

生物柴油副产物甘油的高附加值利用

许贇珍, 欧先金, 郭妮妮, 刘德华

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 生物柴油的生产过程中都会产生副产物甘油, 随着生物柴油的规模化发展, 副产物甘油的合理利用成为生物柴油产业发展的关键问题之一. 粗甘油的有效再利用有利于降低生物柴油的生产成本和解决环境污染问题. 粗甘油可以通过各种工艺路线转化为 1,3-丙二醇、环氧氯丙烷、乳酸、聚羟基脂肪酸酯、氢、二羟基丙酮和 1,2-丙二醇等具有市场前景的高附加值产品. 目前技术比较成熟并进入产业化阶段的粗甘油利用工艺路线是生物法生产 1,3-丙二醇和化学法生产环氧氯丙烷, 其他工艺路线多数还处在实验室研究阶段. 本文以粗甘油综合利用为中心对目前研究进展和产业化现状进行了综述.

关键词: 生物柴油; 甘油; 利用; 高附加值产品

中图分类号: TQ-9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)04-0695-08

1 前言

近年来, 能源紧缺问题日趋严峻, 国际油价一路攀升, 促使世界各国积极研发可再生的替代能源, 如太阳能、风能、水能、生物质能和氢能等. 生物柴油作为一种极有发展前景的生物能源, 其规模化生产受到了学术界和产业界的关注. 生物柴油是用甲醇或乙醇等低碳醇替代动植物油脂中的甘油基团而得到的长链脂肪酸烷基单酯, 其性质与石化柴油相似, 同时又具有石化柴油所没有的很多优点, 如可再生、污染低和安全性好等, 所以在石化能源紧张情况下生物柴油产业化得到了迅速发展^[1-4]. 环球能源网报道, 美国国家生物柴油协会 2007 年 12 月初分析, 在今后 18 个月内美国生物柴油产量将增加 13.7 亿加仑(1 加仑=3.78533 L). 当前美国年生产生物柴油 18.5 亿加仑, 估计到 2010 年将达到 1000 万 t, 届时副产物甘油将达到 100 万 t 规模, 远大于传统的甘油市场规模. 因此, 生物柴油生产过程中低价粗甘油的有效综合利用成了生物柴油产业一个严峻又关键的问题, 对于生物柴油产业的规模化发展过程中减少环境污染和降低生产成本具有重要的现实意义, 也是近期生物能源与化工行业的研究热点之一.

根据副产物甘油的特点: 杂质多、价格低廉、产量规模大, 它的再开发利用途径主要分为 3 大类: (1) 副产物甘油经过精制后进入传统的甘油市场, 但由于规模巨大, 迫使许多传统的甘油生产企业停产关闭, 如美国陶氏化学(Dow Chemical)公司已于 2006 年 1 月底关闭了在美国得克萨斯州 Freeport 的甘油生产装置, 宝洁化学公司在英国 West Thurrock 的天然甘油生产厂也于 2006

年 3 月底停产^[5]; (2) 进入规模巨大但附加值较低的动物饲料市场或生物燃料市场^[6], 此方面研究还正处在实验阶段; (3) 开发以甘油为原料的高附加值化工产品, 如 1,3-丙二醇和环氧氯丙烷. 前两者受市场规模或附加值低的影响, 现在对副产物甘油的研究热点主要集中于后者. 下面围绕副产物甘油在这些方面的应用研究和产业化进展进行综述.

2 1,3-丙二醇

1,3-丙二醇(1,3-Propanediol, 1,3-PD)具有与甘油类似的分子结构和性质, 同时在 1 和 3 位点的 2 个羟基又赋予它在聚酯行业的独特应用. 1,3-PD 是一种重要的化工原料, 可作为溶剂用于油墨、印染、药物、润滑剂、抗冻剂等, 还可作为二醇用于合成杂环、药物中间体. 1,3-PD 作为单体合成的聚酯材料显示出比乙二醇、丁二醇和 1,2-丙二醇等单体合成的聚酯材料更好的性能和稳定性, 尤其是以 1,3-PD 为单体合成的聚对苯二甲酸丙二醇酯[Poly(trimethylene terephthalate), PTT]比以乙二醇和丁二醇为单体合成的聚对苯二甲酸乙二醇酯[Poly(ethylene terephthalate), PET]和聚对苯二甲酸丁二醇酯[Poly(butylene terephthalate), PBT]具有许多优越性能, 如耐化学性、优良的弹性和印染特性. 故 PTT 被视为一种极有发展前景的新型聚酯材料, 1998 年被美国评为六大石化新产品之一. 1995 年 Shell 公司首先实现了 PTT 的商品化, 在 Geismar 建有一套年产 4000 t 1,3-PD 的工业装置, 并于 1999 年在美国路易斯安那州再建了一套年产 8 万 t 的装置, 2006 年 11 月加拿大年产 10 万 t 的 PTT 装置正式投产. 2006 年底杜邦公司在美国田纳

西州投资 1 亿美元建立了以葡萄糖为原料发酵生产 1,3-PD 的生产装置, 估计到 2010 年其 PTT 产品 Sorona 的销售额将达到 3~6 亿美元. 根据美国咨询公司 ONDUX 和 Shell 公司预测, 将来的几年内 PTT 规模将达到年产百万 t, 1,3-PD 的需求量也会因此大大增加^[7].

1,3-PD 的主要生产方法包括化学合成法和生物合成法^[8-13]. 化学法生产 1,3-PD 主要有英荷 Shell 公司以环氧乙烷为原料的工艺路线^[14-17]和德国 Degussa 公司以丙烯醛为原料的工艺路线^[18]; 生物法生产 1,3-PD 是以葡萄糖或甘油为底物的微生物发酵路线^[19,10].

