木质纤维素可再生生物质资源预处理技术的研究进展

赵志刚1，2，程可可2，张建安2，高峰1

(1.太原理工大学材料科学与工程学院，山西太原030024；2.清华大学核能与新能源技术研究院绿色化学与技术研究室，北京100084)

摘要：阐述了由木质纤维素可再生生物质资源制备生物燃料乙醇对我国可持续发展的重要意义。针对木质纤维素可再生生物质资源利用的关键技术，综述了国内外对木质纤维素可再生生物质资源预处理的研究进展，并重点介绍了物理法、化学法、物理-化学法和生物法预处理木质纤维素可再生生物质资源的技术。最后对木质纤维素可再生生物质资源预处理技术和应用前景进行了展望。

木质纤维素是地球上最丰富、最廉价的可再生资源。有资料表明，全世界每年植物体的生成量高达1.55×10^{11}t干物质，其中纤维素、半纤维素的总量约为8.5×10^{10}t。我国是一个农业大国，若能把大量的农业纤维原料及工业纤维废料中的纤维素经济有效地水解成葡萄糖，并进一步用于酒精、有机酸和抗生素等的生产，这将有利于改善目前资源紧张、环境恶化的状况，对人类社会实现可持续发展具有重要的经济和社会意义。

木质纤维素原料由纤维素、半纤维素和木质素三大部分组成。半纤维素作为分子黏合剂结合在纤维素和木质素之间，而木质素具有的网状结构，作为支撑骨架包围并加固着纤维素和半纤维素。木质素的网状结构和纤维素的结晶度等对纤维素的水解糖化均会产生很大的影响，在生物利用纤维素的过程中，为使微生物更易于利用纤维素，必须对基质进行预处理，以降解木质素的网状结构，提高对纤维素的利用效率，由于木质素及其衍生物对微生物具有抑制作用，降低基质中木质素的含量有利于微生物及纤维素酶对纤维素的利用，所以对于木质纤维素基质进行预处理是很有必要甚至是必需的。

预处理的目的主要是除去木质素和半纤维素，降低纤维素的结晶度以及提高基质的孔隙率。一般来讲，预处理必须满足以下几个必要条件：①提高酶水解的结合率；②避免碳水化合物的降解和损失；③避免产生对水解及发酵过程起抑制作用的副产品；④性价比高。预处理方法主要有物理法、化学法、物理-化学法和生物法。

1物理法

常用的木质纤维素原料预处理的物理方法有：

机械粉碎、高能辐射、微波处理和高温分解等，主要目的是通过改变原料的物理结构来增加纤维素与酶接触的表面积。

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，粉碎处理也不一定合适。

1.2高能辐射

高能辐射(γ射线、电子辐射等)可使纤维素物质的聚合度降低，结晶度减小，吸湿性增加，这些都有利于纤维素的酶水解。辐射处理的成本达138～156美元/t。比研磨成本还高，目前还很难用于大规模生产。

1.3微波处理法

微波对纤维物料处理也能明显改善纤维素的酶水解。据报道，将红松、蔗渣、稻草、花生壳等放在密闭容器里进行

微波处理，维持160～180°C，其糖化效果明显。但是，这种试验目前还停留在实验室阶段。

1.4高温分解

在温度高于300°C时处理纤维质原料，纤维素会迅速分解，产生气体产物和焦状残渣，而在较低的温度下，纤维素分解较慢且产生挥发性较弱的物质。

用强酸水解(摩尔浓度0.5mol/L的H_2SO_4，97°C、2.5h)、高温处理后的残渣可将80%～85%的纤维素转化为还原糖，其中50%以上是葡萄糖。在高温分解过程中，当有氧气存在时可提高其分解效率。当有氯化锌或者碳酸钠催化时，纤维素的分解可在较低的温度下进行。

