

2013年美国总统一绿色化学挑战奖项目评述

程海涛

(衡水学院化工学院,河北衡水 053000)

摘要:介绍了2013年美国总统一绿色化学挑战奖获奖项目的概要、创新与价值。5个奖项的获奖者分别是:绿色合成路线奖授予生命技术公司,他们的创新贡献是合成了安全、可持续的用于生产PCR试剂的化学物质;绿色反应条件奖授予陶氏化学公司,他们开发了EVOQUE™预复合聚合物技术;设计绿色化学品奖授予嘉吉公司,其贡献在于合成了一种用于高压电力变压器的植物油电解质绝缘液体;小企业奖授予法拉第技术公司,他们开发了一种利用3价铬电镀液生产功能性铬镀层的技术;学术奖授予德拉瓦大学教授Richard P. Wool,他的贡献在于可持续的聚合物和复合材料之间的优化设计,生产生物基材料。

关键词:美国总统绿色化学挑战奖;创新与价值;2013

中图分类号:TQ-9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0001-03

Overview of 2013 US Presidential Green Chemistry Challenge Awards

CHENG Hai-tao

(Department of Applicative Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, China)

Abstract: The innovation and benefits of the five awards and winners of 2013 US Presidential Green Chemistry Challenge (PGCC) Awards are reviewed. The five awards, their winners and their respective innovation are: (1) Greener Synthetic Pathways Award which is awarded to Life Technologies Corporation for affording the safe and sustainable chemistries to the production of PCR Reagents, (2) Greener Reaction Conditions Award which is awarded to The Dow Chemical Company for the development of EVOQUE™ Pre-Composite Polymer Technology, (3) Designing Greener Chemicals Award which is awarded to Cargill, Inc for the synthesis of vegetable oil dielectric insulating fluid for High-Voltage Transformers, (4) Small Business Award which is awarded to Faraday Technology, Inc for development of functional chrome coatings electrodeposited from a trivalent chromium plating electrolyte, and (5) Academic Award which is awarded to Professor Richard P. Wool of University of Delaware for the optimal design between sustainable polymers and composites to produce biobased materials.

Key words: Presidential of USA Green Chemistry Challenge Awards; innovation and benefit; the year 2013

美国总统绿色化学挑战(the presidential green chemistry challenge, PGCC)^[1]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^[2-6],自1996年颁奖以来,迄今为止已颁奖18次,获奖项目达到90项。本文中对2013年第18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

2013年绿色合成路线奖(greener synthetic pathways award)授予生命技术公司(Life Technologies Corporation)。他们的创新贡献是合成了安全、可持续地用于生产PCR试剂的化学物质。

其创新与价值:聚合酶链反应(PCR)过程用于基因检测。制造用于PCR试验所需的关键化学物质非常昂贵,通常经过数千次实验才能成功。生命

技术公司已经开发了三步一锅法合成路线,提高了生产效率。这种新方法每年阻止了大约150万磅(约680 t)危险废弃物的产生。

PCR系扩增遗传物质的过程,用于基因工程、法医鉴定、传染病、食品安全、个性化医学等基础研究。PCR技术在科学和医学中的应用不断扩大,更加强调需要建立安全和可持续的生产PCR实验药剂的化学物质。脱氧核糖核苷酸(dNTPs)是PCR过程中合成DNA的独特结构。dNTPs的传统合成方法效率低,涉及多个中间步骤,需要分离和提纯中间体,并使用大量有毒或有害的溶剂和试剂。

生命技术公司的研究人员已经设计了一种三步一锅法的合成路线,无需转移反应物质。这种合成路线同时消除了各种有害的试剂和溶剂的使用,包括氯化锌、三苯基膦、二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷。通过使用新的合成方法,工人与有害物质的接触实现了最小化,同时E-因子(废物的质量与产品

