

美国总统绿色化学挑战奖 获奖项目评述

吴玉龙

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 100084)

摘要: 简单回顾了历年的获奖情况, 重点介绍了 2002 年美国总统绿色化学挑战奖获奖的 5 个项目: Pfizer 公司的更新合成路线奖, Cargill Dow 公司的改进溶剂和反应条件奖, Chemical Specialties 公司 (CSI) 的设计更安全化学品奖, SC Fluids 公司的小企业奖, Pittsburgh 大学 Beckman 教授的学术奖。

关键词: 美国总统绿色化学挑战奖; 2002 年; 项目评述

中图分类号: TQ-9

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2004)01-0008-04

Introduction of US Presidential Green Chemistry Challenge Awards

WU Yu-long

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The situation about the establishment and background of the US Presidential Green Chemistry Challenge Awards were introduced. The past awards from 1996 to 2002 were briefly reviewed, and the awards in 2002 were introduced in detail. These awards include: Alternative Synthetic Pathways Award, Pfizer, Inc.; Alternative Solvents and Reaction Conditions Award, Cargill Dow LLC; Designing Safer Chemical Award, Chemical Specialties, Inc.; Small Business Award, SC Fluids; Academic Award, Prof. Eric J. Beckman, University of Pittsburgh.

Key words: US Presidential Green Chemistry Challenge Awards; the year 2002; review

1 历届获奖情况

1995 年 3 月 16 日, 美国总统克林顿宣布设立“总统绿色化学挑战奖”, 并于 1996 年 7 月在华盛顿国家科学院颁发了第一届奖项。这是世界上首次出台的由一个国家的政府对绿色化学实行的奖励政策。其目的是将美国环保署与化学工业部门作为环境保护的合作伙伴的新模式来促进污染的防治和建

立工业生态的平衡。美国总统绿色化学挑战奖共设立了变更合成路线奖、变更溶剂和反应条件奖、设计更安全化学品奖、小企业奖以及学术奖 5 个奖项, 这些奖项为个人、团体和组织提供了一个机会, 可以通过竞争总统奖来获取与清洁化学、绿色化学相关的基础性研究的支持。

“总统绿色化学挑战奖”历年获奖情况见表 1 至表 5。

表 1 更新合成路线奖

年份	获奖公司	获奖内容
1996	Monsanto 公司	不用 HCN 为原料, 生产除草剂——氨基二乙酸钠
1997	BASF 与 Hoechst 合营公司	消炎药 (ibuprofen) 新工艺, 原子利用率从 40% 升至 80%
1998	Flexsys America 橡胶制品公司	4-氨基二苯胺 (4-ADPA) 新工艺, 用苯胺与硝基苯直接合成, 不需加入氯或溴作氧化剂
1999	Lilly 实验室	抗痉挛药 (anticonvulsion) 新工艺, 避免了大量溶剂使用和污染物产生, 采用生物酶 (<i>gosc-charomyces rouxii</i>) 固定化催化剂
2000	Roche Colorado 公司	抗病毒药 (gallciolou) 新工艺, 将反应物和中间产物数量从 22 种降低至 11 种, 气体排放减少 66%, 固体废物减少 89%, 4/5 中间产物可循环利用
2001	Bayer 和 Bayer AG 公司	可生物降解的螯合剂——氨基二琥珀酸盐, 100% 无废物释放, 用作助洗剂、漂白稳定剂、肥料添加剂等
2002	Pfizer 公司	开发了合成 Sertraline (重要药物 Zoloft 的有效成分) 的新工艺, 将原有的三步变为一步, 大大减少了污染, 提高了工人的安全性

收稿日期: 2003-08-21

作者简介: 吴玉龙 (1972-), 男, 博士, 现在清华大学作博士后, 主要从事绿色化工和清洁生产的研究, 010-62794467, wylong@tsinghua.edu.cn。

表2 改进溶剂和反应条件奖

年份	获奖公司	获奖内容
1996	Dow 化学公司	用 CO ₂ 代替氟氯烃作苯乙烯泡沫塑料发泡剂
1997	Imation 公司(明尼苏达州)	发明光热法曝光胶片,显影只需加热,称 Dryview 技术,不需化学显影、定影
1998	阿贡国家实验室	高效高选择性乳酸酯工艺,可代替各种溶剂用量的 80%,目前美国此类溶剂用量为 380 万 t
1999	Naclo Chem. CO.	开发带电聚丙烯酰胺的水基生产过程,用于废水处理除去悬浮固体及污染物
2000	Bayer Corp. Pittsburgh	开发了两组分水性多羟基化合物涂膜技术
2001	Novozymes 公司	利用果胶裂解酶进行棉纤维润湿脱脂 Biopreparation 工艺,纺织厂节水 30% ~ 50%
2002	Cargill Dow LLC 公司	开发了一种 Nature Works™ PLA(聚乳酸)的绿色生产工艺,产率高,不用有机溶剂。PLA 可降解,由可再生资源制备,可替代传统的石化制品

