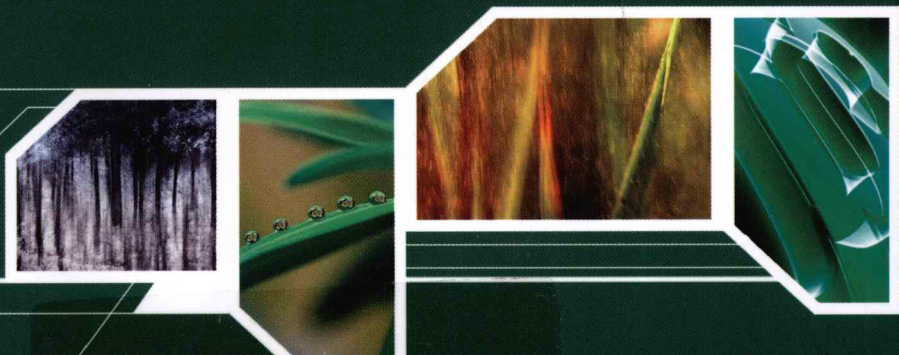


木质纤维素 化工技术及应用

马隆龙 王铁军 编著
吴创之 袁振宏



科学出版社
www.sciencep.com

木质纤维素化工技术及应用

马隆龙 王铁军 吴创之 袁振宏 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要阐述以木质纤维素为原料,生产化学品的工艺技术和产品应用。介绍了木质纤维素的资源特点、气化合成、水解发酵、水相催化重整、化学改性及生物基精细化学品合成等化工技术领域的十多种技术工艺;通过理论分析和应用实例相结合,运用较新的研究成果及技术资料,论述各种木质纤维素衍生的甲醇、二甲醚、低碳烯烃、液体烃类、乙醇、丁醇、山梨醇、糠醛、纤维素醚和改性树脂等十几种化学品的物理化学性质、反应机理、工艺流程、催化剂及示范工程应用基础。可为读者提供有益参考,促进木质纤维素的化工利用技术的发展和推广应用。

本书可供从事新能源、化学工程和生物工程的研究和技术人员阅读,也可作为大学高年级学生的专业参考用书和研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

木质纤维素化工技术及应用 / 马隆龙等编著. —北京:科学出版社,2010

ISBN 978-7-03-027597-4

I. ①木… II. ①马… III. ①纤维素-化学加工-生产工艺 IV. ①TQ352.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 089193 号

责任编辑:周 强 / 责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

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>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 5 月第 一 版 开本:B5(720×1000) 1/16

2010 年 5 月第一次印刷 印张:18 1/2

印数:1—2 500 字数:360 000

定价:60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

虽然目前石油、煤、天然气等化石资源至今仍是燃料和化工利用的主要来源,但随着化石资源供应形势的日渐严峻和环境问题的日趋严重,开发新的碳资源利用已成为紧迫课题。生物质是由植物通过光合作用把太阳能固定于地球上的有机物,具有洁净、可再生、可储存和可运输的特点,是唯一可直接转化为液体燃料和化学品的可再生资源。采用化工技术将生物质转变为可供利用的液体燃料,有利于缓解我国液体燃料严重短缺的矛盾,对建立我国多元化的能源结构和提高能源安全具有战略意义;生物质利用的另一途径是高效、低能耗地转化为化学品,满足人们日益增长的物质需求,降低目前普遍存在的化学产品对石油的依赖,为建立不依赖于石油炼制的工业生产模式提供新的探索途径。与石油基产品相比,生物基产品在生产和消费过程中还能有效减少温室气体排放,对解决目前日益变暖的全球气候等环境问题具有积极意义。

木质纤维素作为生物质的主体部分始终是我们关注的焦点。我国从“六五”期间开始较有组织地开展木质纤维素现代化利用工作。前期重点在于沼气利用,后期主要进行了木质纤维素气化技术的研究开发。当前主要进行相关应用技术的产业化研究和木质纤维素液化技术的前期研究。木质纤维素的能源研究已全面展开,而其化工研究才刚刚起步。2006年 *Science* 预计美国到2015年将有25%的化学品来源于生物质,主要为乙醇(用作燃料)及乳酸(用作生物塑料)。2000年,美国“生物质研究与开发法案”计划提出:到2020年,美国来自生物质资源的电能与热能,燃料油、化学品与材料将分别占总量的5%、10%和18%。

