

# 木质纤维原料制乙醇原料预处理技术

靳胜英<sup>1</sup>, 张福琴<sup>1</sup>, 张礼安<sup>2</sup>

(1. 中国石油规划总院, 北京 100083; 2. 中国石油天然气集团公司, 北京 100724)

[摘要] 从预处理的必要性出发, 论述了木质纤维原料的预处理技术, 分析了主要预处理技术的特点和处理纤维质原料的效果, 并对未来预处理技术的发展方向提出了建议, 供从事木质纤维素制乙醇的研究人员参考。

[关键词] 木质纤维原料; 乙醇; 预处理技术

[中图分类号] TQ352 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2008)11-0082-07

## 1 前言

木质纤维原料制乙醇由于技术上的限制而缺乏经济可行性, 目前还没有一家纤维素乙醇厂的产量达到商业规模, 但很多大能源公司都在竞相改进纤维素转化乙醇的技术。最大的技术障碍是预处理环节(将纤维素转化为能够发酵分解的成分)的费用过于昂贵。美国加利福尼亚大学的怀曼说:“唯一比预处理环节更昂贵的就是不要预处理。”要想用木质纤维素生产乙醇, 首要是将木质纤维原料分解为纤维素、半纤维素和木质素, 这就无法回避预处理环节。研究木质纤维原料的预处理技术, 针对不同类型木质纤维原料的结构特点, 有针对性地选择低成本的预处理技术, 提高纤维素的可及性和转化性能, 是提高木质纤维原料转化乙醇经济可行性的重要前提。

我国纤维素原料资源丰富, 单农作物秸秆的产量就多达  $7 \times 10^8$  t/a 左右。非粮燃料乙醇路线受到国家的高度重视, 例如国家《可再生能源中长期发展规划》明确提出, 近期重点发展以薯类、甜高粱为原料的非粮燃料乙醇, 远期积极发展以纤维素生物质为原料的生物燃料乙醇。

## 2 预处理的必要性

木质纤维原料主要是由纤维素、半纤维素、木质

素等大分子物质通过氢键或共价键联结成的复杂而致密的结构体系。纤维素和半纤维素的链内和链间主要是通过氢键联结, 而木质素内部除了有强大的氢键连接外, 还与半纤维素通过共价键形成稳定的木质素——碳水化合物复合体<sup>[1]</sup>。纤维素、半纤维素和木质素相互交织而形成复杂的、难以降解的细胞壁结构, 决定了任何一类成分的降解必然受到其他成分的制约, 导致未经处理的木质纤维素转化利用率低。例如, 木质素对纤维素酶和半纤维素酶降解碳水化合物的空间阻碍作用, 影响了纤维素和半纤维素的降解, 从而降低乙醇的发酵产率。通过适当的预处理可将木质纤维素原料分解, 从而提高纤维素、半纤维素的转化效率, 可降低制乙醇的成本。此外, 纤维素的高结晶度也是导致其难以利用的重要因素(天然存在的纤维素分子的聚合度都高于 1 000)。纤维素是由葡萄糖基通过  $\beta-1,4$  葡萄糖苷键联结起来的链状高分子化合物。纤维素分子常排列在一起以聚集态存在, 其晶体结构常阻碍纤维素的降解<sup>[2]</sup>。预处理的目的是从去除半纤维素、木质素、增加孔隙度的角度, 增加纤维素的可及性; 从降低纤维素结晶度的角度, 提高酶解和转化的效率, 高效的预处理是实现木质纤维素高值转化的前提, 其示意图见图 1。

