

木质纤维素制取燃料乙醇水解工艺技术进展

孙多志¹，许庆利¹，王复¹，雒廷亮²

(1.华东理工大学生物质能研究中心，上海 200237；2.郑州大学化工学院，河南郑州 450001)

摘要：以木质纤维素生产燃料酒精因为具有原料可再生性和环境友好的优点而备受重视。本文介绍了木质纤维素制取燃料乙醇中的水解工艺过程，包括浓酸水解、稀酸水解和生物酶水解，讨论了各个工艺的关键技术问题。

用糖类或粮食生产燃料酒精的工艺简单，但其产量增加有一定的限度，成本难以显著降低。例如，美国在2006年扩大了玉米酒精的生产后，就引起了市场上玉米价格的显著上涨。从我国国情出发，能用于生产燃料酒精的粮食更有限。含木质纤维素的生物质废弃物是生产燃料酒精的另一原料来源，它包括农作物秸秆、林业加工废料、甘蔗渣及城市垃圾中所包含的废弃生物质等。我国是农业大国，每年产生大量的生物质废弃物未被充分利用，而且还常因就地焚烧而污染环境；另一方面，我国的石油资源有限，不能满足不断增长的燃料需求，所以在我国发展生物质制取燃料酒精技术更有意义。

生物质水解发酵工艺的一般工艺流程见图1。每一步都可能有不同的选择。

生物质水解工艺主要有浓酸水解工艺、稀酸水解工艺和酶水解工艺，它们的机理不同。

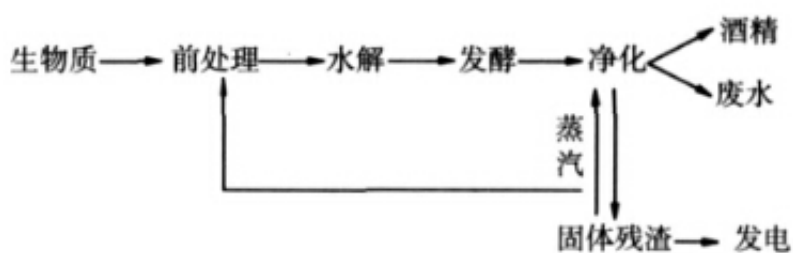


图1 生物质制酒精的一般工艺流程

1.浓酸水解

浓酸水解的原理是：结晶纤维素在较低温度下可完全溶解在硫酸中，转化成含几个葡萄糖单元的低聚糖。将此溶液加水稀释并加热，经一定时间后就可把低聚糖水解为葡萄糖。浓酸水解的优点是糖的回收率高(可达90%以上)，可以处理不同的原料，相对迅速(共10~12h)，并极少降解。但对设备要求高，而且酸必须回收。

美国Arkenol公司所开发的浓酸水解工艺主要以稻草为原料，而稻草中硅的含量很高，为此该工艺中也考虑到了硅的回收问题。该方法为了把经过水解并压干的固体原料和5%~10%的氢氧化钠溶液混合，首先以硅酸钠的形式将稻草中的硅提取出来，再用压滤法进行液固分离后，向含硅酸钠的液体中加入酸，将溶液pH值降低到10左右，此时硅酸会沉淀下来，可用过滤的方法回收。

浓酸水解中一个关键问题是酸的回收，如何经济地将酸和糖分离，使酸不但可以回用，而且方便糖液在后续工艺的处理。

图2为Arkenol公司的浓酸水解流程。该流程中对生物质原料采用两级浓酸水解工艺，水解中得到的酸糖混合液经离子排斥法(或所谓的色谱分离)分为净化糖液和酸液。糖液中还含少量酸，可用石灰中和，生成的石膏在沉淀槽和离心机里分离。色谱分离中得到的稀硫酸经过脱水浓缩后可回到水解工段中再利用。