微生物歧化甘油生产 1,3-PD 的研究较早早在西方国家开展. 在 19 世纪就已经发现微生物可以代谢甘油生成 1,3-PD^[20]. 甘油作为发酵的唯一碳源和能源物质, 经过微生物代谢后除产生目的产物 1,3-PD 外, 还可能产生乙酸、乙醇、丁酸、2,3-丁二醇、乳酸、琥珀酸等副产品. 现已报道很多种属的细菌可以利用甘油生产 1,3-PD, 包括克雷伯氏肺炎杆菌 *Klebsiella pneumoniae*, 早先被称为产气杆菌 *Aerobacter aerogenes*、克雷伯氏产酸杆菌 *Klebsiella oxytoca*、克雷伯氏植生杆菌 *Klebsiella planticola*、絮凝肠杆菌 *Enterobacter agglomerans*、弗氏柠檬酸杆菌 *Citrobacter freundii*、多营养泥杆菌 *Ilyobacter polytropus*、丁酸梭菌 *Clostridium butyricum*、巴斯德梭菌 *Clostridium Pasteurianum*、短乳杆菌 *Lactobacillus brevis*、布氏乳杆菌 *Lactobacillus buchneri*、

罗伊氏乳杆菌 *Lactobacillus reuteri* 等.

Cameron 等^[21]用肺炎克氏杆菌 ATCC 25995 在 5 L 发酵罐中进行批次流加培养发酵, 20 h 后 1,3-丙二醇浓度为 50 g/L, 最终 1,3-丙二醇浓度可达 73.3 g/L, 生产强度前 20 h 达 2.5 g/(L·h), 但后期明显下降, 1,3-丙二醇对甘油的得率为 0.48 mol/mol. Amans 等^[22]研究了丁酸梭菌 VPI 3266 批次发酵过程, 以检测尾气中的 CO₂ 浓度来控制底物流加的速率, 使发酵过程中甘油处于稳定的微过量状态, 防止底物抑制的出现. 发酵液 1,3-丙二醇浓度可达 65 g/L, 生产强度为 1.21 g/(L·h), 1,3-丙二醇得率为 0.56 mol/mol. Reimann 等^[23]在对丁酸梭菌 DSM 5431 发酵研究中, 根据 KOH 和底物甘油消耗的关系, 通过 pH 值来调节流加甘油量, 确保发酵液中甘油浓度处于稳定的微过量, 结果 1,3-丙二醇浓度达 70 g/L, 生产强度达 1.8~2.4 g/(L·h). Biebl 等^[9]对巴斯德梭菌在厌氧条件下利用甘油的情况进行了研究, 主要代谢产物是丁醇, 同时还有 1,3-丙二醇、丁酸、乙酸和乙醇生成, 批次流加实验的结果与批次发酵结果类似; 在恒化培养中主要发酵产物也是丁醇, 同时 1,3-丙二醇的产量相对增加; 在恒定 pH 连续发酵中, 在甘油过量的情况下, 甘油的主要代谢产物是 1,3-丙二醇.

国内生物法生产 1,3-PD 的研究起步较晚, 主要是利用 *Klebsiella pneumoniae* 在厌氧或微氧条件下将甘油转化为 1,3-PD, 其代谢途径见图 1.

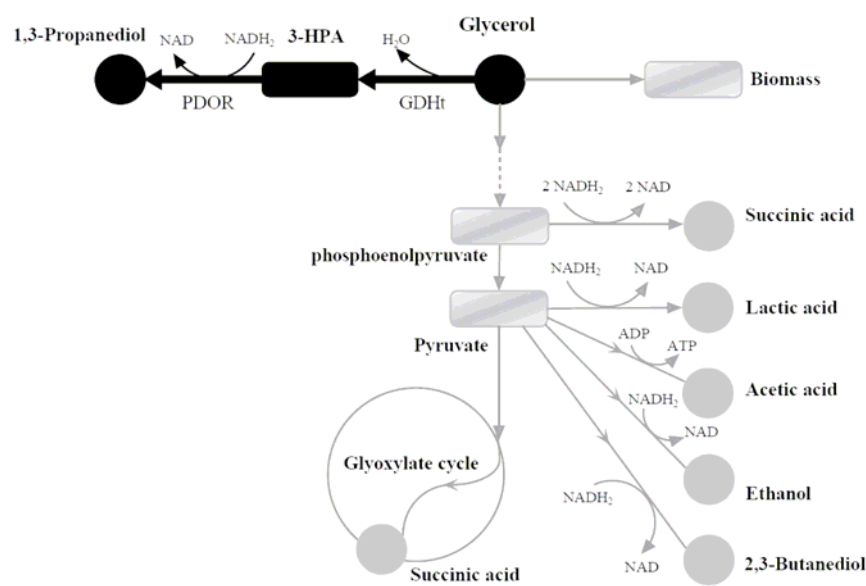


图 1 *Klebsiella pneumoniae* 甘油代谢途径简图

Fig.1 Glycerol metabolism pathway of *Klebsiella pneumoniae*

本课题组对生物柴油副产物甘油的利用做了长期的深入研究, 率先提出了生物法联产生物柴油和 1,3-丙二醇的工艺路线, 已经获得国内专利^[24], 并正在申请国

际专利. 本课题组利用克雷伯肺炎杆菌发酵粗甘油生产 1,3-PD, 进一步提出有氧发酵工艺用于 1,3-PD 发酵, 对有氧发酵工艺转化甘油生产 1,3-PD 的发酵动力学进行

了深入系统的研究^[25-27], 并与相关企业合作完成了中试(5 m³ 发酵罐)和工业性试验(50 m³ 发酵罐), 分别于 2003 年 12 月和 2006 年 6 月先后通过了验收鉴定. 进而进行了菌种的基因工程改造, 敲除无益副产物合成的关键酶合成基因, 同时引入有利于辅酶再生的代谢途径^[28], 菌种改造后 1,3-PD 发酵的终浓度可达 100 g/L 以上, 1,3-丙二醇和 2,3-丁二醇的质量转化率可达 0.65%, 目前正在进行工业放大试验.