基于木质纤维原料结构的复杂性和致密性, 对

[收稿日期] 2008-07-07

[作者简介] 靳胜英(1971-), 女, 山西太原市人, 博士、工程师, 从事石油及新能源研究

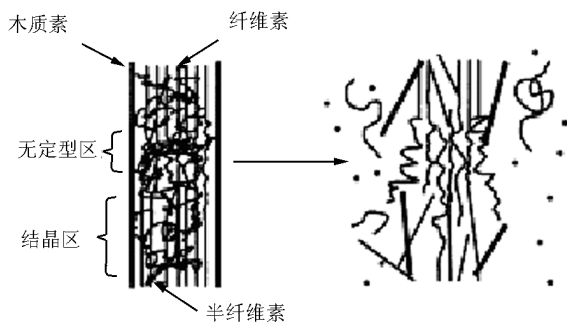


图1 木质纤维素原料预处理的目

Fig. 1 The purpose of pretreatment of lignocellulosic materials

纤维原料进行适当的预处理,可以提高其转化利用率和转化效率。在木质纤维素原料的生物转化过程中,预处理是成本最高的步骤之一,并且对后续工艺和成本都会产生重要的影响。高效的预处理可以减少纤维原料酶解过程中纤维素酶的用量,从而降低酶转化的生产成本,提高纤维素制乙醇的经济可行性。

### 3 主要的预处理技术

目前常用的预处理方法主要分为4类:物理法、化学法、生物法以及综合法。其主要技术类型和特点见表1<sup>[3]</sup>。

表1 木质纤维原料的常用预处理方法

Table 1 The pretreatment methods for lignocellulosic materials

预处理方法	技术类型	主要特点
物理法	辐射、机械粉碎、超细粉碎	耗能,成本高
化学法	酸水解、碱水解、湿法氧化处理、臭氧处理等	使用化学试剂,水解液需要中和,会产生下游抑制物
生物法	白腐菌、褐腐菌、软腐菌等	条件温和、环境友好,但速度慢,时间长
综合法	汽爆、氨爆破、二氧化硫爆破等	可以优势互补,相对简单,效率较高

#### 3.1 物理法

##### 3.1.1 机械粉碎

机械粉碎法处理木质纤维原料的基本原理是:机械粉碎可以减小颗粒度,提高接触表面积,打破部分致密结构,降低纤维素结晶度和聚合度,纤维素在粉碎、研磨过程中能吸收机械能而引起形态和微细结构的改变,使结晶度下降、可及性明显提高,从而提高酶解转化率。细胞韧性(由细胞壁中纤维素、

半纤维素和木质素的量决定)的强弱决定了机械粉碎的难易程度。机械粉碎的缺点是能耗大、成本高。如颗粒尺寸减小到14.8 mm,每吨纤维素物质的研磨费用高达53~110美元。常用的粉碎设备有球磨、压缩球磨、双滚压碎机、流态动量研磨机、湿胶体磨、冷冻粉碎等。冷冻粉碎法是利用液化气在-100℃下进行粉碎的方法,粉碎后木质素仍然保留,但木质素和半纤维素的结合层被破坏,这样就增加了酶对纤维素的亲和性。粉碎的动能消耗取决于粉碎粒度的大小与材料本身的性质。

##### 3.1.2 超细粉碎

超细粉碎技术可将物料由粒度0.5~5.0 mm粉碎成为10~25 μm以下的超细粉末。与普通机械粉碎相比,超细粉碎的优势是:物料经超微粉碎后,原有化学性质不变,颗粒粒度及结晶结构能有效改善,具有一般颗粒所不具有的理化性质,如粒度细微均匀、比表面积极度增大、孔隙率极度增加,具有更好的分散性、吸附性、溶解性、化学反应活性等。气流超细粉碎机是目前最广泛应用的超细粉碎设备,气流超细粉碎速度快、时间短、无伴随热量产生、不发生任何化学反应,可最大限度地保留粉体的生物活性成分并保持物质的原有化学性质,因而更适用于低熔点和热敏性物质的粉碎。据研究,从提高物料表面积的角度衡量,超细粉碎的能耗并不比传统机械粉碎高<sup>[4]</sup>。考虑到机械粉碎的能耗与粉末粒度、材料性质密切相关,笔者以稻草为原料,先低强度汽爆处理稻草,然后进行超细粉碎处理,在缩短粉碎时间、节约粉碎能耗、同时避免抑制性副产物生成的同时,有效改善了稻草底物的酶解转化性能,研究表明,经低强度汽爆-超细粉碎预处理后的稻草酶解率接近理论值。

