非化石基原料路线的化工生物融合转化

关静, 王海松, 姜义军, 王喜成, 曹泉, 徐国强, 李滨, 牟新东*

中国科学院生物基材料重点实验室; 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: muxd@qibebt.ac.cn

收稿日期: 2014-10-30; 接受日期: 2014-11-10; 网络版发表日期: 2015-04-24

doi: 10.1360/N032014-00297

摘要 当前, 我国石油化工面临资源日益紧缺和环境污染的重大挑战, 未来大宗化学品制造产业将主要朝着资源高效利用、原料多元化、产品高值化、过程低碳绿色化的方向发展. 在中国国情下, 若将生物技术的绿色低碳、专一性高等优势与现代化工的高效、分离与催化技术规模化的特点相融合, 发展生物与现代化工技术融合转化的新型工业生产模式, 对于我国生物能源和现代化工等行业的可持续发展将起到促进作用. 本文列举了近年来非化石基原料路线的化工-生物融合转化体系等方面的创新实例, 该体系包括原料融合、过程融合及产品融合. 最后, 对我国大宗化学品可持续化工-生物融合转化进行了展望, 并提出了建议.

关键词

非化石基
生物技术
现代化工
融合转化
大宗化学品

1 引言

进入 21 世纪, 大宗化学品制造产业的发展面临 3 大挑战: 原料、技术及产品体系. 在原料来源方面, 石油资源与产量日渐紧缺, 依赖于石油炼制的大宗化工原料和能源的短缺与高价, 已经成为我国工业经济发展的制约性因素. 因此, 必须加快原料多元化开发步伐, 即在开发利用煤、石油、天然气等化石能源资源的同时, 发展生物质能等可再生能源和新的替代能源^[1]. 在转化技术方面, 传统化工行业对土壤、水和大气污染极为严重, 因而推动化工转化技术向绿色清洁方向发展势在必行^[2,3]. 这就要求在生产过程中采用原子经济性的概念, 最大限度地利用资源, 实现废物的“零排放”. 在产品体系方面, 当前国内的化工产业正面临传统产品产能过剩与高端专用化学品缺乏的结构性失衡局面^[4]; 与此同时, 多数传统高分子材料废弃后造成严重白色污染, 迫切需要构建环境友好型及高附加值产品体系, 逐步强化高端化学品的研究和布局. 因此, 面对资源短缺和环境污染的双重压力, 化学品制造产业朝着资源高效

利用、原料多元化、产品高值化、过程低碳绿色化的方向发展已成为国家重要战略需求.

与传统的石化炼制及化学合成方法相比, 生物制造具有高效、温和、绿色、低碳、可持续等特征, 已经成为当今全球性的战略性新兴产业, 呈现出高速增长的态势. 《“十二五”国家战略性新兴产业发展规划》指出, 生物制造是我国重点发展的生物产业之一. 生物炼制与生物质转化、现代发酵等现代生物制造技术不断取得重大创新和产业应用, 对工业基础原材料的化石原料路线替代、传统工业的工艺路线替代以及生物产业升级显示了巨大的推动作用^[5,6]. 然而与美、欧等发达经济体相比, 我国大宗化学品的生物炼制产业起步晚、规模小, 产业发展仍面临原料来源有限、品质不高、产品种类较少、分离纯化成本高等瓶颈问题^[7]. 从长期考虑, 高品质原料的低成本充足供应以及一些重大关键核心技术亟待突破.

现代化学工业经历了上百年的发展与完善, 针对化石基碳氢化合物原料, 已经建立起完备的原料处理、催化反应及产物分离技术. 但针对富氧的生物基原料, 目前的研究还处在起步阶段. 因此, 现代化

的生物化工不仅需要生物技术, 也需要现代化工技术. 本文提出将现代化工技术与传统生物炼制产业相融合, 发挥现代化工技术在反应与分离技术及规模化等方面的特点, 以及生物技术绿色环保、专一性高等优势, 有望解决生物质原料供应、产品分离及下游产品转化的瓶颈问题, 也可以有效减少燃料和化学品生产过程中的碳排放, 对我国生物能源和现代化工等行业的可持续发展起到引领和促进作用.

现代化工技术和生物技术在从原料到产品生产过程中的有效融合有下列 3 种方式: 原料融合、过程融合和产品融合. 本文将结合本课题组在该领域的最新进展, 从一些实例来进行论述, 具体包括: (1) 木质纤维生物质原料的提质; (2) 生物聚糖的仿酶/酶催化解聚; (3) 生物基富氧化学品的制备; (4) 发酵产物的分离与转化; (5) 生物基改性高分子材料(图 1). 最后对化工生物融合领域进行了展望和评述.

在中国国情下, 发展生物与现代化工技术融合转化的新型工业生产模式, 可以有效提升和改造现有部分化学品的传统生产技术及工艺, 提高经济效益和市场竞争能力, 进而形成新的产业和新的经济增长点, 对我国生物炼制和现代化工等行业的可持续发展起到促进作用.

2 木质纤维生物质原料的提质

目前, 以粮食(主要成分为淀粉和糖类)为原料通过生物发酵制备生物乙醇、乳酸等过程已经实现了工业化. 然而以淀粉和糖类为原料生产燃料和化学品存在着“与人争粮、与粮争地”的问题, 因而其发展受

图 1 现代化工技术和生物技术从原料到产品生产过程中的 3 类有效融合方式

到了很大局限. 木质纤维素是地球上最丰富的可再生生物质资源, 有资料表明, 全世界每年植物体的生成量高达 1.55×10^{11} t 干物质. 仅我国农作物秸秆年产量即超过 7×10^8 t, 其中大部分以堆积、燃烧等形式直接进入环境, 造成了极大浪费与环境污染. 若能以木质纤维素等非粮生物质为原料实现化学品的高效生产, 将有利于改善目前资源紧张、环境恶化的状况.

目前阻碍纤维素乙醇等“第二代生物燃料”商业化的一个重要问题是生产成本居高不下, 其中木质纤维类生物质原料的天然抗降解能力是纤维素转化为液体燃料高成本的根源. 如何破坏天然木质纤维生物质的结构束缚, 提高木质纤维素原料的品质, 降低其转化利用难度是木质纤维素原料产业化应用的瓶颈问题, 其中最大的障碍就是缺乏高效、低能耗、低成本且易于放大的木质纤维素预处理技术工艺与设备.

2.1 物理化学协调作用的动态挤压预处理

目前的预处理方法主要有物理法、化学法、综合法等^[8-10]. 物理法主要指对生物质原料进行机械粉碎, 木质素和半纤维素、纤维素的结合层被破坏, 半纤维素、纤维素的聚合度降低, 纤维素的结晶结构改变, 提高原料的比表面积和反应活性, 但能耗较高, 且粉碎产生的无定形态非常不稳定, 使其应用受到限制. 化学法主要指使用酸、碱等化学助剂在高温条件下处理生物质. 酸处理腐蚀性强, 有发酵抑制物生成的问题, 处理后的残酸在发酵前一定要进行回收或中和, 费时且能耗大. 碱处理能够除去大部分木质素和降低纤维素结晶度, 但同时半纤维素也被分解, 致使损失太多, 并且发酵之前需要大量的酸中和, 增加了运行的困难性. 综合法是比较有发展前景的预处理方法, 它可以弥补某一种预处理方式的不足, 通过几种处理方法的相互协调和补充达到降低生产成本的目的.

