

木质纤维原料生产燃料乙醇的蒸汽爆破预处理技术

亢能 刘忠 惠岚峰

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学, 天津 300222)

摘要: 蒸汽爆破可破坏木质纤维结构, 提高水解速率, 是很有前景的生物质预处理技术。介绍了蒸汽爆破预处理的原理、影响因素及蒸汽爆破对底物及其后续酶水解的影响, 并指出蒸汽爆破技术未来的研究方向。

关键词: 木质纤维; 蒸汽爆破; 影响因素; 理化性质

中图分类号: TS262.2; TS261.2; TQ35

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2011)11-0017-04

Steam Explosion Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Fuel Ethanol Production

Kang Neng, Liu Zhong and Hui Lanfeng

(Tianjin Key Lab of Pulp & Paper, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Steam explosion is a promising biomass pretreatment technology because it could destroy the structure of lignocellulose and improve enzymatic hydrolysis rate. The principles of steam explosion and its influencing factors as well as its effects on the materials and enzymatic hydrolysis were reviewed. In addition, its research directions in the future were also put forward.

Key words: lignocellulosic materials; steam explosion; influencing factors; physiochemical properties

能源问题被作为关系国家安全和经济社会可持续发展的中心议题, 已成为全球关注的焦点。专家认为, 生物质资源转化体系是引领第三次世界能源革命的技术平台。

目前, 燃料乙醇的生产成本相对于汽油和粮食乙醇仍然过高, 其中, 从木质纤维原料转化为燃料乙醇比从含糖或淀粉丰富的原料中转化要困难^[1]。转化技术主要有三大方面: 预处理、水解和发酵, 仍有许多关键问题待解决^[2]。预处理方法是制约燃料乙醇发展的瓶颈之一, 其不但成本高而且对酶水解得率和发酵性能有重要影响。蒸汽爆破法作为一个热机械化学过程, 在适宜条件下, 可以有效地实现木质纤维化学组分分离及回收, 并可不用或少用化学药品, 且能耗较低, 是近年来发展较快、有前景的预处理技术^[3]。

1 蒸汽爆破预处理

木质纤维原料化学组分主要有纤维素、木素和半纤维素。木材细胞中的纤维素以微细纤维的形态存在。在生物质原料中, 用来发酵的葡萄糖主要来源于纤维素。由于葡萄糖易于降解, 因此要把纤维素完全水解很复杂。纤维

素的结晶区、高聚合度、表面孔隙结构以及木质素、半纤维素对纤维素的覆盖保护作用, 均致使木质纤维素难以降解, 所以对木质纤维原料进行预处理是十分必要的。

预处理是实现纤维素转化的重要步骤。预处理可以提高纤维素、半纤维素的得率和纤维素酶的可及性^[4]。为了取得有效结果, 预处理必须满足以下原则: ①可发酵糖类得率最大; ②避免或减少碳水化合物的降解; ③避免或减少抑制产物的生成; ④经济因素, 预处理对后续工作的布置、效率以及最终的经济效益有重大意义^[5]。蒸汽爆破是其中一种预处理方法, 属于生物质原料的分馏过程。

1.1 蒸汽爆破机理

蒸汽爆破技术最早由 Mason 发明并用于制浆过程, 称为 Masonite 法^[6]。随后, 在此工艺基础上, 人们对蒸汽爆破制浆进行了大量的研究与改进, 产生了 Stake 和 Kokta 法以及其他一些重要的爆破工艺, 如 Iotech 和 Siropulper。Iotech 发现, 在一定压力下, 使葡萄糖和木糖得率达到最大值的维压时间不同, 木糖得率达到最大值的时间更短。在这个过程中, 高温高压的蒸汽被引入一个装有木质纤维原料的密闭容器中, 1~5 min 后即释放压力, 令木质纤维内部的蒸汽向外扩散, 以最小损失分离纤维

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC, No. 31000283 & 21076160), 天津市自然科学基金合作项目(09ZCGHHZ00800)。

收稿日期: 2011-08-26

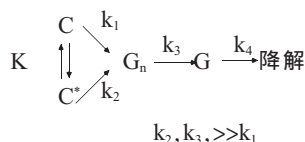
作者简介: 亢能(1986-), 男, 云南省昆明人, 在读硕士研究生, 从事木质生物质转化高附加值产物的研究。

