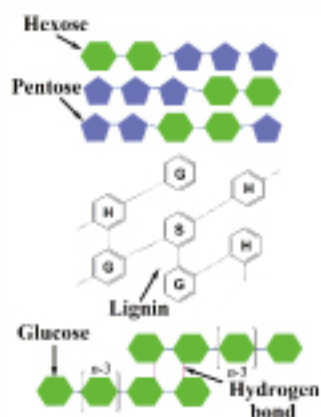




应用生物技术大系

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 978-7-03-036491-3

I. ①木… II. ①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：张会格 付 聪/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>

骏杰印刷厂印刷

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。各篇章节虽有各自的独立性，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，以及糠醛衍生产物应用及其进展。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 绪 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	“农业吠喃”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素原料制备乳酸中的应用	199
11.3	皂荚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	皂荚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	皂荚皂素对糠醛渣酶解糖化的影响	202
11.3.5	皂荚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	木质素的氧化和氢化	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	木质素的磺化	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	二甲硫醚和二甲亚砷	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	木质素橡胶偶联剂	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 绪 论

第一章 木糖型生物质资源及生物炼制概述

1.1 生物质资源简介

1.1.1 资源、能源及环境危机

能源是人类社会赖以生存和发展的基础，凡是自然界存在的，通过科学技术手段能转化为各种形式的能量（热能、机械能、电能、化学能等）的物质资源都能成为能源。而在全世界能源消耗中，石油（36%）、天然气（24%）和煤炭（28%）提供了需求的88%，其他可再生能源仅占12%。全球每年仅石油消耗就达37亿t，每天消费量为8600万桶^①。并且人类日常生活所需的一些其他的化学产品也大多直接或间接地通过化石燃料产品转化得到。

从1750年前后开始起步，到20世纪得到飞跃发展，特别是“二战”结束后大大加速的工业革命，都是以化石资源的深度开发利用为基础，取得的辉煌成就，极大地促进了全球经济持续高速发展，给人类带来了丰富的物质文明，使人类社会发展到一个全新的高度。然而这场工业革命是以大量生产、大量消费和大量废弃为基本特征的。而随着社会的进步和世界范围内工业化进程的加快，人类对能源及化学品的需求量越来越大。

而80%以上世界能源消耗由化石燃料提供，又由于它们都是非可再生的，迟早会有开发尽的一天。其中，石油资源是世界能源消费的重点，也是生产其他化学品的基础资源，对国家的能源安全和社会稳定有着战略性的地位和作用。世界主要的石油资源储藏于中东地区，占世界总石油储量的63%以上。许多研究指出化石原料生产会在1996~2035年出现全球范围的拐点。

另外，目前地球所面临的环境危机也直接或间接与化石燃料的使用相关。例如，化石燃料燃烧后放出大量CO₂、SO_x、NO_x等，被认为是形成局部环境污染、产生酸雨及温室效应等全球性环境问题的根源。随着化石燃料燃烧所导致的CO₂排放量不断增加，空气中CO₂浓度不断升高导致全球气候变暖，人与自然的和谐关系受到严重威胁，人类已经面临前所未有的生存与发展的危机。

我国已探明能源资源储量为1551亿t标准煤，其中煤炭占52.6%，并且长期以来我国能源工业都以煤炭为主。由表1-1可知，作为现代能源矿产的两大关键矿种，石油和天然气在国家能源矿产资源中的比重仅为7.05%，较世界平均水平低近29%。我国的石油储量仅占世界的2%，而年消费量却居世界第2位。自1993年开始，我国已经成为石油净进口国。2008年，我国已成为在美国、日本之后的第三大石油进口国。国家能源数据显示，我国2009年净进口原油达到1.99亿t，原油依赖度已超过52%。如此的能源消费结构，已对我国环境和生态安全造成严重的破坏。原煤的大量开采导致了

^① 1桶≈136kg。

土地资源迅速减少，燃烧煤炭更易形成含 SO_x 、 NO_x 的酸雨，使环境遭到严重污染、生态稳定性遭到破坏。2000~2020 年，中国 CO_2 排放量将年均增 1.5 亿~3 亿 t。如果我国不能及时转换生产和生活方式， CO_2 排放量赶超美国也只是时间问题，也将大大加大国际社会对我国二氧化碳减排要求的压力。

表 1-1 我国常规能源资源探明储量及其构成

能源种类	探明储量 (1990 年年底)	折标准煤/亿 t	矿产比例/%	能源构成/%
煤炭	1145 亿 t	817	92.95	54.25
石油	32.6 亿 t	47	5.35	3.12
天然气	1.123 万亿 m^3	15	1.70	1.00
水能	1.92 万亿 $\text{kW} \cdot \text{h/a}$	627		41.63

总之，能源、资源、环境问题已成为 21 世纪人类社会生存发展面临的最严峻挑战，其中，作为现代文明社会“血液”的石油资源面临的局势最为危机。开发可持续利用的替代资源已成为人类社会面临的紧迫任务。由于我国石油资源相当匮乏，能源结构以煤炭为主，环境污染严重，人均能源消费水平和能源利用率比较低，因此，发展新的能源工业，调整能源结构和提高能源利用率已成我国的当务之急。

1.1.2 生物质的定义

为了保持化学工业的可持续发展，资源与环境方面的压力迫使人们寻找能够代替化石资源的新型资源，而选中资源的一个重要特征应该是可再生性与环保性。目前，生物质资源被认为是替代化石资源的最佳选择。

生物质是指来源于动植物的可再生的有机物质。它们是生物利用大气、水、土地等，通过光合作用而产生的各种有机体，即一切有生命的可以生长的有机物质统称为生物质。广义上，生物质包括所有的植物、微生物及以植物、微生物为食物的动物及其生产的废弃物。有代表性的生物质如农作物、农作物废弃物、木材、木材废弃物和动物粪便，比如粮食、秸秆、木材、动物粪便和食品加工下脚料等。狭义上，生物质主要是指农林业生产过程中除粮食、果实以外的秸秆、树木等木质纤维素、农产品加工业下脚料、农林废弃物及畜牧业生产过程中的畜禽粪和废弃物等。

