

用木质纤维原料生产乙醇的预处理工艺*

罗鹏,刘忠

(天津科技大学材料学院,天津 300222)

摘要: 预处理是利用木质生物资源生产乙醇的一个重要环节,纤维细胞的空隙度、纤维本身的结晶度、预处理温度、反应时间、pH值、纤维质原料的浓度对预处理产生影响,目前的预处理技术对木质生物资源的3种主要组分分离不完全且纤维素降解程度较高。今后对预处理的研究方向:有效分离出活性纤维,同时使半纤维素免遭破坏并充分利用,尽量减少对纤维素酶起抑制作用的降解产物的形成,减少能量消耗,降低成本,生产出高附加值的木素产品。

关键词: 木质纤维原料;乙醇;预处理

中图分类号:TS262.2;TS261.4 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2005)08-0042-06

Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Producing Ethanol

LUO Peng and LIU Zhong

(Materials College of Tianjin Science & Technology University, Tianjin 300222, China)

Abstract: Pretreatment, as an important procedure in the use of lignocellulose biomass to produce ethanol, is influenced mainly by some factors including porosity of fiber cells, fiber crystallinity, pretreatment temperature, reaction time, pH value, concentration of lignocellulose biomass. Currently, the incomplete separation of three main compositions of lignocellulose biomass in pretreatment and the cellulose degradation became the inevitable technical problems. The research on pretreatment in the future should cover the following aspects: effective separation of active fibers with full use of and no damage on hemicellulose, reduce of the formation of degradation products as possible which could inhibit cellulase, reduce of energy consumption and production cost as possible, and production of lignin products with high affiliated values. (Tran. by YUE Yang)

Key words: lignocellulose biomass; ethanol; pretreatment

作为世界经济支柱的石油资源在数十年左右将会枯竭,因此,石油替代品的开发研究迫在眉睫。目前有很多国家在研究以木质生物资源为原料用生物转化法制备燃料乙醇,以替代或部分替代储量有限的石油。

木质生物资源的主要成分是纤维素、半纤维素和木素。其中,纤维素、半纤维素是可发酵糖的来源,含量占66%~75%(纤维质原料的绝干重量)^[1]。由己糖通过酿酒酵母发酵生成乙醇是很成熟的工艺,当采用纤维素酶水解木质生物资源制造乙醇时,纤维素酶必须接触吸附到纤维素底物上才能使反应进行,因此,纤维素对纤维素酶的可达性是决定水解速度的关键因素。木素的存在阻碍了纤维素对酶的可达性^[1],并且,纤维素的结晶区、木质生物资源的表面状态、木质生物资源的多组分结构、木素对纤维素的保护作用以及纤维素被半纤维素覆

盖等结构与化学成分的因素致使木质生物资源难以水解。木质生物资源随着种类的不同,结构与化学成分存在差异,对酶的可达性也有所差异。总的来讲,未经预处理的天然状态的木质生物资源的酶解率小于20%^[1]。因此,必须对原料进行预处理,将纤维素、半纤维素和木素进行分离,打破纤维素的结晶结构,提高纤维素对酶的可达性,使纤维素酶渗透进纤维素,从而有效地酶解纤维素^[2]。

木质生物资源的预处理方法大致可分为物理方法、化学方法或上述方法的综合。

1 物理方法

物理方法预处理包括机械粉碎法和液态热水法。

1.1 机械粉碎法

* 基金项目:天津市科委科技攻关项目资助。

收稿日期:2005-04-22

作者简介:罗鹏(1966-),男,在读博士,讲师,主要从事纤维材料的教学与科研工作。

机械粉碎法主要是利用削片和粉碎等机械手段将物料处理成细小颗粒,削片的颗粒大小为 10~30 mm,粉碎的颗粒大小为 0.2~2 mm,从而提高物料的比表面积,减少纤维素的结晶区^[3],使催化剂、酶、蒸汽轻易而快速地传输到纤维内部,使得酶在水解过程中将碳水化合物转化为低聚糖。由于机械粉碎法没有将对酶可及性造成阻碍的木素及半纤维素从纤维中分离,所以水解速度及糖化率不高。与其他预处理技术相比,机械粉碎法能耗大,成本高,近年来研究得不多。

