

催化研究的新机遇—环保催化

New Opportunities in Catalysis—Environmental Catalysis

吴 越

(中国科学院长春应用化学研究所, 研究员

长春 130022)

回顾历史,催化对发展工业和农业,提高人民生活,甚至决定战争胜负都起过巨大作用。人们预料,催化对解决当前国际普遍关心的地球环境问题也将起十分重要的作用。有人声称,在未来的年代里,催化研究将从本世纪40年代自美国开始的、以获得有用物质为目的的石油化工催化,进入日本从70年代就已开始的、以消灭有害物质为目的的环保催化新时期。

地球环境问题

70年代以来,由于世界人口的迅速增长和人民生活水平的不断提高,人类大规模的生产实践活动对地球环境的污染和破坏发展到了足以威胁人类自身生存的程度。产生这个问题的直接原因,无疑和人类在生产实践过程中排放的各种污染物有关。20多年来,全球的环境科学工作者,对各种污染物的起源以及在地球环境介质(大气、水、土壤)中的存在状态、分布、转化、归宿和生态效应等方面做了大量研究工作。现在已经可以确认,最令人担忧的全球环境问题,主要是和大气污染有关的酸雨、温室效应和臭氧层空洞问题以及与水体有关的水质污染问题。

1. 酸雨问题

酸雨对湖泊、土壤、农作物以及森林等自然资源的危害,对诸如建筑、雕刻等人类文明的破坏已人所尽知。所谓酸雨是指 $\text{pH} < 5.6$ 的雨水,它主要由雨水吸收硫和氮的氧化物($\text{SO}_x + \text{NO}_x$)等污染物而形成。目前,国际上以北美和北欧的酸雨问题最为严重,20年来, pH 值逐年下降,平均已达 $4.3 \sim 4.4$ 。日本由于防范得力,平均值为 $5.1 \sim 4.4$ 。世界主要国家的 SO_x 和 NO_x 的年排放量如图1和图2所示。国际上对 SO_x 的排放早有限制,并取得了相当成效。例如,日本20年前的 SO_x 年排放量高达500万吨,最近已下降到100万吨。而 NO_x ,由于污染源众多,至今还没有清除这一污染物的特别适用

的办法,以致成为目前酸雨问题的核心。

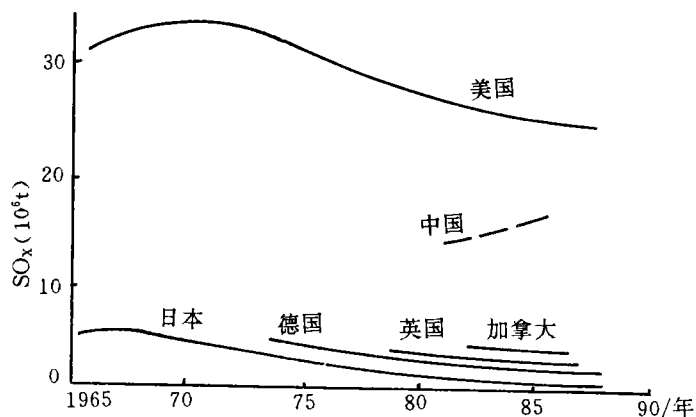


图1 SO_2 排放量

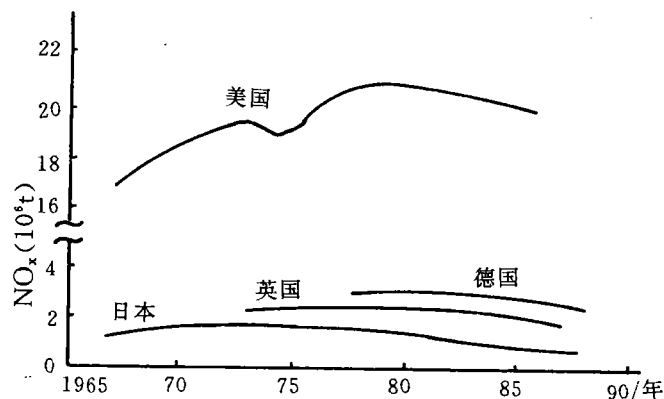


图2 NO_x 排放量

2. 温室效应问题

这是因污染气体吸收大气中的红外光线招致地表温度升高的一种自然现象。能吸收红外光线的污染气体及其产生温室效应的程度是： $\text{CO}_2 < \text{甲烷} < \text{N}_2\text{O} < \text{含氯氟碳-11(12)}$ 。尽管含氯氟碳的温室效应要比 CO_2 大2万倍，但它在大气中的浓度只有 CO_2 的57万分之一，因此对温室效应起主要作用的还是 CO_2 (见图3)。根据测算，目前每年通

