

Process Engineering in
Plant-Based Products

生物基产品 过程工程

陈洪章 著



化学工业出版社
生物·医药出版分社

NOVA

TQ464
C449

**Process Engineering in
Plant-Based Products**

生物基产品 过程工程

陈洪章 著



化学工业出版社
生物·医药出版分社

· 北京 ·

TQ464
C449

图书在版编目 (CIP) 数据

生物基产品过程工程/陈洪章著. —北京: 化学工业出版社,
2009. 12

ISBN 978-7-122-06952-8

I. 生… II. 陈… III. 生物制品-化学反应工程 IV. TQ464

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 195103 号

© 2010 Nova Science Publishers, Inc. and Chemical Industry Press. This edition is jointly published by Nova Science Publishers, Inc. and Chemical Industry Press, P. R. China.



责任编辑: 傅四周
责任校对: 郑捷

文字编辑: 张春娥
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 12½ 字数 308 千字 2010 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 55.00 元

版权所有 违者必究

前 言

以生物质为原料，利用物理、化学、生物等转化技术可以加工成各种生物基产品。制备生物基产品的原料多为植物基资源，包括谷类、农作物残余物、油料作物种子、糖类作物、草料作物以及各种纤维素类木本作物。不同植物原料组分差别很大，主要有四种基本化学物质：碳水化合物（糖、淀粉、纤维素和半纤维素）、木质素（多聚酚）、脂类和蛋白质。基于生物质原料的多样性，在产品的设计时，不仅要考虑产品本身能满足某种需求的性能，还必须选择相应的植物原料及转化途径，要把产品、原料和生产过程有机地联系在一起。

生物质原料的组成、生长季节以及产地等都制约着生物基产品的开发与生产。植物原料由农业和林业提供，因此生物基产品的设计和开发过程要与农林业互动。一方面，在产品的设计时要根据植物原料的组成和产品功能特点，决定该产品能否用植物原料生产以及如何生产。特定产品往往只需要利用植物原料的一个或几个组分，故可根据产品的实际要求从源头上改造植物，通过传统育种或现代基因工程技术，使植物更多地合成需要的组分；还可通过农业或林业规划，选择合适的栽培地点和栽培季节。另一方面，任何植物都是由多组分构成，只利用其中的单一组分往往很难产生明显的经济效益，必须根据植物组分的多样性及各组分特性，设计相应的产品和综合利用各组分的生产工艺，形成生态产业链，使植物各组分都转变成相应的产品，从而无废弃物排放。此外，植物原料的生产受产地和生产季节等的影响，这也制约了生物基产品的生产，需要根据具体情况选择厂址和生产规模，并要考虑设备的通用性，以适应不同季节不同植物原料的供应。

本书从生物质原料组分的复杂性、过程工程的“过程集成”和产品工程的“结构与功能”等关键问题入手，分析生物基产品转化过程中的共性问题。在综合多学科知识的基础上，提出“生物基产品过程工程”的理念，从原料、转化过程和产品开发三个角度系统阐述了生物质分层多级转化体系，为生物基产品过程工程的发展提供了理论和技术支持。同时，介绍了生物基产品过程工程的关键技术平台，以及应用这些平台技术实现生物质原料分层多级集成利用，并建立生物基产品生态产业新模式。为了实现生物质资源高值化利用的问题，必须结合生物基产品的原料和生产特点，采用多种转化方法相结合的手段，实现生物质的分层多级定向转化。为此，我们提出了全新的“面向原料、面向过程、面向产品”的生物质分层多级转化体系。具体说来，面向原料，就是从生物质原料组分结构的多样性和不均一性出发，研究原料组分的分离机制和方法，实现生物质各组分的有效分离；面向过程，就是在过程工程的理念下，梳理出生物基产品制备工程中的关键共性问题，深入探讨生物质利用的特点和技术瓶颈，建立起生物基产品制备关键过程的技术平台，创建清洁高效的工艺、流程和设备；面向产品，就是将实验室的研究成果总结扩展，解决实验室成果向产业化转化的瓶颈问题，强化工艺和工程的一体化，并达到预期的经济效益，最终实现生物质原料多层次多级集成利用和生物基产品的生态工业化生产。

目前，生物基原料在造纸工业、纺织工业、中草药加工以及有机化工等中得到了广泛利用。但是，在利用该资源的工程中存在着产品单一、转化技术单一等问题，造成了极大的资源浪费和转化工艺污染。应在过程工程理念下，找出制备工程中的关键共性问题，尽量使得

植物基原料生物量全利用, 创建清洁生产工艺, 使植物基原料多组分分层多级集成利用, 为工业生产提供理论和技术支撑。

笔者在该方面的研究得到了国家重点基础研究计划 (973 计划) (2004CB719700)、中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KGCX2-YW-328) 和中国科学院知识创新工程重大项目 (KSCX1-YW-11A1) 的资助。另外, 本组的硕士和博士研究生的研究工作是本书得以出版的重要前提。其中, 李宏强博士、彭小伟博士参与了第 1 章的撰写和汇总, 付小果硕士参与了第 2 章的撰写, 韩业君博士参与了第 3 章的撰写, 邱卫华博士参与了第 4 章的撰写, 杨叶硕士参与了第 5 章的撰写, 王岚博士参与了第 6 章的撰写。在本书编著过程中, 参考了大量国内外前辈和同行们撰写的书籍和期刊论文资料, 在此一并表示衷心的感谢。

