



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101143881 B

(45) 授权公告日 2011.03.16

(21) 申请号 200710175743.2

罗鹏等. 用木质纤维原料生产乙醇的预处理

(22) 申请日 2007.10.11

工艺. 《酿酒科技》. 2005, (第8期), 42-47.

(73) 专利权人 孔延华

审查员 毛丹

地址 100036 北京市海淀区翠微路4号颐源居16号楼3-401

(72) 发明人 潘小琪 孔延华

(74) 专利代理机构 北京双收知识产权代理有限公司 11241

代理人 卢新

(51) Int. Cl.

C08B 16/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1352716 A, 2002.06.05,
CA 1322366 A, 1993.09.21,

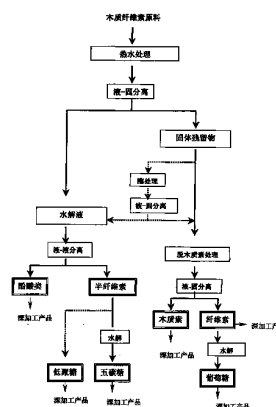
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种同时提取半纤维素、纤维素以及木质素并回收酚酸类物质的方法

(57) 摘要

本发明提供一种从木质纤维素类物质中同时分离木质素、半纤维素、纤维素以及酚酸类物质的工艺方法。该方法包括将木质纤维素类物质在选定的 pH 值和温度下用热水处理,使木质纤维素类物质中的半纤维素和酚酸类物质优先地溶解于水溶液中,然后进行脱木质素处理,采用有机溶剂或碱溶液进行高温蒸煮,以上得到的液固相产物能够容易并有效地获得分离,从而可以分别获得半纤维素,木质素、纤维素和酚酸类物质。此外,还可选择性地增加一个酶处理过程,采用一组有协同作用的酶处理第一段得到固相产物。由于选择性地断开半纤维素与木质素之间的阿魏酸联接,可使这些化学成分的分离具有较高的产率和纯度。



1. 一种从木质纤维素类生物质中同时提取半纤维素、纤维素以及木质素并回收酚酸类物质的方法,其特征在于:包括如下步骤:

a) 将木质纤维素类生物质用热水处理,产生一个富含半纤维素和酚酸类物质的第一液相产物和一个第一固相产物,其中热水处理中水相的 pH 值低于 7,温度 100 至 220℃,时间 2 至 240 分钟;

b) 把此第一液相产物和第一固相产物分离开来;

c) 将以上得到的第一固相产物加入阿魏酸酯酶处理,同时采用木糖酶、阿拉伯糖酶或果胶酶的一种或几种进行处理,产生一个富含半纤维素和酚酸的酶水解液和一个酶处理过的第一固相产物,其中酶处理的 pH 值范围为 3 至 10,酶处理的温度在 30℃至 80℃,酶处理的时间为 2 小时至 72 小时;

d) 把得到的酶水解液和酶处理过的第一固相产物分离开来;

e) 将酶水解液与上述的第一液相产物合并成一个结合的第一液相产物;

f) 将结合的第一液相产物分离成富含半纤维素的级分和富含酚酸的级分;

g) 将酶处理过的第一固相产物进行脱木质素处理,其中脱木质素处理采用碱溶液或有机溶剂与水的混合溶剂,温度在 100 至 200℃,时间在 30 分钟至 6 小时;产生一个富含木质素的第二液相产物和一个富含纤维素的第二固相产物;和

h) 将此第二液相产物和第二固相产物分离开来,得到木质素级分和纤维素级分。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中酶处理的 pH 值范围为 4 至 6。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中酶处理的温度在 40℃至 60℃。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中酶处理的时间为 12 小时至 48 小时。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其工艺过程是间隙式的或连续式的或半连续式的。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在热水处理之前,对木质纤维素生物质进行研磨,切割,压碎或粉碎的预处理。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中脱木质素处理的温度在 120℃至 200℃的范围内。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中脱木质素处理的温度在 140℃至 180℃的范围内。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中的有机溶剂选自一种低脂肪族醇或一种低脂肪族羧酸或一种酮。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中的有机溶剂与水的混合溶剂中,有机溶剂所占的重量比例为 10%至 100%。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中的有机溶剂与水的混合溶剂中,有机溶剂所占的重量比例为 40%至 60%。

一种同时提取半纤维素、纤维素以及木质素并回收酚酸类物质的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从木质纤维素类生物质中同时提取成各个有用组分的方法。更具体地说,本发明涉及一种处理木质纤维素类生物质,并从中同时提取出半纤维素,木质素与纤维素,并回收酚酸类物质的多段方法。