过化石燃料及木炭燃烧向大气排放的 CO_2 约 250 亿吨(合碳 70 亿吨)。按照这一排放量,到 2030 年,大气中的 CO_2 浓度可达 560 ppm,这时的地球表面平均温度将上升 $3 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 。气温上升,对地球环境将产生严重影响。

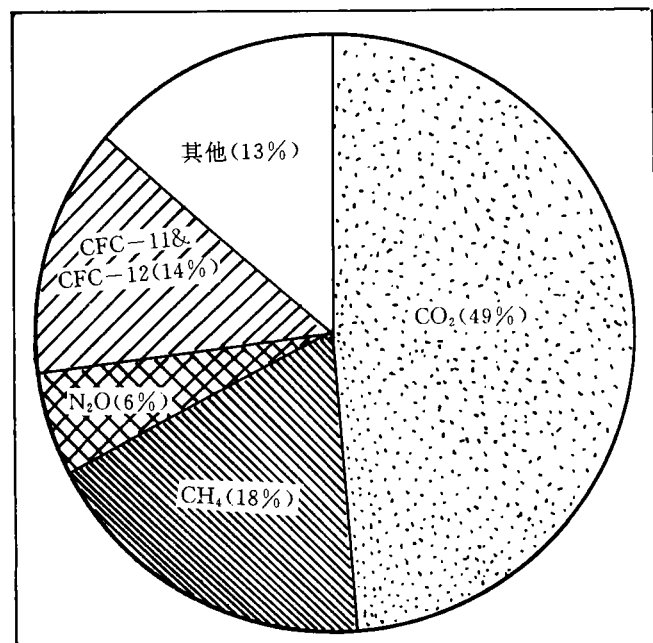


图3 各种气体污染物对温室效应的贡献

3. 臭氧层空洞问题

同温层中的臭氧层对保护人类生存具有重要作用,因为臭氧层可以吸收波长为 200~290 纳米的紫外线,防止生命之源的遗传因子 DNA 螺旋状结构受紫外线破坏。臭氧层在正常情况下也可能由于进入同温层的 NO 所诱发的链反应而破坏,但这种作用相当微弱。大量观测证明,现在同温层中形成的臭氧空洞是由进入同温层的含氯氟碳类化合物在紫外线照射下分解成氯和臭氧,继而发生链反应造成的。大气中所含氯氟碳类化合物来源于人类生产实践中的含氯污染物,如氟利昂-11、-12 等。目前,大气对流层中含氯氟碳类化合物每年以百分之几至 20% 的速度增加,致使过去 10 年间北半球同温层中臭氧浓度降低了 1~2%,冬季高纬度地区降低率甚至高达 6%。从 1980 年开始,发现南极地区的臭氧减少尤为显著,特别是春天,甚至由于臭氧量锐减而形成空洞。据 1987 年观察,臭氧量约减少了 60%,尤其是在 15~20 公里的高空出现了几乎没有臭氧的状态。

4. 水质污染问题

目前,无论是地表水还是地下水资源都在一定程度上被污染,水中存在的污染物,主要来自工厂

污水和农药。美国环保局(EPA)确定的水中主要污染物共有 129 种,其中绝大多数(114 种)是有机污染物。从这些有机化合物的组成看,主要是烃类及其含卤、氮、氧和含硫的化合物;此外还有多种重金属,如 As、Sb、Be、Cd、Cr、Cu、Pb、Hg、Ni、Se、Ag、Tl 和 Zn 等的化合物。

环保催化

目前,人们已经大体弄清楚了哪些是招致环境污染的物质及其来自何处,急待解决的是利用何种手段来消除、减缓,直至根除这些污染物。显然,催化化学方法在解决这一问题中将起核心作用。从战略上讲,解决这一问题主要有三种途径:

