

国内生物基材料产业发展现状

刁晓倩^{1,2}, 翁云宣^{1,2}, 黄志刚^{1,2}, 杨楠¹, 王希媛¹, 张敏¹, 靳玉娟¹

1 北京工商大学 材料科学与工程系, 北京 100048

2 中国塑协降解塑料专业委员会, 北京 100048

刁晓倩, 翁云宣, 黄志刚, 等. 国内生物基材料产业发展现状. 生物工程学报, 2016, 32(6): 715-725.

Diao XQ, Weng YX, Huang ZG, et al. Current status of bio-based materials industry in China. Chin J Biotech, 2016, 32(6): 715-725.

摘要: 近年来, 生物基材料正逐步成为引领当代世界科技创新和经济发展的又一新的主导产业。文章综述了国内生物基材料产业的最新进展, 对整个生物基材料产业市场进行了综合分析, 包括生物基化学品如乳酸、1,3-丙二醇、丁二酸等, 可生物降解生物基塑料如二元酸二元醇共聚酯、聚乳酸、二氧化碳共聚物、聚羟基烷酸酯、聚己内酯、热塑性生物基塑料, 非生物降解生物基塑料如生物基聚酰胺、聚对苯二甲酸丙二醇酯、生物基聚氨酯, 以及生物基纤维等材料的产业现状。

关键词: 生物基材料, 生物降解, 生物基塑料, 生物基纤维

Current status of bio-based materials industry in China

Xiaoqian Diao^{1,2}, Yunxuan Weng^{1,2}, Zhigang Huang^{1,2}, Nan Yang¹, Xiyuan Wang¹,
Min Zhang¹, and Yujuan Jin¹

1 Beijing Technology and Business University Materials Science and Engineering Department, Beijing 100048, China

2 Degradable Plastics Committee of China Plastics Processing Industry Association, Beijing 100048, China

Abstract: In recent years, bio-based materials are becoming a new dominant industry leading the scientific and technological innovation, and economic development of the world. We reviewed the new development of bio-based materials industry in China, analyzed the entire market of bio-based materials products comprehensively, and also stated the industry status of bio-based chemicals, such as lactic acid, 1,3-propanediol, and succinic acid; biodegradable bio-based polymers, such as co-polyester of diacid and diol, polylactic acid, carbon dioxide based copolymer, polyhydroxyalkanoates, polycaprolactone, and thermoplastic bio-based plastics; non-biodegradable bio-based polymers, such as bio-based

Received: January 28, 2016; **Accepted:** March 14, 2016

Supported by: National Natural Science Foundation of China (Nos. 51473006, 51473007, 51503007).

Corresponding author: Yunxuan Weng. Tel: +86-10-10-68985563; Fax: +86-10-68985371; E-mail: wyxuan@th.btbu.edu.cn

国家自然科学基金 (Nos. 51473006, 51473007, 51503007) 资助。

polyamide, polytrimethylene terephthalate, bio-based polyurethane, and bio-based fibers.

Keywords: bio-based materials, biodegradation, bio-based polymers, bio-based fiber

1 概况

近年来,随着国际原油价格的持续攀升和资源的日渐趋紧,石油供给压力增大,生物能源产业、生物制造产业已成为全世界的发展热点,其经济性和环保意义日渐显现,产业发展的内在动力不断增强^[1]。生物基材料由于其绿色、环境友好、资源节约等特点,正逐步成为引领当代世界科技创新和经济发展的又一个新的主导产业^[2-5]。

生物基材料,是利用谷物、豆科、秸秆、竹木粉等可再生生物质为原料制造的新型材料和化学品等^[6-7],包括生物合成、生物加工、生物炼制过程获得的生物醇、有机酸、烷烃、烯烃等基础生物基化学品,也包括生物基塑料、生物基纤维、糖工程产品、生物基橡胶以及生物质热塑性加工得到塑料材料等^[8-10]。

生物基化学品和材料产业已逐步从实验室走向市场实现产业化。国际上,1,3-丙二醇、丁二酸等重要生物基材料单体的生物制造路线已经实现中试生产^[11-12]。2014年,全球生物基材料产能已达3 000万t以上,生物基塑料表现尤其突出。据产业情报机构“Lux Research”报道,受美国和巴西市场增长带动,全球生物基塑料产能在2018年将跃升至740万t以上^[13]。

我国的生物基材料产业发展迅猛,关键技术不断突破,产品种类速增,产品经济性增强,生物基材料正在成为产业投资的热点,显示出了强劲的发展势头。2014年,我国生物基材料总产量约580万t,其中再生生物质制造生物基纤维产品约360万t,有机酸、化工醇、氨基酸等化工

原料生物基化学品约140万t,生物基塑料约80万t,同比2013年增长约20%。

2 主要产品

2.1 生物基化学品

2.1.1 乳酸

乳酸可以通过化学法或者微生物发酵法生产,目前绝大多数企业采用生物法制造,即用细菌将糖厌氧发酵生产乳酸。乳酸一般以两种立体异构体存在,即左旋乳酸和右旋乳酸(L-LA和D-LA)^[14]。乳酸已被用于食品、医药和其他领域^[15-16],目前国内企业生产的乳酸的光学纯度一般在97%以下,尚不能直接用于合成高分子的聚乳酸材料,用于合成聚乳酸的乳酸光学纯度要求在99.5%以上。国内生产的乳酸多以L-乳酸为主,L-乳酸合成得到的PLLA一般不耐热,需改性,而由D-乳酸合成得到的PDLA则可以耐热^[17-18]。目前,中国科学院天津工业生物技术研究所的微生物发酵制造D-乳酸技术已经在山东寿光巨能金玉米有限公司中试生产,产能1万t/年。

