第二个泵 1230 的入口,第二个泵将加工流 1216(例如料浆)泵向主要加工子系统。

[0697] 超声系统可以包括单一流径(如上所述),或多个平行流径,每个具有相关的个体超声单元。多个超声单元也可以安排成串联的,以增加施加到料浆的声波能量的量。

**[0698] 主要工艺**

[0699] 真空旋转鼓式过滤器在发酵前从料浆除去固体。从过滤器出来的液体在进入发酵器之前被泵冷。过滤出的固体被送到后处理子系统进行进一步加工。

[0700] 发酵罐是大的低压不锈钢容器,具有圆锥形底部和慢速搅拌器。多个初级发酵罐可以串联排列。初级发酵罐中的温度使用外部热交换器控制到 30 摄氏度。将酵母加入到在每串发酵罐前头的初级发酵罐中,并带到串联序列的其它罐中。

[0701] 二级发酵由两个串联的连续发酵器组成。这两个发酵器都使用慢速机械混合器进行连续搅拌。使用连续再循环的外部交换器中的冷却水控制温度。因为固形物含量高,循环泵是螺杆型的。

[0702] 从发酵罐和发酵器放出的尾气在排放到大气之前,被合并并在逆流水柱中清洗。尾气的清洗是为了回收乙醇而不是为了空气排放控制。

[0703] 后处理

[0704] 蒸馏

[0705] 蒸馏和分子筛吸附被用于从原始发酵醪中回收乙醇并生产 99.5% 的乙醇。蒸馏在两个塔中完成——第一个被称为醪塔,用于除去溶解的 CO<sub>2</sub> 和大部分水,第二个将乙醇浓缩成近乎共沸的组成。

[0706] 近乎共沸的混合物中所有的水通过蒸汽相分子筛吸附除去。吸附柱的再生需要将乙醇水的混合物重新循环到用于回收的蒸馏中。

[0707] 发酵排放物(主要含有 CO<sub>2</sub>,但是也有一些乙醇)以及醪塔的排放物在水洗涤器中清洗,回收几乎所有的乙醇。洗涤器的流出物与发酵醪一起进料到第一个蒸馏塔中。

[0708] 第一个蒸馏塔的底部含有所有未转化的不溶性和溶解的固体。不溶性固体通过压力过滤器进行脱水并送往燃烧器。压力过滤器出来的没有再循环的液体在多效蒸发器中使用来自蒸馏的废热进行浓缩。来自蒸发器的浓缩浆与固体混合,被送往燃烧器,蒸发过的冷凝水被用作相对清洁的再生水用于工艺中。

[0709] 因为可以再循环的醪糟水的量是有限的,因此在工艺中包含蒸发器。来自压力过滤器的直接再循环水的总量被设置为 25%。有机酸盐例如乙酸铵或乳酸铵、没有被生物体利用的浸出液成分、或生物质中的无机化合物最终在该流中积累。这类材料过多再循环导致离子强度和渗透压水平危害发酵性生物的效率。对于没有再循环的水来说,蒸发器将溶解的固体浓缩成糊浆送往燃烧器,使废水处理的负担最小。

[0710] 废水处理

[0711] 废水处理部分对工艺水进行处理以重新利用,减少工厂对补充水的需求。首先将废水过筛以除去大颗粒,颗粒收集在料斗中并送往填埋场。过筛后进行厌氧消化和好氧消化,以消化流中的有机物质。厌氧消化产生富含甲烷的生物气体流,被进料到燃烧器。好氧消化产生可以在工艺中重新使用的相对清洁的水流,以及主要由细胞物质构成的淤泥。淤泥也在燃烧器中燃烧。这种过筛/厌氧消化/好氧消化的流程在目前的乙醇工业中是标准的,从经销商处可以获得作为“成品”单位的每天 1-5 百万加仑范围内的设备。

[0712] 燃烧器、锅炉和涡轮式发电机

[0713] 燃烧器、锅炉和涡轮式发电机子系统的目的是燃烧各种不同的副产品流以产生蒸汽和电力。例如,某些木质素、纤维素和半纤维素经过预处理和主要加工后仍然未转化。来自工艺的大部分废水被浓缩成富含可溶性固体的糊浆。剩余废水的厌氧消化产生了富含甲烷的生物气体。好氧消化产生少量废生物质(淤泥)。燃烧这些副产物流以产生蒸汽和电力,允许工厂在能量上自足,减少了固体废物的处理成本,并通过销售多余的电力产生附加

收入。

[0714] 将三种主要燃料流（蒸馏后固体、生物气体和蒸发器糊浆）进料到循环流化床燃烧器。来自废水处理的少量废生物质（淤泥）也被送往燃烧器。风扇将空气鼓入燃烧室。处理过的水进入燃烧器中的热交换器管路，被蒸发并过热成 510°C (950° F) 和 86atm(1265psia) 的蒸汽。来自燃烧器的烟气将进入的燃烧空气预加热，然后进入袋滤室以除去颗粒，颗粒被填埋。气体通过烟道排出。

[0715] 多级涡轮机和发电机被用于产生电力。在三种不同条件下从涡轮机提取蒸汽，注入到预处理反应器中，并在蒸馏和蒸发中进行热交换。剩余的蒸汽用冷却水冷凝，并与工艺中各种热交换器的冷凝水一起返回到锅炉进水系统中。处理好的水被用作补充，以代替在直接注入中使用的蒸汽。

[0716] 其它实施方案

[0717] 已经描述了本发明的许多实施方案。然而，应该理解，可以进行各种不同的修改，而不背离本发明的精神和范围。

[0718] 在某些实施方案中，相对低剂量的辐射，任选与声能例如超声组合，用于天然或合成的含有碳水化合物的材料的交联、接枝或增加分子量，这些材料例如本文描述的任何形式（例如纤维形式）的任何这类材料，例如剪切过或未剪切过的纤维素或木质纤维素材料，例如纤维素。天然或合成的含有碳水化合物的材料的交联、接枝或增加分子量，可以通过选择所采用的辐射类型（例如电子束和紫外或电子束和  $\gamma$ -射线）和 / 或所施加的辐射的剂量或多个剂量，以受控的和预定的方式来进行。这样具有增加的分子量的材料可用于制造复合材料，例如纤维-树脂复合材料，它们具有改进的机械性质，例如耐磨性、抗压强度、抗断裂性、抗冲击强度、抗弯强度、拉伸模量、挠曲模量和断裂伸长率。选定材料的交联、接枝或分子量的增加，相对于未处理的材料来说可以改善材料的热稳定性。增加选定材料的热稳定性可以使它在较高温度下加工而不降解。此外，用辐射处理材料可以对材料进行灭菌，这可以降低它们在例如复合材料中腐败的倾向性。天然或合成的含有碳水化合物的材料的交联、接枝或增加分子量，可以通过选择使用的辐射类型和 / 或施加的辐射剂量，针对具体应用以受控和预定的方式进行，以提供最适的性质，例如强度。

[0719] 在使用时，辐射例如低剂量辐射和声能例如声或超声能量的组合，可以增加材料通量和 / 或最小化能量的使用。

[0720] 树脂可以是任何热塑性树脂、热固性树脂、弹性体、粘合剂或这些树脂的混合物。适合的树脂包括任何本文描述的树脂或树脂的混合物。

[0721] 除了单独的树脂之外，具有增加的分子量的材料还可以与复合、混合或添加到其它材料中，例如金属、金属合金、陶瓷（例如水泥）、木质素、弹性体、沥青、玻璃或任何这些和 / 或树脂的混合物。当加入到水泥中时，可以产生具有改进的机械性质、例如本文描述的性质例如抗压强度和 / 或抗断裂性的纤维强化水泥。

[0722] 利用辐射使天然或合成的含有碳水化合物的材料交联、接枝或增加分子量，可以提供许多形式和用于许多应用的有用材料。例如，含有碳水化合物的材料可以是纸制品的形式例如纸、纸浆、或造纸废水，刨花板，胶合木层板例如贴面板或胶合板，木材例如松树、杨树、橡树甚或轻木树。处理纸张、刨花板、层板或木材可以增加它们的机械性质，例如它们的强度。例如，用辐射处理松木可以制造高强度结构的材料。

[0723] 当在造纸中使用辐射时,辐射可以在制造中的任何点使用。例如,可以辐照纸浆,可以辐照压制的初品,或可以辐照成品纸本身。在某些实施方案中,辐射在制造过程中一个以上的点施加。

[0724] 例如,含有具有第一分子量的第一种纤维素和 / 或木质纤维素材料的纤维材料可以被辐照,从而提供具有高于第一分子量的第二分子量的第二种纤维素和 / 或木质纤维素材料。例如,如果使用  $\gamma$ -辐射作为辐射源,可以施加从大约 0.2Mrad 到大约 10Mrad 的剂量,例如从大约 0.5Mrad 到大约 7.5Mrad、或从大约 2.0Mrad 到大约 5.0Mrad 的剂量。如果使用电子束辐射,可以使用较低的剂量(与  $\gamma$ -辐射相比),例如从大约 0.1Mrad 到大约 5Mrad 的剂量,例如在大约 0.2Mrad 到大约 3Mrad 之间、或在大约 0.25Mrad 到大约 2.5Mrad 之间的剂量。在经过相对低剂量的辐射后,可以将第二种纤维素和 / 或木质纤维素材料与材料例如树脂混合,并通过压塑、注塑或挤出形成复合材料。树脂-纤维复合材料的形成被描述在 W02006/102543 中。一旦复合材料形成,可以对它们进行辐照以进一步增加复合材料中含有碳水化合物的材料的分子量。

[0725] 可选地,含有具有第一分子量的第一种纤维素和 / 或木质纤维素材料的纤维材料,可以与材料例如树脂混合以提供复合材料,然后可以用相对低剂量的辐射对复合材料进行辐照,从而提供具有高于第一分子量的第二分子量的第二种纤维素和 / 或木质纤维素材料。例如,如果使用  $\gamma$ -辐射作为辐射源,可以施加从大约 1Mrad 到大约 10Mrad 的剂量。使用这种方法,使材料在与基质例如树脂基质一起时增加了材料的分子量。在某些实施方案中,树脂是可交联的树脂,因此当含有碳水化合物的材料分子量增加时树脂发生交联,这可以提供协同效应,为复合材料提供最大的机械性质。例如,这样的复合材料可以具有优良的低温性能,例如在低温时例如低于 0°C 的温度,例如低于 -10°C、-20°C、-40°C、-50°C、-60°C 甚或低于 -100°C 的温度时,具有减小断裂和 / 或裂开的倾向,和 / 或优良的高温性能,例如能够在相对高的温度下,例如在 100°C 以上的温度,例如在 125°C、150°C、200°C、250°C、300°C、400°C 以上甚或 500°C 以上的温度下,维持它们有利的机械性质。此外,这样的复合材料可具有优良的化学抗性,例如对溶剂例如烃溶剂中溶胀的抗性、对化学攻击例如强酸、强碱、强氧化剂(例如氯或漂白剂)或还原剂(例如活泼金属例如钠和钾)的抗性。

[0726] 在某些实施方案中,树脂或其它基质材料在辐照过程中不发生交联。在某些实施方案中,当含有碳水化合物的材料在基质中时施加额外的辐射,以进一步增加含有碳水化合物的材料的分子量。在某些实施方案中,辐射引起基质和含有碳水化合物的材料之间形成键。

[0727] 在某些实施方案中,含有碳水化合物的材料是纤维的形式。在这样的实施方案中,当纤维用于复合材料中时,纤维在基质中是随机取向的。在其它实施方案中,纤维可以是基本上例如在一个、两个、三个或四个方向上取向的。如果需要,纤维可以是连续的或离散的。

[0728] 任何下述的添加剂可以加入到纤维材料、压实的纤维材料或任何其它本文描述的材料和复合材料中。添加剂,例如固体、液体或气体形式,可以添加到例如纤维材料和树脂的组合中。添加剂包括填充剂,例如碳酸钙、石墨、硅灰石、云母、玻璃、玻璃纤维、硅石和滑石;无机阻燃剂例如三水合氧化铝或氢氧化镁;有机阻燃剂例如氯化或溴化的有机化合物;碾碎的建筑废物;碾碎的轮胎橡胶;碳纤维;或金属纤维或粉末(例如铝、不锈钢)。这些添加剂可以加强、扩大或改变电、机械或相容性性质。其它的添加剂包括木质素、日用香

料、偶联剂、增容剂例如马来酸聚丙烯、加工助剂、润滑剂例如氟化聚乙烯、增塑剂、抗氧化剂、不透明剂、热稳定剂、着色剂、发泡剂、冲击调节剂、聚合物例如可降解的聚合物、光稳定剂、杀生物剂、抗静电剂例如硬脂酸盐或乙氧基化的脂肪酸胺。适合的抗静电化合物包括导电的碳黑、碳纤维、金属填充剂、阳离子化合物例如季铵化合物如 N-(3-氯-2-羟丙基)-四甲基氯化铵、烷醇酰胺和胺类。代表性的可降解聚合物包括多羟酸,例如聚丙交酯、聚乙交酯和乳酸和乙醇酸的共聚物、聚(羟基丁酸)、聚(羟基戊酸)、聚[丙交酯共(e-己内酯)]、聚[乙交酯共(e-己内酯)]、聚碳酸酯、聚(氨基酸)、聚(羟基链烷酸酯)、聚酸酐、聚原酸酯、和这些聚合物的混合物。

[0729] 当包含所述添加剂时,它们的存在量,根据干重计算,为纤维材料总重量的低于1%到高达80%。更通常,量的范围在大约0.5%到大约50重量%的范围内,例如5%、10%、20%、30%或以上,例如40%。

[0730] 本文描述的任何添加剂可以被囊封,例如喷雾干燥或微囊封,以例如保护添加剂在操作过程中免受热和水分。

[0731] 纤维材料、压实的纤维材料、树脂或添加剂可以被染色。例如,纤维材料在与树脂混合并复合形成复合材料之前,可以被染色。在某些实施方案中,如果需要的话,这种染色在模制或挤出的部分中可以帮助掩盖或隐藏纤维材料、特别是纤维材料的大结块。这些大结块当以相对高的浓度存在时,可以在模制或挤出的部分表面表现为斑点。

[0732] 例如,可以使用酸染料、直接染料或反应性染料对所需的纤维材料进行染色。这样的染料可以从 Spectra Dyes, Kearny, NJ 或 Keystone Aniline Corporation, Chicago, IL 获得。染料的具体例子包括 SPECTRA™ 浅黄 2G、SPECTRACID™ 黄 4GL CONC200、SPECTRANYL™ 若丹明 8、SPECTRANYL™ 中性红 B、SPECTRAMINE™ 苯并红紫、SPECTRADIAZO™ 黑 0B、SPECTRAMINE™ 青绿 G 和 SPECTRAMINE™ 灰 LVL200%, 每种都可以从 Spectra Dyes 获得。

[0733] 在某些实施方案中,将含有色素的树脂颜色浓缩物与染料混合。当这些混合物随后与所需的纤维材料混合时,在混合过程中纤维材料可以被原位染色。颜色浓缩物可以从 Clariant 获得。

[0734] 在纤维材料、浓缩的纤维或复合材料中加入香味或香料可能是有利的。例如,复合材料闻起来和/或看起来象天然的木材例如雪松木可能是有利的。例如,香料,例如天然树木香料,可以混合在用于制造复合材料的树脂中。在某些实施方案中,香料作为油直接混合到树脂中。例如,可以使用辊式压碎机,例如 Banbury® 混合器或挤出机诸如带有反向旋转的螺杆的双螺杆挤出机,将油混合到树脂中。Banbury® 混合器的一个例子是 Farrel 制造的 F 系列 Banbury® 混合器。双螺杆挤出机的一个例子是由 Krupp Werner&Pfleiderer 制造的 WP ZSK50MEGAcompunder™。混合后,可以将有香味的树脂加入到纤维材料中进行挤出或模制。可选地,添加有香料的树脂的母料可以从 International Flavors and Fragrances 在商标名 PolyIff™ 下或从 RTP Company 商购。在某些实施方案中,复合材料中香料的量在大约 0.005 重量%到大约 10 重量%之间,例如在大约 0.1%到大约 5%之间、或 0.25%到大约 2.5%之间。

