



西安交通大学  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY



iHarbour

中国西部科技创新港

## 《催化原理》

# 第15章 环境催化

林波

化工学院

*bolinscet@xjtu.edu.cn*

2022.12.29

# 课程回顾

## 催化过程中应用的几种耦合技术

### 催化与膜技术的耦合

无机膜内部的迁移机理  
膜同催化剂的组合类型  
膜反应器的应用  
膜生物反应器

### 催化与临界流体的耦合

超临界流体概念  
常用的超临界流体  
超临界技术的应用

### 催化作用中的能量耦合

能量耦合概念  
能量耦合举例

# 本章内容

**1**

**环境污染  
引发的问题**

**2**

**环境污染治理  
的催化技术**

**3**

**环境友好  
催化技术**

◆ **本章重点与难点**



西安交通大学  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

# 《催化原理》

## 1. 环境污染引发的问题

# 古时我国的生态环境——山清水秀，鸟语花香



看完视频什么感受？

古时我国生态环境如何？

3D版《秋林读书图》

明代项圣谟

# 环境污染引发的问题—大气污染



**1952年伦敦浓雾  
锁城，万人死亡**

# 环境污染引发的问题—气候变暖

全国目前有77个城市出现40°C及以上高温

圆圈大小代表40°C及以上高温天数(天)



## 气候变暖, 极地冰川融化



如果海平面上升十米, 我国东部沿海很多城市都会被淹没

# 环境污染引发的问题—水污染

1972年,日本水俣湾和新县阿贺野川下游有汞中毒者**283人**, 其中**60人死亡**。





# 环境污染引发的问题—固体废弃物污染



# 环境污染引发的问题

除了上述几种类型的环境污染，请列举出  
三种其他类型的环境污染



臭氧层空洞



酸雨



土壤污染



## 2. 环境污染治理的催化技术

**NO<sub>x</sub>消除技术**

**SO<sub>x</sub>消除技术**

**VOCs消除技术**

**机动车尾气消除技术**

**CO<sub>2</sub>转化技术**

# NO<sub>x</sub>消除技术

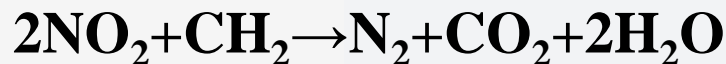
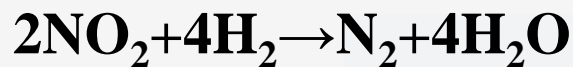
- NO<sub>x</sub>(NO、NO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>等) 主要来自煤和油料的燃烧
- NO<sub>x</sub>可形成酸雨，破坏高空臭氧层以及引起温室效应

## NO<sub>x</sub>催化消除方法



# NO<sub>x</sub>消除技术——催化还原法

## 1) 非选择性催化还原法 (NSCR)

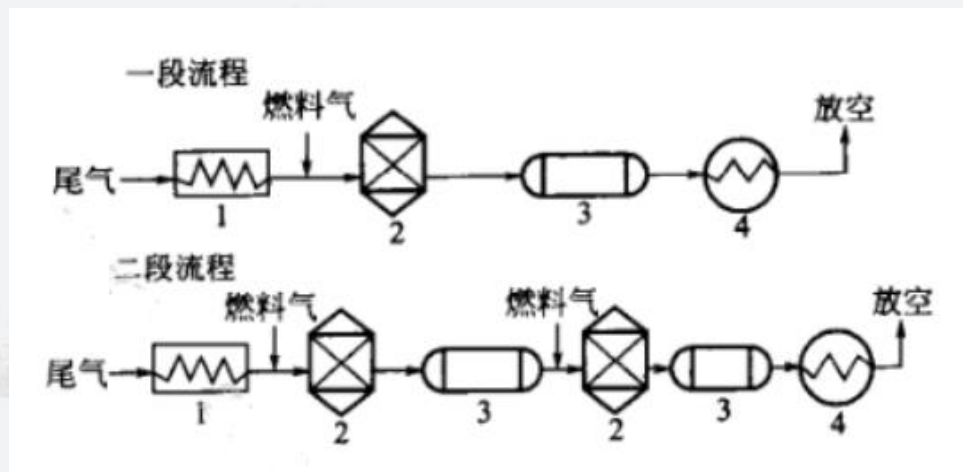


催化剂:

铂与钨(0.1%~1%)

载体:

氧化铝



1—预热器; 2—反应器; 3—废热锅炉; 4—膨胀器

# NO<sub>x</sub>消除技术——催化还原法

## 2) 选择性催化还原法 (SCR)

□ 工艺原理：在催化剂作用下，向温度为**280 °C ~420°C**的烟气喷入氨，将NO还原成**N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O**

