

# 木质纤维素转化为燃料乙醇的研究进展

刘娜, 石淑兰

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300222)

**摘要:**以木质纤维素为原料生产燃料乙醇的生物转化方法包括预处理、酶水解和发酵过程,对这些过程中的技术进展以及解决现存问题的方法进行了评述。氨法爆破技术是较好的预处理方法,超声波、微波处理等新技术有助于改善酶水解。阐述了酶水解机理、纤维素酶的生产以及酶水解过程的优化方法。指出固定化酶糖化发酵技术在生物转化木质纤维原料技术中的前景广阔;选择合适的发酵方法,优化发酵过程,以及解决抑制问题对于提高乙醇产率尤为重要;利用基因重组技术构建能在发酵混合糖的重组菌对于生产生物乙醇具有里程碑意义。

**关键词:**木质纤维素;乙醇;预处理;酶水解;发酵

中图分类号:TQ223.122;TQ352

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)03-0019-04

## Research progress of converting lignocellulose to produce fuel ethanol

LIU Na, SHI Shu-lan

(School of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

**Abstract:** The conversion process of ethanol fuel utilizing lignocelluloses as a substrate involves pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation. The new technological progress and the methods of solving present problems in these processes are extensively reviewed. Ammonia fiber explosion (AFEX) process is an attractive pretreatment method, moreover, ultrasonic and microwave treatments contribute to enhancing enzymatic hydrolysis. The enzymatic hydrolysis mechanism for cellulose, the production of cellulase and the optimization methods for enzymatic hydrolytic process are provided. Consolidated bioprocess technology is promising in lignocellulose biological conversion, furthermore, selecting suitable means of fermentation, optimizing fermentative process and solving inhibitor problem during the fermentative processes are significant to higher ethanol yields. Genetic engineering of bacteria to ferment the diverse range of sugar is a milestone essential to the bioethanol production.

**Key words:** lignocellulose; ethanol; pretreatment; enzymatic hydrolysis; fermentation

现代工业的迅速发展,对环境友好的可再生资源的开发显得日益重要。纤维素乙醇(由木质纤维素生物转化成的燃料乙醇)作为一种环境友好的可再生能源,越来越引起世界各国的关注。目前比较成熟的生产乙醇的生物转化方法是以甘蔗汁和玉米淀粉为原料的方法,但其原料成本高达总成本的40%<sup>[1]</sup>。最近的研究集中在以木质纤维素为原料上,这些丰富而廉价的自然资源可以来源于:①农业废弃物,如麦草、玉米秸秆、玉米芯、大豆渣、甘蔗渣等;②工业废弃物,如制浆和造纸厂的纤维渣、锯末等;③林业废弃物;④城市废弃物,如废纸、包装纸等。据估计木质纤维素原料占世界生物量(100亿~500亿t)的50%<sup>[1]</sup>。原料的选择应满足下列特点:成本低;数量足;良好的均一性;纤维素和半纤维素含量高,木素和灰分含量低;转化为糖的效率高。其中,由于天然森林尤其是针叶木难加工,工业纤维废弃物数量少,林业废弃物的纤维素含量低,城

市废弃物均一性差,废纸成本高等问题,资源丰富又廉价的农业废弃物成为制备纤维素乙醇的首选原料,综合考虑,秸秆类为较好的原料。

目前由木质纤维素转化为乙醇的研究非常活跃,这一领域已取得许多新的进展。木质纤维素的生物转化一般包括3个过程,即原料的预处理、酶水解和发酵,笔者在此就这些过程的研究进展作一综述。

### 1 预处理

木质纤维原料具有较大的结晶性,需经适当预处理后才能使用。预处理的目的是打破纤维素分子的结晶结构和保护层,使材料变得蓬松,易于被纤维素酶作用。未经预处理的原料,其水解率低于理论值的20%,而经预处理后的水解率可达理论值的90%以上。预处理方法的选择主要从提高效率、降低成本、缩短处理时间和简化工序等方面考虑。理想的预处理应能满足下列要求:①产生活性较高的

