

木质纤维素制取燃料乙醇的研究进展^{*}

张宇^{1,2} 许敬亮¹ 李东^{1,2} 袁振宏^{1**}

(1 中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室

广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室 广州 510640)

(2 中国科学院研究生院 北京 10039)

摘要 介绍了木质纤维素预处理、糖化和发酵工艺的研究现状,预处理工艺中目前以化学法最有优势,生物法速率低;糖化工艺以生物法最有前景,重在降低成本,化学法污染严重,产物复杂;发酵相对预处理和糖化工艺最为成熟,尤其是六碳糖的发酵,五碳糖发酵较难。叙述了生物质合成气制取燃料乙醇中化学法和生物法的研究进展。目前化学法较成熟,但产物复杂,对生产设备要求高,但生物法因产物单一性较好也非常有前景,难点在于微生物难培养,生产周期长。展望了今后木质纤维素制取燃料乙醇的前景与发展方向。

关键词 燃料乙醇 木质纤维素 合成气

中图分类号 Q819

开展纤维素乙醇第二代生物基液体燃料研究,对保护我国液体燃料安全,改善生态环境,促进社会经济发展具有重大意义。我国《能源发展“十一五”规划》、《可再生能源中长期发展规划》等一系列政策法规中明确提出“积极发展以纤维素生物质为原料的生物液体燃料技术”。

木质纤维素类生物质作为地球上含量最丰富,最廉价的一种可再生资源,通过转化可生成乙醇,其比热容、辛烷值(抗爆性)、汽化潜热等均优于汽油,且不含硫和灰份等杂质,是一种优质无污染的液体燃料,对它的开发和利用也正日益引起人们的广泛重视。国外对利用纤维质原料生产燃料乙醇的经济性分析表明,采用合理的技术路线和工艺,其生产成本会明显地低于原油价格或以粮食为原料生产乙醇的成本^[1]。但由于纤维素乙醇在转化过程中还缺乏有效的预处理方法和戊糖发酵菌株、以及纤维素酶成本较高等问题,制约着纤维素燃料乙醇的广泛应用。本文分别对木质纤维素制取燃料乙醇的方法以及各工艺的国内外研究现

状作一简单介绍,供相关研究者参考。

1 预处理

木质纤维素原料主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,在燃料乙醇行业中起作用的主要是纤维素和半纤维素,木质素作为一种副产物,必须采取有效的预处理工艺进行脱除^[2]。通常,木质纤维素原料预处理的方法主要包括物理法、化学法、生物法以及几种方法的联用。

1.1 物理法

常用的物理方法有机械粉碎法,微波和超声波法,蒸汽爆破法以及高温热水法等。机械粉碎法操作简便,可提高原料比表面积,但能耗大,且不能除去木质素和半纤维素^[3];微波和超声波法具有节能的优点,但只能较小程度除去木质素和纤维素的结晶区,且其降解半纤维素,也降低了纤维比表面积^[2];蒸汽爆破法能破坏木质素和半纤维素结合层,并造成纤维素晶体和纤维束的爆裂,大大增加纤维素酶的易感性,但其同样存在能耗大的缺点^[3];高温热水能使木质纤维素中的半缩醛键断裂成酸,大幅度提高纤维素的酶消化性,但较难控制分解度,且有一定的污染,能耗大,对设备要求也较高^[3]。

收稿日期:2008-02-18 修回日期:2008-03-10

^{*} 国家“863”计划(2007AA05Z406,2007AA100702)、中国科学院知识创新工程重大项目(KSCX1-YW-11)资助项目

^{**}通讯作者,电子信箱:yuanzh@ms.giec.an.cn

1.2 化学法

化学法主要有碱法和酸法两种。碱法最大的优点是能较好的降解木质素,但碱浓度过高会造成纤维素损失,且污染较大。浓酸法对纤维素的水解十分有效,且污染严重,目前常采用稀酸法,它最大的优点是半纤维素溶出率高,远高于碱法,但其对木质素的去除作用较弱^[4]。此外,还有报道用氯化锌、丙酮和次氯酸钠与双氧水等化学试剂预处理木质纤维素,可以大大提高纤维素酶解的可及性,但距离真正实用化还有一定距离^[4,5]。

