

卓越工程师教育培养计划系列教材
ZHUOYUE GONGCHENGSHI
JIAOYU PEIYANG JIHUA XILIE JIAOCAI

生物质化工与材料

黄进 夏涛 主编

第二版

SHENGWUZHI
HUAGONG YU CAILIAO



化学工业出版社

非外借

卓越 工程师教育培养计划系列教材

生物质化工与材料

黄进 夏涛 主编

第二版



化学工业出版社

· 北京 ·

《生物质化工与材料》介绍了生物质化工技术以及在能源、制氢和炼制化合物中的应用，同时还介绍了生物合成聚合物、生物质小分子化合物制备聚合物、生物质高分子及这些聚合物在材料领域的应用。本书收集了大量具有创新思想和科学价值的实例，以指导读者更有效地从事生物质化工与生物质材料的基础研究和应用开发。

《生物质化工与材料》可作为生物质化工技术、生物质能源以及生物质材料与工程等专业方向的本科生、研究生教学用书，也可供相关科技人员及企业管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

生物质化工与材料/黄进, 夏涛主编. —
2 版. —北京: 化学工业出版社, 2018. 3
卓越工程师教育培养计划系列教材
ISBN 978-7-122-31191-7

I. ①生… II. ①黄… ②夏… III. ①生物工
程-化学工程-教材②生物材料-教材 IV. ①Q81
②R318.08

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 313296 号

责任编辑: 徐雅妮
责任校对: 陈 静

文字编辑: 刘志茹
装帧设计: 关 飞

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: 三河市延风印装有限公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 25 $\frac{3}{4}$ 字数 656 千字 2018 年 4 月北京第 2 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: 68.00 元

版权所有 违者必究

《生物质化工与材料》第二版编写委员会

主 编 黄 进 夏 涛

编写人员(按拼音排序)

蔡玉荣	浙江理工大学
常晓华	浙江大学
车圆圆	武汉理工大学
陈 沁	贵州大学
陈 云	武汉大学
付时雨	华南理工大学
甘 霖	西南大学
胡 刚	贵州大学
黄 进	西南大学
李兵云	华南理工大学
李陵岚	湖北大学
李以东	西南大学
廖双泉	北京化工大学
林 宁	武汉理工大学
刘 琳	浙江理工大学
刘昌华	西南大学
刘海清	福建师范大学
卢永上	美国 3M 公司

潘鹏举	浙江大学
宋 飞	四川大学
孙树泉	北京化工大学
田华峰	北京工商大学
汪秀丽	四川大学
吴晓辉	
夏 涛	武汉理工大学
谢海波	贵州大学
徐芹芹	贵州大学
杨 森	武汉理工大学
杨泽慧	宁波工程学院
姚菊明	浙江理工大学
余厚咏	浙江理工大学
曾建兵	西南大学
张继川	北京化工大学
张立群	北京化工大学
周金平	武汉大学

编写分工

第 1 章	黄 进	夏 涛
第 2 章	夏 涛	黄 进
第 3 章	车圆圆	夏 涛
第 4 章	李陵岚	夏 涛
	杨 森	
第 5 章	夏 涛	杨泽慧
第 6 章	陈 沁	谢海波
	徐芹芹	胡 刚
第 7 章	潘鹏举	常晓华
第 8 章	曾建兵	李以东
第 9 章	周金平	刘海清
第 10 章	汪秀丽	宋 飞
第 11 章	刘 琳	姚菊明

第 12 章	林 宁	余厚咏
	黄 进	
第 13 章	付时雨	李兵云
	黄 进	
第 14 章	张继川	张立群
	吴晓辉	孙树泉
	廖双泉	
第 15 章	姚菊明	蔡玉荣
第 16 章	田华峰	陈 云
	黄 进	
第 17 章	刘昌华	甘 霖
	卢永上	黄 进

前言

人类利用生物质资源已数千年，与社会文明的发展密切相关。尽管石油与煤炭等化石资源的利用极大地促进了现代文明和经济的发展，但是也引发了社会可持续性发展的资源和环境问题。因此，基于生物质资源的化工、能源和材料的研究与利用受到各国政府及科研机构的高度重视。目前，全球对每年产生的生物量的利用不足1%，各国政府纷纷出台了一系列政策计划，旨在推动生物质向燃料、动力、化学品和原料等转化利用。

应生物质化工与材料科学发展及人才培养的需要，我们在化学工业出版社的支持下曾于2009年出版了《生物质化工与生物质材料》一书（本书第一版），受到了众多同行和兄弟院校一定程度的认可。近年来生物质科学与技术迅速发展，针对本书第一版在知识难易程度和普及程度把握方面的不足，时隔九年推出《生物质化工与材料》（第二版）。本书再版之际，首先感谢参加第一版《生物质化工与生物质材料》撰写的专家学者及研究生，您的贡献构成了本书的重要基础！

《生物质化工与材料》（第二版）由西南大学黄进教授（原工作单位武汉理工大学）和武汉理工大学夏涛副教授组织完成，参编人员有四川大学汪秀丽教授、宋飞副教授，华南理工大学付时雨教授、李兵云副教授，武汉大学周金平教授、陈云教授，浙江大学潘鹏举教授、常晓华博士，浙江理工大学姚菊明教授、蔡玉荣副教授、刘琳副教授、余厚咏副教授，北京化工大学张立群教授、张继川副教授、吴晓辉博士、孙树泉博士、廖双泉博士，北京工商大学田华峰副教授，贵州大学谢海波教授、徐芹芹副教授、陈沁博士、胡刚博士，武汉理工大学李宁副教授、杨森副教授、车圆圆博士，西南大学曾建兵教授、刘昌华副教授、李以东副教授、甘霖博士，福建师范大学刘海清教授，湖北大学李陵岚博士，美国3M公司卢永上博士，宁波工程学院杨泽慧副教授等专家学者。

