



乙酰丙酸化学与技术

林 鹿 雷廷宙
曾宪海 孙 勇 唐 兴 等 编著



科学出版社

乙酰丙酸化学与技术

林 鹿 雷廷宙
曾宪海 孙 勇 唐 兴 等 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书较为全面系统地介绍了生物质基乙酰丙酸及其关联平台化合物(包括 5-羟甲基糠醛、糠醛及糠醇)化学与技术最新进展,包括其催化制备体系及其在化学品、材料和能源领域广泛的潜在应用。全书共八章,包括乙酰丙酸生产的意义与前景、纤维素的酸水解化学、乙酰丙酸合成途径与技术、乙酰丙酸酯合成途径与技术、生物质转化乙酰丙酸的中间产物即糠醛与糠醇化学以及 5-羟甲基糠醛化学、乙酰丙酸(酯)合成新型平台分子 γ -戊内酯、乙酰丙酸及其中间产物转化合成含氮化合物等。

本书可作为化学、化工、材料、生物、医药等领域高等院校和科研机构科研工作者和研究生的参考书,亦可作为相关行业专业技术人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

乙酰丙酸化学与技术 / 林鹿等编著. —北京: 科学出版社, 2018.8

ISBN 978-7-03-058063-4

I. ①乙… II. ①林… III. ①酮酸 IV. ①TQ463

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第132721号

责任编辑: 范运年 / 责任校对: 彭 涛

责任印制: 师艳茹 / 封面设计: 铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏立印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年8月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2018年8月第一次印刷 印张: 20 1/4

字数: 408 000

定价: 138.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



前 言

生物质是重要的可再生资源与能源，也是唯一可再生的碳资源，可以转化为电能、液体燃料、气体燃料、固体燃料及化学品等。我国生物质资源丰富，能源化利用潜力大。根据国家《可再生能源发展“十三五”规划》，全国可作为能源利用的农作物秸秆及农产品加工剩余物、林业剩余物和能源作物、生活垃圾与有机废弃物等生物质资源总量每年约 4.6 亿 t 标准煤。截至 2015 年，生物质能利用量约 3500 万 t 标准煤，其中商品化的生物质能利用量约 1800 万 t 标准煤。生物质发电和液体燃料产业已形成一定规模，生物质成型燃料、生物天然气、生物质基化学品等产业已起步，呈现良好发展势头。

生物质的主要组分是纤维素、半纤维素和木质素。随着我国经济的高速发展，对以生物质为原料转化生产可降解功能材料和化学品的需求急剧增长，但我国现有工业体系在生物质转化产物的产量、质量以及清洁过程等方面还远不能满足国家对生物质功能材料的需求；另一方面，我国有大量生物质还没有得到充分转化利用，被弃置于自然环境或被露天焚烧，造成巨大的资源浪费和严重的环境污染。因此，发展生物质化工对于国民经济发展和保护生态环境具有重要的现实及战略意义。

发展生物质化工的另一重要意义在于其能逐步替代化石基合成材料和化学品。自 20 世纪 90 年代中期以来，由于化石基合成材料和化学品往往难以生物降解，不仅对人类赖以生存的环境造成严重污染，而且由于石油资源的逐渐枯竭，使合成材料再一次面临原料匮乏的威胁，对我国现有的合成材料工业体系造成了极大的冲击，这一严峻现实重新唤起人们对生物质材料研究的关注。利用生物质资源合成功能材料和高附加值化学品，以补充或逐步替代不可再生的化石基材料是当前的一种重要发展趋势，将推动现有庞大的化石基合成材料工业体系向生物质基合成材料和化学品工业体系的良性转变；同时，生物质转化合成功能材料和化学品，既能替代化石资源，又将有机碳以材料形式储藏，降低 CO_2 排放，起着双重的减排作用。因此，加快发展生物质材料和化学品对于实现 CO_2 减排具有特别重要的意义，有助于推动建立低碳经济的新模式。因此，生物质化学化工是后石油时代工业发展的必然趋势。随着石油等不可再生资源的日渐减少，生物质技术将和生物技术、绿色化学化工技术、机械制造技术、能源与动力技术等结合起来，有可能建立起一套环境友好新型生物质化学工业体系。

