

秸秆发酵生产燃料乙醇关键技术的发展方向研究

冯玮, 宋鹏, 向文良, 杨志荣

(四川大学生命科学学院, 四川成都610064)

摘要: 讨论了秸秆发酵生产燃料乙醇工艺中的主要存在问题及其发展方向。系统的论述了目前常用的工艺流程, 通过对比预处理、水解、发酵各个工艺中不同方法的优缺点, 分析可行的发展方向。

1 前言

能源作为现代社会赖以生存和发展的基础, 受到世界各国的广泛关注。石油、煤炭、天然气等化石燃料在价格不断上涨, 正面临资源枯竭的危险。各国不得不加速发展替代能源, 其中生物乙醇需求和发展尤为显著。生产生物乙醇的原料, 目前主要是粮食和糖料, 存在成本高与民争粮(争地)等问题。2006年12月14日, 国家发改委与财政部联合下发通知严格控制以粮食为原料的燃料乙醇生产规模。所以将来生产生物乙醇的根本出路, 势必会向用农作物秸秆、木屑等纤维素为原料的方向发展。我国

是一个农业大国, 农作物秸秆年产量达7亿t以上^[1]

。如果采用适宜技术将它们水解成可发酵性糖, 进一步发酵生产乙醇, 有可能改变传统的生产方式, 对我国经济和社会的可持续发展具有十分重大的意义。

2 秸秆发酵生产乙醇技术

植物秸秆中纤维素、半纤维素和木质素通过共价或非共价键紧密结合成木质纤维素, 其中纤维素和半纤维素占秸秆干重的2/3~3/4, 纤维素和半纤维素可水解成单糖, 进而通过同时糖化发酵将生成的葡萄糖发酵成乙醇。由秸秆生产乙醇主要包括3大步骤: 预处理、水解和发酵。预处理和水解的最终目的是降解植物细胞壁中碳水化合物聚合物, 使之变成能被微生物发酵的单糖, 最后发酵六碳糖和五碳糖生成乙醇。

2.1 预处理

在整个酒精生产工艺中, 预处理是关键的第1步, 它的效果不仅影响最终酒精的产率, 而且还直接影响下游的工艺成本。由植物秸秆的组成和结构可以知道, 无论采取何种工艺分解利用秸秆中的纤维素, 都必须首先对秸秆原料进行预处理, 增加有效比表面积。预处理方法归纳起来包括物理法、化学法、物理化学法和生物法。

(1)物理法。机械粉碎是纤维原料预处理的常用方法, 通过切、碾和磨等工艺使纤维原料的粒度变小, 增加底物和酶接触的表面积, 降低纤维素的结晶度。预处理的物理方法还包括高温处理、微波辐射和超声波、爆破粉碎、冷冻粉碎、声波、电子射线等, 均可使纤维素粉化、软化, 提高纤维素的酶解转化率。但物理方法存在作用不明显, 且设备成本高; 条件苛刻。

(2)化学法。包括无机酸、碱和有机溶剂等方法, 该法可使纤维素、半纤维素和木质素吸胀并破坏其结晶性, 使天然纤维素溶解并降解, 从而增加其可消化性, 但存在弊端。用稀酸处理过的纤维素中木质素的脱除效果不佳, 这在一定程度上也限制了纤维原料的酶解效率。高浓度无机酸、碱处理后纤维素和半纤维素损失大, 试剂回收、中和和洗涤困难; 强酸和强碱对设备的要求高。有机溶剂腐蚀性和毒性大, 污染严重, 形成产物多样, 产品得率低。这种原料预处理方式显然也制约生物质燃料乙醇的生产^[2]。

(3)物理化学法。如用化学添加法和气爆法相结合, 处理效果较好, 但也存在成本高, 污染相对严重的问题。Morjanoff和Gray^[3]

报道说, 100g甘蔗渣在加入1%的硫酸, 并且水 固体=2 1的情况下, 在220 进行蒸汽爆破, 然后进行酶解, 可产生65.1g蔗糖。该预处理可使纤维结构发生一定的机械断裂, 同时高温高压加剧了纤维素内部氢键的破坏和有序结构的变化, 游离出新的羟基, 增加了纤维素的吸附能力, 也促进了半纤维素的水解和木质素的转化。但是这种方法对设备的要求高, 能耗大, 在高温条件下部分木糖会进一步降解生成糠醛等有害物质。