2.1.2 1,3-丙二醇

近几年,几家世界大型化学工业公司相继在生物技术上实现突破并投入规模化生产,使得1,3-丙二醇价格降低^[11]。我国在1,3-丙二醇的好氧发酵、工业放大、代谢工程以及分离提取技术方面也取得了一定的突破,湖南海纳百川生物工程有限公司、河南天冠集团以及黑龙江辰能生物公司等单位都已经开始建设中试工业装置^[2]。目前国内1,3-丙二醇生产方面的主要工作是,要进一步降低成本,建立低能耗、低排放、高收率的下游提取工艺。

2.1.3 丁二酸

丁二酸是优秀的“C4 平台化合物”^[19-20], 在食品、化学、医药工业以及其他领域有着广泛的应用, 最大应用潜力是作为大规模工业原料, 从而可以取代很多基于苯和石化中间产物的商品如 BDO、THF、GBL 等^[12]。

丁二酸的传统生产方法是采用石化法从丁烷通过顺丁烯二酸酐生产, 近年来利用生物技术手段生产丁二酸成为了关注热点, 尤其是以可再生的生物质资源为原料的微生物发酵法^[21]。法国 BioAmber 公司于 2013 年在 Sarnia 建成了世界上第一套商业化规模的生物基琥珀酸装置^[22]。美国 Argonne 国家实验室、Oak Ridge 国家实验室、西北太平洋国家实验室和国家可再生能源实验室组成的集团分别与应用碳化学公司 (Applied Carbochemicals) 和 Arkenol 公司合作开发酶法工艺, 将葡萄糖转化为丁二酸, 再采用适用催化剂将丁二酸转化成 BDO。美国生物基化学公司 Genomatica 和意大利生产商 Novamant 将在意大利共建生物基 BDO 工厂。德国赢创和法国 Bioamber 公司正合作开发生物基 BDO 催化剂^[23-24]。

我国现有大部分丁二酸是通过电化学法工艺生产, 国内以微生物发酵为基础的丁二酸生产工艺只是刚刚起步。2013 年扬子石化公司 1 000 t/年生物发酵法制丁二酸中试装置建成, 该装置依托扬子石化现有装置及公用工程配套设施, 采用中国石化与南京工业大学共同开发技术^[25]。山东兰典生物科技股份有限公司和中国科学院天津工业生物技术研究所合作, 已建设生物发酵丁二酸中试生产线 (年产能 300 t), 生产的丁二酸光学纯度等指标基本满足合成聚丁二酸丁二酯 (PBS) 的要求。

2.2 生物基塑料

生物基塑料是生物基材料一个大的品

种^[26-27], 按照其降解性能可以分为两类, 即生物降解生物基塑料和非生物降解生物基塑料。生物降解生物基塑料包括聚乳酸、聚羟基烷酸酯、二氧化碳共聚物、二元酸二元醇共聚酯、聚乙烯醇等, 非生物降解生物基塑料包括聚乙烯、尼龙、聚氨酯等多个品种^[28]。目前, 从我国技术研究及产业化进度来看, 主要还是以生物降解塑料为主, 包括聚乳酸、聚羟基烷酸酯、二氧化碳共聚物、聚丁二酸丁二酯、聚丁二酸-己二酸丁二酯、聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯等聚合物以及淀粉基塑料方面^[29]。

2.2.1 生物降解生物基塑料

1) 二元酸二元醇共聚酯 (PBS、PBSA、PBAT)

二元酸二元醇共聚酯 (聚丁二酸丁二酯 (PBS)、聚丁二酸-己二酸丁二酯 (PBSA)、聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT) 产能已超过 10 万 t/年。国内研究单位主要有中国科学院理化所、清华大学、四川大学等, 主要生产厂家及产能情况见表 1。

表 1 二元酸二元醇共聚酯国内生产厂家及产能一览
Table 1 The production situation of the copolyester of diacid and diol in China

Manufacturers	Productivity (kt/a)	Products
常茂生物化学工程股份有限公司	10	Succinic Acid
安庆和兴化工有限公司	10	PBS
杭州亿帆鑫富药业股份有限公司	13	PBS
广州金发科技股份有限公司	30	PBSA
山东悦泰生物新材料有限公司	25	PBS, PBAT
新疆蓝山屯河聚酯有限公司	5	PBS, PBAT
金晖兆隆高新科技有限公司	20	PBS, PBAT

