

## 第十一章 燃料酒精生产及其副产品

### 葡萄糖转化为燃料酒精

玉米在美国是制取燃料酒精所需淀粉(葡萄糖)的主要来源。人们使用的所有原料中除甘蔗外,玉米是燃料酒精出率最高的(见表1)。当然,目前正就诸如软木(Arwa et al., 2005)、非淀粉类多糖(Arthur, 2006)等纤维素原料以及甜菜(Savvides et al., 2000)所含碳水化合物作为葡萄糖来源转化成燃料酒精的方法进行开发研究。

表1 多种原料的淀粉含量和燃料酒精出率

原料	水份 (%)	淀粉 (%)	燃料酒精出率 (L/MT)
淀粉	-	100.0	720
甘蔗	-	-	654
大麦	9.7	67.1	399
玉米	13.8	71.8	408
燕麦	10.9	44.7	262
小麦	10.9	63.8	375

引自: 萨斯喀彻温省农业与食品 (1993)

### 燃料酒精干法加工厂

#### 缩小谷物粒径

如图1所示,燃料酒精干法加工厂中,酒精制备的第一步是通过锤式粉碎机研磨缩小玉米粒径。锤式粉碎机用高速旋转的锤片将玉米粒破碎。玉米渣的粉碎细度主要由转子流量、锤片尖速度、锤片数量以及筛网孔径大小所决定(Dupin 等., 1997)。锤磨使用的筛网孔径范围一般为1/8至3/16英寸(0.3175—0.4763cm)。玉米渣的粒径能影响酒精出率(Kelsall and Lyons, 1999)。因此,燃料酒精生产者倾向于将玉米粒研磨得很细,以使酒精得率最大化。如表2所示,研磨至能通过3/16(0.4763cm)英寸孔径筛网的玉米比研磨至通过5/16英寸(0.794 cm)孔径筛网的玉米,多产出0.20加仑(0.85 L)燃料酒精。

#### 蒸煮和糖化

水和被循环使用的釜馏物作为调节剂加入研磨后的玉米中,以便能够开始浸出可溶性蛋白质、糖份以及未与淀粉结合的脂类物(Chen 等. 1999)。

然后对该浆状混合物进行蒸煮,借助淀粉水解酶使淀粉水解成为葡萄糖,以便进而在酵母菌(啤酒酵母菌)的作用下将葡萄糖转化为燃料酒精。在蒸煮过程中,预混合槽的温度通常为40-60°C,蒸煮温度90-165°C,液化阶段温度为60°C(Kelsall和Lyons, 1998)。在50-70°C淀粉开始发生糊化。这一淀粉转化为葡萄糖的关键步骤包括了淀粉的完全彻底糊化(Lin and Tanaka, 2003)。在糊化过程中几乎淀粉颗粒中所有的直链淀粉全部被浸出出来(Han and

Hamaker, 2001), 由于小颗粒的溶胀作用以及可溶性直链淀粉组成的胶胨 (或凝胶), 使得溶液黏度增加(Hermansson and Kidman, 1995)。

图1 燃料酒精干法生产流程及其副产品 (Erickson等, 2005)

