



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115074397 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 22

(21) 申请号 202210822769.6

(22) 申请日 2022.07.12

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115074397 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(73) 专利权人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路92号天
津大学石化中心

(72) 发明人 张敏华 耿中峰 龚浩 董贺

王升 洪解放 吕惠生

(74) 专利代理机构 北京智桥联合知识产权代理

事务所(普通合伙) 11560

专利代理师 程小艳

(51) Int. Cl.

C12P 7/10 (2006.01)

C12P 7/06 (2006.01)

C12P 19/20 (2006.01)

C12P 19/14 (2006.01)

C12P 19/02 (2006.01)

C12P 5/02 (2006.01)

C12M 1/40 (2006.01)

C12M 1/33 (2006.01)

C12M 1/02 (2006.01)

C12M 1/00 (2006.01)

C12M 1/107 (2006.01)

C08H 7/00 (2012.01)

A23K 10/38 (2016.01)

(56) 对比文件

CN 102643867 A, 2012.08.22

CN 109628503 A, 2019.04.16

CN 109971616 A, 2019.07.05

审查员 刘芳

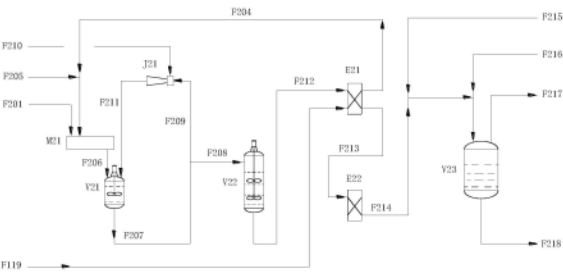
权利要求书2页 说明书26页 附图2页

(54) 发明名称

一种全株玉米生物乙醇生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种全株玉米生物乙醇生产方法,包括玉米秸秆预处理单元、全株玉米醪液制备单元、乙醇精制单元及废醪液处理单元,原料为全株玉米,在全株玉米醪液制备单元,纤维素葡萄糖液经玉米拌料水加热器预热后得到玉米拌料预热水,同时流加液化酶后,送至玉米拌料器,与玉米混合拌料得到全株玉米粉浆,全株玉米粉浆再经过液化、糖化及发酵等操作过程得到全株玉米乙醇成熟醪,再通过精馏脱水操作得到生物乙醇等产品。充分利用玉米种植过程伴生的玉米秸秆原料及玉米所含纤维素等组分生产乙醇、沼气和液体蛋白饲料等生物产品,丰富了生物乙醇生产原料来源,解决了现有纤维素原料生物乙醇生产技术面临的难题,具有较强的市场竞争力及碳减排优势。



1. 一种全株玉米生物乙醇生产方法, 包括玉米秸秆预处理单元、全株玉米醪液制备单元、乙醇精制单元及废醪液处理单元, 其特征是生产原料为全株玉米, 全株玉米包括玉米及玉米秸秆; 在全株玉米醪液制备单元, 纤维素葡萄糖液经玉米拌料水加热器预热后得到玉米拌料预热水, 同时流加液化酶后, 送至玉米拌料器, 与玉米混合拌料得到全株玉米粉浆, 全株玉米粉浆再经过液化、糖化及发酵操作过程得到全株玉米乙醇成熟醪; 在玉米秸秆预处理单元, 纤维素洗涤装置采用秸秆拌料补水对粗纤维素原料进行洗涤, 脱除粗纤维素原料中糠醛、HMF及酚类副产物杂质组分, 消除杂质组分对后续玉米秸秆纤维素酶解及葡萄糖发酵过程的抑制作用;

在玉米秸秆预处理单元, 玉米秸秆处理液依次经过秸秆拌料水加热器及处理液冷却器冷却后, 送至纤维素分离器, 通过液固分离操作得到粗纤维素原料及秸秆处理清液; 秸秆处理清液分为秸秆处理回用清液及秸秆处理外排液, 秸秆处理回用清液作为秸秆拌料水的一部分, 与秸秆回用废水及纤维素洗水混合后得到秸秆拌料水;

在玉米秸秆预处理单元, 秸秆处理罐中秸秆处理液的酸含量操作指标, 由秸秆处理回用清液量占秸秆处理清液的比例控制; 秸秆处理罐中秸秆处理液酸催化反应需要的酸性催化剂, 为半纤维素解聚过程生成的有机酸, 并通过秸秆处理回用清液实现富集并控制酸浓度, 不需要外加酸性溶剂。

2. 如权利要求1所述的一种全株玉米生物乙醇生产方法, 其特征是秸秆拌料水再经秸秆拌料水加热器预热后得到秸秆拌料预热水, 送至秸秆拌料罐, 秸秆处理外排液送至秸秆废水处理装置进行生化处理, 同时生产沼气; 秸秆废水处理装置分别采出秸秆外排液及秸秆回用废水, 秸秆外排液达标排放, 秸秆回用废水与秸秆处理回用清液及纤维素洗水混合后得到秸秆拌料水。

3. 如权利要求1所述的一种全株玉米生物乙醇生产方法, 其特征是在玉米秸秆预处理单元, 秸秆处理罐的秸秆处理液酸含量为0.5~2%, 反应温度为150~180°C, 反应时间为5~80分钟, 秸秆处理液中酸含量以醋酸计。

4. 如权利要求1所述的一种全株玉米生物乙醇生产方法, 其特征是, 在玉米秸秆预处理单元, 酶解液中杂质组分含量控制指标: 糠醛 ≤ 2 g/L、HMF ≤ 5 g/L及酚类 ≤ 0.5 g/L。

5. 如权利要求1所述的一种全株玉米生物乙醇生产方法, 其特征是在玉米秸秆预处理单元, 秸秆拌料水经秸秆拌料水加热器预热后得到秸秆拌料预热水, 秸秆拌料水加热器的热介质为秸秆处理液, 控制秸秆拌料水加热器的秸秆处理液进口温度与秸秆拌料预热水出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$, 秸秆拌料水通过秸秆拌料水加热器回收秸秆处理液冷却过程放出的部分热量。

6. 如权利要求1所述的一种全株玉米生物乙醇生产方法, 其特征是在玉米秸秆预处理单元, 粗纤维素原料经过纤维素洗涤装置洗涤脱杂操作后得到纤维素原料, 纤维素原料送至酶解罐, 与酶解拌料水及纤维素酶混合拌料, 并完成全株玉米纤维素酶解操作; 酶解罐的酶解温度为49~52°C, 酶解时间为60~90小时。

7. 如权利要求1所述的一种全株玉米生物乙醇生产方法, 其特征是在全株玉米醪液制备单元, 来自玉米秸秆预处理单元的纤维素葡萄糖液经玉米拌料水加热器预热, 得到玉米拌料预热水, 流加液化酶后送至玉米拌料器与玉米混合制备全株玉米粉浆, 控制玉米拌料水加热器的液化醪进口温度与玉米拌料预热水出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$; 全株玉米醪液制

备单元不需要添加新鲜玉米拌料水,新鲜工艺水消耗量为零。

8.如权利要求1所述的一种全株玉米生物乙醇生产方法,其特征是在全株玉米醪液制备单元,循环粉浆经粉浆加热器(J21)喷射加热得到预热循环粉浆,送至拌料罐(V21),液化蒸汽作为加热介质送入粉浆加热器,拌料罐(V21)操作温度由液化蒸汽流量控制;液化罐(V22)的液化温度为80~90℃,液化时间为120~180分钟。

9.如权利要求1所述的一种全株玉米生物乙醇生产方法,其特征是将废醪液处理单元的蒸发回用水送至玉米秸秆预处理单元,与酶解拌料补水及乙醇精制单元二精废水混合后,送至酶解水换热器进行换热操作,得到符合酶解操作温度要求的酶解拌料水,并流加纤维素酶后送至酶解罐。

一种全株玉米生物乙醇生产方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物化工技术领域,具体公开了一种全株玉米生物乙醇生产方法。

背景技术

[0002] 玉米种植过程中主要收获玉米、秸秆及玉米芯,每收获1.0吨玉米,会副产大约1.20吨秸秆及0.21吨玉米芯原料,由于玉米芯半纤维素含量较高,多用于生产糠醛及木糖醇等原料,原料利用充分,附加值较高,一般不作为生产生物乙醇的原料。因此,本技术文件涉及的全株玉米原料包括玉米和玉米秸秆原料。

[0003] 玉米收获后剩余的玉米秸秆一般采用露天存放,少部分作为青饲料使用,大部分玉米秸秆作为生活燃料或露天焚烧还田等方式处理,收益较低,污染环境。目前,我国大部分地区逐步开始限制秸秆露天焚烧。丰富的玉米秸秆资源的高效、清洁利用越来越受到人们的关注。

[0004] 近年来,在我国东北等玉米种植地区,积极推广玉米秸秆直接粉碎还田技术,但玉米秸秆还田方案受耕地使用方式、秸秆生物自然降解周期长、庄稼易倒伏及病虫害易发生等问题的影响,造成玉米减产,玉米秸秆粉碎直接还田方案不适宜耕地长周期连续使用。因此,为了维持种植玉米土地长周期、稳定正常生产,目前玉米种植区对玉米秸秆除少部分采用粉碎直接还田、或作为青饲料、或作为锅炉燃料等方案利用,大部分玉米秸秆还是定时、定点组织露天焚烧还田,玉米产区没有从根本上解决大量的玉米秸秆绿色、清洁及高附加值利用处理的问题。

[0005] 玉米生物乙醇技术及产业发展现状。以玉米等农产品为原料生产生物乙醇技术成熟,已实现大规模生产,得到的玉米生物乙醇等生物能源产品具有零碳排放及可再生的能源特征,满足了未来对能源产品碳中和的排放要求,是实现碳减排碳中和的能源结构调整的关键措施之一。但采用玉米等淀粉质原料生产生物乙醇面临着原料供应不足、与人争粮争地等产业发展困境,而玉米种植过程伴生的丰富的玉米秸秆等生物资源没有得到充分合理地利用,采用可再生的玉米秸秆等农业生产废弃物生产纤维素生物乙醇,是目前解决生物乙醇生产原料供应不足,制约产业发展的可行方案。

[0006] 纤维素生物乙醇技术及产业发展现状。现有的纤维素乙醇生产技术,虽然具有碳中和碳减排优势,但纤维素乙醇生产技术应用推广受到生产过程纤维素发酵醪固液比低、营养物质缺乏、发酵效率及收率低,成熟醪酒度低,乙醇产品生产过程耗水量大、废水生物降解难度大,生产废水达标排放困难等技术及环境因素的制约,使纤维素生物乙醇生产固定资产投资高、生产能耗物耗高,生产成本低,产品缺乏市场竞争力及环境友好性,达不到预期的碳减排碳中和效果。目前,纤维素乙醇生产技术多停留在实验室或工业生产试验阶段,国内外已建成的多套纤维素生物乙醇生产示范装置达不到预期的效果,存在着原料、生产技术、环境影响及产品市场竞争力等问题,亟待开发低碳、清洁及有市场竞争力的纤维素乙醇生产技术。

发明内容

[0007] 本发明公开了一种全株玉米生物乙醇生产方法,技术方案以包括玉米及玉米秸秆的全株玉米为原料,生产生物乙醇、沼气、木质素及高蛋白液体饲料等产品,其中玉米原料为粉碎预处理后的玉米原料。技术方案依据现有的玉米原料生产生物乙醇工艺及玉米秸秆原料生产生物乙醇项目的特点,在保持玉米生物乙醇生产过程能耗物耗低及环境友好的技术特点的同时,继续发挥玉米秸秆乙醇的原料来源丰富、价格低廉及碳排放低等技术优势,通过生产集成,解决玉米秸秆乙醇生产技术短板,实现生产技术的创新集成,形成了一种全株玉米生物乙醇生产方法,实现了玉米秸秆生物乙醇生产技术的突破。

[0008] 本技术文件公开的全株玉米生物乙醇生产过程包括玉米秸秆预处理单元、全株玉米醪液制备单元、乙醇精制单元及废醪液处理单元,工艺流程可参见本说明书附图及说明,即图1-玉米秸秆预处理单元流程图、图2-全株玉米醪液制备单元流程图、图3-乙醇精制单元流程图及图4-废醪液处理单元流程图,并对图1、图2、图3及图4中涉及的设备和流股的标记号及名称进行了说明。

[0009] 在玉米秸秆预处理单元,公开了采用自产有机酸回用酸催化水热反应技术,回收半纤维素水解过程产生的有机酸,实现玉米秸秆原料中半纤维素及部分木质素组分定向解聚,脱除半纤维素组分,破坏纤维素的致密结构,得到富含五碳糖等解聚产物处理液,同时得到生产纤维素乙醇原料;通过反应工艺条件控制及纤维素原料洗涤净化工艺设计,控制纤维素原料中糠醛、HMF(对羟基苯甲醛)及酚类等杂质组分含量,避免杂质对后续秸秆处理外排液沼气发酵、纤维素酶解及葡萄糖酒精发酵等生化过程的抑制作用,提高玉米秸秆纤维素酶解及葡萄糖发酵操作效率,同时利用五碳糖等解聚产物,厌氧发酵生产沼气、回收粗木质素;公开了全株玉米纤维素酶解与玉米乙醇成熟醪制备过程集成技术,将低浓度的纤维素葡萄糖液与玉米原料混合拌料,制备全株玉米液化醪,相对于单一的玉米原料,采用相同的料水比拌料,得到的全株玉米乙醇成熟醪酒度进一步提高;玉米秸秆纤维乙醇发酵过程可以利用玉米原料所含丰富的营养物质,解决了通常纤维素乙醇成熟醪酒度过低、营养成分缺乏、废水量大、废液生物降解难度大等技术难题,实现了玉米秸秆乙醇生产过程能耗物耗的降低,生产成本的降低,以及环境影响的改善,对于多种类型原料生物乙醇生产技术发展具有参考借鉴作用。

[0010] 一种全株玉米生物乙醇生产方法的技术方案如下:一种全株玉米生物乙醇生产方法,包括玉米秸秆预处理单元、全株玉米醪液制备单元、乙醇精制单元及废醪液处理单元,生产原料为全株玉米,全株玉米包括玉米及玉米秸秆;在全株玉米醪液制备单元,纤维素葡萄糖液经玉米拌料水加热器预热后得到玉米拌料预热水,同时流加液化酶后,送至玉米拌料器,与玉米混合拌料得到全株玉米粉浆,全株玉米粉浆再经过液化、糖化及发酵操作过程得到全株玉米乙醇成熟醪。

[0011] 进一步,本发明在玉米秸秆预处理单元,玉米秸秆处理液依次经过秸秆拌料水加热器及处理液冷却器冷却后,送至纤维素分离器,通过液固分离操作得到粗纤维素原料及秸秆处理清液;秸秆处理清液分为秸秆处理回用清液及秸秆处理外排液,秸秆处理回用清液作为秸秆拌料水的一部分,与秸秆回用废水及纤维素洗水混合后得到秸秆拌料水,秸秆拌料水再经秸秆拌料水加热器预热后得到秸秆拌料预热水,送至秸秆拌料罐,秸秆处理外排液送至秸秆废水处理装置进行生化处理,同时生产沼气;秸秆废水处理装置分别采出秸

