

微生物转化合成气制取生物燃料和化学品的研究进展

刘超^{1,2} 罗刚³ 王雯^{1,2*} 刘广青^{1,2}

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京化工大学 生物质能源与环境工程研究中心, 北京 100029;
3. 复旦大学 环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要: 对近年来利用微生物将合成气转化为氢气、甲烷以及有机酸和醇的相关研究进展进行了总结, 重点介绍了合成气生物转化为氢气、甲烷以及有机酸和醇的原理, 微生物种类及其主要的代谢过程, 并对合成气的生物利用研究进行了展望。

关键词: 合成气; 微生物转化; 氢气; 甲烷; 有机酸; 有机醇

中图分类号: X705 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.05.001

引言

我国是一个农业大国, 每年农作物秸秆的产量可达到7亿吨, 相当于3.5亿吨的标准煤^[1]。对秸秆资源进行经济合理化的利用是实现我国由传统农业向现代农业转变的重要保证之一。厌氧消化因具有负荷高、能耗低、运行成本低、可产生能源等优势而广泛应用于有机废弃物的处理^[2]。秸秆属于木质纤维素原料, 含有大量的难以被微生物降解的有机物, 目前厌氧消化甲烷化对秸秆的去除率仅有30%~50%左右^[3], 因此如何将发酵后的沼渣进行资源化利用是一个亟待解决的问题。对于沼渣以及其他难被生物降解的生物质, 先通过热化学的方法转化为合成气, 然后再将合成气进一步转化为其他燃料和化学品, 以此能够有效地利用生物质能, 缓解资源的短缺。

1 合成气特性及其转化利用

生物质热解气化是在部分缺氧且高温的条件下将生物质转化为气态产物的过程, 相对分子质量较高的碳氢有机化合物中的链断裂, 转化为相对分子质量较低的 H_2 、 CO_2 和CO等^[4]。合成气的组分随着热解气化工工艺条件的变化而变化, 例如以氧气或者水蒸气为气化剂时, 气态产物的主要成分为CO

和 H_2 ^[4], 但此工艺条件成本较高。因此从经济性上考虑, 目前国内大多选择空气作为气化剂^[5], 合成气中除了含有体积分数为15%~22%的CO、8%~12%的 H_2 以及10%~15%的 CO_2 外, 还有50%左右的 N_2 。该技术的主要问题是合成气的热值低(低于 $5 MJ/m^3$, 沼气约 $20 MJ/m^3$, 天然气约 $35 MJ/m^3$), 以及含有高浓度的CO, 因此合成气不适合作为城市居民使用燃气标准。合成气作为一种廉价而丰富的化工原料, 可进一步转化为甲烷、氢气、有机酸和醇等生物燃料和化学品。

目前合成气转化为化学品主要利用多相催化反应原理, 该技术需要在高温高压的条件下进行, CO和 H_2 的比例需要固定, 并且催化剂易中毒。与化学催化过程相比, 生物催化的反应速度虽然较慢, 但是具有独特的优势: 首先, 生物转化可以在常温常压下进行, 能耗和设备成本都会降低; 其次, 生物催化酶具有选择性, 可以定向转化, 减少发酵副产物; 再次, 微生物对合成气中的污染物具有一定的耐受性, 因此在进入生物反应器前不需要对合成气进行完全净化, 这就减少了气体在转化前的净化成本; 最后, 微生物转化合成气制取生物燃料和生物化学品不需要严格的CO和 H_2 的比例^[6-8]。基于此, 本文主要综述了微生物转化合成气制取生物燃料和化学品的研究进展。

2 微生物转化合成气制取乙酸和乙醇

乙酸可以作为许多微生物的碳源, 因此可将乙酸作为微生物的生长基质来生产其他发酵产品。此外Logan等^[9]发现乙酸是微生物燃料电池生产电能

收稿日期: 2017-01-16

第一作者: 女, 1992年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: wangwen@mail.buct.edu.cn

的首选底物。乙醇是一种不含 S 级灰分的清洁能源,将一定量的燃料乙醇加到汽油中,会提高混合物的含氧量和辛烷值,汽车尾气中有害气体的排放量将会大幅度降低,因而被认为是替代汽油的最佳燃料之一。此外,乙醇也广泛用作有机溶剂、消毒剂等。因此,利用微生物转化合成气制取乙酸和乙醇可以有效缓解资源短缺和环境污染问题。

2.1 代谢途径

产乙酸菌的 Wood-Ljungdahl 途径是由 Wood 和 Ljungdahl^[2] 提出。在这条途径中,微生物利用生物酶将 CO、CO₂ 和 H₂ 催化转化为乙酰辅酶 A (acetyl-CoA),乙酰辅酶 A 进而转化为有机酸和醇等。在 Wood-Ljungdahl 途径中,乙酰辅酶 A 和一氧化碳脱氢酶(CODH)分别是重要的中间产物和关键酶,因此这条途径也称为乙酰辅酶 A 途径或者 CODH 途径,如图 1 所示^[10]。

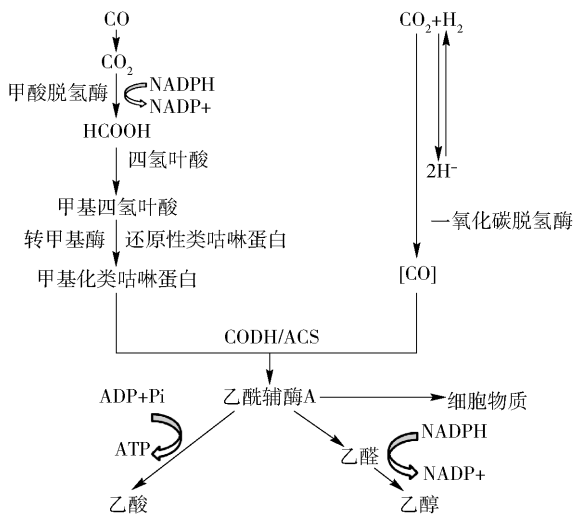
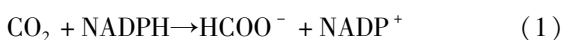


图1 乙酰辅酶A途径及有机酸和醇的合成

Fig.1 Acetyl-CoA pathway and the pathway for the formation of organic acids and alcohols

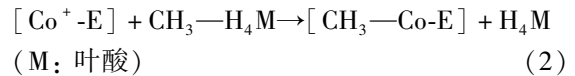
乙酰辅酶A途径是在绝对厌氧的条件下进行的不可逆、非循环反应^[11]。该途径包含甲基分支和羰基分支两个分支,在这两个分支中,CO和CO₂在还原力的作用下消耗ATP还原为甲基和羰基^[12-13]。

