

蒸汽爆破预处理条件对麦草生物转化为乙醇影响的研究

罗 鹏¹, 刘 忠², 王高升²

(1. 天津商学院, 天津 300134 2. 天津科技大学, 天津 300222)

摘 要: 以蒸汽爆破法预处理麦草, 预处理温度分别为 190 ℃ 和 210 ℃, 停留时间分别为 2 min, 4 min 和 8 min, 研究了不同的预处理条件对麦草原料得率、半纤维素组分、纤维素的回收率、纤维素的酶水解得率的影响。结果表明: 预处理条件的提高, 汽爆原料的得率呈现下降趋势, 而纤维素和半纤维素组分的溶解程度提高, 酶水解得率相应提高。在温度为 190 ℃, 停留时间为 2 min 的预处理条件下, 汽爆麦草原料的得率和纤维素的回收率最高, 分别达到 81.2 % 和 58.4 %; 在温度为 210 ℃, 停留时间为 8 min 的预处理条件下, 汽爆麦草原料的纤维分离程度最佳, 并且纤维素的酶水解得率最高, 达到 73.2 %。

关键词: 蒸汽爆破法; 预处理; 麦草; 乙醇; 酶水解

中图分类号: TS261.2; TS262.2; TS261.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286 (2005) 10-0043-05

Effects of Steam Explosion Pretreatment on Bioconversion of Wheat Straw to Ethanol

LUO Peng¹, LIU Zhong² and WANG Gao-sheng²

(1. Tianjin Business College, Tianjin 300134 2. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: The effects of different steam explosion pretreatment conditions (pretreatment temperature at 190 ℃ and at 210 ℃ and residence time as 2 min, 4 min and 8 min respectively) on total gravimetric recovery, hemicellulose compositions, cellulose recovery, yield of enzymatic hydrolysis of cellulose were studied. The results indicated that total gravimetric recovery decreased while solubility of cellulose and hemicellulose and enzymatic hydrolysis yield of cellulose increased as pretreatment severity increased. Total gravimetric recovery and cellulose recovery reached the highest as 81.2 % and 58.4 % respectively at 190 ℃ with 2 min residence time. The best defibration effects of wheat straw were achieved at 210 ℃ with 8 min residence time and enzymatic hydrolysis of cellulose reached the highest as 73.2 % at the same time. (Tran. by YUE Yang)

Key words: Steam explosion, Pretreatment, Wheat straw, Ethanol, Enzymatic hydrolysis

石油是不可再生资源, 储量有限, 按目前技术水平和开采量计算, 石油再开采 40 年就将基本耗尽^[1], 因此, 亟待开发高效、无污染的石油替代产品乙醇。

我国是粮食生产大国, 小麦年产量为 8648 万吨^[2], 居世界前列, 目前仍有增加的趋势。每年小麦生产的剩余物——麦草产量巨大, 约 7000 万吨^[2]。麦草富含纤维素, 依据乙醇酿造的基本理论, 可以用来生产乙醇^[3-5], 国内外许多学者对此作了大量的研究与探索^[6-9]。

当采用纤维素酶水解木质生物资源制造乙醇时, 纤

维素酶水解是固液多相反应, 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及性是决定水解速度的关键因素^[7]。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^[8-10], 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 %^[11]。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

基金项目: 天津商学院科研培育基金项目 (030105) 资助。

收稿日期: 2005-07-25

作者简介: 罗鹏 (1966-), 男, 天津科技大学材料学院在读博士, 天津商学院包装工程系讲师, 主要从事纤维材料的教学与科研工作。

的结晶结构,提高纤维素对酶的可及性,使纤维素酶渗透进入纤维素,从而有效地酶解纤维素^[4]。

木质生物资源的蒸汽爆破预处理方法可有效地分离出活性纤维^[12],并且不用或少用化学药品,对环境无污染^[13],能耗较低^[11],被视为提高木质生物资源的酶可及性的有效手段之一^[5],近年来研究得较多。

