



生命科学前沿及应用生物技术

现代生物能源技术

——美国国家可再生能源实验室生物能源技术报告

美国国家可再生能源实验室 编著

鲍 杰 译

叶 勤 金 浩 校



科学出版社

生命科学前沿及应用生物技术大系·典藏版

现代生物能源技术

——美国国家可再生能源实验室生物能源技术报告

美国国家可再生能源实验室 编著

鲍 杰 译
叶 勤 金 浩 校

科学出版社

北 京

内 容 简 介

应用生物技术大系和现代生命科学前沿系列图书分别被列为“十一五”和“十二五”国家重点图书出版规划项目。本丛书针对生命科学领域前沿重点发展方向以及应用生物技术领域的新成果、新思路、新方法和新技术,全面展示了其最新的发展动态,涵盖了基础理论和主要技术方法,呈现了新的概念与理论、技术,在更深层次上阐明了生命的本质规律,给人们提供了新的认识生命本质的手段,也为生物技术服务于人类开辟了新的途径。涉及领域包括生物医药、干细胞技术、工业微生物学、蛋白质及蛋白质组、系统生物学、合成生物学、生物材料、农业生物技术、环境生物技术、海洋生物技术、生物资源与安全等。

This Technical Report was originally published by the National Renewable Energy Laboratory for the U. S. Department of Energy.

图书在版编目(CIP)数据

生命科学前沿及应用生物技术大系:典藏版/舒红兵等编著. —北京:科学出版社, 2016

ISBN 978-7-03-047487-2

I. ①现… II. ①舒… III. ①生命科学—研究②生物工程—研究 IV. ①Q1-0②Q819

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 043876 号

责任编辑:王 静 李 悦

责任印制:张 伟 / 封面设计:刘新新

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 7 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2016 年 7 月第一次印刷 印张: 2108

字数: 49 985 000

定价: 8900.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

译校者名单

鲍 杰	叶 勤	金 浩	辛秀娟	胡凤仙
吕伟伟	罗 俊	李 森	吴 辉	李 妮
范翠丽	李 晴	薛学东		

译者序

由石油资源快速枯竭而引发的能源危机是当今人类社会面临的重大挑战之一。一方面，原油枯竭的态势已经显现。截至 2004 年，全世界已探明原油储量约为 1 万亿桶。加上今后新的油田发现、现有油田的扩容和新采油技术的运用，世界原油储量则可能达到 2 万亿桶。按目前世界原油每年 300 亿桶的消费速度，世界石油储量仅能维持 35~70 年。另一方面，近年来国际政治的紧张态势不断升温，使石油短缺危机不断出现，寻求替代石油的液体生物燃料和材料已经成为世界各国政府的共同目标。

生物乙醇和生物柴油是产业化进程中发展最迅速的两个替代液体车用燃料产品。生物柴油由于受油脂原料的限制，其发展已经进入一个相对的停滞期。目前国际上大规模产业化的生物乙醇产业主要有三种模式：以玉米为主要原料的美国模式、以蔗糖为主要原料的巴西模式和以木薯为主要原料的泰国模式。由于木质纤维素原料几乎是无限量和多来源供应的，纤维乙醇产业化趋势已经远远超过生物柴油。据预测，到 2025 年可能有近 1/3 的液体燃料及 50% 的化学品和材料将产自植物木质纤维素材料。2009 年 1 月，位于美国路易斯安那州 Jennings 的年产 4200 吨（140 万加仑）纤维乙醇的工业示范装置开车运行，成为美国 9 套纤维乙醇工业示范装置和 4 套万吨级工业装置中第一套正式投产的工厂，其他装置今后一两年内将陆续开工。这些装置的投产将对纤维乙醇的大规模工业化产生重大影响。