生物质材料和化学品发展的关键是合成具有广泛应用前景的平台化合物

(platform chemicals)。乙酰丙酸由于可来自可再生生物质而被人们重视，是从生物质半纤维素和纤维素转化获得的平台化合物。从乙酰丙酸的分子结构可知，分子中有一个羧基和一个酮基，因此具有良好的反应性，可以通过酯化、卤化、加氢、氧化脱氢、缩合等制取各种产品，包括燃料、新材料、树脂、医药、农药、香料、溶剂、涂料和油墨、橡胶和塑料、助剂、润滑油添加剂、表面活性剂等。

为推动生物质化学化工的技术进步，较全面地反映乙酰丙酸的技术进展，笔者较全面地收集了本领域的有关资料，结合近年来的研究成果，编著形成了本书。本书由林鹿、雷廷宙等主编，庄军平、孙勇、曾宪海、彭林才、张俊华、胡磊和唐兴等参与编著，具体各章负责参与编写分工为：第一章庄军平、唐兴；第二章孙勇；第三章唐兴；第四章彭林才；第五章张俊华；第六章胡磊；第七章唐兴；第八章曾宪海。全书由林鹿、曾宪海、孙勇、唐兴统稿，林鹿、雷廷宙定稿。

本书一共分为八章，分别介绍生产乙酰丙酸生产的意义与前景、纤维素的水解化学、乙酰丙酸合成途径与技术、乙酰丙酸酯合成途径与技术、生物质转化乙酰丙酸的中间产物即糠醛与糠醇化学和 5-羟甲基糠醛化学、乙酰丙酸(酯)合成新型平台分子 γ -戊内酯、乙酰丙酸及其中间产物转化合成含氮化合物等内容。

乙酰丙酸是一个正在迅速发展的新领域，由于编著者水平有限，本书可能还存在一些疏漏和不足，希望读者批评指正，以便再版时能进一步修正和完善。

笔 者

2018 年 4 月于厦门

目 录

前言

第一章 乙酰丙酸生产的意义与前景	1
第一节 基于生物炼制的生物质资源利用途径	1
一、生物质资源利用的必要性	1
二、生物炼制概念的提出	3
三、生物炼制技术及其产品的发展现状	5
第二节 基于乙酰丙酸的生物炼制	9
一、乙酰丙酸的理化性质	9
二、乙酰丙酸作为平台化合物的前景	11
参考文献	13
第二章 纤维素的酸水解化学	15
第一节 生物质酸水解及转化概述	15
第二节 生物质酸水解化学技术	17
一、无机酸水解	17
二、有机酸水解	25
三、固体酸水解	29
四、亚临界和超临界水解	43
五、酸水解溶剂体系	44
第三节 生物质纤维酸水解机制	46
一、纤维素酸水解机理	46
二、纤维素水解过程中的结构变化	48
第四节 生物质纤维酸水解动力学	58
一、纤维素水解动力学模型与影响因素	58
二、纤维素酸水解动力学	58
三、半纤维素水解动力学	62
第五节 生物质纤维水解过程中葡萄糖的化学行为	64
一、葡萄糖在甲酸体系中的水解	64
二、葡萄糖在甲酸体系中的主要降解途径分析	66
三、葡萄糖在含 4% 盐酸的甲酸溶液中的降解动力学	71
参考文献	74

第三章 乙酰丙酸合成途径与技术	86
第一节 纤维素及葡萄糖酸水解制备乙酰丙酸反应机理与动力学	86
第二节 催化转化己糖制备乙酰丙酸	91
一、均相水体系中制备乙酰丙酸	91
二、固体酸催化制备乙酰丙酸	94
三、均相和非均相催化剂在有机溶剂中催化制备乙酰丙酸	97
第三节 纤维素和生物质原料直接水解转化制备乙酰丙酸	99
一、无机酸和金属水相中催化制备乙酰丙酸	99
二、固体酸水相中催化制备乙酰丙酸	102
三、单相有机溶剂中制备乙酰丙酸	103
四、在双相溶剂体系和离子液体中制备乙酰丙酸	104
五、糠醇转化为乙酰丙酸的工艺技术	105
第四节 生物质制备乙酰丙酸的中试及其工业化生产前景	107
一、乙酰丙酸的分离提纯	107
二、乙酰丙酸制备的中试及工业化生产	109
参考文献	112
第四章 乙酰丙酸酯合成途径与技术	119
第一节 乙酰丙酸酯的性质与应用	119
第二节 糖类化合物醇解合成乙酰丙酸酯	121
一、反应过程机理	121
二、催化合成技术	122
第三节 纤维素直接醇解合成乙酰丙酸酯	127
一、反应机理	127
二、催化合成技术	127
第四节 生物质经乙酰丙酸酯化合成乙酰丙酸酯	131
一、合成路线	131
二、乙酰丙酸的酯化	132
第五节 生物质经糠醇醇解合成乙酰丙酸酯	133
一、合成路线	133
二、反应机理	134
三、催化合成技术	136
第六节 生物质经糠醛转化合成乙酰丙酸酯	142
一、合成路线	142
二、催化合成技术	142
第七节 生物质经 5-氯甲基糠醛转化合成乙酰丙酸酯	144
一、合成路线	144

