

孙锦宜 林西平 编著

环保催化材料 与应用



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

环保催化材料与应用

孙锦宜 林西平 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环保催化材料与应用/孙锦宜, 林西平编著. —北京:
化学工业出版社, 2002. 11
ISBN 7-5025-4126-8

I. 环… II. ①孙… ②林… III. 催化剂 IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 081385 号

环保催化材料与应用
孙锦宜 林西平 编著
责任编辑: 朱 彤
责任校对: 顾淑云
封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市彩桥印刷厂印刷
北京市彩桥印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 11 字数 289 千字
2002 年 11 月第 1 版 2002 年 11 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-4126-8/TQ·1622
定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

目前,严重的环境污染正在影响着人们的生活质量和健康,而且还将影响我们的下一代。作为世界第一“酸雨”大国来说,国内的环境污染问题尤为严重。为此,国家正在加大力度治理污染,保护环境;而发展环保事业实现化学工艺的绿色生产离不开催化剂。作为从事催化剂研究工作多年的高级工程师,我觉得有不可推卸的责任要为国内的环境保护事业做点工作。因此,围绕环保催化剂主题,编写了本书。

21世纪是科技高度发展的新世纪。在这个新世纪里,为了尽快解决环境污染问题,催化剂的研究将进入环保催化剂研究的新时期。希望本书的出版能对国内环保催化剂的发展有所促进。

本书第1章绪论阐述了环保催化剂的定义、要求等基本情况。第2章介绍了一些重要的、正在使用中的环保催化新材料。第3章介绍了治理环境污染用的各种催化剂的催化机理、制备工艺、催化性能及应用情况。第4章介绍了居家及室内用的各种环保催化剂。第5章介绍了化肥和石化工业用的各种原料及产品脱毒用催化剂的反应机理、催化性能制备及应用概况。第6章介绍了正在研制和发展中的新催化材料及催化技术。

本书在编著过程中得到化学工业出版社编辑的大力协作,得到催化界著名科学家闵恩泽院士的悉心指导,得到江苏石油化工学院院长林西平教授的仔细审核和修改,得到国家化工行业生产力促进中心项目规划部主任郭新宇高工的支持和赵骧高工的协助和指导,得到南京市大厂区图书馆丁成礼先生、刘德润先生等人的支持。在此一并表示感谢。

在本书的编著过程中,刘莺和刘焕群参与了资料的收集、翻译、誊抄及打字工作,江苏石油化工学院魏科年、扬子石化公司的

马军、葛惠等也参与了打字及图表的录入工作。在这里，向他们的辛勤劳动表示诚挚的谢意。

在编著此书时参考了不少书籍和期刊，本书的出版与这些原作者的辛勤工作是分不开的，在此也向他（她）们致谢。因篇幅有限，仅择其中主要书籍录入参考文献中。

由于本人才疏学浅，成书又较为仓促，书中的缺点和错误在所难免。为此，恳请各位专家、学者及广大读者批评指正。

孙锦宜

2002年7月于常州

内 容 提 要

环境污染、能源枯竭等问题是人类最关心的话题之一。这些问题的解决，在很大程度上依赖于催化材料和催化工艺。目前环境污染的各类问题几乎都可以从催化技术中找到答案。

随着人们对环保重要性认识的提高和深入，环保催化材料的应用领域不断扩大。21 世纪的催化研究将从石油化工催化进入环保催化的新时期。在这方面，本书主要介绍与环境保护有关的各种催化材料的催化原理、性能、制备及使用情况。除了介绍广泛用于工业生产方面的催化材料之外，还特别介绍与人类日常生活密切相关的居家及室内用各种环保催化材料的应用情况。此外，对于正在发展中的新催化材料及技术也进行了介绍。