本书沿袭了第一版将生物质化工和材料众多研究领域融合的模式，更新了许多重要领域和新兴领域的发展动向与专业知识，编写质量显著提高，力求通过精炼的语言、数据、图表与研究实例，帮助读者理解和运用生物质化工和生物质材料的基础知识和相关技术。我们衷心希望能为生物质化工与材料研究与应用领域的人才培养提供一本系统、新颖、普适的教材。终感学海无涯，编者才疏学浅，谬误之处敬请读者批评指正。

编者

2018年1月

第一版前言

人类利用生物质化工技术和生物质材料已有几千年的历史，但是由于石油与煤等化石资源为原料而发展起来的新型能源与化工材料大大促进了文明和经济的发展，使得生物质资源的利用被逐渐淡化。目前，化石资源的大量消耗使得化工材料的发展面临严重的危机，同时石油化工材料的不可生物降解性严重破坏了我们的生存环境。因此，基于生物质资源的化工、能源和材料方面的研究受到各国政府和科研机构的高度重视。为适应生物质化工与材料科学和技术的发展，要求在该领域的工作者对生物质化工与材料的基本概念、基本理论、实验方法以及应用前景和发展方向拥有足够的了解和认识。同时，为了培养一大批从事生物质化工与生物质材料研究的高科技人才，也急需一本全面系统介绍生物质化工技术、生物质能源、生物质材料及其应用的书籍。为此，武汉理工大学、湖北大学、武汉大学、福建师范大学、华东师范大学、华中师范大学以及国外高校长期从事生物质化工和生物质材料研究的年青学者和教师以及一批研究生共同编写了《生物质化工与生物质材料》一书。环顾近年有关生物质化工和材料方面的教科书及专著，都在某一方面进行专论，没有从整体上涵盖生物质化工和材料的全部研究领域，缺乏全面性、系统性、新颖性和普及性。我们编写的这本书采用了创新的格式将生物质化工和生物质材料的大多数研究领域融合在一起，用简明的语言、数据和图表阐明，列举了大量的最新研究成果作为实例帮助读者理解、记忆和正确运用生物质化工和生物质材料的基础知识和相关技术。因此这本书具有简单、明确、知识新和学习效率高的特点。我衷心祝愿该书能促进广大学生对生物质化工与生物质材料的理解，并为我国生物质相关的科学与技术的发展做出贡献。学海无涯，编者才疏学浅，编写内容难免有谬误之处，望读者斧正。

编者

2008年12月于武汉

目 录

第 1 章 生物质化工及材料概述 1

1.1 生物质化工技术及发展趋势 2
1.1.1 生物质化工概述 3
1.1.2 生物质化工技术的现状 3
1.1.3 生物质绿色化工技术 4
1.1.4 生物质化工的发展方向 6
1.2 生物质材料及发展趋势 6
1.2.1 生物质材料的定义 7
1.2.2 生物质材料的特征 7
1.2.3 生物质材料的应用 8
1.2.4 生物质材料的发展方向 9
参考文献 9

第 2 章 生物质化工技术 12

2.1 生物质直接燃烧技术 12
2.1.1 生物质直接燃烧技术的特点 13
2.1.2 直接燃烧技术 14
2.1.3 生物质与煤混合燃烧技术 15
2.1.4 生物质直接燃烧技术存在的 问题 15
2.2 生物质热解技术 16
2.2.1 生物质热解机理 16
2.2.2 生物质热解的动力学 18
2.2.3 生物质热解影响因素 20
2.2.4 生物质热解工艺类型 21
2.2.5 生物质快速热解技术及研究开发 现状 22
2.2.6 生物质热解技术产业化需解决 的问题 25
2.3 生物质液化技术 25
2.3.1 生物质液化技术类型 25
2.3.2 生物质快速热解液化 26
2.3.3 生物质高压液化 29

2.3.4 生物质与煤共液化研究 33
2.4 生物质气化技术 33
2.4.1 生物质气化技术的发展 33
2.4.2 生物质气化原理 34
2.4.3 生物质气化工艺及设备 34
2.4.4 生物质气化的影响因素 41
2.4.5 生物质气化燃气的净化 43
参考文献 44

第 3 章 生物质制氢及相关技术 47

3.1 生物质热化学制氢技术 48
3.1.1 热化学制氢技术类型 48
3.1.2 生物质气化制氢 49
3.1.3 生物质热裂解制氢 54
3.1.4 生物质热解油重整制氢 55
3.1.5 生物质热化学制氢的影响因素 55
3.1.6 生物质制氢技术经济可行性 分析 56
3.2 超临界水中生物质气化制氢技术 56
3.2.1 制氢机理 57
3.2.2 制氢反应动力学 58
3.2.3 超临界水中生物质制氢的影响 因素 59
3.2.4 制氢工艺与主要设备 61
3.3 光催化重整生物质制氢技术 62
3.3.1 光催化重整生物质制氢 63
3.3.2 光催化重整乙醇制氢 64
3.3.3 光催化重整甲醇制氢 65
3.4 生物质乙醇水蒸气重整制氢技术 67
3.4.1 乙醇水蒸气重整反应的途径 67
3.4.2 乙醇水蒸气催化重整制氢反应 热力学 69
3.4.3 乙醇水蒸气重整制氢反应 动力学 69

