

# 木质原料制取先进生物燃料正处在大规模产业化的前夜

## ——迎接生物能源第二波浪潮

程 序<sup>1</sup>, 石元春<sup>2</sup>

(1. 中国农业大学生物质工程中心, 北京 100193; 2. 中国农业大学, 北京 100193)

**[摘要]** 近年来在欧美国家和地区出现了一批基于热化学平台、糖平台和羧酸盐平台的新型液、气生物燃料企业。其原料和技术路线与先前第一代生物燃油乃至第二代纤维素乙醇所采用的水解-发酵或酯交换工艺完全不同。突出的特点是使用木质纤维类原料,因而能将原来不能充分利用的木质素及半纤维素所含的能量(约占总能的四成)也转化入最终的生物合成油/气之中。从而为大规模利用林木类废弃/剩余物、能源林/灌木和木变油/气提供了前所未有的机遇。当前这些技术绝大部分已通过中试和示范规模的验证,经济可行性较强,正处于大规模产业化的前夜。用它们制取的多种先进生物燃料还有两个非常大的优点,即均属于所谓的“直接使用”类燃料,能以任何比例与常规汽、柴油掺混,或完全单独用于现有的发动机(不用改装发动机),亦无需像乙醇那样须有专用的储运设施;且均有70%~90%的CO<sub>2</sub>减排效果。我国在此领域也出现了好的苗头,在迎接全球生物能源第二波浪潮的激烈竞争中须也能够占有一席之地。

**[关键词]** 热化学平台;糖平台;羧酸盐平台;木质纤维类生物质;直接用的生物燃料;产业化

**[中图分类号]** TK6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2015)01-0011-08

### 1 前言

近年来,由于主、客观的原因,我国刚开始成长的林业生物质能产业陷入了困境。林业剩余物成型颗粒的热/电利用、以木本油料为原料的第一代生物柴油和木质纤维类生物乙醇这三类品种不是市场或原料受限,就是经济效益一直不过关。与此相反的是,在若干欧美国家和地区,多种新型的木质纤维类先进生物燃料的开发和新兴产业却欣欣向荣,值得引起高度关注。

Biomass-to-liquid(BTL, 生物质变油)是从 coal-to-liquid(CTL, 煤变油)演变而来的专业词,近年来在欧美能源界被广泛应用。它泛指将一切形式的

生物质从淀粉类、植物油脂类、纤维类到木质类原料转化为各种生物能源的过程。本文所讨论的是专指用木质纤维类原料通过非水解-发酵过程转化为新型先进生物燃料的途径。为了通俗易懂,特将通过这种方式制取生物燃料称为“木变油/气”。

世纪之交之际,欧美诸国都相继制定关于扩大应用生物能源的法律。《美国国家能源安全法》规定,到2022年须使用 $3.6 \times 10^{10}$ 加仑(1加仑(美)=3.785 412 L,折 $1 \times 10^8$  t)生物燃油,其中须有 $1.6 \times 10^{10}$ 加仑的第二代纤维素乙醇。但由于对第二代生物燃油特别是纤维素乙醇的研发近年来遭受重挫,很多国家的学者开始寻求新的途径。针对玉米乙醇在原料、净能产出及CO<sub>2</sub>减排量上的缺陷和严重局

**[收稿日期]** 2014-02-20

**[作者简介]** 程 序,1944年出生,男,江苏无锡市人,教授,主要研究方向为农业生态学和生物质能;E-mail:chengxu@cau.edu.cn

限性,以及曾被寄予厚望的木质纤维类(主要是秸秆和草)乙醇近十年来的研发进展速度远低于预期,美国国家环境保护局(EPA)在2009年提出了“先进生物燃料”的概念。它是指除玉米乙醇和植物油基生物柴油这些所谓的“第一代生物能源”以外的一类新型生物燃料。其生命周期温室气体排放量要比化石燃料低至少50%;但技术成熟度尚未完全达到商业化生产、应用的程度。它包括呋喃类油、生物合成天然气、生物丁醇、二甲醚类油和基于费托(FT)合成的BTL柴/汽油,木质纤维类乙醇也被归入先进生物燃料之列<sup>[1]</sup>。

必须强调的是,即便纤维素乙醇产业化的瓶颈最终能突破,今后其推广应用仍存在很大的不确定性。首先,要使用纤维素乙醇必须有专门生产的配套发动机,否则只能以小比例(小于15%)掺混到常规汽油中,因而用量有限,这是由乙醇的化学组分及发动机燃烧特性决定的。其次,乙醇需要专门的储运基础设施,造价昂贵(迄今为止,全球化石燃油的输送、分配设施的建设已投资了几千万亿美元)。与此同时,已有的商业化生物燃料技术包括纤维素乙醇,均难以解决能量占原料总能量50%左右的木质素和半纤维素的利用问题。在上述背景下,能克服上述两大缺陷,特别是能充分利用木质纤维类原料的“直接应用燃料”(指能以任何比例直接用于常规发动机)和热化学等转化法走上了历史舞台,并迅速在用木质纤维类原料裂解提质/合成法制取生物燃油和生物合成天然气等先进生物燃料方面取得重大进展。可将其通俗地译作“木变油/气”。