1. 将排放出的污染物转化成无害物质,或者回收,以重新利用。
2. 尽可能减少生产过程中的污染物排放量,最终达到无污染排放。
3. 用新的化学制品取代对环境有害的物质,从根本上排除污染问题。

20 多年来,尽管地球环境问题已相当严重,但解决这一问题的途径却大多局限于第一种。实际上,消除污染物的方法是多种多样的,有纯粹的物理方法(如电子加速法),有以化工分离过程为基础的物理化学方法(吸附、吸收),以及包括催化在内的各种化学方法。但所有这些方法都有这样或那样的问题,如工艺复杂,能耗高,消除不彻底以及招致二次污染,等等。有些方法,如以氨为还原剂的选择催化还原(SCR)脱 NO_x 法,在技术上已相当成熟,但因成本过高,不能普遍采用。因此,有必要采取一些根本性的措施(如上述第二、三种途径)来消除污染物。其中环保催化已被公认为最有效的一种手段。

环保催化方法有以下优点:

1. 能强化或简化旧工艺,提高消污效果

以脱 NO_x 为例,工业上曾广泛使用以 NH_3 为还原剂的方法,通常只能除去 80% 的 NO_x ,而且 NH_3 的价格高,在未完全反应的情况下会造成二次污染。目前正在开发的一种有氧存在的、以烃类为还原剂的选择催化还原工艺,用 Cu 交换的分子筛和多种金属氯化物或混合氧化物作催化剂,可取代 NH_3 。此外,目前,为净化汽车尾气广泛使用的所谓三效催化剂是贵金属,成本高,因此须寻找取代贵金属的催化剂。

除上述催化还原法外,还可以通过催化剂将 NO_x 直接分解为氮和氧,这是最简单、最彻底,也是最经济的办法。但以往研究的催化剂因容易被氧毒化,从未获得满意结果。最近发现多类催化剂(如 Cu-ZSM-5, Ag- Co_3O_4 , 稀土复合氯化物等)对这

一反应具有很好的催化功能,有可能开发出方法简单适用,除污效果高的直接分解工艺。

脱除 SO_x 虽有很成熟的工艺,即用石灰石泥浆将其吸收并转化成石膏,但成本很高,每吨 SO₂ 需 1 000 美元,是经济实力不强的国家难以承受的。而新提出的两种催化方法,一种是将 SO₂ 以 V₂O₅ 为催化剂先氧化成硫酸(Cat—Ox 法),另一种则是用 CeO₂/n·MgO, MgAl₂O₃ 为催化剂,将 SO₂ 氧化成 SO₃ 和固体 MgO·反应生成 MgSO₄(Desox, 法),都可以降低成本。最近还报道了在工业生产中同时脱除 NO_x 和 SO_x 的催化工艺,如活性炭法,这里,活性炭被同时用作反应物和催化剂。

现在,最广泛使用的净化水质的先进工艺是利用化学氧化剂或还原剂以及光化学反应,将水中的有机或无机污染物进行氧化或还原,以达到无害化。在这些过程中,如果添加包括微生物或酶在内的催化剂,还可以大大强化净化效果。例如,在难降解或高浓度的有机废水湿式氧化处理中,以及生物氧化的前处理工艺中,添加高效的催化剂或者酶,就可以在低温、常压,甚至常温、常压下达到水质净化的目的。

2. 能减少生产中的废物

NO_x 大都是燃烧过程中排放出来的,有热 NO_x、瞬间 NO_x 和燃料 NO_x 之分。热 NO_x 是氧在高温下热解时生成的氧自由基和空气中的氮反应时生成的,而瞬间 NO_x 则是由烃类自由基和氮反应的结果。洁净燃料燃烧温度高于 1500℃ 时,这两种 NO_x 随温度成指数增加;如果能降低燃烧温度,就能抑制 NO_x 的生成,通过燃料的预处理、改进燃烧方式和燃烧炉的设计等,可以在一定程度上降低燃烧过程中生成的 NO_x。

