



大宗化学品可持续化工——生物融合转化探析

曹玉锦, 咸漠, 刘会洲*

中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101

*通讯作者, E-mail: liuhz@qibebt.ac.cn

收稿日期: 2014-10-15; 接受日期: 2015-01-05; 网络版发表日期: 2015-03-13

doi: 10.1360/N032014-00284

摘要 大宗化学品又称通用化学品, 在国民经济中占据重要地位. 目前我国大宗化学品的制备主要以石油、煤炭、天然气等不可再生的化石资源为原料, 采用化工转化技术完成, 其发展前景具有不可持续性, 同时存在污染严重并伴随大量二氧化碳排放的问题. 未来我国大宗化学品将主要朝着原料多元化、生产过程绿色化的方向发展, 以可再生的生物质为原料及生物转化将是大宗化学品制备技术的研究重点. 化工转化和生物转化各具优势, 同时也无法避免自身缺点, 化学合成和生物合成技术的有效融合可以发挥各自的优势, 扬长避短, 形成高效的绿色合成技术. 本文对大宗化学品可持续化工——生物融合转化过程的关键科学问题, 包括原料融合问题、过程融合问题和集成系统融合问题进行了深入探讨, 并对相关领域的发展提出了措施与建议.

关键词

大宗化学品
制备技术
化工转化
生物转化
融合转化

1 引言

大宗化学品又称通用化学品, 一般由煤、石油、天然气、生物质等通过加工转化技术制备, 常见的大宗化学品包括三烯、三苯、一炔、一萘以及塑料、橡胶、纤维等. 大宗化学品是现代工业和现代文明的物质基础, 世界各国政府、跨国企业、科研人员均高度重视大宗化学品的研发和生产. 大宗化学品市场巨大, 以大宗化学品为牵引, 有利于从产业链上游形成竞争能力, 向规模化、低成本、绿色化发展. 目前, 大宗化学品的生产和消费正在从西方向东方转移.

大宗化学品产业是我国经济的支柱产业之一, 产值占我国GDP的1/6左右, 我国已成为世界第一大化工产品和发酵产品生产国, 但与欧美、日本等发达国家相比, 仍远称不上强国. 具体表现在: (1) 原料多依赖煤、石油、天然气等化石资源, 结合我国资源状况, 大宗化学品生产原料的可持续性供给亟待加强; (2) 大宗化学品生产过程能耗高、污染重, 而新型

绿色生产技术多被限制向我国输出, 生产技术水平总体有待提升; (3) 大宗化学品的产品体系难以突破已有传统产品体系的局限. 当前, 受石油资源短缺、美国页岩气开采及中东廉价油气资源的影响^[1], 我国大宗化学品发展面临着前所未有的挑战, 局部产能过剩、结构不合理显现. 表1显示了世界范围内主要大宗化学品生产与消费供需情况, 表2列出了我国进口依存度高的大宗化学品. 可以说, 当前我国的大宗化学品供需严重不平衡, 生产我国对外依存度高的大宗化学品是当务之急. 若要实现我国大宗化学品产业的跨越式发展, 必须紧紧围绕我国能源、资源、环境现状, 走有中国特色的发展道路.

2 大宗化学品制备技术现状及发展态势

大宗化学品的制备技术路线按原料来源可分为石油制备大宗化学品、煤炭制备大宗化学品、天然气制备大宗化学品和生物质制备大宗化学品等. 石油、

表 1 主要大宗化学品世界范围的生产与消费情况

大宗化学品(年)	生产者(%全球)	消费者(%全球)
甲醇(2010)	中国(32%)	中国(41%)
	中东(29%)	西欧(13%)
乙烯(2010)	美国(19%)	美国(19%)
	中东(17%)	西欧(16%)
丙烯(2010)	美国(18%)	美国(19%)
	中国(16%)	中国(18%)
丁二烯(2009)	西欧(22%)	美国(22%)
	美国(18%)	西欧(20%)
二甲苯(2009)	韩国(15%)	韩国(15%)
	中国(15%)	中国(17%)
苯(2008)	西欧(20%)	西欧(23%)
	中国(13%)	中国(13%)
甲苯(2009)	美国(17%)	美国(18%)
	中国(18%)	中国(22%)

表 2 我国大宗化学品进口依存度情况(2013 年)

大宗化学品	表观消费量(万吨)	进口依存度
乙二醇	1165	70.8%
二乙二醇	94	62.7%
对二甲苯	1520	51.5%
双酚 A	115.8	50.7%
苯乙烯	848	43.3%
丙酮	117.8	41.4%
甲基丙烯酸甲酯	60.4	40.6%
正丁醇	125.9	32.5%
丙烯腈	170.7	32.0%
己内酰胺	160	28.1%

天然气化工技术相对成熟度较高,煤化工技术发展迅速,生物化工势头强劲.石油、煤炭、天然气不仅提供了基本的能源,而且提供了 99%的有机工业原料,是目前大宗化学品制备的主要路线,以石油、煤炭和天然气为原料可以合成 200 多种化工产品(图 1).然而,人类面临着资源短缺、环境恶化等挑战,以可再生的生物质资源替代不可再生的化石资源制备大宗化学品是未来发展的主要趋势^[2].未来我国大宗化学品将主要朝着原料多元化、生产过程绿色化的方向发展,以可再生生物质资源为原料以及生物转化技术将是大宗化学品制备的研究重点.

