

利用木质纤维素生产燃料酒精研究进展

黎先发¹, 张颖², 罗学刚¹

(1. 西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国科技大学化学与材料科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 木质纤维素的生物化学转化生产燃料酒精是采用较广泛的一种途径, 主要包括预处理、糖化、发酵等工艺, 预处理是生物转化的关键步骤, 影响整个纤维素酒精生产过程。综述了木质纤维素经过生物化学转化和热化学转化生产燃料酒精的研究进展, 并对木质纤维素酒精研究面临的问题及今后的研究方向进行了展望。指出在木质纤维素糖化和发酵工艺方面, 需通过多学科整合, 提高糖转化率和酒精的得率, 降低生产成本、加速木质纤维素燃料酒精的商业化应用。

关键词: 木质纤维素; 燃料乙醇; 生物转化; 热化学转化; 预处理; 糖化; 发酵

中图分类号: TK6; TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)01-0020-07

Advances in production of fuel alcohol by lignocellulosic biomass

LI Xian-fa¹, ZHANG Ying², LUO Xue-gang¹

(1. School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. School of Chemistry and Material Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Bioconversion is a major way to convert lignocellulose into fuel ethanol, including pretreatment, saccharification, fermentation process, and so on. The pretreatment is one of the critical steps in the bioconversion of lignocellulose to ethanol, which directly influences the whole production process. In this paper, the research progress in the production of fuel alcohol from lignocellulose via biochemical and thermochemical conversion is reviewed. Meanwhile, the difficulty and prospect of this process are discussed. It is pointed out that the integration of multi-discipline is necessary for saccharification and fermentation to improve sugar conversion rate and ethanol yield, lower production costs, and accelerate the commercialization of this conversion process.

Key words: lignocellulosic biomass; fuel ethanol; bioconversion; thermochemical conversion; pretreatment; saccharification; fermentation

环境污染、全球变暖和能源短缺已经使可持续发展成为当今世界各国所面临的最大挑战^[1]。为了逐渐摆脱对石油的过度依赖, 减少温室气体排放, 许多国家纷纷寻找石油的替代能源。我国是仅次于美国的能源消费大国, 需要从国外进口大量的石油, 2004 年我国石油消耗已达到 3 亿 t, 其中进口石油 1.2 亿多 t, 石油对外依存度超过 30%。预计 2020 年我国石油消费量最少需要 4.5 亿 t, 届时石油对外依存度可能达到 60%^[2], 因此确保国家能源安全具有重大的战略意义。

随着人类的发展和社会的进步, 人们更加关注环境问题。石油和天然气在使用过程中会产生大量 NO_x、SO₂、CO₂ 等气体, 这些气体导致全球气候的变化, 以生物质为基础的液体燃料利用, 可以明显减少温室气体排放, 以在汽油中添加 10% 的燃料乙醇为例, 将可减少 25%~30% 的 CO 排放, 分别减少 6%

~10% 和 20% 的 CO₂ 和氮氧化物排放^[3]。

燃料乙醇不仅是一种优质的液体燃料, 可以直接代替汽油、柴油等石油燃料, 是最易工业化的一种民用燃料或内燃机燃料, 也是最具发展潜力的石油替代燃料。生物质可以通过热化学转化和生物转化的方法生产燃料乙醇, 目前工业上利用生物质通过生物转化方法生产燃料乙醇的原料主要是农产品, 如高粱、玉米淀粉以及蔗糖等。

随着新一轮世界粮食危机的到来, 导致全球粮食供应紧张; 另一方面燃料酒精的需求量越来越大, 以粮食或糖类物质生产燃料酒精导致与人争粮、与粮争地的矛盾将更加突出。纤维素是最丰富、廉价的可再生资源, 植物每年通过光合作用能产生高达 1 550 亿 t 纤维素类物质, 其中纤维素、半纤维素的总量为 600 亿 t。因此采用来源更广泛、成本更低廉的木质纤维素生产燃料酒精, 可从根本上实现能源

工业的可持续发展。

1 生物转化法

木质纤维素原料通过发酵方法转化为酒精,必须首先将木质纤维素中的木质素分离去除,并将纤维素和半纤维素分解为可发酵性单糖。除去木质素一般采用水解或酶解。在木质纤维素原料中,纤维素是以晶体束状态埋植在半纤维素和木质素的复合体里面,木质素在植物细胞结构中起保护作用。因此无论是酸水解或酶水解,其及达度都很低。为了提高纤维素水解速率及糖的得率,木质纤维素原料在水解之前必须经过预处理。