二、5-氯甲基糠醛的制备	144
三、5-氯甲基糠醛的醇解	145
参考文献	145
第五章 生物质转化乙酰丙酸中间产物——糠醛与糠醇化学	150
第一节 半纤维素组分水解转化糠醛的途径及进展	150
一、糠醛的制备途径及合成机制	150
二、糠醛的生产工艺	153
第二节 糠醛加氢合成糠醇的途径及进展	165
一、糠醛氢化还原产生糠醇的机制	165
二、糠醛液相加氢合成糠醇及其催化剂的研究进展	167
三、糠醛气相加氢合成糠醇及其催化剂的研究进展	178
第三节 糠醛与糠醇的应用	182
一、在食品方面的应用	183
二、在农药领域的应用	183
三、在医药方面的应用	184
四、在有机溶剂方面的应用	184
五、在合成树脂方面的应用	184
参考文献	184
第六章 生物质转化乙酰丙酸中间产物——5-羟甲基糠醛化学	192
第一节 5-羟甲基糠醛合成的催化反应体系	192
一、无机酸催化剂	192
二、金属氯化物催化剂	193
三、离子液体催化剂	195
四、杂多酸催化剂	195
五、固体超强酸催化剂	197
六、酸性离子交换树脂催化剂	198
七、分子筛催化剂	200
八、碳基固体酸催化剂	202
第二节 5-羟甲基糠醛合成的溶剂体系	203
一、单相溶剂	204
二、双相溶剂	204
三、离子液体溶剂	205
四、低共熔溶剂	206
第三节 5-羟甲基糠醛合成的其他影响因素	207
一、反应温度	207
二、反应时间	207

三、加热方式	208
四、催化剂用量	208
五、底物浓度	208
六、水分含量	209
七、助溶剂	209
八、萃取方法	209
第四节 5-羟甲基糠醛转化产物的研究进展	210
一、2,5-二甲基呋喃	210
二、5-乙氧基甲基糠醛	214
三、1,6-己二醇	216
四、2,5-呋喃二甲醛	221
五、2,5-呋喃二甲酸	224
参考文献	226
第七章 乙酰丙酸(酯)合成新型平台分子 γ -戊内酯	239
第一节 乙酰丙酸(酯)加氢合成 γ -戊内酯的研究进展	240
一、 H_2 作为外部氢源	240
二、甲酸作为原位氢源	246
三、醇类作为原位氢源	248
第二节 γ -戊内酯的应用研究进展	253
一、 γ -戊内酯作为反应溶剂	253
二、 γ -戊内酯合成液体烃类燃料	255
三、 γ -戊内酯合成聚合材料	257
四、 γ -戊内酯合成碳基化学品	258
参考文献	261
第八章 乙酰丙酸及其中间产物转化合成含氮化合物	269
第一节 5-羟甲基糠醛合成含氮化合物的研究进展	269
一、5-羟甲基糠醛合成含氮化合物	269
二、5-氯甲基糠醛合成含氮化合物	273
第二节 5-羟甲基糠醛还原氨化制备氨甲基呋喃类化合物	274
一、5-氨甲基-2-呋喃甲醇类化合物的制备与应用	275
二、5-[(二甲氨基)甲基]-2-呋喃甲醇的制备	280
三、2,5-二氨甲基呋喃的制备与应用	281
第三节 乙酰丙酸还原制备含氮化合物	284
一、乙酰丙酸制备吡咯烷酮类化合物	284
二、乙酰丙酸还原氨化制备 4-二甲氨基戊酸	289
第四节 乙酰丙酸衍生物 5-氨基乙酰丙酸的合成	290

一、化学合成法	290
二、生物合成方法	294
第五节 5-氨基乙酰丙酸的应用	297
一、在农业上的应用	297
二、在医药上的应用	299
参考文献	300
附表 缩写表	312