收稿日期:2004-09-14;修回日期:2005-01-05

作者简介:刘娜(1971-),女,博士生;石淑兰(1939-),女,教授,博士生导师,从事木质纤维资源利用、生物技术在造纸中应用、制浆造纸技术与机理等研究,通讯联系人,022-60270069,shishulan@sohu.com。

纤维,其中戊糖较少降解;②反应产物对发酵无明显抑制作用;③设备尺寸不宜过大,成本较低;④固体残余物较少,容易纯化;⑤分离出的木素和半纤维素纯度较高,可以制备相应的其他化学品,实现生物质的全利用。预处理步骤的成本占总成本的 33%<sup>[2]</sup>。

植物纤维原料由纤维素、半纤维素和木素三大部分组成,其中木素不能作为发酵底物,半纤维素可以发酵为乙醇,但比纤维素要困难,由于目前缺乏高效发酵戊糖(半纤维素的主要成分)的微生物,因此植物纤维原料的预处理方法中一般要除去半纤维素。预处理是水解前的重要环节,是酶解经济性的重要制约因素,寻求经济有效的预处理方法是纤维原料转化利用研究的重点之一。预处理方法主要有物理法、化学法、生物法。其中,稀酸处理法被认为是除去半纤维素的较成熟而有效的方法,尤其是处理针叶木和阔叶木<sup>[3]</sup>;但缺点是木素脱除效果差,能耗大、酸用量大,腐蚀设备和对环境污染严重,非长远之计。

氨法爆破(ammonia fiber explosion,即 AFEX)技术,被认为是最有前景的预处理方法,它具有以下优点:产生的纤维活性高,酶解所得糖浓度高,水解产物对发酵的抑制作用小,过程残留物少,设备投资成本低,操作简单等。其工艺和理论研究有待进一步完善<sup>[2]</sup>。目前,研究较多的一些新的预处理方法采用了液氨、高能电子辐射、微波、超声波等技术。美国佛罗里达大学以及 A. Wójciak 和 A. Pekarovicova 分别以混合办公废纸和硫酸盐浆为底物,研究了超声波处理法对酶水解和发酵的影响效果<sup>[4-5]</sup>。结果表明:超声波能够打开纤维素的结晶区,碎解木素大分子,影响纤维的化学性能和物理结构。经超声波处理过的纤维具有较大的空隙度,较高的保水性和比表面积,增加了对纤维素酶和木糖酶的可及度(酶可以到达并起反应的纤维素面积占纤维素总面积的百分率),对酶水解有利;但对纤维素的微细结构影响有限,并且降解了半纤维素,引起纤维比表面积的下落,这一点对酶水解是不利的。Kitchaiya 等<sup>[6]</sup>研究了微波处理木质纤维素原料对酶水解的影响,结果表明稻草或蔗渣原料预浸在甘油中,使用 240 W 的微波常压处理 10 min,反应物可达 200℃,而压力不变,最终还原糖浓度可增加 2 倍多。

## 2 酶水解

### 2.1 酶水解过程的优化

尽管对酶水解的研究已开展多年,但酶水解效

率仍然较低,对经预处理后的纤维素进行水解所需纤维素酶量,是对淀粉进行水解所需淀粉酶的 100 倍。酶用量低则需较长的反应时间,较短的反应时间则需较高的酶用量,要使酶水解时间和酶用量之间达到平衡,可采取如下方法:①优化预处理系统;②循环使用未消耗的底物和溶液中的酶以降低酶的成本;③间歇补充原料和添加酶,使整个过程维持较高浓度的纤维素;④开发具有高活性的纤维素酶;⑤开发新型水解反应器;⑥研究酶与底物相互作用以及半纤维素和木素对酶水解的影响的机理。

刘超纲<sup>[7]</sup>研究了分批添料对纤维素酶水解的影响,结果表明在底物含量和酶用量相同的条件下,底物质量分数为 15% 时,分批添料比一次添料的酶解得率提高 10%。

