

玉米秸秆发酵法 生产燃料酒精的研究进展

张强¹, 蒋磊², 陆军³, 侯霖³, 金花³, 朴敬慧³

(1. 长春理工大学生命科学院, 吉林长春 130022; 2. 吉林大学农业与生物技术学院, 吉林长春 130025; 3. 吉林省轻工业设计研究院, 吉林长春 130021)

摘要:玉米秸秆是丰富的、可再生的资源, 主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。玉米秸秆经过预处理、水解和发酵可生成酒精。介绍了玉米秸秆生产酒精几个关键工艺的最新进展。

关键词:玉米秸秆, 酒精, 预处理, 发酵

Abstract:The corn stover is an abundant and renewable resource and mainly consists of cellulose, hemicellulose and lignin. Alcohol can be obtained by pretreatment, hydrolysis and fermentation of corn stover. This article focuses on progresses in key processes of alcoholic fermentation.

Key words:corn stover; alcohol; pretreatment; fermentation

中图分类号: TS262.2 文献标识码: A
文章编号: 1002-0306(2006)10-0198-04

以酒精作为石油的替代能源, 已经成为国内外热门的研究课题。目前以玉米等淀粉质原料生产燃料酒精的技术是成熟的, 已经大规模生产, 但从长远来看, 我国长期用大量玉米生产燃料酒精会受到一定的限制, 为维持人类社会持续发展需要, 全世界都在寻找可再生的资源来解决液体燃料问题。玉米秸秆作为丰富的、可再生的资源生产燃料酒精在世界范围内已越来越引起人们的关注, 用它们作为原料生产燃料酒精在技术和经济方面都是很大的挑战, 对于这些问题的解决有益于人类的当前和未来, 尤其对于我们国家, 玉米秸秆是一种丰富可再生的资源, 除了少部分被利用外, 大部分以堆积、荒烧等形式直接倾入环境, 造成极大污染和浪费, 而且这种直接燃烧的方法热

效率很低, 只有 10% 左右, 如果将它们转化成气体或液体燃料 (酒精、氢气、柴油等) 热效率可达 30% 以上, 这样不但缓解人类所面临的资源危机, 食物短缺, 环境污染等一系列问题, 也为人类持续发展提供了保证。玉米秸秆主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 经过预处理及水解后, 纤维素和半纤维素可分解成糖, 最后经发酵可转化为酒精, 本文主要对这些工艺的进展做一概述。

1 玉米秸秆生产酒精工艺流程

我国玉米秸秆年产量大约 2 亿 t, 玉米秸秆主要由植物细胞壁组成, 细胞壁基本组成是纤维素、半纤维素、木质素 (表 1), 纤维素和半纤维素被木质素层层包裹, 纤维素是一种有 100~1000 β -D-吡喃型葡萄糖单体以 β -1,4 糖苷键连接的直链多糖, 多个分子平行排列成丝状不溶性微小纤维, 而半纤维素主要是木糖以及少量阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖组成, 而木质素是以苯丙烷及其衍生物为基本单位构成的高分子芳香族化合物, 半纤维素较易水解为五碳糖, 纤维素较困难水解为六碳糖, 而木质素一般作为燃料。

表 1 玉米秸秆化学组成

组成	干基(%)
纤维素	37.3
半乳聚糖	1.4
木聚糖	20.6
阿拉伯糖	2.1
木质素	17.5
灰分	6.1
醋酸盐	2.0
可溶出物	13.0
总计	100.0

注: 来自美国再生能源实验室。

玉米秸秆中纤维素、半纤维素可作为酒精发酵原料, 而木质素不能转化为酒精。

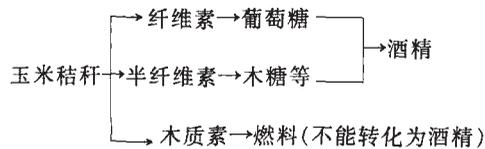
玉米秸秆生产酒精工艺路线:

收稿日期: 2006-03-08

作者简介: 张强, 男, 硕士, 副教授, 研究方向: 生物质能研究。

基金项目: 国家振兴东北老工业基地项目; 吉林省科技厅国际合作项目 (20040703-3); 吉林省科技厅重点项目 (20030203)。

综 述



2 玉米秸秆预处理工艺

玉米秸秆结构复杂,纤维素、半纤维素不但被木质素包裹,而且半纤维素部分共价和木质素结合,纤维素具有高度有序晶体结构,典型的纤维素的聚合度估计为2000~14000个葡聚糖单体,而且在相邻的链间每个纤维素单体间有形成三个氢键的潜势,使这些链牢固地结合在一起,形成较大的单体,通常称作微纤维。结果是一个很稳定的构造——实际上没有组织间隙,使它不含水,用酸、碱或酶也相当难于水解。因此,必须经过预处理,预处理的目地就是使得纤维素、半纤维素、木质素分离开,切断它们的氢键,破坏晶体结构,降低聚合度。如图1所示。

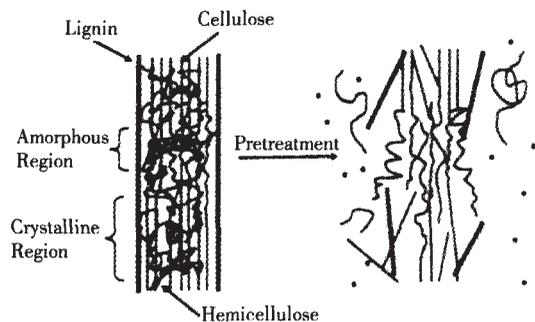


图1 玉米秸秆预处理效果图

常见预处理方法见表2。

表2 玉米秸秆的几种预处理方法

方法	内容
自动水解	蒸汽爆破、蒸汽加压法
酸处理法	稀酸 (H ₂ SO ₄)、浓酸 (H ₂ SO ₄ , HCl)
碱处理法	NaOH、碱性过氧化氢、氨水、湿氧化
有机溶剂	甲醇、酒精、己二胺
机械方法	对转圆盘式破碎机、挤压机

在这里主要介绍一下近几年国内外研究比较有效的预处理方法——汽爆法、酸处理和湿氧化法。

2.1 汽爆法

汽爆法是最常见的用于处理纤维素的方法,汽爆法的设备包括一个蒸汽发生器,一个恒压反应器,一个接收器和一个冷凝器,反应器罐体是绝缘的,以便使温度保持恒定。把玉米秸秆放入反应器中,利用蒸汽对玉米秸秆进行加热,加热后把反应器底部阀门打开,使反应器压力迅速降到大气压水平,固体及液体产物被收集到收集器底部的旋风分离器,气体产物通过收集器顶部进入冷凝器,汽爆的开始温度一般为160~260℃,相对蒸汽压力为0.69~4.83MPa。物料在此温度、压力下经过几秒到几分钟的时间,然后置于常压下。此过程需要高温条件,使半纤维素降

解,改变木质素的结构,增加纤维素的水解能力。汽爆过程中加入硫酸和二氧化碳可以有效促进酶水解,减少抑制产物的生成,使半纤维素去除量增多。在我国可采用北京林业大学赖文衡教授研究的间歇蒸汽汽爆器对玉米秸秆进行爆破处理,经这种爆破器爆破的玉米秸秆,纤维素水解转化率(ECC)可达70%以上。

但汽爆法也有一定的局限性,它破坏了木聚糖的结构,还使木质素-碳水化合物基块不完全分裂,还可能积累对微生物组织生长起抑制作用的物质,而这些微生物是下面的糖化发酵步骤所必须的。在降解产物的过程中可能产生对微生物生长,酶催化水解和发酵起抑制作用的物质,所以要水洗,以除去这些物质。

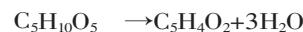
2.2 酸处理法

酸处理法处理纤维质原料历史很悠久,可以追溯到1890年,而在德国可能更早。首先将捆状或碎片状的原料粉碎成微小颗粒后送到预处理反应器中,用高压蒸汽和硫酸对原料进行处理,蒸汽温度在200~250℃,硫酸浓度为0.5%~0.1%。原料在这种环境下维持时间少于1min,然后快速释放压力。在主要成分中,半纤维素是第一个参与反应的,木聚糖部分解聚和溶解,然后水解成木糖(反应1),外源硫酸的存在对于木糖单体的形成尤为重要,若缺乏外源酸,就会形成木糖低聚物。更进一步,酸的增加可提高工艺的一致性,因为天然酸水平变化范围相当大,若预处理更进一步进行,木糖会脱水产生糠醛(反应2),糠醛不是我们需要的。

