

生物炼制产业循环经济发展模式探讨

陈定江¹, 胡山鹰¹, 朱 兵¹, 金 涌¹, 杜风光²

(1. 清华大学化学工程系, 北京 100084; 2. 河南天冠企业集团有限公司, 河南 南阳 473000)

摘要: 生物炼制是长远发展方向, 发展循环经济极具潜力和优势。本文以集成创新为指导思想, 从发酵法路线生物炼制的工业共生网络优化设计、关键链接和支撑技术的产业化突破、虚拟生物炼制系统的建立、能量和水系统集成、系统工业生态特性分析、生态环境风险评估分析和防范、生物炼制循环经济示范园区建设 7 个方面, 探讨了在生物炼制产业建立循环经济发展模式所需要进行的理论、技术和实践工作。

关键词: 生物炼制; 循环经济; 生态工业

中图分类号: F062.2; TQ-9

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2007)07-0005-04

Discussion about developing patterns of circular economy for biomass-based energy and chemical industry

CHEN Ding-jiang¹, HU Shan-ying¹, ZHU Bing¹, JIN Yong¹, DU Feng-guang²

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Tianguan Enterprise Group Company Limited, Nanyang 473000, China)

Abstract: Producing energy and chemicals with biomass as raw material is a trend for the future, there are great potentials and advantages for the biomass-based industry. Guided by the principle of integrative innovation, the topics which need further efforts to promote the implementation of biomass-based industry via fermentation route, including design and optimization of industrial symbiotic network, break-through of key supporting technologies, development of virtual biorefinery software, integration of energy and water network, systematic industrial ecology analysis, environmental risk assessment and precautions, construction of demonstration site, are discussed. The theory, techniques, and practical work to establish circular economical patterns of biomass-based energy and chemical industry are also discussed.

Key words: biorefinery; circular economy; eco-industry

1 背景和意义

生物质主要成分为碳水化合物, 贮存着由太阳能转化而来的化学能。未来社会必将从以不可再生的煤炭、石油等为原料的矿物炼制, 转移到以可再生的生物质为原料的生物炼制^[1-3]。生物炼制包括化学法和生物法 2 条不同路线。通过工业过程将生物质转化为燃料或化工产品, 形成产业规模, 是解决当前社会资源、能源、环境问题的途径之一, 对未来发展具有重要战略意义。

近年来在美国、欧盟等发达国家和地区, 生物质的工业化利用, 特别是生物质能源的利用备受重视, 在能源战略、税收政策、法律法规、技术支持等方面都进行了部署^[4-5]。我国生物质能源与化工产业近几年来有了一定程度的发展^[6-7], 中央政府对于“十一五”期间以生物质为原料的产业发展已做了统筹安排^[8], 并出台了财税扶持等政策^[9]。

对于生物质炼制, 因其原料的可再生性、生产过程副产物的多样性、最终产品的环境友好性等特点, 使得在这一行业发展循环经济极具潜力和优势。科技部在“十一五”国家科技支撑计划重大项目“清洁生产与循环经济的关键技术与示范研究”中, 支持了“酒精工业园区资源循环利用关键技术开发及应用”这一课题, 依托河南天冠企业集团有限公司(简称“天冠集团”)和清华大学, 在我国对代表性企业开展循环经济发展的研究和应用示范, 探索生物炼制产业的循环经济发展模式。

天冠集团是国家批复的 4 家生物法燃料乙醇生产试点之一, 所在的南阳市跻身全球 10 个生物乙醇示范市。天冠集团在国内率先利用酒精废糟液生产沼气作为生活用燃气供应本市近 2 万户居民, 使南阳成为全国第一个沼气城。近年来, 该企业的多项生物质深加工和综合利用项目已相继建成投产, 资源产出率和综合利用率进一步提高, 已初步形

收稿日期: 2007-06-01

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20436040)及“十一五”国家科技支撑计划重大项目(2006BAC02A17)资助

作者简介: 陈定江(1975-), 男, 博士, 讲师, 从事生态工业理论及规划等方面的研究, 通讯联系人, chendj@tsinghua.edu.cn; 胡山鹰(1965-), 男, 博士, 教授, 从事过程系统工程以及生态工业、循环经济等方面的理论研究和规划。

