



专题论述

生物基化工与材料产业技术的开发与探索

戴厚良*

中国石油化工集团公司, 北京 100728

*通讯作者, E-mail: daihl@sinopec.com

收稿日期: 2013-08-13; 接受日期: 2013-08-27; 网络版发表日期: 2013-11-01

doi: 10.1360/032013-266

摘要 本文阐述了中国石油化工集团公司(中国石化)在生物基化工与材料领域的探索路径和发展战略, 介绍了中国石化近年来在生物基单体、生物基材料与可降解材料等领域开展的创新实践及取得的阶段性成果, 主要包括乳酸—聚乳酸、丁二酸/二元醇—生物可降解材料、长链二元酸—生物基尼龙以及生物质芳烃—聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等技术领域. 提出了建立生物基化工与材料科学技术平台、突破关键技术、发展新兴产业等建议.

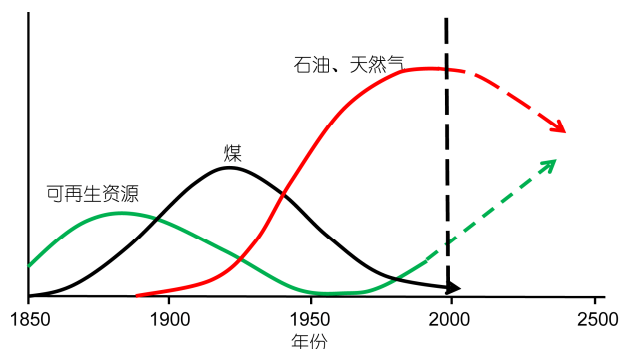
关键词中国石化
生物基化工与材料
开发与探索

1 引言

目前, 经济增长高度依赖能源资源消耗的发展模式已难以为继, 需要遵循绿色化、生态化、资源回收与循环再利用的原则, 实现绿色低碳和可持续发展. 生物质资源是可再生资源的核心组成部分, 因其具有可再生、低污染、分布广等特点, 成为生产生物基化学品及材料、实现化石资源替代的重要方向(图1). 我国是全球生物资源最为丰富的国家之一, 并富有大量有机废弃物可供利用, 国家对新兴生物化工产业的发展给予了一定的政策扶持, 众多研究机构

也开展了较为系统的研究, 为生物基化工及材料新兴产业的发展创造了有利条件.

宏观投资环境、政策支持、技术积累以及石化产业实践经验为中国石油化工集团公司(简称中国石化)发展生物化工及材料新兴产业提供了重要机遇. 多年来, 中国石化在生物化工产品开发和利用方面进行了有益的探索和尝试, 在生物化学品等具有应用前景的工业示范方面取得了良好的进展. 本文系统分析了中国石化在生物基单体及材料方面的研究进展, 并从新兴产业角度提出了若干科学与技术研究及产业发展的建议.

图1 化石资源及生物质资源的发展前景^[1]

2 重要的生物基单体与生物基材料

《“十二五”国家战略性新兴产业发展规划》指出, 生物制造是我国重点发展的生物产业之一, 其根本任务是实现对化学工业原料及工艺路线的部分替代, 这是长期的战略任务. 因此, 必须加快突破生物基化工与材料制造过程的生物合成、化学合成改性及树脂化、复合成型等关键技术, 促进重要生物基材料低成本规模化生产与示范, 实现化石资源的有效替代, 为生物基化工与材料产业提供科学与技术支撑.

中国石化在生物基化工新兴产业的技术开发起步较早, 在乳酸—聚乳酸、丁二酸/二元醇—生物可降解材料、长链二元酸—生物基尼龙以及生物质芳烃—PET 等领域进行了重点开发, 逐渐形成了具有优势的生物基化工与材料新技术.

2.1 乳酸—聚乳酸

生物法制备乳酸产业完全可以实现原料可再生性, 非粮淀粉日趋成为乳酸产业链过程的首选原料. 以 L-乳酸为单体经化学合成的新型生物高分子材料聚乳酸, 具有无毒、无刺激性、强度高、可塑性好、易加工成型、生物相容性好等特点, 而且在自然界中能够被微生物彻底分解为二氧化碳和水, 因而被认为是具有发展前途的可生物降解的高分子材料^[2]. 预计未来 20~50 年内, 我国聚乳酸的潜在市场将达到 250 万 t 以上, 相应的 L-乳酸需求量将达到 350~400 万 t^[3].

