

2014年美国总统一绿色化学挑战奖项目介绍

付龙, 潘一, 徐子健, 杨双春

(辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001)

摘要:介绍了2014年美国总统一绿色化学挑战奖获奖项目的创新与价值。包括Solazyme公司开发的一种从微藻发酵中提取专用基础油的工艺,被授予绿色合成路线奖;QD Vision公司制造出的一种更环保的量子点用于合成高效显示器和照明产品,被授予绿色反应条件奖;Solberg公司制造出一种高浓缩无卤素灭火泡沫,被授予绿色化学品设计奖;Amyris公司在可再生柴油和航空燃油的所用烃方面取得重大突破,被授予小企业奖;威斯康星大学麦迪逊分校的香农·斯特尔教授开发的一种新有氧氧化合成药品法,被授予了年度学术奖。

关键词:总统一绿色化学挑战奖;2014年;创新与价值

中图分类号:TQ-9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0009-03

Reviews of Presidential Green Chemistry Challenge Awards of USA in 2014

FU Long, PAN Yi, XU Zi-jian, YANG Shuang-chun

(Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: The innovation and benefits of five awards and winners of the US Presidential Green Chemistry Challenge (PGCC) Awards Program in 2014 are introduced, including: (1) Solazyme Inc awarded with greener synthetic pathways award because of tailored oils produced from microalgal fermentation, (2) QD Vision Inc. awarded with greener reaction conditions award because of greener quantum dot synthesis for energy efficient display and lighting products, (3) Solberg Company awarded with designing greener chemicals award because of RE-HEALING™ foam concentrates-effective halogen-free firefighting, (4) Amyris Company awarded with small business award because of a breakthrough renewable hydrocarbon for use as diesel and jet fuel and (5) Professor Shannon S. Stahl of the University of Wisconsin-Madison awarded academic award because of aerobic oxidation methods for pharmaceutical synthesis.

Key words: Presidential Green Chemistry Challenge Awards; 2014; innovation and benefits

美国总统绿色化学挑战(The Presidential Green Chemistry Challenge)奖项的设置旨在认识和奖励在防止污染同时具有广泛适用性的创新化工工艺技术^[1],从1996年第1次颁奖以来,迄今已颁奖19次,获奖项目达到95项^[2-7]。我国对美国总统绿色化学挑战奖关注程度非常高,本文仅对2014年美国总统一绿色化学挑战奖各奖项进行介绍和分析,以供业界参考。

1 绿色合成路线奖

2014年美国总统一绿色化学挑战奖的合成路线奖(Greener Synthetic Pathways Award)授予了Solazyme公司。Solazyme公司利用微藻发酵,从中提取出了专用基础油。

对于许多工业化学品来说,从植物中提取的植物油能代替石油作为其基础油。Solazyme公司已经设计利用微藻来生产满足顾客所需要的专用油,这种专用油能模仿或改善传统植物油的性能。无论是季节、原产地还是原料来源,这些微藻类衍生物油都是相一致的。

几千年来,现代文明社会已经使用了大约12种

天然的甘油三酯植物油,其中包括棕榈、大豆、花生、玉米、橄榄、向日葵和椰子,这些植物油用于食物和能源,也能作为制造各种化学品的基础油。然而,在任何特定用途中这些基础油的成分都不甚理想。从原材料开始植物油就被分离、精炼、分馏、蒸馏,并且通常用化学的方法去改性。为了从植物油中获取理想的成分,通常需要耗费大量能源,成本昂贵,产生废物,在某些情况下,还需要使用危险化学品。

一些公司已经把目标转向了用大肠杆菌和酵母菌等一些传统的生物有机体来生产甘油三酯油, Solazyme公司首先意识到可以从油菜、大豆、棕榈和椰子中提取油,进一步进化从微藻中提取油这一途径。该公司利用微藻固有的产油能力,研发了一种通过发酵来制造油的工序。Solazyme公司的技术将藻类特有的产油机械性与基因工程相结合,进而展示了藻类产油基因优异的多样性。因此, Solazyme公司具备了能够生产几乎无限多样化的甘油三酯油的潜力,更加引人注目的是该技术大大减少了生产这些油所需要的时间。Solazyme公司已经筛选了成千上万的微藻,根据其广泛的物理和化学性质来识别它们产出的独特油品。在一些商业用途上,

Solazyme 公司证明了其生产的油和润滑油与常规植物油相比大大减少了易挥发有机化合物 (VOC) 和废物的排放。Solazyme 公司生产的专用油在商业上广泛销售,其中包括食品、燃料、家用及个人护理和工业产品。Solazyme 公司在巴西的合资公司生产的油品与许多当前的甘油三酯油相比,预计会有更低的碳水化合物排放,同样也会比那些当前的甘油三酯油所取代的以石油为基础的产品对环境的影响更小。