质量的比值)约降低至 1/10。

2011 年,在德克萨斯生产基地,生命技术公司实施了这种绿色合成路线,用于大规模生产 dNTPs 及其衍生物。与传统合成路线相比,有机溶剂的使用量减少 95%,其他危险废物减少 65%。通过提高反应的产率和选择性,过程 E-因子从约 3 200 降低到 400,从而每年减少了大约 150 万磅危险废弃物的产生。

2 绿色反应条件奖

2013 年美国绿色化学挑战奖的绿色反应条件奖(greener reaction conditions award)授予陶氏化学公司(The Dow Chemical Company),他们开发了一种改善分散性能的高分子聚合物 EVOQUE™。

其创新与价值:二氧化钛(TiO₂)被添加到涂料中,作为遮盖底面颜色的基础白色颜料。TiO₂的生产是能源密集型的生产过程,因此产量增加的同时,废物的排放也随之增加。陶氏公司开发了一种提高 TiO₂ 分散性的聚合物,减少了 TiO₂ 使用量。

TiO₂ 被广泛使用是由于它的高折射率和光散射率。但是,高浓度 TiO₂ 以增加生产和环境成本为代价,常见于涂料配方当中。TiO₂ 是涂料中最贵、消耗能源最多的一种组分,同时也是涂料配方中对环境影响最大的。陶氏化学公司开发了一种预分散聚合物称为 EVOQUE™,它可以包覆在 TiO₂ 颗粒表面,改善 TiO₂ 在涂料中分散性能,从而更好改善其遮盖性能。这种聚合物的加入改善了涂料配方中其他成分的相互作用,更容易形成均匀、连续的干燥涂层。含有聚合物 EVOQUE™ 的干燥涂层一旦形成,会有更高的遮盖率,提高涂层的耐污染性(污垢、其他颜色的存在)和耐候性(减少涂层龟裂、脱落)。

EVOQUE™ 聚合物在涂料配方中有广泛的兼容性,包括 0-VOC(零羟基比)的水性涂料,减少了流变性能添加剂的需要,降低 TiO₂ 的使用量 20%。一个第三方验证使用周期(LCA)评价表明,EVOQUE™ 聚合物使建筑外墙涂料中 TiO₂ 使用减少,使碳排放减少 22% 以上,水的消耗量减少 30%,NO_x 和 SO_x 的排放量减少 24%,同时减少水体富营养化(蓝藻)27%。LCA 中还发现,化学需氧量(COD)减少 30%,易挥发有机溶剂的使用减少 35%,它们是降低水的质量和空气质量的 2 个因素。这些是除了改善涂料性能之外所带来的利益。

3 设计绿色化学品奖

2013 年美国绿色化学挑战奖的设计绿色

化学品奖(designing greener chemicals award)授予嘉吉公司(Cargill, Inc),其贡献在于合成了一种用于高压电力变压器的植物油电解质绝缘流体。

其创新与价值:高压电力变压器需要一种绝缘流体,用于防止短路,实现冷却。多氯联苯(PCBs)一直作为变压器用流体,直到 20 世纪 70 年代被禁止使用,现在矿物油成为主要的替代品。不幸的是,矿物油易燃,同时对鱼类有毒。嘉吉公司开发了一种植物油基变压器用流体,这种流体不易燃烧,性能优越,毒性小,并具有较低的碳排放量。

此外,石油基矿物油非常疏水,所以系统中的任何固体绝缘材料(通常是纤维素:木材、纸或纸板)不含有水分。在有水和在某一个典型的变压器运行温度情况下,纤维素就会降解。变压器的检修间隔很大程度上取决于固体绝缘纤维素的使用寿命,所以阻止固体绝缘纤维素的降解可以有效延长变压器的使用寿命。

嘉吉公司已开发了植物油基 FR3™ 绝缘流体,用于代替石油基矿物油。如果新型变压器使用嘉吉公司研发的植物油作为绝缘流体,该变压器可以设计得更加小巧,主要是因为嘉吉公司研发的植物油绝缘流体优越的热性能。FR3™ 绝缘流体与矿物油相比,可燃性显著减少,大大降低火灾或爆炸的危险;延长固体绝缘材料使用寿命 5~8 倍,从而延长绝缘寿命和变压器使用寿命。

