



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101857885 A

(43) 申请公布日 2010.10.13

(21) 申请号 201010187061.5

(22) 申请日 2010.05.28

(71) 申请人 农业部沼气科学研究所

地址 610041 四川省成都市武侯区人民南路
4段13号

(72) 发明人 何明雄 胡启春 祝其丽 潘科

(74) 专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通
合伙) 51211

代理人 毛光军

(51) Int. Cl.

C12P 7/10(2006.01)

C12R 1/01(2006.01)

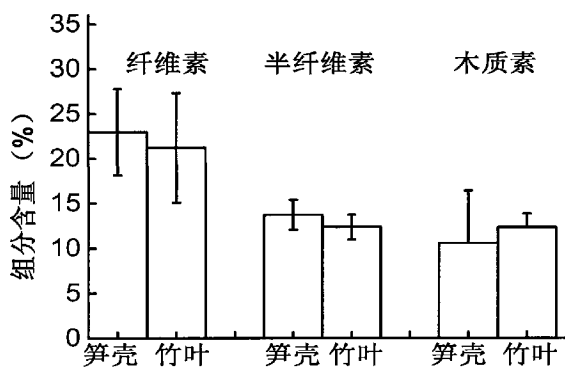
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,包括如下步骤:对竹子生物质废弃物预处理后,再经水解发酵制得燃料乙醇。本发明采用竹子生物质废弃物为原料,可以大量、低成本地生产燃料乙醇,提高乙醇发酵率,降低乙醇的生产成本,并且生产工艺简单,产值高;同时,本发明采用温和的处理条件实现原料分级处理工艺,一方面可实现原料的全利用,同时采用的发酵菌株葡萄糖利用效率和乙醇产率高。



1. 一种竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,其特征在于,包括如下步骤:对竹子生物质废弃物预处理后,再经水解发酵制得燃料乙醇。

2. 根据权利要求1所述的竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,其特征在于:所述预处理包括:a、将竹子生物质废弃物在50℃的 H_3PO_4 溶液中,在90rpm的转速下处理0.5-1小时,竹子生物质废弃物与 H_3PO_4 溶液的固液体积比为1:8;b、加入2.5倍 H_3PO_4 溶液体积的预冷丙酮,搅拌混合均匀,再固液分离;c、将固液分离后的固体残渣用5倍 H_3PO_4 溶液体积的丙酮洗涤,再固液分离,收集沉淀;d、水洗沉淀,得到纤维素组分。

3. 根据权利要求2所述的竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,其特征在于:所述b和c步骤中,固液分离后收集上清,得到木质素、乙酸、丙酮和 H_3PO_4 的混合液。

4. 根据权利要求2或3所述的竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,其特征在于:所述d步骤中,水洗沉淀,并收集上清,得到沉淀的纤维素组分和上清的半纤维。

5. 根据权利要求2或3所述的竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,其特征在于:所述水解为,将预处理后的纤维素组分加入pH4.8、0.1M柠檬酸钠缓冲液中,再加入2.0-4.0%的纤维素酶在50℃,120rpm的条件下处理6-12小时。

6. 根据权利要求2或3所述的竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,其特征在于:所述发酵为,将水解后的水解液用NaOH调整至pH6.5,在30℃下静置发酵24小时制得燃料乙醇。

7. 根据权利要求2或3所述的竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,其特征在于:所述发酵为,将水解后的水解液在30℃下发酵24小时制得燃料乙醇。

8. 根据权利要求1、2或3所述的竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,其特征在于:所述竹子生物质废弃物经自然干燥5-10天后,粉碎过20-80目筛。

9. 根据权利要求1、2或3所述的竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,其特征在于:所述竹子生物质废弃物为竹叶和/或笋壳。

10. 根据权利要求2或3所述的竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,其特征在于:所述 H_3PO_4 溶液中的 H_3PO_4 含量为83-98%。

竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺

技术领域

[0001] 本发明属于工业生物技术领域,涉及的是一种生产燃料乙醇的工艺方法,尤其涉及一种竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺。

