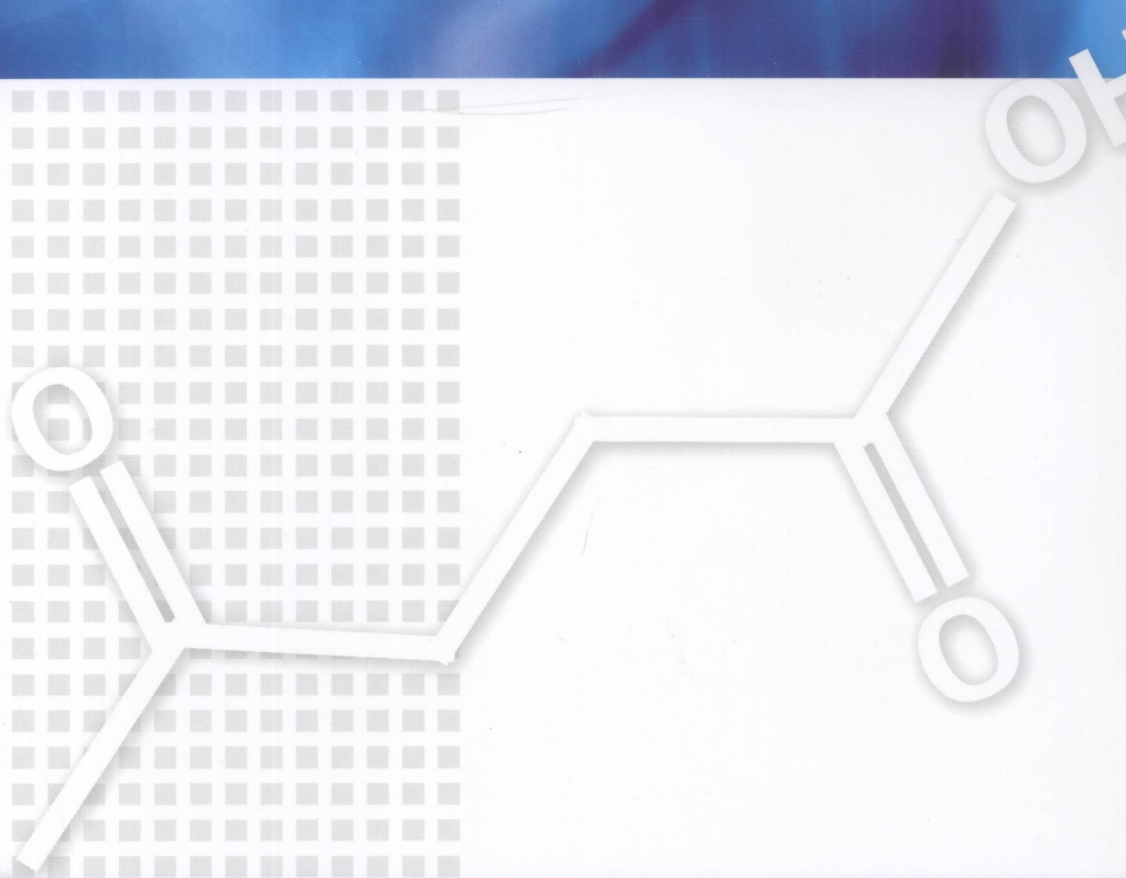


# 生物质基乙酰丙酸

## 化学与技术

林鹿 薛培俭 庄军平 等编著



化学工业出版社

# 生物质基乙酰丙酸

## 化学与技术

林鹿 薛培俭 庄军平 等编著



化学工业出版社

·北京·

本书结合乙酰丙酸的研究和生产技术进展,特别是针对乙酰丙酸作为一种有广泛应用前景的平台化合物的合成与转化技术过程与工艺机理进行了深入的阐述。全书共分八章,主要介绍了生物质基乙酰丙酸的意义与前景、生物质纤维的酸水解化学、生物质基乙酰丙酸合成途径与技术、生物质转化乙酰丙酸中间产物——糠醛与糠醇化学、生物质转化乙酰丙酸中间产物——5-羟甲基糠醛化学、乙酰丙酸及中间产物转化燃料类化合物、生物质基乙酰丙酸转化材料化合物及生物质基乙酰丙酸转化药用化合物——5-氨基乙酰丙酸等内容。

本书适合化学、化工、材料、生物、医药等领域的科研人员、工程技术人员及管理人员参阅,也可作为高等院校相关专业教材或参考书使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

生物质基乙酰丙酸化学与技术/林鹿,薛培俭,庄军平等  
编著. —北京:化学工业出版社,2009.8

ISBN 978-7-122-06095-2

I. 生… II. ①林…②薛…③庄… III. 戊酮酸 IV. TQ463

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第105881号

---

责任编辑:刘兴春 刘砚哲  
责任校对:陈 静

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 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张15½ 字数391千字 2009年10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:48.00元

版权所有 违者必究

# 前言

生物质主要包括农业秸秆和林木生物质两大类。目前,我国生物质年总产量超过 21 亿吨,其中农业秸秆超过 7 亿吨、林木生物质(地上部分)超过 14 亿吨。生物质组分主要是纤维素、半纤维素和木质素,三者的含量占生物质总量的 90%以上。随着我国经济的高速发展,对以生物质为原料转化产生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,我国有数量庞大的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家经济发展和保护生态环境有重要作用。生物质化工的另一重要意义还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的污染,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,这一严峻事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目前的一种重要发展趋势,将推动现有的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,避免生成  $\text{CO}_2$  排放,起着双重的  $\text{CO}_2$  减排作用。因此,加快发展生物质材料和化学品对于实现  $\text{CO}_2$  减排作用具有特别重要的意义,有助于推动建立低碳经济的新模式。从这个意义上说,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、绿色化学化工技术结合起来,有可能建立起一套与环境友好新型化学工业体系。