## 2 生物质气化-合成转化的各种热化学途径 生物能源

通过热化学途径转化是制备新型先进生物燃料最主要的方式之一。生物质的热裂解/气化是指在中、低温(300~700℃)热(裂)解时,会有气、液(部分混合气体冷却形成)、固三类物质产生,其比例随温度和反应时间而异。为了提高制液体生物燃料的收率和保证流程顺利运行,要尽可能减少焦油和生物炭的生成。而在1000℃以上发生的则是完全气化,除了少量的灰,产生的全是多种气体的混合物,即所谓的合成气。合成气经净化和调制后只剩H<sub>2</sub>和CO,可以进而合成一系列品种的生物能源(及中间产物)。最主要的合成技术是20世纪二三十年代

问世的FT催化合成法。

BTL技术克服了CTL技术耗水量巨大、CO<sub>2</sub>排放量较多的致命弊端。需要开发的关键性技术包括能够适应多种生物质原料和快速、大量入料的高效气化炉,粗合成气的净化和调制,高效、持久性催化剂以及合成粗油的精炼,涉及合成和气体重整、裂化和加氢等一系列精炼过程。最终产品可为生物合成柴/汽/煤油、石蜡和液化石油气(LPG),以及副产物热和电。生物质能的约50%能够转化为燃油能,比化石燃油温室气体减排90%。

### 2.1 欧洲先进生物能源产业的研发

近年来,国际上主要是发达国家出现了一批基于热化学平台、糖平台乃至羧酸盐平台的新型液、气生物燃料。它们的共同点是原料均为木质纤维类生物质,而且均因取得技术上的重大突破和历经多年的中试乃至半工业化试验而获得连续运转的成绩,正在摆脱经济效益方面的制约,已接近实现最终的商业化。在热化学转化木质纤维类原料制取先进生物燃料方面,以林木资源非常丰富的芬兰、瑞典、挪威和德国为首的北欧国家一马当先。

#### 2.1.1 热化学生物能源合成的一种常见途径—— 精炼裂解粗油

生物质热裂解时产生的液态部分(由混合气体冷却形成)称为生物油或裂解粗油,热值为20~22 MJ/kg,脱硫后可作为低档的燃油(类似于石油炼制的后段产物重油)用于锅炉和发电,是一种初级利用形式。其高级利用形式则是经过精制和提质,成为化石燃料的替代物——车用燃油。

英荷皇家壳牌集团(Shell)早在1997年就成功研发了基于加氢脱氧(HDO)过程的生物油技术,1999年通过了产能20 kg/h生物燃油的中试验证。芬兰的Green Fuel Nordic Oy于2011年投资1.5亿欧元在芬兰建设3家精炼生物粗油的工厂。年消耗1×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>林木剩余物,年产能合计2.7×10<sup>5</sup> t生物粗油。其生物质热裂解采用Envergent Technologies LLC提供的RTP™技术,能最大限度地将生物质转化成生物油(≥75%)而很少形成生物炭和生物可燃气,且不依赖高温和高压(因而节能)。首家在Soinlahti(Iisalmi)的精炼生物粗油的工厂已于2013年动工<sup>[2]</sup>。

然而精炼生物裂解粗油的技术路线有着若干严重的缺陷:总酸值(TAN)过高(100~250);热值偏低;含氧量过高(40%),要降至车用燃油理想的1%以下难度很大;化学成分和性质不稳定,易分层变

质;含水率高达20%;与石油类燃油相融性差;由此导致其需要专用(用特殊材料制备)的储运和精炼设备,同时在精炼时需要加入相当于生物粗油量3%~5%的氢;另外,裂解需提供高温高压条件,因而成本高昂<sup>[3]</sup>。

### 2.1.2 木质气化-合成生物柴油

德国科林工业技术有限责任公司(Choren)自20世纪末即开发出核心技术——Carbo-V气化技术,能将各种植物和动物废料转化为合成气;其独特的双反应器式气化炉彻底解决了焦油/结焦堵塞和炭沉积的难题,在全球处于领先地位,早在2003年在世界上第一次生产出用木屑合成的液体柴油;在与Shell合作后,建成年产 $1.5 \times 10^4$  t生物质制油的半工业化装置;2009年试车成功,2011年完成各项生产性测试<sup>[4]</sup>。2012年9月,Choren将Carbo-V气化技术转让给德国林德集团(Linde)。后者与芬兰Forest BtL Oy合作,正在芬兰的Kemi建设一座年消耗能源灌木/林业废弃物 $1.2 \times 10^6$  t、年产 $1.3 \times 10^5$  t的生物合成柴油/石脑油工厂(气化炉功率480 MW),计划于2016年底投产。该项目得到欧盟(EU)低碳技术投资计划(NER300)的财政支持,总投资5.3亿欧元,年消耗木片 $1.5 \times 10^6$  t。据称届时将是全球同类项目中产能最大的项目。