1.3 生物法

白腐菌是生物预处理法中最常用的一种微生物,通过产生一系列的木质素氧化酶(MnPs, LiPs 和漆酶等)来降解木质素。生物法的优点是无污染,反应条件温和和成本低,但反应周期长以及在降解木质素的同时也会降解半纤维素和纤维素,例如白腐菌中的典型菌株黄孢原毛平革菌 *Phanerochaete chrysosporium* 也存在这一缺陷^[6]。所以,筛选木质素选择性强且木质素降解能力强的菌株是关键。目前较多的研究认为虫拟蜡菌 *Ceriporiopsis subvermispora* 是这类白腐菌的典型代表,其由于缺乏葡聚糖外切酶活力以及对羟基的抑制机制使得其能很好地降解木质素而保留纤维素组分^[7,8]。

1.4 联合法

以上几种预处理法各有其优点和缺点,单独采用某一种方法往往不能满足实际要求,常常要联合使用2种或2种以上的方法。自然界中的木质纤维素材料主要来自于秸秆和树木等,体积大,存贮难,先对其进行一定程度的机械粉碎预处理是必不可少的;华东理工大学鲍杰等人用白腐菌和0.1%的稀硫酸联合预处理木屑,再用纤维素酶水解,得到了175g/L的单糖浓度^[9]。

2 糖 化

糖化的方法主要有酸法和酶法。其中酸法速度快,但污染、降解严重,发酵前还需要一定的脱毒处理,酶法对设备要求低,产物单一,但速度慢,周期长。

2.1 酸水解

采用稀酸水解一般要求在高温高压条件下进行,能耗大,且时间要求严格控制。时间过短会致使原料水解不完全,时间过长会使单糖进一步降解成糠醛等化学物质,导致单糖得率低,且糠醛等降解物会对后续微生物发酵有毒副作用^[10]。

浓酸水解反应温度,压力相对较为温和,而且对半纤维素,纤维素的水解也十分有效,分步水解时单糖得率可达90%以上,但污染严重,操作繁琐,且需要酸回收系统^[11]。研究表明,以某些无机盐为助催化剂可以进一步促进酸的催化作用;有机酸如马来酸水解时,葡萄糖降解相当少^[10]。

超低酸水解(extremely low sulfuric acid, ELA)由于其设备腐蚀少、环境污染少等优点而成为近年来研究热点。它最初是酶水解的预处理步,经过改进,发现超低酸水解也能带来很高的糖得率。美国可再生能源试验室(NREL)以超低浓度酸水解工艺在连续逆流反应器、收缩渗滤床(BSFT)和间歇床(BR)进行研究,发现连续逆流反应器在超低酸条件下可得到90%的葡萄糖转化率,BSFT的反应速度是BR的3倍,是一种很有前途的工艺^[12]。

2.2 酶水解

纤维素酶是一种复合酶,包括葡聚糖外切酶(CX酶,CMC酶),葡聚糖内切酶(C₁酶,微晶纤维素酶,纤维二糖水解酶)和 β -葡萄糖苷酶(纤维二糖酶)等3种组分。纤维素的酶解机理至今仍不是很清楚,存在很多争议,但有三点是一致的:(1)结晶纤维素是在C₁酶和C_x酶的共同作用下分解的;(2)C₁酶是切割纤维素长链非还原性末端的 β -1,4糖苷键,得到纤维二糖;(3) β -葡萄糖苷酶水解纤维二糖得到葡萄糖^[13]。

