

技术进展

生物能源的研究现状及展望

谭天伟 王芳 邓利

(北京化工大学生物化工系,生物加工过程北京市重点实验室,北京 100029)

摘要:综述了常见的生物能源如燃料酒精、生物柴油和生物制氢的应用和开发现状。对以淀粉和纤维素为原料的发酵制燃料酒精技术进行了比较,对木糖基因工程菌的构建及发酵工艺的国外新进展进行了讨论。分析了生物柴油的各种制备方法包括化学法和酶法的特点,特别是对酶法制备生物柴油进行了全面总结。对微生物制氢的菌种和不同制备工艺进行了技术经济评价。指出以纤维素为原料通过基因工程菌发酵制备燃料酒精,酶法制备生物柴油及利用有机废水进行微生物制氢可能成为新型生物能源的发展方向。

关键词:生物能源;可再生能源;燃料酒精;生物柴油;生物制氢

中图分类号:TK6;Q815;TQ92

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)09-0008-05

Present situation and prospect for bioenergy

TAN Tian-wei, WANG Fang, DENG Li

(Beijing Key Laboratory of Bioprocess, Department of Biochemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The applications and development of biotechnology in energy production such as conversion of biomass to biofuel ethanol, production of biodiesel by the enzymatic method and production of hydrogen gas by microorganisms are reviewed. Different raw materials including cellulose and starch for ethanol fermentation are compared, and some new methods, for instance, recombinant xylose microorganisms are also discussed. Methods for biodiesel production such as the chemical transesterification and enzymatic catalysis are reviewed, especially different enzymatic methods for the biodiesel synthesis are summarized and they are of low energy consumption and without pollution. Different methods for hydrogen production by microorganisms are discussed and hydrogen production from organic wastewater is promising. The discussions show that these renewable bioenergy will play an important role in the sustainable development of the whole world.

Key words: bioenergy; renewable energy source; fuel ethanol; biodiesel; biological hydrogen production

能源安全是国家战略安全保障基础之一。我国 2001 年原油加工量为 2.1 亿 t, 原油产量为 1.65 亿 t。预计 2010 年我国的原油加工量将达到 2.7 亿 t, 而原油产量不会超过 1.7 亿 t, 所以我国的能源问题还是相当严重的, 每年原油进口量相当大。以石油为原料的液体燃料燃烧造成大量的污染物, 如美国经过多年的统计, 空气中主要污染物如 CO₂ 和颗粒悬浮物的约 70% 来自各种燃料燃烧的排放物, 硫化物等污染物主要是来自于燃料燃烧。有限储量的化石燃料的减少、能源需求的不断增长以及化石燃料燃烧造成的环境污染和温室效应, 使 21 世纪的

能源面临巨大挑战, 可再生能源将成为未来可持续发展能源系统的主体。美国能源部在 1993 年和 1997 年的 2 次规划中都将生物能源作为重点发展方向, 并预测 2010 年生物能源将占整个能源市场的 50%。欧盟在 2000 年 11 月提出了清洁能源“绿皮书”, 又于 2002 年 4 月也启动了“欧洲聪明能源计划”, 计划 2010 年生物能源至少达到 12% 以上。

生物能源是指利用生物可再生原料及太阳能生产的能源, 包括生物质能生物液体燃料及利用生物质生产的能源如燃料酒精、生物柴油、生物质气化及液化燃料、生物制氢等。

收稿日期: 2003-07-07; 修回日期: 2003-07-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2002AA514030)、国家自然科学基金(20176002)、国家“十五”攻关项目(2001BA708B03-08)及中石化基金(202059)

作者简介: 谭天伟(1964-), 男, 博士, 教授, 长江学者, 主要研究方向为生物化学工程及酶工程, 010-64416691, tantw@mail.buct.edu.cn。

1 燃料酒精

燃料酒精是清洁汽油的主要代替物。美国在燃料酒精上投入大量的财力和物力。2001年美国的乙醇产量为496万t,其中Archer Daniels Midland公司占40%,Cargill、Williams能源、High Plains、Midwest Grain Processors和A.E.Staley公司占17%,其他公司占43%;2002年又有10套乙醇装置投产,增加能力93万t/a。2003年还有12套装置投产,将使美国燃料乙醇的总装置能力达到约840万t/a^[1]。巴西、美国早已成为发展燃料酒精的典范。目前,许多农业资源丰富的国家如英国、荷兰、德国、奥地利、泰国、南非的政府均已制定规划,积极发展燃料酒精工业。