通讯作者: 刘忠, 教授, 博士生导师, 从事木质生物质转化高附加值产物、特种纸与加工纸等方面的研究, Email: mglz@tust.edu.cn。

优先数字出版时间: 2011-10-11; 地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20111011.1032.002.html?uid=>

纤维素^[7]。

蒸汽爆破是一个热机械化学过程,其过程模型见图 1。在反应釜中,蒸汽在高压下与物料混合,并浸渍到木质纤维原料中,蒸汽在高压下凝结从而“润湿”原料。在极端条件下,无定形区的纤维素会发生一定程度的降解。如果是处在过于激烈的条件下,如高温高压等,便会导致木糖降解为糠醛、葡萄糖降解为 5-羟甲基糠醛。糠醛抑制菌种生长,因此,其最好不要出现在待发酵的原料中。



注:蒸汽爆破过程图示:结晶区纤维素(C)和非结晶区纤维素(C*)的转化是可逆的。两种形态的纤维素都可能得到可成为纤维素的寡糖。葡萄糖(G)的降解会形成发酵抑制物。K 是平衡常数、k 是速率常数^[9]。

图 1 蒸汽爆破的过程模型

当降低反应釜压力时,木质纤维原料发生“爆破”。一般情况下,物料通过一个小喷嘴被应力冲出反应釜,这时由于压力忽然下降,结构内凝结的水立刻蒸发。扩张的水蒸汽对周围结构施加一个剪切力。如果这个剪切力足够大,蒸汽将机械降解木素纤维素的结构。

由此可以看出,优化维压时间和温度这两个因素的重要性。在反应釜中的保温时间决定生物质原料半纤维素水解成有机酸的度,半纤维素的水解非常有助于发酵过程。然而,过长的保温时间也会增加降解产物。正如之前所提到的,尤其在准备一个待发酵的原料时,降解产物应尽量少。温度决定反应釜内的蒸汽压力,更高的温度产生更高的压力,因此增加反应釜与大气之间的压力差,压力差反过来与水蒸汽的剪切力成比例^[8]。

无催化的蒸汽爆破是指在不加任何化学试剂的条件下,木质纤维原料被高压蒸汽迅速加热,生物质与蒸汽混合物维持压力一段时间以促进半纤维素的水解,然后爆破减压的过程^[9]。高压蒸汽渗入纤维内部,在爆破过程中以气流形式从孔隙中释放出来,使纤维发生机械断裂;同时高温高压加剧了纤维素内部氢键的破坏,游离出新的羟基,内部有序结构发生变化,吸附能力有所提高。

蒸汽爆破涉及到图 1 中发生的一系列反应,乙酰基水解产生乙酸。同时,半纤维素进一步催化水解,纤维素或木糖降解,水本身在高温条件下也起到酸的作用^[10]。半纤维素中的糖苷键被打破,部分水解为单糖和低聚糖(释放出木糖和部分葡萄糖);木质素中的 β -O-4 部分断裂,发生部分解聚和软化。木质素和半纤维素对纤维素的保护作用遭到破坏后,纤维间的粘结对纤维素的保护及率提高^[11]。

1.2 强度因子

Monzie 和 Foody 等研究蒸汽爆破的影响时发现,预处理温度和时间是有联系的^[12]。通过观察,就温度和维压时间的影响可以定义蒸汽爆破的强度。这个模型建立在假设这个过程是动力学一阶,服从阿累尼乌斯法:

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

式中:K——速率常数;

A——阿伦尼斯频率因子;

E_a ——活化能(kJ/kg mol);

R——普适气体常数(8.314 kJ / kg mol K);

T——绝对温度(K)。

如此就能确定反应顺序:

$$Ro = \int_0^t \exp\left[\frac{T - T_{ref}}{14.75}\right] dt \quad (2)$$

式中:Ro——反应顺序;

t——停留时间;

T——预处理温度;