中国石化已获得了产酸量高的 L-乳酸工业菌株, 并提交中国微生物菌种保藏管理委员会专利保藏. 开发的糖化并行发酵新工艺, 省略了单独糖化和过滤两个工艺过程, 解决了酶法糖化缓慢的问题, 缩短了生产周期. 以分子蒸馏为核心的精制工艺, 产品收率高, 使 L-乳酸产品达到 GB2023-2003 标准. 在此基础上, 还完成了生物法制备 L-乳酸的中试研究, 得到光学纯度大于 98% 的 L-乳酸, 并建设了聚乳酸聚合装置, 聚合产品指标优于国外同类产品. 通过引入脂肪芳香共聚酯(PBTS)进行共混改性, 得到透明或半透明增韧聚乳酸改性材料, 还相继开发了聚乳酸合成纸、透气膜、扭结膜以及聚乳酸发泡珠粒等可生物降解产品.

D-乳酸作为一种主要的基本有机化工原料, 在医药、农药、化工等方面均有广泛应用, 尤其是作为聚乳酸的单体之一, 正引起极大关注. 据统计, 全球 D-乳酸产量为 1.6 万 t, 需求量正以每年 6%~8% 的速度增长^[4], 可以预见, 作为耐热级复合聚乳酸原料之一的 D-乳酸, 其市场需求必将随着耐热聚乳酸的增长而不断提高.

中国石化已获得了产 D-乳酸的菌株, 正在实验室开展培养基、发酵工艺及提取精制工艺等研发工作, 并着力利用现代基因工程技术培养具有高产 D-乳酸特性的基因工程菌. 目前, 探索和开发的重点在于乳酸技术工程化的研究、富乳酸产品品种的探索、乳酸

及副产综合利用率的提高等方面, 以降低生产成本, 实现绿色生产, 为万吨级乳酸工业装置建设进行技术储备. 此外, 不断拓展聚乳酸的产品牌号及应用领域是提高聚乳酸产品附加值的重要途径.

2.2 二元酸/二元醇—生物可降解材料

2.2.1 丁二酸—脂肪芳香族共聚酯(PBTS)

传统丁二酸生产采用丁烷经顺丁烯二酐并通过电解过程制备, 污染大、成本高. 而甘蔗糖蜜、木薯等非粮生物质及低劣生物质资源, 经预处理可转化为发酵原料, 用于替代淀粉资源制备丁二酸^[5, 6]. 丁二酸及其衍生物的市场潜在容量约为每年 25 万 t, 属高附加值产品^[7, 8].

中国石化联合南京工业大学共同开发了生物法制备丁二酸成套生产技术, 工艺流程如图 2 所示, 1000 t/a 的中试装置已顺利开车. 成套技术涵盖了 14 项专利及专有技术, 包括高效生产菌株选育、培养基工程、新型发酵调控、高效反应器、低耗高效产品分离和废水回用等多项关键技术工艺. 原料经淀粉酶糖化酶处理后, 获得浓度 >200 g/L 的玉米粉糖液, 作为丁二酸合成的原料; 丁二酸生产菌株经过三级种子培养后, 在厌氧条件下可将糖液转化合成丁二酸产物; 发酵液中除含主产物丁二酸外, 还副产乙酸及菌体、可溶性蛋白等杂质, 经离心处理除去固形物, 微滤及超滤去除部分可溶性蛋白及色素后, 产物通过蒸发浓缩提高浓度, 并经活性炭处理去除可溶性蛋白及色素, 再经过调酸结晶得到丁二酸晶体, 干燥后获得产品. 丁二酸产物总提取收率超过 90%, 产品纯度大于 99.5%^[9].

