

绿色化学 (第二版)

沈玉龙 编 著
曹文华

GREEN CHEMISTRY

中国环境科学出版社

绿色化学



中国环境科学出版社

中国环境科学出版社

高等院校环境类系列教材

绿色化学

(第二版)

沈玉龙 曹文华 编著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

绿色化学/沈玉龙, 曹文华编著. —2 版. —北京: 中国环境科学出版社, 2009.5

(高等院校环境类系列教材)

ISBN 978-7-80209-998-2

I. 绿… II. ①沈…②曹… III. 化学工业—无污染技术 IV. X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 064226 号

责任编辑 黄晓燕 李卫民

责任校对 扣志红

封面设计 龙文视觉

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
联系电话: 010-67112765 (总编室)
发行热线: 010-67125803

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 2009 年 5 月第 2 版
印 次 2009 年 5 月第 4 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 17.25
字 数 305 千字
定 价 25.00 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

本书自 2004 年 2 月出版以来，先后重印了 3 次，很多高校都把它作为教材使用。读者的关注，感染了我们，在出版社编辑的鼓励下，我们着手进行修订再版。

绿色化学是当今国际化学科学研究的前沿，尽管其发展的历史很短，但发展的速度很快，本次修订力求体现近几年绿色化学的发展状况，满足人才培养和教学的需要。本次修订在保持第一版基本框架的基础上，对第一版的内容进行了较大的调整、更新和完善，对各章内容均进行了补充和删减，例如增加“绿色合成技术”的内容，删除了第一版中的“绿色能源”的有关内容。全书分八章，主要包括绿色化学引论、绿色化学原理、绿色催化剂、绿色溶剂、生物质资源的利用、绿色化学品、绿色合成技术、绿色化工生产。

本书由沈玉龙（第 1 章、第 2 章、第 6 章、第 7 章）、曹文华（第 3 章、第 4 章、第 5 章、第 8 章）编写。在本教材的修订过程中，魏利滨、刘立华、刘冬莲提出了很多建设性的意见，杨振秀教授、闫满富教授、李炳焕教授给予了大力的支持和帮助，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，本书难免存在不足之处，敬请专家、读者不吝指教，我们将甚感荣幸！

编 者

2009 年 1 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	7
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	15
1.6 绿色化学教育	21
2 绿色化学原理	23
2.1 防止废物	25
2.2 设计安全化学品	26
2.3 设计危险较小的化学合成工艺	30
2.4 使用可再生资源	31
2.5 使用催化剂，而不是化学计量试剂	33
2.6 避免化学衍生物	35
2.7 最大化原子经济性	36
2.8 使用安全的溶剂和反应条件	38
2.9 提高能源效率	42
2.10 设计使用后可降解的化学产品	43
2.11 防止污染的实时分析	44
2.12 最小化事故的可能性	45
3 绿色催化剂	46
3.1 催化剂与绿色化学	46
3.2 分子筛	48
3.3 杂多酸化合物	60
3.4 全氟磺酸树脂	71
3.5 生物催化剂	82

4 绿色溶剂	88
4.1 溶剂的危害	88
4.2 水作为反应溶剂	90
4.3 超临界流体 (SCF)	94
4.4 室温离子液体	114
4.5 氟溶剂	130
5 生物质资源的利用	135
5.1 生物质资源与生物炼制	135
5.2 燃料乙醇	149
5.3 生物柴油	163
6 绿色化学品	171
6.1 化学品的生命周期评价	171
6.2 ODS 替代品	179
6.3 可降解塑料	186
6.4 生物农药	195
6.5 绿色化学品——碳酸二甲酯	210
7 绿色合成技术	219
7.1 微波化学	219
7.2 超声化学	226
7.3 电化学合成	235
7.4 光化学合成	240
8 绿色化工生产	246
8.1 化学工业的清洁生产	246
8.2 化学工业的“零排放”	249
8.3 清洁生产工艺举例	257
参考文献	266