秆外排液及秸秆回用废水,秸秆外排液达标排放,秸秆回用废水与秸秆处理回用清液及纤维素洗水混合后得到秸秆拌料水。

[0012] 进一步,本发明在玉米秸秆预处理单元,秸秆处理罐中秸秆处理液的酸含量操作指标,由秸秆处理回用清液量占秸秆处理清液的比例控制;秸秆处理罐中秸秆处理液酸催化反应需要的酸性催化剂,为半纤维素解聚过程生成的有机酸,并通过秸秆处理回用清液实现富集并控制酸浓度,不需要外加酸性溶剂;利用秸秆处理回用清液也降低了玉米秸秆预处理单元秸秆拌料补水量。

[0013] 进一步,本发明在玉米秸秆预处理单元,秸秆处理罐的秸秆处理液酸含量为0.5~2%,反应温度为150~180℃,反应时间为5~80分钟,秸秆处理液中酸含量以醋酸计。

[0014] 进一步,本发明在玉米秸秆预处理单元,纤维素洗涤装置采用秸秆拌料补水对粗纤维素原料进行洗涤,脱除粗纤维素原料中糠醛、HMF及酚类副产物杂质组分,消除杂质组分对后续玉米秸秆纤维素酶解及葡萄糖发酵过程的抑制作用;酶解液中杂质组分含量控制指标:糠醛 $\leq 2\text{g/L}$ 、HMF $\leq 5\text{g/L}$ 及酚类 $\leq 0.5\text{g/L}$ 。

[0015] 进一步,本发明在玉米秸秆预处理单元,秸秆拌料水经秸秆拌料水加热器预热后得到秸秆拌料预热水,秸秆拌料水加热器的热介质为秸秆处理液,控制秸秆拌料水加热器的秸秆处理液进口温度与秸秆拌料预热水出口温度的温度差 $\leq 5^\circ\text{C}$,秸秆拌料水通过秸秆拌料水加热器回收秸秆处理液冷却过程放出的部分热量。

[0016] 进一步,本发明在玉米秸秆预处理单元,粗纤维素原料经过纤维素洗涤装置洗涤脱杂操作后得到纤维素原料,纤维素原料送至酶解罐,与酶解拌料水及纤维素酶混合拌料,并完成全株玉米纤维素酶解操作;酶解罐的酶解温度为49~52℃,酶解时间为60~90小时。

[0017] 进一步,本发明在全株玉米醪液制备单元,来自玉米秸秆预处理单元的纤维素葡萄糖液经玉米拌料水加热器预热,得到玉米拌料预热水,流加液化酶后送至玉米拌料器与玉米混合制备全株玉米粉浆,控制玉米拌料水加热器的液化醪进口温度与玉米拌料预热水出口温度的温度差 $\leq 5^\circ\text{C}$;全株玉米醪液制备单元不需要添加新鲜玉米拌料水,新鲜工艺水消耗量为零。

[0018] 进一步,本发明将废醪液处理单元的蒸发回用水送至玉米秸秆预处理单元,与酶解拌料补水及乙醇精制单元二精废水混合后,送至酶解水换热器进行换热操作,得到符合酶解操作温度要求的酶解拌料水,并流加纤维素酶后送至酶解罐。

[0019] 进一步,本发明在全株玉米醪液制备单元,循环粉浆F209经粉浆加热器J21喷射加热得到预热循环粉浆F211,送至拌料罐V21,液化蒸汽F210作为加热介质送入粉浆加热器,拌料罐V21操作温度由液化蒸汽F210流量控制;液化罐V22的液化温度为80~90℃,液化时间为120~180分钟。

[0020] 进一步,本发明在废醪液处理单元,获得液体蛋白饲料及富含纤维素组分的玉米湿糟,玉米湿糟水含量为60~70%,玉米湿糟作为纤维素乙醇生产原料送至玉米秸秆预处理单元,与粉碎秸秆混合,送至秸秆拌料罐制备秸秆粉浆;废醪液处理单元得到液体蛋白饲料产品的水含量为60~70%,所含干物质中蛋白含量为40~50%。

[0021] 一种全株玉米生物乙醇生产方法的详细技术方案叙述如下:

[0022] 本发明的技术方案采用全株玉米原料,全株玉米原料包括玉米及玉米秸秆。在玉米种植过程中,每收获1.0吨玉米原料,大约副产1.20吨玉米秸秆原料。

[0023] 技术方案的产品包括生物乙醇、沼气、粗木质素及液体蛋白饲料等。技术方案在玉米原料及玉米秸秆原料生物乙醇生产技术的基础上,扬长避短,形成了一种全株玉米生产生物乙醇集成生产技术,采用本技术方案可以新建或部分利用现有玉米生物乙醇生产线,实现全株玉米全组分利用的生物乙醇及副产品生产技术。

[0024] 本技术方案在玉米秸秆预处理过程中,采用自产有机酸回用的酸催化水热反应、不需要外加酸催化剂,实现玉米秸秆原料所含半纤维素及部分木质素等酸催化定向解聚反应,具有自催化反应、粗纤维素原料洗涤脱杂、以及全株玉米纤维素酶解与玉米乙醇成熟醪制备过程生产技术集成等特点。

[0025] 一种全株玉米生物乙醇生产方法的生产过程包括玉米秸秆预处理单元、全株玉米醪液制备单元、乙醇精制单元及废醪液处理单元,工艺流程参见图1-玉米秸秆预处理单元流程图、图2-全株玉米醪液制备单元流程图、图3-乙醇精制单元流程图、图4-废醪液处理单元流程图,以及图1、图2、图3及图4中涉及的设备标记号及名称的说明。

[0026] 1. 玉米秸秆预处理单元

[0027] 玉米秸秆预处理单元以玉米秸秆及玉米湿糟为原料,采用自产酸回用酸催化水热反应、粗纤维素洗涤净化、纤维素酶解及秸秆废水生化处理等技术,获得全株玉米纤维素葡萄糖液、粗木质素及沼气等生物产品。

[0028] 玉米秸秆F101经秸秆粉碎机M11粉碎操作后得到粉碎秸秆F105,与来自于废醪液处理单元的玉米湿糟F401混合后送入秸秆拌料罐V11,与秸秆拌料预热水F104混合拌料。秸秆拌料所需的秸秆拌料补水F124为新鲜工艺水,首先送至后续纤维素洗涤装置S13洗涤净化粗纤维原料,排放的纤维素洗水F102与秸秆处理回用清液F113及秸秆回用废水F123混合后得到秸秆拌料水F103,秸秆拌料水送至秸秆拌料水加热器E11预热,得到的秸秆拌料预热水F104送至秸秆拌料罐V11,与粉碎秸秆及玉米湿糟等混合拌料得到秸秆粉浆F106,秸秆粉浆F106的固含量可达19%。

[0029] 秸秆拌料罐得到的秸秆粉浆F106送至秸秆处理罐V12,同时通入秸秆处理蒸汽F107,秸秆处理蒸汽为新鲜蒸汽,秸秆处理蒸汽压力为1.6~1.8Mpa,特别说明:本技术文件所涉及的压力参数没有特殊标注均为表压。秸秆粉浆F106在秸秆处理罐中完成半纤维素及部分木质素定向解聚反应操作过程,降低玉米秸秆纤维素的结晶度,使纤维素酶可及,并通过控制秸秆处理罐中秸秆处理蒸汽加入量,控制秸秆处理罐中秸秆处理液的反应温度150~180℃,反应时间为5~80分钟,酸含量(以醋酸计)为0.5~2%,其中酸含量指标通过秸秆处理回用清液F113流量控制。

[0030] 通过优化控制秸秆处理罐中秸秆处理液的反应温度、反应时间及酸含量等操作条件,控制玉米秸秆处理液中纤维素、半纤维素及木质素定向解聚反应进程,控制解聚反应产生的HMF、糠醛和酚类等抑制发酵微生物生长的杂质组分的生成量,减少杂质对后续秸秆处理外排液F112生化处理、玉米秸秆纤维素酶解及葡萄糖发酵酒精等过程的抑制作用,提高相关生化处理过程的收率及效率。

[0031] 相关实验研究发现,秸秆处理液所含糠醛、HMF及酚类等副产物杂质对生化过程的抑制作用强度与杂质种类及浓度有关,浓度越高,抑制作用越明显,其中糠醛杂质的抑制作用最强,本技术方案要求控制秸秆处理液中糠醛、HMF及酚类杂质含量分别低于2g/L、5g/L及0.5g/L。

[0032] 秸秆处理罐采出的秸秆处理液F108经过秸秆拌料水加热器E11冷却,得到一级冷却处理液F109,再经过处理液冷却器E12进一步冷却得到的二级冷却处理液F110。秸秆拌料水作为冷介质通过秸秆拌料水加热器预热,回收秸秆处理液冷却过程放出的部分热量,并控制秸秆拌料水加热器的秸秆处理液进口温度与秸秆拌料预热水出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

[0033] 二级冷却处理液F110送至纤维素分离器S11进行液固分离操作,得到的粗纤维素原料F114及秸秆处理清液F111,秸秆处理清液分为秸秆处理回用清液F113及秸秆处理外排液F112,秸秆处理回用清液作为部分秸秆拌料水送至秸秆拌料水加热器预热,秸秆处理外排液F112送入废水处理装置V14、通过厌氧发酵等生化处理得到沼气F121及秸秆回用废水F123,处理后的秸秆回用废水与秸秆处理回用清液及纤维素洗水混合后,作为秸秆拌料水送至秸秆拌料水加热器预热,得到秸秆拌料预热水F104,另外得到的秆外排废水F122达标排放。

[0034] 纤维素分离器得到的粗纤维素原料F114,首先送至纤维洗涤装置S13,利用秸秆拌料补水洗涤净化,进一步脱除对后续玉米秸秆纤维素酶解及葡萄糖发酵过程有抑制作用的糠醛、HMF及酚类等杂质组分,得到纤维素原料F115并送至酶解罐V13进行拌料酶解操作。酶解拌料补水F125为新鲜工艺补水,与来自于乙醇精制单元二精废水F311及废醪液回收单元蒸发回用水F409混合后,经酶解水换热器E13换热后,得到温度满足酶解反应要求的酶解拌料水F116,并流加纤维素酶F117,并送至酶解罐进行拌料操作,得到的纤维素原料粉浆的固含量 $\leq 13\%$,并在酶解罐中完成纤维素原料酶解反应。

[0035] 酶解液在酶解罐中完成玉米秸秆纤维素酶解反应。酶解罐的酶解温度为 $49 \sim 52^{\circ}\text{C}$,酶解时间为 $60 \sim 90$ 小时。

[0036] 酶解罐得到酶解液F118送至木质素分离器S12进行液固分离操作,得到的固相物为粗木质素F120,液相清液为全株玉米纤维素葡萄糖液F119,纤维素葡萄糖液作为玉米原料的拌料水送至全株玉米醪液制备单元。

[0037] 在玉米秸秆预处理单元,当全株玉米原料中玉米秸秆原料所占比例为 $33 \sim 60\%$ 时,制备 1000kg 全株玉米生物无水乙醇产品需要消耗新鲜秸秆拌料补水 $190 \sim 370\text{kg}$,酶解拌料补水 2000kg ,秸秆处理蒸汽 $450 \sim 990\text{kg}$,半纤维素脱除率 $\geq 85\%$,纤维素损失率 $\leq 2.5\%$,纤维素葡萄糖收率 $\geq 89\%$ 。

[0038] 2.全株玉米醪液制备单元

[0039] 全株玉米醪液制备单元采用粉碎净化处理后的玉米F201原料与低浓度全株玉米纤维素葡萄糖液制备全株玉米粉浆F206,在液化酶等条件下制备全株玉米液化醪F212,得到的液化醪在糖化酶F215和酵母F216等作用下,采用边糖化边发酵技术,制备全株玉米乙醇成熟醪F218,并送至乙醇精制单元。全株玉米醪液制备单元不消耗新鲜工艺水,通过优化含纤维素葡萄糖全株玉米粉浆拌料及液化工艺,使玉米液化操作温度低于焦糖化反应敏感温度。

[0040] 来自玉米秸秆预处理单元的纤维素葡萄糖液F119经玉米拌料水加热器E21预热后,得到玉米拌料预热水F204,流加液化酶F205后,送至玉米拌料器M21与玉米F201进行混合拌料操作,得到全株玉米粉浆F206,再送入玉米拌料罐V21,全株玉米粉浆F206的固含量可达 31% (可溶纤维糖不计入固含量)。

[0041] 纤维素葡萄糖液作为冷介质,通过玉米拌料水加热器回收液化醪冷却过程放出的部分热量,控制液化醪进口温度与玉米拌料预热水F204出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

[0042] 玉米拌料罐送出的预热粉浆F207部分作为预液化醪F208送至液化罐V22,在液化酶F205的作用下继续进行液化操作,将全株玉米粉浆中的淀粉液化水解为糊精等低聚糖,制备液化醪F212,剩余部分为循环粉浆F209,经粉浆加热器J21喷射加热得到预热循环粉浆F211,返回至拌料罐V21。液化蒸汽F210作为加热介质送至粉浆加热器,液化蒸汽为新鲜蒸汽,液化蒸汽压力为0.4~0.6Mpa,拌料罐V21操作温度由液化蒸汽F210的流量控制。

[0043] 粉浆加热器J21为喷射式加热器,在粉浆加热器中,循环粉浆F209通过高压液化蒸汽对粉浆中所含玉米颗粒再进行强力物理粉碎,使粉浆中玉米颗粒及植物细胞内包裹的淀粉进一步游离释放,有利于后续液化操作过程中液化酶的作用,保证了在液化醪制备过程操作温度不高于焦糖化反应温度 90°C 的条件下,降低循环粉浆中纤维素葡萄糖的损失,实现全株玉米粉浆的液化目标,为后续全株玉米酒精发酵过程提供合格的培养基。

[0044] 拌料罐的操作温度为 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$,液化罐V22的液化温度为 $80^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$,液化时间为120~180分钟。

[0045] 液化罐V22采出的液化醪F212送至玉米拌料水加热器E21进行初步冷却,得到一级冷却液化醪F213,一级冷却液化醪F213经液化醪冷却器E22再冷却得到二级冷却液化醪F214,二级冷却液化醪温度需要满足后续发酵操作要求。二级冷却液化醪流加糖化酶F215后,再送至发酵罐V23。

[0046] 发酵罐V23同时添加酒精活性酵母F216,发酵操作时间为55~75小时,发酵温度为 $30\sim 32^{\circ}\text{C}$ 。酒精发酵操作过程中发酵罐排放的二氧化碳F217可以收集利用,得到的全株玉米乙醇成熟醪F218送至乙醇精制单元进一步精制。

[0047] 全株玉米醪液制备单元,当全株玉米原料中玉米秸秆原料所占比例为33~60%时,得到的全株玉米乙醇成熟醪酒度范围9.2~17.0%,乙醇收率 $\geq 92\%$,制备1000kg全株玉米无水乙醇产品生产过程需要消耗新鲜液化蒸汽240~370kg,新鲜工艺水消耗为零。

[0048] 3.乙醇精制单元

[0049] 乙醇精制单元以全株玉米乙醇成熟醪为原料,首先通过精馏操作脱除全株玉米乙醇成熟醪中的固相物、有机酸及大部分水等,得到乙醇-水混合物料组分含量接近共沸组成的含水乙醇,在此基础上,采用变温变压分子筛吸附等技术继续脱除含水乙醇物料中所含共沸水,得到燃料乙醇等无水乙醇产品。