一般来讲，物理法处理木质纤维素材料的优点在于，对环境污染较小，且过程较为简单，但物理法处理需要较高的能量和动力，因此会增加生产成本。

2化学法

化学法是使用酸、碱、有机溶剂等预处理木质纤维素的一种方法。该法主要是使纤维素、半纤维素和木质素吸胀，并破坏其结晶结构，使其溶解并降解，形成产物多种多样，如纤维糊精、纤维二糖、葡萄糖及葡聚糖等。

2.1酸处理

H_2SO_4和HCl等浓酸均可用于预处理木质纤维素原料，而且是有效的预处理试剂，但由于其腐蚀性和对环境产生污染，因此要求反应器具有抗腐蚀能力；同时，为使生产过程具有经济可行性，处理后的浓酸必须进行回收。除此之外，稀酸也可用于预处理木质纤维素。将纤维素原料用质量分数1%左右的酸液在106～110°C的高温下经几个小时的处理是人们较常采用的稀酸处理方法。稀酸处理效率较高，在温度高时所需时间较短，处理后半纤维素水解成单糖进入水解液，木质素含量不变，纤维素的平均聚合度下降，反应能力增大。稀酸预处理在实质上与汽爆处理类似，都是采用酸作为催化剂来加速自水解反应，二者的不同之处是：用稀酸预水解过程中纤维素微悬浮在酸性液体溶液中，而且微粒尺寸小的多。Irnmahboob等用酸水解硬木和软木的混合原料(硬木、软木各占50%)，将200g粉碎干燥的原料和500g质量分数80%的硫酸混合后再稀释到20%～33%，于100°C下水解30～120min，糖的得率可达到78%～82%。

酸预处理中的木质纤维素原料质量损失是由于半纤维素的水解，半纤维素的水解使得原料变得多孔，有利于增大纤维素与纤维素酶的接触面积，但由于包裹纤维素的主要聚合物木质素在酸处理过程中未能有效脱除，使得基质结构仍然较为紧密。虽然稀酸预处理可以有效提高纤维素的水解特性，但其成本一般比物理-化学预处理方法高，而且在基质用于下一步的酶解或发酵之前需要将酸进行中和处理。

2.2碱处理

一些碱也可以用于木质纤维素的预处理，且处理效率受木质素含量的影响。关于碱法预处理木质纤维素的报道有很多。Margareta等对纤维素在碱性条件下的降解作了比较详细的综述，并对纤维素降解速率等方面进行了介绍。碱处理的机制是通过碱的作用来削弱纤维素和半纤维素之间的氢键及皂化半纤维素和木质素之间的酯键。碱处理过后的木质纤维素更具多孔性，因此，碱处理后的基质更适于丝状真菌的生长。

NaOH有较强的脱木质素和降低结晶度的作用，Szczodrak等用等体积的质量分数96%乙醇和8%NaOH混合溶液在170°C处理稻草30min，可使其酶解糖化率从未处理时的不足10%提高到65%。用稀NaOH溶液对木质纤维素进行处理，可使原料得到润胀，从而增加其内部表面积，降低聚合度和结晶度，同时可将木质素与碳水化合物分离。Kalra等用NaOH预处理蔗渣，然后用T.reeseiQM9419酶解，底物质量分数为2.5%，pH5.0，温度50°C，经过48h糖化率可达60%。Margareta等采用两步法对麦杆进行温和碱/氧化处理，结果可使质量分数81%的木质素得到降解，处理费用较低且只产生少量的污染物。除此之外，有人将高能辐射与碱处理相结合对纤维素进行处理，结果表明在二者共同的作用下可在一定程度上破坏纤维素的结构，同时可产生葡萄糖。

2.3氨处理

氨处理是将纤维素在质量分数10%左右的氨溶液中浸泡24～48h以脱除原料中大部分木质素的方法。氨处理条件温和，所需设备简单，而且可以除去纤维素原料中所含的对发酵不利的乙酰基，但是半纤维素在氨浓度较高时会有部分