1 绿色化学引论

人类赖以生存的世界乃至人本身，都是由物质组成的。而化学是研究物质结构、组成、性质等问题的自然科学，凡涉及物质问题的，便涉及化学。人类直接或间接地借助化学反应过程或化学物质，创造了辉煌的物质文明。但与此同时，随着人类干预大自然的程度和规模的不断加大，自己逐渐陷入了始料不及的严重困扰：全球性的资源危机和环境危机。人类已意识到今天所面临的困境的根源，是发展模式的问题。无论在传统的发展模式（高生产、高消耗、高污染）中，还是在“可持续发展”（自然的和谐及人与自然的和谐）的模式中，化学始终扮演着“中心科学”的角色。绿色化学是化学学科发展的必然选择，是化学发展的高级阶段。绿色化学研究的目标就是从节约资源和防止污染的观点来重新审视和改革传统化学，从根本上实现化学工业的“绿色化”，达到环境、经济和社会三方面的和谐发展。

1.1 化学与人类社会发展

1.1.1 化学对人类创造物质生活的贡献

化学作为自然科学中的核心基础学科，是一门中心的、实用的和创造性的科学。化学是在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的一门科学。它涉及存在于自然界的物质，以及由化学家创造的新物质；还涉及自然界的变化及由化学家发明创造的新变化。

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。化学的发展推动着社会的发展，化学是社会进步的基础。

迄今为止，化学家发现和创造的 1 200 多万种化合物各有各的性质和功能。

在人类的发展过程中,很多化合物都被用于人类社会的各个方面,农轻重、吃穿用、衣食住行无不紧密地依赖化学品,可以说化学创造了今天无数美好的事物,改变了人类的生活方式,提高了人类的生活水平,化学对人类社会和物质文明作出了重大贡献。在人口大幅度增长和粮食需求迅速增加的难题下,化肥工业起了关键作用,如果没有哈勃(Haber)1909年发明的以钨为催化剂的合成氨技术,全世界粮食产量至少减产一半。药物化学对人类健康的贡献是功不可没的,许多抗生素如青霉素、链霉素、红霉素、氯霉素和头孢菌素的发明,使许多疾病得到控制,如果没有化学合成的各种抗生素新药,人类平均寿命就要缩短30年。据不完全统计,20世纪化学家通过合成、半合成或从动植物、微生物中提取而得到的临床有效的化学药物超过2万种,常用的就有1000余种。目前以塑料为主的三大合成材料的世界总产量以体积计已超过所有金属总量,人们的衣、住、行及日常生活用的各种材料均离不开合成材料。石油化工已成为支柱产业,石油化工产品已有3000多种,涉及国计民生的各个部门,如轻工、纺织、医药、农药、机械、电子等领域。化学工业是世界经济发展中的重要工业领域,根据美国化工协会公布的年底状况和展望报告,2007年全球化学工业产值达到2.85万亿美元。我国2007年石油和化工行业实现工业总产值5.3万亿元。由此可见,无论在全球范围还是在中国,化学化工科学及其所发展出来的技术都为社会发展和科学进步作出了巨大的贡献,并将继续为社会的可持续发展作出不可替代的贡献。因此,化学科学是国民经济的基础及高科技产业的支撑,在21世纪必将持续高速发展。

展望未来,化学仍将是提供解决人类赖以进步的物质基础这一难题的核心科学。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人类生存安全的有效保障。

1.1.2 化学对人类生存环境的影响

化学工业对人类社会和物质文明作出了重大贡献,人们在享受现代科学与技术给人们带来的巨大便利和快乐的同时,也逐渐意识到人类未来面临的巨大生存危机和困难。20世纪是化学工业蓬勃发展的世纪,也是在这个世纪人们逐步认识到化学品的不当的生产和使用会对人类健康、社区安全、生态环境产生危害性。化学品的生产和使用给人类的健康和生活环境带来了诸多的负面影响。化学工业是仅次于核工业的第二有害物质释放业,据统计,世界每年生产的人工合成的有毒化合物约50万种,共400万t,所有这些物质,近一半滞留在大气和江河、湖、海内,另外每年还将有18万t的铅和磷、3000万t的汞和各种有毒重金属流入

