



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

Unedible Biomass Biorefinery Technology
Principle and Technology of Lignocellulose Biorefinery Processing

非粮生物质炼制技术

木质纤维素生物炼制原理与技术

姜 岷 曲音波 等著



化学工业出版社



中华人民共和国农业农村部 农业科学出版社 农业科学出版社

Non-cereal Biomass Refining Technology
非粮生物质炼制技术

非粮生物质炼制技术

本原博 编著 生物质炼制原理与工程

农业科学出版社



农业科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

Unedible Biomass Biorefinery Technology
Principle and Technology of Lignocellulose Biorefinery Processing

非粮生物质炼制技术

木质纤维素生物炼制原理与技术

姜 岷 曲音波 等著



化学工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

非粮生物质炼制技术:木质纤维素生物炼制原理与技术/姜岷等著. —北京:化学工业出版社, 2017.1

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

ISBN 978-7-122-28373-3

I. ①非… II. ①姜… III. ①木纤维-纤维素-生物降解 IV. ①TQ352.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第256947号

责任编辑:傅四周 刘莉琚

装帧设计:韩 飞

责任校对:宋 玮

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:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张23¹/₂ 彩插2 字数579千字 2018年2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:128.00元

版权所有 违者必究

著者名单

(作者排名不分先后)

- | | | | |
|-----|--------------|-----|----------------|
| 姜 岷 | 南京工业大学 | 曲音波 | 山东大学 |
| 鲍 杰 | 华东理工大学 | 鲍晓明 | 齐鲁工业大学 |
| 陈洪章 | 中国科学院过程工程研究所 | 程可可 | 清华大学 |
| 刘志丹 | 中国农业大学 | 马江锋 | 南京工业大学 |
| 祁庆生 | 山东大学 | 吴 斌 | 南京工业大学 |
| 吴 昊 | 南京工业大学 | 赵 建 | 山东大学 |
| 赵雪冰 | 清华大学 | 赵宗保 | 中国科学院大连化学物理研究所 |
| 张 建 | 华东理工大学 | 陈可泉 | 南京工业大学 |
| 董维亮 | 南京工业大学 | 贺爱永 | 淮阴师范学院 |
| 何冰芳 | 南京工业大学 | 和建伟 | 清华大学 |
| 侯 进 | 山东大学 | 贾红华 | 南京工业大学 |
| 孔祥平 | 南京工业大学 | 李 超 | 瑞典隆德大学生物技术系 |
| 李嘉铭 | 中国农业大学 | 李洪兴 | 山东大学 |
| 刘德华 | 清华大学 | 刘 刚 | 华东理工大学 |
| 刘 京 | 瑞典隆德大学生物技术系 | 沈 煜 | 山东大学 |
| 隋文杰 | 中国科学院过程工程研究所 | 王 倩 | 山东大学 |
| 吴 晶 | 清华大学 | 吴明科 | 南京工业大学 |
| 谢 军 | 中国科学院过程工程研究所 | 信丰学 | 南京工业大学 |
| 邢新会 | 清华大学 | 杨晓兵 | 中国科学院大连化学物理研究所 |
| 徐 宁 | 淮阴师范学院 | 许家兴 | 淮阴师范学院 |
| 张 翀 | 清华大学 | 张建安 | 清华大学 |
| 章文明 | 南京工业大学 | 赵军英 | 中国科学院过程工程研究所 |
| 周 俊 | 南京工业大学 | | |

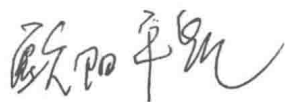
序言

当今社会的发展模式过于依赖以石油为主的化石资源，导致的能源、资源、环境危机已成为21世纪制约社会经济可持续发展的主要瓶颈。开发新的可持续再生的替代资源已成为世界各国的紧迫任务。木质纤维素是地球上最丰富的可再生资源。通过生物炼制过程将其各组分转化为液体燃料和大宗化学品，可以有效地减少对不可再生资源的依赖，保护生态环境，对加快转变经济发展方式，开拓新的经济增长点，实现社会经济的可持续发展具有十分重要的战略意义。

