



环境科学前沿及新技术丛书 2

# 环境催化

——原理及应用

贺泓 李俊华 何洪 等著  
上官文峰 胡春



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

环境科学前沿及新技术丛书 2

# 环境催化——原理及应用

贺 泓 李俊华 何 洪 等 著  
上官文峰 胡 春

科 学 出 版 社  
北 京

## 内 容 简 介

本书从环境与催化的关系出发,以环境催化的主要研究对象为体系,力求系统、全面地论述环境催化的特点、研究方法、催化原理及其在环境污染控制方面的重要应用成果和最新研究进展,此外还介绍了自然界自发存在的环境催化的概念和相应的研究前沿。

本书具有较强的理论性、系统性和新颖性,特别适合高等院校相关专业教学使用。对于从事催化化学、环境科学与工程的研究人员以及从事环境污染控制技术研究开发的专业技术人员则是一本极具学术价值和应用价值的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

环境催化:原理及应用/贺泓等著. —北京:科学出版社,2008  
(环境科学前沿及新技术丛书;2/郝吉明主编)

ISBN 978-7-03-022687-7

I. 环… II. 贺… III. 催化剂-应用-环境污染-污染防治  
IV. X505

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第118160号

责任编辑:杨震周强/责任校对:朱光光

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2008年10月第一版 开本:B5(720×1000)

2008年10月第一次印刷 印张:40 3/4

印数:1—2 500 字数:739 000

定价:88.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈文林〉)

# 《环境科学前沿及新技术丛书》

## 编辑委员会

主编：郝吉明

编委（按汉语拼音排序）：

陈吉宁 陈同斌 郝吉明 何品晶

黄霞 金相灿 曲久辉 汪大翥

王子健 杨宇明 余刚

# 前 言

催化科学和技术的发展在给我们带来极大的物质生活利益的同时，也使得人类活动对自然界的干预和改造能力大大加强。以用于合成氨的铁催化剂、合成聚合物的 Ziegler-Natta 催化剂以及石油化工催化剂为例，不难看出催化技术的大规模工业化应用对环境造成的巨大影响。如果说催化科学和技术是现代工业文明发展至今的基石之一，相信它也必将成为解决人类面临的可持续发展问题的关键技术，因此环境催化应运而生。环境催化的使命是用催化的手段解决人类面临的化学污染问题，这成为催化科学和技术发展所面临的新挑战。环境催化作为一个环境科学和催化科学的交叉学科，已经在过去 30 年的发展中取得了以汽车尾气三效催化剂 (three-way catalyst) 为代表的众多研究成果，并正在形成一个相对独立的研究体系，越来越受到催化科学和环境科学两方面研究人员的重视。在这样的背景下，作者接受《环境科学前沿及新技术丛书》主编郝吉明院士的邀请，将环境催化相对分散的研究成果和相关理论整理成《环境催化——原理及应用》一书，从环境与催化的关系出发，以环境催化的主要研究对象为体系，力求系统、全面地论述环境催化的特点、研究方法、催化原理及其在环境污染控制方面的重要应用成果和最新研究进展，并在最后一章介绍自然界自发存在的环境催化的概念和相应的研究前沿。

如果通过本书的阅读，读者能够对环境催化有了更清楚的认识和了解，进而对环境催化的研究产生兴趣或有所启发，作者将感到无比的欣慰。

本书主要的作者有贺泓（中国科学院生态环境研究中心）、李俊华（清华大学）、何洪（北京工业大学）、上官文峰（上海交通大学）和胡春（中国科学院生态环境研究中心）等。各章的具体执笔分工如下：第 1 章由贺泓撰写；第 2 章由贺泓、李俊华、刘永春、张秀丽、陈建军共同撰写；第 3 章由李俊华、何洪、贺泓、余运波、康守方、朱永青共同撰写；第 4 章由李俊华、林绮纯共同撰写；第 5 章由何洪、戴洪兴共同撰写；第 6 章由上官文峰、张长斌、贺泓共同撰写；第 7 章由胡春、胡学香、聂玉伦、邢胜涛共同撰写；第 8 章由贺泓、张长斌、何洪、李俊华、刘永春、薛莉、王相杰共同撰写；第 9 章由刘永春、贺泓共同撰写。