2 绿色反应条件奖

2014 年美国总统绿色化学挑战奖的绿色反应条件奖 (Greener Reaction Conditions Award) 授予 QD Vision 有限公司,该公司制造出一种更环保的量子点用于合成高效显示器和照明的产品。

其创新与价值在于:QD Vision 有限公司通过采用了一种创新环保的方法制造出高质量量子纳米级发光二极管。这些量子点使全光谱色彩的平面显示器及固态照明具有可观的成本效益。历史上,制造量子点通常使用危险化学品且收益率较低。QD Vision 公司的工艺提高了收益率,并使用更少的危险构建模块,且消除了每年近 4 万加仑 (1 加仑 = 4.405 L) 的剧毒溶剂。

通常白色光源包括一个主光源和一个“降档”荧光体,通过转换的部分或全部的主光线得到所需的白色光光谱。在一个典型的荧光灯泡中,电气化汞气体产生的紫外线初级光通过荧光体 (在灯泡内部的白色粉末) 转换为白色光。同样,发光二极管 (LED) 产生的蓝色初级光通过荧光体将部分光转换为接近人眼所能看见的白色光。然而,LED 荧光体在宽频带发光并权衡颜色质量和效率。因此,显示器不能显示自然界范围中全部的光线,且大大降低了产品的效率。低效率意味着需要更多的 LED 实现同等的亮度,因此需要更多的能源来运行。

半导体纳米晶体的量子点技术可为固态照明 (LED 灯泡) 提供高品质的彩色,使液晶显示器 (电视、移动设备) 在市场方面具有更高的收益率。开发了这些节能材料的同时,QD Vision 有限公司还开发了更环保的合成方法。该公司估计,在美国,他们每年可避免使用 4 万加仑剧毒溶剂,并减少 100 kg 的镉浪费。该公司的这种工艺是通过用长链烃取代的烷基膦和烷基膦氧化物的溶剂来实现的,因此减少了烷基膦和烷基膦氧化物的危害性及使用量。此外,他们还用危害较小的母体更换了高度危险的有

机镉和有机锌构建模块。最后,将离心转换为过滤,这样有效地节省了时间和精力,并减少了浪费。该公司已经实现了提高材料性能的所有变化。因此,QD Vision 有限公司量子点技术第一个在主流商用设备上得以实现,包括 2013 年 10 个不同型号的索尼电视。

若有 20 万台电视机 (相当于约 10% 的市场使用率) 使用 QD Vision 有限公司 IQ™ 组件技术,在世界范围内预计每年可节省 6×10^{-8} kWh 的电力,相当于 5 万个美国家庭每年的平均用电量。虽然该公司量子点仍旧使用镉,但镉在一个设备中的使用量小于电力生产中镉的排放量,因此减少了镉的浪费。

3 设计绿色化学品奖

2014 年美国总统绿色化学挑战奖的设计绿色化学品奖 (Designing Greener Chemicals Award) 授予索伯格公司 (The Solberg Company),该公司制造出一种高浓缩无卤素 RE-HEALING™ 灭火泡沫。

含氟表面活性剂是灭火泡沫的重要组成部分,但它是具有含氟持久性、生物蓄积性和毒性 (PBT) 的化学物质,具有明显的健康和环境问题。在 RE-HEALING™ 泡沫的发展过程中,其创新与价值在于:索伯格公司在灭火泡沫中融合了非氟化表面活性剂和糖的混合物来取代含氟化物的表面活性,新型泡沫可以很好地解决对环境的影响。

灭火泡沫通过隔绝燃烧的燃料和冷却火苗来抑制燃烧。多年来,这些灭火泡沫使用具有长链氟化性的表面活性剂作为“活性成分”。2006 年,美国环保署建立了管理程序,目的是减少具有毒性的长链含氟表面活性剂的使用。结果,泡沫配方从使用长链氟化表面活性剂转换成使用短链氟化表面活性剂。然而,当使用短链氟化物表面活性剂时,大约 40% 的产品满足保险商实验室 (UL) 的 162 消防泡沫性能标准,但含氟持久性、生物蓄积性和毒性依旧存在,并且大量短链含氟化合物将释放到环境中。

相比于简单地切换成短链含氟表面活性剂,索伯格公司研发出了新的无卤素泡沫浓缩液。经过数年对火灾的研究和试验,索伯格开发出的产品在许多情况下,与含氟泡沫具有相同的优异性能。索伯格公司生产的泡沫已经完全符合现有的灭火标准,同时消除持久性化学品。特别是,RE-HEALING™ 泡沫是一种对火焰消除、火势控制、熄灭火焰及防治回燃性非常有效的灭火泡沫液。控制火势、降低灭火时间和防治回燃性对消防员的安全极为重要,