我国约有25万多种生物,生物的多样性决定了供给的多样性。水稻提供谷壳和秸秆,其含有淀粉、木质素和纤维素。树木可提供树干、根、枝、果实及分泌物,含有纤维素、单糖、多糖、松脂、单宁、生漆和植物油等。木质纤维素资源的开发层次分为两个平台——热化学和生物技术。这两种方法将木质纤维素分解为小分子物质,并以此为原料再开发为原料油、化学品和材料。热化学平台的开发,是将木质纤维素残渣进行热解,生成合成气,进而催化合成为化学品或燃料。生物技术平台的开发,是以纤维素水解发酵转化为途径,主要以提高乙醇、丁醇或其他生物产品产率为目的。可将生化或热化学平台提供的中间产物,根据市场需求开发化学品、燃料或材料等。木质纤维素转化途径的多样性,决定了木质纤维素实用性能上的多样性。利用木质纤维素生产清洁化工品,如合成气、甲醇、乙醇、二甲醚、汽柴油和精细化学品等。其还可以用于开发出适应未来市场及环境友好的石油或天然气

替代品化工产品。木质纤维素化工内容覆盖面广,涉及面宽,技术前沿。木质纤维素化工以废弃物为原料,运用热化学、生物化学、化学工程、石油炼制、生命科学等原理与技术,将其转化为木质纤维素基绿色化工产品。

木质纤维素的热解气化、生物转化(水解发酵)、水相催化重整及化学改性和转化制备生物基精细化学品等技术正是这股研究热潮的重心。木质纤维素的转化产物如醇醚、低碳烯烃、液体烃类等可作为化工原料,进入能量循环,多种转化途径和众多产物的特征使得木质纤维素的化工利用成为“零排放”的绿色基础。

正是从这个角度出发,我们利用较新的研究成果和技术资料,结合从事木质纤维素化工技术科学研究经验,编写了本书。本书内容以木质纤维素洁净转化新技术为途径,结合转化产物化工应用的目标导向,并对比分析各项技术及衍生物化学品生产的前沿进展和存在难题。本书阐述了木质纤维素资源特点及其工业应用,重点介绍了以木质纤维素为原料的气化合成、水解发酵、水相重整、化学改性和生物基精细化学品合成的化学原理、工艺路线,以相应化工品的应用现状及发展为目的,突出强调各个工艺的技术特点、工程示范及应用。

作者在该方面的研究得到了国家重点基础研究发展计划(“973”计划,2007CB210207)、国家高技术研究发展计划项目(“863”计划,2007AA05Z416)、国家自然科学基金(50506030)和中国科学院知识创新工程重大项目(KSCX1-YW-11)的资助。

在本书的编写过程中,孔晓英参与编写了第1章,李宇萍参与编写了第2章,庄新姝参与编写了第3章,周华和江婷参与编写了第4章,张兴华参与编写了第5章,刘琪英参与编写了第6章。李宇萍、章青、史娜、李凯和刘琪英参与了全书的修改、校订。本书还参考了大量国内外前辈和同行撰写的书籍和期刊论文资料。在此一并表示衷心的感谢。

鉴于本书内容广泛,加之作者水平有限,本书疏漏、错误之处在所难免,敬请读者指正。

作者
2010年1月

目 录

前言

第 1 章 木质纤维素资源与利用	1
1.1 木质纤维素资源	1
1.1.1 天然木质纤维素资源	1
1.1.2 木质纤维素能源植物	3
1.2 木质纤维素的利用	9
1.2.1 木质纤维素的直接燃烧	11
1.2.2 木质纤维素的气化	11
1.2.3 木质纤维素的降解	12
1.2.4 木质纤维素的改性	14
1.2.5 其他	14
参考文献	14
第 2 章 生物质气化合成技术及应用	16
2.1 气化合成原理.....	18
2.1.1 气化过程.....	19
2.1.2 生物质粗气中灰分和水分的去除	24
2.1.3 生物质粗气中焦油的深度净化	25
2.1.4 生物质气的组分调变	35
2.1.5 生物质合成气制备工艺实例	38
2.1.6 生物质合成气制备技术存在的难点及前景.....	42
2.2 甲醇.....	43
2.2.1 甲醇的物理化学性质	44
2.2.2 生物质气化合成甲醇转化的基本原理	45
2.2.3 生物质合成甲醇的工艺示范与应用	54
2.3 二甲醚.....	59
2.3.1 二甲醚的物理化学性质	60
2.3.2 生物质气化合成二甲醚过程的基本原理	61
2.3.3 生物质合成二甲醚的示范工程与应用	70
2.3.4 各种二甲醚合成方法的技术经济性分析	74
2.3.5 生物质合成二甲醚的经济性分析	74

