



国外优秀科技著作出版专项基金资助

工业生物技术译著系列

生物炼制——工业过程与产品

Biorefineries - Industrial Processes and Products

【下卷】

[德] 波吉特·卡姆

(Birgit Kamm)

[美] 帕特里克 R. 格鲁勃

(Patrick R. Gruber) 著

[德] 迈克·卡姆

(Michael Kamm)

欧阳平凯 主译



化学工业出版社



国外优秀科技著作出版专项基金资助

工业生物技术译著系列

生物炼制——工业过程与产品

(下 卷)

Biorefineries-Industrial Processes and Products

[德] 波吉特·卡姆 (Birgit Kamm)

[美] 帕特里克 R. 格鲁勃 (Patrick R. Gruber) 著

[德] 迈克·卡姆 (Michael Kamm)

欧阳平凯 主译



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

生物炼制——工业过程与产品. 下卷/[德]卡姆 (Kamm, B.), [美]格鲁勃 (Gruber, P. R.), [德]卡姆 (Kamm, M.) 著; 欧阳平凯主译. —北京: 化学工业出版社, 2007. 8
(工业生物技术译著系列)
书名原文: Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions, Volume 2
ISBN 978-7-5025-9604-0

I. 生… II. ①卡…②格…③卡…④欧… III. 工业微生物学 IV. Q939.97

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 120745 号

Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions, Volume 2/by Birgit Kamm, Patrick R. Gruber, Michael Kamm
ISBN 3-527-31027-4

Copyright © 2006 by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

本书中文简体字版由 WILEY-VCH 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分, 违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2006-3431

责任编辑: 赵玉清

文字编辑: 周 侗

责任校对: 周梦华

装帧设计: 潘 峰

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 化学工业出版社印刷厂

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 26½ 字数 476 千字 2007 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

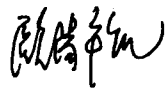
定 价: 65.00 元

版权所有 违者必究

“工业生物技术译著系列”前言

生物技术在 20 世纪 80 年代与 90 年代分别为生物医药与农业带来了革命性的飞跃。以生物催化与生物转化为主要内容的工业生物技术，被视为生物技术的第三次重大应用，已成为发达国家的重要科技与产业发展战略。我国在政府和同行专家的大力支持下于 2003 年批准了第一个生物催化和生物转化的国家 973 项目。在该 973 项目的组织过程中，我们首先注意到了一本由德国几位著名专家编写的“industrial biotransformations”。该书是迄今为止世界上第一部汇集工业生物转化过程的权威著作。因此，着手翻译了这本书，以供 973 项目组内部使用，并在化学工业出版社的建议和支持下于 2005 年 8 月公开出版该书。在此期间，我们又陆续看到国外出版的一些非常好的工业生物技术图书（主要是 Wiley 出版社），逐步产生了做一个“工业生物技术译著系列”的想法，以介绍国外该领域的工作经验和最新进展，为我国的工业生物技术的发展做些贡献。

“工业生物技术译著系列”得到了杨胜利院士和同行们的大力支持。该系列丛书由化学工业出版社出版。我们非常欢迎国内外同行推荐该领域的好书。原书出版社不限于 Wiley。原则上，选择这些书的条件是：内容符合工业生物技术、水平较高、互相之间没有太多重叠、有较宽泛的读者群。



2005 年 8 月 28 日

序 言

以石油炼制为基础的现代工业体系是国家经济发展的支柱，但由于对不可再生化石资源的过分依赖，全球经济的可持续性发展正面临着能源资源短缺、生态环境恶化的空前挑战。缓解能源短缺压力、发展新型循环经济、保护环境与改善生态、解决“三农”问题、建设节约型社会，都呼唤着新兴的生物炼制产业。生物炼制是以可再生的生物质为原料，经过生物、化学、物理方法或这几种方法集成的方法，生产一系列化学品、材料与能源的新型工业模式。大力发展生物炼制技术体系，以可再生生物质资源为原料、大规模生产人类所需要的能源、材料、化学品和医药等，将有可能引发一场以碳水化合物为基础的全球性产业革命，使生物质资源取代化石资源，成为人类新文明的物质基础。这对于实现人类社会的可持续性发展，具有极其深远的意义。