3 环氧氯丙烷

环氧氯丙烷(Epichlorohydrin, ECH)又名表氯醇, 是一种重要的有机化工原料和精细化工产品, 用途十分广泛. 它是环氧树脂、氯醇橡胶、硝化甘油炸药、玻璃钢、电绝缘制品的主要原料, 可用于生产胶粘剂、阳离子交换树脂等, 还可用作增塑剂、稳定剂、表面活性剂、医药及纤维素酯、纤维素醚和树脂的溶剂等. 环氧树脂需求量的快速增长促进了全球 ECH 生产的发展^[29,30]. 据国外咨询公司统计, 2005 年全球 ECH 总生产能力约为 145 万 t, 产量约 100 万 t, 预计世界 ECH 产量年均增长率为 5.0%~6.0%, 到 2008 年全球 ECH 年总消费量将达到 145 万 t^[31]. 2006 年以来, 国际市场 ECH 价格基本在 1400 美元/t 左右, 国内市场则在 20000 元/t 以上, 2008 年 5 月份的报价大概在 14500 元/t 左右.

目前, 国外 ECH 的工业化生产方法主要有 2 种, 一是 1948 年 Shell 公司开发的丙烯高温氯化法, 国际上现有 93% 以上的 ECH 采用这种工艺技术生产, 但该工

艺存在能耗高、原料消耗大、副产物多、设备腐蚀严重、三废治理难度大等缺点; 二是日本昭和电工开发并工业化的醋酸丙烯酯法, 现全球也有几家工厂采用^[32]. 一个比较有趣的现象是在大规模生物柴油副产物甘油出现以前, ECH 是化学法生产甘油的中间产物, 现在以大量低价格的粗甘油为原料生产 ECH 成为研究热点并开始产业化.

化学法利用甘油生产 ECH 的反应原理见方程式 (1), 采取的工艺路线见图 2. 根据文献报道每生产 1 t ECH 需要 1.4 t 甘油和 1.5 t 氯化氢, 以甘油价格 5000 元/t 为例, 其生产成本约 12000 元/t. 故该技术路线是很有竞争力的, 同时相对传统技术路线, 它的反应条件更加温和、安全可靠、污染程度低. 近几年国内外相继对该路线进行研究并进入初步产业化阶段. 比利时苏威(Solvay)公司开发了由甘油生产 ECH 的 Epicerol 工艺^[33], 借助专有的催化剂, 通过甘油与氯化氢反应, 用一步法制取中间体二氯丙醇, 无需用氯气; 此外, 改进的工艺路线产生极少量氯化副产物, 并大大减少了水的消耗. 该公司在法国的 Tavaux 生产基地建设 1 万 t/a ECH 新装置, 于 2007 年上半年投产, 这是 Epicerol 工艺的首次工业应用. 苏威公司已计划进一步在泰国投资建设 10 万 t/a 装置, 以满足全球尤其是亚洲对 ECH 快速增长的需求. Epicerol 工艺是苏威公司的八大创新之一. 美国陶氏化学公司将在上海漕河泾建设 15 万 t/a ECH 装置和 10 万 t/a 液体环氧树脂装置, 将是陶氏化学生物柴油的副产物甘油利用新技术的首次应用.

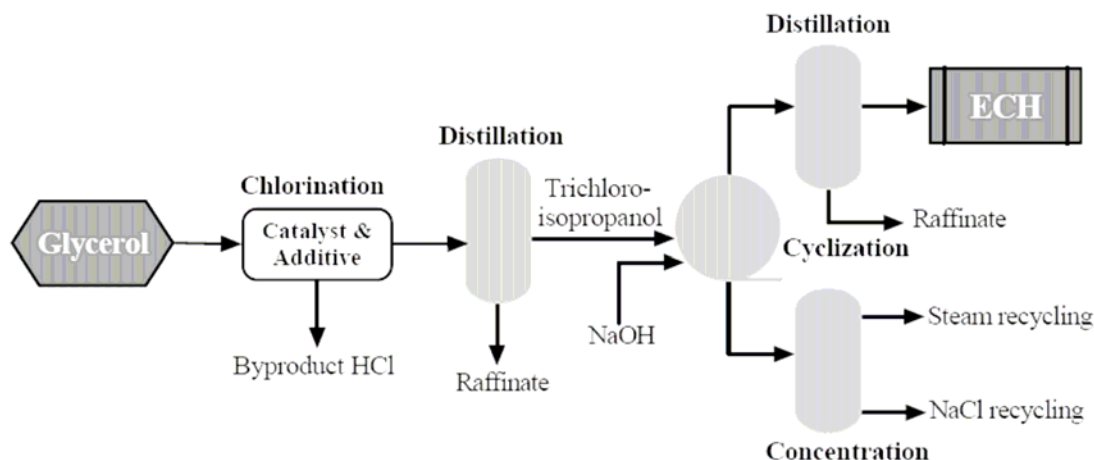
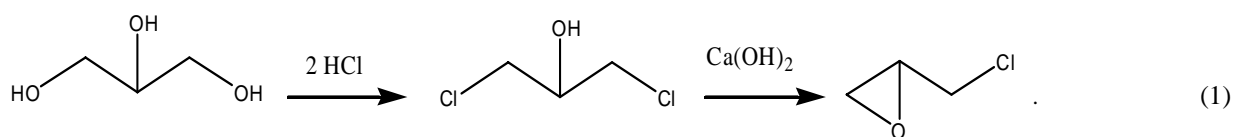


