

专论与综述

大气污染治理中的催化技术

叶代启¹, 梁红²

(1. 华南理工大学造纸与环境工程学院环境科学与工程系, 广东 广州 510640;

2. 广州大学轻化系, 广东 广州 510091)

摘要: 本文概括了大气中的主要污染物的来源及数量, 分析主要问题所在, 并阐述了环境催化技术在防止产生及治理这些污染物中的应用。

关键词: 环境催化; 大气污染; 二氧化碳; 硫氧化物; 氮氧化物

中图分类号: X511; TQ426 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-1143(1999)05-0003-06

Catalysis in pollution control of the atmosphere

YE Dai-qi

(Coll Paper Making & Environmental Sci, South China Univ Sci & Technol, Guangzhou 510640, China)

LIANG Hong

(Dept Light Chem Eng, Guangzhou Univ, Guangzhou 510091)

Abstract: The sources and amount of the main pollutants in the atmosphere, the main problems with it and application of environmental catalytic technologies in prevention and control of these pollutants were reviewed.

Key words: environmental catalysis; atmospheric pollution; carbon dioxide; sulfur oxide, nitrogen oxide

CLC number: X511; TQ 426 **Document code:** A

Article ID: 1008-1143(1999)05-0003-06

0 前言

催化技术对于改善人类生存环境质量发挥了巨大作用, 它为污染物的治理提供了独特的经济解决办法。如汽车尾气催化转化器, 可脱除汽车尾气中的氮氧化物(NO_x)、碳氢

化合物(HC)和一氧化碳(CO)。通过二十多年的大规模应用, 发达国家中主要大城市的空气质量得到了明显的改善, 选择催化还原(SCR)已成为工业废气清除 NO_x 的首选。大气环境中的主要污染物有: CO_2 、CO、 CH_4 、非甲烷挥发性有机物 VOC_s 、 NO_x 、 SO_x 及 N_2O 。本文试图给出这些主要污染物的来源

收稿日期: 1999-05-18

及数量,分析主要问题所在,并由此而阐述环境催化技术在防止产生及治理这些污染物中的应用。

1 大气主要污染物的来源与数量及环

境催化解决的目标

大气中的主要污染物的来源及其数量列于表1。

表1 大气中的主要污染物来源及数量

Tab. 1 Sources and Camount of main pollutants in the atmosphere

污 染 物	来 源 与 数 量
CO ₂	160Gt/a, 源于自然产生, 8Gt/a 来自于人类活动, 约 16.5Gt/a 被地球吸收, 每年净增加量约 3.4Gt。
CO	全球大约 107Mt/a, 其中 79Mt/a 来自于美国, 约 80%来自于机动车废气。
非甲烷 VOC _s	全球数量不详, 79Mt/a 来自于美国, 约 87%来自于发电场和机动车之废气。
NO _x (NO 及 NO ₂)	全球大于 30Mt/a, 其中 21Mt/a 源自于美国, 95%来自于机动车及发电厂废气。
SO _x	大于 62Mt/a, 其中 22Mt/a 源自于美国。
CH ₄	160Mt/a 源自于自然界, 370Mt/a 来自于人类活动 (车辆, 炼油厂, 燃煤, 垃圾等), 其中 27.2Mt/a 源于美国 (仅有 0.12Mt/a 源于美国工业废气), 500Mt/a 被地球吸收。
N ₂ O	11Mt/a 产生于自然界, 3Mt/a 来自于人类活动, 10Mt/a 被地球吸收。

从上述的数字可以看出, CO₂、CO、CH₄、非甲烷 VOC_s、NO_x、SO_x 及 N₂O 是大气主要的污染物, 虽然 N₂O 数量较少, 但亦是一主要污染源, 这是因为地球只具很有限的吸收能力, 而 N₂O 存在于上层大气中已有 150 年以上的历史。

尽管大气环境问题不可能都通过催化技术而得到解决, 但是适当地应用环境催化技术, 可在相当程度上防止和减少对大气的污染。目前已有下列领域应用环境催化新技术: (1) SO_x 脱除; (2) NO_x 脱除; (3) 汽车尾气净化; (4) 废物减量化; (5) 增加能量利用效率的催化剂; (6) 制氢而不副产 CO₂ 技术。其他污染物如 CO、VOC_s、N₂O、CH₄ 和臭氧等已有较为成熟和简便的处理办法。

