

编者按:为了缓解未来能源与环境的双重压力,世界各国都十分重视可再生能源,特别是生物质资源的开发和利用,生物质资源作为石油煤炭等化石资源的理想替代品已引起了全球的广泛重视。传统的石油和化工产业,产品大多是以石油和煤炭等为源头生产的,但随着石油价格的日益攀升,煤炭的过度开采,化石资源日渐匮乏,能源、原料的短缺将成为石油和化学工业发展的瓶颈。另一方面,传统的石油和化工产业使环境进一步恶化,治理难度加大。与此同时,地球上存量巨大的生物质资源却未能得到有效的利用。美国在生物资源的利用方面一直处于领先的地位。我国目前在生物能源和有机化学品方面的开发已取得一定的成果,研发范围在不断扩大,已出现新的开发热潮。本刊在本期刊出“生物质精细化学品的发展机遇”“生物炼制发展现状及前景展望”“生物质热解制燃料油及化学品的工艺技术研究进展”“生物柴油制备方法的应用研究进展”“乙醇制备乙烯研究”等文章,作者从不同的角度阐述了我国在该方面的发展前景及研究进展,对我国生物资源的开发将有一定的参考价值,欢迎广大读者阅读。

——本刊编辑部

专论与评述

生物质精细化学品的发展机遇

张淑芬,杨锦宗

(大连理工大学精细化工国家重点实验室,辽宁大连 116012)

摘要:生物质经济时代正在到来。生物质产品正冲击着石油资源精细化学品以及其他石油资源化学品。介绍了一些具有代表性的,在世界范围内可规模生产应用的并且受到广泛关注的生物质精细化学品,如单糖、二糖类和多糖类精细化学品。由于生物质精细化学品制备过程的环境友好性和产品的可生物降解性都为循环经济和可持续发展提供了实际可行性,生物质精细化学品正面临着良好的历史发展机遇。

关键词:生物质;精细化学品;化石能源;环境;循环经济

中图分类号:TQ-9

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2006)04-0001-05

Development chance of biomass fine chemicals

ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong

(State Key Laboratory for Fine Chemical Engineering, Dalian University of Science and Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The age of biomass economy is coming. The products from biomass are impacting fine chemicals and other chemicals both from petroleum. Some biomass fine chemicals, which can be mass-produced have been noticed widely, like monosaccharide, bisaccharide and polysaccharide, are introduced. There is a good development chance unfolding before the biomass fine chemicals because of its environmental friendship in preparation process and bio-degradability of the products.

Key words: biomass; fine chemicals; fossil energy; environment; recycling economy

1 概述

生物质是指由植物、动物或微生物生命体所合成得到的物质的总称,分为植物生物质、动物生物质和微生物生物质。据估算,目前地球每年新生成的植物生物质资源和可再生废弃物资源(包括农业废弃物、林业废弃物、畜牧业废弃物、水产废弃物和城市垃圾等)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。美国、欧洲、中国、印度、泰国等森林覆盖面积大或为农业国家,生物质资源可以满足能源和有机化学品的需要。以美国为例,以生物质资源为原料制备的化学品情况如表 1 所示^[1]。

美国生物质资源研究的短期目标是:2010 年对生物质资源的利用量将是表 1 所示统计量的 3 倍。这将给农业等产业带来相当于 150 亿~200 亿美元的经济效益。而且,相当于减少 1 亿 t CO₂ 的排放,等同于减少 7 000 万辆汽车尾气排放的效果。美国

收稿日期:2006-02-22

作者简介:张淑芬(1960-),女,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为染料化学与光化学、生物质化学品开发应用基础研究、精细化工合成新技术,0411-88993621, zhangshf@chem.dlut.edu.cn。

表 1 美国非食用生物质资源用量 Mt/a

生物质源	利用量	用途
工业用淀粉	3.0	粘合剂、聚合物、树脂
蔬菜油	1.0	表面活性剂、油墨、涂料、树脂
天然橡胶	0.9	轮胎、生活消费品
木材提取物	0.9	油、橡胶
纤维素	0.5	纺织纤维、聚合物
木质素	0.2	粘合剂、鞣革、香草醛