减少 NO_x 生成的核心问题是降低燃烧温度,为此,可以利用催化燃烧工艺即将具有催化氧化功能的催化剂装入燃烧炉内,当预热的预混燃料—空气混合物通过催化剂时,即在催化剂表面上发生反应,使表面温度上升,待达到一定程度时即可在低于 1500℃ 的温度下诱发气相燃烧,将燃烧由原来的火焰燃烧转化成为催化燃烧,抑制热 NO_x 的生成。

目前,在石油加工和石油化工工业中,还有不少工艺依然使用硫酸、磷酸和氢氟酸等无机酸为催化剂,它们都有很严重的腐蚀问题,而且在处理由它们产生的酸废物时也面临严峻的挑战。因此需要开发取代它们的新催化剂。同时,因这些过程大都在较低的温度下进行,又需很强的酸性,而目前的一些固体酸催化剂,包括分子筛、离子交换树脂、超强酸等都不具备这种性能,因此,须对酸催化进行深入的基础性研究。

3. 能化废为宝,将污染物变成化工产品

CO₂ 是排放量最大的污染物,比 SO_x 高上千

倍。因此将 CO₂ 作为碳源回收(固定)加以重新利用,已受到普遍重视。例如将回收的 CO₂ 通过催化加氢合成的各种化工产品(如图 4 所示)已显示出良好的应用前景。

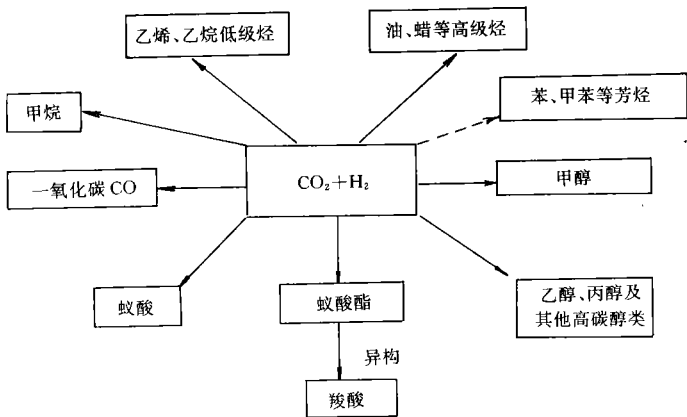


图 4 CO₂+H₂ 的催化反应

利用其他催化方法,包括光、电催化以及生物固定方法由 CO₂ 合成各种化工产品,如尿素、环氧乙烷、烯烃、胺,甚至高分子等的研究也在大力开展。

4. 能生产新的低污染化工产品

目前,消除含氯氟碳化合物(CFCs)都采用回收、燃烧和热分解等技术,催化分解法尚在开发中,但都不能彻底消除污染物。根据全球环保公约(蒙特利尔草案)的要求,这类化合物至 1998 年的生产要降低 50%,这是一项十分艰难的工作。美国杜邦公司宣称,把取代这类化合物的新产品商业化,需要 10 亿美元以上投资和 10 年以上时间。目前已找出多种有可能取代它们的化合物(表 1),大都是把其中的氯用氢取代后制成的(HFC, HCFC)。这些新化合物的制备主要使用催化方法,因而已形成催化研究中非常吸引人的一个新领域。

表 1 含氯氟碳类取代物

用途	CFCs	HFCs, HCFCs
冷冻剂	CFC—12 : CCl ₂ F ₂	HFC—134a : CF ₃ CH ₂ F HCFC—22/124/152a : 掺合物
	CFC—115 : CF ₃ CClF ₂	HFC—125 : CF ₃ CHF ₂ HFC—32/(HFC—125) : 共沸物
发泡剂	CFC—11 : CCl ₃ F	HCFC—123 : CF ₃ CHCl ₂
	CFC—12 : CCl ₂ F ₂	HCFC—1416 : CH ₃ CCl ₂ F
	CFC—114 : CClF ₂ CClF ₂	HCFC—1426 : CH ₃ CClF ₂ HCFC—124 : CF ₃ CHClF
清洁剂	CFC—113 : CCl ₂ FCClF ₂	HCFC—225Ca : CF ₃ CF ₂ CHCl ₂ HCFC—225Cb : CClF ₂ CF ₂ CHClF
		HCFC—1416 : CH ₃ CCl ₂ F

(责任编辑 刘先曙)