

2015年美国总统绿色化学挑战奖 项目评述

程海涛^{1*}, 申献双²

(1. 衡水学院化工学院, 河北衡水 053000; 2. 衡水学院美术学院, 河北衡水 053000)

摘要:介绍了2015年美国绿色化学挑战奖获奖项目的概要、创新与价值。其中,绿色合成路线奖授予 LanzaTech 公司,其创新贡献在于独特的气体发酵工艺;绿色反应条件奖授予美国德州石化(SOLTEX),他们开发了1种利用固定床固体催化剂,高效地制备高活性聚异丁烯的催化反应工艺;设计绿色化学品奖授予 Hybrid Coating Technologies 与 Nanotech Industries 公司,其贡献在于合成了绿色混合无氰异氰酸酯聚氨酯;小企业奖授予任马提科斯公司(Renmatix),他们开发了 plantrose[®]工艺;学术奖授予科罗拉多州立大学教授 Eugene Y. -X. Chen,其设计了1种用于生产可再生化学品、液体燃料和可生物降解聚合物的绿色缩合反应;特别环境效益奖授予 Algenol 生物能源公司,其开发了乙醇和绿色原油生物燃料生产工艺。

关键词:绿色化学挑战奖;创新;工艺;价值;2015

中图分类号:TQ-9

文献标志码:C

文章编号:0253-4320(2015)11-0001-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.001

Overview of 2015 US Presidential Green Chemistry Challenge Awards

CHENG Hai-tao^{1*}, SHEN Xian-shuang²

(1. Department of Applicative Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, China;

2. Department of Art, Hengshui University, Hengshui 053000, China)

Abstract: The innovation and benefits of the five awards and winners of 2015 US Presidential Green Chemistry Challenge (PGCC) Awards are reviewed. The five awards, their winners and their respective innovation are discussed. LanzaTech Inc achieves Greener Synthetic Pathways Award for its special gas fermentation process. Soltex is honored with Greener Reaction Conditions Award due to its novel high efficiency process for the manufacture of highly reactive polyisobutylene using a fixed bed solid state catalyst reactor system. Hybrid Coating Technologies and Nanotech Industries are awarded with Designing Greener Chemicals Award because of their environmental hybrid non-isocyanate polyurethane[™]. Small Business Award is given to Renmatix for the Plantrose[®] Process. Professor Eugene Y. -X. Chen of Colorado State University is endowed with Academic Award for developing greener condensation reactions applied in synthesis of renewable chemicals, liquid fuels and biodegradable polymers. Algenol is provided with Specific Environmental Benefit for its Algenol Biofuel Process.

Key words: Presidential of USA; Green Chemistry Challenge Awards innovation and benefit; 2015

美国总统绿色化学挑战(The Presidential Green Chemistry Challenge, PGCC)奖项的设置旨在认识和发扬具有广泛适用性的创新化工工艺技术,我国对美国总统绿色化学挑战(PGCC)奖关注程度非常高,自1996年颁奖以来,迄今为止已颁奖19次,获奖项目达到98项。2015年第20届美国总统绿色化学挑战奖新增一个奖项,特别环境效益奖,旨在奖励重点领域减少温室气体排放技术。本文对2015年第20届美国总统绿色化学挑战奖获奖项目的创新与价值进行了介绍和分析。

1 绿色合成路线奖

2015年绿色合成路线奖(Greener Synthetic Pathways Award)授予 LanzaTech 公司。他们的创新贡献在于 LanzaTech 公司独特的气体发酵工艺。

其创新与价值:位于伊利诺斯州斯科基的 LanzaTech 公司,因为开发了利用废气生产燃料和化学品,以减少碳排放的工艺,而得到广泛认可。LanzaTech 公司已经与全球财富500强企业使这项技术商业化,每年可以产生100 000加仑(1加