[0050] 来自全株玉米醪液制备单元的全株玉米乙醇成熟醪F218首先送至粗塔C31进料口,粗塔塔釜采出的粗塔废醪液F301送至废醪液处理单元,脱除了部分醛等轻组分杂质的粗塔侧采F302送至一精塔C32进料口,粗塔顶气F303送至粗塔冷凝器E32冷凝,部分凝液作为粗酒F304采出送至二精塔C33进料口,粗塔冷凝器排放的粗塔尾气F305送至粗塔真空系统Va31处理。

[0051] 一精塔C32塔釜排放的一精废醪液F306也送至废醪液处理单元,部分一精顶气F307为一精顶采F308,与二精顶采F310混合后送至过热器E35预热,剩余的一精顶气F307作为加热介质送入粗塔再沸器E31,凝液作为回流液返回一精塔C32塔顶回流口。

[0052] 二精塔C33塔釜排放的二精废水F311送至玉米秸秆预处理单元作为部分酶解拌料水回收利用,二精顶气F309分为两部分,一部分为二精顶采F310,与一精顶采F308混合后送

至过热器E35预热,剩余的二精顶气F309作为加热介质送入一精再沸器E33,凝液作为回流液返回二精塔C33塔顶回流口,二精再沸器E34的加热介质为精馏蒸汽F313,为加新鲜蒸汽,精馏蒸汽压力为0.8~1.0Mpa。

[0053] 二精顶采F310与一精顶采F308混合物料为接近乙醇-水共沸组成的含水乙醇气相流股,为了进一步得到燃料乙醇等无水乙醇产品,送至过热器E35预热后,得到吸附气F312,吸附气F312物料温度相对于二精顶采F310与一精顶采F308混合气相物料温度温升5~20℃,并被送入处于吸附操作的一吸附器A31或二吸附器A32。一吸附器A31或二吸附器A32顶部排出脱水后的无水乙醇产品气F315送入乙醇产品冷凝器E36,冷凝得到无水乙醇产品F316。

[0054] 二精顶采F310与一精顶采F308混合物料过热器E35预热的目的,是补充一吸附器A31及二吸附器A32吸附解吸操作过程损失的热量,维持一吸附器A31及二吸附器A32吸附解吸连续操作过程温度稳定,过热器E35的加热介质为吸附加热蒸汽F314,为新鲜蒸汽,吸附加热蒸汽压力为0.8~1.0Mpa。

[0055] 一吸附器A31及二吸附器A32吸附操作与再生操作过程采用时变程序控制,对于转换为再生操作状态的一吸附器A31或二吸附器A32,其底部送出的再生气F317送入再生冷凝器E37,冷凝得到再生液F318送回二精塔C33回收乙醇组分,再生液的乙醇体积浓度为60~85%;再生冷凝器E37排放的再生尾气F319送至再生真空系统Va32处理。

[0056] 乙醇精制单元的操作条件:粗塔C31操作压力(绝对压力)为0.02~0.1MPa、一精塔C32操作压力为0.05~0.35MPa、二精塔C32的操作压力为0.45~0.9MPa、一吸附器A31及二吸附器A32的再生压力(绝对压力)为0.01~0.06MPa。

[0057] 在乙醇精制单元,当全株玉米原料中玉米秸秆原料所占比例为33~60%时,制备1000kg全株玉米无水乙醇产品生产过程需要消耗新鲜精馏蒸汽1260~1910kg,乙醇精制收率≥99.5%。

[0058] 4.废醪液处理单元

[0059] 废醪液处理单元以乙醇精制单元排放的废醪液为原料,采用液固分离操作得到玉米湿糟F401,并作为生产纤维素乙醇的原料再利用,蒸发清液F402经多效蒸发浓缩制备富含蛋白营养成分的液体蛋白饲料F405,并将部分回收蒸发凝水F407作为玉米拌料水再利用。

[0060] 来自乙醇精制单元的一精废醪液F306与粗塔废醪液F301混合后,送至废醪液分离器S41进行液固分离操作,得到固相物玉米湿糟F401及蒸发清液F402,玉米湿糟作为纤维素原料送至秸秆预处理单元,回收玉米原料中的纤维素组分,玉米湿糟的水含量为60~70%,蒸发清液F402送至多效蒸发器E41进行蒸发浓缩操作,多效蒸发器E41的加热介质为浓缩蒸汽F403,浓缩蒸汽F403为外加新鲜蒸汽,浓缩蒸汽压力为0.4~0.6Mpa,排放的浓缩蒸汽凝水F404返回锅炉循环使用。

[0061] 多效蒸发器中清液浓缩过程产生的末效蒸发二次气F406送至蒸发冷凝器E42冷凝,得到的蒸发凝水F407送至蒸发凝水罐V41,蒸发冷凝器E42排放的蒸发尾气F410送至蒸发真空系统Va41处理。多效蒸发器E41得到的蒸发浓缩液为液体蛋白饲料F405,水含量为60~70%,其中蛋白含量占总固量的40~50%,高于市售DDGS产品的蛋白含量28%,不需要进一步烘干,可直接作为饲料产品出售,避免了液体蛋白饲料中蛋白营养成分受热变性及生

物活性降低,利于牲畜吸收,产品附加值较高。

[0062] 蒸发凝水罐V41排放的蒸发回用水F409,送至秸秆预处理单元,作为酶解拌料水回收利用,剩余的蒸发排水F408送入玉米秸秆预处理单元秸秆废水处理装置V41,进行生化处理。

[0063] 在废醪液处理单元,当全株玉米原料中玉米秸秆原料所占比例为33~60%时,以制备生产1000kg全株玉米无水乙醇产品计算,对应的废醪液处理单元需要消耗新鲜浓缩蒸汽2300~3200kg。

[0064] 本发明公开的一种全株玉米生物乙醇生产方法,由于采用含有玉米及玉米秸秆混合原料,全株玉米生物乙醇生产工艺在一定程度上,同时具有玉米及玉米秸秆两种原料乙醇生产的工艺特征,随着乙醇玉米秸秆原料在全株玉米原料中占比的提高,全株玉米生物乙醇生产方法所具有的玉米秸秆原料生物乙醇生产工艺特征逐步强化,同时玉米生物乙醇生产技术特征逐步弱化。

[0065] 本发明取得的有益效果:

[0066] 1、本发明依据玉米原料生物乙醇及玉米秸秆原料生物乙醇生产工艺特点,公开了一种既维持目前生产过程能耗较低及环境友好等玉米乙醇生产技术特征,同时又保持原料供给丰富及碳排放低等玉米秸秆乙醇生产技术特征的一种全株玉米生物乙醇生产方法,对玉米及玉米秸秆不同原料生产生物乙醇的技术进行了集成优化,取得了以下有益效果:

[0067] 2、本发明在玉米秸秆预处理单元,采用自产有机酸回用酸催化水热反应技术处理玉米秸秆及自产玉米湿糟原料,不需要外加酸溶剂,实现了半纤维素及部分木质素组分的自催化定向解聚,且实现了秸秆处理液中糠醛、HMF及酚类等有害杂质组分生成量的控制,使后续利用秸秆处理清液生产沼气及乙醇发酵操作的收率及效率提高,处理后的秸秆回用废水可以部分循环利用,在一定程度上解决了现有玉米秸秆乙醇发酵效率低、秸秆预处理过程废水量大、生物降解难度高,达标排放困难等玉米秸秆乙醇产业化难题。

[0068] 3、当全株玉米原料中玉米秸秆原料所占比例为33~60%时,制备1000kg全株玉米生物无水乙醇产品仅需要消耗新鲜秸秆拌料补水190~370kg,酶解拌料补水2000kg,秸秆处理蒸汽450~990kg,半纤维素脱除率 $\geq 85\%$,纤维素损失率 $\leq 2.5\%$,纤维素葡萄糖收率 $\geq 89\%$,远低于现有玉米秸秆乙醇生产技术制备1000kg乙醇产品需要消耗新鲜秸秆拌料补水30,000~40,000kg。

[0069] 4、在玉米秸秆预处理单元采用粗纤维素原料洗涤脱杂工艺,进一步脱除了玉米秸秆纤维原料中所含糠醛、HMF及酚类等杂质组分,消除了相关杂质组分对后续纤维素酶解及葡萄糖发酵操作的抑制作用,提高了玉米纤维素酶解及酒精发酵收率及效率,纤维素糖的乙醇发酵收率 $\geq 92\%$,使全株玉米生产生物乙醇集成技术工业实施成为可能,优于现有玉米秸秆乙醇生产技术涉及的纤维素糖的乙醇发酵收率 $< 80\%$ 的技术指标。

[0070] 5、在全株玉米醪液制备单元,采用全株玉米纤维素酶解与玉米乙醇成熟醪制备过程集成技术,将低浓度的纤维素葡萄糖液与玉米混合拌料,制备全株玉米液化醪,使纤维素乙醇成熟醪酒度低的不利因素得到解决,全株玉米醪液制备单元不需要新鲜拌料补水,新鲜工艺水消耗为零;优化了全株玉米醪液制备工艺,控制全株玉米液化醪液化温度 $\leq 90^{\circ}\text{C}$,解决了实施纤维素葡萄糖液玉米拌料技术方案面临的纤维素葡萄糖焦糖化损失的难题,提高了全株玉米纤维素葡萄糖的利用率;全株玉米纤维素葡萄糖酒精发酵过程可以利用玉米

原料丰富的营养成分,解决了采用单一玉米秸秆纤维素乙醇发酵过程营养成分缺乏,发酵效率及产品收率低,需要补充大量营养物质的原料缺陷,提高了乙醇发酵操作效率,降低了玉米秸秆纤维素乙醇生产成本。

[0071] 6、在相同的料水比条件下,采用玉米秸秆原料占比33%全株玉米原料时,全株玉米粉浆固含量可达到31%,制备的乙醇成熟醪酒度为17%,单一玉米原料制备的乙醇成熟醪酒度为14%,单一玉米秸秆原料制备的乙醇发酵醪酒度为4%,造成在醪液制备及乙醇精制主生产单元中生产单位乙醇产品的蒸汽消耗不同:生产1000kg全株玉米燃料乙醇产品蒸汽消耗为1500kg;生产1000kg玉米燃料乙醇产品蒸汽消耗为1550kg;生产1000kg玉米秸秆纤维燃料乙醇产品蒸汽消耗为5600kg。全株玉米燃料乙醇产品蒸汽消耗略低于单一玉米原料燃料乙醇产品蒸汽消耗,基本接近,但仅为玉米秸秆纤维素原料乙醇生产蒸汽消耗的27%,乙醇主生产单元蒸汽消耗大幅度降低,生产成本大幅度降低。

[0072] 7、在废醪液处理单元,得到的玉米湿糟送至秸秆预处理单元作为纤维素原料再利用,使玉米原料中的纤维素及半纤维素等组分作为生产可再生能源的原料得到充分利用,并获得了液体蛋白饲料产品,其蛋白含量为40~50%,高于普通DDGS蛋白含量约28%的产品标准,作为饲料产品生物活性高,利于牲畜吸收,产品附加值较高,仅排放少量的达标废水。当全株玉米原料中玉米秸秆原料所占比例为33~60%时,制备生产1000kg全株玉米燃料乙醇产品,对应的废醪液处理单元需要消耗新鲜浓缩蒸汽2300~3200kg,达标废水排放量1~2吨。对应于目前玉米秸秆乙醇废醪液处理单元,废水量大,折合生产1000kg乙醇产品产生的废水量为30~40吨,且生化处理难度大,达标排放困难。

[0073] 8、在玉米秸秆预处理、全株玉米醪液制备、乙醇精制及废醪液处理生产过程,其能耗物耗随乙醇玉米秸秆原料在全株玉米原料中占比变化而变化。当乙醇玉米秸秆原料在全株玉米原料中占比分别为33%和60%时,对应生产1000kg燃料乙醇产品,全株玉米乙醇成熟醪酒度分别为17%和9.2%,新鲜工艺水消耗分别为2190kg和2370kg、新鲜蒸汽消耗分别为4250kg和6470kg,其中乙醇玉米秸秆原料在全株玉米原料中占比为33%时,生产单位全株玉米乙醇产品的能耗物耗最低。

[0074] 9、本发明实施过程可以新建或利用现有的经过技术改造的玉米生物乙醇生产线,降低全株玉米生物乙醇生产装置的建设投资及运行成本,本技术方案实施具有较强的经济性及可行性。

[0075] 10、本发明实施过程可以利用现有企业玉米原料稳定收集系统采购玉米秸秆原料,降低了玉米秸秆原料的采购成本及风险,在一定程度上克服了单一玉米秸秆原料乙醇项目实施过程面临的重建原料体系、原料供给及价格不稳定等新项目实际运行不得不面临的问题。

[0076] 11、本发明公开了一种全株玉米生物乙醇生产方法,在原有的玉米原料的基础上,进一步利用玉米种植过程伴生的玉米秸秆原料及玉米所含纤维素等组分生产生物乙醇等产品,丰富扩大了生物乙醇生产原料来源,在一定程度上缓解了采用单一玉米等淀粉质原料生产生物乙醇存在着原料供应不足等制约产业发展的难题。解决了现有纤维素原料乙醇生产技术遇到的原料收集困难、发酵液浓度较低、营养缺乏、需要额外补充营养物质、生产废水量大、生物降解难度大及能耗物耗高等难题,增强了玉米秸秆原料乙醇产品的市场竞争力,形成了一种低碳、清洁及可行的玉米秸秆原料生产生物乙醇技术,促进了纤维素生物

乙醇技术及产业的健康持续发展。

附图说明

[0077] 图1:玉米秸秆预处理单元流程图;

[0078] 图2:全株玉米醪液制备单元流程图;

[0079] 图3:乙醇精制单元流程图;

[0080] 图4:废醪液处理单元流程图。

[0081] 图1、图2、图3、图4中涉及的设备标记号及名称如下:

[0082] 秸秆拌料水加热器E11、处理液冷却器E12、酶解水换热器E13、秸秆粉碎机M11、秸秆拌料罐V11、秸秆处理罐V12、酶解罐V13、废水处理装置V14、纤维素分离器S11、木质素分离器S12、纤维洗涤装置S13、玉米拌料水加热器E21、液化醪冷却器E22、粉浆加热器J21、玉米拌料器M21、玉米拌料罐V21、液化罐V22、发酵罐V23、一吸附器A31、二吸附器A32、粗塔C31、一精塔C32、二精塔C33、粗塔再沸器E31、粗塔冷凝器E32、一精再沸器E33、二精再沸器E34、过热器E35、乙醇产品冷凝器E36、再生冷凝器E37、粗塔真空系统Va31、再生真空系统Va32、多效蒸发器E41、蒸发冷凝器E42、蒸发凝水罐V41、废醪液分离器S41、蒸发真空系统Va41。

[0083] 图1、图2、图3及图4中涉及的物料流股标记号及名称如下:

[0084] 玉米秸秆F101、纤维素洗水F102、秸秆拌料水F103、秸秆拌料预热水F104、粉碎秸秆F105、秸秆粉浆F106、秸秆处理蒸汽F107、秸秆处理液F108、一级冷却处理液F109、二级冷却处理液F110、秸秆处理清液F111、秸秆处理外排液F112、秸秆处理回用清液F113、粗纤维素原料F114、纤维素原料F115、酶解拌料水F116、纤维素酶F117、酶解液F118、纤维素葡萄糖液F119、粗木质素F120、沼气F121、秸秆处理外排废水F122、秸秆回用废水F123、秸秆拌料补水F124、酶解拌料补水F125、玉米F201、玉米拌料预热水F204、液化酶F205、全株玉米粉浆F206、预热粉浆F207、预液化醪F208、循环粉浆F209、液化蒸汽F210、预热循环粉浆F211、液化醪F212、一级冷却液化醪F213、二级冷却液化醪F214、糖化酶F215、酵母F216、二氧化碳F217、全株玉米乙醇成熟醪F218、粗塔废醪液F301、粗塔侧采F302、粗塔顶气F303、粗酒F304、粗塔尾气F305、一精废醪液F306、一精顶气F307、一精顶采F308、二精顶气F309、二精顶采F310、二精废水F311、吸附气F312、精馏蒸汽F313、吸附加热蒸汽F314、无水乙醇产品气F315、无水乙醇产品F316、再生气F317、再生液F318、再生尾气F319、玉米湿糟F401、蒸发清液F402、浓缩蒸汽F403、浓缩蒸汽凝水F404、液体蛋白饲料F405、末效蒸发二次气F406、蒸发凝水F407、蒸发排水F408、蒸发回用水F409、蒸发尾气F410。

具体实施方式

[0085] 以下结合附图和具体实施例来对本发明作进一步的说明。

[0086] 一种全株玉米生物乙醇生产方法采用的原料为全株玉米,玉米秸秆原料在全株玉米原料中占比为33~60%,玉米原料中淀粉含量61~62%、纤维素含量4~5%、蛋白含量2~3%及水含量 $\leq 14\%$;玉米秸秆原料中纤维素含量32~33%,半纤维素含量14~15%、木质素含量19~20%及水含量 $\leq 15\%$ 。生产过程主要包括玉米秸秆预处理单元、全株玉米醪液制备单元、乙醇精制单元及废醪液处理单元,具体操作流程参见图1-玉米秸秆预处理单

元、图2-全株玉米醪液制备单元流程图、图3-乙醇精制单元流程图、图4-废醪液处理单元流程图,以及图1、图2、图3及图4中涉及的设备标记号及名称。

[0087] 本技术方案具体实施方式说明如下:

[0088] 1. 玉米秸秆预处理单元

[0089] 玉米秸秆F101经秸秆粉碎机M11粉碎得到粉碎秸秆F105,与来自废醪液处理单元的玉米湿糟F401混合后送入秸秆拌料罐V11,并与秸秆拌料预热水F104混合拌料。秸秆拌料补水F124为新鲜工艺水,首先送至纤维素洗涤装置S13洗涤粗纤维原料,纤维素洗涤装置排放的纤维素洗水F102,与秸秆处理回用清液F113及秸秆回用废水F123混合后得到秸秆拌料水F103,送至秸秆拌料水加热器E11预热,得到的秸秆拌料预热水F104,再送至秸秆拌料罐V11与粉碎秸秆及玉米湿糟F401混合拌料制备秸秆粉浆F106,得到的秸秆粉浆的固含量最高可达19%。

[0090] 秸秆拌料罐采出的秸秆粉浆F106送至秸秆处理罐V12,秸秆处理罐同时通入新鲜秸秆处理蒸汽F107,秸秆处理罐采出的秸秆处理液F108经过秸秆拌料水加热器E11冷却,得到一级冷却处理液F109,再经过处理液冷却器E12进一步冷却得到的二级冷却处理液F110,控制秸秆处理液进口温度与秸秆拌料预热水出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

[0091] 秸秆处理罐的操作温度由秸秆处理蒸汽加入量控制,秸秆处理回用清液F113流量控制秸秆处理液的酸含量指标;另外,通过优化秸秆处理罐的操作条件,分别控制HMF、糠醛和酚类等抑制发酵等操作的杂质组分的生成量,控制秸秆处理液中糠醛、HMF及酚类杂质含量分别低于2g/L、5g/L及0.5g/L。

[0092] 秸秆处理罐的反应温度为 $150 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 $5 \sim 80$ 分钟,酸含量(以醋酸计)为 $0.5 \sim 2\%$,秸秆处理蒸汽压力为 $1.6 \sim 1.8\text{Mpa}$ 。

[0093] 得到的二级冷却处理液F110送至纤维素分离器S11进行液固分离操作,得到的粗纤维素原料F114及秸秆处理清液F111,秸秆处理回用清液作为部分秸秆拌料水送至秸秆拌料水加热器预热,秸秆处理外排液F112送入废水处理装置V14生产沼气F121,废水处理装置V14排放的秸秆回用废水F123,作为部分秸秆拌料水也送至秸秆拌料水加热器预热,另外废水处理装置排放的秸秆处理外排废水F122达标排放。

[0094] 纤维素分离器得到的粗纤维素原料F114,送至纤维洗涤装置S13,利用秸秆拌料补水洗涤净化,进一步脱除HMF、糠醛和酚类等杂质组分,净化后得到纤维素原料F115送至酶解罐V13进行拌料酶解操作。酶解拌料补水F125为新鲜工艺补水,与来自于乙醇精制单元二精废水F311及废醪液回收单元蒸发回用水F409混合后,再经酶解水换热器E13换热后得到酶解拌料水F116,并流加纤维素酶F117,送至酶解罐进行拌料操作,得到的纤维素原料粉浆的固含量可达到13%,并在酶解罐中完成纤维素原料酶解反应。

[0095] 酶解罐的酶解温度为 $49 \sim 52^{\circ}\text{C}$,酶解时间为 $60 \sim 90$ 小时。

[0096] 酶解罐采出的酶解液F118送至木质素分离器S12进行液固分离操作,得到的固相物为粗木质素F120产品,液相清液为纤维素葡萄糖液F119,纤维素葡萄糖液作为玉米原料的拌料水送至全株玉米醪液制备单元。

[0097] 在玉米秸秆预处理单元,制备1000kg全株玉米生物乙醇产品需要新鲜秸秆拌料补水为 $190 \sim 370\text{kg}$ 、新鲜酶解拌料补水为 2000kg 、新鲜秸秆处理蒸汽为 $450 \sim 990\text{kg}$,半纤维素脱除率 $\geq 85\%$ 、纤维素损失率 $\leq 2.5\%$ 、纤维素葡萄糖收率 $\geq 89\%$ 。

[0098] 2.全株玉米醪液制备单元

[0099] 来自玉米秸秆预处理单元的纤维素葡萄糖液F119经玉米拌料水加热器E21预热后,得到玉米拌料预热水F204,并流加液化酶F205,送至玉米拌料器M21与玉米F201原料进行混合拌料,得到全株玉米粉浆F206送入玉米拌料罐V21,全株玉米粉浆的固含量最高可达31%,纤维素葡萄糖液所含纤维素葡萄糖固含量不计。

[0100] 纤维素葡萄糖液作为冷介质,通过玉米拌料水加热器回收液化醪冷却过程放出的部分热量,并控制液化醪进口温度与玉米拌料预热水F204出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

[0101] 玉米拌料罐采出的预热粉浆F207部分作为预液化醪F208送至液化罐V22,在液化酶F205的作用下进行液化操作,制备液化醪F212,剩余的循环粉浆F209经粉浆加热器J21加热得到预热循环粉浆F211,返回至拌料罐V21,粉浆加热器采用新鲜液化蒸汽F210加热,液化蒸汽压力为0.4~0.6Mpa,拌料罐V21操作温度由液化蒸汽F210的流量控制。

[0102] 液化操作条件:拌料罐操作温度为80~90 $^{\circ}\text{C}$,液化罐V22液化温度为80 $^{\circ}\text{C}$ ~90 $^{\circ}\text{C}$,液化时间为120~180分钟。

[0103] 液化罐V22采出的液化醪F212送至玉米拌料水加热器E21进行一级冷却,得到一级冷却液化醪F213,一级冷却液化醪F213再经液化醪冷却器E22进一步冷却得到二级冷却液化醪F214,控制二级冷却液化醪物料温度满足乙醇发酵操作要求。

[0104] 二级冷却液化醪加入糖化酶F215及活性酵母F216后,送至发酵罐V23进行发酵操作。发酵罐V23发酵操作过程排放出的二氧化碳F217回收利用,采出的全株玉米乙醇成熟醪F218作为乙醇精制单元的原料送至乙醇精制单元进一步精制,得到生物乙醇产品。

[0105] 发酵罐的发酵时间为55~75小时,发酵温度为30~32 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0106] 在全株玉米醪液制备单元,得到的全株玉米乙醇成熟醪酒度为9.2~17.0%,乙醇收率 $\geq 92\%$,制备1000kg全株玉米无水乙醇产品生产过程需要新鲜液化蒸汽240~370kg,新鲜工艺水消耗为零。

[0107] 3.乙醇精制单元

[0108] 来自全株玉米醪液制备单元的全株玉米乙醇成熟醪F218送至粗塔C31进料口,粗塔塔釜采出的粗塔废醪液F301送至废醪液处理单元,脱除了部分醛等轻组分杂质的粗塔侧采F302送至一精塔C32进料口,粗塔顶气F303送至粗塔冷凝器E32冷凝,部分凝液作为粗塔顶采粗酒F304送至二精塔C33进料口,粗塔冷凝器排放的粗塔尾气F305送至粗塔真空系统Va31处理。

[0109] 一精塔C32塔釜排放的一精废醪液F306也送至废醪液处理单元,部分一精顶气F307作为一精顶采F308,与二精顶采F310混合后送至过热器E35预热,一精顶气剩余部分作为加热介质送入粗塔再沸器E31,凝液作为回流液返回一精塔C32塔顶回流口。

[0110] 二精塔C33塔釜排放的二精废水F311送至玉米秸秆预处理单元,作为酶解拌料水回收利用,二精顶气F309分为两部分,一部分为二精顶采F310,与一精顶采F308混合后送至过热器E35预热,二精顶气剩余部分作为加热介质送入一精再沸器E33,凝液作为回流液返回二精塔C33塔顶回流口,二精再沸器E34的加热介质为新鲜精馏蒸汽F313,新鲜精馏蒸汽压力为0.8~1.0Mpa。

[0111] 二精顶采F310与一精顶采F308混合物料为接近乙醇-水共沸组成的含水乙醇气相流股,送至过热器E35预热升温,过热器E35的加热介质为新鲜吸附加热蒸汽F314,经过过热

器E35加热后,得到的吸附气F312温升5~20℃,并被送入处于吸附操作的一吸附器A31或二吸附器A32,进行脱除残留共沸水的吸附操作。

[0112] 新鲜吸附加热蒸汽F314压力为0.8~1.0MPa。

[0113] 一吸附器A31或二吸附器A32顶部排出无水乙醇产品气F315,送入乙醇产品冷凝器E36,冷凝得到燃料乙醇等无水乙醇产品F316。

[0114] 一吸附器A31及二吸附器A32吸附操作与再生操作过程采用时变程序控制,当吸附操作过程完成,一吸附器A31或二吸附器A32按程序转换为再生操作,一吸附器A31或二吸附器A32底部采出的再生气F317送入再生冷凝器E37,冷凝得到再生液F318,送回二精塔C33回收乙醇组分,再生液乙醇体积浓度为60-85%,再生冷凝器E37排放的再生尾气F319送至再生真空系统Va32处理。

[0115] 乙醇精制单元的粗塔C31操作压力(绝对压力)为0.02~0.1MPa、一精塔C32操作压力为0.05~0.35MPa、二精塔C32的操作压力为0.45~0.9MPa、一吸附器A31及二吸附器A32再生操作压力(绝对压力)为0.01~0.06MPa。

[0116] 在乙醇精制单元,制备1000kg全株玉米无水乙醇产品生产过程需要新鲜精馏蒸汽1260~1910kg,乙醇精制收率≥99.5%。

[0117] 4.废醪液处理单元

[0118] 来自乙醇精制单元的一精废醪液F306与粗塔废醪液F301混合后,送至废醪液分离器S41进行液固分离操作,得到的固相物玉米湿糟F401作为纤维素原料送至秸秆预处理单元,回收玉米原料中的纤维素组分,玉米湿糟的水含量为60~70%,得到液相为蒸发清液F402,送至多效蒸发器E41进行多效蒸发浓缩操作。

[0119] 多效蒸发器E41的加热介质为新鲜浓缩蒸汽F403,浓缩蒸汽凝水F404返回锅炉循环使用,新鲜浓缩蒸汽压力为0.4~0.6MPa。

[0120] 清液浓缩过程产生的末效蒸发二次气F406送至蒸发冷凝器E42冷凝,蒸发凝水F407送至蒸发凝水罐V41,蒸发冷凝器E42排放的蒸发尾气F410送至蒸发真空系统Va41处理,多效蒸发器E41得到的蒸发浓缩液为液体蛋白饲料F405。

[0121] 蒸发凝水罐V41收集的蒸发凝水F407部分作为蒸发回用水F409,送至秸秆预处理单元作为部分酶解拌料水回收利用,剩余蒸发凝水作为蒸发排水F408送入玉米秸秆预处理单元的秸秆废水处理装置V41继续进行生化处理。

[0122] 在废醪液处理单元,得到的液体蛋白饲料产品的水含量为60~70%,蛋白成分含量占其总固量的40~50%,高于普通DDGS饲料的蛋白含量28%。以制备生产1000kg全株玉米乙醇产品计算,废醪液处理过程需要新鲜浓缩蒸汽2300~3200kg。

[0123] 一种全株玉米生物乙醇生产方法涉及的技术方案具体实施取得了以下有益效果:

[0124] 本技术方案在玉米秸秆预处理单元,采用自产有机酸回用酸催化水热反应技术处理玉米秸秆及自产玉米湿糟,不需要外加酸溶剂,且实现了秸秆处理液中糠醛、HMF及酚类等有害杂质组分生成量的控制,使后续利用秸秆处理清液生产沼气及乙醇发酵操作的收率及效率提高,处理后的工艺废水可以部分循环利用,在一定程度上解决了现有秸秆预处理过程废水量大、生物降解难度高,达标排放困难等产业化难题。

[0125] 在玉米秸秆预处理单元采用粗纤维素原料洗涤脱杂工艺,进一步脱除了玉米秸秆纤维原料中所含糠醛、HMF及酚类等杂质组分,消除了相关杂质组分对后续纤维素酶解及葡

萄糖发酵操作的抑制作用,提高了玉米纤维素酶解及乙醇发酵收率及效率,使全株玉米生产生物乙醇集成技术工业实施成为可能。

[0126] 本技术方案在全株玉米醪液制备单元,采用全株玉米纤维素酶解与玉米乙醇成熟醪制备过程集成技术,将低浓度的纤维素葡萄糖液与玉米混合拌料,制备全株玉米液化醪,使纤维素乙醇成熟醪酒度低的不利因素得到克服,制备的乙醇成熟醪酒度最高可以达到17%,全株玉米醪液制备单元不需要新鲜拌料补水,新鲜工艺水消耗为零;通过优化了全株玉米醪液制备工艺,解决了实施纤维素葡萄糖液玉米拌料技术方案面临的纤维素葡萄糖焦糖化损失的难题,提高了全株玉米纤维素葡萄糖的利用率;全株玉米所含纤维素葡萄糖酒精发酵过程可以利用玉米原料丰富的营养成分,解决了采用单一玉米秸秆纤维素乙醇发酵过程营养成分缺乏,发酵效率及产品收率低,需要补充大量营养物质的问题,降低了玉米秸秆纤维素原料乙醇生产成本。