##### 3.1.3 高能辐射

1) γ辐射。γ辐射常用于破坏秸秆等农业废弃物细胞壁的组成或降低纤维的聚合度、脱除木质素。电离辐射处理木质纤维原料提高转化效率的作用机理,一方面是使纤维素解聚,另一方面是使纤维素的结构松散,晶体结构改变,活性增加,可及度提高。采用辐射(或电子束)与化学法联合处理秸秆等农业废弃物能使纤维素、半纤维素、木质素降解量比单独采用其中一种方法处理时降解量增加。无论是采用高辐射剂量(最高到500 kg)和低浓度化学试剂(最高5%),还是采用低辐射剂量和高浓度化学试剂来处理农业废弃物都得到了相同的结论<sup>[5]</sup>。研

究表明 500 kg 的电子辐射使质量浓度为 2 % 的经 NaOH 处理后的玉米秸秆的葡萄糖产量从 20 % 提高到 43 %。由于高能辐射的成本太高,这种方法在实际应用上受到限制<sup>[6]</sup>。

2)微波辐射。微波(300 ~ 30 × 10<sup>4</sup> MHz 范围的电磁波)处理木质纤维原料提高转化效率的作用机理是:微波处理能使纤维素的分子间氢键发生变化,处理后的粉末纤维素类物质没有润胀性,能提高纤维素的可及性和反应活性,从而提高基质浓度,得到较高浓度的糖化液。微波处理的特点是处理时间短,操作简单。微波处理的效果明显优于常规加热处理的效果,朱圣东等采用微波/碱、微波/酸/碱和微波/酸/碱/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>3 种方式分别处理稻草,以提高稻草的酶解率,并从酶解液中提取木糖。实验结果发现,经微波/酸/碱/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理的稻草失重率和纤维含量最高,酶解率也最高,但是由于该处理费用较高而难以得到工业化应用<sup>[7,8]</sup>。

#### 3.1.4 超临界处理

超临界技术处理木质纤维原料提高其转化效率的基本原理是:纤维素会在超临界水( $P > 218 \times 10^5$  Pa,  $T > 374$  °C)中降解,主要产物是赤藓糖、二羟基丙酮、果糖、葡萄糖、甘油醛、丙酮醛以及低聚糖等。

1)超临界 CO<sub>2</sub> 处理。超临界 CO<sub>2</sub> (SC - CO<sub>2</sub>) 具有经济、清洁、环境友好及容易回收等优点。据报道,SC - CO<sub>2</sub> 处理能够提高道格拉斯杉木的渗透性能,经 SC - CO<sub>2</sub> 处理的纤维素和木质纤维素原料的酶解产糖量提高。Kim 和 Hong 采用 SC - CO<sub>2</sub> 对杨木和黄松进行预处理,之后的酶解实验表明:随着含水量的增加,经 SC - CO<sub>2</sub> 处理后杨木原料的酶解还原糖产量显著增加。当原料含水量为 73 % 时,杨木和黄松用 SC - CO<sub>2</sub> 在 3 10 × 10<sup>5</sup> Pa, 165 °C 条件下处理 30 min 后,酶解的还原糖产量分别为理论产量的 84.7 % 和 27.3 %,而未经处理的还原糖产量分别为理论产量的 14.5 % 和 12.8 %。实验证明,用 SC - CO<sub>2</sub> 处理杨木和黄松两种木质纤维素原料,对其酶解转化的效果是明显的<sup>[8]</sup>。

2)超临界水处理。在水的超临界温度之下的纤维素水解反应需 10 s 才能达到 100 °C 的纤维素转化率,主要产物为葡萄糖的分解产物;而在水的超临界温度以上进行的纤维素水解反应只需 0.05 s 就可完成,主要产物包括葡萄糖、果糖和低聚糖。水解动力学表明,在水的超临界温度以上,纤维素的降解率高,而低于临界温度则葡萄糖的降解速率会超

