

分类号: Q81 密级: _____

U D C: _____

华东理工大学 学位论文

Aspen Plus 平台上干法生物炼制技术
的流程模拟与过程推演

刘刚

指导教师姓名:

鲍杰 教授

生物工程学院

申请学位级别: 博士 专业名称: 生物化工

论文定稿日期: 2017.04.10 论文答辩日期: 2017.05.20

学位授予单位: 华东理工大学

学位授予日期: _____

答辩委员会主席: 曲音波 教授

评 阅 人: 曲音波 教授

杨世辉 教授

金明杰 教授

黄和 教授

赵宗保 研究员

华东理工大学研究生学位论文提交要求

根据校学位评定委员会要求，研究生学位论文全文（含纸质版和电子版）必须提交档案馆保存。

研究生学位论文全文电子版由档案馆按_____①_____（选择以下一项）方式，转交或不转交图书馆，并提供公开阅览服务。

- ① 可以公开
- ② 3年后公开
- ③ 10年后公开
- ④ 不公开

注：选择②、③或④的需经学校国家技术转移中心备案，以为学校技术转移提供服务。

学位论文作者签名： 刘刚

2017 年 5 月 22 日

指导教师签名： 鲍杰

2017 年 5 月 21 日

国家技术转移中心负责人签名：

（公章）

年 月 日

作 者 声 明

我郑重声明：本人恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的结果。除文中明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何他人已经发表或撰写过的内容。论文为本人亲自撰写，并对所写内容负责。

论文作者签名：刘刚

2017年 5月 22日

Aspen Plus 平台上干法生物炼制技术的流程模拟与过程推演

摘要

利用木质纤维素原料生产燃料乙醇的生物炼制技术已经进入产业化实施阶段,但其过程技术和工程技术仍然存在巨大的改善空间。干法生物炼制是一种极限低量工艺水和能量投入的进行生物燃料和大宗化学品生产的高效糖平台生物转化技术。由于采用了一系列“干”的过程工艺,包括干式稀酸预处理、固态生物脱毒和高固含量同步糖化与共发酵技术,生物炼制过程在达到与玉米原料生物转化指标接近的高效生物转化的同时,过程能耗、工艺水耗和废水排放量大幅度降低至玉米原料干法加工技术水准。本论文依据干法生物炼制的工艺特点和工程经验,在大型化工流程模拟软件 Aspen Plus 上建立了木质纤维素原料生产纤维素乙醇、纤维素 L-乳酸和纤维素葡萄糖酸的全流程过程模拟模型,对影响生物炼制产业化进程的高酶成本、高加工成本和低转化率等诸多关键因素进行了详细的模型推演,并在流程模拟模型的基础上建立了严格的干法生物炼制技术经济评价模型。通过 Aspen Plus 平台上的流程模拟和过程模型推演,对过程工艺设计与优化、创新概念的提出与验证、技术可行性评价与分析等与产业化密切相关的因素进行了系统和详尽的研究,实现了干法生物炼制技术水准的大幅提高,生物炼制产品成本的大幅降低,并为产业化放大和设计提供了必不可少的工具和重要的可行性论证方法。

本文的第一部分,对 Aspen Plus 平台上木质纤维素原料生产纤维素乙醇、L-乳酸和葡萄糖酸的干法生物炼制技术进行全流程模拟,作为过程操作推演、技术经济评价和工业设计的基础。整个生物炼制过程包括原料前处理、预处理、生物脱毒、纤维素酶在位生产、糖化与发酵、产品分离与精制、废水处理、木质素残渣燃烧发电、产品储存以及公用工程等 10 个工段。在全流程模型的基础上,建立了适用于中国国情的严格意义上的技术经济评价模型,对干法生物炼制技术生产纤维素乙醇、乳酸和葡萄糖酸的过程从总资金投入、可变操作成本和固定操作成本等方面进行了严格核算,以最低产品售价 (Minimum Selling Price) 为目标函数,对过程经济性进行了严格评定。

本文的第二部分,通过能量输入和废水产生量的最小化,实现纤维素乙醇工业生产潜力的最大化。以玉米秸秆、小麦秸秆、水稻秸秆、意杨木屑和甘蔗渣为原料,使用工程改造菌株酿酒酵母 *Saccharomyces cerevisiae* XH7 在低纤维素酶用量 (10~15 mg 酶蛋白/g 纤维素) 和高固含量 (30~35%, w/w) 的条件下进行同步糖化与共发酵,实现了高乙醇发酵浓度和得率。其中,使用小麦秸秆在 15 mg 酶蛋白/g 纤维素和 35% 固含量的同步糖化与共发酵过程中实现了破纪录的 101.1 g/L (12.8%, v/v) 的乙醇发酵浓度,其乙醇最低售价 (Minimum Ethanol Selling Price, MESP) 为每加仑 1.93 美元 (\$1.93/gal)。干法生物炼制技术生产 1 吨燃料乙醇,核心工段 (原料前处理、预处理、生物脱毒、糖化与发酵、产品分离与精制) 只消耗 262.95 kWh 电能和 8.67 GJ 蒸汽,产生 7.71 吨废水,明显低于稀酸预处理技术 (324.56kWh、11.21GJ 和 13.91 吨)、氨纤维膨爆技术 (529.19

kWh、23.04 GJ 和 18.95 吨) 和脱乙酰基机械磨浆技术 (1028.57 kWh、18.60 GJ 和 107.39 吨)。另一方面, 目前玉米乙醇的发酵浓度为 12~15% (v/v), 生产 1 吨玉米乙醇的电能和蒸汽消耗以及废水产生量分别为 34.46 kWh、7.83 GJ、8.33 吨, 市场上销售的燃料乙醇售价约 \$2/gal。可以看出干法生物炼制技术的纤维素乙醇生产技术已经和目前的玉米乙醇处于同一水平。同时考虑到电价补贴、秸秆原料补贴和灰分副产品, MESP 可低于 \$1.5/gal。

本文的第三部分, 使用玉米秸秆原料生产 L-乳酸发酵进行了实验研究, 并在优化的过程工艺条件下进行了 Aspen Plus 平台上的工业规模过程设计和技术经济评价。通过解决发酵菌种乳酸片球菌 *Pediococcus acidilactici* TY112 絮凝和常规生物脱毒时间较长等问题, 经过干式稀酸预处理和快速生物脱毒的玉米秸秆进行 30% (w/w) 高固含量的同步糖化与发酵, 实现了 104.5 g/L L-乳酸的高发酵浓度, 其中纤维素到 L-乳酸的得率为 71.5%。根据干法生物炼制技术特点和优化的 L-乳酸生产工艺条件进行严格的工业规模 Aspen Plus 流程模拟。和其它使用木质纤维素原料生产 L-乳酸的工艺相比, 本工艺的废水产生量非常低。在没有利用木糖的发酵条件下, L-乳酸的最低售价 (Minimum L-lactic acid Selling Price, MLSP) 低至 \$0.559/kg, 非常接近淀粉来源 L-乳酸的市场售价。

本文的第四部分, 使用玉米秸秆原料进行了葡萄糖酸钠和木糖酸钠的共发酵和水泥缓凝剂应用的研究, 在优化的过程工艺条件下进行了 Aspen Plus 平台上的工业规模过程设计和技术经济评价。经过干式稀酸预处理和生物脱毒后的玉米秸秆原料进行每克 (g) 纤维素 10mg 酶蛋白的低酶用量的水解, 水解浆液不进行固液分离直接接种氧化葡萄糖杆菌 *Gluconobacter oxydans* DSM 2003 进行葡萄糖酸和木糖酸的共发酵, 实现了 118.13 g/L 葡萄糖酸钠和 64.27 g/L 木糖酸钠的高发酵浓度。葡萄糖酸钠/木糖酸钠混合产品的水泥缓凝效果与市售的淀粉基葡萄糖酸钠水泥缓凝剂相同。质量浓度为 50% 的混合产品的最低售价 (Minimum sodium Gluconate/xylonate product Selling Price, MGSP) 为 \$0.182/kg, 低于目前市场上销售的淀粉基葡萄糖酸钠水泥缓凝剂, 具有非常强的市场竞争力。

本文的第五部分, 对使用分散式的干式稀酸预处理实现大规模生物炼制的原料供应系统进行了模型推演。将干式稀酸预处理操作分散到木质纤维素原料产地, 进行小规模预处理操作。然后将预处理后提高体积密度的原料从分散的处理站点运输到中心生物炼制工厂进行固态生物脱毒和高固含量的同步糖化发酵等操作。对这种分散预处理的原料供应链系统进行模型推演, 确定了在中国和美国不同地区的最优生物炼制工厂规模和相应的乙醇最低售价。和传统的集中生物质收集方式相比, 基于干式稀酸预处理的分散生物质收集方式能够明显降低农作物秸秆的运输成本, 增大生物炼制规模, 降低生物炼制产品成本。对中国来说, 大规模的生物炼制工厂适合建立在东北、华北和中南地区, 而美国则集中在中西部。在这些地区可建立与集约化生产的石油炼制工厂规模相近的每天加工原料量超过 10,000 吨的生物炼制工厂。

通过上述研究, 建立了干法生物炼制技术工艺的 Aspen Plus 全流程模型, 并根据当

前的技术水平对工业规模的生物炼制过程进行推演和评价。结果表明，干法生物炼制技术的高产品浓度和得率、低能耗和低废水排放的特点使其产业化极具社会和环境可行性，而其较低的产品成本使其具有非常强的市场竞争力。分散式的干式稀酸预处理技术使建立超大规模生物炼制工厂成为可能。本论文的研究结果为生物炼制产业化设计、优化和评鉴提供了极为重要的理论依据和工具。

关键词：干法生物炼制；纤维素乙醇；L-乳酸；葡萄糖酸；生物质供应系统

Flowsheet Simulation and Process Modeling of Dry Biorefining Process Technology on Aspen Plus Platform

Abstract

The biorefining technology converting the lignocellulosic biomass into biofuels or bulk chemical has been entered the commercialization stage. While, there is still huge space for its large-scale industrialization production. Dry dilute acid pretreatment and biodetoxification (DryPB) biorefining process is a high-efficiency biochemical conversion technology with the advantages of extreme low usage of fresh water and energy as well as low wastewater generation. A series of “dry” technologies, which including dry dilute acid pretreatment (DDAP), solid-state biodetoxification, high solids loading enzymatic hydrolysis and fermentation, are applied in the DryPB process. In this dissertation, flowsheet simulation and process models of DryPB process were set up on Aspen Plus chemical process simulation software based on actual experimental data and engineering experience, including the production of cellulosic ethanol, L-lactic acid and sodium gluconate. Modeling deduction of high enzyme cost, high process cost and low conversion yield, which affect the industrialization of biorefining was executed with the goal of reducing the biorefining cost and improving feasibility of industrialization. Systemic and thorough research was performed on factors closely related to the industrialization including process design and optimization, concept of innovation and validation, as well as technical feasibility evaluation and analysis, based on flowsheet simulation and process modeling on Aspen Plus platform. Significant improvement on the DryPB technology and product cost was achieved. This dissertation thus provides necessary tools and essential methodology for industrialization design and scaleup.

In the first part of this dissertation, whole process models of the DryPB process, including the production of cellulosic ethanol, L-lactic acid or sodium gluconate, were established on Aspen Plus platform based on the characteristic of DryPB process. The designed biorefining plant contains ten process areas: feedstock handling, pretreatment, biodetoxification, enzymatic hydrolysis and fermentation, cellulase production, product recovery, wastewater treatment, lignin residue combustion, storage, and utilities system. The strict technol-economic evaluation models that are applicable to the national conditions were developed based on the Aspen Plus models. The economics of DryPB process was then rigorously calculated from aspects of fixed capital investment, variable operating cost and fixed operating cost. With the minimum selling price of cellulosic products as objective function, stringent assessment of DryPB process economy was carried on.

In the second part of this dissertation, commercial potentials of cellulosic ethanol were maximized by minimizing of energy input and wastewater generation in lignocellulose biorefining. High ethanol yields were obtained using five lignocellulose biomasses (corn stover, wheat straw, rice straw, poplar sawdust and sugarcane) with low enzyme loading (10

or 15 mg/g cellulose). Ethanol titers as high as 11.4% (v/v) for corn stover and 12.8% (v/v) for wheat straw with the MESP of \$2.05/gal and \$1.93/gal were achieved respectively, which is close to that of corn ethanol production (12-15%, v/v). Significantly, current DryPB process cuts the energy and water balance to the similar level of dry mill process for corn ethanol production, while the close conversion efficiency to corn ethanol is maintained: 8.63 GJ vs. 7.83 GJ of steam consumption, 262.95 kWh vs. 34.46 kWh of electricity consumption, and 7.71 tons vs. 8.33 tons of wastewater generation for producing on metric ton of cellulosic ethanol vs. corn ethanol in the core step of biorefining process. The higher electricity consumption of cellulosic ethanol is easily balanced by lignin residue combustion. Both the conversion efficiency and the energy and water balance of present DryPB process for cellulosic ethanol production has reached the competing level of the dry mill process for corn ethanol production. MESP could be less than \$1.50/gal with the consideration of electricity price subsidies, straw subsidies and by-product of ash.

In the third part, high titer L-lactic acid fermentation was studied from dry dilute acid pretreated and biodetoxified corn stover feedstock using an engineered *Pediococcus acidilactici* strain. Current optimal L-lactic acid production reached a titer of 104.5 g/L and overall yield of 71.5% from pretreated corn stover by overcoming several technical barriers. A rigorous Aspen Plus model for L-lactic acid production from corn stover was developed based on the dry milling biorefinery process Flowschart and the fermentation results obtained. The techno-economic analysis (TEA) show that the minimum L-lactic acid selling price (MLSP) was \$ 0.559 per kg, which was close to that of the commercial L-lactic acid produced from starch feedstock, and 24% less expensive than that of ethanol from corn stover, even though the xylose utilization was not considered.

In the fourth part, high titer gluconic acid and xylonic acid were simultaneously generated by *Gluconobacter oxydans* DSM 2003 using corn stover feedstock after dry dilute sulfuric acid pretreatment, biodetoxification and high solids content hydrolysis. Maximum sodium gluconate and xylonate were produced at the titer of 118.13 g/L and 64.27 g/L, respectively. The techno-economic analysis based on the rigorous Aspen Plus modeling was performed and the minimum 50% (w/w) sodium gluconate/xylonate product selling price (MGSP) was calculated as \$0.182/kg, which is highly competitive as cement retarder additive to the commercial product from corn feedstock with excellent performance and low cost.

In the fifth part, super large-scale biorefinery plants was constructed by decentralizing dry dilute acid pretreatment (DDAP) operation with minimum energy input and wastewater generation. In this DDAP based biomass supply system, the agricultural crop residues are pretreated in the biomass producing locations, stored, and transported to central biorefinery plant for conversion into ethanol and biochemicals. The unique properties of low energy input, zero wastewater generation, high tapped accumulative density, long-term storage, and easy miniaturization with low capital cost in the DDAP provides an ideal pretreatment for the distributing pretreatment into regional locations. The Aspen Plus model and discounted cash flow analysis show that DDAP-based distributing pretreatment operation significantly

reduced transportation cost and the MESP was reduced by 14% when comparing to the traditional centralized biomass supply system. Using current DDAP-based biomass supply system, the biomass densely accumulating regions in China and USA have potentials to set up super large biorefinery plants with the competing capacity of daily 10,000 metric ton biomass processing to the modern oil refining factories.

Conclusively, this dissertation established a set of rigorous whole process models of the DryPB process on Aspen Plus platform. High product yield and titer were achieved by applying the DryPB process technology. The characteristics of low energy consumption and wastewater discharge resulted in high industrialization feasibility from the view of environment and society, and the low production cost increased the market competitiveness of DryPB process. Distribution of dry dilute acid pretreatment technology that makes it possible to set up super large scale biorefining plant. The results of this dissertation provide theoretical basis for the industrialization design of realistic biorefining process.

Keywords: dry milling biorefining process; cellulosic ethanol; L-lactic acid; gluconic acid; biomass supply system

目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 木质纤维素生物质原料.....	3
1.2 木质纤维素生物质原料供应系统.....	3
1.2.1 生物质致密化.....	4
1.2.2 集中式和分散式生物质处理.....	4
1.2.3 生物质运输.....	4
1.2.4 生物质储存.....	5
1.3 预处理与脱毒.....	6
1.4 酶水解.....	6
1.4.1 纤维素酶成本.....	7
1.4.2 酶循环.....	7
1.4.3 固含量对酶水解的影响.....	7
1.5 微生物发酵.....	8
1.6 副产品.....	9
1.6.1 木质素.....	9
1.6.2 微生物蛋白.....	9
1.7 生物炼制过程中能耗和水耗.....	9
1.8 Aspen Plus 在生物炼制过程中的应用.....	10
1.9 本论文的主要研究内容.....	11
第 2 章 干法生物炼制技术的 Aspen Plus 流程建模及经济评价方法.....	12
2.1 前言.....	12
2.2 设计基础.....	12
2.2.1 NREL 技术的过程设计.....	12
2.2.2 干法生物炼制技术工艺.....	13
2.2.3 生物炼制规模及基本假设.....	15
2.3 干法生物炼制技术的 Aspen Plus 流程建模.....	16
2.2.1 原料前处理工段 A100.....	16
2.2.2 预处理工段 A200.....	17
2.2.3 生物脱毒工段 A300.....	20
2.2.4 糖化与发酵工段 A400.....	23
2.2.5 产品分离与纯化工段 A500.....	26
2.2.6 固废焚烧及发电 A600.....	31
2.2.7 产品及化学品储存工段 A700.....	34

2.2.8 废水处理工段 A800	34
2.2.9 公用工程工段 A900	36
2.2.10 纤维素酶在位生产工段 B400	38
2.4 经济评价方法	40
2.4.1 年成本指标	40
2.4.2 总资金投入	43
2.4.3 可变运营成本	46
2.4.4 固定运营成本	47
2.4.5 折现现金流量分析和产品最低售卖价格	47
2.5 结论	50
第 3 章 通过最小化能量输入和废水产生量实现纤维素乙醇产业生产潜力的最大化	51
3.1 前言	51
3.2 材料与方法	52
3.2.1 木质纤维素原料与纤维素酶	52
3.2.2 干式稀酸预处理与生物脱毒	52
3.2.3 高固含量的同步糖化与共发酵	53
3.2.4 菌种和菌种培养	53
3.2.5 乙醇得率计算	53
3.2.6 抑制物、糖类和乙醇的测定	54
3.2.7 COD、BOD ₅ 、燃烧热值、K 元素和 P 元素测定	54
3.2.8 纤维素乙醇生产的过程模型设计及经济评价	56
3.3 结果与讨论	56
3.3.1 干法生物炼制技术生产纤维素乙醇的实验结果及经济概要	56
3.3.2 与其它生物炼制技术的比较	59
3.3.3 过程水耗能耗分析	62
3.3.4 副产品、酶供应方式以及能源政策对 MESP 的影响	68
3.4 结论	76
第 4 章 玉米秸秆生产高浓度 L-乳酸及产业规模 Aspen Plus 建模和技术经济评价	78
4.1 引言	78
4.2 材料与方法	78
4.2.1 原料与酶	78
4.2.2 菌种及培养基	79
4.2.3 干法生物炼制技术生产 L-乳酸	79

4.2.4	分析方法	80
4.2.5	L-乳酸得率计算	80
4.2.6	过程模拟及技术经济评估	80
4.3	结果与讨论	83
4.3.1	以玉米秸秆为原料进行高固含量的 L-乳酸同步糖化与发酵	83
4.3.2	玉米秸秆生产纤维素 L-乳酸的技术经济分析	86
4.4	结论	88
第 5 章 玉米秸秆共发酵生产葡萄糖酸和木糖酸及产业规模的 Aspen Plus 建模和技术经济评价		89
5.1	引言	89
5.2	材料与方法	89
5.2.1	原料与酶	89
5.2.2	菌种及培养基	89
5.2.3	干法生物炼制技术生产葡萄糖酸钠/木糖酸钠	90
5.2.4	分析方法	90
5.2.5	葡萄糖酸和木糖酸得率计算	90
5.2.6	葡萄糖酸钠产品作为水泥缓凝剂相关测试	91
5.2.7	过程模拟及技术经济评估	91
5.3	结果与讨论	93
5.3.1	葡萄糖酸发酵及水泥缓凝剂应用实验	93
5.3.2	纤维素葡萄糖酸生产的技术经济分析	96
5.3.3	影响工厂总投资和产品成本的因素	100
5.4	结论	102
第 6 章 基于干式稀酸预处理的适用于大规模生物炼制的生物质原料供应系统		104
6.1	引言	104
6.2	材料与方法	105
6.2.1	可用于生物炼制的农作物秸秆产量	105
6.2.2	农作物秸秆原料成本及收集方式	105
6.2.3	干式稀酸预处理及其物性测定	107
6.2.4	纤维素乙醇生产	107
6.2.5	过程模拟及经济评价方法	108
6.3	结果与讨论	108
6.3.1	可用于生物炼制的农作物秸秆分布密度	108
6.3.2	分散式生物质处理站点规模的确定	111

6.3.3 分散预处理模式对生物炼制最优规模及乙醇最低售价的影响	114
6.4 结论	117
第 7 章 结论与展望	119
7.1 结论与创新点	119
7.1.1 结论	119
7.1.2 创新点	120
7.2 展望	121
参考文献	123
附录 I 2013 年中国主要农业废弃物产量	144
附录 II 2013 年美国主要农业废弃物产量	146
博士期间研究成果	148
致谢	150

第 1 章 绪论

所谓的生物炼制就是将生物质原料（如农作物废弃物）通过生物化学方法生产各种产品如燃料、大宗化学品、食品或者饲料^[1, 2]。这和将原油炼制成汽油、柴油和煤油等燃料，以及如丁醇等化学品前体的石油加工非常相似^[3]。在 2011 年，大概 78% 的能源来自石化燃料、3% 的来自核能、剩下的 19% 来自可再生能源（如风能、太阳能、地热和生物质等）^[4]。大概 13% 的可再生能源是来自生物质直接燃烧或者生物燃料到热和电的转化，而生物燃料主要来自糖或者淀粉的微生物发酵^[5]。

目前，每天需要加工大约 8,500 万桶原油才能满足全世界的能量需求。预计到 2030 年原油的日需求量将会增加到 1.16 亿桶^[6]。原油储量是有限的，所以非常有必要寻求一种能够代替原油的能源^[7]。使用不可食用的原料如木质纤维素生物质生产生物燃料和化学品有很多优势，如原料可再生、有助于 CO₂ 的固定、促进当地经济的发展、减少生物质焚烧所造成的环境污染、以及保障国家的能源安全等。当石油加工行业开始兴起时，其原油的价格非常低，但是加工成本很高。随着技术成熟和改进，其加工成本很快下降。但是石油储量的降低导致了原油价格的增加。类似的，当前生物炼制过程，木质纤维素生物质原料成本非常低，但是其加工成本过高。随着生物炼制技术成熟加工成本必然下降，但是和石油加工不同的是木质纤维素生物质原料是可再生的。

尽管目前石化燃料是船只、飞机、卡车和汽车等交通工具的主要来源。美国能源部（DOE）和美国农业部（USDA）要求到 2022 年，5% 的热和电、20% 的液体运输燃料和 25% 的化学品和材料必须来自可再生原料^[8]。大概 360 亿加仑的液体运输燃料（主要为乙醇）才能满足这个目标。其中大概 150 亿加仑会来自淀粉基原料生产的燃料乙醇，剩下的 210 亿加仑将会使用木质纤维素生物质生产（图 1.1）。欧盟（EU）也制定了类似的目标^[9]。只有当能够完全利用生物质中的各种组分并将其转化为有价值的产品时才能够实现这些目标^[10, 11]。为了改善盈利能力，生物炼制需要控制其本身的能量消耗、生产产量少但附加值高的产品如食品、化学前体或者药物、或者是附加值低但产量高的产品如液体燃料和大宗化学品。

一代生物炼制：第一代生物炼制的原料为玉米、小麦、木薯、大麦、稻谷、大豆、甘蔗、甜菜和甜高粱等（如图 1.2）。通过水解玉米、小麦等的淀粉从中获取可发酵糖^[12]。然后在通过生物或者化学催化将这些糖转化为燃料（乙醇、丁醇）或者化学品（乳酸、丙酸、聚羟基脂肪酸酯/聚羟基丁酸酯、1,3-丙二醇、聚谷氨酸酯）^[13]。这些产品中，乙醇是一个非常具有代表性的液体生物燃料^[15]。除了美国和巴西等乙醇主要生产国外，其它国家如中国、法国和加拿大的乙醇产量也在持续增加。除了乙醇外，根据加工过程的不同过程中会得到油脂、玉米浆、糖浆、DDGS 和麦麸等副产品^[16, 17]。

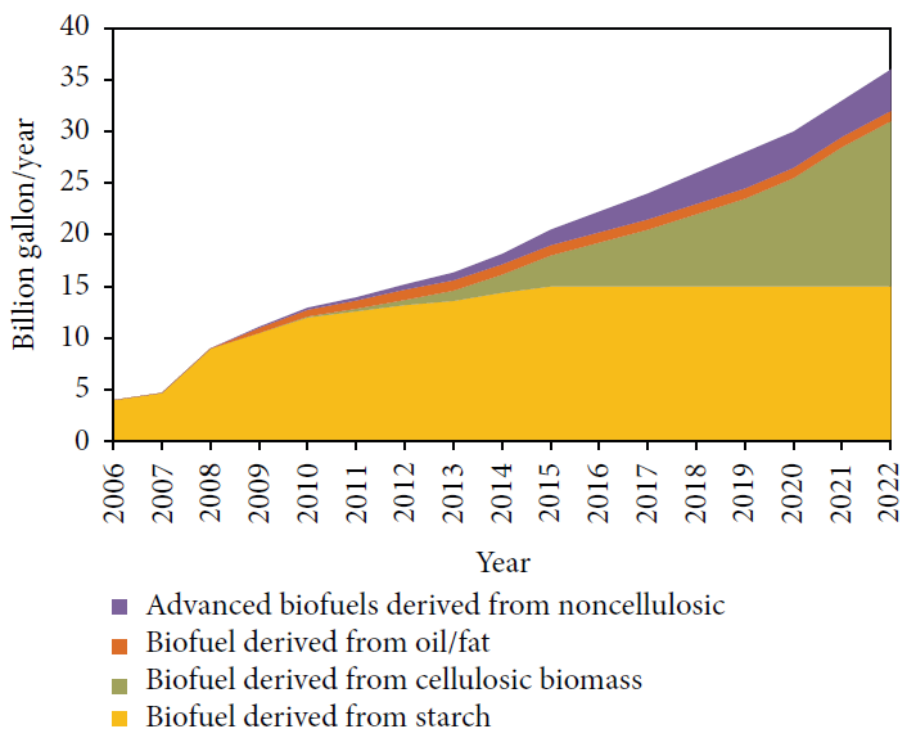


图 1.1 美国生物燃料产量预测 (加仑/年) ^[12]

Fig 1.1 Projected biofuels production capacity (gallons/year) in US^[12]

二代生物炼制: 使用可作为食物的糖或淀粉基原料生产燃料或者化学品具有一定的社会问题, 因为全世界仍然有数百万人面临着食物短缺的问题。所以目前研究人员关注于使用农作物废弃物、林业废弃物、城市固体废物、或者能源作物等不可食用的原料来生产燃料和化学品^[18]。生物质转化为生物燃料有两种可能的路线。第一种为热化学法, 生物质被气化或者热解来产生合成气 (一氧化碳和氢气的混合物)。通过化学催化如菲托合成或者生物反应将这些气体转化为液体燃料。第二种是生物化学法, 将生物质中的聚合糖 (纤维素和半纤维素) 转化为单糖后, 通过微生物发酵生产燃料和化学品^[19] (如图 1.2 所示)。各国政府和研究机构对二代生物燃料的投入日益加重。美国和欧盟建立了生物能源中心, 不少大公司已经建立了生物炼制的中试示范装置甚至是产业化装置^[20]。

最近一些研究表明二代生物燃料的成本是石化炼制燃料成本的 2-3 倍^[21]。为了降低产品的成本, 通过生物化学转化木质纤维素生物质得到生物燃料和化学品面临着一下几个方面的挑战: (1) 原料的收集和供应; (2) 节能节水技术 (预处理、酶水解和发酵); (3) 副产品开发; (4) 环境影响; (5) 生物燃料和化学品标准的建立; (6) 生物燃料的销售分配^[22-24]。所有的这些挑战都需要农业、后勤、生物质转化、过程工程、微生物发酵、经济和环境科学领域的专门知识。下面详细讨论生物炼制所面临的一些挑战。

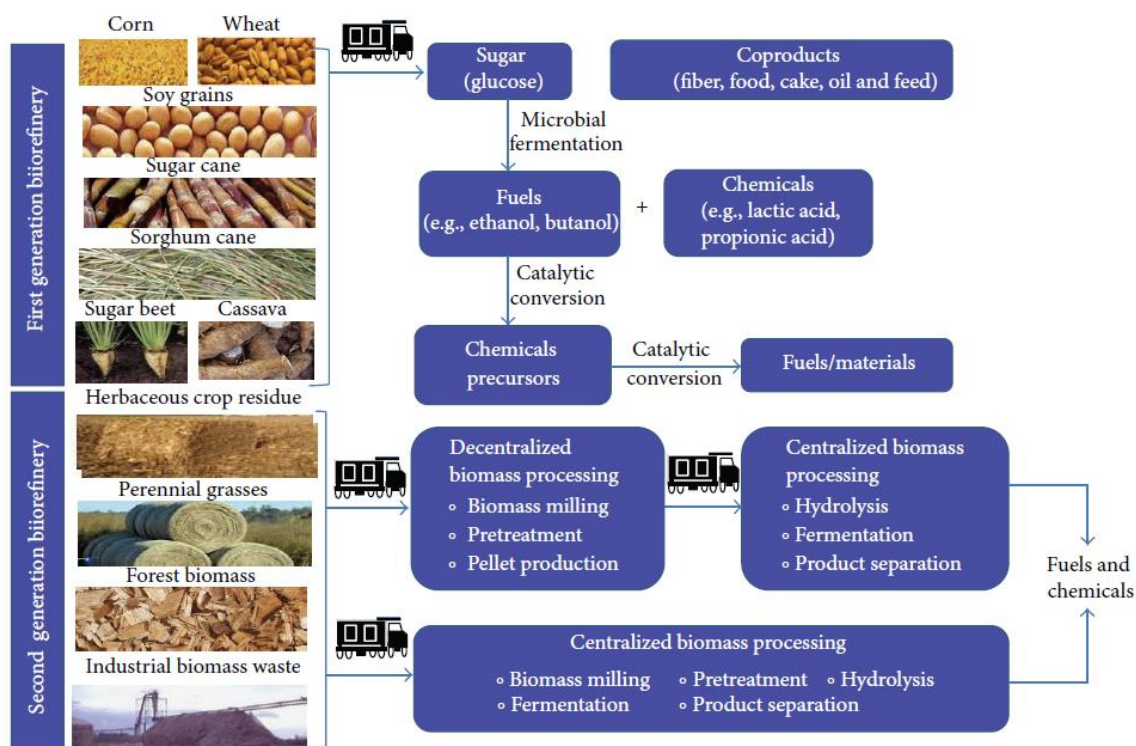


图 1.2 一代和二代生物炼制生产生物燃料、化学品、食品和饲料^[25]

Fig 1.2 Different feedstocks used in the first and second generation biorefinery for producing biofuels, biochemicals, food, and feed^[25]

1.1 木质纤维素生物质原料

木质纤维素生物质原料分为两类：（1）裸子植物，如松树、云杉和柏树等软木类；（2）被子植物（包括如柳枝稷、芒草、甘蔗、竹子、玉米、小麦和水稻等单子叶植物和如大豆、烟草、白杨、柳树和槐树等双子叶植物）^[26, 27]。生物质原料中的纤维素、半纤维素、木质素和灰分等含量依植物种类不同差别较大^[28, 29]。大部分双子叶植物和一些单子叶植物通过纤维素微纤丝交联木葡聚糖和阿糖基木聚糖。另一方面，大部分单子叶植物包含葡糖醛酸阿拉伯木聚糖。木质素是一种包含有丁香基（S）、p-对羟苯基（H）和愈创木基（G）的芳香族聚合物，其含量随植物的种类不同变化特别大。裸子植物拥有最高的木质素含量，由 G 和 H 单元组成。硬木的木质素主要是由 G 和 S 单元组成，含有少量的 H 单元。单子叶草本植物含有和硬木及软木相同量的 G 和 S 单元，但是 H 单元的含量更高一些^[30]。植物细胞壁的组成和亚显微结构的不同对预处理和预处理后生物质转化的影响非常大^[31, 32]。即使在同一块土地上使用同样的收集方式，由于环境条件的改变，不同年份的生物质组成也会有不同。这些不同就需要调整生物炼制条件，直接影响到生物炼制产品得率。

1.2 木质纤维素生物质原料供应系统

生物质供应链包括下面几个主要过程：收集→储存→前处理→运输→生物炼制工厂后处理^[33, 34]。这些步骤会直接影响木质纤维素原料的交付成本。地域差别、季节依赖性、

低打包密度和资源分散是生物炼制原料供应面临的主要挑战^[35]。同时,木质纤维素生物质原料供应也受到原料含水率、运输距离、基础设施、在位处理技术和运输模式(铁路或者公路)等的影响^[36, 37]。原料供应系统对生物炼制规模的影响非常大,而生物炼制的成本非常依赖于生物炼制的规模^[38-40],这就需要根据当地实际情况对生物质供应系统进行优化。

1.2.1 生物质致密化

通过粉碎然后压紧将生物质密度提高几倍是一个能量密集型的加工过程^[41]。在致密化过程中,通过弹性和塑性变形增加生物质的体积密度^[42]。为了改善生物质的打包性能,粉碎后的生物质不是在高温(100-130℃)下加热以熔化木质素作为天然的粘合剂,就是外加可溶糖、脂肪、淀粉、蛋白质或者木质磺酸盐等粘合剂进行成球化^[43]。但是,加热或外加粘合剂都会增加成本。此外,结块技术也是工业上广泛应用的致密化方法^[44]。需要特别注意的是不同原料成球化后的性质是不同的^[45]。

1.2.2 集中式和分散式生物质处理

考虑到经济因素,对于一个每天处理 2,000 吨玉米秸秆生产燃料乙醇的生物炼制工厂,原料的收集半径应该被限定到 50 英里内(图 1.3a)。因为生物质体积密度低而且储存时不应该含有较多水分^[46, 47],所以应该在原料产地对其进行加工和储存(降低尺度、预处理和致密化)^[48, 49]。含水率低于 10%的致密化后的生物质可以保存几个月,而且只需要比较小的仓库。通过这种方法,生物炼制工厂可以随用随取,从而保证了工厂全年的原料供应。区域生物质处理站点(RBPDs)这种分散式的生物质加工方式被密西根州立大学的研究人员首先提出^[50]。这种方式也可以用于生产其它副产品,如木质素、生物油、生物碳和蛋白质等^[51]。在原料产地设立 RBPD 可增加就业机会,同时也能促进当地的基础设施建设。虽然农业生产是季节性的,但是使用这种分散式的生物质处理站点方式能够支持生物炼制工厂全年不间断运行。生命周期分析表明使用 RBPDs 加工生物质,然后运输到生物炼制工厂进一步加工能够减少温室气体的排放^[52, 53]。但是 RBPD 生物质处理方式也面临着几个挑战:(1)降低尺度、预处理和致密化操作需要额外的能量和设备投入;(2)小型的 RBPD 站点受规模经济影响;(3)需要在铁路旁建立设施或者修建新的铁路^[50, 54]。对于 RBPD,如氨纤维膨爆技术(AFEX)、盘磨、挤压等干到干的处理方法是非常有利的,而稀酸、蒸汽和热水预处理会产生大量的废水^[49]。

1.2.3 生物质运输

木质生物质可以以下面四种形式进行运输:全株、切片、打捆或者制成小球。而农业废弃物可以以松散的、粉碎的、打包的(方形或者球形)或者成球化后进行运输。经过处理后生物质原料的体积密度会明显改变^[55, 56]。和松散的生物质相比,成球化的农作物废弃物的运输密度提高了 10 倍,木质生物质提高了 8 倍(图 1.3b)。一般情况下,重卡的有效载荷为 70 m³,最多装载 22.7 吨生物质^[57]。这样的卡车能够分别装载松散的、粉碎的、打包的和成球化的农作物废弃物 5.1、9.2、11.2 和 22.7 吨,或者 6.7、16.8、14.2 和 22.7 吨粉碎的、打捆的和成球化的林业废弃物。所以一个每天加工 2,000 吨生物质的

生物炼制工厂需要每天至少运输 88 趟成球化后的农作物废弃物，或 392 趟松散农作物废弃物或 298 趟松散木质生物质。原料的运输成本会随着生物炼制工厂规模的增加而急剧上升^[34]。

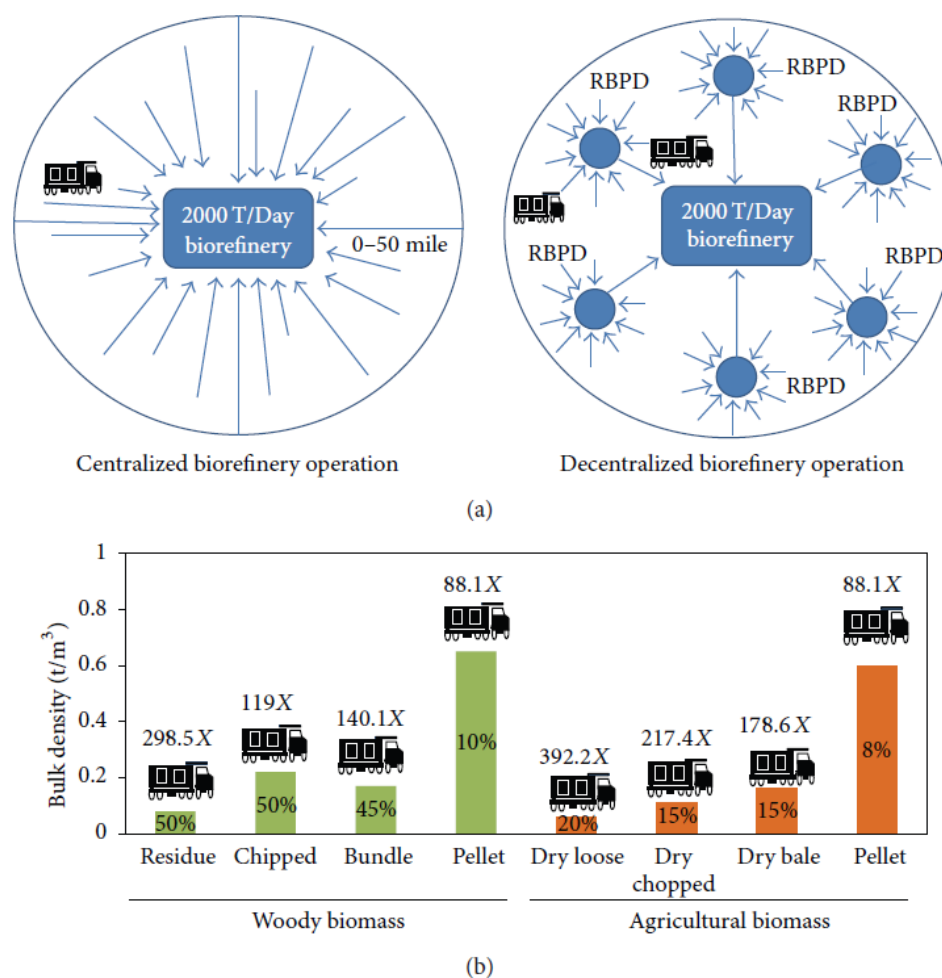


图 1.3 木质纤维素生物质收集方式 (a) 集中式和分散式的生物质运输过程; (b) 被送到对于每天处理 2,000 吨生物质的生物炼制工厂, 不同形式的生物质每天需要的运输次数 (柱形图的百分比为含水率)^[25]

Fig 1.3 Collection methods of lignocellulose biomass feedstock. (a) Biomass transportation in a centralized and decentralized biorefinery operation. (b) Various forms of biomass that will be used in a 2,000 ton per day biorefinery and how many times the truck has to transport this biomass is shown (Moisture content of each biomass is given inside the bar)^[25]

1.2.4 生物质储存

可以将生物质储存在室内或者覆盖聚乙烯薄膜来保存收获到的生物质原料。收获后含水率较高的生物质非常容易腐烂^[58], 这会减少生物质中含有的糖^[59]。为了长期稳定储存, 生物质原料的含水率应该低于 10%。而成球化操作需要生物质的含水率在 20-30%, 这就需要在成球化前后对生物质进行烘干^[60]。除了控制生物质的含水量外, Zhang 等使用干式稀酸预处理技术处理玉米秸秆后, 其固含量高达 50% (w/w), 物料堆积密度增

加 5 倍以上, 在中国南方湿热的夏季室外长期储存 3 个月后物料性质没有变化^[60]。另一方面, 也应该做好预防措施以避免生物质储存时发生自燃^[61]。

1.3 预处理与脱毒

木质纤维素生物质是纤维素 (35-50%), 半纤维素 (20-35%)、木质素 (15-20%) 和其它组成 (灰分、蛋白、矿物质和胶质等) (15-20%) 构成的^[62, 63]。植物来源的生物质具有天然的拮抗性来阻止微生物的侵入。在自然界, 植物死亡后在潮湿的环境下被微生物降解。但是由于生物质拮抗性, 降解速率很慢, 需要几个月甚至几年才能够将死亡的生物质完全降解。另一方面, 生物炼制需要在几天内将生物质转化为生物燃料。为了增加纤维素和半纤维素的酶转化率, 半纤维素和木质素间的交叉连接必须打断。目前开发了很多预处理技术来完成这一步。

预处理能够彻底的改变预处理物料的性质, 特别是表面积、纤维素结晶度、聚合度、木质素含量、乙酰基含量等。有效的预处理能够增加酶解率, 降低酶用量。主要的预处理方法包括 (1) 物理预处理 (粉碎、研磨^[64]、高温下挤压^[65]等); (2) 碱性 (AFEX^[66]、氨水浸泡^[68]、NaOH^[69]、H₂O₂^[70]、碱性条件下的蒸汽爆破等)、中性 (离子液^[71]、热水^[72]、臭氧^[73]、超临界水) 和酸性 (稀硫酸^[74]、有机酸^[75, 76]、浓酸^[77]、亚硫酸盐^[78]等) 的化学预处理; (3) 物理化学预处理 (酸性条件下的蒸汽爆破^[79]、超临界 CO₂^[80, 81]); (4) 生物预处理^[82, 83]。值得注意的是并不是所有的预处理方法都具有商业应用潜力的, 其应该具备以下几点^[25]: (1) 预处理过程能够破坏细胞壁; (2) 预处理过程中尽量少产生对下游有毒的降解产物; (3) 预处理过程易于放大; (4) 低能耗; (5) 低废水产生量; (6) 预处理条件温和; (7) 尽量少使用化学品等。

木质纤维素生物质在剧烈的预处理条件下, 不仅其固有结构得到较大程度的破坏, 提高了纤维素和半纤维素在后续酶解过程中的转化率, 而且会使部分纤维素和半纤维素过度降解, 生成了甲酸、乙酸、乙酰丙酸、糠醛和 5-羟甲基糠醛等对后续酶解和发酵具有强烈抑制性的化合物^[84-86]。如果不将这些化合物除去, 则会大大降低后续的纤维素酶酶解和微生物发酵得率^[87, 88]。在酶水解前将这些抑制物脱除的过程称为“脱毒”。脱毒的目的是降低抑制物浓度, 或者将高毒性的抑制物转化为低毒性或者弱活性的物质。常见的脱毒方式主要分为三类: (1) 物理法 (如水洗^[89-91]、活性炭吸附^[92, 93]); (2) 化学法 (如过碱法^[94-96]); (3) 生物法 (如生物降解^[88]、酶催化^[97]等)。物理法脱毒时间短效果较好, 但是不但会造成可发酵糖的损失, 也会产生大量的废水; 化学法需要消耗大量的化学品, 不但成本较高而且过程中产生的盐离子会增加下游废水处理难度; 生物法的条件温和, 能够较为彻底的脱除抑制物, 但是时间较长。

1.4 酶水解

自然界中, 某些微生物为了生存会分泌纤维素酶降解生物质产生可利用的单糖。微生物有两种降解生物质的方式。一种是纤维小体酶系统 (一种连接在微生物表面的复合酶)^[99]。第二种游离酶系统 (纤维素酶被单独分泌)^[100]。游离酶系统比较容易复制,

广泛应用于酶生产中。目前酶制剂公司已经使用真菌或者细菌进行大规模游离生物质降解酶的生产。产酶微生物的培养基一般为农作物废弃物（谷壳和秸秆等）。发酵产物中包含有 40-50 种不同的生物质降解酶。而这些酶有可以分为三类：纤维素酶（降解纤维素）；半纤维素酶（降解半纤维素）和果胶酶（降解果胶）^[101]。其中纤维素酶占总酶量的 70-85%，而半纤维素酶和果胶酶占 15-30%。里氏木霉可以实现高达 100 g/L 的酶浓度被广泛应用于生物质降解酶的商业化生产（诺维信和杰能科）^[102]。

1.4.1 纤维素酶成本

水解木质纤维素生物质的酶用量比淀粉水解的酶用量高出很多。主要是因为木质纤维素生物质结构复杂具有天然拮抗性。而预处理过程中的某些降解产物会降低酶的活力，所以要求较高的酶用量^[103]。过去的几十年，酶制剂公司已经明显改进纤维素酶的生产工艺，酶成本一步步降低，而单位酶活也在升高^[104]。但是技术经济分析表明还有很多工作需要完成。酶成本过高依然是一个很大的问题^[105]。目前采用了几种方法来生产高活力的生物质降解酶，包括（1）生产能够水解不同种类多糖的多功能复合酶^[106]；（2）寻找具有高活力的酶^[107]；（3）基因工程改造产酶微生物^[108]；（4）酶驯化^[109]。另外一种方式是在生物炼制工厂在位使用预处理后的生物质或者其水解液生产纤维素酶。这种方法能够免去酶的浓缩、储存和运输成本，同时使用预处理后的生物质为碳源能够大大降低酶的成本^[110]。

1.4.2 酶循环

由于生物质降解酶非常昂贵，如果将作为催化剂的纤维素酶循环使用可以降低酶成本。大部分纤维素酶有纤维素结合端（CBMs），能够将酶蛋白锚定到底物上进行纤维素水解反应。这就使得未水解的固体物质吸附纤维素酶蛋白，从而能够有效循环利用纤维素酶^[111, 112]。但是酶循环利用仍然有很多限制。很多附属酶缺乏 CBMs（如 β -葡糖苷酶、木聚糖酶等）。而且即使酶具有 CBMs，一段时间后酶会从底物上脱落下来^[113]。另外，酶可能会因为温度和搅拌而失活。吸附在固体上的酶再次利用时，其酶的性能和第一次使用会有不同。这会明显影响水解过程中酶的协同作用，进而降低糖的转化率。也有人使用将酶固定到聚合基质上^[114]或者离子交换吸附^[115]或超滤^[116]的方法回收酶的。

1.4.3 固含量对酶水解的影响

水解过程中的固体含量对酶的转化速率影响很大。同时预处理过程中产生的单糖、寡糖和抑制物也会抑制酶的活力。很多预处理条件的优化都是以酶水解效率为依据的^[117-120]。低固含量下的酶水解会稀释物料中的抑制物而提高转化率。相反，高固含量会导致高的抑制物浓度，从而降低糖得率^[121, 122]。低的糖得率会影响到产品得率，进而影响整个过程的经济性，所以应该综合考虑固含量和糖得率以得到最优的工艺条件。此外，预处理后的生物质具有非常高的吸水能力，高固含量的酶水解会面临着传质传热的问题^[123]。粒径对高固含量的水解也有影响^[124]。小粒径会增加表面积，进而提高糖得率^[125]。但是小粒径就意味着降低物料尺寸时需要更高的能量。不同粒径的原料水解过程流变学性质差别很大^[126, 127]。

1.5 微生物发酵

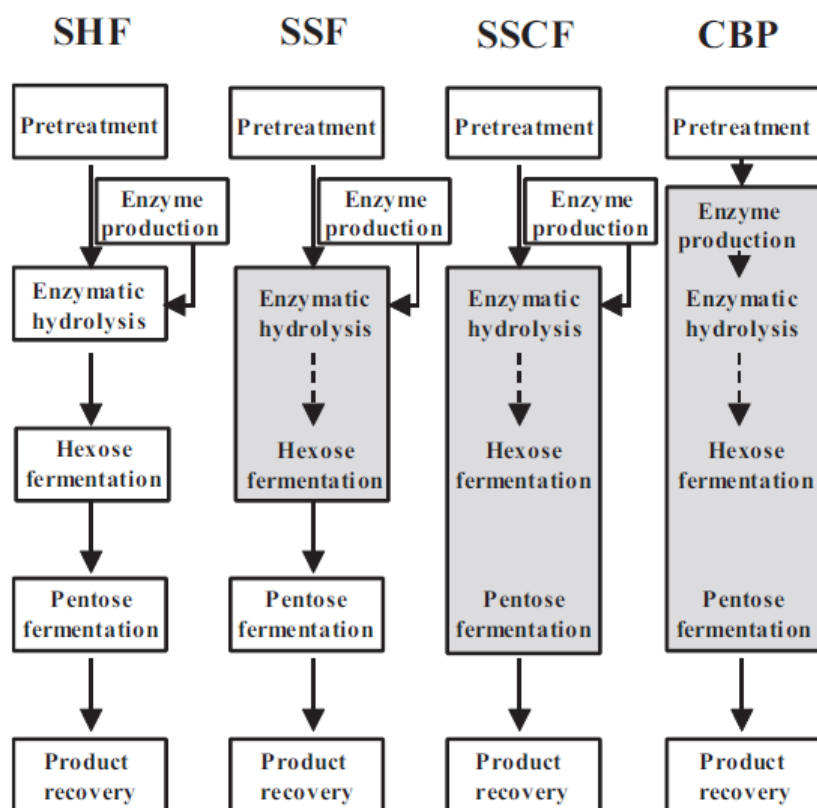
图 1.4 木质纤维素生物质转化的过程选择^[138]

Fig 1.4 Various bioprocessing options available for the conversion of lignocellulosic biomass to useful products. SHF, separate hydrolysis and fermentation; SSF, simultaneous saccharification and fermentation; SSCF, simultaneous saccharification and co-fermentation; CBP, consolidated bioprocessing^[138]

微生物发酵是使用真菌、酵母或者细菌将木质纤维素生物质中的糖转化为生物燃料（如乙醇、丁醇、油脂等）或者化学品（如有机酸）。根据糖化与发酵条件的不同，将糖化与发酵分为的 4 种（如图 1.4）：**SHF**（分步糖化与发酵）、**SSF**（同步糖化与发酵）、**SSCF**（同步糖化与共发酵）和 **CBP**（整合生物工艺）。其中 **CBP** 还处于非常早期的阶段。随着时间的流逝，生物加工过程应该趋向于 **CBP** 这种整合的工艺^[128]。葡萄糖和木糖的发酵可以分开进行也可以同时进行，即共发酵。有些菌株本身不能利用木糖，但是经过基因改造后就能够同时利用木糖进行发酵。使用厌氧细菌 *Clostridium acetobutylicum* 以糖蜜为原料进行 **ABE**（丙酮、丁醇和乙醇）发酵已经产业化^[129]。目前一些研究正在使用野生型 *C. acetobutylicum* 或者改造后的酿酒酵母及大肠杆菌使用木质纤维素生产丁醇^[130, 131]。一些产油酵母和藻类能够同时利用葡萄糖和木糖积累油脂，可达本身重量的 75%^[132- 135]。油脂可以生产用于运输的生物柴油。已经发表的经济分析研究表明油脂发酵生产燃料的过程目前成本非常高^[136]，但是如果能够生产高附加值的脂肪酸，就非常具有经济竞争力^[137]。

1.6 副产品

副产品对于降低廉价的生物燃料的成本来说非常重要。在一代玉米乙醇工业中 67% 的采用干磨工艺, 33% 使用湿磨工艺^[25]。副产品的产生因生产方式不同而不同^[16]。虽然干磨过程 (329 kg/t 玉米) 比湿磨过程 (294 kg/t 玉米) 得到更多的乙醇产品, 但是湿磨会产生更多的副产品, 收益更高。DDGS 和 CO₂ 副产品的出售可以降低 35% 的干磨乙醇成本^[139]。在湿磨过程中, 副产品 (CO₂、玉米油、玉米蛋白粉和蛋白饲料等) 的生产需要高资金和能量的投入。为了能够和一代生物炼制技术竞争, 应该生产几种具有高市场价值的副产品从而降低整个生物炼制过程的成本^[140]。

1.6.1 木质素

木质素占到木质纤维素生物质原料组成的 1/3 左右。目前造纸工业产生的大量木质素大部分被用于产热发电。唯一成功以木质素为原料大规模生产的是香草醛^[141], 其具有和石化来源的香草醛竞争的能力^[142]。使用木质素也可以生产塑料工业的胶木、树脂和填充材料。随着催化剂^[143-146]和热解路线^[147, 148]的改善, 在不远的将来, 木质素会有更加经济的利用方式。不同预处理方式会产生不同的木质素种类。有些预处理会除去木质素有利于下游的酶解和发酵, 而有些预处理如蒸汽爆破和稀酸预处理会浓缩木质素, 这些木质素可以产生热和电。

1.6.2 微生物蛋白

在分批发酵过程中, 一部分微生物被用于下一批发酵^[149]。剩下的大部分可以作为动物饲料出售。在带有整合循环技术的半连续快速生物转化过程 (RaBIT) 中, 每 24h 微生物细胞被循环用于下批发酵^[111], 多余的微生物细胞即可作为副产品出售。但是分离出来的微生物细胞可能含有木质素的降解产品, 从而降低其作为蛋白饲料的品质^[150]。

1.7 生物炼制过程中能耗和水耗

生物炼制的目的是使用生物质生产液体的运输燃料或者大宗化学品^[151]。所以最小化过程能耗、最大化能量产出非常重要。换句话说, 可以通过净能量来评估生物炼制的成败^[152]。应该严密监测生物炼制过程的能量产生效率^[153-155]。二代生物炼制过程中, 木质素残渣是非常好的能量来源。但是如果在预处理时降解了木质素, 就需要从外界购买能量或者燃烧一部分生物质才能满足生物炼制工厂的能量需求^[156]。将生物炼制工厂建立在电厂旁边是一个不错的选择^[157]。在工厂内建立厌氧消化设施处理废水可以得到沼气, 可以用于加工过程^[158, 159]。

生物炼制生产生物燃料和化学品是一个水密集性加工过程。几乎所有的加工步骤都需要使用到水。为了满足水的需求, 需要充分考虑生物炼制工厂的建厂位置。很多案例中的水源来自地下, 这会增加当地水资源的压力^[160, 161]。循环利用水能够减弱这种压力, 但是会增加额外的投资。对于一个给定的工艺和加工条件, 循环利用水的一个先决条件是除去其中的盐离子、有机物等^[160]。纯化操作已经很广泛的应用于造纸工业, 主要是除去水中的固体悬浮物, 降低化学需氧量 (COD) 和生化需氧量 (BOD)。厌氧消化、

好氧消化、电凝聚、聚合树脂过滤等技术已经广泛应用于水处理。在每一步骤使用尽可能少的水对于降低水循环成本非常重要。降低二代生物炼制过程的新鲜水耗能够降低废水产生量和对水资源的压力^[102, 162]。

1.8 Aspen Plus 在生物炼制过程中的应用

过程模拟技术已经广泛的应用于石油、化工、冶金、制药等行业中。无论是在工程设计阶段，还是在实际生产过程中，过程模拟技术是企业优化管理不可缺少的工具。目前应用非常广泛的大型流程模拟软件包括 Aspen Plus、Hysys、Pro II 等。Aspen Plus 是一个集工艺装置设计、稳态模拟和优化的大型通用流程模拟系统。其具有完善的组分物性数据库、严格的热力学方法模型以及丰富的单元操作模块，能对大多数工业过程进行流程模拟和工艺改进^[163]。利用 Aspen Plus 对生物炼制过程进行过程模拟可以严格衡算生产过程中的物质和能量。

早在 1988 年, Byers 等在 Aspen Plus 模拟软件上对以木屑为原料的稀酸水解及酸回收工艺进行了模拟, 并建立了水解液发酵生产丙酮/丁酮的过程模型^[164]。Gailbe 等采用了简化的生产工艺和简易的物性数据库对纤维素酶解和发酵生产燃料乙醇的过程在 Aspen Plus 软件上进行了模拟^[165]。Wooley 等 Aspen Plus 过程模拟软件来模拟使用木质纤维素原料生产燃料乙醇工艺过程, 包括纤维素酶的在位生产^[166]。Kou 等在 Aspen Plus 软件上对热化学转化木质纤维素生物质进行了模拟研究^[167]。上述对生物炼制过程的模拟都采用了非常简单的生物质物性数据库, 工艺流程高度简化, 也没有实验或工业数据支持, 只能看作为初步的过程设计。美国国家可再生能源实验室 (National Renewable Energy Laboratory, NREL) 在 1999 年和 2002 年推出了通过生物化学方法使用玉米秸秆生产燃料乙醇的过程设计报告, 在 Aspen Plus 软件上建立了每天加工 2,000 吨玉米秸秆 (年加工量约 70 万吨玉米秸秆) 的过程模型, 并建立了基于此模型的技术经济评价方法^[168]。2011 年 NREL 推出了该设计报告的更新版, 根据 2011-2011 年间十年来的科研和技术进步对 2002 版模型进行了修正和更新^[169-172]。

NREL 的过程模型和技术经济评价工具是面向公众的, 其生物质物性数据库较为可靠, 技术经济评价指标详细。很多研究者对 NREL 的过程模拟进行了修改以适应自己的技术工艺, 并采用了类似的技术经济评价方法对旧有工艺进行优化和改进。Mussatto 等根据巴西的实际情况对使用废酒糟生产木糖醇、乳酸、活性炭等不同产品进行了技术经济评价^[173]。Moncada 等对哥伦比亚的甘蔗渣生物炼制过程进行技术经济分析^[174]。Davila 等分别对甘蔗渣、香蕉皮、木薯皮、芒果片、稻壳和玉米芯生产葡萄糖浆进行技术经济和环境评价^[175]。Shafiei 等对小麦秸秆和纸管废弃物进行蒸汽爆破预处理以提高其沼气产品的经济性进行研究^[176]。Hong 等评估了酶在位生产和场外生产时生物乙醇生产过程中温室气体排放和纤维素酶的生产成本^[177]。Littlewood 等从不同利益相关者的角度对生物乙醇生产的主要瓶颈进行了分析^[178]。Vicari 等对针对生物燃料生产过程开发的经济技术评估模型进行了不确定分析^[179]。

1.9 本论文的主要研究内容

本论文在 Aspen Plus 计算机流程模拟平台上建立以木质纤维素生物质为原料, 通过干法生物炼制技术生产纤维素乙醇、L-乳酸和葡萄糖酸产品的全流程模型及经济评价方法。对目前影响生物炼制产业化进程的高成本和低转化率等因素, 以及通过对现有工艺进行改进, 降低生物炼制产品成本, 提高其产业化的可行性进行了论证分析, 主要包括以下几个部分:

(1) 在 Aspen Plus 平台上, 对木质纤维素原料生产纤维素乙醇、L-乳酸和葡萄糖酸的干法生物炼制技术进行全流程模拟。在全流程模型的基础上, 建立适用于中国国情的严格意义上的技术经济评价模型, 从总资金投入、可变操作成本和固定操作成本等方面对干法生物炼制技术进行严格核算, 以最低产品售价 (Minimum Selling Price) 为目标函数, 对过程经济性进行评价。

(2) 通过对干式稀酸预处理、固态生物脱毒、糖化与发酵进行工艺条件优化, 以玉米秸秆、小麦秸秆、水稻秸秆、意杨木屑和甘蔗渣为原料, 使用工程改造的 *Saccharomyces cerevisiae* XH7 在低酶用量 (10~15mg 酶蛋白/g 纤维素) 进行高固含量 (30~35%, w/w) 的同步糖化与共发酵, 对工业规模的干法生物炼制生产燃料乙醇的过程进行 Aspen Plus 全流程建模, 计算分析生产过程的电耗、水耗和废水排量。同时与其它生物炼制技术以及玉米乙醇生产进行产品得率、浓度、过程能耗、废水排量及产品成本等方面的比较。