的损失。美国普度大学的可再生资源工程实验室(LORRE)用氨处理纤维素原料，继而用选育的木糖发酵菌株将水解得到的木糖以0.74g/g的转化率转化为木糖醇。浙江大学生物化工研究所用经过氨处理的纤维素原料进行同步糖化乳酸发酵，有关研究工作正在进行。

2.4臭氧分解

臭氧可降解木质素和半纤维素，所以可用于处理木质纤维素材料，例如麦秆、甘蔗渣、花生壳、松木等。在臭氧预处理过程中，除去60%的木质素后，可使纤维素基质的酶解速率提高5倍。经过臭氧分解预处理，木质素的质量分数从29%降至8%，酶解产量可提高57%。臭氧分解的优点是：①能有效去除木质素；②不产生有毒物质；③可在室温和常压下进行。但由于降解过程中需要大量的臭氧，所以处理成本较高。

2.5有机溶剂法

在有机溶剂处理过程中，使用有机溶剂或者有机溶剂与无机酸催化剂(HCl或H2SO4)的混合溶液可破坏木质纤维素原料内部的木质素和半纤维素之间的连接键。常用的有机溶剂是甲醇、乙醇、丙酮、乙烯乙二醇和三乙烯醇；有机酸例如乙二酸、乙酰水杨酸和水杨酸等在有机溶剂处理过程中均可作为催化剂，而在高温(185℃)下，添加催化剂对脱除木质素没有明显的效果。Sidiras等在140℃下以0.1mol/L
H_2SO_4作为催化剂对麦秆进行有机溶剂处理，可使96%的木质素溶解并得到质量分数27%的可溶性糖。

3物理-化学法

3.1蒸汽爆破法

蒸汽爆破法是由Mason发展起来的一种预处理纤维素并转化为酒精的非常有效的方法。它是将原料和水或水蒸气等在高温、高压下处理一定时间后，立即降至常温、常压，蒸汽爆破过程中，高压蒸汽渗入至纤维内部，以气流的方式从封闭的孔隙中释放出来，使纤维发生一定的机械断裂，同时高温、高压加剧纤维素内部氢键的破坏，游离出新的羟基，纤维素内的有序结构发生变化，增加了纤维素的吸附能力。传统的预处理方法只能改变半纤维素的溶解性、酶转化率等，而蒸汽爆破是通过控制预处理的温度、保持时间及纤维素粒度来达到改变纤维素物理化学性质的目的。纤维素最优溶解或水解可通过在高温下处理较短时间(270℃，1min)或低温下处理较长时间(190℃，10min)获得，而有研究表明低温长时间处理的效果更好。Ballesteros等对不同尺寸大小的禾本农业废弃物基质通过汽爆处理后的酶解性质研究表明：基质颗粒较大时(8～12mm)，处理后酶解效果较好，基质较小时，采用汽爆处理后酶解效果反而不理想。

3.2氨爆破处理

因为蒸汽爆破处理的温度较高，蒸汽消耗量较大，处理过程还会使物料产生一部分对微生物有抑制作用的物质。氨爆破处理(AFEX)在较低的温度(20～80℃)和.10～5.2MPa下处理纤维素原料10～60min，处理结束时突然释压，氨因压力的突然降低而蒸发，导致的温度急剧变化使纤维素结构破坏，将增加纤维素的表面积和酶解的可及度。氨能与纤维素上的部分羟基形成Cell-OHNH$_3$
形式的络合物，从而使纤维素发生膨胀。处理后纤维素发生碎裂，X射线衍射图显示其结晶结构出现纤维素Ⅰ和纤维素Ⅱ的混晶，碘吸收值增大，碱溶解度增大。

氨处理不会产生对微生物有抑制作用的物质，且木质素去除后，大部分半纤维素和纤维素保留下来得以充分利用。虽然在较高的温度和较低的温度下进行氨爆破处理都能提高纤维素的糖化率，但较低温度的处理显然从节能和对设备要求方面更具优势。

