

纤维素制取乙醇技术

张素平, 颜涌捷, 任铮伟, 李庭琛

(华东理工大学生物质能中心, 上海200237)

摘要: 以纤维素为原料生产燃料乙醇由于其原料来源广泛及环保效益良好而被认为是最有前景的生产燃料乙醇的方法之一。以纤维素为原料生产乙醇主要包括水解和发酵两个转化过程。本文介绍了纤维素生产燃料乙醇的原理及工艺过程, 同时讨论了各工艺过程需要解决的关键技术问题, 分析了过程的经济性, 最后介绍了国内外的应用现状, 展望了纤维素生产燃料乙醇的产业化前景。

1 引言

能源和环境问题是实现可持续发展所必须解决的问题。从长远看液体燃料短缺将是困扰人类发展的大问题。在此背景下, 生物质作为唯一可转化为液体燃料的可再生资源, 正日益受到重视。所以生物质制液体燃料的技术很有发展前途, 这中间又以生物质制燃料乙醇技术备受关注。

现有工业化燃料乙醇生产均以糖或粮食为原料^[1, 2]

, 其优点是工艺成熟, 但是产量受原料的限制, 难以长期满足能源需求; 从长远考虑, 以纤维素(包括农作物秸秆、林业加工废料、甘蔗渣及城市垃圾等)为原料生产燃料乙醇, 可能是解决原料来源和进行规模化生产的主要途径之一。

我国有发展纤维素制乙醇的有利条

件, 每年仅农作物秸秆就有7亿多吨(干重)^[3]

, 而我国粮食资源并不丰富, 因此将农林废弃物转化为燃料乙醇, 形成产业化利用, 非常适合我国的国情, 从能源安全角度上看也是十分有利的, 而且可消除由焚烧秸秆造成的环境问题。

2 纤维素制取乙醇基本原理^[4]

纤维素废弃物的主要有机成分包括半纤维素、纤维素和木质素3部分。前二者都能被水解为单糖, 单糖再经发酵生成乙醇, 而木质素不能被水解, 且在纤维素周围形成保护层, 影响纤维素水解。

半纤维素是由不同多聚糖构成的混合物, 聚合度较低, 也无晶体结构, 故较易水解。半纤维素水解产物主要是木糖, 还包括少量的阿拉伯糖、葡萄糖、半乳糖和甘露糖, 含量因原料不同而不同。普通酵母不能将木糖发酵成乙醇, 因此五碳糖的发酵成为研究的热点。

纤维素的性质很稳定, 只有在催化剂存在下, 纤维素的水解反应才能显著地进行。常用的催化剂是无机酸和纤维素酶, 由此分别形成了酸水解和酶水解工艺, 其中的酸水解又可分为浓酸水解工艺和稀酸水解工艺。纤维素经水解可生成葡萄糖, 易于发酵成乙醇。

木质素含有丰富的酚羟基、醇羟基、甲氧基和羰基等活性基团, 可以发生氧化、还原、磺甲基化、烷氧化和烷基化等改性反应。通过木质素改性和综合利用, 可提取许多高附加值的化学产品, 为提高木质纤维素生产燃料乙醇的经济性开辟了新的途径, 日益受到科技工作者的重视^[5, 6]。

3 纤维素生产乙醇工艺

3.1 水解工艺

3.1.1 浓酸水解

浓酸水解在19世纪即已提出^[7]

, 它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。把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(总共10-12h)，并极少降解[8]，但对设备要求高，且酸必须回收。

图1为Arkenol公司的浓酸水解流程^[9]

。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^[10]

分为净化糖液和酸液。糖液中还含有少量酸，可用石灰中和，生成的石膏在沉淀槽和离心机里分离。分离得到的稀硫酸经过脱水浓缩后可回到水解工段中再利用。华东理工大学开发了双极膜电渗析法分离水解液中的糖和酸，同时对水解液的无机酸和有机酸进行回收。

通过实验验证了使用双极性膜电渗析法进行生物质水解液的糖酸分离在技术上是可行的^[11]。

据Arkenol公司中试装置的实验结果[9]，该水解工艺可得12%-15%浓度的糖液，纤维素的转化率稳定在70%，最佳条件下可达到80%，酸回收率也可达到97%。