### 2.1.3 两步法生产木质气化-合成生物汽油

为克服能量密度很低的生物质原料大量、远距离运输花费高额成本的致命缺陷,德国卡尔斯鲁厄理工学院(KIT)研制出Bioliq<sup>®</sup>工艺,采用了分散的原料收集并先将原料初加工成能量密度大幅提高的能源中间载体粗生物油,再集中精炼制的技术路线,有效地解决了高运输成本问题。由KIT和催化剂研究所合作、德国鲁奇(Lurgi)公司参与的BTL合成汽油中试厂于2011年投产。原料为林木剩余物、秸秆和油棕树叶。日产生物合成汽油2 t<sup>[5]</sup>。

### 2.1.4 用造纸黑液气化-合成法生产车用二甲醚燃料

造纸仅利用纤维素(约占原料总量的40%),因而造纸黑液含占原料总量25%的木质素与占原料总量20%的半纤维素。气化-合成生物二甲醚(bioDME)技术能将生物质含总能量的70%转化到二甲醚中。

瑞典Chemrec公司研发出造纸黑液气化的专利技术。其在瑞典北部Pitea的Smurfit Kappa牛皮纸厂(年产 $7 \times 10^5$  t,以林木为原料)内建立的bioDME

中试厂于2010年投产,年产1 800 t bioDME和甲醇。造纸黑液气化-合成的bioDME在液化后作为车用燃料<sup>[6]</sup>。由于中试厂自2010年以来的成功运行,2011年1月欧盟批准了瑞典能源署对在Domsjo Fabriker炼油厂内兴建的bioDME工业化生产试验厂给予的5亿瑞典克朗的补贴(总投资30亿瑞典克朗)。建成后将年产 $1 \times 10^5$  t bioDME。

### 2.1.5 木质原料生产气化-合成汽油

奥地利的ANDRITZ Carbona公司(拥有气化炉和生物合成气净化和调制专利技术)与芬兰UPM Kymmene公司和瑞典的E.ON能源公司合作,在其气化专利技术基础上,用木质原料生产生物合成汽油,使用美国燃气技术研究院(GTI)转让的U-GAS气化技术在芝加哥建成了5 MW产能(3 000 t/a生物合成燃油)的中试厂<sup>[7]</sup>。

在中试成功连续运行的基础上,3个合作企业决定在法国建立商业化生产规模的工厂,采用先进的压力吹氧气化技术。该项目已获得欧盟NER300计划基金资助1.7亿欧元。该工厂完全使用木质原料( $1 \times 10^6$  t/a),年产生物合成柴油等 $1.05 \times 10^5$  t,80%为生物合成柴油,20%为生物石脑油。

据国际能源署(IEA)2013年的研究报告,截至2012年底,在欧洲和北美已经共有22家工厂采用木质原料热化学转化途径生产先进燃料。其中,除3家是生产生物甲醇的以外,其他的都是先进生物柴/汽油或生物合成天然气厂;有7家是年产能规模为数千吨到 $1.5 \times 10^4$  t的示范厂,12家为年产能数百吨的中试厂<sup>[8]</sup>。

## 2.2 北美BTL的产业研发

2013年11月11日,美国《C&EN》杂志以“竞争进入白热化(*Race to Create Pyrolysis Biofuels Gets Hot*)”为题,报道了生物质裂解制生物燃油产业化在美国和加拿大的发展态势,预示着重大的突破正在来临。

### 2.2.1 直接裂解法生产BTL生物柴油

美国KiOR公司是由一批催化剂研究者与Khosla Ventures公司在2007年成立的。其研制出了“一步催化法”的专利技术,并采用自己开发的催化系统,加上流态催化裂化技术(FCC),形成了催化热裂解工艺,能将木质纤维类生物质直接制成生物柴/汽油。2009年获中试成功。

据美国《C&EN》有关的报道<sup>[9]</sup>,由KiOR公司投资2.1亿美元的全球首条商业化规模运行、用木质



纤维类生物质直接(无氧裂解)制成可直接使用的生物柴/汽油装置,在密西西比州的 Columbus 建成。该种生物燃油以美国南方盛产的黄松整枝产生的枝条及木片为原料,年产  $3.6 \times 10^4$  t 可直接使用的生物燃油的装置于 2013 年 3 月投产,同年 6 月开始向联邦快递公司等供应商品生物柴油。该公司第二家位于邻近的 Natchez、年产  $1.1 \times 10^5$  t 可直接使用的生物燃油的工厂已在同年动工。待投产后,生物燃油将具备对常规柴/汽油的价格优势。

据美国国家环境保护局的生命周期分析(LCA),KiOR 公司的生物燃油的温室气体排放量比化石燃油减少 60%;生产过程的耗水量较少。一步催化法生产过程简化(在几分钟内完成化石原油成油所需的数千万年的过程),原料适应面广,被业内认为具有潜在的全球性影响。