动态挤压预处理是综合考虑以上预处理过程的优缺点设计的(图 2)^[11,12], 在物理破碎的过程中, 同步加入化学药剂, 通过物理和化学的协同作用改善纤维原料的预处理效果. 在动态挤压过程中, 机械挤压使纤维发生压溃、破裂及原纤维化, 促进了化学药剂均匀混合和向纤维内部的快速渗透, 而纤维挤压摩擦产生的机械热保证了木质素和纤维分离的化学反应, 同时加入的化学药剂也降低了物理破碎过程中的能耗, 解决了单一物理法处理能耗过高的问题.

图2 动态挤压预处理装备内部结构示意图^[11]

图3和图4分别列出了使用动态挤压预处理不同用碱量及保温时间对预处理玉米秸秆葡聚糖和木聚糖保留率及酶解率的影响^[11]。从图3中可以看出, 动态挤压预处理相对传统的预处理方式有较高的碳水化合物保留率, 在用碱量6%的条件下葡聚糖的保留率超过95%, 木聚糖的保留率为78.4%。但是预处理后秸秆在20 FPU/g底物的纤维素酶(*celluclast 1.5 L*)和5 IU/g底物的 β 葡萄糖苷酶(*Novozyme 188*)用量下水解48 h的葡聚糖和木聚糖的酶解效率分别达到

91.8%和82.9% (图4)。Kadam等^[13]在210℃水热处理玉米秸秆后再使用0.06 g/g碱用量220℃条件下挤压预处理, 酶水解葡萄糖和木糖得率分别为80%和60%。Zhang等^[14]在0.04 g/g碱用量140℃条件下挤压预处理玉米秸秆的酶水解葡萄糖得率和木糖得率分别为86.8%和50.5%, 而该研究在常压下动态挤压预处理秸秆因为条件温和, 能够得到较高的碳水化合物保留率及高效的酶水解效率, 所以使秸秆的总糖得率接近80%。

图3 不同用碱量及保温时间对预处理玉米秸秆葡聚糖(a)和木聚糖(b)保留率的影响。用碱量指氢氧化钠对绝干玉米秸秆的质量百分比^[11]

图 4 不同用碱量及保温时间对预处理玉米秸秆葡聚糖(a)和木聚糖(b)酶解率的影响. 处理后玉米秸秆的酶水解条件为: pH 4.8, 50°C, 2%的底物浓度, 20 FPU/g 底物的纤维素酶(celluclast 1.5 L)和 5 IU/g 底物的β葡萄糖苷酶(Novozyme 188)用量, 水解时间为 48 h^[11]

2.2 基于动态挤压处理的千吨级预水解糖化平台

玉米秸秆预处理前需要进行初步粉碎, 当粉碎长度小于 2 mm, 能耗会以指数倍的速率增加, 而动态挤压预处理只需使用常用的铡草机初步切断到 3~5 cm 即可, 这样将会大大降低粉碎过程的能耗. 粉碎完的玉米秸秆使用皮带上料系统输送到动态挤压机的进料口, 并同步加入氢氧化钠溶液, 进行动态挤压预处理. 从挤压机出来的物料进入保温装置, 以使氢氧化钠和纤维组分充分反应. 反应后的混合物料使用造纸工业常用的黑液提取机分离木质素, 获得预处理后的玉米秸秆. 最后在酶解装置中和纤维素酶及木聚糖酶混合, 在适当条件下水解得到玉米秸秆糖. 整个预处理糖化过程平台的配套装置见图 5.

该平台可以日处理绝干玉米秸秆 2 t, 可以完成多种纤维原料(玉米秸秆、稻草、甘蔗渣及木片等)转化成单糖的工艺示范及成本核算过程, 为纤维原料

生物转化提供中间产品和产业化数据参考. 目前, 该项目正在中试基础上进行相应的集成放大研究.

3 生物聚糖的仿酶/酶催化解聚

纤维素是自然界中含量最丰富的有机物, 是实现能源与环境可持续发展的理想资源. 据统计, 全球每年光合作用产生的大约 1.8×10^{12} t 植被中, 约有 40% 为纤维素. 纤维素资源如此丰富, 如能有效利用, 无疑具有重大现实意义. 因此, 以纤维素等非粮生物质为原料的工艺过程是未来生物质能源与化学品研究的发展方向, 也是目前研究的热点.

由于纤维素是葡萄糖通过糖苷键连接而成的大分子, 通常需将其转化为重要的平台化合物——葡萄糖, 葡萄糖再进一步通过工业生物技术或催化技术, 转化为乙醇、乳酸、乙二醇、甘油、烯烃或烷烃等重要石化燃料和化学品. 然而, 纤维素的结构特点使其很难被水解糖化, 这正是目前困扰生物质产业化发展的一个瓶颈问题. 因此, 需围绕纤维素水解体系, 从催化剂结构设计角度, 构建新型纳米结构固体酸, 仿效纤维素酶作用机制, 在温和条件下, 高效、高选择性水解纤维素.

3.1 玉米芯水解残渣碳基仿酶固体酸构建及生物质多糖水解性能研究

本课题组通过水热方法制备了碳基纳米仿酶固体酸, 该固体酸不但尺寸可控, 在水溶液中有更高分散性, 由于碳基固体酸表面吸附官能团与酸性中心的协同作用, 水解纤维素后葡萄糖得率达到 74%, 而

图 5 预处理糖化平台装备图

Onda 等^[15]报道的碳基固体酸在相同水解条件下水解纤维素葡萄糖得率只有 40.5%。此外,在水热条件下制备的碳基纳米仿酶固体酸对纤维素水解活性是文献报道的 1.4 倍左右。基于以上研究,本课题组^[16,17]开展了以生物质残渣为原料制备碳基固体酸,并将该固体酸用于生物质多糖(纤维素、半纤维素)水解的研究,该过程的优点是采用生物质残渣为原料制备碳基催化剂,并将其用到生物质多糖的水解,使催化剂取之于生物质,并用于生物质的转化,可实现生物质全组分的利用(图 6)。

3.2 仿酶高分子的设计及其多糖水解

对碳基固体酸的研究发现,含有吸附官能团(酚羟基和羧基)可以提高催化剂对多糖底物的有效接触,并促进纤维素水解。希望能合成具吸附和催化官能团的高分子聚合物,从而实现对纤维素的高效水解。因此,本课题组设计了具有疏水性或易形成氢键等弱相互作用的嵌段高分子来模拟吸附结合功能域,实现对纤维素底物的有效吸附;设计含有酸性嵌段来模拟纤维素酶的催化域,实现对纤维素的水解作用(图 7)^[18]。采用原子自由基聚合(ATRP)反应制备了一系列含有羧基、酚羟基和磺酸基的高分子,如聚丙烯酸和聚苯乙烯磺酸嵌段聚合物(PAA-*b*-PSSH)、聚丙烯酸和聚苯乙烯磺酸无规聚合物聚(PAA-*r*-PSSH)、乙烯基酚和聚苯乙烯磺酸的嵌段聚合物(PHS-*b*-PSSH)、乙烯基酚和聚苯乙烯磺酸的无规聚合物(PHS-*r*-PSSH),通过合成工艺的控制,调控高分子结构中各基团的数量,从而控制仿酶高分子的结构。通过淀粉水解性能的研究发现,在相同酸量(0.4 mmol 磺酸根)的条件下,催化活性为 PAA-*r*-PSSH > H₂SO₄ > PAA-*b*-PSSH > PSSH。以纤维素为底物同样发现,含有羧酸基的无规共聚物 PAA-*r*-PSSH 活性高于硫酸和其他结构催化剂。实验表明, PAA 对多糖底物催化活性非常低,说明在 PAA-*r*-PSSH 多糖水解反应中, PAA 和 PSSH 协同催化作用使其催化活性得到提高,红外光