背景技术

[0002] 现在已有的利用生物质资源生产燃料乙醇的原料有淀粉类原料、糖类原料、薯类原料、农作物秸秆类原料等。例如,中国专利号“200480011192.0”公开了一种从植物材料生产乙醇的方法,其申请日为2004年03月10日,公开日为2006年05月31日,包括将植物材料粉碎以产生包含淀粉的材料;粉碎的植物材料具有使至少约50%的颗粒大小合适通过具有0.1-0.5mm网孔的筛子的粒径;用酶组合物不经蒸煮而糖化该淀粉;发酵该经孵育的淀粉以产生包含至少15体积%乙醇的组合物;发酵包括降低发酵混合物的温度;以及从发酵物回收乙醇和联产品。再如,中国专利号“02151719.3”公开了一种甜高粱秸秆生产乙醇工艺方法:其申请日为2002年12月27日,公开日为2004年07月14日,包括甜高粱秸秆清理-秸秆破碎榨汁-过滤加酸澄清-发酵-离心分离-提取乙醇-乙醇精制,采用新鲜甜高粱秸秆为原料,经破碎榨汁、或不榨汁发酵等工序生产乙醇。

[0003] 上述诸类原料及生产工艺方法存在如下缺点:一、淀粉类原料生产燃料乙醇,一般采用玉米、小麦、薯类等粮食作物或非粮作物等为原料,易受耕地和产量限制,同时我国已禁止采用粮食作物生产燃料乙醇,限制了淀粉类原料的能源化利用。二、糖类类生产燃料乙醇,主要采用甘蔗、甜菜和甜高粱等,种植成本较高,且区域性较为明显,如甘蔗主要适用于我国南方地区,甜菜和甜高粱主要适用于北方地区。这些能源作物均需要大量的耕地方能满足燃料乙醇规模化生产需求。三、农作物秸秆类原料生产乙醇,已有研究主要集中在玉米秸秆上,但还存在运输收集成本高和转化效率低等问题,目前我国还处于研究阶段。四、目前纤维素前一般采用 H_2SO_4 和气爆等处理工艺,其条件较为激烈,动力消耗较大,其处理成本较高。五、纤维素降解产物较为复杂,尤其是含有较多的五碳糖(如木糖),而目前大多数乙醇发酵菌株不能利用木糖或产生较多的副产物(如木糖醇等),因此,乙醇发酵效率低。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有燃料乙醇的生产原料及工艺存在的上述问题,提供一种竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,本发明采用竹子生物质废弃物为原料,可以大量、低成本地生产燃料乙醇,提高乙醇发酵率,降低乙醇的生产成本,并且生产工艺简单,产值高;同时,本发明采用温和的处理条件实现原料分级处理工艺,一方面可实现原料的全利用,同时采用的发酵菌株葡萄糖利用效率和乙醇产率高。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0006] 一种竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,其特征在于,包括如下步骤:对竹子生物质废弃物预处理后,再经水解发酵制得燃料乙醇。

[0007] 所述预处理包括:a、将竹子生物质废弃物在50℃的 H_3PO_4 溶液中,在90rpm的转速

下处理 0.5-1 小时,竹子生物质废弃物与 H_3PO_4 溶液的固液体积比为 1 : 8 ;b、加入 2.5 倍 H_3PO_4 溶液体积的预冷丙酮,搅拌混合均匀,再固液分离 ;c、将固液分离后的固体残渣用 5 倍 H_3PO_4 溶液体积的丙酮洗涤,再固液分离,收集沉淀 ;d、水洗沉淀,得到纤维素组分。

[0008] 所述 a 步骤中,所使用设备为常规恒温振荡培养摇床。

[0009] 所述 b 和 c 步骤中,固液分离后收集上清,得到木质素、乙酸、丙酮和 H_3PO_4 的混合液。

[0010] 所述 d 步骤中,水洗沉淀,并收集上清,得到沉淀的纤维素组分和上清的半纤维。

[0011] 所述水解为,将预处理后的纤维素组分加入 pH4.8、0.1M 柠檬酸钠缓冲液中,再加入 2.0% -4.0% 的纤维素酶在 $50^{\circ}C$,120rpm 的条件下处理 6-12 小时。

