中国工程科技论坛

生物质燃料生产技术多元化及可持续发展

Shengwuzhi Ranliao Shengchan Jishu Duoyuanhua Ji Kechixu Fazhan

高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING



中国工程科技论坛：生物质燃料生产技术多元化及可持续发展 与会领导和专家合影（2012.4.25）

内容提要

本书以“生物质燃料生产技术多元化及可持续发展”为主题，内容涵盖了生物质燃料现状及发展趋势，生物柴油、生物燃气、甘油衍生物、航空生物燃油、生物油等生物质燃料的多元化生产技术，以及藻类、竹类、餐厨废弃物等生物质资源的开发和利用技术等；希望能够为解决我国生物质燃料产业发展的瓶颈问题提供思路，为提高生物质燃料产业经济效益和竞争力，以及可持续发展指明主攻方向。论文集作者来自10余所国内高校、研究院所及企业单位生物质能源方面的院士和专家，对生物质燃料的研究前沿、发展方向和生产技术等多方面进行了论述。本书是中国工程院中国工程科技论坛系列丛书之一，可供从事生物质燃料研究和生产的学者、研究生和技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

生物质燃料生产技术多元化及可持续发展 / 中国工程院编著. -- 北京 : 高等教育出版社, 2013.3
(工程科技论坛)
ISBN 978-7-04-036997-7

Ⅰ. ①生… Ⅱ. ①中… Ⅲ. ①生物燃料-研究 Ⅳ. ①TK6

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第032125号

总 策 划 **樊代明**

策划编辑	王国祥 黄慧靖	责任编辑	朱丽虹	封面设计	顾 斌
版式设计		责任校对		责任印制	

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社 址	北京市西城区德外大街4号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷		网上订购	http://www.landraco.com
开 本	850mm × 1168mm		http://www.landraco.com.cn
印 张			
字 数	千字	版 次	2013年 月第1版
插 页	1	印 次	2013年 月第 次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	60.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 36997-00

编辑委员会

主　任：曹湘洪

副主任：汪燮卿　舒兴田　谭天伟

委　员：马隆龙　计建炳　朱作霖　郑裕国　荣俊峰
钟哲科　蒋福康　蔡昌达　潘文智

目　　录

第一部分

综述 …… 3

第二部分　专家报告及专家简介

直面困难、坚定信心、突破技术、准备发展
——发展生物运输燃料困境中的思考 …… 曹湘洪 11
纤维素生产燃料乙醇现状和问题 …… 蒋福康 13
生物炼制与高效生物能源生产 …… 谭天伟 29
餐厨废弃物能源化利用 …… 计建炳 35
生物质水相催化合成生物汽油和航空燃油 …… 马隆龙,章青 43
生物柴油副产物甘油高值化衍生物的生物制造 …… 郑裕国 56
微藻生物能源技术的发展与思考 …… 荣峻峰 62
餐厨废油厌氧发酵特性的研究 …… 潘文智 73
生物质低温催化解聚:高选择性植物“同步水解”精炼技术 …… 朱作霖 82
生物燃气的高效制备和高值利用 …… 蔡昌达 88
竹类资源的生物能源特性研究 …… 钟哲科 95

第三部分

部分参会人员名单 …… 103
后记 …… 105

第一部分

综　　述

综　述

2012 年4 月25 日 ~27 日,中国工程院工程科技论坛第135 场“生物质燃料生产技术多元化及可持续发展”在杭州举行。中国工程院曹湘洪、舒兴田、吴慰祖、高从堦、谭天伟等5 位院士和中国工程院化工冶金与材料工程学部负责人出席了论坛,中国石化集团公司、中国石化石油化工科学研究院、中国科学院广州能源所、杭州水处理技术研发中心、中粮集团、中国海洋石油总公司、中国石化经济技术研究院、中国石化新能源办公室、清华大学、北京化工大学、南京工业大学、浙江工业大学、浙江农科院的专家,及北京德清源农业技术有限公司、淮北中润生物能源技术开发有限公司和宁波杰森绿色能源科技有限公司等企业界代表近150 人参加了本次论坛。

本次论坛由中国工程院主办,化工冶金与材料工程学部、浙江工业大学和北京化工大学承办。在论坛开幕式上,中国工程院李仁涵副局长致开幕辞,浙江工业大学副校长李小年教授致欢迎辞。在为期一天的论坛期间,中国工程院舒兴田院士和谭天伟院士主持了学术交流与讨论。

在论坛上,中国石化集团公司曹湘洪院士、北京化工大学谭天伟院士、浙江工业大学计建炳教授和郑裕国教授、中国石化石油化工科学研究院蒋福康教授和荣峻峰教授、中国科学院广州能源研究所章青副研究员、北京德清源农业技术有限公司潘文智副总裁、淮北中润生物能源技术有限公司朱作霖总监、杭州能源环境工程有限公司蔡昌达总工、国家林业局竹子研究中心钟哲科总工等11 位专家分别作了专题报告。院士和专家们就生物燃料产业多元化可持续发展面临的问题和对策展开了深入讨论。

中国工程院院士、中国石化集团公司曹湘洪院士作了题为“**直面困难、坚定信心、突破技术、准备发展—发展生物运输燃料困境中的思考**”的报告。一方面,曹院士从生物运输燃料的生产原料、生产技术、新发现的化石资源的冲击、一些国家所遭遇到的挫折等方面指出,生物运输燃料产业的发展目前正处于艰难的孕育期;另一方面,曹院士从经济和社会对能源的需求、能源短缺、高油价、生物燃料的碳减排、生物燃料生产技术的日趋成熟等方面,坚定了发展生物运输燃料产业的信心和方向。曹院士特别强调,在慎重开展生物质生产运输燃料产业示范的同时,要拓宽思路,加大投入,以实现生物运输燃料技术的突破。

中国工程院院士、北京化工大学校长谭天伟院士作了题为“**生物炼制与高效生物能源生产**”的报告。谭天伟院士指出生物炼制过程是以可再生生物质资源为原料基础联产化学品、材料与能源的新型工业模式。生物炼制过程要仿效石油炼制过程,从原料组分的充分利用和废水废渣的资源化利用两方面实现生物质的充分利用,并将能源产品和化学品相结合,从而提高生物质能源产业的经济性,并减少废弃物排放。

浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室主任计建炳教授做了题为“**餐厨废弃物制备生物柴油和车用燃气**”的报告。报告介绍了餐厨废弃物的特点和利用现状,指出了餐厨废弃物资源化利用具有显著的社会效益和经济效;提出了以餐厨废弃物制备生物柴油和车用燃气的多产品联产路线,以及强化、多项技术耦合集成在生物质运输燃料生产过程中的应用。

浙江工业大学生物与环境工程学院院长郑裕国教授做了题为“**生物柴油副产物甘油高值化衍生物的生物制造**”的报告。报告介绍了他们团队在甘油高值化衍生物生物制造方面所做的工作,以生物柴油副产物甘油为原料可以生产高价值的 1, 3 – 二羟基丙酮、手性环氧氯丙烷、3 – 羟基丙醛和 3 – 羟基丙酸等产品。开发甘油的高附加值衍生产品,降低生物柴油的生产成本,解决甘油过剩的问题,是生物柴油产业可持续发展的关键和保障。

中国石化石油化工科学研究院蒋福康教授级高工作了题为“**纤维素生产燃料乙醇现状和问题**”的报告。报告介绍了纤维素乙醇的不同技术路线以及国内外纤维素乙醇的产业化发展现状,指出了纤维素乙醇产业化的关键技术和发展对策。蒋福康教授认为研究和开发多元化的耦合、集成技术,实现 C5、C6 糖的全利用是纤维素乙醇产业的关键。

中国石化石油化工科学研究院荣峻峰教授级高工作了题为“**微藻生物能源技术的发展与思考**”的报告。报告指出,在目前生物质能源原料量少、价高、争议多的情况下,能源微藻因光合效率高、生物量产率高,不与农作物争地、争水,有效实现碳减排和废水、废气净化处理等方面的独特优点,而成为生物质能源的优势原料。同时,微藻能源存在着成本高、发展所需的土地资源、水资源、CO_2 资源、阳光资源难协调、生产技术不成熟等技术和经济问题,需要通过技术的进步和政府的政策扶持解决这些问题。荣峻峰教授认为对微藻生物能源产业,既要认识微藻生物能源技术的巨大潜力,又要客观认识其中存在的问题与困难,短期不宜期望值过高。

中国科学院广州能源研究所章青副研究员做了题为“**生物质水相催化合成生物汽油和航空燃油新技术**”的报告。报告提出了淀粉、木质纤维素等生物质通过水解制成单糖和低聚糖,单糖和低聚糖通过高效、低能的水相催化技术转化为

生物汽油(C5～C6 烷烃)和生物航空燃料(C8～C15 烷烃)的联产技术路线。该技术路线一方面实现了水解液中单糖及低聚糖的全利用,克服了传统纤维素乙醇生产过程中五碳糖难以被有效发酵利用的问题,另一方面,实现了生物汽油和生物航空燃料多产品联产。

北京德清源科技有限公司潘文智副总裁作了题为"**生物质新能源发展及工程应用技术**"的报告。通过预处理机械分选技术、高效除沙技术、高浓度快速厌氧、高浓度生物脱硫技术等系列技术,利用畜禽粪便、餐厨垃圾、城市生活垃圾等有机废弃物生产沼气燃料和供热发电,并实现 CO_2 减排。

淮北中润生物能源技术开发有限公司朱作霖技术总监作了题为"**生物质低温催化解聚—同步水解高选择性植物精炼技术**"的报告。生物质通过预处理分离成纤维素和木质素,纤维素通过水解、发酵生产燃料乙醇,木质素通过解聚、氢化、重整生产绿色汽柴油以及甲酸、乙酸、乳酸、苯甲醚等小分子化学品。

杭州能源环境工程有限公司蔡昌达总工作了"**生物燃气的高效制备和高值利用**"的报告。报告指出生物燃气原料多元化、生物燃气利用方式多元化、沼肥高值利用方式多元化是生物燃气产业未来发展的方向,热电肥联产、生物燃气提纯生产车用燃气、沼液沼渣用作有机肥是生物燃气高效制备和高值利用的三种途径。

国家林业局竹子研究开发中心钟哲科总工作了题为"**竹类植物——类有潜力的生物能源资源**"的报告。报告指出我国竹资源丰富,竹类生物质具有灰分低、纤维素含量高、热值高的特点,竹资源能够成为短周期的能源资源,从而为生物质能源的开发找到了一种新的原料来源。

大会报告后,与会的领导、专家、企业界代表以及来自杭州高校的教师和学生进行了热烈的讨论和交流。

中国石油集团公司的孙洪磊工程师介绍了中国石油在生物航空燃料、纤维素乙醇和藻类生物能源方面所做的工作及取得的成果,并表示生物燃料作为唯一可替代化石燃料的液体燃料,中国石油公司将一如既往地重视和大力发展生物燃料。

浙江省农科院杨生茂研究员介绍了浙江省农科院与浙江工业大学、国家林业局竹子研究中心合作,在生物质农用炭化技术及其系列产品研发方面的工作。通过生物质炭化技术将废弃农作物转化为碳基氨基酸有机肥,从而实现固碳减排、生物质能源与生物质还田的联合发展。

中国粮油集团武国庆博士介绍了中粮油在纤维素乙醇方面的工作。指出纤维素乙醇在连续预处理技术国产化、发酵技术和酶制剂技术方面已取得了技术突破,纤维素乙醇的生产效率将进一步提高,生产成本将进一步降低,到 2015

年,将建成年产5万吨纤维素乙醇的示范工程。

南京工业大学郑涛教授指出:原料的收集对生物质燃料产业的发展至关重要,生物质原料的分散性使其可利用性较差,呼吁大家关注原料的收集和采集路线,发展资源的集中化技术,实现农业技术工业化。

清华大学邱彤教授介绍了他们在生物质燃料的全生命周期分析方面所做的工作,并表示愿意与大家分享他们在生物质燃料全生命周期分析方面所取得的成果。

中海油刘强高工对浙江工业大学计建炳课题组的清洁、低成本的生物柴油生产技术和郑裕国教授的甘油高附加值产品的开发感兴趣。他同时也感谢中国工程科技论坛给产、学、研的交流和合作提供了机会。

国家林业局竹子研究中心钟哲科研究员提出了新的高效生物质预处理技术。

浙江工业大学计建炳教授认为,生物燃料的最终结果是燃烧,因此生物燃料的价格相对化工产品较低,在生物燃料产业化过程中,必须采用不仅技术上可行,而且经济上可行的简单的、低成本的生产过程和技术路线,同时采用微藻等光合作用效率高的低等植物为原料,以降低生物质燃料的投资和生产成本。

中国工程院舒兴田院士认为,在生物燃料方面,目前已形成了多元化的能源产品。采用低成本的清洁的生物能源生产技术开发包括生物柴油、沼气、燃料乙醇在内的多元化能源产品的同时,联产高附加值的化工产品,对提高生物燃料的经济效益和产品竞争力,推动我国生物质产业的发展意义重大。舒院士对我国生物燃料的产业化提出了几点看法,认为要发展我国的生物燃料产业,必须要深入研究燃料产品的规格,要熟知石油炼制技术,同时生物燃料要与高附加值产品联产,以提高生物燃料产业的经济效益。

中国工程院曹湘洪院士对生物质燃料产业也提出了自己的看法,他认为生物质能源的利用一定要聚焦在运输燃料方面,要做到技术可行性和经济性的紧密结合,产、学、研、用的紧密结合,同时要重视生物燃料副产品的加工利用,提高生物燃料的经济效益和竞争性。通过对生物质能源的生产原料、加工技术进行调研研究,确定我国生物能源发展的方向和技术途径。曹院士特别强调生物质燃料的研究和生产一定要与燃料的使用相结合,产、学、研、用共同努力,协作创新,确保我国能源的可持续发展,解决农民增收问题。

北京化工大学谭天伟院士对此次论坛进行了总结发言。他指出:

(1) 生物质能源产业化的关键在于生物质燃料生产技术的多元化,包括:原料的多元化,生产工艺、路线的多元化,能源产品的多元化,能源产品利用方式的多元化。必须对生物质燃料的生产进行全生命周期分析,针对不同的生产原料

和不同的区域采用不同的、与之相适应的工艺路线。在生物质燃料产业化的过程中,为了使生物质燃料在经济性上可行,必须学习石油炼制过程,做到能源与化工产品联产。

(2) 本次论坛产、学、研特色明显。本次论坛为产、学、研建立了交流的平台,形成合作机制,从而促进企业、高校、研究所的合作和协同创新,希望大家利用各自学科、领域、区域的优势,做到优势互补,从而解决生物质燃料产业的实际问题。

(3) 通过报告、交流,本次论坛的参会代表达成了共识:在研究技术的同时要考虑技术的经济可行性。下一步的研究,要对不同原料路线、不同技术路线做全面分析,才能为生物燃料产业的健康发展、顺利进行铺平道路,才能减少国家投入、缩短研究时间。

(4) 生物燃料要成为主流能源领域,其发展任重而道远,必须进行经济性、高值化研究,只有突破性研究,通过副产品高值化、综合利用和多途径生物炼制过程形成生物燃料产业链,实现资源化,提高生物燃料的经济效益和竞争能力,使生物燃料产业健康发展。

(5) 希望能有更多论坛、更多的平台促进交流合作。

生物质燃料产业化最大的问题在于生产成本过高,经济效益较低。本次论坛就生物质燃料产业化的瓶颈问题,提出了“多元化”、“可持续发展”的思路:采用多元化的原料,以多元化的技术,生产多元化的产品,是提高生物质燃料产业经济效益和竞争力,使生物质燃料产业持续发展的途径。

第二部分

专家报告及专家简介

直面困难、坚定信心、突破技术、准备发展——发展生物运输燃料困境中的思考(摘要)

曹湘洪

中国工程院

1. 目前由于多种因素的作用,生物运输燃料产业正处于艰难的孕育期。一是第二代生物运输燃料技术研究开发的进展缓慢,造成一些国家发展生物运输燃料的计划受挫。二是依靠水平钻井技术和大型压裂改造储层技术的进步,美国页岩油气产量迅速增长,发展生物运输燃料产业的积极性受到冲击。三是一些人认为,发展新一代生物运输燃料虽然不再依靠粮食做原料,但依然存在农林废弃物资源难以落实的问题。四是还有一些人对发展生物运输燃料能否减排二氧化碳持怀疑态度。

2. 在困难面前要坚定发展生物运输燃料产业的信心与方向。一是经济社会发展需要更多的能源,不仅需要更多的电力,而且需要更多的交通运输燃料。二是传统的交通运输燃料来自石油,但地下的石油不是取之不竭、用之不尽的,存在产量高峰是客观规律,页岩油等非常规石油的发现,交通运输替代燃料的发展、运输燃料使用效率的提高会延长石油峰值到来的时间,总体上看世界石油的供求关系会日趋紧张,世界已进入高油价时代,高油价将使生物运输燃料的经济性不断改善。三是他人进行过的全寿命周期碳排放研究表明,以农林废弃物为原料的生物运输燃料能够大幅度降低二氧化碳的排放。四是生物运输燃料产业技术正处于突破和成熟的前夜,成功在于坚持一下的努力之中。

3. 要把拓宽思路、加大投入,实现生物运输燃料技术突破放在突出位置。一要根据交通运输替代燃料的发展趋势拓宽生物运输燃料产品开发的方向,纤维素乙醇与丁醇、生物航煤、生物沼气、生物汽油和柴油都可以作为产品选择。二要拓宽不同运输燃料产品研究开发的技术路线,包括生物质糖化发酵、生物质气化后合成气发酵、生物质热裂解制油、生物质气化后合成气化学合成制油等等。三要坚持协同创新,突破不同产品、不同技术路线中的技术难题,包括农林废弃物的收集运输和储存条件及相应的装备研究开发、纤维素原料预处理、纤维素水解酶、五碳糖六碳糖同步发酵菌种及发酵工艺、生物质气化与合成气净化技

术、生物质高效厌氧发酵技术等。四要坚持基础研究、前瞻性研究和产业化技术研究结合,不断提升生物运输燃料的技术水平和可持续发展能力,要注意凝练生物运输燃料技术研究中的重大科学问题,深入开展基础研究,要重视生物油藻培育,低能耗提油和油藻转化技术的研究。五要通过技术研究与产业化经营模式研究的结合,克服生物运输燃料产业化的运行管理障碍。

4. 进行生物质生产运输燃料的产业示范既要积极又要慎重。一是国家要加大技术研究和产业示范的支持力度,同时对化石运输燃料生产销售企业要提出销售的化石运输燃料中生物运输燃料的比例要求。二是化石运输燃料生产企业要成为生物运输燃料技术研究和产业示范的积极行动者。三是技术不成熟的情况下,不能开展生物运输燃料产业示范和开工建设大型项目,防止工业示范的挫折对生物运输燃料产业的健康发展造成很大的负面影响。



曹湘洪 院士,教授级高级工程师,石油化工专家。曾在中国知名炼油化工一体化企业北京燕山石化公司工作过30年,从事技术开发、生产及技术管理工作。2000年后先后任中国石油化工集团公司副总经理,中国石油化工股份有限公司董事、高级副总裁,中国石化集团公司总工程师,主管中国石化科技开发及信息化工作;现任中国石化集团公司科学技术委员会顾问,中国工程院化工、冶金与材料学部主任。获国家科技进步奖特等奖、一等奖、二等奖各一项,三等奖二项。1999年当选中国工程院院士,2009年2月当选美国工程院外籍院士。

纤维素生产燃料乙醇现状和问题

汪燮卿　蒋福康

中国石化石油化工科学研究院

摘要:要实现木质纤维素类生物质的有效利用,当前还面临很多瓶颈问题亟待解决。本文综述了燃料乙醇生产的不同技术路线,纤维素生产燃料乙醇的不同技术路线,纤维素原料预处理的技术路线,水解与发酵工艺路线;概述了国内外纤维素乙醇产业化总体发展现状,美国纤维素乙醇产业化发展现状和国内发展现状;分析指出了纤维素乙醇产业化亟待解决的关键技术和问题,提出了纤维素乙醇产业化发展技术对策。

关键词:纤维素;燃料乙醇;纤维素酶;水解;发酵

可再生能源进入能源市场,已成为世界各国能源战略的重要组成部分,其中生物质能被广泛认为是人类解决能源问题的重要选择之一。燃料乙醇已被视为是汽油最主要的替代燃料。第二代生物燃料即非粮食乙醇燃料或纤维素乙醇,已成为全世界研究生物能源的热点课题之一,以纤维素为原料生产乙醇正逐步走向一个技术成熟的阶段。

一、纤维素生产燃料乙醇的不同技术路线

(一) 燃料乙醇生产的不同技术路线

从技术路线看,燃料乙醇的生产技术大致分为两类:六糖路线和五糖路线。六糖路线原料主要为经济农作物,分淀粉类作物和糖类作物两种。一种是采用淀粉质原料,有薯类和谷类等;另一种是采用糖质原料,主要有甘蔗和甜高粱等,都是葡萄糖发酵为乙醇路线,发展程度较高,技术成熟,但存在原料供应瓶颈问题。五糖路线原料为秸秆等纤维素,经降解产生葡萄糖和木糖,进而生产乙醇,是燃料乙醇发展最有前途的路线。目前纤维质原料(玉米秆、稻草等)生产乙醇的工艺主要有两种,一种是生物化学法,纤维素水解发酵工艺;另一种是热化学法,生物质热解产合成气发酵或合成工艺(见图 1)。

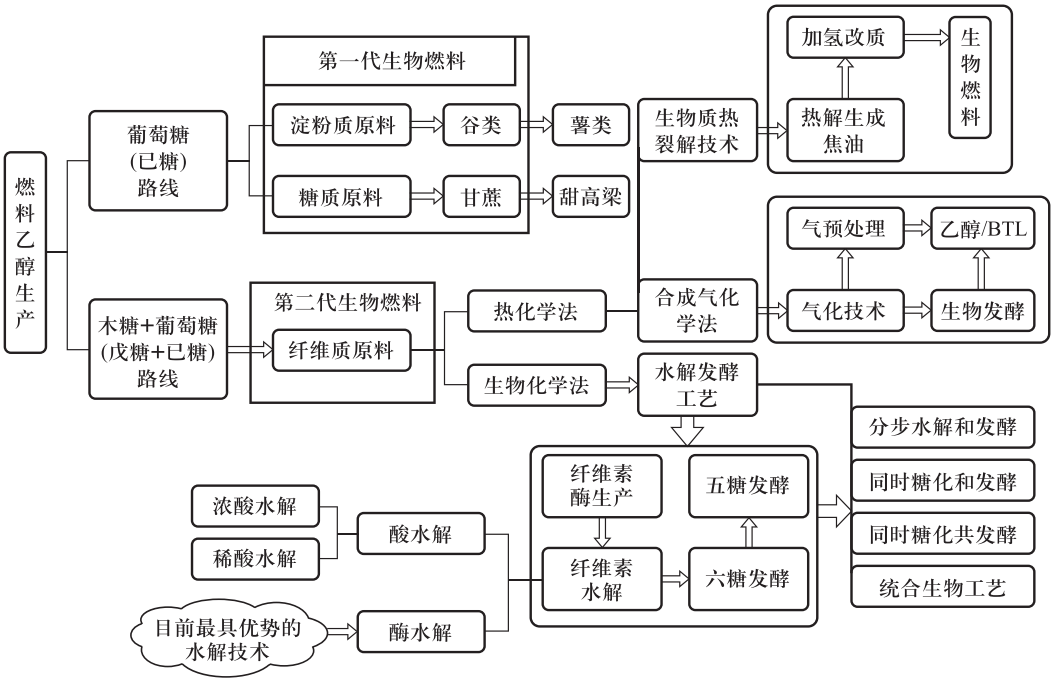


图 1 燃料乙醇生产的不同技术路线

生物化学法是将纤维素水解生成可发酵单糖,进而通过微生物发酵生成燃料乙醇的技术。该路线存在预处理工艺复杂,缺乏高效的预处理技术与手段;纤维素酶稳定性差,酶生产成本高;五碳糖乙醇转化率低,基因工程菌的构建等三大技术瓶颈[1]。

热化学技术是指生物质不经过生化过程,直接利用热转化和催化手段将其转化为液体燃料,包括生物质热裂解技术和气化技术为基础的生物燃料制备方法[2]。前者是在缺氧条件下,生物质热解生成热解焦油和焦炭,热解焦油经过加氢改质生成生物燃料。如 UOP 与 Ensyn 公司合作开发的生物质快速热解(RTP)和加氢改质生产生物汽油技术。生物质气化技术合成乙醇,是将生物质通过热转化过程生成合成气(气化),合成气经处理,再通过化学合成或微生物发酵生成燃料乙醇的技术。目前普遍研究的合成气化学法生产乙醇有两种,一种是甲醇羰基化,另一种是利用催化剂将合成气直接合成乙醇。目前全世界已有多家(如美国联碳公司)正在运行和建设中的装置。热化学途径受限于气化效率较低,需采用高压及催化剂的选择性,尚不成熟。本文不作详细讨论。

(二)纤维素生产燃料乙醇的不同技术路线

酶水解法转化纤维类物质成为乙醇的过程通常包括 4 步:纤维素酶生产、纤

维素水解、己糖发酵和戊糖发酵。根据这些生物反应组合的不同,主要工艺流程有 4 种途径:分步水解和发酵工艺(SHF 糖化发酵二段法)、同时糖化和发酵工艺(SSF 同步糖化发酵)、同步糖化共发酵工艺(SSCF)和直接微生物转化工艺(DMC)(见图 2)[3]。

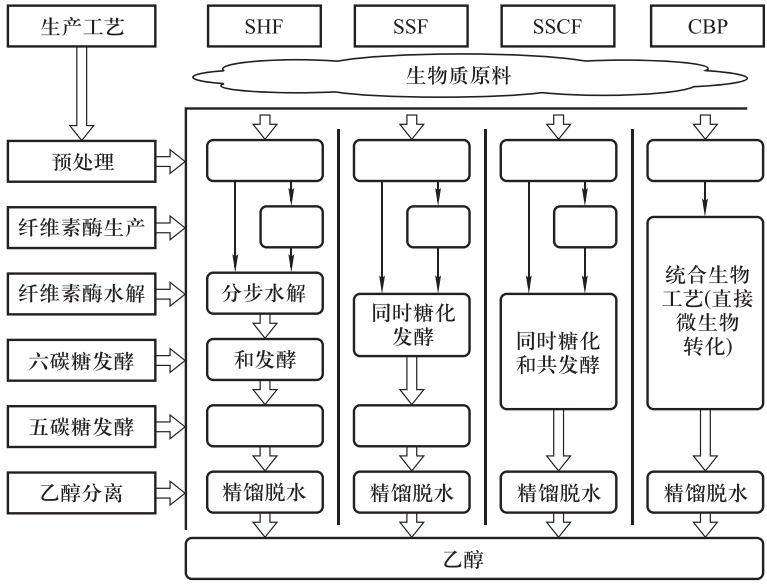


图 2　纤维素生产燃料乙醇的不同技术路线

分步水解和发酵(SHF),是指水解和发酵分开进行,即纤维素酶法水解与乙醇发酵分步进行。又称间接法、二段发酵法。也是目前研究最多的一种方法。这种方法最大的优点就是糖化、发酵都可以在各自最适的温度下进行(45℃ ~ 50℃酶解,30℃ ~35℃乙醇发酵),无需脱毒处理。而其最大也是致命的缺点是在酶解过程中释放出来的糖(纤维二糖和葡萄糖)会反馈抑制酶的活性,随着酶水解产物的积累存在反馈抑制问题,水解不完全,水解和发酵的周期长、成本高。

同时糖化和发酵(SSF),是指用纤维素酶对木质纤维素进行水解,同时加入酵母菌,使纤维素酶解糖化和乙醇发酵过程耦合在同一容器内进行。与 SHF 法相比优点是:减轻了酶解产物对酶的抑制,因此减少了酶的用量,反应时间可大大缩短,增加了发酵产率,所以纤维素酶解成本有望大幅度降低。是目前典型的最有前途的方法,国内外的中间试验大都采用此法。其缺点是水解和发酵所需的最佳温度、pH 不能匹配,酶糖化速率与酵母发酵速率相互协调的问题难以控制。