表3 设计更安全化学品奖

年份	获奖公司	获奖内容
1996	Rohm & Haas 公司	环境友好海洋生物防腐剂,用于船舶表面防海洋动植物附着,选出 4,5-二氯 2-正辛基 4-异噻唑啉-3-酮(DC01)代替三丁基氧化锡(TBTO)
1997	Albright & Wilson 公司(弗吉尼亚州)	开发四羟甲基硫酸磷(THPS)杀生物药剂,它有良性毒理,选择毒性(对人体毒性小)
1998	Rohm 和 Haas 公司	开发二酰基胍杀虫剂(Confirm),除毛虫外对所有生物无害
1999	Dow Agrosciences LLC (Dow Chem. CO 子公司)	开发 Spinosad 高选择性,环境友好杀虫剂,对毛虫、苍蝇有害,而不影响益虫,环境中不累积,不挥发
2000	Dow Agrosciences	开发 hexaflum 白蚁诱饵,抑制昆虫角质素合成,使其在脱皮时死亡,为低害杀虫剂
2001	PPG 工业集团	把阳离子电沉积油漆用于汽车工业,用钇(在地壳中比铅丰富)代替铅、铬、镍而抗腐蚀性更强
2002	Chemical Specialties 公司(CSI)	采用环境友好的碱式四元铜盐(ACQ)替代有毒害性的铬砷合剂(CCA)作为木材防腐剂

表4 小企业奖

年份	获奖公司	获奖内容
1996	Donlar 公司	开发 2 种生产热聚天门冬氨酸代替聚丙烯酸,它可被生物降解
1997	Legacy System 公司	开发冷却臭氧过程,除硅晶片上有机物,清洁蚀刻电路板,代替溶剂清洗
1998	Pyrocool 技术公司	推出 Pyrocool FEF 灭火剂和制冷剂,环境友好产品
1999	Biofine 公司	废纤维素转化成乙酰丙酸新技术,用于处理造纸废物、垃圾、废纸、废木材,产率可达 70% ~ 90%,可代替双酚 A 用于高分子材料(双酚 A 破坏内分泌系统)
2000	Revlon 公司	发明 Enbirogluv 玻璃印花技术,原料不含重金属,成分有生物降解性,美观耐久
2001	EDEN 生物子公司	Harpin(无毒性蛋白质)技术,用于激发植物自然分泌防御系统,抗病虫害,已批准使用的 Messenger 产品已由 40 多种农作物证明有效
2002	SC Fluids 公司	超临界 CO ₂ 用于半导体工业中光致抗蚀剂的去除技术

(上接第 7 页)

减。随着资源和能源的大量消耗,环境污染日益严重。节约资源、保护环境、维护生态平衡是在经济发展同时必须考虑的战略任务。实施节能技术和环保技术是提高化学工业整体竞争力和可持续发展的重要措施。近期在大力开发和推广清洁生产工艺的同时,重点发展用于废水处理的膜处理技术、生化技术、吸附技术、萃取技术;烟气脱 S、脱 NO_x 及挥发性有机化合物(VOC)处理新工艺。在节能方面重点开发和推广高效燃烧技术、冷凝水回收技术、高效蒸发

和喷雾干燥技术、热管技术、热泵技术等。

7 重大技术装备的发展目标

根据化工行业建设项目和技术改造项目的需要,重大技术装备拟在 7 个方面开展研制工作。一是以粉煤为原料的 50 万 t/a 合成氨装置;二是大型甲醇装置;三是 50 万条/a 全钢子午胎翻新;四是 80 万 t/a 硫磺制酸;五是 30 万 t/a 磷酸、90 万 t/a 磷酸二铵;六是大型甲醇低压羰基合成醋酸;七是 30 万 t/a 熔融尿素基复合肥。■

表 5 学术奖

年份	获奖公司	获奖内容
1996	Texas A & M 大学 M. Holtzapfle 教授	把废生物质转化为饲料、化学品与燃料(用石灰水或高压低温液氨处理纤维素,使其膨化,再酶降解)
1997	北卡罗来纳大学 J. M. Desimone 教授	开发能溶于 CO ₂ 的表面活性剂,用于微电子和光谱清洗
1998	斯坦福大学, Trost 教授	创立“原子经济”概念
1999	Carnegie Mellon 大学 Collins 教授	发展了一系列 Fe(III) 配位化合物(TAML 活性剂)增强过氧化氢的氧化能力低温下(55℃)活化 H ₂ O ₂ 漂白木浆
2000	Scripps 研究所的 Chihuey Wong 教授	开发了不可逆的酶催化的酯转化反应,用于药品生产
2001	Tulane 大学, Chao-Jun Li(李朝军)教授	发展了“准自然”催化作用,开发在空气和水中应用的过渡金属催化剂,用于以水为溶剂的多种合成反应
2002	Pittsburgh 大学, Eric J. Beckman 教授	建立了一种简单的模式,可以用来筛选能以低压 CO ₂ 做溶剂的有机物质,从而拓宽 CO ₂ 的应用领域