2.1 生物质转化技术研究现状及发展态势

我国目前每年约有 11 亿吨各类农林废弃物、15 亿吨畜禽粪便、1.6 亿吨城市垃圾、0.05 亿吨餐饮废油,另外还有 1 亿多公顷不宜耕种农田可用于种植能源植物,这些低劣生物质的可用量经不同转化途径得到的能源约折合 10 亿吨标准煤,是我国发展大宗化学品产业的重要的可持续资源.与太阳能、风能、

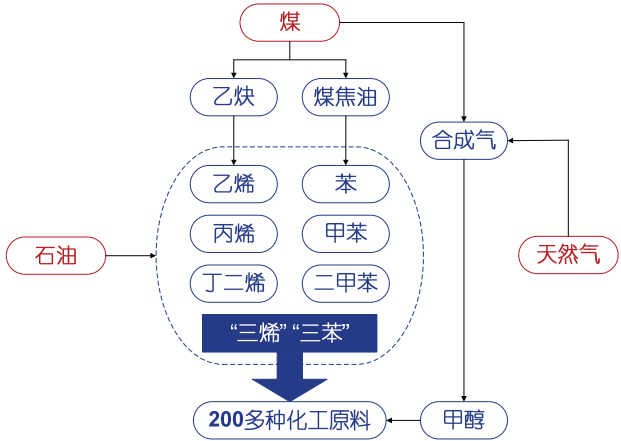


图 1 煤、石油、天然气作为原料制备大宗化学品

地热能等相比,生物质不仅能够产生能量,其最佳利用途径是生产特定化学品,有效取代传统的石化合成路线^[3,4].

以可再生的生物质资源为原料生产能源和各种化学品的技术称为生物质转化技术,我国生物质转化技术的研究宗旨是基于非粮生物质资源,面向国家化石资源基化学品高效替代的重大战略需求,面向国际大宗化学品领域前沿,针对非粮生物质原料转化过程中的预处理糖化成本高、转化效率低下、分离纯化与过程放大困难等问题,基于现代化学、化工、生物化工、材料学等学科,提升生物质产品的工程技术开发和服务能力,突破生物质产业化开发利用的关键技术瓶颈制约,推进生物质功能化利用技术的转移转化与规模产业化,为生物质及其相关产业的持续健康发展提供强有力的技术支撑.

图 2 示例了以生物质为原料制备大宗化学品的基本技术路线图.目前,生物质转化的研究方向主要有以下 3 个方面:(1)通过热化学转化技术将淀粉、木质纤维素、油脂、蛋白质等生物质转换成化学品、能源产品等^[5];(2)通过预处理技术和降解技术将生物质转化成小分子化合物,再进一步采用生物转化或绿色化学转化技术制备得到各种平台化合物;(3)通过化学材料与加工技术将生物质制备成高附加值的生物基材料等^[6].与其他技术相比,热化学转化技术具有能耗少、转化率高、较易工业化等优点,是目前生物质利用较为高效的途径.我国开展生物质转化的研究工作较早,生物质的厌氧处理技术比较成熟,但从生物质资源开发利用的整体上来看,在成本、环境污染等方面还存在问题.