目前纤维素酶主要依赖真菌中的霉菌生产,其活力仍很低,与淀粉酶相比通常要相差2个数量级以上,致使纤维素的水解速率和效率都极其低下,生产成本过高,这也是酶法降解纤维素的技术瓶颈。获得纤维素酶高产、高活力菌株,优化酶组分组成,并在此基础上采用固定化酶等进一步提高酶的稳定性和使用寿命,是解决这一问题的根本所在^[14]。

3 发 酵

与预处理和糖化工艺相比,发酵是比较成熟的工艺,尤其是六碳糖(主要是葡萄糖)的发酵。五碳糖(主要是木糖)的发酵相对困难,酿酒酵母能有效利用木糖的很少。休哈塔假丝酵母(*Candida Shehatae*),树干毕赤酵母(*Pichia stipitis*),嗜鞣管囊酵母(*Pachysolen tannophilus*)等虽能很好利用木糖产乙醇,但需要氧气,很容易导致乙醇被菌体同化吸收。目前,研究者主要设法对酿酒酵母进行基因改造使其能在厌氧条件下代谢木糖产乙醇,如在酿酒酵母中克隆并表达木糖还原

基因 *xy11* 和 *xy12* 等,迄今为止,国内外已经成功构建出许多基因工程菌株,但由于存在木糖醇积累等许多关键问题而不能实用^[15]。木质纤维素发酵生产乙醇的方法主要有以下三种。

3.1 直接发酵

能够直接利用纤维素生成乙醇的微生物以热纤梭菌(*Clostridium thermocellum*)为最有名。此菌由是从棕榈酒分解而得,但分解纤维素能力不如木霉。另外还有粗糙脉孢菌(*Neurospora crassa*)也可以分泌纤维素酶,并有由纤维素发酵为乙醇的能力。单独使用 *Clostridium thermocellum* 或 *Neurospora crassa* 进行发酵时,发酵慢,且乙醇浓度低,通常是再接种发酵单孢菌混合发酵,这样可大大提高乙醇产量^[16]。能直接利用半纤维素生成乙醇的微生物目前还未见报道。

3.2 分离发酵(SHF)

SHF(separate hydrolysis and fermentation)是指水解和发酵分开进行,其原理是纤维素水解和糖发酵的条件不同,该方法是目前研究得最多的一种。糖化纤维素的酶通常来源于木霉,曲霉和青霉,优点是不需要脱毒,缺点是周期长,成本高,葡萄糖底物抑制等。化学法水解纤维素速度虽快,但有污染,且单糖容易被继续降解成糠醛等抑制物,发酵前通常需要脱毒处理^[11]。

3.3 同时糖化发酵(SSF)

SSF(simultaneous saccharification and fermentation)是指利用纤维素酶和酵母同时糖化发酵的工艺来生产乙醇。该工艺最大的优点是消除了葡萄糖的反馈抑制,可以提高纤维素水解速率,整个过程无污染,对设备要求低,但存在木糖的抑制作用、糖化与发酵条件(温度等)不协调等问题^[11]。

4 生物质合成气制取燃料乙醇

针对目前木质纤维素预处理(主要指脱木质素)成本昂贵,有研究者提出了利用合成气制取燃料乙醇的新工艺。合成气可由高温气化木质纤维素或其他相关化工行业副产品获得,合成气制取乙醇主要有化学法和生物法两种。

4.1 化学法

化学催化法合成乙醇的最大优势就是快,目前常用的化学催化剂是 Rh 催化剂,然后加入一定的金属和非金属物质或其他手段来提高目的产物乙醇的选择性。但化学法需要高温高压条件,能耗大,且对设备要求高,产物也很复杂。目前中科院大连化物所、中国成

达化学工程公司和垫江天然气化工厂合作已在重庆垫江建成 30 t/a 乙醇中试装置^[17]。

4.2 生物法

生物法不如化学法成熟,与化学方法相比,合成气乙醇发酵具有产率高、产物单一、成本低、安全性等优点,但其反应周期长,菌种性能较差。国外研究表明,能够利用合成气生成燃料乙醇的菌主要有 *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium scatologenes strain SL1*, *Moorella thermophilic sp.*, *HUC22-1*, *Clostridium carboxidivorans P7*。这些菌种能够耐高浓度 CO_2 , CO , NO_x , SO_x 等气体组分,但都是极端的厌氧菌,分离培养困难。国内中科院广州能源研究所和首都师范大学对此开展了一定的工作,并取得了一定的成效^[18,19]。