目前燃料酒精的生产方法根据原料区分有:糖类、谷物淀粉类和纤维素类。用糖类如糖蜜生产酒精是工艺最为简单、成本最为低廉的方法。目前在南美洲如巴西、阿根廷等国广泛使用。以谷物淀粉作原料生产酒精是目前北美和欧洲等国广泛使用的方法,美国2002年以淀粉为原料生产的酒精价格达到0.264~0.396美元/L。以植物秸秆等纤维素为原料生产酒精是最具挑战性的课题,也是美国能源部重点支持的项目,因为美国每年产生的生物质量达到2.8亿t。目前用纤维素制造乙醇的关键问题是纤维素原料的预处理和高效的发酵工艺。

目前纤维素原料的预处理技术主要有化学法和酶法。化学法一般采用酸水解法。目前应用抗酸膜将纤维素物质酸解物中的糖和酸分离,一方面获得由纤维素降解产生的糖,另一方面则回收盐酸和硫酸。利用这一技术,从木材酸解生产葡萄糖的费用与淀粉水解生产葡萄糖的费用大体相当。

酶法水解的关键是纤维素酶的成本。2001年美国Logen公司在纤维素酶的开发上有了较大突破,

建立了世界最大的纤维素处理装置。该实证装置处理量为1.2万~1.5万t/a,燃料酒精产量为300万~400万L/a。预计其成本可以降到0.29美元/L,可与以谷物淀粉为原料生产的酒精相竞争^[1]。

利用秸秆等农作物发酵制备酒精的另一个问题是如何利用植物纤维原料中的戊糖(约占20%~30%)。20世纪80年代以前人们认为木糖(戊糖)不能被酵母发酵,直到1980年Wang等提出木糖可以被一些微生物发酵生成酒精后,国际上掀起了一股木糖酒精发酵菌株的研究热潮,迄今已发现100多种微生物可代谢木糖生成酒精,包括细菌、丝状真菌和酵母^[2]。特别是生物基因工程的发展,产生了大量可利用木糖的基因工程菌^[3]。

人们对同时糖化与发酵(simultaneous saccharification and fermentation, SSF)的酒精生产工艺进行优化,在增加起始反应的细胞浓度方面效果显著,但在增加纤维素酶使用量方面成效甚微。Wu等^[4]设计了一个非同温SSF乙醇发酵生产工艺,可以节约纤维素酶30%~40%,同时酒精的产量和产率均显著提高。

2 生物柴油

生物柴油是采用来自动物或植物脂肪酸单酯包括脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯及脂肪酸丙酯等与甲醇(或乙醇)经酯交换反应而得到的长链脂肪酸甲(乙)酯,是一种可以替代普通石油柴油的可再生的清洁燃料。和普通柴油相比,生物柴油具有以下优点:以可再生的动物及植物脂肪酸单酯为原料,可减少石油的需求量和进口量;环境友好,采用生物柴油的尾气中有毒有机物、颗粒物和CO₂+CO的排放量分别为普通柴油的10%、20%和10%,无SO₂和铅等有毒物的排放;混合生物柴油可将排放物的含硫体

(上接第7页)

2.5 技术开发不容忽视

尽管我国轮胎工业通过引进和自主开发,形成了较完整的技术体系,但是轮胎生产是一个体系,是一项系统工程,要真正掌握轮胎生产技术的精髓并非易事。我国企业今后若想与外国轮胎先进企业在全世界市场的竞争中占有一席之地,就必须大大加快技术创新的步伐。通过增加R&D经费,吸引和培育高水平的人才,建设高水平的技术中心,采取产、学、研合作,实施战略联盟等措施,掌握具有自主知识产权的轮胎核心技术,才能提升企业的核心竞争能力,

中国轮胎才能由生产大国发展成为生产强国。

2.6 有效利用资源需引起重视

轮胎翻新不仅能大幅度延长轮胎的使用寿命,提高行驶里程,还能起到节约资源,减少环境污染的作用。随着我国轮胎工业的发展,特别是子午线轮胎的快速发展,可用于翻新的轮胎将越来越多。子午线轮胎只有经过多次翻新,才能最大限度地降低成本,更好地体现其使用价值。目前,我国轮胎翻新率很低,因此,轮胎行业在走新型工业化道路过程中,应特别重视轮胎翻新,以充分、有效利用资源,提高综合社会效益。■

积分数从 500×10^{-6} 降低到 5×10^{-6} [5]。

美国是最早研究生物柴油的国家,其总生产能力达 30 万 t/a,对生物柴油的税率为零。与普通柴油相比,目前使用生物柴油的主要问题是成本较高。为降低成本,在普通柴油中加入 10% ~ 20% 的纯生物柴油,如美国 B20 混合生物柴油是添加 20% 纯生物柴油的柴油,尾气污染物排放可降低 50% 以上。1992 年美国能源部及环保局都提出以生物柴油作为燃料,克林顿总统 1999 年专门签署了开发生物质能的法令,其中 B20 混合生物柴油被列为重点发展的清洁能源之一。

