

高等院校环境科学系列教材

绿色化学

沈玉龙 魏利滨 曹文华 琚行松 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, 魏利滨, 曹文华等编著. —北京: 中国环境科学出版社,
2004.2

ISBN 7-80163-786-0

I. 绿… II. ①沈… ②魏… ③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 (2004) 第 000943 号

三叶草工作室

即中国环境科学出版社环境科学编辑部。



工作室以出品环境类图书为宗旨, 服务社会。工
作室同仁愿成为您的朋友。

责任编辑: 黄晓燕

版式设计: 郝 明

封面设计: 陆 臻

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.cn>
电子信箱: sanyecao@cesp.cn
电话: 010-67112735 传真: 010-67113420

印 刷
经 销 各地新华书店
版 次 2004 年 2 月第一版 2004 年 2 月第一次印刷
印 数 5 000
开 本 787×960 1/16
印 张 15.5
字 数 320 千字
定 价 19.80 元

【版权所有, 请勿翻印、转载, 违者必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本工作室更换

前 言

绿色化学是使用化学的技术和方法去设计研制对人类健康、社会安全、生态环境无害的化学品及其工艺。绿色化学是在化学面临人类可持续发展要求的巨大挑战的背景下提出的全新观念,“绿色化学”的提出是人类对生态环境关注的必然产物。它是使人类和环境协调发展的更高层次的化学,其主要特点是原子经济性,其根本目的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。它是从源头上阻止对环境污染的化学,从根本上确保化工清洁生产,从而使对环境的治理从治标转向治本,必将成为 21 世纪化学发展的主流。绿色化学是从源头解决污染的一门科学,对环境、经济和社会的和谐发展具有重要的意义。绿色化学已成为各国政府、企业和学术界关注的热点。

培养和造就具有绿色化学思想观念并掌握绿色化学理论、方法、技术的具有创新精神和实践能力的新一代大学生,应成为高校人才培养的目标。绿色化学教育已经引起有关高校的重视,很多高校已开设“绿色化学”课程,作为理工科相关专业的必修课或选修课,有的院校还把“绿色化学”课程作为公共选修课,使大学生受到可持续发展的绿色化学思想的教育和绿色化学知识技术的教育。

教材是教学内容主要的基本载体,教材建设是搞好教学的基础,因此加强教材建设是搞好绿色化学教学的前提,本书就是基于此目的进行编写的。本书以化学原理知识为基础,以绿色化学基本原理为主线,分别介绍了绿色化学的产生和发展,绿色化学的概念、原理、方法、应用及主要研究动向等内容,充分体现前沿性、前瞻性、创新性、发展性。全书分九章,主要包括绿色化学引论、绿色化学原理、绿色原料、绿色溶剂、绿色催化剂、原子经济反应、绿色化学产品、绿色能源、绿色化工生产等。本书内容丰富,选材新颖,论述前后呼应,注意理论联系实际,注重知识创新。

本书可作为化学类、环境类本科生教材,也可供化学、化工、环境保

护等专业的广大科技工作者和大专院校有关专业师生阅读和参考。

本书由沈玉龙（编写第一章、第二章、第三章）、曹文华（编写第四章、第九章）、琚行松（编写第五章、第六章）、魏利滨（编写第七章、第八章）编写，最后由沈玉龙通稿、定稿。在本教材编写过程中，张建生、张曙光、赵红丽、董丽做了大量的资料收集和整理工作，同时还得到了李炳焕、刘大成、于之东的支持和帮助，在此一并表示感谢。

