

## 海外纵横

## 2011年美国总统绿色化学挑战奖项目评述

吴树新,蔡明建,王光荣,沈玉龙

(唐山师范学院新型催化技术研究所,河北唐山063000)

**摘要:**介绍了2011年美国总统绿色化学挑战奖的获奖项目。5个奖项分别是:①Genomatica公司获得了绿色合成路线奖,他们开发了从可再生原料,以较低成本生产基本化学品1,4-丁二醇的路线;②绿色反应条件奖授予了Kraton Performance Polymers, Inc.。他们合成了一系列无卤素的、高渗透性的聚合物膜, NEXAR™。③Sherwin-Williams公司,研究出了一种水基醇酸丙烯酸涂料制备技术,这类涂料结合了醇酸类涂料的良好涂装性能和丙烯酸类涂料的低挥发性特点,因而获得了绿色化学品设计奖;④BioAmber公司因从事生物基琥珀酸(丁二酸)的生产和应用而获得小企业奖;⑤加利福尼亚大学,圣塔巴巴拉分校的Lipshutz教授设计了一种安全的表面活性剂,能在水中形成微小的液滴。有机化合物溶解到这些液滴中进行高效的反应。他的成果终结了化工反应中对有机溶剂的依赖,因此,学术奖授予了Lipshutz教授。

**关键词:**美国总统绿色化学挑战奖;2011年;评述**中图分类号:** TQ-9**文献标识码:** A**文章编号:** 0253-4320(2011)08-0086-04**Reviews of Presidential Green Chemistry Challenge Awards of USA in 2011**

WU Shu-xin, CAI Ming-jian, WANG Guang-rong, SHEN Yu-long

(Institute of Advanced Catalysis and Technology, Tangshan Teacher's College, Tangshan 063000, China)

**Abstract:** The awards and winners of the US Presidential Green Chemistry Challenge Awards in 2011 are introduced: ①Greener Synthetic Pathways Award: Genomatica, production of basic chemicals from renewable feedstock at lower cost; ②Greener Reaction Conditions Award: Kraton Performance Polymers, Inc., NEXAR™ polymer membrane technology; ③ Designing Greener Chemicals Award: The Sherwin-Williams Company, water-based acrylic alkyd technology; ④Small Business Award: BioAmber, Inc., integrated production and downstream applications of biobased succinic acid; ⑤Academic Award: Professor Bruce H. Lipshutz, University of California, Santa Barbara, towards ending our dependence on organic solvents.

**Key words:** Presidential Green Chemistry Challenge Awards of USA; the year 2011; review

2011年6月20日晚,在美国华盛顿,举行了第16届美国总统绿色化学挑战奖项目颁奖仪式。本文中对获奖项目进行介绍和分析。

**1 绿色合成路线奖**

Genomatica公司获得了绿色合成路线奖,他们开发了从可再生原料低成本生产基本化学品1,4-丁二醇的路线。1,4-丁二醇是一种大宗化学构件产品,可以用来生产如氨纶纤维等许多常用聚合物。利用尖端的生物工程技术,Genomatica公司研发了一种从糖发酵得到1,4-丁二醇的菌种。在商业化规模生产中,这种生物法制备1,4-丁二醇的路线,比以天然气为原料的方法,成本要低,可节省60%的能耗,减少70%左右的二氧化碳的排放。公司正在与几个大公司合作,拟共同将此项技术推向市场。

当前,许多大宗日用化学品包括一些单体,都是以天然气或者石油为原料。Genomatica公司致力于由生物基的原料制备化学品的研究,由可再生的资源如糖类、生物质或合成气为原料,制备基本和中间

体化学品,使这些化学品能够维持连续,不会因原料而断货。生物基原料生产化学品具有成本低、生产中碳足迹小的特点,用生物基原料取代石油基原料,这将具有上万亿美元的全球市场。Genomatica技术生产生物基产品,可以直接和下游生产工艺对接,不必对生产工艺进行改造。由于该技术生产的产品纯度较高,因此,还可降低下游生产中的副产品。