酶循环也是降低酶成本的有效方法。纤维素酶可从上层清液或固体底物中回收,目前一般是回收上层清液中的游离酶,若要回收利用被难解滤渣缔合的酶,较难形成商业规模。采用简单的酶吸附法获得了一些成功,即以分批或连续方式在新底物上重复吸附酶,与残留纤维素缔合的纤维素酶能很快被吸附到新底物上。许多底物,如麦草、桉树、柳木和桦木,把吸附有纤维素酶的残留纤维素添加到新底物时,可获得大量的糖。纤维素酶活性的回收与底物的木素含量有关。例如,对于木素含量低的底物,到第 5 轮水解时,反应混合物的木素质量分数仅 17%,而对于木素含量高的底物,则木素质量分数可高达 70%<sup>[8]</sup>。

另外,添加表面活性剂可以改变纤维素的表面特性,如非离子活性剂 Tween 20、Tween 80、聚乙二醇等,使用 Tween 80 可使新闻纸的酶法水解速度提高 33%<sup>[9]</sup>。Wu 等<sup>[10]</sup>使用普卢兰尼克 F68、普卢兰尼克 F88、Tween 20 和 Tween 80 对新闻纸进行酶法水解,发现在无表面活性剂的情况下,用 10 g/L 纤维素酶能使纤维素的转化率达到 48%,与之相比,加入 2% 的普卢兰尼克 F68,仅用 2 g/L 纤维素酶就可使纤维素的转化率达 52%。

### 2.2 酶水解机理

纤维素酶是一种多组分的复合酶,现已确定纤维素酶含有 3 种主要组分,即内切型- $\beta$ -葡聚糖酶、外切型- $\beta$ -葡聚糖酶和  $\beta$ -葡萄糖苷糖酶。天然纤维素水解成葡萄糖的过程中,必须依靠这 3 种组分的协同作用才能完成。纤维素大分子的物理结构是由分子链排列整齐、紧密的结晶区和结构疏松但取向大致与纤维主轴平行的无定形区交错结合的体

系。在纤维素水解过程中,首先由内切型- $\beta$ -葡聚糖酶优先在纤维素聚合物的内部起作用,在纤维素的无定形区进行切割,产生新末端,生成较小的葡聚糖;然后再由外切型- $\beta$ -葡聚糖酶作用于末端基释放纤维二糖和其他更小分子的低聚糖;最后由 $\beta$ -葡萄糖苷酶将纤维二糖分解为葡萄糖分子<sup>[11]</sup>。

纤维二糖的积累对于内切和外切葡聚糖酶的催化作用有强烈的抑制影响,解除该抑制作用是实现纤维性材料完全酶解的重要条件。纤维素酶吸附于纤维素表面是纤维素发生水解的必需条件,纤维二糖并不影响纤维素酶的吸附,但它可结合在外切型- $\beta$ -葡聚糖酶活性部位附近的色氨酸残基上形成“位阻效应”,阻止纤维素分子链进入活性中心,造成纤维素酶对纤维素的“无效吸附”<sup>[12]</sup>。

### 2.3 纤维素酶的生产

纤维素酶转化率低及其酶活性不稳,是限制纤维素生产乙醇的主要环节。目前应用于纤维素酶生产的菌种主要有木霉属(*Trichoderma*)、曲霉属(*Aspergillus*)和青霉属(*Penicillium*)的菌种。其中,最重要的是木霉属中的里氏木霉(*T. reesei*),它分泌胞外纤维素酶的能力最强,由该菌产生的纤维素酶复合体系具有分解天然纤维素所需要的3种组分<sup>[13]</sup>。里氏木霉菌株的不足之处在于,尽管它们能产生高活力的内切型和外切型 $\beta$ -葡聚糖酶,但形成纤维二糖酶的能力较低<sup>[14]</sup>。随着分子生物学的飞速发展,通过基因工程途径构建生产纤维素酶的高效工程菌已非纸上谈兵。现已有将克隆到的纤维二糖酶基因进一步转化到里氏木霉细胞中,从而提高其纤维素酶活力的报道。另外,多种纤维素酶的混合使用,以及酶的超滤膜回收方法,也为解决里氏木霉菌形成纤维二糖能力低的问题展现了美好前景。