1.2 液态热水法

液态热水法是指将物料置于高压状态的热水中,温度为 200~230 ℃,处理物料 2~15 min,使物料的 40%~60%溶解,可除去 4%~22%的纤维素,35%~60%的木素以及所有的半纤维素^[2,4]。用酸水解生成的糖液,可使以单糖形式存在的半纤维素的回收率高于 90%^[1],并且,可使活性纤维转化率高达 90%,但只能在较低固体含量(≤20%)下对物料进行处理,因此能耗较大,生产效率较低^[2]。

液态热水法预处理破坏了半纤维素的氧-乙酰基、糠醛酸取代物,生成了乙酸及其他有机酸。而这些有机酸的形成对液态热水法预处理过程既有利又有弊。乙酸等有机酸的形成有助于打破木质纤维原料细胞壁的醚键连接,对低聚糖的形成及去除起到了催化作用。在酸的催化作用下,多糖,特别是半纤维素,可能进一步水解生成单糖,而单糖会发生部分降解生成醛,从而降低了半纤维素的回收率^[2]。Laser 等(2002)发现,当液态热水的 pH 值从 3.7 降到 3.3 时,木糖的回收率从 83%降到 66%。并且,固体含量影响半纤维素的回收率,随着固体含量的增加,液态热水的 pH 值相应下降,导致木糖的回收率显著下降^[2]。多糖降解生成的醛,特别是由戊糖产生的糠醛和己糖形成的 5-羟甲基糠醛,对微生物发酵起抑制作用^[5]。因此,需要使用氢氧化钾控制 pH 值,阻止液态热水的 pH 值降到 4 以下,以控制在预处理过程中多糖发生的降解反应。通过在预处理过程中加入碱,把水的 pH 值控制在 5~7 之间,可以把水解产生的单糖减少到最低限度^[6]。

热水的温度对预处理效果产生显著影响,随着热水温度的提高,半纤维素的溶解程度相应增加,并且增加幅度相当显著^[2]。这是由于温度显著影响液态热水的介电常数,使水的介电常数反常得高,以至纯净水的 pH 值在 200 ℃时接近 5。在高温作用下,水起到了酸的作用^[6],能使离子型物质分解,使半纤维素全部溶解^[1]。预处理时间同样为 2 min,蔗渣的热水预处理温度从 200 ℃上升到 220 ℃,木糖的溶解程度从 34%提高到 88%,糖化率从 43%提高到 61%^[2]。当在 220 ℃的温度下,把阔叶

材和农作物剩余物用液态热水法处理 2 min,67%的木素也能被溶解掉。针叶材的木素不容易被溶解,原因还不清楚^[1]。

预处理时间对液态热水法预处理效果的影响非常显著,随着预处理时间的延长,半纤维素的溶解程度相应增加,且增加幅度相当显著。在 200 ℃下,当把甘蔗渣的预处理时间从 2 min 增加到 10 min,则木糖的溶解程度从 34%提高到 84%,糖化率从 43%提高到 84%^[2]。

由于液态热水法不使用酸,所以不需使用化学药品进行缓冲与中和处理,降低了成本,对环境无污染。在热水中蒸煮时,物料颗粒会发生破裂,不需对物料进行降低颗粒大小的粉碎处理^[7],能耗较少,半纤维素的水解率与回收率高,并且,水解产物中中性残余物数量少^[2]。

2 化学方法

化学方法主要是指以酸、碱、有机溶剂作为物料的预处理剂,破坏纤维素的结晶结构,打破木素与纤维素的连接,同时,使半纤维素溶解。

2.1 酸法

酸法预处理可用硫酸、硝酸、盐酸、磷酸。其中,效果最好、应用最广泛的是稀硫酸^[2]。

稀硫酸法是以木质纤维原料生产乙醇的传统方法,自 1898 年就已实现工业化了,工艺已经很成熟。典型的稀硫酸法预处理是在较温和的条件下进行,将木质纤维原料粉碎成粒径 1 mm 左右的颗粒,向物料颗粒中加入浓度为 0.7%的稀硫酸,使酸与物料颗粒混合均匀,然后把混合物加热到 190 ℃,加热方式可通过容器壁间接加热或向容器里注入蒸汽直接加热,保温时间从几秒钟到几分钟,使半纤维素水解生成五碳糖(主要是木糖)。若反应持续进行,生成的单糖将会发生降解,生成糠醛。单糖降解不仅降低了糖的得率,并且糠醛和其他副产物还会对后续的发酵过程产生抑制作用。

