

海外纵横

2007 年美国 总统绿色化学挑战奖项目评述

吴树新¹, 关俊霞², 沈玉龙¹

(1. 唐山师范学院化学系, 河北 唐山 063000; 2. 唐山师范学院初等教育部, 河北 唐山 063000)

摘要:介绍了 2007 年美国 总统绿色化学挑战奖的获奖项目。5 个奖项分别是: ①俄勒冈州立大学的 Li K. C. 教授与哥伦比亚木业公司以及赫克力士集团公司合作开发了用大豆粉为原料制备黏合剂的替代品, 获得了绿色合成路线奖。②Headwaters 技术公司利用纳米技术开发出了一种新型催化剂, 实现了直接由氢气和氧气合成双氧水, 获得了绿色反应条件奖。③嘉吉公司以可再生的生物质资源为原料合成出了己内酯多元醇用以替代石油基多元醇, 获得了设计绿色化学品奖。④NovaSterilis 公司发明了采用二氧化碳的灭菌新技术利用超临界二氧化碳和一种过氧化物进行医疗灭菌的环境友好技术, 获得了小企业奖。⑤德克萨斯州大学的 Krische M. J. 教授和他的研究小组开发了一种全新的催化氢转移反应, 用于碳-碳键的形成, 获得了学术奖。

关键词:美国总统绿色化学挑战奖; 2007 年; 评述

中图分类号: TQ-9

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2007)07-0062-04

Reviews of Presidential Green Chemistry Challenge Awards of USA in 2007

WU Shu-xin¹, GUAN Jun-xia², SHEN Yu-long¹

(1. Chemistry Department, Tangshan Teacher's College, Tangshan 063000, China;

2. Elementary Education Department, Tangshan Teacher's College, Tangshan 063000, China)

Abstract: Those awards and winners of the US Presidential Green Chemistry Challenge Awards in 2007 are introduced: ① Greener Synthetic Pathways Award: Development and commercial application of environmentally friendly adhesives for wood composites, Professor Kaichang Li of Oregon State University, Columbia Forest Products, and Hercules Incorporated; ② Greener Reaction Conditions Award: Direct synthesis of hydrogen peroxide by selective nanocatalyst technology, Headwaters Technology Innovation (HTI); ③ Designing Greener Chemicals Award: Development of BiOHTM polyols to substitute petroleum-based polyols, Cargill Incorporated; ④ Small Business Award: Environmentally benign medical sterilization using supercritical carbon dioxide, NovaSterilis Inc.; ⑤ Academic Award: Hydrogen-mediated carbon-carbon bond formation, Professor Michael J. Krische, University of Texas at Austin.

Key words: Presidential Green Chemistry Challenge Awards of USA; the year 2007; review

2007 年 6 月 26 日在华盛顿美国科学院(National Academy of Sciences)举行了美国总统绿色化学挑战奖第 12 届颁奖仪式。本文对 2007 年的 5 个获奖项目进行介绍。

1 绿色合成路线奖

2007 年美国 总统绿色化学挑战奖的绿色合成路线奖(Greener Synthetic Pathways Award)颁给了美国俄勒冈州立大学(Oregon State University)的 Li K. C. 教授与哥伦比亚木业公司(Columbia Forest Products)以及赫克力士集团公司(Hercules Incorporated), 他们合作开发了一种用大豆粉为原料制备黏合剂的替代品, 比起传统产品, 这种新型黏合剂在强度和价格上更具优势。2006 年哥伦比亚木业公司利用这种新

型的大豆基黏合剂替代了 4 700 万磅(1 磅 = 0.454 kg)传统的甲醛基产品。

从 20 世纪 40 年代起, 复合板生产企业所制造胶合板、刨花板和纤维板等复合板, 一直沿用合成树脂如酚醛树脂、尿醛树脂等黏合剂。在其生产和使用过程中, 这些用酚醛树脂粘合的复合板会释放出甲醛, 可对工人和消费者身体健康造成危害。

动物肌肉通过蛋白质黏附于骨骼上, 受此启发, 美国俄勒冈州立大学的 Li K. C. 教授和他的研究小组发明了一种新型的木板黏合剂, 这种黏合剂以产量丰富而且可再生的大豆粉为原料, 因此具有环境友好的特性。Li K. C. 教授通过对大豆粉中氨基酸进行修饰, 使之结构更类似于肌肉所使用的蛋白质。赫克力士集团公司则为合成这种新型黏合剂提供了

