

半纤维素生产燃料乙醇的热水预抽提技术

杨恒，张素凤

(陕西科技大学造纸工程学院，陕西 西安 710021)

摘要：结合生物质精炼的理念，可以在植物纤维原料蒸煮之前，通过热水预抽提的方式，先抽提出部分半纤维素。抽提出的半纤维素经分离后可以通过水解、发酵制取燃料乙醇；抽提后的植物纤维原料仍用于制浆造纸。这样既可以做生物质资源的充分、可持续利用，又能为制浆企业带来附加经济效益。

能源是人类社会生存和发展的物质基础。面对全球的资源短缺与能源危机，生物质资源由于其可再生性和环保性而越来越受到人们的重视。制浆造纸行业是木质生物质资源的主要利用途径之一，但是，长期以来除了纤维素纤维用于制浆造纸外，在化学法制浆过程中，分别占植物纤维原料质量约20%和30%的半纤维素和木素会被溶解到蒸煮废液中。蒸煮废液通常是通过碱回收系统燃烧，用来生产蒸汽、电能和回收氢氧化钠等化学药品。但是，半纤维素的燃烧值很低，远低于木素的燃烧值，半纤维素没有得到有效利用。

近年来，随着生物质精炼技术的发展，对木质生物质原料中半纤维素的分离利用，如发酵制取燃料乙醇等产物的研究越来越受到研究者的重视。目前，半纤维素生物精炼的新模式是在传统的蒸煮前，通过预抽提的方式，先抽提出部分半纤维素。抽提出的半纤维素经分离后可以通过水解、发酵制取乙醇或直接提取乙酸等化学品；抽提后的植物纤维原料仍可用于制浆造纸。

热水预抽提技术具有成本低，对环境无污染，能耗低，半纤维素的水解率和回收率高等优点，是近年来研究的热点。开展制浆造纸与生物质精炼相结合的研究对我国植物纤维资源的高效利用、环境保护以及提高制浆造纸产业的经济效益都具有现实和长远的意义^[1]。

1 热水预抽提技术概述

半纤维素是自然界含量第二丰富的糖类资源。充分利用木质生物质中的半纤维素已成为当前生物质精炼的热点。蒸煮前通过预处理提取半纤维素，这是目前结合制浆造纸工业而研究的生物质精炼方式之一。

现有的预处理方法主要有物理法、化学法、物理化学法和生物法。物理预处理方法主要包括机械粉碎、微波和超声波预处理、蒸汽爆破和热水预抽提等。

化学预

处理方法主要包括

酸水解、碱水解、臭氧法、有机溶剂

法等。物理化学法主要包括氨爆破法、CO₂

爆破法等。生物法预处理主要是通过真菌降解植物纤维原料中的木质素，目前研究得最多的是白腐菌。

上述诸多方法中，机械粉碎和蒸汽爆破会破坏纤维结构，运行成本也较高。微波处理法设备投资昂贵。化学法预处理也存在一定的局限性，如操作危险性强、环境污染大、能耗高、反应时间长、反应装置的耐腐蚀要求高等。生物法预处理由于酶的成本高、活性低，难以大规模商业化运用。而热水预抽提法不使用酸，所以不需使用化学药品进行缓冲与中和处理，降低了成本，对环境无污染。在热水中蒸煮时，物料颗粒会发生破裂，不需对物料进行降低颗粒大小的粉碎处理，能耗较少，半纤维素的水解率与回收率高，并且水解产物中中性残余物数量少。因此，热水预抽提技术具有很好的发展前景。

热水预抽提实质上是稀酸处理法的演绎。在高压下，水仍可以维持液态，其介电常数随温度的升高而增大，在200℃时，纯水的pH值接近5。高温高压下，水可以穿透生物质的细胞壁，水合纤维素，去除半纤维素。通过优化热水预抽提的工艺参数，在抽提半纤维素的同时，可以尽量使纤维素和木素保留在物料中。热水抽提液中的半纤维素经过膜分离后，可以通过稀酸水解、发酵制得乙醇。剩余物料仍用于制浆造纸。

热水预抽提破坏了半纤维素上的乙酰基、糠醛酸取代物等，生成乙酸及其他有机酸，乙酸等有机酸的形成有助于打破纤维原料细胞壁的醚键连接，对低聚糖的形成及去除起到了催化作用。另外，温度显著影响液态热水的介电常数，在高温作用下，水也起到了酸的作用。多聚糖特别是半纤维素，可以被水解生成单糖，而酸的存在会使部分单糖进一