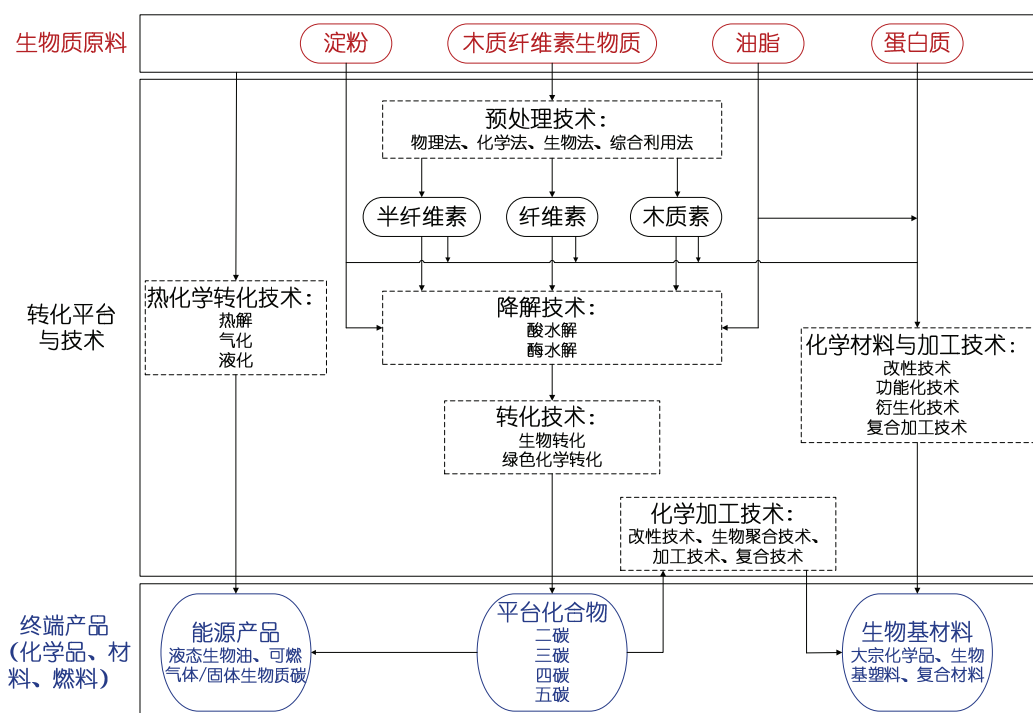


图 2 以天然生物质为原料制备大宗化学品的技术路线图

2.2 生物转化技术制备大宗化学品研究现状及发展态势

采用生物转化技术制备大宗化学品是国际上研究的一个重要方向,发达国家在该领域已经制定了一系列的战略规划,其中,德国在“高科技战略”框架内推出了跨越 2020 年的“下一代生物制造过程”战略计划,欧洲联盟在“Horizon 2020”框架内即将推出预算为 38 亿欧元的“Bio-based Industries Initiatives”行动计划^[7].我国“十二五”也已经把生物产业作为大力发展和重点支持的战略性新兴产业之一^[8],大宗化学品生物转化是生物产业的重要组成部分,是当前国家重点支持的高新技术领域.国外许多石化公司都将生物转化技术作为可持续发展战略,特别是杜邦公司走在了领域的前沿.该公司与杰能科公司联合开发了以可再生糖类资源为原料制备 1,3-丙二醇的技术,并成功实现了规模化生产^[9].另一家石化巨头壳牌公司将微生物繁殖技术用于合成生物能源和生物基化学品,从而替代传统的能源和材料.国内的相关科研机构也积极开展生物转化制备大宗化学品的相关研究,并取得了一些突破性进展,很多技术达到了国际先进水平.例如,清华大学的生物基聚羟基脂

肪酸酯(PHA)、中科院天津工业生物技术研究所的生物基丁二酸、中科院青岛生物能源与过程研究所的生物基异戊二烯等产品均已开展了相关中试试验,并逐渐向产业化的方向推广.一些重要生物基大宗化学品的优势研究单位及其主要阶段性成果如表 3 所示.

大宗化学品生物转化的核心是微生物催化技术,是以微生物作为催化剂进行物质转化的高新技术,该技术可以大规模地生产人类所需的化学品、能源、材料等产品,是人类由化石经济向生物经济过渡的必要工具,也是转变经济增长模式、保障社会经济可持续发展的有效手段^[10].利用生物转化路线制备大宗化学品具有一系列的特色和优势,如可以有效利用丰富的生物质资源中的碳水化合物、反应条件温和、多步反应集成进行等.但用于大宗化学品的合成还存在许多问题,例如,可供给的生物质原料价格高,难以支撑大宗化学品合成;许多新型大宗化学品的生物合成路线有待建立;生物转化过程效率低等.通过对生物转化过程的调控和发酵策略的改进,显著提高了多种大宗化学品的生物转化过程效率^[20],但生物基大宗化学品分离技术是目前所面临的瓶颈问题之一^[21].高效地将目标产物从复杂的发酵液中分

离出来的策略包括：(1) 过程集成，减少步骤；(2) 系统偶联，多产物联产或减少分离负担；(3) 生物转化与化学反应偶合，形成产业链。

大宗化学品生物替代的关键是经济合理性，目前，多数大宗化学品的生物转化制备技术限于转化效率、原料成本等问题，尚无法与传统的石化路线竞争。但随着研究的深入，一些代表性化学品的生物转化技术已经可以与石化基产品相抗衡。表 4 列出了几种代表性生物基化学品与传统石化基化学品制备技术的比较，柠檬酸、乳酸等较为成熟的产品已经采用生物转化技术生产，1,3-丙二醇、丁二酸等新兴生物基化学品的技术日渐成熟，而更多品种化学品的生物转化技术尚需进一步改进和优化。更为重要的是，与现有的石化路线相比，生物催化过程专一性好，制备得到的终产品往往不含难以去除的杂质，其品质更为优异，可以用于精细化工、医药等高端领域。