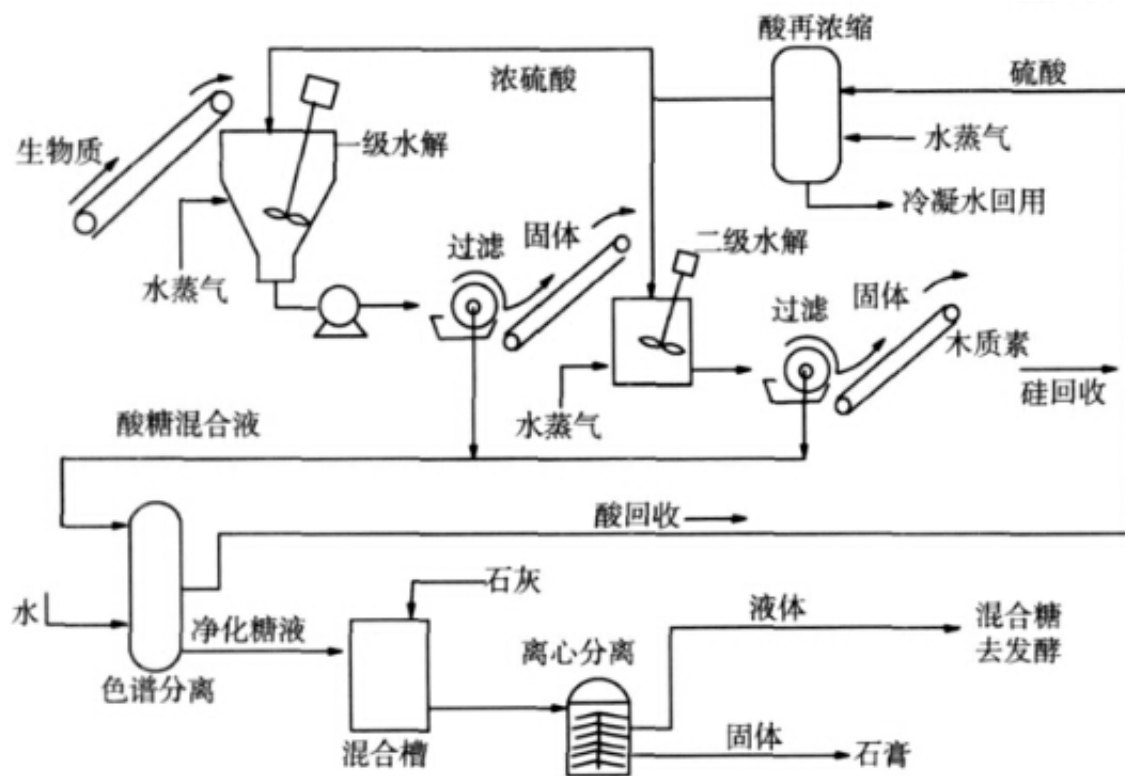
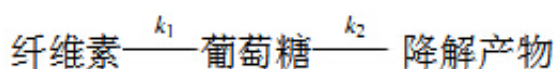


图2 Arkenol公司的浓酸水解流程图

根据中试装置的实验结果，该水解工艺可得到浓度为12%~15%的糖液，纤维素的转化率稳定在70%，最佳条件下可达到80%。酸回收率可达到97%。

2稀酸水解

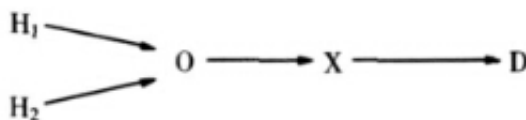
在纤维素的稀酸水解中，溶液中的氢离子和纤维素上的氧原子相结合，使其变得不稳定，容易和水反应，纤维素长链在该处断裂，同时又放出氢离子，从而实现纤维素长链的连续解聚，直到分解成为最小的单元葡萄糖。所得葡萄糖还会进一步反应，生成副产物。纤维素的稀酸水解可以表示为串联一级反应：



