

绿色化学 (第三版)

沈玉龙
蔡明建 编 著



GREEN CHEMISTRY

中国环境出版社

普通高等教育规划教材

绿色化学

(第三版)

沈玉龙 蔡明建 编著

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

绿色化学/沈玉龙, 蔡明建编著. —3 版. —北京: 中国环境出版社, 2016.4
普通高等教育规划教材
ISBN 978-7-5111-2694-8

I. ①绿… II. ①沈…②蔡… III. ①化学工业—无污染技术—高等学校—教材 IV. ①X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 033220 号

出 版 人 王新程
责任编辑 黄晓燕 李兰兰
责任校对 尹 芳
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112735 (第一分社)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2004 年 2 月第 1 版 2016 年 4 月第 3 版
印 次 2016 年 4 月第 7 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 18
字 数 350 千字
定 价 28.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

绿色化学经过 20 多年的发展,已成为化学学科的一个重要思想,其内涵也逐步变得完善和丰富。随着研究的不断深入,绿色化学由认识变成了实践,正在为合理利用资源、解决环境污染和可持续发展等发挥着重要的作用。

目前绿色化学已成为了化学化工类人才必备的知识,为满足教学的需要,对教材再次进行修订。本次修订保持了第二版的框架,全书分为 8 章,包括绿色化学引论、绿色化学原理、绿色催化剂、绿色溶剂、物质资源的利用、绿色化学品、绿色合成技术、绿色化工生产等,对每一章的内容均进行了完善和更新,力求体现近年来绿色化学的最新进展,同时对一些新的概念和研究领域进行概述。

本次修订由沈玉龙(编写第 1 章、第 2 章、第 6 章、第 7 章)、蔡明建(编写第 3 章、第 4 章、第 5 章、第 8 章)完成,沈天骄参编了 2.3 节和 2.4 节的部分内容,最后由沈玉龙统稿。在教材的修订过程中,曹文华、刘立华、王丽红、舒世立等提出了很多建设性的意见,张曙光、王秀阁给予了大力的支持和帮助,在此一并表示感谢。

本次修订后教材质量有所提高,但由于编者水平有限,肯定还存在很多不足之处,敬请专家、同行不吝赐教,我们将甚感荣幸!

编 者

2015 年 10 月

目 录

1 绿色化学引论	1
1.1 化学与人类社会发展	1
1.2 化学与可持续发展	6
1.3 绿色化学的产生和发展	8
1.4 绿色化学的定义和研究内容	12
1.5 美国总统绿色化学挑战奖获奖项目名录	16
1.6 绿色化学教育	25
2 绿色化学原理	27
2.1 防止废物	28
2.2 原子经济性	31
2.3 较小危害的合成	34
2.4 设计友好的化学品	35
2.5 友好的溶剂和助剂	38
2.6 提高能源效率的设计	41
2.7 使用可再生原料	43
2.8 减少衍生物	44
2.9 催化	46
2.10 可降解设计	47
2.11 防止污染的实时分析	48
2.12 事故预防的本质友好化学	49
3 绿色催化剂	51
3.1 催化剂的作用	51
3.2 传统催化剂的缺点与危害	52
3.3 分子筛	53
3.4 杂多酸化合物	62
3.5 全氟磺酸树脂	72
3.6 生物催化剂	83
3.7 纳米催化剂	87

4 绿色溶剂	92
4.1 传统溶剂的种类及危害	92
4.2 水作为反应溶剂	93
4.3 超临界流体 (SCFs)	97
4.4 室温离子液体	108
4.5 氟溶剂	119
4.6 开关型溶剂	123
4.7 气体膨胀液体	128
4.8 生物基溶剂	131
5 生物质资源的利用	138
5.1 生物质资源与生物炼制	138
5.2 燃料乙醇	151
5.3 生物柴油	167
6 绿色化学品	175
6.1 化学品的生命周期评价	175
6.2 ODS 替代品	183
6.3 可降解塑料	189
6.4 生物农药	199
6.5 绿色反应试剂——碳酸二甲酯	214
7 绿色合成技术	223
7.1 微波化学	223
7.2 超声化学	231
7.3 电化学合成	240
7.4 光化学合成	245
7.5 机械化学	250
8 绿色化工生产	254
8.1 化工生产的“零排放”	254
8.2 化工清洁生产	256
8.3 “责任关怀”理念	258
8.4 化工清洁工艺实例	260
参考文献	278