### 2.2.2 加氢裂解-催化加氢法生产 BTL 生物燃油

GTI 受到美国能源部的资助,与 Catalyst Regeneration International (CRI) 催化剂公司合作,研发出独特的木质纤维类生物质中温高压氢裂解工艺——IH<sup>2</sup>,使裂解液在第一反应器内就大幅度脱氧,而后气、液混合物在第二反应器内催化加氢,再度脱去残存的氧,合成可精炼成汽油和柴油组分的烃类。这种技术是对常用的精炼生物裂解油工艺的革新。其日产 50 kg 可直接使用的生物柴/汽油的中试厂(位于芝加哥)到 2013 年 10 月已连续运行了 750 h。到 2014 年上半年将实现商业化<sup>[9]</sup>。

GTI(兼提供脱除酸性气体技术)与丹麦托普索(Topsoe)公司的美国子公司(提供专有的 TIGAS<sup>TM</sup>专利技术 MTG(甲醇变汽油)和 STG(裂解合成气变汽油))及 Carbona 公司(提供专有的气化设备)合作,在依利诺伊州的 Des Plaines 建成了生物气化-合成汽油示范厂,2012 年 6 月投产。日耗木质原料 20 t,产出 3.6 t 生物合成汽油。

### 2.2.3 快速催化裂解技术法生产 BTL 生物燃油

美国 Ensyn 公司早从 1989 年起就成为世界上首个规模化快速裂解技术发明和规模化应用者,2007 年起转向生物质能,开发出不使用催化剂的“冲击流介质流态催化裂化”专利技术 RTP<sup>TM</sup>并在加拿大的 Renfrew 建成日产能 75 t 的装置,在能赢利的前提下生产出  $3.7 \times 10^7$  加仑裂解油。2010 年,Ensyn 公司与 Tolko 公司(Tolko Industries Ltd.)合作,在加拿大兴建号称是全球最大的生物质快速裂解商业生产厂。这种车用生物燃油将能比使用化石燃油

减排 70% 的 CO<sub>2</sub>。

2013 年起,该公司获得美国能源部 2 500 万美元的资助,在夏威夷的 Kapolei 建立用林木下脚料和柳枝稷等制取绿色车用燃油的示范工厂。工厂采用快速裂解获取生物油(又可称“生物原油”)和 Honeywell UOP 的连续催化加氢系统生物油提质技术路线,将裂解油掺入化石原油后共精炼,得到的车用油品质量甚至优于常规柴/汽油。该厂计划在 2014 年投产<sup>[10]</sup>。

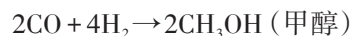
以高效催化技术为核心,将木质纤维类生物质直接(无氧催化热裂解)制成可直接使用的生物柴/汽油。美国生物能源界多数人认为,木质纤维类生物质催化裂解路线在生产成本上优于气化-合成路线。

值得注意的是,2013 年美国国家环境保护局在年度报告中突出了用“生物基生物柴油(bio-based diesel)”一词,来统称运用“创新技术(novel technology)”制备的生物合成柴油。其品种包括以农林废弃物、有机垃圾和能源作物/林为原料生产的生物质基合成液态烃、基于 FT 合成的“生物质变油”(BTL)如生物合成柴油等,体现出这类新兴生物燃油在美国先进生物能源领域里越来越大的重要性。

## 2.3 生物质合成气经二甲醚制生物汽油

20 世纪 70 年代爆发的世界能源危机促成了煤制甲醇制烃(MTO)技术的问世。其中的甲醇经二甲醚制汽油(MTG)技术在 20 世纪 80 年代即已在新西兰实现商业化生产。但后来随着国际原油价格的回落而未大规模推广。21 世纪初国际原油价格再度飙升,该技术重新引起重视。但此次的原料已不是煤制的甲醇,而是用农、林废弃木质纤维类作原料,生产可直接使用的生物汽油。

用木质纤维类原料通过热化学转化也能制成二甲醚,进而制取生物汽油:



MTG 技术的工艺流程如下:甲醇先脱水成为二甲醚;水和二甲醚转化为 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 碳链的轻质烯烃;然后合成为较长碳链(≤C<sub>10</sub>)烷烃混合物,包括烷烃、芳香烃和环烷烃;碳链可分离出燃气、粗汽油和水;粗汽油再分离得到轻汽油、LPG 和重汽油;重汽油加氢处理后转化为杜烯,最终与重汽油重组得到完全不含硫和辛烷值达 92 的 MTG 汽油。

美国 Sundrop Fuels 公司开发出木质纤维类生

物质气化生产CO和H<sub>2</sub>技术,采用Exxon Mobil公司的固定床甲醇MTG技术,合成含小分子直链烷烃、异构烷烃、芳香烃和环烷烃的生物合成汽油;原料的转化率高达38%。2012年,Sundrop Fuels公司投资约2亿美元在美国路易斯安那州的Alexandria建起了号称“美国首家绿色汽油”的工厂,预计日产3 500桶、年产5×10<sup>7</sup>加仑(折1.35×10<sup>5</sup> t/a)<sup>[11]</sup>。该公司计划在今后数年中建立5座年产能为2×10<sup>8</sup>~3×10<sup>8</sup>加仑(6×10<sup>5</sup>~9×10<sup>5</sup> t/a)的特大型可直接使用的纤维素汽油厂。2020年时,合计年产能将达到1×10<sup>9</sup>加仑。

