

木质纤维素生物质预处理技术研究现状

张元晶，魏刚，张小冬，魏云鹏，乔宁

（北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室，北京100029）

摘要：为了研究经济高效的预处理技术，综述了近10年国内外在木质纤维素预处理技术方面的研究，对物理法、物理-化学法、化学法、生物法等预处理技术进行了重点分析，发现稀酸处理法、蒸汽爆破法和生物法等技术极具潜力，但目前的研究仍存在不足，今后还需研究成本低、产率高、污染小的预处理技术。最后对预处理技术的发展提出了建议。

0引言

木质纤维素原料来源广泛，是储量丰富的可再生资源。近年来，利用木质纤维素制备燃料乙醇新能源备受国内外专家学者的关注。发展木质纤维素生产燃料乙醇的能源技术，对于降低成本和保护环境是一个“双赢”的模式，与当今世界的低碳环保主题一致，有利于人类社会的可持续发展。

目前，用植物纤维原料生产乙醇的成本仍然较高，还无法与粮食乙醇形成竞争。因此，致力于寻找经济高效的预处理方法是当今燃料乙醇制备过程中的研究热点之一。常规的预处理技术主要包括：酸法、碱法、有机溶剂法、蒸汽爆破法或几种方法的结合，虽然处理效果相对较好，但是对设备的要求高，造成严重的环境污染；生物法能耗低、无污染，但是成本高、作用周期长、木质素分解酶类的酶活力低。为此，开发低廉高效的木质纤维素预处理技术成为当前生物乙醇研究的关键。基于此，笔者对木质纤维素生物质预处理技术进行综述及分析，并对预处理技术的发展前景提出建议，以期对纤维素乙醇的研究提供有益的参考。

1木质纤维素生物质预处理的意义

木质纤维素构成了植物的细胞壁，对细胞起着保护作用。木质纤维素是指纤维素、半纤维素及木质素三者的总称，也有少量的果胶、树胶、藻胶和琼脂等成分，结构非常复杂。纤维素和半纤维素被木质素层层包裹，纤维素是由1000~10000个 β -D-吡喃型葡萄糖单体形式以 β -1,4-糖苷键连接形成的直链多糖，多个分子层平行排列构成丝状不溶性微纤维结构，基本组成单位为纤维二糖，是地球上含量最丰富的聚合物。半纤维素主要是由木糖、少量阿拉伯糖、半乳糖或甘露糖组成。而木质素是由苯丙烷及其衍生物为基本组成单位而形成的高分子芳香族化合物，在水解纤维素过程中扮演着屏障作用（见图1）。因此，木质素的存在使得酶对纤维素和半纤维素的接触受到阻碍，并且木质素对水解酶的结合不可逆，导致水解速度降低。