过纤维素的降解速率<sup>[6]</sup>。

### 3.2 化学法

#### 3.2.1 酸处理

1)稀酸水解。稀酸(0.5 % ~ 1.0 %)水解工艺是木质纤维素原料生产乙醇过程中最古老的方法,也是较成熟的方法。其原理是:半纤维素在酸催化下可水解为糖和有机酸,包括木糖、甘露糖、半乳糖、葡萄糖和乙酸等。当酸解条件较为剧烈时,葡萄糖和木糖在酸性、高温的条件下进一步降解,分别成为 5 - 羟甲基糠醛和糠醛,并可能进一步降解形成乙酰丙酸、甲酸等<sup>[9,10]</sup>。更新的稀酸水解工艺采用两步法:a. 稀酸水解在较低温度下进行,半纤维素被水解成五碳糖,分离出液体(酸液和糖液);b. 酸水解是在较高温度下进行,重新加酸水解残留固体(主要为纤维素结晶结构),得到水解产物葡萄糖。研究证明在稀酸水解液中添加 Fe 离子可以提高糖化收率。稀酸水解工艺糖的产率较低,一般为 50 % ~ 80 % 左右,水解过程中会生成对发酵有害的副产物,如糠醛和有机酸等。

近年来,采用超稀酸(0.1 %)预处理木质纤维材料的研究不断深入。瑞典的 Per Sassner 在研究木质纤维原料转化乙醇的过程中,采用蒸汽处理先经 0.5 % 硫酸水溶液,200 °C,浸泡 4 ~ 8 min 后的 Salix,酶解产生的葡萄糖和木糖转化率分别达到理论值的 92 % 和 86 %<sup>[11]</sup>。日本人 Yoshikuni Teramoto 开发了一种硫酸 - 乙醇体系蒸煮处理木质纤维原料方法,以桉树木屑和蔗渣粉为原料,在乙醇/水/酸混合体系中,条件为乙醇:水为 75:25;硫酸浓度 0 % ~ 5 %;蒸煮温度 160 ~ 220 °C,液体对固体原料的重量比为 5。处理后酶解实验表明桉树木屑和蔗渣粉的纤维素成分全部转化<sup>[12]</sup>。

2)浓酸水解工艺。浓酸水解木质纤维原料的原理是结晶纤维素在较低的温度下可完全溶解于 72 % 的硫酸、42 % 的盐酸和 77 % ~ 83 % 的磷酸中,导致纤维素的均相水解。浓硫酸水解也是处理木质纤维原料较为成熟的方法,其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。但是浓酸的毒性、腐蚀性大,需要耐酸材料制作反应设备,必须对酸进行回收利用以减少对环境的污染。研究表明部分酸水解法最敏感的是天然纤维素物质,如橡树、玉米秸秆、白杨树。废旧报纸为部分改性的纤维素物质,敏感度稍差,需要较高的温度<sup>[6]</sup>。

采用酸处理木质纤维素原料的主要问题在于生成糠醛、有机酸等后续乙醇发酵过程的抑制物。此外,酸预处理后必须中和剩余的酸,去除中和反应产生的盐,这些操作都会增加生产成本<sup>[13,14]</sup>。

### 3.2.2 溶剂处理

纤维素溶剂可分为有机溶剂和无机溶剂两大类。溶剂处理木质纤维原料提高其转化效率的主要原理是:溶剂可引起纤维素晶体结构的变化,使其水解速度及水解程度大大提高。木材浆粕经含乙二胺与氧化镉的碱溶液(cadoxen)处理后进行酸催化水解,可使纤维素平均聚合度从160下降到26;该样品用70%硫酸处理,亦可得出类似结果。

离子液体(ionic liquids)是一类新型纤维素溶剂,一般由有机阳离子和无机阴离子所组成,是低温(<100℃)下呈液态的盐。刘丽英采用离子液体处理秸秆,结果发现麦草经过离子液体[BMIM]Cl处理后,酶解率大大提高。相同条件下,麦草用水处理10 min后12 h的酶解率为15.2%,而经[BMIM]Cl处理10 min后,其酶解率达到57.22%<sup>[7]</sup>。

### 3.2.3 碱处理

碱处理木质纤维原料提高其转化效率的机理是:碱对半纤维素和其它组分之间的酯键具有皂化作用,酯键减少导致原料孔隙率增加,内部表面积增大;一些强碱(如NaOH)有较强的脱木质素作用,原料除去木质素后,酶水解糖化率将明显提高。碱处理的效果与木质素的含量有很大关系。常用的碱有NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>和氨水。