书中不当之处诚请读者批评指正, 并欢迎来函指导。

陈洪章

2008 年 10 月于北京市中关村北二条 1 号

中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室

E-mail: hzchen@home.ipe.ac.cn

目 录

第 1 章 绪论	1	2.3.3 生物基产品过程工程产业化	41
1.1 生物基产品概述	1	2.3.4 生物基产品技术经济分析	41
1.1.1 生物基能源	2	参考文献	42
1.1.2 生物基化学品	2	第 3 章 生物基原料组分分离过程	
1.1.3 生物基材料	3	工程	44
1.1.4 植物提取物	4	3.1 概述	44
1.2 生物基产品过程工程开发策略	4	3.1.1 生物基资源范围	46
1.2.1 面向原料	4	3.1.2 生物基资源开发存在的问题	48
1.2.2 面向过程	5	3.2 生物原料组分分离研究开发思路	
1.2.3 面向产品	6	与方法	48
1.3 生物基产品开发特点	7	3.2.1 生物原料组分分离的必要性	48
1.3.1 原料的复杂性及开发策略	7	3.2.2 生物原料组分分离的共性关键	
1.3.2 生产工艺的复杂性及其相互关系	8	问题分析	49
1.3.3 产品的多样性及相互关系	11	3.2.3 生物原料组分分离产业化模式	
1.3.4 绿色生态化的要求	11	举例	51
1.4 生物基产品过程工程的主要研究		3.3 生物原料组分分离原理及其工艺	52
内容	12	3.3.1 物理法	52
1.4.1 生物基原料组分分离过程工程	13	3.3.2 化学法	53
1.4.2 生物基化学品转化过程工程	13	3.3.3 生物法	54
1.4.3 生物基材料转化过程工程	13	3.3.4 综合法	54
1.4.4 生物基能源转化过程工程	14	3.4 生物原料有效组分提取分离原理及其	
参考文献	14	工艺	58
第 2 章 生物基产品过程工程原理	16	3.4.1 生物细胞壁有效组分提取分离	
2.1 过程工程的发展历程及内涵	16	原理及其工艺	58
2.1.1 化学工程的建立和发展	16	3.4.2 生物细胞内有效组分提取分离	
2.1.2 过程工程概念的提出	18	原理及其工艺	65
2.1.3 过程工程的内涵和作用	18	3.5 结语	76
2.1.4 过程工程的学识基础	19	参考文献	77
2.1.5 过程工程的发展趋势	21	第 4 章 生物基化学品过程工程	80
2.2 过程工程开发	26	4.1 概述	80
2.2.1 过程工程开发的基本流程	26	4.2 生物基化学品的种类	81
2.2.2 基础开发研究	27	4.2.1 依原料平台分类	81
2.2.3 概念设计和初步评价	29	4.2.2 依生产规模分类	82
2.2.4 中间试验	32	4.3 生物基化学品的制造途径	82
2.2.5 基础设计与最终评价	34	4.3.1 酸催化水解法	82
2.3 生物基产品过程工程	36	4.3.2 生物转化法	82
2.3.1 生物基原料工程	37	4.3.3 热化学转化法	83
2.3.2 生物基产品转化工程	40	4.3.4 提取法	83

4.4	生物基化学品制造过程研究开发思路与方法	83
4.4.1	木质纤维素化学品转化过程研究及开发	83
4.4.2	植物天然化学品提取的过程研究与开发	89
4.5	生物基化学品的过程开发	95
4.5.1	糠醛	95
4.5.2	乙酰丙酸	99
4.5.3	木糖醇	103
4.5.4	黄原胶	106
4.5.5	草酸	110
4.5.6	乳酸	114
4.5.7	生物乙烯	117
	参考文献	120

第5章 生物基材料过程工程 124

5.1	概述	124
5.1.1	生物基材料简介	124
5.1.2	生物基材料种类	124
5.1.3	生物基材料用途	125
5.2	生物基材料制备过程研究开发思路与方法	125
5.2.1	生物基材料制备过程的共性关键问题分析	125
5.2.2	生物基材料制备过程原理	126

5.2.3	生物基材料制备工艺过程	126
5.3	生物基材料制备技术	128
5.3.1	木质纤维素改性材料	128
5.3.2	微生物发酵材料	144
5.3.3	淀粉改性材料	153
5.3.4	其他生物基材料	154
	参考文献	158

第6章 生物基能源过程工程 164

6.1	概述	164
6.2	生物基能源的分类及转化方式	165
6.2.1	生物基能源分类	165
6.2.2	转化方式	166
6.3	生物基能源的能效评价系统	167
6.3.1	生物质原料的能源含有量	167
6.3.2	生物质原料的热能量转化效率	168
6.3.3	生物质原料的物质平衡	170
6.4	分级定向转化生物基能源产品	171
6.5	生物基能源产品	172
6.5.1	乙醇	172
6.5.2	丙酮-丁醇	175
6.5.3	氢气	179
6.5.4	生物柴油	184
6.6	生物基能源的发展方向	189
	参考文献	189

第1章

绪论

1.1 生物基产品概述

在 20 世纪初，绝大多数非燃料工业产品，包括染料、涂料、医药、化学品、布匹、合成纤维和塑料，基本上都来源于植物^[1]。但到了 20 世纪 70 年代，来源于石油的有机化合物在相当大程度上取代了来源于植物的这些产品，其市场占有率达到 95% 以上，在能源消耗的比例上，石油的份额超过了 70%。但以目前的社会经济发展趋势来看，植物基产品有希望在某种程度上取代石油化工产品，原因主要包括石油资源的日益枯竭、化石能源的大量使用造成的温室效应以及环境污染等。科研人员在不停地努力开发新技术，以降低生物基产品的生产成本，增加生物基产品的应用范围。同时，世界各国的政府和民众也日益认识到开发利用生物基资源的重要性，不断地通过环境措施和立法手段推动企业和科研机构开发新的植物基资源。生物基产品经济又重新萌芽^[2]，其发展趋势主要取决于是否可以不断地开发出有市场竞争力的生物基产品^[3]。