反应1:木聚糖的解聚反应。



反应2:木糖脱水形成糠醛。



只有少量的纤维素发生水解反应生成葡萄糖,而木质素经历了解聚作用,但在水或酸中维持不溶解状态。现在Logen公司在加拿大的渥太华建立了一个产量达300t/周的工厂来实践该工艺。

2.3 湿氧化法

湿氧化法是20世纪90年代由Anne Belinda提出来的,在加温加压条件下,水和氧气共同参加的反应,和其它处理方法相比较,湿氧化法在对玉米秸秆处理上证明是非常有效的,纤维素遇碱,只引起纤维素膨胀,形成了碱化纤维素,但能保持原来骨架,加入Na₂CO₃后起缓和作用,防止纤维素破坏,使木质素和半纤维素溶解于碱液中,而与纤维素分离,这样得到的纤维素纯度较高,并且象糠醛这样的副产物非常少。匈牙利Eniko等人采用湿氧化法在195℃,15min,12bar O₂, 2g/L Na₂CO₃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(ECC)达85%左右。

3 水解工艺

玉米秸秆进行预处理后,纤维素水解只有在催化剂存在的条件下才能显著进行,常用催化剂是无机酸和酶,由此分别形成了酸水解工艺和酶水解工艺,水解主要是破坏纤维素、半纤维素的氢键,使之转化为发酵的单糖。酸水解工艺又分为稀酸水解和浓酸水解。

3.1 酸水解

酸水解可以分为稀酸水解和浓酸水解。稀酸水解一般采用稀硫酸(0.5%~0.2%),可在较温和条件下进行,水解一般分二个阶段,第一阶段为低温操作,从半纤维素获得最大糖产量,第二阶段采用高温操作使纤维素水解为六碳糖,糖的转化率一般为50%左右,稀酸水解容易产生大量副产物。

浓酸水解用70%的硫酸50℃下在反应器中反应2~6h,半纤维素首先被降解,溶解在水里的物质经过几次浓缩沥干后得到糖。半纤维素水解后的固体残渣经过脱水后,在30%~40%的硫酸中浸泡1~4h,溶液再经脱水和干燥后,再在70%的硫酸下反应1~4h,回收的糖和酸溶液经过离子交换,分离出的酸在高效蒸发器中重新浓缩,剩余的固体残渣则再循环利用到下一次的水解中。浓酸水解过程的主要优点是糖的回收率高,大约有90%的半纤维素和纤维素转化的糖被回收。

浓酸水解糖的回收率高,副产物较少,然而从经济方面考虑必须回收浓硫酸,硫酸的分离和再浓缩增加了工艺的复杂程度,另外浓硫酸腐蚀性强,处理较为困难。

3.2 酶水解

从现有的水平来看,采用温和的酶水解技术可能更为合适。酶水解是生化反应,与酸水解相比,它可在常压下进行,这样减少了能量的消耗,并且由于酶具有较高选择性,可形成单一产物,产率较高(>95%)。匈牙利Eniko等人采用NovoYm188等水解经湿氧化处理的玉米秸秆,酶解纤维素转化率(ECC)高达85%左右。尽管研究很多年,纤维素酶的成本仍然很高。丹麦诺维信(Novozymes)公司曾经宣布其纤维素酶生产成本相当于原来的12分之一,生产1加仑燃料级酒精所需纤维素酶的成本已从最初的超过5美元的水平大幅减少到50美分,极大地推进了燃料酒精的商业化进程。现在该公司又取得了重大进展,纤维素酶生产成本相当于原来的20分之一,生产1加仑燃料级酒精所需纤维素酶的成本已低于30美分。

4 发酵工艺

传统的葡萄糖转化成酒精的工艺是很简单的,

但是由于半纤维素其水解产物为以木糖为主的五碳糖,还有相当量的阿拉伯糖生成(可占五碳糖的10%~20%)。木糖的存在对纤维素酶水解起抑制作用,将木糖及时转化为酒精对玉米秸秆的高效率酒精发酵是非常重要的。

