

生物质甘油在农药中间体合成中的应用及其经济性分析

冯全明 (山东亚邦化工科技有限公司, 山东 东营 257200)

摘要: 由于近几年石化资源的不断紧缺, 生物柴油产业获得了迅猛发展, 在最近几年中, 在世界范围内, 生物柴油的产量已经达到了近千万吨, 使世界看到生物柴油所带来的经济效益。但制取生物柴油时, 会存在副产物其主要是甘油。虽然在化工产业中的甘油是引起了人们的普遍重视的可再生资源, 但是产量过剩的甘油不能被有效地利用, 因而发生了价格下降的状况。所以, 利用农药中间体的合成应用来促进甘油利用率的提高, 从而进一步确保了生物柴油的生产成本和使用价值。

关键词: 生物质甘油; 农药中间体合成; 可再生资源; 经济效益

0 引言

生物柴油已经被公认为是可以替代石化柴油, 前景十分广阔的新型能源。近年来, 全球生物柴油需求与产量增长迅猛, 在生物柴油批量生产的今天, 副产物甘油随之剧增。因此, 甘油综合利用这一现状亟待解决, 如果这个问题得到解决那么这样不仅能够降低的成本, 延伸产业链, 也能提高市场上的竞争力, 为生物柴油的可持续发展提供支撑。

从众多文献报道中, 我们可以发现, 当前, 以生物柴油副产物甘油为基质, 开展衍生物研究已是一个热点。其中, 利用微生物发酵方法制备生物柴油中产生的甘油衍生物已被广泛关注。从生物质甘油作为农药中间体的合成出发, 通过精细化工生产, 扩大了这有已有的应用途径。

在众多的生物基化学品中, 甘油具有良好的反应性和经济性, 被广泛应用于有机化工, 医药及农业等领域。

现代化技术是其主要途径, 以甘油为原料, 经催化转化后所得产物已被运用于各个领域。这样就极大地提高了甘油综合利用率, 减少了生物柴油所耗费的成本。

1 生物质甘油

1.1 生物质甘油的来源

生物柴油是一种很有前途的可再生能源, 具有异常强劲的势头, 动、植物油脂制取生物柴油, 将其甘油基团改为甲醇或乙醇等低级醇, 旨在得到一种长链的脂肪酸烷基酯, 这种材料的特性更接近石化柴油, 但是它比石化柴油具有更多的优点。因此, 生物柴油生产中使用生物柴油原料取代部分石油基柴油, 不仅可以节约石油资源, 而且还能降低对环境的污染。甘油相对分子质量 92.09, 仅有 3 个羟基, 甘油可以和

许多物质起化学反应, 由于是醇类, 它具有的化学性质允许其通过化学实验的方式生成各种衍生物^[1]。甘油是制取生物柴油时的一种副产物, 这种副产物的大量出现是在制备酯的反应交换反应过程。甘油副产品的质量分数达到了 10%。

目前我国主要是采用化学方法对甘油进行提取和分离, 由于甘油属于易燃易爆品, 因此对于甘油的回收利用显得尤为重要。甘油制作工艺极其简便, 以及经过日常处理就可以从动物油脂中、从资源, 如植物油脂或者糖, 就可以得到大量的甘油, 甘油多以副产物形式产生于化工产品的制造工艺, 例如肥皂的制造, 油脂皂化产生脂肪酸盐的时候, 甘油同时产生。因此, 甘油具有广泛用途和巨大市场价值。在化学工程与工艺的实际生产中, 甘油在其中起着举足轻重的作用, 是不可或缺的关键材料, 其被大范围应用在药、妆等领域、在食品和其他方面, 它不但能合成树脂、还可以将封蜡与硝酸甘油合成。经过滤和纯化、化学剂的加入和其他过程来提纯粗制甘油。

另外, 甘油又可以作为润滑剂和增塑剂用于各种行业中。甘油作为一种十分重要工业原料被应用于食品, 化妆品和药品等领域, 用于硝酸甘油、树脂、油、塑料和蜂蜡的合成。因此, 研究粗甘油纯化具有十分积极的现实意义。通常粗甘油的提纯应经过滤和纯化、化学添加剂, 蒸馏和其他技术, 提纯后的粗甘油会用于药品, 食品等、化妆品等方面, 提纯后还需要进一步的漂白, 脱臭、离子交换排除微量物质及其他系列精制过程。

1.2 生物质甘油的经济效益

在制取生物柴油的工艺上, 甘油是酯交换反应的副产物, 产量大, 平均每产 9kg 生物燃料产生 1kg 甘油粗产品, 由此, 全球甘油产量大幅增加, 供应量继

续过剩,价格继续下跌。如何更充分地利用副产物甘油,增加它的附加值,有效地降低生物柴油生产成本,也是当前世界范围内关注的焦点。

由于甘油产量很大,使得它的价格一路走低。而且它的开发和利用的定位就是在甘油的一直以里的应用市场上、生物燃料的应用市场和化工产品的生产市场主要方式^[2]。这一阶段人们的注意力主要是放在了利用甘油这种材料来制造高附加值的化工产品上,利用开发发展新的技术,新的工艺,以甘油这种物质为原材料,制造出有经济价值并且很高的制品,使之能卓有成效地解决目前在化学工程与工艺实际生产过程中,出现的副产品富余的问题,迎合市场的要求,促进企业经济效益的提高。因甘油产量高、价格便宜,其开发利用方式主要有3种:进入甘油传统市场后;走进动物饲料或生物燃料的市场;研发基于甘油的高附加值化工产品。前两者因其市场规模较小或者附加值较低没有得到普遍重视,研究的热点集中于第三条路径。