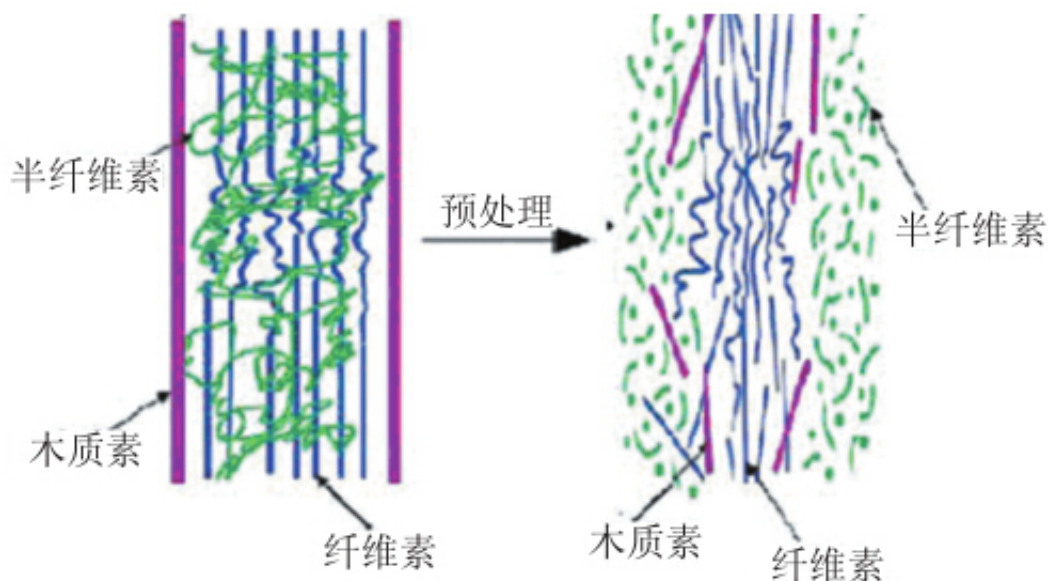


图1 预处理的作用

预处理过程就是促进木质纤维素的天然高分子结构分解成为易被微生物利用的结构。利用预处理方法可以破坏木质素、半纤维素对纤维素的包裹，去除木质素，降解半纤维素，改变纤维素的结晶结构，提高纤维素的可及度及疏松性，促进酶与底物的接触，提高后续酶解的效率和得糖率。预处理方法好坏的具体评判标准为以下6个方面：（1）避免还原糖的损失和降解；（2）开发有利于后续纤维素或者木质纤维素发酵的水解产糖工艺；（3）避免产生不利于后续发酵或者糖化工艺过程的有害副产物生成；（4）避免使用污染环境或者对设备腐蚀较高的化学试剂；（5）减少固体残余物的生成，或者实现物质的完全利用，避免浪费或者污染；（6）控制成本，需要有经济上的可行性。

2 木质纤维素生物质预处理技术

木质纤维素的预处理方法可分为物理法、物理-化学法、化学法、生物法4大类。

2.1 物理法

物理法是采用研磨或其他破坏方法（比如机械粉碎，电磁处理，高压处理等）打断或破坏物料原有的结构，增大比表面积、孔径，降低纤维素的结晶度和聚合度。

2.1.1 机械粉碎 木质纤维素原料经过研碎以降低粒子尺寸，使得原料与后续的酸或者酶的接触面更广，以有利于后续的酶解或酸解效率，但不能去除木质素及半纤维素。机械粉碎作用通常是在其他方法之前使用，进行机械破坏后，其他的工艺方法也会较未进行机械粉碎更容易进行，操作效果更好。Yoo等采用热机械挤出法对大豆壳进行预处理，并与稀酸（1%硫酸）和碱（1%氢氧化钠）这2种传统方法对比，结果表明，与未处理的大豆壳相比，经过稀酸、碱和热挤出预处理的大豆壳，其酶水解的木糖产率分别增加了69.6%、128.7%和132.2%。孙君社等利用秸秆固态发酵生产酒精的方法中提到先将秸秆揉切，且粉碎，然后进行5~7min的蒸汽爆破处理，将得到的秸秆粉末加入到纤维素酶曲中进行糖化工艺。夏黎明等应用植物纤维原料生产酒精的方法中也是先将原料粉碎，再经化学处理进行水解。

2.1.2 高能辐射 高能辐射处理是通过发射射线对原料进行照射，使纤维素聚合度下降，结构松散，反应可及度提高，使得原料易被后续工艺处理。哈益明研究发现，纤维素粘度、聚合度随着辐射剂量的增加而迅速降低，当剂量大于10kGy时，粘度的下降趋于平缓，并且纤维素大分子链断裂增加；Ota等采用紫外脉冲激光和电子束对竹子粉和苹果粉进行预处理，辐射之后将预处理的样品在37℃，pH5的条件下酶解3h，之后用X射线衍射光谱对预处理后的纤维素进行分析，结果表明紫外脉冲激光处理使后续酶解发酵率提高38%，电子束预处理使得产糖率提高40%。

2.1.3 微波处理 微波技术是一种快速加热、操作简单的节能技术，现在已经成功应用到化学反应领域，人们对于微波用于植物纤维原料的预处理已进行过一些研究。经过微波处理后，木质纤维素原料对于酶的适应性增强，后续作用的酶的活性增加。许宪松等以稻壳为原料，经过微波预处理后用于固态发酵生产纤维素酶，试验得到了最佳纤维素酶酶活力条件以及最高的酶活性增加量条件。Azuma等发现微波对植物纤维原料进行预处理可以部分降解木质素和半纤维素，增加纤维素对酶的可及度，提高酶水解糖化效率。