根据使用 BEES® 4.0 进行的生命周期评价,使用 FR3™ 绝缘流体的变压器在整个寿命周期中有更低的碳排放量,主要集中在原材料、生产、运输环节。使用 FR3™ 绝缘流体的变压器比使用矿物油的变压器碳排放量减少 98%。FR3™ 绝缘流体的低毒、高生物降解性都源于 FR3™ 绝缘流体由可再生资源生产。此外,自产品推出投入使用后,使用 FR3™ 绝缘流体的变压器还没有着火和爆炸的记录。

FR3™ 绝缘流体取得了众多行业的验证,包括 EPA 的环境技术验证、最低环境影响评估、美国农业部(USDA)生物资源产品认证、耐燃性流体认证。

4 小企业奖

2013 年美国绿色化学挑战奖的小企业奖(small business award)授予法拉第技术公司(Faraday Technology, Inc),他们开发了一种利用 3 价铬电镀液生产功能性铬镀层的技术。

其创新与价值:镀铬,高性能要求环境下使用(如一些飞机零件),仍然需要使用具有致癌作用的

6 价格,以达到必要的性能。各种无铬置换技术都有无法广泛采用的局限性。法拉第技术公司已经开发了一种电镀工艺,使用毒性较低的 3 价铬形成高性能铬涂层。这种直接替代可以在不影响性能的情况下每年减少百万磅 6 价格的使用。

利用[Cr(VI)]溶液得到的高性能、功能性镀铬层广泛应用于军事工业和商业市场。这些镀层在研磨料和重型磨损机(特别是气动管)作用下显示出了耐磨性。然而,由于其致癌的属性,Cr(VI)成为毒性最大的形态。多年来,政府和相关行业一直在减少或消除 Cr(VI)的使用。一些非镀铬替代技术已经出现,但是不能满足工业和军事对于性能方面全方位的需求。

FARADAYIC[®]三色电镀工艺使用毒性小、非致癌性的 3 价铬,替代电镀槽中的 6 价铬。这种方法在保持镀铬层功能性优点的同时,大大减少了与电镀工艺相联系的危险。在过去,Cr(III)被用于装饰涂料时只是一层薄薄的电镀层,如汽车保险杠,但这种镀层不能满足研磨料和重型磨损机(特别是气动管)对耐磨性的要求。

传统的 Cr(VI)电镀过程使用恒定的直流。Faraday 设计了一种新的电镀过程,即正向(阴极)脉冲、反向(阳极)脉冲和关闭周期(放松)之间的相互变换。这种工艺不仅允许来自 Cr(III)溶液的镀层更厚,同时也可以通过调整工艺实现镀层结构和性能的改变。这种新工艺得到的镀层与电解 Cr(VI)得到的镀层相比,性能相当或耐磨性能和耐久性能更好。此外,这种新的 Cr(III)的电镀工艺与 Cr(VI)电镀工艺相比,效率更高,不产生任何含 Cr(VI)的副产品。此工艺除了无 Cr(VI)转化的优点外,另外一个优点它是一种直接替代 Cr(VI)的镀层技术,只需要更新电镀槽和电解液。与许多非铬技术不同的是,法拉第电镀过程可以使管的内外表面均得到电镀层。

FARADAYIC[®]三色的电镀工艺已经得到环境保护署小企业创新研究计划、国家制造业科学中心、波音公司、梅西埃-道蒂公司、联合技术研究中心和其他潜在商业客户的支持。FARADAYIC[®]三色的电镀工艺的商业化,通过化学配方公司和化学品公司之间供应链合作伙伴关系来实现。利用法拉第的技术,在美国每年可以消除约 1 300 万磅的 6 价铬废物,全世界范围内每年可以消除多达 3 亿英镑的 6 价铬废物。