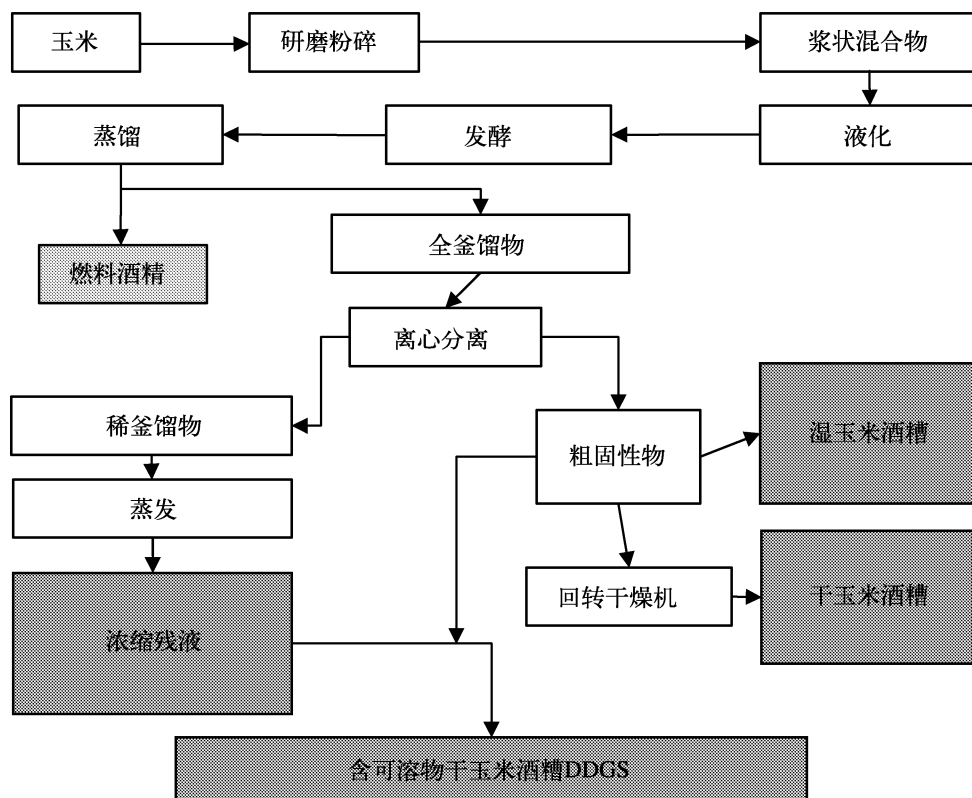


表2 研磨成不同粒径玉米的燃料酒精出率

粒径	燃料酒精出率 (加仑/蒲式耳)
精细研磨玉米, 3/16 英寸 (0.4763cm)	2.65 (合443.4升/吨)
粗研磨玉米, 5/16 英寸 (0.794 cm)	2.45 (合409.9升/吨)

完全水解淀粉聚合物的过程需要多种酶的配合。作为一类耐热的酶, 淀粉酶在淀粉工业中的应用最为广泛(Sarikaya 等., 2000)。其中包括  $\alpha$ -淀粉酶或葡萄糖淀粉酶(Poonam和Dalel, 1995)。酶必须耐热, 以便使在糊化后能够立即对淀粉进行水解。酶的费用占燃料酒精生产成本的 10-20%。(Gregg 等, 1998)。

一些燃料酒精工厂中使用分批蒸煮系统, 而另一些采用连续的蒸煮系统。(Kelsall 和 Lyons, 1999)在分批蒸煮系统中, 已知质量的玉米粗粉与已知量的水以及被循环使用的釜馏物进行混合。在连续蒸煮过程中, 玉米粉、水以及循环使用的釜馏物被连续不断地加入预混合槽中。预混槽中的温度被保持在刚好低于糊化所需温度。然后这些浆状物被连续泵入蒸汽加压锅。加压锅中的温度被设定为 120℃, 流经加压锅后, 浆状物进入一垂直圆柱的顶部。浆状物顺着圆柱向下流动, 约 20 分钟后进入闪蒸室, 在 80-90℃ 温度进行液化。以 0.05-0.08%

的比例加入耐高温的淀粉酶以使液化完成。浆状物在液化/闪蒸室的停留时间为30分钟，在此期间，系统pH保持在6.0-6.5之间。与连续蒸煮相比，分批蒸煮系统消耗的酶少，能源的使用效率高。分批蒸煮系统的主要缺陷在于生产能力较低和单位时间内原料利用率低。

### 发酵

发酵是酵母菌将糖转化为燃料酒精的过程。最为常用的酵母菌是啤酒酵母菌(Pretorius, 2000)。因为其在发酵液中可以产生的酒精浓度高达18%。啤酒酵母菌通常被视为是安全(GRAS FDA 一般安全)的人类食用食品添加剂(Lin 和 Tanaka, 2006)。在典型的发酵过程中，近95%的糖份被转化为酒精和二氧化碳，1%成为酵母菌的细胞物质，4%被转化为丙三醇之类的其它物质(Boulton 等, 1996)。酵母菌的费用占燃料酒精生产成本的10%左右。(Wingren 等, 2003)

为了达到发酵所需的酵母菌数量需要进行预发酵，预发酵过程包括搅动10-12小时以使酵母菌数达到3-5亿细胞/ml。发酵在33°C(Thomas 等., 1996)及pH约为4.0(Neish and Blackwood, 1951)的条件下进行48-72小时(Ingledew, 1998)。与燃料酒精同时产生的二氧化碳可被收集或排入大气。