成了循环经济发展的雏形^[10]。“十一五”期间天冠集团将以生物能源产品为主导,通过高新技术、综合利用和精深加工多种手段,进行产品价值多梯次开发和资源最大化利用,并逐步向生物化工方向拓展,完成生物质能源与生物化工的战略布局,引领行业进一步发展。随着这一过程的进行,整个集团的产业链以及生产过程越趋复杂,出现了产业共生、过程耦合的多种可能性,该集团对于全系统的多目标分析评价与优化集成,对于关键技术的突破以促进循环经济的发展提出迫切需求。

2 用循环经济模式发展生物炼制

2.1 优化设计工业共生网络

综合性的生物质能源与化工企业在原料、产业链、生产过程方面与大型石化企业有极强的可类比性。在石化行业中,将处于行业上游的炼油和处于下游的化工生产紧密衔接起来,对炼油化工原料、副产品综合利用,公用工程及管理流程进行优化配置,可产生显著的协同效应。此外,还可促使多家企业集聚,形成石油化工园区,做到原料之间低成本互供,提升产业链价值,这在发达国家已经有许多成功先例,值得生物质能源和化工行业借鉴。

图 1 是一个走发酵路线的生物质能源和化工生产系统,主要产品形成的产业链示意图,图 2 是其废物资源化利用示意图。

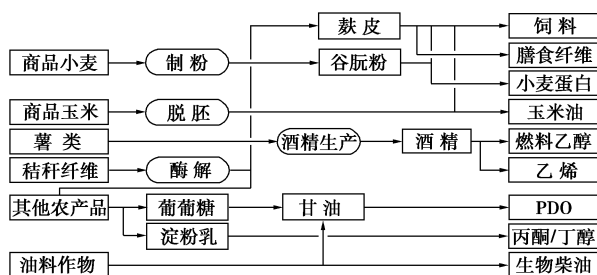


图 1 发酵路线生物质能源和化工系统的主产品网络示意图

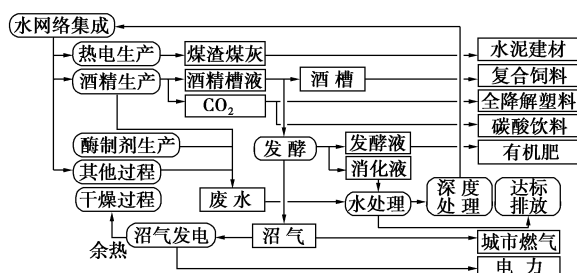


图 2 发酵路线生物质能源和化工系统的废物资源化利用示意图

该系统以燃料乙醇、生物柴油为目标能源产品,以 1,3-丙二醇(PDO)、乙烯等为目标化工产品。出于保障粮食安全以及对原料季节性特点的考虑,原料来源趋向多样化。不同的原料对于后续发酵生产周期有较大影响,所获得的副产品也不相同,在现阶段,从副产品所获收益对于维持整个系统的经济性有较大影响。一些生物化工产品通过共同的中间产物可实现过程耦合效益,如通过甘油可实现 PDO 与生物柴油生产过程的耦合。

类似图 1、图 2 所示的网络设计与优化,其实质是多目标、多影响因素、多属性条件下的生态工业系统决策问题。由于网络节点之间存在着多种物质交换、共生耦合的关系,以及生物质原料本身所具有的多多样性、周期性、分布式等与化石原料不同的特征,大大增加了项目取舍和布局、建设时间、产生规模、原料结构等决策问题的复杂性。在当前以石油和煤为原料的传统工业产品的竞争还不具备经济优势的情况下,必须对生物质能源和化工产品的产品网络、技术路线进行扎实细致的优化。这一工作要综合专家经验,并基于模型的定量分析综合进行方案设计和寻优。