由表 1 可见,常茂生物化学工程股份有限公司已建年产能 1 万 t 生物发酵法丁二酸生产线。安庆和兴化工有限公司已建成年产能 1 万 t PBS 项目。杭州亿帆鑫富药业股份有限公司已建成年产能 1.3 万 t PBS、PBAT 生产线。广州金发科技股份有限公司,已建成年产能 3 万 t PBSA 生产线。山东悦泰生物新材料有限公司(原山东汇盈新材料有限公司)已建成年产能 2.5 万 t PBS、PBAT 生产线。新疆蓝山屯河聚酯有限公司,拥有年产能 5 000 t 薄膜级 PBS 及 PBAT 生产装置,目前正在建设 3 万 t/年生产线。金晖兆隆高科技有限公司已建成年产能 2 万 t PBS、PBAT 生产线。

2) 聚乳酸 (PLA)

聚乳酸 (PLA) 国内表观消费总量已达到 2.2 万 t 以上,PLA 的产品主要销往海外,其中浙江海正生物材料有限公司在 5 000 t/年产能基础上进行了扩建,达到 1.5 万 t/年的生产能力,且 5 万 t/年生产线已于 2014 年年底动工建设^[30]。除浙江海正外,国内 PLA 的原料生产企业还有多家,具体见表 2。

由表 2 可见,江苏宿迁允有成生物环保材料有限公司年产能 1 万 t PLA 生产线已开始调试,江苏仪征化纤纺织有限公司年产能 4 000 t PLA 纤维树脂线,江苏南通九鼎新材料股份有限公司年产能万吨级 PLA 生产线,安徽马鞍山同杰良生物材料有限公司年产能 1 万 t PLA 树脂生产线已于 2014 年验收,深圳光华伟业股份有限公司湖北孝感年产能千吨级 PLA 生产线都已能投入生产,正准备建设的有吉林中粮生化有限公司年产能 1 万 t 的生产线、山东金玉米生化有限公司年产能 1 万 t 的 PLA 生产线、河南南乐龙都天仁生物材料有限公司年产能 1 万 t 的生产线。

表 2 国内聚乳酸原料生产企业及产能一览

Table 2 The production situation of the polylactic acid in China

Manufacturers	Productivity (kt/a)	In construction (kt/a)
浙江海正生物材料有限公司	15	50
江苏允有成生物环保材料有限公司	10	—
江苏仪征化纤纺织有限公司	4	—
南通九鼎新材料股份有限公司	10	—
马鞍山同杰良生物材料有限公司	10	—
深圳光华伟业股份有限公司	1	—
吉林中粮生化有限公司	—	10
山东金玉米生化有限公司	—	10
河南龙都天仁生物材料有限公司	—	10

在世界范围内,聚乳酸最大的生产商是美国 Natureworks 公司,年产能为 14 万 t。相比国外,我国 PLA 的产业规模偏小,产业链、产业集群尚未有效形成,使得成本偏高,一些高端设备和丙交酯等原料高度依赖国外;但国内在一些产品方面如一次性包装制品、购物袋、餐具以及纤维制品等方面的加工、生产领域,已经在国际上具有较强的竞争力。

3) 二氧化碳共聚物 (PPC)

我国主要研究单位有中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院广州化学研究所、浙江大学、中山大学等。浙江台州邦丰塑料有限公司从 2010 年 6 月开始利用长春应化所的专利技术,

2012年建成1万t/年产能生产线,已能连续稳定生产。河南天冠集团有限公司以自主知识产权的二氧化碳捕获技术和成套装备技术,建成了年产能5000t级PPC工业化生产线,拥有10多项专利^[31]。江苏中科金龙化工股份有限公司已建成年产2.2万t产能PPC生产线和年产160万m²高阻燃保温材料生产线。南通华盛高聚物科技发展有限公司从2007年12月开始与长春应化所合作开发PPC改性和膜加工技术,生产的塑料薄膜开始出口美国、日本和欧盟。

4) 聚羟基烷酸酯 (PHA)

我国研究PHA较早,处于世界先进水平^[32-33]。国内规模化生产的单位有宁波天安生物材料有限公司,已经达到2000t/年的生产能力。天津国韵生物科技有限公司在天津已建设了1万t/年产能的PHA生产线^[34],目前和北京福创投资公司合作后,拟在吉林筹建10万t/年产能的新工厂。

5) 聚己内酯 (PCL)

PCL因在药物透过和长时间稳定释放药物等方面的优良性能,在临床医学研究中表现出了巨大潜力。其合成方法和改性均是国内外专家的研究热点。我国从事PCL研究的单位有四川大学、武汉大学等,其中,四川大学采用己二醇一步法合成己内酯单体,生产工艺绿色环保。深圳市光华伟业股份有限公司采用 ϵ -己内酯在金属有机化合物(如四苯基锡)作催化剂,二羟基或三羟基作引发剂的条件下开环聚合生产聚己内酯,在2007年底建成了500t/年的聚己内酯中试生产线,并拟建2000t/年的生产线。

6) 热塑性生物基塑料

天然高分子材料如淀粉、秸秆纤维热塑性加工制作的材料中,规模产业化的主要为热塑性淀粉和植物纤维模塑,其他尚处于基础研究阶段。武汉大学张俐娜院士在溶液中将纤维素溶解,然

后再将其处理后来制作纤维、薄膜等,目前也正在产业化中试过程中^[35-36]。

热塑性淀粉基塑料方面,已产业化或已中试的单位有武汉华丽生物材料有限公司、广东益德环保科技有限公司、苏州汉丰新材料股份有限公司、浙江天禾生态科技有限公司、浙江华发生态科技有限公司、比澳格(南京)环保材料有限公司、广东上九生物降解塑料有限公司、烟台阳光澳洲环保材料有限公司、常州龙骏天纯环保科技有限公司、肇庆市华芳降解塑料有限公司等公司,见表3。