同时糖化和共发酵工艺(SSCF),即把葡萄糖和木糖的发酵液放在一起,用于发酵的微生物与单纯用葡萄糖、五碳糖发酵菌相比,底物转化率提高,增加了乙醇产量。同时糖化和共发酵工艺过程是多相、多酶催化过程,转化过程中还同

时存在微生物的生长。对于这样复杂的体系,在生物反应器和生物反应动力学方面的研究还十分缺乏。

统合生物工艺(CBP)以前被称为直接微生物转化(DMC)工艺,即作物秸秆中的纤维素成分通过某些微生物的直接发酵可以转化为乙醇。这些微生物可将纤维素酶生产、水解和发酵组合在一步里完成。前几种方法都要求有独立的纤维素酶生产,而这种方法则一步包括所有三个步骤。就发酵方式而言,统合生物工艺是最理想的发酵方式。

(三)纤维素原料预处理的技术路线

木质纤维原料预处理的方法,主要分为物理法,化学法(湿氧化法、稀酸法等),物理化学法,生物法等(见图3),各有优缺点[4]。

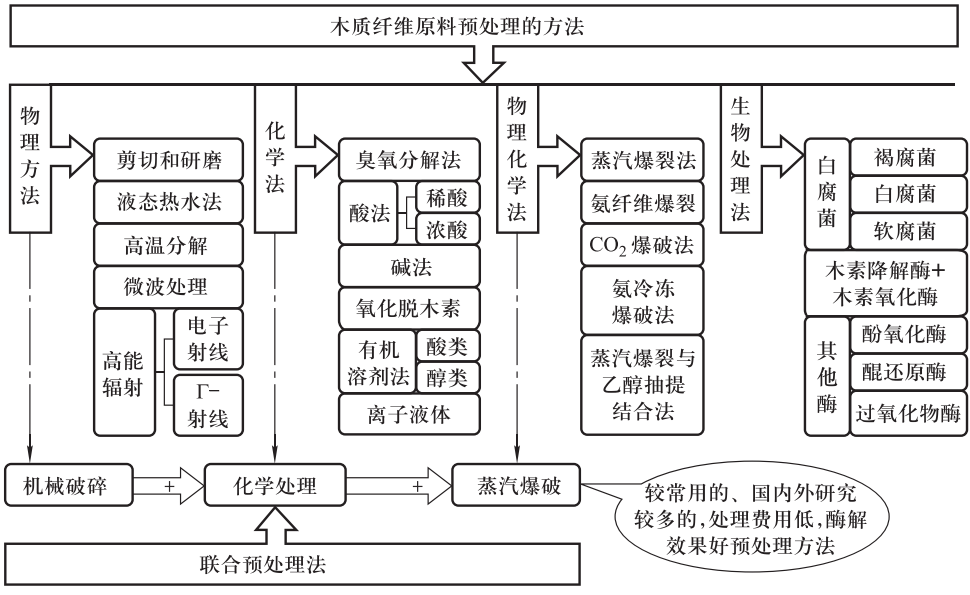


图3 原料预处理的技术路线

物理方法有如下特点:在一般条件下,设备污染小、操作简单,但作用不明显,成本高、能耗大。常用的物理方法有机械粉碎(剪切和研磨、球磨、压缩球磨),高温液态法,热解(高温分解),微波处理,蒸汽爆破、冷冻粉碎、γ-射线、声波和高能辐射等。这些方法均可使纤维素粉化、软化,提高纤维素酶的水解转化率。

化学法机理主要是使用化学剂,有效破坏粗纤维之间的化学结构,使纤维素微观结构变化,便于粗纤维物质的分解;其纤维素、半纤维素、木质素分离,受固液比、时间、温度、化学剂浓度影响。常用的化学法有臭氧法、酸水解法、碱法、氨回收过滤法、氧化脱木素法、有机溶剂法等。臭氧分解法需要大量的臭氧,生产

成本昂贵。酸水解法历史久,但腐蚀性强,需要耐酸设备,成本高,并引起所得葡萄糖的分解和复合反应,产生大量副产物,降低了产品的纯度和得率,存在着试剂回收等问题。用碱法进行预处理,反应嚣成本较低,操作安全,但纤维素及半纤维素损失较大,须废水和残余物回收。氨回收过滤法,可有效去除木质素,水解半纤维素,保留纤维素,缺点是碱消耗量大,需要氨回收、中和、洗涤等复杂的工序,用于大规模生产还有待改进。氧化脱木素是在过氧化氢存在的情况下使木素被过氧化物酶催化降解。有机溶剂法,是使用包括甲醇、乙醇、H_2O_2、丙酮、乙烯基乙二醇、三甘醇及四氢化糠基乙醇等有机溶剂,草酸、乙酰水杨酸和水杨酸作为有机溶剂法的催化剂,来断裂木素和半纤维素内在的化学键,获得满意的脱木素度,使用的溶剂回收处理。

物理化学法。该方法就是将物理法与化学法有机结合,扬长避短,例如首先于试样中加入化学试剂,然后运用汽爆法处理样品;或者原料经物理法处理后,再经化学法反应,这样处理后的可消化性能够达到较高的水平。常用的物理化学法有蒸汽爆裂法、氨纤维爆裂、CO_2 爆破法、蒸汽爆裂与乙醇抽提结合法、氨冷冻爆破法等。其中蒸汽爆裂法是木质纤维素原料预处理较常用的方法,也是目前国内外研究较多的有效预处理方法之一。其优点是节能、环保、无回收费用,处理费用低,酶解效果好;但蒸汽爆破处理对纤维素影响不大,半纤维素含量大幅降低,木质素含量有所降低、分离不完全,纤维素得率随爆破压力和维压时间延长而增加,产生发酵抑制物。氨纤维爆破法与蒸汽爆破法相似,是指将物料置于高温高压状态的液态氨中,保持一段时间,然后将压力骤然释放,使物料爆破;或者先氨浸再蒸汽爆破。脱除木素效果好,并且木素脱除的程度可以控制,过程中产生的抑制性降解产物少;但氨本身的成本高,需对氨进行回收再利用,氨回收的设备成本及能耗高,使得氨纤维爆破法的成本高。CO_2 爆破法,与蒸汽爆破和氨爆破法所不同的是处理过程中添加 CO_2,半纤维素水解度、水解后木糖得率较蒸汽爆破提高,成本高于蒸汽爆破、低于氨爆破。

生物预处理。利用微生物分解木质素,解除对纤维素包裹作用。由于能耗低、成本低、设备简单,污染少,条件温和和操作简单,生物法预处理具有独特的优势;但处理时间长、得率低、效率不高,虽然在试验中取得了一定的成功,还停留在实验室阶段。

原料的预处理技术是纤维素乙醇生产工艺中的一个关键工序。针对不同原料,综合单一处理方法优点,提高预处理效率,联合法是发展趋势。传统的化学处理、物理处理技术耗能较多,且不同程度地存在环境污染;蒸汽爆破具有处理时间短、减少化学药品用量、无污染、能耗低等优点,是很有发展前途的预处理新技术。机械破碎 - 化学处理 - 蒸汽爆破联合是原料预处理技术重要选择。

(四)水解与发酵工艺路线

纤维素被降解主要转化成葡萄糖,半纤维素则生成多种单糖(木糖、阿拉伯糖、甘露糖等),木质素则降解成多种单环芳香族化合物。纤维素水解只有在催化剂存在下才能显著地进行。常用的催化剂是无机酸和复合纤维素酶,从而形成酸水解和酶水解两条不同的技术路线[5]。

酸水解是利用无机酸进行催化使纤维素转化为单糖。其历史悠久,可处理不同原料,催化剂的成本较低。但酸水解过程中会产生一些对微生物发酵过程有抑制作用的有机酸、酚类和醛类化合物等副产物。酸水解可以使用盐酸或硫酸,按照使用酸的浓度不同可以进一步分为浓酸水解和稀酸水解。酸水解中的酸难以回收,并产生酸性废水是主要障碍。

酶水解是利用纤维素酶将纤维素水解成单糖的过程。纤维素的降解需要一系列酶的共同作用才能完成,纤维素酶是一种复合酶。产物积累会对酶的催化有一定的抑制作用,使用成本高。同酸法水解工艺相比,酶法水解具有反应条件温和(可在常温下反应),生成有毒降解副产物少,设备简单,能耗低,污染小,不产生有害发酵物质,糖得率高,可以和发酵过程耦合,投资低等优点,因此纤维素酶解的研究和应用得到广泛的重视。

主要的发酵方法有:直接发酵法、间接发酵法、同步糖化发酵法、非等温同时糖化发酵法(NSSF 法)和固定化细胞发酵几种。

直接发酵法,是基于纤维分解细菌直接发酵纤维素生产乙醇。优点是不需要经过酸水解或酶解前处理过程,设备简单,成本低廉。问题是碳水化合物发酵不完全,发酵速度慢,容积生产力低,乙醇产率低,终产物和有机酸对细胞有毒性。

间接发酵法,它是先用复合纤维素酶水解纤维素,收集酶解后的糖液作为酵母发酵的碳源,发酵可在最佳温度进行,也是目前研究最多的一种方法。但乙醇产量受以下限制:末端产物抑制,低细胞浓度以及底物基质抑制。需筛选在高糖浓度下存活并能利用高糖的微生物突变菌株克服基质抑制。

同步糖化发酵法,即使纤维素酶对纤维素的水解糖化和发酵过程在同一装置内连续进行,水解产物葡萄糖由菌体的不断发酵而被利用,消除了葡萄糖因基质浓度对纤维素酶的反馈抑制作用。在工艺上采用一步发酵法,简化了设备,节约了总生产时间,提高了生产效率,降低酶的使用量;但也存在糖化和发酵温度不协调,木糖的抑制作用,降低相应的纤维素酶生产成本,具体应用到工业中尚需确定最佳条件等问题。延伸的非等温同时糖化发酵法(NSSF 法),包含一个水解塔和一个发酵罐,不含酵母细胞的流体在两者之间循环。该工艺使水解和发酵可在各自最佳的温度下进行,也可消除水解产物对酶水解的抑制作用,但工艺

流程复杂。

固定化细胞发酵(FBR),具有能使发酵罐内细胞浓度提高,细胞可连续使用,单位容积产量高,使最终发酵液酒精浓度得以提高等特点,但需要载体,载体存在扩散限制,可能存在副反应,技术还不够成熟,尚不具备工业化条件。

二、国内外纤维素乙醇产业化发展现状

(一)总体发展现状

过去 11 年,开发出商业上可行的木质纤维素制备乙醇技术一直是研究热点,在预处理、酶水解、发酵工艺流程的一体化方面得到了很大程度改善,但技术还处于验证规模,一直未能大规模应用。迄今为止,世界各国已有几十套纤维素原料经酸/纤维素酶水解成单糖、进而发酵为乙醇的小试、中试或示范性装置在运行,在一些关键技术上取得了重要的进展;但整体上,由于在纤维素酶、戊糖己糖发酵菌株构建等方面还没有取得根本性的突破,大都还停留在示范或初步商业化阶段。要使纤维素乙醇达到商业化的程度,需要进一步提高乙醇产率和木质素的利用率,降低生产成本[6]。

尽管至少有三个国家(美国、加拿大、瑞典)率先商业化生产纤维素乙醇,首个商业规模精炼厂已于 2011 年问世,一些大公司开始计划建造较大规模的试验性工厂,但尚无一家纤维素乙醇制造厂(企业)的产量达到工业(商业)规模,距产业化还有一定的距离。IEA 估计到 2015 年才能实现商业运行。

(二)美国纤维素乙醇产业化发展现状

(1) 美国纤维素乙醇产能走在世界前列。2005 年颁布的美国能源政策法案(EPACT)和 2007 年通过的《能源独立和安全法》制定的可再生燃料标准(RFS)规定, 2011 年市场上纤维素乙醇的占有量达到 2.5 亿加仑(74.7 万吨),2015 年要达到 30 亿加仑(896 万吨),2020 年要达到 105 亿加仑(3137 万吨)[7]。

(2) 美国政府的鼓励。一是政府将对率先建设纤维素乙醇生产厂提供优惠的贷款保证;二是那些已投身或者准备投身纤维素乙醇生产的公司,每加仑(约 3.785 升,2.9875 kg)的纤维素乙醇可以享受玉米乙醇 2.5 倍的(51 美分)免税待遇。美国参议员于 2011 年 7 月 7 日提出一项提议,美国国会参议院以 73 票赞成、27 票反对的结果通过了一项修正案,要求从 7 月底起废除乙醇税收优惠减免 60 亿美元/年;其中,纤维素生物燃料生产的税收优惠减免,设定在 2012 年年底届满时将延长三年。

(3) 政府扶持。美国能源部、农业部 2007 年以来出资或贷款担保约 14 亿美元,资助了 10 到 20 个中试、示范项目和 12 个商业化规模纤维素乙醇项目。出资资助国家可再生能源实验室与企业合作,开发新型纤维素酶,对纤维素催化酶进行优化,降低其成本。美国农业部和能源部共同支持了 3 个纤维素乙醇产业化示范项目。即:Abengoa 公司在内布拉斯加州建设的以玉米秸秆作原料的乙醇生产厂、Broin 公司在艾奥瓦州建设的以整个玉米(包括秸秆)作原料的乙醇生产厂和 Iogen 公司在爱达荷州建设的以麦秸为原料的乙醇生产厂。

表 1 美国能源部、农业部扶持纤维素乙醇项目部分情况

公司	地址	规模/(万吨/年)	(出资/贷款担保)/亿美元
Iogen	爱达荷州	14.9	0.8
Coskata	伊利诺伊州	16.4	/2.5
Enerkem	密西西比州	3	0.8
Ineos New Planet Bioenergy	佛罗里达州	2.4	0.75
阿文戈亚生物能源生物质公司	堪萨斯州	6.87	/1.32

(4) 许多能源企业纷纷组建第二代生物燃料生产厂。美国已建和计划建设的纤维素乙醇工厂有 45 座[8]。至少有 28 家先进生物燃料公司已投运或正在建设以纤维素或其他生物质为原料的乙醇装置,将可生产 1.7 亿加仑(50.8 万吨/年)燃料乙醇。2010 年有 6 座投产,合计产能 2705 万加仑/年(约 8.08 万吨/年),2011 年有 10 座投产,合计产能 1.16 亿加仑/年(约 34.7 万吨/年)(见表 2)。

表 2 美国部分纤维素乙醇工厂建设情况

公司	原料	地点	规模/(吨/年)	进展
Celunol	甘蔗渣、农业废弃物、木屑		4180	2007 年 3 月
CleanTech-Biofuels	城市生活垃圾	科罗拉多州 Commerce	4482(中试)	2011 年投产
Xethanol	木屑/废柑橘皮		$1.5\times10^4/10.5\times10^4$	2007 年 6 月投运
乙醇燃料(BlueFire)	植物和木材废料	加利福尼亚州 Lancaster/Palm Springs	约 $1\times10^4/5\times10^4$	2010 年第 3 季度投运/

续表

公司	原料	地点	规模/(吨/年)	进展
墨西哥湾能源		佛罗里达州 Mossy Head	7.5×10^4	2011 年投产
波伊特(POET)	玉米芯	衣阿华州 Emmetsburg	$60/7.5\times10^4$	预计 2011 年投产
美国糖业 - Coskata	甘蔗渣、木屑、甚至生活垃圾	佛罗里达州 Clewison/美东南部	$15\times10^4/30\times10^4$	2008 年宣布,2012 年/2013 年投产
Verenium /Vercipia	甘蔗残渣/牧草	路易斯安那州 Jennings/佛罗里达州 Highland	$4180/10.7\times10^4$	2009 年/ 2012 年投产
杜邦丹尼斯克(Danisco)纤维素乙醇公司	换季牧草 玉米秸秆和芯	田纳西州 Vonore	$750/7.5\times10^4$	2010 年初投产/预计 2013 年建立
Mascoma	木屑、牧草、秸秆及甘蔗渣	密歇根州 Kinross	12×10^4	与独立炼油厂瓦莱罗(Valero)公司达成商业协议 2013 年开始运行
Raven 生物燃料		密西西比州	9.86×10^4	2013 年
Abengoa 生物能源		勘萨斯州 Hugoton	3.4×10^4	2011 年

(5) 生产滞后于原确定的目标。产量增长较缓慢,推广应用步伐减缓。美国国家研究理事会(National Research Council)于 2011 年 10 月 10 日质询政府生物燃料产量目标执行情况显示,2011 年,纤维素生物燃料的产量可能仅达到 660 万加仑,远低于 2011 年的 RFS 目标 2.5 亿加仑。2022 年纤维素乙醇产量不可能达到美国可再生燃料标准(RFS)目标 160 亿加仑(4780 万吨)[9]。原因是尚无商业化纤维素生物燃料装置,并且技术仅处于验证规模(见表 3)。

表 3 美国纤维素乙醇计划目标与实际产量

亿加仑/万吨	2010 年	2011 年	2012 年	2020 年	2022 年
EPACT 制定的 RFS	1.0/30.0	2.5/74.7	5.0/149.4	105/3137	160/4780
产量或目标消费量	0.065/1.94	0.066/1.97	0.129/3.85		

美国能源部提出的成本长远目标:乙醇,1.07 美元/加仑(2250 元/吨);纤维素酶,0.05 美元/加仑(105 元/吨);原料,30 美元/吨(190 元/吨);乙醇得率,90 加仑/吨原料(约 3.7 吨原料/吨乙醇)。近年来,虽然纤维素酶和纤维素乙醇成

本已有明显降低,达到上述目标还有差距(见表4)[10]。

表4 国外纤维素酶和纤维素乙醇成本

(美元/加仑)/(元/吨)	酶成本	乙醇成本
20世纪90年代	5(10540)	2.65~3.78(5590~7970)
2010年	0.50(1054)	2.7(5690)
目前(实验室)Novozymes公司	0.18~0.30(340~630)	2.0(4220)
2015年	0.1(210)	1.5(3160)
加拿大Iogen(中试)		1.25(2590)
瑞典ETEK		(3680~4730)

(6) 关键技术纤维素酶有了突破。提高纤维素乙醇生产中乙醇耐受性的基因被认定,改进乙醇耐受性可使酵母从同样数量的营养物生产出更多的乙醇;发现和认定的新基因,可提高酵母细胞对乙醇的耐受性和乙醇浓度;使生产廉价、高效和环境友好的纤维素乙醇接近或达到目标;纤维素酶和纤维素乙醇成本降低。

三、国内发展现状

我国纤维素乙醇研发起步较晚,发展迅速,已与世界先进水平同步[11]。工艺路线已基本打通,在酶菌种选育及技术集成研究上取得一批成果,已掌握的纤维素乙醇技术并不比国外落后。863"木质纤维素原料生物高效转化技术及产品"课题取得阶段性成果,在1000吨/年中试生产装置上进行放大验证试验;"十一五""生物质转化技术及产品"重点项目,攻克了酶生产和水解等关键技术;中科院"纤维素乙醇的高温发酵和生物炼制"重大项目开展了:木质纤维素预处理技术研究,新型木质纤维素降解酶系的发现、改造与应用,高温乙醇菌的系统生物技术改造,纤维素乙醇发酵过程优化与控制4个方面研究;清华、浙大、山大、华东理工大学、北京化工大学、南京林大、河北农大、河南农大、大连理工、江南大学、中科院微生物研究所、中科院过程工程研究所等单位也在原料预处理技术、微生物菌群筛选和诱变育种、用基因手段开发纤维素酶、高活性纤维素酶生产、提高产酶量或改进酶系组成、水解纤维素、工程细菌共发酵戊糖与己糖、提高醪液乙醇浓度等方面开展了相关研究,取得进展,产生一批专利和成果[12]。

乙醇生产企业(如中粮集团、河南天冠集团、山东龙力生物科技有限公司、山东泽生生物科技有限公司等)实行产学研结合,积极展开纤维素乙醇示范和放大试验,在技术产业化过程中已迈出可喜的步伐,实现了万吨级秸秆纤维乙醇产业化生产示范,创建了具有自主知识产权的集成化工艺工程,纤维素、半纤维素和糖转化率,酶的成本已达较好水平(见表5)。

表 5　我国纤维素乙醇示范和放大试验情况

公司	原料	规模	预处理	工艺类型	进展	水平
河南天冠集团	麦秆、玉米秆	300 ~ 600 ~ 3000 ~ 5000 ~ 10000 ~ 120000 吨/年	粉碎 + 蒸汽爆破	SSF 废渣生产沼气或发电	2011 年通过科技部专家组验收、国家能源局技术鉴定	酶制剂 2100 元/吨,7.6 吨秆/吨,8078 元/吨
安徽丰原集团发酵技术国家工程研究中心	玉米秆、木糖渣	300 ~ 1000 ~ 5000 ~ 30000 吨/年	粉碎 + 化学	SHF(五碳糖发酵)	计划建	6t 秸秆/吨,7300 元/吨
中粮肇东生化能源公司	玉米秆	500 ~ 10000 ~ 50000 吨/年	连续汽爆	诺维信酶	国家能源局给予 10% 的资金补助,可行性研究审批	5.5 ~ 7 t 秸秆/吨,6000 - 7000 元/吨
吉林燃料乙醇公司	甜高粱、玉米茎秆	3000 ~ 30000 吨/年		引进芬兰科伯利公司的技术	2011 年正在进行前期准备工作,预计近期开工建设	甜高粱秆 2 万多元/吨
山东龙力生物科技有限公司	玉米芯(木糖)渣	500 ~ 3000 ~ 50000 吨/年	高压瞬时汽爆技术	SSF	2009、2011 年专家、地方科技局鉴定,规模化生产	4000 元/吨
山东泽生生物科技有限公司	秸秆	3000 ~ 60000 吨/年	低压汽爆	固相酶解、同步发酵、吸附分离三重耦合	2011 年中国科学院科技鉴定、项目验收,计划建	7 t 秸秆/吨,5200 元/吨
上海华东理工大学	废木屑	600 ~ 5000 ~ 30000 吨/年		稀盐酸水解,葡萄糖与木糖的发酵	国家 863 项目	5500 元/吨

但要实现产业化,还存在制约瓶颈。国内纤维素乙醇生产,目前由于生产原料供应不足,仍未实现大规模生产。酶制剂有待重大突破,酶成本与国外有差距,有待进一步降低。

四、纤维素乙醇产业化亟待解决的关键技术和问题

(一)产业化亟待解决的关键技术

世界各国研究利用木质纤维素发酵生产乙醇的科研机构都围绕着以下几大技术关键进行攻关,这也是工业规模利用纤维质原料生产燃料乙醇的主要障碍[13]。

一是预处理工艺。预处理作用是:破坏秸秆中的纤维素、半纤维素与木质素的结构,使之松散分离,亦可使半纤维素水解,保存五碳糖并使其降解副产物(如糠醛)生成量减少。即通过各种方法,如气爆法、湿氧化法、稀酸法或几种方法的组合,将纤维素、半纤维素与木质素增溶和分离。针对不同秸秆组成特点,缺乏高效的预处理技术与手段是技术瓶颈之一;开发廉价、高效、无污染的木质纤维预处理技术,降低生产成本,是实现原料预处理产业化的必要途径。

二是水解工艺。水解即通过酶法或酸法把上述物质中的纤维素、半纤维素水解成六碳糖和五碳糖。水解重要性在于:纤维素是具有晶体结构的六碳糖,难以直接水解成葡萄糖,葡萄糖经发酵才转变为醇;半纤维素是由五碳糖和少量六碳糖组成,呈无定形结构,较易水解;而用相同酶难将五碳糖和六碳糖同时水解。木质纤维素资源酶法生物转化技术实用化的主要障碍在于:纤维素酶比活力较低,单位原料用酶量大,酶解效率低,酶及酶解成本偏高;实现秸秆纤维素高效糖化,消除在工艺中原料和产物间相互抑制等关键问题尚未完全解决。

三是发酵工艺。选用特殊的菌种对上述六碳糖和五碳糖进行发酵,生产酒精。六碳糖和五碳糖用相同酶通常难同时发酵。缺乏经济可行、有效利用五碳糖的发酵技术是关键;戊糖与己糖发酵菌株的构建也还没有取得根本性突破。

美国能源部对技术开发拟定的三个开发方向是:通过转基因技术研发,使纤维素酶活性比现有水平高 10 倍以上;完善同步糖化发酵法(SSF)和同步糖化共发酵法(SSCF)技术;通过纤维素直接发酵菌的育种以开发直接发酵法(DMC)。

要实现纤维素乙醇产业发展,必须改进现有的工艺水平,重点发展原料转化率高、低耗能、低污染的纤维素预处理技术;开发高效生物酶,降低生产成本,优化酶水解工艺,从而降低纤维素乙醇成本;开发高效 C5/C6 共发酵菌株,提高糖转化率和乙醇耐受度,提高乙醇浓度,降低乙醇分离单元能耗;积极开展工艺集成开发,减少中间步骤,提高底物转化率,从根本上解决工艺复杂的缺点。

（二）产业化亟待解决的关键问题

原料可持续供应，降低成本。木质纤维素原料来源广泛，由地间到纤维素乙醇厂，五大问题成拦路虎：原料能量密度小、分散度高、季节性强，体积庞大，存在收集半径制约，难收集、难运输，易变质、不易储存，收集成本高；与造纸、建材、制沼气、燃烧发电等成熟产业争资源；原料秸秆破碎等相关设备尚未产业化，生产成本过高；缺乏合理有效的运行模式，服务体系不完善；对于不同原料的生物质能转化特性和转化机理尚缺乏充分的基础研究。

进一步优化和提高木质纤维素原料预处理技术。理想的预处理应能满足下列要求：促进糖的形成，有利于后续酶解糖化或形成糖的能力，其中戊糖较少降解；避免形成阻碍后续水解和发酵副产物产生，产物对后续过程无明显抑制作用；固体残余物较少，分离出的木质素和半纤维素纯度较高，可实现全利用；经济、环保，设备尺寸不宜过大，成本较低，具有成本效益。预处理方法的选择和发展：要考虑提高效率，降低成本，降低能耗，缩短处理时间和简化工序；要考虑适应生物质资源随着种类的不同，结构与化学成分存在差异；要重点发展原料分离效率高、耗能低、污染少的预处理技术。

开发生产效率高、成本低、高效纤维素酶[14]。酶水解纤维素历程分三步进行，三种酶协同作用，缺一不可。内切葡聚糖酶（葡聚糖内切酶）水解纤维素底物分子的糖苷键，生成小的葡聚糖；外切葡聚糖酶（葡聚糖外切酶）从其链端，将葡聚糖水解生成纤维二糖和其他更小分子的低聚糖；β－葡萄糖苷酶，水解纤维二糖成为葡萄糖。纤维二糖积累对内切葡聚糖酶与外切葡聚糖酶酶活性产生抑制作用；葡萄糖的积累对 β－葡萄糖苷酶活性也有一定的抑制。优良的酶制剂不仅能够催化有关反应的发生，而且可以大幅提高转化效率，有效降低生产成本。但是现有技术酶的生产效率低、生产成本较高，酶和酶生产技术都需要改进。酶技术领域的重大突破，首先需要寻找适合于工业生产的高比活力的纤维素酶，解决酶稳定性差、生产成本高问题；其次利用基因工程手段对纤维素酶分子进行改造，实现定向进化，应用微生物酶工程技术提高酶活性，开发热稳定和活力提高的纤维素酶。

构建能够同时高效利用戊糖和己糖的发酵菌株[15]。戊糖的高效发酵转化是实现纤维素乙醇产业化的又一个瓶颈，缺乏能够同时高效利用戊糖和己糖的发酵菌株是最关键因素，并影响纤维乙醇综合成本与过程经济性。对于能同时利用己糖和戊糖的菌种的研究主要集中于：重组酿酒酵母、运动发酵单胞菌、大肠杆菌、克雷白氏杆菌，需要利用基因工程方法构建能同时高效利用己糖和戊糖的菌种。至今借助于自然界酵母菌，得到具一定效率重组菌株，但戊糖发酵菌株