(3) 使用玉米秸秆进行的高浓度 L-乳酸发酵, 对现有的工艺进行优化, 并在 Aspen Plus 平台上进行工业规模的过程设计和技术经济评价。以干式稀酸预处理和生物脱毒的玉米秸秆为原料, 使用工程改造菌种 *Pediococcus acidilactici* TY112 进行高固含量的同步糖化与发酵。克服菌体培养过程易絮凝、常规生物脱毒时间长等技术障碍, 实现高 L-乳酸发酵浓度。同时, 对干法生物炼制技术生产 L-乳酸的过程进行严格的 Aspen Plus 流程模拟和技术经济评价。

(4) 使用玉米秸秆原料进行葡萄糖酸和木糖酸共发酵和水泥缓凝剂应用研究, 并在 Aspen Plus 平台上进行工业规模的过程设计和技术经济评价。玉米秸秆原料经过干式稀酸预处理和生物脱毒后进行低酶用量的水解。水解浆液不进行固液分离直接接种 *Gluconobacter oxydans* DSM 2003 进行葡萄糖酸和木糖酸的共发酵。测试发酵得到的葡萄糖酸钠/木糖酸钠发酵产品作为水泥缓凝剂的效果。对干法生物炼制技术生产葡萄糖酸钠/木糖酸钠的过程进行严格的 Aspen Plus 流程模拟和技术经济评价。

(5) 对使用分散式的干式稀酸预处理实现大规模生物炼制原料供应系统进行模型推演。将干式稀酸预处理操作分散到木质纤维素原料产地, 进行小规模预处理操作。然后将预处理后提高体积密度的原料从分散的处理站点运输到中心生物炼制工厂进行固态生物脱毒和高固含量的同步糖化发酵等操作。对这种分散预处理的原料供应链系统进行模型推演。确定在中国和美国不同地区的最优生物炼制工厂规模和相应的乙醇最低售价。

第 2 章 干法生物炼制技术的 Aspen Plus 流程建模及经济评价方法

2.1 前言

美国能源部(DOE)的生物质项目办公室(OBP)对提高生物质转化技术的基础和应用研究课题进行了大量资助,以期提升木质纤维素原料生产乙醇及其它液体燃料的技术水平。这些项目包括纤维素酶和发酵微生物改造的实验室研究,具有商业潜力的过程工程研究,以及中试示范和生产装置的建设。作为这一工作的一部分,美国可再生能源实验室(NREL)基于最佳的工程条件、施工和操作状态建立了一个使用木质纤维素原料进行纤维素乙醇生产的完整过程设计和技术经济评价,对乙醇的出厂价格进行推算。这个乙醇出厂价格是指乙醇最低售价(Minimum Ethanol Selling Price, MESP)。政府决策层和 DOE 可以用 MESP 为指标来评估纤维素乙醇与石化燃料,以及淀粉或蔗糖乙醇的价格竞争力和市场潜力。

1999 年和 2002 年, NREL 和 Delta-T 公司、Merrick 工程公司、Reaction 工程公司以及 Harris 集团共同完成了使用玉米秸秆通过稀酸预处理和酶水解生产燃料乙醇的设计报告^[168, 180]。2011 年推出了更新版^[169]。本次更新反映了 NREL 对生物化学路线生产乙醇过程的最新设想,包括了在转化领域(预处理、脱毒、酶解和发酵)的最新进展、产品回收优化以及对乙醇工厂下游工段(分离、废水处理和公用工程)的最新理解。本次更新还增加了一个纤维素酶现场生产的工段,使得酶成本计算比之前报告假定的固定成本更加透明。

NREL 的过程模型和技术经济评价工具是面向公众的。自 2011 年 NREL 发布最新的通过生物化学方法使用玉米秸秆生产燃料乙醇的过程设计报告以来,有很多基于 NREL 的设计报告,或者借用报告中的过程假设,或者借用其中的成本信息,或者两者全部借用开发出新的木质纤维素生物质生物转化的过程设计^[173-179]。实际上,这也是当初 NREL 公布设计报告的目的:建立一个为公众服务的过程选择和改进的基准或“零点”模型。本章以 2011 年 NREL 的设计报告为基础,建立适用于干法生物炼制技术(Dry dilute acid Pretreatment and Biodetoxification process, DryPB process)的 Aspen Plus 全流程模型,其中木质纤维素原料不限于玉米秸秆,同时包括如小麦秸秆、水稻秸秆等其它种类木质纤维素。生物炼制产品也不限于燃料乙醇,同时包括 L-乳酸、葡萄糖酸等有机酸产品。同时,根据干法生物炼制技术的特点和中国实际国情建立干法生物炼制技术的技术经济评价方法。

2.2 设计基础

2.2.1 NREL 技术的过程设计

2011 年 NREL 发表的设计报告中,玉米秸秆经过稀酸预处理后进行纤维素的酶解糖化,然后葡萄糖和木糖共发酵生成乙醇。过程设计包括原料前处理、预处理与脱毒、纤维素酶在位生产、糖化与发酵、产品回收、废水处理、木质素残渣燃烧发电、产品储

存以及公用工程等 9 个工段，工厂每天的干玉米秸秆处理量为 2,000 吨，年操作时间为 8,410 h。

A100 工段：原料前处理。粉碎的玉米秸秆原料被传送系统运送到原料前处理工段进行原料的除尘和储存，然后原料被传送到预处理反应器（A200 工段）。

A200 工段：预处理与脱毒。原料在稀酸和高温下短时间停留，使半纤维素水解并破坏纤维素结构。加入氨水使其 pH 从 1 上升到酶水解所需要的 5。

A300 工段：酶水解和发酵。使用在位生产的纤维素酶进行预水解和完全水解，然后进行乙醇发酵。

A400 工段：纤维素酶生产。产酶真菌进行好氧发酵，纤维素酶发酵液被直接送至 A300 工段进行酶水解。

A500 工段：产品回收。乙醇发酵醪液通过固液分离、精馏和分子筛吸附产生纯度 99.5% (v/v) 的乙醇、水和固体残渣。固体残渣被送到燃烧炉（A800 工段），残液送到废水处理系统（A600 工段）。

A600 工段：废水处理。废水通过厌氧和有氧消化进行处理。厌氧消化处理产生的沼气被送到 A800 工段燃烧炉作为燃料，固体在 A800 工段的燃烧炉进行焚烧。

A700 工段：化学品储存。储存生产过程中消耗和产生的化学品，包括玉米浆、氨水、硫酸、营养组分、水和乙醇。

A800 工段：产热与发电。固体物质和沼气燃烧产生蒸汽用于发电和工艺自身（预处理和精馏塔）使用。发电用于工厂自身使用或提供给电网。

A900 工段：公用工程。包括冷却水系统、冷冻水系统、工艺用水和动力系统。

2.2.2 干法生物炼制技术工艺

干法生物炼制技术(Dry dilute acid Pretreatment and Biodetoxification process, DryPB process)是根据我国农作物秸秆资源的现状开发的一种生物炼制技术，其主要特征是大幅度降低了蒸汽能耗和废水排放。过程设计包括原料前处理、预处理、生物脱毒、纤维素酶在位生产、糖化与发酵、产品分离与精制、废水处理、木质素残渣燃烧发电、产品储存以及公用工程等 10 个工段，如图 2.1 所示。其中纤维素酶在位生产、固体焚烧与发电、产品及原料储存、和公用工程等工段与 NREL 技术相同，主要不同在于其核心流程的原料前处理、预处理、生物脱毒、糖化与发酵工段、产品分离与纯化、以及废水处理：

1. 原料每天的处理量由 NREL 的 2,000 吨降低到 900 吨，年操作时间为 8,000 h。年处理 30 万吨玉米秸秆的规模更加符合中国的农业特点。秸秆的前处理是根据河南财鑫糖业有限公司使用玉米秸秆年产 5 万吨生物化工醇示范装置进行操作的，即玉米秸秆首先经过切草机初步粉碎，送入辊式除尘器除去其中的大颗粒杂质（沙粒和金属等）和灰尘，然后在经过轴流粉碎机进一步降低原料的尺寸到 1 cm 左右。

2. 两者均采用稀硫酸预处理，但 NREL 技术的预处理在水平螺杆反应器短暂停留后进入主反应器喷射蒸汽，其固体含量为 30%，因而有游离水产生。干法技术预处理的原料与稀硫酸并流进入螺带式搅拌反应器中，短暂喷射蒸汽后即完成，其固体含量为

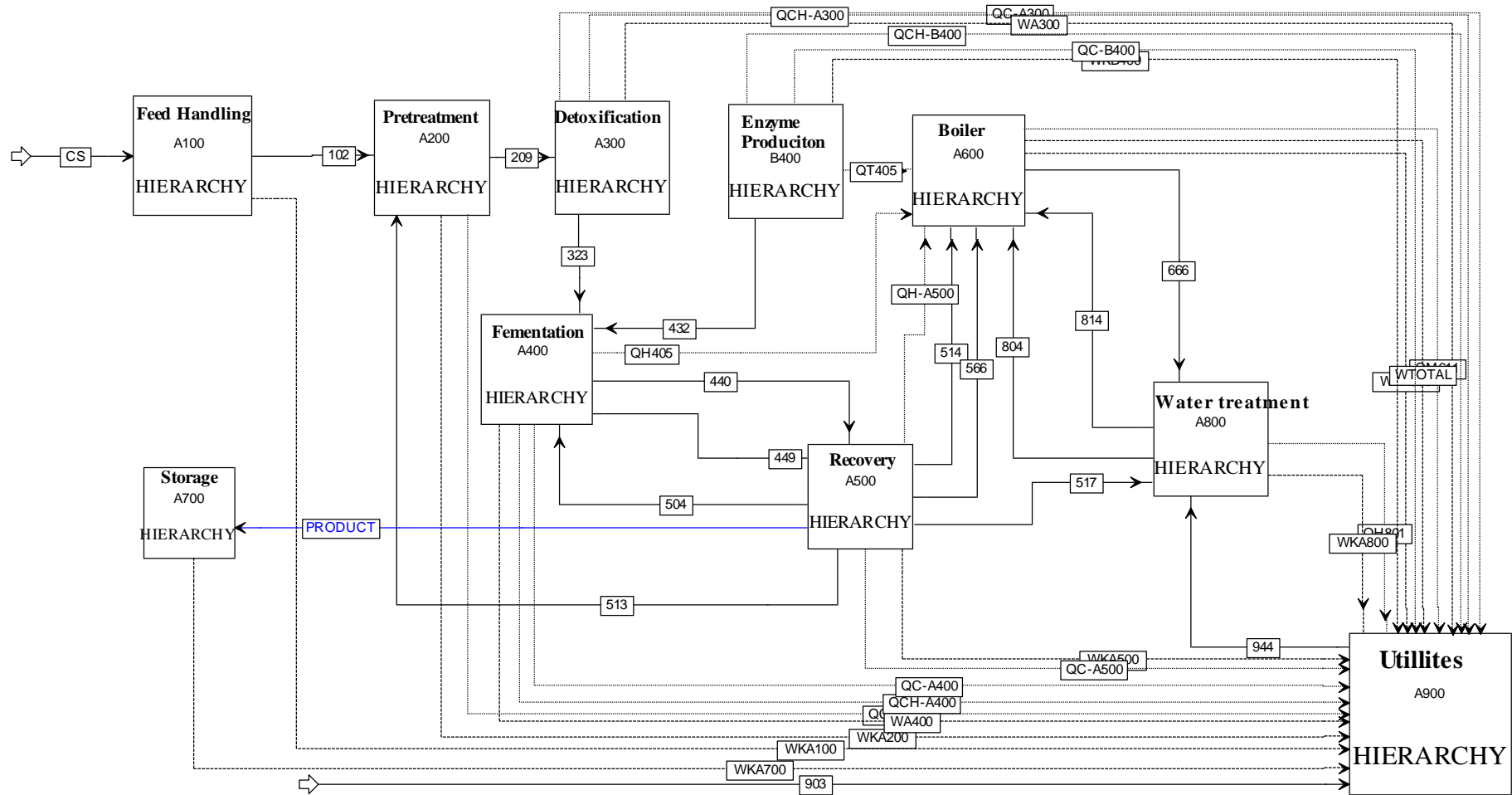


图 2.1 干法生物炼制过程 Aspen Plus 流程框图

Fig. 2.1 Flowchart of dry dilute acid pretreatment and biodetoxification process on Aspen Plus platform

50%，无游离水产生。

3. 预处理产生的乙酸、糠醛、5-羟甲基糠醛等发酵抑制物，NREL 技术采用闪蒸冷却的方法，蒸发掉大量的水以及部分乙酸和糠醛，再加入氨水调节 pH 以降低抑制物毒性。干法技术则采用温和的固态生物脱毒方式，在生物脱毒真菌作用下进行固体表面培养，完成抑制物脱除的脱毒过程。

4. 糖化与发酵过程，NREL 技术采用 20% (w/w) 固含量的分步糖化与共发酵，即首先进行酶水解，然后进行发酵。根据产品的不同，干法技术采用高固含量 (30~35%) 的同步糖化与共发酵 (乙醇)、或同步糖化与发酵 (L-乳酸)、或分步糖化与共发酵 (葡萄糖酸)。

5. 产品分离与精制，NREL 的设计报告的产品只有燃料乙醇，并没有涉及到如乳酸、葡萄糖酸等有机酸的设计。本论文的燃料乙醇产品的分离与精制工艺条件与 NREL 设计报告相同，而 L-乳酸和葡萄糖酸等的产品分离工艺根据产品特点重新设计。

6. 废水处理过程，由于 NREL 技术在稀酸预处理后物料中加入了大量氨水，废水处理的有氧消化过程中铵根离子被硝化细菌转化为硝酸盐，硝化作用降低了废水的 pH 值，需要加入 NaOH 进行中和。干法生物炼制工艺不存这个问题，所以省去了 NaOH 加入过程。

干法生物炼制工艺的设计是在在 Aspen Plus V7.2 (AspenTech Co., Cambridge, MA, USA) 软件上实现。生物反应器中特定反应 (如从纤维素到葡萄糖) 的转化率数据是基于实验数据设定。Aspen Plus 模拟中使用的组分物性数据采用软件自带的数据库和以往 NREL 发表的数据^[166, 172]。使用 NRTL 作为全局物性方法。

2.2.3 生物炼制规模及基本假设

以玉米秸秆、小麦秸秆、水稻秸秆、甘蔗渣和意杨木屑等木质纤维素生物质为原料使用干法生物炼制技术生产生物燃料 (燃料乙醇) 和大众化学品 (L-乳酸和葡萄糖酸)。工厂的规模为每天加工 900 吨干原料，年操作时间为 8,000 h，即年加工 30 万吨木质纤维素生物质原料。拆包、粉碎、除尘后的木质纤维素原料经过干式稀酸预处理和固态生物脱毒后，进行糖化与发酵生成生物燃料 (燃料乙醇) 和大宗化学品 (L-乳酸和葡萄糖酸)；发酵醪在经过分离与精制后得到产品、木质素残渣和废水；木质素残渣进入锅炉焚烧产蒸汽用于过程蒸汽和发电，废水进行厌氧和有氧消化处理。

模型的基本假定包括：

1. 本技术经济分析的生物炼制工厂是“第 n 套装置”，即假设已有多个采用本技术的成熟工厂操作状态，而非使用本技术的第一套装置。换言之，本模型未考虑因不成熟技术的多次开车、试运行和改造所形成的经济成本。

2. 在固体原料 (木质纤维素原料) 向液体产品 (乙醇、88% 的 L-乳酸和 50% 的葡萄糖酸钠/木糖酸钠, w/w) 的转化过程中，总固含量定义为给定物流中可溶性固体 (如糖类和盐类) 和不溶性固体 (如纤维素和木质素) 的质量百分数。燃料乙醇密度采用 20℃ 的无水乙醇密度 0.789 kg/L。

3. NREL 报告是以 2007 年美元价值为标准进行操作和设备成本计算的，本章为了更加直观地分析经济成本，选用以 2013 年美元价值为基准。

4. 2013 年美元与人民币的兑换率为 1:6.2。

2.3 干法生物炼制技术的 Aspen Plus 流程建模

2.2.1 原料前处理工段 A100

表 2.1 玉米秸秆组成

Table 2.1 Composition of corn stover feedstock

Components	Dry matter (w/w, %)
Glucan	35.78
Xylan	19.36
Lignin	28.36
Ash	3.56
Acetate	1.81
Protein	3.10
Extractives	14.65
Arabinan	2.38
Galactan	1.43
Mannan	0.60
Water	15.00

本工段的目的是对收获的木质纤维素原料进行除杂和粉碎等前处理，为后续的预处理和同步糖化与发酵工段提供质量合格的生物质原料。首先，收获晾干的木质纤维素原料通过货车运输到生物炼制工厂，经过地磅称量后，通过传送带运送至前处理工段进行初步粉碎；初步粉碎后的木质纤维素原料再使用辊式除尘器除杂除尘；经过除杂后的木质纤维素原料通过传送带运送至粉碎机进行进一步的粉碎，得到粒径在 0.1-1.0 cm 范围的木质纤维素原料颗粒；粉碎后的木质纤维素原料再经过传送带输送至秸秆储仓进行保存备用。不同种类木质纤维素原料的纤维素、半纤维素、木质素、灰分等组成不同，来自不同地区或者不同年份的同种原料其组成也有差异，表 2.1 为 2015 年秋收获于中国内蒙古自治区巴彦淖尔市的玉米秸秆的组成。

原料前处理流程如图 2.2 所示，Aspen Plus 模拟如图 2.3 所示。木质纤维素原料经输送机送至自动切草机 (M-101) 粗粉后，使用箱式皮带输送机 (C-102) 送至八辊除尘器 (M-102)，八辊除尘器转鼓上的锥形短棒转动将弧形筛板上的木质纤维素原料打散翻动，使重物如沙尘等通过筛板落下。同时筛板上部配合有抽风设备，及时将抖落的尘土抽走，抽风的力度不至于将秸秆颗粒抽走。同时除去原料中沙粒等较重的杂质，然后使用箱式皮带输送机 (C-103) 将除杂后的原料送入负压粉碎机 (M-103) 进行细粉，再使用箱式皮带输送机 (C-104) 送入螺旋分离器 (M-104) 除去轻杂质，最后得到干净的粉碎后的原料使用箱式皮带输送机 (C-105) 送入预处理工段 A200。粗粉、除尘、细粉和螺旋分

分离器产生的粉尘由抽风机抽到袋式除尘器 M-105 中进行处理。辊式除尘器和袋式除尘器得到的粉尘杂质等进行填埋处理。

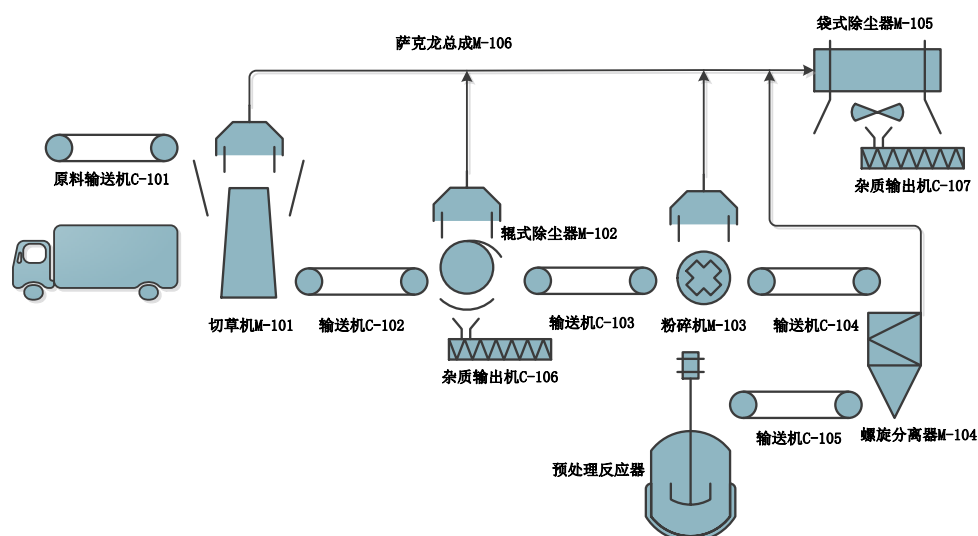


图 2.2 木质纤维素原料前处理流程图

Fig. 2.2 Process flowchart of lignocellulosic feedstock handling

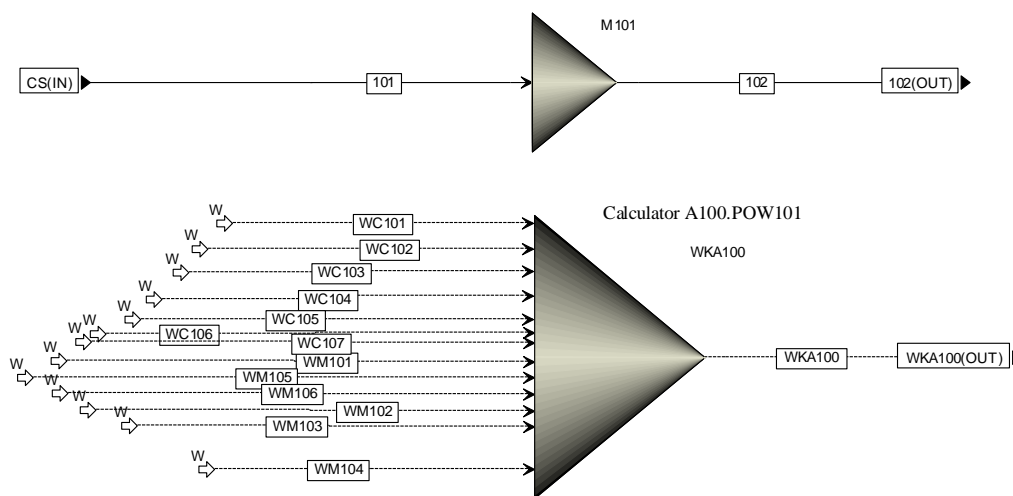


图 2.3 木质纤维素原料前处理 (A100 工段) Aspen Plus 流程图

Fig. 2.3 The Aspen Plus flowchart of feedstock handling (A100)

2.2.2 预处理工段 A200

木质纤维素具有非常致密的坚韧结构，半纤维素和木质素紧紧的包裹着纤维素。本工段的目的是通过高温蒸汽和稀酸的物理化学作用破坏木质纤维素的致密结构，降解大部分半纤维素组分生成寡糖或单糖，提高纤维素在酶解过程中的转化效率。这里使用干式稀酸预处理工艺，即通过控制固液比为 2:1 和预处理反应器装填率为 100%，使预处理过程的用水量（含冷凝的蒸汽量）控制在不超过固体秸秆质量的范围内，预处理后的秸秆固体含量维持在 50% 以上，从而有利于实施后续的固态生物脱毒和高固体含量同步

糖化与发酵。

在预处理工段，5%质量浓度的稀硫酸在一个稀酸储罐中配制并保存。储仓中的木质纤维素原来经传送带和螺杆输送机输送至预处理反应器中，原料的质量通过安装在传送带上的计量称进行控制；同时向预处理反应器中喷入配制好的浓度为 5% (w/w) 的稀硫酸，通过计量泵控制酸液使其与固体秸秆的比例为 1:2 (w/w)，开启搅拌并在 50 rpm 的条件下搅拌混匀 3-5 分钟，然后通入 1.6 MPa 的蒸汽并在 175℃、0.89 MPa 的条件下维持 3 分钟。预处理结束后，将预处理反应器泄至常压，并放出物料，经输送机送至脱毒反应器。

本工段的 Aspen Plus 模拟流程如图 2.4 所示。粉碎后的玉米秸秆（物流 102）被皮带输送机（C-201）送至大倾角带挡板的输送机（C-202）的接收箱中。然后被送到预处理反应器入口处的接收箱（M-201）。接收箱（M-201）是一个底部带传送带的矩形箱，它能将箱内的物料送入滚筒（带径向销钉的刮片能将物料平铺在传送带上面）。在接收箱的顶部安装了耙子能将进入的物料推到箱子的底部，确保原料先入先出。当接收箱卸下物料时，输送传送机（C-203）将物料送至螺旋式配送传送机（C-204）。螺旋式配送传送机（C-204）将物料传送到对应的螺旋给料器（M-203）。5%稀硫酸（物流 203）在螺旋给料器（M-203）的卸料口上方与秸秆原料（物流 102）同时注入（物流 205）预处理反应器（R-201）中，通过计量泵控制酸液使其与固体秸秆的比例为 1:2 (w/w)，控制稀硫酸加入的流率来使硫酸用量控制在 25 mg/g 干秸秆。

通入蒸汽（物流 STEAM）加热预处理反应器，在 175℃、0.89 MPa 的条件下进行预处理操作，蒸汽（物流 STEAM）的用量使得预处理反应器的总热负荷（热流 QR201）为 0。使用预处理结束后的废蒸汽（物流 208）加热本工段的工艺水（物流 H2O-1）至 95℃，这样既能节约预处理工段的蒸汽用量，也利于废弃蒸汽的处理。

93%浓硫酸（物流 H2SO4）被计量泵（P-201）泵入硫酸混合器（M-211）中与加热后的工艺水（物流 207）混合，使硫酸浓度稀释到 5%（物流 203）。

预处理后物料（物流 204）通过螺杆卸料器（M-202）下卸到输送机（P-203）上。预处理后物料的卸载过程时压力从高缓慢降低到常压，这时会有少量废蒸汽（物流 208）冷凝（物流 211）在预处理后的物料（物流 206）中，最终预处理后物料的固含量约为 50%。预处理后物料（物流 209）被输送机（P-203）送入生物脱毒工段 A300。

预处理后的玉米秸秆中葡萄糖、木糖、乙醇、糠醛和 HMF 的含量分别为 0.5%、5%、0.525%、0.27%和 0.095%。

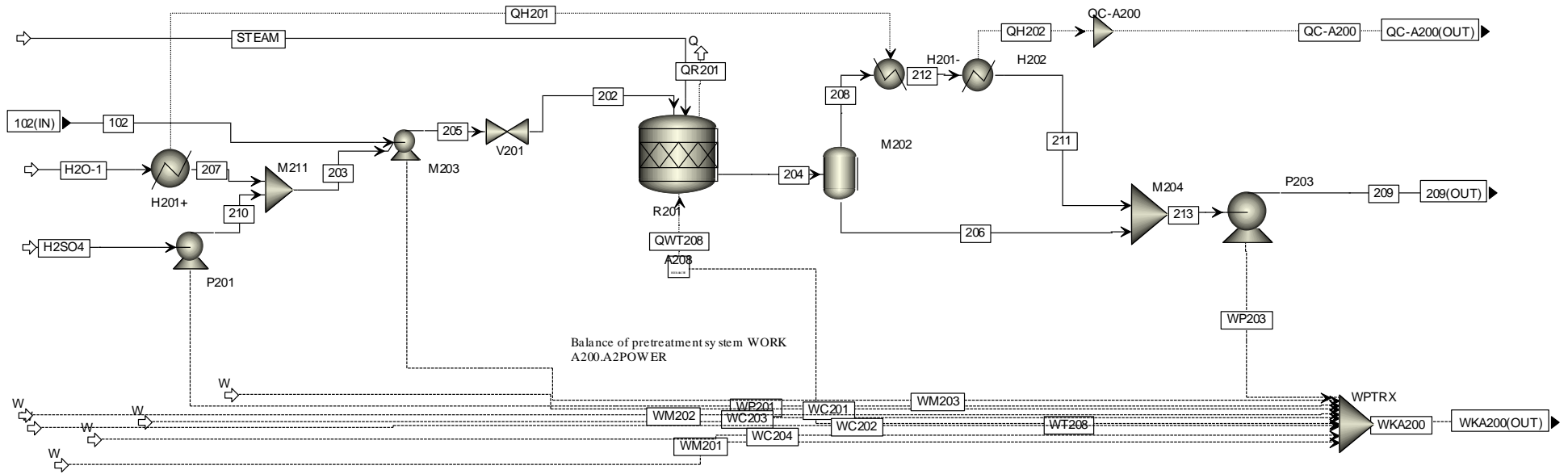


图 2.4 干式稀酸预处理 (A200 工段) Aspen Plus 流程图
Fig. 2.4 Flowchart of dry dilute acid pretreatment (A200)

表 2.2 预处理反应器 (R201) 中发生的反应

Table 2.2 Reactions in the pretreatment reactor (R201)

	Reactions	Conversion
1	Xylan + H ₂ O → Xylose	80%
2	Cellulose + H ₂ O → Glucose	2.4%
3	Arabinan + H ₂ O → Arabinose	80%
4	Galactan + H ₂ O → Galactose	80%
5	Mannan + H ₂ O → Mannose	80%
6	Xylan → Furfural + 2 H ₂ O	3.3%
7	Acetate → Acetic acid	54%
8	Cellulose → HMF + 2 H ₂ O	0.09%
9	Mannan → HMF + 2 H ₂ O	10%
10	Galactan → HMF + 2 H ₂ O	10%
11	Arabinan → 2 H ₂ O + Furfural	2%

此工段使用的干法稀酸预处理反应器是安装有螺带型搅拌桨的反应器，可以对固体含量为 100% 的秸秆物料进行有效的混合。在预处理过程中，较低的转速 50 rpm 即可保证预处理过程中秸秆、稀酸和高温蒸汽的有效混合，以及高效的半纤维素转化为相应单糖，而不至于使生成的单糖进一步降解为糠醛等抑制物。这种带有搅拌的预处理反应过程能够在保证预处理效果不变的情况下，使稀酸预处理过程中生成的抑制物降至无搅拌过程的 50%。因此，在本工艺设计中，预处理过程的抑制物只考虑由木糖进一步降解生成的糠醛以及由半纤维素中的乙酰基团降解生成的乙酸。此外，为了保证预处理过程中的秸秆不至于粘贴于反应器壁上，需要在螺带的周围设计有刮壁的单元。

2.2.3 生物脱毒工段 A300

玉米秸秆在剧烈的预处理条件下，不仅其固有结构得到较大程度的破坏，提高了纤维素和半纤维素在后续酶解过程中的转化率，而且使得部分纤维素和半纤维素过度降解，生成了甲酸、乙酸、乙酰丙酸、糠醛和 5-羟甲基糠醛等对后续酶解和发酵具有强烈抑制性的化合物。如果不将这些化合物除去，则会大大降低后续的纤维素酶酶解和微生物发酵得率。这里基于生物脱毒菌种的固态生物脱毒方法可以直接对调整过 pH 的预处理玉米秸秆进行脱毒，彻底降解预处理过程中产生的甲酸、乙酸、糠醛和 5-羟甲基糠醛等化合物，保证后续酶解和发酵过程的正常进行

首先是将预处理后的玉米秸秆与 20% 的氢氧化钙悬浊液混合调制预处理后玉米秸秆的 pH 到 4.8-5。然后将调整完 pH 的预处理秸秆进行机械磨浆，降低物料的粒径，以利于后续的输送。最后接入培养好的生物脱毒菌种进行固态生物脱毒以除去其中的抑制物，Aspen Plus 流程如图 2.5 所示。

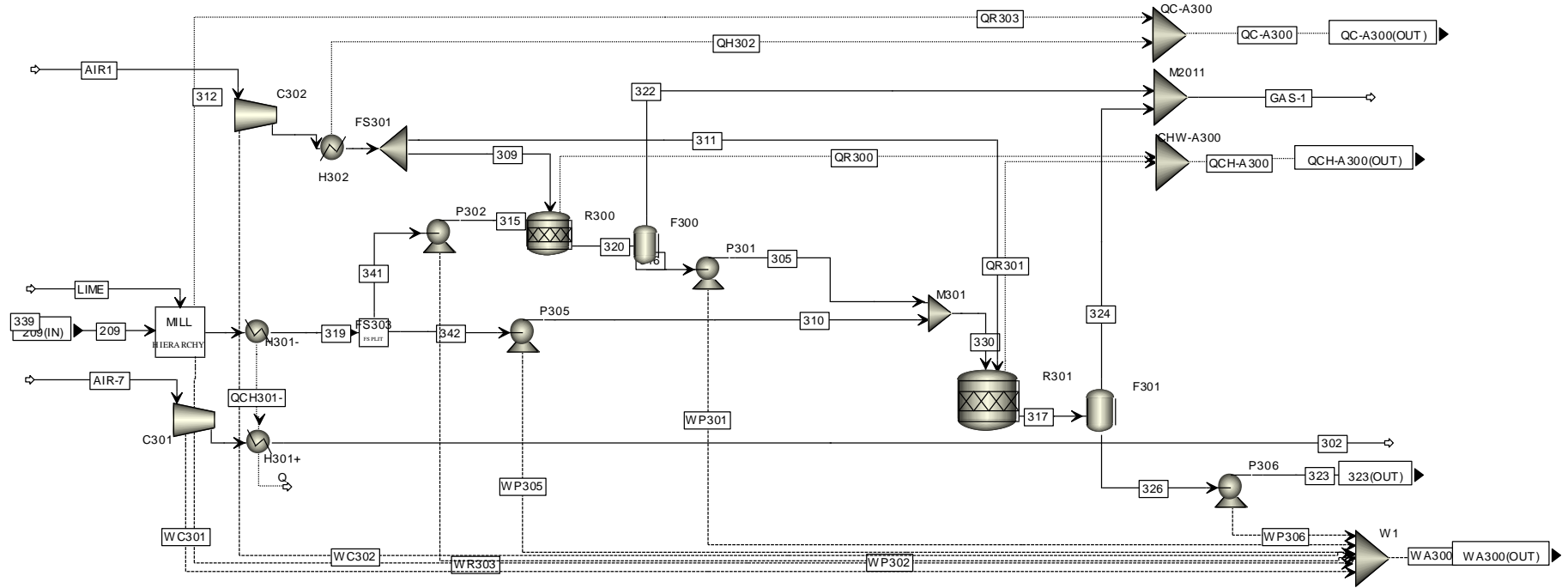


图 2.5 固态生物脱毒 (A300 工段) Aspen Plus 流程图

Fig. 2.5 Flowchart of bio-detoxification (A300)

预处理后的玉米秸秆（物流 209）同配置后的 20% 氢氧化钙悬浊液一同送入磨浆机（模块 MILL）中，在磨浆的同时调整 pH 至 4.8 左右。磨浆机的功耗为 20 kWh/吨干秸秆。磨浆之后的物料（物流 339）温度依然比较高，约 100℃，在脱毒前需要进行冷却。由于磨浆之后的物料仍然呈固体，没有游离水，所以这里使用空冷机（模块 C301 和 H301+/-）对物料进行降温。当物料温度降低到 30℃ 左右时，1/11 的物料（物流 341）作为生物脱毒种子培养基被送到脱毒种子培养单元（模块 R300）。在脱毒种子培养单元，脱毒种子的放大培养部分由三级菌种扩培反应器组成（不包括无菌室内的摇床培养），反应器体积分别为 0.5 m³、5.0 m³、50 m³。三级种子放大培养将通过逐级放大培养提供分别不低于 0.425 m³、4.25 m³、42.5 m³ 作为下一级发酵的种子。最后一级种子将作为生物脱毒反应器进行生物脱毒处理的菌种。

表 2.3 生物脱毒种子扩培反应器 R300 中发生的反应

Table 2.3 Reactions in the *A. resinae* ZN1 culture bioreactor (R300)

Reactions	Conversion
1 Glucose + 0.018 DAP + 0.3704 Protein → 6 <i>A.resinae</i> + 2.4 H ₂ O	5%
2 Xylose + 0.015 DAP + 0.3087 Protein → 5 <i>A.resinae</i> + 2 H ₂ O	10%
3 Furfural + 5 O ₂ → 2 H ₂ O + 5 CO ₂	100%
4 Acetic acid + 2 O ₂ → 2 H ₂ O + 2 CO ₂	80%
5 HMF + 6 O ₂ → 6 CO ₂ + 3 H ₂ O	100%

表 2.4 生物脱毒反应器 R301 中发生的反应

Table 2.4 Reactions in the biotodetoxification bioreactor (R301)

Reactions	Conversion
1 Glucose + 0.018 DAP + 0.3704 Protein → 6 <i>A.resinae</i> + 2.4 H ₂ O	5%
2 Xylose + 0.015 DAP + 0.3087 Protein → 5 <i>A.resinae</i> + 2 H ₂ O	10%
3 Furfural + 5 O ₂ → 2 H ₂ O + 5 CO ₂	100%
4 Acetic acid + 2 O ₂ → 2 H ₂ O + 2 CO ₂	70%
5 HMF + 6 O ₂ → 6 CO ₂ + 3 H ₂ O	99%

剩下的绝大部分降低温度调整好 pH 的物料（物流 342）被送入生物脱毒反应器（模块 R301）中，同时加入最后一级脱毒种子（物流 305），接种量为 10%（w/w）。脱毒种子培养和生物脱毒过程都是在常压、28℃ 和通气的条件下静置培养，经过 36h 后物料中葡萄糖和木糖的浓度为 0.46% 和 8.03%（w/w），预处理过程中产生的抑制物完全脱除。

脱毒菌种培养（模块 R300）和生物脱毒（模块 R301）实际上是好氧发酵过程，在不断通入无菌空气（物流 AIR1）的同时也会产生含有 CO₂ 的发酵废气（物流 322 和物流 324），由于其主要成分是没有被利用的 N₂ 和产生的 CO₂，并不含有能够污染大气的成分，所以可以直接排放（物流 GAS-1）。完全脱除抑制物的物料（物流 326）通过输送机（P306）送至糖化发酵工段 A400。

2.2.4 糖化与发酵工段 A400

根据产品的不同, 发酵菌种、糖化与发酵工艺与条件各不相同, 乙醇生产为同步糖化与共发酵 (SSCF), L-乳酸生产为同步糖化与发酵 (SSF), 而葡萄糖酸生产则为分步的糖化与共发酵 (SHCF)。

2.2.4.1 高固含量的纤维素乙醇同步糖化与共发酵

脱毒后的物料可用于生物转化生产纤维素乙醇。首先将脱毒后的物料在高固体含量下预糖化 12 h, 条件为 50°C、pH 4.8、150 rpm。预糖化后物料呈液态, 然后接入乙醇发酵菌种进行 96 h 固含量为 30% 或者 35% 的同步糖化共发酵, 同时利用原料中的葡萄糖和木糖, 条件为 30°C、pH 4.8、150 rpm。

2.2.4.2 高固含量的 L-乳酸同步糖化与发酵

脱毒后的玉米秸秆原料送入预水解反应器中, 加入纤维素酶, 控制体系的固含量在 30%, 使用特殊设计的螺带式搅拌桨在 150 rpm, 50°C 的条件下进行 6 h 快速的预糖化。然后使用泥浆泵将预水解后的物料泵入发酵反应器中, 调节温度到 45°C 后接入 L-乳酸发酵菌种进行 72 h 的同步糖化与发酵, 通过加入 5 M 的氢氧化钠溶液控制体系的 pH 为 5.5。

2.2.4.3 高固含量葡萄糖酸/木糖酸糖化与共发酵

本设计中使用的是分步糖化与共发酵 (SHF)。在预处理和脱毒之后, 开始纤维素酶 48 h 的糖化反应, 条件为 50°C、pH 4.8、150 rpm。纤维素向葡萄糖的转化完成之后, 糖化液被冷却到 33°C 的发酵温度并接种发酵微生物进行 48 h 的发酵, 条件为 pH 4.8、500 rpm、2 vvm 通气量。

工艺流程设计以葡萄糖酸/木糖酸分步糖化与共发酵为例进行介绍, Aspen Plus 流程如图 2.6 所示。完全脱除抑制物后的物料 (物流 323) 和工艺水 (物流 H2O-4) 在换热器 (模块 H405) 中预热后与纤维素酶在位生产工段 B400 生产的纤维素酶酶液 (物流 432) 加入预糖化反应器中 (A408), 通过控制工艺水 (物流 H2O-4) 的用量使预糖化的固含量为 30%。酶用量取决于脱毒物料中的纤维素含量和酶活力。本设计中, 纤维素酶用量是 10 mg 酶蛋白/g 纤维素, 达到 80% 葡萄糖对纤维素的得率。这里的“蛋白质”是指测定的酶液中蛋白质的总含量。

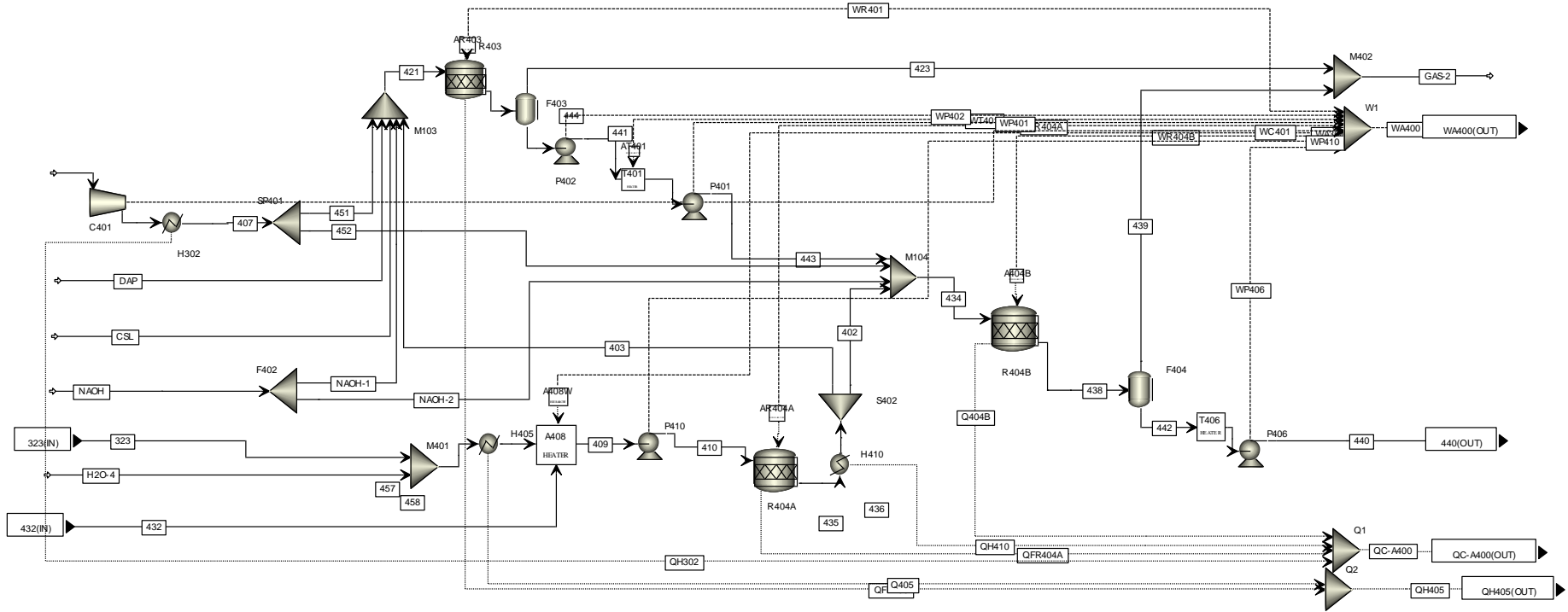


图 2.6 糖化与葡萄糖酸/木糖酸共发酵(A400 工段)Aspen Plus 流程图

Fig. 2.6 Flowchart of separate hydrolysis and co-fermentation of gluconic acid/xylonic acid (A400)

在 50℃, pH 4.8 的条件下使用螺带式搅拌桨快速搅拌, 经过 12 小时的预糖化, 物料由固体完全液化后变为可使用泵输送的流体 (物流 409)。完全液化后的物料 (物流 409) 经泵 (模块 P410) 输送到几个并列带有普通平叶桨的糖化发酵反应器 (R404) 中。为了更好的表征糖化与发酵过程, 在 Aspen Plus 流程设计中使用两个反应器 (R404A 和 R404B) 分别表征糖化过程和发酵过程, 而在实际的发酵过程中, 这两个步骤都是在同一个反应器中进行的。纤维素酶糖化过程是在 50℃、pH 4.8、150 rpm 的条件下进行的, 经过 42 小时的糖化, 水解液中葡萄糖的浓度可达 120 g/L。

完全糖化的水解液 (物流 435) 的 1/21 (物流 403) 被输送到发酵菌种培养单元 (模块 R403)。在菌种培养单元 (模块 R403), 秸秆水解液 (物流 403) 作为发酵菌种培养的碳源与水及营养物质混合后接种葡萄糖酸发酵菌种, 接种量为 10%。本单元直接以糖化后固液混合的玉米秸秆作为菌种培养的碳源进行同菌种培养, 省去了制备糖化液过程的固液分离工序。

剩下的 20/21 水解液 (物流 402) 留在糖化发酵反应器 (模块 R404) 中, 调整反应器温度和转速为 33℃, 500 rpm。然后接入葡萄糖酸发酵菌种 (物流 434), 接种量为 5%。通过加入 20% 氢氧化钠溶液来调控维持发酵过程的 pH 在 5.5。发酵菌种培养和发酵过程都需要通入无菌空气 (物流 451 和 452), 通气量为 2 vvm。经过 48 h 的好氧发酵, 葡萄糖酸钠的质量浓度可达 11%, 木糖酸质量浓度可达 5%。含有葡萄糖酸钠和木糖酸钠产品的发酵液 (物流 442) 被泵 (P406) 泵到产品分离纯化工段 A500。发酵过程的废气主要成分是没有被利用的 N₂ 和产生的 CO₂, 并不含有能够污染大气的成分, 所以可以直接排放 (物流 GAS-2)。

表 2.5 发酵种子扩培反应器 R403 中的反应 (反应串联进行)

Table 2.5 Reactions in the fermentation seed culture bioreactor (R403, react in series)

Reactions	Conversion
1 Glucose + 0.018 DAP + 0.3704 Protein → 6 <i>G. oxydans</i> + 2.4 H ₂ O	10%
2 Glucose + 2 H ₂ O → 2 Glycerol + O ₂	0.5%
3 2Glucose + O ₂ → 2 Gluconic acid	100%
4 Gluconic acid + NaOH → Sodium gluconate + H ₂ O	100%
5 Xylose + 0.015 DAP + 0.3087 Protein → 5 <i>G. oxydans</i> + 2 H ₂ O	5%
6 2 Xylose + O ₂ → 2 Xylosic acid	95%
7 Xylosic acid + NaOH → Sodium xylonate + H ₂ O	100%

表 2.6 R404A 糖化反应

Table 2.6 Reactions in sacchification (R404A)

Reactions	Conversion
1 Cellulose + H ₂ O → Glucose	88.5%
2 Xylan + H ₂ O → Xylose	10%
3 Arabinan + H ₂ O → Arabinose	70%
4 Galactan + H ₂ O → Galactose	70%
5 Mannan + H ₂ O → Mannose	70%

表 2.7 R404B 发酵反应 (反应串联进行)

Table 2.7 Reactions in fermentation (R404B, react in series)

	Reactions	Conversion
1	Glucose + 0.018 DAP + 0.3704 Protein \rightarrow 6 <i>G. oxydans</i> + 2.4 H ₂ O	1%
2	Glucose + 2 H ₂ O \rightarrow 2 Glycerol + O ₂	0.5%
3	2Glucose + O ₂ \rightarrow 2 Gluconic acid	100%
4	Gluconic acid + NaOH \rightarrow Sodium gluconate + H ₂ O	100%
5	Xylose + 0.015 DAP + 0.3087 Protein \rightarrow 5 <i>G. oxydans</i> + 2 H ₂ O	5%
6	2 Xylose + O ₂ \rightarrow 2 Xylosic acid	100%
7	Xylosic acid + NaOH \rightarrow Sodium xylonate + H ₂ O	100%

2.2.5 产品分离与纯化工段 A500

2.2.5.1 燃料乙醇产品分离

本工段是将糖化与发酵工段的乙醇发酵醪分离为水、无水乙醇和木质素残渣, Aspen Plus 流程如图 2.7 所示。蒸馏和分子筛吸附被用于发酵醪, 得到纯度为 99.5% (v/v) 的乙醇。蒸馏是在两个塔中进行的。第一个被称为醪液塔, 分离溶解的 CO₂ 和大部分的水。第二个称为精馏塔, 其用于浓缩乙醇至共沸物状态。乙醇产品离开精馏塔后其浓度大概为 92.5% (v/v), 然后进一步通过气相分子筛吸附脱水浓缩至 99.5% (v/v)。在吸收柱的再生过程中, 产生的低浓度 (70%, v/v) 的乙醇蒸汽循环回蒸馏塔进行回收。醪液塔顶部的蒸汽和发酵罐的通风 (主要为 CO₂, 也有部分乙醇) 被送到水洗器中, 在这里回收绝大部分的乙醇。水洗器的污水被送回醪液中。醪液塔的底部物流含有未被转化可溶和不溶物质。不溶性物质使用板框压滤机脱水, 然后被送到固废焚烧与发电工段的燃烧炉中。压滤后水不能直接循环使用, 因为其中含有高浓度的有机盐, 没有被微生物利用的营养物和生物质中可溶性的无机物部分。压滤后废水送入废水处理工段进行废水处理。

2.2.5.2 L-乳酸产品分离

本工段是将糖化与发酵工段的 L-乳酸盐发酵醪分离为水、88% 的 L-乳酸和木质素残渣, Aspen Plus 流程如图 2.8 所示。由于使用 5 M NaOH 调控同步糖化与发酵过程的 pH, 发酵结束后 L-乳酸是以钠盐的形式存在发酵醪中。所以, 这里首先将对发酵醪进行固液分离。固体部分的主要成分为高热值的木质素。液体部分再经过超滤和电渗析后得到粗 L-乳酸溶液和可循环利用的 NaOH 溶液。粗 L-乳酸溶液再经过三效蒸发浓缩即可得到 88% (w/w) 工业级 L-乳酸。

2.2.5.3 葡萄糖酸钠产品分离

本工段是将 A400 工段的发酵液分离为水、葡萄糖酸钠及木糖酸钠产品和木质素, Aspen Plus 流程如图 2.9 所示。发酵液经过加热、压滤、脱色和三效蒸发后可得到浓度为 34.3% (w/w) 的葡萄糖酸钠和 15.7% (w/w) 的木糖酸钠产品。本工段产生的废水送入废水处理工段 A800 进行处理, 固体残渣送至固废焚烧发电工段 A600 进行产热发电。三效蒸发后得到的蒸馏水可用作工艺用水循环使用。质量浓度为 50% 的产品送至产品储

存工段 A700 进行储存。

发酵液(物流 440)经换热器加热(模块 H501)或者在发酵罐内在位加热到 100℃,对发酵液中的发酵微生物进行杀灭,并使葡萄糖酸钠完全溶入液体中。发酵醪中的固体在高温下结团后进行真空抽滤操作(模块 S501),得到湿固体(物流 S-SOL)(含水量为 68.33%)再次进行薄层压滤(模块 S502)。两次固液分离的木质素固体残渣含水量只有 34.48%。得到的液体部分(物流 511)加入活性炭(物流 C 和物流 C-R1)脱色(模块 S501)。然后发酵液(物流 521)经过固液分离(模块 S502)以除去吸附了有色物质的活性炭(物流 C-R)。已使用过的活性炭(物流 C-R)经过再生(模块 S503)可循环使用(物流 C-R1),再生过程产生的废水(物流 513)送至废水处理工段 A800。压滤后剩下的固体残渣(物流 515)经过风干(模块 M507)后固体含量超过 70%(物流 514)。干燥后的滤饼(物流 514)送入固废焚烧发电工段 A600 进行燃烧产热发电。脱色的发酵液(物流 512)送入三效蒸发器(模块 E301、E302、E303、E302+、E303+、H317 和 CONDMIX)中进行蒸发浓缩。三效蒸发所需的热量(热流 QE01)来自固废焚烧产生的蒸汽。一级蒸发器的温度为 82.1℃,压力为 0.5atm,二级和三级蒸发器的压力分别为 0.3atm 和 0.2atm。三级蒸发器(模块 E303)产生的蒸汽(物流 332)经过空冷机(模块 B1 和 B3)进行冷却(模块 H317)后与一级(模块 E301)、二级蒸发器(模块 E302)产生的冷凝水混合后(物流 536)可作为工艺水循环使用,得到的质量浓度为 34.25%(w/w)的葡萄糖酸钠和 15.79%(w/w)的木糖酸钠产品(物流 S-GA)则送入化学品和产品储存工段 A700。三次蒸发后葡萄糖酸钠的质量浓度分别为 11%、17%和 34%。

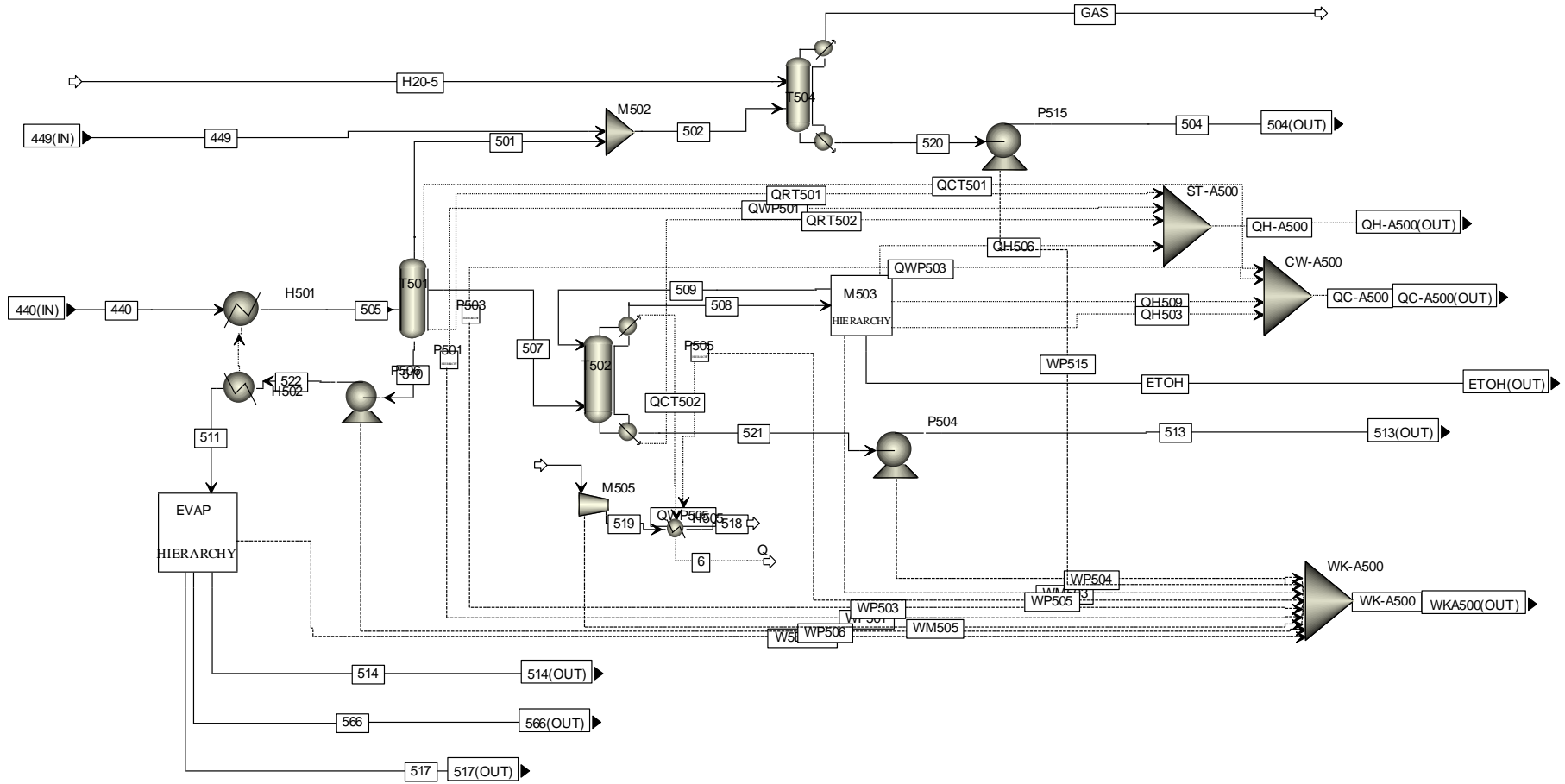


图 2.7 燃料乙醇产品分离与精制(A500 工段)流程图
 Fig. 2.7 Flowschart of fuel ethanol recovery (A500)

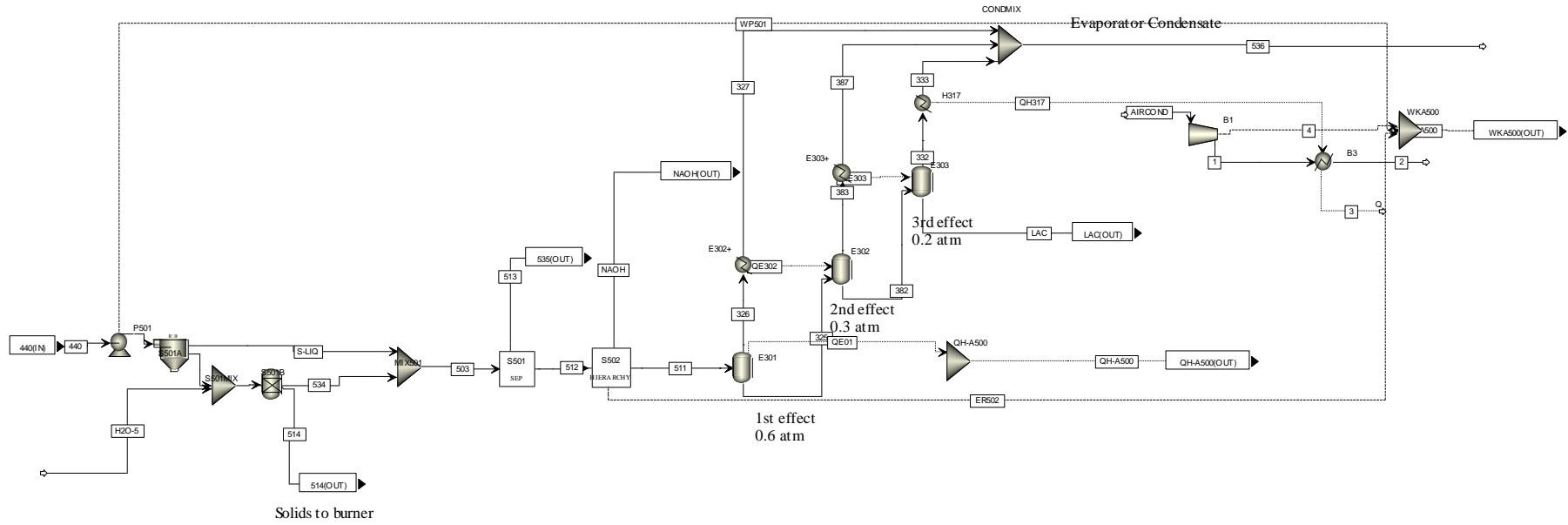


图 2.8 L-乳酸产品分离与精制(A500 工段)流程图

Fig. 2.8 Flowschart of L-lactic acid recovery (A500)