地球上每年通过植物光合作用产生的生物质总量可以高达千亿吨或以上，其中仅陆地植物每年就可以吸收和固定 564 亿 t 碳。因此生物质是地球上唯一可大规模再生、足以支撑人类生存和发展的能源和有机碳源，也是目前世界消费量仅次于煤炭、石油、天然气的第四大能源类型。

1.1.3 生物质的分类及特点

生物质的主要组成元素为 C、H 和 O，而化石资源的主要组成元素为 C 和 H。通过光合作用，植物每年转化约 2000 亿 t CO_2 中的碳为碳水化合物，并存储 310 亿 kJ 的太阳能。其存储的能量是目前世界能源消耗的 10 倍左右。

生物质主要分为 4 大类，第 1 类为木质纤维素，主要为植物的根、茎、叶及果实的外壳，如农林副产物玉米芯、甘蔗渣、秸秆、树皮、木屑等。这类生物质的主要化学组

分为纤维素、半纤维素和木质素 3 大部分。全球数量最大的三种木质纤维素生物质原料为稻草、麦秆及玉米秸秆。第 2 类为籽粒，包括粮食和果实，主要为植物生长产生的种子，如玉米、小麦等。这类生物质的主要化学成分为糖类（可溶性糖和不可溶性糖）、脂类（油脂和磷脂）、蛋白质（结构蛋白和储藏蛋白）。第 3 类为甲壳素，又称甲壳质，是一种特殊的纤维素，也是自然界中少见的一种带正电的碱性多糖。它广泛存在于甲壳纲动物（如虾、蟹）的甲壳和昆虫的甲壳中，以及真菌（酵母、霉菌、蘑菇）和部分植物的细胞壁中。第 4 类为畜牧业生产过程中产生的畜禽粪或其他废弃物、城市垃圾等。这类生物质成分比较复杂，如动物粪便中 3/4 是水分，其余大多是蛋白质、无机物、脂肪、未消化的食物纤维、脱了水的消化液残余及从肠道脱落的细胞和死掉的细菌，还有维生素 K、维生素 B 等。

生物质资源的特点包括以下几点。第一，资源丰富。我国每年有 7 亿多吨作物秸秆，相当于农田生物量的 70%，其中相当一部分没有被很好地利用，2 亿多吨被就地焚烧，污染了大气。另有 2 亿多吨林地废弃物未被利用，并构成火灾隐患。此外，我国尚有 1 亿多公顷（稍少于现耕地面积）不宜垦为农田，但可成为种植高抗逆性能作物的边际性土地。对生物质产业是一笔宝贵的能量资源和物质财富。就资源总量而言，农林废弃物可年产约 8 亿 t 标准煤能量（相当于目前全国商品能源消费的 70%）。边际性土地种植能源植物的年产出可替代 6 亿 t 燃油（相当于目前全国石油年消费量的 1 倍）。第二，环保、安全、可再生。生物质资源的主要元素组分为 C、H 和 O，基本不含 N、S，不会引发酸雨；同时，生物质本身处于碳循环体系下，所以从环境效益上看，利用生物质可以实现 CO₂ 零排放。并且生物质主要通过植物光合作用将太阳能转化为化学能的形式加以储存，因此只要有生命的地方就存在生物质，是一种绿色可再生的资源。第三，种类繁多，生物多样性决定了生物质的多样性。任何一种生物都有可能为人类提供一种或多种生物质的潜质。例如，水稻可提供淀粉、木质素和纤维素；树木可提供纤维素、木质素、单糖及多糖、松脂、单宁、植物油脂等。第四，用途广泛。生物质对人类有着广泛而重要的用途：①食物；②工业原料；③能源材料；④改善环境，调节气候，保持生态平衡等。而目前最需要开发的是利用生物质生产清洁燃料，如沼气、生物乙醇和生物柴油等，并开发适应未来市场且环境友好，可替代石油、天然气等的生物质基产品，如生物质高分子材料、生物质精细化学品等。

生物质资源种类繁多，且含量较多，来源较为丰富的物质主要有纤维素、木质素、淀粉、甲壳素和油脂等。其中，纤维素是自然界中分布最广、含量最多的多糖之一，一年生及多年生植物都含有大量纤维素。自然界中植物体内有 50% 的碳以纤维素的形式存在。棉花、亚麻、黄麻等都含有大量纤维素。棉花中纤维素含量最高，可达 90%。木材中的纤维素常与半纤维素和木质素共存。纤维素是 D-葡萄糖以 β -1,4 糖苷键组成的大分子多糖，相对分子质量为 50 000~2 500 000，相当于 300~15 000 个葡萄糖单元，分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。而木质素就总量而言，仅低于纤维素，全球每年可产生 1500 亿 t 木质素。当下，木质素作为制浆造纸工业副产物，一直没有得到充分利用，且造成环境污染。木质素具有含活泼氢的羟基和双键，可以引入各种亲水基团，合成各种化学品。例如，通过磺化改性或合成阴离子表面活性剂——木质素磺酸盐；在木质素上引入阳离子亲水基团可以合成阳离子表面活性剂。木质素磺

酸盐还可以通过氧化、与甲醛的缩合及接枝共聚等化学改性法制备新型表面活性剂。淀粉是植物体中储存的养分，广泛分布于植物的根、茎、种子中，为通过 α -1,4糖苷键连接的葡萄糖高聚体，水解到二糖阶段为麦芽糖，完全水解成葡萄糖。淀粉有直链和支链两类，天然淀粉中直链淀粉占22%~26%，其余则为支链淀粉。此外，甲壳素、蛋白质及油脂类物质，都是生物质炼制基础原料，能为人类提供能源物质或其他化学品，以代替日益枯竭的化石资源。