## 3 发酵

### 3.1 发酵方法的选择

利用植物纤维原料生产乙醇的发酵方法,按照各生物转化程序的特点可以划分为以下4种方法:①水解与发酵分段法(Separate Hydrolysis and Fermentation, SHF):纤维素酶生产、纤维素水解、己糖发酵、戊糖发酵分开进行;②同时糖化戊糖单独发酵法(Simultaneous Saccharification and Fermentation, separate pentose fermentation, SSF):纤维素水解与己糖发酵同时完成,分离出的戊糖单独发酵;③同时糖化共发酵法(Simultaneous Saccharification and Co-Fermentation, SSCF):纤维素水解与发酵过程同时进行;④固定化

酶糖化发酵法(Consolidated Bio-Processing, CBP):使用同一种微生物,完成纤维素酶的分泌、纤维素的糖化和发酵过程。

同水解与发酵分段法(SHF)相比,同时糖化戊糖单独发酵法(SSF)和同时糖化共发酵法(SSCF)可消除酶解时产物对酶解作用的抑制,缩短发酵时间,但仍需两种微生物的分别作用;而固定化酶糖化发酵法(CBP)仅利用一种微生物产生的纤维素酶和半纤维素酶,酶解产生的糖仍由同一菌株来完成发酵的过程。固定化酶比游离酶有较好的稳定性,可以重复使用和回收,又便于连续操作,且能提高发酵器内细胞浓度和乙醇浓度。目前研究最多的是酵母和运动发酵单胞菌的固定化,常用载体有海藻酸钙、卡拉胶、多孔玻璃等。此方法工艺简单,历时短,得到国内外同行的重视。固定化酶是生物工程的一个重要方面,Massayuki和Kumakura以肠溶衣聚合物为载体固定化纤维素酶,可保留酶活力60%以上,回收率可达100%,并且对微晶纤维素的水解率明显高于游离酶<sup>[15]</sup>。利用固定化纤维素酶技术,对促进纤维素糖化发酵实现工业化生产有十分重要的意义。

### 3.2 发酵条件的优化

发酵条件的优化对提高纤维素的利用率、纤维素酶的效能非常重要。发酵条件的优化主要包括培养基成分的优化、接种量、培养时间、环境pH值范围、通气量以及对全部设备的特殊要求等。

磁场可以加速微生物的生长,Raja Rao等<sup>[16]</sup>研究了静磁场对*Saccharomyces cerevisiae*发酵(SSF)木质纤维原料转化乙醇的影响,将发酵反应器放置于静磁场中24h,发现葡萄糖消耗速率增加,最终乙醇浓度提高了3.4倍<sup>[17]</sup>。

另外,由于*Saccharomyces cerevisiae*发酵菌种仅对木质纤维原料中的己糖起作用,而对半纤维素中的戊糖却不起作用,不能充分利用半纤维素,因而乙醇产率较低。若加入木糖异构酶和四硼酸钠,使用*Saccharomyces cerevisiae*可以同时将葡萄糖和木糖发酵转化成乙醇,乙醇得率可达理论值的90%<sup>[18]</sup>。目前对半纤维素的研究,主要集中于利用基因生物学方法开发能发酵戊糖的菌种,比如*Escherichia coli*或者*Klebsiella oxytoca*。Nichols等<sup>[19]</sup>报道了一种带有转磷酸酶(PtsG)突变*E. coli*菌株的异种,能同时发酵己糖和戊糖,乙醇得率可达理论值的87%~94%。