2.3.6	生物质合成二甲醚的结论和建议	75
2.4	低碳烯烃	76
2.4.1	低碳烯烃的物理化学性质	79
2.4.2	非石油途径制备低碳烯烃的基本原理	79
2.4.3	间接法合成低碳烯烃的现状与发展	89
2.4.4	发展木质纤维素气化合成低碳烯烃的挑战与机遇	96
2.5	液态烃类	98
2.5.1	合成气转化为液态烃类过程的基本原理	99
2.5.2	生物质气化合成液体烃类的示范与应用	103
2.6	生物质气化合成研究展望	104
	参考文献	105
第3章	水解发酵技术及应用	111
3.1	木质纤维素水解发酵制备乙醇	111
3.1.1	乙醇的物理化学性质	111
3.1.2	发酵乙醇转化过程的基本原理	114
3.1.3	木质纤维素水解发酵的示范工程与应用	136
3.2	木质纤维素水解发酵经乙醇制备乙烯	144
3.2.1	乙烯的物理化学性质	144
3.2.2	生物乙醇催化脱水制备乙烯的基本原理	145
3.2.3	生物乙醇催化脱水制乙烯的示范工程与应用	151
3.3	木质纤维素水解发酵制备丁醇	153
3.3.1	丁醇的物理化学性质与用途	153
3.3.2	木质纤维素水解发酵制备丁醇的转化途径	155
3.3.3	木质纤维素水解发酵制备丁醇的基本原理	155
3.3.4	木质纤维素水解发酵制丁醇的示范工程与应用	161
	参考文献	164
第4章	水相重整技术及应用	169
4.1	木质纤维素水相重整制氢气	169
4.1.1	木质纤维素水相重整制氢的基本原理	170
4.1.2	木质纤维素水相重整制氢的反应机理	172
4.1.3	木质纤维素水相重整制氢的催化剂研究	173
4.2	木质纤维素水相脱水/加氢制取 C ₅ -C ₆ 烷烃	176
4.2.1	木质纤维素水相脱水/加氢制取 C ₅ -C ₆ 烷烃的反应机理	176
4.2.2	木质纤维素水相脱水/加氢制取 C ₅ -C ₆ 烷烃的双功能催化剂	177
4.2.3	葡萄糖、烷烃产物的能量平衡计算	179
4.3	木质纤维素水相催化制取长链烷烃	180

4.3.1 木质纤维素水相重整制长链烷烃的反应机理	180
4.3.2 木质纤维素水相重整制烷烃的反应工艺	182
4.4 木质纤维素水相重整的发展前景	185
参考文献	185
第5章 纤维素醚和改性树脂	188
5.1 纤维素醚	188
5.1.1 纤维素醚的结构	188
5.1.2 纤维素醚的分类	189
5.1.3 纤维素醚的制备	189
5.1.4 纤维素醚的通用性质	192
5.1.5 纤维素醚的应用	195
5.1.6 几种重要纤维素醚简单介绍	199
5.2 改性树脂	206
5.2.1 树脂和木质素的物理化学性质	206
5.2.2 工业木质素在木材胶黏剂中的应用	207
5.2.3 酚醛树脂的改性研究	211
5.2.4 脲醛树脂的改性研究	213
5.2.5 环氧树脂的改性研究	216
5.2.6 聚氨酯的改性研究	217
5.2.7 几种典型的树脂改性转化过程	217
5.2.8 其他纤维素改性树脂的研究	225
参考文献	225
第6章 生物精细化学品	228
6.1 前言	228
6.2 木质素基精细化学品	230
6.2.1 木质素单体的连接方式和官能团	231
6.2.2 基于木质素的化学转化	233
6.2.3 木质素基产品的应用	242
6.3 纤维素基精细化学品	250
6.3.1 纤维素的结构	251
6.3.2 纤维素的化学改性	251
6.3.3 纤维素基关键化合物及其化学转化	254
6.4 半纤维素基精细化学品	270
6.4.1 半纤维素的化学改性	271
6.4.2 半纤维素基关键化合物及其化学转化	274
参考文献	279

第 1 章 木质纤维素资源与利用

1.1 木质纤维素资源

生物质能来源于植物,地球上植物的光合作用每年生产大约 2.2×10^{11} t 干生物质,相当于全球能源消费总量的 10 倍左右。可作能源开发利用的有农业生产副产物(如秸秆、玉米芯、稻壳等),原木采伐及木材加工剩余物(如枝杈、树皮、锯末、树叶等)。作为一种可再生的资源,木质纤维素是生产清洁能源和精细化学品的天然原料。