收稿日期: 2007-06-29

作者简介: 吴树新(1968-), 男, 博士, 副教授, 唐山师范学院新型催化技术研究所所长, 主要从事催化技术和绿色化学的研究, 0315-3863196, wushuin3@sina.com.cn。

一种关键的固化剂,同时利用其技术优势,迅速将这种新产品投入到胶合板的生产中。

美国俄勒冈州立大学、哥伦比亚木业公司以及赫克力士集团公司合作,将这种用大豆粉为原料制备的黏合剂首先用于制造室内使用的胶合板和刨花板,由于降低了使用黏合剂的成本,所以使得该复合板产品具有较强大的价格竞争优势。这种大豆基的黏合剂产品不含甲醛,也不使用甲醛为原料。比起尿醛树脂等传统产品,这种黏合剂新产品具有环境友好的特征,更具价格优势,而且在强度性能和抗水性能方面更具优势。现在,哥伦比亚木业公司已将这种大豆基的黏合剂投入生产,逐步取代传统产品。在2006年一年里,总量超过4700万磅尿醛树脂基的黏合剂传统产品被取代,使每个使用新型黏合剂的生产企业减排50%~90%的危险空气污染物。对于使用新型黏合剂的胶合板产品,哥伦比亚木业公司使用了专有商标PureBond™。2007年,他们将把这种新型黏合剂用于刨花板生产企业,以取代传统的尿醛树脂黏合剂。为了进一步推广这种新技术,公司还在寻求其他生产商进行合作。

这种新技术为木板复合材料(如家具、橱柜)的生产者和使用者提供了一种彻底的不含甲醛的替代黏合剂。因此,家庭、办公室内空气质量将会显著提高。这种大豆基黏合剂具有价格优势、环境友好的特征,足以取代传统的有毒尿醛树脂类黏合剂。这一新技术的使用,将会使美国复合木板公司(U.S. Wood Composite Company)在全球市场上的竞争力增强。同时也为大豆的销售提供了新市场,改变了当前大豆生产过剩的局面,增加了种植大豆农民的收入。

2 绿色反应条件奖

2007年绿色反应条件奖(Greener Reaction Conditions Award)颁给了Headwaters技术(Headwaters Technology Innovation, HTI)公司,它们利用纳米催化技术直接合成了双氧水。Headwaters技术公司开发了一种新技术,利用这种新技术可以制备出先进的用于生产双氧水的金属催化剂,这种催化剂可以将氢气和氧气直接催化合成双氧水,不需要传统工艺使用的危险品,水是该工艺唯一的副产品。HTI公司已经成功地示范了该项技术,并正在和德固萨集团(Degussa AG)合作建造工厂,利用这一新技术来生产双氧水。

在许多生产工艺中使用的对环境有害的氯族氧化剂都可以用双氧水来代替。但传统生产双氧水的工艺复杂、价格昂贵、能耗高,从而限制了它的使用。

在双氧水生产工艺中,需要含多种有毒化学品的蒽醌反应液。在催化剂作用下,蒽醌被氢气还原生成氢醌,然后氢醌再与氧反应生成双氧水。从反应液中分离双氧水需要先经过能耗较大的汽提塔,然后再经减压蒸馏来完成。大部分反应液可以循环使用,但在整个生产过程仍会产生含醌类副产物的废液,这些废液必须经过无害化处理,否则将会对环境造成污染。

利用HTI公司开发的这种技术,制备的催化剂可以直接将氢气和氧气催化生成双氧水。这一突破性技术产品名称为NxCat™,是一种Pt-Pd催化剂。与传统生产过程相比,使用这种催化剂后,可以避免使用危险的生产条件和危险化学品,同时也避免了对环境有害的副产品的产生。

NxCat™催化剂之所以性能优异,是因为其表面形貌被精确控制。HTI公司已经成功地研制了一整套分子模板和底物,用于控制催化剂的晶相结构、颗粒尺寸、组成、分散度和稳定性。利用这种技术所制备的催化剂粒径均一(都在4nm左右),可以在空气中氢气体积分数4%(即氢气可燃的极限)以下的情况下保证双氧水以较快速度生成。