5 结论

出于能源安全和环境保护等国家发展战略层面的需要,我国政府已充分认识到开发使用“绿色能源”的重要性,大力发展纤维素乙醇等液体燃料的开发计划已经被列上日程。国际社会对我国利用生物质能减排 CO_2 的举措也持积极态度。木质纤维素生物质制取燃料乙醇,是部分替代汽油和石油燃料的重要途径之一。对于我国这样一个人口众多、化石资源有限的农业大国来说,具有能源安全、环境治理、发展农村经济、改善生态环境等多方面战略意义与现实意义。

目前世界各国政府纷纷加大对纤维素燃料乙醇的投资。我国在相关国家政策、法律法规的大力支持下,在木质纤维质原料预处理、酶解、发酵以及气化转化制乙醇基础研究方面取得了长足进步,为我国纤维素乙醇的产业化奠定了一定的基础,但在关键转化技术方面与世界先进技术还存在一定差距,亟待我国研究人员继续努力,提高木质纤维素原料制取燃料乙醇的经济性。

参考文献

- [1] 袁振宏,吴创之,马隆龙,等 生物质能利用原理与技术. 北京:化学工业出版社,2005. 211 ~ 283
Yuan Z H, Wu C Z, Ma L L, et al. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 211 ~ 283
- [2] 于斌,齐鲁. 木质纤维素生产燃料乙醇的研究现状. 化工进展, 2006, 25(3): 244 ~ 249
Yu B, Qi L. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006,

