

木质纤维素预处理工艺的研究现状

刘新¹, 李静^{1,2}, 晏飞来¹, 金春义¹, 徐静静¹

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要:总结了近年来木质纤维素原料预处理研究现状,对近年来常用的、新兴的预处理工艺予以介绍,并对各种方法的优缺点进行了比较分析。

关键词:木质纤维素;预处理;现状

中图分类号:TQ352.1

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2010)02-0112-03

木质纤维素是地球上最丰富的可再生资源,木质纤维素资源的转化利用已成为必然的趋势。木质纤维素乙醇化技术就是一种利用木质纤维素来生产燃料乙醇的绿色环保、可持续发展的新型技术。该技术主要包括预处理、酶水解和乙醇发酵3个过程。其主要技术障碍包括预处理费用过于昂贵、纤维素酶成本过高、缺乏高转化率产乙醇的微生物菌种等^[1]。其中,预处理技术是影响木质纤维乙醇化技术优化的关键因素,其直接影响着纤维素的水解效率和纤维素产生乙醇的生产成本^[2]。因此,预处理技术是目前木质纤维素乙醇化研究的重点。

1 预处理研究简况

物理法、化学法和生物法是木质纤维素预处理技术中研究较早的方法。物理法包括机械粉碎、膨胀、蒸煮等;化学法通常利用酸碱等浸泡原料,然后用水冲洗或进行中和;生物法主要利用白腐真菌等微生物分解木质素。然而,这些常规的处理方法很少既能达到良好的处理效果,又兼顾处理成本和环境安全。因此,近几年来在国内外研究中对常规预处理技术进行了改良,新兴出几种有效的预处理方法,现介绍如下。

1.1 蒸汽爆破技术

蒸汽爆破技术就是将原料经高压蒸汽(200~240℃)处理,然后迅速减压爆裂,使纤维素晶体和纤维素爆裂,从而让木质素和纤维素分离。时间和温

度是影响蒸汽爆破的主要因素^[3]。Emmela等^[4]用0.175% H₂SO₄预浸处理后在210℃时维持2 min,半纤维素的回收率达到理论值的70%;而在稍低的温度200℃时,处理后的物料加入纤维素酶后48 h有90%的纤维素已经转化。

1.2 超声波技术

超声波作为一种物理能量,可以打开氢键,破坏木质素和纤维素结晶区,使纤维的形态结构和超微结构发生变化,有效降低结晶度和规整度,利于酶解。Imai M^[5]等研究超声波联合纤维素酶水解效果后认为,超声辐照可以有效提高酶水解效率,缩短水解时间。杨勇等^[6]进行超声波强化碱预处理玉米秸秆研究,秸秆还原糖得率明显高于碱单独预处理的得率,NaOH浓度为0.5%,超声波功率为480 W,处理时间为30 min时可达到最佳的处理效果。

1.3 湿氧化技术

湿氧化技术是利用适量的Na₂O₃和O₂在加温加压条件下,使木质素分离、半纤维素溶解以利于物料酶解和发酵的方法^[7]。Eniko等^[8]采用湿氧化法在195℃、15 min、1.2×10³ kPa、2 g·L⁻¹ Na₂CO₃的条件下对60 g·L⁻¹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,纤维素酶解转化率达85%左右。侯霖等^[9]的研究证明,湿氧化预处理有效地改变了固体部分的组成,最大限度地获得了纤维素,从而更利于酶水解。

1.4 超临界流体技术

超临界流体技术是利用温度和压力均高于临界点的流体(水、CO₂)溶解、降解纤维素物质的方法,其主要的影响因子是温度和压力^[10]。Sasaki等^[11]在研究纤维素的液化时发现在超临界水中的转化率远大于其它条件下的转化率。随温度升高,达到临界点时,纤维素水解速率迅速提高,反应停留10 s,纤

收稿日期:2009-11-19

基金项目:西南大学博士基金资助项目;重庆市北碚区科委科技计划资助项目(2007-13);重庆市科委自然科学基金计划资助项目(CSTC,2006BB7335)

第一作者简介:刘新(1984-),男,山东省泰安市人,硕士,从事固体废弃物资源化利用研究。E-mail:meteor0982@163.com。

通讯作者:李静(1969-),男,重庆市人,博士,副教授,硕士生导师,从事环境科学与工程方向的教学与科研工作。E-mail:lijing-mxr@yahoo.com.cn。

