

# 微波强化酸预处理玉米秸秆乙醇化工艺研究

李 静<sup>1,2</sup>, 杨红霞<sup>3</sup>, 杨 勇<sup>1</sup>, 刘 燕<sup>1</sup>, 魏世强<sup>1,2</sup>

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716;  
3. 济宁职业技术学院生物化学工程系, 济宁 272015)

**摘 要:** 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: 酸预处理时, 时间、温度、硫酸浓度、基质浓度、粒径 5 个因素都是主要影响因子, 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, 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。

**关键词:** 玉米秸秆; 微波; 酸预处理; 微波强化酸预处理; 乙醇化

**中图分类号:** S216.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2007)6-0199-04

李 静, 杨红霞, 杨 勇, 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.

Li Jing, Yang Hongxia, Yang Yong, et al. Acid-pretreatment of maize stalk by microwave-acceleration in ethonalization process[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(6): 199-202. (in Chinese with English abstract)

## 0 引 言

纤维素是世界上最丰富的可再生资源, 中国的纤维类资源极为丰富, 仅秸秆和皮壳每年可达  $6 \times 10^8$  t, 其中玉米秸秆约占 35%<sup>[1,2]</sup>, 但这些原料大部分被烧掉, 其能量利用率低, 只有 10% 左右, 如果将生物质气化成气体或液体燃料(如酒精、氢气、柴油等), 热效率可达 30% 以上<sup>[3]</sup>。随着人们环境意识的不断增强以及政府对环境问题的日益关注, 以纤维素类物质为原料生产燃料乙醇的研究越来越受到重视<sup>[4,5]</sup>。

近年来, 纤维素酶水解工艺发展迅速, 但由于秸秆结构复杂, 降低了纤维素酶与纤维素的有效接触, 不利于酸解或酶解的进行, 因此, 需要在酶水解之前进行必要的预处理, 以改变天然纤维素的结构, 降低结晶度, 脱去木质素, 从而使纤维素和半纤维素更易被水解和发酵<sup>[6,7]</sup>。常规的预处理方法主要是物理法和化学法, 这些方法不足以破坏纤维素晶体结构以及去除木质素, 而物理与化学相结合的方法研究较少<sup>[5]</sup>。微波处理技术在分析化学方面已经得到应用并显示出明显的优越性<sup>[8]</sup>。作为一种方便、高效、清洁的能源, 微波可以大幅提高某些化学反应速度, 缩短反应时间<sup>[9]</sup>, 已有人将微波预处理

运用于稻草糖化工艺研究<sup>[10,11]</sup>, 但微波技术用于玉米秸秆乙醇化预处理的研究至今鲜见报道。本研究在酸预处理正交试验的基础上对微波强化酸预处理玉米秸秆糖化工艺进行了研究, 以期提高酸解或酶解效率, 为纤维素酶解糖化提供基础数据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

玉米秸秆取自重庆市北碚区歇马镇, 秸秆成分如表 1。将其剪成 1~2 cm 细条, 用自来水洗净、风干、粉碎、过 0.25、0.50、0.90、1.00 mm 筛、65℃ 下烘干(含水率为 0)备用。

表 1 玉米秸秆的主要成分

Table 1 Main composition of the maize stalk

组成	纤维素	半纤维素	木质素	灰分
含量/%	50.85	24.94	15.10	2.40

### 1.2 试验内容与方 法

#### 1) 酸预处理

经过探索性试验, 选定对秸秆糖化预处理效果影响较大的粒径、基质浓度、 $H_2SO_4$  浓度、温度、时间作为试验因素, 进行正交试验, 正交试验因素水平见表 2。精确称取一定量不同粒径的秸秆到 200 mL 的试管中(称准至 0.001 g), 加入一定量的  $H_2SO_4$ , 用去离子水稀释到 25 mL, 使  $H_2SO_4$  浓度达到 1%~4% (w/w), 摇匀, 在试管口上放置一个小漏斗, 置于控温式远红外线消煮炉中, 在设定温度(100℃、110℃、120℃和 130℃) 下进行

收稿日期: 2006-10-18 修订日期: 2007-05-04

基金项目: 重庆市科委自然科学基金计划项目资助(CSTC, 2006BB7335)

作者简介: 李 静(1969-), 男, 重庆合川人, 副教授, 博士研究生, 主要从事环境科学与工程方面的教学与科研工作。重庆 西南大学资源环境学院, 400716。Email: lijingmxr@yahoo.com.cn