公司生产的第一个目标物就是1,4-丁二醇。1,4-丁二醇是生产氨纶纤维、汽车塑料、跑鞋和其他许多日用品的原料。世界范围内,其市场需求为2.8万亿磅(1磅=0.4536 kg),市场估值约为30亿美元。从2010年前半年开始,Genomatica公司一直以3000 L的小规模试生产,今年开始进行示范化生产。许多大的化学品公司使用Genomatica公司的生物基1,4-丁二醇为原料制备聚合物已经取得成功。这主要得力于,这种生物基原料完全适合石油基1,4-丁二醇的生产线。

对整个生产周期的初步评估表明,生物基生产路线比石油基的乙炔路线要节省60%的能耗。

收稿日期:2011-04-18

作者简介:吴树新(1968-),男,博士,教授,所长,主要从事新型催化剂和催化技术的研究,0315-3863196, tswushx@126.com。

由于生物基路线要消耗二氧化碳,因此,相当于降低了70%的二氧化碳的排放。生物基路线的发酵过程无需有机溶剂,且所用的水可以循环使用。由于制备1,4-丁二醇的发酵过程在接近常温、常压下进行,所以工作环境安全。这些特点从以下几个方面降低了生产成本:设备成本显著降低,生产过程成本节省15%~30%。Genomatica公司估算,当石油价格在45美元/每桶以上,或者天然气价格在每百万Btu(英国热量单位)3.5美元以上时,他们开发的生物基1,4-丁二醇就会显示出成本优势。

Genomatica公司拥有独特的、完整的生物生产设备和生产线以及宝贵的研发人才队伍,因此可以迅速研发出生产其他许多基本化学品所需的微生物和生产路线。按照传统化学工业消耗接近8%的化石原料计算,使用Genomatica公司的技术每年可以降低1亿t二氧化碳的排放。

Genomatica公司已经和许多大公司建立了合作关系,这些公司包括:Tate & Lyle, M & G, Waste Management, Mitsubishi Chemical,使得该生物基制备1,4-丁二醇的技术得以商业化规模推广。Genomatica公司预计将于2012年实现商业化规模的生产生物基1,4-丁二醇,他们还计划在美国、欧洲、亚洲相继建立生产基地。

## 2 绿色反应条件奖

绿色反应条件奖授予了Kraton Performance Polymers, Inc.。他们合成了一系列无卤素的、高渗透性的聚合物膜——NEXAR™。盐水的反渗透纯化是膜过滤技术的一个最大规模的应用。Kraton公司使用较少的溶剂制备了一系列无卤素的、高渗透性的聚合物膜。最大的效益还体现在使用中:同样条件下,利用NEXAR™反渗透膜可以比传统用的膜多纯化100倍的水,从而节省70%的膜成本和50%的能耗。

聚合物膜被广泛用于一系列纯化过程。膜的选择性可以使膜允许一些分子通过,而阻止其他分子通过。利用膜的纯化过程包括反渗透法脱盐过程,水的超级纯化以及盐和废酸的提取。膜的效率受限于水的通过速率,这个性质称为膜的通量。提高被纯化原料一边的压力能够提高通量,但较高的压力需要较高的膜强度。

Kraton公司研发的NEXAR™聚合物膜技术,可以满足需要较高的水或盐通量的场合。Kraton公司研发的NEXAR™聚合物膜为嵌段聚合物,不同链段提供不同功能:聚正丁基苯乙烯链段提供强度和硬度功能,乙烯-丙烯共聚物链段提供柔韧性,磺化苯乙烯-乙烯共聚物链段提供水或离子的通透功能,这类A-B-C-B-A 5嵌段共聚物在干燥和潮湿条件下都显示出高的强度和硬度。和其他聚合物合成过程相比,NEXAR™合成过程中,碳氢溶剂最多使用50%,根本不用含卤元素溶剂。最大的好处还体现在应用过程中。NEXAR™聚合物具有特别高的水通透量,比当前使用的反渗透膜高400倍。这就意味着将会显著降低能耗和材料的使用成本。数学模型结果显示一个中等大小的反渗透工厂,保守估计也能够节省70%的膜成本和50%的能耗成本。

在电渗析反渗透应用领域,NEXAR™聚合物的高强度可使膜的厚度大大降低,因此使膜材料成本降低了50%,也降低了由于膜的阻力而形成的能耗成本。更重要的是,NEXAR™聚合物可以消除当前在电渗析领域普遍使用的PVC膜。NEXAR™膜出色的水透过性能,还可以应用于空调等通风设备中,其高水分子渗透特性帮助水分子进行更有效的传输,同时利用排出室内的污浊空气来加热或冷却输送进来的新鲜空气,提高了整体机组的能源回收效能。在其他需要湿度调节的应用领域,比如高性能的纺织品或衣服,添加NEXAR™聚合物还具有环保功能,可以完全替代含卤素的聚合物如Nafion®聚合物和聚四氟乙烯。这样就避免使用危险的卤代反应的设备。

