

逼近玉米乙醇指标的先进纤维素乙醇技术

刘刚, 鲍杰

华东理工大学生物工程学院, 生物反应器工程国家重点实验室, 上海 200237

摘要: 纤维素乙醇产业化的唯一出路是降低综合生产成本至玉米乙醇的盈利水平, 实现对玉米乙醇的替代。目前纤维素乙醇技术已经到了一个技术突破和产业化应用的拐点。最先进的纤维素乙醇技术的各项技术指标以及关键的废水排放指标已经接近成熟的玉米乙醇技术水平, 并产生大量盈余电力上网。纤维素乙醇的综合生产成本也已经与玉米乙醇接近, 具备了与玉米乙醇进行市场竞争的潜力。我国的纤维素乙醇产业化仍然面临着诸如原料收集供应模式不成熟、投资门槛高、工程实践不足等严峻挑战。

关键词: 纤维素乙醇; 玉米乙醇; 废水排放; 能量平衡; 技术经济评价

DOI:10.3969/j.issn.1674-0319.2018.01.013

近年来, 随着页岩油气的开发和世界经济增长的趋缓, 石油价格持续走低, 国际社会对乙醇等生物燃料的需求短期内在能源供求意义上不再具有紧迫性。目前, 大多数乙醇汽油使用国的乙醇添加比例维持在10%, 短期内提高至25%的可能性不高, 而这一指标仅使用玉米或其他谷物原料生产的燃料乙醇即可以轻易满足。因此, 纤维素乙醇技术唯一的出路是降低综合生产成本至玉米乙醇的盈利水平, 从而实现对玉米乙醇的替代。这也是纤维素乙醇产业化的生命线所在。我国2017年发布的《关于扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇汽油的实施方案》中, 规划2020年我国全国范围将推广使用车用乙醇汽油。这意味着, 如果维持10%乙醇添加比例不变, 我国燃料乙醇年需求量将达到1000万吨以上, 即在现有250万吨的产能上提高3倍。这为我国纤维素乙醇产业带来了新的重大机遇。

纤维素乙醇在世界范围内已经开始了大规模产业化进程。2013年意大利M&G集团的Beta Renew-

ables建成投产了从稻秆、麦秆和芦竹等原料通过蒸汽爆破预处理以及同步糖化与共发酵技术年产6万吨纤维素乙醇的装置 (<http://www.betarenewables.com/en/crescentino/the-project>); 2014年Abengoa和POET-DSM分别在美国建成投产了玉米秸秆原料年产7.5万吨和6万吨的纤维素乙醇装置 (<http://www.abengoabioenergy.com/>)。2015年美国DuPont公司建成投产了迄今最大的纤维素乙醇工厂, 从玉米秸秆和柳枝稷原料通过氨水预处理和分步糖化与共发酵年产9万吨纤维素乙醇^[1]。据报道, 巴西的Granbio和Raizen公司也在2014年分别建成投产了从蔗渣原料年产6.5万吨和3.2万吨的纤维素乙醇工厂^[2]。我国近年也陆续建成了多套纤维素乙醇示范装置, 如龙力生物的从玉米芯残渣原料年产5万吨纤维素乙醇装置^[3-4]。然而, 严峻的现实是, 不管是在美国、欧洲国家, 还是在巴西和中国, 这些工业生产装置或示范装置都不具备盈利性, 因此基本处于不定期的试运行状态, 而非长周期连续生产状态。

近十年来, 纤维素乙醇技术在较早的生物炼制技术基础上获得了突飞猛进的进步。在技术指标上, 乙醇发酵浓度已经提高到11%~13% (体积分数, 下同)^[5-6], 接近玉米乙醇指标。纤维素乙醇的高转化率指标往往以高废水排放为代价^[7-10], 而高废水排放完全不适用于基础设施薄弱的发展中国家实际情

.....
第一作者: 刘刚, 博士后, 主要研究方向为木质纤维素原料生物转化生产生物燃料及生物基化学品、生物炼制过程的流程模拟以及工业过程的工艺设计与技术经济评价。E-mail: gangliu@ecust.edu.cn

通讯作者: 鲍杰, 教授, 博士生导师。长期从事木质纤维素生物炼制和生物能源方向的应用基础研究和工业应用。E-mail: jbao@ecust.edu.cn

基金项目: 国家“973”计划项目(2011CB707406)

况。即使在基础设施发达的发达国家，高废水排放也同时大幅拉低了纤维素乙醇经济上的竞争性。可以说，纤维素乙醇产业化的基本前提是具备与玉米乙醇技术相当的低废水排放。近年来，纤维素乙醇的废水减排技术已经基本达成这一目标，纤维素乙醇大规模生产的技术可行性已经具备^[6, 11]。纤维素酶成本一向被认为是实现纤维素乙醇产业盈利的关键因素之一。近十年来，国内外各大酶制剂公司生产的纤维素酶产品在技术指标上进步明显。但是，纤维素酶成本降低的关键是生产模式的转变。传统的酶成品外销至纤维素乙醇工厂的模式无法实现酶成本的实质性降低，必须以厂内在位生产纤维素酶的模式替代。而在位生产模式的实现，不仅需要产业内部的密切合作，更需要业内规范、严格的知识产权约束。在工程技术上，美国通过建设和运行数个完整流程的纤维素乙醇产业化装置，获得了重要的工程经验。近年来，我国的放大和设计技术已经获得了长足进步，建立了扎实的产业化的工程技术基础，具备了产业化应用的工程技术条件^[12-17]。