4.1 木糖发酵生产酒精

木糖过去一直被认为不能被微生物发酵生成酒精,Karczevska于1959年第一次提出了用木糖发酵酒精,但这个发现未引起人们的足够重视。直到1980年,Wang等人提出,木糖可被一些微生物发酵生成酒精,此后,在国际上掀起了一股戊糖酒精发酵菌种的研究热潮,现在已经发现100多种微生物能代谢木糖发酵生成酒精,其中最具有应用前景的有管囊酵母(*Pachysolen tannophilus*)、树干毕赤酵母(*Pichia stipitis*)和休哈塔假丝酵母(*Candida shechatae*)。

4.2 同步糖化发酵法(SSF法)

先用纤维素酶水解纤维素,酶解后的糖液作为发酵碳源。由于酒精产量受末端产物抑制,低细胞浓度以及底物基质抑制,为了克服反馈抑制作用,Gauss等(1976年)提出在同一个反应罐中进行纤维素水解(糖化)和酒精发酵的同步糖化发酵法。这样,纤维素酶对纤维素的酶水解和发酵糖化过程在同一装置内连续进行,水解产物葡萄糖由菌体的不断发酵而被利用,消除了葡萄糖因基质浓度对纤维素酶的反馈抑制作用。在工艺上采用一步发酵法,简化了设备,节约了总生产时间,提高了生产效率。但也存在一些抑制因素,如木糖的抑制作用,糖化和发酵速度不协调。

4.3 固定化细胞发酵

固定化细胞发酵能使发酵罐内细胞浓度提高,细胞可连续使用,使最终发酵液酒精浓度得以提高。常用的载体有海藻酸钠、卡拉胶、多孔玻璃等。固定化细胞的新动向是混合固定细胞发酵,如酵母与纤维二糖酶一起固定化,将纤维二糖基质转化成酒精,此法引人注目,被看作是玉米秸秆生产酒精的重要方法。

4.4 混合菌种和基因工程菌的应用

玉米秸秆糖化液中都是葡萄糖、木糖、阿拉伯糖等单糖和寡糖混合物,现在的趋势是利用多种酒精发酵菌混合发酵,利用期间的优势,使得效率更高。尽管进行了大量的研究,但还没有找到哪一种微生物能将所有的糖快速有效的全部转化为酒精,近年来,基因工程菌的应用部分解决了这个问题。

5 结论

利用玉米秸秆生产燃料酒精是生物质产品商业化的重要目标,燃料酒精是一种巨大的再生能源,因此以玉米秸秆为原料生产燃料酒精具有其他淀粉质

原料不可比拟的优势,不少国家已在多年以前就开展此项工作,目前还没有实现大规模工业化生产,今后我们应在以下几个领域开展工作:虽然我们对玉米秸秆预处理技术进行了广泛的研究,但到目前为止,还没有一种经济、高效的预处理技术可应用于玉米秸秆的预处理上;纤维素酶在玉米秸秆制酒精中占有重要地位,它直接关系到秸秆酒精的生产成本,如何开发高活力、低成本的纤维素酶是利用玉米秸秆生产酒精工业化的基础;尽管基因工程技术及原生质体融合技术为利用秸秆生产燃料酒精提供了可能性,并且已经取得了一些进展,但离产业化还很远。

通过广大科学工作者的不懈努力,研发出流程短、效率高、成本低的玉米秸秆生产酒精新工艺必将成为现实。

参考文献:

- [1] 赵继湘.以高油玉米为原料湿磨加工的探讨[J].淀粉与淀粉糖,2000(1).
- [2] 黄宇彤,等.世界燃料酒精发展形势[J].食品与发酵工业,2001(1).
- [3] 张继泉,等.利用木质纤维素生产燃料酒精的研究进展[J].酿酒科技,2003(1):39~41.
- [4] Jeewon Lee. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol[J]. Journal of Biotechnology,1997,56:1~24.
- [5] 傅其军.纤维酒精的发展前景[J].广西轻工业,2001(2) 6~10.
- [6] 黄忠乾,等.农作物秸秆资源的综合利用[J].资源开发与市场,1999,15(1):32~34.
- [7] 胡代泽.我国农作物秸秆资源的利用现状与前景[J].资源开发与市场,2000,16(1):19~20.
- [8] Jacobus P H Van Wyk. Biotechnology and the utilization of biowaste as a resource for bioproduct development[J]. TREND in Biotechnology,2001,19(5).
- [9] 曲音波,等.造纸厂废物发酵生产纤维素酶,酒精和酵母综合工艺的研究进展[J].食品与发酵工业,1993,19(6):62~65.
- [10] 张强,等.玉米秸秆生产酒精技术研究[J].酿酒科技,2004(4):56~58.
- [11] Ballesteros. Effect of surfactants and on simultaneous saccharification and fermentation of tream-exposed poplar biomass to ethanol. Applied Biochemistry and biotechnology,1998,(72~76):369~381.
- [12] 常秀莲.木质纤维素发酵酒精的探讨[J].酿酒科技,2001(2):39~42.
- [13] Eniko Varga et al. Pretreatment of corn stover using wet oxidation to enhance enzymatic digestibility [J]. Applied biochemistry and biotechnology,2003,104 37~50.
- [14] Lissens G et al. Wet oxidation treatment of organic household waste enriched with wheat straw for simultaneous saccharification and fermentation into ethanol [J]. Environ Technol,2004,25:647~655.
- [15] Lissens G et al. Wet oxidation pre-treatment of woody yard waste: Parameter optimization and enzymatic digestibility for ethanol production[J]. J Chem Technol. Biotechnol,2004,79:889~895.
- [16] Klinke H B et al. Potential inhibitors from wet oxidation of wheat straw and their effect on ethanol production of Saccharomyces cerevisiae: Wet oxidation and fermentation by yeast[J]. Biotechnol Bioeng,2003,81:738~747.
- [17] 张惠展.途径工程—第三代基因工程[M].北京:中国轻工业出版社,1997.
- [18] 王倩,等.生物质生产酒精的研究进展[J].酿酒科技,2003(3):56~58.
- [19] 王瑞明,等.玉米秸秆水解与木糖酒精发酵的初步研究[J].酿酒,2003,29(1):56~58.
- [20] 鲍晓明.嗜热细菌木糖异构酶基因XYLA在酿酒酵母中的高效表达[J].微生物学报,1999,39(1):49~54.
- [21] 夏黎明.固定化增殖酵母发酵半纤维素糖类的研究[J].食品与发酵工业,1994,20(1):1~6.
- [22] 张君,等.世界燃料酒精工业发展现状与展望[J].酿酒科技,2004(5):118~121.

广州市华太祥科学仪器经营部
Guangzhou city hua tai xiang scientific instrument operates depart

标准食品、制药测试仪器总汇



1. 消毒机	13. 可见分光光度计	25. 日本(日置)分选器
2. 高压清洗机	14. 日本(控谷)折光仪	26. 耐油、防磨系列鞋
3. 日本(久保田)离心机	15. 日本(东洋电机)测漏仪、离子计	27. 日本(富士)溶出试验器
4. 游标实验控制组合机	16. 德国(莱姆特)测厚器	28. 药片硬度计
5. 金属检测器	17. 美国(邦尔)分光光谱仪	29. 一次性温度记录仪
6. 白度测定仪	18. 德国(美高特)恒高水浴/油浴	30. 一次性温度记录仪
7. 验钞器	19. 英国(华比/加那利)测厚计/测厚器	31. 实验台
8. 圆型验钞器	20. 台湾(地味)可控控温烘箱/烤箱	32. 新加坡(埃斯科)生物试验安全柜
9. 分样器	21. 全自动色差计	33. 美国(德特尔)差压计
10. 新加坡(埃斯科)无风管式抽风机	22. 聚谱仪器	34. 德国(李可)微吸管器
11. 日本(新光)分析天平	23. 日本(佐藤)温度记录仪	35. 德国/经济型温度记录仪
12. 美国(爱奇达)温度记录器	24. 日本(富士)测厚测试仪	36. 电热恒温鼓风干燥箱

因标准测试仪器种类繁多不能尽录,请联络我们

代理 生产 经营 修理 { 化学试剂 玻璃仪器 实验器材 检测仪器 医药原料 气象水文器材
生化试剂 科学器材 医疗器械 计量仪器 环保仪器 化工原料

地址(Add): 广州市中山八路46号411房 电话(Tel): 020-81951479 81956411 81959065
传真(Fax): 020-81960977 E-mail: taixiangkeyi88@163.com 邮编: 510175