背景技术

[0002] 木质纤维素类生物质是地球上最丰富的有机资源,它是可再生的,通常也称之为生物质。生物质包括所有农业残留物(如谷物的秸秆,壳和糠,玉米秸,甘蔗渣),专用的纤维作物(如柳枝草,芦苇,竹子,亚麻,大麻和红麻),木材与森林残留物。

[0003] 木质纤维素类生物质的三个主要成分是纤维素,半纤维素和木质素。在植物纤维的细胞壁中,交叉联结的木质素和半纤维素的复合体把纤维素纤维胶合在一起形成一种复合材料,即木质纤维素。纤维素(40% -60%以重量计)是一种同时以结晶和无定形形态存在的葡萄糖聚合物。半纤维素(20% -40%以重量计)是由高度分支的短糖链(五碳糖和六碳糖)组成。木糖(五碳糖)是一种最主要的半纤维素糖,尤其是农业生物质和阔叶木。木质素(10% -30%以重量计)是一个由苯丙烷单元组成的复杂的无定形的三维聚合物,它将细胞壁内的纤维素微纤维胶合在一起,使得木质纤维素材料具有机械强度。木质纤维素生物质也含有各种低分子有机物质,例如酚酸类,其中阿魏酸的作用非常重要,它将植物细胞壁内的木质素和半纤维素联结在一起。

[0004] 当今,人们越来越明显地看到我们所面临的一个前所未有的挑战,即满足日益增长的能源需求和保护环境。生物质是一种廉价的,可再生的资源,可用作能源,化工和材料工业的原料,把它转化为工业产品代表着一个可持续的办法来满足日益增长的燃料和化工产品的需求,尤其是鉴于供应量有限的矿物资源,石油价格的上涨和对环境的关注。

[0005] 高效地从生物质提取这三种主要化学成分作为高附加值的原材料仍然是一个难题,这是由于生物质复杂的化学结构以及难于工艺优化而不易使获得的产品有足够的产率和商业价值。

[0006] 在造纸工业中,制浆过程用于分离木质纤维素原料中的纤维素和木质素等成分,在这些过程中,半纤维素和木质素的价值没有得到足够的利用,只有约40%的物质以可用的形式回收,以广泛使用的硫酸盐法制浆工艺为例,大部分的半纤维素和木质素溶解到黑液中,并随后被烧掉。

[0007] 许多用来生产纤维素乙醇的木质纤维素原料的分离工艺方案都忽视木质素的其它可能用途,而只是建议将它焚烧回收热能。这些生产单一大宗产品的模式,由于没有充分利用生物质原料,有一个共同的特点,经济效益非常差。生物炼制概念似乎是一个很有希望的途径,使生物质产业更具有商业吸引力。类似于石油炼制,生物炼制工厂是一个综合设施,其中生物质被加工,分级,转化生产一系列的高附加值产品,根据这一概念,几乎所有生物质的组合得到利用。

[0008] 因此,需要有一个容易工业化的工艺过程,可把木质纤维素生物质的三个主要成分单独分离开来。同时,有必要建立一个完善的工艺过程,且可用常规设备,依次提取高质量及高产率的半纤维素,木质素和纤维素组分。

[0009] 尤其有必要建立一种有效的分离方法,能最大限度地减少半纤维素和木质素的降解,并使其以有用的形式回收。此外,还需要一个回收酚酸类的方法,主要是阿魏酸,作为高价值的共同产品。

发明内容

[0010] 本发明所解决的技术问题是提供了一个多段的工艺方法,可以将木质纤维素高效率的分离成单个化学组分,即高得率和高纯度的半纤维素,木质素,纤维素和酚酸类。本发明的另一个目标是提供一种高效率且容易工业化的工艺方法,从木质纤维素中提取高质量的半纤维素,木质素和纤维素,同时,最大限度地回收这些产物并减少它们的降解。

[0011] 本发明的方法涉及将木质纤维素类生物质先以热水处理,这一段处理产生一个富含半纤维素和酚酸类的第一液相产物和一个第一固相产物,然后将此得到的第一液相产物和第一固相产物进行分离。

[0012] 第二段处理是脱木质素。将以上得到的第一固相产物分解成一个富含木质素的第二液相产物和一个富含纤维素的第二固相产物。然后将这第二液相产物和第二固相产物进行分离。

[0013] 在热水处理段和脱木质素处理段之间,可以选择性地增加一段酶处理。酶处理将以上得到的第一固相产物分解成一个富含半纤维素和酚酸的酶水解液和一个酶处理过的第一固相产物。然后,将上述酶水解液与酶处理过的第一固相产物分离开来。酶水解液与上述的第一液相产物合并成一个结合的第一液相产物。接下来,将此结合的第一液相产物分离成富含半纤维素的级分和富含酚酸的级分。