甲基分支中,CO₂首先被还原为甲酸盐(HCOO⁻) (式(1))^[14]:

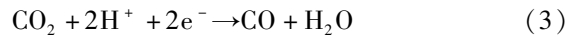


该反应是一个甲酸脱氢酶催化的可逆反应,产生的甲酸是一种前体物质,随后在甲酰四氢叶酸合成酶的催化作用下与四氢叶酸结合生成甲酰四氢叶

酸^[15]。甲酰四氢叶酸进而在一系列酶的作用下被还原为甲基四氢叶酸。在甲基分支的最后一步,甲基四氢叶酸与还原性的类咕啉蛋白在转甲基酶的作用下形成甲基化的类咕啉蛋白(式(2)):

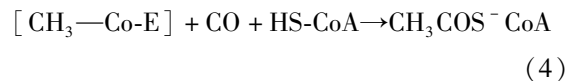


在羰基分支, CODH 将 CO₂ 还原为 CO (式(3))^[2]:



CODH 有两种形式: (1) 单功能酶,主要是将 CO 氧化成 CO₂, CO₂ 进而转化为甲酸等; (2) 双功能酶,不仅能够将 CO₂ 还原为 CO,还能在甲基、CO 和辅酶 A 生成乙酰辅酶 A 的反应中起催化作用,因此又被称为一氧化碳脱氢酶/乙酰辅酶 A 合成酶(CODH/ACS)^[15]。

在最后合成乙酰辅酶 A 的反应中,羰基、甲基化的类咕啉蛋白和辅酶 A 在 CODH/ACS 催化下合成乙酰辅酶 A (式(4)):



基于合成代谢和分解途径,乙酰辅酶A可以被用作细胞碳和细胞能量的来源。在合成代谢途径中,乙酰辅酶A首先被羧基化为丙酮酸盐,随后丙酮酸盐被转化为磷酸烯醇丙酮酸盐。磷酸烯醇丙酮酸盐是合成氨基酸、核苷酸、脂肪和碳水化合物等细胞物质的重要中间物质。因此,乙酰辅酶A是形成细胞物质的理想前体物质。与此相反,在分解代谢途径中,乙酰辅酶A通过一系列的反应产生ATP和乙酸,即所谓的产酸相。在产酸相中,细胞利用ATP并处于生长状态。而在产乙醇的系统中,乙酰辅酶A首先在乙醛脱氢酶的作用下利用NADPH形成乙醛,进而乙醛在乙醇脱氢酶的催化作用下转化为乙醇^[2]。因此该途径中没有ATP的生成,细胞也处于不增殖状态。

2.2 代谢途径中的微生物

微生物转化合成气的产物包括乙酸、乙醇、丁酸、丁醇、乳酸等。目前大部分的研究工作集中在如何提高微生物的稳定性以及提高乙醇、乙酸的产量上。微生物转化合成气制取乙酸、乙醇主要是利用纯菌株进行发酵,得到的最高产量为乙酸6 g/L,乙醇48 g/L。目前已研究的可利用CO和H₂产乙酸和乙醇的微生物如表1所示。其中*C. ljungdahlii*是研究最多的菌株,它不仅可以CO、CO₂和H₂为底物,

也能以丙酮酸等有机物及简单的糖类为底物。*C. ljungdahlii* 以合成气为生长底物时,代谢产物主要是乙酸和乙醇。在菌株分离实验中,若以 CO 为底物,得到的乙醇和乙酸的质量浓度分别为 1.14 g/L 和 4.62 g/L^[16]。在连续通气的实验中乙酸的质量浓度为 1.3 g/L,而乙醇的质量浓度可达 7 g/L。若是使用带细胞循环的连续搅拌罐反应器(CSTR)进行厌氧发酵,乙醇的质量浓度可增长至 48 g/L,乙酸的质量浓度增加到 1.7 g/L。由此可见,改变反应条件可以改变 *C. ljungdahlii* 菌株的代谢途径。现存在一种假设,相比于有机酸,溶剂类的产物更容易在微生物不增殖的条件下产生。这个条件可以通过营养限制、添加药剂、改变 pH 等来实现^[14-15, 17]。乙酰辅酶 A 途径表明了生成乙酸的过程是 ATP 平衡的,而

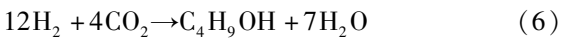
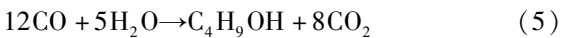
乙醇的生成过程会消耗更多的 ATP,从而在产乙醇途径中的微生物是不能获取能源进行增殖的。所以可在满足微生物正常功能的基本条件下,改变实验条件使系统微生物处于不增殖的状态,从而有利于乙醇生成^[17]。Phillips 等^[18] 改变发酵介质,利用 *C. ljungdahlii* 菌株来提高乙醇的产量,该实验减少培养基中的维生素 B 含量并且完全除去酵母膏,结果表明,系统中微生物的活性会受到少许抑制,但是乙醇的产量得到了极大的提升。在带细胞循环和不带细胞循环的 CSTR 反应器中,乙醇的质量浓度分别为 48 g/L 和 23 g/L。Gaddy 和 Clausen^[19] 发现在偏中性条件下(pH 5~7),*C. ljungdahlii* 更易产乙酸,但是在 pH 4~4.5 并且缺乏酵母膏的条件下,更易产乙醇。

表 1 利用合成气产乙酸和乙醇的微生物^[11-12]
Table 1 Microorganisms that can convert syngas to acetate and ethanol^[11-12]

微生物	最适温度/℃	最适 pH	倍增时间/h	产物
<i>Peptostreptococcus productus</i>	37	7	1.5	乙酸
<i>Acetobacterium woodii</i>	30	6.8	13	乙酸
<i>Eubacterium limosum</i>	38~39	7.0~7.2	7	乙酸
<i>Clostridium autoethanogenum</i>	37	5.8~6.0	nr	乙酸,乙醇
<i>Clostridium ljungdahlii</i>	37	6	3.8	乙酸,乙醇
<i>Clostridium carboxidivorans</i>	38	6.2	6.25	乙酸,乙醇,丁酸,丁醇
<i>Oxobacter pfennigii</i>	36~38	7.3	13.9	乙酸,异丁酸
<i>Butyribacterium methylotrophicum</i>	37	6	12~20	乙酸,乙醇,丁酸,丁醇
<i>Moorella thermoacetica</i>	55	6.5~6.8	10	乙酸
<i>Moorella thermoautotrophica</i>	58	6.1	7	乙酸
<i>Desulfotomaculum kuznetsovii</i>	60	7	nr	乙酸,硫化氢
<i>Desulfotomaculum thermobenzoicum</i> subsp. <i>thermosyntrophicum</i>	55	7	nr	乙酸,硫化氢
<i>Archaeoglobus fulgidus</i>	83	6.4	nr	乙酸,甲酸,硫化氢
<i>Clostridium carboxidivorans</i> P7 ^T	37~40	5.0~7.0	5.8	乙醇,乙酸,丁醇
<i>Clostridium. drakei</i>	30~37	5.5~7.5	3.5	乙醇,乙酸,丁酸,丁醇
<i>Clostridium ragsdalei</i> P11	37	6.3	4	乙醇,乙酸
<i>Acetobacterium bacchi</i> CP11T	37	8.0~8.5	nr	乙醇,乙酸