图2 甘油合成环氧氯丙烷的工艺路线
Fig.2 Process route of ECH from glycerol

我国从 40 多年前开始研究甘油法生产 ECH 技术, 1965 年广州助剂厂率先采用甘油法生产 ECH, 1968 年之后无锡树脂厂、沈阳化工厂等建成丙烯高温氯化法装置. 由于当时甘油紧张、甘油法甘油消耗较高, 该工艺逐步淡出视野. 生物柴油产业的快速发展带来了大量廉价的甘油, 甘油法又重新被提上日程. 目前上海试剂厂运行甘油法生产试剂级 ECH 装置, 质量远优于工业级装置, 虽然放大到万 t 以上还需做工作, 但总体上已掌握了这一技术^[34]. 广西壮族自治区田东石化工业园区规划建设年产 5 万 t 规模的甘油法生产环氧氯丙烷装置, 宁波将投资 2 亿元采用意大利 Conser 公司的甘油法生产 ECH 工艺建立年产 3 万 t 规模的生产装置. 甘油法制备环氧氯丙烷已成为业界的热点, 随着去年陶氏化学、苏威公司几乎同时宣布建设甘油法环氧氯丙烷大型生产装置, 及多家厂商在华实施或推出采用甘油法工艺的环氧氯丙烷建设计划, 一个全球性的甘油法环氧氯丙烷发展高潮正在形成.

4 乳酸

乳酸(Lactic acid)是 21 世纪最具有发展前景的有机酸之一, 广泛应用于食品、饮料、化工、医药保健等领域. 随着乳酸及其衍生物应用领域的不断扩大和消费量的增加, 乳酸的需求量也不断增加. 特别是由乳酸聚合成的聚乳酸(Polylactic Acid, PLA), 作为无毒、可降解、具有生物相容性的高分子材料, 已广泛应用于制造生物可降解塑料、绿色包装材料和药用修复材料, 而且产品向高质量、高价格、高需求方向迈进, 高档次的精制乳酸、聚乳酸、粉状乳酸的需求和应用领域将越来越广泛.

2003 年全球乳酸的需求量约为 100 kt, 2008 年估计将达到 390 kt^[35-37].

乳酸的生产方法主要有化学合成法、酶法和发酵法三种. 1963 年美国 Monsanto 公司首先开始采用化学合成法生产乳酸^[38]. 由化学合成法^[39,40]生产乳酸可通过多种途径, 最常见的是乳腈法也叫乙醛氢氰酸法, 该法主要由美国标准化学品公司和日本武藏野化学公司实施, 由于原料价格低廉, 国外合成乳酸主要采用此法. 丙酸氯化水解法原料价格较贵, 仅日本大赛路公司等少数厂家采用. 日本东京大学的木崎等研究了用酶法生产乳酸, 他们分别从恶臭假单胞菌和假单胞菌细胞中提取纯化 L-2-卤代酸脱卤酶(L-酶)和 DL-2-卤代酸脱卤酶(DL 酶), 使之作用于底物 DL-2-氯丙酸, 就可得到 L-乳酸或 D-乳酸^[41]. Humme 等从 D-乳酸脱氢酶活力最高的混乱乳杆菌 DSM20196 菌体中得到 D-乳酸脱氢酶, 催化无旋光性的丙酮酸加氢为底物得到 D-乳酸^[42]. 现在工业生产中广泛采用微生物发酵法生产乳酸, 可通过菌种和培养条件的选择得到具有专一性的 D-乳酸、L-乳酸或消旋 DL-乳酸. 能发酵生产乳酸的细菌和霉菌种类很多, 按微生物发酵糖类的代谢过程和生成产物的不同, 可将乳酸发酵分为同型乳酸发酵(Homofermentation)、异型乳酸发酵(Heterofermentation)和混合酸发酵(Mixed acid fermentation)^[43,44].

目前利用甘油发酵乳酸的研究还未见报道, 随着生物柴油产业的规模化发展, 利用甘油为主要原料发酵乳酸对生物柴油产业和聚乳酸产业都具有重要的现实意义. 甘油为原料发酵乳酸的代谢路线如图 3 所示, 胞内较高的还原状态(即高浓度的 NADH)有利于乳酸合成,

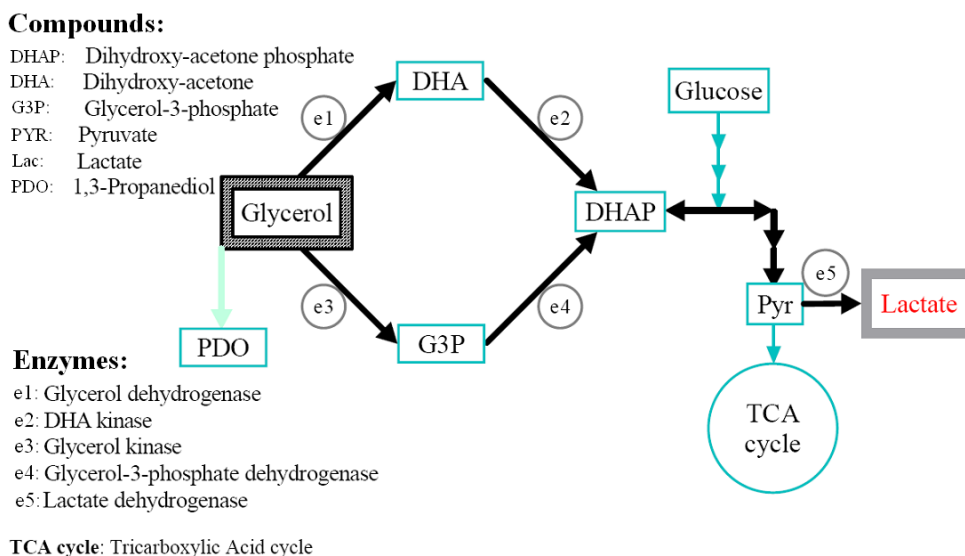


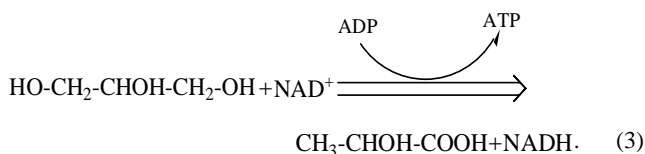
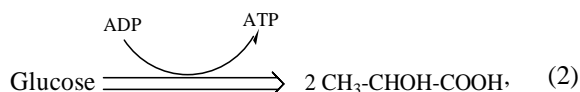
图 3 微生物利用甘油发酵乳酸的代谢途径