木质纤维素生物炼制的核心是如何将复杂的木质纤维素资源高效降解，以及如何将其高效转化为高价值的生物基产品。植物细胞壁复杂的化学组成和结构成为其抗降解的天然屏障，使得木质纤维素难以被降解。而传统的预处理手段效率低下或成本高昂，往往只能获得部分组分，并且会含有多种抑制性的降解产物，因此其全组分高效转化利用是亟待解决的关键问题。木质纤维素原料的生物炼制技术一直是近三十年来的研究热点，就其研发本身仍然处于它的发展初期，但随着近年来的科技发展，很多过去的技术难点正在逐渐被突破。木质纤维素生物降解转化研究的局势也已经发生了巨大的变化，利用木质纤维素原料制备气体燃料、液体燃料、大宗化学品等均已实施产业化制备或正处于大规模产业化生产的前期探索。

受曲音波教授与姜岷教授的委托，为本书作序，初看书稿之余，欣然领命。正值国家“十三五”规划开年之际，本书的出版顺应了“创新、协调、绿色、开放、共享”的发展理念。我国人口众多，而能源和资源的自给率在逐年下降，木质纤维素资源的高效利用转化具有十分重要的战略价值和现实意义。虽然受到近年石油价格下行的冲击，但通过木质纤维素制备诸多产品依旧拥有广阔的发展前景。本书不仅是“十二五”期间国家重点基础研究发展计划（973计划）项目（2011CB707400，木质纤维素资源高效生物降解转化中的关键科学问题研究）的成果总结，而且是从事相关研究的专业人员多年来在科研方面经验的积累。作为项目的跟踪专家，共同见证并参与了该项目技术攻关的历程。参与写作的每位作者都是国内长期从事所著章节相关领域的专家和一线研究者，对各章节内容具有较深的理解与体会。

我真诚地希望，通过本书的编写和出版，传播相关的基础知识和研究进展，吸引更多的专家学者参与木质纤维素生物炼制技术的研发，进而推动我国相关生物技术产业的快速发展和木质纤维素资源的广泛有效利用，为实现社会经济的可持续发展做出贡献。



2016年6月

前言

木质纤维素类生物质资源是地球上最丰富的可再生性有机资源。利用可再生性木质纤维素资源，降解转化生产液体燃料和化学品，是解决资源、环境和农村发展等紧迫问题，实现人类社会可持续发展的根本途径。木质纤维素资源的生物降解转化研究和生物炼制技术的产业化代表了生物化工产业的发展方向，有着广阔的发展前景，已经引起了越来越广泛的关注。其中生物降解途径的糖平台是国际上普遍重视的最主要的技术路线。然而，自然界中木质纤维素的生物降解效率通常都达不到使新技术实现产业化的要求，从而成为木质纤维素生物炼制技术得以实际应用的主要瓶颈。不少读者迫切希望了解这方面的基础知识和最新进展。

几年前化学工业出版社曾出版过本书部分作者所编著的《木质纤维素降解酶与生物炼制》一书，对相关研究发挥了很好的推动作用。为加强相关的基础研究，探索突破技术屏障的方案，我们于2010年组织了中科院6家研究所和4所国内知名大学的30余位优秀中青年学者，合作申报了国家重点基础研究发展计划（973计划）项目《木质纤维素资源高效生物降解转化中的关键科学问题研究》（2011CB707400），并成功获得了国家2800万元的经费支持。五年来，项目组成员紧紧围绕相关的科学问题，开展了深入的研究工作，圆满地完成了计划任务。为了更好地向社会传播新增的理论和最新的技术研发进展，我们这次组织项目组的部分成员，认真整理和总结最近几年在国家巨额资金支持下所取得的重要研究进展，合作编写了两本专著：第二、三、四课题侧重木质纤维素微生物降解相关的基础研究，编写了《非粮生物质炼制技术——木质纤维素生物降解机理及其酶系合成调控》；第一、五、六课题侧重相关过程工程的技术研发，编写了《非粮生物质炼制技术——木质纤维素生物炼制原理与技术》，介绍给全国的相关读者，算是对先前已出版图书的扩展和深化。