在生物质材料和化学品的发展过程中,关键是合成具有广泛应用前景的平台化合物。乙酰丙酸是有希望从可再生生物质资源半纤维素和纤维素转化产生的未来的平台化合物,其中半纤维素和纤维素分别是以木糖为主的五碳糖和以葡萄糖为主的六碳糖组成的。乙酰丙酸由于可以大规模地来自可再生资源植物生物质,将有可能成为一种新的平台化合物,从而引起人们的重视。从乙酰丙酸的分子结构式可以看到,它的分子中既有一个羧基又有一个酮基,因此具有良好的反应性,通过酯化、卤化、加氢、氧化脱氢、缩合等制取各种产品,包括大宗化学品、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。

为了推动生物质化学化工技术进步，较全面地反映乙酰丙酸的研究和生产进展，编著者收集了本领域较丰富的有关资料，并结合编著者近年来的研究与技术开发成果，编著了《生物质基乙酰丙酸化学与技术》一书。本书主要由林鹿、薛培俭、庄军平等编著，刘颖、庞春生、孙勇等参与部分编著工作，最后由林鹿统稿、定稿。

乙酰丙酸化学与技术是一个正在迅速发展的新领域，本书内容上可能还存在一些疏漏和不足，衷心希望读者批评指正，以便再版时能进一步修正和完善。

编著者  
2009年6月于广州

# 目 录

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| <b>第一章 生物质基乙酰丙酸的意义与前景</b> .....   | 1  |
| <b>第一节 生物质化工及其发展趋势</b> .....      | 1  |
| 一、生物质化工产生与发展 .....                | 1  |
| 二、生物质绿色化学研究 .....                 | 2  |
| 三、生物质生物技术 .....                   | 13 |
| <b>第二节 生物质基乙酰丙酸——概念与前景</b> .....  | 14 |
| 一、乙酰丙酸基本化学特性 .....                | 14 |
| 二、乙酰丙酸纯化与检测 .....                 | 16 |
| 三、乙酰丙酸合成与生产概况 .....               | 19 |
| 四、乙酰丙酸作为平台化合物的前景 .....            | 23 |
| <b>第二章 生物质纤维的酸水解化学</b> .....      | 27 |
| <b>第一节 生物质纤维酸水解过程</b> .....       | 27 |
| 一、生物质纤维酸水解生成乙酰丙酸的化学过程 .....       | 27 |
| 二、生物质纤维稀酸和浓酸水解 .....              | 30 |
| 三、纤维素超低酸水解 .....                  | 35 |
| 四、纤维素亚临界和超临界水解 .....              | 37 |
| 五、纤维素的固体酸水解 .....                 | 40 |
| 六、生物质纤维的两段高温水解 .....              | 41 |
| <b>第二节 生物质纤维酸水解动力学</b> .....      | 43 |
| 一、微晶纤维酸水解动力学 .....                | 43 |
| 二、麦草纤维酸水解动力学 .....                | 46 |
| 三、竹浆纤维酸水解动力学 .....                | 48 |
| 四、玉米秆纤维酸水解动力学 .....               | 50 |
| <b>第三节 生物质纤维酸水解过程中的结构变化</b> ..... | 51 |
| 一、微晶纤维素水解过程中的结构变化 .....           | 51 |
| 二、竹浆纤维水解过程中的结构变化 .....            | 56 |
| 三、麦草纤维素水解过程中的结构变化 .....           | 62 |
| 四、脱脂棉纤维素水解过程中的结构变化 .....          | 67 |
| <b>第四节 生物质纤维水解产物葡萄糖的稳定性</b> ..... | 72 |
| 一、葡萄糖在酸水解溶液中的稳定性 .....            | 72 |
| 二、一些因子对葡萄糖在酸水解溶液中稳定性的影响 .....     | 79 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>第三章 生物质基乙酰丙酸合成途径与技术</b> .....          | 86  |
| 第一节 玉米淀粉水解转化为乙酰丙酸 .....                   | 86  |
| 第二节 稻草酸水解转化为乙酰丙酸 .....                    | 88  |
| 第三节 小麦秸秆酸水解转化为乙酰丙酸 .....                  | 89  |
| 第四节 玉米秸秆酸水解转化为乙酰丙酸 .....                  | 91  |
| 第五节 林业废弃物木屑酸水解转化为乙酰丙酸 .....               | 92  |
| 第六节 棉籽壳水解转化为乙酰丙酸 .....                    | 94  |
| 第七节 工业废弃物酸水解转化为乙酰丙酸 .....                 | 95  |
| 第八节 糠醇转化为乙酰丙酸的工艺技术 .....                  | 98  |
| 第九节 固体酸催化生物质转化为乙酰丙酸的工艺技术 .....            | 99  |
| <b>第四章 生物质转化乙酰丙酸中间产物——糠醛与糠醇化学</b> .....   | 102 |
| 第一节 糠醛合成及其进展 .....                        | 102 |
| 一、糠醛合成 .....                              | 102 |
| 二、糠醛合成工艺新进展 .....                         | 108 |
| 第二节 糠醇合成及其进展 .....                        | 110 |
| 一、糠醛液相加氢合成糠醇及其催化剂 .....                   | 110 |
| 二、糠醛气相加氢合成糠醇 .....                        | 117 |
| <b>第五章 生物质转化乙酰丙酸中间产物——5-羟甲基糠醛化学</b> ..... | 133 |
| 第一节 5-羟甲基糠醛合成途径 .....                     | 133 |
| 一、5-羟甲基糠醛特性 .....                         | 133 |
| 二、5-羟甲基糠醛合成 .....                         | 135 |
| 第二节 催化羟甲基糠醛合成的固体超强酸类型与制备 .....            | 139 |
| 一、固体超强酸类型 .....                           | 139 |
| 二、固体超强酸作用机理 .....                         | 141 |
| 三、固体超强酸制备方法 .....                         | 143 |
| <b>第六章 乙酰丙酸及中间产物转化燃料类化合物</b> .....        | 151 |
| 第一节 甲基四氢呋喃 .....                          | 151 |
| 第二节 脂肪族类液体燃料 .....                        | 155 |
| 第三节 乙酰丙酸酯类化合物 .....                       | 164 |
| <b>第七章 生物质基乙酰丙酸转化材料化合物</b> .....          | 167 |
| 第一节 双酚酸的合成 .....                          | 167 |
| 一、无机酸催化双酚酸合成 .....                        | 167 |
| 二、固体酸催化双酚酸合成 .....                        | 170 |
| 第二节 双酚酸的应用前景 .....                        | 178 |
| 第三节 乙酰丙酸加氢还原转化 5-羟基乙酰丙酸 .....             | 185 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>第八章 生物基乙酰丙酸转化药用化合物——5-氨基乙酰丙酸</b> ..... | 188 |
| <b>第一节 5-氨基乙酰丙酸的合成</b> .....              | 188 |
| 一、化学合成法 .....                             | 189 |
| 二、生物合成方法 .....                            | 192 |
| <b>第二节 5-氨基乙酰丙酸的应用</b> .....              | 203 |
| 一、在农业上的应用 .....                           | 203 |
| 二、在医药上的应用 .....                           | 209 |
| <b>参考文献</b> .....                         | 213 |