Fig.3 Metabolic pathway of lactate from glycerol by microbial fermentation

甘油比葡萄糖处在更高的还原状态, 从此角度分析, 以甘油为原料有利于乳酸的合成。

甘油的微生物利用首先经过两步酶催化反应(e1 和 e2, 或 e3 和 e4)转化为磷酸二羟基丙酮(DHAP), 再进入糖酵解代谢途径。在厌氧条件下, 丙酮酸被 D-/L-乳酸脱氢酶催化生成 D-/L-乳酸。e2(甘油脱氢酶)和 e3(磷酸甘油脱氢酶)的催化反应是可逆的。

以葡萄糖和甘油为原料进行乳酸发酵的总方程式[式(2), (3)]表明, 每生成 1 分子的乳酸前者比后者会多生成 1 分子的还原力(NADH), 这有利于提供细胞内的还原电势, 促进乳酸脱氢酶催化丙酮酸成乳酸的反应: $\text{Pyruvate} + \text{NADH} = \text{Lactate} + \text{NAD}^+$ 。从提供胞内还原力的角度分析, 以甘油为原料更加有利于乳酸发酵。



本课题组首次提出了以甘油为原料发酵生产乳酸的工艺路线^[45], 近期成功分离出一株菌株, 能直接利用未精制的甘油为原料发酵生产乳酸, 在 5 L 机械搅拌发酵罐进行通空气批次发酵研究, 72 h 时发酵液中乳酸浓度 68.53 g/L, 乳酸质量得率 0.81, 生产强度 0.95 g/(L·h)。

5 聚羟基脂肪酸酯

近 20 年迅速发展起来的生物高分子材料—聚羟基脂肪酸酯(Polyhydroxyalkanoate, PHA)是原核微生物在碳、氮营养失衡的情况下, 作为碳源和能源贮存而合成的一类热塑性聚酯^[46,47]。PHA 不仅具有与化工合成高分子材料相近的物化性能^[48], 还具有后者所没有的生物可降解性、压电性、光学活性、气体阻隔性等优良性质, 因而有望在绿色包装材料、容器、电器元件外壳等方面取代或部分取代化工合成材料^[49,50]。另外, PHA 具有生物相容性, 且其最终降解产物 3-羟基脂肪酸对人体没有副作用, 因而有望用于组织工程领域, 如心脏阀门、心血管修补材料等^[51]。通过对 PHA 进行一些表面修饰后, 其生物相容性等性能还可进一步提高^[52], 在组织工程及医疗领域的应用范围将进一步扩大。聚羟基丁酸酯(Polyhydroxybutyrate, PHB)是研究最广、结构最简单的一种 PHA, 在自然界中可被多种微生物合成^[47], 聚羟基丙酸(Polyhydroxypropionate, PHP)是新兴的研究热点。

聚羟基脂肪酸酯的合成方法有生物合成法和化学合成法。微生物发酵合成 PHA 是近年来高分子材料合成领域的研究热点。与传统的化学合成高分子相比, 微生物合成高分子具有微生物酶体系的高度选择性和专一性、反应条件温和、生产过程和产品对环境友好、材料的可降解性和生物相容性良好等特点。目前 ICI 公司已经生产出了 3-羟基丁酸和 3-羟基戊酸的共聚物 P(3HB-co-3HV), 商品名为 Biopol^[53,54]。但 PHA 的大规模工业化生产还未能实现, 原因在于用生物法合成 PHA 的生产成本比用化学法合成常规高分子塑料高得多。

Koller 等^[55]对耐高渗透微生物发酵水解乳清甘油生产 PHA 进行了研究。本实验室近期在 1,3-丙二醇生产菌株中分别构建了从甘油到 PHP 和 PHB 的新途径, PHP/PHB 有了一定量的积累, 有望实现 1,3-PD 和 PHP 及 1,3-PD 和 PHB 的联产, 已经申请了相关专利。利用粗甘油生产 PHA 尤其是 PHP, 将是生物柴油副产物高附加值利用的一个新亮点。

6 氢

氢(Hydrogen)能作为洁净高效的二次能源, 早在 20 世纪 70 年代已经受到高度重视。作为一种高能燃料, 它的特点是燃烧时只生成水, 不产生任何污染物, 是一种十分理想的载能体, 与传统能源相比, 它的能量密度高、热转化效率高。其用途主要有以下几个方面: 作为燃料用于航天飞机、火箭等航天行业; 作为保护气用于电子行业; 作为还原剂和原料用于金属冶炼和化工产品合成^[56,57]。随着燃料电池技术的迅猛发展及其制造技术的日趋成熟, 高纯度的氢气还被广泛用于燃料电池。

目前世界上氢的年产量在 3600 万 t 以上, 其中的 4% 是由电解水方法制取, 其余的是用化学法从石油、煤炭和天然气等化石燃料或工厂副产气转化制成的。这就要消耗大量的化石燃料或电能, 经济实用性不强^[58]。近 20 年来, 随着能源和环境问题日益突出, 生物制氢技术逐渐受到植物界、微生物界、能源界及相关专业研究人员的广泛关注。