纤维素的转化率接近 100%，水解产物(包括葡萄糖、果糖等)的产率为 75%。Drews 等^[12]研究了磺化木质素在超临界水中的氧化分解,研究表明,加入空气可作氧化剂对反应起促进作用。

2 常规技术与新兴技术的比较

新兴技术比常规技术有了较大改进。总体来说,这些新兴技术仍属于常规技术的改良型。和常规技术比起来,新技术很大程度上减少了化学药品

的用量,改善了环境污染问题,使处理成本大幅下降。在处理效果上比常规技术更加显著,处理时间也更短。但是,仍然有一定的不足之处:首先,新技术大多缺少大型化、自动化连续处理设备,目前实际应用的价值不大。其次,对新技术的反应机理仍然研究不够,限制了其处理效率的进一步提高。表 1 是常规技术与新兴技术在几种指标上的比较,以及一些简要的评述。

表 1 常规技术与新兴技术的比较

项 目	化学药品	污染	处理成本			效果	时间	应用及研究现状	文 献	
			能耗	设备	其它					
常规技术	物理法	无	无	细粉碎 能耗高	低		较好	短	实际应用较多,一般与其它预处理方法联用。	[13]
	化学法	酸、碱、双氧水、 有机溶剂等	严重	高	高	耗水、药 品用量大	较好	较短	一般酸、碱预处理实际应用较多。双氧水成本较高,有机溶剂必须回收,因此很少应用。	[14]
	生物法	培养基	较小	低	高		较好	长	白腐真菌是已知的最有效、最主要的木质素降解微生物。但在分解木质素的同时也消耗部分纤维素和半纤维素。	[15]
新兴技术	高压蒸 汽爆破	稀酸、SO ₂	较小	较低	高		好	短	仍处于实验室研究阶段。应大力发展大型化、 自动化连续爆破装置及其控制技术。	[4,16]
	超声波	无	无	较低	高		好	短	仍处于实验室研究阶段。通常与其它预处理 方法联用。应优化反应器,变间歇式处理为连 续性的大规模处理。	[17]
	湿氧化	Na ₂ O ₃ 、O ₂ 等	较小	较低	高	碱液需 要中和	很好	短	进入实际生产。如:吉林轻工设计院的“玉米 秸秆生产生物乙醇”项目,纤维素得率达 78.2%~83.6%,酶解率达到 86.4%,酒精产 率 48.2%	[7]
	超临界 流体	CO ₂ 、空气、水等	无	较低	高		很好	短	处于实验室研究阶段。还不具备经济优势,但 从可持续发展和环保方面来说具有巨大的发 展潜力。	[10]

3 结论

综上所述,经过对各预处理处理方法的比较,得出,在预处理阶段,应加强对预处理设备和反应机理的研究,此外以新预处理技术为主,并辅以其它预处理方法,开发更加高效、无污染且成本低的预处理手段,将是今后木质纤维素原料预处理的发展趋势。

参考文献:

[1] 陈介南,王义强. 木质纤维生产燃料乙醇的生物转化技术[J]. 林业科学,2007,43(5):99-105.

[2] 计红果,庞浩,张容丽,等. 木质纤维素的预处理极其酶解[J]. 化学通报,2008(5):329-334.

[3] Saha B C. Hemicellulose bioconversion[J]. J Ind Microbiol Biotechnol,2003,30:279-291.

[4] Emmel A,Mathias A L,Wypych F,et al. Fractionation of eucalyptus grandis chips by dilute acid-catalysed steam explosion[J]. Bioresource Technology,2003,86:105-115.

[5] Imai M,Ikari K,Isao S. High-Performance Hdrolysis of Cellulose Using Mixed Cellulase Species and Uhrasonication Pretreatment [J]. Biochemical Engineering Journal,2004,17(2):79-83.

[6] 杨勇,杨红霞,李静,等. 超声波强化秸秆乙醇化原料碱预处理效果研究[J]. 西南大学学报(自然科学版),2007,29(7):149-152.

[7] Klinke H B,Olsson L,Thomsen A B,et al. Protentialinhibitors from wet oxidation of wheat straw and their effect on ethanol production of Saccharomyces cerevisiae; Wet oxidation and fermentation by yeast[J]. Biotechnol and Bioengineering,2003,81:738-747.

[8] Varga E,Schmidt A S,Reczey K,et al. Pretreatment of corn stover using wet oxidation to enhance enzymatic digestibility[J]. Applied biochemistry and Biotechnology,2003,104:37-50.