第一章 乙酰丙酸生产的意义与前景

自工业革命以来,人类社会在各方面的发展多依赖于煤、石油和天然气等不可再生资源。例如,目前全球能源消耗的 80%以上和有机化学品消耗的 90%都来自化石资源。特别是随着全球人口的持续增长及人们对提高自身生活水平的不断追求,预计人类对化学品、材料及能源的需求将以每年大约 7%的比率持续增长^[1]。根据 BP 公司(英国石油公司)发布的《2017 年世界能源统计》中的数据显示:截止到 2016 年底,世界石油和天然气探明可采剩余储量分别为 1.71 万亿 bbl 和 186.6 万亿 m³,煤炭探明可采剩余储量为 11393.31 亿 t^[2]。尽管在地区或全球政治经济等因素动荡的影响下,化石资源如石油的价格在一定时期内会出现波动,但是从长远来看,随着能源供求关系的紧张,化石资源的价格将不断攀升。

另一方面,化石资源在开采、加工和消费过程中往往对生态环境造成比较严重的破坏或污染(如释放大量温室气体和产生雾霾等),并逐渐威胁人类的生存和发展。

人类对社会经济和生态环境可持续性发展的追求与化石资源的有限性及其使用过程中所造成的环境恶化之间的矛盾促使世界各国开始寻找可持续供应的清洁能源,包括太阳能、风能、生物质能及核能等。其中,生物质是唯一可以实现化石资源全替代的可再生资源,其可以供应包括食物、电、热、化学品、材料及液体燃料等人类必需的几乎所有的能量形式^[3, 4]。全球每年的生物质产量高达 1700 亿 t,折合能量相当于每年世界石油产量的 15~20 倍,然而其中只有大约 3%的生物质资源被人类利用(包括食物和非食用途径)^[5]。生物质资源的开发利用已经引起全球科学界和工业界的极大关注。开发利用生物质能,对优化能源结构、保障能源供应安全、改善生态环境等具有深远的意义。

第一节 基于生物炼制的生物质资源利用途径

一、生物质资源利用的必要性

生物质不仅包括植物,农林产品及其废弃物,还包括动物和微生物及其代谢产生的有机物质,如禽畜粪便及有机废水等。地球上生物质资源非常丰富,全球每年生物质产量可达 1700 亿 t,但其中只有极少部分被人类利用^[5]。据 Haberl 等^[6]统计,目前人类每年利用的生物质能大约为 50EJ(1EJ=10¹⁸J),相当

于全球每年一次能源消费量的约 10%；随着对生物质资源不断的开发和应用，到 2050 年，全球生物能源的供应潜力有望增长至 160~270EJ。开发清洁能源与资源、走可持续发展道路的理念已日趋成为人类社会的共识，世界各国纷纷将目光投向了丰富、廉价的生物质资源，并根据各自国情制定了相应的生物质能发展计划。

在美国，每年仅林农业用地可持续供应的生物质量就超过 13 亿 t^[7]，这些生物质原料生产的生物燃油可满足目前美国交通燃料需求量的约三分之一。早在 2003 年，以燃料乙醇为主的生物质能首次超过水力发电成为美国市场份额最大的可再生能源，并供应了美国总能源消费量的 3%。基于对美国每年可持续供应生物质资源的调查，美国生物质研发技术咨询委员会为美国生物质能的发展制定了一个极富挑战性的目标：到 2030 年，生物质供应全美 5% 的电力、20% 的交通燃料和 25% 的化学品，总体相当于用生物质替代美国目前石油消耗量的 30%^[7]。欧盟在 2007 年也提出了类似的发展目标：到 2020 年，可再生能源消费量在欧盟全部能源消费中的比例提升至 20%，可再生能源发电量在其总发电量中的比例增加至 30%^[1]。

随着经济的不断发展，我国每年的能源消费量持续增长。根据 2016 年发布的《中国统计年鉴-2016》中的数据，2015 年全国能源消费总量相当于 430000 万 t 标准煤，其中煤炭、石油和天然气各占的比重分别为 64.0%、18.1%和 5.9%，而包括水电、核电和风电等清洁能源加在一起占总能源消费量的 12.0%^[8]。目前我国已经成为世界最大的原油进口国和能源消费国，特别是在 2008 年已经超过美国成为世界最大的 CO₂ 排放国，由此我国面临着来自国际社会的巨大减排压力。2009 年 12 月的哥本哈根全球气候大会上，我国政府承诺到 2020 年将碳排放强度在 2005 年的水平上削减 40%~45%。此外，我国在经历了三十多年改革开放的高速发展之后，在人们生活水平得到了极大改善的同时，各地生态环境却遭受到了不同程度的破坏，近年来普通民众的环保意识也日益增强。因此，我国对于发展清洁可再生能源的需求尤为迫切。