### 3.3 解毒(反抑制)问题

纤维素水解产物对乙醇的抑制作用表现在:抑制菌体生长;降低微生物对营养物质的利用率;抑制

乙醇的生成,降低乙醇的产率。其抑制物主要有醌类、有机酸、呋喃、木素的降解产物、盐类等。木质纤维素水解产物的解毒(detoxify)方法除了增大接种量、调节发酵液 pH 值等一般方法外,还有如  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaOH}$  或活性炭吸附、离子交换、有机溶剂抽提、电解除、分子筛过滤等方法<sup>[20-22]</sup>。

乙醛是一种低成本的有机物,加入少量的乙醛可以减少乙醇对 *Saccharomyces cerevisiae* 酵母和 *Zygomonas modilis* 酵母的生长<sup>[23]</sup>,而且还能减轻木质纤维素水解产物呋喃、木素芳香产物和醋酸等对酵母的抑制作用,缩短滞后时间,降低菌体死亡速率,提高乙醇产量。尤其在因培养基的循环造成抑制物浓度较高时,这是一种有潜力的低成本解毒产品<sup>[24]</sup>。

Klinke 等<sup>[25-27]</sup>在较高的氧压(1.2 MPa)条件下,于 195℃ 加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  预处理麦草,用 *Saccharomyces cerevisiae* 和 *Thermoanaerobacter mathranii* 发酵生产乙醇,研究了该过程的潜在抑制物。结果表明:预处理麦草原料时,在木素的降解产物中,酚酮和酚醛比酚酸的抑制作用更强,甲氧基取代数量越少,苯酚的抑制作用减弱。但水解产物中,羧酸是主要的抑制物,它比苯酚的抑制作用更强。另外,当应用 *Thermoanaerobacter mathranii* 发酵菌种时,按抑制作用由大到小排序的抑制物为:酚醛 > 酚酮 > 酚酸 > 2-糠醛酸。并且当水解产物浓度提高 3~6 倍时,由于水解产物以及木素降解产物的协同作用,菌体生长速率和乙醇得率严重下降。

Zaldivar 等<sup>[28]</sup>以 *Escherichia coli* 为发酵菌种,研究来自半纤维素水解产物以及木素降解产物(如儿茶酚、邻甲氧基苯酚、对苯二酚、愈创木酚、香草醇等)的抑制作用,发现这些化合物的毒性与其疏水性有直接联系,愈创木酚的毒性最强,而这些化合物与糠醇和糠醛的毒性不仅具有简单的叠加性,而且存在某种协同作用。

### 3.4 发酵微生物的发展

近年来,国内外许多研究者致力于构建可以高效代谢五碳糖和六碳糖产乙醇的基因重组菌。构建重组菌的主要目的是尽可能地扩大重组菌的底物范围,提高糖的利用率。其主要研究思路:一是将戊糖代谢途径引入只能代谢己糖的良好的产乙醇菌种中;二是将高效的产乙醇关键酶引入能代谢混合糖但乙醇产量较低的菌种中。在发酵混合糖产乙醇的重组细菌研究中,使用最多的是 *Z. mobilis* 和 *E. coli*,基因重组菌开发的成功,对于生产生物乙醇具有里

程碑的意义;另外,尽管工业上一般使用的酵母和 *Z. mobilis* 在 30℃ 时所得乙醇体积分数可达 10%,但微生物的耐热温度较低,因此耐热菌的开发也显得尤为重要,现一般采用酶解温度与发酵温度的折中温度。

总之,我国的植物纤维资源非常丰富,每年至少有 5 亿 t 农作物秸秆、400 万 t 甘蔗渣、100 万 t 森林采伐加工剩余物,加上来自造纸、食品发酵和轻化工业的数百万吨工业纤维废渣,数量相当巨大。因此若能充分利用这些木质纤维资源,开发新型利用途径,将是我国能源可持续发展的必由之路。

