

利用纤维素作物生产乙醇预处理技术

雪金勇¹, 马晓建¹, 李肖斌¹, 贾现伟²

(1. 郑州大学化工学院, 河南郑州 450001; 2. 河南龙宇煤化工有限公司, 河南永城 476600)

摘要: 纤维素作物中的纤维素、半纤维素、木质素紧密结合在一起, 经预处理后可以水解半纤维素和纤维素, 并破坏木质素, 增大物质与酵母的接触面积, 从而增大乙醇产量。总结了目前较有成效的预处理技术, 并对其进行了比较, 指出了未来发展的方向。

关键词: 纤维素作物, 预处理, 水解, 乙醇, 发展方向

Pretreatment technology of ethanol production utilizing lignocellulosic crop

XUE Jin-yong¹, MA Xiao-jian¹, LI Xiao-bin¹, JIA Xian-wei²

(1. Department of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;

2. Henan Longyu Coal Chemical Ltd., Yongcheng 476600, China)

Abstract: Cellulose hemicellulose and lignin combine together in lignocellulosic crop, hydrolysis of hemicellulose and cellulose, disruption of lignin, enhancement of contact surface area can be obtained through pretreatment, thus the yield of ethanol is enlarged. The effective pretreatment technology were summarized and compared with each other, it's future developing way was pointed.

Key words: lignocellulosic crop; pretreatment; hydrolysis; ethanol; developing way

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2008)08-0310-03

石油价格的不断上涨和日益严峻的环境状况迫使人们寻求可再生能源。据世界能源组织估计: 2070年, 可再生能源所提供的能源量将占世界总能源量的60%, 乙醇就是其中一种重要的可再生资源。在无水乙醇中加入变性剂就制得燃料乙醇。将质量分数少于10%的燃料乙醇添加到车用汽油中可以显著提高汽油的辛烷值、燃烧值, 并可以大量减少有害气体的排放量, 而发动机无需任何改变^[1,2]。根据国家的“十一五”规划: 2010年我国燃料乙醇产量达到522(万t/年)左右, 除了已经批准的四家企业利用粮食生产的122(万t/年)燃料乙醇外, 新增的400多万t将全部用非粮原料来生产。这个政策导向掀起了以非粮原料生产乙醇的研究热潮。甘蔗渣、甘薯、木薯、秸秆、甜高粱等纤维素作物都具备作为生产燃料乙醇的潜力。我国纤维素作物资源非常丰富, 包括: 甘蔗渣、玉米秸秆、小麦秸秆和林场废木材, 预计每年产量有7亿t左右^[3]。这些原料主要包括3种成分: 纤维素(35%~40%)、半纤维素(38%~40%)和木质素(12%~18%)。这三种物质在植物秸秆中镶嵌在一起, 而且木质素的主要作用是和其它成分一起阻止微生物的侵袭, 这对利用纤维素和半纤维素发酵生产乙醇是不利的, 所以利用纤维素作物生产乙醇的第一步就是对作物进行预处理, 破坏木质素, 水

解半纤维素, 使组织更疏松, 以增大酶和纤维素的接触面积, 加快纤维素水解速度, 提高纤维素对糖的转化率。目前预处理的方法有: 机械法、蒸汽喷爆处理、稀酸处理、碱法以及生物法。

1 机械法

通过切削、磨、碾等方法可以破坏木质素、疏松原料、减少纤维素结晶^[5]。振动球磨碾磨法比一般的碾磨法更能有效的减少纤维素的结晶和改善生物质的可消化性^[6]。但是利用机械方法减小原材料的尺寸需要较多的能量, 在增大纤维素表面面积上效果不明显^[7]。这种方法只作为对作物的初级处理, 用来减小作物的尺寸。

2 蒸汽喷爆处理

作物在高温高压的蒸汽中加热, 蒸汽渗透进作物中, 在作物中产生的有机酸对半纤维素进行水解, 经过一定的时间后, 反应容器的阀门突然打开, 对作物进行喷爆。蒸汽喷爆处理过程中有三个重要因素: 作物尺寸、时间和温度。作物的尺寸越小越有利于蒸汽的渗透, 对处理有利; 而时间和温度是两个相反变化的量, 如果温度高, 为了避免作物外层的组织被过度蒸煮需要缩短时间; 如果温度低, 为了使蒸汽充分渗透需要增加时间^[8]; 另外, 作物的干燥程度对处理的影响也很重要: 如果作物比较湿, 蒸汽就不容易渗透, 初步水解将变得很慢^[9]。Donaldson用电子显微镜观察经蒸汽喷爆处理过的作物, 发现其中的半纤维素、木质素和纤维素被很好的分开, 从而使作