注:资料来源于美国能源署。

化工行业已经开始准备迎接生物质化工产品时代的到来,如农产品加工企业 Cargill 公司在 20 世纪 90 年代初开始开发研究把粮食转变为塑料的低成本工艺,取得小试成果后,于 1997 年同陶氏化学(Dow Chemical)公司合作,在 2002 年研究取得突破性进展,投资 3 亿美元,在美国内布拉斯加州布莱尔市建成了第一个世界规模的(13.6 万 t/a)用玉米等生产聚乳酸(PLA)的工厂。试图实现新开发可生物降解塑料的工业化生产^[2]。

聚乳酸生产工艺是将磨碎的玉米经发酵生成乳酸,然后经过分离处理和聚合生成聚乳酸(PLA)。以生物资源为原料生成糖类,该工艺的优点为不生成副产物,是人们所称的“绿色工艺”。该工艺生成的产品可以生物降解,比原有的化学工艺有更多改进。批量生产使聚乳酸的生产成本从研发初期的 441 美元/kg 降到了 2.2 美元/kg 以下。这种塑料也开始以商品名 NatureworkPLA 和 Ingeo(纤维)在全球销售。近两年,油价上涨也使 PLA 塑料的成本竞争力上升。据称,油价每桶上涨 5 美元,PLA 塑料与石化产品聚酯的相对价格便会减少 0.022 美元/kg。2003 年初以来聚酯价格上升了近 40%,使 PLA 塑料与聚酯的价格差异大大缩小(价格从比聚酯高 50% 缩小到只高 20%)。因此,2004 年 1—9 月 PLA 塑料的销售额同比增加了 60%^[3]。据称,只要石油价格高,粮食价格低,这类塑料就有成本竞争力,并可减少二氧化碳的排放量。

许多大企业把开发生物质产业放在重要的位置上,最具有代表性的是杜邦公司。杜邦(DuPont)公司使用玉米生产 3GT 聚合物(聚对苯二甲酸丙二酯,在美国的商品名为 Sorona)产品所需的 1,3-丙二醇(3G)技术已取得了新的进展(如图 1 和表 2 所示)。此前,杜邦公司一直从石油中生产 1,3-丙二醇,预计从 2006 年第一季度起,以玉米为原料生产 1,3-丙二醇的年产 5 万 t 的工厂将投产^[4]。

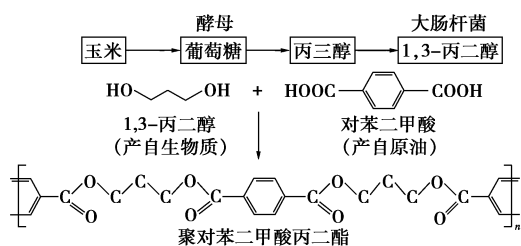


图 1 通过玉米生产聚对苯二甲酸丙二酯的反应与过程

表 2 杜邦公司开发聚对苯二甲酸丙二酯的进程

年份	事件
1994	单独分离出 1,3-丙二醇合成途径的基因
1995	与美国 Genencor International 公司共同研究
1999	成立生产流程开发小组
2000	与美国 Tate & Lyle 公司合作研究试验装置
2001	在试验装置中成功生产出 1,3-丙二醇
2006	预计在美国田纳西州的 Loudon 建成一座年产 5 万 t 1,3-丙二醇的工厂

为了原料的变更,杜邦公司从基因分离开始用了 10 余年的时间,首先从原油生产出 1,3-丙二醇,首先开发了 3GT 的用途,并确认市场对 3GT 的旺盛需求后,才将原料变更为玉米。杜邦公司计划到 2010 年使生物质产品的收入占到该公司年收入的 25%。

