

玉米秸秆制酒精*

——秸秆预处理及水解方法的探讨

张 强 ,陆 军 ,侯 霖 ,金 花 ,朴敬惠
(吉林省轻工业设计研究院 ,吉林 长春 130021)

摘 要 : 利用丰富、价廉的玉米秸秆为原料生产酒精已成为必然趋势 ,而最需要解决的关键问题是玉米秸秆的预处理及水解转化技术。研究结果表明 ,玉米秸秆先采用蒸汽爆破法或温氧法预处理 ,使木质素和纤维分离 ,然后进行酶水解 ,可使纤维素转化率达 85 % ,再利用酵母发酵生成酒精。(陶然)
关键词 : 酒精 ; 玉米秸秆 ; 预处理 ; 酶水解
中图分类号 : TS262.2 ; TS261.4 ; TS261.2 文献标识码 : B 文章编号 : 1001-9286(2004)04-0057-02

Alcohol Produced by Corn Stalk

——Investigation on Pretreatment and Hydrolysis Methods of Corn Stalk

ZHANG Qiang, LU Jun and HOU Lin et al
(Jilin Light Industry Design & Research Institute, Changchun, Jilin 130021, China)

Abstract: Application of affluent but cheap corn stalk to produce alcohol had become an inevitable trend in practice. And the key problem of pretreatment and hydrolysis conversion of corn stalk must be settled at first. The research results indicated that the pretreatment of corn stalk by steam blasting procedure or warm oxygen method could successfully separate lignose and fibre, and enzyme hydrolysis could realize 85 % cellulose conversion rate, then yeast used for fermentation to produce alcohol. (Tran. by YUE Yang)
Key words: alcohol; corn stalk; pretreatment; enzyme hydrolysis

玉米秸秆生产酒精越来越受到重视 ,尤其对玉米主产国及主产区来讲 ,玉米秸秆是一种丰富的资源。在我国,玉米秸秆除了少部分被利用外 ,大部分以堆积、荒烧等形式直接倾入环境 ,造成极大污染和浪费 ,直接燃烧的热效率只有 10 %左右 ,如果将它们转化成气体或液体燃料(酒精、氢气、柴油等) ,热效率可达 30 %以上 ,这样不但缓解人类所面临的资源危机、食物短缺、环境污染等一系列问题 ,也为人类持续发展提供了保证^[1-4]。

酒精是一种重要的工业原料 ,广泛应用于食品、化工、医药等领域 ,可以部分或全部替代汽油 ,具有安全、清洁、再生等优点。酒精主要以糖蜜、薯类、谷物为原料发酵生产 ,在我国东北主要以玉米为原料。由于人口增长及酒精生产成本问题 ,以玉米为原料生产酒精难以为继 ,而利用丰富、廉价的玉米秸秆为原料生产酒精已成为必然趋势。由于玉米秸秆复杂的结构 ,因而利用玉米秸秆生产酒精需要解决的最关键问题就是玉米秸秆预处理及水解转化技术。

1 玉米秸秆

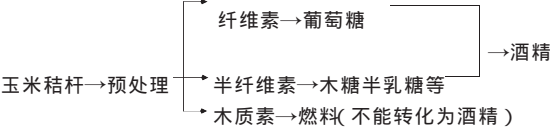
我国玉米秸秆年产量大约 2 亿吨 ,玉米秸秆主要由植物细胞壁组成 ,细胞壁基本组成是纤维素、半纤维素、木质素(表 1) ,纤维素和半纤维素被木质素层层包裹。纤维素是由 100~1000 β-D-吡喃型葡萄糖单体以 β-1,4 糖苷键连接的直链多糖 ,多个分子平行排列成丝状不溶性微小纤维 ;半纤维素主要是由木糖以及少量阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖组成 ;而木质素是以苯丙烷及其衍生物为基本单位构成的高分子芳香族化合物。半纤维素较易水解为五碳糖 ,纤维素较困难水解为六碳糖 ,而木质素一般作为燃料。

表 1	玉米秸秆化学组成	(%)
玉米秸秆	干物质	
纤维素	33	
半纤维素	30	
木质素	6.8	
硅	3.8	

注 : 数据来源于 1992 年版《玉米经济手册》(中国经济出版社)。

2 玉米秸秆生产酒精途径

玉米秸秆中纤维素、半纤维素可作为酒精发酵原料^[5-7]。



3 玉米秸秆预处理

玉米秸秆结构复杂 ,纤维素、半纤维素不但被木质素包裹 ,而且半纤维素部分共价和木质素结合 ,纤维素具有高度有序晶体结构 ,因此必须经过预处理 ,使纤维素、半纤维素、木质素分离开 ,切断它们的氢键 ,破坏晶体结构 ,降低聚合度。常见的 3 种预处理方法见表 2。