RE-HEALING™泡沫在其中每个方面都表现出色。

RE-HEALING™泡沫是一种混合了烃表面活性剂、水、溶剂、糖、防腐剂和腐蚀抑制剂的浓缩液。浓缩液被配制成为1%、3%或6%（质量分数）的产品用来熄灭“B类”标号的烃类燃料的燃烧。由于复杂碳水化合物的存在，使该类泡沫比含氟泡沫具有更大的容量来吸收热量，有效提高了该类泡沫的灭火性能及防回燃能力。RE-HEALING™泡沫浓缩液中使用的可再生烃与卫生保健行业中使用的相同。因此，在一个产品中使用这些混合物会使其具有非常良好的卫生和环保性（包括28天降解93%，42天完全降解）。

4 小企业奖

2014年美国绿色化学挑战奖的小企业奖（Small Business Award）授予阿米瑞斯公司（Amyris），该公司在制造可再生柴油和航空燃油所用烃的方面取得重大突破。

其创新与价值在于：阿米瑞斯公司通过酵母合成一种名为法尼烯的化学物质来取代乙醇，进而向可再生燃料迈进一步。法尼烯是一种可再生的构建式烃，在替代石油柴油方面没有第一代生物燃料的某些缺点。使用阿米瑞斯公司的可再生柴油温室气体排放比使用石油柴油排放要少82%。

在美国，来自交通的温室气体（GHG）仅次于发电所排放的量。交通中以汽油为燃料的汽车排放的温室气体占交通排放量的一半以上，其余交通排放量来自以柴油为燃料的卡车、火车和喷气式飞机。燃油价格的提高导致包括美国和巴西在内的许多国家开始现代化大规模生产生物燃料。本地生产生物燃料在全球可持续发展中具有很大的潜力，其中包括提供当地就业，确保获得能源资源，减少温室气体的排放。

第一代生物燃料，特别是乙醇和生物柴油（即脂肪酸甲基酯）受到了很多的限制，诸如限制与汽油混合的量，以及在低温条件下较差的表现能力。为了解决第一代生物燃料的缺点，阿米瑞斯公司开发了一种先进的可再生燃料，可与现有的车辆和分销基础设施兼容，现用于重型柴油发动机和商用飞机。

阿米瑞斯使用了最先进的菌株将酵母糖转化为碳氢化合物法尼烯，而不是乙醇。法尼烯再被氢化从而得到替代石油柴油和混合型航空燃油的可再生烯烃。最近一项分析估计，与美国环保署记录石油

柴油温室气体排放量的基础数据相比，法尼烯的温室气体排放量减少82%。法尼烯在土地的利用率上也有优势：每公顷土地种植的大豆生产的传统生物柴油燃料，足够一辆公交车行驶约600英里（1英里=1.609 km）；相同的土地用于种植甘蔗生产乙醇燃料，足够一辆以乙醇为燃料的公共汽车行驶大约4000英里；然而，如果使用甘蔗生产法尼烯，足够一辆未经改装柴油车辆行驶约5500英里。若在木质纤维素转化为酵母糖类方面取得突破，会进一步提高该项技术的使用价值。

阿米瑞斯公司的该项技术已得到工业规模生产的验证，即采用其专有的酵母糖通过发酵转化为符合石油燃料规格的可再生燃料。该可再生柴油比石油柴油具有更高的十六烷值，且提升了其低温下的性能。该可再生柴油通过了美国环保局对柴油中混合物低于35%的要求，并且不含有硫及颗粒物。2014年6月，ASTM修订了商业航空对航空燃油的标准，包括允许使用可再生法尼烯作为航空燃油的调合组分。

5 学术奖

2014年的美国总统绿色化学挑战奖的学术奖授予了威斯康星大学（University of Wisconsin - Madison）麦迪逊分校的香农·斯特尔教授（Professor Shannon S. Stahl）。斯特尔教授开发了一种新的有氧化方法用于药品合成。

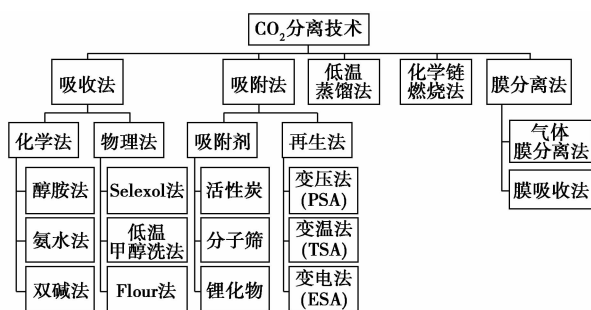
氧化反应广泛应用于有机化学物质的生产，但往往形成副产品废物。斯特尔教授开发出采用空气中的氧气替代有害化学品作为环保氧化剂的催化方法。其创新与价值在于即使有复杂的构建块的药物，该工艺仍可在温和的条件下安全地进行大规模、高选择性实验，可有效节省时间和成本，减少危险废物。

