

秸秆超(亚)临界水预处理与水解技术^{*}

赵 岩¹ 王洪涛^{1* * *} 陆文静¹ 李 冬²

(1. 清华大学环境科学与工程系 北京 100084;

2. 北京工业大学水质科学与水环境恢复重点实验室 北京 100022)

摘 要 秸秆的资源化特别是乙醇化技术由于其技术可行性和产物高值化受到了广泛关注。预处理与水解是乙醇化的关键过程。目前针对秸秆的转化已经开展了多种化学或生物技术研究,其中超(亚)临界技术与传统技术相比显示了独特的优势,如更高的反应速率、不需催化剂、无产物抑制等。本文在总结秸秆传统预处理与水解技术的基础上,对秸秆超(亚)临界水预处理与水解的过程和机理,特别是超临界和亚临界组合技术的研究现状、工艺及其相关研究进展进行了综述和分析,并阐述了超临界亚临界组合技术首先在超临界水中打破纤维结构进行初级水解,再通过亚临界反应将初级水解产物低聚糖进一步水解为葡萄糖的基本原理。最后对超(亚)临界技术在秸秆资源化领域中的研究和应用前景进行了展望。

关键词 秸秆 纤维素 预处理 水解 乙醇生产 超临界亚临界组合技术

中图分类号: TK6; TQ352 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2007)11-1832-07

Supercritical/Subcritical Technology for Pretreatment and Hydrolyzation of Stalks

Zhao Yan¹ Wang Hongtao^{1* * *} Lu Wenjing¹ Li Dong²

(1. Department of Environmental Science and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Key Laboratory of Water Science and Water Environment Recovery, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract The resourcification technologies of stalks, typically as ethanol production technology, have caught much attention due to its feasibility and valuable production. Pretreatment and hydrolyzation are the key processes of ethanol production from stalks, and multifarious chemical and biological technologies have been developed for stalks conversion. Supercritical/subcritical technology demonstrate obvious advantages over traditional ways, such as much higher reaction rate, not requiring additional catalyst, and no inhibitory reaction of products. Progress in research and development of supercritical/subcritical technology for pretreatment and hydrolyzation is reviewed in this paper, especially the principle, process and interrelated research of combined supercritical/subcritical technology, which includes the primary treatment in supercritical water for separating the polymeric components and hydrolyzing of cellulose to oligosaccharides, and the secondary treatment in subcritical water for hydrolyzing of oligosaccharides to glucose. Additional information on the research of hydrothermal treatment is also provided. Furthermore, the prospect of research and application of supercritical/ subcritical technology is discussed.

Key words stalks; cellulose; pretreatment; hydrolyzation; ethanol production; combined supercritical/ subcritical technology

农作物秸秆是最具有开发潜力的生物质能源之一。其物质组成以纤维素、半纤维素为主,能够通过

水解转化为可进行乙醇发酵的戊糖和己糖,从而制取乙醇。由于乙醇等液体燃料的热效率高,污染小,

收稿: 2007 年 1 月, 收修改稿: 2007 年 4 月

* 国家高技术研究发展计划(863 计划)(No. 2006AA10Z422)资助; Alcoa Foundation's Fellowship Program Tsinghua's Project of Sustainable Development of Rural Area in China

* * 通讯联系人 e-mail: htwang@mail. tsinghua. edu. cn

可一定程度替代化石燃料,因此秸秆的乙醇化技术已经受到了广泛关注。

秸秆乙醇化技术包括预处理、水解和发酵 3 个工艺过程,针对这 3 个关键的技术环节国内外均有大量的研究和报道,其中发酵工艺虽然与传统的淀粉等原料酿酒生产酒精的工艺过程较类似,相对比较成熟,但仍有很多研究者对其技术、机理和操作方式进行研究,使糖转化率更高、废物产生量更低、微生物消耗更少,以寻求经济高效的发酵技术。农作物秸秆等木质纤维原料的特殊物质结构和性质,导致了预处理和水解过程与传统淀粉原料生产酒精工艺有较大差别,存在的技术问题也更为突出,主要表现为:首先,木质素作为一类由苯丙烷单元通过醚键和碳-碳键连接的复杂无定形高聚物,非常难于降解,它和半纤维素一起作为细胞间质填充在细胞壁的微细纤维之间和细胞间层,形成牢固的结合层,紧紧地包围着纤维素,使其难以溶于水或溶剂或与纤维素酶接触进行水解。再者,纤维素是由很多 D-吡喃葡萄糖酐(1-5)彼此以 $\beta(1,4)$ 糖苷键连结而成的线性巨分子,具有聚态结构,由于分子间和分子内存在很多氢键和含有较高的结晶度,因此具有高度结晶性和难溶性,使其与催化剂或酶的接触面积很小,水解困难。