生产生物基产品，加工生物基材料的工业需求正在形成越来越多的商业机会。在今天，生物基产品已经种类繁多，包括燃料、化工产品、日用品、医药和材料等。从植物的直接物理化学加工中就可以得到一些产品，这些产品包括纤维素、淀粉、油脂、蛋白质、木质素和萜类等，而在我国的传统中草药加工行业中，从植物中直接提取的产品就占相当一部分，中草药行业在将有效成分提取后，其他的纤维素、木质素成分则可以有效地整合到生物基燃料和生物基材料的生产体系中。从碳水化合物出发，利用生物技术加工手段还可以生产出更多的间接性的产品。表 1.1 显示了通过酶催化或微生物转化手段得到的生物基产品的产量。从表中可以看出，生物基产品的销售额已非常惊人。分析这些表中的数据可以看出，生物基产品的销售额年增长速度超过了 15%，随着近几年社会关注程度的增加，这个数据将会进一步地增加。

世界范围内的生物基工业产品和技术将会逐渐被引入到工业品市场。来源于可发酵糖的乙醇及氧化剂将是工业化学品的关键前体化合物，而这些产品在传统上都是通过石油原料来生产的。从长远的观点来看，充分利用基因工程的优势，从木质纤维素原料通过大规模发酵的方式生产的乙醇将获得比汽油更加明显的成本优势^[4]。另一方面，生物技术，比如酶催化

表 1.1 生物基产品的年销售量统计^①

单位：百万美元

产品名称	1983	1994	2000	2007
燃料和工业乙醇	800	1500	17775	25390
高果糖浆	1600	3100	6994	6222
柠檬酸	500	900	731	963
味精	600	800	1125	2142
赖氨酸	200	700	1000	2000
酶制剂	400	1000	1500	5500
特殊化学品	1300	3000	29125	42217

① 来源于网上资料统计。

技术将会在传统的石油化工过程中获得大量的应用。同时利用改造的基因工程植物将有可能生产越来越多的手性化合物，而这些产品往往不能通过石油化工的方式合成。

1.1.1 生物基能源

生物基产品包括运输燃料、日用化学品和工业过程中所用的化学中间体，而乙醇是其中的一个非常重要的产品，这是因为乙醇可以用作运输燃料，同时又是许多化学品的前体^[5]。例如，可以通过发酵玉米淀粉生产乙醇，乙醇脱水又可以生产乙烯，而乙烯是现在用石油生产的最多的化工原料。在美国，2007年有5500万吨玉米用于乙醇的生产，玉米乙醇的产量达到了1480万吨^[6]；在我国，2006年生产乙醇也消耗了475万吨的小麦和玉米，生产的乙醇的产量为144万吨。但是需要注意的是，生物基原料在生产生物基能源时往往集中于利用生物基原料中的淀粉和糖质，这样就会使其他组分形成废物，这不但会使原料的综合成本提高，而且对环境也形成了一定的压力。为此必须在理念的高度把生物基材料作为一种复合型的资源，而不仅仅简单的作为一种燃料。这种理念在资源日益匮乏的今天需格外关注。现阶段主要发展的生物质能源产品包括燃料乙醇、生物柴油、生物丁醇和氢。

1.1.2 生物基化学品

生物基化学品可以分为中间化学品、专用化学品和酶制剂几个大类。

中间化学品在经济发展中起着—个集成连接的作用。现在的有机化学品基本上是通过来自石油的产品进行合成的，这些产品包括油漆、溶剂、衣服、合成纤维和塑料等。没有这些产品，当代社会难以维持现有的生活方式。当石油供应发生中断，国际市场的石油价格将会发生剧烈波动。这将对石油进口国的经济造成广泛的影响。增加原料供应的多样性可以有效地降低由于石油短缺所造成的经济低迷。因此中间化学品是生物基产品的一个重要目标市场。

专用化学品市场包含—系列高价值的产品。这些化学品的价格一般都在4美元/kg以上。虽然这些化学品的市场总量相对于大宗的化学品或中间化学品要小得多，但是其市场销售额在2007年也达到了3800亿美元，而且还在以每年10%~20%的速度增加。生物基专用化学品的例子包括除草剂和生物农药；用于医药和食品行业的膨松剂和增稠剂；风味化合物和香精；保健品（抗氧化剂，无热量脂肪替代品，降脂药和食盐替代品）；手性化合物；药品；植物生长促进剂；必需氨基酸；维生素；工业生物高分子材料，如黄原胶和酶制剂。专用化学品可以通过发酵、酶催化过程或者直接从植物中进行提取。随着基因工程的发展，用微生物发酵可以生产各种产品，原则上讲其产品种类几乎没有限制。同样的道理，也

可以通过转基因植物生产同样的化学品。此外,研究发现可以通过植物生产原来不存在的具有特殊功能和特性的化合物。可以预期,生物技术的进步将对专用化学品的市场增长起到重要的作用。

酶制剂基本上都是通过微生物发酵生物基原料进行生产的,无论是现在所用的酶制剂还是今后生产的酶制剂^[7]。酶制剂主要起两种作用。一种是作为催化剂用于食品成分、专用化学品及食品添加剂。另外一种用途是用于洗涤剂、诊断试剂、实验室试剂或助消化药物的主要成分^[8]。世界范围内工业酶制剂的销售额在2007年为(50~60)亿美元,最近10年来几乎一致保持了6.5%的增长速度。欧洲的公司在世界酶制剂的市场中占了主导地位;最大的酶制剂公司——诺维信,其销售额达到了世界总销售额的45%。现在酶制剂主要用于淀粉行业、洗涤行业和乳品行业。最近随着木质纤维素乙醇发展趋势的日益明朗化,纤维素酶在不久的将来将会出现一个巨大的增长趋势^[9]。

1.1.3 生物基材料

相对于生物基能源和生物基化学品,生物基材料可能是最具商业化前景的产品。

可再生植物资源,如工业淀粉、脂肪酸以及植物油可以用作生产生物基塑料的原材料。可生物降解的热塑性塑料,比如淀粉酯、乙酸纤维素混合物、聚交酯、热塑性蛋白和聚羟基丁酸酯(PHB),显示了巨大的替代来源于石油的塑料的前景,而普通塑料一般是很难被生物降解的^[10]。接枝聚合物相对于生物基塑料来说一般比较难以被生物降解。生物塑料现在的市场占有率(包括高分子材料、塑料、合成树脂)正在以每年20%~30%的速度增长。目前国外有三类重要的生物可降解塑料,第一类是以天然高聚物为基础的,第二类是以天然单体合成的高聚物为基础的,第三类则是以发酵过程中生产的高聚物为基础的。