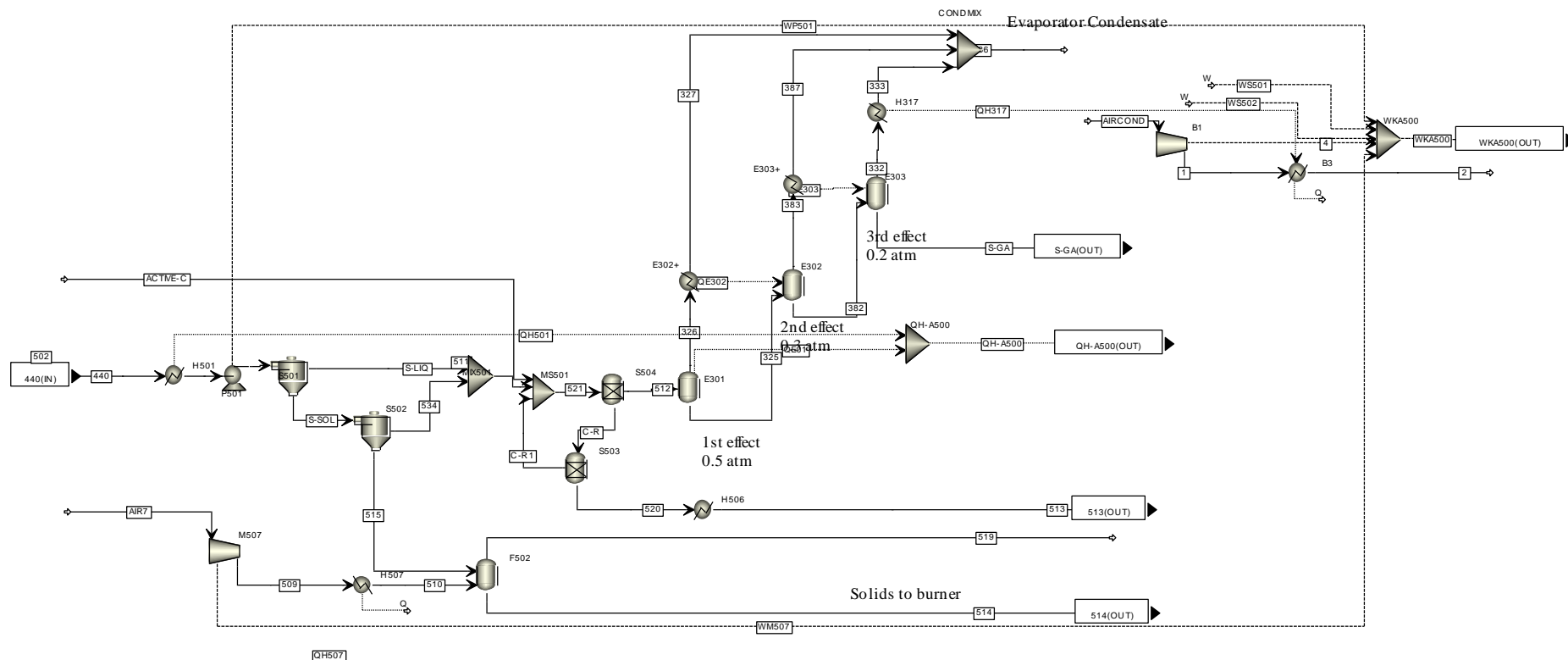


图 2.9 葡萄糖酸钠/木糖酸钠产品分离纯化 (A500 工段) Aspen Plus 流程图

Fig. 2.9 Flowschart of sodium gluconate/xylonate recovery

2.2.6 固废焚烧及发电 A600

燃烧炉、锅炉和发电机系统的目的是燃烧大量有机副产品来产生蒸汽和电力。燃烧的副产物包括木质素和没有转化的纤维素和半纤维素、厌氧消化产生的沼气、废水处理得到的活性泥浆。燃烧这些副产物产生的热量和电力能够满足工厂的能耗，减少固体废弃物的处理成本，通过出售多余的电力可以产生额外的收入。

燃料物流被送入能够处理湿固体的燃烧炉，Aspen Plus 流程如图 2.10 所示。风扇将空气吹入燃烧炉内。净化水通过燃烧炉周围盘绕的热交换器进行加热至沸腾形成过热高压蒸汽。蒸汽驱动多级涡轮机和发电机产生电力，Aspen Plus 流程如图 2.11 所示。通过涡轮机的蒸汽有两种不同的使用方法。第一级涡轮机的蒸汽有一部分被用于预处理工段的加热；第二级涡轮机组的部分蒸汽用于糖化和酶在位生产过程的加热；在最后一级涡轮机中，剩下的蒸汽在最大的能量转化率下使用冷却水进行真空冷凝。冷凝水和过程中各种热交换器产生的冷凝物一起被送回锅炉。蒸汽涡轮机使发电机转动产生工厂中所用的交流电。多余的电力出售给输电网增收。

进入燃烧炉的混合固体湿度为 65%，沼气带入少部分水。鉴于燃料的性质，Babcock&Wilcox 引进了 TowerPak 施特林动力锅炉系统。这个系统的特点是其有一个能够研磨燃料的底部活动的箱子以确保湿物料的完全燃烧。这个系统据称在 454℃，900 psig 中产生 525,000 lb/h 的蒸汽。锅炉的效率定义为进料热值中转化为蒸汽热的比例，其大概为 80%。燃烧炉产生的废气预热燃烧炉进气后进入袋式除尘器中。袋式除尘器除去微尘，净化的气体通过烟囱排出。

在蒸汽一侧，锅炉给水（BFW）系统包括补充和冷却给水的硬水软化器，除去气体的除气器（T-626）和其他冷凝器、缓冲储罐和泵。补充水和冷凝水在这些单元中除去空气，然后被蒸汽预热到 177℃。锅炉进水泵（P-626）将 BFW 的压力增加到 900 psig，这需要 267 kW 的能量。胺注入系统能够除去使锅炉表面产生凹坑的氧。包括氨气在内的其它化学品加入锅炉以控制其 pH 及气泡的规模、减少热冷凝物和磷酸盐的腐蚀性。锅炉排料中含有大概 3% 的蒸汽。排出蒸汽在常压下进行闪蒸；气体通入空气中，废水进入废水处理工段。

涡轮式发电机（M-611）使用带有两个端口和一个冷凝器的多级涡轮机。从锅炉离开的过热蒸汽中，5% 在 175 psig 和 268℃ 条件下送入预处理反应器和 BFW 节能器。另外的 79% 在 125 psig 和 164℃ 条件下使用于蒸馏和除气器。剩下的蒸汽在 -13 psig 下冷凝。冷凝物被送回锅炉中。涡轮机带动发电机转动产生电力。发电机的效率假设为 85%。本设计中，系统共产生了 21 MW 的能量。生产过程中使用 10 MW，剩下的 11 MW 出售给电网。

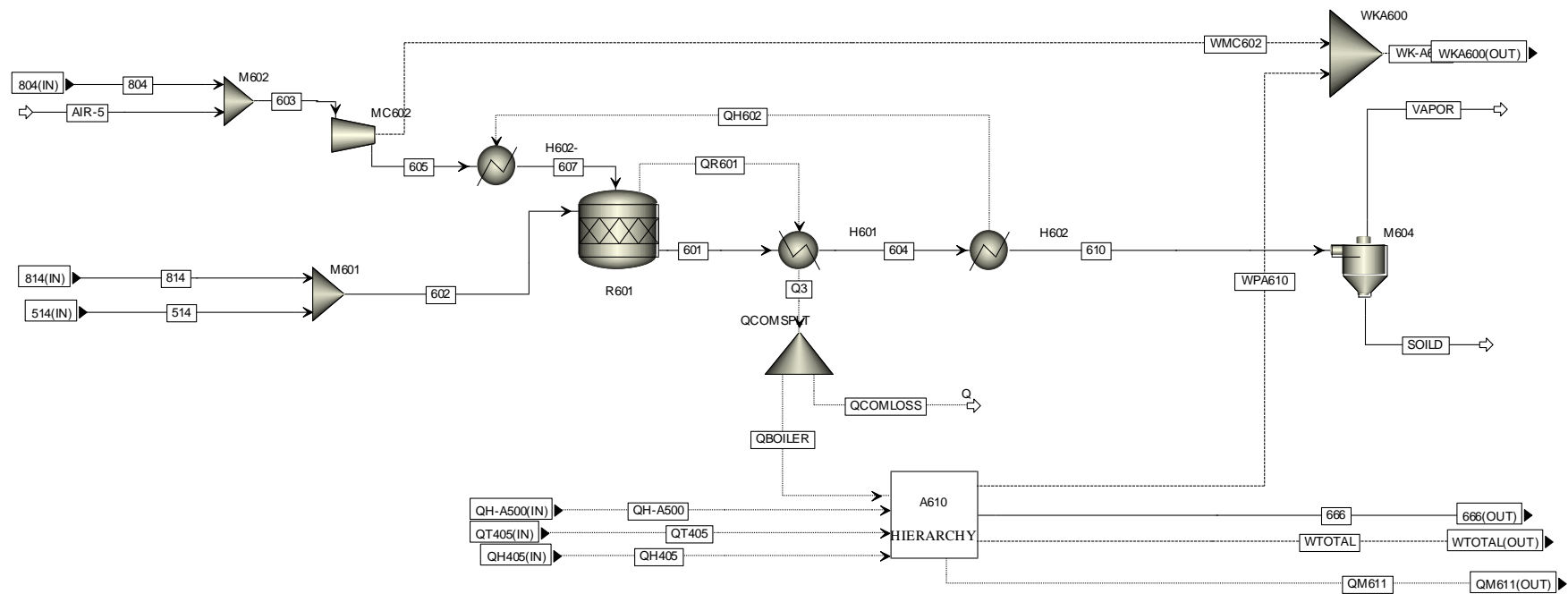


图 2.10 固废焚烧(A600 工段)Aspen Plus 流程图
 Fig. 2.10 Flowschart of lignin residue combustion (A600)

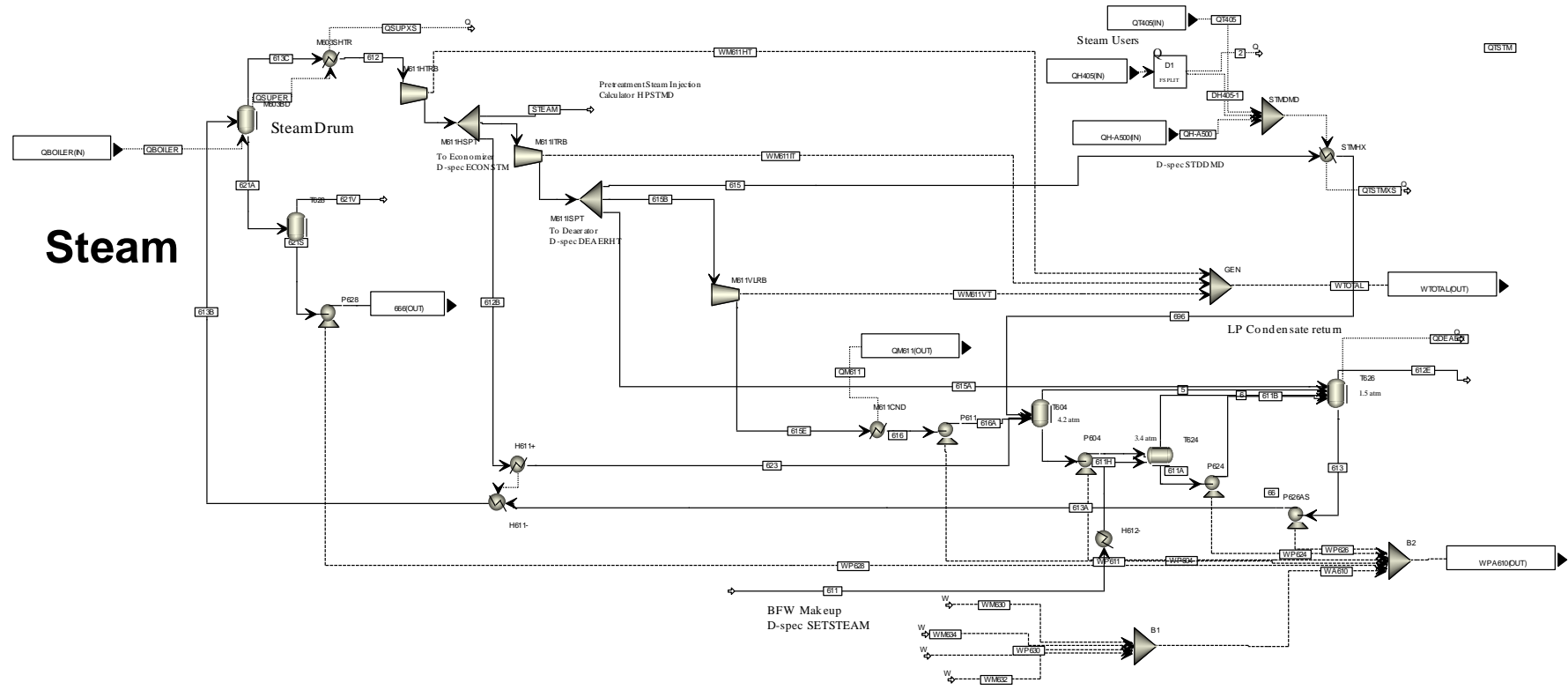


图 2.11 蒸汽发电 Aspen Plus 流程图(A610)

Fig. 2.11 Flowschart of electricity generation from steam (A610)

2.2.7 产品及化学品储存工段 A700

这个部分提供生产过程中使用的批量化学品以及葡萄糖酸钠产品的储藏。本工段储藏的化学品包括氢氧化钠、氢氧化钙、硫酸、玉米浆 (CSL) 和磷酸氢二铵 (DAP)。灭火所用的水也储存在这里, Aspen Plus 流程如图 2.12 所示。

NaOH、Ca(OH)₂、DAP 装在大的麻布袋中, 使用固体加料机装卸, 这就需要鼓风机和袋式除尘器。NaOH、Ca(OH)₂、DAP 从储料仓中送入日常供应仓中, 在这里使用搅拌器分别将它们和水混合, 配制的溶液被泵入反应器中。葡萄糖酸钠产品使用 25 kg 或者 50 kg 的内塑外编袋装。硫酸泵和玉米浆泵的尺寸很适合卡车的快速装料和卸料。灭火所要求的水泵流率为 2,500 gpm。

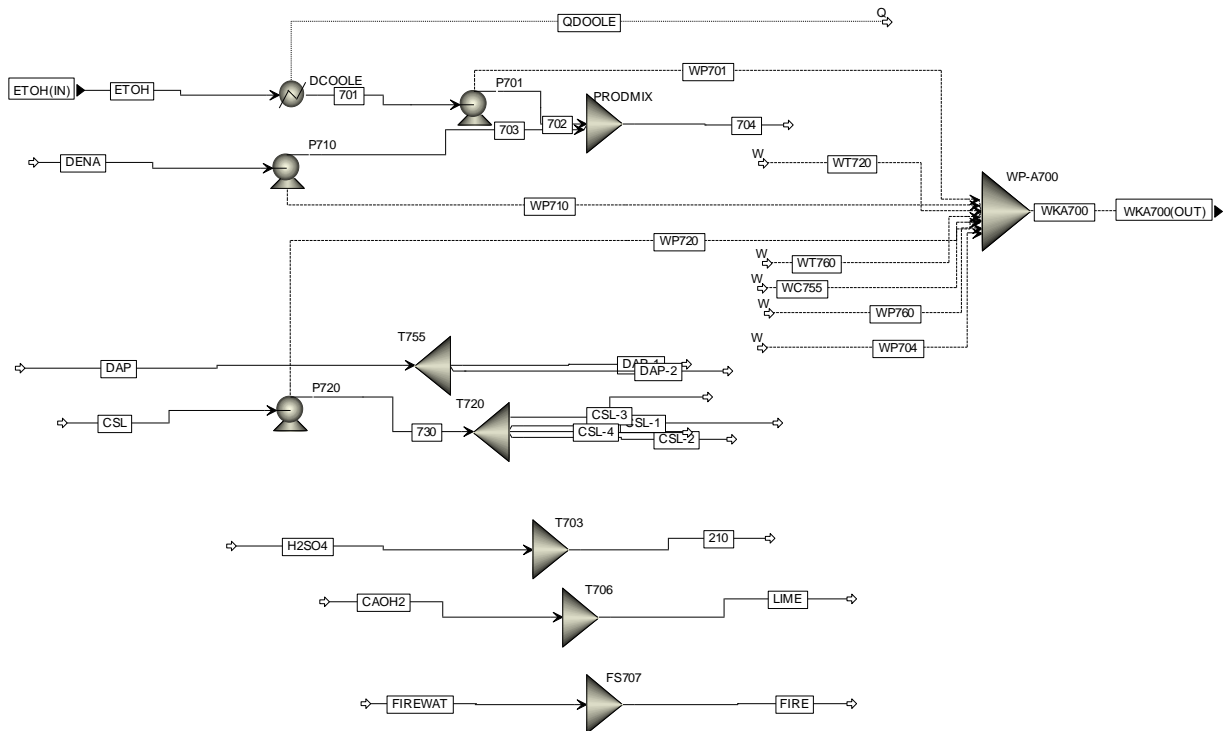


图 2.12 化学品储存 Aspen Plus 流程图(A700).

Fig 2.12 Flowschart of chemical storage (A700).

2.2.8 废水处理工段 A800

生物炼制过程中产生的废水在循环使用或者释放入环境中之前必须进行处理, 这些是在 A800 工段废水处理系统中完成的。需要特别指出的是, 发酵过程中产生的污水, 并不含有高磷或高氮等有机物, 不需要特别复杂的污水处理程序, Aspen Plus 流程如图 2.13 所示。

预处理废蒸汽、活性炭回收废水、冷却塔废水和在位清洗系统 (CIP) 废水混合在一起。通过厌氧和有氧消化除去废水中的有机物。厌氧处理产生了很多的甲烷, 被送入燃烧炉。有氧处理产生了相对清洁可以循环使用的水以及主要由细胞物质组成的活性污泥。污泥也可以在燃烧炉中燃烧。

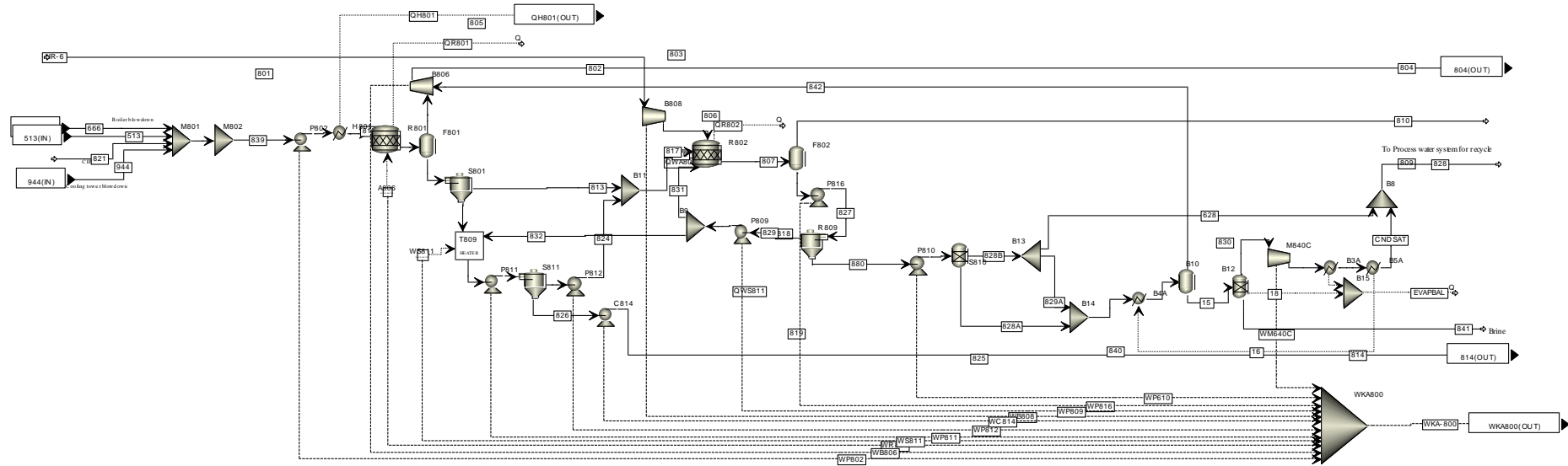


图 2.13 废水处理(A800 工段)Aspen Plus 流程图
Fig. 2.13 Flowschart of wastewater treatment (A800)

本设计没有考虑包括非常见的悬浮物固体、积垢等固体和如过程漏液等其它间歇加入物质。雨雪、设备清理废水和其它非生产废水排入市政废水处理系统。假设像纤维素、木质素和蛋白质等不溶性有机物质在厌氧处理中不参加反应，虽然其中的大部分在 A500 工段中被除去。

活性炭回收废水、锅炉废水和冷却塔污水混合在一起，通过热交换器 H801 后冷却到 35℃。总废水量约为 49.16 t/h。冷却后的废水直接送入厌氧消化器 R801。在厌氧消化中，91%的有机物成分被消耗掉；85%被转化为生物气体（甲烷和二氧化碳），5%被转化为细胞物质。在标准操作中，沼气会流入燃烧炉中，提供热量。设计中有一项沼气爆炸的紧急措施以防燃烧炉泄漏。

厌氧消化器中的液体被泵入带有悬置式曝气机（R-802）的需氧活性污泥中。在污泥中，大概 96%的可溶性有机物被除去，74%产生水和 CO₂，22%产生细胞物质。COD 在厌氧消化器中减少 91%后在有氧消化器中减少剩下的 96%，COD 总共减少 99.6%。

消化后的物质全部被泵入生物膜反应器（R-809）进行净化。在这里除去剩下的 COD 和胶状物质（特别是 SiO₂）。通过膜单元的粗虑和精滤分离生物泥浆。大部分的泥浆被送回活性污泥以保持其较高的细胞量。剩下的部分送入储罐中，在这里和厌氧消化后的污泥进行混合。

储罐中污泥使用离心机（S-811）定期脱水。固体部分主要是细胞物质，送入燃烧炉进行处理（C-814）。离心剩下的水送回有氧处理活性污泥。

处理后的水 COD 大概为 0.5g/L，被送入反渗透膜系统（RO）除去盐类。假设 RO 的排水是纯净的，和过程补充水混合后循环使用。RO 得到的盐类在机械蒸汽压缩蒸发器（M-840）进一步浓缩到固含量为 50%，冷凝物循环使用。

2.2.9 公用工程工段 A900

A900 工段被用于整合生物炼制生产所需要的公用设施（不包括 A600 工段提供的蒸汽），包括冷凝水、冷冻水、工厂和仪器需要的空气、过程用水和原位清洗系统（CIP）。同时也调查整个工厂电力的使用情况，Aspen Plus 流程如图 2.14 所示。

A900 工段中的过程输水管将新鲜水和处理后的废水混合，提供工厂所需要的常压水。水被用于纤维素酶生产、锅炉和冷却塔补充用水、及 CIP 系统。在预处理和酶水解前新鲜水和内部循环水混合用于稀释。工厂和设备的空气系统为通用设备（气动和清理工具）及操作提供需要的压缩空气。压缩空气使用量较大的部分即生物脱毒、发酵和酶生产有它们自己的空压机。CIP 系统为水解和发酵、酶生产和蒸馏系统提供热清理用水和消毒化学品。

冷却系统为整个工厂提供 9-28℃的冷却水。这是平均涨幅。通过热交换器后冷却水温度升高没有在 Aspen 上进行严格的模拟。冷却水最大的消耗者是冷却涡轮机。Aspen 基于从 37℃到 28℃温度下降来计算冷却塔的蒸发速度。

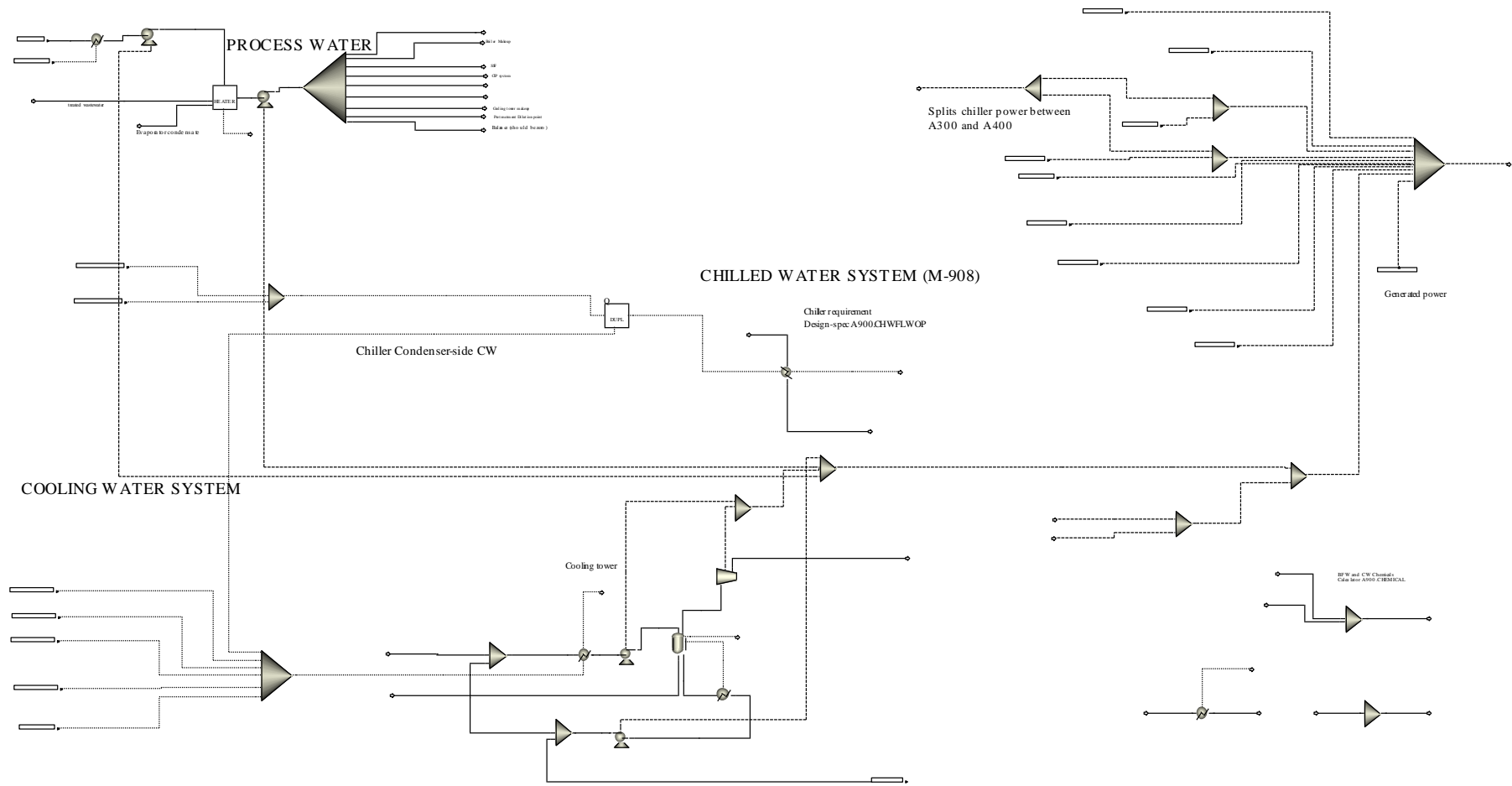


图 2.14 公用工程(A900 工段)Aspen Plus 流程模拟

Fig. 2.14 Flowschart of utilities (A900)

冷冻水由两台产量为 2,350 吨的 Trane 离心冷却机组提供。每台压缩机的电耗大概为 0.62 kW/t。假设冷却系统需要的冷却水和冷冻水循环相等。冷冻水循环为 A300 工段、A400 工段和 B400 工段的发酵罐提供冷却。

新鲜的水进入设备的温度假设为 13℃，在进入过程储水箱之前被用于冷却进入 A800 工段的废水。新鲜水在过程储水箱（T-914）中和处理过的废水混合，然后分成多股。洁净的水被用于前期的固含量调节、纤维素酶生产、锅炉和冷却的塔补充水。过程储水箱的保留时间是 8h，水泵（P-914）将箱内的水泵入设备中，能够处理 1.5 倍的过程需水量。本设计中没有水的直接循环。

工厂和设备空气系统为气动工具，清洁和仪器操作提供压缩空气。工厂的空气压缩机能提供 125 psig 400 SCFM 的压缩空气。空气干燥器和缓冲储罐能够为设备空气系统提供恒压的清洁干燥的空气。缓冲储罐的容量为 3,800 加仑。

2.2.10 纤维素酶在位生产工段 B400

本工段生产 A300 工段中使用的纤维素酶，Aspen Plus 流程如图 2.15 所示。纤维素酶是一种混合酶（具有催化能力的蛋白质），包括内切酶，随机攻击纤维素长纤维的化学键，快速降低聚合物链长；外切酶，攻击晶体状纤维素长纤维末端； β -葡萄糖苷酶，将纤维二糖降解为葡萄糖单糖。工业上使用里氏木霉 *Trichoderma reesei* 等菌株生产纤维素酶。里氏木霉是一种能在纤维素或其他纤维素酶诱导物存在下大量分泌纤维素酶的好氧丝状真菌。

本设计中以葡萄糖和新鲜水为原料进行 *T. reesei* 类型的真菌深层好氧培养（好氧发酵）。纤维素酶生产和葡萄糖没有直接关联，因为没有纤维素存在就不会促进微生物分泌纤维素酶。这里，使用少量纤维素酶将培养基中的少部分葡萄糖转化为纤维素酶有效诱导剂—槐糖。在这种底物上生长时，*T. reesei* 分泌较多纤维素酶。使用葡萄糖作为底物并不一定比使用预处理后的水解液昂贵，因为使用葡萄糖为底物时酶的效价较高，这和使用水解液相比减少了资金和设备成本。

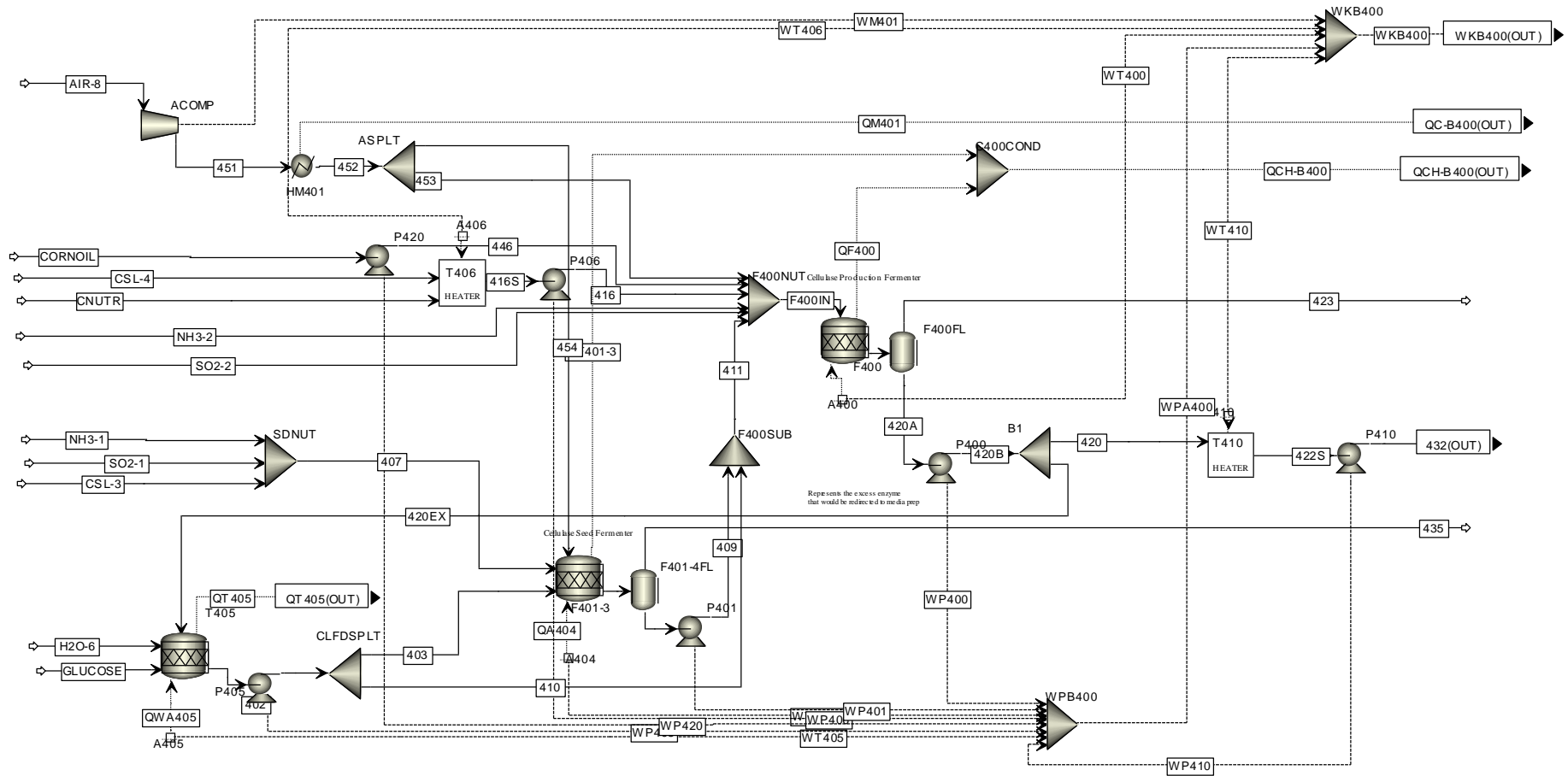


图 2.15 纤维素酶在位生产 (B400 工段) Aspen Plus 流程图
 Fig.2.15 Flowschart of enzyme on-site production (B400)

酶水解的纤维素酶酶载量为每克纤维素 10 毫克酶蛋白。这样计算, 酶蛋白的需求为每小时 326 千克。10% 额外的纤维素酶提供给培养基制作过程中得到葡萄糖/槐糖混合物。纤维素酶生产罐高径 (H/D) 比为 1: 2, 容积为 300 m³。发酵开始时达到 50% 工作体积, 然后通过分批补料加到 80%。一周的时间里, 每个生物反应器经过 24 h 的细胞生长阶段, 96 h 酶蛋白生产阶段和 48 h 排水、清洗和再填料的离线阶段。在一周的循环时间里, 每个生物反应器能生产 12,000 kg 的酶蛋白, 即每小时 71.4 千克。相当于酶的体积产率为 0.30 克酶蛋白/小时升。4 个反应器能够提供酶水解所需的每小时 326 千克酶蛋白。

反应器需要事先装入葡萄糖/槐糖碳源和包括玉米浆 (CSL), 氨水和 SO₂ 等营养物质。细胞生长结束后, 额外的底物加入以进行酶蛋白的生产。生物反应器中喷射入冷却的压缩空气和作为止泡剂的玉米油。通过内部蛇管中流动的冷冻水控制反应器的温度。在生产罐中, 假设 90% 的碳源用于酶蛋白的生产, 剩下的 10% 转化为细胞物质。在种子罐中, 85% 的碳源被转化为细胞物质, 5% 的碳源被转化为酶蛋白, 剩下的 10% 没有转化。作为细胞生长和酶蛋白生产碳源的葡萄糖是酶生产的最大消耗。电力也是较大的消耗, 因为空气注入、搅拌和制冷需要较多的能量。

2.4 经济评价方法

开发如此详细的过程设计、模拟和成本估算的最终目的是估算生物炼制工厂的经济性。绝对成本可以评估在市场中产品的竞争潜力, 而相对成本可以通过检查产品成本与过程模拟之间的关系来指导生物炼制的研究或其他核心研究。

总资金投入 (TCI) 是根据总设备成本第一个被计算的, 然后确定可变成本和固定运营成本。有了这些成本计算, 就能进行现金流分析来确定在限定的内部收益率 (IRR) 及零净收益 (NPV) 情况下的产品最低售价 (Minimum Selling Price)。这个部分就是进行完整的现金流分析。

分析中没有考虑如补贴、托管或者碳排放积分等政策因素, 因为这些情况是不确定的。本分析的目的是论证干法生物炼制产品是否具有成本竞争力。

2.4.1 年成本指标

目前的设备成本和化学品成本来自不同的年份, 下面是关于以 2013 年美元标准分析干法生物炼制生产过程的经济性的方法进行简单讨论。本文成本计算以 2013 年美元价值为标准进行表示, 而设备、化学品及雇员工资等成本信息并不是都来自同一年份。这里使用公式(1)折算到 2013 年数值。

$$2013C = C_0 \left(\frac{2013I}{I_0} \right) \quad (2-1)$$

式中, 2013C 为 2013 年设备、化学品或者劳动力的成本; C₀ 为当年设备、化学品或者劳动力的成本; 2013I 为 2013 年工业、化学品或者劳动力成本指数; I₀ 为当年的工业、化学品或者劳动力成本指数。

设备的购买价格反映的是某一年的报价,设备的资金成本使用 Chemical Engineering Magazine 中的工业成本指数进行转化(见表 2.8),使其为 2013 年美元标准。同样的,对于化学品成本,使用 SRI 质询中心的工业无机化学品指数,见表 2.9。雇员工资由 2014\$得到,使用中国统计局统计的劳动指数,见表 2.10。对于缺少成本指数的某些年份则通过线性回归进行计算。

表 2.8 工业成本指数

Table 2.8 Plant cost index

Year	CEM Annual Index	Calculated Index	Index used in Calculations
1990	357.60	370.11	357.60
1991	361.30	372.35	361.30
1992	358.20	374.60	358.20
1993	359.20	376.84	359.20
1994	368.10	379.08	368.10
1995	381.10	381.33	381.10
1996	381.70	383.57	381.70
1997	386.50	385.81	386.50
1998	389.50	388.05	389.50
1999	390.60	390.30	390.60
2000	394.10	392.54	394.10
2001	394.30	394.78	394.30
2002	395.60	397.03	395.60
2003	402.00	399.27	402.00
2004	444.20	401.51	444.20
2005	468.20	403.75	468.20
2006	499.60	406.00	499.60
2007	525.40	408.24	525.40
2008	575.40	410.48	575.40
2009	521.90	412.73	521.90
2010	550.80	414.97	550.80
2011		417.21	481.66
2012		419.45	483.90
2013		421.70	486.14
2014		423.94	488.39
2015		426.18	490.63

表 2.9 无机化学品成本指数
Table 2.9 Inorganic chemical index

Year	Producer Price Index	Calculated Index	Index used in Calculations
1980	89.00	89.93	89.00
1981	98.40	93.14	98.40
1982	100.00	96.34	100.00
1983	100.30	99.54	100.30
1984	102.90	102.74	102.90
1985	103.70	105.94	103.70
1986	102.60	109.14	102.60
1987	106.40	112.35	106.40
1988	116.30	115.55	116.30
1989	123.00	118.75	123.00
1990	123.60	121.95	123.60
1991	125.60	125.15	125.60
1992	125.90	128.36	125.90
1993	128.20	131.56	128.20
1994	132.10	134.76	132.10
1995	139.50	137.96	139.50
1996	142.10	141.16	142.10
1997	147.10	144.36	147.10
1998	148.70	147.57	148.70
1999	149.70	150.77	149.70
2000	156.70	153.97	156.70
2001	158.40	157.17	158.40
2002	157.30	160.37	157.30
2003	164.60	163.57	164.60
2004	172.80	166.78	172.80
2005	187.30	169.98	187.30
2006	196.80	173.18	196.80
2007	203.30	176.38	203.30
2008	228.20	179.58	228.20
2009	224.80	182.78	224.80
2010		185.99	228.40
2011		189.19	228.40
2012			228.50
2013			228.92
2014			229.34

表 2.10 劳动力成本指数

Table 2.10 Labor index

Year	Reported Index	Calculated Index	Index used in Calculations
1990	12.85	12.72	12.85
1991	13.30	13.16	13.30
1992	13.70	13.60	13.70
1993	13.97	14.04	13.97
1994	14.33	14.48	14.33
1995	14.86	14.92	14.86
1996	15.37	15.37	15.37
1997	15.78	15.81	15.78
1998	16.23	16.25	16.23
1999	16.40	16.69	16.40
2000	17.09	17.13	17.09
2001	17.57	17.57	17.57
2002	17.97	18.01	17.97
2003	18.50	18.45	18.50
2004	19.17	18.89	19.17
2005	19.67	19.33	19.67
2006	19.60	19.77	19.60
2007	19.55	20.21	19.55
2008	19.50	20.65	19.50
2009	20.30	21.10	20.30
2010		21.54	21.54
2011		21.98	21.98
2012			22.99
2013			23.86
2014			24.73

应该注意的是，在这个分析中化学品成本是基于这些指标的静态预测。虽然这些成本使用 2013\$报道，但它们并不能反映这些化学品 2013 年实际的市场价格。本设计以葡萄糖酸钠缓凝剂产品最低售价（MGSP）作为纤维素葡萄糖酸钠缓凝剂产品生产过程经济性分析的综合评价指标。在进行葡萄糖酸钠缓凝剂产品最低售价计算时，需要确定总资金投入、可变运营成本和固定运营成本。

本章以产品（燃料乙醇、L-乳酸和葡萄糖酸钠）最低售价（Minimum Selling Price）作为生产过程经济性分析的综合评价指标。在计算产品最低售价时，需要确定总资金投入、可变运营成本和固定运营成本。

2.4.2 总资金投入

得到的设备报价一般不包括设备的安装费用，对于建立一个完整的生物炼制工厂来说，设备的报价应该为设备的安装成本（设备报价和安装费用），不同设备的安装系数见表 2.11。

供应商给出购买成本的设备是固定尺寸的，当过程中处理量改变时，需要的设备尺寸就可能和原先的不同。为避免二次成本，使用了指数的扩展表达式，如式 (2-2) 所示：

$$NC = BC \left(\frac{NS}{BS} \right)^n \quad (2-2)$$

式中， NC 为新规格设备的成本； BC 为旧规格设备的成本； NS 为新设备的规格；旧设备的规格； n 为扩展系数，如表 2.12 所示。扩展系数是基于如物流或热负荷等产品性能相关的设备特点的特性标度指数（一般在 0.6 到 0.7 之间），扩展指数能从文献及供货商报价中得到^[214-216]。

根据设备种类的不同，购买成本乘以安装系数以确定设备的总成本。如泵、输送机、蒸发器等通用设备的报价引用 2011 年 NREL 的设计报告^[169]，而适用于干法生物技术的预处理反应器、发酵罐和螺带式搅拌器的报价则来自于中国实际的生产厂商，设备报价见表 2.13。

表 2.11 安装系数

Table 2.11 Installation factors

Equipment	Multiplier
Agitators, carbon steel	1.6
Agitators, stainless steel	1.5
Boiler	1.8
Compressors, motor driven	1.6
Cooling tower	1.5
Distillation columns, stainless	2.4
Heat exchangers, shell & tube, stainless steel	2.2
Heat exchangers, plate & frame, stainless steel	1.8
Heat exchangers, air-cooled	2.8
Inline mixers	1.0
Skidded equipment	1.8
Solids handling equipment (incl. filters)	1.7
Pressure vessels, carbon steel	3.1
Pressure vessels, stainless steel	2.0
Pretreatment reactor system	1.5
Pumps, stainless steel	2.3
Pumps, carbon steel	3.1
Tanks, field-erected, carbon steel	1.7
Tanks, field-erected, stainless steel	1.5
Tanks, storage, plastic	3.0
Tanks, storage, carbon steel	2.6
Tanks, storage, stainless steel	1.8
Turbogenerator	1.8

表 2.12 规模扩展指数

Table 2.12 Scaling exponents

Equipment	Exponent
Agitators	0.5
Compressors, motor driven	0.6
Distillation columns	0.6
Heat exchangers	0.7
Inline mixers	0.5
Package quotes / Skidded equipment	0.6
Pressure vessels	0.7
Pumps	0.8
Tanks, atmospheric	0.7
Solids handling equipment	0.8

表 2.13 适用于干法生物炼制技术的设备报价

Table 2.13 Equipment prices provided by the vendors used in dry milling biorefinery

Reactors	Size (m ³)	Material	Price (\$)	Year of Quote
Pretreatment reactors	10	SS316L	161,290 ^a	2014
Biodetoxification reactors	500	SS304	291,363 ^a	2014
Saccharification reactors	100	SS340	63,382 ^a	2014
SSF reactors	800	SS340	404,874 ^a	2014
Helical impeller mounted on pretreatment reactors	10	SS316L	18,000 ^b	2014
Helical impeller mounted on saccharification reactors	100	SS340	25,102 ^b	2014

^a Provided by Zhoukou Pressure Container Manufactory, Zhoukou, Henan, China

^b Provided by Hangzhou YuanZheng Chemical Engineering Technology and Equipment CO, Hangzhou, Zhejiang, China

一旦总设备成本决定，必须增加几个其他的直接或间接成本来判断总的资本投入（Total Capital Investment, TCI）。现场开发和仓库成本是基于界区内（ISBL）设备成本（A200 预处理工段、A300 生物脱毒工段、A400 糖化与发酵工段、B400 纤维素酶在位生产工段和 A500 产品精制回收工段）的，被认为是总直接成本（TDC）的一部分。工程应急款、现场费用、官方网站管理和建筑活动、以及其它和建筑相关的成本可以计算为 TDC 相关，在总结的时候可以给出固定资产投资（FCI）。TCI 是 FCI 和工程的总运营资金之和。表 2.14 总结了年加工 30 万吨玉米秸秆生产葡萄糖酸钠/木糖酸钠水泥缓凝剂产品的总资本投入（TCI）。

表 2.14 包括总直接成本和总资金投入的项目成本表

Table 2.14 Project cost worksheet including total direct costs and total capital investment			
Process Area	Purchased Cost (10,000 CNY)		Installed Cost (10,000 CNY)
Area 100: Feedstock handling	1,054		1,798
Area 200: Pretreatment	1,178		2,046
Area 300: Deoxygenation	2,108		3,906
Area 400: Enzymatic Hydrolysis & Fermentation	4,526		7,254
Area B400: Enzyme Production	3,038		5,270
Area 500: Recovery	2,790		5,208
Area 600: Boiler	5,518		10,106
Area 700: Storage	186		310
Area 800: Wastewater	992		992
Area 900: Utilities	496		930
Totals (Excl. Area 100)	20,956		36,022
Warehouse	4.0%	of ISBL	744
Site Development	9.0%	of ISBL	1,674
Additional Piping	4.5%	of ISBL	806
Total Direct Costs (TDC)			39,246
Prorateable Expenses	10.0%	of TDC	3,906
Field Expenses	10.0%	of TDC	3,906
Home Office & Construction Fee	20.0%	of TDC	7,874
Project Contingency	10.0%	of TDC	3,906
Other Costs (Start-Up, Permits, etc.)	10.0%	of TDC	3,906
Total Indirect Costs			23,560
Fixed Capital Investment (FCI)			62,806
Land			434
Working Capital	5.0%	of FCI	3,162
Total Capital Investment (TCI)			66,402

2.4.3 可变运营成本

包括原材料成本、废物处理费用和副产品收益的可变运营成本只有在过程运作中产生。过程中使用秸秆原料及化学品价格见表 2.15，价格信息取自 2011 年 NREL 的设计报告并按美元兑人民币汇率换算。纤维素酶价格的计算，当采用在位生产方式时，以 NREL 模型计算获得的成本数据为准；当采用购买酶的方式时，纤维素酶价格来自工业酶市场报价，如采购于湖南尤特尔生化有限公司的 Youtell #6，其报价为每 kg 酶制剂 13 元人民币（蛋白含量为 90 mg/g 酶制剂），折合 2,096.77 美元/吨酶制剂（13,000 元/吨酶制剂）。表 2.16 总结了基于每年每吨葡萄糖酸钠/木糖酸钠的成本变化。

表 2.15 2013 年原料化学品价格

Table 2.15 Raw chemical price for cost analysis

Raw material cost	Cost (per metric ton, 2013\$)
Feedstock (Lignocellulosic)	\$64.50
Sulfuric acid, 93%	\$53.33
Lime	\$142.23
Sodium hydroxide	\$483.87
Glucoamylase	\$4,838.71
Diammonium phosphate	\$1,111.24
Boiler chemicals	\$5,625.31
Cooling tower chemicals	\$3,371.25
Fresh water	\$0.29

2.4.4 固定运营成本

固定运营成本通常在整个生产过程中或者工厂在最大生产能力下生产时产生。这些成本包括劳力和各种其他开销项。

表 2.17 是建议的雇员数和相关工资。雇员人数根据每个工段的自动化程度估算，以及合理的管理人员和技术支撑人员。考虑到生物炼制原料的特殊性，其产业化装置应该建立在木质纤维素原料（如农作物秸秆等）丰富的地区，而这些地区一般属于经济欠发达地区，所以本文的薪酬以中国中部农村水平进行估算。这些估算会随当地情况而不同。

等于雇员工资总额 90% 的费用被用于生产安全、工厂管理、工厂维持、工资开销（包括福利）、工厂安保、门卫和其它的服务如电话、光、热和工厂人员交流。90% 的假设是 SRI 咨询公司在 2008 年的 PEP 年度报告书中建议的中间值。根据 1994 年 Chem Systems 报告，每年的维持材料估计为 ISBL 安装资金成本的 3%，资产保险和当地资产税估计为固定运营投入的 0.7%。

2.4.5 折现现金流量分析和产品最低售卖价格

一旦总资本投入、可变运营成本和固定运营成本被确定，现金流收益率 (DCFROR) 分析可以被用来判断每吨葡萄糖酸钠产品最低售卖价格。折现现金流量分析是通过迭代产品售卖成本直到项目的净现值为 0。这个分析要求折现率、折旧方法、所得税、工厂运营时间和建筑启动时间是确定的。因为这个工厂进行股本融资，关于贷款周期的假设也应该被考虑到。

折现率

社会折现率是用以衡量资金时间价值的重要参数，代表社会资本被占用应获得的最低收益率，并用作不同年份资金价值换算的折现率。社会折现率可根据我国国民经济发展的多种因素综合考虑。各类投资项目的国民经济评价都应该采用有关机构统一发布的社会折现率作为计算经济净现值的折现率。本分析中折现率（即本分析的内部收益率，IRR）设定为 8%，工厂运营时间为 30 年。

表 2.16 可变操作成本

Table 2.16 Variable operating costs

Process Area	Raw Material	Stream No.	kg/h	Price Quote (CNY/t or CNY/kWh)	2013 Cost (CNY/t or CNY/kWh)	10,000 CNY/yr (2013)	CNY/t product (2013)
Raw Materials							
NONE	Feedstock	STRM.101	37,500	441	383	11,479	358
A200	Sulfuric Acid, 93%	STRM.a200.h2so4	1,008	364	331	267	8
A300	Lime	STRM.a300.Lime cisolid	720	972	882	508	16
A400	Corn Steep Liquor	STRM.A700.CSL	63	429	397	20	1
	Diammonium Phosph	STRM.a700.DAP	26	7,458	6,890	143	4
	Sodium hydroxide	STRM. A700. naoh	4,500	3,307	3,000	10,800	337
B400	Purchased Enzyme	CMIX.GLUCCOSE.B400.GLUCCOSE	1,209	642	4,052	3,920	122
	Glucose	STRM.B400.CSL	82	63	397	26	1
	Corn Steep Liquor	STRM.B400.NH3	57	496	3,132	144	4
	Ammonia	STRM.B400.SO2	8	280	1,768	12	0
	Host nutrients	STRM.B400.CNUTR	34	822	5,105	138	4
A500	Active Caibonate	STRM. A500.active-c	500	4,408	3,621	1,449	50
A600	Boiler Chems	STRM.A900.921	0.083	21,093	31,641	2	0
A900	Cooling Tower Chems	STRM.A900.922	0.420	15,067	18,962	6	0
	Makeup Water	STRM.A900. 903	51,111	1.50	1.61	65	2
Subtotal						29,141	910
Waste Streams							
A600	Disposal of Ash	STRM.A600.SOILD	3,665	20	36	651	20
Subtotal						651	20
By-Products and Credits							
A900	Grid Electricity	WORK.A900.WKNET	10,395		0.4	3,326	104
Subtotal						3,326	104
Total Variable Operating Costs						26,467	836

表 2.17 固定操作成本

Table 2.17 Fixed operating costs

Position	2013 Salary (CNY/yr)	Required No.	Total (10,000/yr)	10,000/yr (2013)	CNY/t product (2013)
Labor & Supervision					
Plant Manager	101,706	2	20		
Workshop Manager	81,963	8	66		
Process Engineer	59,827	10	60		
Facilities Engineer	59,827	10	60		
Analysis Engineer	59,827	2	12		
Production Operators	35,896	50	179		
Analysis Operators	35,896	5	18		
Yard Employees	29,914	15	45		
Clerks & Secretaries	35,896	10	36		
Total Salaries			496	496	15
Labor Burden (90%)			446	446	14
Other Overhead					
Maintenance	3.0%	of ISBL	553	553	17
Property Insur. & Tax	0.7%	of FCI	440	440	14
Total Fixed Operating Costs				1,934	60

股本融资

对于这个分析，假设工厂 40% 的股本融资。贷款的时间是 10 年 6.55% 的贷款利率。贷款在 1 年的建设阶段投入。贷款利率是根据 2012 年 7 月 6 日起执行的中国人民银行发布的 5 年以上的金融机构贷款利率。

折旧

使用 200%（主工厂）和 150%（蒸汽发电工厂）的梯度折旧法进行折旧。主工厂折旧时间为 7 年，但是蒸汽发电工厂使用 20 年的折旧期。

税务

根据《中华人民共和国企业所得税法》，在我们的分析中，企业所得税为 25%。所得税的多少每年随着产品产量而变化。

建造时间

建设时间对现金流分析是很重要的，因为在建设过程中没有收入，大量的金钱被使用。小型项目（投资少于 100 万\$）能够在 18 个月内完成，大的项目需要 42 个月。石油炼制的经济学概述表明大的炼油厂（15 亿美元投资）能在 24 个月内建成这里使用 24 个月的建设时间。假设建设期的第一年完成建设的 60%，第二年完成剩下的 40%。

启动时间

大型的用粮食生产乙醇的工厂能够在少于 6 个月的时间内启动。考虑到本设计是第 n 个运营工厂，我们假设 3 个月的启动时间。但是这个启动时间没有完全浪费。假设在

75%的可变消费和 100%固定消费条件下能够得到 50%的产量。

运营资本

运营资本定义为能够满足原料和存货、完成产品储存、回收账款、付工资、维持供应的手头现金以及付账和付税的可利用现金。整个工厂的运营时间都要求有现金流动，即从启动阶段到能够产生能够购买更多原料和供应品的生产阶段。对于这个项目，假设运营资本为固定运营成本的 5%。表 2.18 总结了在现金流分析使用的参数。

表 2.18 折现现金流量分析参数

Table 2.18 Discounted cash flow analysis parameters

Plant life	30 years
Discount rate	8%
General plant depreciation	200% declining balance (DB)
General plant recovery period	7 years
Steam plant depreciation	150% DB
Steam plant recovery period	20 years
Corporate income tax	25%
Financing	40% equity
Loan terms	10-year loan at 6.55% APR
Construction period	2 years
Working capital	5% of fixed capital investment
Start-up time	3 months
Revenues during start-up	50%

2.5 结论

本章对 Aspen Plus 平台上木质纤维素原料生产纤维素乙醇、L-乳酸和葡萄糖酸的干法生物炼制技术进行全流程模拟，作为过程操作推演、技术经济评价和工业设计的基础。整个生物炼制过程包括原料前处理、预处理、生物脱毒、纤维素酶在位生产、糖化与发酵、产品分离与精制、废水处理、木质素残渣燃烧发电、产品储存以及公用工程等 10 个工段。在全流程模型的基础上，建立了适用于中国国情的严格意义上的技术经济评价模型，对干法生物炼制技术生产纤维素乙醇、乳酸和葡萄糖酸的过程从总资金投入、可变操作成本和固定操作成本等方面进行了严格核算，以最低产品售价（Minimum Selling Price）为目标函数，对过程经济性进行了严格评定。

第 3 章 通过最小化能量输入和废水产生量实现纤维素乙醇产业生产潜力的最大化

3.1 前言

木质纤维素的生物炼制过程一般包括：前处理、预处理、脱毒、水解、发酵和产品回收^[181]。由于技术不成熟和成本过高，生物炼制技术仍然处于工业化早期阶段^[182-184]。乙醇最低售价（Minimum ethanol selling price, MESP）常常被用来量化整个生物炼制过程的成本^[166-169]。几个主要的生物炼制技术（以预处理技术命名）的 MESP 分别为：稀酸预处理技术（DAP）为\$2.15/gal^[169, 185]；氨纤维膨爆（AFEX）技术为\$3.00/gal^[186, 187]；脱乙酰基-机械磨浆（DMR）技术为\$3.00/gal^[188, 189]。这些技术的 MESP 值的计算都是基于‘第 n 套装置’的假设。所谓的‘第 n 套装置’并不是使用本技术的第一套装置，而是使用同一技术的第 n 套已经建成并且运行的装置。而实际的 MESP 肯定会比目前计算的要高出很多。为建立大规模产业化的生物炼制工厂，最大化纤维素乙醇生产的潜能以降低产品的成本是非常必要的。

纤维素乙醇的成本包括原料（生物质）成本、纤维素酶成本和非酶转化成本。除去被广泛强调的原料和纤维素酶成本外，非酶转化过程需要克服纤维素转化率过低、过程能耗水耗过高、以及大量废水产生。纤维素转化率过低主要体现在乙醇发酵浓度只有 5-10% (v/v)^[185-189]，明显低于一般玉米乙醇 12-15% (v/v) 的发酵浓度^[190-193]。较高浓度的纤维素乙醇发酵往往是以高能耗和废水产生量为代价。在能量和水平衡方面，和成熟的玉米乙醇加工相比，高能耗水耗以及大量废水产生的生物炼制过程明显处于劣势^[194-198]。在生物乙醇行业，如果将来乙醇能够完全取代汽油作为交通运输燃料，其年产量将达数十亿吨。如此规模的生物乙醇生产过程中，高能耗水耗和废水产生将是一个非常巨大的挑战，特别是在那些基础设施不完备的发展中国家，如中国、巴西和印度。能量和水平衡不仅仅是一个操作成本问题，而将会是环境和社会问题。所以，低能耗水耗和废水产生量以及高乙醇转化得率是生物炼制技术商业化必须具备的。

本研究的目的是使用一系列‘干’的生物炼制工艺，以最低的能耗水耗和废水产生量实现高效的生物质转化。‘干’的生物炼制技术开始于干式稀酸预处理（Dry dilute acid pretreatment, DDAP），预处理进料固液比高达 2: 1，过程中没有废水产生，蒸汽和新鲜水用量非常少^[199-201]。预处理结束后物料的固含量达 50% (w/w)，没有游离水产生。然后利用独特的脱毒真菌 *Amorphotheca resinae* ZN1 选择性的降解预处理后物料中含有的抑制物组分，过程无废水产生（生物脱毒，Bio-detoxification）^[202, 203]。最后在 30-35% (w/w) 高固含量下进行同步糖化与共发酵（SSCF），同时利用葡萄糖和木糖实现高乙醇浓度^[204]。使用干法生物炼制技术（Dry dilute acid Pretreatment and Biodetoxification process, DryPB process）处理玉米秸秆、小麦秸秆、水稻秸秆、甘蔗渣和意杨木屑五种典型的生物质。根据美国可再生能源实验室（NREL）的设计报告及本技术的特点建立

了干法生物炼制的 Aspen Plus 过程模型。然后在能耗、废水产生量和成本等方面和目前报道较多的 DAP 技术、AFEX 技术和 DMR 技术, 以及玉米乙醇进行了比较。同时考察了副产品、纤维素酶和原料等对 MESP 的影响。

3.2 材料与方法

3.2.1 木质纤维素原料与纤维素酶

玉米秸秆、水稻秸秆、小麦秸秆和甘蔗渣用孔径为 10 mm 锤式粉碎机粉碎, 然后置于塑料袋中常温储存。白杨木屑不粉碎直接烘干待用。木质纤维素原料的组分测定是依据 NREL 的测定方法^[205, 206], 五种不同木质纤维素原料的主要组成如表 3.1 所示。

表 3.1 五种木质纤维素原料的产地、收获时间及主要组成 (% , w/w)

Table 3.1 Composition, origin and harvest time of five lignocellulosic biomasses (% , w/w)

Feedstock	Origin	Harvest time	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Ash
Corn stover	Bayan Nur, Inner Mongolia	2015	35.38%	24.62%	16.05%	3.47%
Wheat straw	Dan Cheng, Henan	2011	38.70%	25.90%	14.90%	5.20%
Rice straw	Chang Zhou, Jiangsu	2014	35.38%	18.36%	22.47%	9.26%
Poplar Sawdust	Yan Cheng, Jiangsu	2015	39.66%	16.60%	29.43%	3.24%
Sugarcane bagasse	Bei Hai, Guangxi	2011	38.77%	23.94%	26.39%	1.33%

纤维素酶使用诺维信的 Cellic CTec 2.0 (Beijing, China), 根据美国可再生能源实验室 (NREL) 的 LAP-006 方法^[207]测定纤维素酶滤纸酶活为 203.2 FPU/mL。使用 Ghose 的方法测定的纤维二糖酶活力为 4,900 CBU/mL^[208]。以 BSA 为蛋白标准根据 Bradford 的方法测定其纤维素酶蛋白含量为 87.3 mg/mL^[209]。纤维素酶的用量是根据原料中每 g 纤维素的酶蛋白 mg 数计算的。

3.2.2 干式稀酸预处理与生物脱毒

根据 Zhang 和 He 等报道的干式稀酸预处理技术对五种不同的木质纤维素生物质原料进行预处理^[199-201]。简单的说就是把木质纤维素原料和稀硫酸溶液以 2: 1 (w/w) 固液比一同加入带有螺带式搅拌桨的 20 L 预处理反应器中, 开启搅拌并在 50 rpm 的条件下搅拌混匀 3 min, 然后通入蒸汽并在 175°C、0.89 MPa 的条件下维持 5 分钟。硫酸的用量依据不同的木质素原料决定的, 每 100 g 玉米秸秆、甘蔗渣、意杨木屑使用 2.0 g 的硫酸; 每 100 g 麦秆、水稻秸秆使用 2.5 g 的硫酸。预处理后的木质纤维素原料固含量 50% 左右, pH 维持在 2.0 左右, 预处理过程中没有废水产生。

