

## 海外纵横

## 国外纤维素燃料乙醇研究动态

董平, 邵伟

(大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714)

**摘要:**综述了近几年来燃料乙醇在原料预处理、纤维素水解及发酵环节中的研究进展, 指明了这 3 个环节的研究方向, 并介绍了 3 种国外比较接近实用化的纤维素制燃料乙醇的技术工艺。

**关键词:**燃料乙醇; 纤维素; 发酵; 预处理; 水解

中图分类号: TQ517

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)10-0084-03

## Research trend of foreign fuel ethanol from cellulose

DONG Ping, SHAO Wei

(Daqing PetroChemical Research Center, Daqing 163714, China)

**Abstract:** The progress of research trend of cellulosic ethanol is given in this article over the past few years, which in the link of the pretreatment of raw material, the hydrolysis of cellulose, the fermentation, and the research direction of these three steps is designated. These three processes for the practical production of cellulosic ethanol in foreign countries are also introduced.

**Key words:** fuel ethanol; cellulose; fermentation; pretreatment; hydrolysis

能源是人类社会生存和发展的物质基础。随着世界经济持续快速的发展, 各国对能源的需求剧增, 而国际能源供给日趋紧张, 油价快速攀升, 能源压力日益凸显, 已成为影响人类社会持续发展的重大问题, 寻找石油替代产品已成为全球共识。植物纤维素资源是地球上最丰富和廉价的可再生资源, 利用它来生产能源可以减少温室气体的排放<sup>[1-2]</sup>, 最直接、最重要的纤维素能源应用体系就是从纤维素发酵生产燃料乙醇。

目前, 世界各国对利用植物纤维素发酵生产燃料乙醇进行了大量的研究, 并取得了一定的进展, 但仍存在生产成本较高, 难以经济化大规模生产的难题, 其主要原因是在原料的预处理、纤维素水解及发酵 3 个环节都存在一定的技术瓶颈。本文综述了近几年来国外燃料乙醇在原料预处理、纤维素水解及发酵环节中的研究进展, 指明了这 3 个环节的研究方向, 并介绍了国外比较接近实用化的植物纤维素制燃料乙醇的技术工艺。

## 1 国外纤维素制燃料乙醇研究进展

### 1.1 原料预处理

预处理环节主要目的是破坏植物纤维的复杂结构、降低纤维素聚合度, 这直接关系到下一步纤维素的水解程度和发酵水平, 因此, 如何高效地破坏植物

纤维结构, 降低操作成本, 成了目前研究的热点。近年来, 发展迅速的稀酸、汽爆、湿氧化等预处理技术可高效破坏植物纤维结构, 提高微生物的降解转化速率, 通过优化处理条件, 可使秸秆等纤维素的酶解率超过 90%, 美国 BCI 公司采用稀硫酸水解预处理技术; 加拿大 Iogen 公司则采用稀硫酸催化的汽爆预处理技术; 其中最著名的是加拿大 Subopta 公司采用的高压连续汽爆预处理技术, 该公司在纤维素原料转化生产乙醇技术上处于世界领先地位, 拥有预处理系统所有权和专利技术, 同时也是世界上唯一能进行连续工业化生物质预处理的公司, 其采用的原料包括木片、谷物秸秆和废纸等, 中试厂原料处理能力为 500 kg/h, 此技术已在意大利、美国、芬兰和法国等国家应用<sup>[3-4]</sup>。由于汽爆技术具有高效、低耗、环境友好等优点, 被认为是目前非常有发展前景的预处理技术。

### 1.2 纤维素水解

纤维素水解环节中相比酸水解技术而言, 酶水解技术具有反应条件温和、选择性高、副产物少, 提纯过程相对简单, 环境友好等优点而成为研究热点。但纤维素酶生产成本低, 已成为纤维素原料酶法制燃料乙醇技术的主要障碍。通过基因工程途径构建生产纤维素酶的高效工程菌, 通过分子演化和设计来提高酶的功能性, 通过强化的低成本发酵来生产

纤维素酶等相关研究成为纤维素酶的研究主流。

提高纤维素酶活性和产率是降低其成本的有效方法,美国再生能源实验室(NREL)采用液体深层培养的方法,在1 000 L发酵罐中使用质量分数为3%~5%稀酸预处理后脱毒的水解液,补加质量分数4%纤维素、玉米浆和其他微量营养物,作产酶培养基。使用氨水来控制pH,并提供氮源。纤维素酶的得率为150 FPU/g纤维素,生产率达55 FPU/(L·h)。

