

海外纵横

2009 年美国总统一绿色化学挑战奖项目评述

刘长虹, 吴树新, 董玉环, 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 2009 年美国总统一绿色化学挑战奖的获奖项目。5 个奖项分别是:①Eastman 化学公司获得了绿色合成路线奖。他们开发了不使用溶剂的生物催化技术,生产用于化妆品和个人护理产品的配料——酯类物质。②绿色反应条件奖授予了法国电机公司。他们发明了一种安全、低温、快速、准确分析蛋白质的方法。③宝洁公司与库克复合材料和聚合物公司共同获得了绿色化学品设计奖。他们在涂料和油漆配方中使用生物基的 Chempol[®]树脂和 Sefose[®]蔗糖酯,得到了高性能、低 VOC 的醇酸油漆和涂料。④小企业奖获得者是 Virent 能源系统公司。他们开发了 BioForming[®]过程,催化植物糖转化为液体碳氢燃料。⑤卡内基梅隆大学(Carnegie Mellon University)的 Krzysztof Matyjaszewski 教授因提出了在铜催化剂和环境友好还原剂作用下,原子转移自由基聚合的新方法而获得了学术奖。

关键词:美国总统绿色化学挑战奖;2009 年;评述

中图分类号:TQ-9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)07-0085-04

Reviews of Presidential Green Chemistry Challenge Awards of USA in 2009

LIU Chang-hong, WU Shu-xin, DONG Yu-huan, 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 2009 are introduced:① Greener Synthetic Pathways Award: A solvent-free biocatalytic process for cosmetic and personal care ingredients, Eastman Chemical Company;② Greener Reaction Conditions Award: Innovative analyzer tags proteins for fast, accurate results without hazardous chemicals or high temperatures, CEM Corporation;③ Designing Greener Chemicals Award: Chempol[®] MPS resins and Sefose[®] sucrose esters enable high-performance low-VOC alkyd paints and coatings, The Procter & Gamble Company Cook Composites and Polymers Company;④ Small Business Award: BioForming[®] process——catalytic conversion of plant sugars into liquid hydrocarbon fuels, Virent Energy Systems, Inc.;⑤ Academic Award: Atom transfer radical polymerization, low-impact polymerization using a copper catalyst and environmentally friendly reducing agents, Professor Matyjaszewski, Carnegie Mellon University.

Key words: Presidential Green Chemistry Challenge Awards of USA; the year 2009; review

始于 1996 年,由美国环境保护署(the U.S. Environmental Protection Agency)发起的美国总统绿色化学挑战奖(Presidential Green Chemistry Challenge Award)是美国国家级奖励,奖给学校或工业界已经或将要通过绿色化学显著提高人类健康和环境的先驱工作,得奖者可以是个人、团体和组织。2009 年 6 月 22 日,第 14 届美国总统绿色化学挑战奖颁奖仪式在华盛顿举行。本文对 2009 年的 5 个获奖项目进行了介绍。

1 绿色合成路线奖

Eastman 化学公司获得了绿色合成路线奖。他们开发了不使用溶剂的生物催化过程,生产用于化妆品和个人护理产品的配料——酯类物质。酯类物

质是生产化妆品和个人护理产品的一类重要配料。通常合成酯类物质的过程都是条件比较苛刻的化学方法,使用强酸和危险性溶剂,消耗很多能量。Eastman 化学公司的新路线利用固定化酶生物合成酯类物质,节约了能量,也避免使用强酸和有机溶剂。由于反应介质温和,所以这一合成路线允许使用易被生物利用的天然原料合成酯类物质,这在传统路线中是不可想象的。

化妆品和个人护理产品是一大类具有一定配方的专一化学品。酯类物质是一类重要的配料,可以用作润滑剂、乳化剂或配方中特殊功能的物质。据估计,2006 年在北美地区用于生产润滑剂和乳化剂的酯类物质达到 5 万 kg。合成这些酯类物质一般是采用强酸催化剂,在较高温度下进行。还需要消耗