呈酸性的预处理后原料在进行生物转化前需要脱除预处理过程中产生的对后续酶解和发酵具有抑制作用的组分。这里的脱毒是根据 He 等提出的快速固态生物脱毒过程^[203]。首先加入 20% (w/w) 的氢氧化钙悬浊液调节预处理后物料的 pH 至 5 左右, 经过机械磨浆后的物料在 15 L 的生物反应器中接入 10% (w/w) 的脱毒菌株 *A. resiniae* ZN1。在通入 0.8 vvm 无菌空气、28°C、每 12 h 搅拌 1~3 min 的条件下培养 36 h 即可快速脱除绝大部分抑制物, 并同时保留大部分木糖。过程中不添加营养盐和新鲜水, 没有废水产

生。脱毒后物料的固含量仍然为 50%，除了抑制物外，其它组成基本没有变化。

3.2.3 高固含量的同步糖化与共发酵

脱毒后的物料可用于生物转化生产纤维素乙醇。高固含量的同步糖化与共发酵 (SSCF) 是在带有螺带式搅拌桨的 5 L 或 50 L 发酵罐中进行的^[204]。首先将脱毒后的物料在高固体含量 (30% 和 35%)、(10、15 和 20) mg 酶蛋白/g 纤维素的条件下预糖化 12 h，条件为 50℃、pH 4.8、150 rpm。纤维素酶使用的是诺维信 CTech2。预糖化后物料呈液态，然后接入发酵菌种 *Saccharomyces cerevisiae* XH7 进行 96h 固含量为 30% 或者 35% 的同步糖化共发酵，同时利用原料中的葡萄糖和木糖，条件为 30℃、pH 4.8、150 rpm。SSCF 营养盐为 2 g/L 的 KH_2PO_4 ，2 g/L 的 $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ ，1 g/L 的 MgSO_4 ，10 g/L 的 yeast extract (YE)。pH 用 5 M NaOH 调节维持在 5.5。

3.2.4 菌种和菌种培养

生物脱毒菌种 *Amorphotheca resiniae* ZN1 是本实验室前期筛选得到的一株能够除去抑制物的真菌，储存于中国普通微生物菌种保藏管理中心 (CGMCC, <http://www.cgmcc.net>)，登记号为 7452^[202]。

发酵菌种 *Saccharomyces cerevisiae* XH7 是来自于山东大学鲍晓明课题组，是对野生型双倍体菌株 *Saccharomyces cerevisiae* BSIF 进行基因改造和适应性驯化得到的。

发酵菌株保存在 -80℃ 超低温冰箱，SSCF 的种子的培养步骤如下，取出的冻存管在 20 mL 的 YPD 培养基中进行活化 12 h (一级种子培养基: 20g/L Glucose, 20g/L peptone, 10g/L yeast extract); 然后转接到以木质纤维素为底物的种子培养基，首先是二级种子培养基培养 12 h (二级种子培养基: 5% 快速脱毒后物料 (w/w), 2g/L KH_2PO_4 , 2g/L $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, 1g/L MgSO_4 , 10g/L YE)，然后转接到三级种子培养基培养 12h (三级种子培养基: 10% 快速脱毒后物料 (w/w), 2g/L KH_2PO_4 , 2g/L $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, 1g/L MgSO_4 , 10g/L YE)。所有的转接的接种量为 10% (v/v)，二级、三级种子培养的酶用量是 15 FPU/gDM，种子培养的条件为 30℃、PH 5.5、200 rpm。

3.2.5 乙醇得率计算

SSCF 过程乙醇得率和纤维素转化率的计算方法是依据 Zhang and Bao 的方法^[210]:

$$\text{Ethanol yield (\%)} = \frac{[\text{Ethanol}] \times W}{976.9 - 0.804 \times [\text{Ethanol}]} \cdot \frac{1}{0.511 \times ([\text{Cellulose}] \times 1.111 + [\text{Xylose}] \times [\text{Solids}]) \times M} \times 100\% \quad (3-1)$$

其中，[Ethanol] 为发酵结束后发酵液中的乙醇的浓度 (g/L); W 为 SSCF 阶段加入的总水量 (g); [Cellulose] 为预处理后物料的纤维素含量 (干基, g/g); [Xylose] 为预处理后物料の木糖含量 (干基, g/g); [Solids] 为 SSCF 初始固体含量 (干基, g/g); 976.9 为乙醇质量浓度 (g/g) 和体积浓度 (g/L) 间转换的校正系数; 0.804 为计算 SSCF 过程中水损失的无量纲参数; 1.111 为纤维素到葡萄糖的转化因子; 0.511 为葡萄糖到乙醇的转化因子。

$$\text{Cellulose conversion (\%)} = \frac{[\text{Glucose}] \times V}{[\text{Cellulose}] \times 1.111 \times [\text{Xylose}] \times M} \times 100\% \quad (3-2)$$

其中, V 为预糖化阶段加入的总水量 (L); M 为水解或者发酵开始时系统的总质量 (g); [Glucose] 为预糖化结束后的葡萄糖含量 (g/L);

木糖转化率的计算时根据预水解前和 SSCF 后的总木糖浓度的减少量除以总木糖浓度。

3.2.6 抑制物、糖类和乙醇的测定

葡萄糖、木糖、乙醇、甘油、糠醛、5-羟甲基糠醛和乙酸的测定都是使用 HPLC (LC-20AD, Shimadzu, Kyoto, Japan), 此 HPLC 配有 RID-10A 型示差折光检测器 (Shimadzu, Kyoto, Japan) 和 HPX-87H 型色谱柱 (Bio-rad, USA)。呋喃类物质使用 HPLC (LC-20AT, Shimadzu, Kyoto, Japan) 检测, 此 HPLC 配有 SPD-20A UV 型示差折光检测器 (Shimadzu, Kyoto, Japan) 和 YMC-Pack ODS-A 型色谱柱 (Bio-rad, USA)。

3.2.7 COD、BOD₅、燃烧热值、K 元素和 P 元素测定

使用 θ 环填料 (40 mm) 的玻璃精馏塔 (内径 3 mm) 对不同原料来源 (玉米秸秆、小麦秸秆、水稻秸秆、甘蔗渣和意杨木屑) 的乙醇发酵醪进行精馏得到质量浓度约为 35% 的乙醇溶液。塔馏物经过压滤得到厚度约为 4 mm、含水量约 35% (w/w) 的木质残渣和废水。这里测定了木质素残渣的发热值 (干基) 和其燃烧后灰分中的 K 元素和 P 元素、废水的化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 和生化需氧量 (Biochemical Oxygen Demand after 5 days, BOD₅)。

取湿木质素残渣在 105 °C 烘箱中烘至恒重, 然后根据中国国家标准 GB/T213-2003 (煤的发热量测定方法) 使用恒温式氧弹量热仪 (MMC 274 multi-module, Netzsch Co, Fresitaat Bayerm, Germany) 测定木质素残渣的发热值。

取干燥的木质素残渣在马弗炉中于 575 °C 焚烧 3 h。测定木质素残渣的灰分含量, 使用 Agilent 725ES 测定灰分中的 Ca、P 元素和 K 元素含量。

废水的化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 测定参照中国环境保护标准 HJ/T399-2007 (水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法)。废水样品稀释后在消解仪 (Hach DRB200, Hach Inc, NY, USA) 中于 165 °C 加热 15 min, 然后使用分光光度计 (Hach DR5000, Hach Inc, NY, USA) 测定其 600 nm 吸光值。最后和标准曲线对比得到废水样品的 COD 值。

废水的 5 日生化需氧量 (Biochemical Oxygen Demand after 5 days, BOD₅) 测定参照中国环境保护标准 HJ505-2009 (五日生化需氧量 (BOD₅) 的测定 稀释接种法)。废水样品经稀释后充满于完全密封的溶解氧瓶中, 接种后在 20 °C 的暗处培养 5 天。分别测定培养前后水样中溶解氧的质量, 由培养前后溶解氧的质量浓度之差, 计算每升样品消耗的溶解氧量, 以 BOD₅ 表示。

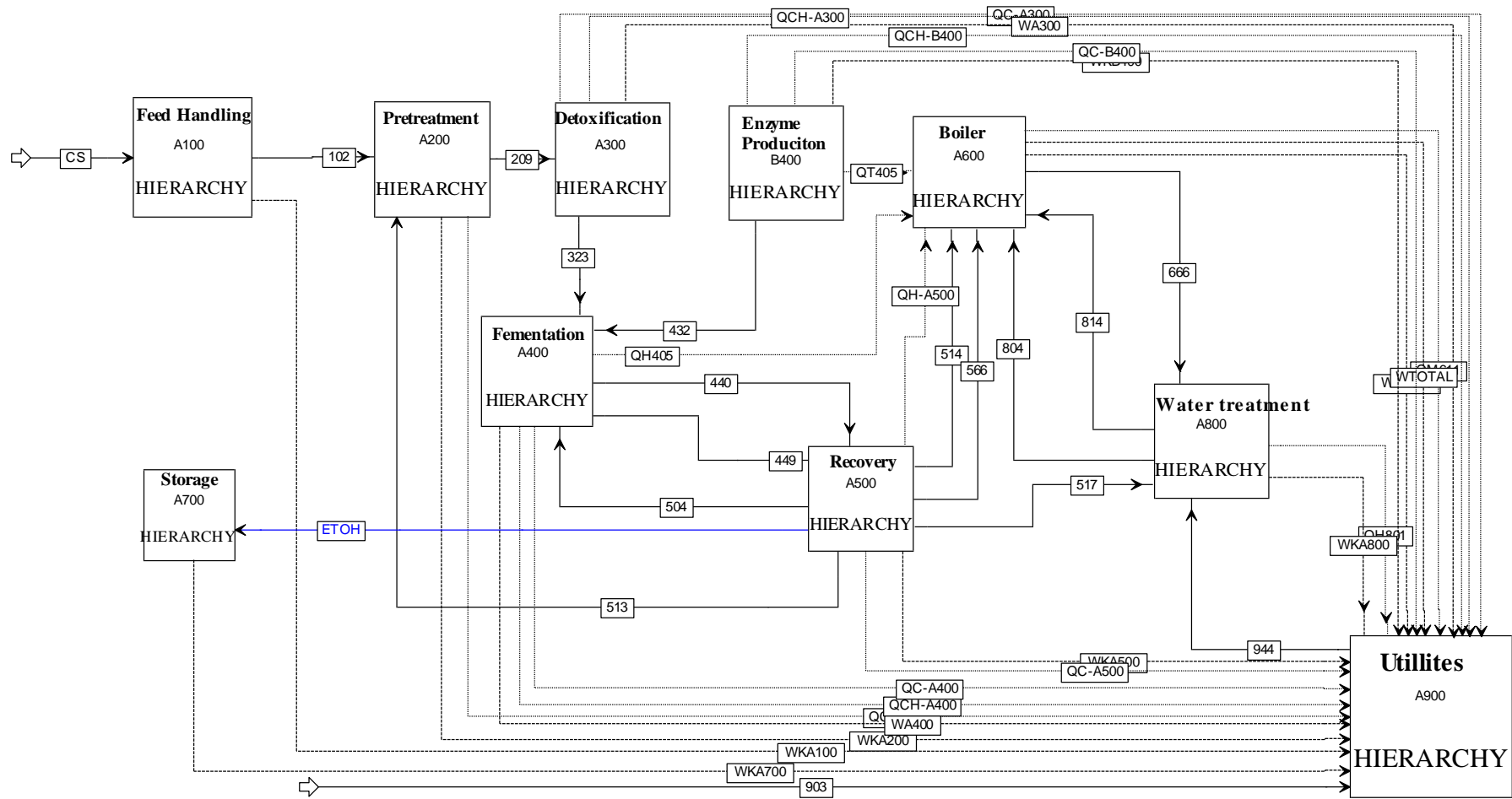


图 3.1 干法生物炼制技术纤维素乙醇生产的 Aspen Plus 流程框图

Fig. 3.1 Flowchart of cellulosic ethanol production process from lignocellulosic feedstock on Aspen Plus platform

3.2.8 纤维素乙醇生产的过程模型设计及经济评价

本技术经济评价的纤维素乙醇工厂使用的原料为木质纤维素原料（玉米秸秆、小麦秸秆、水稻秸秆、甘蔗渣和意杨木屑），组成见表 3.1。纤维素乙醇生产流程框图如图 3.1 所示。干法生物炼制技术生产纤维素乙醇的 Aspen Plus 流程建模及经济评价方法参照 2.2 和 2.3。主要不同在于：为了和其它生物炼制技术比较，这里统一将纤维素乙醇工厂的生产规模由 2.2 的每天处理 900 公吨（以下简称吨）干原料，年操作时间为 8,000 h 扩大到每天处理干木质纤维素原料 2,000 吨，年操作时间 8,410 h（年总运行时间的 96%）。

3.3 结果与讨论

3.3.1 干法生物炼制技术生产纤维素乙醇的实验结果及经济概要

由表 3.2 同步糖化与共发酵可以看出，使用不同的木质纤维素原料，包括玉米秸秆、小麦秸秆、水稻秸秆、甘蔗渣和意杨木屑，在较高的固含量和低酶用量下都表现出了非常好的发酵结果。其中在 35%固含量和 15mg 酶蛋白/g 纤维素的条件下玉米秸秆和小麦秸秆的乙醇发酵浓度高达 90.3 g/L 和 101.1 g/L，体积浓度分别为 11.4% (v/v) 和 12.8% (v/v)，这与玉米乙醇 12-15% (v/v)的发酵浓度相同。玉米秸秆、水稻秸秆、甘蔗渣和意杨木屑在 30%固含量下的乙醇浓度都接近 80g/L，由于小麦秸秆具有较高的纤维素含量而使得其同步糖化与共发酵(SSCF)结果最优。当生物反应器从 5 L 放大 10 倍到 50L，SSCF 的发酵结果更佳。这可能是由于大的生物反应器有益于过程的传质传热。

以玉米秸秆在 10mg 酶蛋白/g 纤维素、30%固含量下在 50 L 生物反应器中实现 85.1 g/L 为基础案例，计算干法生物炼制生产纤维素乙醇的经济情况，结果如表 3.3 所示。根据上述 Aspen Plus 流程模拟及折现现金流量分析可知，乙醇最低售价为\$1.79/gal 乙醇（3707 元/吨）。表 3.4 为工厂各工段的资金投入，每天加工 2,000 吨玉米秸秆生产纤维素乙醇的工厂总资金投入约为 3.28 亿美元（约 20.32 亿人民币），其中木质素残渣焚烧发电工段和废水处理工段的总资金投入最多，分别为 6,220 万美元和 3,510 万美元。单位燃料乙醇的成本分布见表 3.5，原料玉米秸秆的成本占总成本的 48.60%。

表 3.2 不同条件下五种木质纤维素原料的同步糖化与共发酵结果

Table 3.2 Summary of SSCF performance using five biomass

Conversion performance	Corn Stover				Wheat Straw				Rice Straw	Sugarcane Bagasse	Poplar Sawdust
Bioreactor scale (L)	5	5	5	50	5	5	5	50	5	5	5
Cellulase dosage (mg proteins/g cellulose)	10	15	15	10	10	15	15	10	15	15	15
Solids loading in whole slurry (% , w/w)	30	30	35	30	30	30	35	30	30	30	30
Cellulose content in whole slurry (% , w/w)	11.3	11.3	13.3	11.3	12.0	12.0	14.1	11.3	12.2	11.6	13.1
Xylose content in whole slurry (% , w/w)	4.5	4.5	5.9	4.5	5.3	5.3	6.0	4.5	3.8	6.1	5.3
Ethanol titer in liquid (g/L)	76.3	78.7	90.3	85.1	84.6	88.0	101.1	87.0	71.9	78.3	79.1

表 3.3 基础案例的得率及转化成本

Table 3.3 Summary of base case

Plant capacity(dry ton/day)	2,000
Operation time (hr/year)	8,410
Ethanol Yield (kg/ton dry corn stover)	254
Ethanol Yield (% , During SSCF)	72.8
Ethanol production (million gal/year)	58.8
Total capital investment (million dollar)	327.8
Enzyme loading (mg/g cellulose)	10
SSCF time(day)	4.5
Ethanol titer(g/L)	85.1
Excess Electricity (kWh/gal)	3.4
Plant Electricity Use (kWh/gal)	3.2
Plant Water Usage (gal/gal)	5.3
MESP(\$/gal)	1.79
Feedstock cost(\$/gal)	0.87
Enzyme cost (\$/gal)	0.19
Non-Enzyme Conversion cost(\$/gal)	0.73

表 3.4 总资金成本

Table 3.4 Capital Costs

	Million dollar	Million CNY
Pretreatment	7.50	46.50
Detoxification	8.70	53.94
Saccharification & Fermentation	26.70	165.54
On-site Enzyme Production	9.70	60.14
Distillation and Solids Recovery	21.60	133.92
Wastewater Treatment	35.10	217.62
Storage	5.20	32.24
Boiler/Turbogenerator	62.20	385.64
Utilities	5.90	36.58
Total Installed Equipment Cost	182.60	1,132.12
Added Direct + Indirect Costs	145.20	900.24
Total Capital Investment (TCI)	327.80	2,032.36

表 3.5 单位产品的生产成本
Table 3.5 Manufacturing cost

	Cents/gal ethanol	CNY/ton ethanol	Million dollar/year	Million CNY /year
Feedstock + Handling	87	1,796	50.90	315.58
Sulfuric Acid	3	62	1.80	11.16
Lime	3	55	1.60	9.92
Glucose	12	258	7.30	45.26
Other Raw Materials	4	74	1.50	9.30
Waste Disposal	3	57	1.60	9.92
Net Electricity	-17	-355	-10.00	-62.00
Fixed Cost	17	343	9.70	60.14
Capital Depreciation	18	363	10.30	63.86
Average Income Tax	9	191	5.40	33.48
Average Return on Investment	42	862	24.40	151.28
Total	179	3,707	104.50	647.90

3.3.2 与其它生物炼制技术的比较

如表 3.6 所示, 这里总结了几种经典的生物炼制技术, 包括 DAP 过程 (稀酸预处理技术)^[169, 185]、AFEX 过程 (氨纤维膨爆技术)^[186, 187]、DMR 过程 (脱乙酰基-机械磨浆技术)^[188, 189]和本研究的 DryPB 过程 (干法生物炼制技术)。

在预处理阶段, 和 DAP 过程 (30%, 5 min, and 22 mg 硫酸/g 干物料)、AFEX 过程 (40%, 15 min, and 1,000 mg 氨/g 干物料) 及 DMR 过程 (8%, 2 hours, and 50 mg 氢氧化钠/g 干物料) 相比, 本研究的 DryPB 过程使用了最高的固含量 (50%)、最短的预处理时间 (5min) 和最少的化学催化剂用量 (20 mg 硫酸/g 干物料)。干式稀酸预处理 (DDAP) 过程中产生的木糖和抑制物都留在了固体中, 处理后物料的固含量高达 50%, 这导致了预处理后物料的抑制物含量较高。至于 DAP (稀酸预处理) 过程和 DMR (脱乙酰基机械磨浆) 过程, 相当多的抑制物和木糖进入了液体里, 这样就造成了木糖的损失, 并且增加了废水处理量。

在脱毒阶段, DryPB 过程使用了独特的生物脱毒方法, 能够在非常温和的条件下 (28 °C) 快速 (36 h) 将物料中的抑制物脱除。这个过程不需要添加新鲜水和营养物质, 而且能够较好的保留发酵性单糖 (少量葡萄糖和较多的木糖)。DAP 过程使用了闪蒸和氨水过碱化处理, 铵盐的存在增加了后续废水处理工段的处理难度。AFEX 过程的预处理条件较温和不需要进行脱毒, 但是没有较高固含量的糖化与发酵实验报道。DMR 过程把 8% 固含量的脱乙酰基处理后的浆液经过固液分离后, 再使用大量的新鲜水清洗得到的固体。

表 3.6 几种生物炼制过程比较

Table 3.6 Comparison of the performance of several typical biorefining processes for ethanol production from corn stover or wheat straw

Processing technologies (indicated by pretreatment methods)	DAP	AFEX	DMR	DryPB (This study)			
Feedstock	Corn stover	Corn stover	Corn stover	Corn stover	Wheat straw		
Pretreatment	Dilute acid pretreatment (DAP)	Ammonia fiber explosion (AFEX)	Deacetylation, mechanical refining (DMR)	Dry dilute acid Pretreatment (DDAP)			
Final solids content (w/w)	30%	40%	8%	50%			
Temperature and residence time	158 °C, 5 min	140 °C, 15 min	80 °C, 2 hr	175 °C, 5 min			
Catalyst and loading (per gram dry biomass)	Sulfuric acid, 22 mg	Anhydrous ammonia, 1,000 mg	Sodium hydroxide, 50 mg	Sulfuric acid, 20 mg			
Detoxification	Ammonia conditioning	No detoxification	Water washing and dewatering	Biodetoxification			
Saccharification and fermentation	SHCF ^a	SHCF ^a	SHCF ^a	SSCF ^a			
Hydrolysis	48 °C for 84 h	50 °C for 72 h	50 °C for 120 h	50 °C for 12 h			
Fermentation	32 °C for 36 h	33 °C for 120 h	33 °C for 22 h	30 °C for 96 h			
Strain	<i>Zymomonas mobilis</i> 8b	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> 424A	<i>Zymomonas mobilis</i> 13-H-9-2	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> XH7			
Cellulase enzyme used	Spezyme CP	CTec2 + HTec2	CTec3+ HTec3	CTec2			
Cellulase loading (mg protein/g cellulose)	20	30	20	10	15	10	15
Total solids loading (%, w/w)	20	18	28	28 ^f	33 ^f	28 ^f	33 ^f
Total cellulose content (%, w/w) ^b	6.6	6.0	12.2 ^e	11.0	12.9	12.1	14.5
Total xylan content (%, w/w) ^c	3.4	4.5	9.3 ^e	4.6	5.4	5.3	6.4
Ethanol titer (g/L)	54	40	86	85.1	90.3	87.0	101.1
MESP (\$/gal)^d	2.15	3.00	2.56	1.79	2.05	1.75	1.93
Feedstock	0.74	N/A	N/A	0.87	0.97	0.85	0.88
Enzyme	0.34	N/A	N/A	0.19	0.32	0.19	0.32
Non-enzyme conversion	1.07	N/A	N/A	0.73	0.76	0.71	0.73

^a SHCF, separate hydrolysis and co-fermentation; SSCF, simultaneous saccharification and co-fermentation.^b All the glucose, cellobiose, and cellulose in the pretreated biomass were converted to the cellulose content according to the stoichiometric equivalence.^c All the xylose, xylo-oligomers, xylan in the pretreated biomass were converted to the xylan content according to the stoichiometric equivalence.^d The MESP value of AFEX was cited from Uppugundla et al and Kim et al^[186, 187]; the MESP value of DAP was cited from Humbird et al^[169]; and the MESP value of DMR was cited from Chen et al^[189].^e Cited from Chen et al^[188].^f The solid content reduced to 28% and 33% from the initial solid loading of 30% and 35%, respectively, after adding inocula.

在糖化与发酵阶段, DryPB 过程在最低的酶用量 (15 mg 酶蛋白/g 纤维素)、较高固含量 (35%)、最短的时间内 (96 h) 得到了最高的乙醇发酵浓度 (玉米秸秆乙醇浓度为 91.4 g/L, 小麦秸秆为 101.1 g/L)。相比较而言, AFEX 过程使用了 30 mg 酶蛋白/g 纤维素, 在 18% 固含量、192 h 的分步糖化与共发酵得到了 40 g/L 乙醇浓度; DAP 过程使用 30 mg 酶蛋白/g 纤维素, 在 20% 固含量、120 h 的分步糖化与共发酵得到了 54 g/L 乙醇浓度; DMR 过程使用 20 mg 酶蛋白/g 纤维素, 在 28% 固含量、144 h 的分步糖化与共发酵实现了 86 g/L 较高的乙醇浓度。

本研究的 DryPB 过程中使用了同步糖化与共发酵 (SSCF) 技术, 而其它几个经典的过程都使用了分步的糖化与共发酵 (SHCF)。虽然 SSCF 被认为是解除木质纤维素底物抑制作用 (葡萄糖对纤维素、乙醇最发酵菌株) 最有效的方法^[204-218], 而且很多发酵菌株能够有效利用木糖, 但是却存在一个非常实际的问题: 很多生物炼制过程在除去抑制物的同时会造成木糖的损失, 进而降低乙醇的总得率。在本研究的 DryPB 过程, 使用生物脱毒的方法很好的避免了这个问题。预处理后物料中的抑制物被特殊的真菌 *A. resinae* ZN1 快速完全的利用, 而同时保留了绝大部分可发酵的木糖。抑制物的脱毒和大部分木糖的保留实现了 SSCF 高浓度乙醇的积累。

独特的生物反应器设计为高固含量 SSCF 的混合提高设备支撑。因为大量固体的存在, 高固含量会导致混合困难。本研究应用了带有螺带式搅拌桨的立式生物反应器来确定高固含量 (高达 35%) 的 SSCF 在低能耗和短时间 (升级的反应器在 1 min 内混合均匀、立方级的反应器只需要 1~3 min) 内有效的混合^[218]。Chen 等使用了卧式生物反应器在较高固含量 (20~30%) 的糖化与发酵过程中实现了较高的乙醇浓度^[188, 189]。本研究的带有螺带式搅拌桨的立式生物反应器在空间利用效率上明显高于卧式的生物反应器。根据目前能够得到数据, 本立式反应器单位立方可处理 125 kg 干原料 (50 L 的反应器中加入 25 kg 的 50% 固含量的预处理物料), 而卧式反应器单位立方只能处理 33 kg 干原料 (9 L 反应器中只加入了 1 kg 的 30% 固含量的物料)。非常明显, 立式反应器是目前工业化操作能够接受的。

干式稀酸预处理能够有效破坏木质纤维素结构; 生物脱毒方法能够在短期能完全降解抑制物并保留大部分的木糖; SSCF 的操作方式及快速利用葡萄糖和木糖的 *S. cerevisiae* XH7 乙醇发酵菌株解除了葡萄糖和乙醇的底物抑制作用。特殊设计的带有螺带式搅拌桨的生物反应器实现了很好的混合, 保证了过程的传质传热。所有的这些特点使得 DryPB 过程在最低的酶用量下实现了最高的乙醇发酵浓度。优秀的指标预示着低的处理成本, 对于本研究的 DryPB 过程, MESP 也是最低的 (玉米秸秆为 \$1.79/gal 和 \$2.05/gal、小麦秸秆为 \$1.75/gal 和 \$1.73/gal), 而 DAP 过程、AFEX 过程及 DMR 过程的 MESP 分别为 \$2.15/gal、\$3.00/gal 和 \$2.56/gal。低酶用量和高乙醇发酵得率是降低 MESP 的两个关键因素。同时整个干的生物炼制使得生产过程总的处理量降低很多, 这样就大大降低了对设备处理能力的要求, 进而降低了整个工厂的总资金投入。

3.3.3 过程水耗能耗分析

对于大规模的纤维素乙醇生产来说能耗和水耗非常重要。本研究的 DryPB 过程主要的努力方向是保持高转化得率的前提下降低过程的能耗、水耗和废水产量，以期达到玉米乙醇的生产水平。基于上述实验结果和 Aspen Plus 过程模拟数据。这里比较了本研究的 DryPB 过程与几个经典的包括 DAP、AFEX 和 DMR 的生物炼制技术，以及干法玉米乙醇生产过程（Dry Mill Process of corn ethanol, DMP-corn）的废水产生量和能耗。

(1) 对于本研究，以表 3.6 中以玉米秸秆为原料使用 10mg 酶蛋白/g 纤维素、30% 固含量在 50 L 生物反应器中的 SSCF 实现 85.1 g/L (10.8%, v/v) 为基础案例；

(2) 对于 AFEX 过程，选择了固含量为 38%、催化剂氨用量也为 38% 的氨纤维膨爆预处理，随后在 30 mg 酶蛋白/g 纤维素、18% 固含量下进行分步糖化与共发酵，得到 40 g/L 的乙醇浓度^[186]。

(3) 对于 DAP 过程，这里选择了 2011 年 NREL 的设备报告。以玉米秸秆为原料使用 30% 固含量的稀酸预处理、氨过碱化处理、随后在 20 mg 酶蛋白/g 纤维素、20% 固含量下进行分步糖化与共发酵，得到 54 g/L 的乙醇浓度^[169]。

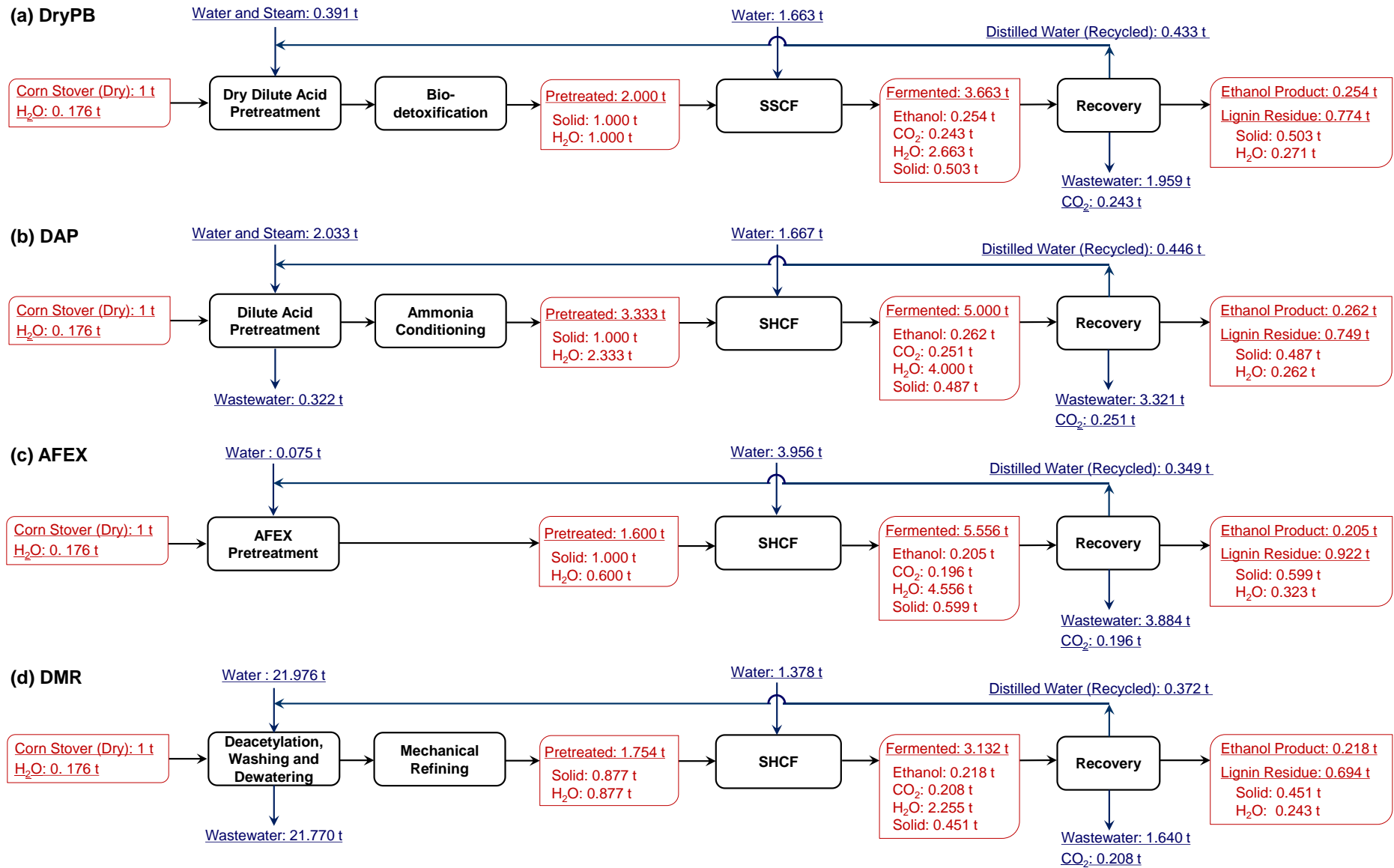
(4) 对于 DMR 过程，这里选择了以玉米秸秆为原料使用 8% 固含量的去乙酰基机械磨浆预处理、随后在 20 mg 酶蛋白/g 纤维素、28% 固含量下进行分步糖化与共发酵，实现 86 g/L 的乙醇浓度^[189]。

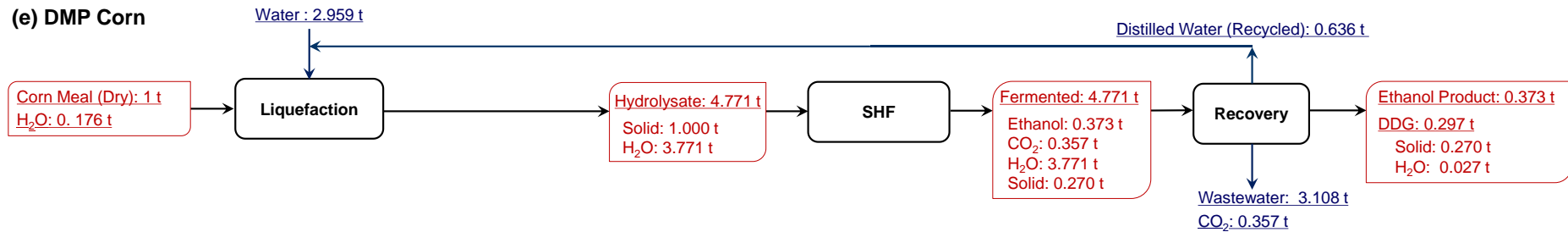
(5) 对于 DMP Corn 过程，玉米粒粉碎后进行高温的液化，然后进行分步的糖化与发酵，得到乙醇浓度为 12% (v/v) 的发酵醪^[190, 191]。

实际上整个工厂的能量和水平衡非常复杂，所以在本分析中只关注生物炼制核心的工段，包括前处理、预处理、脱毒、糖化与发酵，以及产品回收。由于缺少 AFEX 和 DMR 整个过程的详细数据，所以这里没有考虑纤维素酶在位生产、废水处理和公用工程的能量和水平衡。除了产品回收工段第二个精馏塔塔底的水回用到预理工段，没有考虑其他的热交换网络和水循环利用。

3.3.3.1 水平衡分析

大量的废水产生是纤维素乙醇产业化的主要障碍之一。一般纤维素乙醇生产的新鲜水耗（废水产量）是玉米乙醇的 2 倍^[218, 221]。所以降低纤维素乙醇生产过程中的废水产生量不仅是降低产品成本的需要，也是增加生物炼制技术产业化可行性的需要。所以这里对上述几种生物炼制过程的过程新鲜工艺水耗和废水产生量进行计算和比较，主要考察了生物炼制核心流程，即从原料预处理到产品回收工段，如图 3.2 所示。





(f) Summary of Water Balance (per ton ethanol)

	DryPB	DAP	AFEX	DMR	DMP Corn
Water input	8.087 t	14.122 t	19.663 t	107.128 t	/
Wastewater output	7.713 t	13.905 t	18.946 t	107.385 t	8.332 t

图 3.2 以玉米秸秆为原料的几种生物炼制技术的新鲜水耗及废水产生量

(这四种生物炼制技术的水平衡分析是以每小时处理 1 吨干玉米秸秆的加工规模为基础，玉米秸秆的含水率为 15%。新鲜水耗和废水产生量主要是以表 3.6 给出生物炼制技术的预处理、糖化与发酵的固含量计算的。在 DMR 过程中预处理的含水量和固体冲洗用水量都是根据 Chen 等^[188]的报道，即固液比为 1: 12。DMR 和 DryPB 过程的乙醇浓度和得率是表 3.6 计算得到。AFEX 和 DAP 的乙醇浓度和得率分别根据 Uppugundla 等^[186]的报道和 Humbird 等^[169]的报道。废水产生量也是根据表 3.6 中给出的各个过程的固含量和最终乙醇浓度计算得到。所有过程的乙醇回收工艺都和 NREL 的设计报告^[169]相同。乙醇精馏时在两个塔（粗馏塔和精馏塔）中进行的。首先乙醇发酵来在粗馏塔中除去其中的 CO₂ 和大部分水，得到质量浓度为 36.98% 的乙醇溶液。然后低浓度的乙醇溶液进入精馏塔中进一步脱水得到共沸状态 92.5% (v/v) 的乙醇。最后进行分子筛脱水得到 99.5% (v/v) 的燃料乙醇产品。粗馏塔塔底馏出物进行固液分离得到含水量为 35% 的木质素残渣和废水。精馏塔塔底馏出物作为预处理用水而循环使用。计算过程中忽略酸、碱、营养盐、酶蛋白、微生物及有水参加的反应对过程固含量的影响)

Fig. 3.2 Fresh water consumption and wastewater generation of different biorefining processing technologies of corn stover

(Water balance of four biorefining technologies were calculated based on the processing capacity of 1 ton/h of dry corn stover with 15% moisture content. Fresh water consumption and waste water generation in the areas of pretreatment, saccharification and fermentation were obtained based on the solid loading shown in Table 3.6. In DMR case, the washing water on the pretreated solids after solids/liquid separation was calculated as the water to solids ratio of 12:1 according to Chen et al^[188]. The production of ethanol of DMR case and DryPB were obtained based he ethanol titer (g/L) shown in Table 3.6. The ethanol yield of AFEX case and DAP case were referred to Uppugundla et al^[186] and Humbird et al^[169], respectively. The generation of waste water in ethanol recovery area was estimated based on solids loading and final ethanol titer of SSCF or SHCF. The ethanol recovery method is same as the NREL report^[169]. Distillation is accomplished in two columns. The first, called the beer column, removes the dissolved CO₂ and most of the water, and obtains 36.98% (w/w) ethanol aqueous solution. The second column is called the rectification column and concentrates the ethanol to a near azeotropic composition. The rectification column bottoms stream is recycled to the pretreatment reactor as dilution water. The beer column bottoms stream is liquid-solid separated to waste water and lignin residue with 35% moisture. The influence of acid or alkali, nutrient, enzyme, the growth of microorganism and the reactions of water participates on the solid content was not considered in the calculation)

预处理工段中, 需要使用新鲜水调整预处理固含量、作为热能载体(蒸汽)和冲洗预处理后固体物料(脱毒), 这样就会产生废蒸汽(废水), 固液分离废水和固体清洗废水; 糖化与发酵工段中, 需要使用新鲜水调整糖化固含量。对于有些分步糖化与发酵过程, 糖化结束进行固液分离后还需要新鲜水冲洗固体以回收其中的可发酵单糖。在糖化与发酵工段中基本没有废水产生(反应器清洗用水不在考虑范围内); 在产品回收工段, 乙醇发酵醪一般经过粗馏塔和精馏塔后得到乙醇和水的共沸物, 然后在经过分子筛脱水得到体积浓度达 99.5% 的燃料乙醇。发酵醪经过粗馏塔后可以得到 30-40% 的乙醇溶液, 塔釜出料为含有木质素的废水。这股物流经过固液分离后会得到固含量约 65% 的木质素残渣, 液体部分作为废水进行处理。这里需要说明的是, 在经过精馏塔精馏后会产生一股可以作为新鲜水循环使用的液体物料。在 Aspen Plus 模拟过程中, 这股物料被送入到预处理工段。所以在计算预处理工段新鲜水耗时扣除这部分水量。

如图 3.2 所示, 干法生物炼制技术单位产品的新鲜水耗和废水产生量分别只有 8.09 t/t 乙醇和 7.71 t/t 乙醇, 和玉米乙醇的废水产生量(8.33 t/t 乙醇)相同。同样可发酵生产高浓度乙醇的 DMR 过程, 8% (w/w) 固含量的稀碱预处理方法, 并且需要在固液分离后使用等量水清洗预处理后固体的操作使得 DMR 过程单位产品的新鲜水耗和废水产生量高达 107.13 t/t 乙醇和 107.39 t/t 乙醇。这在工业应用方面是不可想象的。即使 AFEX 预处理的固含量高达 40%, 但是糖化固含量只有 18%, 这导致本工段需要加入大量的新鲜水来调整固含量。低浓度的乙醇发酵(40 g/L 左右)使得在乙醇精馏时产生了大量的废水, 所以 AFEX 过程的新鲜水耗和废水产生量比较高, 分别为 19.66 和 18.95 t/t 乙醇。使用稀酸预处理的 2011 年 NREL 设计报告中使用了相对较高固含量的操作(预处理固含量为 30%, 糖化固含量为 20%), 虽然乙醇发酵浓度不高(54g/L), 但乙醇得率高达 262 kg/t 干秸秆, 其整体的新鲜水耗和废水产生量要低于 DMR 过程和 AFEX 过程, 分别为 14.12 和 13.91 t/t 乙醇, 但仍然要高于 DAP 过程。

3.3.3.2 能耗分析

生物炼制核心工段的能量消耗包括两个方面, 即电耗和蒸汽消耗。电耗包括原料的尺度降低、预处理和 SSCF 或者 SHCF 的汽液固混合。蒸汽消耗主要包括预处理过程和精馏过程的加热能耗。

粉碎电耗

对于 DryPB 过程, (1) 前处理粉碎(包括粉碎和除尘)能耗: 在进行干式稀酸预处理前需要对秸秆原料进行粉碎, 粉碎粒径在 10 mm 左右(DAP 过程为 4.1-5.8 mm、DMR 过程为 19 mm)。(2) 机械磨浆能耗: 出于工业化生产考虑, 以便于后续物料输送, 预处理后原料被进一步降低尺寸, 将原料中少量的长纤维剪断, 防止在后续物料输送过程中堵塞泵或者阀门。根据设备生产厂家提供的数据, 使用 PSB-80JX 盘磨机(Fleck Co., Nantong, Jiangsu, China) 每处理 1t 预处理后的玉米秸秆耗电约 18.75 kW, 那么此步骤的电耗为 147.64 kWh/t 乙醇。对于 DAP 和 AFEX 过程, 只是在预处理前对秸秆进行了粉碎。而对于 DMR 过程, 在去乙酰基之后还进行了两步的盘磨操作, 能耗高达 198 kWh/t

原料。

搅拌电耗

对于 DryPB 过程, Hou 等对高固含量的干式稀酸预处理过程进行了流变性质研究和 CFD 模拟^[218], 通过计算可知干式稀酸预处理的搅拌电耗为 1.34 kWh/t 乙醇。根据 NREL2011 年设计报告知糖化发酵搅拌能耗 6 w/m^3 计算, 所以本过程 SSCF 搅拌能耗约为 43.45 kWh/t 乙醇^[169]。DAP、AFEX 和 DMR 过程的 SHCF 搅拌能耗也使用同样的方法进行计算。除了搅拌能力, 对于 AFEX 过程, 较高氨回收操作的能耗是不能忽略的。而对于 DAP 过程, 卧式螺杆式预处理反应器也消耗了很多能量。

蒸汽能耗

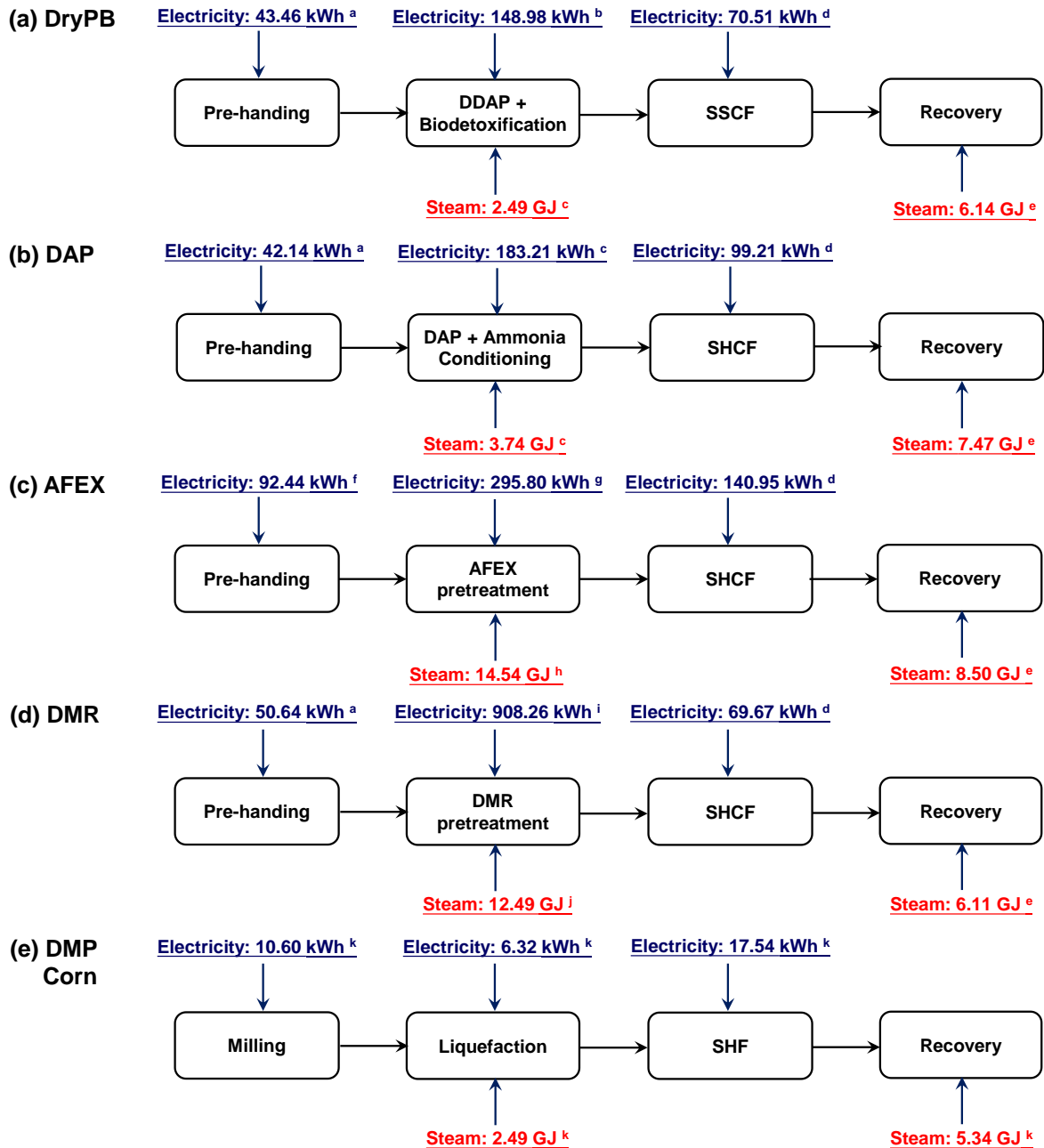
预处理和精馏操作需要消耗大量的蒸汽能耗。不同的预处理技术的蒸汽参与方式有一定的差别。对于 DAP 和 DryPB 过程, 蒸汽除了提供过程的热能, 也进入到预处理反应器中与反应物混合。对于 AFEX 和 DMR 过程, 蒸汽主要提供了预处理所需要的热量(通过加热原料、水和氨)。此外, AFEX 结束后氨气回收塔消耗了大量的加热蒸汽。精馏操作的粗馏塔和精馏塔的再沸器需要蒸汽进行加热, 而精馏操作的能耗是与乙醇发酵浓度正相关的。

图 3.3 为四个生物炼制过程的能量消耗情况。对于 DryPB、DAP、AFEX 和 DMR 过程, 生产 1-t 纤维素乙醇的电能消耗分别为 262.95、324.56、529.19 和 1028.57 kWh/t 乙醇。其中, DMR 过程的电耗最高为 1028.57 kWh/t 乙醇, 这是由其两个高能耗的磨浆操作造成的。对氨气进行压缩冷却等回收操作也使 AFEX 过程的消耗了较多的电能(529.19 kWh/t 乙醇)。

四种生物炼制过程的蒸汽消耗量差别较大, 对于 DryPB、DAP、AFEX 和 DMR 过程, 生产 1 t 纤维素乙醇的蒸汽消耗分别为 8.63、11.21、43.25 和 18.60 GJ/t 乙醇。AFEX 预处理操作消耗了较低的加热蒸汽(4.78 GJ/t 乙醇), 但是将氨气从预处理后的玉米秸秆中分离出来消耗了高达 9.76 MJ/t 乙醇的蒸汽。再加上对低浓度(40g/L)乙醇发酵醪进行精馏操作消耗比较多的 8.50 GJ/t 乙醇的蒸汽, AFEX 过程消耗最对的蒸汽能耗, 高达 23.04 GJ/t 乙醇。对于 DAP 过程, 30%固含量的稀酸预处理和 20%固含量的 SHCF 操作使得其蒸汽能耗处于中等水平。对于 DMR 过程, 虽然其预处理条件很温和(常压、80 °C), 但是由于其非常低的固体含量(8%), 生产 1-t 纤维素乙醇, 去乙酰基操作的加热蒸汽消耗为 12.49 GJ/t 乙醇, 整体蒸汽消耗较高为 18.60 GJ/t 乙醇。对于玉米乙醇生产过程来说, 玉米粉液化需要消耗 2.49 GJ/t 乙醇的蒸汽, 乙醇精馏蒸汽消耗为 5.34 GJ/t 乙醇, 总体蒸汽能耗为 7.83 GJ/t 乙醇。而对于 DryPB 过程, 蒸汽消耗最低只有 8.63 GJ/t 乙醇。

在玉米淀粉生产乙醇的过程中, 发酵之后乙醇的体积浓度约为 12-15% (v/v)^[192, 193], 生产 1-t 乙醇整体消耗 365 kWh 电和 12.72-19.07 GJ 蒸汽^[222], 并且产生 8-12 t 废水^[223, 224]。从玉米粉碎到乙醇精馏的生产核心步骤的电耗和蒸汽消耗见图 3.3e。为了和生物炼制过程相比较, 这里的电耗考察了玉米乙醇过程的玉米粉碎(10.60 kWh/t 乙醇)、液化搅拌

(6.32 kWh/t 乙醇)、糖化搅拌 (2.05 kWh/t 乙醇) 和发酵搅拌 (15.49 kWh/t 乙醇) 的电耗, 玉米粉液化 (2.49 GJ/t 乙醇) 和乙醇精馏 (5.34 GJ/t 乙醇) 的蒸汽消耗。玉米干法技术生产 1 吨乙醇需要消耗 34.5 kWh 电和 7.83 GJ 的蒸汽。



(f) Summary of Energy Consumption (per ton ethanol)

	DryPB	DAP	AFEX	DMR	DMP Corn
Electricity	262.9 kWh	324.6 kWh	529.2 kWh	1028.6 kWh	34.5 kWh
Steam	8.63 GJ	11.21 GJ	23.04 GJ	18.60 GJ	7.83 GJ

图 3.4 不同生物炼制过程的电和蒸汽消耗 (ton 乙醇)

Fig. 3.4 Electricity and steam consumption evaluation of different biorefining processing technologies (per ton ethanol).

^a In the pre-handling step of DAP, DMR, and DryPB, the electricity consumption for grinding corn stover into the size of 4.1-5.8 mm in DAP, 19 mm in DMR, and 10 mm in DryPB, respectively, was calculated based the method by Mani et

- a)^[225].
- b) In the DMAP pretreatment and biodetoxification steps, electricity is consumed on the mixing of the pretreatment reactor and the disk milling of pretreated feedstock.
- c) In the DAP pretreatment and conditioning steps, the electricity and steam consumptions are calculated based on the Aspen plus modeling^[169]. No electricity is consumed on mixing but the electricity for driving the screws is taken into account.
- d) In the hydrolysis and fermentation steps of the four processes, the electricity consumption is calculated based on the NREL technical report^[169] of 6 watts per cubic meter of hydrolysate or fermentation slurry.
- e) In the ethanol recovery step of the four processes, the steam consumption on beer column and rectification column is calculated by Aspen plus modeling based on the ethanol titer in the fermentation broth.
- f) In the pre-handling step of the AFEX process, the electricity consumption for grinding corn stover to 0.42 mm is cited from Lamers et al^[226].
- g) In the AFEX pretreatment step, the electricity consumption comes from the ammonia liquefaction and recycling and the data are cited from Lamers et al^[226]. No mixing electricity is consumed in AFEX pretreatment.
- h) In the AFEX pretreatment step, the steam consumption is cited from Stoklosa et al^[227]. The steam consumption for ammonia stripping from the AFEX pretreated corn stover is 2 GJ per metric ton of dry lignocellulose biomass or 9.76 GJ per metric ton of ethanol. The heating steam consumption of the AFEX pretreated corn stover (38% solids, w/w) to 140 °C and 1.72 MPa is 4.78 GJ/metric ton of ethanol based Aspen Plus calculation.
- i) In the DMR pretreatment step, the electricity consumption is on the mechanical refining and cited from Chen et al.^[189].
- j) In the DMR pretreatment step, the steam consumption on heating corn stover feedstock (8% solids, w/w) to 80 °C at atmosphere was 12.49 GJ per metric ton of ethanol based on Aspen plus modeling.
- k) In the dry mill process of corn ethanol (DMP corn), electricity and steam consumption is cited from Wallace et al^[191].

而对于本研究的 DryPB 生物炼制过程，乙醇发酵浓度最高达 12.8% (v/v)，主流程每吨纤维素乙醇消耗 269.92 kWh 电能和 8.67 GJ 蒸汽，废水产生量只有 7.71 t，除了电耗较高外，其它指标和当前玉米乙醇生产处于同一水平。而生物炼制过程中会产生大量的木质素固体残渣，这些木质素残渣可作为燃料为工厂产热发电，还会有多余的电力出售给电网。至于其它几个生物炼制过程，AFEX 过程（529.19 kWh 电，43.25 GJ 蒸汽，18.95 t 废水）消耗了最多的蒸汽；DMR 过程（1028.57 kWh 电，18.60 GJ 蒸汽，107.39 t 废水）消耗了最多的电能，并且产生了非常多的废水。DAP 过程（324.56 kWh 电，11.21 GJ 蒸汽，13.91 t 废水）处于中等水平，但是其很多过程指标，如乙醇发酵得率并不是根据实际的实验结果，而是以将来预期可达到的水平进行设计的。

通过几个过程比较发现，保持生物炼制整体的高固含量即干的过程和高的转化指标才能从根本上降低过程的水耗和废水量。所以干法技术的提出非常具有现实意义，这是降低纤维素乙醇生产新鲜水耗及废水产生量的重要方法之一。和其它几个生物炼制过程相比，不管是乙醇得率、过程能耗和废水产生量，‘干’的 DryPB 过程都具有绝对的优势。

3.3.4 副产品、酶供应方式以及能源政策对 MESP 的影响

3.3.4.1 能量产生对 MESP 的影响

生物炼制过程中会产生废水和大量的高燃烧热值的木质素残渣，而废水处理的厌氧消化过程中会产生甲烷。这两种物质都可以作为燃料进行焚烧发电。发电量除了用于生物炼制工厂本身外，还有大量的剩余，可作为副产物出售给电网。而国家对生物质发电非常鼓励，上网的生物质电可享受国家补贴。木质素残渣焚烧后的灰分实质上还是草木灰，其中含有大量的植物生产所需要的 K 元素和 P 元素。这样的话焚烧灰分可以作为化肥替代物折价出售，进而降低生物炼制成本。

木质素残渣焚烧

产品分离纯化过程中不但产生了乙醇产品，也产生了大量的固体残渣。固体残渣的

主要成分是木质素，而木质素的热值非常高。这里分别测定了以玉米秸秆、小麦秸秆、水稻秸秆、甘蔗渣和意杨木屑经过干法生物炼制后的干木质素残渣的燃烧热值。结果如表 3.7a 所示，这五种物料所产生的木质素残渣的燃烧热值基本相同，在 18 MJ/kg 左右，其中玉米秸秆的热值最高为 18.878 MJ/kg，而水稻秸秆最低为 17.116 MJ/kg。由建立的 Aspen Plus 过程模型可知，生产 1 t 纤维素乙醇，依木质纤维素原料的不同，木质素残渣的产生量为 1.51~1.85 t。那么这些木质素残渣可以产生 4,324~5,985 kWh/t 乙醇。如果将这些电全部出售给电网的话，乙醇成本可降低 \$0.59~0.81/gal 乙醇。而木质素残渣的量和乙醇转化得率相关的。如果乙醇转化率较高的话，产生的木质素残渣量就会降低。

甲烷焚烧

同木质素残渣的热值测定一样，这里分别测定了以玉米秸秆、小麦秸秆、水稻秸秆、甘蔗渣和木屑经过干法生物炼制后产生废水的 COD 和 BOD₅。结果如表 3.7b 所示，废水的 COD 在 80-137 g/L 间变化，COD 在 19-44 g/L 间变动，基本上和一般发酵工业废水 COD=50-120g/L 一致。其中玉米秸秆发酵后废水的 COD=137g/L，BOD₅=30g/L。废水处理过程一般包括厌氧消化和好氧消耗。厌氧消化过程中会产生甲烷气体，每降解 1kg COD 产生 0.35 立方（标况）甲烷，而厌氧消化移除了废水中 50%的 COD^[169]。标况下甲烷的密度为 0.78g/L，则甲烷产生速率为 270 g/kg COD。那么每生产 1t 纤维素乙醇可产生 0.18~0.26 t 甲烷。而甲烷标况下低位发热值为 50.009 MJ/kg，那么单位乙醇的甲烷发电量为 1,698~2,435 kWh/t 乙醇。如果将这些电全部出售给电网的话，乙醇成本可降低 \$0.23~0.33/gal 乙醇。

3.3.4.2 入网电价对 MESP 的影响

由于可再生能源（包括生物质能源）的成本比较高，没有强有力的政策支持是难以发展的。为了促进可再生能源的发展，各国结合自身的实际提出里各自的目标和要求，并采取了积极和务实的政策和措施，包括高价收购、投资补贴、减免税费和配额制度等。高价收购是促进可再生能源发展的共同做法，也是最有效的措施，称为“购电法”。就是根据各种可再生能源的技术特点，制定合理的可再生能源上网电价，通过立法的方式要求电网企业按确定的电价全额收购。作为全球首个商业化纤维素乙醇生产工厂的所在地，对于可再生生物能源发电，意大利实施固定电价制，入网电价高达 € 0.25/kWh (\$0.27/kWh)^[184]。为了促进可再生能源发展，特别是生物质能源，2010 年国家发改委就颁布《关于完善农林生物质发电价格政策的通知》，明确农林生物质发电项目统一执行标杆上网电价 0.75 元/kWh (\$0.12/kWh)。而美国则没有相关的优惠政策，其入网电价只有 \$0.27/kWh^[169]。当以美国入网电价出售多余的电量时，电力盈余只有 \$0.17/gal 乙醇（表 3.8）；如果分别按意大利和中国的生物质入网电价政策的话，电力盈余可达 \$1.02/gal 和 \$0.45/gal 乙醇。根据中国的情况，MESP 可从 \$1.79/gal 降低到 \$1.51/gal。国家的政策支持确实生物炼制产业化的重要支撑。

3.3.4.3 发电厂配置对 MESP 的影响

燃烧木质素残渣和沼气发热产生蒸汽，除了满足生产需要外（如预处理和精馏），

剩下大部分的蒸汽可驱动涡轮发电机组进行发电，多余的电力作为副产品出售给电网。木质素残渣发电的资金投入高达 6,220 万美元，是生物炼制所有工段中最高的，占总资金投入的 28%。目前在配套设施不完善的农业区建立高资金投入的发电厂不现实。除了高资金投入外，生物炼制工厂产生的多余电力可能会面临着入网困难等问题。特别是在贫油多煤的中国，虽然国家鼓励可再生能源发电，给予 0.75 元/kWh 补贴。但地方政府积极性不高，电力供应主要依赖煤电。将小部分木质素残渣作为锅炉燃料为工厂提供蒸汽，剩下的大部分木质素残渣卖给煤电厂进行发电，可能更加现实。2013 年中国普通混煤（4000 大卡/kg=16.744MJ/kg）的售价为 422 元/吨^[229]。根据表 2.10 可知，玉米秸秆经过生物炼制后产生的木质素残渣发热值为 18.878MJ/kg。那么单位干木质素残渣可以 $(18.878/16.744) \times 422/6.2 = \$76.74/\text{ton}$ 的价格出售给煤电厂。如果将发电厂从生物炼制工厂中除去，工厂的总投资将会从 3.28 亿美元（20.32 亿元人民币）降低到 2.27 亿美元（14.11 亿元人民币），但是 MESP 会从基础案例的 \$1.79/gal 升高到 \$1.84/gal（表 3.8）。

3.3.4.4 灰分副产品对 MESP 的影响

草木灰为植物燃烧后的灰烬，所以是凡植物所含的矿质元素，草木灰中几乎都含有。草木灰肥料是一种养分齐全、肥效明显的无机农家肥。生物质中的这些矿物质组分在经过生物炼制之后主要留存于木质素残渣焚烧后的固体废弃物中。同时，在 SSCF 过程中添加了发酵菌体生长所需要的营养盐会增加这些矿物质元素的含量。但是经过焚烧后 N 元素基本上都转变为氮的氧化物排放到大气中，P 和 K 基本没有变化。所以这里测定了物种生物质元素经过干法生物炼制后产生的固体废弃物中的 P 和 K 元素，如表 3.7c 所示。

除了水稻秸秆外，其它四种木质素残渣中灰分的含量从 14.27%-16.71% 变动，含量非常接近。对于水稻秸秆原料，其木质素残渣的灰分含量最高，达到 24.28%。这可能和水稻秸秆本身的灰分含量较高有关。虽然灰分中 P 和 K 的元素含量只有 2% 左右，但是 P 和 K 元素的总量是巨大的。如果将这些灰分收集后回田，不但对农作物有益，也能降低化肥的使用率。由于具有部分代替化肥的潜力，如果将这些灰分作为副产物出售将会相应的降低纤维素乙醇的成本。木质素残渣焚烧后的灰分中 P 和 K 元素的含量较低，而市场上销售的化肥中的 P 和 K 元素含量很高，所以这里通过下面方法估算木质素残渣灰分的价格^[230]：

钾肥成分价格参照钾肥氯化钾。氯化钾的市场价格约为 2,300 元/吨 (<https://www.1688.com/>)，其中氯化钾的含量为 62%，那么 K 元素的价格约为 $2,300/62\% \times 74.5/39 = 7.08$ 元/kg；

氮肥成分价格参照氮肥尿素价格。尿素的市场价格约为 2,760 元/吨，其中总氮含量为 46.3%，那么 N 元素的价格约为 $2760/46.3\% = 5.96$ 元/kg；

表 3.7 不同木质纤维素生物质原料的木质素残渣和沼气产生量及其对 MESP 的影响

Table 3.7 Combustion heating values and combustion ash utilization of lignin residue and biogas from different lignocellulose biomass

(a) Combustion heating values of lignin residue						
Feedstock	Lignin residue generation		Higher heating value of lignin residue (dry base) (GJ/ton dry lignin residue)	Electricity generation equivalent ^a (kWh/ton ethanol produced)	Selling to grid ^b	
	(ton/ton dry solids)	(ton/ton ethanol)			(kWh/ton ethanol produced)	(\$/gal ethanol produced)
Corn stover	0.384	1.51	18.878	5,385		0.73
Wheat straw	0.355	1.26	18.215	4,324		0.59
Rice straw	0.428	1.85	17.116	5,985		0.81
Sugarcane bagasse	0.395	1.57	17.979	5,327		0.72
Poplar Sawdust	0.388	1.52	17.992	5,165		0.70

(b) COD and BOD₅ of stripping stillage wastewater of ethanol fermentation broth							
Feedstock	Wastewater generation		Chemical oxygen demand (COD) (g/L)	Biological oxygen demand (BOD ₅) (g/L)	Methane generation from wastewater (kg/ton ethanol)	Electricity generation ^a (kWh/ton ethanol)	Selling to grid ^b (\$/gal ethanol)
	(ton/ton dry solids)	(ton/ton ethanol)					
Corn stover	1.96	7.71	124	44	258	2,435	0.33
Wheat straw	1.98	6.95	137	30	257	2,425	0.33
Rice straw	1.94	8.34	80	29	180	1,698	0.23
Sugarcane bagasse	1.95	7.69	113	19	234	2,214	0.30
Poplar Sawdust	1.96	7.65	97	38	200	1,889	0.26

(c) Composition of combustion ash of lignin residue						
Feedstock	Combustion ash production		P content in ash (kg/ton combustion ash)	K content in ash (kg/ton combustion ash)	Fertilizer equivalent (\$/ton ash)	Fertilizer equivalent (\$/gal ethanol)
	(kg/ton dry solids)	(kg/ton ethanol)				
Corn stover	54	213	19	19	58.93	0.04
Wheat straw	60	200	16	31	79.02	0.05
Rice straw	87	376	9	26	61.23	0.07
Sugarcane bagasse	51	203	22	43	109.39	0.07
Poplar Sawdust	58	227	13	18	50.12	0.03

^a: Boiler efficiency that the feed heating value is converted to steam heat is about 80%, and generator efficiency that the turbine shaft turns a generator to produce electricity is assumed to be 85%; 1 GJ=277.8 kWh^[169].