我国地域广阔，生物质资源非常丰富。截至 2015 年底，全国可作为能源利用的农作物秸秆及农产品加工剩余物、林业剩余物和能源作物、生活垃圾与有机废弃物等生物质资源总量达到约 4.6 亿 t 标准煤^[9]。为促进和引导可再生能源的开发利用，近年来中国政府颁布了一系列涉及可再生能源发展的法律法规，如 2006 年颁布施行第一部与可再生能源相关的法律《中华人民共和国可再生能源法》；2016 年发布了《可再生能源发展“十三五”规划》，明确提出：到 2020 年，生物质能年利用量约 5800 万 t 标准煤；生物质发电总装机容量达到 1500 万 kW，年发电量 900 亿 kW·h，其中农林生物质直燃发电 700 万 kW，城镇生

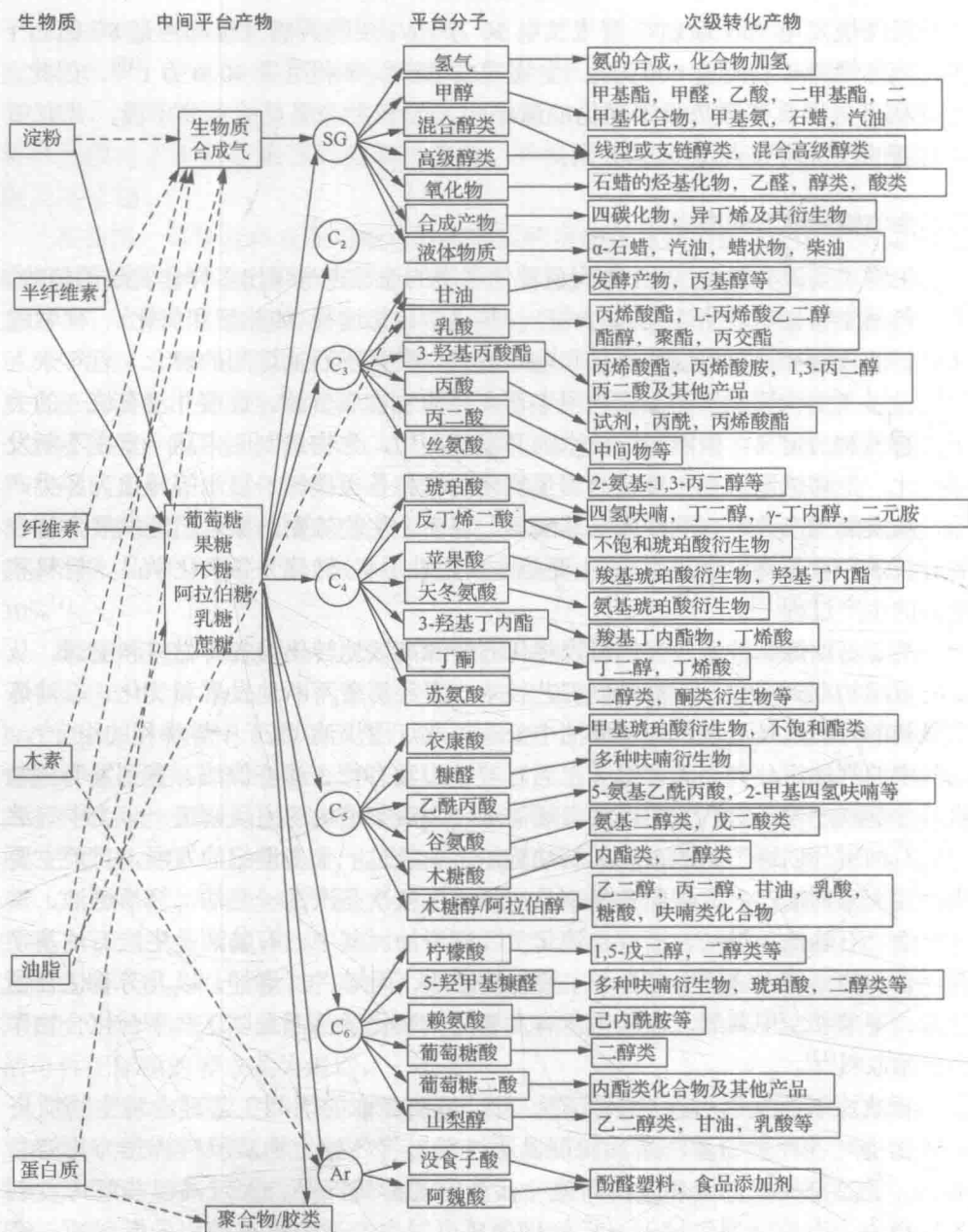
活垃圾焚烧发电 750 万 kW, 沼气发电 50 万 kW; 生物天然气年利用量 80 亿 m^3 ; 生物液体燃料年利用量 600 万 t; 生物质成型燃料年利用量 3000 万 $\text{t}^{[10]}$ 。因此, 开发利用生物质资源是我国优化能源结构、改善生态质量的重要手段, 并有望培育新的经济增长点。

