

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810080614. X

[51] Int. Cl.

C12P 7/10 (2006.01)

C12P 19/00 (2006.01)

C12P 19/02 (2006.01)

C12R 1/865 (2006.01)

C12R 1/72 (2006.01)

[43] 公开日 2009年8月26日

[11] 公开号 CN 101514349A

[22] 申请日 2008.2.21

[21] 申请号 200810080614. X

[71] 申请人 中国林业科学研究院亚热带林业研究所

地址 311400 浙江省富阳市大桥路73号中国
林科院亚热带林业研究所

[72] 发明人 张金萍 周本智 王敬文 杜孟浩

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

[54] 发明名称

一种由竹材纤维制备燃料乙醇的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种由竹材纤维制备燃料乙醇的方法。本发明以竹材加工废弃物(也适用于其它非木材生物质)为原料,将其截断、烘干、粉碎、过80目筛,通过80目筛的为竹细粉,未通过的为竹粗粉。竹粗粉用甲酸、乙酸和水的混合液蒸煮水解半纤维素、脱除木素,获得纤维素,纤维素经有机酸水解制取还原性单糖。竹细粉用有机酸直接水解制取还原性单糖。将上述半纤维素、纤维素和竹细粉水解制得的还原糖,用过量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱毒后回调pH值,经发酵、精馏后制得燃料乙醇。此法生产燃料乙醇,既保证了燃料乙醇的得率,又降低水解能耗,水解所用的有机酸可以回收利用,同时用该方法制备燃料乙醇的过程中,用水量少,既减少了环境污染,又降低了成本。

- 1、一种以竹材为原料有机酸水解制备燃料乙醇的方法，其特征在于，包括如下步骤：
 - a、以毛竹下脚料（也适用于其它非木材生物质）为原材料，将其截断、烘干、粉碎、过 80 目筛。通过 80 目筛的为竹细粉，未过 80 目筛的为竹粗粉。
 - b、蒸煮竹粗粉，水解半纤维素、去除木素，分离出纤维素。
 - c、有机酸水解分离出纤维素。
 - d、有机酸水解竹细粉。
 - e、将水解所得还原糖脱毒后发酵。
- 2、根据权利要求 1(b)所述的方法，其特征在于，将竹粗粉用甲酸/乙酸/水混合液于 100-105℃ 蒸煮 2h。蒸煮后剩余的残渣是纤维素，滤液中加入水可使木素沉淀滤出，半纤维素水解为戊糖溶解于酸溶液中，经蒸发浓缩后可得到水溶性戊聚糖。
- 3、根据权利要求 1(c)所述的方法，其特征在于，用 85%的甲酸加盐酸作催化剂，水解权利要求 2 制备的纤维素。液固比 25:1，在 60℃水解 6h，减压蒸馏分离回收甲酸，得到还原性糖。
- 4、根据权利要求 1(d)所述方法，其特征在于，将竹细粉用 85%的甲酸加盐酸作催化剂，液固比 25:1，在 60℃水解 6h，减压蒸馏分离回收甲酸，得到还原性糖。
- 5、根据权利要求 2、3、4 所述方法得到的还原糖，根据权利要求 1(e)脱毒，其特征在于，用过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调 pH 值至 9-10，再用 H_2SO_4 调回 pH5.5。
- 6、根据权利要求 5，将脱毒处理后的水解糖液 150ml 与增殖培养后的酿酒酵母菌种浓缩液 50mL 混合发酵，在 30℃发酵 48 小时后，将发酵液卸出，将反应器中的菌种保留 50mL 作为接种物，在 72 小时内连续加入水解液 400mL，获得发酵产物，进行精馏，收集其中的乙醇。

一种由竹材纤维制备燃料乙醇的方法

技术领域

本发明涉及一种由竹材纤维制备燃料乙醇的方法，即以竹材为原料，用有机酸水解竹纤维得到还原糖，再将所得的还原糖进行发酵得到燃料乙醇。其中，所用有机酸可以回收利用。

技术背景

随着世界人口的增加和各国工业化程度的提高，能源和环境问题已成为全球关注的焦点。石油、煤炭和天然气等化石能源物质逐渐枯竭，为保护环境和实现人类可持续发展的目标，从可再生资源特别是木质生物质生产高附加值化工产品已成为许多国家的重要发展战略和科学研究的热点领域。生物质能是可再生的清洁能源，利用生物质为原料水解并发酵制取燃料乙醇等化工产品正日益受到广泛关注。

