

纤维素乙醇生产技术相关专利分析研究

李志瑞*, 张忠营, 张全, 李微

(中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:选取纤维素乙醇生产工艺中的原料预处理、水解糖化、乙醇发酵,以及废水后处理等关键技术点进行深入分析。利用专利文献的检索分析方法,详细分析了纤维素乙醇生产技术的全球专利技术分布情况及国内专利技术研究现状。

关键词:纤维素;乙醇;专利;生物质

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)03-0006-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.002

Patent analysis of cellulose ethanol production technology

Li Zhi-ru^{*}, ZHANG Zhong-ying, ZHANG Quan, LI Wei

(Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemical, SINOPEC, Fushun 113001, China)

Abstract: The key technical points in the production process of cellulosic ethanol, such as pretreatment of raw materials, hydrolysis and saccharification, ethanol fermentation and post-treatment of wastewater are selected for further analysis. To comprehensively understand the current development status and the development trend of the cellulosic ethanol production technology in the future, the global patent technology distribution and domestic patent technology status of the cellulosic ethanol production technology are studied by using retrieval analysis of patent documents. According to the analysis, important reference information is provided for the technology research and industrial development.

Key words: cellulose; ethanol; patent; biomass

木质纤维素资源是地球上现存量最大的生物质资源,也是当前利用率最低的资源,是各国新资源战略的重点之一。利用农作物秸秆、木屑、废纸等可再生木质纤维类原料生产燃料乙醇是木质纤维素类生物质工业转化的一个重要方向,其主要生产工艺过程包括原料预处理、纤维素水解、五碳糖与六碳糖发酵、乙醇分离。迄今为止,全世界已有十几套纤维素乙醇的中试生产装置在运行^[1]。我国是一个农业大国,各类农作物纤维资源十分丰富,仅秸秆一项就达7亿t以上,其中玉米秸秆约2.2亿t,因此在我国发展纤维素乙醇生产技术更加具有现实意义^[1-2]。

本文选取纤维素乙醇生产工艺中预处理、水解、发酵,以及废水后处理等关键技术点,以纤维素乙醇生产技术在专利的申请数据为样本,分析了纤维素乙醇生产技术的全球专利技术分布情况及国内专利技术现状,旨在全面了解纤维素乙醇生产技术目前的发展现状及未来发展趋势,从而为该项技术的研究方向和产业发展提供一定的参考信息。

1 全球专利技术分布情况

本文涉及的专利数据来源于 INNOGRAPHY 系

统,涉及的检索关键词及分类号如表1和表2所示。检索策略基于 INNOGRAPHY 系统的规则而制定,依据技术人员提供的技术特征关键词和参考专利文献,制定科学、合理的检索策略,并在检索过程中采取检索式去噪与人工去噪相结合的方式,采用关键词排除和 IPC 限定相结合的方法,对检索结果数据进行清洗,排除无关专利,提高检索结果的准确性,同时,对调整后的检索式进行检验,确保专利数据的全面性。

表1 检索关键词

类别	中文关键词	英文关键词
原料	秸秆、木质纤维素	straw; salk; rice straw; sugarcane stalk; wheat stalk; cotton stalk; broomcorn straw; sorgo; plant biomass; lignocellulose; hemicellulose
产品	乙醇、酒精	ethanol, alcohol
处理过程	预处理、水解、酶解、发酵	ferment; zymolysis; zymosis
中间产物	纤维素、半纤维素、木糖、木聚糖、多糖、单糖、葡萄糖、五碳糖、六碳糖、己糖、戊糖	cellulose; hemicellulose; polysaccharide; charides; xylan; monosaccharide; glucose; hexose; six-carbon sugar; pentose; wood-sugar; wood sugar; xylose

表2 国际分类号(IPC)列表

IPC	涉及技术描述
C12P7/00	含氧有机化合物的制备(3)
C12M1/00	酶学或微生物学装置(3)
C12R1/00	微生物(3)
C12P19/00	含有糖残基的化合物的制备(3)
C10L1/00	液体含碳燃料

注:括号中数字代表国际专利分类表的版本,表示从这个版本开始对这个条目有修订和新增,下同。

1.1 全球专利数量统计

截至2016年1月,在INNOGRAPHY数据库中检索到纤维素乙醇生产技术领域相关的全球专利申请共计12 777件,授权量3 594件,授权比例约28.1%,如表3所示。其中预处理专利申请2 952件,水解专利申请2 796件,发酵专利申请8 244件,水处理专利申请272件,相比较发酵乙醇方面研究和申请的专利较多。中国专利统计数据显示,总申请量2 338件,其中预处理479件,水解434件,发酵1 454件,水处理43件。对比全球和中国授权比例数据可知,中国专利的授权比例39.4%,明显高于全球专利授权平均水平28.1%;而有效比例,全球平均82.3%,中国85.9%,高于全球平均水平,表明中国专利维持较好。