3.4.4 乙醇水蒸气重整制氢反应 催化剂	70	6.1.3 木质素	123
参考文献	72	6.2 木质纤维素预处理的意义	124
第4章 生物质新能源的制备	74	6.3 木质纤维素原料的预处理技术	124
4.1 燃料乙醇的生产技术	74	6.3.1 物理法	125
4.1.1 燃料乙醇的发展与应用	75	6.3.2 物理化学法	128
4.1.2 燃料乙醇生产的主要方法	76	6.3.3 化学法	131
4.1.3 生物质水解制取燃料乙醇技术	77	6.3.4 生物法	136
4.2 燃料甲醇的生产技术	84	6.3.5 联合预处理技术	136
4.2.1 生物质合成甲醇国内外研究 现状	84	参考文献	138
4.2.2 生物质合成燃料甲醇技术	85	第7章 生物合成聚合物及应用	140
4.2.3 生物质气化甲醇合成系统	87	7.1 聚羧基烷酸酯	141
4.2.4 生物质气化甲醇合成工艺	91	7.1.1 聚羧基烷酸酯的种类	141
4.3 生物柴油的制备工艺	93	7.1.2 PHA 的生物合成	142
4.3.1 生物柴油的优缺点	94	7.1.3 PHA 的物理性质	144
4.3.2 生物柴油的生产方法	95	7.1.4 PHA 的生物学特征	147
4.3.3 生物柴油在国内外的发 展状况	101	7.1.5 PHA 的改性	148
4.4 生物油	102	7.1.6 PHA 的应用	150
4.4.1 生物油的化学组成	102	7.1.7 PHA 的应用前景与展望	151
4.4.2 生物油的生产与精制	103	7.2 聚氨基酸	151
4.4.3 生物油的应用	105	7.2.1 聚 γ -谷氨酸	151
参考文献	105	7.2.2 聚赖氨酸	155
第5章 生物质制备平台化合物	107	7.2.3 蓝细菌肽	157
5.1 生物质甘油制备 1,3-丙二醇	107	7.2.4 聚氨基酸的应用前景与展望	158
5.1.1 1,3-丙二醇的合成方法	108	参考文献	159
5.1.2 甘油化学法转化为 1,3-丙二醇	109	第8章 生物质基聚酯的合成及应用	160
5.2 生物质制备糠醛	110	8.1 聚乳酸	161
5.2.1 糠醛的生产技术	111	8.1.1 聚乳酸的发展历史	161
5.2.2 糠醛制备的影响因素	112	8.1.2 聚乳酸的合成	161
5.3 生物质制备新型平台化合物乙酰 丙酸	113	8.1.3 聚乳酸的性能	163
5.3.1 乙酰丙酸的制备方法	114	8.1.4 聚乳酸的应用	165
5.3.2 生物质水解生成乙酰丙酸 的机理	117	8.2 聚丁二酸丁二醇酯	167
5.3.3 生物质水解生成乙酰丙酸的反应 动力学	118	8.2.1 聚丁二酸丁二醇酯的发展史	167
5.3.4 乙酰丙酸的提取方法	119	8.2.2 聚丁二酸丁二醇酯的合成	168
参考文献	120	8.2.3 PBS 的性质	170
第6章 木质纤维素生物质预处理 技术	121	8.2.4 PBS 的应用	170
6.1 木质纤维素的组成与结构特征	121	8.3 展望	171
6.1.1 纤维素	121	参考文献	171
6.1.2 半纤维素	122	第9章 纤维素及材料	173
		9.1 纤维素的结构与性质	173
		9.1.1 分子结构和分子量	173
		9.1.2 聚集态结构	174
		9.1.3 氢键结构	174
		9.1.4 溶解性	175
		9.1.5 液晶行为	177
		9.2 纤维素的化学改性及应用	177

9.2.1 醚化反应	177
9.2.2 酯化反应	178
9.2.3 氧化反应	180
9.2.4 交联改性	180
9.2.5 接枝共聚改性	181
9.2.6 均相化学改性	181
9.3 再生纤维素材料	183
9.3.1 再生纤维素纤维	183
9.3.2 纤维素中空纤维	185
9.3.3 再生纤维素膜	186
9.3.4 其他纤维素材料	187
9.4 天然纤维及其复合材料	187
9.4.1 天然纤维的种类及性质	188
9.4.2 天然纤维的表面处理	189
9.4.3 天然纤维复合增强材料	191
9.5 纤维素纳米纤维复合材料	193
9.5.1 天然纤维素纳米纤维	193
9.5.2 细菌纤维素	194
9.5.3 静电纺丝纳米纤维	194
参考文献	195
第 10 章 淀粉及材料	198
10.1 淀粉的结构与性质	198
10.1.1 直链淀粉与支链淀粉	198
10.1.2 淀粉的结晶	199
10.1.3 淀粉的物化性质	200
10.2 淀粉及其改性材料	201
10.2.1 热塑性淀粉材料	201
10.2.2 化学改性淀粉材料	203
10.2.3 淀粉基共混材料	208
10.2.4 淀粉基复合材料	213
10.3 结论与展望	216
参考文献	216
第 11 章 海洋生物质聚多糖及材料	218
11.1 甲壳素和壳聚糖	218
11.1.1 甲壳素和壳聚糖的来源与结构	218
11.1.2 甲壳素和壳聚糖的化学改性	219
11.1.3 甲壳素和壳聚糖的应用	222
11.2 海藻酸及海藻酸盐	228
11.2.1 海藻酸及海藻酸盐的来源与结构	228
11.2.2 海藻酸及海藻酸盐的化学改性	229
11.2.3 海藻酸及海藻酸盐的应用	231
参考文献	239

第 12 章 天然聚多糖纳米晶及应用	242
12.1 天然聚多糖纳米晶的种类和性质	242
12.1.1 纤维素纳米晶	243
12.1.2 甲壳素纳米晶的制备与性质	245
12.1.3 淀粉纳米晶的制备与性质	246
12.2 天然聚多糖纳米晶的修饰	247
12.2.1 聚多糖纳米晶的物理修饰	247
12.2.2 聚多糖纳米晶的化学修饰	248
12.3 天然聚多糖纳米晶的应用	251
12.3.1 聚多糖纳米晶改性复合材料的增强机理模型	252
12.3.2 天然聚多糖纳米晶改性聚合物材料	253
12.4 天然聚多糖纳米晶功能材料及应用	256
12.4.1 聚多糖纳米晶模板合成无机纳米粒子	256
12.4.2 聚多糖纳米晶制备有机渗透膜	257
12.4.3 聚多糖纳米晶在凝胶复合材料中的制备及应用	257
12.4.4 聚多糖纳米晶在特殊功能材料领域的应用	258
12.4.5 聚多糖纳米晶在导电材料领域的应用	260
12.4.6 聚多糖纳米晶基液晶光学材料	261
12.4.7 聚多糖纳米晶在其他领域的应用	262
参考文献	264
第 13 章 木质素及改性材料	266
13.1 木质素的结构与性质	266
13.1.1 木质素的多级结构	266
13.1.2 木质素的物理性质	271
13.1.3 木质素的降解性	276
13.1.4 木质素的衍生化	285
13.1.5 木质素的接枝共聚	288
13.2 木质素复合材料	290
13.2.1 木质素酚醛树脂	290
13.2.2 木质素聚氨酯	292
13.2.3 木质素填充改性橡胶	295
13.2.4 木质素共混改性聚烯烃	297
13.2.5 木质素/天然高分子复合材料	298
13.3 木质素及材料的应用	300
13.3.1 木质素材料用作工程塑料	300
13.3.2 木质素材料用作泡沫和薄膜	

