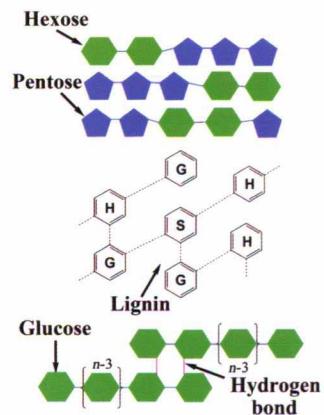




应用生物技术大系

Comprehensive Series of Applied Biotechnology



木糖型生物质炼制 原理与技术

蒋建新 卜令习 于海龙 邢杨 编著



科学出版社

应用生物技术大系

木糖型生物质炼制原理与技术

蒋建新 卜令习 于海龙 邢杨 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

我国木糖型生物质具有丰富的资源和很好的工业基础，木糖型生物质炼制必将促进我国生物质产业的发展。本书第一篇绪论介绍了木糖型生物质资源及生物炼制概述，其后通过半纤维素、纤维素和木质素3部分分别介绍了其生物炼制过程。第二篇在介绍半纤维素结构性质的基础上，重点介绍了糠醛、糠醇和木糖醇等生产技术与应用等。第三篇重点介绍了纤维素改性产品、水解技术、纤维素酶生产、乙醇和乳酸转化技术、乙醇分离检测技术，以及木质素对生物转化的影响。第四篇重点介绍了木质素的分离与定量、结构性质、改性，以及木质素产品应用。

本书适用于从事生物质开发和利用研究的科研人员、高等院校相关专业的本科生、研究生，以及从事生物质能源及化学品生产的技术人员参考阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

木糖型生物质炼制原理与技术/蒋建新等编著. —北京：科学出版社，2013.2
(应用生物技术大系)

ISBN 978-7-03-036491-4

I. ①木… II. ②蒋… III. ①植物-生物能源-无污染燃料-柴油-生产工艺
IV. ①TE626.24

中国版本图书馆CIP数据核字 (2013) 第 012708 号

责任编辑：张会珍 付 聰/责任校对：宋玲玲

责任印制：钱玉芬/封面设计：耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮 政 编 码：100717

<http://www.sciencep.com>

骏 主 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年2月第 一 版 开本：787×1092 1/16

2013年2月第一次印刷 印张：27 1/2

字数：625 000

定 价：118.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

《木糖型生物质炼制原理与技术》

编委会名单

主 编：蒋建新 卜令习 于海龙 邢 杨

参 编：邓立红 段久芳 朱莉伟 唐 勇
冯 月 周自圆 刘慧琴 齐 祥

前　　言

木糖型生物质是一类含有木聚糖半纤维素的木质纤维素原料，如玉米芯、阔叶木、棉籽壳和甘蔗渣等，都是我国资源丰富的木糖型生物质。目前，我国以木糖型生物质为原料生产糠醛、糠醇、低聚木糖、木糖醇、呋喃树脂和阿拉伯糖等产品已具有相当大的规模，使原料中半纤维素组分得以利用。而剩余组分纤维素则由于具有疏松的物理结构和比较大的反应比表面积，可经纤维素酶水解成葡萄糖后进一步转化为其他能源物质或应用化学品。原料经预处理和酶水解后，木质素组分也得到分离与纯化，可通过热化学转化或改性处理，进而深加工成各种高附加值的系列产品。

生物炼制是将含有碳水化合物及相关的脂类、蛋白质、木质素及其他成分的生物性原料通过物理、生物和化学方法转化为燃料和电能或其他高附加值的化学品和材料的过程。随着化石能源的消耗殆尽，利用生物质原料通过生物炼制，生产新型绿色燃料是当今世界研究及发展的主要趋势。而生物质炼制体系要实现工业化推广，必须同时生产燃料和化学品。因为燃料是一种低值的产品，单独的燃料生产必然会延长设备投资回收期。通过燃料与化学品联产，既可满足国民经济对再生能源的需求，又可以通过高附加值化学品提高生物质炼制过程的经济效益。我国木糖型生物质有很好的工业基础，木糖型生物质炼制必将促进我国生物质产业的发展。