□ 催化剂：贵金属、碱性金属氧化物

□ 还原反应

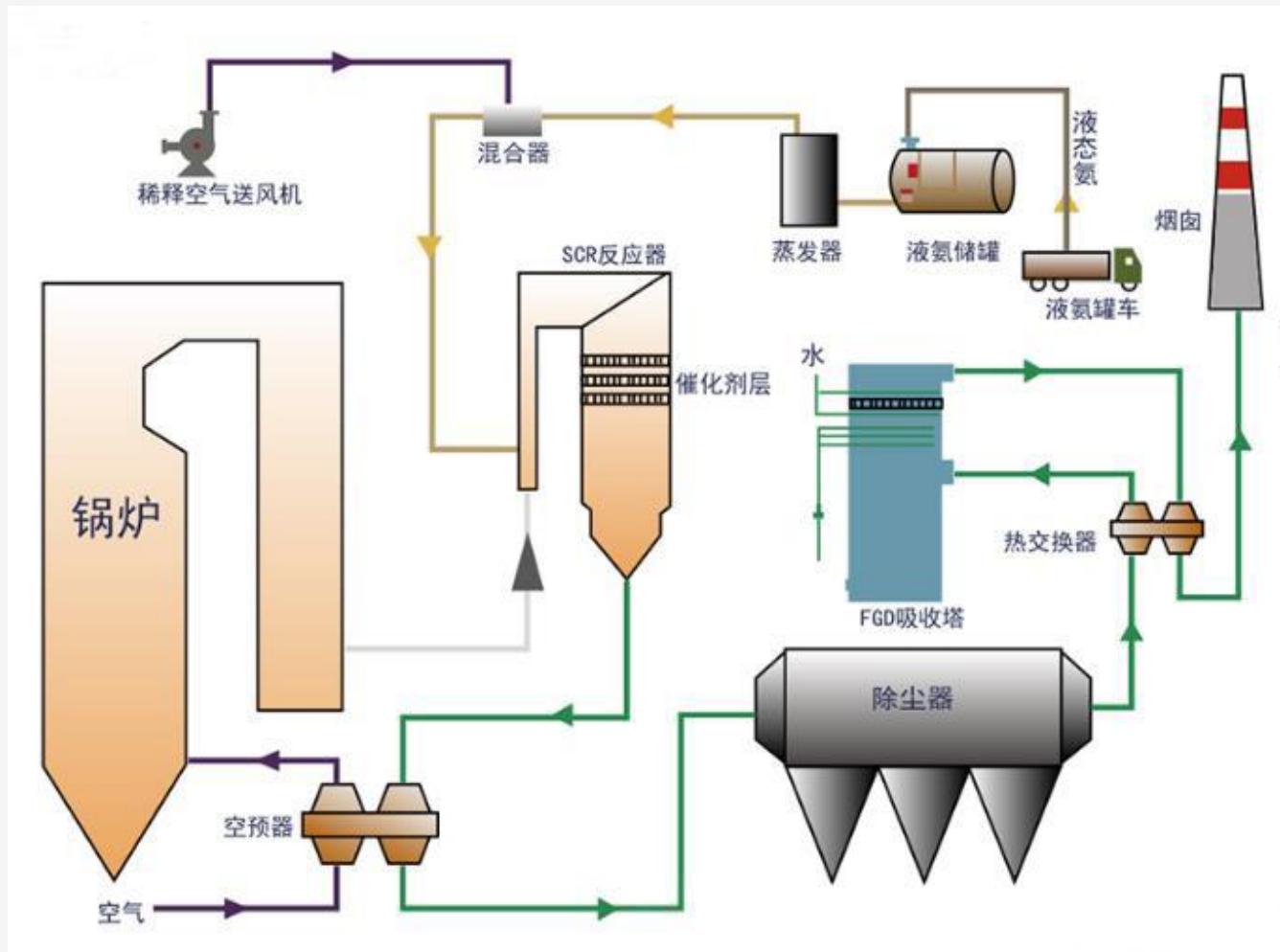


□ 潜在氧化反应



# NO<sub>x</sub>消除技术——催化还原法

## SCR设备布置与工艺流程



# NO<sub>x</sub>消除技术——直接催化分解法



**优势**

操作**不复杂**，不需要额外加入还原剂

**不足**

高达 364 KJ/mol 的能垒

需要**克服氧气对反应的影响**

有效温区较窄：550~600 °C

**三类催化剂：钙钛矿型复合氧化物**

**负载型贵金属催化剂**

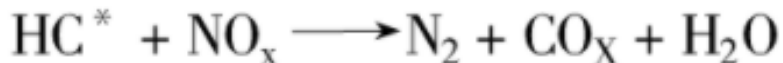
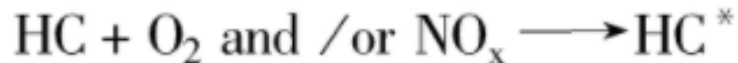
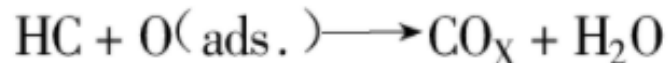
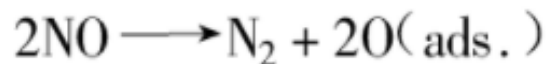
**分子筛催化剂**



# NO<sub>x</sub>消除技术——烃类还原消除法

## 烃类还原消除NO<sub>x</sub> (HC-SCR)

### 反应机理



### 催化剂

分子筛催化剂 (Cu-ZSM-5)

贵金属 (Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

金属氧化物 (过渡金属氧化物)