日本 1995 年开始研究生物柴油,在 1999 年建立了 259 L/d 用煎炸油为原料生产生物柴油的工业化实验装置,可降低原料成本。目前日本生物柴油年产量可达 40 万 t。

德国目前已拥有 8 个生物柴油的工厂,2000 年生物柴油产量达 25 万 t,拥有 300 多个生物柴油加油站,并且制定了生物柴油的标准 DIN V51606,对生物柴油不收税。

法国目前已拥有 7 个生物柴油的企业。法国在 Renault 车中进行了生物柴油的试验,通过 10 万 km 的燃烧试验,证明生物柴油是可以用于普通柴油发动机的,其使用的标准是在普通石油柴油中添加 5% 的生物柴油。法国对生物柴油的税率为零。

2001 年世界上生物柴油的产量已达 200 万 t。

主要分布在欧洲和美国等发达国家。

目前生物柴油主要是用化学法生产,即用动物或植物油脂和甲醇或乙醇等低碳醇在碱性催化剂及高温(230 ~ 250℃)条件下,酯交换生成链脂肪酸甲(乙)酯[6]。普通的化学法合成生物柴油有以下缺点:工艺复杂,醇须过量,后续须有相应的醇回收装置,能耗高;色泽深,因脂肪中不饱和脂肪酸在高温下容易变质;生成过程有废碱液排放。采用超临界体系可以直接反应,避免碱法容易皂化的问题[7]。

为解决上述问题,人们开始研究用生物酶法合成生物柴油,即动植物油脂和低碳醇通过脂肪酶进行酯交换反应,制备相应的脂肪酸甲酯及乙酯。酶法合成生物柴油具有条件温和,醇用量小,无污染物排放等优点。

日本的 Yuji Shimada 等人利用 Novozym 435 (*Candida Antarctica*) 脂肪酶在分段反应器中通过流加甲醇生产生物柴油,产品中脂肪酸甲酯的体积分数可以达到 93% 以上,并且经过 100 天的反应,酶不会失活[8]。我国目前生物柴油刚刚开始,其中北京化工大学开展的酶法合成生物柴油研究,采用自己开发的酵母脂肪酶,其生物柴油转化率已达到 96%,固定化酶半衰期达 200 h 以上[9]。酶法合成生物柴油的关键是高效的脂肪酶,表 1 列出了主要的脂肪酶[10]。

表 1 用于生物柴油合成的脂肪酶

	脂 肪 酶	原料油	反应形式	转化率/%	研 究 者
非专一性脂肪酶	<i>Candida Antarctica</i>	植物油	固定床反应器,2步转化	95 ~ 97	Watanabe 等 ^[11]
	<i>Candida Antarctica</i>	废油	固定床反应器,2步转化	93	Shimada 等 ^[8]
	<i>Candida sp.</i>	豆油	膜反应器,石油醚作溶剂	96	Tan ^[10]
	<i>Geotrichum candidum</i>	植物油	固定床反应器	62	Okumura 等 ^[12]
	<i>Cryptococcus spp. S-2</i>	植物油	搅拌式反应器	80 ~ 85	Kamini 等 ^[13]
1,3-专一性脂肪酶	<i>Rhizopus oryzae</i>	豆油	游离酶反应	90	Kaieda 等 ^[14]
	<i>Rhizopus oryzae</i>	植物油	固定化细胞反应器		Ban 等 ^[15]
	<i>P. cepacia</i>	植物油	游离酶反应	93	Kaieda 等 ^[14]
	<i>Rhizomucor mier</i> (Lipozyme)	植物油	固定床反应器	92	Selmi 等 ^[16]

3 生物制氢

氢气是目前最理想的清洁燃料之一。以氢气作为下一代能源替代品已成为许多汽车制造商如通用汽车(General Motors)、奔驰(Benz)等公司和石油生产商如壳牌(Shell)等公司关注的热点。氢燃料电池电动汽车已投入市场。

氢气的制备方法有太阳能制氢、水电解法制氢、天然气或工业尾气分离制氢和生物制氢等。目前工业化的制氢方法为天然气或尾气分离制氢和水电解法制氢。从目前世界氢产量来看,96%是由天然的碳氢化合物如天然气、煤和石油产品中提取的,4%是采用水电解法制取的。化学方法制氢要消耗大量的矿物资源,而且再生产过程中产生的污染物对地