^b: Electricity price of the grid is 4.54 cents/kWh (\$2013)^[169].

表 3.8 过程配置和纤维素酶对 MESP 的影响

Table 3.8 Impact of process configuration and cellulase enzyme on MESP

Credit items	MESP (\$/gal)			
	Case USA	Case China	Case Italy	
Selling biomass electricity to grid at prices of \$0.06 (USA), \$0.12 (China), or \$0.27 (Italy) per kWh	1.79	1.51	0.94	
Selling lignin residue as fuel (\$76.74 per metric ton of lignin residue)		1.84		
Selling lignin combustion ash as alternative fertilizer (\$58.93 per metric ton of ash)	1.71	1.43	0.87	
Cellulase supply at purchase price of	\$1.25/kg protein	1.66	1.35	0.77
	\$5.07/kg protein	1.83	1.55	1.00
	\$6.27/kg protein	1.88	1.62	1.07
	\$10.14/kg protein	2.05	1.82	1.31
	\$23.30/kg protein	2.64	2.50	2.12

磷肥成本价格参照市场主流磷肥磷酸一铵（磷酸二氢铵）。磷酸一铵的市场价格约为 2,200 元/吨 (<https://www.1688.com/>)，有效成分 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的含量为 55%。上面讲到 N 元素的价格为 5.96 元/kg，扣除氮肥部分，则 P 元素价格约为 $(2,200/55\% - 5.96 \times 1000 \times 14/115) \times 115/31 = 12.15$ 元/kg。

那么对于玉米秸秆的木质素残渣灰分可以以 $(7.08 \times 1.90\% + 12.15 \times 1.90\%) \times 1000 = 365.37$ 元/吨 (\$58.93/t)。如果将这些灰分作为化肥替代品出售的话，MESP 可降低 \$0.03~0.07/gal，基础案例的 MESP 会从 \$1.79/gal 降低到 \$1.71/gal（见表 3.8）

3.3.4.5 纤维素酶供应方式及其价格对 MESP 的影响

纤维素酶成本一直是纤维素乙醇产业化进程中一个引起特别关注的焦点。上述对 NREL 技术和干法生物炼制技术的技术经济分析中，纤维素酶是采用现场生产的方式获得的，即纤维素酶与生物炼制工艺在同一个工厂中生产以短程管线输送的方式到糖化反应器，酶的纯化、储存、保质、运输等一系列涉及物耗和能耗的因素均可以省去，因而成本可以大幅度降低。2011 年 NREL 报告中酶的成本为 \$0.38/gal 乙醇（794 元/吨乙醇）；几乎与此同时（2010 年），该技术的纤维素酶提供商 Novozymes 和 Genencor 公布的纤维素酶成本大概为 \$0.56/gal 乙醇（1,162 元/吨乙醇）^[231, 232]。以此推算，纤维素酶在位生产与购买酶相比，原则上能够使酶成本降低约 1/3（32%）。这一纤维素酶在位生产原则应该具有普遍的意义，即使成本降低幅度有所差别。

采用在位酶生产模式向购买酶模式转换的成本节省原则，可以尝试推算工业纤维素酶的可能成本。基础案例的纤维素酶成本为 \$0.19/gal 乙醇（401 元/吨乙醇），占乙醇生产总成本的 11%；当采用购买酶的方式时，按上述 NREL 模型的纤维素酶原则（在位方式的 \$0.38/gal 乙醇折算到购买方式的 \$0.56/gal 乙醇），纤维素酶成本应为 $\$0.19/(\$0.38/\$0.56) = \$0.28/\text{gal}$ 乙醇（592 元/吨乙醇）。由于 Novozymes 和 Genencor 生产的纤维素酶产品不能以其声称的价格通过商业购买方式获得，因此使用国内工业酶市场

上能够购买到的纤维素酶 (Youtell #6) 进行计算。Youtell #6 的技术指标与 Novozymes 的 Cellic 和 Genencor 的 Accellerase 指标接近, 蛋白浓度为 9%, 每 g 酶制剂的滤纸酶活为 135FPU, 其最低价格为¥13/kg 酶制剂。在位生产纤维素酶或者购买酶方式进行纤维素乙醇的生产流程如图 3.5 所示, 纤维素酶供应方式对 MESP 的影响如表 3.8 所示。在购买酶方式下计算得到的乙醇最低售价为\$2.64/gal (5,480 元/吨), 其中纤维素酶成本高达\$0.95/gal 乙醇 (1,972 元/吨乙醇), 是估算纤维素酶成本\$0.28/gal 乙醇 (592 元/吨乙醇) 的 3.4 倍。这说明, 无论采取购买酶的方式还是在位生产酶的方式, 纤维素酶的成本都存在着很大的不确定性。在大规模纤维素乙醇工业装置投入运行之前, 很难对其进行准确的估算。因此, 本节以从工业酶市场购买酶的价格为变量, 推算了不同的纤维素酶价格对乙醇最低售价的影响案例。为了统一计算不同来源的纤维素酶价格, 这里选择以\$/kg 酶蛋白表示酶的价格。

酶案例 1: 如果纤维素酶蛋白的价格与大豆蛋白的价格相同, 那么纤维素酶蛋白的价格为\$1.25/kg (2011\$) [233]。

酶案例 2: Kazi 等关于纤维素乙醇经济分析的报告中从厂区外购置的纤维素酶价格为\$507/吨, 其中酶蛋白的含量为 10%, 即每 kg 酶蛋白的价格=5.07 美元 (2007\$) [234]。

酶案例 3: 纤维素酶供应商 Novozymes 和 Genencor 公布的纤维素酶成本大概为\$0.50/gal 乙醇 (<http://novozymes.com/en/news/news-archive/Pages/45713.aspx>)。在 2011 年 NREL 模型中, 在位生产的纤维素酶用量为 579 kg (蛋白) /h; 乙醇产量为 21,672.41 kg/h, 相当于体积产量为 $21,672.41/0.789/3.7854=7,256.35$ 加仑/h (乙醇密度为 0.789 kg/L, 1 加仑=3.7854 L)。所以当纤维素酶的成本为\$0.50/加仑乙醇时, 每 kg 酶蛋白的价格= $7256.35 \times 0.50/579=6.27$ 美元 (2010\$)。

酶案例 4: Klein-Marcuschamer 等对真菌纤维素酶生产进行了技术经济分析, 他们认为目前纤维素酶的生产成本至少应为\$10.14/kg 酶蛋白 (2007\$) [233]。

酶案例 5: 国内市场购买的商品纤维素酶 Youtell #6, 价格为 13 元/kg 酶制剂, 蛋白浓度为 9% (w/w) [235]。以此计算, 每 kg 酶蛋白的价格= $13/6.2/0.09=\$23.30$ (2013\$)。

当纤维素酶的价格分别为\$1.25/kg (酶案例 1)、\$5.07/kg (酶案例 2)、\$6.27/kg (酶案例 3)和\$10.14/kg (酶案例 4)时, 乙醇最低售价分别为\$1.66/gal、\$1.83/gal、\$1.88/gal 和\$2.05/gal。从 2005 年到 2014 年, 工业燃料市场上乙醇价格的平均值为\$2.31/gal (<http://www.tradingeconomics.com/commodity/ethanol>)。也就是说以目前的 DryPB 过程的技术指标, 即使酶价格高达\$10.14/kg, 纤维素乙醇产品还是具有一定的市场竞争力。但是当纤维素的价格高达\$23.30/kg 时, 乙醇最低售价为\$2.64/gal, 酶的成本为\$0.95/gal 乙醇, 占纤维素乙醇总成本的 36%。这样就不具有商业可行性了。

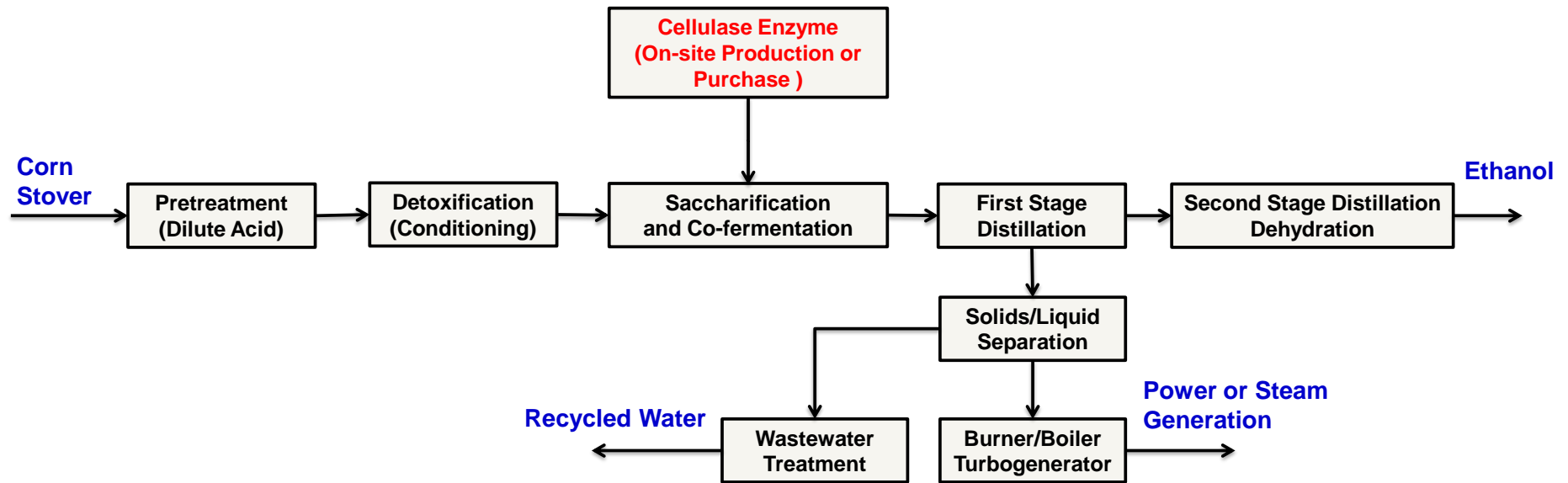


图 3.5 生物炼制过程中纤维素酶供应方式

Fig. 3.5 Conceptual diagram of cellulosic ethanol production process from corn stover feedstock.

酶用量和乙醇得率是影响酶成本的两个非常重要的因素。当以市场上实际的纤维素酶价格进行购买时, 纤维素酶成本高达\$0.95/gal 乙醇, 占纤维素乙醇最低售价的 36%; 在位生产纤维素酶能够明显降低酶成本, 为将来大规模纤维素乙醇生产提高了一种非常具有潜力的酶供应方式。根据目前纤维素酶的市场售价, 用于商业化纤维素乙醇生产的酶依然很昂贵, 而在位生产纤维素酶降低酶成本的策略依然需要等待工业化纤维素乙醇成本的数据来验证。

3.3.4.6 木质纤维素原料价格对 MESP 的影响

玉米秸秆原料的收集和运输成本是纤维素乙醇成本的重要构成因素。基础案例中玉米秸秆价格按 NREL 给出的数据为每吨秸秆 400 元(\$64.50/吨), 包括支付给农场的 161 元(\$25.91), 以及用于收集、运输、处理和储存(从农田到预处理反应器接受器)的 239 元(\$38.59)。

对于尚未大规模产业化的纤维素乙醇产业, 秸秆原料的价格充满了不确定性。Jena 等认为当玉米秸秆的价格在 510 元/吨(\$82.19/吨)到 623 元/吨(\$100.56/吨)时, 农民会非常愿意种植玉米并将玉米秸秆卖给工厂^[236]。Tyson 认为要得到满足生产的玉米秸秆, 每吨秸秆的价格不低于 446 元(\$72/吨)^[237]。Daniel 对不同的玉米秸秆收集方法进行了研究, 他认为当高密度收集时每吨玉米秸秆的成本大概为 372 元(\$60/吨), 而低密度收集时每吨玉米秸秆的价格为 446 元(\$72/吨)^[238]。Walsh 等认为每吨玉米秸秆的成本为 236~341 元(\$38~55/吨), 当每吨秸秆成本为 341 元(\$55/吨)时, 可以得到所有可能的玉米秸秆^[239]。2002 年 NREL 的设计报告中指出随着原料收集技术的提高, 玉米秸秆的最小成本将会减少到每吨秸秆 205 元(\$33/吨)^[168]。而 2015 年, 我国农业部联合国家发展改革委、财政部、环境保护部联合下发了《关于进一步加快农作物秸秆综合利用和禁烧工作的通知》, 要求各地在财政投入、税收优惠、金融信贷、土地和用电政策等方面完善落实有利于秸秆利用的政策。各省市根据当地情况, 也有相应的秸秆补贴, 比如安徽省: 对秸秆发电企业利用本省农作物秸秆发电实行财政奖补, 对在自然含水率以内的秸秆按照实际利用量实行分类补贴, 其中水稻秸秆每吨补贴 50 元左右、小麦秸秆每吨补贴 40 元左右、其它农作物秸秆如油菜、玉米、豆类等每吨补贴 30 元左右。本节对可能发生的玉米秸秆原料价格的变化导致的乙醇最低售价变化进行了案例分析, 结果如图 13-14 所示。

由图 3.6 可知, 乙醇最低售价随秸秆价格的上升而线性增加。当秸秆价格低至\$32/吨(200 元/吨)时, 乙醇最低售价只有\$1.33/gal, 秸秆原料的成本为\$0.39/gal, 占总成本的 29%; 当秸秆价格为\$48/吨(300 元/吨)时, 乙醇最低售价为\$1.53/gal, 秸秆原料的成本为\$0.58/gal, 占总成本的 38%; 而当秸秆价格升至\$105/吨(650 元/吨)时, 乙醇最低售价高达\$2.24/gal, 秸秆原料的成本为\$1.25/gal, 占总成本的 56%。目前我国燃料乙醇工业中, 小麦玉米等原料成本占总成本的 70%~80%。和粮食乙醇生产相比, 纤维素乙醇生产过程中原料的成本比例相对较少, 但是改善原料收集和运输方法, 降低原料的成本仍然是降低乙醇成本的重要途径。

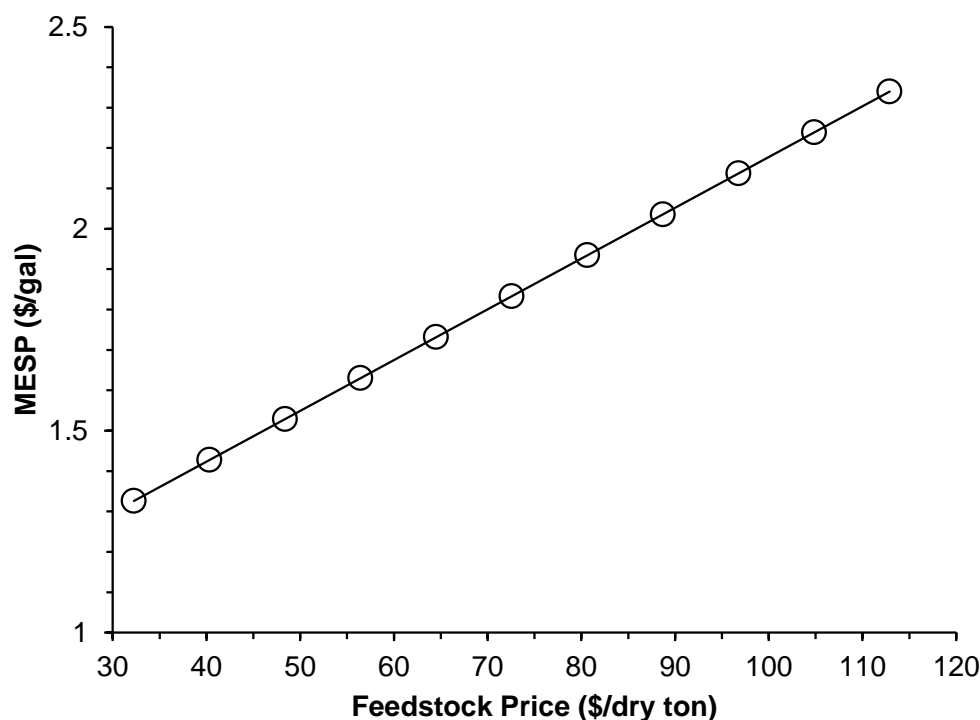


图 3.6 玉米秸秆原料价格对乙醇最低售价的影响

Fig. 3.6 Impact of feedstock price on MESP

3.4 结论

本章通过对干式稀酸预处理、固态生物脱毒、糖化与发酵进行工艺条件优化,以玉米秸秆、小麦秸秆、水稻秸秆、意杨木屑和甘蔗渣为原料,使用工程改造的 *Saccharomyces cerevisiae* XH7 在低酶用量(10~15mg 酶蛋白/g 纤维素)进行高固含量(30~35%, w/w)的同步糖化与共发酵。对工业规模的干法生物炼制生产燃料乙醇的过程进行 Aspen Plus 流程建模,计算分析了生产过程的电耗、水耗和废水排量。同时与其它生物炼制技术以及玉米乙醇生产进行产品得率、浓度、过程能耗、废水排量及产品成本等方面进行了比较。得到以下主要结论。

(1) 干式稀酸预处理能够有效破坏木质纤维素结构;生物脱毒方法能够在短期能完全降解抑制物并保留大部分的木糖;SSCF 的操作方式及快速利用葡萄糖和木糖的 *S. cerevisiae* XH7 乙醇发酵菌株解除了葡萄糖和乙醇的底物抑制作用。特殊设计的带有螺旋带式搅拌桨的生物反应器实现了很好的混合,保证了过程的传质传热。所有的这些特点使得 DryPB 过程在最低的酶用量下实现了最高的乙醇发酵浓度和最低的乙醇最低售价。

(2) 对于本研究的 DryPB 生物炼制过程,乙醇发酵浓度最高达 12.8% (v/v),主流程每吨纤维素乙醇消耗 269.92 kWh 电能和 8.67 GJ 蒸汽,废水产生量只有 7.71 t,这些指标和当前玉米基乙醇生产非常具有竞争力。至于其它几个生物炼制过程,AFEX 过程(529.19 kWh 电,43.25 GJ 蒸汽,18.95 t 废水)消耗了最多的蒸汽;DMR 过程(1028.57

kWh 电, 18.60 GJ 蒸汽, 107.39 t 废水) 消耗了最多的电能, 并且产生了非常多的废水。DAP 过程 (324.56 kWh 电, 11.21 GJ 蒸汽, 13.91 t 废水) 处于中等水平。生产 1 吨玉米乙醇的电耗、蒸汽消耗和废水产生量分别为 34.5 kWh, 7.83 GJ, 8.33 t。DryPB 过程的这些指标已经具有和玉米基乙醇相竞争的能力。

(3) 政策支持、副产生出售和在位生产纤维素酶可以大大降低纤维素乙醇的成本。同时考虑到电价补贴、秸秆原料补贴和灰分副产品, MESP 可低于 \$1.5/gal。将木质素残渣作为燃料出售给火电厂可以大大降低项目总投资, 但是 MESP 会有一定程度的增加。

第 4 章 玉米秸秆生产高浓度 L-乳酸及产业规模 Aspen Plus 建模和技术经济评价

4.1 引言

L-乳酸可以应用于食品、制药、纺织、皮革和化学工业。其最重要的应用之一是作为可生物降解塑料—聚乳酸 (PLA) 的合成单体。PLA 生产的原料应该充足而且成本较低。目前, 大约 90% 的商品 L-乳酸是由淀粉原料发酵而来, 而淀粉原料的成本占到总生产成本的 70%^[240]。在淀粉原料的替代物中, 资源丰富的木质纤维素生物质尤为重要。

工业生产要求 L-乳酸的浓度超过 100 g/L、光学纯度超过 99%、葡萄糖到 L-乳酸的得率要接近其理论得率而且要求产率高, 从而可以生产低成本的 PLA^[240, 241]。此外, 由于废水处理成本较高, 需要严格限制生产过程中废水的产生量。当使用木质纤维素生物质生产 L-乳酸时, 产品的浓度、光学纯度、得率和产率、以及废水量应该和玉米基 L-乳酸生产相近。Hu 等使用 *Bacillus coagulans* LA204 以碱预处理后的玉米秸秆为原料实现了 97.6 g/L 的 L-乳酸发酵浓度^[242]。Ye 等使用 *Bacillus coagulans* JI12 以酸催化预处理的棕榈空果串为原料得到了 80.6 g/L 的 L-乳酸发酵浓度^[243]。Zhang 等使用 *Bacillus coagulans* IPE22 以玉米秸秆为原料得到了 38.73 g/L 的 L-乳酸发酵浓度^[244]。在这些研究中, 主要的缺点是使用木质纤维素生物质进行生物炼制生产 L-乳酸时产生了大量的废水。

根据 Cargill DOW 和 Hycail 公司报道^[245, 246], L-乳酸的生产成本可以减少到 \$1.34-1.46/kg。但是如果生产 PLA, 其 L-乳酸的生产成本应该低于 \$0.9/kg。在本研究中, 以玉米秸秆为原料, 使用基因改造工程菌株 *Pediococcus acidilactici* TY112 进行同步糖化与发酵生产高浓度 L-乳酸。这里应用了干式稀酸预处理、固态生物脱毒和高固含量同步糖化与发酵技术^[199-204]。使用优化工艺条件进行严格的 Aspen Plus 流程模拟。本研究提出了使用木质纤维素生产生物基化学品的典型案例和产业规模玉米秸秆生产 L-乳酸的设计案例。

4.2 材料与方法

4.2.1 原料与酶

玉米秸秆原料 2013 年秋收获于中国河南省郸城市。水洗后除去玉米秸秆中的灰尘、沙子和金属, 干燥后储存于塑料袋中备用。使用美国可再生能源实验室 (NREL) 的方法^[205, 206]测得玉米秸秆中纤维素和半纤维素组分分别为 37.57% 和 2.68%。

纤维素酶使用湖南尤特尔生化有限公司的 Youtell #6 (岳阳, 湖南, 中国), 根据美国可再生能源实验室 (NREL) 的 LAP-006 方法测定纤维素酶滤纸酶活为 135 FPU/g^[207]。使用 Ghose 的方法测定的纤维二糖酶活力为 344 CBU/g^[208]。使用 BSA 为蛋白标准根据 Bradford 的方法测定其纤维素酶蛋白含量为 90 mg/g^[209]。纤维素酶的用量是根据原料中每 g 纤维素酶蛋白的 mg 数计算的。

糖化酶 GA-L NEW (Lot number 7201417190) 购自杰能科生物工程有限公司(中国, 无锡), 以可溶性淀粉为底物, GA-L NEW 的酶活为 100,000 U/mL。

4.2.2 菌种及培养基

生物脱毒菌种 *Amorphotheca resinae* ZN1 是本实验室前期筛选得到的一株能够利用抑制物的真菌, 储存于中国普通微生物菌种保藏管理中心 (CGMCC, <http://www.cgmcc.net>), 登记号为 7452^[202]。

L-乳酸发酵菌种乳酸片球菌 *Pediococcus acidilactici* TY112 (CGMCC 8664) 是通过野生型 *P. acidilactici* DQ2 (CGMCC7471) 敲除 D-乳酸脱氢酶编码基因 *IdhD* 改造而来,

L-乳酸菌种培养基 (简化的 MRS 培养基): 20g/L 葡萄糖; 10 g/L 蛋白胨; 10 g/L 酵母提取物 (YE); 5 g/L 无水乙酸钠; 2 g/L 柠檬酸氢二铵; 2 g/L KH_2PO_4 ; 0.58 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.25 g/L $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。将简化的 MRS 培养基中活化后的 *P. acidilactici* TY112 装在 1.5 mL 冻存管中 (含有 30% 甘油, w/w) 保存在 -80°C 冰箱中。

在摇瓶中进行两步的菌种扩培: 1.5 mL 冻存管的 *P. acidilactici* TY112 接种到含有 20 mL 简化 MRS 培养基的 100 mL 锥形瓶中, 在 42°C 、150 rpm 下培养 12 h; 然后接入含有 200 mL 简化 MRS 培养基的 500 mL 锥形瓶中继续同样条件的培养。

对于使用生物反应器扩培菌种, 将 500 mL 锥形瓶中培养好的菌液接入 3 L 生物反应器中 (10% 接种量), 同样条件下培养 8 h。生物反应中菌体培养的 pH 使用 5 M 的氢氧化钠控制为 5.5。

4.2.3 干法生物炼制技术生产 L-乳酸

根据 Zhang 和 He 等报道的干式稀酸预处理技术对玉米秸秆进行处理^[199-201], 预处理方法参照 2.2.2。预处理之后的玉米秸秆固含量为 50%, pH 为 2.0, 过程中没有废水产生。干式稀酸预处理后纤维素和半纤维素的含量分别为 37.64% 和 4.4%。

干式稀酸预处理后呈酸性的秸秆原料在进行生物转化前需要脱除预处理过程中产生的对后续酶解和发酵具有抑制作用的组分。这里的脱毒是根据 Zhang 等提出的固态生物脱毒过程^[202]。首先加入 20% (w/w) 的氢氧化钙悬浊液调节预处理后物料的 pH 至 5 左右, 经过机械磨浆后的物料接入脱毒菌株 *A. resinae* ZN1。在常温下的塑料收纳盒中培养 6 天。过程中不添加营养盐和新鲜水, 没有废水产生。而快速脱毒是在 15 L 生物反应器中进行的: 在通入 0.8 vvm 无菌空气、 28°C 、每 12 h 搅拌 1-3 min 的条件下培养即可快速脱除绝大部分抑制物。预处理后每 g 干玉米秸秆抑制物的含量为 4.81 mg 糠醛、3.34 mg 5-羟甲基糠醛和 16.79 mg 乙酸。快速脱毒 48 h 后, 物料中糠醛、5-羟甲基糠醛和乙酸的含量分别降低到 0、0.43、3.81 mg。脱毒后物料的固含量仍然为 50% 左右, 除了抑制物外, 其它组成基本没有变化。

脱毒后的玉米秸秆原料在 5 L 带有螺带式搅拌桨的生物反应器中进行酶水解。纤维素酶用量为 15 FPU/g 干物料, 50°C 预酶解 6 h。使用 5 M 的 NaOH 溶液调控过程 pH 为 5.5。然后降低温度到 45°C 接入 *P. acidilactici* TY112, 接种量为 10% (v/v), 然后在 pH 5.5、 45°C 和 150 rpm 下进行 72 h 的同步糖化与发酵。定时取样在 11,167 g 下离心 5 min, 取

上清检测。

4.2.4 分析方法

L-乳酸、葡萄糖、木糖、糠醛、5-羟甲基糠醛和乙酸的测定都是使用 HPLC (LC-20AD, Shimadzu, Kyoto, Japan), 此 HPLC 配有 RID-10A 型示差折光检测器(Shimadzu, Kyoto, Japan)和 HPX-87H 型色谱柱(Bio-rad, USA)。

菌体生物量的测定使用分光光度计 DU-800 在 600 nm 处测定其吸光值, 菌体活性采用活菌计数法进行表征。乳酸光学构型纯度利用 Megazyme 公司的 K-DLATE D/L-乳酸试剂盒进行测定。

4.2.5 L-乳酸得率计算

L-乳酸得率定义为实际 L-乳酸产量与理论上从木质纤维素中纤维素可得到的 L-乳酸的比值:

$$\text{L-Lactic acid yield} = \frac{[LA] \times V - [LA]_0 \times V_0}{f \times [\text{Biomass}] \times 1.111} \times 100\% \quad (4-1)$$

其中, [Biomass]为 SSF 中使用的玉米秸秆的干重 (g), [LA]₀ 和[LA]分别是发酵开始和结束时乳酸的浓度 (g/L), V₀ 和 V 分别是发酵开始和结束时发酵罐中液体的体积 (L), f 是 SSF 前玉米秸秆中纤维素所占的质量分数 (g/g), 1.111 指的是纤维素到葡萄糖的转化系数, 1.0 是化学计算式中葡萄糖与乳酸之间的质量转化系数。

4.2.6 过程模拟及技术经济评估

根据实验结果在 Aspen Plus 平台上对产业化规模下使用干法生物炼制技术生产纤维素 L-乳酸的过程进行建模和成本估算。干法生物炼制技术的流程模拟模型, 是在 NREL 设计报告的基础上^[169], 根据干法技术和 L-乳酸生产的特征进行重新设计和修改, 两者主要的不同见表 4.1。如图 4.1, 过程设计包括原料前处理、预处理、脱毒、纤维素酶在位生产、同步糖化与发酵、产品回收、废水处理、木质素残渣燃烧发电、产品储存以及公用工程等 10 个工段。

玉米秸秆通过干法生物炼制技术生产 L-乳酸的 Aspen Plus 建模及经济评价方法参照第 2 章。本文以 L-乳酸产品 (88%, w/w) 最低售价 (Minimum L-lactic acid Selling Price, MLSP) 作为纤维素 L-乳酸生产过程经济性分析的综合评价指标。

表 4.1 Aspen Plus 过程模拟的主要输入参数

Table 4.1 Main process parameters in Aspen Plus models

	NREL model	DMBP model (this study)
Pretreatment		
Sulfuric acid loading	22 mg/g dry biomass	25 mg/g dry biomass
Temperature	158 °C	175 °C
Pressure (MPa)	0.56	1.25
Residence time	5 min	5 min
Total solids loading	30% (w/w)	50% (w/w)
Detoxification		
	Ammonia conditioning	Biodetoxification
Saccharification and fermentation		
Strain	<i>Z. mobilis</i> 8b (for ethanol)	<i>P. acidilactici</i> TY112 (for L-lactic acid)
Temperature and residence time	48 °C, 84 h (hydrolysis) 32 °C, 36 h (fermentation)	50 °C, 6 h (prehydrolysis) 45 °C, 72 h (SSF)
Total solids loading	20 % (w/w)	30 % (w/w)
Cellulase loading	20 mg protein/g cellulose	28 mg protein/g cellulose
Glucan conversion to glucose (%)	90	85
Ethanol and Lactate yield from glucose (%)	95	87
Ethanol and Lactate yield from xylose (%)	85	0
Product recovery		
Final product concentration (%)	99.5% (v/v) ethanol	88% (w/w) L-lactic acid

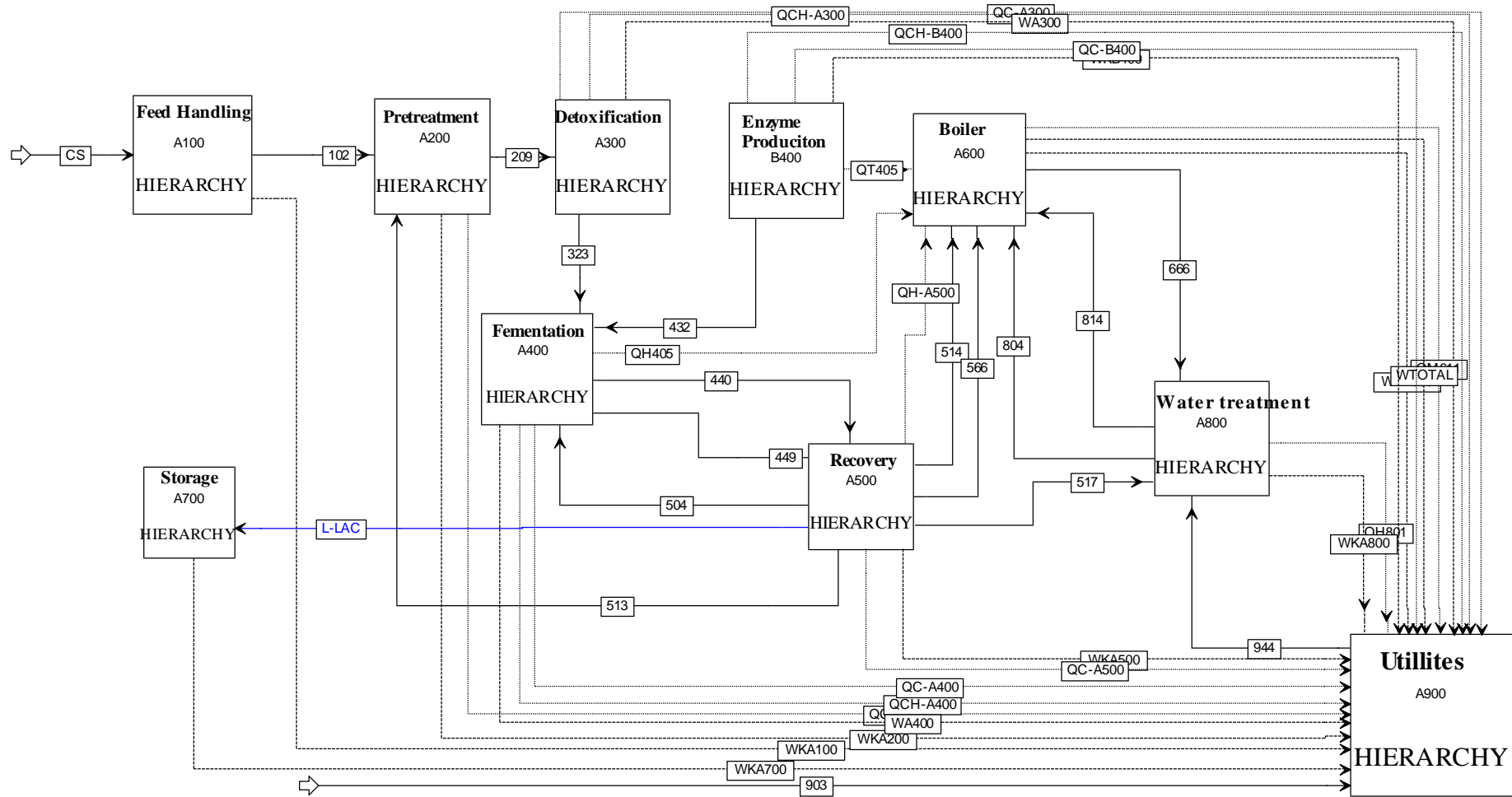


图4.1 纤维素L-乳酸生产流程框图

Fig. 4.1 Flowchart of cellulosic L-lactic acid production from corn stover feedstock on Aspen Plus platform.

4.3 结果与讨论

4.3.1 以玉米秸秆为原料进行高固含量的 L-乳酸同步糖化与发酵

为了实现以玉米秸秆为原料生产高浓度的 L-乳酸生产，需要克服几个技术困难，包括降低接种量、实现高细胞浓度菌种培养和预处理物料的快速生物脱毒。

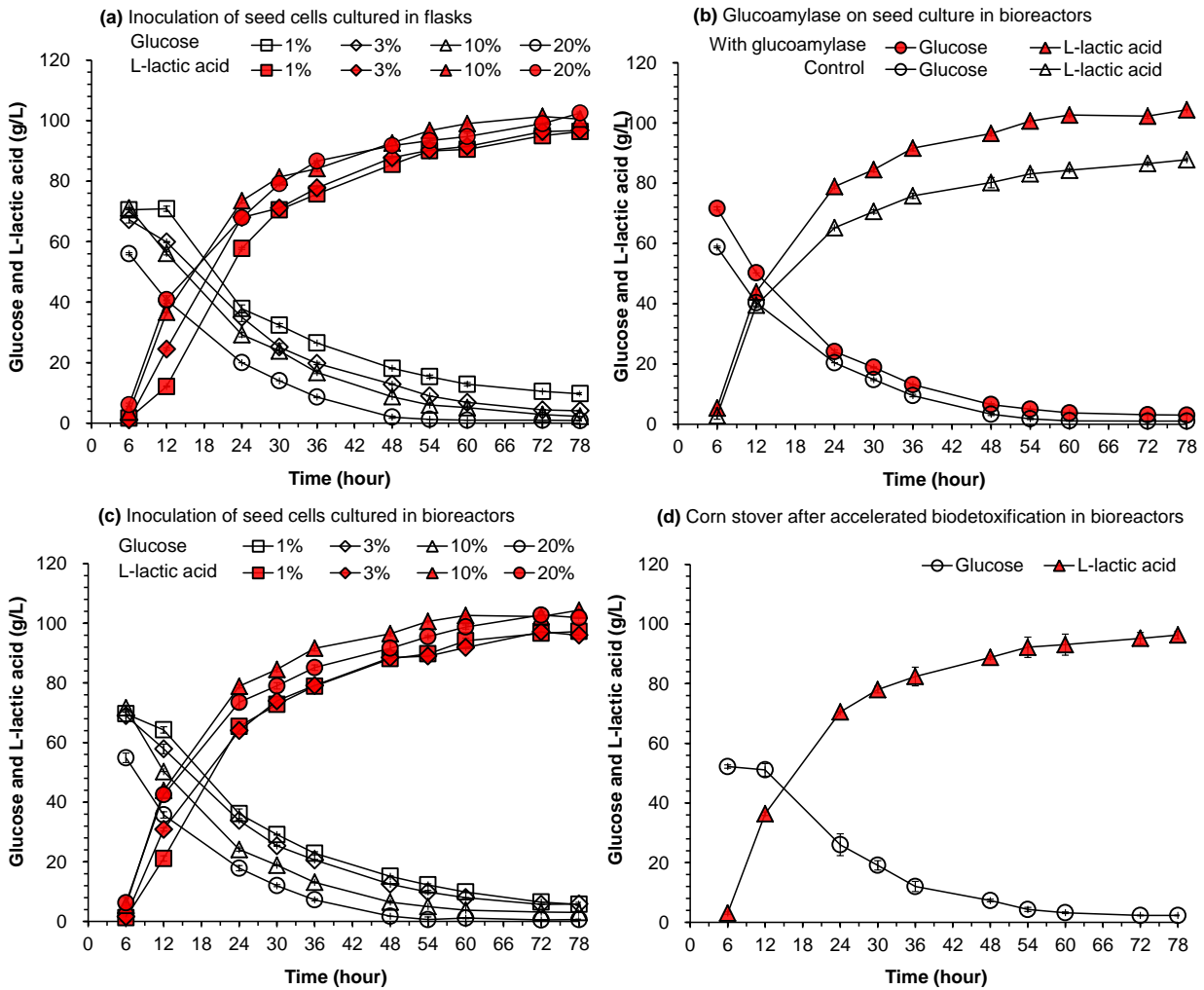


图 4.2 以玉米秸秆为原料 30%固含量的 SSF 结果

(a) 摇瓶中接种量的影响；(b) 糖化酶的影响；(c) 生物反应器中接种量的影响；(d) 快速生物脱毒玉米秸秆的 SSF 结果

Fig. 4.2 SSF of *P. acidilactici* TY112 at 30% solids loading of corn stover feedstock (a) Inoculation of seed cells cultured in flasks; (b) Effect of glucoamylase on seed culture in bioreactors; (c) Inoculation of seed cells cultured in bioreactors; and (d) Corn stover after accelerated biodegradation in bioreactors.

使用野生菌种 *P. acidilactici* 时，高菌种接种量对于实现高乳酸发酵浓度非常重要^[248]。工程改造菌种 *P. acidilactici* TY112 接种量对 L-乳酸同步糖化与发酵的影响如图 4.2a。和它的原始菌种相似，提高 *P. acidilactici* TY112 接种量能够增加 L-乳酸发酵得率(表 4.2)。但是 L-乳酸浓度增加幅度很小，主要是因为高接种量稀释了发酵液中产品的浓度。

表 4.2 菌种培养对 L-乳酸的 SSF 的影响

Table 4.2 Evaluation of seed culture on L-lactic acid fermentation in SSF of corn stover

Seeds culture mode	Glucosylase (% v/v)	Inoculum ratio (% v/v)	Titer (g/L)	Yield (%)	Productivity (g/L/h)
In flasks	0	1	96.4	61.8	1.34
	0	3	96.8	64.5	1.34
	0	10	101.4	71.5	1.41
	0	20	102.5	76.6	1.42
In bioreactor	0	10	87.8	62	1.22
	1	1	97.3	63.8	1.35
	1	3	97.1	64.7	1.35
	1	10	104.4	71.5	1.45
	1	20	102.7	77.2	1.43

1% (v/v) glucosylase solution was added into the seeds culture broth in the bioreactor. The SSF conditions: prehydrolysis with 30% solids loading of pretreated and detoxified corn stover, cellulase dosage of 15 FPU/g DM, 50°C, pH 4.8, 150 rpm for 6 h. SSF was at 45°C, pH 5.5, 150 rpm for 72 h.

对于实际的工业发酵操作，非常有必要降低发酵接种量。但是在生物反应器中菌体会吸附在搅拌桨和反应器壁上，而这样培养出来的菌种活力较低，发酵性能不佳（如图 4.2b）。培养基中多糖、蛋白和油脂等物质造成了细胞间的搭桥而形成了肉眼可见的聚集现象^[249, 250]。所以，在生物反应器中菌体培养过程中使用工业中常用的糖化酶来破坏这种细胞聚集的多糖链接。添加 1% (v/v) 糖化酶后，这种细胞聚集现象确实消失，形成均一的细胞分布，L-乳酸发酵性能也改善了很多。使用这种菌种培养方法，一般使用 10% (v/v) 的接种量就足以实现令人满意的 L-乳酸发酵（图 4.2c 和表 4.2）。

为了将生物脱毒时间由原料的 6 天缩短到 2 天内，开发了一种快速脱毒的方法。在生物反应器中使用脱毒真菌 *A. resinae* ZN1 在低通气量下进行常规搅拌的生物脱毒过程。和常规的 144 h 无搅拌和通气的常规生物脱毒过程相比，这种快速生物脱毒方法能够在 48 h 内将所有可观察到的抑制物完全降解。图 4.2d 是使用快速脱毒后的预处理玉米秸秆在 30% 固含量和 10% 接种量的条件下进行的同步糖化与发酵结果，96.3 g/L 的 L-乳酸发酵浓度和 74.3% 转化得率和使用传统生物脱毒方法处理的原料的结果相似。

通过解决这些阻碍高浓度 L-乳酸发酵的技术难题，使用玉米秸秆在 30% 固含量的同步糖化与发酵实现了最高的 96.3 g/L 发酵浓度和 74.3% 的得率。从预处理到生物脱毒再到发酵，整个过程没有废水产生。如表 4.3 所示，本研究结果和报道过的 L-乳酸发酵进行了一些对比。在本次对比中只考虑了那些 L-乳酸浓度超过 30 g/L 的案例，因为 L-乳酸发酵浓度太低了就没有工业应用的意义。这些发酵案例被分为两种类型：（1）所有的预处理固体和液体（全预处理浆液）都被用来进行 L-乳酸生产了，所以从预处理到发酵过程中没有废水产生；（2）只有预处理固体被用来进行发酵，所以在预处理过程中会产生预处理废水和固体清洗废水。应该注意到的是表 4.3 中的发酵案例操作如营养添加、接种量和纤维素酶用量不可能完全相同。

表 4.3 木质纤维素发酵生产 L-乳酸过程比较

Table 4.3 Comparison of high titer L-lactic acid fermentation from various lignocellulose feedstocks

Feedstocks	Solids content (% , w/w)	Pretreatment methods	Titer (g/L)	Yield (%)	Productivity (g/L/h)	Water consumption ^a (kg/kg)	Sources
Whole package of the pretreated materials (solids and liquid) were used in the L-lactic acid fermentation							
Corn stover	30	Dilute acid with biot detoxification	104.4	71.5	1.45	1.0+0	This study
Empty palm fruit bunch	16.7	Acid-catalyzed hydrolysis	80.6	~77.9	3.4	3.0+2.0	[243]
Oil palm trunk	8	Hydrothermal	~40	89.5	~0.36	125.0+0	[251]
Wheat straw ^b	~10	Acid pretreatment	38.7	~76.7	0.65	10.0+0	[244]
Solids only (after solids/liquid separation) were used in the L-lactic acid fermentation							
Corn stover ^c	10	Steam explosion with water washed	75.0	75	1.04	1+10	[252]
Corn stover	14.4	Sodium hydroxide with water washed	97.6	72.6	1.63	5+8	[242]
Wheat straw	15.9	Alkaline	40.7	43	0.74	10+0	[253]
Corn stover	22.1	Aqueous Ammonia with water washed	74.8	65	0.26	10+8	[254]
Sugarcane bagasse cellulose ^d	8	Steam and alkali pretreatment	67	83	0.93	~10	[255]

^a Water consumption included water used in pretreatment (acid, alkali or solvent solutions and the steam condensation water), as well as water used for washing the pretreated lignocellulosic materials for inhibitors removal.

^b Because the composition of wheat straw was not included in Zhang et al^[244], 60 gram of fermentable sugars were assumed from 100 gram of wheat straw.

^c The solid/liquid ratio of the steam explosion pretreatment used was not revealed in Ouyang et al^[252]. Glucose was supplemented during L-lactic acid fermentation, and the L-lactic acid yield was based on glucose (from corn stover and from glucose supplementation).

^d The sugarcane bagasse cellulose contained 99.82% of cellulose and 0.18% of lignin. The details of the pretreatment were unknown and a commonly liquid-solid ratio for fractionation was assumed to be 10:1 by Sattar et al^[260].

在第一个类型中,所有的预处理浆液被进行了同步糖化与发酵 (SSF) 或者分步的糖化与发酵 (SHF)。Ye 等使用酸预处理的棕榈空果串在 16.7% (w/w) 固含量的 SSF 过程中实现了 80.6 g/L 的 L-乳酸浓度^[243]。在预处理和脱毒过程中的新鲜水用量 (5.0 kg/kg 干原料) 是本研究 (1.0 kg/kg 干原料) 的 5 倍以上。其他两个案例的 L-乳酸浓度很低 (40g/L 左右), 而且新鲜水用量巨大, 分别为 125 和 10 kg/kg 干原料^[244, 251]。

第二种类型中只利用了预处理固体, 强度较大的预处理后需要进行后续的固液分离以除去预处理液体。在脱毒步骤, 需要使用新鲜水来冲洗预处理固体物料以除去其中的抑制物, 然后再进行固液分离。最终得到几乎纯纤维素的物料进行下一步的糖化与发酵。这个案例的 L-乳酸发酵浓度分别达到了 75.0、97.6、40.7、74.8 和 67.0 g/L, 得率分别为 75.0%、72.6%、43.0%、65.0% 和 83.0%^[252-255]。但是每处理 1 kg 的干原料会分别消耗 11、13、10、18 和 10 kg 的新鲜水。同时, 由于缺少数据两步固液分离时固体的损失没有计算在内。

4.3.2 玉米秸秆生产纤维素 L-乳酸的技术经济分析

基于 Aspen Plus 过程模型对产业规模的 L-乳酸生产进行了技术经济分析。如表 4.4 所示, 88% (w/w) L-乳酸产品的最低售价 (MLSP) 为 \$0.559/kg, 其中原料、纤维素酶和转化成本分别为 \$0.237、\$0.130 和 \$0.192/kg 产品。和使用相似模型的 \$0.72/kg (\$2.15/gal) 乙醇最低售价相比^[169], L-乳酸的生产成本比乙醇生产成本低 24%。低 L-乳酸生产成本的主要原因是单位玉米秸秆在理论上乳酸的产率要高于乙醇, 即理论上每 g 葡萄糖可生产 1 g L-乳酸, 而只能生产 0.51 g 乙醇。由于 *P. acidilactici* TY112 并不是一个木糖利用菌种, 所以这里没有考虑到木糖到 L-乳酸的转化。如果通过基因改造发酵菌种使其能够同时利用木糖生产 L-乳酸, L-乳酸产品的成本会进一步降低。Akerberg 等报道了使用麦麸生产 70% (w/w) 的 L-乳酸的成本为 \$0.833/kg^[256]; Gonzalez 等报道利用乳清生产 50% (w/w) 的食品级乳酸的成本为 \$1.25/kg^[257]。Sikder 等报道使用甘蔗汁生产的 80% (w/w) 的 L-乳酸的成本为 \$3.15/kg^[258]。很显然, 本研究使用玉米秸秆生产 88% (w/w) L-乳酸的成本 \$0.56/kg 是非常低的, 其已经具有和目前淀粉基 L-乳酸竞争的能力。

这里分析了不同情景下纤维素酶价格对 L-乳酸最低售价 (MLSP) 的影响。基于报道设定了 5 个酶购买成本: \$1.25/kg 酶蛋白^[233]、\$5.07/kg 酶蛋白^[234]、\$6.27/kg 酶蛋白 (<http://novozymes.com/en/news/news-archive/Pages/45713.aspx>)、\$10.14/kg 酶蛋白^[233] 和 \$23.30/kg 酶蛋白^[235]。从表 4.5 可以看出, MLSP 从基本案例的 \$0.559/kg 分别变为 \$0.477、\$0.616、\$0.634、\$0.795 和 \$1.166/kg。当纤维素酶的成本与普通大豆蛋白相同时 (案例 1), 纤维素酶的成本只有 \$0.039/kg 产品, 而 L-乳酸的成本只有 \$0.477/kg。但是本案例是非常不现实的, 因为纤维素酶的价格肯定会比大豆蛋白高。另一极端, 最高的纤维素酶价格 (案例 5), 即使用在中国市场上可购买到的明码标价的商品纤维素酶时^[235], 酶的成本高达 \$0.724/kg 产品, 对应的 MLSP 为 \$1.166/kg。基本案例是代表了纤维素在位生产时的成本, 其引自使用丝状真菌 *Trichoderma reesei* 为发酵菌种、葡萄糖为碳源的 NREL 设计报告^[169]。虽然在位生产纤维素酶会增加整个工厂的资金投入, 但是酶成本只有

\$4.24/kg 酶蛋白，对应的 MLSP 为\$0.559/kg。结果表明，和纤维素乙醇相似，纤维素酶的成本仍然是使用玉米秸秆通过生物转化方法生产 L-乳酸的主要关注点之一。在位生产纤维素酶的酶供应方式看起来比较合适，因为不需要对生产纤维素酶的发酵液进行菌体分离、浓缩和纯化，同时也不需要对其进行运输和储存^[259]，但是这些优势仍然需要工业规模的操作确认。

表 4.4 产业化规模 L-乳酸生产小结

Table 4.4 Summary of L-lactic acid yields and conversion costs

Feedstock handling rate	900 metric tons/day
Annual operation time	8,000 h/yr
L-lactic acid yield	269 kg/dry ton
Total capital investment	\$186 million
Plant water usage	6.1 kg/kg L-lactic acid product
Plant electricity use	1.502 kWh/kg L-lactic acid product
Minimum Lactic acid Selling Price	\$0.559/kg L-lactic acid product
Feedstock contribution	\$0.237/kg L-lactic acid product
Enzyme contribution	\$0.130/kg L-lactic acid product
Non-enzyme conversion contribution	\$0.192/kg L-lactic acid product

表 4.5 L-乳酸最低售价及纤维素酶对其的影响

Table 4.5 Estimation of MLSP and the impact of cellulase price on MLSP

Enzyme price case	Base Case	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
Enzyme unit price (\$/kg protein)	4.24	1.25	5.07	6.27	10.14	23.30
Enzyme cost (\$/kg product)	0.130	0.039	0.177	0.195	0.355	0.724
Feedstock cost (\$/kg product)	0.237	0.237	0.237	0.237	0.237	0.237
Conversion cost (\$/kg product)	0.192	0.201	0.202	0.202	0.203	0.205
MLSP (\$/kg product)	0.559	0.477	0.616	0.634	0.795	1.166

Base Case: Cellulase enzyme is produced by “on-site” production mode with the same design in NREL model.

Case 1: Assume that the cellulase enzyme protein with the same value to soy protein, the cheapest protein on the market ^[233]: \$1.25/kg protein (2011\$).

Case 2: Assume that the cellulase enzyme protein is purchased under the price estimated by Kazi et al^[234]: \$507 per metric ton of the enzyme broth containing 10% proteins, equivalent to \$5.07/kg (2007\$).

Case 3: Assume that the cellulase enzyme is purchased from Novozymes with the claimed enzyme cost of \$0.50/gal ethanol (<http://novozymes.com/en/news/news-archive/Pages/45713.aspx>). In the proposed process ^[169], the ethanol production is 21,672.41 kg/h and the enzyme usage is 579 kg protein/h, which are equivalent to 7,256.35 gal ethanol/h (21672.41 kg/h is divided by the ethanol density 0.789 then transformed to gal). The enzyme protein price is equivalent to $7256.35 \times 0.50 / 579 = \$6.27/\text{kg}$ (2010\$).

Case 4: Assume that the cellulase enzyme protein is purchased under the price estimated by Klein-Marcuschamer et al^[233] on the fungal cellulase production: \$10.14/kg (2007\$).

Case 5: Assume that the cellulase enzyme is Youtell #6 purchased from Chinese enzyme market at 13 Chinese Yuan (CNY)/kg enzyme with the protein content of 9%^[235], equivalent to $13/6.2$ (the present exchange rate of dollar to CNY)/0.09=\$23.30/kg (2013\$).

