

木质纤维素原料生产燃料乙醇预处理技术研究进展

金 慧,王黎春,杜风光,刘 钺

(上海天之冠可再生能源有限公司,上海 201203)

摘 要:对纤维质材料转化乙醇过程中的关键步骤——预处理技术的各种方法进行了综述,并对生物质预处理技术发展的前景进行了展望。

关键词: 燃料乙醇; 木质纤维素; 预处理

中图分类号:TS262.2;TS261.4

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2009)07-0095-04

Research Progress in Pretreatment Techniques of Lignocellulose for Fuel Ethanol Production

JIN Hui, WANG Li-chun, DU Feng-guang and LIU Yue

(ShanghaiTianzhiguan Renewable Energy Co.Ltd.,Shanghai 201203,China)

Abstract: Various pretreatment techniques of lignocellulose, as the key procedure in the conversion of fuel ethanol from lignocellulose, were summed up in this paper. Besides, the foreground of the development of biomass pretreatment techniques was also predicted. (Tran. by YUE Yang)

Key words: fuel ethanol; lignocellulose; pretreatment

燃料乙醇作为可再生的生物能源之一,其发展前景十分广阔。自 20 世纪 70 年代以来,燃料乙醇生产新工艺技术的研究始终围绕开发资源丰富、成本低廉的原材料,同时最大限度降低生产过程的能耗。在原料方面,木质纤维素类原料一直是世界各国研究开发的主要方向^[1]。

木质纤维素是地球上最丰富的可再生资源,据测算,年总产量高达 1500 亿吨,蕴藏着巨大的生物质能(6.9×10^{15} 千卡)。我国是一个农业大国,作物秸秆(稻草、麦秆等)的年产量非常巨大(年产可达 7 亿吨左右,相当于 5 亿吨标煤),据统计,我国目前的秸秆利用率 33%,但经过一定技术处理后利用的仅占 2.6%,其余大部分只是作为燃料等直接利用,其开发前景非常广阔^[2]。

木质纤维素降解可以采用酸水解和酶水解两条不同的技术路线来实现。由于酸对生产设备的腐蚀作用,特别是高温条件下稀酸的强烈腐蚀作用,酸水解反应器不得不采用价格昂贵的贵金属合金或非金属材料制造,使得木质纤维素的酸水解技术难以适应燃料乙醇生产规模大、产品附加值低的特点。而酶降解技术以其反应条件温和的突出特点为大规模开发利用木质纤维素资源开辟了一条全新的途径。

对天然纤维素材料进行预处理,是提高纤维素酶解效率的一个重要途径。预处理的作用主要是改变天然纤

维的结构、降低纤维素的结晶度、脱去木质素或半纤维素,增加酶与纤维素的接触面积,提高酶解效率^[3]。

对木质纤维素的预处理方法主要包括物理法(包括机械粉碎、微波辐射和超声波预处理等)、物理化学法(包括蒸汽爆破、氨纤维爆破等)、化学法(采用酸、碱、次氯酸钠、臭氧等试剂进行预处理,其中以 NaOH 和稀酸预处理研究较多)和生物法(白腐菌产生的木质素分解酶类和氢键酶),或者是两者的组合。

有效的预处理有几个严格的衡量标准:它必须能够避免减小原料尺寸的要求,能保留木糖(半纤维素)的成分,减少能抑制发酵微生物生长的降解产物的生成以及减少能量需求和降低成本。近年来发展迅速的稀酸预处理、蒸汽爆破等技术可高效破坏植物纤维结构,提高微生物的降解转化率。通过优化处理条件,可使秸秆等纤维废物的酶解率超过 90%。处理成本也相对较低,比较接近上述目标。

1 物理方法

1.1 机械粉碎

用球磨、振动磨、辊筒等将纤维素原料进行粉碎处理,木质素仍然被保留,但木质素和半纤维素与纤维素的结合层被破坏,半纤维素、纤维素和木质素的聚合度降

收稿日期:2009-02-23

作者简介:金慧(1978-),女,上海人,博士,从事可再生能源领域的研究。

低,纤维素的结晶构造改变。粉碎处理可提高反应性能和提高水解糖化率,有利于酶解过程中纤维素酶或木质素酶发挥作用。粉碎处理对提高糖化率的程度有限,且能耗较高,占工艺过程总耗能的50%~60%,对有些材料不合适^[4]。