在本书成稿过程中，王莲、常青云、徐文青、刘福东、吴强、闫丽珠、刘俊锋、李毅、王晓英、张洁、马庆鑫、马金珠、黄韶勇、王华瑜、张博、张丽、宋

小萍等对本书的资料收集、内容修订、图表编辑和文献校对做了大量工作，并提出了不少的宝贵意见；科学出版社的杨震、周强二位编辑对于本书的出版提供了诸多的建议、鼓励和帮助，在此一并表示衷心感谢。

本书涉及的作者及其研究小组的研究工作得到国家杰出青年科学基金、国家自然科学基金、国家高技术研究发展计划（“863”计划）、国家重点基础研究发展计划（“973”计划）、中国科学院百人计划和知识创新工程等项目的资助；本书的出版得到国家科学技术学术著作出版基金的资助，在此一并深表谢意。

由于作者水平有限，经验不足，书中难免有遗漏、偏颇乃至错误之处，恳请读者提出批评和建议，以便再版时加以改正和完善。

作者

2008年6月于北京

# 目 录

## 前言

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 第1章 催化与环境                    | 1  |
| 1.1 催化和环境的关系                 | 1  |
| 1.2 环境催化的定义、研究对象和任务          | 2  |
| 1.2.1 环境催化的定义                | 2  |
| 1.2.2 环境催化的研究对象和任务           | 2  |
| 参考文献                         | 5  |
| 第2章 环境催化基础及其研究方法             | 6  |
| 2.1 概述                       | 6  |
| 2.2 催化作用和环境催化                | 6  |
| 2.2.1 催化和环境催化的基本概念           | 6  |
| 2.2.2 催化剂的组成                 | 13 |
| 2.2.3 催化剂常用制备方法              | 16 |
| 2.3 催化剂的表征和研究方法              | 20 |
| 2.3.1 基于吸附理论的催化剂常用表征方法       | 20 |
| 2.3.2 基于光谱和能谱的催化剂常用表征方法      | 28 |
| 2.3.3 催化剂的活性评价和催化反应器         | 47 |
| 2.4 环境催化的特殊性及其研究方法           | 51 |
| 2.4.1 环境催化的特殊性               | 51 |
| 2.4.2 满足环境催化特殊性的研究方法         | 53 |
| 2.5 结语                       | 65 |
| 参考文献                         | 65 |
| 第3章 移动源燃烧排放的多相催化净化           | 70 |
| 3.1 概述                       | 70 |
| 3.2 汽油车尾气催化净化                | 73 |
| 3.2.1 汽油车尾气排放特点              | 74 |
| 3.2.2 汽油车排放污染物催化净化反应原理       | 76 |
| 3.2.3 催化转化器                  | 77 |
| 3.2.4 汽油车排放污染控制三效催化剂的研究现状和发展 | 81 |