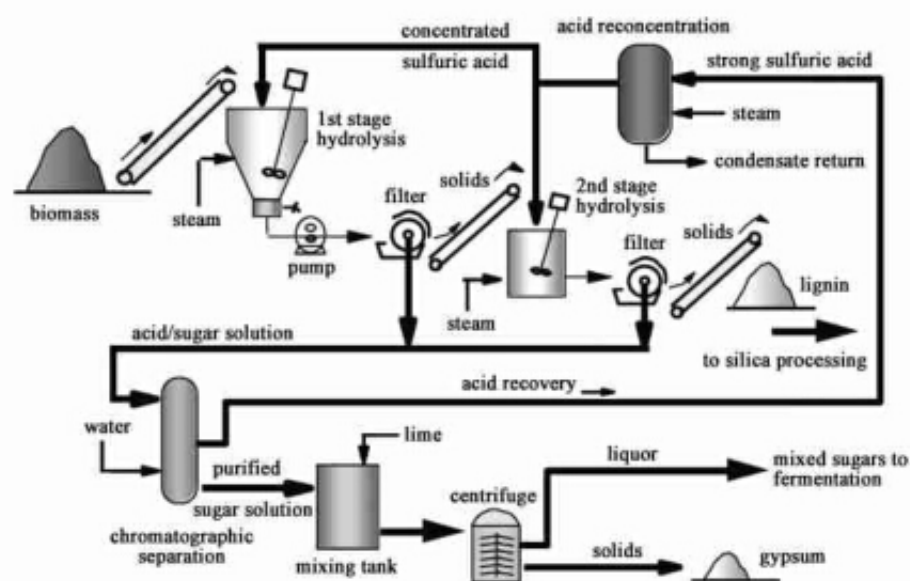


图1 Arkenol公司的浓酸水解流程图^[9]

Fig.1 Concentrated acid hydrolysis of Arkenol company^[9]

3.1.2稀酸水解

稀酸水解的机理是溶液中的氢离子可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，纤维素长链即在该处断裂，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。稀酸水解原料处理时间短，且较易实现工业化，但由于产生的糖会进一步发生分解^[12]

，因此影响了糖的收率。

近年来的研究表明，在适当的条件下，85%的糖收率也有可能获得^[13]，其中反应器的开发成为研究的热点^[14, 15]。

为了减少单糖的分解，实际的稀酸水解常分两步进行：第一步用较低温度分解半纤维素，产物以木糖为主；第二步用较高温度分解纤维素，产

物主要是葡萄糖。图2为Celunol公司的开发二级稀酸水

解工艺^[16]

。华东理工大学也采用二级稀酸水解工艺，不过木糖和葡萄糖是同时发酵的，只是木糖的转化率还不是特别满意。此外，木质素用于生产活性炭等化工产品，而不是锅炉焚烧，提高了过程的经济性。

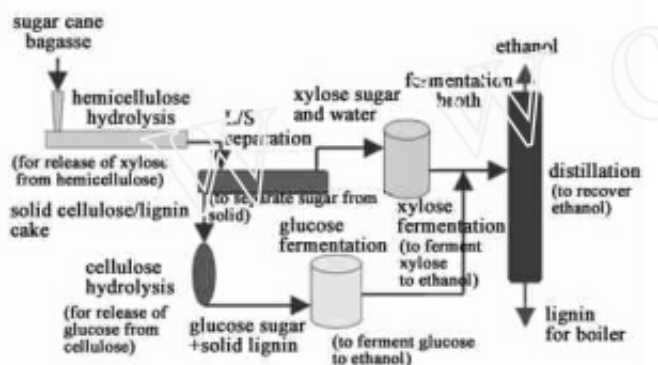


图2 两步稀酸水解^[16]

Fig. 2 Dilute acid hydrolysis of two steps^[16]

3.1.3酶水解

纤维素酶是降解纤维素成为葡萄糖单体所需的一组酶的总称，一般认为其主要包括3个组分：内切葡聚糖酶，外切葡聚糖酶和纤维素二糖酶。每一组分又有若干亚组分组成。纤维素水解生成葡萄糖的过程必须依靠这3种组分的协同作用才能完成。

酶水解的条件温和(pH为4.8，温度为45—55℃)、能量消耗小、糖转化率高，无腐蚀、环境污染和发酵抑制物等问题。不足之处是反应速率慢、生产周期长、酶成本高，而且由于构成生物质的纤维素、半纤维素和木质素互相缠绕，形成晶体结构，会阻止酶接近纤维素表面，故生物质直接酶水解的效率很低，因此必须采用预处理的方式以降低纤维素结晶度和聚合度^[17, 18]。