1.2 高温热水处理法

在高温(200℃以上)、压力高于同温度下饱和蒸汽压时,使用液态水去除部分木质素及全部半纤维素,实质上是酸催化的自水解反应,但高温作用使产物有所损失,并产生一些有机酸抑制酶解及发酵。按水与底物的进料方式不同,分为流动水注入、水与物料相对进料及两者平行进料3种^[5],它们都是利用高压液态沸水的高介电常数去溶解几乎所有的半纤维素和1/3~2/3的木质素,但反应需要控制pH在4~7之间,以减少副反应^[6~7]。西班牙的研究人员J.A. Pérez等^[8]将麦秆在214℃的高温热水中处理2.7 min可以得到相当于理论值90.6%的酒精。

1.3 微波辐射

微波是一种新型节能、无温度梯度的加热技术,具有处理时间短、减少化学药品用量、无污染、能耗低等优点,是很有发展前途的预处理新技术。微波处理在现代染色生产、溶剂制浆和食品工业中已获得实际应用,而应用于纤维素领域则较为少见。Huan Ma等^[9]人采用响应面法对微波预处理条件下微波强度、辐照时间及底物浓度3种因素对稻秆酶解糖化的影响进行了研究,发现了在微波强度680 W、辐照时间24 min及底物浓度75 g/L条件下,纤维素、半纤维素及总糖转化率分别增加了30.6%、43.3%和30.3%。

2 化学方法

2.1 稀酸预处理技术

稀酸处理植物纤维研究已有大量报道,尤其在农作物原料中,酸分子的扩散速率很快,且较高温度下符合阿累尼乌斯方程^[10~11]。酸处理多采用稀硫酸(0.5%~1.0%),在130~200℃与原料反应数分钟。处理后,半纤维素几乎全部水解为单糖(主要为木糖),但也有部分因过度降解转化为乙醛等小分子副产物;纤维素及木质素作为固体残留物不发生变化。半纤维素的转移,增加了纤维素表面积及反应活性,提高水解速率及糖化率。稀酸处理的优点在于半纤维素水解得到的糖量大,催化剂成本低,易于中和。但半纤维素水解产物五碳糖易在催化下进一步降解(糠醛),对后期的发酵有一定的抑制,通常需要采用离子交换、过量石灰中和等措施脱毒^[12]。

西班牙马德里的研究人员Ignacio Ballesteros等^[13]人对朝鲜蓟的稀酸预处理条件进行了研究。采用响应面法

Box-Behnken 试验设计法,选取温度、酸浓度和固液比3个因素,结果显示酸浓度和温度对木糖回收量有极大影响,而固体浓度的影响并不明显。当原料在温度180℃、酸浓度0.1%、固体浓度7.5%时,木糖最大产量达90%,并且此时糠醛产量足够低。瑞典 Keikhosro Karimi 等^[14]人考察了以稻秆为原料,在稀酸高温高压下水解,采用10 L反应器,酸浓度0~1%,压力1.0~3.5 MPa,保留时间3~10 min。在压力1.5 MPa,保留时间10 min,酸浓度0.5%情况下,木糖的最大产量达到80.8%。

2.2 碱预处理技术

碱法预处理是利用木质素能够溶于碱性溶液的特点,脱除木质素,引起木质纤维原料润胀,导致纤维内部表面积增加,聚合度降低,结晶度下降,从而促进酶水解的进行。常用的碱包括NaOH、KOH、Ca(OH)₂和氨水等。NaOH虽有较强的脱木质素和降低结晶度能力,但在脱木质素的同时,半纤维素也被分解,致使损失太多;同时还存在试剂的回收、中和、洗涤等问题,并且成本太高。

用氢氧化钙预处理生物质材料是一个较低成本的预处理方法^[15]。氢氧化钙预处理可以在较宽的温度范围内进行(25~130℃),相应的处理时间也从几周到几小时。100℃以下预处理温度的优势是不使用压力容器,并且可以使用简单的堆积处理的方法^[16]。William E等^[17]人研究证明秸秆用Ca(OH)₂预处理比没用Ca(OH)₂处理的酶水解率提高9倍。