棉花是最有前途的工业作物之一。它是一种植物纤维,其组成的90%以上是纤维素。棉花的长纤维使其成为一种缝纫、纺丝的理想材料。棉花确定了织物的品质,这一点是其他合成纤维所难以比拟的。最近对棉花的需求开始恢复,2007年中国的棉花产量为760万吨,而世界的棉花产量也达到了2530万吨。生物技术和基因工程的进步可以让人们培育出新的棉花品种,具有抗虫、高产、高品质的特性,从而有希望降低棉花的生产成本,获得更好的纺织特性从而更好地符合特殊的需求。棉花以外的自然纤维占据了其他的缝隙市场,比如专业织物、纸张、绳索和园艺覆盖物等。黄麻、大麻、剑麻、马尼拉麻、椰子壳纤维以及来源于这些纤维的产品将会有广泛的用途。

在自然界,通过二氧化碳、水和阳光周而复始地合成天然材料,这些天然材料具有优良的性能,废弃物可以靠微生物降解,参加自然界生态大循环;同时生物界奇妙的遗传技术将材料的特性一代代传递下去。因此,如何运用生物技术来合成高分子材料得到广大科学工作者的关注,他们不断致力于该领域的研究,并且取得了重大的进展。世界最大的合成纤维制造商美国杜邦公司已经将发展重点转移到生物科技上,推出了三道曙光计划,并称生物科技将巩固杜邦公司作为世界领先科学公司的地位。杜邦公司经过在这一领域20年的不懈努力,发现采用生物科技合成高分子材料比使用传统方法更安全、更环保,成本也更低廉。

生物医用纺织品既属于产业用纺织品领域,又属于医疗器材范畴,它们是生命科学和材料科学交叉的产物,目前已成为各国研究的热点。生物医用材料是现代临床医学发展的重要物质基础,其产业规模虽然不大,但知识密集,产出很高,因此世界各国对此均十分重视,其发展势头十分强劲,生物医用纺织品所用的材料,包括短纤维、单丝、复丝和机织、针织

织物及复合材料,其中代表品种有甲壳质纤维、骨胶原纤维以及海藻酸纤维等。

1.1.4 植物提取物

植物提取物顾名思义就是以植物为原料,经溶剂提取得到的物质。原料使用较多的是药用植物的根、茎、叶、花等部位,如银杏叶、甘草、山楂叶、人参等。目前也有从一些农作物中提取,如豆胚、玉米胚、豆粕、黑豆皮等。溶剂通常用水或有机溶剂如乙醇、甲醇等(进行提取),用萃取法、色谱法、超滤法、分子蒸馏法进行纯化。干燥方式常常使用喷雾干燥、真空干燥、微波干燥、冷冻干燥等。产品通常为粉末状态^[11]。

植物提取物产品主要用于食品添加剂、功能食品原料以及药品原料,其多数出口到国外,如美国、欧洲、日本、韩国、印度等国家。近几年来,我国植物提取物产量以每年20%的速度递增,出口形势良好。2007年,我国植物提取物总出口金额达6亿多美元。

我国大规模生产和出口植物提取物始于欧美国家近年兴起的“回归自然热”。在这股热潮下,形形色色的植物提取物取代了化学合成药品成为国际市场上的畅销新保健产品。据了解,德国、英国、法国、西班牙和意大利等国家使用植物药的比例超过了45%。美国是世界上药政管理最严格的国家之一,其市场上出售的植物药品种在西方国家中最多。据最新报道,2007年美国植物药产品的总销售额已达70亿~80亿美元,成为继中国之后全球第二大植物药消费国。

我国拥有全球最大的天然药材生产基地和几千年的中药使用历史,故植物提取物顺理成章地成为我国的主要出口产品之一。以中、欧、美市场上兴起的“银杏热”为契机,我国出口银杏干叶与银杏提取物的数量剧增,并大大推动了国内种植银杏树的热潮。此后,各种植物提取物生产在我国各地蔚然成风。

目前我国已形成规模化生产与出口的植物提取物产品大约有80~100个品种。它们大体上可分为3大类:中药提取物类,如五味子、灵芝(含灵芝孢子)、刺五加、银杏叶、麻黄、甘草等;复方中药提取物,如杏灵、复方丹参和补中益气方的提取物等;植物活性部位提取物,如茶多酚等绿茶提取物、大豆异黄酮以及人参皂苷等^[12]。

美国目前销售的植物提取物类产品约有数百种之多。据估算,2007年美国共计进口植物提取物和药用/香料用植物原料总量高达1886681t,其数量居世界之冠。现将美国过去5年来市场上最热销的植物提取物产品中的前16种介绍如下(按其英文字母序排名,非其销量排名):芦荟汁与芦荟胶、西洋参、黑升麻、辣椒提取物、蔓越橘(欧洲越橘)、松果菊、植物精油、亚麻子提取物、生姜、银杏叶提取物、霍霍巴油与霍霍巴果提取物、蛇麻花提取物、薄荷油、卡瓦根、锯叶棕果提取物、绿茶提取物。按数量计算,去年美国从中国进口最多的5种植物提取物为:甘草提取物、生姜油、大蒜制品(大蒜粉与大蒜油等)、银杏浸膏和麻黄素。

1.2 生物基产品过程工程开发策略

1.2.1 面向原料

木质纤维素类生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素三大成分组成,同时含有少量的果胶、脂肪、蜡等有机化合物和各种金属元素,且各物质的组成、结构及分布会因植物的种