^[19, 20]。因此，预处理的方法还有待进一步研究。

酶水解工艺的流程变化比较多^[21-28]

。纤维素的水解和糖液的发酵在不同的反应器内进行，因此它被称为分别水解和发酵工艺，简称SHF；纤维素的水解和糖液的发酵在同一个反应器内进行，由于酶水解的过程又被称为糖化反应，故被称为同时糖化和发酵工艺，简称SSF。

其中预处理中得到的糖液和处理过的纤维素还可放在同一个反应器中处理，称为SSCF，这就进一步简化了流程。目前酶生产成本过高是酶水解技术难以应用的主要障碍。很多研究者正在从事这方面的改进工作：包括增加酶的产率 and 提高酶的活性，用廉价的工农业废弃物作为微生物培养基质，通过重组DNA技术提高微生物产酶量以及采用固定化酶技术等，这都为低成本生产纤维素酶开辟了新的途径^[29-32]。

3.2发酵工艺

纤维素制酒精工艺中的发酵和以淀粉或糖为原料的发酵有很大不同，这主要表现在以下两点：(1)木质纤维素类生物质水解糖液中常含有对发酵微生物有害的组分。Larsson等^[33]

曾试验了20种由木质素产生的芳香属化合物对酵母S.Cerevisiae的影响，结果发现除少数几种外，都能阻碍酵母的生长。但一般认为水解液中没有一种组分的浓度会大到能产生很大的毒性，对发酵微生物的有害作用是很多组分共同作用的结果。各组分毒性的大小还和发酵条件有关，如在较高的pH值下，有机酸的毒性可显著下降。(2)水解糖液中含有较多的木糖。半纤维素构成了生物质的相当部分，其水解产物是以木糖为主的五碳糖，以农作物废弃物和草为原料时还有相当量的阿拉伯糖生成(可占五碳糖的10%-20%)，故五碳糖的利用是决定该工艺经济性的重要因素之一。

从
上世纪80
年代初起，人们开

始重视五碳糖的发酵。研究者通过不同的途径进行了探索,并取得了一定的进展^[34-36],其中以开发能发酵五碳糖的基因工程微生物这一方法最为有效。

3.3联合生物加工工艺

联合生物加工工艺(CBP)是生物质转化技术进化中的逻辑终点,它可把纤维素酶生产、纤维素水解、葡萄糖发酵和木糖发酵结合在一个反应器内完成。

据Lynd等^[37]

估计,以SSCF工艺生产每加仑酒精,即使在最理想的条件下用于酶生产,纤维素水解和糖发酵上的成本为18.9美分;而CBP工艺中无酶生产问题,生产每加仑酒精用在纤维素水解和糖发酵上的成本仅为4.23美分。这样在原料(干)的价格为每吨40美元时,SSCF的酒精批发价至少是每加仑77美分,而CBP只要63美分。

由于CBP工艺的诱人前景,近年来对其研究很多,不过到目前为止该法还只限于小规模试验。

4工艺流程的选择和经济分析

由木质纤维素为原料制乙醇可有不同的工艺

选择,主要考虑以下几点^[38]

: (1)高效地把纤维素和半纤维素水解为可溶性糖; (2)高效地把水解得到的糖液发酵为乙醇,该糖液中包括五碳糖和六碳糖,还含对发酵有害的组分; (3)先进的工艺过程设计以降低工程能耗; (4)有效地利用木质素。

一般生产成本分为4部分^[39]

: 设备成本、原料成本(包括生物质原料和化学药品等)、人员成本和运输成本。其中原料成本和工厂规模无关,基本可看作常数。设备成本和人员成本随工厂规模的增大而减小,而运输成本随工厂规模增大而增大,因这时原料的收集半径将要增大。Aden等^[40]曾经计算了以玉米秸秆为原料的乙醇生产成本和工厂规模的关系。

2000年Kadam等^[41]

对两级稀酸水解工艺制乙醇的生产进行了经济分析,所用原料为美国加利福尼亚林区伐下的小树,主要是软木。软木由于传热性和纤维素酶的通过性都较差,以酸水解为好。从原料来源考虑,设计规模为每天处理原料800吨(干)。全部投资为7040万美元,其中固定设备4600万美元。原料价格定为每吨27.5美元。年产乙醇2000万加仑(7600万升),以该工艺生产的乙醇价格为每加仑1.2美元,估计能有5%的投资回报率。

2002年,Aden等^[40]