1.1.1 天然木质纤维素资源

1.1.1.1 农作物秸秆

农作物秸秆的数量(干重,下同)是农作物产量乘以谷草系数算出来的,然后按不同作物秸秆的热值折算为统一的单位——标煤。2004 年中国全国的作物秸秆总量是 7.2 亿吨,8 大作物的秸秆总产出是 6.49 亿吨,其中前四位的玉米、小麦、稻谷和油料,分别为 2.61、1.26、1.11 和 0.61 亿吨。按各作物秸秆热值折算的标煤,总量是 3.27 亿吨,其中玉米、小麦、稻谷和油料分别为 1.38、0.63、0.48 和 0.32 亿吨(表 1.1)。玉米秸秆的产能占 8 大作物秸秆产能总量的 42%。

表 1.1 2004 年中国主要农作物秸秆产量及折煤

农作物	产量 /万吨	谷草比	秸秆量 /万吨	秸秆量 /%	折标煤 系数	折标煤	
						万吨	%
稻谷	17 909	1 : 0.623	11 157.1	17.2	0.429	4786.4	14.6
小麦	9195	1 : 1.366	12 560.6	19.4	0.5	6280.3	19.2
玉米	13 029	1 : 2.0	26 057.4	40.2	0.529	13 784.4	42.1
其他杂粮	1025	1 : 1	1024.5	1.6	0.50	512.2	1.6
豆类	2232	1 : 1.5	3348.1	5.2	0.543	1818.0	5.6
薯类	3558	1 : 0.5	1778.8	2.7	0.486	864.5	2.6
油料	3066	1 : 2.0	6131.8	9.5	0.529	3243.7	9.9
棉花	632.3	1 : 3.0	1897.0	2.9	0.543	1030.1	3.1
甘蔗	8984.9	1 : 0.1	898.4	1.4	0.441	396.2	1.2
合计	—	—	64 853.7	100.0	—	32 715.8	100.0

资料来源:作物产量引自《中国农业年鉴 2005》,甘蔗仅为叶部;折标煤系数取自李京京等的“中国生物质资源可获得性评价”。

现农作物秸秆有五个去处:造肥还田、饲料、工业原料、薪柴、露地燃烧。根据对有关资料的整理和分析,所占份额分别是:造肥还田 15%、饲料用 24%、工业原料用 3%、薪柴用 43%、露地焚烧约 15%。据此,2004 年中国 8 大作物的 64 854 万吨(折标煤 32 715 万吨)秸秆中,还田及收集损耗 9728 万吨,饲料用 15 565 万吨,造纸原料用 1946 万吨,薪柴用 27 887 万吨(折标煤 14 063 万吨),还有 9728 万吨(折标煤 4906 万吨)被露地焚烧。即除还田、饲料和造纸外,约 60%或 4 亿吨可用于生物质原料。

作物秸秆的集中产区与主要粮食产区是一致的,按省(区)的排序是(前十位):山东、河南、吉林、河北、江苏、黑龙江、内蒙古、安徽、辽宁和新疆,此十省(区)的秸秆资源量之和占全国总量的 69.3%(2004 年),这是中国的能源用秸秆资源的重点开发地区。

1.1.1.2 林业剩余物

可作为生物质原料资源的林业剩余物包括:①森林原木采伐剩余物和木材加工剩余物;②不同林地(薪炭林、用材林、防护林、灌木林、疏林等)中育林剪枝和四旁树(田旁、路旁、村旁、河旁的树木)剪枝获得的薪材量。

根据国务院批转国家林业局关于“十五”期间和“十一五”期间年采伐限额(表 1.2)审核意见的通知,以及全国第五次森林资源清查结果和第六次森林资源清查结果的对比,全国人工林年采伐限额增加 7087.2 万立方米,天然林年采伐限额减少 4581.9 万立方米;商品材年采伐限额增加 4179.5 万立方米,非商品材年采伐限额减少 1674.2 万立方米。按“十五”及“十一五”期间年采伐限额,木材采伐和加工剩余物资源量为 7464~8056 万吨,折算为 4255~4592 万吨标煤。另外,虽有禁令,而超限额和计划外采伐量仍维持较高水平,但数字较难统计。

表 1.2 “十五”及“十一五”期间年木材采伐限额及采伐、加工剩余物资源量

项目	采伐量/ 万立方米	出材量/ 万立方米	出材率 /%	加工剩 余物 比率/%	采伐剩 余物/ 万立方米	加工剩 余物/ 万立方米	剩余物合计		折合标煤 /万吨
							/万立方米	/万吨	
“十五”期间									
商品材	11 590	6944	59.9	40	4647	2777	7424	3712	2116
非商品材	10 720	5360	50.0	40	5360	2144	7504	3752	2139
总计								7464	4255
“十一五”期间									
商品材	15 770	9983	63.3	40	5787	3993	9780	4890	2787
非商品材	9046	4523	50.0	40	4523	1809	6332	3166	1805
总计								8056	4592