根据公开发表的学术和技术资料对目前纤维素乙醇的最新技术和工程进展进行了详细评述，并与成熟的干法玉米乙醇生产工艺和指标进行对比。结果显示，先进的纤维素乙醇技术在转化指标、废水排放、能量平衡以及生产成本等方面已经接近玉米乙醇技术，但是其产业化仍然面临着诸多严峻挑战。

1 纤维素乙醇生物炼制技术的突破

纤维素乙醇的生产是通过前处理、预处理、脱毒、水解、发酵和产品回收等步骤构成的生物炼制技术实现的。木质纤维素原料供应方式是小范围内收集并高密度化后就地储存，然后分批运输到纤维素乙醇工厂。进厂后首先经过前处理降低原料尺寸并除去沙石金属等杂质。与玉米原料直接酶促液化不同，木质纤维素原料首先要进行高强度的预处理操作以克服其生物抵抗性，这是纤维素乙醇技术的起点和关键所在，对上游的原料生产、收集、前处理，以及下游的脱毒、酶解、发酵、分离提纯都有着决定性的影响。不同纤维素乙醇技术也都是以预处理方法命名的。目前主流的预处理技术包括稀酸

法、蒸汽爆破法、稀碱法、氨处理法等，并在产业化技术得到了初步应用^[1]。稀酸预处理使用稀酸催化剂降解半纤维素并破坏纤维素和木质素结构，效率很高但存在着大量废水排放、设备腐蚀和高抑制物产生的缺陷^[18]。近年来，我国科研人员在稀酸预处理方法基础上发展了新的干酸预处理方法，固体原料含量提高了一个数量级，并解决了反应器内多相体系有效混合的问题，可以获得干固状态的预处理物料，预处理废水降至零^[19-20]，设备腐蚀降至“相当耐腐蚀”水平^[21]，并通过生物脱毒快速脱除了抑制物^[22-23]，彻底克服了常规稀酸法的缺陷。蒸汽爆破预处理通过高压蒸汽加热木质纤维素原料，然后突然释放使原料迅速膨胀造成半纤维素和木质素的部分降解^[24]，一般不使用化学催化剂，但能耗和设备要求比稀酸法高。改进的蒸汽爆破法与稀酸法类似，加入了少量酸提高预处理效率^[25]。稀碱预处理与纸浆加工技术类似，使用碱溶液溶解原料中的木质素和乙酰基，水洗后获得纤维素和半纤维素，操作条件温和，主要缺陷是产生大量废水^[26]。氨处理法包括液氨纤维膨爆预处理和氨水预处理两种形式。液氨膨爆法与蒸汽爆破法类似，通过液氨气化实现预处理，抑制物生成量很低^[27]，但氨气回收、脱水和再液化能耗很高。氨水法与稀碱法类似，通过溶解木质素实现木质纤维素原料的解构，优势和缺陷与稀碱法也类似^[28]。此外，液态热水法、有机溶剂法和离子液体法也是较为常见的预处理方法。液态热水法不使用化学试剂，但使用超临界热水，能耗和设备成本较高^[29-30]。有机溶剂法较适合木材生物质，可以回收较纯净的木质素副产品，工艺较为复杂，大量使用溶剂且必须循环^[31]。离子液体法在低温下快速溶解纤维素，但是成本和离子液体回收仍是应用的关键^[32]。

强烈的预处理过程产生的糠醛、羟甲基糠醛、乙酸、对羟基苯甲醛等抑制物必须尽可能彻底脱除（脱毒）后才能实现纤维素乙醇的高转化指标^[33]。常用的水洗、过碱化等脱毒方法存在着大量废水产生、物料损失严重、物料高含水等问题^[33-34]，而真空蒸发、树脂吸附等均不具备实用性。近年来我国科研人员开发的生物脱毒法提供了一个近似完美的脱毒方式。其中，以丝状煤油真菌树脂枝胞菌 *Amorphotheca resinae* ZN1 直接对固体预处理原料在不损