表3中武汉华丽生物材料有限公司建立了完整产业链,已建成6万t/年产能规模,以木薯淀粉、秸秆纤维为主要原料的PSM生物塑料及制品研发生产基地。

深圳虹彩新材料科技有限公司主营业务为热塑性复合生物基改性塑料树脂及制品,生物改性树脂产能1.5万t/年,吸塑、注塑、吹膜等生物基塑料制品产能1万t/年。规划建设二期年产能5万t规模复合热塑性生物基塑料生产线及年产能2万t制品生产线。

苏州汉丰新材料有限公司年产能4万t木薯变性淀粉。产品包括变性淀粉、添加母料、专用料、片材、膜袋类、注塑与吸塑类等,规模化年产3万t级粒料及制品。

热塑性淀粉基塑料企业还有浙江天禾生态科技有限公司拥有3.5万t年产量生物基全系列材料与产品(包括吹膜/吸塑/注塑产品)。浙江华发生态科技有限公司(8000t/年)、常州龙骏天纯环保科技有限公司(8000t/年)等。广东益德环保科技有限公司以“淀粉降解材料挤出片材机组”成套设备的核心技术为依托,研发全生物降解一次性消费品、婴童系列产品和地膜。烟台阳光澳洲环保材料有限公司生产的淀粉基塑料一次性餐具主要供铁路使用。

表 3 国内热塑性生物质塑料生产厂家及产能一览

Table 3 Production situation of the thermoplastic biobased plastics in China

Manufacturers	Products	Productivity (kt/a)
武汉华丽生物材料有限公司	改性淀粉 (PSM) 及制品	60
深圳虹彩新材料科技有限公司	热塑性复合生物改性树脂及制品	25
苏州汉丰新材料股份有限公司	木薯变性淀粉树脂及制品	30
浙江天禾生态科技有限公司	生物基全系列材料与产品	35
常州龙骏天纯环保科技有限公司	热塑性淀粉基塑料及制品	8
浙江华发生态科技有限公司	热塑性淀粉基塑料及制品	8
广东上九生物降解塑料有限公司	热塑性淀粉基塑料	10
烟台阳光澳洲环保材料有限公司	热塑性淀粉基塑料及制品	15
比澳格 (南京) 环保材料有限公司	热塑性淀粉基塑料	10
普宁市华芝路生物材料有限公司	热塑性淀粉基塑料制品	5
山东必可成环保实业有限公司	热塑性淀粉基塑料及制品	10
江苏锦禾高新科技股份有限公司	热塑性秸秆纤维制品	8
广东益德环保科技有限公司	热塑性淀粉基塑料	10
四川 (五粮液集团) 普什集团	热塑性纤维素	30
合肥恒鑫环保科技有限公司	聚乳酸淋膜纸制品及聚乳酸制品	30
厦门协和环保科技有限公司	聚乳酸淋膜纸制品	20

四川 (五粮液集团) 普什集团拟以木浆粕、棉浆粕等天然纤维为主要原料, 建设年产能 3 万 t 级新型热塑性纤维素合成生产线, 建设年产能万吨级生物基三醋酸纤维素光学材料专用料生产线、万吨级生物基热塑性纤维素包装制品生产线。

江苏锦禾高新科技股份有限公司主营天然秸秆塑料、玉米淀粉基塑料以及生物基全降解塑料原料及产品。

合肥恒鑫环保科技有限公司目前年产能 3 万 t PLA 包括吹膜/吸塑/注塑产品、一次性包装以及淋膜纸杯与纸餐具, 厦门协和环保科技有限公司正拟建年产能 2 万 t 生产线等。

2.2.2 不可降解生物基塑料

1) 生物基聚酰胺 (PA)

尼龙, 是分子主链上含有重复酰胺基团的热塑性树脂的总称。PA 可由二元胺和二元酸制取,

也可由 ω -氨基酸或环内酰胺来合成^[37-38]。

生物基尼龙指相对于石油基 PA, 其单体源于可再生生物质(如蓖麻油、葡萄糖), 完全生物基 PA 主要有 PA11、PA1010, 部分生物基 PA 主要有 PA610、PA1012、PA410、PA10T 等^[39-40]。法国 Arkema 公司、美国 DuPont 公司以及 Rennovia 公司等都是世界上数一数二的生物基聚酰胺生产企业, 目前, 它们对生物基 PA 的研究热点集中于对其生产原料的扩展研究和成本的降低。尽管面临着行业巨头带来的压力及生物基 PA 技术的挑战, 我国生物基 PA 相关企业却在持续稳步发展, 目前, 国内生产生物基尼龙的企业主要有苏州翰普高分子材料有限公司、上海凯赛公司、广州金发科技股份有限公司等, 郑州大学和山东拓普生物材料有限公司合作, 计划建立年产能 1 万 t 长链二元酸、聚酰胺树脂等产品的生产示范线。