2 二氧化碳问题

全球范围内巨大的 CO₂ 排放量已使地球难以承受, CO₂ 已成为全人类共同关注的

问题。大量的 CO₂ 由日常生活及工业生产中消耗大量的能源而从汽车及发电厂中排放出来, 其中的大部分可由海洋吸收 (165Gt/a)。如果仅考虑自然界产生的 CO₂ (160Gt/a), 则地球基本上可全部吸收而大致达到平衡。然而, 人类活动每年额外产生 8GtCO₂, 使地球每年新增 3.4GtCO₂。更严重的是, 由于人类对经济增长、生活水平提高的不断追求, 这一数字每年还在不断地增加。

为削减 CO₂ 排放量, 解决这一吸收不平衡的问题, 已提出了很多建议, 例如, 设立“CO₂ 税”, 采用零 CO₂ 排放能源 (太阳能、水力发电、风能、核能及地热等), 将 CO₂ 注入深海埋藏, 或采用强化回收, 吸收后再提纯和考虑作为有用的化工产品的原料。将过剩的 CO₂ 转化为各种有用的产品是一种比较好的处理办法, 例如, 采用催化技术可使 CO₂ 与氨反应得到甲醇或乙醇等化工产品, CO₂ 与甲烷反应可获得氢或生成乙酸, CO₂ 与氨反应可得到尿素。又如可将电厂烧矿物燃料

所产生的高浓度 CO_2 收集并转化为有用的燃料。用一种“反转(reversed)燃料电池”, 可以用催化方式将 CO_2 和水转化为含氧甲烷衍生物如甲醇或二甲醚。反应所需的电能可来自调峰电厂或较安全和清洁的原子能。甲醇及其衍生物则可用作新一代直接氧化的液体原料; 或用于生产汽油或其它碳氢化合物。提高能源的利用效率可部分地减少 CO_2 的排放, 采用无 CO_2 排放的新能源如太阳能、风能、地热能和核能等也是可达到减少排放 CO_2 的目的。当可以获得廉价氢资源时, 即可利用氢与 CO_2 催化反应而将 CO_2 转化为有用的化学品, 这也是最终解决 CO_2 问题的一个好办法。

3 二氧化硫催化脱除

目前有三种较为新颖的环境催化技术可望应用于大气污染的治理: (a) 烟气中 SO_2 直接催化还原为单质硫; (b) 熔融盐固体电解质电化学膜烟气脱硫; (c) 燃料电池式电化学氧化还原烟气脱硫。第一种新技术“烟气中 SO_2 直接催化还原为单质硫”的基本原理是利用煤燃烧过程中不完全燃烧而产生的 CO 及水煤气反应所产生的氢作为还原剂, 将烟气中的 SO_2 选择性直接还原为单质硫, 经冷却收集后即获得产物硫磺。这样既可在烟气中脱除 SO_2 , 又可获得有用的化工产品硫磺。其工艺流程如图 1 所示。

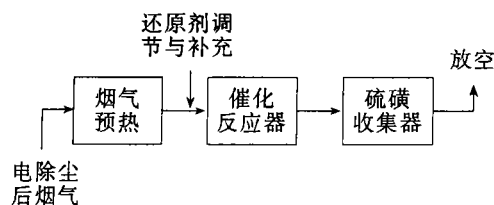


图 1 SO_2 直接催化还原为单质硫流程

Fig. 1 Flow sheet for direct catalytic reduction of SO_2 to elemental sulfur

电除尘后烟气需预热至 $250\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 。烟气中的组成因燃烧煤和其他燃料的燃烧状