这里主要介绍近几年国内外研究比较热门的有效的预处理方法——高温高压造成木质素软化 ,然后迅速使原料减压 ,造成纤维素晶体和纤维素的爆裂 ,使木质素和纤维分离。

3.1 蒸汽爆破法

蒸汽爆破法是用蒸汽将原料加热至 200~240 ℃ ,维持 30 s~20

* 吉林省科技厅重点项目(编号 20030203)
收稿日期 : 2004-04-13
作者简介 : 张强(1969-) ,男 ,吉林人 ,硕士 ,高级工程师 ,发表论文多篇。

表 2 常见的预处理方法

方法	例证
物理方法	粉碎碾磨
化学方法	酸碱蒸汽爆破、湿氧化法
生物方法	微生物、木素过氧化酶

min 高温高压造成木质素软化,然后迅速使原料减压,造成纤维素晶体和纤维素的爆裂,使木质素和纤维素分离。

蒸汽爆破法的设备包括一个蒸汽发生器、一个恒压反应器、一个接收器和一个冷凝器,反应器罐体是绝缘的以便使温度保持恒定。把玉米秸秆放入反应器中,利用蒸汽对玉米秸秆进行加热,加热后把反应器顶部阀门打开,使反应器压力迅速降到大气压水平,固体及液体产物被收集到收集器底部的旋风分离器,气体产物通过收集器顶部进入冷凝器。在我国可采用北京林业大学赖文衡教授研究的间歇蒸汽爆破器对玉米秸秆进行爆破处理,经这种爆破器爆破的玉米秸秆,纤维素水解转化率(ECC)可达 70%以上,而且对环境的影响轻微,汽爆废气中只含有少量可回收糠醛^[8]。

3.2 湿氧化法

湿氧化法是 20 世纪 80 年代初提出来的,在加温加压条件下,水和氧气共同参加的反应。和其他处理方法相比较,湿氧化法在对玉米秸秆处理上是非常有效的,纤维素遇碱,引起纤维素膨胀,形成了碱化纤维素,使木质素和半纤维素溶解于碱液中,而与纤维素分离,这样得到的纤维素纯度较高,并且像醛这样的副产物非常少。匈牙利 Eniko 等人采用湿氧化法在 195℃, 15 min, 1.2×10³ KPa, 2 g/L Na₂CO₃ 对 60 g/L 玉米秸秆进行预处理,其中 60%半纤维素、30%木质素被溶解,90%纤维素呈固态分离出来,纤维素酶解转化率(ECC)达 85%左右^[9-10]。

4 水解工艺

玉米秸秆预处理后,纤维素水解只有在催化剂存在的情况下才能进行。常用催化剂是无机酸和酶,由此分别形成了酸水解工艺和酶水解工艺,水解主要是破坏纤维素、半纤维素的氢键,使之转化为可发酵的单糖。酸水解工艺又分为稀酸水解和浓酸水解^[11-12]。

4.1 稀酸水解

一般采用稀硫酸(0.5%~0.2%),可在较温和条件下进行,水解一般分两个阶段,第一阶段为低温操作,从半纤维素获得最大糖产量,第二阶段采用高温操作,使纤维素水解为六碳糖,糖的转化率一般为 50%左右,稀酸水解容易产生大量副产物。

4.2 浓酸水解

浓酸水解糖的回收率高,副产物较少,然而从经济方面考虑必须回收浓硫酸,硫酸的分离和再浓缩增加了工艺的复杂程度,另外,浓硫酸腐蚀性强,处理较为困难。

4.3 酶水解

从现有的水平来看,采用温和的酶水解技术可能更为合适,酶水解是生化反应,与酸水解相比,它可在常压下进行,这样减少了能量的消耗,并且由于酶具有较高选择性,可形成单一产物,产率较高(>95%)。我们可利用产纤维素酶的微生物或纤维素酶将纤维素分解成单糖,然后利用酵母发酵成酒精。真菌、酵母菌和细菌都可以生产纤维素酶,典型的纤维素酶是由葡萄糖内切酶、葡萄糖外切酶、β-葡萄糖苷酶 3 部分组成。葡萄糖内切酶和外切酶主要溶解纤维素,而 β-葡萄糖苷酶主要将纤维二糖转化为葡萄糖,当 3 部分的活性比例适当时,就能很好降解纤维素。现在国际上公认的是产酶酶活高的克斯木霉 Rut-c30 菌种,经严格的工艺,可产生纤维素酶。匈牙利 Eniko 等人采用 Novozym188 等水解经湿氧化处理的玉米秸秆,酶解纤维素转化率(ECC)高达 85%左右。