与蒸汽爆破相比，氨处理对设备的要求和所需的能耗大为降低，但氨的有效回收是氨爆破必须要妥善解决的问题。

3.3 CO $_2$爆破

如同汽爆和氨爆预处理一样，CO $_2$
爆破也可用于木质纤维素材料的预处理。有人认为CO_2
可以形成碳酸，从而加快了水解
速度。Dale和Moreira用这种方法对紫花苜蓿[4kg(CO_2
)/kg(纤维)，压力为5.62MPa]进行处理，24h后获得了75%的理论产糖量。相对于汽爆和氨爆，这种处理方法的糖产量较低，但高于没有处理的基质经过酶催

化水解的产糖量。Joseph等比较了CO_2
爆破、汽爆和氨爆处理回收
废纸混合物、甘蔗渣和回收废纸二次制浆的废弃物，发
现CO_2
爆破更具有经济上的优势。Kyoung等研究了用超临界CO_2
对白杨木和南方黄松木预处理后的酶解特性研究，发现在有一定的含水量时用超临界CO2处理后糖产量较仅用热处理时有明显提高。

3.4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，只引起纤维素膨胀，形成了碱化纤维素，但能保持原来骨架。加入Na_2CO_3
后起缓和作用，防止了纤维素破坏，使木质素和半纤维素溶解于碱液中，而与纤维素分离，这样得到的纤维素纯度较高，并且像糠醛这样的副产物非常少。匈牙利Eniko等人对玉米秸秆进行预处理，其中60%半纤维素、30%的木质素被溶解，90%纤维素呈固态分离出来，纤维素酶解转化率达85%左右。

4生物法预处理

生物处理方法能耗低、操作简单、不污染环境，适宜农业纤维素原料的饲料化处理，但其缺点是处理周期长，处理效率不高。生物处理是利用分解木质素的微生物除去木质素以解除其对纤维素的包裹作用。降解木质素的微生物通常有Pharerochacte Chrysosprium，Coriolus
versicolor等白腐菌，依靠这些菌产生的木质素分解酶系对物料中的木质素进行分解。用Pharerochacte Chrysosprium处理杨木，6周后木质素脱除19.3%，以棉秆为底物，白腐真菌可在3周时间内将原料中的木质素降解65%，而用P.conchatus菌处理稻草，木质素脱除率可达59%。

5结语

在能源问题日益严峻的今天，生物燃料乙醇作为汽油的可补充产品已经受到越来越多的关注。除了粮食外，木质纤维生物质是一种廉价而广阔的可再生资源，其经过预处理脱除木质素后，纤维素经酶水解糖化发酵后可制备生物燃料乙醇，同时半纤维素也可用作生物燃料乙醇的发酵，因此，木质纤维可再生生物质资源作为制备生物乙醇的原料，具有更广阔的潜力。美国能源部开始组织以纤维素为原料生产燃料乙醇的技术开发，希望通过酵母菌转基因技术的研发，提高纤维乙醇的竞争力。

预计到2015年，燃料乙醇的成本由28美分/L降到18美分/L，这为扩大其应用创造了条件。我国在“十五”计划中也制定了发展燃料乙醇的规划。规划的方案分三步：第一步，在吉林、河南等省以过剩玉米为原料生产燃料乙醇，并作为含氧添加剂在汽油中掺入10%，这一目标已初步实现；第二步，在有条件的省区利用当地的优势资源(如早灿稻、甘薯和甘蔗等)生产燃料乙醇；第三步，利用木质纤维生物质可再生资源如农作物秸秆、稻壳等木质纤维生物质生产生物燃料乙醇，并进行全面推广，因此，作为木质纤维素可再生生物质资源，利用关键的预处理技术必将引起国内外科研工作者的关注，开发出新型的、具有低成本、经济性好、处理效果好、多技术集成的木质纤维素可再生生物质原料预处理技术，必将成为以木质纤维素为原料制备生物燃料乙醇的发展方向。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/85737.html