### 参考文献

- [1] Zaldivar J, Nielsen J, Olsson L. [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 56(1-2): 17-34.
- [2] Lynd I. R. [J]. Annual Review of Energy and the Environment, 1996, 21: 403-465.
- [3] Nguyen Q A, Keller F A, Tucker M P. Ethanol production with dilute acid hydrolysis using partially dried lignocellulosics [P]. US 2003/0199049A1, 2003-10-23.
- [4] The University of Florida Research Foundation. Ethanol production from lignocellulose [P]. US 2003/0054500A1, 2003-03-20.
- [5] Wójciak Adam, Pekarovicova Alexandra. [J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2001, 35(3-4): 361-369.
- [6] Kitchaiya P, Intanakul P, Krairiksh M. [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2003, 23(2): 217-225.
- [7] 刘超纲. [J]. 林产化学与工业, 1996, 16(1): 58-61.
- [8] Lee D, Yu A H C, Sadler J N. [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1995, 45(3): 328-336.
- [9] Park J W, Takahata Y, Kajiuchi T, et al. [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1992, 39(1): 117-120.
- [10] Wu Jian, Ju Lu-Kwang. [J]. Biotechnology Progress, 1998, 14(4): 649-652.
- [11] Pérez J, Oz-Dorado J Mun, de la Rubia T, et al. [J]. Industrial Microbiology, 2002, 5(1): 53-63.
- [12] 赵越, 武彬, 阎伯旭, 等. [J]. 中国科学: C 辑, 2003, 33(5): 454-460.
- [13] 王超, 章超华. [J]. 纤维素科学与技术, 2003, 11(4): 52-59.
- [14] Stock ton B C. [J]. Biotechnology Letters, 1991, 13(1): 57-62.
- [15] Masayuki T, Kumakura M. [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1989, 34(10): 1092-1097.
- [16] Raja Rao T B M L, Sonolikar R L, Pentu Saheb S, et al. [J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(21-22): 4155-4160.
- [17] da Motta M A, Muniz J B F, Schuler A, et al. [J]. Biotechnology Progress, 2004, 20(1): 393-396.
- [18] Chandrakant P, Bisaria V S. [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2000, 53(3): 301-309.
- [19] Nichols N N, Dien B S, Bothast R J. [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 56(1-2): 120-125.

(下转第 24 页)

烯和丁烯可来自蒸汽裂解装置和各种炼厂的生产过程,浓度也可不相同,丁烯也可来自乙烯二聚装置。图 1 为 OCT 工艺流程图。

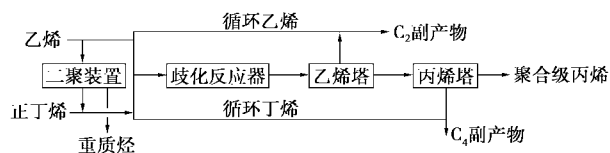


图 1 OCT 工艺

1985 年,由于丙烯短缺,美国 Lyondell 化学公司(现与 ARCO 公司合并)在得克萨斯州建成了 1 套 136 kt/a 由乙烯和 2-丁烯歧化为丙烯的装置,1992 年扩能为 408 kt/a,2004 年在 Lyondell 公司的乙烯装置以及德国 BASF/比利时 Fina 公司合资的蒸汽裂解装置上都使用了 OCT 技术增产丙烯。其中 BASF 公司和 Fina 公司合建的 920 kt/a 乙烯和 550 kt/a 烯烃装置采用 OCT 工艺以后,乙烯产能调整为 830 kt/a,丙烯产能则提升为 860 kt/a<sup>[1]</sup>。

OCT 工艺采用固定床反应器,催化剂是载于硅藻土上的  $\text{WO}_3$  和  $\text{MgO}$ <sup>[2]</sup>。催化剂可连续再生,原料中的 1-丁烯在 Mg 作用下异构化为 2-丁烯,然后由  $\text{WO}_3$  歧化生成丙烯。