大量的能量进行分离,去除产物中的副产品。其他方法生产化妆品用酯类物质需要使用有机溶剂,因此对工人和环境都会带来潜在的危险。使用天然的、环境可靠的原料在化妆品生产中日益盛行,全新的合成路线成为化妆品生产领域的迫切需求。

2005年,Eastman公司的科学家就开始研究用酶作催化剂来生产酯类物质。现在,该公司已经掌握了在温和条件下,经过酶催化酯化反应合成一系列酯类物质的技术。通过去除副产物,酯化反应可以有很高的转化率。这些副产物可能是来自于酸参与的酯化过程中的水,或者是酯交换过程产生的低级醇。温和的反应条件不会产生令人讨厌的颜色和味道。所使用的固定化酶如脂肪酶很容易过滤去除。酶催化转化的专一性和较低的反应温度,这些都减少了副产品的产生,提高了产率,节省了能量。

不饱和脂肪酸这类物质在传统强酸反应路线中,极易被氧化,所以不能作为原料。而Eastman公司的生产路线则不会出现这种现象,因此可以选择含有不饱和脂肪酸的天然材料作为原料,也就得到前所未有的酯类物质。使用不同的醇和酸,该公司已经生产了几百吨这种具有不饱和结构的酯类物质。这种生物催化过程甚至能合成具有超级功能的新产品。比如可以用4-羟基苯甲醇和乙酸来合成两种特殊的酯,这种发生在苯甲基上的酯化过程只能通过酶催化路线得到。这种特殊的酯能够抑制酪氨酸酶的活性,这种酶催化黑色素的合成。因此,使用加入这种特殊酯的化妆品,就可以有效降低皮肤色素沉积的可能性,维持使用者肤色的一致性。

利用Eastman公司的生物催化过程每生产1kg产品,能够节省10多升有机溶剂。这种方法生产的酯纯度足够高,所以节省了反应后的许多工序。对这一生物过程的早期评估表明,比起传统过程,新过程具有很多优势,特别是在能量利用方面。总之,这一新过程在质量、产量、成本和环境影响等方面都比传统过程有了极大改善。一些大的化妆品公司现在正在考察拓宽Eastman酯类物质的其他用途。包括由米糠油合成的用作润滑剂的酯,用作润滑剂的甘油酯和许多具有较好应用前景的新配料。

2 绿色反应条件奖

绿色反应条件奖授予了法国电机公司(CEM Corporation)。他们发明了一种安全、低温、快速、准确分析蛋白质的方法。每年,实验室都会检测数百万吨食物样品以确定其中蛋白质含量,这样的测试

通常需要使用大量的危险品和能量。CEM公司开发了一种快速自动分析过程,使用的有毒试剂和能量大大降低,每年能够消除在传统测试过程中产生的550万磅(1磅=0.454kg)危险废物。而且这种方法能够区分蛋白质和其他用于提高食物含氮量的掺杂化学品如三聚氰胺等。

最近世界各国奶粉、宠物食品中使用三聚氰胺以冒充蛋白质的事件被曝光,使得准确检测蛋白含量势在必行。标准凯氏燃烧法能够测量样品中总氮含量,但是不能区分三聚氰胺和蛋白质。凯氏测试使用硫酸、氢氧化钠、盐酸、硼酸介质,还要使用催化剂硫酸铜、硒或汞。完成这些测试需要使用危险材料 and 高温下进行,所以必须是受过训练的化学家才能胜任。

在Sprint™快速蛋白分析仪使用了自动化技术,能够迅速识别蛋白质并提供快速、准确的结果。CEM的专有iTAG™解决方案中,是通过监测样品中组氨酸、精氨酸和赖氨酸的存在而鉴定蛋白质的存在,因为在常见的蛋白质中都含有这3个基本氨基酸。这一过程是通过检测试剂中含有的一个酸性基团,很容易地和碱性氨基酸进行键合而实现。另外,iTAG™方案试剂中还含有许多芳香基团,这些基团容易吸收光,出现橙色。键合蛋白的iTAG™可以经过过滤器除掉,剩下的iTAG™通过比色法测定。根据比色法测定结果,计算蛋白含量。在Sprint™技术中,除蛋白中氮之外的其他任何氮包括三聚氰胺中的氮,都不与检测试剂作用。