尚未有根本性突破;基于基因改造,仅改变了细胞局部或部分改变了细胞代谢平衡,但这种改变是有限的,并没解决木糖代谢中复杂问题,没根本解决五碳糖乙醇转化率低,提高乙醇产率的问题;构建得到的重组菌株还未能在商业化生产中得到应用。

提高进入精馏系统发酵液中乙醇浓度。精馏和脱水可以借鉴淀粉质原料燃料乙醇生产工艺中已经发展成熟的工业化技术,木质纤维素类原料发酵液中乙醇浓度比较低,致使精馏操作能耗高。提高进入精馏系统发酵液中乙醇浓度很重要。

降低纤维素乙醇生产成本。这取决于以下各环节:1)原料,就近供应,适度规模,经济收集方式;增加原料纤维素含量,减少木质素含量。2)预处理,把化学剂和水的使用量降到最低;兼顾后续工艺,不以增加后续工艺成本为代价。3)降低纤维素酶成本,筛选高产菌和基因诱变育种,改进酶生产技术,使用廉价发酵底物和发酵方式,优化培养条件;选择合理酶系组成,增加酶的比活力,增强酶在不同条件下稳定性,提高抗水解抑制物能力;固定化纤维素酶、再循环利用酶,提高酶使用效率。4)降低发酵和蒸馏能耗,构建混合糖发酵菌;改进发酵、纯化工艺;尽可能提高发酵液的乙醇浓度。5)实现生物精炼,简化流程、设备;充分利用木质纤维素原料各组分;提升拓展原料各组分经济价值。

五、纤维素乙醇产业化发展技术对策

1. 完善原料供应链,建立更加合理、有效的原料稳定供应体系。这是解决第二代生物乙醇产业化发展的重要前提。企业要根据非粮生物燃料产业的农林业属性、多样性和地域性等特点,重视原料基地规划和建设,创新经营模式,制订原料标准体系。

2. 应重点发展原料适应性高、分解率高、低耗能、低污染预处理技术。整合关键技术,优化整体方案,努力简化流程,形成一套完整的预处理工艺技术。

3. 应开发高效纤维素酶,提高酶活性,减少酶用量,优化酶水解工艺,降低酶生产成本,酶剂自主生产。主要包含四个研究方向:开展木质纤维素结构和转化机理研究,合理设计与构建酶催化剂;寻找适合工业生产的高比活力纤维素酶,解决酶稳定性差问题;利用基因工程手段对纤维素酶进行改造,实现定向进化,开发热稳定和活力提高的纤维素酶;重组纤维素酶体系,提高对不溶性纤维素的水解速率和水解程度。

4. 利用基因工程方法构建开发能同时高效利用 C5/C6 糖的共发酵菌株。提高糖转化率和对乙醇耐受度,提高底物转化率,提高发酵液乙醇浓度,降低乙醇分离单元能耗。

5. 鼓励技术多元化研发,耦合关键技术,实现优势互补,优化一体化生产方

案。纤维素乙醇产业化需要构建高效、协调的系统产业链和技术支撑体系。

6. 提高自主创新和集成创新能力,加强产学研结合,国际技术交流,国内信息沟通,逐步整合技术资源,提升企业经济效益,完善形成一套符合国情的完整的产业发展技术路线。

参考文献

1. 杜风光,史吉平,张 龙等. 纤维质生产燃料乙醇产业化研究进展[J].《中国麻业科学》,2007,(29): 72 ~ 74

2. 王丹,林建强,张萧等. 直接生物转化纤维素类资源生产燃料乙醇的研究进展,《山东农业大学学报(自然科学版)》[J]. 2002,33(04):525 ~ 529

3. 胡徐腾. 纤维素乙醇研究开发进展[J],《化工进展》,2011,30(01): 137 ~ 143

4. 曹秀华,阮奇城,林海红等. 纤维燃料乙醇预处理技术研究进展[J].《中国麻业科学》,2010, 32(5): 293 ~ 298

5. 孙多志,许庆利,王复等. 木质纤维素制取燃料乙醇水解工艺技术进展[J].《河南化工》, 2008,25(04):1 ~ 4

6. 孙智谋,蒋 磊,张俊博等. 世界各国木质纤维素原料生物转化燃料乙醇的工业化进程[J].《酿酒科技》,2007,(1) : 91 ~ 94

7. Hogan T. Factors that Impact Crude Oil Pricing[C] //NPRA Annual Meeting, March 22 - 24,2009, San Antonio, TX, USA.

8. Gerald Ondrey. Bioalcoholic Fuels [J]. Chemical Engineering, 2010, 117(5):25 ~ 29

9. IEA Bioenergy Implementing Agreement, Task 27, Final Report, by(S&T)2 Consultants Inc. 2000

11. Fulton L, Howes T. Biofuels for Transport: An International Perspective [J]. IEA,2004,74 ~ 77

12. 钱伯章,朱建芳. 我国纤维素乙醇的开发进展和前景[J]. 粮食与饲料工业,2009,(10):11 ~ 14

13. Sun XY, Qu YB, Liu ZY. Progress in research of lignocellulose degrading enzymes from Penicillium [J]. Chin J Appl Environ Biol, 2007, 13 (5): 736 ~ 740

14. 景春娥,赵旭,常思静等,纤维素酶在燃料乙醇工业中的应用研究进展[J].《酿酒科技》,2009,(3):98 ~ 102

15. 曲音波. 纤维素乙醇产业化[J].《化学进展》,2007,19(7):1098 ~ 1108



蒋福康 教授,教授级高级工程师,原中国石化石油化工科学研究院副总工程师,享受政府特殊津贴专家,曾获国家发明一等奖1项,中石化科技进步特等奖1项、科技进步一等奖2项,是《燃料乙醇与车用乙醇汽油》等3部专著总执笔人,参加了中国工程院8项重大咨询项目研究和报告执笔。

生物炼制与高效生物能源生产

谭天伟 等

北京市生物加工过程重点实验室,北京化工大学

摘要:在化石能源价格持续上涨,环境压力日益加重的背景下,通过对能源植物甜高粱的生物炼制技术生产生物能源与生物材料,是实现生物质可持续发展的方法。本文着眼于甜高粱的全利用,通过对甜高粱采收后茎秆进行压榨,汁液利用新型固定化酵母连续发酵法生产燃料乙醇;压榨后残渣经稀乙酸预处理水解半纤维素,水解液发酵分离耦合渗透汽化膜分离生产丁醇;最后,将水解后剩余的富含纤维素与木质素的残渣,与回收塑料共混造粒,应用注塑、挤出等方法制造木塑复合材料,形成甜高粱成套生物炼制工艺。其中燃料乙醇发酵浓度达到 140g/L,燃料丁醇一步渗透气化膜分离丁醇浓度达到 260g/L,木塑复合材料甜高粱添加量在 50% 以上。

关键词: 生物炼制,甜高粱,燃料乙醇,燃料丁醇,木塑复合材料

一、生 物 炼 制

发展清洁高效、无污染、可持续的产业模式、降低石油化工原料对化石资源的依赖,降低能源与水资源消耗以及 CO_2 减排,是我国面临的重大战略需求。其中,发展生物质能源以替代化石能源,确保国家能源安全和生态环境安全,为此,必须大力推动生物质综合利用和生物质能源产业的进步。

国外近年来出现的生物炼制是一个重要发展方向,即将生物质综合及其分级利用,在生产能源产品的同时,联产化学品、材料、肥料等,以达到最大的原料利用率、三废最小化及其产出最大化。如美国 ADM 通过玉米生物炼制工艺,产品有 30 多种,将玉米油、胚芽蛋白、淀粉和膳食纤维等完全利用。

生物炼制概念早于 1982 年由 Bungay R H 等人提出[1]。生物炼制是以生物质(如淀粉、半纤维素、纤维素等)为原料,通过热化学、化学或生物方法等降解成为一些中间平台化合物,如生物基合成气、糖类(如葡萄糖、木糖等),然后再加工成为生物燃料或化学品,如乙醇、甘油、乳酸等。随着越来越多的研究关注于生物基化合物,生物炼制概念将有更大的发展空间。生物炼制应该与生物转

化过程整合起来,更大范围的生产燃料、电力、材料、化学品[2-5]。因此,生物炼制是以可再生的生物质资源为原料,如农林加工业废弃物、秸秆、纤维素等,经过生物、化学、物理方法或这几种方法的集成方法,生产一系列化学品、材料与能源的新型工业模式。而新型的生物炼制也将会从可再生生物质提炼出更多的产品,这也意味着一些废水、废品将成为原料的候选,这些废液可以有望转化为新的产品[6]。

二、生物炼制联产能源和化学品

目前我国生物质利用基本是单一产品,如燃料乙醇、生物柴油,产值较低,经济效益不高。然而生物质原料中通常含有大量可形成许多高附加值产品的成分。由于产品单一,没有形成生物质联产食品、化学品和能源产品的生物炼制思路,导致原料利用率低,生产成本高,而且也导致了原料的浪费等问题。

我国拥有大量的非粮生物质资源和农林废弃物,如果利用这些生物质,不但具有重大的生态环境意义,而且能生产大量的高附加值的生物基化学品、能源产品等。对于为 40 亿吨/年的农林剩余物开辟新出路,为非农耕边际性土地的利用提供经济驱动力,为农村经济发展和农民增收提供新的增长点,为节能减排提供新的实现途径都具有重大意义。例如,我国每年稻谷产量约 2 亿吨,加工中的副产品(主要是稻壳、米糠和粹米)十分可观,据粗略推算可得到稻壳 3000 多万吨,米糠 1000 多万吨,碎米 2000 多万吨。开展米糠等淀粉类农副产品深加工,对其中所含淀粉、蛋白、油脂和粗纤维进行综合利用,可获得乳酸、生物柴油等生物基化学品和能源产品,对于创建以新型生物资资源为原料的生物产品炼制产业链,形成多元化的高附加值新产品和新技术具有重要的意义。农作物在其产品化过程中,如淀粉加工、制糖、酿酒,产生大量的有机废水。如基于玉米、木薯等的淀粉加工业高浓度废水年排放量达 2400 万吨,基于甘蔗和甜菜等制糖废水年排放量近 10 亿吨,总 COD 产生量至少 100 万吨。按照目前对有机废水资源化生产油脂等研究结果看,如果加以利用,一年至少有 50 万吨生物柴油生产潜力。同时副产大量的饲料酵母(250 万吨以上),可以用于农村动物饲料,使废弃生物质得到有效利用。

三、甜高粱生产燃料乙醇、丁醇及木塑复合材料的生物炼制新工艺

甜高粱属于 C4 作物,光合作用效率高,是大豆、玉米、甜菜和小麦等作物的 23 倍,被称为最有效的太阳能转换器;抗旱、耐涝、耐盐碱,对土壤的适应能力很强,在一般耕地、荒地、山地、盐碱地均可种植。根据其具有高抗逆性的特点,可以利用低质边缘性土地,扩大土地有效使用面积,既不会与现有农作物争耕地,

又可以实现粮、糖双收，因而引起了许多国家的广泛重视、积极研究和大力推广。甜高粱不仅具有食用、作酿酒原料或作饲料等多种用途，而且茎秆中的糖分还可以用于发酵生产乙醇，榨汁后剩余的茎秆残渣可以用来生产丁醇、燃烧发电、造纸和生产板材等，使得整个过程中的废弃物得到综合利用，从而发挥更高的经济效益。

北京化工大学针对甜高粱的全利用进行了研究，通过对甜高粱采收后茎秆进行压榨，汁液利用新型固定化酵母连续发酵法生产燃料乙醇；压榨后残渣经稀乙酸预处理水解半纤维素，水解液发酵分离耦合渗透汽化膜分离生产丁醇；最后，将水解后剩余的富含纤维素与木质素的残渣，与回收塑料共混造粒，应用注塑、挤出等方法制造木塑复合材料，形成甜高粱成套生物炼制工艺。整个流程如图 1 所示。

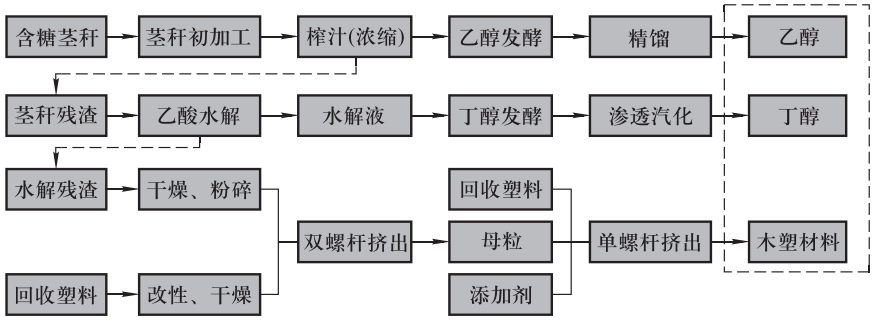


图 1　甜高粱全利用工艺流程简图

如上图所示，含糖秸秆收集储运后，经茎秆初加工实现长期储存，榨汁浓缩后，以压榨后部分残渣为固定化载体固定酵母细胞，通过五级连续固定化体系连续发酵，发酵液乙醇浓度达 130 g/L 以上，经热耦合精馏后，乙醇纯度达 94% 以上。茎秆压榨后残渣经超稀乙酸水解后，以生物漆酶法脱毒，实现预处理工艺的三废零排放。水解液经发酵后，耦合渗透汽化分离得到丁醇平均浓度达 411.7 g/L，其中油相丁醇浓度达 803 g/L。分离后采用气相进料精馏塔的创新节能工艺，简化冷凝回收步骤，直接获得纯度达 99% 以上的燃料丁醇产品。超稀酸水解残渣经干燥粉碎后，添加回收塑料与改性剂，双螺杆挤出造粒，混入添加剂与回收塑料后，进行单螺杆挤出成型四孔板等成型木塑符合材料，符合国家行业标准，结果如表 1 所示。

表 1 水解残渣木塑材料性能

项目	单 位	测试标准	木塑指标	达到值
抗弯模量	GPa	GB9341 – 88	≥2.5	3.2
抗弯强度	MPa	GB9341 – 88	≥26	31.7
断裂伸长率	%	GB/T1040	≥3.6	6.7
拉伸强度	MPa	GB/T1040 – 92	≥25	40
吸水率	%	GB/T8810 – 2005	≤0.8	0.6
密度	g/cm^2	GB1033 – 1998	0.8 ~ 1.3	1.2

四、全生命周期分析

对甜高粱乙醇原工艺、甜高粱全利用成套工艺(年产 1000 吨乙醇,配套生产 200 吨丁醇、100 吨丙酮项目)等两条技术路线进行了基于案例的全生命周期计算与比较。整合了国际上广泛应用的车用燃料的能源使用和污染物排放的围观分析模型 GREET 的能耗及污染物 WTW(Well – to – Wheels,从矿井到车轮)分析模块进行分析。GREET 已分别应用到北美、欧洲等地区的车用传统及替代燃料的多条路线 LCA 分析,其有效性已被验证。

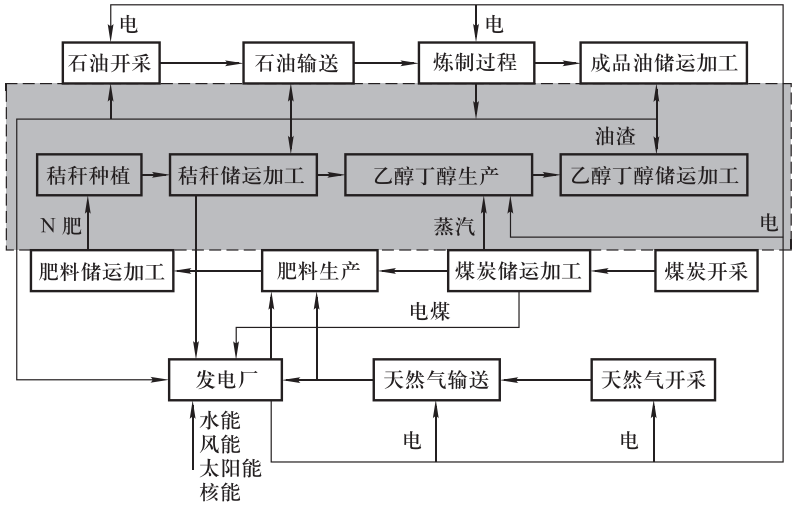


图 2 评价边界条件

如图 3 所示,新工艺的坐标位于第四象限内,其意义是新工艺的石化能源平衡比传统石化能源生产大,即获得单位能量的能量消耗更小,同时,GHG 排放为负值。也就是说,从宏观角度分析,新工艺能够有效固定温室气体,做到了环境

友好。从上文的评价数据看,新工艺在单位能量消耗减少和减排方面具有明显的优势,实现了生物燃料的绿色炼制,工艺过程环境友好。

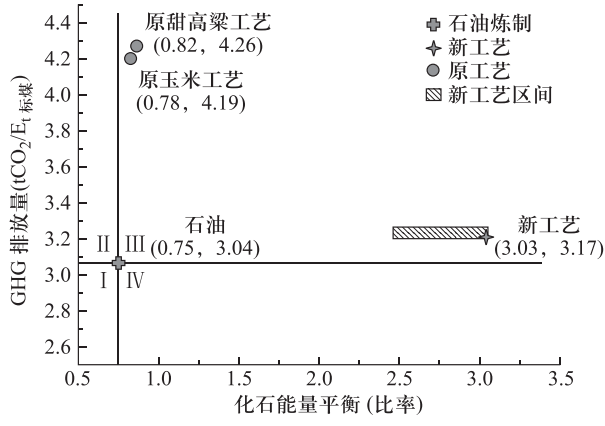


图 3 化石能量平衡与 GHG 排放综合分析图

参考文献

1. Bungay R H. Biomass refining Science, 1982, 218: 643 – 646

2. Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C., Murali, N., 2006. Biore? neries: current status, challenges, and future direction. Energy Fuels 20, 1727 – 1737

3. Kaparaju, P., Serrano, M., Thomsen, A. B., Kongjan, P., Angelidaki, I., 2009. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. Bioresour. Technol. 100, 2562 – 2568

4. Laser, M., Jin, H., Jayawardhana, K., Lynd, L. R., 2009. Coproduction of ethanol and power from switchgrass. Biofuels Bioprod. Biorefin. 3, 195 – 218

5. Lynd, L. R., Larson, E., Greene, N., Laser, M., Sheehan, J., Dale, B. E., McLaughlin, S., Wang, M., 2009. The role of biomass in America's energy future: framing the analysis. Biofuels Bioprod. Biorefin. 3, 113 – 123

6. Kamm, B., Kamm, M., 2007. Biorefineries – multi product processes. White Biotechnology. Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. Springer, pp. 175 – 204

Biorefinery and efficient bio-energy production

Tianwei Tan, Biqiang Chen, Di Cai, Jia Zheng, Xiao Yang

Beijing Key Lab of process, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, PR China

Abstract: Biorefinery that utilizes sweet sorghum for production of bio-fuels and bio-materials has become sustainable development methods in the context of high fossil energy prices and environment pollution. This paper focuses on the full use of sweet sorghum. By using our combined experience in sweet sorghum juice fermentation ethanol: hemicelluloses hydrolyzate fermentation butanol couples with pervaporation membrane separation technology, and cellulose-lignin residue blends with recycled plastic producing composite bio-materials, we are developing new concepts for conversion of sweet sorghum into bio-fuels and bio-materials. The ethanol fermentation concentration is 140 g/L, one step separation of butanol concentrated product is 260 g/L and the fiber ratio of sweet sorghum bagasse in bio-materials is more than 50%.



谭天伟 院士,北京化工大学校长,教授,教育部"长江学者奖励计划"特聘教授,"国家杰出青年基金"获得者,国家级高等学校教学名师,"973"项目首席科学家。2011 年当选为中国工程院院士。

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

餐厨废弃物能源化利用

计建炳 等

浙江工业大学化学工程与材料学院,浙江省生物燃料
利用技术研究重点实验室

摘要:餐厨废弃物富含淀粉、蛋白质、油脂等有机物,具有显著的废物和资源二重性。结合国内外餐厨废弃物处理现状,本文提出了一套用餐厨废弃物来生产生物柴油和车用生物燃气的能源化利用方案。对餐厨废弃物筛分出的生物质进行油水分离,分离出的油脂用来生产生物柴油,剩余部分经过生物质厌氧发酵处理产生沼气,沼气净化后用作车用燃气,沼渣、沼液作为有机肥料使用。

关键词:餐厨废弃物;生物柴油;车用燃气

一、引　　言

餐厨废弃物是指家庭、学校、机关公共食堂以及餐饮行业的食物废料和食物残余,是城市生活垃圾的主要组成部分。其成分复杂,是油、水、果皮、蔬菜、米面,鱼、肉、骨头以及废餐具、塑料、纸巾等多种物质的混合物[1]。餐厨废弃物产量大,含水量高,异杂物多,成分复杂。其有机物含量易为微生物利用,易腐败,散发恶臭气[2]。据统计,我国一年会产生餐饮垃圾 6000 万吨。6000 万吨餐饮垃圾含的能量相当于 430 ~ 614 万吨标准煤。因此,餐厨废弃物的有效利用对能源和环境都具有非常重要的意义。

二、餐厨废弃物处理方法

传统的餐厨废弃物处理方法包括填埋法、饲料法、传统堆肥处理、焚烧处理、热解法、生物处理等。目前,对餐厨废弃物的资源化利用已在国内很多城市陆续展开。北京高安屯餐厨废弃物资源化处理中心是目前国内规模最大、自动化程度最高、生化工艺最先进的餐厨废弃物资源化处理站,日处理量 400 吨,是一项用于生产微生物肥料菌剂和生物蛋白饲料的工程。上海万帝市政餐厨废弃物处理厂将餐厨废弃物用于生产沼气、电能、工业油脂和有机肥料,处理能力 200 吨/

日。兰州市餐厨垃圾处理厂总投资 1.13 亿,日处理餐厨废弃物 200 吨,沼气发电 2.4 MW,生产生物柴油 4380 吨/年。此外,杭州、天津、重庆、青岛、厦门等城市也已致力于餐厨废弃物的资源化利用。

在众多处理方法中,利用餐厨废弃物生产生物柴油和车用燃气的技术备受关注。将收集的餐厨废弃物经复合式筛分机分类,分离出生物质和非生物质。对非生物质进行回收或者填埋处理,对生物质部分进行油/渣分离。分离出的油脂用来生产生物柴油,渣经过生物质厌氧发酵处理产生沼气,沼气净化后用作车用燃气,沼渣、沼液作为有机肥料使用[3]。

二、生物柴油生产技术

油脂生产生物柴油主要包括两个反应,甘油酯的酯交换反应和油酸的酯化反应。用废弃油脂来生产生物柴油关键优势包括投资成本低、生产成本低、环境友好。综合考虑上述问题,我们开发了四项化学工程技术用于生物柴油的生产,基本实现了投资低、生产成本低、对环境友好的目标。

(一) 水力空化强化技术

在生物柴油生产过程中,甲醇和油脂的互溶度很差,甲醇和油脂的酯化和酯交换反应均是非均相反应,反应速率慢,反应时间长,转化率低,需通过外加能量强化两者的混合[4]。采用水力空化技术强化酯化和酯交换过程,是利用水力空化在液体中产生的局部高温、高压、冲击波及射流等极端效应乳化甲醇和油脂体系,进而强化酯交换反应[5]。采用水力空化技术强化酯化和酯交换过程,与其他生物柴油生产技术相比,水力空化生产技术具有高效、安全、甲醇用量少、设备小型化、投资成本低、可连续化生产的优点。在空化作用下,酯交换技术制备生物柴油可以在常温、常压下进行,酯交换反应时间可缩短 2 ~ 3 倍,转化率高达 99.9%,反应设备体积可缩小 4 倍以上。此外,水力空化技术具有放大可靠、可实现连续化生产的特点,可适用于生物柴油从年产几千吨到几十万吨的生产规模。

(二) 超重力床回收甲醇技术

在酯化、酯交换生产生物柴油的过程中,为了提高转化率,甲醇的实际用量比反应所需的当量用量大。采用超重力旋转床技术回收过量甲醇,是对传统塔器精馏技术的重大突破,1.2 米高的超重力床相当于 15 米高的常用精馏塔。与传统填料塔、板式塔精馏技术相比,设备高度和体积大大降低,能耗也大大减小。

（三）先进的精制分离技术

工业生物柴油精馏过程是一个涉及高温高真空的单元操作，操作的关键之一就是高真空条件的维持[6-7]。生物柴油组分甲酯沸点高，高真空操作可降低甲酯沸点，从而减少甲酯在高温汽化的过程不饱和键的分解，同时还可以降低加热介质导热油温度，减少能耗。

1. 多层蒸发技术

生物柴油主要由 C16 甲酯和 C18 甲酯组成，因原料不一样，也会含有一定量的低碳甲酯和高碳甲酯。粗生物柴油通过进料泵输送预热后，进入多层蒸发器脱除低碳甲酯、水、甲醇等轻组分，轻组分蒸汽通过与多层蒸发器顶部连接的冷凝器冷凝后收集。粗生物柴油经多层蒸发器脱净低碳甲酯等轻组分后，促使后续精馏塔体系维持较高的真空度，提高产能，降低能耗，提高产品的收率。

2. 高温高真空生物柴油精馏技术

脱净低碳甲酯等轻组分后的粗生物柴油再经中间进料泵输送，进入精馏塔精制，进入精馏塔内的粗生物柴油由精馏塔底部多层蒸发加热托盘汽化，生物柴油蒸汽经与精馏塔顶部连接的组合冷凝器冷凝后部分回流，部分作为生物柴油产品采出。精馏出的产品可以稳定达到生物柴油 BD100 的标准。

综上，该生物柴油生产技术具有以下特点：设备投资成本低，采用水力空化强化反应后，反应在常压下进行，反应温度 60℃，设备无需特殊材料和加压设备；整个生产过程中，三废接近零排放，通过工艺改进无需酸洗和水洗，废水量少；生产成本低，每吨生物柴油生产成本稳定小于 700 元，能耗 120 公斤标煤，45 度电；产品质量高，生物柴油酸值小于 0.5 mg KOH/g，可稳定达到新的 BD100 国标。

三、车用生物燃气生产技术

餐厨废弃物生物质分离出的渣经厌氧发酵产生沼气，沼气净化后可用作车用燃气。

经发酵罐出来的沼气成分见表 1。

表 1　沼气成分

组分	含量（% v/v）
CH_4	50 ~ 70
CO_2	20 ~ 40

续表

组分	含量(% v/v)
H_2S	0.7 ~ 1.2
H_2	0 ~ 1
N_2	0 ~ 5
O_2	0 ~ 0.4

沼气净化主要去除四个成分,O_2、H_2S、CO_2 和 H_2O。O_2 的存在使得沼气加压时有爆炸的危险。H_2S 会腐蚀管路及配件,对环境造成污染。CO_2 会降低热值、增加输送费用,同时也会腐蚀管路。H_2O 一方面会溶解 H_2S,造成管道腐蚀,另一方面,凝结水会冻坏管道,结冰堵塞瓶嘴、充气嘴、减压阀。沼气经过提纯,达到国家规定的车用燃气标准后方可使用。

(一) 沼气脱硫

为达到 GB14554 -93 排放标准,将湿法脱硫与干法脱硫结合使用。先通过湿法粗脱硫经填料塔内的化学吸收将 H_2S 转化为单质硫,其后串联干法精脱硫,通过固定床吸附,以达到 <15 ppm 的排放标准。