[0012] 所述发酵为,将水解后的水解液用 NaOH 调整至 pH 6.5,在 $30^{\circ}C$ 下静置发酵 24 小时制得燃料乙醇。

[0013] 所述发酵为,将水解后的水解液在 $30^{\circ}C$ 下发酵 24 小时制得燃料乙醇。

[0014] 所述竹子生物质废弃物经自然干燥 5-10 天后,粉碎过 20-80 目筛,贮存于 $-20^{\circ}C$ 备用。

[0015] 所述竹子生物质废弃物为竹叶和 / 或笋壳。

[0016] 所述 H_3PO_4 溶液中的 H_3PO_4 含量为 83-98%。

[0017] 所述发酵采用在水解后的水解液中接种活化的乙醇发酵菌株运动发酵单胞菌 ATCC29191。

[0018] 采用本发明的优点在于 :

[0019] 一、本发明采用竹子生物质废弃物为原料,可以大量、低成本地生产燃料乙醇,降低乙醇的生产成本,生产工艺简单,并且可实现原料的分级利用,产值高。同时采用种植容易,不和粮食作物争地,生长速度快,生物量高的竹子加工产业的大量废弃物为原料生产燃料乙醇,使乙醇生产成本降低,从而为大量而廉价地生产乙醇提供新的原料来源。

[0020] 二、本发明中预处理所采用的 H_3PO_4 和丙酮等溶液可实现循环利用,并且对设备的腐蚀性较 H_2SO_4 处理等方法小。同时,所采用温度为 $50^{\circ}C$,处理时间为 0.5-1 小时,条件更为温和,动力消耗更少。

[0021] 三、本发明中预处理时还可以得到附产物木质素和乙酸等,可以作为新的工业原料来源而加以利用。

[0022] 四、本发明发酵过程所采用菌株为兼性厌氧菌株,不需要额外供氧,发酵过程动力消耗更小,发酵时间更短。

[0023] 五、本发明固液分离后收集上清,可以得到木质素、乙酸、丙酮和 H_3PO_4 的混合液,其中丙酮和 H_3PO_4 可通过回收重复利用,而产生的乙酸和木质素等可作为工业原料而加以利用,从而降低生产成本。

[0024] 六、本发明水洗沉淀,并收集上清,可以得到沉淀的纤维素组分和上清的半纤维,其中纤维素组分用于乙醇发酵,而半纤维素组分可作为生产木糖醇或其他产品的原料,从而降低生产成本。

[0025] 七、本发明预处理中,将竹子生物质废弃物在 $50^{\circ}C$ 的 H_3PO_4 溶液中,在 90rpm 的转速下处理 0.5-1 小时,具有处理条件温和,对设备要求简单,成本低等优点,竹子生物质废弃物与 H_3PO_4 溶液的固液体积比为 1 : 8,达到对竹子生物质废弃物最佳的处理效果。

[0026] 八、本发明预处理中,加入 2.5 倍 H_3PO_4 溶液体积的预冷丙酮,搅拌混合均匀,再固液分离,将固液分离后的固体残渣用 5 倍 H_3PO_4 溶液体积的丙酮洗涤,具有操作简单,成本低廉等优点。

[0027] 九、本发明水解中,将预处理后的纤维素组分加入 pH4.8、0.1M 柠檬酸钠缓冲液中,具有成本低廉的优点,再加入 2.0-4.0% 的纤维素酶在 $50^{\circ}C$,120rpm 的条件下处理 6-12 小时,具有酶解条件温和,对设备要求低等优点。

[0028] 十、本发明发酵中,将水解后的水解液用 NaOH 调整至 pH 6.5,在 $30^{\circ}C$ 下静置发酵 24 小时制得燃料乙醇,处理后的竹子生物质废弃物在 $30^{\circ}C$ 下静置发酵 24 小时,发酵周期短,且不需要额外动力消耗,可大大提高燃料乙醇的产率。

[0029] 十一、本发明中,竹子生物质废弃物经自然干燥 5-10 天后,粉碎过 20-80 目筛。

附图说明

[0030] 图 1 竹叶和笋壳组分比较分析图

[0031] 图 2 为酶解时间和样品量对纤维素酶水解的影响图

[0032] 图 3 pH4.8 时水解物乙醇发酵分析图

[0033] (■) 为笋壳;(●) 为竹叶

[0034] 图 4 pH6.5 时水解物乙醇发酵分析图

[0035] (■) 为笋壳;(●) 为竹叶

具体实施方式

[0036] 实施例 1

[0037] 一种竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺,包括如下步骤:对竹子生物质废弃物预处理后,再经水解发酵制得燃料乙醇。