采用含糖和淀粉等的农作物发酵制取乙醇的技术已日趋成熟，并广泛应用。然而，随着世界人口增长，粮食供应紧张，以粮食作物为原料制备燃料乙醇的方法不可能大规模展开，因此采用木质纤维为原料，通过生物质水解制取燃料乙醇具有重要意义。组成木质生物质的三大组分是纤维素、半纤维素和木素等聚合物，其中纤维素和半纤维素都可以被转化为乙醇，理论得率可以同粮食相仿（大于 400L/t）。从总量上看，纤维素、半纤维素和木素才是世界上存在的最广泛的可再生生物质资源。竹子属禾本科植物，纤维素和半纤维素含量较高，木质素含量较低，酚酸类次生物质也较少。我国作为竹子王国，拥有丰富的竹类植物资源。竹林分布广泛，生长快，伐期短，产量高，是我国重要的森林类型。因此，竹子可成为生产燃料乙醇的优质而丰富的理想原料。

自 20 世纪 70 年代以来，全球掀起了一股清洁替代能源的研究热潮，其中来源于生物质能源的燃料乙醇以其可再生性、无污染性、不引起温室效应和提高汽车的防爆性能等特点而被公认为最有工业应用前景的可再生能源之一，得到了广泛的研究。生物质转化为乙醇首先

要将生物质转化为可发酵的原料—还原性糖。目前主要采用无机酸（稀或浓）和酶水解纤维材料产生还原性糖。

1. 酸水解法

酸水解可以分为稀酸水解和浓酸水解，稀酸水解通常先在较低温度下将半纤维素水解为五碳糖，然后再加酸在较高温度下水解残留固体，得到水解产物葡萄糖。稀酸水解糖的转化率只有 50%，且有较多的解聚产物会阻止酵母发酵生成乙醇。浓硫酸水解约有 90%的纤维素和半纤维素转化为可发酵糖，但水解中的酸难以回收，用石灰中和后产生大量的石膏，其价值很低。

2. 酶水解法

酶水解是生物化学反应，将生物质材料经过预处理后放入水解反应器中，加入纤维素酶。通过纤维素酶的催化作用把纤维素水解为可发酵单糖。该水解过程反应条件温和，不生成有毒降解产物。但由于目前生产纤维素酶的成本高、水解时间长，且产率很大程度上依赖预处理的效果，预处理需要较大的设备和较高的操作成本。

发明内容

本发明的目的在于提供一种以竹材为原料制备燃料乙醇的方法，即以有机酸水解竹细粉（或有机酸处理过的竹粗粉）制备还原糖，然后发酵水解液，得到燃料乙醇。

本发明的构想

生物质水解过程就是半纤维素和纤维素降解为戊糖和葡萄糖的过程。但在高温条件下，戊糖和葡萄糖并不稳定，会进一步降解为糠醛和羟甲基糠醛等副产物，对后续微生物发酵带来不利影响。因此，水解过程应在提高糖浓度的同时尽量减少副产物的产生。

与纤维素相比，半纤维素的水解比较容易进行。当温度在 100-105℃时，加入一定浓度的

有机酸蒸煮，可以溶出包围在纤维素周围的木质素，同时半纤维素降解为戊糖，戊糖和木素同时溶解在有机酸溶液中，加水稀释，木素沉淀滤出，将滤液浓缩后得木糖浓缩液。蒸煮后分离出的固体残渣纤维素再用有机酸加催化剂在常温下水解，蒸馏出有机酸即得到还原性糖。考虑到发酵成本以及设备等因素，将戊糖和后续纤维素水解所得还原糖用休哈塔假丝酵母和酿酒酵母发酵成燃料乙醇。回收的木素可以继续制备其它高附加值的化学品或作为燃料燃烧等。

本发明设想在蒸煮竹粗粉时用有机酸甲酸和乙酸，水解竹细粉和由竹粗粉制备的纤维素时用甲酸，并用盐酸做催化剂。

技术方案

1、本发明以毛竹下脚料（也适用于其它非木材生物质）为原材料，将其截断、烘干、粉碎、过 80 目筛。通过 80 目筛的为竹细粉，未过 80 目筛的为竹粗粉。

2、将竹粗粉加入蒸煮器中，用甲酸、乙酸和水（比例为 10/70/20）的混合液（液固比为 10:1）在 100-105℃下蒸煮 2h。半纤维素水解为木糖溶于酸溶液中，木素也溶于酸溶液中，酸溶液加水稀释木素沉淀析出，将蒸煮液浓缩后得戊糖浓缩液，所得固体残渣为纤维素成分。