收稿日期:2015-07-14

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(Z2015205);衡水市2015年度社会科学(重点)研究课题(2015058);衡水学院教育教学改革与研究课题(jg2014070)

作者简介:程海涛(1981-),男,讲师,工学硕士,主要从事功能分子化学修饰与分析及性能研究、精细化工产品绿色合成与分析及性能研究,15132893412,chenghaitao123456@163.com。

仑 = 3.785 4 L) 乙醇和大量用于制造塑料的原材料。这项技术已经被证明是可行的,对美国企业来说潜力巨大。

含碳气体往往是许多工艺过程的副产品。当它们不能被有效的利用,往往通过放空或燃烧被浪费掉。通过费-托合成或者甲醇合成的转换富含 CO 气体,需要使用 H₂。工业废气通常不含 H₂,因此不能通过常规合成路径进行转化。气体发酵技术遇到了困难,因为气体的毒性,需要付出昂贵的代价维持微生物的活性,同时导致气体溶解度降低。LanzaTech 公司开发了 1 种利用气体中 CO 和 H₂ 混合气体,生产乙醇等燃料和 2,3-丁二醇等化学产品的工艺,此工艺选择性和产率很高。LanzaTech 公司的特有微生物,不仅可以转化含氢 CO/CO₂ 气体,还可以通过由微生物引发的、高效生物水煤气转换反应,能够转化无氢 CO/CO₂ 气体。此工艺利用酶催化化学 Wood-ljungdahl 途径,使 CO₂ 和 CO 通过由 CO 脱氢酶(CODH)催化的生物水煤气转换反应被转化。通过一系列的中间产物,CO 和 CO₂ 最终被转化为乙酰辅酶 A 的 CODH/ACS 混合物。

随着微生物发酵过程,此工艺高效地实现了乙酰辅酶 A 到乙醇的转化。LanzaTech 公司通过控制微生物种类,来实现特定产品的高产率,(例如 1 种细菌生成单一的对映体 2,3-丁二醇),省去了副产品分离和再利用的过程。这些微生物发酵条件接近环境温度和大气压力,对外界有很高的适应性。LanzaTech 公司通过特制生物反应器,克服了气体溶解度限制,这种生物反应器,通过增加气泡接触面积,增加了传质体积。这种生物反应器实现了产品的高产量和高质量。

MTU、E4Tech 和清华大学对于该微生物活性周期的分析表明,LanzaTech 的气体发酵工艺,可以利用钢铁厂废气为原料生产燃料,而生产的燃料产生的温室气体比使用化石燃料减少 50% ~ 70%。

2 绿色反应条件奖

2015 年美国总统绿色化学挑战奖的绿色反应条件奖(Greener Reaction Conditions Award)授予美国德州石化(SOLTEX),他们开发了 1 种利用固定床固体催化剂,高效地制备高活性聚异丁烯的催化反应工艺。

其创新与价值:位于得克萨斯州休斯敦的美国德州石化(SOLTEX),开发了 1 种新的化学反应工艺过程,此反应过程不需要水,可以减少润滑油和汽

油添加剂中的有害化学物质。如果这种技术被广泛使用,每年可以减少数百万加仑废水的产生,可以减少 50% 的危险化学品使用量。

聚异丁烯(PIB)作为分散剂和洗涤剂,用于润滑油和汽油中。PIB 由异丁烯聚合而成,分子结构中含有双键。高活性聚异丁烯中的双键位于支链或接近支链的位置。双键位于在聚合物主链的 PIB 属于低活性聚异丁烯。

高活性聚异丁烯的传统生产工艺,使用液体聚合催化剂。催化剂与异丁烯单体混合连续进入反应器。液体催化剂有毒性和腐蚀性,并且需要特殊的处理系统和工艺,以避免接触和蒸发。当反应混合物离开反应器,催化剂必须立即被中和来终止反应,与反应物分离。分离过程包括洗涤反应混合物,此过程需要消耗大量的水来分离催化剂。微量的残留对后续的生产工艺和产品质量带来危害。被中和的催化剂不能回收再利用。传统工艺过程大大增加了工厂的资金投入和运营成本,同时随产品的生产产生了大量的废水。