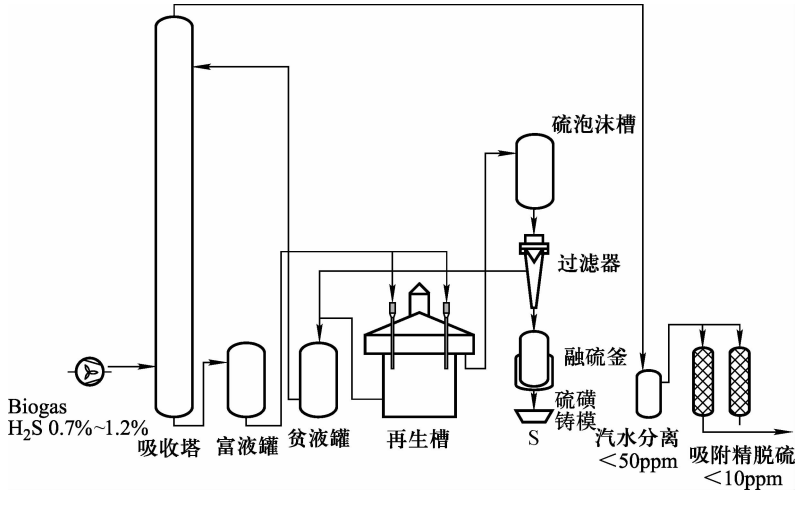


图 1 栲胶湿法脱硫 + 活性炭干法脱硫工艺流程图

(二) 沼气脱氧

在沼气生产中,不可避免地会混入氧气,若不除去,加压时会有爆炸的危险。

沼气净化通常采用催化氧化法，基本原理是在催化剂的作用下，利用气源中的 CH_4 和 O_2 反应生产 H_2O 和 CO_2 来脱除 O_2，目标为≤0.5%（v/v）。

（三）沼气脱二氧化碳

可用于沼气脱二氧化碳的方法包括膜分离、变压吸附和溶剂吸收法。溶剂吸收法又包括物理吸收、化学吸收和物理化学吸收。其中物理吸收法包括水吸收、碳酸丙烯酯吸收、低温甲醇洗等，化学吸收包括 MEA 法、改良热钾碱法等，物理化学吸收包括活化 MDEA 吸收等。

MDEA 法是目前国内外天然气净化技术中应用最多的。该法甲烷收率高，但需要蒸汽，能耗高，甲烷收率为 99%。水吸收法是利用在加压下条件下 CO_2 被水吸收的传统方法，应用较为广泛。该方法不仅可以去除 CO_2，也可去除 3000 ppm 以下的 H_2S，无需有机吸收剂，不需加热再生。此外，还有变压吸附（PSA）法，是利用 CO_2 在高压下可吸附于活性炭或分子筛，达到和 CH_4 分离的目的。该方法优点是分子筛选择性吸附 CO_2 后可减压再生，操作稳定，自动化程度高，无溶剂消耗。缺点是甲烷回收率低（<95%），投资费用和维修费用高，H_2S 不宜超过 300 ppm。

（四）沼气脱水

沼气脱水方法很多，包括冷分离法、溶剂吸收法和以硅胶、活性氧化铝、分子筛等为吸附剂的固体物理吸收法。使用固体物理吸收法干燥生物燃气成本分析为 0.05 元/Nm^3 沼气。

上述沼气净化技术的综合对比如下表所示。

表 2　提纯技术比较

	碳酸丙烯酯	MDEA	冷水	常温水	PSA	单位
处理量	100	100	100	100	100	Nm^3 沼气/h
吸收温度	15	50	15	30	常温	℃
解吸	空气	110℃	空气	常温	常温	
吸收液流量	2	0.8	17	24	–	t/h
脱碳压力	20	20	8	8	8	atm
脱硫成本	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	元/Nm^3 沼气
脱碳成本	0.251	0.276	0.237	0.148	0.175	元/Nm^3 沼气
脱水成本	0.05	0.05	0.05	0.05		元/Nm^3 沼气

续表

	碳酸丙烯酯	MDEA	冷水	常温水	PSA	单位
总成本	0.346	0.371	0.332	0.243	0.22	元/Nm^3 沼气
收率	0.91	0.99	0.98	>0.98	<0.95	
设备投资	中	高	中	低	高	
溶剂损耗	吸收剂	吸收剂	–	–	10 年	
O_2 导致降解	有	有	–	–	–	
其他配套		蒸汽				

其中,利用常温水吸收法总成本为 0.243 元/Nm^3 沼气,变压吸附法总成本为 0.220 元/Nm^3 沼气,这两种方法从成本上是比较合算的。而从甲烷回收率考虑,变压吸附法回收率低,而 MDEA 法可以实现 99% 的回收率,因此,在大规模的天然气净化中,MDEA 法是应用最多的。

生物燃气提纯设备在国外已基本实现了产业化标准,但在国内尚在起步阶段。目前,在欧洲生物燃气净化技术的应用中,采用变压吸附 31 套,膜分离 4 套,物理吸附 6 套,化学吸附 6 套,水吸收 32 套。生产的生物燃气可替代天然气被应用于供热发电、车用甲烷等。

在中国,生物燃气资源丰富,大部分生物质都可转化为生物燃气。生物燃气生产中污染物排放少,沼渣是很好的有机肥,沼液进行低成本浓缩后也是很好的液体肥料。但生物燃气净化生产车用燃气的技术尚处在起步阶段,通过将大型的厌氧发酵装置技术、菌种、低能耗均匀混合技术、温度控制技术以及沼气净化技术相结合,保证燃气品质,降低生产成本是今后生物质制备车用燃气产业发展的重点。

五、结 束 语

餐厨废弃物属于资源型废弃物,采用餐厨废弃物生产生物柴油和车用生物燃气既回收了资源,又缓解了城市环境压力。水力空化强化技术、超重力床回收甲醇、多层蒸发和高温高真空精馏技术的应用降低了废弃油脂生产生物柴油的投资成本和生产成本。而厌氧发酵生产生物燃气是将来餐厨废弃物处理的主要工艺技术,是未来的发展趋势。将沼气提纯压缩为车用燃料,附加值将大大提高。

参考文献

1. 袁玉玉,曹先艳,牛冬杰,赵由才. 餐厨垃圾特性及处理技术. 环境卫生工程 2006,14(6):46 - 49

2. 张庆芳,杨林海,周丹丹. 餐厨垃圾废弃物处理技术概述. 中国沼气 2012,30(1):22 - 27

3. 任维琰,李勇,顾广发. 餐厨垃圾厌氧发酵产甲烷综述. 安徽农业科学 2012,40(6):3525 - 3528

4. 王云,俞云良,陆向红,徐之超,计建炳. 水力空化技术强化酯交换反应合成生物柴油的研究. 浙江工业大学学报 2008,36(1):12 - 16

5. Liu X J, Piao X L, Wang Y J, et al. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. Fuel, 2008,87:1076 - 1082

6. Amigun B, Sigamoney R, Blottnitz H. Commercialisation of biofuel industry in Africa: A review. Renewable and Sustainable Energ. Rev. ,2008,12:690 - 711

7. Liu X J, Piao X L, Wang Y J, et al. , Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. Energ. Fuel. , 2008,22:1313 - 1317

Utilization of Food Residue for Energy

jianbing JI, haiyan ZHANG, xuejun LIU, fengwen YU, meizhen LU, dengxiang JI

Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou, PR China

Abstract: Food residue is rich in starch, protein, fats and other organic matter. It has dual characteristics of hazardous and resource. This paper presented a technology using food residue to produce bio-diesel and vehicle biogas. Biomass screened from food residue was divided into water and oil firstly. Then, the oil was used to produce biodiesel. The solid matters were used to produce vehicle biogas under biological anaerobic fermentation. Biogas can be used for cars after purification. The fermented

residue could be used as organic fertilizer.

Key words: Food residue; biodiesel; vehicle biogas



计建炳 浙江工业大学教授,浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室主任。主要从事生物质能源化工方面的研究,发表学术论文 200 余篇,被 SCI、EI 收录论文 50 余篇,授权美国专利 1 项,国家发明专利 25 项,作为第一完成人获中国石油和化学工业协会科学技术一等奖、浙江省科学技术二等奖、教育部技术发明二等奖等省部级奖 6 项,中国专利优秀奖 1 项。研发的超重力精馏器推广应用 300 多台,实现了生物柴油 2 万吨和 15 万吨的工业化生产,经济效益显著。

E-mail: jjb@ zjut. edu. cn

生物质水相催化合成生物汽油和航空燃油

马隆龙,章青 等

中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室,
中国科学院广州能源研究所

摘要:通过生物质酸水解、水相催化重整、碳链增长及加氢的耦合工艺,可有效实现生物质中半纤维素和纤维素转变为新型生物汽油和航空燃油,突破了乙醇生产中戊糖难被利用和工艺能耗太大的技术瓶颈,这在生物质高效利用领域属于一个新的尝试。由生物质水相催化制备高品质液体燃料与源于化石能源的汽油和航空燃油有着相似的组成和能量密度等特性,可用作燃油添加剂或替代品。我国的生物质资源十分丰富,有利于新型生物质液体燃料的开发与利用,重点解决液体燃料合成关键工艺与系统单元匹配的技术问题,有助于加快推进生物液体燃料炼制产业化,改善我国能源消费结构,维护环境和社会可持续发展,应用前景广阔。

关键词:生物质;水解;水相催化;生物汽油;航空燃油

一、前　　言

随着现代社会对能源需求的迅速增长及石油、煤等化石能源日渐枯竭,同时由于化石能源引起的生态环境污染问题日益严峻,因此,寻求和开发新型能源,特别是环境友好的可再生能源已迫在眉睫,尤其是由木质纤维素类生物质制取液体燃料已成为国内外研究热点之一[1,2]。生物质是唯一可制备液体燃料的可再生碳源,具有清洁无污染、碳活性高等优点。我国的农林废弃物储量十分丰富,每年储量达到 9.2 亿吨左右,如果其中 40% 被充分利用的话,可替代石油约 4000 万吨。所以,生物质能被认为是一种重要的石油补充能源。传统利用生物质转化成液体燃料的方式,主要是通过对生物质气化生成的合成气,再经过化学合成转变为相应的二甲醚、低碳醇及费托合成汽柴油等;或通过水解处理生物质中纤维素和半纤维素转化成相应的六碳糖和五碳糖,并经过发酵获取乙醇和丁醇等液体燃料,但是这些工艺存在生物质利用率低、能耗高等缺点。2004 年

Dumesic 等报道生物质基糖类加氢衍生物(如山梨醇)在 $Pt/Al_2O_3-SiO_2$ 催化剂上于 225℃和 3.96 MPa 下水相催化重整可获得 $C_1 \sim C_6$ 烷烃,山梨醇首先脱水闭环生成 C_6 中间物种,经加氢后生成相应低碳烷烃,且烷烃选择性可达 58% ~ 89%,其中正戊烷和正己烷的选择性分别为 21% 和 40%[3]。该工艺被认为是从可再生生物质资源转向生物汽油等液体燃料的方向上开辟了一条崭新的途径,成为一种绿色高效的合成可再生燃料的新路径[4,5]。由于该工艺中烷烃产物以正己烷和正戊烷为主,可作为添加剂加到车用汽油中,但由于混合烷烃中异构成分较少而不能提供较高的辛烷值,且贵金属 Pt 催化剂十分昂贵,使其应用受到一定程度上的限制。马隆龙等[6-8]报道了在负载型双功能 Ni 基分子筛催化剂上生物基多元醇也可进行水相加氢转变成相应低碳烷烃,其催化加氢活性与 Pt 系催化剂相当,同时产物烷烃中伴有约 20% 左右的异构烷烃,进而提高了这种烷烃混合物在生物汽油中辛烷值。近年来,有研究报道利用 C_5、C_6 单糖衍生物可制取生物航空燃油[9,10],这些单糖在酸性条件下首先脱水转变成 5-羟甲基糠醛和糠醛,再通过添加丙酮进行羟醛缩合反应控制碳链的增长而生成航空燃料中间体,并经过加氢-脱水-异构过程可获得以 $C_7 \sim C_{15}$ 正构及异构的长链液体烷烃为主要成分的生物航空燃油。由此可见,生物质可通过两种途径制取液体燃料,其工艺路线如图 1 所示。从图中可以看出,生物质水解成 C_5、C_6 单糖是首要过程,结合水相催化重整,可以获取生物汽油组分;也可通过控制碳链的增长而得到航空燃油组分。对于这些糖平台水相催化,由于反应均在液相中进行,反应速度快,避免了原料的汽化,同时产物烷烃与水相自动分离,大大简化反应工艺和降低系统能耗,进而实现水解液中单糖或低聚糖的全利用。因而,以非粮的木质纤维素类生物质资源经高效水解,水解液催化合成生物汽油和航空燃油具有明显的技术优势和应用前景。

本文主要从生物质水解、水解液水相催化制取生物汽油及航空燃油三个方面进行了探索研究,并对生物液体燃料合成产业链中所面临的一些问题进行总结归纳,推进化石能源的补充或替代进程。

二、生物质水解制糖研究

生物质水解指主要成分为纤维素、半纤维素和木质素的木材加工剩余物、农作物秸秆等木质纤维素类生物质,在一定温度和催化剂作用下,使其中的纤维素和半纤维素加水分解(糖化)成为单糖(戊糖和己糖)和纤维二糖的过程,常用的催化剂有无机酸和纤维素酶,以酸作为催化剂称作酸水解,后者称为酶水解。半纤维素较容易水解成相应的五碳糖,而纤维素较半纤维素要难水解的多,在实验范围内,酸液很难将纤维素全部水解。本文以半纤维素为水解研究对象,主要考

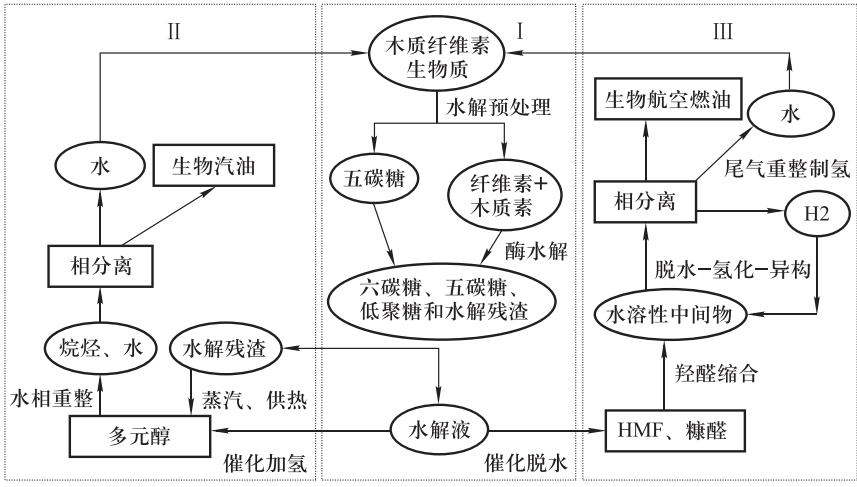


图 1　生物质制取生物汽油和航空燃油的技术路线图

察了酸浓度、反应时间及渗滤速度等不同工艺条件对其转化率、糖浓度等的影响。

图 2 显示的是硫酸浓度对半纤维素水解中木糖浓度的影响。可以看出,在 160℃、液固比 10:1 的条件下,酸浓度低至 0.05% 时,糖浓度较低,而且随着渗滤速度的减慢,浓度不断升高。由此可以推断,由于半纤维素水解反应速率过慢而造成糖浓度较低,过低的糖浓度不利于后续的利用。当酸浓度增高到 0.25% 时,木糖浓度发生了明显的变化。由于天然纤维素类物质会对酸液有一定的缓冲作用,其中原料中的阳离子会与氢离子交换,从而减少液相中水合氢离子的浓度,另外硫酸在高温下解离度也会变小,所以反应釜内实际的酸浓度不等于所加酸的浓度。酸浓度为 0.50% 时,糖的浓度并没有大幅度的升高。高温反应下,五碳糖会进一步反应,生成不希望的副产品。五碳糖的降解反应也受到氢离子的催化,即氢离子在催化水解反应的同时,也促进了单糖的降解,所以,酸浓度的提高不会明显提高单糖的浓度。因此,要得到较高的糖收率,一味的提高酸浓度是不可行的。酸的用量提高不仅会增加生产的成本,对设备的腐蚀也会明显增强。综合考虑,0.25% 的酸浓度是较理想的。

图 3 显示的是反应温度和渗滤速度对木糖浓度的综合影响。通过改变渗滤速度对这个范围内的反应条件进行考察得到所示的结果,将硫酸浓度定为 0.25%,在 160℃ ~180℃ 温度范围内能取得较优的预处理效果。160℃ 工况下条件较为温和,曲线斜率较小,反应温度在 170℃、180℃ 时,曲线变陡,但糖收率都有所上升,两者的最高点相差不大,只是渗滤速度上有所不同,且渗滤速度在 150 mL/min 时,木糖浓度最高。综合考虑,180℃ 的水解温度和 150 mL/min 的

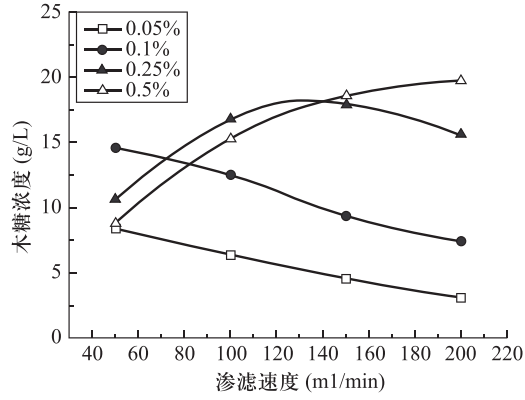


图 2　硫酸浓度对木糖浓度的影响

渗滤速度是比较理想的。

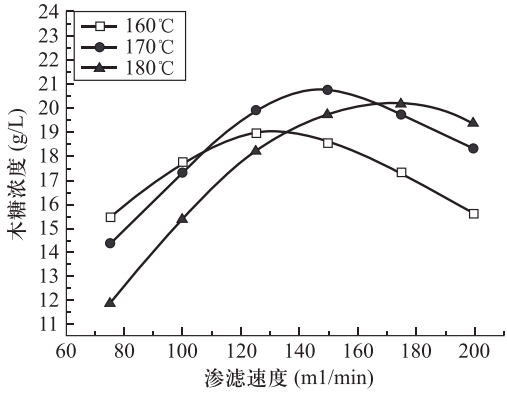


图 3　反应温度和渗滤速度对木糖浓度的综合影响

三、糖制取生物汽油研究

生物质经过水解工艺处理得到富含木糖、葡萄糖及少量低聚糖的水解液组分,对其中糖组分首先经过低温加氢可得到相应的多元醇,之后再进行水相催化重整,可得到以 C_5、C_6 烷烃为主要组分的生物汽油。

(一) 单糖加氢制取多元醇性能研究

以葡萄糖为研究对象,采用商用 Ru/C 催化剂,考察了反应温度、压力等因素对钌碳催化剂上葡萄糖加氢性能的影响,其结果列于表 1。可以看出:过高的反应温度及压力不利于葡萄糖的转化及山梨醇产物选择性的提高。反应温度越高,葡萄糖越容易焦化,不利于其加氢转化;在反应温度 100℃、反应氢气压力

2.0 MPa 的较优条件下,葡萄糖的转化率最高,可达 87.5%,山梨醇的选择性达到 86.8%。

表 1 Ru/C 催化剂上葡萄糖加氢醇化制取山梨醇

温度 (℃)	压力 (MPa)	转化率 (%)	选择性 (%)	气相选择性(%)						
				CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	Other
150	4	15.52	0	90.56	1.09	0	3.35	0	0	0
120	4	31.71	60.53	23.89	2.14	1.63	2.57	2.26	2.95	4.04
100	4	53.45	87.74	8.89	0.29	3.08	0	0	0	0
80	4	11.31	93.12	6.87	0	6.88	0	0	0	0
100	3	72.98	86.05	11.23	1.98	0	0	0	0	0
100	2	87.47	86.78	7.24	2.17	0	2.49	2.05	0	0

(二) 多元醇水相催化重整制取生物汽油

生物质基多元醇中含有丰富的氧,通过加氢除去其中的氧转化成相应烷烃,才可提高其加氢产物的能量密度。以木糖醇和山梨醇为研究对象,采用双功能 Ni/HZSM-5 催化剂,反应温度为 240℃,反应压力为 4.0 MPa,考察这两种多元醇水相加氢的催化效果。

图 4 给出了催化剂金属负载量对木糖醇加氢合成液体烷烃反应性能。从图中可以看出,木糖醇水相加氢主要产物为烷烃,CO 与 CO_2 在通入氢气的条件下含量较低,实验结束后液体残留物经分析,主要成分为小分子有机物(如异丁醇、丙二醇等)和未反应的木糖醇。在 HZSM-5 载体上进行该实验,木糖醇 C 转化率只有 55%,这是因为没有金属中心的催化剂较难发生 C-O 键和 C-C 键加氢反应的缘故。而当 1% Ni 加入 HZSM-5 载体,C 转化率则明显提高至 71%,这说明木糖醇水相重整反应需要金属-酸双功能催化剂协同作用才能产生烷烃。当 Ni 负载量为 2%,C 转化率继续上升至 94%,继续增大负载量到 4%,C 转化率则维持在 94% ~97% 之间。在 Ni 含量为 2% 时,液体烷烃选择性达到最大,其中 C_5 选择性高达 95%,液体烷烃总收率超过 90%,表明木糖醇基本上完全转化为高纯度生物汽油类产品。超过该负载量,随着 Ni 含量进一步增加,液体烷烃选择性明显下降,其中 C_5 选择性由 95% 降至 61%,而相反,C_1 ~ C_4 轻质烃选择性则由 4% 升至 37%。这可能与催化剂样品强酸位增多有关,进而加快了 C-C 键断裂反应,如裂解反应及脱羰基反应,导致烷烃分布由重烷烃转向轻质

烃,因而降低了液体烷烃的收率。

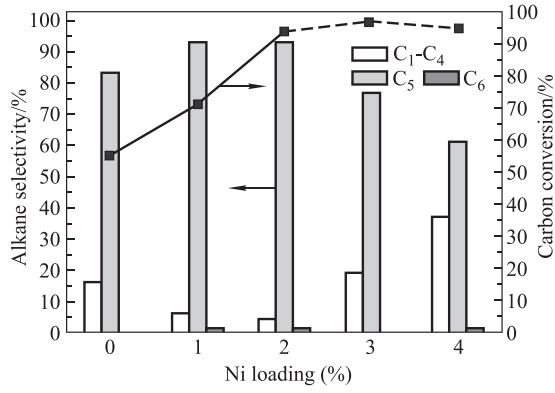


图 4 Ni/HZSM-5 催化剂上木糖醇水相加氢反应转化率及选择性影响

图 5 显示了 Ni/HZSM-5 催化剂焙烧温度对山梨醇水相加氢生成烷烃的影响。可以看出,HZSM-5 分子筛上山梨醇加氢生成 C_5 和 C_6 烷烃活性较低,仅有很少量的异己烷和正己烷生成,这与木糖醇加氢反应类似。同时,催化剂经过不同温度焙烧后,山梨醇加氢主要产物 C_5 和 C_6 烷烃选择性也明显不同。催化剂 Ni/HZSM-5(400℃)上山梨醇转化率为 40.1%,C_5 和 C_6 烷烃的总选择性为 61.0%,其中 i-C_5H_{12} 和 i-C_6H_{14} 选择性分别为 3.0% 和 29.3%。对于催化剂 Ni/HZSM-5(500℃),山梨醇的转化率明显提高,为 62.0%,产物中 C_5 和 C_6 烷烃总选择性也相应增加,达 76.4%,其中 n-C_6H_{14} 和 i-C_6H_{14} 的选择性分别为 17.5% 和 45.4%,同时也表明了山梨醇在该催化剂上主要发生了 C-O 键加氢与异构化反应,而较少发生 C-C 键断裂的反应。随着焙烧温度进一步升高,催化剂上 C_5 和 C_6 烷烃的总选择性则有所降低。对于催化剂 Ni/HZSM-5(600℃),C_5 和 C_6 烷烃总选择性为 68.1%,较催化剂 Ni/HZSM-5(500℃)下降了 8.3%,但 C_5 烷烃选择性有所增加。而对于催化剂 Ni/HZSM-5(700℃),i-C_5H_{12} 的选择性大幅度地下降,仅有 1.4%,但 n-C_5H_{12} 选择性明显增加,达 24.1%,同时 C_6 烷烃选择性也有所降低,表明 Ni/HZSM-5(700℃)催化剂上发生了较为严重的 C-C 键断裂反应。

(三)生物质水解液加氢制取生物汽油

以玉米芯酸水解处理得到的水解液为研究对象,探索了总碳转化率与 C_5、C_6 产物选择性在反应 72 h 内的变化规律,如图 6 所示。从图中可以看出,反应开始 1 h 左右,催化剂上总碳转化率仅有 40% 左右,随后的 8 h 内,其转化率仍较低,但保持明显上涨趋势,这是由于水解液的成分很复杂,含有一些单糖、糠醛、

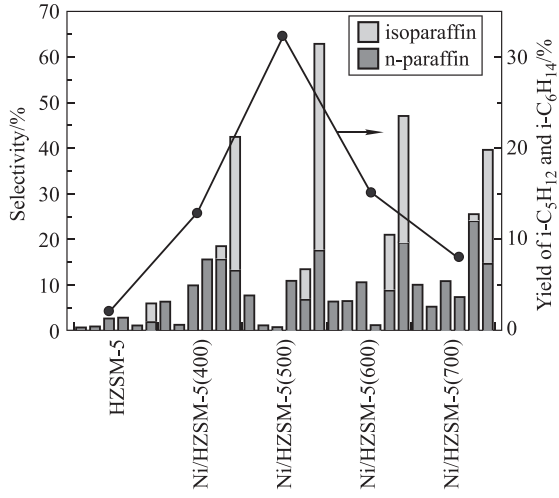


图 5　Ni/HZSM－5 催化剂上山梨醇加氢合成烷烃的催化性能

呋喃类及少量丙酮类物质,这些物种也能发生一定的加氢效应,且对低温加氢钌碳催化剂性能有较大影响。在反应初始阶段,这些杂物种可能首先吸附在催化剂表面,进而阻碍木糖醇和山梨醇在其表面的吸附和扩散,而导致这些醇与催化剂的接触机会降低。随着反应时间的持续延长,这些催化剂表面吸附的糠醛和酮类物质逐渐被转化或剥离,增加了单糖或多元醇在催化剂表面的吸附,直接导致其转化率的提高,同时 C_5、C_6 烷烃的定向生成也保持相对稳定,在连续 72 h 反应中维持在 80% ~90% 之间,催化剂活性也未见明显下降,说明该催化剂具有较好的工业应用前景。

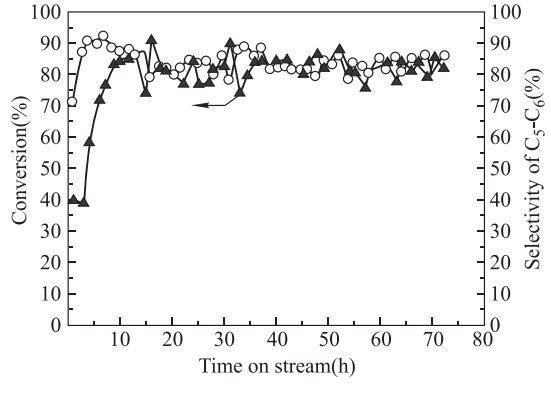


图 6　水解液的总碳转化率与 C_5、C_6 烷烃产物选择性

四、糖类制取生物航空燃油研究

目前由单糖酸性条件下脱水制取糠醛类的生产工艺已十分成熟。本文主要针对糠醛缩合反应及其连续加氢合成航空燃油组分的工艺进行探讨。糠醛和丙酮之间的羟醛缩合反应通常是在碱性催化剂的作用下进行,如 NaOH[11]、KOH 和氨水[12]等,通过控制反应原料之间的配比可以控制碳碳链之间的长度(C_7 ~ C_{15}),以期满足航空燃料组分。

(一) 羟醛缩合反应工艺研究

考虑到液体碱催化剂分离回收难和环境污染严重的问题,采用简单的"机械混合 - 焙烧"的方法制备了高性能负载型固体碱催化剂 MgO/NaY,并主要考察了原料配比、反应温度、反应时间等因素对催化剂性能的影响。反应是在装有温度计和回流冷凝管的玻璃烧瓶中进行,温度为 85℃,采用油浴加热,产物的定量分析在液相色谱(Waters e2695)上进行。