依照NREL开发的工艺,采用并流稀酸预处理酶水解工艺进行了经济核算。所用原料为玉米秸秆,假定秸秆价格为每吨(干)30美元,设计规模为日处理原料2000吨(干)。全部投资为17.94百万美元,按每吨干基原料生产燃料乙醇89.7加仑来算,最低乙醇售价为每加仑1.07美元。但是目前国内外还未见该工艺工业化报道,均处于中试阶段。

5应用现状和产业化前景

在过去的十几年中,生物质制燃料乙醇的技术取得了长足的进步。上世纪末,曾有几家美国公司决定在能源部的支持下建较大规模的工厂^[41]

,但后来均未见到后续报道。随着近年来国际油价的上涨,特别是2006年美国总统布什提出要发展用纤维素原料生产乙醇的技术后,国外企业对纤维素制燃料乙醇的兴趣大增,预示着这一领域的产业化显示出美好的前景。

美国Arkenol公司在南加州建立了一个中试工厂,以稻草为原料,每天处理量为1吨,采用浓酸水解工艺,已运行了5年。采用Arkenol的技术在日本南端的Izumi建立了年产乙醇21500加仑的中试工厂,以废木片为原料,从2002年起运行。该厂由JGC公司运作,受日本新能源和技术发展组织资助。

Arkenol正计划在加利福尼亚的Sacramento建立它的第一个商业化工厂,年产400万加仑乙醇和4万吨柠檬酸(另一种发酵产品)的工厂,以废木料和农作物秸秆为原料,计划在2007年春季开工,到2009年春季正式投产^[9]。

美国的Celunol公司(原名BC

International),采用2级稀硫酸水解工艺^[16]

,发酵的核心技术是转基因的大肠杆菌,由佛罗里达大学开发。2006年11月,Celunol在路易斯安那州的Jennings开工

建造一个生物质制酒精的示范工厂，可年产燃料酒精5500万加仑。

加拿大的Iogen公司^[42]

，在2000年建成了一个用麦秸生产燃料乙醇的示范工厂，采用酶水解工艺，原料预处理用稀硫酸催化的水蒸汽爆裂。日处理原料40吨，4吨原料生产1吨乙醇，年产乙醇300-400万升。据称正在建一商业化工厂，日处理原料1500吨，年产乙醇1.7亿升，预计2009年投产。

近年来我国在纤维素制乙醇的工艺上也取得了较大进展。“十五”期间该课题被列为“863”项目，在上海奉贤建成以纤维素为原料，年产燃料乙醇600吨的示范工厂。该项目由华东理工大学等6个单位承担，以稀酸水解工艺为主，同时也开展酶水解研究。该工艺过程已经打通，并实现连续化生产，形成具有自主知识产权的纤维素生产燃料乙醇的工艺，为我国纤维素生产燃料乙醇的规模化应用奠定了基础。

以生物质废弃物作为原料生产燃料乙醇，可以弥补化石燃料的不足，缓解大量进口石油的被动局面，实现我国能源安全战略。而且由生物质转化而来的燃料比较干净，有利于环保，对实现可持续发展的战略很有意义。

燃料乙醇将快速步入全球成品油市场，在替代汽油供应方面发挥越来越大的作用。在未来几年随着中国对石油进口依赖度加深和国际石油价格进入高价时代等大背景下，国内燃料乙醇产能扩大已经成为无法阻挡的趋势。预计未来10年内，全球燃料乙醇年消费量将达到160-180亿加仑。10年后，我国燃料乙醇需求量保守估计每年也将达500万吨，而由大量粮食来生产乙醇对我们粮食不富裕的国家来讲是不可行的，因此必须推广纤维素废弃物生产乙醇技术。