1.1 预处理在木质纤维素原料发酵产酒精的重要地位

木质生物质原料的收割、收集、储存、运输以及原料的预处理是整个燃料酒精的重要环节,占总成本的35%~50%,特别是预处理环节影响整个生产过程^[4]。Yang等^[5]总结了纤维质不同的预处理方法对整个发酵过程上、中、下游的影响,认为预处理方法是非常关键的一步,预处理成本占总生产成本的20%以上。预处理方式对生物质原料的选择,原料的采收、储存、尺寸减少等上游加工有影响;同时预处理对下游过程加工过程及最终的生产成本有深远的影响。例如,采用酸水解时,水解液除葡萄糖单体外还可能产生大量的阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、木糖等单体或寡聚体,这些糖在发酵过程中不能被直接发酵而影响酒精的产率,另外预处理及水解过程中可能还会产生对发酵有抑制或毒性的酚、醛、酸等有机物^[6],同时水解后pH的调节一方面会引入杂质组分,另一方面水解方式会影响设备的选择,从而影响固定资产的投资,这些都是需要在选择预处理方式上全面考虑。

此外,预处理方式对残余物如木质素、矿物质、蛋白质等的回收利用也有明显影响。例如不同的预处理方式会影响木质素的回收,有的预处理方式适于将木质素作为生产生物质合成气的原料,有的适于将木质素碎片作为中间化学品,而有的可能只能作燃料,这些将最终影响企业的生产成本和经济效益^[5]。

以上诸多因素导致用木质纤维素原料转化为酒精生产过程存在技术选择难度大、生产成本高的问题,目前仍缺乏低成本、高糖得率的预处理方法,将其中的纤维素、半纤维素转化为可发酵性糖。

1.2 木质纤维素预处理关键技术

多年来,研究人员一直寻求低成本、高糖转化率的木质纤维素的预处理方法,但是效果并不理想,概括地说,木质纤维素的预处理方法主要有物理法、化学法、物理-化学法以及生物法4类^[5]。

1.2.1 物理预处理

物理预处理主要有高温和一定压力的液化热水浸渍处理以及蒸汽处理。由于液化热水处理条件相对比较温和,纤维素降解较少但在后续的纤维素酶水解程度较低,导致纤维素利用率不高而酒精得率偏低;采用蒸汽爆破处理,反应条件剧烈,处理后部分纤维素分解成葡萄糖并进一步降解成5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸、甲酸,半纤维素也会部分降解成糠醛和甲酸,降解后一方面降低了糖的收率,另一方面,这些水解产物将对后续的发醇形成严重的抑制^[7]。

在较高的温度(180~240℃)和压力下,液态水部分离子化,例如在220℃、水的pH为5.5条件下,水可以部分起到酸水解木质纤维的作用。Allen等比较了在210~220℃下分别采用热水、低固体载荷(5%~10%)和蒸汽、高固体载荷(>50%)对粉碎的玉米秸秆处理2min,考察了不同预处理方式对发酵结果的影响。结果表明,采用热水处理、低固体载荷得到的低聚戊糖、葡聚糖含量远高于采用蒸汽处理;热水分馏液对葡萄糖发酵产酒精没有抑制作用,而蒸汽分馏液则对葡萄糖发酵产酒精有一定的抑制作用,显示出采用热水预处理玉米秸秆具有更大的应用价值^[8]。同时他们采用在一定的压力下,使用温度为190~230℃的液态水快速处理(45s~4min)未粉碎的甘蔗渣,结果表明,所有的半纤维素和超过60%的木质素被分馏出来,而少于10%纤维素进入液相,对发酵有抑制的糠醛不超过1%,液相中的半纤维素也以各种单糖的形式存在,易于分离,这样纤维素和半纤维素都能充分利用,有利于后续的糖化和发酵过程的操作,提高酒精产率^[9]。

1.2.2 化学预处理

目前最成熟的化学预处理技术是酸水解,包括浓酸水解和稀酸水解。稀酸水解一般为两步法:第一步低温水解半纤维素;第二步高温水解纤维素;浓酸水解是指结晶纤维素在较低的温度下溶解于72%(质量分数,下同)的硫酸、42%的盐酸或77%~83%的磷酸溶液中,在溶解过程中导致纤维素的均相水解^[10]。

稀酸水解和浓酸水解工艺各有优缺点。稀酸水解的缺点是糖得率低,副产品多,水解反应降解产物

如糠醛等对发酵有一定的抑制作用,一些水解成分对微生物发酵是有毒成分^[11]。浓酸水解的优点是副产品少,糖得率较高,但是酸的回收利用使工艺更加复杂。此外,2种工艺对设备的耐腐蚀性要求较高,同时高温下对糖都有不同程度的降解,降低了糖的得率,从而也降低了酒精的收率^[12]。

