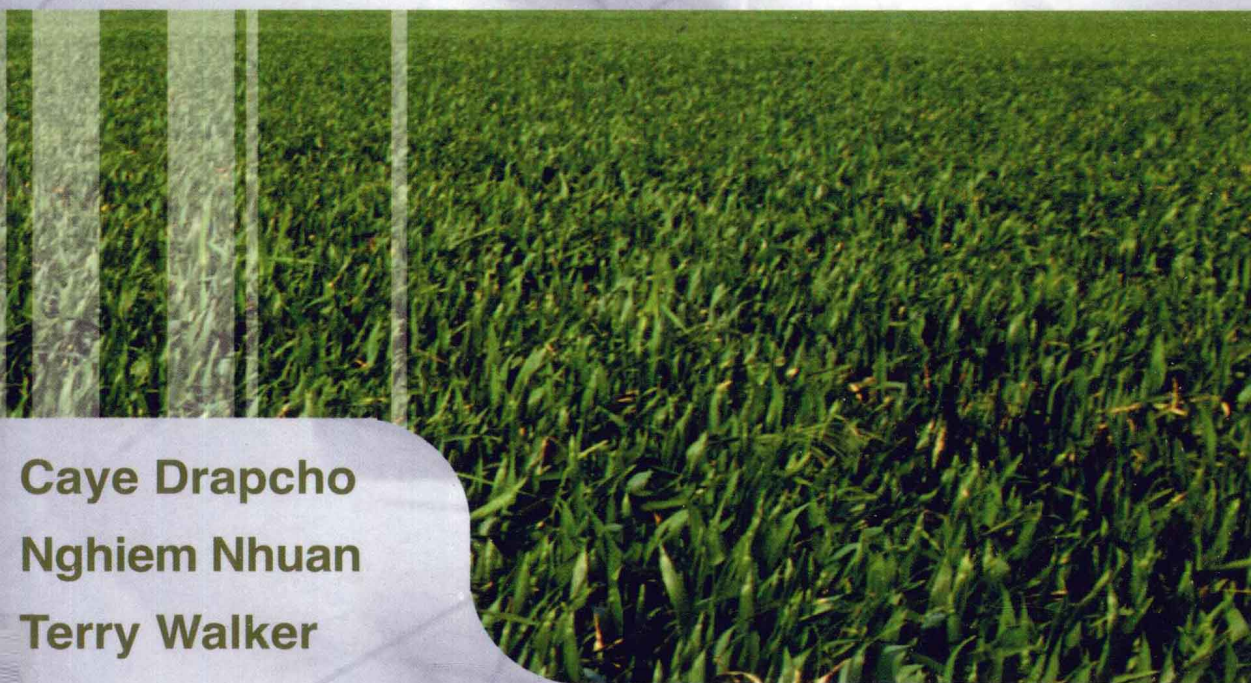


生物燃料工程工艺技术

Biofuels Engineering Process Technology



Caye Drapcho
Nghiem Nhuan
Terry Walker

新能源技术应用系列

Biofuels Engineering Process Technology

生物燃料工程工艺技术

Edited by

Caye Drapcho, Nghiem Nhuan and Terry Walker

科 学 出 版 社

北 京

图字: 01-2011-3540

Caye Drapcho, Nghiem Nhuan and Terry Walker
Biofuels Engineering Process Technology

ISBN: 978-0-07-148749-8

Copyright © 2008 by The McGraw-Hill Companies, Inc.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including without limitation photocopying, recording, taping, or any database, information or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

This authorized bilingual edition is jointly published by McGraw-Hill Education (Asia) and Science Press. This edition is authorized for sale in the People's Republic of China only, excluding Hong Kong, Macao SAR and Taiwan.

Copyright © 2011 by McGraw-Hill Education (Asia), a division of the Singapore Branch of The McGraw-Hill Companies, Inc. and Science Press.

