

迈向绿色化工

To Forge Ahead toward Green Chemical Industry

吴 越 杨向光

(中国科学院长春应用化学研究所, 研究员

长春 130022)

150 年以前, 大部分有机化学品还都来自生物原料(主要是植物原料), 但是不久即出现利用煤作为化学原料的热潮, 接着又发明了可从地下抽取油的方法, 开始了应用石油的时代。在“二战”后不久, 石油已成为占统治地位的化工原料, 有 95% 的有机化学品可由石油获得。

石油的丰富、易得和多样性, 使化学工业在引入全新化学品和许多衍生物方面获得了快速发展。20 世纪, 石油化学工业对提高人民的生活水平、国家的经济实力作出了重大贡献。但是由化学工艺与过程导致的一系列环保问题也相继出现了。虽然在环保问题已十分严重的时候, 石油化工工业还是发展了, 这是由于它在经济上起着重要的作用, 而且看来还必须继续发展; 但是, 环保仍然是石化工业继续发展必须解决的问题。

自“二战”以来, 虽然丰富而便宜的石油仍是制造化学品的主要原料, 但作为一种选择, 已开始了对生物工艺的研究, 这对化学工业产生了重大影响。从利用可再生无毒生物原料以取代石油出发, 微生物的发酵、生物酶, 以及近年的基因工程等, 生物工艺的开发都已勃然兴起, 人们称之为绿色化工。

自然界有着相当丰富的生物原料, 可以满足有机化学品生产所需的全部物质。根据 1988 年的数据, 美国估计有 540 兆(= 10^{12}) 磅的有机化学品能够通过生物转化生产出来。从环保角度看, 绿色化工相比石油及天然气作为原料的两个首要优点是生物原料无毒和可完全再生; 从国家安全和长期的经济观点来看, 绿色化工可以持续提供生产有机化学品的原料和能源。

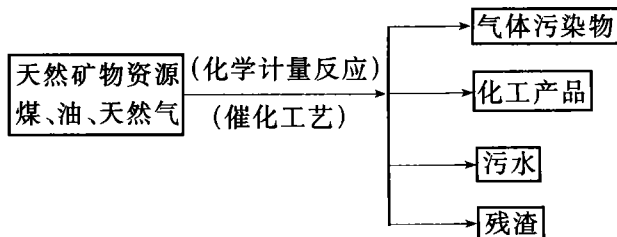
在化学工业中采用生物原料的一个不利因素似乎是费钱。但是可以预料, 所有生物工艺领域内的任何进展都会影响整个过程的费用, 预计早期开发时的费用将会逐渐减少; 现时石油化工生产表现上的低费用并不能成为放弃开发新一代而又有活力的生物工艺的理由。另外, 如果考虑到废物处理、丢弃废物以及合格管理等的高费用, 那么现在石化生产费用未必就低多少。在建立绿色化工时, 政府

的资助是必不可少的, 这和石油化工工业初建时一样; 何况今天石油化工还依然享受着国家的补贴。

这里要特别指出的是, 利用生物工艺生产日用化学品的经济效益远不如利用生物工艺生产精细化学品。例如, 在制药工业中用生物催化剂可以提供高效和高选择性的产品; 尽管目前利用生物催化剂的价格还很高, 不过可以通过在市场上出售最后产物(即药)得到补偿, 而利用生物催化剂生产日用化学品就略逊一筹。不过, 考虑到利用生物催化剂生产日用化学品在环保问题上还是有吸引力的, 所以只要其能与石油化学品的低价格相竞争, 还是应支持其发展的。

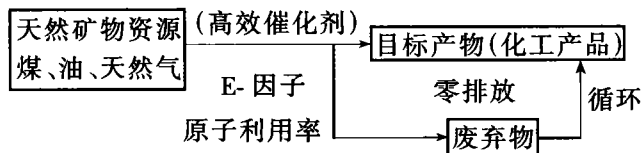
根据以上分析, 从化学工业 1 个半世纪以来及今后的原料和加工工艺的变更来看, 可以确定其大致要经历以下 3 个发展阶段。