作为木质纤维素生物炼制技术的核心知识基础，本书系统介绍了木质纤维素生物炼制的原理，并重点介绍了部分较为新颖的预处理技术和多种生物基化学品的前沿进展。书稿具体内容包括：绪论（第一章，姜岷、贺爱永、陈可泉、曲音波）、生物质抗降解屏障解析（第二章，陈洪章、赵军英、隋文杰）、多种前沿的预处理技术（第三章，陈洪章、谢军、隋文杰；第四章，赵建；第五章，赵雪冰、刘德华；第六章，张建、鲍杰）、几种典型生物基产品的研究进展（第七章，刘志丹、李嘉铭、李超、刘京、和建伟、张翀、邢新会；第八章，鲍晓明、沈煜、侯进、李洪兴；第九章，吴昊、孔祥平、董维亮、信丰学、徐宁；第十章，何冰芳、吴斌、许家兴；第十一章，马江锋、吴明科、章文明、周俊、贾红华；第十二章，程可可、张建安、吴晶；第十三章，赵宗保、杨晓兵；第十四章，祁庆生、王倩；第十五章，刘刚、张建、鲍杰）。参与写作的每位作者都是国内长期从事所著章节相关领域的专家和一线研究者，对各章节内容具有较深的理解与体会。在介绍相关内容的同时，作者还注意

突出包括项目成果在内的国内外最新研究进展的介绍，可以帮助相关研究领域的科研工作者和工程技术人员进一步深入地了解这一复杂多学科交叉的科学与工程问题，具有很好的参考价值和借鉴意义。

由于作者们都是第一线的研究工作者，兼具繁重的科研教学任务，书稿的编写难免会出现一些纰漏和不足，期待专家和读者们指正。书中介绍的木质纤维素生物炼制的部分前沿预处理技术和典型生物基产品的研究最新进展，必将会启发大家去更活跃地大胆思考，为有兴趣的读者提供创新的思路，更有力地推动我国木质纤维素生物降解转化的研究发展。让我们共同为提高木质纤维素资源的生物转化效率，实现我国非粮生物质生物炼制技术的产业化，为破解我国经济和社会发展所面临的资源、环境、就业等瓶颈，建立清洁的绿色生物经济，最终为人类社会可持续的永续发展做出较大贡献。

Handwritten signature in black ink, consisting of two characters: '曲音波' (Qiu Yibo) and '姜敏' (Jiang Min).

2017年11月

目录

第一章 绪论——木质纤维素的生物炼制原理、方法及路线图

1

第一节 木质纤维素原料的生物炼制原理及意义	1
第二节 木质纤维素原料的分类及其结构与组成	2
一、木质纤维素原料的分类	2
二、木质纤维素生物质的结构与组成	3
第三节 木质纤维素的生物炼制技术与发展趋势	6
一、木质纤维素原料的预处理技术	6
二、木质纤维素原料的生物炼制技术的发展趋势	9
第四节 木质纤维素的生物炼制技术路线及产业化前景	12
参考文献	14

第二章 生物质抗降解屏障解析

16

第一节 概述	16
第二节 生物质转化利用中抗降解屏障问题的提出	17
第三节 生物质原料结构特点与抗降解屏障解析	18
一、生物质原料体内运输与结构	18
二、植物生物质传质过程特性与结构	19
第四节 自然破解生物质抗降解屏障的过程分析	21
一、植物生物质自然死亡和转化过程	21
二、植物生物质自然生化转化过程的启示	22
第五节 预处理破解生物质抗降解屏障的作用机制及其破解途径	23
第六节 基于生物质抗降解屏障的炼制技术发展趋势	24
参考文献	25

第三章 汽爆预处理技术

28

第一节 概述	28
一、木质纤维素预处理的必要性	28

二、木质纤维素常用预处理方式及优缺点	30
第二节 汽爆预处理技术研究进展	30
一、汽爆技术作用原理	31
二、汽爆过程主要影响因素	32
三、汽爆技术优势	33
第三节 汽爆预处理技术前景与展望	34
一、汽爆技术应用研究进展	34
二、新型汽爆技术	35
三、汽爆技术发展趋势	36
参考文献	36