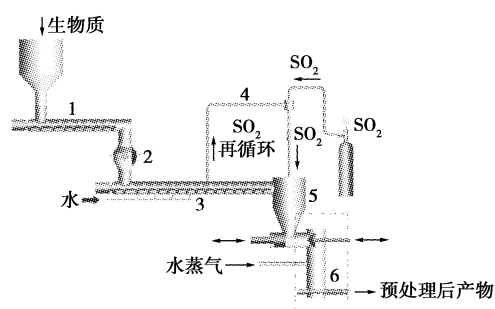
目前较新的酸水解工艺是逆流水解,该工艺包括 2 段:第一段在 180℃ 下自水解,第二段是在 225℃ 下超稀酸水解,据美国国家可再生能源实验室(NREL)估计该工艺葡萄糖得率可达到 84%,糖转化酒精得率可达到 95%。

Li 等^[13]采用稀盐酸和稀硫酸分两阶段对废弃的木质纤维素进行水解,研究了酸浓度、酸用量、酸与生物质的液固比以及反应温度、时间对单糖浓度和产率的影响。研究表明:当第一阶段和第二阶段的水解温度分别为 120℃ 和 165℃、水解时间分别为 25 min 和 15 min、酸质量分数为 1%、液固比为 8 时,木糖和葡萄糖的质量浓度分别达到 34.37、40.51 mg/mL,总可发酵性单糖产率达 76.55%,采用这种方法能量消耗低,废水循环使用,单糖产率高。

1.2.3 物理-化学预处理

物理-化学预处理主要包括蒸汽爆破、氨纤维爆破法(AFEX)、CO₂ 爆裂以及蒸汽爆破-SO₂ 等方法。

Bari 等^[14]采用以水为溶剂、SO₂ 为催化剂对木质纤维素进行预处理,木质纤维素先在室温下加水、通入 SO₂ 充分浸泡,再通入蒸汽爆破处理酸浸泡后的纤维素,处理后的 SO₂ 气体循环再利用。结果表明,当 SO₂ 用量为干物质的 0.9%、在 205℃ 的反应器中用蒸汽爆破处理 3~10 min,纤维素的聚合度减少了 50%,木糖单体的总提率达到 80%,经过糖化 100 g 干物质中获得了 37 g 葡萄糖,其中 96% 发酵得到燃料酒精,此方法 SO₂ 催化剂易于回收,对环境不会造成二次污染。



1—生物质进料器;2—阀;3—带有螺杆进料器的浸渍腔;
4—喷射器;5—气-固沉降器;6—蒸汽爆破枪

图 1 SO₂ 预处理生物质过程示意图

Wingren 等^[7]比较了采用一步蒸汽爆破水解和两步(蒸汽爆破加 SO₂ 处理)水解对云杉软木进行预处理,考察了 2 种方案对固定投资、酒精得率、酒精生产成本的影响,结果表明采用两步预处理虽然会增加固定资产投入,但是酒精的得率明显提高,而生产成本比一步法降低约 10%。

1.2.4 生物法预处理

生物预处理条件温和,无污染,能耗小,被认为是最理想的预处理方法,但生产周期长,且一直未能寻找到一种快速、专一分解木质素而不消耗纤维素的生物催化剂;生物法预处理是使木质纤维素中木质素在真菌作用下的生物降解过程,木质素降解菌研究最多的是白腐菌,白腐菌分解木质素能力较强,能有效地选择性分解植物纤维中的木质素。但白腐菌在降解木质素过程中也会消耗部分纤维素和半纤维素,影响糖得率,有待于通过基因工程或代谢工程选育选择性更强的分解木质素的微生物^[15]。

总之,预处理方法的选择、工艺过程的设计及工艺参数的确定需要根据木质纤维素原料种类、预处理目的和要求而定,还需兼顾环境友好和低能耗原则。

1.3 酶水解

酶水解被公认为最具发展潜力的糖转化技术,该技术用酶把纤维素和半纤维素转化为可发酵性糖。水解纤维素的酶是糖苷酶,为多酶体系^[16]。美国可再生能源实验室研究将半纤维素酶添加到纤维素酶中作为混合酶系,在水解纤维素的同时水解半纤维素,使木糖的得率提高了 12%,同时促进了纤维素的水解,使葡萄糖的得率提高了 6%^[17]。