失可发酵单糖、无新鲜水添加和废水产生、不添加营养盐的条件下实现快速脱毒，为后续生物转化的高指标提供了重要前提^[22-23]。

纤维素的酶水解与发酵可以分开进行（分步糖化与发酵，SHF），也可以同步进行（同步糖化与发酵，SSF），后者可以解除高浓度单糖对纤维素酶的底物抑制从而降低纤维素酶用量。六碳糖和五碳糖共发酵是纤维素乙醇发酵菌的重要特征，可以利用占总糖含量30%的戊糖，从而大幅提高乙醇得率。集纤维素酶表达、酶解和乙醇发酵于单一微生物的整合生物加工（consolidated bioprocessing, CBP）菌株目前还不具备实用性^[35]。乙醇得率、速率和发酵浓度是决定糖化与发酵效率的重要因素。实现高乙醇发酵浓度的前提是高固含量糖化与发酵，必须面对抑制物积累、高黏度混合、底物和产物反馈抑制等诸多因素^[36-37]。目前最高指标的糖化与发酵案例是采用干酸预处理和生物脱毒原料，在螺带式搅拌的反应器中进行高固含量和低酶用量的同步糖化与共发酵，乙醇浓度可达12.8%，对纤维素和半纤维素的乙醇总得率近85%，转化指标已经达到了成熟的干法玉米乙醇水准（12%~15%）^[6, 11]。

乙醇发酵液首先在粗馏塔提纯至30%~40%，然后在精馏塔中提纯至共沸浓度（92%~95%），最后通过分子筛脱水得到99.5%的燃料乙醇产品。产品回收工段与玉米乙醇技术相似，但蒸馏后的纤维素乙醇发酵液是高黏液浆，需经过特殊处理后方可进入固液分离得到木质素固体燃料。

由于原料和工艺的本质差异，纤维素乙醇与玉米乙醇的生产过程几乎在每一步骤都存在着重大差异，衔接点仅出现在粗馏塔之后的精馏和分子筛脱水等很少几个环节上。可以认为，纤维素乙醇工艺是一个与玉米乙醇工艺完全不同的全新过程。

2 纤维素乙醇技术的生物转化指标、废水排放和能耗

提高转化技术指标并降低废水排放和能耗至玉米乙醇水准是纤维素乙醇与玉米乙醇进行市场竞争的前提条件。表1列举了广泛应用的稀酸法、蒸汽爆破法、氨纤维膨爆法，以及最新的脱乙酰基/磨浆法和干法炼制法等最具代表性的主流技术纤维素乙

醇转化指标、废水排放和能耗结果，并和成熟的干法玉米乙醇技术进行比较^[38]。

干酸预处理、蒸汽爆破预处理和氨纤维膨爆预处理的生物质原料的固态含量较高（38%~50%），其中干酸预处理物料固含量达50%，零废水排放且物料呈干固态，在废水排放指标上优势明显。过碱化和水洗脱毒方法均产生了4~20倍于固体原料的废水排放，这不仅会增加后续废水处理的难度，而且会造成大量可发酵单糖损失和较低的预处理物料固体含量^[39]。干法炼制技术采用固态生物脱毒的方式，废水排放为零且没有可发酵性糖损失。在糖化和发酵工段，干法炼制技术在低酶用量（10~15mg蛋白/g纤维素）下实现了11%~13%的乙醇发酵浓度并且可以达到85%的高转化得率。脱乙酰基/磨浆技术与之接近（11%），但废水大量排放（115吨/吨乙醇产品），糖损失高，而且纤维素酶用量高出2倍。常规稀酸技术、蒸汽爆破技术和氨纤维膨爆技术的纤维素酶用量相对较高（20~30mg蛋白/g纤维素），但乙醇发酵浓度（5%~8%）和得率并不突出。

纤维素乙醇的新鲜水耗和废水排放主要来自酸碱溶液和底物含量调配、水洗脱毒和一级粗馏废水。由表1可知，除干法炼制技术之外，多数纤维素乙醇技术的废水排放与玉米乙醇技术有较大差距。干法炼制技术由于使用了一系列干的操作工艺（干酸预处理、高固生物脱毒和同步糖化与共发酵），废水减排量最为突出，从前处理开始至产品分离结束，每吨燃料乙醇产品产生8.8吨废水，与干法玉米乙醇废水产生量（8.3吨）处于同一水平。

纤维素乙醇的能耗包括蒸汽消耗和电耗两方面。蒸汽主要用于预处理加热和乙醇精馏。由表1可知，纤维素乙醇和玉米乙醇的汽耗基本相当。电耗主要用于物料尺寸降低、反应器搅拌操作等。由表1可知，每吨纤维素燃料乙醇产品的电耗明显高于玉米乙醇，其中蒸汽爆破技术和干法炼制技术电耗相对较低，分别为168.2kW·h和262.9kW·h。另一方面，纤维素乙醇生产也是一个高产能并有大量电力盈余的过程。木质纤维素生物炼制产生的木质素固体燃料和发酵废水厌氧消化产生的沼气，相当于每吨纤维素乙醇发电7121~8180kW·h^[40]，远超出纤维素乙醇本身的需要，可以有大量盈余电量向电网出售。

表 1 几种典型的纤维素乙醇生产工艺技术及成本比较 [6, 11, 38, 40]