二、生物炼制概念的提出

生物质来源非常多样化, 生物质转化利用的途径也呈现出多样化发展的趋势, 主要包括生物化学转化途径(如发酵)、热化学转化途径(如热解和气化)、化学催化降解液化途径及直接燃烧供热和电等方式。类似于石油炼制的理念, 近年来人们提出以“生物炼制”的方式利用丰富多样的生物质资源。目前并没有统一的关于生物炼制的定义, 但随着新技术的开发和利用, 生物炼制的内涵一直在不断发展变化。生物炼制最初主要指利用生物化学法将各类碳源、氮源等转化为各类产品, 如发酵生产乙醇、乳酸或氨基酸等。现在, 生物炼制的概念已经发展为整合各种技术和设备将生物质原料(主要是非食用性原料)转化为各类化学品、材料和能源的生产过程^[11]。

基于石油炼制技术, 我们可以将化石资源高效地转化为各种材料和能源。从十九世纪初期到现在, 石油炼制工艺技术一直经历着不断地发展和优化。石油炼制最初的目的只是通过精馏从原油中分离提取灯用煤油(属于中等沸程的组分), 而其中的汽油组分和高沸程组分在当时被认为没有什么经济价值。直到发明内燃机后才逐渐产生了对汽油的巨大市场需求, 之后柴油机的出现则进一步为中等沸程的石油组分创造了新的市场。石油炼制行业经过一个多世纪的发展, 目前主要生产九个系列的产品, 按照各类产品产量排序依次是汽油、柴油、轻质燃油、重质燃油、石脑油、煤油、沥青、液化气及润滑油。其中, 石脑油是生产石油基平台化合物的原料, 这些平台分子主要包括乙烯、丙烯、 C_4 烯烃, 以及芳香化合物如苯、甲苯和二甲苯等, 而几乎所有主要的大宗化学品都是以这些平台化合物作为起始原料^[12]。

石油炼制的发展历程启示我们, 可以借助类似的炼制工艺理念将生物质资源转化生产各种生物基产品, 如可以通过直燃将各类生物质原料转化为热能和电力; 经过预处理降解和发酵可进一步生产乙醇等产品; 经过高温热解可以制备生物油, 而生物油经过进一步催化提质可以生产适合汽车使用的燃料油; 经气化可制备合成气, 合成气经过如费托合成等反应可以制备醇类化学品等; 或者经化学转化为具有多种官能基团的小分子平台化合物, 再经由这些平台分子可以生产其他各类化学品、材料和液体燃料。转化各类生物质原料生产平台化合物如图 1-1 所示。

图 1-1 转化各类生物质原料生产平台化合物^[13, 14]

在上述生物炼制工艺中，制备生物质基化学品受到人们的特别关注。生物质基化学品的规模化生产可以支撑生物基材料和生物基燃料的生产，特别值得注意的是部分生物基化学品如糠醛、乙醇等已经实现了商业化生产并具有比较成