近年来有关木质纤维素酶解过程中产生抑制或促进作用方面的文献增多。如:酶解产物的反馈抑制作用、木质纤维素天然存在的或预处理产生的酶抑制剂等。消除这些抑制因素的方法有生物、物理和化学的方法,比如表面活性剂、离子交换、吸附、碱中和、分子筛、水洗、萃取等^[18]。Yang 等^[19]研究了在纤维素水解酶(多酶体系)中添加牛血清蛋白,用来水解含木质素 28% 的木质纤维素,结果发现,牛血清蛋白通过非特异性竞争不可逆结合木质素,减少了酶在木质素的不必要连接,在相同用量的纤维素酶与酵母菌同时糖化发酵,葡萄糖产率从 82% 提高到 92%,酒精产率也随之提高。

此外人们在研究过程中还发现许多物质对纤维素酶具有激活作用,如 Mg²⁺、Ca²⁺、Co²⁺、中性盐等能使纤维素酶活化。

1.4 木质纤维素水解产物发酵工艺

木质纤维素的酶解转化发酵主要分为直接发酵法、间接发酵法、同步糖化发酵法、同步糖化共发酵、连续发酵等,对传统的酒精发酵工艺在此不作详述,只进行一些最新的进展介绍和评述。

1.4.1 六碳糖、五碳糖共发酵工艺

纤维素水解产物为葡萄糖,半纤维素水解产物有葡萄糖、D-甘露糖、D-半乳糖、D-木糖和L-阿拉伯糖,其中D-木糖含量达到60%以上。一般情况下,酵母菌不能将木糖发酵生成酒精,这样大大限制了半纤维素的利用。只有极少数的酵母菌种能利用木糖发酵生产酒精,但发酵速度慢,周期长。因此寻找或构建能同时高效利用六碳糖和五碳糖的微生物发酵菌种具有重要的意义。Koskinen等^[20]分离到2株嗜热厌氧菌,分别命名为K17、K15,将2株厌氧菌共发酵木质纤维素,能同时利用葡萄糖和木糖产生酒精和H₂,菌株K17在酒精的体积分数达到4%时仍没有明显抑制。

Ryabova等^[21]从毕赤酵母属中多形汉逊酵母中筛选出维生素B₂缺陷型突变株,这种突变株能在45℃的高温下利用木糖和纤维二糖产酒精,从而提高了木质纤维素产酒精的总得率。

宋向阳等^[22]利用固定化树干毕赤酵母细胞利用葡萄糖、木糖发酵产酒精,结果表明,在pH为5.0~5.5时,细胞活性最强,在发酵前12h以利用葡萄糖为主,在12h后主要利用木糖发酵,总糖利用率达到96.6%。李素玉等^[23]也筛选出了能同时发酵葡萄糖和木糖的菌株,菌株的酒精产率达到理论值的82.91%。

1.4.2 多种技术在糖化和发酵工艺上的应用

Shrestha等^[24]报道了一种同时糖化和发酵的方法,将玉米发酵的废弃物(包含纤维素、半纤维素、木质素)经过预处理后接种白腐菌进行固体培养底物发酵,1~3天除去木质素,随后采用酒精酵母进行糖化和酒精发酵,获取燃料酒精。结果表明,经过白腐菌处理后还原糖显著增加到35%,而木质素含量减少了40%。研究还表明将纤维素的糖化和糖的发酵同时进行,有利于降低葡萄糖底物浓度对水解酶的抑制,减少白腐菌在糖化过程中对糖的消耗,促进了葡萄糖转化为酒精。

Krishna等^[25]采用里氏木霉和酿酒酵母进行同时糖化和发酵,研究了发酵培养条件对产物产率的影响,结果表明,糖化和发酵同时进行的里氏木霉产纤维素酶活为100 U/g底物、底物浓度为15%、培养

时间为57.2h,培养温度为38.5℃时,酒精的收率为3.0%。

木质纤维素发酵产酒精的理想微生物应能对各种碳源快速、有效发酵,同时对酒精和水解液中抑制剂有较好的耐受性^[26]。通过细胞工程、基因工程、蛋白质工程以及代谢工程等技术改造微生物及酶系,获得糖化、发酵同步进行缩短发酵周期以及能利用各种五碳糖、六碳糖,提高细胞酒精耐受度等为目的的微生物选育取得了很好的进展^[27]。例如通过改变酵母菌的木糖代谢途径及克隆控制代谢途径的相关基因,改变碳源的代谢流向,可得到酿酒酵母工程菌,这种酿酒酵母工程菌既能单独利用木糖和葡萄糖,也能实现木糖和葡萄糖的共发酵^[28]。此外采用混合菌、非等温同步糖化和发酵是一种较新颖的纤维素产酒精方式,有利于解除产物对糖化和发酵过程的抑制,另外通过过滤、沉降、固定化细胞等方式实现底物连续发酵产酒精也取得了很好的效果^[29-30]。