2.2 建立虚拟生物炼制系统

为满足生物能源和化工企业的管理和决策的需求,利用 IT 技术建立虚拟生物炼制系统,通过过程模拟及分析结果指导资源配置,找出潜在的效益增长点或制约瓶颈,及时调整经营战略和生产计划。对图 1 及图 2 所示的系统,以通用流程模拟软件为平台,一方面充分利用已有模块资源,另一方面还要开发包括生物燃料乙醇、生物法 PDO 等关键生产过程,以及沼气生成和利用等副产物综合利用过程的模型,形成发酵路线的生物能源与化工模块包。由于发酵过程涉及的生物代谢机理极复杂,很难建立机理模型,可采用混合神经网络方法,利用企业历史运行数据建立发酵过程的灰箱模型。

生物质成分复杂,在提高单个产品的产率与生产多种产品以做到物尽其用之间有一个平衡;原料(粮食、秸秆、废弃动植物油、油料植物)及产品的多样性(从生物能源向生物化工及化工下游拓展),需要多种硬技术支撑,在进行技术集成时,要考虑它们在系统中的匹配性。整个生物质能源与化工系统综合经济效益取决于原料生产成本、建设投资、运行费用、产品价格、补贴政策、化石能源市场等多种因素。通过计算机模型,分析不同原料分布、原料组合、产品组合、工艺组合在各种影响因素发生变化的情况

下,系统综合效益的变化,以及对耦合生产过程的柔性进行分析,为调整经营战略和生产计划及时提供决策支持。这也是生物质能源与化工产业对过程系统工程挑战^[11]。

除了生产过程模块,还可开发系统工业代谢分析、基于生命周期的系统生态环境效益评价、环境风险评估分析和防范等具有特定功能的用户模块,应用中间件技术实现用户模块与通用流程模拟平台软件的数据交流。这些模块的开发,对优化工业共生网络设计,提高物质利用效率,促进工业系统与周边生态环境的和谐,将有很大助益。

2.3 进行支撑技术研发和集成

实现图1和图2所示的生物质能源和化工产业链网,需要实现若干重要链接技术的产业化突破和多项支撑技术的集成。

(1) 生物法生产1,3-丙二醇

生物法PDO是将生物柴油生产与生物化工产品生产打通的关键链接技术。因生物柴油的提价空间有限,国外企业通过大力开发生物柴油的副产物——脂肪酸甲酯和甘油,生产高附加值的化工产品来增加利润。生物法PDO以甘油作为中间原料,该法操作条件温和,选择性高,与高温高压、设备投资巨大、所用化学原料和中间产物易燃、易爆或剧毒的化学法相比具有显著优势。

PDO与对苯二甲酸(PTA)聚合生成聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)。由PTT制成的化纤性能非常优良,市场前景广阔,因此市场对PDO的需求在不断增长。将生物柴油和PDO的生产耦合起来,不仅可解决生物柴油生产的经济效益增值问题,也使得通过生物发酵生产PDO具有更高的技术竞争力。

目前国内生物法生产PDO的新工艺已经完成了两期“十五”攻关项目,形成了具有自主知识产权的PDO工艺技术,已具备了大规模工业化的条件。工业化生产还需要进一步攻克若干问题,包括:高效基因工程菌株的构建;发酵过程的优化和在线检测及调控;产物的高效分离提取技术等。通过技术攻关,可实现万吨级生物法PDO的产业化过程。

(2) 生物乙醇制备乙烯

生物乙醇制备乙烯是生物质能源和化工产业向炼化一体方向发展的关键链接技术,它打通了生物化工与石油化工的界限,其工业化生产既是对石油乙烯的有益补充,又将带来对生物质资源的深入利用。1t乙醇脱水可以生产0.56t乙烯,产物单纯,同石油法制备乙烯相比,可减少分离提纯的费用,装

置投资小,建设周期短,收益快。

目前,将由生物发酵过程生产出的低浓度生物乙醇脱水制备乙烯已经取得实验室成果,需要将其放大到工业试验规模,并开发低温催化剂,进行过程集成,提高能源综合利用效率,降低生产成本,使由生物乙醇制乙烯的生产路线的经济效益能够与当前石油制乙烯的价格持平或更高。