[0735] 其它天然树木香料包括常青输或红杉。其它香料包括薄荷、樱桃、草莓、桃、莱檬、留兰香、肉桂、茴香、罗勒、香柠檬、黑胡椒、樟脑、洋甘菊、香茅、桉树、松树、杉树、天竺葵、

姜、葡萄柚、茉莉、杜松子、薰衣草、柠檬、桔子、牛至、麝香、没药、橙子、广藿香、玫瑰、迷迭香、鼠尾草、檀香、茶树、百里香、冬青、衣兰树、香草、新车或这些香料的混合物。在某些实施方案中，纤维材料-香料组合中香料的量在大约 0.005 重量%到大约 20 重量%之间，例如在大约 0.1%到大约 5%之间或 0.25%到大约 2.5%之间。

[0736] 尽管已经对纤维材料、例如纤维素和木质纤维素材料进行了描述，但可以使用其它填充剂来制造复合材料。例如，可以使用无机填充剂例如碳酸钙（例如沉淀的碳酸钙或天然碳酸钙）、文石粘土、斜方晶粘土、方解石粘土、斜方六面体粘土、高岭土、粘土、膨润土粘土、磷酸二钙、磷酸三钙、焦磷酸钙、不溶性偏磷酸钠、沉淀的碳酸钙、正磷酸镁、磷酸三镁、羟基磷灰石、合成的磷灰石、氧化铝、硅土干凝胶、金属铝硅酸盐复合物、硅酸铝钠、硅酸锆、二氧化硅或无机添加剂的组合。填充剂可以具有例如大于 1 微米的颗粒尺寸，例如大于 2 微米、5 微米、10 微米、25 微米甚或大于 35 微米。

[0737] 纳米级填充剂也可以单独使用，或与任何尺寸和 / 或形状的纤维材料组合使用。填充剂可以是例如颗粒、板或纤维的形式。例如，可以使用纳米尺寸的粘土、硅和碳纳米管，以及硅和碳纳米线。填充剂的横截面维度可以小于大约 1000nm，例如小于 900nm、800nm、750nm、600nm、500nm、350nm、300nm、250nm、200nm、小于 100nm，甚或小于 50nm。

[0738] 在某些实施方案中，纳米粘土是蒙脱石。这样的粘土可以从 Nanocor, Inc. 和 Southern Clay 产品获得，并已经被描述在美国专利 Nos. 6, 849, 680 和 6, 737, 464 中。粘土在混合到例如树脂或纤维材料中之前进行表面处理。例如，粘土的表面可以被处理，使得其表面是离子性质的，例如阳离子或阴离子性的。

[0739] 也可以使用聚集的或团聚的纳米级填充剂，或装配成超分子结构、例如自身装配的超分子结构的纳米级填充剂。聚集或超分子填充剂在结构上可以是开放的或封闭的，可以具有各种不同的形状，例如笼状、管状或球状。