本书第一篇是玉米秸秆生产燃料乙醇的过程设计与技术经济评价技术报告，由美国国家可再生能源实验室（NREL）于 2002 年完成。从 1973 年第一次石油危机之后，美国能源部（DOE）开始积极促进使用木质纤维素原料生产乙醇，用来替代以传统的石油作为运输燃料。DOE 资助该领域内各类基础和应用研究，并需要有一个方法来预测这些研究对降低乙醇生产成本所起的作用。为了达到这一目标，NREL 对大量具有开发潜力的工艺设计方案建立了模型，对每一个工艺进行了技术经济评价。根据长期的工作积累，NREL 在 1999 年出版了第一本木质纤维素生物质生产燃料乙醇的过程设计与技术经济评价技术报告，2002 年出版了更新版本。该报告中过程设计和技术经济评价模型对新的技术进展带来的成本削减预测非常有用，可以对新的技术进展转换为过程设计上的改进和经济效益上的提高进行快速评价，并以此为依据为未来降低乙醇生产成本设定一个优先目标，最终达到 DOE 确定的乙醇销售价格 1.07 美元/加仑（折合约 2500 元人民币/吨）。

本书第二篇是基于生物质来源的高附加值生物基化学品与材料的筛选，由美国国家可再生能源实验室和太平洋西北国家实验室（PNNL）于 2003 年完成。它是对生物质来源的所有可能的化学品与材料进行的一项大规模调研和筛选项目，从技术潜力与现状、对石油产品的替代性、成本等角度出发，在 300 种以上的生物基化学品中筛选出了 12 种最重要的砌块中间体化学品，并详细列出了可能的研发路线。这些基础化学品可以进一步转化为高附加值的生物基化学品或材料。在本报告所做的分析中，基础化学品

可以被理解为含有多个功能基团的分子，这些分子具有被转化成具有其他新用途物质的潜力。鉴于这些途径与生物质来源的糖质原料利用有关，本报告对这些途径研究的技术挑战和复杂性进行了简要的概述，以期对改善过程经济的研发有所帮助。

生物质能源是一门发展极快的新兴学科，本书内容实用、翔实、丰富，不同于一般学术著作，几乎所有内容都对我国正在起步的生物能源行业有直接和重要的参考价值，对政府决策者和工业界投资者来说也是重要的参考资料。

译 者

于华东理工大学生物反应器国家重点实验室

2009年3月25日

缩 写 词

ABB	ABB 发电系统
ACFM	实际立方英尺/分钟
ASPEN	流程模拟系统
ANSI	美国国家标准协会
API	美国石油组织
BFW	锅炉给水
B/MAP	生物量农产品
BOD	生化需氧量
BTU	英热单位（一种热量单位）
CFBC	循环流化床燃烧室
CFM	立方英尺/分钟
CIP	原位清洗
COD	化学需氧量
CS	碳钢
CSL	玉米浆
CW	冷却水
DAP	磷酸氢二铵
DB	递减余额法
DOE	美国能源部
EIA	能源信息管理署
EPA	环境保护局
EtOH	乙醇
FPU	滤纸酶活单位
FWE	Foster Wheeler 能源公司
GDS	一般折旧制度

GIS	地理信息系统
GPM	加仑/分钟
HHV	高发热值
HMF	羟甲基糠醛
IFPU	国际滤纸酶活单位（见 FPU）
IGCC	整体煤气化联合循环
IRR	内部收益率
IRS	美国国税局
LHV	低发热值
MACRS	（美国国税局）修订的加速成本回收制度
MESP	乙醇最低销售价格
MM	百万
MT	公吨
NREL	美国国家可再生能源实验室
NSPS	新资源生产定额标准
ORNL	美国橡树岭国家实验室
P&ID	带控制点工艺流程图
PDU	工艺开发单元
PFD	工艺流程图
REI	Reaction Engineering Ltd 公司
SCFM	标准立方英尺/分钟
SS	不锈钢
SSCF	同步糖化发酵
ST	短吨（907.2kg）
TPI	总工程投资
VOC	挥发性有机化合物
WWT	废水处理

目 录

译者序
缩写词

第一篇 玉米秸秆生产燃料乙醇的过程设计与技术经济评价

1 引言	5
2 工艺设计与成本估算	19
3 过程的经济性	58
4 灵敏度分析	69
5 模型的改进与扩展	77
参考文献	79
附录 生物质转化生产乙醇的工艺流程图	84