# 第一章

# 生物质基乙酰丙酸的意义与前景

## 第一节 生物质化工及其发展趋势

---

### 一、生物质化工产生与发展

生物质 (Biomass) 是指由植物、动物或微生物生命体所合成得到的物质的总称, 分为植物生物质、动物生物质和微生物生物质。转化乙酰丙酸的生物质主要是植物生物质 (Plant biomass), 又称木质纤维生物质 (Lignocellulosic biomass), 主要包括木材、农作物废弃物、草类及城市的纤维性生物质废弃物等。木质纤维生物质的主要组成元素为 C、H 和 O, 而化石资源的主要组成元素为 C 和 H。木质纤维生物质是通过光合作用将大自然中的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  转化而来, 地球上植物每年转化约 2000 亿吨的  $\text{CO}_2$  中的碳为碳水化合物, 并存储了  $3 \times 10^{13}$  GJ 的太阳能, 其存储的能量是目前世界能源消耗量的 10 倍左右。我国生物质资源十分丰富, 木质纤维生物质资源总量 (以干物质计) 不低于 30 亿吨/年, 相当于每年 10 亿吨油当量, 约为我国目前石油消耗量的 3 倍。其中, 每年仅农作物生物质和农副产品谷壳等就有 7 亿多吨, 除 30% 用作饲料、肥料和工业原料外, 60% 以上可以作为能源使用。由于收获季节期间农作物生物质短期内阵发性增加、保存困难和来不及利用等因素, 许多地区就地焚烧, 不仅浪费资源, 而且还导致严重的环境污染。如将这些富余生物质转化为液体燃料, 则每年相当于增加了数千万吨石油当量的能量, 从而可显著提高我国的能源安全, 并能够有效减少污染物和温室气体的排放。同时, 大量农业废弃物的能源化利用, 可使农民增加收入, 有利于农业经济结构调整和促进新农村建设<sup>[1~5]</sup>。

人类利用生物质已有上千年的历史, 造纸技术出现、发展以及作为现在经济发达国家国民经济支柱制造业之一的造纸工业的产生与进步就是对生物质利用的成功实例。以化学能形式储存太阳能的生物质 (Biomass), 是地球上最珍贵的也是最常用的能源。它不仅是人类的食物之源, 还被人们用于能源、建筑材料、纤维、纸张和医药等方面。只是发现石油与煤

炭后，以它们为原材料而发展起来的新型能源与化工大大促进了文明的发展，同时也使得生物物质的利用被逐渐淡化。在 20 世纪第二次世界大战和 70 年代石油危机期间，很多国家都曾探索了对生物质转化燃料和化学品的工业化试验探索。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重新的重视。开始的研究主要集中于利用生物质获得能量——热、电或燃料如乙醇等，现在则发展为多方面利用。生物质热转化方式主要包括直接燃烧、液化、气化和热解。进入 21 世纪以来，全球能量消耗持续增加，传统的不可再生能源（如石油、煤和天然气等）的储藏量和可开采数量不断减少，加之在转化和使用过程中产生了严重的环境污染，造成不可恢复性破坏，这都使得开发新型的与环境友好的可再生能源与化学品成为当前研究的热点<sup>[6~8]</sup>。许多国家都制订了相应的开发研究计划，如日本的阳光计划、印度的绿色能源工程计划、美国的能源农场和巴西的酒精能源计划等，促进生物质纤维的转化和大规模工业应用<sup>[9~12]</sup>。

现代化学工业已成为社会文明的重要基础之一，它是建立在石油、煤炭及天然气等化石资源的基础上的，具有明显的资源依赖性。由于这些化石资源的储量有限，使得人类的发展面临一个潜在的危机。同时，化石资源本身的不可生物降解特性使得由它们而来的众多化学合成品在使用完后成为环境污染的重要来源。资源与环境的压力迫使人们寻找能够替代化石资源的可再生的新型资源，生物质资源是其中的重要方面，特别是生产实体性能源、材料、化学品领域具有不可替代的作用，在此基础上的利用生物质资源的与现代化学工业规模、特征和发展路线相近的化学工业体系是生物质化学工业体系，其重要的发展趋势是建立以生物质为原材料的新型化学工业，用以将来替代现在化石资源包括石油与煤炭化工的新型工业体系<sup>[13,14]</sup>。生物质化学化工和石油化学化工有着共通之处。石油化工的一个重要过程就是对油气组分的转化和精炼，转化和精炼后可以得到各种燃料、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，从而形成生物质的精炼化工过程。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。但是，由于生物质的化学组成与石油的组成有很大的差异，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。当然，石油、煤炭及天然气化学化工发展积累起来的知识对生物质化学化工的发展必定会具有重要的参考意义。但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），相对而言规模化效率还比较低，但也存在着不可估量的发展潜力。可以展望，以生物质替代石油与煤炭的化学化工将是人类可持续发展的必经之路。尽管现在的研究仍处于初级阶段，但其强大的生命力已经显示出来，也有越来越多的政府与科学家开始重视这方面的研究。相信不久的将来，生物质化学化工必有一个大的发展<sup>[15,16]</sup>。特别是生物质化学化工，如果在发展生物质化学化工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，完全有可能建立起一套与环境友好的新型化学工业体系。