实验表明利用两阶段 CSTR 反应器可增强乙醇的产量。第一个反应器的 pH 首先设置为 5 以加快微生物的生长;进而,将第二个反应器中的 pH 改变为 4~4.5,并且将酵母膏从培养基中剔除。结果表明,在有合成气循环的条件下,第一个反应器中乙醇的质量浓度从 1g/L 增加到 3g/L,第二个反应器中乙醇和乙酸的物质的量的比从 1 增至 4。

C. carboxidivorans 是 Tanner 等^[20] 从农业泻湖里分离得到的,是另一株具有产乙酸和乙醇潜力的菌株。该菌株还可产生少量的丁醇



该菌株可以在纯净的合成气和氢分压较低条件下生长。Rajagopalan 等^[21] 以人工合成气(CO

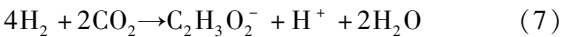
25% ,CO₂ 15% , N₂ 60%) 为底物,采用连续发酵方式,稳态时乙醇、丁醇和乙酸的表现得率(每消耗 1mol CO 生成的产物 C 的物质的量)分别为 0.15、0.075 和 0.025。Datar 等^[22]以未加工过的合成气代替人工合成气进行发酵,结果显示, *C. carboxidivorans* 停止生长,但若再将底物换成纯净的合成气,该菌株又重新开始生长。此外乙醇主要是在细胞停止生长的阶段生成,因此也认为乙醇是非生长偶联型的产物。

3 微生物转化合成气制取中链脂肪酸

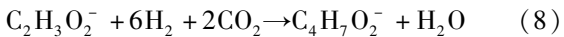
人们现在扩大了对其他可能存在产物例如中链脂肪酸的研究,其中丁酸是液体生物燃料的重要前体物质^[23-24]。与气态产物(CH₄等)相比,液体生物燃料具有很多的优势,如能量密度高、容易储存和运输。与乙酸和乙醇相比,中链脂肪酸因具有更长的碳链和较低的 O/C 比,能量密度高,更适合于作为生物燃料和生物化学品(如 PHA 等)的前体物质。

3.1 代谢途径

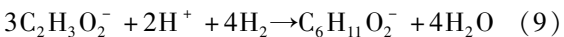
中链脂肪酸的生成主要是通过碳链的延长,例如, *C. kluyveri* 可以反向催化进行 β-氧化反应,将短碳链的脂肪酸和有机醇延长为中链脂肪酸和高级醇。丁酸和己酸的生成主要是通过以下过程^[25]:



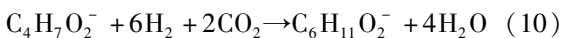
$$\Delta G_r^0 = -95 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_r^0 = -143 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_r^0 = -97 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_r^0 = -143 \text{ kJ/mol}$$

图 2 是 *C. autoethanogenum* 和 *C. kluyveri* 进行的共同发酵途径。其中 *C. autoethanogenum* 是一种典型的进行合成气代谢过程的菌株,它的主要功能是将合成气转化为乙酸和乙醇;并且通过模型的模拟, *C. autoethanogenum* 还可以将中链脂肪酸转化为与其相应的高级醇。 *C. kluyveri* 是在瘤胃环境中发现的菌株,会刺激中链脂肪酸的产生^[26]。研究表明,相比于 *C. autoethanogenum*, *C. kluyveri* 对 CO 的浓度更为敏感^[27]。因此,先利用菌株 *C. autoethanogenum* 将合成气转化为乙酸和乙醇,再利用菌株 *C. kluyveri* 将乙酸和乙醇的碳链延长,可得到含量较高的中链

脂肪酸。

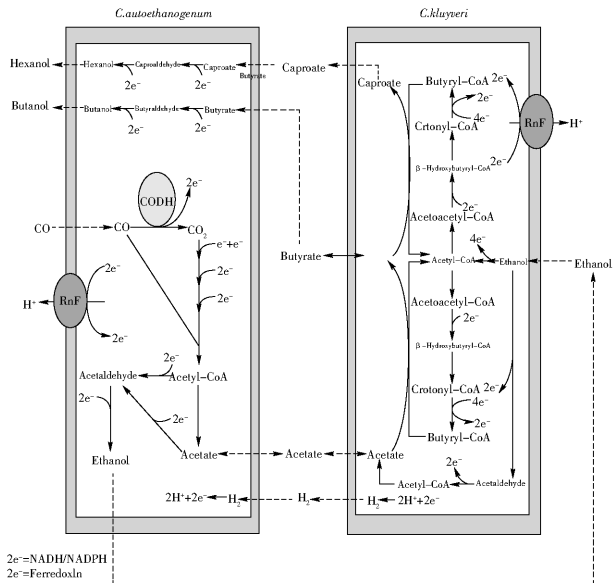
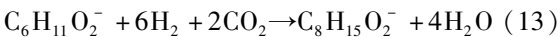
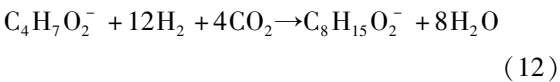
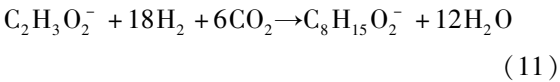


图 2 *C. autoethanogenum* 和 *C. kluyveri* 共同发酵的示意图

Fig.2 Schematic representation of the CO-culture of *C. autoethanogenum* and *C. kluyveri*

有研究表明,在微生物利用合成气进行厌氧发酵时,产物中除了乙酸、乙醇、丁酸和己酸外,还存在有辛酸^[25]。辛酸可能也是通过反向的 β-氧化产生的(式(11)~(13))。但是辛酸的产生机理比较复杂,还需要进一步的实验证实。