该新工艺是基于 1 种在固定床反应器中使用的新型固体催化剂。这种固体催化剂的形状,可以是球形的,也可以根据实际反应器的要求变化形状,被固定于反应器中,形成固定床催化反应器。通过控制异丁烯单体进入反应器的速率,实现异丁烯单体的固体催化聚合。通过控制速率,实现聚合产物分离。产物中含有极少的催化剂,因此不需要进行后续的催化剂分离或水洗工艺。

3 设计绿色化学品奖

2015 年美国总统绿色化学挑战奖的设计绿色化学品奖(Designing Greener Chemicals Award)授予 Hybrid Coating Technologies 与 Nanotech Industries 公司,其贡献在于合成了绿色混合无异氰酸酯聚氨酯。

其创新与价值:位于加利福尼亚州达利市的 Hybrid Coating Technologies/Nanotech Industries,因为开发了一种用于地板、家具和绝缘泡沫的安全、生物基聚氨酯,得到业界的共识。该技术不再使用能引起哮喘的异氰酸酯。该技术可以减少有机挥发性气体的产生,能够降低成本,对人体与环境安全无害。

异氰酸酯是聚氨酯涂料和泡沫中的重要组成部分。然而,接触异氰酸酯会导致皮肤和呼吸道问题,长期接触能引起严重的哮喘,甚至死亡;异氰酸酯能毒害野生动物;异氰酸酯燃烧时产生具有有毒和腐

蚀性的氮氧化物和氢氰化物烟雾。由于以上危害,异氰酸酯被 EPA 和其他政府机构监管使用。

为了解决聚氨酯对健康和环境的危害,Hybrid Coating Technologies (HCT) 已开发出一种混合的非异氰酸酯聚氨酯 (HNIPU), 也被称为“绿色聚氨酯”。HNIPU 由单环/多环碳酸酯和环氧低聚物和脂肪族或脂环族多胺的混合物与含伯氨基基团化合物反应生成, β -羟基氨基甲酸乙酯等不同基团组交联聚合物。

HCT 开发了新的多功能改性剂固化环氧胺组合物,即羟烷基氨基甲酸酯改性剂 (HUM), 随后开发了基于可再生原材料 (植物油), 用于 SPF 和 UV 固化丙烯酸聚合物涂料的 HUMS。HUM 作为固化剂具有优异的涂层性能,包括使用寿命/干燥时间,适用于结构粘接和表面粘接。其他特性,如耐候性和耐腐蚀性,也得到改善和加强,同时降低了对外界环境湿度敏感度。HCT 还合成了环氧胺与 *N*-羟基氨基甲酸乙酯的接枝聚合物,低危险性的高分子量胺取代腐蚀性的低分子量有机胺。

HNIPU 是一种更安全的化学品,用于聚氨酯和环氧树脂涂料和泡沫中。与其他传统的聚氨酯和环氧树脂产品相比,HNIPU 具有更好的机械和化学性能,使用可再生资源,可减少 50% 环氧树脂的使用量,提高产品成本竞争力。

4 小企业奖

2015 年美国绿色化学挑战奖的小企业奖 (Small Business Award) 授予任马提科斯公司 (Renmatix), 他们开发的超临界水生产工艺 (plantrose[®]) 将推动生物产业经济快速发展。

其创新与价值:位于宾夕法尼亚州普鲁士王村的 Renmatix 公司,开发了 1 种利用超临界水,把分解生物质材料分解为可再生燃料与化学品的更高效生产工艺,而得到业界的共识。这种具有低成本特点的创新性生产工艺,在生产生物质基燃料和化学品方面有很大的提高,同时降低了对石油燃料的依赖。