林业生物质资源有着巨大的资源优势。根据2005年年初公布的第六次全国森林资源清查结果，全国森林面积已达1.75亿 hm^2 ，蓄积量124.56亿 m^3 ；其中人工林面积5300万 hm^2 ，位居世界第一位。现有300多万公顷薪炭林，每年可获得0.8亿~1亿t高热值生物量；北方大面积的灌木林，每年约可采集木质燃料资源1亿t；全国用材林已形成5700多万公顷的中幼龄林，如正常抚育间伐，可提供1亿多吨的生物质能源原料。此外，我国现有不适宜农耕的宜林荒山荒地5400多万公顷，如果利用其中20%的土地来种植能源植物，按照每公顷年生长量20t计，每年产生的生物质量可达2亿t，相当于1亿多吨标准煤。我国还有近1亿 hm^2 的盐碱地、沙地、矿山、油田复垦地，这些不适宜农业生产的边缘土地资源大都可以变成发展林木生物质能源的基地。与化石能源比较，林木资源作为能源有其特有的优势：①林木是一种可再生的能源；②林木是洁净能源，灰分少，不含 SO_2 、 CH_4 等有害温室气体；③林木资源的收集运输为地上作业，安全、简单。与农作物比较，林木作为生物质能源的特点：①能量密度高；②多数林木萌生力强，一次栽种，多年受益；③多数能源林如豆科灌木根系发达，有固氮作用，不仅能防治水土流失，而且能改良土壤；④林木栽培范围广，种类繁多。

1.2 生物炼制

人类利用生物质化工技术已有几千年的历史，中国造纸术和古埃及木炭制造等都是生物质利用的成功实例。但是，在发现石油、煤炭等化石资源后，以其为原料而发展起来的能源与化工大大促进了人类文明和经济的发展，同时也使得生物质的利用逐渐被淡化。1973年的全球第一次石油危机使得生物质原料研究方面获得了足够重视，最初的研究主要集中于利用生物质获得能量，如热能、电能或燃料（乙醇）等。随着其他相关科学和技术的发展，生物质利用的研究也向多方面发展，其中一个重要的方向就是建立以生物质为原料的新型化学工业，以期替代现在的石油化工、煤化工和天然气化工。

1.2.1 生物炼制的概念

与石油炼制类似，生物炼制以生物质（淀粉、纤维素、半纤维素等）为原料，通过热化学、化学或生物转化等方法降解成为一些中间平台化合物，如生物基合成气、糖类（葡萄糖、木糖等），然后通过生物或化学方法加工成为平台化合物，如乙醇、甘油、乙酸等，再由平台化合物生成各种化学品。图1-1是美国国家可再生能源实验室（NREL）经过研究给出的生物质主要转化途径，由此可见利用生物质可以合成许多化学品。

在石油化工中，通过将石油转化和精炼能生产得到各种燃料、溶剂、大宗化学品、纤维、塑料、精细化学品等。与此类似，要使生物质转化成各种化学品也需要复杂的生物质精炼过程。由石油、煤炭及天然气等化学化工发展积累起来的理论技术对生物化学