NxCat™新技术产品简化了双氧水的生产工艺,提高了双氧水的商业化潜力。2006年,HTI公司与Degussa AG公司合作已经成功地将这一技术进行了示范,并完成了示范工厂的建设。Degussa AG公司将通过示范工厂收集建设大规模工厂以及2009年投入商业化生产所需要的信息。使用NxCat™新生产路线,将会显著降低双氧水的成本,增强其在市场上的价格竞争力。作为氧化剂,其市场认可程度也必然会大大提高。虽然人们很早就认识到双氧水可以完全取代在很多场合中使用的毒害作用较大的氯化物氧化剂,但双氧水价格昂贵,限制了这一想法的实现。NxCat™催化剂的研制成功,摆脱了传统生产过程中废物排放、高生产成本等问题,使生产双氧水的过程效率更高、对环境更友好。

3 设计绿色化学品奖

嘉吉公司(Cargill Incorporated)以可再生的生物质资源为原料合成出了己内酯多元醇用以替代石油基多元醇,获得了设计绿色化学品奖(Designing Greener Chemicals Award)。在家具包装中如床经常使用泡沫衬垫,这些泡沫衬垫是由一种人工合成的聚氨酯生产的。多元醇是生产聚氨酯的2种化学构件分子之一。传统方法中多元醇是由石油产品合成。嘉吉公司则以可再生的生物质资源如菜子油为

原料合成出了己内酯多元醇。由己内酯多元醇生产的泡沫产品在性能上可与传统产品相媲美。因此,生产 100 万磅己内酯多元醇可以节省将近 70 万磅原油。与传统生产技术相比,使用嘉吉公司研发的这一技术将使生产泡沫产品的能耗降低 23%,减排二氧化碳 36%。

多元醇是生产轻质聚氨酯泡沫的关键原料之一,聚氨酯一直是以石化产品多元醇为原料。早就有人尝试利用生物基的多元醇替代石化产品多元醇,但生产出的产品在性能、颜色、质量、坚固性以及气味上都不令人满意,因此,限制了它的推广使用。另外,先前的生物基的多元醇反应活性较差,使得泡沫产品性能低劣。

嘉吉公司成功地研制出了用于合成多种聚氨酯的生物基多元醇,解决了轻质泡沫生产过程中多元醇原料方面的技术难题。他们生产多元醇的技术包括 2 个环节,首先是把菜籽油中不饱和的碳-碳双键转化成环氧化合物衍生物,然后在温和的温度和压力条件下将这些环氧化合物衍生物转化成多元醇。BiOH™多元醇具有相当优异的反应活性,对于生产高性能的泡沫产品起到了主导性作用。由 BiOH™多元醇生产的泡沫产品在坚固性能、低气味和浅颜色等性能方面达到世界领先水平。这种新型泡沫产品不用添加紫外光稳定剂就可以使白色保持长久。在标准测试过程中,也优于只含石油基多元醇的泡沫产品,对于大型厚板泡沫材料(如家具中使用的),生产中使用 BiOH 5000 多元醇,可以增大产品生产工艺窗口,改善产品的舒适指数,降低生产过程中产品在密度和承载能力等质量方面的波动性。在成型泡沫如汽车坐垫和头盔的生产中,与使用传统石油基多元醇相比,使用 BiOH 2100 多元醇,可以使承载能力和强度性能得到改善和提高。

使用传统多元醇生产的聚氨酯产品,生产所需环境空间比较大,而使用 BiOH™作为原料则可以大大降低环境占用空间。BiOH™多元醇中的碳源来自植物光合作用过程中从空气中吸收的二氧化碳。BiOH™多元醇中所有的碳都是植物最新固定下来的。在传统多元醇中,碳源是石油基的。利用 BiOH™多元醇取代石油基的多元醇可以消减 23% 能源的使用,其中有 61% 为不可再生的能源。相应地二氧化碳排放量减少了 36%。每生产 100 万磅 BiOH™多元醇,代替石油基的多元醇,就可以节省原油 70 万磅,降低了对原油的依赖。BiOH™多元醇为工业原料的供应提供了新的选择,从而回避了原油产量和价格不稳定所带来的负面影响。嘉吉公司是