水体内, 200 万 t 石油流进海洋。中国化学工业排放的废水、废气和固体废物分别占全国工业排放总量的 22.5%、7.82% 和 5.93%, 造成环境严重恶化, 既会直接危害人类, 又会扩散破坏生物圈, 长期地影响着人类的生存。目前人类正面临的十大环境问题是: ① 大气污染; ② 全球变暖; ③ 臭氧层破坏; ④ 淡水紧张和污染; ⑤ 海洋污染; ⑥ 土地退化和沙漠化; ⑦ 森林锐减; ⑧ 生物多样性减少; ⑨ 酸雨蔓延; ⑩ 有毒化学品和危险废物。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。

(1) 大气污染

由于世界人口的剧增, 现代工业和都市的发展, 人类燃烧煤、石油、天然气等矿物燃料, 并向大气中排放大量有害物质。主要污染物有悬浮颗粒物、一氧化碳、臭氧、二氧化硫、氮氧化物、铅等。据测算, 每年向大气中排放硫氧化物 (SO_x) 1.6 亿 t、氮氧化物 (NO_x) 0.5 亿 t、一氧化碳 3.59 亿 t、二氧化碳 5.7 亿 t, 以及大量有害的飘尘, 由此造成空气质量严重下降。全球有 6.25 亿人生活在空气污染的城市中, 发达国家的工业城市和发展中国家的一些城市被笼罩在烟雾之中。我国的城市大气污染也非常严重, 我国现有 600 多座城市, 其中大气质量符合国家一级标准的不到 1%。烟尘弥漫、空气污浊在许多城市已是司空见惯。同时, 向大气中排放的 SO_x 、 NO_x 与空气中的水汽结合形成“酸雨”, 对生态系统和人类健康造成严重危害。

(2) 全球气候变暖

由于人口的增加和人类生产活动的规模越来越大, 向大气释放的二氧化碳 (CO_2)、甲烷 (CH_4)、一氧化二氮 (N_2O)、氯氟碳化合物 (CFC)、四氯化碳 (CCl_4)、一氧化碳 (CO) 等温室气体不断增加, 导致大气的组成发生变化。如二氧化碳有一个特性, 就是对于来自太阳的短波辐射开绿灯, 允许它们通过大气层到达地球表面。短波辐射到达地面后, 会使地面温度升高。地面温度升高后, 就要以长波辐射的形式向外散发热量。而二氧化碳对于来自地面的长波辐射则能吸收, 不让其通过, 同时把热量以长波辐射的形式又反射给地面。这样就使热量滞留于地球表面。这种现象类似于玻璃温室的作用, 所以称为温室效应。科学监测表明, 100 多年来, 大气中 CO_2 的含量增加了 30% 以上, 目前大气中的二氧化碳体积分数已由工业革命 (1750 年) 之前的 $280 \mu\text{L/L}$ 增加到 2005 年的 $379 \mu\text{L/L}$, 另外 CH_4 增加了 145%, N_2O 增加了 15%, 导致全球平均气温上升了 $0.3 \sim 0.6^\circ\text{C}$ 。全球变暖是一种大规模的环境灾难, 它会导致海洋水体膨胀和两极冰雪融化, 使海平面上升, 危及沿海地区的经济发展和人民生活, 影响农业和自然生态系统, 加剧洪涝、干旱及其他气象灾害。此外, 气候变暖还会影响人类健康, 加大疾病危险和死亡率, 增加传染病的传播几率。科学家预测, 如果人类对二氧化碳的排放不加

限制,到2100年,全球气温将上升 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$,海平面将升高 $30\sim 100\text{ cm}$,由此会带来灾难性后果。海拔低的岛屿和沿海大陆就会葬身海底,如上海、纽约、曼谷、威尼斯等许多大城市可能被海水淹没而成为海底城市。如果人类不及早采取措施,不防患于未然,将会后患无穷。

(3) 臭氧层破坏

在离地球表面 $20\sim 30\text{ km}$ 处聚集了大量的无色、活泼的气体——臭氧,其中在约离地表 25 km 处,臭氧浓度最大,我们称之为臭氧层。它吸收了99%的紫外线,就像一层天然屏障,保护着地球上的万物生灵,免受紫外线的杀伤,因此臭氧层也被誉为地球的保护伞。研究表明,紫外线辐射能破坏生物蛋白质和基因物质脱氧核糖核酸,造成细胞死亡;使人类皮肤癌发病率增高;伤害眼睛,导致白内障而使眼睛失明;抑制植物如大豆、瓜类、蔬菜等的生长,并穿透 10 m 深的水层,杀死浮游生物和微生物,从而危及水中生物的食物链和自由氧的来源,影响生态平衡和水体的自净能力。