能否使酵母菌在受控条件下正常生长，是燃料酒精生产效能的决定性因素。酵母菌的活性高度依赖于发酵系统的温度。Torija 等(2003)报道说，酵母菌繁殖和进行发酵的最佳温度分别为28和32°C。啤酒酵母菌的发酵能力在高温(35°C以上)下会下降(Banat et al., 1998)。因此，发酵系统需要装备冷却装置。

在燃料酒精厂中，发酵罐管理工作面临的挑战之一是防止其它微生物的污染。微生物污染会造成酒精得率的减少和燃料酒精厂生产率的下降(Barbour and Priest, 1988)。与微生物污染有关的最常见的生物体是乳(酸)杆菌和野生酵母菌。这些微生物与啤酒酵母菌争夺养料(微量元素，维生素，葡萄糖和游离氨基氮)，并产生抑制性的最终产物如乙酸和/或乳酸。野生的Dekkera/Brettanomyces(酒香)酵母菌已经成为燃料酒精生产的一个令人担忧的问题(Abbott and Ingledew, 2005)。目前可以通过在燃料酒精厂中使用抗生素(Narendranath and Power, 2005)来减少乳酸菌的污染。

### 燃料酒精蒸馏

经过发酵后，使用蒸馏塔收集燃料酒精。从发酵槽中收集到的酒精掺杂水份，使用分子筛系统对其进行脱水，除去水制得纯燃料酒精。

### 干法加工副产品

燃料酒精蒸馏后剩下的水和固体物质被称为全釜馏物，主要由水分、纤维、蛋白质和脂肪组成。该混合物经离心后将粗固性物与液体分离开来。这些粗固性物也被称为湿酒糟，其中含大约35%的干物质。湿酒糟可不经烘干直接卖给当地的肉牛饲养者，或经烘干后可生成干玉米酒糟(DDG)。

现在被称作为稀釜馏物的那部分液体流经蒸发器再除掉一部分水分，可生成含大约30%干物质的、被称作为浓缩残液的副产品。浓缩残液可在当地卖给肉牛饲养者。

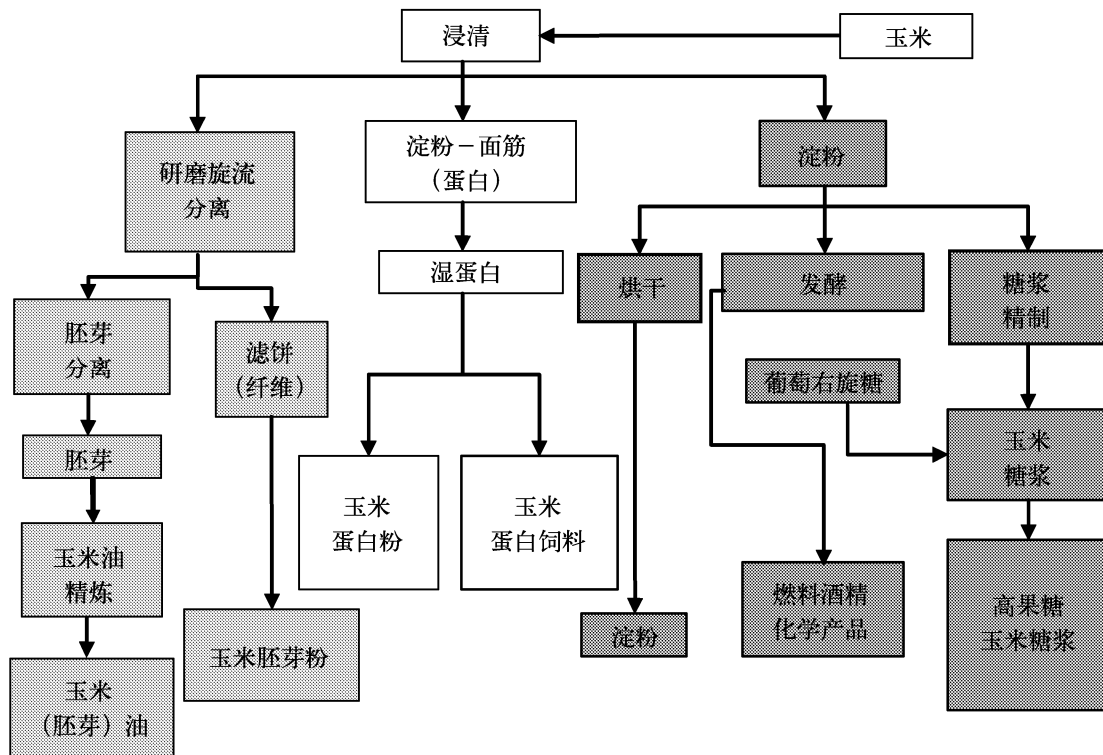
或者，也可将湿酒糟与浓缩残液混合并烘干，生成干物质占88%的含可溶物的干玉米酒精糟(DDGS)