4.4 结论

添加 1% (v/v) 糖化酶后, 解决了菌种扩培时培养基中多糖、蛋白和油脂等物质造成了细胞间的搭桥而形成了肉眼可见的聚集问题。通过这种菌种培养方法, 一般使用 10% (v/v) 的接种量就足以得到比较满意的 L-乳酸发酵。0.8 vvm 无菌空气、28℃、每 12h 搅拌 1-3min 条件下的快速脱毒将生物脱毒时间有原来的 6 天缩短到 2 天内。

通过工艺的改进, 使用基因改造工程菌 *P. acidilactici* TY112 以玉米秸秆为原料实现了 104.5g/L 的高浓度 L-乳酸发酵和 71.5% 的得率。产业规模的 Aspen Plus 全流程模拟和经济分析表明虽然没有利用木糖, L-乳酸的最低售价为 \$0.559/kg, 接近目前市场上销售的工业级 L-乳酸。此外, 纤维素酶成本约占 L-乳酸最低售价的四分之一, 在位纤维素酶生产是生物炼制过程中经济可行的纤维素酶供应方式之一。

第 5 章 玉米秸秆共发酵生产葡萄糖酸和木糖酸及产业规模的 Aspen Plus 建模和技术经济评价

5.1 引言

葡萄糖酸钠常被用作建筑行业中延长水泥凝结时间的添加剂（水泥缓凝剂）^[261]。木糖酸钠能够增强水泥的流动性而具有反絮凝作用^[262]。2014 年全球的水泥产量约为 40 亿吨，其中 70-80% 被用于建筑浇筑^[263, 264]。以最少的添加量 0.03%（w/w）计算，葡萄糖酸钠水泥缓凝剂的需求量约 100 万吨^[261]。葡萄糖酸钠主要是使用淀粉或者蔗糖通过生物发酵而来。而随着发展中国家经济的快速发展，特别是基础设施方面，急需要一种非可食用但可持续得到的原料来替代目前葡萄糖酸钠生产的粮食原料。

木质纤维素生物质是地球上最多的碳水化合物。在之前的研究中，以玉米秸秆为原料，使用丝状真菌 *Aspergillus niger* M276 实现了较高浓度的葡萄糖酸发酵，并且水泥缓凝实验表明其可以有效延长水泥的凝结时间^[265]。但是 *A.niger* 对预处理后木质纤维素中的抑制物成分非常敏感，会形成菌团而不利于氧传递，同时也不能利用木糖。这些缺点导致过程的产率较低，不利于放大到工业规模。

为了克服使用丝状真菌的这些问题，这里使用了能够快速将单糖氧化为酸和酮的革兰氏阴性细菌 *Gluconobacter oxydans*^[266-269]。*G. oxydans* 的细胞膜上含有丰富的能够将葡萄糖、木糖和其它单糖氧化为葡萄糖酸、木糖酸和相应酸的氧化还原酶系^[270-273]。而且这些氧化还原酶系也能够降解转化抑制物，特别是醛类抑制物^[274]。在本研究中，以干式稀酸预处理^[199, 201]、生物脱毒^[202, 203]后的玉米秸秆为原料，使用 *Gluconobacter oxydans* DSM 2003 进行葡萄糖和木糖的共发酵实验。然后测试了葡萄糖酸和木糖酸发酵产品作为水泥缓凝剂的性能。同时，基于 Aspen Plus 流程模拟对此过程进行了详细的技术经济分析（Techno-Economic Analysis, TEA），为实现了木质纤维素生物质生产葡萄糖酸钠/木糖酸钠的工业化设计提供理论基础。

5.2 材料与方法

5.2.1 原料与酶

玉米秸秆原料组成和含量，以及纤维素酶活相关数据参照 3.2.1。

5.2.2 菌种及培养基

生物脱毒菌种 *Amorphotheca resinae* ZN1 参照 3.2.4。

氧化葡萄糖杆菌 *Gluconobacter oxydans* DSM 2003 购自于德国微生物菌种保藏中心（German Collection of Microorganisms and Cell Cultures (DSMZ), Braunschweig, Germany）。培养基：。

活化培养基：40.0 g/L sorbitol, 20.0 g/L yeast extract, 0.5 g/L MgSO₄·7H₂O, 1.5 g/L KH₂PO₄, 1.5 g/L (NH₄)₂SO₄, 20.0 g/L agar;

种子培养基: 80.0 g/L sorbitol, 20.0 g/L yeast extract, 0.5 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.5 g/L KH_2PO_4 , 1.5 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

发酵培养基: 80 g/L sorbitol, 20g/L yeast extract, 1.5g/L KH_2PO_4 , 0.5g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.5g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

5.2.3 干法生物炼制技术生产葡萄糖酸钠/木糖酸钠

干式稀酸预处理及生物脱毒方法参照 3.2.4。

脱毒后的玉米秸秆原料在 5 L 或者 50 L 带有螺带式搅拌桨的生物反应器中进行酶水解。纤维素酶用量为 10 mg 蛋白/g 纤维素, 50°C 水解 48 h。使用 5 M 的 NaOH 溶液调控过程 pH 为 4.8。酶水解结束后不进行固液分离直接接入 *G. oxydans* DSM 2003, 接种量为 5% (v/v), 然后在通气量 1.0 vvm、pH 4.8、35°C 和 400 rpm 下进行 72 h 的发酵。使用 7.5 M 的 NaOH 溶液调控 pH。糖化时使用螺带式搅拌桨, 发酵时使用 Rushton 搅拌桨。发酵结束后在位加热发酵醪到 100°C 左右, 使得发酵醪产生固液分层。然后对发酵液经过压滤、脱色和浓缩发后可得到含有葡萄糖酸钠和木糖酸钠的产品。

5.2.4 分析方法

葡萄糖酸、木糖酸和酮基葡萄糖酸的测定使用 HPLC (LC-20AT, Shimadzu, Kyoto, Japan), 此 HPLC 配有 SPD-20A 型 UV/VIS 检测器(Shimadzu, Kyoto, Japan)和 HPX-87H 型色谱柱(Bio-rad, USA)。

葡萄糖、木糖、糠醛、5-羟甲基糠醛和乙酸的测定都是使用 HPLC (LC-20AD, Shimadzu, Kyoto, Japan), 此 HPLC 配有 RID-10A 型示差折光检测器(Shimadzu, Kyoto, Japan)和 HPX-87H 型色谱柱(Bio-rad, USA)。

呋喃类物质使用 HPLC (LC-20AT, Shimadzu, Kyoto, Japan)检测, 此 HPLC 配有 SPD-20A UV 型示差折光检测器(Shimadzu, Kyoto, Japan)和 YMC-Pack ODS-A 型色谱柱(Bio-rad, USA)。

5.2.5 葡萄糖酸和木糖酸得率计算

葡萄糖酸得率定义为实际葡萄糖酸产量与理论上从葡萄糖可得到的葡萄糖酸的比值:

$$\text{Gluconic acid Yield} = \frac{[\text{GA}] \times V - [\text{GA}]_0 \times V_0}{[\text{Glu}]_0 \times V_0 \times 1.089} \times 100\% \quad (5-1)$$

其中 $[\text{Glu}]_0$ 为初始葡萄糖浓度 (g/L); $[\text{GA}]_0$ 和 $[\text{GA}]$ 分别为发酵前后葡萄糖酸的浓度 (g/L); 1.089 为根据化学反应式葡萄糖生成葡萄糖酸的转换系数; V 和 V_0 为发酵前后发酵液的体积 (L)。

木糖酸得率定义为实际木糖酸产量与理论上从木糖可得到的木糖酸的比值:

$$\text{Xylonic acid Yield} = \frac{[\text{XA}] \times V - [\text{XA}]_0 \times V_0}{[\text{Xyl}]_0 \times V_0 \times 1.107} \times 100\% \quad (5-2)$$

其中 $[\text{Xyl}]_0$ 为初始木糖浓度 (g/L); $[\text{XA}]_0$ 和 $[\text{XA}]$ 为发酵前后木糖酸浓度 (g/L); 1.107 为根据化学反应式木糖生产木糖酸的转换因子。 V 和 V_0 为发酵前后发酵液的体积 (L)。

5.2.6 葡萄糖酸钠产品作为水泥缓凝剂相关测试

这里测试了体现水泥缓凝剂性能的三个指标：凝结时间、净浆流动性和水泥强度。首先将在 50 L 生物反应器中放大生产的葡萄糖酸钠发酵醪经过简单的离心固液分离，然后对液体部分使用活性炭脱色，测试得到的葡萄糖酸钠和木糖酸钠混合产品（葡萄糖酸钠和木糖酸钠的浓度分别为 124.95 g/L 和 64.27 g/L）的这三个指标。

凝结时间测定根据中国国标 GB/T 1346-2011（水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法）使用维卡仪（上海路达实验仪器有限公司，中国，上海）测定；净浆流动性的测定根据中国国标 GB/T 2419-2005（水泥胶砂流动度测定方法）；水泥强度的测定根据中国国标 GB/T 1346-2011（水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法）。

5.2.7 过程模拟及技术经济评估

根据实验结果在 Aspen Plus 平台上对产业规模下使用干法生物炼制技术生产纤维素葡萄糖酸的过程进行模拟及成本计算。干法生物炼制技术的流程模拟模型，是在 NREL 设计报告的^[169]基础上，根据干法技术和葡萄糖酸生产的特征进行重新设计和修改。如图 5.1，过程设计包括原料前处理、预处理、脱毒、纤维素酶在位生产、同步糖化与发酵、产品回收、废水处理、木质素残渣燃烧发电、产品储存以及公用工程等 10 个工段。

玉米秸秆通过干法生物炼制技术生产葡萄糖酸钠/木糖酸钠的 Aspen Plus 过程模拟及经济评价方法参照第 2 章，本章以 50% (w/w) 葡萄糖酸钠/木糖酸钠混合产品的最低售价（Minimum sodium Gluconate/xylonate product Selling Price, MGSP）作为纤维素葡萄糖酸钠/木糖酸钠生产过程经济性分析的综合评价指标。

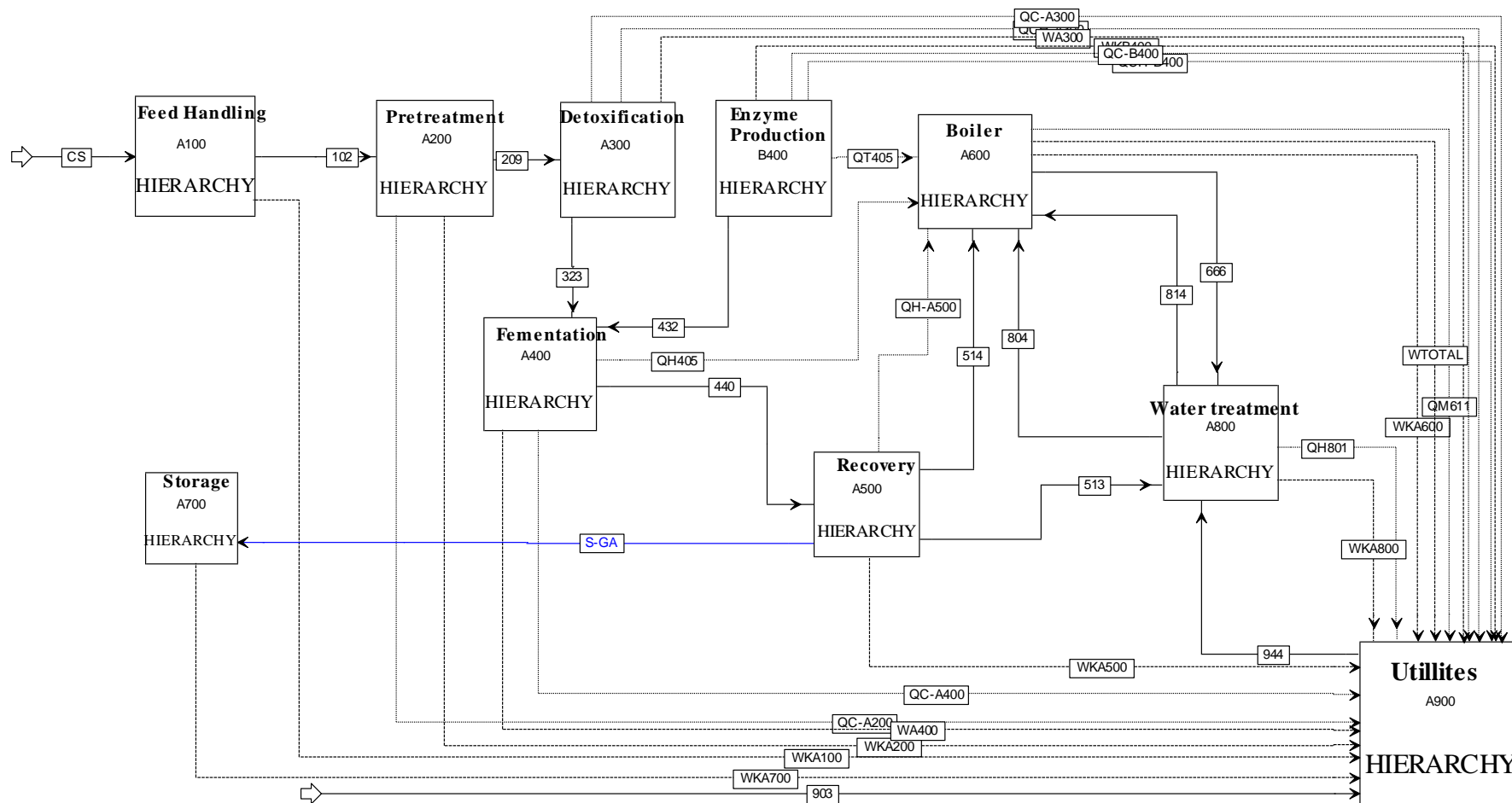
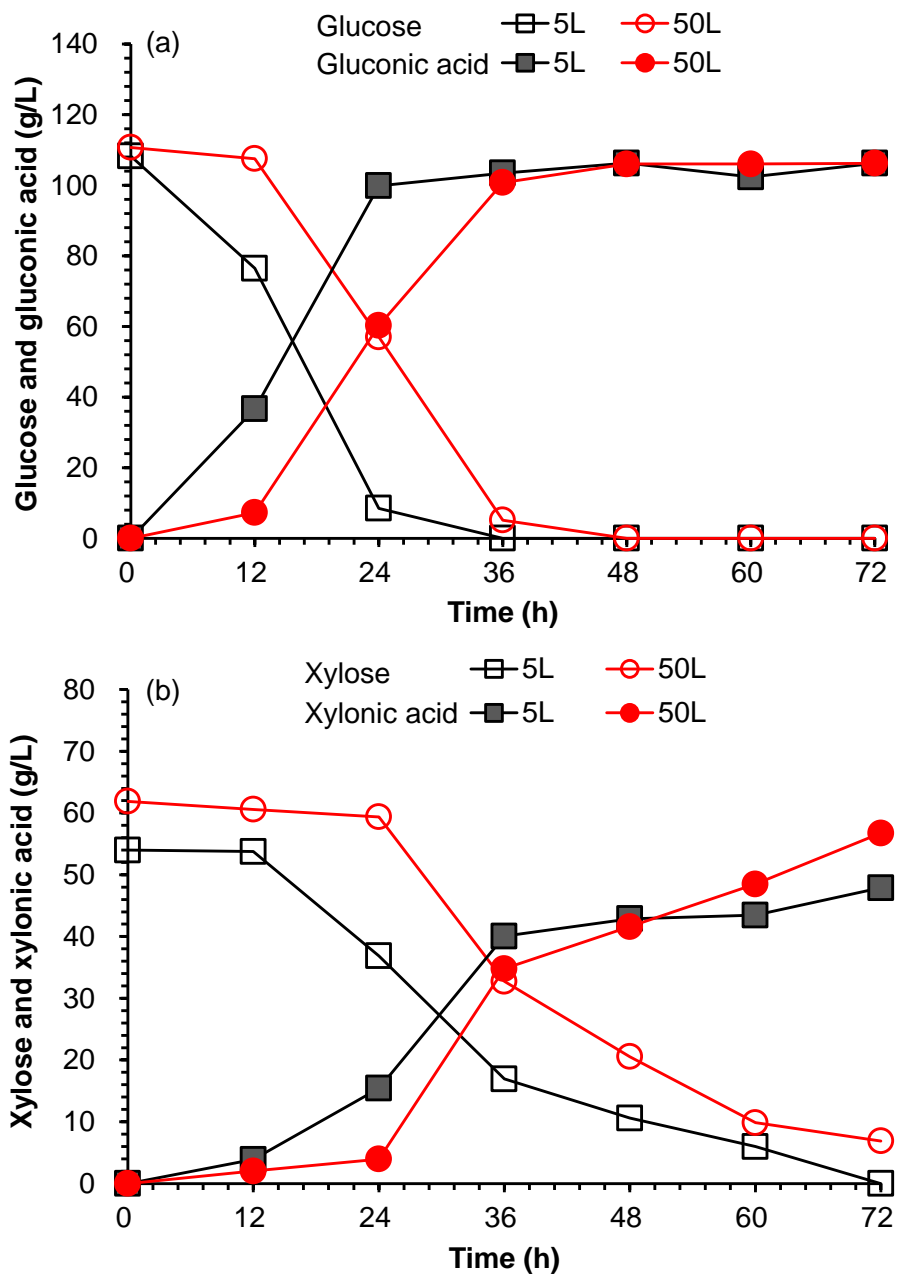


图5.1 纤维素葡萄糖酸生产流程框图
 Fig. 5.1 Flowschart of cellulosic gluconic acid

5.3 结果与讨论

5.3.1 葡萄糖酸发酵及水泥缓凝剂应用实验

Zhang 等使用玉米秸秆通过干式稀酸预处理、生物脱毒、酶水解、固液分离后使用水解液发酵实现了高葡萄糖酸发酵浓度 (132.46 g/L 的葡萄糖酸钠和 38.86 g/L 的木糖酸钠)^[265]。但是考虑到工业化应用, 将玉米秸秆水解产物进行固液分离必然会造成糖的损失, 所以这里采用了在水解结束后不进行固液分离, 而是直接接种发酵的方式。通过对发酵条件的优化 (pH、接种量、调控 pH 的碱液浓度、发酵温度、通气量、固含量和转速) 发现, 在 5L 生物反应器中 30% 固含量、500 rpm、1 vvm、35 °C、pH 4.8、7.5 M NaOH 和 5% (v/v) 接种量的发酵条件最优。并且对这种糖化与发酵方式在 50 L 的生物反应器中进行了放大, 发酵结果如图 5.2 所示。



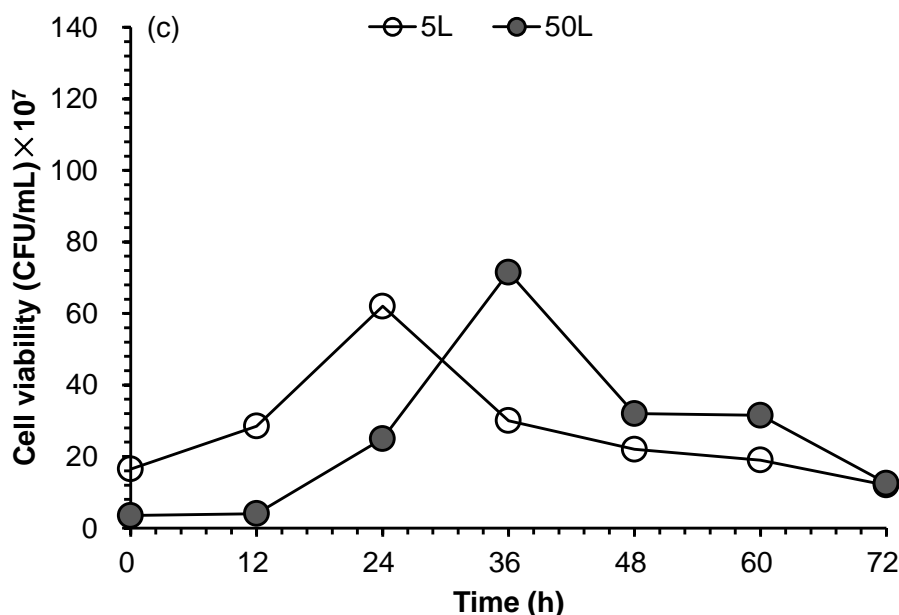


图 5.2 5L 和 50L 反应器中的葡萄糖酸和木糖酸发酵

(a) 葡萄糖酸; (b) 木糖酸; (c) 细胞活性 (5L 反应器中的发酵条件: 500 rpm, 1 vvm, 35 °C, pH 4.8, 7.5M NaOH 调 pH, 5% 接种量; 50L 反应器中的发酵条件: 300 rpm, 1 vvm, 35 °C, pH 4.8, 7.5M NaOH 调 pH, 2% 接种量)

Fig. 5.2 The co-fermentation of gluconic and xylonic acids at 5L and 50L fermenters

(a) Gluconic acid generation; (b) Xylonic acid generation; (c) Cell viability. The fermentation conditions: 500rpm, 1vvm, 35 °C, pH 4.8 maintained by 7.5M NaOH, inoculation ratio 5% in 5L fermentor; 300rpm, 1vvm, 35 °C, pH 4.8 maintained by 7.5M NaOH, inoculation ratio 2% in 50L fermentor.

考虑到实际的工业操作, 这里将发酵接种量从 5 L 反应器的 5% 降低到 50 L 反应器的 2%。从图 5.2 中可知, 两种反应器规模都实现了比较高的发酵浓度。在 5 L 反应器中, 葡萄糖酸和木糖酸的发酵浓度分别为 106.21 g/L 和 47.89 g/L (相当于 118.13 g/L 的葡萄糖酸钠和 54.24 g/L 的木糖酸钠), 总酸钠的指标与 Zhang 等^[265]的结果相近。在 50 L 反应器中, 葡萄糖酸和木糖酸的发酵浓度分别为 106.20 g/L 和 56.75 g/L (相当于 118.13 g/L 的葡萄糖酸钠和 64.27 g/L 的木糖酸钠), 总酸钠的浓度高达 182 g/L。由于接种量的降低 (5% 减少到 2%) 导致菌体发酵的延滞期要明显长于 5 L 反应器中的结构, 但是经过 72 h 发酵后, 50 L 反应器中的发酵效果是要优于 5 L 反应器的。

将 50 L 生物反应器中的葡萄糖酸发酵醪使用简单固液分离和脱色后考察其作为水泥缓凝剂的应用效果, 并比较了其商业购买葡萄糖酸钠产品的差异性。表 5.1 展示了作为水泥缓凝剂使用的产品需要检测的所有指标。当按照葡萄糖酸钠和木糖酸钠总量 (0.03%, w/w) 添加作为缓凝剂使用时, 其缓凝效果与商业葡萄糖酸钠产品类似。安定性和强度实验也可以看出葡萄糖酸钠和木糖酸钠同时添加时水泥缓凝效果同样显著。

图 5.3 展示了作为水泥缓凝剂的葡萄糖酸钠和木糖酸钠发酵产品和市场上购买的葡萄糖酸钠缓凝效果微观机理分析。两者的热流量分析、X-射线衍射分析和环境扫描电镜分析均具有很好的一致性。本实验通过必要的水泥缓凝指标分析和微观缓凝机理分析,

证实了纤维素葡萄糖酸钠和木糖酸钠混合产品具有和商业购买葡萄糖酸钠产品同样卓越的缓凝效果，因而本工艺产品具有很好的应用潜力。

表 5.1 葡萄糖酸钠/木糖酸钠水泥缓凝剂性能分析（添加量都为 0.03%，w/w）

Table 5.1 Assay of sodium gluconate and xylonate as cement retarder additives. (0.03% (w/w) of additive dosage)

Properties	Blank	Control	Produce
Initial setting time (min)	161.5±4.5	228.5±3.5	283.5±3.5
Final setting time (min)	214.5±2.5	278.0±0.0	327.5±7.5
Fluidity (mm)	227.5±1.5	247.0±2.0	296.5±1.5
Soundness(mm)	1.7±0.8	0.7±0.2	1.5±0.6
Compressive strength (MPa)	33.9	30.3	32.2
Flexural strength (MPa)	6.5	6.5	5.5

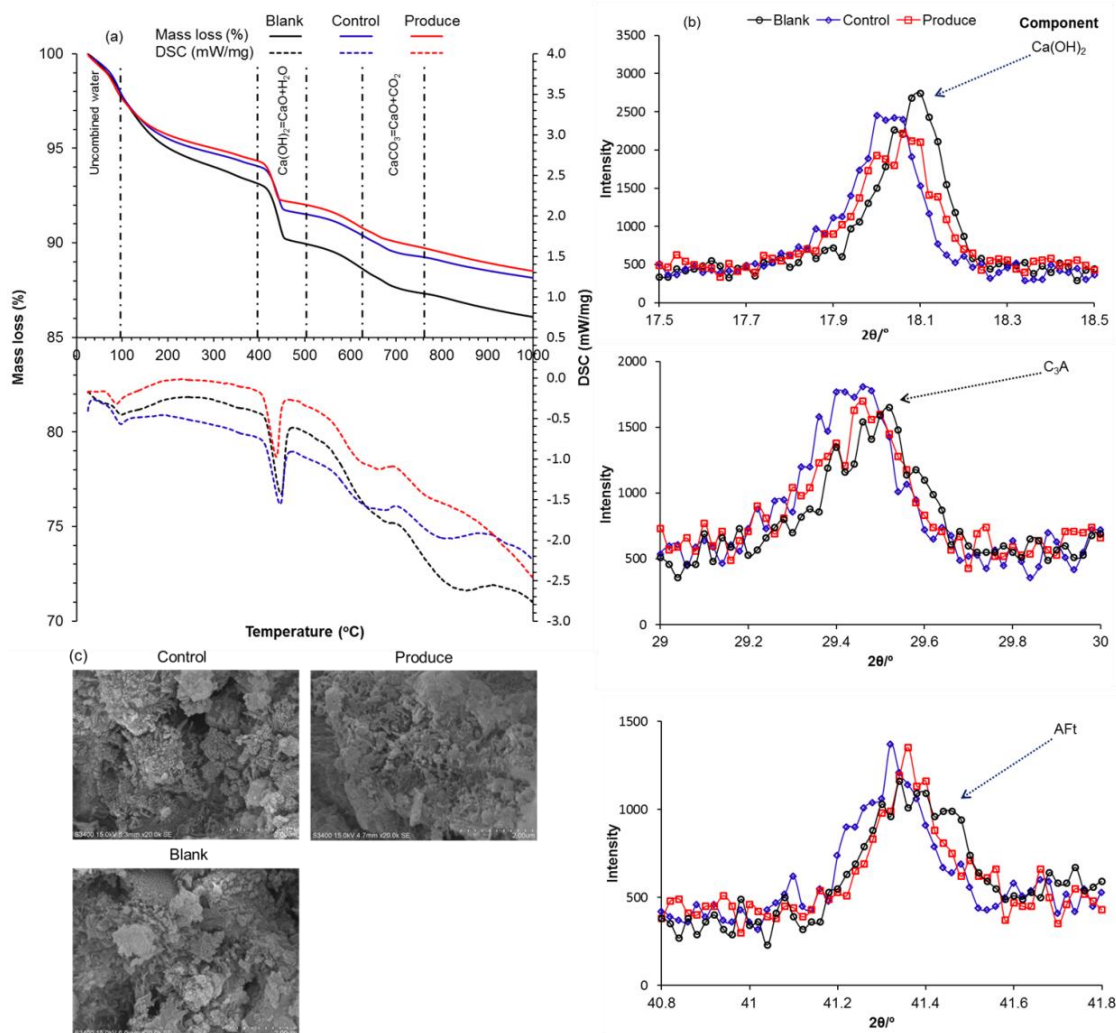


图 5.3 葡萄糖酸钠水泥缓凝微观机理分析

(a) 热流量分析; (b) X-射线衍射分析; (c) 环境扫描电镜分析

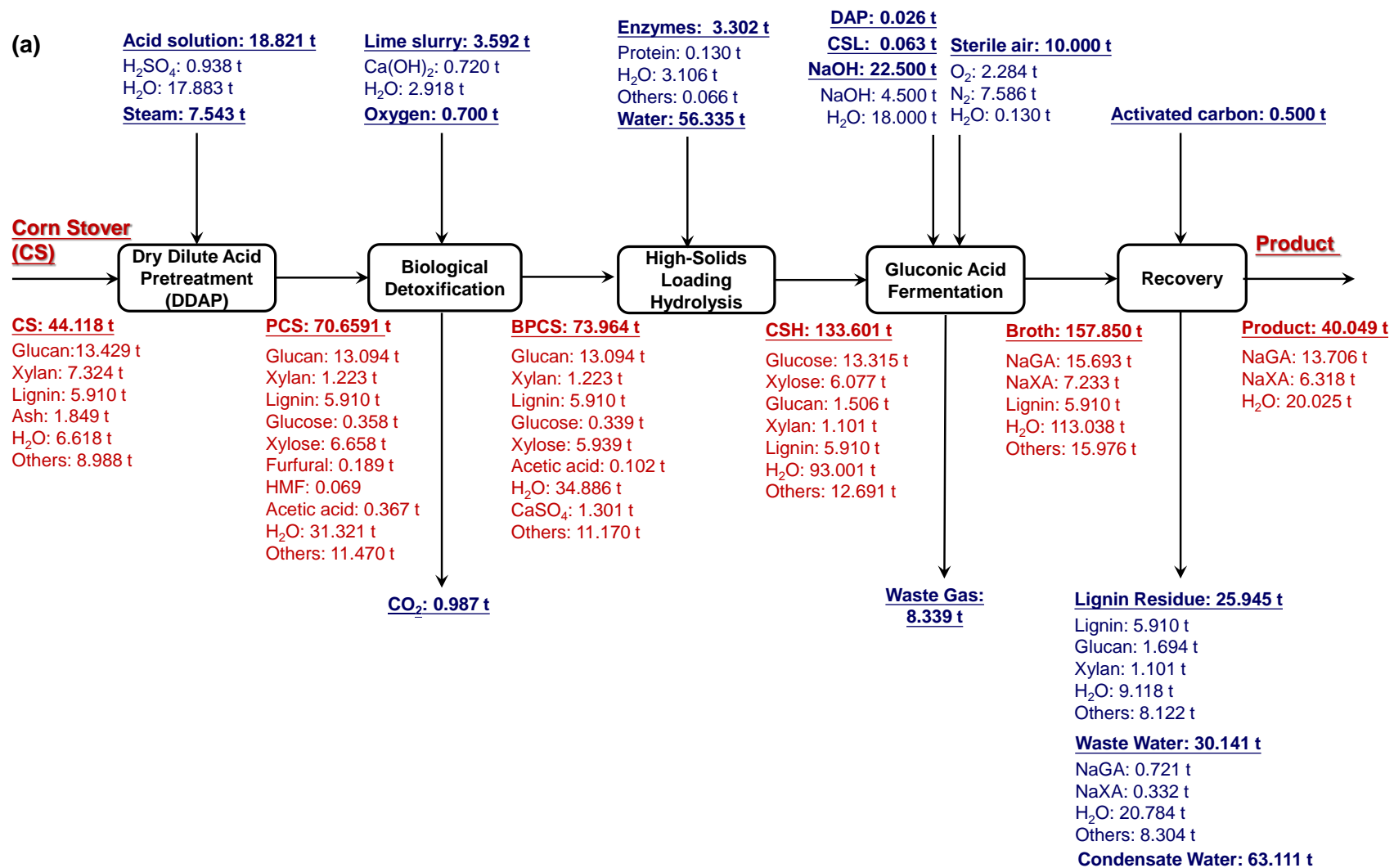
Fig. 5.3 Hydration mechanism and microstructure assay of sodium gluconate and xylonate as cement retarder additives (a) Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC); (b) X-ray diffractograms (XRD); (c) Scanning electron microscope micrographs (SEM)

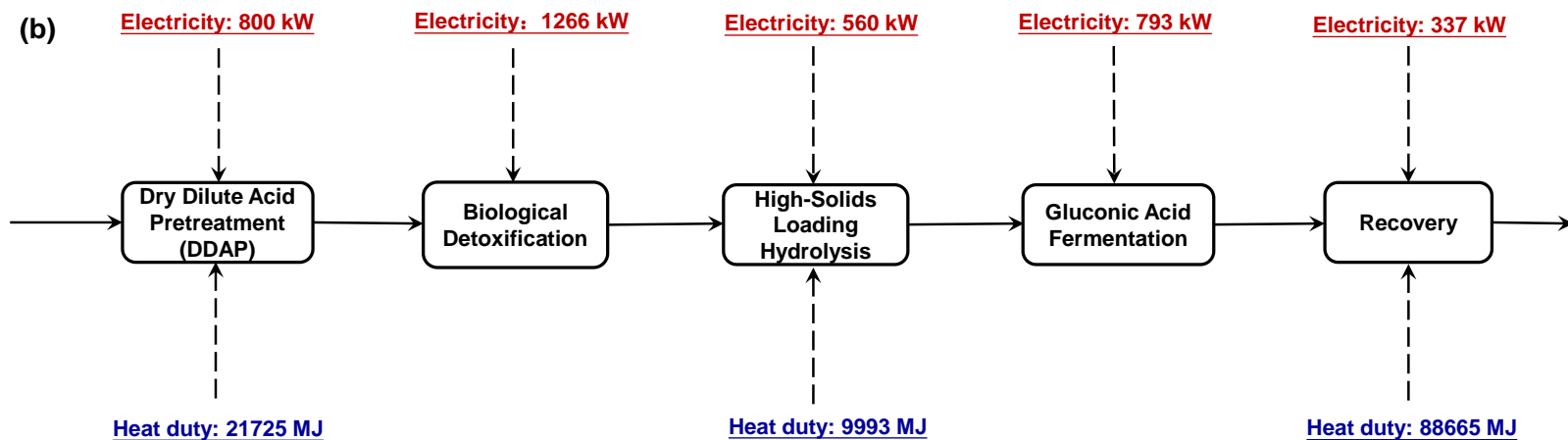
5.3.2 纤维素葡萄糖酸生产的技术经济分析

表 5.2 Aspen Plus 模拟主要输入参数

Table 5.2 The main process input data for the established Aspen Plus simulation model	
Features	Values
Pretreatment	
Sulfuric acid dosage (%)	2.5
Residence time (min)	5
Temperature (°C)	175
Pressure (MPa)	0.89
Solids after pretreatment (%)	50
Glucose yield from glucan (%)	4
Hemicellulose sugar yields (%)	40
Furfural yield from xylan (%)	3.3
Acetic acid hydrolysis ratio (%)	60
Biodetoxification	
Temperature (°C)	28
Residence time (hour)	36
Furfural conversion (%)	100
Acetic acid conversion (%)	70
Glucose consumed for cell growth (%)	5
Xylose consumed for cell growth (%)	50
H ₂ SO ₄ neutralized (%)	100
Saccharification and Fermentation	
Temperature for hydrolysis (°C)	50
Temperature for fermentation (°C)	35
Residence time for hydrolysis (hour)	48
Residence time for fermentation (hour)	72
Solids loading (%)	30
Cellulase dosage (mg protein/g cellulose)	10
Glucan conversion to glucose (%)	87
Xylan conversion to xylose (%)	82
Sodium gluconate yield from glucose (%)	97
Sodium xylonate yield from xylose (%)	90
Glycerol yield from glucose (%)	1
Glucose consumed for cell growth (%)	2
Sodium gluconate concentration (g/L)	118
Sodium xylonate concentration (g/L)	64
Product recovery	
Purity (sodium gluconate and sodium xylonate)	50% (w/w)

根据上述 50L 葡萄糖酸的发酵实验结果建立 Aspen Plus 流程模型, 模拟过程中输入的主要参数如表 5.2 所示。整个工厂的处理量为每年加工 30 万吨干玉米秸秆, 年操作时间 8000 h, 根据建立的 Aspen Plus 流程模型的结果进行物料衡算, 如图 5.4a 所示。产品为有效成分(葡萄糖酸钠和木糖酸钠)含量为 50% (w/w) 的水泥缓凝添加剂, 年产量为 32 万吨, 产品得率高达 1.07 吨/吨干秸秆。生产一吨产品新鲜水消耗为 2.46 吨, 但是当考虑水循环使用时, 只需要 0.6 吨/吨产品的新鲜水用量。预处理单元和酶水解单元分别消耗的总水耗的 19.16% 和 57.12%。生产一吨产品的废水产生量只有 0.94 吨/吨产品, 在干式稀酸预处理工段没有废水产生, 废水来源于产品回收工段。





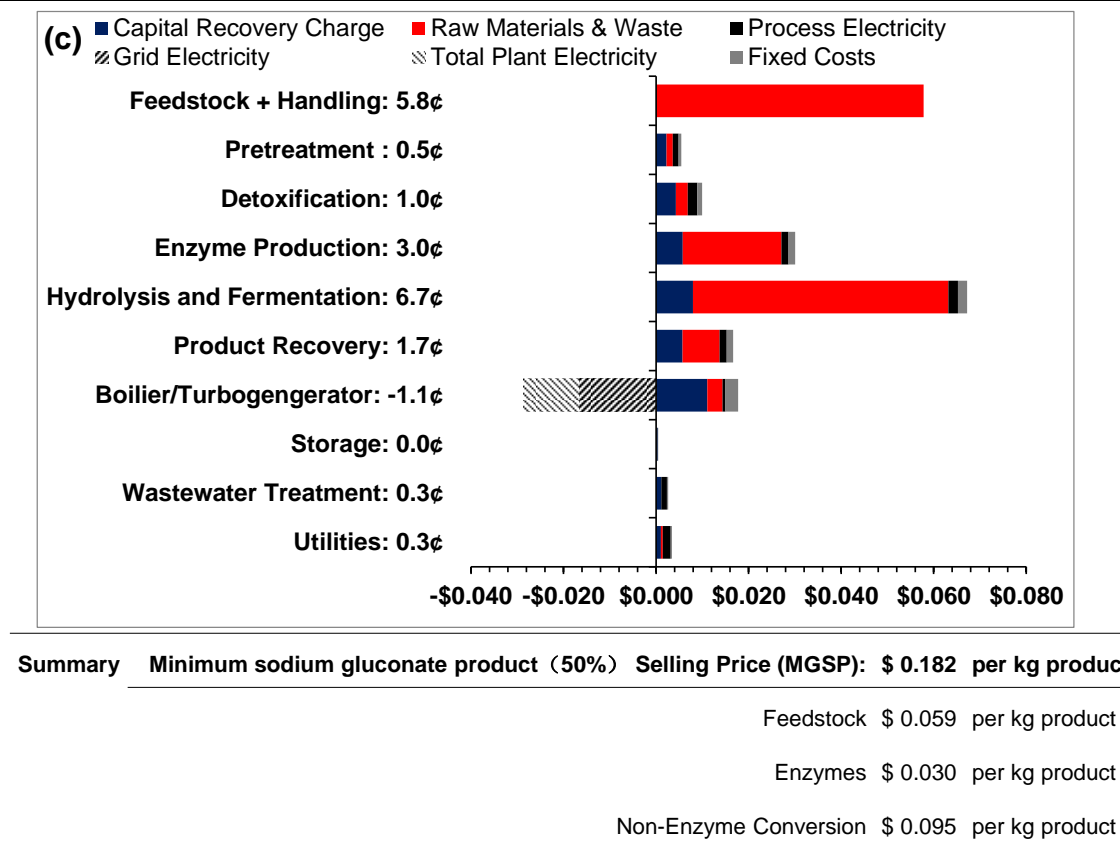


图 5.4 玉米秸秆生产纤维素葡萄糖酸钠/木糖酸钠的物料和能量衡算及产品成本分布 (单位小时) (a) 物料衡算; (b) 能量衡算; (c) 产品成本分布
 Fig 5.4 Materials, energy and cost balance of cellulosic sodium gluconate production from corn stover feedstock on the hour basis (tons per hour). (a) Materials balance; (b) Energy balance; (c) Cost contribution details from each process area (per kg sodium gluconate/xylo-nate product). Abbreviations: CS, Corn stover; DryPB, Dry dilute acid pretreatment; PCS, Pretreated corn stover; BPCS, Pretreated biodetoxification corn stover; CSL, Corn steep liquor; CSH, Corn stover hydrolysate; DAP, Ammonium phosphate. NaGA, Sodium gluconate; NaXA, Sodium xylo-nate

干法生物炼制生产纤维素葡萄糖酸核心步骤包括原料前处理、预处理、生物脱毒、高固含量酶水解和发酵、以及产品回收工段的单位时间 (h) 的电耗和蒸汽能耗如图 5.4b 所示。生产 1 吨产品需要消耗 3006 MJ 的加热热负荷, 相当于 1.09 吨的热蒸汽 (268°C、1.3 MPa)。预处理蒸汽和回收工段的三效蒸发分别消耗了总蒸汽的 18.05% 和 73.65%, 而将常温物料升高到 50°C 的酶解温度消耗了总蒸汽能耗的 8.30%。生产 1 吨产品需要消耗 252 kWh 的电能。预处理后玉米秸秆的机械磨浆、秸秆粉碎除尘和高粘度的酶解搅拌分别消耗了总电能的 26.51%、21.36 和 11.73%。另一方面, 木质素残渣在锅炉中焚烧可得到整个工厂所需要的热和电, 而且有多余的电可出售给电网, 约为 125 kWh/吨产品。

图 5.4c 列出了产品成本中资金成本、固定和可变成本的情况。预处理工段每 kg 产品的成本低至 \$0.030。玉米秸秆和氢氧化钠的成本分别为 \$0.058/kg 产品和 \$0.054/kg 产品, 分别占到总成本的 32% 和 30%。锅炉焚烧工段的成本为 -\$0.011/kg 产品, 这是因为本工段产生了电力副产物。年处理 30 万吨干玉米秸秆的总资金投入为 1.07 亿美元。葡萄糖酸钠产品的最低售价 (MGSP) 为 \$0.182/kg, 其中秸秆原料成本、酶成本和转化成本分别为 \$0.059, \$0.030 和 \$0.095/kg。和传统的使用玉米生产的葡萄糖酸钠水泥缓凝剂产品相比 (质量浓度为 98% 的产品售价约为 \$0.516/kg, 西王集团, <https://www.1688.com>), 纤维素葡萄糖酸钠产品具有非常高的市场竞争力。当以目前市场上商品葡萄糖酸钠的价格出售时, 即 \$0.263/kg (50%, w/w) 产品, 本项目的动态投资回收期为 3.79 年 (含 1 年建设时间), 财务内部收益率为 37.65%。

包括干式稀酸预处理、固态生物脱毒和高固含量糖化与发酵的干法生物炼制技术是使纤维素葡萄糖酸钠产品能够与玉米基葡萄糖酸钠产品竞争的关键。基于实验数据和 Aspen Plus 严格流程模拟的技术经济分析表明 50% 的葡萄糖酸钠产品的成本只有 \$0.182/kg, 和淀粉来源的葡萄糖酸钠相比具有非常大的成本和市场优势。

5.3.3 影响工厂总投资和产品成本的因素

上述技术经济分析是以一个完整的自给自足的生物炼制工厂, 包括原料的前处理工段、预处理工段、生物脱毒工段、糖化与发酵工段、纤维素酶在位生产工段、产品回收工段、废水处理工段、固废焚烧发电工段、原料与产品储存工段、以及公用工程工段, 工厂的总资金投入高达 6.64 亿元。但是, 实际上葡萄糖酸钠工厂配置有较多可选方案, 如表 5.3 所示。

5.3.3.1 生物质发电优惠政策

基础案例中包括火力发电厂, 所用燃料为发酵结束后的木质素残渣作, 除用于工厂生产需要外, 多余的电力作为副产品出售给电网。基础案例中的多余电力以目前中国火力发电的上网电价 0.4 元/kWh。实际上, 2010 年国家发改委就颁布《关于完善农林生物质发电价格政策的通知》, 明确农林生物质发电项目统一执行标杆上网电价 0.75 元/千瓦时, 以生物质发电上网电价出售时, 葡萄糖酸钠产品 (50%, w/w) 的成本将会从 1,128 元/吨 (\$0.182/kg) 降低至 1,041 元/吨, 投资回收期缩短至 3.43 年。

表 5.3 案例分析
Table 5.3 Case analysis

	MGSP (CNY/t)	TCI (0.1 Billion CNY)	Pt (year)	FIRR
Base Case	1,128	6.64	3.79	37.65%
Electricity subsidies	1,041	6.64	3.43	42.14%
Feedstock subsidies	1,089	6.64	3.61	39.75%
Selling lignin combustion ash as fertilizer	1,051	6.64	3.46	41.69%
Considering above three factors	918	6.64	3.06	48.03%
Selling lignin residue as fuel	1,164	5.07	3.34	43.39%
Purchasing enzyme at price of 144 CNY/kg	1,427	5.76	6.49	23.58%
Purchasing enzyme at price of 115.2 CNY/kg	1,333	5.76	4.89	29.42%
Purchasing enzyme at price of 72 CNY/kg	1,191	5.76	3.78	37.88%
Purchasing enzyme at price of 72 CNY/kg and selling lignin residue as fuel	1,233	4.19	3.31	44.11%
Purchasing enzyme at price of 72 CNY/kg and selling lignin residue as fuel, as well as receiving feedstock subsidies	1,191	4.19	3.11	47.27%

5.3.3.2 农作物秸秆利用补贴

2015 年，农业部联合国家发展改革委、财政部、环境保护部联合下发了《关于进一步加快农作物秸秆综合利用和禁烧工作的通知》，要求各地在财政投入、税收优惠、金融信贷、土地和用电政策等方面完善落实有利于秸秆利用的政策。各省市根据当地情况，也有相应的秸秆补贴，比如安徽省对秸秆发电企业利用本省农作物秸秆发电实行财政奖补，对在自然含水率以内的秸秆按照实际利用量实行分类补贴，其中水稻秸秆每吨补贴 50 元左右、小麦秸秆每吨补贴 40 元左右、其它农作物秸秆如油菜、玉米、豆类等每吨补贴 30 元左右。假如本项目的可以得到 40 元/吨干秸秆的补贴，那么每年这项补贴高达 1,200 万元。葡萄糖酸钠产品（50%，w/w）的成本将会从 1,128 元/吨降低至 1,089 元/吨，投资回收期缩短至 3.61 年。

5.3.3.3 灰分替代化肥

木质素残渣焚烧后会得到类似于草木灰的灰分，经测定其中 P 和 K 元素含量都约为 2%（w/w）。物料衡算表明一吨秸秆原料可产生 54 kg 的这样的灰分，P 和 K 的总量很大。如果将这些灰分收集后回田，不但对农作物有益，也能降低化肥的使用率。由于具有部分代替化肥的潜力，如果将这些灰分作为副产物出售将会相应的降低产品的成本。根据市售化肥的价格和灰分中有效元素（P 和 K）的含量折算，每吨灰分可以以 365 元/吨的价格出售。葡萄糖酸钠产品（50%，w/w）的成本将会从 1,128 元/吨降低至 1,051 元/吨，投资回收期缩短至 3.46 年。

当同时考虑上述三种因素（电价补贴、秸秆补贴和灰分替代化肥）时，葡萄糖酸钠产品（50%，w/w）的成本将会从 1,128 元/吨降低至 918 元/吨（\$0.148/kg），投资回

收期缩短至 3.06 年。

5.3.3.4 购买纤维素酶

基础案例的纤维素酶为工厂界区内的在位生产，由于不考虑纯化、储藏、物流等因素，成本低于市场上出售的纤维素酶。如果以工业酶市场的纤维素酶售价从酶制剂公司采购成品纤维素酶，酶成本将会显著提高。目前文献中报道纤维素酶蛋白价格有 31 元/kg、39 元/kg 和 63 元/kg，纤维素酶价格具有较大的不确定性。而根据作为试剂采购的小批量纤维素酶制剂，价格高达 144 元/kg。对于产业化规模的生物炼制工厂，纤维素酶的用量非常大。如果能够和纤维素酶生产厂家订立长期稳定的供需合同，就能够以低于目前市场上实际售价的价格购买纤维素酶，而且葡萄糖酸钠工厂的总投资会降低近 0.88 亿元。当以 144 元/kg 的 100%、80%和 50%，即 144 元/kg、115.2 元/kg 和 72 元/kg 购买纤维素酶时，葡萄糖酸钠产品（50%，w/w）的成本分别为 1,427 元/吨、1,333 元/吨和 1,191 元/吨。

5.3.3.5 木质素残渣出售案例分析

在生物炼制工厂中进行木质素残渣的发电和纤维素酶生产都是投资金额较大的工段。如果从外界购买纤维素酶和电力，将部分木质素残渣在锅炉中焚烧只生产工厂需要的低压蒸汽，而将多余的木质素残渣经烘干后作为燃料出售给电厂，就会大大降低项目的总投资金额，但单位产品的成本会有一些的提高。经实验测得干木质素残渣的燃烧热值为 18.88 MJ/kg，高于普通混煤的 16.74 MJ/kg。普通混煤目前的市场售价约为 422 元/吨，根据热值折算，木质素残渣可以以 $(18.88/16.44) \times 422 = 485$ 元/吨出售给发电厂。工厂用电需要从电网购买（6.2 元/kWh）。此案例下工厂的总资金投入降低 1.57 亿元，为 5.07 亿元。葡萄糖酸钠产品成本将会提高到 1,164 元/吨，但投资回收期将会从 3.79 年减少到 3.34 年，财务内部收益率从 37.65%提高到 43.39%。

如果同时考虑木质素残渣出售和纤维素酶外购（72 元/kg 酶蛋白），成本将会提高到 1,233 元/吨，项目总投资降低到 4.19 年，投资回收期减少到 3.31 年，财务内部收益率提高到 44.11%。如果再考虑到秸秆利用的补贴时，产品成本可降低到 1,191 元/吨，投资回收期减少到 3.11 年，财务内部收益率提高到 47.27%。

5.4 结论

以玉米秸秆为原料，经过干式稀酸预处理和固态生物脱毒，使用低纤维素用量（10mg/g 纤维素）进行 30%（w/w）高固含量的酶水解，不进行固液分离在位接种 *Gluconobacter oxydans* DSM 2003 进行葡萄糖酸/木糖酸的共发酵。在中试规模（50 L）的生物反应器中实现了 118.13 g/L 的葡萄糖酸钠和 64.27 g/L 的木糖酸钠高浓度发酵结果。

通过必要的水泥缓凝指标分析和微观缓凝机理分析，证实了纤维素葡萄糖酸钠和木糖酸钠混合产品具有和商业购买葡萄糖酸钠产品同样卓越的缓凝效果，因而本工艺产品具有很好的应用潜力。

产业规模的 Aspen Plus 过程模拟和经济分析表明干法生物炼制技术生产纤维素葡萄

糖酸钠具有低能耗水耗和低成本的优势。50% (w/w) 葡萄糖酸钠/木糖酸钠混合产品的最低售价只有\$0.182/kg，和淀粉来源的葡萄糖酸钠相比具有非常大的成本和市场优势。当考虑到电价补贴、秸秆补贴和灰分副产品时，产品的最低售价可低至\$0.148/kg。

第 6 章 基于干式稀酸预处理的适用于大规模生物炼制的生物质原料供应系统

6.1 引言

生物炼制不成熟的原料供应系统和复杂的转化过程所导致的高成本，仍是生物炼制技术大规模产业化所面临的重要挑战。扩大生物炼制工厂的规模可以降低\$0.2-0.3/gal的纤维素乙醇成本^[275]。然而，短时间内对资源分布分散的木质纤维素生物质原料进行收集、打包并输送到工厂进行储存和加工，需要大量的资金和人力投入。生物质的低密度、高分散、难储存的特点，以及受季节、天气等因素的严重制约的特性，使得其运输成本随工厂规模的增加而急剧增加^[276, 277]。实现大规模生物炼制工厂的长周期连续运行，其重要前提是低成本、高效率的木质纤维素原料供应链的建立包括供应网络的策略设计、原料供应、操作安排等^[278, 279]。

以木质纤维素生物质为原料的第二代生物燃料的成本中，原料成本约占 35-50%，而运输成本则占到原料成本的 50-75%^[280]。在生物质收集方面，目前国内外产业化过程中普遍采用原料供应链模式是区域站点收集的方式(Regional Biomass Processing Depots, RBPD)，即将小范围收集到的生物质原料在各个站点打包、成球(pelletization)或压块(briquetting)，将原料压缩至松散状态密度的 10 倍以上再运输到生物炼制工厂，但这一方式的设备成本和电耗很高^[281-284]。近年来，Dale 等提出了一种改进的区域站点收集方法，即将生物炼制过程中预处理操作分散至区域站点，生物质经过氨纤维膨爆预处理后，生物质呈干固体形态并且无废水产生，通过干燥和成球化增加物料密度后再将预处理原料运输至生物炼制工厂，显著降低了原料收集成本和总产品成本^[276-285]。分散预处理模式要求预处理过程低废水排放、低能耗、易于小型化，产品易长期储存、高密度并呈干固体形态，因此不是所有的预处理方法都适合于分散预处理^[226]。AFEX 是应用于分散预处理模式的第一个案例，但其存在一些问题：AFEX 预处理物料偏碱性，长期储存较为困难；AFEX 预处理后仍需采取干燥成球化处理达到较高的物料密度；成球化降低原料的可发酵糖类含量；用于氨气回收的电耗和设备成本较高^[286-289]。蒸汽膨爆预处理可能也是适合于分散预处理模式的另一种方法，其预处理物料的固含量 20%-50%，基本成干固体状态和弱酸性，但密度较低，同时过程能耗大，而且设备规模和投资成本较高^[290]。其它预处理技术，如常规稀酸预处理、稀碱（或脱乙酰基）方法、中性热水法等，则以其大量废水排放和其液浆形态的特征，不适合分散预处理模式^[288]。

干式稀酸预处理(DDAP)是对常规稀酸预处理提出的一种改进型，过程采用了极高的固液比(2: 1)，预处理物料成高密度的干固体形态，物料堆积密度增加 5 倍以上，在中国南方湿热的夏季室外长期储存 3 个月后物料性质没有变化^[291]，过程废水零排放、蒸汽大幅度减量以及极低的设备腐蚀，设备规模和投资均较低^[199-201]。后续的快速生物脱毒技术在零水耗和零能耗条件下彻底解除了抑制物对酶解和发酵的胁迫^[202, 292]，并在

后续的高固含量的糖化和发酵单元实现了极高的乙醇和有机酸发酵浓度^[293, 294]。干式稀酸预处理技术克服了 AFEX 和蒸汽膨爆预处理的存在的低密度、难储存和高设备成本的问题，为分散预处理模式提供了一种新的重要的选择。

本章以干法生物炼制技术为基础，以中国和美国的农作物秸秆原料加工的大规模生物炼制过程为对象，在 Aspen Plus 流程模拟平台上对以农作物秸秆为原料生产纤维素乙醇的过程进行流程模拟并进行经济评价。计算比较了使用干式稀酸预处理和 AFEX 预处理的分散式生物质处理站点能耗及其可行性。同时比较了分散式生物质收集方式（DEPOT, distributed preprocessing）和常规的集中式生物质收集方式（CENTRA, centralized processing）的原料成本、最优工厂规模及产品成本的差异，并分析比较了地域差异对最优生物炼制规模和乙醇成本的影响。结果表明，基于干式稀酸预处理的分散式生物质收集方式及干法生物炼制技术的应用是实现大规模生物炼制原料供应链的合适方法。

6.2 材料与方法

6.2.1 可用于生物炼制的农作物秸秆产量

本文统计了中国大陆（Mainland China）的 31 个省市（不包括台湾、香港和澳门）和美国 48 个州（不包括阿拉斯加州和夏威夷州）的玉米秸秆、小麦秸秆和水稻秸秆这三种主要农作物秸秆可用于生物炼制的产量。

根据各个地区 2013 年主要粮食（玉米、小麦、稻谷）的产量（ p , t）和相应的草谷比（ δ ），可得到各个区域的理论上可收获的农作物秸秆产量。然后在乘以其中可用于生物炼制的农作物秸秆比例 ϵ ，就可以得到不同区域可用于生物炼制的农作物秸秆产量。这里需要考虑的主要是农作物秸秆的运费问题，将可用于生物炼制的农作物秸秆产量除以各个区域的面积（ S_r , km³）可以得到可用于生物炼制的农作物秸秆分布密度（t/km³），见式（6-1）：

$$\alpha = \frac{P\delta\epsilon}{S_r} \quad (6-1)$$

中国的主要粮食产量数据来自中国国家统计局（www.stats.gov.cn/），见附录 I；而美国则来自美国农业部（www.nass.usda.gov），不同地区的玉米、小麦和水稻的产量，见附录 II。玉米秸秆、小麦秸秆和水稻秸秆的草谷比 δ 分别取 1.25、0.95 和 1.3^[295]。目前中国农作物秸秆主要用于农村燃料、饲料、有机肥、工业原料或者被废弃（就地焚烧），由于地域、经济及工业结构的不同，各个地区的农作物秸秆利用情况也不尽相同。本文采用 Qiu 等的的数据，假设可用作生物炼制的农作物秸秆包括废弃的部分和一半的目前用于农村燃料的农作物秸秆^[295]。美国则没有详细的相关统计数据，所以对于美国各州这个比例（ ϵ ）取 36.8%^[276]。

6.2.2 农作物秸秆原料成本及收集方式

计算农作物秸秆收集成本时，假设收集区域为圆形，生物炼制工厂位于圆心。这里

不考虑离散型的农田分布，即假设所有的农田均匀分布，单位面积秸秆产量相同。同时假设区域内没有生物质原料竞争者，如生物质发电厂。

单个生物炼制工厂可收集到的农作物秸秆总成本包括农作物秸秆的购买成本 C_p 、运输成本 C_t 和其它成本 C_o 。

购买成本 C_p (\$)： $C_p = C_{pi}Q$ ， C_{pi} 为单位干秸秆的收购价格 (\$/t)。 $Q = \pi R^2 \alpha$ ， 为生物炼制工厂总收集范围内可用于生物炼制的总农作物秸秆产量 (t)， 其中， R 为总收集半径 (km)。 α 为可用于生物炼制的农作物秸秆分布密度 (t/km²)。

运输成本 C_t (\$)： 农作物秸秆密度较低， 运输过程的成本主要取决于其体积而不是质量^[296]， 这里假设使用卡车运输玉米秸秆。 农作物秸秆的收集运输方式分为两种。

第一种为传统的集中式农作物秸秆收集方式 (CENTRA)， 即在以生物炼制工厂为圆心的圆形区域内收集农作物秸秆原料， 如图 6.1a 所示。 收集区域内的总农作物秸秆运费 C_{t1} (\$) 计算用定积分微元分析法。 考虑运输距离不为直线， 引入曲折因子 β 进行校正， 则有：

$$C_{t1} = \int_0^R 2\pi r (1-\theta) \alpha \beta P_{m1} dr = \frac{2}{3} \pi R^3 (1-\theta) \alpha \beta P_{m1} = \frac{2}{3} Q (1-\theta) \beta P_{m1} R \quad (6-2)$$

其中， $P_{m1} = P_v / [\rho_v (1-w_1)]$ 为单位农作物秸秆质量运输费率 (\$/(t·km))， P_v 表示体积运输费率 (\$/(m³·km))。 ρ_1 为玉米秸秆的打包密度 (t/m³)， w_1 为打包后农作物秸秆的含水率， θ 为运输过程中秸秆的损失率。 r 为农作物秸秆的直线运输距离 (km)。 到圆心距离 (r , km) 相等的圆环上可收集的农作物秸秆运费相等， 将圆环近似看着长方形， 那么圆环的面积为 $2\pi r \times dr$ (km²)， 则圆环上可收集的农作物秸秆质量 ($2\pi r \times dr \times \alpha \times (1-\theta)$, t) 乘以运输距离 ($r \times \beta$, km)， 再乘以质量运输费率 (P_{m1} , \$/(t·km)) 就是总运费 C_{t1} 。

第二种为分散式农作物秸秆收集方式 (DEPOT)， 即将小区域内收集到的农作物秸秆在区域站点经过前处理和预处理后增加农作物秸秆的运输密度， 然后再运输到生物炼制工厂进一步加工， 如图 6.1b 所示。 在计算小区域农作物秸秆运输成本时将收集范围近似为面积为 S_i 的圆形， 因此不同区域的收集范围可能会有微小的重叠。 根据公式 (6-2) 计算小区域可收集到的农作物秸秆运费， 中心工厂所在的中心区域农作物秸秆的运费也使用公式 (6-2) 计算。 第 i 个小区域预处理后玉米秸秆到生物炼制工厂的运费为：

$$C_{t2i} = Q_i \beta L_i P_{m2} \quad (6-3)$$

其中 $P_{m2} = P_v / [\rho_2 (1-w_2)]$ 为预处理后农作物秸秆的质量运输费率 [\$/(t·km)]。 ρ_2 为预处理后秸秆的打包密度 (t/m³)， w_2 为预处理后物料的含水率。 Q_i 为第 i 个小区域可收集到的农作物秸秆量 (t)， L_i 为第 i 个小区域到生物炼制工厂的距离 (km)。 则分散预处理模式下秸秆的总运费为：

$$C_{t2} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{2}{3} Q_i (1-\theta) \beta P_{m1} R_i + Q_i \beta L_i P_{m2} \right) + \frac{2}{3} Q_c (1-\theta) \beta P_{m1} R_c \quad (6-4)$$

其中 $R_i = \sqrt{S_i / \pi}$ ， 为第 i 个小区域的收集半径 (t/m³)， Q_c 为中心区域可收集到的秸秆量，

R_c 为中心区域的收集半径(km)。将 n 个小区域内农作物秸秆运费 ($\frac{2}{3}Q_i(1-\theta)\beta P_{m1}R_i, \$$) 及其预处理后物料运输到生物炼制工厂的运费 ($Q_i\beta L_i P_{m2}, \$$) 和生物炼制工厂所在小区域的农作物秸秆运费 ($\frac{2}{3}Q_c(1-\theta)\beta P_{m1}R_c, \$$) 加和即为分散式农作物秸秆收集方式的总运输费用 C_{t2} 。

其他成本 (C_o): 包括装卸费用、人力成本、存储费用等, 这些成本与运输物料的密度 ρ 成反比^[297]。

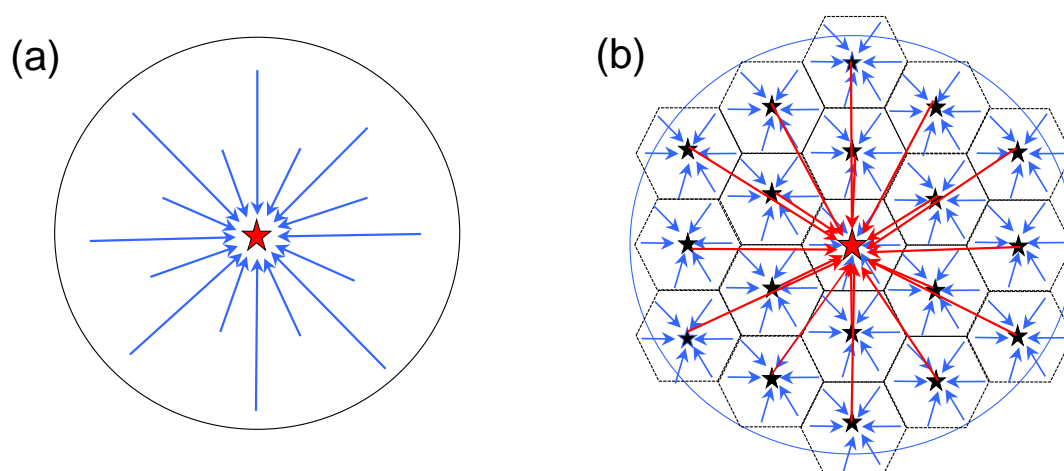


图 6.1 农作物秸秆收集示意图

(a) 集中式生物质收集处理; (b) 分散式生物质收集处理 (黑色圆环为总收集区域, 黑色六边形为生物质处理站点收集区域, 红色五角星为生物炼制工厂所在位置, 黑色五角星为生物质处理站点所在位置, 蓝色箭头为农作物秸秆运输物流, 红色箭头为预处理后的农作物秸秆运输物流)

Fig 6.1 Schematic diagrams of crop residue collection.