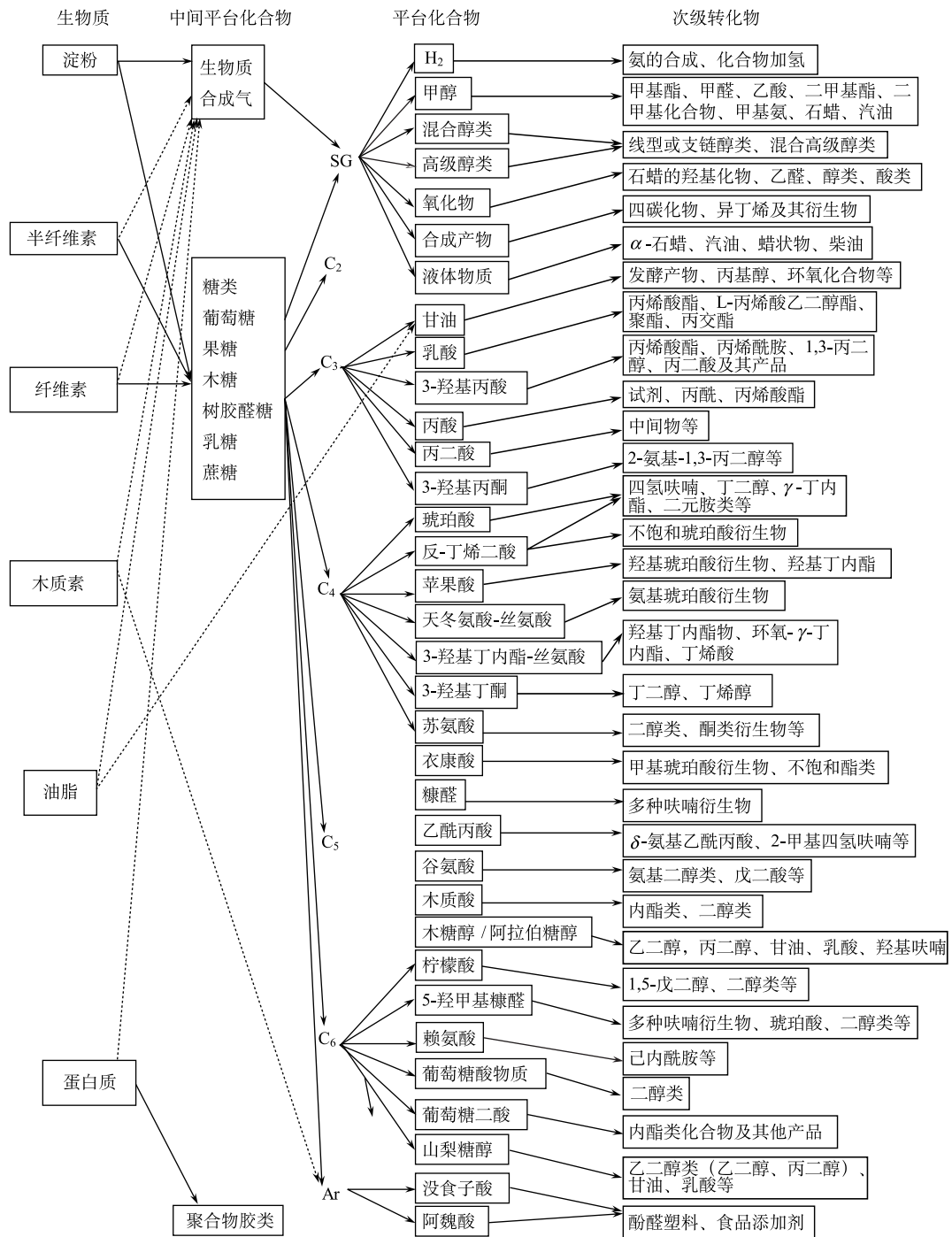


图 1-1 美国国家可再生能源实验室的生物炼制技术流程

化工的发展具有重要的参考价值。石油化工的基本原则是在炼制时，从碳氢化合物中产生简单、易于操作、化学成分清楚的纯品。在一个高效产品生产线中，可以建立以产品

系为基础的系统，在这个系统中，可以生产出基础化学品、中间化学品及复杂产品等。这种石油炼制的基本原理必须运用到生物炼制中。

由于生物质的化学组成与石油的组成存在较大差异，使得人们无法直接照搬石油化工成熟的工艺路线，必须寻找适合于生物质高效转化的新的工艺路线。并且，生物质化工技术与石油化工技术之间也存在重要的差别，目前生物质的转化方法还较多的依赖于生物技术（如发酵等），效率还相对较低。但生物炼制仍代表着未来化工业发展的方向，虽然还存在着成本和技术上的问题，仍具有非常远大的前景，需要继续深入研究，以期构成完整的体系。

生物炼制相对于石油炼制具有以下特点：①对本国的农业经济和工业发展有利，并且受到国际油价的制约较少；②生产过程基本是环境友好的，可以减少温室气体 CO_2 的排放；③有较大的技术发展空间来找到生产不同种大宗或特殊化学品的低成本方式。基于其独特的优越性和性能，生物炼制越来越受到全世界研究者的关注。生物炼制一般需要经历 3 个阶段：生产燃料阶段、生产一些平台化学品阶段、生产各种化学品阶段。化石炼制提供了社会 86% 的能源和 96% 的有机化学品，化石炼制系统中 7%~8% 的原油用于化学品生产，所带来的经济收入占到化石炼制过程的 25%~35%。因此，生物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；而单独的化学品生物炼制能较快地回收投资，但无法缓解化石能源紧张的矛盾。

1.2.2 生物炼制的技术现状

今天的生物质炼制基于使用整个植物或者更复杂的生物质，且整合传统与现代工艺对生物质原料进行处理。早在 19 世纪及 20 世纪初，可再生资源的大规模使用主要集中于从木材中生产纸浆及纸张、糖化木材、硝化纤维素制造火棉及纤维胶丝、生产用于制造纤维的可溶性纤维素、脱脂及生产用于制造尼龙的糠醛。此外，糖的提炼技术、淀粉的生产及食用油的提取、分离用做饲料的蛋白也曾起到重要的历史作用。像湿法研磨玉米技术及生产乙醇、乙酸、乳酸及柠檬酸的生物技术，都曾 是 19 世纪和 20 世纪的基本技术。

20 世纪 90 年代开始，利用可再生资源生产非食品产品的发展，促进相关领域的研究发展。同时，这类研发也越来越受到来自工业界与政界的关注。集成生产过程、生物质炼制技术成为人们研发的主要内容。因此，在 20 世纪 90 年代提出“生物炼制”这一术语。不同生物炼制项目的研究焦点在燃料、溶剂、化学品、塑料及人类的食物生产上。在一些国家这些生物炼制产品都是从生物质废弃物中生产的。

生物炼制从最初的利用简单生物技术生产单一产品发展到通过一系列技术从混合型生物质原料生产出多样的产品，经历了三代生物炼制阶段。典型的“第一代 (generation I)”生物炼制的例子是干法粉碎乙醇制造厂。其以谷物为原料，有固定的加工能力，产生一定量的乙醇、副产品饲料及二氧化碳。在生产过程中基本上没有任何灵活性。典型的“第二代 (generation II)”生物炼制的例子为现行的湿磨技术。这个技术以谷物为原料，但可以生产一系列产品，还可以根据产品需求来调节产品种类。产品包括淀粉、高果糖玉米浆、乙醇、玉米油、玉米皮饲料及粗粉等。这类型的工厂为

工业产品线与现有的农业生产单元结合在一起提供了多种可能性。“第三代 (generation III)”及更先进的生物炼制目前还没建立,但它们将用农业或林业生物质来生产多样性的产品系,如用作燃料乙醇、化合物及塑料等。

生物炼制涉及许多交叉技术,如生物工程、化学工程、聚合物化学、食品科学、林业工程及农业科学等。现在,基于谷类、木质纤维素、草机苜蓿的生物炼制体系及生物炼制优化工具正在开发中。当今,最为广泛讨论的话题是如何利用植物遗传学手段支撑原材料的供应。生物炼制具有重要的生态和经济意义,商业、政府的企业家及政治家对其均感兴趣。很多国家项目,生物基规划及计划已经制定出来,并且国际间的信息交流也在不断地增加。

1.2.3 生物质炼制的发展战略

人类社会进入 21 世纪以来,石油危机日益加剧,许多国家都制定和实施了相应的开发生物质资源的计划。随着化石资源的逐渐枯竭、温室气体减排、环境保护等的需求,以及实现人类可持续发展的目标,使生物质产业的发展已成为国家的重要发展战略,为古老的生物质产业开辟了一个新的、生机盎然的绚丽前景。