事实上,世界上许多国家已把发展生物质经济作为可持续性发展最重要的战略之一。这一动机源于这种经济自身具有如下的潜在特性:①其产品性能优良、增加值高;②对全球气候和环境的良好影响;③能解决日益增长的全球人口的生活生存问题。众所周知,对石油原料的依赖是现代社会最脆弱、最棘手的问题之一^[5]。可以肯定地说,人类耗尽所有化石原料的一天终将到来,所以必须找到能替代化工原材料的物质。

生物质经济时代正在到来。生物质产品正冲击着石油资源精细化学品以及其他石油资源化学品。

虽然人们对于从生物资源制造有机物质有更强烈的需求,但是生物资源不能直接作为化学原料,其均一性也存在问题。因此,如何有效地将生物质资源转换为能源和化学品是需要研究的课题。将生物质资源转换为能源或者化学品的的方法有:热化学变换、生物变换和化学变换法,或者联合使用几种方法。图 2 给出了植物生物质资源经过生物和化学转换生成化学资源的过程。

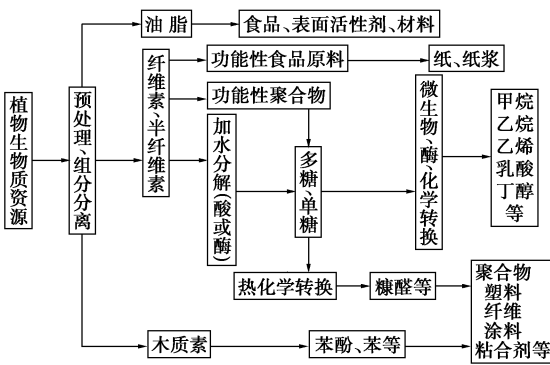


图2 植物生物质资源经生物、化学转换生成化学品的示意图

2 生物质精细化学品

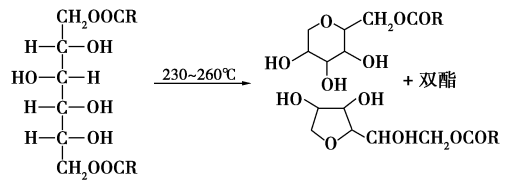
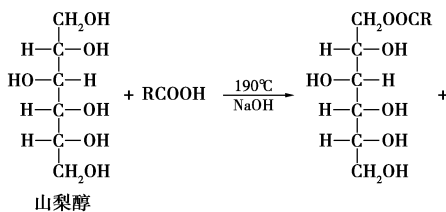
在热化学反应中,生物质被气化或液化后,不需进行组分分离,就可以直接作为燃料使用。在生物和化学组合的生物质转换中,组分分离是基础。用微生物发酵的方法,有利于高选择性地制造出高附加值的多种化学品,这是包括精细化学品的生物质资源化学品中不可缺少的方法。

以植物资源为原料制备的精细化学品种类繁多,其制备过程的环境友好性和产品的可生物降解性都为循环经济和可持续发展提供了实际可行性,因此生物质精细化学品正面临着良好的历史发展机遇。最具代表性的在世界范围内可规模生产的、应用受到广泛关注的生物质精细化学品有单糖类、二糖类等糖基生物质精细化学品,淀粉类精细化学品,纤维素、半纤维素精细化学品,木质素精细化学品和油脂类精细化学品等。笔者分别举例介绍单糖精细化学品——山梨醇酯非离子表面活性剂和烷基葡萄糖苷类表面活性剂,二糖类精细化学品——蔗糖酯,多糖类精细化学品——高性能淀粉类精细化学品等。