## 玉米湿法加工

与干法燃料酒精加工厂中对粉碎后的玉米颗粒全部成分进行发酵的作法不同，玉米湿法加工将玉米颗粒中各种各样的组成成分分离，这样可以从中制得多种食品和包括燃料酒精在内的工业品。玉米湿法加工产业在19世纪早期发展起来，最初目的是提供食品和洗衣房产品生产所需的淀粉(Kerr, 1950)。二十世纪二十年代，开始应用玉米湿法加工制造结晶状葡萄糖(右旋)糖(Newkirk, 1923)，在第二次世界大战后，此法被用于制造酒精。

从二十世纪九十年代初起，除其他产品外，湿法加工开始被用于生产高果糖玉米糖浆。目前，在美国有近28家燃料酒精玉米湿法加工厂，他们中的大多数是在过去几十年中被建成的(Johnson and May, 2003)。湿法加工流程的概括性描述见图2。

图2 湿法加工流程及副产品 (Erickson等, 2005)



### 谷粒清理

对玉米颗粒进行最初清理以除去破碎粒、皮壳秸秆、玉米芯碎屑和异物杂质。由于破损的玉米粒会在浸渍水中释放出淀粉使后者明胶化，导致在蒸发浸渍水制备玉米浸渍液的过程中不必要地增加液体黏度，所以此道工序十分重要。(May, 1998)

### 浸渍

浸渍流程包括玉米粒在受控的温度(48-50℃)，时间(35-50小时)，二氧化硫浓度(0.1-0.2%)以及乳酸浓度下的浸润(Watson, 1984)。这里水是保障研磨能在最佳条件下进行的调节剂(Bass, 1988)。浸渍使玉米粒软化以便于研磨，抑制微生物生长同时能够提高纯淀粉的回收率。

(Bartling, 1940)。

### 研磨

经过浸润后，玉米胚芽软化成类橡胶状。使用带反向旋转转盘与相互啮合的筛网间钉齿的水力漩流器（Hydrocyclones with counter rotating discs and intermeshing fingers）分离胚芽。由于胚芽比玉米粒的其它部分重量轻，因此可以很容易地借助离心力分离出来。一旦被分离后，马上用水洗法以除去淀粉和蛋白质浸出物，净化胚芽。然后，胚芽可进行浸出以制取玉米油。

利用泵将浆状物(含淀粉, 蛋白, 纤维, 碎玉米粒)以较大力量打到120° 楔形网筛(wedge-wire screen) 上除去纤维。纤维颗粒和碎玉米粒形体较大，被滤出，只留下淀粉和蛋白质。

与淀粉相比，蛋白质重量较轻，因此可以通过高速旋转离心分离出蛋白(May, 1987)。蛋白在旋转离心机中被浓缩，通过真空过滤的方法脱水制得42%的固形物，再对其加以干燥制得(固体物质含量) 88%的固形物，作为玉米蛋白粉出售(Jackson 和 Shandera, 1995)。

### 淀粉加工

- 在离心分离机中采用清水逆流冲洗法，除去淀粉中含有的、以蛋白质形式存在的杂质。纯化后的淀粉蛋白质含量低于0.4%，游离蛋白含量低于0.01% (May, 1987)。被分离出去的蛋白质主要成分为淀粉与蛋白质的复合物，该复合物被返回到最初的分离工序中。纯化后的淀粉经干燥后再发酵制取燃料酒精，或精制后制玉米糖浆。湿磨法以淀粉制取燃料酒精的流程与前面所述的干法制取燃料酒精的流程类似。

### 副产品

- 玉米浸渍液是高能饲料成分。按50%干基计算，其中含粗蛋白约为25%。该产品有时可以作为肉牛和奶牛的液体蛋白来源加到玉米蛋白饲料中，或单独出售。浸渍液也可以作为颗粒饲料的黏合剂，是维生素B和矿物质的来源。

