

## 特约评述

DOI: 10.12211/2096-8280.2025-001

## 合成气发酵装备、工艺及商业化进展研究

白雪<sup>1</sup>, 梁楠<sup>1</sup>, 李欣启<sup>1</sup>, 莫志朋<sup>1</sup>, 佟淑环<sup>1</sup>, 岳美琪<sup>1</sup>, 贾晓静<sup>1</sup>, 任康<sup>1</sup>, 息晓杰<sup>2</sup>, 晁伟<sup>1</sup>( <sup>1</sup> 北京首钢朗泽科技股份有限公司, 北京 100043; <sup>2</sup> 河北首朗新能源科技有限公司, 河北 唐山 063200)

**摘要:** 在全球气候变暖日益加剧的背景下, 探索并实施有效的碳减排策略, 已成为应对这一全球性挑战的当务之急。合成气发酵技术作为一种减少温室气体排放、回收工业尾气并生产可再生燃料和化学品的绿色低碳技术, 在全球气候缓解和循环经济转型中发挥着重要作用。工业菌种被认为是生物发酵的“芯片”, 而在合成气发酵技术转化落地过程中, 新装备、新工艺的开发同样重要。本文综述了在合成气发酵领域菌种端和工业应用端重要装备的研究进展, 总结了包括原料气净化处理、气体发酵、产物分离提取等工艺在内的全流程合成气发酵集成技术的发展和面临的挑战, 系统梳理了合成气发酵商业化项目的发展脉络, 指出技术的工程转化与推广不仅要求技术上的革新突破, 更需要前瞻的商业布局以及政策的支持, 为合成气发酵技术的发展和商业化项目复制推广提供重要参考。

**关键词:** 合成气发酵; 高通量技术; 反应器; 工艺集成; 商业化

**中图分类号:** Q815 **文献标志码:** A

## Research on the equipment, process, and commercialization progress of syngas fermentation

BAI Xue<sup>1</sup>, LIANG Nan<sup>1</sup>, LI Xinqi<sup>1</sup>, MO Zhipeng<sup>1</sup>, TONG Shuhuan<sup>1</sup>, YUE Meiqi<sup>1</sup>, JIA Xiaojing<sup>1</sup>, REN Kang<sup>1</sup>, XI Xiaojie<sup>2</sup>, CHAO Wei<sup>1</sup>( <sup>1</sup>Beijing Shougang LangzaTech Technology Co., Ltd, Beijing 100049, China; <sup>2</sup>Hebei Shoulang New Energy Technology Co., Ltd, Tangshan 063200, Hebei, China)

**Abstract:** In the context of the increasingly severe global climate warming, exploring and implementing effective carbon reduction strategies has become an urgent priority to address this global challenge. Syngas fermentation, as a green low-carbon technology that reduces greenhouse gas emissions, recycles industrial waste gas, and produces renewable fuels and chemicals, plays an important role in global climate mitigation and the transition to a circular economy. Industrial strains are considered the "chips" of fermentation, and in the process of transforming and implementing syngas fermentation technology, the development of new equipment and new processes is equally important. Firstly, this article reviews the research progress on important equipment in the fields of strain development

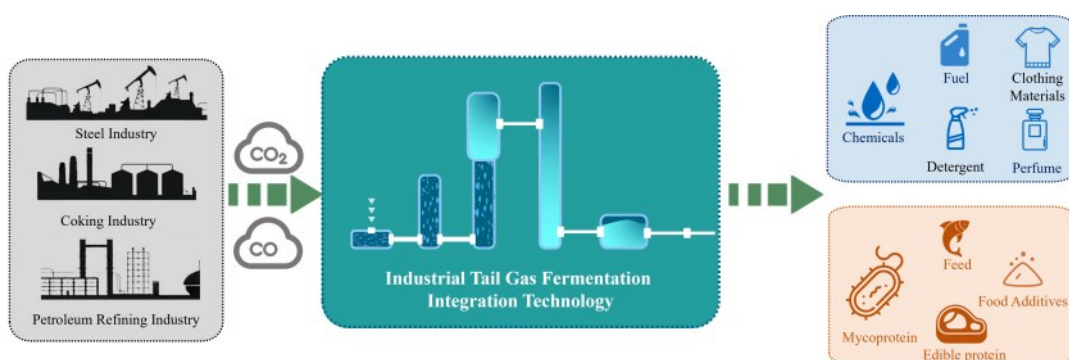
收稿日期: 2025-01-02 修回日期: 2025-02-21

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFA0918100)

引用本文: 白雪, 梁楠, 李欣启, 莫志朋, 佟淑环, 岳美琪, 贾晓静, 任康, 息晓杰, 晁伟. 合成气发酵装备、工艺及商业化进展研究[J]. 合成生物学, 2025, 6. DOI: 10.12211/2096-8280.2025-001

Citation: BAI Xue, LIANG Nan, LI Xinqi, MO Zhipeng, TONG Shuhuan, YUE Meiqi, JIA Xiaojing, REN Kang, XI Xiaojie, CHAO Wei. Research on the equipment, process, and commercialization progress of syngas fermentation[J]. Synthetic Biology Journal, 2025, 6. DOI: 10.12211/2096-8280.2025-001

and industrial application of syngas fermentation. It summarizes the latest advancements in high-throughput cultivation and screening of anaerobic microorganisms in syngas atmosphere. The application of this technology will accelerate the optimization and iteration of industrial strains for syngas fermentation, providing better-performing industrial strains for commercial application. Then, the review outlines the research progress of various types of reactors currently used for syngas fermentation, including stirred tank reactors, bubble column reactors, gas-lift reactors, trickle bed reactors, and hollow fiber membrane reactors, and discusses the potential and challenges of each type of reactor in industrial production. Among these reactors, the gas-lift reactor, due to its low energy consumption, simple structure, and good economic benefits, has been widely used in the commercial application of syngas fermentation. Secondly, the review summarizes the development and challenges faced by the integrated syngas fermentation technology, including raw gas purification, gas fermentation, and product separation and extraction processes. After an in-depth discussion of the development trajectory of commercialization projects for syngas fermentation, the review points out that the promotion of syngas fermentation not only require technological breakthroughs but also meticulous engineering management, forward-looking commercial planning, and strong policy support, all of which are core to advancing the technology from the laboratory to the market.



**Keywords:** syngas fermentation; high-throughput approaches; reactor; process integration; commercialization

全球变暖已成为威胁全人类生存和可持续发展的重大问题，迫切需要寻求切实有效的应对策略。针对此问题，一方面可以通过调整社会能源结构以降低碳排放，如减少化石燃料的使用、增加可再生能源的比重及提升能源利用效率；同时可以借助CCUS（Carbon Capture, Utilization and Storage，即碳捕获、利用与封存）技术，以科技手段应对气候变化的挑战。这两大策略并行推进，有望为全球变暖问题提供全面且有效的解决方案<sup>[1]</sup>。CCUS技术可以将二氧化碳从工业或能源设施的排放源中分离出来，然后将其用于有价值的用途，如生产化学品、燃料或用于其他工业过程，或者将其安全地封存起来，以减少二氧化碳向大气中的排放<sup>[2]</sup>。合成生物技术为CCUS提供了全新的解决策略，利用微生物内源途径或通过构

建新的途径将一碳原料转化为生物燃料、化学品和蛋白等<sup>[3]</sup>。该技术不仅能够有效减少温室气体的排放量，加快碳中和进程，还为解决粮食安全等问题提供了解决思路。因此，随着合成生物技术不断取得突破，越来越多的研究人员致力于利用生物转化的方式促进碳减排，从而为全球碳循环和环境保护提供新的科学解决方案<sup>[4-5]</sup>。

合成气是指包含一氧化碳（CO）、二氧化碳（CO<sub>2</sub>）和氢气（H<sub>2</sub>）等成分的混合气，合成气发酵技术即通过微生物发酵过程将气态原料一步转化为高附加值化学品、生物燃料和微生物蛋白<sup>[6-7]</sup>。产乙酸菌是一类能够利用合成气进行自养生长的厌氧微生物，可通过Wood-Ljungdahl途径<sup>[8]</sup>将CO、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>转化为乙酸、乙醇、丁酸、丁醇和己酸等产物，其中CO、CO<sub>2</sub>作为碳源被利用，而

CO、H<sub>2</sub>通过氧化作用为微生物代谢活动提供所需能量。Wood-Ljungdahl途径由甲基分支和羰基分支组成，通过不同的酶进行多次碳还原形成各类产物的前体——乙酰辅酶A。目前，许多产乙酸菌已经被报道用于合成气发酵，如乙醇梭菌(*Clostridium autoethanogenum*)<sup>[9]</sup>、永达尔梭菌(*Clostridium ljungdahlii*)<sup>[10]</sup>、伍氏醋酸杆菌(*Acetobacterium woodii*)<sup>[11-12]</sup>和热醋穆尔氏菌(*Moorella thermoacetica*)<sup>[13]</sup>等。

钢铁冶金、石油炼化和焦化等工业尾气富含CO、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub><sup>[14-15]</sup>，通过传统燃烧发电的方式进行利用会产生大量污染物，同时能源利用效率较低。化学合成方法也能够实现工业尾气的利用，但其催化过程通常依赖于高温高压环境，能耗较高，同时对原料气的成分要求较为苛刻，缺乏针对多样化工业尾气的有效处理方案。与化学合成方法相比，合成气发酵技术具有诸多优势<sup>[16]</sup>，在常温常压下进行反应降低了能耗，并且适用的气体组分范围广泛，同时对目标产物的合成选择性极高。与传统发酵技术相比，合成气发酵技术不依赖粮食作物，不占用耕地<sup>[17]</sup>，因此不存在“与人争粮，与粮争地”的问题。

目前，虽然合成气发酵技术相关研究工作已有大量的文献综述报道<sup>[18-23]</sup>，但关于合成气发酵领域的装备、工艺以及商业化案例的梳理剖析仍缺乏全面系统的总结。因此，在装备方面，本文将围绕合成气发酵工业菌种高通量筛选装备和合成气发酵反应器的研究展开论述；在工艺方面，将探讨包括原料气净化处理、气体发酵、产物分离提取等工艺在内的全流程合成气发酵集成技术的发展和面临的挑战。同时，通过系统梳理合成气发酵商业化项目的发展，为合成气发酵技术的转化落地提供参考。

## 1 合成气发酵领域装备

合成气发酵技术在碳中和进程中占据重要地位，且展示出广阔的商业化前景。但由于合成气发酵菌株多为厌氧菌，生长速度慢、反应速率低<sup>[24]</sup>，商业化生产的经济性仍面临挑战。凭借合成生物技术对工业菌种进行系统改造和迭代升级，

能够有效提升工业菌种性能，提高生产效率，而高通量技术和设备的开发与应用将对工业菌株的更新与迭代起到推动性作用。由于合成气中的CO、H<sub>2</sub>等有效组分溶解度较低，一般认为气液传质是合成气发酵的限速步骤<sup>[25-26]</sup>。高效的生物反应器设计对菌体生长及单位产能的提升尤为重要，合成气发酵反应器的改进将有助于提升发酵效能、降低能耗、提高原料气转化率以及改善最终产品收率。

### 1.1 合成气发酵微生物高通量构建和筛选装备

工业菌种是生物发酵产业的“芯片”，其直接影响着原料选择、产品种类和生产成本。产乙酸菌拥有已知范围最广、最灵活的底物利用系统，它们能够利用简单C1化合物和复杂的碳水化合物<sup>[27-28]</sup>，这是其他平台微生物极少拥有的优势，因此被广泛用于合成气发酵的研究。虽然梭菌能够利用多种底物，但其代谢途径仍需进一步优化以提高产物的产量和选择性。在改造合成气发酵工业菌种方面虽然取得了一定进展，但目前对于其代谢工程改造仍处于初级阶段，这限制了基因型和表型之间关系的理解，它们的潜力无法得到充分探索，从而影响其进一步应用。醛氧化还原酶(AOR)的基因普遍存在于厌氧细菌中，并被推测用于乙醇的合成和催化乙酸还原为乙醛来保留ATP<sup>[29-30]</sup>。然而直到2017年，Liew在*C. autoethanogenum*中敲除了两个AOR基因后，乙醇不能在自养条件下合成，AOR的功能才被明确<sup>[9]</sup>。梭菌体内固碳相关的大多数关键酶已经被研究多年，但仍存在一些基因功能不明确。甲酸脱氢酶通常被认为是对氧气敏感的<sup>[31]</sup>，但近期的研究表明其在氧气存在的情况下仍有活性<sup>[32]</sup>。为了进一步了解菌株和将其用于工业生产，需要开发高通量设备和基因编辑工具，以提高菌株改造效率，从而能够更好理解基因相互作用网络，进一步实现工业微生物的高效利用，并推动其在能源化工领域的广泛应用。

