

## 海外纵横

## 2004 年美国总统绿色化学挑战奖项目评述

吴树新 沈玉龙

(唐山师范学院新型催化技术研究所, 河北 唐山 063000)

**摘要:**介绍了 2004 年美国绿色化学挑战奖的研究成果, 这次的获奖项目是: ① Bristol-Myers Squibb 公司 (BMS) 利用植物细胞发酵 (PCF) 和萃取技术, 开发了一种生产 Taxol<sup>®</sup> 制品的绿色合成路线而获得更新合成路线奖; ② 变更溶剂/反应条件奖给予了 Buckman Laboratories International 公司, 因为他们开发了一种旨在改善纸再生过程的酶技术 Optimize<sup>®</sup>; ③ Engelhard 公司因开发一系列环境友好的 Rightfit<sup>™</sup> 偶氮颜料, 获得了设计安全化学品奖; ④ 乔治亚理工学院的 Eckert 教授和 Liotta 教授获得了学术奖, 他们研究出一种环境友好、性质可调的溶剂, 实现了反应、分离一体化; ⑤ Jeneil 生物表面活性剂公司因研究出一种天然的、低毒性的生物表面活性剂鼠李糖脂产品, 用于替代传统的表面活性剂而得到小企业奖。

**关键词:**总统绿色化学挑战奖; 2004 年; 评述

中图分类号: TQ-9

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2004)10-0060-03

## Reviews of Presidential Green Chemistry Challenge Awards of USA in 2004

WU Shu-xin, SHEN Yu-long

(Institute of Advanced Catalysis and Technology, Tangshan Teacher's College, Tangshan 063000, China)

**Abstract:** Those awards and winners of the US Presidential Green Chemistry Challenge Awards in 2004 were introduced including: ① Alternative Synthetic Pathways Award: Development of a green synthesis for Taxol<sup>®</sup> manufacture via plant cell fermentation and extraction, Bristol-Myers Squibb Company; ② Alternative Solvents and Reaction Conditions Award: Optimize<sup>®</sup>: A new enzyme technology to improve paper recycling, Buckman Laboratories International, Inc. ③ Designing Safer Chemical Award: Engelhard Rightfit<sup>™</sup> organic pigments; environmental impact, performance and value, Engelhard Corporation; ④ Academic Award: Benign tunable solvents coupling reaction with separation processes, Prof. Charles A. Eckert and Prof. Charles L. Liotta from Georgia Institute of Technology; ⑤ Small Business Award: Rhamnolipid Biosurfactant, A natural low toxicity alternative to synthetic surfactants, Jeneil Biosurfactant Company.

**Key words:** Presidential Green Chemistry Challenge Awards; the year 2004; review

“总统绿色化学挑战奖”是由美国前总统克林顿 1995 年发起, 1996 年首次颁奖, 每年一次, 用来奖励在化学品的设计、制造和使用过程中体现绿色化学的基本原则, 并在源头上减少或消除化学污染物方面卓有成效的化学家或企业。所设奖项包括更新合成路线奖、变更溶剂和反应条件奖、设计更安全化学品奖、小企业奖和学术奖。了解每年奖项的内容, 将有助于把握绿色化学的前沿, 自觉地将绿色化学思想用于反应路线设计、催化剂制备等实际化工生产中。本文对 2004 年的获奖项目进行介绍。

## 1 更新合成路线奖

Bristol-Myers Squibb 公司 (BMS) 利用植物细胞发酵 (PCF) 和萃取技术, 开发了一种生产 Taxol<sup>®</sup> 制品的绿色合成路线而获此殊荣。