3.2 代谢途径中的微生物

利用合成气产丁酸的菌种主要包括 *Eubacterium limosum*^[28] 和 *Butyribacterium methylotrophicum*^[29]。在进行培养基优化后,纯菌株 *Clostridium carboxidivorans*^[30] 也可以将合成气转化为丁酸和己酸。许多实验利用纯菌株^[31-32]、混合菌群^[33-34]以及基因工程菌^[12]对合成气转化为中链脂肪酸和高级醇进行了研究。由于大部分的纯菌株转化合成气为有机酸和醇的产量都比较低,因此基因工程是一种有效的提高有机酸和有机醇产量的方法。目前,利用中空纤维膜可得到中链脂肪酸的最高产量为己酸 7 g/L 和辛酸 3.5 g/L^[25]。梭状芽孢杆菌是催化合成气为有机酸和有机醇的理想菌株,因此可利用

代谢工程和基因工程的手段对该菌株进行改造,以此获得性状优良、目标产物产量高的菌株。但是这项工程存在较多问题,所以这项技术的应用还存在诸多限制。

4 微生物转化合成气制取氢气

在众多的新型能源中,氢具有可再生、清洁无污染、燃烧热值高以及转化率高优点,并且相比于其他燃料,氢具有以下特性:(1)存在形式众多,可以气态、液态或者在一些特殊的金属间化合物以及纳米材料中以氢化物的形式存在;(2)燃烧热值高,单位质量的氢气能量密度是汽油的 2.6 倍,甲醇的 6.3 倍;(3)清洁无污染。由于氢具有以上的优点,因此利用微生物将 CO 和 H₂O 转化为氢气对世界能源的持续发展有着重要的意义。

4.1 代谢途径

在 CO 被微生物(如 *C. hydrogenformans*) 利用得到氢气的代谢过程中,CO 不仅可以作为碳源、电子供体,还提供能量。在菌株的代谢过程中,CO 被单官能团功能的 CODH 氧化为 CO₂,此过程会形成 ATP。菌株催化 CO 和 H₂O 发酵产氢的过程如图 3 所示^[13]。

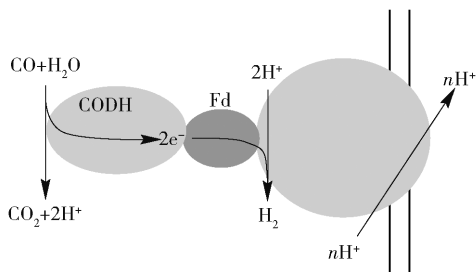


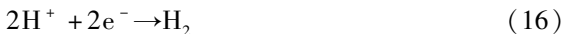
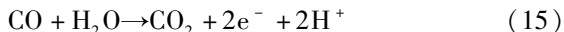
图 3 菌株在 CODH 作用下氧化 CO,生成 H₂ 的示意图

Fig. 3 Schematic representation of CO oxidation and H₂ production by the CODH

由图 3 可知,CO 被氧化为 CO₂的过程中会释放出电子,电子进而将转移至节能氢化酶(ECH),与此同时,质子被还原生成氢原子^[35]。另外在代谢过程中,ECH 同时结合了 H₂ 的生成和质子的膜转移,产生化学渗透的离子梯度,产生的离子梯度在 ATP 复合酶的作用下将促进 ATP 的生成^[36]。

4.2 代谢途径中的微生物

工业合成气中的 CO 和水蒸气反应,可获得 CO₂和 H₂。CO 被氧化进而得到氢气的具体过程如下^[37]:



微生物产氢主要有两种方式,一种是混合发酵,另一种是纯菌株进行发酵。目前主要利用纯菌株进行发酵,得到的最高产率为 0.88 mol H₂/mol CO^[38]。生物制氢的发酵微生物种类繁多,若按照产氢菌株的最适生长温度来划分,可分为嗜温菌和嗜热菌。表 2 总结了近年来用于厌氧发酵法生物制氢的纯菌株及其特性参数。

如表 2 所示,具有 CO 转化能力又能适应水-气-固交换反应的微生物最适生长温度在 35 ℃ 左右或 70 ℃ 左右^[13],如两种紫色非硫细菌 *R. gelatinosa* 和 *R. rubrum* 的最适生长温度为 35 ℃, *C. hydrogenformans* 的最适生长温度为 70 ℃^[29]。*R. gelatinosa* 在严格厌氧以及黑暗的条件下,能利用 CO 为唯一碳源和能源。*R. rubrum* 虽然需要钨灯和有机碳源才能正常生长,但是具有较快的生长速率,能达到较高的细胞浓度,并可以迅速地利用 CO,此外其对合成气中微量的氧和硫化物具有一定的耐受性^[30]。因此,*R. rubrum* 更适合于投入到工程中使用。

在利用 CO 和 H₂O 生物转化为 H₂的过程中,增加 CO 的体积不但能提高 CO 在液相中的溶解度,还能增大气液传质系数,提高发酵的速率。但大量研究表明,CO 的浓度对很多发酵微生物的催化活性有很大影响^[39-41],高浓度的 CO 会对微生物的活性产生抑制作用。CO 浓度过高会对微生物产生抑制作用的主要原因是 CO 会结合氢化酶和培养基中的 Ni²⁺,从而抑制氢化酶的催化作用^[40]。在 CO 发酵产氢的过程中,不同的发酵菌株 CO 抑制浓度不同。Purec 等^[42]的研究表明变形杆菌和脱硫弧菌中的氢化酶在 CO 浓度为 0.055 mmol/L 和 0.03 mmol/L 时受到抑制。Amos^[43]的研究表明当 CO 的浓度达到 0.15 mmol/L 时,菌株 *R. gelatinosa* 利用 CO 产 H₂的过程会受到抑制。因此在利用合成气产氢的过程中需要寻找最佳的 CO 分压来得到最高的 H₂ 产量。

5 微生物转化合成气制取甲烷

天然气是目前世界上公认的最为现实和技术上比较成熟的车用汽油、柴油的代用燃料。天然气中的甲烷含量一般在 90% 以上。生物甲烷化是指在微生物的作用下,将合成气中的 CO、H₂和 CO₂等转化为甲烷的反应。生物甲烷化过程是在一系列微生

表 2 利用合成气产氢气的微生物^[13,39]

Table 2 Microorganisms that can convert syngas to hydrogen^[13,39]