上述技术的关键在于: 有效维持第三级种子培养过程中大于 20% 的溶解氧, 需获得相对密度大于 60 的菌体细胞; 准确判断浓缩过程终点; 脱色并进一步结晶获得合格产品. 基于此, 工艺方面进行了改进并取得了突破性进展: 采用液化-糖化-板框新工艺, 克服了板框因液化液较高黏度导致过滤速率偏慢的难题, 过滤速度提高了 50% 以上; 优化了三级种子培养工艺, 通过过程控制形成二级种子培养, 达到了与三级种子培养相同的效果, 简化了流程; 采用两步结晶替代一步结晶, 产品色泽大幅提高, 丁二酸纯度超过 99.7%, 高于 Sigma 标准品指标.

对苯二甲酸、丁二酸和丁二醇均可作为 PBTS 这

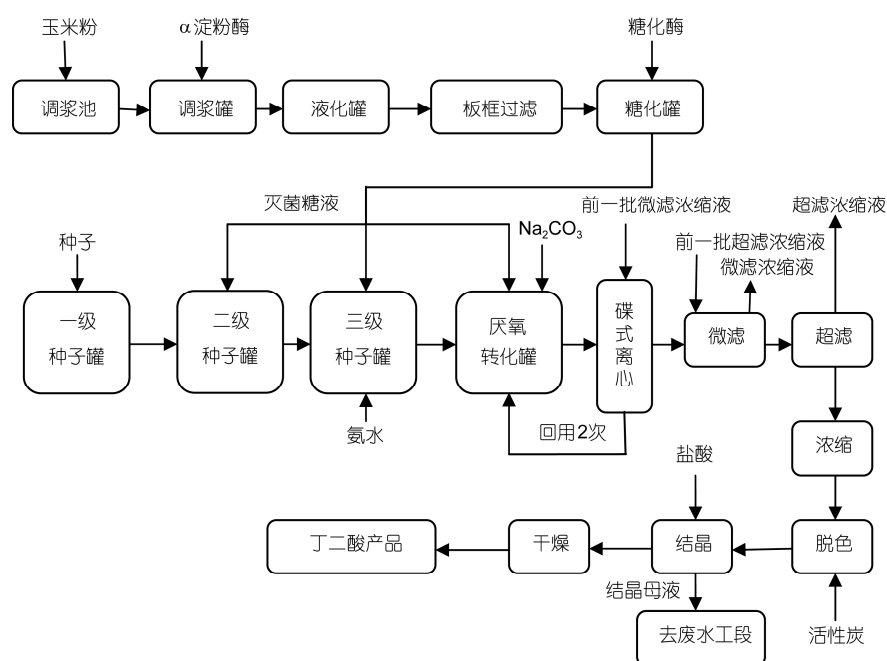


图2 生物法制丁二酸工艺流程图

一可生物降解聚酯的生产原料。随着丁二酸中试技术的成功，中国石化正在同步进行 1000 t/a PBTS 半连续生产装置的中试装置^[10]。

2.2.2 1,3-丙二醇—聚对苯二甲酸-1,3-丙二醇酯

1,3-丙二醇(1,3-PDO)的生产主要包括化学法和生物法两种路线。生物法以可再生生物质为原料，选择性高、操作条件温和，能耗为化石原料的 60%，同时减少了 40%的温室气体排放^[11]。

1,3-PDO 与对苯二甲酸(PTA)聚合生产聚对苯二甲酸-1,3-丙二醇酯(PTT)是其最重要的用途之一^[12]。作为一种性能优异的热塑性聚合物，PTT 主要用于纺织纤维和工程塑料，也已成为研究热点^[13]。目前全球化学法 1,3-丙二醇生产能力约为 25 万 t/a，万吨级生物法 1,3-丙二醇工厂正在建设中^[14, 15]。

中国石化开发了生物法 1,3-丙二醇的工艺技术，已申请了 11 项专利。工艺技术主要解决了以下难点：(1) 高性能生产菌种，确保了发酵产量的稳定；(2) 开发出以甘油流加钙盐控制 pH 和添加有机酸代谢因子为主的批式发酵工艺，解决了底物抑制和产物抑制的难题；(3) 开发的膜分离与高真空精馏提纯产品工艺，有效解决了杂质影响聚合过程的困扰，产品质量达到国际标准。