稀硫酸法预处理木质纤维原料,不仅使半纤维素水解,同时破坏纤维素的结晶结构,使原料结构疏松,从而提高了纤维素的可发酵性^[8]。而且,半纤维素糖的得率较高,达到 75%~90%^[3]。大多数木质生物资源适合以稀硫酸法来处理,特别是玉米芯和玉米秸秆,适合使半纤维素水解来进行预处理^[9]。

稀硫酸法的缺点是,对反应器的耐腐蚀性要求高。完成纤维素的预处理后,需要用石灰进行中和处理,将酸液的 pH 值调到中性,以便于后续酶法水解或发酵^[1]。并且,要求物料进行粉碎,粉碎处理的能耗占总能耗的 33%^[10],因此,成本高于蒸汽爆破法和氨纤维爆破法。

浓酸水解法适应性强,可处理多种物料,糖化率高达 90%,糖液浓度高。反应速度较快,10~12 h 即可完

成,降解产物极少^[11]。由于浓酸水解法需使用大量的浓硫酸,而浓硫酸成本高,为降低浓硫酸的成本,需对酸液和糖液分离,回收浓硫酸,重复再用。1948年问世的膜分离技术可使浓硫酸的回收率达80%,但设备投资大,能耗高,膜易被有机物污染。目前,连续式离子交换技术可使浓硫酸的回收率达97%,但损失了2%的糖液,并且所需的回收设备成本比稀硫酸法高^[11]。浓硫酸对反应器的腐蚀严重,要求反应器具有高耐腐蚀性(通常采取加衬耐酸的高分子材料或陶瓷材料),难以进行工业化推广,所以近年来研究得不多。硝酸对反应器的耐腐蚀性的要求比硫酸低,但是,硝酸本身成本高,两者相抵,仍然不见优势。

2.2 碱法

碱法预处理工艺非常类似硫酸盐制浆工艺,是通过破坏连接木质生物资源的木素和碳水化合物之间的化学键,破坏木素结构,进而除去木素来实现的,从而显著提高了剩余的半纤维素和纤维素的反应活性,使纤维素的表面积增加,结晶度和聚合度下降。并且,碱法预处理还除去了半纤维素的乙酰基和糠醛酸取代物等抑制性产物,因而提高了半纤维素和纤维素的酶可及性^[12]。

碱法预处理效果主要取决于木质纤维原料中的木素含量,对于木素含量低于18%的草类原料,碱法预处理效果显著;而对于木素含量超过26%的针叶木效果不佳^[3]。

与其他预处理手段相比,碱法预处理过程的温度和压力稍低。碱法预处理可在室温条件下进行,但反应时间长。在室温条件下碱法预处理的反应时间是以小时或天为单位来计量,而其他预处理手段以分或秒为单位来计量^[1]。Playne(1984)在室温条件下以石灰来处理甘蔗渣,历时192h,使甘蔗渣的酶可及性从处理前的20%提高到处理后的72%^[13]。提高反应温度可以减少反应时间,Chang(1998)在120℃的条件下以石灰来处理甘蔗渣,反应时间1h,甘蔗渣的酶可及性显著提高^[14]。

碱法预处理对反应器的要求不像酸法那样苛刻,因而反应器的成本比酸法的低。碱法预处理的缺点是容易造成环境污染,在进行废水和残余物的回收处理时导致成本提高。

可用于木质生物资源预处理的碱有石灰、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化钙。石灰和氢氧化钙的优势是原料成本低,操作安全,并通过向不溶性的碳酸钙通入二氧化碳气体进行反应,生成石灰,可回收再用。