这一检测方法,能够随时检测食物、宠物食品从原料到成品整个加工过程中蛋白质的准确总含量,保证了产品的质量和营养能够达标。Sprint™技术可以用于实验室中检测,也可以在生产工艺中或对进场的原材料实现迅速检测。这套方法不需要专门训练的化学家就能得到准确结果。

Sprint™技术使用了一种绿色化学原理:该方法中使用的检测试剂是无毒的、稳定和水溶的。这一技术应用过程中,不会产生凯氏方法测试中产生的危险废物。而且,Sprint™方法不必在高温下进行,所以比起凯氏或者燃烧法测试过程就更安全。Sprint™方法还更快捷,大多数样品2~3min就能完成测定,而传统方法完成一个测试需4h。它使用一次性的过滤器、瓶子、盖子等。其他能够接触样品的用具都具有自清洁的特性。正是具有快速、准确、廉价和安全的特性,Sprint™技术被提议为测试蛋白质的首选方法。这一方法的可信度已经被AOAC(As-

sociation of Analytical Communities) and AACCC International 等权威机构所证实。这一技术已在 2008 年实现了商业化。

3 绿色化学品设计奖

宝洁公司与库克复合材料和聚合物公司(The Procter & Gamble Company Cook Composites and Polymers Company)共同获得了绿色化学品设计奖。他们在涂料和油漆配方中使用生物基的 Chempol[®]树脂和 Sefose[®]蔗糖酯,得到了高性能、低挥发性有机物(VOC)的醇酸油漆和涂料。常规石油基的“醇酸”漆具有持久、高光泽的特点,但使用有害溶剂。宝洁公司和库克复合材料和聚合物公司,使用生物基 Sefose[®]油取代石油为基础的溶剂,提出了一种新的涂料配方。涂料配方中使用这种由糖和植物油提炼得到的 Sefose[®]油,使传统生产高性能醇酸树脂涂料所需的溶剂减少一半多。由于含有较少的溶剂,新涂料产品在使用过程中将有助于改善工人的安全,涂料干燥过程中释放的难闻气味也大大降低,有助于改善室内空气的质量。

使用溶剂型的醇酸树脂涂料具有低廉、高性能的特点,所以在建筑涂装、工业金属、农业和建筑用的设备涂装等方面都有着广泛应用。在美国和全世界,数百万加仑的这些油漆和涂料在销售。传统的醇酸树脂涂料需要大量的挥发性溶剂溶解有机组分以获得合适的黏度。这些溶剂的挥发正是形成臭氧和烟雾层的原因。虽然低挥发性的醇酸涂料已经存在,但性能比较低劣。有的干燥时间长,有的虽然不含挥发性溶剂的,但价格昂贵,且经常具有令人讨厌的气味或者其他低劣的性能。含低挥发性有机物的水基的丙烯酸乳胶漆在实践中也有应用,但比起溶剂型的醇酸涂料,其光泽性差,同时抗腐蚀的能力也大大降低,使用受到限制。

宝洁公司和库克复合材料和聚合物公司合作开发了一种新的醇酸树脂生产技术。这一技术使溶剂基醇酸树脂涂料配方中溶剂的使用量减少一半多。在这一新配方中,他们使用了 Sefose[®]蔗糖酯,这种酯由含蔗糖的可再生材料通过与脂肪酸发生酯化反应而得到,反应无需溶剂。产品的分子结构和功能基团的密集程度可以选择具有不同脂肪酸链长度分布、不饱和程度不同的天然油或者控制酯化程度来实现。在使用过程中,漆膜中的蔗糖脂肪酸树脂发生自动氧化并和其他组分交联形成完整的涂层。Chempol[®] MPS 醇酸树脂的独特配方使得漆膜具有