另一种使用氨的预处理方法是将氨水(5~15wt%)通过装有生物质材料的柱状反应器,用不同的温度加热处理,然后分离。氨水可以循环使用。徐忠等^[18]人采用粉碎结合氨处理法对大豆秸秆酶水解影响研究,较适宜的预处理条件为大豆秸秆粉碎至140目,用10%氨水处理24 h。经过预处理后大豆秸秆纤维素含量提高70.27%,半纤维素含量下降41.45%,木质素含量下降30.16%,有利于大豆秸秆酶解产糖,效果明显。

2.3 微波技术与其他方法联用的预处理技术

目前对生物原料进行预处理的工艺技术是通过热化学处理,该方法会降低生物原料质量,并且浪费能源。这类高耗能烈性处理方法必须由一些更加温性的工艺代替。因此未来将微波技术与其他方法联用的预处理技术将是很有前途的。

李静等^[19]人对微波强化酸预处理玉米秸秆乙醇化工艺进行了研究,采用酸预处理正交试验和微波强化酸预处理试验,研究时间、温度、基质浓度、硫酸浓度及粒径对玉米秸秆糖化预处理效果的影响。结果表明,时间、温度、硫酸浓度、基质浓度、粒径5个因素都是酸预处理的主要影响因子,其最佳条件为:时间2 h、温度130℃、硫酸浓度3%、基质浓度35 g/L、粒径0.50 mm;微波可强

化酸预处理效果,提高糖化速度,使得秸秆还原糖得率与酸预处理的得率基本持平。微波强化酸预处理的最优条件为:粒径 0.50 mm、基质浓度 35 g/L,硫酸浓度 4%,在 255 W 微波作用下预处理 60 min。

Zhu 等^[20~21]对麦秆在 2450 MHz,300~700 W,时间 15 min~2 h 条件下进行微波碱处理研究,结果表明,在相同的能量耗费下,功率高、时间短与功率低、时间长得到的水解效果是一样的,麦秆的重量损失与化学组成基本一致。将其与传统加热方式进行对比,微波处理法木质素和半纤维素去除率分别为 86.2%和 84.4%,去除率提高 4.8%和 9%。

2.4 湿氧化预处理

湿氧化法是在加温加压条件下,水和氧气共同参加的反应。加入 Na_2CO_3 后可防止纤维素破坏,使木质素和半纤维素溶解于碱液中,而与纤维素分离,且形成糠醛之类的副产物较少。龚大春等^[22]对麦秆的湿氧化预处理工艺进行了研究,研究了温度、氧气压力、反应时间和料液比等因素对小麦秸秆湿氧化预处理过程的影响,并进一步考察了纤维素酶水解湿氧化预处理后的麦秆滤渣的工艺条件。通过单因素实验和正交试验对湿氧化预处理的各因素进行分析,最后确定了湿氧化预处理的最优条件为:在 130 °C、氧气压力 1.2 MPa、料液比 1:20 的条件下处理 10 min。在此条件下,利用纤维素酶对麦秆进行糖化,可以得到 75.94%的还原糖得率,纤维素转化率可达到 83%。Carlos Martín 等^[23]人研究发现湿氧化预处理有利于提高甘蔗渣的纤维素转化率。在温度 195 °C、碱性 pH 条件下,处理 10 min,纤维素转化率接近 70%,在此条件下纤维素酶解转化率最高为 74.9%。Carlos Martín 等^[24]还对三叶草、黑麦草混合物的湿氧化预处理及酶解同步糖化发酵进行了研究,发现在温度为 195 °C、氧压 1.2 MPa、不添加 Na_2CO_3 条件下处理 10 min 纤维素酶解转化率达 93.6%。

3 物理-化学方法

3.1 蒸汽爆破法

蒸汽爆破法即将植物纤维原料在高温(135~235 °C 或以上)高压(1.0~4.5 MPa 或以上)下水蒸汽等经几十秒到几十分钟进行处理,然后立即降至常压的一种处理方法,蒸爆的原理是利用水蒸汽在高温高压下通过纤维素表面微孔渗入纤维素内部,蒸煮一段时间,在此过程中发生水解反应。然后突然降压,纤维素原料被内含水闪蒸产生巨大的爆破力、机械摩擦与碰撞力而破碎^[25]。在多种预处理方法中,蒸汽爆破法预处理因其成本低、能耗少、无污染而备受研究者的青睐。通过对蒸汽爆破作用过程、机理和影响因素的研究分析,以及在生物转化方面的应