尽管我们力图使该书达到高质量，对读者有所裨益，但由于编者水平有限，肯定存在很多不足之处，敬请读者批评指正。

编者对在本书编写、出版过程中给予支持帮助的领导及出版社编辑，表示衷心的感谢；还要特别感谢书中所引用文献的作者们。

编 者

2003 年 10 月

目 录

1 绿色化学引论	1
1.1 绿色化学的定义和内容	1
1.2 绿色化学的产生和发展	5
1.3 美国总统绿色化学挑战奖介绍	12
2 绿色化学原理	22
2.1 防止污染优于污染治理	23
2.2 提高原子经济性	24
2.3 无害化学合成	25
2.4 设计安全化学品	27
2.5 采用安全的溶剂和助剂	31
2.6 提高能源经济性	33
2.7 利用可再生资源合成化学品	35
2.8 减少衍生物	36
2.9 采用高选择性的催化剂	37
2.10 设计可降解化学品	39
2.11 预防污染的现场实时分析	40
2.12 防止生产事故的安全工艺	41
3 绿色原料	42
3.1 原料的绿色化学评价	42
3.2 绿色原料碳酸二甲酯的合成与应用	43
3.3 二氧化碳的利用	52
3.4 绿色氧化剂过氧化氢的利用	53
3.5 生物质资源的利用	56
4 绿色溶剂	68
4.1 超临界流体的特性	68
4.2 超临界流体反应	70
4.3 超临界二氧化碳的应用	81
4.4 超临界水的应用	86
4.5 离子液体	89

5 绿色催化剂	96
5.1 绿色固体酸碱催化剂	96
5.2 分子筛催化剂	100
5.3 杂多酸催化剂	114
5.4 选择性催化氧化	121
5.5 生物酶催化剂	127
6 原子经济反应	135
6.1 原子经济性	135
6.2 有机合成中各种反应的原子经济性分析	138
6.3 原子经济反应实例	141
6.4 提高化学反应原子经济性的途径	143
6.5 化工生产的“零排放”	148
6.6 原子经济反应的发展与未来	149
7 绿色化学品	151
7.1 氟里昂和哈龙替代品的开发	151
7.2 可降解塑料	157
7.3 无磷洗衣粉	166
7.4 生物农药	170
8 绿色能源	182
8.1 清洁燃料	182
8.2 燃料电池	188
8.3 氢能	191
8.4 太阳能和风能	194
8.5 生物质能源	202
8.6 洁净煤技术	206
9 绿色化工生产	215
9.1 绿色化工生产的概念——清洁生产	215
9.2 清洁生产的途径	217
9.3 无机物清洁生产工艺	226
9.4 有机物清洁生产工艺	232
9.5 精细化学品清洁生产工艺	235
主要参考文献	239

1 绿色化学引论

“绿色化学”(green chemistry)这一术语已日益成为世界性的名词,并用以描述所开发的环境友好的、符合可持续发展原则的化学产品和生产工艺。“绿色化学”是美国环境保护署于 1991 年提出的新术语,并作如下定义:“在化学品的设计、制造和使用时所采用的一系列新原理,以便减少或消除有毒物质的使用或产生”;1996 年联合国环境规划署对绿色化学进行了新的定义:“用化学技术和方法去减少或消灭那些对人类健康或环境有害的原料、产物、副产物、溶剂和试剂的生产和应用”。绿色化学是一门具有明确的社会需求和科学目标的新兴交叉学科,已成为当今国际化学科学研究的前沿之一,许多机构已将绿色化学教育和绿色化学研究并列为长期目标。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,运用现代科学技术的原理和方法从源头上减少或消除化学工业对环境的污染,从根本上实现化学工业的“绿色化”,达到环境、经济和社会等三方面的和谐发展。

1.1 绿色化学的定义和内容

1.1.1 绿色化学的定义

绿色化学的提出是人类对生态环境关注的必然产物。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,对自然界采取掠夺式的开发,无节制地消耗物质,忽视生态环境的平衡,在生产过程中产生的大量有害物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,因此化学为了进一步发展必须实现从粗放型化学向集约型化学的转变,也就是必须由传统化学转向绿色化学,绿色化学是通过对提供消费者和工业上经常应用的化学品和生产工艺进行环境友好的改进,达到在分子水平上促进防止污染的目的。绿色化学是使人类和环境协调发展的更高层次的化学,它将成为本世纪化学发展的主流。

绿色化学是运用现代化学的原理和方法,来减少或消除化学产品的设计、生产和应用中 Toxic 有害物质的使用与产生,研究开发没有或尽可能少的环境副作用,在技术和经济方面可行的化学产品和过程是在始端实现污染预防的科学手段。绿色化学是指化学反应和过程以“原子经济性”为基本原则,即在获取新物质的化学反应

