

# 2011年第十届日本绿色和可持续发展化学奖获奖项目评述

程海涛

(衡水学院化工学院,河北衡水 053000)

**摘要:**日本绿色和可持续发展化学奖由绿色与可持续化学网授予,旨在通过化学革新来推动环境和人类健康、安全研究与发展。重点介绍了2011年第十届日本绿色和可持续发展化学奖4个获奖项目,分析了获奖项目的创新和价值。

**关键词:**绿色和可持续发展化学奖;日本;评述;2011年

中图分类号:TQ-9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)07-0089-03

## Review on Japan's 10th Green and Sustainable Chemistry Awards in 2011

CHENG Hai-tao

(Department of Chemistry, Hengshui College, Hengshui 053000, China)

**Abstract:** The Green and Sustainable Chemistry Award of Japan is established to promote research and development for the environment and human health and safety through the innovation of chemistry. The four items of awards of Japan's 10th Green and Sustainable Chemistry Award is introduced in detail, the innovation and value of the awarded winning items are analyzed.

**Key words:** the Green and Sustainable Chemistry Award; Japan; review; the year 2011

日本绿色和可持续发展化学奖由2000年成立的日本绿色和可持续发展化学网(GSCN)发起,从2002年开始授予第一届绿色和可持续发展化学奖,到现在已经有10届的历史。绿色和可持续发展化学奖旨在通过化学革新推动环境和人类健康、安全研究与发展,授予通过促进该领域绿色和可持续发展的个人、团体或公司。绿色和可持续发展化学奖包括经济产业省授予奖、文部科学省授予奖、环境省授予奖、绿色和可持续发展化学网直接授予奖4个项目。本文重点介绍了2011年第十届绿色和可持续发展化学奖(GSC)4个获奖项目的创新和价值。

### 1 经济产业省授予奖

2011年经济产业省授予奖授予出光兴产株式会社的Saitou Masao、Hosoya Noriaki、Mase Atsushi、Kusaba Toshiaki、Kozima Akio,他们共同研发了利用绿色催化剂固体酸合成金刚烷的新工艺。

金刚烷是一种饱和的脂环烃,分子中10个碳原子的排列方式相当于金刚石晶格中碳原子排列。这样的结构具有热稳定性好、透明度高、独有的特性。由于这些特性,金刚烷成为生产半导体所用的抗腐蚀剂,医药材料、尖端光学材料的原料,今后其应用

范围的进一步扩大被广泛关注和期待。

目前,金刚烷首先由二聚环戊二烯通过铝镍合金(THDP)催化氢化得四氢二聚环戊二烯,接着经过无水氯化铝异构化制得,此种方法已经实现工业化。氯化铝法有以下缺点:①由于合成工艺需要铝镍合金催化剂和2倍于THDP质量的氯化铝,因此使用后的催化剂要再次被利用以减少含铝废弃物的产生;②产生的重烃(焦油废料)和副产品不能被重新利用;③含氯溶剂对环境有影响;④批量处理效率低等。出光兴产株式会社为了解决这些问题,研发了此绿色的合成工艺。

目前金刚烷合成方法中,催化剂和原料都是液体,反应后的催化剂和生成物的分离操作非常复杂。因此,出光兴产株式会社采用一种新工艺,首次采用了固定床流动反应器,将固体酸催化剂固定于其上。

新型绿色合成工艺利用适合于合成金刚烷的固体酸催化剂。使用市场上现有固体酸催化剂会造成:①原料、铝镍合金的分解反应使金刚烷的产率下降;②催化剂老化产生的重组分产生迅速,使其不能够实现工业化生产。

新研制的稀土和铂的催化剂,由于原料中添加了水、芳香烃,所以可以成功克服上述弊端。另外,

收稿日期:2011-04-18;修回日期:2011-05-26

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

此法合成金刚烷的副产物也可以作为石油化工行业的原料,因此在经济和资源利用方面均优于传统合成方法。

新型绿色合成工艺是采用固体酸催化剂催化脂环族饱和碳氢化合物异构化的一种方法。在 2008 年已经使用本技术合成了 300 t 金刚烷,首次在上实现了工业化。

## 2 文部科学省授予奖

2011 年文部科学省授予奖授予日本电气株式会社(NEC 公司)绿色创新研究所, Nakahara Kentarou、Iwasa Shigeyuki、Hiroshi Masashi、Western Christian virtue、Yang Yasui Motoe。他们研究开发出绿色有机自由基电池。