Taxol<sup>®</sup> 是一种抗癌药物, 其中活性成分是紫杉醇 (paclitaxel)。最早, 紫杉醇是从一种太平洋紫杉

树皮中提取, 由于含量仅有 0.0004%, 所以根本无法满足需要。另外, 由于紫杉树 200 年才能成熟, 在提取紫杉醇过程中, 紫杉树被剥掉树皮而致死, 使得生态环境系统遭到严重破坏。人们也探索利用化学合成的方法得到紫杉醇, 但紫杉醇分子的结构非常复杂, 文献报道的合成方法中合成步骤多达 40 步, 总收率也仅有 2%。1991 年, 美国国家癌症研究中心 (The National Cancer Institute) 和 BMS 公司共同开发了一条半合成路线, 方法是从遍及整个欧洲的紫杉树的树叶和嫩枝中提取 10-DAB (10-脱乙酰基巴卡丁 III), 然后通过化学反应制得紫杉醇。但合成过程有 11 个反应步骤和 7 个分离步骤, 需要使用 13 种溶剂和 13 种有机反应试剂及其他有机材料, 因此也存在严重的环境问题。

BMS 公司利用植物细胞发酵和萃取技术制备紫杉醇克服了上述问题。细胞发酵在常温常压水相中进行。在营养物质包括糖、氨基酸、维生素和微量元

素等供应充足的条件下,特殊的紫杉细胞系的胼胝被大量繁殖,然后从发酵液中直接萃取紫杉醇,用色谱法进行纯化后,结晶分离制得成品。用植物细胞代替树叶和嫩枝制取紫杉醇,完全能满足需要,可以保证工厂常年开工,而且消除了固体生物废料的产生。比起半合成路线,植物细胞发酵过程没有化学转化,因此消除了6种反应中间物。利用这种新的路线生产紫杉醇,5年内将消除32 t危险化学品的使用。另外,由于省去10种溶剂和6个干燥步骤,新路线可节约大量能量。现在BMS公司生产的紫杉醇已全部从植物细胞培养基中提取。

## 2 变更溶剂/反应条件奖

变更溶剂/反应条件奖给予了Buckman Laboratories International公司,因为他们开发了一种旨在改善纸再生过程的酶技术。

纸制品的再生利用对于保护树木,防止土地沙漠化具有重要意义。目前在美国约有一半以上使用的纸制品都是再生纸。然而,有些含有粘合剂、涂料、塑料的纸制品,由于形成黏性污染物,给纸再生过程带来严重问题。这些污染物使再生纸出现斑点和孔,破坏了纸的外观,降低了纸的质量。在生产过程中,这些黏性污染物的存在使得生产不得不时常中断,以便对设备进行清洗。据测算,美国造纸行业每年因清洗设备而停工造成的损失超过5亿美元;而且这些清洗过程一般使用有机溶剂,它们都具有挥发性因而对空气造成污染,同时对人的健康和安全的存在威胁。由于这种原因,有些种类的纸就不能再生成为可再次使用的产品。

为了解决纸再生过程中与黏性污染物有关的问题,Buckman Laboratories International开发了一种新颖的Optimize<sup>®</sup>技术,它使用酶来消除再生纸生产过程中的黏性污染物。一般来说,黏性污染物主要是聚醋酸乙烯酯等聚合物。Optimize<sup>®</sup>技术采用的酶中含有酯化酶可以催化这种聚合物水解,生成非黏性和水溶性的聚乙烯醇,从而避免了由于黏性污染物而中断生产。同时,酶本身为蛋白质可完全生物降解,比起传统方法中使用的有机清洗剂毒性小,使用更安全。这些酶可以通过某些菌种发酵得到,便于大量生产。

Optimize<sup>®</sup>技术的商业化应用开始于2002年。在很短的时间内,至少有40家造纸厂采用这一技术由再生纸制备各种纸制品。采用Optimize<sup>®</sup>技术,一个美国的造纸厂每天可以减少使用200加仑(1加仑=3.785 L)的有害溶剂,每年可以减少使用化学