利用传统的糖源,如玉米和甘蔗,为原料生产低价值、高容量燃料和化学品,成本昂贵。另外,与生物质材料和石油原料相比,提取这些低价值产品的传统技术 (酸、酶和溶剂), 缺乏实际经济竞争力。在某种程度上,传统提取技术中,水解生物质材料所用的无机酸和酶等催化剂成本昂贵。

Renmatix 开发的 plantrose[®] 工艺,以超临界水为

介质,水解生物质基材料,得到具有成本优势的纤维素糖类物质。工艺过程中包含的两步连续过程,能够把大部分生物质基材料分解为可再生原料木糖和葡萄糖的混合物。提取糖类物质后剩余的固体纤维素,可以为生产工艺提供必需的热量 (或用于生产利用价值更高的橡胶或塑料)。

第一步,生物质基材料和水混合在一起,加热,送入分馏器,半纤维素转化为五碳糖混合物。第二步,滤掉未转化的纤维素和木质素,进入超临界水解反应器。在反应器中,水既是溶剂又是催化剂,进行无溶剂、无催化剂水解纤维素反应。可以通过调节超临界水系统的温度和压力,来适应具体的反应过程所需条件,使小型连续反应器用于大规模的商业生产。

Renmatix 的技术创新,在于利用水代替传统酶和无机酸等催化剂,开发了 1 种清洁、高效、成本低廉的分解生物质基材料的方法

5 学术奖

2015 年美国绿色化学挑战奖的学术奖 (Academic Award) 授予科罗拉多州立大学教授 Eugene Y. - X. Chen。设计了 1 种用于生产可再生化学品、液体燃料和可生物降解聚合物的绿色缩合反应。

其创新与价值:科罗拉多州立大学的 Eugene Chen 教授,因为开发了 1 种利用生物质基材料生产可再生化学品和液体燃料的生产工艺,而得到业界的共识。这项新技术不产生废弃物,不使用金属催化剂。此工艺在生产可再生化学品、重要燃料、生物聚合材料等安全的工业产品和消费产品等方面有巨大的潜力。

在缩合反应过程中,随着大分子的聚合,伴随有小分子物质的生成。这些反应会产生水、氯化氢、乙烯、甲醇或乙酸等废弃物。另外,缩合反应往往需要金属催化剂。生产飞机或其他运输燃料、精细化学品、生物塑料,生物质基化学原料 (如 5-羟甲基糠醛 HMF), 需要生成新的 C—C 键。缩合反应能实现碳链的增长,得到高能量、高密度物质 (5,5'-二甲基乙内酰脲 DHMF)。具有 12 个碳原子的 DHMF 是 1 种新的生物质基原料,可以催化转化成可再生化学品、高分子材料、含氧生物柴油或喷气飞机用高级烷烃燃料。

由于羟甲基糠醛羰基的 α 位不具备活泼的氢原子,所以不能通过羟醛缩合反应生产羟甲基糠醛

缩合物。现有的生产方法,要使用金属催化剂进行交叉羟醛缩合,但是必须用到其他烯醇化石化产品。这些方法和缩合反应一样产生废弃物。陈教授和他的研究生刘大江(DJ)开发一种新的压缩技术,这种技术使用有机催化剂(*N*-杂环卡宾 NHC),通过改变 5-羟甲基糠醛羰基的极性,实现无溶剂缩合生成 DHMF,使原子经济性达到 100%。

陈教授和他的博士后研究员苗红博士还开发了 1 种缩聚方法,称为“质子转移聚合(HTP)”,使用 NHC 催化剂聚合二甲基丙烯酸酯生成单一的可生物降解的聚酯,原子经济性达到 100%。使不饱和聚酯功能化和交联生产特种的可生物降解聚酯材料成为可能。聚酯二甲基丙烯酸酯的合成不能使用金属催化剂,例如 Ru、Mo 电子缺失结构,无法实现共轭或立体结构二烯炔聚合(如二甲基丙烯酸酯聚合)。相反,利用现有方法生产的聚合二甲基丙烯酸酯,通过非缩合反应实现聚合,不能够生物降解。