1 绿色化学引论

化学是在原子、分子及分子以上层次研究物质及其变化过程的基础科学，是一门理论与实验并重、富有创造性的中心学科。美国有机化学家、有机合成之父伍德沃德说：“在上帝创造的自然界旁边，化学家又创造了另一个世界。”化学扮演了一个创造者的角色，通过化肥、化纤、医药、农药、材料的研制和生产、能源及资源的合理开发与高效利用等，为人类的生存和发展做出了巨大贡献。为纪念化学学科取得的成就以及对人类文明的贡献，第 63 届联合国大会将 2011 年定为“国际化学年”，其口号是：“化学：我们的生活，我们的未来”。然而，我们在努力改善农作物保护、创新工业产品及医药品等的过程中，对我们的地球和人类自己也造成了意想不到的伤害，也引起公众对化学品的非理性恐惧，由此开启了现代环境保护运动。在环境保护理念由“污染控制”转向“污染预防”的背景下，绿色化学思想应运而生。绿色化学基于应用于化学产品和化学过程的设计、开发和实施的一系列原则，使化学家能够保护并且有益于经济、人类和我们的地球。绿色化学为构建可持续发展的未来，提供了一条战略途径。

1.1 化学与人类社会发展

1.1.1 化学对人类物质文明的贡献

化学是当代科学技术和人类物质文明迅速发展的基础和动力，在改善人类生活方面是最有成效、最实用的学科之一。从经典化学知识的积累、近代化学独立学科的出现，到现代化学飞速发展，化学始终与社会的发展联系在一起，化学的发展对推动人类社会的发展起到了核心作用。

作为自然科学的一个分支，化学有别于其他自然科学的是可以制造奇妙的物质。1900—2000 年的 100 年间，化学家们合成或分离的化合物从 55 万种增加到 2 340 万种，为我们制造了抗生素和其他医药品、塑料、汽油和其他燃料、农用化

学品如肥料和农药、各种合成纤维如尼龙、黏胶及涤纶等，这些物质成为人类生活的重要支撑，使我们更健康、更安全、更容易地生存。美国知名杂志《大西洋月刊》2013 年邀请了包括科学家、企业家、科普作家、技术史学家等在内的 12 位专家评出的六千年前发明轮子以来的塑造现代生活最伟大的 50 项发明创造，其中涉及的 20 世纪的化学发明包括青霉素、固氮技术和避孕药。

自古以来，传染病就是人类的大敌，一代又一代科学家们在其预防和治疗方面都做了不懈努力。后经研究发现，细菌是传染病的罪魁祸首，于是人们便开始千方百计寻找杀死这种细菌的新药。直到青霉素的发现，才使得传染病几乎无法治疗的时代一去不复返，人类的平均寿命也得以延长。英国细菌学家亚历山大·弗莱明（A Fleming, 1881—1955）在 1928 年发现了青霉素及其治疗效果。德裔英国生化学家钱恩（E B Chain, 1906—1979）和澳大利亚裔英国病理学家弗洛里（H W Florey, 1898—1968）在 1940 年发明了青霉素的生产技术。基于这些研究，美国制药企业于 1942 年开始对青霉素进行批量生产。1959 年以来，化学家通过半合成得到了数千种青霉素类化合物，这些化合物不仅比天然的青霉素疗效高，而且性质稳定，可以口服。目前，中国是世界上最大的青霉素生产国，青霉素产能 10 万 t。青霉素是第一个应用于临床的抗生素，是一种高效、低毒、应用广泛的重要抗生素。它的研制成功大大增强了人类抵抗细菌性感染的能力，带动了抗生素家族的诞生，它的出现开创了用抗生素治疗疾病的新纪元。通过数十年的完善，青霉素针剂和口服青霉素已能治疗肺炎、肺结核、脑膜炎、心内膜炎、白喉、炭疽等感染性疾病。继青霉素之后，链霉素、氯霉素、土霉素、四环素等抗生素不断出现，并迅速发展起了庞大的抗生素工业，进一步增强了人类治疗感染性疾病的能力。

19 世纪与 20 世纪之交，世界人口快速增长，无疑食物需求急剧增加，要满足这项需求，需要付出巨大的努力来提高肥料产量。1908 年，弗里茨·哈伯（Fritz Haber, 1868—1934）发明了将大气氮和氢气合成氨的高压催化方法。1913 年 9 月，卡尔·博施（Carl Bosch, 1874—1940）及其团队建成了世界上第一座合成氨装置。100 年之后的今天，哈伯—博施法仍是合成氨工业使用的主要方法。第一座合成氨装置的生产能力是 30 t/d，而现在最大的装置产量可超过 2 000 t/d，有的甚至超过 3 000 t/d。目前，全世界合成氨年产量约 2.2 亿 t，年均销售额超过 1 000 亿美元，是产量第二大的化学品，其中 85% 用作制造化肥。合成氨工业的巨大成功，改变了世界粮食生产的历史。据联合国粮农组织（FAO）的统计，化肥对粮食生产的贡献率占 40%。从 20 世纪初该技术发明到现在，地球上的人口从 16 亿增长了 4.5 倍，而粮食的产量却增长了 7.7 倍。如果没有这项发明，地球上将有 50% 的人不能生存，我国也不可能以占世界 7% 的耕地养活占世界 21% 的人口。

