

木质纤维素生产燃料乙醇预处理技术研究进展

王敏, 王倩, 吴荣荣

(衡水学院生命科学学院, 河北衡水742500)

摘要: 生物质能源是仅次于煤炭、石油、天然气的第四大能源, 在整个能源系统中占有重要地位。木质纤维素原料的预处理技术是影响其生产燃料乙醇发酵工业化的关键因素。文章较详细地综述了近年国内外主要的木质纤维素预处理方法, 并展望了木质纤维素生产燃料乙醇的发展前景。

随着化石燃料资源的日趋枯竭和环境污染日益严重, 利用再生能源为石化产品的替代品变得愈加重要。而燃料乙醇是生物质液体能源物质的主要形式, 也是化石燃料最可能的替代品。与传统能源相比, 燃料乙醇具有2个显著优势: 一是一种清洁能源; 二是一种可再生能源, 因而备受青睐。

目前, 世界乙醇

生产主要以淀粉类(粮食作物为主,

如玉米、木薯等)和糖类(如甘蔗、甜菜等)^[1-2]

作为发酵原料。采用微生物法发酵生产乙醇技术成熟, 但是高昂的原料成本使粮食发酵生产乙醇的工业应用受到限制, 同时存在与人争粮或与粮争地等弊端, 并且导致粮食价格持续走高, 因此寻找新的原料势在必行。所以现在科学家把目光投向成本更为低廉、来源更广泛的木质纤维素原料^[3]

。它不仅包括秸秆等农业废弃物, 还包括城市固体废弃物、办公废纸、杂草、锯末等以及市政废水中的固体部分^[4]。

地球上每年植物光合作用的生物量可达2000亿t, 其中大部分为木质纤维素类。它的主要成分是纤维素、木质素、半纤维素。在植物组织中木质素与半纤维素以共价键形式结合, 并将纤维素分子包埋其中, 形成一种坚固的天然屏障, 使一般微生物很难进入使其降解。木质纤维素原料生产燃料乙醇的过程主要包括预处理、糖化、发酵等, 其预处理是生物转化的关键步骤, 影响整个纤维素酒精生产过程。因此高效、便捷的预处理技术是木质纤维素原料生产燃料乙醇的关键所在。

预处理的目的是使纤维素与木质素、半纤维素等分离, 使纤维素内部氢键打开, 使结晶纤维素成为无定型纤维素, 以及进一步打断部分 β -1, 4-糖苷键, 降低聚合度, 改变天然纤维素的结构, 破坏纤维素—木质素—半纤维素之间的连接, 降低纤维素的结晶度以及提高基质的孔隙率。常用的预处理方法可分为物理法、化学法、物理化学结合法和生物法4大类。

1 物理方法

物理法包括机械粉碎、蒸汽爆碎、热液分解和超声波处理等。物理法具有污染小、操作简单等优点, 但能耗大, 成本高。物理方法处理目的在于降低纤维素结晶度, 破坏木质素、半纤维素结合层。

1.1 机械粉碎

机械粉碎处理是指用球磨、碾磨、辊筒等将纤维素物质粉碎。经粉碎的物料粉末没有膨润性, 体积小, 提高基质浓度, 有利于酶解过程中纤维素酶或木质素酶发挥作用。但是能耗较高, 处理效果较差。

1.2 热液处理

此处理方法是將物料置于高压状态的热水中, 高压热水能够让生物质中的半缩醛键断裂并生成酸, 酸又会使半纤维素水解成单糖。预处理后的纤维素具有较高的酶解效率, 同时预处理过程可以得到高产率的半纤维素转化的糖, 水解产物可以直接用来发酵生成乙醇。其缺点是由半纤维素水解来的部分单糖在酸的作用下会进一步水解生成糠醛等微生物发酵的抑制物。

Wheals, Kadam^[5-6]

等用汽爆、高压热蒸汽、稀酸等处理软木、硬木, 破坏其纤维素结晶结构, 同时用酶水解纤维素、半纤维素转化为糖, 为生物质转化乙醇奠定了基础。

1.3微波处理

微波是一种波长指在1mm~100cm范围内（频率300MHz~300KMHz）的电磁波。微波处理时间短、操作简单、糖化效果明显，但由于处理费用高而难以得到工业化应用。微波可以改变植物纤维素原料的超分子结构，使纤维素结晶区尺寸发生变化；能够部分降解木质素和半纤维素，从而增加其可及度，提高植物纤维素的酶水解（糖化）的效率。Ooshima^[7]