图 6 碳基仿酶固体酸及其生物质水解循环利用^[17]

谱证明催化剂与多糖底物间存在氢键作用。因此,催化剂中吸附官能团的存在可以有效提高酸性位对纤维素的水解作用,这为纤维素水解提供了新思路。

3.3 浓纳米杂多酸水溶液及其低温纤维素水解性能研究

利用浓度为 88% 的磷钨酸,在温和条件下(90℃)实现纤维素水解,使纤维素转化率达 95%,葡萄糖得率为 76.5%,相同酸浓度条件下,比磷酸和硫酸的活性高,而且磷钨酸可通过萃取的方法实现回收利用(图 8)^[19]。研究发现,磷钨酸强的酸性中心是其高反应活性的主要原因,是优良的纤维素水解催化剂。然而在纤维素与半纤维素共存的生物质水解过程中,由于磷钨酸较强的酸性催化中心,使半纤维素水解产物木糖更容易转化为糠醛,从而影响催化剂的分离。

综上所述,本课题组在催化剂微观结构上,设计和构建了具有吸附和催化官能团的催化剂,提高催化剂与纤维素或多糖底物的相互作用,促进对多糖底物的水解;开发了新的催化体系,降低多糖水解的温度,并实现催化剂的回收利用。

4 生物基富氧化学品的制备

以天然生物质,特别是生物基碳水化合物为原

图 7 仿酶嵌段高分子的设计及其多糖水解示意图^[18]

图 8 磷钨酸水解多糖^[19]

料, 通过生物或化学催化转化生产液体燃料和化学品(如生物乙醇、丁醇等)的研究, 近年来受到广泛关注. 然而, 在上述产品的制备过程中, 生物质原料中大量的氧被以 H_2O 或 CO_x 的形式脱除, 较低的质量收率大大降低了过程的经济性, 因而难以实现可盈利的大规模商业生产. 与石油、天然气等碳氢化合物构成的油气原料不同, 生物基碳水化合物分子中的氧元素含量大大高于传统化石基原料. 故从绿色化学原子经济性角度考虑, 纤维类生物质更适宜于生产高含氧化化学品, 如二元醇、二元酸、羟基酸等^[20].

4.1 木质纤维生物质制备二元醇

国内外学者对纤维素高效转化制备二元醇体系开展了广泛的研究^[21,22]. 中国科学院大连化学物理研究所张涛课题组^[23]、北京大学刘海超课题组^[24]在纤维素制备乙二醇和丙二醇方面取得重大突破, 研究发现含 W 催化体系对于乙二醇具有专一的选择性. 在水热条件下, 高温水原位产生的质子酸可以高效催化纤维素的 β -1,4-糖苷键水解得到葡萄糖, 葡萄糖可以进一步在原位质子酸碱的催化下降解为醛和羧酸等复杂的产物, 造成对单一产物的选择性低. 若将绿色的水解过程耦合加氢, 可实现纤维素水解中间产物葡萄糖的快速加氢, 制得具有较高水热稳定性的糖醇, 糖醇可以进一步在原位质子酸碱和金属活性组分的共催化下得到二元醇产品. 在此反应过程中, 多步反应串联, 不需添加无机酸碱, 是绿色的过程. 在纤维素水解耦合加氢反应体系中, 水解是速率决定步, 中间产物葡萄糖醛基的加氢是快反应, 催化

剂的制备和筛选应具有适宜酸碱位和较强的加氢和氢解能力. 采用非贵金属镍、铜为活性组分, 通过调变活性组分比例和载体种类从而提高对二醇的选择性^[25-30]. 本课题组^[26]研究发现, 具有酸碱两性的载体 ZrO_2 、 ZnO 负载的 Ni、Ni-Cu 催化剂表现出较好的活性和对二元醇的选择性, 产物主要为 1,2-丙二醇、乙二醇、1,2-丁二醇、1,2-己二醇, 同时含有少量的 1,3-丙二醇. 在优化的反应条件下(245 $^\circ\text{C}$, 6 MPa H_2 , 2 h), 纤维素在 Ni-ZnO 催化剂上可实现完全转化, 二醇总收率达到 70.4%. 催化剂的循环使用实验表明, 在水热条件下, 金属氧化物负载的催化剂的稳定性是影响其重复使用性的关键因素. 通过 GC, GC-MS, Q-TOF 等手段对中间产物的捕获分析, 推断纤维素转化为二元醇的反应路径(图 9). 此外, 该催化体系对可溶性糖类和糖醇也具有较好的催化效果, 在温度为 150~200 $^\circ\text{C}$ 的温和条件下, 二元醇的收率可达 70%.

然而, 纯的纤维素原料分离纯化复杂, 成本很高, 更为重要的是, 现行碳水化合物氢解制备二元醇过程主要采用负载型固体催化剂, 其水相氢解反应过程为气-液-固-固四相反应, 给传质带来了巨大挑战. 为使反应有效进行, 一般水与纤维素的液固比需高达 20 以上, 造成产物分离能耗高, 效率低下. 另一方面, 反应所需温度、压力普遍较高(一般在 200 $^\circ\text{C}$ 以上, 氢压 100 atm 以上), 而较高的反应温度和压力导致各种副反应的发生, 难以实现对反应物分子中 C-C 键和 C-O 键选择性断键的调控; 且产物为 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 的多种二元醇的混合物, 由于其沸点接近, 分离纯化困

图 9 水热条件下纤维素氢解制备二元醇反应路径图^[26]

难, 难以满足聚酯纤维工业对原料纯度的要求, 只能用于不饱和聚酯等中低端用途, 产品市场有限. 高温高压的极端反应条件也增大了对催化体系进行原位表征的难度, 对固体催化剂的水热稳定性更是严峻的考验. 如何实现碳水化合物分子在温和条件下的选择性断裂 C-C 键、C-O 键, 将是未来生物质催化领域里的一个挑战性难题.

4.2 5-羟甲基糠醛开环制备 1,2,6-己三醇

1,2,6-己三醇在食品、医药、树脂行业作为保湿剂、黏度调节剂具有重要应用. 当前 1,2,6-己三醇工业制备方法主要通过石油行业衍生的丙烯醛二聚后加水水解获得, 过程繁琐, 原料不可再生. 5-羟甲基糠醛(HMF)是一类重要的生物质平台化合物, 可通过水解生物质等碳水化合物获得. HMF 开环可直接获得 1,2,6-己三醇, 具有很好的过程优势.