大肠杆菌缺少高活力的乙醇产生酶系,而且在糖酵解过程产生的副产物较多。Peterson等^[31]综述了采用大肠埃希氏菌(*E. Coli*)重组运动发酵单孢菌(*Z. mobilis*)为生物催化剂,在只有简单的矿物盐条件下厌氧发酵各种农业和林业的木质纤维素,得到较高产率的燃料乙醇,减少了真菌纤维素酶的用量。

此外将数学模型、非线性控制理论、系统科学等用于发酵过程实现精确的发酵控制也取得了很好的进展。Garhyan等^[32]采用数学模型模拟和静态/动力学分岔理论,研究认为发酵过程中加强发酵参数的非线性控制,采用高分子选择性透过膜连续不断地移出产物酒精,有利于解除产物对发酵过程的抑制。

2 热化学转化法

热化学转化法首先把木质纤维素经高温裂解产生混合合成气,然后利用生物或化学合成技术生产各种终端产品。Phillips^[33]采用间接的木质生物质气化和生物质合成气催化制备混合燃料酒精,该途径包括生物质裂解和裂解气转化2个步骤:第一步是生物质裂解气化,即生物质在隔绝氧气的状态下进行高温处理(600~1000℃),得到混合裂解气。其主要成分是CO、CO₂、H₂、CH₄和N₂;第二步是混合裂解气转化,即混合气经过化学转化途径在金属催化剂作用下转化得到乙醇和C₃以上的混合醇。裂

解气化是较为简洁的生物质转化技术,其最主要的特点是对生物质原材料要求低。原材料可以是任何一种形式的生物质,包括农林加工剩余物、劣质煤炭、造纸黑液和城市固体垃圾有机物等。这些生物质均可以经过裂解的途径得到相对均一的混合气,然后经过净化和混合气转化而得到终端产品。

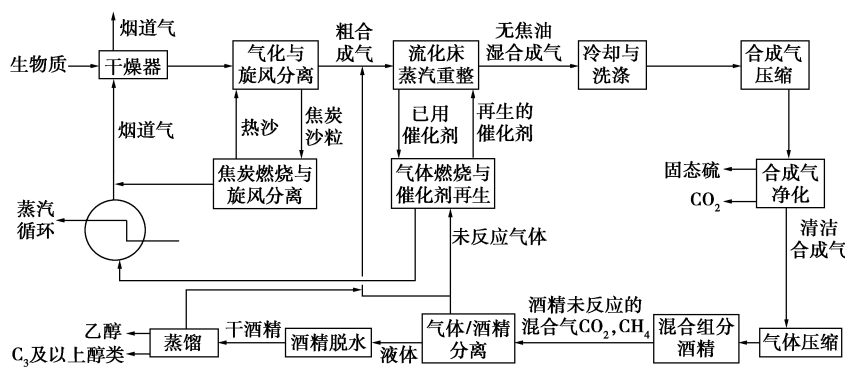


图 2 热化学制备燃料酒精过程示意图

此外木质生物质裂解气也可以经过生物转化产燃料酒精,常用的酶是厌氧菌 *Butyribacterium methy-lotrophicum* 和 *Clostridium Ljungdahlii*。Datar 等以柳枝稷 (switchgrass) 为原料,先通过流化床热解气化炉制备生物质合成气,控制热解温度在 750 ~ 800℃,合成气组分(体积分数)为:56.8% N₂、14.7% CO、16.5% CO₂、4.4% H₂ 以及 4.2% CH₄。然后采用梭状芽孢杆菌为生物催化剂,合成培养基主要包括矿物质、微量金属、维生素以及还原剂等,以吗啉代乙磺酸(MES)为缓冲液,控制 pH 在细胞生长阶段为 5.8 ~ 5.9,在产乙醇阶段为 5.2 ~ 5.4,在绝对厌氧环境下,维持发酵温度 37℃,通过合成气进行培养,得到乙醇及其他产物,主要机理为在梭状芽孢杆菌这类乙酸菌,发酵过程中,代谢包含乙酰辅酶 A 途径,产乙醇总的化学平衡式如式(1)。