熟、稳定的市场需求。另一方面,目前生物质能的发展更多地是受制于生产技术、效率和生物质原料的供应,而不是单纯依赖人类对于化学品、能源和材料的需求。例如,生物质原料的低密度、供应的季节性及地理上的分散性等特点导致了生物质原料供应的不稳定性和高成本投入。与生物基燃料和生物质发电相比,化学品生产对生物质原料的需求相对较低,但是生物基化学品市场的经济效益却非常可观。例如,2007 年的数据显示,交通燃料的消耗相当于美国当年石油消费总量的 70%以上,而交通燃料领域所产生的经济效益约 3850 亿美元;虽然大约只有 3%的石油消费被用于化学品的生产,但化学品市场创造的经济效益高达 3750 亿美元^[15]。利用生物质生产化学品的经济优势还体现在单位土地的价值产出上。根据 Sanders 等的估计,假设每公顷土地每年的干生物质产量为 10t,将这些生物质原料全部用于燃烧供热的经济效益大约为 640 欧元,除去种植等成本的净利润所剩无几;如果全部用于生产交通燃料,其经济效益可以提高到 1360 欧元;如果将这 10t 生物质全部转化为化学品,总的经济效益则可以进一步提高至 6400 欧元^[16]。

类似于石油基平台化合物如乙烯、丙烯及芳香类分子等,生物质原料也可以经生物炼制技术转化为多种平台分子。这些生物质基平台分子通常具有多种活性官能基团,并经过进一步转化提质可以生产其他各种化学品、材料和燃料(图 1-1)。2004 年,美国西北太平洋国家实验室和国家可再生能源实验室通过综合分析,从 300 多种生物质基化学品中筛选出了 12 种最具应用前景的平台分子,其中包括 1,4-丁二酸、2,5-呋喃二甲酸、3-羟基丙酸、天冬氨酸、葡萄糖二酸、谷氨酸、衣康酸、乙酰丙酸、3-羟基丁内酯、甘油、山梨醇和木糖醇或阿拉伯醇^[13]。近年来随着研究的进一步深入,人们相继又发现了另外一些具有作为平台分子潜能的生物基化合物,如糠醛、5-羟甲基糠醛(HMF)及 γ -戊内酯(γ -Valerolactone, GVL)等^[17-19]。目前已经有多种生物质基化学品实现了工业化生产。例如,玉米淀粉或其他糖类通过发酵生产乙醇、乳酸等产品^[20, 21];我国山东等地利用富含半纤维素的玉米芯生产糠醛^[22]。此外,2014 年瑞士 AVA Biochem 公司宣称其利用自行研发的 Biochem-1 工艺,首次实现了从生物质资源到高纯 HMF 的商业化生产,年产量可以达到 20t^[23]。

三、生物炼制技术及其产品的发展现状

近年来,以粮食作物为原料的生物炼制工艺发展比较迅速。例如,美国和巴西等国利用玉米淀粉和蔗糖发酵生产燃料乙醇并作为汽油组分使用,其中巴西的燃料乙醇消耗量已经达到全国车用燃料消费总量的 30%以上^[20]。我国政府自 2000 年也开始大力支持粮食乙醇的生产。据统计,基于玉米和谷物的乙醇产量在 2008 年达到了 194 万 t 的峰值,仅次于美国和巴西;然而,出于对粮食供应安全的担

忧,我国政府从 2007 年后不再支持新建任何基于粮食作物的生物乙醇生产项目^[24]。目前国内在运行的燃料乙醇项目基本上是以消化陈化粮为主要目的。尽管粮食作物是一种可再生的资源,但是每年的粮食总产量是有限的,且应该最优先保障人类的食品需求。另一方面,即使将全球每年生产的所有玉米、甘蔗、大豆和棕榈油都用于生产生物燃油,也仅能替代全球每年化石燃料消耗总量的 3%;除去在转化过程中的能量投入,其净能量供应潜力只相当于化石燃料消耗总量的 1.2%^[24]。但值得注意的是,北半球仅森林每年产出的生物质折合的能量就相当于美国每年液体燃料消耗量的 107%^[24]。因此,考虑到维护粮食供应的安全及充分地利用各种生物质资源,未来生物炼制的发展应致力于利用更为丰富的非食用性原料,如农林废弃物等木质纤维生物质。

一方面,考虑到生物炼制与石油炼制的相似性,现有成熟的石油炼制工艺为生物炼制的发展积累了大量的技术经验;另一方面,生物炼制又在多个方面展现出完全不同于石油炼制的特性。这些与石油炼制的差异既是生物炼制发展的主要挑战,同时也为新技术和新产品的研发提供了广阔的空间。以下主要从三个方面简要总结生物炼制及其产品的发展现状。