1. 以牺牲环境为代价的污染生产



从环保角度看, 对以往多年来由于利用矿物资源为原料而造成的环境污染问题, 看来不得不采取二次防范的办法, 即采取净化气体、净化污水和净化废渣的路线来解决。

2. 环境友好的清洁生产



在一个相当长的历史时期内人类还不得不利用矿物资源作为化工原料, 但这显然就必须开发一系列新环境友好工艺以改造以往的污染工艺并建立继续利用这些原料的无污染新工艺, 这就需要在

E 因子和原子利用率这一新的基础上来考虑。

$$E\text{因子} = \frac{\text{副产物量}}{\text{目标产物}}; \text{原子利用率} = \frac{\text{所有产物分子量}}{\text{目标产物分子量}} \quad (\text{选择性})$$

开发新的环境友好新工艺时以下几个途径值得重视。

(1) 用催化过程取代化学计量工艺 在有机合成中, 特别是以染料工业为代表的一些精细化工产品的生产中, 还存在着许多以化学计量学为基础的工艺。例如以高锰酸钾或高价铬化合物的化学计量氧化, 镍粉和金属氢化物的化学计量还原以及卤化、磺化、硝化、偶氮化的 Fridel-Crafts 等的化工工艺。许多这类过去年代的工业遗产需要现代的催化方法来取代, 在生产芳烃的精细化学品时, 卤素、 SO_3H 和 NO_2 等官能团是为了易于为别的官能团取代才被引入芳核的。如果利用更为直接的方法, 例如催化烷化、烷基化、氧化、羟化、胺化以及羰基化等就会收到更好的效果。总的说来, E 因子从 Perkin (1856 年) 年代才开始在生产精细化学品时考虑, 至今这种变化还只能说很小。

(2) 用固体酸催化剂取代传统使用的液体酸催化剂 在以石油为原料的加工工业中, 有许多利用 H_2SO_4 、 HF 、 AlCl_3 等液体酸为催化剂的过程, 这是因为这些酸的酸强度高且均匀、活性好、反应条件温和。但是它们在反应中会产生腐蚀设备、排出大量酸渣等环保问题。目前国际上已成功开发出一些无毒、无腐蚀、可分离的固体酸催化剂; 如分子筛、复合氧化物超强酸、杂多酸等。只是对有些在温度较低和酸强度相当高的情况下才能进行的反应, 一时还尚未找到可以取代的催化剂, 故需要进一步做大量的工作, 如异丁烷-丁烯烷基化制高辛烷值汽油, 以及制取 Nylon-6 原料己内酰胺中环己酮肟重排反应中的硫酸。

(3) 在反应中直接应用酶催化剂 酶是一种生物催化剂, 有活性好、选择性高、反应条件温和的特点。但过去在烃类转化中, 大多数是利用小分子的无机化合物为催化剂, 带来许多环保上的问题, 如果能在一些催化反应中直接引用生物酶, 亦能有效地解决一系列环保问题。目前国外已对这类问题有所报道, 例如在酯化反应、糖酯、内酯和聚酯以及食用酯的合成中应用各种生物酶, 在苯酚羟化反应中利用酪氨酸酶 (Tyrosinase)、在酚类氯化制有机酸中使用巴氏显色醋杆菌, 等等。

(4) 千方百计设法减少生产步骤, 直至使用“一锅煮”的方法 目前许多精细化工生产还使用多步骤生产, 生成许多副产的无机盐和溶剂, 造成严重污染。如果能设法减少生产步骤就可以大大提高原子利用率。一个最有成效的例子是 Ibuprofen 的生产从相同的原料出发生成同一个中间体对异丁基苯

乙酮, 由原来的 6 步改成了 3 步, 原子利用率提高到了 100%。这种成功的例子还有环己酮肟、异氰酸酯的合成等。

(5) 在溶剂上做文章 许多有机化学家喜欢应用的各种溶剂 (例如氯化烃类) 现在已被禁用, 因此在有机合成中怎样使用溶剂的问题需要重新根据环保的要求来选择, 并使反应能在该溶剂中完美进行。作为溶剂 (稀释剂) 最好是 H_2O 。不管是否方便, 要力求使许多化学反应能在水中进行, 同时在某些情况下还要开发可在水中工作的催化剂。如羰基合成 (氢甲酰化) 时, 由过渡金属和水溶性磷配体络合制成的水溶性铑-磷配合物催化剂可使均相络合催化反应在水相或两相界面上进行, 反应完成后催化剂和产物能自动分层为水和有机物两相。这一可在很大程度上简化催化剂的分离回收就是一个成功的例子。又如众所周知的水溶液可为生物催化提供优异的作用场。现在人们发现酶在各种非水介质中可以明显改善其催化作用, 如扩大酶源、提供区域和立体选择性, 可使同种酶催化不同的底物。现在甚至还可以利用超临界技术使反应在超临界状态下进行, 以达到反应分离一体化的目的。