Kitchaiya等采用微波对植物纤维原料进行预处理，认为该预处理的实质是高温下酸催化的自水解反应，自水解产物对下游酒精发酵有抑制作用。微波对植物纤维原料进行预处理必须在高温(>160℃)下进行，低于100℃以下（含100℃）几乎没有作用。总体上，单纯微波对植物纤维原料进行预处理有一定的效果，但必须的高温会导致有价值组分的损失，有待更进一步改进。

2.2 物理-化学法

2.2.1 蒸汽爆破法 蒸汽爆破技术近年来发展较快，作用效果好，成本低、无污染，特别是在木质纤维素预处理过程中的利用，可以有效地提高后续化学试剂和生物酶的作用效率。布莱恩等介绍的一种改良的将纤维素转化成燃料乙醇的预处理方法就是采用蒸汽爆破产生了优异的酶促水解底物。阿灵BK等在处理木质纤维素材料的方法中也是采用蒸汽爆破的预处理方法，同时实现了部分乙醇发酵的工艺废水回用。

Gervais等在处理木质纤维素类材料生产生物乙醇的过程中，先将木质纤维素类材料放置于pH值大于8的环境下，在一定初压下蒸发，得到一定的产物，然后对上一步骤的产物进行爆破处理。蒸汽爆破技术的原理是：木质纤维素先被水浸润而且膨胀，然后加热到高温使得水汽蒸发，在密闭的空间内形成巨大的蒸汽压力，此时在较快速度下使压力降低至大气压，由此木质纤维素结构被迅速破坏，分子内氢键断裂。

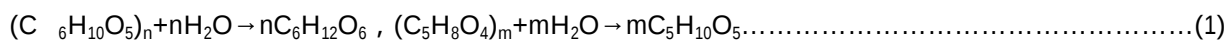
2.2.2 氨纤维爆破法(AFEX) 氨纤维爆破是蒸汽爆破法与碱处理法的结合，在高温高压(20~80℃，1~5.2MPa)下的液态氨中处理纤维原料，保压一段时间后突然释压，氨因压力的突然降低而蒸发，导致温度急剧变化使纤维素结构破坏，

增加纤维素表面积和酶解的可及度。Lau等采用AFEX法和酶解法对中空棕榈果束纤维进行预处理,这2种方法的混合利用使得72h的酶解率最大值达到90%。氨纤维爆破法主要能有效去除木质素,降低纤维素的结晶性,提高纤维素酶的可及度,但与蒸汽爆破法相比对半纤维素的溶解程度不大。该法不会产生抑制微生物发酵的物质,残留的铵盐还可以作为微生物的营养成分,水解液可以不用处理直接发酵微生物。但氨的成本较高,且有挥发性,氨的回收循环利用和环境污染是目前该法面临的问题。

2.2.3电催化法 电催化技术由于具有清洁、无二次污染、氧化彻底等优点而受到科学工作者的关注,成为解决环境污染、能源紧缺的新途径。张建刚首次将电催化技术引入纤维素水解过程,将制备的钛基 SnO_2 , CeO_2 电极作为电极材料,利用电催化的氧化性能对纤维素进行水解。为了提高木质纤维素的降解效果,采用2步酸法,即先将木质纤维素进行浓酸水解,之后再稀释进行电催化稀酸水解。实验分别获得了在浓酸和稀酸条件下电催化降解纤维素的最佳水解反应条件,在最佳条件下获得的还原糖得率已超过直接水解2h的得率。

2.3化学法

2.3.1酸处理 酸法处理木质纤维素原料有2个作用:木质素的分离并脱除;植物纤维的水解。植物纤维的水解主要是指纤维素和半纤维素的水解。纤维素实质上是一种已聚糖,半纤维素则主要是戊聚糖。用化学反应方程式表示为式(1)。



纤维素的大分子结晶结构严重地影响了它的水解性能,在常温下不发生水解,只有在催化剂存在的情况下水解才能进行。目前文献中主要报道了利用浓酸或者稀酸来进行木质纤维素预处理。