第二篇 基于生物质来源的最具潜力的高附加值化学品

概述	109
1 背景	111
2 目标	112
3 总体策略	113
4 获取 30 种最具开发潜质化学品的初筛	114
5 基于糖质原料的高附加值化学品的复筛	120
6 基于合成气原料的高附加值化学品的复筛	123
7 转化途径与技术挑战	124
8 展望	126
9 12 个最具潜力的高附加值化学品综述	127
10 生物质来源的潜在化学品和材料	158
参考文献	159

第一篇 玉米秸秆生产燃料乙醇 的过程设计与技术经济评价

作者: A. Aden, M. Ruth, K. Ibsen, J. Jechura, K. Neeves, J. Sheehan,
B. Wallace (NREL)
L. Montague, A. Slayton, J. Lukas (Harris Group Seattle, Wash-
ington)

出版机构: 美国国家可再生能源实验室 (National Renewable Energy Labo-
ratory, 1617 Cole Boulevard Golden, Colorado 80401-3393)

出版时间: 2002 年 6 月

本篇目录

1 引言	5
1.1 研究方法	6
1.2 过程概述	8
1.3 工厂规模	10
1.4 原料及其组成	17
2 工艺设计与成本估算	19
2.1 原料储存和前处理工段——A100 单元 (PFD-P110-A101)	19
2.2 原料预处理及水解液处理工段——A200 单元 (PFD-P110-A201-3)	21
2.3 糖化及共发酵工段——A300 单元 (PFD-P110-A301-2)	29
2.4 纤维素酶	36
2.5 产品、固体和水的回收工段 (精馏、脱水、蒸发和固-液分离) ——A500 单元 (PFD-P110-A501-5)	36
2.6 废水处理工段 (WWT) ——A600 单元 (PFD-P110-A601-2)	40
2.7 产品和原料化学品储存工段——A700 单元 (PFD-P110-A701)	44
2.8 燃烧室、锅炉和涡轮式发电机工段——A800 单元 (PFD-P110-A801-3)	45
2.9 公用工程工段——A900 单元 (PFD-P110-A901-3)	48
2.10 水、碳平衡以及能量分析	51
3 过程的经济性	58
3.1 分析程序	58
4 灵敏度分析	69
4.1 秸秆成分、成本和处理	69
4.2 预处理量和成本	69
4.3 硫酸钙	70
4.4 糖化和发酵的产量与成本	70
4.5 能量生产	73
4.6 Monte Carlo 分析	74
4.7 结果	75
5 模型的改进与扩展	77
5.1 水平衡和优化	77
5.2 发酵 pH 控制	77
5.3 废气排放	77
5.4 温室气体排放	77
5.5 木质素气化和燃气轮机发电	78

5.6 玉米秸秆的物性.....	78
参考文献	79
附录 生物质转化生产乙醇的工艺流程图	84

1 引 言

目前,美国能源部(DOE)正在大力促进使用木质纤维素原料生产乙醇,用来替代传统的石油作为运输燃料。美国能源部正在实施的与此相关的研究计划包括:新的纤维素酶和乙醇发酵菌种的基础和应用研究;对具有潜在价值的工艺过程进行的工程研究;共同出资筹建初步的生物质生产乙醇的示范基地及生产设施等项目。这些研究由包括美国国家可再生能源实验室(NREL)和橡树岭国家实验室(ORNL)在内的各个国家实验室、大学和私营公司共同主导,而项目的工程部分则由有关的工程公司、建筑公司和管理公司具体运作。

促使 NREL 研究木质纤维素乙醇工厂的整套工艺流程设计及其技术经济评价的主要原因有两个。

首先,针对目前概念工艺过程设计制定的基准流程案例,对于今后的研究具有指导作用。一旦工艺过程的基准流程案例确立,提出的新方案以及预期结果即可转化为新的工艺设计,过程的经济性也可以得以确定。用这样的方式就可以在不同的研究方案之间进行比较,而能源部的决策部门就能够在几种方案中判断出哪种方案最具有降低成本的潜力,从而选择最合适的投资对象。此类研究需要对其进行完整的工艺设计,并对经济性进行研究,因为某项研究中的新工艺可能会对其他项目的工艺产生很大的影响,如产物回收或废弃物处理等,而这一影响可能又会对该项目的经济性产生重大影响。