2006年由WILEY-VCH出版的“Biorefineries—Industrial Processes and Products”是世界上第一本全面介绍生物炼制的书籍。该书有强大的作者阵容，三位主编均是国际知名的工业生物技术专家，其余的参编作者分别来自大学、科研机构以及商业和工业界，有着十分丰富的生物炼制的科研和工作经验。本书详细阐述了生物炼制体系的基础及原理、基本技术、生物炼制的工业产品、指出了生物炼制技术及产品的发展方向。本书的独到之处在于，作者并没有简单地罗列生物炼制的实例，而是用第一手的研究资料，对生物炼制的原理、现状和问题以及将来的努力方向进行了精辟和深入的阐述。这对我国从事工业生物技术，尤其是对生物炼制的基础和开发研究的参考意义和推动作用是十分重要且深远的。

本书的框架和内容有利于读者掌握生物炼制的基本概念和理论，在研究工作中借鉴和参考相关的方法及信息。其系统性和权威性将使该书成为生物炼制研究和开发的经典性文献之一，是从事化工、医药、食品、饲料以及轻工等领域或行业的教学和科研人员的重要参考书。

我非常高兴地看到欧阳平凯、马延和、黄和等国内主要从事生物炼制研发工作的研究人员及时组织翻译了本书并促成《生物炼制——工业过程与产品》中文

版的问世，感谢他们及化学工业出版社的编辑人员为这本书的翻译和出版所付出的心血。相信本书的出版将对我国的工业生物技术，尤其是生物炼制的研究和开发有所裨益。

Handwritten signature in black ink, appearing to read '李胜利' (Li Shengli).

上海

2007年3月

译者前言

石油和煤炭是地球数亿年前形成的地下资源，它的储量十分有限。经历了200年的工业文明以后，由于全人类对化石资源的过度依赖及过度开采，石油将很快用尽，煤炭还有一段时间也将逐步走向枯竭，人类即将面临着前所未有的资源危机；同时，日益加剧的环境污染也直接或间接与化石燃料的加工和使用有关。因此，以可再生生物资源为原料生产生物能源和生物基产品的生物炼制技术，在经历了石油化学年代的沉寂后，又重新受到了全世界越来越广泛的关注。

我国是一个人均化石资源相当低的国家，而且还扮演着全球制造工厂的角色，不可避免地面临着严重的石油短缺，今后发展煤炭化工虽是不得已而为之，但即将面临触目惊心的CO₂排放等环境危机！因此，大力发展“绿色的”、可持续性发展的生物化工对我国十分重要，而生物化工的核心技术在于生物炼制。这也是我们急于翻译这本《生物炼制——工业过程与产品》并出版的原因。

这本书是第一部综合性的生物炼制书籍，阐述了整个生物炼制范畴的知识体系、工艺流程和产品，以及部分产品产业化的具体实施方案，是一本不可多得的好书。当我第一次翻阅了该书的部分章节后，便有了将该书翻译并推荐给国内广大读者，尤其是相关领域的同行们的想法。于是，在化学工业出版社的支持下，我组织南京工业大学的教授、研究生们与中国科学院微生物研究所的同行们一道分工合作，经过长达一年的翻译、校稿以及反复的修订，终于完成了全书的上、下两卷译稿。

在本译著的翻译过程中，我体会到了：“写一本好书难、译好一本好书更难”的道理。在这里，感谢我团队里的黄和教授、李振江教授、范伟平教授、张红曼副教授、曹飞副教授、王军副教授、胡焱讲师，以及我的研究生们为本书的翻译及校订工作所付出的辛劳！感谢化学工业出版社为本书的出版所作出的贡献！

最后，希望本书的出版发行能使广大读者对生物炼制有一个更加深入、全面的了解，能使社会向生物炼制投来更多关注的目光；也希望从事生物炼制相关领域的同行们能从中有所裨益。由于本书篇幅较长，翻译不妥或用词不恰当的地方

在所难免，敬请各位读者批评指正，本书再版时将予以修正。另外，本书中图 3.21 和图 3.29 因流程复杂，为了体现原图的直观性，且读者对象都有一定英文基础，故对这两个图不做翻译，有兴趣的读者可结合图注和词典进行阅读。

欧阳平凯

南京工业大学

国家生化工程技术研究中心

2007 年 8 月

编者寄语

2003年，当我们有意出版这套《生物炼制——工业过程与产品》系列丛书时，生物炼制作作为过程工业的原料来源和高效利用可再生产品的方式，在美国以外的许多国家还是一个非主流的议题。过去两年中，这种状况发生了戏剧性的改变。如今，由于石油价格不断上涨的驱动，以及摆脱石油化工依赖型经济体系的愿望，每个发达国家和新兴国家都在生物炼制方面开展了大量工作。