世界上首家将生物基的多元醇大规模应用于轻质泡沫生产的公司。而且生产配方中使用 BiOH™多元醇的轻质泡沫产品的使用性能不降低。北美高级用户对 BiOH™多元醇的选择有力地证明了嘉吉公司的这一成就。

4 小企业奖

在移植手术中,灭菌环节对于保证手术的安全和成功相当关键。现有灭菌技术所采用的环氧乙烷或 γ 射线辐照,或者存在安全隐患或者对病人身体产生毒害。NovaSterilis 公司发明了采用二氧化碳和一种过氧化物的灭菌新技术,从而获得了 2007 年美国绿色化学挑战奖的小企业奖 (Small Business Award)。这种新技术可用于对很多种体外生理活性材料如移植组织、疫苗和生理活性的聚合物等进行灭菌处理。他们的 Nova 2200™产品不需有害的环氧乙烷和 γ 射线辐照。

普通灭菌方法都不能很好适用体外生理活性材料的灭菌处理。而灭菌环节对这些材料的生理活性来讲相当关键。被污染的供体组织被组织库分发到移植病人,将会导致病人严重感染和病变。而当前应用最广泛的 2 种灭菌剂(环氧乙烷和 γ 射线辐照)会带来安全和毒性问题。环氧乙烷是一种反应活性很高的挥发性易燃气体,也可能诱发癌症,而且消毒过的用品上残留的环氧乙烷也会带来毒副作用。 γ 射线辐照具有极强的穿透性,会对所有细胞产生致命的危害。因此,使用环氧乙烷和 γ 射线辐照给打包的生理活性材料进行灭菌的同时,都不可避免会使灭菌对象遭到侵害。

NovaSterilis 公司是一家在 Ithaca NY 成立的私人公司。他们成功开发了利用超临界二氧化碳进行灭菌的新技术。这一环境友好技术被应用于体外生理活性材料的灭菌,非常有效。NovaSterilis 公司还获准使用 Massachusetts 技术研究所的 Robert S. L 和他的研究小组的一项关于生物可降解材料中的细菌灭活技术的专利。NovaSterilis 公司对该技术进行改进、发展和优化,使之能适用于内生芽孢。他们的超临界二氧化碳技术在低温、中压下进行,使用一种过氧化物(过氧乙酸)和少量水。这种技术相当稳定,在不到 1 h 的时间里,可以将一系列微生物包括内生芽孢彻底灭活。虽然细菌灭活的机制还不很清楚,但可以肯定的是不经过溶胞作用或者大量细菌蛋白质的降解。

这项新技术适合于敏感生理材料并且对一系列重要的生理医疗材料都能有效灭菌。这些生理医疗

材料包括肌肉骨骼系统、移植组织(如人类的骨、腱、真皮和心脏瓣膜)、可生物降解的聚合物以及相关的医疗设施、仪器和麻醉药、麻醉药注射系统以及保持高度抗原性的全细胞疫苗等。除了是一种绿色化学技术外,超临界二氧化碳灭菌技术实现了终极灭菌,也就是说所使用的打包产品都得到全程灭菌,这就比传统灭菌技术提供了更多的保证。双袋组织的灭菌能够允许组织库将肌肉骨骼系统放进其中进行运输,直至手术前由手术医疗队打开使用。NovaSterilis公司在取得专利权的技术中谈到组织库对该项技术的的市场需求,同时也谈到在生理医疗、生物基因、医疗设备、药物和疫苗工业等领域的市场需求。截至2006年年底,公司已向组织库销售了几套灭菌技术设备。

5 学术奖

化学的基本问题离不开碳原子间形成化学键。普通的化学过程在形成这种化学键的同时也产生大量的废物。Krische 教授开发了一种全新的化学反应,这一反应中利用氢和金属催化剂促进碳-碳化学键的形成,获得了2007年美国绿色化学挑战奖的学术奖(Academic Award)。利用这个新反应,可以将简单的化学品转化成复杂的物质,如药物、杀虫剂和其他重要的化学品,同时产生最少的废物。