秸秆中木质素、纤维素和半纤维素的上述结构,决定了其很难像淀粉原料一样可以直接水解成可发酵糖,在自然条件下需要相当长的时期方能转化。因此,在利用作物秸秆制取乙醇的生产工艺中,必须经过预处理和水解过程破坏木质素的缠绕作用与纤维素的结晶结构,使其在溶剂、催化剂或酶的作用下进行水解。目前,秸秆制取乙醇的预处理和水解技术主要包括酸预处理、蒸汽爆破预处理以及酸水解和纤维素酶水解等^[1-3]。本文在分析介绍上述传统技术研究的基础上,重点对新兴的超临界和亚临界技术研究进展进行综述,并对其发展方向和应用前景进行分析。

1 秸秆传统预处理与水解技术

酸处理是通过一定浓度的稀酸或浓酸浸泡木质纤维原料,利用其溶解性和催化性,破坏木质素的包裹作用和纤维素的结晶结构,使纤维素发生水解。Sun 等^[4]通过对黑麦秸的稀硫酸预处理研究发现,121℃下酸浓度为 1.5% 时处理 90min 能够使黑麦秸酶解还原糖产率达到 197.1 mg/g,转化率为 52.3%,而无条件控制的对照试验还原糖产率和转化率仅为

91.4 mg/g 和 21.9%。Saha 等^[5]在不同温度(140—180℃)和不同酸浓度(0.25%—1.0%)下研究秸秆预处理效果,发现在一定范围内,温度和酸浓度越高,后续反应葡萄糖的得率越高,最高可达 313 ± 8 mg/g 干基。然而以酸溶液作为反应介质会导致设备腐蚀、环境污染,因此必须进行洗脱、分离回收,从而导致成本升高。

蒸汽爆破预处理是利用高温高压蒸汽通过扩散作用,渗透并浸润木质纤维的细胞壁,再突然降低压力,使纤维细胞内的冷凝水蒸发膨胀,打破木质素包裹作用和纤维素结晶结构。Xu 等^[6]考察了不同蒸汽爆破处理条件下麦秆的纤维素分离效果,发现纤维素产率在 30.9%—40.0% 之间变化,最佳的纤维素产率是在固液质量比为 2:1、温度 220℃、压力 22MPa 条件下处理 3min 后获得的。蒸汽爆破通过控制温度、爆破时间及纤维素粒度能够改变纤维素的物理化学性质^[7],然而高温高压蒸汽使部分半纤维素的乙酰基水解,生成乙酸、糠醛酸等,这些有机酸能够催化半纤维素继续水解生成糠醛等物质,导致木糖大量损失,达 50% 以上^[8]。

酸水解通常分为稀酸水解和浓酸水解。王树荣等^[9]在秸秆超低酸两步水解的研究中发现,在最佳条件(第一步 215℃、0.05% H_2SO_4 、35min,第二步 180℃、无酸、30min)下原料和总糖的转化率分别为 53.44% 和 23.82%。田沈等^[10]在研究中指出,在稀酸水解木质纤维素得到的糖液中,除含有葡萄糖、木糖等六碳糖和五碳糖外,根据水解温度、酸浓度和时间的不同,还含有不同浓度的发酵抑制剂。总之,稀硫酸处理纤维素的糖转化率约为 50%,且容易产生大量副产物。浓酸水解虽然糖回收率高、副产物较少,但同样具有腐蚀性强、处理困难、回收工艺复杂的问题^[11],因此应用更少。

酶水解技术是利用至少 3 种主要的酶将纤维素水解为还原糖,包括内 β -葡聚糖酶(在纤维素中低结晶度区域随机产生短链分子)、纤维二糖酶(进一步从随机的短链中降解分子以去除纤维二糖)和 β -葡萄糖苷酶(水解纤维二糖为葡萄糖)^[12]。Saha 等^[5]对经过稀硫酸预处理后的小麦秸秆利用纤维素酶、 β -葡萄糖苷酶、木聚糖酶和酯酶进行水解,发现在 45℃、pH=5.0 的条件下水解 72 h 得到的单糖产率最高,可达 565 ± 10 mg/g 干基。Kaur^[13]利用由木霉菌提取的纤维素酶进行了稻秸酶水解的研究,发现在基质浓度为 4%、pH=5.0、50℃、酶浓度 25 FPU/g 基质的条件下,酶解 48h 可以获得最大的还原糖产