项目	干法炼制技术		稀酸技术	氨纤维膨爆技术	脱乙酰基/磨浆技术	蒸汽爆破技术	玉米乙醇技术		
	干酸法							稀酸法	氨纤维膨爆法
预处理	干酸法		稀酸法	氨纤维膨爆法	稀碱法	蒸汽爆破法	玉米颗粒干磨		
预处理后固态含量/%	50		30	38	8	40	N/A		
温度/℃, 加工时间/min	175, 5		158, 5	140, 15	80, 120	180, 24	N/A		
催化剂/(mg/g 干原料)	硫酸, 20		硫酸, 22	液氨, 1000	氢氧化钠, 50	无催化剂	N/A		
脱毒	生物法		氨水过碱化法	无	水洗法	水洗法	无		
糖化与发酵	同步糖化与共发酵, 酿酒酵母工程菌		分步糖化与共发酵, 运动发酵单胞菌	分步糖化与共发酵, 酿酒酵母工程菌	同步糖化与共发酵, 运动发酵单胞菌	同步糖化与共发酵, 酿酒酵母工程菌	分步糖化与共发酵, 酿酒酵母工程菌		
原料种类	玉米秸秆		小麦秸秆	玉米秸秆	玉米秸秆	玉米秸秆	玉米		
纤维素酶用量/(mg 蛋白/g 纤维素)	10	15	10	15	20	30	20	25	0.2mg 淀粉酶蛋白/g 淀粉
总固含量(质量分数)/%	30	35	30	35	20	18	28	20	20 (淀粉)
纤维素和木聚糖含量(质量分数)/%	15.6	18.3	17.4	20.9	10.0	10.5	21.5	13.0	20 (淀粉)
乙醇发酵浓度(体积分数)/%	10.8	11.4	11.0	12.8	6.8	5.1	10.9	7.7	12
乙醇得率/%	84.7	73.5	82.8	74.8	85.5	63.9	81.0	63.2	N/A
核心工段水和能量平衡									
新鲜水耗/(吨/吨乙醇)	8.1		15.0	19.3	113.6	112.1	7.9		
废水产生量/(吨/吨乙醇)	8.8		16.6	20.7	115.2	115.7	8.3		
电能消耗/(kW·h/吨乙醇)	262.9		324.6	529.2	1028.6	168.2	34.5		
蒸汽消耗/(GJ/吨乙醇)	8.6		11.2	23.0	18.6	11.3	7.8		
乙醇最低售价/(元/吨)	3896	4460	3810	4200	4680	6530	5570	6750	4355
原料成本/(元/吨乙醇)	1893	2110	1850	1915	1610	N/A	N/A	N/A	N/A
酶成本/(元/吨乙醇)	414	696	415	696	740	N/A	N/A	N/A	N/A
转化成本/(元/吨乙醇)	1589	1654	1545	1589	2330	N/A	N/A	N/A	N/A

- 注: 1. 为了与其他技术比较, 成本计算的对象为每天处理 2000 吨(70 万吨/年) 秸秆的纤维素乙醇工厂。
 2. 干法炼制技术的水和能量平衡计算是以玉米秸秆原料的 30% 固态含量 SSCF 结果为基础。
 3. 玉米乙醇价格为 2012 ~ 2017 年市场上的平均价格 (<http://www.tradingeconomics.com/commodity/ethanol>)。
 4. 水和能量平衡计算的范围包括前处理、预处理、脱毒、糖化与发酵和产品回收, 不包括公用工程等工段。
 5. 在位纤维素酶生产, 成本按 2011 年 NREL 设计报告计算 [39], 购买酶成本计算见表 2。
 6. 初始纤维素和木聚糖含量计算方法: 单糖和寡糖折算为聚糖, 并加上已经存在的聚糖。
 7. 按人民币与美元汇率为 6.5: 1 计算。

以干法炼制技术为代表的纤维素乙醇生产技术, 从转化指标、蒸汽消耗和废水产生来看, 已经接近成熟玉米乙醇的技术指标。虽然纤维素乙醇的电耗相对较高, 但是高热值木质素固体燃料燃烧产热发电, 足以弥补纤维素乙醇生产所需热和电, 并有大量的盈余向电网出售。

3 纤维素酶性能指标及成本

纤维素酶成本是木质纤维素原料成本之外的最高成本环节 [41-42]。目前, 国内外酶制剂公司生产的

商业纤维素酶在技术指标上已经满足纤维素乙醇生产的要求, 如诺维信的 Cellic CTec 系列 [5], 杰能科的 Accellerase 系列 1500 [43]。国内纤维素酶的性能也已经接近国外酶制剂的指标 [44]。

纤维素酶的比活力明显低于淀粉酶。一般情况下, 每吨淀粉原料的酶水解时仅需 0.2 ~ 0.3 kg 淀粉酶蛋白 [45], 而每吨木质纤维素原料的纤维素酶用量需要消耗约 3 ~ 10 kg 纤维素酶蛋白。每吨玉米乙醇的淀粉酶的成本只有 60 ~ 70 元 [46], 而纤维素乙醇的纤维素酶成本则远高于此。当采用在位生产粗纤维素酶模式时(即不包括酶制剂的纯化、储存、运