富氧燃烧的排出气中**净化NO<sub>x</sub>**

反应温度**低于**直接催化分解法

# SO<sub>x</sub>消除技术

## 硫氧化物SO<sub>x</sub>(SO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>)

### 性质

- ✓ 无色
- ✓ 有刺激性臭味
- ✓ 酸性气体



### 来源

- ✓ 含硫燃料的燃烧
- ✓ 金属冶炼、石油炼制
- ✓ 硫酸生产
- ✓ 硅酸盐制品焙烧



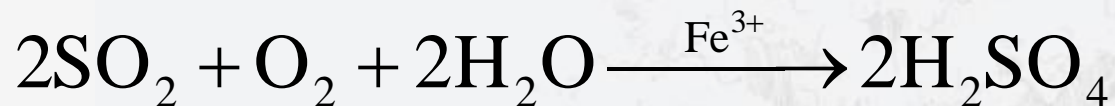
### 消除方法

- ✓ 吸附法
- ✓ 催化氧化法
- ✓ NO<sub>x</sub>和SO<sub>x</sub>同时还原法

# SO<sub>x</sub>消除技术——催化氧化法

**催化氧化法：液相催化氧化法和气相催化氧化法**

- **液相催化氧化法**：利用溶液中的**铁**或者**锰**等金属离子，将SO<sub>2</sub>直接氧化成硫酸，即：



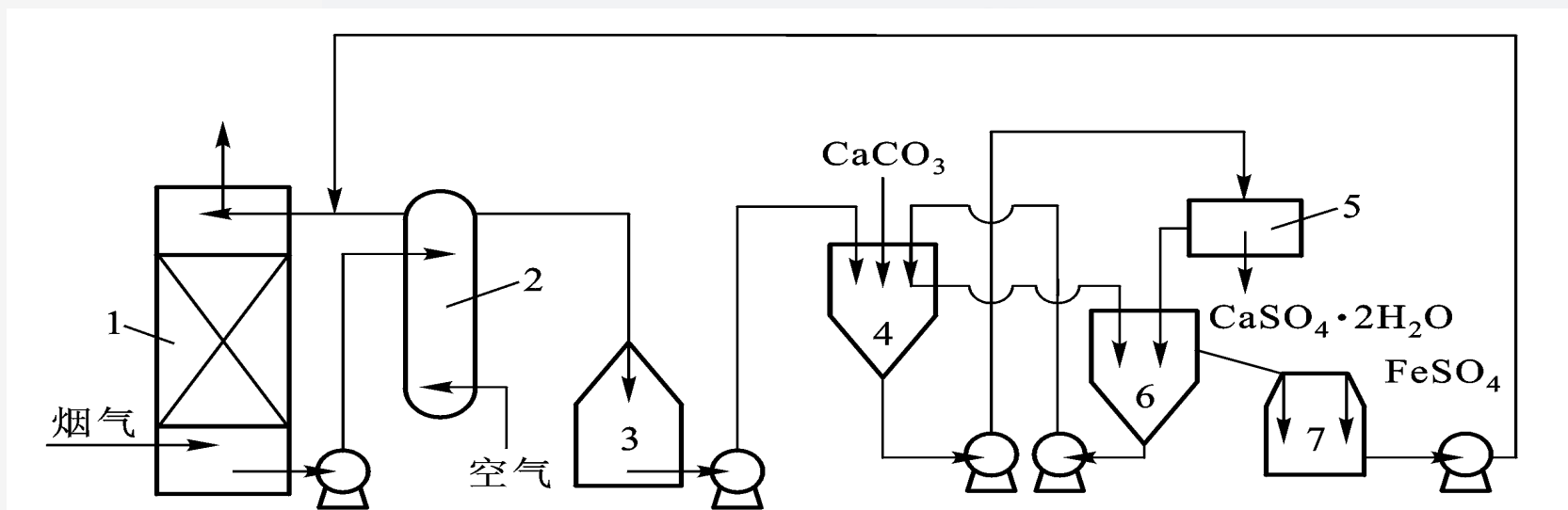
- **气相催化氧化法**：利用**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**作催化剂将SO<sub>2</sub>氧化SO<sub>3</sub>