臭氧层被破坏与氯氟烃(CFCs)大量排放有关。20世纪中期以来,氯氟烃作为制冷剂、泡沫发生剂、灭火剂等被广泛应用。当氯氟烃进入大气后,在紫外光作用下进行分解,释放出大量的氯,诱发连锁反应,极快地破坏臭氧分子。日本环境厅发表的一项报告称,1998年南极上空臭氧空洞面积已达到历史最高纪录,为 $2\,720\text{ 万 km}^2$,比南极大陆还大约1倍。美、日、英、俄等国家联合观测发现,近年来北极上空臭氧层也减少了20%。在被称为是世界“第三极”的青藏高原,中国大气物理及气象学者的观测也发现,青藏高原上空的臭氧正在以每10年2.7%的速度减少。南极上空的臭氧层是在20亿年的漫长岁月中形成的,可是仅在一个世纪里就被破坏了60%。

(4) 淡水紧张和污染

所谓淡水资源,一般指包括河、湖中的水,能被开发的地下水和高山冰雪融水在内的陆地淡水资源。地球表面只有不到3%是淡水,其中2%封存于极地冰川之中。世界淡水资源面临两个难题:一是缺水,二是污染。后者又加剧了前者的程度。目前全世界有100多个国家缺水,其中40多个国家严重缺水,占陆地面积的60%;除水缺乏外,水源安全和卫生问题也变得十分严峻,20多亿人缺乏清洁水,14亿人口在没有废水处理设施下生活。据世界卫生组织估算,每年将有500万人口因饮用不安全用水和缺乏卫生保障的用水而死亡。加之长期以来,污水治理问题没有得到根本解决。全世界每年有4260亿t各种工业废水和城市生活污水排入水体,造成了几千条河流、数千个湖泊和大多数近海不同程度的污染。事实表明,水质污染引发的疾病已成为人体健康最主要的危害。中国是世界上13个贫水国家之一,人均水资源拥有量 $2\,300\text{ t}$,为全球人均拥有量的 $1/4$ 。

全国 668 座城市中有 380 座城市缺水, 128 座严重缺水, 每年城市缺水量达 58 亿 t, 由此损失的工业产值达 2 300 亿元。

(5) 海洋污染

长期以来, 人类一直把海洋当作最大的天然垃圾桶, 特别是工业发达国家每年都向海洋倾倒大量的工业废物, 造成了海洋污染。同时, 海上石油污染, 严重影响了海水复氧和海洋生物的生存。人类活动使近海区的氮和磷增加 50%~200%, 过量营养物导致沿海藻类大量生长, 波罗的海、北海、黑海、东中国海等出现赤潮。海洋污染导致赤潮频繁发生, 破坏了红树林、珊瑚礁、海草, 使近海鱼虾锐减。应该指出, 海洋污染的有毒成分正通过生物链传给人类, 危害不容忽视。海洋污染的主要来源和比例约是: 城市污水和农业径流排放占 44%, 空气污染占 33%, 船舶占 12%, 倾倒垃圾占 10%, 海上油、气生产占 1%。

(6) 土地退化和沙漠化

土地是人类生息繁衍之地。半个世纪以来, 人类对土地的过度开发和其他活动的影响, 已引起全球土地资源的退化。土地资源退化的最主要表现是水土流失、盐碱化和沙漠化, 三者是相互影响、相互作用的, 引起连锁反应, 并产生严重后果。全球陆地面积占 60%, 其中沙漠和沙漠化面积占 29%。全球共有干旱、半干旱土地 50 亿 hm^2 , 其中 33 亿遭到荒漠化威胁。据测算, 全世界每年水土流失量约为 240 亿 t; 每年有 600 万 hm^2 土地沙漠化, 其中 320 万 hm^2 是牧场, 250 万 hm^2 是依靠降雨的耕地, 12.5 万 hm^2 是灌溉耕地, 使近 1/6 人口的生存环境受到影响。中国是世界上沙漠化危害严重的国家之一, 有 1/7 的国土被沙漠覆盖, 1/3 的国土受到风沙的危害。现在我们国家的沙漠在以每年 2 000 km^2 的速度扩展, 也就是说平均每天约有 500 hm^2 的土地被沙漠吞食。

