

甘蔗渣生产燃料乙醇研究现状与对策

蓝艳华

(广州甘蔗糖业研究所 广东省甘蔗改良与生物炼制重点实验室, 广州 510316)

摘要：燃料乙醇是最有发展前景的新型可再生能源之一，以木质纤维原料替代淀粉类和糖类原料生产乙醇成为全世界研究的热点，是燃料乙醇的发展方向。本文介绍了甘蔗渣的组成与特点，以及甘蔗渣生产燃料乙醇的最新研究进展与对策。

0前言

随着经济的发展和社会的进步，化石能源渐趋枯竭，世界将目光聚焦到了可再生能源来替代石化产品，特别是以丰富的可再生纤维素为原料，生产更加安全、环保和高性价比的能源，以期部分替代化石能源。燃料乙醇被认为是最有发展前景的新型可再生能源之一，开发前景非常广阔。第一代燃料乙醇以谷物为原料（例如玉米、小麦和稻米），通过酶解转化为糖，然后经发酵而成。由于我国人口众多，粮食安全是国家的首要战略任务，因此，不能将燃料乙醇的发展建立在粮食原料基础之上，这也是最近国家发改委出台通知禁止企业盲目上燃料酒精项目的原因。第二代燃料乙醇的基础原料是生物质，即蔗渣、废弃的玉米秸秆和其它类型的植物纤维材料。这些原料经过纤维素酶解转化为糖，然后再经发酵生成乙醇。第二代燃料乙醇由于其优异的环境效益受到国家政策和酒精产业界的青睐。

纤维素是自然界分布最广、含量最多、价格低廉，而又未得到充分利用的可再生资源。据估计，每年全球通过生物合成可再生性纤维素1000亿t左右，除少量用于造纸、建筑、纺织等行业或用作粗饲料、薪柴外，大部分未被有效利用。蔗渣是甘蔗制糖工业的主要副产品，是甘蔗在糖厂经过多座压榨机或用渗透法把蔗汁提取后剩下的甘蔗茎的纤维性残渣，干蔗渣产率一般为11.5%~13%。我国南方蔗区总产蔗量7000多万t，蔗渣纤维的产量将达到700万t。作为一类相对集中的大量可再生纤维质资源，以蔗渣生产燃料乙醇受到国内外各有关部门越来越广泛的重视。

1甘蔗渣的组成与特点

1.1甘蔗渣的组成

1.1.1蔗渣的化学组成

甘蔗渣经烘干后的成分见表1，其组成以纤维素、半纤维素、木质素为主，蛋白、淀粉和可溶性糖含量较少。

表1 干蔗渣成分

成分	纤维素	半纤维素	木质素	淀粉	灰分	可溶性糖	粗蛋白	糠醛酸
含量(%)	35.4	20.6	18.6	1.5	8.3	2.8	3.8	3.3

1.1.2 甘蔗渣发热量^[3]

绝干蔗渣的高位发热量 $Q^{s_{cv}}$ 为 19.24 MJ/kg (4600 kcal/kg), 但燃料蔗渣入炉时不是绝干, 而是含有水分, 故应按蔗渣的低位发热量 $Q^{s_{br}}$ 计算才符合实际情况。

绝干蔗渣低位发热量 (按干基计算)

$$Q^{s_{br}}(\text{MJ/kg}) = 17.88 - [2.51W / (100 - W)]$$

湿蔗渣低位发热量 (按湿基计算)

$$Q^f_{br}(\text{MJ/kg}) = Q^{s_{br}} \times (100 - W) / 100$$

W—蔗渣水分 (%)

按蔗渣水分 50% 计, 蔗渣的低位发热量为

$$7.685 \text{ MJ/kg}$$

1.2 甘蔗渣的主要特点

- (1) 蔗渣来源集中, 产量大。经压榨已成碎片或丝、粉状, 可节约预处理设备及动力, 而且贮存与运输都较为方便, 故在糖厂或附近设酒精厂, 贮运及动力消耗成本比玉米芯、稻草等其它原料低得多。蔗渣 (水分 50%) 重量为甘蔗总量的 25% 左右。
- (2) 蔗渣含全纤维素比较高, 一般为 50% ~ 55%, 比木材稍低, 高于稻草。
- (3) 木质素含量中等, 为 20% 左右, 比木材低, 但比稻草高。因此蔗渣纤维原料比较容易蒸煮。
- (4) 半纤维含量为 26% ~ 30%, 比针叶树 (如松树等) 高, 接近或超过阔叶树 (如白桦等)。
- (5) 蔗渣灰分含量比木材高, 而低于稻草, 在灰分中 SiO_2 占 60% 左右。
- (6) 热水和 1% NaOH 抽提物的含量比木材高, 蔗渣的 1% NaOH 的抽提物含量达 35% ~ 40%, 而木材则在 15% ~ 20% 之间。因此, 蔗渣制浆的得率比木材低, 因而不是造纸的理想原料。

