

开发导向

专家介绍四大领域开发热点

——“2005 年全国化工技术交流和成果推广会”纪要

由中国化工信息中心主办、《现代化工》编辑部承办的“2005 年全国化工技术交流和成果推广会”于 2005 年 8 月 18~20 日在北京成功召开。此次会议是根据科技部“成果推广信息平台项目”建设工作的需要及广大化工科研单位和生产企业的要求而召开的,是融生物化工、精细化工、新材料、环保与能源四大重点领域为一体的行业盛会,旨在为科研单位和企业的交流与合作搭建桥梁,促进成果转化和科技进步。共有来自全国各地的近百名专家和代表参加了大会,“国家科技成果网”和十几个大学、科研院所所在会上发布了新近开发的项目信息。会议期间安排项目发布单位和寻求项目的企业直接洽谈和交流,为参会代表和专家交流提供了一个极好机会,营造了项目发布方和寻求项目双方洽谈的理想气氛。

本次大会得到了四大领域专家的大力支持,汪燮卿院士、杨锦宗院士亲自参加会议,汪燮卿院士以及谭天伟、邢新会、王大全、张淑芬、魏飞、李鑫钢等国内知名专家就生物化工、精细化工、新材料、环保与能源等领域的发展趋势和开发热点做了专题报告。本文将报告中的精华部分浓缩如下,以飨读者。

1 我国能源呈多元化发展趋势

汪燮卿院士在题为“我国能源发展多元化趋势”的报告中对我国能源问题进行了论述。

(1) 目前存在的主要问题

①能源结构中优质能源的比重较小;②以煤炭为主体的能源结构,存在着诸多问题;③石油资源短缺现象日益严重,石油安全问题日益突出。

(2) 未来需求态势

①我国一次能源的需求量将不断扩大,从 2003 年的 17.95 亿 t 标准煤上升到 2050 年的 46.5 亿 t 标准煤。以煤炭为主体的能源结构将长期维持不变,但煤炭在能源中的比重将逐步下降;②石油在一次能源中的比重基本维持不变,但绝对需求量快速上升;③天然气在能源结构中不仅比重迅速上升,而且绝对需求量迅速上升;④水电、核电和其他绿色能源的比重将快速上升;⑤发展绿色、可再生能源在我国将变得越来越重要。

(3) 面对的问题

①石油安全问题;②节约能源问题;③煤炭清洁化利用问题;④车用能源的清洁化问题。

(4) 解决途径

①有效利用现有石油资源,发展重油深度加工技术;加大石油勘探开发力度,扩大资源接替率,开发非常规的石油资源:稠油、页岩油、油砂沥青等;充分利用“和平和发展”为主题的国际局势,采取走出去的策略,开发和利用国际石油资源;开发石油替代能源技术,如 GTL 技术、CTL 技术、生物柴油技术、乙醇汽油技术等;发展燃料电池汽车技术。②调整产业结构,尽可能发展低能耗的工业产业结构;提高能源转换和用能设备效率;加快制定节能标准和节能法规;提高全民节能意识和观念。③大力发展煤炭发电技术;发展煤炭选煤技术(脱硫技术);探索煤炭清洁利用新途径,包括煤化工多联产技术、煤炭气化技术等。④石油产品(汽油和柴油)清洁化;发展清洁代用燃料技术;发展燃料电池汽车技术。

2 工业生物技术发展迅猛

工业生物技术已经成为继生物制药、生物农业后的第三次生物技术浪潮,将对物质制造和加工、生物能源及生态与环境保护产生极其深远的影响。工业生物技术的核心是生物催化,作为生物催化剂的酶在工业生物催化中起着关键性的作用。北京化工大学谭天伟教授和清华大学邢新会教授在其报告中介绍了部分利用生物催化法合成精细化学品的新技术以及环境生物技术。