微生物	最适温度/℃	最适 pH	倍增时间/h	产物	
中温细菌	<i>Rubrivivax gelatinosus</i>	34	6.7 ~ 6.9	6.7	H ₂
	<i>Rhodopseudomonas palustris</i> P4	30	nr	23	H ₂
	<i>Rhodospirillum rubrum</i>	30	6.8	8.4	H ₂
	<i>Citrobacter</i> sp Y19	30 ~ 40	5.5 ~ 7.5	8.3	H ₂
高温细菌	<i>Moorella atrain</i> AMP	60 ~ 65	6.9	nr	H ₂
	<i>Carboxydotherrnus hydrogenformans</i>	70 ~ 72	6.8 ~ 7.0	2	H ₂
	<i>Carboxydocella sporoproducens</i>	60	6.8	1	H ₂
	<i>Carboxyidibrachium pacificus</i>	70	6.8 ~ 7.1	7.1	H ₂
	<i>Carboxydocella thermoautotrophica</i>	58	7	1.1	H ₂
	<i>Thermincola carboxydiphila</i>	55	8	1.3	H ₂
	<i>Thermincola ferriacetica</i>	57 ~ 60	7.0 ~ 7.2	nr	H ₂
	<i>Thermolithobacter carboxydivorans</i> b	70	7	8.3	H ₂
	<i>Thermosinus carboxydivorans</i>	60	6.8 ~ 7.0	1.2	H ₂
	<i>Desulfotomaculum carboxydivorans</i>	55	7	1.7	H ₂ , H ₂ S
超高温细菌	<i>Thermococcus strain</i> AM4	82	6.8	nr	H ₂

物参与下的生化途径。

5.1 代谢途径

5.1.1 产甲烷过程

产甲烷过程包括一系列步骤,并有众多酶参与。图 4 为生物甲烷化过程中可能发生的生物转化路径及中间产物。在生物甲烷化的过程中,微生物可以将 CO 和 H₂/CO₂ 直接转化为 CH₄,也可以将 CO 和 H₂ 或 H₂/CO₂ 转化为产甲烷中间体之后再进一步转化为 CH₄。有文献表明,由于乙酸分解为 CH₄ 的速度较慢,因此从甲烷化反应机理的角度,图 4 中过程⑤直接生成 CH₄ 的反应要比过程④的速度快,效率也更高。产甲烷阶段主要的生化反应包括:CO₂ 和 H₂ 直接转化为 CH₄;CO₂ 和 H₂ 先转化为甲烷中间体乙酸,进而再由乙酸转化为 CH₄。图 5 显示了产甲烷的两条途径。

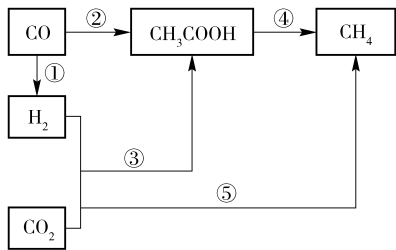


图 4 生物法甲烷化反应转化路径^[44]

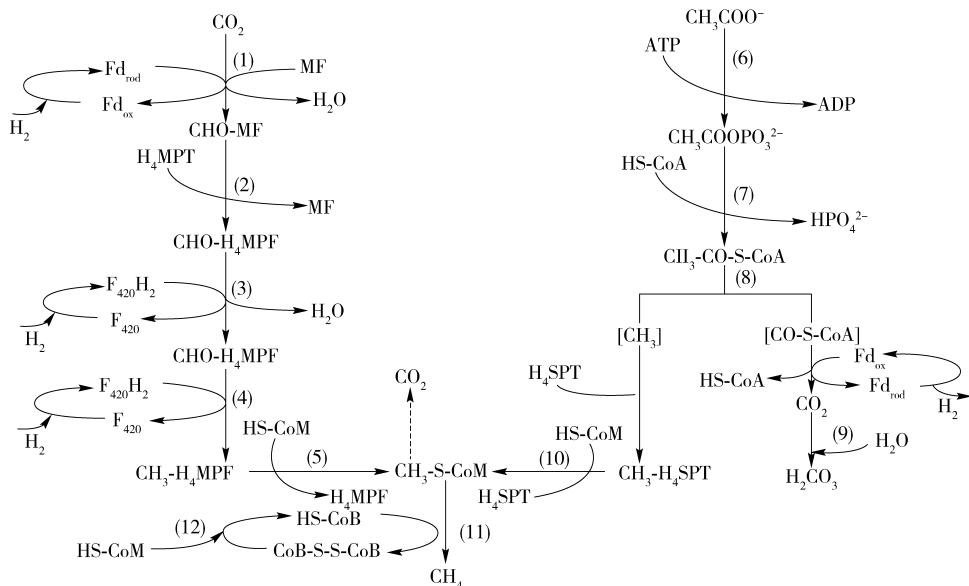
5.1.2 还原 CO₂ 途径

还原 CO₂ 途径广泛存在于自然界中,绝大多数的产甲烷菌均可以利用该途径产甲烷,如 *C. glycolicum*、*C. pasteurianum*^[44]。少数的产甲烷菌也可将合成气中的 CO 作为电子供体进行利用。在发酵代谢中 CO 被氧化为 CO₂ 并产生电子,电子可供后续还原 CO₂^[46]。但是还原 CO₂ 的过程依赖于 H₂ 的存在, H₂ 为电子供体。在图 5 中,CO₂ 首先被还原为甲酰基,与甲烷呋喃 (MF) 的氨基基团共价连接形成 CHO—MF。在该过程中,甲酰甲烷呋喃脱氢酶 (Fdh) 利用还原的铁氧化还原蛋白 (Fd_{red}) 提供电子,并得到氧化的铁氧化还原蛋白 (Fd_{ox}),Fd_{ox} 随后利用 H₂ 为电子供体再转化为 Fd_{red}。接着在四氢蝶呤甲酰转移酶的催化作用下,CHO—MF 形成 CHO—H₄MPT。生成的 CHO—H₄MPT 在甲酰四氢甲烷蝶呤脱氢酶和甲酰四氢甲烷蝶呤还原酶的催化下,以辅酶 F420 和 H₂ 为电子供体完成反应 (3) 和 (4)^[47-48]。最后,在辅酶 M-甲基转移酶 (Mtr) 的催化作用下完成反应 (5),形成 CH₃—S—CoM,伴随着甲基的转移会产生钠离子梯度,用于 ATP 的合成^[49]。

5.1.3 乙酸途径

自然界中约 67% 的生物产甲烷来自乙酸途径,然而仅 *Methanosarcina* 和 *Methanosaeta* 能够利用乙

Fig. 4 Reaction pathways in biological methanation^[44]

图5 产甲烷的两种生化代谢途径^[45]Fig. 5 Two biochemical pathways of methanogenesis^[45]