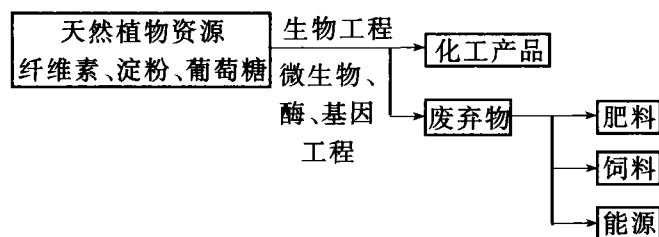
(6) 寻找在温和条件下操作的新工艺 以往许多化工工艺都在苛刻的条件 (高温高压) 下进行, 从而也产生一些环保问题。如果能够在较温和的条件下操作, 那么自然会减少污染、提高原子利用率。前不久开发出的一种被称为矿物酶的氧化还原型分子筛 (TS-1) 即可在温和条件下用来催化一系列的加氧反应。

(7) 合成新化合物取代环境有害的化学品 例如一些氟氯碳化合物 (CFCs) 原来认为是非常稳定的, 现在发现它在大气层中被紫外光分解产生的氯离子会给臭氧层带来严重的破坏作用。最近 10 年来, 开发出一批可以取代这类化合物的无害物质。由于在这些产品中都含有氢原子、很不稳定, 故在大气中只有很短的寿命, 但其分解生成的 H 对臭氧无害。它们的合成要比被取代的 CFCs 复杂得多。

3. 可持续发展的绿色生产

未来的绿色化工流程如下。

现在就应准备进入以农林产品为原料, 通过生



物工程这一手段开发有机化学品的第三阶段。按可持续发展的要求, 应以植物原料作为保证, 通过生物工程解决化工原料问题。这一转变有其深刻的创

新内涵。通过这一转变可以解决我国的资源利用、环保和能源问题,这是化学工作者奋斗的目标。在前期可以开展以下几个方面的工作。

(1)开发生物化工原材料 可作为化工原材料的生物原料主要有淀粉和木质纤维素以及它们的直接降解产物葡萄糖。淀粉和木质纤维素都是D葡萄糖的高聚物,都能降解成单糖用于发酵。由生物原料生产燃料酒精就是一个生物原料转化的例子。木质纤维素的主要成分是纤维素,是生物圈内最丰富的有机物。它作为一种最便宜的化工原材料,其开发利用是将来生物原料转化能否成功的关键。

纤维素与淀粉不同,由于:①有些纤维素是晶体难于水解;②把葡萄糖联结在一起的是 β -1,4苷键,不如淀粉中的 α -1,4苷键易于水解;③其与半纤维素-木质素相联结,从而阻碍了纤维素的降解,所以由此制取葡萄糖较难,因此有效地将纤维素转化成葡萄糖是从生物原料制取化工原料的关键。

美国国家再生能源实验室(National Renewable Energy Lab, NREL)已开发出一种洁净分级法,可以有效地分离出3种纤维素的组分,效率达100%。这样分离出来的纤维素可以有效地转化为葡萄糖,而且经精制的木质素本身也能用于生产各种各样的化学品。

由纤维素使用微生物降解成葡萄糖可追溯到1940年,主要是利用1种木霉素的霉菌 *Trichoderma Reesei*。它能产生3种具有互协功能的纤维素活性酶:①endoglucanase 内葡萄糖酶;②cellobiohydrolase 纤维生物水解酶;③Beta-Glucosidase β -葡萄糖苷酶。活性的①可使纤维素的内糖苷键开裂,而②可将纤维素的末端键水解成二聚体,然后③将它裂解成葡萄糖。