干燥快、高光泽、高强度、含有可再生成分多等特点。

利用 Chempol[®] MPS 代替传统的醇酸树脂漆带来以下变化:①减少使用的挥发性有机物相当于 700 万辆小汽车每年的排放总量;②每年降低的臭氧总量达 215 kt;③由于使用溶剂减少和生物基的树脂的使用,每年相当于减少使用 9 万桶(1 桶 = 0.159 m³)原油。若以形成等面积等厚度的干燥漆膜计算成本的话,Chempol[®] MPS 与传统产品相比具有相当的优势。

2008 年 10 月,CCP 公司投产生产 Chempol[®] MPS,并在涂装工业中积极推广使用。此外,宝洁公司还正在尝试用这种生物基的蔗糖脂肪酸酯替代石油基的润滑油。

4 小企业奖

小企业奖获得者是 Virent 能源系统公司。他们开发了 BioForming[®]过程,催化植物糖转化为液体碳氢燃料。Virent's BioForming[®]过程是一种水相中的催化转化过程。它由植物中的糖、淀粉或者纤维素为原料提炼汽油、柴油或航空汽油。除了植物自身的能量外,这一过程只需较少的额外能量输入。这一生产过程机动性很强,可以根据市场需求,灵活调整生产工艺生产不同的燃料。在现有价格情况下,这些产品与传统石油基的燃料有竞争能力。植物属于可再生的原料,这就大大降低了人类对石化燃料的依赖性。

Virent 能源系统公司已经发现并正在开发一种新型的绿色合成路线,将植物糖转换成常规碳氢燃料和化学品。Virent 能源系统公司的 BioForming[®]过程结合了传统的石化精炼技术和水相催化重整技术。由石化炼制技术得到的碳氢分子,通过这种以植物为原料的炼制技术也可以得到。首先,水溶性碳水化合物进行催化加氢;然后,经水相中催化重整的产物主要是糖类物质和醇类物质,在专门的异相金属催化剂作用下和水发生反应得到氢和化学中间体;最后经过一整套催化路线,把这些化学中间体转化成汽油、柴油、航空汽油。该技术还生产烷烃气体燃料和其他化学品。利用 Virent 能源系统公司的 BioForming[®]平台可以从某一种原料产生多种终端产品,因此,可根据市场情况及时调整产品结构。

相对于其他生物质转化系统,Virent 能源系统公司的技术拓宽了原料范围,提供了更多的净能源,还可以利用现有生产设施进行生产。这个过程可以使用任何食物或非粮食生物质,可根据所用原料不

同,轻松改变工艺。与生物发酵工艺对原料的苛刻要求不同,Virent 能源系统公司的技术对原料的适合性很强,可以用糖和淀粉的混合物、多糖作为原料,还可以采用来自纤维素生物质的 C₅ 糖和 C₆ 糖。这一技术使单位面积上生产的植物的利用率大大提高,也就大大提高了农民的收益。该技术需要的能源投入不大,而且完全可以再生。Virent 能源系统公司的高能量生物燃料与水可以自然分离,因此避免了耗能较高的蒸馏分离和收集等技术。从 Virent 过程得到的碳氢燃料可以替代相应的石油产品,因为在组成、功能和性能上相同;在发动机、燃油泵和管道上,二者运行的都很好。初步成本分析表明,原油价格每桶在 60 美元时,Virent 能源系统公司的 BioForming[®] 过程得到的产品就可以和石油为基础的燃料、化学品产品进行竞争。

该 BioForming[®] 过程可以促进利用非粮食植物糖来取代石油作为能源,从而既减少对石化基碳氢化合物的依赖,又不会对全球水资源和食品供应造成影响。BioForming[®] 过程生产的燃料,与石油基生产的乙醇相比,获得同样的热值,成本只有后者的 70% ~ 80%。该 BioForming[®] 平台技术已接近商品化。2008 年期间,Virent 能源系统公司生产了超过 40 kg 的生物汽油用于发动机试验,并开始建造第 1 个产能 1 万 gal/a (1 gal = 4.546 L) 的工厂进行批量生产。