(4)生物法。生物法是采用降解木质素的微生物如白腐真菌、褐腐真菌、软腐真菌和其他细菌等在培养过程中可以产生分解木质素的酶类, 从而可以专一性地降解木质素, 提高纤维素和半纤维素的酶解糖化率。它具有条件温和, 专一性强, 不存在环境污染, 处理成本低等优点。但是目前可利用的菌种很少, 因此必须分离或选育木质素氧化酶活性

高，而不产生纤维素酶、半纤维素酶的菌种。

今后对预处理的发展方向是：在结合糖化、发酵整个完整工艺的基础上，对现有的预处理方法进行优化、改进，其中利用湿氧化法或蒸汽爆破法对玉米秸秆进行预处理是较为实际的，工业生产应用的可能性较大；同时进一步了解纤维素结构对酶解的影响，深入研究预处理过程的物理化学反应机理，构建出合理的预处理模型，从而找出最佳的工艺条件，设计出相匹配的反应器，从而找到更为经济有效、低污染的预处理技术，才能推动纤维素乙醇实现工业化发展。

2.2 水解

秸秆物质在一定温度和催化剂作用下，其中的纤维素和半纤维素加水分解成为单糖的过程即为水解。常用的催化剂有无机酸和纤维素酶，以酸作为催化剂称作酸水解，包括浓酸水解和稀酸水解，以酶作为催化剂称作酶水解。

(1)浓酸水解。指浓度在30%以上的硫酸或盐酸将生物质水解成单糖的方法，其水解过程是纤维素 酸复合物 低聚糖 葡萄糖。优点是糖转化率高，无论纤维素还是半纤维素都能达到90%以上，缺点是反应速度慢，工艺复杂，酸必须回收且费用高。

(2)稀酸水解。一般指用10%以内的硫酸或盐酸等无机酸为催化剂将纤维素、半纤维素水解成单糖的方法，水解过程为纤维素 水解纤维素 可溶性多糖 葡萄糖。优点是反应进程快，适合连续生产，酸液不用回收；缺点是转化率低(约为50%)，所需温度和压力较高，副产物较多，反应器材质要求高。

(3)酶水解。酶水解是始于20世纪50年代的生化反应，是较新的纤维素水解技术。利用纤维素酶对生物质中的纤维素进行糖化进而发酵生成乙醇。酶解过程不需要外加化学药品，副产物较少，提纯过程相对简单，生成糖不会发生二次分解，因此越来越受到各国重视，甚至有人预测酶水解有替代酸水解的趋势。秸秆原料的酶水解在整个生产燃料乙醇成本中占60%左右，故控制酶水解的成本，对整个乙醇生产成本的控制，起着非常重要的作用。

发展方向：由于酶水解中酶解效率较低，酶解周期长，酶需用量较大，转化率不高及水解液中糖浓度较低等方面的原因，所以筛选和诱变纤维素酶高产菌种研发转基因技术，或是提高纤维素酶的利用效率都是在酶水解逐渐代替酸水解的过程中不可忽略的捷径。

2.3 发酵

传统的葡萄糖转化成酒精的工艺是很简单的，但是秸秆类物质转化成酒精时涉及的生物催化反应(纤维素水解、己糖发酵和戊糖发酵)由于组合的程度不同，工艺过程变化也很大，其中将纤维素水解与发酵共同进行的工艺就有多种。

总的来说发酵方式可以分为以下几种：

(1)水解发酵二段法(SHF)。将纤维素先用纤维素酶糖化，再经酵母发酵成酒精的方法，即所谓水解发酵二段法。这种方法可以分别使用水解和发酵各自的最适条件(分别为50 和30)，但是酶水解产生的产物会反馈抑制水解反应。