鲁杰等人研究表明:NaOH预处理对纤维素原料化学组成比例有很大影响,预处理后的物料中纤维素明显得到润胀,纤维素结晶指数降低,纤维素结晶区受到破坏,物料更易于酶解<sup>[14]</sup>。徐建采用碱性双氧水(1%NaOH与4%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)在20℃下处理汽爆麦草,在考察碱性双氧水处理汽爆麦草的酶解效果时发现,酶解72 h后,原汽爆麦草、经1%NaOH处理和经碱性双氧水联合处理汽爆麦草酶解液中的还原糖浓度分别为50.10 g/L, 66.18 g/L和84.66 g/L<sup>[15]</sup>。

### 3.2.4 湿氧化法处理

湿氧化法处理木质纤维原料提高转化效率的原理是:在加温、加压条件下,水和氧气共同参加反应,木质素可被过氧化物酶催化降解,处理后的物料可增强对酶水解的敏感度。丹麦的Carlos Martín等人用湿氧化法处理蔗渣以提高其酶解转化能力。研究

表明,湿氧化法处理蔗渣可以溶解其中的半纤维素和木质素,从而提高纤维素的相对含量。当在185℃、碱性pH值条件下处理5 min时,30%的半纤维素、20%的木质素被溶解,这种条件下处理过的蔗渣在水解反应中能获得最高的糖产量,为16.1 g/100 g<sup>[16]</sup>。

### 3.2.5 臭氧法处理

臭氧可以用来分解木质纤维原料中的木质素和半纤维素。该方法中木质素受到很大程度的降解,半纤维素只是受到轻微攻击,而纤维素几乎不受影响<sup>[11]</sup>。此法的优点是:可以有效地除去木质素,不产生对进一步反应起抑制作用的物质,反应在常温常压下即可进行。但由于需要的臭氧量较大,整个过程成本较高。

## 3.3 生物法

生物法处理的机理是利用能够分解木质素的微生物除去木质素,解除其对纤维素的包裹作用。虽然有很多微生物都能产生木质素分解酶,但是酶活性低,难以得到应用。木腐菌是研究较多、也是分解木质素能力较强的一类菌。根据微生物对木材的腐朽方式的不同,木腐菌可分为软腐细菌、变色真菌、软腐真菌、白腐菌、褐腐菌。

常用来降解木质素的木腐菌有白腐菌、褐腐菌和软腐菌等,其中最有效的是白腐菌,其处理木质纤维原料的途径是:优先降解木质素和半纤维素,只有在后期才降解纤维素。其机理是在木质素被除去之前,白腐菌产生的纤维素酶不能降解木质化的纤维素,直到木质素和半纤维素被除去之后,纤维素才被降解。褐腐菌只能改变木质素的性质而不能分解木质素;软腐菌的一些菌株具有以分解木质素为主的特性,可利用这一特性去除木质素,解除木质纤维原料中木质素对纤维素和半纤维素的束缚,增强纤维素和半纤维素酶解的效率和转化率。

## 3.4 综合法

### 3.4.1 蒸汽爆破处理

蒸汽爆破简称汽爆,是目前木质纤维原料预处理技术中广泛采用的方法,其过程是在几个大气压下,150~240℃饱和蒸汽中,经过几十秒至几分钟的处理后,突然降至常压,使纤维材料爆碎。汽爆处理包括高温蒸煮和瞬间减压两个作用:在高温蒸煮的过程中,半纤维素降解,纤维细胞间的结合减弱;瞬间减压产生的爆破力使得纤维原料的组织结构破坏,纤维原料结构疏松,大大增加了纤维原料的表面

积和孔隙度,酶解率明显提高。影响汽爆效果的主要因素有温度(与水蒸气饱和和蒸汽压相关)、保留时间、材料的颗粒度、材料含水量。最适合半纤维素溶解的条件可以是高温短时(270 ℃,1 min)或低温长时(190 ℃,10 min),低温长时处理更加有利<sup>[17]</sup>。