(1) 浓酸。浓酸处理指浓度在10%以上的酸将生物质水解成单糖的方法。浓酸处理一般反应温度低于100℃。浓酸能较为快速的溶解木质纤维素,但是浓酸的处理会带来一定的污染和对设备的腐蚀,且浓酸最好经过回收,以避免浪费。若是直接中和,需要消耗大量的碱液。

(2) 稀酸。稀酸处理一般指用5%以内的酸为催化剂将纤维素、半纤维素水解成单糖的方法。稀酸处理反应温度为100~240℃。水解过程无需回收酸,但糖的产率较低,一般为50%左右,且水解过程中有大量降解副产物如甲酸、乙酸、糠醛、羟甲基糠醛、糖醛酸、己糖酸等形成。宋安东等用0.5%的稀盐酸在121℃对玉米秸秆粉进行预处理,纤维素和半纤维素的转化率达80.8%,且0.5%的盐酸预处理,有利于纤维素酶和木聚糖酶的酶解作用。CHEN等提出“半纤维素/纤维素分离-分步发酵”(XCFSF)工艺路线,玉米芯经稀硫酸预处理后木糖得率为78.4%,纤维素回收率为96.81%,水解木糖和纤维素残渣酶解后的糖液发酵乙醇,酶解残渣同步糖化发酵(SF),最终将70.4%的半纤维素和89.77%的纤维素转化为乙醇。GEDDES等将蔗渣在高于160℃条件下经稀磷酸预处理,可有效水解半纤维素为单糖,且副反应少。

2.3.2碱处理 是利用木质素能溶解于碱性溶液的特点,用稀 NaOH 或 NH_3 溶液处理木质纤维素原料,使其中的木质素结构破坏,从而便于后续水解的进行。 NaOH 具有脱木质素、润胀纤维素的作用,但由于反应对其消耗量大,在处理过程中还会损失部分半纤维素,因此不太适用于大规模生产。 NH_3 溶液也可用于木质纤维素的预处理,而且 NH_3 可以通过加热回收,重复使用,较 NaOH 预处理有更大的优势。

碱处理方法中应用到的原料还有氧化钙,氧化钙的碱性较氢氧化钠弱,使用更加安全更为便宜,而且通张元晶等:木质纤维素生物质预处理技术研究现状过碳酸钙分解成氧化钙和二氧化碳也可以对氧化钙进行回收,并且重复使用。Karr等采用氧化钙对玉米秸秆进行预处理,结果发现,经过预处理的玉米秸秆的糖产率更高,这也表明氧化钙预处理对于后续糖化水解工艺有极大的促进作用。乔长晟等将玉米芯粉碎后以一定的比例与氨水进行混合反应,结果发现经过粉碎处理后水解液中的还原糖量明显地高于继续使用碱法处理的,这主要是因为原料中的大量可溶性物质在酸碱处理时溶出并流失,而且半纤维素和纤维素对酸碱都很敏感,损失较大。从提高原料利用率、节省设备、降低生产成本等方面考虑,有时候应该直接利用破碎后的原料进行酶法水解,而不再进行多余的化学处理步骤。罗朋等认为,碱法预处理效果主要取决于木质纤维原料中的木质素含量,对于木质素含量低于18%的草类原料,碱法预处理效果显著;而对于木质素含量超过26%的针叶木效果不佳。

2.3.3氧化剂及其他催化剂 处理氧化剂处理法指的是利用氧化剂处理木质纤维素材料,使得纤维素更好的降解,目前这方面的报道较少。赵艳锋提到用氯化锌处理纤维素,可提高纤维素酶水解的速率和产率及纤维素的接枝率。Nguyen等在专利US6660506B2中公开了一种利用含有木质纤维素的生物质材料生产乙醇的方法:其过程包括将干燥的木质纤维素材料置于一个具有催化剂的装置中,催化剂是强酸的稀释液和一种金属盐(金属盐的加入是为了降低反应活化

能), 最终得到更高的糖产率。张雯探索性研究了循环催化法处理木质纤维素原料, 具体的工艺过程为将原料与70%的浓硫酸混合, 反应温度80℃, 形成胶状混合物后将酸浓度稀释为35%, 沸腾反应1h后过滤, 使用强酸性树脂分离。分离的最终结果显示树脂分离糖酸有一定的可行性。