在电渗析反渗透应用领域,NEXAR™聚合物的高强度可使膜的厚度大大降低,因此使膜材料成本降低了50%,也降低了由于膜的阻力而形成的能耗成本。更重要的是,NEXAR™聚合物可以消除当前在电渗析领域普遍使用的PVC膜。NEXAR™膜出色的水透过性能,还可以应用于空调等通风设备中,其高水分子渗透特性帮助水分子进行更有效的传输,同时利用排出室内的污浊空气来加热或冷却输送进来的新鲜空气,提高了整体机组的能源回收效能。在其他需要湿度调节的应用领域,比如高性能的纺织品或衣服,添加NEXAR™聚合物还具有环保功能,可以完全替代含卤素的聚合物如Nafion®聚合物和聚四氟乙烯。这样就避免使用危险的卤代反应的设备。

(上接第85页)

### 参考文献

- [1] 万辉,管国锋,柏正奉,等. 醋酸-水体系复杂精馏过程模拟与优化[J]. 化学工程,2004,32(5):5-7.
- [2] 范辉. HAC-H<sub>2</sub>O 共沸精馏过程中共沸剂醋酸正丁酯的模拟研究[J]. 宁夏工程技术,2009,8(1):30.
- [3] 刘建新. PTA 氧化反应冷凝器传热传质行为分析[J]. 化工机械,2006,33(5):292-294.

- [4] 关键. 优化醋酸甲酯回收降低 PTA 装置醋酸单耗[J]. 聚酯工业,2006,19(6):32-33.
- [5] 郭天民. 多元气-液平衡和精馏[M]. 北京:石油工业出版社,2002.
- [6] 宋海华. 多级分离理论(一)精馏模拟[M]. 天津:天津大学出版社,2005.
- [7] 李绍军,曾根保,钱锋. 精对苯二甲酸装置溶剂脱水塔中对二甲苯累积量对分离效果的影响[J]. 华东理工大学学报,2008,34(1):24-26. ■

2010 年 Kraton 公司将 NEXAR™ 聚合物推广到美国、中国和德国。在 2010 年后 3 个月,完成了 10 t 的大规模试生产。

### 3 绿色化学品奖

Sherwin-Williams 公司,研究出了一种水基醇酸丙烯酸涂料制备技术,这类涂料结合了醇酸类涂料的良好涂装性能和丙烯酸类涂料的低挥发性特点,因而获得了绿色化学品设计奖。石油基醇酸涂料在使用、干燥过程中,会挥发出高含量的有机污染物。后来配方虽然得到改进,醇酸涂料中挥发性有机污染物含量虽然降低了,但涂装性能随之降低了。Sherwin-Williams 公司利用回收的苏打水瓶塑料(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、丙烯酸和大豆油合成了水基的醇酸丙烯酸涂料,挥发性有机物含量非常低。这类涂料结合了醇酸类涂料的良好性能和丙烯酸类涂料的低挥发性特点。2010 年,该公司生产了足够的这种新型涂料,与传统石油基涂料相比使用同量这些涂料,将会减少使用 800 000 磅的挥发性有机溶剂。

石油基原料的高成本和来源的不确定性,使得相关行业的生产可持续性降低。另外,臭氧运输委员会 the Ozone Transport Commission(OTC)和美国南部海岸空气质量管理局对挥发性有机物含量的严格控制,也急需开发低 VOC 的水基涂料取代有机溶剂基的涂料。

当前,丙烯酸酯乳液是水基低 VOC 涂料的主体,醇酸是有机溶剂基涂料的主体。上述这种简单的水基涂料很难满足使用醇酸涂料场合的所有要求。所以,必须对水基涂料配方进行改进,才能完全替代醇酸涂料。