其次,该项研究使我们能够在过程和工厂设计的基础上对乙醇生产的绝对成本进行计算。在对以往研究进行评估和开展新的研究方向时,相对成本的比较非常重要。然而,为了对比乙醇与其他燃料的经济性,我们也需要研究乙醇的绝对成本。同时,绝对成本对于考察木质纤维素生产乙醇过程的潜在市场渗透力也是必需的。因此,我们正努力建立与乙醇生产设备的应用工程、建设以及操作实践相一致的成本估算方法。为了实现这一目标,必须对包括新的研究领域及工业上可行的各个过程在内的全部工艺过程进行设计,并确定它们的成本。对于当前的设计水平,需要在概念设计的层面上估计投资成本。

在对乙醇工厂的成本估计中,为了提高对影响乙醇生产绝对成本各因素估计的准确性,NREL 与 Harris 集团和 Delta-T 等公司签约,一起对工艺设计的成本进行收集、审查和估计。在 1998~1999 年期间,Delta-T 公司的工程师与 NREL 的工艺工程师合作,共同审查了所有工艺设计及设备的成本(其中污水处理及燃烧室锅炉系统除外,它们分别由 Merrick Engineering²和 Reaction Engineering³公司审查),并通过対以上工作的总结,出版了第一本设计报告¹。

经过 NREL 与 Delta-T 公司的努力,确定了几个需要进行更广泛的研究的领域。因此,NREL 与 Harris 公司联合,在早期工作的基础上进行了供应商研究、腐蚀试验、工艺设计以及确定了关键设备成本。这里所指的关键设备包括固-液分离设备及预处理反应设备。为了支持美国能源部把工作重点放在努力使秸秆木质纤维素乙醇实现商业化

的目标上,玉米秸秆处理技术也被列入了研究计划。与 Harris 公司合作,美国能源部在工艺设计及其成本估计方面获得了很大提高。与此同时,美国能源部与世界上两个最大的酶制造商 (Genencor International 和 Novozymes Biotech) 合作,使纤维素酶的成本降低了 10 倍。预计这些公司将降低纤维素酶的成本,用来生产燃料乙醇。因此,乙醇工厂将不必自己生产纤维素酶,直接从这些公司购买就可以。本报告概述了使用玉米秸秆作为原料生产乙醇工艺中最新的工艺设计和成本基础。

为了在经济上可行,乙醇的生产成本必须低于乙醇的市场价格。美国能源部把 2010 年乙醇的销售价格定位在 1.07 美元/gal^①。本报告中所示的概念设计和成本估计基于一个将在 2010 年开工的工厂,对完成这一设计和达到 1.07 美元/gal 燃料乙醇的目标成本的研发工作进行了详细讨论。

本报告所提出的概念过程设计将随着技术进步被不断更新,并定期发表更新的版本。这样做的目的是确保本过程的概念设计包含所有来自 NREL、美国能源部以及来自其他方面所做研究的最新数据,确保设备成本的合理性及与该类型工厂工程应用的一致性。本报告中没有涉及的领域,表明本设计所使用的设备和工艺方法与目前工厂使用的一致。

1.1 研究方法

建立一个能够描述化学转化过程及其经济性的模型需要许多信息支持。图 1 描述了本文用于建立生物质生产乙醇过程模型所使用的方法。

概念设计的第一步是建立一整套工艺流程图 (PFD)。本研究所开发的工艺流程图见附录。本文根据概念设计给出的设备,使用 ASPEN Plus 流程模拟软件⁴ 计算了物料和能量平衡。这一模型包含了 164 个单元操作模块、457 个流股 (其中包括 247 个物流和 210 个热流或功流)、63 个组分和 82 个控制模块。整个模型严格按照热力学定律,使用的物性数据来自 ASPEN 软件的物性数据以及 NREL 开发的数据库⁵。每一个单元模块都符合热力学一致性,计算繁简均可 (如精馏可用严格计算模型)。反应器模块中的反应使用动力学表达式建模。根据研发的进展,某些反应可以用实验数据给出反应的转化率。与此相关的模型仍严格遵守质量和能量守恒。其他如液-固分离类型的单元操作的数据,通常由设备供应商给出固体处理量和在固体中的液体滞留量等参数。