在美国能源部的支持下,杰能科国际(Genencor International)公司和诺维信(Novozymes A/S)公司两家酶制剂公司加大了研究力度,努力增加酶活性和减少生产成本,取得了引人注目的成果。杰能科公司最近发布了一款新的酶制剂,是专为不同的生物质原料生产纤维素乙醇设计的,包含了能够将多种木质纤维素转化成可发酵糖的多种有效酶,可用于中试和示范性工厂试验研究。其中,高活性 $\beta$ -葡萄糖苷酶可以减少纤维二糖的剩余量,加快糖化作用,提高乙醇发酵速度,提高乙醇产量。诺维信公司鉴定出多种新酶,配制成新的复合酶制剂,提高了酶系的降解能力,结合NREL预处理新技术,使玉米秸秆产乙醇用酶的成本降低了1/30。但这一结果是根据实验室研究计算出来的。据Novozymes生物技术部门负责人Nedwin Glenn E.称,该公司生产1 gal(1 gal=3.785 L)燃料级乙醇所需纤维素酶的成本已从最初超过5美元的水平大幅减少至当前的小于50美分。Novozymes公司和NREL使用了诸如生物信息(bioinformatics)、直接进化(directed evolution)等生物技术,增强了酶的活性并降低了生产成本。目前,Novozymes公司和NREL仍在努力降低纤维素酶的生产成本。目标是在未来2年中把生产1 gal燃料级乙醇所需纤维素酶的成本降低至10美分。届时,纤维素酶将不再成为制约生物基乙醇燃料商业化运行的因素。

### 1.3 发酵环节

发酵环节各项指标主要依靠预处理及水解技术。传统的发酵酵母只能利用六碳糖转化成酒精,而不能利用五碳糖(半纤维素水解的产物),导致总糖利用率不高。因此,高活性、高耐受性、高发酵水平以及同时转化五碳糖、六碳糖的高性能菌种的研究仍然是纤维素燃料乙醇的主要研究方向。

美国国家可再生能源实验室利用复杂的克隆技术成功地转化了运动发酵单胞菌CP4菌株,重组菌利用木糖作为唯一碳源生长,能有效地转化理论得率82%~87%的木糖和葡萄糖为乙醇。后来,他们又运用了一系列基因重组技术使重组菌株连续发酵

玉米纤维水解液(质量浓度为35 g/L葡萄糖,20 g/L木糖和17 g/L阿拉伯糖)51~168 h,乙醇质量浓度为15~20 g/L。葡萄糖利用率可达100%,木糖利用率84.2%~97.5%,阿拉伯糖利用率72.7%~85.9%。

美国普度大学(Purdue University)的何汪媛研究组成功地构建了能转化酵母菌株成木糖发酵菌的重组多拷贝载体质粒,使构建的工程菌能同时发酵葡萄糖和木糖用于生产酒精。工程菌发酵由m(葡萄糖):m(木糖)=1:1的混合液可以生成质量浓度为47 g/L的乙醇,达理论得率的84%,为植物纤维转化酒精工艺的实际应用提供了新途径。

## 2 国外纤维素制燃料乙醇工艺

目前比较接近实用化的纤维素制燃料乙醇工艺主要有美国NREL、加拿大Iogen、日本NEDO公司3种代表性工艺技术。

### 2.1 NREL工艺

NREL工艺是美国可再生能源实验室开发的稀酸预处理——酶解发酵工艺(见图1)。首先,秸秆经研磨后加入预处理反应器中,在190℃和质量分数1.1%硫酸中,约有90%的半纤维素转化为木糖,从反应器出来的物质经冷却、分离,液体部分加过量石灰除去有害的发酵抑制物;然后,向预处理后的固体产物中加入纤维素酶,使固体物质量分数达20%,再在糖化反应器中65℃下停留36 h,约90%的纤维素转化为葡萄糖;糖化液冷却至41℃,送入发酵反应器,采用细菌*Z. mobilis*的基因工程菌,进行连续厌氧发酵;发酵完成后乙醇质量分数达到5.7%,最后经蒸馏和分子筛吸附,从粗发酵液中回收乙醇生成纯度为99.5%的乙醇。



图1 NREL纤维素酶解发酵工艺

研究显示,虽然纤维素酒精的原料成本大大低于淀粉制备的酒精,但由于其加工过程复杂,设备投资大,其低原料成本被高昂的酶成本、劳动力成本、水电成本和设备投资减值等抵消。所以,木质纤维素酒精的成本要明显超过淀粉制备的酒精。

### 2.2 Iogen工艺

Iogen工艺(见图2)是由加拿大Iogen公司开发,以麦秆等为原料,采用稀硫酸催化的汽爆预处理,然后将纤维素用纤维素酶糖化,再经酵母发酵成酒精的方法,即所谓水解发酵二段法(separate hydrolysis and fermentation, SHF),这种方法可以分别使用水解

和发酵各自的最适条件(分别为 50℃ 和 30℃),但是酶水解产生的产物(纤维二糖和葡萄糖)会抑制水解反应。随着水解过程中葡萄糖浓度的不断升高,酶水解反应很快就因为产物抑制作用而使反应速度降低,反应进行不完全。补加 5~8 倍的  $\beta$ -葡萄糖素酶浓缩,加入质量分数 30% 研磨的木质纤维素悬浮液,在反应器内连续糖化,将生成的葡萄糖通过超过滤膜分离出去,从而消除产物抑制,提高了反应速度,流出液的葡萄糖纯度达 100%。但膜技术产业化有一定困难。