|            |                          |            |
|------------|--------------------------|------------|
| 3.2.5      | 新的超低排放催化净化技术和三效催化技术发展趋势  | 96         |
| 3.3        | 柴油机和稀燃汽油机尾气催化净化          | 101        |
| 3.3.1      | 柴油机和稀燃汽油机尾气后处理的必要性       | 101        |
| 3.3.2      | 催化分解氮氧化物                 | 103        |
| 3.3.3      | 储存-还原氮氧化物                | 105        |
| 3.3.4      | 选择性催化还原氮氧化物技术            | 122        |
| 3.3.5      | 氧化催化剂和柴油机颗粒物削减技术         | 144        |
| 3.3.6      | 柴油机氮氧化物和颗粒物组合净化四效催化剂     | 148        |
| 3.4        | 清洁燃料车尾气催化净化              | 150        |
| 3.4.1      | CNG 汽车尾气催化净化方法           | 151        |
| 3.4.2      | 含氧燃料汽车尾气催化净化方法           | 167        |
|            | 参考文献                     | 169        |
| <b>第4章</b> | <b>固定源燃烧排放的催化净化</b>      | <b>189</b> |
| 4.1        | 概述                       | 189        |
| 4.2        | 烟气选择性催化还原脱硝原理和技术         | 191        |
| 4.2.1      | 选择性催化还原的工作原理             | 193        |
| 4.2.2      | 选择性催化还原催化剂               | 194        |
| 4.2.3      | 选择性催化还原催化反应机理            | 211        |
| 4.2.4      | 选择性催化还原反应的动力学            | 213        |
| 4.2.5      | 选择性催化还原系统及应用             | 214        |
| 4.3        | 烟气催化脱硫                   | 234        |
| 4.3.1      | 二氧化硫的催化氧化                | 234        |
| 4.3.2      | 二氧化硫的催化还原                | 240        |
| 4.4        | 同时催化脱硫脱硝技术               | 248        |
| 4.4.1      | 催化氧化二氧化硫同时还原氮氧化物         | 248        |
| 4.4.2      | 同时催化氧化氮氧化物和二氧化硫          | 252        |
| 4.4.3      | 同时催化还原氮氧化物和二氧化硫          | 253        |
|            | 参考文献                     | 256        |
| <b>第5章</b> | <b>挥发性有机化合物和天然气的催化燃烧</b> | <b>266</b> |
| 5.1        | 挥发性有机化合物催化燃烧             | 266        |
| 5.1.1      | 概述                       | 266        |
| 5.1.2      | VOCs 催化燃烧                | 268        |
| 5.1.3      | VOCs 催化燃烧工艺技术现状和发展       | 274        |
| 5.1.4      | VOCs 排放控制技术未来发展趋势        | 277        |



|                                    |            |
|------------------------------------|------------|
| 5.2 天然气催化燃烧及其工业应用技术 .....          | 277        |
| 5.2.1 天然气催化燃烧催化剂研究现状和进展 .....      | 277        |
| 5.2.2 贵金属催化燃烧催化剂 .....             | 279        |
| 5.2.3 非贵金属催化剂 .....                | 284        |
| 5.2.4 天然气催化燃烧工业应用技术研究现状和发展趋势 ..... | 294        |
| 5.3 结语 .....                       | 307        |
| 参考文献 .....                         | 307        |
| <b>第6章 室内空气催化净化 .....</b>          | <b>319</b> |
| 6.1 概述 .....                       | 319        |
| 6.2 室内空气光催化净化 .....                | 320        |
| 6.2.1 光催化原理 .....                  | 320        |
| 6.2.2 光催化剂 .....                   | 324        |
| 6.2.3 光催化反应器结构 .....               | 328        |
| 6.2.4 光催化活性的影响因素 .....             | 330        |
| 6.2.5 光催化净化室内污染物 .....             | 332        |
| 6.2.6 光催化室内空气净化技术的未来 .....         | 340        |
| 6.3 室内空气常温催化净化 .....               | 341        |
| 6.3.1 常温催化净化室内一氧化碳 .....           | 341        |
| 6.3.2 常温催化净化室内甲醛和 VOCs .....       | 352        |
| 6.3.3 低温等离子体协同催化技术 .....           | 361        |
| 6.3.4 常温催化净化室内微生物 .....            | 369        |
| 参考文献 .....                         | 373        |
| <b>第7章 水处理过程中的多相催化 .....</b>       | <b>384</b> |
| 7.1 概述 .....                       | 384        |
| 7.2 光催化水处理技术 .....                 | 384        |
| 7.2.1 二氧化钛光催化技术在水处理方面的应用 .....     | 385        |
| 7.2.2 多相光催化与生物氧化工艺组合处理有机物废水 .....  | 386        |
| 7.2.3 多相光催化消除水中病原微生物的研究 .....      | 389        |
| 7.2.4 二氧化钛光催化剂的固定化 .....           | 397        |
| 7.2.5 多相光催化技术的未来发展方向 .....         | 401        |
| 7.3 绿色催化新工艺——芬顿技术的发展及应用 .....      | 402        |
| 7.3.1 均相芬顿反应的发展 .....              | 402        |
| 7.3.2 多相芬顿催化氧化技术的发展 .....          | 410        |
| 7.4 臭氧催化氧化水处理技术 .....              | 425        |