3 大宗化学品可持续化工——生物融合转化战略构想及策略

随着化工技术的日渐成熟和生物技术的迅猛发

展，人们对化工和生物转化技术的认识不断深入。化工和生物技术各有优势，同时也无法避免自身的缺点。例如，传统化工过程多基于石油、煤炭等化石基原料，反应速率快、转化效率高、可连续化生产，但由于自身的特点，使得一些生产过程步骤多、能耗高、操作危险、污染严重并且伴随大量的二氧化碳排放；生物转化过程原料一般为来源于生物质的可持续资源，反应条件温和、水相反应、产品特异性好，使得合成路线短、能耗低、操作安全、有机废物排放少，且对于部分化工转化过程难以实现的复杂产物往往有独特优势^[22]，但生物转化过程反应速率慢、效率较低且一般无法连续生产，往往难以支撑大宗化学品的规模化生产。因此，化学合成和生物合成技术的有效融合可以发挥各自优势，扬长避短，形成高效的绿色合成技术，以满足人类社会对于健康、环境、能源、高品质生活的需求。化学合成和生物合成技术在从原料到产品生产过程中的有效融合可以有 3 种方式：(1) 化学合成、生物合成串联分别进行，且中间产物要分离纯化；(2) 化学合成、生物合成串联分别进行，但中间产物不用分离纯化，两者在同一反应釜进行；(3) 化学合成和生物合成同时在同一反应釜进

表 3 国内重要生物基大宗化学品优势单位和主要阶段性成果

产品	优势单位	研发阶段	产量	参考文献
乳酸	山东大学；中国科学院青岛生物能源与过程研究所	产业化	190 g/L	[10]
3-羟基丙酸	北京化工大学；中国科学院青岛生物能源与过程研究所	实验室水平	3.77 g/L	[11]
丁二酸	中国科学院天津工业生物技术研究所；江南大学；中国科学院过程与工程研究所	中试水平	1.5 mol/mol (葡萄糖)	[12]
衣康酸	中国科学院青岛生物能源与过程研究所	产业化	88.1 g/L	[13]
聚羟基脂肪酸	清华大学；中国科学院青岛生物能源与过程研究所	中试水平	10.1 g/L	[14]
1,3-丙二醇	清华大学；中国科学院微生物研究所	中试水平	63.3 g/L	[15]
2,3-丁二醇	南京工业大学；华东理工大学	实验室水平	73.8 g/L	[16]
木糖醇	上海交通大学；中国科技大学	中试水平	312.05 g/L	[17]
异戊二烯	中国科学院青岛生物能源与过程研究所；中国科学院微生物研究所	中试水平	6.3 g/L	[18]

表 4 几种代表性大宗化学品生物转化与化学转化技术比较

产品	化学转化技术	生物转化技术	主流工业化方法
柠檬酸	丙酮合成法、二氯丙酮合成法、乙烯酮合成法	黑曲霉发酵法	黑曲霉发酵法
乳酸	乳腈合成法、丙烯腈合成法、丙酸合成法	乳酸菌发酵法、氯丙酸酶转化法	乳腈合成法、乳酸菌发酵法
衣康酸	柠檬酸合成法、顺酐合成法	土曲霉发酵法	土曲霉发酵法
1,3-丙二醇	丙烯醛水合氢化法、环氧乙烷羰基化法	基因工程菌发酵法	3 种方法均被采用
丁二酸	顺丁烯二酸酐催化加氢法	工程大肠杆菌发酵法、酵母工程菌发酵法、放线菌发酵法	顺丁烯二酸酐催化加氢法、工程大肠杆菌发酵法
3-羟基丙酸	3-羟基丙腈合成法、丙烯酸水合法、3-羟基丙醛催化氧化法	肺炎克雷伯氏菌发酵法、工程大肠杆菌发酵法	3-羟基丙腈合成法
葡萄糖二酸	硝酸氧化法、TEMPO 氧化法	工程大肠杆菌发酵法	硝酸氧化法

行. 3 种融合方式的生产效率依次提高. 化学合成和生物合成技术的高效融合方式应该是第(3)种, 除了从原料到产品整个生产过程的合理设计外, 化学合成和生物合成过程的匹配将是最大的挑战.

充分发挥化工、生物转化的技术优势, 提升传统化工和生物转化技术制备大宗化学品技术的水平, 探讨化工和生物转化技术融合的基本原理、指导原则、科学问题等, 对于推动我国传统化工和生物产业转型升级、降低对化石资源的消耗和依赖、减少二氧化碳排放和环境污染等国家重大战略需求有重要意义, 将有可能为开创具有中国特色的融合转化生产大宗化学品发展道路奠定科学基础. 学科交叉融合, 特别是生物与化工、材料学科的交叉融合, 已成为解决大宗化学品制备技术的前沿方向, 本文对大宗化学品可持续化工——生物融合转化过程的关键科学问题, 包括原料融合问题、过程融合问题和集成系统融合问题进行了逐一探讨.