#### 2.4 生物质-煤混合料转化燃油

2009年8月,美国科学院、美国工程院和美国国家研究会联合组建的委员会在其大型决策咨询报告(《美国能源的未来》)中指出,鉴于美国是世界少数几个煤使用量最大的国家之一,煤的储量也极大,因此,“第二代生物乙醇”起到的将只是“过渡性作用”,更多的将是生物质热化学转化的烃类燃油。该烃类燃油是指主要用生物质与煤的混合物作为原料转化的“煤/生物质变油”(CBTL)。由于生物质在原料中能替代约45%的煤,而生物质能全(生命)周期碳净排放为0,因此,煤/生物质混合基燃油——液态烃类的最终碳净排放量比单用煤转化的燃油和石油基柴/汽油大幅减少,从而有助于实现大幅度减排温室气体特别是CO<sub>2</sub>的国家目标。

2013年1月,美国《Science Daily》和《Science News》相继报道了美国普林斯顿大学Floudas团队在生物质+煤+天然气混合原料合成燃油研发上的创新研究成果。以煤、天然气和生物质(柳枝稷为主)混合物作为原料,可以取长补短,借助高温气化、FT反应和MTG/MTO(甲醇制烯烃)技术生产出汽油、蜡和润滑油。用所谓的“CBGTL”技术在全美建成130个工厂,完全利用本国资源,可以帮助美国在今后三四十年来完全消除对化石原油的依赖,并减少50%的CO<sub>2</sub>排放量;只要国际原油价格达到95.11美元/桶,就能平衡生产成本<sup>[12]</sup>。

#### 2.5 气化-合成生物天然气

在可替代车用燃油的各种生物能源中,车用生物天然气和生物质气化-合成柴油的土地能量产出率远高于生物乙醇和生物柴油。但生物天然气如果只用常规的微生物发酵的办法生产,受原料和设备容量的制约,规模和总量都有一定限度。气化-合成生物天然气则是生物天然气产业新的生力

军。采用气化-合成工艺生产生物天然气,生物质原料能突破微生物发酵法对原料特性的严格限制,能够使用资源量大得多的木质类和干秸秆类作为原料,而且产能规模一般也要大出5~15倍。因此其对生物天然气产业的重要性今后将会越来越明显地体现出来。

由奥地利维也纳技术大学开发的生物质气化-合成技术2002年起在居辛投入中试,日生物甲烷2 200 m<sup>3</sup>,原料为木屑和刨花。经过连续运行数万小时后,其技术可行性得到了证实<sup>[13]</sup>。荷兰能源研究中心(ECN)2004年研发出高效间接加热气化炉(MILENA),采用OLGA公司的去焦油技术,2008年建成日产1 500 m<sup>3</sup>生物天然气中试装置(5.5×10<sup>5</sup> m<sup>3</sup>/a);年投料生物质颗粒/枝条1 800 t,通过了连续运行的检验。由ECN, HVC, Royal Dahlen和Gasunie四家公司与地方及中央政府六家联合,2012年底在荷兰北部的Alkmaar开建日产2.8×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>生物合成天然气的示范生产厂。其后,规模进一步放大到年产1×10<sup>7</sup> m<sup>3</sup>的商业化生产厂,预计在2016年投产<sup>[14]</sup>。荷兰已制定了到2030年和2050年分别年产生物天然气3×10<sup>9</sup> m<sup>3</sup>和3×10<sup>10</sup> m<sup>3</sup>的宏伟目标。生物合成法将发挥主要作用。

瑞典查尔姆斯理工大学(CTU)开发出间接气化技术,2008年建成日产4 400~8 800 m<sup>3</sup>气化-合成生物天然气中试厂。随后,与哥德堡能源公司合作,在哥德堡市建起日产8.8×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>生物天然气示范厂(I期),已于2013年投产。哥德堡II期工程正在建设中,产能将达到年产8×10<sup>7</sup> m<sup>3</sup>气化-合成生物天然气(日产2.2×10<sup>5</sup> m<sup>3</sup>),预计将在2016年投产<sup>[15]</sup>。到2030年,欧盟的生物天然气将占有年5×10<sup>10</sup> m<sup>3</sup>的市场份额。其中,生物发酵法只有1/4的贡献率,最主要的是靠生物气化-合成途径。

### 3 非热化学途径的先进生物燃料

#### 3.1 生物/化学转化混合醇类(羧酸盐平台)

美国德州农工大学(TAMU)1999年起开发一种生物质能转化效率优于第一、第二代生物乙醇,并能充分利用木质素所含能量的生物/化学转化法MixAlco<sup>®</sup>,最终产物既有从混合醇类得到的生物汽油、生物柴油和生物航空煤油,也有高价值的有机酸和酮类化学品。该技术2011年通过中试,现正在开发一次投料产能规模为6 000 L的生物航空煤油示范装置。