从式(1)可以看出,合成气中 2/3 的 C 转化为

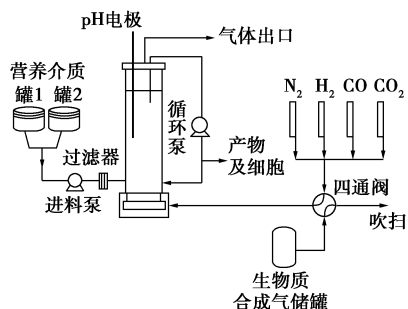


图 3 以生物质合成气发酵酒精的连续发酵装置

乙醇,生物质合成气的组成对乙醇产率有非常大的影响,由于纤维质材料中木质素不能水解为可发酵产物,因此这一部分生物质不能利用合成乙醇,但是通过热裂解气化,木质素在 750 ~ 800℃ 也实现了热裂解气化,因而增加可发酵性碳含量,乙醇的产量得以提高,发酵装置如图 3 所示^[3]。

培养基及生物反应装置经过杀菌后,须先通入 N₂ 排出反应器中的残余 O₂ 后再接种,接种后的发酵主要分为 3 个阶段:第 1 阶段为通入瓶装的 4 种洁净气培养到一定时间以利于细胞生长和增殖;第 2 阶段以 1.5 mL/min 的速度连续加入液体培养及并连续移出乙醇及细胞,培养细胞循环使用;第 3 阶段以生物质合成气(先吹扫 10 min 排出管道中的残余 O₂)代替 4 种瓶装洁净气。

3 面临的挑战和研究重点

为了真正大力发展纤维素酒精,提高纤维素酒精与石油、天然气的竞争力,必须从根本上改进、提高生产纤维素酒精的生产技术和技术的成熟度,同时降低生产成本。可能面临的挑战包括:①建立有效的纤维素生物质收集、储存及运输体系,即原料的基础设施建设;②继续研究高效率、低成本、环境友好的木质纤维素预处理技术;③高效率、高得率的纤维素、半纤维素转化为单糖的技术;④戊糖、己糖全转化、共发酵技术;⑤高效的分离、检测技术。

以上关键技术的最终目的是实现成本的大幅降低,木质纤维素产酒精的技术经济研究在国外得到了较多的关注^[34]。Wooley 等^[35]比较了生物转化法生产玉米酒精与纤维素产酒精的比较以及热化学平台与生物化学平台的固定资产投资与操作成本,结果如表 1 所示。

表 1 各种方式产生物燃料的投资成本与操作成本比较

燃料	总资金成本/ 百万美元	投资成本/ 美元·桶 ⁻¹	操作成本/ 美元·L ⁻¹
玉米酒精(生物化学)	111	13000	0.32
纤维素酒精(生物化学)	756	76000	0.46
甲醇(热化学)	606	66000	0.34
H ₂ (热化学)	543	59000	0.28
生物柴油(热化学)	854	86000	0.48

从表1可以看出,生物柴油的总资金成本和操作成本是最高的,这种差异反映出生物柴油由于增加了从合成气制备生物柴油的过程而增加的投资成本和操作成本。纤维素酒精的总资金成本和投资成本比玉米酒精高出5倍多,操作成本约高50%,由此可知从木质纤维素生产生物燃料最大的困难是如何降低成本,而成本的降低则必须依靠技术和研发资金的支持。美国能源部(DEO)从国家层面大力支持纤维素酒精的研究开发,目标是到2012年将生产纤维素酒精的成本降到0.28美元/L^[17]。

要实现这些目标,需要多学科、跨部门的分工合作,协同攻关,才能取得重大突破。纤维素酒精生产

技术融合了从基础到应用的多学科综合集成和整合,例如计算机模拟、非线性科学、控制理论以及生物技术与生物工程、分离科学、现代测试技术等综合运用^[33]。

此外,需发动多部门、多学科的科学家、工程师以及技术人员的密切协作,即密切的产学研的结合。美国能源部下属国家可再生能源实验室建立了一套从微小规模、中试规模的生物酒精试验工厂,目标就是争取在较短的时间内,联合美国的研究所、企业将研究室的成果在试验厂中培育放大,成熟后推向商业市场。表2列举了与美国国家可再生能源实验室合作的企业情况^[36]。