PA 从 20 世纪 40 年代研究至今已取得不少成果,部分品种工艺路线非常成熟,已经商业化数十年。按照生物质的来源,目前主要可分为油脂路线和多糖路线。油脂路线选用最多的油脂为蓖麻油。蓖麻油为大戟科植物蓖麻的成熟种子经榨取并精制得到的植物油,是一种黏性淡黄色无挥发性的非干性油,主要成分为蓖麻酸,其余为油酸与亚油酸等^[41]。生物基 PA11 由蓖麻油裂解生成的 ω -十一氨基酸单体聚合而成。合成 PA12 的单体是十二氨基酸,也可以蓖麻油为原料合成。生物基 PA1010、PA1012、PA610、PA410、PA10T 由二元酸和二元胺缩聚而成,起始原料全部或部分为蓖麻油^[39]。以生物基 PA610 为例,其合成单体是己二胺与癸二酸,其中己二胺由丁二烯或丙烯采用石油方法合成,癸二酸可从蓖麻油获得,因而 PA610 中约有 60% 的 C 源于生物质。

多糖路线,多糖包括葡萄糖、纤维素等,其中从葡萄糖制备生物基 PA 的路线较为成熟^[38]。PA66、PA46 的主要起始原料是己二酸,制备生物基己二酸的合成路线:重组大肠杆菌首先把葡萄糖代谢为 3-脱氢莽草酸,并进一步转化为顺,顺己二烯二酸,然后顺,顺己二烯二酸经高压氢化得到己二酸。如果与采用石油路径生产的己二胺和丁二胺缩聚,可以制成部分生物基 PA66、PA46。由于丁二酸也能由生物法合成,因此把生物基己二酸与丁二酸经腈化和胺化,得到生物基己二胺和丁二胺,最终可制得完全生物基 PA66、PA46^[42]。己二酸作为 PA66 和 PA46 的重要原料,其生物法合成技术成为近些年研究的热点^[43-44]。据美国 Rennovia 公司估算,在 2022 年,全球生物基 PA66 纤维的产量将突破 100 万 t^[39]。

2) 聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT)

PTT 是一种以对苯二甲酸、1,3 丙二醇为主要

原料缩聚而成的聚酯,其中 1,3 丙二醇可由生物法经氧化途径或还原途径制得^[45]。目前 PTT 多用作纤维,PTT 纤维具有聚酰胺的柔软性、腈纶的蓬松性、涤纶的抗污性,加上本身固有的弹性以及能常温染色等特点^[46]。

3) 生物基聚氨酯 (PU)

聚氨酯 (PU) 是有机异氰酸酯化合物和各种含活泼氢化合物,如醇类、胺类等共反应而得的一类用途广泛的合成高分子材料^[47]。生物基聚氨酯通常指传统石油基 PU 中的含活泼氢化合物由可再生物质替代,或由可再生物质经非异氰酸酯法合成的一类生物基高分子材料,包括油脂基聚氨酯、多糖基聚氨酯、氨基酸基聚氨酯等^[48]。其中油脂基聚氨酯由于其性能优良,技术相对成熟,已经实现了产业化,产品应用在建筑保温、座椅、涂料、胶粘剂及密封胶等不同领域^[49]。

2.3 生物基纤维

2.3.1 生物基合成纤维

生物基合成纤维包括 PLA 纤维 (聚乳酸纤维)、PHBV 与 PLA 共混纤维、PTT 纤维、PBT 纤维等。

我国 PLA 纤维生产规模约为 1.5 万 t/年,生产企业分布在江苏、上海、河南等地。上海同杰良生物材料有限公司目前建成了年产能 300 t 的聚乳酸纤维生产线。河南龙都天仁生物材料有限公司年产能 1 万 t 聚乳酸长、短纤生产线已投产。此外,海宁新能纺织有限公司、张家港市安顺科技发展有限公司等也有一定产量。

PTT 是由 PDO 和 PTA 缩聚制成的芳香族聚合物,以此聚合物为原料,可生产各种 PTT 长丝和短纤维^[45]。目前该纤维已应用于纺织领域,总产能约 3 万 t/年,主要产地为江苏、上海、辽宁等。

PBT 纤维是近年来开发的一种新型纤维,产地集中在江苏,以切片纺为主,企业主要有中国

石化仪征化纤股份有限公司、无锡市兴盛新材料科技有限公司、浙江恒力复合材料有限公司和南通盛虹高分子材料有限公司等。无锡市兴盛新材料科技有限公司建成了连续聚合熔体直纺工艺PBT弹性纤维生产线(PBT长丝)年产能约3万t。南通盛虹高分子材料有限公司目前PBT民用丝的产量约为1万t/年。

2.3.2 生物基新型纤维素纤维

生物基新型纤维素纤维,包括纤维(天丝)、竹浆纤维、麻浆纤维,我国在该领域有着重大创新^[50]。

保定天鹅化纤集团有限公司建成了国内首条万吨级天丝生产线。山东英利实业有限公司在引进奥地利先进生产技术和工艺设备基础上,进行消化吸收和再创新,建成了年产能1.5万t的天丝生产线,并推出自主品牌瑛赛尔。