2 甘蔗渣生产燃料乙醇

木质纤维原料生产乙醇是未来燃料乙醇的发展方向, 甘蔗渣与其它木质纤维原料一样, 其生产燃料乙醇主要流程见图 1: 木质纤维原料首先经过物理、化学和生物方法预处理得到糖化液, 然后经微生物菌株 (酿酒酵母, 运动单孢菌) 发酵生产乙醇, 再进行蒸馏, 脱水得到无水乙醇。木质纤维原料生产燃料乙醇主要存在以下两方面的问题: 木质纤维预处理与酶解效率偏低; 缺少对木质纤维水解糖液中的毒性物质具有耐受性、具有良好乙醇生产性能, 能充分利用水解液中的已糖和戊糖的微生物菌株。

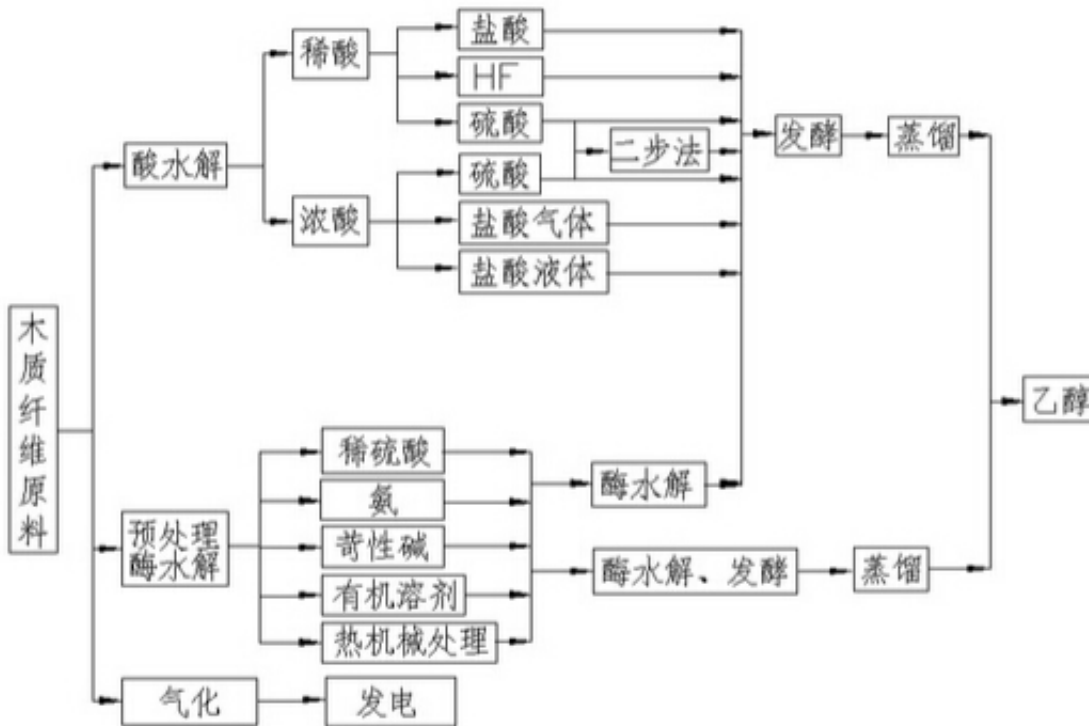


图1 木质纤维素生产乙醇的流程图

国内外专家针对这两个瓶颈问题，展开了广泛而深入的研究与探索，尤其在甘蔗渣预处理技术和菌株选育方面取得阶段性的成果。

2.1 甘蔗渣预处理

纤维素预处理方法有物理、化学方法：辐射处理、高压热水、有机溶剂、稀酸、低温浓酸、酸催化的蒸汽水解、蒸汽爆碎、液氨爆碎、碱水解及利用白腐菌等微生物去除木质素等。其中酸水解法被认为是目前最有可能工业化利用的方法。