酸途径产甲烷。它们通过裂解乙酸、还原甲基碳产生 CH_4 , 同时氧化其羧基产生 CO_2 。其中 *Methanosarcina* 可以通过图 5 中的反应(6)和反应(7)消耗 1 分子的 ATP 催化乙酸转变为乙酰辅酶 A; 而 *Methanoseta* 可以通过乙酰辅酶 A 合成酶并消耗 2 分子的 ATP 来催化乙酸转化为乙酰辅酶 A^[50]。在反应(8)中, 将 Fd_{ox} 作为电子受体, 乙酰辅酶 A 在 CODH/ACS 的催化作用下产生 CO_2 、 $\text{CH}_3\text{—H}_4\text{SPT}$ 以及 Fd_{red} 。产生的 CO_2 在碳酸酐酶的催化作用下与 H_2O 反应生成碳酸, 以此减少细胞质内多余的 CO_2 , 提高甲烷的含量。生成的 $\text{CH}_3\text{—H}_4\text{SPT}$ 在四氢八叠甲烷蝶呤甲基辅酶 M 转移酶的催化作用下生成 $\text{CH}_3\text{—S—CoM}$, 此过程同样可以产生钠离子离子梯度, 用于合成 ATP。最终, 通过两种途径产生的 $\text{CH}_3\text{—S—CoM}$ 将通过反应(11)和(12)生成 CH_4 。

5.2 代谢过程中的微生物

表 3 显示了利用合成气合成甲烷的生物转化路径以及完成这些生化反应所需的微生物菌种。绝大部分的产甲烷菌均能够使 H_2 和 CO_2 直接生成甲烷(反应(5))。但研究表明反应(6)和(7)这两个从 CO 一步转化为甲烷的反应实际上很有可能是由多步反应共同完成的。在此多步反应中, 一种情况是通过反应(2)形成乙酸的前体物质, 进而生成甲烷; 另外一种情况是通过反应(1)的水气置换反应, 首先将 CO 转化为 CO_2/H_2 , 然后进行反应(3)形成产甲烷的前体物质乙酸, 再通过反应(4)最终生成甲

烷。产甲烷古菌种类繁多, 可生存范围十分广泛, 能够在 $0 \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内生存^[53-54]。但 pH 对产甲烷古菌的影响较大, 中性条件 (pH 6.0 ~ 8.0) 下适宜生长, 只有极少数的产甲烷古菌也可在酸性或碱性条件下生长^[55]。产甲烷古菌主要包括氢营养型和乙酸营养型。氢营养型产甲烷古菌主要是利用 H_2 、甲酸盐等电子供体将 CO_2 还原为 CH_4 。75% 的产甲烷古菌可以利用 H_2/CO_2 生长, 如 *Methanobacterium* 属于 *Methanobacteriales*, 其菌株均为中温菌, 最适生长温度在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 。少数氢营养型产甲烷古菌也可以直接利用 CO 生长^[46], 如 *Methanobacterium thermoautotrophicum* 可以在较低 CO 浓度 ($< 50\%$) 下生长^[56]。但乙酸营养型产甲烷古菌只能将乙酸作为生长基质, 如 *M. barkeri* 和 *M. soehngenii*。*M. barkeri* 利用乙酸的最低极限浓度为 $0.012 \sim 0.18\text{ g/L}$, 而当乙酸质量浓度在 6 g/L 时, *M. barkeri* 的活性就会受到抑制。与 *M. barkeri* 相比, *M. soehngenii* 的最低极限浓度为 $0.42 \times 10^{-3} \sim 4.2 \times 10^{-3}\text{ g/L}$, 并且当乙酸质量浓度为 9 g/L 时, 其活性开始受到抑制, 当乙酸质量浓度达到 12 g/L 时, 产甲烷的整个过程就会崩溃^[50]。这可能与 *M. barkeri* 乙酸激酶对乙酸的亲和力比 *M. soehngenii* 乙酰辅酶 A 合成酶的低有关。

6 研究展望

将难于生物降解的生物质进行气化, 得到富含 CO 和 H_2 的合成气, 再利用合成气作为底物发酵生

表 3 生物法甲烷化合成路径^[51-52]

Table 3 Biological methanation synthesis pathways^[51-52]

反应过程	反应式	$\Delta G/\text{kJ}$	主要菌种
(1)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-20.1	<i>Rhodospseudomonas gelatinosa</i> <i>Rhodospirillum rubrum</i>
(2)	$4\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2$	-134.8	<i>Peptostreptococcus productus</i> <i>Clostridium barkeri</i> <i>Eubacterium limosum</i>
(3)	$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-54.8	<i>Clostridium glycolicum</i> <i>Clostridium difficile</i> <i>Clostridium mayombei</i> <i>Clostridium pasteurianum</i> <i>Clostridium butyricum</i>
(4)	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	-75.8	<i>Methanosarcina barkeri</i> <i>Methanothrix soehngenii</i>
(5)	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-131.0	<i>Methanobacterium</i> <i>Methanothermus</i> <i>Methanococcus</i> <i>Methanocaldococcus</i> <i>Methanomicrobium</i> <i>Methanocorpusculum</i>
(6)	$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$	-210.6	<i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i>
(7)	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-150.7	<i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i>

产各类生物燃料及化学品是一项具有巨大应用潜力的生产技术。但是到目前为止,很多的研究依旧处于实验室阶段,距离达到商业化还存在诸多限制。

(1) 合成气的质量。用于生产合成气的生物质原料种类繁多,原料性质的不同会对合成气的产量和成分以及该过程的费用产生较大影响。例如含水量较高的原料不利于 CO 的产生,因此在进行气化之前,首先要将原料进行干燥使含水量保持在 10% ~ 15%。此外,原料中的灰分等杂质会抑制合成气的产生以及产生焦油等有害物质。因此选择合适的生物质或者利用多种生物质混合气化是可行的方式,可使得合成气的质量得到提高并减少净化步骤的费用(如降低焦油的生成)。

(2) 气液传质的限制。由于合成气中 CO 和 H₂ 溶解度低,到目前为止,气液传质限制依旧是合成气发酵实现商业化的主要阻碍。其中气液传质系数(K_La)可以用于比较不同反应设备的传质能力。大量的文献利用改变叶轮的设计、微泡的应用等传统方法来提高气液传质的速率^[57]。但是利用这些结构的反应器在合成气厌氧发酵中存在诸多缺陷,如能耗高、运行繁琐。相比于传统反应器,利用中空纤维膜生物反应器(HFMBR)进行合成气厌氧发酵,

可以增大气液传质和细胞附着的表面积,提高产物的浓度^[25]。在 HFMBR 中,膜表面较高特异性的交换域能够提高 K_La ,增大产物的生产速率,进而减少资本的投入。同时,稳定的生物膜对一定的外界环境压力具有适应能力,这样可以减轻反应器内部流体对微生物细胞的冲刷作用,承受较强的冲击负荷。但是该方式依旧存在很多问题,诸如如何加快发酵微生物的生长以及挂膜和如何延长膜的使用寿命等。实现合成气发酵大规模生产需要实现在耗能最小的条件下提高合成气气液传质效率,并且保持厌氧的环境。因此,今后对提高气液传质效率可以从以下几个方面进行研究:发展多级联用混合反应器;设计发酵-分离耦合反应器;研究膜式反应器以及新型膜组件。