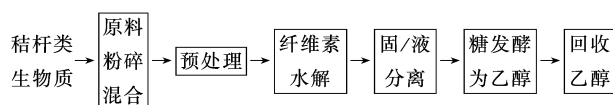


图 2 Iogen 纤维素酶解发酵工艺

### 2.3 NEDO 工艺

日本 NEDO 工艺(见图 3)的特点在于前处理用浓硫酸加水分解,纤维素、半纤维素选择性变换为葡萄糖和 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 单糖,单糖经酵母发酵生成乙醇。由于发酵时 pH 必须升高到 7,因此,采用浓硫酸工艺的关键在于找到了一条对酸进行循环的可行方法。荷兰 TNO 公司通过膜解决了硫酸回收问题,可使酸的回收率大于 99%。在发酵前采用阴离子选择性膜可回收约 75% 的硫酸,然后将来自中和单元工艺物流的残液和稀酸通过厌氧废水处理转化成 H<sub>2</sub>S 并再转化成酸。

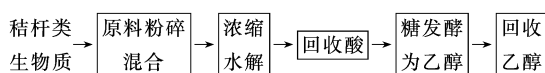


图 3 NEDO 纤维素酶解发酵工艺

此外,国外主要的大型石油公司积极参与到纤维素燃料乙醇的研发和推广当中。荷兰 Shell 公司于 1997 年将可再生能源定为五大核心业务之一,并与加拿大 Iogen 公司合作开发纤维素制燃料乙醇技

术;英国 BP 公司于 2005 年成立全球生物液体燃料业务单元,并与杜邦(DuPont)公司合作开发了新一代的生物燃料,同时计划未来 10 年投资 5 亿美元建立生物科学能源研究院;Chevron 公司自 2000 年以来已在可再生能源方面投资 15 亿美元,并与美国加利福尼亚(California)大学和乔治亚(Georgia)技术中心合作开发生物液体燃料,2006 年与 NREL 合作开发纤维素转化燃料乙醇,预计在今后 3~5 年能取得重大突破。

### 3 结语

近几年来,植物纤维素转化为乙醇的研究取得了一定的进展,在预处理、酶水解和发酵等方面已经得到了很大的改善。Iogen 公司在加拿大的渥太华已建成产能 40 t/d 的生物乙醇生产工厂<sup>[3]</sup>。但是离纤维素乙醇的产业化还有一定的距离,其关键就是降低每个单元操作的工艺成本和运行成本。通过对预处理工艺特点的深刻认识,建立低成本的预处理工艺是纤维素乙醇开发首先要解决的问题;然后改善酶水解,特别是纤维素酶的生产,降低纤维素酶的生产成本;改善混合糖的发酵,并且使发酵微生物对乙醇具有更高的耐受力是纤维素乙醇开发的关键。相信在不远的将来,会产生低成本、高产量的纤维素乙醇生产工艺,推动纤维素乙醇的产业化进程。

### 参考文献

- [1] Claassen P A M, van Lier J B. Utilization of biomass for the supply of energy carriers[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1999, 52: 741 - 755.
- [2] Tolan Jeffrey S. Iogen's process for producing ethanol from cellulosic biomass[J]. Clean Techn Environ Policy, 2002(3): 339 - 345.
- [3] Ballesteros. Effect of surfactants and on simultaneous saccharification and fermentation of steam-exposed poplar biomass to ethanol[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1998(72/73/74/75/76): 369 - 381.
- [4] 常秀莲. 木质纤维素发酵酒精的探讨[J]. 酿酒科技, 2001(2): 39 - 42. ■

## 生物炼制技术交流和产业化研讨大会

### ——第三届全国化工应用技术开发热点研讨会

时间:2008 年 11 月 11—14 日

主办单位:中国化工信息中心、厦门大学化学化工学院、中国科学院过程工程研究所、中国科学院广州能源研究所生物质能中心、中国林业科学研究院林产化学工业研究所、教育部生物炼制工程研究中心、中国农业科学院生物质能研究中心、中国科学院海洋研究所、中国科学院青岛生物能源与过程研究所(筹)

我国拥有大量的生物质资源有待进一步开发利用,如农业生物质资源、林业生物质资源、海洋物质资源、垃圾和有机废水等,其开发应用不仅开辟了新型工业模式——生物炼制,同时对维护社会可持续发展和建设和谐生态环境具有重要意义,并且可产生巨大的经济效益。《现代化工》

地点:厦门云顶山庄大酒店

为本次大会承办单位。本次大会为产、学、研相结合的大会,欢迎国内外有关专家、科研人员及企业人士参会。

会议形式:专题报告+技术交流(易拉宝、展位、分组讨论)+论文征集+专利汇编,详情参见《现代化工》网站:  
http://www.xdhg.com.cn.

联系方式:北京安外小关街 53 号 中国化工信息中心  
《现代化工》编辑部(100029)

联系人:童志勇

电话:010-64444095, 64444090

信箱:tongzy@cheminfo.gov.cn