[0740] 因此，其它实施方案也在权利要求书的范围之内。



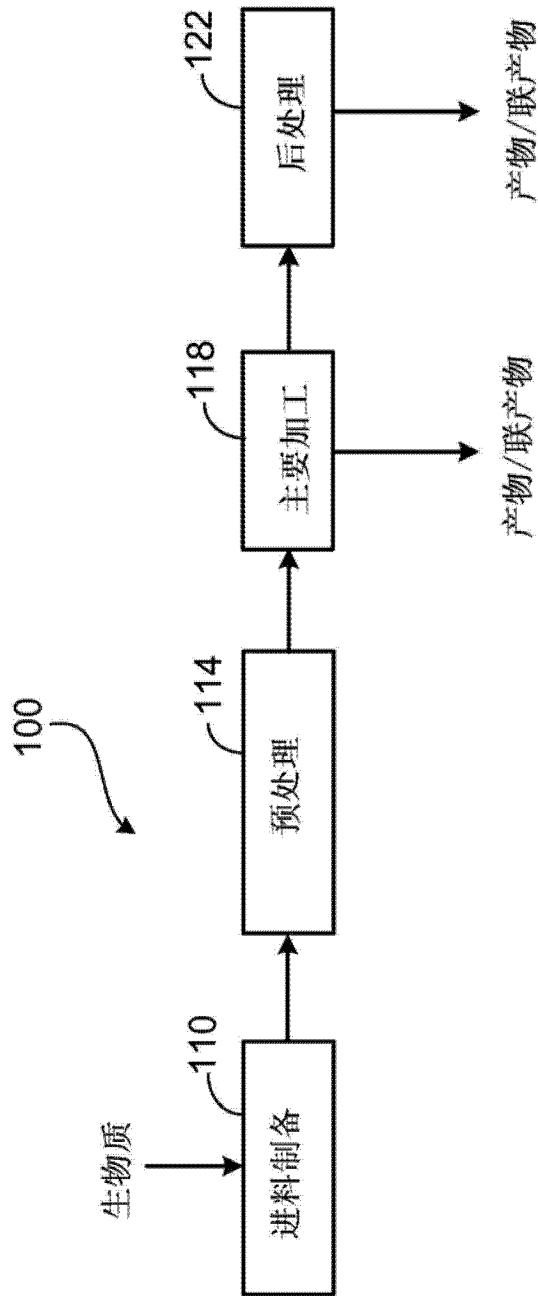


图 1

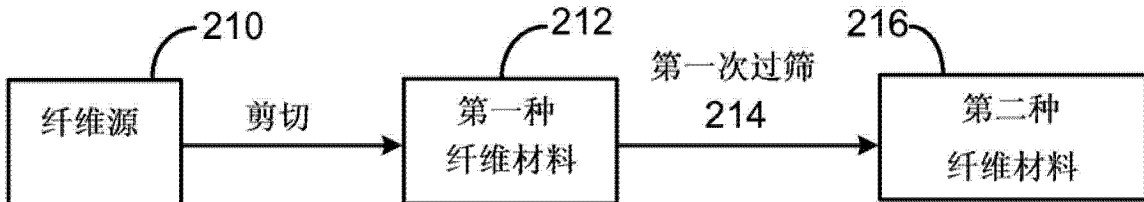


图 2

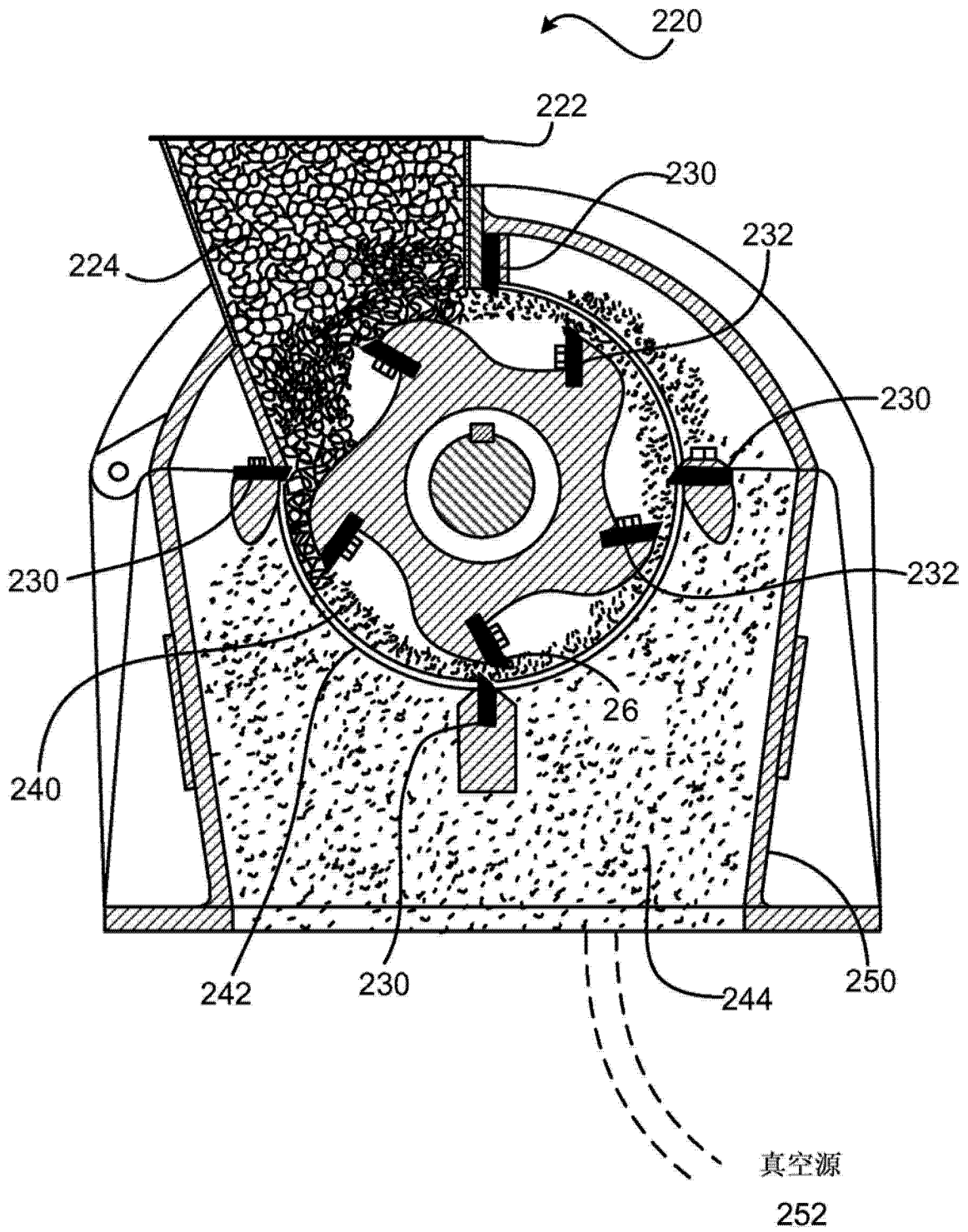


图 3

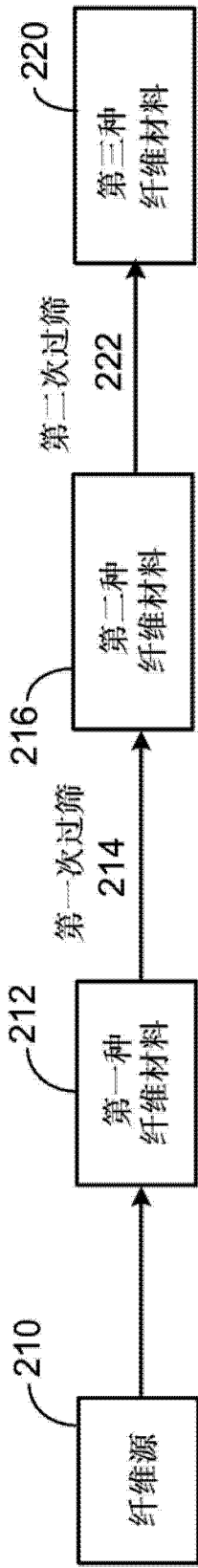


图 4

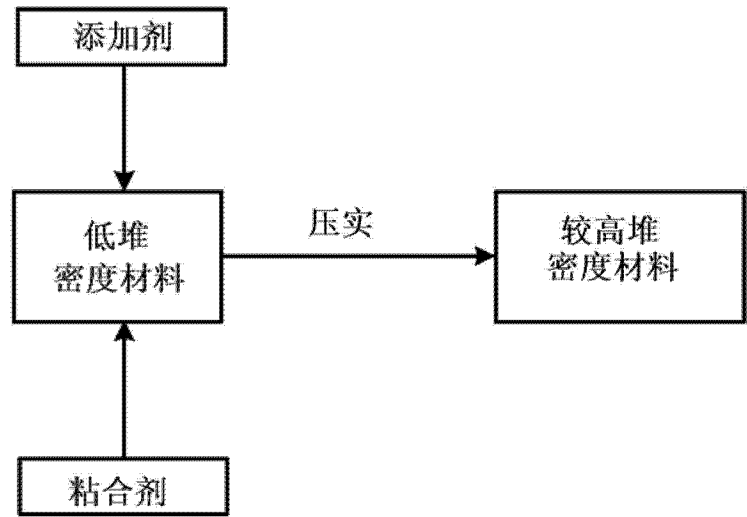


图 5

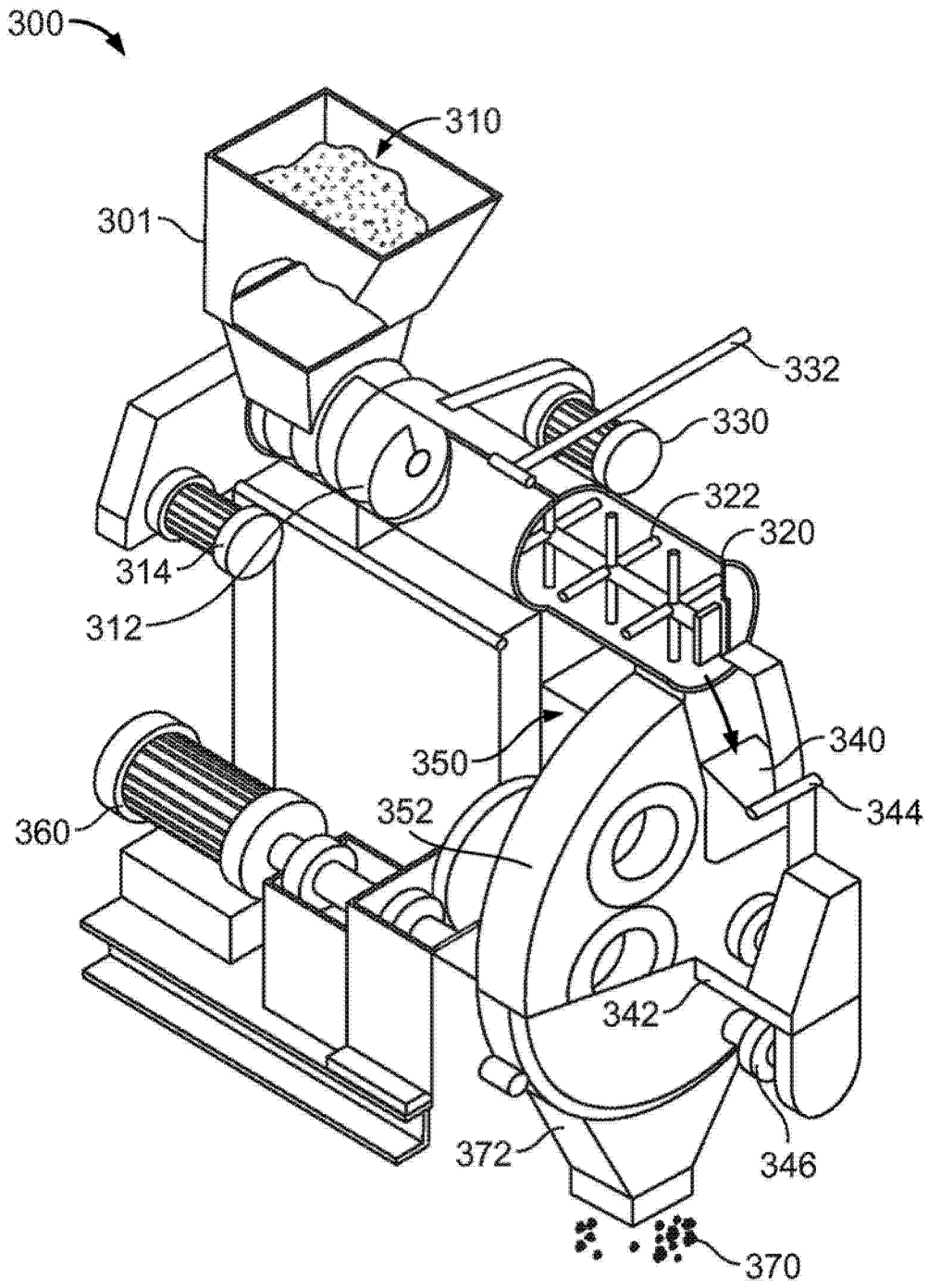


图 6

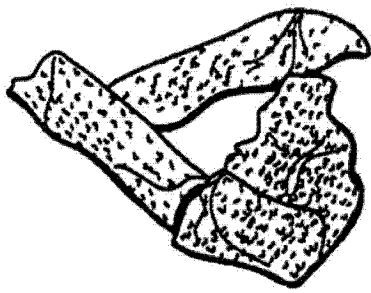