输、销售等因素), 约为218~870元/吨乙醇^[47-49], 而当采用工业酶市场外购纤维素酶的方式时, 纤维素酶的成本可能高达1500~3200元/吨乙醇^[41, 50]。在产业化规模下的严格模拟计算表明^[42], 以小批量购买酶价格计算(151元/kg酶蛋白), 纤维素酶成本高达3613元/吨乙醇。虽然在产业化生产的大采购量下, 纤维素酶的售价可能大幅下降, 但仍然偏高。当在位生产纤维素酶时, 根据NREL的计算, 纤维素酶价格可低至28元/kg酶蛋白, 纤维素酶成本仅为740元/吨乙醇^[39]。也就是说, 外购纤维素酶的成本是淀粉酶成本的50倍, 而在位生产纤维素酶的成本只是淀粉酶成本的10倍。

因此, 对于纤维素乙醇产业化生产来说, 纤维素酶成本的关键并不完全在于酶的性能, 更主要的在于酶的生产模式。可以说, 以现有的纤维素酶产业化技术在纤维素乙醇工厂内进行在位生产, 是实现纤维素酶成本实质性下降的关键所在。这一模式的实现, 需要产业内部的密切协作, 更需要规范、严格的知识产权约束。目前美国和欧洲已经投产的纤维素乙醇产业化装置也都是和酶制剂厂家合作以降低酶成本。据笔者了解, 国内知名的纤维素酶制剂公司都有很高的合作意愿。

4 技术经济评价

以NREL的过程模拟模型及计算方法为基础^[39], 在根据干法炼制技术的技术特征进行全面修改后, 对年处理70万吨(日处理2000吨)干秸秆规模的纤维素乙醇工厂进行了流程模拟和技术经济评价^[11]。纤维素乙醇生产成本以乙醇最低售价(minimum ethanol selling price, MESP)作为综合评价指标。假设纤维素乙醇工厂是“第n套装置”, 即已有多个采用本技术的成熟工厂操作状态, 纤维素酶成本按在位生产计算。过程包括前处理、预处理、脱毒、纤维素酶在位生产、糖化与乙醇发酵、产品回收、废水处理、原料与产品储存、木质素燃料和沼气发电、公用工程工段。表1中, 干法炼制技术所生产的每吨纤维素乙醇最低成本为3896元(玉米秸秆)或3810元(小麦秸秆), 与2012~2017年国际市场上从玉米原料生产的燃料乙醇的平均售价(4350元/吨)基本相当(<http://www.tradingeconomics.com/commodity/ethanol>)。

上述技术经济评价没有考虑补贴和优惠政策。根据2015年国家发展和改革委员会《关于进一步加快农作物秸秆综合利用和禁烧工作的通知》中的相关政策, 农作物秸秆利用可以获得一定补贴(以安徽省为例, 稻秆每吨补贴50元、麦秆40元、其他30元, <http://www.ah.gov.cn/UserData/DocHtml/1/2015/6/3/9940503758219.html>)。根据2010年国家发展和改革委员会颁布的《关于完善农林生物质发电价格政策的通知》, 生物质发电上网补贴电价0.75元/(kW·h), 接近火力发电电价的一倍[0.4元/(kW·h)]。木质素固体燃烧发电后产生的草木灰中含有较高的磷钾元素, 按磷钾含量折算复合肥, 草木灰可以按365元/吨出售^[40]。木质素和沼气发电及在位生产纤维素酶装置是固定资产投资的重要组成部分, 通过外购纤维素酶和直接外销木质素固体燃料可以大幅降低项目的总资金投入, 但会增加纤维素乙醇成本, 具体建设中可以将此两项作为二期工程建设^[40]。

根据上述情况对纤维素乙醇项目进行案例分析的结果见表2。当秸秆原料的价格为400元/吨、生物质发电电价入网、出售草木灰复合肥、享受秸秆利用补贴时, 乙醇最低售价可低至3135元/吨乙醇, 年产7.5万吨纤维素乙醇项目总投资约7.10亿元。当秸秆原料成本提高至800元/吨时, 纤维素乙醇生产成本增加了51%, 而当原料价格降至300元/吨时, 生产成本则可低于3000元/吨。将木质素固体燃料外销可以降低固定资产投资, 但不能获得生物质发电上网电价优惠。从工业酶市场外购纤维素酶可以降低纤维素酶在位生产装置的资金投入, 而代价是较高的纤维素酶采购成本。纤维素酶大批量采购可以使其价格降低, 从而降低生产成本。当外购纤维素酶价格为小批量采购价格一半(76元/kg酶蛋白)、木质素固体燃料外销(无电厂)时, 项目总投资从7.10亿元降低到4.42亿元(降低38%), 但是相应的生产成本从3135元/吨乙醇升高到4530元/吨乙醇(升高44%)。