# SO<sub>x</sub>消除技术——催化氧化法

## 液相催化氧化法

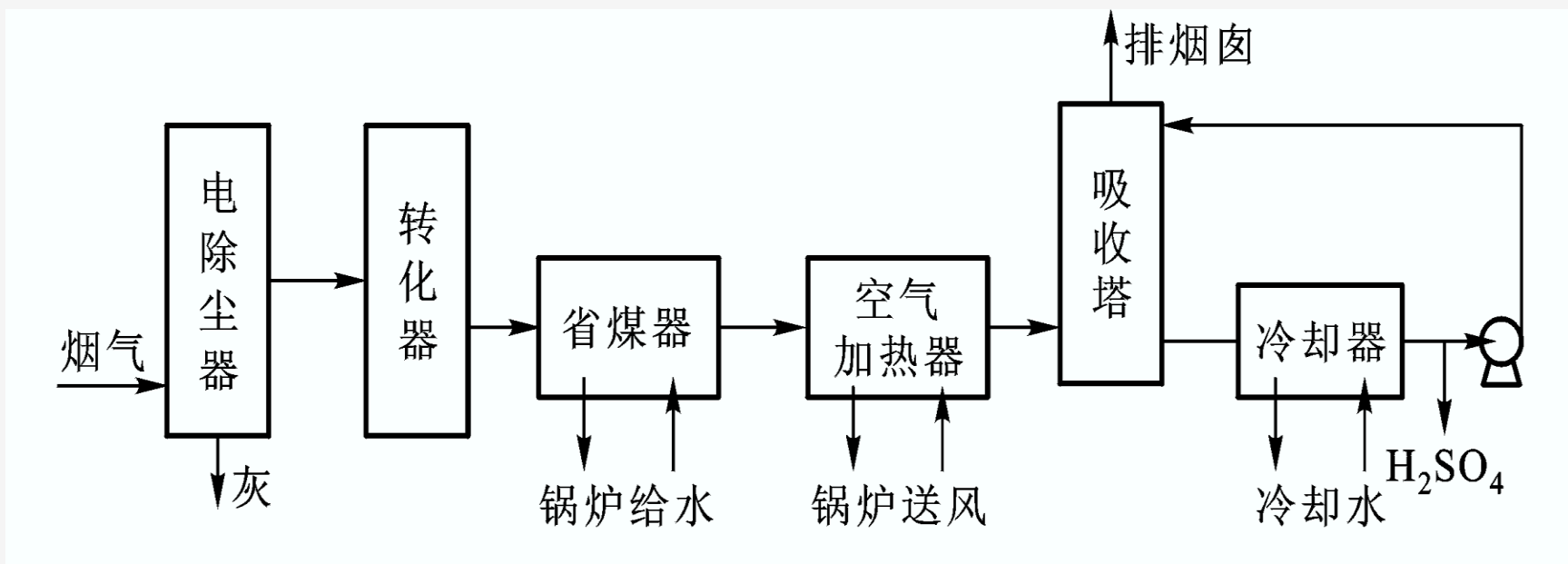
### 日本干代田法工艺流程图



1—吸收塔； 2—氧化塔； 3—储槽； 4—结晶槽； 5—离心机； 6—增稠器； 7—母液槽

# SO<sub>x</sub>消除技术——催化氧化法

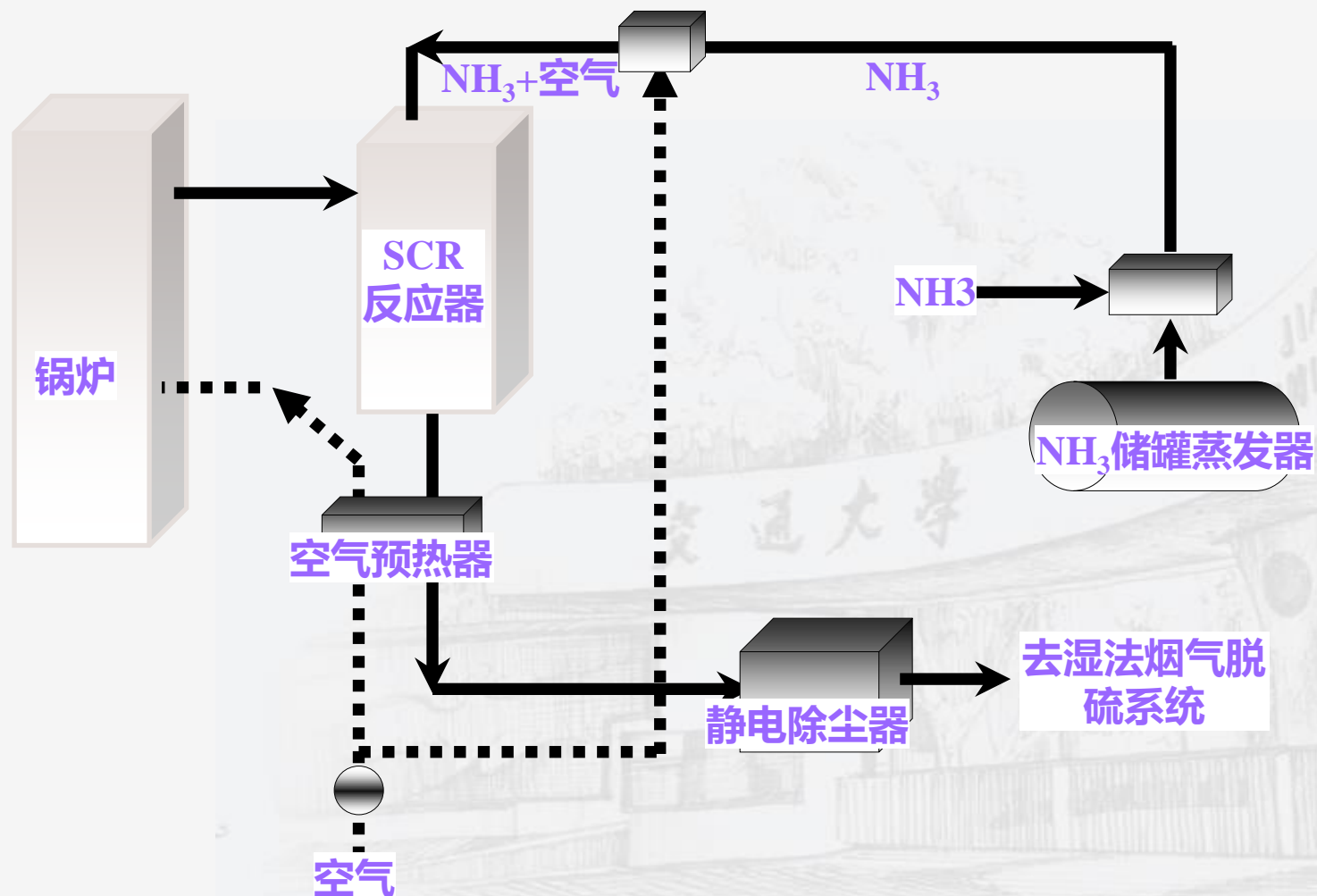
## 气相催化氧化法



烟气脱硫的催化氧化流程

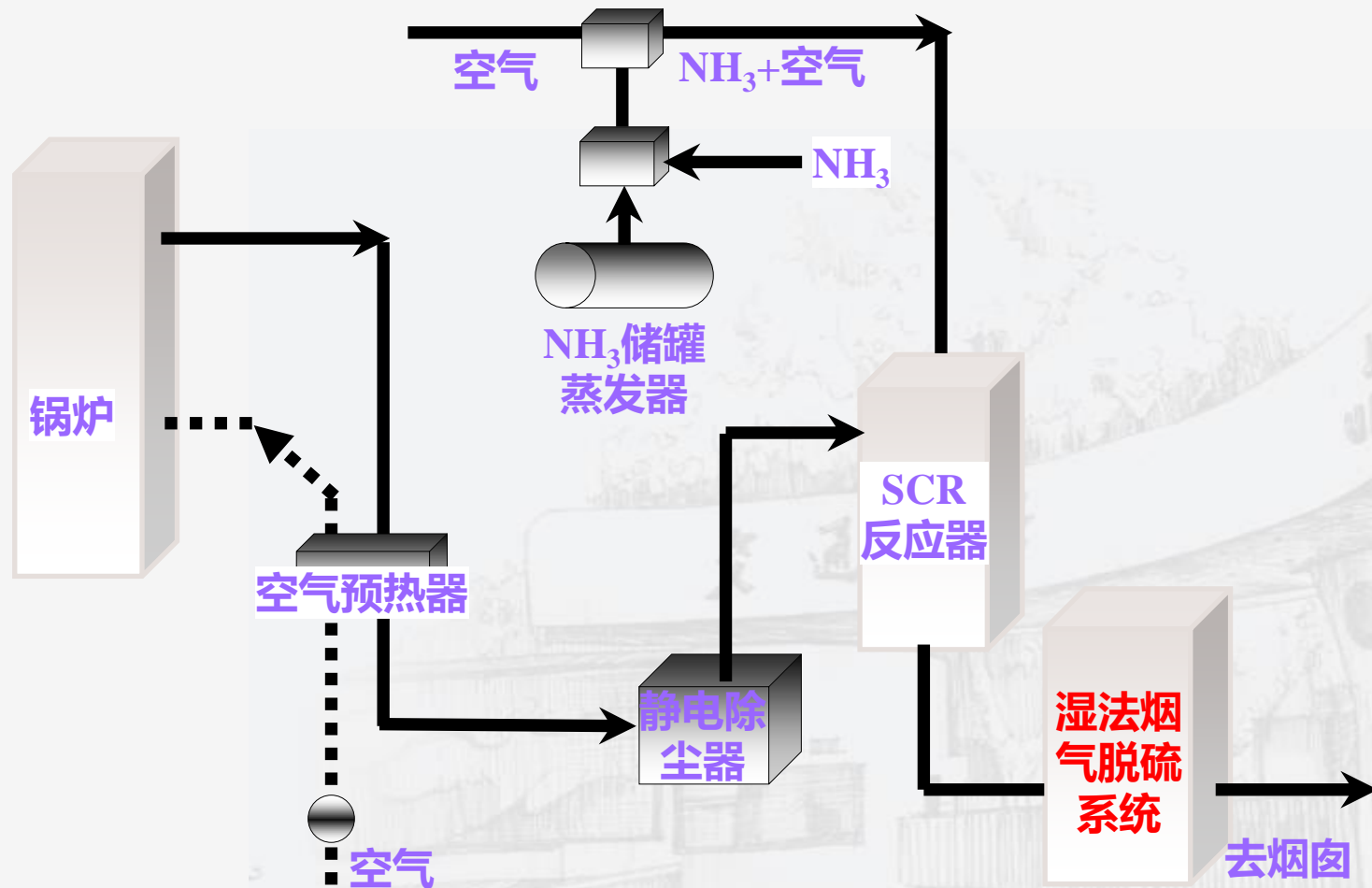
# SO<sub>x</sub>消除技术——NO<sub>x</sub>和SO<sub>x</sub>同时还原法