5 学术奖

2013 年美国绿色化学挑战奖的学术奖(academic award)授予德拉瓦大学教授 Richard P. Wool,他的贡献在于可持续的聚合物和复合材料之间的优化设计。

其创新与价值:Richard P. Wool 教授利用生物基原料(例如植物油、鸡的羽毛、亚麻)生产了几种高性能材料。与利用石油基材料相比,这些材料的生产消耗更少的能源和水,产生更少的有害物质。Richard P. Wool 教授的产品可作为胶黏剂、复合材料、泡沫,甚至作为电路板和皮革替代品。

许多先进复合材料使用含有大量有害物质的胶黏剂树脂,使用无机纤维增加其强度。一种典型的复合材料如玻璃纤维,用到苯乙烯-聚酯共聚物、聚氨酯或环氧树脂。生产过程中,固化的树脂性能稳定,未固化的树脂毒性大有中毒的风险。此外,用于生产传统复合材料的原料是不可再生的,如石油天然气和矿物质。

Richard P. Wool 教授开发了几种新的生物基材料用于替代制造高性能的材料(如胶黏剂、复合材料、泡沫)使用的有毒原料,这些原料的生产消耗更少的能源和水,产生更少的有害物质,并且非常适合于大规模生产。这些材料源于植物油甘油三酯和植物油游离脂肪酸、木材或植物秸秆等纤维素和木质素、纤维材料,如亚麻和鸡的羽毛。

为了设计这些新的生物基材料,Richard P. Wool 教授估算合成树脂的力学性能和热性能,结合分子设计,选择具有最小毒性的产品。他开发了闪烁的分形理论(TFT),基于其分子特性来预测材料的功能特性,从而使设计方法更集中。然后,他使用美国 EPA 的 EPI Suite[™]软件评估了材料潜在的毒性。使用这些设计和预测方法,Richard P. Wool 教授合成了一系列木质素基替代品来替代苯乙烯,确定了其中 3 个是毒性较低的。Richard P. Wool 教授设计的其他产品包括用于压敏胶和弹性体的化学官能团化高油酸大豆油、复合树脂、热塑性聚氨酯(TPU)的替代品、异氰酸酯泡沫用植物油。热塑性聚氨酯(TPU)的替代品是与德拉瓦大学教授 Epps 合作开发的。除了毒性降低以外,这种生物基泡沫与活的细胞兼容,支持人体组织生长。Richard P. Wool 教授最新的发明是一种透气、生物基质的生态皮革,改变了传统制革工艺,实现皮革生产原料来源绿色化。这项工作是与德拉瓦大学时尚服装系 Huantian Cao 教授合作完成的。

(下转第 5 页)

表 2 2012 年世界正丁醇、辛醇主要生产企业产能

地区	公司名称	万 t/a			
		正丁醇	辛醇	合计	
美国	Dow 化学	52.6	5.4	58.0	
	BASF 化学	24.0	4.5	28.5	
	Eastman 化学	18.7	19.1	37.8	
	Celanese	17.5		17.5	
	Shell	6.6		6.6	
	Sunoco 化学		12.7	12.7	
	Sterling		10.0	10.0	
	联合碳化物		5.4	5.4	
	美国小计	119.4	57.1	176.5	
	西欧	德国			
Celanese			30.0	30.0	
BASF		26.0	20.0	46.0	
欧洲羰基化学品公司		37.5	15.0	52.5	
Oxeno 烯烃化学			24.0	24.0	
法国	Oxochimic	16.0	13.0	29.0	
瑞典	Neste Oxo	6.5	12.5	19.0	
瑞典	伯斯托	10.0	12.0	22.0	
西班牙	巴斯夫西班牙	1.2	3.5	4.7	
	西欧小计	97.2	130.0	227.2	
东欧	俄罗斯				
	Salavatnefteorgsintez	14.0		14.0	
	Angarsk 石化	3.3		3.3	
	Interchimprom-Oxosintez	2.3	11.5	13.8	
	波兰	Zakłady-Azotowe Kedzierzyn	2.0	17.0	19.0
	罗马尼亚	Oltchim	1.9	4.7	6.6
	东欧小计	23.5	33.2	56.7	
亚洲	马来西亚				
	BASF 石化	14.0		14.0	
	Optimal 化学	14.0		14.0	