(a) centralized biomass processing; (b) distributed biomass processing. Black rounds are total collection scope, black dashed hexagons are biomass processing depot's collection scope, red five-pointed stars are biorefinery plants, black five-pointed stars are biomass processing depots, Blue arrows are crop residue flows, and red arrow are pretreated crop residue flows

6.2.3 干式稀酸预处理及其物性测定

玉米秸秆原料组成及其含量参照 3.2.1。干式稀酸预处理方法参照 3.2.2。

生物质的打包密度使用其振实密度, 测定方法是使用 272 mL 的容器, 装满预处理之后的玉米秸秆从 15 cm 高度坠落 25 次, 称重计算后得到预处理后物料的振实密度, 重复 3 次^[283]。使用这种方法测定预处理后玉米秸秆的振实密度为 0.743 t/m³。

6.2.4 纤维素乙醇生产

生物脱毒方法参照 2.2.2。脱毒后的物料可用于生物转化生产燃料乙醇。首先脱毒后的物料在 30% 固含量、10 mg 酶蛋白/g 纤维素的条件下预糖化 12 h。纤维素酶使用的是诺维信 CTech2, 滤纸酶活 203.20FPU/mL, 蛋白含量为 87.31 mg/mL。预糖化后物料呈液态, 葡萄糖和木糖含量分别为 92 g/L 和 60 g/L。然后接入发酵菌种 *Saccharomyces*

cerevisiae XH7 进行固含量为 30% 的同步糖化共发酵，同时利用水解液中的葡萄糖和木糖，96h 后乙醇浓度达到 85.1 g/L。最后发酵醪经过精馏和分子筛脱水得到体积浓度为 99.5% 的燃料乙醇。生物炼制过程中乙醇的总得率为 85.04 gal/t 干秸秆 (254 kg/t)，见第 3 章内容。

6.2.5 过程模拟及经济评价方法

整个燃料乙醇生物炼制过程主要包括两方面。

一是区域处理站点：将小范围收集到农作物秸秆粉碎除尘后进行干式稀酸预处理，预处理后提高运输密度后的农作物秸秆装车运输到中心的生物炼制工厂内进一步加工。

二是纤维素乙醇工厂：干式稀酸预处理后的生物质原料经过固体脱毒和同步糖化与发酵后得到含有高浓度乙醇的发酵液。对发酵液进行两步精馏和分子筛脱水后得到体积浓度为 99.5% 的燃料乙醇产品。精馏过程中产生含有木质素残渣的废液。经过固液分离之后，废水送入废水处理单元进行处理，处理后的水可作为工艺水循环利用。木质素残渣同废水处理产生的沼气及活性污泥则送入固废焚烧单元产热发电。除了满足生物炼制工厂生产所需的热量和电能外，多余的电能则作为副产物出售给电网。

玉米秸秆通过干法生物炼制生产纤维素乙醇的 Aspen Plus 过程模拟及经济评价方法参照第 2 章。由于本章内容中涉及到美国的案例，所以这里的劳动力成本及税率完全按照 2011 年 NREL 的设计报告^[169]。

6.3 结果与讨论

6.3.1 可用于生物炼制的农作物秸秆分布密度

玉米秸秆、水稻秸秆和小麦秸秆占到 2010 年中国可收集到的总农作物废弃物的 41.38%、22.85% 和 15.73%^[298]。生物质资源分布分散和季节性成熟是生物质收集的两个主要不利因素，中国南北和东西气候地形差别很大，每个时节和地区可以收集到的生物质原料种类和质量区别很大。本文对中国大陆地区（不包括台湾、香港和澳门）的玉米秸秆、小麦秸秆和水稻秸秆三种农作物秸秆可用于生物炼制的资源量，在不同季节（时间分布）、按省级行政区域（空间分布）进行了统计分析，并同美国的情况进行了一些比较。假设这三种农作物秸秆与玉米秸秆具有同样的纤维素乙醇生产性能。

从图 6.2 显示了中国大陆地区农作物秸秆的产量。黑龙江、河南和山东的农作物秸秆理论总量是最多的，分别为 6,944 万吨、5,942 万吨和 4,705 万吨。其他省市，如吉林、江苏、安徽、湖南、四川和河北的农作物秸秆总量也都超过了 3,000 万吨。但是由于地域产业结构和经济发展程度不同，可用于生物炼制的农作物秸秆总量差别较大。可用于生物炼制的农作物秸秆产量最多的省份是黑龙江，为 3,480 万吨；其它依次是河南，2,306 万吨；吉林，2,050 万吨。玉米秸秆、小麦秸秆及水稻秸秆这三种主要的农作物秸秆（总量约 65,368 万吨）中可用于生物炼制的总量约为 24,998 万吨。

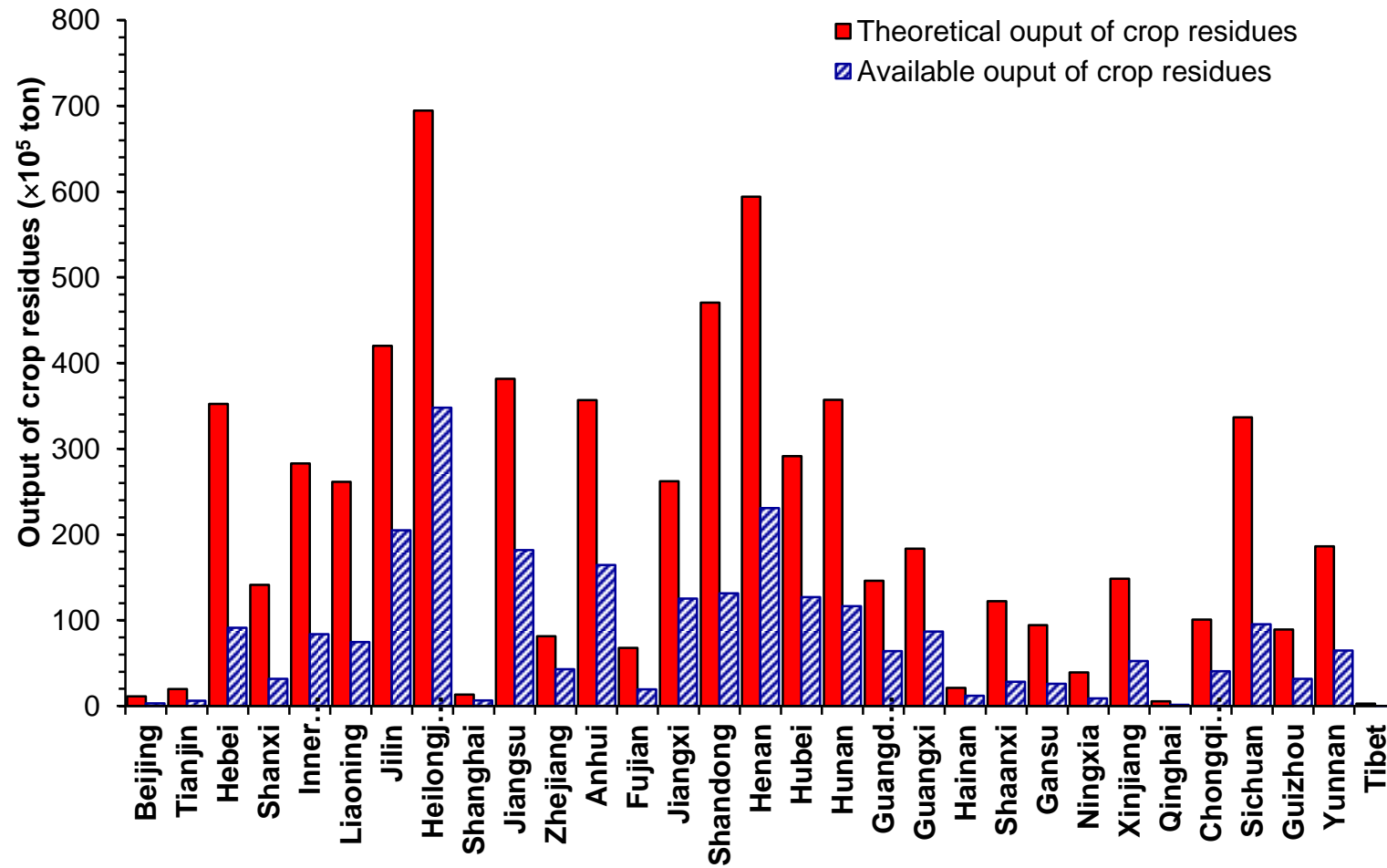


图 6.2 2013 年中国各省市秸秆总量
Fig. 6.2 Mass output of crop residues in China at 2013

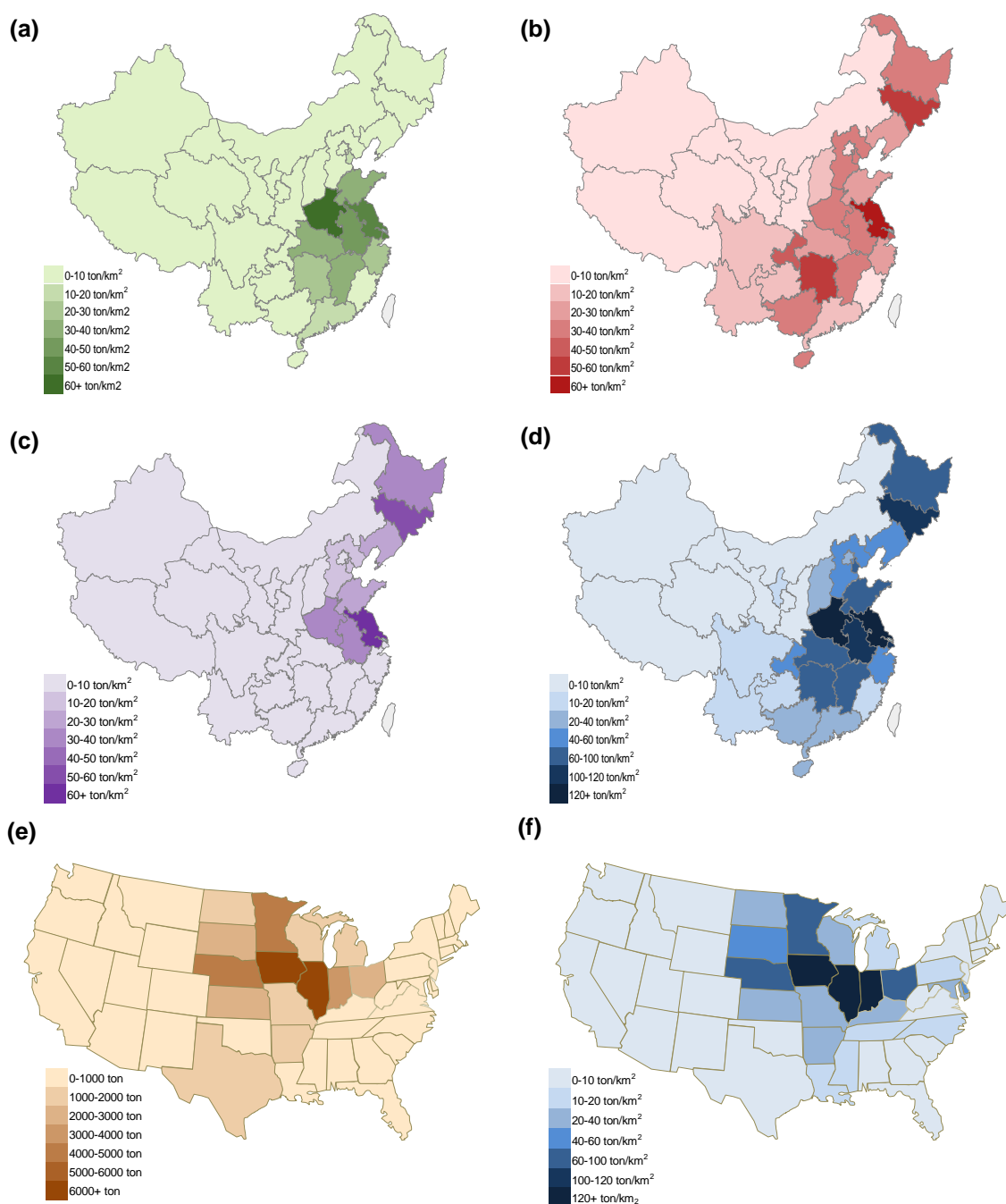


图 6.3 中国和美国可用于生物炼制的农作物废弃物分布情况

(a) 中国第二季度分布密度; (b) 中国第三季度分布密度; (c) 中国第四季度分布密度; (d) 中国 2013 年分布密度; (e) 美国各州 2013 年农作物秸秆产量; (f) 美国各州 2013 年农作物秸秆分布密度

Fig. 6.3 Distribution of crop residues available for biorefinery in China and USA.

(a) Distribution density of available crop residues at second quarter in China; (b) Distribution density of available crop residues at third quarter in China; (c) Distribution density of available crop residues at fourth quarter in Chian; (d) Distribution density of available crop residues in China at 2013; (e) Mass output of available crop residues in USA at 2013; (f) Distribution density of available crop residues in USA at 2013

农作物秸秆的收集运输成本不仅取决于其空间分布,也取决于其成熟时间分布。图 6.3a-c 展示了中国大陆地区的秸秆成熟时间分布。由于第一季度(1月~3月)处于寒冷的冬季,基本上没有农作物成熟,即没有农作物秸秆产生,所以这里没有计算这个季度的农作物秸秆产量及分布。第二季度(4月~6月)是黄淮地区(中南和华东)冬小麦的成熟期,农作物秸秆主要为小麦秸秆,其中河南省可用于生物炼制的农作物秸秆分布密度最高,为 71.23 t/km^2 。第三季度(7月~9月)是多种大种植量作物的成熟期,绝大部分地区可用于生物炼制的农作物秸秆分布密度都超过了 20 t/km^2 。第四季度(10月~12月)为农作物秸秆主要为是东北地区的晚稻秸秆和华东地区的玉米秸秆,其中江苏省的可用于生物炼制的农作物秸秆分布密度最高,为 62.21 t/km^2 。中国的农作物秸秆的主要成熟于 7月~10月,而成熟的农作物秸秆需要在 1 个月内从土地上移除以用于其它作物的种植,意味着这段时间农作物秸秆收集和处理压力很大。图 6.3d 为各个地区每年可收集到的用于生物炼制的农作物秸秆分布密度。中国的农作物秸秆资源主要分布于华东、中南和东北地区,其中江苏、河南、安徽和吉林的可用于生物炼制的农作物秸秆分布密度最高,分别为 177.18 t/km^2 、 138.09 t/km^2 、 117.71 t/km^2 和 109.38 t/km^2

美国可用于生物炼制的农作物秸秆产量及分布密度如图 6.3e-f 所示。美国农作物秸秆主要集中在中西部,其中伊利诺伊州(Illinois, IL)的农作物秸秆理论产量最高,为 6,478 万吨,其次为艾奥瓦州(Iowa, IA): 6,462 万吨,内布拉斯加州(Nebraska, NE): 4,969 万吨,明尼苏达州(Minnesota, MN): 4,071 万吨。和中国不同,美国各州的行政面积比较均一,所以各州的农作物秸秆分布密度与产量基本一致,其中艾奥瓦州(Iowa, IA)、伊利诺伊州(Illinois, IL)、印第安纳州(Indiana, IN)和内布拉斯加州(Nebraska, NE)农作物秸秆可用密度分别达到了 163.175 t/km^2 、 158.93 t/km^2 、 124.56 t/km^2 和 91.28 t/km^2 。这三种主要的农作物秸秆(理论总量约 50,549 万吨)可用于生物炼制的总量约为 18,602 万吨,其中玉米秸秆为 16,158 万吨,占总量的 86.86%。

和中国相比,美国的农作物秸秆总量稍低于中国,但是美国的农作物秸秆产地相对集中,更利于原料的收集。但是美国的农作物秸秆种类相对单一,玉米秸秆占总量的 86.86%。美国玉米主要成熟于 9月~10月,而生物炼制工厂需要全年运行,也就是说和中国相比,在美国利用农作物秸秆进行生物炼制需要更大的仓储设施以储存这段相对集中时间内(9月~10月)成熟的农作物秸秆(玉米秸秆)。

6.3.2 分散式生物质处理站点规模的确定

在使用分散式生物质收集方式时,需要确定最优的区域处理站点的规模。本节对于干式稀酸预处理进行分散预处理操作,计算不同生物质处理站点规模下预处理后玉米秸秆(PCS)的处理成本。如图 6.4a 所示,玉米秸秆经过粗粉、除尘和细粉等前处理操作后进行干式的稀酸预处理,PCS 振实后运输到纤维素乙醇工厂。生物质处理站点消耗的电力从外界购买,预处理蒸汽来自站点内的锅炉,天然气作为锅炉的燃料。区域处理站点规模对预处理后玉米秸秆的最低售价的影响见图 6.5。

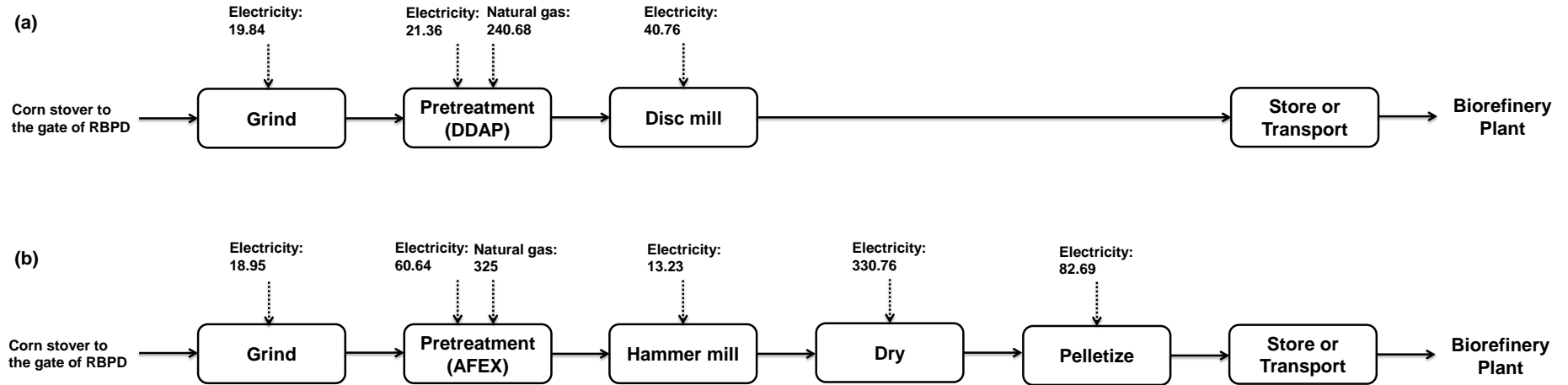


图 6.4 区域处理站点生物质处理流程及能耗需求

(a) 干式稀酸预处理过程; (b) AFEX

Fig. 6.4 Flowchart and energy consumption (kWh/metric ton per dry corn stover) of decentralized pretreatment operation in depots using different pretreatments (a) DDAP; (b) AFEX.

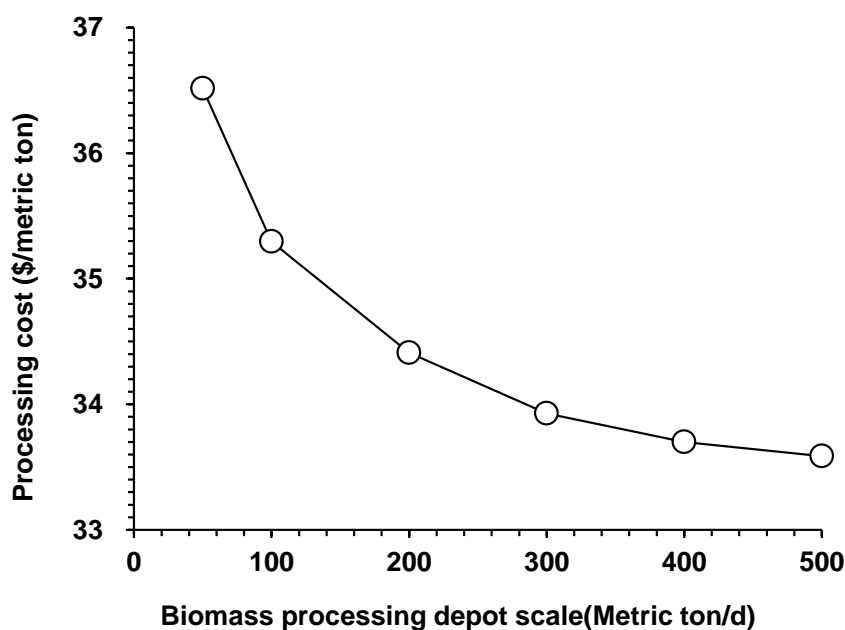


图 6.5 不同区域处理站点规模下 PCS 的加工成本

Fig. 6.5 Processing cost of PCS in different RBPD size

从图 6.5 可以看出, 预处理后物料的加工成本随着区域处理站点规模的增加而降低, 但并不是线性下降。当处理规模从 50 t/d 增大到 300 t/d 时, PCS 的加工成本下降幅度较大。而当处理规模从 300 t/d 增大到 500 t/d 时, PCS 加工成本下降趋于平缓。所以, 对于采用干式稀酸预处理的区域处理站点的最优处理规模应该为 300 t/d, 后面的计算中生物质处理站点的规模均使用 300 t/d, 此时预处理后玉米秸秆的前处理和预处理成本为 \$30.16/t 干秸秆。

如图 6.4b 所示, 在氨纤维爆破-成球化过程中, 拆包粉碎后的玉米秸秆进行 AFEX 预处理, 预处理后的物料经过转鼓式干燥器干燥。然后, 进一步粉碎再进行成球化处理得到干燥的提高体积密度的生物炼制原料^[226]。这里比较了使用干式稀酸预处理的区域处理站点和使用 AFEX 预处理的区域站点的能耗和经济性。两者的主要区别在干式稀酸预处理后的物料可以直接运送到生物炼制工厂, 而 AFEX 预处理在预处理后还需要进一步粉碎、干燥和成球化。AFEX 预处理后干燥和成球化分别需要消耗 330.76 kWh/t 和 82.69 kWh/t 的电能。也就是说为了提高 AFEX 预处理后秸秆的运输密度, 后续操作(干燥和成球化)的电耗占到总电耗的 82%。氨气回收的需要使得 AFEX 预处理过程消耗了 64.64 kWh/t 的电能。而两次粉碎共消耗了 32.18 kWh/t, 只占到总电耗的 6%。对于干式稀酸预处理两次粉碎和除尘操作共消耗了 30.63 kWh/t, 占总电耗的 59%。总的来说是 AFEX 预处理的生物质处理站点每处理一吨秸秆需要消耗 506 kWh 和 325 kWh 的电能及天然气; 干式稀酸预处理的区域处理站点分别消耗了 81.60 kWh 和 240.68 kWh 的电能及天然气。电耗和天然气消耗分别只占使用 AFEX 区域处理站点的 16% 和 74%。

Table 6.1 使用干式稀酸预处理和 AFEX 预处理的区域处理站点比较
 Table 6.1 Comparing the biomass process depot of DDAP with AFEX

	DDAP ^[291]	AFEX ^[226]
Temperature, pressure and residual time of pretreatment	175 °C, 0.89 MPa for 5 min	90 °C, 1.72 MPa for 30 min
Biomass processing depot scale (metric ton/day)	300	200
Tapped density after pretreatment (metric ton/m ³)	0.743	0.253 ^[283]
Solids content after pretreatment	46%	42% ^[283]
Tapped density after pelletization (metric ton/m ³)	Not conducted	0.700 ^[283]
Moisture after pelletization	Not conducted	91% ^[283]
Electricity consumption (kWh/metric ton)	81.60	506.27
Natural gas consumption (kWh/metric ton)	240.68	325
Total capital investment (\$)	3,323,090	8,215,488

如表 6.1 所示, 两种预处理方式处理后玉米秸秆的固含量都很高, 分别为 46% 和 42%, 但是由于 AFEX 预处理后的物料很疏松, 使得其振实密度 ($0.253 \times 42\%$) 只有干式稀酸预处理玉米秸秆振实密度 ($0.743 \times 46\%$) 的 31% (干基), 需经过锤磨机粉碎、干燥和成球化处理使振实密度和固含量分别达到 0.7 t/m^3 和 91%, 相当于干物质密度 0.637 t/m^3 ($0.700 \times 91\%$)。但是高温的成球化过程会使部分木聚糖和葡聚糖与木质素发生反应, 而这部分发生反应的木聚糖和葡聚糖在后续的酶水解过程中不再生成相应的单糖, 这就是说成球化处理后会降低生物质原料中可发酵糖类的含量^[289]。干式稀酸预处理后物料的振实密度为 0.743 t/m^3 , 实际干物质密度为 0.342 t/m^3 。含水率为 15% 的玉米秸秆打包密度约为 0.117 t/m^3 ^[300], 那么通过干式稀酸预处理后干原料的运输密度提高了 3.44 倍, 不需要进一步的干燥和成球化处理。干法稀酸预处理站点不仅能够提高生物质原料的运输密度, 而且在能耗和总设备投资上远低于 AFEX 预处理站点。干式稀酸预处理的另一个优点是, 由于预处理后的生物质原料 pH 值很低 (2-3) 而且含有相当浓度的抑制物, 在运输到生物炼制工厂之前可以就地半开放式储存数月一年而不发生降解和腐烂, 甚至长期存放对后续水解有一定存进作用^[291]。预处理物料所含的较高浓度的抑制物在进入生物炼制工厂的第一个工段即是生物脱毒工段, 无需添加任何水、营养盐和搅拌即可以实现快速和彻底的脱除。所以, 使用干式稀酸预处理的区域处理站点具有如低能耗、低水耗、低资金成本、较高的生物质运输密度、不降低预处理后原料的可发酵性糖类的含量以及适于长期储存等优势。

6.3.3 分散预处理模式对生物炼制最优规模及乙醇最低售价的影响

大规模的生物炼制具有规模经济优势, 但是随生物炼制规模的增加, 农作物秸秆收集运输成本会急剧增加, 两者之间的平衡可以确定最优的生物炼制规模, 此时的乙醇最低售价最低。不同的可用于生物炼制的农作物秸秆分布密度对原料的运输成本会产生很大影响, 进而影响纤维素乙醇的最低售价。如小节 6.3.1 所述, 不同地区可利用的农作

物秸秆资源有很大不同。本节通过计算比较不同农作物秸秆分布密度对生物炼制最优规模和乙醇最低售价的影响，以期给出在中国和美国不同地区相对合理的生物炼制规模和相应的乙醇最低售价。

以吉林省为例比较不同农作物秸秆收集模式即传统的集中的农作物秸秆收集模式和分散的农作物秸秆收集模式对原料成本、最优工厂规模及乙醇最低售价的影响，使用的主要参数见表 6.2。

Table 6.2 基本案例主要参数
Table 6.2 Major parameters for base case

Parameters	Value
C_{pi}	\$12.9/metric ton ^[297]
β	1.5 ^[297]
θ	4.94% ^[299]
α	109.38 metric ton/km ² ^a
P_v	\$0.07/(m ³ ·km) ^a
ρ_1	0.117 metric ton/m ³ ^[300]
w_1	15% ^[300]
ρ_2	0.743 metric ton/m ³
w_2	54%

如图 6.6 所示，两种模式下农作物秸秆的运输成本随着工厂规模的扩大而增加，主要是因为收集半径的增加。对比两种收集方式可看出，DEPOT 的运输成本随工厂规模增加而增加的程度明显弱于 CENTRA，而且相同工厂规模下，DEPOT 的运输成本明显低于 CENTRA。CENTRA 的 MESP 随工厂规模增加先下降，当生物炼制规模超过 2,000 t/d 后，MESP 急剧上升，表现出较强的规模不经济现象，这种现象严重制约了大规模的生物炼制。当生物炼制规模为 2,000 t/d 时，乙醇最低售价为 \$1.97/gal，而农作物秸秆的运输费用为 \$0.39/gal，占乙醇最低售价的 20%。此时为满足工厂加工需要，农作物秸秆的收集半径为 44.06 km。这些结果和之前文献报道的基本吻合^[169]。

对于 DEPOT，乙醇最低售价随工厂规模的增加先快速下降，但是当工厂的规模超过 5,000 t/d 后，乙醇最低售价随着生物炼制工厂规模的大幅度增加变化不敏感，甚至基本不变。当生物炼制工厂秸秆加工规模从 5,000 t/d 逐渐增加到 30,000 t/d 时，虽然农作物秸秆的运费从 \$0.33/gal 增加到 \$0.59/gal，但 MESP 仅仅从 \$1.72/gal 增加到 \$1.77/gal。根据计算结果，当生物炼制规模为 10,000 t/d 时，乙醇最低售价最低为 \$1.70/gal。和 CENTRA 相比，不但明显增加了生物炼制规模，而且使乙醇最低售价降低了 14%。

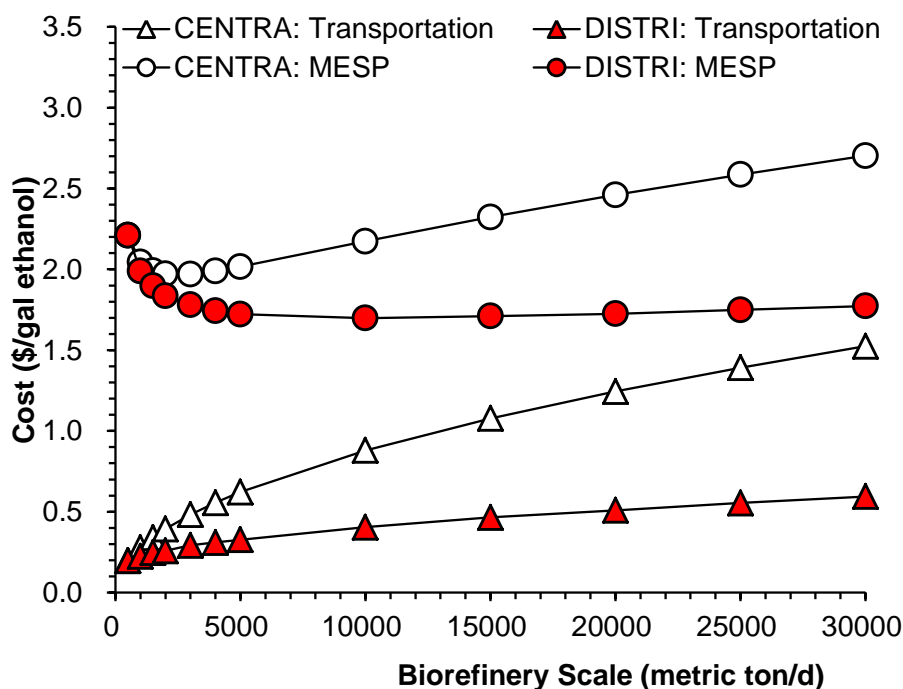


图 6.6 CENTRA 收集方式和 DEPOT 收集方式下玉米秸秆运输成本和相应的 MESP 随工厂规模变化情况

Fig 6.6 MESP as a function of biorefinery scale

以上述计算分析方法为基础,对中国和美国不同地区的生物炼制规模和相应的乙醇最低售价进行预测。中国的情况如图 6.7 所示,随地区可用于生物炼制的农作物秸秆分布密度的变化,最优生物炼制规模从 500-15,000 t/d 变化。生物炼制规模较大的地区和乙醇最低售价较低的地区就是那些农作物秸秆分布密度高的地区。根据生物炼制规模的分类:小规模(150-1,800 t/d)、中等规模(1,800-3,900 t/d)和大规模(大于 3,900 t/d)^[301]可知,除了青海、新疆、西藏等西北和华北生物质资源较匮乏的地区外,配合使用干式稀酸预处理分散收集方式和干法生物炼制技术,其它大部分地区都可以建立较大规模的生物炼制工厂。江苏、河南、吉林、黑龙江、安徽、山东和湖北都可以建立规模超 10,000 t/d 的生物炼制工厂,其中江苏以其最高的可用于生物炼制的农作物秸秆分布密度(177.18 t/km²),生物炼制工厂的规模可达 15,000 t/d。相应的乙醇最低售价分布见图 6.7b。当建立规模超 10,000 t/d 的纤维素乙醇生物炼制工厂时,江苏、河南和安徽单位乙醇的最低售价低于\$1.70/gal 分别为\$1.61/gal、\$1.65/gal 和\$1.68/gal。美国的情况如图 6.7c 和 6.7d 所示。当使用基于干式稀酸预处理的分散的生物物质收集方式和干法生物炼制技术时,生物炼制规模超过 10,000 t/d 的有伊利艾奥瓦州(Iowa, IA)、伊利诺斯州(Illinois, IL)、印第安纳州(Indiana, IN)、内布拉斯加州(Nebraska, NE)、明尼苏达州(Minnesota, MN)和俄亥俄州(Ohio, OH)。乙醇最低售价低于\$1.70/gal 的有艾奥瓦州(Iowa, IA)、伊利诺斯州(Illinois, IL)和印第安纳州(Indiana, IN),分别为\$1.62/gal、\$1.63/gal 和 \$1.67/gal。

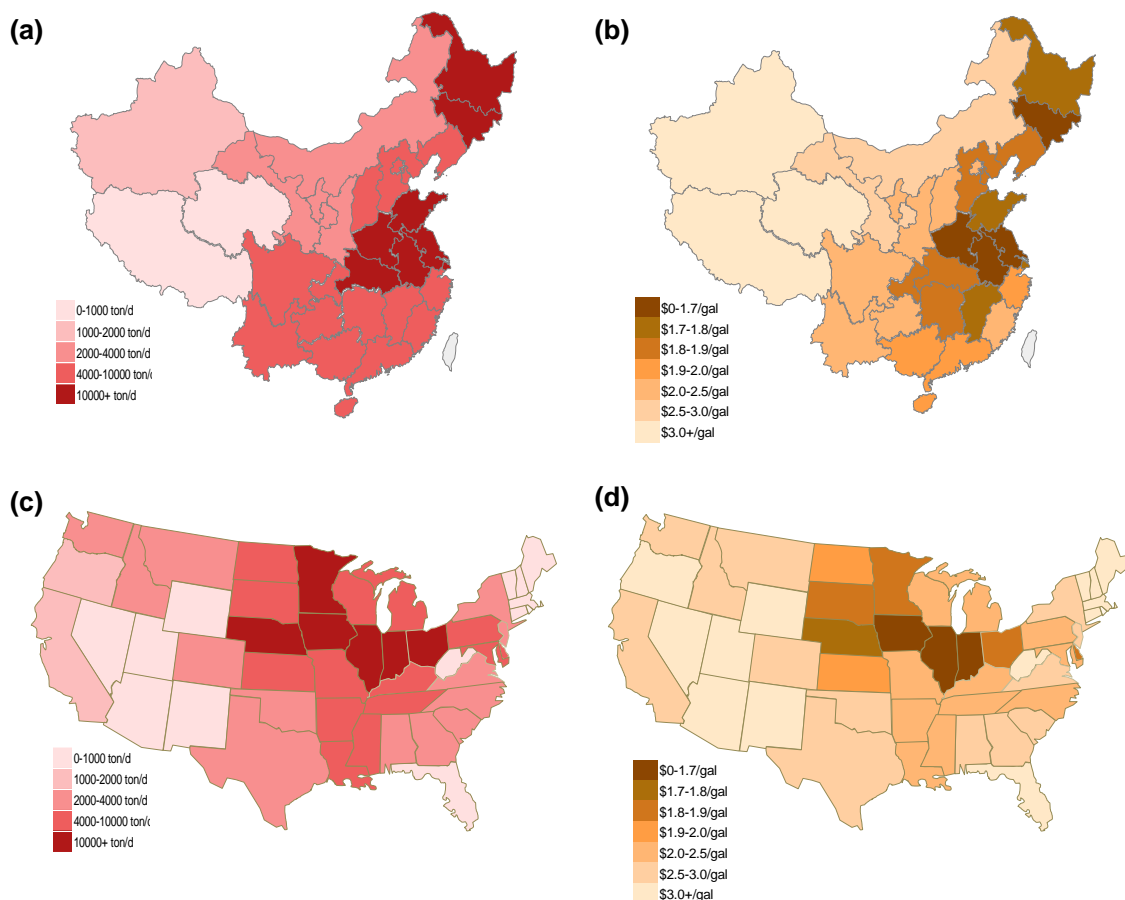


图 6.7 最优的生物炼制规模及相应的 MESP 分布

(a) 中国-最优工厂规模; (b) 中国-MESP; (c) 美国-最优工厂规模; (d) 美国-MESP

Fig 6.7 Biorefinery scale and MESP

(a) scale in China; (b) MESP in China; (c) scale in USA; (d) MESP in USA

目前, 平均的炼油厂处理规模约为 13,600 t/d (每天 100,000 桶原油, 年加工量为 450 万吨)^[302]。这意味着, 基于干式稀酸预处理的分散预处理站点收集模式使生物炼制工厂的规模接近大规模集约化生产的石油炼制工厂规模, 使超大规模的生物炼制产业化成为可能。对于中国来说, 大规模的生物炼制工厂适合建立在中南、华北和东北地区, 而美国则集中在中西部。需要说明的是, 这里计算分析的对立面是省级或州级 (美国) 的行政区域, 实际上比较粗糙的和不甚合理的, 具有一定的局限性。例如, 内蒙古的通辽市, 位于中国的玉米带, 其地理位置和秸秆资源与东北三省接近, 非常适合建立大规模的生物炼制工厂。但当把它归于地域极为辽阔和狭长的内蒙时, 总体农作物秸秆分布密度很低, 失去了建立大规模生物炼制工厂的意义。如果采用更小的县一级行政区划的农业和秸秆统计数据, 将会准确很多。但目前无法获得此类数据, 有待将来继续改进。

6.4 结论

木质纤维素生物质经过干式稀酸预处理后, 其干基的体积密度提高 3~4 倍。基于

干式稀酸预处理的分散生物质处理站点具有低能耗、低资金成本、预处理后较高的运输密度、不对农作物秸秆原料造成二次损伤以及适于长期储存等优点。和传统的集中生物质收集方式相比，基于干式稀酸预处理的分散生物质收集方式能够明显降低农作物秸秆的运输成本，增加生物炼制规模，这使得乙醇最低售价降低了约 14%。对中国来说，大规模的生物炼制工厂适合建立在东北、华北和中南地区，而美国则集中在中西部。在这些地区可建立与集约化生产的石油炼制工厂规模相近的规模超 10,000 t/d 的生物炼制工厂。干法生物炼制技术的使用，使得超大规模生物炼制和低成本燃料乙醇生产成为可能。

第 7 章 结论与展望

7.1 结论与创新点

使用一系列‘干’的工艺技术，包括干式稀酸预处理、固态生物脱毒和高固含量的糖化与发酵技术，以最低的过程能耗和水耗实现了高效的木质纤维素生物质的生物炼制过程。本论文依据干法生物炼制的工艺特点和工程经验在大型化工流程模拟软件 Aspen Plus 上建立使用木质纤维素生物质原料生产生物燃料（燃料乙醇）和大宗化学品（L-乳酸和葡萄糖酸）的全流程模型。通过 Aspen Plus 平台上的流程模拟和过程模型推演，对过程工艺设计与优化、创新概念的提出与验证、技术可行性评价与分析等与产业化密切相关的因素进行了系统和详尽的研究，实现了干法生物炼制技术水准的大幅提高，生物炼制产品成本的大幅降低，并为产业化放大和设计提供了必不可少的工具和重要的可行性论证方法。

7.1.1 结论

(1) 木质纤维素经过干式稀酸预处理、生物脱毒后进行高固含量的的同步糖化与共发酵实现了破纪录的 101.1g/L，即 12.8% (v/v) 的高乙醇发酵浓度。这已经达到玉米乙醇的发酵浓度 (12~15%, v/v)。干法生物炼制技术 (DryPB process) 生产 1 吨纤维素乙醇主流程每吨纤维素乙醇消耗 262.95 kWh 电能和 8.67 GJ 蒸汽，废水产生量只有 7.71 t，明显低于其它生物炼制过程，即氨纤维素膨爆如氨纤维素膨爆 (AFEX) 过程 (529.19 kWh 电, 43.25 GJ 蒸汽, 18.95 t 废水); 脱乙酰基机械磨浆 (DMR) 过程 (1,028.57 kWh 电, 18.60 GJ 蒸汽, 107.39 t 废水); 以及 DAP 过程 (324.56 kWh 电, 11.21 GJ 蒸汽, 13.91 t 废水)。另一方面，干法技术生产 1 吨玉米乙醇，核心过程消耗 34.46 kWh 电、7.83 GJ 蒸汽和 8.33 t 废水。而生物炼制过程中会产生大量的可用于产热发电的木质素残渣，改善了其高电耗的特点。可见，干法生物炼制的乙醇发酵浓度、蒸汽消耗和废水产量已经和玉米乙醇的指标处于同一水平。同时考虑到电价补贴、秸秆原料补贴和灰分副产品，乙醇的最低售价 (MESP) 可低于 \$1.50/gal。将木质素残渣作为燃料出售给火电厂可以大大降低项目总投资，但是 MESP 会有一定程度的增加。

(2) 通过工艺改进，基因改造工程菌 *P. acidilactici* TY112 以玉米秸秆为原料实现了 104.5 g/L 的高浓度 L-乳酸发酵和 71.5% 的得率。添加 1% (v/v) 糖化酶后，解决了菌种扩培时培养基中多糖、蛋白和油脂等物质造成了细胞间的搭桥而形成了肉眼可见的聚集问题。通过这种菌种培养方法，一般使用 10% (v/v) 的接种量就足以实现比较满意的 L-乳酸发酵。0.8 vvm 无菌空气、28℃、每 12 h 搅拌 1-3 min 的条件下的快速脱毒将生物脱毒时间由原来的 6 天缩短到 2 天内。基于产业规模的 Aspen Plus 流程模拟的技术经济分析表明：即使没有利用木糖发酵，L-乳酸的最低售价低至 \$0.559/kg，接近目前市场上销售的工业级 L-乳酸。此外，纤维素酶成本约占 L-乳酸最低售价的四分之一，在位纤维素酶生产是生物炼制过程中经济可行的纤维素酶供应方式之一。

(3) 以玉米秸秆为原料, 经过干式稀酸预处理和固体生物脱毒, 使用 10 mg 酶蛋白/g 纤维素的低纤维素酶用量进行 30% 的高固含量酶水解, 结束后不进行固液分离接种 *Gluconobacter oxydans* DSM 2003 进行发酵, 实现了 118.13 g/L 的葡萄糖酸钠和 64.27 g/L 的木糖酸钠高浓度发酵结果。纤维素葡萄糖酸钠和木糖酸钠产品具有和商业购买葡萄糖酸钠产品同样卓越的缓凝效果。技术经济评价表明干法生物炼制技术生产纤维素葡萄糖酸钠具有非常高的市场竞争力。50% (w/w) 葡萄糖酸钠/木糖酸钠混合产品的最低售价只有 \$0.182/kg, 和淀粉来源的葡萄糖酸钠相比具有非常大的成本和市场优势。当考虑到电价补贴、秸秆补贴和灰分副产品时, 产品的最低售价可低至 \$0.148/kg。

(4) 对使用分散式的干式稀酸预处理实现大规模生物炼制原料供应系统进行了模型推演。基于干式稀酸预处理的分散生物质处理站点具有低能耗、低资金成本、预处理后较高的运输密度、不对农作物秸秆原料造成二次损伤以及适于长期储存等优点。和传统的集中生物质收集方式相比, 基于干式稀酸预处理的分散生物质收集方式能够明显降低农作物秸秆的运输成本, 增加生物炼制规模, 这使得乙醇最低售价降低了约 14%。对中国来说, 大规模的生物炼制工厂适合建立在东北、华北和中南地区, 而美国则集中在中西部。在这些地区可建立与集约化生产的石油炼制工厂规模相近的规模超 10,000 t/d 的生物炼制工厂。干法生物炼制技术的使用, 使得超大规模生物炼制和低成本燃料乙醇生产成为可能。

7.1.2 创新点

(1) 建立干法生物炼制技术在 Aspen Plus 平台上的其全过程模拟, 包括原料前处理、预处理、生物脱毒、纤维素酶在位生产、糖化与发酵、产品分离与精制、废水处理、木质素残渣燃烧发电、产品储存以及公用工程等 10 个工段。Aspen Plus 模型也由传统的纤维素乙醇生产衍生到有机酸的生产 (L-乳酸和葡萄糖酸)。同时建立了适用于中国国情的干法生物炼制的经济评价方法。干法生物炼制过程的 Aspen Plus 及经济评价方法可以用来对现有的工艺条件和将来可达到的工艺水平进行评价和改进, 为生物炼制工业化设计提供可靠依据。

(2) 以木质纤维素为原料进行生物转化第一次实现了纤维素乙醇发酵浓度超过 100 g/L (101.1g/L, 相当于体积浓度 12.8%), 与目前 12~15% (v/v) 的玉米乙醇发酵浓度相同。更重要的是, 单位产品的电耗、蒸汽消耗、废水产生量和成本也和玉米乙醇发酵处于同一水平。生产 1 吨纤维素乙醇消耗 262.95 kWh 电能和 8.67 GJ 蒸汽, 废水产生量只有 7.71 t, 乙醇最低售价低于 \$2/gal, 明显低于其它生物炼制过程。这和玉米乙醇发酵 (每吨乙醇产品消耗 34.46 kWh 电和 7.83 GJ 蒸汽, 产生 8.33 t 废水, 市场售价约 \$2/gal) 处于同一水平。低能耗、低废水产生量以及低成本大大增强了生物炼制产业化的环境和经济可行性, 特别是在农业发达而基础设施不完善的发展中国家。

(3) 通过工艺的改进, 使用基因改造工程菌 *P. acidilactici* TY112 以玉米秸秆为原料实现了 104.5 g/L 的高浓度 L-乳酸发酵和 71.5% 的高转化得率。首次在 Aspen Plus 平台上建立了工业规模的纤维素 L-乳酸生产的全流程模型, 并根据中国国情对干法生物炼

制技术生产 L-乳酸进行技术经济评价。

(4) 以玉米秸秆为原料, 经过干式稀酸预处理和固体生物脱毒, 使用极低的纤维素用量(10 mg/g 纤维素)进行 30%固含量的酶水解, 不进行固液分离接种 *Gluconobacter oxydans* DSM 2003 进行发酵, 实现了总酸钠的浓度高达 182 g/L (118.13 g/L 的葡萄糖酸钠和 64.27 g/L 的木糖酸钠) 的发酵结果。首次在 Aspen Plus 平台上建立了工业规模的纤维素葡萄糖酸生产的全流程模型, 并根据中国国情对干法生物炼制技术生产葡萄糖酸钠水泥缓凝剂进行了技术经济评价。

(5) 面对木质纤维素原料的低体积密度、高分散、难储存的特点, 以及受季节、天气等因素的严重制约的特性, 提出了将干式稀酸预处理从生物炼制工厂分散出去, 在原料收集地建立生物质处理站点的新型生物质供应系统。在处理站点内对木质纤维素原料进行前处理和干式稀酸预处理, 大大提高了原料的运输密度。然后将预处理后的原料运输到中心工厂进行进一步加工, 大大降低了原料的运输成本。对这种分散预处理的原料供应链系统进行了模型推演。确定了在中国和美国不同地区的最优生物炼制工厂规模和相应的乙醇最低售价。这种木质纤维素原料的供应系统可将生物炼制工厂的最优规模扩大到与集约化生产的石油炼制工厂规模相近的 10,000 t/天。

7.2 展望

本论文在 Aspen Plus 流程模拟平台上建立干法生物炼制技术的全流程模型, 对目前影响生物炼制产业化进程的高成本和低转化率等因素进行模型推演。提出了一些实用性极强的工艺策略, 发现了一些问题并对这些问题进行了解决, 但在本研究中仍然存在很多有待进一步探究的问题。

(1) 需要生物炼制产业化生产数据修正。这里建立的 Aspen Plus 模型的很多数据来源于实验室规模或者部分中试示范规模的数据, 不少是借鉴玉米乙醇生产工艺。但是对于目的在于取代粮食生产大宗的生物燃料和化学品的木质纤维素生物炼制来说, 已经建立的或者正在建设的产业化生产装置很少, 而且数据保密。干法生物炼制极具产业化应用前景, 但是迫切需要一套完整的中试示范或者产业化装置的实际生产的数据修正和改进。

(2) 生物炼制产品的拓展和推广。干法生物炼制技术是一个糖平台生物转化技术, 将木质纤维素中的聚糖转化为微生物可发酵利用的单糖, 这些糖除了可被转化为乙醇、L-乳酸和葡萄糖酸外, 也可以生产 D-乳酸、柠檬酸、氨基酸、乙二醇、油脂等。这部分的实验已经取得优秀的成果, 可以使用本文的方法建立相关的 Aspen Plus 全过程模型和技术经济评价方法。

(3) 干法生物炼制技术的生命周期评估 (Life Cycle Assessment, LCA)。虽然本论文已经对干法生物炼制过程的水和能量平衡进行详细而严格的计算, 但是没有涉及到生物炼制过程的温室气体排放等热点问题。已经建立干法生物炼制技术的 Aspen Plus 全流程模拟可提供非常详尽的物料和能量衡算数据, 这为生命周期评估打下了非常坚实的基

础。

(4) 干法生物炼制过程的能量整合。采用夹点技术对干法生物炼制过程的能量进行分析, 将冷、热流股进行匹配换热, 提出热集成方案, 降低生物炼制过程中的能耗。

(5) 木质素残渣的高效利用。本论文中提到的副产品主要包括木质素残渣和富含 K 和 P 的焚烧灰分。木质素残渣被用来焚烧产热, 而焚烧灰分可作为化肥的替代品。其实, 木质素是一种具有多种用途的通过醚键和碳碳键连接而成的长链芳香族化合物。利用其粘结性、分散性、螯合性, 木质素被广泛应用各个行业。木质素在耐火材料、陶瓷制品生产中起到减水、增塑、絮凝等作用, 可作为矿粉粘结剂、混凝土减水剂、防垢剂等。木质素这些用途的价值要远大于作为燃料焚烧发电。

(6) 焚烧灰分的田间实验。焚烧灰分是生物炼制过程中的另一种副产品。其富含 K 和 P 等植物生长所需要的矿物元素, 可作为肥料替代部分化肥施用于农作物。但是经过生物炼制后其中含有较多的 Ca 盐, 这就需要对其作为肥料的效果进行大田实验验证。

参考文献

- [1] Naik SN, Goud VV, Rout P.K. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010, 14(2): 578-597.
- [2] Demirbas A. Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management*. 2009, 50(9): 2239-2249.
- [3] Jones DSJ, Pujado PR. *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, New York, NY, USA, 2006.
- [4] REN21-Renewable Energy Policy Network for the 21st century, <http://www.ren21.net/REN21Activities/GlobalStatusReport.aspx>.
- [5] Mohr A, Raman S. Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels. *Energy Policy*. 2013, 63: 114-122.
- [6] International Energy Agency (IEA), *World Energy Outlook World Energy Outlook*, International Energy Agency, Paris, France, 2007.
- [7] Lee RA, Lavoie JM. From first- to third-generation biofuels: challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. *Animal Frontiers*. 2013, 3(2): 6-11.
- [8] Perlack RD, Wright LL, Turhollow AF, et al. *Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply*, U.S. Department of Energy & U.S. Department of Agriculture, Oak Ridge, Tenn, USA, 2005.
- [9] Mata TM, Martins AA, Caetano NS. Valorization of waste frying oils and animal fats for biodiesel production, in *Advanced Biofuels and Bioproducts*, chapter 4, pp. 671-693, Springer, Berlin, Germany, 2013.
- [10] Rabinovitch-Deere CA, Oliver JWK, Rodriguez GM, et al. Synthetic biology and metabolic engineering approaches to produce biofuels. *Chemical Reviews*. 2013, 113(7):4611-4632.
- [11] Gowen CM, Fong SS. Applications of systems biology towards microbial fuel production. *Trends in Microbiology*. 2011, 19(10): 516-524.
- [12] Congressional Research Service report number R40155. *Renewable Fuel Standard (RFS) overview and issues*. January 23, 2012.
- [13] Martin MA. First generation biofuels compete. *New Biotechnology*. 2010, 27(5): 596-608.
- [14] Yang ST, Yu M. Integrated biorefinery for sustainable production of fuels, chemicals, and polymers, in *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers*, S.-T. Yang, H. A. El-Enshasy, and N. Thongchul, Eds., vol. 1st, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 2013.
- [15] Timilsina GR, Shrestha A. How much hope should we have for biofuels? *Energy*. 2011, 36(4): 2055-2069.
- [16] Bothast RJ, Schlicher MA. Biotechnological processes for conversion of corn into

- ethanol. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2005, 67(1): 19-25.
- [17] Rosentrater KA. A review of corn masa processing residues: generation, properties, and potential utilization. *Waste Management*. 2006, 26(6): 284-292.
- [18] Sims REH, Mabee W, Saddler JN, et al. An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*. 2010, 101(6): 1570-1580.
- [19] Balan V, Kumar S, Bals B, et al. Biochemical and thermochemical conversion of switchgrass to biofuels, in *Switchgrass: A Valuable Biomass Crop for Energy*, A. Monti, Ed., chapter 7, pp. 153–186, Springer, London, UK, 2012.
- [20] Balan V, Chiamonti D, Kumar S. Review of US and EU initiatives towards development, demonstration and commercialization of lignocellulosic biofuels. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2013, 7(6): 732-759
- [21] Carriquiry MA, Du X, Timilsina GR. Second generation biofuels: economics and policies. *Energy Policy*. 2011, 39(7): 4222-4234.
- [22] Hoekman SK. Biofuels in the US — challenges and opportunities. *Renewable Energy*. 2009, 34(1): 14-22.
- [23] Menon V, Rao M. Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012, 38(4): 522-550.
- [24] Luo L, Voet E, Huppes G. Biorefining of lignocellulosic feedstock—technical, economic and environmental considerations. *Bioresource Technology*. 2010, 101(13): 5023-5032.
- [25] Balan V. Current challenges in commercially producing biofuels from lignocellulosic biomass. *ISRN Biotechnology*. 2014, 2014:1-31.
- [26] Balan V, Bals B, Souse LD, et al. A short review on ammonia based lignocelluloses' biomass retreatment, in *Chemical and Biochemical Catalysis for Next Generation Biofuel*, B. Simmons, Ed., RSC Energy and Environment Series no. 4, chapter 5, pp. 89-114, Royal Society of Chemistry, 2011.
- [27] Tao G, Lestander TA, Geladi P, et al. Biomass properties in association with plant species and assortments I: a synthesis based on literature data of energy properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, 16(5): 3481-3506.
- [28] Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, et al. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. 2010, 89(5): 913-933.
- [29] Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, et al. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*. 2012, 94: 1-33.
- [30] Boerjan W, Ralph J, Baucher M. Lignin biosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*. 2003, 54:519-546.
- [31] Balan V, daCosta Sousa L, Chundawat SPS, et al. Enzymatic digestibility and pretreatment degradation products of AFEXtreated hardwoods (*Populus nigra*). *Biotechnology Progress*. 2009, 25(2): 365-375.
- [32] Garlock RG, Wong YS, Balan V, et al. AFEX pretreatment and enzymatic conversion of black locust (*Robinia pseudoacacia L.*) to soluble sugars. *Bioenergy Research*. 2012,

- 5(2): 306-318.
- [33] Sokhansanj S, Hess JS. Biomass supply logistics and infrastructure,” in *Biofuels: Methods and Protocols*, J. R. Mielenz, Ed., vol. 581 of *Methods in Molecular Biology*, chapter 1, pp. 1-25, Springer, Berlin, Germany, 2009.
- [34] Sultana A, Kumar A, Harfield D. Development of agripellet production cost and optimum size. *Bioresource Technology*. 2010, 101(14): 5609-5621.
- [35] Caputo AC, Palumbo M, Pelagagge PM, et al. Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables. *Biomass and Bioenergy*. 2005, 28(1): 35-51.
- [36] Kumar A, Sokhansanj S, Flynn PC. Development of a multicriteria assessment model for ranking biomass feedstock collection and transportation systems. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2006, 129(13): 71-87.
- [37] Badger PC. Biomass transport systems, in *Encyclopedia of Agricultural, Food and Biological Engineering*, vol. 1, pp. 94-98, 2003.
- [38] Kumar A, Cameron JB, Flynn PC. Biomass power cost and optimum plant size in western Canada. *Biomass and Bioenergy*. 2003, 24(6): 445-464.
- [39] Kumar A, Cameron JB, Flynn PC. Pipeline transport and simultaneous saccharification of corn stover. *Bioresource Technology*. 2005, 96(7): 819-829.
- [40] Kumar A Sokhansanj S. Switchgrass (*Panicum virgatum*, L.) delivery to a biorefinery using integrated biomass supply analysis and logistics (IBSAL) model. *Bioresource Technology*. 2007, 98(5): 1033-1044.
- [41] Mani S, Tabil LG, Sokhansanj S. Specific energy requirement for compacting corn stover. *Bioresource Technology*. 2006, 97 (12): 1420-1426.
- [42] Tumuluru JS, Wright CT, Hess JR, et al. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2011, 5(6): 683-707.
- [43] Kaliyan N, Morey RV. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. *Bioresource Technology*. 2010, 101(3): 1082-1090.
- [44] Mort PR. Scale-up and control of binder agglomeration processes—flow and stress fields. *Powder Technology*. 2009, 189(2): 313-317.
- [45] Samuelsson R, Thyrel M, Sjoström M, et al. Effect of biomaterial characteristics on pelletizing properties and biofuel pellet quality. *Fuel Processing Technology*. 2009, 90(9): 1129-1134.
- [46] Audsley E, Annetts JE. Modelling the value of a rural biorefinery—part I: the model description. *Agricultural Systems*. 2003, 76(1): 39-59, 2003.
- [47] Annetts JE, Audsley E. Modelling the value of a rural biorefinery—part II: analysis and implications. *Agricultural Systems*. 2003, 76(1): 1-76.
- [48] You F, Wang B. Life cycle optimization of biomass-to-liquid supply chains with distributed-centralized processing networks,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011, 50(17): 10102-10127.

- [49] Kurian JK, Nair GR, Hussain A, et al. Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 25: 205-219.
- [50] Carolan JE, Joshi SV, Dale BE. Technical and financial feasibility analysis of distributed bioprocessing using regional biomass pre-processing centers. *Journal of Agricultural and Food Industrial Organization*. 2007, 5(2): 1-29.
- [51] Eranki PL, Dale BE. Comparative life cycle assessment of centralized and distributed biomass processing systems combined with mixed feedstock landscapes. *GCB Bioenergy*. 2011, 3(6): 427-438.
- [52] Eranki PL, Bals BD, Dale BE. Advanced regional biomass processing depots: a key to the logistical challenges of the cellulosic biofuel industry. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2011, 5(6): 621-630.
- [53] Egbendewe-Mondzozo A, Swinton SM, Bals BD, et al. Can dispersed biomass processing protect the environment and cover the bottom line for biofuel? *Environmental Science and Technology*. 2013, 47:1695–1703.
- [54] Sharma B, Ingalls RG, Jones CL, et al. Biomass supply chain design and analysis: basis, overview, modeling, challenges, and future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 24: 608-627.
- [55] An H, Wilhelm WE, Searcy SW. A mathematical model to design a lignocellulosic biofuel supply chain system with a case study based on a region in Central Texas. *Bioresource Technology*. 2011, 102(17): 7860-7870.
- [56] Zhu X, Li X, Yao Q, et al. Challenges and models in supporting logistics system design for dedicated biomass based bioenergy industry. *Bioresource Technology*. 2011, 202(2): 1344-1351.
- [57] Sultana A, Kumar A. Optimal configuration and combination of multiple lignocellulosic biomass feedstocks delivery to a biorefinery. *Bioresource Technology*. 2011, 102(21): 9947-9956.
- [58] Rentizelas AA, Tolis AJ, Tatsiopoulos IP. Logistics issues of biomass: the storage problem and the multi biomass supply chain. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009, 13(4): 887-894.
- [59] Johansson J, Liss J, Gullberg T, et al. Transport and handling of forest energy bundles—advantages and problems. *Biomass and Bioenergy*. 2006, 30(4): 334-341.
- [60] Zhang J, Shao S, Bao J. Long term storage of dilute acid pretreated corn stover feedstock and ethanol fermentability evaluation. *Bioresource Technology*. 2016, 201: 355-359.
- [61] Gray BF, Griffiths JF, Hasko SM. Spontaneous ignition hazards in stockpiles of cellulosic materials: criteria for safe storage. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology*. 1984, 34(8): 453-463.
- [62] Mood SH, Golfeshan AH, Tabatabaei M, et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 27: 77-93.