品60万磅(1磅=0.454 kg);而产量可以提高6%,年利润增加100万美元。

采用这种酶技术还可以大大改善多种纸制品如薄纸、纸巾、瓦楞纸等的质量,由于大大减少了停工清洗设备的时间,生产效率得到较大提高。更重要的是,原来不能进行再生使用的纸,现在采用新技术也可以再生了。

总之,Optimize<sup>®</sup>技术可以使更多种类的纸得以循环利用,再生纸的质量得以改善,生产再生纸的效率得到较大提高。

## 3 设计安全化学品奖

Engelhard公司因开发一系列环境友好的Rightfit<sup>™</sup>偶氮颜料,获得了2004年的设计安全化学品奖。

市面上传统的红、橘、黄色都是由基于铅、铬、镉的颜料来提供。后来,美国环保署对重金属的使用进行了管理、限制,于是具有高表现能力的有机颜料开始替代基于重金属的颜料。有机颜料具有丰富的色彩能满足各种需要,但存在着下列严重问题:①高成本阻碍了配方的更新;②生产过程需要大量的有机溶剂;③有些产品的生产过程中大量使用聚磷酸,使生产排放物中含有大量磷酸盐;④有的需要二氯联苯胺或PCPh(polychlorinated phenyls)为原料。

Engelhard公司利用钙、镉、钡代替重金属开发了环境友好的Rightfit<sup>™</sup>偶氮颜料,这种新型颜料具有合适的表现特性、合适的价格/用途比以及环境相容性。从1995年,Engelhard公司就开始Rightfit<sup>™</sup>偶氮颜料的生,当时每年同时还生产650万磅含重金属的颜料。2002年,Engelhard公司已将含重金属的颜料产量降为120万磅,2004年Engelhard公司预计彻底停止含重金属的颜料的生,全部生产Rightfit<sup>™</sup>偶氮颜料。

Rightfit<sup>™</sup>偶氮颜料避免了生产过程中重金属对人体健康和环境的危害,毒性小,而且与市场广泛应用的食物着色剂在物理性质和结构上具有相似性。Rightfit<sup>™</sup>偶氮颜料的低毒性和低迁移性,使得许多Rightfit<sup>™</sup>偶氮颜料同时被美国食品药品监督管理局(the U.S. Food and Drug Administration, FDA)和加拿大健康保护局(the Canadian Health Protection Branch, HPB)批准,可以用于与食品直接接触的制品。

另外,这些颜料的生在水相中进行,避免了传统颜料生中多氯中间体和有机溶剂的使用。此外,Rightfit<sup>™</sup>颜料还具有好的分散性、立体稳定性和热稳定性。Rightfit<sup>™</sup>颜料的色强度高,达到相同

的色值可以大大减少用量。Rightfit™ 颜料颜色覆盖了从紫色到暗绿黄范围的所有颜色,各种颜色颜料具有相近的化学性质,它们之间具有较好的相容性,所以利用已有颜料进行配伍可以得到实际需要的各种中间颜色。

与传统颜料比,Rightfit™ 产品以极低的价格满足各种主要的色彩要求,因此市场份额逐步扩大。Rightfit™ 为食品、饮料、石油产品、清洗剂的包装以及其他家庭耐用品市场提供了环境友好、颜色靓丽的最佳选择。

#### 4 学术奖

佐治亚理工学院的 Eckert 教授和 Liotta 教授获得了 2004 年的学术奖,他们研究出一种环境友好、性质可调的溶剂,实现了反应、分离一体化。

每个化学品生产过程都由反应和分离 2 个步骤组成。一般在反应和分离 2 个步骤采用同一种溶剂时,溶剂的优化也只是从反应的需要考虑。但分离步骤的成本约占总成本的 60% ~ 80%,而且对环境的影响也最大。

