

生物炼制发展现状及前景展望

谭天伟, 王 芳

(北京化工大学生命科学技术学院, 北京 100029)

摘要: 由于石油资源日益枯竭, 同时以石油为原料的燃料对环境也造成巨大污染, 因此出现了工业生物技术, 即生物炼制的思路。介绍了生物炼制的发展现状和生物炼制的主要框架, 对生物炼制的发展方向进行了展望。

关键词: 石油; 资源; 生物质; 生物转化; 平台化合物

中图分类号: TQ-9

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2006)04-0006-04

Current development situation of bio-oil refining and its future prospect

TAN Tian-wei, WANG Fang

(School of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The depletion of petroleum resources, and the huge pollution made by the fuels from petroleum are both pushing the bio-technology forward for the oil industry, namely bio-refining from the other hand. The status quo of bio-refining development and its mainframes are introduced, and its developing trend is previewed.

Key words: petroleum; resource; biomass; bio-transform; platform compounds

1 石油炼制面临的挑战

以石油为主要原料的石油化工为人类社会的繁荣做出过巨大的贡献, 进入 21 世纪也面临巨大的压力。首先是世界范围内石油资源的日益枯竭, 其次是世界主要产油地——中东地区的不稳定, 对世界原油价格造成巨大的冲击, 国际原油价格已经由 2004 年初的 25 美元/桶上涨到 2005 年的 70 美元/桶。这对以石油为原料的石油化工行业造成了巨大的压力, 同时以石油为原料的燃料对环境也造成了巨大污染, 如温室气体排放等。

石油炼制化学品的工艺如图 1 所示^[1]。

石油炼制的主要平台化合物包括乙烯、丙烯等, 这些平台化合物经进一步加工成高分子材料、大宗化学品、食品添加剂等。目前, 我国乙烯需求量达到 7 000 万 t/a 以上, 丙烯酸需求量也达到 50 万 t/a 以上。

在石油日益短缺的情况下, 世界各国都开始寻求新的不以石油作为原料制备平台化合物的工艺路线, 国际上开始出现了工业生物技术, 即生物炼制的思路, 生物炼制就是以可再生的生物质资源包括糖

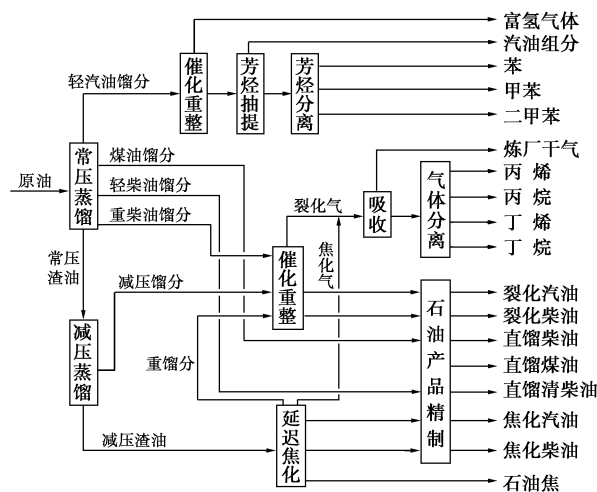


图 1 石油炼制化学品的工艺

质(如淀粉、纤维素和半纤维素等)、油脂和蛋白质等为原料, 经过物理、化学、生物方法或这几种方法集成的方法加工成我们需要的化学品、功能材料和能源物质(如液体燃料)。生物炼制和石油炼制相比, 具有以下特点: ①原料可再生, 不受石油资源枯竭的影响; ②环境友好, 没有净 CO₂ 增加, 燃烧后产生的 CO₂ 可被植物光合作用所利用, 生物炼制过程即传统的碳氢化合物(石油)经济模式向碳水化合物(糖)

收稿日期: 2006-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(20576013, 50373003, 20325622); 国家重点基础研究发展规划项目(“973”项目)资助

作者简介: 谭天伟(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为生物化学工程及酶工程, 010-64416691, tantw@mail.buct.edu.cn。