## 二、生物质绿色化学研究

生物质化工的基础是绿色化学。绿色化学研究主要是探讨如何在化学反应的设计、反应进行、产物分离及使用的整个过程中不产生或尽量少产生对人与环境危害的化学品。目前研究的主要内容包括绿色替代原材料、替代溶剂及反应试剂、绿色的合成路线、化学反应的原子经济性及整体化工过程的绿色集成等几个方面<sup>[9,16]</sup>。由于生物质本身就是自然界循环的一个环节，所以其环境友好的特性毋庸置疑。生物质可以作为典型的绿色替代原材料用于合成各种化学品。但是仅有绿色原材料还不能讲所涉及的过程是绿色的，要实现以生物质为原

材料的化学化工的绿色化,必须全面把绿色化学的原则应用到其转化过程中去<sup>[10~17]</sup>。即生物物质绿色化学研究的内容应该是以生物物质为绿色原材料,通过与环境友好的化学转化过程以制备环境友好的化学品与能源。

木质生物物质的主要组分是纤维素、半纤维素和木质素,三者的含量占生物物质总量的90%以上。对这些组分有目的绿色化学的转化利用可获得现代社会和经济生活中有重要意义的新材料、化工原料、高热值燃料、功能食品和药物<sup>[17~28]</sup>。对纤维素 $\beta$ -1,4-葡萄糖聚合链上的C-2、3、6位的羟基进行酯化、醚化、交联、接枝共聚等改性反应,可获得各种生物医用材料、储能材料、发光材料、新一代液晶显示材料;对纤维素定向水解可获得各种低聚糖功能食品;纤维素水解单体葡萄糖具有更广泛的用途,如微生物发酵,产生新能源乙醇<sup>[29~32]</sup>。其中的绿色转化过程是非常重要的,纤维素衍生化转化高附加值化学品时,进行衍生化反应的第一步是纤维素在某一介质中溶解。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。传统上使用较多的溶剂体系是N,N-二甲基乙酰胺与氯化锂的复合体系(DMAC/LiCl),且溶解度只有15%左右,而最近的研究发现室温离子液体[C<sub>4</sub>mim]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;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;磷酸也能对微晶纤维素起解结晶作用,有利于纤维素水解产生可发酵糖。

对半纤维素改性后可广泛用于造纸工业、食品和洗涤剂工业以及生物和制药工业<sup>[33~42]</sup>。从含木聚糖的一年生植物(如竹叶,玉米秆,小麦草)和山毛榉中分离的4-O-甲基葡萄糖醛酸木聚糖,具有明显的抑制恶性毒瘤-180及其它肿瘤的行为,这是由于其对非特异性免疫学主体防御的直接刺激所致。含有羧甲基化木聚糖的木材半纤维素具有刺激T淋巴细胞和免疫细胞的作用,被称为新的抗癌药物。同样发现,从某些植物中分离出的4-O-甲基葡萄糖醛酸木聚糖和高分枝度乙酸异木聚糖具有抗炎性。

用不同分离方法得到的木质素有许多共性,含有甲氧基、酚羟基、烷羟基、羧基等官能团,可利用这些活性基团进行化学改性,木质素还具有很好的吸附性、黏结性、流变性和胶体性等物理特性。木质素是植物生物物质的重要组成部分,也是目前生物物质利用工业制浆造纸工业的重要副产物,目前尚未得到充分的利用。木质素在一定条件下,经热化学过程可充分降解,生产精细化学品和高热值液体燃料,这是技术上最有前途的木质素利用途径之一,木质素如何转化为新奇的功能高分子也是绿色化学研究的一个重要研究领域。有报道指出,对木质素进行修饰以制备新的聚合物,而后把它们与纤维素等其它聚合物进行共混,可得到优良机械性能的复合材料。通常,木质素作为造纸废液的主要成分被排放掉,既造成了污染又浪费了木质素资源。而对造纸废液回收的木质素为原材料,与聚氧化乙烯进行共混,通过热解及炭化工艺,成功地制造出了碳纤维,模数可达30~60Pa。木质素的热化学降解包括高温热解、加氢催化裂解和氢解等。反应条件不同,降解产物和转化率也大不相同。在石油、煤等化石资源日益减少的大环境下,木质素转化利用具有现实的研究意义和价值<sup>[43~47]</sup>。

从长远来看,生物物质化工的重要步骤是对生物物质组分进行分离,然后将分离后的组分进行生物和化学转化,形成生物物质化学工业的各个分支。然而,生物物质结构十分复杂,是植物几十亿年进化的产物。例如,生物物质纤维素组分是由 $\beta$ -1,4苷键结合的葡萄糖长链大分子,半纤维素组分具有(1,4)连接的-D-吡喃木糖主链,主链可能是线性的,但常常是分枝的并具有其它配糖单元。一些木聚糖主链连有D-吡喃式葡萄糖醛酸单元,主要的酸性半纤维素是O-乙酰基-4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸木聚糖和L-阿拉伯糖(4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸)木聚