6 特别环境效益奖

2015 年美国绿色化学挑战奖的特别环境效益奖(Academic Award)授予 Algenol 生物能源公司,该公司开发了乙醇和绿色原油生物燃料生产工艺。

其创新与价值:位于佛罗里达州梅尔斯堡的 Algenol 公司,因为开发了利用蓝藻生产乙醇等燃料生产工艺,而得到业界共识。藻类利用空气中或工业废气中的二氧化碳,在阳光和海水作用下通过光合作用,生产燃料,从而大幅减少碳排放量,无成本,不

消耗淡水资源,不依赖粮食作物为原料,实现了公司、社会和环境的共赢。这种工艺有可能彻底改变整个行业,减少燃料产生的碳排放量。

乙醇可以直接作为 1 种机动车用燃料,也可以和汽油混合使用。Algenol 公司开发了蓝藻转化和基因改良技术,将光合作用固定的 80% 的碳转化为乙醇。这种技术提高生物燃料的生产力和经济效益,减少了废物的产生,降低碳排放量。Algenol 公司使用的混合藻类物质生长于光生物反应器中专有盐水(PBRS)环境中,以减少异物污染和水的使用量。当光子吸收率超过使用率时,会产生限制水生生物能量转化的光合作用的光饱和现象,多余的光子通过非光合作用过程被浪费掉。Algenol 公司的垂直 PBR 系统,在更大的表面积上,提供一个更合理的辐照度,提高了系统的生产力优势,限制了光饱和的产生。

Algenol 公司还开发了专用的乙醇节能回收下游生产工艺。Algenol 公司与西北太平洋国家实验室(PNNL)合作,开发了利用水热液化技术将生物质转化为绿色石油技术。Algenol 正在与 PNNL、国家可再生能源实验室、佐治亚理工学院合作致力于高价值的绿色化工产业化发展。

Algenol 公司乙醇产量是同样面积玉米乙醇产量的 15~20 倍。根据佐治亚理工学院研究表明:整个生产工艺,相对于汽油来说减少 60%~80% 的碳排放量。1 个 Algenol 公司 2 000 英亩(1 英亩 = 4 046.86 m²)商业基地,相当于种植 4 000 万棵树,或者相当于减少 3 6000 辆汽车的碳排放量。■

霍尼韦尔发布新型 PTM6000 先进热管理材料

2015 年 10 月 16 日,霍尼韦尔电子材料部推出新型霍尼韦尔 PTM6000 相变材料(PCM)。PTM6000 是一款新的导热界面材料(TIM),可有效提高先进半导体设备的导热和散热性能。

霍尼韦尔副总裁兼电子材料部总经理 Olivier Biebuyck 表示:“越来越多的设备制造商都在寻求既能够保证高端性能,又持久可靠的热管理材料,旧有的热管理方案使得制造商难以兼顾实时卓越性能和整体可靠性两方面的需求。PTM6000 的面市打破了这一僵局,其设计已经通过测试,能同时满足这两项需求。”

PTM6000 的性能和稳定性已经在各项加速老化规程测试中得到了验证,包括:在 150℃(超过 300 ℉)下加热烘烤 3 000 h;在 -55~125℃ 之间的热循环以及高加速应力测试(HAST 测试)。新型 PTM6000 通过了上述全部测试,可以满足苛刻的散热需求,例如狭窄的介面厚度、低热抗阻性以及长期可靠性。

霍尼韦尔领先的导热界面材料能够将芯片产生的热能导入到散热片,然后扩散到周围环境中。这一重要功能除了能确保芯片在适当的温度下工作,也能够保证散热模组的优化运行。(顾燕君)