## SCR反应器置于空气预热器前的高尘烟气中



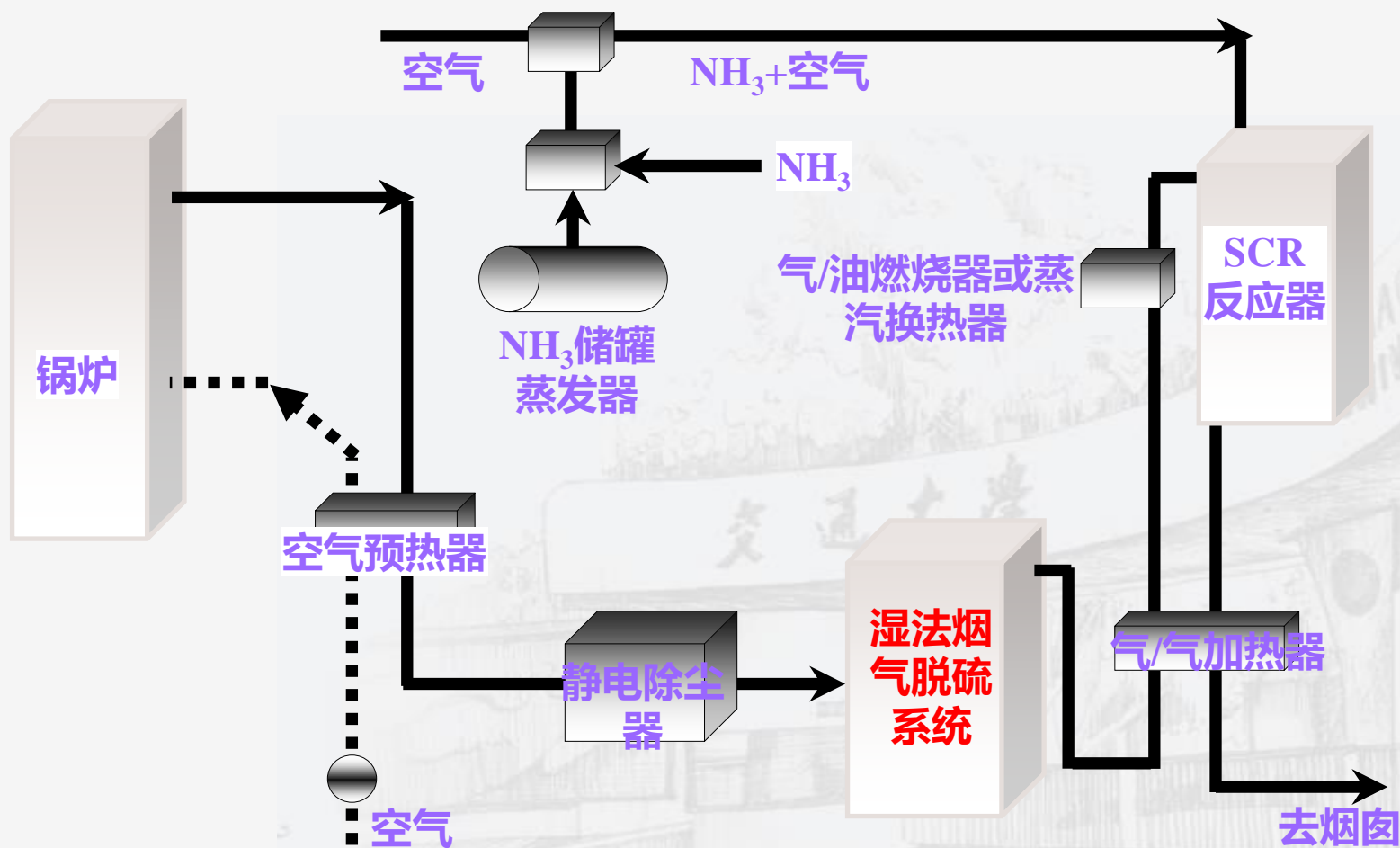
# SO<sub>x</sub>消除技术——NO<sub>x</sub>和SO<sub>x</sub>同时还原法

## SCR反应器置于静电除尘器与烟气脱硫(FGD)之间



# SO<sub>x</sub>消除技术——NO<sub>x</sub>和SO<sub>x</sub>同时还原法

## SCR反应器布置在FGD(湿法烟气脱硫装置)之后





# VOCs消除技术

挥发性有机物: **Volatile Organic Compounds (VOCs)**

根据**沸点**

- 常压下
- 沸点低于250°C
- 有机化合物

烷烃、芳香烃类、烯烃类、  
卤烃类、酯类、醛类、酮  
类和其它化合物等8类

VOCs

- 室温下 (25°C)
- 饱和蒸气压超过133.32Pa
- 气态分子形态逸散到空气中
- 有机化合物

根据**饱和蒸气压**

总挥发性有机物 (TVOCs)、  
极易挥发性有机物 (VVOC)、  
挥发性有机物 (VOC)