用研究分析,更加显示出该法在此项领域广阔的前景,必将成为以木质纤维素为原料转化燃料乙醇的关键预处理技术之一。

蒸汽爆破技术又分为添加化学试剂和不添加化学试剂两种。不添加化学试剂是指木质纤维素材料在不添加任何化学试剂的情况下被高压蒸汽迅速加热,经过一定时间的维持,最后爆破性减压的预处理方法由于不添加任何化学药品的汽爆技术无污染、能耗低,解决了汽爆的污染问题,不仅利于秸秆半纤维素和木质素的有效利用,实现秸秆生物量全利用,而且还可大幅度降低生产成本,从而备受关注。中科院过程所陈洪章等^[26]基于木材和秸秆在化学组成和结构上的差异,提出了对秸秆不加任何化学药品的低压汽爆技术,并于 2003 年获中国发明专利(ZL 99111449.3)。在 1 m³ 汽爆罐上,考察了添加化学药品或不添加,秸秆物料的大小、物料含水量、蒸汽压力和维压时间等对秸秆组分分离和纤维素酶解率的影响。研究表明,对于秸秆只需控制含水量,不必添加化学药品,即可分离出 80%以上的半纤维素(木聚糖,经分离纯化制备低聚木糖),且使秸秆纤维素的酶解率达到 90%以上。添加化学试剂是指通过在汽爆过程中添加稀酸、 SO_2 、 CO_2 等以达到更高的酶解效率,更彻底地去除半纤维素。若在蒸汽爆破过程中添加 H_2SO_4 (SO_2)作为催化剂或用乙酸、甲酸等有机酸溶液预先浸渍木片,再行蒸煮爆破,可有效地移去半纤维素,减少酶解抑制物,从而提高酶对纤维素的分解率。Marie Linde 等^[27]在蒸汽爆破处理前用 0.2% H_2SO_4 预浸处理麦秆,分别在 190 °C,200 °C 和 210 °C 条件下处理 2 min,5 min 和 10 min。结果表明,在 190 °C 温度下处理 10 min,葡萄糖和木糖的生成率最高。蒸汽爆破处理后通过同步糖化发酵(SSF),最终的乙醇产率相当于理论产率的 67%。

3.2 氨冷冻爆破

氨冷冻爆破(Ammonia Freeze Explosion,简称 AFEX)法利用液态氨在可调压反应器中处理纤维原料,处理条件通常为 50~80 °C,1.5 MPa。保持一定时间后,打开控压阀,氨因压力的突然降低而蒸发,导致温度急剧变化使纤维素结构破坏,将增加纤维素表面积和酶解的可及度。与蒸汽爆破相比,氨处理对设备的要求和所需的能耗降低,但氨的有效回收是氨爆破必须妥善解决的问题。AFEX 法的优点是处理过程中不会产生对微生物有抑制作用的副产物,所以不需要水洗就能用于后续工艺。液氨可以回收利用,但氨回收要增加部分设备。

4 生物方法

虽然有许多种微生物能产生木质素分解酶,但活性低,一时难以得到利用。木腐菌是分解木质素能力较强的

菌,通常分为3种:白腐菌、褐腐菌、软腐菌,而以白腐菌分解木质素的能力较强。白腐菌是自然界中最主要的木质素降解菌,其分泌的胞外氧化酶主要包括木质素过氧化物酶(LiP)、锰过氧化物酶(MnP)、漆酶(Laccase)。这些木质素降解酶能有效、彻底地将木质素降解成为H₂O和CO₂^[28-29]。微生物处理的优点是所需能量较低、环境条件较温和,但微生物处理方法的一个最大缺点是处理周期长,而且许多白腐真菌在分解木质素的同时也消耗部分纤维素。采用基因工程技术对白腐菌进行遗传改良,将有助于拓展生物法预处理的实际应用^[30]。

从总体上看,多数预处理方法成本较高,是植物纤维物料转化利用的制约因素,更为理想的预处理方式应该是特异的针对不同类型木质纤维素的独特特征并且要降低经济费用。最终的目标是木质纤维素组分的高效分离并获得高值、浓缩的复合物,从而使得后续的纯化、应用和恢复过程更加经济可行。因此加强对预处理过程中发生的物理、化学变化的机理的进一步研究,以及对化学成分和对木质纤维素物化结构关系的研究都将极大地促进高效的预处理模型的提出。