Schultz 等人(1984)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。以蒸汽爆破法在 240~250℃,预处理时间为 1 min 的条件下预处理阔叶材木片、稻壳、甘蔗渣,提高了酶水解速率^[14];Karr 等(1998)以蒸汽爆破法在 216℃,预处理时间为 4 min 的条件下预处理甘蔗渣,纤维素转化率达 67%^[13]。Martinez 等人(1990)以蒸汽爆破法在 230℃,预处理时间为 1~2 min 的条件下预处理阔叶材木片 (*Onopordum nervosum*),再经酶水解,糖化率高于 90%^[15]。Nunes 和 Pourquie (1996)用桉树^[16],Martín 等人(1995)用松树^[17],Moniruzzaman (1996)用稻草^[18],Morjanoff(1987)用甘蔗渣进行蒸汽爆破法预处理^[19],均得出了蒸汽爆破法预处理有助于酶水解的结论。McMillan (1994)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,酶对纤维素的可及性与半纤维素的去除程度成正比^[7]。

鉴于反应温度和时间是蒸汽爆破预处理工艺最重要的影响因子^[11],确定适宜的反应温度和时间是以蒸汽爆破法预处理麦草的关键问题之一。本试验主要研究蒸汽爆破预处理时间和温度对麦草原料得率、半纤维素组分、纤维素回收率和纤维素酶水解得率产生的影响,初步分析其作用机制,并对麦草原料蒸汽爆破预处理条件进行优化。

1 材料与方法

1.1 试验材料

所用麦草取自天津市北辰区双口镇,麦草含水率为 23%。将麦草切成 3 cm 的草段,然后使用 8 目的筛子除去短小的碎料与杂质,得到合格的原料。

1.2 试验装置

实验所用自制的蒸汽爆破装置主要由电热高压蒸汽发生器、汽爆罐和接收容器 3 部分组成,汽爆罐为直立圆筒状,容积为 8 L,可装麦草约 250 g,最高压力可达 4 MPa。

1.3 试验方法

1.3.1 蒸汽爆破预处理方法

将定量的经过粉碎与筛选的麦草原料置于汽爆罐中,关闭容器,迅速升温至预定的温度和压力,保温一定

时间后瞬间泄压,使原料在压差作用下进入接受容器中。收集汽爆原料,水洗后进行化学成分分析。预处理温度分别为 190℃和 210℃,停留时间分别为 2 min、4 min 和 8 min。

1.3.2 纤维素酶解方法

称取 1 g 汽爆原料,加入一定单位酶活的纤维素酶(30 FPU/g 底物)和 pH 值为 5.0,浓度为 0.2 mol/L 的乙酸缓冲液 10 mL,并滴加 2 滴苯甲酸,50℃酶解 72 h,用 DNS 法在 550 nm 处测还原糖浓度(以葡萄糖计)。

1.3.3 分析测定方法

纤维素、半纤维素、木质素、苯醇抽提物和灰分的测定按 ASTM-D 1106-84,ASTM-D 1107-84,ASTM-D 1110-84,ASTM-E 1721-95,ASTM E 1756-95^[20-24]进行。

可溶性半纤维素的测定:称取 5 g 汽爆原料,加入 100 mL 水,室温放置过夜,过滤,用酚-硫酸法测糖浓度(以木糖计)。

2 结果与分析

2.1 麦草原料的化学组成

表 1 为麦草原料的化学组成。为保证化学成分分析的精确性,对麦草原料分别进行有机溶剂(乙醇/甲苯)和热水抽提,经测定,有机溶剂抽提物和水抽提物占干麦草重量的 25.4%,麦草的纤维素含量为 40.6%,木素为 17.8%,半纤维素为 24.8%,其中,木糖占半纤维素的 77%,是半纤维素的主要成分。

表 1 麦草的化学成分(%, w/w, 干基)