HMF 制备 1,2,6-己三醇涉及呋喃环开环及加氢过程(过程及主要产物见图 10), 控制 1,2,6-己三醇的选择性需要有效协调两个过程, 这对催化剂的设计及反应条件的控制提出了很高的要求. 本课题组^[31]筛选了 Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Cu, W, Co 等金属单元, 或多组分共沉淀, 或负载于活性炭、Al₂O₃、SiO₂ 等常规载体制备的大量催化剂基础上, 通过反应过程因素(温度、时间、压力)的优化, 首次发现非贵金属 Ni, Co, Al 共沉淀制备的 Ni-Co-Al 三元氧化物催化剂具有优于其他 HMF 开环制备 1,2,6-己三醇的活性和选择性.

研究表明, 通过共沉淀 Ni, Co, Al 对应金属并通过

图 10 HMF 制备 1,2,6-己三醇反应过程及主要产物^[31]

控制比例 Ni/Co=1:5, (Ni+Co)/Al=3:1 制备的 Ni-Co-Al 三元混合物催化剂具有良好的反应活性和产物选择性. 在优化的反应条件(温度 120℃, 氢压 4 MPa, 反应时间 12 h)下, HMF 制备 1,2,6-己三醇的收率可到达 65%.

4.3 丁二酸制备 1,4-丁二醇

丁二酸(SA)是一种基本有机化工原料及重要的 C₄ 平台化合物. 微生物发酵法可将来自生物质(如淀粉、纤维素)的还原糖转化为 SA. 微生物发酵生产 SA 具有利用可再生资源、固定温室气体 CO₂ 等优点, 可以节约大量石油资源并减少由石化方法产生的污染. 美国能源部将 SA 列为能以生物质为原料生产的 12 种最具价值的平台化合物之一. 在 SA 的下游衍生产品中, 1,4-丁二醇(BDO)具有十分重要的地位. BDO 是一种非常重要的有机和精细化工原料, 可以用来生产四氢呋喃(THF)、γ-丁内酯(GBL)等化学品, 同时也是合成聚对苯二甲酸丁二醇酯工程塑料和纤维、聚氨酯人造革以及聚氨酯弹性体、聚丁二酸丁二醇酯树脂(PBS)等材料的重要前体. 其中, PBS 是一类新型的生物降解高分子材料, 由丁二酸和 1,4-丁二醇经缩聚而得, 是目前世界公认的综合性能最好的可生物降解塑料之一. 由于目前的大量应用和潜在的市场价值, BDO 的市场需求量很大.

目前, BDO 主要通过石化路线生产^[32], 其生产方法有如下几种: Reppe 法、顺酐法、烯丙醇法和丁二烯法. BDO 行业的生产能力主要集中在一些大型企业, 如巴斯夫、利安德巴塞尔等公司. 我国的 BDO 生产装置(顺酐法)大都引进国外技术, 昂贵的技术使用费使得产品价格在国际竞争中处于劣势, 也限制了 PBS 的大范围商品化推广. 更重要的是, 传统的石油基 BDO 生产路线大多存在流程长、过程复杂、反应条件苛刻以及原料乙炔和丁二烯资源匮乏等缺点, 成本高, 污染严重. 随着国民经济的发展和可降解高分子材料 PBS 需求日益增长, 开发具有自主知识产权的 BDO 绿色制备技术十分必要. 相比于传统石油基 BDO 生产方法, 由生物基 SA 制备 BDO 具有原料可再生、过程绿色、流程短等优点, 有十分广泛的应用前景. 生物发酵制备 SA 的研究已十分成熟, 国内外科研界和工业界(如美国能源部、日本三菱化学公司、荷兰帝斯曼公司、法国罗盖特公司、美国 BioAmber 公司、法国巴斯夫公司、山东兰典生物科技股份有限公司等)目前都致力于 SA 发酵商业化. 随

着生物发酵法生产 SA 工艺的突破和生产成本的降低, 全球生物基 SA 项目开始大规模建设与陆续投产, SA 逐渐成为廉价和供应丰富的原料产品. 利用催化转化技术将 SA 进行衍生转化制备 BDO, 提高其附加值和应用范围, 具有重要的研究意义和良好的应用前景^[33].

目前已掌握二元酸到 1,4-二元醇的反应特性和规律, 在实验室的间歇反应评价中, 已实现丁二酸二甲酯到 γ -丁内酯和 γ -丁内酯到 1,4-丁二醇的高效转化. 丁二酸的转化率大于 90%, γ -丁内酯的选择性大于 90% (Pd-Ru 催化剂); γ -丁内酯在温和条件下(180℃, 4 MPa)在非贵金属催化剂上实现 90%以上转化, 1,4-丁二醇的选择性达 95%以上.

4.4 生物基取代呋喃类化学品的制备

以生物质为原料制备呋喃基衍生物近年来得到了广泛研究(图 11), 生物质经预处理水解后得到六碳糖(果糖或葡萄糖), 六碳糖经催化脱水生成中间产物 HMF, HMF 具有类似芳醇、芳醛的取代呋喃环结构, 可作为中间体用来合成如 2,5-二甲基呋喃、呋喃二甲醇、呋喃二甲酸、呋喃二甲醇二甲醚等具有潜在应用价值的化学品^[34].

图 11 中很重要的一步反应是 HMF 的制备过程, HMF 极性和沸点都较高, 分子中存在醛基, 不太稳定, 很难将它从反应体系中分离出来. 以果糖为原料, 在高沸点有机溶剂二甲基亚砜和离子液体体系中, 可以得到较高的 HMF 收率(>80%)^[35]. 但以上溶剂中存在很大的缺点: 二甲基亚砜沸点太高, 分离能耗大; 离子液体不但价格昂贵, HMF 在其中同样存在分离问题. 针对以上问题, 开发了两种制备 HMF 的反应体系, 四乙基氯化铵体系和甲醇体系^[36,37], 果糖在四

乙基氯化铵中经酸催化可以得到超过 80%的 HMF 收率, 以四氢呋喃做萃取剂, 可实现 HMF 的有效分离和四乙基氯化铵的多次循环使用, 四乙基氯化铵具有与离子液体相似的性质但价格较离子液体价格更低廉^[36]. 果糖在甲醇体系中经固体酸催化除了生成 HMF 外还可以得到 5-甲氧基甲基糠醛(MMF), 当用四氢呋喃部分取代甲醇后, HMF 和 MMF 的总收率可以达到 65%, MMF 作为二取代的呋喃衍生物, 与 HMF 一样可以用来合成其他一些高附加值化学品. 甲醇/四氢呋喃体系的优点是容易回收利用, 解决了产物与溶剂的分离问题^[37].

将 HMF 中的醛基加氢饱和制备呋喃二甲醇, 呋喃二甲醇与甲醇醚化可以制备呋喃二甲醇二甲醚^[38](图 11). 以负载型铜基催化剂可以实现 HMF 到呋喃二甲醇 97%的收率, 用酸性的 ZSM-5 固体酸可以催化呋喃二甲醇与甲醇的醚化得到 70%的呋喃二甲醇二甲醚产率. 测试发现, 呋喃二甲醇二甲醚的十六烷值高达 120, 其闪点、冷滤点等性质都能满足柴油的使用要求, 是非常好的柴油添加剂, 该过程拓展了 HMF 在液体燃料中的应用范围.