自古以来,如何避孕就一直是困扰人类的一个难题。直到 20 世纪中期,由于有机合成技术的发展,现代口服避孕药才得以问世。1951 年,美国化学家卡尔·杰拉西(1923—2015)领导的研究小组在墨西哥城研发成功炔诺酮,它是避孕药合成分子中的重要部分。因为合成了世界上第一种类固醇口服避孕药,他被称为“人工避孕药之父”。1960 年美国食品和药物管理局(FDA)批准了口服避孕药的上市申请。口服避孕药的诞生,对人类所产生的影响重大而深远,它将男女从生育的重担之中解放了出来,也为女性提供了自己决定生育的选择,改变了女性的家庭和社会角色,进而深深改变了整个社会以及人类繁衍的方式。避孕药的问世掀起了一场节制生育、遏制人口增长的社会革命。

英国皇家化学会 2009 年发表了《化学:为了明天的世界》的报告,确定了今天社会面对的应优先发展的具有挑战性的 7 个领域——能源、食物、未来城市、人类健康、生活方式与娱乐、材料、水与空气。面对这 7 个领域中的挑战性问题,未来化学仍将发挥核心科学的作用。主要表现在:①化学是解决食物短缺问题的主要学科之一;②化学在能源和资源的合理开发和高效安全利用中起关键作用;③化学将继续推动材料科学发展;④化学是提高人类生存质量和生存安全的有效保障。

1.1.2 化学对人类健康和生态环境的影响

化学工业通过对资源的化学处理与转化加工制造化学产品,为人类生产生活提供必要的物质支持。人们在享受化学物质带来的巨大便利和快乐的同时,也逐渐认识到化学品的生产和不当使用会对人类健康、生态环境产生危害。

在化学品生产、加工、储运过程中,通常都有废弃物产生。这些废物以废水、废气和固体废物等形式排放进入环境,对水体、大气、土壤造成污染。化学工业产生的废物是环境污染的主要来源之一,我国环境保护部发布的《2013 年环境统计年报》显示:2013 年化学原料及化学制品制造业废水排放量 26.6 亿 t,占重点调查工业企业废水排放总量的 13.9%;产生的一般工业固体废物 2.8 亿 t,占重点调查工业企业的 8.9%;工业危险废物产生量为 681.4 万 t,占重点调查工业企业危险废物产生量的 21.6%。我国化工行业污染减排任务十分艰巨。

在化学品生产、加工、储运过程中,也可能由于火灾、爆炸、泄漏等突发性化学事故,致使大量有害化学品外泄进入环境。进入环境的有害化学物质对人体健康和生态环境造成了严重危害或潜在危险。1984 年 12 月 3 日 0 时 56 分,印度中央邦首府博帕尔市发生了一起震惊世界的由化学物质泄漏导致的惨案。这是一起人类历史上最严重的化学工业事故。美国联合碳化物公司于 1980 年 2 月 5 日开始在印度博帕尔市生产甲基异氰酸酯(MIC)。MIC 是一种用来生产各种农药的高反应性化学半成品,具有极强致命性,在吸入或通过皮肤进入体内后会使人中毒

甚至致死。MIC 会与很多潜在的污染物,包括铁锈,特别是水发生放热反应。1984 年 12 月 2 日晚,工厂进行常规的维护作业。在 22 时 45 分左右,清洗管道的水开始进入装有 40 多 t MIC 的储罐中。由于罐内的条件越来越接近热失控反应,反应混合物的温度逐步升高。水持续地进入罐中,午夜刚过(1984 年 12 月 3 日),罐内发生了热失控反应,导致 MIC 储罐的压力表的压力突然迅速上升超出量程。尽管储罐操作人员察觉到了这一变化,但事已太迟,无法阻止这场灾难性的事故发生。就在失控反应发生后不久,热的 MIC 蒸气通过储罐的自动泄压阀喷入泄压阀放空总管。虽然避免了爆炸的发生,但却导致 40 多 t 有毒的 MIC 顺风漂浮到附近的社区。本来可以防止泄漏发生的系统,包括一套制冷装置和报警设备都出现了故障。本可以控制潜在泄漏或至少可以减轻泄漏后果的安全设备也没有起到应有的作用。该农药厂此后再也没能重新开工。这次事故直接中毒人数超过 20 万人(当时博帕尔市区的人口约 80 万人),3 天内死亡人数超过 8 000 人,到 12 月底,该地区已死亡 2 万多人。直到今天,在该农药厂周围地区依然有明显的化学残留物,这些有毒物质污染了地下水和土壤,导致众多当地人生病,孩子、婴儿的状况尤为严重。