(7) 森林锐减

森林作为陆地生态系统的重要组成部分, 起着调节气候、保水固土、保护生物多样性、美化环境等多方面的作用。近几十年来, 由于世界人口剧增和毁林开荒, 森林锐减。1960 年以来超过 1/5 的热带森林消失, 全球森林呈快速减少趋势, 70 年代每年减少 1 200 万 hm^2 , 80 年代每年减少 1 500 万 hm^2 。90 年代, 尽管在世界范围许多保护森林的措施已经付诸实施, 森林仍以每年 1 300 万 hm^2 的速度递减。森林的破坏对全球的生态环境的影响是巨大的: ① 产生异常气候; ② 二氧化碳含量升高; ③ 物种灭绝和生物多样性减少; ④ 加剧水土流失; ⑤ 减少水源涵养, 加剧洪涝灾害。人们在对森林锐减进行了深刻的反思后, 许多国家开展了大规模的植树造林运动。

(8) 生物多样性减少

《生物多样性公约》指出: “生物多样性是指所有来源的形形色色的生物体,

这些来源包括陆地、海洋和其他水生生态系统及其所构成的生态综合体；它包括物种内部、物种之间和生态系统的多样性。”在漫长的生物进化过程中会产生一些新的物种，同时随着生态环境条件的变化，也会使一些物种消失，所以说，生物多样性是在不断变化的。由于大自然的进化，造就了地球上生物的多样性。目前地球上有 1 000 万~3 000 万种生物物种。然而由于生态环境的破坏，地球上生物物种灭绝的速度比历史上任何时候都快，比如鸟类和哺乳动物现在的灭绝速度可能是它们在未受干扰的自然界中的 100 倍至 1 000 倍。有关学者估计，世界上每年至少有 5 万种生物物种灭绝，平均每天灭绝的物种达 140 个。在中国，由于人口增长和经济发展的压力，对生物资源的不合理利用和破坏，生物多样性所遭受的损失也非常严重，大约已有 200 个物种已经灭绝；估计约有 5 000 种植物在近年内已处于濒危状态，这些约占中国高等植物总数的 20%；大约还有 398 种脊椎动物也处在濒危状态，约占中国脊椎动物总数的 7.7%。

物种减少是人类的灾难。地球上动物、植物和微生物彼此之间相互作用以及与其所生存的自然环境间的相互作用，形成了地球丰富的生物多样性。这种多样性是生命支持最重要的组成部分，维持着自然生态系统的平衡。每一物种的丧失减少了自然和人类适应变化条件的选择余地。生物多样性的减少，必将恶化人类生存环境，限制人类生存发展机会的选择，甚至严重威胁人类的生存与发展。因此保护和拯救生物多样性以及这些生物赖以生存的生活条件，同样是摆在我们面前的重要任务。

(9) 酸雨蔓延

酸雨是指 pH 值小于 5.6 的雨、雪。一般正常大气降水含有碳酸，呈弱酸性，pH 值小于 7 而大于 5.6。酸雨中含有多种无机酸和有机酸，绝大部分是硫酸和硝酸，多数情况下以硫酸为主。煤和石油等化石燃料的大量使用是产生酸雨的主要原因。化石燃料中都含有一定量的硫，如煤一般含硫 0.5%~5%，汽油一般含硫 0.25%，这些硫在燃烧过程中 90% 都被氧化成 SO_2 而排放到大气中，释放到大气中的 SO_2 通过气相或液相反反应产生硫酸；高温燃烧生成的 NO，排入大气后大部分转化为 NO_2 ，遇水生成硝酸和亚硝酸。酸雨对人类环境的影响是多方面的：酸雨降落到河流、湖泊中，会妨碍水中鱼、虾的成长，以致鱼虾减少或绝迹；酸雨还导致土壤酸化，破坏土壤的营养，使土壤贫瘠化，危害植物的生长，造成作物减产，危害森林的生长。此外，酸雨还腐蚀建筑材料，有关资料说明，近十几年来，酸雨地区的一些古迹特别是石刻、石雕或铜塑像的损坏超过以往百年以上，甚至千年以上。酸雨污染也成为我国非常严重的一个环境问题。目前酸雨区已占我国国土面积的 30%，我国长江以南的四川、贵州、广东、广西、江西、江苏、浙江已经成为世界三大酸雨区之一。