经济模式转移。

由于生物资源的生物特别是微生物和酶的可处理性,生物炼制的核心技术是生物转化。如生物炼制的基本原料葡萄糖,可以通过不同微生物加工成不同的产品(如图2所示)。葡萄糖通过酵母可加工成甘油和乙醇,也可以通过细菌合成2-丙醇、乳酸等。

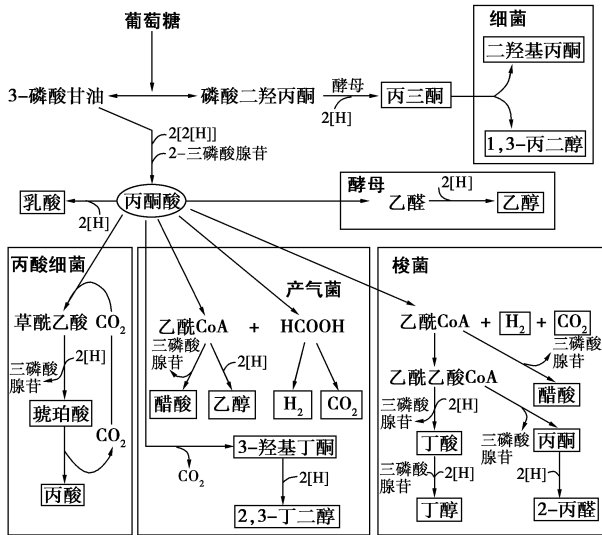


图2 葡萄糖通过不同微生物代谢的产品^[2]

2 生物炼制的主要框架

和石油炼制类似,生物炼制以生物质(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),然后经过生物或化学方法加工成为平台化合物,如乙醇、甘油、乳酸等。图3所示是美国国家能源实验室经过研究给出生物质的主要转化途径。

2.1 生物基合成气

生物质包括纤维素和半纤维素等原料经过热裂解气化产生生物质合成气,也可以通过沼气发酵产生生物质气体。热裂解的生物质合成气主要成分有H₂、CO等。生物质合成气可以直接燃烧发电。中国科学院广州能源研究所在生物质气化发电上已具有较好基础,而且也建立了多套MW级生物质气化发电装置。生物质合成气经过调整后,可以经过费托合成(F-T合成)产生甲醇、二甲醚和异构烷烃等^[3]。1984年日本东京大学Fujimoto首先发表了由合成气一步法合成二甲醚的方法,打破了甲醇合成的热力

学平衡,该合成方法具有流程短、能耗低,转化率高的优点。

生物质经过发酵产生的沼气组分主要是CH₄、H₂和CO₂等,这种沼气和合成气还有一定差距,和热裂解气体混合调质后可以作为合成气制备化学品(如甲醇)。

2.2 C₂平台化合物

生物质经过发酵产生的C₂化合物主要是乙醇,乙醇是乙醇燃料的主要原料,同时又是制备乙烯的主要原料。乙醇经过化学催化剂(如氧化铝分子筛等脱水)可直接转化得到乙烯。

目前用于乙醇发酵的原料有很多,包括甜菜、甜高粱、玉米等,各种原料发酵生产乙醇的成本如表1所示。

表1 不同原料产生1t乙醇的原料成本

原料	原料价格/ 元·t ⁻¹	生产酒精耗费原料/ t·t ⁻¹	原料成本/ 元·t ⁻¹
甜菜	230 ~ 250	12.5	2875 ~ 3125
甘蔗	180 ~ 200	12.0	2169 ~ 2400
甜高粱	180	14.0	2520
梗稻	1200	2.5	3000
玉米	900	3.0	2727
小麦	1000 ~ 1200	3.0	3040 ~ 3600
木薯	300 ~ 3600	8.0	2500 ~ 2999

注:没有考虑加工成本。

由表1可看出发酵乙醇的原料成本最低可以控制在2200元/t左右,加上操作成本可以控制在3500元/t左右。

乙醇转化乙烯的转化率可控制在99%以上,因此乙烯的成本可以控制在6000元/t。而目前石油乙烯的成本(原油价格以60美元/桶计)在6000~6500元/t。因此生物法乙烯在经济上是可行的。