[0127] 采用本技术方案,在废醪液处理单元,得到的玉米湿糟送至秸秆预处理单元作为纤维素原料再利用,使玉米原料中的纤维素及半纤维素等组分作为生产可再生能源的原料得到充分利用,同时获得了液体蛋白饲料产品,其蛋白含量为40~50%,高于普通DDGS蛋白含量约28%的产品标准,产品附加值较高。当全株玉米原料中玉米秸秆原料所占比例为33~60%时,制备生产1000kg全株玉米燃料乙醇产品,制备生产1000kg全株玉米无水乙醇产品计算,对应的废醪液处理单元需要消耗新鲜浓缩蒸汽2300~3200kg。

[0128] 采用本技术方案,在玉米秸秆预处理、全株玉米醪液制备、乙醇精制及废醪液处理生产单元,其能耗物耗随乙醇玉米秸秆原料在全株玉米原料中占比变化而变化。当乙醇玉米秸秆原料在全株玉米原料中占比分别为33%和60%时,对应生产1000kg全株玉米燃料乙醇产品,制备的乙醇成熟醪酒度分别为17%和9.2%,新鲜工艺水消耗分别为2190kg和2370kg,新鲜蒸汽消耗分别为4250kg和6470kg,乙醇玉米秸秆原料在全株玉米原料中占比为33%时,生产单位乙醇产品的能耗物耗最低。

[0129] 技术方案实施过程可以新建或利用现有的经过技术改造玉米生物乙醇生产线,降低全株玉米生物乙醇生产装置的建设投资及运行成本,充分利用现有的玉米原料稳定收集系统采购玉米秸秆原料,降低了玉米秸秆原料的采购成本及风险,在一定程度上克服了单一玉米秸秆原料乙醇项目实施面临的重建原料体系、价格不稳定等难题。

[0130] 本技术方案在原有的玉米原料生产技术的基础上,通过技术集成优化,同时利用玉米种植过程伴生的玉米秸秆原料生产生物乙醇、沼气及液体蛋白饲料等生物产品,在一定程度上解决了现有纤维素原料乙醇生产技术面临的难题,降低了能耗物耗及生产成本,具有较强的市场竞争力及碳减排优势。

[0131] 实施例1:

[0132] 一种全株玉米生物乙醇生产方法采用的原料为全株玉米,其中玉米秸秆原料在全株玉米原料中占比范围为33%,剩余为玉米原料。玉米原料中淀粉含量61%、纤维素含量5%、蛋白含量2%及水含量 $\leq 14\%$;玉米秸秆原料中纤维素含量32%,半纤维素含量14%、木质素含量19%及水含量 $\leq 15\%$ 。生产过程主要包括玉米秸秆预处理单元、全株玉米醪液制备单元、乙醇精制单元及废醪液处理单元,具体操作流程参见图1-玉米秸秆预处理单元、图2-全株玉米醪液制备单元流程图、图3-乙醇精制单元流程图、图4-废醪液处理单元流程图,以及图1、图2、图3及图4中涉及的设备标记号及名称。本技术方案具体实施方式说明如

下:

[0133] 1. 玉米秸秆预处理单元

[0134] 玉米秸秆F101经秸秆粉碎机M11粉碎得到粉碎秸秆F105,与来自废醪液处理单元的玉米湿糟F401混合后送入秸秆拌料罐V11,并与秸秆拌料预热水F104混合拌料。秸秆拌料补水F124为新鲜工艺水,首先送至纤维素洗涤装置S13洗涤粗纤维原料,纤维素洗涤装置排放的纤维素洗水F102与秸秆处理回用清液F113及秸秆回用废水F123混合后得到秸秆拌料水F103,并送至秸秆拌料水加热器E11预热,得到的秸秆拌料预热水F104,送至秸秆拌料罐V11与粉碎秸秆等混合拌料制备秸秆粉浆F106,得到的秸秆粉浆的固含量19%。

[0135] 秸秆拌料罐采出的秸秆粉浆F106送至秸秆处理罐V12,秸秆处理罐同时通入新鲜秸秆处理蒸汽F107,秸秆处理罐采出的秸秆处理液F108经过秸秆拌料水加热器E11冷却,得到一级冷却处理液F109,再经过处理液冷却器E12进一步冷却得到的二级冷却处理液F110,控制秸秆处理液进口温度与秸秆拌料预热水出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

[0136] 秸秆处理罐的操作温度由秸秆处理蒸汽加入量控制,秸秆处理回用清液F113流量控制秸秆处理液的酸含量指标,另外,通过优化秸秆处理罐的操作条件,分别控制HMF、糠醛和酚类等抑制发酵操作的杂质组分的生成量,控制秸秆处理液中糠醛、HMF及酚类杂质含量分别低于2g/L、5g/L及0.5g/L。

[0137] 秸秆处理罐的操作条件:反应温度为 180°C 、反应时间为5分钟,酸含量(以醋酸计)为0.5%,秸秆处理蒸汽压力为1.8Mpa。

[0138] 得到的二级冷却处理液F110送至纤维素分离器S11进行液固分离操作,得到的粗纤维素原料F114及秸秆处理清液F111,秸秆处理回用清液作为部分秸秆拌料水送至秸秆拌料水加热器预热,秸秆处理外排液F112送入废水处理装置V14生产沼气F121,废水处理装置V14排放的秸秆回用废水F123,作为部分秸秆拌料水也送至秸秆拌料水加热器预热,另外废水处理装置排放的秸秆处理外排废水F122达标排放。

[0139] 纤维素分离器得到的粗纤维素原料F114,送至纤维洗涤装置S13,利用秸秆拌料补水洗涤净化,进一步脱除HMF、糠醛和酚类等杂质组分,净化后得到纤维素原料F115送至酶解罐V13进行拌料酶解操作。酶解拌料补水F125为新鲜工艺补水,与来自于乙醇精制单元二精废水F311及废醪液回收单元蒸发回用水F409混合后,再经酶解水换热器E13换热后得到酶解拌料水F116,并流加纤维素酶F117,送至酶解罐进行拌料操作,得到的纤维素原料粉浆的固含量为13%,并在酶解罐中完成纤维素原料酶解反应。

[0140] 酶解罐的操作条件:酶解温度为 52°C ,酶解时间为60小时。

[0141] 酶解罐采出的酶解液F118送至木质素分离器S12进行液固分离操作,得到的固相物为粗木质素F120产品,液相清液为纤维素葡萄糖液F119,纤维素葡萄糖液作为玉米原料的拌料水送至全株玉米醪液制备单元。

[0142] 在玉米秸秆预处理单元,制备1000kg全株玉米生物乙醇产品需要新鲜秸秆拌料补水为190kg、新鲜酶解拌料补水为2000kg、新鲜秸秆处理蒸汽为450kg,控制半纤维素脱除率 $\geq 85\%$ 、纤维素损失率 $\leq 2.5\%$ 、纤维素葡萄糖收率 $\geq 89\%$ 。

[0143] 2. 全株玉米醪液制备单元

[0144] 来自玉米秸秆预处理单元的纤维素葡萄糖液F119经玉米拌料水加热器E21预热后,得到玉米拌料预热水F204,并流加液化酶F205,送至玉米拌料器M21与玉米F201原料进

行混合拌料,得到全株玉米粉浆F206送入玉米拌料罐V21,全株玉米粉浆的固含量31% (纤维素葡萄糖固含量不计)。

[0145] 纤维素葡萄糖液作为冷介质,通过玉米拌料水加热器回收液化醪冷却过程放出的部分热量,并控制液化醪进口温度与玉米拌料预热水F204出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

[0146] 玉米拌料罐采出的预热粉浆F207部分作为预液化醪F208送至液化罐V22,在液化酶F205的作用下进行液化操作,制备液化醪F212,剩余的循环粉浆F209经粉浆加热器J21加热得到预热循环粉浆F211,返回至拌料罐V21,粉浆加热器采用新鲜液化蒸汽F210加热,液化蒸汽压力为0.4Mpa,拌料罐V21操作温度由液化蒸汽F210的流量控制。

[0147] 液化操作条件:拌料罐操作温度为 90°C ,液化罐V22液化温度为 90°C ,液化时间为120分钟。

[0148] 液化罐V22采出的液化醪F212送至玉米拌料水加热器E21进行一级冷却,得到一级冷却液化醪F213,一级冷却液化醪F213再经液化醪冷却器E22进一步冷却得到二级冷却液化醪F214,控制二级冷却液化醪物料温度满足乙醇发酵操作要求。

[0149] 二级冷却液化醪加入糖化酶F215及酒精活性酵母F216后,送至发酵罐V23进行发酵操作。发酵罐V23发酵操作过程排放出的二氧化碳F217回收利用,采出的全株玉米乙醇成熟醪F218作为乙醇精制单元的原料送至乙醇精制单元进一步精制,得到生物乙醇产品。

[0150] 发酵罐的操作条件:发酵时间为55小时,发酵温度为 32°C 。

[0151] 在全株玉米醪液制备单元,得到的全株玉米乙醇成熟醪酒度为17.0%,乙醇收率 $\geq 92\%$,制备1000kg全株玉米无水乙醇产品生产过程需要新鲜液化蒸汽240kg,新鲜工艺水消耗为零。

[0152] 3.乙醇精制单元

[0153] 来自全株玉米醪液制备单元的全株玉米乙醇成熟醪F218送至粗塔C31进料口,粗塔塔釜采出的粗塔废醪液F301送至废醪液处理单元,脱除了部分醛等轻组分杂质的粗塔侧采F302送至一精塔C32进料口,粗塔顶气F303送至粗塔冷凝器E32冷凝,部分凝液作为粗塔顶采粗酒F304送至二精塔C33进料口,粗塔冷凝器排放的粗塔尾气F305送至粗塔真空系统Va31处理。

[0154] 一精塔C32塔釜排放的一精废醪液F306也送至废醪液处理单元,部分一精顶气F307作为一精顶采F308,与二精顶采F310混合后送至过热器E35预热,一精顶气剩余部分作为加热介质送入粗塔再沸器E31,凝液作为回流液返回一精塔C32塔顶回流口。

[0155] 二精塔C33塔釜排放的二精废水F311送至玉米秸秆预处理单元,作为酶解拌料水回收利用,二精顶气F309分为两部分,一部分为二精顶采F310,与一精顶采F308混合后送至过热器E35预热,二精顶气剩余部分作为加热介质送入一精再沸器E33,凝液作为回流液返回二精塔C33塔顶回流口,二精再沸器E34的加热介质为新鲜精馏蒸汽F313,新鲜精馏蒸汽压力为0.8Mpa。

[0156] 二精顶采F310与一精顶采F308混合物料为接近乙醇-水共沸组成的含水乙醇气相流股,送至过热器E35预热升温,过热器E35的加热介质为新鲜吸附加热蒸汽F314,经过过热器E35加热后,得到的吸附气F312温升 5°C ,并被送入处于吸附操作的一吸附器A31或二吸附器A32,进行脱除残留共沸水的吸附操作。

[0157] 新鲜吸附加热蒸汽F314压力为0.8Mpa。

[0158] 一吸附器A31或二吸附器A32顶部排出无水乙醇产品气F315,送入乙醇产品冷凝器E36,冷凝得到燃料乙醇等无水乙醇产品F316。

[0159] 一吸附器A31及二吸附器A32吸附操作与再生操作过程采用时变程序控制,当吸附操作过程完成,一吸附器A31或二吸附器A32按程序转换为再生操作,一吸附器A31或二吸附器A32底部采出的再生气F317送入再生冷凝器E37,冷凝得到再生液F318,送回二精塔C33回收乙醇组分,再生液乙醇体积浓度为60%,再生冷凝器E37排放的再生尾气F319送至再生真空系统Va32处理。

[0160] 乙醇精制单元操作条件:粗塔C31操作压力(绝对压力)为0.02MPa、一精塔C32操作压力为0.05MPa、二精塔C32的操作压力为0.45MPa、一吸附器A31及二吸附器A32再生操作压力(绝对压力)为0.01MPa。

[0161] 在乙醇精制单元,制备1000kg全株玉米无水乙醇产品生产过程需要新鲜精馏蒸汽1260kg,乙醇精制收率 $\geq 99.5\%$ 。

[0162] 4.废醪液处理单元

[0163] 来自乙醇精制单元的一精废醪液F306与粗塔废醪液F301混合后,送至废醪液分离器S41进行液固分离操作,得到的固相物玉米湿糟F401作为纤维素原料送至秸秆预处理单元,回收玉米原料中的纤维素组分,玉米湿糟的水含量为60%,得到液相为蒸发清液F402,送至多效蒸发器E41进行多效蒸发浓缩操作。

[0164] 多效蒸发器E41的加热介质为新鲜浓缩蒸汽F403,浓缩蒸汽凝水F404返回锅炉循环使用,新鲜浓缩蒸汽压力为0.4Mpa。

[0165] 清液浓缩过程产生的末效蒸发二次气F406送至蒸发冷凝器E42冷凝,蒸发凝水F407送至蒸发凝水罐V41,蒸发冷凝器E42排放的蒸发尾气F410送至蒸发真空系统Va41处理,多效蒸发器E41得到的蒸发浓缩液为液体蛋白饲料F405。

[0166] 蒸发凝水罐V41收集的蒸发凝水F407部分作为蒸发回用水F409,送至秸秆预处理单元作为部分酶解拌料水回收利用,剩余蒸发凝水作为蒸发排水F408送入玉米秸秆预处理单元的秸秆废水处理装置V41进行生化处理。

[0167] 在废醪液处理单元,得到的液体蛋白饲料产品的水含量为70%,蛋白成分含量占其总固量的50%,高于普通DDGS饲料的蛋白含量28%。以制备生产1000kg全株玉米乙醇产品计算,废醪液处理过程需要新鲜浓缩蒸汽2300kg。

[0168] 有益效果

[0169] 本实施例取得了以下有益效果:

[0170] 本实施例在玉米秸秆预处理单元,采用自产有机酸回用酸催化水热反应技术处理玉米秸秆及自产玉米湿糟,不需要外加酸溶剂,且实现了秸秆处理液中糠醛、HMF及酚类等有害杂质组分生成量的控制,使后续利用秸秆处理清液生产沼气的收率及效率提高,处理后的工艺废水可以部分循环利用。

[0171] 本实施例采用的全株玉米原料中玉米秸秆原料所占比例为33%时,制备1000kg全株玉米生物无水乙醇产品需要消耗新鲜秸秆拌料补水190kg,酶解拌料补水2000kg,秸秆处理蒸汽450kg,半纤维素脱除率 $\geq 85\%$,纤维素损失率 $\leq 2.5\%$,纤维素葡萄糖收率 $\geq 89\%$,秸秆预处理过程废水排放量降低,并通过生物降解处理,实现达标排放。