本系列丛书中，我们并未企图描述和讨论属于（或可能属于）生物炼制范畴的所有内容，因为这很难做到。生物炼制有多种类型，伴随其面向产业化的努力，生物炼制的技术前沿也随着业界新的关注和努力而迅速变化。对于从事生物炼制的人，这些基于生物转化的技术已经发展到重要阶段，技术本身在规模化方面趋于可行，经济因素也更加有利于向可再生原料的方向倾斜，化学工艺的知识体系正应用于生物基体系。

作为第一部综合性生物炼制书籍的编者，我们有责任首先向读者提出这一主题的总体框架——阐述与生物炼制相关的主要议题，生物炼制体系的原理和基础，生物炼制的基本技术，属于生物炼制范畴的工业产品，以及未来将进入这一范畴的技术和产品。

为了给出目前生物炼制在研究和开发、产业化实施、发展策略以及未来发展趋势等方面的可靠状况，我们邀请来自大学、研发机构、工业界以及商业界的85位专家，展示他们的学术观点、研究成果、实践经验和学术思想。他们的33篇文章汇集编为7部分。在此向所有参与本书编写的作者致谢。

我们特别感谢Wiley-VCH出版社的Hubert Pelc博士。从本书最初的构思，到制作和最后的出版发行，他和我们协作，付出了辛勤劳动。同时，也感谢Wiley-VCH出版社的Bettina Bems博士，他的敬业精神和非常的耐心令人钦佩。感谢3位编辑和来自三大洲的85位作者。最后，我们还要感谢Wiley-VCH出版社的Hans-Jochen Schmitt，他承担了文稿统筹整理的繁琐工作。

也许到了 2030 年，当利用生物炼制技术的生物经济成为国家和全球经济的基本组成部分时，可能有人想知道，关于这个主题，21 世纪初的人们都想了些什么，写了些什么。但愿本书是其中突出代表。到那时，我们希望本书仍能对国际生物炼制技术的发展有所贡献。

泰尔托-希霍夫 (德国) 波吉特·卡姆 (Birgit Kamm)

波尔得, 科罗拉多 (美国) 帕特里克 R. 格鲁勃 (Patrick R. Gruber)

波茨坦 (德国) 迈克·卡姆 (Michael Kamm)

2005 年 11 月

序 言

经历了 150 年基于煤炭的化学工业和 50 年基于石油的化学工业历程，工业化学正步入一个全新的时代。在 21 世纪，可再生原料资源的利用将在物质的化学转化工业中赢得重要地位。想要把整个经济模式部分甚至全部重新整合到基于可再生原料资源的经济模式，需要在研究、开发和生产等方面开辟全新的途径。化学和生物科学将在未来工业体系的构建中扮演引领者角色。我们必须要在生物、物理、化学和技术科学等各学科之间建立新的切合点，尤其是对原料和生产过程的高效及可持续性需要有特殊要求。从基于化石原料的传统化学到基于生物质的现代科学和技术的必然转变，对众多的研究者和工程师来说都是一种智力的挑战。化学家们应该支持这种转变，并与其他各领域，包括生物技术、农业、林业和材料科学等领域的同事们紧密合作。

德国化学学会将在其日常机构中为那些在大学、研究机构和工厂中从事这个学科的化学家设立新的组织机构，这将直接促进这种必然性的发展转变。

这两卷书的内容是基于生物炼制体系所发展的途径：将当今石油化学工业的产品链和产品家族谱的思路移植于生物质的加工。生物质原料首先通过机械方法分离组分，再通过生物技术、热化学和热物理等方法转化成各种化学品。重温早期生物质加工工艺和产品的历史，它们在石油时代几乎遗忘息尽，今天其重要性被重新认识，更重要的是提出新方法、新工艺和新产品，这些需要大力研究和开发。

亨宁·霍普夫 (Henning Hopf)
德国化学学会主席
法兰克福 (德国)
2005 年 11 月

序 言

2005年10月5日，诺贝尔奖委员会就化学奖做了一个有趣而重要的声明：“这代表‘绿色化学’向前迈进了一大步，通过更为机敏的生产方式减少潜在有害废物的排放。该研究表明，重要的基础科学成果如何造福于人类、社会和环境。”通过这项声明，诺贝尔奖委员会认可了一个为新一代科学家所熟知的事实，那就是在最基本的层次——分子水平上，我们能够基于可持续发展思想设计产品、过程和体系。