# VOCs消除技术

## VOCs来源

以煤、石油、天然气为燃料或原料的开采、运输、存储、炼制、深加工等工业过程是VOCs产生的三大重要来源



# VOCs消除技术

## 对人体的毒害作用

### 呼吸系统

#### ➤ 嗅觉、呼吸道、肺部

几乎全部VOCs; 恶臭类, 有机硫化物, 含氯有机化合物, 含氮有机化合物等

### 皮肤、眼睛

#### ➤ 刺激性

醛类最为突出; 有机硫化物, 含氯有机化合物, 含氮有机化合物等

VOCs

### 血液、神经系统、肝肾脏

#### ➤ 白血病, 肝、肾功能衰竭

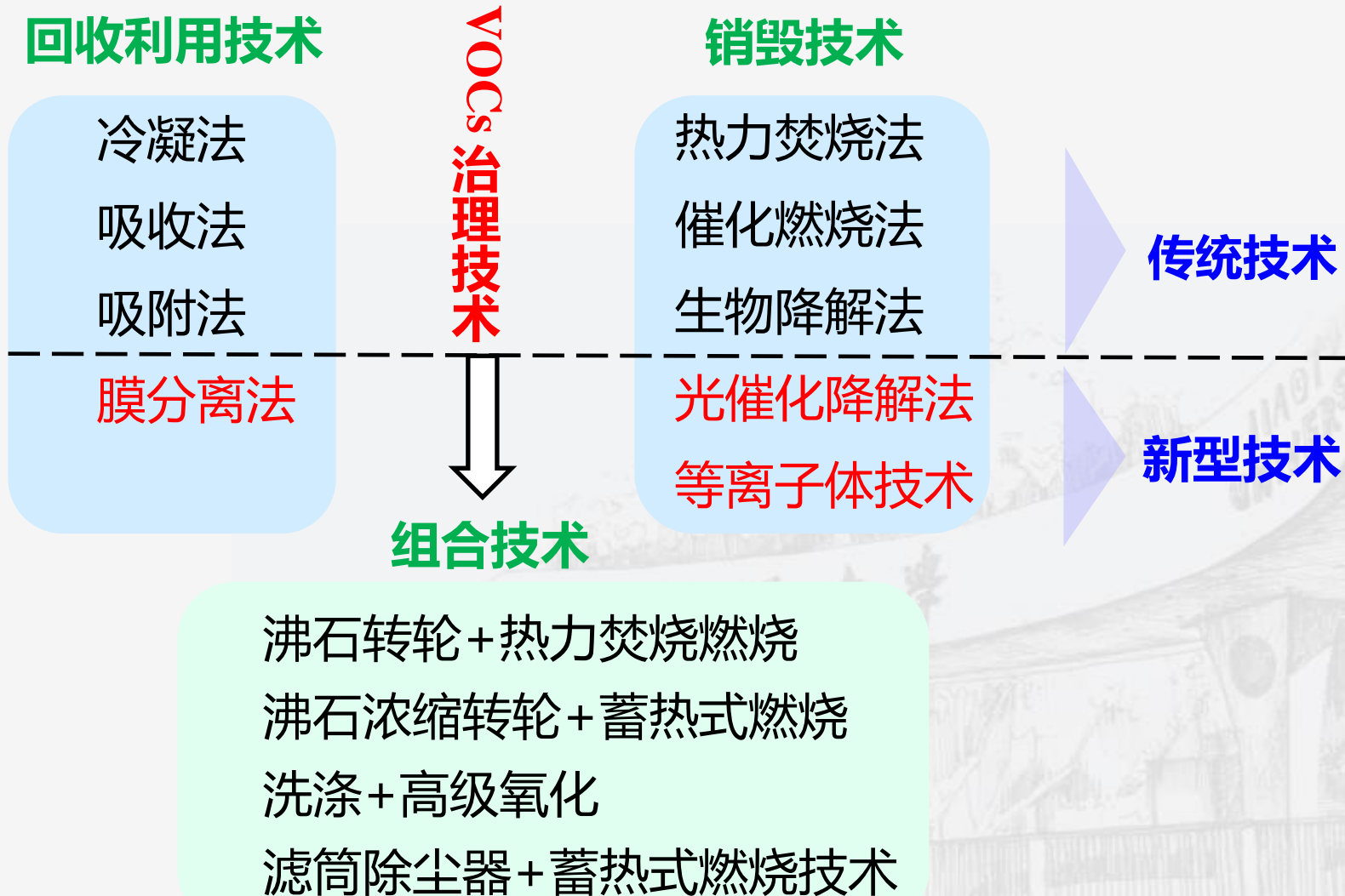
醛, 烯, 烷烃, 苯系物, 含氯有机化合物, 有机卤化物等

### “三致”作用

#### ➤ 致癌、致畸、致突变

苯系物最为突出, 烯, 含氯有机化合物, 含氮有机化合物等

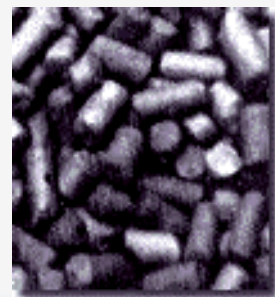
# VOCs消除技术



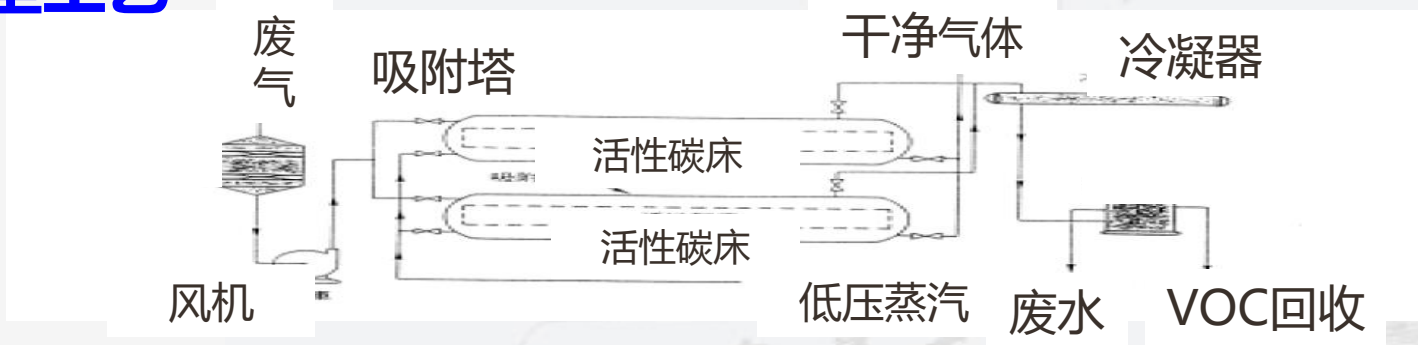
# VOCs消除技术——吸附技术

## □原理

利用吸附剂与污染物质(VOCs)进行**物理结合**或**化学反应**并将污染成份去除



## □典型工艺



## □适用范围

适用于：**中低浓度**的VOCs的净化