适用于这种转化方式的生物质原料范围广泛,包括城市固体废弃物(MSW)、生活污水处理形成的剩余污泥、农林剩余/废弃物、厩粪和能源作物等。转化工艺由微生物厌氧发酵(产生乙酸等中间产物但不允许产生甲烷)和中间产物羧酸盐化学反应及加氢/聚合两部分组成。第一阶段生物质水解后剩下的不能发酵的木质素和半纤维素通过气化调制产生加氢用的 $H_2$ ,因此无需依赖产氢企业。

据美国 TAMU 化学工程系的 Agbogbo 等的研究,美国每年产生的农业、林业、工业和城市废弃物总量有  $1.05 \times 10^9$  t 之多。如采用生物/化学转化法,可转化出  $1.35 \times 10^{11}$  加仑的车用生物醇类。而美国现在每年汽油消费量是  $1.3 \times 10^{11}$  加仑。因此,以有机废弃物为主的生物质燃料可在很大程度上替代化石燃料<sup>[16]</sup>。

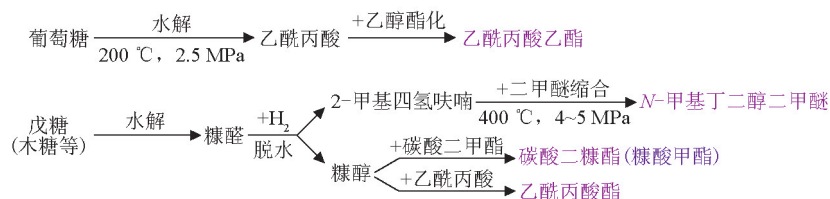


图1 葡萄糖和木糖的两种水解  
Fig. 1 Hydrolysis of glucose and xylose

常规二甲醚可由 FT 反应和甲醇脱水而得,发动机燃烧性能优点较多,如十六烷值高、自身含氧且碳链短和可无烟高效燃烧等。但因它在常温下是气态(沸点为  $-23\text{ }^\circ\text{C}$ ),大大限制了其替代液体化石燃料的功能。而制成 *N*-甲基丁二醇二甲醚等二甲氧基烷烃后就可完全避免这一问题。用乙酰丙酸乙酯和 *N*-甲基丁二醇二甲醚按一定比例组配,可以得到性能优于常规化石柴油的糖基甲酯/二甲氧基烷烃类生物柴油。这种生物柴油优点很多,如凝点非常低、润滑性超强以及尾气中几乎不含硫和氮氧化物等。

美国 BioFine International Inc. 已建成一家中试规模的工业化示范厂,产能从 2~50 t/d 到 300 t/d。该公司用乙醇催化酯化乙酰丙酸得到乙酰丙酸酯,也是一种可掺混柴油,再以 50% 的比例掺入常规柴油供车用<sup>[18]</sup>。

#### 4 中国在该新领域出现的好苗头

我国能源主管部门和若干企业对“非粮”纤维

### 3.2 化学转化糖基甲酯/甲氧基二甲醚类生物柴油(糖平台)

这是近年来出现的一个新研究方向。针对脂肪酸甲酯(第一代)生物柴油需要以食用植物油为原料的弊端,探索用包括有机生活垃圾在内的木质纤维类生物质作为原料的原创性技术。爱尔兰和印度等国学者研究出先将生物质水解产生乙酰丙酸(LA,糖平台化合物)、糠醛和甲酸,再用乙醇催化酯化乙酰丙酸成为乙酰丙酸乙酯(EL)生物柴油,属于“可掺混柴油”(DMB)<sup>[17]</sup>,如图1所示。关键之一是研发木质纤维类原料预处理技术,可将纤维素与半纤维素、木质素分离(前者用作制取乙醇);二是研发出 Biofine 酸催化双反应器技术;之三是开发杂酸性脱硅 H-ZSM-5 长效催化剂。

素乙醇寄与厚望。近几年来投入大量人力、物力进行开发,尽管也取得了一些重要进展,但总体上距经济效益真正“过关”的大规模产业化尚有较大距离。欧美国家和地区重视利用木质类生物质原料通过以热化学平台为主的多种平台转化技术生产先进生物燃料并取得重大突破的动向启示我们,要充分利用生物质原料丰富的农林废弃物,下气力寻求新的开发途径,包括引进和自主开发,以确保我国在国际先进生物能源产业化第二浪潮中占有一席之地。目前也涌现出令人鼓舞的成功案例。

#### 4.1 利用木质原料经热化学技术生产 BTL 生物燃油

2013年1月,武汉阳光凯迪新能源集团公司用生物热化学技术生产出生物汽、柴油,年产  $1 \times 10^4$  t 的半工业化生产线投产。该项目采用的技术路线与生物质干馏、热解直接液化和生物质气化生产甲醇、二甲醚的路线均完全不同;原料和工艺也有别于 CTL 特别是国际上正在发展的天然气液化(GTL)。该装置的成功运行标志着一个以该集团近



200项发明专利和数项国内外成熟工艺、设备为支撑的系统集成创新成果的诞生。该技术的生产成本可控制在常规柴/汽油价格的80%以内,是生物质气化生产合成油领域的重大技术突破。