众所周知，当前为社会生产产品和提供服务的体系是非持续发展的。这种非持续发展有多种形式。应该意识到，我们目前的工业生产体系在很大程度上依赖于有限的地球资源，而这些资源正在日益枯竭。同样也应该认识到，我们目前的生产效率导致了生产过程中超过90%的原料最终成为了废弃物，只有不到10%的原料成为我们所需要的最终产品。另一个非持续发展表现在当前对能源的使用，我们过分依赖于有限的自然资源，而且还导致环境的恶化，这种状况随着21世纪人口的增长和社会需求的增加将更为突出。最后，自从工业革命以来所设计的产品和过程在实现其既定目标时，并没有考虑到对人类和生物圈所带来的后续影响，以致在很多情况下，有毒有害物质遍布整个地球，进入我们的身体。

要想改变这种非持续性发展状况，需要集中最好的科学家和工程师来设计一种完全不同于以往的发展模式。我们需要在一个更加广阔视野，基于效率和性能进行设计，同时必须贯彻可持续发展的要素——把对人类和环境的影响降到最低。

面对设计可持续发展路径的挑战，其核心部分是基于我们所使用的初始原料的特性。可持续发展的未来之路必须确保支撑经济命脉的原料是可再生的而非日益枯竭的。同时可再生的速率也非常重要，因为有人会辩称，只要等上几百万年，石油也是可再生的，因此必须将再生速率和使用速率关联起来。技术解决的途径之一，是将某一生产过程的废料作为另一生产过程的原料，这种选择在工业生态模型中也是需要很好地认真加以考虑的。然而还应该认识到，可持续发展的

关键更在于我们对生物基原料合理及创新性地利用。

本书阐述了向可持续发展社会转型的过程中所面临的核心问题及挑战，而可持续发展社会的经济支柱就是生物基的原料、工艺过程和产品。本书作者不仅讨论了围绕这一转变的重要科学技术问题，而且还讨论了所涉及的经济、基础设施和政策层面的重要问题。只有通过这种全局性的考虑，才能实现真正的可持续发展，才能使我们这一代和子孙后代在社会、经济和环境等方面的需求都能得到满足。

就读者而言，显然本书所涉及的话题是很重要的，至少读者可以通过本书理解向可持续发展方向转变的重要性和紧迫性。必须要让所有有能力的人行动起来，用他们的精力、创新和创造力来应对向可持续发展社会转变过程中所面临的挑战。

保罗·T·阿纳斯塔斯 (Paul T. Anastas)

绿色化学研究所所长

华盛顿哥伦比亚特区

2005年11月

目 录

第 1 部分 生物基产品家族谱

碳水化合物基产品链

1 生物质的关键糖——可利用性、当前非食物用途及未来发展前景	1
1.1 引言	1
1.2 单糖和双糖的获取	2
1.3 当前非食用工业糖	4
1.3.1 乙醇	4
1.3.2 糠醛	5
1.3.3 D-山梨醇 (D-葡萄糖醇)	6
1.3.4 乳酸→聚乳酸	6
1.3.5 糖基表面活性剂	7
1.3.6 山梨醇酯	7
1.3.7 N-甲基-N-酰基-葡萄糖胺	8
1.3.8 烷基聚葡萄糖苷	8
1.3.9 蔗糖脂肪酸单酯	9
1.3.10 药物和维生素	10
1.4 进一步发展糖基化学品——有潜力的开发方向	11
1.4.1 呋喃化合物	11
1.4.2 吡喃酮和二氢吡喃酮	15
1.4.3 糖衍生的不饱和 N-杂环	18
1.4.4 糖基芳香族化合物	22
1.4.5 六碳糖到简单羧酸和醇的微生物转化	25
1.4.6 糖类到羧酸的化学转化	29
1.4.7 源自可聚合糖衍生物的生物聚合物	32
1.5 结论	40
参考文献	42
2 淀粉产业——生产现状、改性及应用	51
2.1 引言	51
2.1.1 淀粉的历史	51
2.1.2 淀粉工业化生产的历史	51