[0038] 预处理包括:a、将竹子生物质废弃物在 $50^{\circ}C$ 的 H_3PO_4 溶液中,采用常规恒温振荡培养摇床在 90rpm 的转速下处理 0.5 小时,竹子生物质废弃物与 H_3PO_4 溶液的固液体积比为 1 : 8 ;b、加入 2.5 倍 H_3PO_4 溶液体积的预冷丙酮,搅拌混合均匀,再固液分离;c、将固液分离后的固体残渣用 5 倍 H_3PO_4 溶液体积的丙酮洗涤,再固液分离,收集沉淀;d、水洗沉淀,得到纤维素组分。

[0039] 在 b 和 c 步骤中,固液分离后收集上清,得到木质素、乙酸、丙酮和 H_3PO_4 的混合液,其中丙酮和 H_3PO_4 可通过回收重复利用,而产生的乙酸和木质素等可作为工业原料而加以利用。

[0040] 在 d 步骤中,水洗沉淀,并收集上清,得到沉淀的纤维素组分和上清的半纤维,其中纤维素组分用于乙醇发酵,而半纤维素组分可作为生产木糖醇或其他产品的原料。

[0041] 水解为,将预处理后的纤维素组分加入 pH4.8、0.1M 柠檬酸钠缓冲液中,相对于纤维素组分的量,再加入 2.0-4.0% 的纤维素酶在 $50^{\circ}C$,120rpm 的条件下处理 6 小时。

[0042] 发酵为,将水解后的水解液用 NaOH 调整至 pH 6.5,在 $30^{\circ}C$ 下静置发酵 24 小时制得燃料乙醇。

[0043] 竹子生物质废弃物经自然干燥 5 天后,粉碎过 20 目筛,贮存于 $-20^{\circ}C$ 备用。

[0044] 本发明中,竹子生物质废弃物为竹叶。 H_3PO_4 溶液中的 H_3PO_4 含量为 83%。

[0045] 发酵采用在水解后的水解液中接种活化的乙醇发酵菌株运动发酵单胞菌 ATCC29191, 购自国内菌种保藏机构——广东省微生物菌种保藏中心。

[0046] 本发明中, 还可以利用竹子植株全株采用本专利中的工艺生产燃料乙醇, 燃料乙醇的产率高于现有技术。

[0047] 实施例 2

[0048] 一种竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺, 包括如下步骤: 对竹子生物质废弃物预处理后, 再经水解发酵制得燃料乙醇。

[0049] 预处理包括: a、将竹子生物质废弃物在 50℃ 的 H_3PO_4 溶液中, 采用常规恒温振荡培养摇床在 90rpm 的转速下处理 1 小时, 竹子生物质废弃物与 H_3PO_4 溶液的固液体积比为 1 : 8 ; b、加入 2.5 倍 H_3PO_4 溶液体积的预冷丙酮, 搅拌混合均匀, 再固液分离 ; c、将固液分离后的固体残渣用 5 倍 H_3PO_4 溶液体积的丙酮洗涤, 再固液分离, 收集沉淀 ; d、水洗沉淀, 得到纤维素组分。

[0050] 水解为, 将预处理后的纤维素组分加入 pH4.8、0.1M 柠檬酸钠缓冲液中, 再加入 2.0-4.0% 的纤维素酶在 50℃, 120rpm 的条件下处理 12 小时。纤维素酶的加入量是相对于纤维素组分的质量而加入的 2.0-4.0%。

[0051] 发酵为, 将水解后的水解液在 30℃ 下发酵 24 小时制得燃料乙醇。

[0052] 竹子生物质废弃物经自然干燥 10 天后, 粉碎过 80 目筛, 贮存于 -20℃ 备用。

[0053] 本发明中的竹子生物质废弃物为笋壳。 H_3PO_4 溶液中的 H_3PO_4 含量为 98%。

[0054] 发酵采用在水解后的水解液中接种活化的乙醇发酵菌株运动发酵单胞菌 ATCC29191。

[0055] 实施例 3

[0056] 一种竹子生物质废弃物生产燃料乙醇的工艺, 包括如下步骤: 对竹子生物质废弃物预处理后, 再经水解发酵制得燃料乙醇。

[0057] 预处理包括: a、将竹子生物质废弃物在 50℃ 的 H_3PO_4 溶液中, 在 90rpm 的转速下处理 0.8 小时, 竹子生物质废弃物与 H_3PO_4 溶液的固液体积比为 1 : 8 ; b、加入 2.5 倍 H_3PO_4 溶液体积的预冷丙酮, 搅拌混合均匀, 再固液分离 ; c、将固液分离后的固体残渣用 5 倍 H_3PO_4 溶液体积的丙酮洗涤, 再固液分离, 收集沉淀 ; d、水洗沉淀, 得到纤维素组分。