中充分利用参与反应的每个原料原子，实现“零排放”。不仅充分利用资源，而且不产生污染；并采用无毒、无害的溶剂、助剂和催化剂，生产有利于环境保护、社区安全和人身健康的环境友好产品。

绿色化学的目标是寻找充分利用原材料和能源且在各个环节都洁净和无污染的反应途径和工艺。对生产过程来说，绿色化学包括：节约原材料和能源，淘汰有毒原材料，在生产过程排放废物之前减降废物的数量和毒性；对产品来说，绿色化学旨在减少从原料的加工到产品的最终处置的全周期的不利影响。绿色化学不仅将为传统化学工业带来革命性的变化，而且必将推进绿色能源工业及绿色农业的建立与发展。因此绿色化学是更高层次的化学，化学家不仅要研究化学品生产的可行性和现实用途，还要考虑和设计符合绿色化学要求、不产生或减少污染的化学过程。

1.1.2 绿色化学的研究内容

绿色化学是研究和开发能减少或消除有害物质的使用与产生环境友好化学品及其生产过程，从源头上防止污染。

为实现绿色化学的目标，有两方面必须重视：一是开发以“原子经济”为基本原则的新化学反应过程；另一是改进现有化学工业，减少和消除污染。

目前绿色化学研究的热点领域主要包括以下几个方面：

1. 新的化学反应过程研究

在原子经济性和可持续发展的基础上，研究合成化学和催化的基础问题，即绿色合成和绿色催化问题。如美国 Monsanto 公司不用剧毒的氢氰酸和氨、甲醛为原料，从无毒无害的二乙醇胺出发，开发了催化脱氢安全生产氨基二乙酸钠的技术，从而获得了 1996 年美国绿色化学挑战奖中的变更合成路线奖。美国 Dow 化学公司用 CO_2 代替对生态环境有害的氯氟烃作苯乙烯泡沫塑料的发泡剂，因而得到美国总统绿色化学挑战奖中的改变溶剂/反应条件奖。在有机化学品的生产中，有许多新的化学流程正在研究开发。如以新型钛硅分子筛为催化剂，开发烃类氧化反应；用过氧化氢氧化丙烯制环氧丙烷；用过氧化氢氨氧化环己酮合成环己酮肟；用催化剂的晶格氧来完成烃类选择性氧化反应，如用晶格氧氧化丁烷制顺酐，用晶格氧氧化邻二甲苯制苯酐等，这些新流程的开发是绿色化学领域中的新进展。

2. 传统化学过程的绿色化学改造

这是一个很大的开发领域，如在烯烃的烷基化反应生产乙苯和异丙苯生产过程中需要用酸催化反应，过去用液体酸 HF 催化剂，而现在可以用固体酸——分子筛催化合成，并配合固定床烷基化工艺，解决了环境污染问题。在异氰酸酯的生产过程中，过去一直是用剧毒的光气作为合成原料，而现在可用 CO_2 和胺催化合成异氰酸酯，成为环境友好的化学工艺。

3. 能源中的绿色化学问题和洁净煤化学技术

我国现今能源结构中,煤是主要能源。由于煤含硫量高和燃烧不完全,造成 SO_2 和大量烟尘排出,使大气受到污染。我国每年由燃煤排放的 SO_2 达 1 600 万 t, 烟尘达 1 300 万 t。由 SO_2 产生的酸雨对生态环境的破坏十分严重。因此研究和开发洁净煤化学技术是当务之急,这方面要重视研究催化燃烧技术、等离子除硫除尘、生物化学除硫等新技术。严格控制排放标准和监察大气的质量,这是大气净化中的首要任务。