等发现微波对植物纤维素原料进行预处理可以部分降解木质素和半纤维素，从而增加其可及度，提高植物纤维素的酶水解（糖化）效率。

1.4超声波

超声

波是指振

动频率大于20KHz

的声波，以纵波的方式在弹性介质内

传播，可产生力学效应、空化效应和热效应^[8]

。超声波产生的空化作用不仅能强化传质，对被作用材料本身也能产生结构上的影响。木质纤维素中包含纤维素、半纤维素和木质素3种成分，需要降低反应过程中的传质阻力、打破其包裹结构。如何泽超^[9]通过研究发现超声场对纤维素的酶水解过程有明显的加速作用，在28Mw/mL的超声波场中，可提高反应速度约0.6倍。

1.5高能辐射

高能辐射方法是利用高能射线如电子射线、 γ 射线来对纤维素原料进行预处理，以降低的纤维素聚合度和增加纤维素的活性。电离辐射的作用，一方面是使纤维素聚合度下降，分子量的分布特性改变，使其分子量分布比普通纤维素更集中；另一方面是使纤维素的结构松散，并影响到纤维素的晶体结构，从而使纤维素的活性增加，有利于后续的水解。但是此方法设备投入较高，目前仅限于实验室。陈静萍等^[10]采用 ^{60}Co - ^{137}Cs 处理稻草秸秆，电镜观测显微组织结构变化。实验结果表明，随着辐射剂量的增大，稻草表面硅晶结构和纤维结构，随着辐射剂量的加大破坏程度增强。

1.6蒸汽爆破

结果使得半纤维素分解为蒸汽爆破是木质纤维原料预处理目前最常用的方法。将物料用水加热到200℃左右后保持0.5~15min，在高温高压下使水分子穿透生物质的细胞壁结构，然后迅速减压，造成纤维素纤维结构发生一定的机械断裂，内含水闪蒸时产生巨大的爆破力、摩擦力与碰撞力，使纤维原料被破碎。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。蒸汽爆破预处理的费用较低，效果明显，其不足之处是对设备的要求较高，能耗较大，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。Sassner等^[11]

用汽爆（180~210℃，4，8，12min）+H₂SO₄

（0.25%、0.5%w/w）处理柳树木屑。处理后每100g干物质得到总糖55.6g，接种普通酵母经同步糖化发酵得到乙醇16g/L。

2化学方法

2.1酸处理

纤维素水解试剂有浓酸、稀酸和无水无机酸^[12]。稀酸预处理是较常用而成熟的方法之一。酸水解可分为高温水解和低温水解。低温水解温度为100℃或100℃以下，而大多数高温水解是160~220℃。该方法温度和酸浓度越剧烈木质纤维素的处理效果越好，但其产生的发酵抑制产物（甲酸、乙酸、糠醛、经甲基糠醛、糖醛酸、己糖酸等不稳定生成物）相对增加，因此多采用稀酸和低温处理，常用为稀硫酸。经稀硫酸处理后，半纤维素水解，可以大大增加纤维素的水解性。纤维素被降解主要转化成葡萄糖；半纤维素则生成多种单糖（木糖、阿拉伯糖、甘露糖等）；木质素则降解成多种单环芳香族化合物。

Orozco, Ahmad等用不同浓度的磷酸，不同温度下在微波发生器内处理原料草。结果为在磷酸浓度2.5%，温度175℃为草水解的最佳条件^[13]。Curreli^[14]等用2%稀H₂SO₄水解半纤维素，1%NaOH+H₂O₂

水解木质素，最后酶解得到纯度较高的纤维素。

2.2碱处理

碱处理法主要用的碱有氨水、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， NaOH

和碱性过氧化

氢。其原理是利用木质素

能溶解于碱性溶液来破坏其中的木质素结构，机理是基

于 OH^-

削弱纤维素和半纤维素之间的氢键及木聚糖半纤维素和其它组分内部分子之间酯键的皂化作用。随着酯键的减少木质纤维原料的空隙率增加，半纤维素部分溶解、纤维素则因水化作用而膨胀，纤维素的结晶度也有所降低。但是碱处理的主要缺点在于氢氧化钠成本较高且不易回收，废液会造成环境污染。