材料	301
13.3.3 木质素材料用作胶黏剂	302
13.3.4 木质素及其衍生物用作 絮凝剂	304
13.3.5 木质素及其衍生物的其他 用途	305
13.4 结论和展望	306
参考文献	306

第 14 章 天然橡胶及应用 310

14.1 天然橡胶的发展历史	310
14.1.1 国内外天然橡胶发展历史	310
14.1.2 天然橡胶大分子结构与性能的 认知历程	311
14.2 天然橡胶的生物合成、分子结构及 制备	312
14.2.1 天然橡胶的生物合成	312
14.2.2 天然橡胶的超分子结构——支化 和凝胶	315
14.2.3 天然橡胶的制备	316
14.2.4 特种天然橡胶的制备	316
14.3 天然橡胶的结晶及理化性质	317
14.3.1 天然橡胶的低温结晶	317
14.3.2 天然橡胶的应变诱导结晶	318
14.3.3 天然橡胶的性能概述	319
14.4 天然橡胶的物理、化学改性及 应用	321
14.4.1 物理改性	321
14.4.2 化学改性	324
14.4.3 天然橡胶的应用	326
14.5 其他天然橡胶	328
14.5.1 银菊橡胶	328
14.5.2 蒲公英橡胶	328
14.5.3 杜仲橡胶	329
参考文献	329

第 15 章 动物蛋白质及材料 331

15.1 丝蛋白质	331
15.1.1 蚕丝及其组成	331
15.1.2 蜘蛛丝及其组成	332
15.1.3 动物丝的力学性能	333
15.1.4 动物丝及丝蛋白的降解	333
15.1.5 动物丝及丝蛋白的应用	335
15.2 弹性蛋白质	337
15.2.1 弹性纤维的物理化学性质	337
15.2.2 弹性蛋白的制备和分析	340

15.2.3 弹性蛋白质材料的应用	341
参考文献	342

第 16 章 植物蛋白质及材料 344

16.1 常见的天然植物蛋白质	344
16.1.1 大豆蛋白质	344
16.1.2 玉米蛋白质	345
16.1.3 小麦蛋白质	346
16.2 植物蛋白质的物理和化学性质	346
16.2.1 蛋白质的物理性质	346
16.2.2 蛋白质的化学反应	348
16.2.3 蛋白质的接枝共聚	350
16.3 天然植物蛋白质材料	350
16.3.1 增塑和变性蛋白质材料	351
16.3.2 交联改性蛋白质材料	352
16.3.3 蛋白质共混材料	354
16.3.4 纳米复合蛋白质材料	357
16.4 植物蛋白质材料的应用	359
16.4.1 蛋白质降解材料	359
16.4.2 可食性薄膜和包装材料	360
16.4.3 蛋白质纤维和纳米纤维	361
16.4.4 蛋白质胶黏剂	363
16.4.5 蛋白质生物材料	366
16.5 结论和展望	368
参考文献	369

第 17 章 天然植物油及材料 372

17.1 天然油脂的结构及组成	372
17.2 植物油的直接聚合及其材料	375
17.2.1 植物油-乙烯基单体共聚塑料	375
17.2.2 蓖麻油型聚氨酯及互穿网络 材料	378
17.2.3 基于甘油为原料的聚合物 材料	379
17.2.4 植物油及对应脂肪酸聚合物	381
17.3 植物油化学改性及材料	387
17.3.1 聚酯	387
17.3.2 聚氨酯	390
17.3.3 丙烯酸/马来酸酐改性植物油- 乙烯基单体共聚塑料	393
17.3.4 环氧树脂	394
17.3.5 聚酰胺和聚酯酰胺	395
17.3.6 聚多酚	396
17.4 植物油复合材料及纳米复合材料	397
17.5 结论及展望	399
参考文献	399

第 1 章

生物质化工及材料概述

现代化学工业已成为社会文明和经济发展的重要基础之一。由于当前的化学工业大多是建立在石油、煤和天然气等化石资源的基础之上，具有明显的资源依赖性，而化石资源的储量有限，化石资源的大量消耗使得化学工业的发展面临严重危机。同时，依赖于化石资源开发的合成高分子材料，虽然极大地促进了人类文明的发展，但是其不可生物降解特性使得由它们生产的众多化学合成品在使用后成为环境污染的重要来源之一。由此可见，从石油和煤炭离开地表，它们对其他资源的消耗和对环境的副作用就已经开始了。在石油和煤炭的开采、加工到最后转变成高分子材料的过程中，需要消耗大量的能源，我国原油开采加工过程的能耗（包括能耗和损耗）约为原油能值的 10%，同时还产生大量的环境污染物，如粉尘、废气、废液、废物（包括废弃高分子材料本身）等。为了保持化学工业的可持续发展，资源与环境方面的压力迫使人们寻找能够替代化石资源的新型资源，而该种资源的一个重要特性应该是可再生性。目前，生物质资源被认为是替代化石资源的最佳选择。

木材、秸秆、竹材、淀粉、纤维素、木质素、蛋白质、甲壳素、植物油等生物质资源是由植物的光合作用、动物和微生物对自然资源的友好耗用形成的，不消耗石油、煤和天然气等石化资源，对环境的副作用小，通过植物的生长还能消耗大量的二氧化碳、矿石燃料及其他材料加工的副产物，实现环境净化。而且，这些生物质资源具有资源丰富、可再生等特点，废弃后容易被自然界微生物降解为水、二氧化碳和其他小分子，这些小分子产物又进入自然界循环，符合环境友好材料的要求。利用化工技术和材料成型加工技术可将生物质资源在化学品、能源、燃料以及材料等方面进行循环利用，如图 1.1 所示。因此，生物质资源是