4. 资源再生和循环使用技术研究

自然界的资源有限,因此人类生产的各种化学品能否回收、再生和循环使用也是绿色化学研究的一个重要领域。世界塑料的年产量已达 1 亿 t,大部分是由石油裂解成乙烯、丙烯,经催化聚合而成的。而这 1 亿 t 中约有 5% 经使用后当年就作为废弃物排放,如包装袋、地膜、饭盒等。我国推广地膜覆盖面积达 7 000 万亩,塑料用量高达 30 万 t,“白色污染”和石油资源浪费十分严重。西欧各国提出“3 R”原则:首先是降低(reduce)塑料制品的用量,第二是提高塑料的稳定性,倡导推行塑料制品特别是塑料包装袋的再利用(reuse),第三是重视塑料的再资源化(recycle),回收废弃塑料,再生或再生产其他化学品、燃料油或焚烧发电供气等。同时在矿物资源方面亦有“3 R”原则的问题。开矿提炼和制造金属材料亦是大量消耗能源和劳动力的工业,如铝材现已广泛用于建材、飞机和日用品等方面,而纯铝要电解法制备,是一个大量耗电的工业,应该做好铝废弃物的回收和再生技术研究。

5. 综合利用的绿色生化工程

如用现代生物技术进行煤的脱硫、微生物造纸以及生物质能源利用等的研究。

总之,绿色化学的核心问题是研究新反应体系包括新的、更安全的、对环境友好的合成方法和路线;采用清洁、无污染的化学原料包括生物质资源;探索新的反应条件,如采用超临界流体和环境无害的介质;设计和研究安全的、毒性更低或更环保的化学产品。

1.1.3 绿色化学的特点

绿色化学是近年来才被人们认识和开展研究的一门新兴学科,是针对传统化学化工的资源利用率低、环境污染严重提出的,是实用背景强、国计民生急需解决的热点研究领域。在 21 世纪中它必将大展宏图,为环境、经济和社会的和谐发展作出贡献。

绿色化学与传统化学的不同之处在于前者更多地考虑环境、经济和社会的和谐发展,使环境资源的化学变换体系成为一种更有效的运行模式,对环境支持系统具有更小的破坏作用,进而改善环境质量,促进人类和自然关系的协调。传统化学在评价化学反应效率时,常常采用的两个指标是收率和选择性,但难以用来确定生产

过程中所产生的污染物的数量。从环境以及日显重要的经济观点来考察,反应起始物中有多少原子转换成有用的产品,又有多少原子转换成污染物则是更重要的指标。绿色化学在考虑收率和选择性两个指标的前提下,强调反应物中的原子究竟有多少转移到有用的产品中,百分比是多少,Trost 提出用原子经济性或原子利用率的指标来对此进行评价。绿色化学不是传统化学的分支,是人类用环境危机的巨大代价换来的新认识、新思维和新科学,是更高层次上的化学。传统化学强调了物质化学转化体系的独立性,忽视了其与环境系统的密切相关性;绿色化学则站在环境的高度上,联系环境系统物流运动的闭路循环结构,提出了环境友好化学,是对传统化学进行的创新性改革。

绿色化学与环境化学的不同之处在于前者是研究与环境友好的化学反应和技术,特别是新的催化反应技术,如酶催化反应、膜催化反应、清洁合成技术、生物工程技术等,而环境化学是研究环境中物质间相互作用的学科。包括研究天然物质、生物物质和合成化学物质在环境介质(大气、水体、土壤、生物)中的存在、化学特性、行为和效应,并在此基础上研究其控制的化学原理和方法。环境化学是研究影响环境的化学问题。

绿色化学与环境治理的不同之处在于前者是从源头上防止污染的生成,即污染预防(pollution prevention);环境治理则是对已被污染的环境进行治理,即“末端治理”。实践表明,这种“末端治理”的粗放经营模式,往往治标不治本,只注重污染物的净化和处理,不注意从源头和生产全过程中预防和杜绝废物的产生和排放,既浪费了资源和能源,又使治理费用大,综合效益差,甚至造成二次污染。因此,绿色化学的目的是把现有的化学工业生产的技术路线从“先污染、后治理”改变为“从源头上消除污染”。绿色化学是发展生态经济和工业的关键。

综上所述,从科学观点看,绿色化学是对传统化学思维的创新和发展;从环境观点看,它是从源头消除污染,保护生态环境的新科学和新技术;从经济观点看,它是合理利用资源和能源,实现可持续发展的核心战略之一。在这种意义上说,绿色化学是对化学工业乃至整个现代工业的革命。