(1) 发酵法生产透明质酸

透明质酸(Hyaluronic acid, HA)由于具有优良的保湿性而在化妆品中有重要应用。国际上药用级透明质酸价格高达 20 万美元/kg。

目前透明质酸生产方法主要有 2 种:一种是从动物组织中提取,另一种是微生物发酵法。由于原料有限,从动物组织中提取透明质酸的方法很难形成大规模生产,而且由于含量低,分离过程复杂,生产成本很高。国外自 20 世纪 80 年代开始研究利用发酵法生产透明质酸。北京化工大学开发了发酵法生产透明质酸的新工艺,采用 γ 射线结合磁场诱变得到了透明质酸高产菌。

(2) 发酵法生产谷胱甘肽

谷胱甘肽(GSH)是一种具有重要生理功能的活性三肽,是细胞内主要还原物质,能保护细胞免受氧化型、毒害性化合物和辐射的伤害。同时 GSH 还是细胞内某些酶的辅因子,参与细胞内的代

谢循环。因此,GSH 在医学、食品及化妆品方面有着广泛用途。谷胱甘肽生产方法有:萃取法、发酵法、酶法及化学合成法。化学合成得率比较低,而且污染严重。酶法近几年有报道,但目前还没有工业化报告。

(3) 发酵法生产 L-乳酸

化学合成法是以乙醛和氢氰酸为原料,生产无旋光性的 DL-乳酸。由于原料有毒性,其生产受到限制。

发酵法生产乳酸,可通过菌种和培养条件的选择而获得具有立体专一性的 L-乳酸或 D-乳酸或是 2 种异构体以一定比例混合的消旋体。发酵法具有原料来源广泛、生产成本低、安全性高等优点而成为生产乳酸的重要方法。乳酸菌发酵法生产乳酸具有糖利用率高、不耗氧、操作方便、能耗低等优点,在乳酸工业中具有广阔的发展前景。

(4) 用脂肪酶合成棕榈酸异辛酯

棕榈酸异辛酯用于许多塑料如聚氯乙烯的增塑剂、化妆品中的延展剂和许多精细化工的溶剂润滑剂等。我国棕榈酸异辛酯的总市场需求量在 8 000~10 000 t/a,产量估计有 3 000 t/a 左右,每年需进口大量的棕榈酸异辛酯。

目前国内外棕榈酸异辛酯生产方法全部为化学法,该方法能耗大,而且颜色较深,反应转化率一般在 85%~92%。北京化工大学在国内外首先开发了采用脂肪酶催化合成棕榈酸异辛酯的工艺,即采用棕榈酸和异辛醇在脂肪酶催化下合成棕榈酸异辛酯,转化率达到 95% 以上。

(5) 用脂肪酶合成维生素 A 棕榈酸酯

维生素 A 棕榈酯相对维生素 A、维生素 A 醋酸酯具有化学性质稳定、不易分解等优点,已广泛应用于化妆品、药物、饲料等。目前,国际市场对维生素 A 棕榈酸酯的需求量为 600 t/a,主要被瑞士的 Roche 公司和德国的 BASF 公司所垄断。国内市场对其的需求量近年逐渐增加,大约为 200 t/a,基本依赖进口,价格昂贵,市场价约为 76 万元/t。

北京化工大学自行开发的发酵法生产脂肪酶技术属于国家“九五”攻关课题,现在已经完成了中试,并申请了国家专利(专利受理号为 02117514.0)。

(6) 脂肪酶合成中链甘油酯

中链甘油酯如辛酸、癸酸甘油酯,在肠道中极易水解,不需要胰液和胆汁的作用,可以酯的形式直接吸收到肠黏膜中去,常用于婴儿及肠胃吸收功能障碍

疾病患者的营养品中。其中单甘油酯能溶解类固醇,对治疗人体的胆结石有显著作用,对胆汁酸的分泌也有抑制作用。二酯用来制备一些药物的前体和无毒副作用载体。北京化工大学研究了固定化脂肪酶催化合成甘油短链脂肪酸酯,采用自己开发的膜固定化脂肪酶,进行合成工艺的优化,转化率达到98%。