(3) 反应底物和反应产物的抑制作用。增加反应底物的浓度是提高产量最有效的方式,但是由于 CO 对于微生物具有不同程度的抑制作用,增加底物浓度反而会造成产物产量的下降。同时,产物浓度过高也会对合成气发酵微生物产生抑制作用。

综上,虽然利用合成气转化生物燃料及化学品潜力巨大,但仍存在诸多细节问题需要研究,如提高转化速率及产物浓度以提高经济性,早日实现商业化等。

参考文献:

- [1] 宋安东, 张炎达, 杨大娇, 等. 合成气厌氧发酵生物反应器的研究进展[J]. 生物加工过程, 2014(6): 96-102.
- Song A D, Zhang Y D, Yang D J, et al. Research progress in bioreactors for anaerobic fermentation of syngas[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2014(6): 96-102. (in Chinese)
- [2] Mohammadi M, Najafpour G D, Younesi H, et al. Bio-conversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(9): 4255-4273.
- [3] 熊祖鸿, 李海滨, 吴创之, 等. 下吸式气化炉处理城市生活垃圾[J]. 环境工程学报, 2005, 6(8): 75-78.
- Xiong Z H, Li H B, Wu C Z, et al. Treatment of municipal solid waste in a down-draft gasifier[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2005, 6(8): 75-78. (in Chinese)
- [4] 安建生, 李小定, 李新怀. 煤制天然气高 CO 甲烷化的研究进展[J]. 化工设计通讯, 2012, 38(2): 13-16.
- An J S, Li X D, Li X H. Research & progress on high CO methanation in SNG process[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2012, 38(2): 13-16. (in Chinese)
- [5] 米铁, 唐汝江, 陈汉平, 等. 生物质气化技术及其研究进展[J]. 化工装备技术, 2005, 26(2): 50-56.
- Mi T, Tang R J, Chen H P, et al. Biomass gasification technology and its development[J]. Chemical Equipment Technology, 2005, 26(2): 50-56. (in Chinese)
- [6] 李东, 袁振宏, 王忠铭, 等. 生物质合成气发酵生产乙醇技术的研究进展[J]. 可再生能源, 2006(2): 57-61.
- Li D, Yuan Z H, Wang Z M, et al. Research progress in biomass produce gas to ethanol[J]. Renewable Energy Resources, 2006(2): 57-61. (in Chinese)
- [7] Vega J L, Klasson K T, Kimmel D E, et al. Sulfur gas tolerance and toxicity of co-utilizing and methanogenic bacteria[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1990, 24/25(1): 329-340.
- [8] Worden R M, Grethlein A J, Jain M K, et al. Production of butanol and ethanol from synthesis gas via fermentation[J]. Fuel, 1991, 70(5): 615-619.
- [9] Liu H, Cheng S, Logan B E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(2): 658-662.
- [10] Diekert G, Wohlfarth G. Metabolism of homoacetogens[J]. Antonie van Leeuwenhoek, 1994, 66(1): 209-221.
- [11] Munasinghe P C, Khanal S K, Pandey A. Biomass-derived syngas fermentation into biofuels: opportunities and challenges[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(13): 5013-5022.
- [12] Köpke M, Held C, Hujer S, et al. *Clostridium ljungdahlii* represents a microbial production platform based on syngas[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107(29): 13087-13092.
- [13] Henstra A M, Sipma J, Rinzema A, et al. Microbiology of synthesis gas fermentation for biofuel production[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2007, 18(3): 200-206.
- [14] Ljungdhal L G. The autotrophic pathway of acetate synthesis in acetogenic bacteria[J]. Annual Review of Microbiology, 1986, 40: 415-450.
- [15] Abubackar H N, Veiga M C, Kennes C, et al. Biological conversion of carbon monoxide: rich syngas or waste gases to bioethanol[J]. Biofuels Bioproducts & Biorefining, 2011, 5(1): 93-114.
- [16] Barik S, Prieto S, Harrison S B, et al. Biological production of alcohols from coal through indirect liquefaction[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1988, 18(1): 363-378.
- [17] Cotter J L, Chinn M S, Grunden A M. Ethanol and acetate production by *Clostridium ljungdahlii* and *Clostridium autoethanogenum* using resting cells[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2009, 32(3): 369-380.
- [18] Phillips J R, Klasson K T, Clausen E C, et al. Biological production of ethanol from coal synthesis gas[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1993, 39/40(1): 559-571.
- [19] Gaddy J L, Clausen E C. *Clostridium ljungdahlii*, an anaerobic ethanol and acetate producing microorganism: US 5173429[P]. 1992-12-22.
- [20] Liou J S C, Balkwill D L G R, Tanner R S. *Clostridium carboxidivorans* sp. nov., a solvent-producing clostridium isolated from an agricultural settling lagoon, and reclassification of the acetogen *Clostridium scatologenes* strain SL1 as *Clostridium drakei* sp. nov.[J]. International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology, 2005, 55(5): 2085-2091.
- [21] Datar R P, Rajagopalan S, Lewis R S. Formation of ethanol from carbon monoxide via a new microbial catalyst