(一) 生物质原料组成及其预处理

众所周知,原油主要是由各种烃类组成的粘稠液态或半固态混合物,其主要元素组成为 C 和 H。原油的精炼通常在均相的液态中进行,并通过精馏分级分离得到包括汽油、柴油、石脑油等不同沸程的产品,其中石脑油经过进一步催化炼制可以生产各类石油基平台化合物和大宗化学品。与之形成鲜明对比的是,生物质原料通常主要由结构复杂交错的、热稳定性差的高分子聚合物组成,并且其含氧量比较高。因此,生物炼制首先需要将生物质原料在溶剂中或经裂解/气化降解转化为相对稳定的小分子物质(不包括直接燃烧利用的途径),而这样的转化通常是在非均相的体系中完成的。

以木质纤维生物质为例,其主要由纤维素(占干物质重的 30%~50%)、半纤维素(占干物质重的 20%~40%)及木质素(占干物质重的 15%~25%)三部分构成,此外还包括少量的结构蛋白、脂类和灰分^[25]。纤维素是葡萄糖单元通过 β -1,4-糖苷键线性连接形成的均相聚合物,纤维之间通过氢键相互作用,并可以形成结晶区域和无定型区域;半纤维素是由不同类型的单糖(包括五碳糖和六碳糖)构成的杂聚多糖,其中木聚糖的比例大约为 50%;木质素是一种无定形的、分子结构中富含氧代苯丙醇结构或其衍生结构单元的芳香性高聚物。如图 1-2 所示,木质素分散于纤维素纤维之间,但二者通常没有直接的化学键连接,木质素主要起着抗压作用;半纤维素贯穿于木质素和纤维素纤维之间,起着连接二者的作用,进而形成非常牢固的纤维素-半纤维素-木质素网络结构^[26]。木质纤维素的这一结构是

植物在长期进化过程中自然选择的结果,因此木质纤维素生物质对环境中的生物或非生物的侵蚀都具有较强的抵抗能力^[25]。

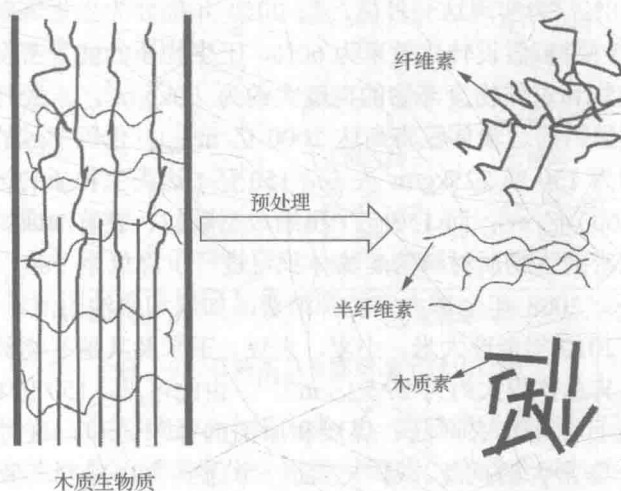


图 1-2 木质纤维素材料预处理前后的结构示意图^[26]

木质纤维素中包含了五碳糖、六碳糖及芳香类化合物等多种结构单元,这种结构组分的化学多样性为从木质纤维素生产不同的化学产品提供了可能。要实现这一可能,较为理想的方式是利用有效的预处理技术打破纤维素、半纤维素及木质素之间牢固的相互作用,实现木质纤维素各组分的分级分离,然后再根据各组分的物理化学特性分别进行针对性地转化利用。目前各国研究人员已经开发了多种生物质预处理工艺,如固体碱-活性氧蒸煮法^[27]、蒸汽爆破法及热水抽提法等^[26]。但是,由于木质纤维素稳固的结构特性,经济有效地实现木质纤维素材料的分级分离仍然比较困难^[28]。例如,在以玉米秸秆为起始原料通过生物化学途径生产燃料乙醇的工艺中,仅原料的预处理就占了总生产成本的 19%^[29]。生物质原料的预处理是制约生物炼制发展的瓶颈问题之一,因此目前亟待开发经济有效的预处理技术或工艺。

(二) 生物质原料的收集运输

与化石原料相比,生物质原料的能量密度相对较低。木质生物质的能量密度大约只有 8GJ/t(计 50%湿度, 1GJ=10⁹J),而煤的能量密度能够达到 28GJ/t^[24]。除了大型农场和种植园外,很多农业废弃物非常分散,加之这类生物质收获的季节性,导致生物质原料在收集、运输及储存等方面的成本要远远高于化石原料。调查发现,由于在原料收集运输和预处理等方面的高成本投入,导致生物质发电厂的单位建设成本可能高达煤电厂的两倍^[24]。