[0172] 本实施例在玉米秸秆预处理单元采用粗纤维素原料洗涤脱杂工艺,进一步脱除了

玉米秸秆纤维原料中所含糠醛、HMF及酚类等杂质组分,消除了相关杂质组分对后续纤维素酶解及葡萄糖发酵操作的抑制作用,实现发酵乙醇收率 $\geq 92\%$,使全株玉米生产生物乙醇集成技术工业实施成为可能。

[0173] 本实施例在全株玉米醪液制备单元,采用全株玉米纤维素酶解与玉米乙醇成熟醪制备过程集成技术,将低浓度的纤维素葡萄糖液与玉米混合拌料,制备全株玉米液化醪,使纤维素乙醇成熟醪酒度低的不利因素得到克服,制备的乙醇成熟醪酒度可以达到 17% ,全株玉米醪液制备单元不需要新鲜拌料补水,新鲜工艺水消耗为零;通过优化了全株玉米醪液制备工艺,解决了实施纤维素葡萄糖液与玉米拌料技术方案面临的纤维素葡萄糖焦糖化损失的难题,提高了全株玉米纤维素葡萄糖的利用率,实现发酵乙醇收率 $\geq 92\%$;全株玉米纤维素葡萄糖酒精发酵过程可以利用玉米原料丰富的营养成分,解决了采用单一玉米秸秆纤维素乙醇发酵过程营养成分缺乏,发酵效率及产品收率低,需要补充大量营养物质的原料缺陷,有效降低了玉米秸秆纤维素原料乙醇生产成本。

[0174] 本实施例可制备得到的乙醇成熟醪酒度为 17% ,采用相同的料水比拌料条件,单一玉米原料制备的乙醇成熟醪酒度为 14% ,单一玉米秸秆原料制备的乙醇发酵醪酒度为 4% ,因此,在醪液制备及乙醇精制主生产单元生产 1000kg 全株玉米燃料乙醇产品蒸汽消耗为 1500kg ;单一玉米燃料乙醇产品蒸汽消耗为 1550kg ;单一玉米秸秆纤维燃料乙醇产品蒸汽消耗为 5600kg 。全株玉米燃料乙醇产品蒸汽消耗还略低于单一玉米原料燃料乙醇产品蒸汽消耗,仅为玉米秸秆纤维素原料乙醇生产蒸汽消耗的 27% ,蒸汽消耗大幅度降低,生产成本大幅度降低。

[0175] 本实施例在废醪液处理单元,得到的玉米湿糟送至秸秆预处理单元作为纤维素原料再利用,使玉米原料中的纤维素及半纤维素等组分作为生产可再生能源的原料得到充分利用,同时获得了液体蛋白饲料产品,其蛋白含量为 50% ,高于普通DDGS蛋白含量约 28% 的产品标准,产品附加值较高。以制备生产 1000kg 全株玉米无水乙醇产品计算,对应的废醪液处理单元需要消耗新鲜浓缩蒸汽 2300kg 。

[0176] 本实施例对应玉米秸秆预处理、全株玉米醪液制备、乙醇精制及废醪液处理生产单元,生产 1000kg 全株玉米燃料乙醇产品,新鲜工艺水消耗分别为 2190kg 、新鲜蒸汽消耗分别为 4250kg ,生产单位全株玉米燃料乙醇产品的能耗物耗最低。

[0177] 本技术方案在原有的玉米原料生产技术的基础上,通过技术集成优化,同时利用玉米种植过程伴生的玉米秸秆原料生产生物乙醇、沼气及液体蛋白饲料等生物产品,在一定程度上解决了现有纤维素原料乙醇生产技术面临的难题,降低了能耗物耗及生产成本,具有较强的市场竞争力及碳减排优势。

[0178] 实施例2:

[0179] 一种全株玉米生物乙醇生产方法采用的原料为全株玉米,其中玉米秸秆原料在全株玉米原料中占比范围为 49% ,其余为玉米原料。玉米原料中淀粉含量 62% 、纤维素含量 4% 、蛋白含量 3% 及水含量 $\leq 14\%$;玉米秸秆原料中纤维素含量 33% ,半纤维素含量 15% 、木质素含量 20% 及水含量 $\leq 15\%$ 。生产过程主要包括玉米秸秆预处理单元、全株玉米醪液制备单元、乙醇精制单元及废醪液处理单元,具体操作流程参见图1-玉米秸秆预处理单元、图2-全株玉米醪液制备单元流程图、图3-乙醇精制单元流程图、图4-废醪液处理单元流程图,以及图1、图2、图3及图4中涉及的设备标记号及名称。本技术方案具体实施方式说明如

下:

[0180] 1. 玉米秸秆预处理单元

[0181] 玉米秸秆F101经秸秆粉碎机M11粉碎得到粉碎秸秆F105,与来自废醪液处理单元的玉米湿糟F401混合后送入秸秆拌料罐V11,并与秸秆拌料预热水F104混合拌料。秸秆拌料补水F124为新鲜工艺水,首先送至纤维素洗涤装置S13洗涤粗纤维原料,纤维素洗涤装置排放的纤维素洗水F102与秸秆处理回用清液F113及秸秆回用废水F123混合后得到秸秆拌料水F103,并送至秸秆拌料水加热器E11预热,得到的秸秆拌料预热水F104,送至秸秆拌料罐V11与粉碎秸秆等混合拌料制备秸秆粉浆F106,得到的秸秆粉浆的固含量18%。

[0182] 秸秆拌料罐采出的秸秆粉浆F106送至秸秆处理罐V12,秸秆处理罐同时通入新鲜秸秆处理蒸汽F107,秸秆处理罐采出的秸秆处理液F108经过秸秆拌料水加热器E11冷却,得到一级冷却处理液F109,再经过处理液冷却器E12进一步冷却得到的二级冷却处理液F110,控制秸秆处理液进口温度与秸秆拌料预热水出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

[0183] 秸秆处理罐的操作温度由秸秆处理蒸汽加入量控制,秸秆处理回用清液F113流量控制秸秆处理液的酸含量指标,另外,通过优化秸秆处理罐的操作条件,分别控制HMF、糠醛和酚类等抑制发酵操作的杂质组分的生成量,控制秸秆处理液中糠醛、HMF及酚类杂质含量分别低于2g/L、5g/L及0.5g/L。

[0184] 秸秆处理罐的操作条件:反应温度为 150°C 、反应时间为80分钟,酸含量(以醋酸计)为2%,秸秆处理蒸汽压力为1.6Mpa。

[0185] 得到的二级冷却处理液F110送至纤维素分离器S11进行液固分离操作,得到的粗纤维素原料F114及秸秆处理清液F111,秸秆处理回用清液作为部分秸秆拌料水送至秸秆拌料水加热器预热,秸秆处理外排液F112送入废水处理装置V14生产沼气F121,废水处理装置V14排放的秸秆回用废水F123,作为部分秸秆拌料水也送至秸秆拌料水加热器预热,另外废水处理装置排放的秸秆处理外排废水F122达标排放。

[0186] 纤维素分离器得到的粗纤维素原料F114,送至纤维洗涤装置S13,利用秸秆拌料补水洗涤净化,进一步脱除HMF、糠醛和酚类等杂质组分,净化后得到纤维素原料F115送至酶解罐V13进行拌料酶解操作。酶解拌料补水F125为新鲜工艺补水,与来自于乙醇精制单元二精废水F311及废醪液回收单元蒸发回用水F409混合后,再经酶解水换热器E13换热后得到酶解拌料水F116,并流加纤维素酶F117,送至酶解罐进行拌料操作,得到的纤维素原料粉浆的固含量为13%,并在酶解罐中完成纤维素原料酶解反应。

[0187] 酶解罐的操作条件:酶解温度为 49°C ,酶解时间为90小时。

[0188] 酶解罐采出的酶解液F118送至木质素分离器S12进行液固分离操作,得到的固相物为粗木质素F120产品,液相清液为纤维素葡萄糖液F119,纤维素葡萄糖液作为玉米原料的拌料水送至全株玉米醪液制备单元。

[0189] 在玉米秸秆预处理单元,制备1000kg全株玉米生物乙醇产品需要新鲜秸秆拌料补水为330kg、新鲜酶解拌料补水为2000kg、新鲜秸秆处理蒸汽为770kg,控制半纤维素脱除率 $\geq 85\%$ 、纤维素损失率 $\leq 2.5\%$ 、纤维素葡萄糖收率 $\geq 89\%$ 。

[0190] 2. 全株玉米醪液制备单元

[0191] 来自玉米秸秆预处理单元的纤维素葡萄糖液F119经玉米拌料水加热器E21预热后,得到玉米拌料预热水F204,并流加液化酶F205,送至玉米拌料器M21与玉米F201原料进

行混合拌料,得到全株玉米粉浆F206送入玉米拌料罐V21。

[0192] 纤维素葡萄糖液作为冷介质,通过玉米拌料水加热器回收液化醪冷却过程放出的部分热量,并控制液化醪进口温度与玉米拌料预热水F204出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

[0193] 玉米拌料罐采出的预热粉浆F207部分作为预液化醪F208送至液化罐V22,在液化酶F205的作用下进行液化操作,制备液化醪F212,剩余的循环粉浆F209经粉浆加热器J21加热得到预热循环粉浆F211,返回至拌料罐V21,粉浆加热器采用新鲜液化蒸汽F210加热,液化蒸汽压力为0.6Mpa,拌料罐V21操作温度由液化蒸汽F210的流量控制。

[0194] 液化操作条件:拌料罐操作温度为 80°C ,液化罐V22液化温度为 80°C ,液化时间为180分钟。

[0195] 液化罐V22采出的液化醪F212送至玉米拌料水加热器E21进行一级冷却,得到一级冷却液化醪F213,一级冷却液化醪F213再经液化醪冷却器E22进一步冷却得到二级冷却液化醪F214,控制二级冷却液化醪物料温度满足乙醇发酵操作要求。

[0196] 二级冷却液化醪加入糖化酶F215及酒精活性酵母F216后,送至发酵罐V23进行发酵操作。发酵罐V23发酵操作过程排放出的二氧化碳F217回收利用,采出的全株玉米乙醇成熟醪F218作为乙醇精制单元的原料送至乙醇精制单元进一步精制,得到生物乙醇产品。

[0197] 发酵罐的操作条件:发酵时间为75小时,发酵温度为 30°C 。

[0198] 在全株玉米醪液制备单元,得到的全株玉米乙醇成熟醪酒度为11.4%,乙醇收率 $\geq 92\%$,制备1000kg全株玉米无水乙醇产品生产过程需要新鲜液化蒸汽270kg,新鲜工艺水消耗为零。

[0199] 3.乙醇精制单元

[0200] 来自全株玉米醪液制备单元的全株玉米乙醇成熟醪F218送至粗塔C31进料口,粗塔塔釜采出的粗塔废醪液F301送至废醪液处理单元,脱除了部分醛等轻组分杂质的粗塔侧采F302送至一精塔C32进料口,粗塔顶气F303送至粗塔冷凝器E32冷凝,部分凝液作为粗塔顶采粗酒F304送至二精塔C33进料口,粗塔冷凝器排放的粗塔尾气F305送至粗塔真空系统Va31处理。

[0201] 一精塔C32塔釜排放的一精废醪液F306也送至废醪液处理单元,部分一精顶气F307作为一精顶采F308,与二精顶采F310混合后送至过热器E35预热,一精顶气剩余部分作为加热介质送入粗塔再沸器E31,凝液作为回流液返回一精塔C32塔顶回流口。

[0202] 二精塔C33塔釜排放的二精废水F311送至玉米秸秆预处理单元,作为酶解拌料水回收利用,二精顶气F309分为两部分,一部分为二精顶采F310,与一精顶采F308混合后送至过热器E35预热,二精顶气剩余部分作为加热介质送入一精再沸器E33,凝液作为回流液返回二精塔C33塔顶回流口,二精再沸器E34的加热介质为新鲜精馏蒸汽F313,新鲜精馏蒸汽压力为1.0Mpa。

[0203] 二精顶采F310与一精顶采F308混合物料为接近乙醇-水共沸组成的含水乙醇气相股,送至过热器E35预热升温,过热器E35的加热介质为新鲜吸附加热蒸汽F314,经过过热器E35加热后,得到的吸附气F312温升 20°C ,并被送入处于吸附操作的一吸附器A31或二吸附器A32,进行脱除残留共沸水的吸附操作。

[0204] 新鲜吸附加热蒸汽F314压力为1.0Mpa。

[0205] 一吸附器A31或二吸附器A32顶部排出无水乙醇产品气F315,送入乙醇产品冷凝器

E36, 冷凝得到燃料乙醇等无水乙醇产品F316。

[0206] 一吸附器A31及二吸附器A32吸附操作与再生操作过程采用时变程序控制, 当吸附操作过程完成, 一吸附器A31或二吸附器A32按程序转换为再生操作, 一吸附器A31或二吸附器A32底部采出的再生气F317送入再生冷凝器E37, 冷凝得到再生液F318, 送回二精塔C33回收乙醇组分, 再生液乙醇体积浓度为85%, 再生冷凝器E37排放的再生尾气F319送至再生真空系统Va32处理。

[0207] 乙醇精制单元操作条件: 粗塔C31操作压力(绝对压力)为0.1MPa、一精塔C32操作压力为0.35MPa、二精塔C32的操作压力为0.9MPa、一吸附器A31及二吸附器A32再生操作压力(绝对压力)为0.06MPa。

[0208] 在乙醇精制单元, 制备1000kg全株玉米无水乙醇产品生产过程需要新鲜精馏蒸汽1360kg, 乙醇精制收率 $\geq 99.5\%$ 。

[0209] 4. 废醪液处理单元

[0210] 来自乙醇精制单元的一精废醪液F306与粗塔废醪液F301混合后, 送至废醪液分离器S41进行液固分离操作, 得到的固相物玉米湿糟F401作为纤维素原料送至秸秆预处理单元, 回收玉米原料中的纤维素组分, 玉米湿糟的水含量为70%, 得到液相为蒸发清液F402, 送至多效蒸发器E41进行多效蒸发浓缩操作。

[0211] 多效蒸发器E41的加热介质为新鲜浓缩蒸汽F403, 浓缩蒸汽凝水F404返回锅炉循环使用, 新鲜浓缩蒸汽压力为0.6Mpa。

[0212] 清液浓缩过程产生的末效蒸发二次气F406送至蒸发冷凝器E42冷凝, 蒸发凝水F407送至蒸发凝水罐V41, 蒸发冷凝器E42排放的蒸发尾气F410送至蒸发真空系统Va41处理, 多效蒸发器E41得到的蒸发浓缩液为液体蛋白饲料F405。

[0213] 蒸发凝水罐V41收集的蒸发凝水F407部分作为蒸发回用水F409, 送至秸秆预处理单元作为部分酶解拌料水回收利用, 剩余蒸发凝水作为蒸发排水F408送入玉米秸秆预处理单元的秸秆废水处理装置V41进行生化处理。

[0214] 在废醪液处理单元, 得到的液体蛋白饲料产品的水含量为60%, 蛋白成分含量占其总固量的40%, 高于普通DDGS饲料的蛋白含量28%。以制备生产1000kg全株玉米乙醇产品计算, 废醪液处理过程需要新鲜浓缩蒸汽2600kg。

[0215] 有益效果

[0216] 本实施例取得了以下有益效果:

[0217] 本实施例在玉米秸秆预处理单元, 采用自产有机酸回用酸催化水热反应技术处理玉米秸秆及自产玉米湿糟, 不需要外加酸溶剂, 且实现了秸秆处理液中糠醛、HMF及酚类等有害杂质组分生成量的控制, 使后续利用秸秆处理清液生产沼气的收率及效率提高, 处理后的工艺废水可以部分循环利用。

[0218] 本实施例采用的全株玉米原料中玉米秸秆原料所占比例为49%时, 玉米秸秆利用率较高, 制备1000kg全株玉米生物无水乙醇产品需要消耗新鲜秸秆拌料补水330kg, 酶解拌料补水2000kg, 秸秆处理蒸汽770kg, 半纤维素脱除率 $\geq 85\%$, 纤维素损失率 $\leq 2.5\%$, 纤维素葡萄糖收率 $\geq 89\%$ 。因此, 在一定程度上解决了现有秸秆预处理过程废水量大、生物降解难度高, 达标排放困难等产业化难题。

[0219] 本实施例在玉米秸秆预处理单元采用粗纤维素原料洗涤脱杂工艺, 进一步脱除了

玉米秸秆纤维原料中所含糠醛、HMF及酚类等杂质组分,消除了相关杂质组分对后续纤维素酶解及葡萄糖发酵操作的抑制作用,提高了玉米纤维素酶解及酒精发酵收率及效率,发酵乙醇收率 $\geq 92\%$,使全株玉米生产生物乙醇集成技术工业实施成为可能。

[0220] 本实施例在全株玉米醪液制备单元,采用全株玉米纤维素酶解与玉米乙醇成熟醪制备过程集成技术,将低浓度的纤维素葡萄糖液与玉米混合拌料,制备全株玉米液化醪,使纤维素乙醇成熟醪酒度低的不利因素得到克服,制备的乙醇成熟醪酒度可以达到11.4%,全株玉米醪液制备单元不需要新鲜拌料补水,新鲜工艺水消耗为零;通过优化了全株玉米醪液制备工艺,解决了实施纤维素葡萄糖液玉米拌料技术方案面临的纤维素葡萄糖焦糖化损失的难题,提高了全株玉米纤维素葡萄糖的利用率;全株玉米纤维素葡萄糖酒精发酵过程可以利用玉米原料丰富的营养成分,不需要需要补充大量营养物质,降低了玉米秸秆纤维素原料乙醇生产成本。发酵乙醇收率 $\geq 92\%$ 。

[0221] 本实施例可制备的乙醇成熟醪酒度为11.4%,在相同的料水比拌料条件下,单一玉米秸秆原料制备的乙醇发酵醪酒度为4%,对应于玉米秸秆预处理、全株玉米醪液制备及乙醇精制生产单元,生产1000kg全株玉米燃料乙醇产品蒸汽消耗为2400kg,玉米秸秆纤维燃料乙醇产品蒸汽消耗为5600kg。全株玉米燃料乙醇产品蒸汽消耗仅为单一玉米秸秆纤维素原料乙醇生产蒸汽消耗的43%,蒸汽消耗大幅度降低,生产成本降低。

[0222] 本实施例在废醪液处理单元,得到的玉米湿糟送至秸秆预处理单元作为纤维素原料再利用,使玉米原料中的纤维素及半纤维素等组分作为生产可再生能源的原料得到充分利用,同时获得了液体蛋白饲料产品,其蛋白含量为40%,高于普通DDGS蛋白含量约28%的产品标准,液体蛋白饲料产品附加值较高。

[0223] 本实施例在玉米秸秆预处理、全株玉米醪液制备、乙醇精制及废醪液处理生产单元,生产1000kg全株玉米燃料乙醇产品,新鲜工艺水消耗为2330kg,新鲜蒸汽消耗为5000kg。

[0224] 本技术方案在原有的玉米原料生产技术的基础上,通过技术集成优化,同时利用玉米种植过程伴生的玉米秸秆原料生产生物乙醇、沼气及液体蛋白饲料等生物产品,在一定程度上解决了现有纤维素原料乙醇生产技术面临的难题,降低了能耗物耗及生产成本,具有较强的市场竞争力及碳减排优势。

[0225] 实施例3:

[0226] 一种全株玉米生物乙醇生产方法采用的原料为全株玉米,其中玉米秸秆原料在全株玉米原料中占比范围为60%,其余为玉米原料。玉米原料中淀粉含量62%、纤维素含量4%、蛋白含量3%及水含量 $\leq 14\%$;玉米秸秆原料中纤维素含量33%,半纤维素含量15%、木质素含量20%及水含量 $\leq 15\%$ 。生产过程主要包括玉米秸秆预处理单元、全株玉米醪液制备单元、乙醇精制单元及废醪液处理单元,具体操作流程参见图1-玉米秸秆预处理单元、图2-全株玉米醪液制备单元流程图、图3-乙醇精制单元流程图、图4-废醪液处理单元流程图,以及图1、图2、图3及图4中涉及的设备标记号及名称。本技术方案具体实施方式说明如下:

[0227] 1.玉米秸秆预处理单元

[0228] 玉米秸秆F101经秸秆粉碎机M11粉碎得到粉碎秸秆F105,与来自废醪液处理单元的玉米湿糟F401混合后送入秸秆拌料罐V11,并与秸秆拌料预热水F104混合拌料。秸秆拌料

补水F124为新鲜工艺水,首先送至纤维素洗涤装置S13洗涤粗纤维原料,纤维素洗涤装置排放的纤维素洗水F102与秸秆处理回用清液F113及秸秆回用废水F123混合后得到秸秆拌料水F103,并送至秸秆拌料水加热器E11预热,得到的秸秆拌料预热水F104,送至秸秆拌料罐V11与粉碎秸秆等混合拌料制备秸秆粉浆F106,得到的秸秆粉浆的固含量18%。

[0229] 秸秆拌料罐采出的秸秆粉浆F106送至秸秆处理罐V12,秸秆处理罐同时通入新鲜秸秆处理蒸汽F107,秸秆处理罐采出的秸秆处理液F108经过秸秆拌料水加热器E11冷却,得到一级冷却处理液F109,再经过处理液冷却器E12进一步冷却得到的二级冷却处理液F110,控制秸秆处理液进口温度与秸秆拌料预热水出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

[0230] 秸秆处理罐的操作温度由秸秆处理蒸汽加入量控制,秸秆处理回用清液F113流量控制秸秆处理液的酸含量指标,另外,通过优化秸秆处理罐的操作条件,分别控制HMF、糠醛和酚类等抑制发酵操作的杂质组分的生成量,控制秸秆处理液中糠醛、HMF及酚类杂质含量分别低于2g/L、5g/L及0.5g/L。

[0231] 秸秆处理罐的操作条件:反应温度为 160°C 、反应时间为50分钟,酸含量(以醋酸计)为1%,秸秆处理蒸汽压力为1.7Mpa。

[0232] 得到的二级冷却处理液F110送至纤维素分离器S11进行液固分离操作,得到的粗纤维素原料F114及秸秆处理清液F111,秸秆处理回用清液作为部分秸秆拌料水送至秸秆拌料水加热器预热,秸秆处理外排液F112送入废水处理装置V14生产沼气F121,废水处理装置V14排放的秸秆回用废水F123,作为部分秸秆拌料水也送至秸秆拌料水加热器预热,另外废水处理装置排放的秸秆处理外排废水F122达标排放。

[0233] 纤维素分离器得到的粗纤维素原料F114,送至纤维洗涤装置S13,利用秸秆拌料补水洗涤净化,进一步脱除HMF、糠醛和酚类等杂质组分,净化后得到纤维素原料F115送至酶解罐V13进行拌料酶解操作。酶解拌料补水F125为新鲜工艺补水,与来自于乙醇精制单元二精废水F311及废醪液回收单元蒸发回用水F409混合后,再经酶解水换热器E13换热后得到酶解拌料水F116,并流加纤维素酶F117,送至酶解罐进行拌料操作,得到的纤维素原料粉浆的固含量为13%,并在酶解罐中完成纤维素原料酶解反应。

[0234] 酶解罐的操作条件:酶解温度为 50°C ,酶解时间为75小时。

[0235] 酶解罐采出的酶解液F118送至木质素分离器S12进行液固分离操作,得到的固相物为粗木质素F120产品,液相清液为纤维素葡萄糖液F119,纤维素葡萄糖液作为玉米原料的拌料水送至全株玉米醪液制备单元。

[0236] 在玉米秸秆预处理单元,制备1000kg全株玉米生物乙醇产品需要新鲜秸秆拌料补水为370kg、新鲜酶解拌料补水为2000kg、新鲜秸秆处理蒸汽为990kg,控制半纤维素脱除率 $\geq 85\%$ 、纤维素损失率 $\leq 2.5\%$ 、纤维素葡萄糖收率 $\geq 89\%$ 。

[0237] 2.全株玉米醪液制备单元

[0238] 来自玉米秸秆预处理单元的纤维素葡萄糖液F119经玉米拌料水加热器E21预热后,得到玉米拌料预热水F204,并流加液化酶F205,送至玉米拌料器M21与玉米F201原料进行混合拌料,得到全株玉米粉浆F206送入玉米拌料罐V21。

[0239] 纤维素葡萄糖液作为冷介质,通过玉米拌料水加热器回收液化醪冷却过程放出的部分热量,并控制液化醪进口温度与玉米拌料预热水F204出口温度的温度差 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

[0240] 玉米拌料罐采出的预热粉浆F207部分作为预液化醪F208送至液化罐V22,在液化

酶F205的作用下进行液化操作,制备液化醪F212,剩余的循环粉浆F209经粉浆加热器J21加热得到预热循环粉浆F211,返回至拌料罐V21,粉浆加热器采用新鲜液化蒸汽F210加热,液化蒸汽压力为0.5Mpa,拌料罐V21操作温度由液化蒸汽F210的流量控制。

[0241] 液化操作条件:拌料罐操作温度为85℃,液化罐V22液化温度为85℃,液化时间为150分钟。

[0242] 液化罐V22采出的液化醪F212送至玉米拌料水加热器E21进行一级冷却,得到一级冷却液化醪F213,一级冷却液化醪F213再经液化醪冷却器E22进一步冷却得到二级冷却液化醪F214,控制二级冷却液化醪物料温度满足乙醇发酵操作要求。

[0243] 二级冷却液化醪加入糖化酶F215及酒精活性酵母F216后,送至发酵罐V23进行发酵操作。发酵罐V23发酵操作过程排放出的二氧化碳F217回收利用,采出的全株玉米乙醇成熟醪F218作为乙醇精制单元的原料送至乙醇精制单元进一步精制,得到生物乙醇产品。

[0244] 发酵罐的操作条件:发酵时间为60小时,发酵温度为31℃。

[0245] 在全株玉米醪液制备单元,得到的全株玉米乙醇成熟醪酒度为9.2%,乙醇收率≥92%,制备1000kg全株玉米无水乙醇产品生产过程需要新鲜液化蒸汽370kg,新鲜工艺水消耗为零。

[0246] 3.乙醇精制单元

[0247] 来自全株玉米醪液制备单元的全株玉米乙醇成熟醪F218送至粗塔C31进料口,粗塔塔釜采出的粗塔废醪液F301送至废醪液处理单元,脱除了部分醛等轻组分杂质的粗塔侧采F302送至一精塔C32进料口,粗塔顶气F303送至粗塔冷凝器E32冷凝,部分凝液作为粗塔顶采粗酒F304送至二精塔C33进料口,粗塔冷凝器排放的粗塔尾气F305送至粗塔真空系统Va31处理。

[0248] 一精塔C32塔釜排放的一精废醪液F306也送至废醪液处理单元,部分一精顶气F307作为一精顶采F308,与二精顶采F310混合后送至过热器E35预热,一精顶气剩余部分作为加热介质送入粗塔再沸器E31,凝液作为回流液返回一精塔C32塔顶回流口。

[0249] 二精塔C33塔釜排放的二精废水F311送至玉米秸秆预处理单元,作为酶解拌料水回收利用,二精顶气F309分为两部分,一部分为二精顶采F310,与一精顶采F308混合后送至过热器E35预热,二精顶气剩余部分作为加热介质送入一精再沸器E33,凝液作为回流液返回二精塔C33塔顶回流口,二精再沸器E34的加热介质为新鲜精馏蒸汽F313,新鲜精馏蒸汽压力为0.9Mpa。

[0250] 二精顶采F310与一精顶采F308混合物料为接近乙醇-水共沸组成的含水乙醇气相流股,送至过热器E35预热升温,过热器E35的加热介质为新鲜吸附加热蒸汽F314,经过过热器E35加热后,得到的吸附气F312温升15℃,并被送入处于吸附操作的一吸附器A31或二吸附器A32,进行脱除残留共沸水的吸附操作。

[0251] 新鲜吸附加热蒸汽F314压力为0.9Mpa。

[0252] 一吸附器A31或二吸附器A32顶部排出无水乙醇产品气F315,送入乙醇产品冷凝器E36,冷凝得到燃料乙醇等无水乙醇产品F316。

[0253] 一吸附器A31及二吸附器A32吸附操作与再生操作过程采用时变程序控制,当吸附操作过程完成,一吸附器A31或二吸附器A32按程序转换为再生操作,一吸附器A31或二吸附器A32底部采出的再生气F317送入再生冷凝器E37,冷凝得到再生液F318,送回二精塔C33回

收乙醇组分,再生液乙醇体积浓度为75%,再生冷凝器E37排放的再生尾气F319送至再生真空系统Va32处理。

[0254] 乙醇精制单元操作条件:粗塔C31操作压力(绝对压力)为0.05MPa、一精塔C32操作压力为0.20MPa、二精塔C32的操作压力为0.7MPa、一吸附器A31及二吸附器A32再生操作压力(绝对压力)为0.03MPa。

[0255] 在乙醇精制单元,制备1000kg全株玉米无水乙醇生产过程需要新鲜精馏蒸汽1910kg,乙醇精制收率 $\geq 99.5\%$ 。

[0256] 4.废醪液处理单元

[0257] 来自乙醇精制单元的一精废醪液F306与粗塔废醪液F301混合后,送至废醪液分离器S41进行液固分离操作,得到的固相物玉米湿糟F401作为纤维素原料送至秸秆预处理单元,回收玉米原料中的纤维素组分,玉米湿糟的水含量为65%,得到液相为蒸发清液F402,送至多效蒸发器E41进行多效蒸发浓缩操作。

[0258] 多效蒸发器E41的加热介质为新鲜浓缩蒸汽F403,浓缩蒸汽凝水F404返回锅炉循环使用,新鲜浓缩蒸汽压力为0.5Mpa。

[0259] 清液浓缩过程产生的末效蒸发二次气F406送至蒸发冷凝器E42冷凝,蒸发凝水F407送至蒸发凝水罐V41,蒸发冷凝器E42排放的蒸发尾气F410送至蒸发真空系统Va41处理,多效蒸发器E41得到的蒸发浓缩液为液体蛋白饲料F405。

[0260] 蒸发凝水罐V41收集的蒸发凝水F407部分作为蒸发回用水F409,送至秸秆预处理单元作为部分酶解拌料水回收利用,剩余蒸发凝水作为蒸发排水F408送入玉米秸秆预处理单元的秸秆废水处理装置V41进行生化处理。