表3 全球专利申请量和授权量

纤维素乙醇生产技术					
地域范围	申请量	授权量	有效量	授权比例/%	有效比例/%
全球					
总计	12777	3594	2959	28.1	82.3
预处理	2952	826	724	28.0	87.7
水解	2796	789	599	28.2	75.9
发酵	8244	2294	1947	27.8	84.9
水处理	272	53	45	19.5	84.9
中国					
总计	2338	922	792	39.4	85.9
预处理	479	188	163	39.2	86.7
水解	434	196	179	45.2	91.3
发酵	1454	561	484	38.6	86.3
水处理	43	23	19	53.5	82.6

注:授权比例=授权量/申请量,有效比例=有效量/授权量。

1.2 全球专利趋势分析

在全球专利统计数据基础上,对全球专利申请趋势进行分析,了解纤维素乙醇技术专利数量年度变化趋势,预测未来发展趋势。

1.2.1 全球专利申请量趋势分析

纤维素乙醇生产技术领域近60年来,全球专利申请量总体呈现阶段上升趋势。由图1全球专利申请趋势图可知,1985—1990年,纤维素乙醇生产技术领域专利申请较少;随后到2000年,这一段时间专利申请量有所增长,但增长较缓慢;2000年之后,专利申请量迅速增长,2011年出现了一个增长高峰;之后的近几年,专利增长速度减缓,但专利申请量持续增长。由此可见,随着全球环境问题日益突出和能源循环利用,纤维素乙醇生产技术将成为热门技术,本领域专利申请量也将继续增长。

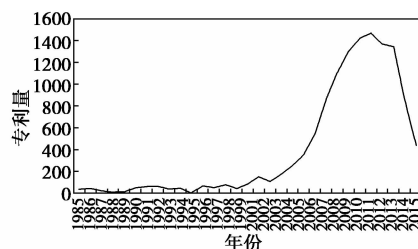
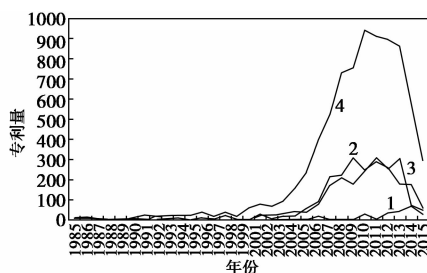


图1 全球专利申请趋势

1.2.2 关键技术点专利申请趋势分析

图2中展示了纤维素乙醇生产技术中预处理、水解、发酵、水处理等4个工艺相关专利的申请趋势,如图所示,1985—2000年,4个工艺每年都有少量专利申请,但申请量较少,专利增长趋势不明显;2000—2005年,预处理、水解和发酵3个工艺方面,专利数量开始缓慢增长;2005—2011年,预处理、水解和发酵3个工艺方面的专利申请量快速增长,并在2011年出现一个增长高峰;2011年之后,专利持续申请,专利增长速度减缓。纵向对比,预处理、水解和发酵3个工艺专利变化趋势基本一致,从专利数量对比看,发酵方面的研究较多,专利申请量明显高于其他工艺,可见发酵工艺在整个秸秆发酵乙醇技术中占至关重要的地位;水处理方面的专利申请较少,2010年之前,每年专利申请较少,2011年以后,专利申请量呈现增长趋势,但总体增长较慢,



1—水处理;2—预处理;3—水解;4—发酵

图2 关键技术点专利申请趋势

专利申请较少。

1.3 不同关键技术点全球申请人分析

针对纤维素乙醇生产技术工艺中预处理、水解和发酵 3 个重要工艺的专利申请人进行统计分析。

表 4 列出来预处理、水解和发酵 3 个工艺的全球

表 4 全球专利申请人 Top10 情况(按工艺分类)