糖；而生物质木质素组分是由苯丙烷单元通过 $\beta$ -O-4键等连接的三维立体网状大分子。生物质结构复杂性的研究至今仍是热点领域<sup>[48~56]</sup>。由于对生物质复杂结构了解的局限导致对它们有效分离缺乏理论上的指向，使得目前的分离技术乃至转化技术多是一种工艺层面上的探索。迄今为止，尚没有高效的集成化的生物质清洁分离技术体系，即在一个工艺过程中将生物质不同的组分能以较完整的分子结构形式清洁有效分离出来。由于生物质现代转化利用最佳途径是在保持较完整结构的基础上将主要组分清洁有效分离出来，然后对不同组分进行有目的的转化利用<sup>[57~62]</sup>。因此，尽管生物质组分转化利用有广阔的应用前景，但生物质组分的清洁有效分离仍是一个瓶颈限制，是一个难点问题。现有的生物质组分分离技术只能将三种组分中的其中一种或两种分离出来，在提取一种组分的同时，其它组分无法以较完整的分子结构形式被分离出来，它们多以废弃物甚至是污染物形式排放到自然环境中，造成对生态环境的冲击，如制浆造纸工业中，分离纤维时大都采用均相强碱加温反应体系，木质素和半纤维素结构受到严重破坏，半纤维素变成复杂的酸、醛等产物；而木质素分子变成小片段，反应活性低。这些物质难降解，若作为废弃物排放，会造成严重的污染。这些问题提示我们，在对生物质资源进行综合转化利用时，首先需要解决的问题是对生物质结构复杂性进行深入的基础研究，寻求清洁有效的途径，使纤维素、半纤维素和木质素成分在其化学结构改变尽可能少的情况下，实现有效分离；然后对分离后得到的组分进行有目的的生物和化学转化利用，合成各种化工原料、新材料、药物与功能食品添加剂、高热值燃料，亦即形成类似石油化学工业体系的各个分支<sup>[63~73]</sup>。因此，绿色化学的发展是现代生物质化工体系建立的重要基础。这里简要介绍目前生物质化学研究的主要领域和进展。

## 1. 生物质气化

热化学转化的方法及据此发展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<sup>[1,72~82]</sup>。通过热化学分解把生物质降解成相对分子质量较低的混合物，而后再利用它们，或气化成小分子气体，或分离它们成各种各样的化合物。这种方法虽然避开了分离大分子的难题，却不得不面对分离复杂的降解小分子混合物的难题。如果能够直接利用这些天然的大分子材料将可避免许多高分子聚合的反应，另外分离后的大分子再降解，其产物相对则要简单得多。但要实现这个目标，就必须首先解决纤维素、半纤维素、木质素及其它大分子洁净分离的问题<sup>[3,40,83~91]</sup>。这方面需要进行大量深入细致的研究：一是从分子-超分子-介观结构-微观结构的全尺度上重新认识生物质中大分子间复杂的结构关系，以明确这些大分子是如何相互作用的；二是在对结构进行细致研究的基础上，研究化学、物理及生物的手段使大分子相互高效分离的清洁路线。如果能够很好地解决这两个问题，那么第一条路线就成功了一半。在第一路线的瓶颈问题没有有效地解决之前，现在大多数的研究人员选择了第二条路线，即先通过降解使生物质转化成小分子的混合物，而后再利用及转化。热化学转化过程可分为气化、热解和直接液化<sup>[92~99]</sup>三种方式，其中后两个过程有时易混淆，虽然两者均为把原材料转化为液体产品的热化学过程，但对液化而言，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，它们可重聚成具有合适相对分子质量的油类化合物；而热解通常不需要催化剂，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<sup>[100~105]</sup>。生物质通过热化学转化过程可以大量地得到可燃性气体，如甲烷、一氧化碳、氢气及烯烃等<sup>[106~110]</sup>。如果通过转化条件的控制，如生物质组分的定向转化，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它的化合物如表面活性剂、酯、醚、醛、酸、醇及聚合物等<sup>[111~115]</sup>。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<sup>[116~122]</sup>。Payne 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<sup>[117,123~130]</sup>。

生物质气化一般是在高温(800~900℃)下部分氧化的转化过程,或者生物质在缺氧的条件下转变为小分子可燃气体的过程<sup>[131~133]</sup>。根据所选择的气化剂(空气或水蒸气)不同,得到的气体燃料也不同。目前应用最多的气化剂是空气,生成CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等可燃气体及CO<sub>2</sub>的混合物。产品气体可直接作为燃料,也可用作化工原料。印度 Anna 大学新能源研究中心开发研究采用流化床气化农林剩余物(稻壳、木屑、甘蔗渣等)系统转化的产品气体用于柴油发电机发电。1995年美国建立了日处理生物质量为100t的工业化压力气化系统。欧美国家的科研人员在生物质催化转化方面的研究,旨在增加气体产量,提高气体热值,降低气化温度,调整气体组成,以进一步加工制取甲醇和合成氨。20世纪80年代初期,中国林业科学研究院开始研究开发木质原料和农业剩余物的气化技术,已先后在黑龙江、福建等建成工业化装置。山东省能源研究所研究开发下吸式气化炉,主要适用于硬生物质类农业剩余物的气化。广州能源研究所开发了外循环流化床生物质气化技术,制取木煤气作为干燥热源和发电。江苏省研究开发以木屑、稻壳、稻草和麦草为原料,应用内循环流化床氧化系统,并研究应用催化剂和富氧气化技术产生接近中热值煤气,供乡镇居民使用的集中供气系统,气体热值为7000kJ/m<sup>3</sup>左右,较同类生物质气化的热值提高了近30%<sup>[134~137]</sup>。

生物质气化是通过气化介质,如空气、氧气或蒸气与生物质反应,将生物质转换为气体燃料的复杂的热化学过程<sup>[138~143]</sup>。空气气化过程中,空气中的氧气与生物质中的可燃组分氧化反应,释放出热量,为气化反应的其它过程提供所需热量。由于空气可以任意获得,空气气化过程不需外部热源,所以空气气化是所有气化过程中最简单、最经济也是最现实的形式。但由于空气中含79%氮气,它不参加反应,却稀释燃气中可燃组分的含量,因而降低了燃气的热值,燃气热值仅为4~6MJ/m<sup>3</sup>。在典型的气化条件下,气化产气组分主要包括CO(19%~21%)、H<sub>2</sub>(10%~16%)、O<sub>2</sub>(1.5%~2.5%)、CH<sub>4</sub>(1%~3%)、N<sub>2</sub>(40%~54%),少量烃类,焦油及无机组分,如HCN、NH<sub>3</sub>等。氧气气化过程与空气气化过程相同,但没有惰性气体氮气稀释反应介质,在与空气相同的当量比下,反应温度提高,反应速率加快,反应器容积减小,热效率提高,气体热值也提高,燃气热值达10~15MJ/m<sup>3</sup>。水蒸气气化过程不仅包括水蒸气和碳的还原反应,还有CO与水蒸气的转化反应、各种甲烷化反应及生物质在反应炉内的热解反应,其主要反应是吸热反应,因此需要外部热源。典型的水蒸气气化气组分为:20%~26% H<sub>2</sub>、28%~42% CO、16%~23% CO<sub>2</sub>、10%~20% CH<sub>4</sub>、2%~4% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、1% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、2%~3%以上 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>,燃气热值为17~21MJ/m<sup>3</sup>。通用的生物质气化反应方程式如下:

生物质+O<sub>2</sub>(或H<sub>2</sub>O)→CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>+其它烃类+焦油+焦炭+灰分+HCN+NH<sub>3</sub>+HCl+H<sub>2</sub>S+其它含硫气体。气化炉内的反应可总结为:



水气转化反应



生成甲烷反应



气化过程生成的燃气热值分为3个等级：低热值为4~6MJ/m<sup>3</sup>（以空气和蒸气/空气为气化介质）；中热值为12~18MJ/m<sup>3</sup>（以氧气和蒸气为气化介质）；高热值为40MJ/m<sup>3</sup>（以氢气为气化介质和加氢）。低热值燃气直接用于燃烧或发动机燃料，中/高热值燃气用作进一步转化生成甲烷和乙醇等过程的原料。气化炉主要分为固定床和流化床两种。根据空气流动的方向，固定床气化炉又分为上吸式、下吸式和交叉流式。在下吸式气化炉中，沿炉的高度方向从上往下，依次分布着干燥层、热解层、氧化层和还原层；在上吸式气化炉中，沿炉的高度方向从上往下，依次分布着干燥层、热解层、还原层和氧化层，但各层间没有明显的分界线<sup>[144~149]</sup>。热解也称为干馏，指在完全缺氧或有限供氧条件下因加热而发生的化学反应，是燃烧与气化过程的第一步。有机物热解将产生气体、液体与固体产物，大多数热解气体的主要成分为H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>与少量碳氢化合物（如乙烷）；热解液体一般含有乙醇、醋酸、水或焦油等，热解固体残余物含有炭（如木炭）及灰分等。

在氧化层主要发生： $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ ； $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

在还原层主要发生： $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ ； $\text{C} + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$

固定床气化炉运行温度约1000℃。一般而言，固定床气化炉结构简单，但产气热值低，产气组分一般为：40%~50% N<sub>2</sub>，15%~20% H<sub>2</sub>，10%~15% CO，10%~15% CO<sub>2</sub>，3%~5% CH<sub>4</sub>，低位热值为4~6MJ/m<sup>3</sup>。流化床气化炉具有气、固接触，混合均匀和转换率高的优点，是唯一在恒温床上进行反应的气化炉。根据生物质燃料特性，CFB气化炉运行温度通常在800~1000℃。生物质燃料进入流化床气化炉后，首先干燥，然后开始反应，也就是热解。这时燃料转化为气体、焦炭及焦油。部分焦炭落入循环流化床底部，被氧化形成CO、CO<sub>2</sub>，释放出热量。此后以上提到的产物向流化床上部流动，发生二次反应，可分为异相反应，即焦炭参与均相反应，即所有反应物均为气体。反应生成可燃气体，携带部分细尘进入旋风分离器。大部分固体颗粒在旋风筒内被分离，然后返回流化床底部。采用圆柱形的象草固化块为燃料在CFB气化炉进行气化，CFB运行温度为820℃，压力为0.1MPa，化学当量比为0.1~0.5。固定床气化炉与流化床气化炉有着各自的优缺点和一定的适用范围。例如逆流式固定床气化反应器结构简单、操作便利、运行模式灵活，但是只能适用于中小规模生产；而流化床气化反应器适合于工业化、大型化，而且需要一个相对稳定的对产品气的市场需求<sup>[150~154]</sup>。不同气化炉的优缺点都很明显，固定/移动上吸式流化床气化炉的优点是简单、运气费用不高、产气温度约定250℃、可带压运行、产气含尘少、炭转换效率高、热效率高，缺点是产气焦油产率高、可能产生搭桥、可能产生烧结、要求燃料尺寸小；固定/移动下吸式流化床气化炉的优点是简单、焦油产率低，缺点是要求燃料尺寸小、对燃料灰分含量有限制、容量放大有限、可能搭桥和烧结；流化床的优点是給料率和组分灵活，可适应高灰分燃料、可增压运行、产气CH<sub>4</sub>含量高、容积大、温度较易控制，缺点是运行过程中受燃料灰熔点限制、产气温较高、产气焦油灰和飞灰炭含量高；循环流化床的优点是运行灵活、运行温度可达850℃，缺点是床内腐蚀和磨损、生物质气化控制难。

## 2. 生物质热解液化

生物油热化学液化途径有很多，包括热解液化、加压液化等，其中生物质热解液化制生物油具有转化效率高的优点，已成为国内外研究的焦点<sup>[155,156]</sup>。生物质热解液化是生物质在常压、超高加热速率103~104℃/s、超短停留时间0.5~1s、适中裂解温度500℃左右的条件下瞬间气化，然后快速结成液体，可获得最大限额的液体产率。生物质热解液化方法有

很多,包括直接快速热解、催化热解、共热解、预处理与热解结合等。生物质热解液化主要是研究生物质材料特征、温度、停留时间、压强等因素对热解产物的影响,寻求最佳的工艺参数及热解工艺核心技术-生物质热解反应器开发提高生物油产量。