图 7A

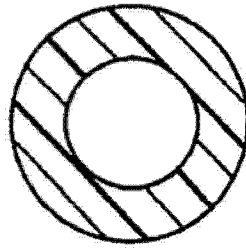


图 7B

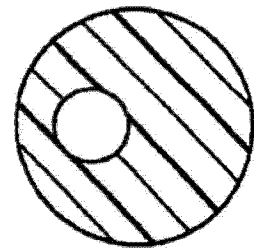


图 7C

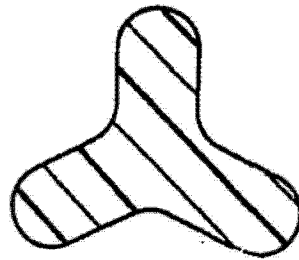


图 7D

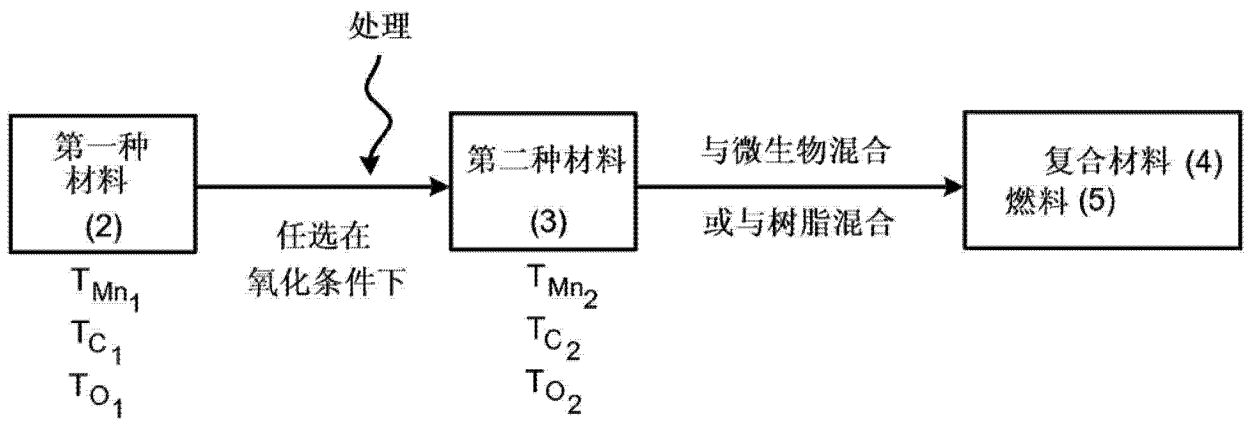


图 8

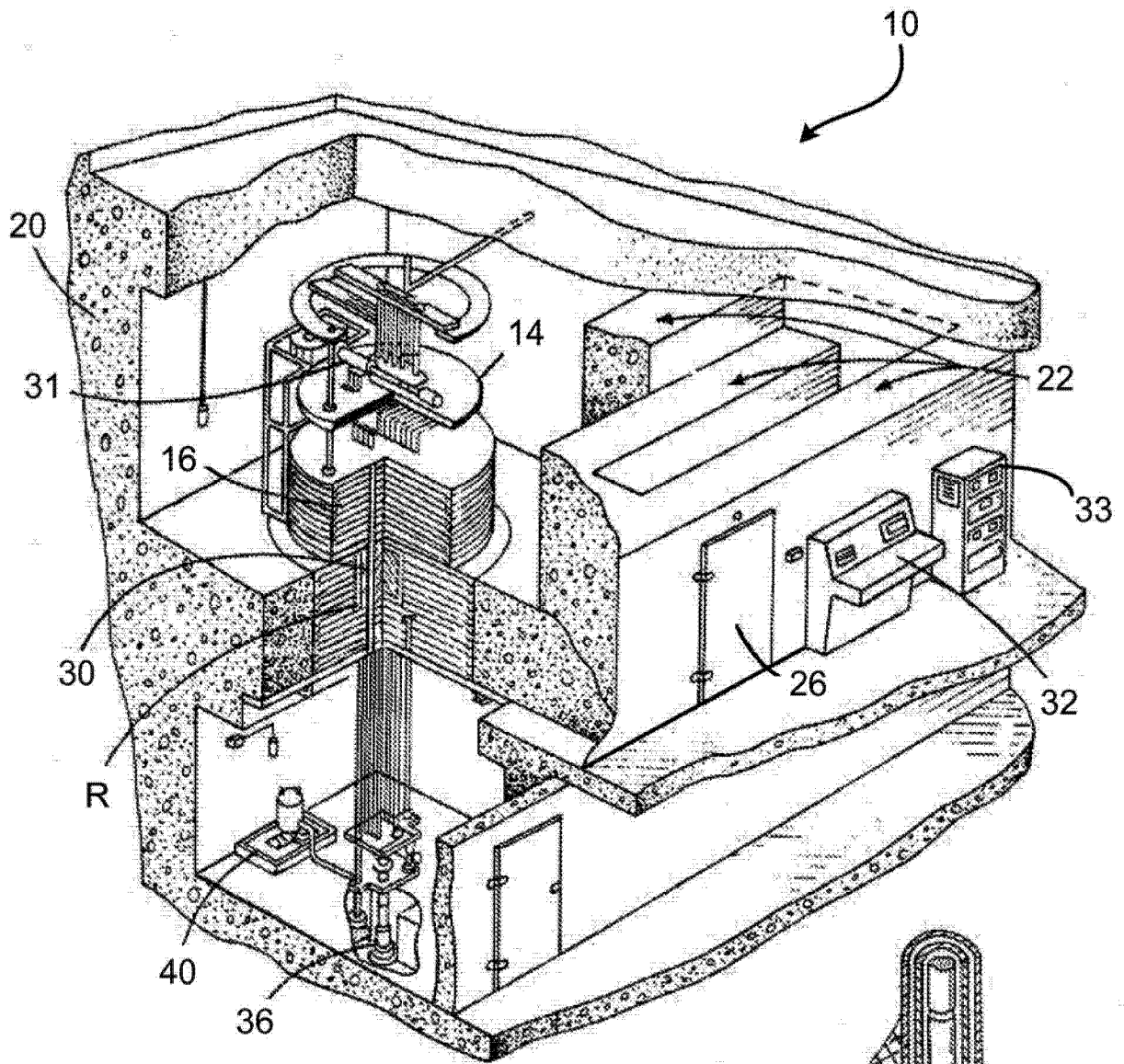


图9

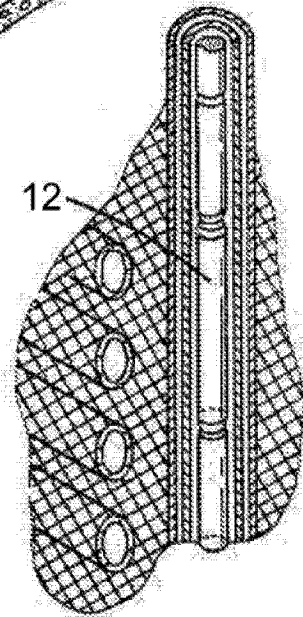


图10

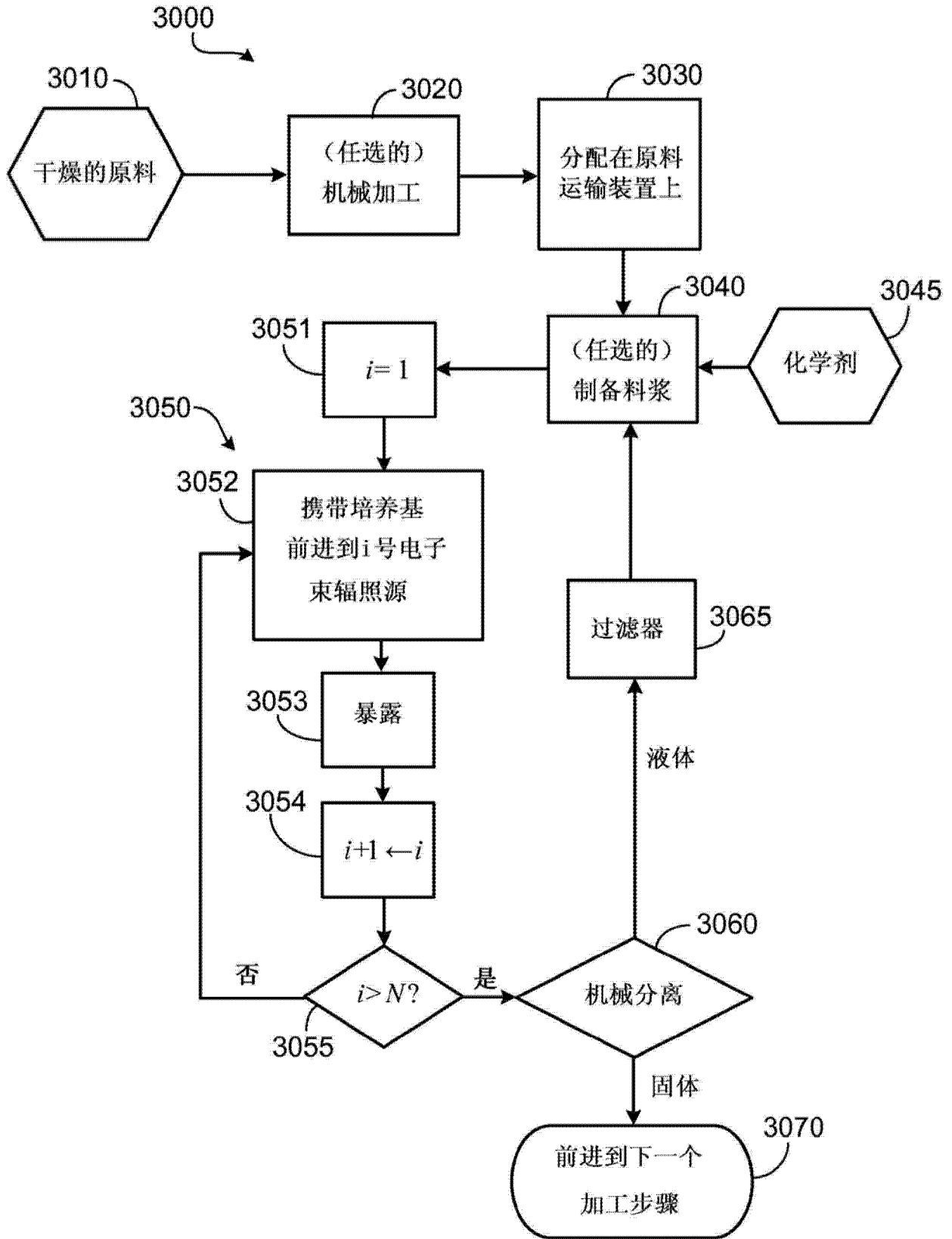