吉林石化公司爆炸事故同样说明危险化学品爆炸、泄漏事故,其影响和后果往往都会大大超出原先预计的危险范围。2005 年 11 月 13 日 13 时 40 分,吉林石化公司双苯厂发生爆炸事故,造成 8 人死亡,1 人重伤。新苯胺装置、1 个硝基苯储罐、2 个苯储罐报废,导致苯酚、老苯胺装置、苯酐装置、2,6-二乙基苯胺等 4 套装置停产。而此次爆炸事故也导致了一起跨省、跨国界的重大环境污染事件。该事故直接原因是当班操作工停车时,疏忽大意,未将应关闭的阀门及时关闭,误操作导致进料系统温度超高,长时间后引起爆裂,随之空气被抽入负压操作的 T101 塔,引起 T101 塔、T102 塔发生爆炸,随后致使与 T101 塔、T102 塔相连的 2 台硝基苯储罐及附属设备相继爆炸。随着爆炸现场火势增强,引发装置区内的 2 台硝酸储罐爆炸,并导致与该车间相邻的 55 号罐区内的 1 台硝基苯储罐、2 台苯储罐发生燃烧爆炸。无疑,这是一起重大责任事故。吉林石化公司爆炸后的苯类污染物流入松花江,硝基苯超标 28.08 倍。整个污水团长度约 80 km,以每小时约 2 km 的速度向下游移动,受污染的松花江水流过的江面总长度为 1 000 多 km。

在化学品的使用过程中,由于不当使用以及过度使用,也会对人类健康、生态环境产生危害。人类发明的化学药物给人类带来了极大的益处,但对化学药物的不当使用和药物滥用,也造成了许多不应有的悲剧。其中最典型的案例之一就是“反应停事件”,成为 20 世纪重大药物灾难之一。为“纪念那些死去的和幸存的沙利度胺受害者”,2012 年 8 月 31 日德国西部城市施托尔贝格,一座名为“生病的孩子”的铜像揭幕。而铜像的委托制作方德国格兰泰药厂也借此机会 50 年来

第一次向其产品沙利度胺的受害人道歉。沙利度胺曾因改善妊娠妇女呕吐症状，又被称作“反应停”；也正是沙利度胺，导致了大量“海豹”畸形儿的诞生。早在1953年，沙利度胺被瑞士诺华制药的前身汽巴药厂（Ciba）合成，目的是作为抗菌药物。遗憾的是，前期研究表明，沙利度胺在临床上根本没有抗菌疗效，遂终止研发。之后沙利度胺“落入”德国格兰泰药厂，研究人员在分析研究数据时发现，沙利度胺具有一定的镇静作用，对妊娠妇女的呕吐反应疗效极佳。1956年，沙利度胺被尝试性推向市场，1年后正式问世，很快便在51个国家获准销售。服用报告显示，遭受孕吐困扰的孕妇用药后自我感觉良好，恶心呕吐、情绪紧张、失眠倦怠等症状好转。沙利度胺被誉为“妊娠妇女的理想选择”，成为孕吐的克星。于是，“反应停”被大量生产、销售，到1959年仅在联邦德国就有近100万人服用过“反应停”，在联邦德国的某些州，患者甚至不需要医生处方就能购买到“反应停”，“反应停”每月的销量达到了1 t的水平。可到了1960年，欧洲多国出现反常现象——四肢畸形的婴儿比例明显升高。这些婴儿的特点为没有四肢或肢体极其短小，手指缺失，有的婴儿合并腭裂、先天盲或聋。乍看之下，这些婴儿很像海豹或企鹅，因此得名“海豹儿”。经过调查发现，新生儿畸形的发生率同沙利度胺有关。之后的毒理学研究也表明，沙利度胺对灵长类动物有很强的致畸性。1961年10月，在西德妇产科学术会议上报告了沙利度胺引起的海豹型畸胎，并统计出1957—1961年这种药物造成了8 000余个畸形胎儿。1961年11月底，沙利度胺被停止销售。这一事件后来被称作“反应停事件”，最终导致全世界诞生了约1.2万畸形儿。沙利度胺成为第一个被明确认为对人类具有致畸作用的药物。沙利度胺为何会致畸？从毒理学看，沙利度胺对人及动物的毒性极低，但其可选择性作用于胚胎，对胚胎的毒性显著大于母体，致畸作用高达50%~80%。妊娠妇女在妊娠第3~8周服用时，其后代的畸形发生率高达100%。研究证实，沙利度胺是手性化合物，其右手化合物（R-构型）具有抑制妊娠反应活性，而左手化合物（S-构型）有致畸作用。“反应停事件”促使多个国家加强药物审批管理，所有上市药物均须经过严格试验。经过大量临床研究，目前人们对沙利度胺有了新的认识，1998年美国食品与药物管理局（FDA）批准沙利度胺用于治疗麻风病的结节性红斑，2006年美国FDA又审查并且通过了沙利度胺可以治疗Multiple Myeloma（MM，又叫多发性骨髓瘤或骨髓瘤）。在中国沙利度胺也通过了中华医学学会的认可，除了可以治疗麻风结节性红斑外，在临床诊疗指南血液学分册中沙利度胺可以治疗Multiple Myeloma；在临床诊疗指南风湿学分册中沙利度胺可以治疗强直性脊柱炎和白塞氏症。沙利度胺酿就了现代药物研发史上的一出悲喜剧。它不断提醒人们，对任何一种新药，都要对其安全性进行监测与再评价，不当使用和滥用将可能付出惨痛代价。

