

海外纵横

2010年美国绿色化学挑战奖项目评述

刘长虹, 吴树新, 曹文华

(唐山师范学院, 河北唐山 063000)

摘要:介绍了2010年美国绿色化学挑战奖的获奖项目。5个获奖奖项分别是:①美国DOW化学公司和德国BASF公司共同获得了绿色合成路线奖。他们共同研发了利用过氧化氢作为氧化剂制备环氧丙烷的新路线。②绿色反应条件奖授予了Merck & Co Inc公司和Codexis Inc公司。两家公司研制了一种改进的转氨酶,使2型糖尿病的治疗药物Sitagliptin合成条件更符合绿色化学要求。③设计绿色化学品奖授予了Clarke公司。他们合成了一种改进型的多杀菌素,针对灭杀蚊子幼虫非常有效。④学术奖授予了加州大学洛杉矶分校的廖俊智教授领导的团队。他们利用生物技术,开发了利用二氧化碳合成链醇的方法,实现了二氧化碳的循环利用。⑤小企业奖获得者是一家致力于可再生技术的石油公司——LS9, Inc.,他们利用生物技术研制了可用作燃料和化学品的产品:Renewable Petroleum™。

关键词:美国总统绿色化学挑战奖;2010年;介绍

中图分类号:TQ-9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)07-0086-04

Reviews of Presidential Green Chemistry Challenge Awards of USA in 2009

LIU Chang-hong, WU Shu-xin, CAO Wen-hua

(Tangshan Teacher's College, Tangshan 063000, China)

Abstract: The awards and winners of the US Presidential Green Chemistry Challenge Awards in 2010 are introduced:①Greener Synthetic Pathways Award: The Dow Chemical Company and BASF, Innovative, environmentally benign production of propylene oxide via hydrogen peroxide;②Greener Reaction Conditions Award: Merck & Co., Inc. and Codexis, Inc., Greener manufacturing of sitagliptin enabled by an evolved transaminase;③Designing Greener Chemicals Award: Clarke, Natular™ Larvicide; Adapting spinosad for next-generation mosquito control;④Academic Award: James C. Liao, Ph. D., Easel Biotechnologies, LLC, University of California, Los Angeles; Recycling carbon dioxide to biosynthesize higher alcohols;⑤Small Business Award: LS9, Inc., Microbial production of renewable petroleum™ fuels and chemicals.

Key words: Presidential Green Chemistry Challenge Awards of USA; the year 2010; 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。2010年6月22日,举行了第15届颁奖仪式。本文对2010年的5个获奖项目进行了介绍。

1 绿色合成路线奖

该奖项授予了美国陶氏(Dow)化学公司和德国巴斯夫(BASF)公司。他们共同研发了利用过氧化氢作为氧化剂制备环氧丙烷的新路线(HPPO)。环氧丙烷(PO)是世界上用量最大的工业化学品之一,也是合成许多工业品的原料之一,如去污剂、脂肪族聚氨酯、溶冰剂、食品添加剂、个人护理用品等。传统生产环氧丙烷的路线中产生许多副产品,还有大

量废物。Dow化学公司和BASF公司共同研发了利用过氧化氢作为氧化剂制备环氧丙烷的新路线,消除了大多数废物的产生,极大降低了水和能源的使用量。

PO是世界上用量排在前30位的化学中间品之一,全世界每年需求量估计超过140亿磅(1磅=0.4536 kg)。作为合成工业和商业用品的1个关键原料,PO具有广泛的应用,如合成脂肪族聚氨酯、丙二醇和乙二醇醚。这些产品广泛应用于汽车、家具和个人护理品方面。PO的传统合成路线中存在2个问题:一是产生大量副产品,二是需要反复使用有机中间体。由于需要使用氯乙醇或者一系列大量的有机过氧化物,因此会生成诸如正丁醇、苯乙烯单体和异丙苯等副产品和废物。虽然许多副产品可以回收、出卖,然而其需求量远远小于PO需求量,因此,这些副产品存在着供大于求的市场困境。