- 玉米胚芽粉含20%粗蛋白、2%脂肪和9.5%纤维，氨基酸平衡，这使它成为配制猪和禽类日粮的一种非常有价值的饲料原料。

- 玉米蛋白饲料由玉米粒中的麸皮和纤维成分所构成的、一种中等蛋白质含量的饲料原料。它可能含有或不含浓缩的玉米提取物。该副产物可以以湿或干的形式出售。麸皮和浓缩的提取物(有时被称作胚芽粉)合在一起在滚筒干燥机中烘干。干燥后的玉米蛋白饲料被制成颗粒料以便于搬运和输送。它一般含有约21%的蛋白质, 2.5%脂肪和8%纤维素。湿玉米蛋白饲料(干物质含量45%)会在6-10天内腐坏，因而必须在此期限内完成饲喂或在缺氧条件下储存。玉米蛋白饲料主要用于配制奶牛和肉牛的日常粮。

- 玉米蛋白粉蛋白含量高，一般含有60%蛋白质，2.5%的脂肪和1%的纤维素。是一种颇具价值的蛋氨酸来源。同时较高的叶黄素含量水平，作为黄色素来源，使其成为家禽日粮中颇具吸引力的成分。

### 参考文献

Abbott, D.A., and W.M. Ingledew. 2005. The importance of aeration strategy in fuel alcohol fermentations contaminated with Dekkera/Brettanomyces yeasts. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 69:16-21.

Arthur, J.R., C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick, Jr., J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, and T. Tschaplinski. 2006. The path forward for biofuels and biomaterials. *Science*. 311:484-489.

Arwa, K., A. Berlin, N. Gilkes, D. Kilburn, R. Bura, J. Robinson, A. Markov, A. Skomarovsky, A. Gusakov, O. Okunev, A. Sinitsyn, D. Gregg, D. Xie, and J. Saddler. 2005. Enzymatic hydrolysis of steam-exploded and ethanol organosolv-pretreated Douglas-Firby novel and commercial fungal cellulases. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 26th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. Volume 121, Issue 1-3, pps. 219-230.

Banat, I.M., P. Nigam, D. Singh, R. Merchant, and A.P. McHale. 1998. Ethanol production at elevated temperatures and alcohol concentrations: A review; Part-I Yeast In General. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 14:809-821.

Barbour, E.A., and F.G. Priest. 1988. Some effects of *Lactobacillus* contamination in scotch whisky fermentations. *J. Inst. Brew.* 94:89-92.

Bartling, F.W. 1940. Wet process corn milling. No. 5. The steep house. *Am. Miller*. 68:40-41.

Bass, E.J. 1988. Wheat floor milling. Pages 1-68 In: *Wheat Chemistry and Technology*, Vol. 2. Y. Pomeranz. Ed. Am. Assoc. Cereal Chem. St. Paul, MN, USA.

Boulton, B., V.L. Singleton, L.F. Bisson, and R.E. Kunkee. 1996. Yeast and biochemistry of ethanol fermentation. In *Principles and Practices of Winemaking*, Boulton B, Singleton VL, Bisson LF, Kunkee RE (eds). Chapman and Hall. New York, NY, USA. pp. 139-172.

Chen, J.J., S. Lu, and C.Y. Lii. 1999. Effect of milling on physicochemical characteristics of waxy rice in Taiwan. *Cereal Chemistry* 76:796-799.

Dupin, I. V. S., B. M. McKinnon, C. Ryan, M. Boulay, A. J. Markides, P. J. Graham, P.

Fang, Q., I. Boloni, E. Haque, and C. K. Spillman. 1997. Comparison of energy efficiency between roller mill and a hammer mill. *Appl. Engineering in Agric.*13:631-635.

Erickson G.E., T.J. Klopfenstein, D.C. Adams, R.J. Rasby. 2005. General overview of feeding corn milling co-products to beef cattle. In: *Corn Processing Co-Products Manual*. University of Nebraska. Lincoln, NE, USA.

Gregg, D.J., A. Boussaid, and J.N. Saddler. 1998. Techno-economic evaluations of a generic wood-to-ethanol process: effect of increased cellulose yields and enzyme recycle. *Bioresour. Technol.*63:7-12.

Han, X.Z., and B.R. Hamaker. 2001. Amylopectin fine structure and rice starch paste breakdown. *J. Cereal Sci.* 34:279-284.