通常反应和分离的设计分别进行,但是 Eckert 教授和 Liotta 教授创造了用一系列新颖、环境友好、性质可调的溶剂将反应和分离结合的成功范例。

超临界二氧化碳,亚临界水和二氧化碳膨胀的流体(CO<sub>2</sub>-expanded liquids)等溶剂环境友好、性质可调,溶解性比气体好,传输性质比一般液体好,热力学条件如温度、压力、组成的微小变化都会带来溶剂性质巨大变化。这些溶剂也具有环境优势:不对操作人员身体健康构成危害,也有利于减少废物排放,防止污染。这种新颖溶剂的使用将环境友好、减少废物排放、反应效率高有机地结合在一起。

Eckert 教授、Liotta 教授利用超临界二氧化碳调整反应平衡和反应速率、提高选择性、消除废物产生。他们第一次将超临界二氧化碳用作相转移催化剂反应相,使产品分离更彻底更经济,催化剂回收也更有效;证明了在化学工业、制药工业中的重要反应所用的相转移催化剂都可以在超临界二氧化碳反应相中使用,包括手性合成反应。

研究小组用亚临界水代替传统有机溶剂实验了一系列合成反应。如酸、碱催化反应,利用亚临界水较强的分解能力,反应完成后无需额外加入酸或碱中和及盐的处理。利用二氧化碳膨胀的有机流体,促进均相催化剂如相转移催化剂、手性催化剂、酶等的回收。另外,他们还利用这些环境友好、性质可调的溶剂进行合成路线设计,以减少废物排放,并进行

过程成本核算,验证了新技术商业化的可行性。

#### 5 小企业奖

Jeneil 生物表面活性剂公司因研究出一种天然的、低毒性的生物表面活性剂鼠李糖脂产品,用于替代传统的表面活性剂而得到小企业奖。

表面活性剂能降低水的表面张力,被广泛用于肥皂、清洗剂、餐具清洗液,以及许多个人用品如洗发液中,还用在润滑、乳液聚合、纺织过程、矿物浮选、石油回收和废水处理等场合。大多数现在使用的表面活性剂都是从石油原料加工而成。全世界在 2000 年表面活性剂的消耗大约 1 800 万 t,由于表面活性剂在土壤和水中不能被完全生物降解,所以对环境造成极大的危害。

Jeneil 生物表面活性剂公司成功地研制了一系列鼠李糖脂生物表面活性剂产品,这种新型表面活性剂具有良好的乳化性质、润湿性、起泡性、良好的洗涤能力和低毒性,更重要的是这些产品很容易被生物降解成无毒或易降解物质。这些优良特性使它们能适用于很多场合。

鼠李糖脂生物表面活性剂是一种存在于土壤或植物中的细胞外糖脂。它的商业化生产是利用一个特殊的土壤细菌的菌种假单胞铜绿菌(*Pseudomonas aeruginosa*)在可控的有氧发酵过程中进行的。发酵液经过杀菌和离心分离后,根据各种用途的需要纯化不同等级的产品。

鼠李糖脂生物表面活性剂比起传统化学合成或从石油原料加工的产品毒性更小、环境更友好,而且在它整个生命周期中也更“绿色”:生产鼠李糖脂生物表面活性剂所需原料是无毒的、可再生的,生产过程需要较少的资源、投资和能源,也不必使用和处置危险化学品。

现在使用的一些鼠李糖脂生物表面活性剂主要在于个人清洁用品、镜头清洁液、农业杀真菌剂活性成分等方面。此外,这种新型表面活性剂还可以有效防止和治理环境污染,比如消除土壤中的碳氢化合物、重金属、清洗油罐、处理污泥等;而且这些生物表面活性剂和许多传统的合成表面活性剂具有很好的配伍性,所以与传统表面活性剂配伍使用,在不降低效果的前提下可以大大减少传统表面活性剂的使用量。

尽管鼠李糖脂生物表面活性剂一直是该领域的研究热点,但从前只是在实验室规模上进行。Jeneil 生物表面活性剂公司与 Jeneil 生物技术有限公司合作,通过挑选有效的菌种、降低生产成本、开发生产设备等实现了这种生物表面活性剂的工业规模生产。■