最近,对能产生纤维素酶的细菌作了深入研究。已从 *Microsporabiopora* 克隆出一种热稳定的 β -葡萄糖苷酶,它在60℃以上数小时后依然可以保持大部分活性;而由霉菌获得的只要10分钟活性就完全消失了。另一种抗热细菌 *Clostridium Thermocellum* 胶原酶具有与众不同的纤维素酶活性,但它需要有还原剂和 Ca^{2+} 。

在这些研究工作的基础上,通过纤维素酶的有效循环,已可使纤维素转化为糖的糖化过程和糖生成酒精的发酵过程结合起来(SSF-法)由纤维素直接生产酒精,收率可达80~90%,目前已在Pennsylvania的一个纸浆厂中建立了中间实验工厂。

(2)利用微生物和生物工程生产醇、酸等含氧化合物 由于植物原料全部由碳、氢、氧3种元素组成,所以由它合成含氧有机化合物最为可行。已有多种含氧化合物通过生物工程的合成在研究中,并已取得了相应的进展。

(3)由生物原料合成芳烃的可能性 芳烃是有

机化工产品的另一种重要原料,由植物原料合成芳烃的依据是纤维素和淀粉的结构单元都是六碳环结构的。Michigan大学的J.Frost博士领导的小组(1990年)利用大肠杆菌(*E. Coli*)作为生物催化剂和葡萄糖作为原料由3-脱氧-D-阿糖-庚酮磷酸(3-deoxy-D-Arabinose-7-phosphate) (DAHP)合成酶以控制碳流入芳烃氨基酸和从赤藓糖-4-磷酸。D-Erythrose-4-phosphate(E4P)和磷酸烯醇丙酮酸(phosphoenol pyruvate)生物合成出了芳烃氨基酸。在此基础上他们通过控制速度的(DHG)合成酶合成了另一个分子3-脱氢奎呢酸盐(3-dehydroquinate),并将这种酶和另一种转酮酶(Transketolase)挤入另一个缺草酰基脱氢酶功能的大肠杆菌变异体中;还会使葡萄糖转化成3-脱氢莽酸盐(3-Dehydroshikimate)。在利用别的酶的基因作实验时还得到了儿茶酚。此外,通过基因工程合成出了奎尼酸(1,3,4,6四羟基-1-环己烷羧酸)以及苯醌和氢醌,现在已进行了放大实验。

(4)用纯制的酶生产药物与其中间体 这是一类高附加值的产品,国外已成为一个行业,国内也已悄然兴起并有很多成功例子,如各种L和D-氨基酸的生产、甾体化合物的合成、手征性药物的合成,等等。

(5)开发DNA重组工艺 对木质纤维素的利用和代谢工程,目前的进展都需依赖于DNA重组工艺,以后还将继续主要依赖于这个工艺。迄今为止,DNA重组工艺主要采用格蓝氏阴性细菌和大肠杆菌来作为宿主细胞表达体系。采用细菌作为表达系统的特点,一是可以用于细菌(特别是大肠杆菌)的质粒和噬菌体载体的范围很广;二是细菌表达体系把DNA重组工艺的下游工艺与发酵工程密切联系起来。DNA重组工艺以细菌作为表达系统为过去不可能用微生物技术生产的化学物质提供了能用微生物技术生产的可能性。它能使酶、激素、抗癌及抗病毒的化合物(如干扰素)等精细化学物质直到重化工原料(如乙醇)等生产方式大为发展,并能使微生物具有利用结构复杂而廉价的物质(底物)的能力,例如利用纤维素生产出价值高的产品。利用重组DNA工艺提高产物收率存在各种机遇。重组DNA工艺可继续用来由外部物种引入酶,通过改变基因的启动部分以提高关键酶的水平或者通过在编码区域内的变异(或者简单的筛选)提高选择性以及对温度、溶剂、pH、压力和电解质的稳定性,最终达到提高收率的目的。

一种已经历过上述3个转变阶段的有代表性的化工产品众所周知的是靛蓝(Indigo),现在已可用生物工程方法生产。预计这样的例子将会与日俱增,那时就标志着进入了绿色化工的时代。

(责任编辑 王宏章)