版权所有。未经出版人事先书面许可, 对本出版物的任何部分不得以任何方式或途径复制或传播, 包括但不限于复印、录制、录音, 或通过任何数据库、信息或可检索的系统。本授权双语版由麦格劳-希尔(亚洲)教育出版公司和科学出版社合作出版。此版本经授权仅限在中华人民共和国境内(不包括香港特别行政区、澳门特别行政区和台湾)销售。

版权 © 2011 由麦格劳-希尔(亚洲)教育出版公司与科学出版社所有。
本书封面贴有 McGraw-Hill 公司防伪标签, 无标签者不得销售。

图书在版编目(CIP)数据

生物燃料工程工艺技术: 英文/(美)德拉帕克(Drapcho, C. M.)等编著. —北京: 科学出版社, 2011

(新能源技术应用系列)

ISBN 978-7-03-031469-7

I. ①生… II. ①德… III. ①生物燃料-生产工艺-英文 IV. ①TK6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 109236 号

责任编辑: 李小汀 田慎鹏/责任印制: 钱玉芬/封面设计: 耕者设计工作室

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

北京佳信达欣艺术印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 6 月第 一 版 开本: B5. 720×1000)

2011 年 6 月第一次印刷 印张: 24 3/4

印数: 1—1 800 字数: 500 000

定价: 108.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

导 读

20 世纪中后叶, 进入分子生物学时代后, 生物学呈现加速发展的趋势。目前正在经历着一场革命, 生物学的多学科交叉日益明显, 这种学科交叉不仅表现在生物学的分支学科, 比如, 生理学、生物化学、遗传学和分子生物学等之间的日益融合, 此外, 还表现在生物学与化学工程、热能工程、物理学、化学等不同学科之间的交叉。基因组测序、转录组和蛋白组学领域前沿技术和方法的普及, 使得不同学科背景的研究人员利用生物特别是微生物生产目的产物成为可能。

自然界经过漫长的历史完成了由史前生物质转化并储备天然气、石油和煤炭的过程, 但是人类却在短短几百年里将这些化石燃料几乎消耗殆尽。20 世纪后 30 年, 人类原油消耗接近之前 100 年的总消耗量。进入 21 世纪, 随着经济和社会的不断发展, 世界能源需求急剧增长。增加能源供应、保障能源安全、保护生态环境成为每个国家发展的一项重大战略任务, 各国纷纷通过制定新的能源发展战略、法规和政策, 加快可再生能源的发展。生物能源作为一种重要的可再生能源, 受到国内外学术界和产业界的普遍关注, 出现了工程学科与生物学交叉、互补推动生物炼制产业的发展。丹麦工业技术大学和美国麻省理工学院率先在化学工程领域设立生物能源研究方向。化学工程学科也正在将研究重点从加工碳氢化合物向加工碳水化合物理论和技术的拓展。正在蓬勃兴起的生物炼制工艺技术与工业生物催化科学也必将在今后相当长的一段时期内相互促进、共同发展。正如作者所言“生物炼制的广泛应用将导致石油基产品不断被可再生、碳中性和低污染的替代品取代”, 生物燃料以其原料生长即是 CO_2 捕存、原料可再生和工艺绿色等优势, 必然成为重要的替代能源, 生物燃料研究已经成为备受国内学术界瞩目的研究领域。

对生物炼制和生物燃料感兴趣的读者而言, 阅读由 Drapcho 教授等人编纂的这本《生物燃料工程工艺技术》专辑无疑是大有裨益的。如编者在前言中所述: “纤维乙醇、生物柴油、生物制氢和生物质发电等, 虽然这些技术还没有达到产业化的水平, 但是它们已经成为生物燃料研究的焦点”, 生物理论和工程技术的发展可以帮助我们走近生物燃料工业化。因此, 该书选择性汇集了具有明显交叉学科特色的研究事例, 并由科研一线人员撰写, 以展现生物燃料研究的现状和发展脉络, 其中也不乏对未来发展的真知灼见。从内容上看, 以实现能量有效利用和减小环境影响为贯穿各章节内容的主线, 如生物柴油的经济性评价、微生物燃料电池反应器设计和性能比较、甲烷生产系统的工艺设计等。另外, 针对每种技术或方法, 作者都给出了或详细或简略的背景资料及发展沿革, 而研究内容则指