汽爆过程中使用较高的温度或较长的时间造成较高的汽爆强度,进而引起半纤维素大程度地自降解和木质素-碳水化合物之间化学键的破坏和断裂,从而产生下游工艺过程如酶解、发酵过程的抑制性物质如糠醛、5-羟甲基糠醛、有机酸等。为了使下游反应顺利进行,汽爆纤维原料常常需要脱毒处理,这个过程既增加了生产成本,也损失了汽爆过程中半纤维素水解产生的可溶性糖类物质。这是汽爆处理的主要缺点<sup>[18]</sup>。因此,目前的研究应转向较低强度的汽爆处理。

低强度汽爆秸秆的一般过程为:整株秸秆切碎为8~12 cm小段,浸泡至水分充分浸润稻草组织,淋干水分后,在一定饱和蒸汽压、一定时间下汽爆处理,得到汽爆稻草。汽爆强度( $R_0$ )用来描述汽爆处理对木质纤维原料的破坏和分解程度,见公式(1)。

$$R_0 = \exp\left[\frac{T - 100}{14.5}\right] \times t \quad (1)$$

其中, $R_0$ 表示汽爆强度; $T$ 表示饱和水蒸气温度,℃; $t$ 表示维持时间,min。

由于 $R_0$ 数值大,一般采用 $R_0$ 的对数值——即 $\lg R_0$ 间接地表示汽爆强度。不同汽爆强度汽爆秸秆的化学组成中,纤维素、半纤维素和木质素相对含量的变化可侧面反映汽爆过程对秸秆成分的破坏程度和副产物的产生情况。研究表明,汽爆处理可以明显提高秸秆的酶解效率。与机械粉碎相比,汽爆的费用较低,一般每吨物料消耗0.5~1.0 t蒸汽。与化学法相比,汽爆不需要添加化学试剂,环境友好。总体说来,汽爆是一种经济、有效、无污染的,适于处理植物纤维原料的简单高效的处理方式,可用于硬木,软木,农业废弃物如蔗渣、麦草、稻草、玉米秸秆和其他非纤维素原料等各种植物生物质。

#### 3.4.2 氨爆破处理

氨爆破处理是利用液态氨在相对较低的压力和温度下将原料处理一定时间,然后通过突然释放压力爆破原料的方法。液氨可以回收、循环使用,整个过程能耗较低,是一种较有前途的预处理技术。近年来氨爆破处理取得了较大进展。在一个典型的氨爆破处理过程中,液氨的添加量是每公斤纤维质材料1~2 kg,温度90 ℃,保温时间30 min,可以用来

处理苜蓿、麦秸、玉米秸秆和稻草。

氨爆破过程中,纤维素的结晶结构遭到破坏、部分木质素或半纤维素降解、从而增加了纤维素的水解率,在较低纤维素酶添加量的情况下即可获得较好的水解效果。但是对于木质素含量较高的材料,氨爆破并不是很有效的方法。与蒸汽爆破相比,氨爆破不能有效溶解半纤维素,且木质素除去后,大部分半纤维素和纤维素得以保留下来并充分利用。氨爆破后的生物质材料与未处理材料的成分差别不大,但氨爆破可以有效提高生物质材料的消化率,并明显提高生物质材料的持水能力。

氨爆破所需设备的价格比稀酸处理所需的设备价格低得多,爆破过程不会产生对微生物有抑制作用的物质,可以直接用于微生物发酵,残留的铵盐可以作为微生物的营养。为了降低成本和保护环境,氨的有效回收是氨爆破处理必须妥善解决的问题。

#### 3.4.3 CO<sub>2</sub> 爆破法处理

与蒸汽爆破法和氨爆破法一样,CO<sub>2</sub>爆破法也是对木质纤维原料预处理的方法。所不同的是该方法处理过程中CO<sub>2</sub>必须形成碳酸以增加水解率。Van Walsum等使用CO<sub>2</sub>爆破法对玉米秸秆进行预处理,结果表明,CO<sub>2</sub>爆破法处理后的玉米秸秆比水蒸汽爆破后的玉米秸秆水解后木糖和呋喃糖得率明显提高,处理的效果与CO<sub>2</sub>的压力有关,同时也证实了碳酸可以作为后续水解的催化剂。有研究者比较了甘蔗渣和废纸的蒸汽爆破、氨爆破和CO<sub>2</sub>爆破预处理,发现CO<sub>2</sub>爆破法比氨爆破法更加有效,而且不产生抑制后续水解的副产物<sup>[6]</sup>。