1.1.4 绿色化学的实现途径

如何实现绿色化学的目标,是当前化学、化工界研究的热点问题之一。

近年来,绿色化学的研究主要是围绕化学反应、原料、催化剂、溶剂和产品的绿色化开展进行的。①化学反应的绿色化:寻求安全有效的反应途径,如开发原子经济反应、提高反应的选择性等;②原料的绿色化:寻求安全有效的反应原料如采用无毒无害的原料、以可再生资源为原料等;③溶剂的绿色化:如采用无毒无害的溶剂;④催化剂的绿色化:如采用无毒无害的催化剂;⑤产品的绿色化:设计安全有效的目标分子、制造环境友好产品等。⑥化工生产的绿色化:寻求“零排放”的

工艺过程和安全有效的反应条件等。

1.2 绿色化学的产生和发展

1.2.1 环境危机促进了绿色化学的产生

目前人类正面临有史以来最严重的环境危机，世界人口剧增，资源和能源日渐减少与濒临枯竭，大量排放的工农业污染物和生活废弃物使人类生存的生态环境迅速恶化。

1. 大气污染、酸雨成灾

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。据测算，每年向大气中排放的硫氧化物 (SO_x) 达 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也笼罩在烟雾之中。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”，对生态系统和人类财产造成严重危害。

2. 全球气候变暖

全球气候变暖主要是因为近 100 多年来人类大量燃烧煤、石油和天然气，排放大量二氧化碳等温室效应气体造成的。100 多年来，大气中 CO_2 的含量增加了 30%， CH_4 增加了 145%， N_2O 增加了 15%，导致全球平均气温上升了 $0.3\sim 0.6^\circ\text{C}$ 。据联合国 1997 年度世界资源报告预测，到 2020 年全球能源消耗将增加 50%~100%，由此造成的 CO_2 等温室效应气体排放量将增加 45%~90%。据估计，在未来的 100 年中，全球气温可能再升高 $1.0\sim 3.5^\circ\text{C}$ 。地球气温升高，将引起南北极的冰川融化，使海平面上升；同时也对农业、水源等产生严重的影响，对人类的生存构成威胁。

3. 臭氧层被破坏

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、灭火剂等广泛应用。当氯氟烃进入大气后，在光作用下进行分解，释放出大量的氯，诱发连锁反应，极快地破坏臭氧分子。1995 年科学家报告说，南极上空的臭氧层空洞，相当于两个欧洲大陆的面积，而且在西伯利亚、英伦三岛和南美洲等处上空也发现臭氧层空洞。

4. 淡水资源的紧张和污染

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%；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。加之长期以来，污水

治理没有得到根本解决。全世界每年有 4 260 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。

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,导致各种鱼类的大量减少。应该指出,海洋污染的有毒成分正通过生物链又传给人类,危害不容忽视。

6. 土地资源的退化

土地是人类生息繁衍之地。半个世纪以来,由于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,引起连锁反应,产生严重后果。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。

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,导致森林锐减,每年丧失 1 700~2 000 hm^2 面积的森林。据联合国粮农组织统计,地球上每分钟就有 2 万 m^2 的森林被毁掉,特别是热带雨林的大规模被破坏。森林的破坏对全球的生态环境的影响是巨大的。人们在对森林锐减进行深刻的反思后,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

由于大自然的进化,造就了地球上生物的多样性。目前地球上生物物种大约有 500 万~3 000 万种。近百年来,由于人类大规模农业生产和改造自然活动,导致生物物种的大量灭绝。据估算,现在每年有 5 万个生物物种灭绝,即平均每天灭绝的物种达 140 个。应该指出,生物多样性是维持自然生态平衡和人类生存发展必不可少的基础。

9. 有毒化学品和危险废物

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。人们处理这些有害废物的方式,通常采用掩埋、或焚烧、或向大海倾倒。但是这些方法既不能消除危险废物的毒害性,也不能阻止向自然界的扩散,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,更加促使局部污染的全球化。