|            |                                |            |
|------------|--------------------------------|------------|
| 7.4.1      | 臭氧在水处理中的应用 .....               | 425        |
| 7.4.2      | 多相催化臭氧化催化剂的研究进展 .....          | 427        |
| 7.4.3      | 多相催化臭氧化机理 .....                | 432        |
| 7.4.4      | 结论和展望 .....                    | 435        |
| 7.5        | 湿式催化氧化技术 .....                 | 436        |
| 7.5.1      | 湿式催化氧化技术的发展 .....              | 436        |
| 7.5.2      | 催化剂的研究现状 .....                 | 437        |
| 7.5.3      | 在实际工业废水处理中的应用 .....            | 439        |
| 7.5.4      | 前景与展望 .....                    | 443        |
| 7.6        | 双金属催化剂催化去除水中硝酸盐 .....          | 443        |
| 7.6.1      | 双金属催化还原硝酸根的原理 .....            | 444        |
| 7.6.2      | 反应动力学及反应机理 .....               | 445        |
| 7.6.3      | 双金属催化还原硝酸根的影响因素 .....          | 446        |
| 7.6.4      | 双金属催化还原技术的应用展望 .....           | 456        |
|            | 参考文献 .....                     | 457        |
| <b>第8章</b> | <b>温室气体和臭氧层消耗物质的催化转化 .....</b> | <b>475</b> |
| 8.1        | 甲烷二氧化碳催化重整 .....               | 475        |
| 8.1.1      | 甲烷二氧化碳重整反应的热力学 .....           | 475        |
| 8.1.2      | 催化剂体系 .....                    | 476        |
| 8.1.3      | 甲烷二氧化碳重整反应的动力学 .....           | 480        |
| 8.1.4      | 反应机理 .....                     | 482        |
| 8.1.5      | 催化剂的失活和对策 .....                | 484        |
| 8.1.6      | 甲烷和二氧化碳的活化 .....               | 491        |
| 8.2        | 氧化亚氮的催化消除 .....                | 492        |
| 8.2.1      | 氧化亚氮的来源、危害和消除对策 .....          | 492        |
| 8.2.2      | 氧化亚氮直接催化分解反应及反应机理 .....        | 495        |
| 8.2.3      | 氧化亚氮的催化分解催化剂 .....             | 496        |
| 8.2.4      | 氧化亚氮的催化分解工业应用展望 .....          | 514        |
| 8.3        | 氯氟烃的无害化 .....                  | 514        |
| 8.3.1      | 氯氟烃的来源、危害和消除对策 .....           | 514        |
| 8.3.2      | 氯氟烃的热催化分解 .....                | 516        |
| 8.3.3      | 氯氟烃的光催化分解 .....                | 519        |
| 8.3.4      | 氯氟烃的催化氢化脱氯无害化 .....            | 520        |
| 8.4        | 羰基硫的催化水解和氧化 .....              | 525        |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 8.4.1 羰基硫的环境效应 .....              | 525        |
| 8.4.2 羰基硫的催化水解和氧化 .....           | 526        |
| 参考文献 .....                        | 533        |
| <b>第9章 大气层中的环境催化过程 .....</b>      | <b>556</b> |
| 9.1 概述 .....                      | 556        |
| 9.1.1 大气层作为光和热反应器的特点 .....        | 556        |
| 9.1.2 非均相大气化学 .....               | 558        |
| 9.1.3 大气颗粒物 .....                 | 563        |
| 9.2 非均相大气化学研究方法 .....             | 572        |
| 9.2.1 外场观测方法 .....                | 572        |
| 9.2.2 实验室研究方法 .....               | 575        |
| 9.2.3 模式研究方法 .....                | 583        |
| 9.3 大气层中的非均相光催化 .....             | 585        |
| 9.3.1 土壤表面的非均相光催化 .....           | 585        |
| 9.3.2 大气颗粒物表面的非均相光催化 .....        | 589        |
| 9.4 大气层中的热催化 .....                | 594        |
| 9.4.1 大气颗粒物表面与臭氧耗损相关的催化反应 .....   | 594        |
| 9.4.2 氮氧化物在大气颗粒物表面的非均相反应 .....    | 602        |
| 9.4.3 硫化物在大气颗粒物表面的非均相反应 .....     | 608        |
| 9.4.4 常见有机化合物在大气颗粒物表面的非均相反应 ..... | 617        |
| 参考文献 .....                        | 630        |