5 展望

目前, 最先进的纤维素乙醇技术的各项转化指标和废水排放指标已接近成熟的干法玉米乙醇技术水平。纤维素乙醇的能耗明显高于玉米乙醇, 但纤维素乙醇生产是一个高产能过程, 不但能够满足工

表2 年加工30万吨秸秆(干基)生产7.5万吨燃料乙醇项目技术经济评价案例分析

项目 案例	原料价格 /(元/吨干秸秆)	纤维素酶价格 /(元/kg 蛋白)	木质素固体燃料在位发电 + 出售草木灰复合肥	木质素固体燃料外销 (不发电)	乙醇最低售价 /(元/吨乙醇)	项目总投资 /亿元
案例1	300	28 (在位生产)	0.75 元/(kW·h)+365 元/吨	—	2735	7.10
案例2	400	28 (在位生产)	0.75 元/(kW·h)+365 元/吨	—	3135	7.10
案例3	500	28 (在位生产)	0.75 元/(kW·h)+365 元/吨	—	3535	7.10
案例4	800	28 (在位生产)	0.75 元/(kW·h)+365 元/吨	—	4735	7.10
案例5	400	28 (在位生产)	—	422 元/吨	3790	5.29
案例6	400	151 (外购)	0.75 元/(kW·h)+365 元/吨	—	5000	6.23
案例7	400	121 (外购)	0.75 元/(kW·h)+365 元/吨	—	4530	6.23
案例8	400	76 (外购)	0.75 元/(kW·h)+365 元/吨	—	3850	6.23
案例9	400	76 (外购)	—	422 元/吨	4530	4.42

注: 1. 151 元/kg 蛋白为纤维素酶以小剂量采购时的市场售价。当大批量采购时, 价格可能只有原价的 80% (121 元/kg 蛋白), 甚至 50% (76 元/kg 蛋白)。

2. 电价按生物质能发电计算 [0.75 元/(kW·h)], 草木灰按磷钾含量折算以 365 元/吨出售^[40]。

3. 项目总投资包括一个纤维素乙醇工厂(包括前处理系统和一周用原料的原料仓库)、一个废水处理厂、一个发电厂(如木质素固体燃料外销则不包括)。

4. 干木质素固体燃料的燃烧热值高达 18.88GJ/吨, 参照燃煤的热值和售价, 木质素固体燃料外销的价格为 422 元/吨。

厂自身需要, 而且有多余的能量输出。从技术经济指标看, 纤维素乙醇与玉米乙醇已经接近, 具备了与玉米乙醇进行市场竞争的潜力。

我国的纤维素乙醇产业化仍然面临着诸多严峻的挑战。首先, 生物质原料的收集供应模式尚未建立。农作物秸秆原料低密度、高分散、难储存, 受季节、气候、地域和道路等因素的严重制约, 而我国分散的农村经济模式更增加了合理收集的难度。建立低成本、高效率的原料供应链, 需要技术和体制的共同创新。

其次, 纤维素乙醇产业化的高投资门槛。年产7万吨级纤维素乙醇装置的固定投资高达4~7亿元, 而投资回收期又相对稍长。建立一个包括发电厂和纤维素酶生产装置在内的完整产业化装置虽然可以大幅降低生产成本, 但投资更高。这需要国家和金融投资界的定向支持。

再次, 产业化技术和装备成熟度不高。目前, 即使在美国和欧洲, 真正意义上的纤维素乙醇产业化工厂也只有少数几家, 且处于不定期运行状态, 技术成熟度明显低于玉米乙醇技术。从玉米乙醇产业借鉴的技术仅限于二级精馏之后的少量通用技术, 大部分工艺和装备需从头研发。纤维素乙醇产业化技术的成熟尚需更多的产业化装置投产和更长的工业连续运行。

最后, 高附加值副产品的开发。纤维素乙醇并没有类似玉米乙醇的 DDGS、玉米油等副产品, 其

主要副产品是热值接近燃煤的木质素固体燃料。目前较常见的处理方式对其进行燃烧发电, 并利用燃烧后草木灰作为部分的磷钾复合肥替代。纤维素乙醇的木质素残渣成分复杂, 尚没有高附加值的实际应用。提高木质素的利用价值也是未来改善纤维素乙醇经济性的重要课题。

参考文献

- [1] VALDIVIA M, GALAN J L, LAFFARGA J, et al. Biofuels 2020: biorefineries based on lignocellulosic materials[J]. Microb Biotechnol, 2016, 9 (5): 585-594.
- [2] LYND L R, LIANG X, BIDDY M J, et al. Cellulosic ethanol: status and innovation[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2017, 45: 202-211.
- [3] 曲音波. 非粮生物质炼制技术产业化的现状与展望[J]. 生物产业技术, 2014, 2: 21-24.
- [4] 岳国君, 武国庆, 林鑫. 纤维素乙醇工程化探讨[J]. 生物工程学报, 2014, 30 (6): 816-827.
- [5] 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[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9 (4): 1237-1245.
- [6] LIU G, ZHANG Q, LI H, et al. Dry biorefining maximizes the potentials of simultaneous saccharification and co-fermentation for cellulosic ethanol production[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2018, 115