2 生物质甘油在农药中间体合成中的应用方式及其经济性

2.1 甘油合成环氧氯丙烷

环氧氯丙烷又叫表氯醇,即3-氯-1,2-环氧丙烷,是重要有机化工原料及精细化工产品,用途很广泛。近几年来,我国环氧氯丙烷的消费量急剧上升,生产量与国内需求相差甚远,进口的数量迅速上升,价格节节攀升。由于国际市场对我国的出口产品实行配额管理,使我国在世界范围内的竞争处于不利地位。因此,发展我国环氧氯丙烷工业十分紧迫。当前,国际上环氧氯丙烷主要有丙烯高温氯化法,醋酸丙烯酯法。由于这两种工艺都具有副产物少,产品纯度高,原料来源广,操作条件简单等优点,所以得到了广泛地应用。但前者转化率较低、能耗较高,设备腐蚀比较严重;后一种生产工艺步骤繁多,催化剂寿命较短,设备的投入比较大。以往甘油由环氧氯丙烷制取,但随着如甘油价格下降,制取环氧树脂所需的环氧氯丙烷增加,致使环氧氯丙烷的单价比甘油的单价高,存在价格倒挂。所以,站在经济角度去思考,环氧氯丙烷已不再适用于甘油的制取。

2006年比利时索尔维公司申请了专利,开发出以甘油为原料生产环氧氯丙烷 Epicerol 工艺,这一过程中采用了特定催化剂,利用甘油和氯化氢的反应,中间体二氯丙醇采用一步加氯法生产,且不用氯气;然

后,在碱液存在下,二氯丙醇脱去一个分子氯化氢,环化得到环氧氯丙烷。在这一过程中生成了极少量氯化副产物,极大地降低了用水和废水处理成本。此外,该方法还具有操作简单、成本低、无污染、设备投资小、原料易得、生产周期短等优点,适合于大规模工业化生产。在甘油制环氧氯丙烷氯化,环化两反应单元,氯化制二氯丙醇为工艺关键,多以醋酸为催化剂,在80~100℃时与氯化氢发生反应。在这之中,催化剂又是非常重要的因素之一,还有人对草酸、丁二酸和己二酸的利用情况进行过调查、辛酸和其他有机酸作为催化剂,其中,己二酸作用更为突出,二氯丙醇收率可达到85%。蒋建兴等人详细研究了甘油制环氧氯丙烷路线。

2.2 对比了两种生产方法,间歇法与连续法

间歇法的运算明显有些繁杂,但能让原料得到充分的利用;连续法具有过程简单、操作简便的特点,但副产物多,无法好好分开。因此,应根据不同产品的用途来选择适宜的生产工艺^[3]。他们对于原材料产品等方面的成本进行分析,结果表明,在相同条件下,采用连续法生产工艺所产生的产品成本要比间歇法低。能耗,设备折旧和各项管理费用的估计,得出了当前以甘油为原料制备环氧氯丙烷存在一定利润空间的结论。在国内甘油市场需求旺盛的情况下,该产品市场前景看好。造价低、投资小,能够达到清洁化生产的目的,在市场上更具竞争力。

2.3 3-甲氧基丙醛

这个合成的除草剂,在大豆田和花生田的幼苗生长后的除草作业中被广泛使用,它以禾本科杂草和阔叶杂草为对象,具有极高应用价值。基于此,除可用于农药中间体的合成外,还可用于3-甲氧基丙醛的制备,还可以应用医药领域、香料方面及其他中间体范围,它发生了氧化反应,氧化剂为溶剂“二氯甲烷”。近来,我国3-甲氧基丙醛的消费量急剧上升,因此,发展中国3-甲氧基丙醛产业十分紧迫。目前生产方法有氧化法和催化法两种,其中以催化氢化法所占比重最大。如果反应中使用催化剂提高反应速率即用含有铈的催化剂催化,发生醛化反应但实际效果不佳。在甘油烧碱,丙二醇,甲氧基都制备完成后把他们均匀混合并溶于水中形成溶液,通过物理方法即蒸馏,直到里面没有水被蒸出来。一边保持温度,在常压下,在反应物上缓慢加入硫酸二甲酯,确定好化学反应所需要的时间,接着保持一定的温度实现沉淀的形成,