(3) 其他产业支撑技术

包括小麦、玉米副产物的开发、乙醇废渣废液联产饲料、有机肥和沼气发电、CO₂可降解塑料、纤维乙醇、谷朊粉深加工、丙酮和丁醇生产等。这些技术中的大多数已非常成熟,还有一些前沿技术如纤维素制乙醇技术,还需要在高效纤维素酶的制备方面进一步开发以降低成本,一旦取得突破,无论是对生物能源行业本身还是对国家社会经济发展都有重大意义。

2.4 能量和水系统集成

从生命周期各个环节来看,目前生物质原料的生产、生物质能源和化工产品生产、运输及消费环节仍需要直接或间接地消耗不可再生能源,整个系统的运行仍是建立在化石能源不断供给的基础上,这或多或少地削弱了整个系统的可持续性^[12-13]。节能降耗,对于提高生物质能源与化工产品的环境友好特性,降低生产成本都十分必要。以燃料乙醇为例,美国燃料乙醇脱水早已将共沸蒸馏脱水,改进成分子筛脱水,现在不少工厂开始采用能耗更低的淀粉脱水技术。在借鉴国外经验的基础上,企业可通过采取连续发酵真空提取乙醇、差压蒸馏技术改造、用电系统节能改造、沼气发电及余热利用等多项技改和综合利用方案,节约蒸汽和电力。还可进一步通过采用过程系统工程夹点技术等能量系统综合方法,揭示能量转换、利用、回收3个子系统之间的相互影响和制约关系,找出用能薄弱环节,优化工厂用能系统。根据其他行业的实际工程案例经验,进行能量系统综合后通常还可以节能5%~15%。

生物质能源与化工产品的生产耗水量较大,节水潜力也很大。要采用多种节水措施,包括在生产过程中注意节约,在末端采用新技术,如膜技术深度处理废水回用作工艺用水,针对每一工段各自的用水特点统筹规划,形成科学合理的用水网络和废水处理网络等,做到水的重复利用或一水多用。但越是先进的水系统网络结构越复杂,要利用过程系统工程方法,结合企业实际提出可行性方案。

2.5 系统工业生态分析

以生物质能源与化工产业系统为对象,采用工业代谢方法研究相关的物质流、元素流,并结合能量流和资金流进行分析。采用生命周期评价方法,针对不同原料的生物质能源和化工产品,在全生命周期的物质流、碳元素流、能量流平衡分析基础上,定量分析温室气体排放等环境影响。这些工作从数量上提供了系统运行所需的物质、能量信息和环境影响,从结构上提供了关于对象的整体理解,一方面有助于企业发现系统运行的瓶颈环节,指导研发人员或管理者确定各种有针对性的技术和管理措施,提高物能利用效率;另一方面,也有助于人们深刻认识此类生物质利用的循环经济模式,为推广示范提供理论和数据支持。

2.6 生物炼制系统的生态环境风险评估分析和防范

利用生物质为原料生产能源与化工产品,虽然生物质本身与生态环境相容,但对其加工转化仍然是典型的流程工业过程,生产过程产生的“三废”若不能妥善处理或发生意外事故,对环境的影响也是非常大的。采用生态环境风险评价技术,对生产系统可能产生的生态环境风险进行准确评估,进行消减风险的费用和效益的分析,确定可接受风险度和可接受的损害水平,在此基础上确定适当的管理和技术措施,建立风险防范体系并付诸实施,才能将系统的生态环境风险降到最低。

首先要对系统内建设项目生产工艺中相关单元、环节风险分析参数进行量化。对已识别筛选的污染物及其相关的单元、子系统或系统进行分析,对有关潜在的严重事故危险予以说明。筛选出危害大的事故类型及泄漏方法,并在参考众多实例或者专家咨询的基础上,确定生态风险评价指数。在对所筛选事故进行分析的基础上,确定项目最大可信灾害事故及其源项参数。

另外,需要识别系统集成或耦合过程中可能减轻或加重生态环境风险的动因和要素。生态工业链的建设可导致风险发生概率的变化。工业园区风险评价和防范体系的建设不能集中在单一的生产过程和单一的污染物上,不仅要考虑纵向工艺过程的影响因素,还要考虑横向生产过程间相互的作用,它是二维体系。