本书主要内容为木糖型生物质生物炼制，第一篇介绍了木糖型生物质资源及生物炼制概念与原理，其后通过半纤维素、纤维素和木质素3部分分别介绍了木质纤维素主成分的生物炼制过程。各篇章虽有各自的独立性，但也有其关联性，比如前一主成分生物炼制对后面主成分炼制的影响等。第二篇木糖型半纤维素生物炼制的理论与技术，在介绍半纤维素结构性质的基础上，重点介绍了糠醛、糠醇、木糖和木糖醇的生产技术、产品应用和产品质量指标，以及糠醛衍生产品应用及其进展。第三篇生物质酸水解后纤维素炼制理论与技术，在介绍纤维素结构性质的基础上，重点介绍了纤维素改性产品、纤维素水解技术、特定底物纤维素酶生产、纤维素转化乙醇和乳酸技术、乙醇分离与分析检测技术及木质素对纤维素生物转化的影响。第四篇木质素生物炼制的原理与技术，介绍了木质素的分布与生物合成、木质素的分离与定量、木质素结构性质、木质素降解与结构变化、木质素改性及木质素产品应用。

作者在该方面的研究获得了国家自然科学基金项目（31070510、31270624）、国家专业建设推荐项目（TS2425）、国家“十二五”科技支撑计划课题（2012BAD36B01）、新世纪优秀人才支持计划（NCET-07-0082）和国家“948”引进项目（2006-4-122）的资助。参与本书编著的人员还有邓立红、段久芳、朱莉伟、唐勇、冯月、周自圆、刘慧琴、齐祥等。在本书编著过程中，参考了大量国内外有关资料，在此一并表示衷心感谢。

本书所涉及的内容广泛，限于作者水平及编写时间，书中难免存在不足之处，欢迎读者批评指正。

目 录

前言

第一篇 絮 论

第一章 木糖型生物质资源及生物炼制概述.....	3
1.1 生物质资源简介	3
1.1.1 资源、能源及环境危机	3
1.1.2 生物质的定义	4
1.1.3 生物质的分类及特点	4
1.2 生物炼制	6
1.2.1 生物炼制的概念	6
1.2.2 生物炼制的技术现状	8
1.2.3 生物质炼制的发展战略	9
1.2.4 生物炼制体系	11
1.2.5 生物炼制的前景与展望	13
1.3 木质纤维素原料及玉米芯资源.....	14
1.3.1 木质纤维素原料及其分类.....	14
1.3.2 玉米芯资源	15
1.3.3 玉米芯及木质纤维素原料组成成分的对比.....	18
1.3.4 木质纤维素原料及玉米芯的组织结构层次.....	21
1.4 木糖型生物质炼制方案及产品.....	22
1.4.1 木质纤维素生物炼制技术方案	22
1.4.2 玉米芯生物炼制技术方案	25
主要参考文献	30

第二篇 木糖型半纤维素生物炼制的理论与技术

第二章 半纤维素的性质及产品	33
2.1 半纤维素的化学结构.....	33
2.2 半纤维素的化学性质.....	36
2.3 半纤维素生物炼制的方法及应用	36
第三章 木糖及木糖醇的生产	38
3.1 木糖及木糖醇概述	38
3.1.1 木糖	38
3.1.2 木糖醇	38