[0014] 热水处理段利用特定 pH 值和温度的水溶液将半纤维素和酚酸分离出来。脱木质素处理段 可以用有机溶剂与水的混合溶剂或者是碱溶液,将木质素溶于液相,纤维素留在固相,而使它们得到分离。酶处理是借助于一组有协同作用的酶来选择性地断开半纤维素和木质素之间的阿魏酸联接。

[0015] 本发明的方法的第二段是脱木质素处理。用有机溶剂或碱溶液把木质素溶解出来得到回收,纤维素则留在固相中。常规的液固分离方法可很容易把溶解的木质素和残留的纤维素分离开,从而减少分离过程的损失和提高木质素和纤维素的产率。

[0016] 可选择性加入该方法中的酶处理可提供进一步的优势,借助于酶的选择性作用,半纤维素和木质素的分离可以更加完全。同时,在热水处理和脱木质素处理时可采用更温和的工艺条件,因此,这样得到的半纤维素和木质素组分的产率更高,更清洁,并保留更多的原始化学结构。此外,更多量的酚酸,特别是阿魏酸可以释放出然后回收。

[0017] 由此可见,无论是第一段或第二段处理产生的液相和固相产物,都可以很容易地利用现有的液固分离技术加以有效地分离。通常,液固分离技术是很容易加以工业化放大。

[0018] 具体地说,本发明涉及一种从木质纤维素类生物质中同时提取木质素、纤维素和半纤维素,并回收酚酸类物质的方法,具体包括如下步骤:

[0019] a) 将木质纤维素类生物质用热水处理,产生一个富含半纤维素和酚酸类物质的第

一液相产物和一个第一固相产物；

[0020] b) 把此第一液相产物和第一固相产物分离开来；

[0021] c) 将第一液相产物分离成富含半纤维素的级分和富含酚酸类物质的级分；

[0022] d) 对第一固相产物进行脱木质素处理,产生一个富含木质素的第二液相产物和一个富含纤维素的第二固相产物;和

[0023] e) 将此第二液相产物和第二固相产物分离开来,得到木质素级分和纤维素级分。

[0024] 在该方法中,热水处理中水相的 pH 值低于 7,温度约 100 至约 220°C,时间约 2 至约 240 分钟。

[0025] 在该方法中,pH 值可以通过加入酸来调节,此酸可选自硫酸,硝酸,盐酸,磷酸和乙酸中的一种或多种;pH 值也可以通过加入碱来调节,此碱可选自氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化钙,碳酸钠和碳酸氢钠中的一种或多种。

[0026] 在该方法中,脱木质素处理包括采用碱溶液或有机溶剂与水的混合溶剂。其中碱可选自钠,钾,氨,钙的氢氧化物中的一种或几种;而有机溶剂可选自一种低脂肪族醇或一种低脂肪族羧酸或一种酮。脱木质素处理的温度可在 100 至 200°C 的范围内选择,但不要超过 220°C,温度最好是在约 120°C 至约 200°C 的范围内选择,最好在约 140°C 至约 180°C 的范围内选择,时间可在约为 30 分钟至约 6 小时的范围内;脱木质素处理还可在有催化剂的条件下进行,此 催化剂可选自一种酸,如硫酸,盐酸和醋酸,或一种碱,如氢氧化钠,或一种中性碱土金属元素的盐类,如钠,镁,铝盐。

[0027] 在该方法中,在第一段的热水处理和第二段的脱木质素处理之间还可以选择性地加入一个酶处理过程,酶处理采用的是一组有协同作用的酶,它们以阿魏酸酯酶为主导作用,再加入木糖酶、阿拉伯糖酶或果胶酶中的一种或几种起协同作用,酶处理的 pH 值范围为 3 到 10,最好是在 4 至 6,温度范围可从 30 到 80°C,最好在 40 至 60°C,处理时间为约 2 小时至约 72 小时,最好是约 12 小时至约 48 小时。

[0028] 该方法既可以是间隙操作工艺也可以是连续式操作工艺或半连续操作工艺。

[0029] 热水处理的工艺参数选择是为了最大限度地提高半纤维素的提取率,同时尽量减少木质素的溶解。脱木质素处理是为了最大限度地提取木质素,并同时分离纤维素。对于有中段酶处理的工艺,可以在脱木质素处理段之前,获得更完全的半纤维素提取,而减少木质素的脱出。

[0030] 热水处理的工艺参数包括水相的 pH 值,温度和时间。这些从木质纤维素生物质溶于水相的半纤维素组分是一些不同链长的糖的结构单元,包括单体,低聚体和聚合物(即单糖,低聚糖和多糖类)。热水处理的工艺参数不仅决定了糖的回收率,而且也决定了它们的结构形式。