英国 Leeds 大学工程系的 Dupont 等开发了全新的工艺, 可使甘油转化为富氢的气体^[59]。新开发的工艺将甘油与蒸汽在受控温度和压力下进行混合, 可将不同的组分分离成氢气、水和二氧化碳, 无废弃残渣。用特定的吸附材料过滤掉二氧化碳, 留下的就是大量较纯净的产品。该工艺易于放大至工业化生产, 是一种可满足氢气需求增长的好方法。

马新宾等^[60]也开发了一种以生产生物柴油的副产物甘油蒸汽重整制氢气的方法, 优点是原料可再生, 清

洁无污染,并且催化剂具有高活性和选择性,稳定性好。

7 其他

利用甘油还可以合成 1,3-二羟基丙酮(1,3-Dihydroxyacetone, DHA),它是一种天然存在的水溶性的酮糖,具有生物可降解性,可食用且对人体和环境无毒害,是一个重要的化学合成中间体,也是一种具有多种功能的添加剂^[61]。国外 DHA 已得到广泛的实际应用,被广泛用于化妆品中起保湿及防晒作用,在制革工业上被用作皮革制品的保护剂,在医药工业中还可作为一种抗病毒制剂和糖尿病人的食品添加剂。微生物转化甘油生产 DHA 的研究在国外历史悠久,自 Bertrand 发现某些微生物能将甘油转化为 DHA 并鉴定该微生物为醋酸杆菌后,醋酸杆菌中甘油的代谢途径及微生物(主要为醋酸杆菌)法生产 DHA 就开始被研究^[62,63]。到 20 世纪六、七十年代,微生物法生产 DHA 在国外已得到了大规模的工业应用,但在国内有关 DHA 的报道还很少。

密苏里州 Columbia 大学化学工程师 Suppes 因将甘油转化为 1,2-丙二醇(Propylene glycol)而荣获 2006 年总统绿色化学挑战奖^[64]。丙二醇用于化妆品、食品和药物,全球需求量每年超过 30 亿磅(1 磅=0.4536 kg)。Suppes 公司用甘油生产纯丙二醇,可用作抗冻剂,这引来了化工巨头和农业化学公司如 Dow 和 ADM 的竞争。

粗甘油经过初步纯化后作为生物能源物质按照一定比例掺入动物饲料也引起了人们的极大兴趣,甘油作为一种无毒无味可食用的 3 碳物质,部分替代葡萄糖用于动物饲料行业是完全可能的,初步研究表明这种饲料用于动物饲养效果不错

8 展望

现在生物柴油产业已经逐步形成规模,并且日益扩大,但随之而来的大量副产物甘油带来了新的问题和机遇。副产物甘油的合理高效利用不仅有利于解决生物柴油产业环境问题,同时甘油转化为高附加值产物也能降低生物柴油产业的生产成本和促进其他以甘油为原料的化工产品的产业发展。

在甘油利用的各种工艺路线中,环氧氯丙烷的甘油法工艺路线最为成熟并已进入产业化阶段,粗甘油进行精制后通过两步化学反应制备环氧氯丙烷,转化率在 70% 以上,在原油价格飙升的环境下,该路线具有很高的竞争力和良好的前景,各大公司正加紧安装大规模的生产装置。生物法生产 1,3-丙二醇的工艺路线也是生物柴油副产物甘油回收利用的一大研究热点,因为 1,3-PD

作为高价值的聚酯材料具有潜在的巨大市场,能有效地消耗规模巨大的副产物甘油。该工艺路线的大规模产业化有待于生产成本的进一步降低和在此基础上 1,3-PD 市场规模的形成,但鉴于 1,3-PD 在聚酯合成方面的优越表现,该工艺路线具有非常好的研究价值和应用前景。

大规模生物柴油副产物甘油的出现引起了人们对以甘油为原料的各种工艺路线的研究兴趣,除了上述成熟的工艺外,还对甘油法生产乳酸、聚羟基脂肪酸酯、氢、1,3-二羟基丙酮和 1,2-丙二醇等进行了初步研究,这些产品的附加值都远高于甘油,相关的研究必将受到越来越多研究机构和企业的青睐。这些工艺在产业上的成功应用将会展现出良好的经济效益和环境效益。

生产甘油是生物柴油工业的一大优点。大量的人力、物力和财力已经投入到如何利用好这一资源的研究中。今后,在现有技术水平和工艺路线的基础上,进一步降低各产品的生产成本、扩大其市场需求,是副产物甘油高附加值利用大规模发展的关键,也是整个生物柴油行业更经济、更环保发展的重要环节。

参考文献:

- [1] Mabee W E. Policy Options to Support Biofuel Production [J]. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 2007, 108: 329-357.
- [2] Zhang Y, Dubé M A, McLean D D, et al. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment [J]. *Bioresour. Technol.*, 2003, 89(1): 1-16.
- [3] Li L L, Du W, Liu D H, et al. Lipase-catalyzed Transesterification of Rapeseed Oils for Biodiesel Production with a Novel Organic Solvent as the Reaction Medium [J]. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2006, 43(1/4): 58-62.
- [4] Wang L, Du W, Liu D H, et al. Lipase-catalyzed Biodiesel Production from Soybean Oil Deodorizer Distillate with Absorbent Present in Tert-butanol System [J]. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2006, 43(1/4): 29-32.
- [5] McCoy M. Glycerin Surplus Plants Are Closing, and New Uses for the Chemical Are Being Found [J]. *Chem. Eng. News*, 2006, 84(6): 7.
- [6] Lammers P J, Kerr B J, Weber T E, et al. Digestible and Metabolizable Energy of Crude Glycerol for Growing Pigs [J]. *J. Anim. Sci.*, 2008, 86(3): 602.
- [7] 郑宗明. 克雷伯氏肺炎杆菌有氧发酵 1,3-丙二醇的代谢研究 [D]. 北京: 清华大学, 2008. 34.
- [8] Chohnan S, Izawa H, Nishihara H, et al. Changes in Size of Intracellular Pools of Coenzyme A and Its Thioesters in *Escherichia coli* K-12 Cells to Various Carbon Sources and Stresses [J]. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1998, 62: 1122-1128.
- [9] Biebl H. Fermentation of Glycerol by *Clostridium pasteurianum* Batch and Continuous Culture Studies [J]. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2001, 27: 18-26.
- [10] Zeng A P, Biebl H. Bulk Chemicals from Biotechnology: The Case of 1,3-Propanediol Production and the New Trends [J]. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 2002, 74: 239-259.
- [11] 冯靖微, 张洪林, 蒋林时, 等. 1,3-丙二醇合成方法研究 [J]. *化工科技*, 2002, 10(6): 43-47.