类、产地和生长期等的不同而异。以秸秆为例,陈洪章等人的研究表明,无论从细胞水平上,还是从分子水平上看,稻草的物理、化学性能以及酶解和发酵性能都存在显著差别^[13]。而陈洪章等人对于玉米秸秆的研究结果也显示了同样的结果。中国科学院过程工程研究所针对秸秆组分不均一性的特点,发明了秸秆低压汽爆梳理分级技术,经过分级得到的长纤维细胞,因其纤维特性达到木材纤维指标,经过改性后可以制成新型纤维素衍生物品,如乙酰纤维素、再生纤维素氨基甲酸酯纤维(CC纤维)等。分离得到的短纤维细胞易于酶解,可以发酵生产各种能源、化工和材料产品,发酵得到的剩余物可以经过热解制备热解油,或者发酵制成生物肥料。分级得到的表皮细胞,其SiO₂含量占秸秆灰分的60%,可以用来制备纳米SiO₂。

1.2.2 面向过程

为了解决生物质能源转化过程中的原料预处理、纤维素酶酶解以及产品的分离等制约生物质能源发展的技术屏障,中国科学院过程工程研究所经过十多年的研究,建立起了无污染汽爆及其组分分离技术、节水节能固态纯种发酵技术、秸秆固相酶解-液体发酵乙醇耦合技术和汽爆秸秆膜循环酶解耦合发酵四个关键技术平台。

1.2.2.1 无污染汽爆及其组分分离技术平台

该技术在汽爆的过程中不需要添加任何化学药品,只需控制秸秆的含水量,即可分离出80%以上的半纤维素,且使秸秆纤维素的酶解率达到90%以上^[14,15]。在实验室研究基础上,该技术通过改进实现了工程放大,达到50m³的规模。目前应用该技术已成功开发出了清洁制浆、大麻清洁脱胶、秸秆制备腐殖酸和活性低聚木糖等一系列创新方法,并实现了蒸汽爆破与机械分梳分离纤维组织和蒸汽爆破与湿法超细粉碎技术分离秸秆纤维组织^[16]。

1.2.2.2 节水节能固态纯种发酵技术平台

发酵技术分为液态发酵与固态发酵两大类。与固态发酵相比,液态发酵易于纯种培养和工业放大,但随之却产生了大量废水。固态发酵技术具有节水节能的优点,但却难以克服传热和传质阻力大的难题,容易导致局部菌体死亡,发酵产率低,同时难以进行大规模纯种发酵,易感染杂菌。然而利用气相双动态固体发酵设备可以很好地解决大规模纯种固态发酵的难题。此过程中,没有人为加入机械搅拌,而仅对固态发酵过程的气相状态进行控制,一方面气压处于上升和下降的脉动中,另一方面反应器的气相也处于流动中,改善了固态发酵过程的热量传递和氧传递,促进了菌体的生长和代谢,实现纯种培养。目前已经设计出的100m³气相双动态固态发酵反应器是迄今全球最大的固态发酵规模。使用该反应器,以汽爆玉米秸秆为发酵的主要原料进行纤维素酶的生产,经过5批实验,平均纤维素酶活力达到了120FPA/g干曲,最高达到了210FPA/g干曲,真正实现了纤维素酶大规模、低成本的生产^[17]。气相双动态固态发酵新技术可使发酵时间缩短三分之一,变温操作往往可提高菌体活性,在复合菌群组合优化方面也可发挥作用^[18]。

1.2.2.3 秸秆固相酶解-液体发酵乙醇耦合技术平台

纤维素固相酶解-液体发酵相耦合的技术可以有效地提高纤维素酶解效率和乙醇发酵效率,解决了纤维素液体同步糖化发酵的用水量大和酶解发酵温度不协调等问题,降低了纤维素酶解发酵乙醇的成本。其中提出的气提式高强度乙醇发酵分离耦合新技术,是综合了气升双环流塔式发酵罐、真空回流、CO₂气提、循环与混合和活性炭吸附技术的组合体,实现

了酶解糖化-液体发酵乙醇-吸附分离三重耦合过程。该设备使纤维素酶使用量下降到 15U/g 秸秆，降低了纤维素固相酶解发酵剩余物中的废水量。同时，糖化与发酵在一个反应器中不同间隔区域进行，便于协调糖化（50℃）与发酵（37℃）最佳温度；克服了固相状态不利于快速乙醇发酵的不足，酒精得率为 15%，秸秆纤维素转化率 80%，活性炭吸附然后解吸获得的酒精浓度约为 50%，大大降低了秸秆发酵燃料乙醇的生产成本^[17]。

1.2.2.4 汽爆秸秆膜循环酶解耦合发酵工业糖平台

纤维素酶的使用成本占到整个生物质转化总成本的 50%~60%，这是制约酶法水解木质纤维素如秸秆等实现产业化的一个主要障碍。用膜生物反应器系统来水解汽爆秸秆并回收和再利用纤维素酶是一个较完善的途径。利用适当分子量超滤膜来截留纤维素酶和未水解的纤维素物质，而水解产物则可以透过膜，从而达到消除产物抑制、提高水解产率和再利用纤维素酶的目的。

传统的膜生物反应器进行纤维素酶解得到的还原糖浓度比较低，不利于后续工艺的进行。通过将几个酶解罐串联来提高膜生物反应器中底物的浓度，从而可提高最终还原糖的浓度。陈洪章等^[19]以汽爆稻草秸秆为原料，研究利用膜生物反应器提高最终还原糖浓度，结果表明：酶解单元组成为 4 个酶解罐，稀释率为 0.075/h，当酶解时间为 24h，汽爆稻草秸秆的总转化率可以达到 39.5%，比传统的批次酶解的总转化率提高了将近 1 倍；与只有 1 个酶解罐的膜反应器相比，还原糖的产量提高了 60%；最终所得还原糖的平均浓度从 4.56g/L 提高到 27.23g/L。

1.2.3 面向产品

生物质转化产品过程中，一般需要许多个生产环节，才能得到目的产品。生物转化过程集成化技术就是将反应或分离步骤中的不同方法集成在一个反应器或一个工艺步骤中，从而达到简化工艺流程、提高生产效率的目的。目前，生物转化过程集成化技术的主要研究内容包括：①同步糖化水解发酵的集成；②构建有集成优势的新菌种；③生物反应与分离过程的集成；④生物反应与过程模型化和控制的集成。