图 7 显示的是糠醛与丙酮的摩尔配比(a)和反应温度(b)对 20% MgO/NaY 催化剂上转化率及产物选择性的影响。从图 7a 中可以看出,糠醛与丙酮的摩尔比对糠醛的转化率、缩合产物亚糠基丙酮(FA)和二亚糠基丙酮(F_2A)的选择性均有明显的影响。当丙酮过量时,反应更容易进行,且产物以 FA 为主。当糠醛与丙酮比增至 1:2 时,催化剂上糠醛转化率和产物选择性仍能保持较高,但随着糠醛与丙酮的摩尔比进一步提高,催化剂的反应活性均有所下降。当 F:A = 2:1 时,糠醛转化率只有 51.1%,FA 和 F_2A 的总收率为 44.7%,其选择性分别为 18.8% 和 68.6%,表明仍有少量糠醛没能与 FA 进一步反应生成 F_2A,显示出整体反应速率的下降。造成这种现象的原因可能有以下两方面:一方面,由于羟醛缩合反应的决速步骤为夺取丙酮的 a - H,形成碳负离子中间体,而丙酮含量的降低,使得其与催化剂的活性位以及糠醛分子接触的几率变小,从而引起反应速率的下降;另一方面,由于反应温度高于丙酮的沸点(56℃),部分丙酮挥发导致反应体系内实际参与反应的丙酮不足,故而引起反应性能的降低。从图 7b 中可以看出,反应在室温下即可进行,但其催化活性较低。当反应温度逐渐升高时,糠醛转化率和产物的总体选择性得到明显提高,且 F_2A 的生成要多于 FA。在 85℃时,糠醛的转化率达到 99.6%,缩合产物的总收率达到 98.6%,其中 FA 和 F_2A 的选择性分别为 42.2% 和 57.1%,此时糠醛几乎完全转化,表明高温下糠醛与丙酮缩合反应易向生成 FA 和 F_2A 的方向进行。

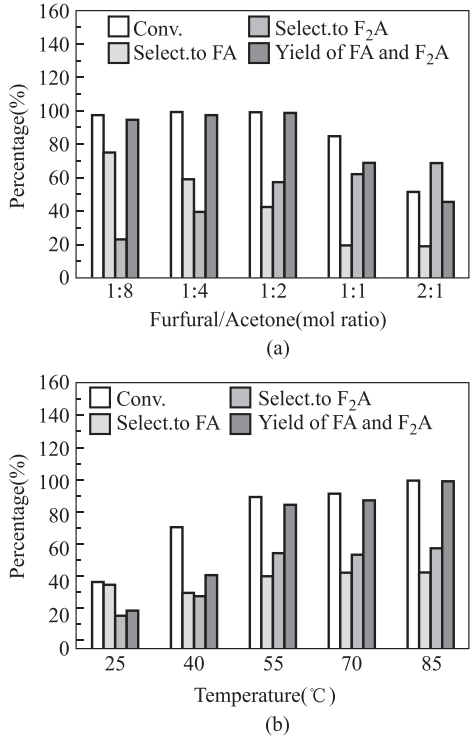


图 7　不同原料配比(a)和反应温度(b)对缩合反应性能的影响

(二) 缩合中间产物加氢制取生物航空燃料研究

对缩合反应产物进行连续加氢,可将其转化为 C_7 ~ C_{15}烷烃。以 1 wt% Pt/SiO_2 – ZrO_2 为催化剂,加氢在固定床上进行,反应压力为 5.0 Mpa,搅拌速率为 800 r/min,考察了反应温度和反应时间对催化剂加氢性能的影响。表 2 列出了加氢产物随反应温度变化的结果。可以看出,随着反应温度的升高,C_8 ~ C_{14}烷烃的碳得率呈先增加后降低的趋势。当反应温度达到 280℃时,催化剂的加氢脱氧性能得到较大改善,C_8 ~ C_{14}烷烃的碳得率为 82.9%,并以 C_{13}烷烃为主,且 1 – 十三醇中间体的含量大幅降低至 0.9%。烷烃(上层)与甲醇水溶液(下层)自然分层,澄清透明,可以初步判断,HDO 反应进行得较为完全。继续升高反应温度,长链烷烃的碳得率却有所下降,产物中短链烷烃及气态产物的碳得率出现不同程度的增加,这表明温度的升高会加剧裂解反应的发生。

表 2 反应温度对反应性能的影响

温度(℃)	C_8 ~ C_{14} 烷烃的得率(%)	碳得率(mol. %)										
		CO	CO_2	C_1	C_2 – C_7	C_8 – C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	1 – Tridecene	1 – Tridecanol	1 – Dodecanol
260	40.5	20.1	1.0	4.5	0.5	1.2	3.5	33.6	2.2	1.0	11.7	0.9
280	82.9	24.9	0.7	10.1	0.8	2.2	7.1	70.0	3.6	3.3	0.9	0.4
300	71.0	31.7	5.9	13.3	0.6	2.9	6.7	57.6	3.8	4.0	0.3	0.1
320	64.0	33.4	12.5	13.7	1.1	3.7	7.5	47.3	5.6	4.2	0.1	0.1

图 8 显示了催化剂上 C_8 ~ C_{14} 长链烷烃总碳得率随反应时间的变化规律。可以看出,反应初期,催化剂活性较低,反应 3 h 后,C_8 ~ C_{14} 的碳得率只有 36.5%,经过 3 ~6 h 的诱导期后,催化剂达到较高的活性;反应 10 h 时,C_8 ~ C_{14} 的碳得率达到 67.3%。催化剂的活化过程有可能是反应过程中生成的水与催化剂作用形成新的 B 酸性位,从而促进催化剂的脱水性能。反应进行 10 h 后,催化体系即达到一个长期的稳定期,C_8 ~ C_{14} 的碳得率一直在 58.2% ~72.8% 之间浮动,即使反应 120 h 后也没出现明显的失活现象,C_8 ~ C_{14} 的碳得率仍可达到 62.6%,催化剂表现出很好的稳定性。

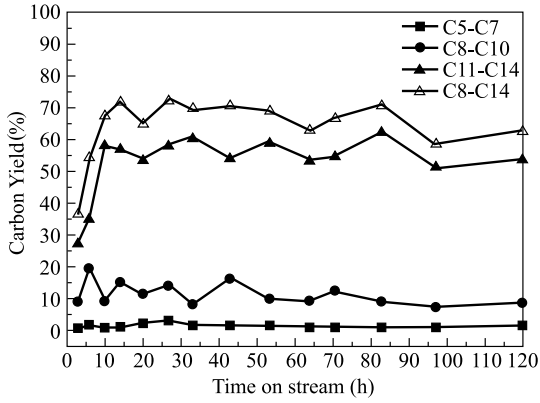


图 8 反应时间对催化剂性能的影响结果

五、总 结

利用酸水解处理技术,可将生物质中半纤维素和纤维素有效转化成相应的五碳糖和六碳糖,对富含单糖的水解液经过低温加氢生成多元醇,并在 Ni 基催化剂上水相催化重整,在 240℃ 和 4.0 MPa 下,木糖醇和山梨醇高效转化成以

C_5、C_6 烷烃为主的生物汽油组分;此外,水解液中单糖经过酸性脱水生成糠醛类,通过引入丙酮与其发生羟醛缩合反应,控制原料之间的配比可实现航空燃油中间体碳链长度的调控,并结合脱水、加氢和异构工艺,进而得到以 $C_7 \sim C_{15}$ 烷烃为主的航空燃油组分。整个工艺中催化剂体系性能稳定,实现了木质纤维素类生物质高效制取高品质液体燃料。

对于这种生物液体燃料产业化推动进程,仍有一些关键问题值得关注:(1)缺乏专用的生物汽油/航油燃料的相关评价体系;(2)原料地域性和季节性强,难以满足全年生产;(3)一些关键生产技术有待完善;(4)原料综合利用还有待进一步加强。这些问题对于未来生物液体燃料炼制工厂至关重要,也是实现生物质高值化利用的重要要素,有助于推进化石原料的有效补充或替代。

参考文献

1. Kunkes EL, Simonetti DA, West RM, Serrano-Ruiz JC, Gαrtner CA, Dumesic JA. Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes [J]. Science, 2008, 322: 417 – 421

2. Román-Leshkov Y, Barrett CJ, Liu ZY, Dumesic JA. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates [J]. Nature, 2007, 447: 982 – U5

3. Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates[J]. Angewandte Chemie Internationa Edition, 2004, 43: 1549 – 1551

4. 颜宁,赵晨,甘维佳,寇元. 多元醇:新一代的能源平台[J]. 催化学报, 2006, 27: 1159 – 1163

5. 沈宜泓,王帅,罗琛,刘海超. 生物质利用新途径:多元醇催化合成可再生燃料和化学品[J]. 化学进展, 2007, 19: 431 – 435

6. Zhang Q, Qiu K, Li B, Jiang T, Zhang XH, Ma LL, Wang TJ. Isoparaffin production by aqueous phase processing of sorbitol over the Ni/HZSM – 5 catalysts: Effect of the calcination temperature of the catalyst [J]. Fuel, 2011, 90: 3468 – 3472

7. 邱珂,章青,江婷,马隆龙,王铁军,张兴华,丘明煌. Ni/HZSM – 5 催化剂的结构及其催化山梨醇水相加氢合成烷烃性能[J]. 催化学报, 2011, 32: 612 – 617

8. Jiang T, Wang TJ, Ma LL, Li YP, Zhang Q, Zhang XH. Investigation on the xylitol aqueous-phase reforming performance for pentane production over Pt/HZSM –

5 and Ni/HZSM - 5 catalysts [J]. Applied Energy,2012,90:51 - 57

9. Huber G W, Chheda J N, Barrett C J, Dumesic J A. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates[J]. Science, 2005,308:1446 - 1450

10. Chatterjee M, Matsushima K, Ikushima Y, Sato M, Yokoyama T, Kawanami H, Suzuki T. Production of linear alkane via hydrogenative ring opening of a furfural-derived compound in supercritical carbon dioxide [J]. Green Chemistry, 2010, 12: 779 - 782

11. Xing R, Subrahmanyam AV, Olcay H, Qi W, Pendse H, Huber GW. Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions [J]. Green Chemistry, 2010, 12:1933 - 1946

12. 刘慧慧,刘晓晖,王艳芹,卢冠忠. 氨水均相催化糠醛与丙酮缩合制备糠叉丙酮[J]. 工业催化,2008,16:32 - 36

Biogasoline and jet fuel production from biomass by aqueous-phase catalytic processing

Longlong Ma, Qing Zhang, Tiejun Wang, Qi Zhang

Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, PR China

Abstract: A new strategy of biofuels production from biomass such as biogasoline and jet fuel can be effectively achieved by coupling acid hydrolysis, aqueous-phase reforming, carbon chain growth, and successive hydrogenation processes. The processes can conquer the technical obstacles in using pentose from the alcohol industry, and simultaneously resolve the bottle neck problems of high energy consumption during the production of biofuels. Moreover, the new liquid fuels can be used as a fuel additive or substitute of commercial gasoline or jet fuel due to their similar composition and energy density properties. The resource of biomass is very abundant in China, which favors the development and utilization of such liquid fuels

because of the ample feedstocks for the production. Currently, some breakthroughs on the key units matching and system integration are still required to be finished. The production of renewable energy will be beneficial to the improvement of the national energy consumption, the alleviation of energy crisis, the protection of social environment and sustainable development and be promising in the near future of biorefinery.

Key words: biomass, hydrolysis, aqueous-phase reforming, biogasoline, jet fuel



章青 副研究员,工学博士,毕业于厦门大学化工系,就职于中科院广州能源研究所。主持国家863子课题和所创新项目各1项,参与国家973课题、863课题、国际合作项目及国家基金等项目,从事生物质水相转化、催化合成化工品和催化剂的开发与应用等方面的研究,以第一作者身份发表SCI论文8篇,授权发明专利2件,申请4件。

E-mail: mall@ ms. giec. ac. cn

生物柴油副产物甘油高值化衍生物的生物制造

郑裕国

浙江工业大学生物与环境工程学院,
生物转化与生物净化教育部工程研究中心

摘要:生物柴油的生产过程中会产生大量的副产物甘油,随着生物柴油的规模化发展,副产物甘油的合理利用成为生物柴油产业发展的关键问题之一。甘油可以通过生物技术的工艺路线转化为 1,3 - 二羟基丙酮、手性环氧氯丙烷、3 - 羟基丙醛和 3 - 羟基丙酸等具有市场前景的高附加值产品,本文综述了以生物柴油副产物甘油为原料的高值化生物制造关键技术进展和产业现状。

关键词:生物柴油;甘油;生物制造;高附加值产品

一、前　　言

随着石油资源的日渐枯竭和环境污染的加重,选择清洁的可再生能源已成为当前能源研究的重点,生物柴油以其环保性和可再生性受到世界各国的关注。世界范围内生物柴油需求量和生产量的迅猛增长,随之而来的大量副产物甘油出现相对过剩、价格不断下降,带来了新的问题和机遇。副产物甘油的综合利用也成为一项紧迫的课题。副产物甘油的有效利用不仅有利于解决生物柴油产业环境问题,同时甘油转化为高附加值产物也能降低生物柴油产业的生产成本和促进其他甘油衍生产品的产业发展。

生物制造技术是利用生物技术手段—生物催化剂(微生物或酶)进行工业产品的生产和加工,包括生物基材料、生物基化学品和生物能源等,已广泛应用于化工、食品、制药、造纸、纺织、采矿、能源以及环境保护等许多重要领域。生物制造是解决目前人类所面临的资源、能源与环境问题的有效途径之一,是工业可持续发展最有希望的技术。利用生物制造技术,可以将生物柴油副产物甘油转化为 1,3 - 二羟基丙酮、手性环氧氯丙烷、3 - 羟基丙醛和 3 - 羟基丙酸等具有市场前景的高附加值产品。

二、甘油高值化衍生物的生物制造

(一) 1,3 - 二羟基丙酮

二羟基丙酮(简称 DHA)是一种天然存在的酮糖,具有生物可降解性,可食用,且对人体和环境无毒害。其化学性质活跃,用途广泛,且使用量大,是一种重要的医药中间体、化工原料和食品添加剂、化妆品防晒剂的成分,也可作为一种抗病毒试剂,还可用于果蔬、水产品、肉制品的防腐保鲜。估算目前国内 DHA 的需求在 2000 吨/年左右,70% 是用于医药中间体,30% 用于化妆品。因此,将生物柴油副产物甘油转化为 DHA,可大幅度提高其附加值。以甘油为原料生产 DHA 的方法主要有化学合成法和微生物发酵法。化学合成法存在反应的选择性不高、收率较低、金属催化剂昂贵、对环境污染严重等缺点,而生物法具有反应条件温和、底物利用率高、副产物少、工艺简单易于控制等优点。因此,从技术的经济性和环境的友好性来看,微生物发酵法更具经济和社会效益。

生物法合成 DHA 的机理是利用微生物产生的甘油脱氢酶,催化甘油的 2 位的羟基进行脱氢反应,生成 DHA。本实验室采用平板显色方法,建立 DHA 的微生物快速筛选模型,筛选获得了产甘油脱氢酶菌株氧化葡糖杆菌 M 208069。采用紫外与等离子注入相结合诱变,结合 96 孔板快速筛选,获得了稳定的、高产 DHA、产物耐受型微生物改良菌种。通过发酵优化,已完成 60 M^3 发酵罐发酵生产 DHA,发酵时间 72 h,DHA 浓度高于 280 g/L,甘油转化率高于 90%。采用两阶段高效膜分离提取技术,结合结晶工艺研发,建成低能耗、高效的分离提取工艺,提取总收率达 76.5%。该生产技术已经在浙江海正集团有限公司推广实施,实现了国内 DHA 的首次生物法工业化生产,并已建成年产 1000 吨 1,3 - 二羟基丙酮生产线。

(二) 手性环氧氯丙烷

环氧氯丙烷(简称 ECH)又名表氯醇,是一种重要的有机化工原料和精细化工产品,用途十分广泛。它是环氧树脂、氯醇橡胶、硝化甘油炸药、玻璃钢、电绝缘制品的主要原料,可用于生产胶粘剂、阳离子交换树脂等,还可用作增塑剂、稳定剂、表面活性剂、医药及纤维素酯、纤维素醚和树脂的溶剂等。手性 ECH 是一种重要的有机合成中间体,是合成美托洛尔、阿普洛尔、阿替洛尔等的关键中间体,市场需求广泛。估算目前 ECH 的市场价格为 1.3 万/吨,手性 ECH 的市场价格约为 6.5 万/吨,远高于工业甘油价格(5000 元/吨,95%)。因此,将生物柴油副产物甘油转化为 ECH,可大幅度提高其附加值。

目前,国外 ECH 的工业化生产方法是 1948 年 Shell 公司开发的丙烯高温氯化法,国际上现有 93% 以上的 ECH 采用这种工艺技术生产,但该工艺存在能耗高、原料消耗大、副产物多、设备腐蚀严重、三废治理难度大等缺点。在大规模生物柴油副产物甘油出现以前,ECH 是化学法生产甘油的中间产物,现在以大量低价格的粗甘油为原料生产 ECH 成为研究热点并开始产业化。

目前手性 ECH 生产方法主要使用 Salen – Co 化学催化剂动力学拆分外消旋环氧氯丙烷,而用微生物法制备手性环氧氯丙烷具有反应条件温和、环境友好、成本低、符合绿色化学的要求。本实验室利用有氧型和无氧型筛选模型,筛选得到 6 株有活力的菌株,其中活力较高的菌株 ZJB – 09101,经鉴定为黑曲霉 Aspergillus niger。利用 A. niger ZJB – 09101 菌株进行拆分环氧氯丙烷转化条件的研究。优化条件下,当催化反应时间为 10 h 时,获得的(S) – 环氧氯丙烷 e. e. ≥99.0% 。构建了立体选择性环氧化物水解酶重组菌株,在优化条件下,底物浓度 448 mmol/L,反应 10 h,产物的 e. e. >99% 。

(三) 3 – 羟基丙醛

3 – 羟基丙醛(简称 3 – HPA)既是一种有效的抗菌剂,可用于食品防腐和辅助治疗,也是丙烯醛、丙烯酸和 1,3 – 丙二醇等众多有机化合物的合成前体,在化学工业中具有广阔的应用前景。目前,工业上主要通过环氧乙烷羰基化和丙烯醛水合制备 3 – HPA。但是化学合成法生产 3 – HPA 所用的催化剂体系复杂,有些配位体有剧毒,产物回收率不高。与化学合成法相比,从甘油出发,生物转化法生产 3 – HPA 具有专一性强、反应条件温和、底物利用率高等优点。

利用甘油生物法合成 3 – HPA 的机理是以甘油脱水酶为催化剂,将甘油脱去 1 分子 H_2O,生成 3 – HPA。目前发现的能利用甘油合成 3 – HPA 的微生物主要有:克雷伯杆菌(*Klebsiella*)、柠檬酸菌(*Citrobacter*)、肠细菌(*Enterobacter*)、梭状芽孢杆菌(*Clostridium*)和乳酸杆菌(*Lactobacillus*)等。本实验室基于 2,4 – 二硝基苯肼和 3 – HPA 的显色反应建立了筛选模型,并利用此模型筛选到目标菌株。通过形态学、生理生化特征、16S rRNA 序列及系统发育分析,对筛选得到的一株菌株 ZJB – 09105 进行鉴定,该菌株被鉴定为 *Lactobacillus reuteri*,并以 *L. reuteri* ZJB – 09105 为出发菌株进行甘油生物催化生产 3 – 羟基丙醛的研究。在优化条件下,转化 2 h 后,3 – HPA 的积累达到 4.2 g/L。

(四) 3 – 羟基丙酸

3 – 羟基丙酸(简称 3 – HP)是一个三碳无手性的有机化合物,它具有羧基和羟基两种官能团,这使得 3 – HP 具有较高的反应性能,是很多光学活性物质的

前体,同时也是一种重要的化学中间体。鉴于 3 - HP 显著的市场价值及工业应用前景,2004 年 8 月,美国能源部报告将其列为当前世界上 12 种最具开发潜力的化工产品之一,及 20 种生物来源的高附加值化学品之一。

3 - HP 的生产方法主要包括化学合成法和生物合成法。目前,其生产以 3 - 羟基丙腈水解法、丙烯酸水合法、3 - 羟基丙醛氧化法等化学合成方法为主,而化学法普遍具有反应体系复杂、环境污染严重和产率不高等不利因素,因此仅限于小规模生产供实验室使用。生物法合成 3 - HP 因具有化学法无可比拟的优势,已逐渐成为生物能源和化工领域的研究热点。本实验室围绕构建基因工程菌来生产 3 - 羟基丙酸展开实验,通过克隆及表达甘油脱水酶和醛脱氢酶这两个关键酶来实现甘油到 3 - 羟基丙酸的转化,以甘油为底物经 10 min 转化,3 - 羟基丙酸的产量为 1.85 g/L。

三、结　　语

生物柴油产业已经逐步形成规模,并且日益扩大,但随之而来的大量副产物甘油带来了新的问题和机遇。开发副产物甘油的高值化衍生物,不仅可以降低生物柴油的成本,而且促进其他以甘油为原料的化工产品的产业发展,缓解我国多种重要的医药和化工产品进口的压力。生物柴油副产物粗甘油可以制备丙二醇、1,3 - 二羟基丙酮、环氧氯丙烷、3 - 羟基丙酸等化工产品,这些产品的附加值都远高于甘油,相关的研究受到越来越多研究机构和企业的青睐,这些工艺在产业上的成功应用将会带来良好的经济效益和环境效益。

Biomanufacture of high value-added products based on by-product glycerol from bio-diesel production

Yuguo Zheng

Institute of Bioengineering, Zhejiang University of Technology, Engineering Research Center of Bioconversion and Biopurification of the Ministry of Education, Hangzhou, PR China

Abstract: Glycerol is currently produced in large amounts during the transesterification of fatty acids into biodiesel and as such represents a useful by-product. In the industrialization progress of biodiesel, the effective utilization of crude glycerol becomes a major issue all over the world. The glycerol can be biotransformed into many products with highly added value, such as 1,3 – dihydroxyacetone, chiral epichlorohydrin, 3 – hydroxypropionaldehyde and 3 – hydroxypropionic acid, all of which show good market prospect. Here we will present the technique and development status about the recycle of by-product glycerol.

Keywords: biodiesel; glycerol; biomanufacture; high value-added product



郑裕国 教授,浙江工业大学生物与环境工程学院院长,教育部生物转化与生物净化工程研究中心主任。长期从事生物化工的研究和产业化技术开发,发表 SCI 收录论文 90 多篇,授权国家发明专利 20 多件,作为第一完成人获国家技术发明二等奖 2 项(2008 年、2010 年)、浙江省科学技术一等奖、教育部科学技术一等奖等省部级科学技术一等奖 4 项(2007 年 2 项,2009 年 1 项、2011 年 1 项),中国专利优

秀奖 1 项。主持开发多项产业化技术并建成工业化生产装置 6 套,工程应用效益显著,经济效益可观。

E-mail:zhengyg@ zjut. edu. cn

微藻生物能源技术的发展与思考

荣峻峰 等

石油化工科学研究院

摘要:概要介绍了微藻生物能源技术的进展,系统分析了微藻生物能源技术所涉及的关键技术问题。成本问题是阻碍微藻生物能源技术产业化的主要障碍,技术进步是解决微藻生物柴油产业成本问题的关键。随着微藻生物柴油技术的不断进步,微藻生物柴油在技术经济上可行,发展前景广阔。

关键词:微藻;生物能源;技术问题

一、引　　言

“能源”与“环境”是新世纪在可持续发展中人类社会所面临的重要问题。化石能源经过几个世纪不断的开采和使用,储量在不断减少,因此,世界各国均在加紧开发替代能源技术。另一方面,燃烧化石燃料所产生的“CO_2 温室效应”问题以及加工化石燃料所产生的“废气、污水排放”问题对气候和人类的生存环境已造成严重的影响。这些问题需要有统筹协调的解决方案。

生物能源是最接近传统化石能源的可替代能源。其他可再生能源尽管可以在能源替代方方面与生物能源竞争,但是生物能源本身含碳的特性,使其成为性质与石油最为贴近的可再生资源。除了提供能源之外,还可以提炼出其他对人类社会至关重要的含碳材料。我们未来的衣食住行可以通过“生物质炼厂”靠含有碳元素的生物质来提供。

微藻是效率极高的由阳光驱动的“活的化工厂”,它可以在常温常压下实现对 CO_2 的高效吸收,通过微藻细胞高效的光合作用,将光能转化为脂肪或淀粉等碳水化合物的化学能,并释放出 O_2。利用微藻生产生物能源与化学品可以同时达到“替代化石能源、减少 CO_2 排放、净化废气与污水”三个目的[1~2],发展微藻生物能源技术是贯彻科学发展观,使我国能源、环境、资源协调可持续发展的一项战略性、长远性、基础性研发项目。

二、微藻生物能源技术的发展

（一）国外技术进展

西方发达国家很早就认识到微藻独特的性质并开展了一系列基础研究。1978 年美国开展了利用微藻生产生物柴油的“水生生物种计划”[3]，研究人员经过十多年的努力，开展了从微藻生物资源普查，到藻种选育，再到微藻规模培养等一系列卓有成效的探索工作。这一项目的启动与开展，大大推动了微藻可再生能源的研究与开发。“水生生物种计划”采用开放池系统进行室外培养试验，开始在加州和夏威夷分别建立一个试验基地，进行了长达 6 年的培养研究，以后又相继在新墨西哥州和国外（以色列）资助了 2 项开放池培养计划，进行了 2 年的培养研究。在夏威夷试验基地使用的是一些小型的开放池，每个培养池的面积从几平方米到几十平方米不等。在加州试验基地，建成 4 个 200 m^2 和 3 个 100 m^2 培养池。以色列沙漠研究所承担在以色列进行的室外开放池培养试验，建成的开放池最小 0.35 m^2，最大 100 m^2；在新墨西哥州的 Roswell 建成 6 个 3 m^2 和 2 个 1000 m^2 的培养池。小培养池获得的单日最高产量分别为 40 g/m^2（0.35 m^2 培养池）和 50 g/m^2（3 m^2 培养池）。100 m^2 培养池，在培养条件最好的季节连续培养 2 周，日产量达到 23.6 g/m^2；1000 m^2 培养池的日产量为 10 ~ 11 g/m^2。

“水生生物种计划”研究结果表明[3]，温度对产量的影响非常显著。其次，在小型培养池中，当各方面条件都适宜时，可以获得很高的单位面积产量，培养规模扩大后，单位面积产量随之下降，一般情况下，单位面积日产量在 10 ~ 20 g/m^2。该项计划的开放池培养在 CO_2 高效利用技术方面已经进行了有益的探索，取得了进展，为利用火电厂燃煤废气中的 CO_2 生产能源微藻奠定了基础。“水生生物种计划”的实施，大大推动了微藻生物柴油的研究与开发。

从 1990 年到 2000 年，日本国际贸易和工业部资助了一项名为“地球研究更新技术计划”的项目，此项计划是利用微藻来生物固定 CO_2，并着力开发密闭光合生物反应器技术，通过微藻来吸收火力发电厂烟气中的 CO_2 以生产高附加值的生物质能源[4]。该项计划共有大约二十多个私人公司和政府的研究机构参与，十年间共投资大约 25 亿美元，分离出 10,000 多株微藻，筛选出多株耐受高 CO_2 浓度、高温、生长速度快、能形成高细胞密度的藻种，建立起了光合生物反应器的技术平台以及微藻生物质能源开发的技术方案。

21 世纪以来，石油价格飞速飙升，促进了微藻生物柴油技术研究的长足进步。在美国、澳大利亚、日本、西欧、印度和南非，无论是政府还是企业，也无论是

Shell、Exxon-Mobil 等能源巨头,还是其它小型高科技企业都在投入大量资金进行产油微藻技术的开发。西欧与美国的一些航空公司已经开展了采用藻油加工的航空燃料进行试飞的试验,充分证明微藻生物燃料的技术可行性[5]。然而,微藻生物燃料的经济可行性仍然是一项巨大的挑战。

(二)国内技术进展

近年来,我国在微藻生物能源技术的研发方面开展了很多有益的工作,积累了一定的基础。中国科学院所属相关单位以及清华大学、华东理工大学、中国海洋大学、暨南大学等高校承担了多项国家及省部级微藻育种和保存,以及能源微藻养殖等生物技术的研究,取得了多项成果和专利技术,培养了一支经验丰富的微藻生物技术研发队伍。