(7) 葛根素分子印迹分离技术

葛根素是一种重要的医用原料,目前葛根素的分离主要靠大孔吸附树脂吸附,需要6步才能达到97%以上的纯度,总收率仅为7%~9%。北京化工大学采用环糊精分子印迹技术,一步便可以达到97%的纯度,总收率可达40%以上,比传统工艺提高3倍。目前该方法已申请国家发明专利。

(8) 发酵废菌丝体提取麦角固醇

麦角固醇是一种重要的医药化工原料,可用于“考的松”和“激素黄体酮”等药物和农药的生产,同时又是维生素D₂的主要生产原料。北京化工大学开发了从菌丝体中提取麦角固醇新工艺,并已实现了产业化。

(9) 肝素酶的重组大肠杆菌高效生产、分离耦合及其应用技术

肝素酶I是一种特异作用于肝素(heparin)和类肝素分子的多糖裂解酶,具有重要的应用价值。我国是肝素原料的生产大国,开发酶法低分子肝素生产技术具有重要的意义。

清华大学利用融合蛋白技术构建了一套大肠杆菌的表达系统,能够高效地表达可溶性的肝素酶I,并通过亲和分离简化了肝素酶的纯化操作。利用融合蛋白的亲合吸附能力容易实现肝素酶I的定向固定化,使开发高效肝素酶反应器成为可能。该研究为肝素酶的工业化生产及其应用奠定了技术基础。

(10) 好氧-厌氧反复耦合生物反应器处理废水新工艺

目前针对剩余污泥的生物处理方法研究主要集中在3个方面:一是对已经产生的剩余污泥进行处理后再返回到曝气池作进一步的处理;二是在污水处理过程中减少污泥产量;三是通过剩余污泥的原位降解开发不产生剩余污泥的污水处理技术。为了研发剩余污泥原位分解型废水生物处理技术,清华大学利用多孔微生物载体,构建了在废水的流动方向上具有好氧/微好氧/厌氧区域交替出现的生物反应器,对该反应器的废水处理过程特性及其机理进行了实验室规模的研究,并进一步进行了中试研究和工业应用,该技术将对废水生物处理行业产生深远影响。

3 生物质化学品的开发成为精细化工领域开发热点

据估算,目前地球上每年新生成的生物质资源换算约为消耗石油天然气和

煤等能源总量的10倍。生物质资源既可作为能源,也可加工成化学品。生物质资源已越来越得到化学工业界的高度重视。大连理工大学精细化工国家重点实验室张淑芬教授在其专题报告中介绍了利用生物开发精细化学品的开发和应用情况。

(1) 葡萄糖和蔗糖化学品

葡萄糖和蔗糖化学品目前以糖基表面活性剂的研究、开发和应用为主。已工业化应用的糖基表面活性剂主要有烷基多苷(Alkyl polyglycosides)及其衍生物(如甲基葡萄糖苷酯、阴离子烷基多苷衍生物等)、葡萄糖酰胺(Fatty acid *N*-methyl glucamide)、蔗糖酯(sucrose esters)、脱水山梨醇(Span)及其乙氧基化衍生物(Tween)。

烷基糖苷适合用于个人保护用品和洗涤剂;糖酯更适合用于个人保护用品、食品和制药业。可以预见,随着应用研究的不断深入,糖基表面活性剂的应用潜力与市场是十分巨大的。

(2) 淀粉化学品

由于淀粉物丰富易得,价廉且能分散于冷水中,而比其他多糖具有更高得反应性能,可经物理、化学或生物等方法,将其用作工业材料。我国变性淀粉研究始于20世纪80年代,至今已得到很大发展。现已在纺织、造纸、食品、饲料、铸造、医药、建筑、石油钻井等领域中应用。