中国石化在国内率先采用化学法制得的 1,3-丙二醇进行万吨级的 PTT 工业化生产，开发了适用于 1,3-丙二醇体系的专用催化剂，制得的 PTT 切片色相优异，其聚合物特性黏度可超过 1.0 dl/g。

2.3 长链二元酸—生物基聚酰胺—生物基尼龙

以液体石蜡或植物油水解后的脂肪酸为原料，可生物发酵制备长链二元酸。我国具有丰富的液蜡资源，十余套液蜡生产装置总产能约 60 万 t/a，为实现生物法长链二元酸技术产业化提供了充足的原料保障^[16]。植物油水解后的脂肪酸也可作为生物法生产长链二元酸的原料，随着生物技术的进步，以植物油为原料生产长链二元酸的经济性不断提高^[17]。长链二元酸最大的下游应用领域是生产尼龙工程塑料^[18]，相比国外企业二元酸主要用于生产尼龙 11 (PA11)和尼龙 12 (PA12)，我国尚无 PA11 和 PA12 的树脂生产能力^[19]。

中国石化开发了长链二元酸成套生产技术，工艺流程如图 3 所示。筛选出了稳定的高产热带假丝酵母专利菌株，经发酵配方优化，结合多底物发酵技术，使十二碳二元酸(DC12)与十三碳二元酸(DC13)产量及发酵整体技术处于国内领先水平^[20, 21]。

在长链二元酸提取精制方面，中国石化开发了

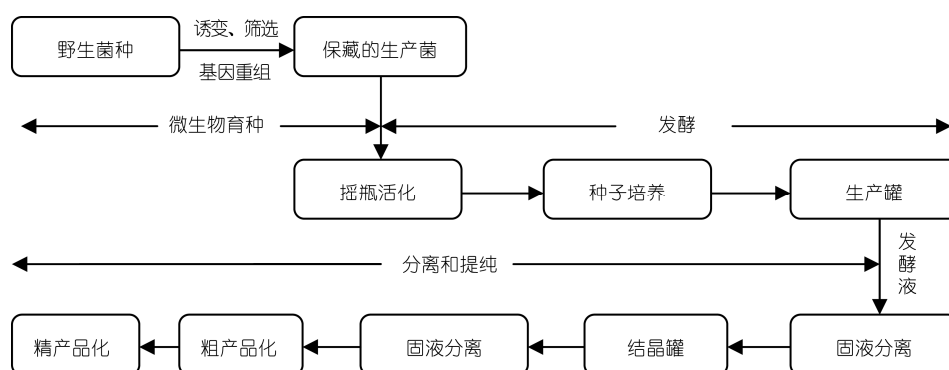


图 3 烷烃发酵生产长链二元酸工艺流程示意图

工业规模的微滤分离与酸化结晶相结合的水相提取技术和新型溶剂精制长链二元酸中试技术, 工艺流程如图 4 所示. 获得的产品总酸 $>99\%$ 、单酸 $>98.5\%$ 、总氮 <30 ppm, 达到了聚合级要求.

中国石化开展了以长链二元酸为聚合单体的长链尼龙工程塑料的合成研究, 以精制长链二元酸和脂肪族二胺制备了尼龙 612、尼龙 613、尼龙 1012 和尼龙 1013 等聚酰胺材料, 工艺流程如图 5 所示. 中国石化与南京工业大学合作开展的生物基尼龙材料探索研究, 利用生物-化学偶联技术小试制备出带有修饰结构的己内酰胺以及戊二胺, 用于开发特殊尼龙材料.

2.4 生物质芳烃—聚对苯二甲酸乙二酯(PET)

传统苯、甲苯和二甲苯的生产主要通过催化重整和裂解汽油过程, 少量采用煤化工过程, 但归根结底

其均来自于石油和煤炭. 生物质制芳烃技术, 是以非食用生物质快速热解油和液相重整油为原料并在沸石固体酸催化剂的作用下, 通过直接液化制取混合芳烃, 再经芳烃联合装置最大化生产对二甲苯. 研究表明, 具有十元环结构的沸石孔径与生物油转化过程目标分子的动力学直径密切相关, 而生物质大分子向有机小分子的转化以及含氧有机小分子向芳烃的转化, 是需要解决的关键科学问题.