2010 年中国石化与中国科学院启动了"微藻生物柴油成套技术的研发"项目,开展了系统的产油微藻普查、筛选和入库保藏工作,同时在产油微藻的规模养殖技术、光生物反应器技术、微藻采收技术和微藻生物炼制技术方面均开展了系统的研发工作。目标是完成微藻生物柴油成套技术的小试研究,达到技术经济合理的目标,为中试放大奠定基础。为较全面调查国内的产油微藻资源,筛选适应不同环境条件的藻种,该项目选择的调查区域包括华中、华东地区的平原水体,如鄱阳湖流域、太湖流域、巢湖等,西南、西北地区的部分高原水体如云南滇池、洱海、抚仙湖,宁夏、甘肃、内蒙和新疆的一些咸水湖泊和河流,华北、东北地区的十三陵水库、白洋淀和五大连池等水体,华南、华东地区的部分近海水体。在各地还相应分离土壤藻类。沿我国海岸线分离产油微藻海洋种类。收集 1000 株以上微藻,建立以显微照片和 18S rRNA 序列为主要依据的档案数据库。已累计分离纯化出产油微藻 410 株,完成了 204 株产油藻的 18S rDNA 测序分析,对这些微藻进行了属种鉴定,其中 100 株微藻已完成含油量的测定,得到含油量超过 30% 的藻株 41 株。并已完成上述藻株的建库工作。

该项目中的中科院水生生物研究所徐旭东课题组针对一种含油量较高的硅藻(三角褐指藻)进行了转基因育种研究。构建了以硅藻 fcpA,fcpB,fcpC,fcpE,fcpF 启动子驱动的一系列外源基因表达质粒,获得三角褐指藻转化子,通过随机插入基因组构建突变子库,成功得到 5500 个三角褐指藻的转基因克隆,利用尼罗红(Nile Red)染色法检测了每个转基因藻株的含油量的变化,通过筛选,得到含油量提高(荧光值升高)和含油量降低(荧光值降低)的转基因株,对其中 1 株含油量提高的转基因株进行了含油量及油脂组成的分析,发现该转基因株总脂含量可达细胞干重的 50.44%。

该项目淡水开放池养殖实验已扩大到 100m^2 规模,微藻油脂含量达到

26%,日产率达到 8.2 g/m^2(折合年产 1.9 吨/亩),并开展了培养基吸收 CO_2 特性研究。

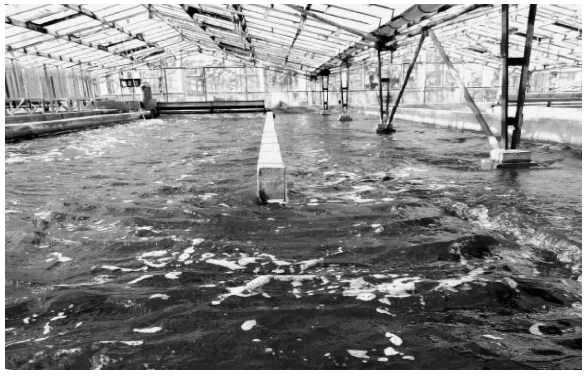


图 1 100 平方米培养池培养产油微藻

该项目海水微藻规模养殖技术开发课题已分别完成了从 20、46、240 到 360 平方米不同规模、不同周期的室外放大试验。在连续 3 个月的 20 平方米培养试验中,微藻最高日产率达到 20.65 g/m^2,平均日产率达到 10.58 g/m^2,扣除阴雨天后,生长期日生长速率达到 12.43 g/m^2;在连续 24 天的 240 平方米培养中,最高面积日产率为 20.78 g/m^2,平均日产率为 7.79 g/m^2,扣除阴雨天气的生长期平均日产率达到 13.04 g/m^2;在连续 5 天的 360 平方米培养中,平均日产率达到了 14.86 g/m^2,最高日产率为 15.98 g/m^2。培养期间,微藻的含油量可达到 40%。初步建立了二氧化碳高效补充技术,获得了 90% 左右的二氧化碳利用效率。该项目在含水微藻高效油脂提取技术方面也取得了进展,可显著降低微藻收获与加工提油环节的成本,形成了专利技术。

2011 年以华东理工大学为首的多家单位承担的科技部 973 项目“微藻能源规模化制备的科学基础”也顺利启动。旨在通过系统的基础研究实现微藻能源规模化制备中的关键科学问题的重大突破,构建微藻能源规模化制备的集成系统,并对其进行系统优化,明晰微藻能源规模化过程中的关键环节和具体的技术瓶颈,同时为技术瓶颈的突破提供创新的源泉,推进我国微藻能源的规模化进程。

中国海洋石油总公司与上海交通大学开展了利用微藻减排 CO_2、同时处理工业废水,并将微藻生物质发酵生产沼气的研究工作。国内一些民营企业也在微藻生物能源技术领域开展了大量的研究开发工作。例如,新奥集团承担了国家科技部关于微藻生物能源的 863 项目,建成了大规模(100,000 m^2)光生物反应器试验装置,并与中国石化合作开展藻油生产生物航空燃料的工作。此外,内

蒙古包头金骄集团、海南洋浦绿地能源科技有限公司、嘉兴大琪生物能源有限公司、深圳兆凯生物工程研发中心有限公司等民营企业也均在微藻生物能源领域开展了研发工作[5]。

然而,无论在国内还是国外,利用微藻实现工业 CO_2 减排和生物能源的生产的技术还远未成熟,还没有形成经济可行的利用微藻实现工业 CO_2 减排并生产替代能源的技术方案,缺乏微藻生物柴油成套技术。成本问题是阻碍微藻生物能源技术产业化的主要问题。

三、微藻生物能源技术所涉及的关键技术问题

微藻生物能源技术是由多个关键环节紧密相连而构成,尽管该技术显示出巨大潜力,但是对于产业链中的关键环节中的科学与工程问题的认识还比较肤浅。未来 20 年,无论国内还是国外,将主要围绕高性能藻种、规模养殖与光生物反应器技术、微藻采收与藻油提取技术和微藻生物质综合利用技术(微藻生物炼制)等核心环节展开攻关,形成经济可行的技术方案,降低综合成本。

(一) 能源微藻育种技术

高性能的藻种是微藻生物能源技术的起点。适于大规模养殖的富油藻种必须符合以下几个条件:1) 生长速度快;2) 抗逆性强;3) 油脂含量高。此外,藻种最好还要具有易于沉降采收、不宜粘附团聚等特点。藻种的研究主要包括三方面的内容:首先是对自然界中的微藻生物资源进行筛查,对其进行系统的收集、表征、筛选、整理和保存。这是开展后续研究开发的宝贵资源和基础;其次是对筛选的微藻进行深入的生理学与生物化学的研究,如研究温度、pH 值、盐碱度、光照等生存环境,以及 N、Si、P、S 和微量元素等营养因素对微藻生长和生物质成分的影响规律与作用机理;第三是富油微藻的分子生物学和基因工程研究,如在研究微藻细胞的能量和物质的代谢机理的基础上,通过基因工程技术达到改良藻种品质的目的。

需要指出的是:大量实践证明,许多在实验室条件下表现较好的藻种并不适合在室外扩大培养,藻种的环境适应性和抗逆性也是其综合性能的重要方面。

(二) 规模养殖与光生物反应器技术

微藻的规模养殖技术和光生物反应器技术是微藻生物能源技术中的核心环节,也是目前该领域的技术瓶颈。目前有关微藻高效率和高含油量的数据基本上是实验室小规模养殖的数据。微藻养殖中的放大效应十分显著,许多优良的藻种在扩大养殖中呈现出不同方面的严重问题。比如严重的病虫害问题,生长

速度显著变慢,含油量显著降低等等。应该说,有关微藻在大规模养殖环境下的生长规律与生理生态,目前的认识还是十分肤浅的,对于其中规律的把握严重的不足,以至于实际上还难以在较大的规模下获得高含油量的产油微藻生物量。

另一方面,目前还缺乏技术、经济上可行的能源微藻大规模养殖工艺模式。尽管目前国内外已经证明可以实现产油微藻的规模化养殖并获得藻油,但是以目前的开放池技术或封闭式光生物反应器技术养殖能源微藻,无论是成本还是能耗均无法满足能源生产的要求。微藻的规模化养殖技术涉及生物技术与过程工程技术的结合,是一个崭新的领域,需要开展大量艰巨的基础性的探索工作。

无论是何种规模化养殖技术,降低成本、提高效率是最终目的。微藻生物能源技术能否顺利发展在很大程度上取决于微藻规模化养殖技术的不断进步。该领域所涉及的科学与工程问题归纳起来主要有六个方面:1)传光,这是微藻扩大养殖后主要的生长限制因素,因此需要有效解决光的利用问题,不断提高微藻生产效率;2)传质,主要解决光生物反应器中"各种营养与代谢产物的传递与混合效率"的问题;3)传动,保证反应器内介质既顺利流动、混合、又不至于损伤微藻细胞,这其中包括对光生物反应器中微藻细胞的"剪切力敏感性"的研究,此外还必须考虑能耗的降低;4)传热,即光生物反应器中温度控制过程的技术,因为温度是影响微藻生长的重要因素。此问题还与水的蒸发相联系,不但要较好地控制养殖过程中藻液的温度,而且水的消耗也必须考虑;5)清洁,主要是对光生物反应器中微藻粘附以及生物污垢的避免或清洗工艺的研究,以保证微藻的养殖能够长周期运行;6)病虫害防治技术与诱导产油技术,微藻规模养殖过程中极易发生严重的病虫害问题,必须开发可靠的综合防治技术,如何通过养殖工艺提高微藻的油脂含量也是一个极其重要的问题。通过对以上六个方面问题深入、系统的研究,不断提高光生物反应器技术与微藻规模养殖技术的水平,最终达到提高效率、降低成本的目的,推动微藻生物能源技术不断发展。

(三)能源微藻加工利用技术

微藻生物质被生产出来后,还需要经过一系列的加工提炼才能得到所需要的生物能源。这一阶段的成本是很高的,可以占到总成本的50%左右[6]。因此,微藻生物柴油加工技术也是整个微藻生物柴油技术的重要环节。

能源微藻生物加工技术主要包含三个方面的内容:1)微藻生物质的收集技术:通常微藻在培养液中的浓度不会很高(约为1~3 w‰),尤其是在开放池培养系统中,因此需要采用过滤、沉降、离心分离或其他手段将其从大量水中分离出来以便后续加工处理。尽管存在一些可用的成熟技术,但是这些技术的共同问题是能耗太高,因此迫切需要另辟蹊径,自动化、连续化、低能耗是这一技术环

节的目标。2)微藻生物质的加工处理技术:收集到的微藻需要进一步加工处理,将微藻生物质中的脂肪提取出来,“机械压榨”和“溶剂萃取”是通常采用的方法。在进行这些处理之前,微藻生物质需要干燥,以将其中的水分控制在一定的范围内。这一环节的能耗往往很高,以至于生产能源不能接受的程度。因此,必须开发不经干燥而直接从含水微藻生物质中获取脂肪的技术[5]。微藻生物质被提取脂肪后,剩下的淀粉、蛋白质和纤维素仍然是宝贵的生物资源,可以继续加工处理以获得更高的价值。3)生物柴油加工技术:“酯交换反应”和“加氢处理”是两个最重要的生物柴油加工技术。从植物的脂肪经过酯交换反应制取生物柴油的技术相对成熟,通常采用酸、碱或脂肪酶为催化剂,以甲醇与植物脂肪反应而获得脂肪酸甲酯(生物柴油)和甘油,不采用任何催化剂的“高压酯交换”工艺,最近也取得了很好的进展。然而,微藻生物柴油具有不同于常见的植物油脂的特点,即它含有非常丰富的含有 4 个或更多双键的多不饱和脂肪酸,例如二十碳五烯酸(EPA,C20:5n-3,5 个双键)、二十二碳六烯酸(DHA,C22,6n-3,6 个双键)。这些双键的存在会导致微藻生物柴油在储运的过程中被氧化而不稳定。荷兰 AlgaeLink 公司的技术数据表明:微藻生物柴油的碘值达到 123,高于欧盟的柴油标准,因此与低碘值的柴油调和是必要的。由此可见:除酯交换工艺路线以外,“加氢处理”对于微藻生物柴油加工技术尤为重要,加氢处理得到的生物柴油具有更好的稳定性。

除此以外,直接利用含水的微藻生物质,通过微生物发酵生产沼气也是微藻生物能源技术的一个值得关注的方向。该条技术路线规避了微藻脱水的问题,也规避了必须选育高含油量微藻藻种的问题,只要能高效率地获得微藻生物量即能满足工艺要求,得到的沼气做为生物能源也便于分离与利用。中国科学院青岛能源所开展了这一方向的研究,中国海洋总公司微藻生物能源项目采用的也是这一技术路线。

(四)微藻生物质综合利用技术

微藻生物质是宝贵的生物资源,除了提取脂肪以加工生物柴油以外,其中的淀粉、纤维素、蛋白质均可以经过进一步加工而获得更高的效益。

最简单的方式就是将提取了脂肪的微藻生物质制成藻饼用作动物饲料,因为其中含有丰富的碳水化合物和蛋白质。当然,微藻中淀粉和纤维素可以进一步发酵以制取生物乙醇燃料,而其他成分经过深加工还可以制取高附加值的医药产品和精细化学品。

“生物炼厂-微藻生物质的综合利用”是微藻生物柴油技术发展的必由之路。就像现在的石油炼油厂一样,生物炼油厂以生物质原料代替原油,经过一系

列加工过程充分利用生物质原料的每一种成分,生产有用的产品。最后,不能被加工的残渣还可以通过厌氧发酵或直接焚烧用以生产电力或热力。由于生物炼厂可以将微藻生物质的每一种成分都加工利用,所以总的生产成本就可以得到显著降低。目前,生物炼油厂的概念在美国、加拿大和德国等从事生物柴油以及生物乙醇生产的工厂里已得到应用。

四、微藻生物能源技术发展的思考

(一)成本问题

微藻生物能源技术尽管潜力巨大,优势很多,但是离实际应用还十分遥远。微藻生物能源技术表现出来的主要问题是成本与规模化的问题,这两个问题紧密相连。

按现有技术估算,养殖微藻的环节与加工微藻的环节均在总成本中占有较大比重。因此,首先必须寻找科学的模式以实现产油微藻的大规模养殖,使微藻养殖成本低于现有产油经济作物。同时在微藻后加工,尤其是微藻生物质综合利用方面取得突破,低能耗、高效率地获得藻油,实现微藻产品多样化和高值化。

利用微藻实现 CO_2 减排是解决成本问题的一个重要考虑。目前经济微藻的工业养殖中碳源成本占有很大的比重[5](国内企业每养殖 1 吨螺旋藻碳源成本约为 1 万元人民币)。如果采用工业废气养殖微藻,碳源成本可降为零。不仅如此,根据《京都议定书》规定的目标,自 2005 年开始,欧盟、日本等发达国家已开始对 CO_2 的排放进行定量控制,对于中国等发展中国家,将于 2012 年开始对 CO_2 排放进行定量控制。我国每减排 1 吨 CO_2 的指标售价为 100 元人民币(CDM 机制)。因此,利用微藻定点定量吸收工业排放 CO_2 不仅没有成本,而且是有利可图的事。这对于未来降低微藻生物能源的成本十分重要。

微藻养殖理论上也可以利用废水中的 N 和 P,甚至其他有机成分,而且微藻养殖可以利用农业上无法使用的咸水,因此在水的成本方面未来也有很大空间可降。

高效、低成本的微藻采收技术和含水微藻的油脂提取技术是技术创新的重要领域,只有在微藻生物能源技术的各个环节均得到有效突破的条件下,微藻生物能源的成本问题才能得到有效解决。

此外,微藻生物能源技术的发展在很大程度上与原油价格密切相关。原油作为不可再生的能源资源,其价格走势是确定的,即便将来有可能回落到 100 美元/桶以下,高油价依然是必然的趋势。通过技术进步和相关产业政策的扶植,微藻生物柴油的成本可以大幅度降低,以其替代石油是完全有可能的。

按照有关估算,藻油的价格与原油价格若符合 $C_a = 6.9 \times 10^{-3} C_p$ 的关系[6],则微藻生物柴油就是具有竞争力的(C_a 为微藻油价格,单位为/L;C_p 为原油价格,单位为/桶)。当前原油价格为 100 美元/桶左右,所以只要微藻油价格低于 0.69 美元/L(760 美元/吨),微藻生物柴油就具有竞争力。

(二)产业资源问题

发展微藻生物能源产业同时需要 CO_2、阳光、土地、水四种资源,要同时具备这四种条件的地区很有限。阳光是免费的资源,CO_2 问题相对也容易解决,但往往是土地丰富的地方水资源匮乏,而水资源丰富的地方土地匮乏。要生产几十万吨/年的微藻生物柴油,更要有大量的土地,一般认为沿海的滩涂和沙漠地区较为合适。一些难以进行农林开发的边际土地也是发展微藻养殖产业的理想地域。因此,有必要对此专门做一个调查。论证我国适合发展微藻生物能源的地区。政府也要给予相关政策的扶持,微藻生物能源产业才能健康发展。

(三)发展建议

目前,微藻生物能源技术的开发热度很高,在认识其巨大潜力的同时,还需对其中的问题与困难有充分的估计。技术上可行并非意味着经济上合理,因此研发的主要目的和方向均是如何降低该技术各个环节的成本。国内各相关单位的研发刚刚起步,实验室的工作并未完善,许多问题的认识还十分肤浅,因此首先要摒弃浮躁,深入开展基础研究,完成技术经济合理的小试成套技术的研发,建立适合我国国情的能源微藻"工程藻种库",形成各个环节相关技术的储备。

在此基础上,结合工业减排完成中型放大验证试验,充分认识微藻生物能源成套技术的技术经济性,为建设适合我国国情的、具有自主知识产权的、万吨级微藻生物柴油成套技术提供设计基础。最后,在光、热和土地资源条件较好的地区建设万吨级工业示范装置,为微藻生物能源技术的推广应用奠定基础。

五、总结与展望

微藻生物柴油产业是一项有长远发展前途的新产业,开展微藻生物柴油技术的研究不仅可以促进我国相关多学科的基础研究水平,而且可以使我们从根本上解决生物质能源的"生物原料"问题,同时促进环境保护,提前进入温室气体减排运作,符合国家能源发展战略。微藻生物柴油技术还可结合废气、污水及废水处理,吸收、固定含 N 化合物,产生更好的社会效益。技术进步是微藻生物能源产业发展的关键,随着微藻生物能源技术的不断进步,微藻生物能源将会在技术经济上合理可行,发展前景广阔。

参考文献

1. Isaac Berzin, US Patent 2005/0239182 A1, Newton, MA

2. 闵恩泽,荣峻峰. 微藻生物柴油的发展[J]. 世界石油工业,2009,16:30-33

3. Sheehan J, Dunahay T, Benemann J, Roessler P. A look back at the U. S. department of energy's aquatic species program-biodiesel from algae. Natinal Renewable Energy Laboratory.

4. 徐旭东. 微藻燃料:能源危机的出口?[N]. 科学时报,2008 年 11 月 4 日.

5. 李元广,谭天伟,黄英明. 微藻生物柴油产业化技术中的若干科学问题及其分析[J]. 中国基础科学(工业生物技术专刊),2009,5:64-70

6. Yusuf Chisti. Biodisel from microalgae [J]. Biotechnology Advances 2007, 25 :294-306

Development of algae bio-energy technology

Junfeng Rong, Junying Jun, Baoning Zong

Research Institute of Petroleum Processing, Beijing, PR China

Abstract: The development of algae bio-energy technology is introduced. Algae bio-energy technology mainly includes algae breeding technology, algae culturing and photo bio-reactor technology, algae processing technology and algae comprehensive utilization technology. The problem of production cost is the main obstacle of the industrialization of algae bio-energy technology. Progress of the technology is the key to solve the cost problem. Algae bio-energy has great potential with the development of the technology.

Keywords: algae; bio-energy; technology



荣俊峰 中国石化石油化工科学研究院教授级高工、博士。2001 年获德国洪堡科研奖金在哥廷根大学开展研究，现为中国石化“以油藻为原料的生物柴油生产技术的开发”项目负责人。中国石化与中国科学院“微藻生物柴油成套技术的研发”项目首席科学家。

餐厨废油厌氧发酵特性的研究

潘文智 等

北京德青源农业科技股份有限公司
北京合力清源科技有限公司

摘要:本文对北京市延庆县某饭店的餐厨废油进行发酵产气实验,底物有机负荷分别为3 g VS/L和5 g VS/L,底物与接种物有机负荷比F/M为0.5,通过发酵实验研究,对日产气量、累计产气量、产气潜力、以及发酵液发酵前后的pH、TS、VS进行了测定。研究结果表明:(1)有机负荷为3 g VS/L与5 g VS/L实验组的产气潜力曲线的趋势相同,但5 g VS/L实验组产气潜力更高,两实验组的最大产气潜力分别为1108 mL/g·VS和1253 mL/g·VS;(2)5 g VS/L实验组发酵周期比3 g VS/L实验组长;(3)V有机负荷高的物料组产气率和降解率均高于低负荷。

关键词:餐厨废油;厌氧发酵;产气量;底物浓度

生物质一直是农村的主要能源之一,在国家能源构成中也占有重要地位,目前,可以作为能源利用的生物质主要包括秸秆、薪柴、禽畜粪便、生活垃圾和有机废渣废水等[1-4]。近年来,国内不少学者在寻求新的发酵物料方面做了大量探索。邵艳秋、邱凌[5]对野菠菜的厌氧发酵产气潜力进行了研究,楚莉莉等[6]对小麦秸秆的厌氧发酵产气特性进行了研究,李艳宾等[7]对棉秆的厌氧发酵情况进行了研究,李享等[8]研究了用大型养猪场中的猪粪制备沼气的影响因素,并对产气贮气一体化沼气工程进行了设计和调试。

为了寻求新的发酵物料,本研究以餐厨废油为底物进行厌氧发酵产气试验,以考察油脂类物质的产气性能,为今后开发废弃油脂类物质发酵供能研究提供参考。

一、材料与方法

(一)试验材料

餐厨废油:取自延庆县某饭店;接种物:取自德青源沼气发电厂,沼液密闭静

置 12 小时后,去上清液,取下层浓缩物作为接种物,物料相关指标测定如表 1 所示。

表 1 物料的物化特性

物料	指标					
	pH	TS(%)	MC(%)	VS(%)	FS(%)	VS/TS(%)
餐厨废油	3.80	95.15	4.85	94.29	0.86	99.1
接种物	8.15	6.24	93.76	2.88	3.36	46.15

(二)试验装置

本试验所用装置由史氏发酵管、广口瓶、橡皮塞、橡皮管、恒温水浴锅、集水箱等组成,采用排水法集气(史氏发酵管内水用盐酸将 pH 调至 3.0 以下,以降低二氧化碳在水中的溶解),连接好试验装置,检查装置的气密性后,装入物料,将发酵瓶置于 37℃的恒温水浴锅内进行发酵试验,发酵装置如图 1 所示。



图 1 发酵装置实物图

(三)试验方法

试验采用餐厨废油作为发酵底物,有机负荷分别为 3 g VS/L 和 5 g VS/L,底物与接种物的 F/M 为 0.5,发酵瓶有效体积 0.5 L,发酵温度 37℃,对底物进行接种后用氩气对发酵瓶充气 5 min,封闭发酵瓶进行试验。每个负荷做两个空白和三个平行,每天 8 AM 和 20 PM 对发酵瓶进行摇匀,稳定后记录每天的产气量并及时补水,待产气量较少且连续三天平稳时,终止发酵。试验开始时各组指标如表 3 所示。

表 3 发酵瓶物料设计参数

编号	指标						
	餐厨废油/g	浓缩沼液/g	空瓶重/g	含料重/g	pH	TS/%	VS/%
A_1	0	104.17	431.2	953.0	8.00	1.25	0.58
A_2	0	104.17	415.0	930.3	8.38	1.26	0.58
A_3	1.591	104.17	430.0	966.5	8.26	1.49	0.84
A_4	1.591	104.17	500.2	1014.3	8.25	1.56	0.88
A_5	1.591	104.17	420.7	939.1	8.32	1.55	0.87
B_1	0	173.61	419.1	931.5	8.34	2.11	0.97
B_2	0	173.61	439.3	954.4	8.38	2.10	0.97
B_3	2.651	173.61	473.2	997.0	8.01	2.55	1.43
B_4	2.651	173.61	467.8	992.9	8.04	2.54	1.43
B_5	2.651	173.61	409.3	935.2	8.06	2.54	1.43

注：A_1、A_2 为 3g VS/L 对照，A_3、A_4、A_5 为 3g VS/L 的实验组；
B_1、B_2 为 5g VS/L 对照，B_3、B_4、B_5 为 5g VS/L 的实验组。

（四）指标测定方法[9]

（1）干物质（TS）：105 ±5℃的烘箱中烘至恒重，根据公式（1 -1）计算得到。

$$TS(\%) = \frac{\text{样品烘干后质量}}{\text{样品烘干前质量}} \times 100\% \qquad (1-1)$$

（2）挥发性干物质（VS）：550℃马弗炉中烘至恒重，由公式（1 -2）计算得到。

$$VS(\%) = \frac{\text{样品煅烧前质量} - \text{样品煅烧后质量}}{\text{样品煅烧前质量}} \times 100\% \qquad (1-2)$$

二、结果与分析

（一）发酵物的浓度对产气量的影响

（1）餐厨废油发酵日产气量情况

实验组的三个平行样和空白组的平行样所测得的产气量取平均值分别进行计算后作图，得到实验组和空白组的日产气量曲线，如图 2 所示。

由图 2 可以看出，两实验组的餐厨废油均可以在较短的时间内开始正常产气。随着发酵时间的延长日产气量不断增加。实验组分别在发酵第 8 d、第 6 d

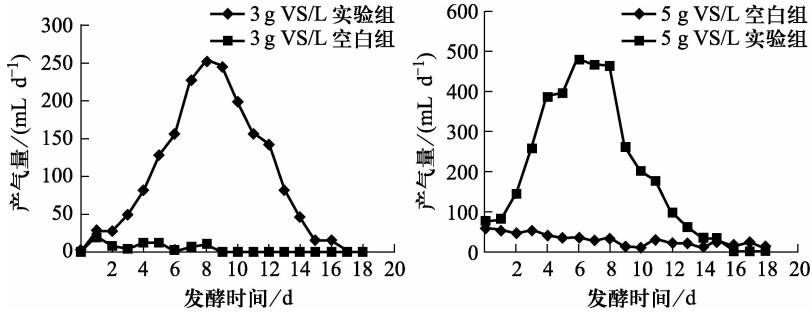


图 2　实验组与空白组日产气量曲线图

达到产气高峰,峰值为 254 mL 与 429.12 mL,随后逐渐下降,分别发酵至第 17 d、第 18 d 时,日产气速率降为零,产气结束;而对照组在发酵过程中,只在发酵初期有气体产生,之后产气几乎为零,这是因为最初微生物可以依靠自身的有机物进行厌氧发酵,供给自身新陈代谢产生少量气体,随着时间的延长有机物消耗殆尽,微生物大量死亡,产气停止。

(2) 底物浓度对日产气量的影响

将底物添加浓度分别为 3 g VS/L 和 5 g VS/L 实验组的产气量,扣除空白影响后,取平均值分别进行计算作图,可得到两个实验组的日净产气量曲线,如图 3 所示。

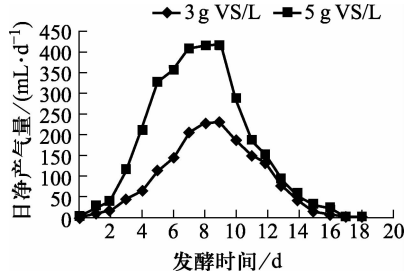


图 3　不同底物浓度对日净产气量的影响

由图 3 可看出,餐厨废油添加浓度分别为 3 g VS/L 和 5 g VS/L 的两个实验组均可以在较短的时间内开始产气,日净产气量的变化趋势一致,均是随着发酵时间的延长,日净产气量先不断增加,到一定的发酵时间后开始降低,发酵至第 17 天时日产气速率降为零,产气结束。从图中可以看出,两个实验组分别在发酵第 8 天左右达到产气高峰,3 g VS/L 实验组的日净产气量峰值为 230 mL/d,5 gV S/L实验组的日净产气量峰值为 419 mL/d;而 5 g VS/L 组的产气周期要比 3 g VS/L 组的周期长,为 18 天,说明有机负荷高产气周期长。