HPPO工艺产率高,副产品仅有水。Dow-BASF

收稿日期:2010-06-24

作者简介:刘长虹(1970-),女,大学,实验师;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,通讯联系人,

tswushx@126.com。

催化剂使用的是 ZSM-5 型分子筛,这种分子筛孔道直径为 0.5 nm,其结构中钛原子取代了四面体配位环境中的百分之几的硅原子。利用这种催化剂,使得过氧化氢和丙烷几乎可以一步合成环氧丙烷。

丙烷与过氧化氢环氧化的反应在固定床反应器中进行,以甲醇为溶剂,反应的温度和压力比较温和。该反应的特点是“两高”——同时具有高的丙烷转化率和高的环氧丙烷产率,过氧化氢被全部转化为产品。与使用有机过氧化物相比,HPPO 过程使用足够少的过氧化物,反应完成后,反应物全被转化。因此,省去了过氧化物的回用环节。新过程副产品只有水,省去了收集和纯化副产品,生产设备成本降低了 25%。

HPPO 过程也具有较大的环境优点。与传统工艺比,它降低了 70% ~ 80% 废水的生成,节省了 35% 的能源消耗。BASF 公司通过对大量 PO 生产过程的经济效益分析发现,HPPO 过程生产成本最低,同时对环境的负面影响最小。2008 年 BASF 公司在比利时的安特卫普(Antwerp)生产设备基地,成功将 HPPO 过程商业化,还计划 2011 年在泰国的麦普塔普特(MAP TA PHUT)建成第 2 家基于此技术的生产厂。

2 绿色反应条件奖

该奖项授予了默克(Merck & Co., Inc.)公司和克迪科斯(Codexis, Inc.)公司。两家公司研制了一种改进的转氨酶,使 2 型糖尿病的治疗药物——西他列汀(Sitagliptin)合成条件更符合绿色化学要求。Sitagliptin 是治疗 2 型糖尿病的药物 Januvia™ 中的活性成分。他们共同研制了第 2 代合成西他列汀的绿色路线:合作开发了一种酶催化剂用来代替金属催化剂,利用酶催化反应合成西他列汀,提高了反应产率和生产的安全性。初步研究表明,这种新型的酶催化剂对于合成其他药物的反应也很有用。

Januvia™ 是一种重要的治疗 2 期糖尿病的药,全球有很高的需求。西他列汀是这种药的活性成分。当前合成该活性成分的方法主要是利用无保护的胺烯进行不对称加氢催化反应,这是一种新型、高效的反应。不足之处在于加氢反应需要 250 Psi (1 Psi = 6 894. 76 Pa) 的高压,由于空间立体选择性差,还需要后续的晶化步骤,所以需要配备昂贵的、特殊的生产设备;同时,所用催化剂为贵金属钌催化剂。

两家公司均意识到原则上转氨酶可以通过把前

躯体 Ketone 直接转化成所需要的手性胺,从而改善合成西他列汀的过程。Merck 公司尝试了所有能够获得转氨酶,但都没有发现对西他列汀酮具有活性。后来,Merck 公司开始和 Codexis 公司合作,开发了一种改进合成西他列汀的绿色路线。最初他们发现一种 R 构型选择性转氨酶对西他列汀酮的结构类似,分子质量较小的阻断甲基酮具有一些活性。后来,Codexis 公司通过改进一种生物催化剂,使一种新型的催化加氢路线成为可能。改进的转氨酶的活性比原来提高了 25 000 多倍,同时,几乎不产生不具有药物活性的 S 构型西他列汀酮。这种直接的、酶催化的反应过程,不需要高压氢化,不必使用钌和铁等金属催化剂,也不必有后续的手性纯化步骤。其优势在于:使用酶催化反应路线,使现有设备的生产能力提高 56%,反应产率提高 10% ~ 13%,还从总体上降低了 19% 的废物的产生。