况不同, 会含有不同浓度的 CO 及 H_2 , 又因为煤或其他燃料的含硫量不同, 烟气中的 SO_2 浓度也不尽相同, 在烟气进入催化反应器之前, 需检测烟气中的主要组分含量, 根据 SO_2 含量及 CO 和 H_2 的浓度, 在反应器之前需要补充或调节还原剂浓度。用于 SO_2 直接催化还原为单质硫的催化剂为负载型混合氧化物, 可在单段催化反应器上用各种还原剂如 H_2S 、 H_2 、 CO 、 CH_4 或其他还原剂进行 SO_2 的直接催化还原。反应温度约 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 空速约 10000h^{-1} 。传统的脱硫方法将 SO_2 转化为其他形态的废物如 CaSO_4 或 CaS , 废渣的存放及处置又成为新的污染源。因此, 简单直接并能将 SO_2 转化为易于储存运输且有用的化学物质的方法可简化传统的脱硫工艺, 降低脱硫成本, 回收的单质硫又具有一定的经济价值, 将脱硫与硫资源综合利用相结合, 其应用前景是显而易见的。

4 氮氧化物催化脱除

4.1 选择性催化还原 (SCR)

在选择性催化还原工艺中, 还原剂在催化剂的作用下将 NO_x 还原为 N_2 和水, 一般用氨作还原剂。这一工艺可应用于电厂、工业锅炉、燃气锅炉、内燃机、化工厂以及炼钢厂。选择性催化还原工艺可获得高于 90% 的 NO_x 还原率。由于使用催化剂, 选择性催化还原工艺可以使 NO_x 与氨之间的化学反应在较低的温度下 ($180\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$) 进行, 并且可以获得更高的还原剂利用率。在此工艺中, 氨-空气或氨-蒸汽的混合物注入燃烧气流中, 气流在湍流区充分混合后再通过催化剂床层, 使 NO_x 被还原。基本的金属催化剂可能含有钛、钒、钼或者是钨。金属氧化物催化剂的使用温度为 $230\sim 425\text{ }^\circ\text{C}$, 而对于更高温度如 $360\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, 则可使用分子筛催化剂, 对于更低一些温度如 $180\text{ }^\circ\text{C}\sim 290\text{ }^\circ\text{C}$, 则

可使用含有贵金属铂或钯的催化剂。

日趋严格的环境保护要求导致了越来越多的选择性催化还原装置在世界各地的兴建,基本的设备投资及操作费用因过去二十多年来的技术进步和使用量的增加而在不断下降,催化剂使用寿命的延长则是设备投资及操作费用降低的最主要原因。在选择性催化还原工艺中一个最主要的考虑点是高硫燃

料会产生较多的硫酸铵,它会沉积在汽化器的表面及空气加热器和其他下游设备的表面。硫酸铵是因氨与 SO_3 反应所致, SO_3 则由 SO_2 通过还原催化剂时氧化而得。未反应的氨则由于所注入的氨与 NO_x 反应不完全造成的。系统设计可通过良好的气流混合,选择适当催化剂粒度,确保穿透的氨控制在非常低的水平。

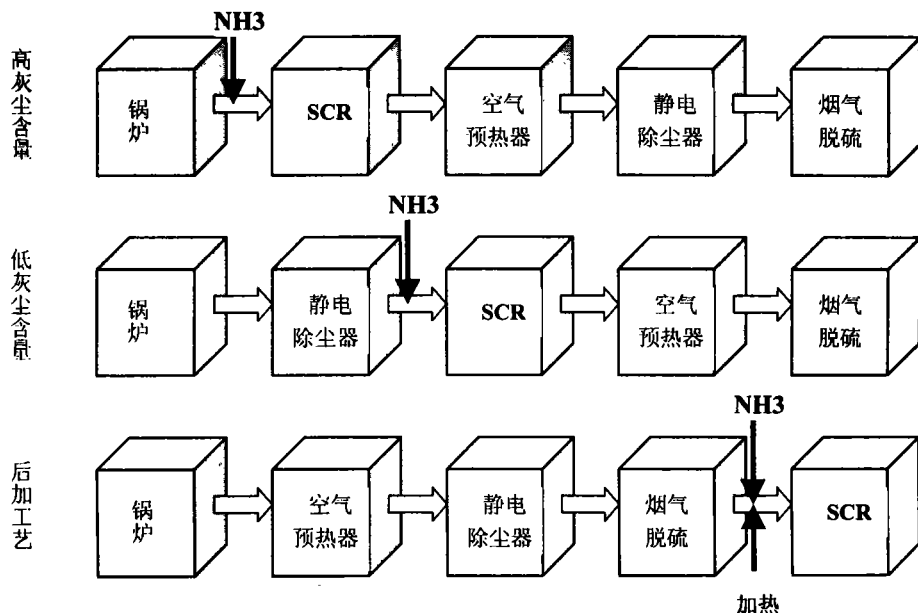


图2 不同工艺条件下选择性催化还原工艺的组合方式

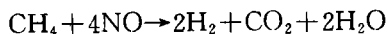
Fig. 2 SCR combination under different process condition