2.3 C₃平台化合物

用生物基生产的主要C₃平台化学品包括甘油、乳酸、丙酸、1,3-丙二醇等。甘油是非常重要的中间平台化合物,可用于生产许多产物(如图4所示)。甘油经过生物转化可得到1,3-丙二醇,再加工为高分子材料聚三亚甲基对苯二酸酯(PTT)。

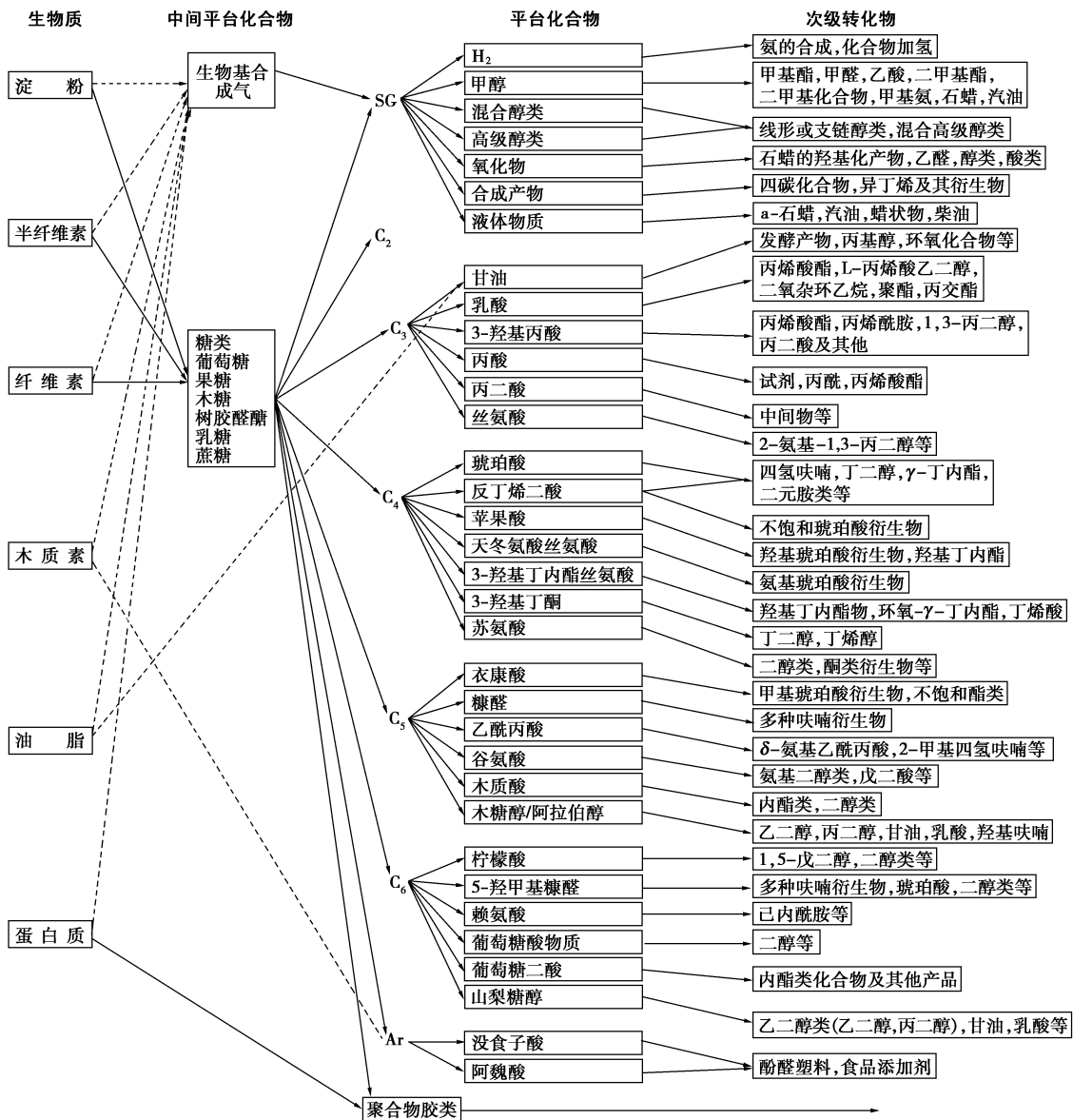


图 3 美国国家能源实验室研究的生物炼制工艺

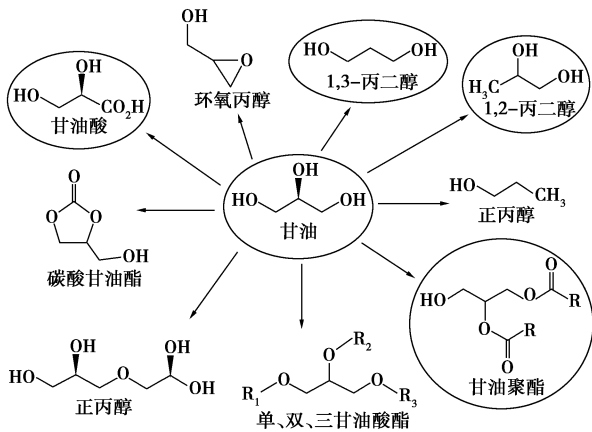


图 4 由甘油制备衍生物的示意图

3-羟基丙酸和乳酸也是重要的平台化合物,可

以生产多种化合物,包括丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯腈等,如图 5 所示。

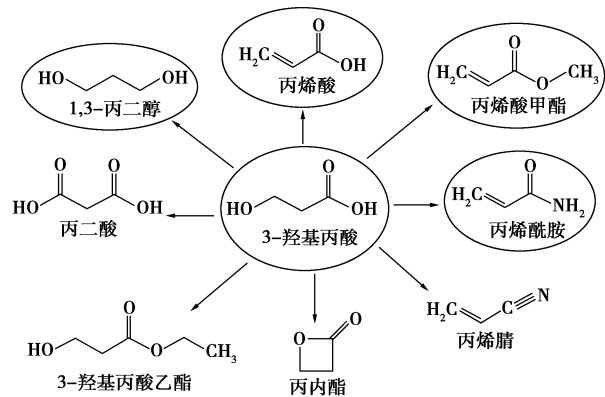


图 5 由 3-羟基丙酸和乳酸制备衍生物的示意图

2.4 C₄ 平台化合物

C₄ 平台化合物包括琥珀酸、富马酸、天门冬氨酸等。琥珀酸可以合成多种化工产品,如图 6 所示。

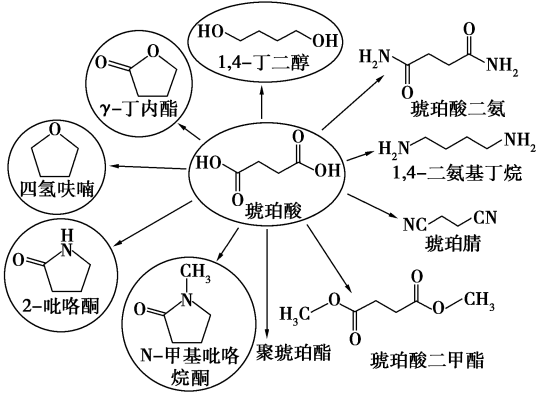


图 6 由琥珀酸制备衍生物的示意图

2.5 C₅ 和 C₆ 平台化合物

C₅ 平台化合物包括谷氨酸、木质酸、糠醛等。C₆ 平台化合物包括柠檬酸、赖氨酸、葡萄糖酸等。

通过生物炼制可以构筑新的化学工业产品,产生新的生物基化学品结构。这个结构主要是在利用生物质生产新的平台化合物上和传统的化学工业有区别外,其他没有本质区别。

3 生物炼制的发展现状

工业生物技术,有时又称为白色生物技术(White Biotechnology)。生物技术是生物炼制的核心技术,目前已用于大宗化学品、生物材料和生物能源的生产。