[0031] 热水处理涉及不同但相互补充的机理,包括溶解和水解。各机理对半纤维素提取的作用和贡献,很大程度上取决于所采用的工艺参数。热水处理段的工艺参数可以有很大的选择范围,这样可使本发明的工艺适用于如前面所述的各种木质纤维素生物质原料,以及可生产特定需求的糖或半纤维素单元。

[0032] 热水处理段的 pH 可以从 1 到 7,它可以通过加酸或碱来调节,可以是无机酸或者有机酸。无机酸包括任何不含有碳原子酸,如硫酸,硝酸,盐酸和磷酸。有机酸可包括任何含有一个或多个碳原子酸,诸如乙酸和羧酸类。碱包括,但不限于,碱金属的氢氧化物或碳

酸盐,如氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化钙和碳酸钠。

[0033] 热水处理也可以通过自动催化的方式完成。因为这一过程中含有自然产生的催化剂,所以没必要添加催化剂。例如,热水处理过程中,半纤维素上释放出来的乙酸,可催化它的水解和溶解反应。

[0034] 可以肯定,pH值对于回收的半纤维素的得率,组成与结构形式起重大的作用。例如,在pH值从1到4的范围内,酸水解是一个占主导地位的反应机理,即主产物是半纤维素的单糖。如果需要生产低聚糖的半纤维素产物时,热水处理最好是在微酸性的条件下进行,即pH值在5到7范围。

[0035] 在所用的木质纤维素类生物质中,有些原料具有自我缓冲能力,也有些木质纤维素类原料天然地呈微碱性。这些自然存在的特征会带来一些工艺上的优势,使得热水处理简单化和低成本,因为很小或者没有调节pH值的额外需要。

[0036] 半纤维素的糖链可以通过特定酶的作用来裂解。同上述的酸水解相似,酶引导的水解反应将糖单元从半纤维素链上逐渐剥离下来,而溶解到水相中。这些酶可以选择性地在半纤维素链上某个特定的部位进行反应,因此,可以产生特需糖链长度的半纤维素产物。

[0037] 因此,采用一组有协同作用的酶处理可以对热水处理起到补充作用。由于酶处理是选择性的,并在较温和的条件下进行,这可带来许多优点。首先,在热水处理段可采用较温和的工艺条件,只需要在这一段溶出水易溶的半纤维素及为下面的酶处理开辟通道。由于条件温和,无论是半纤维素的降解,还是木质素的溶出都可减少到最低。第二,在脱木质素阶段,可提取更多和更纯的木质素。第三,更多的酚酸可释放出并得到回收。加在一起,可以将生物质以更高的得率与纯度分离提取半纤维素,酚酸类物质,木质素和纤维素。

[0038] 木质纤维素生物质的热水处理温度最好是在100至220℃的范围内。温度控制的方式可以使用标准的加热和监测设备,如人们熟悉的电加热,汽蒸或微波加热。

[0039] 热水处理的时间包括升温时间和保温时间二部分,它是根据热水处理所用的生物质原料种类,温度以及其他因素而定。总的来说,要有充分的时间达到半纤维素的提取率至少要约50%(占原料中的总量),最好是达到约80%(占原料中的总量),而木质素的溶出量不要超过约10%(占原料中的总量)。

[0040] 热水处理的最佳时间范围是在约2分钟至4小时左右,温度和时间往往可以互换,作为一般规则,较高温度最好是与较短时间相结合,或者相反。

[0041] 在某些情况下,可以采用慢慢把热水处理物加热到所要的温度,然后,立即将它冷却(即热水处理在最高温度处没有保温期)。在别的情况下,为了使在生物质原料上取得预想的变化,需要将热水处理物在最高温度保温一段时间。

[0042] 热水处理的进行需要选择并将以上这些工艺参数进行适当的配合。举例来说,当采用较高温度时,半纤维素的提取要用弱酸性条件和较短的反应时间来配合。以上这些工艺参数适合范围的上限值的结合,即高温加长时间和强酸性条件,通常是不可取的。因为这样的条件下,将会出现木质纤维素原料中纤维素和木质素不必要降解的可能性。这种条件下,得到的半纤维素组分也会受到一定程度的降解破坏。当然,在适当值范围内的最高温度可用于近中性时的半纤维素水解,即不添加酸的反应条件。热水处理段可包括一个混合步骤,但这并不是本工艺的关键。任何合适的混合机械装置都可以使用,对于该技术领域的专业人士来说只是一种常识。