目前,该技术放大到年产50万吨级工业化规模的工艺包已完成,两家年产 $5 \times 10^5$  t的生物质气化生产合成燃油的工厂已分别在湖北武昌和广西北海筹建,原料分别为林业剩余物和进口的棕榈油榨渣、枝叶,计划在2015年底投产。生物质资源极其丰富的东盟国家反应迅速,已纷纷前来考察和洽谈建厂。黑龙江、湖南、吉林、福建、江苏等省(市、区)反应迅速,积极筹备建设工业化生产的工厂。

#### 4.2 内蒙古金骄集团开发出糖基甲酯/异构二甲醚类生物柴油

内蒙古金骄集团自行开发的糖基甲酯/异构二甲醚类生物柴油,是利用木质类资源酸催化双水解产生中间产物羟甲基糠醛和乙酰丙酸,再分别通过加氢、酯化和缩合等生物炼制环节产出乙酰丙酸酯和二甲氧基烷烃两种主要的生物柴油组分(后者为国际首创);然后按一定的比例与常规柴油调制,制出燃烧性能优异(十六烷值高、发火性能优、凝点低、氧化安定性卓越)、环保性能显著优于常规柴油的高端商品生物柴油。该公司已于2009年和2014年分别在包头市和赤峰市建成两座产能分别为 $1 \times 10^5$  t/a和 $4 \times 10^4$  t/a的生产厂。每8 t木质原料(含水25%)可生产1 t二甲氧基烷烃,消耗二甲醚0.24 t、水300 kg;副产品还有乙酰丙酸1.2 t(折合为乙酰丙酸乙酯生物柴油1.6 t)、生物燃气2 400 m<sup>3</sup>和0.6 t木炭粉,能源利用效率达67.8%。所得部分生物柴油和生物润滑油已被总装备部列为专供军用油料。

金骄集团案例的可贵之处,一是异构二甲醚类生物柴油组分为国际首创;二是企业达到设计生产能力的产量已超过 $3 \times 10^4$  t/a,能在没有国家补贴的情况下赢利;三是糖基甲酯/异构二甲醚类生物柴油的尾气致霾物SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等含量极少,如全面替代大城市大公交和载重卡车的柴油可以有效克霾。

此外,在木质原料热裂解制取生物油作为初级形式的燃料利用及将其进一步精炼为车用燃料的领域,安徽易能、山东泰然和广东迪森等生物能源企业也都做出了卓有成效的探索。

## 5 结语

据IEA公布的数据,仅2010—2012年的3年间,

全球用木质类原料裂解提质制取的先进生物燃料的年产量从 $4.5 \times 10^4$  t迅速增至 $1.4 \times 10^5$  t,提高了两倍;各种中试、示范和商业化验证项目总数达102个,预计到2015年将达到 $1.5 \times 10^6$  t规模。美国国家环境保护局在2013年的文件中列出了当年美国除玉米乙醇以外的几类生物燃油应达到的用量指标。其中,纤维素乙醇的产量仅为 $6 \times 10^6$ 加仑;而生物基生物柴油(不是以植物油为原料而是以木质纤维类为原料、经催化热化学手段制成的生物柴油)则要求达到 $1.28 \times 10^9$ 加仑! IEA专门组织了有13个欧美国家和一百多家大型企业参加的、以生物质热化学转化为目标的联盟,以便随时交流信息。生物气化-合成燃油、生物裂解提质燃油、糖基甲酯类燃油、生物MTG/STG汽油、CBGTL油、藻类油/燃气和生物气化-合成天然气等各种新型的生物燃料正在不断涌现,而且研发的速度很快。大多数品种有望在今后2~3年内实现商业化。在这样的背景下,木质纤维类原料的重要性将越来越显著。“木变油/气”是生物能源产业化第二波浪潮的主力,其冲击力将远超以食用谷物/油为原料的第一代生物燃料引发的震撼!

对振兴我国林业生物质能产业而言,除加强宣传争取应有的扶持政策外,最重要的是必须着眼于研发创新和改革品种结构,既不能只局限于发电供热这类初级的利用形式,也不要被需要依赖生长缓慢的木本油料作物的长线品种束缚住手脚。要从国际上正在兴起的“木变油/气”的生物能源第二波汲取有益的启示,加快研发市场广阔、原料丰富、高价值的先进生物能源。

#### 参考文献

- [1] EERE Network News. EPA's proposed renewable fuel standard tackles GHG emissions [EB/OL]. (2009-05-06)[2014-02-10]. [http://apps1.eere.energy.gov/news/news\\_detail.cfm/news\\_id=12491](http://apps1.eere.energy.gov/news/news_detail.cfm/news_id=12491).
- [2] EBTP Newsletter. Bio-oil and biocrude for biofuel production (via pyrolysis/thermochemical conversion) [EB/OL]. [2014-02-10]. <http://www.biofuelstp.eu/bio-oil.html>.
- [3] Marker Terry L, Felix Larry G, Linck Martin B, et al. Integrated hydrolysis and hydroconversion (IH<sup>2</sup>) for the direct production of gasoline and diesel fuels or blending components from biomass [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2012, 31(2): 191-199.
- [4] EBTP Newsletter. Choren gasification technology sold to Linde [EB/OL]. [2014-02-10]. <http://www.biofuelstp.eu/btl.html>.
- [5] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. BiL pilot plant—Bioliq [Z/OL]. [2014-02-10]. <http://www.4biomass.eu/en/best-practice/project-btl-pilot-plant-bioliq>.
- [6] Chemrec. Chemrec to build world's first BioDME advanced biofuels plant [EB/OL]. [2014-02-10]. [http://www.chemrec.se/The\\_world's\\_](http://www.chemrec.se/The_world's_)