率,为 268.5 mg/g。酶水解选择性好,糖转化率高,但酶水解对条件要求严格,除了上述 3 种酶同时存在外,还不能有抑制性物质,而且酶消耗大、成本高,停留时间需要 3 天以上,因而生产效率较低。

2 超(亚)临界预处理与水解过程

2.1 超临界预处理与水解过程研究

超临界水是指温度和压力高于临界点(374.2 和 22.1MPa)的水,超临界法对秸秆进行预处理和水解,是利用水在临界点时溶剂化能力突然增强,电离程度也突然增大(约比常温下高 3 个数量级)等性质,使秸秆中的纤维素溶解在超临界水中,实现与木质素的完全分离,并利用电离的 H^+ 作为催化剂进行水解。Carrote 等^[14]在超临界和亚临界法处理木质纤维原料的试验中发现,通过脱木质素作用、半纤维素降解和增大毛孔体积,能够增大原料的有效反应面积,能够改变纤维素的微结构,甚至破坏结晶结构等。Sasaki 等^[15]研究发现在 300 °C 下 10s、350 °C 下 2—4s、400 °C 下 0.05s 均可实现纤维素的 100%转化,产物为低聚糖、葡萄糖及其分解产物等。但由于亚临界条件下纤维素的水解速率比葡萄糖等的水解速率慢,因此水解产物中葡萄糖得率不高,而是生成很多糠醛、二羟基丙酮等葡萄糖的脱水或分解产物。由于在超临界条件下纤维素的水解速率有个突跃,较葡萄糖的水解速率快,所以超临界条件下水解产物的产率远远高于在亚临界条件下的产率,约为 75%,研究认为这一突跃是由于超临界条件使纤维素在水中的溶解性大大增强所导致的。朱道飞等^[16]在 340—420 °C、30—40MPa 条件下,亚临界和超临界水中纤维素液化实验研究表明,稳定产物的主要成分是糠醛、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛和一些含甲基、羟基、羟甲基等官能团的酮类、苯酚类化合物。由此可见,超临界条件下纤维素在极短时间内即可完成水解并获得低聚糖、葡萄糖等产物^[17],但葡萄糖在超临界水中的分解反应速率也很大,迅速分解为不能进行乙醇发酵的赤藓糖、糠醛等物质,因此无法获得高产率的以葡萄糖为主的可发酵糖^[18]。这是现有的超临界工艺尚不能应用于秸秆制取乙醇的预处理和水解过程的制约因素。

2.2 亚临界预处理与水解过程研究

当反应温度、压力降低时,如亚临界条件下(水的亚临界状态通常认为是 200—374 °C、10—22MPa 之间),葡萄糖的分解速率呈指数下降,亚临界水中(如 300 °C)葡萄糖的分解速率比超临界水中(如

400 °C)降低 2 个数量级,而纤维素的水解速率下降更快,较葡萄糖的分解速率更低。Jin 等^[19]在研究纤维素物质在亚临界水中转化为乳酸的机理时发现,纤维素在 300 °C、8.9MPa 下处理 120s 的产物中含有较多的葡萄糖;而葡萄糖在相同条件下处理 30s 后,除了残留的葡萄糖外,还含有大量果糖、甘油醛、丙酮双醚、乳酸和二羟基丙酮等物质,说明在这一条件下,纤维素在 2min 内方能水解生成葡萄糖,而葡萄糖在 30s 内即会分解。Negro 等^[20]在以杨木为原料进行水热预处理实验研究中发现,在较低温度(180—210 °C)的亚临界条件下,纤维素半纤维素绝大部分留在固相,而在较高温度(220—240 °C)时,半纤维素的回收率很低。Goto 等^[21]研究生活垃圾在不同条件下超临界转化时发现,纤维素部分在 300 °C 时处理 150s 能够获得最高的葡萄糖产率,为 33.2%。可见,在亚临界条件下的纤维素水解反应相对超临界条件要容易实现得多,但由于葡萄糖分解速率比纤维素水解速率快^[22],同样难以获得高产率的可发酵糖。加之亚临界条件不能有效地对秸秆等木质纤维原料进行预处理,打破木质素的包裹作用,因此也无法直接应用于秸秆制取燃料乙醇的工艺过程。