2.3 有机溶剂法

有机溶剂法是以有机溶剂或有机溶剂的水溶液与无机酸催化剂(HCl或H₂SO₄)的混合物预处理木质纤维原料,脱除木素和半纤维素^[3],分离出活性纤维。所用的

有机溶剂包括低沸点的乙醇、甲醇和高沸点的丙酮、乙二醇、四氢化糠醇。这些有机溶剂的脱除木素效果基本相同^[15]。有机溶剂法也可以用有机酸如草酸、邻醋酸基苯甲酸和水杨酸作为催化剂,其催化效果与无机酸催化剂基本相同。

如果把温度提高到185~215℃,不使用催化剂也可有效脱除木素^[15]。这是由于在高温下木质生物资源组分降解产生了乙酸,而乙酸起到了催化剂的作用。

使用酸催化剂可以提高木糖得率^[3],可以在常压下利用高沸点的乙醇或甲醇有效地脱除木素,避免使用成本高的压力容器^[16]。

低浓的H₂SO₄催化剂能加速木质生物资源的脱木素速度,并使反应温度降低。但当H₂SO₄催化剂的浓度超过0.01M时,木素脱除速度没有改变,而纤维素的降解程度加剧^[15]。在温度较低、催化剂浓度较低的情况下,有机溶剂法可把纤维素的降解和木素树脂缩合物的形成程度减少到最低^[17]。

为了降低成本,在预处理结束后,使有机溶剂从反应器里流出,经蒸发、冷凝后,再回用。如果不从反应器里将有机溶剂去除,有机溶剂将会对发酵微生物的生长、酶水解、发酵起抑制作用^[3]。

有机溶剂法特点是处理的纤维底物酶可及度高,不需后处理,可实现纤维素高水解率。回收的半纤维素和木质素纯度高、活性好,有利于副产品开发^[18],并且,有机溶剂易于回收,成本低,对环境无污染^[3]。

3 物理与化学相结合的方法

3.1 蒸汽爆破法

蒸汽爆破法是指在高压状态下用蒸汽将经过削片处理的物料加热到160~260℃,对应的压力为0.69~4.83MPa,保持一定时间(几秒钟到几分钟),蒸发掉纤维细胞内部的水分,使半纤维素水解,然后将压力骤然下降,使物料爆破。

Schultz等(1984年)比较了蒸汽爆破法对于混合树种的阔叶材木片、稻壳、玉米棒、甘蔗渣等木质纤维原料的预处理效果。在240~250℃,预处理阔叶材木片、稻壳、甘蔗渣1min,提高了酶水解速率;与未经处理的木质纤维原料比较,蒸汽爆破法预处理对于酸水解没有效果;研究同时发现,木质纤维原料经过蒸汽爆破法预处理后储存8个月再进行酶水解与经过蒸汽爆破法预处理后很快进行酶水解没有区别^[19]。Martinez等(1990)以蒸汽爆破法在230℃,预处理阔叶材木片1~2min,再经酶水解,糖化率高于90%^[20]。Martín等(1995)用松树^[21],Moniruzzaman(1996)用稻草^[22],Karr(1998)用甘蔗渣进行蒸汽爆破法预处理,均得出了蒸汽爆破法预处理有助于

酶水解的结论^[23]。木质纤维原料经蒸汽爆破法预处理后,木糖的回收率一般在45%~65%。

蒸汽爆破法对阔叶材和农作物剩余物的预处理效果较好,但对针叶材效果不显著^[1],其原因尚不清楚。

对物料进行蒸汽爆破时,添加 H_2SO_4 或 SO_2 或 CO_2 作为催化剂,可使半纤维素的水解程度提高到70%,减少酶解抑制物^[24],并可使木素分解,主要是使酸可溶木素分解,一部分酸不溶木素也受到影响。蒸汽温度越高,在反应器里的作用时间越长,催化剂的浓度越高,木素分解程度就越高。木素的脱除和半纤维素的水解提高了纤维细胞孔隙容积,有利于后续的纤维素水解。