在生物质的生物转化过程中，往往只注重开发主发酵产品，而忽略了发酵过程的副产物的利用，如果能将这些副产物加工成高附加值产品出售，将显著提高整个发酵生产的经济效益。以秸秆的生物转化为例，经过蒸汽爆破预处理，溶于水洗液中的半纤维素可用来制取低聚木糖，得到的纤维素经过梳分机分级，长纤维用来造纸，短纤维用来发酵，发酵剩余物还可进一步转化为生物油燃料和纳米二氧化硅。如图 1.1 所示为生物质汽爆分级后的综合利用示意图。

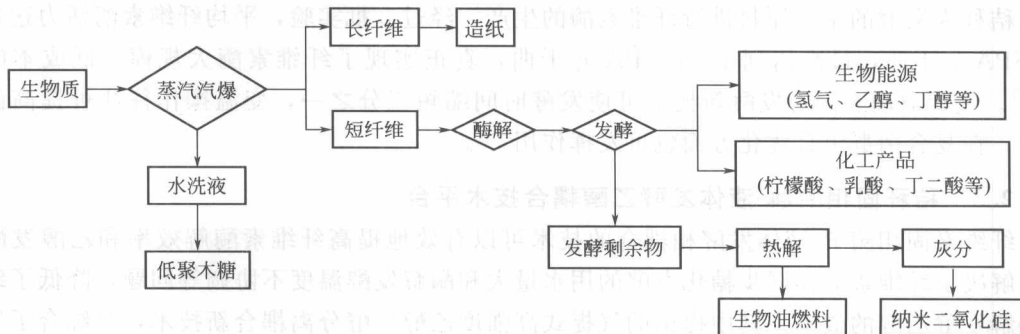


图 1.1 生物质汽爆分级后的综合利用示意

1.3 生物基产品开发特点

1.3.1 原料的复杂性及开发策略

植物资源种类繁多,包括谷类、农作物残余物、油料作物种子、糖类作物、草料作物以及各种木本作物,不同植物原料组分差别很大,如谷类主要组分为淀粉,农作物秸秆主要组分为纤维素、半纤维素和木质素,而油料作物种子以油脂为主要组分。同种植物原料在不同的生长期、不同的产地和植物体的不同部位的组分也相差很大。但归纳起来生物基原料主要有四种基本化学结构物质:碳水化合物(糖、淀粉、纤维素和半纤维素),木质素(多聚酚),脂类和蛋白质。

除了这些基本结构化合物外,还有几百种生物基来源的有机化合物,并具有商业价值,包括生物医药材料、营养物、天然产物和工业产品。如中草药有效成分生物碱类、苷类、黄酮类、萜类、有机酸类和多糖类化合物。另外还有许多重要工业产品,如大漆,其为一种天然树脂涂料,是割开漆树树皮,从韧皮内流出的一种白色黏性乳液经加工而制成的涂料。松科植物马尾松或其同属植物树干中取得的油树脂,经蒸馏除去挥发油后的遗留物——松香(Gum resin),其中的主要成分是单萜、倍半萜和双萜类化合物,松香及其深加工改性制品广泛应用于涂料、胶黏剂、油墨、造纸、橡胶、食品添加剂及生物制品等许多领域。天然橡胶也是一种重要的工业原料。

面对如此复杂的植物原料,人们应该采取何种开发策略呢?因而必须打破原来生产单一产品的传统观念,在生物量全利用、组分分离、逐级利用^[20]思想的指导下充分利用各种组分,将其转化为不同的产品,从而实现原料的充分利用、产品的价值最大化以及土地利用效率的最大化。

首先,要充分认识到植物原料各组分没有废弃物,都是资源,是有待开发的潜在产品。

其次,应该在植物资源利用技术上有所突破。生物处理和生态利用技术的结合将进一步提高物质、能量转换效率,提高产品经济和商品价值,降低生产成本;新技术、新工艺进步,将促进生物质能源在可再生能源结构中所占的比例;完善的生产体系和服务体系,有助于保护环境和国民经济可持续发展。将现代生物技术、信息技术、工程技术结合起来,共同提升现有技术和产品的技术含量,比如发酵工程中微生物的筛选和高效工程菌的构建,高效率的机械设备和生物技术的有机结合,通过工艺和工程技术的升级和设备水平的提高,提高生物质资源无害化、资源化的效率和产品质量。

再次,根据不同地区资源优势和经济发展水平,因地制宜利用现代科学技术与传统农业技术相结合,按照“整体、协调、循环、再生”的原则,运用系统工程方法,将各种技术优化组合,构建植物资源利用标准体系和技术保障体系。实现生态环境与农村经济两个系统的良性循环,达到经济、生态、社会三大效益的统一。

最后,还需要在适用于固相复杂物料的开发利用理论上有新的重大拓展,以带动植物转化关键过程的突破;更重要的是要深入探讨植物利用的特点和技术瓶颈,建立起生物质高值化利用的系统性理论。

简单套用现有的学科知识对于解决植物利用中的技术难题是远远不够的,必须探索更

新、更全面、更系统的理论，为植物资源的利用提供理论指导和技术支持。在对现有的植物利用技术进行深入分析的基础上，综合运用多学科知识，为植物资源的利用开辟新途径。

由于植物原料的多样性，因此在产品开发时，不仅要考虑产品本身能满足某种需求的性能，还必须选择相应的植物原料及转化途径，要把产品、原料和生产过程有机地联系在一起。有时为了制备特定的产品，从源头上用基因工程方法改造植物原料组分以及扩大植物的种植范围，这种方法正在越来越受到重视。如为满足甜高粱大规模生产燃料乙醇的需求，许多科研单位正在进行甜高粱育种工作，育种工作的主要内容有^[21]：降低植株高度和增加茎秆直径，这样不仅可以防止倒伏，还可以提高茎秆的出汁率；提高茎秆产量及茎秆含糖量；利用转基因技术培育耐旱、耐盐碱、耐瘠薄土壤的甜高粱品种及杂交种，同时解决耐除草剂、抗螟虫等抗性问題；以及提高耐贮性，解决甜高粱贮藏问题。