以竹浆粕为原料的竹浆纤维是我国生物基纤维行业的一大创新成果,总产能约12万t/年,技术和产品国际领先。主要产地为河北、河南、四川、上海等。

麻浆纤维是近年来我国研发成功的又一种新产品。目前我国麻浆纤维产能约5 000 t/年,集中在河北、山东、云南等地。

海洋生物基纤维则包括壳聚糖纤维和海藻酸盐纤维^[51]。我国拥有完全自主知识产权,主要生产地为山东、天津等,产能约2 000 t/年。利用海藻提纯的海藻酸盐经纺丝而成的海藻酸纤维,目前我国已建成拥有自主知识产权和自行设计的产业化生产线,产能约1 000 t/年,厦门百美特生物材料科技有限公司是海藻纤维湿法纺丝技术的代表企业。

3 市场综合分析

生物基化学品方面,2015年丁二酸的表现消

费量约为10万t,据透明度市场研究2013年发布的报告显示,丁二酸市场需求量在2018年预计将达到8亿美元。2014年全球乳酸表观消费量约40万t,国内的乳酸产能已达到20万t以上,但其实际表观消费量只有6万t左右。虽然国内供求之间已大大失衡,但仍有企业准备投入乳酸生产项目,须加以关注。

近几年生物基塑料产业方面发展迅猛,关键技术不断突破,产品种类速增,产品经济性增强,正在成为产业投资的热点,显示了强劲的发展势头,有数十条万吨以上的生产线已经建成或正在建设中。从短期看,一些具有功能性的应用品种会发展较快,如生物降解塑料由于具备了生物降解性能而符合欧美发达国家禁塑令的要求,即使成本高也有较大的市场空间。从长远看,除了具有生物降解功能的生物基塑料发展外,一些生物基尼龙、生物基聚乙烯、生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯等非生物降解塑料可能会在国际上有较大规模的应用。但在我国,因为这些材料目前尚没有中试规模,因此在短期内不会有很大规模的发展。

聚乳酸(PLA)虽然产能有所上升,但仍面临美国NatureWorks公司强有力的竞争,目前NatureWorks公司PLA产品价格远远低于国产原料,而且其在泰国利用木薯淀粉为原料年产能10万t PLA的工厂预计也将投入生产。

聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚对苯二甲酸己二酸-丁二酯(PBAT)的总产能已达到10万t/年,规模化生产厂家达到6家,但实际表观消费量约1.5万t,另外,山东兰典生物科技股份有限公司正在准备建设10万t/年PBS生产线,总体来看此类材料的产能已出现过剩现象。除了国内的竞争风险外,国际竞争风险亦不可小觑,如德国巴斯夫公司目前已有7.4万t的二元酸二元醇共聚酯生产装置。

二元酸二元醇共聚酯 (PXT) 包括了 PTT 等聚合物, 虽然有中试规模工厂, 但在生物基化工原料方面仍缺乏有竞争力的供给商, 产品大规模生产成本及其应用性能尚具有不确定性。

综上所述, 生物基材料产业正处于实验室研发阶段迈向工业化生产和规模应用阶段, 逐渐成为工业化大宗材料, 但是在微生物合成菌种、原材料研发、产品成型加工技术及装备、规模化应用示范等方面仍需不断进步。

REFERENCES

- [1] Uyama H. Current status & future perspective of research & development on bio-based polymers. *Int Polym Sci Technol*, 2013, 40(11): 47.
- [2] Tan TW, Su HJ, Yang J. Progress in industrialization of biobased materials. *Mater China*, 2012, 31(2): 1–6, 15 (in Chinese).
谭天伟, 苏海佳, 杨晶. 生物基材料产业化进展. *中国材料进展*, 2012, 31(2): 1–6, 15.
- [3] Mekonnen T, Mussone P, Khalil H, et al. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *J Mater Chem A*, 2013, 1(43): 13379–13398.
- [4] Li S, Haufe J, Patel MK. Future trends in the emerging world of bio-based plastics. *Popul Plast Packag*, 2010, 55(2): 17.
- [5] Tolinski M. Plastics and sustainability: towards a peaceful coexistence between bio-based and fossil fuel-based plastics. *J Plast Film Sheet*, 2012, 28(2): 181–182.
- [6] Subramani T, Rajadurai C, Prasath K. Bio-degradable plastics impact on environment. *Int J Eng Res Appl*, 2014, 4(6): 194–204.
- [7] Kabasci S. Bio-based plastics-introduction//Kabasci S. *Bio-Based Plastics: Materials and Applications*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2013: 1–7.
- [8] Álvarez-Chávez CR, Edwards S, Moure-Eraso R, et al. Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. *J Clean Prod*, 2012, 23(1): 47–56.
- [9] Shah AA, Kato S, Shintani N, et al. Microbial degradation of aliphatic and aliphatic-aromatic co-polyesters. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2014, 98(8): 3437–3447.
- [10] Mülhaupt R. Green polymer chemistry and bio-based plastics: dreams and reality. *Macromol Chem Phys*, 2013, 214(2): 159–174.
- [11] Shen YY, Yu JR, Mao KY. The technique and industrial development trend of the biobased 1,3-propanediol. *Biotechnol Busin*, 2014, (4): 38–43 (in Chinese).
沈瑶瑶, 于建荣, 毛开云. 生物基 1,3-丙二醇技术开发及产业发展趋势. *生物产业技术*, 2014, (4): 38–43.
- [12] Bechthold I, Bretz K, Kabasci S, et al. Succinic acid: a new platform chemical for biobased polymers from renewable resources. *Chem Eng Technol*, 2008, 31(5): 647–654.
- [13] Zheng NL. The bio-based materials and chemicals production capacity of the world will exceed 7.4 million ton. *Petrochem Technol Appl*, 2015, 33(3): 268 (in Chinese).
郑宁来. 2018 年全球生物基材料和化学品产能将超 740 万 t. *石化技术与应用*, 2015, 33(3): 268.
- [14] Yu B, Zeng Y, Jiang X, et al. Trends in polymer-grade L-lactic acid fermentation by non-food biomass. *Chin J Biotech*, 2013, 29(4): 411–421 (in Chinese).
于波, 曾艳, 姜旭, 等. 聚合级 L-乳酸的非粮生物质发酵研究进展. *生物工程学报*, 2013, 29(4): 411–421.
- [15] Zhang P, Zhang XL. The application status and development trend of lactic acid. *Innovat Sci Technol*, 2013, (10): 36–37 (in Chinese).
张鹏, 张兴龙. 乳酸生产应用现状与发展趋势. *创新科技*, 2013, (10): 36–37.
- [16] Wu HH. The development status and applied research of the lactic acid and its derivatives in the domestic and overseas. *J Northwest Univ National: Nat Sci*, 2010, 31(2): 67–70, 73 (in Chinese).
吴慧昊. 乳酸及其衍生物国内外发展现状及应用研究. *西北民族大学学报: 自然科学版*, 2010, 31(2): 67–70, 73.