美国 Virent 公司提出了以生物多糖类为原料经液相重整工艺, 再通过催化转化生成富含芳烃的烃类混合物生产二甲苯的技术路线. 该工艺具有原料安全易得、低温操作、能量利用率高、 CO_2 零排放等特点. 催化剂主要包括液相重整催化剂、加氢脱氧催化剂和沸石芳构化催化剂. 近期, 牛津大学 Wolfson 催化研究中心以生物质乙二醇为原料, 通过液相重

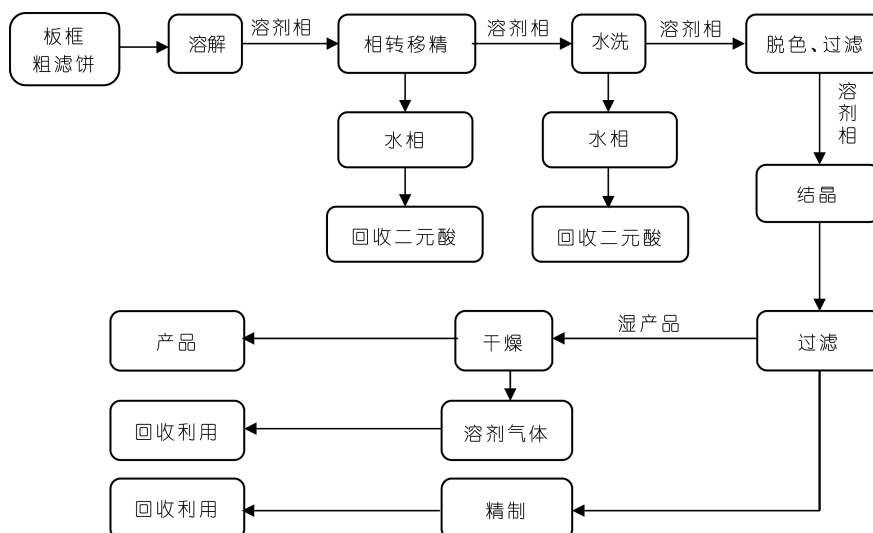


图 4 长链二元酸精制流程示意图

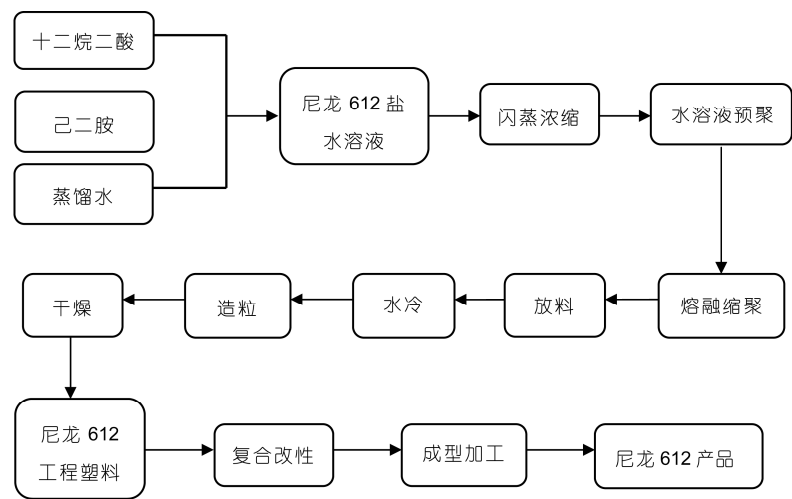


图 5 生物法合成尼龙工艺路线示意图

整反应，分别在高选择性制备甲醇^[22]以及 Raney 催化剂^[23]金属修饰领域取得了突破性进展，为生物质制芳烃技术的开发奠定了良好基础。此外，生物质转化过程中，物种迁移规律研究有助于消除有机酸、酮、醇和酚类杂质对芳烃产品质量的不利影响，开发生物固碳和生物质催化转化一体化技术，也是未来实现芳烃原料无碳排放闭环生产过程的重要途径。