4.5 发酵产物的分离与转化

由生物质发酵而获得的乙醇或丁醇等产物, 最初是稀水溶液, 为了获得无水燃料乙醇等产品, 随后还需要经过能耗极高的蒸馏和脱水过程. 以第一代燃料乙醇的生产为例, 超过 60%的能耗发生在蒸馏脱水阶段. 因此, 若能在水溶液中直接将发酵产物转化为高附加值且易分离的化工产品或性能更好的生物燃料(图 12), 从环保、安全以及能耗等方面分析, 都具有明显的优势.

图 11 由生物质制备高附加值呋喃衍生物的反应路线图

图 12 发酵产物的原位转化

增长醇的碳链将低级醇转化为高级醇的重要过程是 Guerbet 反应. 反应原料首先经过脱氢步骤生成含羰基的中间体, 随后发生羟醛缩合反应形成新的碳碳键, 最后不饱和 $C=C$ 和 $C=O$ 发生还原反应从而得到碳链增长的高级醇(图 13). 理论上整个过程不需要外加氧化剂或还原剂, 最初醇脱除的氢正好在最后一步被消耗, 水是唯一的副产物. 到目前为止, 在水溶液中的化学反应已经取得了很大进展, 然而, 在含水的体系是实现脱水的反应仍是最具有挑战性的课题之一. 通常醇的缩合反应需要在无水条件下进行, 水的存在会破坏催化剂, 有的反应还需要分离出反应过程中生成的水以促进反应的进行. 例如, Wass 课题组^[39]近期报道, 以 Ru 配合物和有机膦配体组成的催化剂用于乙醇的自缩合反应时, 可以高选择性地生成正丁醇, 但是催化剂在含水的体系中稳定性差, 并且反应中使用强碱 EtONa, 随着反应的进行, EtONa 还会被反应过程中生成的水逐渐分解.

本课题组^[40]开发出了多种 Ir 基催化剂, 可以在水溶液中成功实现乙醇和丁醇的自身缩合反应(图 14), 预期的转化已达到文献报道的先进水平, 同时具备了在水溶液中直接转化的优势. 其中, 对于丁醇的缩合反应, 在达到 60% 丁醇单程转化率的同时, 预期产物 2-乙基己醇的选择性可达 90% 以上. 乙醇自缩合反应的产物稍为复杂, 包括丁醇、己醇、辛醇等, 但总选择性也可达到 80%, 其中正丁醇的选择性在

图 13 Guerbet 反应历程

50% 左右. 新开发的水溶性催化剂和负载型催化剂都易于分离和循环使用, 缩合反应之后生成的产物在水中的溶解度明显减小, 可以通过萃取分离甚至有可能直接发生相分离. 通过这样的方法, 有可能从可再生原料直接获得有价值的化学品或性能更好的生物燃料, 同时高能耗的蒸馏和脱水过程有望得以避免.

另外, 针对 ABE 发酵产物(丙酮-丁醇-乙醇), 在醇和酮之间也可以通过形成新的 $C-C$ 键而获得中长碳链的有机物. 与上述乙醇或丁醇的自身缩合反应类似, 这类转化都可称为氢自转移反应, 即第一步都是醇的脱氢反应, 最后一步则是加氢还原, 理想条件下第一步离去的氢正好应用于最后一步. 本课题组^[41]开发出简洁高效且可以循环使用的 Pd/C 催化反应体系, 可以在水溶液中顺利实现醇和酮之间的直接 α -烷基化反应. 模拟 ABE 发酵液的实际组成(丙酮:丁醇:乙醇=3:6:1, w/w), 该催化体系可以直接将水溶液中的有机物转化成 $C_5 \sim C_{11}$ 的燃料前驱体(图 15).

5 生物基改性高分子材料

新材料产业既是国民经济发展的重要增长点,

图 14 丁醇与乙醇的自缩合反应^[40]图 15 醇和酮之间的直接 α -烷基化反应^[41]

也是衡量国家综合国力的重要标志. 利用丰富的农林生物质资源, 开发绿色、环境友好和可循环利用的生物基材料, 是国际新材料产业发展的重要方向. 国务院在 2012 年 12 月 29 日发布的《生物产业发展“十二五”规划》中也制定了生物基材料和产品的行动计划, 其中重点强调了要推进生物基材料产业化示范进程.

纤维素、半纤维素和木质素是天然木质纤维素类生物质的三大主要组分, 其在自然界中分布广泛, 具有可再生性和生物可降解性. 纤维素和半纤维素由糖类通过糖苷键 C-O-C 键缩合而成, 其外表面拥有大量羟基基团, 可供进一步化学修饰或复合. 木质素是由酚类结构单元以酚醚键或碳碳键等相互交联而成的复杂酚类高聚物, 拥有大量的苯环、自由酚羟基和醇羟基可供修饰. 所以, 将化工、生物和材料技术相融合来开发具有高附加值的纤维素、半纤维素和木质素基新材料, 既具有技术可行性, 又符合现代社会可持续发展观的要求.

5.1 纤维素基材料的研究进展

5.1.1 高附加值纤维素材料

溶解浆是高纯度的精制化学浆, 主要用于生产黏胶纤维、玻璃纸、醋酸纤维、硝化纤维和羧甲基纤维素(CMC)等高附加值纤维素产品. 通常, 溶解浆是由酸性亚硫酸钠法制浆或预水解硫酸盐法制浆生产的^[42]. 机械法、化学法和酶处理等技术的应用可以进一步提高最终产品的反应性^[43]. 另一方面, 为了降低过程成本, 将纸浆通过合适的方法升级转化为溶解浆也受到人们的重视^[44]. 通常采用纤维素酶来处理制浆, 但是纯的纤维素酶价格较高. 本课题组^[45]利用商品漂白硫酸盐针叶木浆为原料, 通过化学法和生

物酶耦合处理, 把漂白木浆的 α 纤维素含量提高到 90% 以上, 反应性能超过 68%, 达到黏胶纤维用浆粕的性能指标(预处理效果如图 16 所示). 研究采用的酶是一种富含葡聚糖内切酶的工业级纤维素酶, 价格较低, 从而使整个过程成本较为合理.

纳米纤维素是一种较新的、天然可再生的纳米材料. 它具有特殊的结构和性质: 直径通常在 1~100 nm, 长度可达几微米, 具有高比表面积(150~250 g/m²), 高长径比(10~100)和较低的密度(1.6 g/cm³), 并具有很高的机械强度(轴向杨氏模量可达 150 GPa, 拉伸强度可达 7.5 GPa)和较低热膨胀系数(约 1 ppm/K). 作为一种生物基新材料, 纳米纤维素可以作为纸页和纸板的增强剂用于特种纸的生产和制造; 既可以用作食品、颜料和涂料的增稠剂, 也可以增加膜材料(如食品包装膜等)的阻气性和阻油性; 在石油和天然气钻井过程中可以用作泥浆的稳固剂; 在医学方面, 可以利用纳米纤维素的高强耐磨性而仿生制作骨膜和组织架构等, 还可以用作药物载体(如药物缓释剂等); 纳米纤维素特殊的光学特性(如手性向列成膜性等)可以用于防伪、特殊光学和电子器件的开发; 由纳米纤维素水凝胶制成的气凝胶具有特殊的多孔性, 可用作制备催化剂的模板和超级海绵(如良好的吸油性等)^[46].