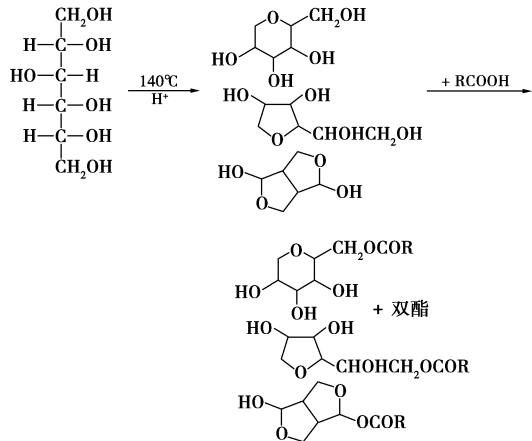
2.1 单糖精细化学品

2.1.1 山梨醇酯非离子表面活性剂

山梨醇是含有6个羟基的多元醇,由葡萄糖加氢制得。将山梨醇在酸性条件下加热,能从分子中脱掉一分子水,成为失水山梨醇。将山梨醇和失水山梨醇用脂肪酸酯化,即得山梨醇酯或失水山梨醇酯表面活性剂 Span。Span 与环氧乙烷加成制得 Tween。Span 的碱催化合成过程见下式:



Span 的酸催化合成过程见下式:

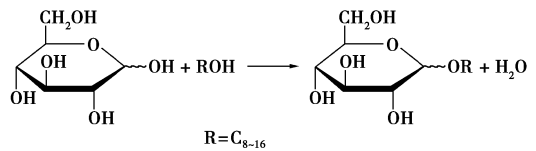


失水山梨醇酯低毒、无刺激,利于消化,广泛用于食品、饮料及医药乳化及增溶,也可用于合成纤维和化妆品的生产,是亲油性乳化剂、增溶剂、柔软剂及纤维润滑剂。由山梨醇可合成单酯、双酯和三酯,皆为商品,其亲水亲油平衡值(HLB)从2~15的产品皆有用途。Tween 是著名的亲水性非离子乳化剂。

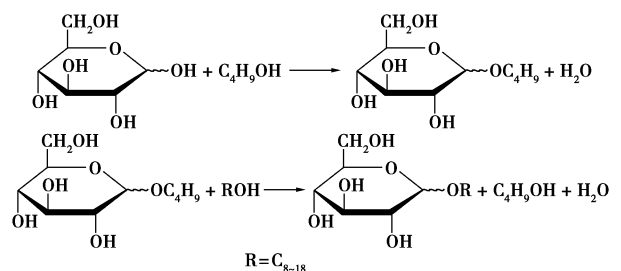
2.1.2 烷基糖苷类表面活性剂^[5-7]

烷基糖苷是由葡萄糖的半缩醛羟基和脂肪醇羟基在强酸催化作用下失去一分子水而得到的产物。由于该产物并非一个单纯化合物,而是由烷基单苷、二苷、三苷及低聚糖苷组成的复杂混合物,一般称之为烷基多苷(Alkyl Polyglucosides, APG)。

一步法合成 APG:

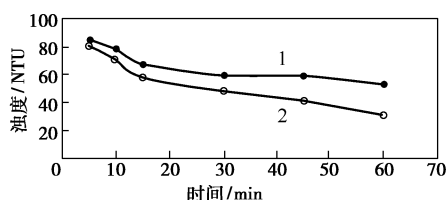


二步法合成 APG:



APG 具有优良的生态学和毒理学性质以及出众的物理化学性质和配伍性能。尤其是它的毒性、与

淀粉基絮凝剂特别是阳离子淀粉越来越引起科研工作者的广泛关注。阳离子淀粉絮凝剂的絮凝性能不仅表现在可通过电荷中和而使悬浮胶体粒子絮凝,还可与带负电荷的溶解物电性中和及吸附架桥作用,使体系中的微粒脱稳絮凝而有助于沉降和过滤脱水。阳离子淀粉絮凝剂对有机物和无机物都有很好的净化作用,pH适用范围宽、用量少、成本低、毒性小。它作为一种高效价廉的絮凝剂既有优异的絮凝效果又可生物降解,满足了社会对环保的要求。以阳离子淀粉替代以石油为资源的带电性聚丙烯酰胺用在废水处理中,可完全消除废水处理对石油资源的依赖。某造气厂用阳离子淀粉处理废水的处理效果如图3所示,废水处理成本如表4所示。