(10) 有毒化学品和危险废物

危险废物是指除放射性废物以外, 具有化学活性或毒性、爆炸性、腐蚀性和其他对人类生存环境存在有害特性的废物。美国在《资源保护与回收法》中规定, 所谓危险废物是指一种固体废物和几种固体的混合物, 因其数量和浓度较高, 可能造成或导致人类死亡率上升或引起严重的难以治愈疾病或致残的废物。据估计, 全世界每年排放的各种工业废弃物和城市垃圾等约 100 亿 t, 其中 5%~10% 属于危险废物。我国每年工业固体废物的产生量达 8.2 亿 t, 综合利用率约 46%; 全国城市生活垃圾年产生量为 1.4 亿 t, 达到无害化处理要求的不到 10%; 塑料包装物和农膜导致的白色污染已蔓延全国各地。人们处理这些有害废物, 通常采用掩埋、焚烧或向大海倾倒等方式。但是这些方法既不能消除危险废物的毒害性, 也不能阻止其向自然界的扩散, 只会带来更严重的污染后果。应该指出的是, 一些工业发达国家将有害废物进行越境转移, 特别是向发展中国家转移, 更加促使了局部污染的全球化。

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环境的污染和生态的破坏。为了既满足现代社会经济发展的需求, 又给后人留下永续的资源和良好的生态环境, 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”的概念。1992 年召开的联合国环境与发展大会, 通过了《关于环境与发展里约宣言》, 把可持续发展推向高潮。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。实施可持续发展战略, 推动循环型经济发展模式, 已经成为当今全球社会经济发展的主流趋势。

自然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, 以实现其降低资源利用成本和保护环境的目的。

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。它忽视了经济结构内部各产业之间的有机联系和共生关系, 忽视了社会经济系统与自然生态系统间的物质、能量和信息的传递、迁移、循环等规律, 形成高开采、高消耗、高排放、低利用“三高一低”的线性经济发展模式, 导致许

多自然资源的短缺与枯竭，使经济发展不可持续。实施可持续发展战略，使经济增长模式由传统的“资源—产品—污染排放”所构成的线性开放系统转向“资源—产品—再生资源”的物质循环过程，合理利用自然资源，实施社会生产和生活消费的无害化排放或零排放，做到资源的可持续使用，实现人类社会经济的持续发展。

从 20 世纪 90 年代起，可持续发展及其所涉及的生态、环境、资源、经济等方面的问题愈来愈成为国际社会关注的焦点。在此过程中，化学家们就开始重新审视传统的化学思想观点：是否还有一种更高级的化学思想有待于认识？加上饱尝环境污染苦果的广大民众的呼吁和为治理环境污染而付出昂贵费用的企业的参与，人们认识到要用一种新思维指导的化学思想方法，来替代功过参半的传统化学思想方法。新思维指导下的化学应该以环境为视角，自觉地把物质转化体系扩展到环境（局部、地区和全球）范围内，研究物质的化学变换与环境的物质循环转化的相适应性，把物质的化学转化对环境系统的冲击和干扰，限制在净化功能和循环能力的合理范围内；同时这种思维应该使经济发展更少地依赖地球上有限的资源，而更大程度地与地球的承载能力达到有机的协调。为了社会的可持续发展，一方面必须走资源节约型的发展道路，另一方面需要开拓新的资源，以期实现资源的生态化利用，并且要求整个开发和利用过程都是环境友好的。因此化学家们需要开发一个完全可持续发展的系统，能安全地为社会提供所需的能量、化学品、材料和制造品，同时既不会不可逆地消耗地球上稀有的原材料，也不会产生有害的副产物污染地球。化学家以此为思路，提出了绿色化学的概念并使其得到了发展，如今绿色化学已成为国际化学学科发展的热点前沿之一。