5 学术奖

卡内基梅隆大学 (Carnegie Mellon University) 的 Krzysztof Matyjaszewski 教授因提出了原子转移自由基聚合的新方法而获得了学术奖。原子转移自由基聚合 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) 技术就是在铜催化剂和环境友好还原剂的作用下,合成分子质量很窄的聚合物的一种新技术。在制造重要的聚合物,如润滑油、粘合剂和涂料时都要使用很多危险化学品。Matyjaszewski 教授开发了一种被称为“原子转移自由基聚合 (ATRP)”的制造聚合物的方法。该过程使用的化学品是无害环境的,如作为还原剂的抗坏血酸 (维生素 C),只需要较少的催化剂。原子转移自由基聚合技术已被授权给世界各地的制造商以减少使用危险化学品的风险。

全球范围内,每年合成约 4 000 亿磅聚合物,有一半是通过自由基聚合过程。随着可控自由基聚合技术 (CRP) 的发展,现在已经能够精确控制聚合物

分子结构,合成出预期的高分子材料。原子转移自由基聚合 (ATRP) 就是这样一个技术。该技术 1995 年是由 Krzysztof Matyjaszewski 教授提出,中国旅美博士王锦山在卡内基梅隆大学 (Carnegie Mellon University) 跟随 Krzysztof Matyjaszewski 教授做博士后研究工作时首次发现的。它是一种由过渡金属引发、控制聚合的过程。从 1995 年起 Matyjaszewski 教授和他的团队已发表 500 多篇关于自由基聚合的科学论文。这些论文被引用超过 30 000 次,使 Matyjaszewski 教授成为 2008 年在化学领域第二大被引用的研究者。人们对原子转移自由基聚合的这种爆炸性兴趣是因为这一技术不仅简单而且能够“量身定做”具有特殊用途的功能高分子。原子转移自由基聚合已成为最通用的和强大的自由基聚合方法。

Matyjaszewski 教授一直致力于不断提高合成过程的环境友好性。在过去的 4 年里,他和他的团队开发了新的催化体系,大大减少了过渡金属的浓度,同时保持良好的控制聚合及聚合物结构的能力。最新的成果包括:电子转移产生活性自由基方法 (AGET, 2004 年),电子转移再生活性自由基的方法 (AGRET, 2005 年) 和持续的活性自由基再生方法 (ICAR, 2006 年)。这些方法解决了在标准的工业条件下,催化剂的制备、储存和使用的诸多问题,催化剂可以转化成稳定的氧化态或直接使用。最近的 ARGET 技术在 ATRP 过程中的应用,使铜催化剂在环境友好的还原剂如胺、糖或抗坏血酸存在条件下浓度从 1×10^{-3} 降低到 1×10^{-6} 。应用 AGET、ARGET 方法,通过 ATRP 过程可以得到纯嵌段共聚物。

这种新开发的 ATRP 过程,允许氧化态的催化剂前驱体用于均一水相、分散相 (包括细乳液、反相微乳液、微乳液、乳液和悬浮液) 和无溶剂的体相聚合。Matyjaszewski 教授的工作开辟了一条新的生产先进高分子材料的“绿色”合成路线。原子转移自由基聚合已成为工业生产聚合物的重要手段。自 2003 年以来,原子转移自由基聚合技术已授权给 8 ~ 40 个资助过该项研究的企业使用。这些企业包括 PPG, Dionex, Ciba, Kaneka, Mitsubishi, WEP, ATRP Solutions 和 Encapson。拥有该项技术的厂商,已经开始商业化生产高性能、低危险性、安全的高分子材料,包括密封剂、涂料、粘合剂、润滑剂、添加剂、颜料分散剂和用于电子信息、生物医药、保健和美容等方面的材料。■