# 第 1 章 催化与环境

## 1.1 催化和环境的关系

自从 1836 年由瑞典化学家 Berzelius 提出催化 (catalysis) 概念以来, 催化科学和技术取得了长足进步, 成为现代工业文明得以实现的重要基石之一。事实上, 催化技术是化学工业和石油化学工业的最核心技术。例如, 80% 以上的化学工业涉及催化技术, 催化剂的世界销售额超过 100 亿美元/年, 催化技术所带来的产值达到其本身产值的百倍以上。发达国家 GDP 的 20% ~ 30% 来源于催化技术直接和间接的贡献<sup>[1,2]</sup>。

但是, 掌握了催化科学和技术的人类在创造工业文明并给我们的物质生活带来利益的同时, 也使得人类对自然界的干预和改造能力大大加强, 造成人类活动所产生的结果超出了环境所能承受的范围。以下几个例子清楚说明, 催化是人类征服自然、改造自然的一把利剑, 但是运用不当也能成为危及人类可持续发展的双刃剑。

20 世纪初, Harber 等开发出用于合成氨的铁催化剂, 实现了氮气和氢气直接合成氨, 从而造就了现代化肥工业, 大大提高了农业产量, 才能在地球上养活了超过 60 多亿人, 这项研究获得了 1918 年诺贝尔化学奖。然而, 正是由于现代农业大量施用氮肥才造成了目前普遍的水体富营养化, 同时人口剧增也挑战了地球生态系统的负荷极限。

20 世纪 50 年代初, Ziegler 和 Natta 等发现了催化乙烯和丙烯聚合的 Ziegler-Natta 催化剂, 并迅速实现了工业化生产, 从此奠定了石化工业的基础, 也因这项研究获得了 1963 年诺贝尔化学奖。然而, 自然界中的微生物显然无法降解人类在催化技术帮助下合成的高分子聚合物, 大量合成和使用这类高分子聚合物造成了今天的“白色污染”。

自从掌握了以原油催化裂化和催化重整为代表的石油化工催化技术, 人类得以从原油中获得所需的汽油、柴油和煤油, 从此交通运输业得以迅速发展, 人类迎来了通行便利的汽车时代。然而大量使用化石燃料消耗了地球宝贵的不可再生资源, 并造成了严重的温室气体、酸雨和光化学烟雾等大气污染, 给人类的生存环境带来巨大的压力。

由此可见, 催化科学和技术与人类今天面临的环境和可持续发展问题的关系

密不可分。如今，已经取得巨大成功的催化科学和技术面临着保护环境和顾及人类可持续发展问题的新挑战。如果说催化技术是现代工业文明发展至今的基石之一，那么可以相信它也必将成为解决人类面临的重大生存环境问题的关键技术，因此环境催化应运而生。