3.1 原料融合

利用多种原料融合转化制备大宗化学品是可持续化工——生物融合转化的首要问题, 重要大宗化学品原料融合转化所面临的关键科学问题是多原料转化路线的设计和可行性分析, 原料融合的原则要兼顾经济性、效率、资源和排放问题. 我国有大量的各类农林废弃物、畜禽粪便、城市垃圾、餐饮废油脂等, 是发展大宗化学品产业的廉价可持续资源. 此外, 我国拥有丰富的煤炭资源, 由煤炭而来的 C_1 资源也是大宗化学品融合转化的重要原料之一, 这些都是对短缺的石油资源的有效补充. 图 3 示意了采用不同原料融合转化制备重要大宗化学品——丁二酸的一个案例.

原料融合过程中一个值得关注的问题是原子经济性, 以合成气、葡萄糖和丁烷为原料制备丁二酸的理论产率分别为 92.2%、117% 和 203%, 尽管合成气到丁二酸的原子利用效率较低, 但是考虑其相对低廉的价格, 较其他原料更具有优势. 利用厌氧发酵将合成气转化为高附加值的大宗化学品是一项极具潜力与竞争力的技术, 合成气发酵的产品已经涉及乙醇、丁醇、乙酸、乳酸、丁酸、2,3-丁二醇、丙酮等^[23].

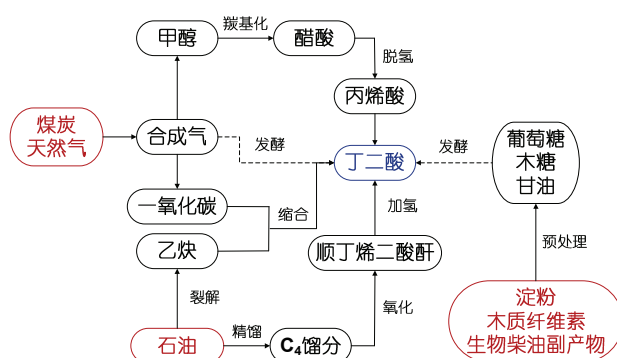


图 3 采用不同原料融合转化制备丁二酸

3.2 过程融合

大宗化学品制备过程往往涉及多步反应, 这些不同的反应可以通过化学催化剂或生物催化剂催化实现, 它们可以互换、分解、集成(图 4), 需要根据每一步反应的效率、绿色、成本、放大问题选择所使用的催化过程. 大宗化学品可持续化工——生物融合转化在过程融合方面面临的关键问题包括多化工单元到集成生物过程、集成生物过程到多单元化工过程以及化学过程与生物过程互换.

针对过程融合中多单元化工过程到集成生物过程, 需要解决集成的原理、结合点、方法和催化剂等方面问题, 中间体的高效定向生物合成方法是集成的关键点. 生物法合成 1,4-丁二醇是多单元化工过程到集成生物过程的典型案例. 传统的化工路线制备 1,4-丁二醇通常以石油、煤炭作为起始原料, 经多步反应获得丁二酸, 丁二酸再进一步还原得到 1,4-丁二醇. 最近, 美国的 Genomatica 公司开发了利用可再生糖类合成 1,4-丁二醇的全新途径(图 5), 该途径由三羧酸循环的中间代谢产物丁二酸或 α -酮戊二酸起始, 经关键中间产物 4-羟基丁酸, 最终生成 1,4-丁二醇, 与多单元化学合成工艺不同, 整个转化过程在同一

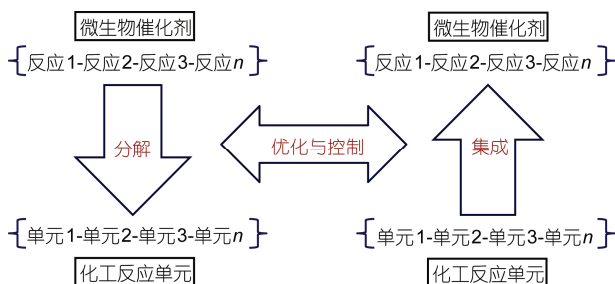


图 4 生物过程与化工过程融合

个宿主细胞内经一步转化完成，这项研究获得了美国总统绿色化学挑战奖^[24]。

针对融合过程中集成生物过程到多单元化工过程，拆分的原理及关键反应体系构建是解决集成的关键点。以采用生物质为原料制备二元醇的技术为例，其实现可以通过集成生物发酵一步转化完成，也可以通过化学法经水解、加氢、氢解等 3 个单元实现^[25]，它们的比较如表 5 所示，与集成生物过程相比，多单元化工过程在转化效率、产物浓度、水消耗等方面具有优势。