为解决这一难题,Sherwin-Williams 公司遵循可持续性原则,研发了一种新颖的、低 VOC 水基醇酸-丙烯酸涂料制备技术(LLAD)。核心就是低 VOC 和醇酸-丙烯酸分散技术。这种聚合物分散体系含有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的片段,用来提供强度、硬度和抗水解性能;还具有丙烯酸酯的功能,用来改进干燥时间和耐用性。还含有来自大豆油的功能,用来促进膜的形成,展现光泽性能,柔韧性和完整性。

Sherwin-Williams 公司研制的这种水基的醇酸-丙烯酸涂料制备技术满足了关键场合的要求。如建筑和工业设备的涂装所需要的醇酸树脂具有的那些功能,但同时具有酯类涂料的低 VOC 含量,不

使用表面活性剂以及优异的抗水性能等特点。Sherwin-Williams 公司的水基醇酸-丙烯酸涂料结合了醇酸树脂和丙烯酸酯两类涂料各自的优点于一身,既有醇酸的可用性和修饰性如光泽性、粘结性和抗潮性,还有丙烯酸酯涂料的低 VOC 含量,低气味和涂料不泛黄的特性。

利用这种醇酸-丙烯酸分散技术,Sherwin-Williams 公司生产了大量这种具有低 VOC、高性能的涂料,被 ProClassic Waterbased Acrylic Alkyd, ProMar 200 Waterbased Acrylic Alkyd 以及 ProIndustrial Waterborne Enamel 公司销售。这样,仅在 2010 年,Sherwin-Williams 公司就已经减少了 800 000 磅的 VOC 溶剂和其他石油基原料的使用。

### 4 小企业奖

BioAmber 公司因从事生物基琥珀酸(丁二酸)的生产和应用而获得小企业奖。琥珀酸是一种真正的“平台分子”,由它可合成其他很多重要的化学品。然而,由化石燃料提炼琥珀酸,由于成本高限制了其应用。BioAmber 公司利用可再生的原料,并采用能源部授权使用的一种生物催化剂 *E. coli*,通过生物催化反应,合成出了琥珀酸,采取一种新型的纯化过程进行提纯,使琥珀酸的生产成本大大降低。BioAmber 工艺比化石燃料生产琥珀酸工艺节省 60% 的能耗成本。留下较少的碳足迹,生产成本节省 40%。

传统上,琥珀酸一直是由石化基原料生产。除了应用于食品、药物和化妆品等行业,还是合成许多化学品和聚合物的平台分子。BioAmber 公司研发了用生物基原料发酵法替代石油基原料方法生产琥珀酸,形成了一整套能够进行商业化规模生产的技术。自 2010 年初,BioAmber 建立了世界上唯一的大规模、致力于生物基琥珀酸生产的工厂,利用葡萄糖发酵法生产琥珀酸。投资 3 000 万美元的这个工厂,包括一套完整的、连续的生产流水线。

BioAmber 认为,他们用发酵法得到的琥珀酸是第一个用来代替石油基化学品的生物基化学品。BioAmber 已经成功把能源部授权使用的 *E. coli* 催化剂用于生产并具备了一条新型的水基纯化过程生产线。发酵过程中,pH 为中性,但却没有显著的副产品产生。BioAmber 技术生产琥珀酸可比石油基生产成本降低 60%。即使石油价格每桶在 40 美元以下,BioAmber 技术比石油基生产技术还显示出明显的成本优势。BioAmber 生产琥珀酸的成本优势

给了化学品市场极大的信心。这包括使用新工艺替代石油基工艺生产琥珀酸,也包括研发琥珀酸新的应用领域。琥珀酸可以直接取代一些化学品,如合成聚氨酯的1,6-己二酸,制备防冰剂使用的高度腐蚀性的乙酸盐。BioAmber技术也使得以下几个过程在经济上具有了可行性:①将生物基的琥珀酸转化成可再生的1,4-丁二醇或其他C<sub>4</sub>的化学品;②合成琥珀酸酯,可用作无毒溶剂,或者替代在聚氯乙烯和其他聚合物中使用的邻苯二甲酸酯类增塑剂;③合成具有可生物降解的、可再生性能的塑料。BioAmber公司率先开发了改性的聚丁二酸丁二醇酯(mPBS),这种50%生物基的聚酯,具有良好的抗热性(可以超过100°C)和可生物降解性能(依据ASTM D6400标准)。相同条件下,相比于石油基生产过程,BioAmber生产过程降低能耗约60%,不仅不产生二氧化碳,而且还消耗一定量的二氧化碳。2011年,BioAmber计划在北美构造1台生产能力为20 000 t的设备。设备投入使用后,每年将捕获8 000 t的CO<sub>2</sub>,相当于8 000架次城际飞机飞行一年的排放量或2 300部微型汽车一年的排放量。