## 1.2 环境催化的定义、研究对象和任务

### 1.2.1 环境催化的定义

对环境催化给出定义是有困难的，所以环境催化至今也没有明确的定义。从催化化学的本质上看，所有人的催化过程和自然的催化过程都会对环境产生直接或间接的影响。显然，人为的所有催化过程中催化反应活性增加、选择性提高和催化剂寿命增加都可以起到减少有害副产物、减少能源和原材料消耗、减轻环境负荷的作用，这些都可以为改善环境做出贡献。反过来，掌握了催化技术的人类对自然界的干预和改造能力大大加强，这使得人类活动结果超出环境所能承受范围的风险也大大增加。从主观上讲，环境催化的概念是顾及人类可持续发展的环境友好的催化科学和技术。但是从学科划分来看，上述定义在目前看来显然是过于宽泛，和现有的知识体系和学科结构不相适应。不仅如此，这种依据主观愿望所下的定义显然不包括自然界自发的催化过程，然而这种不以人的意志为转移的催化过程都会对环境产生这样或那样的作用。根据作者的理解，环境催化应该包括人为的环境催化和自然界中自发的环境催化<sup>[3,4]</sup>。人为的环境催化内容仅限于在以下的过程中所研究和使用的催化科学和技术：①消除已经产生的污染物（环境催化的狭义定义）；②减少能源转化过程中有害物质的产生（例如天然气催化燃烧、柴油催化脱硫等）；③将废物转化为有用之物（例如甲烷和二氧化碳的资源化）。自发的环境催化可以将整个地球大气层看成一个光和热的反应器，仅限于研究和地球表面以及大气颗粒物有关的非均相大气化学中的界面催化过程。本书涉及的环境催化将以狭义定义（消除已经产生的污染物）为主，其他上述内容也或多或少包含在部分章节之中。应当指出，是否应该将自然界自发的催化过程归属到环境催化的范畴，研究者之间并没有形成统一的意见<sup>[3-6]</sup>。从广义上讲，凡是涉及可以减少污染物排放的绿色催化过程都可以属于环境催化的范畴，如化学计量催化技术（催化分子氧烯烃环氧化）、手性催化技术、替代有毒有害化学品的催化技术（氯氟烃替代）、产生清洁能源（光催化分解水）的催化技术等，因本书篇幅所限，暂不涉及这些内容。

### 1.2.2 环境催化的研究对象和任务

根据以上对环境催化的定义，环境催化的研究对象和任务是：通过催化科学

和技术的研究和应用, 消除已经产生的污染物; 减少能源转化过程中有害物质的产生; 将废物转化为有用之物; 阐明非均相大气化学中的自发的界面催化过程, 以增进了解污染物在环境微界面过程中的迁移转化规律。本书的主要内容为以消除已经产生的污染物为目的的环境催化研究和应用。

### 1.2.2.1 消除已经产生的污染物

#### 1. 消除大气污染物、温室效应气体和臭氧层消耗物质

大气中主要气态污染物有氮氧化物 ( $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$ )、二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ )、一氧化碳 ( $\text{CO}$ )、二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )、甲烷 ( $\text{CH}_4$ )、氯氟烃 (CFC)、非甲烷挥发性有机物 (VOC)、羰基硫 (OCS) 等。 $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$  对人体有害, 经过大气氧化过程后可以导致干、湿酸沉降 (酸雨), 其中  $\text{NO}_x$  还可以和 VOC 发生复合污染导致光化学烟雾和近地层臭氧浓度升高。 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  是主要的温室效应气体, 导致大气层升温; 其中长寿命的  $\text{N}_2\text{O}$  上升到臭氧层后被氧化成硝酸盐, 进而成为臭氧分解的催化剂。CFC 和 OCS 寿命也很长, 上升到臭氧层后成为主要的臭氧层消耗物质。除 CFC 外, 上述气态污染物都可以经由天然源的自然过程排放, 但本书中讨论气态污染物的催化消除主要涉及人为排放源中相对集中的工业排放源。气态污染物的工业排放源又可以分为移动源 (机动车) 排放和固定源 (发电厂、锅炉、垃圾焚烧等) 排放。

在移动源排放的催化净化方面, 本书主要介绍理论空燃比条件下的汽油车和稀薄燃烧条件下的柴油车以及稀燃汽油车尾气的催化净化。汽油车用三效催化剂 (three-way catalyst, TWC) 可同时去除尾气中碳氢化合物 (HC)、CO 和  $\text{NO}_x$ , 已成为成功范例, 本书将重点论述三效催化剂的设计思路、转化器的工作原理和多相催化反应机理, 并分析催化剂的失活机理和相应对策。柴油车和稀燃汽油车尾气中共同的主要污染物是  $\text{NO}_x$ , 以富氧条件下选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR)  $\text{NO}_x$  催化剂为重点, 分析 SCR 催化剂的难点和突破方向, 结合具体研究实例论述了基础研究对实用型 SCR 催化剂和储存-还原  $\text{NO}_x$  (NSR) 催化剂设计的指导作用, 并介绍了柴油车  $\text{NO}_x$  和颗粒物 (particulate matter, PM) 组合净化四效催化剂的最新研究进展。这部分内容见本书第3章。