1.3 绿色化学的产生和发展

1.3.1 绿色化学的产生

传统化学虽然为人类提供了数不尽的物质产品，然而却未能有效地利用资源，其对自然界采取的是掠夺式的开发，无节制地消耗物质，忽视生态环境的平衡，同时在生产过程中产生的大量有害物质也造成了严重的环境污染。随着环境污染的日益严重和公众对环境问题的日益关心，人们开始对化学工业提出质疑，对化学科学产生怀疑，也使化学进入了一个两难的境地，一方面社会持续地要求大量地增加先进的化学品，另一方面对制造这些化学品的工业的怀疑和恐惧的程度也增加了，保护生态环境、加强污染治理成为公众的共同心声。

随着人们对化学物质危害性认识的逐渐深入，防治与预防污染的措施也在逐

渐发展,其大致经历了以下几个阶段:

(1) 利用稀释来解决污染问题

在人类对化学物质的危害性及环境保护的重要性的认识还很肤浅的时候,人类没有制定任何法规与标准来控制化学物质向环境中排放和大量暴露于人类,而是将其直接排放到水、大气及土壤里作为最后的处理方法。当时,人们认为只要将化学物质在某一特殊溶剂中降低到一定浓度即足以减轻其主要的影晌。这一逻辑在现在看来是不合理的,但在当时对慢性毒性、生物积累等知识不太了解的情况下,这一做法还是得到了广泛的支持,成为当时人们处理有害物质的主要方法。

(2) 通过命令与管理规则来进行废物处理与抑制

随着对毒性作用及环境影响的进一步了解,人们制定了一些环境保护方面的条例来严格控制有害物质向任何一个可接收体系的排放数量,规定出一些标准及某一化学物质的最大安全浓度。这种做法的一个主要缺陷为,通常没有考虑其他物质的存在对所控制物质的叠加影响。如果某一受控物质在水中本来处于安全浓度,但由于第二种物质的存在而使其产生有害影响,那么人类就不能受到足够的保护。这种缺陷广泛地存在于当前的环保规则中,并且是通过命令与管理规则来控制有害物质浓度的方法所无法克服的问题。

(3) 防止污染

随着环境知识的积累及环境保护法规的日益完善,人们认识到,为了减少废物对人类健康与环境的影响,应在废物排放之前进行处理或在排放之后进行抑制。通过一些处理技术将废物转变成毒性小的物质,以减少化学有害物质的影响。1990年,美国国会通过了《污染防治条例》(Pollution Prevention Act)。该条例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。

绿色化学是防止环境污染的一种特殊方法,最初发端于美国。1984年,美国环保局(EPA)提出“废物最小化”,基本思想是通过减少产生废物和回收利用废物以达到废物最少,这是绿色化学的最初思想。1989年,美国环保局又提出了“污染预防”的概念,污染预防是指最大限度地减少生产场地产生的废物,它包括减少使用有害物质和更有效地利用资源,并以此来保护自然资源。至此,绿色化学的思想初步形成。1990年,美联邦政府通过了“防止污染行动”的法令,将污染的防止确立为国策,所谓污染防治就是使得废物不再产生,不再有废物处理的问题。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。在这一年，在巴西里约热内卢召开了联合国环境与发展大会（UNCED），后被称为“绿色国际会议”。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内容。

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在绿色化学方面作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化学防止污染和工业生态学研究，鼓励支持重大的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。最初下设五个奖项：①更新合成路线奖；②变更溶剂/反应条件奖；③设计更安全化学品奖；④小企业奖；⑤学术奖。2006年更新合成路线奖、变更溶剂/反应条件奖、设计更安全化学品奖分别更名为：绿色合成路线奖、绿色反应条件奖、设计绿色化学品奖。

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进行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作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作出杰出贡献的企业或组织。

为了使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外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，致力于环境友好化学教学、科研的工作组织。

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有关绿色化学的教育、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（CGCN）。这是