4.2 氮氧化物直接催化分解及烃类化合物选择性催化还原(HC-SCR)

选择性催化还原脱除 NO_x 是一个非常有效的方法,但用氨作还原剂在许多场合是不适宜的。第一,大量氨须以液氨或氨水形式储式,这就带来了有毒物泄漏的风险;第二,在注入氨过程中必须小心控制,以免氨的泄漏;第三,氨在反应器中可与水及 SO_3 反应生成硫酸铵,硫酸铵会沉积在热交换器及其他设备的表面而降低了热效率。因此,人们热衷于开发新的控制 NO_x 污染物的办法。

最简便而经济的脱除 NO_x 方法是将 NO_x 直接催化分解,目前正在研究开发稀土氧化物催化剂,可在较低温度下(600°C)将 NO_x 直接催化分解为 N_2 和 O_2 。Cu-ZSM-5亦是一个较好 NO_x 分解催化剂。

利用有机化合物作为还原剂催化还原氮氧化物(HC-SCR)是目前各国研究开发的热点,现已寻找到像烷烃、烯烃或醇等在不同的催化剂上可选择性地还原 NO_x ,例如,甲烷、丙烯、丙酮、甲醇、2-丙醇、乙醇、异丁醇或乙醚等均可用于此目的。



在金属交换分子筛上已经找到了很多有前景的催化剂, 现在主要问题是如何防止烃类化合物的泄漏与逸散, 减少副反应 CO 的生成量和催化剂的失活。

4.3 双催化床硫氮同时脱除

将脱氮及脱硫催化反应器合并为一双床层反应器可同时脱除 SO_2 及 NO_x 。如 NOX-SO , DESONO_x 及 SNO_x 等工艺都是用催化剂将 SO_2 氧化为 SO_3 , 再用 SCR 工艺脱除 NO_x 。

5 汽车尾气催化净化

大幅度削减汽车污染的最有效办法就是使用汽车尾气催化转化器, 这是目前世界公认并为二十余年实践所证明的唯一有效治理汽车尾气污染的技术。工业发达国家对汽车尾气转化技术的研究和开发非常重视。目前, 美国、日本、欧洲等国汽车排气限制严格的国家几乎所有的轿车都使用三效催化剂, 起步较晚的韩国也有 50% 的轿车在使用。电子控制汽油喷射系统与三效催化剂的结合被普遍认为是当前控制汽车污染的最佳方法, 已为许多先进国家普遍采用。

5.1 三元催化转化器

混合稀土加微量贵金属所制成的新型催化剂, 具有三元高效净化效果, 可有效地将汽车尾气中有害气体转化为无害物质。稀土在我国蕴藏量极为丰富, 价格低廉, 因而可大幅度地降低制造成本。催化剂对 CO、HC 和 NO_x 具有良好的催化活性和寿命, 对 CO 和 HC 的脱除率高于 90%, 对 NO_x 的净化也可高于 90%。起燃温度低 ($<200^\circ\text{C}$), 耐热性好 ($>1000^\circ\text{C}$), 对 S 和 Pb 有一定的抗毒性, 可在较宽的空燃比条件下使用, 催化剂可负载于强度高、性能稳定且使用寿命长的蜂窝陶瓷载体或蜂窝金属载体上。主要应