注:①取木材的平均体积密度为 0.5g/cm³。②林木伐区剩余物估算方式为:出材量其余的部分为采伐林剩余物。商品材出材率根据国务院批转的国家林业局关于各地区年采伐限额审核意见确定。非商品材主要包括农民自用材及烧材。此处非商品材出材率取值为 50%,可能会使剩余物部分估计值偏小。③此处原木加工成木材产品剩余物比率取 40%。但是,在计划内与计划外的木材生产中产生的大量剩余物与加工剩余物有相当一部分通过综合利用成为非单板型人造板用材,主要形成纤维板、刨花板等工业生产原料,此处全部作为剩余物处理,会使剩余物部分估计值偏大。④木材的低位热值取 4000kcal/kg,则木材与标煤的换算系数取 0.57。

林业剩余物的第二部分来源是薪炭林、用材林、防护林、灌木林、疏林等不同林地育林剪枝及四旁树剪枝获得的薪材。可按不同地区和不同林地类型的取柴系数和产柴率等参数^[1](表 1.3),从各省林地类型和面积中测算出全国薪柴资源量。经测算,全国薪柴年产出量为 5239.3 万吨,扣除其中薪炭林的薪柴可采量则为 4812.62 万吨。排在前十位的省(区)依次为云南、四川、西藏、广西、江西、湖南、广东、内蒙古、福建和黑龙江。处在前四位的西南三省和西藏合占全国薪柴总产出量的 39%。

表 1.3 不同地区和不同林地类型的取柴系数和产柴率(kg/km²)

林种	南方地区		平原地区		北方地区	
	取柴系数	产柴率	取柴系数	产柴率	取柴系数	产柴率
薪炭林	1.0	7500	1.0	7500	1.0	3750
用材林	0.5	750	0.7	750	0.2	600
防护林	0.2	375	0.5	375	0.2	375
灌木林	0.5	750	0.7	750	0.3	750
疏林	0.5	1200	0.7	1200	0.3	1200
四旁树	1.0	2kg/株	1.0	2kg/株	1.0	2kg/株

综上所述,林业剩余物中的森林采伐及木材加工剩余物的实物量为 7760 万吨,折 4423 万吨标煤;薪柴的实物量为 4813 万吨,折 2743 万吨标煤,二者合计实物量为 12 573 万吨,折合标煤 7166 万吨。此数值稍低于《新能源》杂志上“我国新能源产业初具规模”一文的数据——“薪材年合理采伐量约 1.58 亿吨”(折 9006 万吨标煤)。

1.1.2 木质纤维素能源植物

目前研究发现具有巨大开发潜力的能源植物只有 70 种左右,而现在已经形成一定规模种植和生产的能源物种只有 23 种,包括含糖和含油脂植物。含糖能源植物主要用于乙醇发酵,如甘蔗、玉米等;而含油脂能源植物则主要用于提取各类工业用油,如续随子、绿玉树、橡胶树等。能源植物^[2]广泛分布于植物界大量的科、属中,既有藻类等低等植物,也有高等植物;既有陆生植物,也有水生植物;既有草本植物,也有木本植物。分布较集中的 42 个科为:苹科(Marsileaceae),泽泻科(Alismataceae),花蔺科(Butomaceae),棕榈科(Palmae),天南星科(Araceae),石蒜科(Amaryllidaceae),芭蕉科(Musaceae),木麻黄科(Casuarinaceae),桑科(Moraceae),荨麻科(Urticaceae),铁青树科(Olacaceae),睡莲科(Nymphaeaceae),木通科(Lardizabalaceae),小檗科(Berberidaceae),樟科(Lauraceae),罂粟科(Papaveraceae),十字花科(Cruciferae),辣木科(Moringaceae),海桐花科(Pittosporaceae),杜

仲科(Eucommiaceae),豆科(Leguminosae),楝科(Meliaceae),大戟科(Euphorbiaceae),漆树科(Anacardiaceae),卫矛科(Celastraceae),翅子藤科(Hippocrateaceae),茶茱萸科(Icacinaeae),鼠李科(Rhamnaceae),锦葵科(Malvaceae),木棉科(Bombacaceae),桤柳科(Tamaricaceae),大风子科(Flacourtiaceae),番木瓜科(Caricaceae),仙人掌科(Cactaceae),使君子科(Combretaceae),桃金娘科(Myrtaceae),山榄科(Sapotaceae),夹竹桃科(Apocynaceae),萝藦科(Asclepiadaceae),旋花科(Convolvulaceae),桔梗科(Campanulaceae),菊科(Compositae)。此外,许多植物都具有作为能源植物进行开发利用的潜力,科学家们也在不断探索新的能源植物。

能源作物特点:

