

2016年美国绿色化学挑战奖项目评述

程海涛^{1*}, 申献双²

(1. 衡水学院化工学院, 河北衡水 053000; 2. 衡水学院美术学院, 河北衡水 053000)

摘要:介绍了2016年美国绿色化学挑战奖获奖项目的概要、创新与价值。6个奖项的获奖者分别是:①绿色合成路线奖授予CB&I、Albemarle公司,他们的创新贡献在于一种用于原理安全的生产烷基化油工艺技术的AlkyClean[®]催化剂。②绿色反应条件奖授予Dow AgroSciences LLC,他们开发了Instinct[®]技术,可以使农业和植物更高效利用氮肥。③设计绿色化学品奖、特别环境效益奖同时授予Newlight Technologies公司,其贡献在于把温室气体转变成高性能热塑性塑料。④小企业奖授予Verdezyne公司,他们开发了商业化BIOLON[™]工艺过程,用于生产可再生聚合物尼龙。⑤学术奖授予普林斯顿大学的Paul J. Chirik教授,其开发了过渡金属催化剂。

关键词:美国总统绿色化学挑战奖;创新与价值;2016年

中图分类号:TQ-9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0001-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.001

Overview of 2016 US Presidential Green Chemistry Challenge Awards

CHENG Hai-tao^{1*}, SHEN Xian-shuang²

(1. Department of Applicative Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, China;

2. Department of Art, Hengshui University, Hengshui 053000, China)

Abstract: The summary, innovation and benefits of the six awards and winners of 2016 US Presidential Green Chemistry Challenge (PGCC) Awards are reviewed. CB&I and Albemarle host the Greener Synthetic Pathways Award due to the development of AlkyClean[®] solid acid catalyst for production of gasoline alkylate. Dow AgroSciences LLC wins the Greener Reaction Conditions Award for its Instinct[®] nitrogen stabilizer technology which is proven to optimize the yield and profit of corn and wheat by making nitrogen available longer at their root zones. Newlight Technologies achieves both the Designing Greener Chemicals Award and Specific Environmental Benefit Award for its contribution to converting the greenhouse gas into high-performance thermoplastics. Small Business Award is given to Verdezyne Company because of the development of commercial BIOLON[™] DDDA for production of renewable nylon. Academic Award is granted to Professor Paul J. Chirik for development of transition metal catalyst.

Key words: US Presidential Green Chemistry Challenge Awards; innovation and benefit; 2016

美国总统绿色化学挑战(The Presidential Green Chemistry Challenge, PGCC)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。自1996年颁奖以来,迄今为止已颁奖20次,获奖项目达到104项。2016年第21届美国总统绿色化学挑战奖共6个奖项,其中设计绿色化学品奖、特别环境效益奖同时授予Newlight Technologies公司,旨在奖励重点领域减少温室气体排放技术。本文对2016年第21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

2016年绿色合成路线奖(Greener Synthetic Pathways Award)授予西比埃(CB&I)公司和雅保公司(Albemarle)。他们的创新贡献在于一种用于原

理安全的生产烷基化油工艺技术的AlkyClean[®]催化剂。

其创新与价值:西比埃(CB&I)公司和雅保公司(Albemarle)开发并且商业化了这种本质环保的烷基化工艺技术来生产烷基化油作为清洁汽油的成分,从而利用原理安全、环境影响低的AlkyClean[®]催化剂,替代传统的毒性大、腐蚀性强的液体酸性催化剂。

烷基化油是一种高价值、清洁燃料混合物,可用作汽车燃油。它由具有低蒸气压、高辛烷值、清洁燃烧的异构烷烃组成。烷基化油不含有芳香族化合物、烯烃、硫化物等有毒成分,是符合相关环保法规首选的汽油组分。

烷基化油由异丁烷和轻烯烃(C₃~C₅)反应生成的。目前全球范围内,烷基化油产量约为30亿gal/a(1 us gal ≈ 3.785 L),其中60%产于北美。当下,炼油厂所面临的一个挑战是,烷基化油的生产需要利

收稿日期:2016-06-14

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(Z2015205);衡水市2016年度社会科学(重点)研究课题(2016047);衡水学院教育教学改革与研究课题(jg2016050)

作者简介:程海涛(1981-),男,讲师,工学硕士,主要从事功能分子化学修饰与分析及性能研究,精细化工产品绿色合成与分析及性能研究,通讯联系人,15132893412,chenghaitao123456@163.com。

用液体酸催化工艺技术,所用液体酸通常是氢氟酸或硫酸。特别是氢氟酸,毒性大,易挥发形成酸雾,致死范围为5 mile(1 mile \approx 1.609 km)。

40多年来,科学家一直试图用更环保的固体酸催化工艺技术取代液体酸工艺技术。以往失败的工艺技术,不是产品的选择性差,就是催化剂失活速度过快,同时缺乏可利用的催化剂再生处理工艺技术。一些情况下,这些催化剂含有的卤素、三氟甲磺酸、三氟化硼等腐蚀性成分,会迁移进入产品链。