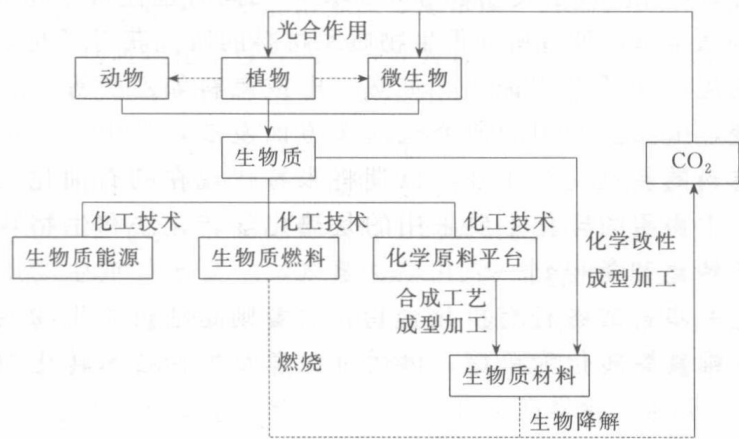


图 1.1 生物质资源在能源、燃料、材料等方面的循环利用，以及化工技术和材料成型加工技术在过程中的作用

未来可代替石油、煤和天然气等化石资源，并支撑人类可持续发展的一种重要材料资源。虽然世界每年约产生 170 亿吨干生物量，但可利用量仅为 1300 万吨，不足总量的 1%。由于石油、煤炭等储量有限的化石资源的不断消耗，其供需矛盾也日趋紧张，以及全球环境保护法规的压力日益增强，为生物质化工和材料的发展和利用提供了一个良好机遇。

美国国会于 2000 年 6 月通过了《生物质研究开发法案》，开展了利用生物质获得燃料、动力、化学品和原料的各项相关研究。计划将生物质化学品和原料从 2001 年的 125 亿磅^①（占现有美国化学品总量的 5%），增加到 2010 年的 12%、2030 年的 25%。2002 年又提出了《生物质技术路线图》，计划 2020 年生物质能源和生物质基产品较 2000 年增加 20 倍，达到每年减少碳排放量 1 亿吨和增加农民收入 200 亿美元的宏大目标。欧盟则在 1997 年发表白皮书《能源的未来：可再生能源》，计划将再生能源占总能源的比例到 2010 年提高到 2 倍，其中重点是发展生物质能，将增加达 3 倍，届时生物质能产量将达到 1.35 亿吨油的能产量。此后又在 2002 年发表了绿皮书《欧洲能源供应安全战略》，计划欧盟的生物燃料比例到 2020 年占汽车燃料的 20%。日本于 2002 年通过了《日本生物质综合战略》，资源作物作为能源和产品的原料将得到灵活利用。具体要求为：用碳素量换算为废弃物类生物质 80% 以上可利用，未利用生物质 25% 以上可利用；资源作为碳素量换算可利用量为 10 万吨。我国政府也积极鼓励发展生物质资源的利用，并于 2005 年发布了《国家发展改革委办公厅关于组织实施生物工程高新技术产业化专项通知》，以贯彻落实我国能源发展战略和能源结构调整目标要求，推动我国生物质能源、生物质材料和生物质产业的技术创新和产业创新，促进我国国民经济和社会的可持续发展。在 2006~2007 年期间，实施生物质工程高新技术产业化专项，促使非粮原料生物质能源和生物质材料实现 10 万吨以上。由此可见，利用生物质资源开发能源和材料是全世界各国的迫切需要，具有深远的人类社会可持续发展意义。

1.1 生物质化工技术及发展趋势

人类利用生物质化工技术已有几千年的历史，中国造纸术和古埃及木炭制造术等都是生物质利用的成功实例。但是，在发现石油与煤等化石资源后，以其为原材料而发展起来的新型能源与化工大大促进了文明和经济的发展，同时也使得生物质的利用被逐渐淡化。1973 年的第一次全球石油危机使得生物质原材料的研究获得了足够的重视。最初的研究主要集中于利用生物质获得能量，如热、电或燃料如乙醇等。随着其他相关学科和技术的快速发展，生物质利用的研究也向多方面发展，其中一个重要的方向就是建立以生物质为原材料的新型化学工业，以期将来替代现在的石油化工、煤化工和天然气化工等。目前，生物质的转化主要采用的是热化学转化法和生物转化法。前者先将生物质通过热化学转化制备得到一氧化碳、氢气、小分子烃或生物质油等物质，并以这些物质为原料进一步合成各种有机化合物；后者则是通过微生物或酶先把蔗糖、淀粉、纤维素及半纤维素等转化为单糖，再通过化学及生物技术转化为高附加值的化学品及聚合物。

^① 1 磅 (lb) ≈ 0.45 千克 (kg)。

1.1.1 生物质化工概述

以生物质资源为原材料发展起来的化学化工通常称为生物质化学化工。在石油化工中，通过将石油进行转化和精炼，能生产得到各种燃料、溶剂、大宗化学品、纤维、塑料、精细化学品等。与此相类似，要使生物质转化为各种化学品也需要复杂的化工过程，此即生物质精炼。通过生物质精炼同样可以得到与石油精炼基本一致的各种化学品，如图 1.2 所示。