[9] 侯霖,薛冬桦,李涛,等. 玉米秸秆预处理及水解生成可发酵性糖[J]. 长春工业大学学报(自然科学版),2007,28(1):26-28.

[10] 杨基础,沈忠耀. 超临界流体技术最新进展[C]//张镜澄,曾健

- 青. 第二届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集. 北京: 中国化学学会, 1998: 1-8.
- [11] Sasaki M, Kabyemela B, Malaluan R. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1998, 13: 261-268.
- [12] Drews M J, Barr M, Williams M. A kinetic study of the SCWO of a sulfonated lignin waste stream[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2000, 39: 4784-4793.
- [13] 辛健康. 纤维素酶高产菌选育及固态发酵条件研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2004.
- [14] Voloch M, Landisch M R, Cantarella M. Reparatation and Cello-dextrins Using Sulfuric acid Biotechnology [J]. *Bioengineery*, 1984, 26(5): 557-559.
- [15] Akin D E, Rigsby L L, Sethuraman A, et al. Alterations in structure, chemistry, and biodegradability of grass lignocellulose treated with the white rot fungi *Ceriporiopsis subvermispora* and *Cyathus stercoreus* [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1995, 61: 1591-1598.
- [16] 辛玮, 王秀道, 尹卓容, 等. 超临界 CO₂ 流体对纤维素酶催化反应的影响[J]. *生物工程学报*, 2004, 20(5): 770-773.
- [17] 张裕卿, 付二红, 梁江华. 超声波对木质纤维素糖化过程影响的研究[J]. *中国生物工程杂志*, 2007, 27(9): 81-84.

Research Progress in Pretreatment of Lignocellulose

LIU Xin¹, LI Jing^{1,2}, YAN Fei-lai¹, JIN Chun-yi¹, XU Jing-jing¹

(1. College of Resources and Environment of Southwest University, Chongqing 400716; 2. Chongqing Key Lab of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716)

Abstract: The lack of past technology of pretreatment lignocelluloses was reviewed briefly, and new methods in common use of pretreatment lignocelluloses were introduced, and the advantages and disadvantages of different methods were analyzed in detail.

Key words: lignocellulose; pretreatment; status

农业部将在水稻主产区建设 132 个国家级水稻育插秧机械化示范县

2010 年 1 月从农业部在安徽省马鞍山市召开的全国农机春耕备耕暨水稻育插秧机械化示范项目工作会上获悉: 今年农业部将在水稻主产区建设 132 个国家级水稻育插秧机械化示范县, 每个示范县国家补助资金 10 万元。中央项目资金主要用于示范演示、培训宣传、作业补助等方面, 其中作业补助不超过 40%, 不得用于管理费等其它开支。

据农业部农业机械化管理局副司长刘恒新介绍, 每县建立 5 个以上示范点, 每个示范点育秧规模满足向 13.3~26.7 hm² 示范大田供秧, 每县新增机插秧面积 66.7~133.3 hm²; 每县每年完成 200 人以上的培训任务, 培训内容主要包括水稻标准化育秧技术、机插秧操作技术、田间管理要点和插秧机的使用维护知识等。建设国家级水稻育插秧机械化示范县, 将坚持因地制宜、分类指导, 重点突破、以点带面, 大力扶持、加快推进的原则, 以推进机插秧为重点, 实行农机与农艺相结合, 加大投入力度, 强化技术创新, 积极示范引导, 加强培训宣传, 组织社会服务, 推动水稻育插秧机械化的大发展, 力争实现全国新增水稻机械化插秧面积 100 万 hm², 增长 30%, 水稻机械化栽植水平突破 20%。通过建设国家级水稻育插秧机械化示范县, 在各地形成一个以机械化为支撑、区域适用性广的水稻标准化生产体系、一套社会化作业服务模式 and 一支技术推广服务队伍, 实现水稻生产高产高效、低耗增收, 成为全国水稻全程机械化生产示范基地。

据了解, 2009 年农业部在水稻产区建设了 145 个水稻机械化育插秧技术示范县, 项目区新增插秧机 1 万台, 机插秧面积 14.3 万 hm², 机收面积 22.4 万 hm², 节本增效总计达到 6.2 亿元, 带动地方财政投入配套资金 9 600 万元, 农民投入资金 3.9 亿元。总体上看, 水稻育插秧机械化技术基本成熟, 机具产销两旺, 示范推广全面展开, 呈现加速发展势头, 成为农机化发展中新增长点 and 亮点。