西比埃(CB&I)公司和雅保公司(Albemarle)开发了一种的催化工艺技术——AlkyClean[®]固体酸烷基化工艺技术,同时包含CB&I新颖的反应器设计,用于生产高品质的烷基化油,无需使用液体酸催化剂。此外,既不会产生溶于酸的废油,也不会产生废酸,对产品无需进行任何后处理。

雅宝公司专门为AlkyClean[®]烷基化工艺技术,设计了AlkyStar[™]催化剂。雅宝公司采用的是已经在工业上被证实了催化效果的沸石催化剂的一种类型。催化剂的强度和酸位已被优化,强化多烷基化反应中氢转移过程。在实验室利用能够完成实验过程的实验反应装置对催化剂颗粒尺寸和孔隙率进行了优化。

世界上第一个商业化规模的采用固体催化剂工艺技术的烷基化装置,于2015年8月投入生产。本装置采用AlkyClean[®]工艺技术,具有达到2700桶烷基化油生产能力。该工厂已达到或超过了所有的预期业绩目标,生产的烷基化油质量达到现有工艺技术生产产品的水平。

2 绿色反应条件奖

2016年美国绿色化学挑战奖的绿色反应条件奖(Greener Reaction Conditions Award)授予Dow AgroSciences LLC(陶氏益农有限责任公司),他们开发了Instinct[®]技术,可以使农业和植物更高效利用氮肥。

其创新与价值:Instinct[®]技术减少了肥料中的氮元素在地表水、地下水中的溶解和大气中的排放,有效缓解了美国面临的范围最广、代价最高的富营养化环境污染。

更高农作物产量和农业生产力的需求正在不断增加,因此农业生产活动对环境造成的负面影响值得关注。与农业相关的人类生产活动,导致地下水、地表水中氮元素和空气中氮氧化物百分比显著提高。据估算,75%的氮氧化物的排放来自农业生产活动中氮肥和粪肥的使用。

农作物遗传技术和精确施加方法提高了氮肥的

使用效率,土壤中的微生物迅速把尿素或合成氨等硝酸盐的形式转化氮后,对周围环境造成严重污染。氮肥以硝酸盐的形式存在,容易以溶解的方式流失,同时以氮氧化物的形式排放到大气中。此外,植物的根部区域范围之外的氮肥不能再提供给农作物。

陶氏益农有限责任公司的科学家发现了一种功能强大的硝化抑制剂,能够迅速抑制土壤中的微生物将氨氮转化为硝酸盐,从而保持更多的氮以更稳定的氨氮形式存在。陶氏益农的氮稳定技术,通过把氮较长时间内固定于根系周围,提高氮肥利用效率,减少通过溶解和氮氧化物排放氮元素的损失。N-Serve[®]是陶氏化学在1974年推出的第一个商业产品,因为物理化学性质方面的限制,仅适用于无水氨氮肥料。

2010年,陶氏益农推出一种新型的、水溶性微型胶囊悬浮剂产品Instinct[®]。这项专利技术可以更方便地用于常见氮肥资源,适用于美国和世界其他地方多个农作物品种。作为微囊化活性成分的水溶性悬浮液(Instinct[®]),具有显著的环境效益,可显著减少每英亩(1英亩=4046.86 m²)土壤中石油基溶剂的使用。

在不到5年的时间里,以这种氮稳定化技术处理过的土壤面积增长超过5倍。仅2014年一年,据估计,使用该技术减少二氧化碳排放量约66.4万t,增加了美国玉米产量5000万蒲式耳(1蒲式耳=25.401 kg),对美国玉米种植者生产来说相当于约2.055亿美元的额外收入。

3 设计绿色化学品奖、特别环境效益奖

2016年美国绿色化学挑战奖的设计绿色化学品奖(Designing Greener Chemicals Award)、特别环境效益奖(Specific Environmental Benefit Academic Award)同时授予Newlight Technologies公司,其贡献在于把温室气体转变成高性能热塑性塑料。

其创新与价值:Newlight Technologies公司开发了一种以温室气体甲烷为原料、成本低廉的塑料合成方法,主要用于生产包装袋、手机外壳、容器、家具等其他产品。

甲烷是由自然环境释放出的物质,如湿地。在美国,这也是第二最普遍存在的温室气体,主要来源于人类活动,如天然气系统的泄漏和家畜的饲养。甲烷在大气中的寿命比二氧化碳要短得多,但在吸收辐射方面效率比二氧化碳更高。100年间,甲烷对气候变化的影响比二氧化碳高出25倍。

Newlight Technologies开发和商业化了一项碳

捕获技术,它利用甲烷与空气生产 AirCarbon™,即一种高性能热塑性塑料材料,性能与以石油基为原料生产的塑料相一致,但是价格大幅下降。在环境友好的条件下,Newlight Technologies 公司开发的生物催化剂,催化空气和甲烷基碳聚合生成聚合物。尽管概念简单,以往利用碳捕获技术制造塑料的成本远高于以石油为基础制造塑料的生产成本。