2.3 超(亚)临界预处理与水解机理研究

由于纤维素及其水解产物在超(亚)临界水中的反应机理和动力学能够从理论上直接指导反应的产物和历程、工艺参数的选取和设定,如纤维素在不同条件下的水解产物、转化率和目标产物的最大产率等,对相关工艺的研究有重要作用,因此一直受到相关领域研究者的关注。Sasaki 等^[15]和 Kabyemela 等^[23]分别对纤维素水解和低聚糖水解的反应过程进行了分析研究,指出了纤维素首先水解为纤维二糖、纤维三糖、纤维四糖、纤维五糖及纤维六糖,进而继续水解为葡萄糖的反应过程,并分析了葡萄糖进一步分解的主要产物主要为赤藓糖、5-羟甲基糠醛、丙酮醛、1,3-二羟基丙酮等物质。Feng 等^[24,25]和 Mochizuki 等^[26]分别研究了超(亚)临界水中生物质转化的驱动力、相平衡和动力学。前者通过考察超临界反应的焓、熵和吉布斯自由能,总结了反应驱动力在不同条件下的变化,并针对生物质汽化提供了通过动力学分析考察产物分布的方法;后者则将水热反应分为两个阶段分别研究其动力学方程,测定了纤维素、半纤维素和稻壳等物质的动力学参数,并提出了测定水热反应速率和相关动力学参数的液相分析法^[27]。Ogihara 等^[28]对不同密度的超临界亚临

界水反应过程中纤维素的形态变化进行了观察研究,指出了纤维素溶解温度和超(亚)临界水密度的关系,并描述了纤维素在不同密度超(亚)临界水中的溶解现象。Sasaki 等^[29]对 290—400、25MPa 下的纤维素转化动力学进行了研究,指出了纤维素在接近临界点时反应速率的增大主要是由于纤维素在水中的溶解性增强、微晶结构被破坏所导致的,并建立了近临界条件下纤维素的反应速率模型。总之,目前对纤维素和葡萄糖在超临界和亚临界水中的水解动力学研究较多^[14,15,30—32],但对于纤维素水解产物如低聚糖等进一步反应的动力学研究却鲜有报道。这主要是由于现有研究大多针对纤维素水解过程,低聚糖作为中间产物其水解为葡萄糖的反应动力学受到纤维素水解、葡萄糖分解等多方面因素影响;此外,低聚糖成分复杂,包括了纤维二糖、纤维三糖、纤维四糖、纤维五糖和纤维六糖等多种组分,对其动力学进行综合研究比较困难。

3 超临界亚临界预处理与水解组合技术

3.1 超临界亚临界组合技术的研究现状

对于纤维素的超临界亚临界组合工艺,最早由日本学者开始认识并进行了一定程度的试验研究。Ehara 等^[33]在研究超临界水中微晶纤维素的化学转化时发现,对于纤维素水解产生葡萄糖而言,由于亚临界水的密度更大,亚临界条件比超临界条件更为有利,但亚临界条件无法打破纤维素的结晶结构,这必须由超临界水来完成,由此提出了超临界、亚临界两步法水解纤维素的思路。进而,在超临界、亚临界及其组合处理的对比研究中,Ehara 等^[34]发现单独的超临界条件下(400、40MPa、0.3s)纤维素水解获得低聚糖的产率较高,而同时葡萄糖的分解产物含量也较高;单独亚临界条件下(280、40MPa、240s)的水解,不溶物比例较高,达 17.3%,葡萄糖脱水反应的产物含量也较高;而超临界亚临界组合处理(超临界 400、40MPa、0.1s,亚临界 280、40MPa、45s)的葡萄糖产率比单独超临界处理和单独亚临界处理的产率高 1 倍以上,分别为 29.2%和 10.5%。在利用超临界水和亚临界水处理低聚糖时,单糖的产率并没有明显差别,说明对于可溶性低聚糖水解为单糖,亚临界条件已经足够了。然而,该领域的研究目前主要以微晶纤维素等纯物质为处理对象,而对于秸秆等天然木质纤维原料的研究还未见报道。