(1) 大宗化学品

丙烯酰胺生物合成工艺是日本三菱丽阳(Mitsubishi Rayon)公司首先开发成功的大宗化学品生物生产工艺,我国上海农药厂也开发了拥有自主知识产权的工艺。目前日本公司采用丙烯腈水解酶水解丙烯腈制备丙烯酰胺,产量可达 10 万 t 以上,我国先后有多个厂家采用上海农药厂的技术,目前产量也达到 15 万 t 左右。

(2) 生物材料

美国 Cargill 公司采用发酵技术生产 L-乳酸,然后生产聚乳酸(PLA),2004 年产量已达到 14 万 t,该产品可以用于普通的包装材料。

美国 DuPont 公司和 Tate & Lyle 公司合作开发了采用基因工程菌生产 1,3-丙二醇技术,于 2006 年将建成一个年产量为 9 万 t 的 1,3-丙二醇生产装置。

(3) 生物能源

燃料乙醇是目前最大的生物燃料,2002 年全世界产量已达 2 600 万 t,其中巴西产量最大,达 870 万 t,美国其次,产量为 570 万 t。2004 年全世界生物柴油产量 300 万 t,其中欧洲产量 200 万 t。预计 2010 年全世界 5.75% 的石油液体燃料将由生物燃料代替,到 2020 年 20% 的燃料将由生物能源代替。

(4) 药品和食品添加剂的生产

BASF 公司的维生素 B₂ 生产工艺,用传统的化学法包括 8 步工艺,但通过采用生物发酵法后,只有一步工艺,总成本降低了 40%,污染物排放量也降低了 40%。荷兰 DSM 公司采用生物法生产头孢,传统的化学法需要 10 步合成,而采用生物方法仅需一步工艺,其中原材料消耗降低 65%,总成本降低 50%。