加热预处理,加热过程中经常旋转并摇动试管,达到规定时间(1、2、3和4 h),将试管取出,冷却,用漏斗过滤,容量瓶定容,测定滤液还原糖含量,以确定最佳工艺条件。各处理作三个平行,重复两次。

表2  $L_{16}(4^5)$ 的正交试验因子水平设计  
Table 2  $L_{16}(4^5)$  design of factors and levels  
in orthogonal experiment

水平	因 素				
	A 粒径 /mm	B 基质浓度 /g·L <sup>-1</sup>	C H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 浓度 /%	D 温度 /°C	E 时间 /h
1	0.25	15	1	100	1
2	0.50	25	2	110	2
3	0.90	35	3	120	3
4	1.00	45	4	130	4

## 2) 微波强化酸预处理

选取酸预处理中最佳的粒径和基质浓度条件,称取一定量的秸秆到100 mL的三角瓶中,加入H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0, 1%, 2%, 3%, 4%),用去离子水稀释至25 mL,摇匀,在三角瓶口上放置一个小漏斗,置于微波炉中,在设定功率和处理时间下进行预处理(表3),在加热过程中经常旋转并摇动三角瓶。预处理后,测定滤液还原糖得率。

表3 微波强化酸预处理试验

Table 3 Experiment of acid-pretreatment  
by microwave-acceleration

微波功率/W	255		445		700				
	20	40	60	10	20	30	10	15	20
时间/min	20	40	60	10	20	30	10	15	20

注:微波功率和处理时间参照朱圣东等<sup>[12]</sup>的研究设定。

## 1.3 测定方法

纤维素、半纤维素、木质素、灰分的测定按李雪的方法进行<sup>[13]</sup>,预处理滤液中还原糖采用DNS(3,5-二硝基水杨酸)比色法测定,经不同预处理的秸秆还原糖得率(%)=[还原糖浓度×0.9/(预处理干物质质量×秸秆纤维质含量)]×100%<sup>[14]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 酸预处理工艺条件的优化

酸预处理工艺条件下,还原糖平均得率为8.04%~39.78%。由正交试验极差R的大小分析可知(见表4),5个因素对秸秆还原糖得率的影响程度依次为:时间>温度>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度>基质浓度>粒径,最优方案为A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>4</sub>E<sub>2</sub>组合,其产糖率高于宋安东等用1.0%的盐酸预处理玉米秸秆后的糖产率(36.25%)<sup>[15]</sup>。

方差分析<sup>[16]</sup>可知(见表5),5个试验因子对酸预处理的影响都达极显著水平。因而,最有利于秸秆预处理

的工艺条件为:时间2 h、温度130°C、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度3%、基质浓度35 g/L、粒径0.50 mm。

表4 正交试验结果的直观分析

Table 4 Visual analyses of orthogonal experiment results

序号	A 粒径 /mm	B 基质浓度 /g·L <sup>-1</sup>	C H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 浓度/%	D 温度 /°C	E 时间 /h	糖得率/%		糖得率 /%
						重复 I	重复 II	
1	0.25	15	1	100	1	7.39	8.69	8.04
2	0.25	25	2	110	2	34.30	31.42	32.86
3	0.25	35	3	120	3	39.97	39.58	39.78
4	0.25	45	4	130	4	33.46	34.34	33.90
5	0.50	15	2	120	4	27.22	25.16	26.19
6	0.50	25	1	130	3	31.07	31.64	31.35
7	0.50	35	4	100	2	34.54	34.40	34.47
8	0.50	45	3	110	1	23.64	24.72	24.18
9	0.90	15	3	130	2	35.34	33.64	34.49
10	0.90	25	4	120	1	23.32	28.59	25.96
11	0.90	35	1	110	4	21.44	22.35	21.90
12	0.90	45	2	100	3	16.58	23.28	19.93
13	1.00	15	4	110	3	17.51	15.81	16.66
14	1.00	25	3	100	4	21.03	23.95	22.49
15	1.00	35	2	130	1	22.65	21.91	22.28
16	1.00	45	1	120	2	28.21	23.43	25.82
K <sub>1</sub>	229.16	170.76	174.22	169.87	160.91	T <sub>i1</sub> = 417.66	T <sub>i2</sub> = 422.92	
K <sub>2</sub>	232.39	225.31	202.52	191.19	255.27			
K <sub>3</sub>	204.54	236.85	241.86	235.48	215.45			
K <sub>4</sub>	174.50	207.66	221.98	244.05	208.95			
k <sub>1</sub>	28.64	21.35	21.78	21.23	20.11			
k <sub>2</sub>	29.05	28.16	25.31	23.90	31.91			
k <sub>3</sub>	25.57	29.61	30.23	29.44	26.93			
k <sub>4</sub>	21.81	25.96	27.75	30.51	26.12			
极差 R	7.24	8.26	8.46	9.27	11.79			
优方案	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	E <sub>2</sub>			