在固定源排放的催化净化方面, 根据火力发电厂、工业锅炉、垃圾焚烧等固定源的排放特点, 主要介绍以氨为还原剂的选择性催化还原 ( $\text{NH}_3$ -SCR)  $\text{NO}_x$  的成熟技术。讨论适用于该技术的催化剂类型、特性和优缺点, 以及氨和氮氧化合物的氧化还原机理。结合具体研究实例论述低温型  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂的最新研究进展, 简述烟气催化脱硫和催化同时脱硫脱硝研究的新动向, 这部分内容见本书第4章。

在温室效应气体和臭氧层消耗物质的催化转化方面, 主要介绍了可导致温室

效应的4种长寿命气体的多相催化转化,包括二氧化碳和甲烷的资源化转化,以及氯氟烃和氧化亚氮的无害化转化。这部分内容见本书第8章。

### 2. 消除室内气态污染物和致病微生物

针对室内空气化学污染和微生物污染,介绍光催化净化、催化氧化净化和催化空气灭菌(抑菌)研究新进展。这部分内容见本书第6章。

### 3. 消除水中污染物和致病微生物

针对水中污染物和致病微生物污染,论述催化在饮用水和废水处理过程中的应用,特别是光催化水处理技术、多相臭氧催化净化水中有机污染物、双金属催化剂催化还原水中的硝酸盐、芬顿反应等湿式催化氧化技术。这部分内容见本书第7章。

#### 1.2.2.2 减少能源转化过程中有害物质的产生

前面已经提到,化石燃料燃烧过程中排放的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 造成了大气污染,产生温室效应、酸雨、颗粒物和光化学烟雾等。由于移动燃烧源和固定燃烧源排放 $\text{NO}_x$ 和 $\text{SO}_2$ 的催化剂净化已经分别在第3章和第4章论述,这里主要介绍挥发性有机化合物和天然气的催化燃烧,特别是多相催化燃烧和均相非催化燃烧的区别,多相催化燃烧对降低排放的贡献和应用的现状和前景。讨论燃烧温度与催化剂结构材料选择和催化氧化反应器结构设计的关系,以及添加或反应中产生的水蒸气对催化氧化的阻碍机理。这部分内容见本书第5章。

#### 1.2.2.3 将废物转化为有用之物

利用丰富、廉价的有机废弃物,如纤维素等生物质资源生产燃料乙醇,有望替代传统的化石燃料,从而实现能源的再生和可持续发展。最近的研究结果表明<sup>[7,8]</sup>,与传统的纤维素降解方法相比,催化氢解纤维素有望实现纤维素降解为多元醇的绿色过程。这些刚刚起步的研究今后很可能为生物质资源转化和资源化利用提供关键技术和解决方案。本书第8章介绍的甲烷和二氧化碳重整制备合成气的研究,也是将废物转化为有用之物的研究实例。

#### 1.2.2.4 非均相大气化学中的催化过程

前面所介绍的环境催化都是在人的主观愿望指导下进行的,然而自然界中还存在着不以人的意志为转移的环境界面过程,即自发的环境催化过程。这里我们可以将整个大气层看成一个光和热的催化反应器<sup>[3,6]</sup>。本书第9章论述在自然条件下,地表及大气层中颗粒物表面上自发的多相催化反应对气态污染物在自然界的迁移转化的影响,这种影响进而可以波及相关元素的循环和整个大气化学过程。讨论的对

象包括对流层中的地壳元素氧化物、无机盐和冰晶等颗粒物,结合最新研究实例重点论述大气中常见的污染物在颗粒物表面的吸附、表面反应、脱附的机理。

限于篇幅,本书在内容和结构上主要集中在消除已经产生的污染物所必需的催化科学与技术,而对于减少能源转化过程中有害物质的产生部分仅限于催化燃烧,对将废物转化为有用之物部分仅限于温室气体的二氧化碳和甲烷的资源化转化。仅仅在第9章涉及了以非均相大气化学过程为主的自然界自发的环境催化内容。另外,为了保持本书的自明性和系统完整性,第2章结合环境催化的特点简要介绍了催化科学和技术的基础知识和研究方法。