本书可供催化材料生产、使用、销售部门、科研部门、设计单位、大专院校及环境保护部门的相关人员参考，也可供家电生产部门人员参考。

目 录

1 绪论	1
1.1 地球的环境问题和催化剂	1
1.1.1 地球的环境问题	1
1.1.2 催化剂与环境污染问题的解决	2
1.2 环保催化剂的定义	4
1.3 对环保催化剂的要求	5
1.4 环保催化的热门研究课题	8
1.4.1 贫燃车用催化剂	8
1.4.2 选择性催化还原 SO_2 为元素硫的研究	8
1.4.3 高浓度难降解有机废水的催化氧化处理	9
1.4.4 取代液体酸催化剂的新型固体酸催化剂	9
1.4.5 高选择性烃类氧化催化剂	10
1.5 环保催化剂的生产及市场概况	11
1.5.1 国外环保催化剂的生产及市场概况	11
1.5.2 国内环保催化剂的生产及市场概况	16
1.6 环保催化信息资源	18
1.6.1 与环保相关的网址	18
2 环保催化新材料	23
2.1 分子筛	24
2.1.1 分子筛的组成和结构	24
2.1.2 分子筛的制备方法	27
2.1.3 分子筛的改性和催化特点	29
2.1.4 分子筛在环保中的作用	31
2.2 整体式块状载体	38
2.2.1 整体式块状载体的特点	38
2.2.2 整体式块状载体的基本构型及物理性能	40
2.2.3 整体式块状载体的制备方法	41

2.2.4	整体式块状载体负载活性组分的方法	42
2.2.5	整体式块状载体的应用	43
2.3	二氧化钛	44
2.3.1	二氧化钛的基本性能	44
2.3.2	二氧化钛的制备方法	45
2.3.3	二氧化钛的催化特性	46
2.3.4	二氧化钛催化剂载体	48
2.4	非晶态合金	51
2.4.1	非晶态合金的结构及特点	51
2.4.2	非晶态合金的制备方法	51
2.4.3	非晶态合金的催化作用	52
2.4.4	非晶态合金催化剂的改性	54
2.4.5	纳米非晶态合金	56
2.4.6	非晶态合金在环保上的意义	56
2.5	杂多酸	58
2.5.1	杂多酸的催化特点	58
2.5.2	杂多酸的制备	59
2.5.3	杂多酸的结构及性能	60
2.5.4	杂多酸的催化作用机理及应用	63
2.5.5	杂多酸的应用在环保上的意义	65
2.6	层柱状硅酸盐	66
2.6.1	层柱状硅酸盐的组成和结构	66
2.6.2	层柱状硅酸盐的制备方法	68
2.6.3	层柱状硅酸盐的催化特性	72
2.6.4	层柱状硅酸盐在环境保护中的应用	75
3	环保催化剂及其应用	79
3.1	汽车尾气净化催化剂及应用	79
3.1.1	汽车尾气排放的毒害作用和排放法规	79
3.1.2	国外汽车尾气净化催化剂发展概况	81
3.1.3	汽车尾气净化催化剂的作用原理	85
3.1.4	汽车尾气净化催化剂的组成	86
3.1.5	汽车尾气净化催化剂的制备	91
3.1.6	汽车尾气净化催化剂的性能	92