Hermansson, A.M., and S. Kidman. 1995. Starch - A phase-separated biopolymer system. In: S.E. Harding, S.E. Hill and J.R. Mitchell, Editors, *Biopolymer Mixtures*, Nottingham University Press, UK. pp. 225-245.

Ingledeew, W.M. 1998. Alcohol production by *Saccharomyces cerevisiae*: A yeast primer. Chapter 5 In: *The alcohol textbook*. 3rd ed. K.A. Jacques, T.P. Lyons and D.R. Kelsall Ed. Nottingham

University Press. Nottingham, UK.

Jackson, D.S., and D.L. Shandera, Jr. 1995. Corn wet milling: Separation chemistry and technology. *Adv. Food Nutr. Res.* 38:271-300.

Johnson, L.A. and J.B. May. 2003. Wet milling: The basis for corn refineries. In: *Corn: Chemistry and Technology*. Ed. S.A Watson. pp. 449-495. Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, MN, USA.

Kelsall, D.R., and T.P. Lyons. 1999. Grain dry milling and cooking for alcohol production: designing for 23% ethanol and maximum yield. Chapter 2. In: *The alcohol textbook*. 3rd ed. K.A. Jacques, T.P. Lyons and D.R. Kelsall Ed. Nottingham University Press. Nottingham, UK.

Kerr, R.W. 1950. *Chemistry and industry of starch*. Academic Press, New York, NY, USA. p. 29.

Lin, Y., and S. Tanaka. 2006. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 69: 627-642.

Narendranath, N.V., and R. Power. 2005. Relationship between pH and medium dissolved solids in terms of growth and metabolism of *Lactobacilli* and *Saccharomyces cerevisiae* during ethanol production. *Applied and Environmental Microbiology*. 71: 2239-2243.

Neish, A.C., and A.C. Blackwood. 1951. Dissimilation of glucose by yeast at poised hydrogen ion concentrations. *Canadian Journal of Technology*. 29:123-129.

Newkirk, W.B. 1923. Method of making grape sugar. U.S. Patent 1:471,347.

Poonam, N. and S. Dalel. 1995. Enzyme and microbial systems involved in starch processing. *Enzyme Microb. Technol.* 17:770-778.

Pretorius, I.S. 2000. Tailoring wine yeast for the new millennium: Novel approaches to the ancient art of winemaking. *Yeast* 16:675-729.

Renewable Fuels Association. 2006a. <http://www.ethanolrfa.org/industry/locations/>. Accessed October, 2006.

Renewable Fuels Association. 2006b. <http://www.ethanolrfa.org/industry/resources/coproducts/>. Accessed October, 2006.

Sarikaya, E., T. Higassa, M. Adachi, and B. Mikami. 2000. Comparison of degradation abilities of  $\alpha$  - and  $\beta$ -amylases on raw starch granules. *Proc. Biochem.* 35:711-715.

Saskatchewan Agriculture and Food. 1993. *Establishing an Ethanol Business*.

Savvides, A.L., A. Kallimanis, A. Varsaki, A.I. Koukkou, C. Drainas, M.A. Typas, and A.D. Karagouni. 2000. Simultaneous ethanol and bacterial ice nuclei production from sugar beet molasses by a *Zymomonas mobilis* CP4 mutant expressing the *inaZ* gene of *Pseudomonas syringae* in continuous culture. *J. Appl. Microbiol.* 89: 1002-1008.

Thomas, K.C., S.H. Hynes, and W.M. Ingledew. 1996. Practical and theoretical considerations in the production of high concentrations of alcohol by fermentation. *Proc. Biochem.* 31:321-331.

Torija, Ma. J., N. Rozès, M. Poblet, J.M. Guillamón, and A. Mas. 2003. Effects of fermentation temperature on the strain population of *Saccharomyces cerevisiae* . *International Journal of Food Microbiology*. 80: 47-53.

Watson, S.A. 1984. Corn and sorghum starches: Production. In: Starch: Chemistry and Technology. Ed. R.L. Whistler, J.M. BeMiller, and E.F. Paschall. 417-467. Academic Press, Orlando, FL, USA.

Wingren, A.M., Galbe, and G. Zacchi. 2003. Techno-Economic Evaluation of Producing Ethanol from Softwood: Comparison of SSF and SHF and Identification of Bottlenecks. *Biotechnol. Prog.* 19:1109-1117.