- (1) : 60-69.
- [7] ADEN A. Water usage for current and future ethanol production[J]. Shouthwest Hydrology, 2007, 6 (55) : 22-23.
- [8] AHMETOVIC E, MARTIN M, GROSSMANN I E. Optimization of energy and water consumption in corn-based ethanol plants[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49 (17) : 7972-7982.
- [9] MARTIN M, GROSSMANN I E. Energy optimization of bioethanol production via hydrolysis of switchgrass[J]. AIChE J, 2011, 58 (5) : 1538-1549.
- [10] WINGREN A, GALBE M, ZACCHI G. Energy considerations for a SSF-based softwood ethanol plant[J]. Bioresour Technol, 2008, 99 (7) : 2121-2131.
- [11] LIU G, BAO J. Maximizing cellulosic ethanol potentials by minimizing wastewater generation and energy consumption: competing with corn ethanol[J]. Bioresource Technology, 2017, 245 (PtA) : 18-26.
- [12] ZHANG L, ZHANG J, LI C, et al. Rheological characterization and CFD modeling of corn stover-water mixing system at high solids loading for dilute acid pretreatment[J]. Biochemical Engineering Journal, 2014, 90 (5) : 324-332.
- [13] HOU W, AN R, ZHANG J, et al. On-site measurement and modeling of rheological property of corn stover hydrolysate at high solids content[J]. Biochemical Engineering Journal, 2016, 107: 61-65.
- [14] HOU W, ZHANG J, BAO J. Rheology evolution and CFD modeling of lignocellulose biomass during extremely high solids content pretreatment[J]. Biochemical Engineering Journal, 2016, 105: 412-419.
- [15] LIU G, SUN J, ZHANG J. High titer L-lactic acid production from corn stover with minimum wastewater generation and techno-economic evaluation based on Aspen plus modeling[J]. Bioresource Technology, 2015, 198: 803-810.
- [16] ZHANG H, LIU G, ZHANG J, et al. Fermentative production of high titer gluconic and xylonic acids from corn stover feedstock by *Gluconobacter oxydans* and techno-economic analysis[J]. Bioresource Technology, 2016, 219: 123-131.
- [17] 黄志坚, 邹晨, 林晓密, 等. 纤维素乙醇的生产工艺及搅拌设备的进展[J]. 当代化工, 2016, 45 (2) : 314-317.
- [18] MOSIER N, WYMAN C, DALE B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2005, 96 (6) : 673-686.
- [19] ZHANG J, WANG X, CHU D, et al. Dry pretreatment of lignocellulose with extremely low steam and water usage for bioethanol production[J]. Bioresource Technology, 2011, 102 (6) : 4480-4488.
- [20] HE Y, ZHANG J, BAO J. Dry dilute acid pretreatment by co-currently feeding of corn stover feedstock and dilute acid solution without impregnation[J]. Bioresource Technology, 2014, 158 (4) : 360-364.
- [21] SHAO S, ZHANG J, BAO J. Reduction of reactor corrosion by eliminating liquid phase existence in dry dilute acid pretreatment of corn stover[J]. Energy & Fuels, 2017, 31 (6) : 6140-6144.
- [22] ZHANG J, ZHU Z, WANG X, et al. Biodetoxification of toxins generated from lignocellulose pretreatment using a newly isolated fungus *Amorphotheca resinae* ZN1 and the consequent ethanol fermentation[J]. Biotechnology for Biofuels, 2010, 3 (1) : 26.
- [23] HE Y Q, ZHANG J, BAO J. Acceleration of biodetoxification on dilute acid pretreated lignocellulose feedstock by aeration and the consequent ethanol fermentation evaluation[J]. Biotechnology for Biofuels, 2016, 9 (1) : 19.
- [24] PAN X J, XIE D, GILKES N, et al. Strategies to enhance the enzymatic hydrolysis of pretreated softwood with high residual lignin content[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2005, 124: 1069-1079.
- [25] EWANICK S M, BURA R, SADDLER J N. Acid-catalyzed steam pretreatment of lodgepole pine and subsequent enzymatic hydrolysis and fermentation to ethanol[J]. Biotechnol Bioeng, 2007, 98: 737-746.
- [26] HENDRIKS A, ZEEMAN G. Pretreatment to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2009, 100 (1) : 10-18.
- [27] BALAN V, BALS B, CHUNDAWAT S P S, et al. Biofuels methods in molecular biology[M]. Clifton: Humana Press, 2009.
- [28] OLADI S, AITA G M. Optimization of liquid ammonia pretreatment variables for maximum enzymatic hydrolysis yield of energy cane bagasse[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 103: 122-132.
- [29] ZHUANG X, WANG W, QIANG Y, et al. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products[J]. Bioresource Technology, 2016, 199: 68-75.
- [30] TAO L, ADEN A, ELANDER R T, et al. Process and techno-economic analysis of leading pretreatment technologies for lignocellulosic ethanol production using switchgrass[J]. Bioresource Technology, 2011, 102 (24) : 11105-11114.
- [31] ZABED H, SAHU J N, BOYCE A N, et al. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: an overview on feedstocks and technological approaches[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 66: 751-774.
- [32] ELGHARBAWYA A A, ALAMA M Z, MONIRUZZAMAN M, et al. Ionic liquid pretreatment as emerging approaches for enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass[J]. Biochemical Engineering Journal, 2016, 109: 252-267.
- [33] JONSSON L, CARLOS M. Pretreatment of lignocellulose: formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects[J]. Bioresource Technology, 2016, 199: 103-112.
- [34] DONG H, BAO J. Biofuel via biodetoxification (news and views) [J]. Nature Chemical Biology, 2010, 6: 316-318.

