

## 技术进展

# 秸秆生产乙醇示范工程进展

杜风光,冯文生

(河南天冠企业集团有限公司,河南 南阳 473000)

**摘要:**在简述发展秸秆乙醇必要性的基础上,概述了秸秆乙醇生产技术中的 3 个环节:秸秆原料预处理技术、秸秆纤维素水解技术、五碳糖与六碳糖发酵技术。深入分析了国内外秸秆乙醇的产业化现状,最后对发展秸秆乙醇项目提出了建议。

**关键词:**秸秆;乙醇;纤维素;纤维素乙醇

**中图分类号:**S216;TQ35

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2009)01-0016-04

## Progress in alcohol production from straw: A demonstration project

DU Feng-guang, FENG Wen-sheng

(Henan Tianguan Group Co., Ltd., Nanyang 473000, China)

**Abstract:** Based on the necessity to develop alcohol production from straw reviewed, three steps in alcohol production from straw, including straw material retreatment, cellulosic hydrolysis of straw, and the fermentation of pentoses & hexoses technologies, are introduced. The industrial status of alcohol production from straw at home and abroad are analyzed deeply. Finally, the suggestions to develop the project of alcohol production from straw are put forward.

**Key words:** straw; alcohol; cellulose; cellulosic alcohol

木质纤维资源是地球上现存量最大的生物质资源,也是当前利用率最低的资源,是各国新资源战略的重点之一。农作物秸秆是木质纤维素资源的重要组成部分,我国现有可利用的农作物秸秆资源在 7 亿 t 左右。世界各国,尤其是美国、加拿大、德国、瑞典、日本等发达国家,都在致力于开发清洁高效的生物质资源利用技术,以达到保护矿产资源、保障国家能源安全、实现 CO<sub>2</sub> 减排和经济可持续发展的目的。

利用农作物秸秆、木屑、废纸等可再生木质纤维类原料(主要含纤维素、半纤维素和木质素三大组分)生产燃料乙醇是木质纤维素类生物质工业转化的一个重要方向,其主要生产工艺过程包括原料预处理、纤维素水解、五碳糖与六碳糖发酵、乙醇分离。迄今为止,全世界已有十几套纤维素乙醇的中试生产装置在运行。为了能够提高我国在新的资源竞争领域内的优势,尽快实现纤维素乙醇产业化已势在必行。结合我国资源匮乏的国情,在国内发展纤维素乙醇更加具有现实意义。

## 1 发展秸秆乙醇的意义

如何解决石油的短缺问题是 21 世纪全球面临

的难题之一。据预测,按照目前已探明的世界石油储量和开采速度,全球石油的平稳供应只能维持 40 年左右,发展可再生能源特别是生物能源,是解决能源危机的重要出路。燃料乙醇由于其成熟的生产应用技术和丰富的原料来源成为世界各国首选的生物能源,但目前的燃料乙醇主要是由粮食转化而来,它们虽属可再生资源,但生产受到粮食产量的限制。为解决这个问题,全世界都将目光集中在产量大、来源广的纤维质原料。利用秸秆等农林废弃物生产燃料乙醇,不但可以解决燃料乙醇生产原料的不足,还可以解决农林废弃物的出路,减少农林废弃物对环境的污染。

从产品生命周期评估来看,利用秸秆等农林废弃物生产乙醇工艺路线一方面可以获得较多能量产出,另一方面与使用化石燃料相比可以有效降低温室气体排放。在美国内布拉斯州农业研究服务中心所做的研究中,Ken Vogel 计算出生产纤维素乙醇的全部用能。这一研究包括生产拖拉机、制取农田植物种子、生产除草剂、生产化肥和收获过程使用的能量。研究表明,纤维素原料生长使用一个单位的能量,可得到近 5.5 个单位能量的乙醇。它甚至比从

收稿日期:2008-10-20

作者简介:杜风光(1969-),男,硕士,高级工程师,长期从事生物化工产品生产工艺的研究、实施和技术改进,近年来主要从事生物燃料的研发工作,dufengguang@163.com。

谷物生产乙醇的效率更高。纤维素乙醇排放的温室气体二氧化碳比谷物原料乙醇少得多。纤维素乙醇排放二氧化碳比一般的汽油要少 80%，而谷物基乙醇仅少 20%。

## 2 秸秆乙醇生产技术

由于秸秆纤维素类物质的组成成分复杂、稳定，使得其生物降解难以迅速进行。在秸秆类纤维素的微小构成单位周围被半纤维素及木质素层的鞘所包围。木质素虽然对纤维素分解物质(如酶等)反应没有阻碍作用，但它阻止纤维素分解物对纤维素的作用。因此，人们不得不借助化学的、物理的方法进行预处理，使纤维素与木质素、半纤维素等分离；半纤维素被水解成木糖、阿拉伯糖等单糖。经预处理后，有的纤维素的酶法降解速率甚至可以与淀粉水解率相比。