参考文献:

- [1] 刘铁男.燃料乙醇与中国[M].北京:经济科学出版社,2004.174~178.
- [2] 辛玮.作物秸秆的微生物降解与转化利用[D].济南:山东大学生命科学学院,2005.
- [3] 曲音波.纤维素乙醇产业化[J].化学进展,2007,19:1098-1108.
- [4] Nathan Mosier. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(6):673-686.
- [5] C E Wyman, B E Dale, R T Elander, et al. Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment technologies to corn stover[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96:1959-1966.
- [6] E Palmqvist, B H Hagerdal. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 74:25-33.
- [7] N Mosier, R Hendrickson, N Ho, et al. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(18):1986-1993.
- [8] J.A. Pérez, et al. Optimizing Liquid Hot Water pretreatment conditions to enhance sugar recovery from wheat straw for fuel-ethanol production[J]. *Fuel*, 2008, 87:3640-3647.
- [9] Huan Ma, et al. Enhanced enzymatic saccharification of rice straw by microwave pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100:1279-1284.
- [10] J C Cuzens, J R Miller. Acid hydrolysis of bagasse for ethanol production [J]. *Renewable Energy*, 1997, 10:285-290.
- [11] S B Kim, Y Y Lee. Diffusion of sulfuric acid within lignocellulosic biomass particles and its impact on dilute-acid pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83:165-171.
- [12] 计红果,等.木质纤维素的预处理及其酶解[J].化学通报,2008,5:329-335.
- [13] Ignacio Ballesteros, et al. Dilute sulfuric acid pretreatment of cardoon for ethanol production[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 42:84-91.
- [14] Keikhosro Karimi, et al. Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30:247-253.
- [15] Chang V S, Nagwani M, Holtzapple M T. Lime pretreatment of crop residues bagasse and wheat straw[J]. *Appl. Biochem. Biotechnol*, 1998, 74:135-159.
- [16] 孙君社,等.秸秆生产乙醇预处理关键技术[J].化学进展,2007,19:1122-1128.
- [17] William E, et al. Using lime pretreatment to facilitate the enzymic hydrolysis of corn stover[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2000, 18:189-199.
- [18] 徐忠,等.氨预处理对大豆秸秆纤维素酶解产糖影响的研究[J].高校化学工程学报,2004,18(6):773-776.
- [19] 李静,等.微波强化酸预处理玉米秸秆乙醇化工艺研究[J].农业工程学报,2007,23(6):199-202.
- [20] 朱圣东.微波技术用于植物纤维素原料生产酒精的研究[D].武汉:华中农业大学生命科学院,2005.
- [21] Zhu S D, Wu Y X, Yu Z N, et al. Microwave-assisted alkali pre-treatment of wheat straw and its enzymatic hydrolysis[J]. *Biosystems engineering*, 2006, 94(3):437-442.
- [22] 龚大春.第二届中国资源生物技术与糖工程学术研讨会论文集[C].威海,2007.
- [23] Carlos Martí n, et al. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, 40:426-432.
- [24] Carlos Martí n, et al. Wet oxidation pretreatment, enzymatic hydrolysis and simultaneous saccharification and fermentation of clover-ryegrass mixtures[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99:8777-8782.
- [25] 陈育如.植物纤维原料预处理及酶水解和乳酸发酵的研究[D].杭州:浙江大学材料与化学工程学院,2000.
- [26] 陈洪章,等.全国玉米深加工产业交流展示会[C].北京:中国轻工业出版社,2006.
- [27] Marie Linde, et al. Steam pretreatment of dilute H₂SO₄-impregnated wheat straw and SSF with low yeast and enzyme loadings for bioethanol production[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32:326-332.
- [28] Dorado J, Almendros G, Gamarero S, et al. Transformation of wheat straw in the course of solid-state fermentation by four ligninolytic basidiomycetes[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1999, 25:605-612.
- [29] Thurston C F. The structure and function of fungal laccase[J]. *Microbiology*, 1994, 140:19-21.
- [30] 樊梓鸾.同步糖化发酵纤维素转化乙醇高产菌株选育及工艺研究[D].哈尔滨:东北林业大学森林资源与环境学院,2007.