针对融合过程中化学过程与生物过程互换，关键催化剂的设计和反应体系构建是解决集成的关键点。通过仿生催化设计可以使化学催化剂实现生物催化效果，而通过生物催化剂的理性设计可以使其能够催化特定的化学反应。以纤维素水解催化剂作为案例，催化剂与纤维素表面作用与调控以及提高纤维素分子与催化剂的可及度是实现纤维素高效水解的关键，以生物酶与底物的作用机制为指导开展化学催化剂的结构优化，通过对酸性催化剂的设计，制备仿酶酸性共聚高分子及可分离纳米固体酸催化

剂，实现酸性催化位点在纤维素表面富集，可以有效提高化学催化剂的选择性^[26]。

3.3 集成系统融合

可持续化工产业的 4 个基本原则包括资源、废弃物、安全和成本，需要选择无毒无害、可再生的原料，采用原子经济性高、选择性好的绿色化工反应过程，最终得到环境友好型的产品。集成系统融合需要从经济性、环境效益、原料、技术等方面进行综合考虑，要从系统的全生命周期进行技术评价。利用有机废水制备大宗化学品的综合集成系统是集成系统融合的一个典型案例。采用二段生物转化技术从废水中提炼生物能源与生物基化学品，第一阶段通过水解、酸解微生物将废弃有机物转化成有机酸、醇中间体；第二阶段，利用特殊功能微生物合成其他高附加值化学品^[27]。反应分离偶合技术是集成系统融合的另一案例，该技术利用表面活性剂在水溶液里形成 50~100 nm 大小的胶束，作为贵金属催化反应的纳米反应器；其反应物浓度很高，反应速率快；产品可直接分离，产率高；可重复使用，活性降幅很少；该技

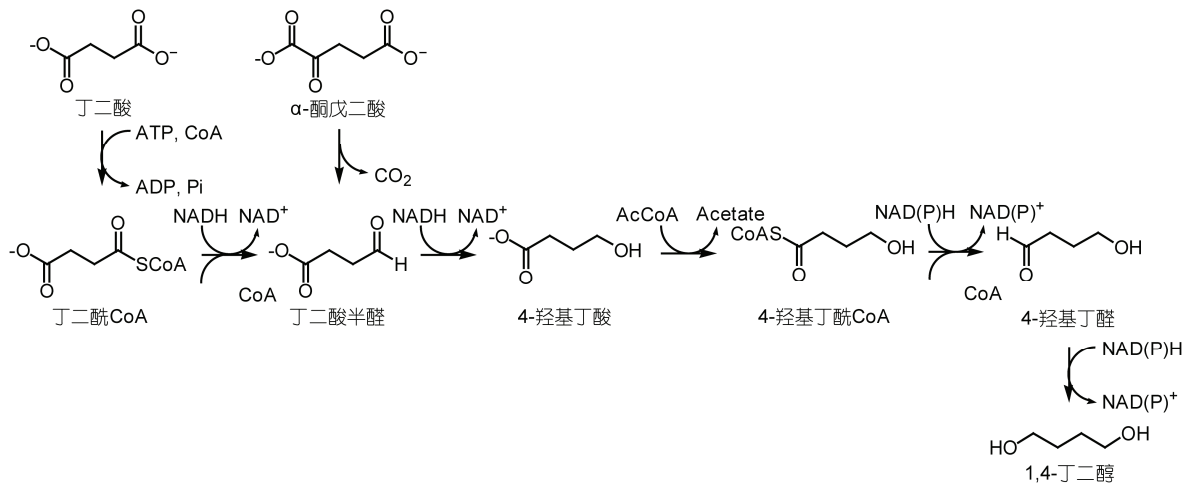


图 5 生物法制备 1,4-丁二醇的关键代谢途径

表 5 二元醇制备技术的集成生物过程到多单元化工过程

产品	评价指标	化工过程	生物过程
二元醇	效率	效率高	一步转化，时间长
	能耗	需要高温高压的反应条件，需要解决分离混醇能耗问题	转化过程在近室温的条件下进行
	排放	反应浓度高，水耗低	水消耗大
	过程安全性	反应条件苛刻，需要高压釜、氢气等易燃气体	转化过程在常温常压下完成，不涉及有毒的产物，过程安全性好

术可以用不纯的化合物作为原料,拓展了更多选择性方法,拓展了能在水相中催化的催化剂,拓展了低耗能的分离技术,拓展了多组分体系的转化方法——将从生物质中得到的多组分体系直接转化为所需的多组分产品.加州大学圣巴巴拉分校的 Bruce H. Lipshutz 教授因此获得了 2011 年第十六届美国总统绿色化学挑战奖的学术奖^[28].