向该领域的前沿，甚或提供了详尽的研究方案，因此该书不仅适合本领域专业人员，也同样有助于非本领域人员，如教学人员、研究生和高年级学生加深对这一新兴领域的认识。

“什么是生物炼制 (biorefinery)?”，“什么是生物燃料 (biofuels)?”，相信这两个问题不仅笔者关注，也是领域内外许多有兴趣的读者的问题。我们不妨回顾“refinery”(被翻译成“炼制”或“炼油厂”)的本征含义，即加工原油生产燃料、塑料和石化产品的过程及装置。由于化石燃料日趋枯竭、带来温室气体的排放及环境影响等，以生物质为原料的燃料炼制工艺成为必然选择，比如本书用大量篇幅详细介绍生物燃料的原料特点，微生物的培养技术，生物反应器的设计和运行等。

从学科发展角度看，虽然生物炼制研究发展迅速，但距大规模工业化尚有一定距离，许多基本问题和概念仍需要在发展中回答和完善。正因为如此，它为我们跻身科学前沿提供了难得的契机。可喜的是，我国的生物炼制研究与发达国家差距并不明显，就生物燃料而言，包括清华大学、浙江大学、华东理工大学、大连理工大学、天津大学、上海交通大学、华南理工大学等传统的化学工程专业纷纷设立生物化工研究方向。目前支撑生物燃料产业的学科包括化学工程、生物学及生物工程等学科，国内逐渐形成了具有一定实力的、稳定的跨学科研究团队，为学科的进一步发展奠定了良好的基础。比如，清华大学在化工多元醇的生物炼制方面近年来已经取得了颇具特色的研究成果。相信随着更多科技人员的参与和努力，我国在生物燃料方面的研究必将取得更大的突破。本书对于普及生物炼制基本概念，培养专业人才，促进生物燃料产业进步必将产生重要影响。

刘德华

清华大学化工系

2011 年 4 月 26 日

前 言

可再生能源发展受到广泛关注，不仅因为原油价格的持续上涨，也因为化石燃料的储量有限。化石资源持续减少导致石油炼制和煤电生产的彻底终结已经并不遥远了。自然界用了漫长的时间创造了天然气、石油和煤炭，但是人类只用了地质时间尺度上一眨眼的时光就把它烧完了。

可再生能源资源丰富，生物燃料是其中很重要的一种。生物燃料可定义为来自生物资源的燃料。其中，人类利用厌氧消化生产沼气的历史已有成百上千年。年代更近一些的，利用糖类和淀粉类原料生产的乙醇成为了另一种重要的生物燃料。其他燃料包括纤维乙醇、生物柴油、生物制氢和生物质发电等，虽然这些技术还没有达到产业化的水平，但是它们已经成为生物燃料研究的焦点，相关的技术正在开发之中。

撰写本书有两个目的，第一是为对生物燃料感兴趣的人提供参考资料，第二是用作培养有志于开发和实施生物燃料工艺技术的理工科学学生的教材。在本书中，读者将会发现重要生物燃料技术的基本概念，以及这些燃料生产技术的最新进展。

我们希望本书能为读者提供良好的帮助，我们将十分感谢同行为本书提供评论和改进建议，也十分感谢即将使用本书的学生提供意见和建议。

Caye M. Drapcho, 博士
Nghiem Phu Nhuan, 博士
Terry H. Walker, 博士

To our parents Catherine and Cyril Drapcho and Pam and George Walker. They would have been proud of their children for trying to improve the world.

—Caye and Terry

To my wife, Minh Dzung, and to all the children of tomorrow with love and hope.