2.1.1 酸处理

美国普渡大学建立了Klason方法，是可再生能源工程研究室研究开发的两步酸水解过程的部分；使用72%的浓硫酸分解原料的纤维素片，留下木质素作为残渣，与木质素分离被分解的纤维素用稀硫酸加热水解成糖类。另一种浓酸水解法是用40%的HCl分解纤维素，加水稀释和加热后使纤维素水解成糖类；在工业上，二次世界大战期间德国用这种工艺水解的木质素纤维材料，苛性钠中和后用作动物饲料。最近日本完成了用浓盐酸进行纤维素水解研究，浓酸的水解一般比稀酸的水解可得到高浓度的糖和酒精产量，但酸碱用量大，需设法回收利用。

稀硫酸的水解技术和采用高温高压提取糖的工艺在二次世界大战前由肖娄尔（Scholler）开发并且在德国应用于乙醇生产上。卢雪梅等用硫酸(4%)预处理蔗糖渣，预处理得糖27.14%，酶解得糖24.98%，总得率52.07%,(相对于未处理的原料)。刘家健利用4%的硫酸，常压回流3h对蔗渣进行酸处理，得糖率分别为27.19%和17.72%。

稀酸水解的试验运转已暴露出一些问题：设备的严重腐蚀、侵蚀、焦油的形成和无机盐的结垢等，所有的设备都受到这些问题的困扰，造成高额的投资和极高的清洁和维修费用，并且也限制了这些工艺向商业化转化。

2.1.2 酶处理

对于纤维材料的生物利用总的来说可以分为二类：一类是二步发酵法，即先由纤维素酶或半纤维素酶水解木质纤维素产生葡萄糖、木糖等可发酵性糖，再由酵母菌发酵产生酒精；第二类是经过一个步骤即可将纤维类物质转化为酒精，其中又分为有二种微生物参与的同时糖化发酵和仅用一个菌株的直接发酵法两种。利用纤维素酶作用于纤维类物质

，一方面可以直接将纤维素水解产生可发酵性糖，然后由酵母发酵生成酒精；另一方面通过纤维素酶的作用破坏细胞壁的结构，软化细胞壁，从而提高原料利用率，增加酒精产量。

目前，欧美、日本等发达国家以及国内的许多研究人员正在集中科研力量攻关纤维酒精生产中的关键技术。以美国为例，美国能源部正在为发展生物废料酒精做积极的准备。2001年美国能源部与世界最大的酶制剂生产商NOVO（诺维信）公司合作，共同构建利用生物废料制造酒精的技术平台，耗资数百万美元研究低成本、高效率的纤维素酶生产技术，将玉米秸秆转化为酒精。随着科技技术的不断发展和纤维素酶生产成本的降低，纤维素废物酒精发酵实现工业化生产将成为现实。

2.1.3有机溶剂加酸法

巴西一间日榨2.4万 t 联产糖和酒精工厂，已建成一个日产酒精5000 L的中间工业化生产线，采用有机溶剂方法，是以酒精-水的混合物作为溶剂，稀硫酸（0.1~0.25%）作为反应的催化剂。反应在170~185℃，2.0~2.5MPa的条件下进行。该工作是实验室规模（20kg/h粗蔗渣），在反应器中转化为已糖和戊糖的过程所用时间较短。反应产物全部溶解在有机溶剂中，除去溶剂及沉淀的木质素后回收糖液。中间厂所得的结果为：蔗渣在10~20min后，还原糖的总转化率为59%，液体中糖含量为80g/L，含有还原糖的最终液体与甘蔗汁和糖蜜混合后成功地发酵为酒精。发酵所用的酵母菌株即使在较高抑制剂（短链有机酸、糠醛以及羟甲基糠醛）浓度下也非常适合于将已糖发酵。调整水解液和甘蔗糖组分的比例以匹配原汁中最大量的抑制剂。实验室规模被放大到每天5000L的中试规模（PDU）。通过初步计算可以预测有机溶剂法生产酒精可与目前直接用蔗汁和糖蜜生产酒精相竞争。一旦水解反应适宜的话，生产费用将大大降低。将来再开发出戊糖发酵成酒精，将进一步提高该过程的经济效益。