- [17] Chen BL, Zhang QP. Prospect of situation and development of lactic acid production. *Guangdong Chem Ind*, 2011, 38(9): 65–66 (in Chinese).
陈宝利, 张青萍. 乳酸生产的现状及未来的发展方向. *广东化工*, 2011, 38(9): 65–66.
- [18] Kabasci S, Tsuji H. 8. Poly (lactic acid)//Kabasci S. *Bio-Based Plastics: Materials and Applications*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2013: 171–239.
- [19] Jin C. Advance in succinic acid fermentation. *Microbiol China*, 2015, 42(9): 1832.
金城. 丁二酸发酵新进展. *微生物学通报*, 2015, 42(9): 1832.
- [20] Shui ZX, Qin H, Wu B, et al. From raw materials to products: research progress in bio-based succinic acid. *Chin J Appl Environ Biol*, 2015, 21(1): 10–21 (in Chinese).
税宗霞, 秦晗, 吴波, 等. 从原料到产品: 生物基丁二酸研究进展. *应用与环境生物学报*, 2015, 21(1): 10–21.
- [21] Yang RH, Yang XJ. Research progress of production technology on succinic acid. *Synth Technol App*, 2015, 30(2): 33–39 (in Chinese).
杨如惠, 杨效军. 丁二酸生产工艺技术进展. *合成技术及应用*, 2015, 30(2): 33–39.
- [22] Ring Polymer Network. A large plant of bio-based succinic acid put into operation. *Eng Plast Appl*, 2013, 41(1): 56 (in Chinese).
环聚网. 大型生物基丁二酸工厂投入运营. *工程塑料应用*, 2013, 41(1): 56.
- [23] Yu JK. Evonik and BioAmber to jointly develop the catalyzer of bio-based succinic acid. *Chem Propell Polym Mater*, 2013, 11(1): 97–98 (in Chinese).
于剑昆. Evonik 工业公司和 BioAmber 可再生能源公司共同开发由生物丁二酸生产丁二醇等的催化剂. *化学推进剂与高分子材料*, 2013, 11(1): 97–98.
- [24] Cheng KK, Zhao XB, Zeng J, et al. Biotechnological production of succinic acid: current state and perspectives. *Biof Bioprod Bioref*, 2012, 6(3): 302–318.
- [25] The Organic Raw Materials Science and Technology Information Center of Sinopec. Sinopec make a breakthrough in the biological production process of the succinic acid. *Petrol Proc Petrochem*, 2014, 45(6): 78 (in Chinese).
中国石化有机原料科技情报中心站. 中国石化生物法制取丁二酸中试取得突破. *石油炼制与化工*, 2014, 45(6): 78.
- [26] Wakode SS. Introduction to bio-plastics & it's processing. *Indian Streams Res J*, 2013, 3(4).
- [27] Babu RP, O'Connor K, Seeram R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Prog Biomater*, 2013, 2(1): 8.
- [28] Fernandez MF, Ozkalustyan MLV, Camargo AS, et al. Bio-based plastics evolution and the challenges to achieve dominance//*Proceedings of PICMET '13: Technology Management in the IT-Driven Services (PICMET)*. San Jose, CA: IEEE, 2013: 2726–2734.
- [29] Chen GQ, Patel MK. Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review. *Chem Rev*, 2011, 112(4): 2082–2099.
- [30] Chen GQ, Wang Y. Research and industrialization of biobased materials in China. *Chin J Biotech*, 2015, 31(6): 955–967 (in Chinese).
陈国强, 王颖. 中国“生物基材料”研究和产业化进展. *生物工程学报*, 2015, 31(6): 955–967.
- [31] Gan LQ. Research progress of industrialization for carbon dioxide-based degradable plastics. *Mod Chem Ind*, 2013, 33(2): 4–6 (in Chinese).
甘力强. 二氧化碳基全降解塑料产业化研究进展. *现代化工*, 2013, 33(2): 4–6.
- [32] Chen GQ. A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(8): 2434–2446.
- [33] Loo CY, Sudesh K. Polyhydroxyalkanoates: bio-based microbial plastics and their properties. *Malays Polym J*, 2007, 2(2): 31–57.
- [34] Wen WH. The largest base of PHA in China successful trial production of biodegradable materials. *Chin J Bioproc Eng*, 2010, 8(5): 20 (in Chinese).
文伟河. 国内最大 PHA 基地新区成功试车生产可降解材料. *生物加工过程*, 2010, 8(5): 20.
- [35] Wang QY, Cai J, Zhang LN. A high strength and transparent cellulose plastics//. Beijing: Chinese Chemical Society, 2011 (in Chinese).