从 2000 年起,美国总统和国会开始推动生物质工业的发展。在美国,到 2020 年,至少有 25% 的有机碳基的工业原料化学品及 10% 的液体燃料(与 1994 年水平相比)是由生物质基工业上产的。这意味着,在美国 90% 以上的有机化学品消耗及高于 50% 的液体燃料需求是生物质基产品。美国生物质技术咨询委员会已为美国政府 2030 年关于生物能源、生物燃料及生物质基产品的目标制定了详细的计划,同时还制定了针对原料生产研究的具体研发目标。目标农作物应该包括油料作物及产纤维素的作物,可以提供最适的能量需求及可用的植物组分等。这些规划将有效地促进美国生物质产业发展,并提供合理的发展指导。

欧洲已经出台了一些政策,如在运输业的生物燃料领域内用生物质代替不可再生资源,以及 2000 年的“可再生能源法”。欧盟委员会的“促进生物燃料利用”指南,规定了生物燃料的种类及在燃料使用中所要添加的最低比例,并要求欧盟各成员国遵守。并且一个由化工业、相关组织、研究机构及大学人员组成的咨询委员会已经在欧洲成立,它将制定欧洲的第三支柱,即生物质产品的详细目标规划。在 2002 年发表的《欧盟能源供应安全战略》绿皮书中,也提出计划:欧盟的生物燃料比例到 2020 年将占汽车燃料的 20%。

日本内阁于 2002 年 12 月 27 日通过了《日本生物质综合战略》,资源作物作为能源和产品的原料将得到灵活应用。具体要求:达到 80% 以上废弃物类生物质得到利用,而将未利用生物质的 25% 以上达到可利用水平;资源作物用碳量换算可利用量为 10 万 t。2008 年 2 月 15 日,日本国会通过了《关于推动利用生物质资源生产生物燃料》法案。此项法案意在推动日本充分利用在农业生产和加工中产生的农业废弃物(如稻草、林业间伐林等)来生产生物燃料,并明确政府为此提案提供资金和政策的支持,设立从生物质原料到生物燃料生产(包括研发在内)的一整套完整的制度和体系。中华人民共和国国家发展和改革委员会(简称国家发改委)就我国生物燃料产业发展做出了 3 个阶段的统筹安排:“十一五”实现技术产业化,“十二五”实现产业规模化,2015 年

以后大发展。预计到 2020 年我国生物燃料消费将占到全部交通燃料的 15% 左右，其中生物柴油将占 5%。

2005 年《中华人民共和国可再生能源法》提出“国家鼓励清洁、高效地开发利用生物质燃料、鼓励发展能源作物，将符合国家标准生物液体燃料纳入燃料销售体系”。2005 年国家发改委编制《可再生能源产业发展指导目录》，有关生物质能的部分如表 1-2 所示。2007 年国家发改委公布了《可再生能源中长期发展规划》其中生物质能源的发展目标如表 1-3 所示。2006 年以来，国家发改委还相继出台了《可再生能源发电有关管理规定》《可再生能源发电价格和费用分摊管理试行办法》《可再生能源电价附加收入调配暂行办法》《关于资源综合利用及其他产品增值税政策的通知》等政策措施，规定了可再生能源发电上网、固定电价和费用分摊、税收减免等政策措施。2007 年，中华人民共和国财政部（简称财政部）制定了《可再生能源发展专项资金管理暂行办法》和《关于发展生物能源和生物化工财税扶持政策的实施意见》，对生物能源与生物化工行业发展实施四大扶持政策，具体包括：建立风险基金制度、税收优惠、实行弹性亏损补贴和原料基地补助。基于上述实施意见，2007 年 9 月财政部专门制定了《生物能源和生物化工原料基地补助资金管理暂行办法》，对林业生物柴油原料基地建设提供 3000 元/hm² 的财政补助。2008 年财政部制定了《秸秆资源化利用补助资金管理暂行办法》，“对于符合支持条件的企业，根据企业每年实际销售秸秆能源产品的种类、数量折算消耗秸秆种类和数量，中央财政按一定标准给予综合性补助”。通过这些政策引导，相信我国生物质产业能得到十足的进步。

表 1-2 《可再生能源产业发展指导目录》——生物质能部分

编号	项目	说明和技术指标	发展状况
生物质发电和生物燃料生产			
59	大中型沼气工程供气 and 发电	包括大型畜禽场、养殖小区工业有机废水和城市污水工程	商业化、推广应用
60	生物质直接燃烧发电	利用农作物秸秆、林木质直接燃烧发电	技术改进、项目示范
61	生物质气化供气和发电	利用农作物秸秆、林木质气化供气和发电	技术研发、推广应用
62	城市固体垃圾发电	用于清洁处理和资源化利用城市固体垃圾，包括燃烧发电和填埋场沼气发电	基本商业化
63	生物液体燃料	利用非粮食作物和林木质生物质为原料生产液体燃料	技术研发
64	生物质固化成型燃料	将农作物秸秆、林木质制成固体成型燃料代替煤炭	项目示范
设备/部件制造和原料生产			
65	生物质直燃锅炉	用于配套生物质直接燃烧发电系统，技术性能和规格需适用于生物质的直接燃烧	技术改进
66	生物质燃气内燃机	用于配套生物质气化发电，技术性能和规格需适用于生物质气化发电系统	技术研发
67	生物质气化焦油催化裂解装置	用于将生物质在气化过程中所产生的焦油裂解为可利用的一次性气体	技术研发

续表

编号	项目	说明和技术指标	发展状况
设备/部件制造和原料生产			
68	生物液体燃料生产成套设备	用于生产上述各类生物液体燃料	技术研发、项目示范
69	能源植物种植	用于为各种生物燃料生产提供非粮食生物质原料，包括甜高粱、木薯、麻疯树、甘蔗等	项目示范、推广应用
70	能源植物选育	用于选育培养适合荒山荒滩、沙地、盐碱地种植、稳产高产、对生态环境安全无害的能源作物	技术研发、项目示范
71	高效、宽温域沼气菌种选育	用于沼气工程提高产气率及沼气池在较低温度条件下的菌种	技术研发