10. 环境公害

噪声对环境的污染如同工业“三废”一样，是一种危害人类的环境公害。噪声能引起耳聋、心烦、疲劳、头痛、记忆力减退；强噪声会使人眩晕、恶心、视力模糊、血压和脉搏发生波动，影响人们的正常生活和健康。噪声按其来源主要是气体动力噪声、机械噪声和电磁性噪声，特别是城市环境的交通噪声、施工噪声等影响更大。

当代全球问题的实质是人类生存的危机，是人类赖以生存的自然环境的破坏，即人与自然矛盾的激化。绿色象征人与自然的和谐，绿色化学是人类生存和社会可持续发展的必然选择。

1.2.2 环境保护运动促进了绿色化学的发展

保护生态环境，加强污染治理已成为世界各国人民的共同心声和关注的大事，环保法规的颁布推动了绿色化学的兴起和发展。

人们对于化学物质危害性的认识是逐渐深入的，所采取的预防与治理的方法和措施也是逐渐发展的。大致经历以下几个阶段：

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，人们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受体系的排放数量，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。

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。

3. 防止污染

1990年，美国国会通过了《污染防止条例》(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。通过一系列的方法与技术，污染是可以防止的，从而避免了进一步处理的必要。

目前已开发出许多污染控制的办法。如通过工程控制使废物的产生最少、通过在线实时控制技术降低不必要的溶剂挥发等，均大大降低了废物的产生，提高了资源的利用率，从而减少了对人类健康与环境的负面影响。

4. 绿色化学

绿色化学是防止环境污染的一种特殊方法。其研究目标为，寻找一个基本的方法来改变某一产品或过程的内在本质，以降低其对人类健康及环境的影响。因此，绿色化学是从源头解决污染的一门科学，对环境保护及社会的可持续发展具有重要的意义。

1.2.3 绿色化学的发展回顾

近 10 多年来，绿色化学和技术已成为世界各国政府关注的最重要问题之一，也是各国企业界和学术界极感兴趣的重要研究领域。政府的直接参与，产学研密切结合，促进了绿色化学的蓬勃发展。

1.2.3.1 绿色化学在国外的发展

1. 初级阶段（1990—1994 年）

1990 年美国环境保护署颁布了污染防止法令，它源于“废物最小化”这一思想，其基本内涵是对产品及其生产过程采用预防污染的策略来减少污染物的产生，体现了绿色化学的思想，是绿色化学的雏形。该法令强调防止污染物的形成，而不是对已污染的环境进行防治，它的颁布确立和推动了绿色化学在美国的兴起和迅速发展。同年联合国环境署在全球推动了“清洁生产”，世界各国都要从末端污染控制战略逐渐转向一体化污染预防战略，减少对环境的污染。1991 年“绿色化学”由美国化学会首次提出，并成为美国环境保护署的中心口号，从而确立了绿色化学的重要地位。同时美国环境保护署污染预防和毒物办公室启动“为防止污染改变合成路线”的奖励基金。至此，由工厂、科研机构、政府部门等自愿组合的多种合作关系的绿色化学组织诞生。1992 年美国环保署对六项化学合成方法的改进进行了奖励。这些合成方法从不同的角度，考虑了要减少对人类健康和环境污染造成的不良影响，对环保事业作出了一定的贡献。随后美国环境保护署污染预防和毒物办公室和自然科学基金会签署了共同资助绿色化学研究的合约。1994 年美国环境保护署研究和发展办公室又与自然科学基金会成立了新科学成果研究小组，该研究小组每年召开题为“可持续环境工艺”的专题研讨会。美国工业界的工程师和商业领导开始研究如何在以后的化学发展中领导世界，分析在巨变的商业界影响工业竞争的因素，并对今后的发展进行了展望。