生物质直接热解液化是指生物质在缺氧状态下迅速受热分,并经快速冷凝而主要获得液体产物(生物油)和一部分气体产物(燃气)及固体产物(炭粉)的热化学过程。获得最大生物油产率所需的反应条件主要为:103~104℃/s的加热速率、500℃左右的反应温度、不超过2s的气相滞留时间和热解高温气体的淬冷。在最佳反应条件下,生物质热解生物油的产率一般不低于50%、木屑热解生物油的产率一般不低于60%,生物油的热值均为16~17MJ/kg,约为柴油热值的2/5。生物质热解液化技术自20世纪80年代问世以来,国际上现已研究开发出了多种热解技术和热解反应器,如美国佐治亚理工学院(GIT)的携带床反应器(Entrained flow reactor)和太阳能研究所(SERI)的旋涡反应器(Vortex reactor)、加拿大DynaMotive Energy Systems的流化床反应器(fluidized bed reactor)和ENSYN的循环流化床反应器(Upflow circulating fluidized bed reactor)、荷兰Twente大学和BTG的旋转锥反应器(Rotating cone reactor)等。其中,荷兰BTG和加拿大DynaMotive Energy Systems已于近期分别建成了日处理30t棕榈壳和100t木屑的热解液化工业示范装置,生物油产油率均在60%以上,油品分别用于锅炉燃烧发电和燃气轮机发电。20世纪90年代开始,我国一些大学和科研机构也在生物质热解液化方面开展了一系列的研究<sup>[157~159]</sup>。如引进了处理50kg/h的旋转锥式热解反应器;发现生物油产率对于反应条件极其敏感,提出可以利用等离子体射流速率可调的特点来控制反应温度,从而达到生物质选择性热解液化;发现如果能促进快速热解过程中CO<sub>2</sub>的生成,生物油中的氧含量将会减少;也有的研究者利用流化床反应器开展了稻秆和木屑热解制取生物油的研究,发现快速升温能有效缩短颗粒在低温阶段的停留时间而抑制炭的生成,有助于生物油的生成,且低灰分的生物质要比高灰分的生物质更适于热解制取生物油,并用GC-MS联用技术定量分析了生物油的主要成分;利用热解副产物炭粉和可燃气燃烧释放的热量为热解提供热源,实现了自热式热解液化,之后又于2006年4月成功研制出每小时可处理120kg物料的自热式生物质热解液化中试装置,从运行情况来看,热解焦炭和不凝性可燃气体燃烧释放的热量为热解提供热源绰绰有余,且采用木屑、稻壳、玉米秆和棉花秆等多种原料进行的热解液化试验表明,木屑产油率不低于60%、生物质产油率不低于50%,生物油热值均为16~17MJ/kg;目前已建成了每小时可处理600kg物料的自热式生物质热解液化工业中试装置。

生物质的快速热解是指在中等反应温度(400~550℃)、极短的停留时间(2s以内),在无氧条件下高速升温对生物质原料进行快速热解的过程,其结果是植物原料分解,产物经冷却和浓缩后,得到的液体为深棕色生物油,这种生物油是质量分数75%~85%的极性有机物和20%~25%的水的混合物,其得率占绝干原料的80%左右,其热值一般在16~18MJ/kg之间,在常温下具有一定的稳定性。另外,在热解过程中还有少量固体产物炭和气体生成。与传统的热解工艺相比,快速热解为较高级的工艺过程,以得到较高得率的液体产物生物油为目的。快速热解能以连续的工艺和工厂化的生产方式处理低品位木材或农林废弃物(如锯末、稻壳、树枝以及其它有机废弃物),将其转化为高附加值的生物油,比传统处理技术能获得更大经济效益。

生物质快速热解技术始于20世纪70年代,是一种新型的生物质能源转化技术,在20世纪80年代以后取得了很大进展。国际能源署组织了加拿大、芬兰、意大利、瑞典、英国及美国的十余个研究小组,包括麻省理工学院等国际知名大学及实验室,进行了10余年的研究工

作，重点对这一过程发展的潜力、技术经济可行性以及参与国之间的技术交流进行了协调，世界各地的研究机构相继开发了各式各样的快速热解液化工艺，并在所发表的报告中得出了十分乐观的结论。欧美从 20 世纪 70 年代第一次进行生物质快速热解实验以来，已经形成了比较完整的技术设备和工业化系统，其中加拿大的 Dyna Motive Energy Systems 是目前利用生物质快速热解技术实行商业化生产规模最大的企业，其处理量为 1500kg/h，以树皮、白木树、刨花、甘蔗渣等为原料，整个生产过程无废弃物产生，达到原料 100% 的利用率。我国在生物质热解液化技术方面的研究起步较晚，目前正处于快速发展之中<sup>[160~163]</sup>。已有很多研究机构正在从事该技术的研究，开发了多种反应器，主要以接触式和混合式为主，具有代表性的是流化床反应器和旋转锥反应器。随着研究的深入，我国快速热解技术正往工程化、产业化方面做进一步的推进。生物质快速热解液化工艺流程基本上首先需要将生物质干燥，将含水率降低到 10% 以下，然后进行粉碎至颗粒直径小于 2mm，以确保反应速率。已经粉碎的生物质进入热解反应器，反应温度一般控制在 500℃ 以内，滞留时间低于 2s。从反应器出来的热解产物包括不冷凝的气体、水蒸气、生物油和木炭，经过旋风分离器可分离出木炭。木炭一般为干燥和热解过程提供热量。从除尘器上部出来的气体通过冷凝器快速冷却，尽可能最大量地获得液体产物生物原油。余下不冷凝气体包括可燃气和惰性气体，可用来提供热量或作为流化介质。相对于传统的热解技术主要产物炭，快速热解技术最多可将 80% 的生物质转变为生物油，其副产品（炭和可燃气）可作为热解反应器的热源，反应过程中无需其它额外热源。