农药 DDT 的不当使用以及过度使用,使 DDT 成了“最著名”的污染物,由人类的“宠儿”变成“弃儿”。DDT 俗名滴滴涕,化学名称为二氯二苯基三氯乙烷,是一种典型的有机氯农药,也是世界上第一种人工合成的有机农药。1939 年,瑞士化学家保罗·赫尔曼·穆勒(Paul Hermann Müller, 1899—1965)首先发现 DDT 可以作为杀虫剂使用,而且 DDT 符合了当时杀虫剂的许多理想指标:杀虫谱广、药效强劲持久、生产简单、价格便宜。第二次世界大战和战后时期,世界很多地方传染病流行,由于 DDT 的使用,使疟蚊、苍蝇和虱子等得到有效的防治,并使疟疾、伤寒和霍乱等疾病的发病率急剧下降。DDT 被誉为“万能杀虫剂”而风靡全球,其产量和销售急剧增长。DDT 在控制疾病流行和增加粮食产量上都获得了巨大的成功,为拯救亿万人的生命做出了不可磨灭的贡献。但美国海洋生物学家蕾切尔·卡逊(Rachel Carson, 1907—1964)1962 年出版了《寂静的春天》一书,把 DDT 赶下了“神坛”,这本书详细讨论了 DDT 会由鸟类生物富集,引起鸟类蛋壳变薄和筑巢失败,从而导致游隼、秃鹰、鸮、鹦鹉等鸟类数量急剧下降。由于 DDT 是内分泌干扰物(endocrine disrupters),难以降解、能生物富集、能长途迁移以及对野生动物特别是鸟类和鱼类的生殖系统、神经系统和内分泌系统等有多重危害,从 1970 年代开始很多国家和地区逐渐禁止使用。DDT 具有持久性有机污染物的 4 个属性(持久性、生物富集性、跳跃性和毒性),而且历史用量多达 200 万 t 以上,虽然禁用已 40 多年,仍然在地球上无处不在,目前仍然可以通过食物链在人体中富集,因此 DDT 对人类的健康具有不容忽视的潜在的威胁。DDT 被禁用后,在非洲几乎销声匿迹的疟疾又卷土重来。2006 年 9 月 15 日,世界卫生组织(WHO)发表了一份声明:决定公开号召非洲国家重新使用 DDT 防止疟疾流行,推荐更广泛的室内滞留喷洒 DDT 来防治疟疾。联合国环境规划署认为,大量事实证明每年由人类释放到环境中的污染物中,持久性有机污染物的毒性是最大的。全球应当寻找替代 DDT 的控制疟疾的药物,避免再继续使用 DDT。

目前人类正面临着十大环境问题:①大气污染;②全球变暖;③臭氧层破坏;④淡水短缺;⑤海洋污染;⑥土地沙漠化;⑦森林锐减;⑧生物多样性减少;⑨酸雨蔓延;⑩固体废物污染。应当说这十个问题都直接或间接地与化学物质污染有一定关系,“污染制造者”“环境破坏者”便成了化学工业的形象,“有毒有害”便成了化学品的代名词。