3.2 超临界亚临界组合技术的关键问题

对于秸秆超临界亚临界预处理与水解组合工艺

技术的研究,主要存在以下关键问题。

第一,纤维素水解为低聚糖,而低聚糖不继续水解受葡萄糖的超临界反应条件控制。Nakata 等^[35]在纤维素超临界预处理研究中发现,在超临界条件下利用连续流反应器对纤维素进行预处理,能够获得较高含量的低聚糖,以及少量对纤维素酶有抑制作用的副产物。Ehara 等^[33]在纤维素超临界水解的研究中发现,随着压力的升高和反应时间的延长,低聚糖得率降低而葡萄糖得率升高。如在 380、100MPa 下,反应时间 5s 时,葡萄糖的得率最大为 23.3%,低聚糖得率仅有 1.6%;而在 380、25MPa 下,反应时间 0.24s 时,低聚糖得率达 37.4%,葡萄糖得率为 6.7%。Sasaki 等^[30]在纤维素超临界亚临界水解过程的研究中也得到了类似的结论。可见,超临界条件下,控制较低的压力可以实现纤维素水解为低聚糖,而低聚糖几乎不继续水解为葡萄糖,并且在一定温度和压力下,纤维素的水解产物得率随反应时间有一个最大值,温度压力越高,出现最大值的时间越短。

第二,亚临界条件下低聚糖水解为葡萄糖的反应速率与葡萄糖分解反应速率的关系研究及葡萄糖最大产率反应条件控制。Bonn 等^[36]在其研究中分析了纤维二糖、葡萄糖和纤维素在亚临界条件下水解速率的关系,发现 240 下纤维二糖水解速率最快,其次是葡萄糖,纤维素水解速率最慢,纤维二糖的水解速率比葡萄糖大 2 个数量级。这也说明了亚临界条件下纤维素水解不能获得高产率的葡萄糖,而采用超临界亚临界组合技术能够获得高产率葡萄糖的原因。Sasaki 等^[30]在 350、25MPa 下的试验结果显示,在亚临界条件下,低聚糖的水解速率较葡萄糖快,随着反应时间的延长,葡萄糖的产率可以达到一个最大值,继续延长时间则会使葡萄糖分解为糠醛、丙酮醛等物质。反应 3.8s 时低聚糖产率为 1.7%,单糖产率为 25.3%,这一反应阶段是其全部研究条件中低聚糖水解、葡萄糖生成速率最大的阶段。根据低聚糖和葡萄糖在亚临界条件下的反应动力学,可以从理论上确定葡萄糖最大产率的反应条件。

综上,控制秸秆水解步骤向目标产物方向转化,实现高得率的可还原糖,需要进行更加深入的超(亚)临界反应试验和机理、动力学研究。

3.3 超临界亚临界预处理与水解组合技术的相关研究

木质素是秸秆等木质纤维原料的主要组分之

一,不但可以回收利用的能源物质,而且其水热反应特性对秸秆的超(亚)临界预处理和水解具有一定影响。Garrote 等^[14]研究发现,在指定温度下,木质素的溶解度随反应时间的增加而增加到一个最大值,然后又降低,并用两步机理解释这一现象:首先在快速反应阶段,木质素片断中分子量小、活性高的部分由于木质素与纤维素的分离而溶解;随后在慢反应阶段,在水热处理产生的有机酸作用下,木质素重新聚合产生不溶于酸的浓缩物,即不溶性木质素。利用木质素溶解性变化的性质,能够使秸秆的预处理,特别是连续流过程的预处理获得更好的效果,首先使木质素大量溶解在超临界水中,减少原料固体含量,以增大原料的流动性;之后木质素析出,易于将其从系统中分离回收。

不同的木质纤维原料、不同的纤维素结构,其超(亚)临界预处理与水解的反应也不尽相同。Oomori 等^[37]研究了不同结构的纤维二糖在亚临界条件下的水解反应机理,发现 α -1,1-葡糖葡糖苷最难被水解,而 β -2,1-葡糖果糖苷最易被水解。同样,秸秆或纤维素结构不同,其在超临界亚临界条件下的水解反应动力学也有一定差别。Saka 等^[38]研究了不同结晶结构的纤维素(Ⅰ型和Ⅱ型)在超临界条件下的水解反应,并以淀粉为对照,确定了 500、35MPa 下不同类型纤维素的水解反应速率,并发现Ⅰ型和Ⅱ型纤维素处理 10s、淀粉处理 5s,葡萄糖的得率分别为 48%、32%和 33%。Karagoz 等^[39]也通过对锯末、稻壳等木质纤维原料的比较研究阐述了其超临界降解特性和产物的差异,发现在相同条件下(280℃, 15min)纤维素的转化率最高(70%),且其可溶性产物比例最高(56%),其次是锯末和稻壳,但其产物中各组分比例互不相同。因此,针对不同的作物秸秆,分析其物质和结构组成的差异,进行超临界亚临界预处理与水解研究,也是十分有必要的。