生物质高压液化是直接热解液化的重要途径，主要是指在较高的压力（通氢气或惰性气体）、一定温度、溶剂和催化剂等存在条件下的热化学反应过程，反应物的停留时间常需几十分钟，主要产物是烃类化合物（称为液化油）。通过高温高压直接液化技术可以生产出物理稳定性和化学稳定性均较好的液体产品<sup>[164,165]</sup>。对于本项技术，选择合适的加压气体、溶剂、反应温度、反应压力和催化剂是提高生物原油产率的关键。采用加压气体有 H<sub>2</sub>、CO、N<sub>2</sub> 等，溶剂有水、醇（甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、二元醇、多元醇、聚乙二醇、聚醚类多元醇和聚酯类多元醇）、酮、有机酸、四氢萘、酚、酯等。人们早在 20 世纪 50 年代就已考虑用木质纤维原料生产燃料和化工原料，但仅限于使用纯粹的热方法；到了 70 年代石油危机时，人们对植物能源的兴趣增加到前所未有的程度。70 年代初，人们发现在 350℃ 温度下使用均相碳酸钠为催化剂，在水和高沸点溶剂（蓖油，甲酚等）混合物中，用 14~24MPa 压力的 CO/H<sub>2</sub> 混合气将木片液化为重油。由于上述条件过于剧烈，而且 H<sub>2</sub> 和 CO 很不安全，后来人们一直在寻求在相对温和的条件下（反应温度为 100~200℃，压力低于 10MPa 甚至低至 0.6MPa）进行植物液化的方法，并取得了显著进展。早期由于催化剂的发展相对滞后，要在比较温和的条件下实现液化，木材需要进行化学改性。80 年代人们发现，木材的脂肪酸酯在 200~270℃ 可以溶于特定的溶剂，羧甲基化木材在 170℃ 也可溶于某些溶剂，且液化后木材组分仍可保持其高分子化合物性质。此后，为了提高液化的实用性，从研制新型催化剂、合理使用有机溶剂和选择适当的温度、压力入手，在不加入 H<sub>2</sub> 和 CO 的情况下直接将木材液化。到目前为止，已有多钟类型催化剂例如 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、锌-铬-铁氧化物、Lewis 酸、磷酸、草酸等用于植物纤维原料的液化反应。进入 20 世纪 90 年代后，高压液化技术取得较快发展，研究更加深入，如发现在高压惰性气体中用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等催化剂、不使用 H<sub>2</sub> 或 CO 等还原性气体的生物质液化技术；在没有利用任何催化剂的条件下，也实现将木材直接液化，进一步发展到采用中碱催化剂碳酸铷和碳酸铯进行生物质高压液化等。近年来许多研究者进行了生物质与煤高压共液化的研究工作，在技术和经济层面上，生物质与煤共液化优于二者的单独液化，但这方面的研究目前尚处于起步阶段。高压液化反应的产物为气体和液体，离开反应器的气体被迅速冷却为



轻油、水及不能冷凝的气体。液体产物包括油、水、未反应的木屑和其它杂质，可通过离心分离机将固体杂质分离开，得到的液体产物一部分可用作循环油使用，其余液化油作为产品<sup>[166~169]</sup>。目前，高压液化反应器主要采用间歇式操作的高压釜，但难以实现大规模工业化生产，连续流动式的高压液化将是未来更具有实际意义的研究。

生物质高压液化技术在产业化方面也向前迈进。2004年4月，位于荷兰的一个生物质高压液化制生物原油的示范工厂正式投料试车，且一个处理量为7t/h(湿物料)的商业性示范工厂也在荷兰筹建(其工艺流程见图1-1)。实际上，生物质高温高压下的液化往往显示出溶剂的超临界或亚临界流体特性。超/亚临界流体具有良好的渗透能力、传递特性及溶解能力，可加快液化反应，便于产物分离。在超临界或亚临界条件下，水(水的临界温度是374.15℃，临界压力是22.124MPa)在临界条件下，本身高度离子化，可作为一种酸催化剂，对生物质的转化起催化作用，总反应速率比通常酸催化过程10~100倍。利用超临界流体对生物质进行液化，目前的研究主要集中在利用超临界水液化生物质，生物质液化转化率一般在80%以上；利用亚临界/超临界乙醇-水对玉米生物质进行液化的转化率为88.51%。此外，应用超临界丙酮对纤维素和甲壳素进行热解(溶剂流速45mL/min、压力25MPa、温度250~340℃)，原料中98%的纤维素能被液化，只有2%的木炭生成；在氮气和真空条件下热解木炭的得率分别为34%和18%；利用超临界苯酚(421℃、6MPa)可将木材在30s内快速液化，液化率达90%以上。

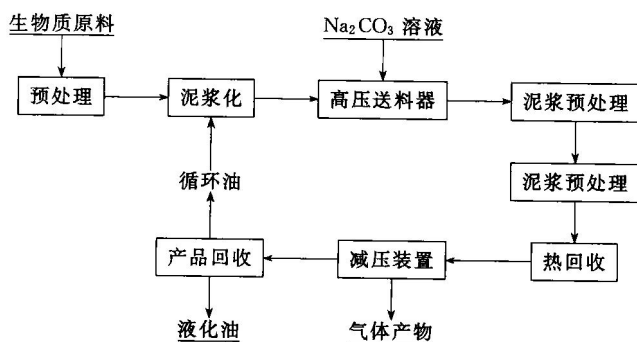


图 1-1 生物质高压液化工艺流程

### 3. 生物质油催化加氢

催化加氢是在高压(7~20MPa)和有氢气或存在供氢溶剂的条件下，对生物油进行加氢处理，其中的氧元素以水的形式脱除。和催化裂解相比，催化加氢过程的运行费用大大增加。除了苛刻的反应条件以外，加氢过程还会消耗大量的氢气，每公斤生物油完全脱氧需要消耗600~1000L的氢气，生物油分为两相，以硫化的Co-Mo-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为催化剂，四氢萘为溶剂，在360℃、2MPa的高压加热釜中对油相进行催化加氢，精制油中氧的质量分数由粗油中的41.8%降低到3.0%；应用20种含Pt、Pd、Re、Rh、Ru、Ni、Co-Mo和Ni-Mo的催化剂催化松树木屑热解油在间歇反应器中的加氢反应，5%Pd和5%Pt催化剂得到较高的质量百分转化率为60%~70%。除此之外还有一些效果较好的催化剂如CoMo、Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiMo、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等。催化加氢有一定的优势，主要表现为产物产率较高、产物的HPC比较高，且产物的品质较好(深度催化裂解的产物中含有大量的多环芳烃)。要实现生物油的深度催化加氢，必须采用两段反应过程：首先在较低的温度(<300℃)下对生物油进行稳定加氢处理，去除其中一些安定性差的组分，然后再进行类似于石油化工的常规加氢处理对生物油进行深度脱氧。和催化裂解一样，催化加氢也可以直接对热解气进