世界各国都对工业生物技术给予厚望,如美国 1999 年克林顿总统下令制定了生物质利用法,2000 年制定的生物质开发技术内容如表 2 所示。美国能源部(DoE)2003 年投入的生物质利用研发费用达到 1.25 亿美金,同年美国农业部(USDA)投入的研发费用达到 2.59 亿美元。2004 年能源部又在生物炼制上投入 1 亿美元进行开发,重点解决生物质向糖的转化及后续发酵产品的开发。美国总统在 2006 年 1 月提出美国将加大非石油能源和化学品工艺的开发。

表 2 2000 年美国生物质炼制计划内容 %

生物质用途	2001 年	2010 年	2020 年	2030 年
发电	2.0	3	4	5
运输用生物燃料	0.5	4	10	20
生物基产品	5.0	12	18	25

注:表中数据为生物质能所占总消耗的比例。

欧盟是最先提出白色生物技术的组织,2005 年提出工业生物技术是欧盟可持续发展的推动力,首先提出基于化石资源的经济社会向基于再生资源的可持续发展的社会转型。到 2025 年生物燃料占其运输燃料的 20% 以上,在化学品生产领域有相当一批产品采用生物技术生产。欧盟鼓励其化学品公司,如 DSM、BASF 等公司开展生物技术的研究。瑞典 2006 年 2 月 7 日宣布,瑞典在 15 年内将成为世界上第一个不依赖石油的国家。巴西计划 5 年内将其 80% 的运输工具动力燃料用甘蔗发酵生产的乙醇来代替。

(下转第 11 页)

及示范阶段。生物质快速热解得到的燃料油,含氧量较高(体积分数 35% ~ 45%)、酸性强(pH 为 2~3)、稳定性较差,其经济性受到一定程度的制约^[3,5]。本文从生物质快速热解相关技术和热解制燃料油工艺两方面来介绍生物质热解技术和工艺方法的研究进展和技术难点,着重介绍新型快速热解反应技术和快速热解制高品质燃料油及化学品工艺,并对今后该技术的发展进行了展望。