最近,随着电动汽车、可再生能源利用技术、绿色循环可持续社会的发展,存储电能技术备受人们的青睐。可充电电池和锂离子电池,是一类便携式多次储能设备,可以使高密度电能不受损失。

日本电气株式会社(NEC 公司)绿色创新研究所的研究团队注意到有机自由基比未成对电子的性质更加稳定,合成了具有很高活性的聚合物分子。

(上接第 88 页)

局部湍动程度剧烈,足以满足发酵过程中菌体对糖和各种营养物质传递的需求。

## 4 结论及展望

### 4.1 结论

方案一采用喷环式气体分布器、导流筒的组合方式不但有助于节能,且在导流筒内其气液传质速率大,导流筒产生的循环能保证罐底及导流筒外部及时补充溶氧,安装于中上部的 PT6、YJ6 圆盘涡轮能有效保证罐体中上部溶氧混合。

综合考虑搅拌功率、气液传质混合效果、柠檬酸发酵的相关文献[6-7],方案一为较优方案。方案一中搅拌器直径可调,在发酵实验中可根据功率和发酵工艺需要对各层桨径进行优化。

### 4.2 展望

在大型发酵罐的设计中,针对不同发酵工艺、菌种,如何实现全罐传质混合强度保持在适合水平是其难点,CFD 技术为实现这种精确设计提供了可能。如果将来通过数值模拟能准确得到全罐或局部的溶氧、剪切强度、流动状况,将有助于开发出比目前更高效、节能的搅拌系统。

通过进一步提高这种聚合物材料的电化学活性,开发了碳纤维复合材料电极,在世界上第一个成功示范了有机自由基的累积效应。研究小组随后发展了以锂离子二次电池为模型基础的装置电极制作技术,铅、锰二次电池则由塑料材料代替(如钴氧化物、重金属),由此诞生了性能优越的绿色二次电池——有机自由基电池。

开发的有机自由基电池,工作电压为 3.6 V,工作环境为非水系,每个电极活性物质的能量密度为 178 Wh/kg,同样初步估计其功率密度为 18 kW/kg。电池充放电 1000 次后电池容量维持在初始容量的 89% 左右,同时充电时间实现了高效性(1 min 内充电 97%),使家庭和个人电脑使用的小型应急电源、高性能 IC 卡、未来的可穿戴式装置内薄软电池取得新的进展,商业化应用比以往任何时候商业化程度都高。特别是厚度为 1 mm 的有机自由基电池价格为 500 日元,2 W 的高输出性和超过 1 万次的脉冲放电循环稳定性已经达到使用要求,例如用于 LED 闪光灯(需要高预期输出功率的电子设备)。

本研究结果,帮助解决了二次电池领域的能源问题,已引起广泛关注,因为它开辟了一个全新概念

随着 CFD 技术的不断发展,CFD 已经越来越多地用于流体机械的研究和设计之中,采用 CFD 技术辅助流体机械设计有着其他方法没有的优势,但 CFD 技术还处于发展中,还有很多不足,例如准确度有待提高、模型理论上需要突破等。相信在不久的将来,CFD 技术会成熟地应用于化工、发酵、食品等各个领域。

### 参考文献

- [1] 姜成林,徐丽华. 微生物资源开发利用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001.
- [2] Pallares J, Rodríguez S, Sanromán A. Citric acid production in submerged and solid state culture of *Aspergillus niger*[J]. *Bioprocess Engineering*, 1996, 15(1): 31-33.
- [3] Enhanced in situ dynamic method for measuring  $K_L a$  in fermentation media[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 47: 48-54.
- [4] 洪厚胜,骆巍,郭翠,等. L-赖氨酸发酵罐搅拌器的改造[J]. *现代化工*, 2010, 30(9): 83-85.
- [5] 王凯,虞军. 搅拌设备[M]. 北京:化学工业出版社,2003: 120-121.
- [6] 方明庠,薛才利,何德员. 喷环式好氧发酵罐在柠檬酸生产中的开发与应用[J]. *浙江化工*, 2000, 31(1): 4-6.
- [7] 葛建武. 160 m<sup>3</sup> 柠檬酸发酵罐节能改造实验研究[J]. *石河子科技*, 2007, (2): 6-7. ■

的塑料可充电电池。此外本研究成果对新型蓄电聚合物的合成、蓄电性聚合物的电化学生物性研究、有机记忆的研究、新型输送材料的研究等广泛的领域产生出很大的波及效应,可有效推动电池行业向绿色方向发展。

### 3 环境省授予奖

2011年环境省授予奖已经揭晓,授予东京理科大学理学部能源研究所环境光催化剂研究部门的Kudou Akihiko。他开发了一种粉末光催化剂,这种催化剂可以使水在太阳光的作用下产生氢气。