### 2.1 秸秆原料预处理技术

常用的秸秆原料预处理方法有稀酸预处理法、碱预处理法等方法。稀酸预处理法可破坏纤维素的结晶结构，使原料结构疏松，从而有利于酶水解。按照美国国家可再生能源实验室(National Renewable Energy Laboratory)的稀硫酸工艺，秸秆经研磨后加入预处理反应器，在 190℃ 和质量分数为 1.1% 的硫酸中，约有 90% 的半纤维素转化为木糖。虽然经过稀酸处理后可以显著提高纤维素的水解速率，但容易产生抑制乙醇发酵的糠醛、乙酸等有害物质。碱处理法是利用木质素能够溶解于碱性溶液的特点，用稀氢氧化钠或氨溶液处理生物质原料，破坏其中木质素的结构，从而便于酶水解的进行。稀 NaOH 处理引起木质纤维原料润胀，导致内部表面积增加，聚

合度降低，结晶度下降，木质素和碳水化合物之间化学键断裂，木质素结构受到破坏。

也有通过剧烈体积变化和较高温度来破坏纤维素木质素致密结构、部分降解半纤维素的工艺，如蒸汽喷爆、氨气处理等，这些工艺设备大多较复杂，成本也较高。目前，秸秆无污染汽爆方法中，秸秆预处理费用占到了燃料乙醇生产成本的 15%。

### 2.2 秸秆纤维素水解技术

预处理后的纤维素需要进一步水解成单糖，才能被微生物利用发酵生产乙醇，目前主要采用酸水解工艺和酶水解工艺。酸水解工艺是利用无机酸进行催化，使纤维素转化为单糖，温度一般在 100 ~ 300℃，时间较短，催化剂的成本较低。但酸水解纤维素过程中，水解得到的单糖会进一步发生副反应，得到副产物，其主要成分为有机酸、酚类和醛类化合物，这些副产物往往对微生物发酵过程是有害的，会降低发酵效率。酸水解工艺还会产生大量的含酸废水，增加了环保治理难度。酶水解工艺是利用纤维素酶将纤维素水解成单糖，酶水解工艺的优点在于：可在常温下反应，水解副产物少，糖化得率高，不产生有害发酵物质，并且可以和发酵过程耦合。但是现有技术生产的纤维素酶酶活低，所以酶的使用成本很高，阻碍了纤维素乙醇的商业化。

美国国家可再生能源实验室在经过稀酸预处理过的含半纤维素的秸秆水解产物中加入纤维素酶，稀释后约有 20% 的固体，然后在 65℃ 的糖化反应器中停留 36 h，约 90% 的纤维素转化为葡萄糖。

目前，美国杰能科国际有限公司(Genencor International, Inc.)声称已经将纤维素酶的生产成本降低到原先的 1/30，达到 5.284 ~ 7.926 美分/L。丹麦诺

(上接第 15 页)

- [6] Ayhan Demirbas. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals[J]. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42(7): 1357 - 1378.
- [7] Bridgwater A V, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass[J]. *Organic Geochemistry*, 1999(30): 1479 - 1493.
- [8] Atul Sharma, Rao T R. Kinetics of pyrolysis of rice husk[J]. *Biore-source Technology*, 1999, 67: 53 - 59.
- [9] Alman S, Stubington J F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1992, 5(2): 115 - 120.
- [10] 刘荣厚, 牛卫生, 张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1 - 10, 77 - 93.
- [11] 祖元刚, 等. 一种利用中药或植物药提取固体废弃物制造机制炭的方法: 中国, 1803981A[P]. 2006 - 07 - 19.
- [12] 李建政, 汪群慧. 废物资源化与生物能源[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 4 - 12.
- [13] 吴剑之, 马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 3 - 4.
- [14] Ken-ichi Kuroda, Kokki Sakai. Analysis of lignin by pyrolysis-gas chromatography: II. Effect of borosilicate glass fibers on pyrolysis product composition[J]. *Makuzai Gakkaishi*, 1993, 39(5): 584 - 589.
- [15] Hasan Ferdi Gerceel. The production and evaluation of bio-oils from the pyrolysis of sunflower-oil cake[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2002(23): 307 - 314.
- [16] Fanda Ates, Ayse E putun. Fixed bed pyrolysis of *Euphorbia rigida* with different catalysts[J]. *Energy Conversion and Management*, 2005(46): 421 - 432.
- [17] 何光设, 蒋恩臣. 生物质成型材料干馏裂解工艺试验[J]. 农业工程学报, 2006(S1): 129 - 131. ■