2.1.4蒸汽挤压膨化裂解预处理方法

近年国内外有不少单位进行不同规模的蒸汽挤压膨化裂解预处理方法。蔗渣蒸汽膨化裂解，是利用有压力的蒸汽在一定压力、温度下，使部分容易水解的成分先降解为醋酸，作为催化剂，再加上蔗渣从膨化器中突然降压排出，粗纤维组织内部产生新的快速脱水而使纤维素、半纤维素与木质素分开，并降解其聚合度成低聚化合物。

加拿大斯代克技术公司的螺旋连续热压式裂解设备，主要由3部分组成：入料器，专用于蔗渣压缩，不同螺纹距的螺旋叶，使入料蔗渣越往里越紧密如“塞子”的密度，足以承受反应区的压力，而不会“反喷”；反应器即热压器，蔗渣在通入蒸汽压力为15~20Pa时，反应时间5~10min，消化率约50%；排料器。从热压反应区反应完毕的蔗渣，经排料螺旋输送至快开阀，由于释放产生压差，闪急蒸发爆发膨胀，使蔗渣组织分化，而离解，进入旋风分离或收料器，把产品与蒸汽分开，并回收蒸汽。裂解出来的预处理蔗渣十分幼细，添加尿素拌匀，便是很理想的饲料。

2.2微生物菌株的选育

酿酒酵母作为传统乙醇生产菌株，具有许多优良特性：如厌氧条件下具有良好的生长能力，较高的乙醇得率，对一些生长抑制因子如乙醇、乙酸等具有较高的耐受性等。酿酒酵母被认为是最具有前景的应用于木质纤维乙醇生产的工业菌株。瑞典Lund大学的Barbel等和美国普渡大学的NancyHo.等都对酿酒酵母进行木糖代谢途径改造，构建得到能够利用葡萄糖和木糖共发酵生产乙醇的重组酵母菌株；并对其进行驯化、诱变，选育得到性能比较优良的突变菌株TB M3400等。Sonderegger等对不同的基因重组和突变酿酒酵母菌株，进行了发酵木质纤维素水解糖液产乙醇的特性比较，发现酿酒酵母TMB3400具有强的木糖代谢能力，工业菌株F12对纤维水解液中的毒性物质具有较好的耐受力。木糖代谢途径工程在酿酒酵母的应用，能够利用占水解后单糖总糖分近30%的木糖发酵生产乙醇，从而大大提高了酒精产率，降低了生产成本。

但是，已经选育的重组和突变酵母菌株对木糖的利用率偏低，并伴有木糖醇的积累，还达不到商业要求。基于此，乙醇生产微生物选育的重心已经从分子育种转向传统育种，通过驯化、诱变、细胞融合等技术，筛选符合要求的菌种成为研究热点。

3展望

甘蔗渣作为甘蔗制糖工业的主要副产品，除了用于燃料，还用于造纸、制人造板、活性炭、膳食纤维，以及一些生物产品，如富含蛋白的生物饲料、酶、木糖醇、燃料乙醇等（见图2）。如何实现甘蔗渣经济有效的利用，成为目前研究的难点与热点。其中，甘蔗渣生产燃料乙醇被给予厚望。主要有以下优点：蔗渣作为发展燃料酒精原料，具有不与粮食争地，原料集中，贮运方便，是优选原料；蔗渣的物理、化学成分均适合作酒精。但是，甘蔗渣的预处理成本高、效率低；还没有选育出对木质纤维素水解糖液中的毒性物质具有耐受性、能充分利用水解液中糖类成分的、具

有良好乙醇生产性能的微生物菌株，这些瓶颈问题致使其生产成本太高，达不到市场的要求。

甘蔗渣的综合利用给了人们另外一种思路，可以对甘蔗渣分而用之，半纤维素原料用来生产低聚木糖、木糖、木糖醇等具有一定的市场销量和经济效益的产品，纤维素用来生产燃料乙醇，同时，生产膳食纤维等一些高附加值产品。基于此，这个经济产业链通过自身的弥补就可以适应市场的需求。