—Nhuan

About the Authors

Caye M. Drapcho, Ph.D., is an Associate Professor and the Graduate Coordinator in the Biosystems Engineering program at Clemson University. She has over 13 years of teaching and research experience in bioprocess and bioreactor design.

Nghiem Phu Nhuan, Ph.D., is a Senior Research Biochemical Engineer in the Crop Conversion Science and Engineering Research Unit at the Eastern Regional Research Center, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, and also an Adjunct Professor in the Biosystems Engineering program at Clemson University. He has more than 20 years of experience in bioprocess engineering in industrial and federal research laboratories.

Terry H. Walker, Ph.D., is a Professor in the Biosystems Engineering program at Clemson University. He has over 10 years of experience in bioprocess engineering, specializing in fungal fermentation, bioproduct separations, and bioavailability studies.

Preface

The development of renewable energy has attracted a great deal of interest not only because of the steady rise in oil prices, but also because of the limit of fossil fuel reserves. One day not very far into the future, refineries and coal-fire power plants may be closed forever because their reserves have been depleted. It took nature a very long time to create gas, oil, and coal, but it takes us just a blink of an eye within the geological time scale to burn them all.

There are many sources of renewable energy. Biofuels are just one source, but a very important one. Biofuels can be defined as fuels that are derived from biological sources. Among them, methane produced by anaerobic digestion has been used by the human race for hundreds, if not thousands, of years. More recently, ethanol produced from sugar- and starch-based feedstocks has become another important biofuel. Other biofuels such as lignocellulosic ethanol, biodiesel, biohydrogen, and bioelectricity have been the focus of vigorous research, and the technologies for their production are being developed, although most of these are not quite ready for commercialization.

This book is written with two objectives. First, it may be a reference book for those who are interested in biofuels. Second, it may be used as a textbook to teach biofuel technologies to science and engineering students who want to contribute to the development and implementation of processes for production of these important renewable energy sources. In this book, readers will find the fundamental concepts of important biofuels and the current state-of-the-art technology for their production.

We hope our book will serve our readers well. We will be very grateful to receive comments and suggestions for improvement from our colleagues in this field and also from the students who will use this book in their educational endeavors.

Caye M. Drapcho, Ph.D.
Nghiem Phu Nhuan, Ph.D.
Terry H. Walker, Ph.D.

目 录

前言	xi
----------	----

第一部分 基础

1 前言	3
1.1 生物炼制	3
1.2 生物燃料简述	5
1.3 能量利用	6
1.4 能量利用效率	8
1.5 生物燃料生产和使用	10
1.6 替代能源	12
1.7 环境影响	13
1.8 本书纵览	14
参考文献	15
2 生物化学反应的能量捕获	17
2.1 前言和基本定义	17
2.2 有机异养代谢的生化途径概述	19
2.2.1 有氧呼吸	19
2.2.2 厌氧呼吸	23
2.2.3 发酵	25
2.3 无机营养生长的生化途径概述	30
2.4 光合自养的生化途径概述	31
2.4.1 光反应	32
2.4.2 暗反应	33
2.5 化学需氧量的定义和重要性	33
致谢	35
参考文献	36
3 生物燃料生产的微生物模型	37
3.1 前言	37
3.2 微生物生长模型概要	37

3.2.1	非结构、单营养因子限制模型	38
3.2.2	抑制模型	39
3.2.3	多底物限制模型	42
3.2.4	得率参数	44
3.3	动力学速率的表达	45
3.3.1	温度效应	47
3.4	生物燃料生产的反应器运行和设计	48
3.4.1	批次反应器	50
3.4.2	连续搅拌釜反应器(CSTR)	50
3.4.3	能回收细胞的 CSTR	52
3.4.4	流加补料系统	54
3.4.5	活塞流反应器系统	55
3.5	生物反应器设计策略	57
3.6	葡萄糖利用和产氢模型	58
3.6.1	批次发酵和模拟	59
3.6.2	CSTR 发酵和模拟	61
	总结	64
	参考文献	65