这种改进的转氨酶被证明是由酮直接合成 R 构型的胺,是这一类反应的通用催化剂。这种酶催化反应也包含着重要的绿色化学合成思路,其中关键一步的转化已经被美国化学会绿色化学研究所的药物圆桌会议验证。Merck 公司和 Codexis 公司利用科技创新成果,实现了对环境友好,满足了这种重要药物日益增长的需求,并且该成果有可能被用于更多的化学品的合成。2009 年 Merck 已经对该过程进行中试,目前正在考虑将这种新技术商业化。

3 绿色化学品设计奖

绿色化学品奖授予了克拉克(Clarke)公司。他们合成了一种改进型的多杀菌素(Spinosad),针对蚊子幼虫的灭杀非常有效。多杀菌素是一种环境安全的杀虫剂,但是不适合在水中使用,因此,不能对蚊子幼虫起到灭杀作用。Clarke 公司利用一种包埋的方法将多杀菌素包裹于石膏基质中,这样可以使多杀菌素缓慢释放到水里,实现对蚊子幼虫的有效控制。这种新型的杀虫剂——Natular™ 替代了有机磷等传统的有毒的杀虫剂,已经被批准用于有资质的农场中。

Spinosad 曾在 1999 年获得总统绿色化学挑战奖。它是一种有效的杀虫剂,在许多陆地场合可以很好控制虫害。但它在水中不稳定,限制了它在水环境中的推广应用。Clarke 公司研发了一种“连续的”石膏基质,用它保护多杀菌素分子,防止与水接触,并可以将杀虫剂缓慢释放到水里。这样可以使多杀菌素在水中维持 180 天。这种基质是不溶于水

的硫酸钙和水形成的石膏,通过添加不同量的、亲水的聚乙烯醇,可以调整杀虫剂的释放时间。聚乙烯醇缓慢溶解,将杀虫剂和硫酸钙暴露于水中。硫酸钙吸收水形成石膏并释放出杀虫剂。Clarke公司生产的杀幼虫剂 Natular™,使用了改进的杀虫剂缓释包裹物,石膏基质也符合美国农业部国家有机品标准。新配方生产的杀幼虫剂 Natular™能够有效地控制如下水井、盐碱地等水环境下蚊子幼虫的生长。Clarke公司还利用无溶剂过程合成了缓释制剂,做出了更大的生态贡献。

Natular™杀幼虫剂的药效时间是传统杀虫剂的2~10倍,毒性比有机磷制剂小15倍;在环境中不残留,对野生动物无毒;生产过程中不使用危险品,不涉及危险过程。Natular™杀幼虫剂是最近10年中第1个控制蚊子幼虫生长的新的化学杀虫剂。它能满足环境工作的最高标准要求,是虫害综合防治的新的选择。它特别适用于间歇输水的环境,诸如潮汐池、河流旁的空地等。这些间歇输水的湿地为蚊虫的滋生提供了绝好的短期的水环境。这些地点使传统的控制蚊子幼虫的方法很难实现。而 Natular™杀幼虫剂能够用于干燥和潮湿环境,只有在有水时,才会释放出活性组分。使用Clarke公司新配方的杀虫剂,优势也远远不止仅于降低对环境的影响,传统的杀虫剂,每个季节需要3次施药,而这种新配方的杀虫剂则只需1次或2次施药。

总之,通过对 Natular™杀虫剂释放速度进行控制的基质设计和研究,展现出绿色化学的创新。随着地方和联邦机构采用这种新杀虫剂,Clarke公司预计蚊虫传播疾病管理部门将会看到环境的综合负荷开始降低,施药地区生物的健康和质量得以提高。2009年Clarke公司开始在美国商业规模生产 Natular™杀幼虫剂,这种正式专利配方已经被接受并在海内外得到应用。Clarke公司期望他们的缓释基质也能够用于其他活性组分,如除草剂和兽药等。

4 学术奖

学术奖授予了加州大学洛杉矶分校(University of California, Los Angeles)廖俊智教授领导的团队。他们利用生物技术开发了利用二氧化碳合成长链醇的方法,实现了二氧化碳的循环利用。