图 11

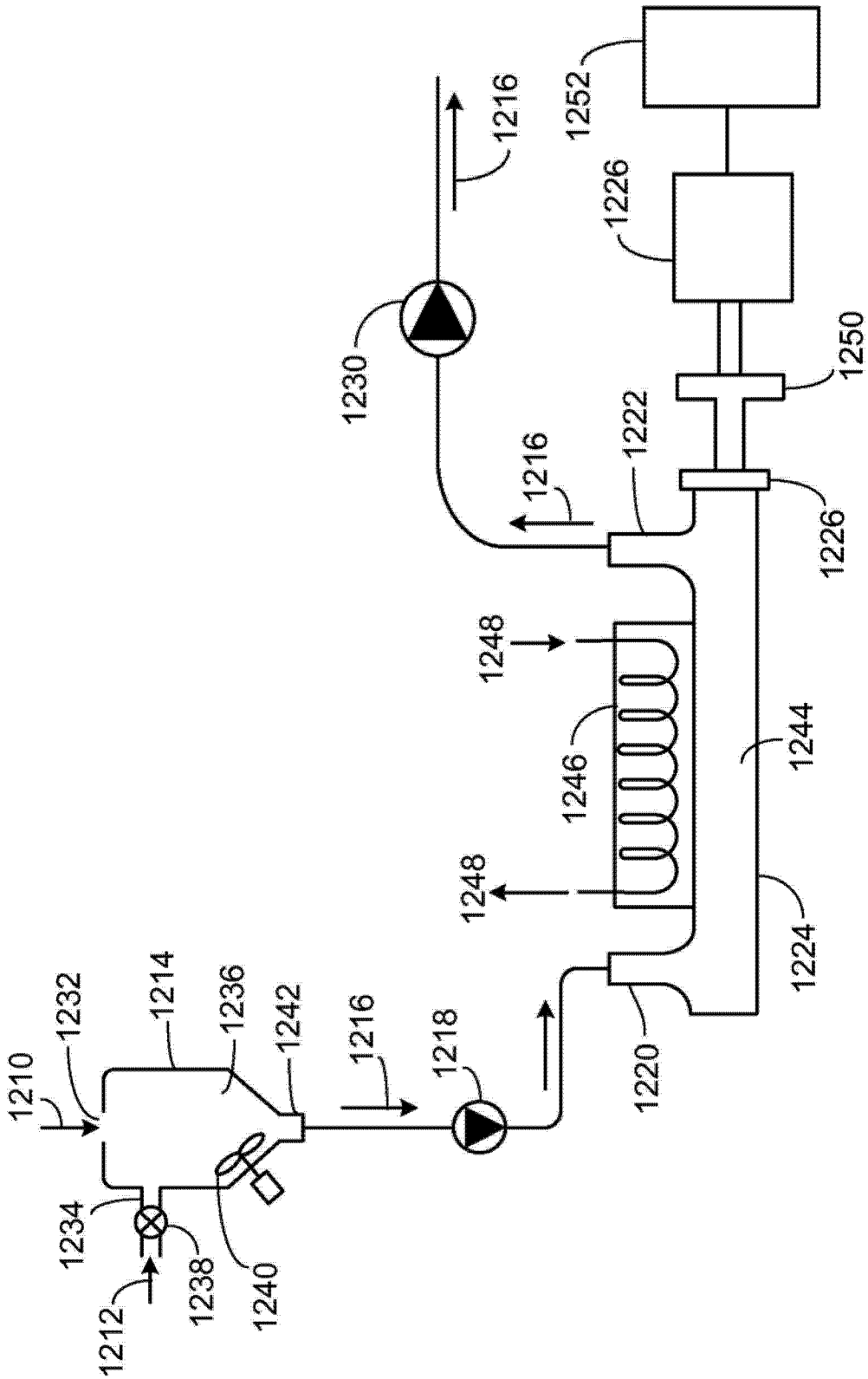


图 12



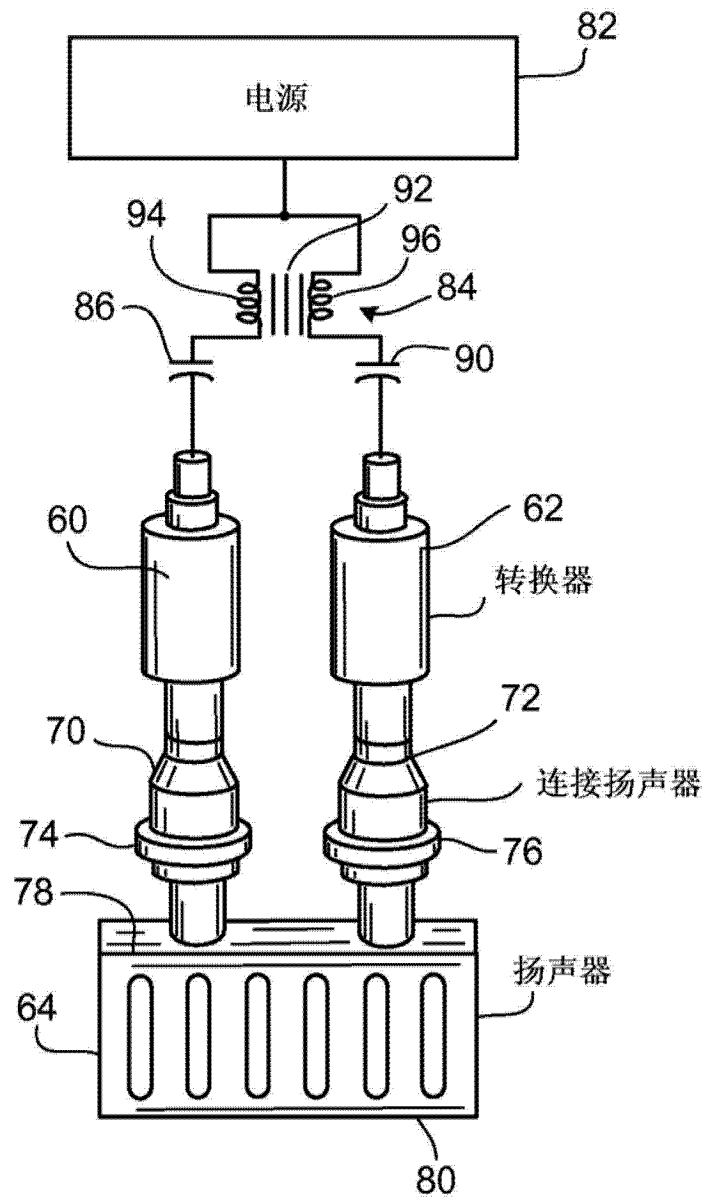


图 13

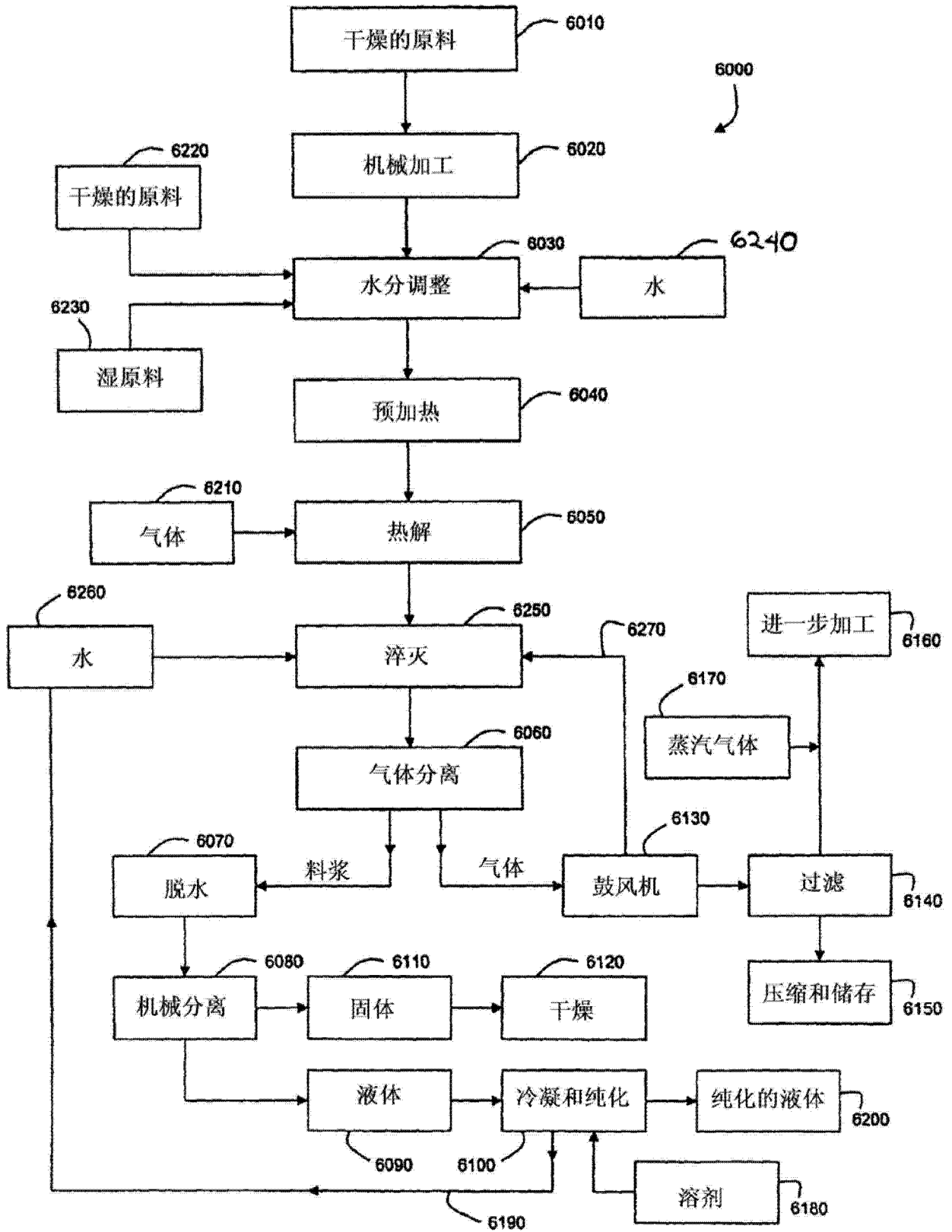


图 14

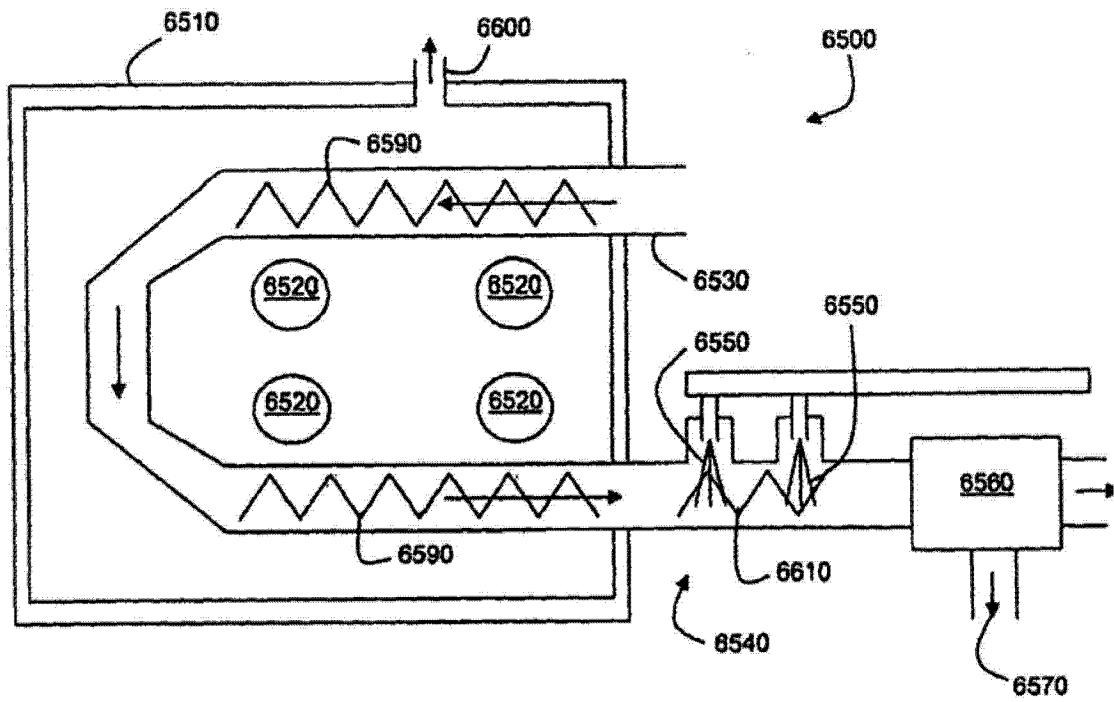


图 15

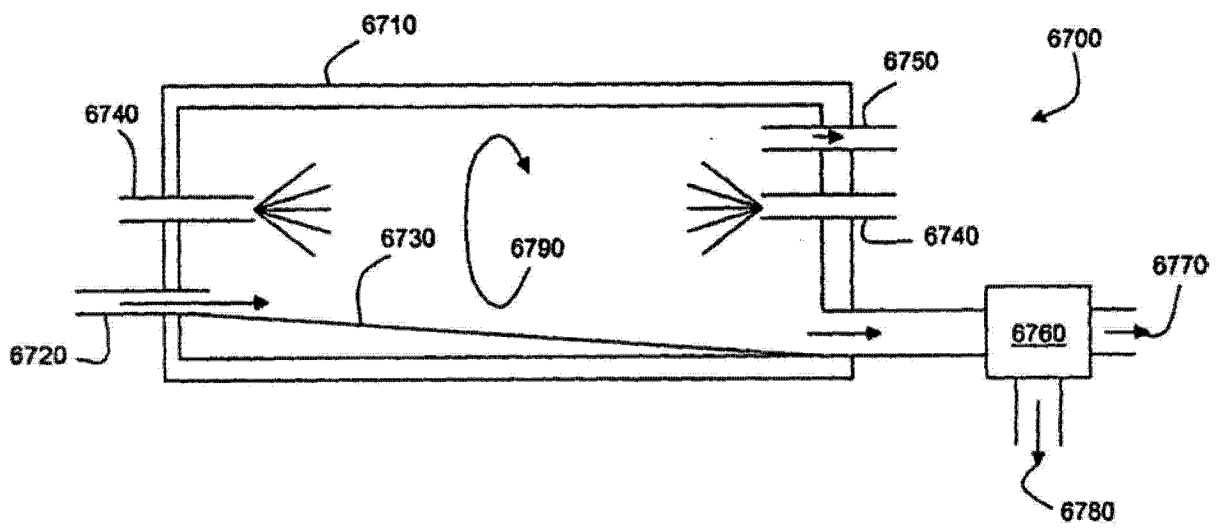


图 16

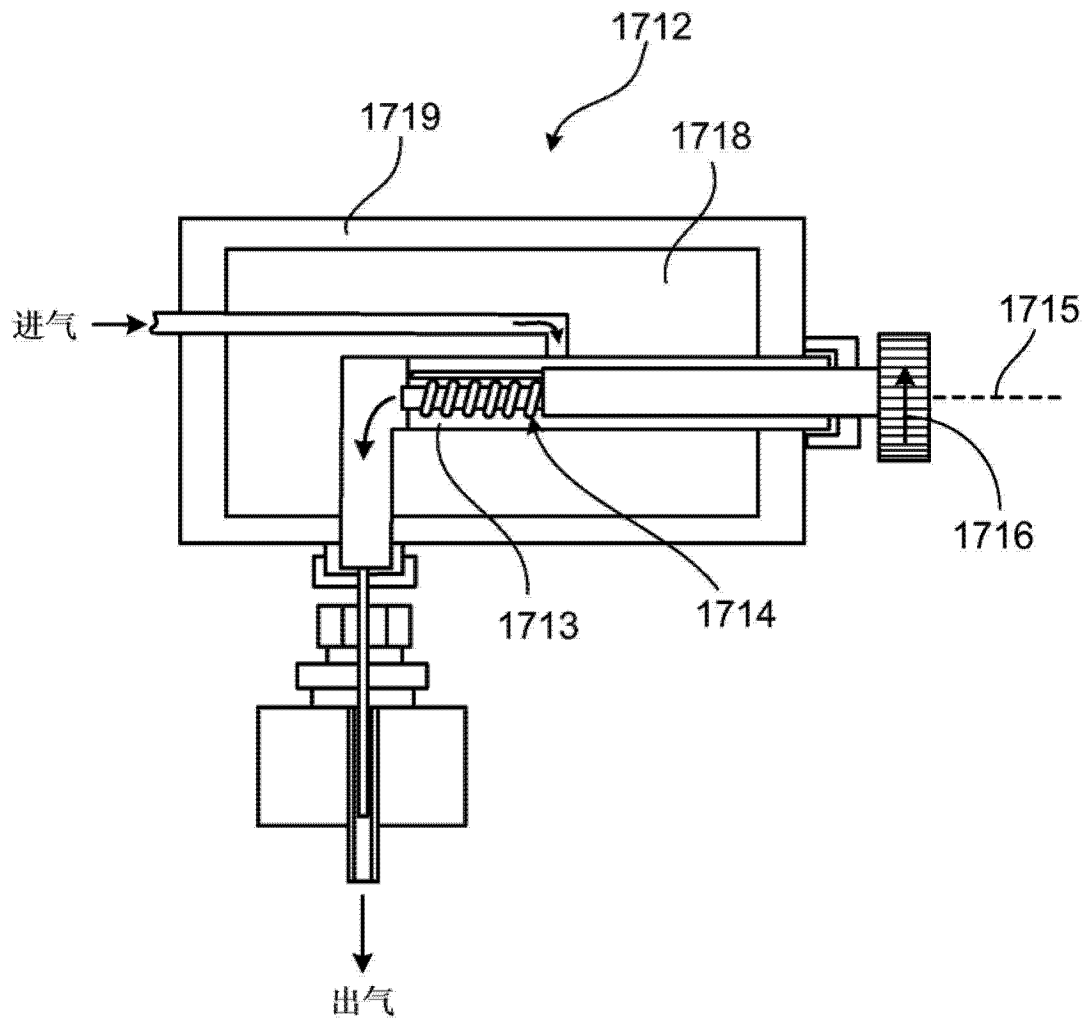


图 17

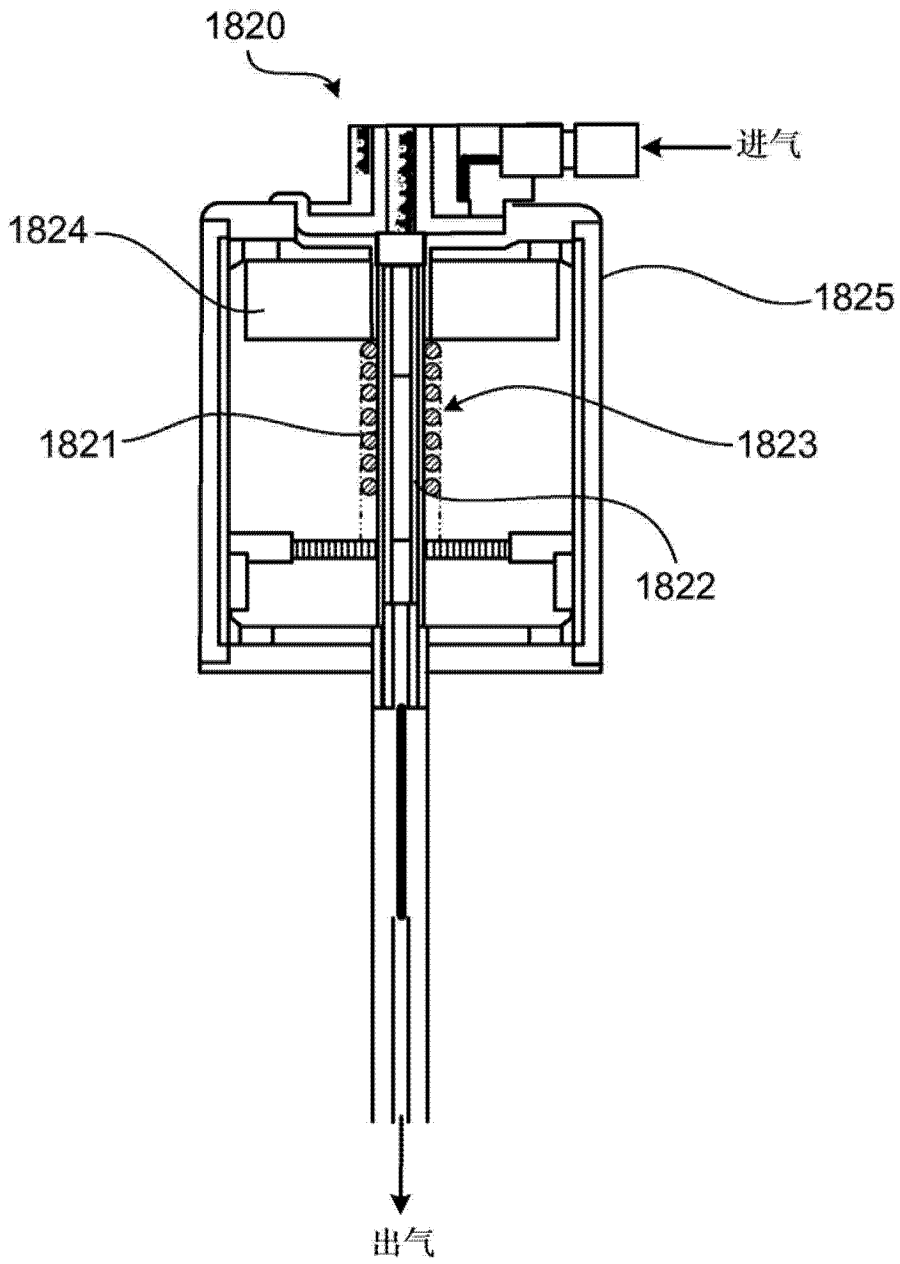