合成生物技术的快速发展，尤其是针对非模式产乙酸菌的合成生物学工具的进步，为提高气体发酵效率和拓宽生物基产品种类奠定了技术基

基础。在基因编辑工具方面，CRISPR/Cas9系统因其高效性和易用性，已被广泛用于基因表达调控、微生物基因编辑等领域，在产乙酸菌中也有相关工具的开发和应用<sup>[33-35]</sup>。有研究者利用CRISPR对产乙酸菌的基因组进行精准编辑，有效提升了菌株对特定气体组分的转化率和产物选择性，且能够合成非天然产物<sup>[10]</sup>。在菌株筛选工具方面，近年来FAST (fluorescent-activating and absorption-shifting tag)、HaloTag和SNAP-tag三种适用于厌氧菌的荧光系统被相继报道<sup>[36-37]</sup>，为厌氧菌株基于高灵敏度的荧光高通量快速筛选提供了保障。在FAST报告系统中<sup>[37]</sup>，FAST蛋白与荧光配体结合后在厌氧条件下可发出高度荧光。在厌氧条件下，HaloTag和SNAP-tag系统能够与荧光配体进行共价结合，从而在*C. ljungdahlii*中产生显著的荧光信号<sup>[36]</sup>。

合成生物学通过标准化和模块化的生物实验方法，为生物过程的自动化和高通量化提供了工程化的解决方案<sup>[38]</sup>。自动化技术用于合成生物学的“设计-构建-测试-学习”循环，使微生物的构建方法和技术流程标准化，缩短了菌株构建周期<sup>[39]</sup>，加速了工程菌株的研究效率。配合菌株构建的自动化，高通量筛选技术也相应得到了快速发展，能够从具有庞大遗传多样性的菌株库中快速筛选出具有应用价值的突变体菌株，提升了菌株产业化应用能力<sup>[40]</sup>。为有效分析菌株文库中的工程菌株，高通量筛选系统需要设计紧凑，且具

备强大的并行处理能力，从而确保数据的实时高效采集。此外，该系统需兼具微量液体处理能力，良好的兼容性以实现与信号检测设备和数据分析设备的对接，进而完成在线原位检测与分析的全方位整合。目前，微孔板筛选、微液滴筛选和单细胞筛选是三种广泛应用的高通量筛选系统<sup>[38]</sup>。

高通量筛选技术在酿酒酵母等异养需氧型微生物中已广泛应用<sup>[41]</sup>，然而，针对合成气发酵微生物的高通量筛选系统的报道却较为罕见。合成气中的CO和H<sub>2</sub>具有毒性和易燃易爆的风险，这导致针对以合成气为底物的严格厌氧产乙酸菌的高通量筛选技术研发进展缓慢，市场上也缺乏成熟的商业化解决方案。加之该系统需要大量定制化设计以确保稳定运行，进一步推高了其使用成本。

迄今为止，关于在气态底物条件下开展高通量筛选的报道极为有限<sup>[42]</sup>。2019年，LanzaTech成功搭建了全球首套全自动化的梭菌高通量自动化工作站 (cBioFab) (图1)，现在已经投入使用<sup>[43]</sup>。cBioFab能在有毒和易燃的气态环境下运作，且全程保持厌氧状态。在每个运行周期内，它能完成数千个菌株的构建与筛选工作。该系统基于微孔板发酵技术实现了菌株在危险气体环境下的高通量培养和筛选。对于以合成气为原料的菌株，cBioFab提供了便捷的基因编辑和筛选平台，同时对厌氧气体发酵自动化高通量平台的搭建起到了示范推动作用。

虽然上述基于微孔板构建的平台可以实现菌



图1 梭菌高通量自动化工作站<sup>[43]</sup>

(图摘自文献 [43])

Fig. 1 Clostridia biofoundry (cBioFab) for fully automated, high throughput strain engineering

(Figure is reproduced from reference [43])

株高通量筛选，但气液传质受限，不能完全模拟真实的气体发酵环境，并且后续优势菌种的分离纯化步骤较为繁琐，菌种迭代的通量受限。因此，亟需开发一种更小体系、传质效率更高的高通量筛选系统，以实现合成气发酵微生物的高效筛选。微液滴培养系统不仅支持微升级别的细胞培养，同时拥有高效的气液传质能力，还集成了在线培养与原位检测分选等多重技术优势。此外，该系统还具备通量高，试剂消耗少和交叉污染低等特点。因此，微液滴筛选技术在单细胞筛选和复杂生物微环境的高通量分析中已得到广泛应用<sup>[44]</sup>，并将有望在合成气发酵菌株的高通量筛选中发挥作用。

除了特定气态底物的挑战外，合成气发酵菌株在构建和测试自动化方面还需应对诸多难题，例如设备稳定性与可靠性、设备标准化与灵活性之间的平衡问题，以及信息自动化协议的开发与兼容等<sup>[45]</sup>。由于上述自动化工艺涉及多变的工作流程，因此需要针对不同应用场景设计定制化的解决方案<sup>[45]</sup>。随着气体底物高通量筛选技术逐渐成熟，菌株构建与测试的自动化和标准化将得以实现，从而能够生成高质量的大规模数据集。这些数据集将为复杂实验设计提供有力支持，同时推动机器学习模型与菌株测试间的紧密迭代与反馈，进而可以加速合成气发酵菌株的研发进程。

## 1.2 合成气发酵反应器

合成气发酵的碳源和能量都是由气体供应，其中CO和H<sub>2</sub>的低溶解度影响了传质效率，限制了菌株的代谢速率<sup>[21]</sup>。气液传质主要涉及气相与液相之间的质量交换，气体分子在两相界面处通过分子扩散穿过界面层，进而实现从气相到液相的转移。在反应器中，存在一个由气体底物混合物、液体营养液和悬浮在发酵液中的细胞组成的三相系统。对于溶解度较差的气体，主要的传输障碍位于气液相边界的液膜中。体积传质系数 $K_La$ 通常用于评估反应系统的传质特性。 $K_La$ 对于每个系统都是特定的，并且取决于各种参数，如搅拌速度、气体流量、气泡大小、液相循环速率、反应器几何形状、内部结构或填料材料等<sup>[46]</sup>。然而，在实

际应用中，传质还受到发酵介质中所含成分（底物、产品、盐、表面活性物质、细胞）的影响。气-液传质是反应器的一个重要特性，可以通过选择合适的设计参数来改善。由于高效气液传质的系统通常需要增加能量消耗，从而降低效率，因此 $K_La$ 值必须与所需的体积功率输入P/V联系起来，以便进行更可靠的比较<sup>[47]</sup>。因此，优化生物反应器的设计对于气体发酵中提升菌体生长和单位产能至关重要<sup>[48]</sup>。

### 1.2.1 连续搅拌反应器

由于连续搅拌反应器（CSTR）具有标准化的特性，可以进行商业化的成套定制，因此被广泛用于合成气发酵的实验室研究（图2）。目前，大多数合成气发酵的实验室研究是在CSTR中进行的，通过增加搅拌速度可以改善气液传质，随着搅拌速率提高，气泡体积变小，比表面积增加，气液传质效果更好；然而，增加搅拌转速，相应的也会提高剪切力，对细胞造成损伤，甚至裂解死亡<sup>[49]</sup>。另一种提高CSTR中气-液传质的方法是增加气体流速。此外，微泡扩散器也可配合反应器设计用于气体发酵中，通过减少气泡直径，增加气液界面面积，从而提高气液传质效率<sup>[50]</sup>。对于商业化项目使用CSTR反应器来说，通过提高搅拌频率来保证较高的气液传质会增加能耗，而通过提高气体流速来提高传质会降低原料气的转化率，这些策略在商业化运行中的经济性需要进一步评估。

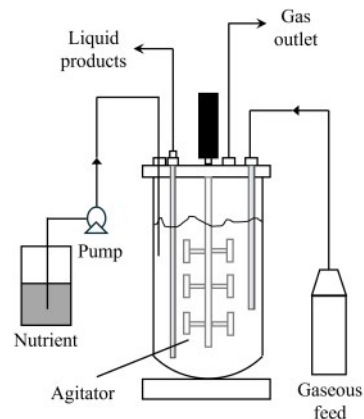


图2 连续搅拌反应器<sup>[51]</sup>

（反应器结构图摘自文献<sup>[51]</sup>）

Fig. 2 Continuous stirred tank reactor (CSTR)

(The schematic diagram of reactor is reproduced from reference<sup>[51]</sup>)

### 1.2.2 气动式反应器

鼓泡塔反应器和气升式反应器均属于气动式反应器，这两种反应器具无需机械搅拌、维护成本低、能耗节约、剪切力小，并且机械结构简单等优点，可通过延长气体的停留时间来提升气体的转化率。如图3(a)所示，在鼓泡塔反应器中，原料气从底部引入，气体与液体充分接触后沿着反应器柱体向上流动，气液接触时间的延长使得鼓泡塔具有良好的传质性能，而由于气泡的上升形成的液体返混作用进一步增强了气液传质的效果<sup>[52]</sup>。利用 *Clostridium carboxidivorans* P7 在 4.5 L 的鼓泡塔反应器中可实现每消耗 1 mol CO 合成 0.15 mol 乙醇，0.075 mol 丁醇和 0.025 mol 乙酸（表1）<sup>[53]</sup>。然而，鼓泡塔反应器的气液传质效率会受到气泡大小和液相返混程度的影响。为了进一步提高气液传质效率，可将鼓泡塔反应器与气体分布器结合使用，气体分布器的通气孔数目对气液两相流场有显著影响，通气孔数越多，流场越平缓，进而传质效率更高<sup>[54]</sup>。在设计生物反应器时，必须考虑多个流体动力学参数，如气含率、轴向扩散系数、传质的均匀性和均匀流动状态等，这些因素对反应器的性能和效率有直接影响。然而，鼓泡塔反应器内部液相的混合受限。随着气体流速的增加，气-液流动模式会从均匀状态转变为非均匀状态，如翻滚湍流和环状流等<sup>[55]</sup>。为解决这一问题，可在鼓泡塔反应器上增加外置的循

环泵实现反应器中的液体循环（图3(b)），这种反应器也被称为带外部泵的环流反应器<sup>[56]</sup>。

气升式反应器是在鼓泡塔反应器的基础上通过增加一个导流筒来实现比较规律的两相流动<sup>[59]</sup>，该反应器由两个相互连接的区室组成：接收气流的上升段和液体回流的下降段，上升段和下降段之间的密度差形成了液体循环。气升式反应器可以分为内部循环（图3(c)）和外部循环（图3(d)）两种类型。在处理大规模原料时，如果仅仅通过复制小型反应器的数量来提高产能，相应的生产成本也会线性增加，因而应构建大体积的反应器。当然，随着反应器体积的增大，导流筒的设计以及气液两相流动的特性都会对反应器性能产生影响。如表1所示，Peter 利用 *C. carboxidivorans* 在气升式反应器和连续搅拌反应器中进行合成气发酵，产物浓度分别为乙醇 1.5 g/L，丁醇 0.5 g/L 和乙醇 1.15g/L，丁醇 0.74 g/L<sup>[59]</sup>。在气升式反应器中，平均气泡直径可达 0.57 mm，体积功率输入可达 23 W/m<sup>3</sup>，体积传质系数  $K_La$ (CO) 可达 153 h<sup>-1</sup>，(H<sub>2</sub>) 可达 122 h<sup>-1</sup>，混合时间 ( $\theta$ ) 最短可达 0.5 分钟，以及最高可达 1.2% 的气含率<sup>[59]</sup>。在相同操作条件下，与搅拌式反应器相比，气升式生物反应器体积功率输入、传质系数和混合时间分别为其的 0.05%、5% 和 2806%<sup>[59]</sup>。因此，与搅拌式反应器相比，气升式反应器在运行成本上更低。

商业化反应器的设计目标是在低能耗的情况

表1 应用于合成气发酵的反应器及其发酵性能

Table 1 Reactors applied to syngas fermentation and their fermentation performance

反应器类型	菌种	底物	$K_La$ (h <sup>-1</sup> )	产物(g/L)
连续搅拌反应器	<i>C. carboxidivorans</i>	CO, CO <sub>2</sub>	未报道	乙醇 1.17 丁醇 0.56 <sup>[57]</sup>
连续搅拌反应器	<i>C. carboxidivorans</i>	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	未报道	乙醇 1.3 丁醇 0.5 <sup>[58]</sup>
连续搅拌反应器	<i>C. carboxidivorans</i>	CO, CO <sub>2</sub>	未报道	乙醇 1.15 丁醇 0.74 <sup>[59]</sup>
鼓泡塔反应器	<i>C. carboxidivorans</i>	CO, CO <sub>2</sub>	未报道	乙醇 0.16 wt% 乙酸 0.03 wt% 丁醇 0.11 wt% <sup>[53]</sup>
鼓泡塔反应器	<i>M. thermoacetica</i>	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	未报道	乙酸 32.3 <sup>[60]</sup>
气升式反应器	<i>C. carboxidivorans</i>	CO, CO <sub>2</sub>	23.8-153.6(CO) 19.0-122.2(H <sub>2</sub> )	乙醇 1.5 丁醇 0.5 <sup>[59]</sup>
膜反应器	<i>Clostridium ragsdale</i>	CO	未报道	乙醇 1.4 乙酸 0.2 <sup>[61]</sup>
中空纤维膜反应器	<i>Eubacterium limosum</i>	CO	63.72-135.72(CO)	乙酸 1.8 <sup>[62]</sup>
中空纤维膜反应器	<i>C. carboxidivorans</i>	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	400-1096.2(CO)	乙醇 23.93 <sup>[63]</sup>
滴流床反应器	<i>C. ragsdalei</i>	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	未报道	乙醇 13.2 <sup>[64]</sup>
单片生物膜反应器	<i>C. carboxidivorans</i>	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	50-450(CO)	乙醇 4.89 乙酸 2.35 <sup>[65]</sup>
水平旋转填充床反应器	<i>C. carboxidivorans</i>	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	10-70(CO)	乙醇 7.0 <sup>[66]</sup>