蒸汽爆破实质上是一个“热-机械-化学过程”,即木质纤维结构组分的分解是在以蒸汽形式出现的热量、由水蒸汽膨胀引起的剪切力以及糖苷键的水解的共同作用下发生的。在反应器里,蒸汽把物料快速加热到预定温度,高压之下的水蒸汽通过扩散作用,渗透进木质纤维细胞壁内,而后冷凝成液态水,因而使细胞壁受到润湿。渗透进木质纤维细胞壁的水蒸汽使一部分半纤维素的乙酰基团水解,生成有机酸,如乙酸和糠醛酸。生成的酸作为催化剂又加速了半纤维素的分解,生成木糖和少量的葡萄糖,在极端的情况(高温高压)下,会导致纤维素的无定型区的某种程度的水解,并导致木糖降解成糠醛,葡萄糖降解成5-羟甲基糠醛^[1]。可见,在高温作用下,水起到了酸的作用^[7]。蒸汽加热,避免了生成的糖的过度稀释^[1]。糠醛抑制发酵微生物生长,并使半纤维素的回收率下降,低于80%^[2],应尽可能地减少糠醛的生成。在预处理结束时,反应器里的压力骤然释放,快速地降低温度并中止反应,使润湿了的木质纤维发生爆破。这是由于压力的突然降低,细胞壁里的冷凝水蒸汽立即蒸发,水蒸汽的膨胀对周围的细胞壁结构施加了一个剪切力,如果这个剪切力足够高,将会导致木质纤维细胞壁破裂。

蒸汽爆破法的影响因素有蒸汽温度、在反应器里的作用时间、物料的种类、物料颗粒的大小、物料颗粒的含水率及催化剂的浓度。其中,预处理时间和预处理温度是影响蒸汽爆破的两个主要因素,木质纤维的预处理时间决定了半纤维素受有机酸水解的程度,半纤维素的水解有助于后续的发酵过程。然而,预处理时间过长,会导致降解产物的增加。预处理温度决定了反应器里的蒸汽压力,高温对应着高压,并加大了反应器内部与外部大气环境的压力差,压力差反过来又与爆破时由于水蒸汽的蒸发而产生的剪切力成正比。因此,通过调节预处理温度和预处理时间,可控制蒸汽爆破的程度,从而把预处理引起的降解产物降低到最低限度^[25]。半纤维素的最终水解效果可通过提高蒸汽温度而缩短反应时间

和降低蒸汽温度而延长反应时间两种途径来实现^[26],近年来的研究表明,降低蒸汽温度而延长反应时间的效果更佳^[27]。Mosier等(2005)把蒸汽爆破法处理物料所发生的物理和化学变化归因于半纤维素的去除,半纤维素的去除提高了酶对纤维素微纤丝的可及性,酶对纤维素的可达性与半纤维素的去除程度成正比。蒸汽爆破之后,物料颗粒大小的降低以及纤维孔隙容积的提高对提高纤维素的酶可及性效果不太显著^[1]。

Overend等(1987)在对木材的蒸汽爆破预处理作了大量研究后,以预处理温度和预处理时间为参数,建立数学模型来确定蒸汽爆破的程度,引入了“反应顺序”的概念^[25]。对于任意给定的预处理温度和预处理时间,可计算出蒸汽爆破的程度。但是,“反应顺序”模型并不是通用的,研究结果显示,“反应顺序”模型对于木材原料是有效的,而对于农作物的剩余物则不适用^[23]。

木质纤维原料随着种类的不同,化学组成有所差异,对蒸汽爆破预处理的最佳温度和时间也有所差异。木糖含量高的物料需要在较温和的预处理条件下进行,并且预处理时间要短。而木糖含量低(葡萄糖含量高)的物料的预处理条件则相反^[23]。