山东龙力集团联合山东大学微生物技术国家重点实验室在山东禹城建立了以玉米芯为原料的“木糖醇—酒精联产”的生产模式，并且显示出较好的经济效益。甘蔗渣可以借鉴玉米芯的成功经验，展开综合利用研究，使甘蔗渣燃料乙醇生产能够在现阶段达到市场的要求。同时，还需继续对甘蔗渣燃料乙醇的两大瓶颈问题展开研究，加大科研投入，早日取得突破性进展。

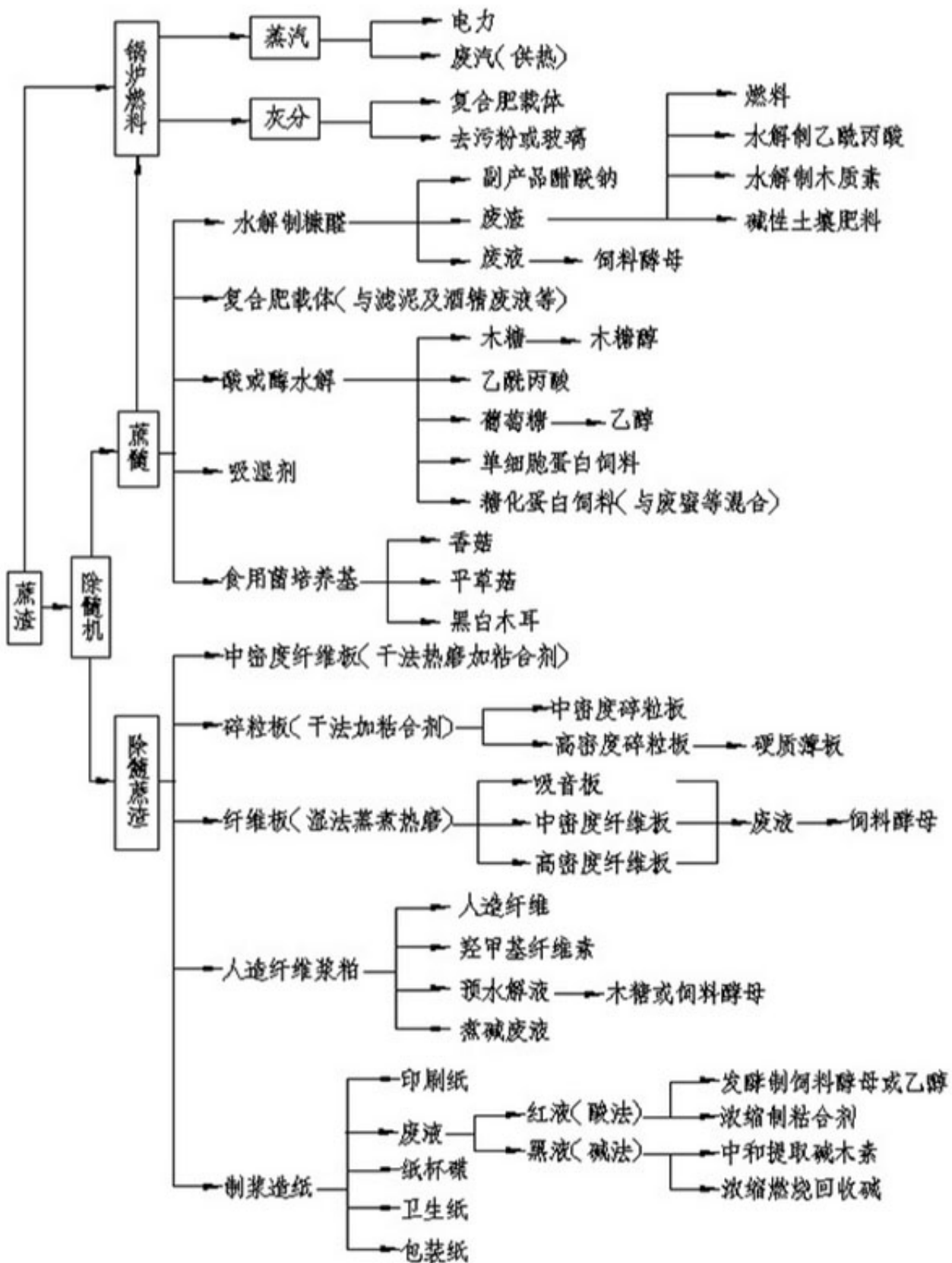


图 2 甘蔗渣综合利用图

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/95375.html>