4 大宗化学品可持续化工——生物融合转化发展措施与建议

随着生物技术和化工技术的不断发展,目前已经具备了化工-生物融合转化技术发展的各方面条件,大宗化学品的可持续化工——生物融合转化研究对推动化工产业转型升级、减少传统化工过程污染排放、降低对传统化石资源的依赖具有重要意义,已成为世界各国政府、产业界和科技界关注的重点方向.结合世界科技前沿和我国国情,我国大宗化学品制备技术要走特色的发展道路,尤其要注重考虑资源的融合、过程的环境效益和产品的经济效益.针对前面指出的大宗化学品可持续化工——生物融合转化发展所存在的问题,为进一步加快推动大宗化学品可持续化工——生物融合转化技术的发展,具体提出如下措施与建议.

(1) 大宗化学品的生产过程要在以工程化、产业化为目标的前提下,进行原料选择、技术和工艺选择、装备配套、产品细分,技术路线选择方面要充分考虑化工技术和生物技术的互补和取长补短,要以经济性、环境效益、原料与技术的适配等作为原料选择、工艺与技术选择的指导原则.

(2) 大宗化学品可持续化工——生物融合转化

建议重点关注: (i) 原料融合方面. 可再生(如生物质、二氧化碳等)和传统化石资源原料(煤、石油、天然气、页岩气等)的融合; (ii) 过程融合方面. 生物和化学催化剂的理性设计与构建、化学催化剂的仿生构建、转化反应的拆分和整合,利用化工过程工程技术强化生物反应过程; (iii) 集成系统融合方面. 以系统集成和全生命周期评价为指导,重点关注新技术、新的化学品与材料的研究和开发.

(3) 大宗化学品可持续化工——生物融合转化制备化学品的产品方面建议重点关注: (i) 传统化工产品的融合转化部分替代,如三烯、三苯及其衍生物; (ii) 传统生物转化产品的高值化,如氨基酸、有机酸、醇类及其衍生物; (iii) C₁ 平台化学品及其衍生化,如合成气、二氧化碳、甲烷等及其衍生物.

(4) 大宗化学品可持续化工——生物融合转化制备大宗化学品的若干关键科学问题主要包括: (i) 如何对生物系统的复杂性和特异性实现调控? (ii) 如何实现反应和分离过程的耦合,化学过程和生物过程的耦合? (iii) 从绿色可持续发展角度、从原料到产品全流程进行优化设计的原则和规律是什么?

(5) 针对市场对大宗化学品整体生产成本要求高的现状以及当前大宗化学品可持续化工——生物融合转化制备大宗化学品的发展需求,其产业化需要政府、产业界和科技界的共同努力,亟待建立产业支持、政府引导、科技支撑的宏观环境.针对国家和市场急需的产品,前期需要通过政策支持(如补贴)培育技术,待技术成熟度提升后,由市场推动技术的进一步提高和进步,进而推动大宗化学品产业的跨越式发展.建议科学技术部、自然科学基金委员会、中国科学院等部署国家层面重大研究项目,加大对大宗化学品可持续化工——生物融合转化技术方面的投入,组织跨学科的交叉研究队伍开展重大项目研究.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21376255, 21202179)资助,特此致谢.

参考文献

- 1 谢在库, 刘志成, 王仰东. 面向资源和环境的石油化工技术创新与展望. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1394–1403
- 2 Van Haveren J, Scott EL, Sanders J. Bulk chemicals from biomass. *Biofuels Bioprod Biorefining*, 2008, 2: 41–57
- 3 Angelici C, Weckhuysen BM, Bruijninx PCA. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. *ChemSusChem*, 2013, 6: 1595–1614
- 4 何鸣元, 孙予罕. 绿色碳科学——化石能源增效减排的科学基础. 中国科学: 化学, 2011, 41: 925–932