第四章 亚硫酸盐法预处理技术

39

第一节 概述	39
一、预处理液中的主要成分	39
二、预处理过程分析	40
第二节 亚硫酸盐预处理技术研究进展	45
一、碱性亚硫酸盐预处理技术	45
二、中性亚硫酸盐预处理技术	48
三、酸性亚硫酸盐预处理技术	49
四、与其他预处理技术的联合	53
第三节 酸性亚硫酸盐预处理改善酶解性能的可能机制	53
一、预处理前后原料结构和性质变化分析	53
二、预处理前后半纤维素和木质素结构和性质变化分析	54
第四节 前景与展望	56
参考文献	57

第五章 有机溶剂预处理技术及基本原理

59

第一节 概述	59
第二节 有机溶剂预处理技术研究进展	61
一、有机醇预处理	61
二、有机酸预处理	68
三、有机过氧酸预处理	76
四、酮类预处理	77
五、其他有机溶剂预处理	78

第三节 有机溶剂木质素的表征与应用	78
一、有机溶剂木质素的表征	78
二、有机溶剂木质素的应用	79
第四节 基于有机溶剂预处理的生物炼制	80
第五节 有机溶剂预处理的技术屏障和发展趋势	83
参考文献	83

第六章 木质纤维素干法稀酸预处理技术

87

第一节 概述	87
一、木质纤维素生物炼制的机遇与挑战	87
二、木质纤维素的干法生物炼制与干法稀酸预处理	88
第二节 干法稀酸预处理	90
一、干法稀酸预处理技术的开发	90
二、干法稀酸预处理的优化	92
三、干法稀酸预处理的广适性	96
第三节 预处理物料中抑制物的生物脱毒	97
一、生物脱毒菌种与固态生物脱毒	98
二、生物脱毒与水洗脱毒的对比	100
第四节 干法稀酸预处理原料在纤维素乙醇和有机酸发酵上的应用	101
一、纤维素乙醇	102
二、纤维素乳酸	105
三、纤维素葡萄糖酸	106
第五节 前景与展望	107
参考文献	110

第七章 甲烷与氢气

114

第一节 概述	114
一、甲烷和氢气混合燃料的概念和意义	114
二、厌氧发酵生产甲烷和氢气的特点	115
三、厌氧发酵联产甲烷和氢气的研究进展	116
第二节 生物质厌氧发酵的过程监控研究	117
一、生物质产沼气技术概况	117
二、厌氧发酵过程监控关键参数研究	117
三、厌氧发酵在线生物传感器研究	120

第三节 生物质厌氧发酵潜力分析技术与设备研究	131
一、生物质生化潜力分析的价值与应用	131
二、生化潜力分析方法研究现状	131
三、生化潜力分析设备研究现状	134
第四节 前景与展望	136
参考文献	137

第八章 纤维素乙醇

139

第一节 概述	139
第二节 C_5 、 C_6 共代谢酿酒酵母菌株的研究	140
一、 C_5 、 C_6 共代谢酿酒酵母菌株的构建策略与研究进展	140
二、戊糖代谢关键节点与代谢网络的研究与分析	144
三、酿酒酵母木糖代谢调控	146
四、木糖代谢工程的辅因子调控	147
五、戊糖转运蛋白	149
第三节 木质纤维素乙醇生产工艺过程抑制物的形成、对酿酒酵母生理代谢的影响以及高耐受菌株的选育策略	153
一、木质纤维素乙醇生物加工过程中抑制物的形成、对酿酒酵母生理代谢的影响及其作用机制	153
二、适于木质纤维素乙醇生物加工过程鲁棒性酿酒酵母的选育策略	157
第四节 酿酒酵母纤维素乙醇统合加工的策略及研究进展	157
一、分泌表达纤维素酶	157
二、酿酒酵母表面展示纤维素酶	159
三、酿酒酵母人造纤维小体	161
第五节 酿酒酵母细胞工厂产生其他化学品	164
一、酿酒酵母合成丁醇	165
二、酿酒酵母合成青蒿酸等异戊二烯类化合物	166
第六节 适于木质纤维素原料底物转化酿酒酵母的产业化推进	168
参考文献	172