表 1-3 《可再生能源中长期发展规划》——生物质能源部分

生物质能源	2010 年	2020 年
生物质发电/万 kW	550	3000
生物液体燃料/万 t	200	1000
沼气年利用量/亿 m ³	190	440
生物质固体燃料/万 t	100	5000
生物柴油/万 t	20	200
占总能源的比例/%	1	4

1.2.4 生物炼制体系

经济适用的生物质产品可以通过合理地联合使用不同的方法和工艺（物理的、化学的、生物的及热化学的）来进行制备。因此，发展基本的生物炼制技术是非常必要的。为此，不可避免地需要加强各种学科在研发领域的交叉合作。所以，提出了“生物炼制设计”这个概念。生物炼制设计指：在生物炼制工厂中，把已有的很好发展的学科与技术基础，和相似的技术、产品及产品线整合起来。每个生物炼制工厂的基本转化都可以总结为以下步骤。首先通过物理方法分离含有前体物的生物质。随即用微生物或者化学法对获得的主要产品（ $M_1 \sim M_n$ ）及副产品（ $B_1 \sim B_n$ ）进行加工。主产品和副产品的后续加工（ $F_1 \sim F_n$ ），也可以进行转化或者进入传统的炼制工业体系中。

美国西北太平洋国家实验室（PNL）和美国国家可再生能源实验室的团队提交的一份清单中，列出 12 种有潜力的生物基化学品。研究的关键领域为生物质前体、平台、砌块化合物（building blocks）、次级化合物、中间体、终产品及用途（图 1-2）。比如，可以以糖为原料通过生物及化学转化来制备这些化学品（砌块化合物），然后由这些化学品转化为多种高附加值的其他生物基化学品或材料。12 种糖基的砌块化合物是 1,4-二酸（琥珀酸、反丁烯二酸、苹果酸）、2,5-咪喃二羧酸（2,5-furandicarboxylic acid）、3-羟基丙酸、天冬氨酸、葡萄糖二酸、谷氨酸、衣康酸、乙酰丙酸、3-羟基丁内酯、甘油、山梨醇和木糖醇/阿拉伯糖醇，其分子中含有多个功能基团，这些功能基团具有被转化成为一系列新的有用分子的潜力。第二层砌块化合物也是具有竞争力的候选产品，

包括葡萄糖酸、乳酸、丙二酸、丙酸、柠檬酸、乌头酸、木质酸、乙偶姻、糠醛、左旋葡萄糖、赖氨酸、丝氨酸和丝氨酸。

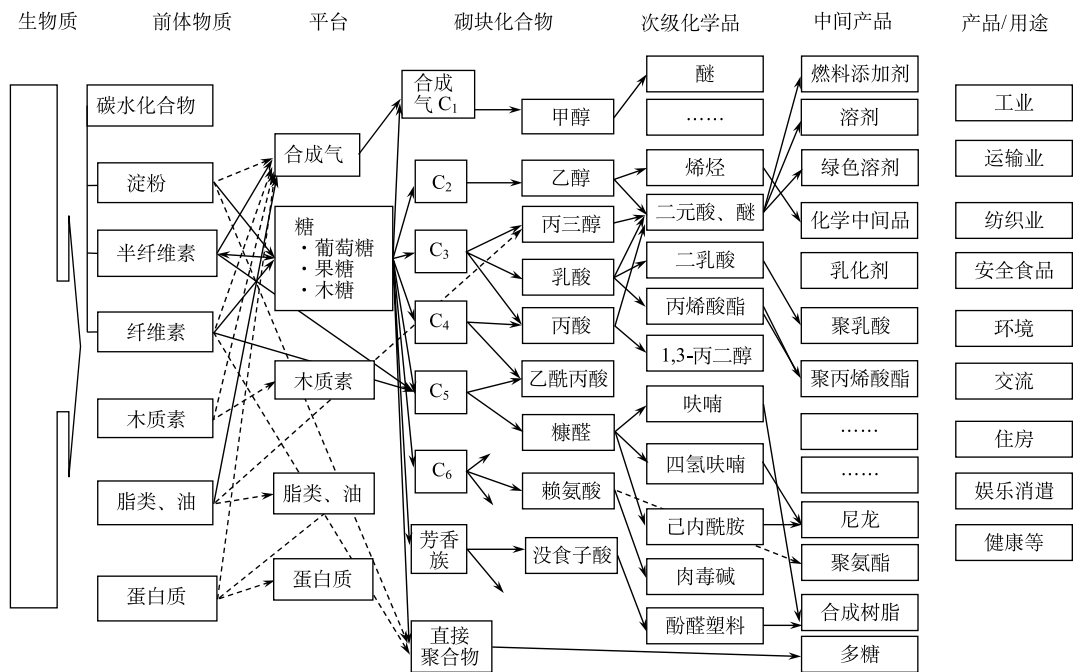


图 1-2 生物质原料型生物质基产品流向

生物质炼制工业最近十几年在世界范围内发展迅速，特别是热化学转化技术已大量成功地应用于工业生产。生物质热化学过程通常可以分为直接液化、热解和气化等，生物质直接液化时原料大分子在合适的催化剂作用下分解成小分子化合物，同时由于这些小分子是不稳定和具有反应活性的，它们可重新聚合成具有合适相对分子质量的油类化合物；生物质热解时，通常不需要催化剂，经热解产生的气体组分可以通过气相中的均匀反应转化成油类化合物；生物质气化是利用含氧物质作汽化剂，将固体燃料中的碳氧化生成可燃气体的过程。而另外一条由生物质合成化学品及燃料的途径是先把生物质通过热解或液化得到生物质油，而后以生物质油为原料进行分离或者转化，合成各种化学品及燃料。