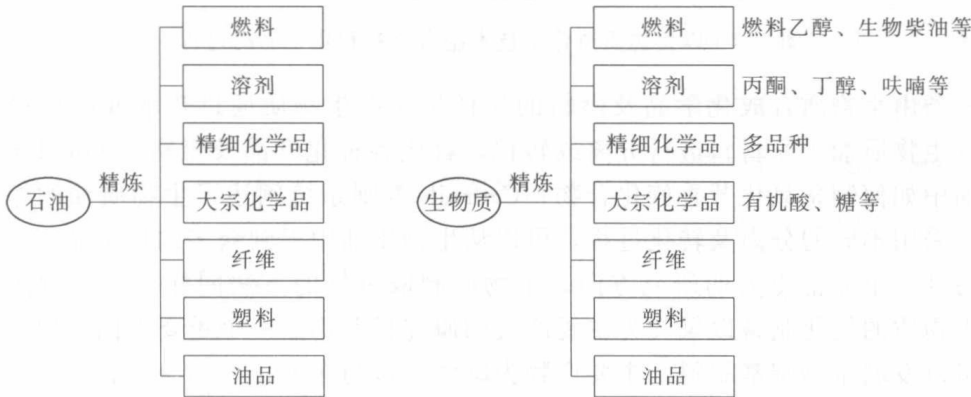


图 1.2 石油化工与生物质化工

因此，由石油、煤及天然气等化学化工发展积累起来的知识对生物质化学化工的发展具有重要的参考价值。并且，由于生物质的化学组成与石油的组成存在较大的差异，使得人们无法直接照搬石油化学化工成熟的工艺路线，必须寻找适合于生物质高效转化的新的工艺路线。并且，生物质化工技术与石油化工技术之间也存在重要的差别。与石油化工不同的是，目前生物质的转化方法还较多地依赖于生物技术（如发酵等），相对而言效率还比较低。热化学转化的方法及由此发展起来的合成路线及技术将是生物质转化利用的一个重要研究方向。例如，生物质首先经热裂解得到生物质油，而后以其作为类似石油的原材料，这样经过精炼工艺就能够得到各种化合物。但目前这个路线还需要深入研究，以使其构成完整的体系。

1.1.2 生物质化工技术的现状

生物质化学工业近几十年来在世界范围内发展迅速，特别是热化学转化技术已大量成功地应用于工业生产。生物质热化学过程通常可分为直接液化、热解和气化等。生物质直接液化是原材料大分子在合适催化剂的作用下分解成小分子化合物，同时由于这些小分子是不稳定和具有反应活性的，它们可重新聚合成具有合适相对分子质量的油类化合物；生物质热解时，通常不需要催化剂，经分解的组分可以通过气相中的均匀反应转化成油类化合物；生物质气化是利用含氧物质作气化剂，将固体燃料中的碳氧化生成可燃气体的过程。以生物质热化学技术制备燃料和化学品的过程如图 1.3 所示。生物质通过热化学转化过程可以得到大量的可燃性气体，如甲烷、一氧化碳、氢气及烯烃等。如果对转化条件进行控制，如生物质的定向转化，则可以得到组成主要是一氧化碳与氢气的合成气，合成气在一定的反应条件下可以转化为甲醇、二甲醚等。甲醇是一类非常重要的化工原材料，它既可作为燃料直接燃烧，也可作为基本化学原料来合成其他化合物，如表面活性剂、酯、醚、醛、酸、醇及聚合物等。

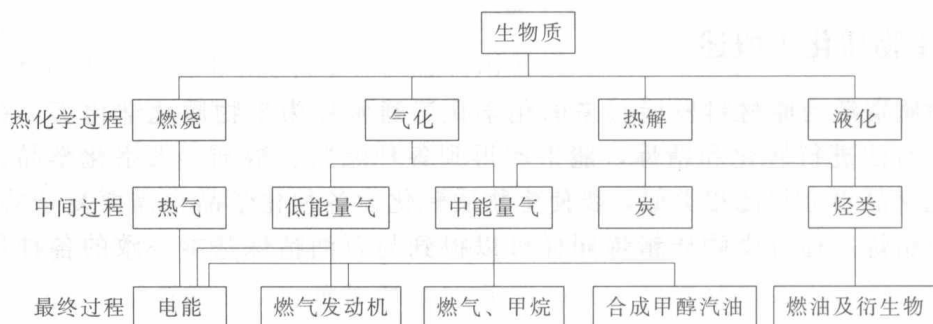


图 1.3 以生物质热化学技术制备燃料和化学品的过程

另外一条由生物质合成化学品及燃料的途径是先把生物质通过热解或液化得到生物质油，而后以生物质油为原材料进行分离或转化，合成各种化学品及燃料。Koehler 等报道了从生物质油中如何制备氧化芳香族化合物；Czernik 等则系统阐述了生物质油的综合利用等问题。通过采用不同的分离及转化过程，可以从生物质油中得到众多的化学品。由生物质制取氢气是另外一个非常重要的研究方向，生物质制取氢气的方法同样分为生物法和热化学法，利用生物质的气化制备以氢气为主要产气的研究目前仍是一个重要方向。以生物质制氢为基础，可以发展生物碳基肥料，主要产物为碳酸氢铵与尿素。

生物质转化的另外一个重要途径是化学水解，水解的初级产物主要为木质素及糖类，而后它们再进一步发生化学转化，可以得到各式各样的有机化合物。生物质的组成中，纤维素占了很大的比例。纤维素是由葡萄糖单元按 β -1,4 连接形成的大分子链。通过水解可以得到葡萄糖，葡萄糖经化学转化可得到乙酰丙酸。乙酰丙酸是一类重要的新型平台化合物，以其为原材料通过不同的反应可以得到多种有机化合物。同样，葡萄糖也可以作为化工原材料，通过相应的化学反应得到醇、酸、酮化合物，而后再转化得到更高级的酸、酯、烯烃及聚合物。

生物质能源化的研究是开发生物质的一个非常重要的研究课题，除了利用热化学法及生物技术把生物质转化为可燃性气体及醇类燃料外，还可以把生物质气化与发电进行结合。此外，生物质气化气还可以用来作为燃料电池的原材料进行燃料电池发电，有望更多地提高发电效率。

尽管生物质化工技术的研究取得了较大的进展，但是在生物质炼制的产业化进程中，还有一系列问题有待解决，例如生物燃料工业化生产原料的筛选、生物质液态转化、活性物质的提取和分离、催化转化效率的提高等关键技术的开发，配套设备的研制、酶和菌种的筛选以及生产过程的绿色化等。