发酵法制备的乙醇可以作为燃料添加剂,但由于其热值低,应用受到限制。碳原子数大于2的长链醇具有高的热值,但通常的微生物并不会合成它。廖俊智教授利用基因工程改造技术,使微生物能够

直接利用葡萄糖或二氧化碳合成出长链醇。这一成果实现了可再生方式合成长链醇。这种长链醇可以被用作化学组装构件分子或燃料。

长链醇特别是具有3~8个碳原子的长链醇可以作为重要的化学原料和生物燃料。直接以二氧化碳或者间接地以碳水化合物为起始原料的高效生物合成路线,有助于减少碳排放。遗憾的是,原生的有机体并不能合成这些长链醇。在这一成果出现之前,人类不能直接从二氧化碳合成这些长链醇,整个生物圈内都不能合成高于5个碳原子的长链醇。

廖俊智(中国台湾人)现任新创生物技术公司(Easel Biotechnologies)董事会成员,加州大学洛杉矶分校教授,开发了利用微生物技术由二氧化碳直接合成3~8个原子碳的长链醇。这种技术可以允许以高活性的氨基酸为原料进行生物合成,可以把2-酮酸中间体转化为醇。利用这一技术,廖教授和他的团队已经从葡萄糖合成出异丁醇,产率接近理论值,反应具有很高的专一性和效率。他们还将这种方法用于光合微生物——*Synechococcus elongatus* PCC7942(一种细长聚球藻),利用这种微生物,可以直接从二氧化碳合成出异丁醛和异丁醇。利用基因工程,合成异丁醇的反应速率要比已见诸报道——利用蓝藻或红藻合成乙醇、氢气及酯的反应速率都要高。其产量比当前用玉米合成乙醇的产量也高。这种技术有望将太阳能和二氧化碳转化成化学原料。

长链醇也是优良的燃料。作为燃料替代品,他们比乙醇具有如下的优势:能量密度高、低吸湿性、饱和蒸汽压低。这些特性使得它具有良好的空气品质。作为细胞的排泄物醛,很容易利用生物反应器进行抽提分离,因此微生物不会受到毒害。接着利用化学催化剂,将这些醛催化转化为醇类和其他化学品。如果每年有600亿gal(1gal=3.78L)这种长链醇被用作化学原料和燃料(替代25%的汽油),那么,利用该技术可以消除5亿t二氧化碳的排放,相当于美国碳年排放总量的8.3%。新创生物技术公司从UCLA获得了该技术的独有使用权,并正在商业化运作。

5 小企业奖

小企业奖授予给了一家坐落于美国旧金山,致力于可再生技术的石油公司——LS9 Inc。他们利用生物技术研制了可用作用做燃料和化学品的产品——Renewable Petroleum™。

生物工程技术通常被用来制备单一的物质,如蔬菜油中的甘油三酯。然后将这种物质经纯化,转化成其他化学品如生物柴油燃料。LS9公司利用基因工程技术,得到一系列微生物,让他们充当“炼制工”,每种微生物负责生产一种专一的最终化学品。其中一种就是 UltraClean™ 柴油。这种柴油以生物质为原料,所以不会像石油基的柴油那样含有苯、硫和重金属等有害物质。

一种可再生的化学品和燃料要想迅速占有市场并被顾客所接受,必须比石油价格便宜,还要和现有设施和顾客分布兼容。LS9公司开发了一种技术平台,这一平台技术只需要简单的一步发酵步骤,效率高。该公司已经利用这一技术生产了一系列高级的生物燃料和可再生的、成本低的化学品。该公司还建立了工业规模的利用微生物将发酵糖选择性地转化为烷烃、烯烃和脂肪醇或脂肪酸酯,每个产品都在独立的生产单元中进行。在这些过程中,可以通过控制微生物基因,实现从分子层面控制最终燃料或者化学品的结构和性能。利用LS9公司的技术,可以很容易地实现用微生物脂肪酸酶作为催化剂,高效合成长的碳氢链。LS9公司利用基因工程技术改造微生物,让这些微生物能够把上述所得到的碳氢链转化成专一的最终燃料或化学品,并作为一种分泌物由细胞排出体外。这些产物与水溶性培养基不能互溶,形成密度较轻的有机相,对整个细胞催化剂无毒,同时,也很容易实现分离。LS9公司正在研究利用这一技术合成烷烃(柴