表2 与美国国家可再生能源实验室的小试规模、中试规模生物酒精试验基地互动的院所、企业

合作企业	原料	产品	关键技术	微生物	试验规模	合作机制
Amoco	玉米纤维	酒精、动物饲料	蒸汽爆破、葡萄糖、木糖共发酵	重组酵母菌	900 L	CRADA ^①
BC International	稻壳、蔗渣、碎木	酒精	预处理、发酵	重组 <i>E. coli</i>	20 L, 160 L	CRADA
Arkenol	稻壳	酒精	葡萄糖、木糖共发酵	重组 <i>Zymomonas bacteria</i> ^②	160 L	CRADA
Sustainable Technology Energy Partnership	各种农业、林业、市政废弃物	酒精	稀酸预处理、酶水解	酵母	30 L	协作
Sealaska Corp.	软木	酒精	水解、发酵	Nx7 酵母 ^②	实验室规模	谅解备忘录
Quincy Library Group	软木、森林碎木	酒精	水解、发酵	Nx7 酵母 ^{①②}	实验室规模	协作
Collins Pine, California Energy Commission	软木	酒精	水解	无	4 L 蒸汽枪	协作及分包
Swan Biomass	稻壳	酒精	预处理葡萄糖木糖发酵	重组酵母菌	中试预处理、实验室规模发酵	协作

注:①合作研究与开发协议;②美国国家可再生能源实验室拥有该微生物所有权。

从表1可以看出,研究机构与企业通过孵化平台展开从预处理技术到发酵工程、基因工程,从实验室规模到中试规模的各种形式的广泛合作,为纤维素酒精的生产提供产业化的平台。

4 结论

木质纤维素燃料酒精的大规模开发应用取决于诸多技术的综合集成,但最关键的技术应包括以下几个方面:

(1)实现木质纤维素有效性和经济性的预处理技术,使更多的生物质碳转变为燃料乙醇。

(2)高效、价廉的酶转化半纤维素、纤维素为可发酵性糖。

(3)能迅速、完全地转化木质纤维素中各种各样的五碳糖、六碳糖为乙醇的多功能微生物。这些技术的突破需要多学科的交叉、融合以及从基础研究、

应用研究到产业化研究的联合攻关,此外还需要国家政策支持和资金投入,使木质纤维素燃料乙醇的生产技术更加成熟,生产成本能与汽油、天然气相当或更低。到那时,木质纤维素酒精不但可以作为燃料乙醇,同时可以作为工业化学品的前体,部分或完全取代石油、天然气等不可再生资源在全球大规模使用,实现人类、资源、环境的可持续协调发展。

参考文献

- [1] 于建仁,张曾,迟聪聪.生物质精炼与制浆造纸工业相结合的研究[J].中国造纸学报,2008,23(1):81.
- [2] 朱锡锋.生物质热解原理与技术[M].合肥:中国科技大学出版社,2004:19-21.
- [3] Datar R P, Shenkman R M, Cateni B G, et al. Fermentation of biomass-generated producer gas to ethanol[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2004, 86(5):587-589.