此外,Miyafuji 等^[40]对木质纤维素超临界水处理后的溶液发酵进行了研究,发现未经处理的混合溶液中含有一定量的发酵抑制剂,不能直接用于乙醇发酵,而利用木炭处理能够有效地去除抑制物质,提高溶液可发酵性。

3.4 超临界亚临界水解组合技术的原理

根据前文所述,虽然纤维素在超临界水中水解速率很快,但葡萄糖的分解速率也很快,一方面,反应时间短会导致纤维素及其水解产物如低聚糖不能完全水解为葡萄糖;另一方面,反应时间长则导致葡萄糖分解。而亚临界条件下葡萄糖分解速率相对较

慢,但纤维素的水解速率也很慢,且不能打破木质素包裹作用。由此可以提出秸秆超临界亚临界组合工艺技术,首先是秸秆在超临界水中预处理和水解,打破木质素的缠绕包裹并破坏纤维素结晶结构,使纤维素彻底水解为低聚糖,通过控制反应条件避免葡萄糖产生的初级水解;低聚糖再经过葡萄糖分解速率相对较慢的亚临界水二级水解生成葡萄糖,反应历程如图 1 所示。

秸秆超临界亚临界组合水解技术既可利用超临界法有效破除木质结构、反应迅速、无需催化剂、无产物抑制的优点,又可利用亚临界法解决其产物不稳定、条件难控制的技术瓶颈,使葡萄糖的转化率显著提高,是秸秆超(亚)临界预处理与水解技术研究方向。

4 秸秆超(亚)临界预处理与水解技术的研究和应用前景

目前,利用超(亚)临界技术对秸秆的高值化研究已有大量报道,例如秸秆超(亚)临界法制乙酸^[41,42],进而生产融雪剂^[43]、纤维素和生物质废弃物超临界气化制氢气^[44]以及秸秆超(亚)临界催化液化制生物油^[7]等。而对于利用超(亚)临界技术水解秸秆成葡萄糖,进而发酵产乙醇还少有研究。

我国目前乙醇生产原料主要为玉米,但近年来中国生物燃料工业加工产能扩张过快,2001 年至 2005 年中国玉米工业加工转化消耗的玉米量增长了 84%,而同期玉米产量仅增长了 21.9%,远低于工业加工产能扩张的速度,可能引发粮食安全问题。另一方面,我国各类种植业废物资源十分丰富,且产量巨大,约为每年 7 亿吨,其中可能利用的量为 2.8—3.5 亿吨^[45]。若能充分利用该部分生物质能,将其转化为乙醇,则每年可获得乙醇约 0.5—0.7 亿吨,完全能够满足国内市场对乙醇的需求。

以超(亚)临界技术为核心的水热方法,具有停留时间短、生产效率高、产物抑制小、转化率高,不需添加催化剂等优点,能够克服传统技术高污染、高催化剂消耗以及生物技术产物抑制作用强、生产效率低等问题,因此将秸秆等生物质废弃物通过超(亚)临界预处理与水解技术,可解决秸秆汽化、液化及向目标产物(葡萄糖)转化过程中的技术瓶颈,进而为生物质能源资源化利用创造更大的空间。

