

# 秸秆生产乙醇的预处理方法分析

王许涛<sup>1,2</sup>, 周恒涛<sup>2</sup>, 张百良<sup>\*</sup>

(1. 河南农业大学农业部可再生能源重点开放实验室, 河南郑州450002; 2. 平顶山工学院, 河南平顶山467001)

**摘要** 对现有秸秆预处理技术进行分析和对比, 认为蒸汽爆破和生物方法对秸秆进行预处理较为经济和可行, 是未来发展的方向。其中, 蒸汽爆破法较适合当前纤维素乙醇的产业化发展要求。

**关键词** 纤维素; 乙醇; 秸秆; 预处理

中图分类号 X382 文献标识码 A 文章编号 0517 - 6611(2007) 22 - 06883 - 02

## Analysis of Pretreatment Methods in Ethanol Production Process with Straw

WANG Xu tao et al (Key Laboratory of Renewable Energy of Ministry of Agriculture, Henan Agricultural University, Zhengzhou, Henan 450002)

**Abstract** The analysis and comparison of pretreatment methods in ethanol production process with straw were conducted. The result showed that the steam explosion and biological pretreatment methods were more economic and feasible, and were the new direction for future. Thereinto, the steam explosion pretreatment method was more suitable for the development of the industrialization of cellulose ethanol at present.

**Key words** Cellulose; Ethanol; Straw; Pretreatment

近年来, 随着我国工业化进程的不断加快, 能源供应变得日益紧张, 目前能源短缺正成为制约我国经济发展的一个主要障碍。以木质纤维素为原料的纤维乙醇作为石油的替代能源是生物质能利用的一个方向。与汽油相比, 纤维乙醇燃料可减少90%的温室气体排放, 被认为是一种应用前景很好的环保能源。目前每吨纤维素乙醇的价格为6 000 ~ 6 500元, 比用陈化粮生产的乙醇价格高500 ~ 1 000元, 但随着粮食价格的不断上涨, 纤维乙醇的市场前景看好。

虽然纤维乙醇有着较好的市场前景, 但是其发展却受到诸多因素的制约。如秸秆中能用来转化为乙醇的物质是纤维素, 它与木质素、半纤维素紧紧缠绕在一起, 使得纤维素的降解转化处理受到严重影响, 从而导致转化率低、生产酒精含量低和成本高的不利状况出现。因此, 提高秸秆中纤维素的转化率成了关键问题。研究发现, 对秸秆原料进行预处理能大大提高纤维素的转化率。笔者对秸秆原料预处理方法进行综述, 以期对秸秆酒精的商业化生产提供依据。

## 1 预处理方法及特点

20世纪90年代初, 国内外学者开始对生物质的预处理进行研究<sup>[1-6]</sup>。预处理的目的是除去生物质秸秆中的木质素和半纤维素, 降低纤维素的结晶度, 增加生物质秸秆的孔隙率。在预处理中要尽可能实现以下几点: 提高糖的产率或酶水解糖化率; 避免碳水化合物的降解和对后续的水解发酵过程有抑制作用的副产品的生成; 生产的低成本化。预处理大致划分为物理预处理法、化学预处理法和生物预处理法<sup>[7]</sup>。

### 1.1 物理预处理

**1.1.1 机械粉碎。**主要是通过对生物质的破碎、研磨等机械手段将生物质变成10 ~ 30 mm的切片或0.2 ~ 2 mm的颗粒, 从而降低纤维素的结晶度。其中, 震动球式研磨机相对于其他研磨机效率较高<sup>[8]</sup>。但机械粉碎处理方式存在能耗大的缺点。

**1.1.2 高温分解<sup>[9-10]</sup>。**高温分解是将生物质加热到300

以上, 使生物质中的纤维素快速分解成气体和炭类物质。当温度较低时, 分解的速度很慢。试验表明, 对高温分解后的剩余炭状物质进行中浓度酸水解时, 有80% ~ 85%的纤维素会转化为糖, 其中50%以上水解为葡萄糖。在水解液中加入锌作催化剂, 可使反应在较低温度下进行; 适当通入氧气, 会使水解反应速度加快。

**1.1.3 蒸汽爆破。**蒸汽爆破机理是具有细胞结构的植物原料在高温、高压蒸汽中蒸煮, 产生一些酸性物质, 使半纤维素降解成可溶性糖, 同时复合胞间层的木质素软化和部分降解, 从而削弱了纤维间的粘结, 为爆破过程提供选择性的机械分离; 其次是蒸汽爆破瞬间完成的绝热膨胀过程对外做功, 使物料从胞间层解离成单个纤维细胞。