- [4] Richard Hess J, Wright C T, Kenney K L. Cellulosic biomass feedstocks and logistics for ethanol production[J]. *Biofuels Bioprod Bioref*, 2007, 1: 181 - 190.
- [5] Yang Bin, Wyman C E. Pretreatment: The key to unlocking low-cost cellulosic ethanol[J]. *Biofuels Bioprod Bioref*, 2008, 2: 26 - 30.
- [6] Panagiotou G, Olsson L. Effect of compounds released during pretreatment of wheat straw on microbial growth and enzymatic hydrolysis rates [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 96(2): 250 - 258.
- [7] Wingren A, Söderström J, Mats G, *et al.* Process considerations and economic evaluation of two-step steam pretreatment for production of fuel ethanol from softwood[J]. *Biotechnol Prog*, 2004, 20(5): 1421.
- [8] Allen S G, Schulman D, Lichwa J, *et al.* A comparison between hot liquid water and steam fractionation of corn fiber[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(13): 2934 - 2941.
- [9] Allen S G, Kam L C, Zemann A J, *et al.* Fractionation of sugar cane with hot, compressed, liquid water[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(8): 2709.
- [10] 何北海, 林鹿, 孙润仓, 等. 木质纤维素化学水解产生可发酵糖研究[J]. *化学进展*, 2007, 19(7/8): 1141 - 1142.
- [11] Zaldivar J, Martinez A, Ingram L O. Effect of alcohol compounds found in hemicellulose hydrolysate on the growth and fermentation of ethanologenic *Escherichia coli* [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000, 68(5): 526.
- [12] 毛长斌, 倪永浩. 生物质提炼的研究进展及在造纸工业上的应用[J]. *中国造纸*, 2008, 27(7): 64 - 65.
- [13] Li Wen-zhi, Xu Jie, Wang Jun, *et al.* Studies of monosaccharide production through lignocellulosic waste hydrolysis using double acids[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(3): 2015 - 2021.
- [14] De Bari I, Nanna F, Braccio G. SO₂-catalyzed steam fractionation of aspen chips for bioethanol production: Optimization of the catalyst impregnation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 7711 - 7720.
- [15] 计红果, 庞浩, 张容丽, 等. 木质纤维素的预处理及其酶解[J]. *化学通报*, 2008(5): 331.
- [16] Yang Bin, Willies D M, Wyman C E. Changes in the enzymatic hydrolysis rate of avicel cellulose with conversion[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 94(6): 1124.
- [17] Ashworth J. Research advances cellulosic ethanol, NREL leads the way (Brochure) [OL]. <http://www.afdc.energy.gov/afdc/pdfs/40742.pdf>. [2008 - 03 - 18].
- [18] 李祖明, 李鸿玉, 历重天, 等. 纤维素酶转化木质纤维素生物质生产乙醇的研究进展[J]. *农业工程技术(新能源产业)*, 2008, 2: 28.
- [19] Yang Bin, Wyman C E. BSA treatment to enhance enzymatic hydrolysis of cellulose in lignin containing substrates[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 94(4): 612.
- [20] Koskinen P E P, Beck S R, Örlygsson J, *et al.* Ethanol and hydrogen production by two thermophilic, anaerobic bacteria isolated from Icelandic geothermal areas[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 101(4): 679 - 690.
- [21] Ryabova N B, Chmil O M, Sibirny A A. Xylose and cellobiose fermentation to ethanol by the thermotolerant methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha*[J]. *FEMS Yeast Research*, 2003, 4: 157 - 164.
- [22] 宋向阳, 勇强, 毛连山, 等. 树干毕赤酵母固定化细胞的酒精发酵[J]. *南京林业大学学报: 自然科学版*, 2002, 26(3): 1 - 4.
- [23] 李素玉, 陈新芳, 田沈, 等. 木质纤维素酒精发酵菌种的筛选[J]. *太阳能学报*, 2003, 24(2): 218.
- [24] Shrestha P, Rasmussen M, Khanal S K, *et al.* Solid-substrate fermentation of corn fiber by *Phanerochaete chrysosporium* and subsequent fermentation of hydrolysate into ethanol[J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(11): 3918 - 3924.
- [25] Krishna S H, Chowdary G V. Optimization of simultaneous saccharification and fermentation for the production of ethanol from lignocellulosic biomass[J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(5): 1971 - 1976.
- [26] Sonderegger M, Jeppsson M, Larsson C, *et al.* Fermentation performance of engineered and evolved xylose-fermenting *Saccharomyces cerevisiae* strains[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, 87(1): 92.
- [27] Zhou Bin, Martin G J O, Pamment N B. Increased phenotypic stability and ethanol tolerance of recombinant *Escherichia coli* KO11 when immobilized in continuous fluidized bed culture[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 100(4): 627.
- [28] 刘炳全, 李学风, 高文, 等. 木质纤维素制取燃料乙醇菌种的研究[J]. *可再生能源*, 2007, 25(4): 54 - 55.
- [29] Brandberg T, Karimi K, Taherzadeh M J, *et al.* Continuous fermentation of wheat-supplemented lignocellulose hydrolysate with different types of cell retention[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 98(1): 80 - 81.
- [30] Gusakov A V, Salanovich T N, Antonov A, *et al.* Design of highly efficient cellulase mixtures for enzymatic hydrolysis of cellulose [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 97(5): 1028.
- [31] Peterson J D, Ingram L O. Anaerobic respiration in engineered *Escherichia coli* with an internal electron acceptor to produce fuel ethanol [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2008: 363 - 372.
- [32] Garhyan P, Elnashaie S S E H. Static/dynamic bifurcation and chaotic behavior of an ethanol fermentor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(5): 1260 - 1273.
- [33] Phillips S D. Technoeconomic analysis of a lignocellulosic biomass indirect gasification process to make ethanol via mixed alcohols synthesis [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 8887 - 8897.
- [34] Wingren A, Derstroim J S, Galbe M, *et al.* Process considerations and economic evaluation of two-step steam pretreatment for production of fuel ethanol from soft wood[J]. *Biotechnol Prog*, 2004, 20(5): 1421.
- [35] Wright M M, Brown R C. Comparative economics of biorefineries based on the biochemical and thermochemical platforms[J]. *Biofuels Bioprod Bioref*, 2007, 1: 49 - 56.
- [36] Wooley R. The DOE bioethanol pilot plant: A tool for commercialization [EB/OL]. <http://www.nrel.gov/docs/fy00osti/28397.pdf>. 2000 - 09. ■