1.1.3 生物质绿色化工技术

由于生物质本身就是自然界循环的一个环节，因此其具有环境友好的特性。生物质可以作为典型的绿色替代原材料用于生产多种燃料，合成各种化学品，但是仅是绿色原材料还不能认定所设计的化工过程是绿色的。要实现以生物质为原材料的化学化工的绿色化，必须全面地将绿色化学的原则应用到其转化过程中去。具体地说，生物质绿色化学研究的内容应该是以生物质为绿色原材料，通过绿色化学的转化过程以制备环境友好的化学品，其中绿色化学的转化过程是非常重要的。

化学反应的介质问题是实现生物质改性的绿色化工技术的主要方面。纤维素是生物质的主要组成成分，其衍生物是重要的化工原材料。纤维素进行衍生化反应的第一步是纤维素在

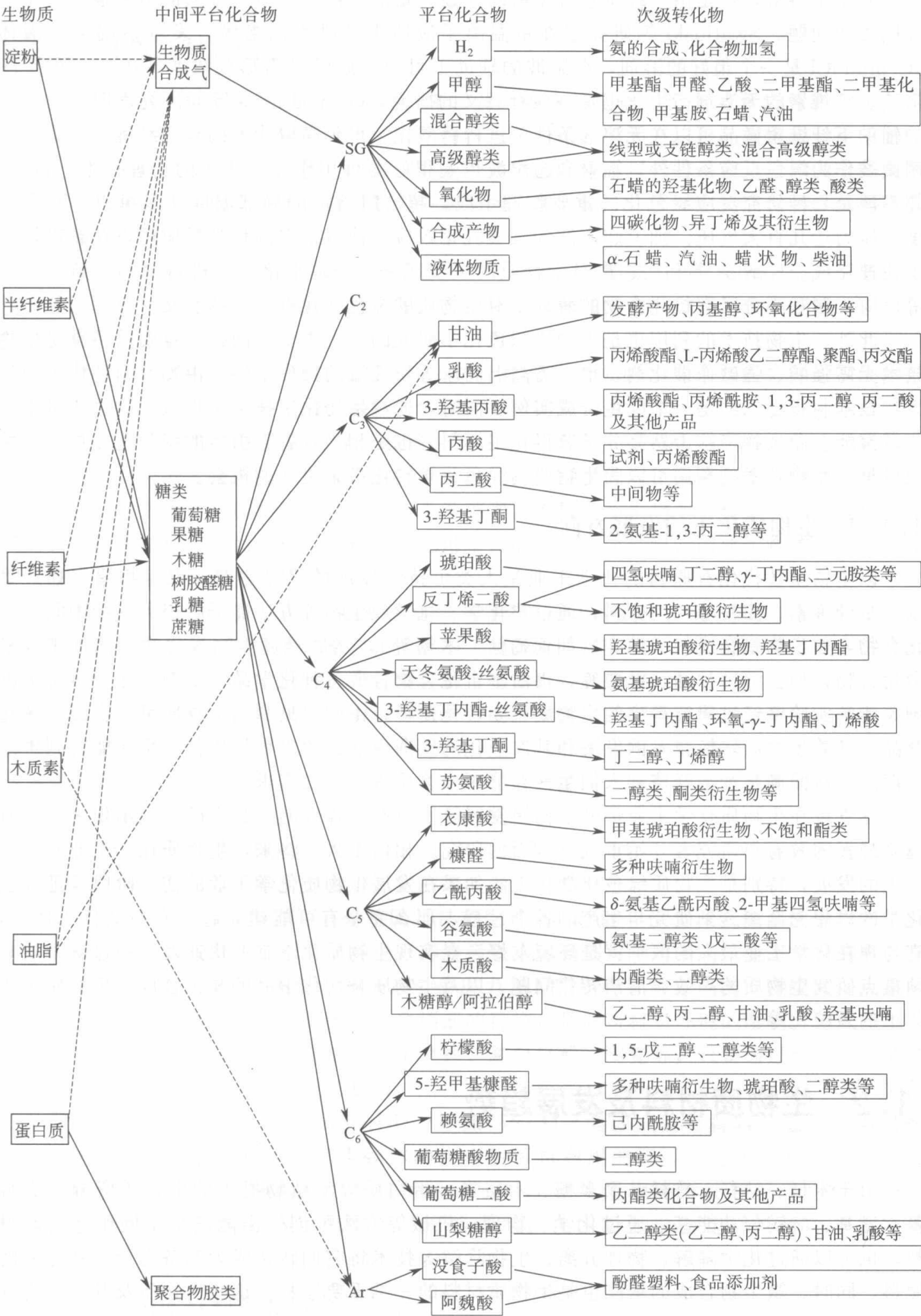


图 1.4 美国国家能源实验室提出的生物质主要转化途径

某一介质中溶解,但是由于纤维素分子链间存在大量的氢键,使得纤维素的溶解成了一个十分困难的问题。Swatloski 等研究了在室温离子液体中纤维素的溶解,发现室温离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 是一个很好的溶剂,在微波的辅助下可以溶解纤维素形成浓度高达 25% 的清亮溶液。纤维素的无溶剂衍生化也是一项有意义的研究,Gospodinova 等的研究表明,在微波的辅助下纤维素微晶可以在无溶剂条件下进行磷酸化,得到高取代度的磷酸纤维素。除了采用微波作为绿色反应条件外,辐射和超声波也是很好的可用作绿色化工的物理技术。目前,超声波是一种研究反应绿色化的重要物理手段,超声时溶液的局部温度甚至可以达到几千度、压力达几百大气压。加上超声波的二级乳化效应,使得很多的化学反应可以在超声辅助下快速完成。Kardos 等利用超声对生物质的主要成分——碳水化合物进行绿色水解、氧化等反应以制备小分子有机化合物的研究,对生物质的绿色转化有一定的意义。