通常, 制备纳米纤维素的方法是用无机酸(如硫酸、盐酸、磷酸等)水解纤维素底物(如微晶纤维素和漂白浆等)^[47]. 但是无机强酸会带来一些问题, 例如, 对设备抗腐蚀性要求较高, 酸回收困难, 用水量较大, 纤维素的过度降解等. 为解决这些问题, 机械辅助(如机械研磨、高压均制处理和超声处理等)和酶辅助处理等方法也有很多研究^[48,49]. 但是, 机械法能耗较高, 酶通常较贵, 而且酶处理时间较长. 本课题

图 16 生物酶和化学法耦合处理对纤维素反应性能(a)和 α 纤维素含量(b)的影响^[45]

组^[50]利用固体酸水解商品漂白木浆制备出具有优良热稳定性的棒状纳米微晶纤维素(宽 15~40 nm, 长 600~800 nm), 由于固体酸容易回收再利用, 从而建立了一种绿色可持续的制备纳米纤维素的新方法, 其制备产品性质如图 17 所示. 该方法克服了常规无机强酸水解法酸回收困难的问题, 为纳米纤维素的商业化推广奠定了基础.

5.1.2 纤维素杂化材料

无机有机杂化纳米材料是继单组分材料、复合材料和梯度功能材料之后的第四代材料. 纤维素具有特殊的结构特点和优良的性能. 无机纳米相纤维素杂化纳米材料因兼具或超过了纤维素和无机纳米材料单一组分的性能优点, 而成为纳米复合材料的研究热点.

本课题组^[51]将廉价的纸浆纤维素和壳聚糖包裹在 Fe_3O_4 颗粒表面, 制备出一种具有磁性的纤维素水凝胶微球. 制得的纤维素微球对 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Pb^{2+} 等金属离子具有很好的吸附作用, 且可在磁场中实现快速分离并能重复利用. 该磁性纤维素微球在废水处理中具有广泛的应用前景. 将此纤维素微球和戊二醛交联后可应用于酶的固定化, 固定化后的葡萄糖氧化酶在循环使用 15 次后, 酶的活性仍可保持为初始的 84.2%, 可广泛应用于生物催化过程中^[52].

另一方面, 将纤维素含量较高的农业废弃物(如玉米糠等)经过改性、杂化处理等可以制备出纤维素涂料, 该涂料喷涂后形成的涂层具有多孔性、低密度、耐火和隔热等特性, 可广泛应用于各种建筑(居住、商住等)、体育馆、工业厂房、候机大厅等大型空间. 此外, 将多孔氧化硅材料与微细纤维复合后,

图 17 磷钨酸制备纳米纤维素产品的微观形貌^[50]

可大大增加纤维素比表面积, 这种纤维复合材料可作为多种功能材料、催化剂等载体使用. 例如, 将具有仿酶性的过氧化物酶引入到这种纤维复合材料上, 可获得对过氧化氢有超级灵敏性的杂化材料, 其颜色可随过氧化氢浓度变化(图 18), 这种材料对过氧化氢的检测灵敏度可达 $1 \mu\text{mol/L}$ ^[53].

5.2 半纤维素基材料的研究进展

低聚木糖可以被广泛用作食物和饲料添加剂, 通常采用稀酸水解或酶水解分离出的木聚糖或预处理后的富含木聚糖的生物质来制备^[54]. 与酸法相比, 酶水解法是一种绿色环保和低能耗的处理方法. 但是在酶水解之前需要对富含半纤维素的生物质进行预处理来脱除乙酰基, 以提高酶水解反应效率^[55]. 本课题组^[56]开发了一种脱乙酰基结合机械磨浆然后两步酶水解提高玉米芯总糖得率的新工艺, 该路线可以高效地分别获得低聚木糖和葡萄糖(图 19). 第一步酶水解混合糖中, 低聚木糖的含量可达 56.4%, 超过功能性低聚木糖的含量标准, 可以广泛应用于医药保健、乳品饮料及食品等领域; 第二步酶水解的葡萄糖含量为 83.8%, 合计总糖得率达到了 86.4%, 为玉米芯的预处理分离和全组分利用提供了参考. 另外, 利用预水解抽提的半纤维素和 PVA 共混, 通过流延法成型制备了可降解的水溶性半纤维素薄膜, 在优化的工艺条件下制备的膜材料拉伸强度达到 7.63 MPa, 断裂伸长率 403%, 并且薄膜表面平滑、结构致密, 可以代替不可降解的塑料作为包装材料使用(图 20). 这些研究为木质纤维原料中木聚糖或半纤维素组分的高值化利用提供了新思路.

5.3 木质素基材料的研究进展

木质素是木质纤维素类生物质的三大组分之一, 通常被作为制浆厂的废弃物产品被烧掉来回收能源和化学品^[57]. 木质素经过磺化、烷基化、氧化、环氧化或胺化改性等改性处理, 可以增加其适用性和附加值^[58]. 研究发现, 木质素的分子量和其分子中亲水基团的含量对木质素基减水剂的最终适用性有重要影响^[59]. 本课题组^[9,60]对预处理分离的木质素和造纸黑液木质素进行催化氧化-磺甲基化两步反应制备高效混凝土减水剂(图 21). 改性后的产品磺化度由 0.65 mmol/g 提高到 1.45 mmol/g, 相对分子质量分布系数由 2.01 降为 1.12. 在木质素磺酸钠用量为 0.3%时,

图 18 仿酶纤维素杂化材料对过氧化氢检测灵敏度效果图^[53]

图 19 脱乙酰基结合 PFI 磨浆然后酶水解的工艺路线

混凝土减水剂的水泥净浆流动度可达 185 mm, 大大高于未改性 161 mm, 约提高 15%, 接近于商品萘系高效减水剂水平, 提高了木质素副产品的附加值^[60].

综上所述, 将化工、生物和材料技术相融合来开发具有高附加值的纤维素、半纤维素和木质素基新材料, 对实现生物质资源的高值化利用和降低化学纤维行业对石化资源的依赖具有十分重要的意义。

6 总结与展望

大宗化学品的可持续化工-生物融合转化研究对

推动我国化工产业转型升级、减少传统化工过程污染排放、降低对传统化石资源原料依赖、推动我国从化工、发酵生产大国向强国转变具有重要意义, 已成为世界各国政府、产业界和科技界关注的焦点。随着生物技术和化工技术的不断发展, 我国已经具备了化工-生物融合转化技术发展的各方面条件, 从目前来看, 如何实现两者的高效匹配是亟待解决的问题, 加强融合关键技术可能的途径主要有: (1) 化工-生物技术融合. 利用天然气/煤化工中间体化学转化为合成发酵工业的关键代谢中间体; (2) 生物-化工技术融合.