Kim等^[15]

采用15%氨水循环浸没玉米秸秆可以高效去除70%~85%的木质素（近红外光谱分析测定），溶解40%~60%的半纤维素，保留完整的纤维素组分。酶解纤维素水解率为99%。电镜照片显示经氨水处理后生物质结构变形，纤维素暴露。

2.3酸催化有机溶剂处理

有机溶剂萃取木素的研究最早开始于造纸行业。有机溶剂处理酸催化有机溶剂法最为常用。有机溶剂包括甲醇、乙醇、丙酮、乙烯基乙二醇、三甘醇及四氢化糠基乙醇，有机酸指草酸、乙酰水杨酸和水杨酸。它是利用有机溶剂在高温条件下，依靠溶液的 H^+ 来进攻亚甲基酮结构中的碳负离子，从而破坏LCC复合物，脱出木素[16]。有机溶剂处理可降低成本，避免阻碍微生物生长、酶法水解和发酵的化合物生成。但同时存在腐蚀和毒性等问题的限制，容易造成环境污染。

2.4氧化处理

臭氧处理是利用氧气、臭氧、过氧化氢等强氧化剂将木质素氧化分解，同时溶出大部分的半纤维素，纤维素几乎不受影响。这种处理方法条件温和，操作简便。缺点是需要臭氧量较大，生产成本昂贵。

除上述方法，还有湿氧化法预处理。此法通常是在加温加压条件下，水、氧气和碱共同处理木质纤维素原料，木质素、半纤维素溶解于碱液。湿氧化法不会产生糠醛、羟甲基糠醛等发酵抑制剂，处理后的液体含有溶解的半纤维素、羧酸等是真菌生长繁殖的营养来源^[17]。Eniko等人采用湿氧化法在195℃，15min，1.2MPa O_2 、6.5g/L

Na_2CO_3

对60g/L玉米秸秆进行预处理，其中60%半纤维素，30%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。

3物理化学结合法

物理化学结合法处理木质纤维素原料主要有氨冷

冻汽爆法、 CO_2 汽爆法。将化学试剂加入蒸汽爆破处理的物料中提高预处理效果。

3.1氨纤维爆破

氨纤维爆破（ammonia fiber explosion，AFEX）将木质纤维原料在液态氨（压力115MPa，温度50~80℃）处理一定时间，然后突然减压使原料爆破。在此过程中，由于液体氨的迅速汽化而产生的骤冷作用，不但有助于纤维素表面积的增加，同时还可避免高温条件下糖的降解以及有害物质的产生。此法采用的液态氨可以通过回收循环使用，整个过程能耗较低，被认为是一种较有发展前途的预处理技术。典型的AFEX工艺中，处理温度在90~95℃，维持时间20~30min，每kg原料用1~2kg液氨。Lee等采用两种不同的预处理方法：自动水解和氨纤维爆破沿海百慕大草。氨纤维爆破在100℃处理30min后经酶解得到理论糖量的94.8%；自动水解经170℃，60min处理后酶解得到55.4%。AFEX并没有改变百慕大草的组分，但是自动水解使得半纤维素含量下降。试验结果表明AFEX增加了原料的酶解率，获得了更多的可发酵性糖^[18]。

3.2 CO_2 汽爆法

其过程类似于汽爆，在高温高压固体原料和CO₂反应，在处理过程中部分CO₂以碳酸形式存在，增加木质纤维原料的水解率。CO₂爆破预处理效果比蒸汽爆破和氨纤维爆破法差，但是成本较汽爆高，缺乏经济竞争力，目前应用较少。

4生物处理

生物法是利用分解木质素的微生物降解木质素，从而提高纤维素和半纤维素的酶解糖化率。木腐菌是能分解木质素的微生物，通常分为白腐菌、褐腐菌和软腐菌3种。白腐菌是自然界中最主要的木素降解菌，其分泌的胞外氧化酶主要包括木质素过氧化物酶(LiP)、锰过氧化物酶(MnP)、漆酶(Laccase)。这些木质素降解酶能有效、彻底地将木质素降解成为H₂O和CO₂。除了木质素酶外，白腐菌还具有纤维素酶、半纤维素酶活性。