葡萄糖	甘露糖	半乳糖	木糖	阿拉伯糖	木素	抽提物	灰分
40.6	0.8	2.4	19.2	2.4	17.8	25.4	7.4

2.2 处理强度对汽爆麦草原料得率的影响

Overend 和 Chornet (1987)在对木质纤维原料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 R_0 ”和“处理强度 $\text{Log}(R_0)$ ”的概念。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^[25]。

$$R_0 = \int_0^t \exp \left[\frac{T - T_{ref}}{14.75} \right] dt$$

式中 R_0 ——反应顺序;

t ——停留时间;

T ——预处理温度;

T_{ref} ——参考温度(100℃)。

$$\text{Log}(R_0) = \text{Log} \left[t \cdot \exp \left[\frac{T - T_{ref}}{14.75} \right] \right]$$

式中 $\text{Log}(R_0)$ ——处理强度。

不同的汽爆预处理条件对麦草产生的影响结果见

表 2 不同的汽爆预处理条件对麦草的影响

预处理条件				原料	葡萄糖	木糖	甘露糖	阿拉伯糖	半乳糖	酶水解
温度 (°C)	时间 (min)	反应顺序 (R ₀)	处理强度 (LogR ₀)	得率 (%)	含量 (%)	含量 (%)	含量 (%)	含量 (%)	含量 (%)	得率 (%)
190	2	893.2	2.95	81.2	58.4	9.2	0.6	0.5	1.2	54.3
190	4	1786.4	3.25	78.7	57.3	7.6	0.6	0.4	0.9	57.8
190	8	3572.9	3.55	74.8	54.1	5.8	0.4	-	0.5	62.3
210	2	3466.1	3.54	75.4	45.2	4.6	0.6	-	0.7	58.6
210	4	6932.1	3.84	71.3	43.8	4.1	0.4	-	-	66.4
210	8	13864.2	4.14	66.8	40.5	3.4	-	-	-	73.2

表 2。

从表 2 可以看出,随着预处理条件的加剧,汽爆原料的得率呈现出下降的趋势。当处理强度从 2.95 提高到 4.14 时,汽爆原料的得率从 81.2 % 下降到 66.8 %。这主要是由于预处理条件的加剧,使得半纤维素糖和木素的分解程度提高造成的,而纤维素的溶解程度提高也加剧了纤维的流失。部分纤维素降解生成的葡萄糖、半纤维素组分水解生成的戊糖和木素分解生成的苯丙烷基单体溶解在爆破液里,因而造成得率下降。当预处理温度为 190 °C 时,随着停留时间从 2 min 增加到 4 min,处理强度从 2.95 提高到 3.25,汽爆原料的得率从 81.2 % 下降到 78.7 %,下降了 2.5 个百分点。而随着停留时间从 4 min 增加到 8 min,处理强度从 3.25 提高到 3.55,汽爆原料的得率下降到 74.8 %,下降了 3.9 个百分点。处理强度对汽爆麦草原料得率的影响结果见图 1。

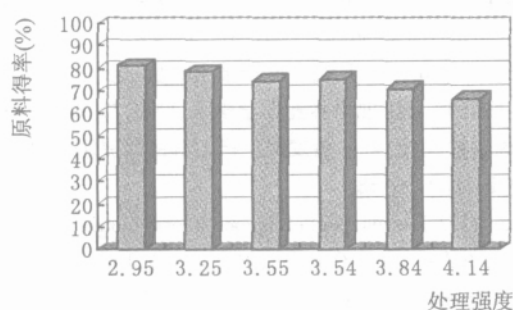


图 1 处理强度对汽爆麦草原料得率的影响

2.3 处理强度对汽爆麦草原料半纤维素组分的影响

正如所预期的那样,蒸汽爆破预处理主要进攻半纤维素组分,预处理条件越剧烈,半纤维素组分的溶解性越强。值得注意的是,半纤维素糖的溶解性取决于半纤维素糖的类型,阿拉伯糖对蒸汽爆破预处理最为敏感,随着预处理条件的加剧,阿拉伯糖的溶解程度逐渐提高,当处理强度达到 3.54 时,阿拉伯糖全部溶解。随着处理强度的提高,甘露糖和半乳糖的溶解程度也相应提高。当处理强度达到 3.84 时,半乳糖全部溶解,而当处理强度达到 4.14 时,甘露糖全部溶解。当处理强度从 2.95 提高到 3.25 时,木糖含量从 9.2 % 下降到 7.6 %,当处理强度提高到 3.55 时,木糖含量下降到 5.8 %。这表