目前,环境催化的研究和应用日新月异。即使用狭义的环境催化定义进行统计,环境催化剂的市场份额也已经超过了石油化工、聚合物和精细化工的市场份额。根据催化剂集团网站数据显示<sup>[9,10]</sup>,1999年全球催化剂市场销售额为86亿美元,其中环境催化剂销售额为26亿美元,所占比例为30%,占据世界催化剂市场最大份额。到2006年,全球催化剂工业价值为140~145亿美元。其中环境催化剂部分销售额约为52亿美元,所占比例约为37%,是全球催化剂市场增长最快的部分,年增长率达7%~9%。放眼21世纪,以消除环境污染物质、减轻环境负荷、将废物转化成有用之物为目的的环境催化工业已经日益成为催化工业的主流,并必将为人类可持续发展做出应有的贡献。

## 参 考 文 献

- [1] 吴越. 催化化学. 北京: 科学出版社, 2000
- [2] 李灿, 林励吾. 中国基础科学, 2005, (2): 30-32
- [3] Ertl G, Knözinger H, Weitkamp J. Environmental Catalysis. Weinheim: WILEY-VCH, 1999
- [4] Grassian V H. Environmental Catalysis. London: Taylor & Francis Group, 2005
- [5] 岩本正和. 環境触媒ハンドブック. 東京: (株) エヌ・ティー・エス, 2001
- [6] Janssen F, van Santen R A. Environmental Catalysis. London: Imperial College Press, 1999
- [7] Fukuoka A, Dhepe P L. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 5161-5163
- [8] Luo C, Wang S, Liu H C. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46: 7636-7639
- [9] The Catalyst Group. Catalysts and specialty chemicals. <http://www.catalystgrp.com/catalystsand-chemicals.html>. [2008-06-05]
- [10] The Catalyst Group. Catalysts: possible changes on the horizon. <http://www.catalystgrp.com/newsandpress2.html> Anchor-Chemi-48622. [2008-06-05]



## 第 2 章 环境催化基础及其研究方法

### 2.1 概 述

现有的许多著作都对催化的基础理论和研究方法有很好的描述，为了保持全书的自身完整性本章仅仅对催化的基本概念和常用的研究方法作简要的介绍。严格来讲，环境催化的理论基础和研究方法并没有脱离开这些内容而自成体系，以下在论述环境催化的特殊性的基础上，重点介绍对于研究环境催化至关重要的几种研究方法。

### 2.2 催化作用和环境催化

#### 2.2.1 催化和环境催化的基本概念

催化剂是一种能改变化学反应达到平衡的速率而反应结束后其自身不发生非可逆性变化的物质。催化剂可以加速反应速率，也可以延缓反应速率，但通常工业上使用的催化剂，往往都是加速某个反应的速率。可以这样理解催化剂和催化作用：一个热力学上允许的化学反应，由于某种物质的加入而使反应速率增加，在反应结束时该物质并不消耗，这种物质被称为催化剂；它对反应施加的作用称为催化作用。需要注意的是，催化剂能改变反应达到平衡的时间，但不能改变反应的平衡常数，因为反应的平衡常数是由热力学决定的。

根据催化剂和反应物所处物相的不同，催化作用可以分为均相催化（homogeneous catalysis）和非均相催化（heterogeneous catalysis）。均相催化是指催化剂和反应物处于相同的物相状态；非均相催化是指催化剂和反应物处于不同的物相状态。在环境催化中，催化剂和反应物往往处于不同的物相状态，因此一般为非均相催化。比较常见的是催化剂处于固相，反应物处于气相的气-固催化反应和催化剂处于固相，反应物处于液相的液-固催化反应。

均相催化的催化剂一般为酸、碱、金属络合物、有机金属化合物和生物酶，催化剂和反应物分子在同一相中（一般为液相）。均相催化已经基本建立了分子水平的催化反应理论，如酸碱催化理论、酶催化理论等。相对而言，非均相催化中由于催化剂和反应物分子不在同一相中，催化反应机理比较复杂，至今尚未建立成熟的非均相催化反应理论。非均相催化中催化剂一般处于固相，所以非均相