- [35] PARISUTHAM V, KIM T H, LEE S K. Feasibilities of consolidated bioprocessing microbes: from pretreatment to biofuel production[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161 (3) : 431-440.
- [36] LARSEN J, PETERSEN M, THIRUP L, et al. The IBUS process-lignocellulosic bioethanol close to a commercial reality[J]. *Chem Eng Technol*, 2008, 31 (5) : 765-772.
- [37] KOPPRAM R, TOMAS-PEJO E, XIROS C, et al. Lignocellulosic ethanol production at high-gravity: challenges and perspectives[J]. *Trends in Biotechnology*, 2014, 32 (1) : 46-53.
- [38] WALLACE R, IBSEN K, MCALOON A, et al. Feasibility study for co-locating and integrating ethanol production plants from corn starch and lignocellulosic feedstocks[R]. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2005.
- [39] HUMBIRD D, DAVIS R, TAO L, et al. Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol[R]. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2011.
- [40] LIU G, BAO J. Evaluation of electricity generation from lignin residue and biogas in cellulosic ethanol production[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 1232-1236.
- [41] KLEIN-MARCUSCHAMER D, OLESKOWICZ-POPIEL P, SIMMONS B A, et al. The challenge of enzyme cost in the production of lignocellulosic biofuels[J]. *Biotechnol and Bioengineering*, 2012, 109 (4) : 1083-1087.
- [42] LIU G, ZHANG J, BAO J. Cost evaluation of cellulase enzyme for industrial scale cellulosic ethanol production based on rigorous Aspen plus modeling[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2016, 39 (1) : 133-140.
- [43] MARCOS M, GONZÁLEZ-BENITO G, COCA M, et al. Optimization of the enzymatic hydrolysis conditions of steam-exploded wheat straw for maximum glucose and xylose recovery[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2013, 88 (2) : 237-246.
- [44] ZHANG Q, BAO J. Industrial cellulase performance in the simultaneous saccharification and co-fermentation (SSCF) of corn stover for high titer ethanol production[J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2017, 4 (1) : 17.
- [45] 曲音波, 毕衍金, 李雪芝, 等. 纤维素乙醇产业化的突破口——集成就地产酶工艺的多联产生物精炼[J]. *生物产业技术*, 2017, 3: 36-40.
- [46] 林鑫, 武国庆. 纤维素乙醇关键技术及进展[J]. *生物产业技术*, 2015, 2: 16-21.
- [47] SASSNER P, GALBE M, ZACCHI G. Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials[J]. *Biomass Bioenergy*, 2008, 32 (5) : 422-430.
- [48] ADEN A, RUTH M, IBSEN K, et al. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover[R]. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2002.
- [49] WINGREN A, GALBE M, ROSLANDER C, et al. Effect of reduction in yeast and enzyme concentrations in a simultaneous-saccharification-and-fermentation-based bioethanol process: technical and economic evaluation[J]. *Appl Biochem Biotech*, 2005, 122 (1-3) : 485-499.
- [50] KAZI F K, FORTMAN J, ANEX R, et al. Techno-economic analysis of biochemical scenarios for production of cellulosic ethanol[R]. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2010.

Advanced cellulosic ethanol technology with the competing technical and techno-economic levels to corn ethanol

LIU Gang, BAO Jie

State Key Laboratory of Bioreactor Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract: The only way of cellulosic ethanol commercialization is to replace corn ethanol on the biofuel market by the advanced biorefining technology with the competing technical and techno-economic levels. The current cellulosic ethanol production technology is approaching a breakthrough point both technically and economically. The current bioconversion yield and the wastewater output of the advanced cellulosic ethanol technology are close to that of the mature corn ethanol technology. The energy balance is also achieving a large surplus by electricity generation. The rigorous techno-economic evaluation shows that the cellulosic ethanol has the strong competing performance to corn ethanol because its overall cost is approaching that of corn ethanol. However, the full scale commercialization of cellulosic ethanol in China still faces the severe challenge such as feedstock collection system, high investment and insufficient commercial practices.

Key words: cellulosic ethanol; corn ethanol; wastewater generation; energy balance; techno-economic assessment