后过滤得到沉淀。在除草剂原料的配置过程中,筛选出能和无水硫酸铜发生化学反应的物质,加热并辅以磁力搅拌使其受热均匀,这个过程一直维持到反应物生成。

经过观察分析总结,用普通硫酸或者硫酸铜等来作用醇类脱水,可以得到比较理想的结果,甘油制 3-甲氧基丙醛为主线,与其他材料形成反应过程中 3-甲氧基-1 和 2-丙醇作为主要反应生成物,采用无水硫酸铜联合催化脱水反应,不但能蒸馏产物,还可以得到它的分支产物,中等产出率对比当前时期存在的其他合成方法来说,具有非常多的有利条件,比如操作方法相对来说较为简单,而且还能节省出一部分相对较为高昂的成本,非常具有广泛的应用潜力。

2.4 由甘油合成异丙甲草胺

当代时期,经过研究调查统计发现,农药和除草剂占全部品类的一半以上,这其中的除草剂,酰胺类除草剂已经得到人们的广泛认可,这就使得酰胺类除草剂在未来市场中仍会占有很大的市场份额,这主要还是因为它的特点,它除草效率高毒性较低所以可以在农业生产中大范围使用。如今,氯代酰胺类除草剂被广泛应用。现阶段对其进行研究的主要原因是它的毒性比其他物质低,它具有很高的反应收率。除此以外,它还可以在试验结束时循环利用,易于加工^[4]。异丙甲草胺的光学异构体主要有两类,研究旋光纯中 S 构型对实际的生产具有举足轻重的作用,不仅能最大限度地发挥农药的作用,还可以保护土壤及其周围的环境。把甘油作为原材料制备的新工艺,已成为该阶段研究领域中的一个重要组成部分,它的第一个任务,也就是把甘油脱水,首先反应,得到羟基丙酮这个物质,在通过这个物质反应合成亚胺,最终在产物加氢。除草剂由甘油催化转化能够生成物质羟基丙酮,取得理想效果。

2.5 以甘油为原材料合成 1,3-丙二醇

在合成过程中,通过与二元醇反应可以制得多种重要中间体。在此基础上,1,3-丙二醇被用来配制农业用药和医学用药、乳化用剂及其他关键的原料,因其自身相对于其他物质所拥有的优点和特点,纤维行业的目光都聚焦在它的身上。

在这一阶段,1,3-丙二醇工业合成方法有生物法和化学法,采用不同的物质作为反应底物,考察了生物法和化学法的差异,在理论的计算中,注重了对实验结果的比较,通过理性地分析和审视它们之间的联

系,对于它们的性质和能力进行深度剖析并且优化它们。结合已有的众多试验及其结论,不难看出苯甲醛在与甘油两者在发生反应的过程中,反应速率非常迅速,并且可以影响异构体的选择,通过多次实验,研究了许多常见的催化剂,可以明确的一点是,苯甲醛与各种各样的催化剂产生反应时转化率无明显的差别。

以改进 1,3-丙二醇路线为目的,在合成反应的过程中使用了甘油羟基保护法,以氯化反应为主,结合成本低廉的双酯化合物,通过在脱氯加氢的反应方式去除其保护层,重排反应得以出现。但是,从试验结果来看,并未得到所期望的结果,相反地出现了 1,2-丙二醇。它虽也被当作是一种比较贵重的化工产品,但是用这种方法来配制,从经济性来分析并不值得^[5]。因此,应该以现有的路线为基础,创新完善,才能达到比较理想的效果。

从全文内容来看,当今时期,在调查研究中总结的可以代替石化柴油的多种新型能源中发现,生物柴油是目前来说替代石化柴油几率相对来说较大的一种,它对于目前的阶段来说,使用前景非常广阔,生产需求的不断提高,使生物柴油也随之激增。在这一阶段如何对甘油进行综合利用已是一个目前来说最为重要的需要找出最优的优化方案的问题,为了拓展生物柴油的发展前景及应用范围,以达到可持续发展的战略目标,将甘油为原材料经过处理得到的各类分支产物转化应用到倒进世界存在的各领域,不但可以拓宽甘油的使用场景,广泛应用于各行各业,还能将甘油的各类产品及产物广泛应用,争取将甘油的及各类产物废弃率降到最低,降低成本以增加更多的经济效益,继而保证将生物柴油的生产成本降到最低。

参考文献:

- [1] 马成梁,张琪,王敏,等.生物柴油选择性氢解制备 1,3-丙二醇研究进展[J].辽宁化工,2022,51(4):3.
- [2] 沈国良,詹俊博,姚美奇,等.乙基己基甘油的合成与应用研究进展[J].化工时刊,2022,36(10):23-27.
- [3] 李颖,金振伟,刘腾,等.聚癸二酸甘油酯支架在生物医学工程领域中应用的研究进展[J].山东医药,2022(16):062.
- [4] 张志鑫,王业红,张超锋,等.丙烯酸催化合成新进展[J].化工进展,2021,40(04):2016-2033.
- [5] 张晓光.生物柴油化学链吸附强化重整的数值模拟[J].化学工业与工程技术,2021,42(02):23-27.