生物质转化另外一项重要的途径是化学水解，水解的初级产物主要是木质素及糖类，而后它们再通过进一步的化学转化，可以得到各式各样的有机化合物。生物质的组成中，纤维素占了很大的比例，通过水解可以得到葡萄糖，而葡萄糖可以通过化学转化或生物转化生成许多其他的化学品（如醇、酸、酮化合物），而后再转化得到更高级的酸、酯、烯、烃或其他聚合物。

基于以上两种生物质最主要的转化形式，提出了生物质转化“双平台概念”，主要是指使用那些平均含有 75% 碳水化合物的生物质，即可将碳水化合物标准化为“糖平台中间体”，作为进一步转化的基础，也可通过热化学法转化成合成气，并且以合成气为基础生产其他产品。“糖平台技术”是基于生物化学的转化过程，其终点在于发酵那

些从生物质原料中提取的糖分。“合成气平台技术”是基于热化学转化过程，其关键在于生物质原料及转化过程中副产品的气化。

绿色作物是一个自然的化工厂、食品制造厂，所以以原始的绿色作物为原料进行的绿色生物炼制，具有一定的优势：高生物质收益率，与农业生产良好的结合，低价的原材料；可使用一些简单的技术，在未来的转化中还可以使用一些更有潜力的生物技术与化学技术。绿色生物炼制也是多产品体系，根据相关植物的生理特性提供切割分级组分及产品，维持和利用自然合成的多样性。尽管每种保存方法都会改变材料的组分，但对于原材料和初级产品而言，使用快速的初始处理方法或储存方法（如青贮或者干燥法）是必要的。

由于生物质本身就是自然界循环的一个环节，因此具有环境友好性。生物质可以作为典型的绿色原材料用于生产多种燃料，合成各种化学品，但以后发展的趋势为全绿色化工体系，仅有绿色原材料还不够，设计的化工过程也应当是绿色的。要实现以生物质为原料的化学化工绿色化，必须全面地将绿色化学的原则应用到其转化过程中。具体地说，生物质绿色化学研究的内容应该是以生物质为绿色原料，通过绿色化学转化过程以制备环境友好的化学品，其中绿色化学的转化过程是非常重要的。其中，生物技术的利用也是生物质绿色化学研究和应用的一个重要方向，其重要特点是生物技术无需强酸、强碱作催化剂，也无需高温、高压等极端的操作条件。生物技术的利用可为生物质的绿色化学转化带来更多机会。

1.2.5 生物炼制的前景与展望

尽管生物质制备化学品开始于 20 世纪 70 年代，但其发展的速度并不像人们想象的那样快，这主要由生物质产业的复杂性决定的。首先，生物质产业本身的复杂性。生物质产业是一个前所未有的、庞大的系统工程，该产业涉及农林作物/能源植物种植、生物质收集、运输、预处理、工业加工转化、生物炼制等部分，几乎涉及所有部门、领域，非某一部门、领域可以独揽，更需各部门、各领域的广泛密切合作。其次，生物质产业的复杂性还体现在原料的多样性、发展的地域性，以及生物质能利用途径的多样性和每种利用途径的阶段性的。根据本地生产实际，选择优质生物质作物种类，可持续性的供应原料是生物质产业的基础；选用符合实际的工业转化技术是促进生物质产业健康发展的手段；发展生物质产业应当站在世界的高度，按照系统论原则，通过分工合作、加强相关技术的科技攻关是抢占未来生物质产业国际市场的根本保障。最后，由于在生物质科学技术研究方面涉及多领域多学科，每个部门或研究人员需要立足特定的系统，根据自身优势就特定系统的关键环节进行研究，脱离系统将事倍功半。例如，秸秆纤维素乙醇系统，包括秸秆生产、收集、预加工、预处理、纤维素水解、乙醇发酵、乙醇分离、非纤维成分利用、废物处理等环节，对于每个科研人员甚至研究部门来说，研究整个系统中的问题难于做到最好，而由优势科研单位针对特定系统，发挥各自优势，取得关键技术突破，由企业进行技术集成、中试直到生产，才能取得理想效果。

尽管现在生物质炼制工业仍处于初级发展阶段，但其强大的生命力已经显示出来，也有越来越多的政府与研究者开始中试研究。相信不久的将来，生物质化学工业必有一个大的发展，特别是生物质绿色化学化工。如果在发展生物质化学工业的初级阶段就把

绿色化学的思想完全渗透到研究与生产的各个过程，那么完全有可能建立起一套新的化工体系，它与现代化学工业的最大区别就是环境友好、可持续、可循环。在实现生物质化学工业快速发展的过程中，必须重点研究生物物质的高效、清洁转化问题，以及生物物质替代化学品的绿色合成和生物物质化学化工的系统化等。

1.3 木质纤维素原料及玉米芯资源

1.3.1 木质纤维素原料及其分类

在诸多生物物质原料中，木质纤维素因其来源广泛，生物量大而备受关注。木质纤维素资源是地球上最丰富的可再生有机物质。据统计，植物体每年通过光合作用产生的干物质质量达 1500 亿~2000 亿 t，是地球上唯一可超大规模再生的实物性资源。但对于这些天然的木质纤维素原料，目前只有约 11% 被用于饲料、造纸、建筑和生产农作物产品等方面，剩余的绝大多数木质纤维素原料在自然界中被各种微生物降解转化，最终生成 CO_2 和 H_2O ，构成生态系统中碳循环的一个重要环节。