第九章 丁醇

180

第一节 概述	180
一、产丁醇微生物简介	180
二、微生物合成丁醇的机理与主要代谢途径	181

三、利用廉价生物质生产丁醇的研究现状	183
第二节 木质纤维素原料发酵制备丁醇的关键技术与策略	184
一、木质纤维素原料发酵制备丁醇的瓶颈与挑战	184
二、基于木质纤维素原料利用的丁醇生产菌株选育与改造	186
三、生物丁醇的发酵调控与过程强化	191
第三节 木质纤维素原料制备丁醇的前景与展望	196
参考文献	196

第十章 乳酸

200

第一节 概述	200
一、乳酸的性质和应用	200
二、乳酸的生产方法	201
第二节 微生物发酵生产乳酸概述	201
一、微生物发酵产乳酸的机理	201
二、天然的L-乳酸与D-乳酸生产菌	202
三、大肠杆菌中L-乳酸代谢途径的构建与改造	204
四、利用廉价原料生产乳酸的研究现状	208
第三节 以木质纤维素为原料发酵制备乳酸	209
一、木质纤维素发酵制备乳酸的基本路线及主要挑战	209
二、预处理技术、抑制物对乳酸菌生长及乳酸发酵性能的影响	210
三、木质纤维素生产乳酸的研究现状	212
四、微生物利用木糖生产乳酸的代谢途径及其解决策略	214
五、木质纤维素原料生产乳酸的发酵过程优化与调控技术	217
第四节 木质纤维素原料制备乳酸的前景与展望	219
参考文献	219

第十一章 丁二酸

224

第一节 概述	224
第二节 丁二酸的生物合成代谢途径	224
一、还原三羧酸途径	225
二、有氧三羧酸途径	226
三、乙醛酸循环	226
第三节 木质纤维素原料代谢合成丁二酸的关键技术	226
一、基于木质纤维素原料利用菌株的改造和选育	226

二、木质纤维素原料制备丁二酸过程强化技术	236
三、木质纤维素原料制备丁二酸产品的分离与提取	239
第四节 木质纤维素原料制备丁二酸的应用与前景	244
参考文献	245

第十二章 2,3-丁二醇

251

第一节 概述	251
一、2,3-丁二醇概要	251
二、2,3-丁二醇的生产菌株概述	253
三、生物发酵法制备2,3-丁二醇的工艺影响因素	255
四、生物发酵法制备2,3-丁二醇的下游工艺进展	257
第二节 利用木质纤维素原料生产2,3-丁二醇	259
一、玉米芯的预处理和酶解	259
二、玉米芯稀硫酸水解液的脱毒和发酵	260
三、玉米芯酶解液发酵	261
第三节 水解液中主要抑制物对2,3-丁二醇发酵的影响	263
一、产酸克雷伯菌对乙酸、糠醛和HMF的耐受	264
二、乙酸、糠醛和HMF共同作用对产酸克雷伯菌发酵的影响	265
第四节 2,3-丁二醇的应用与前景分析	268
参考文献	269

第十三章 微生物油脂

273

第一节 概述	273
一、产油微生物简介	273
二、油脂合成代谢	274
三、油脂过量积累机制	276
四、酵母油脂的脂肪酸组成及用途	277
五、油脂发酵原料	278
六、油脂发酵调控策略	281
七、油脂发酵模式	282
八、微生物油脂的提取	282
第二节 木质纤维素制油脂面临的主要挑战及其解决策略	286
一、抑制因子与解决策略	287
二、木质纤维素全糖利用	290

三、副产物利用	293
第三节 前景与展望	295
一、木质纤维素原料	295
二、产油酵母遗传改造	295
三、木质素回收利用	297
参考文献	297

第十四章 生物聚羟基脂肪酸酯

303

第一节 生物聚羟基脂肪酸酯概述	303
一、聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 的组成、分类及性质	303
二、PHA 的材料学性质及改性研究	304
三、PHA 的应用及展望	305
第二节 PHA 的生物合成途径	306
一、PHA 合成的主要途径	306
二、其他天然的 PHA 生物合成途径	308
第三节 PHA 的代谢工程研究进展	308
一、短链 PHA 的代谢工程研究	310
二、共底物生产 PHBV 的研究	313
三、利用非相关碳源合成 PHBV 的研究	314
四、中长链 PHA 的代谢工程研究	319
五、短链和 中长链共聚 PHA 的代谢工程研究	320
第四节 PHA 生产概览	322
一、野生菌中 PHA 的生产	322
二、重组菌中 PHA 的生产	322
三、PHA 发酵生产技术	323
四、微生物发酵生产 PHA 的经济学思考	323
参考文献	324