参考文献

- [1]Wheals A E , Basso L C , Alves D M G , et al.Trends in Biotechnology.1999 , 17 : 482-487
- [2]Spath P L , Dayton D C.National Renewable Energy Laboratory , 2003 , 12 : 64-66
- [3]Yuan Z H.International Journal of Energy Technology and Policy , 2002 , (1) : 1-15
- [4]吴创之(Wu C Z) , 马隆龙(Ma L L).生物质能现代化利用技术(Application Technology of Biomass in Modern Time).北京：化学工业出版社(Beijing : Chemical Industry Press) , 2003.173-196
- [5]岳萱(Yue X) , 乔卫红(Qiao W H) , 申凯华(Shen KH).精细化工(Fine Chemicals) , 2001 , 18(11) : 670-673
- [6]Funaoka M , Matsubara M , Seki N.Biotechnology and Bioengineering , 2004 , 46(6) : 545-552
- [7]Hahn-Hagerdal B , Galbe M , G orwa-Grauslund M F , et al.Trends in Biotechnology , 2006 , 24 : 549-556
- [8]Hamelinck C N , van Hooijdonk G , Faaij A P C.Biomass and Bioenergy , 2005 , 28 : 384-410
- [9]James F.[2007-03-29].http : //energy.seekingalpha.com/article/13493
- [10]Wooley R , Ma Z , Wang N H L.IEC Res. , 1998 , 37(9) : 3679-3709
- [11]李浔(Li X).华东理工大学博士学位论文(Doctorial Thesis of East China University of Science and Technology) , 2004.67-89
- [12]Choi C H , Mathews A P.Bioresource Technology , 1996 , 58:101-106
- [13]Xiang Q , Lee Y Y , T orget R W.Applied Biochemistry and Biotechnology , 2004 , 113/116 : 1127-1138
- [14]Lee Y Y , Iyer P , T oget R W.Advanced Biochemistry and Biotechnology , 1999 , 65 : 93-115
- [15]Converse A O.Bioresource Technology , 2002 , 81 : 109-116
- [16][2007-03-28].http : //zfacts.com/p/85.html

- [17] Holtzaple M T, Jun J H, Ashok G, et al. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1991, 28/29 : 59-74
- [18] Esteghlalian A, Hashimoto A G, Fenske J J, et al. Bioresource Technology, 1997, 59 : 129-136
- [19] Sivers M V, Zacchi G. Bioresource Technol., 1995, 51 : 43-52
- [20] Wyman C E, Dale B E, Elander R T, et al. Bioresource Technology, 2005, 96 : 2026-2032
- [21] Ghose T K, Tyagi R D. Biotechnology and Bioengineering, 1979, 21(8) : 1387-1400
- [22] Ghose T K, Roychoudhury P K, Ghosh P. Biotechnology and Bioengineering, 1984, 26 : 377-381
- [23] South C R, Hogsett D A L, Lynd L R. Enzyme and Microbial Technology, 1999, 17 : 797-803
- [24] Philippidis G P, Smith T K. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1995, 51/52 : 117-124
- [25] Ballesteros I, Oliva J M, Carrasco J, et al. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1998, 70/72 : 369-381
- [26] McMillan J D, Newman M M, Templeton D W, et al. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1999, 77/79 : 649-665
- [27] Krishna S H, Prasanthi K, Chowdary G V, et al. Process Biochemistry, 1998, 33(8) : 825-830
- [28] Eklund R, Sacchic N. Enzyme and Microbial Technology, 1995, 17 : 255-259
- [29] 柴梅(Chai M). 华东理工大学硕士学位论文(Master Thesis of East China University of Science and Technology), 2007.6-8
- [30] 袁振宏(Yuan Z H). 华东理工大学博士学位论文(Doctorial Thesis of East China University of Science and Technology), 2006.16-21
- [31] Zhuang J. Master Thesis of University of Kentucky, 2004
- [32] Papinutti V L, Forchia F. Journal of Food Engineering, 2007, 81 : 54-59
- [33] Larsson S, Quintana 2 Sainz A, Reimann A, et al. App. Biochem. Biotechnol., 2000, 84/86 : 617-632
- [34] Agbogbo F K, Coward 2 Kelly G, T orry 2 Smith M, et al. Process Biochemistry, 2006, 41 : 2333-2336
- [35] Zhang M, Eddy C, Deanda K. Science, 1995, 267 : 240-243
- [36] Ingram L O, Aldrich H C, Borges A C C, et al. Biotechnol. Prog., 1999, 15 : 855-866
- [37] Lynd L R, van Zyl W H, McBride J E, et al. Curr. Opin. Biotechnol., 2005, 16 : 577-583
- [38] Sheehan J, Himmel M. Biotechnol. Prog., 1999, 15 : 817-827
- [39] Kaylen M, van Dyne D L, Choi Y S, et al. Bioresource Technol., 2000, 72 : 19-32
- [40] Aden A, Ruth M, Ibsen K, et al. National Renewable Energy Laboratory(NREL) Report. TP 2 510 2 32438, 2002
- [41] McCoy M. Chem. Eng. News, 1998, 76 : 29-32
- [42] Sharon B. [2007-03-28]. [http : //www.grist.org/news/maindish/2006/12/12/boddy](http://www.grist.org/news/maindish/2006/12/12/boddy)

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/97310.html>