2 2002 年美国绿色化学挑战奖简介

2002 年是美国总统绿色化学挑战奖的第 7 届年度授奖,5 项奖的具体研究工作介绍如下。

2.1 更新合成路线奖

更新合成路线奖授予 Pfizer 公司,这是因为他们开发了合成 Sertraline 的新工艺,将原有的三步变为一步,大大减少了污染,提高了工人的安全性。Sertraline 是重要药物 Zoloft[®] 中的有效成分,而 Zoloft[®] 是广为使用的一种治疗抑郁症的处方药。

Pfizer 在仔细研究每一个化学步骤之后,将绿色化学技术应用于 Sertraline 的合成过程。新工艺大大减少了污染,提高了工人和环境的安全性,在材料处理、节能、节水方面也颇有优势,并使总产量翻了一番。

新的生产过程先是一甲胺与四氢萘酮反应生成亚胺,然后是亚胺基团还原和苯基乙醇酸的不对称盐原位分解,最后得到手性的高纯 sertraline 产品。因为在还原过程中使用了高选择性的钨催化剂,副产物的生成大为减少,简化了产品的后续处理。整个过程的产率和选择性都显著提高,一甲胺、四氢萘酮和苯基乙醇酸的用量分别下降了 60%、45% 和 20%。

此外,Pfizer 在新工艺中使用溶解性更好的乙醇作溶剂,减少了原工艺中 4 种溶剂(二氯甲烷、四氢呋喃、甲苯、正己烷)的使用量,省去了蒸馏、再生等工序。Pfizer 还巧妙地利用可溶性差异使第一个反应的平衡向亚胺生成方向移动,这样难处理的 TiCl₄ 生成量减少 140 t/a。同时,这种改进使 NaOH 用量、废物 HCl 生成量分别减少 50% 和 35%,固体废物 TiO₂ 减少 440 t/a。

2.2 改进溶剂和反应条件奖

改变溶剂和反应条件奖授予 Cargill Dow LLC 公

司,该公司开发了聚乳酸(PLA)的绿色生产工艺,该工艺产率高,不用有机溶剂。

PLA 是第一类完全可以由再生资源生成的聚合物,可降解,兼具传统合成纤维与丝、羊毛、棉花等天然纤维特性,在价格及性能上均可与传统的纤维、塑料包装材料相媲美。PLA 的使用可减少化石能源的依赖性。

Cargill Dow LLC 开发的新工艺由独立而又形成有机整体的 3 个步骤组成:乳酸的合成、丙交酯的合成和 PLA 高聚物的合成。每一步骤具有很高的产率(>95%),而且均不使用有机溶剂:用水来发酵,用熔融态的丙交酯和聚合物作为制备单体和聚合体时的反应介质。此外利用过程内部循环流减少净废物的排出,在丙交酯合成及聚合反应中使用了微量催化剂,进一步提高了过程总效率,降低了能耗。最后所使用的乳酸源是再生资源,比塑料所需化石资源减少 20%~50%,而且 PLA 可生物降解,也容易水解成乳酸回收循环利用。

Cargill Dow Cargill 成功地完善了 PLA 生产过程,并且提高了 PLA 树脂的物理性质,使其在市场竞争上优于石油制日用品塑料。目前该公司年产 PLA 约 4 000 t,以适应市场发展需要。

2.3 设计更安全化学品奖

设计更安全化学品奖授予 Chemical Specialties 公司(CSI),他们采用环境友好的碱式四元铜盐(ACQ)替代有毒害性的铬砷合剂(CCA)作为木材防腐剂,开辟了木材防腐剂的绿色环保新时代。

压木工业是一项价值 40 亿美元的工业,目前全美超过 95% 的压木经传统的 CCA 处理。近年来科学家和环保人士已经注意到 CCA 处理过的木材可能排出或滤出砷而产生危害,儿童接触经 CCA 处理的木材制成的运动设施、餐桌等可能会对身体产生损害。

CSI开发了ACQ木材防腐剂,将其作为一种CCA的环保替代品。ACQ由二价铜的络合物和四价胺化合物按2:1比例合成。铜的络合物能溶于氨基乙醇或氨水,因此在ACQ中需加入二氧化碳以增强铜的稳定性和溶解性。