表5 正交试验结果的方差分析

Table 5 Variance analyses of orthogonal experiment results

变异来源	SS	DF	MS	F	F <sub>0.05</sub>	F <sub>0.01</sub>
粒径	269.83	3	89.94	22.83*	3.24	5.29
基质浓度	312.54	3	104.18	26.45*		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 浓度	311.85	3	103.95	26.39*		
温度	471.64	3	157.21	39.91*		
时间	561.18	3	187.06	47.48*		
误差	63.03	16	3.94			
总变异	1990.93	31				

\* \* :表示影响达极显著水平。

### 2.2 微波强化酸预处理对秸秆还原糖得率的影响

当只有微波预处理秸秆时(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度为0),秸秆还原糖得率很低,只有0.05%~0.92%,而微波与酸联合预处理时,秸秆还原糖得率显著升高,最大值分别为28.96%(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度为1.0%)、36.41%(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度为2.0%)、36.78%(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度为3.0%)和39.82%(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度为4.0%)(见表6),说明微波需要与酸联

合作用才能发挥微波的效用,而从微波功率与作用时间来看,微波功率较低,作用时间较短,还原糖得率也很低,但是,微波功率较高、作用时间较长时,还原糖得率也很低,只有在适宜的微波功率与作用时间下,即在本试验条件下,微波功率为 255 W,时间为 60 min 时,还原糖得率最高,达 39.82%,这主要是由于微波功率较低、作用时间较短时,微波和酸的作用还没有发挥出来,而微波功率较高,作用时间较长,还原糖又容易分解的缘故。

表 6 微波强化酸预处理的还原糖得率  
Table 6 Sugar yields of acid-pretreatment by microwave-acceleration %

微波功率 /W	时间 /min	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 浓度/%					T <sub>i</sub>
		0	1.0	2.0	3.0	4.0	
255	20	0.28	1.03	3.69	1.76	0.09	163.15
	40	0.21	4.82	3.75	19.35	37.17	
	60	0.47	24.91	12.72	13.08	39.82	
	T <sub>ij</sub>	0.96	30.77	20.16	34.18	77.08	
445	10	0.05	6.78	6.85	1.47	0.02	182.75
	20	0.08	28.96	36.41	20.12	23.15	
	30	0.92	13.16	7.79	36.78	0.21	
	T <sub>ij</sub>	1.06	48.90	51.05	58.36	23.38	
700	10	0.53	8.93	23.65	23.82	5.46	198.82
	15	0.24	26.75	25.23	1.56	29.34	
	20	0.15	20.68	26.49	5.52	0.46	
	T <sub>ij</sub>	0.93	56.36	75.38	30.90	35.26	
T <sub>j</sub>		3.98	2.94	136.03	146.58	123.44	135.72

注: T<sub>i</sub> 表示微波功率各组的总和, T<sub>j</sub> 代表 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度各组的总和。

表 7 微波强化酸预处理的方差分析

Table 7 Variance analyses of acid-pretreatment by microwave-acceleration

变异来源	SS	DF	MS	F	F <sub>0.05</sub>	F <sub>0.01</sub>
微波功率	42.55	2	21.27	0.15	3.32	5.39
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 浓度	1590.38	4	397.59	2.80*	2.69	4.02
微波功率× H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 浓度	1263.92	8	157.99	1.11	2.27	3.17
误差	4259.55	30	141.99			
总变异	7156.40	44				

方差分析<sup>[16]</sup>表明,只有 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度间的效应达到了显著差异,而微波功率间以及微波功率与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度间的交互作用未达到显著水平(见表 7)。因而,只对 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度间的差异进行多重比较,新复极差检验<sup>[16]</sup>表明,1%、2%、3%、4%的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度与不加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时的差异达显著水平。此时的最佳条件为基质浓度 35 g/L、粒径 0.50 mm、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度 4%、微波火力为 255 W 和作用时间为 60 min,在此条件下,秸秆还原糖得率(39.82%)与酸预处理的得率(40.09%)基本持平,但作用时间缩短了 1 h,可见,微波可以强化酸预处理