3.2 半纤维素酸水解生产木糖	39
3.2.1 预处理工艺	39
3.2.2 水解原理	40
3.2.3 玉米芯水解工艺流程	41
3.3 木糖醇的生产技术	41
3.3.1 固液萃取法	41
3.3.2 化学合成法	42
3.3.3 微生物发酵法	45
3.3.4 研究进展	49
3.4 木糖及木糖醇的应用	52
3.4.1 木糖的用途	52
3.4.2 木糖醇的用途	52
第四章 糠醛的生产	54
4.1 糠醛概述	54
4.1.1 糠醛的物理性质	54
4.1.2 糠醛的化学性质	55
4.2 糠醛生产的转化过程	55
4.2.1 生产糠醛的原料	55
4.2.2 催化剂的选择	56
4.2.3 木糖脱水制备糠醛的原理	57
4.3 糠醛生产技术	59
4.3.1 一步法糠醛生产技术	59
4.3.2 两步法糠醛生产工艺	60
4.3.3 糠醛生产新工艺的概述	61
4.4 典型生产的工艺过程	62
4.4.1 我国糠醛生产的水解工艺	62
4.4.2 美国 Quaker Oats 公司糠醛间歇式蒸煮-精制工艺	63
4.4.3 罗西法间歇式糠醛生产工艺	64
4.4.4 罗森柳(赛佛)法间歇生产工艺	65
4.4.5 “农业呋喃”法间歇式糠醛生产工艺	65
4.4.6 超高温水解工艺	66
4.4.7 斯忒克水解工艺	68
4.4.8 超高得率水解工艺	69
4.5 糠醛的分离与净化	71
4.5.1 蒸馏法	71
4.5.2 液液萃取法	74
4.5.3 超临界萃取法	75
4.5.4 吸附法	75
4.6 工业糠醛质量指标	76

4.7 糠醛技术的经济指标	76
第五章 糠醇的生产	77
5.1 糠醇的性质和用途	77
5.1.1 糠醇的主要性质	77
5.1.2 糠醇的用途	77
5.2 糠醇的生产技术	77
5.2.1 催化剂的选择和制备	78
5.2.2 原材料的特性	78
5.2.3 我国中压液相加氢糠醇生产工艺	78
5.2.4 美国高压液相加氢糠醇生产工艺	79
5.2.5 原苏联中压气液相加氢糠醇生产工艺	80
5.2.6 芬兰罗森柳低压气相加氢糠醇生产工艺	80
5.2.7 影响糠醇得率的因素	82
5.3 糠醇的质量指标	82
5.4 糠醇生产技术的经济指标	82
5.5 糠醇及其聚合物	83
5.6 糠醇树脂	83
第六章 糠醛衍生产品的应用及进展	84
6.1 糠醛的主要衍生物	84
6.1.1 糠醛的氧化产品	84
6.1.2 糠醛的氢化产品	85
6.1.3 脱羰基反应	85
6.1.4 缩合反应	86
6.1.5 其他反应方法制取糠醛衍生物	87
6.2 糠醛及其衍生产品的应用	87
6.2.1 在香料合成中的应用	87
6.2.2 在药物合成领域的应用	88
6.2.3 在有机溶剂方面的应用	88
6.2.4 在合成纤维领域的应用	89
6.2.5 在食品行业中的应用	89
6.2.6 在生物燃料方面的应用	89
6.3 糠醛及糠醛聚合物的研究进展	90
6.3.1 糠醛和5-羟甲基糠醛	91
6.3.2 共轭聚合物	91
6.3.3 聚酯	92
6.3.4 Diels-Alder反应系统	93
6.3.5 其他体系	95
6.3.6 展望	95
主要参考文献	95

第三篇 生物质酸水解后纤维素炼制理论与技术

第七章 纤维素的性质及其产品	99
7.1 纤维素的结构	99
7.1.1 纤维素的化学结构	99
7.1.2 纤维素的物理结构	99
7.2 纤维素的物理性质	102
7.2.1 纤维素的吸湿与解吸	102
7.2.2 纤维素的润胀与溶解	102
7.2.3 纤维素的电化学性质	103
7.3 纤维素的化学性质	104
7.3.1 纤维素的降解反应	104
7.3.2 纤维素的酯化和醚化反应	106
7.4 纤维素的改性产品	108
7.4.1 纤维素的酯化产品	108
7.4.2 纤维素的醚化产品	110
7.4.3 微晶纤维素	113
7.5 玉米芯酸水解后纤维素及炼制过程	115
7.5.1 玉米芯酸水解后原料的变化	115
7.5.2 玉米芯酸水解后纤维素炼制	115
第八章 纤维素的水解技术	119
8.1 纤维素的酸水解工艺	119
8.1.1 酸水解机理	119
8.1.2 浓酸水解工艺	120
8.1.3 稀酸水解工艺	122
8.1.4 有机酸水解	124
8.2 纤维素的酶水解技术	124
8.2.1 酶解前预处理技术	125
8.2.2 影响纤维素酶水解的因素	132
8.3 玉米芯纤维素水解研究	135
8.4 酵母促进糠醛渣纤维素酶水解	138
8.4.1 技术背景及技术过程	138
8.4.2 酵母促进糠醛渣纤维素酶水解技术特点	139
第九章 以糠醛渣纤维为诱导底物的纤维素酶生产	140
9.1 纤维素酶的结构及其作用机理	140
9.1.1 纤维素酶的结构	140
9.1.2 纤维素酶的反应机制	140
9.2 生产纤维素酶的菌种	141