以氢为媒介的还原反应称为催化氢转移,是工业中应用最为广泛的催化方法。通常被用作碳氢键的形成。德克萨斯州大学(University of Texas)的Krische M.J.教授和他的研究小组开发了一种新的催化氢转移反应,用于碳-碳键的形成。在这些金属催化的反应中,2个或多个有机分子与氢气结合形成一种单一的复杂产物。由于所有在开始反应的构件分子中都出现在最终产物中,因此Krische 教授

开发的反应不产生副产物或废物,消除了对环境的污染。

在该反应出现以前,通过氢为媒介的催化氢转移形成碳-碳键的方法几乎都是以一氧化碳为反应物,如1938年出现的烯烃加氢甲酰化反应,以及1923年出现的费托合成反应。早期的这些以氢为媒介的催化氢转移形成碳-碳键的反应在工业上得到大规模应用。尽管这些反应的重要性不言而喻,但没有人系统地对其进行研究。因而,作为一种有效的碳-碳耦合的新方法,氢转移反应的潜力还远未开发出来,这一领域的研究落后了将近70年。

Krische 教授开发的以氢为媒介的碳-碳耦合反应,规避了在羰基、亚胺的加成反应中使用金属试剂(比如 Grignard、Gilman)所带来的一系列问题。以前使用的金属试剂具有较高的反应活性,对水非常敏感,很多时候能自燃,也就意味着暴露在空气中时会燃烧。以氢为媒介的碳-碳耦合反应充分利用催化剂的优势,避免了因使用传统有机试剂所带来的危险。并且,使用手性的氢转移催化剂,Krische 教授研究的碳-碳耦合反应所得到的产物具有很高的对应选择性。

人们认识催化氢转移已有1个多世纪了,这一反应以其高效、原子经济性和低成本经受住了时间的考验。通过对催化氢转移合成碳-碳键方法的系统研究,Krische 教授又使这种最基本的催化过程焕发出新的活力。利用Krische 教授的催化氢转移反应形成碳-碳键,可以使合成的复杂有机分子具有更高的对应选择性,消除了来自反应原料和废物的危险。该项技术商业化规模的应用,可以避免大量的危险化学品的使用。产率和工人生产条件安全系数的提高,使得原来需采用传统试剂的危险化学转化反应,现在已不是一件难事。■

霍尼韦尔用户大会参与人数创空前记录

2007年美国霍尼韦尔用户大会的参会人数创历史新高。此次用户大会于6月10—14日在美国亚利桑那州凤凰城的亚利桑那比特莫度假村酒店(Arizona Biltmore Resort and Spa)举行,主题为“工业生产中的解决方案(Solutions at Work)”。2007年的主要话题包括过程安全、工业无线技术、腐蚀监测、纸浆厂与造纸厂的整合、仿真以及过程自动化系统与制造执行系统(MES)的融合等高级应用。

霍尼韦尔过程控制事业部的这一年度盛举旨在向其客户展示过程行业的改革、创新和发展成果。每年的会议议程由用户大会指导委员会制订,委员会由12名客户和3名霍尼韦尔代表组成。

2007年的大会议程包括80多个用户演讲、分行业讲座和小组讨论等内容。此外,与会者还可以在展示区参观丰富多彩的解决方案演示展示,近距离了解霍尼韦尔的新技术。

在整个会议过程中,客户分享来自行业专家们的真知

灼见和最佳实践经验,涉及行业包括烃加工行业;冶金、采矿和矿石;纸浆和造纸;发电;化工;石油和天然气以及生命科学等。在研讨会上演讲的用户有:壳牌化工(Shell Chemicals)、康菲石油公司(ConocoPhillips)、英国石油勘探有限公司(BP Exploration)、基因公司(Genentech)、杜邦(DuPont)、埃克森美孚公司(Exxon Mobil)、智利国有铜业公司(Codelco)、澳洲沃斯利铝业公司(Worsley Alumina Pty Ltd)和美国雅培公司(Abbott Laboratories)等。

会议内容还包括有关过程安全性的圆桌讨论,有关无线技术如何推动工厂未来发展的研讨会,以及由《自动化世界(Automation World)》杂志编辑 Gary Mintchell 进行的有关使用MES获得更大商业价值的演讲。

此次霍尼韦尔美国用户大会是2007年5个研讨会中的一个。2007年年初霍尼韦尔在中东地区举办了一次研讨会。其他3个研讨会计划在欧洲、澳大利亚和东南亚举行。(王法)