2.1.3	淀粉改性的历史	52
2.2	淀粉生产的原料	52
2.3	淀粉的工业化生产	54
2.3.1	玉米及蜡玉米	55
2.3.2	小麦	56
2.3.3	马铃薯	57
2.3.4	木薯	58
2.3.5	其他淀粉	58
2.4	商品淀粉的性质	59
2.5	淀粉的改性	62
2.5.1	改性工艺	62
2.5.2	淀粉改性类型	64
2.6	淀粉和淀粉衍生物的应用	67
2.6.1	在造纸业和瓦楞工业中的应用	68
2.6.2	在纺织业中的应用	70
2.6.3	作为黏合剂的应用	71
2.6.4	在建筑业中的应用	72
2.6.5	在医药品和化妆品中的应用	73
2.6.6	洗涤用淀粉	73
2.6.7	淀粉的生物转化	74
2.6.8	淀粉的其他应用	75
2.7	未来趋势和发展	76
2.7.1	用新生物技术生产定制淀粉	76
2.7.2	产生新性质的新改性技术	77
2.7.3	新领域的应用	77
	参考文献	77
3	木质纤维素基化学品及其产品家族谱	80
3.1	引言	80
3.2	19~20 世纪木质纤维素利用的化学及技术层面的历史回顾	81
3.2.1	公元 1800 年前的木质纤维素化学	81
3.2.2	19 世纪的木质纤维素化学	82
3.2.3	19 世纪至 20 世纪初木质纤维素的工业利用	85
3.3	木质纤维素类原材料	85
3.3.1	定义	85
3.3.2	来源和组成	87
3.4	木质纤维素生物炼制	91
3.4.1	背景	91
3.4.2	LCF 生物炼制	92

3.4.3 LCF 转化方法	94
3.5 木质素基产品链	96
3.5.1 分离和应用领域	96
3.5.2 木质素基产品家族谱	98
3.6 半纤维素基产品链	99
3.6.1 分离和应用领域	99
3.6.2 半纤维素基产品家族谱	99
3.6.3 糠醛和糠醛基产品	102
3.7 纤维素基产品链	107
3.7.1 分离、炼制和应用领域	107
3.7.2 纤维素基关键化合物	107
3.7.3 HMF 和乙酰丙酸基产品家族谱	117
3.8 总结与展望	117
参考文献	118

木质素产品链和木质素基产品家族谱

4 木质素化学及其在生物质转化中的作用	130
4.1 引言	130
4.2 历史回顾	130
4.3 木质素的结构	131
4.3.1 定义	131
4.3.2 苯丙烷单元的连接方式	131
4.3.3 连接方式和官能团	134
4.4 木质素在生物质转化中的作用	137
4.4.1 引言	137
4.4.2 来源于木质素的低分子量化学品	137
4.4.3 聚合产品	137
4.4.4 生物降解	138
参考文献	138
5 木质素的工业产品及应用	142
5.1 引言	142
5.2 木质素生产和应用的历史概述	144
5.2.1 来源于亚硫酸盐制浆工业的木质素磺酸盐	145
5.2.2 来源于硫酸盐制浆工业的木质素	145
5.2.3 来源于碱法制浆工业的木质素	146
5.3 目前已工业化的木质素产品	147
5.3.1 木质素磺酸盐	147

5.3.2	硫酸盐制浆及硫酸盐木质素的回收	150
5.3.3	碱法制浆工艺生产的木质素	151
5.3.4	来源于其他生物质加工工艺的木质素	151
5.3.5	木质素商品的物理和化学性质比较	151
5.4	生物炼制的木质素	151
5.4.1	去除木质素和半纤维素有利于纤维素的糖化和发酵	151
5.4.2	有机溶剂生物炼制生产木质素	153
5.5	木质素的应用和市场	154
5.5.1	酚醛树脂的应用	154
5.5.2	生物炼制木质素在酚醛树脂生产中的潜在应用	155
5.5.3	面板胶黏剂	156
5.5.4	用于模制品的热固性树脂	157
5.5.5	摩擦材料	157
5.5.6	铸造用树脂	157
5.5.7	绝缘材料	158
5.5.8	装饰层压板	158
5.5.9	面板和门的黏合剂	158
5.5.10	橡胶工业	158
5.5.11	木质素在酚醛树脂市场的机遇	159
5.6	木质素抗氧化剂	160
5.6.1	动物饲料添加剂中的抗氧化剂	160
5.6.2	橡胶工业中的抗氧化剂	160
5.6.3	润滑剂工业中的抗氧化剂	161
5.7	水溶性木质素衍生物的应用	161
5.7.1	混凝土掺和剂	161
5.7.2	染料分散剂	162
5.7.3	沥青乳化剂	163
5.7.4	农业应用	164
5.7.5	除草剂、杀虫剂和杀真菌剂中的分散剂	165
5.8	木质素应用的新市场	165
5.8.1	印刷电路板树脂	166
5.8.2	在动物健康方面的应用	166
5.8.3	动物饲料添加剂	167
5.8.4	碳纤维在大规模汽车生产中的应用	167
5.9	结论及展望	169
	参考文献	170