

海外纵横

2008年日本绿色和可持续发展化学奖 获奖项目评述

李军生,程海涛

(广西工学院生物与化学工程系,广西柳州545006)

摘要:着重介绍了日本第七届绿色和可持续发展化学奖4个获奖项目。4个奖项得主分别是:①经济产业省授予奖授予了三菱化学科学与技术研究中心的 Setoyama Toru, Kobayashi Mitsuharu, 三菱化学公司的 Tanaka Minoru, Takeo Hiroshi 以及三菱化学工程公司的 Yoshida Teruo, 他们利用固定化固体酸的催化作用, 开发了一种绿色的四氢呋喃的聚合过程; ②Tohoku 大学医学院的名誉教授 Ogino Kazuko, 因为对绿色和可持续发展化学的教育与传播做出了杰出的贡献, 获得了文部科学省授予奖; ③市民钟表有限责任公司的 Akao Yuji, 发明了一种可以减轻环境负担的全新的钟表润滑剂, 获得了环境省授予奖; ④日本京都大学工程研究所的 Mizuno Noritaka 教授和 Kondo Teruyuki 教授, 获得了绿色和可持续发展化学网直接授予奖。

关键词:绿色和可持续发展化学奖; 2008; 评述

中图分类号: TQ-9

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2008)08-0084-03

Review of Japan's Green and Sustainable Chemistry Award in 2008

LI Jun-sheng, CHENG Hai-tao

(Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract: The 7th Green and Sustainable Chemistry Award of Japan are introduced: ① Awarded by the Minister of Economy, Trade and Industry: The development of an environmental benign THF polymerization process utilizing solid acid catalysis, Setoyama Toru, Kobayashi Mitsuharu, Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc., and Tanaka Minoru, Takeo Hiroshi, Mitsubishi Chemical Corporation, and Yoshida Teruo, Mitsubishi Chemical Engineering Corporation; ② Awarded by the Minister of Education, Culture, Sports, Science and Technology: Contribution to education and dissemination of Green & Sustainable Chemistry, Ogino Kazuko Professor Emeritus, College of Medical Sciences, Tohoku University; ③ Awarded by the Minister of the Environment: Development of new watch lubricant for decrease of burdens on the environment, Akao Yuji, Citizen Watch Co., Ltd. ④ The Green and Sustainable Chemistry Award: Professor Kondo Teruyuki and Professor Mizuno Noritaka, School of Engineering, University of Tokyo.

Key words: The Green and Sustainable Chemistry Award; the year 2008; review

在参照美国总统绿色化学挑战奖的成功经验, 并响应经济合作与发展组织(OECD)工作组建议成员国设立绿色化学奖项提议的基础上, 日本绿色和可持续发展化学奖(GSC)由2002年成立的日本绿色和可持续发展化学网(GSCN)发起, 每年评选一次, 旨在通过化学革新来推动环境和人类健康、安全研究与发展。2008年颁发了第七届绿色和可持续发展化学奖4个奖项。4个奖项分别是: ①经济产业省授予奖(Awarded by the Minister of Economy, Trade and Industry), ②文部科学省授予奖(Awarded by the

Minister of Education, Culture, Sports, Science and Technology), ③环境省授予奖(Awarded by the Minister of the Environment), ④绿色和可持续发展化学网直接授予奖(The Green and Sustainable Chemistry Award)。本文着重介绍第七届绿色和可持续发展化学奖4个奖项项目的创新和价值。

1 经济产业省授予奖

三菱化学科学与技术研发中心(Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Cen-

收稿日期: 2008-06-30

基金项目: 废茧、丝胶或蚕蛹蛋白质基表面活性剂的研制与生产(桂科合0815007-1-2)

作者简介: 程海涛(1982-), 男, 硕士生; 李军生(1963-), 男, 博士, 教授, 主要从事生物分子的化学修饰与功能研究, 通讯联系人, 15877255646,

chenghaitao123456@163.com。

ter, Inc.) 的 Setoyama Toru, Kobayashi Mitsuharu, 三菱化学公司 (Mitsubishi Chemical Corporation) 的 Tanaka Minoru, Takeo Hiroshi 以及三菱化学工程公司 (Mitsubishi Chemical Engineering Corporation) 的 Yoshida Teruo 利用固体酸的催化作用, 开发了一种绿色的四氢呋喃聚合过程, 获得了经济产业省授予奖。

一种绿色的聚乙烯四亚甲基二醇 (PTMG) 的催化聚合生产过程已工业化。市场对于这种作为弹性纤维原材料的 PTMG 的需求日益高涨。这种新的连续流程包括了在乙酸酐存在的条件下, 通过固定化固体酸的催化四氢呋喃的聚合。