## 2 IFP 的 Meta-4 工艺

与 OCT 工艺相比,IFP 的 Meta-4 工艺采用了低温铈系催化剂,使反应能在较低温度下进行。该工艺将主要含丁二烯、1-丁烯、异丁烯和炔属杂质的  $\text{C}_4$  烯烃转变为聚异丁烯和丙烯。其过程包括 3 个步骤:①丁二烯、炔属杂质的选择加氢,催化剂含有镍、钨或铂,20~200℃、1~5 MPa、空速 0.5~10  $\text{h}^{-1}$ ,同时将 1-丁烯异构化为 2-丁烯;②抽提或与甲醇反应除去异丁烯,在酸性催化剂存在及一定温度和压力下,剩余的异丁烯聚合为聚异丁烯;③在氧化铈催化剂存在及 0~100℃、压力高于反应蒸汽压条件

下,2-丁烯和乙烯歧化生成丙烯<sup>[2-3]</sup>。图 2 为 Meta-4 工艺流程图。

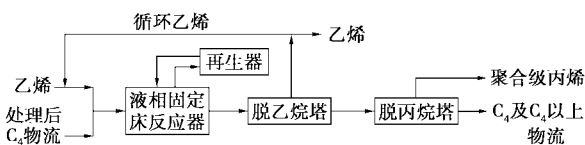


图 2 IFP 的 Meta-4 工艺

该工艺包括反应区和再生区。反应器可以使用固定床反应器也可以采用移动床反应器。催化剂全部或部分失活后,除去附着在表面上的有机物,送入再生器再生,可循环操作。该工艺对丙烯的选择性大于 98%,2-丁烯转化率 90%,产物中乙烯的质量分数可达 31.2%,丙烯的质量分数可达 22.4%, $\text{C}_2$ 与  $\text{C}_3$  质量比可达 0.72。

从 1988 年 4 月到 1990 年 9 月,该工艺在高雄的台湾省中油公司的一套示范装置上共运行 8 600 h,其中 5 700 h 的寿命实验,催化剂再生 76 次,催化剂的物化性能均无明显变化<sup>[4]</sup>。法国石油研究院近期公开了许多歧化方面的专利<sup>[5-6]</sup>,专利内容表明 IFP 仍在对歧化工艺流程以及催化剂进行改进,如将异丁烯抽提工艺改为精馏塔分离工艺,添加稀土元素对催化剂进行改性等。

## 3 BASF 公司工艺

BASF 公司工艺与其他工艺的区别是几乎不需要外加乙烯。它提供了从裂解或精制  $\text{C}_4$  物流制备烯烃,尤其是作为联产丙烯的方法。 $\text{C}_4$  物流的精制包括使用选择性溶剂萃取丁二烯、丁二烯和炔属杂质选择加氢;将 1-丁烯异构化为 2-丁烯,除去异丁烯;分离出含氧杂质等。歧化方法是将  $\text{C}_4$  中的 2-丁烯转化为丙烯和 2-戊烯,然后 2-戊烯和乙烯生成 1-丁烯和丙烯两个步骤。两步歧化反应中催化剂均为  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,温度为 20~90℃。图 3 为 BASF 公

(上接第 22 页)

- [20] Chang V S, Kaar W E, Burr B, et al. [J]. *Biotechnology Letters*, 2001, 23(16): 1327 - 1333.
- [21] Simona L, Anders R, Nils-Olof N, et al. [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1999, 77(1 - 3): 91 - 103.
- [22] Sreenath H K, Jeffries T W. [J]. *Bioresource Technology*, 2000, 72(3): 253 - 260.
- [23] Stanley G A, Hobley T J, Pamment N B. [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, 53(1): 71 - 78.

- [24] Barber R, Hansson H, Pamment N B. [J]. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2000, 25(2): 104 - 108.
- [25] Klinke H B, Olsson L, Thomsen A B, et al. [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003, 81(6): 738 - 747.
- [26] Klinke H B, Thomsen A B, Ahring B K. [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 57(5 - 6): 631 - 638.
- [27] Klinke H B, Ahring B K, Schmidt A S, et al. [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 82(1): 15 - 26.
- [28] Zaldivar J, Martinez A, Ingram L O. [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000, 68(5): 524 - 530. ■