图 20 预水解抽提半纤维素制备的膜材料及其强度性能

图 21 木质素结构单元磺化机理图

利用生物质原料发酵得到平台化合物,进一步化学催化衍生制备化学品;(3) 生物质综合转化. 探索生物质水热解聚以及解聚物的新型生物/化学转化途径;(4) 转化与分离技术融合. 建立反应过程与分离过程耦合的新型分离工艺,实现反应过程强化. 生物与现代化化工技术在生产过程中可互换、分解和集成使用. 从形成具有经济性、适应性的化工生物融合转化体系出发:(1) 加强原料预处理技术,开发高效低毒、低成本、易于规模化的木质纤维素预处理新技术及其技术集成是未来主要的发展趋势;(2) 需要加强生物转化关键技术研究,针对生物基平台化合物生物合成催化剂匮乏、生物转化效率低下、分离成本高等问题,开展平台化合物代谢路径设计以构建新型的化学品微生物催化转化菌株,开展传统代谢途径的系统优

化提高代谢效率,发展先进的反应分离耦合等发酵和分离技术降低转化过程成本;(3) 需要加强绿色化学转化关键技术研究,设计新型、节能的绿色化学催化过程,建立基于生物质分子的选择性断键与成键方法,制备低成本高选择性催化剂;(4) 需要加强化学生物技术融合关键技术研究,特别是在设计原料、过程融合转化路线时应寻找有效的结合点和结合方法,重点突破融合转化路径优化、关键催化剂的集成设计和反应体系构建等关键技术;(5) 针对多原料的化工生物融合转化技术涉及众多学科的特点,需要加强不同单位、不同学科的创新交叉团队建设,完善基础、关键技术、示范和应用推广平台建设,实现产业化应用,促进大宗化学品化工生物融合转化战略新兴产业的形成和发展.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21273260, 31470609, 21306216, 21303238)和山东省自然科学基金(JQ201305)资助,特此一并致谢.

参考文献

- 1 闵恩泽. 利用可再生农林生物质资源的炼油厂——推动化学工业迈入“碳水化合物”新时代. 化学进展, 2006, 18: 1050–1055
- 2 孟祥芳, 唐家龙, 夏来保. 我国化学工业节能减排与清洁生产技术的发展战略研究. 科技进步与对策, 2011, 28: 67–71
- 3 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
- 4 张方. 化工新材料产业发展现状和趋势. 中国石油和化工经济分析, 2013, 11: 44–48
- 5 陈洪章, 邱卫华, 邢新辉, 肖妍. 面向新一代生物基化工产业的生物质原料炼制关键过程. 中国基础科学, 2009, 5: 32–37
- 6 姜岷, 韦萍, 卢定强, 徐虹, 周华, 欧阳平凯. 后化石经济时代工业生物技术发展的若干思考. 化工进展, 2006, 25: 1119–1123
- 7 陈洪章, 马力通. 生物质产业关键技术突破与产业前景. 工程研究——跨学科视野中的工程, 2012, 4: 237–244
- 8 Xu HF, Li B, Mu XD, Yu G, Liu C, Zhang YD, Wang HS. Quantitative characterization of the impact of pulp refining on enzymatic saccharification of the alkaline pretreated corn stover. *Bioresour Technol*, 2014, 169: 19–26
- 9 Yu G, Li B, Liu C, Zhang YD, Wang HS, Mu XD. Fractionation of the main components of corn stover by formic acid and enzymatic saccharification of solid residue. *Ind Crop Prod*, 2013, 50: 750–757
- 10 Wang HS, Gao HL, Li B, Mu XD. Acid-alkaline two-stage pretreatments of corn stover for enhancing enzymatic saccharification. *Adv Mater Res*, 2013: 724–725
- 11 Liu C, van der Heide E, Wang HS, Li B, Yu G, Mu XD. Alkaline twin-screw extrusion pretreatment for fermentable sugar production. *Biotechnol Biofuels*, 2013, 6: 97
- 12 Zhang YD, Yu G, Li B, Wang HS, Mu XD. Acetone-butanol-ethanol production from corn stover pretreated by alkaline twin-screw extrusion pretreatment. *Bioproc Biosyst Eng*, 2014, 37: 913–921

- 13 Kadam KL, Chin CY, Brown LW. Continuous biomass fractionation process for producing ethanol and low-molecular-weight lignin. *Environ Prog Sustain Energ*, 2009, 28: 89–99
- 14 Zhang S, Keshwani DR, Xu Y, Hanna MA. Alkali combined extrusion pretreatment of corn stover to enhance enzyme saccharification. *Ind Crops Prod*, 2012, 37: 352–357
- 15 Onda A, Ochi T, Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Green Chem*, 2008, 10: 1033–1037
- 16 Jiang YJ, Li XT, Cao Q, Mu XD. Acid functionalized, highly dispersed carbonaceous spheres: an effective solid acid for hydrolysis of polysaccharides. *J Nanopart Res*, 2011, 13: 463–469
- 17 Jiang YJ, Li XT, Wang XC, Meng LQ, Wang HS, Peng GM, Wang XY, Mu XD. Effective saccharification of lignocellulosic biomass over hydrolysis residue derived solid acid under microwave irradiation. *Green Chem*, 2012, 14: 2162–2167
- 18 Li XT, Jiang YJ, Shuai L, Wang LL, Meng LQ, Mu XD. Sulfonated copolymers with SO₃H and COOH groups for the hydrolysis of polysaccharides. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1283–1289
- 19 Li XT, Jiang YJ, Wang LL, Meng LQ, Wang W, Mu XD. Effective low-temperature hydrolysis of cellulose catalyzed by concentrated H₃PW₁₂O₄₀ under microwave irradiation. *RSC Adv*, 2012, 2: 6921–6925
- 20 Rinaldi R, Schüth F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. *Energ Environ Sci*, 2009, 2: 610–626
- 21 Ruppert AM, Weinberg K, Palkovits R. Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 2564–2601
- 22 Liu XR, Wang XC, Yao SX, Jiang YJ, Guan J, Mu XD. Recent advances in the production of polyols from lignocellulosic biomass and biomass-derived compounds. *RSC Adv*, 2014, 4: 49501–49520
- 23 Wang A, Zhang T. One-pot conversion of cellulose to ethylene glycol with multifunctional tungsten-based catalysts. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1377–1386
- 24 Liu Y, Luo C, Liu HC. Tungsten trioxide promoted selective conversion of cellulose into propylene glycol and ethylene glycol on a ruthenium catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3249–3253
- 25 Luo C, Wang S, Liu HC. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7636–7639
- 26 Wang XC, Meng LQ, Wu F, Jiang YJ, Wang L, Mu XD. Efficient conversion of microcrystalline cellulose to 1,2-alkanediols over supported Ni catalysts. *Green Chem*, 2012, 14: 758–765
- 27 Wang X, Wu F, Jiang Y, Guan J, Yao S, Mu X. Ni-Cu/ZnO catalyzed hydrogenolysis of cellulose for the production of 1,2-alkanediols in hot-compressed water. *Chem Lett*, 2012, 41: 476–478
- 28 Chen XG, Wang XC, Yao SX, Mu XD. Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol to glycols and glycerol over Ni-MgO catalysts. *Catal Commun*, 2013, 39: 86–89
- 29 Guo XC, Wang XC, Guan J, Chen XF, Qin ZF, Mu XD, Xian M. Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over ruthenium-containing zeolites with MFI framework types. *Chinese J Catal*, 2014, 35: 733–740
- 30 Guan J, Wang XC, Wang XY, Mu XD. Thermodynamics of glycerol hydrogenolysis to propanediols over supported copper cluster: insights from first-principles study. *Sci China Chem*, 2013, 56: 763–772
- 31 Yao SX, Wang XC, Jiang YJ, Wu F, Chen XG, Mu XD. One-step conversion of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 1,2,6-hexanetriol over Ni-Co-Al mixed oxide catalysts under mild conditions. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 173–180
- 32 徐志超, 章小林, 李耀会, 李小定. 1,4-丁二醇制备工艺的现状与展望. 化工设计通讯, 2012, 4: 7–9
- 33 Besson M, Gallezot P, Pinel C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. *Chem Rev*, 2014, 114: 1827–11870
- 34 Wang TF, Molte MW, Shanks BH. Catalytic dehydration of C₆ carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. *Green Chem*, 2014, 16: 548–572
- 35 Román-Leshkov Y, Chheda JN, Dumesic JA. Phase modifiers promote efficient product of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, 2006, 312: 1933–1937
- 36 Cao Q, Guo XC, Guan J, Mu XD, Zhang DK. A process for efficient conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in ammonium salts. *Appl Catal A*, 2011, 403: 98–103
- 37 Zhu H, Cao Q, Li CH, Mu XD. Acid resin-catalysed conversion of fructose into furan derivatives in low boiling point solvents. *Carbohydr Res*, 2011, 346: 2016–2018
- 38 Cao Q, Liang WY, Guan J, Wang L, Qu Q, Zhang XZ, Wang XC, Mu XD. Catalytic synthesis of 2,5-bis-methoxymethylfuran: a promising cetane number improver for diesel. *Appl Catal A*, 2014, 481: 49–53
- 39 Dowson GRM, Haddow MF, Lee J, Wingad RL, Wass DF. Catalytic conversion of ethanol into an advanced biofuel: unprecedented selectivity for n-butanol. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9005–9008