第二部分 生物燃料

4	生物燃料原料	69
4.1	淀粉类原料	69
4.1.1	谷物类	69
4.1.2	其他粮食	78
4.1.3	块根作物	78
4.2	糖类原料	79
4.2.1	甘蔗	79
4.2.2	甜菜	80
4.3	木质纤维原料	80
4.3.1	林业产品及剩余物	81
4.3.2	农业剩余物	82
4.3.3	农产品加工副产物	84
4.3.4	专用能源作物	84
4.4	植物油和动物油脂	88
4.5	其他原料	91
4.5.1	动物排泄物	91

4.5.2 城市固体废弃物·····	94
参考文献·····	94
5 乙醇生产·····	105
5.1 利用糖和淀粉类原料生产乙醇·····	105
5.1.1 微生物·····	105
5.1.2 过程技术·····	111
5.2 利用木质纤维原料生产乙醇·····	133
5.2.1 基本概念·····	133
5.2.2 糖平台·····	134
5.2.3 合成气平台·····	158
致谢·····	174
参考文献·····	174
6 生物柴油·····	197
6.1 前言·····	197
6.1.1 环境考虑·····	199
6.2 生物柴油生产的化学和热力学·····	201
6.2.1 转酯化·····	202
6.2.2 酯化·····	202
6.2.3 脂肪酶催化的相互酯化和转酯化·····	203
6.2.4 副反应:皂化和水解·····	203
6.2.5 醇效应·····	204
6.2.6 碱催化·····	204
6.2.7 酸催化·····	206
6.2.8 酶催化·····	208
6.2.9 超临界酯化和转酯化·····	208
6.2.10 热力学和反应动力学·····	210
6.3 油脂资源和生产·····	219
6.3.1 植物油脂·····	219
6.3.2 微生物和微藻油脂·····	223
6.3.3 餐饮废油·····	233
6.3.4 直喷植物油脂·····	233
6.3.5 油脂的生物合成和修饰·····	234
6.4 副产物·····	236
6.5 生物柴油生产的方法·····	238

6.5.1	生物柴油生产的通用流程	239
6.5.2	中试和商业规模	245
6.5.3	质量控制分析技术	247
6.6	经济学	250
6.6.1	原料成本	252
6.6.2	制造成本	255
6.6.3	投资成本	255
6.6.4	运行成本	257
6.7	总结和结论	258
	致谢.....	259
	问题.....	260
	参考文献.....	262
7	生物制氢	269
7.1	前言	269
7.1.1	重要的酶	269
7.1.2	非生物制氢	271
7.2	光生物制氢	271
7.2.1	直接生物光解	272
7.2.2	间接生物光解	273
7.2.3	光发酵	273
7.2.4	光生物制氢的潜力	274
7.3	发酵制氢	274
7.3.1	综述	274
7.3.2	能量分析	275
7.3.3	热袍菌目	276
7.3.4	热袍菌发酵制氢的生化途径	276
7.3.5	其他细菌制氢	277
7.3.6	副产物形成	279
7.3.7	批次发酵	280
7.3.8	氢抑制	281
7.3.9	硫元素的作用——合成硫	281
7.3.10	源自农业剩余物的其他碳源利用.....	284
7.3.11	工艺和培养参数.....	287
7.4	氢检测、定量和报告.....	290
7.4.1	氢检测	291

7.4.2	总气压	292
7.4.3	水蒸气压力	292
7.4.4	氢分压	292
7.4.5	氢气浓度	293
7.4.6	用 mol H ₂ /L(培养基)来表示氢气浓度	294
7.4.7	氢气生成速率	294
7.4.8	液体中溶解的氢	294
7.5	PEM 燃料电池发酵反应器体积计算	297
	致谢	299
	参考文献	299
8	微生物燃料电池	303
8.1	综述	303
8.2	生化基础	303
8.3	前期研究总结	305
8.4	燃料电池设计	308
8.4.1	阳极室	308
8.4.2	微生物菌种	309
8.4.3	氧化还原介质	310
8.4.4	阴极室	311
8.4.5	交换膜	312
8.4.6	功率密度与电阻的函数关系	313
8.5	MFC 性能计算方法	314
8.5.1	底物和生物量测定	314
8.5.2	功率计算	315
8.5.3	计算示例	317
8.6	MFC 性能	318
8.6.1	功率密度与底物的函数关系	318
8.6.2	单室和双室设计的比较	320
8.6.3	单室设计	320
8.6.4	废水处理效果	321
8.7	制造示例	322
8.8	未来发展方向	323
	参考文献	325