作为能源开发的生物质资源一般需要具有以下特性:

- 有较强的抗逆性,能适应条件较差的边际性土地;
- 有较高的生物量产出和较好的原料加工品质;
- 有较高的可获得性和可持续供应性;
- 有经济上的可行性;
- 有与粮油糖等传统农产品在供应和市场方面的协调性。

原料植物总是要与一定的生态区和土地相适应,换句话说,就是不同的地区和土地条件,适合生长和种植不同的优势原料植物,它们之间形成了必然的生态组合。用这种原料植物与土地相组合的方法可以更趋实际、更为细化地估算出生物质原料资源。以下是根据中国的地理条件和边际性土地状况提出的主要生物质原料生态组合:

边际性农地/一年生原料植物组合:

——北方型:甜高粱、甘薯

——南方型:木薯、甘蔗、油菜

边际性林地/多年生原料植物组合:

——能源林型

——木本油料林型:麻风树、黄连木

——灌木林型:旱生灌木、南方灌木

以下分别介绍当前可以产业化种植的几种主要的原料植物。

1.1.2.1 一年生原料植物

能源植物具有多样性和明显的地域性,但是作为一种规模化生产的原料,还必须具有强抗逆性、可获得性和经济性。美国发展玉米乙醇,巴西发展甘蔗乙醇,欧洲发展油菜籽油;以及在寻求新的能源植物中,如美国的柳枝稷(Switchgrass),欧洲的短轮伐期灌木柳(Saposhnikov Willow)等。我国地域辽阔,自然条

件多样,能源植物种类丰富,在一年生草本、多年生灌木以及木本油料植物上都不乏比较成熟和已具规模化生产条件的种类和品种,如北方的甜高粱,南方的甘薯、木薯和甘蔗,西部的灌木,中东部的木本油料等。目前美国本土商业种植的柳枝稷制成燃料乙醇的成本大约为每加仑[gal,非法定计量单位,1gal(US)=3.785 43L]2.7美元,而经过转基因技术改良后的柳枝稷,可将乙醇生产成本降低至每加仑1美元。

1.1.2.2 多年生原料植物

1) 灌木林

灌木具有耐干旱、耐盐碱、耐瘠薄、耐风蚀、耐高寒、耐平茬等特性。相对于乔木来说,虽植株矮小,但根系发达,生命力强,自我繁殖快。栽种一株灌木,三至五年就能形成较大的灌丛,地上枝条茂密,地下根系盘根错节,能够有效地发挥固沙保土、涵养水源、美化环境、调节气候等作用。我国灌木林面积占国土面积的3%左右。其同时也是一种能质较好的能源植物,每千克干重的发热量在4000千卡[卡(cal),非法定计量单位,1cal=4.1868J]以上,与原煤相当。此外,通过产业化带动灌木林发展还能调整农牧区产业结构,增加农牧民收入。我国西北地区主要成年灌木能源植物每公顷的地上部分产量在8~20t,年产热量相当于6~14t标煤,相关指标可参见表1.4。

表 1.4 我国主要灌木能源植物及产能指标

树种	产量/(t/hm ²)	热值/(kcal/kg)	生产力/[1000kcal/(a·hm ²)]
柠条锦鸡儿	8.0(4年生)	4707(5年生枝干)	9414
小叶锦鸡儿	7.935(4年生)	4721(4年生枝干) 4821(5年生枝干)	9365.3
山杏	10.696(4年生)	4708(宁夏,2年生枝) 4751(山西,2年生枝)	12 704.2
沙枣	13.3(3年生) 21.33(4年生)	4931	26 294.6
沙棘	4.7~4.99(3年生) 5.21~7.61(4年生) 10.53~10.74(5年生)	4878.5	10 376.6

续表

树种	产量/(t/hm ²)	热值/(kcal/kg)	生产力/[1000kcal/(a·hm ²)]
多枝桤柳	7.5(栽植3年平茬,当年萌生) 10~15(2年生萌生林) 15~20(3年生萌生林) 20以上(4年生萌生林)	4206	24 535
东疆沙拐枣	22.5~30.0(5年生)	4000	21 000
柁木	22(4年生,地上部分) 25(5年生,地上部分) 13.53(3年生,全部)	4200~4300	21 000~23 650
黑荆树	80~100 (2~2.5年生,地上部分)	4600~5300	184 000~212 000

营造灌木林3~5年后,即可成林和发挥生态效益。平茬复壮是灌木林培育的重要特点,即成年灌木必须每三至四年将地上部枝条砍除,否则生长不旺和过早衰老,平茬下来的枝条是良好的能材。如能形成规模和产业,将大有利于生态保护、能源生产和农民增收。