目前该领域的研究尚存在很多技术问题有待深入研究和解决,主要包括以下几方面:(1) 秸秆超(亚)临界反应目标产物的分解反应抑制、水解机理

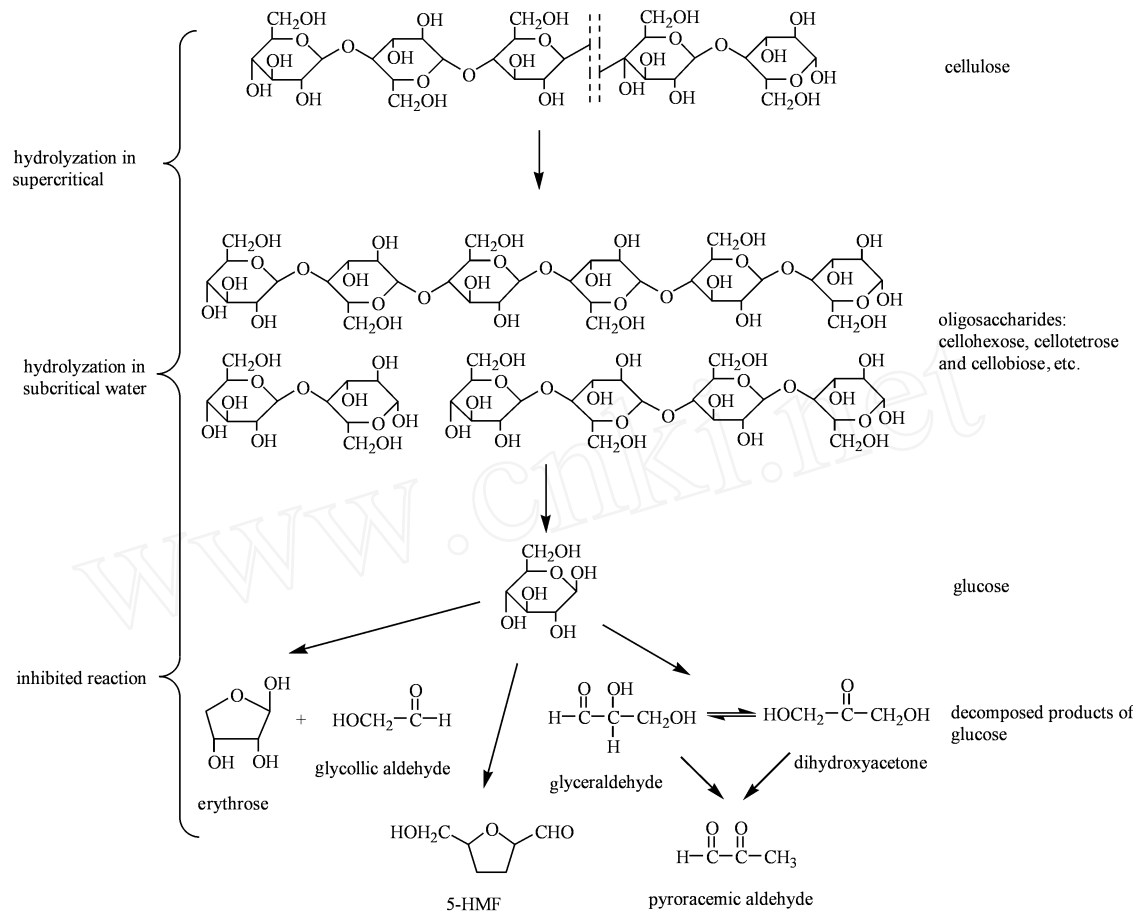


图 1 纤维素超(亚)临界水解反应历程^[15]

Fig. 1 Reaction mechanism of cellulose hydrolyzation in supercritical/subcritical water^[15]

和动力学研究;(2)获得高产率目标产物的超临界和亚临界条件控制研究;(3)木质素等复杂物质和破碎粒径等参数对超(亚)临界反应过程的影响研究;(4)超临界亚临界组合连续式工艺技术研究;(5)其他辅助工艺技术的研究,如产物提纯、后处理,能量交换与回收,连续流反应设备等。因此,秸秆等木质纤维原料的超(亚)临界预处理与水解技术,一方面能够对秸秆资源化利用制取乙醇的实际生产提供重要的理论依据和技术支持,另一方面也能够带来巨大的经济和社会效益,具有广阔的研究和应用前景。

参 考 文 献

[1] 马晓建(Ma X J), 赵银峰(Zhao Y F), 祝春进(Zhu C J)等. 食品与发酵工业(Food and Fermentation Industries), 2004, 30 (11): 77—81

[2] 李资玲(Li Z L), 刘成梅(Liu C M), 刘伟(Liu W)等. 江西食品工业(Jiangxi Food Industry), 2004, (4): 36—38

[3] 于斌(Yu B), 齐鲁(Qi L). 化工进展(Chemical Industry and Engineering Progress), 2006, 25(3): 244—249

[4] Sun Y, Cheng J J. Bioresource Technology, 2005, 96: 1599—1606

[5] Saha B C, Iken L B, Cotta M A, et al. Process Biochemistry, 2005, 40: 3693—3700

[6] Xu F, Sun R, Fowler P, et al. Carbohydrate Research, 2005, 340(1): 97—106

[7] Song C C, Hu H Q, Zhu S W, et al. Energy & Fuels, 2004, 18 (1): 90—96

[8] 罗鹏(Luo P), 刘忠(Liu Z). 林业科技(Forestry Science & Technology), 2005, 30(3): 53—56

[9] 王树荣(Wang S R), 庄新姝(Zhuang X Z), 骆仲决(Luo Z Y)等. 工程热物理学报(Journal of Engineering Thermophysics), 2006, 27(5): 741—744

[10] 田沈(Tian S), 徐鑫(Xu X), 孟繁燕(Meng F Y)等. 农业工程学报(Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering), 2006, 22(Z1): 221—224