[0043] 酶处理涉及使用至少一种酶包括,但不限于,阿魏酸酯酶,木糖酶,阿拉伯糖酶和果胶酶。酶处理的 pH 值范围为 3 到 10,最好是在 4 至 6。温度范围可从 30 到 80°C,最好在 40 至 60°C。处理时间为约 2 小时至约 72 小时,最好是约 12 小时至约 48 小时。

[0044] 脱木质素处理可以是碱法或有机溶剂法或他们的组合。此脱木质素处理段要达到的目标是木质素的提取率至少要约 80% (占原料中的总量),最好是达到约 90% (占原料中的总量)。碱法脱木质素处理在碱溶液中进行,选定的工艺参数包括碱度,温度,时间,和液-固比。碱包括,但不限于,碱金属的氢氧化物或碳酸盐,如氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化钙和碳酸钠。

[0045] 碱法脱木质素处理温度可在 100 至 200°C 的范围内选择,但不要超过 220°C,温度更好是在约 120°C 至约 200°C 的范围内选择,最好在约 140°C 至约 180°C 的范围内选择。

[0046] 碱法脱木质素处理的时间可在约为 30 分钟至约 6 小时的范围内。

[0047] 有机溶剂法脱木质素处理可在有机溶剂与水的混合溶剂中进行,选择的工艺参数包括温度,时间, pH 值,溶剂-水的比例和液-固比。

[0048] 有机溶剂包括,但不限于,醇类,有机酸和酮类。醇类可选自甲醇,乙醇,丙醇,丁醇和乙二醇。有机酸可选甲酸和乙酸。酮类包括,但不限于,丙酮。

[0049] 有机溶剂-水的比例可在约 10% (以重量计) 至无水溶剂的范围。然而,它的更好范围是约 40% (按重量计算) 至约 60% (按重量计算)。

[0050] 有机溶剂法脱木质素处理温度可在 100 至 200°C 的范围内选择,但不要超过 220°C,温度更好是在约 120°C 至约 200°C 的范围内选择,最好在约 140°C 至约 180°C 的范围内选择。有机溶剂法脱木质素处理的时间可在约为 30 分钟至约 6 小时的范围内。

[0051] 该有机溶剂法脱木质素处理可在有催化剂的条件下进行。可用的催化剂包括无机和有机酸,如硫酸,盐酸和醋酸。碱也可以用来作为催化剂,如氢氧化钠。此外,中性碱土金属元素的盐类,如钠,镁,铝盐,也可用来作为催化剂。

[0052] 该有机溶剂法脱木质素处理也可以通过自动催化的方式完成。因为这一过程中含有自然产生的催化剂,如乙酸,所以没必要添加催化剂。

[0053] 图 1 表明了本发明的一个实施方式,其包括以多段的方式按次序分离,产生各液、固相产物。处理木质纤维素生物质的第一段是将它进行热水处理,其水溶液的 pH 值低于 7。温度约 100 至 220°C,时间约 2 至 240 分钟。调节 pH 值的酸可选自硫酸,硝酸,盐酸,磷酸和乙酸,调节 pH 值的碱可选自氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化钙,碳酸钠和碳酸氢钠。

[0054] 本发明的另一个实施方式是,最好是在热水处理前,对生物质原料进行预处理,即原料的机械分裂,如研磨,切割,压碎或粉碎。

[0055] 热水处理最好停止在大幅的木质素溶解开始前的一点上,这段处理是指定用来提取水易溶的半纤维素以及提高木质纤维素原料被随后的酶处理和脱木质素处理的容易程度。

[0056] 热水处理产生一个第一液相产物和一个第一固相产物,然后,采用液固分离方法将这二相产物分开,第一液相产物是由半纤维素和酚酸组成。

[0057] 本发明的一个更好的实施方式是,热水处理段在脱木质素处理段前,紧接着一段酶处理,这一中段处理对热水处理段起补充作用,通过选择性地切断半纤维素与木质素的联结,将生物质中剩余的半纤维素分离出来。此酶处理对生物质的种类是有针对性的,采用

的是一组有协同作用的酶,它们包括,但不限于阿魏酸酯酶,木糖酶,阿拉伯糖酶和果胶酶。酶处理产生一个富含半纤维素和酚酸的酶水解液和一个酶处理过的第一固相产物。然后,采用液固分离方法将这二相产物分开,这酶水解液与酶处理过的第一固相产物分离开来。