3.1.7	汽车尾气净化催化剂的使用	94
3.1.8	柴油机车尾气净化用催化剂	100
3.2	废气中 NO_x 净化催化剂及其应用	106
3.2.1	NO_x 的来源及毒害作用	106
3.2.2	NO_x 催化还原机理	108
3.2.3	硝酸尾气净化催化剂及其应用	110
3.2.4	烟道气脱硝催化剂及其应用	118
3.2.5	马路上 NO_x 净化用的催化剂	126
3.3	脱除烟气中二氧化硫的催化剂及其应用	126
3.3.1	二氧化硫的来源及毒害作用	126
3.3.2	二氧化硫催化氧化用钒催化剂	128
3.3.3	活性炭催化氧化法	146
3.3.4	MgAlFe 复合氧化物催化剂	149
3.3.5	液相催化氧化烟气脱硫用催化剂	149
3.3.6	二氧化硫的催化还原及催化剂	150
3.3.7	硫转移催化剂	153
3.4	挥发性有机化合物处理催化剂及应用	155
3.4.1	挥发性有机化合物的毒害作用	155
3.4.2	挥发性有机化合物催化燃烧氧化机理	156
3.4.3	挥发性有机化合物催化剂的制备	157
3.4.4	挥发性有机化合物催化剂的组成及性能	158
3.4.5	挥发性有机化合物催化剂的使用	164
3.5	废水湿式氧化处理催化剂及其应用	171
3.5.1	水的污染问题	171
3.5.2	废水湿式催化氧化的特点	172
3.5.3	废水湿式催化氧化机理	174
3.5.4	非均相催化湿式氧化催化剂的制备方法	176
3.5.5	湿式催化氧化催化剂的使用	177
3.6	卤素化合物的催化治理	187
3.6.1	二噁英分解用催化剂	187
3.6.2	氯氟烃的催化分解	190
3.6.3	过氟化物的催化治理	192
3.6.4	有机氯化物的催化还原净化	193

3.6.5 含氯废气的催化治理	193
4 居家用环保催化剂	195
4.1 居室环境问题	195
4.1.1 燃料带来的污染问题	196
4.1.2 抽烟引起的室内污染问题	197
4.1.3 建材及生活用品产生的污染问题	198
4.1.4 食品添加剂及容器的污染问题	199
4.1.5 微生物与污染	200
4.1.6 臭氧等问题	200
4.1.7 居室臭气污染问题	200
4.2 室内空气净化用催化剂	201
4.2.1 活性炭-纳米光催化净化网	201
4.2.2 釉面砖负载 TiO_2 光催化净化剂	202
4.2.3 光催化自净化玻璃	203
4.2.4 分解环境臭氧的催化辐射器	204
4.2.5 光催化除臭用品	205
4.3 带催化剂的厨房用具	207
4.3.1 催化自净化烹调器	207
4.3.2 无烟催化烤炉	208
4.3.3 无烟催化煤油炉	208
4.3.4 家用催化燃烧炉	210
4.3.5 带催化剂装置的煤球燃烧炉	211
4.3.6 催化点火加热器	211
4.3.7 具有催化脱臭功能的冰箱	211
4.4 催化加热器	212
4.4.1 一次性催化手炉	212
4.4.2 催化发热器	213
4.4.3 多功能电加热除臭器	213
4.4.4 催化卷发器	214
4.5 家庭净水器用催化剂	214
4.6 食品保鲜、存储用催化剂	215
4.7 室内催化传感气体检测器	215
4.8 防毒面具用催化剂	216

5 工业原料和产品脱毒催化剂及其使用	217
5.1 脱硫剂及其应用	217
5.1.1 硫的毒害及脱硫剂的硫容	217
5.1.2 有机硫加氢转化催化剂	221
5.1.3 巯基硫水解催化剂	233
5.1.4 氧化锌脱硫剂	241
5.1.5 氧化铁脱硫剂	250
5.1.6 铁锰脱硫剂	256
5.1.7 活性炭脱硫剂	259
5.1.8 分子筛脱硫剂	265
5.1.9 其他脱硫剂	268
5.2 脱氯剂及其应用	271
5.2.1 氯的来源及毒害作用	271
5.2.2 脱除微量氯化物的机理	274
5.2.3 脱氯剂的组成及其性能	276
5.2.4 脱氯剂的制备	280
5.2.5 脱氯剂的使用	282
5.3 脱砷剂及其应用	288
5.3.1 砷的毒害作用	288
5.3.2 脱砷的反应机理	289
5.3.3 脱砷剂的组成和特性	289
5.3.4 脱砷剂的制备方法	292
5.3.5 脱砷剂的应用	293
5.4 硫磺回收催化剂及其应用	297
5.4.1 硫磺回收技术现状与催化剂需求	297
5.4.2 硫磺回收机理	297
5.4.3 催化剂的品种和性能	299
5.4.4 硫磺回收催化剂的制备	301
5.4.5 硫磺回收催化剂的使用	302
5.5 焦炉煤气净化催化剂及其应用	304
5.5.1 焦炉煤气净化催化剂的物化性能	304
5.5.2 焦炉煤气净化催化机理	304
5.5.3 焦炉煤气净化催化剂的开车操作	305