- [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2002, 23(6): 487–493.
- [22] Datar R P, Shenkman R M, Cateni B G, et al. Fermentation of biomass-generated producer gas to ethanol[J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2004, 86(5): 587–594.
- [23] Latif H, Zeidan A A, Nielsen A T, et al. Trash to treasure: production of biofuels and commodity chemicals via syngas fermenting microorganisms[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2014, 27(6): 79–87.
- [24] Agler M T, Wrenn B A, Zinder S H, et al. Waste to bio-product conversion with undefined mixed cultures: the carboxylate platform[J]. *Trends in Biotechnology*, 2011, 29(2): 70–78.
- [25] Zhang F, Ding J, Zhang Y, et al. Fatty acids production from hydrogen and carbon dioxide by mixed culture in the membrane biofilm reactor[J]. *Water Research*, 2013, 47(16): 6122–6129.
- [26] Weimer P J, Nerdahl M, Brandl D J. Production of medium-chain volatile fatty acids by mixed ruminal microorganisms is enhanced by ethanol in co-culture with *Clostridium kluyveri* [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 97–101.
- [27] Martijn D, Stams A J M, Sousa D Z. Production of medium-chain fatty acids and higher alcohols by a synthetic co-culture grown on carbon monoxide or syngas[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016, 9(1): 82.
- [28] Jeong J, Bertsch J, Hess V, et al. Energy conservation model based on genomic and experimental analyses of a carbon monoxide-utilizing, butyrate-forming acetogen, *Eubacterium limosum* KIST612[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2015, 81(14): 4782–4790.
- [29] Worden R M, Grethlein A J, Zeikus J G, et al. Butyrate production from carbon monoxide by *butyribacterium methylophilum*[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1989, 20/21(1): 687–698.
- [30] Phillips J R, Atiyeh H K, Tanner R S, et al. Butanol and hexanol production in *Clostridium carboxidivorans* syngas fermentation: medium development and culture techniques [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 190: 114–121.
- [31] Fernández-Naveira Á, Abubackar H N, Veiga M C, et al. Efficient butanol-ethanol (B-E) production from carbon monoxide fermentation by *Clostridium carboxidivorans* [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(7): 3361–3370.
- [32] Ramiópujol S, Ganigué R, Bañeras L, et al. Incubation at 25 °C prevents acid crash and enhances alcohol production in *Clostridium carboxidivorans* P7 [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 296–303.
- [33] Liu K, Atiyeh H K, Stevenson B S, et al. Continuous syngas fermentation for the production of ethanol, n-propanol and n-butanol[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 151(1): 69–77.
- [34] Liu K, Atiyeh H K, Stevenson B S, et al. Mixed culture syngas fermentation and conversion of carboxylic acids into alcohols[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 152(1): 337–346.
- [35] Hedderich R. Energy-converting [NiFe] hydrogenases from archaea and extremophiles: ancestors of complex I [J]. *Journal of Bioenergetics and Biomembranes*, 2004, 36(1): 65–75.
- [36] Maness P C, Huang J, Smolinski S, et al. Energy generation from the CO oxidation-hydrogen production pathway in *Rubrivivax gelatinosus* [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2005, 71(6): 2870–2874.
- [37] Liu Y, Wan J, Han S, et al. Selective conversion of carbon monoxide to hydrogen by anaerobic mixed culture [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 202: 1–7.
- [38] Klasson K T, Gupta A, Clausen E C, et al. Evaluation of mass-transfer and kinetic parameters for *Rhodospirillum rubrum* in a continuous stirred tank reactor [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1993, 39/40(1): 549–557.
- [39] Rother M, Oelgeschläger E, Metcalf W M. Genetic and proteomic analyses of CO utilization by *Methanosarcina acetivorans* [J]. *Archives of Microbiology*, 2007, 188(5): 463–472.
- [40] Fan Y T, Li C L, Jiunnji L, et al. Optimization of initial substrate and pH levels for germination of sporing hydrogen-producing anaerobes in cow dung compost [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 91(2): 189–193.
- [41] Hurst K M, Lewis R S. Carbon monoxide partial pressure effects on the metabolic process of syngas fermentation [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2010, 48(2): 159–165.
- [42] Purec L, Krasna A I, Rittenberg D. The inhibition of hydrogenase by carbon monoxide and the reversal of this inhibition by light [J]. *Biochemistry*, 1962, 1(2): 270–275.
- [43] Amos W A. Biological water-gas shift conversion of carbon monoxide to hydrogen: milestone completion report [R/OL]. [2004–01–01]. <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35592.pdf>.
- [44] Kimmel D E, Klasson K T, Clausen E C, et al. Performance of trickle-bed bioreactors for converting synthesis gas

- to methane[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1991, 28/29(1): 457–469.
- [45] 方晓瑜, 李家宝, 芮俊鹏, 等. 产甲烷生化代谢途径研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 2015, 21(1): 1–9.
Fang X Y, Li J B, Rui J P, et al. Research progress in-biochemical pathways of methanogenesis [J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2015, 21(1): 1–9. (in Chinese)
- [46] Thauer R K, Kaster A K, Seedorf H, et al. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2008, 6(8): 579–591.
- [47] Ferry J G. CO in methanogenesis[J]. *Annals of Microbiology*, 2010, 60(1): 1–12.
- [48] Lelieveld J. Climate effects of atmospheric methane[J]. *Chemosphere*, 1993, 26(1/2/3/4): 739–768.
- [49] Ferry J G. Fundamentals of methanogenic pathways that are key to the biomethanation of complex biomass[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2011, 22(3): 351–357.
- [50] Jetten M S M, Stams A J M, Zehnder A J B. Methanogenesis from acetate: a comparison of the acetate metabolism in *Methanotrix soehngenii* and *Methanosarcina* spp. [J]. *Fems Microbiology Letters*, 2010, 88(3/4): 181–198.
- [51] 张丽娟, 符波, 罗衍, 等. 同型产乙酸菌富集物的群落解析及转化合成气产乙酸[J]. *应用与环境生物学报*, 2014, 20(6): 1052–1057.
Zhang L J, Fu B, Luo Y, et al. Microbial community characterization of homoacetogen enrichment culture and its acetate production through syngas bioconversion[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2014, 20(6): 1052–1057. (in Chinese)
- [52] Demirel B, Scherer P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2008, 7(2): 173–190.
- [53] Zwickl P, Fabry S, Bogedain C, et al. Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase from the hyperthermophilic archaeobacterium *Pyrococcus woesei*: characterization of the enzyme, cloning and sequencing of the gene, and expression in *Escherichia coli* [J]. *Journal of Bacteriology*, 1990, 172(8): 4329–4338.
- [54] Zhang G, Jiang N, Liu X, et al. Methanogenesis from methanol at low temperatures by a novel psychrophilic methanogen, “*Methanobolus psychrophilus*” sp. nov., prevalent in Zoige wetland of the Tibetan plateau [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2008, 74(19): 6114–6120.
- [55] Cadillo-Quiroz H, Yavitt J B, Zinder S H. *Methanospheraula palustris* gen. nov., sp. nov., a hydrogenotrophic methanogen isolated from a minerotrophic fen peatland [J]. *International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology*, 2009, 59(Pt5): 928–935.
- [56] Oren A. The family methanobacteriaceae [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [57] Ungerman A J, Heindel T J. Carbon monoxide mass transfer for syngas fermentation in a stirred tank reactor with dual impeller configurations[J]. *Biotechnology Progress*, 2007, 23(3): 613–620.

Research progress in biofuel and biochemicals production from syngas fermentation

LIU Chao^{1,2} LUO Gang³ WANG Wen^{1,2*} LIU GuangQing^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Biomass Energy and Environment Engineering Research Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

3. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The production of hydrogen, methane, organic acid and organic alcohol using syngas are introduced and discussed. Mechanisms, microorganisms and the principles of bioconversion reactions of syngas are described, and suggestions are also given to indicate areas where advances can be made.

Key words: syngas; bioconversion; hydrogen; methane; organic acid; organic alcohol

(责任编辑:吴万玲)