2. 发展阶段（1995—1998 年）

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，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。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，通过美国环境保护署与化学化工界的合作实现新的环境目标。环保署和国家科学基金会设立专项基金，资助有重要实用前景的绿色化学课题，1995—1998 年期间对 82 项研究成果进行了奖励，总奖金为 2 400 万美元。美国环境保护署污染防治和毒物办公室制定了“为环境而设计”和“绿色化学”的研究计划。另外，日本也制定了以环境无害制造技术等绿色化学课题为内容的“新阳光计划”。1996 年联合国环境规划署对绿色化学进行了新的定义：“用化学技术和方法去减少或消灭那些对人类健康或环境有害的原料、产物、副产物、溶剂和试剂的生产和应用”，从而更加确切地规定了绿色化学的范畴。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，迄今为止已颁布了八届。如斯坦福大学的 Trost 教授和密西根州立大学的 Dranth 和 Frost 两位教授分别获得了 1998 年的学术奖。Trost 教授提出了一套讨论化学过程的新标准，包含选择性和原子经济性两个方面，是一个重大的理论突破。

1996 年 7 月 21~26 日在新英国大学举办了第一届题为“环境友好的有机合成反应”的 Gordon 研究会议，次年在牛津大学又召开了同样主题的第二届 Gordon 研究会议。1997 年美国国家科学院举办了第一届绿色化学与工程会议，展示了有关绿色化学的重大研究成果，包括生物催化、超临界流体中的反应、流程和反应器设计及“2020 年技术展望”等。次年又召开了主题为“绿色化学：全球性展望”的第二届绿色化学与工程会议，此次会议由美国化学学会主办，高度赞扬了在对环境友好的合成和过程开发中所取得的重大成果。1997 年由美国国家实验室、大学和企业联合成立了绿色化学学院，美国化学学会成立了“绿色化学研究所”。1998 年 8 月举办的第三次 Gordon 研究会议决定今后将联合世界各国每年召开一次，并出版了绿色化学论文集。1998 年 2 月召开了经济发展和合作治理危险顾问小组会议，会上美国环境保护署提出了四项革新性活动，其中一项即是绿色化学；1998 年 8 月在意大利召开了第二次会议，提出了近期亟待解决的有关问题。为了推动绿色化学更好地发展，推动绿色化学的研究和教育，来自工商界、科研所、国家实验室、政府机构的代表成立绿色化学所，研究对环境友好的化学过程和推广绿色化学的教育。

3. 高潮阶段（1999 年—）

绿色化学发展到 1999 年，达到了世界性发展的阶段。首先诞生了世界上第一本英文国际杂志《Green Chemistry》，同时还在 Internet 上建立了绿色化学网站。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。英国

出版了第一本绿色化学专著《Theory and Application of Green Chemistry》。1999 年 6 月 29 日~7 月 1 日美国的第三届绿色化学和工程会议举办,主题是“向工业进军”,讨论现代工业如何有效利用资源,应用绿色化学科研成果等问题。8 月美国化学会召开国际性专题会议“如何利用再生资源”,研究从可再生资源中再生化学物质的途径。同年 6 月 28 日在英国伦敦举办“生态设计及维持发展”会议,与会 70 多名代表讨论了生物化学设计的有关问题。7 月 12~13 日召开“可持续产品设计”会议。值得一提的是澳大利亚皇家化学研究所(RACI)于 1999 年也设立绿色化学挑战奖,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。

2000 年美国化学会出版了第一本绿色化学教材书,旨在推动绿色化学教育的发展。1 月在 Monash 大学成立澳大利亚研究协会专门研究中心,该中心由 Monash 大学和联邦政府共同赞助,是为了形成国际公认的绿色化学研究中心。首届英国绿色化学奖在 2000 年度成功完成颁奖仪式,此奖项由英国皇家化学会(RSC)、Salter 公司、Jerwood 基地、工商部、环境部联合赞助,意在鼓励更多的人投身于绿色化学研究工作,推广工业界的最新发展成果。每年将有三项奖项产生,Jerwood Salter's 环境奖用来奖励年龄低于 40 岁的科研人员,特别是那些和工业界有合作的工作人员,奖金为 10 000 英镑,由 Salters 公司和 Jerwood 基地共同赞助;工业奖及小型企业奖将会获得奖品和证书。2000 年度授予 Imperial 大学的 Chris Braddock “Jerwood Salter's 环境奖”,Dystar 英国有限公司和工业共聚物生产公司分别获得首届工业奖和小型企业奖。绿色化学组织和绿色化学网络在美国、意大利及英国的创立也表明了绿色化学已成为一个世界科技发展的热点。