效果,提高秸秆糖化速度。

### 3 结 论

酸预处理时,5 个因素对秸秆还原糖得率的影响程度依次为:时间>温度>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度>基质浓度>粒径,且都为主要影响因子。最佳条件为:时间 2 h、温度 130℃、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度 3%、基质浓度 35 g/L、粒径 0.50 mm,其得率为 40.09%。

微波可以强化酸预处理效果,提高糖化速度,作用时间缩短了 1 h,秸秆还原糖得率(39.82%)略高于酸预处理的得率(40.09%),微波强化酸预处理时的最佳条件为基质浓度 35 g/L、粒径 0.50 mm、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度 4%、微波火力为 255 W 和作用时间为 60 min。

#### [参 考 文 献]

- [1] 管小冬. 农作物秸秆资源利用浅析[J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 104-106.
- [2] 李 湘, 魏秀英, 董仁杰. 秸秆微生物降解过程中不同预处理方法的比较研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 110-116.
- [3] 孙智谋. 混合酶及汽爆法提高秸秆发酵酒精的产量[J]. 酿酒科技, 2004, 125(5): 75-78.
- [4] 常秀莲. 木质纤维素发酵酒精的探讨[J]. 酿酒科技, 2001, (2): 39-42.
- [5] 马晓建, 赵银峰, 祝春进, 等. 以纤维素类物质为原料发酵生产燃料乙醇的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(11): 77-81.
- [6] 陈洪章. 纤维素生物技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 126-132.
- [7] Gregg D, Saddler J N. Bioconversion of lignocellulose biomass to ethanol: process flowsheet development[J]. Biomass and Bioenergy, 1995, 9(1-5): 287-302.
- [8] 熊国华, 邹世春, 张展露. 环境分析试样预处理的新方法——微波萃取法[J]. 环境科学进展, 1997, 5(5): 58-62.
- [9] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [10] Zhu Shengdong, Wu Yuanxin, Yu Ziniu, et al. Comparison of three microwave/chemical pretreatment processes for enzymatic hydrolysis of rice straw[J]. Biosystems Engineering, 2006, 93(3): 279-283.
- [11] Zhu Shengdong, Wu Yuanxin, Yu Ziniu, et al. Production of ethanol from microwave-assisted alkali pretreated wheat straw[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(4): 869-873.
- [12] 朱圣东, 吴元欣, 喻子牛, 等. 微波预处理稻草糖化工艺研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(1): 112-114.
- [13] 李 雪. 秸秆固态发酵酒精的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2002.
- [14] 张龙翔, 张庭芳, 李令媛. 生化实验方法和技术[M]. 北京:

高等教育出版社, 2001: 1- 3.

- [15] 宋安东, 任天宝, 谢 慧, 等. 化学预处理对玉米秸秆酶解糖化效果的影响[J]. 化学与生物工程, 2006, 23(8): 31-

33.

- [16] 盖均镒. 试验统计方法[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2000: 105, 252- 261.

## Acid-pretreatment of maize by microwave-acceleration stalk in ethonalization process

Li Jing<sup>1,2</sup>, Yang Hongxia<sup>3</sup>, Yang Yong<sup>1</sup>, Liu Yan<sup>1</sup>, Wei Shiqiang<sup>1,2</sup>

(1. Colleges of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China;

2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China;

3. Department of Bio-chemical Engineering, Jining Vocational Technology College, Jining 272015, China)

**Abstract:** The effects of processing time, temperature, substrate concentration, concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and particle size by acid-pretreatment of maize stalk using orthogonal design and acid-pretreatment by microwave-acceleration on saccharification process were investigated. The results showed that five factors were the main influence factors and the optimal conditions by acid pretreatment were processing time 2 h, temperature 130°C, concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3%, substrate concentration 35 g/L and particle size 0.50 mm. Microwave power can accelerate the effect of acid pretreatment, the sugar yield was almost equal to that of acid pretreatment, and the optimal conditions are as follows: the maize straw powder with the particle size of 0.50 mm and substrate concentration 35 g/L was pretreated in 4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 255W microwave for 60 min.

**Key words:** maize stalk; microwave; acid pretreatment; acid-pretreatment by microwave-accelerated; ethonalization