明,当预处理温度保持在 190 °C 时,随着停留时间的延长,木糖的溶解程度相应提高;同样,当预处理温度提高到 210 °C 时,木糖的溶解程度随着停留时间的延长而相应提高。这是由于在反应器里,蒸汽把麦草物料快速加热到预定温度,高压之下水蒸汽通过扩散作用,渗透进入纤维细胞壁内,而后冷凝成液态水,因而使细胞

壁受到润湿。渗透进入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,在高温作用下,水起到了酸的作用^[1]。停留时间决定了半纤维素受有机酸水解的程度,停留时间越长,半纤维素的溶解程度越高。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,提高蒸汽温度可提高半纤维素的溶解程度。

2.4 处理强度对汽爆麦草原料纤维素的影响

随着预处理条件的提高,纤维素的溶解程度相应提高。当处理强度从 2.95 提高到 3.25 时,葡萄糖含量从 58.4 % 下降到 57.3 %,当处理强度提高到 3.55 时,葡萄糖含量下降到 54.1 %。这表明,当预处理温度保持在 190 °C 时,在有机酸的作用下,纤维素的无定型区会发生某种程度的水解,并且水解程度随着停留时间的延长而相应提高。当处理强度从 3.54 提高到 4.14 时,葡萄糖含量从 45.2 % 下降到 40.5 %,这表明,当预处理温度提高到 210 °C 时,纤维素的无定型区的水解程度比较剧烈,并且结晶区也受到某种程度的破坏。值得注意的是,当处理强度为 3.55 (对应的温度为 190 °C,停留时间为 8 min) 时,葡萄糖含量为 54.1 %,而当处理强度下降到 3.54 (对应的温度为 210 °C,停留时间为 2 min) 时,葡萄糖含量为 45.2 %,虽然蒸汽爆破的程度略有降低,但是纤维素的水解程度显著提高。这表明,预处理温度的提高使得反应器内部与外部大气环境的压力差加大,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,由于压力的突然降低,细胞壁里的冷凝的水蒸汽立即蒸发,水蒸汽的膨胀对周围的细胞壁结构施加了一个剪切力,导致纤维细胞壁破裂,纤维素的降解程度提高。处理强度对汽爆麦草原料纤维素的影响结果见图 2。