[0058] 这酶水解液与以上的第一液相产物汇合成一个结合的第一液相产物。接下来,采用液液分离方法将这结合的第一液相产物分离成富含半纤维素的级分和富含酚酸的级分。分离这两级分可以用任何常规的液液分离技术,这些技术包括,但不限于,有机溶剂萃取,膜分离,色谱及吸附。如图 1 所示,该半纤维素和酚酸类可根据需要采用现有的技术进一步加工。该工艺过程的第一固相产物或酶处理过的第一固相产物要进行脱木质素处理,碱是一种用来溶解生物质中木质素的常见化学品,这种脱木质素方法广泛用在纸浆和造纸工业。碱的来源可以是钠,钾,氨,钙的氢氧化物。

[0059] 另一种脱木质素方法是有机溶剂处理,所用的有机溶剂与水混合溶剂中的有机溶剂最好是一种低脂肪族醇或低脂肪族羧酸或一种酮。加入脱木质素处理段的有机溶剂可以回收并可再循环使用,其方法可以是任何该技术领域专业人士所熟悉的技术,例如闪蒸和蒸馏。

[0060] 该脱木质素处理段产生一个富含木质素的第二液相产物和一个富含纤维素的第二固相产物。木质素的特点是,它是一个疏水性聚合物而且其溶解度也是 pH 依赖性的。因此,第二液相内的木质素很容易被沉淀出来回收。对于碱法脱木素处理,可以将该液相的 pH 值降低(例如,通过加酸或二氧化碳气体)。对于有机溶剂法脱木质素,可以将该液相中的有机溶剂除去或者加水稀释。回收的木质素和纤维素可根据需要采用现有的技术作进一步加工。

[0061] 分离这些液相和固相产物可用任何该技术领域专业人士所熟悉的液固分离技术,例如那些在生物质和纤维加工所用的技术都可用于此分离目的,包括过滤和离心。

[0062] 该工艺过程可以间隙,连续或半连续的方式进行运作,这些运作方式广泛应用在生物质和纤维加工行业。

[0063] 以间隙操作为例,热水处理和脱木质素处理可以在同一个反应器或者是二个不同的反应器进行。生物质原料与足量的液体混合,即分别是热水处理的液体和脱木质素的碱溶液或有机溶剂与水混合溶剂。将该液固混合物保持在一定 pH 值,温度和所需的时间,完成后,进行液固相分离,以回收半纤维素,酚酸,木质素和纤维素。

[0064] 如果是连续式操作,热水处理和脱木质素处理可以在有两个反应区的一个单一反应器或在二个单独的反应器内进行。生物质原料是以一个方向加入反应器,而同时,液体流动是以相反方向,这种逆流操作模式对该技术领域的专业人士来说是众所周知的技术。

[0065] 在半连续操作时,先将生物质原料装在柱式反应器内,并加热。在第一处理段,热水处理的液体先经预热,用泵加入反应器内,该热水处理的液体与生物质原料进行一定时间的接触,产生一个富含半纤维素的液流。在第二处理段,脱木质素的碱液或有机溶剂与水混合溶剂经预热,加入反应器内,产生一个富含木质素的液流。该富含半纤维素和木质素的液流分别得到回收,反应器内的固体残留物,即纤维素组分。

[0066] 无论是哪一种操作方式,选择性的中段酶处理最好在一个单独的反应器内进行。任何适合用于酶水解和处理的设备都可以使用,对于该技术领域的专业人士来说只是一种常识。

[0067] 根据本发明提供的工艺方法,首先将半纤维素从木质纤维素生物质中分离出来,然后,进行脱木质素处理来提取木质素和纤维素。这样一种工艺设计有效地保护了半纤维素的化学结构,与木质素和纤维素相比,半纤维素更容易受到化学降解破坏。此外,也正是由于这样的设计,使得半纤维素没有经历整个工艺过程中的所有化学处理,因此,最大限度地减少它的降解和不必要的副产品产生。本发明提供的工艺方法可以间隙操作或连续操作或半连续操作,生产出的产物可用来深加工成一系列高附加值的产品。由于半纤维素较木质素和纤维素更容易受到化学降解破坏,本工艺在第一段将半纤维素组分从木质纤维素生物质中分离出来,半纤维素组分以液相产物回收,在脱木质素处理段前与固相分开。因此,半纤维素没有经历整个工艺过程中的所有化学处理,最大限度地减少它的降解和不必要的副产品产生。本工艺方法生产的产品,即半纤维素,酚酸类物质,木质素和纤维素,可广泛用作生产各种燃料,化工,材料和能源的工业原料。

附图说明

[0068] 图 1 是本发明一个实施方式的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0069] 为了便于理解和认识本发明,现对它的某些首选的实施方式进行描述。人们将会理解,这里仅仅是对优选的实施方式进行的描述。本发明相关领域的专业人士可能会对这些实施方式进行修改和进一步利用,但是所有这些修改和利用都将是属于本发明的一部分。