2.7 生物炼制循环经济示范

对于主要的生物质能源与化工产品,通过过程耦合与产业链接技术,将上游的生物乙醇和生物柴油与下游的 PDO、生物法乙烯衔接起来;对于副产物

和废物,通过综合利用发展饲料、沼气发电、CO₂ 降解塑料,完善园区循环经济链条,提高物质利用率,提升副产物的附加值;对于原料,未来将实现以粮食为主转到陈化粮、薯类、纤维素、油料作物、废油脂等多样化来源;对于蒸汽、水等公用工程,通过优化配置产生协同效应,降低生产成本。依托核心生物质能源与化工企业的产出,未来可促使多家生物化工产品的下游企业集聚协作,形成产业聚集群,提升产业链价值。按照生物质炼化一体发展模式形成一个充满多样性的复杂工业生态系统。

在硬技术和工业实践发展的同时,借助先进的计算机软件平台,随着系统的演化建立虚拟的生物质炼化园区,满足炼化一体模式管理和决策的需求,指导资源配置,找出潜在的效益增长点或制约瓶颈,及时调整经营战略和生产计划,形成快速、灵活、准确的反应体系。

3 结语

建立起完善的生物质能源与化工产业系统是一个长期、复杂的过程,将会受到政策、技术、人才、资金等多方面因素的制约,需要解决诸多困难。而生物质能源与化工利用,由于其从根本上符合可持续发展的要求,其产品拥有广阔的市场空间,在未来的 5~10 年内必将成为国内的发展热点。将生物质能源和化工行业的实践经验与生态工业和循环经济理论研究相结合,对生物质能源与化工循环经济模式进行发展和深入研究,可为今后该产业的可持续发展奠定基础。

参考文献

- [1] Stephan Herrera. Industrial biotechnology: A chance at redemption[J]. Nature Biotechnology, 2004, 22(6): 671 - 675.
- [2] 谭天伟, 王芳. 生物炼制发展现状及前景展望[J]. 现代化工, 2006, 26(4): 6 - 11.
- [3] 闵恩泽. 利用可再生农林生物质资源的炼油厂: 推动化学工业迈入碳水化合物新时代[J]. 化学进展, 2006, 18(2/3): 131 - 141.
- [4] Carol Werner. Bioenergy: Technologies, federal and state incentives [DB/OL]. [2007 - 04 - 25] <http://www.eesi.org/programs/Agriculture/1.23.04%20bioenergy.pdf>, 2004.
- [5] Faaij A P C. Bio-energy in Europe: Changing technology choices[J]. Energy Policy, 2006, 34(3): 322 - 342.
- [6] 杜风光, 冯文生. 燃料乙醇发展现状及前景展望[J]. 现代化工, 2006, 26(1): 6 - 9.
- [7] 闵恩泽. 利用可再生油料资源发展生物炼油化工厂[J]. 化工学报, 2006, 57(8): 1739 - 1745.

(下转第 10 页)

会在同样的催化位点发生竞争,爆炸危险减少,安全性提高,反应器体积小,产物能被简单地从反应物中分离;③电能和化学产品的协同获得是高效的;④电化学反应器可操作的温度要远低于常规的催化过程的温度;⑤过程的选择性主要通过改变外电阻来改变电极电势或者是改变电极的催化剂来实现;⑥从电解池和原电池的电极极化曲线^[3]可知,随着电流密度的增加,电解池端电压增大,电解时电流密度若增加,消耗的能量也增多。而原电池恰恰相反,原电池端电压随着电流密度的增大而减小,即随着放电电流密度的增大,原电池做出的电功减小,因此减少了副反应的发生,并且通过控制端电压来控制反应的发生。