Tanahashi等(1983)研究了蒸汽爆破对于阔叶木材的形态及物理性质产生的影响,发现当预处理压力大于2.8 MPa(230℃),预处理时间为16 min时,木材的微纤丝相互间完全分离,当延长预处理时间时,微纤丝变厚、变短,结晶度提高了1.5倍,微纤丝的宽度提高了2倍。因此,得出结论,在蒸汽过程中,纤维素的无定型区转变为结晶区^[28]。Tanahashi等(1983)对经过蒸汽爆破预处理的木材作了进一步的热分析,结果显示,在适当的预处理条件下,蒸汽爆破有助于脱除木素。对于脱除木素程度的考察是基于木素的玻璃化转变温度(T_g),当蒸汽温度达到 T_g 时,木素的脱除程度最高。当预处理温度和压力保持不变, T_g 峰值在预处理时间达到2 min时上升,当预处理时间超过2 min时, T_g 峰值开始下降;当预处理时间保持不变时, T_g 峰值随着预处理温度和压力的提高而上升。这种现象被称为木素的重新聚合,因此,对于阔叶材Shirakaba,预处理压力为2.8 MPa,预处理时间为2 min是最佳脱木素条件^[28]。Tanahashi等(1988)研究了蒸汽爆破预处理对于木材产生的化学效果,在蒸汽作用下,即使反应条件温和(2.0 MPa, 1 min),半纤维素组分也很容易水解成低聚糖。当反应条件剧烈时,半纤维素进一步水解成单糖,但也相应的提高了糠醛和5-羟甲基糠醛的浓度。类似的,由于蒸汽预处理,使得纤维素的结晶度上升。这种现象被归咎于在蒸汽预处理过程中,纤维素的无定型区结晶化。随着半纤维素的水解,在热的作用下,木素开始软化和降解,随着反应条件剧烈程

度的提高,纤维分离程度相应提高^[29]。

蒸汽爆破法预处理木质纤维原料存在一些缺陷,还不具备工业化推广的条件,主要表现在:①木素分离不完全,没有完全打破木素与碳水化合物的化学连接^[30],一部分木糖被破坏,产生对发酵微生物起抑制作用的水解产物^[30];②为了除去蒸汽爆破法产生的抑制性的水解产物,经过蒸汽爆破法预处理的物料需要用水进行清洗,但是,可溶性的半纤维素组分也被清洗掉。由于水洗损失了可溶性的半纤维素组分,使得总糖化率降低。通常,物料的20%~25%的组分在水洗过程中被清除^[31];③纤维素结晶度提高,由于纤维素的总水解速率取决于结晶区的水解速率,而结晶区难于水解,需要在反应条件剧烈时才能进行,而加剧反应条件会导致抑制性的降解产物生成,对纤维素的水解造成阻碍。

3.2 氨纤维爆破法

氨纤维爆破法比较类似于蒸汽爆破法,氨纤维爆破法是指将物料置于高温高压状态的液态氨中,保持一段时间,然后将压力骤然释放,使物料爆破。

氨纤维爆破法适合于木素含量低的草本科植物、阔叶材和农作物的剩余物的预处理,氨纤维爆破法可有效地提高各种木素含量低的草本科植物、阔叶材和农作物的剩余物的糖化率^[3,32]。木素含量约为5%的百慕大草和木素含量约为15%的甘蔗渣在经过氨纤维爆破法预处理之后,多糖(纤维素和半纤维素)的水解率达90%^[33]。Yoon等(1995)以氨的水溶液在连续式反应器中对木质纤维原料进行预处理,把5%~15%的氨的水溶液注入装有木质纤维原料的柱式反应器,使木质纤维原料被氨水浸泡,反应温度为160~180℃,氨的水溶液的流速为1 mL/cm²·min,反应时间为14 min。结果显示,脱除木素效果好,并且木素脱除的程度可以控制^[32]。木素是影响酶解的主要因素之一^[34],因此,脱除木素可以降低酶的用量。

与酸法和酸催化的蒸汽爆破法相比,氨纤维爆破法对半纤维素的去除程度并不高^[31]。Mes-Hartree等(1988)分别对白杨、麦草、麦糠、紫花苜蓿梗进行蒸汽爆破法和氨纤维爆破法预处理,然后进行酶水解,发现蒸汽爆破法溶解掉半纤维素,而氨纤维爆破法对半纤维素溶解程度不大^[31]。氨纤维爆破法预处理不产生或极少量的产生抑制性的降解产物^[1],木质纤维原料在经过氨纤维爆破法预处理之后,化学成分与未经氨纤维爆破法预处理之前基本相同,没有发生改变^[31]。因此,避免了半纤维素的损失。