中国石化与牛津大学合作开展了生物质制芳烃技术研究，技术路线如图 6 所示。针对生物质来源的糖类、呋喃类化合物采用液相重整技术路线，以非贵金属体系的新型双功能催化剂为酸性组元，用于加工生物质快速热解油和液相重整油，实现小分子含氧化合物转化为芳烃的目的，进而实现对二甲苯和聚酯的绿色清洁生产。

3 展望与建议

本文以“构建生物基石化产业链技术经济体系”

为目的，归纳了中国石化在生物基单体、生物基材料与可降解材料等领域开展的创新实践和探索，提出了加速推动我国生物基化工与材料产业可持续发展的建议。

发展生物基化工及材料必须重视学科交叉。现代生物基化工与材料技术涉及生命科学、工程科学、催化科学、化学工程科学、材料科学、控制论等众多学科，诸多基础科学问题有待进一步深化。在微生物资源库与功能基因组学、生物催化剂快速定向改造和重要工业微生物的代谢工程等领域均需着力开展研究；生物质原料利用关键技术、高效的产物分离提纯工艺、合理的副产利用途径与环保处理以及相关工程技术，需要通过系统集成与协同创新取得突破；在行业标准、提高技术经济性、构建生物基石化产业链等方面需要形成完整的技术经济体系。

发展生物基化工及材料必须建立科学的技术研究平台，加速发展革命性的生物质资源利用新理论，开发新技术和新工艺。从微观生物水平开发新型资

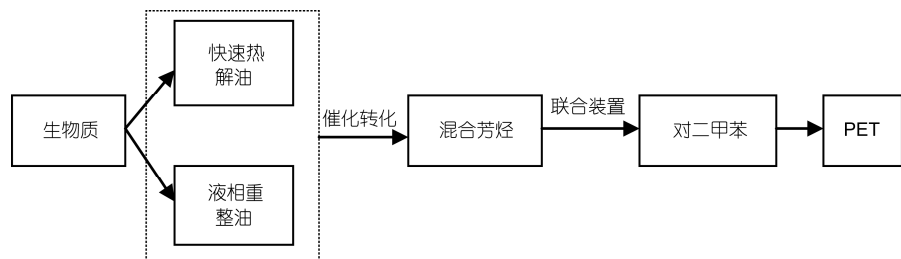


图 6 生物质制芳烃技术路线

源利用与发掘新途径, 深入系统开展微生物资源库和微生物功能基因组学技术、生物催化剂快速定向改造技术、重要工业微生物的代谢工程学研究, 构筑涵盖基因工程与微生物培育、微生物固碳、光合作用与光能利用效率、酶资源与定向酶解、高效分离、副产利用与“三废”处理等内容的生物基化工技术知识平台, 实现生物质基因改造与定向培育、高效与可控酶解、生物质转化为可发酵糖并进而转化为生物基化学品及生物基材料, 提高资源利用的技术水平和经济性; 逐步建立微观机理研究平台, 借助流变学在生物基材料中的重要功能, 在分子水平认识生物基聚

合物的结构与功能, 开发设计生物基目的材料与产品。

发展生物基化工及材料要突破关键技术, 构筑技术创新及产业化支撑平台和孵化器, 发展新兴产业。以企业为主体, 按照生物质不同成分和转化效率, 围绕菌种与微生物发掘利用、工业生物催化过程、反应器、反应与分离耦合工艺开发, 尽快取得关键技术领域突破, 掌握成套生产技术; 促进研发、工程示范与产业化紧密结合, 替代传统复杂工艺, 生产新型高价值生物基产品, 构建生物基高分子材料、生物基大宗石化产品以及生物基可降解材料的新兴产业。