影响过氧化氢产率的主要因素有催化剂、电极制备、反应工艺等,下面就这 3 个方面的研究进展做一评述。

2 催化剂

由于燃料电池型反应器与燃料电池最大的区别在于阴极氧气还原机理的不同,因此对于阴极催化剂的研究比较多。Otsuka 等^[4]最早研究了在酸性条件下铂、钯、金、石墨协同产生过氧化氢和电能的关系,最后发现金电极合成过氧化氢的浓度最高。由于催化剂的成本很高,他们开始寻找廉价的可替代金的催化剂,又研究了活性炭 + 气相生长碳纤维(AC + VGCF)的电极^[5],获得了 1.1% (质量分数)的过氧化氢,并发现 AC 和 VGCF 是协同作用的,AC 主要是作为将氧气还原成过氧化氢的还原位点,而 VGCF 主要是作为电子传导。在此基础上,他们在碱性条件下^[6]研究了燃料电池型反应器产过氧化氢,并用比表面积大的 XC-72 碳黑代替普通的 AC,获得了 7% (质量分数)的过氧化氢,并且最佳的配比为 70 mg VGCF、10 mg XC-72、7 mg PTFE。李俊等^[7]研究了“石墨 | 钢网”、“Pt/石墨 | 钢网”以及“石墨 | 环化网”3 种电极,考察了电极对电流效率、过氧化氢累计量和电流大小的影响,发现“Pt/石

墨 | 钢网”电极的电流效率最小,且始终小于 5%,这说明 Pt 不宜作为氧还原成过氧化氢的催化剂,而更适合作为氧深度还原(还原成水)的催化剂;“石墨 | 钢网”电极电流效率较小,即始终小于 9%,所以氧在这种电极下也主要被还原成水;这是由于钢网压入电极,操作过程中电解质溶液能与钢网接触,钢网能使氧深度还原或使过氧化氢进一步还原和分解;“石墨 | 环状网”电极的电流效率显著高于前 2 种电极,这说明在该电极上生成过氧化氢是氧还原的主要反应之一,且生成过氧化氢的电流效率可达 42%。Alcaide 等^[8-10]以自制的碳材料为主的氧气体扩散电极来研究产过氧化氢的规律。也有部分研究者^[11-12]购买了美国 E-TEK 公司的产过氧化氢专用电极作为阴极来研究燃料电池型反应器制备过氧化氢的规律,并获得了较高的过氧化氢浓度,其电极就是以碳布涂布不含催化剂的碳/聚四氟乙烯层。笔者所在课题组在实验中也以 XC-72 碳黑为催化剂,将其涂覆到碳布上,并通过调节外电阻来研究不同的电极电位对过氧化氢制备的影响,并用此过氧化氢和复合催化剂协同处理苯胺废水,COD 和苯胺的去除率都接近 100%,这证明了碳材料是一种有利于氧气发生两电子还原的催化剂。

阳极对过氧化氢的产率也有影响。Alcaide 等^[13]研究了在碱性燃料电池中产过氧化氢离子的限制因素。线形扫描图谱发现,随着 KOH 浓度从 1.0 mol/L 变化到 6.0 mol/L,氢电极的电流显示为一个极限电流,而氧电极的电流密度增加为 1 A/cm²,这说明了进一步改进阳极可以增加过氧化氢的浓度。

3 电极制备

随着燃料电池的发展,电极的制备工艺也在不断改进,并向提高催化剂的利用率、降低电极本身电阻方向发展。

Otsuka 等^[14]最早采用热压法(Hot-Press),即先将 VGCF、XC72 和 Teflon 粉末混合在一起,然后研碎,

(上接第 8 页)

- [8] 国家发改委. 生物产业发展“十一五”规划[DB/OL]. [2007-04-20] http://www.gov.cn/zwqk/2007-04/23/content_592879.htm, 2007.
- [9] 财政部等. 关于发展生物能源和生物化工财税扶持政策的实施意见[DB/OL]. [2007-04-22] http://www.mof.gov.cn/news/20061114_1551_21521.htm, 2006.
- [10] 李胜, 路明. 农业产业化企业循环经济模式研究: 以河南天冠企

业集团为例[J]. 中国农业大学学报, 2004, 9(5): 79-83.

- [11] Narodslawsky M. Renewable resources: New challenges for process integration and synthesis[J]. Chem Biochem Eng Q, 2003, 17(1): 55-64.
- [12] 张治山, 袁希钢. 玉米燃料乙醇生命周期碳平衡分析[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 616-619.
- [13] 胡志远, 谭丕强, 楼狄明, 等. 不同原料制备生物柴油生命周期能耗和排放评价[J]. 农业工程学报, 2006, 22(11): 141-146. ■