排名	预处理 Top10 申请人	申请量	水解 Top10 申请人	申请量	发酵 Top10 申请人	申请量
1	Xyleco Inc	339	E. I. Du Pont de Nemours & Company	132	E. I. du Pont de Nemours & Company	499
2	Iogen Energy Corp	162	Iogen Energy Corp	110	Novozymes A/S	490
3	Novozymes A/S	157	Koninklijke DSM NV	103	Xyleco Inc	429
4	E. I. du Pont de Nemours & Company	126	BP plc	97	Koninklijke DSM NV	253
5	Koninklijke DSM NV	82	Xyleco Inc	88	BP plc	193
6	Sekab E-Technology AB	73	Verenium Corporation	76	Butamax Advanced Biofuels LLC	170
7	Inbicon A/S	53	Butamax Advanced Biofuels LLC	67	BASF SE	148
8	IFP Energies Nouvelles	45	American Process, Inc.	58	State University System of Florida	127
9	Greenfield Ethanol Inc.	42	IFP Energies Nouvelles	55	Iogen Energy Corp	118
10	Codexis Inc	39	Archer Daniels Midland Company	53	Verenium Corporation	113

2 国内专利技术现状

本节主要通过分析纤维素乙醇生产技术中国专利年度变化趋势,以了解本领域的中国专利数量年度变化趋势,以及预测未来发展趋势。

2.1 国内专利数量随年度变化趋势

图 3 展示了纤维素乙醇生产技术领域中国专利数量随年度变化趋势,从 1985 年起,开始有相关专利申请,到 2000 年,这期间每年的专利申请量较少,没有明显的专利量增长趋势,这一阶段为技术萌芽期,技术发展较缓慢;2000—2005 年,专利申请量逐渐增长,2005 年,年申请量超过 50 件;2006—2013 年专利申请量迅速增长,2013 年出现一个增长高峰。

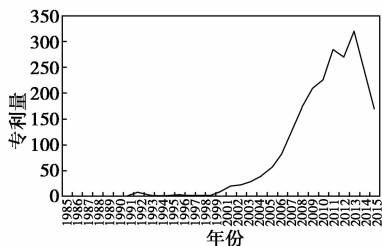
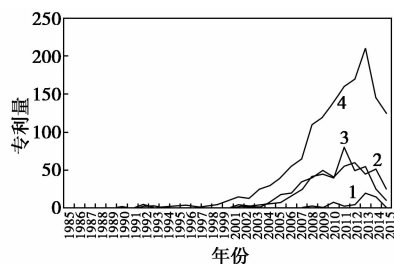


图 3 中国专利申请趋势

图 4 展现了水处理、预处理、水解和发酵 4 个工艺的专利申请量随年度变化趋势。图中显示,水处理专利申请量较少,在 2010 年后,数量有所增加,但增加不明显,表明本工艺不是目前研究的热点。预

Top10 申请人,表中数据显示,如杜邦(Du Pont)、希乐克(Xyleco)、诺维信(Novozymes)等公司在 3 个工艺中均有较多的专利申请,可见这些行业巨头在本领域的整个工艺中,布局专利都比较完善,在竞争中处于绝对的优势地位。

处理、水解和发酵的年度变化趋势一致,1985—2000 年,技术处在萌芽期,专利申请量较少,技术发展较缓慢;2000—2005 年,每年的专利申请量开始增长,此阶段技术处于增长期;2005—2013 年,申请量迅速增长,2013 年出现一个增长高峰。纵向对比,预处理和水解的专利申请数量相差不大,而发酵方面的专利申请量明显多于预处理和水解方面的专利量,表明发酵工艺是研究的热点。



1—水处理;2—预处理;3—水解;4—发酵

图 4 关键技术点专利申请趋势

2.2 中国主要申请人统计分析

表 5 统计了中国专利 Top10 申请人,表中显示,诺维信以 98 件专利排名第一,杜邦、帝斯曼(DSM)的专利申请量分别为 79、39 件,排名第 2、第 4 位,排名第 3 位的是天津大学,山东大学排名第 5,中石化列第 8 位。由此,中国专利 Top10 申请人中,国外申请人有 7 位,并且前 3 位均是国外申请人,这些

(下转第 10 页)

反应塔和反应精馏塔三种不同工艺进行了分析。

1.1 常规反应塔工艺

工艺流程如图 1 示:原料 CO_2 和 NH_3 经过压缩、预热进入尿素合成塔 R-1 后,产物流经过分离器 V-1、V-2 分离出未反应的原料气用于循环,分离器 V-3 将产物流中的尿素产品除水提纯后与甲醇原料混合进入 DMC 合成塔 R-2。DMC 产物流经过 V-4 分离出酯交换反应生成的 NH_3 经过提纯后循环使用,V-5 将产物流中未反应的尿素回收循环使用,最后经过 V-6 进一步分离出未反应的甲醇后得到 DMC 产品^[12]。