9.2.1 绿色木霉	141
9.2.2 拟康氏木霉	142
9.2.3 康宁木霉	142
9.2.4 黑曲霉	143
9.2.5 里氏木霉	143
9.2.6 粗糙脉胞菌	144
9.3 菌种的选育	144
9.4 纤维素酶的生产方法	145
9.4.1 固态发酵	145
9.4.2 深层液态发酵	145
9.5 表面活性剂对纤维素酶的影响	145
9.5.1 表面活性剂对酶解机制的影响	146
9.5.2 表面活性剂在酶解发酵中的应用	146
9.6 4种霉菌种利用糠醛渣和微晶纤维素生产纤维素酶的比较	147
9.6.1 微晶纤维素培养基上菌种的产酶比较	147
9.6.2 糠醛渣培养基上菌种的产酶比较	149
9.6.3 微晶纤维素与糠醛渣对纤维素酶滤纸酶活力的影响比较	150
9.6.4 菌种对糠醛渣结晶度的影响	151
第十章 糠醛渣纤维转化乙醇技术	153
10.1 燃料乙醇的特点及其生产现状	153
10.2 乙醇的转化工艺	156
10.3 纤维素乙醇工业化的技术瓶颈	157
10.4 糠醛渣纤维乙醇同步糖化发酵制备工艺	158
10.4.1 糠醛渣摇床同步糖化发酵实验	158
10.4.2 糠醛渣制备乙醇发酵罐试验与过程同步检测	160
10.5 糠醛渣与玉米共发酵生产乙醇工艺	163
10.5.1 工艺技术过程	163
10.5.2 工艺技术特点	164
10.6 乙醇蒸馏技术	165
10.6.1 发酵成熟醪的组成	165
10.6.2 蒸馏分离原理	165
10.6.3 杂质的分离	166
10.6.4 蒸馏工艺	166
10.7 纤维乙醇渗透汽化分离理论与技术	170
10.7.1 渗透汽化过程的原理及影响因素	171
10.7.2 优先透醇膜	173
10.7.3 优先透水膜	174
10.7.4 乙醇发酵分离耦合	174
10.8 无水乙醇的生产	175

10.8.1 无水乙醇的用途	175
10.8.2 无水乙醇的生产方法	175
10.9 变性燃料乙醇的国家标准	180
10.9.1 技术要求	180
10.9.2 测定方法	181
第十一章 糠醛渣纤维乳酸的转化技术.....	195
11.1 乳酸的性质与应用.....	195
11.1.1 乳酸的性质	195
11.1.2 乳酸的制备	195
11.1.3 乳酸的应用	196
11.2 木质纤维素原料发酵制备乳酸.....	197
11.2.1 木质纤维素原料制备乳酸的研究现状	197
11.2.2 发酵乳酸的菌种	198
11.2.3 乳酸的发酵工艺	199
11.2.4 表面活性剂在木质纤维原料制备乳酸中的应用	199
11.3 皂夹皂素对糠醛渣酶解糖化和同步糖化发酵制乳酸的影响.....	200
11.3.1 糠醛渣预处理	200
11.3.2 皂夹皂素最适添加浓度的确定	200
11.3.3 糠醛渣同步糖化发酵制乳酸最佳工艺的确定	201
11.3.4 皂夹皂素对糠醛渣酶解糖化的影响	202
11.3.5 皂夹皂素对糠醛渣同步糖化发酵的影响	203
11.3.6 发酵液中剩余滤纸酶活力的测定结果	204
11.3.7 成本核算	205
11.4 糠醛渣乙醇和乳酸共发酵工艺.....	206
11.4.1 同步糖化发酵和混合同步糖化发酵的比较	207
11.4.2 温度对同步糖化共发酵产品组成的影响	208
11.4.3 细胞质量比和底物浓度对产品组成的影响	209
11.4.4 糠醛渣混合发酵制备乳酸和乙醇的技术特点	210
第十二章 木质素对糠醛渣生物转化的影响.....	212
12.1 糠醛渣中木质素含量对其酶解过程的影响.....	212
12.1.1 糠醛渣原料及脱木质素样品成分分析	213
12.1.2 木质素含量对糠醛渣酶水解的影响	214
12.1.3 不同酶用量对糠醛渣水解的影响	216
12.1.4 木质素含量对糠醛渣结晶度的影响	217
12.1.5 水解前后样品纤维形态表征	218
12.2 4种纤维素酶水解不同木质素含量的糠醛渣	219
12.2.1 纤维素酶的生产	220
12.2.2 水解液中的滤纸酶活力变化	220
12.2.3 水解液中糖含量的分析	225