第十五章 纤维素乙醇生产成本的技术经济评价

331

第一节 概述	331
第二节 纤维素乙醇生产技术的过程设计和评价模型	332
一、方法与模型	332
二、设计基础	332
三、NREL 技术的过程设计	333

四、干法生物炼制技术的过程设计-----	334
五、经济分析-----	344
第三节 纤维素乙醇的技术与经济性分析-----	349
一、干法生物炼制过程的经济概要-----	349
二、纤维素乙醇成本与过程技术指标的相关分析-----	350
三、纤维素酶价格因素对纤维素乙醇成本影响的分析-----	353
四、秸秆原料价格对纤维素乙醇成本的经济分析-----	356
第四节 前景与展望-----	357
参考文献-----	358

第一章 绪论

——木质纤维素的生物炼制原理、方法及路线图

姜 岷 贺爱永 陈可泉 曲音波

第一节 木质纤维素原料的生物炼制原理及意义

所谓“炼制”，即现代石油化工中通过分馏和催化转化等技术，把复杂的底物（原油）中的每一种成分都分别变成不同的产品，最大限度地开拓产品的总价值。将这一概念引入生物质资源开发领域，便有了“生物炼制”这一新概念：以生物质为基础，充分利用其每一种主要成分，将其分别转化为不同的产品，实现原料充分利用、产品价值最大化和土地利用效率最大化。木质纤维素原料生物炼制的主要目标就是利用低廉可再生的木质纤维素原料，采用交叉工艺技术（化工技术、生物技术），生产多种多样的产品（能源、材料、化学品等），以此来满足社会可持续发展的需求。

在人类面临着资源危机的今天，如何解决对化石资源的依赖，使工业基础原料和能源向可再生的生物质路线转变，是实现我国经济可持续发展、事关我国国家安全的重大战略问题。与此同时，在环境污染日益加剧和CO₂减排的压力下，我国以高度浓缩的化石资源为主要原料的传统化学工业技术迫切地面临着改造和升级。而生物炼制是实现化石原料替代和化工过程替代最有效的途径之一，是节能、降耗、减排的最有效的途径之一，是解决资源、能源、环境、人口健康等问题的重要战略途径，也是国际研究和产业的焦点与热点。生物炼制是以生物学、化学、材料学和工程学等学科交叉为手段，以生物质资源高效利用转化为目标，大规模生产人类物质文明所需的化学品、材料和能源等的一种工业方式。目前，化工中常用的平台化合物的生物炼制线路均已打通，如甲醇、丙三醇、丁二酸、苹果酸、木糖醇、赖氨酸、五倍子酸、阿魏酸等，常见的化学合成品，如氨合成品和氢化物、石蜡和汽油、丙烯酸酯、丁烯醇、葡糖酸内酯和食品添加剂都可以通过工业生物催化剂生产。甚至部分化工难以合成的化合物，如生物碱、萜类和甾体类手性化合物也可以通过工业生物催化合成。在新一代生物能源方面，通过生物炼制，氢能、沼气、乙醇汽油与生物柴油等正逐渐从实验室的探索性研究走向规模化与产业化。2008年世界沼气能源总量为867423TJ；2010年全球生物乙醇已经突破8600万吨（国际能源署，IEA），生物能源成为了全球资源危机和能源危机背景下的新型战略性产业。重要的生物基材料，如聚乳酸和1,3-丙二醇的年产量也突破万吨达到了7万吨与15万吨。另外，生物乙烯、丙烯酸、丁二酸、正丁醇、航空燃料、青蒿素和紫杉醇等众多化合物正处于大规模产业化前期。

与不可再生的石油资源相比，作为地球上唯一可大规模再生的有机碳源，以木质纤维素等生物质作为原料生产清洁液体燃料和化工原料，不但可以弥补化石燃料的不足，缓解石油大量进口的被动局面，确保我国能源安全，而且，生物质是通过太阳能经植物的光合作用而