根据 ASPEN 模型提供的工艺流程图及物料与能量衡算信息可确定每一个设备的规格。设备规格和成本估算在 NREL 过程数据库中有详细记录,每件设备都给出了设备及其安装的成本清单。

本报告尽可能通过供应商报价来获得设备的成本,尤其是对于预处理反应器等非标准设备。这些成本数据基本能够反映我们所设计设备的成本。工艺流程改动所导致的设备尺寸变化使我们不再对设备成本进行详细计算,而是根据下列成本的幂律方程由新设备的尺寸或者相关特征尺寸计算获得。

① 加仑, 1gal=3.785 43L

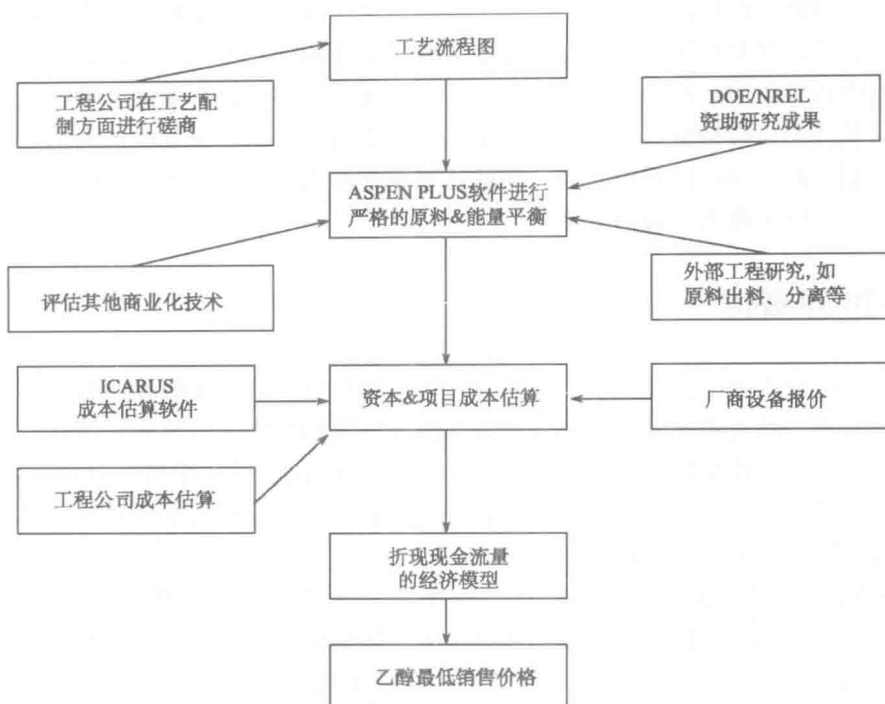


图1 NREL 所采用的工艺设计与经济分析方法

$$\text{新成本} = \text{原成本} \cdot \frac{\text{新尺寸}^{\text{exp}}}{\text{原尺寸}}$$

式中，* 表示设备的实际尺寸或线性特征尺寸。

如果已知设备的尺寸会随着入口的流量呈线性变化，那么入口流量就可以用来表征设备特征尺寸。另一个可以用作设备特征尺寸的参数是换热器的热负荷（如果对数平均温度差不改变）。一般来说，选择特征尺寸应该更容易计算，并且当设备变化时结果一致。某些设备很难计算，因此每一次工艺条件改变都要重新计算，变温换热器就是其中的一个例子，每一次运行模型时都需要重新计算换热器的面积，并利用换热器的新面积和原面积之比来计算其成本。

放大指数（exp）的数值来源于供应商 Harris 公司或 Garrett 之类的标准参考报价（如果能够获得不同尺寸设备的两个报价）⁶。安装成本主要采纳了 Delta-T 公司的经验，这方面的情况将在工艺经济性部分（3）作更详细的介绍。