维信(Novozymes)公司也宣布,其纤维素酶的生产成本也降到 5.284 美分/L 以下,并将实验室条件下生产燃料乙醇所需的酶制剂成本减少到 2.642 ~ 4.753 美分/L,扫除了运用生物废料生产燃料乙醇的主要经济和技术障碍。

河南天冠集团联合浙江大学、山东大学等单位在纤维素酶、纤维二糖酶、木聚糖酶固体发酵和液体发酵方面大幅度降低了生产成本,1 t 乙醇用酶成本降到了 1 500 元左右。

### 2.3 五碳糖与六碳糖发酵技术

纤维素和半纤维素水解后的五碳糖和六碳糖可以在酵母等微生物的代谢下生成乙醇。利用六碳糖发酵生产乙醇已经是非常成熟的技术,而利用五碳糖(木糖)发酵生产乙醇技术相对落后,但迄今为止已发现 100 多种微生物能代谢五碳糖发酵生成乙醇,包括细菌、真菌、酵母菌等。

目前,国外采用经过基因工程改造过的五碳糖发酵细菌进行连续厌氧发酵,五碳糖和六碳糖的利用率均超过了 98% 以上,发酵完成后乙醇的体积分数达到 5.7%,1 t 玉米秸秆可以生产 375 L 乙醇。

## 3 国内外产业化现状

从现有的技术基础判断,纤维素乙醇特别是利用农作物秸秆生产乙醇最有可能成为车用替代燃料,随着石油资源供应趋紧,纤维素乙醇的产业化研究已成为全球生物技术和可再生能源研究的焦点之一。

### 3.1 美国

在美国,纤维素乙醇的研究和推广已经纳入到国家战略的范畴。美国能源法案要求到 2012 年从纤维素来源生产乙醇的比例占 3%,到 2022 年达到 44%。据此估算,美国到 2012 年需生产 15.3293 亿 L 纤维素乙醇(乙醇燃料需求总量估计 510.975 亿 L),2022 年达到 599.544 亿 L 纤维素乙醇(乙醇燃料需求总量估计 1 362.6 亿 L)。为了推动目标的实现,美国政府投入大量资金支持纤维素乙醇的研究和应用。美国能源部(U.S. Department of Energy)宣布为 6 个公司投资 3.85 亿美元,用于建造生产纤维素乙醇的工厂。2007 年 6 月,美国能源部又进一步为 3 个生物能源中心投资 1.25 亿美元,专门用于研究纤维素生物能源。为支持纤维素乙醇的产业化,美国政府免除了纤维素乙醇 0.2668 美元/L 的税,是谷物

乙醇免税额度(0.1321 美元/L)的 2.24 倍。

为占领未来生物能源的制高点,同时加上政府的支持,越来越多的公司参与到纤维素乙醇的产业化开发中去。目前已经吸引了美国 ADM 公司(Archer-Daniels-Midland Co.)、荷兰皇家壳牌有限公司(Royal Dutch Shell Group)和美国高盛集团(Goldman Sachs Group Inc.)、美国 BP 公司等重量级企业参与,它们纷纷投入了资金和精力。2007 年 6 月美国 BP 公司宣布将在 10 年内投入 5 亿美元,与加州伯克利大学(University of California, Berkeley)、伊利诺斯大学(University of Illinois)合作,建设世界上第一个能源生物科学研究院,重点研究纤维素燃料乙醇。

美国 Verenium 公司纤维素乙醇工厂是美国第一个示范性的纤维素乙醇厂,年产 529.9 万 L 的纤维素乙醇,于 2008 年 5 月投入运行,Verenium 公司期望把生产成本控制在 0.5284 美元/L,这将对谷物原料乙醇和汽油产生一定的竞争力。该公司计划到 2009 年开始商业化规模的建设,将达到 0.7570 亿 ~ 1.1135 亿 L 的年生产能力。

目前,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秆为原料的乙醇生产厂。其中,Iogen 公司的项目最大,生产规模将达 1.8925 亿 L/a,总投资高达 4 亿美元,美国农业部和能源部共投资 8 000 万美元。截至目前,美国能源部已经投资了 12 家即将建立示范和商业规模工厂的公司。

### 3.2 加拿大

加拿大 2006 年的乙醇产量是 10 亿 L,2012 年计划达到 25 亿 L。加拿大 Iogen 公司早在 2003 年 1 月就建成了周处理 25 t 小麦秸秆、年产 32 万 L 纤维素乙醇的示范工厂。2005 年 5 月,加拿大政府核准其投资 5 亿美元在萨斯喀彻温省建设纤维素乙醇年产量将为 8 700 万 L 的装置,预计于 2011 年建成。Iogen 公司的项目得到了壳牌(Shell)公司、高盛投资银行和加拿大石油(Petro-Canada)公司的资金支持。

加拿大政府部门 2008 年 7 月 1 日宣布将在阿尔伯达省埃德蒙顿市建设世界上第一套用城市固体垃圾制乙醇的工业规模装置。目前,埃德蒙顿市已与加拿大最大的乙醇生产商绿野(GreenField)乙醇