1.2 化学与可持续发展

资源与环境是人类生存发展的基础,传统的生产模式和生活方式造成了资源

的浪费和生态环境的破坏。20 世纪 80 年代以来,人类社会面临着人口增长、能源资源匮乏、环境污染等三大问题,为此,1987 年联合国环境与发展委员会发表了《我们共同的未来》的报告,提出了可持续发展的定义。可持续发展是指“能满足当代人的需要,又不对后代人满足其需要的能力构成危害的发展”。1992 年联合国环境与发展大会对“可持续发展”达成共识,大会通过了《关于环境与发展里约宣言》,提出了人类“可持续发展”的新战略和新观念:人类应与自然和谐一致,可持续地发展并为后代提供良好的生存发展空间;人类应珍惜共有的资源环境,有偿地向大自然索取。人类为此应变革现有的生活和消费方式,与自然重修旧好,建立新的“全球伙伴关系”——人与自然和谐统一,人类之间和平共处。作为最大的发展中国家,1994 年我国发布了《中国 21 世纪议程——中国 21 世纪人口、环境与发展白皮书》,从人口、环境与发展的具体国情出发,明确提出了我国实施可持续发展战略及行动方案。2012 年联合国可持续发展大会通过了会议最终成果文件——《我们憧憬的未来》。文件写到,各国国家元首、政府首脑和高级代表再次承诺实现可持续发展,确保为我们的地球及今世后代,促进创造经济、社会、环境可持续的未来。

可持续发展是构建在生态效益(eco-efficiency)之上的,它并不是要寻求人类如何对自然世界产生最小的负面影响,而是要使人类所有的活动成为对经济、环境和社会健康有着积极意义的因素,可持续并不意味着要抑制经济发展。在人类可持续发展系统中,经济可持续发展是基础,环境可持续是条件,社会可持续是目的。可持续发展不仅重视经济增长的数量,更追求经济发展的质量,可持续发展要由传统的以高投入、低产出、高排放为特征的粗放式增长模式,转变为以低投入、高产出、零排放为特征的集约式增长模式,构建资源节约和环境友好型社会。

资源的可持续利用是人类实现可持续发展的关键前提。资源的可持续利用是指对可再生资源的开发利用不超过其自身的再生和更新能力,保障资源总量的稳定;对不可再生资源主要是循环利用,以实现降低资源利用成本和保护环境的目。工业革命以来,资源的利用一直沿袭着“从摇篮到坟墓”(cradle to grave)的产品生命周期模式,即“资源开采—加工制造—产品消费—废旧产品抛弃”。从某种程度上来说,传统经济是通过把资源持续不断地变成废物来实现经济增长的。基于工业革命“从摇篮到坟墓”的模式将无可避免地耗尽地球资源。美国建筑师威廉·麦克唐纳(William Mc Donough)和德国化学家迈克尔·布朗嘉特(Michael Braungart)提出了“从摇篮到摇篮”的理念,倡导再度工业革命以实现生产消费模式的转变,从一种线性单向的、从生长到消亡(“从摇篮到坟墓”)的发展模式,转向一种“从摇篮到摇篮”的循环发展模式。“从摇篮到摇篮”就是使产品在生命

周期结束时,或转化为无害物质重新回到水或土壤中,成为生态养分(biological nutrient);或转化为其他工业生产的高质量原料,成为工艺养分(technical nutrient)。传统的“从摇篮到坟墓”的开采、制造和处理废弃物的方式会对自然界产生破坏作用,而“从摇篮到摇篮”则完全消除“废弃物”,只有这样才能确保可持续发展。

为了节约资源,减少污染,促进可持续发展,工业领域首先开始实践“清洁生产”。联合国环境规划署对清洁生产的定义是:清洁生产是在工艺、产品和服务中持续地应用整体预防的环境策略,以增加生态效益和减少对人类和环境的危害和风险。清洁生产能最大限度地提高资源利用率,促进资源的循环利用,实现经济与环境的“双赢”。化工行业通过实施“责任关怀”(responsible care)来致力于可持续发展。责任关怀是国际化工界推行的一种企业理念,是全球化工行业自发地在健康、安全和环境方面所采取的行动计划。“责任关怀”旨在改善各化工企业生产经营活动中的健康、安全及环境表现,提高当地社区对化工行业的认识和参与水平,目的是通过持续改进追求零排放、零事故、零伤亡和零财产损失这个目标,促进行业可持续发展,全面展现企业良好的公众形象。

为应对可持续发展的挑战,化学家开始重新审视传统化学,化学需要为人类提供具有生态效益的过程和产品,同时节约地球上稀缺的资源和保护生态环境。以此为思路,在20世纪90年代美国化学家提出了“绿色化学”的概念并使其得到了发展,如今绿色化学理念已成为国际化学家的共识,已成为化学学科的一个重要思想。绿色化学期求在分子水平上实现可持续发展,是化学工业实施清洁生产、践行“责任关怀”的基石。