用在具有多点燃油喷射系统 (MPFI) 和闭环控制体系的较高档轿车, 所用燃料应是无铅汽油。

5.2 汽车尾气净化新技术—— NO_x 吸收储存还原型催化剂

过去, 发动机稀薄燃烧时所排放尾气中的 NO_x 被认为是极难脱除的, 而这一系统可将稀薄燃烧时产生的 NO_x 暂时储存起来, 然后将其瞬间还原净化。它的反应机理是: 首先用催化剂的铂将尾气中的 NO_x 氧化成 NO_2 , 然后将它以硝酸离子 (NO_3^-) 状态暂时被吸收在钡等吸收储存材料中。当吸收到一定程度时, 使发动机在浓于理论空燃比的混合油气下燃烧, 这时会产生多余的 CO、HC 和 H_2 , 再利用它们将 NO_x 还原成无害的 N_2 和 H_2O 。这一系统可应用到稀薄燃烧发动机和直喷汽油发动机上。

5.3 柴油发动机催化净化

柴油发动机与汽油发动机相比, 具有低燃料消耗, 低 CO_2 、CO 及 HC 排放的优点。但其 NO_x 排放量比起装有三效催化剂的汽油发动机来说仍要大得多。传统的三效催化剂对它根本无效甚至更差, 这是因为在氧化气氛下燃料还原物更易被氧化燃烧而无法使 NO_x 净化。在有过量氧存在条件下的 NO_x 催化净化已成为至今各国的研究开发热点。此项课题已开展了大量的前期工作, 筛选出了几种有效的分子筛催化剂, 对柴油发动机车辆尾气 NO_x 的净化可达到 50% 左右。

德国最近研制成一种使用氨作反应物的高效尾气净化装置, 这是世界上首次开发成功的专供柴油发动机使用的转化器, 其 NO_x 脱除率达 70%。其内部呈蜂窝状管道结构, 由钛-钨-钒氧化物陶瓷组成。陶瓷材料作为催化剂可加速进入转化器内的 NH_3 与 NO_x 反应, 生成对环境无害的水蒸汽和 N_2 。由于氨具有腐蚀性, 在转化器中有氨作反应剂时, 需要解决复杂的安全技术。这种柴油尾气转

化器已在多种柴油发动机车型上试验成功,还可使 CO_2 的排放量减少三分之一。

6 结 语

纵观大气中的各种主要污染物如 CO_2 、

CO 、 NO_x 和 SO_x , 环境催化技术越来越多地被用于大气污染物的治理上,并发挥出很大的作用。各种新催化技术业已成为新的环境研究开发热点,预计在未来数年内将可为大气环境中主要污染物的防治显示出更大的作用。

参考文献:

- [1] Armor J N. Catal Today [J], 1997, 38: 163—167.
- [2] Van der Kooij J. Environmental Pollution [J], 1998, 102 (SI): 677—683.
- [3] Sandell M. Pollution Eng [J], 1998, 3: 56—58.
- [4] 国家环保局科技标准司等. 环境保护 [J], 1998, (4): 4—6; (5): 3—5.
- [5] 郑菁英. 环境保护 [J], 1998, (4): 15—17.



作者简介: 叶代启 (1965—), 男, 湖北省人, 副教授, 工学博士, 1990 年华南理工大学工业催化专业博士毕业, 长期从事环境友好化工过程及工业催化剂开发工作, 现主要研究方向为: 烟气中 SO_2 及 NO_x 的催化处理; VOCs 的催化转化; 有机工业废气的吸附与净化。

化工企业经营管理者案头必备刊物

欢迎订阅《化工管理》

国内邮发代号: 82—181 国外发行代号: 1391/M

《化工管理》杂志是由国家石油和化学工业局主管, 中国化工企业管理协会主办的经济管理类刊物, 是化工企业管理协会会刊。

《化工管理》杂志以现代管理理论为指导, 以化工行业企业管理理论与实践为特色, 突出“化工管理”, 注重实践性和可操作性。《化工管理》杂志涵盖整个化工企业管理领域, 内容丰富、信息反映快捷, 是指导化工企业管理的权威性杂志。

《化工管理》杂志为月刊, 国际大 16 开, 四封彩色印刷, 每月 20 日出版, 每期定价 6 元, 全年定价 72 元。全国邮局均可订阅, 漏订者可直接向《化工管理》编辑部订阅。

刊 址: 北京市朝阳区北土城西路 9 号 开户行: 招行亚运村支行
户 名: 中国蓝星化学清洗总公司 账 号: 0780495510001
邮 编: 100029 电 话: 62376595