- 40 Xu GQ, Lammens T, Liu Q, Wang XC, Dong LL, Caiazza A, Ashraf N, Guan J, Mu XD. Direct self-condensation of bio-alcohols in the aqueous phase. *Green Chem*, 2014, 16: 3971–3977
- 41 Xu GQ, Li Q, Feng JG, Liu Q, Zhang ZJ, Wang XC, Zhang XY, Mu XD. Direct α -alkylation of ketones with alcohols in water. *ChemSusChem*, 2014, 7: 105–109
- 42 Shi H, Fatehi P, Xiao H, Ni Y. A process for isolating lignin of pre-hydrolysis liquor of kraft pulping process based on surfactant and calcium oxide treatments. *Biochem Eng J*, 2012, 68: 19–24
- 43 Gehmayr V, Sixta H. Pulp properties and their influence on enzymatic degradability. *Biomacromolecules*, 2012, 13: 645–651
- 44 Ibarra D, Köpcke V, Larsson PT, Jääskeläinen AS, Ek M. Combination of alkaline and enzymatic treatments as a process for upgrading sisal paper-grade pulp to dissolving-grade pulp. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 7416–7423
- 45 Wang HS, Pang B, Wu KJ, Kong FG, Li B, Mu XD. Two stages of treatments for upgrading bleached softwood paper grade pulp to dissolving pulp for viscose production. *Biochem Eng J*, 2014, 82: 183–187
- 46 Habibi Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 1519–1542
- 47 Espinosa SC, Kuhnt T, Foster EJ, Weder C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, 2013, 14: 1223–1230
- 48 Tang Y, Yang S, Zhang N, Zhang J. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose via low-intensity ultrasonic-assisted sulfuric acid hydrolysis. *Cellulose*, 2014, 21: 335–346
- 49 Sacui IA, Nieuwendaal RC, Burnett DJ, Stranick SJ, Jorfi M, Weder C, Foster EJ, Olsson RT, Gilman JW. Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, 6: 6127–6138
- 50 Liu YF, Wang HS, Yu G, Yu QX, Li B, Mu XD. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. *Carbohydr Polym*, 2014, 110: 415–422
- 51 Liu Z, Wang HS, Liu C, Jiang YJ, Yu G, Mu XD, Wang XY. Magnetic cellulose-chitosan hydrogels prepared from ionic liquids as reusable adsorbent for removal of heavy metal ions. *Chem Commun*, 2012, 48: 7350–7352
- 52 Liu Z, Wang HS, Li B, Liu C, Jiang YJ, Yu G, Mu XD. Biocompatible magnetic cellulose-chitosan hybrid gel microspheres reconstituted from ionic liquids for enzyme immobilization. *J Mater Chem*, 2012, 22: 15085–15091
- 53 Jiang YJ, Wang W, Li XT, Wang XC, Zhou JW, Mu XD. Enzyme-mimetic catalyst-modified nanoporous SiO₂-cellulose hybrid composites with high specific surface area for rapid H₂O₂ detection. *ACS App Mater Inter*, 2013, 5: 1913–1916
- 54 Carvalho AFA, de Oliva Neto P, da Silva DF, Pastore GM. Xylo-oligosaccharides from lignocellulosic materials: chemical structure, health benefits and production by chemical and enzymatic hydrolysis. *Food Res Int*, 2013, 51: 75–85
- 55 Leu S, Zhu JY. Substrate-related factors affecting enzymatic saccharification of lignocelluloses: our recent understanding. *Bioenerg Res*, 2013, 6: 405–415
- 56 Zhang YD, Mu XD, Wang HS, Li B, Peng H. Combined deacetylation and PFI refining pretreatment of corn cob for the improvement of a two-stage enzymatic hydrolysis. *J Agr Food Chem*, 2014, 62: 4661–4667
- 57 Sandersan K. Lignocellulose: a chewy problem. *Nature*, 2011, 474: S12–S14
- 58 Rahimi A, Ulbrich A, Coon JJ, Stahl SS. Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics. *Nature*, 2014, 515: 249–252
- 59 Toledano A, García A, Mondragon I, Labidi J. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. *Sep Purif Technol*, 2010, 71: 38–43
- 60 Yu G, Li B, Wang HS, Liu C, Mu XD. Preparation of concrete superplasticizer by oxidation-sulfomethylation of sodium lignosulfonate. *BioResources*, 2013, 8: 1055–1063

Combined chemo- and bio-transformations from non-fossil fuel raw materials

Jing Guan, Haisong Wang, Yijun Jiang, Xicheng Wang, Quan Cao, Guoqiang Xu, Bin Li, Xindong Mu*

CAS Key Laboratory of Bio-based Materials; Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China

*Corresponding author (email: muxd@qibebt.ac.cn)

Abstract: At present, China's petrochemical industry is facing significant challenges of resources and environment. In the future, the bulk chemical manufacture is moving towards high resources utilization efficiency, usage of multiple raw materials, design of high value-added product, green and low-carbon processes. In the present situation, the development of novel industry by integrated chemo- and bio-transformation, i.e., combining the green, specificity characteristics in biotechnology with the high-efficiency, scaled separation and catalysis in current chemistry industry in one process, is very important in promoting the sustainable development in bioenergy and modern petrochemical industry. This article gives some examples of innovation practices on combined chemo- and bio-transformation systems from non-fossil fuel raw materials, including combined raw materials, processes and products. Finally, outlook and suggestions are given on enhancing technological development for sustainable combined chemo- and bio-transformation for bulk chemicals.

Keywords: non-fossil fuel, biotechnology, chemical industry, combined transformation, bulk chemicals