(3) 纤维素化学品

纤维素是自然界中最为丰富的资源。纤维素是一种多羟基的聚合物,因而可以进行一系列类似醇类化合物的化学反应,生成完全不同于纤维素性质的衍生物,如纤维素酯、醚等。此外,另一类相当重要的纤维素改性产物——纤维素接枝共聚物是一类以纤维素为主链、合成高分子为侧链的梳状聚合物。

(4) 木质素化学品

木质素在自然界中的储量仅次于纤维素。木质素是一种芳香类生物聚合物。在植物体内木质素与纤维素、半纤维素等一起构成超分子体系,其中纤维素是增强相,木质素是基体相;木质素分子结构中含有多种微生物稳定的键型,不易被微生物降解,使植物具有一定的耐久性。木质素可以经催化氢化、催化氧化、高温加热及多种化学反应降解而得到酚、苯、香兰素、苯甲醛、苯甲酸、几甲基亚砷及不同的低分子质量芳香和杂环化合物。所以,木质素可能成为有机化学工业的重要资源。

(5) 油脂化学品

2000年全球油和脂肪的产量约为1.08亿t,其中大部分(约85%)作为食品工业和家庭用油被消耗掉,1050万t用于油脂基化学品的制造,其余用来制造肥皂和动物饲料。而近几年在东南亚投资新建的数个油脂加工厂将进一步增

加这些油脂化学品的产能。目前在国际市场上,由油脂基和石油基制备的脂肪醇各占50%。与油脂有关的表面活性剂主要有以下7种:

① α -磺基脂肪酸甲酯(MES);② 脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEO);③ 酯基季铵盐;④ *N*-酰基乙二胺四乙酸盐(LED3A);⑤ 以其他脂肪酸为原料的新型表面活性剂;⑥ 烷基多苷(APG);⑦ *N*-甲基葡糖酰胺(AGA)。

4 碳纳米管的研究新进展

碳纳米管是一种具有高长径比、高强度及导电性的中空管状结构的纳米材料,是制备场发射器件、微电子器件、催化材料、纳米复合材料的基础。但碳纳米管的应用及产业化过程还存在着碳纳米管结构控制、批量生产、应用技术研发等问题。清华大学化工学院魏飞教授在其专题报告中介绍了碳纳米管的特征、批量制备、纯化、分散及与高分子复合等方面的研究进展。

(1) 碳纳米管制备反应器

目前碳纳米管的制备有3种方法:石墨电弧法、激光热解法及化学气相沉积法。化学气相沉积法是目前制备碳纳米管被看好的方法,但这一过程由于有固体纳米碳的生成并伴有催化剂失活现象,因而对纳米金属催化剂制备、反应器内气固接触方式及传递、反应物的移出、反应器的操作区等问题提出了较高的要求。

合理的催化剂设计是保证碳纳米管在生长过程中的反应物传递阻力小、生长空间不受阻、产生的反应热可移出的关键。需解决纳米催化剂设计、纳米粉体处理过程的能量、物质运输、反应器流型及反应器设计等众多不同尺度下的工程问题。

(2) 纳米聚团行为

近年来在对纳米材料流动研究中发现,一些纳米级的颗粒可以有很好的流动性,其聚团结构起了十分重要的作用,从而形成非紧密接触的团聚体,这种结构能使纳米颗粒间作用力大大减弱,可以形成稳定的散式流态状态并可进行进一步的工程化处理。在这一概念下所发展的纳米聚团床反应器,可以实现对纳米材料的输送、传热、传质、反应等一些制备过程中所必须的大批量工程化处理。从而实现15 kg/h批量制备高质量的多壁碳纳米管。

在此基础上通过高温整形及纯化技术的深入研究,认识清楚了碳纳米管的脱除金属催化剂及其载体的机理,从而使批量制备的碳纳米管的纯度可达99.95%以上,为其大规模应用创造了条件。同时经混酸处理的碳纳米管可进行表面官能团化并可进行能好地单分散,为其与高分子复合创造了条件。