（3）底物浓度对累计产气量的影响

对底物添加浓度分别为 3 g VS/L 和 5 g VS/L 实验组的产气量，分别计算出日累计量后作图，可得到两个实验组的累计净产气量曲线，如图 4 所示。

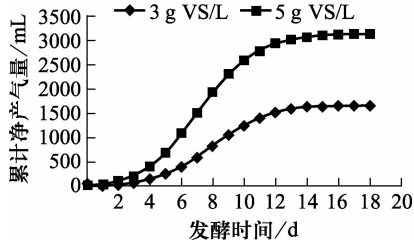


图 4　不同底物浓度对累计净产气量的影响

由图 4 可看出，餐厨废油添加浓度分别为 3 g VS/L 和 5 g VS/L 的两个实验组的日累计净产气量曲线的变化趋势一致，都是随着发酵时间的延长先不断增加，发酵到第 14 d 以后累计产气量曲线趋于平缓，累计产气量不再明显增加，这是因为发酵至第 14 d 时，发酵瓶内的营养物质几乎被全部消耗掉，微生物没有原料，继续大量发酵产气。从图中可以看出，直至发酵结束，3 g VS/L 和 5 g VS/L两个实验组的总产气量分别为 1662 mL 和 3133 mL。

（4）底物浓度对发酵潜力（每克 VS 累计产气量）的影响

VS 是厌氧发酵过程中最主要的物质来源，发酵原料在厌氧发酵产沼气过程中，几乎所有的消解物质都来源于 VS，一般废弃物产气能力的大小都用 VS 产气量表示，本文对底物添加浓度分别为 3 g VS/L 和 5 g VS/L 的两个实验组的产气量分别进行计算，得出其 VS 产气量后，作出产气潜力分析曲线，以便直观地说明底物浓度对产气潜力的影响，如图 5 所示。

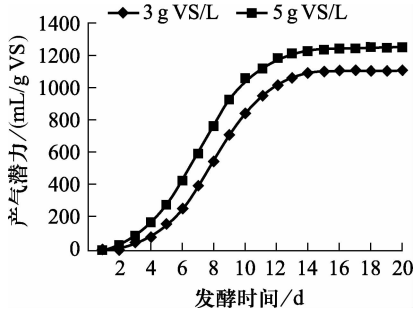


图 5　不同底物浓度对产气潜力的影响

由图 6 可以看出，空白组和实验组发酵液的 pH 经过发酵之后，都有了大幅度的降低，都在 7.0 ~ 8.0 之间，这是由于发酵过程中，产酸阶段会产生大量的有

机酸,而产甲烷菌的活性较低不能将产酸菌产生的有机酸完全转化用以产甲烷,导致发酵液中有剩余的有机酸从而导致发酵液的 pH 降低,另外一种情况是所接种的浓缩沼液中的铵在发酵过程中以气体的形式逸出,导致发酵液的 pH 降低[10]。而反应前发酵液 pH 均在 8.0 以上,不适合发酵微生物的生长,在实际的工程应用中应往发酵液中添加酸性物质,以提供适宜发酵微生物生存的环境,保证微生物正常发酵产气。

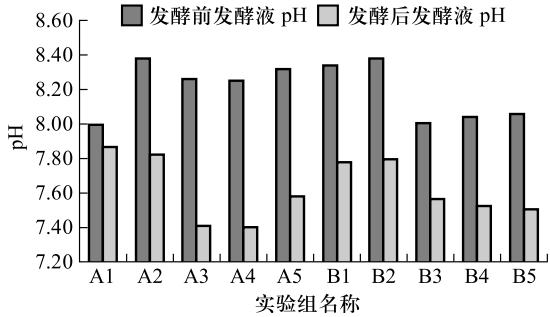


图 6 发酵前后 pH 的变化

A_1、A_2 为 3 g VS/L 对照,A_3、A_4、A_5 为 3 g VS/L 的实验组;B_1、B_2 为 5 g VS/L 对照,B_3、B_4、B_5 为 5 g VS/L 的实验组。

(5) 发酵液 TS 的变化

原料的 TS 去除率在一定程度上反映了原料的利用程度,对于改进发酵工艺,优化发酵条件具有重要意义。本研究中发酵液发酵前后的 TS 变化情况如图 7 所示。

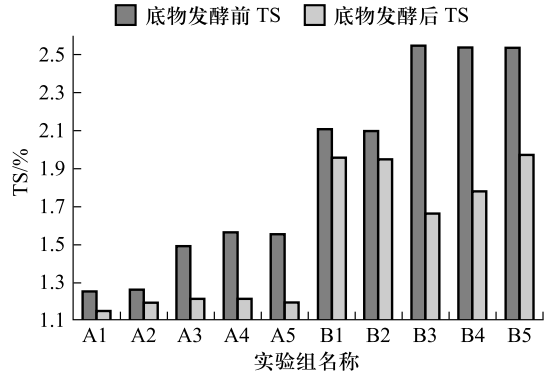


图 7 发酵前后 TS 的变化

A_1、A_2 为 3 g VS/L 对照,A_3、A_4、A_5 为 3 g VS/L 的实验组;B_1、B_2 为 5 g VS/L 对照,B_3、B_4、B_5 为 5 g VS/L 的实验组。

从图 7 可以看出,3 g VS/L 和 5 g VS/L 两个实验组和空白组的 TS 在发酵后均有所降低,3 g VS/L 实验组的 TS 降解率较 5 g VS/L 实验组的低,说明当发酵

液中接种物的有机负荷比 F/M 一定时,接种物浓度高有利于 TS 的降解,对发酵产气有利。

(6) 发酵液 VS 的变化

原料的 VS 降解率直接反映了原料的利用程度,反应了发酵情况的好坏。本试验对发酵液中 VS 发酵前后的变化进行了测定,结果如图 8 所示。

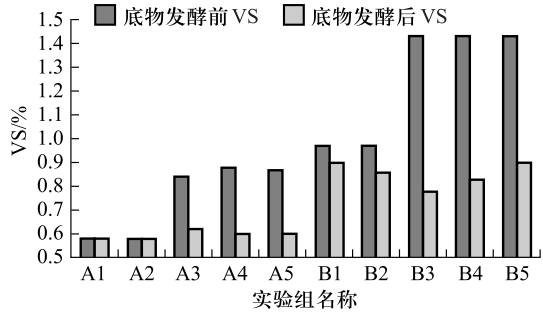


图 8 发酵前后 VS 的变化

A_1、A_2 为 3g VS/L 对照,A_3、A_4、A_5 为 3g VS/L 的实验组;B_1、B_2 为 5g VS/L 对照,B_3、B_4、B_5 为 5g VS/L 的实验组。

从图 8 可以看出,两个实验组的 VS 都明显减少,而且,底物浓度为 5 g VS/L 实验组的 VS 降解率高于 3 g VS/L 实验组,这与 5 g VS/L 的产气潜力高于 3 g VS/L的产气潜力一致。

三、结　　论

1、有机负荷为 3g VS/L 的餐厨废油发酵周期为 17 天,有机负荷为 5g VS/L 的餐厨废油发酵周期为 18 天,因此,有机负荷低,发酵周期短。

2、餐厨废油浓度为 3g VS/L 和 5g VS/L 实验组产气潜力分别为 1108 mL/g · VS、1253 ml/g · VS。

3、针对此底物原料,不同的有机负荷进行比较,一定范围内有机负荷高者,产气潜力和降解率均高于低负荷。

参考文献

1. 孙振均. 中国生物质产业及发展取向[J]. 农业工程学报,2004,20(5):1 ~ 5

2. Isci A, Demirer G N. Biogas production potential from cotton wastes [J]. Renewable Energy, 2007, 32(5): 750 ~ 757

3. Skoulou V, Zabaiotou A. Investigation of agricultural and animal wastes in

Greece and their allocation to potential application for energy production [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2007,11(8): 1698 ~ 1719

4. Weiland P. Anaerobic waste digestion in Germany-Status and recent developments[J]. Biodegradation,2000,11(6):415 ~ 421

5. 邵艳秋,邱凌. 野菠菜厌氧发酵产气潜力[J]. 西北农业学报,2011,20(1):190 ~ 193

6. 楚莉莉,李轶冰,冯永忠等. 沼液预处理对小麦秸秆厌氧发酵产气特性的影响[J]. 干旱地区农业研究,2011,29(1):247 ~ 251

7. 李艳宾,张琴,李为等. 接种量及物料配比对棉秆沼气发酵的影响[J]. 西北农业学报,2011,20(1):194 ~ 199

8. 李享,应梅华,何小勇. 大型猪场产气贮气一体化沼气工程的设计与调试[J]. 中国沼气,2010,28(4):31 ~ 33

9. 中国科学院成都生物研究所. 沼气发酵常规分析[M]. 北京:北京科技出版社,1984

10. 刘荣厚,郝元元,叶子良等. 沼气发酵工艺参数对沼气及沼液成分影响的实验研究[J]. 农业工程学报,2006,22(1):85 ~ 88

Study on the anaerobic fermentation of waste oil

Wenjin[1,2] Li, Wei[1] Li, Qinghan[1] Fan, Wenzhi[1,2] Pan, Xuming[1] Liu

1. Beijing DQY Agricultural Technology Co., Ltd, Beijing;

2. Beijing Helee Bio-Energy Technology Co., Ltd, Beijing, PR China

Abstract: Waste oil from one restaurant in Yanqing was used as raw material in the fermentation experiment in this paper. The substrate organic loading were 3 g VS/L and 5 g VS/L, organic loading ratio of the substrate and microbes was 0.5. The daily gas production, cumulative gas production, gas production potential, and the pH, TS, VS of the fermented liquid before and after fermentation were determined. Research results show that(1) the trend of the gas production potential of 3 g VS/L and 5 g VS/L drainage oil was the same, but different in amount; gas production

potential of the 5 g VS/L group was higher, the maximum cumulative gas production of the two experimental groups were 1108 mL/g · VS and 1253 mL/g · VS; (2) the fermentation cycle of the 5 g VS/L experimental group was longer than the 3 g VS/L group; (3) The gas production rate and degradation rate of high organic loading group were higher than those of low organic loading group.

Key words: waste oil; anaerobic fermentation; biogas; substrate concentration



潘文智 北京合力清源科技有限公司总经理,北京德清源农业科技股份有限公司副总裁,工商管理硕士,高级工程师,资源化综合利用协会,生物质产业促进会理事会成员。

E-mail: liwenjin@ dqy. com. cn

生物质低温催化解聚:高选择性植物“同步水解”精炼技术

朱作霖

淮北中润生物能源技术开发有限公司

摘要:一种全新的植物精炼技术,在较为温和的条件下,植物中所有的有机物高选择性的被同步水解为小分子的有机物。其中,纤维素和半纤维素被水解为小分子有机酸,以乳酸为主,产率可达总有机酸的50%;木质素被水解为小分子芳香化合物,约五分之一为苯酚类产物,其余主要为分子量小于400的芳烃,反应中没有产生气化和碳化。小分子芳烃一步氢化裂解转化为取代甲苯产物(高辛烷值汽油),产率大于60%。同步水解的产物选择性和植物中的木质素与纤维素加半纤维素的比值有关。已有结果显示,反应机理很可能是木质素和碳水化合物之间的氧转移。

关键词:生物能源,同步水解,植物,高辛烷值汽油,乳酸,苯酚,芳烃

一、前　　言

人口的快速增长和发展中国家经济的迅速发展,导致全球液体燃料(运输燃料)的需求和用量大幅上涨,进一步推高全球暖化。科研结果确认,最近几年全球频发的极端天气是由于人类活动造成的[1]。尽快实现石油替代能源资源的使用,特别是以植物替代石油,被认为是解决能源短缺、环境严重污染、全球暖化等一系列问题的关键。

虽然人类已经在植物精炼领域进行了半个多世纪的研究,迄今为止,还没有找到具备盈利能力的植物精炼技术。已知的两大植物精炼方法,热-化学精炼法和生物-化学精炼法,全部来源于已知的技术。其中,热-化学精炼法起源于煤炭精炼技术,而生物-化学精炼法来源于谷物精炼法。由于植物本身的特点,从根本上推断,采用已知技术不可能突破盈利难关。因为,和煤炭相比,植物的含碳量低、密度更低,导致对应的反应釜体积增加很多。和谷物相比,植物的糖含量(纤维素、半纤维素)低于谷物,同时,破坏纤维素的晶体结构所耗费的能

量[2],要远远高于谷物的粉碎。因此,人类需要一个迥异于已知技术的新方法,需要跳出传统思维的束缚,才有可能取得根本上的突破。

二、结果与讨论

淮北中润生物能源技术开发有限公司,于2008年3月完成植物精炼制备纤维素乙醇、联产饱和烷烃(绿色汽柴油)的中试后,在不断优化饱和烷烃生产工艺的过程中(图1),创建了同步水解植物精炼技术。

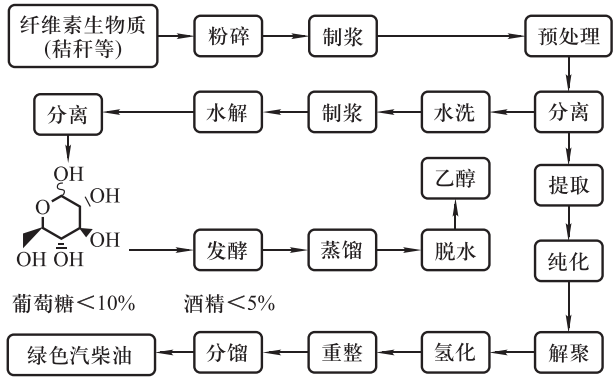


图1 纤维素联产汽柴油精炼工艺流程

同步水解技术不同于所有已知的精炼技术(表1)。它不需要对植物的组分进行分离纯化,同时具备很高的产物选择性,即,它既具有热-化学精炼法和生物-化学精炼法的优势,又克服了两种方法中的缺陷。

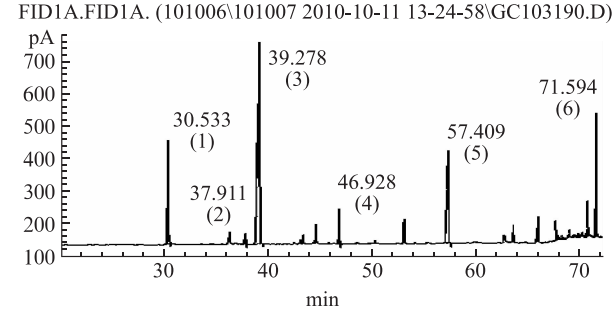
表1 已知植物精炼法比较

	热-化学精炼法	生物-化学精炼法
优点	不需要组分分离、反应简单快速	高选择性
缺陷	没有选择性	需要分离植物组分
	产物稳定性差	无法使用木质素
	碳化气化比率高	反应流程太长
	液体产物产率太低	有机碳转化率太低

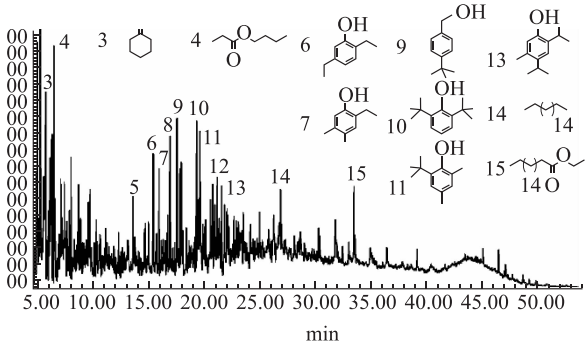
在同步水解反应中,植物中的纤维素和半纤维素被转化为小分子有机酸,其中主要是乳酸(接近总酸的50%)、乙醇酸(接近总酸的20%)、甲酸(接近总酸的20%)、乙酸、和丁二酸,只有很少的复杂多羟基有机酸。对比已知的转化方法,同步水解具有很高的选择性。有机酸是很重要的大宗化学品,应用广泛,同时,易于转化为醇和酯,而酯是优于乙醇的液体燃料[3]。文献记载,纤维素和半纤维素被转化为有机酸的方法主要有两种。一是歧化反应,例如碱催化热解法,

它们要求生物质在水中的含量很低[4],如果固体含量接近 10%,则有机酸的产率低于 30%[5];二是氧化法,主要使用强氧化剂如 50% 以上的双氧水[6,7]或浓硝酸[8],产物非常复杂,超过 60 多种产物,并且它们都有安全上的隐患。

在同步水解中,木质素被转化为小分子芳烃化合物。其中,苯酚类产物约占总芳烃产率的 20%,其他小分子芳烃约占总芳烃的 80%。对比已知的木质素精炼方法,同步水解具备较高的选择性和几乎 100% 的转化率。文献中的方法,基本上都需要使用分离得到的纯木质素。无论是氢化裂解、热裂解、氧化,都存在较为严重的气化和碳化反应[9,10],同时,反应基本没有选择性(图 2)。



同步水解苯酚产品分布



文献记载的挥发性芳烃分布

图 2 对比文献挥发性芳烃分布,同步水解的产物选择性很高

和所有已知的植物精炼技术不同,同步水解反应过程中,没有观测到气化和碳化反应,即没有有机碳的损失。另外,同步水解反应的产物选择性,没有表现出类似文献记载中的温度依赖关系。从高于 190℃ 观测到明显的水解反应,到超过 280℃ 后开始有碳化反应发生,在此温度范围内,有机酸和芳烃的选择性基本保持一致。进一步的研究发现,产物的选择性,和水解反应物中的木质素、纤维素及半纤维素的量有关。这个比值为 R = 木质素/(纤维素 + 半纤维素)。如果 R 接近或超过 0.5,水解率全部大于 99%(表 2)。而 R 值升高,有机酸中的乳酸和乙醇酸的产率也随之升高。

表 2 同步水解率和植物组成之间的关系

生物质	高聚物含量/%			木质素/(纤维素+半纤维素)	水解率/%
	木质素	纤维素	半纤维素		
松木	30	49	10	0.508	>99
毛竹	30	45	21	0.4545	97
芦苇	23	50	21	0.324	92
棉秆	23	41	20	0.377	93
麦秸	22	40	26	0.333	92
伏地野草	14	56	20	0.184	85

同步水解中木质素转化得到的小分子芳烃,分子量小于 400 的组分超过 85%,最高分子量的组分,其分子量低于 800。因此,这些芳烃化合物的粒度,应当全部能够进入固相催化剂的催化空间。使用固相催化剂(1% 的 USY 催化剂 +99% 的 3Co8Mo/氧化铝催化剂)进行氢化裂解,芳烃化合物可以被一步转化为取代苯产物,产率高于 60%(对于木本植物,木质素含量高于 31%,高辛烷值汽油的产率为 180 公斤/吨原料)。取代苯是高辛烷值汽油,例如,甲苯的辛烷值为 111,燃烧热为 41 MJ/公斤;二甲苯的辛烷值为 117,燃烧热为 43 MJ/公斤。对比乙醇(吨植物乙醇产率约为 150 公斤)的燃烧热,约为 26 MJ/公斤,同步水解的液体燃料产率超过一倍以上。

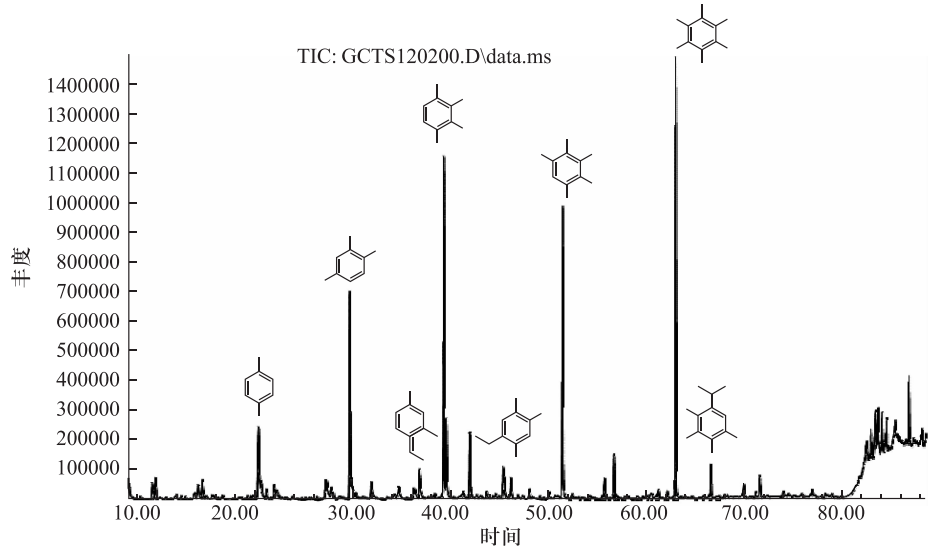


图 3 同步水解芳烃产物氢化裂解得到的高辛烷值汽油组成 GC 谱

同步水解反应,在机理上也完全迥异于已知技术。反应中没有碳化和气化,纤维素和半纤维素被转化为小分子有机酸(对比原料,产物中的氧含量增高,属于氧化反应),木质素被转化为小分子芳烃化合物,它们的元素分析结果显示,其氧含量约为21%,远远低于木质素中36%的氧含量。从直接的产物分析,我们知道,表面的反应机理是:木质素和纤维素及半纤维素间的氧转移(Oxygen-transfer)反应,这是人类首次发现这种植物水解反应的机理。

三、结论

同步水解反应和所有已知的植物精炼技术不同。这个新发明的技术,有潜力实现人类用植物替代石油的梦想。因为石油的主要作用有两个:提供运输用的液体燃料,和基础有机化合物。石化精炼生产工艺,以石油为原料,可以同时高产率的制备上述两大产品。而所有已知的植物精炼技术,即使不考虑它们的赢利难题,也无法实现真正的石油替代,因为这些精炼技术,只能得到单一的产品:或者得到液体燃料,或者得到有机化合物产品。

参考文献

1. Peterson T. C. , Stott P. A. , Herring S. . *Bull. Amer. Meteor. Soc.* , 2012 , **93** , 1041 – 1067

2. Tan S. S. Y. , MacFarlane D. R. *Top Curr Chem.* , 2009 , 290 , 311 – 339

3. *US Pat.* , 2010/0184896 A1 , 2010

4. Bozell J. J. , Black S. K. , Myers M. , Cahill D. , Miller W. P. , Park S. . *Biomass and Bioenergy* , 2011 , **35** , 4197 – 4208

5. Niemela K. . *J. Chem. Tech. Biotechnol.* , 1990 , **48** , 17 – 28

6. Yin S. , Mehrotra A. K. , Tan Z. . *Bioresource Technology* , 2011 , **102** , 6605 – 6610

7. Zhou Z. , Jin F. , Enomoto H. . *J. Mater. Sci.* , 2006 , **41** , 1501 – 1507

8. Jin F. M. , Kishita A. , Moriya T. , Enomoto H. . *J. Supercritical Fluids* , 2001 , **19** , 251 – 262

9. Fisher K. , and Bipp H – P. , *Bioresource Technology* , 2005 , **96** , 831 – 842

10. Zakzeski J. , Bruijnincx P. C. A. , Jongerius A. L. , Weckhuysen B. M. *Chem. Rev.* , 2010 , **110** , 3552 – 3599

Quantitative one-pot catalytic simultaneous hydrolysis of lignocelluloses with high selectivity

Zuolin Zhu

China Fuel(Huaibei) Bioenergy Technology Development Co., Ltd. Huaibei City, PR China

Abstract: A novel method for biomass refining. "Catalytic Simultaneous Hydrolysis" of biomass converts cellulose and hemicellulose into organic acids such as lactic acid(~50%), and transforms lignin into small molecular aromatics. With this method, three tons of lignocellulosic biomass can potentially produce up to one ton of lactic acid, and one ton of small molecular aromatics without any gasification or black tar formation. Hydrocraking of small molecular aromatics gave high octane number gasoline in the yield higher than 60%. Oxygen transfer between lignin and carbohydrates may be the mechanism.



