

# 第二代生物乙醇

杨巧文

17307130294

## 技术概况

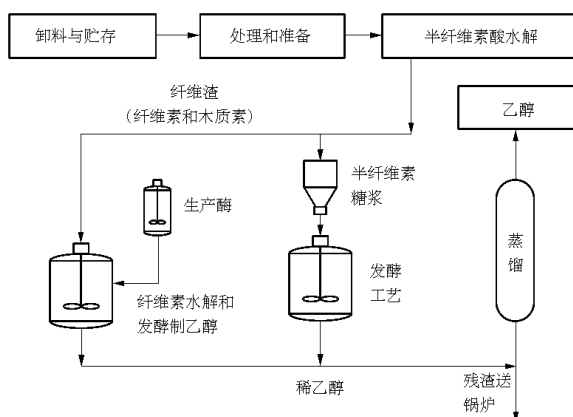
第二代生物乙醇是指相对于玉米乙醇（第一代生物乙醇）而言，以生物质（农林作物废料，即木质纤维素）为原料生产的生物乙醇，包括纤维素乙醇和纤维素生物汽油两种产品。

## 技术原理

### 1. 纤维素乙醇

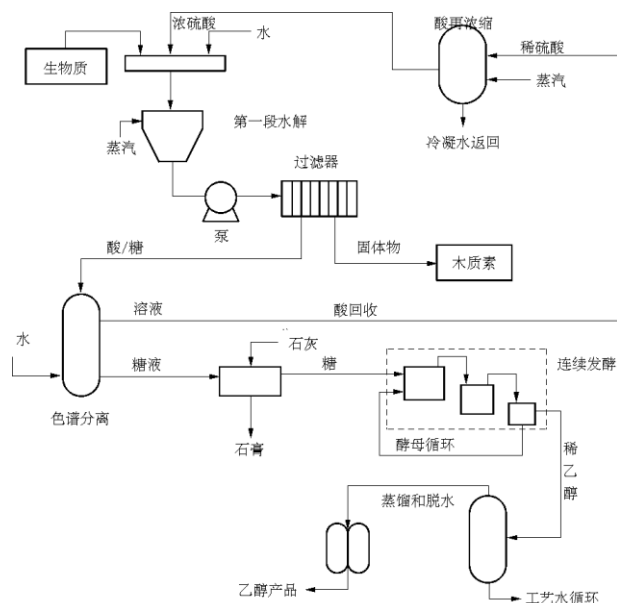
目前已经建有示范装置和工业装置的纤维素乙醇生产技术有以下 4 种：

#### a. 硫酸/酶-水解发酵技术



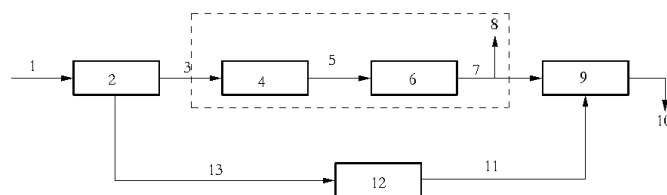
首先把生物质原料用酸分解为半纤维素糖浆（木糖和其他 5 碳糖）和纤维渣（纤维素和木质素），二者分离以后糖浆用专用的酵母发酵为稀乙醇，纤维素用工业酶分解并发酵为稀乙醇，最后通过蒸馏得到燃料级纤维素乙醇。生物质残渣用作锅炉燃料生产工艺用蒸汽。

#### b. 硫酸水解-发酵技术



用浓硫酸作催化剂，把纤维素和半纤维素原料转化为葡萄糖和木糖，收率是用稀硫酸和酶水解的 1.5-3.0 倍。首先把原料干燥到水分少于 10%，然后与 75%的浓硫酸接触，在 85℃左右和常压下蒸煮 30min，再把水解得到的 6 碳糖、5 碳糖与酸和木质素及其他固体物分离。木质素和其他固体物用作锅炉燃料生产工艺用蒸汽和工厂用电。约 98%的酸和 100%的糖在模拟移动床色谱分离器中回收。酸循环使用，糖通过酵母连续发酵转化为乙醇(6 碳糖 100%转化，5 碳糖 20%转化)。该工艺的关键技术一是用浓硫酸进行水解，二是用色谱分离回收酸，而不是中和并处理废料。