- 5 蒋剑春. 生物质热化学转化制液体燃料的研究进展. 生物质化学工程, 2007, 41: 45–51
- 6 陈国强, 陈学思, 徐军, 王献红, 刘德华, 黄和, 翁云宣. 发展环境友好型生物基材料. 新材料产业, 2010, 3: 54–62
- 7 Horizon 2020. Brussels: European Commission, 2014
- 8 谭天伟, 苏海佳, 杨晶. 生物基材料产业化进展. 中国材料进展, 2012, 31: 1–6, 15
- 9 da Silva GP, Mack M, Contiero J. Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnol Adv*, 2009, 27: 30–39
- 10 Zou H, Wu Z, Xian M, Liu H, Cheng T, Cao Y. Not only osmoprotectant: betaine increased lactate dehydrogenase activity and L-lactate production in lactobacilli. *Bioresour Technol*, 2013, 148: 591–595
- 11 Wang X, Sa N, Wang F, Tian P. Engineered constitutive pathway in *Klebsiella pneumoniae* for 3-hydroxypropionic acid production and implications for decoupling glycerol dissimilation pathways. *Curr Microbiol*, 2013, 66: 293–299
- 12 Zhu X, Tan Z, Xu H, Chen J, Tang J, Zhang X. Metabolic evolution of two reducing equivalent-conserving pathways for high-yield succinate production in *Escherichia coli*. *Metab Eng*, 2014, 24: 87–96
- 13 Huang X, Lu X, Li Y, Li X, Li J. Improving itaconic acid production through genetic engineering of an industrial *Aspergillus terreus* strain. *Microb Cell Fact*, 2014, 13: 119
- 14 Wang Q, Yang P, Liu C, Xue Y, Xian M, Zhao G. Biosynthesis of poly(3-hydroxypropionate) from glycerol by recombinant *Escherichia coli*. *Bioresour Technol*, 2013, 131: 548–551
- 15 Zheng Z, Guo N, Hao J, Cheng K, Sun Y, Liu D. Scale-up of micro-aerobic 1,3-propanediol production with *Klebsiella pneumonia* CGMCC 1.6366. *Process Biochem*, 2009, 44: 944–948
- 16 Xu Y, Chu H, Gao C, Tao F, Zhou Z, Li K, Li L, Ma C, Xu P. Systematic metabolic engineering of *Escherichia coli* for high-yield production of fuel bio-chemical 2,3-butanediol. *Metab Eng*, 2014, 23: 22–33
- 17 Zhang J, Zhang B, Wang D, Gao X, Hong J. Improving xylitol production at elevated temperature with engineered *Kluyveromyces marxianus* through over-expressing transporters. *Bioresour Technol*, 2015, 175: 642–645
- 18 Yang J, Xian M, Su S, Zhao G, Nie Q, Jiang X, Zheng Y, Liu W. Enhancing production of bio-isoprene using hybrid MVA pathway and isoprene synthase in *E. coli*. *PLoS One*, 2012, 7: e33509
- 19 张延平, 李寅, 马延和. 细胞工厂与生物炼制. 化学进展, 2007, 19: 1076–1083
- 20 Chiang SJ. Strain improvement for fermentation and biocatalysis processes by genetic engineering technology. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2004, 31: 99–108
- 21 Dai JY, Sun YQ, Xiu ZL. Separation of bio-based chemicals from fermentation broths by salting-out extraction. *Eng Life Sci*, 2014, 14: 108–117
- 22 欧阳平凯, 韦萍, 姚忠. 生物化工研究现状与发展趋势. 化工进展, 2003, 22: 1–7
- 23 Bengelsdorf FR, Straub M, Durre P. Bacterial synthesis gas (syngas) fermentation. *Environ Technol*, 2013, 34: 1639–1651
- 24 Yim H, Haselbeck R, Niu W, Pujol-Baxley C, Burgard A, Boldt J, Khandurina J, Trawick JD, Osterhout RE, Stephen R, Estadilla J, Teisan S, Schreyer HB, Andrae S, Yang TH, Lee SY, Burk MJ, Van Dien S. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for direct production of 1,4-butanediol. *Nat Chem Biol*, 2011, 7: 445–452
- 25 Cao Q, Guo X, Yao S, Guan J, Wang X, Mu X, Zhang D. Conversion of hexose into 5-hydroxymethylfurfural in imidazolium ionic liquids with and without a catalyst. *Carbohydr Res*, 2011, 346: 956–959
- 26 Li X, Jiang Y, Shuai L, Wang L, Meng L, Mu X. Sulfonated copolymers with SO₃H and COOH groups for the hydrolysis of polysaccharides. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1283–1289
- 27 Li W, Yu H. From wastewater to bioenergy and biochemicals via two-stage bioconversion processes: a future paradigm. *Biotechnol Adv*, 2011, 29: 972–982
- 28 Gladysz JA. Award winning green organometallic chemistry: the presidential green chemistry challenge. *Organometallics*, 2011, 30: 6059

Combination of chemical and biological transformation for the sustainable manufacturing of bulk chemicals

Yujin Cao, Mo Xian, Huizhou Liu^{*}

Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China

^{*}Corresponding author (email: liuhz@qibebt.ac.cn)

Abstract: Bulk chemicals, also called commodity chemicals, occupy an important position within the national economy. At present, the preparation of bulk chemicals in China is mainly based on chemical transformation using petroleum, coal, natural gas and other non-renewable fossil resources as the raw materials. The development of chemical processes is unsustainable and the existence of serious pollution accompanied by a considerable number of carbon dioxide emissions has caused environmental problems. The future trends of China's bulk chemicals manufacturing will be diversified feedstocks and green synthesis processes. The use of renewable biomass as raw materials and biotransformation will become research hotspots in bulk chemicals preparation. Chemical transformation and biotransformation have their respective advantages but cannot avoid their shortcomings. The effective integration of chemical transformation and biotransformation can fully exert each advantage, thus resulting in a high-performance green process. This review discusses the key scientific problems of combined chemical and biological transformation to prepare bulk chemicals, including feedstocks fusion, process fusion and integrated system fusion. Measures and suggestions on the development of related fields are also put forward.

Keywords: bulk chemicals, preparation technology, chemical transformation, biotransformation, combined transformation