湿氧化法是指在有水存在的情况下, 同时进行氧气氧化的化学反应, 这种方法需要高温高压, 虽然反应条件较为严格, 但是处理效果也较为理想, 和其他处理方法相比较, 湿氧化法在对玉米秸秆处理上证明是非常有效的。Martin等研究发现, 在温度195℃、碱性条件下, 处理甘蔗渣15min后, 纤维素得率达70%, 纤维素酶解转化率为74.9%, 说明湿氧化预处理有利于提高纤维素转化率。

另一种氧化法预处理技术是光催化法。Yasuda等将紫狼尾草在360nm的辐射下用TiO₂进行光催化预处理, 预处理10g原料其糖化反应后得到2.08g己糖, 最终发酵得到的乙醇为0.75g。光催化预处理并不能影响最终产物的分布, 但是却能极大的缩短生物反应的时间。

2.3.4 有机溶剂处理 有机溶剂来降解木质纤维素原料主要是利用其渗透作用使纤维素或者半纤维素的内部化学键进行断裂分解。常用的有机溶剂有甲醇、乙醇、丙酮、乙二醇、四氢化糠基乙醇。在有机溶剂处理完毕后, 由于这些有机物对于后续的菌种生长或发酵有着一定的抑制作用, 因此需对其进行去除, 一般情况下使用蒸发后回收的方法。

2.3.5 离子液体抽取 离子液体是一类新型纤维素溶剂, 被称为“绿色溶剂”, 一般由有机阳离子和无机阴离子所组成, 是低温(<100℃)下呈液态的离子型有机化合物。离子液体具有以下突出的优点: (1) 几乎无蒸气压, 不挥发; (2) 具有较大的稳定温度范围(室温到300℃)、较好的化学稳定性; (3) 通过阴阳离子的设计可调节其对无机物、水、有机物及聚合物的溶解性, 能和许多溶剂形成两相体系, 并且其酸度可调至超酸。

Zhu等使用1-丁基-3-甲基咪唑氯盐在微波辐射和加压的条件下溶解木质纤维素原料, 纤维素乙醇或丁醇的发酵转化效率明显高于蒸汽爆破、化学预处理等常规工艺, 且再生的纤维素性质如酶解性得到显著改善。Fu等用1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([EMim]Ac)与水混合而成的离子液体处理木质纤维素生物质材料, 发酵糖产率(81%)高于在相同条件下用纯离子液体处理得到的发酵糖产率(67%)。尽管离子液体价格较高, 但因其表现出的环境友好等特点, 有一定的发展空间。然而, 在大规模应用之前, 离子液体的低成本回收技术及其对酶和微生物的毒性还需进一步研究。

2.4 生物法

生物法预处理是利用降解木质素的微生物和其他细菌在培养过程中产生分解木质素的酶类, 从而专一性的降解木质素。常用于降解木质素的真菌是木腐菌, 通常是白腐菌、褐腐菌和软腐菌, 只有白腐菌分解木质素的能力较强。用白腐菌预处理纤维素较节能, 还可以得到有价值的副产物——SCP(单细胞蛋白)。

这种方法的优点是作用条件温和, 能耗低, 无污染, 其不足之处是周期过长以及白腐菌在生长过程中会利用部分纤维素和半纤维素。

3 结论与讨论

预处理技术是影响纤维素乙醇产业化的关键因素之一, 尽管目前木质纤维素预处理技术很多, 但单一的一种技术都存在成本高、效率低、条件苛刻、污染严重等问题, 尚不具备工业化的条件。笔者结合自己的研究实践认为, 针对原料的性质, 应联合采用多种预处理方法, 发挥各个技术的优势, 选用效率高、成本低、污染小、副产物少、对后续工艺无毒的木质纤维素预处理技术。同时, 应在现有预处理技术的基础上, 借助学科交叉的发展拓宽思路, 深入探索预处理反应机理, 研究木质纤维素原料的化学组成对纤维素酶和半纤维素酶消化的影响, 探寻出新的预处理技术, 优化并完善现有预处理技术, 缩短木质纤维素生产乙醇的产业化进程。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/112944.html>