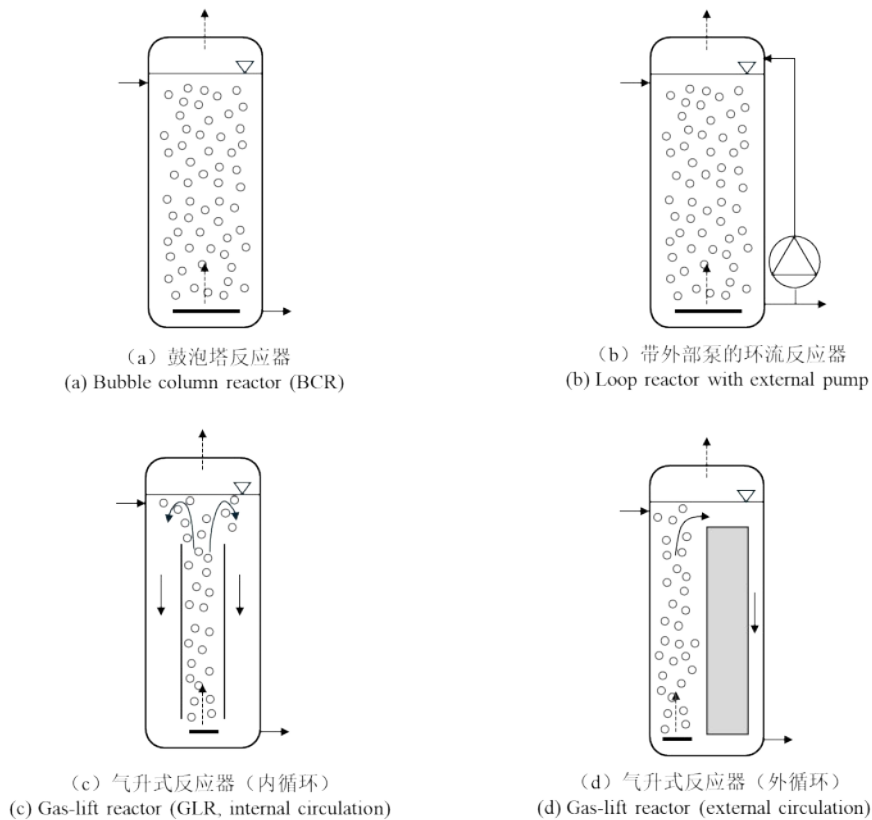


图3 鼓泡塔反应器和气升式反应器<sup>[67]</sup>

(反应器结构图摘自文献 [67])

Fig. 3 Bubble column reactor and gas-lift reactor

(The schematic diagram of reactor is reproduced from reference [67])

下增强原料气转化率，从而提高目标产物的得率，因此在设计反应器时，需以此目标为基准，平衡各操作参数之间的关系。在合成气发酵领域，为实现产品产量的最大化，气动式反应器的模拟与优化研究成为热点<sup>[68]</sup>。例如，有研究者设计了一个700 m<sup>3</sup>鼓泡塔反应器的模型用于优化乙醇生产过程，利用模型的灵活性对反应器性能进行多目标优化，揭示了提高乙醇产量的反应器参数和工艺条件<sup>[69]</sup>。

合成气发酵主要用于生产生物燃料和大宗化学品，这些产品的售价受市场波动影响较大且价格相对便宜。不同生物制品的售价决定了生产成本的空间，进而影响在生物反应器上的投资。大宗化学品的发酵生产在建设和设备上的一次性投入通常较大。由于气动式反应器具有较高的气液传质效率，结构简单以及显著的成本效益等优势，在合成气生物转化中具备非常好的商业应用前景。

### 1.2.3 生物膜反应器

在合成气发酵过程中，除了优化气液传质效率外，增加菌体密度也是提升生产效率的一个有效策略。CSTR和气升式反应器在连续发酵过程中，通过连续补充营养液和同步排出醪液，来保证菌体持续动态更新和维持代谢活性。然而在实际生产过程中，产物合成速率高于菌体自身繁殖速率。在合成气发酵过程中，稀释率通常被定义为单位时间内系统中液体体积的更新速率，即流入液体量与反应器总体积的比值。如果稀释率较高，则很难维持较高的菌体密度；如果稀释率较低，则发酵罐中积累的高浓度代谢产物会对菌株生长代谢产生底物抑制。为解决此问题，可在反应器中增设膜组件以截留菌体，从而独立控制不含菌清液与含菌醪液的排出流量，实现代谢物与菌体密度的独立控制，以维持高密度发酵生产环境<sup>[70]</sup>。

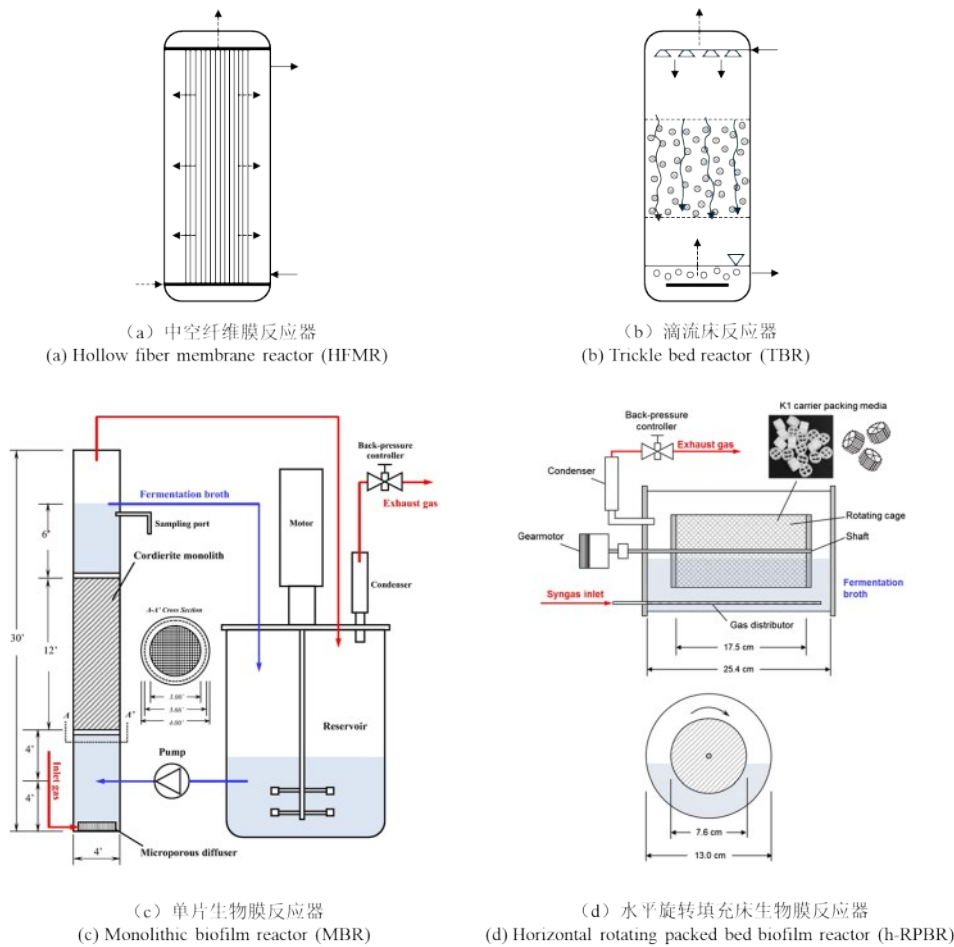
采用膜反应器也可改善合成气发酵时菌体密度不足的情况,微生物在膜上附着生长成生物膜,可有效防止细胞流失并增强气液传质效率<sup>[16]</sup>。在膜反应器中,通过原料气与微生物的直接接触,提供了更长的气体停留时间,促进了微生物对原料气的利用。常见的膜反应器有中空纤维膜反应器和滴流床反应器。此外,膜反应器还可以与其他类型的反应器结合使用,如单片生物膜反应器和旋转填充床生物膜反应器。

中空纤维膜反应器(图4(a))使用其中的微孔作为气体分布器,气体分子通过微孔扩散到液相一侧,为附着在膜表面的微生物提供原料气,从而支持微生物的生长和代谢<sup>[71]</sup>。因此,中空纤维膜既可以作为微生物生长和形成生物膜的载体材料,同时也可以为气液传质提供较高的比表面积。基于以上特性,如表1所示,中空纤维膜反应器通常有更高的体积传质系数( $K_La$ )。膜反应器的气液传质效率不仅受过程控制参数如气体流速的影响,还与反应器的形状、内部结构和填充材料等密切相关。特别是,膜反应器的制作材料对特定膜表面积的传质效率有着显著影响,从而直接关系到整体生产效率。因此,膜反应器制作应优先考虑具有良好气体扩散性能的材料<sup>[46]</sup>。Yasin采用疏水性聚偏氟乙烯(PVDF)材料制作了一个膜反应器,控制一定条件下, $K_La$ 可达 $63.72\text{ h}^{-1}$ ;随着单位液体工作体积的膜表面积增加,可以实现更高的 $K_La$ 值,为 $155.16\text{ h}^{-1}$ <sup>[62]</sup>。气液传质系数的提高与气液接触面积的增加是直接相关的<sup>[72]</sup>。*E. limosum*(表1)在该反应器中发酵终乙酸浓度为 $1.8\text{ g/L}$ <sup>[62]</sup>。Shen搭建了一个中空纤维膜反应器系统,并对其中CO的体积传质系数( $K_La$ )进行了表征,结果表明增加气体和液体流速会导致 $K_La$ 值的提高, $K_La$ 最高可达 $1096.2\text{ h}^{-1}$ <sup>[63]</sup>。这说明CO从气相到液相通过微孔膜的传递受到膜两侧气体和液体边界层阻力的控制<sup>[73]</sup>;增加气体和液体流速可以减少边界层的厚度,从而提高传质效率。但该反应器即使在低气体流速下( $1000\text{ ml/min}$ ),也能实现高效气液传质,其 $K_La$ 能达到 $400\text{ h}^{-1}$ 以上<sup>[63]</sup>。同时,研究者利用*C. carboxidivorans* P7(表1)在该中空纤维膜反应器中进行连续气体发酵,乙醇浓度为 $23.93\text{ g/L}$ ,乙醇与乙酸的比率

为 $4.79$ <sup>[63]</sup>。

滴流床反应器(图4(b))内通过填充特定材料,有效增加了可供微生物附着的表面积,进而促进生物膜的形成。在反应器内,通过滴流的方式向微生物提供必要的营养,同时形成一层薄液膜,以减少气液传质的阻力<sup>[74]</sup>。滴流床反应器是通过不同的流动方式进行传质的,气相和液相可同向流动或逆向流动,液相流速增加时,液膜在填料表面的停留时间会减少,从而促进液膜的更新和均匀分布。Devarapalli(表1)使用*C. ragsdalei*在滴流床反应器中的最大乙醇浓度和生产速率分别达到 $13.2\text{ g/L}$ 和 $158\text{ mg/L/h}$ ,乙醇与乙酸的摩尔比为 $4:1$ <sup>[64]</sup>。该反应器在同向流动模式下,相较于逆向流动,总气体吸收速率增加了两倍以上,乙醇的产率也提高了五倍以上。同向流动中,流体以相同方向流动,可以实现良好的混合效果。这有助于提高反应物之间的接触效率,从而提高反应速率。