- 王其洋, 蔡杰, 张俐娜. 高强度透明纤维素塑料 //2011 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集. 北京: 中国化学会, 2011.
- [36] Cai J, Huang JC, Cheng D, et al. The preparation method of cellulose nanofibers: CN, 103060937A. 2013-04-24 (in Chinese).
蔡杰, 黄俊超, 程丹, 等. 纤维素纳米纤维的制备方法: 中国, 103060937A. 2013-04-24.
- [37] Ji D, Fang Z, Ouyang PK, et al. Progress in bio-based polyamides. Chin J Bioproc Eng, 2013, 11(2): 73–80 (in Chinese).
季栋, 方正, 欧阳平凯, 等. 生物基聚酰胺研究进展. 生物加工过程, 2013, 11(2): 73–80.
- [38] Ogunniyi DS. Castor oil: a vital industrial raw material. Bioresour Technol, 2006, 97(9): 1086–1091.
- [39] Dong JX, Qu JH, Feng XY, et al. Development status and prospects of world bio-based polyamides. China Synt Fiber Ind, 2015, 38(5): 51–56 (in Chinese).
董建勋, 屈建海, 冯晓燕, 等. 世界生物基聚酰胺发展现状及展望. 合成纤维工业, 2015, 38(5): 51–56.
- [40] Lu CC. Latest technology developments of bio-based polyamide and its fiber. China Text Leader, 2014, (5): 64–68 (in Chinese).
芦长椿. 生物基聚酰胺及其纤维的最新技术发展. 纺织导报, 2014, (5): 64–68.
- [41] Dai J, Yin NA. Properties of bio-polyamide and its preparation. Plast Sci Technol, 2011, 39(5): 72–75 (in Chinese).
戴军, 尹乃安. 生物基聚酰胺的制备及性能. 塑料科技, 2011, 39(5): 72–75.
- [42] Su LS. The new process for producing the adipic acid. Energy Conserv Emiss Red Petrol Petrochem Ind, 2014, 4(4): 49 (in Chinese).
苏林顺. 生产生物己二酸的新工艺. 石油石化节能与减排, 2014, 4(4): 49.
- [43] Polen T, Spelberg M, Bott M. Toward biotechnological production of adipic acid and precursors from biorenewables. J Biotechnol, 2013, 167(2): 75–84.
- [44] Han L, Chen WJ, Yuan F, et al. Biosynthesis of adipic acid. Chin J Biotechnol, 2013, 29(10): 1374–1385 (in Chinese).
韩丽, 陈五九, 元飞, 等. 己二酸的生物合成. 生物工程学报, 2013, 29(10): 1374–1385.
- [45] Xue ML, Yu YL, Sheng J. The study on poly (Trimethylene Terephthalate). Polym Bull, 2003, (6): 1–7 (in Chinese).
薛美玲, 于永良, 盛京. 聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT)的研究. 高分子通报, 2003, (6): 1–7.
- [46] Wang XH. Synthesis and properties research of poly (Trimethylene Terephthalate)[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012 (in Chinese).
王学火. 聚对苯二甲酸丙二醇酯的合成及性能研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [47] Liu YJ. Polyurethane Resin and its Usage. Beijing: Chemical Industry Press, 2012 (in Chinese).
刘益军. 聚氨酯树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [48] Šercer M, Raos P, Rujnić-Sokele M. Study on thermal properties of synthetic and bio-based polyurethane. Therm Sci, 2015, 19(3): 915–922.
- [49] Lu CC. Current status and development of biopolyurethane and its fiber technology. China Fiber Leader, 2015, (6): 85–88 (in Chinese).
芦长椿. 生物基聚氨酯及其纤维技术的最新进展. 纺织导报, 2015, (6): 85–88.
- [50] Shao W, Li T. The bio-based fibers may become a new bright spot. Text Appar Weekly, 2014, (15): 16–17 (in Chinese).
邵蔚, 李涛. 生物基纤维或成行业新亮点. 纺织服装周刊, 2014, (15): 16–17.
- [51] Wang R, Mo XH, Wang XD. Current status and development trend of application of alginate fiber. J Text Res, 2014, 35(2): 145–152 (in Chinese).
王锐, 莫小慧, 王晓东. 海藻酸盐纤维应用现状及发展趋势. 纺织学报, 2014, 35(2): 145–152.

(本文责编 郝丽芳)