此外,生物技术的利用也是生物质绿色化学研究的一个重要方向,其重要的特点是生物技术无需强酸、强碱作催化剂,也无需高温高压等较极端的操作条件。由葡萄糖替代苯通过生物技术制备己二酸是一个绿色合成实例。同时,通过生物化工技术实现微生物合成可生物降解聚酯、微生物降解天然高分子获得化工原料等也是相当具有吸引力的绿色化工技术。由此可见,生物技术的利用可以为生物质的绿色化学转化带来更多的机会。

1.1.4 生物质化工的发展方向

以生物质替代化石原料的化学工业是人类可持续发展的必经之路。以生物质(如纤维素、半纤维素、淀粉等)为原料,通过热化学、化学或生物等方法能降解得到一些中间平台化合物,如生物基合成气、糖类(如葡萄糖、木糖等),然后经过生物或化学方法加工成平台化合物,如乙醇、甘油、乳酸等,再由平台化合物合成各种化学品。如图 1.4 所示是美国国家能源实验室经过研究得出的生物质主要转化途径,由此可见利用生物质可以合成许多化学品。随着生物质转换技术的发展和其产业化的逐渐成熟,通过生物质化工生产能得到更多的产品,从而满足社会经济和人们生活在能源与物质等方面的需求。

尽管现在生物质化学工业仍处于初级发展阶段,但其强大的生命力已经显示出来,也有越来越多的政府与研究者开始重视这方面的研究。相信不久的将来,生物质化学工业必有一个大的发展,特别是生物质绿色化学化工。如果在发展生物质化学工业的初级阶段就把绿色化学的思想完全渗透到研究与生产的各个过程,那么完全有可能建立起一套新的化工体系,它与现在化学工业最大的区别就是环境友好。在实现生物质化学工业快速发展的过程中,必须重点研究生物质的**高效、清洁转化问题,以及生物质替代化学品的绿色合成和生物质化学化工的系统化等。

1.2 生物质材料及发展趋势

由于木材、秸秆、竹材、聚多糖、木质素、蛋白质等动植物提供的生物质资源含有羟基、氨基、醚键等功能基,通过化学、物理、机械等方法可创生出能满足不同用途的新材料,也可以通过化学降解、物理分离、生物降解等技术将它们转化成为制备高分子新材料的原料。同时,微生物合成的聚酯也是生物质材料的一类重要原料。这些生物质及其衍生物开发的高分子材料具有较好的可生物降解性,符合人类可持续发展战略。许多国家的政府都积极资助和鼓励进行生物质基高分子材料资源的利用和开发,美国能源部预计到 2050 年以植

物等可再生资源为基本化学结构的材料比例要达到 50%。

1.2.1 生物质材料的定义

生物质材料 (biomass) 是指由动物、植物及微生物等生命体衍生得到的材料, 主要由有机高分子物质组成, 在化学成分上生物质材料主要由碳、氢和氧三种元素组成。由于是由动物、植物和微生物等生命体衍生物得到, 未经修饰的生物质材料容易被自然界微生物降解为水、二氧化碳和其他小分子, 其产物能再次加入自然界循环, 因此生物质材料具备可再生和可生物降解的重要特征。

目前, 存在多个与生物质材料相关或者相近的概念, 主要有生物体材料、生物材料、天然高分子材料、生态材料、生物基材料等。下面将从这些词的内涵和应用方面阐述它们与生物质材料的差别和关联。

① 生物体材料 (biological material), 是在生物体中合成的, 具有组成某种组织细胞的成分, 诸如纤维蛋白、胶原蛋白、磷脂、糖蛋白等, 通常指蛋白质、核酸、脂类 (脂质) 和多糖四大类, 有时也称作生物大分子或者生物高分子 (biomacromolecule)。通过生物体材料和生物质材料的定义可见, 二者最为接近; 但生物体材料偏向于强调具体组成某种组织细胞的成分, 那么木材、秸秆等由纤维素、半纤维素、木质素等生物质材料组成的复合体就不能归到生物体材料中, 而木材、秸秆等却无可争议的是生物质材料, 因此生物体材料或者生物大分子是一类特殊的生物质材料。

② 生物材料 (biomaterial), 也称为生物医学材料 (biomedical material), 一般指与医学诊断、治疗有关的一类功能性材料, 主要用于制备人工器官或医疗器械以代替或者修复人体受损的组织器官。广义上讲, 生物材料包括生物体材料和生物医学材料。生物材料可以是生物质材料, 例如用于制备人工肾的由氨法再生的纤维素和醋酸盐纤维素、制备人工血浆用的羟乙基淀粉等; 生物材料也可以是金属材料、合成高分子材料或者无机材料等, 例如制备颅骨和关节的钛合金、钛金属、不锈钢、磷酸三钙、羟基磷灰石以及人工晶体用聚甲基丙烯酸甲酯、硅树脂等。因此, 生物材料和生物质材料是交叉的。

③ 天然高分子材料 (nature material), 是自然界产生的非人工合成的高分子材料, 包括生物基材料以及石墨、石棉、云母、灰石等天然无机高分子。

④ 生态材料 (ecomaterial), 是指同时具有优异应用性能和优良环境协调性的材料。所谓的环境协调性是指资源和能源消耗少、环境污染小和循环再利用率高。生态材料的概念是 20 世纪 80 年代基于能源、资源和环境污染等压力, 人们强调材料与环境可持续发展关系的背景下提出的。它通过研究材料整个生命周期的行为, 强调材料对环境的影响, 因此可以包括所有材料, 例如金属材料、合成高分子材料、复合材料、陶瓷等, 只要通过生态设计能够实现与环境协调的材料, 都是生态材料。

⑤ 生物基材料 (bio-based material), 按照 ASTM (美国试验与材料协会) 的定义是指一种有机材料, 其中碳是经过生物体的作用后可再利用的资源。生物基材料强调经过生物体的作用后含碳可再利用的有机材料, 而不注重可生物降解性和可再生性, 因此涵盖了生物蜡、天然橡胶等不易降解的有机材料, 在内涵上生物基材料包含了生物质材料。

1.2.2 生物质材料的特征

① 生物质材料以碳、氢、氧三种元素为主并可能含有氮、硫、钠等元素, 因此归属有