单片生物膜反应器(图4(c))利用柱内整体式材料装填,在高密度发酵的同时,确保了高效的气液传质。与滴流床反应器相比,单片膜反应器由于其内部通道无弯曲阻碍,降低了压降,进而减少了液体流经反应器的能耗,有利于降低工业生产运行成本。整体式结构凭借经济、高表面积及优良机械性能,在生物制造领域被视为理想的微生物固定化载体<sup>[75]</sup>。在使用该类反应器时,通过调整操作条件,如气液流速、底物浓度及通道尺寸,可有效降低通道堵塞的风险。Shen(表1)使用*C. carboxidivorans* P7在单片生物膜反应器中进行了连续气体发酵,发现在同样操作条件下该反应器的气体转化率和产物得率显著高于鼓泡塔反应器<sup>[65]</sup>。这得益于单片生物膜反应器具有高传质效率和固定细胞的能力<sup>[75-76]</sup>。该研究发现,在较低的气体流速下( $<300\text{ mL/min}$ ),单片生物膜反应器的 $K_La$ 几乎与鼓泡塔反应器相同。而当气体流速超过 $300\text{ mL/min}$ 时,单片生物膜反应器的 $K_La$ 更高。这是由于单片生物膜反应器中的整体式通道内的流动模式有气泡流、弹状流或湍流/环状流几种形式。在非常低的气体流速下发生气泡流,通道中的气泡通常是球形的,不会聚合,这与鼓泡塔反应器情况类似。随着气体流速的增加,流

图4 不同类型反应器<sup>[65-67]</sup>

(反应器结构图 (a) 和 (b) 摘自文献 [67], 反应器结构图 (c) 和 (d) 分别摘自文献 [65] 和 [66] )

Fig. 4 Different reactor types

(The schematic diagram (a) and (b) of reactor is reproduced from reference [67], the schematic diagram (c) and (d) of reactor is reproduced from references [65] and [66], respectively)

体表现为弹状流, 气泡被液体段隔开, 防止气泡聚合; 气泡覆盖了整个通道的截面, 且气泡的长度大于通道直径<sup>[65]</sup>。当在这种流动模式下进行合成气发酵, 气态底物通过夹在两相之间的薄膜从气相传递至生物膜。由于表面张力将气泡推向生物膜, 气泡与生物膜之间仅保留一层非常薄的液膜<sup>[65]</sup>, 从而增加了气液界面面积并减少液体边界层厚度, 显著提高了传质效率。需要注意的是, 当整体式通道中的气体流速进一步增加时, 会出现湍流/环状流模式, 气泡变得更长, 液体段非常短; 在极端条件下, 整个通道被气体占据, 薄液膜沿通道壁流动。

Shen 等还开发了一种水平旋转填充床反应器 (图4(d)), 以改善气液传质效率并提高乙醇产

量<sup>[66]</sup>。在该反应器中, 固定材料被填充在反应器中, 一半浸没在液体中, 一半暴露在上部空间。通过持续旋转填充材料, 生物膜上的细胞能够交替与液体和气相接触, 从而原料气向细胞的传递可以同时发生液相和气相之间。液相中的传质与 CSTR 类似,  $K_La$  随着旋转速度的增加而升高。在该反应器中, *C. carboxidivorans* P7 进行合成气发酵, 乙醇的终浓度和产率分别达到了 7.0 g/L 和 6.7 g/L/d, 是在相同操作条件下 CSTR 中的 3.3 倍<sup>[66]</sup>。然而, 在一定 CO 流速下, 该反应器的  $K_La$  低于 CSTR 和鼓泡塔反应器, 表明该反应器的液相中的传递效率低于 CSTR, 而气相中的质量传递在合成气发酵中起到了重要作用<sup>[66]</sup>。气液界面的扩散是气液传质效率的限制步骤, 在该反应器中, 上部空间是

气相区域,从而消除了原料气通过气液界面的传输限制。此外,该反应器可以在较宽的气体和液体流速范围内稳定运行,而滴流床反应器需要对气体和液体流速进行精确控制<sup>[62]</sup>。

虽然膜反应器在合成气发酵领域具有巨大的应用潜力,但仍面临诸多挑战。首先,选择合适的膜材料至关重要,其对气液传质效率有决定性影响。同时,膜的成本和耐用性也是该技术实施过程中的重要障碍。聚偏氟乙烯/氧化石墨烯(GO)复合膜在单片生物膜反应器中具有更低的清洗频率和更低的膜阻抗,因此其在抗生物污染和操作稳定性方面具有一定优势<sup>[77]</sup>。陶瓷膜因高耐久性和高运行通量而受到广泛关注。尽管陶瓷膜的初始成本较高,但其使用寿命更长,且运行通量更高。因此,从商业化长期运营的成本效益来看,其更具竞争力。此外,膜在实际发酵条件下的长期稳定性也是一个问题,生物污染可能会导致膜传质阻力增加,降低反应器的生产效率。为了解决膜污染问题,有研究者采用可聚合双连续微乳液技术开发了一种新型抗污染涂层,该涂层应用后可显著降低污染程度<sup>[78]</sup>。然而,该技术的应用会导致反应器建设成本的上升。

针对实验室规模的合成气发酵研究,标准的连续搅拌反应器已基本满足菌种发酵性能验证的需求,但在商业化放大过程中,对于乙醇、丁醇等大宗化学品,高能耗的投入在生产中是不具有经济效益的。合成气发酵技术要在商业规模上具备经济可行性,必须以简化工艺设计和实施成本控制为前提<sup>[79]</sup>。据Takors等的估算,合成气发酵单个生物反应器的体积需在500 m<sup>3</sup>以上,单位功耗需在0.3 kW/m<sup>3</sup>以内,整个工艺才有经济效益可言<sup>[80]</sup>。基于此,商业化工厂在设计反应器时,应着重考虑实现高气液传质效率、低能耗、降低投资和运营成本,并确保应用前景广阔及易于放大生产。其中,反应器的能耗主要来自气体的供应和混合。在搅拌式反应器中,搅拌器的速度和尺寸是影响能量输入的关键;在鼓泡塔和气升式反应器中,循环流量和反应器高度则与能耗密切相关。膜反应器虽然具有低能耗的优势,但其反应器配置相对复杂。要提升膜反应器在商业化工厂中的应用效率,还需缩短生物膜形成时间并控制

其厚度在最佳范围,以降低扩散阻力。此外,中空纤维膜反应器无法通过放大降低成本并不适用于大宗化学品的工业化生产<sup>[81]</sup>。因此,在设计工业反应器时,应综合考虑传质效率、能耗及生产效益之间的平衡。

## 2 合成气发酵工艺

合成气发酵过程是一个复杂的系统工程,主要涉及上游原料气的预处理、微生物发酵以及下游产物的分离回收。通过优化预处理技术、改进发酵条件以及开发高效的分离回收方法,可以显著提升合成气发酵的工业化应用潜力。

### 2.1 原料气预处理

预处理是确保发酵过程顺利进行的关键步骤,因为合成气中的杂质会对微生物产生毒性,从而影响发酵效率和产物质量。合成气通常来源于煤炭、生物质或其他碳质原料的气化反应,其中除了CO、H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>外,还含有氰化氢、硫化物、乙炔、氮氧化物和焦油等杂质<sup>[82]</sup>。氰化物是合成气中常见的杂质,其能够抑制氢化酶和一氧化碳脱氢酶的活性,从而降低微生物的代谢效率,进而影响发酵产率<sup>[83]</sup>。因此,原料气的洁净是保证合成气发酵稳定运行的关键。合成气净化技术依据处理目标和方法的不同,可以分为物理法和化学法,同时也可以将这些方法进行组合。物理法主要用于去除固体颗粒、焦油和其他大分子杂质,其方法包括水洗法,利用水吸收或溶解部分杂质(如硫化物和重金属);使用活性炭、沸石等吸附剂以去除气体中的杂质;以及膜分离技术,通过选择性透过膜实现气体成分的分离<sup>[84]</sup>。化学法通过化学反应去除特定杂质,主要包括湿法洗涤技术,该技术利用碱性溶液吸收酸性气体(H<sub>2</sub>S)。热裂解技术通过高温分解焦油和其他有机杂质<sup>[85]</sup>,而使用催化剂也可去除特定杂质,如氧气等。在实际应用中,选择净化技术时需考虑多个因素。从成本方面考虑,物理法较为经济,而化学法可提供更高效的净化效果,但成本较高。此外,操作条件如温度、压力等也会影响净化效果<sup>[86]</sup>。有

研究通过水洗塔、电捕焦、脱毒塔等多级净化系统,成功消除了 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{HCN}$ 等杂质,使合成气达到适合发酵的标准<sup>[86]</sup>。另一项研究通过湿法洗涤和膜分离技术结合,可以有效去除 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{CO}_2$ ,同时保留大部分 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}$ <sup>[84]</sup>。因此,可以将多种去除杂质的方法配合使用,开发灵活高效的模块化装置,实现多种杂质的去除,进而降低大规模工业应用的成本。

## 2.2 发酵过程控制

合成气发酵过程控制是通过优化发酵条件和工艺参数,提高产物的产量和质量。发酵过程受多种参数影响,包括温度、pH值、压力以及营养液等。通过对这些参数实时监控及精确控制,可以促进微生物的代谢活动,从而提高合成气的转化率和产品产率。

### 2.2.1 培养基的组成

合成气发酵培养基为菌种的生长和代谢提供必要的营养物质。产乙酸菌的培养基通常含有维生素、矿物盐和微量金属。维生素是微生物代谢过程中不可或缺的辅因子。维生素B12是许多代谢过程中的关键辅酶,包括脂肪酸的 $\beta$ -氧化、甲硫氨酸的合成等<sup>[87]</sup>。此外,生物素、泛酸等也被证明对某些产乙酸菌的生长和代谢有促进作用<sup>[87]</sup>。矿物盐和微量元素在合成气发酵中同样扮演重要角色。例如,镍、钴、钼等微量元素是许多关键酶的活性中心,直接参与了合成气向乙醇或乙酸的转化过程<sup>[87]</sup>。当这些微量元素缺乏时,会导致微生物的生长受阻以及产物浓度下降。此外,钙、镁等矿物质也作为缓冲剂维持培养基的pH值,从而影响微生物的代谢效率。有研究从培养基中去除钠、钾、钙,*C. ragsdalei*利用合成气发酵没有变化<sup>[88]</sup>。然而,去除铵离子、磷酸盐、硫化物和镁离子后,*C. ragsdalei*的细胞密度和乙醇产量显著降低。钨影响了*C. autoethanogenum*在合成气发酵的代谢选择性<sup>[89]</sup>。在锌离子浓度从 $7\mu\text{M}$ 增加到 $280\mu\text{M}$ 时,*C. carboxidivorans*细胞浓度翻倍,乙醇、丁醇和己醇产量分别增加了2倍、6.6倍和43倍<sup>[90]</sup>。因此,培养基的设计是一个复杂的过程,需要综合考虑微生物的营养需求、代谢特性以及

生产目标。

### 2.2.2 发酵过程参数控制

温度是影响合成气发酵中的微生物代谢和产物生成的重要因素。在不同的研究中,温度对合成气发酵的影响表现出显著的差异性,这取决于所使用的微生物种类、发酵条件以及目标产物。Shen使用*C. carboxidivorans* P7在不同温度下进行合成气发酵,发现较高的温度( $33\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $37\text{ }^\circ\text{C}$ )促进了细胞快速生长<sup>[91]</sup>,但导致了细胞聚集,而较低的温度( $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $29\text{ }^\circ\text{C}$ )避免了聚集,但导致生长缓慢和产量低。转录组测序表明 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 促进了Wood-Ljungdahl途径相关基因的高表达,但编码催化与醇生产相关酶的基因在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下高表达。因此,可以通过温度梯度策略来实现生物量增长和产物生成的平衡。此外,温度不仅影响微生物的代谢活性,还影响气体在发酵液中的溶解度和传递效率。在较低温度下,气体溶解度较高,这有助于提高气液两相接触面积,从而增强微生物的代谢能力。然而,过高的温度可能会降低气体溶解度,从而限制微生物的代谢效率。

在合成气发酵过程中,pH直接影响微生物的代谢活性和产物分布。较低的pH值(如4.8)有利于乙醇的生产,但会抑制长链碳化合物(如己醇、己二醇等)的生成。较高的pH值(如6.2)有助于长碳链化合物的合成<sup>[92]</sup>。此外,当pH值低于4.5时,微生物的活性会受到严重抑制,甚至完全停止。在发酵过程中,通过实时监控pH值并进行动态调整,可以有效维持发酵环境在适宜的pH范围。在某些情况下,采用分阶段控制pH值的方法,如在初期维持较高pH值以促进菌体生长,随后降低pH值以促进特定产物的生成。

为了提升气体发酵过程中的气液传质效率,除了改进反应器设计外,提高操作压力也能有类似的效果,从而增强微生物对气态底物的利用率。Lewis的研究表明,将 $\text{CO}$ 分压从 $0.35\text{ atm}$ 提高到 $2.0\text{ atm}$ ,*C. carboxidivorans*的生物量增加了440%,同时乙醇浓度也显著上升<sup>[93]</sup>。许多研究已探讨了在不同发酵系统中提高总压力或有效组分气体分压的效果<sup>[94]</sup>,结果显示适当增加压力对发酵是有益的。在较高压力条件下,微生物的生长速率和产率均有改善。然而,为防止底物抑制,必须在

气液传质效率与气体底物转化率之间寻求平衡。合成气发酵的过程控制参数还包括气量、搅拌速率和循环泵频率等。然而，在商业化生产中，气量受限于上游原料气供应；同时为了保证产量最大化，搅拌速率和循环泵频率是在高负荷状态下运行的，调整范围有限。