[11] 张强(Zhang Q), 陆军(Lu J), 侯霖(Hou L)等. 酿酒科技(Liquor-making Science & Technology), 2004, (4): 57—58

[12] 段钢(Duan G), 孙长平(Sun C P). 食品与发酵工业(Food and Fermentation Industries), 2005, 31(5): 73—77

[13] Kaur P. Bioresource Technology, 1998, 66(3): 267—269

[14] Garrote G, Domínguez H, Parajó J C. Holz als Roh- und Werkstoff, 1999, 57(3): 191—202

[15] Sasaki M, Kabyemela B, Malaluan R, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 1998, 13: 261—268

- [16] 朱道飞(Zhu D F), 王华(Wang H), 包桂蓉(Bao G R). 能源工程(Energy Engineering), 2004, 5: 6—40
- [17] 金辉(Jin H), 赵亚平(Zhao Y P), 王大璞(Wang D P). 现代化工(Modern Chemical Industry), 2001, 21(12): 56—59
- [18] Takuya Y, Hiroshi N, Yukihiko M. Journal of the Japan Institute of Energy, 2005, 84(7): 544—548
- [19] Jin F, Zhou Z, Enomoto H, et al. Chemistry Letters, 2004, 33(2): 126—127
- [20] Negro M J, Manzanares P, Ballesteros I, et al. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2003, 105/108: 87—100
- [21] Goto M, Obuchi R, Hirose T, et al. Bioresource Technology, 2004, 93(3): 279—284
- [22] 曲先锋(Qu X F), 彭辉(Peng H), 毕继诚(Bi J C)等. 燃料化学学报(Journal of Fuel Chemistry and Technology), 2003, 31(3): 230—233.
- [23] Kabyemela B M, Takigawa M, Adschiri T, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37(2): 357—361
- [24] Feng W, van der Kooi H J, de Swaan Arons J. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43: 1459—1467
- [25] Feng W, van der Kooi H J, de Swaan Arons J. Chemical Engineering Journal, 2004, 98: 105—113
- [26] Mochidzuki K, Sakoda A, Suzuki M. Advances in Environmental Research, 2003, 7: 421—428
- [27] Mochidzuki K, Sakoda A, Suzuki M. Thermochimica Acta, 2000, 348: 69—76
- [28] Oghara Y, Smith R L Jr., Inomata H, et al. Cellulose, 2005, 12: 595—606
- [29] Sasaki M, Adschiri T, Arai K. American Institute of Chemical Engineers, 2004, 50(1): 192—202
- [30] Sasaki M, Fang Z, Fukushima Y, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39: 2883—2890
- [31] Jin F M, Kishita A, Moriya T, et al. Journal of Supercritical Fluids, 2001, 19: 251—262
- [32] Stokol Z, Bouche A G, van Estrik A, et al. Carbohydrate Research, 2004, 339(10): 1717—1726
- [33] Ehara K, Saka S. Cellulose, 2002, 9: 301—311
- [34] Ehara K, Saka S. Journal of wood science, 2005, 51: 148—153
- [35] Nakata T, Miyafuji H, Saka S. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2006, 130(1/3): 476—485
- [36] Bonn G, Concini R, Bobleter O. Wood Science and Technology, 1983, 17: 195—202
- [37] Oomori T, Khajavi S H, Kimura Y, et al. Biochemical Engineering Journal, 2004, 18(2): 143—147
- [38] Saka S, Ueno T. Cellulose, 1999, 6: 177—191
- [39] Karagoz S, Bhaskar T, Muto A, et al. Fuel, 2005, 84(7/8): 875—884
- [40] Miyafuji H, Nakata T, Ehara K, et al. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2005, 121: 963—971
- [41] Jin F, Zheng J, Enomoto H, et al. Chemistry Letters, 2002, 31(5): 504—505
- [42] Jin F, Zhou Z, Kishita A, et al. Journal of Materials Science, 2006, 41(5): 1495—1500
- [43] Jin F, Kishita A, Moriya T, et al. Chemistry Letters, 2002, 31(1): 88—89
- [44] Williams P T, Onwudili J. Energy & Fuels, 2006, 20: 1259—1265
- [45] 王洪涛(Wang H T), 陆文静(Lu W J). 农村固体废物处理处置与资源化技术(Rural Solid Waste Disposal and Resources Technology). 北京: 中国环境科学出版社(Beijing: China Environmental Science Press), 2006. 7—8