

海外纵横

绿色工业新亮点:大豆制备聚氨酯

宋玉春

(北京燕山石化公司研究院信息中心,北京 102500)

摘要:介绍了国外大豆制备聚氨酯产品的开发、应用情况。重点分析了陶氏化学公司 Renuva 产品的合成工艺、产品性能和用途,以及大豆油基多元醇产业发展存在的挑战;同时叙述了卡吉尔公司 BiOH 牌大豆油基多元醇的生产应用情况;最后介绍了其他公司大豆制备多元醇的开发情况。

关键词:聚氨酯;大豆;绿色合成;多元醇

中图分类号:TQ323.8;S565.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)03-0084-03

Highlight of green industry: Polyurethane from soybeans

SONG Yu-chun

(Information Center of Research Institute, Beijing Yansan Petrochemical Co., Beijing 102500, China)

Abstract: The development and application of polyurethane(PUR) which is made by soybeans is introduced. The process, properties and use of Renuva produced by Dow Chemical Corporation, as well as the challenges that of soybean-oil based polyols industry is faced with are analyzed. At the same time, the production and application of BiOH soybean-oil based polyols produced by Cargill Inc. is reviewed. At last, the development of polyols preparation from soybeans made by other companies are summarized.

Key words: polyurethane; soybean; green synthesis; polyols

聚乳酸(PLA)和聚己二酸 1,6-己二醇酯(PHA)已经在生物塑料市场获得消费者的认可。用植物油即聚醚多元醇(NOP)来生产聚氨酯(聚氨基甲酸酯)泡沫正为“绿色”塑料市场开辟新的方法和途径。

1 陶氏化学公司大豆制备聚氨酯实现商业化

2007年9月24—26日在美国佛罗里达州奥兰多市(Orlando, FL)举行了北美聚氨酯展会(UTECH)。在该展会上,美国陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)宣布实现了名为“Renuva”的大豆油基聚醚多元醇的商业化生产。该公司从20世纪90年代就开始开展此项研究,在2000年收购联碳公司(UCC)获得该公司技术的基础上,成功地开发了大豆油基聚醚多元醇的生产工艺。陶氏化学公司是世界上最大的聚醚多元醇生产商,拥有20余座聚氨酯生产厂和系统企业,年销售收入50亿美元,在全球绿色替代物市场中占有重要的地位。

1.1 产品用途

陶氏化学公司表示 Renuva 是第一代大豆油基聚醚多元醇,具有广泛的用途,可以用于聚氨酯泡沫、涂料、黏合剂、密封剂和弹性体。用 Renuva 制备

的开孔型泡沫可以在很宽的温度范围内具有黏弹性,可应用于寝具和家具的生产。陶氏化学公司生产的第一代泡沫中含有20%的生物基物质。从自身生命周期角度来讲,生产 Renuva 比传统的多元醇节省60%以上的原料,而且排放的气体属于中性温室气体。

陶氏化学公司正在开展 Renuva 的应用研究。该公司代表将1种用 Renuva 制备的保险杠面板样品带到2007年北美聚氨酯展会上,这种保险杠面板具有超强的稳定性。在某些应用领域, Renuva 具有比石油衍生泡沫更为优异的性能,如永久压缩变形性能和硬度,以及持久性能等。

目前,陶氏化学公司将 Renuva 的应用市场目标锁定在交通、寝具、家具、地毯、涂料、黏合剂、密封剂和弹性体等,可生产用于汽车的座位、扶手、靠头和顶篷泡沫,还可用于寝具具有黏弹记忆性的泡沫;也可制备地毯背衬、涂料、喷涂弹性体以及单组分、双组分黏合剂和密封剂。

1.2 合成工艺

陶氏化学公司生产 Renuva 的工艺分为4个步骤:甲醇解反应、加氢构化反应、加氢反应和聚合反

应,其中第2步反应技术来自前联碳公司。Renuva产品的差异化取决于大豆的产地和其他因素,如生长季节的干旱程度等。大豆脂肪酸组分各不相同,因此陶氏化学公司采用加氢异构化反应来解决这一问题,取得了理想效果。加氢异构化反应是一个氧化过程,在这一过程中,酯从大豆油的甘油三酸酯中分离出来,与一氧化碳和氢气反应,在烷基链上的不饱和碳键上获得一个乙醛基。这就降低了分子链上碳、碳双键的数量,从而降低了自动氧化反应的机会。由于大豆油是食用油,如果发生氧化反应则很容易腐臭,因此抑制氧化反应的发生具有重要意义。

1.3 存在问题

根据陶氏化学公司的资料,用于模塑泡沫的多元醇通常具有较高的分子质量、官能度和反应活性。由于多元醇含有环氧乙烷嵌段,可以使得聚合物主链末端含有一个活性的氢氧根基团,这对于将天然油基多元醇应用于模塑泡沫来说是个挑战。