### c. 酸水解-发酵-酯化-加氢技术



1—生物质：硬木、软木、柳枝草、玉米秸秆；2—化学分级分离；

3—糖液；4—发酵；5—乙酸；6—生产酯；7—乙酸乙酯；

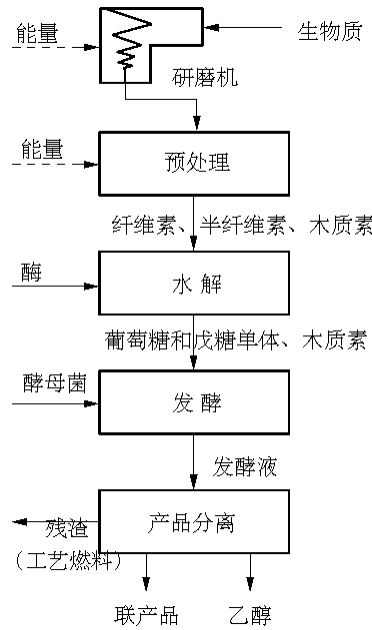
8—乙酸乙酯外销；9—加氢；10—乙醇外销；

11—氢气；12—气化；13—残渣去气化

以废木材等为原料，通过酸水解得到葡萄糖和木糖溶液，然后用乙酸菌发酵把糖转化为乙酸，接着再酯化得到乙酸乙酯，乙酸乙酯（全部或部分）加氢得到乙醇。氢气由酸水解得到的木质素气化生产。由于用乙酸菌发酵把所有糖都转化为乙酸，不产生 CO<sub>2</sub> 和其他副产物，因此碳没有损失。常规工艺是通过酵母发酵生产乙醇，每生产 1 个分子乙醇放出 1

个分子 CO<sub>2</sub>。

#### d. 酶水解-发酵技术



以玉米秸秆、玉米芯和柳枝草为原料生产纤维素乙醇。生物质原料经研磨后首先进行预处理，得到纤维素、半纤维素和木质素，接着用酶进行水解得到葡萄糖和戊糖单体与木质素，再用酵母菌进行发酵得到发酵液，最后进行产品分离得到乙醇、联产品和残渣。

#### 2. 纤维素生物汽油

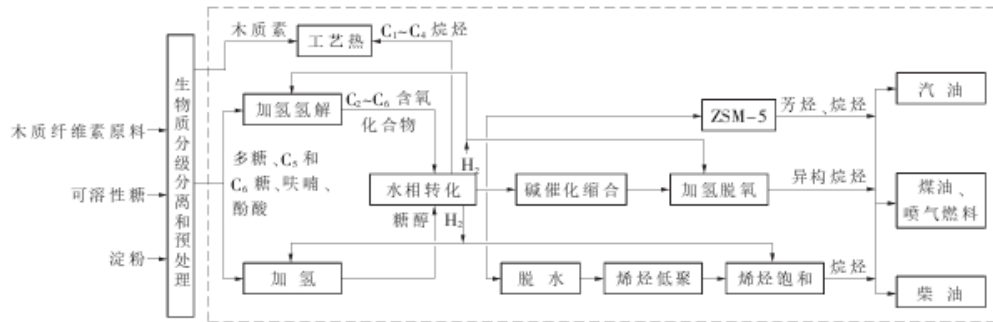
以下为两种已经或准备进行示范装置试验的纤维素生物汽油生产技术：

##### a. 快速热解-加氢改质技术



以农作物废料如柳枝草、高粱、废木材、废纸等为原料，采用快速热加工技术(RTP)，用热砂快速加热生物质。生物质在反应器中气化，然后快速骤冷，得到热解油和少量不冷凝的气体与焦炭（可用作燃料）。热解油进行两段加氢除去氧和水，转化为运输燃料。其中第一段使氢和氧结合生成水，以蒸汽形态脱除；第二段使热解油部分转化并改质为汽油和柴油。

##### b. BioForming 技术



生产生物汽油所用的技术包括原料制备、加氢、水相转化和酸催化缩合。水相转化是核心技术，采用专门开发的多相催化剂，几台反应器串联和并联，在缓和条件下操作，以减少原料糖的氧含量。反应包括转化生产氢气、醇脱氢、羰基加氢、脱氧、氢解和环化。

### 技术应用

随着世界人口的增长，用淀粉和糖类生产燃料和化工产品的发展将受到很大限制。只有粮食、食糖生产过剩的国家，才能将大量以粮食和食糖作为原料生产的乙醇用作汽车燃料。从总量上看，纤维素、半纤维素、木素才是世界上存在最广泛的可再生生物质资源。目前，这些资源多半尚未得到充分的开发利用；有些还造成污染，如秸秆就地焚烧、农产品加工废物和城市丢弃有机垃圾等。

对中国这样的人口众多的发展中国家来说，全面解决全体人民的吃饭和提高饮食质量问题已属不易。因此，从长远看，用淀粉和糖类大规模生产燃料和化工产品来解决资源和能源问题是不太现实的。我国的纤维素资源来源丰富，仅每年的农林废弃物就有近 10 亿吨，工业纤维性废渣数千万吨。另外，中国还有数十亿亩边际性土地（宜林、宜草荒地、荒山等）和广阔的浅海和滩地可以专门用于栽培能源作物，都有可能用来生产和转化为生物质能。