[0070] 实施例 1

[0071] 80 克(绝干量)风干粉碎的玉米秆原料装入一个不锈钢压力反应器(容量为 1 升),加入 800 毫升的去离子水。开始搅拌与加热,用预先设置好的加热速度,在 30 分钟内将反应器从室温升至 180 摄氏度,并在 180 摄氏度保温 30 分钟,然后用反应器内蛇管冷却装置,将反应器的温度迅速降到 50 摄氏度左右,打开反应器,将反应物转移至一个漏斗内进行液固分离,并用热水洗涤纤维固形物数次。回收所有的滤液和纤维固形物,记录各自的总量并取样做化学成份分析。

[0072] 取 50 克(绝干量)以上得到的纤维固形物装入相同的反应器内,加入 500 毫升的氢氧化铵溶液(15%浓度,以 NH_3 重量计),按同样的方式加热至 170 摄氏度,并在 170 摄氏度保温 60 分钟。反应结束后,纤维残留物先用稀氢氧化钠溶液洗涤一次,然后用热水洗涤数次,得到的产品称量和做化学成份分析。

[0073] 第一段滤液中溶解的半纤维素糖(木聚糖和阿拉伯聚糖)是原料中总量的 83%,第二段处理溶出的木质素是原料中总量的 81%,第二段处理后的纤维残留物进行酶水解,葡萄糖的转化率为 95%。

[0074] 实施例 2

[0075] 反应装置与操作方法与实例 1 相同。

[0076] 原料是麦秸杆

[0077] 第一段处理:与实例 1 相同

[0078] 第二段处理:是用 50%乙醇水溶液加 1%硫酸(以原料的重量计),170 摄氏度保

温时间为 30 分钟。

[0079] 第一段水解液中溶解的半纤维素是原料中总量的约 70%。

[0080] 第二段处理液中回收的木质素占原料中总量的约 75%。

[0081] 第二段处理得到的纤维残留物,酶水解成葡萄糖的转化率为 96%

[0082] 实施例 3

[0083] 反应装置与操作方法与实例 1 相同。

[0084] 原料是麦秸秆。

[0085] 第一段处理 :0.5N 硫酸水溶液,100 摄氏度,60 分钟。

[0086] 第二段处理 :75%乙醇水溶液 (1N 硫酸浓度),120 摄氏度,90 分钟。

[0087] 第一段处理得到 72%半纤维素。

[0088] 第二段处理得到 69%木质素和 97%的纤维素。

[0089] 实施例 4

[0090] 由两个螺旋反应器串联组合的连续反应装置,生产能力是每日 100 公斤原料处理量。本试验的原料是麦秸秆。

[0091] 第一段处理 (即热水处理)是在一个双螺旋的反应器内进行,水与麦秸秆原料的比例是 6:1 (重量),水和麦秸秆原料在反应器内是逆向流动,反应温度为 195 摄氏度,固相在反应器内停留的时间为 5 分钟。该段处理回收的液相产物中半纤维素占原总量的 62%。

[0092] 第二段处理 (即脱木质素处理)是在一个单螺旋的反应器内进行,碱液与固相的比例是 6:1 (重量),液固在反应器内是同向流动,氢氧化钠用量是 10% (以绝干麦秸秆重量计),反应温度是 195 摄氏度,固相在反应器内的停留时间为 15 分钟。该段处理的木质素回收率 (液相产物) 为 80%以上,纤维素 (固相产物) 的回收率超过 86%。

[0093] 实施例 5

[0094] 半连续式反应装置,原料是杨木。

[0095] 反应器容量为 100 毫升,内装 10 克 (绝干量) 的杨木片,处理液先预热,用泵注入反应器内,从反应器流出的液体经热交换器冷却后回收。

[0096] 第一段是热水提取,温度为 180 摄氏度,时间为 30 分钟。随后,转换用第二段处理液 (60%乙醇水溶液,1.25%硫酸),温度为 170 摄氏度,时间为 120 分钟。

[0097] 第一段提取出的半纤维素产率是 90%,第二段木质素的提取率是 85%。经过两段处理后,纤维素残留物经酶水解,其葡萄糖的回收率是 86%。

[0098] 实施例 6

[0099] 反应装置与实例 5 相同,原料是亚麻杆。

[0100] 第一段热水处理温度为 150 摄氏度,时间为 15 分钟。该段溶出的半纤维素占原总量的 50%。中段酶处理的条件:阿魏酸酯酶用量为 20 酶单位/克原料,木糖酶用量为 4 酶单位/克原料,温度为 50 摄氏度,pH5,时间为 18 小时。