为了克服这一长期存在的成本挑战,新开发的催化剂,根据聚合物的生成量并不“自行终止化学反应”。要做到这一点,Newlight 公司开发的工艺过程,禁用聚羧基脂肪酸酯解聚负反馈受体(生物催化合成聚合物的关键酶)。因此,生物催化剂能持续聚合,大大超出以往的最大反应限度和产率,得到的聚合物和催化剂的比例是 9:1,是以前工艺技术的 9 倍。Newlight 公司研发的 AirCarbon™ 技术减少了三分之一的操作单元,节省了五分之一的资金成本,从而使 AirCarbon™ 技术具有了比传统石化企业更大的运营成本和性能优势。

在 2013 年,用 AirCarbon™ 技术生产的产品被戴尔、惠普、宜家、KI、斯普林特公司等世界一流公司所采用的比例相当于过去 24 个月的总量,涉及包装袋、容器、手机外壳、家具等一系产品。这些产品在碳负极工艺过程中,利用温室气体作为减少成本的石油基塑料的替代品。

4 小企业奖

2016 年美国绿色化学挑战奖的小企业奖 (Small Business Award) 授予 Verdezyne 公司,他们开发了商业化 BIOLON™ 工艺过程:用于生产可再生聚合物尼龙。

其创新与价值:Verdezyne 公司开发的酵母发酵技术平台,为制造商和消费者提供了用于替代石油的化工中间体的可再生替代产品。这种技术致力于己二酸、癸二酸和十二烷二酸(DDDA)等二羧酸的化学中间体的生产。其中,第一个被商业化的是将 BIOLON™ 工艺技术用于生产十二烷二酸(DDDA),DDDA 主要用于尼龙 6/12 的制造,用尼龙 6/12 生产的工程塑料具有高化学稳定性、耐水、耐磨损等性能。另外,DDDA 还用于粘合剂、涂料、腐蚀抑制剂、润滑剂、香料的生产制造。目前,全球 DDDA 需求量估计每年在 1 亿 lb(1 lb≈0.454 kg,下同)左右。目前,市场上 DDDA 的生产源于化石资源,合成过程包括丁二烯二聚、氢化、氧化、硝化等单元反应。Verdezyne 公司的 BIOLON™ 工艺技术,以植物油精炼的副产品脂肪酸为原料,除了提供可再生的替代

品,生产过程更加安全,去除了高温、高压、浓硝酸的使用,同时减少了温室气体的排放。

Verdezyne 公司 BIOLON™ 工艺技术生产 DDDA 是一个好氧发酵工艺,需要与下游的产物进行分离和结晶处理。利用 Verdezyne 公司的遗传工程化的假丝酵母的活性,将十二碳脂肪酸、月桂酸经过发酵转化为 DDDA。所涉及的生化途径是三步 ω -氧化路径,将烷烃(或脂肪酸)氧化为羧酸。Verdezyne 的科学家专门设计该酵母,实现了快速、高产率生产 DDDA 的同时,也达到了最小化中间合成路径,减少了有毒、影响产品纯度中间体的产生。

Verdezyne 公司生产 DDDA 的专利工艺技术 (BIOLON™),已成功实现规模化生产,迄今超过 7 万 lb。该产品满足了所有行业质量标准,先后获得美国农业部认证的生物基产品认证。该公司的第一个商业化生产基地预计在 2017 年投产。

5 学术奖

2016 年美国绿色化学挑战奖的学术奖 (Academic Award) 授予普林斯顿大学的 Paul J. Chirik 教授,其开发了过渡金属催化剂。

其创新与价值:金属催化化学反应,创新了许多现代社会的先进技术,广泛应用于先进材料、新药合成领域。几十年来,催化剂技术一直依靠地壳中稀少的元素钼、铂、铑和铱。除了其成本高、价格波动、毒性大以外,这些元素的提取物对环境影响巨大。例如,得到 1oz(1oz≈0.028 kg)贵金属,通常需要 10 t 矿石,二氧化碳排放量是炼同样质量铁的 6 000 倍。

工业化金属催化的例子是以烯烃和硅烷为原料,经过氢化、硅烷化生产硅氧烷。硅氧烷主要用于粘合剂、家用器皿、医疗设备、保健品和低滚动阻力的轮胎等产品中。烯烃的氢化硅烷化反应中使用的铂催化剂,没有被有效回收,对环境产生巨大影响。Chirik 教授和他的团队,在与 Momentive Performance Materials 公司合作中,发现了一类新的氢化、硅烷化催化剂,这类催化剂基于地球丰富的过渡金属(如铁和钴)的优越性能,以实现现有铂催化剂替代。这种碱金属催化技术创新了化学品合成工艺技术,直接得到产品,去除了蒸馏步骤,避免了副产物产生。这种技术原理基于 Chirik 团队提出的“金属-配体协同”,其中伴随发生金属与支持配体之间的电子变化,创新了催化概念。这种新技术已经用于大规模氢化硅烷化生产硅胶产品。这些空气中稳定存在的铁和钴催化剂,具有前所未有的活性和选择性的发现,最终转变为工业化商业硅胶制品生产方法。■