另一个潜在的挑战是越来越多的植物油将用来生产生物柴油。美国总统已经多次强调要大力发展生物柴油的研究与生产,这将为大豆油基多元醇的生产带来潜在的原料竞争问题。

2005年5月,美国总统布什考察弗吉尼亚州(Virginia)生物柴油厂时表示,美国生物柴油的销售数量已经从1999年的50万加仑(1加仑=3.785 L)增至2004年的3000万加仑。随着美国政府的各项优惠措施和政策的陆续出台,如税收优惠和财政补

贴等,美国生物柴油产业将会加速发展。

陶氏化学公司聚氨酯业务开发部经理 Erin O'Driscoll指出,在过去2~3年中,大豆油市场已经发生了剧烈变化。所有植物油的价格都已经大幅上涨。为了应对这种情况,陶氏化学公司正在研究替代种子油,包括葵花籽油、红花油和油菜籽油。但是还没有研究这些替代种子油对最终产品的性能会造成何种影响。陶氏化学公司对增加原料多元化十分感兴趣,但对原料多元化究竟能在多大程度上帮助提高产品的多样化还没有把握。在对产品性能研究的基础上,陶氏化学公司选择棕榈油作为潜在的替代原料。

根据美国伊利诺斯州大学的一项研究报告,尽管美国农业部(United States Department of Agriculture, USDA)表示自1981年以来美国大豆油产量翻了一番,从110亿磅(1磅=453.599g)增至2006年的202亿磅。但是2007年8月伊利诺斯州(Illinois)中部的大豆现货价格比2006年9月平均上涨了42%,而同期的大豆油价格也上涨了48%。

2 卡吉尔公司大豆制备聚氨酯注重绿色应用

在生物基多元醇领域,陶氏化学公司的竞争对手卡吉尔(Cargill)公司在2007年北美聚氨酯展会上也发布了该公司所取得新进展。该公司将把其牌号为“BiOH”的大豆油基多元醇的生产业务拓展至南美洲,在其现有位于巴西圣保罗(Sao Paulo)的植物油

(上接第83页)

规模效应等措施,提高企业自身竞争力的同时,促进了产业的可持续发展。Logistic方程和复杂适应理论的结合使用,对于分析资源型产业系统演化有借鉴意义。

注:本文采用集中率予以表示,集中率(concentration, CR)的简单计算方法是:计算某行业排名前K位的企业总收益(或市场占有率)占整个产业的比率。计算排名前10位的企业总产量占全国总产量的比率, $CR_{10} = \frac{\sum_{i=1}^{10} M_i}{\sum_{i=1}^n M_i}$, i 代表单个企业, n 代表企业数量, M_i 代表单个企业的收益。

参考文献

- [1] 王锋正,郭晓川.资源型产业集群与内蒙古经济发展[J].工业技术经济,2007,26(1):51-53.
- [2] 于志明,孙宋芝.资源型产业城市发展规律初探[J].经济问题探索,2006(3):64-67.
- [3] 李振基,陈小麟,郑海雷,等.生态学[M].2版.北京:科学出版社,2004:119-122.
- [4] 李博,杨持,林鹏,等.生态学[M].北京:高等教育出版社,2001:51-54.
- [5] 郑元润.红花草基沙地樟子松种群优势度增长动态及自疏规律的研究[J].武汉植物学研究,1999,17(4):339-344.
- [6] 叶金国,陈燕.我国能源产业系统的演化过程与混沌[J].数学的实践与认识,2005,35(8):5-10.
- [7] 李子奈.高等计量经济学[M].北京:清华大学出版社,2000.
- [8] Holland J H. Hidden order: How adaptation Builds Complexity[M]. Addison-Wesley publishing Company, 1995.
- [9] 许国志.系统科学[M].上海:上海科技教育出版社,2000.
- [10] 中国化工网信息员.目前我国磷化工可持续发展面临三大制约因素[EB/OL]. 2006-09-15. <http://news.chemnet.com/item/2006-09-15/320060.html>.
- [11] 杨大成.我国各省区产业结构效率及产业聚集度分析[J].集团经济研究,2007(25):213-214.
- [12] 中国化工网信息员.近期黄磷产销情况分析[EB/OL]. 2003-06-04. <http://cna.chemnet.com/content/2003-06-04/63594.html>. ■

加工厂采用专有技术生产大豆油基多元醇。卡吉尔 BiOH 公司业务经理 Yusuf Wazirzada 表示 BiOH 牌大豆油基多元醇已经商业化生产 2 年了, 尽管不能提供准确的生产数据, 但估计应该已经向市场投放了 1 000 万磅的产品。