- [12] 刘艳杰, 赵庆国, 蒋巍, 等. 1,3-丙二醇的生产技术分析 [J]. 化学工程师, 2002, 88(1): 45-52.
- [13] 刘兆庆, 张学娟, 王曙文. 1,3-丙二醇工业应用及生产方法 [J]. 农产品加工, 2004, (2): 26-27.
- [14] Slaugh L H, Powell J B, Forschner T C, et al. Process for Preparing 1,3-Propanediol [P]. US Pat.: 5463146, 1995-10-31..
- [15] Weider P R, Slaugh L H, Powell J B. Cobalt-catalyzed Process for Preparing Alkanediols Using a Rhodium Promoter [P]. US Pat.: 5689016, 1997-11-18.
- [16] Slaugh L H, Weider P R, Powell J B. Process for Preparing Alkanediols [P]. US Pat.: 6180838, 2001-01-30.
- [17] Lange J P. Process for Preparing a 1,3-Diol [P]. US Pat.: 6548716, 2003-04-15.
- [18] Arntz D, Haas T, Müller A, et al. Kinetische Untersuchung zur Hydratisierung von Acrolein [J]. Chem. Ing. Tech., 1991, 63: 733-735.
- [19] Emptage M, Haynie S L, Laffend L A, et al. Process for the Biological Production of 1,3-Propanediol with High Titer [P]. US Pat.: 6514733, 2003-02-04.
- [20] Freund A. Ueber Die Bildung and Darstellung von Erimethylene-Alkohol Aus Glycerin [J]. Monatsh. Chem., 1881, 2: 636-641.
- [21] Cameron D C, Altaras N E, Hoffman M L, et al. Metabolic Engineering of Propanediol Pathways [J]. Biotechnol. Progr., 1998, 14: 116-125.
- [22] Amans S, Perlot P, Goma G, et al. High Production of 1,3-Propanediol by *Clostridium butyricum* VPI 3266 in a Simply Controlled Fed-batch System [J]. Biotechnol. Lett., 1994, 16: 832-836.
- [23] Reimann A, Biebl H. Production of 1,3-Propanediol by *Clostridium butyricum* DSM 5431 and Product Tolerant Mutants in Fed-batch Culture: Feeding Strategy for Flycerol and Ammonium [J]. Biotechnol. Lett., 1996, 18: 827-832.
- [24] 刘德华, 刘宏娟, 林日辉, 等. 利用生物柴油副产物甘油生产 1,3-丙二醇的方法 [P]. 中国专利: 200510011867.8, 2005-11-16.
- [25] Cheng K K, Liu D H, Sun Y, et al. 1,3-Propanediol Production by *Klebsiella pneumoniae* under Different Aeration Strategies [J]. Biotechnol. Lett., 2004, 26: 911-915.
- [26] Hao J, Lin R H, Zheng Z M, et al. Isolation and Characterization of Microorganisms Able to Produce 1,3-Propanediol under Aerobic Conditions [J/OL]. World J. Microbiol. Biotechnol., 2008, DOI 10.1007/s11274-008-9665-y, <http://springer.metapress.com/content/j62w364156927046/?p=fa4912d61a5a4f82be18945cd6de8ed9&pi=9>, 2008-01-24.
- [27] Zheng Z M, Xu Y Z, Liu H J, et al. Physiologic Mechanisms of Sequential Products Synthesis in 1,3-Propanediol Fed-batch Fermentation by *Klebsiella pneumoniae* [J]. Biotechnol. Bioeng., 2008, 100(5): 923-932.
- [28] 刘德华, 刘宏娟, 欧先金, 等. 构建基因工程菌发酵联产 PDO, BDO 和 PHP 的方法 [P]. 中国专利: 200810105722.8, 2008-05-04.
- [29] 蒋建兴, 张培培, 姚成. 甘油生产环氧氯丙烷的发展概况 [J]. 现代化工, 2006, 26(2): 71-73.
- [30] 崔吉宏, 尹琦岭, 杨泉, 等. 我国环氧氯丙烷生产和消费及发展建议 [J]. 化工科技市场, 2005, (3): 20-23.
- [31] 薛祖源. 环氧氯丙烷生产技术和发展意见 [J]. 中国氯碱, 2007, (6): 1-5.
- [32] 徐伟箭, 陈康庄. 浅议环氧氯丙烷生产技术及其发展 [J]. 氯碱工业, 2006, (9): 29-33.
- [33] Freddy G. Solvay will Make Epichlorohydrin from Glycerol [J]. Ind. Bioprocess, 2006, 28(3): 8-9.
- [34] 舒云. 我国环氧氯丙烷市场发展分析 [J]. 中国石油和化工经济分析, 2007, (1): 22-25.
- [35] 吕九琢, 徐亚贤. 乳酸应用、生产及需求的现状与预测 [J]. 北京石油化工学院学报, 2004, 12(2): 32-38.
- [36] Khalaf S A. Lactic Acid Production by Interspecific Hybrids of *Rhizopus* Strains from Potato Processing Peel Waste, Egypt [J]. Microbiology, 2001, 36(1): 89-102.
- [37] Ueo T. Lactic Acid Production Using Two Food Processing Wastes, Canned Pineapple Syrup and Grape Invertase as Substrate and Enzyme [J]. Biotechnol. Lett., 2003, 25: 253-257.
- [38] 曹本昌, 徐建林. L-乳酸研究综述 [J]. 食品与发酵工业, 1993, (3): 56-61.
- [39] 陈连喜, 李世普, 阎玉华, 等. 乳酸及其衍生物的合成和应用 [J]. 湖北化工, 2001, (3): 4-5.
- [40] 王俐. 乳酸/聚乳酸生产技术进展 [J]. 化工技术经济, 2005, 23(7): 50-56.
- [41] 乔长晟, 汤凤霞, 朱晓红. L-乳酸的生产及研究现状 [J]. 宁夏农学院学报, 2001, 22(3): 75-79.
- [42] 金其荣, 张继民, 徐勤. 有机酸发酵工艺学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989. 375-376.
- [43] 金其荣. 发酵有机酸生产与应用手册 [M]. 北京: 中国工业出版社, 2000. 347-348.
- [44] 杨洁彬. 乳酸菌—生物学基础及应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 100-104.
- [45] 刘德华, 孙燕, 欧先金. 一种甘油生产乳酸的方法 [P]. 中国专利: 200810102824.4, 2008-03-27.
- [46] Findlay R H, White D C. Polymeric Beta-Hydroxyalkanoates from Environmental Samples and *Bacillus megaterium* [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1983, 45(1): 71-78
- [47] Doves E, Senior P. The Role and Regulation of Energy Reserve Polymers in Microorganisms [J]. Adv. Microbiol. Physiol., 1973, 10: 135-266.
- [48] Sudesh K, Abe H, Doi Y. Synthesis, Structure and Properties of Polyhydroxyalkanoates: Biological Polyesters [J]. Prog. Polym. Sci., 2000, 25(10): 1503-1555.
- [49] 陈国强, 张广, 赵锴, 等. 聚羟基脂肪酸酯的微生物合成、性质和应用 [J]. 无锡轻工大学学报, 2002, 21(2): 197-208.
- [50] Domb A J, Anselem S, Maninar M. Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems [M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1993. 121-123.
- [51] Williams S F, Martin D P, Horowitz D M, et al. PHA Applications: Addressing the Price Performance Issue: I. Tissue Engineering [J]. Int. J. Biol. Macromol., 1999, 25(1): 111-121
- [52] Qu X H, Wu Q, Liang J, et al. Enhanced Vascular-related Cellular Affinity on Surface Modified Copolyesters of 3-Hydroxybutyrate and 3-Hydroxyhexanoate (PHBHHx) [J]. Biomaterials, 2005, 26(34): 6991-7001.
- [53] Conway T. The Entner-Doudoroff Pathway: History, Physiology and Molecular Biology [J]. FEMS Microbiol. Lett., 1992, 103: 1-28.
- [54] Rogers P L, Lee K J, Skotincki M, et al. Ethanol Production by *Zymomonas mobilis* [J]. Adv. Biochem. Eng., 1982, 23: 37-84.
- [55] Koller M, Bona R, Braunegg G, et al. Production of Poly-hydroxyalkanoates from Agricultural Waste and Surplus Materials [J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 561-565.
- [56] Tang T, Guo S L, Lu G. D. Relationship between Palladium Morphology and Thermodynamics in Palladium-Hydrogen System