收稿日期: 2007-12-27

作者简介: 雪金勇(1982-), 男, 硕士, 主要从事无水乙醇脱水研究。

物呈现多孔性,有利于下一步的水解^[10]。但是破坏木质素的过程中产生了对酵母有抑制作用的物质。鉴于此,预处理过的作物需经水洗除去有害物质^[11]。Groups 在蒸汽喷爆过程中加入二氧化碳,发现作物的可降解性得到了提升,此后的研究发现,加入二氧化硫或者稀的硫酸来降低作物预处理液的 pH (2~3) (未加酸的预处理液 pH 范围为 3~4) 均能提升作物的可降解性^[12]。蒸汽喷爆的优点在于提高了作物的降解性、低耗能、低污染;局限性在于破坏了木质素糖类聚合物,产生对发酵微生物有害的物质。Cristo 用此方法对橄榄树枝进行了实验,经 240℃ 的饱和蒸汽加水喷爆处理,最高酒精产量可以达到 7.2g 酒精/100g 原料。理想状态下经 230℃ 的饱和蒸汽加体积分数 1% 的稀硫酸处理后,最高酒精产量可以达到 15.9g 酒精/100g 原料,并发现在较高温下 220~240℃ 时稀硫酸浓度的增高有利于葡萄糖的生成^[13]。W.E.KAAR 用蒸汽喷爆法在 188~243℃, 反应时间在 0.4~44min 的范围内对甘蔗渣进行了处理,其中单糖的乙醇转化率可达到 67%^[14]。Karin 对玉米秸秆进行了实验,发现干物质质量分数为 10% 的混合物料在 210℃ 的蒸汽中蒸煮 5min,并利用 SO₂ 作催化剂,最终能发酵成为乙醇的糖类的乙醇转化率可以达到 74%^[15]。

3 稀酸处理

这种方法首先把物料粉碎成碎末状,然后和质量分数为 1% 的稀酸混合成浓度为 10% (w/w) 左右的溶液,连续加入一个密闭的容器中,用蒸汽加热到 180~220℃,压力为 3.45~4.14MPa,然后闪蒸并冷却到室温^[16]。这种方法可以有效的分解半纤维素,而且不需要对作物进行缩小尺寸处理。与其他方法相比这种方法更能有效的把木聚糖转化成能发酵成酒精的木糖,从而提高乙醇产率。Badal 用稀酸处理法对小麦秸秆处理后每克秸秆就可以得到 0.24g 酒精;Torfet 研究了稀酸处理的草本作物,在 160℃ 下用体积分数为 0.5% 的稀硫酸处理 1h,92% 的木聚糖得到降解^[17]。Ye Sun 发现增加酸的浓度可以提高黑麦秸秆葡萄糖的产率^[18],然而用酸处理作物产生对发酵有毒害作用的糠醛和其它有机酸,设备要耐腐蚀,还需把酸分离出来。目前消除有毒害作用物质的研究取得了进展^[19]。

4 碱法

碱处理可以使木聚糖和其它组分间的链接键皂化,对作物产生溶胀作用,增加作物内部表面积,破坏木质素,减少纤维素结晶的程度。这提高了作物的可发酵性,然而所用的处理剂难以回收利用,增加成本,而且污染环境^[20]。在此基础上提出了氨水喷爆处理法:将氨水和作物按大概 1:1 的比例加入到容器中,在 2.7MPa 左右的压力下处理一段时间 (10min),然后迅速降低压力并收集所有处理物。氨水对纤维产生溶胀作用,并对葡萄糖醛交叉链进行氨解,从而提高作物的可发酵性^[21]。氨水喷爆处理可以广泛的运用于多种草本作物,能有效的增加糖化率,但是相对于蒸汽喷爆法,这种方法不能有效的

去除半纤维素,而且对木质素含量高的作物处理效果不明显^[22,23]。氨水处理对作物尺寸的要求不高,不产生对发酵生物有害的物质,因此可以省去水洗步骤^[24]。然而考虑到降低成本和环保目的,需要对氨水进行回收,增加了生产成本。