9 甲烷	329
9.1 前言	329
9.2 甲烷合成的微生物学	329
9.2.1 甲烷合成环境	329
9.2.2 甲烷工艺概述	330
9.2.3 微生物群落	332
9.3 甲烷合成的生物质原料	334
9.4 系统	338
9.4.1 反应器条件	339
9.4.2 工艺设计	340
9.5 沼气组成和利用	343
参考文献.....	344
 附录:转换因子和常数	 347
索引.....	351

(刘德华 译)

Contents

Preface	xi
---------------	----

Part 1 The Basics

1 Introduction	3
1.1 Biorefinery	3
1.2 Description of Biofuels	5
1.3 Energy Use	6
1.4 Efficiency of Energy Use	8
1.5 Biofuels Production and Use	10
1.6 Alternative Energies	12
1.7 Environmental Impact	13
1.8 Book Overview	14
References	15
2 Harvesting Energy from Biochemical Reactions ...	17
2.1 Introduction and Basic Definitions	17
2.2 Biochemical Pathways Review for Organoheterotrophic Metabolism	19
2.2.1 Aerobic Respiration	19
2.2.2 Anaerobic Respiration	23
2.2.3 Fermentation	25
2.3 Biochemical Pathways Overview for Lithotrophic Growth	30
2.4 Biochemical Pathways Overview for Phototrophic Metabolism	31
2.4.1 Light Reactions	32
2.4.2 Anabolic (Dark) Reactions	33
2.5 Definition and Importance of Chemical Oxygen Demand	33
Acknowledgments.....	35
References	36
3 Microbial Modeling of Biofuel Production	37
3.1 Introduction	37
3.2 Summary of Microbial Growth Models	37
3.2.1 Unstructured, Single Limiting Nutrient Models	38
3.2.2 Inhibition Models	39

3.2.3	Models for Multiple Limiting Substrates	42
3.2.4	Yield Parameters	44
3.3	Kinetic Rate Expressions	45
3.3.1	Temperature Effects	47
3.4	Bioreactor Operation and Design for Biofuel Production	48
3.4.1	Batch Reactors	50
3.4.2	Continuous Stirred Tank Reactors	50
3.4.3	CSTR with Cell Recycle	52
3.4.4	Fed-Batch Systems	54
3.4.5	Plug Flow Systems	55
3.5	Bioreactor Design Strategies	57
3.6	Modeling of Glucose Utilization and Hydrogen Production	58
3.6.1	Batch Fermentations and Simulations	59
3.6.2	CSTR Fermentations and Simulations	61
	Summary	64
	References	65

Part 2 Biofuels

4	Biofuel Feedstocks	69
4.1	Starch Feedstocks	69
4.1.1	Cereal Grains	69
4.1.2	Other Grains	78
4.1.3	Tubers and Roots	78
4.2	Sugar Feedstocks	79
4.2.1	Sugarcane	79
4.2.2	Sugar Beet	80
4.3	Lignocellulosic Feedstocks	80
4.3.1	Forest Products and Residues	81
4.3.2	Agricultural Residues	82
4.3.3	Agricultural Processing By-Products	84
4.3.4	Dedicated Energy Crops	84
4.4	Plant Oils and Animal Fats	88
4.5	Miscellaneous Feedstocks	91
4.5.1	Animal Wastes	91
4.5.2	Municipal Solid Waste	94
	References	94