T_{ref} ——参考温度(100 °C)。

其中,14.75 是假设整个过程是可水解的,且整个转化反应是一阶所产生的活化能。反应顺序的 Log 值可以反应蒸汽爆破对生物质原料产生影响的强度。这个模型引入的“反应顺序”Ro 和“处理强度”LogRo 概念,对于任意给定的预处理温度和预处理时间即可计算出蒸汽爆破的程度。Chornet 和 Overend^[13]用近期文献中蒸汽爆破的数据来证明反应顺序这个模型的适用性。Heitz^[14]等阐述蒸汽爆破杨木回收聚戊糖也可用强度因子这个模型来有效表征。类似的,Belkacemi^[15]对针茅草中聚戊糖回收的研究也能用强度因子来表征。Gregg DJ^[16]等也把 logRo 引入了提高蒸汽爆破法对针叶木中半纤维素回收和酶水解的优化研究中。在最近的文献里,Kabel 和 Mirjam A^[17]等研究预处理对麦草木糖溶解和酶水解的影响中引入 LogRo 借以反应蒸汽爆破强度。Atalla RH^[18]等在麦草水解的工艺优化和产物特性研究中也用 LogRo 来表征蒸汽爆破的反应强度。

2 影响蒸汽爆破的主要因素

2.1 原料的种类和大小

蒸汽爆破预处理对纤维原料的组分分离和分子结构的影响与纤维原料的种类及大小有密切关系。原料种类不同,蒸汽爆破选用的条件也不同。Ballesteros 等分别用 2~5 mm、5~8 mm、8~12 mm 松树木片,在 190 °C、210 °C 下蒸汽爆破,发现用 8~12 mm 的木片作原料,其纤维素得率比较高^[19]。

2.2 爆破前的预浸处理

预浸处理的主要目的是将纤维软化,有利于爆破时纤维在不受机械损伤情况下分离。同时,预处理使纤维发

生一定润胀,有利于加大水蒸汽的渗入程度及水合作用,从而提高处理效果。Emmel^[20]等用 0.175 % H_2SO_4 预浸处理后在 210 °C 下维压 2 min, 半纤维素的回收率最高(主要为木聚糖),达到理论值的 70 %;而在稍低的温度 200 °C 下, 处理后的物料加入纤维素酶水解 48 h 可使 90 % 的纤维素转化。这可能是由于用稀酸浸泡处理后, 不仅物料的半纤维素几乎完全被破坏, 也增加了半纤维素糖类的回收,同时对后期酶水解有促进作用。酸催化剂在蒸汽预处理中的作用类似酸法制浆,但液比更小^[21]。酸催化汽爆残渣的酶解性能随汽爆压力的提高而改善,从半纤维素到木糖的得率则随压力的升高而降低^[22]。

2.3 处理强度

爆破强度越大,则纤维离解程度越高。维压时间的长短影响到物料中半纤维素的降解和木质素的软化程度以及介质的渗透程度。Kun Wang^[23]等研究发现,随着处理强度的增加,短梗胡枝子的纤维素得率逐渐增大。罗鹏^[24]等通过研究蒸汽爆破预处理条件对麦草酶水解的影响发现,处理强度为 2.95 时,汽爆麦草原料得率和纤维素的回收率最高, 分别达到 81.2 % 和 58.4 %; 处理强度为 4.14 时,半纤维素的水解程度最高;处理强度为 4.14 时,纤维素的酶解得率最高,达到 73.2 %。

2.4 爆破后底物的处理方式

爆破后底物的不同处理方式对纤维原料的组分分离也有一定的影响,一些不利于后期水解、发酵的产物会产生于蒸汽爆破之后,水、稀碱及乙醇等都是较常用的后处理试剂。瞿亮^[25]等以乙醇为溶剂,采用抽提方法去除蒸汽爆破玉米秸秆中的甲酸、乙酸、糠醛及羟甲基糠醛等抑制物,发现在乙醇静态抽提的最佳试验条件下,2 种最重要的抑制物甲酸和乙酸的抽提率分别达到 84 % 和 98 %。

3 蒸汽爆破对木质纤维原料理化性质的影响

3.1 促进无定形区结晶化,使结晶度上升

使用 Raman 光谱和固态 NMR(CP/MAS)光谱进行测量,可证明在爆破过程中的物理作用提高了纤维素晶格结构的规则性^[26]。说明蒸汽爆破后,纤维素有重结晶和氢键重排现象,分子结构受到破坏,纤维素大分子对水的可及度增加。

3.2 易使半纤维素降解,利于脱木素

很多研究表明,高温作用使半纤维素和木质素产生一些酸性物质。可使纤维素原料产生类酸性降解,使纤维素内的氢键破坏,游离出新的羟基,亲水基团增多,破坏木质素与半纤维素对纤维素的包裹作用^[27],原料的孔隙率和内表面积增大^[28]。余世袁^[29]等在蒸汽爆破预处理对玉米秸秆化学组成变化的研究中,发现蒸汽爆破预处理对纤维素影响不显著,木质素含量也有所降低,玉米秸秆