在合成气发酵的过程控制中，除温度、pH、ORP（氧化还原电位）、细胞密度等常规监测外，气体成分分析也是必需的。质谱和拉曼光谱是两种主要的连续在线检测技术，但其性能特点存在显著差异。拉曼光谱能够实时进行气体成分检测，尤其适用于主要成分（如H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO）的在线分析<sup>[95]</sup>。但拉曼光谱的灵敏度较低，通常难以检测痕量成分（如原料气或尾气中的杂质）。质谱的离子化技术使其具有更高的灵敏度，能够检测极低浓度的气体成分（如ppm甚至ppb级），特别适用于原料气或尾气中微量杂质的分析。质谱几乎可检测所有气体（包括惰性气体），且一次测量即可实现多组分同时分析，适合复杂气体混合物的精确检测。对时效性要求不高的情况下，也可采用气相色谱，人工取样或者辅以自动取样装置进行离线检测。

对于液相产物的检测，傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱均可用于发酵过程的在线pH监测和代谢物分析<sup>[96]</sup>。傅里叶变换红外光谱对挥发性有机物（如甲酸、乙醇）的检测灵敏度较高，因为气相中水分子的氢键干扰较少<sup>[96]</sup>。通过检测溶液中的磷酸盐种类，可实时推算pH值，这对发酵pH控制至关重要。两种光谱在化学键检测上互为补充，傅里叶变换红外光谱擅长识别极性官能团（如O-H、N-H），而拉曼光谱对非极性键（如C-C、C=C）更敏感，两者结合可提高检测的种类和准确性。在发酵过程中，傅里叶变换红外光谱可检测气体组分（如CO<sub>2</sub>），而拉曼光谱可分析液相代谢物（如有机酸、乙醇），结合基于电容原理的探头在线监测细胞密度，从而可较全面分析细胞代谢状态。当然，液相色谱也可用于发酵液代谢物的检测。

合成气发酵过程中，发酵液中溶解的CO、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>浓度的实时监测对工艺控制至关重要，但目前尚未开发出可直接检测这些溶解气体浓度的商

业化探头，现有技术多依赖离线分析方法，在实际应用中仍存在局限性<sup>[97]</sup>。CO-肌红蛋白光学吸收法虽能检测溶解的CO，但操作复杂、响应时间超过30分钟，且金属蛋白寿命有限，难以用于长期在线监测<sup>[97]</sup>。CO和H<sub>2</sub>的低溶解度导致其在液相中的浓度极低，传感器需具备极高灵敏度。发酵液中的复杂成分（如金属离子、代谢产物）可能干扰传感器信号，需开发抗污染材料或特异性识别技术<sup>[97]</sup>。工业规模反应器中的气体浓度存在秒级波动，要求传感器响应时间短于1秒，远超当前技术水平<sup>[98]</sup>。

### 2.2.3 发酵策略

单级发酵是指在单一反应器中完成整个发酵过程，即从合成气直接转化为目标产物的过程。这种方法通常需要优化发酵条件，如温度、pH值、压力等，以提高目标产物的产量和效率。单级发酵的优势在于工艺流程简单，设备需求较少，但其缺点是菌种可能受到产物抑制，导致产量受到限制。因此，单级发酵适合简单、快速的生产需求。在合成气单级发酵中，产物乙醇会抑制菌种的代谢活性，限制发酵液乙醇浓度，进而影响产量。

两级发酵是将合成气的发酵过程分为两个阶段进行处理，在第一阶段，合成气被转化为中间产物（如乙酸），而在第二阶段，这些中间产物进一步转化为最终目标产物（如乙醇），每个阶段可以采用不同的操作条件或微生物以优化发酵效率。采用两级或多级系统更有利于过程控制，通过分离生长阶段和生产阶段，并优化各阶段的过程参数，可进一步提升合成气发酵的生产效率。有研究使用*C. ljungdahlii*进行合成气发酵，通过不同的反应器和操作条件，将其分为生长和生产阶段。两个阶段的操作条件均经过优化，以适应各自的目标，最终乙醇生产速率可达0.37 g/L/h<sup>[99]</sup>。同时，该系统将未完全转化的气体进行回收和再利用，以提高原料转化率并降低生产成本。多级发酵不仅可以提高产品产量，还可以提升产品多样性和附加值。利用*C. carboxidivorans*先将合成气转化为乙酸和丁酸，随后*Yarrowia lipolytica*利用乙酸和丁酸合成β-胡萝卜素<sup>[100]</sup>。

从操作模式来看，由于合成气发酵微生物生

长缓慢,连续操作相对于分批操作在提高设备利用率的同时,也能显著提高生产效率。连续发酵工艺与批次发酵相比,减少了批次间隔,缩短了发酵周期,并提升了设备利用率。通过连续物料的流转实现动态平衡,提升了物料利用率。在连续发酵过程中,菌种处于稳定状态,操作过程得以简化,进而大幅提升了生产效率,并降低了运营成本。

#### 2.2.4 合成气发酵与其他技术耦合

电催化 $\text{CO}_2$ 还原是一项利用水作为氢源的技术,借助清洁能源将二氧化碳转化为燃料和化学品,因而在与大规模清洁能源产业的结合上展现出广阔的应用前景。将合成气发酵过程与电催化耦合有望扩大应用场景和拓宽产品种类,实现更高的生产效率和更好的产品质量。电化学耦合技术通过在发酵系统中引入外加电场或电极,利用电子转移机制增强合成气的转化效率,并优化产物分布。在微生物电合成反应器中,将电极插入发酵介质中,气体消耗量显著增加,同时提高了乙酸的产量<sup>[101]</sup>。有研究通过将合成气发酵与电催化串联实现了从二氧化碳生产中链脂肪酸<sup>[102]</sup>。在另一项研究中,通过使用膜电解辅助发酵系统,从二氧化碳中生产乙酸并提取乙酸<sup>[103]</sup>。光催化是通过光来驱动化学反应的过程。利用可见光或太阳光照射光催化剂,实现 $\text{CO}_2$ 的还原或固定<sup>[104-105]</sup>。一些研究团队已经开发出基于非贵金属的光催化剂,成功的实现了 $\text{CO}_2$ 的光催化转化为CO和甲醇等具有商业潜力的产品<sup>[104-105]</sup>。光催化 $\text{CO}_2$ 还原与合成气发酵进行串联,将为合成气提供额外的原料来源,拓宽应用场景并提高整体系统的经济效益。目前光/电催化技术在 $\text{CO}_2$ 转化领域多处于研究阶段,但这一技术仍面临许多挑战,包括催化剂稳定性、反应效率以及与合成气发酵的系统集成等问题。

### 2.3 产物的分离与纯化

在合成气发酵中,下游的产物分离与纯化是一个复杂的多步骤过程,主要目的是去除杂质并回收高纯度的目标产物。发酵液中产物的浓度直接影响分离提取的成本与能耗,决定了整个工艺

的经济效益。在合成气发酵的实际操作中,产品的分离和提取面临许多挑战,主要是由于目标产物的浓度通常较低,提取过程消耗的能量较大。此外,目标产物中还存在大量复杂的杂质成分,如微生物细胞碎片和代谢副产物,这些杂质的存在进一步增加了分离和提取的难度。乙醇是目前合成气发酵商业化的主要产品,其在发酵液中的浓度较低,主要采用蒸馏技术进行回收。通过双塔精馏技术,可以有效回收低浓度的乙醇,并通过调节塔顶温度和回流比来优化乙醇的产量。蒸馏因其高乙醇回收率的优势和可通过专业软件进行过程模拟而成为乙醇工业领域的首选<sup>[106]</sup>。然而,它在实际应用中仍有不足,如需要额外的分离步骤来处理共沸物、能耗高,以及高温操作可能导致微生物和蛋白质的失活<sup>[107]</sup>。随着生物科技的快速发展,市场对高纯度、高质量发酵产品的需求日益增强,这对分离提取技术提出了更为严格的要求,因此需要持续研发和改进新的分离提取方法,以适应不同领域的需求。

透析法是一种膜分离技术,真空状态下在膜的下游汽化液体渗透物(如乙醇),并通过冷凝进行回收<sup>[108]</sup>。这种方法对于分离共沸混合物和从水溶液中回收有机物至关重要。透析法的性能依赖于分离膜的特性,但在实际使用中,膜的污染和结垢导致膜需要频繁清洗,进而影响生产效率。有研究将膜分离、萃取技术与真空蒸馏技术相结合,可以实现乙醇的高效分离<sup>[109]</sup>。这种集成技术能够获得高达80 wt%的乙醇浓度,显著高于单独蒸馏所能达到的纯度。

固液分离的目的在于将发酵液中的固体颗粒(如菌体和细胞碎片)与液体部分分离。常见的分离方法包括过滤、离心和沉降,其中过滤通过滤介质截留固体,离心使用离心力促使固体沉降,而沉降则是利用重力使固体颗粒自然下沉。膜分离技术也可用于分离胶体或溶解性物质,如浓缩营养物质或净化废水<sup>[110]</sup>。固液分离技术需根据颗粒性质(粒度、密度)、处理规模及经济性综合选择。

鉴于每种分离技术都有其独特的优点和不足,为提高效率和弥补各方法的短板,整合多种分离单元模块,实施分阶段分离,将是一个有效的策

略。但目前许多分离技术仍停留在实验阶段，需要更多实证研究来确认其工业实用性。

## 2.4 工艺集成及经济性

在探讨合成气发酵技术的稳定性与效率时，不可忽视的是上游原料气的高效处理以及下游产品的分离及回收技术，同时水循环和热量回收等供辅系统的稳定运行对其也有重要影响。为了高效且可持续地利用这些原料，要配备稳定的水、电、气、热等辅助设施。这些环节的高度集成与协同作用，是确保发酵产品持续稳定输出和高效生产的关键因素。如图5所示，首钢朗泽在该领域已取得实际进展，其将原料气预处理、生物发酵、蒸馏脱水、蛋白分离、余热回收和污水处理六个工段，进行集成并形成了具有自主知识产权的工艺集成技术包。发酵过程中产生的高温蒸汽可以用作工艺过程的热源，通过余热回收技术，不仅提高了能源利用效率，还减少了碳排放。发酵过程中产生的副产物（菌体蛋白）需要有效分离和回收，否则会对系统的稳定运行造成不利影响。通过蛋白分离工段，菌体蛋白从发酵液中分离出来，避免了其对系统运行的干扰，并进一步将其资源化利用。此外，污水处理和废水回用技术也是保障系统稳定运行的重要环节。这种高度集成化的工艺设计不仅提高了资源利用率，还显著降低了生产成本和环境影响。

合成气发酵所产生的主要产品为大宗化学品，如燃料乙醇，其价格波动性较大，利润率较低。虽然该技术具备高资源利用效率和良好的环境友好性，其经济性和盈利能力却受到多种因素的制约，需结合具体项目进行全面的技术经济分析。合成气发酵设施的建设需要大量的资本支出，包括反应器、气体预处理系统、污水处理系统等。运营支出同样重要，包括原料成本、能源消耗、设备维护等。合成气来源多样，包括生物质气化、煤炭气化、钢铁厂尾气等。不同来源的合成气成本差异显著，从天然气和玉米秸秆衍生的合成气成本分别为1724美元/吨和2878美元/吨<sup>[111]</sup>。合成气发酵需要通过优化工艺流程、提高产品纯度和产量来提升盈利能力。发酵过程中需要精确控制温度、压力和气体成分，以提高乙醇产量和降低副产物生成。很多研究在对合成气发酵生产燃料乙醇和菌体蛋白做技术经济分析时，忽略了这些因素，其主要关注对环境的影响<sup>[112]</sup>。Vlaeminck开发了一个综合模型，涵盖了气体发酵合成乙酸和菌体蛋白的发酵过程，以及气体预处理和下游处理工艺，并使用该模型进行了技术经济分析，认为该工艺具有经济可行性<sup>[113]</sup>。分析表明，将乙酸浓度提高到45 g/L和产率提高到4 g/L/h，能使成本从4.15美元/kg降至2.78美元/kg。然而，该模型也忽略了很多其他细节，环境温度对反应器温度控制的影响不容忽视。在成本敏感的区域，这些次要因素累加起来，也会对最终利润率产生影响。