- first\_BioDME\_plant\_being\_built\_by\_Chemrec.aspx.
- [7] ANDRITZ. Gasification development platforms for BTL and SNG [Z/OL]. [2014-02-10]. [http://www.vtt.fi/files/projects/2g\\_2020/salo.pdf](http://www.vtt.fi/files/projects/2g_2020/salo.pdf).
- [8] Dina Bacovsky, Nikolaus Ludwiczek, Monica Ognissanto, et al. Status of advanced biofuels demonstration facilities in 2012: A report to IEA bioenergy task 39 [R/OL]. [2014-02-10]. [http://demoplants.bioenergy2020.eu/files/Demoplants\\_Report\\_Final.pdf](http://demoplants.bioenergy2020.eu/files/Demoplants_Report_Final.pdf).
- [9] Bettenhausen Craig. Race to create pyrolysis biofuels gets hot [J/OL]. C&EN, 2013, 91(45). <https://cen.acs.org/articles/91/i45/Race-Create-Pyrolysis-Biofuels-Hot.html>.
- [10] Ensyn. Unique, patented and proprietary [EB/OL]. [2014-02-10]. <http://www.ensyn.com/technology/overview/>.
- [11] Green Car Congress. Sundrop fuels finalizes ExxonMobil MTG technology license for “green gasoline” production facility [EB/OL]. (2012-06-28) [2014-02-10]. <http://www.greencarcongress.com/2012/06/sundrop-20120628.html>.
- [12] Baliban Richard C, Elia Josephine A, Weekman Vern, et al. Process synthesis of hybrid coal, biomass, and natural gas to liquid via Fisher-Tropsch synthesis, ZSM-5 catalytic conversion, methanol synthesis, methanol-to-gasoline, and methanol-to-olefins/distillate technologies [J]. Computers and Chemical Engineering, 2012, 47: 29–56.
- [13] Van der Drift A, Biollaz S, Waldheim L, et al. Status and future of bioSNG in Europe [Z/OL]. [2014-02-10]. <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2012/112075.pdf>.
- [14] Goteborg Energi. Pilot plant MILENA/OLGA passes durability test [Z/OL]. [2014-02-10] <https://www.ecn.nl/.../pilot-plant-milena-passes-durability-test/>.
- [15] ECN. 3Go Big Gas Project [Z/OL]. [2014-02-10] <http://www.goteborgenergi.se/English/Projects/GoBiGas>.
- [16] Holtzapfel M T, Davison R R, Ross M K, et al. Biomass conversion to mixed alcohol fuels using the MixAlco process [J]. Applied biochemistry and biotechnology, 1999, 77–79: 609–631.
- [17] Nandiwale Kakasaheb Y, Niphadkar Prashant S, Deshpande Shilpa S, et al. Esterification of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel catalyzed by highly active and reusable desilicated H-ZSM-5 [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013. doi: 10.1002/jctb.4228.
- [18] Green Energy Maine. Biofine Technology LLC in Maine, producing ligulinic acid [Z/OL]. [2014-02-10] <http://greenenergymaine.com/blog/biological-power-posts/cellulosic-biofuels-meet-maines-heating-needs>.

## BTL technologies are on the eve of big-scale commercialization—Meeting the second wave of bioenergy industry

Cheng Xu<sup>1</sup>, Shi Yuanchun<sup>2</sup>

(1. Biomass Engineering Center, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. China Agricultural University, Beijing 100193, China)

**[Abstract]** A series of newly-developed type of biofuel plants have established which are featured with products of thermo-chemical platform, sugar platform and carboxylates platform, as well as use lignocellulosic feedstock. Lignocellulose biomass-to-liquids (BTL) is fundamentally different both from the first generation biofuels that are all derived from cereal and vegetable oil, and from the second generation ethanol that is based on hydrolysis-fermentation process. The prominent feature of such a new kind of advanced biofuels is that they can make full use of the energy contained in lignin and semicellulose, which is rich in woody materials, thus considerably broadens the scope of feedstock. Recently, majority of these technologies have undergone tests of pilot and demonstration phases, and on the eve of big scale of commercialization. The products derived from above three platforms are all characteristic of reducing CO<sub>2</sub> emission by 70 %~90 % and can be used directly on current vehicle engines and fuel infrastructure. Chinese scientists have also tapped a few novel technologies in this field, and without lag behind in the severe international competition.

**[Key words]** thermo-chemical platform; sugar platform; carboxylates platform; lignocellulosic feedstock; drop-in biofuels; commercialization