我国灌木林面积已达4530万公顷,主要分布在我国北方省区,是我国北方地区生态安全体系的重要组成部分。近年我国每年营造灌木林60万公顷以上,2002年高达120万公顷;各地加快灌木林基地建设,已形成一批独具规模和特色的柠条、沙柳、沙棘、杜鹃等灌木林基地。根据2003年的调查,灌木林总面积超过3.3万公顷的县有163个;集中连片2万公顷以上灌木林有73片。

西部地区的草地、农田和道路两边以防护林形式发展灌木能源林是切实可行的。我国西北草地面积达19 640万公顷,已利用草地13 655万公顷,占草地的69%。初步推算,我国西部地区可以种植灌木约6000万公顷以上,连同已有的灌木林地3642万公顷,灌木林总面积可发展到1亿公顷。在西部地区现有的和计划发展的1亿公顷灌木林中,以60%作为能源林和每公顷年产生物量4t计,可年产生物量2.4亿吨,相当于1.56亿吨标煤。

2) 薪炭林

薪炭林是以生产烧柴、木炭等燃料为主要目的森林。营造这类森林要选择燃烧热值高、生长快、萌芽力强、易燃、无臭、无毒的树种,并多以矮林作业法经营。有些用材树种同时也是良好的薪炭树种,如松类、栎类、桉树等。在营造时可采取用材及薪炭兼用,进行密植,每公顷1万株左右,郁闭后逐年间伐获得薪炭材,成林后每隔2~3年修枝又可获得薪炭材;也有将部分立木砍伐保留伐桩,或在一定高度砍去树冠使其萌发而不断获得薪炭材。

薪炭林是我国森林发展的一个战略林种,以生产燃料为主要目的。加速发展

薪炭林,增加薪炭林造林比重,扩大薪材资源,不仅关系着我国林业建设成效,也是缓解我国薪材供求矛盾和农村能源短缺的重要措施,对于改善林种树种结构、增强森林适应社会和抗御自然灾害能力、维护和改善生态环境和大气自然环境、促进秸秆、畜粪还田和农村发展都具有重大战略作用。目前我国薪炭林总面积达到 650 万公顷。

3) 木本油料植物

我国木本油料林面积 342.9 万公顷,已查明的油料植物有 151 科 697 属 1554 种,其中种子含油量在 40% 以上的植物有 154 个种,可用作木本能源油料开发的乔灌木树种有 30 多种。除油茶、油桐、核桃等少量油料树种资源被利用外,目前可作为能源开发利用、较为成熟的树种有漆树科的黄连木,无患子科的文冠果,大戟科的小桐子树(麻疯树)、油桐、乌桕,山茱萸科的光皮树等(表 1.5)。据统计,6 个树种的现有成片分布面积有 135 万公顷,其中约有 60 万公顷可经过改造培育作为油料能源林,每公顷油料林出油约在 1.5t 左右。

表 1.5 我国主要木本油料树种

树种	分布地区	含油率 /%	种子产量 /(kg/hm ²)	现有面积 /万公顷	利用初始 /年	利用年限 /年
小桐子树 (麻疯树)	四川、云南、贵州、 重庆、广西、海南、 福建	30~60	3000~7500	2.10	3~5	30~50
黄连木	北自河北、山东, 南至广东、广西, 东到台湾,西南至 四川、云南,都有 野生和栽培,其中 以河北、河南、山 西、陕西等省最多	35~40	1500~9000	8.70	4~8	50~80
文冠果	宁夏、甘肃、内蒙 古、陕西、东北各省 (区)及华北北部	30~40	3000~9000	0.50	4~6	30~80
光皮树	集中分布于长江 流域至西南各地 的石灰岩区,黄河 及以南流域也有 分布	30~36	4500~10 500	0.45	3~6	40~50

续表

树种	分布地区	含油率 /%	种子产量 /(kg/hm ²)	现有面积 /万公顷	利用初始 /年	利用年限 /年
乌桕	主产长江流域及珠江流域,浙江、湖北、四川	35~50	2250~7500	4.80	3~8	20~50
油桐	甘肃、陕西、云南、贵州、四川、河南、湖北、湖南、广东、广西、安徽、江苏、浙江、福建、江西等15个省区	40~50	3000~12 000	118.80	3~5	20~50
合计		—	—	135.35	—	—

注:现有面积为各地统计上报数据。

我国木本油料植物种类丰富,可以利用荒山、沙地等宜林地进行造林,建立规模化种植基地的有10种左右。如麻疯树、黄连木、光皮树、油茶等,适于在占我国国土面积约69%的山地、高原和丘陵地区生长,不与粮食争地,而且栽种一次,收获多年。木本油料植物抗逆性强,管理粗放,采集时需要大量劳动力,合乎我国国情,具有巨大的开发潜力和广阔的发展前景。利用我国广大的山区、沙漠区可以栽种乔灌木油料植物,不仅能为我国的生物质燃油工业提供丰富的原料,还可以改善生态环境,增加农民收入。