1.3 绿色化学的产生和发展

1.3.1 绿色化学的产生

美国海洋生物学家蕾切尔·卡逊1962年出版的《寂静的春天》让公众和科学家“睁开了眼睛”,看到了化学品对环境和人类健康料想不到的影响。这本书给人们敲响了警钟,开启了现代环境保护运动的进程。

随着人们对污染物的危害性及环境保护重要性的认识逐渐深入,环境保护的理念和措施也在逐渐发展。工业化初期,工业污染处于自由排放阶段,采取将污染物质分散到人类活动范围以外的自然界(水、大气及土壤)中的方法。随着工业化程度的不断扩展,污染物不断增加,分散排放的方法很快暴露出其严重的局限性,造成了严重的环境损害。为减缓工业生产活动对周边环境的污染、对周边

生态的破坏,人们不得不在生产过程的末端,即污染物排入环境前增加治理污染的环节,这是污染的“末端治理”方法。与分散排放方法相比,“末端治理”是一大进步,它能运用高效的处理设备和技术,直接将表观污染物排放控制在允许范围内,在一定程度上抑制了环境污染的发展。但末端治理方法越来越表现出其局限性,污染物产生于生产过程,而末端治理却偏重于污染物产生后的处理,仅起到被动“修补”作用,治标而不治本。另外,资源、能源得不到充分利用,一些本来可以回收利用的原材料及其产物都作为“三废”处理掉,造成资源和能源的浪费。在总结末端治理经验的基础上,人们发现“末端治理”不如“源头预防”,环境保护的理念由“污染控制”转向“污染预防”。

1984年美国环保局提出了“废物最小化”的概念,其定义为“在可行的范围内减少最初产生的或随后经过处理、分类或处置的有害废物”。它包括废物产生者所进行的源头削减或回收利用,这些活动减少了有害废物的总体积或数量以及(或)毒性。废物最小化是一个与有害废物有关的术语,因为包括了回收利用,而未能将注意力集中到源头削减上,因而1989年美国环保局提出了“污染预防”的概念,并以之取代废物最小化。污染预防是指在源头减少或消除污染物或废物的产生的材料使用、工艺或做法,包括减少有害材料、能源、水或者其他资源使用的做法和通过保护或者更有效地利用自然资源的做法。至此,绿色化学的思想初步形成。为了实施污染预防,1990年美国国会通过了《污染预防条例》(*Pollution Prevention Act*)。该条例将“污染预防”确立为国策,制定了国家环境政策,并指出最佳的环境保护方法是在源头上防止污染的产生。该法令条文中第一次出现了“绿色化学”一词,其定义为采用最少的资源和能源消耗,并产生最小排放的工艺过程。

1991年“绿色化学”成为美国环境保护局的中心口号,从而确立了绿色化学的重要地位。同时美国环境保护局污染预防和毒物办公室启动“为防止污染变更合成路线”的研究基金计划,目的是资助化学品设计与合成中污染预防的研究项目。1993年研究主题扩展到绿色溶剂、安全化学品等,并改名为“绿色化学计划”,“绿色化学计划”构建了学术界、工业界、政府部门及非政府组织等自愿组合的多种协作,目的是促进应用化学来预防污染。1992年,在巴西里约热内卢召开了联合国环境与发展大会(UNCED),大会通过了《21世纪议程》,正式奠定了全球发展的最新战略——可持续发展。从此,人类将从工业文明发展模式转向生态文明发展模式。绿色化学也在这一大背景下产生并逐渐成为可持续发展理论的重要支撑。

1.3.2 绿色化学的发展

1995年3月16日,美国总统克林顿设立了总统绿色化学挑战奖。从1996年开始,美国每年在华盛顿科学院对绿色化学方面做出了重大贡献的化学家和企业颁奖。此奖项旨在推动社会各界合作进行防止化学污染和促进工业生态学研究,鼓励支持重大创造性的科学技术突破,从根本上减少乃至杜绝化学污染源,通过美国环境保护局与化学化工界的合作实现新的环境目标。

澳大利亚皇家化学研究所(The Royal Australian Chemical Institute)于1999年设立了“绿色化学挑战奖”。此奖项旨在推动绿色化学在澳洲的发展,奖励为防止环境污染而研制的各种易推广的化学革新及改进,表彰为绿色化学教育的推广做出重大贡献的单位和个人。其重点是:①更新合成路线,提倡使用生物催化、光化学过程、仿生合成及无毒原料等;②更新反应条件,以降低对人类健康和环境的危害,鼓励使用无毒或低毒的溶剂,提高反应选择性,减少废弃物的产生与排放;③设计更安全的化学产品。下设三个奖项:科研技术奖、小型企业奖及绿色化学教育奖。英国目前关于绿色化学方面的奖项主要是绿色化工水晶奖。“绿色化工水晶奖”由英国水晶法拉第合作协会(The Crystal Faraday Partnership)设立,主要奖励在绿色化学化工方面做出杰出贡献的企业或组织。