以氨纤维爆破法预处理木质纤维原料可破坏纤维素的结晶区结构。液态氨引起纤维素膨胀,使葡萄糖醛酸基在氨解作用下发生断裂,导致结晶区结构出现相

变,结晶程度下降^[1]。

氨纤维爆破法预处理木质纤维原料是通过有效地脱除木素和少量半纤维素,同时破坏纤维素的结晶区结构来提高纤维素的酶可及性的^[1]。

对于典型的氨纤维爆破法,1 kg绝干物料需用1~2 kg液态氨,温度为90℃,处理时间为30 min^[3]。

由于氨的成本高,为了降低成本,避免对环境造成污染,在预处理结束后,需对氨进行回收再用。对氨的回收是在温度高达200℃的高温下进行的,用氨的过热蒸汽来蒸发和剥离残留在处理过的木质纤维原料上的氨,然后,通过调节压力,将气态氨从反应器里排出,再回用。氨回收的设备成本及能耗高,并且氨本身的成本高,使得氨纤维爆破法的成本高,无法推广。

与蒸汽爆破法相比,氨纤维爆破法预处理不会产生抑制性的降解产物,所以,无需水洗,避免了半纤维素的损失。氨纤维爆破法预处理不要求对物料进行粉碎处理,因此降低了能耗。

4 结论

预处理是利用木质生物资源生产乙醇工艺中技术最不成熟、成本最高的一个环节。纤维细胞的空隙度(表面可及性)、纤维本身的结晶度、预处理温度、反应时间、pH值、纤维质原料的浓度对预处理产生影响,目前还没有一种有效地使木质生物资源的3种主要组分分离完全且纤维素降解很少的成熟技术。

为了使利用木质生物资源生产乙醇进入工业化,今后对预处理的研究方向是:应尽量避免降低物料颗粒的大小,同时使半纤维素免遭破坏并可充分利用,尽量减少对纤维素酶起抑制作用的降解产物的形成,尽量减少能量消耗,尽量降低成本,尽量降低预处理剂的成本及其回收再用的成本,生产出高附加值的木素产品。

参考文献:

- [1] Mosier N, Wyman C, Dale B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96:673-686.
- [2] Laser M, Schulman D, Aieni S, et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol[J]. *Bioresources technology*, 2002, 81: 33-44.
- [3] Sun Y, Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review[J]. *Bioresource Technology*, 83: 1-11.
- [4] Bobleter O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants[J]. *Progress in Polymer Science*, 1994, 19: 797-841.
- [5] Palmqvist E, Hahn-Hagerdal B. Fermentation of lignocellu-