球环境造成破坏。利用生物方法进行氢气生产,受到世人关注。生物制氢包括生物质气化制氢和微生物发酵制氢2种。利用生物质如秸秆等裂解气化制备氢气是一种非常有前景的氢气生产方法,目前国外已完成中试。微生物发酵制氢是另一种有前景的氢气制备方法。

3.1 生物制氢微生物

生物制氢思路于1966年提出,在20世纪90年代受到空前重视。迄今为止生物制氢一般采用的微生物有光合菌、蓝绿藻、细菌等,其主要方法有:利用蓝绿藻生物光解水;有机化合物光合细菌光分解法;厌

氧细菌、兼性厌氧细菌、好氧细菌发酵法,见表2^[17]。

从表2可知,光合细菌和厌氧细菌的转化效率高,而且底物利用广。因此现在的研究主要集中在光合细菌(包括绿藻、蓝细菌)和厌氧细菌。

光合细菌可利用光合机构转化太阳能为氢能,即光裂解水产氢。从理论上是理想制氢途径。目前研究较多的是蓝细菌(*Cyanobacteria*),但蓝细菌作为产氢来源似乎并不合适,因为在光合放氢的同时,伴随氧的释放,易使氢酶失活。除了产氢效率较低外,如何解决放氢酶遇氧失活是该技术应解决的关键问题。

表2 产氢微生物

生物类群	发酵菌种	产氢效率	特点	问题
藻类	<i>Cyanobacteria</i>		可利用太阳光	同时产生 O ₂ , 容易爆炸或使氢酶失活
光合细菌	<i>Rhodospirillum rubrum</i>	1 mol 乙酸产 4 mol H ₂	可利用太阳能;可利用葡萄糖和有机酸等多种底物;氢气产量高	需要光能
	<i>Rhodospirillum rubrum</i>	1 mol 琥珀酸产 7 mol H ₂		
	<i>Rhodospirillum rubrum</i>	1 mol 乙酸产 7 mol H ₂		
	<i>Rhodospirillum rubrum</i>	1 mol 延胡索酸产 6 mol H ₂		
	<i>Rhodobacter capsulatus</i>	1 mol 葡萄糖产 4.3~4.6 mol H ₂		
厌氧细菌	<i>Clostridia</i>	1 mol 葡萄糖产 4 mol H ₂	以废水葡萄糖为培养基	
	<i>Methanogenic Bacteria</i>		以乙酸为培养基	
	<i>Rumen Bacteria</i>	1 mol 葡萄糖产 2~3 mol H ₂		
兼性厌氧细菌	<i>E. coli</i>	1 mol 有机酸产 3 mol H ₂	降解甲酸等有机酸	氢气产率较低;多个耦联反应,体系比较复杂
	<i>Enterobacter</i>	1 mol 葡萄糖产 1 mol H ₂	生产能力大	
好氧细菌	<i>Alcaligenes Bacillus</i>	1 mol 葡萄糖产 0.58 mol H ₂	容易控制,生产速度快	氢气产率较低

发酵细菌是另一类在代谢中产生氢气的微生物。该类微生物具有可降解大分子有机物产氢的特点,因而可以生物转化可再生能源物质(纤维素及其降解产物和淀粉等)生产氢能。

3.2 生物制氢工艺

为降低成本,微生物制氢一般采用固定化细胞,有关制氢固定化细胞反应器有填充床和流化床等。采用琼脂固定化 *C. butyrium* 菌株对糖蜜酒精废液进行的产氢试验表明,随搅拌速率的提高,产氢速率由 7 mL/min 增加到 10 mL/min,但固定化细胞颗粒遭到明显破坏而导致产氢速率下降^[18]。另外,副产物有机酸的积累也是导致产氢下降的主要原因。

任南琪等采用游离细胞,厌氧生物处理工业废水,集发酵法生物制氢和高浓度有机废水处理为一体的综合工艺技术。采用连续流方式运行,以非固

定化的混合菌种(厌氧活性污泥)作为氢气生产者,在处理高浓度有机废水的同时回收大量的氢和甲烷,可获得 1 kg 化学需氧量(COD)产 26 mol H₂ 的产氢率^[19]。

生物制氢至今没有产业化的主要问题是成本高,而利用工业和农业废弃物发酵制氢可大大降低成本,如 Kadar 等采用造纸厂的废水发酵产氢,取得了较好结果^[20]。有机废水废弃物生产氢能,既有利于环境治理,又可回收能源、降低成本,是一项集环境效益、社会效益和经济效益于一体的新型环保产业,是值得提倡的研究与开发方向。混合培养技术和新生物技术的应用,使生物制氢绿色能源生产技术更具有开发潜力和巨大优越性。现有试验大多为在实验室内进行的小型试验,采用批式培养方法居多,利用连续流培养产氢的报道较少。