#### 3.4.4 SO<sub>2</sub> 爆破法处理

与CO<sub>2</sub>爆破法一样,SO<sub>2</sub>爆破法也是对木质纤维原料预处理的方法。所不同的是该方法处理过程中SO<sub>2</sub>形成稀硫酸,可以增加水解率。瑞典的Karin öhgren研究了SO<sub>2</sub>爆破法处理玉米秸秆去除半纤维素和木质素对其酶解的影响,处理条件为190 ℃,5 min,3% SO<sub>2</sub>(按原料干重计算);处理后的玉米秸秆在酶解过程中除了采用纤维素酶外,还添加了半纤维素酶,葡萄糖产率得到了接近理论转化率的酶解效果,木糖的产率达到了70%~74%<sup>[18]</sup>。

## 4 对发展方向的建议

1)重点克服各类预处理技术的主要缺点。物理法不添加化学试剂,不产生后续发酵工艺的抑制物,但能耗高,如能大幅度降低能耗,将使物理法更

好地应用于木质纤维原料制乙醇的预处理环节。化学法效率较高,但需要添加化学试剂,容易产生下游酶解和发酵环节的抑制物质,开发新型的溶剂、使用简单的脱毒(抑制物)方法、化学试剂的回收与再利用等技术,是化学法更好地应用于木质纤维原料制乙醇的预处理环节的发展方向。生物法处理条件温和,副反应少,节能环保,但处理周期很长,离实际生产应用存在一定距离。采用基因工程技术对白腐菌进行改良,将有助于拓展微生物预处理木质纤维原料的应用。在生物法的发展方向上,分离和选育只产生木质素氧化酶和/或锰过氧化酶等木质素降解酶,而不产生纤维素酶和半纤维素酶的菌种,对于提高生物法处理木质纤维原料的使用价值是很重要的。

2)联合各类预处理技术的主要优点。对于从廉价的木质纤维原料制备清洁乙醇的工业而言,需要采用成本低廉、环境友好的预处理方式。建议针对不同预处理方法的作用机理,结合原料的结构特点和组分性质,采用不同预处理方法优势互补、联合使用,尽可能地避免碳水化合物的降解和生成对后续酶解、发酵过程有抑制作用的副产物,并尽可能地降低生产成本。例如:机械粉碎能耗高,但不产生抑制物;汽爆环境友好,但需要高温高压,且产生抑制物;若采用低强度汽爆结合机械粉碎处理,可以实现基本不产生抑制物的同时获得酶解率接近理论值的纤维素酶解率。超稀酸(低于0.5%)处理与低强度汽爆相结合,可以降低处理条件,大大减少抑制物,近来也成为研究热点。

3)将木质纤维原料看作宝贵资源,综合利用,提高纤维素乙醇经济可行性。预处理技术应充分考虑在利用纤维素、半纤维素的同时,回收并利用木质素等其他高附加值成分。从综合利用的角度相对降低木质纤维原料生产乙醇的成本,并避免造成二次污染。以农作物秸秆为例,利用纤维素转化乙醇的同时,半纤维素可以制备木糖、木糖醇等,木质素可以用作地膜、高分子化工材料等,残渣可以提取硅,制取纳米硅等高附加值产品。

#### 参考文献

[1] 杨淑惠. 植物纤维化学(第三版)[M]. 北京:轻工业出版社, 2001  
 [2] 陈洪章. 纤维素生物技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2005  
 [3] 王丹,林建强,张萧,等. 直接生物转化纤维素类资源生产