随着水解过程中葡萄糖浓度的不断升高，酶解反应很快就因为产物抑制作用而使反应速度降低，反应进行不完全。

(2)同步糖化发酵(SSF)。在加入纤维素酶的同时接种酒精发酵的酵母，可使生成的葡萄糖立即被酵母发酵成酒精；去除了产物抑制，就可以不妨碍纤维素糖化的继续进行，酒精得率可明显提高。这就是所谓的同步糖化发酵技术。SSF技术的关键是选择最适的酵母。酶解的最适温度约为50 ，而普通酿酒的最适发酵温度通常约30 。

选择耐高温酵母有利于SSF技术的应用。杜秉海[4]等采用固态同步糖化发酵工艺，利用纤维素酶曲和酒精活性干酵母对纤维废渣进行固态酒精发酵，可使酒醪酒度达到8.7%。夏黎明[6]等在间歇填料条件下，玉米秆原料的用量为120g/L，7d后糖化率达89.2%。

(3)同步糖化共发酵(SSCF)。就是在发酵罐内同时发酵戊糖和己糖。在中试条件下，普度大学构建的重组酵母LNH2 ST菌株进行同步糖化共发酵4天，78.4%的可用葡萄糖和56.1%的可用木糖被转化成乙醇。

(4)统合生物工艺(CBP)。统合生物工艺，先前被称为直接微生物转化，可将纤维素酶生产、水解和发酵组合在一步

里完成。自然界中的某些微生物具有直接把生物质转化为乙醇的能力。CBP代谢工程也可以通过两条途径进行：使用能降解纤维素的微生物或是能产生乙醇的基因工程菌；使用发酵产物的得率和耐性都已经过考验的菌株，如酵母通过外源纤维素酶的表达使其也能降解转化纤维素。

(5)固定化细胞发酵法。固定化酵母细胞发酵法能使反应器内细胞浓度提高，细胞可连续使用，最终提高发酵液的乙醇浓度。固定化细胞发酵的新动向是混合固定细胞发酵，如酵母与纤维二糖酶一起固定化，将纤维二糖转化成乙醇。

它既实现了发酵过程的连续化操作，又消除了葡萄糖效应对木糖发酵的影响，保证了木糖发酵与葡萄糖发酵在串联流程中的同步性，从而大大缩短了混合糖发酵的周期，保证了整体发酵速率。这是一项具有工业前景的新工艺。

发展方向：完善同步糖化发酵法和并行糖化共发酵法的技术；选育纤维素直接发酵菌的菌种，用以开发直接发酵法，使工艺流程一体化，减少流程的步骤，降低能量的需求。

3讨论

虽然我国开始用生物质材料生产乙醇的时间不是很长，最近几年，在预处理、酶水解、发酵和工艺流程的一体化方面有了很大的改善。但是这种状态距离产业化还相当的遥远，因为人们尚未找到用秸秆制燃料乙醇的高得率方法和技术。到目前为止，用秸秆制取燃料乙醇，其转化率非常低，大约只有8%~10%(国内)和18%~20%(国外)，单位成本高，对生物质资源的消耗也过大，同时会消耗大量的水资源，并产生相当的排放污染。

所以，为了使乙醇生产的工艺流程具有经济可行性，并且进一步提高乙醇的总产量，提高转化阶段的生产率，降低生产成本，我们必须明确研究方向，找到突破的瓶颈，才能为我国秸秆转化燃料乙醇的规模化、产业化、低成本生产奠定基础。

参考文献

[1]张继泉，郭利美，王瑞明.玉米秸秆发酵生产燃料酒精工艺探讨[J].广州食品工业科技，2004，19(2)：24-25.

[2]Yu ZS，Zhang HX Ethanol fermentation of acid-hydrolyzed cellu-losic pyrolysate with *Saccharomyces cerevisiae*[J].Bioresour Tech-nol，2004，93：199-204.

[3]张宇昊，王颀，张伟，等.半纤维素发酵生产燃料乙醇的研究进展[J].酿酒科技，2004(5)：72-74.

[4]杜秉海，曲音波，高培基.纤维废渣酒精发酵及纤维素淀粉共发酵的研究[J].食品与发酵工业，1995(5)：15-20.

[5]夏黎明，代淑梅.应用固定化里氏木酶糖化玉米杆纤维素的研究[J].微生物学报，1998，38(2)：44.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/94809.html>