[0058] 在 b 和 c 步骤中, 固液分离后收集上清, 得到木质素、乙酸、丙酮和 H_3PO_4 的混合液。

[0059] 在 d 步骤中, 水洗沉淀, 并收集上清, 得到沉淀的纤维素组分和上清的半纤维。

[0060] 水解为, 将预处理后的纤维素组分加入 pH4.8、0.1M 柠檬酸钠缓冲液中, 再加入纤维素酶在 50℃, 120rpm 的条件下处理 8 小时。

[0061] 发酵为, 将水解后的水解液用 NaOH 调整至 pH 6.5, 在 30℃ 下静置发酵 24 小时制得燃料乙醇。

[0062] 竹子生物质废弃物经自然干燥 7 天后, 粉碎过 50 目筛, 贮存于 -20℃ 备用。

[0063] 本发明中, 竹子生物质废弃物为竹叶和笋壳。 H_3PO_4 溶液中的 H_3PO_4 含量为 90%。

[0064] 发酵采用在水解后的水解液中接种活化的乙醇发酵菌株运动发酵单胞菌 ATCC29191。

[0065] 实施例 4

[0066] 竹子生物质废弃物组分分析

[0067] 本工艺方法所使用的原料包括竹叶和笋壳。样品经自然干燥后,粉碎过 20-80 目筛,贮存于 -20℃ 备用。组分分析样品按 NREL-LAP001 制备,按标准方法分别测定不同原料的纤维素、半纤维素、木质素组分和水分含量,其组分测定结果如表 1 和图 1 所示。

[0068] 表 1 竹叶和笋壳组分分析

[0069]

样 品	组分含量 (%)				
	纤维素	半纤维素	木质素	水分	TS
笋 壳	22.96	13.73	10.55	8.80	91.20
竹 叶	21.21	12.37	12.29	8.91	91.09

[0070] 竹子生物质废弃物 H_3PO_4 预处理工艺:

[0071] 先将竹子生物质废弃物在 H_3PO_4 溶液中处理,竹子生物质废弃物与 H_3PO_4 溶液的固液体积比为 1 : 8, H_3PO_4 质量分数为 83%,采用常规恒温振荡培养摇床在 50℃, 90rpm 条件下处理 1 小时;

[0072] 再加入 2.5 倍 H_3PO_4 溶液体积的预冷丙酮,搅拌混合均匀,固液分离,收集上清,上清是木质素、乙酸、丙酮和 H_3PO_4 的混合液;

[0073] 将固液分离后的固体残渣用 5 倍 H_3PO_4 溶液体积的丙酮洗涤,再固液分离,上清黑液为木质素、乙酸、丙酮和 H_3PO_4 混合组分,收集沉淀;

[0074] 水洗固液分离后的沉淀,收集上清,上清主要为半纤维素组分,沉淀部分为纤维素组分,用于纤维素酶水解。

[0075] 竹子生物质废弃物纤维素酶水解工艺:

[0076] 预处理后的纤维素组分加入 pH4. 8、0. 1M 柠檬酸钠缓冲液中,再加入纤维素酶,采用常规恒温振荡培养摇在 50℃, 120rpm 的条件下处理 6-12 小时

[0077] 表 2 酶解时间对纤维素酶水解的影响分析

[0078]

样品	处理时间	水解效率 (%)	葡萄糖浓度 (g/L)
笋壳	6 小时	48.9	10.19
	12 小时	77.6	16.14
竹叶	6 小时	49.3	9.66
	12 小时	70.6	13.71

[0079] 从表 2 可以看出,20g 不同生物质原料经处理后,再经过 12 小时酶水解,70. 6% 的竹叶纤维素被水解,糖浓度为 13. 71g/L ;77. 6% 的笋壳纤维素被水解,糖浓度为 16. 14g/L ;而玉米秸秆纤维水解效率为 48. 4%,糖浓度为 13. 16g/L。这说明酶解时间对水解液糖浓度影响较大。而在使用 4. 0g 不同生物质原料经处理后,再经过 12 小时酶水解,其糖浓度最高为 5. 48g/L,表明水解效率与样品量影响较小。