式中的2个反应速率常数既和温度有关，也和液相中酸浓度有关。大部分天然生物质对酸度变化有一定的缓冲能力，故加入酸液的pH值和反应器内实际pH值并不完全相同。由于所用原料和反应条件不同，各个研究者所得的速率常数表达式有很大差别，不过一般都认为纤维素水解反应的活化能要比葡萄糖分解的活化能高，故在条件可能的情况下，采用较高的水解温度是有利的。

葡萄糖分解主要产物包括羟甲基糠醛(HMF)、1,6-葡萄糖酐、乙酰丙酸和甲酸等，其他存在于液相中的产物还有果糖、纤维二糖、乙酸、腐植酸和某些气体产物。

高温下半纤维素的水解机理类似于纤维素，即串联一级反应。但在较低温度下(小于160℃)时，半纤维素各部分水解难易程度不同。一般认为，反应初期半纤维素在酸的作用下会生成聚合度不同的低聚糖，低聚糖再进一步水解为单糖。整个水解过程是半纤维素的连续解聚过程，平均分子量逐渐下降。低温下半纤维素的水解机理可由下式表示：



式中：H1代表半纤维素中的易水解部分，H2代表半纤维素中的难水解部分，这一区分考虑到了构成半纤维素的不

同聚糖的水解难易的不同。O代表可溶性的低聚木糖，X代表木糖，D代表木糖的分解产物。

木糖的主要分解产物为糠醛，另外半纤维素中还存在大量的乙酸基团，它们通常在预处理时转化为乙酸。

3酶水解

酶水解是生化反应，加入水解反应器的是微生物产生的纤维素酶。自然界中有很多细菌，例如霉菌和放线菌能产生把纤维素分解为单糖的纤维素酶，因此可以将纤维素利用为碳源和能量来源，不过自然条件下微生物分解纤维素的速度很慢。

酶水解工艺主要包括原料预处理、酶生产和纤维素水解等部分。

3.1原料预处理

3.1.1预处理的目的

由于构成生物质的纤维素、半纤维素和木质素间互相缠绕，且纤维素本身存在晶体结构，会阻止酶接近纤维素表面，故生物质直接酶水解时效率很低。通过预处理可除去木质素，溶解半纤维素，或破坏纤维素的晶体结构，从而增大其可接触表面，提高水解产率。好的预处理工艺应满足以下条件：可促进糖的生成或有利于后面的酶水解；能避免碳水化合物的降解损失；避免生成对水解和发酵有害的副产品；经济上合理。

预处理方法可大致分为物理法、物理—化学法、化学法和生物法4类。

3.1.2物理法预处理

物理法预处理包括机械粉碎、液相热水处理、高温分解、高能电子辐射、微波和超声波等技术，具有实用意义的只有前两种。

通过切、碾、磨等机械粉碎工艺可使生物质原料的粒度变小，增加其和酶的接触表面，更重要的是可破坏纤维素的晶体结构。热水预处理又称为水压热解、非催化溶剂分解或者水溶解等。

3.1.3物理—化学法预处理

物理—化学法预处理主要包括蒸汽爆裂、氨纤维爆裂、CO₂爆裂等。

蒸汽爆裂法是使高温蒸汽与生物质混合，经一定时间后迅速开阀降压，水蒸气提供了一个有效的热载体，可使原料迅速升温而不使生成的糖过分稀释，喷射出的蒸汽和液化物质由于压力降低而很快冷却。该预处理过程中，高压蒸汽可渗入纤维内部，再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。

水蒸气爆裂的效果主要决定于停留时间、处理温度、原料粒度和含水量等。蒸汽爆裂法的优点是能耗低，可间歇也可连续操作，主要适合于硬木原料和农作物秸秆。缺点是木糖损失多，对软木的效果较差，且产生对发酵有害的物质。预处理强度越大，纤维素酶水解越容易，但由半纤维素得到的糖也越少，而产生的发酵有害物越多。