5 生物法

自然界中有很多细菌、霉菌和放线菌及动物都可以产生水解木质纤维素原料的纤维素酶。但要把纤维素应用于纤维质原料的水解,降低成本才是关键。针对这个问题,人们的研究目前主要集中在寻找高效产酶的微生物方面。就应用而言纤维素的研究都集中在真菌上。这些真菌有木霉属和曲霉属的一些和白绢菌属及白腐真菌。世界纤维素市场上 20% 的纤维素酶来自于木霉属和曲霉属。而白腐真菌是最有应用前途的,这种菌产生木质素和纤维素降解酶,能有效的降解木质素和纤维素^[25]。杭怡琼等研究了侧耳真菌对稻草秸秆的降解能力,结果表明,白腐菌对木质素的降解率平均可达 37.76%^[26]。潘亚杰等对白腐菌对玉米秸秆降解能力进行了研究,木质纤维素的降解率可达 55%~65%^[27]。过氧化氢能有效的促进酶对木质素的降解^[26]。在用生物对作物进行处理时加入过氧化氢可以提高酶的降解能力。生物预处理的优点在于耗能少,仅在对作物进行粉碎时需加入部分能量,所需反应条件温和。不利的地方在于水解速度很慢,预处理得到的低聚糖需要进行进一步水解,而且当预处理所得到的物料冷却时,低聚糖会沉淀下来,也会依附在纤维素上,对发酵产生阻碍作用^[27]。

6 结论

用含有纤维素的农作物和林作物来生产乙醇首先要使木质素、半纤维素和纤维素分开,使作物成分蓬松,尽可能多的使三种物质转化为相应的糖类,增大作物和发酵酶的接触面积,从而提高作物的乙醇转化率。从以上各种方法中可以看出,单纯的酸预处理可以有效分解半纤维素,但是对设备要求高,产生对发酵有毒害作用的物质;碱法可以有效的去除木质素,然而回收再利用的成本较高。把这两种方法分别与喷爆技术结合起来则都能得到比较理想的结果。在美国进行的实验表明:利用不同的方法对作物进行处理,在理论上最终得到的糖的数量差别不大^[28]。现在最接近实用的方法是酸性条件下的蒸汽喷爆处理方法,此法得到的糖类数量达到理论上的 90%^[29]。生物预处理方法虽然需要的条件温和,但是处理能力太低,仅仅停留在实验室阶段。在对纤维素作物的预处理技术上已经取得了很大的进步,但是仍然不清楚水解的物理和化学机理,而且所做的工作也只是限于少数作物,由于作物的多样性和成分的复杂性,仍需要扩大研究领域。

参考文献:

- [1] 龚满英. 中油股份公司炼油技术交流会文集[C]. 北京: 石化工业出版社, 2002.
- [2] Wladyslaw Kaminski, Joanna Marszalek, Agnieszka