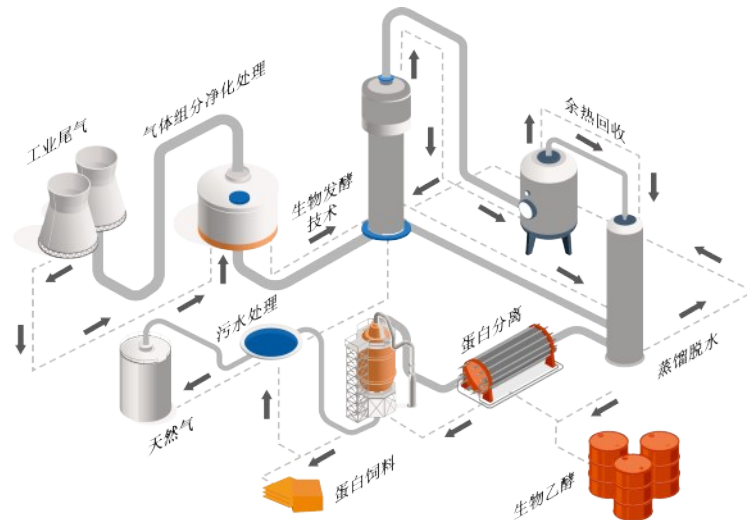


图5 合成气发酵集成工艺

Fig. 5 Syngas fermentation integrated process

据报道,国内合成气发酵企业制乙醇的原辅料成本约为4300元/吨,相比于生物粮食发酵制乙醇具有较大经济优势。合成气发酵的原料价格受煤炭或生物质市场的波动影响,例如煤价上涨可能推高合成气成本。燃料乙醇项目对价格敏感,受乙醇售价影响大,售价变化直接决定经济性。同时,燃料乙醇价格与汽油价格高度关联,当国际油价低迷时,乙醇作为替代品的溢价空间缩小;反之,油价高时需求激增。政府补贴力度变化(如对非粮乙醇的扶持)也会导致周期性价格波动<sup>[114]</sup>。国际贸易和供应链中的地区性供应中断或需求变化等问题,都可能打破全球乙醇市场的平衡,从而影响乙醇价格<sup>[115]</sup>。目前合成气发酵仅有少数示范项目实现商业化,规模效应和经济性尚未完全释放。由于上述因素的动态变化和相互关联,少数项目的短期运营数据无法全面反映整个行业的情况,更无法对合成气发酵的经济效益得到一个明确结论。未来需加强技术经济评估与生命周期分析的结合,同时探索混合原料动态调配技术,以平抑价格波动。

政府层面可通过碳税政策或绿色补贴,进一步推动合成气制乙醇的商业化进程。政府补贴和税收优惠可以降低合成气发酵的生产成本并提高市场竞争力。美国为乙醇生产和消费提供了补贴<sup>[116]</sup>。巴西的生物燃料政策也通过补贴促进了生物燃料的发展。美国2021年6月发布的《清洁与竞争:美国制造业在全球低碳经济中的领导地位》报告指出,发展工业生物技术是转变制造业模式的核心,需在循环利用和生物生产方面创新。2023年3月发布的《美国生物技术和生物制造的宏大目标》强调,生物技术与生物制造可减少温室气体排放、增强碳封存能力,并提倡扩大可再生原料供应、开发可持续航空燃料及低碳产品路径。2019年欧盟发布的《面向生物经济的欧洲化学工业路线图》设定到2030年生物基产品或可再生原料替代份额达到25%。德国、日本、澳大利亚等国正在积极构建低碳生物经济的战略框架、计划和路线图,以支持低碳燃料技术的研发,推动工业的绿色转型,促进低碳循环生物经济的发展。低碳生物制造已成为全球应对气候挑战的重要解决方案,而合成气发酵技术的潜力也将得到更大

程度的释放和发展。

我国发展燃料乙醇产业的总体战略是坚持“不与粮争地、不与人争粮”的原则,这一政策导向在政府文件中得到充分体现。2022年《中央一号文件》明确指出,要严格限制以玉米为原料的燃料乙醇加工。《“十四五”现代能源体系规划》、《“十四五”生物经济发展规划》、《关于完善能源绿色低碳转型体制机制和政策措施的意见》、《2030年前碳达峰行动方案》和《绿色技术推广目录(2024年版)》等政策多次提及加快推进非粮生物燃料乙醇产业示范。尽管政策提及对低碳技术的支持,但具体针对合成气发酵的财税激励、碳市场衔接等细则尚未明确。当前合成气技术推广的主要障碍在于政策细则缺位、技术成本高及产业链协作薄弱。需从专项激励、标准制定、示范项目、国际合作等方面发力,同时强化产业集群的“技术攻关-成果转化-市场应用”闭环,以实现技术突破与规模化应用。

### 3 合成气发酵商业化进程

在全球共同应对气候变暖的大背景下,各大经济体已深刻认识到碳减排的紧迫性,并纷纷通过政策手段加以推进,这些举措为合成气发酵技术的快速发展和应用创造了有利的环境。在这个大环境下,INEOS Bio、Coskata和LanzaTech成为行业内首批将合成气发酵技术转向商业化生产的企业,标志着该技术从实验室走向工业化。然而,在商业化进程中,这些企业遭遇了诸多在实验室环境下未显现的问题与挑战。于2012年末,INEOS生物炼油厂正式投入运营,其乙醇产能约为23.7 kt/a,并副产6 MW的电力<sup>[117]</sup>。然而仅在一年后,因合成气中HCN的影响,使得发酵过程无法持续稳定运行,最终导致生产终止。自2006年成立以来,Coskata公司原本聚焦于合成气发酵技术,但随后调整了战略方向,放弃了其气体发酵技术,并于2016年初被Synata Bio收购<sup>[117]</sup>。综上,尽管INEOS Bio和Coskata在合成气发酵技术和相关专利方面有所贡献,但其实际的商业化进展并不显著。LanzaTech,凭借其早期在该领域的探索与实践,至今仍保持稳定运营。LanzaTech的

气体发酵技术主要是利用钢铁厂尾气等工业尾气生产乙醇和其他化学品。在战略合作方面, LanzaTech 与首钢朗泽、ArcelorMittal、印度石油公司和美国能源部等全球领先的行业伙伴建立了紧密合作关系, 这些合作帮助 LanzaTech 在全球范围内扩展其业务, 并进一步验证了其技术的可行性和商业潜力, 还通过与航空公司等下游客户的合作, 积极拓展乙醇衍生品市场, 尤其是在可持续航空燃料领域<sup>[117]</sup>。

LanzaTech 的合成气发酵技术也引入了国内, 在国内曾先后与宝钢、台湾中钢合作进行中试规模的可行性验证, 但均未能实现工业化。LanzaTech 与首钢朗泽的合作始于2011年, 双方在首钢京唐公司院内建设了300吨/年工业尾气生物发酵制燃料乙醇中试装置。在此期间, 首钢朗泽还首次开发并生产出乙醇梭菌饲料蛋白, 成功实现了乙醇与蛋白的联产, 进一步提升了该技术的商业化经济性, 还为解决我国饲料蛋白短缺问题提供了重要手段。在中试取得成功后, 首钢朗泽2018年在河北省曹妃甸区成功建设并投入运营了全球首个具有4.5万吨级产能的钢铁工业尾气生物发酵乙醇生产项目(图6), 标志着全球钢铁工业尾气发酵合成乙醇技术进入了商业化应用阶段。此项技术的成功运行为钢铁等行业提供了一种创新的环保解决方案, 有助于降低工业尾气造成的环境污染, 并实现废弃物向绿色环保产品的转化, 进而验证了工业尾气转化为乙醇的可行性, 为技术的推广奠定了坚实基础。随后, 首钢朗泽成功将该技术拓展至铁合金领域, 实现了跨领域的工业化运用。截至目前, 首钢朗泽在燃料乙醇方面已达到年产21万吨的规模, 同时生物蛋白年产能达到2.32万吨。2024年11月, 首钢朗泽启动全球首套利用含CO<sub>2</sub>工业尾气通过生物发酵技术合成无水乙醇的万吨级示范项目, 项目建成投产后可年产无水乙醇1.5万吨、蛋白750吨、生物沼气200万标立。此技术的成功实践将进一步推动其在石油炼化、焦化等工业领域的应用。首钢朗泽在该技术领域取得的成功, 不仅依靠技术的突破, 更在于其成功应对了来自技术、商业和政策方面的综合挑战。这反映出生物制造技术产业化是一个多元复合的过程, 需要技术、商业和政策三方

面的有机结合, 才能确保新技术从研发阶段平稳过渡到市场应用阶段。



图6 首钢朗泽4.5万吨级产能的钢铁工业尾气生物发酵乙醇生产项目

Fig. 6 Shougang LanzaTech technology 45,000-ton capacity steel industry tail gas bio-fermentation ethanol production project

自首钢朗泽的合成气发酵技术成功实现商业化应用以来, 国内专注于合成气生物利用领域的企业数量逐渐攀升。2017年, 国内企业巨鹏生物收购INEOS Bio公司, 在山西建立了示范工厂, 利用当地潞安煤化工的工业尾气生产燃料乙醇。2024年, 巨鹏生物与内蒙古伊泰集团合作, 开工建设年产10万吨乙醇及2万吨菌体蛋白的示范项目<sup>[118]</sup>。此外, 河南赛龙图依托本地甲醇装置中的合成气, 采用Synata Bio的生物发酵技术, 已建设完成年产5万吨无水乙醇及0.5万吨生物蛋白的项目<sup>[119]</sup>。除了乙醇外, 还有企业专注于其他产品的开发, 南京食气生化已建成首个10吨级工业尾气发酵制丁醇的中试装置, 该公司还达成百吨级示范产线项目合作, 并规划建设年产万吨丁醇的气体发酵工厂<sup>[120]</sup>。

技术研发到规模化应用的过程中, 合成气发酵技术日益成熟。领军企业凭借深厚的研发实力和持续的创新投入、前瞻性的市场布局和创新的商业模式, 引领并推动着整个行业的快速发展。新加入企业则通过引入新思维和技术, 为行业带来新的增长点。企业间的紧密合作与良性竞争, 将促进技术应用的广泛拓展, 也为全球能源革命铺设了一条高效绿色的新道路。

## 4 挑战与展望

全球范围内对碳减排和可持续发展的日益关注,推动了以产乙酸菌为核心的合成气发酵技术的快速发展<sup>[121-124]</sup>。该技术已广泛应用于商业化生产,技术成熟度高,且原料来源多样,能满足各类生产需求。同时,它还能减少化石能源的使用,实现低碳绿色可持续发展。此外,通过合成气发酵,可获得多样的产物,且可以支持定制化生产,从而提升产品选择性和工艺的经济性。虽然合成气发酵技术在商业化、碳中和及工艺稳定性等多方面均表现出显著优势,但其在商业化推广方面仍需在以下几方面进行突破。

### (一) 工业菌种优化助力合成气高效转化

工业菌种是合成气发酵的核心组成部分,决定了可利用的气源及其最终产物的类型,进而影响到技术的潜在极限与经济效益。首先,菌株需具备对高温、高压和抑制性物质的良好耐受性,以确保在极端条件下的生长和代谢能力。其次,优化代谢通路是提升合成气利用效率和目标产物产量的必要手段,通过合成生物学可以设计新通路以减少副产物生成或者合成新的高附加值产品。此外,利用多组学分析技术深入理解微生物代谢机制,有助于识别关键调控因子和代谢瓶颈,进而指导菌株改造。同时,高通量筛选技术的应用能够快速筛选出高性能菌种,加速新菌种的发现与优化,充分释放其在工业生产的潜能。

### (二) 多技术耦合拓展应用推进合成气发酵技术产业化

尽管合成气发酵技术已成功跻身商业化应用领域,但进一步研发能耗更低、传质效率与转化率更高、结构简单的商业化反应器,仍是提升该技术整体经济性的关键任务。发酵过程中传感器技术的限制也是面临的挑战之一,现有技术尚无法满足合成气大规模工业化生产对实时监控与精准控制的要求。合成气发酵与垃圾气化的耦合是一种将垃圾转化为生物燃料的创新技术,将实现资源的高效利用和环境友好型能源的生产。合成气发酵技术也可以与电催化、光催化和膜处理等技术进行耦合。这也将拓宽其应用场景,提升其在实际应用中的多样性和灵活性。

### (三) 构建产业集群:保障合成气发酵技术商业化

我国在推动生物经济发展和应对气候变化方面已明确提出宏观政策导向,特别是将生物减碳技术作为实现“碳达峰、碳中和”目标的重要手段。在这一背景下,合成气发酵技术的商业化显得尤为重要。首钢朗泽在该领域取得了突破性成就,实现了从“0到1”的创新和“1到N”的快速复制,为该技术的推广和应用奠定了坚实基础。随着我国加快生物技术与制造业的深度融合的政策推动,构建适宜的产业集群和提供必要的政策支持,将成为合成气发酵技术商业化的有力保障。在国家政策的支持下,伴随技术的持续进步,合成气发酵有望成为生物经济发展的新引擎,推动绿色可持续发展,并为全球低碳经济的转型提供有力支撑。