1.3.2 生产工艺的复杂性及其相互关系

化石基产品一般都采用物理、化学的方法分离加工而成，不涉及生物反应，而生物基产品生产方法包括物理、化学、生物法，或单独使用或综合使用，图 1.2 描述了生物基原料的转化方法及产品，这些方法主要包括以下几种。

(1) 植物天然产物分离 传统的方法有有机溶剂提取法，如用有机溶剂萃取植物油脂、提取药用成分等。有机溶剂提取法是根据植物原料中各种成分在溶剂中的溶解性质，选用对活性成分溶解度大，对不需要溶出成分溶解度小的溶剂，而将有效成分从植物组织内溶解出来的方法。当溶剂加到植物原料中时，由于扩散、渗透作用逐渐通过细胞壁渗透到细胞内，溶解了可溶性物质，而造成细胞内外的浓度差，于是细胞内的浓溶液不断向外扩散，溶剂又不断进入植物组织细胞中，如此多次往返，直至细胞内外溶液浓度达到动态平衡时，将此饱和溶液滤出，继续多次加入新溶剂，就可以把所需要的成分近于完全溶出或大部分溶出。

近年来发展了多种天然产物的分离方法，如超临界流体萃取，是一种以超临界流体代替常规有机溶剂对植物有效成分进行萃取和分离的新型技术，其原理是利用液体（溶剂）在临界点附近某区域（超临界区）内与待分离混合物中的溶质具有异常相平衡行为和传递性能，且对溶质的溶解能力随压力和温度的改变而在相当宽的范围内变动。利用这种超临界流体作溶剂，可以从多种液态或固态混合物中萃取出待分离组分，其中 CO₂ 超临界萃取应用较为广泛。此外还有超声提取技术、高速逆流色谱提取技术和膜提取分离技术等。

(2) 水解 用酸或酶来解聚多糖，形成可用于微生物发酵或进一步加工的单糖组分，这是生物基产品生产的关键步骤，因为多糖（碳水化合物）如淀粉、纤维素、半纤维素等是植

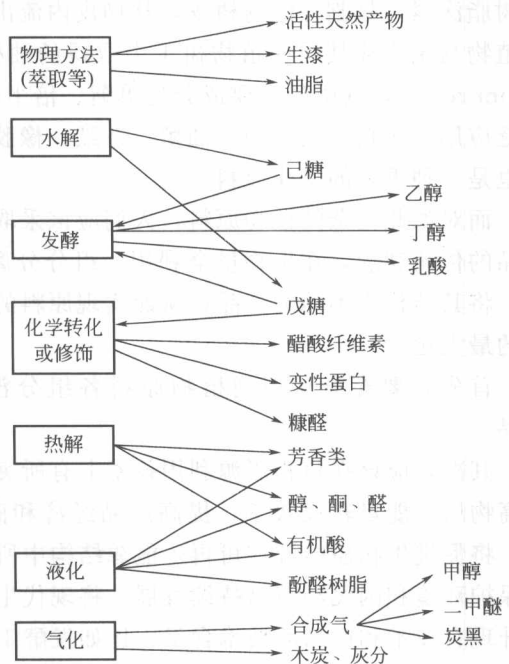


图 1.2 生物基产品生产方法概要

物资源的主要成分,而这些多聚物必须水解成单糖后才能被微生物利用以生产更丰富的产品。

其中酸水解^[22]又分为浓酸水解法和稀酸水解法^[23]。浓酸水解的原理是结晶纤维素在较低温度下完全溶解于72%的硫酸、42%的盐酸和77%~83%的磷酸,导致纤维素的均相水解。浓硫酸最常用,主要优点是糖的回收率高,约有90%的半纤维素和纤维素转化的糖被回收。浓酸水解法的关键是从水解糖液中浓缩回收稀酸。浓酸水解木质纤维素发酵制酒精曾在前苏联和日本商业化生产过。但这仅仅在其国内产生能源危机时,此法才有意义,而在正常情况下,浓酸法因为需用大量的酸,导致生产成本太高,没有市场竞争力。

稀酸水解原理是稀酸引起纤维素微细结构如聚合度、纤维密度、结晶度等的变化^[24]。糖的产率较低,约为50%~65%,水解过程中会生成对发酵有害的副产品。工业生产上,稀酸水解法已经积累了大量的经验,德国、日本等国在过去的50年中已经运行了渗滤水解法生产酒精的工厂,最近一些公司着手寻找更经济的稀酸水解法,以提高稀酸水解法的商业可行性^[25]。

无论是浓酸法还是稀酸法,都对反应器提出了严格的要求,不但要求制作材质耐酸,还须承受一定的压力,需要大量的额外能源提供高温、高压条件以保障反应顺利进行。酸法降解主要以木材为研究对象,其工艺则以木材纤维素的 β -D-葡萄糖苷最大转化为目标。此外,酸水解过程会产生对后续发酵环节有毒害作用的副产物如糠醛、羟甲基糠醛,而且由于过程中使用酸,对环境及生产过程造成危害,需要回收酸,这就相应增加了生产成本。