水在光催化剂作用下分解生成氢气,这种作为不依赖于化石燃料的太阳能燃料制造技术,被广泛关注。这是一种质朴的化学技术:使用水、太阳光和粉末光催化剂制备氢气。氢气不仅是一种可利用的清洁能源,而且是甲醇等液体燃料的主要原料。水发生光分解反应生成氢气,是太阳能转化为化学能的一种形式,被看作是人工光合作用。为了实现简便的光催化水分解,解决能源和环境问题,Kudou Akihiko先生进行了以下的研究,取得了丰硕的成果:

开发出了一种高效光催化剂( $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ )。这种催化剂在紫外光照射下,可使水分解成氧气和氢气气泡,证明了粉末类催化剂可以用于水分解化学反应的事实。该催化剂作为清洁能源制造技术的一个现实例子,被绿色和可持续发展化学网进行了多种形式的展示。另外,研究小组根据自己的光催化剂标准,设计研发了许多新的光催化剂。为了使水在太阳光条件下能分解开发了活性的Zscheme型光催化剂,即成功构建了人工光合作用的光催化剂系统。这种光催化剂系统,使用简便的粉末光催化剂,就可以将水分解生成氢和氧。同时开发了一种高活性的催化剂,可以在太阳能作用下催化含硫化物水溶液生成氢气,在工业生产中建立了利用光催化剂生成硫化氢的新工艺,生产工艺在常温、常压下进行,无需矿物燃料的燃烧。

他们在光催化剂使水分解生成氢气的研究领域取得的成就引起了很大的反响。多种多样的光催化剂材料的研发,为光催化剂科学的发展做出了巨大的贡献。同时光催化剂的研究范围,扩大到二氧化碳的资源化和工业废水中硝酸根离子消除的研究中。人工光合作用类型水分解反应,是一种利用化学方法保护环境的技术,预计这种技术将来将有广阔的发展前景。

### 4 绿色和可持续发展化学网直接授予奖

2011年绿色和可持续发展化学网直接授予奖授予宇部兴产株式会社的Ryoji cedar Department、Doi Takashi、Shirai Masashi、Yoshida Yoshihiro、Osamu Hide。他们研究开发了一种环境友好的香料合成方法。

2-甲基-3-(3,4-亚甲基)丙醛(基质金属蛋白酶)的特点是以甜瓜和西瓜为基础的郁郁葱葱香水气味。传统的基质金属蛋白酶(MMP)以生长在中国南部、越南和柬埔寨境内的黄樟和油樟科植物的根为原料,经过多种工艺而合成。然而无节制的乱砍乱伐和掠夺式的石油开采,造成的资源枯竭和森林破坏,已经成为一个严重的问题。黄樟和油樟也是合成毒品摇头丸的原料,从环保和反毒品角度出发,各国都在限制砍伐黄樟和油樟,禁止出口和进口,但事实上树木被继续砍伐。传统的基质蛋白酶生产方法,每生产1 kg需要200 kg的木材,提取率约为30%,对环境影响很大。

宇部兴产株式会社(MDB)以2-(4-吗啉基二硫代)苯并噻唑为原料完全利用化学合成了基质金属蛋白酶(MMP)。研究结果显示,MDB和丙烯醛衍生物在高选择性催化剂作用下,可以形成C—C单键。目前为止,实用芳香族衍生物丙烯醛C—C键形成反应还没有被发现,这是世界上实现工业化的第一个反应。利用这个新的催化反应,还可以生产医药中间体及其他香味化合物。本工艺由4个单元操作组成,反应都是催化反应,不使用有机溶剂,可以回收反应中过量的反应物(MDB和丙烯醛衍生物)。

自2004年开始商业化生产MMP以来,其生产安全稳定,产品品质高、环保,为取代传统生产方法打下了坚实的基础。到了2008年,该法生产的MMP几乎占据了百分之百的全球市场份额,日本已成为一个全球性的MMP标准产品和技术出口国。MMP市场需求和生产能力日益增加,2006年生产能力500 t/a,预计2011年将达到800 t/a。

利用此种方法合成基质金属蛋白酶,减少了对濒危物种黄樟和油樟的砍伐,每年可减少砍伐树木量估计超过50万株,有助于防止森林破坏,维护生物多样性。此外,在制造过程中,二氧化碳排放量是传统方法的1/40,每可年减少20万t以上的排放量。因此,此种方法生产基质金属蛋白酶,有助于环保和可持续发展。■