	DOW	14.0		14.0
日本	协和油化	13.0	12.0	25.0
	三菱化学	9.5	17.0	26.5
	Chisso 石化	2.5	7.5	10.0
印度	Andhra 石化	0.5	2.5	3.0
	National Organic 化学	1.0	1.7	2.7
	Reliance Assam 石化	1.0	5.0	6.0
韩国	LG 化学	7.0	31.0	38.0
	Hanwha 化学	12.0	10.0	22.0
中国台湾	Nanya 塑料	6.0	15.0	21.0
	台塑集团	25.0		25.0
新加坡	Eastman 化学		6.0	6.0
印尼	Petro Oxo Nusantara	2.0	10.0	12.0
伊朗	Arak 石化	1.1	4.5	5.6
沙特	Samad	15.0	17.0	32.0
中国大陆		106.0	112.0	218.0
	亚洲小计	243.6	251.2	494.8
其他地区				
南非	Sasol 化学	16.0	20.0	36.0
巴西	Ciquine	4.0	10.1	14.1
	其他地区小计	20.0	30.1	50.1
总计		503.7	501.6	1005.3

2.2 国内丁辛醇生产现状

截至 2012 年年底国内丁辛醇产能为 227 万 t/a,其中辛醇 112 万 t/a,丁醇 115 万 t/a。丁辛醇产能集中度高,尤其山东的丁辛醇产能达到国内总产能的 46%,东北、华北、华东分别占总产能的 28%、15%和 12%。目前国内已投产丁辛醇项目的生产工艺主要采用以丙烯为原料的羰基合成法,而羰基合成丁辛醇装置均采用低压羰基合成工艺,具体见表 3。

(上接第 3 页)

自 1992 年以来, Richard P. Wool 教授的安全材料已获得了 5 项专利,同时申请了 3 项附加专利。从 2012 年起,迪克西化学开始为全球市场生产 Richard P. Wool 教授的生物基复合树脂。他的发现导致用于生产船只、拖拉机板和风力涡轮机部件的大豆基复合材料的发展。他与 CREY 生物树脂有限公司合作,开发了聚氨酯泡沫替代品生物树脂泡沫,几个包装和汽车供应商已经考虑把这种生物泡沫作为零部件的替代品。Richard P. Wool 教授的新公司——生态皮革有限公司已经开始和耐克、彪马公司合作,在他们的产品中使用 Richard P. Wool 教授的皮革替代品。

参考文献

- [1] 美国环境保护署. Presidential green chemistry challenge awards [EB/OL]. [2013-12-16]. <http://www.epa.gov/>.
- [2] 熊健,宋臻善,叶君. 第十一届美国总统绿色化学挑战奖介绍[J]. 精细化工, 2006, 23(12): 1145-1147.
- [3] 顿静斌,张晓昕. 2007 年美国总统绿色化学挑战奖获奖介绍[J]. 精细化工, 2007, 24(12): 1145-1147.
- [4] 杨双春,杨兰英. 2008 年美国总统绿色化学挑战奖项目介绍[J]. 精细化工, 2008, 25(8): 729-732.
- [5] 潘一,魏义正. 2009 年美国总统绿色化学挑战奖项目介绍[J]. 精细化工, 2009, 26(7): 625-628.
- [6] 杨双春,潘一. 2010 年美国总统绿色化学挑战奖项目介绍[J]. 精细化工, 2010, 27(7): 625-628. ■