白腐菌在降解木材的过程中，在适宜的条件下，白腐菌菌丝开始沿着细胞腔蔓延，主要集中在纹孔处。在菌丝下细胞壁被分解出一条沟槽，它可从细胞腔到复合胞间层，逐渐降解纤维素、半纤维素和木质素[19]。微生物处理方法设备简单、能耗低、无污染、条件温和，但微生物处理方法的一个最大缺点是处理周期长，而且许多白腐真菌在分解木质素的同时也消耗部分纤维素和半纤维素。

由前可知，影响木质纤维素物料酶解率的主要因素有纤维素的结晶度、可及表面积、木质素的保护、以及半纤维素的覆盖等。综上所述，随着人类对环境污染和资源危机等问题的认识不断深入，天然高分子所具有的可再生、可降解性等性质日益受到重视，虽然目前已经取得了一些成绩，但是对于纤维素原料的水解及发酵转化乙醇的工业化仍然存在许多挑战性的问题，随着研究的深入，许多关键性问题将得到解决。

参考文献：

- [1]TAYLOR F,KURANTZ J M,GOLDBERG N,et al.Dry grind process for fuel ethanol by continuous fermentation and stripping[J].Biotechnol Prog,2000,16:541-547.
- [2]ANTONI D,ZVERLOV V,SCHWARZ H W.Biofuels from microbes J].Appl Microbiol Biotechnol,2007,77:23-35.
- [3]WYMAN E C.What is vital to advancing cellulosic ethanol J].Trends in Biotechnology,2007,25(4):153-157.
- [4]路鹏,江滔,李国学.木质纤维素乙醇发酵研究中的关键点及解决方案[J].农业工程学报,2006,22(9):237-240.
- [5]WHEALS E A,BASSO C L,ALVES M G,et al.Fuel ethanol after 25 years[J].Tibtech December,1999,17:482-487.
- [6]KADAM L K,WOOLEY J R,ADEN A,et al.Softwood forest thinnings as a biomass source for ethanol production:a feasibility study for california[J].Biotechnol Prog,2000,16:947-957.
- [7]OOSHIMA H,ASO K,HARANO Y.Microwave treatment of cellulosic materials for their enzymatic hydrolysis[J].Biotechnol Lett,1984,6(5):289-294.
- [8]程存弟.超声技术——功率超声及其应用[M].西安:陕西师范大学出版社,1993:59.
- [9]何泽超.纤维素的酶水解机超声波对其加速作用的研究[D].成都:四川大学,2001:98.
- [10]陈静萍,王克勤,彭伟正,等.60Co-射线处理稻草秸秆对其纤维质酶解效果的影响[J].激光生物学报,2008,17(1):38-42.
- [11]SASSNER P,MARTENSSON C G,GALBE M,et al.Steam pretreatment of H₂SO₄ impregnated Salix for the production of bioethanol[J].Bioresouce technology,2008,99(1):137-145.
- [12]SAHA C B,ITEN B L,COTTA A M,et al.Dilute acid pretreatment , enzymic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol[J].Process Biochemistry,2005,40(12):3 693-3 700.
- [13]CURRELI N,AGELLI M,PISU B,et al.Complete and efficient enzymic hydrolysis of pretreated wheat straw[J].Process Biochemistry,2002,37:937-941.

[14]SAHA C B,COTTA A M.Enzymatic saccharification and fermentation of alkaline peroxide pretreated rice hulls to ethanol[J].Enzyme and Microbial Technology,2007,41(4):528-532.

[15]KIM H T,KIM S J,SUNWOO C,et al.Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia[J].Bioresource Technology,2003,90:39-47.

[16]马英辉,王联结.秸秆预处理的最新研究进展[J].纤维素科学与技术,2009,17(3):71-78.

[17]VARGA E,SCHMIDT S A,RECAEY K,et al.Pretreatment of corn stover using wet oxidation to enhance enzymatic digestibility[J].Applied biochemistry and biotechnology,2003,104:37-50.

[18]HATAKKA.Lignin-modifying enzymes from selected white-rot Fungi: Production and role in lignin degradation[J].FEMS Micro Rev,1994,13:125-135.

[19]王丽,曾光明,黄丹莲,等.白腐菌处理铅污染废弃稻草的动态变化研究[J].环境科学研究,2006,19(6):90-93.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/94954.html>