传统的 PTMG 生产工艺流程由 3 个间歇过程组成: 氟基磺酸 (FSO_3H) 的催化聚合, 聚合体的水解以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和多余的氟基磺酸 (FSO_3H)。 FSO_3H 有很强的腐蚀和破坏作用, 需要用特殊的材料作为反应容器, 定期要进行维修和更新, 整个操作过程要格外小心。另外, FSO_3H 的使用产生了大量的含氟废料 (1 kg PTMG 产生 0.12 kg 的废料)。因此需要开发一种新的绿色 PTMG 生产技术来满足对 PTMG 日益增长的需求。

这项新技术成功地引入了一种由二氧化锆 (ZrO_2) 和二氧化硅 (SiO_2) 混合而成的固体氧化物, 作为在乙酸酐存在条件下四氢呋喃聚合过程的催化剂。通过利用这种无腐蚀性、无害的催化剂, 这种新技术达到了催化废物零排放的水平, 减少了环境的负担。

通常情况下, 混合催化剂很容易从产品中分离, 和单一催化剂相比有很多优点。但在聚合情况下, 由于长期以来催化剂性能的下降, 很少找到应用的实例, 这是由于催化剂在支持物的孔径中, 大量的内在扩散被阻止所引起的。这项技术通过在大量微多孔的 SiO_2 表面分散纯度高的固体酸, 使大量的聚合体分子很容易被扩散, 能生产稳定分散的、少游离体、低色素的高质量 PTMG 产品。此外, 新的聚合工艺有很高的聚合产率, 对反应器没有特殊要求。和传统工艺相比, 这 2 个因素使生产成本减少了 30%。

这项新技术实现了高质量产品的高产率, 采用一种高环境承受力、催化剂性能温和、易处理的连续工艺流程代替传统的批试流程, 实现了零污染。这种技术被认定为是绿色和可持续发展化学工业化的典型例子。

2 文部科学省授予奖

文部科学省授予奖由 Tohoku 大学医学院的名

誉教授 Ogino Kazuko 获得, Ogino Kazuko 对绿色和可持续发展化学的教育与传播做出了杰出的贡献。GSC 是指利用化学技术实现人和环境健康、能量资源消耗最小化。科学教育是推动 GSC 发展的基础。但是在日本, 很多学生对科学研究没有得到很好的启发。Ogino 教授已经在高中、大学、理论界、GSC 网络从事绿色和可持续发展化学的教育与传播的倡导活动。Ogino 教授一直通过 GSC 的学习, 努力培养学生对科学和技术的积极态度。

(1) 发明、推动、传播微型化学实验 (Microscale Chemistry, MC)。微型化学实验是通过微量化学物质和微型实验器具来完成的。MC 重要的优点是减少了对环境的影响 (能量、化学物质、废料的减少) 和实验安全的提高; 甚至一些在常规实验室下不允许的爆炸实验在微型试验中也可以安全实施。在 MC 中, 学生们可以亲身经历各种实验。Ogino 教授开发了很多有吸引力的实验, 同时也建议通过 MC 来教授 GSC。MC 有效地提高了学生对科学的兴趣和加强了科学、技术的可靠性。Ogino 教授已经在日本国内外组织很多实验室来普及 MC 和 GSC, 她还组织了一个研究小组来研究 MC-GSC 教育。

(2) 在 Tohoku 化学教育协会的一系列活动。Ogino 教授一直领导 Tohoku 化学教育协会, 它由几所大学和高中的老师组成, 该协会主要为了研究 GSC, 交流有关 GSC 技术的信息。Tohoku 化学教育协会为 GSC 的传播做出了杰出的贡献。

(3) 编辑有关 GSC 的书籍。Ogino 教授是《环境与化学》的编著者, 《环境与化学》对 GSC 做了介绍。书中主要观点是: 理解环境问题化学是不可缺少的; 化学家为提高水、空气的质量和保护环境一直在做不懈的努力; 化学家在努力寻求新的创造性方法来生产绿色实用的产品。

(4) 参与重要的国际活动。Ogino 教授意识到了国际交流的重要性并且多次在国际会议中提倡 GSC 重要性。在 Pacificchem 2000 会议中, 她组织了当时规模最大的有关 GSC 教育的论坛, 邀请了很多卓越的研究者如 Anastas P.; 成功交流了观点和经验; 强调了在教育中实施 GSC 和 MC 的意义。

3 环境省授予奖

环境省授予奖由市民钟表有限责任公司的 Akao Yuji 获得。他们开发了一种新的钟表润滑油,

可减轻环境负担。手表发明时都用机械传动装置,必须通过经常调整来保持时间的准确性。后来电子表的发明极大地提高了其准确性。精密过程技术的进一步发展使微型手表生产变为可能,并且加入传感器使其成为潜水用表等。尽管精确制造技术和电子技术在不断进步,有关手表运转所用的润滑剂并没有进展。传统润滑剂随着时间的推移而变质,阻碍了手表的运行,最终在某些情况下使手表完全停止。鉴于全世界每年制造和销售 12 亿只手表,在这种情况下,对环境造成的影响不容忽视。