卡吉尔公司在生产生物基多元醇方面定位独特, 并不销售具有价格竞争优势的石油基多元醇。Wazirzada 表示生物基多元醇吸引人的地方不在于经济效益, 而在于它是“绿色”产品。消费者对石油化学品供应链的无处不在感到厌烦, 对“绿色”产品的偏好却与日俱增。该公司生产的 BiOH 牌大豆油基多元醇主要用于制备性能柔韧、坚韧的泡沫。这些泡沫中多元醇的生物基物质质量分数高达 30% ~ 35%, 而这些泡沫的最终产品中生物基物质的质量分数也达到 15% ~ 20%。

卡吉尔公司高级应用开发工程师 Jack Dai 指出 BiOH 牌大豆油基多元醇已经获得美国环境保护机构的认可, 并获得 2007 年美国绿色化学挑战奖的设计绿色化学品奖, 与石油基同类产品相比, 可以降低 25% 的能源需求, 减少 36% 的温室气体排放。Cargill 公司产品主要销往北美洲、欧洲和新开发的拉丁美洲市场, 随着业务的增长, 该公司还考虑除了欧洲和亚洲外在美国增设工厂。从植物油如大豆油中提炼而成的植物油多元醇可以减少对环境的污染, 目前这种多元醇被用来制造床垫、家具和汽车用软泡沫。

卡吉尔公司和陶氏化学公司将这种大豆油基多元醇归为第 1 代生物基多元醇, 第 2 代生物基多元醇的单体正在研究之中, 将用来生产致密型聚氨酯系统。为了加速研究开发进度, 卡吉尔公司在明尼苏达州 Plymouth 建成并投用了 1 座 19 000 平方英尺 (1 平方英尺 = 0.093 m²) 的研究与开发试验厂。该厂装备有 1 套 KraussMaffei 反应注射模塑系统。

德国克劳斯玛菲塑料机械公司 (KraussMaffei) 的反应工艺机械部总裁 John-Paul Mead 解释说, 单纯从机械角度讲, 生产大豆油基多元醇的 KraussMaffei 反应注射模塑系统与普通的反应注射模塑系统并没有太大的不同, 而 1 个较为明显的不同在于增加了 1 台喂料泵。

3 其他公司竞相投入研发行列

全球聚氨酯工业的领军人物德国拜尔材料科技公司 (Bayer MaterialScience) 正在可再生多元醇的研

究和生产领域独自开展工作。BayStems 北美公司负责人 Kirk Bourgeois 指出拜尔材料科技公司的研究重点是大豆油以及其他植物油。拜尔材料科技公司使用大豆油基多元醇生产出了 Baydur 730S, 并且在该领域已经进行了 2 项商业化应用。

拜尔材料科技公司在 2007 年北美聚氨酯展会上展示了 1 种大豆油基多元醇制成的汽车靠头。所有的大型汽车生产企业对这种材料表示认可。该材料的第 1 个商业应用将是福特 (Ford) 公司在其 2008 Mustang 款轿车中采用由该材料制成的座椅靠垫和座椅后被。

被福特汽车公司应用的大豆油基多元醇材料是由大豆聚氨酯系统材料 (Urethane Soy Systems) 公司生产的大豆基聚醚 Soy Oyl 组成。该公司与此领域中其他竞争对手不同, 自己种植大豆, 自己加工合成多元醇, 然后自己制成聚氨酯泡沫。该公司研究与开发部主任 Eric Geiger 表示: 市场已经受到生物柴油和生物基多元醇的冲击, 但总体来讲, 植物油的应用仍不如石油广泛。在 Urethane Soy Systems 公司生产的 10 亿加仑的大豆油中, 仅有 1 亿加仑用于生产生物柴油, 5 000 万 ~ 7 500 万加仑用于生产大豆油基多元醇。

亚洲最大玉米提炼商之一——大成生化科技集团有限公司宣布计划 2008 年扩大多元醇生产。公司位于长春的 20 万 t/a 聚醚多元醇装置生产出来的产品已经投放市场。凭综合一体化生产设施及先进的商业化生产技术, 该集团除上游玉米提炼已建立了领导地位, 亦成功扩大了下游产品系列。除了一系列上游产品包括玉米淀粉、玉米纤维、玉米蛋白粉及玉米油外, 大成生化科技集团有限公司更开发了四大类高附加值的下游产品, 包括氨基酸、玉米甜味剂、变性淀粉及多元醇化学品。

陶氏化学公司多元醇业务部主任在 2007 年北美聚氨酯会议上指出 2007 年是北美聚氨酯会召开 50 周年。1957 年, 第一块柔性聚氨酯泡沫诞生, 经过 50 年的发展, 聚氨酯工业已经有了长足发展。美国聚氨酯目前销售收入为 190 亿美元/a, 雇用员工 200 000 名。这充分说明了聚氨酯工业已经今非昔比。然而, 随着消费者“绿色”意识的不断增强, 全球聚氨酯工业面临必须革新才能继续发展的挑战。聚氨酯工业要想生存并继续发展, 就必须很好地理解可持续发展的含义。保证产品安全, 并实现可持续生产将是全球聚氨酯工业前进的风向标。■