与酸水解法相比,利用纤维素酶水解纤维素是更有前途的发展方向,该法条件温和,不产生化学污染。目前,许多国家和地区都在进行这方面的研究。以纤维素原料发酵生产乙醇为例,用纤维素酶水解代替酸水解已成为纤维素制酒精的一个发展方向,最初的纤维素酶解发酵制酒精是分步水解发酵^[26]。分步水解糖化发酵分两步进行,首先是将纤维素酶解成葡萄糖,然后再发酵产生酒精。其优点是纤维素酶解和酒精发酵都可在各自最适条件下进行,45~50℃酶解,30℃酒精发酵。缺点是水解时产生的葡萄糖将抑制纤维素酶和 β -葡萄糖苷酶的酶活力,这就需要水解时基质浓度比较低,纤维素酶用量增加,大大降低了酶解效率,而较低的基质浓度必然导致较低的酒精发酵浓度,增加了发酵成本和酒精回收成本。由于纤维素酶解产生还原糖的反馈抑制作用,以后又出现了同步糖化发酵制酒精的工艺,同步糖化发酵将纤维素酶解和酒精发酵耦合在一起,纤维素酶解产生的葡萄糖马上为酵母所利用,所以纤维二糖和葡萄糖的浓度很低^[27],解除了纤维二糖和葡萄糖对纤维素酶的抑制作用,提高了酶解效率,减少了纤维素酶的用量,所需要的反应设备也减少了,也降低了污染的可能性。同步糖化发酵存在的主要问题是纤维素酶酶解与酒精发酵温度不一致,为了两者兼顾,同步糖化发酵温度一般为37~38℃,采用耐高温酒精酵母,可使同步糖化发酵温度达40℃以上。

(3) 发酵 一些己糖,尤其是葡萄糖是最经常使用的发酵底物,另外还包括戊糖、甘油和其他碳氢化合物。通过微生物发酵可把生物基原料转化成微生物所能生成的一切化合物,这样就使生物基产品比化石基产品丰富了许多。发酵的方式有固态发酵和液态发酵两种,当前发酵工业所使用的主要是深层液态发酵,液态发酵经过多年的发展,技术较成熟,但仍存在着许多难以克服的缺点,需要采用新的技术加以解决,如使用稀释的培养基和较大体积的生物反应器而导致生产率较低以及产物浓度低等。

固态发酵与液态发酵相比有如下一些优势^[18]:利用SSF技术可消除糖的萃取过程,节

省成本；固态发酵（SSF）对无菌的要求相对不严格，因此对生化反应器的要求也比较低，设备构造简单，操作容易，投入资金少；固态发酵产品浓度高，下游处理费用低；由于发酵过程减少用水量，无废水，后处理简单、污染少；一般可以使用固体原料，在发酵过程中，糖化与发酵过程同时进行，简化操作工序，节约能源，易使酿造企业实现清洁生产工艺。因此固态发酵越来越受到重视，特别在甜高粱、秸秆等固态原料的利用中表现出巨大的发展前景。

（4）化学转化或修饰 一方面植物原料经分离提取后可直接用化学方法合成、修饰或改造成所需要的产品，如纤维素经过不同的试剂处理可生产有特殊功能的醋酸纤维素、硝酸纤维素等，油脂经化学方法处理后可制成生物柴油（脂肪酸甲酯）、肥皂、润滑剂等，从植物中分离的天然产物经化学改造后可形成特殊化学品如药物等。

另一方面，生物基原料微生物发酵产品如乙醇、乳酸等，进一步经过化学合成或修饰可形成各种材料或精细化学品。如淀粉是一种生物可降解性能良好的高分子化合物，经过加工可制得填充型淀粉-通用塑料树脂降解塑料、双降解塑料和全淀粉热塑性塑料，以替代难降解的化石基塑料。利用纤维素葡萄糖基环中羟基的特性，可使纤维素发生醚化反应生成纤维素醚衍生物，纤维素醚由于具有优良的增稠、乳化、悬浮、成膜、保护胶体、保持水分、黏合、抗酶以及代谢惰性性能，广泛应用于涂料、聚合反应、建筑材料、油田采油、纺织、食品、医药以及电子元件等工业部门，对社会经济发展起着重要的作用。

木浆或棉浆与乙酸酐发生反应，纤维素上羟基被酯基取代之后得到醋酸纤维素，醋酸纤维素是纤维素衍生物中最早进行商品化生产，并且不断发展的纤维素有机酸酯，在纤维素纤维中是仅次于黏胶纤维的第二大品种。三醋酸纤维素广泛用作电影胶片片基、X光片基^[28]、塑料^[29]、纺织纤维等。二醋酸纤维素用作膜材料^[30]，并且经抽丝后大量用作香烟过滤嘴^[31]以及纺织材料。

（5）热解 生物质的热解是复杂的化学过程，包含分子键断裂、异构化和小分子的聚合等反应。生物质热解后形成三种产物，即液体（生物油）、固体（焦炭）和气体（可燃气）。一般研究者将注意力集中在生物油的生产 and 利用上。热解方法已应用于产业化，它以生物质为原料广泛地生产各种燃料、溶剂和其他产品^[32]。

热解反应技术的核心是热解反应器，不同的热解反应器类型、传热方式以及停留时间等在很大程度上决定了热解产物的最终分布。近年来，生物质快速热解器研究取得了巨大进展，也相继开发了多种类型的热解技术和热解反应器。国内外开发出的多种类型的快速热解反应器，大致可分为以下几种类型：机械接触式热解反应器、辐射传热式热解器、真空热解器、混合式热解器以及微波热解器和等离子体热解器等^[33,34]。

（6）气化 气化^[35]是生物质转化的主要方式之一。生物质气化成燃料是一种间接液化技术，即先将生物质气化造气，气相产物经净化与组分调整成为合成气（CO+H₂）后，再经增压选择催化合成，得到可作为化石燃料替代品的过程。产品包括合成汽油、煤油、柴油（费托合成液体燃料）及含氧化合物液体燃料^[36]。生物质还可以通过气化获得燃气经过燃烧后发电、供热。燃烧方式可以是内燃机、燃气轮机和现有的发电锅炉^[37]等。此外，生物质气化还可以通过工艺调整和反应器优化制取氢燃料。

目前，各国对生物质气化技术进行了大量的研究开发工作，并开发出不同的生物质气化技术。如芬兰的 Foster Wheeler 气化技术、奥地利的 Babcock Borsig 气化技术、美国的 Battelle 气化技术、德国的 GmbH Freiberg 气化技术等^[38]。