步水解为醛，主要是戊糖中的糠醛以及六碳糖中的5-羟甲基糠醛，它们对微生物的发酵都有抑制作用。因此，采用碱

[2]。

由于木质纤维素颗粒在热水预处理的时候得到分离，所以不需要另再减小生物质颗粒的粒径。预处理后的纤维素具有极高的酶消化性。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。另外，植物纤维中的半纤维素通常是和木素以木素-碳水化合物复合体的形式结合在一起，半纤维素的溶出，可以提高木素的反应活性，还能提高药液的渗透能力，从而提高蒸煮脱木素的程度，降低浆料的卡伯值，缩短蒸煮时间，减少化学品消耗，还可以降低黑液的污染负荷和碱回收的处理成本。研究表明，蒸煮之前可以在相对温和的条件下提取出部分半纤维素，该工艺不会对纤维数量和质量产生负面影响。

2研究现状

目前，制浆造纸是木质生物质的主要利用途径之一。但是，长期以来除了将原料中纤维素纤维用于制浆造纸外，人们一直忽略原料中半纤维素的利用，原因是传统碱法制浆过程，半纤维素被降解和氧化为甲酸、乙醇酸和乳酸等无法利用。近年来，随着生物质精炼受到全球高度关注，对木质生物质原料中半纤维素的分离分级利用，如发酵为燃料乙醇等产物的研究重新受到研究者的重视。将这部分可以用作生物炼制原料的半纤维素和其他抽提组分在制浆造纸过程有效分离，用于发酵生产燃料乙醇或其他化学品。

美国纽约州立大学Amidon, ThomasE等人对综合森林生物精炼厂的新产品和方法进行了研究，在制浆和漂白前对糖枫木木片进行热水提取^[3]

。在160 的温度下，用热水抽提2h，30%的半纤维素被抽提出来，抽提液中的半纤维素通过稀硫酸水解、发酵制取乙醇^[4]

。Alexandra等人研究发现随着热水抽提温度升高，半纤维素的提取率提高，但多聚糖的分子量变小，半纤维素受破坏程度提高^[5]

。西班牙穆尔西亚大学将玉米秆粉碎处理后，对其进行不添加任何化学物质的热水预处理，可获得木糖的最大产率为53%，而葡萄糖产率不超过8%^[6]

。Charles等人研究了用稀

硫酸从玉米秆中抽提部分半纤维素，通过氨水控制抽提液的pH值^[7]

。另外，有研究显示，200~230 的高压水和生物质混合15min以后，40%~60%的生物质被溶解，其中包括4%~22%的纤维素、35%~60%的木质素以及所有的半纤维素。预处理时间为2min，蔗渣的热水预处理温度从200 上升到220，木糖的溶解程度从34%提高到88%，糖化率从43%提高到61%^[8]。

国内，华南理工大学于建仁等以桉木为原料，热水预处理温度170 ，升温时间为40-60min，保温60min，半纤维素提取率为33%^[9]

。研究表明，随着预处理温度的升高，戊糖提取率显著增加^[10]

。华南理工大学还对桉木水抽提液中糖类组分进行了分析，并对酒精发酵条件进行了初步研究。结果表明，桉木热水抽提条件对抽提液中糖类组分有很大影响，较高温度下长时间保温预抽提获得的抽提液样品中木糖含量最高，达到16.56g/L^[11]

。华南理工大学和纽约州立大学对蔗渣的热水抽提和碱法制浆进行了实验研究^[12]

。南京林业大学与山东轻工业学院对热水预处理麦草碱法化机浆进行了研究^[13]

。南京林业大学以水为介质对麦草进行蒸煮前的预水解处理，以最大限度的溶出麦草中的半纤维素，为回收半纤维素水解产物，减少蒸煮黑液碳水化合物含量创造条件^[14]

。山东轻工业学院陈嘉川等对半纤维素对浆纸质量的影响进行了研究。从纸浆中半纤维素的存在方式，半纤维素制浆过程中的变化以及半纤维素对纸浆特性和成纸性能的影响等方面做了分析^[15]。

3研究前景

生物质精炼是一个复杂的生物转化和化学品合成的工业过程。利用木质生物质原料生产燃料乙醇的研究现已成为当

前生物炼制的热点,也是一个世界性的难题。半纤维素通常占植物纤维原料组分总量的0%~40%,是自然界含量第二丰富的糖类资源。木质生物质制取燃料乙醇要想真正进入产业化阶段,面临的瓶颈技术之一是如何对木质生物质中的半纤维素进行合理利用^[16]。半纤维素戊糖的高效率转化是实现木质生物质生产乙醇工艺实用化的一个技术关键。

制浆造纸过程能利用的成分是纤维素纤维和少量的木质素和半纤维素。目前木材和非木材原料的工业制浆过程均没有对原料进行水溶液抽提提取半纤维素糖类成分进行综合利用的预处理工艺。部分半纤维素糖类与溶于废液中的木质素一起基本被烧掉,其利用价值很低,造成资源的极大浪费和环境污染。