麻疯树、黄连木和石栗树是近年来用于较受关注的用于制备生物柴油的能源植物。麻疯树(*Jatropha curcas* L.)属大戟科,灌木或小乔木,亦称芙蓉树或小桐子树,原产地为热带美洲。易繁育,主要生长于热带干河谷地区,可在十分贫瘠的荒地生长。我国广东、广西、云南、贵州、四川等地有半野生和栽培的麻疯树。在人工栽培灌溉的条件下种植6年的麻疯树公顷(a,非法定计量单位,1a=100m²)产种子达800kg,种仁含油率在40%~60%,其油脂主要成分为油酸、亚油酸和棕榈酸,油酸含量约40%,亚油酸含量约30%,棕榈酸含量约20%,油质含SO₂低、十六烷值高、低温启动性能好、润滑功能强、安全性高,通过化学或生物学转换可得到优于目前0#柴油的生物柴油。目前仅四川一地的麻疯树资源量即在26万公顷以上,可产种籽17万吨,可提炼麻疯树油6万吨,显示了一定的资源潜力。

黄连木(*Pistacia chinensis* Bunge)为漆树科黄连木属的落叶乔木,3~4月开花,9~11月果熟,喜光,幼树耐荫,耐干旱、瘠薄,对土地要求不严格,最适宜于湿润而排水良好的石灰岩山地生长。深根性、萌芽力强、生长较慢,寿命可达300年以上。种仁含油量为56.7%。种子含油率高达42.5%,其油可制皂和润滑油。黄

连木遍布我国华北、华中、华南 23 个省区,多零星分布在海拔 700m 以下的山地和丘陵,也有大面积纯林或混交林。据统计,目前河北、河南、陕西 3 省有相对集中黄连木资源约 140 万公顷。按每公顷种植 40 棵、每棵产果 20kg 计,则公顷产生物柴油约 200kg。

石栗树是一种阔叶常绿乔木,多分布于广西山地。石栗树的土壤适应性强,抗干旱洪涝和病虫害灾害,有利于保持水土和改善生态环境。种仁含油率高达 64%,人工种植公顷产 22.5~30t,可产出生物柴油 7.5t 左右,主要技术指标可达欧盟油菜生物柴油标准,特别是能达到-10℃柴油的指标。种子繁殖 6 年挂果,无性快速繁殖试验已获成功,3~4 年结果,可规模化育苗和种植。

以上介绍了我国原料植物的概况。从中可以看出,出于缺粮少地、人口众多的国情,中国在原料植物取向上的战略思路有异于美欧,不是玉米、甘蔗和油菜等主体农田的粮、糖、油产品,而是寻求能适应条件较差的边际性土地的原料植物。其实北方的甜高粱,南方的木薯,不仅不争粮食、不争基本农田,其单位面积产能和成本都显著高于玉米以至甘蔗;能源林、灌木林以及木本油料上,树种资源也十分丰富。唯油脂类原料植物上,尚需寻求经济上可行,又能较快实现规模化生产的原料植物。我国主要能源作物分布及其单位产出如表 1.6 所示。

表 1.6 中国主要能源植物的分布及单位产出

原料植物	主要分布区	原料产出/(t/hm ²)	相当于产出/t	产能/(吨标煤/hm ²)
甜高粱	北方及全国	60~80(茎秆) 3~5(籽粒)	4~6(乙醇)	4~6
甘薯	全国	15~20(一般)	2~3(乙醇)	2~3
木薯	西南、华南	20~30(一般) 45~75(高产)	4~6(乙醇) 10(乙醇)	4~6 10
甘蔗	西南、华南	60~70	4~6(乙醇)	4~6
木本油料	全国	4.0(籽粒)	1.5(油脂)	1.8
能源林	全国	6.5	6.5(成型燃料)	3.3
灌木林	西北及全国	4.0	4.0(成型燃料)	2.6

注:按燃料乙醇的低位发热量为 29 734kJ/kg 计,1t 乙醇的发热量相当于 1t 标煤。

1.2 木质纤维素的利用

木质纤维素主要由木质素、纤维素和半纤维素组成。在不同的植物中,木质纤维素的三种成分所占比例不同。总体上,木质素含量约为 5%~30%,纤维素含量约为 30%~50%,半纤维素含量约为 10%~40%^[3]。木质素是以苯丙烷为单元,