公司和领先的生物燃料技术企业 Enerkem 公司签署了为期 25 年的合同。该项目拟于 2010 年启动。据悉,阿尔伯达省和埃德蒙顿市政府将为该项目注资 2 000 万加元。

### 3.3 中国

国内在纤维素乙醇产业化技术研究方面也取得了很多关键技术的突破,并且建设了数套中试装置和示范工程。华东理工大学从“八五”期间就开始研究农林废弃物生产燃料乙醇技术,先后承担了国家“八五”、“九五”、“十五”科技攻关与“863”计划,目前已经建成 600 t/a 的酸水解法纤维素乙醇生产中试装置,并通过了科技部的鉴定。该项目利用锯末和稻壳为原料,据称生产成本在 6 000 元/t 左右。采用中国科学院过程工程研究所技术,山东泽生生物科技有限公司建立了年产 3 000 t 秸秆酶解发酵燃料乙醇产业化示范工程,包括 5 m<sup>3</sup> 汽爆系统、100 m<sup>3</sup> 纤维素酶固态发酵系统和 110 m<sup>3</sup> 秸秆固相酶解、同步发酵吸附分离三重耦合反应装置以及配套设备建设。

2008 年 4 月河南天冠集团年产 5 000 t 秸秆乙醇项目在南阳市镇平县工业园区建成投入试运行,总投资 6 150 万元。包括建设年产 1 万 t 纤维素酶和 5 000 t 秸秆乙醇生产装置一套,以及相关公用工程。根据现有 5 000 t/a 秸秆乙醇示范生产线试运行情况,每生产 1 t 乙醇需要 6.5 ~ 7.0 t 的秸秆,预计达产后,成本与当前粮食乙醇相比高 15% 以内。2009 年计划建成 1 万 t/a 纤维素乙醇标准化示范工厂。此示范工厂建成并成功运行后,将可大量布点复制,以乡镇为单位建设 1 万 t/a 纤维素乙醇厂,在中心城区建设集中的脱水装置和纤维素酶生产线,

实现纤维素乙醇的产业化。

## 4 建议

(1) 秸秆乙醇产业化探索投资巨大,应从国家战略高度出发设立秸秆乙醇产业发展专项基金。

秸秆乙醇项目是在保证国家粮食安全的基础上,开发、发展非粮替代生物能源产业的一条全新道路。秸秆乙醇产业化探索是一项长周期、高投入的研究,同时也是一项具有公益性的研究,由企业单独进行需承担巨大的资金压力和投资风险。所以建议由国家财政拨款设立秸秆乙醇产业发展专项基金,用于扶持企业发展秸秆乙醇产业。扶持办法可包括项目研发资金的补助、项目建设资本金的投入及项目后续贷款贴息等优惠政策。

(2) 解决秸秆乙醇产品销售补贴问题——实行高于粮食乙醇的差额补贴。根据目前国内外示范厂试运行情况,秸秆乙醇生产成本高于粮食乙醇,为了扶持该产业的发展,加快产业化步伐,同时考虑到秸秆乙醇产业化节约粮食的社会效益和为农民开辟新的增收渠道,应尽快出台秸秆乙醇产业化专项扶持政策。建议对秸秆乙醇生产除执行当前粮食乙醇财税扶持政策以外,每生产 1 t 秸秆乙醇的补贴标准,在粮食乙醇的基础上增加 1 500 元(美国秸秆乙醇的补贴为粮食乙醇的 2.24 倍)。

(3) 发展项目建设同时带动地方新农村建设。综合考虑原材料收购、运输等各种因素,秸秆乙醇合乎我国国情的原料收集半径约为 15 km,15 km 范围内适宜建设的秸秆乙醇生产规模约为 1 万 t/a。因此,发展秸秆乙醇项目的模式为分散多点布局,广泛分布于农村地区。建议将秸秆乙醇生产企业的税源划归乡、镇级地方财政,这样可以带动乡镇及县域经济发展,更有利于国家关于新农村建设政策的实施。■

### 浙江丰利两个省级科研项目通过验收

由国家重点高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司承担的两项浙江省科技计划项目——“QFJ 纤维超细剪磨机”(项目编号 2003C31055),以及“生物医药工程的超低温微粉制备成套设备”(项目编号 2006C21056),经过多年的项目实施,已成功完成各项技术经济指标,均于日前通过验收。

QFJ 纤维超细剪磨机(又名 CXJ 超细纤维粉碎机)是一种高性能、适应性广的新一代高速旋转剪切式超细粉碎设备。超低温粉碎技术是最重要的粉体加工技术之一,在新药研制、保健品开发、生物工程、食品加工等行业得到了广泛应用。(吴宏富)