2.5 处理强度对汽爆麦草原料酶水解得率的影响

图 3 表示汽爆麦草原料纤维素酶水解转化成葡萄

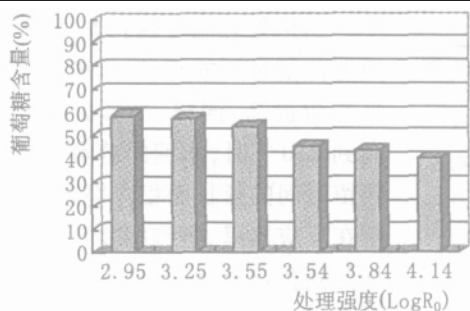


图2 处理强度对汽爆麦草原料纤维素的影响

糖的得率。

酶水解得率 (%) = 糖液中还原糖总量 $\times 0.9 \times 100$ / 底物中纤维素量

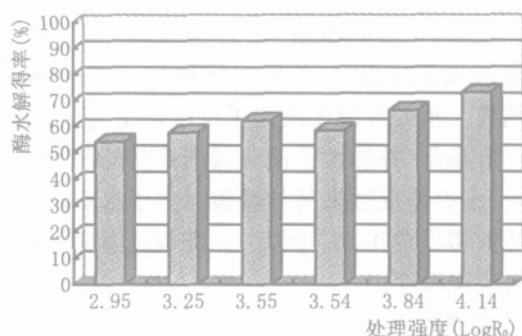


图3 处理强度对汽爆麦草原料纤维素酶水解得率的影响

从图3可以看出,酶水解得率主要取决于处理强度,随着处理强度的提高,酶水解得率相应提高。当处理强度为2.95 (对应的温度为190℃,停留时间为2min)时,酶水解得率最低,为54.3%;当处理强度提高到3.55 (对应的温度为190℃,停留时间为8min)时,酶水解得率提高到62.3%,提高了8个百分点;当处理强度为3.54 (对应的温度为210℃,停留时间为2min)时,酶水解得率提高到60.6%,提高6.3个百分点。这表明,提高蒸汽温度和延长反应时间这两种途径均可提高汽爆麦草原料纤维素酶水解得率。当处理强度为4.14 (对应的温度为210℃,停留时间为8min)时,酶水解得率最高,达到理论产率的73.2%,远高于阔叶材的酶水解得率^[5]。

2.6 汽爆麦草原料酶水解条件的优化

为充分利用底物,在优化蒸汽爆破预处理条件时,主要考虑3个参数:①汽爆麦草原料的得率;②汽爆麦草原料中的纤维素的回收率;③纤维素对酶的可及度。

从表2可以看出,能使汽爆麦草原料中的纤维素的回收率的最大预处理条件与纤维素的酶水解条件不一致,通常,汽爆麦草原料中的纤维素在较温和的预处理条件下可达到高回收率,但是,这样一来却降低了纤维素的酶水解得率。综合考虑活性纤维的分离效果和纤维素对酶的可及度,使汽爆麦草原料中的纤维素转化成葡萄糖的得率最高,本研究认为处理强度为4.14 (对应的

温度为210℃,停留时间为8min)时最佳。

3 结论

3.1 在处理强度为2.95 (对应的温度为190℃,停留时间为2min)的预处理条件下,汽爆麦草原料得率最高,达到81.2%。

3.2 在处理强度为4.14 (对应温度为210℃,停留时间为8min)的预处理条件下,半纤维素的水解程度最高。

3.3 在处理强度为2.95 (对应的温度为190℃,停留时间为2min)的预处理条件下,汽爆麦草原料中的纤维素的回收率最高,达到58.4%。

3.4 最佳的处理强度为4.14 (对应的温度为210℃,停留时间为8min),在此条件下,纤维素的酶解得率最高,达到73.2%。

参考文献:

- [1] <http://www.nrel.gov>.
- [2] 中国国家统计局.2004 中国统计年鉴[M].北京 2005, 486-491.
- [3] Kerstetter, J. D., Lyons, J. K., Wheat straw for ethanol production in Washington: A Resource, Technical, and Economic Assessment[J]. Washington State University Cooperative Extension Energy Program. 2001.
- [4] Laser, M., Schulman, D., Ailen, S. G., Lichwa, J., Antal Jr., M. J., Lynd, L. R., A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol [J]. Bioresources Technology. 2002, 81, 33-44.
- [5] 张德强, 黄镇亚, 张志毅. 木质纤维生物量一步法 (SSF) 转化成乙醇的研究 I [J]. 北京林业大学学报 2000, 22(6): 43-46.
- [6] 刘健, 陈洪章, 李佐虎. 木糖发酵生产乙醇的研究 [J]. 工业微生物, 2001, 31(2): 36-38.
- [7] McMillan, J. D. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: Himmel, M. E., Baker, J. O., Overend, R. P. (Eds.), Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production [J]. ACS Symposium Series, 1994, 566, 292-324.
- [8] Rydholm, S. A., Pulping Processes [M]. New York: Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1965, 3-90.
- [9] Hsu, T.-A. Pretreatment of Biomass. In: Wyman, C. E. (Ed.), Handbook on Bioethanol, Production and Utilization [M]. Taylor & Francis, Washington, DC, 1996.
- [10] Chang, V. S., Holtzapple, M. T. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2000, (84): 5-37.
- [11] Mosier, N., Charles Wyman, Bruce Dale, Richard Elander, Y. Y. Lee, Mark Holtzapple, Michael Ladisch, Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. Bioresource Technology, 2005, (96): 673-686.