上述所得固体残渣纤维素用 85%甲酸加 4%盐酸 60℃水解 6h，甲酸减压蒸馏回收后得到还原糖。

3、将竹细粉加入水解反应器中，以液固比 25:1 加入 85%甲酸和 4%盐酸在 60℃下水解 6h，将甲酸和盐酸回收后，得到还原糖。

4、将上述所得还原糖混合，脱毒处理后，用酿酒酵母和休哈塔假丝酵母，在 30℃发酵 48 小时。

附图说明

图 1 竹材纤维制备燃料乙醇流程示意图

具体实施方式

下面通过实例对本发明做进一步说明，但并不影响本发明的保护范围：

实施例 1

将毛竹下脚料截断、烘干、粉碎。过 80 目筛，通过 80 目筛的为竹细粉，未通过者为竹粗粉。称取 400 克竹粗粉加入蒸煮反应器中，以液固比 10:1 加入甲酸/乙酸/水（10/70/20）的混合液，105℃蒸煮 2h，过滤得 50.2%滤渣（主要成分为纤维素）；滤液加水稀释后有沉淀析出，过滤得 16%木质素；滤液经浓缩后测试含 20%戊聚糖。

实施例 2

将实施例 1 所得纤维素加入水解反应器中，以液固比 25:1 加入 85%甲酸和 4%盐酸在 60℃下水解 6h，减压蒸馏回收甲酸后，可以得到 55%的还原糖。

实施例 3

称取实施例 1 中制备的竹细粉 400 克加入水解反应器中，以液固比 25:1 加入 85%甲酸和 4%盐酸在 60℃下水解 6h，将甲酸和盐酸减压蒸馏回收后，得到 72.7%还原糖。

实施例 4

将实施例 1、2、3 所得水解还原糖液，用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调 pH 值至 9-10（过量碱法 overliming），再用 H_2SO_4 调回 pH5.5。将脱毒处理后的水解糖液 150ml 与增殖培养后的酿酒酵母菌种浓缩液 50mL 混合发酵，发酵 48 小时后，将发酵液卸出，将反应器中的菌种保留 50mL 作为接种物，在 72 小时内连续加入水解液 400mL。发酵温度为 30℃，乙醇产率为 0.40g/g。

发酵菌液中所用酵母菌种为酿酒酵母（*Saccharomyces cerevisiae* Meyen et Hansen 2157）和休哈塔假丝酵母（*Candida shehatae*）。

所用菌种的驯化方法如下：

培养基 (g/L): 蛋白胨 3, 酵母膏 2.5, MgSO_4 0.25, KH_2PO_4 2.5, CaCl_2 0.25, 葡萄糖 15.00, pH 5.0-5.5. 培养基 121°C 灭菌 20 分钟。

菌种的富集培养: 将保藏的菌种接种于 100mL 液体培养基中, 30°C, 80rpm 活化 24h。然后换成新鲜培养基, 于同样条件下增殖 48h。

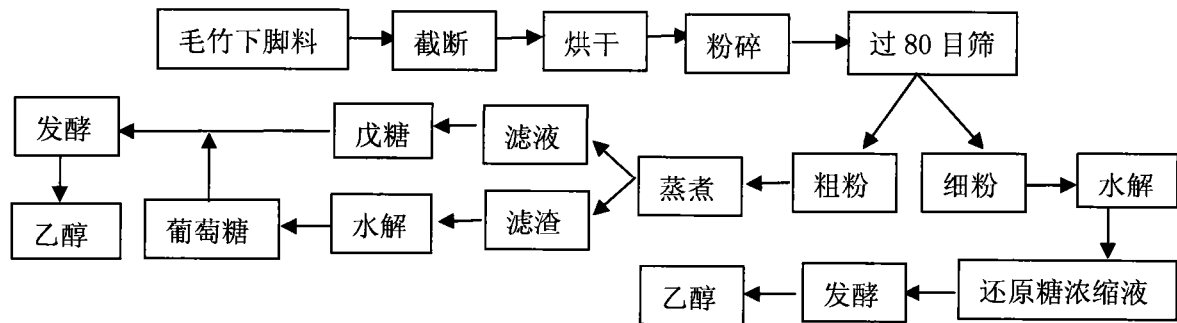


图 1