[0101] 该段溶出 80%阿魏酸和 40%的半纤维素 (占原总量)。

[0102] 第二段处理 (即脱木质素) 与实例 5 相同。木质素的提取率和纤维素的提取率都超过 90%。

[0103] 本文中所用定义的说明:

[0104] 本文中的术语“间隙操作”是指一个工艺过程,它的生物质是在反应开始前装入一

个容器内,而只是在结束时移走,在整个过程中,与周围环境没有任何物质的交换。

[0105] 本文中的术语“连续操作”是指一个工艺过程,它的生物质在整个过程中流入和流出。

[0106] 本文中的术语“催化剂”是指一种化学物质,它的加入量与生物质原料相比很少,其作用是改变或者提高该生物质的化学反应速度,而自身在过程中并不被消耗。

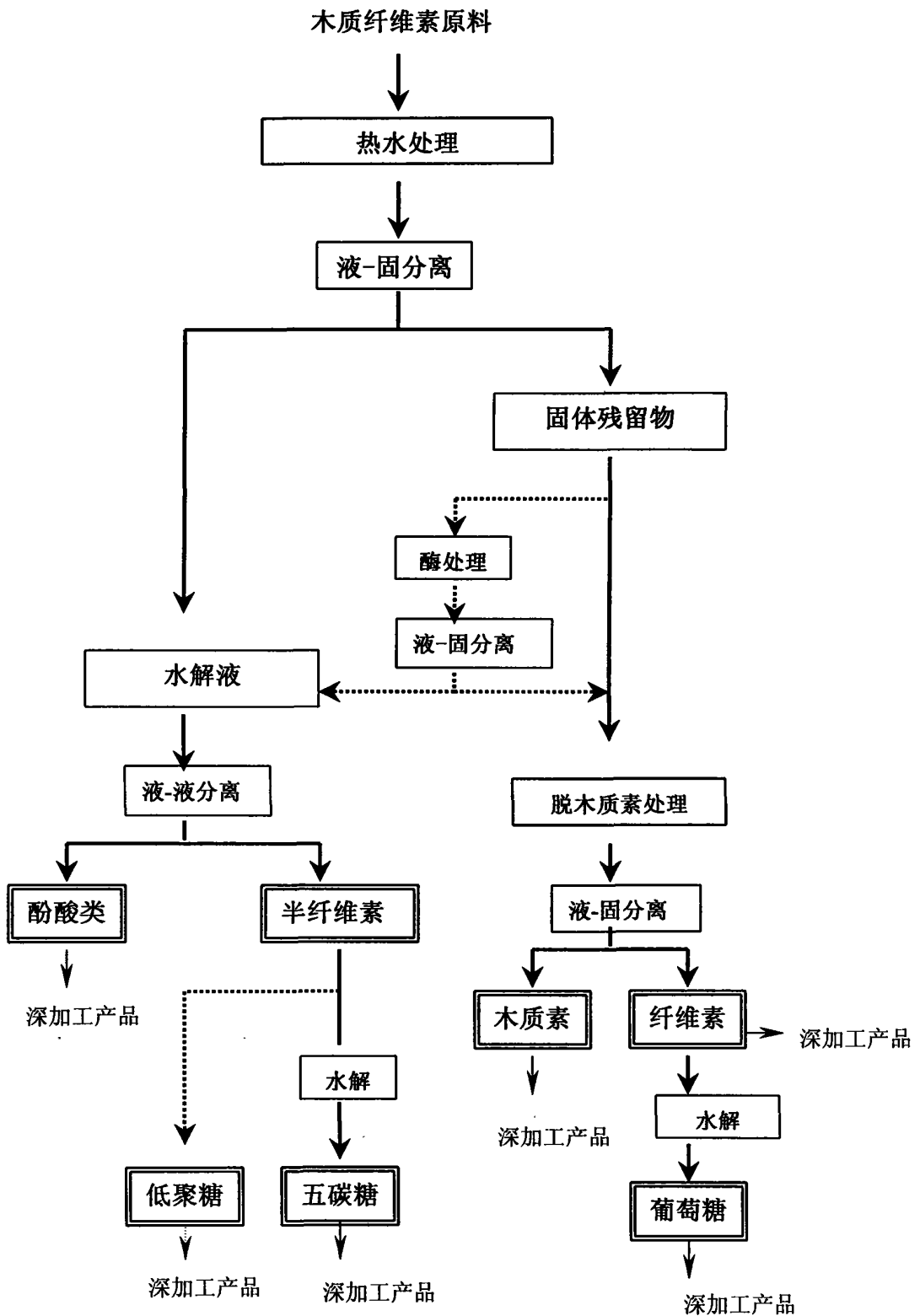


图 1