- Ciolkowska. Renewable energy source—Dehydrated ethanol [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 3(17): 1~8.
- [3] 杜风光, 史吉平, 张龙. 纤维质生产燃料乙醇产业化研究进展[J]. 中国麻业科学, 2007, 29(2): 72~73.
- [4] Beeharry R P. Extended sugarcane biomass utilization for exportable electricity production in Mauritius [J]. Biomass and Bioenergy, 1996, 11(6): 441~449.
- [5] Sun Y, Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic material for ethanol production: a review [J]. Bioresour Technol, 2002, 83: 1~11.
- [6] Millet MA, Baker AJ, Scatter LD. Physical and chemical pretreatment for enhancing cellulose saccharification [J]. Biotechnol Bioeng Symp, 1976, 6: 125~153.
- [7] Sheldon J B Duff, William D Murrayh. Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol A review [J]. Bioresource Technology, 1996, 55: 1~33.
- [8] Saddler JN, Ramos LP, Breuil C. Steam pretreatment of lignocellulosic residues. In Bioconversion of Forest and Agricultural Residues [C]. Oxford, UK, 1982. 73~92.
- [9] Wright J D. Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis [J]. Chem Engng Prog, 1988, 8: 62~74.
- [10] Donaldson L A, Wong K K Y, Mackie K L. Ultra-structure of steam-exploded wood [J]. Wood Sci Technol, 1988, 22: 103~114.
- [11] McMillan JD. Pretreatment of lignocelluloses biomass Conversion of hemicellulose hydrolyzates to ethanol [C]. Washington: American Chemical Society Symposium, 1994. 292~324.
- [12] Grous W R, Converse A O, Grethlein H E. Effect of steam explosion pretreatment on pore size and enzymatic hydrolysis of poplar [J]. Enzyme Microb Technol, 1986, 8: 274~280.
- [13] Cristo' bal Cara a, Encarnacio' n Ruiz a, Mercedes Ballesteros b, Paloma Manzanares b, Ma Jose' Negro b, Eulogio Castro a. Production of fuel ethanol from steam - explosion pretreated olive tree pruning [J]. Fuel, 2007, 5(8): 1~9.
- [14] Kaar W E, Gutierrez C V, Kinoshita C M. Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol [J]. Biomass and Bioenergy, 1998, 14(3): 277~287.
- [15] Karin O hgren, Andreas Rudolf. Fuel ethanol production from steam-pretreated corn stover using SSF at higher dry matter content [J]. Biomass and Bioenergy, 2006, 30: 863~869.
- [16] Grethlein H E, Converse A O. Common aspects of acid prehydrolysis and steam explosion for pretreating wood [J]. Biores Technol, 1991, 36: 77~82.
- [17] Torget R, Werden P, Himmel M, Grohmann K. Dilute acid pretreatment of short rotation woody and herbaceous crops [J]. Appl Biochem Biotechnol, 1990, 24(25): 115~126.
- [18] Ye Sun, Jay J Cheng. Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production [J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 1599~1606.
- [19] Tengborg C. Reduced inhibition of enzymatic hydrolysis of steam pretreated softwood [J]. Enzyme Microb Technol, 2001, 28: 835~844.
- [20] Hsu TA. Pretreatment of biomass In: Wyman CE, editor. Handbook on bioethanol production and utilization [K]. Applied Energy Technology Series. Washington, DC: Taylor & Francis, 1996: 86~91.
- [21] Lin K W, Ladisch M R, Schaefer D. Review on effect of pretreatment on digestibility of cellulosic materials [J]. AIChE Symposium Series, 1981, 77: 102~106.
- [22] Reshamwala S, Shawky BT, Dale BE. Ethanol production from enzymatic hydrolysis of AFEX-treated coastal Bermuda grass and switchgrass [J]. Appl Biochem Biotechnol, 1995, 51(52): 43~55.
- [23] Vlasenko EY, Ding H, Labavitch JM, Shoemaker SP. Enzymatic hydrolysis of pretreated rice straw [J]. Bioresour Technol, 1997, 59: 109~119.
- [24] Holtzapple MT, Jun JH, Ashok G, Patibandla SL, Dale BE. Ammonia fiber explosion (AFEX) pretreatment of lignocellulosic wastes [C]. Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers National Meeting, 1990, 4: 158~172.
- [25] 杨涛, 马美湖. 纤维素类物质生产酒精的研究进展 [J]. 中国酿造, 2006(8): 11~15.
- [26] 杭怡琼, 薛惠琴, 郁怀丹, 陈谊. 白腐真菌对稻草秸秆的降解及其有关酶活性的变化 [J]. 菌物系统, 2001, 20(3): 403~407.
- [27] 潘亚杰, 张雷, 郭军, 张大雷. 农作物秸秆生物法降解的研究 [J]. 可再生能源, 2005(3): 33~35.
- [28] Prasad S, Anoop Singh, Joshi H. C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues Resources, Conservation and Recycling [J]. fuel, 2007, 50: 1~39.
- [29] Nagle NJ, Elander RT, Newman MM, Rohrback BT, Ruiz RO, Torget RW. Efficacy of a hot washing process for retreatment yellow poplar to enhance bioethanol production [J]. Biotechnol Prog, 2002, 18: 734~738.
- [30] Wyman C E. Coordinated development of leading biomass retreatment technologies [J]. Bioresour Technol, 2005, 96: 1959~1966.
- [31] B. Hahn-Hagerdal, M Galbe, M F Gorwa-Grauslund. Bio-ethanol—the fuel of tomorrow from the residues of today Rends in Biotechnology [J]. Trends in biotechnology, 2006, 24(12): 549~556.