绿色化学在近几年受到了世界各国的高度重视,绿色化学与技术已经成为各国政府关注的重要问题和任务之一,政府直接参与,产学研密切合作已成为国际上绿色化学研究和开发的显著特点,有关绿色化学的国际学术会议与日俱增,体现了全球性合作的趋势。

1.2.3.2 绿色化学在中国的发展

1992 年在联合国和世界银行的帮助下,我国已逐步开始清洁工艺的理论研究和实际应用,目前已取得一定成效。但在紧接的几年里绿色化学在国内并没有受到应有的重视,直至 1995 年绿色化学问题才受到重视并提到议程上来。首先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,并建议国家科技部组织调研,

将绿色化学与技术研究工作列入九五基础研究规划。1996 年召开了“工业生产中绿色化学与技术”专题研讨会就工业生产中的污染防治问题进行了交流讨论。1997 年国家自然科学基金委员会与中国石油化工集团公司联合资助了九五重大基础研究项目“环境友好石油化工催化化学与化学反应工程”。中国科技大学绿色科技与开发中心就绿色化学举行了专题讨论会,并出版了“当前绿色化学科技中的一些重大问题”论文集。香山会议以绿色化学为主题召开了第 72 次学术讨论会,以“可持续发展问题对科学的挑战——绿色化学”为主要议题,分析了绿色化学在可持续发展问题中的重要地位。1998 年在中国科技大学举办了第一届国际绿色化学高级研讨会,出席的有来自中国、美国、英国、俄罗斯的专家学者 80 余人,中国科学院院士朱清时和闵恩泽、美国环境保护署绿色化学组负责人 Paul Bullin 博士、美国加州理工学院 Seinfeld 教授分别作了大会邀请报告,美国化学会会长发来贺电。此后每年都举行一次国际绿色化学研讨会,第六届于 2003 年 10 月 17~24 日在四川大学举办。中国科技大学是我国绿色化学的主要研究基地之一,四川大学、华南理工大学、山东大学、中国石油科学研究院、上海有机所也在国内绿色化学技术的研究方面担当重要角色。

1999 年国家自然科学基金委员会设立了“用金属有机化学研究绿色化学中的基本问题”重点项目。12 月 21~23 日在北京九华山庄举行了第 16 次九华科学论坛,根据国家自然科学基金委员会优先资助领域战略研究工作的部署,“有所为,有所不为”的方针和“基础性、前瞻性、战略性”的遴选原则,对绿色化学的基本科学问题进行了充分的研讨和论证,在充分研讨的基础上结合我国国情和国际研究前景,提出了三个基本科学问题作为近期的切入点。绿色化学在中国虽然起步较晚,但在近几年受到了充分的重视。目前国内很多高校已将“绿色化学”作为有关专业的选修课程,加强了对大学生的绿色化学教育。

1.2.4 发展绿色化学是历史使命

现在的化学知识是人类几千年实践活动的结晶,对人类文明发挥了重大作用。人类社会和世界经济一刻也离不了化学的支持。但是现有化学工业存在的负面影响(严重的环境污染)又是必须认真对待并要很好地解决的问题。这一问题如不能很好地解决,必然阻碍化学科学的进一步发展。绿色化学对解决化学工业造成的环境污染负有重要的历史使命,绿色化学是化学科学、化学工业今后重要的发展方向之一。

当前绿色化学所取得的成果,距绿色化学的目标还有相当的距离。全球化工产品几十万种,生产的工艺过程上万个,这当中绝大部分产品和工艺过程都存在着不同程度的环境污染问题,基本达到绿色化学要求的产品和工艺只占非常少的一部分,要使大部分产品和工艺达到“原子经济反应”和“零排放”的要求,人类还需一个较长的探索、研究过程,任重而道远。但这是每一个化学工作者肩负的历史使命。为此,广大的科技工作者一定要密切合作,努力探索一批构思独特、技术先进、经