对于生物制氢,氢气的纯化与储存是一个很关键的问题。生物法制得的氢气的体积分数通常为 60%~90%,气体中可能混有 CO₂、O₂ 和水蒸气等。此外有人使反应气体通过钯-银膜,实现反应与分离的耦合^[21]。

4 结语

为了实施可持续发展战略,寻求能源合理利用的新途径,开发可再生的清洁能源已成为人类迫切需要解决的难题。以可再生资源为原料生产燃料酒精、生物柴油和氢气,具有清洁、高效、可再生等突出特点。随着生物技术的发展,在关键酶如纤维素酶、木聚糖酶等方面已有较大突破,因此利用纤维素发酵制备酒精已为时不远了。我国有丰富的植物油脂及动物油脂资源,而且饭店产生大量的煎炸油,如果加以很好利用,有很大的市场潜力。生物制氢已有较好基础,但要实现大规模工业化,目前还有一些关键问题需要解决,如高效的转化技术、氢气的分离和储藏等。

参考文献

- [1] 钱伯章,夏磊.[J].现代化工,2002,22(9):53-57.
- [2] Jeffries T W, Kurtzman C P.[J].Enzyme Microb Technology,1994,16:922-931.
- [3] Chan F C, Ueng P P, Chen L.[J].Biotechnol Letter,1994,8(4):213-234.
- [4] Wu Z W, Lee W Y Y.[J].Appl Biochem Biotechnol,1992,34:639-649.
- [5] 谭天伟,王芳,邓利,等.[J].现代化工,2002,22(2):4-7.
- [6] Srivastave Anjana, Prasad Ram.[J].Renewable and Sustainable Energy Reviews,2000,4(2):111-133.
- [7] Saka S, Kusdiana D.[J].Fuel,2001,80(2):225-231.
- [8] Shimada Yuji, Watanabe Yomi, Sugihara Akio, et al.[J].Journal of Molecular Catalysis B,2002,17(3-5):133-142.
- [9] 聂开立,王芳,谭天伟.[J].现代化工,2003,23(9):35-38.
- [10] Tan Tianwei. Biodiesel synthesis by enzymatic catalysis[A]. In: Xuebing Xu. Handbook of Lipid Enzymology[M]. London: Marcel Dekker Press, 2003.
- [11] Watanabe Y, Shimada Y, Sugihara A, et al.[J].JAOCS,2000,77(4):355-360.
- [12] Okumura S, Iwai M, Tsujisaka Y.[J].Biochem Biophys Acta,1979,575:156-165.
- [13] Kamini N R, Iefuji H.[J].Process Biochemistry,2001,37(4):405-410.
- [14] Kaieda M, Samukawa T, Kondo A, et al.[J].Journal of Bioscience and Bioengineering,2001,91(1):12-15.
- [15] Ban K, Hame S, Nishizuka K, et al.[J].Journal of Molecular Catalysis B,2002,17(3-5):157-165.
- [16] Selmi B, Thomas D.[J].JAOCS,1998,75(6):691-735.
- [17] 梁建光,吴永强.[J].微生物通报,2002,29(6):81-85.
- [18] 杨素萍,赵春贵,曲音波,等.[J].中国生物工程杂志,2002,22(4):44-48.
- [19] 任南琪,秦智,李建政.[J].环境科学,2003,24(1):70-74.
- [20] Kadar Zsofia, de Virje Truus, Budde Miriam A W, et al.[J].Appl Biochem Biotechnol,2003,107(1-3):557-566.
- [21] 杨艳,卢滨楠,李春,等.[J].化工进展,2002,21(5):299-302. ■

2003 年《现代化工》增刊征订启事

经有关方面审查并批准,《现代化工》编辑部于 2003 年 7 月 30 日正式出版 1 期增刊。该期增刊共征集和精选论文 75 篇,其中“专论与评述”2 篇,“技术进展”26 篇,“科研与开发”35 篇,“工艺与设备”8 篇和“知识介绍”4 篇,总页码 254 页。售价 40 元/本(含邮费),数量有限,欲购从速!《现代化工》订户 5 折优惠。

电话:总机 010-64444090/4095/4015,分机 837~842 传真:010-64437104

E-mail: mci@cheminfo.gov.cn

汇款请寄:北京安外小关街 53 号《现代化工》编辑部(100029)

开户行:农行亚运村支行营业室

户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司

帐号:230101040001610

请注明:现代化工增刊