BioAmber公司还和几个大公司签署了合作协议。这些大公司包括:Cargill, DuPont, Mitsubishi Chemical,和Mitsui & Co.。生物基琥珀酸商业化规模生产,将会扩大市场,并从源头上降低污染物排放,对于由琥珀酸为原料制备的化学品来说,在它整个生命周期各个环节,都会带来健康效益。

## 5 学术奖

加利福尼亚大学,圣塔巴巴拉分校的Lipshutz教授设计了一种安全的表面活性剂,能在水中形成微小的液滴。有机化合物溶解到这些液滴中进行高效的反应。他的成果终结了化工反应中对有机溶剂的依赖,因此,学术奖授予了Lipshutz教授。许多化学品的生产过程都要依赖于有机溶剂,这些有机溶剂大都属于挥发性的、有毒和易燃的。化学品生产商每年使用上百万磅的有机溶剂,其中大部分最后都成为废物。由于许多化学品不能溶解到水中,也不能和水反应,所以,水本身是不能取代有机溶剂作为反应媒介的。Lipshutz教授设计了一种安全的表面活性剂,能在水中形成微小的液滴。有机化合物能溶解到这些液滴中进行高效的反应。这样就用水取代有机溶剂作反应介质。

有机溶剂常被用作有机反应的反应介质,也是世界化学品生产过程中产生废物的主要来源。许多

有机溶剂是由石油提炼的,具有挥发性、易燃性和毒性。一般来说,有机反应不可能在水中进行,因为反应物都是不溶性的。一般的表面活性剂可以提高有机反应物在水中的溶解性,但他们经常会使反应物形成乳液,从而降低反应速度。Lipshutz教授设计了一种新颖的第二代表表面活性剂,称为TPGS-750-M,它是一种特殊设计的表面活性剂。这种表面活性剂由一些安全、廉价的成分所构成,如维生素E(tocopherol)、琥珀酸(一种细胞呼吸作用的中间产物)和甲氧基聚乙二醇(一种普通的、容易降解的亲水基团,被称为MPEG-750)。

TPGS-750-M在水中形成纳米胶束,亲油集团伸向胶束内部,亲水基团朝向胶束外面。很少量的TPGS-750-M在水中自发形成的直径50~100 nm的胶束(micelles),就可以提供足够的作为有机反应的纳米反应器,TPGS-750-M可以根据具体的有机反应比如交联-耦合反应,调整合适的尺寸大小。反应物和催化剂溶解在胶束中,浓度相当大,因此在室温下,反应就有极大的反应速度,无需额外的能耗。

许多普通的过渡金属催化的有机反应都可以在室温下,含有TPGS-750-M胶束的水中进行,得到较高的产率。这些反应包括钌催化的烯炔易位反应(Grubbs)、钯催化的交联-耦合反应(Suzuki, Heck, and Sonogashira)、非对称的胺化反应、烯丙基胺化反应、硅烷化反应、芳香基硼化反应。甚至钯催化的芳香环上碳-氢键活化形成新的碳碳键的反应也能在室温下进行,这简直是个创举。反应后的产品可以直接得到分离,使用其他表面活性剂场合下出现的发泡现象都没有出现。表面活性剂的循环应用很容易实施:只需把不溶于水的产品经过萃取分离,含有表面活性剂的水就可以直接回用,活性基本不变。

下一代表表面活性剂将考虑把催化剂锚定在表面活性剂上,使其在水中形成的胶束具有反应容器和催化反应的双重功能。通过这种锚定方式,催化剂特别是一些稀土催化剂每次消耗的量可以大大减少。

总之,使用较小量的环境友好表面活性剂在水中形成大量纳米胶束的技术,为化学工业过程提供了良好的反应介质,从而可以替代大量的有机溶剂。同时,对所用的水无特殊要求,甚至可以是海水。目前,Sigma-Aldrich试剂公司正力推这一特殊的表面活性剂TPGS-750-M,使它能够在更多的实验室研究中得到应用。■