优点：去除效率高，易于自动化控制

缺点：不适用于**高浓度、高温**的有机废气



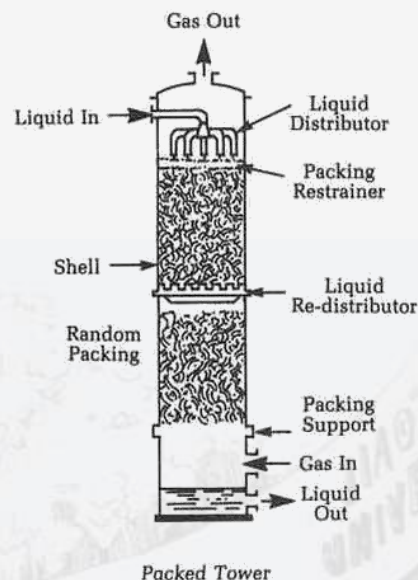
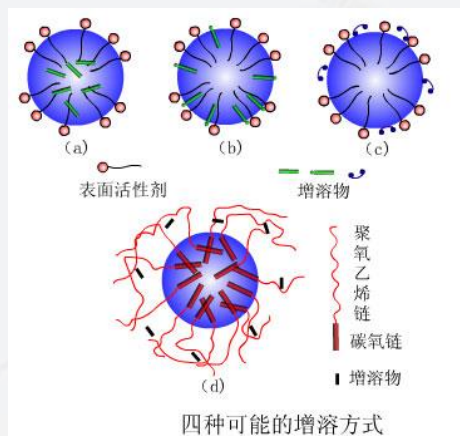
# VOCs消除技术——吸收技术

## □原理

由废气和洗涤液接触将VOCs从废气中移走，之后再用化学药剂将VOCs中和、氧化或其它化学反应破坏。

## □适用范围

适用于高水溶性VOCs，不适用于低浓度气体。



填充式洗涤塔

## 优点

技术成熟、可去除气态和颗粒物、投资成本低、占地空间小、传质效率高

## 缺点

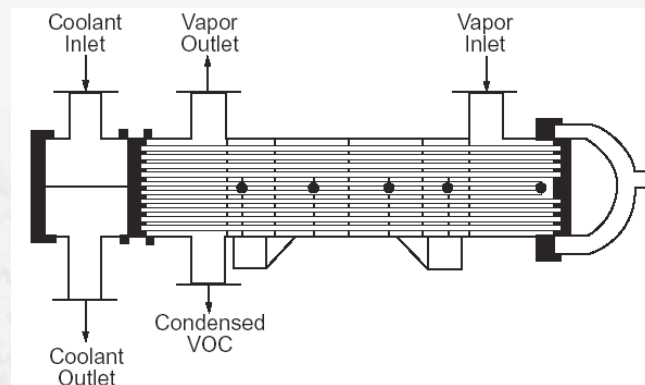
有后续废水处理问题、颗粒物浓度高、会导致塔堵塞、维护费用高、

# VOCs消除技术——冷凝技术

## □原理

冷凝将废气降温至VOCs成份之**露点**

以下，使之**凝结为液态**后加以回收之方法。



## □适用范围

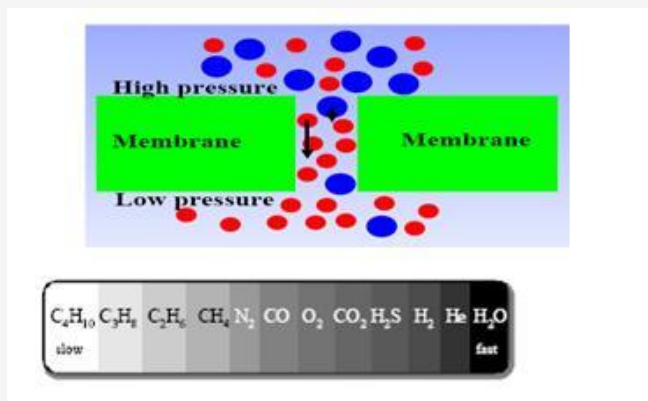
多用于**高浓度、单一组分有回收价值**的VOCs的处理。

处理成本较高，故通常**VOCs浓度  $\geq 5000$  ppm**，方才适用冷凝处理，其效率介于50 ~ 85 %之间；浓度  $\geq 1$  %以上时，则回收效率可达**90 %**以上