图 18

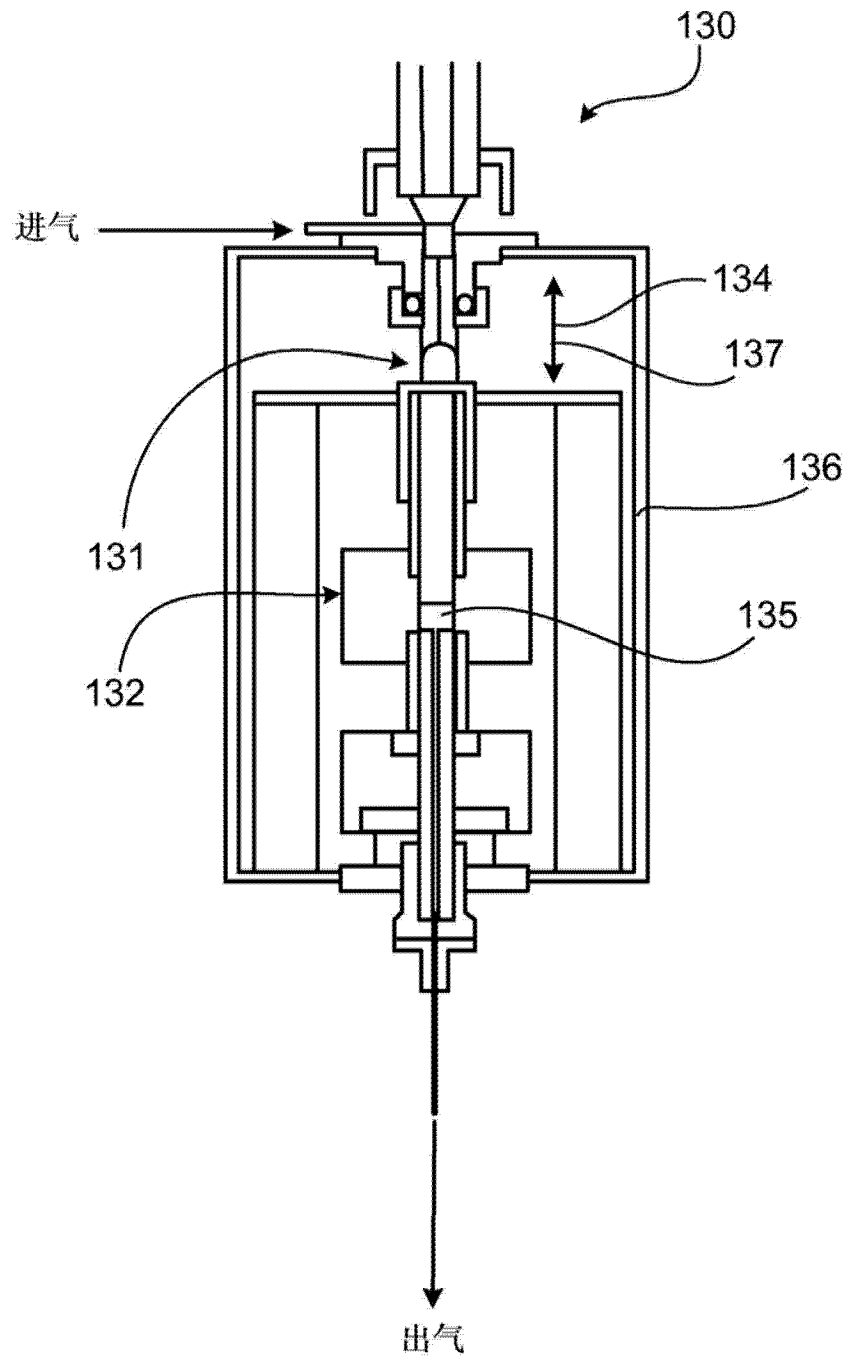


图 19

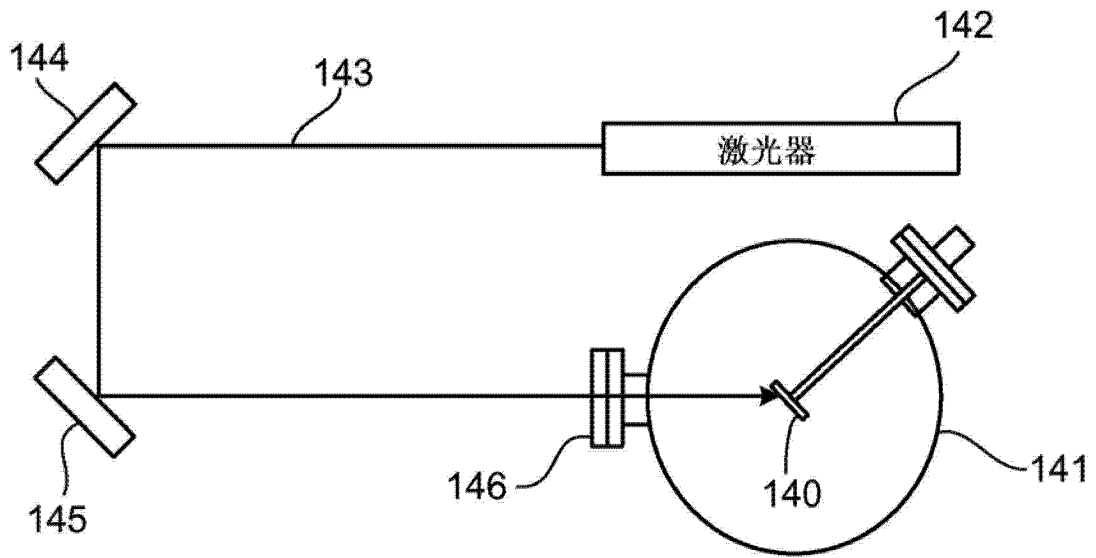


图 20

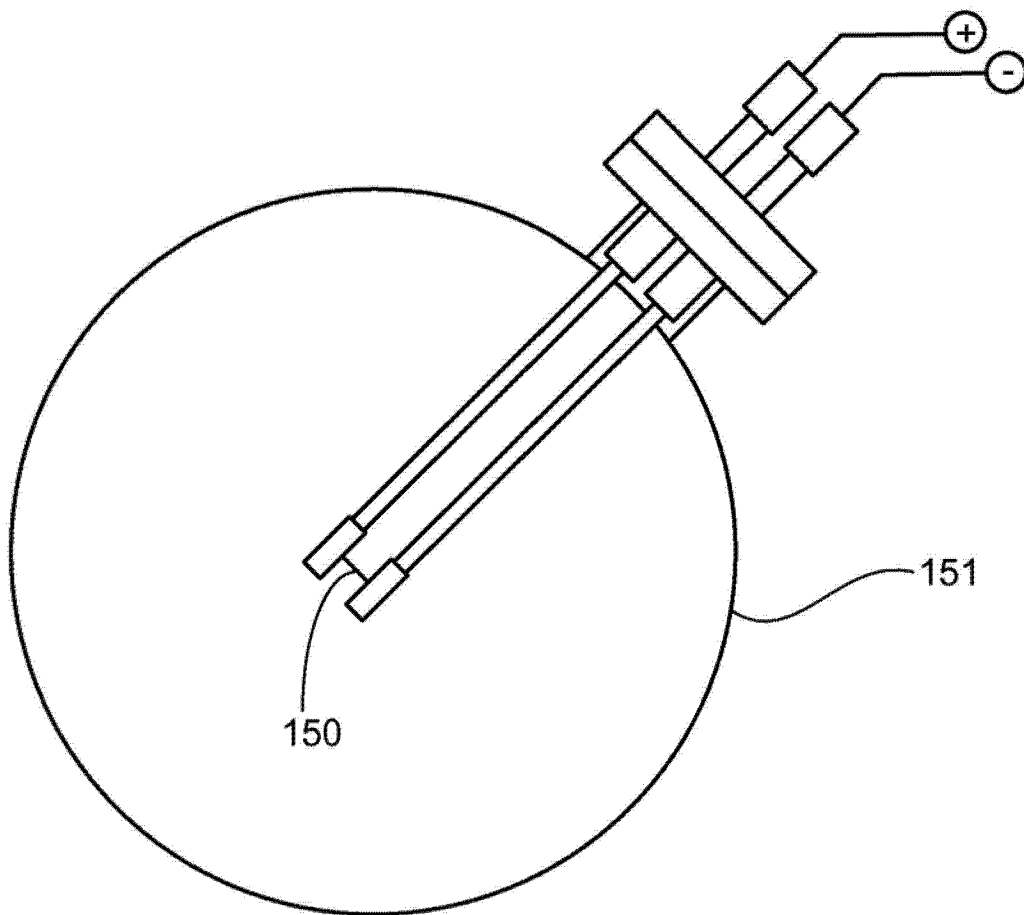


图 21

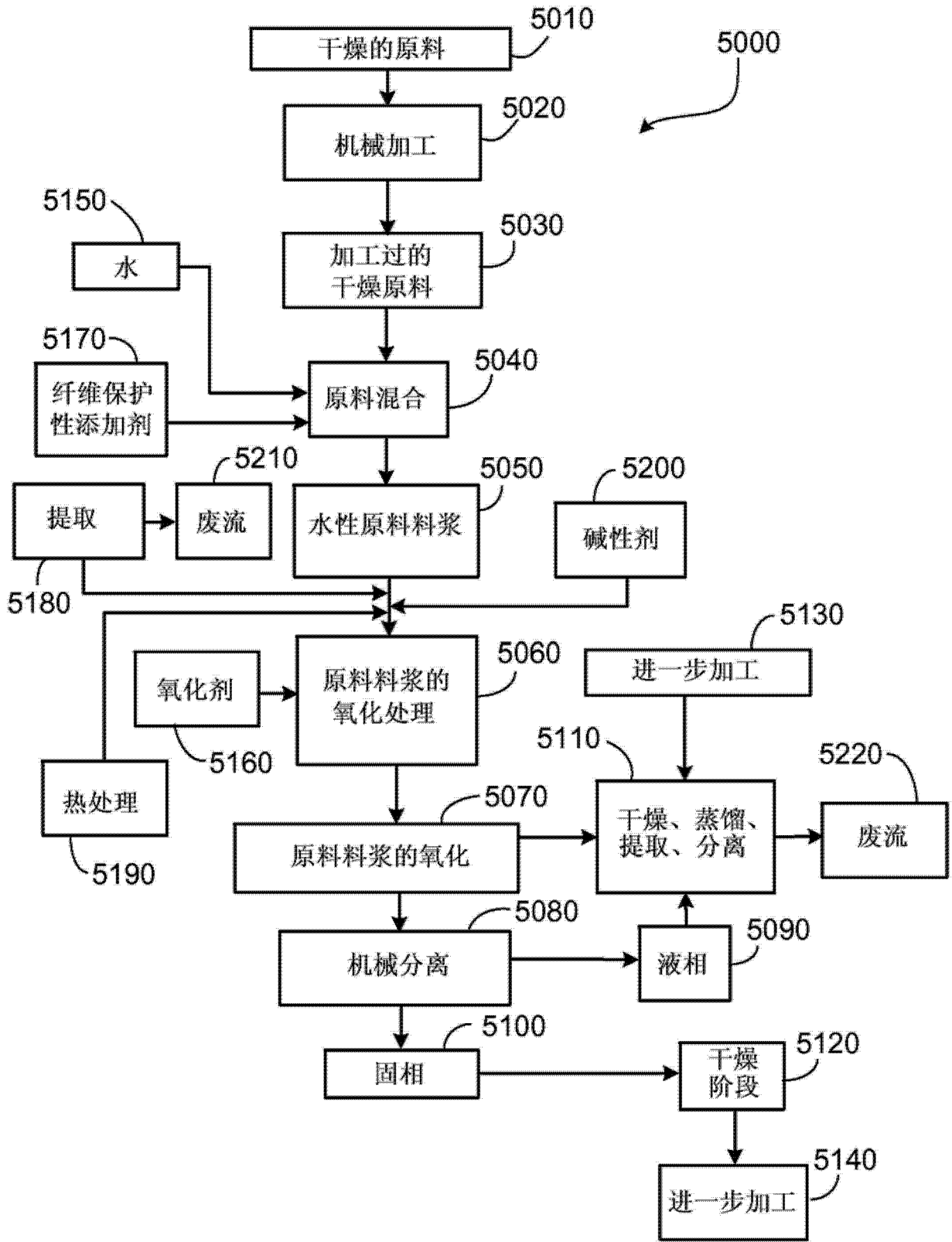


图 22



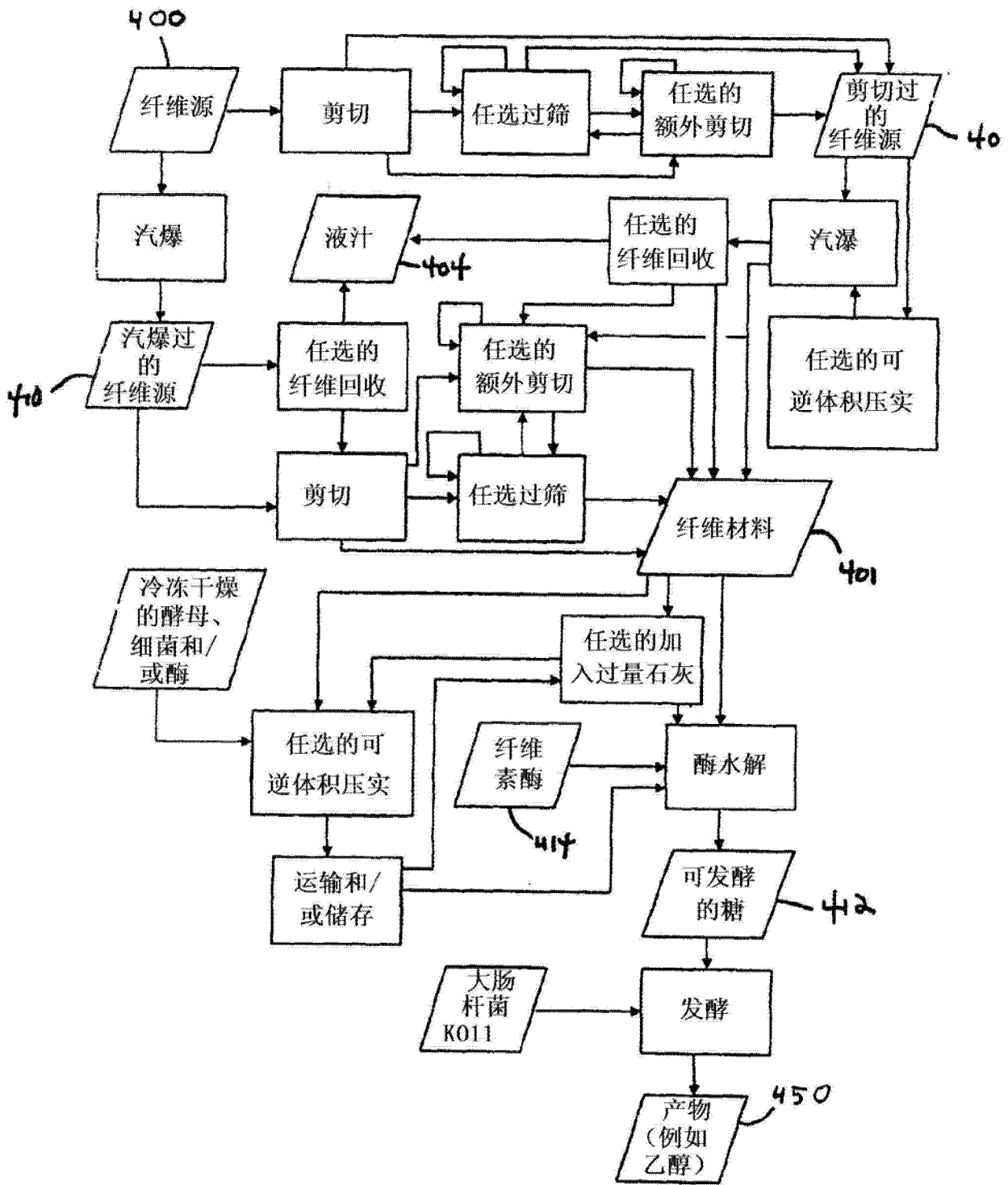


图 23

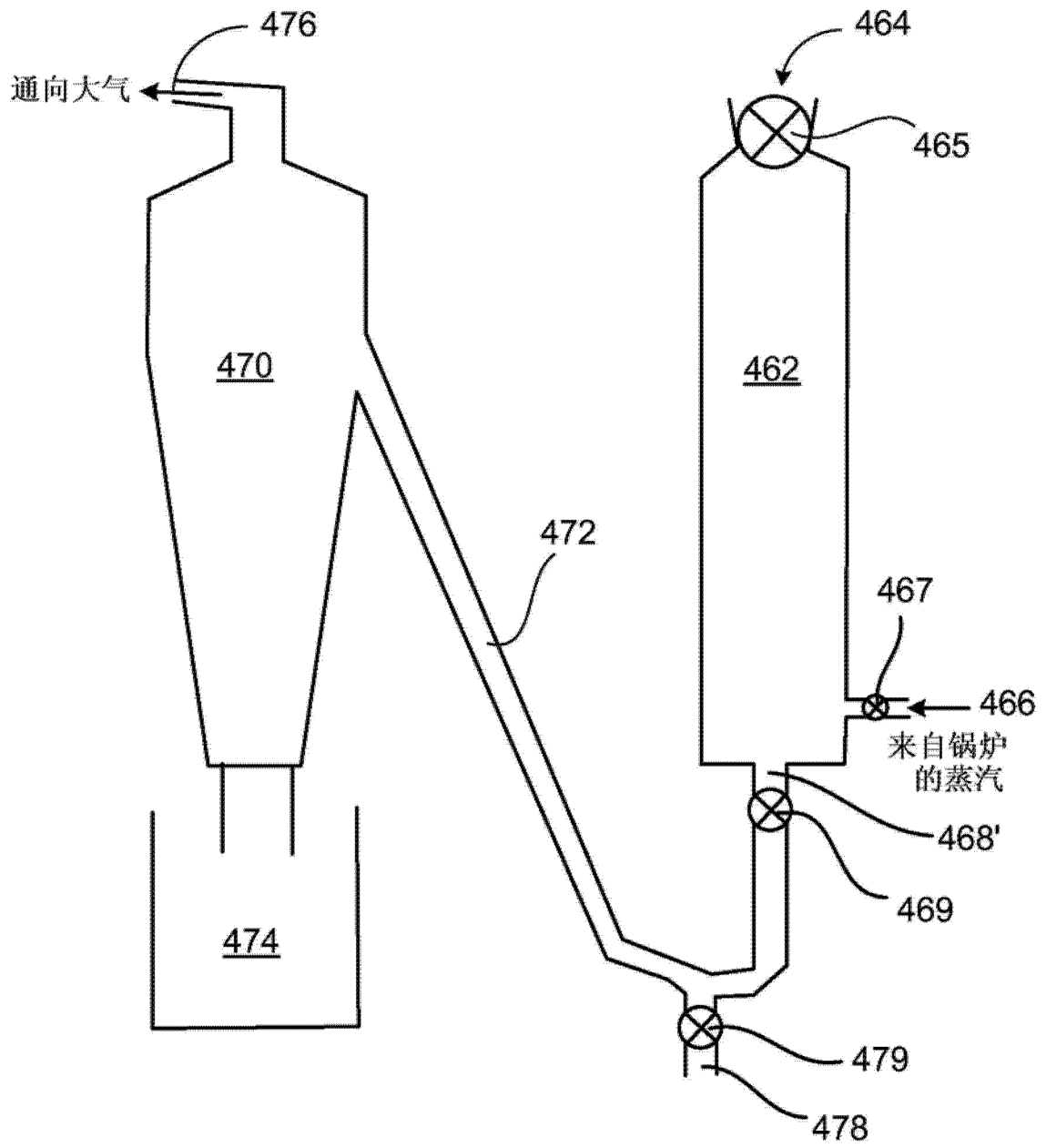


图 24

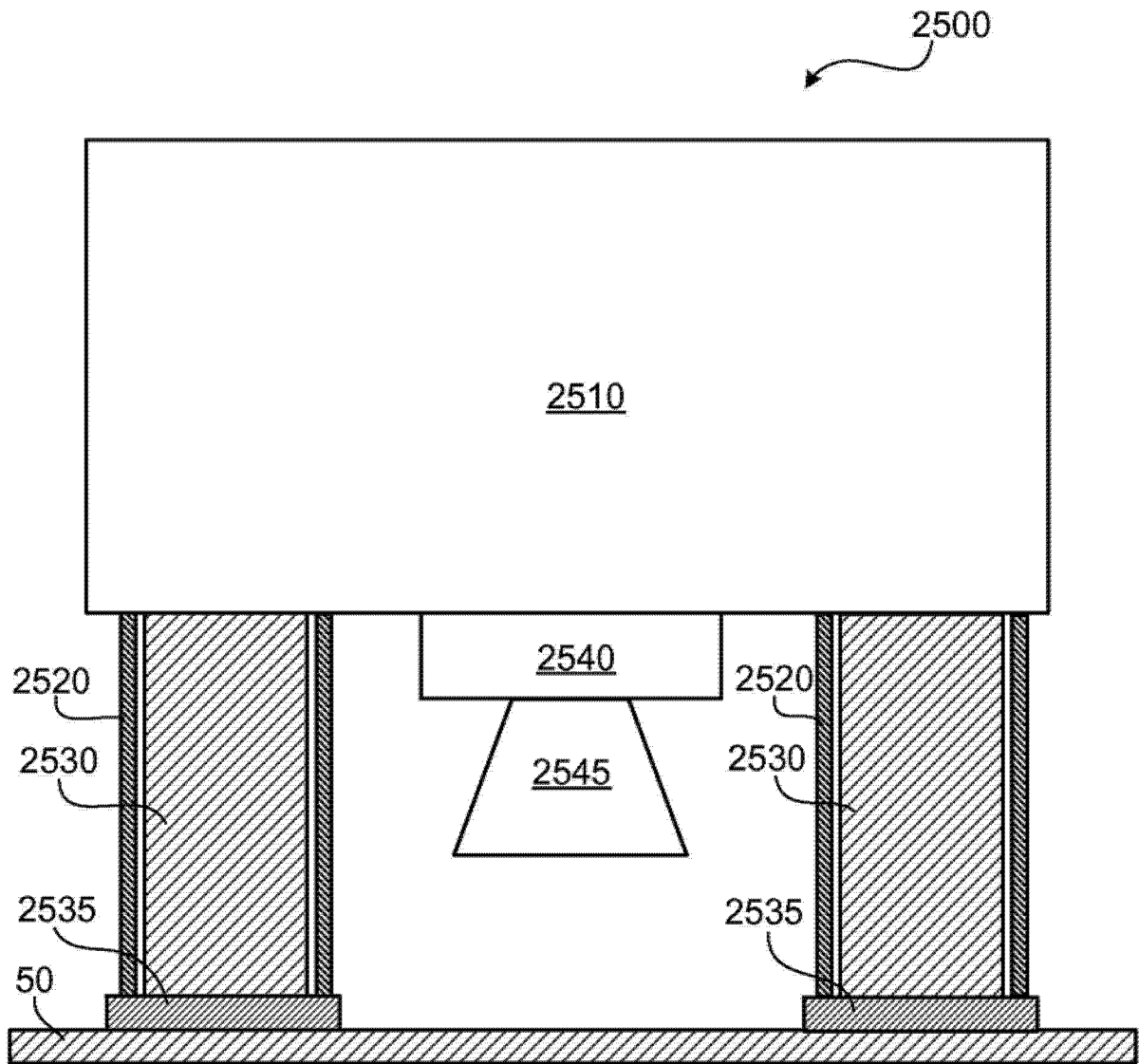