在蒸汽爆破中有众多影响因素<sup>[11]</sup>, 其中对爆破效果影响最大的是蒸煮温度和停留时间, 这两个参数的选择决定汽爆后物料达到的效果。虽然不同的学者在研究时得到了不同的参数<sup>[11-15]</sup>, 但每一种物料都有其最佳汽爆温度和时间参数。我国北京林业大学的赖文衡教授和中科院过程工程所生化工程国家重点实验室的陈洪章教授及北京理工大学都自行设计了间歇式汽爆装置, 并分别对白杨、麦草、剑麻等木质纤维原料进行了系列试验研究<sup>[16-21]</sup>, 取得了大量研究数据。他们都证实, 汽爆后的物料较好的实现了半纤维素、木质素和纤维素的分离, 使得随后的纤维素水解转化率都有较大提高。相对于机械预处理的方法, 蒸汽爆破节约70%的能量, 并且无需支付再循环和环境费用, 已被证实对于阔叶类木料和农业秸秆都是较为有效的预处理方法。汽爆的不足之处是预处理过程中会破坏部分五碳糖和木质素的结构, 并产生一些抑制后续发酵工艺进程的水溶性物质, 因而在进行发酵工艺前要对汽爆后的物料进行水洗, 除去这些对水解有抑制作用的副产品。在水洗过程中, 会有总物料的20% ~ 25%的水溶性五碳糖损失。

### 1.2 化学预处理

**1.2.1 臭氧分解。**利用臭氧对木质素和半纤维素有一定程度的降解而基本上对纤维素没有破坏的性质来实现木质素、半纤维素同纤维素的分离。臭氧分解后, 纤维素的酶水解速度增加5倍, 同时约有60%木质素被移除。白杨锯末进行臭

作者简介 王许涛(1971-), 男, 河南襄城人, 在读博士, 讲师, 从事燃气和可再生能源研究。\* 通讯作者。

收稿日期 2007-04-12

氧分解后的物料酶水解的产物由0 增加至57%,木质素含量则由29%降为8%<sup>[22]</sup>。臭氧分解预处理方法的优点在于反应条件常温、常压容易实现;去除木质素的效率高;在分解过程中不产生抑制后续过程的物质。但由于该反应需要大量的臭氧,所以费用较高、经济性不强。

**1.2.2 酸水解。**浓盐酸、浓硫酸对纤维素有较强的水解能力,但是因其有较强的腐蚀性、毒性和危险性,对反应容器的耐腐蚀性要求较高,并且在使用后因经济性原因还要回收,故其实际应用较少。研究表明,稀酸水解纤维素是非常有效的预处理方法,它不仅能提高反应速度,还能大大提高纤维素水解率,但常要求在高温下进行。现在的稀酸水解通常有高温(高于160 )恒液流低底物含量和低温(低于160 )高底物含量2种。虽然稀酸处理能显著提高促进纤维素水解率,但它的运行费用却远高于普通蒸汽爆破和加氨水爆破的处理方法,同时,再进行下一步的发酵时还需中和这些稀酸至溶液为中性。

**1.2.3 有机溶剂溶解。**借助有机溶剂或有机溶剂的水溶液在无机酸的催化作用下破坏半纤维素和木质素的内结点而实现纤维素和木质素、半纤维素的分离。常用的有机溶剂有甲醇、乙醇、乙基二醇、丙基二醇等,有机酸醋酸和水杨酸常被用作催化剂。为了经济可行和不至于抑制下一步的酶水解和发酵工艺,反应结束后必须对有机溶剂进行蒸发、浓缩、回收。

**1.2.4 碱水解。**碱水解主要是利用碱液对木质素的破坏来实现的,其作用机理是对半纤维素中木糖以及诸如木质素的其他物质相互联结的点进行皂化,随着木质素的移除,物料的孔隙率、渗透性就会不断增大<sup>[23]</sup>。经稀碱处理过的物料将会膨胀,结果是物料内表面积增加、结晶度和聚合度降低、木质素同其他探视化合物的连接被分离、木质素结构被破坏。碱水解对阔叶木效果较好,但对于木质素含量高于26%的软木效果很差。对于低木质素含量的农作物秸秆而言,碱水解法很有效。该法的缺点是对环境的影响大。

**1.2.5 氧化降解木质素。**木质素可以在过氧化物( $H_2O_2$ )的催化作用下由过氧化酶进行生物降解。在过氧化氢作用下,过氧化酶的活性大大提高。在30 时,在2%的双氧水催化下,8h后过氧化酶可以溶出50%的木质素和多数半纤维素,且在后续水解工艺中,95%的纤维素能够被转化为葡萄糖<sup>[24]</sup>。

**1.3 生物预处理** 生物处理是采用棕、白和软腐真菌降解木质素和半纤维素。棕腐真菌主要降解纤维素,而白腐真菌主要降解木质素和纤维素,其中白腐真菌最为有效。5周内19株白腐菌可以降解转化35%的物料。白腐真菌在二级代谢过程中由于受碳和氮的限制会产生降解木质素的木质素过氧化物酶和好锰过氧化物酶<sup>[25]</sup>,这两种酶均可在多数白腐菌细胞壁外液中找到。能够降解木质素的生物酶还有多酚氧化酶、漆酶、去醌酶和双氧水生酶<sup>[26]</sup>。生物处理法的优点是能耗小、对环境友好,但存在降解速度慢的缺点。