但从人类利用自然资源角度看，这确实是一个巨大的浪费。我国的天然木质纤维素原料也很丰富，我国仅农作物秸秆资源量就达到 7 亿 t，其中薪材消耗量为 2.13 亿 t，人畜粪便资源年产干物质总量约为 1.36 亿 t，其中集约化养殖生产的牲畜粪便干物质质量约为 0.37 亿 t。我国秸秆资源中，以稻秆、玉米秆和麦秆为主，约占秸秆总资源的 75.63%。其中产量最大的稻秆，约占总秸秆产量的 29.93%，其次是玉米秆 (27.39%) 和麦秆 (18.31%)。近年来，随着种植业结构调整，经济作物秸秆的产量占总秸秆产量的比例有所增大。此外，来自林业副产品、城市垃圾和工业废弃物的天然纤维素原料数量也相当可观。

木质纤维素原料资源种类繁多，分类方法也有所不同。一般而言可以将木质纤维素原料分为木材类原料、非木材类原料和其他工农业废弃物、城市固体垃圾等。

木材类原料主要有阔叶木和针叶木两种，其中裸子植物的绝大多数是针叶常绿的，故称为针叶木，商业上称为软木 (softwood)，如云杉、冷杉、铁杉、落叶松、红松等。而阔叶木主要为木本的被子植物，商业上称为硬木 (hardwood)，如白杨、意大利杨、欧美黑杨、桦木、枫木、桉木、桤木、榉木等。在多种林产品加工工业、伐木等过程中大量木材废弃物，如枝丫材、锯末、无法进一步加工部分，以及由于遭受病虫害等而难有商业利用价值的木质纤维原料，都可以作为生产生物燃料和各种化学品的原料来源。在森林资源比较丰富的一些国家，如加拿大、美国、俄罗斯等，针对木材纤维原料开展的生物转化方面的研究相对较多。

非木材类原料种类较多，不同资料和行业分类标准也不一。一般而言，主要包括以下几类。① 禾本科原料，如稻草、麦草、芦苇、荻、高粱秆、麻秆、玉米秆、毛竹、慈竹、楠竹和其他竹藤类等。这类非木材类原料资源丰富，分布广泛，被认为可能是将来生产生物燃料及实现木质纤维素生物炼制的主要来源。目前国际上大多有关木质纤维素原料生物转化的文献报道中，以应用这类原料为研究对象的居多，尤其对于玉米秸秆的研究。② 韧皮类原料，如亚麻、黄麻、大麻、构皮、檀皮等。由于这些原料的皮质部纤维较长，往往具有一些特定的性质，普遍被用于造纸、纺织、合成材料等。而这些植物

的茎秆部分却可以被用来进行生物炼制。③籽毛类原料，如棉花、棉短绒及棉质破布等。由于棉花纤维成分中主要为纤维素，而木质素和半纤维素含量很少，因此理论上更适合被用来进行生物转化，但来源和价格可能成为一个重要的限制因素，可以用来开发高附加值材料。④叶部原料，部分植物的叶子中也富含纤维，故也可以用于生物炼制工业，如香蕉叶、龙舌兰麻、甘蔗叶、龙须草等。

还有一大类木质纤维素原料，主要为工农业加工废弃物，或城市固体垃圾，它们也富含纤维素或其他可用于生物炼制的组分，如旧书刊杂志、糠醛渣、甘蔗渣、动物粪便、富含有机物的工业废水等。这些原料一般都经过了工业处理，与原始的（以上两类）原料组分和结构都有了较大差异，放弃不管不但污染环境还造成资源浪费。但这类资源的开发需要特定的工艺，或者要与其上游的工业有效地耦合，以便更有效地进行炼制。

为更好地开发和利用资源丰富的木质纤维原料，首先应该了解其特点。木质纤维素原料主要特点：①来源丰富，数量巨大，具有可再生性；②分散于符合特定条件的地区，生产具有季节性，原料供应和集约生产规模可以灵活掌握；③原料形态多种多样，不同原料组分和结构有一定差异；④原料的比容大；⑤原料价格低廉，现主要作为废物处理。这些特点表明天然木质纤维素原料具有解决当前世界面临的粮食短缺、能源危机和环境污染等问题的巨大潜力，同时又赋予木质纤维素原料开发利用中的困难。

1.3.2 玉米芯资源

1.3.2.1 玉米种植面积及产量

玉米是一年生谷类植物，起源于北美洲、中美洲、南美洲，为世界上分布最广泛的粮食作物之一，除食用外，玉米也是工业乙醇和白酒的主要原料。籽粒加工方式有多种：湿磨法，将籽粒在稀亚硫酸溶液中浸泡40~60h；干磨法，用喷雾或蒸汽使籽粒短期濡湿；发酵法，将淀粉转化为糖，再加入酵母使糖转变为乙醇。植株的其他部分用途也相当广泛：玉米秆用于造纸和制墙板；苞叶可作填充材料和草艺编织；玉米穗轴可作燃料，也用来生产工业溶剂，茎叶除用作牲畜饲料外，还是很好的沼气生产的原料。

玉米种植面积仅次于小麦和水稻而居第三位。其种植范围特别广，世界上整年每个月都有玉米成熟。玉米是美国最重要的粮食作物，产量约占世界产量的一半，其中约2/5供外销。中国年产玉米量占世界第二位，其次是巴西、墨西哥、阿根廷。

据英富曼（Informa）经济公司发布的报告称，2010年全球玉米种植面积达到159.8万 hm^2 ，2009年为157.4万 hm^2 。其中，美国玉米种植面积为33.40万 hm^2 ，高于2009年的32.10万 hm^2 。巴西玉米种植面积达到14.50万 hm^2 ，高于2009年的13.70万 hm^2 。欧盟玉米种植面积为8.80万 hm^2 ，高于2009年的8.70万 hm^2 。中国玉米种植面积稳定在30.00万 hm^2 以上。

据美国农业部发布的报告显示，2009~2010年度全球玉米产量为7.786亿t。2009~2010年度全球玉米出口量为8400万t，其中美国出口量为5210万t。2009~2010年度全球玉米用量为8.033亿t，其中饲料用量为4.894亿t。2009~2010年度全球玉米期末库存为1.323亿t。而荷兰合作银行发布的报告显示，2010~2011年度全球玉米