1—聚铝 3.0×10^{-5} ; 2—阳离子淀粉 1.6×10^{-5}

图3 聚铝与阳离子PAM复合使用与单独使用阳离子淀粉絮凝效果的比较

表4 阳离子淀粉与其他絮凝剂价格比较

絮凝剂	用量(质量分数)/10 ⁻⁶	处理1t污水的用量/g	处理1t污水的成本/元
单独阳离子淀粉	16	16	0.064
单独聚铝	50	50	0.10
聚铝 + 阳离子聚丙烯酰胺	35 + 1	35 + 1	0.10

注:降低污水的浊度到10NTU。

高取代度阳离子淀粉还可以作无盐染色等纺织印染助剂,其染色效果如图4所示。

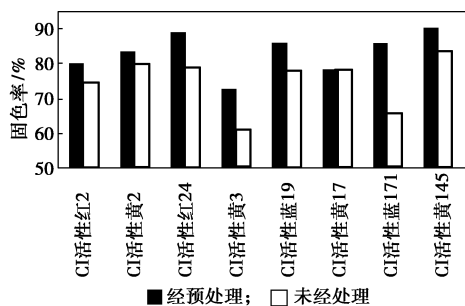


图4 有益染色与无盐染色效果比较

各类淀粉基絮凝剂还可以有针对性地作为重金

属离子的有效絮凝剂,以消除重金属在生产和应用中对环境不可修复的污染。

3 结语

石油价格不断攀升引发化工原料大涨价,而能源、原料短缺是石油和化学工业继续发展的屏障,另外,由于环境进一步恶化,对环境的治理难度也在不断加大。以生物质资源为原料的精细化学品已经过20余年的培育和发展(有些产品发展历史还要长),正逐步形成产业群和产业链以及广泛的应用领域。因此,抓住历史发展机遇,生物质精细化学品正展现出光辉的发展前景。

参考文献

- [1] 苏晓渝. 生物能源(Biomass)的现状与前景[J]. 国际化工信息, 2001(1): 6-9.
- [2] Thayer A. Challenges of a biobased economy[J]. Chem Eng News, 2000(29): 40.
- [3] 久保田文, 加藤永治. 备战碳源争夺时代[J]. 生物技术产业, 2005, 1: 42-47.
- [4] 张淑芬. 绿色高新精细化工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 8-16.
- [5] 金欣, 张淑芬, 杨锦宗, 等. 乙二醇葡糖苷的合成及保湿性研究[J]. 精细化工, 2001, 7(18): 382.
- [6] Jin Xin, Zhang Shufen, Yang Jinzong, et al. The potential of alkyl polyglucosides and polyethylene glycol glucosides coatings for improving the storage and shelf-life of pineapples[J]. Tenside Surf Det, 2004, 41(3): 109-122.
- [7] Jin Xin, Zhang Shufen, Yang Jinzong, et al. Surface tension and micellization of aqueous alkyl polyglucosides solutions: Influence of the molecular structure and the addition of electrolyte[J]. Tenside Surf Det, 2004, 41(3): 126-129.
- [8] 李延科, 张淑芬, 杨锦宗. 蔗糖酯活性杀虫剂的研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22(增刊): 47-50.
- [9] 李延科, 张淑芬, 杨锦宗. 高单酯含量蔗糖酯的无溶剂制备[J]. 现代化工, 2003, 23(10): 40-42.
- [10] Li Yanke, Zhang Shufen, Wang Qinghui, et al. Study on surface activity and critical aggregation concentration of sucrose Esters[J]. Tenside Surf Det, 2004, 41(1): 26-30.
- [11] 具本植, 张淑芬, 杨锦宗, 等. 阳离子淀粉干法制备研究进展[J]. 精细化工, 2001, 1(18): 46.
- [12] Zhang Shufen, Ma Wei, et al. Continuous dyeing cationised cotton with reactive dyes[J]. Coloration Technology, 2005, 121: 183-186.
- [13] Xu Shimei, Zhang Shufen, Yang Jinzong. Study on adsorption behavior between Cr(VI) and crosslinked amphoteric starch[J]. JAPS, 2003, 89(1): 263-267. ■