- 25(3):244~299
- [3] 李盛贤,贾树彪,顾立文. 利用木质纤维素生产燃料乙醇的研究现状. 酿酒,2005,32(2):13~16
Li S X, Jia S B, Gu L W. Vintage, 2005, 32(2):13~16
- [4] 赵律,李志光,李辉勇,等. 木质纤维素预处理技术研究进展. 化学与生物工程,2007,24(5):5~8
Zhao L, Li Z G, Li H Y, et al. Chemistry & Bioengineering, 2007, 24(5):5~8
- [5] 王超,章超桦. 酶解纤维素类物质生产燃料酒精的研究进展. 纤维素科学与技术,2003,11(4):52~59
Wang C, Zhang C H. Journal of Cellulose Science and Technology, 2003, 11(4):52~59
- [6] 黄丹莲,曾光明,黄国和,等. 白腐菌固态发酵条件最优化及其降解植物生物质的研究. 环境科学学报,2005,25(2):232~237
Huang D L, Zeng G M, Huang G H, et al. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(2):232~237
- [7] Amirta R, Fujimori K, Shirai N, et al. Ceriporic acid C, a hexadecylitaconate produced by a lignin-degrading fungus, *Ceriporiopsis subvermisporea*. Chemistry and Physics of Lipids, 2003, 126:121~131
- [8] Moreira M T, Feijoo G, Sierra-Alvarez R, et al. Bioleaching of oxygen delignified kraft pulp by several white rot fungal strains. Journal of Biotechnology, 1997, 53(2~3):237~251
- [9] 张建,楚德强,任佳,等. 高固体含量的玉米秸秆液化研究. 见:吴创之. 会议论文集,第二届全国研究生生物质能研讨会,广州,2007. 379~384
Zhan J, Chu D Q, Ren J, et al. Enzymatic Saccharification of corn stover into fermentable sugars at high solid concentration. In: Wu C Z. Conference proceeding, The 2nd Seminar on biomass energy research of graduate students in China, Guangzhou, 2007. 379~384
- [10] 张毅民,杨静,吕学斌,等. 木质纤维素类生物质酸水解研究进展. 世界科技研究与发展,2007,29(1):48~54
Zhang Y M, Yang J, Lv X B, et al. WORLD SCIENCE - TECHNOLOGY R&D, 2007, 29(1):48~54
- [11] 王琼,庄新殊,袁振宏,等. 燃料乙醇的应用及木质纤维素乙醇的制备. 见:吴创之. 会议论文集,第二届全国研究生生物质能研讨会,广州,2007. 16~21
Wang Q, Zhuang X S, Yuan Z H, et al. Fuel-ethanol application and production of lignocellulosic ethanol. In: Wu C Z. Conference proceeding, the 2nd Seminar on biomass energy research of graduate students in China, Guangzhou, 2007. 16~21
- [12] Kim J S, Lee Y Y, Torget R W. Cellulose hydrolysis under extremely low sulfuric acid and high-temperature conditions. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2001, 91~93:331~340
- [13] 王希国,杨谦,燕红. 纤维素酶催化水解和氧化机制的研究进展. 林产化学与工业,2005,25(3):125~129
Wang X G, Yang Q, Yan H. Chemistry and Industry of Forest Products, 2005, 25(3):125~129
- [14] Riou C, Salmon J, Vallier M, et al. Purification, Characterization, and Substrate specificity of a novel highly glucose-tolerant β -glucosidase from *Aspergillus oryzae*. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64(10):3607~3614
- [15] 张金鑫,张亚珍,田沈,等. 代谢木糖的重组酿酒酵母的初步构建. 见:吴创之. 会议论文集,第二届全国研究生生物质能研讨会,广州,2007. 367~371
Zhang J X, Zhang Y Z, Tian S, et al. Initial construction of recombinant *Saccharomyces cerevisiae* metabolizing xylose. Wu C Z. Conference proceeding, The 2nd Seminar on biomass energy research of graduate students in China, Guangzhou, 2007. 367~371
- [16] 杨汝德,许喜林,罗立新,等. 现代工业微生物学. 广州:华南理工大学出版社,2001:296~300
Yang R D, Xu X L, Luo L X, et al. South China University of Technology Press, 2001:296~300
- [17] 李锦喜. 合成气化学技术新进展. 天然气化工,2000,25(2):47~51
Li J X. Natural Gas Chemical Industry, 2000, 25(2):47~51
- [18] 李东,袁振宏,吕鹏梅,等. 合成气生物利用的研究进展. 生物质化学工程,2007,41(2):54~58
Li D, Yuan Z H, Lv P M, et al. Biomass Chemical Engineering, 2007, 41(2):54~58
- [19] 张兰波,刘继开,李东,等. 合成气乙醇发酵的微生物研究. 可再生能源,2007,25(3):27~30
Zhang L B, Liu J K, Li D, et al. Renewable Energy, 2007, 25(3):27~30

Research Progress of Fuel-Ethanol Production by Lignocelluloses

ZHANG Yu^{1,2} XU Jing-liang¹ LI Dong^{1,2} YUAN Zhen-hong¹

(1 Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of sciences, Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, CAS, The New and Renewable Energy Key Laboratory of Guangdong Province, Guangzhou 510640, China)

(2 Graduate School of Chinese Academy of sciences, Beijing 10039, China)

Abstract As one of biomass energies, fuel – ethanol could serve as a new energy for solving global warming and fossil fuels shortage. Research actuality of lignocelluloses pretreatment, saccharification, and ethanol fermentation was introduced in detail, which indicated all the technologies require more research, and pretreatment, saccharification was much more immature than fermentation, especially glucose fermentation. Research progress of biomass – generated syngas to fuel – ethanol was also reviewed, which, illuminated that at present, chemic method was more mature than biologic method, but biologic method was also very promising in the near future. At last, prospect and development direction of fuel – ethanol from lignocelluloses was expected.

Key words Fuel – ethanol Lignocelluloses Syngas