氨纤维爆裂(简称AFEX)原理类似于蒸汽爆裂，氨纤维爆裂预处理可去除部分半纤维素和木质素，并降低纤维素的结晶性，提高纤维素酶和纤维素的接近程度；CO₂

爆裂与氨纤维爆裂基本相似，只是以CO₂取代了氨，但其效果比前者差。

3.1.4化学法预处理

化学法预处理包括碱处理、稀酸处理及臭氧处理等。碱处理法是利用木质素能溶解于碱性溶液的特点，用稀碱溶液处理生物质原料，破坏其中木质素的结构，从而便于酶水解的进行。

氨容易挥发，通过加热可容易地回收，且预处理效果很好。氨循环渗滤是研究较多的预处理工艺；也有人研究用C

a(OH)₂进行预处理。

3.1.5生物法预处理

生物法是使木质素在真菌作用下的生物降解过程，目前研究最多的是白腐菌，它能够有效地和有选择性地降解植物纤维原料中的木质素。该预处理在常温、常压和近于中性pH值的条件下进行的，降解的最终产物是二氧化碳和水，故具有能耗低、无污染、条件温和的特点。然而，到目前为止，该过程的速度太慢，无法实际应用。有时候，生物法可与化学法组合在一起使用。

3.1.6预处理方法的比较

Hamelinck等比较了几种预处理方法的优缺点，所得结果如下页表1所示。

3.2酶生产

上世纪80年代中期开始大规模生产纤维素酶，主要用于纺织工业中牛仔布的软化。与传统的石磨工艺相比，酶洗工艺条件温和，耗能降低，还大大减少了污水排放。近年来，纤维素酶在洗涤剂、饲料、水产、食品、造纸、制革等行业都得到了广泛的应用。但这些都属于效益较高的行业，而且酶的用量也少。要把纤维素酶用于生物质的水解，现有生产成本必须大大降低，关键问题是寻找能高效产酶的微生物和开发低成本产酶的工艺。

表 1 几种预处理方法的比较

预处理方法	药剂	温度 /压力	反应时间 min	木糖产率 /%	酶水解效率 /%	成本
稀酸水解	酸	>160 ℃	2~10	75~90	<85	低
碱水解	碱			60~75	55	很低
无催化蒸汽爆裂	无	160~260 ℃	2	45~65	90	高
酸催化蒸汽爆裂	酸	160~260 ℃			88 (2步)	高
热水	无	190~230 ℃	0.75~4	88~98	>90	高
氨纤维爆裂	氨	90 ℃	30		50~90 (2步)	
CO ₂ 爆裂	CO ₂	5.62 MPa			75 (2步)	

4水解工艺比较

Hamelinck等比较了上述三种水解工艺的特点，所得结果见表2。

表 2 纤维素三种水解工艺的比较

水解工艺	药剂	温度 ℃	时间 h	葡萄糖产率 %
稀酸水解	1%硫酸	215	0.05	50~70
浓酸水解	30%~70%硫酸	40	2~6	90
酶水解	纤维素酶	70	1.5	75~95

除上述三种主要的水解工艺外，还有人研究了快速裂解结合水解的工艺：在80~90 ℃先用5%的硫酸对生物质原料进行预处理，将半纤维素水解变成五碳糖，作为发酵原料；未水解的固体残渣经干燥后在500 ℃下快速裂解，在作为液体产品的焦油中富含葡聚糖，可以用萃取法将其回收，最后再进行葡聚糖的水解。

5发展展望

生物质制燃料酒精的技术取得了长足的进步，已具备了工业化的条件，随着近年来国际油价的上涨，国外企业对生物质制取燃料酒精的兴趣大增，预示着这一领域的产业化将会很快实现。

近年来国外一些企业已经相继建立中试基地并筹划建立商业化工厂。我国在生物质制取燃料酒精的工艺上也取得了较大进展。“十五”期间该课题列为“863”项目，在上海奉贤建成以纤维素为原料，年产燃料酒精600t的示范工厂，由华东理工大学等6个单位承担，以稀酸水解工艺为主，同时研究酶水解。有关单位准备进一步扩大研究规模，一些企业也表示了对该项目的兴趣，有望实现工业化。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/97112.html>