油、喷气燃料、汽油等)、醇类(用作表面活性剂)、酯(生物柴油、化学中间体)、烯烃(用作润滑剂、聚合物单体)、醛(用作绝缘材料、合成树脂等)和脂肪酸(用来做肥皂或中间体)。由于产品的专一性特点,该技术可以从基因工程的角度对每个产品的链长度、饱和度和支链程度进行控制。与其他制备生物燃料的过程不同,整个技术过程不需要使用任何金属催化剂。

该公司成功地对技术进行了放大,并试生产了 UltraClean™ 柴油。这种柴油达到或超过了 AS™ 6751 标准中对陆地机动车用柴油标准。这种柴油不会像传统石油基柴油中那样含有污染物苯、硫和重金属,因此,按照对生物圈分析的 GREET 模型,使用这种柴油,将减少 85% 的温室气体的排放。在没有国家政策补贴的前提下,只要石油价格在 40 ~ 50 美元/桶, UltraClean Diesel™ 产品就显示出比石油基柴油更具有价格竞争优势。LS9公司正准备利用到 2010 年到期的 Renewable Petroleum™ 设施进行商业化生产。他们开始准备利用这些设施生产 UltraClean™ 柴油,然后进一步生产其他产品。该公司已经成功地实现了将生物质转化为燃料。

LS9公司还利用这一技术平台,与 Procter & Gamble 公司合作,生产了用于个人护理品的表面活性剂。所有这些可再生的产品,目的都是让产品迅速被认可和应用,从而带来更广泛的环境效益。效率、成本合算以及产品性能预示了 LS9 公司的技术成为可持续燃料发展的关键之一。■

霍尼韦尔助力挪威 NORETYL 公司提升乙烯厂安全性

霍尼韦尔日前被 Noretyl AS 选定为其一家主要乙烯工厂进行安全系统升级。具体工作包括在位于挪威拉夫内斯(Rafnes)工厂立即安装 4 套安全管理器(Safety Manager)系统以及 3 套冗余 Experion PKS C300 控制器。霍尼韦尔同时将提供本地服务与支持,并最终更换该厂全部旧有过时的安全系统。

该项目包括将该厂现有的霍尼韦尔分布式控制系统与安全管理器进行集成,实现 99.99% 诊断覆盖率,可同时处理多种达到 SIL3 的安全完整性功能应用。该次升级将方便 Noretyl 操作员在 2 套系统之中使用单一通用用户界面,帮助他们迅速发现并了解关键状态。由于使用单一 DCS 和安全系统供应商,Noretyl 的维护费用将显著降低,此外,该系统更为简易并易于操作。

安全管理器在整个生命周期内为安全应用提供绝佳的保

护,它为关键控制和安全性统一提供了基础,降低风险以及安装费用,在改善安全性的同时也提升了系统正常运行时间。

拉夫内斯工厂每年生产 55 万 t 乙烯以及 8 万 t 丙烯。Noretyl 隶属于世界第三大化工公司 INEOS。

INEOS 技术与产品经理费恩·奥托·阿内森(Finn Otto Aanesen)谈到:“我们从 1980 年开始便成为霍尼韦尔的用戶,对于这家公司非常熟悉。我们之所以选择霍尼韦尔是因为其能够提供完整的集成解决方案,同时,它全面的本地服务和技术支持组合使我们感到非常放心。”

霍尼韦尔过程控制部挪威总经理盖尔·梅尔(Geir Myhre)表示:“我们为拉夫内斯工厂所提供的安全性与可靠性改进和升级使得 Noretyl 能够更加专注于其核心业务:快速高效生产乙烯以使得 Noretyl 能够在高度竞争的市场中处于优势地位。”(王法)