以上背景给制浆造纸工业转化经营模式,将传统的化学浆厂变成一个联合的生物炼制厂提供了很好的机遇和平台,使制浆造纸企业获得纸浆和纸之外,还可以生产高附加值的燃料和化学药品。这种经营模式是将来制浆造纸工业可持续发展的趋势和必由之路。热水抽提半纤维素工艺简单,反应可以在蒸煮锅中进行,抽提过程中不使用酸、碱等化学品,成本低,对环境无污染,半纤维素的水解率与回收率高,抽提物易于分离和提纯,而且对纤维的数量和质量不产生负面影响^[17],是未来半纤维素抽提工艺发展的方向。

4结语

全球的资源短缺与能源危机给制浆造纸行业也带来了巨大的挑战,同时也提供了发展的契机。生物质精炼必然可以与制浆造纸工业广泛结合。通过发展生物质精炼可以将传统的化学浆厂变成一个浆纸-生物质精炼联合加工厂,这样除了生产浆料以外,还可以从废液或预处理液中提取半纤维素和木素等生物质成分,通过转化进一步生产高附加值的产品^[18]。

开展制浆造纸与生物质精炼相结合的研究对我国植物纤维资源的高效利用、环境保护以及提高制浆造纸工业和森林工业的经济效益都具有现实和长远的意义。

参考文献

- [1]沈葵忠,房桂干,梁芳敏等.生物质精炼在造纸工业中的应用模式和发展趋势[J].江苏造纸 2010(2): 14-20.
- [2]Weil J.R, Brewer M, Hendrickson R, Sarikaya A, Ladisch M.R.ContinuouspH monitoring during pretreatment ofyellowpoplar wood sawdust by pressure cooking in water.Applied Biochemistry and Biotechnology, 1998, 70-72: 99-111
- [3]Amidon, Thomas E, Francis, Raymond, Scott, Gary M.Et al.New Product and Processes from an Integrated Forest Biorefinery[P].WO/2006/016118, 2006-11-16
- [4]Shijie Liu, Zisheng Zhang, Gary M.Scott, The biorefinery: Sus-tainably renewable route to commodity chemicals, energy, and materials[C].The Second International Biorefinery Conference, Oct.2009.Syracuse, New York, 541-542
- [5]Alexandra A.Heat extraction of corn fiber hemicellulose[J].Ap-plied Biochemistry and Biotechnology, 2007: 253-266.
- [6]Rubio M, Tortosa JF, Quesada J, Gomez D.Fractionation of lignocelluloses: Solubilization of corn stalk hemicelluloses by auto-hydrolysisin aqueousmedium[J].Biomassand Bioenergy, 1998, 15(6): 483-491
- [7]Bhaduri SK, Ghosh IN, Deb SarkarNL.Ramie hemicellulose as beater additive in papermaking from jutestick kraft pulp[J].Industry Cropsand Products, 1995, 4(2): 79-84
- [8]Laser M, Schulman D, Allen S, Etal.A comparison of liquid hot water and steam pretreatmentsof sugar cane bagasse for bioconver-sion to ethanol[J].Bioresource Technology, 2002, 81(2): 33-44.
- [9]于建仁,张曾,伍红等.半纤维素预提取对桉木纤维形态及浆料性能的影响[J].造纸科学与技术, 2007, 26(6): 25-28
- [10]迟聪聪,张曾,于建仁等.桉木半纤维素预提取工艺的初步研究[J].中国造纸学报, 2008, 23(3): 6-10
- [11]郑秋梅,朱明军,梁磊等.桉木水预水解提取液糖类组分分析及酒精发酵条件的初步研究[J].造纸科学与技术, 2009, 28(5): 13-16

- [12]雷以超,刘世杰,吴渊等.蔗渣的热水抽提和碱法制浆[J].中国造纸,2009,28(7):73-75
- [13]葛培锦,赵建,曲音波等.热水和木聚糖酶预处理制备麦草碱法化机浆的研究[J].中国造纸学报,2004,19(2):25-28
- [14]梅凯.预水解对麦草制浆和漂白性能的影响[D].南京林业大学,2009
- [15]王凤娟,黄峰,杨桂等.半纤维素对浆纸质量的影响[J].造纸科学与技术,2010,29(1):27-32
- [16]于建仁,张曾,迟聪聪.生物质精炼与制浆造纸工业相结合的研究[J].中国造纸学报,2008,23(1):80-84
- [17]Waleed Wafa Al-dajini, Ulrike W Tschimer.Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping. Tappi J, 2008(6):3
- [18]谌尧,翟华敏.生物精炼在造纸工业中的应用现状和前景[J].中华纸业,2008(2):21-23

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/95032.html>