[0261] 在废醪液处理单元,得到的液体蛋白饲料产品的水含量为65%,蛋白成分含量占其总固量的45%,高于普通DDGS饲料的蛋白含量28%。以制备生产1000kg全株玉米乙醇产品计算,废醪液处理过程需要新鲜浓缩蒸汽3200kg。

[0262] 有益效果

[0263] 本实施例取得了以下有益效果:

[0264] 本实施例在玉米秸秆预处理单元,采用自产有机酸回用酸催化水热反应技术处理玉米秸秆及自产玉米湿糟,不需要外加酸溶剂,且实现了秸秆处理液中糠醛、HMF及酚类等有害杂质组分生成量的控制,使后续利用秸秆处理清液生产沼气的收率及效率提高,处理后的工艺废水可以部分循环利用。

[0265] 本实施例采用的全株玉米原料中玉米秸秆原料所占比例为60%时,玉米秸秆利用率较高,制备1000kg全株玉米生物无水乙醇产品需要消耗新鲜秸秆拌料补水370kg,酶解拌料补水2000kg,秸秆处理蒸汽990kg,半纤维素脱除率 $\geq 85\%$,纤维素损失率 $\leq 2.5\%$,纤维素葡萄糖收率 $\geq 89\%$ 。因此,在一定程度上解决了现有秸秆预处理过程废水量大、生物降解难度高,达标排放困难等产业化难题。

[0266] 本实施例在玉米秸秆预处理单元采用粗纤维素原料洗涤脱杂工艺,进一步脱除了玉米秸秆纤维原料中所含糠醛、HMF及酚类等杂质组分,消除了相关杂质组分对后续纤维素酶解及葡萄糖发酵操作的抑制作用,提高了玉米纤维素酶解及酒精发酵收率及效率,发酵乙醇收率 $\geq 92\%$,使全株玉米生产生物乙醇集成技术工业实施成为可能。

[0267] 本实施例在全株玉米醪液制备单元,采用全株玉米纤维素酶解与玉米乙醇成熟醪

制备过程集成技术,将低浓度的纤维素葡萄糖液与玉米混合拌料,制备全株玉米液化醪,使纤维素乙醇成熟醪酒度低的不利因素得到克服,制备的乙醇成熟醪酒度可以达到9.2%,全株玉米醪液制备单元不需要新鲜拌料补水,新鲜工艺水消耗为零;通过优化了全株玉米醪液制备工艺,解决了实施纤维素葡萄糖液玉米拌料技术方案面临的纤维素葡萄糖焦糖化损失的难题,提高了全株玉米纤维素葡萄糖的利用率;全株玉米纤维素葡萄糖酒精发酵过程可以利用玉米原料丰富的营养成分,不需要需要补充大量营养物质,降低了玉米秸秆纤维素原料乙醇生产成本。发酵乙醇收率 $\geq 92\%$ 。

[0268] 本实施例可制备的乙醇成熟醪酒度为9.2%,在相同的料水比拌料条件下,单一玉米秸秆原料制备的乙醇发酵醪酒度为4%,对应于玉米秸秆预处理、全株玉米醪液制备及乙醇精制生产单元,生产1000kg全株玉米燃料乙醇产品蒸汽消耗为3270kg,玉米秸秆纤维燃料乙醇产品蒸汽消耗为5600kg。全株玉米燃料乙醇产品蒸汽消耗仅为单一玉米秸秆纤维素原料乙醇生产蒸汽消耗的58%,蒸汽消耗大幅度降低,生产成本降低。

[0269] 本实施例在废醪液处理单元,得到的玉米湿糟送至秸秆预处理单元作为纤维素原料再利用,使玉米原料中的纤维素及半纤维素等组分作为生产可再生能源的原料得到充分利用,同时获得了液体蛋白饲料产品,其蛋白含量为45%,高于普通DDGS蛋白含量约28%的产品标准,液体蛋白饲料产品附加值较高。

[0270] 本实施例在玉米秸秆预处理、全株玉米醪液制备、乙醇精制及废醪液处理生产单元,生产1000kg全株玉米燃料乙醇产品,新鲜工艺水消耗为2370kg,新鲜蒸汽消耗为6470kg。

[0271] 本技术方案在原有的玉米原料生产技术的基础上,通过技术集成优化,同时利用玉米种植过程伴生的玉米秸秆原料生产生物乙醇、沼气及液体蛋白饲料等生物产品,在一定程度上解决了现有纤维素原料乙醇生产技术面临的难题,降低了能耗物耗及生产成本,具有较强的市场竞争力及碳减排优势。

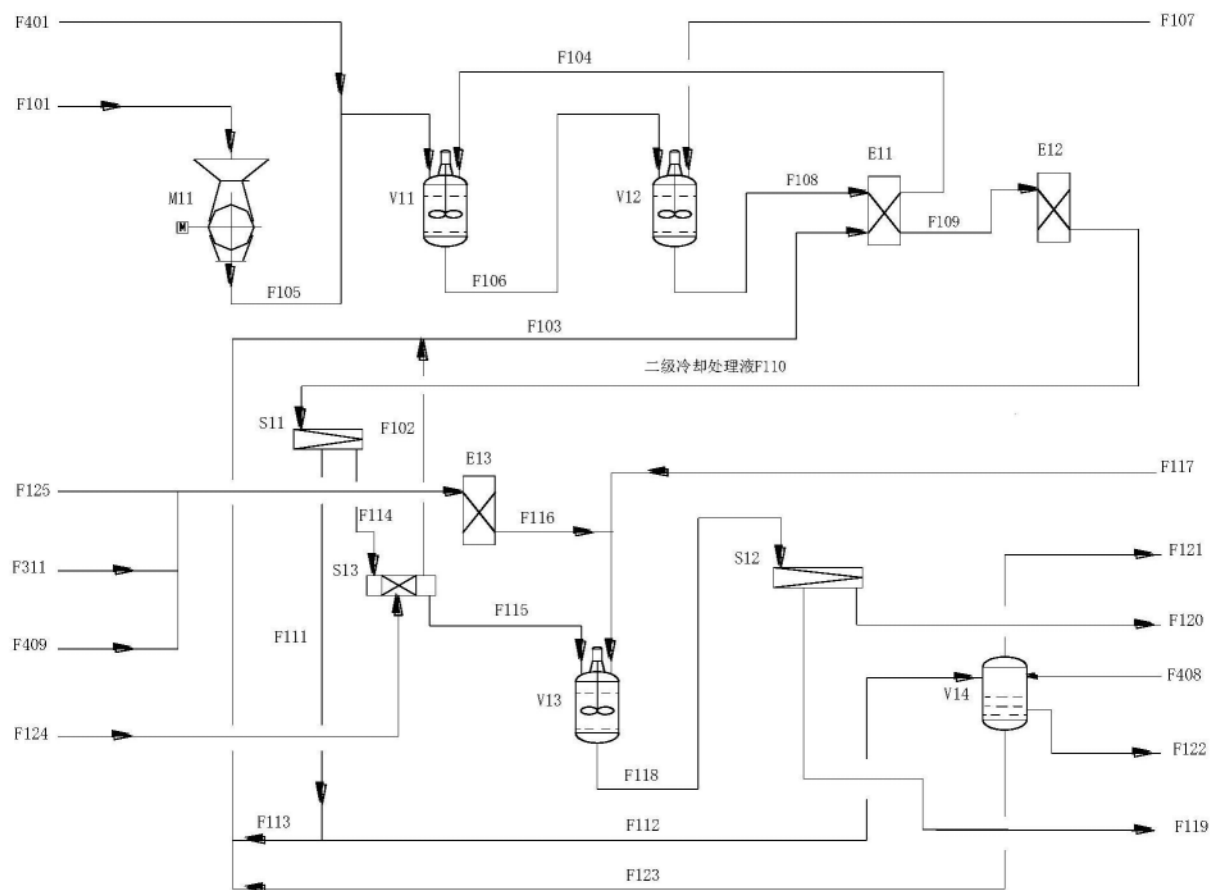


图1

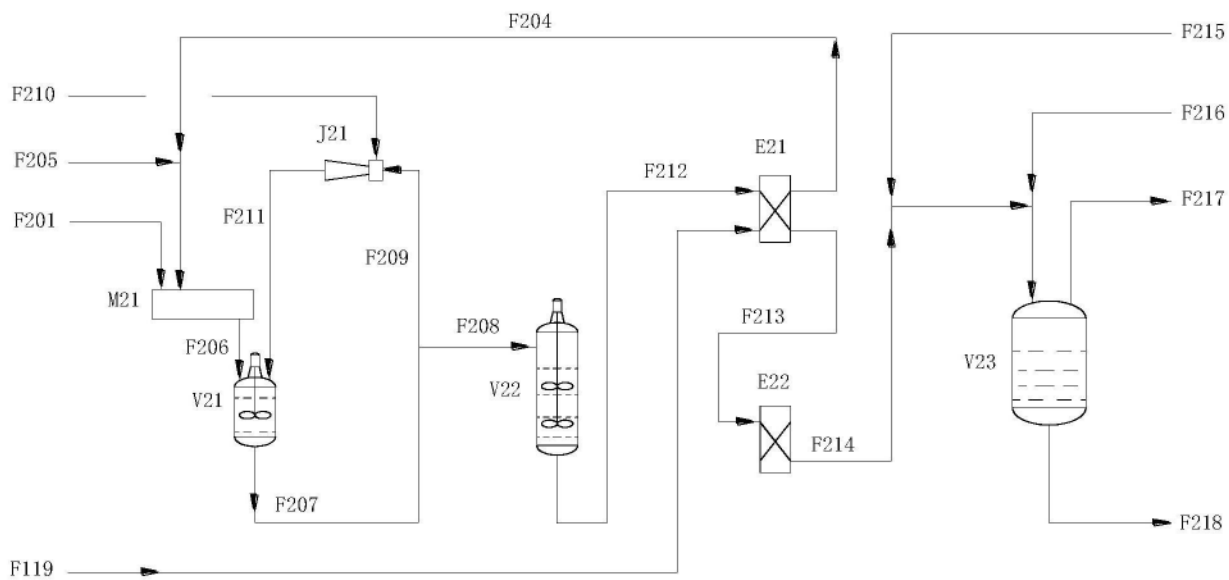


图2

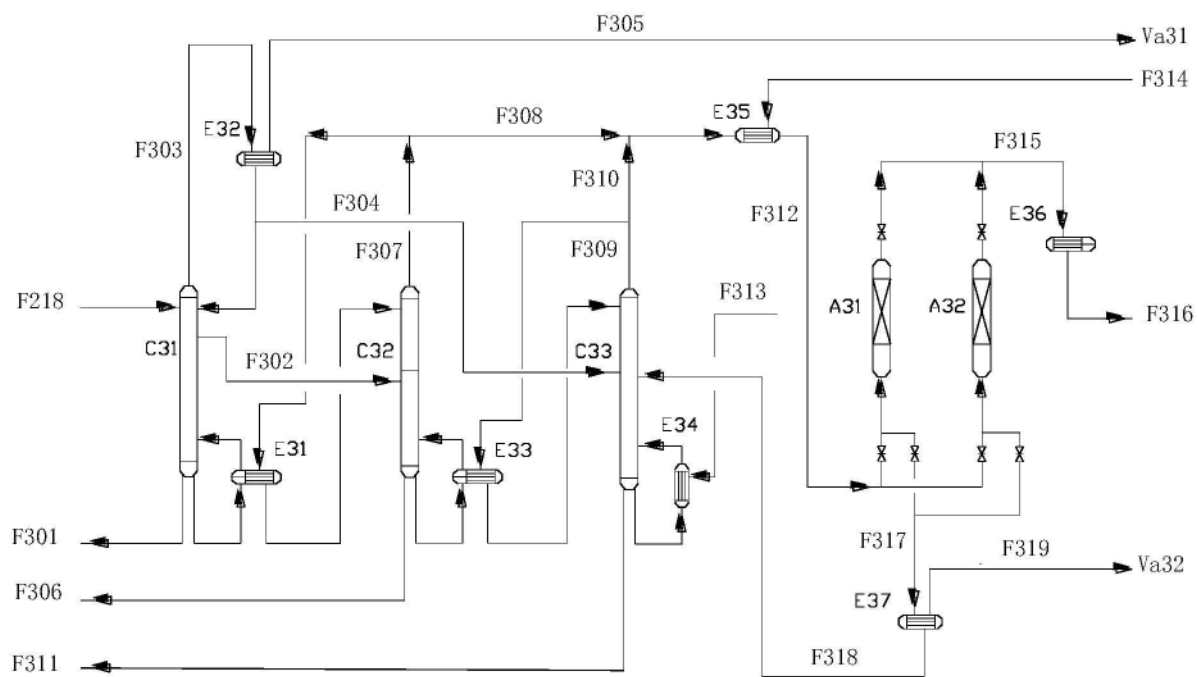


图3

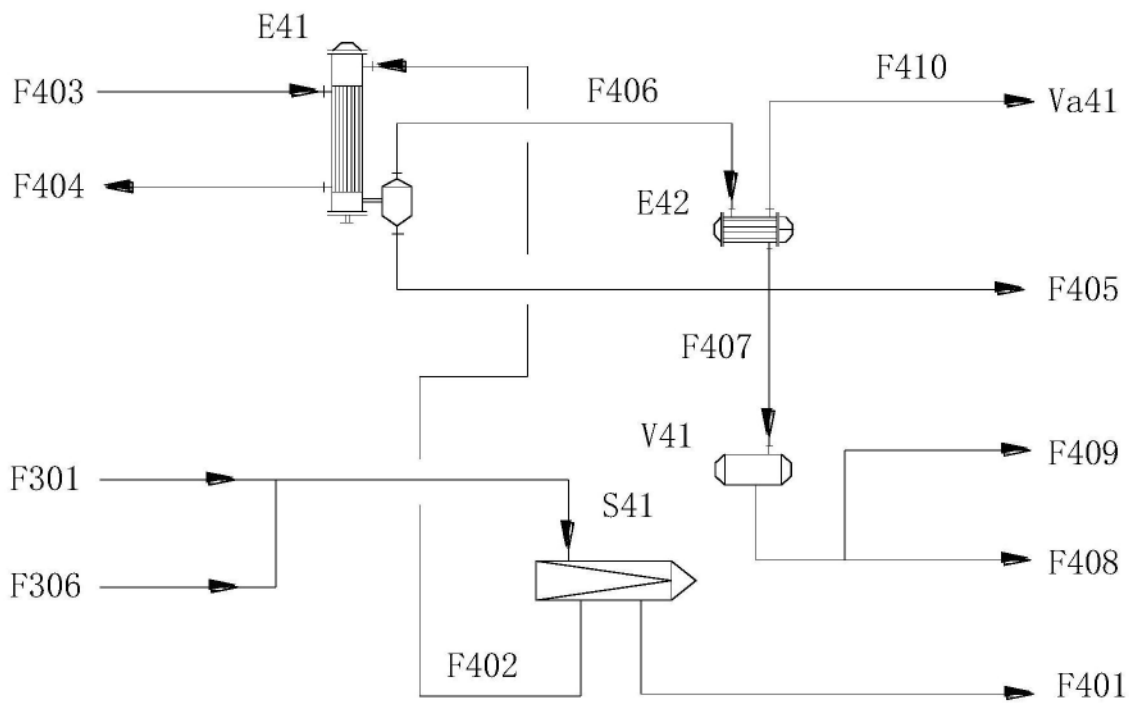


图4