确定给定尺寸的设备成本和安装成本后，加上经常性费用和不可预见成本，即可最终确定乙醇工厂的总投资成本。上述成本与操作成本（通常由 ASPEN 模型软件模拟获得）一起用于折现现金流分析，使用特定的折现率来确定乙醇的生产成本。对于这里所做的分析，乙醇生产成本是用于比较工艺方案优劣的首要因素。

开发替代性的设计方案对于研究经费申请的评估非常有用。这样可以对于几年后或许具有潜力的研究方案，从技术层面进行过程设计和乙醇成本的评估。对于这些项目的评估如同评估未来的科技发展一样。

尽管这项研究的目标是计算乙醇生产的绝对成本以方便与其他燃料作比较,但应该指出的是,乙醇以及可能的电力有可能是本概念设计的唯一产品。然而,或许会有比燃料乙醇有更高的利润空间的小批量的新产品,如基于生物质水解糖的各种产品。如果把其他产品及其销售价格纳入分析,乙醇的生产成本可能降低,正如汽油的成本会随着其他石油炼制产品的销售而降低一样。同样,与现存的乙醇、电力及其他同类产品的生产者协同定位很可能降低乙醇的价格。

1.2 过程概述

本报告所分析的工艺过程可以描述为:首先使用目前的稀硫酸并流方法对木质纤维素进行预处理,然后将预处理的固体纤维素部分在酶的作用下进行酶解糖化,并且通过同步糖化与发酵使葡萄糖和木糖转化为乙醇。工艺设计还包括原料前处理(handling)和储存、产品纯化、污水处理、木质素燃烧、产品储存以及所需的所有公用工程。整个工艺过程可以被分为8个工段(图2)。

玉米秸秆原料(包括茎秆、叶子、玉米芯、玉米壳)将被运至原料前处理工段(feed handling area)(A100)储存和降低尺寸。然后原料会被运送至预处理和脱毒工段(pretreatment and detoxification)(A200)。在该工段使用稀硫酸作为催化剂,在高温下对原料进行短暂的处理,使其释放出半纤维素糖和其他化合物。接下来需要对原料进行洗涤以除去硫酸,使其接近中性。然后加入过量的石灰以除去在预处理阶段释放出的对发酵微生物有毒的化合物,这种脱毒处理仅针对原料水解液的液相部分。

酶水解(或称糖化)和脱毒后的水解液的同步发酵[enzymatic hydrolysis (or saccharification) coupled with co-fermentation](A300)将在串联的水解反应器和厌氧发酵罐中进行。在水解反应器中加入外购的液体纤维素酶,并使水解温度维持在保持酶活力的最优值。发酵菌种为运动发酵单胞菌(*Zymomonas mobilis*)。首先通过一系列逐步放大的间歇厌氧发酵获得主发酵罐接种所需的种子菌体,然后将接种菌体、其他营养物质以及部分糖化液浆加入在较低温度下操作的第一乙醇发酵罐中。虽然在低温条件下纤维素水解速率较慢,但还是会被进一步水解。经过连续几天的分离和联合糖化及发酵,大部分的纤维素和木糖都转化为乙醇,由此产生的发酵液将被用于产品回收。

产品回收工段(product recovery)(A500)即通过蒸馏发酵液将乙醇与水以及剩下的残留固体分开。接下来会使用处理气相的分子筛将接近乙醇-水共沸物的溶液纯化以得到无水乙醇。蒸馏釜底残留的固体物质将被分离出来并送进锅炉进行焚烧处理,而蒸馏釜底残留的液体物质将被废热蒸发浓缩。蒸发所得冷凝水会被循环利用,而浓缩浆液会被送至燃烧室进行燃烧处理。

部分蒸发冷凝水和其他废水将通过进行厌氧和有氧消化处理的工段(anaerobic and aerobic digestion)(A600)。由厌氧消化产生的沼气(高甲烷含量)会被送至燃烧室进行能量回收。经过处理的水将被送回工艺流程中再次利用。

蒸馏固体经蒸发后得到的浓缩浆液以及厌氧消化得到的沼气将在流化床燃烧室中(fluidized bed combustor)(A800)进行燃烧以产生高压蒸汽,用于发电和供热。工艺