全美国年产4400万磅的砷有90%用于生产CCA防腐剂,用ACQ代替CCA大大减少了砷在美国的使用,也避免了6400万磅六价铬的使用。此外,ACQ的使用还消除了CCA防腐剂和经CCA处理的木材中所含砷及六价铬在制造、运输和处理中的潜在风险,也避免了由CCA加工过的木材及其燃灰的处理问题。因此,ACQ木材防腐剂的出现是近年来在污染防治方面的巨大进步。

2.4 小企业奖

小企业奖由SC Fluids公司获得,他们开发了用超临界CO₂去除半导体工业中光致抗蚀剂的新技术。

半导体工业是近年来发展最成功的产业,在2000年的销售额高达1700亿美元。集成电路的加工制造在很大程度上依赖于光刻蚀法,需要使用有毒害的化学试剂和大量的纯净水清除光刻蚀剂。据估计,一个标准的集成电路基板加工厂每天会排出400万加仑(1加仑=3.785 L)的废水和上千加仑的腐蚀性有毒害化学溶剂。

SC Fluids与Los Alamos国家实验室合作开发了一种新型的超临界二氧化碳光致抗蚀剂去除技术(简称SCORR)。SCORR技术在纯净水的用量、能量消耗、工人安全、晶圆尺寸的兼容性、材料的兼容性及其成本费用等方面的效果均好于传统的光致抗蚀剂去除技术。SCORR技术的关键在于用超临界CO₂代替传统工艺所用的腐蚀性有毒害化学溶剂。此外,超临界CO₂用于清洗省去了去离子水清洗和用异丙醇烘干工序。硅晶片清洗结束并干燥后,降低压力CO₂可重新回到气态循环利用。

SCORR技术成本降低主要是由于以下5个方面:①大大减少了有毒害溶剂的使用,因此减少了有关处理和申请排放许可的费用;②SCORR技术光致抗蚀剂从硅晶片表面彻底脱离所需的时间不到原来湿法脱除的一半,比等离子法更具有优势;③省去了清洗和烘干2个步骤,使制造过程更加简单流畅;④不需要高纯度去离子水用于清洗,从而减少了时间、能耗和花费;⑤超临界CO₂的用量小于传统溶剂,并且更易循环使用。

SCORR的应用前景很广阔,随着半导体工业的飞速增长,更小、更快、更便宜的集成电路的生产势

在必行。SCORR因为超临界流体的零表面张力和类气体低黏度等独特的优良性质,可用于100 nm以下尺度的集成电路板的清洗,去除小于100 nm的微粒。

2.5 学术奖

学术奖授予Pittsburgh大学的Beckman教授,他建立了一种简单的判断准则用来筛选能以低压CO₂作溶剂的有机物质,从而拓宽了CO₂的应用领域。

CO₂是一种环保的、不可燃的溶剂,一直得到工业界和学术界的广泛关注。早在20世纪80年代研究发现CO₂的溶解能力与烷烃相当,化工界希望能够用CO₂代替现有的有机试剂作为溶剂。CO₂亲和物质即能在比溶解在烷烃需要的压力低得多的情况下溶解于CO₂中的物质。80年代末以来,一些研究小组开始探索这种物质的设计。已开发的CO₂亲和物质主要是含氟聚合物,它们在非均相聚合、蛋白质的萃取和均相催化等领域为CO₂的应用开辟了新的方向。

但是含氟聚合物价格较高(大约为1美元/g),而且CO₂的应用需要高压设备,因此降低了其在市场上的竞争性。此外,因为环保的因素某些消费产品不能使用含氟烷烃材料,这样限制了CO₂应用的商业化。基于以上原因,Beckman教授在这方面做了很多研究工作,找到了不含氟的CO₂亲和物质,这种物质在CO₂中溶解所需的压力与含氟CO₂亲和物质相当,有的甚至更低。

Beckman教授在近年来对CO₂混合物的热力学研究的基础上提出CO₂亲和物质应该具有3个主要的特性:①低的玻璃态转化温度;②低的内聚能密度;③含有许多Lewis碱性基团。低玻璃态转化温度意味着有大的自由体积和高的分子柔韧性,这样与CO₂或其他别的溶剂就会有高的混合熵;内聚能密度低表明溶质与溶质分子间的相互作用弱,此外由于CO₂是一种易挥发的溶剂,因此这一点也有利于物质在CO₂中的溶解;最后,因为CO₂溶液是Lewis酸,物质上Lewis碱基团的存在更有利于该物质与CO₂之间相互作用,从而促进溶解。

Beckman教授提出的判据已成功地在功能性硅树脂、聚酯酯和醋酸功能性聚合物等3种物质上得到应用。聚酯酯溶解在CO₂中所需压力比全氟代聚酯所需的压力低,而且聚酯酯还可生物降解,制备成本只有全氟代聚酯的百分之一。在该判据指导下,将会发现更多无氟CO₂亲和物质,从而拓宽CO₂作为绿色环保溶剂的应用。■