1 生物质快速热解技术的研究

1.1 快速热解技术

自 1980 年以来,生物质快速热解技术研究取得了巨大进展,相继开发了多种类型的热解反应器和热解技术。快速热解反应技术的核心是热解反应器,不同的热解反应器类型、传热方式、停留时间等在很大程度上决定了热解产物的最终分布。国内外开发出的快速热解反应技术可分为以下几种类型:机械接触式热解反应技术(如烧蚀热解器、丝网热解器、旋转锥反应器等^[6-8])、辐射传热式热解技术^[6](如热天平、热辐射热解器等)、真空热解技术^[6]、混合式热解技术(如流化床热解器^[6,8-9]、循环流化床热解器^[6]、喷动床热解器^[10]等)、微波热解技术^[11]以及等离子体热解技术^[12]等。

机械接触式热解技术的工作原理较简单,有利

(上接第 9 页)

2005 年第一届国际生物炼制大会在比利时根特举行,参会者达 400 多人,会上就生物炼制的内容及生物炼制的主要用途和意义进行了专门讨论。

4 生物炼制的展望

生物炼制的核心技术是生物技术,除生物技术外还包括化学合成和化学工程技术。生物炼制的发展方向包括以下几个方面:

(1) 代谢工程

如何构建新的代谢途径,使微生物能够适用粗放的原料如纤维素等,同时可以使代谢向产物方向移动。基因工程和代谢组学、蛋白质组学的发展对提高生物炼制的效率无疑具有重要推动作用。

(2) 酶催化

高效的酶催化反应及新功能的生物催化剂是降低生物炼制成本的关键技术之一。目前高效低成本的纤维素酶是生物炼制过程中中间化合物糖类制备

于工业放大,但该技术中固体颗粒受热的不均匀性及挥发分的顺利析出都会影响热解;辐射传热式热解技术具有较高的传热速率;真空热解技术能使一次裂解产物快速脱离反应区,但存在生物质及其热解产物的辐射吸收差异,导致温度控制较难、二次反应程度加大;混合式热解技术的传热方式主要是对流传热,传热效率高,反应热解温度相对均匀,一次产物能被迅速带出反应区,但也有气固分离、冷凝收集困难等不足;真空热解技术中由于较高温度的密封性及运行难度较大,投资成本高,也会受到限制。

要获得高产率液体燃料,一方面要求传热速率快、传热充分;另一方面要求固体颗粒停留时间长,热解油气的停留时间短,从而降低二次反应程度。这两方面与热解反应器的设计结构和运行方式密切相关。

1.2 生物质热解器的加料技术

加料是生物质快速热解技术能否连续、稳定进行的重要环节。生物质具有质量轻、密度小、休止角大、流动性能差等物性,与煤具有截然不同的流化性能,易架桥,难以进料,导致进料不稳定等。目前已开发了多种生物质加料技术,如脉冲加料^[13]、流化床加料^[13]、柱式加料^[13]、螺旋加料^[13-15]、喷吹式气力输送加料等方法。

的关键酶之一。如果获得突破,对生物炼制中利用秸秆为原料将有重要意义。

(3) 高效多联产

石油炼制的一个重要概念是将石油不同的组分吃干榨尽,因此在生物炼制的过程中必须采用类似的思路。

(4) 高效分离纯化

化学工程单元操作对石油化工炼制产生了巨大的推动作用,同样对生物炼制也有重要意义。如何高效、低能耗地将生物基化学品从低浓度的发酵体系中分离纯化也是摆在我们面前的一个新难题。

参考文献

- [1] 杨光启. 中国大百科全书:化工[M]. 北京:中国大百科全书出版社,1987:582.
- [2] Zeng Anping, Hanno Biebl. Bulk chemicals from biotechnology: The case of 1,3-propanediol production and the new trends[J]. *Advances in Biochemical Engineering*, 2002, 74: 240 - 258.
- [3] 王铁军, 常杰, 吕鹏梅, 等. 生物质气化重整合成二甲醚的试验研究[J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(3): 297 - 300. ■