5.5.4	焦炉煤气净化催化剂的工业应用	305
6	环保催化技术展望	307
6.1	光催化作用及应用	307
6.1.1	光催化反应类型	307
6.1.2	水的光催化制氢	308
6.1.3	二氧化碳的光催化固定	309
6.1.4	光催化在环保上的应用	309
6.1.5	TiO ₂ 光催化剂的制备与应用	310
6.2	电催化作用及应用	311
6.2.1	电催化的定义及特点	311
6.2.2	有机污水的电催化处理	312
6.2.3	含铬废水的电催化降解	313
6.2.4	烟道气及原料煤的电解脱硫	313
6.2.5	电催化同时脱除 NO _x 和 SO ₂	315
6.2.6	二氧化碳的电解还原	315
6.3	光电催化及其应用	315
6.4	声催化作用及应用	316
6.4.1	超声催化氧化法脱硫工艺	317
6.4.2	超声波在催化剂再生中的应用	317
6.5	微波催化及应用	318
6.5.1	微波辐射诱导催化反应	318
6.5.2	微波辐射负载催化组分	318
6.5.3	微波辐射煅烧催化剂	318
6.5.4	微波辐射制造环保用活性炭	319
6.6	生物催化及应用	319
6.6.1	柴油生物催化深度脱硫	320
6.6.2	生物催化在环保中的应用	321
6.6.3	废弃物的生物催化再资源化	321
6.7	离子液体的催化作用及应用	322
6.8	超临界流体及其催化作用	323
6.8.1	催化超临界水氧化法处理污水	323
6.8.2	超临界水(SCW)替代液体酸催化剂	323
6.8.3	超临界流体与相转移催化反应	324

6.8.4 超临界二氧化碳的催化作用	324
6.9 氮化物和碳化物催化材料	324
6.9.1 氮化物在环保上的作用	325
6.9.2 碳化物在催化反应中的应用	325
6.10 固体超强酸催化剂	326
6.11 金属原子簇催化材料	326
6.12 吸附胶团催化	327
6.13 膜催化剂和膜催化技术及应用	327
6.14 组合催化技术及应用	328
6.14.1 目前国外先进的组合催化剂制备技术	328
6.14.2 化学反应中催化方式的组合原则及应用	329
6.15 微型化催化技术	330
参考文献	332

1 绪 论

1.1 地球的环境问题和催化剂

1.1.1 地球的环境问题

目前普遍认为全球由“三废”排放引起的环境问题主要有二氧化碳引起的温室效应、酸雨问题、氟氯烃引起的臭氧空洞问题和水质污染问题。

由于温室效应，在 20 世纪的 100 年内地球表面温度平均上升了 30.5°C ，海平面也因此上升了 $10\sim 20\text{cm}$ 。目前地球每年新增二氧化碳排放量 3.4Gt 。据预测，如果地球上的二氧化碳按目前的情况排放，2030 年后，地球表面的温度将会比现在上升 $1.5\sim 3.5^{\circ}\text{C}$ ，海平面也将因此上升 $20\sim 110\text{cm}$ 。

1982 年，在南极上空首次观察到了大气层出现的臭氧空洞。进入大气的氟氯烃（俗称氟里昂）和溴氟烷（俗称哈龙）是臭氧空洞形成的主要污染源。地球大气层中的臭氧层可以吸收波长为 $200\sim 290\text{nm}$ 的紫外线，以防止紫外线对脱氧核糖核酸 DNA 螺旋状结构的破坏，而氟氯烃在紫外线的照射下会分解生成氯原子，氯原子与臭氧发生连续反应，使同温层的臭氧层形成臭氧空洞。据研究，一个氯原子往往可以分解数万个臭氧分子，故氟氯烃又有臭氧层“杀手”的别称。