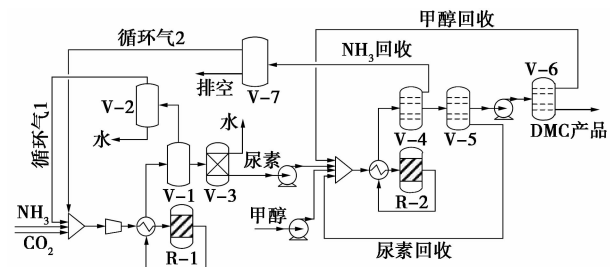


图 1 CO_2 -DMC 常规反应塔工艺流程

1.2 膜反应塔工艺

该工艺尿素合成部分与常规反应塔工艺相同,在 DMC 合成部分选用膜反应塔 R-2,在 DMC 合成

过程中产生的 NH_3 由塔顶排出用于循环,塔底产品进入 V-4 后回收尿素,再经过 V-5 分离出未反应的甲醇后得 DMC 产品^[13]。工艺流程如图 2 所示。

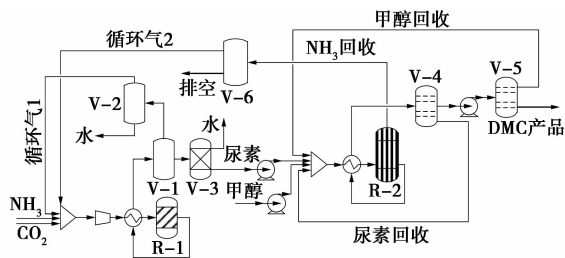


图 2 CO_2 -DMC 膜反应塔工艺流程

1.3 反应精馏塔工艺

该工艺尿素合成部分与常规反应塔工艺相同,

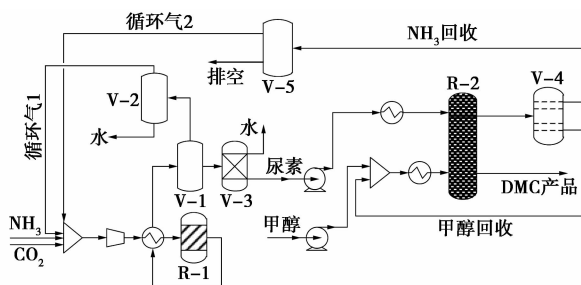


图 3 CO_2 -DMC 反应精馏塔工艺流程

(上接第 8 页)

申请人在中国市场占据竞争优势地位,而中国申请人中,大学或科研机构排名较靠前,拥有较强的技术竞争实力。

表 5 中国专利申请人 Top10 情况

排名	申请人	申请量
1	Novozymes A/S	98
2	E. I. Du Pont de Nemours & Company	79
3	Tianjin University	40
4	Koninklijke DSM NV	39
5	Shandong University	33
6	Xyleco Inc	32
7	Iogen Energy Corp	31
8	China Petroleum & Chemical Corp.	30
9	Jinan Shengquan Group Shareholdings Co., Ltd.	29
10	Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences	27

3 结语

专利资源是丰富的技术宝库,专利战略是企业长期健康发展的生命线。国外纤维素乙醇技术经过多年发展,包括帝斯曼、诺维信等大型跨国集团已经形成了较为成熟的核心专利及配套技术布局,并建

立了全球专利保护网络。国内该技术在整体上与国外还存在一定差距,缺少核心技术保护,也遇到了不少科研难题,且尚未建立全面的专利保护机制。因此,国内研究者应在关键性技术方面进行研发突破,一方面,可以借鉴已失效专利技术的研发思路以寻求技术突破;另一方面,通过技术合作或技术转让等获得重要技术,并进行外围研究和专利布局,以提高竞争力。

参考文献

- [1] 杜风光,冯文生. 秸秆生产乙醇示范工程进展[J]. 现代化工, 2009, 29(1): 16-19.
- [2] 张继泉,孙玉英,关凤梅,等. 玉米秸秆稀硫酸预处理条件的初步研究[J]. 纤维素科学与技术, 2012, 10(2): 32-36.
- [3] 冯玮,宋鹏,向文良. 秸秆发酵生产燃料乙醇关键技术的发展方向研究[J]. 现代农业科学, 2008, 15(10): 116-117.
- [4] Mosier N, Wyman C, Dale B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(6): 673-686.
- [5] Kumar P, Barrett D M, Delwiche M J, et al. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48(8): 3713-3729. ■