## 2 结论

国内外对秸秆生产酒精预处理的研究已有20多年的历史,但中间由于纤维素乙醇不具备同化石燃料竞争的条件,

研究时断时续。秸秆预处理的几种方法中,机械粉碎法由于能耗较大,所以不宜选择;化学方法中,酸水解虽然可以提高反应速度,但稀酸对下一个环节有毒性和抑制作用,需要用石灰中和,不经济;对于氧化法和臭氧分解法,都存在不经济的问题,所以也难以在生产实际中实施;碱水解法由于产生环境污染和成本较高也不适合当代发展的要求。蒸汽爆破法和生物处理法是今后纤维素乙醇生产预处理的发展方向,但由于生物处理的周期较长,还需较长的时间培养筛选合适的菌种来满足大规模的预处理,所以蒸汽爆破法较适合当前纤维素乙醇的产业化发展要求。

## 参考文献

- [1] AZZAMA M. Pretreatment of cane bagasse with alkaline hydrogen peroxide for enzymatic hydrolysis of cellulose and ethanol fermentation[J]. *J Environ Sci Health B*,1989,24(4):421-433.
- [2] DALE B E, HENK L L, SHANG M. Fermentation of lignocellulosic materials treated by ammonia freeze-explosion[J]. *Dev Ind Microbiol*,1984,26:223-233.
- [3] WRIGHT J D. Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis[J]. *Chem Eng Prog*,1998,84(8):62-74.
- [4] CADOCHEL, LOPEZ G D. Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes[J]. *Bd Wastes*,1989,30:153-157.
- [5] RESHAMMALA S, SHAWKY B T, DALE B E. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of AFEX-treated coastal Bermuda grass and switch grass[J]. *Appl Biochem Biotechnol*,1995(51/52):43-55.
- [6] BJERRE A B, CLESEN A B, FERNQVIST T. Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose[J]. *Biotechnol Bioeng*,1996,49:568-577.
- [7] SUN Y, CHENG J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production[J]. *Bioresour Technol*,2002,83:1-11.
- [8] MILLET M A, BAKER A J, SCATTER L D. Physical and chemical pretreatment for enhancing cellulose saccharification[J]. *Biotech Bioeng Symp*,1976,6:125-153.
- [9] SHAHZADEHF, LAI Y Z. Thermal degradation of 2-deoxy-D-ribo-hexonic acid and 3-deoxy-D-ribo-hexono-1,4-lactone[J]. *Carbohydr Res*,1975,42:39-53.
- [10] SHAHZADEHF, BRADBURY A G W. Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures[J]. *J Appl Polym Sci*,1979,23:1431-1442.
- [11] DUFF S J B, MURRAY W D. Bioconversion of forest products industry waste celluloses to fuel ethanol: a review[J]. *Bioresour Technol*,1996,55:1-33.
- [12] ABATZIOLOU N, CHORNET E, BELKACEM K. Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter NDits application to lignocellulosic fractionation[J]. *Chem Eng Sci*,1992,47:1109.
- [13] 罗鹏,刘忠.蒸汽爆破法预处理木质纤维原料的研究[J].*林业科技*,2005,30(3):53-56.
- [14] JEOHT, AGBLEOR F A. Characterization and fermentation of steam exploded cotton gin waste[J]. *Biomass & Bioenergy*,2001,21:109-120.
- [15] JEOHT. Steam explosion pretreatment of cotton gin waste for fuel ethanol production[D]. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University,1998.
- [16] 陈洪章,李佐虎.无污染秸秆汽爆新技术及其应用[J].*纤维素科学与技术*,2002,10(3):47-51.
- [17] 廖双泉,马凤国,廖建和,等.蒸汽爆破处理对剑麻纤维组分分离的影响[J].*热带作物学报*,2003,24(3):27-30.
- [18] 陈洪章,陈继贞,刘健,等.麦草蒸汽爆碎处理的研究[J].*纤维素科学与技术*,1999,7(2):60-67.
- [19] 邵自强.天然纤维素高压闪爆改性及其应用研究[M].北京:北京理工大学,2000.
- [20] 洪枫,单谷,孙伟东,等.采用蒸汽爆破技术制备木低聚糖的尝试[J].*林产化工通讯*,1999,33(6):3-6.
- [21] 廖双泉,邵自强,马凤国,等.剑麻纤维蒸汽爆破处理研究[J].*纤维素科学与技术*,2002,10(6):45-49.
- [22] VIDAL P F, MOLINER J. Ozonolysis of lignin: improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust[J]. *Biomass*,1988,16:1-17.
- [23] FANL T, GHARPURAY M M, LEE Y H. Cellulose hydrolysis biotechnology monographs[M]. Berlin: Springer,1987.
- [24] 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(5):75-78.

( 上接第6884 页)

[25] BOOMNATHAN K, REDDY C A. cAMP-mediated differential regulation of lignin peroxidase and manganese-dependent peroxidase production in the white-rot basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium* [J]. *Proc Natl Acad Sci* ,

1992 ,89( 12) :5586 - 5590 .

[26] BLANCHETTE R A. Delignification by wood decay fungi [J] . *Annu Rev Phytopathol* ,1991 ,29 :381 - 398 .