[0080] 高效乙醇发酵菌种发酵:

[0081] 酶解结束后,水解液用 NaOH 调整至 pH 6. 5 或者不调整,接种活化的乙醇发酵菌株 ATCC29191, 30℃ 静置培养 96 小时。

[0082] 结果表明：不同来源的原料在经 29191 发酵 24 小时左右后，乙醇浓度达最高值（图 3 图 4 所示），并且在未调整水解液 pH 条件下，乙醇浓度较低。调整 pH 至 6.5 后，乙醇浓度提高，其中笋壳为 4.72g/L，竹叶为 2.70g/L。

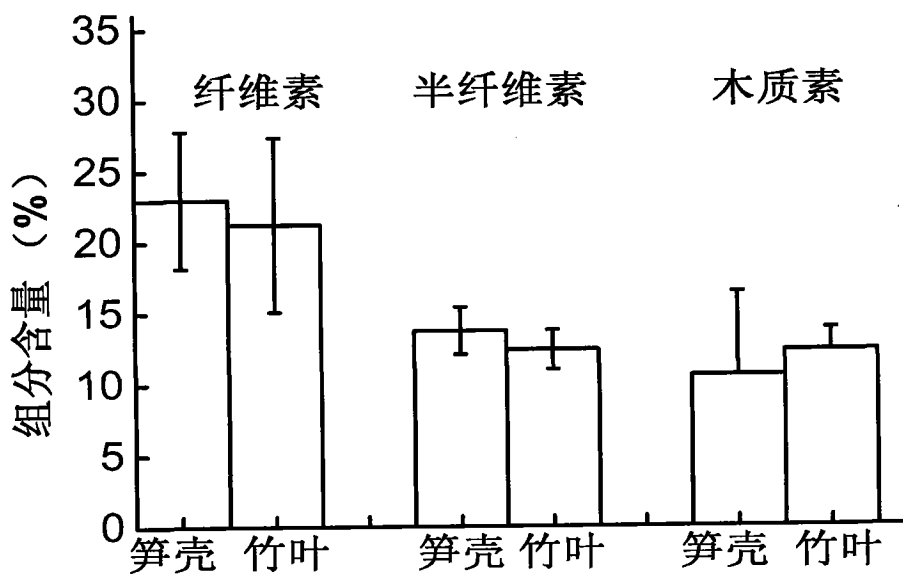


图 1

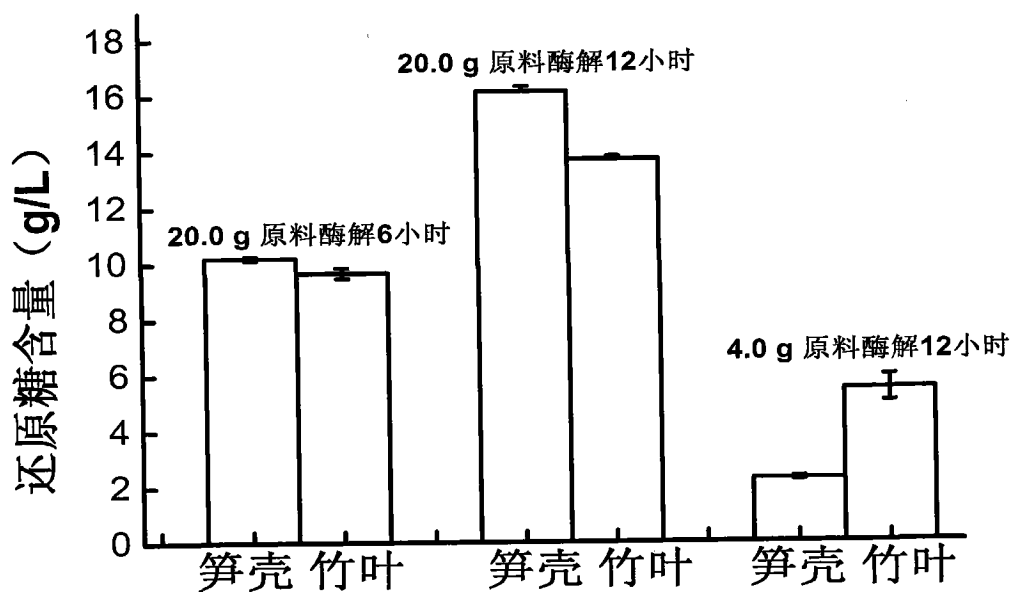


图 2

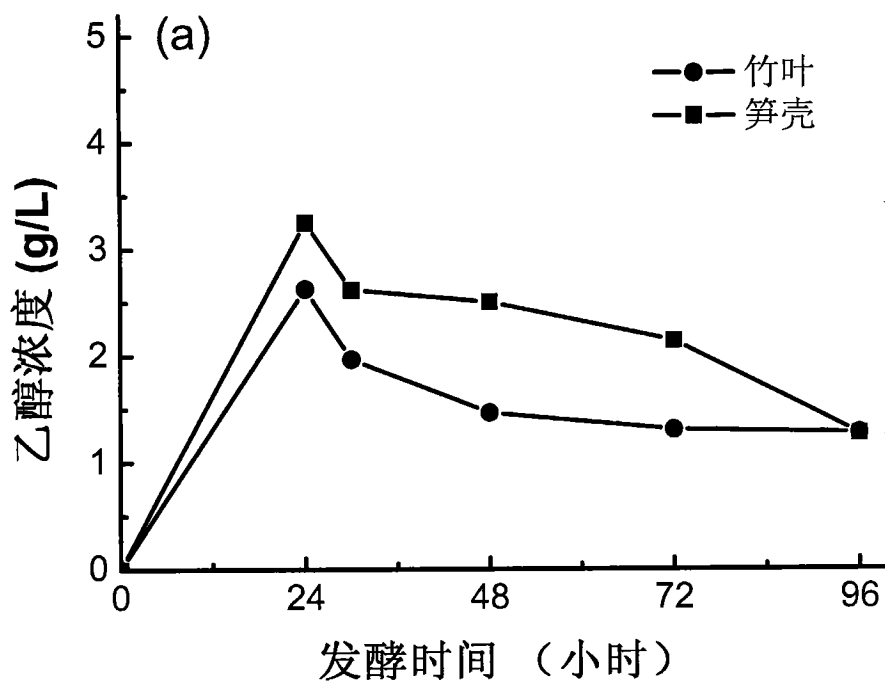


图 3

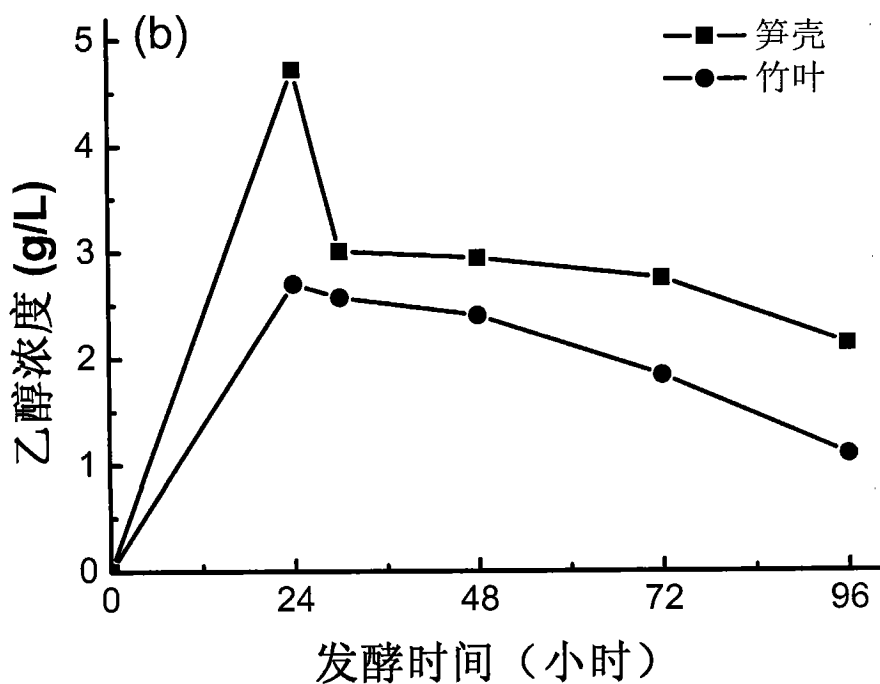


图 4