## 参 考 文 献

- [1] CHU H, HUANG Z, ZHANG Z, et al. Integration of carbon emission reduction policies and technologies: Research progress on carbon capture, utilization and storage technologies [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 343: 127153.
- [2] DAVOODI S, AL-SHARGABI M, WOOD D A, et al. Review of technological progress in carbon dioxide capture, storage, and utilization[J]. Gas Science and Engineering, 2023, 117: 205070.
- [3] JATAIN I, DUBEY K K, SHARMA M, et al. Synthetic biology potential for carbon sequestration into biocommodities[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 323: 129176.
- [4] LIU X, LUO H, YU D, et al. Synthetic biology promotes the capture of CO<sub>2</sub> to produce fatty acid derivatives in microbial cell factories[J]. Bioresources and Bioprocessing, 2022, 9 (1): 124.
- [5] DELISI C, PATRINOS A, MACCRACKEN M, et al. The role of synthetic biology in atmospheric greenhouse gas reduction: prospects and challenges[J]. Biodesign Research, 2020, 2020: 1016207.
- [6] FACKLER N, HEIJSTRA B D, RASOR B J, et al. Stepping on the gas to a circular economy: Accelerating development of carbon-negative chemical production from gas fermentation[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2021, 12(1): 1-32.
- [7] CALVO D C, LUNA H J, ARANGO J A, et al. Determining

- global trends in syngas fermentation research through a bibliometric analysis[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 307: 114522.
- [8] RAGSDALE S W. Enzymology of the Wood - Ljungdahl pathway of acetogenesis[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2008, 1125(1): 129-136.
- [9] LIEW F, HENSTRA A M, KÖPKE M, et al. Metabolic engineering of *Clostridium autoethanogenum* for selective alcohol production[J]. *Metabolic Engineering*, 2017, 40: 104-114.
- [10] LAUER I, PHILIPPS G, JENNEWEIN S. Metabolic engineering of *Clostridium ljungdahlii* for the production of hexanol and butanol from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>[J]. *Microbial Cell Factories*, 2022, 21(1): 85.
- [11] ARSLAN K, SCHOCH T, HÖFELE F, et al. Engineering *Acetobacterium woodii* for the production of isopropanol and acetone from carbon dioxide and hydrogen[J]. *Biotechnology Journal*, 2022, 17(5): e2100515.
- [12] MOON J, POEHLEIN A, DANIEL R, et al. Redirecting electron flow in *Acetobacterium woodii* enables growth on CO and improves growth on formate[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 5424.
- [13] JIA D, DENG W, HU P, et al. Thermophilic *Moorella thermoacetica* as a platform microorganism for C1 gas utilization: Physiology, engineering, and applications[J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2023, 10(1): 61.
- [14] SUN X, ATIYEH H K, HUHNKE R L, et al. Syngas fermentation process development for production of biofuels and chemicals: A review[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 7: 100279.
- [15] BENEVENUTI C, AMARAL P, FERREIRA T, et al. Impacts of syngas composition on anaerobic fermentation[J]. *Reactions*, 2021, 2(4): 391-407.
- [16] MUNASINGHE P C, KHANAL S K. Biomass-derived syngas fermentation into biofuels: Opportunities and challenges[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(13): 5013-5022.
- [17] OWOADE A, ALSHAMI A S, LEVIN D, et al. Progress and development of syngas fermentation processes toward commercial bioethanol production[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2023, 17(5): 1328-1342.
- [18] BALEEIRO F C F, KLEINSTEUBER S, NEUMANN A, et al. Syngas-aided anaerobic fermentation for medium-chain carboxylate and alcohol production: The case for microbial communities[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2019, 103(21-22): 8689-8709.
- [19] MOLITOR B, MARCELLIN E, ANGENENT L T. Overcoming the energetic limitations of syngas fermentation [J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2017, 41: 84-92.
- [20] BENGELSDORF F R, STRAUB M, DÜRRE P. Bacterial synthesis gas (syngas) fermentation[J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(13-16): 1639-1651.
- [21] NETO A S, WAINAINA S, CHANDOLIAS K, et al. Exploring the potential of syngas fermentation for recovery of high-value resources: A comprehensive review[J]. *Current Pollution Reports*, 2024, 11(1): 7.
- [22] WAINAINA S, HORVÁTH I S, TAHERZADEH M J. Biochemicals from food waste and recalcitrant biomass via syngas fermentation: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 248(Pt A): 113-121.
- [23] KIM J Y, LEE M, OH S, et al. Acetogen and acetogenesis for biological syngas valorization[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 384: 129368.
- [24] LEE J. Lessons from clostridial genetics: Toward engineering acetogenic bacteria[J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2021, 26(6): 841-858.
- [25] ENRIQUEZ F A, AHRING B K. Strategies to overcome mass transfer limitations of hydrogen during anaerobic gaseous fermentations: A comprehensive review[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 377: 128948.
- [26] PUIMAN L, ELISIÁRIO M P, CRASBORN L M L, et al. Gas mass transfer in syngas fermentation broths is enhanced by ethanol[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 185: 108505.
- [27] YOU M, ZHAO Q, LIU Y, et al. Insights into lignocellulose degradation: Comparative genomics of anaerobic and cellulolytic rumeniclostridium-type species[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2023, 14: 1288286.
- [28] STARK C, MÜNSSINGER S, ROSENAU F, et al. The potential of sequential fermentations in converting C1 substrates to higher-value products[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2022, 13: 907577.
- [29] WHITE H, HUBER C, FEICHT R, et al. On a reversible molybdenum-containing aldehyde oxidoreductase from *Clostridium formicoaceticum*[J]. *Archives of Microbiology*, 1993, 159(3): 244-249.
- [30] FAST A G, PAPOUTSAKIS E T. Stoichiometric and energetic analyses of non-photosynthetic CO<sub>2</sub>-fixation pathways to support synthetic biology strategies for production of fuels and chemicals[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2012, 1(4): 380-395.
- [31] YAMAMOTO I, SAIKI T, LIU S M, et al. Purification and properties of NADP-dependent formate dehydrogenase from *Clostridium thermoaceticum*, a tungsten-selenium-iron protein [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1983, 258(3): 1826-1832.
- [32] MOON M, PARK G W, LEE J P, et al. Recombinant expression and characterization of formate dehydrogenase from *Clostridium ljungdahlii* (CIFDH) as CO<sub>2</sub> reductase for converting CO<sub>2</sub> to formate[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2022,

- 57: 101876.
- [33] NAGARAJU S, DAVIES N K, WALKER D J F, et al. Genome editing of *Clostridium autoethanogenum* using CRISPR/Cas9 [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016, 9(1): 219.
- [34] FACKLER N, HEFFERNAN J, JUMINAGA A, et al. Transcriptional control of *Clostridium autoethanogenum* using CRISPRi[J]. *Synthetic Biology*, 2021, 6(1): ysab008.
- [35] POULALIER-DELAVELLE M, BAKER J P, MILLARD J, et al. Endogenous CRISPR/Cas systems for genome engineering in the acetogens *Acetobacterium woodii* and *Clostridium autoethanogenum*[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023, 11: 1213236.
- [36] CHARUBIN K, STRETT H, PAPOUTSAKIS E T. Development of strong anaerobic fluorescent reporters for *Clostridium acetobutylicum* and *Clostridium ljungdahlii* using HaloTag and SNAP-tag proteins[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2020, 86(20): e01271-20.
- [37] STRETT H E, KALIS K M, PAPOUTSAKIS E T. A Strongly fluorescing anaerobic reporter and protein-tagging system for *Clostridium* organisms based on the fluorescence-activating and absorption-shifting tag protein (FAST) [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2019, 85(14): e00622-19.
- [38] KWON K K, LEE J, KIM H, et al. Advancing high-throughput screening systems for synthetic biology and biofoundry[J]. *Current Opinion in Systems Biology*, 2024, 37: 100487.
- [39] ZENG W, GUO L, XU S, et al. High-throughput screening technology in industrial biotechnology[J]. *Trends in Biotechnology*, 2020, 38(8): 888-906.
- [40] WANG Y, LI S, XUE N, et al. Modulating sensitivity of an erythromycin biosensor for precise high-throughput screening of strains with different characteristics[J]. *ACS Synthetic Biology*, 2023, 12(6): 1761-1771.
- [41] WONG B G, MANCUSO C P, KIRIAKOV S, et al. Precise, automated control of conditions for high-throughput growth of yeast and bacteria with eVOLVER[J]. *Nature Biotechnology*, 2018, 36(7): 614-623.
- [42] SUNDSTROM E R, CRIDDLE C S. Optimization of methanotrophic growth and production of poly(3-hydroxybutyrate) in a high-throughput microbioreactor system [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2015, 81(14): 4767-4773.
- [43] KÖPKE M, SIMPSON S D. Pollution to products: recycling of 'above ground' carbon by gas fermentation[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2020, 65: 180-189.
- [44] TU R, ZHANG Y, HUA E, et al. Droplet-based microfluidic platform for high-throughput screening of *Streptomyces*[J]. *Communications Biology*, 2021, 4(1): 647.
- [45] CHAO R, MISHRA S, SI T, et al. Engineering biological systems using automated biofoundries[J]. *Metabolic Engineering*, 2017, 42: 98-108.
- [46] MUNASINGHE P C, KHANAL S K. Syngas fermentation to biofuel: Evaluation of carbon monoxide mass transfer coefficient ( $K_La$ ) in different reactor configurations[J]. *Biotechnology Progress*, 2010, 26(6): 1616-1621.
- [47] 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.
- [48] ASIMAKOPOULOS K, GAVALA H N, SKIADAS I V. Reactor systems for syngas fermentation processes: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 732-744.
- [49] RIGGS S S, HEINDEL T J. Measuring carbon monoxide gas—liquid mass transfer in a stirred tank reactor for syngas fermentation[J]. *Biotechnology Progress*, 2006, 22(3): 903-906.
- [50] BREDWELL, SRIVASTAVA, WORDEN. Reactor design issues for synthesis-gas fermentations[J]. *Biotechnology Progress*, 1999, 15(5): 834-844.
- [51] ABUBACKAR H N, VEIGA M C, KENNES C. Biological conversion of carbon monoxide: Rich syngas or waste gases to bioethanol[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2011, 5 (1): 93-114.
- [52] KANTARCI N, BORAK F, ULGEN K O. Bubble column reactors[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(7): 2263-2283.
- [53] RAJAGOPALAN S, DATAR R P, LEWIS R S. Formation of ethanol from carbon monoxide via a new microbial catalyst[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23(6): 487-493.
- [54] XU X, ZHANG Y. Hydrodynamics and mass transfer in an airlift loop reactor: Comparison between using two kinds of spargers[J]. *Processes*, 2023, 12(1): 35.
- [55] KOMMAREDDY A, ANDERSON G. Analysis of currents and mixing in a modified bubble column reactor[J]. 2004, Ottawa, Canada August 1 - 4, 2004, 2004.
- [56] FADAVI A, CHISTI Y. Gas - liquid mass transfer in a novel forced circulation loop reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 112(1-3): 73-80.
- [57] RÜCKEL A, HANNEMANN J, MAIERHOFER C, et al. Studies on syngas fermentation with *Clostridium carboxidivorans* in stirred-tank reactors with defined gas impurities[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 655390.
- [58] RÜCKEL A, OPPELT A, LEUTER P, et al. Conversion of syngas from entrained flow gasification of biogenic residues with *Clostridium carboxidivorans* and *Clostridium autoethanogenum*[J]. *Fermentation*, 2022, 8(9): 465.
- [59] RIEGLER P, CHRUSCIEL T, MAYER A, et al. Reversible retrofitting of a stirred-tank bioreactor for gas-lift operation to perform synthesis gas fermentation studies[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 141: 89-101.
- [60] ZHANG L, HU P, PAN J, et al. Immobilization of trophic