为促进绿色化学更好地发展,推动绿色化学的研究和教育,美国于1997年成立了绿色化学协会(GCI),主要目的是促进美国国内及国际的政府和企业与大学和国家实验室等学术、教育、研究机构的协作,是一个非营利性、致力于绿色化学与工程教学、科研的工作组织。绿色化学协会从1997年开始每年召开一次“绿色化学与工程年会”。2001年1月加入美国化学会,改称为美国化学会绿色化学协会(ACS Green Chemistry Institute)。

1998年英国皇家化学协会(RSC)创办了绿色化学网络(GCN),其主要目的是在工业界、学术界和学校中促进和普及对绿色化学的了解、教育、训练与实践。美国绿色化学协会在加拿大成立了分支机构,建立了加拿大绿色化学网络(CGCM)。这是一个致力于绿色化学研究和教育、保护环境和人类身心健康的非营利性机构。日本于2000年成立了绿色与可持续化学网络(Green & Sustainable Chemistry Network),主要目的是促进环境友好、有利于人类健康和安全的绿色化学的研究与开发。其主要的活动涉及绿色与可持续发展化学的研究开发、教育、奖励、国际间的合作、信息交流等许多方面。2005年12月为进一步促进地中海欧洲地区与北非地区在绿色化学方面的合作,建立了地中海国家绿色化学网络(The Mediterranean Countries Network on Green Chemistry)。

1998年,P T Anastas 和 J C Warner 出版了“*Green Chemistry: Theory and*

Practice”专著，这是绿色化学发展史上的里程碑。接着由英国皇家化学会主办的国际性杂志“*Green Chemistry*”于1999年1月创刊，该杂志2001年首次被SCI收录，2015年该杂志的影响因子已上升到8.02，成为了化学领域的国际一流期刊，这表明该领域工作越来越受到关注。绿色化学研究的Gordon会议在英国牛津多次召开，在欧洲掀起了绿色化学的浪潮。2000年1月，由澳大利亚政府在Monash大学建立绿色化学中心，作为澳大利亚研究理事会（ARC）特别研究中心，目标是成为国际公认的绿色化学研究中心。

2001年7月，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）批准建立绿色化学分委员会（隶属于有机与生物分子化学专业委员会），其主要目标是建立和实施绿色化学教育项目。

2004年欧洲化学界发起了可持续化学的欧洲技术平台（SusChem），2006年8月22日又发布了实施行动计划（草案），解释如何在战略研究计划中确定优先领域并加以实施，提出了可持续化学的4项战略目标，提出了可持续化学的优先领域和8个主题。2008年创办了可持续化学领域的期刊*ChemSusChem*，2015年该杂志的影响因子已达到7.657，成为了化学领域的国际一流期刊。

2005年的诺贝尔化学奖授予了法国石油研究所的伊夫·肖万（Yves Chauvin）、美国加州理工学院的化学教授罗伯特·格拉布（Robert H Grubbs）和麻省理工学院的理查德·施罗克教授（Richard R Schrock），以表彰他们在有机化学的烯烃复分解反应研究方面做出的杰出贡献。此次诺贝尔奖获得者发展的烯烃复分解反应合成方法是学术领域的重要进展，它的合成路线短、副产物少、效率高，这将使生产过程对环境友好，更符合“绿色化学”的要求。它使为设计新的有机物分子开拓了新思路，使得过去许多复杂分子的合成变得轻而易举，从而改变了工业上生产新物质的设计路线。烯烃复分解反应应用更合理、科学的生产方法减少潜在的有害废物，代表了向“绿色化学”迈进的伟大进步。

2006年12月13日，欧盟议会通过了《关于化学品注册、评估、许可和限制》（简称REACH）法案，该法案于2007年6月1日开始生效，并于2008年6月1日起正式实施。该法覆盖范围之广、对化工及相关行业影响之深，前所未有。REACH法案涉及了3万多种化工产品和500多万种制成品，几乎涵盖了所有的化学品及下游产品的生产、贸易和使用，该法案将推动绿色化学新进程。

2008年美国参议院提出一项针对绿色化学的议案——《2008绿色化学研发法案》，旨在引导化工行业通过技术创新活动，推出生产过程或产品本身都更安全的化学品及化工材料。

1995年中国科学院化学部确定了“绿色化学与技术”的院士咨询课题，并建议科技部组织调研，将绿色化学与技术研究工作列入“九五”基础研究规划。1996