- [63] Pauly M, Keegstra K. Plant cell wall polymers as precursors for biofuels. *Current Opinion in Plant Biology*. 2010, 13(3): 305-312.
- [64] Hideno A, Inoue H, Tsukahara K, et al. Wet disk milling pretreatment without sulfuric acid for enzymatic hydrolysis of rice straw. *Bioresource Technology*. 2009, 100(10): 2706-2711.
- [65] Yoo J, Alavi S, Vadlani P, et al. Thermomechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. *Bioresource Technology*. 2011, 102(6): 7583-7590.
- [66] Teymouri F, Laureano-Perez L, Alizadeh H, et al. Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover. *Bioresource Technology*. 2005, 96(18): 2014-2018.
- [67] Tae HK, Lee YY. Pretreatment and fractionation of corn stover by ammonia recycle percolation process. *Bioresource Technology*. 2005, 96(18): 2007-2013.
- [68] Li X, Kim TH, Nghiem NP. Bioethanol production from corn stover using aqueous ammonia pretreatment and two-phase simultaneous saccharification and fermentation (TPSSF). *Bioresource Technology*. 2010, 101(15): 5910-5916.
- [69] Taherzadeh MJ, Karimi MK. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *International Journal of Molecular Sciences*. 2008, 9(9): 1621-1651.
- [70] Banerjee G, Car S, Liu T, et al. Scale-up and integration of alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis, and ethanolic fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*. 2012, 109(4): 922-931.
- [71] Dadi AP, Schall CA, Varanasi S. Mitigation of cellulose recalcitrance to enzymatic hydrolysis by ionic liquid pretreatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2007, 137-140(1-12): 407-421.
- [72] Kim Y, Hendrickson R, Mosier NS, et al. Liquid hot water pretreatment of cellulosic biomass," in *Biofuels: Methods and Protocols*, vol. 581 of *Methods in Molecular Biology*, pp. 93-102, Springer, Berlin, Germany, 2009.
- [73] Garcia-Cubero MT, Gonzalez-Benito G, Indacochea I, et al. Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw. *Bioresource Technology*. 2009, 100(4): 1608-1613.
- [74] Lloyd TA, Wyman CE. Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids. *Bioresource Technology*. 2005, 96(18): 1967-1977.
- [75] Qin L, Liu ZH, Li BZ, Dale BE, et al. Mass balance and transformation of corn stover by pretreatment with different dilute organic acids. *Bioresource Technology*. 2012, 112: 319-326.
- [76] Girio FM, Fonseca C, Carneiro F, et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. *Bioresource Technology*. 2010, 101(13): 4775-4800.
- [77] Galbe M, Zacchi G. A review of the production of ethanol from softwood. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2002, 59(6): 618-628.

- [78] Liu H, Zhu JY. Eliminating inhibition of enzymatic hydrolysis by liginosulfonate in unwashed sulfite-pretreated aspen using metal salts. *Bioresource Technology*. 2010, 19120-9127.
- [79] Tengborg C, Stenberg K, Galbe M, et al. Comparison of SO₂ and H₂SO₄ impregnation of softwood prior to steam pretreatment on ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology A: Enzyme Engineering and Biotechnology*. 1998, 70-72: 3-15.
- [80] Kim KH, Hong J. Supercritical CO₂ pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis. *Bioresource Technology*. 2001, 77(2): 139-144.
- [81] Schacht C, Zetzl C, Brunner G. From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology. *Journal of Supercritical Fluids*. 2008, 46(3): 299-321.
- [82] Patel SJ, Onkarappa R, Shobha KS. Comparative study of ethanol production from microbial pretreated agricultural residues. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 2007, 11: 137-141.
- [83] Wan C, Li Y. Fungal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biotechnology Advances*. 2012, 30(6): 1447-1457.
- [84] Liu Y, Zhou H, Chu D, et al. Improving *Saccharomyces cerevisiae* growth against lignocellulose-derived inhibitors as well as maximizing ethanol production by a combination proposal of r-irradiation pretreatment with in situ detoxification. *Chemical Engineering Journal*. 2016, 287: 302-312.
- [85] Zhang L, Li X, Yong Q, et al. Impacts of lignocellulose-derived inhibitors on L-lactic acid fermentation by *Rhizopus oryzae*. *Bioresource Technology*. 2016, 203:173-180.
- [86] Jonsson LJ, Martin C. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource Technology*. 2016, 199: 103-112.
- [87] Hadi SM, Rehman SA. Specificity of the interaction of furfural with DNA. *Mutation Research Letters*. 1989, 225(3):101-106.
- [88] Parawira W, Tekere M. Biotechnological strategies to overcome inhibitors in lignocellulose hydrolysates for ethanol production: review. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2011, 31(1):1-20.
- [89] Rajan K, Carrier DJ. Effect of dilute acid pretreatment conditions and washing on the production of inhibitors and on recovery of sugars during wheat straw enzymatic hydrolysis. *Biomass and Bioenergy*. 2014, 62(352):222-227.
- [90] Li H, Chen H. Detoxification of steam-exploded corn straw produced by an industrial-scale reactor. *Process Biochemistry*. 2008, 43(12):1447-1451.
- [91] Larsson S, Reimann A, Nilvebrant NO, et al. Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulose hydrolyzates of spruce. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1999, 77(1):91-103.
- [92] Larissa C, Walter C, Almeida F, et al. Xylitol production from wheat straw hemicellulosic hydrolysate: hydrolysate detoxification and carbon source used for inoculum preparation. *Brazilian Journal of Microbiology*. 2008, 39(2):333-336.

- [93] Ines S, Roberto IC. Hydrolysate detoxification with activated charcoal for xylitol production by *Candida guilliermondii*. *Biotechnology Letters*. 2001, 23(20):1681-1684.
- [94] Faleiros EL, Calmanovici CE, Toft LV. Effects of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treatments ("overliming") on the composition and toxicity of bagasse hemicellulose hydrolysates. *Biotechnology and Bioengineering*. 2000, 69(5): 526-536.
- [95] Mohagheghi A, Ruth M, Schell DJ. Conditioning hemicellulose hydrolysates for fermentation: effects of overliming pH on sugar and ethanol yields. *Process Biochemistry*. 2006, 41(8):1806-1811.
- [96] Ranatunga TD, Jervis J, Helm RF, et al. The effect of overliming on the toxicity of dilute acid pretreated lignocellulosics: the role of inorganics, uronic acids and ether-soluble organics. *Enzyme and Microbial Technology*. 2000, 27(3-5): 240.
- [97] Chandel AK, Silva SSD, Singh OV. Detoxification of lignocellulose hydrolysates: biochemical and metabolic engineering toward white biotechnology. *BioEnergy Research*. 2013, 6(1): 388-401.
- [98] Cruz AG, Scullin C, Mu et al C. Impact of high biomass loading on ionic liquid pretreatment. *Biotechnology for Biofuels*. 2013, 6(1): 52.
- [99] Bayer EA, Shoham Y, Lamed R. Lignocellulosedecomposing bacteria and their enzyme systems," in *The Prokaryotes—Prokaryotic Physiology and Biochemistry*, E. Rosenberg, E. F. DeLong, S. Lory, E. Stackebrandt, and F. Thompson, Eds., pp. 215-266, Springer, Berlin, Germany, 2013.
- [100] Hatakka A, Hammel KE. Fungal Biodegradation of Lignocelluloses," in *Industrial Applications*, M. Hofrichter, Ed., vol. 10 of *The Mycota*, pp. 319–340, Springer, Berlin, Germany, 2nd edition, 2010.
- [101] Zhang Z, Donaldson AA, Ma X. Advancements and future directions in enzyme technology for biomass conversion. *Biotechnology Advances*. 2012, 30(4): 913-919.
- [102] Balan V, Chundawat SPS, Sousa LDC, et al. Process for producing sugars and ethanol using corn stillage. US 8, 367, 378 B2, 2013.
- [103] Ximenes E, Kima Y, Mosiera N, et al. Inhibition of cellulases by phenols. *Enzyme and Microbial Technology*. 2010, 46(3-4): 170-176.
- [104] Alvira P, Ballesteros M, Negro MJ. Progress on enzymatic saccharification technologies for biofuels production," in *Biofuel Technologies: Recent Developments*, V. K. Gupta and M. G. Tuohy, Eds., pp. 145-169, Springer, Berlin, Germany, 2013.
- [105] Hong Y, Nizami AS, Bafrani MP, et al. Impact of cellulase production on environmental and financial metrics for lignocellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2013, 7(3): 303-313.
- [106] Rizk M, Antranikian G, Elleuche S. End-to-end gene fusions and their impact on the production of multifunctional biomass degrading enzymes. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2012, 428(1): 1-5.
- [107] Horn SJ, Vaaje-Kolstad G, Westereng B, et al. Novel enzymes for the degradation of cellulose. *Biotechnology for Biofuels*. 2012, 5(1): 45.
- [108] Dashtban M, Schraft H, Qin W. Fungal bioconversion of lignocellulosic residues;

- opportunities and perspectives. *International Journal of Biological Sciences*. 2009, 5(6): 578-595.
- [109] Song L, Siguier B, Dumon C, et al. Engineering better biomass-degrading ability into a GH11 xylanase using a directed evolution strategy. *Biotechnology for Biofuels*. 2012, 5(1): 3.
- [110] Culbertson A, Jin M, Sousa L, et al. Inhouse cellulases production from AFEX pretreated corn stover using *Trichoderma reesei* RUT C-30. *RSC Advances*. 2013, 3(48): 25960-24969.
- [111] Jin M, Gunawan C, Uppugundla N, et al. A novel integrated biological process for cellulosic ethanol production featuring high ethanol productivity, enzyme recycling and yeast cells reuse. *Energy and Environmental Science*. 2012, 5(5): 7168-7175.
- [112] Weiss N, Borjesson J, Pedersen LS, et al. Enzymatic lignocellulose hydrolysis: improved cellulase productivity by insoluble solids recycling. *Biotechnology for Biofuels*. 2013, 6(1): 5.
- [113] Gao D, Chundawat SPS, Uppugundla N, et al. Binding characteristics of *Trichoderma reesei* cellulases on untreated, ammonia fiber expansion (AFEX), and diluteacid pretreated lignocellulosic biomass. *Biotechnology and Bioengineering*. 2011, 108(8): 1788-1800.
- [114] Mackenzie KJ, Francis MB. Recyclable thermoresponsive polymer-cellulase bioconjugates for biomass depolymerization. *Journal of the American Chemical Society*. 2013, 135(1): 293-300.
- [115] Wu JC, Ng KR, Chong J, et al. Recovery of cellulases by adsorption/desorption using cation exchange resins. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2010, 27(2): 469-473.
- [116] Qi B, Chen X, Su Y, et al. Enzyme adsorption and recycling during hydrolysis of wheat straw lignocellulose. *Bioresource Technology*. 2011, 102(3): 2881-2889.
- [117] Wyman CE, Dale BE, Elander RT, et al. Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment technologies to corn stover. *Bioresource Technology*. 2005, 96(18): 2026-2032.
- [118] Wyman CE, Dale BE, Elander RT, et al. Comparative sugar recovery and fermentation data following pretreatment of poplar wood by leading technologies. *Biotechnology Progress*. 2009, 25(2): 333-339.
- [119] Wyman CE, Balan V, Dale BE, et al. Comparative data on effects of leading pretreatments and enzyme loadings and formulations on sugar yields from different switchgrass sources. *Bioresource Technology*. 2011, 102(24): 11052-11062.
- [120] Wyman CE, Dale BE, Balan V, et al. Comparative performance of leading pretreatment technologies for biological conversion of corn stover, poplar wood and switchgrass to sugars,” in *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*, C. E. Wyman, Ed. Wiley Series in Renewable Resources, chapter 12, pp. 229-260, JohnWiley & Sons, New York, NY,USA, 2013.
- [121] Cruz AG, Scullin C, Mu C, et al. Impact of high biomass loading on ionic liquid pretreatment. *Biotechnology for Biofuels*. 2013, 6(1): 52.

- [122] Lu Y, Wang Y, Xu G, et al. Influence of high solid concentration on enzymatic hydrolysis and fermentation of steam-exploded corn stover biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2010, 160(2): 360-369.
- [123] Hou W, An R, Zhang J, et al. On-site measurement and modeling of rheological property of corn stover hydrolysate at high solids content. *Biochemical Engineering Journal*. 2016, 107: 61-65
- [124] Blanch HW, Simmons BA, Klein-Marcuschamer D. Biomass deconstruction to sugars. *Biotechnology Journal*. 2011, 6(9): 1086-1102.
- [125] Converse AO, Ooshima H, Burns DS. Kinetics of enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials based on surface area of cellulose accessible to enzyme and enzyme adsorption on lignin and cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1990, 24-25: 67-73.
- [126] Viamajala S, McMillan JD, Schell DJ, et al. Rheology of corn stover slurries at high solids concentrations-effects of saccharification and particle size. *Bioresource Technology*. 2009, 100(2): 925-934.
- [127] Stickel JJ, Knutsen JS, Liberatore MW et al. Rheology measurements of a biomass slurry: an inter-laboratory study. *Rheologica Acta*. 2009, 48(9): 1005-1015.
- [128] Waldron K. *Bioalcohol Production Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass*. Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Granta Park, Great Abington, Cambridge, UK. 2010.
- [129] Ennis BM, Marshall CT, Maddox IS, et al. Continuous product recovery by in-situ gas stripping/ condensation during solvent production from whey permeate using *Clostridium acetobutylicum*. *Biotechnology Letters*. 1986, 8(10): 725-730.
- [130] Mohagheghi A, Evans K, Chou YC, et al. Cofermentation of glucose, xylose, and arabinose by genomic DNA integrated xylose/arabinose fermenting strain of *Zymomonas mobilis* AX101. *Applied Biochemistry and Biotechnology A: Enzyme Engineering and Biotechnology*. 2002, 98-100: 885-898.
- [131] Zhang KC, Sawaya MR, Eisenberg DS, et al. Expanding metabolism for biosynthesis of nonnatural alcohols. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2008, 105(52): 20653-20658.
- [132] Xie HB, Shen HW, Gong ZW, et al. Enzymatic hydrolysates of corn stover pretreated by a N-methylpyrrolidone-ionic liquid solution for microbial lipid production. *Green Chemistry*. 2012, 14(4): 1202-1210.
- [133] Yu XC, Zheng YB, Dorgan KM, et al. Oil production by oleaginous yeasts using the hydrolysate from pretreatment of wheat straw with dilute sulfuric acid. *Bioresource Technology*. 2011, 102(10): 6134-6140.
- [134] Papanikolaou S, Aggelis G. Lipids of oleaginous yeasts-part I: biochemistry of single cell oil production. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2011, 113(8): 1031-1051.
- [135] Ruan Z, Zanotti M, Wang X, et al. Evaluation of lipid accumulation from lignocellulosic sugars by *Mortierella isabellina* for biodiesel production. *Bioresource Technology*. 2012,

- 110: 198-205.
- [136] Vlysidis A, Binns M, Webb C, et al. A techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals. *Energy*. 2011, 36(8): 4671-4683.
- [137] Ratledge C, Wynn JP. The biochemistry and molecular biology of lipid accumulation in oleaginous microorganisms. *Advances in Applied Microbiology*. 2002, 51: 1-51.
- [138] Parisutham V, Kim TH, Lee SK. Feasibilities of consolidated bioprocessing microbes: From pretreatment to biofuel production. *Bioresource Technology*. 2014, 161:431-440.
- [139] Hettinga WG, Junginger HM, Dekker SC, et al. Understanding the reductions in US corn ethanol production costs: an experience curve approach. *Energy Policy*. 2009, 37(1): 190-203.
- [140] Stephen JD, Mabee WE, Saddler JN. Will second-generation ethanol be able to compete with first-generation ethanol? Opportunities for cost reduction. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2012, 6(2): 159-176.
- [141] Bjorsvik H, Minisci F. Fine chemicals from lignosulfonates. 1. Synthesis of vanillin by oxidation of lignosulfonates. *Organic Process Research and Development*. 1999, 3(5): 330-340.
- [142] Sheldon RA, vanBekum H. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001.
- [143] Zakzeski J, Bruijninx PCA, Jongerius AL, et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical Reviews*. 2010, 110(6): 3552-3599.
- [144] Pandey MP, Kim CS. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chemical Engineering and Technology*. 2011, 34(1): 29-41.
- [145] Sergeev AG, Hartwig JF. Selective, nickel-catalyzed hydrogenolysis of aryl ethers. *Science*. 2011, 332(6028): 439-443.
- [146] Matson TD, Barta K, Iretskii AV, et al. One-pot catalytic conversion of cellulose and of woody biomass solids to liquid fuels. *Journal of the American Chemical Society*. 2011, 133(35): 14090-14097.
- [147] Gayubo AG, Valle B, Aguayo AT, et al. Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2010, 85(1): 132-144.
- [148] Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chemical Society Reviews*. 2012, 41(4): 1538-1558.
- [149] Bals B, Teachworth L, Dale B, et al. Extraction of proteins from switchgrass using aqueous ammonia within an integrated biorefinery. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2007, 143(2): 187-198.
- [150] Goncalves FA, Sanjinez-Argandona EJ, Fonseca GG. Cellulosic ethanol and its co-products from different substrates, pretreatments, microorganisms and bioprocesses: a review. *Natural Science*. 2013, 5(5): 624-630.
- [151] Richard TL. Challenges in scaling up biofuels infrastructure. *Science*. 2010, 329(5993): 793-796.

- [152] von Blottnitz H, Curran MA. A review of assessments conducted on bio-ethanol as a transportation fuel from a net energy, greenhouse gas, and environmental life cycle perspective. *Journal of Cleaner Production*. 2007, 15(7): 607-619.
- [153] Gonzalez-Delgado AD, Peralta-Ruiz Y, Pardo Y, et al. Energy integration of bioethanol production process topology from microalgae biomass: evaluation of SSCF, SSF, acid hydrolysis and product purification alternatives. *Chemical Engineering Transactions*. 2013, 35: 1069-1074.
- [154] Zhu JY, Zhuang XS. Conceptual net energy output for biofuel production from lignocellulosic biomass through biorefining. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012, 38(4): 583-598.
- [155] Kelloway A, Daoutidis P. Process synthesis of biorefineries: optimization of biomass conversion to fuels and chemicals. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2013, 53(13): 5261-5273.
- [156] Cherubini F. The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*. 2010, 51(7): 1412-1421.
- [157] Yilmaz S, Selim H. A review on the methods for biomass to energy conversion systems design. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 25: 420-430.
- [158] Maclellan J, Chen R, Kraemer R, et al. Anaerobic treatment of lignocellulosic material to co-produce methane and digested fiber for ethanol biorefining. *Bioresource Technology*. 2013, 130: 418-423.
- [159] Nizami AS, Ismail IM. Life-cycle assessment of biomethane from lignocellulosic biomass," in *Life Cycle Assessment of Renewable Energy Sources, Green Energy and Technology*, A. Singh, D. Pant, and S. I. Olsen, Eds., Green Energy and Technology, pp. 79-94, Springer, London, UK, 2013.
- [160] Bernardi A, Giarola S, Bezzo F. Spatially explicit multiobjective optimization for the strategic design of first and second generation biorefineries including carbon and water footprints. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2013, 52(22): 7170-7180.
- [161] Yuliani G, Chaffee AL, Garnier G. Biorefinery process water effluent treatments by salt coagulation. *Biomass and Bioenergy*. 2013, 56: 189-196.
- [162] Dias MOS, Junqueira TL, Rossell CEV, et al. Evaluation of process configurations for second generation integrated with first generation bioethanol production from sugarcane. *Fuel Processing Technology*. 2013, 109: 84-89.
- [163] Aspen-Tech. Optimize design and operations with AspenONE Engineering [EB/OL], (<http://www.aspentech.com/products/aspenone-engineering/>). 2013.
- [164] Byers C. An Aspen simulation of fuel production by hydrolysis of woody biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1988, 19:143-157.
- [165] Galbe M, Zacchi G. Simulation of ethanol production processes based on enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials using Aspen Plus. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1992, 34:93-104.
- [166] Wooley R, Ruth M, Glassner D, et al. *Process Design and Costing of Bioethanol Technology: A Tool for Determining the Status and Direction of Research and*

- Development. *Biotechnol. Prog.* 1999, 15:794-803
- [167] Kou N, Zhao F. Investigation of the feasibility and feedstock management Strategies of a flexible biomass to ethanol plant via process simulation, *Asme International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. 2009, 2009:151-160.
- [168] Aden A, Ruth M, Ibsen K, et al. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing concurrent dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover, NREL/TP-510-32438. National Renewable Energy Laboratory. US Department of Energy Laboratory, 2002.
- [169] Humbird D, Davis R, Tao L, et al. Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, Technical Report NREL/TP-5100-47764, May 2011.
- [170] Aden A, Foust T. Technoeconomic analysis of the dilute sulfuric acid and enzymatic hydrolysis process for the conversion of corn stover to ethanol. *Cellulose*. 2009, 16: 535-545.
- [171] Aspen Plus™, Reference Manual-Volume 2 ,Physical Property Methods and Models, Release 9.3, Aspen Technology, Inc., Cambridge, MA, 1996.
- [172] Wooley RJ, Putsche V. Development of an Aspen Plus Physical property database for biofuels components, Golden Co: National Renewable Energy Laboratory, 1996,
- [173] Mussatto SI, Moncada J, Roberto IC, Cardona CA. Techno-economic analysis for brewer's spent grains use on a biorefinery concept: The Brazilian case. *Bioresource Technology*. 2013, 148: 302-310.
- [174] Moncada J, El-Halwagi MM, Cardona CA. Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: Colombian case. *Bioresource Technology*. 2013 135: 533-543.
- [175] Dávila JA, Hernández V, Castro E, et al. Economic and environmental assessment of syrup production. Colombian case. *Bioresource Technology*. 2014, 161:84-90.
- [176] Shafiei M, Kabir MM, Zilouei H, et al. Techno-economical study of biogas production improved by steam explosion pretreatment. *Bioresource Technology*. 2013, 148: 53-60.
- [177] Hong Y, Nizami AS, Pour-Bafrani M, et al. Impact of cellulase production on environmental and financial metrics for lignocellulosic ethanol. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2013, 7: 303-313.
- [178] Littlewood J, Guo M, Boerjan W, et al. Bioethanol from poplar: a commercially viable alternative to fossil fuel in the European Union. *Biotechnology for Biofuels*. 2014, 7:113.
- [179] Vicari J, Tallam S, Shatova T, et al. Uncertainty in techno-economic estimates of cellulosic ethanol production due to experimental measurement uncertainty. *Biotechnology for Biofuels*. 2012, 5:23.
- [180] Wooley R, Ruth M, Sheehan J, et al. Lignocellulosic biomass to ethanol Process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis current and futuristic scenarios. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, Technical Report NREL/TP-580-26157, July 1999.
- [181] Lynd LR, Laser MS, Bransby D, et al. How biotech can transform biofuels. *Nature*

- Biotechnology. 2008, 26: 169-172.
- [182] Balan V, Chiamonti D, Kumar S. Review of US and EU initiatives towards development, demonstration and commercialization of lignocellulosic biofuels. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2013, 7(6): 732-759.
- [183] Chovau S, Degrauwe D, Bruggen BV. Critical analysis of techno-economic estimates for the production cost of lignocellulosic bio-ethanol. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 26: 307-321.
- [184] Littlewood J, Guo M, Boerjan W, Murphy J. Bioethanol from poplar: a commercially viable alternative to fossil fuel in the European Union. *Biotechnology for Biofuels*. 2014, 7:113.
- [185] Humbird D, Mohagheghi A, Dowe N, et al. Economic impact of total solids loading on enzymatic hydrolysis of dilute-acid pretreated corn stover. *Biotechnology Progress*. 2010, 26:1245-1251.
- [186] Uppugundla N, Sousa LC, Chundawat SPS, et al. A comparative study of ethanol production using dilute acid, ionic liquid and AFEX™ pretreated corn stover. *Biotechnology for Biofuels*. 2014, 7:72.
- [187] Kim S, Dale BE. Comparing alternative cellulosic biomass biorefining systems: Centralized versus distributed processing systems. *Biomass and Bioenergy*. 2015; 74:135-147.
- [188] Chen X, Shekiri J, Pschorn T, et al. Techno-economic analysis of the deacetylation and disk refining process: characterizing the effect of refining energy and enzyme usage on minimum sugar selling price and minimum ethanol selling price. *Biotechnology for Biofuels*. 2015, 8:173.
- [189] Chen X, Kuhn E, Jennings E, et al. DMR (deacetylation and mechanical refining) processing of corn stover achieves high monomeric sugar concentrations (230 g/L) during enzymatic hydrolysis and high ethanol concentration (>10% v/v) during fermentation without hydrolyzate purification or concentration. *Energy and Environmental Science*. 2016, 9: 1237-1245.
- [190] McAloon A, Taylor F, Yee W, et al. Determining the cost of producing ethanol from corn starch and lignocellulosic feedstocks. 2000. NREL/TP-580-28893.
- [191] Wallace R, Ibsen K, McAloon A, et al. Feasibility Study for Co-Locating and Integrating Ethanol Production Plants from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks. Report No. NREL/TP-510-37092. U.S. Department of Agriculture and U.S. Department of Energy. January 2005.
- [192] Koppram R, Tomas-Pejo E, Xiros C, et al. Lignocellulosic ethanol production at high-gravity: challenges and perspectives. *Trends in Biotechnology*. 2014, 32(1): 46.
- [193] Basso LC, Rosa CA. Sugar cane for potable and fuel ethanol, *Worldwide Distilled Spirits Conference-New Horizons: energy, environment and enlightenment*, Nottingham University Press, 2010.
- [194] Ahmetovic E, Martin M, Grossmann IE. Optimization of energy and water consumption in corn-based ethanol plants. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2010,

- 49:7972-7982.
- [195] Martin M, Grossmann IE. Energy optimization of bioethanol production via hydrolysis of switchgrass. *AIChE Journal*. 2011, 58 (5): 1538-1549.
- [196] Sassner P, Galbe M, Zacchi G. Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*. 2008, 32:422-430.
- [197] Sassner P, Zacchi G. Integration options for high energy efficiency and improved economics in a wood-to-ethanol process. *Biotechnology for Biofuels*. 2008, 1:4.
- [198] Wingren A, Galbe M, Zacchi G. Energy considerations for a SSF-based softwood ethanol plant. *Bioresource Technology*. 2008, 99:2121-2131.
- [199] Zhang J, Wang X, Chu D, et al. Dry pretreatment of lignocellulose with extremely low steam and water usage for bioethanol production. *Bioresource Technology*. 2011, 102:4480-4488.
- [200] He Y, Zhang L, Zhang J, et al. Helically agitated mixing in dry dilute acid pretreatment enhances the bioconversion of corn stover into ethanol. *Biotechnol Biofuels*. 2014, 7:1.
- [201] He Y, Zhang J, Bao J. Dry dilute acid pretreatment by co-currently feeding of corn stover feedstock and dilute acid solution without impregnation. *Bioresour Technol*. 2014, 158:360-364.
- [202] Zhang J, Zhu Z, Wang X, et al. Biodetoxification of toxins generated from lignocellulose pretreatment using a newly isolated fungus *Amorphotheca resiniae* ZN1 and the consequent ethanol fermentation. *Biotechnology for Biofuels*. 2010, 3:26.
- [203] He Y, Zhang J, Bao J. Acceleration of biodetoxification on dilute acid pretreated lignocellulose feedstock by aeration and the consequent ethanol fermentation evaluation. *Biotechnology for Biofuels*. 2016, 9:19.
- [204] Zhang J, Chu D, Huang J, et al. Simultaneous saccharification and ethanol fermentation at high corn stover solids loading in a helical stirring bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*. 2010, 105:718-728.
- [205] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples. NREL/TP-510-42623. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO. 2008.
- [206] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, Crocker D. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. NREL/TP-510-42618. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO. 2012.
- [207] Adney B, Baker J. Measurement of Cellulase Activities. AP-006. NREL. Analytical Procedure. National Renewable Energy Laboratory, Golden CO. 1996.
- [208] Ghose TK. Measurement of cellulase activities. *Pure and Applied Chemistry*. 1987, 59:257-268.
- [209] Bradford MM. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*. 1976, 72:248-254.
- [210] Zhang J, Bao J. A modified method for calculating practical ethanol yield at high

- lignocellulosic solids content and high ethanol titer. *Bioresource Technology*. 2012, 116:74-79.
- [211] Chemical Engineering Magazine Plant Cost Index[EB/OL]. Chemical Engineering Magazine. <http://www.che.com/pci/>.
- [212] SRI Consulting. "U.S. Producer Price Indexes – Chemicals and Allied Products/Industrial Inorganic Chemicals Index." *Chemical Economics Handbook*. Menlo Park, CA: SRI Consulting, October 2008.
- [213] National Employment, Hours, and Earnings Catalog, Industry: Chemicals and Allied Products[EB/OL]. Bureau of Labor Statistics Data website, Series ID: CEU3232500008, Years 1980-2009, annual average. <http://data.bls.gov/cgi-bin/srgate>.
- [214] Garrett DE. *Chemical Engineering Economics*[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [215] Peters MS, Timmerhaus KD. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*[M]. 5th Ed., New York: McGraw-Hill, 2003.
- [216] Walas S M. *Chemical Process Equipment - Selection and Design*[M]. Newton, MA: Butterworth Heinemann, 1988.
- [217] Ohgren K, Rudolf A, Galbe M, et al. Fuel ethanol production from steam-pretreated corn stover using SSF at higher dry matter content. *Biomass and Bioenergy*. 2006, 30: 863-869.
- [218] Jorgensen H, Sanadi AR, Felby C, et al. Production of ethanol and feed by high dry matter hydrolysis and fermentation of palm kernel press cake. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2010, 161:318-332.
- [219] Hou W, An R, Zhang J, et al. On-site measurement and modeling of rheological property of corn stover hydrolysate at high solids content. *Biochemical Engineering Journal*. 2016, 107: 61-65.
- [220] Aden A. Water usage for current and future ethanol production. *Southwest Hydrol*. 2007, 22-23.
- [221] Wu M, Mintz M, Wang M, et al. Consumptive water use in the production of ethanol and petroleum gasoline. Argonne National Laboratory Report No.: Shapouri H, Duffield JA, Wang M. The Energy Balance of Corn Ethanol: An Update. U.S. Department of Agriculture, Office of the Chief Economist, Office of Energy Policy and New Uses. 2002. Agricultural Economic Report No. 814. Contract No.: ANL/ESD/09-1. (2009).
- [222] Shapouri H, Duffield JA, Wang M. The Energy Balance of Corn Ethanol: An Update. U.S. Department of Agriculture, Office of the Chief Economist, Office of Energy Policy and New Uses. 2002. Agricultural Economic Report No. 814.
- [223] Willington P, Marten GG. Options for handling stillage waste from sugar-based fuel ethanol production *Resource and Conservation*. 1982, 8 :111-129.
- [224] Wilkie AC, Riedesel KJ, Owens JM. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks *Biomass Bioenergy*. 2000, 19: 63-102.

- [225] Mani S, Tabil LG, Sokhansanj S. Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass. *Biomass and Bioenergy*. 2004, 27:339-352.
- [226] Lamers P, Roni M, Tumuluru JS, et al. Techno-economic analysis of decentralized biomass processing depots. *Bioresource Technology*. 2015, 194:205-213.
- [227] Stoklosa RJ, Orjuela AP, Sousa LC, et al. Techno-economic comparison of centralized versus decentralized biorefineries for two alkaline pretreatment processes. *Bioresource Technology*. 2017, 226:9-17.
- [228] Sassner P, Galbe M, Zacchi G. Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*. 2008, 32:422-430.
- [229] Zhou R, Liu Y, Wang X, et al. Sinopec project feasibility study technical economy. 2014.
- [230] Chastain JP, Coloma-del VA, Moore KP. Using broiler litter as an energy source: energy content and ash composition. *Applied Engineering in Agriculture*. 2012, 28(4): 513-522.
- [231] New Enzymes Turn Waste into Fuel[EB/OL]. Press release. Novozymes, Inc., February 15, 2010. <http://novozymes.com/en/news/news-archive/Pages/45713.aspx>.
- [232] Genencor Introduces Accellerase DUET[EB/OL]. Press release. Genencor, February 15, 2010. http://www.genencor.com/wps/wcm/connect/genencor/genencor/media_relations/news/archive/2010/pressrelease_509_en.htm.
- [233] Klein-Marcuschamer D, Oleskowicz-Popiel P, Simmons BA, et al. The challenge of enzyme cost in the production of lignocellulosic biofuels. *Biotechnology and Bioengineering*. 2012, 109:1083-1087.
- [234] Kazi FK, Fortman J, Anex R, et al. Techno-economic analysis of biochemical scenarios for production of cellulosic ethanol. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO. 2010.
- [235] Fang ZH, Zhang J, Lu QM, et al. Process development of short-chain polyols synthesis from corn stover by combination of enzymatic hydrolysis and catalytic hydrogenolysis. *Biotechnology Report*. 2013, 3:15-20.
- [236] Jena LT, Wallace ET. Corn stover for bioenergy production: Cost estimates and farmer supply response. *Biomass and Bioenergy*. 2014, 62: 166-173.
- [237] Tyson KS. Crop residues and wastepaper resources for 12 Midwestern states. Union of Concerned Scientists. 1992. Cambridge, MA.
- [238] Daniel RP. The economics of harvesting and transporting corn stover for conversion to fuel ethanol: A case study for Minnesota. *Biomass and Bioenergy*. 2008, 32(7): 603-612.
- [239] Walsh ME. Biomass Feedstock Availability in the United States: 1999 State Level Analysis[EB/OL], Bioenergy Information Network, Bioenergy Feedstock Development Program, Oak Ridge National Laboratory, January 2000. <http://bioenergy.ornl.gov/resourcedata/>
- [240] Abdel-Rahman MA, Tashiro Y, Sonomoto K. Recent advances in lactic acid production

- by microbial fermentation processes. *Biotechnol Advances*. 2013, 31: 877-902.
- [241] Litchfield JH. Lactic acid microbially produced. In: Schaechter Mosel O, editor. *Encyclopedia of microbiology*. Oxford: Academic Press; 2009, p. 362-372.
- [242] Hu JL, Zhang ZT, Lin YX, et al. High-titer lactic acid production from NaOH-pretreated corn stover by *Bacillus coagulans* LA204 using fed-batch simultaneous saccharification and fermentation under non-sterile condition. *Bioresource Technology*. 2015, 182:251-257.
- [243] Ye LD, Hudari MSB, Zhou XD, et al. Conversion of acid hydrolysate of oil palm empty fruit bunch to L-lactic acid by newly isolated *Bacillus coagulans* JI12. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2014, 97: 4831-4838.
- [244] Zhang YM, Chen XR, Luo JQ, et al. An efficient process for lactic acid production from wheat straw by a newly isolated *Bacillus coagulans* strain IPE22. *Bioresource Technology*. 2014, 158: 396-399.
- [245] Crank M, Patel M, Marscheider-Weidemann F, et al. Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe. PROBIP report, Report NO: EUR 22103 EN, Catalogue (OPOCE): LF-NA22103-EN-C.2005.
- [246] Wee YJ, Kim JN, Ryu HW. Biotechnological production of lactic acid and its recent applications. *Food Technology and Biotechnology*. 2006, 44:163-172.
- [247] Madzingaidzo L, Danner H, Braun R. Process development and optimisation of lactic acid purification using electrodialysis. *Journal of Biotechnology*. 2002, 96:223-239.
- [248] Zhao K, Qiao QA, Chu DQ, et al. Simultaneous saccharification and high titer lactic acid fermentation of corn stover using a newly isolated lactic acid bacterium *Pediococcus acidilactici* DQ2. *Bioresource Technology*. 2013, 135: 481-489.
- [249] Zhang ZQ, Xia SQ, Zhao JF, et al. Characterization and flocculation mechanism of high efficiency microbial flocculant TJ-F1 from *Proteus mirabilis*. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*. 2010, 75: 247-251.
- [250] Li YM, Li Q, Hao DK, et al. Characterization and flocculation mechanism of an alkali-activated polysaccharide flocculant from *Arthrobacter sp.* B4. *Bioresource Technology*. 2014, 170: 574-577.
- [251] Eom YI, Oh YH, Park SJ, et al. Fermentative L-lactic acid production from pretreated whole slurry of oil palm trunk treated by hydrothermolysis and subsequent enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*. 2015, 185: 143-149.
- [252] Ouyang J, Ma R, Zheng ZJ, et al. Open fermentative production of L-lactic acid by *Bacillus sp.* Strain NL01 using lignocellulosic hydrolyzates as low-cost raw material. *Bioresource Technology*. 2013, 135: 475-480.
- [253] Maas RHW, Bakker RR, Jansen MLA, et al. Lactic acid production from lime-treated wheat straw by *Bacillus coagulans*: neutralization of acid by fed-batch addition of alkaline substrate. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2008, 78:751-758.
- [254] Zhu YM, Lee YY, Elander RT. Conversion of aqueous ammonia-treated corn stover to lactic acid by simultaneous saccharification and cofermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2007, 136-140: 721-738.

- [255] Adsul MG, Varma AJ, Gokhale DV. Lactic acid production from waste sugarcane bagasse derived cellulose. *Green Chemistry*. 2007, 9:58-62.
- [256] Akerberg C, Zacchi G. An economic evaluation of the fermentative production of lactic acid from wheat flour. *Bioresource Technology*. 2000, 75: 119-126.
- [257] Gonzalez MI, Alvarez S, Riera F, et al. Economic evaluation of an integrated process for lactic acid production from ultrafiltered whey. *Journal of Food Engineering*. 2007, 80: 553-561.
- [258] Sikder J, Roy M, Dey P, et al. Techno-economic analysis of a membrane-integrated bioreactor system for production of lactic acid from sugarcane juice. *Biochemistry Engineering*. 2012, 63: 81-87.
- [259] Kovacs K, Szakacs G, Zacchi G. Comparative enzymatic hydrolysis of pretreated spruce by supernatants, whole fermentation broths and washed mycelia of *Trichoderma reesei* and *Trichoderma atroviride*. *Bioresource Technology*. 2009, 100: 1350-1357.
- [260] Sattar QA, Zhang J, Bao J. High ethanol fermentation performance of the dry dilute acid pretreated corn stover by an evolutionarily adapted *Saccharomyces cerevisiae* strain. *Bioresource Technology*. 2015, 189:399-404.
- [261] Ma S, Li W, Zhang S, et al. Influence of sodium gluconate on the performance and hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials*. 2015, 91: 138-144.
- [262] Chun B, Dair B, Macuch P, et al. The development of cement and concrete additive: based on xylonic acid derived via bioconversion of xylose. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2006, 131: 645-658.
- [263] Li D. *The Formulation and Preparation of Cement Concrete Additive*, first ed. China Textile Press, Beijing. 2011.
- [264] Li N, Ma D, Chen W. Projection of cement demand and analysis of the impacts of carbon tax on cement industry in China. *Energy Procedia*. 2015, 75:1766-1771.
- [265] Zhang H, Zhang J, Bao J. High titer gluconic acid fermentation by *Aspergillus niger* from dry dilute acid pretreated corn stover without detoxification. *Bioresource Technology*. 2016, 203: 211-219.
- [266] Adachi O, Matsushita K, Shinagawa E, et al. Crystallization and characterization of NADP-dependent D-Glucose dehydrogenase from *Gluconobacter suboxydans*. *Agricultural and Biological Chemistry*. 1980, 44(2): 301-308.
- [267] Matsushita K, Shinagawa E, Adachi Q, et al. Reactivity with ubiquinone of quinoprotein D-glucose dehydrogenase from *Gluconobacter suboxydans*. *Journal of Biochemistry*. 1989, 105: 633-637.
- [268] Silberbach M, Maier B, Zimmermann M, et al. Glucose oxidation by *Gluconobacter oxydans*: characterization in shaking-flasks, scale-up and optimization of the pH profile. *Applied Microbiology Biotechnology*. 2003, 62:92-98.
- [269] Elfari M, Ha S, Bremus C, et al. A *Gluconobacter oxydans* mutant converting glucose almost quantitatively to 5-keto-gluconic acid. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2005, 66: 668-674.
- [270] Merfort M, Herrmann U, Ha S, et al. Modification of the membrane-bound glucose

- oxidation system in *Gluconobacter oxydans* significantly increases gluconate and 5-keto-D-gluconic acid accumulation. *Biotechnology Journal*. 2006, 1:556-563.
- [271] Deppenmeier U, Hoffmeister M, Prust C. Biochemistry and biotechnological applications of *Gluconobacter* strains. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2002, 60:233-242.
- [272] Toivari M, Nygard Y, Penttila M, et al. Microbial D-xylonate production. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2012, 96: 1-8.
- [273] Wei L, Zhu D, Zhou J, et al. Revealing in vivo glucose utilization of *Gluconobacter oxydans* 621H Δ mgdh strain by mutagenesis. *Microbiology Research*. 2014, 169: 469-475.
- [274] Gupta A, Singh VK, Qazi GN, et al. *Gluconobacter oxydans*: its biotechnological applications. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*. 2001, 3(3): 445-456
- [275] Kocoloski M, Griffin WM, Matthews HS. Impacts of facility size and location decisions on ethanol production cost. *Energ Policy*. 2011, 39:47-56.
- [276] Kim S, Dale BE. Comparing alternative cellulosic biomass biorefining systems: Centralized versus distributed processing systems. *Biomass and Bioenergy*. 2015, 74:135-147.
- [277] Kim S, Dale BE. All biomass is local: The cost, volume produced, and global warming impact of cellulosic biofuels depend strongly on logistics and local conditions. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*. 2015, 9:422-434.
- [278] Kumar A, Sokhansanj S. Switchgrass (*Panicum virgatum*, L.) delivery to a biorefinery using integrated biomass supply analysis and logistics (IBSAL) model. *Bioresource Technology*. 2007; 98:1033-1044.
- [279] Tembo G, Epplin FM, Huhnke RL. Integrative investment appraisal of a lignocellulosic biomass-to-ethanol industry. *Journal of Agricultural and Resource Economic*. 2003; 28:611-633.
- [280] Hess JR, Wright CT, Kenney KL. Cellulosic biomass feedstocks and logistics for ethanol production. *Biofuel, Bioproducts and Biorefining*. 2007, 1:181-190.
- [281] Sokhansanj S, Mani S, Tagore S, et al. Techno-economic analysis of using corn stover to supply heat and power to a corn ethanol plant - Part 1: Cost of feedstock supply logistics. *Biomass and Bioenergy*. 2010, 34:75-81.
- [282] Eranki PL, Bals BD, Dale BE. Advanced regional biomass processing depots: a key to the logistical challenges of the cellulosic biofuel industry. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2011, 5:621-630.
- [283] Hoover AN, Tumuluru JS, Teymouri F, et al. Effect of pelleting process variables on physical properties and sugar yields of ammonia fiber expansion pretreated corn stover. *Bioresource Technology*. 2014; 164:128-135.
- [284] Martelli R, Bentini M. Harvest storage and handling of round and square bales of giant reed and switchgrass, an economic and technical evaluation. *Biomass and Bioenergy*. 2015, 73:67-76.

- [285] Bals BD, Dale BE. Developing a model for assessing biomass processing technologies within a local biomass processing depot. *Bioresource Technology*. 2012, 106:161-169.
- [286] Carolan JE, Joshi SV, Dale BE. Technical and financial feasibility analysis of distributed bioprocessing using regional biomass pre-processing centers. *Journal of Agricultural and Food Industrial Organization*. 2007, 5:1-27.
- [287] Kabir-Kazi F, Fortman J, Anex R, et al. Techno-Economic Analysis of Biochemical Scenarios for Production of Cellulosic Ethanol. Technical Report NREL/TP-6A2-46588 June 2010.
- [288] Balan V. Current challenges in commercially producing biofuels from lignocellulosic biomass. *ISRN Biotechnol*. 2014, 2014:1-31.
- [289] Bals BD, Gunawan C, Moore J. et al. Enzymatic Hydrolysis of Pelletized AFEXTM-Treated Corn Stover at High Solid Loadings. *Biotechnology and Bioengineering*. 2014; 111: 264-271.
- [290] Zhang J, Hou W, Bao J. Reactors for high solid loading pretreatment of pretreatment of lignocellulosic biomass. *Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology*. 2016, 152:75-90.
- [291] Zhang J, Shao S, Bao J. Long term storage of dilute acid pretreated corn stover feedstock and ethanol fermentability evaluation. *Bioresource Technology*. 2016, 201: 355-359.
- [292] Ran H, Zhang J, Gao Q, et al. Analysis of biodegradation performance of furfural and 5-hydroxymethylfurfural by *Amorphotheca resinae* ZN1. *Biotechnology for Biofuels*. 2014, 7:51.
- [293] Qureshi AS, Zhang J, Bao J. High ethanol fermentation performance of the dry dilute acid pretreated corn stover by an evolutionarily adapted *Saccharomyces cerevisiae* strain. *Bioresource Technology*. 2015, 189:399-404.
- [294] Liu G, Sun J, Zhang J, et al. High titer L-lactic acid production from corn stover with minimum wastewater generation and techno-economic evaluation based on Aspen Plus modeling. *Bioresource Technology*. 2015, 198:803-810.
- [295] Qiu HG, Sun LX, Xu XL, et al. Potentials of crop residues for commercial energy production in China: a geographic and economic analysis. *Biomass and Bioenergy*. 2014, 64:110-123.
- [296] Gonzales D, Searcy EM, Eksioglu SD. Cost analysis for high-volume and long-haul transportation of densified biomass feedstock. *Transportation Research Part A Policy and Practice*. 2013, 49:48-61.
- [297] Xing AH, Liu G, Wang Y, et al. Economic. Energy and Environment Analysis on Biomass Collection Process. *The Chinese Journal Process Engineering*. 2008, 8:305-313.
- [298] Ji L. An assessment of agricultural residue resources for liquid biofuel production in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015; 44:561-575.
- [299] Suh K, Suh S, Walseth B, et al. Optimal corn stover logistics for biofuel production: a case in Minnesota. *Transactions of the ASABE*. 2011, 54:229-38.

-
- [300] Ma S, Eckhoff SR. Economy of scale for biomass refineries: bulk densities, transportation cost, and producer incentives. *Transactions of the ASABE*. 2014, 57:85-91.
- [301] Lin T, Rodriguez LF, Shastri YN, et al. GIS-enabled biomass-ethanol supply chain optimization: model development and Miscanthus application. *Biofuel, Bioproducts and Biorefining*. 2013, 7:314-333.
- [302] Leboreiro J, Hilaly AK. Biomass transportation model and optimum plant size for the production of ethanol. *Bioresource Technology*. 2011, 102: 2712-2723.

附录 I 2013 年中国主要农业废弃物产量

China	Province	Area of region (10 ⁴ km ²)	Corn yield (10 ⁴ ton)	Wheat yield (10 ⁴ ton)	Rice yield (10 ⁴ ton)	Theoretical yield of crop residues (10 ⁴ ton)	Available yield of crop residues (10 ⁴ ton)	Theoretical yield per km ² of crop residues (ton/km ²)	Available yield per km ² of crop residues (ton/km ²)
North China	Beijing	1.68	75.18	18.73	0.13	111.94	29.35	63.30	17.47
	Tianjin	1.13	102.14	57.28	12.92	198.89	61.50	167.21	54.43
	Hebei	18.77	1703.92	1387.22	58.76	3524.15	912.31	178.37	48.60
	Shanxi	15.63	955.47	230.72	0.67	1414.39	316.43	85.97	20.25
	Inner Mongolia	118.30	2069.71	180.40	55.99	2831.30	837.85	22.74	7.08
Northeast China	Liaoning	14.59	1563.18	2.72	506.89	2615.52	744.18	170.30	51.01
	Jilin	18.74	2775.74	0.00	563.27	4201.93	2049.80	213.01	109.38
	Heilongjiang	45.48	3216.42	38.88	2220.56	6944.19	3479.91	145.05	76.52
East China	Shanghai	0.63	2.54	17.64	86.83	132.81	63.59	200.27	100.94
	Jiangsu	10.26	216.43	1101.31	1922.26	3815.72	1817.90	353.31	177.18
	Zhejiang	10.20	26.76	27.83	580.20	814.15	430.03	75.83	42.16
	Anhui	13.97	426.00	1332.00	1362.30	3568.89	1644.37	242.69	117.71
	Fujian	12.13	19.26	0.68	502.02	677.35	193.04	53.05	15.91
	Jiangxi	16.70	11.97	2.49	2004.00	2622.53	1251.93	149.19	74.97
	Shandong	15.38	1967.14	2218.80	106.63	4705.40	1311.98	290.65	85.30
Midsouth China	Henan	16.70	1796.50	3226.44	485.80	5942.28	2306.05	338.03	138.09
	Hubei	18.59	270.75	416.80	1676.63	2914.02	1269.27	148.91	68.28
	Hunan	21.18	185.00	10.96	2561.53	3571.65	1163.82	160.20	54.95
	Guangdong	18.00	81.62	0.32	1045.00	1460.83	639.08	77.10	35.50
	Guangxi	23.60	265.95	0.26	1156.20	1835.74	868.49	73.90	36.80
	Hainan	3.40	12.09	0.00	149.83	209.89	118.44	58.65	34.84
Northwest China	Shaanxi	20.56	586.73	389.80	90.95	1221.96	282.09	56.46	13.72
	Gansu	45.44	571.50	235.90	3.81	943.43	257.23	19.72	5.66

	Ningxia	6.64	206.24	46.32	68.89	391.36	88.11	55.99	13.27
	Xinjiang	166.00	669.02	602.08	59.82	1486.02	523.75	8.50	3.16
Southwest	Qinghai	72.23	16.43	35.96	0.00	54.70	12.89	0.72	0.18
China	Chongqing	8.23	258.08	33.70	503.08	1008.62	403.40	116.43	49.02
	Sichuan	48.14	762.40	421.30	1549.50	3367.59	951.76	66.46	19.77
	Guizhou	17.60	298.03	51.51	361.30	891.16	315.78	48.10	17.94
	Yunnan	38.33	734.20	80.53	667.90	1862.52	647.60	46.16	16.90
	Tibet	122.80	2.49	24.07	0.55	26.69	5.98	0.21	0.05
Total						65367.62	24997.94		

附录 II 2013 年美国主要农业废弃物产量

US	State	Area of region (10 ⁴ km ²)	Corn yield (10 ⁴ Mg)	Wheat yield (10 ⁴ Mg)	Rice yield (10 ⁴ Mg)	Theoretical yield of crop residues (10 ⁴ Mg)	Available yield of crop residues (10 ⁴ Mg)	Theoretical yield per km ² of crop residues (Mg/km ²)	Available yield per km ² of crop residues (Mg/km ²)
New England	Connecticut	1.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Massachusetts	2.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Maine	9.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	New Hampshire	2.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Rhode island	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Vermont	2.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
The Middle Atlantic	Delaware	0.64	73.37	13.59	0.00	99.45	36.60	154.26	56.77
	Maryland	3.21	168.56	47.41	0.00	243.11	89.46	75.66	27.84
	New jersey	2.26	28.25	4.26	0.00	37.41	13.77	16.56	6.10
	New York	14.13	240.12	21.28	0.00	304.54	112.07	21.55	7.93
	Pennsylvania	11.93	404.23	28.69	0.00	506.23	186.29	42.44	15.62
The Midwest	Illinois	15.00	5335.23	153.17	0.00	6477.91	2383.87	431.87	158.93
	Indiana	9.43	2621.15	86.42	0.00	3192.63	1174.89	338.49	124.56
	Iowa	14.57	5436.32	2.97	0.00	6462.39	2378.16	443.41	163.17
	Kansas	21.31	1280.21	873.91	0.00	2310.41	850.23	108.42	39.90
	Michigan	25.05	877.99	120.43	0.00	1152.02	423.94	45.99	16.92
	Minnesota	22.52	3287.55	182.76	0.00	4071.48	1498.30	180.82	66.54
	Missouri	18.05	1105.45	152.80	49.75	1513.03	556.80	83.81	30.84
	North Dakota	18.31	1005.88	743.93	0.00	1867.06	687.08	101.96	37.52
	Nebraska	20.03	4099.59	108.59	0.00	4969.41	1828.74	248.04	91.28
	Ohio	11.61	1648.58	121.9277	0.00	2069.03	761.40	178.22	65.58
	South Dakota	19.97	2039.24	211.08	0.00	2613.75	961.86	130.86	48.16
Wisconsin	16.96	1115.99	41.83	0.00	1363.85	501.90	80.40	29.59	
The West	California	42.40	87.33	88.45	216.10	450.69	165.85	10.63	3.91
	Colorado	26.96	326.10	112.91	0.00	489.46	180.12	18.15	6.68

	Idaho	21.64	52.87	281.94	0.00	317.43	116.81	14.67	5.40
	Montana	38.08	21.91	548.77	0.00	521.61	191.95	13.70	5.04
	Nevada	28.64	0.00	3.55	0.00	3.21	1.18	0.11	0.04
	Oregon	25.48	17.19	146.71	0.00	152.91	56.27	6.00	2.21
	Utah	21.99	13.39	14.93	0.00	29.38	10.81	1.34	0.49
	Washington	18.47	57.34	396.07	0.00	425.82	156.70	23.06	8.49
	Wyoming	25.33	21.61	7.84	0.00	32.76	12.06	1.29	0.48
The South	Alabama	13.58	110.15	53.52	N	179.22	65.95	13.20	4.86
	Arkansas	13.77	411.04	102.93	366.90	1034.78	380.80	75.13	27.65
	Florida	17.03	26.35	3.05	0.00	34.07	12.54	2.00	0.74
	Georgia	15.39	206.70	58.79	0.00	298.70	109.92	19.41	7.14
	Kentucky	10.47	617.50	124.51	0.00	846.19	311.40	80.85	29.75
	Louisiana	13.43	294.42	40.25	136.69	555.12	204.28	41.35	15.22
	Mississippi	12.54	371.06	60.77	41.62	547.23	201.38	43.63	16.05
	North Carolina	13.94	310.20	143.50	0.00	498.18	183.33	35.74	13.15
	West Virginia	6.28	13.44	0.99	0.00	16.87	6.21	2.69	0.99
	South Carolina	8.29	109.77	38.95	0.00	165.61	60.94	19.97	7.35
	Tennessee	10.92	320.97	111.11	0.00	481.73	177.28	44.13	16.24
	Virginia	11.08	140.82	48.93	0.00	211.52	77.84	19.09	7.03
The Southwest	Arizona	29.53	22.93	22.72	N	47.76	17.58	1.62	0.60
	New Mexico	31.49	18.34	11.98	0.00	32.61	12.00	1.04	0.38
	Oklahoma	18.10	114.18	286.86	0.00	394.72	145.26	21.80	8.02
	Texas	69.56	673.63	185.48	50.55	1030.42	379.19	14.81	5.45
Total						48051.71	17683.03		

博士期间研究成果

已发表论文:

1. **Gang Liu[#]**, Jiaoe Sun[#], Jian Zhang[#], Yi Tu, Jie Bao*. High titer L-lactic acid production from corn stover with minimum wastewater generation and techno-economic evaluation based on Aspen Plus modeling. *Bioresource Technology*. 2015, 198: 803-810. (SCI, IF: 4.917 对应本论文第四章)
2. **Gang Liu**, Jian Zhang, Jie Bao*. Cost evaluation of cellulase enzyme for industrial-scale cellulosic ethanol production based on rigorous Aspen Plus modeling. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2016, 39(1):133-140. (SCI, IF: 1.901 对应本论文第三章)
3. Hongsen Zhang[#], **Gang Liu[#]**, Jian Zhang, Jie Bao*. Fermentative production of high titer gluconic and xylonic acids from corn stover feedstock by *Gluconobacter oxydans* and techno-economic analysis. *Bioresource Technology*. 2016, 219: 123-131. (SCI, IF: 4.917 对应本论文第五章)

待发表论文:

1. **Gang Liu[#]**, Qiang Zhang[#], Hongxing Li, Abdul Sattar Qureshi, Jian Zhang, Wanghui Xu, Xiaoming Bao*, Jie Bao*. Maximizing cellulosic ethanol potentials by minimizing energy input and wastewater generation of lignocellulose biorefining. *Peer review in Energy & Environmental Science*. (对应本论文第三章)
2. **Gang Liu**, Jie Bao*. Constructing super large scale biorefinery plants by decentralizing dry dilute acid pretreatment operation with minimum energy input and wastewater generation. *In preparation to Energy & Environmental Science*. (对应本论文第六章)

学术会议论文:

1. **Gang Liu**, Jian Zhang, Jie Bao*. Techno-economic analysis for a dry biorefinery processing of lignocellulose for ethanol production. *AFOB Bioenergy and Biorefinery Division Annual Meeting and Bioenergy and Biorefinery Summit*. 2014, Jinan, China. (Poster)
2. **Gang Liu**, Shuai Shao, Jian Zhang, Jie Bao*. High efficient collection and storage system of agricultural lignocellulose biomass by scattered dry pretreatment operation. *The 8th Sino-US Joint Conference of Chemical Engineering*. 2015, Shanghai, China (Poster)
3. **Gang Liu**, Jie Bao. Establishment of super large-scale biorefinery plants by distributing dry dilute acid pretreatment operation at minimum energy input and wastewater generation. *The 22nd Young Asian Biological Engineers' Community*. 2016, Miyazaki, Japan. (Poster)

产业化设计:

1. 年处理 30 万吨玉米秸秆生产纤维素乙醇、L-乳酸和葡萄糖酸工艺软件包;

2. 玉米秸秆和麦秆原料年产 4,000 吨 L-乳酸中试装置（青岛蔚蓝生物科技有限公司，建设进行中）；
3. 玉米秸秆和葵花杆原料年产 17.2 万吨葡萄糖酸钠项目（内蒙古太阳之光有限公司，建设进行中）。

已申请专利：

1. 鲍杰，刘刚，张建，一种适合于大规模生物炼制的木质纤维素原料供给模式（专利申请号：201710175780.7）

参与的科研项目与课题：

- 973 项目 “木质纤维素降解转化过程强化的工程学原理与方法”；
- 863 项目 “农作物秸秆制备生物化工醇产业化示范”；
- 863 项目 “极限低水稀酸预处理技术体系研究”

致谢

五年的研究生生活一晃而过，回首走过的岁月，心中倍感充实，论文即将完成之日，感慨良多。五年来，有过辛苦的工作，有过成功的喜悦，亦有过失败的沮丧，有太多的人和事值得记忆。而在这五年的学习、生活、以及论文的写作中，更是要感谢诸多良师益友的深切鼓励与关怀，因为正是在他们的诚挚帮助下，我才得以不断获得进步，坚持并顺利走下这人生中最重要的一段旅程。

五年前有幸被华东理工大学生物化工专业录取，更为幸运的是来到了导师鲍杰教授的课题组，选择了自己非常感兴趣的研究课题。五年来鲍老师以全面系统的专业知识和高超的专业研究水平对我毫无保留地倾囊相授。在学习过程中，从论文选题、试验设计及实施，到论文的撰写与修改，每一个环节中无不凝聚着恩师的汗水和心血。鲍老师国际化的视野，前沿而精髓的学术造诣，严谨勤奋的治学风格，从容、乐观、豁达、以身立行的做人风格使我明白了如何看待事物和规划自己的人生。在生活方面给予了我无微不至的关心和帮助。鲍老师以严谨的治学之道、宽厚仁慈的胸怀、积极乐观的生活态度，为我树立了一辈子学习的典范。借此机会向恩师表达我最诚挚的谢意！

同时，还要感谢我所在的课题组—生物能源研究室。老师和同学的鼓励和帮助是我完成毕业论文的关键。特别感谢张建副教授、高秋强讲师、何燕青博士、顾翰琪博士、易霞博士、张宏森博士、王霞博士、王娟博士、Abdul Sattar Qureshi 博士，以及博士生高小创、邱忠洋、周平平、侯伟亮、邵帅、韩响身、温经柏、法娅尔、马斯分、金慈，硕士生姚瑞苗、张强、谌泽宇、胡明珊、阚家伦、魏成香、周奇圣等，还有 12 年一同进入实验室的孙娇娥、刘克、雷成和张鹏。

最后，我更要感谢我的家人尤其是我的爱人张静女士，感谢这一路的关心与支持！

刘刚

2017.4.10

卷内备考表

本卷情况说明

本卷共 壹佰伍拾 页

立卷人_____

检查人_____

立卷时间_____