- [J]. *Mater. Sci. Form.*, 2005, 475/479: 2485–2488.
- [57] 张志, 唐涛, 陆光达. 甲烷催化裂解制氢技术研究进展 [J]. *化学研究与应用*, 2007, 19(1): 1–9.
- [58] 尹爱国, 林汉森. 生物制氢的研究现状及前景 [J]. *安徽农学通报*, 2007, 13(2): 51–53.
- [59] 求实. 生物柴油副产物用于制氢的新方法[R/OL]. 环球能源网: http://energy.worldenergy.com.cn/2007/1204/content_29299.htm, 2007–12–04.
- [60] 马新宾, 王晓东, 李水荣, 等. 以生产生物柴油的副产物甘油蒸汽重整制氢气的方法 [P]. 中国专利: CN101049909, 2007–10–10.
- [61] Yamada S, Nabe K, Izuo N, et al. Fermentative Production of Dihydroxyacetone by *Acetobacter suboxydans* ATCC621 [J]. *J. Ferment. Technol.*, 1979, 57(3): 215–220.
- [62] Green S R, Whalen E A, Molokie E. Dihydroxyacetone: Production and Uses [J]. *J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng.*, 1961, 3(4): 351–355.
- [63] Flickineger M C, Perlman D. Application of Oxygen Enriched Aeration in the Conversion of Glycerol to Dihydroxyacetone by *Gluconobacter Melanogenus* IFO3293 [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1997, 33(3): 706–712.
- [64] Erika Engelhaupt. Biodiesel Boom Creates Glut of Glycerin [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(15): 5175.

Utilization of High Value-added Products Based on Crude Glycerol from Biodiesel Process

XU Yun-zhen, OU Xian-jin, GUO Ni-ni, LIU De-hua

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: 10% crude glycerol will be produced during the production of biodiesel. Therefore, in the industrialization progress of biodiesel, the effective utilization of crude glycerol becomes a major issue all over the world. The glycerol can be transformed into many products with highly added value, such as 1,3-propanediol, epichlorohydrin, lactic acid, polyhydroxyalkanoate, hydrogen, dihydroxyacetone and propylene glycerol, all of which show good market prospect. The processes of 1,3-propanediol fermentation and chemical epichlorohydrin production are being applied in a large scale, whereas other processes are still in the stage of laboratory research. Here we will present the technique and development status about the recycle of crude glycerol.

Key words: biodiesel; glycerol; utilization; high value-added product