- losic hydrolysates II: inhibitors and mechanisms of inhibition [J]. *Bioresource Technology*, 2000,74:25-33.
- [6] Weil J R, Brewer M, Hendrickson R, et al. Continuous pH monitoring during pretreatment of yellow poplar wood sawdust by pressure cooking in water. [J] *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1998, 70/72: 99-111.
- [7] Weil J R, Sarikaya A, Rau S L, et al. Pretreatment of yellow poplar sawdust by pressure cooking in water[J].*Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1997,68:21-40.
- [8] Grous W R, Converse A O, Grethlein H E. Effect of steam explosion pretreatment on pore size and enzymatic hydrolysis of poplar[J]. *Enzyme and Microbial Technology*,1985,(8): 274-280.
- [9] Torget R, Walter P, Himmel M, et al. Dilute acid pretreatment of corn residues and short-rotation woody crops[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1991,28/29:75-86.
- [10] Wooley R, Ruth M, Glassner D, et al. Process design and costing of bioethanol technology: a tool for determining the status and direction of research and development[J]. *Biotechnology Progress*, 1999, 15:794-803.
- [11] Hamelinck, C. N., Hooijdonk, G., Faaij, A. P., Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term[J].*Biomass and Bioenergy*. 2005,28,384-410.
- [12] Chang V S, Holtzapple M T. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2000, 84:5-37.
- [13] Playne M J. Increased digestibility of bagasse by pretreatment with alkalis and steam explosion[J].*Biotechnology and Bioengineering*, 1984, 26: 426-433.
- [14] Chang, V S, Nagwani M, Holtzapple M T. Lime pretreatment of crop residues bagasse and wheat straw[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1998, 74:135-159.
- [15] Aziz S, Sarkanen K. Organosolv pulping - a review[J]. *Tappi Journal*, 1989, 72: 169-175.
- [16] Sidiras D, Koukios E. Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw[J].*Bioresource Technology*, 2004. 94:91-98.
- [17] Selvam P P V, Ghose T K, Ghosh P. Catalytic solvent delignification of agricultural residues: inorganic catalysts[J]. *Process Biochemistry*, 1983, (5/6):1315-1327.
- [18] Tirtowidjojio S, Sarkanen K V, Pla F, et al. Kinetics of organosolv delignification in batch- and flow-through reactors[J]. *Holzforchung*, 1988, 42:177-183.
- [19] Schultz T, Templeton M, Biermann C, et al. Steam explosion of mixed hardwood chips, rice hulls, corn stalks, and sugarcane bagasse[J].*Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1984,32:1166-1172.
- [20] Martinez J, Negro M J, Saez F, et al. Effect of acid steam explosion on enzymatic hydrolysis of *O. nervosum* and *C. cardunculus* [J].*Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1990, (24/25):127-134.
- [21] Martín R S, Perez C, Briones R. Simultaneous production of ethanol and kraft pulp from pine (*pinus radiata*) using steam explosion[J]. *Bioresource Technology*,1995,53: 217-223.
- [22] Moniruzzaman M. Saccharification and alcohol fermentation of steam-exploded rice straw[J]. *Bioresource Technology*, 1996,55:111-117.
- [23] Karr W E, Holtzapple M T. The multiple benefits of adding non-ionic surfactant during the enzymatic hydrolysis of corn stover[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1998, 59: 419-427.
- [24] Morjanoff P J, Gray P P. Optimization of steam explosion as method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymatic saccharification[J]. *Biotechnological Bioengineering*, 1987,29:733-741.
- [25] Overend R P, Chornet E. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1987, 321: 523-536.
- [26] Duff S J B, Murray W D. Bioconversion of forest products industry waste celluloses to fuel ethanol: a review[J]. *Bioresource Technology*, 1996, 55:1-33.
- [27] Wright J D. Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis. *Chemistry[J] Engineering Progress*, 1998, 84:62-74.
- [28] Tanahashi M, Takada S, Aoki T, et al. Characterization of explosion wood I. structure and physical properties[J]. *Wood Research*, 1983, 69:36-51.
- [29] Tanahashi M, Tamabuchi K, Goto T, et al. Characterization of steam-exploded wood II chemical changes of wood components by steam explosion[J]. *Wood Research*, 1988, 75:1-12.
- [30] Mackie K L, Brownell H H, West K L, et al. Effect of sulphur dioxide and sulphuric acid on steam explosion of aspenwood[J]. *Journal of Wood Chemical Technology*,1985, (5):405-425.
- [31] Mes-Hartree M, Saddler J N. Comparison of steam and ammonia pretreatment for enzymatic hydrolysis of cellulose [J].*Applied Microbiological Biotechnology*,1988,29:462-468.
- [32] Yoon H H, Wu Z W, Lee Y Y. Ammonia-recycled percolation process for pretreatment of biomass feedstock[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1995, 51/52:5-19.
- [33] Holtzapple M T, Jun J, Ashok G, et al. The ammonia freeze explosion (AFEX) process--a practical lignocellulose pretreatment[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*,1991, 28/29, 59-74.
- [34] Mooney C A, Mansfield S D, Touhy M G, et al. The effect of initial pore volume and lignin content on the enzymatic hydrolysis of softwood[J]. *Bioresource Technology* 1998,64,113-119.