纤维表面和细胞壁受到不同程度的破坏,表面积增大,孔洞增加。通过对蒸汽爆破后的麦秸秆进行红外光谱扫描,还有人发现^[30],随着处理强度的增加,1726 cm^{-1} 处代表酯基(羰基)的吸收峰逐渐消失,说明半纤维素、木质素上的酯键在较强的处理强度下被切断。

3.3 利于酶水解

研究蒸汽爆破预处理对生物质原料水解的影响结果发现蒸汽爆破对后期水解是有利的。张晓燕^[31]等研究发现,蒸汽爆破处理能使桉木纤维的结合变得松散,表面积增大,纹孔膜破裂,纤维素除无定形区有少量降解外,基本不受影响,有利于提高酶解率。影响酶吸附的最主要因素是可达的内表面积,然后是脱木素程度和分子间氢键的破坏程度。刘家健^[32]等发现,纤维素结晶度的下降有利于纤维素酶的水解,但结晶度并不是影响纤维素酶水解的最重要因素。

生物质原料在蒸汽爆破中发生的变化及从中分离出来的主要化学物质有^[33]:①细胞成分的分解:木素降解物、低聚糖、纤维素;②纤维素的水解(糖化作用):葡萄糖;③葡萄糖的转化(发酵作用):酒精、乳酸;④纤维素化学降解:乙酰丙酸、木糖醇;⑤木素化学降解:酚类产品。总的来说,蒸汽爆破使生物质原料纤维表面和细胞壁受到不同程度的破坏,表面积增大,孔洞增加,纤维素大分子对水的可及度增加,有利于纤维素酶的吸附,从而提高酶水解得率。但是,木质纤维素与酶吸收的理化性质之间的关系依然不清楚。

4 展望

蒸汽爆破预处理方法是目前应用较为广泛且很有发展前景的一种预处理技术。为了提高纤维素水解率,节约预处理和酶水解成本。今后一方面要深化不同木质纤维材料在蒸汽爆破处理过程的物理和化学机理以及蒸汽爆破产物抑制酶水解和发酵机理的研究,逐步构建合理、系统的预处理模型。进一步研究处理强度、预浸试剂种类及其浓度等因素之间交互作用的影响规律。通过对预处理后不同的脱毒方法进行研究,得出各种抑制物对后续酶解和发酵的影响规律,寻求经济有效、后续污染小的脱毒方法。

另一方面,还要结合多种预处理方法,开发节能高效的蒸汽爆破组合工艺技术,例如与废液回收、纤维素酶制备、纤维素水解、乙醇发酵和分离等技术相结合,建立经济可行的原料预处理技术。随着这些研究的深入,利用蒸汽爆破处理木质纤维生物转化乙醇技术必将拥有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Alvira P. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol

- production process based on enzymatic hydrolysis: A review [J]. *Bioresource Technology*. 2010, (101):4851-4861.
- [2] Hayes J. An examination of biorefining processes catalysts and challenges [J]. *Catalysis Today*. 2009, 145 (1-2): 138-151.
- [3] Hendriks ATW M, Zeemang. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100 (1): 10-18.
- [4] Graf A, Koehler T. Oregon cellulose-ethanol study: an evaluation of the potential for ethanol production in Oregon using cellulosebased feedstocks [R]. Salem, Oregon, USA: Oregon Dept of Energy. 2000, 96.
- [5] Balat M. Progress in bioethanol processing [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008, (34): 551-573.
- [6] Vignon M R, Dupeyre D, Garcia-Jaldon C. Morphological characterization of steam-exploded hemp fibers and their utilization in polypropylene-based composites [J]. *Bioresource Technology*. 1996, (58): 203-215.
- [7] Mabee WE, Gregg DJ, Arato C, Berlin A, Bura R, Gilkes N et al. Updates on softwood-to-ethanol process development [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2006, (129-132): 55-70.
- [8] Tina Jeoh. Characterization and fermentation of steam exploded cotton gin waste [J]. *Biomass & Bioenergy*. 2001, (21): 109-120.
- [9] Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Holtzapple YYLM, Ladisch M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*. 2005, (96): 673-686.
- [10] Mustafa Balat. Progress in bioethanol processing [C]// *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008, 551-573.
- [11] Ashok Pandey. Handbook of plant -based biofuels [M]. Florida: Taylor & Francis Group, LLC. 2009, 133-136.
- [12] Overend, R. P., E. Chornet. Fractionation of Lignocellulosics by Steam-Aqueous Pretreatments [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1987, (321): 523-536.
- [13] Chornet E and R. P. Overend. Phenomenological Kinetics and Reaction Engineering Aspects of Steam/Aqueous Treatments [C]// *Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications*. 1988, 21-58.
- [14] Heitz, M., E. Chornet, E. Fractionation of *Populus Tremuloides* at the Pilot Plant Level: Optimization of Pretreatment Conditions Via Steam Explosion Using the StakeII Technology [J]. *Bioresource Technology*. 1991, 35(23).
- [15] Belkacemi, K. Valorisation des déchets agricoles: tiges de maïs et *Stipa Tenacissima* par voies d'hydrolyse acide et enzymatique [D]. Ph. D. Thesis, Dept. Chem. University of Sherbrooke. 1989.
- [16] Wu MM, Gregg DJ. Optimization of steam explosion to enhance hemicellulose recovery and enzymatic hydrolysis of cellulose in softwood [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1999, 47-54.
- [17] Kabel, Mirjam A. Effect of pretreatment severity on xylan solubility and enzymatic breakdown of the remaining cellulose from wheat straw [J]. *Bioresource Technology*. 2007, (98): 2034-2042.
- [18] Atalla R H. Structural transformations in celluloses [C]// *Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques*. 1998(1): 97-119.
- [19] Ballesteros I. Effect of Chip Size on Steam Explosion Pretreatment of Softwood [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2000, (84): 97-110.
- [20] Emmel A, Mathias A L, Wypych F, et al. Fractionation of eucalyptus grandis chips by dilute acid catalysed steam explosion [J]. *Bioresource Technology*. 2003, (86): 105-115.
- [21] Hahn-Hagerdal B, Galbe M, Gorwa-Grauslund MF, Liden G, Zacchi G. Bio-ethanol—the fuel of tomorrow from the residues of today [J]. *Trends Biotechnol*. 2006(24): 549-56.
- [22] Eniko varga, Katiré czezy, Guido Zacchi. Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance enzymatic digestibility [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2004, (114): 509-524.
- [23] Wang K, Jiang JX. Influence of steaming pressure on steam explosion pretreatment of *Lespedeza stalks* (*Lespedeza cryptobotrya*): Part 1. Characteristics of degraded cellulose [J]. *Polymor Degradation and Stability*. 2009(9): 1379-1388.
- [24] 罗鹏,刘忠.蒸汽爆破预处理条件对麦草酶水解影响的研究[J]. *林业科技*, 2007(5): 37-40.
- [25] 瞿亮,徐勇.蒸汽爆破木质纤维原料的乙醇脱毒研究[J]. *林产化学与工业*, 2010(30): 22-26.
- [26] Atalla R H. Structural transformations in celluloses [C]// *Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques*. 1998(1): 97-119.
- [27] Chen H Z, Liu L Y. Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction [J]. *Bioresource Technology*. 2007, (98): 666-676.
- [28] Ballesteros I, Oliva J M, Negro MJ et al. Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (*brassica carinata*) a different particule size [J]. *Process Biochemistry*. 2002, (38): 187-192.
- [29] 余世袁.蒸汽爆破预处理对玉米秸秆化学组成及纤维结构特性的影响[J]. *林产化学与工业*, 2009, 29(10): 33-38.
- [30] Sun X F, Xu F, Sun R C, et al. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw [J]. *Carbohydrate Research*. 2005, 340(1): 97-106.
- [31] 张晓燕.蒸汽爆破预处理桉木的形态结构与主化学成分变化[J]. *北京林业大学学报*, 2008, 30(3): 101-105.
- [32] 刘家健.预处理对纤维素酶降解影响的研究[J]. *林产化学与工业*, 1995, 15(3): 67-71.
- [33] Huang RL. Understanding the Key Factors for Enzymatic Conversion of Pretreated Lignocellulose by Partial Least Square Analysis [J]. *Biotechnology Progress*. 2010, 26: 384-392.