- [12] Grous, W.R., et al., Effect of steam explosion pretreatment on pore size and enzymatic hydrolysis of poplar[J]. Enzyme Microb. Technol. 1986, (8) : 274-280.
- [13] 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.
- [14] Schultz, T., Templeton, M., Biermann, C., McGinnis, G., Steam explosion of mixed hardwood chips, rice hulls, corn stalks, and sugarcane bagasse[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1984, (32) : 1166-1172.
- [15] Martinez, J., M. J. Negro, F. Saez, J. Manero, R. Saez, C. Martin. Effect of acid steam explosion on enzymatic hydrolysis of *O. nervosum* and *C. cardunculus*[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology. 1990, (24/25) : 127-134.
- [16] Nunes, A. P., J. Pourquie. Steam explosion pretreatment and enzymatic hydrolysis of eucalyptus wood[J]. Bioresource Technology. 1996, (57) : 107-110.
- [17] Martín R S, et al. Simultaneous production of ethanol and kraft pulp from pine using steam explosion[J]. Bioresource Technology. 1995, (53) : 217-223.
- [18] Moniruzzaman, M. Saccharification and alcohol fermentation of steam-exploded rice straw[J]. Bioresource Technology. 1996, (55) : 111-117.
- [19] Morjanoff, P.J., Gray, P.P. Optimization of steam explosion as a method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymatic saccharification[J]. Biotechnol. Bioeng. 1987, (29) : 733-741.
- [20] American Society for Testing and Materials. Test method for acid-insoluble lignin in wood[J]. ASTM-D 1995 : 1106-84.
- [21] American Society for Testing and Materials. Test method for alcohol-benzene solubility of wood[J]. ASTM-D. 1995 : 1107-84.
- [22] American Society for Testing and Materials. Test method for water solubility in wood[J]. ASTM-D 1995 : 1110-84.
- [23] American Society for Testing and Materials. Standard method for determination of total solids in biomass[J]. ASTM E 1995 : 1756-95.
- [24] American Society for Testing and Materials. Standard test method for determination of acid insoluble residues[J]. ASTM E. 1995 : 1721-95.
- [25] Overend, R. P., and E. Chornet. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1987, (321) : 523-536.

山东泰安神源企业

向全国粮食白酒厂

提供“神源牌”

系列酿酒器械产品



神源神源、美酒之源、选用神源、开发财源
认准神源、酒通货源、神州大地、神源酒源

我厂生产有冷酒器、甑锅、夹层锅、盘盖、酒尾分酒器、中小酒精塔、酒精糟潜热回收装置、果酒蒸馏釜、1~100m³酒容器、酒桶、酒篓、酒用泵、酒容器防腐、多种粉碎机、酒曲、白酒灌装线、鼓风机、白酒净化器等产品。

五岳之首是泰山，酿造美酒用神源

本产品属于省级技术监督局鉴定产品(几种冷酒器产品标准和使用标准供用户参考)

产品名称	规格型号 (万 cm²)	工作气压 (MPa)	功率 (吨酒/h)	流酒温 ≤℃	排水温 ≥℃
单立式冷酒器	JFM-12 型	0.01~0.03	0.2	25	40
单立式冷酒器	JFM-14 型	0.01~0.03	0.25	25	45
封密式冷酒器	JFM-16 型	0.01~0.04	0.3	25	60
封密式冷酒器	JFM-18 型	0.01~0.04	0.35	25	65
酒精冷凝器	LCJFM-16×18×20 型	0.02~0.03	1.5		
酒尾分酒器	LCJFM-0.4×6 型	0.01~0.3	0.1		

联系电话:(0538)8311091,8312009 手机:(0)13012749891 13395489269 传真:(0538)8312009

通讯地址:鲁泰安神源开发酿酒器械厂

邮编:271023

联系人:肖立长

开户行:中国工商银行泰安市分行营业部

帐号:1604010109024811861

http://www.zgsyqy.com

E-mail:chinashenyuan168@126.com