参考文献

- 1 黄和. 生物基大宗化学品报告. 2011 年全国化工技术发展研讨会. 济南, 2011
- 2 赵秀云. 新型绿色环保材料——聚乳酸. 现代化工, 2009: 53–56
- 3 陈伊凡. “绿色材料”聚乳酸在包装行业的应用. 印刷质量与标准化, 2009: 8–9
- 4 胡永红, 管珺, 杨文革, 汤天羽. 发酵法生产 D-乳酸的研究进展. 食品与发酵工业, 2007, 33: 99–103
- 5 朱蕾蕾, 刘宇鹏, 郑璞, 孙志浩. 一株琥珀酸产生菌的筛选及鉴定. 微生物学通报, 2007, 34: 80–84
- 6 杨卓娜, 李建, 黄秀梅. 利用甘蔗糖蜜厌氧发酵产丁二酸的研究. 中国酿造, 2010, 218: 35–38
- 7 王庆昭, 吴巍, 赵学明. 生物转化法制取琥珀酸及其衍生物的前景分析. 化工进展, 2004, 23: 794–798
- 8 詹晓北, 朱一晖, 王东海. 琥珀酸发酵生产工艺及其产品市场. 食品科技, 2003: 44–49
- 9 姜岷, 姚嘉旻, 吴昊. 稀酸水解玉米皮制备丁二酸发酵糖液的研究. 食品与发酵工业, 2007, 33: 6–9
- 10 马江峰. 生物法年产千吨丁二酸有望在 2012 年开车. 生物加工过程, 2010, 9: 5–5
- 11 DuPont Tare & Lyle BioProducts. Life cycle analysis. http://www.duponttateandlyle.com/sites/default/files/files/zemeaTechInfo/life_cycle_analysis.pdf
- 12 Kurian JV. A new polymer platform for the future—Sorona® from corn derived 1,3-propanediol. *J Polym Environ*, 2005, 44: 857–862
- 13 高蕴. 新型纤维 PTT 的性能及应用. 中国纤检, 2011, 6: 80–82
- 14 冉华松, 王崇辉, 杨翔华. 1,3-丙二醇的应用与市场. 广东化工, 2006, 10: 29–36
- 15 1,3-Propanediol (PDO) market by applications (PTT [polytrimethylene terephthalate], polyurethane, cosmetic, personal care & home cleaning & other applications) & geography—Global market trends & forecasts to 2019. November 2012. Report code: CH 1216. <http://www.researchandmarkets.com/research/v9l26z/13propanediol>
- 16 液体石蜡技术与市场调研报告. <http://www.6chem.com/07.asp?id=1747>, 2013-02-21
- 17 王燕, 陈远童. 生物合成长链二元酸产业的领导者. 中国科技财富, 2011, 15: 110–114
- 18 朱峰, 王领民. 生物技术生产化工产品前景广阔. 中国石化, 2012, 5: 32–33
- 19 张忠茂, 李建琦, 崔棣章, 贺强之, 陈远童. 长链二元酸的应用及市场前景. 山东食品发酵, 2009, 154: 14–17
- 20 刘树臣, 李淑兰, 方向晨, 佟明友. 一种利用微生物生产 α,ω -长链二元酸的方法. 中国专利, CN 1257126A, 2000-06-21
- 21 方向晨, 刘树臣, 李淑兰, 范锋. 一种提高长链二元酸发酵效率的方法. 中国专利, CN 1611608A, 2005-05-04
- 22 Wu CT, Yu KMK, Liao FL, Young N, Nellist P, Dent A, Kroner A, Tsang SCE. A non-syn-gas catalytic route to methanol production. *Nature Commun*, 2012, 3: 1050
- 23 Wu CT, Qu J, Elliott J, Yu KMK, Tsang SCE. Hydrogenolysis of ethylene glycol to methanol over modified RANEY® catalysts. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 9043–9050

Development and exploration of the technologies on bio-based chemicals and materials industry

DAI HouLiang*

China Petrochemical Corporation, Beijing 100728

*Corresponding author (email: daihl@sinopec.com)

Abstract: This paper reviewed the exploration path and development strategy of SINOPEC in the bio-based chemicals and materials industry. It introduced the innovation practice and phase achievements gained by SINOPEC in recent years in the fields of bio-based monomers, bio-based materials and degradable materials, which mainly include lactic acid—PLA, succinic acid/glycol—biodegradable materials, long chain dicarboxylic acid—bio-based nylon and biomass aromatics—PET, etc. Meanwhile, this paper gives the suggestions about establishing a science & technology platform of bio-based chemicals and materials, making breakthrough of key technologies and developing emergent industries, etc.

Keywords: SINOPEC, bio-based chemicals and materials, development & exploration