燃料乙醇的研究进展[J]. 山东农业大学学报, 2002, 33(4): 525 - 529  
 [4] Nguyen Q A, Tucker M P, Keller F A, et al. Two stage dilute - acid pretreatment of softwoods [J]. Applied Biochem Biotech, 2000, 84 - 86: 561 - 576  
 [5] Stepanik T M, Ewing D E, Whitehouse R. Electron treatment of wood pulp for the viscose process[J]. Radiat Phys Chem, 2000, 57: 377 - 379  
 [6] 刘丽英. 秸秆组分分离及其高值化转化的研究[D]. 北京:中国科学院过程工程研究所, 2006  
 [7] Zhu S, Wu Y, Yu Z, et al. Pretreatment by microwave/alkali of rice straw and its enzymatic hydrolysis [J]. Process Biochem, 2005, 40: 3082 - 3086  
 [8] Zhu S, Wu Y, Yu Z, et al. Comparison of three microwave/chemical pretreatment processes for enzymatic hydrolysis of rice straw [J]. Biosystems Engineering, 2006, 93 (3): 279 - 283  
 [9] Kim J S, Lee Y Y, Park S C. Pretreatment of wastepaper and pulp mill sludge by aqueous ammonia and hydrogen peroxide [J]. Applied Biochem Biotech, 2000, 84/86: 129 - 139  
 [10] Zeitsch K J. The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By - Products [A]. Sugar Series [C]. Elsevier, New York, 2000  
 [11] Per Sassner, Carl Gustav M Å rtensson, Mats Galbe, et al. Steam pretreatment of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - impregnated salix for the production of bioethanol [J]. Bioresource Technol, 2008, 99: 137 - 145  
 [12] Yoshikuni Teramoto, Seung Hwan Lee, Takashi Endo. Pretreatment of woody and herbaceous biomass for enzymatic saccharification using sulfuric acid - free ethanol cooking [J]. Bioresource Technol, 2008, 99(18): 8856 - 8863  
 [13] Wooley R, Ruth M, Glassner D, et al. Process design and costing of bioethanol technology: A tool for determining the status and direction of research and development [J]. Biotechnol Progs, 1999, 15: 794 - 803  
 [14] 鲁杰,石淑兰,邢效功,等. NaOH 预处理对植物纤维素酶解特性的影响 [J], 纤维素科学与技术, 2004, 12(1): 1 - 6  
 [15] 徐建. 汽爆麦草酶解及其发酵酒精的研究 [D]. 北京:中国科学院过程工程研究所, 2006. 83 - 95  
 [16] Carlos Martín, Helene B Klinke, Anne Belinda Thomsen. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse [J]. Enzyme Micro Technol, 2007, 40: 426 - 432  
 [17] Cantarella M, Cantarella L, Gallifuoco A, et al. Effect of inhibitors released during steam - explosion treatment of poplar wood on subsequent enzymatic hydrolysis and SSF [J]. Biotechnol Prog, 2004, 20: 200 - 206  
 [18] Karin ö hgren, Renata Bura, Jack Saddler, et al. Effect of hemicellulose and lignin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover [J]. Bioresource Technol, 2007, 98: 2503 - 2510

# Pretreatment method of lignocellulosic materials for bioethanol production

Jin Shengying<sup>1</sup>, Zhang Fuqin<sup>1</sup>, Zhang Li'an<sup>2</sup>

(1. Petro China Planning and Engineering Institute, Beijing 100083, China;

2. China National Petroleum Corporation, Beijing 100724, China)

[**Abstract**] The principle and practice of main pretreatment methods were reviewed starting with an introduction of the necessary of pretreatment of lignocellulosic materials. In the end, the authors brought forward some suggestions for the development of pretreatment techniques for the biethanol production from lignocellulosic materials. It is hoped that this paper would lend some help to the conversion of lignocellulosic materials to the biethanol production.

[**Key words**] lignocellulosic materials; bioethanol; pretreatment method

---

(上接 81 页)

# Subpixel image reconstruction and denoising based on complex wavelet

Zhang Zhi<sup>1,2</sup>, Wei Zhihui<sup>2</sup>, Xia Deshen<sup>2</sup>

(1. The 508<sup>th</sup> Institute of China Academy of Space Technology (CAST), CASTC, Beijing 100076, China;

2. Computer Department, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

[**Abstract**] Composing superresolution of the remote sensing images can remedy the deficiency of the remote sensor. However, precision of the common interpolations are not high. The paper analyzes the subpixel theory of the remote sensing image and interpolates two images offsetting subpixel in order to reconstruct high resolution image. The algorithm of adaptive threshold wavelet denoising based inter-scale is used. Experiment results show this algorithm is better than common methods.

[**Key words**] subpixel; complex wavelet; adaptive threshold; reconstruction; denosing