5 结论

玉米秸秆生产酒精已成为一个热门研究课题,大量研究表明,玉米秸秆首先采用蒸汽爆破法或湿氧化法预处理,然后进行酶水解生产酒精已得到国内外同行的公认,但是如何简化工艺,降低成本,实现工业化规模生产则还有很长的路要走。

参考文献:

- [1] 张继泉,等. 利用木质纤维素生产燃料酒精的研究进展[J]. 酿酒科技, 2003, (1):39-41.
- [2] 黄志乾,等. 农作物秸秆资源的综合利用[J]. 资源开发与市场, 1999, 15(1):32-34.
- [3] Jeewon Lee. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol[J]. Journal of Biotechnology, 1997, (56):1-24.
- [4] 曲音波,等. 造纸厂废物发酵生产纤维素酶、酒精和酵母综合工艺的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 1993, 19(6):62-65.
- [5] 胡代泽. 我国农作物秸秆资源的利用现状与前景[J]. 资源开发与市场, 2000, 16(1):19-20.
- [6] 高寿清. 生物量制燃料酒精的发展和需要解决的问题[J]. 食品与发酵工业, 1991, 17(1):54-59.
- [7] 张惠展. 途径工程——第三代基因工程[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1997.
- [8] 张学峰,等. 对植物秸秆酒精生产工艺的介绍[J]. 酿酒, 2002, (7):7-8.
- [9] 颜涌捷,等. 生物质制液体燃料的现状和进展. 太阳能学报, 1999.
- [10] Eniko Varga etc. Pretreatment of corn stover using wet oxidation to enhance enzymatic digestibility[J]. Applied biochemistry and biotechnology, 2003, (104):37-50.
- [11] 赵继湘. 玉米深加工论文[R]. 2003.
- [12] 常秀莲. 木质纤维素发酵酒精的探讨[J]. 酿酒科技, 2001, (2):39-42.

全国秋季糖酒会将于 9 月在长春召开

本刊讯 2004 年秋季长春糖酒交易会将于 2004 年 9 月 24 日到 26 日在吉林长春国际会展中心举行。

为了办好本届糖酒会,长春市政府出台了一系列规定和措施:

秋交会广告管理规定引起了相关人士的广泛重视。《长春市人民政府关于加强 2004 年秋季全国糖酒商品交易会广告管理工作的通知》规定:糖酒会广告实行统一管理、统一规划、统一收费、统一发布的原则,由会务领导小组办公室(以下简称“会办”)全权负责组织、协调、监督、管理、审查和发布。2004 年 9 月 5 日至 9 月 25 日期间,各广告媒体(载体)的所有者都必须服从会办的统一管理,其广告媒体(载体)必须优先满足糖酒会的需求。未经会办授权,任何单位和个人不得将本通告第二条所列的广告媒体(载体)出租、转让或利用其承办糖酒会广告业务。从事糖酒会广告业务的经营者,需持有效证件,向会办提出申请,外埠广告经营者还需到会办办理《临时广告经营许可证》。会办分别采取招标、协议等方式确定广告经营者,并与其签订广告业务合同、为其办理广告发布手续后,广告经营者方可开展广告经营业务。无证照或证照不全者不得开展广告经营业务。

另外,为了维护会期的安全,特下发了《长春市人民政府关于加强 2004 年秋季全国糖酒商品交易会安全管理工作的通知》,从宾馆到展览中心,一切工作都实行责任制,一级抓一级,责任落实到人。而广告经营者设置大型展板、模型、拱门、气球等广告也必须向会办递交安全保证书,并实行主要负责人安全责任制。参展单位在布展前,必须将布展方案报会办审查,经审查批准后,方可进入长春国际会展中心展区布展。

而为了严禁哄抬接待场所价格,确保糖酒会的正常工作次序,长春市也下发了《长春市人民政府关于严禁哄抬 2004 年秋季全国糖酒商品交易会接待场所价格的通知》。(小小)