一般将 pH 值小于 5.6 的雨称为酸雨。产生酸雨的污染物主要是 SO_2 和 NO_2 。 SO_2 、 NO_2 和挥发性有机物（VOC）在紫外光的作用下还会生成光化学臭氧、硝酸过氧化乙酰和过氧化氢等强氧化性气体，最后形成部分粒状的硫酸盐、硝酸盐空气溶胶，即所谓的烟雾。20 世纪英国伦敦和日本东京都出现过严重的光化学烟雾事故。除了工厂烟道气外，汽车尾气也是 NO_x 的主要污染源。酸雨

和光化学烟雾对地面上的人体和动物有严重的损害作用。此外，酸雨还会造成树木枯死、土壤酸化和营养盐类（Ca、Mg）的流失，影响湖泊中鱼类及浮游生物的生存，对建筑物产生腐蚀作用等。

全球的水质污染更是严重地危害着人类的健康。日本曾发生的水俣病等事件，说明了自然环境中的生物链是环环相扣的，某一环节遭到破坏，必将影响到相关环节的破坏，甚至造成整个生物链的破坏和崩溃。

大量的 SO_2 、 CO_2 、VOC、 NO_x 等废弃物在污染环境的同时，也造成了硫、碳、氮等有用资源的流失和浪费；此外对污染物的治理还要耗费大量的资金和能源等。我们只拥有一个地球，保护环境和地球上有限的资源，最好的办法是不产生污染物。为此，必须从产生这些污染物的化学反应的本身去寻找解决环境污染的办法。例如，众所周知，大多数化学反应工艺是离不开催化剂的。

1.1.2 催化剂与环境污染问题的解决

治理“三废”的环境保护方法实际上有两大类：一类是对已有排放污染源的处理，也就是传统意义上的“末端”治理法，即将排放污染源中的毒物降解成无毒的或毒性小的物质，使其符合环境法规的要求再行排放；另一类是对产生污染源的整个工艺过程进行根治，这就是现在提倡的绿色化学的内涵，即尽量使用不易产生污染的清洁能源如风能、水能、太阳能、地热能和生物能源等来代替易产生污染的化石燃料如煤、石油和天然气等。尽量不使用有毒、有害的原料和溶剂，提高反应物尤其是关键性反应物的原子经济性（即生成目标产物的反应中，全部反应物分子中的原子转化为产物的比例），从而实现毒物和废弃物的零排放，并使生成的产物可以重复利用。然而，无论是环境污染的“末端”治理法，还是绿色化学工艺的实施都离不开催化剂。

据统计 90% 以上的化学反应与催化剂有关，每一种新型催化材料的发现及新催化工艺的成功应用都会引起相关工艺的重大变革。同样，现今人类面临的环境污染、能源枯竭等问题的解决，很大程度上还得依赖于催化剂及催化工艺。从图 1-1 可知，目前环境