因此，利用工业技术和生物质来生产燃料、化学品和材料等大宗产品，其意义是非凡的。没有木质纤维素资源的大规模应用，就没有资源、能源和环境问题的长久解决。在中国这个缺少耕地、粮食不足的国家，情况更是如此。

### 技术优缺点

#### ● 优点

1. 环境保护。发展生物燃料特别是纤维素乙醇，可降低对石油的依赖、减少温室气体排放（生产纤维素乙醇可减少温室气体排放 60%以上）。在环境保护方面，第二代生物燃料的表现远较第一代出色。据美国能源部研究，更注重生态效应的第二代生物燃料有望减少最高达 96%的温室气体排放；而第一代以玉米为原料的燃料乙醇，平均仅可以减少约 20%的温

室气体排放。

2. 取材广泛。第二代生物燃料，尤其是纤维素乙醇的取材范围相当广泛，秸秆、枯草等农业废弃物均可入料。对农业废料的循环利用保证了生物能源的可持续发展，解决了第一代生物燃料生产过程中耗费更多能源和使用更多化学物质的问题，同时也降低了对人类健康的潜在威胁。
3. 提供就业。据预测，美国先进生物燃料产量达到  $10 \times 10^8 \text{gal}$  时，就将创造 10 多万个就业岗位；到 2022 年达到  $210 \times 10^8 \text{gal}$  时将创造 80 多万个就业岗位，并为当年美国经济增长贡献 370 亿美元。

● 缺点

1. 成本高。美国业界普遍认为目前生产纤维素乙醇的成本在 3-4 美元/加仑之间，即 0.8-1 美元/升。在纤维素燃料乙醇实现商业化生产之后，预计其生产成本在 0.53 美元/升左右，稍低于目前的玉米乙醇价格。如果玉米等粮食作物的价格继续上涨，纤维素乙醇实现量产之后的价格极具竞争力。但生产纤维素乙醇的前期投资较大，根据美国一些研究机构的测算，生产规模相同的条件下，纤维素燃料乙醇需要的投资是玉米燃料乙醇的 7-8 倍。
2. 技术问题多。纤维素原料比重轻，收集运输不便；原料结构复杂，需要深度预处理；纤维素酶系的酶解效率有待提高；半纤维素中的木糖难以发酵转化为乙醇。
3. 生态影响。原本应该返回土地圈的秸秆等农业废弃物被用来制造能源是否会对生态产生影响，这种影响是否会导致生态的不平衡很难估量。

## 技术展望

### 1. 国际状况

北美洲和欧洲各国政府提供的有利的法规、政策、投资或资金促进了生物燃料的研发和商业化，同时也推动了生物燃料销售的增长。2014-2020 年间，全球第二代生物燃料市场预计复合年均增长率为 49.4%，到 2020 年预计总市值达到 239 亿美元。

从地理位置看，第二代生物燃料市场划分为北美洲、欧洲、亚太地区和拉美地区。由于发达国家——北美洲和欧洲有力的法规和政府财政扶持，2013 年这些地区占有多数市场份额，但这一状况到 2020 年会发生变化。为了在第二代生物乙醇市场寻求机会，许多公司正在建厂。

### 2. 国内情况

- 发展纤维素乙醇的关键除生产技术外，就是要有足够的原料供应。随着我国农林业生产的快速健康发展，预计每年可供利用的农作物秸秆数量会从

几年前的  $6 \times 10^8$ – $7 \times 10^8$ t 增加到  $10 \times 10^8$ t 以上。这是一个数量很大的生物质原料资源，除了发展纤维素乙醇外，还应该发展生物质喷气燃料和生物质柴油。

- 中国在纤维素酶生产技术、戊糖发酵菌株构建等方面还没有取得根本性突破，目前各单位中试研究的每吨纤维素乙醇的原料消耗都在 6 吨以上，生产成本估算都在 5000–6500 元/吨乙醇以上，还不适合于工业化生产。理性估算，中国的纤维素乙醇形成规模化生产至少还要 3–4 年以上。目前，对于纤维素制乙醇应该加大科研力度而非产业开发力度。

### 参考文献

- [1] 姚国欣, 王建明. 第二代和第三代生物燃料发展现状及启示[J]. 中外能源, 2010, 15(9):23–37
- [2] 曲音波. 纤维素乙醇产业化[J]. 化学进展, 2007, 19(7/8):1098–1108
- [3] 靳爱民. 2013—2020 年全球第二代生物燃料报告[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46:16
- [4] 程序. 国内外生物合成燃油和生物乙醇产业发展现状及趋势[J]. 中外能源, 2015, 20(9):23–34