12.3 木质素含量对糠醛渣同步发酵生产乙醇的影响.....	227
12.3.1 糠醛渣碱性过氧化氢法脱除木质素	228
12.3.2 同步糖化发酵生产乙醇	229
12.3.3 电导滴定分析	231
12.3.4 脱木质素样品红外光谱分析	233
12.4 小结及展望.....	234
主要参考文献.....	235

第四篇 木质素生物炼制的原理与技术

第十三章 木质素的存在及其性质.....	239
13.1 木质素在植物体内的分布及生物合成机理.....	239
13.1.1 木质素的分布及其不均一性	239
13.1.2 木质素的生物合成	241
13.2 木质素分离精制与定量.....	246
13.2.1 木质素的分离与精制	246
13.2.2 木质素的定量方法	252
13.3 木质素结构的性质.....	259
13.3.1 木质素的元素组成及官能团	260
13.3.2 木质素芳香环和侧链结构	262
13.3.3 木质素结构单元间的连接方式	264
13.3.4 木质素与碳水化合物间的连接方式	267
13.3.5 木质素结构模型的建立	268
13.4 木质素的物理性质.....	269
13.4.1 木质素的一般物理性质	269
13.4.2 木质素相对分子质量及分子的存在状态	271
13.4.3 木质素的热性质及电化学性质	273
13.4.4 木质素的光谱性质	274
13.5 木质素的炼制过程.....	282
第十四章 木质素降解过程中化学结构的变化.....	284
14.1 木质素结构研究中的化学降解.....	284
14.1.1 碱性硝基苯氧化	284
14.1.2 高锰酸钾氧化	285
14.1.3 木质素的温和水解	286
14.1.4 还原分解	293
14.2 木质素的亲核反应及其结构降解.....	294
14.2.1 亲核反应的特点	294
14.2.2 碱木质素的降解分离	297
14.2.3 亚硫酸盐溶液和木质素的反应	303

14.2.4 硫化钠溶液中木质素的反应	307
14.3 木质素的氧化降解	309
14.3.1 过氧化氢与木质素的反应	311
14.3.2 分子氧与木质素的反应	314
14.3.3 臭氧与木质素的反应	315
14.3.4 二氧化氯与木质素的反应	318
14.3.5 次氯酸盐与木质素的反应	320
14.4 木质素亲电取代及其结构降解	321
14.4.1 木质素亲电取代反应的特点	321
14.4.2 氯与木质素的反应	322
14.4.3 木质素的硝化反应	324
14.5 木质素的生物降解	327
14.5.1 降解木质素的微生物	327
14.5.2 木质素降解酶系的物理化学性质及作用	328
14.5.3 木质素生物降解的化学反应机理	330
14.5.4 白腐菌降解木质素的机理	333
14.6 酸水解玉米芯中木质素过程的结构变化	335
14.6.1 红外光谱及紫外光谱分析	335
14.6.2 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱分析	338
14.6.3 分子质量与热性质分析	341
14.6.4 小结	343
第十五章 木质素的改性及产品	344
15.1 木质素的改性方法	344
15.1.1 木质素的氧化和氯化	345
15.1.2 木质素的酚化和羟基化	348
15.1.3 木质素的烷基化和环氧化	351
15.1.4 木质素的碘化	353
15.1.5 木质素的胺化和曼尼希反应	354
15.1.6 木质素的自由基反应与接枝共聚	357
15.1.7 木质素的缩合改性	358
15.1.8 其他木质素化学改性方法	359
15.1.9 木质素的物理及生物法改性	360
15.2 木质素的热解原理与技术	361
15.2.1 木质素的热解及其液化影响因素	361
15.2.2 木质素液化产物的分离与鉴定	363
15.2.3 木质素热化学转化技术的展望	364
15.3 木质素基表面活性剂	365
15.3.1 木质素表面活性剂的分类及来源	365
15.3.2 木质素磺酸盐的结构和表面性能	366