氧气（O₂）是最便宜和最环保的化学氧化剂，但由于安全性和较差的反应选择性，它很少被使用。工业上通常使用毒性更强的氧化剂或使用替代合成工艺，即使该路线效率较低，也不使用氧气进行氧化。

斯特尔教授及其团队专门从事有氧化反应以及催化剂的开发和研究，他们最近开发出了几种实用的有醇氧化方法。2011年，博士后研究员杰西卡·胡佛博士（Dr. Jessica Hoover）提出，在室温环境下以空气为氧化剂，将铜盐和2,2,6,6-四甲基-N-

表1 各种CO₂分离方法优缺点

分离方法	适用情形	优点	缺点
化学吸收法	中等或较低CO ₂ 分压	选择性高、应用广泛、溶剂可再生、反应速度快	吸收剂损失大、再生能耗高、腐蚀性强
膜吸收法	较低CO ₂ 分压	接触面积大,无鼓泡、液泛和夹带等问题,膜的渗透性和选择性均较好、能耗低、模块化良好	膜孔易被浸润和堵塞,大多处于试验研究阶段
PSA法	较高CO ₂ 浓度	工艺简单、能耗低、无污染、无腐蚀、适应力强、产品纯度高	回收率低、投资高、占地大
物理吸收法	总压和CO ₂ 分压均较高	能耗小、吸收剂易再生、吸收剂用量少、腐蚀性低	选择性低、分离效率低、高压更理想
低温蒸馏法	CO ₂ 体积分数约为60%、油田现场	分离效率与纯度均高	成本高、能耗高
膜分离法	CO ₂ 分压较高	装置简单、无污染、能耗低、效率高	高选择性和高渗透性不易同时达到、CO ₂ 纯度不高、膜不耐高温、不易清洗
化学链燃烧法	尚处于试验研究阶段	尾气可直接排放、无NO _x 、能耗低、操作成本低	尚无大规模工业应用

图1 CO₂分离技术

采用何种技术可实现分离效果最好,综合效益最优,则必须结合具体的实际情况进行仔细地考察与斟酌,最终筛选出最有利的回收分离技术。

(上接第11页)

氧化物调解氧化成醛。该方法使活跃的和不活跃的醇相融合,包含杂环化合物和多样化的氧、氮、含硫官能团,使伯醇分子内未受保护的仲醇进行氧化。研究生詹妮尔·施特费斯(Janelle Steves)对这些反应机理进行了研究,随后发现一个新的催化剂体系,并提出该工艺可在更宽的范围内对一级和二级醇进行氧化。这些催化剂体系的简单性和化学试剂的少量性大大简化了产品的分离并减少废物产生,也不必再使用氯化物溶剂。

斯特尔教授与撒切尔·根教授(Professor Thatcher Root,威斯康星大学麦迪逊分校化学和生物工程部门)以及一些制药公司的科学家们合作,对安全、可伸缩的有氧氧化反应制药合成方法的实现进行了战略性的探索。一种用于实现醇有氧氧化成醛的连续流动反应过程,在5 min内即可实现。

对这类安全性与扩展性出色的方法的研究,使

2 炼油厂CO₂排放及其烟道气特点

2.1 CO₂排放概况

炼油厂的CO₂排放源多且分散,一个复杂炼油厂会超过20多个,一般可分为直接排放和间接排放两大类。直接排放又可分为燃烧排放、工艺排放和逃逸排放;燃烧排放包括锅炉、加热炉、汽轮机、火炬等固定源的CO₂排放;工艺排放包括催化裂化、催化重整、制氢等装置生产过程中排放的CO₂;逃逸排放主要指生产过程中各设备因泄漏导致的排放。间接排放是指外购的电、蒸汽因消耗化石燃料而产生的排放^[7,12]。典型炼油厂的CO₂排放源如图2所示。

氧气成为氧化剂的方法提供了一类广泛、安全、特殊的原材料。这类实用、安全、可伸缩的氧化方法的发展,为广泛利用氧分子制药、精细氧化和特种化学品的制造奠定了基础。

参考文献

- [1] 熊健,床臻善,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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 杨双春,潘一. 2011年美国总统绿色化学挑战奖项目介绍[J]. 当代化工, 2011, 40(8): 831-834.
- [7] 程海涛. 2012年美国总统绿色化学挑战奖项目评述[J]. 现代化工, 2012, 10: 4-8. ■