实验室中, Akao 一直在进行有关润滑剂的研究,以期来解决上述问题,延长手表寿命。润滑剂以凝固、蒸发、对部件的渗透、腐蚀等形式变质。变质的结果导致滑动摩擦力的增加、电池寿命的缩短。基于这种事实,钟表公司推荐每 3~5 年进行一次维修。

生产永不停止的手表的一种方法是设计一种新的手表。但是,在很大程度上这一途径不能使环境问题得到有效处理。相反发明一种更好的润滑剂是一种技术途径,这种技术途径可以提供给现有的手表产品,以前生产的产品也可以通过更换这种润滑剂,进行再次买卖。更重要的是它可以在整个制表行业进行推广。正是如此,研究者才一直从事一种更好的表用润滑剂的研究与开发。

为了使手表更加可信,发展计划项目努力去符合 EU 标准,达到消除氟化合物的目的。随着制表行业采用这种无氟无硫产品,这将给环境带来很大益处。另外一个问题是传统润滑剂在低温条件下,润滑作用降低,成功解决这个问题使寒冷地区的手表用户节省手表的能量消耗也成为可能。

这种新开发的润滑剂与传统润滑剂相比:通过加入添加剂,提高了润滑作用,同时也解决了使用含氟、硫等其他物质的问题。这种润滑剂的使用,引导制表企业在新的领域有新的进步和发展。以太阳能电池板和蓄电池为能量的电子表已经出现,并且可以利用无线电信号保持永久准确地显示时间。这种手表的环境利益在于电池使用量的减少,每 10 年使用仅 2.5 块电池。这种润滑剂的使用将产生更大的经济效益。它不会腐蚀表的零部件,使回收得以实现。同样的技术可用于小型发电机和其他除制表行业外的精确制造行业。

4 绿色和可持续发展化学网直接授予奖

日本京都大学工程研究所 (School of Engineering, University of Tokyo) 的 Mizuno Noritaka 教授和 Kondo Teruyuki 教授,获得了绿色和可持续发展化学网直接授予奖。

Kondo Teruyuki 教授利用低化合价钌作为催化剂,实现了烯烃分子的进一步转化。烯烃是石化工业的关键原料,烯烃利用方便、廉价、活性高,容易转化成大规模的有价值的化学产品。接触二聚反应、共聚二聚反应、烯烃低温聚合是最重要的指导绿色和可持续发展化学的有机合成方法,在这些反应中,原料的所有原子都被转移到产品当中,没有任何浪费(原子利用率 100%)。

Kondo 教授从钌的原始联合体 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\eta^2\text{-dmfm})_2$ [$\text{cot} = 1, 3, 5\text{-cyclooctatriene}$, $\text{dmfm} = \text{dimethyl fumarate}$] 合成了新的低价态钌联合体,该联合体被期望成为烯烃低聚物的高效催化剂。稍后,他集中研究用于不同烯烃 regio-和立体构型低温聚合所用到的钌催化剂:①钌催化的丙烯酸酯化合物与 2,5-norbornenes 反应具有区域和立体选择性的共聚反应。新颖的钌催化剂体系是 $\text{RuCl}_3(\text{tpy})/\text{Zn}[\text{tpy} = 2, 2':6', 2''\text{-terpyridine}]$ 或 $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{C}_6\text{H}_6)]_2/\text{Zn}$ 。这个反应提供了一条直接在丙烯酸酯化合物的 β 碳引入非原始烯烃基化合物的路径,具有高度的立体选择性;②新氨基化合物的合成,通过钌催化的共二聚体或是 *N*-乙烯基氨和烯烃的三聚作用;③不同寻常的头碰头的苯乙烯聚合反应和由钌催化的苯乙烯和乙烯线性二聚体反应。

Mizuno Noritaka 教授发现了金属氧化物在选择性氧化体系中的良好控制作用。氧化反应是工业中重要的反应。一种与氧分子和双氧水的高原子效率的催化氧化反应已经被广泛的需求,因为它的副反应产物是水。Mizuno 博士阐明了结构、功能与固体聚乙烯基金属氧化物与碳水化合物的选择性氧化的接触反应之间的关系,包括在原子水平添加剂的角色,成功地建立了烷烃、烯烃、醇类与过氧化物和氧分子的选择性氧化的高原子效率的接触反应体系,通过根据构效关系设计出的高效固体聚乙烯基金属氧化物,可作为一种容易分离、回收、可循环的催化剂。■