图 25



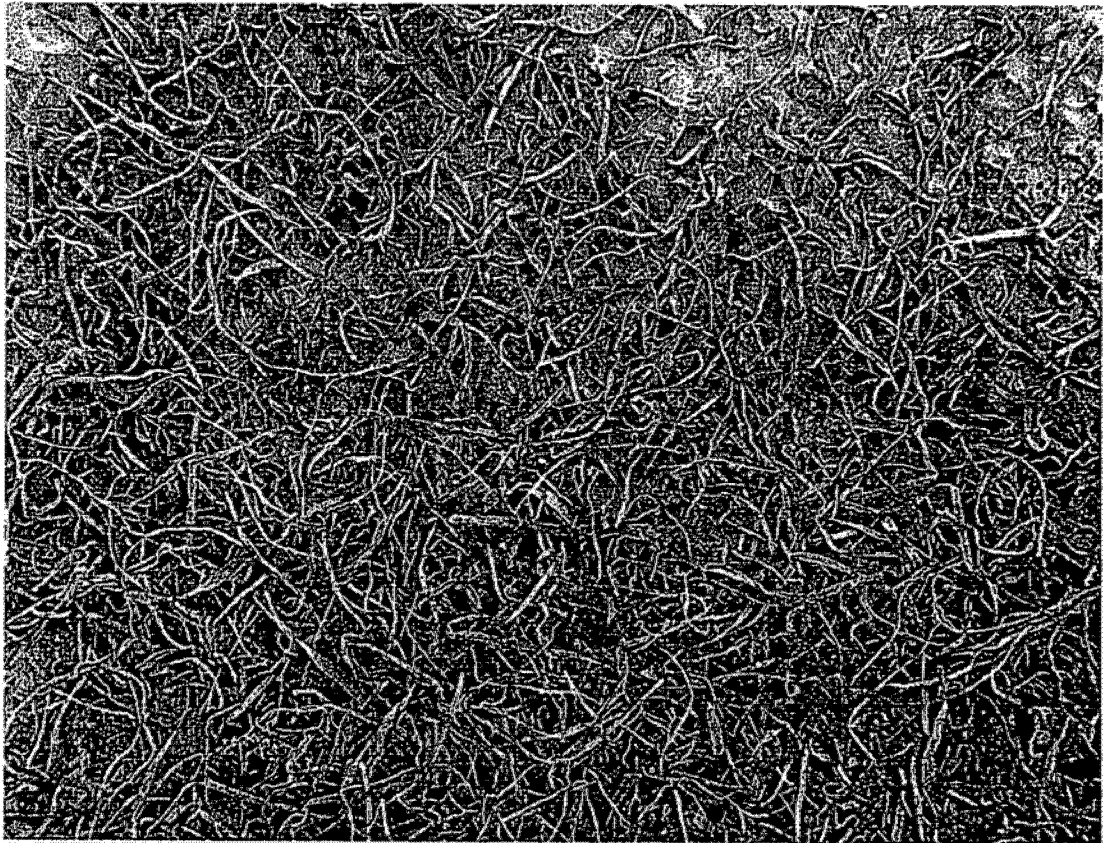
X25 1mm

图 26



X25 1mm

图 27



X25 . 1mm

图 28

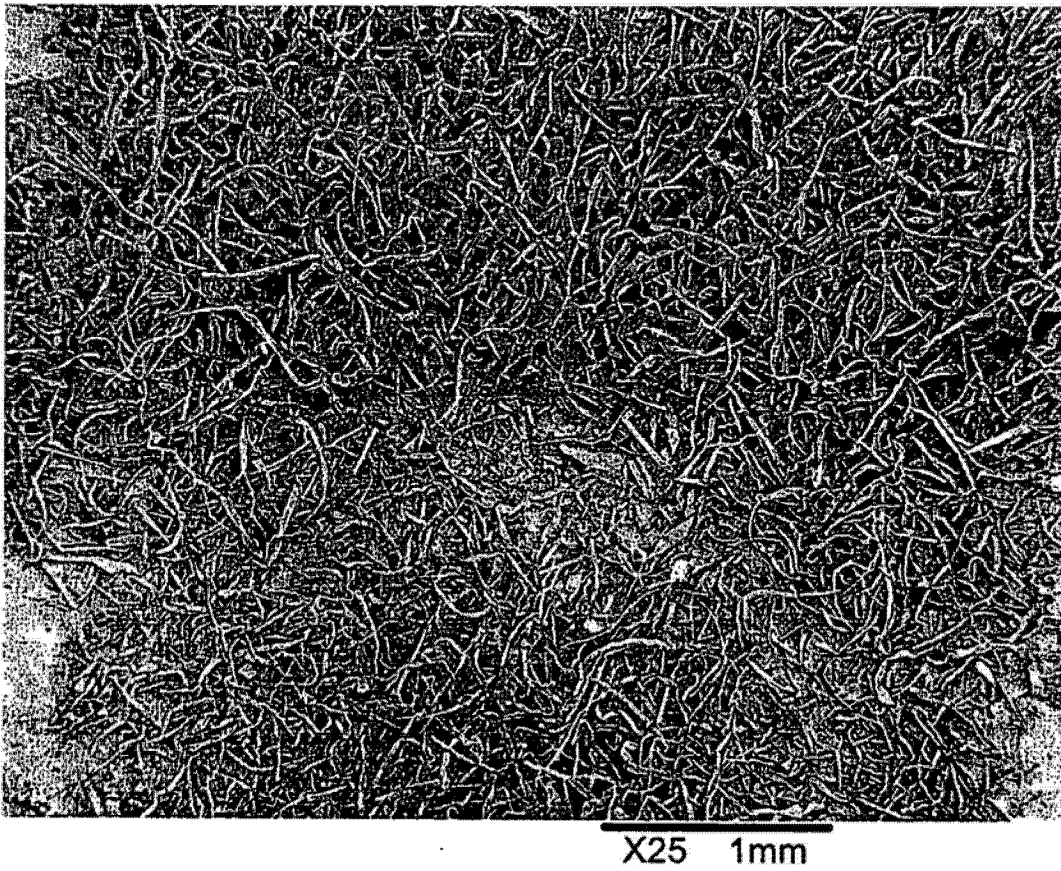


图 29

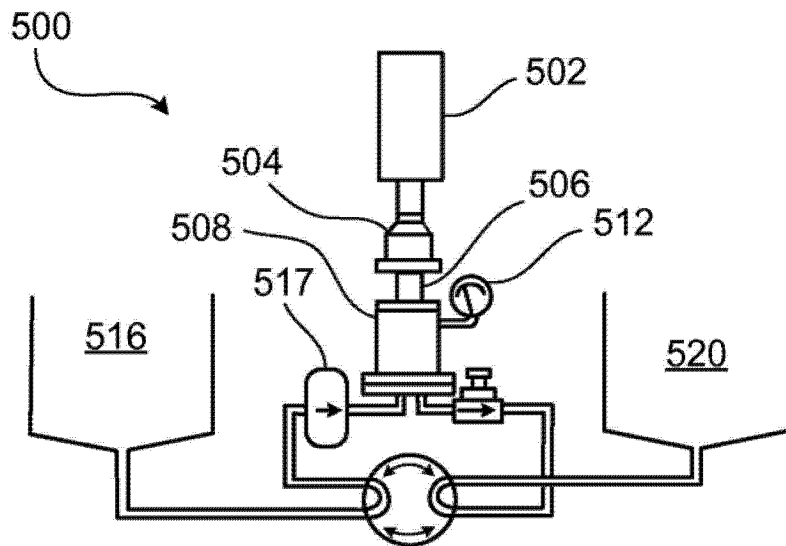


图 30

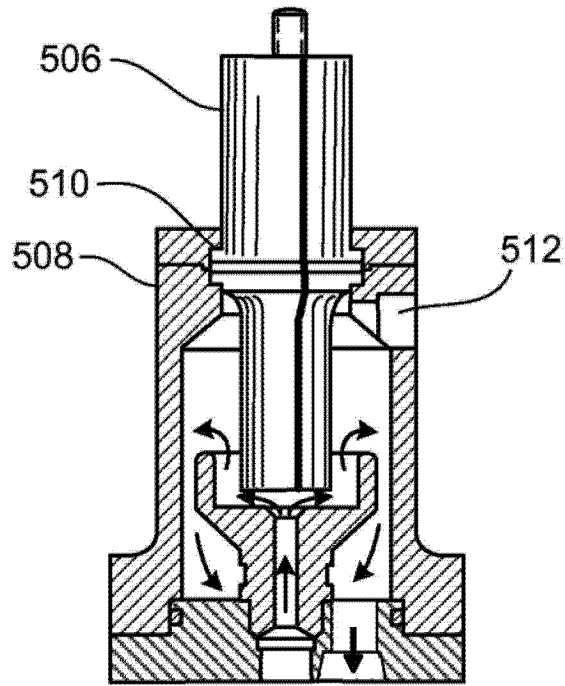


图 31



图 32



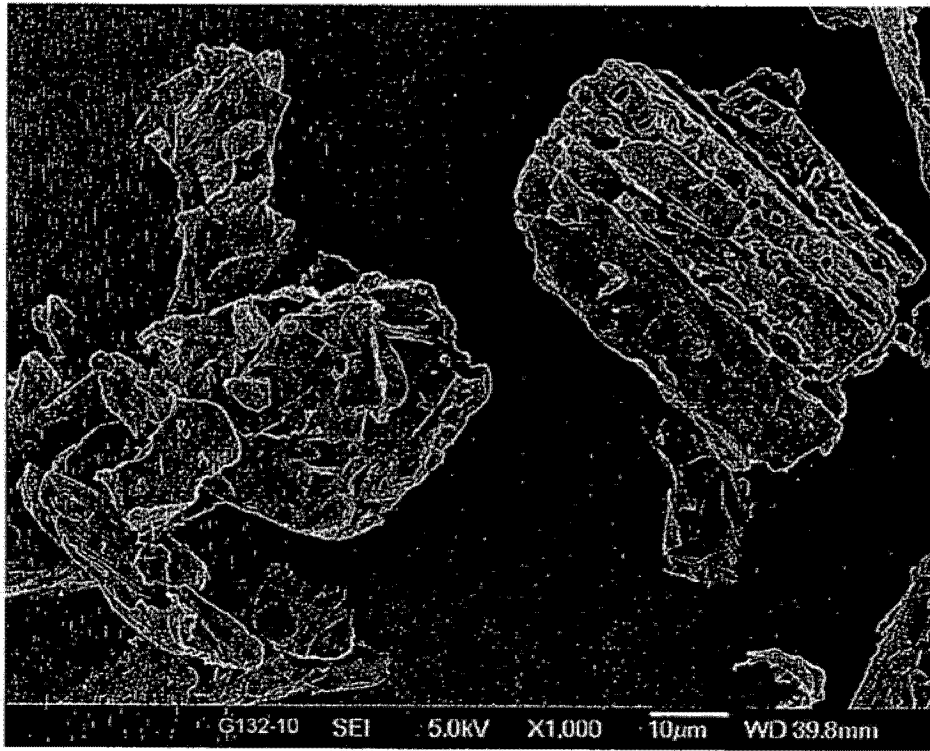


图 33

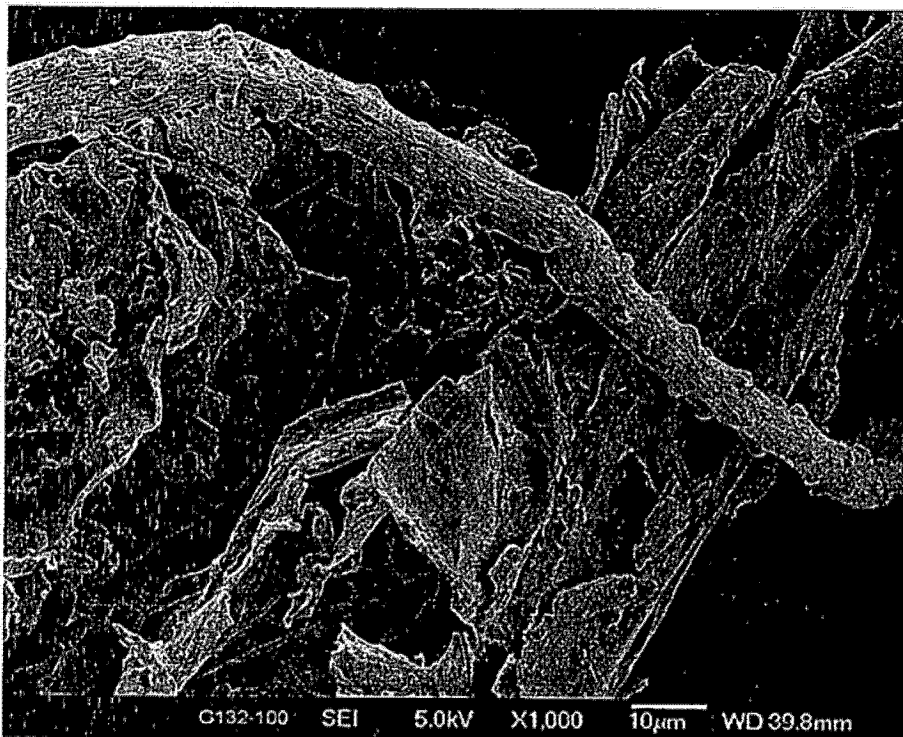