朱作霖 技术总监,南开大学本科、硕士,美国爱荷华州立大学博士,美国能源部国家实验室博士后。专业:有机、化工、洁净煤炭、药物、多肽、基因工程。提出"氧化应激窗口期理论"和"手性旋光与生命起源假说"。创建淮北中润和中美合作辉克药业。

E-mail:zuolinzhu@yahoo.com

生物燃气的高效制备和高值利用

蔡昌达 等

杭州能源环境工程有限公司

摘要:本文概述了生物燃气产业发展的战略意义、资源潜力和未来发展方向,介绍了生物燃气热电联产和生物燃气提纯车用燃气的高值利用技术模式。在比较欧洲及国内生物燃气产业发展现状的基础上,分析了车用生物燃气是生物燃气高值利用的重要方向。

关键词:生物燃气;热电肥联产;车用燃气

生物燃气具有清洁、高效、安全和可再生四大特征,它的高效制备和高值利用是一种具有代表性的双向清洁过程。开发生物燃气是国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006~2020)重点领域的优先发展主题,生物燃气产业涉及国家战略性新兴产业政策支持的节能环保、生物、新能源以及新能源汽车等四个领域[1],国家可再生能源中长期发展规划到2020年计划建成规模化生物燃气工程16,000座[2]。

一、发展生物燃气产业的战略意义

(一)替代化石燃料,改善能源结构

我国人均资源严重不足,已探明的人均煤炭、石油和天然气资源分别为世界平均值的42.5%、17.1%和13.2%。石油的对外依存度逐年增大,2008年超过50%,供需矛盾突出。同时,我国有丰富的生物质资源,每年的资源量大约折合7亿吨标准煤,生物燃气产业的发展将使中国气体能源消费的比重提高到8%左右。因此,发展生物燃气对于缓解我国能源紧张局面,减轻对传统化石能源的依赖,优化能源结构具有十分重要的战略意义。

(二)减少温室气体,应对气候变化

近年来,日益严重的全球变暖趋势受到世界各国的重视,温室气体减排越来越紧迫。若有机废弃物得不到有效利用,其产生的生物燃气中主要成分甲烷的温室气体

效应是 CO_2 气体的 21 倍,全球温室效应 20% 来自甲烷。以有机废弃物为原料制备生物燃气既能减少自然界中甲烷气体的排放,其产生的清洁燃气又替代化石能源的消耗,实现进一步减排,具有双向清洁功能。年产 365 万 m^3 的生物燃气工程,年减排温室气体相当于 4.2 万吨 CO_2 当量,是应对气候变化的重大举措。

(三) 保护生态环境,推进新农村建设

我国每年产生的有机废弃物大部分都未得到妥善处理和利用,造成了严重污染。通过有机废弃物制备的生物燃气,可以在厌氧消化转化的过程中有效控制病原微生物的扩散和传播,其发酵残余物又可替代化肥的使用,改善土壤理化性状。既可以解决污染问题,保护环境,又能提供能源和肥料,有利于生态系统的良性循环和农业持续发展,为循环经济的发展提供有力支持。

二、生物燃气热电联产模式

生物燃气热电联产模式是目前国内大型生物燃气工程的常用工程模式。厌氧发酵产生的生物燃气经净化后用于发电。发电机组余热通过余热锅炉换热回收,提供给发酵系统自身增温,冬季无需外加热源,工程常年稳定运行。图 1 是典型 1 MW 进口发电机组的能量平衡图。该机组电效率为 38%,热效率为 42%。发电机组余热主要来源于机组烟道气和缸套水冷却系统。

目前,国内典型的生物燃气热电联产工程主要有:山东民和牧业 3 MW 生物燃气发电工程、北京德青源 2 MW 生物燃气发电工程和中粮东台 2 MW 生物燃气发电工程等。

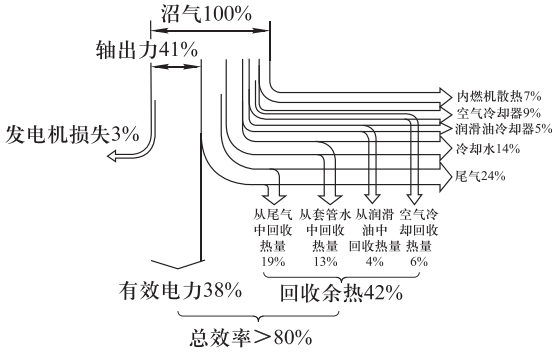






图 2　国内典型的生物燃气热电联产工程

三、生物燃气提纯车用燃气模式

(一) 欧洲车用生物燃气产业发展现状

瑞典是生物燃气提纯用于车用燃气发展最好的国家,年总产量折合 1.3 亿立方米天然气当量,占燃气消费总量的 13%。全国有 223 家生物燃气工厂。主要原料是市政污泥、有机垃圾和农业废弃物。生物燃气的发展趋势主要为车用燃气和管道燃气两方面,全国有 98 个车用生物燃气加气站,13 407 辆轿车、369 辆重型车和 760 辆巴士使用生物燃气。瑞典政府针对生物燃气产业的发展制定了远期目标,到 2020 年,50% 的天然气将由生物燃气代替,到 2050 年,天然气将完全被生物燃气代替。



图 3 瑞典某生物燃气提纯项目

瑞士是将生物燃气用于车用燃气最早的国家,瑞士首都伯尔尼已有 15,000 多辆公交大巴和出租车以生物燃气为动力(新能源汽车),发酵原料主要是市政污泥和有机垃圾。



图 4 瑞士 CNG 加气站

德国是欧洲生物燃气发展最快、数量最多的国家,生物燃气的产量约为20.7 亿 m^3 天然气,占德国燃气产量的 14.5%,总消费量的 2.5%。德国传统生物燃气利用方式主要是热电联产,现已逐渐转向提纯制车用燃气和天然气并网,2008

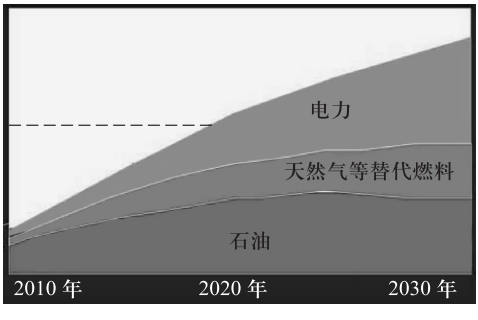
年有 13 家生物燃气厂提纯 4200 万 m^3 生物天然气进入天然气管网,2009 年有 30 家生物燃气工厂提纯 1.8 亿 m^3 生物天然气进入天然气管网,德国梅克伦堡州居斯特罗市 2009 年建成全球最大的以玉米秸秆为原料的生物燃气工程,日产 25 万 m^3 生物燃气,经提纯用于 50,000 个家庭。

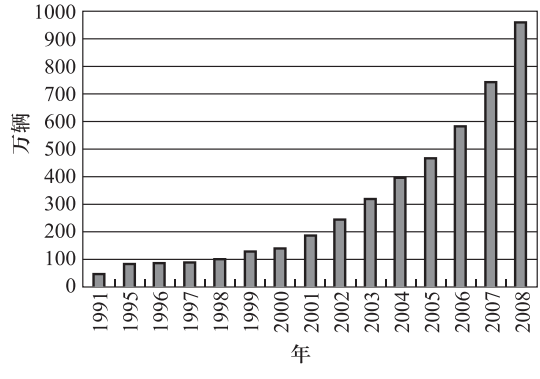


图 5 德国 100,000 m^3/d 生物燃气提纯项目

(二)市场优势

首先,随着化石能源的日趋紧缺,生物燃气的市场需求日益增大。据有关部门预测,2020 年我国石油需求量达 5.6 亿吨,而届时国内产量仅 1.9 亿吨,石油进口依存度将达 65% 以上。随着汽车数量的日趋增长以及汽车能源结构的不断变化,燃气需求量逐年增长,从 2000 年至 2008 年,燃气消费量平均增速在 16%;预计 2020 年天然气消费量将突破 2000 亿立方米;各地都出现天然气汽车排队加气的状况。





其次,生物燃气是一种最清洁的优质气体能源。生物燃气经提纯净化后完全可以达到车用燃气的技术标准,燃气质量不存在任何问题,其热值≥31.4MJ,CH_4 ≥95% ,CO_2 ≤3% ,H_2S≤15 mg/m^3,O_2 ≤0.5% ;提纯净化后,压缩罐装到 250 个大气压的 CNG 贮存罐,输配到各加气站,与石油天然气、CNG 动力汽车通用,推广非常便捷。

(三)提纯技术及设备

目前常用的纯化技术有 PSA(变压吸附)、WW(水洗)、MDEA(乙醇胺/二乙胺吸收)和膜分离等,各技术工艺的比较如下表。

表 1 提纯技术比较

常用纯化技术	PSA	WW	MDEA	膜分离
预处理	是	否	是	是
操作弹性	±10%	50~100%	50~100%	50~100%
甲烷回收率	>95%	>97%	>98%	>98%
操作压力,bar	4~7	4~7	20	17
成本(元/Nm^3)	0.20	0.22	0.34	0.25
热量消耗	否	否	110℃	否

由于水洗法工艺简单,无需添加任何化学试剂,运行成本低等优点,目前已在欧洲广泛应用,其工艺流程如图 8 所示。

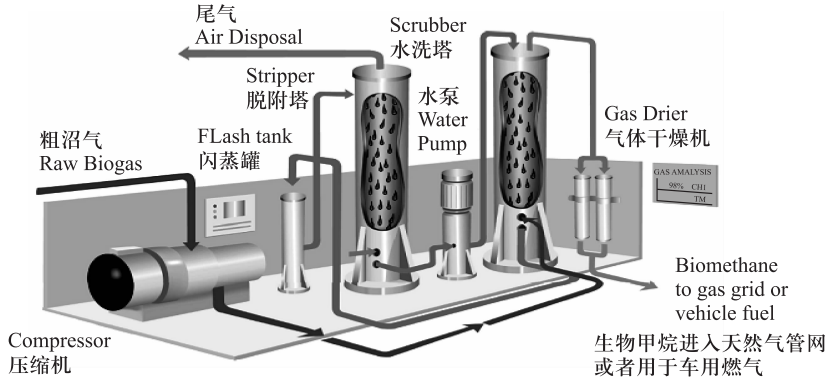


图 8 水洗提纯工艺流程(Greenlane)

生物燃气经压缩机增压至 8 bar 后进入水洗塔,水由水洗塔顶部喷淋,与生物燃气逆流接触,吸收生物燃气中的二氧化碳、硫化氢等杂质气体,净化后的生物燃气从水洗塔顶部进入气体干燥机进行干燥,然后并入天然气管网或者进入后续压缩系统压缩装罐用于车用燃气。冲洗水由水洗塔底部流出,经过闪蒸塔进入脱附塔,释放溶解的二氧化碳和硫化氢,脱附后的水可循环用于水洗塔。生物燃气提纯设备在国外已基本实现了产业化标准,但在国内尚在起步阶段,需要继续解决设备制造关键技术,实现设备国产化。

四、中国生物燃气产业市场发展前景

（一）可利用资源量

目前，我国生物燃气可利用资源产气潜力为1500亿 m^3/年，其中畜禽粪便750亿 m^3/年，三分之一的作物秸秆产气潜力为600亿 m^3/年，有机垃圾90亿 m^3/年，农产品加工残余物60亿 m^3/年。每年的产气潜力总量相当于900亿 m^3 天然气。生物燃气可利用资源潜力大，产业发展前景广阔。

（二）生物燃气产业发展方向

从世界范围内综合分析，生物燃气未来的发展趋势主要如下：

由单一原料发酵技术向多元原料共发酵技术发展。生物燃气工程的原料由单一畜禽粪便向作物秸秆、农业及农产品加工废弃物、生活垃圾等多种原料发展，发酵技术也从单一原料向多元原料共发酵技术发展，原料多元化的产业拓展趋势明显。

由低效直燃热利用向高品质利用发展。生物燃气的利用由低效直燃热利用向高效热电联供、高品质民用、车用燃气的方向发展。生物燃气用于热电肥联产发电机组，热电能源利用总效率可达80%以上，电能并入国家电网，热能用于厌氧系统冬季增温和其他生产用热；生物燃气用于生产车用燃气和管道燃气，甲烷含量达95%以上，1 m^3 甲烷气相当于1.2 L汽油。随着化石能源日益枯竭，汽油价格上涨，生物燃气的利用逐步由热电联产向车用燃气转变。发展生物燃气提纯技术，生产车用燃气势必成为生物燃气产业的一个重要发展方向。

由单一的终端用途向联产利用方向发展。沼液沼渣多元化利用，生物质的能源利用率和资源利用率更高，污染物排放更少，过程更清洁。如沼液用于各种农作物、果园、饲料地的优质液态有机肥料或无土栽培营养液；沼渣用于生产固态有机复合肥或蔬菜大棚土壤修复剂。

五、结　　语

生物燃气产业的发展不仅对于保护环境、减少温室气体排放有重要作用，对于改善我国的能源结构也至关重要。生物燃气热电联产和生物燃气提纯车用燃气是生物燃气高值利用的两种主要的技术模式。由于油价的不断上涨，国内外生物燃气的利用方式已呈现出从热电联产向提纯制备车用燃气转变。中国的生物燃气资源丰富，市场前景广阔，且目前生物燃气制备的相关技术及设备已基本成熟，但生物燃气提纯生产车用燃气的技术尚处在起步阶段，因此，生物燃气提

纯技术的研究及设备开发是今后中国生物产业发展的重点工作。

参考文献

1. 国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006 ~2020)
2. 国家可再生能源中长期发展规划,2007

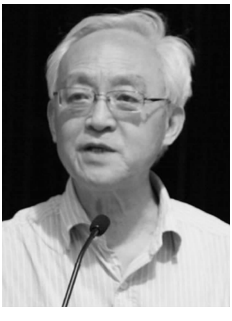
High efficient production and utilization of biogas in China

Changda Cai, Qian Li

Hangzhou Energy & Environment Engineering Co., Ltd. Hangzhou, PR China

Abstract: This paper summarizes the strategic significance, potential and tendency of developing biogas industry in China. The biogas for CHP mode and the biogas upgrading for vehicle mode have been introduced, which are the two main technology modes in China. The comparison of the development status of biogas industry between Europe and China indicates that the biogas upgrading is an important field in biogas development in the future.

Key words: Biogas, CHP, bio-methane for vehicle



蔡昌达 杭州能源环境工程有限公司董事长,生物燃气产业技术创新战略联盟理事长,高级工程师,主持多项国内外大型生物燃气工程的技术研发、设计和建设工作,先后获得农业部科技进步一等奖、国家科技进步二等奖等奖励,享受国务院特殊津贴。

竹类资源的生物能源特性研究

钟哲科 等

国家林业局竹子研究开发中心

摘要： 为探索竹资源生物能源利用的可行性，本文对两种典型竹种—毛竹和慈竹的能源利用特性开展了研究，结果表明：毛竹和慈竹的平均热值分别为19.4 和 18.7 千焦 · g^{-1}，该值同竹材的年龄无关。两种竹材的含水量在第 1 年最高，但在 2 年和 4 年后没有出现显著性变化。研究竹材的 N、S、Cl 含量分别在 0.2% ~0.5% 、0.01% ~0.06% 和 0.03% ~0.07% 之间，低于大多数木质燃料。灰分元素含量在 0.95% ~1.32% 之间，同其他木质燃料相似。由于可用作生物能源利用的竹材培育时间可以很短，按本项研究结果，毛竹林和慈竹林的采伐时间可考虑为 2 ~3 年和4 ~5 年，竹林的生物质生产潜力远大于其他林分。因此，开发竹林的生物能源利用对我国目前面临的能源问题具有十分重要的意义。

一、前　　言

中国是亚洲竹子分布的中心，竹林总面积达 500 万公顷以上，由于竹类资源生长迅速，生物量大，适应性广等特点，目前我国的竹林面积仍然以每年 2% 左右的速度增加[1]。但长期以来，对竹类资源的利用研究大多数涉及材用、笋用、造纸等方面，而对该类资源的生物能源利用的研究很少。竹类资源生物量大、纤维含量丰富，以竹子为原料发展生物能源利用的潜力可能很大。为此，我们对分布在我国的两种典型的竹种—毛竹（*Phyllostachys pubescens*）和慈竹（*Bambusa emeiensis*）进行了调查研究。毛竹广泛分布在我国的亚热带地区，属于单轴型散生竹种，是我国目前主要的用材竹种，约占全国竹林面积的 60% 以上。慈竹属于合轴型丛生竹种，主要分布在我国中、南亚热带地区，是我国西南地区普遍栽培的篾用竹种之一，也用于造纸和竹纤维生产。通过对上述竹种的生物能源利用特性研究，探索竹类资源生物能源利用的可行性，为我国生物能源的开发提供技术支撑。

二、材料与方法

竹林调查和取样地点分别设置在浙江富阳和广西凭祥,调查时间为2010年10月。在浙江富阳选择调查毛竹林分3个,测定竹林的胸径,按平均胸径选择毛竹测定样品。每调查林中按不同的年龄分别选择3株毛竹作为分析测定植株:即接近平均胸径和比平均胸径各小1厘米左右的植株各一株。每株竹子样品中采集上(10米高处)、中(6米高处)、下(1.5米高处)各20厘米大小的竹筒作为分析样品。因调查样地为异龄林,毛竹的年龄为0.5、2.5和4.5年(因毛竹通常在5年以后采伐,竹笋生长有大小年,当地农民常采用大年养竹的方法),每个调查林分采集的毛竹植株为9株,3个样地共采伐27竹植株,每植株上取样3个,共得分析样品81个。广西凭祥调查的竹种是慈竹,由于调查林分的经营状态较差,调查竹林中最大的竹年龄为10年,采用样品的年龄为1.5、2.5、5、9、10。其余的取样方法同毛竹林取样方法一致。

样品采集后,采用105 °C温度把样品烘干至恒重,计算竹材的含水率和竹林的地上部分生物量。再按不同的要求,将样品粉碎,测定样品的热值、灰分含量及其组成、N、S、Cl等。热值自动氧弹热量机测定,灰分组分采用原子吸收法测定,N、S采用元素分析仪测定,分析方法均采用欧盟标准CEN/TC335。

三、结果与讨论

(一)竹林的生物量

调查结果表明(表1),毛竹林分和慈竹林的地上部分干生物量分别达89.09吨/ha和99.72吨/ha。从经营的毛竹林分分析,如采伐年龄为5年,则年平均采伐量可达到17.8吨/ha,这一生物量要大于同等地区大多数植物的生物量[2]。慈竹林分的生物量比毛竹林更大,但由于调查林分中含有超过正常采伐期年龄的竹子(慈竹的采伐年龄常为5~6年),因此,慈竹的年产生物量只能做一估算,总量同毛竹林接近。

表1 竹林的地上部分生物量

竹种	立竹密度(株/ha)	主杆生物量(吨/ha)	侧枝和叶生物量(吨/ha)	地上部分生物量(吨/ha)
毛竹	3900	76.77±15.16	12.32±2.11	89.09±18.26
慈竹	8360	83.35±18.32	16.37±3.43	99.72±20.24

（二）竹材的含水量

竹材的含水量是影响竹资源能源利用的重要因素。可以看到，第一年竹材的含水量很高，毛竹和慈竹分别为 136.9% 和 226.7%。随着年龄的增加，竹材的含水量降低。毛竹材两年后的含水量为 61% 左右，2.5 年和 4.5 年竹材没有明显差异。慈竹含水量在 5 年后达到稳定，为 63% 左右。比较竹材不同部位的含水量大小，竹材基部的含水量要高于竹材上部（图 2）。

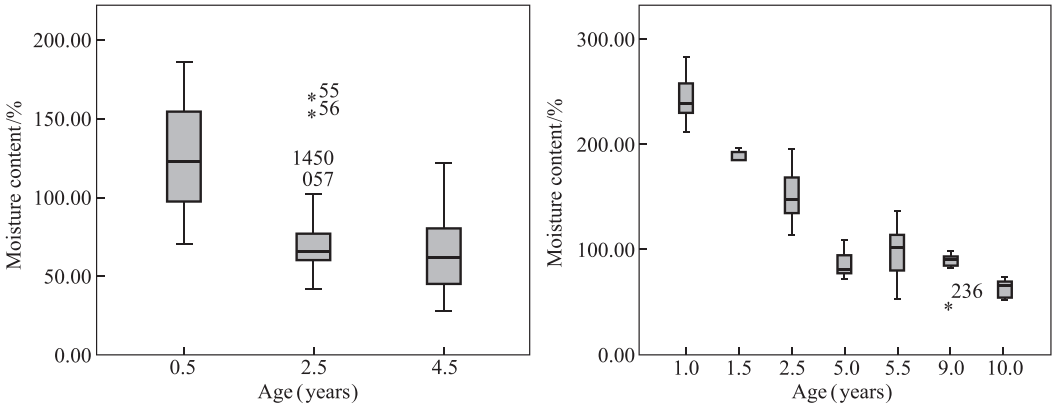


图 1　竹材含水量同年龄的关系（左：毛竹，右：慈竹）

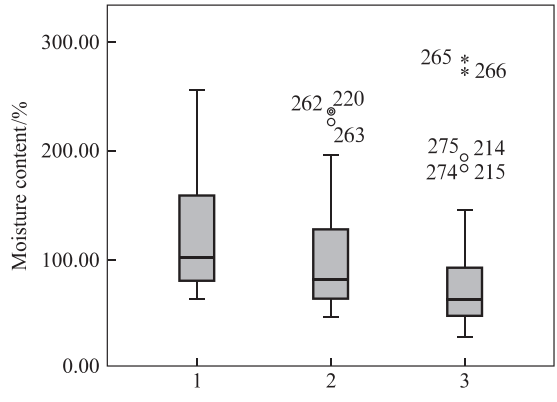


图 2　不同部位竹材的平均含水量（毛竹、慈竹样品混合样，1：竹材 1.5 米；2：竹材 5 米；3：竹材 10 米）

（三）竹材的热值

两种竹材的热值测定表明，竹材的热值同竹材的年龄没有相关性，不同年龄的同一种竹种的热值没有显著性差异。毛竹竹材的平均热值为 19.4 千焦/克，

而慈竹竹材的平均热值为 18.7 千焦/克。竹材的热值比一些木本乔木植物如松树、阔叶树等要低 5% 左右,但要高于一些灌木和农业秸秆[3]。

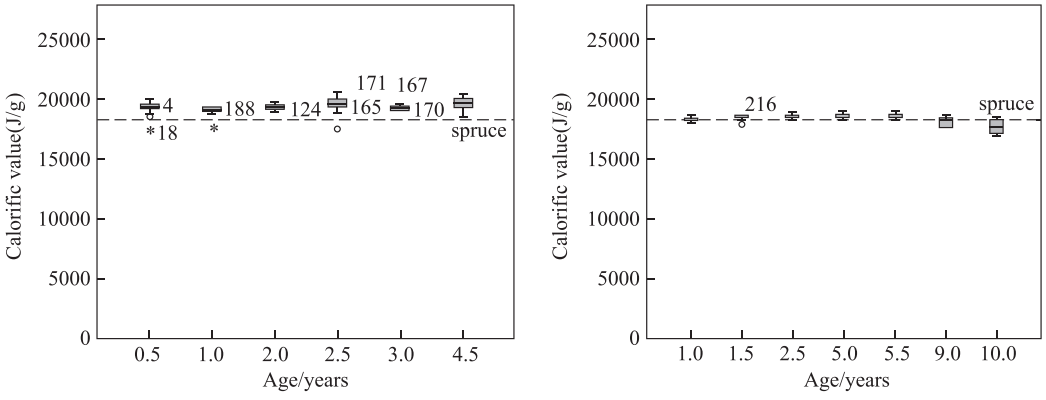


图 3 竹材热值同年龄的关系(左:毛竹,右:慈竹)

(四)竹材的燃烧性能分析

测定竹材的 C 和 H 含量都比较接近,平均约为 52% 和 5.1%(表 2)。氮含量变动较大,在 0.2% ~0.5% 之间,但这一数值要小于大多数煤炭中的氮含量。竹材中 S 和 Cl 的含量非常低。竹材的 C、H、O、N、S 等元素含量同竹材的年龄没有相关性。

表 2 竹材化学成分分析

含量(%)	毛竹				慈竹		
	2.5 年	2.5 年	4.5 年	1 年	2.5 年	4.5 年	6 年
C	52.84	51.25	51.43	5.81	51.55	51.70	51.07
H	5.21	5.34	5.34	5.41	5.01	4.92	4.68
O	41.52	42.12	42.61	42.71	41.85	42.11	42.97
N	0.41	0.51	0.43	0.21	0.33	0.47	0.41
S	0.04	0.03	0.07	0.01	0.04	0.03	0.05
Cl	0.07	0.03	0.03	0.06	0.07	0.07	0.06
灰分	1.32	1.25	0.95	1.25	0.95	1.12	1.31

表 3 竹材灰分的元素含量

灰分的元素含量(%)	毛竹				慈竹		
	2.5 年	2.5 年	4.5 年	1 年	2.5 年	4.5 年	9 年
SiO_2	4.5	4.8	11.3	3.4	4.6	6.6	10.3
Al_2O_3	0.35	0.41	0.54	0.44	0.51	0.68	0.71
CaO	1.65	1.68	2.31	2.11	3.47	3.95	6.14
MgO	2.33	3.14	4.62	3.10	3.86	5.24	6.01
K_2O	43.2	43.5	41.3	45.1	44.2	41.2	33.2
Na_2O	0.24	0.14	0.61	0.33	0.42	0.56	0.42

竹材的灰分含量为 0.95 ~ 1.32% 之间,灰分含量同年龄无关。这一灰分含量同大多数木本植物的灰分含量一致[4]。从灰分含量的组成分析,竹材灰分中的主要元素含量为 K、Si、Mg、Ca,其中 K_2O 含量高达 40% 以上(除了 9 年生慈竹外)。竹材灰分元素组成同竹材的年龄有一定的关系,随着竹材年龄的增大,竹材灰分中 SiO_2 含量增大,但 K_2O 含量呈现下降的趋势。

四、结　　论

竹材的热值分析表明,竹材的热值同年龄没有相关性,因此,影响竹材燃烧性能的主要指标是含水量。毛竹和慈竹的含水量分别在 2 年和 5 年后达到稳定值。因此,从能源利用的角度考虑,毛竹和慈竹的采伐年龄可指定为 2 ~ 3 年和 4 ~ 5 年。

研究竹材的 N、S、Cl 等含量都较低,尤其是 S 和 Cl,灰分含量同木本燃料相似,竹材适合用于低排放的生物质能源。

由于可用作生物能源生产的竹材采伐年龄小,因此,相对于其他作物和林木,竹林的生物量生产潜力巨大。

参考文献

1. Fu, J. Moso bamboo in China. Abs Magazine 2000, 21(6), 12 – 17

2. FAO, 2007. World bamboo resources. A thematic study prepared in the framework of the Global Forest Resources Assessment 2005. FAO Non-wood forest products paper 18. Rome.

3. Nagano, M., Mabuchi, Y. Utilization of bamboo forest for a district energy

resource: an example of Phyllostachys pubescens. Social Society for Social Management journal,2009,9(125):7 - 13

4. Nussbaumer, T. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. Energy Fuels, 2003, 17(6):1510 - 1521



钟哲科 国家林业局竹子研究开发中心研究员,总工程师。自1984年工作至今,一直从事林业、环境生态、土壤等方面的研究工作。近十年来,先后主持国家自然科学基金、美国布莱蒙基金、"948技术引进"、"十一五"科技支撑等项目,现主要从事:(1) 竹子资源的综合、高效利用,(2) 土壤生态修复技术及其相关产品开发等工作。

第三部分

部分参会人员名单

部分参会人员名单

序号	姓名及职称/职务	单位
1.	曹湘洪院士	中国工程院、化工、冶金与材料工程学部主任
2.	舒兴田院士	中国工程院、化工、冶金与材料工程学部副主任
3.	高从堦院士	中国工程院
4.	吴慰祖院士	中国工程院
5.	谭天伟院士	中国工程院
6.	李仁涵副局长	中国工程院
7.	李小年教授	浙江工业大学副校长
8.	王爱红处长	中国工程院
9.	韩巨龙博士	中国工程院
10.	陈妍编辑	中国工程院出版分社
11.	蒋福康教授级高工	中国石化石油化工科学研究院
12.	荣峻峰教授级高工	中国石化石油化工科学研究院
13.	邱彤副教授	清华大学化工系党委副书记
14.	郑涛教授	南京工业大学
15.	章青副研究院	中国科学院广州能源所
16.	武国庆博士	中国粮油集团生化能源事业部
17.	刘强处长	中国海油新能源办公室
18.	赵学良博士	中国石化集团公司办公厅
19.	孟宪玲高工	中国石化集团公司经济技术研究院
20.	李顶杰	中国石油石油化工研究院
21.	孙洪磊	中国石油石油化工研究院
22.	潘文智先生	北京德清源农业技术有限公司副总裁
23.	朱作霖先生	淮北中润生物能源技术有限公司技术总监
24.	计建炳教授	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室主任
25.	郑裕国教授	浙江工业大学生环学院院长
26.	蔡昌达总工	杭州能源环境工程有限公司
27.	钟哲科总工	国家林业局竹子研究开发中心

续表

序号	姓名及职称/职务	单位
28.	杨生茂研究员	浙江省农科院环境资源与土壤肥料研究所
29.	邬仕平	宁波杰森绿色能源科技有限公司
30.	郑仁朝副教授	浙江工业大学生环学院
31.	吴志庄副研究员	国家林业局竹子研究开发中心
32.	王家德教授	浙江工业大学生环学院
33.	杨海清副教授	浙江工业大学　信息学院
34.	程志光副教授	浙江工业大学经贸学院
35.	于凤文教授	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室副主任
36.	王建黎教授	浙江工业大学化材学院
37.	徐之超高级工程	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
38.	艾宁副教授	浙江工业大学化材学院副院长,浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
39.	李肖华副教授	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
40.	俞云良高级实验师	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
41.	姜洪涛副教授	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
42.	陆向红副教授	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
43.	聂勇副教授	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
44.	王广全副教授	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
45.	李育敏副教授	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
46.	邓东顺副教授	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
47.	刘学军助理研究员	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
48.	卢贞讲师	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
49.	姬登祥高级实验师	浙江工业大学浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室
50.		浙江工业大学化材学院、生环学院的研究生同学约 100 位

后　记

科学技术是第一生产力。纵观历史，人类文明的每一次进步都是由重大科学发现和技术革命所引领和支撑的。进入21世纪，科学技术日益成为经济社会发展的主要驱动力。我们国家的发展必须以科学发展为主题，以加快转变经济发展方式为主线。而实现科学发展、加快转变经济发展方式，最根本的是要依靠科技的力量，最关键的是要大幅提高自主创新能力。党的十八大报告特别强调，科技创新是提高社会生产力和综合国力的重要支撑，必须摆在国家发展全局的核心位置，提出了实施“创新驱动发展战略”。

面对未来发展之重任，中国工程院将进一步加强国家工程科技思想库的建设，充分发挥院士和优秀专家的集体智慧，以前瞻性、战略性、宏观性思维开展学术交流与研讨，为国家战略决策提供科学思想和系统方案，以科学咨询支持科学决策，以科学决策引领科学发展。

工程院历来重视对前沿热点问题的研究及其与工程实践应用的结合。自2000年元月，中国工程院创办了中国工程科技论坛，旨在搭建学术性交流平台，组织院士专家就工程科技领域的热点、难点、重点问题聚而论道。十年来，中国工程科技论坛以灵活多样的组织形式、和谐宽松的学术氛围，打造了一个百花齐放、百家争鸣的学术交流平台，在活跃学术思想、引领学科发展、服务科学决策等方面发挥着积极作用。

至2011年，中国工程科技论坛经过百余场的淬炼，已成为中国工程院乃至中国工程科技界的品牌学术活动。中国工程院学术与出版委员会今后将论坛有关报告汇编成书陆续出版，愿以此为实现美丽中国的永续发展贡献出自己的力量。

中国工程院