- anaerobic acetogen for semi-continuous syngas fermentation [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 29: 311-316.
- [61] SERTKAYA S, GUNDOGDU T K, KENNES C, et al. Bioethanol production through syngas fermentation by a novel immobilized bioreactor using *Clostridium ragsdalei*[J]. Icontech International Journal, 2021, 5(3): 13-20.
- [62] YASIN M, PARK S, JEONG Y, et al. Effect of internal pressure and gas/liquid interface area on the CO mass transfer coefficient using hollow fibre membranes as a high mass transfer gas diffusing system for microbial syngas fermentation [J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 637-643.
- [63] SHEN Y, BROWN R, WEN Z. Syngas fermentation of *Clostridium carboxidivoran* P7 in a hollow fiber membrane biofilm reactor: Evaluating the mass transfer coefficient and ethanol production performance[J]. Biochemical Engineering Journal, 2014, 85: 21-29.
- [64] DEVARAPALLI M, LEWIS R S, ATIYEH H K. Continuous ethanol production from synthesis gas by *Clostridium ragsdalei* in a trickle-bed reactor[J]. Fermentation, 2017, 3 (2): 23.
- [65] SHEN Y, BROWN R, WEN Z. Enhancing mass transfer and ethanol production in syngas fermentation of *Clostridium carboxidivorans* P7 through a monolithic biofilm reactor[J]. Applied Energy, 2014, 136: 68-76.
- [66] SHEN Y, BROWN R C, WEN Z. Syngas fermentation by *Clostridium carboxidivorans* P7 in a horizontal rotating packed bed biofilm reactor with enhanced ethanol production[J]. Applied Energy, 2017, 187: 585-594.
- [67] STOLL I K, BOUKIS N, SAUER J. Syngas fermentation to alcohols: Reactor technology and application perspective[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2020, 92(1-2): 125-136.
- [68] CHEN J, GOMEZ J A, HÖFFNER K, et al. Metabolic modeling of synthesis gas fermentation in bubble column reactors[J]. Biotechnology for Biofuels, 2015, 8(1): 89.
- [69] BENALCÁZAR E A, NOORMAN H, FILHO R M, et al. Modeling ethanol production through gas fermentation: A biothermodynamics and mass transfer-based hybrid model for microbial growth in a large-scale bubble column bioreactor[J]. Biotechnology for Biofuels, 2020, 13(1): 59.
- [70] LEE M, YASIN M, JANG N, et al. A simultaneous gas feeding and cell-recycled reaction (SGCR) system to achieve biomass boosting and high acetate titer in microbial carbon monoxide fermentation[J]. Bioresource Technology, 2020, 298: 122549.
- [71] LEE P H, NI S Q, CHANG S Y, et al. Enhancement of carbon monoxide mass transfer using an innovative external hollow fiber membrane (HFM) diffuser for syngas fermentation: Experimental studies and model development[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 184: 268-277.
- [72] LU C, CHENG W, LI Z, et al. Influence of Aeration rates on oxygen mass transfer and flow- field in a microporous aeration system[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2021, 30 (4): 3727-3739.
- [73] AHMED T, SEMMENS M J. Use of sealed end hollow fibers for bubbleless membrane aeration: experimental studies[J]. Journal of Membrane Science, 1992, 69(1-2): 1-10.
- [74] JENSEN M B, OTTOSEN L D M, KOFOED M V W. H<sub>2</sub> gas-liquid mass transfer: A key element in biological Power-to-Gas methanation[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 147: 111209.
- [75] EBRAHIMI S, KLEEREBEZEM R, KREUTZER M T, et al. Potential application of monolith packed columns as bioreactors, control of biofilm formation[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2006, 93(2): 238-245.
- [76] EBRAHIMI S, PICIOREANU C, XAVIER J B, et al. Biofilm growth pattern in honeycomb monolith packings: Effect of shear rate and substrate transport limitations[J]. Catalysis Today, 2005, 105(3-4): 448-454.
- [77] BEYGMOHAMMDI F, KAZEROUNI H N, JAFARZADEH Y, et al. Preparation and characterization of PVDF/PVP-GO membranes to be used in MBR system[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2020, 154: 232-240.
- [78] DJAMEL G. New configurations and techniques for controlling membrane bioreactor (MBR) fouling[J]. Open Access Library Journal, 2020, 07(07): 1-18.
- [79] MEDEIROS E M de, NOORMAN H, FILHO R M, et al. Production of ethanol fuel via syngas fermentation: Optimization of economic performance and energy efficiency [J]. Chemical Engineering Science: X, 2020, 5: 100056.
- [80] TAKORS R, KOPF M, MAMPEL J, et al. Using gas mixtures of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> as microbial substrates: The do's and don'ts of successful technology transfer from laboratory to production scale[J]. Microbial Biotechnology, 2018, 11(4): 606-625.
- [81] ELISÍARIO M P, WEVER H D, HECKE W V, et al. Membrane bioreactors for syngas permeation and fermentation [J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2022, 42(6): 856-872.
- [82] KURT E, QIN J, WILLIAMS A, et al. Perspectives for using CO<sub>2</sub> as a feedstock for biomanufacturing of fuels and chemicals [J]. Bioengineering, 2023, 10(12): 1357.
- [83] OSWALD F, ZWICK M, OMAR O, et al. Growth and product formation of *Clostridium ljungdahlii* in presence of cyanide[J]. Frontiers in Microbiology, 2018, 9: 1213.
- [84] FRILUND C, KOTILAINEN M, LORENZO J B, et al. Steel manufacturing EAF dust as a potential adsorbent for hydrogen sulfide removal[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(7): 3695-3703.
- [85] CILIBERTI C, BIUNDO A, ALBERGO R, et al. Syngas derived from lignocellulosic biomass gasification as an alternative resource for innovative bioprocesses[J]. Processes,

- 2020, 8(12): 1567.
- [86] LÓPEZ P A, REBECCHI S, VLAEMINCK E, et al. Demonstrating pilot-scale gas fermentation for acetate production from biomass-derived syngas streams[J]. *Fermentation*, 2024, 10(6): 285.
- [87] HARAHAP B M, AHRING B K. Acetate production from syngas produced from lignocellulosic biomass materials along with gaseous fermentation of the syngas: A review[J]. *Microorganisms*, 2023, 11(4): 995.
- [88] SAXENA J, TANNER R S. Optimization of a corn steep medium for production of ethanol from synthesis gas fermentation by *Clostridium ragsdalei*[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2012, 28(4): 1553-1561.
- [89] ABUBACKAR H N, VEIGA M C, KENNES C. Carbon monoxide fermentation to ethanol by *Clostridium autoethanogenum* in a bioreactor with no accumulation of acetic acid[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 186: 122-127.
- [90] LI D, MENG C, WU G, et al. Effects of zinc on the production of alcohol by *Clostridium carboxidivorans* P7 using model syngas[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2018, 45(1): 61-69.
- [91] SHEN S, WANG G, ZHANG M, et al. Effect of temperature and surfactant on biomass growth and higher-alcohol production during syngas fermentation by *Clostridium carboxidivorans* P7[J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2020, 7(1): 56.
- [92] LIU C, LUO G, WANG W, et al. The effects of pH and temperature on the acetate production and microbial community compositions by syngas fermentation[J]. *Fuel*, 2018, 224: 537-544.
- [93] 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.
- [94] OSWALD F, STOLL I K, ZWICK M, et al. Formic acid formation by *Clostridium ljungdahlii* at elevated pressures of carbon dioxide and hydrogen[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2018, 6: 6.
- [95] MAKSIMOV P, LAARI A, RUUSKANEN V, et al. Gas phase methanol synthesis with Raman spectroscopy for gas composition monitoring[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(40): 23690-23701.
- [96] METCALFE G D, SMITH T W, HIPPLER M. On-line analysis and in situ pH monitoring of mixed acid fermentation by *Escherichia coli* using combined FTIR and Raman techniques[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(26): 7307-7319.
- [97] DANG J, WANG N, ATIYEH H K. Review of dissolved CO and H<sub>2</sub> measurement methods for syngas fermentation[J]. *Sensors*, 2021, 21(6): 2165.
- [98] PUIMAN L, BENALCÁZAR E A, PICIOREANU C, et al. Downscaling industrial-scale syngas fermentation to simulate frequent and irregular dissolved gas concentration shocks[J]. *Bioengineering*, 2023, 10(5): 518.
- [99] RICHTER H, MARTIN M, ANGENENT L. A two-stage continuous fermentation system for conversion of syngas into ethanol[J]. *Energies*, 2013, 6(8): 3987-4000.
- [100] ROBLES-IGLESIAS R, NAVEIRA-PAZOS C, NICAUD J M, et al. Two-stage syngas fermentation into microbial oils and  $\beta$ -carotene with *Clostridium carboxidivorans* and engineered *Yarrowia lipolytica*[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, 76: 102593.
- [101] SIVALINGAM V, AHMADI V, BABAFEMI O, et al. Integrating syngas fermentation into a single-cell microbial electrosynthesis (MES) reactor[J]. *Catalysts*, 2020, 11(1): 40.
- [102] PU Y, WANG Y, WU G, et al. Tandem acidic CO<sub>2</sub> electrolysis coupled with syngas fermentation: a two-stage process for producing medium-chain fatty acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(17): 7445-7456.
- [103] VERBEECK K, GILDEMYN S, RABAEY K. Membrane electrolysis assisted gas fermentation for enhanced acetic acid production[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2018, 6: 88.
- [104] KUTTASSERY F, KUMAGAI H, KAMATA R, et al. Supramolecular photocatalysts fixed on the inside of the polypyrrole layer in dye sensitized molecular photocathodes: application to photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction coupled with water oxidation [J]. *Chemical Science*, 2021, 12(39): 13216-13232.
- [105] VERMA P, STEWART D J, RAJA R. Recent advances in photocatalytic CO<sub>2</sub> utilisation over multifunctional metal - organic frameworks[J]. *Catalysts*, 2020, 10(10): 1176.
- [106] JANKOVIĆ T, STRAATHOF A J J, MCGREGOR I R, et al. Bioethanol separation by a new pass-through distillation process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 336: 126292.
- [107] ZENTOU H, ABIDIN Z Z, YUNUS R, et al. Overview of alternative ethanol removal techniques for enhancing bioethanol recovery from fermentation broth[J]. *Processes*, 2019, 7(7): 458.
- [108] DEVI N B, PUGAZHENTHI G, PAKSHIRAJAN K. Synthetic biology approaches and bioseparations in syngas fermentation [J]. *Trends in Biotechnology*, 2025, 43(1): 111-130.
- [109] HUANG T Y, HO J S, GOH S, et al. Ethanol recovery from dilute aqueous solution by perstraction using supported ionic liquid membrane (SILM) [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 298: 126811.
- [110] DIMITRIJEVIĆ D, BÖSENHOFER M, HARASEK M. Liquid - liquid phase separation of two non-dissolving liquids—A mini review[J]. *Processes*, 2023, 11(4): 1145.
- [111] REDL S, SUKUMARA S, PLOEGER T, et al.

- Thermodynamics and economic feasibility of acetone production from syngas using the thermophilic production host *Moorella thermoacetica*[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2017, 10(1): 150.
- [112] JEAN A B, BROWN R C. Techno-economic analysis of gas fermentation for the production of single cell protein[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(8): 3823-3829.
- [113] VLAEMINCK E, UITTERHAEGEN E, QUATAERT K, et al. Single-cell protein production from industrial off-gas through acetate: Techno-economic analysis for a coupled fermentation approach[J]. *Fermentation*, 2023, 9(8): 771.
- [114] ANEKWE I M S, NYEMBE N, NQAKALA L C, et al. Sustainable fuels: Lower alcohols perspective[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2023, 42(6).
- [115] KNITTEL C R, MEISELMAN B S, STOCK J H. The pass-through of rin prices to wholesale and retail fuels under the renewable fuel standard[J]. *Journal of the Association of Environmental and Resource Economists*, 2017, 4(4): 1081-1119.
- [116] EGGERT H, GREAKER M. Promoting second generation biofuels: does the first generation pave the road? [J]. *Energies*, 2014, 7(7): 4430-4445.
- [117] DANIELL J, KÖPKE M, SIMPSON S. Commercial biomass syngas fermentation[J]. *Energies*, 2012, 5(12): 5372-5417.
- [118] 巨鹏生物发展历史[EB/OL]. <http://cn.jupengbio.com/history>.
- [119] 塞纳达生物 01[EB/OL]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1789206954065696710&wfr=spider&for=pc>.
- [120] 食气生化 [EB/OL]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1792216666824871730&wfr=spider&for=pc>.
- [121] 郭姝媛, 王博, 于涛, 等. 微生物中一碳代谢网络构建的进展与挑战[J]. *合成生物学*, 2022, 3(1): 116-137.
- GUO S Y, WANG B, YU T, et al. Developing C1-based metabolic network in methylotrophy for biotransformation[J]. *Synthetic Biology Journal*, 2022, 3(1): 116-137.
- [122] 禹伟, 高教琪, 周雍进. 一碳生物转化合成有机酸的研究进展[J]. *合成生物学*, 2024, 5(5): 1169-1188.
- YU W, GAO J Q, ZHOU Y J. Bioconversion of one carbon feedstocks for producing organic acids[J]. *Synthetic Biology Journal*, 2024, 5(5): 1169-1188.
- [123] 赵亮, 李福利, 刘自勇, 等. 生物转化一碳化合物原料产油脂与单细胞蛋白研究进展[J]. *合成生物学*, 2024, 5(6): 1300-1318.
- ZHAO L, LI F L, LIU Z Y. Progress in biomanufacturing of lipids and single cell protein from one-carbon compounds[J]. *Synthetic Biology Journal*, 2024, 5(6): 1300-1318.
- [124] 叶伟, 姜卫红, 顾阳. 二氧化碳微生物转化与体外酶催化体系研究进展[J]. *合成生物学*, 2023, 4(6): 1223-1245.
- YE W, JIANG W H, GU Y. Microbial conversion and in vitro enzymatic catalysis for carbon dioxide utilization: a review[J]. *Synthetic Biology Journal*, 2023, 4(6): 1223-1245.



**通讯作者:** 晁伟(1982—), 男, 博士, 高级工程师。研究方向为工业尾气生物转化制乙醇、蛋白和产业化应用。  
E-mail: chaowei@sigtne.com



**第一作者:** 白雪(1989—), 女, 博士。研究方向为乙醇梭菌的遗传改造与代谢工程, 并开发适用于乙醇梭菌筛选的高通量设备及方法, 促进其工业化应用。  
E-mail: baixue@sigtne.com