图 34

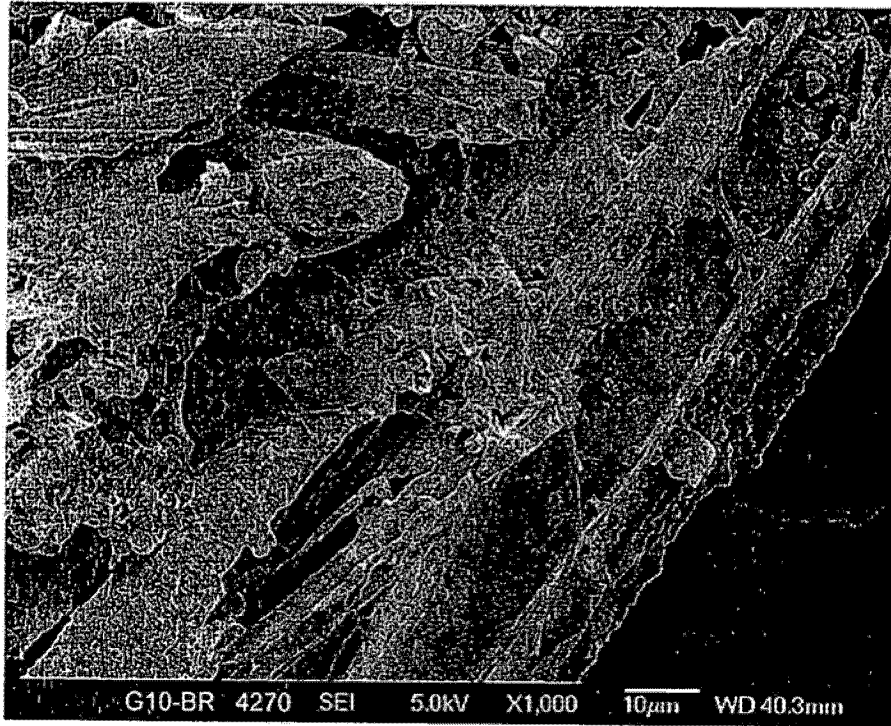


图 35

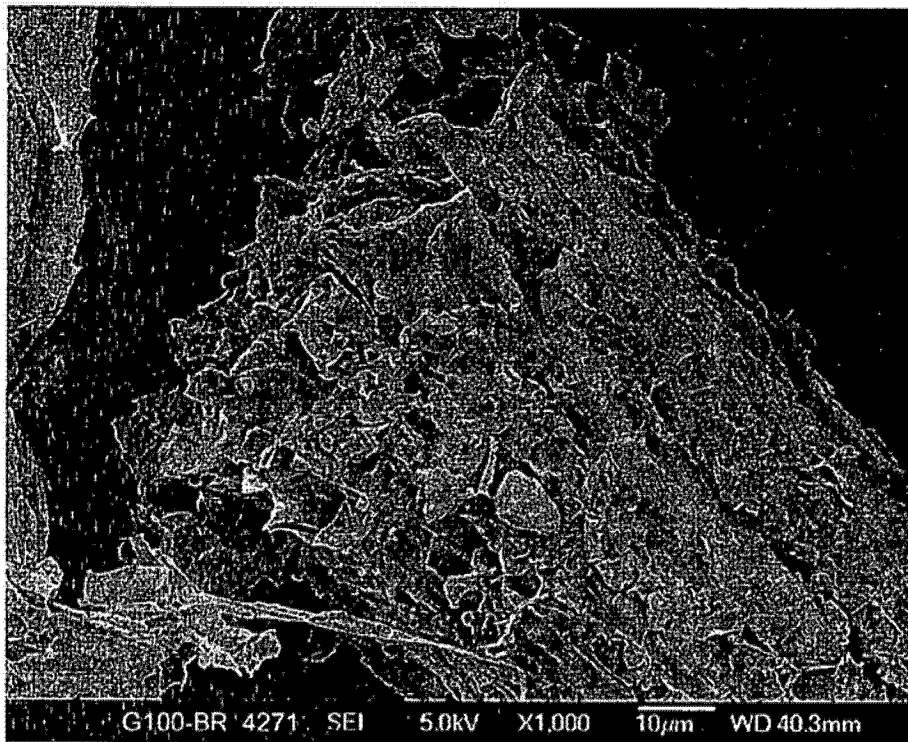


图 36

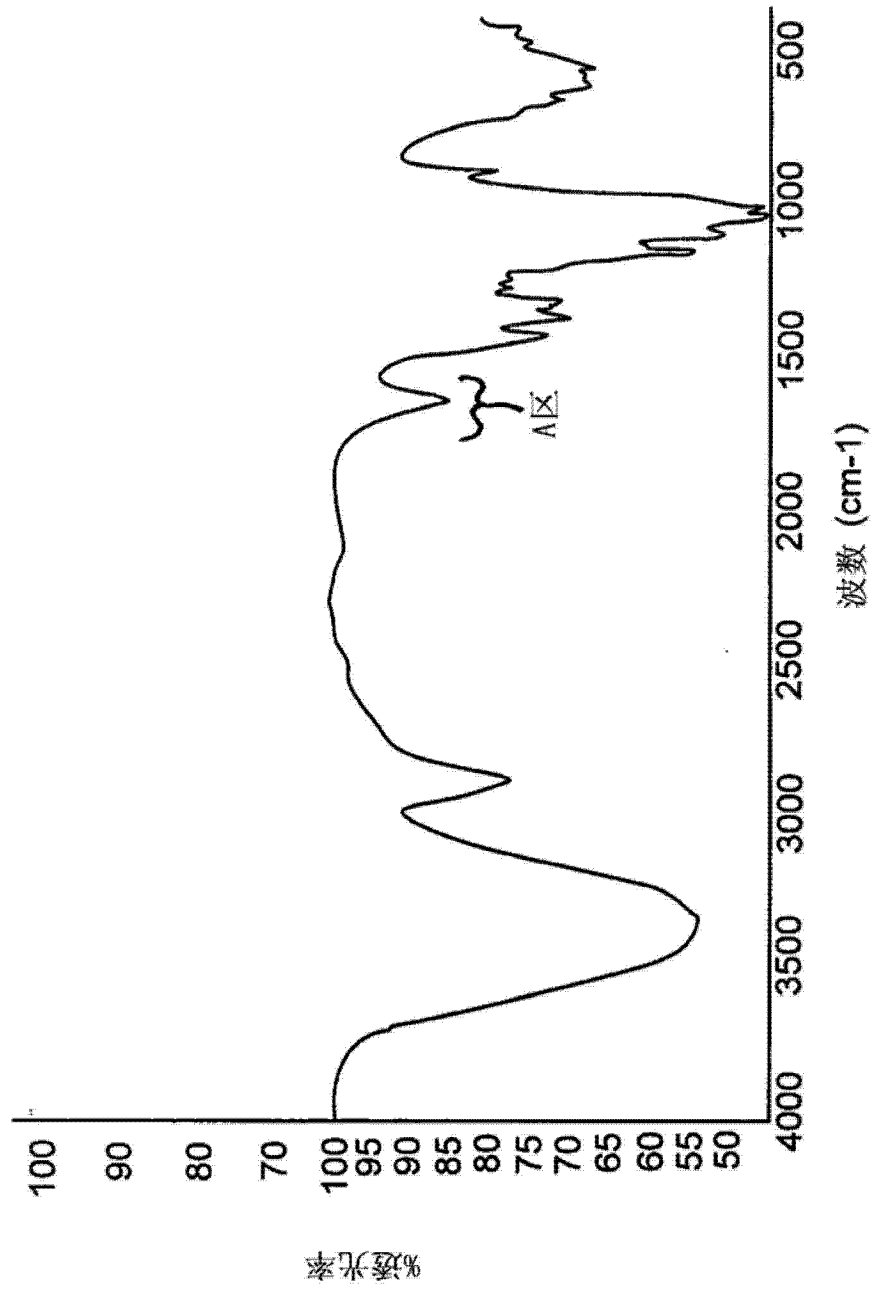


图 37

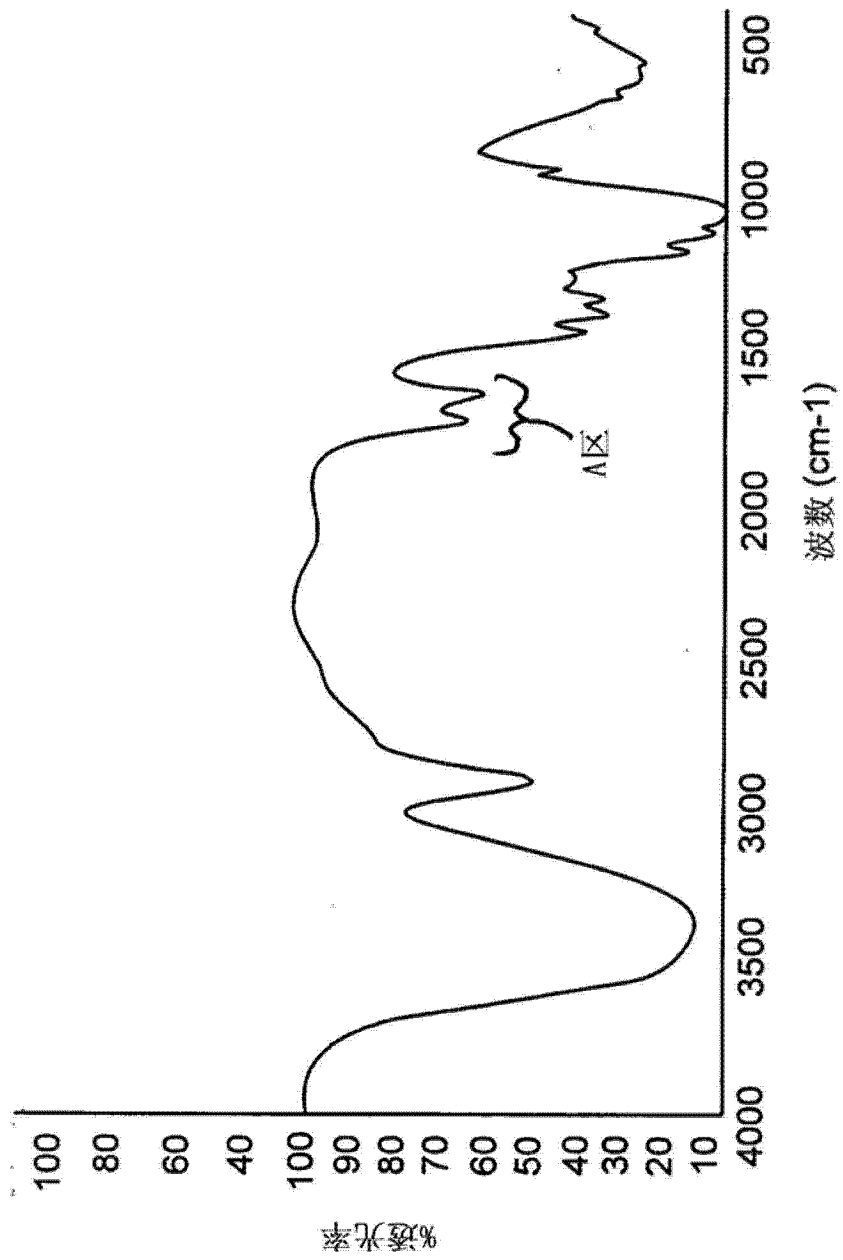


图 38

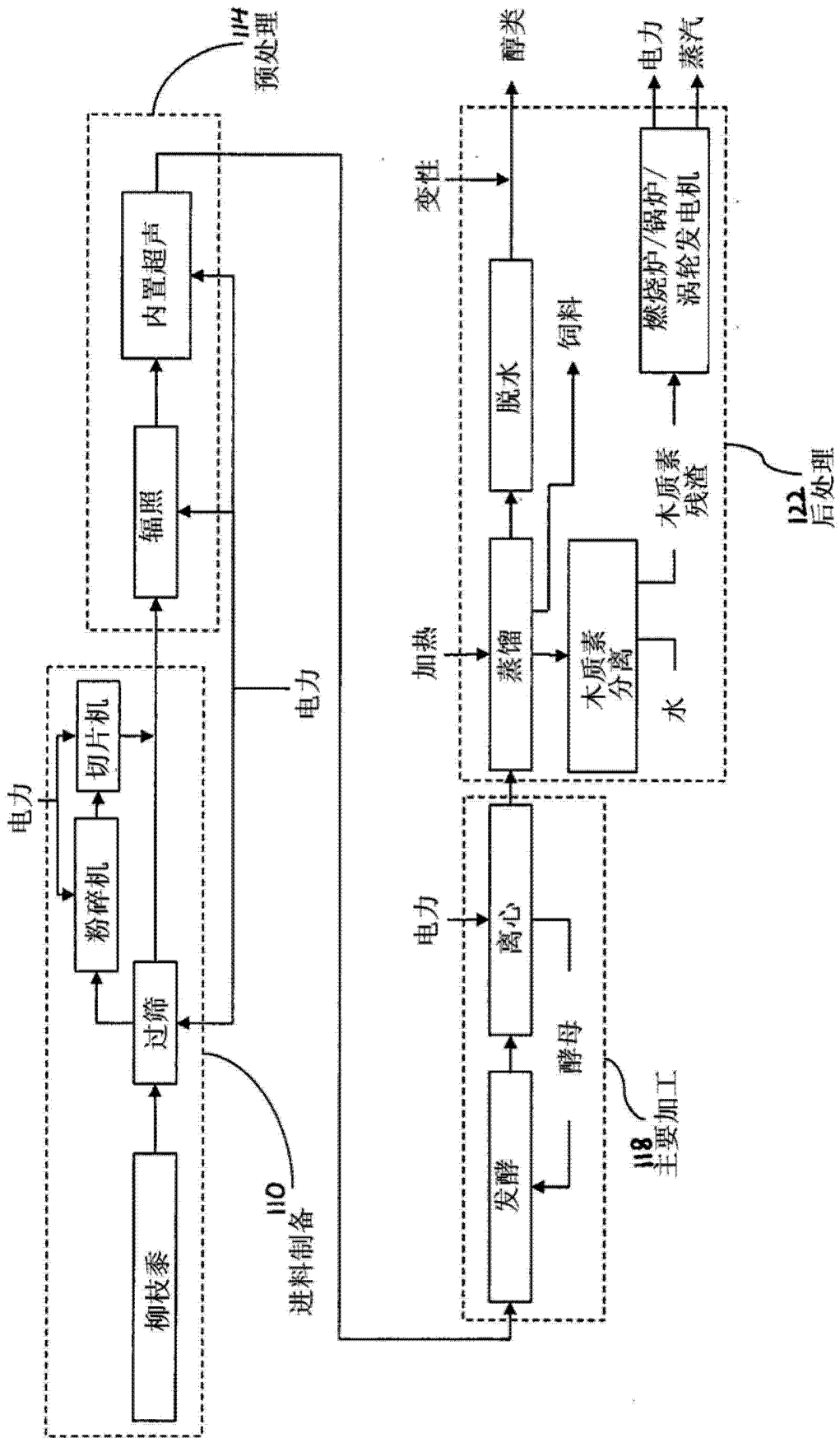


图 39

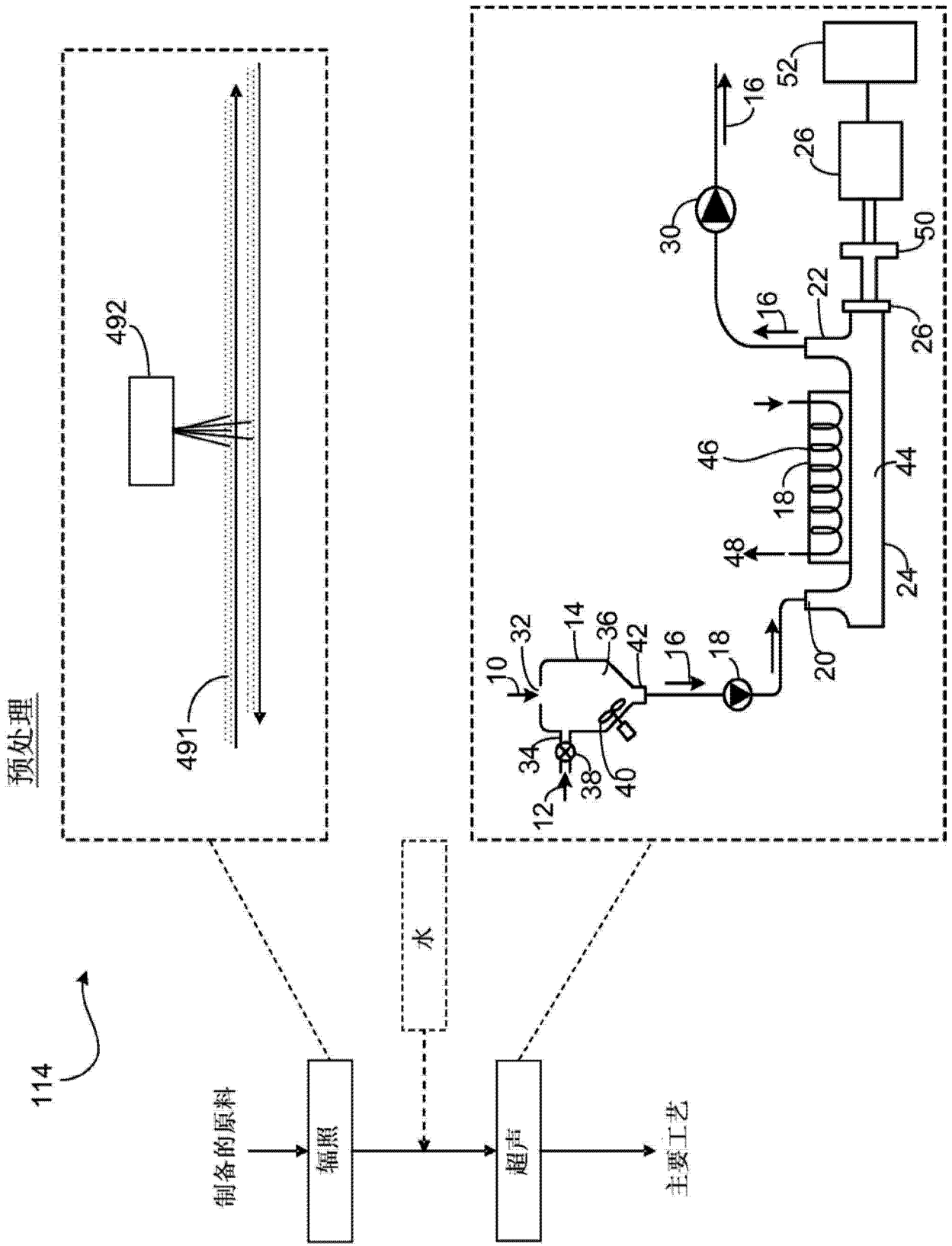


图 40

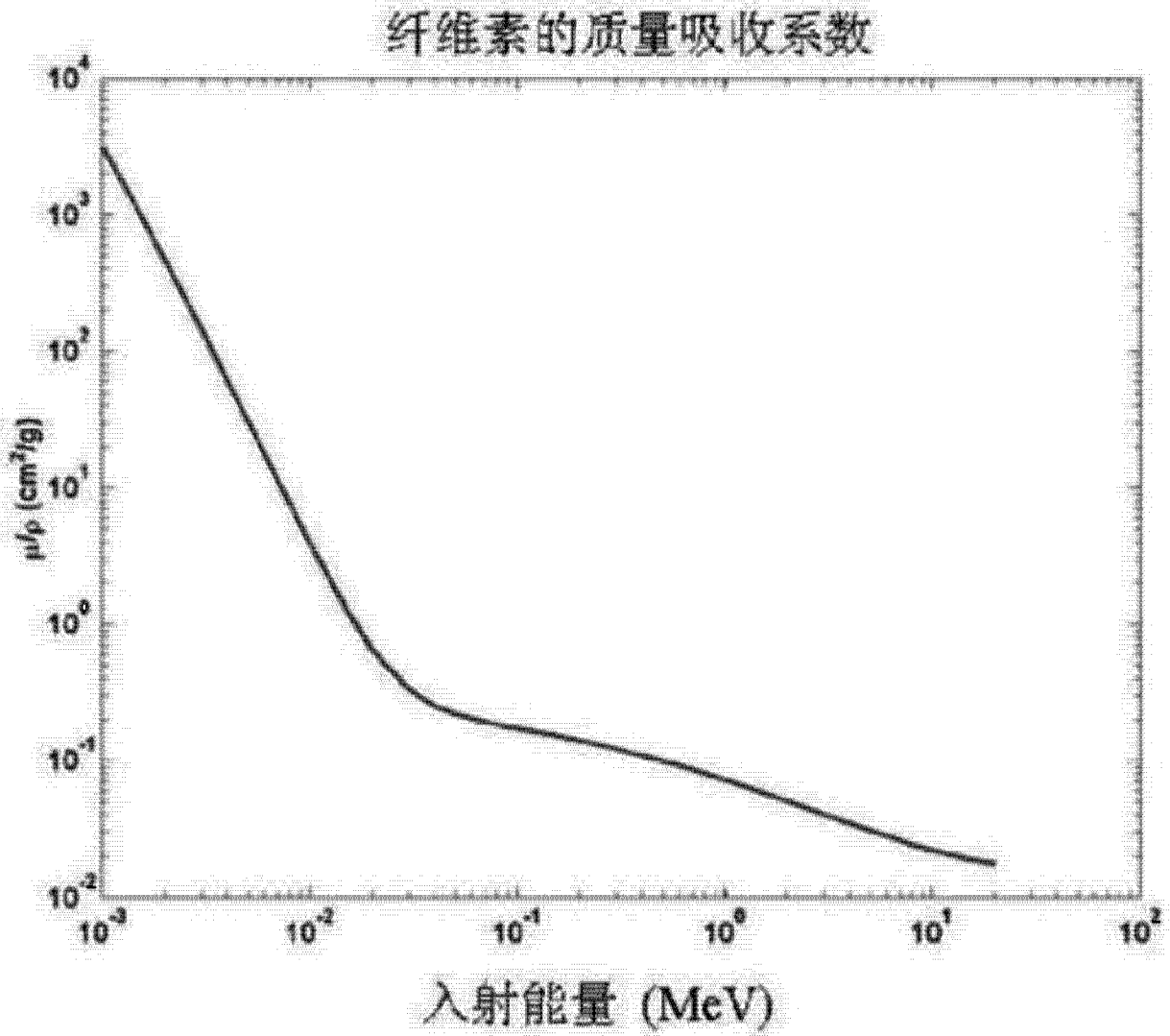


图 41