15.3.3 提高木质素表面活性剂性能的方法	368
15.3.4 木质素表面活性剂产品	369
15.4 木质素基复合材料	370
15.4.1 木质素酚醛树脂	370
15.4.2 木质素聚氨酯	371
15.4.3 木质素环氧树脂	372
15.4.4 木质素基纳米材料	373
15.4.5 木质素-合成高分子材料共混	376
15.4.6 木质素-天然高分子复合材料	377
15.4.7 其他木质素复合材料	378
15.5 其他木质素基产品	379
15.5.1 香草醛及其衍生物	380
15.5.2 二甲硫醚和二甲亚砜	381
15.5.3 絮凝剂	382
15.5.4 活性炭	383
15.5.5 木陶瓷	384
第十六章 木质素及其产品的应用	385
16.1 木质素高分子材料的应用	385
16.1.1 木质素材料用作工程塑料	385
16.1.2 木质素材料用作泡沫与薄膜材料	386
16.1.3 木质素在胶黏剂中的应用	387
16.1.4 木质素在酚醛树脂市场的机遇及产品	389
16.1.5 木质素耐火材料	391
16.2 木质素在橡胶工业中的应用	391
16.2.1 木质素橡胶补强剂	391
16.2.2 木质素橡胶耦联剂	393
16.2.3 木质素橡胶阻燃剂	394
16.2.4 改性木质素在橡胶中的应用	394
16.2.5 木质素纳米化技术在橡胶工业中的应用	395
16.2.6 木质素在橡胶工业中应用的总结	396
16.3 木质素油田化学品	396
16.3.1 木质素钻井液处理剂	396
16.3.2 木质素强化采油用化学品	397
16.3.3 堵水调剖剂	399
16.3.4 油井水泥外加剂	400
16.3.5 总结及展望	400
16.4 木质素在建筑行业的应用	400
16.4.1 混凝土减水剂	401
16.4.2 水泥助磨剂	401

16.4.3 化学灌浆材料	402
16.4.4 沥青乳化剂	403
16.4.5 陶瓷坯体增强剂	403
16.5 木质素在水处理中的应用	404
16.5.1 木质素吸附剂	404
16.5.2 木质素基离子交换树脂	405
16.5.3 木质素及其衍生物作絮凝剂	406
16.5.4 木质素阻垢剂	407
16.5.5 木质素缓蚀剂及防锈剂	407
16.6 木质素在农业中的应用	408
16.6.1 农药缓蚀剂	408
16.6.2 土壤改良剂	408
16.6.3 肥料缓蚀剂	409
16.6.4 植物生长调节剂	410
16.6.5 饲料添加剂	410
16.6.6 除草剂、杀虫剂和杀菌剂中的分散剂	410
16.6.7 总结及展望	411
16.7 木质素在轻工行业中的应用	411
16.7.1 木质素在造纸工业中的应用	411
16.7.2 木质素分散剂	413
16.7.3 木质素在皮革工业中的应用	414
16.8 木质素应用的新市场	414
16.8.1 抗氧化剂	415
16.8.2 印刷电路板树脂	415
16.8.3 在动物健康方面的应用	416
16.8.4 动物饲料添加剂	416
16.8.5 碳纤维在大规模汽车生产中的应用	416
16.8.6 基于木质素的先进材料	417
16.9 结论及展望	418
主要参考文献	420

第一篇 絮 论