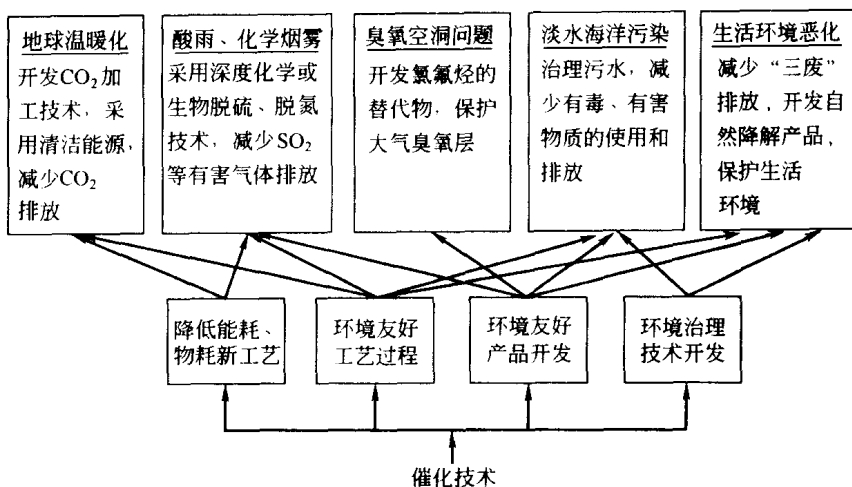


图 1-1 催化技术与解决环境污染问题

污染的各类问题几乎都可以从催化技术中找到解决的方法。

事实上，催化剂及催化工艺已经在解决目前环境污染的过程中起着十分重要的作用。例如，在汽车尾气的排放口安装催化转化器后，可使汽车尾气中对环境产生污染作用的 HC（烃类化合物）、CO、NO_x 的含量大大降低，甚至达到零排放；对有机挥发性气体实行催化燃烧处理工艺，大大降低了有机挥发性气体的燃烧温度，减缓了高温下易生成 NO_x 的趋势，避免了二次污染；随着新一代低温、高活性的含铈二氧化硫氧化催化剂的诞生，大大提高了二氧化硫的转化率，降低了硫酸生产厂尾气中二氧化硫的排放；新一代高效脱硫剂及其工艺的实施，使得汽油和柴油的深度脱硫成为可能，并由此大大减少了车用尾气中硫的排放对环境的污染；废水湿式催化氧化工艺的开发，不仅使污水氧化处理的效率更高、工况条件更为温和及工艺更为简化，而且使得难以降解的有机污水的处理成为可能。事实表明，催化工艺是解决环境污染问题的行之有效的方法，而催化剂在其中起到了核心的作用。

催化剂能加速目的反应的进行，一般情况下催化剂在反应过程中既不被消耗，也不出现在最终产品中。因此在治理污染的过程

中，催化工艺往往较其他处理方法更为简单、能耗更低、二次污染更少。若要满足新环保法规的要求，往往通过改进催化剂的活性和选择性就可达到目的，不必从工艺上进行大的变动，而且催化工艺往往能达到其他工艺无法达到的目的。

1.2 环保催化剂的定义

环保催化剂是指用直接或者间接的方式方法处理有毒、有害物质（通常是含有毒、有害物的气体或液体），使之无害化或减量化，以保护和改善周围环境所用的催化剂。例如，汽车尾气净化催化剂能将汽车运行过程中排放的有毒、有害气体如 CO 、 NO_x 、 HC 等直接转化成无毒的 CO_2 和 H_2O ，因此该催化剂称为环保催化剂。再如有机废气催化燃烧催化剂虽然并不直接对有机废气燃烧产生的 CO 、 NO_x 等有毒气体进行净化处理，但是此催化剂通过催化有机废气的燃烧，大大改变了有机废气直接燃烧的工艺条件，使 1800°C 左右的高温燃烧降低为 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 左右的低温燃烧，从而避开了 NO_x 形成的高峰期，其结果大大降低了 NO_x 和 CO 等有毒气体的排放，故此催化剂也属环保催化剂。

目前的环保催化剂并不包括涉及绿色化学工艺的催化剂，后者常称为绿色催化剂或环境友好催化剂，往往要求催化剂本身也必须是无毒的。

目前的环保催化剂按其用途一般分为汽车尾气净化催化剂和工业环保催化剂两大类。后者包括工厂烟道气脱硫和脱硝用催化剂、硝酸尾气处理催化剂、挥发性有机化合物燃烧催化剂和废水湿式氧化处理催化剂等。汽车尾气净化催化剂还包括柴油机车尾气净化催化剂和摩托车等各种车用尾气净化催化剂。

随着人们对环境保护重要性认识的提高和深入，环保催化剂的概念在发生变化，其范畴也在逐步扩大。广义上，能改善环境污染的催化剂皆可属环保催化剂范畴，尤其是对间接地保护周围环境的一类环保催化剂的范围很广。例如，工业原料和产品脱毒用催化剂（脱硫、砷、氯、氮等），它们在除去毒物的过程中发挥作用，也间