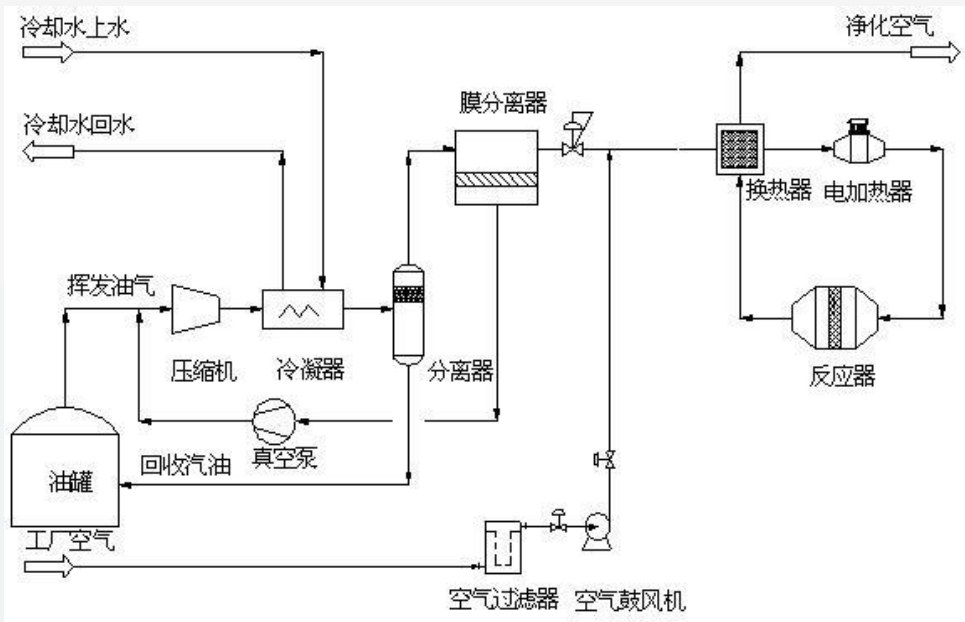
# VOCs消除技术——膜分离技术

## □原理

用人工合成的膜分离VOCs物质



多孔玻璃态高分子材料



## □优点

- ✓回收组分
- ✓高效
- ✓可集成其余技术

## □缺点

- ✓成本较高
- ✓膜污染
- ✓膜的稳定性差
- ✓通量小

## □适用范围

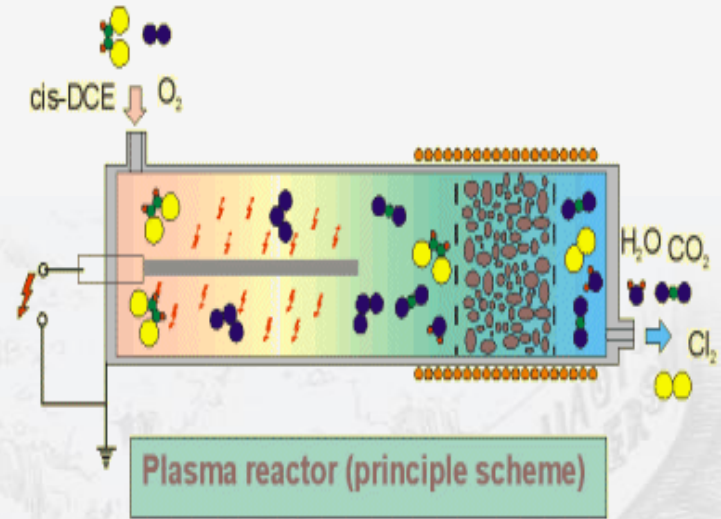
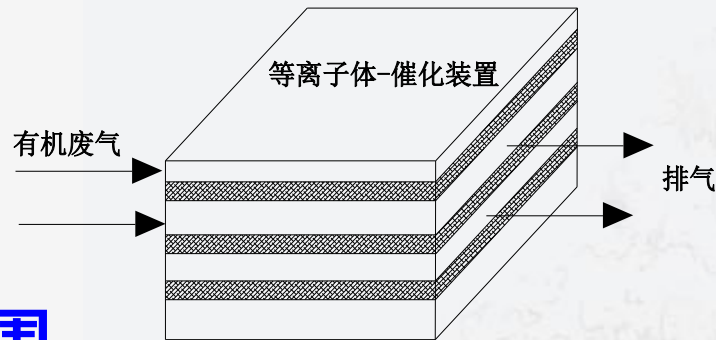
- 适用于**高浓度VOCs**
- 回收效率高于97%



# VOCs消除技术——等离子体技术

## □ 原理

等离子体场富集大量**活性物种**，活性物种将污染物分子**离解**小分子物质

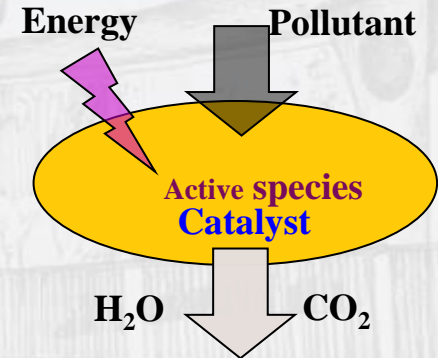


## □ 适用范围

适用于**低浓度**VOCs，室内空气净化

## □ 特点

- ✓ 实现VOCs**低温**去除
- ✓ 适用于**低浓度、大风量**的VOCs
- ✓ 处理**效率高**，**能耗低**



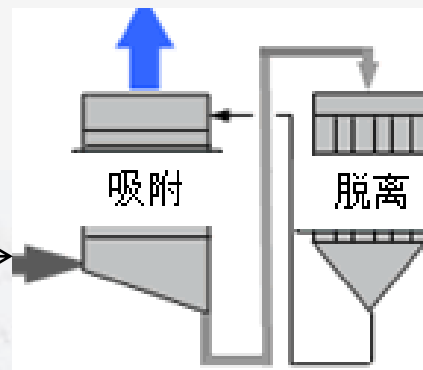
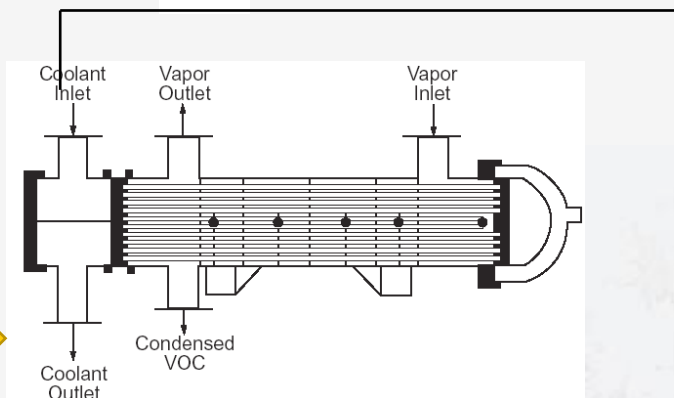
# VOCs消除技术——组合技术（一）

## ➤ 组合一：

### 冷凝+吸附技术

达标排放

废气 →

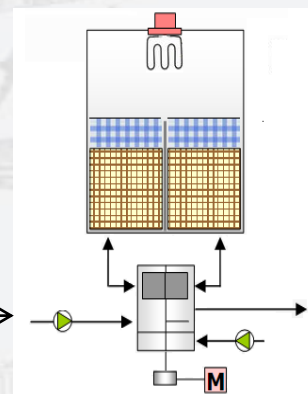
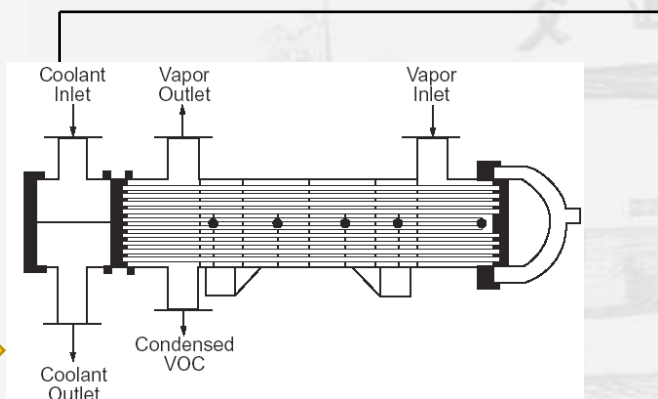


## ➤ 组合二：

### 吸附+蓄热催化燃烧技术

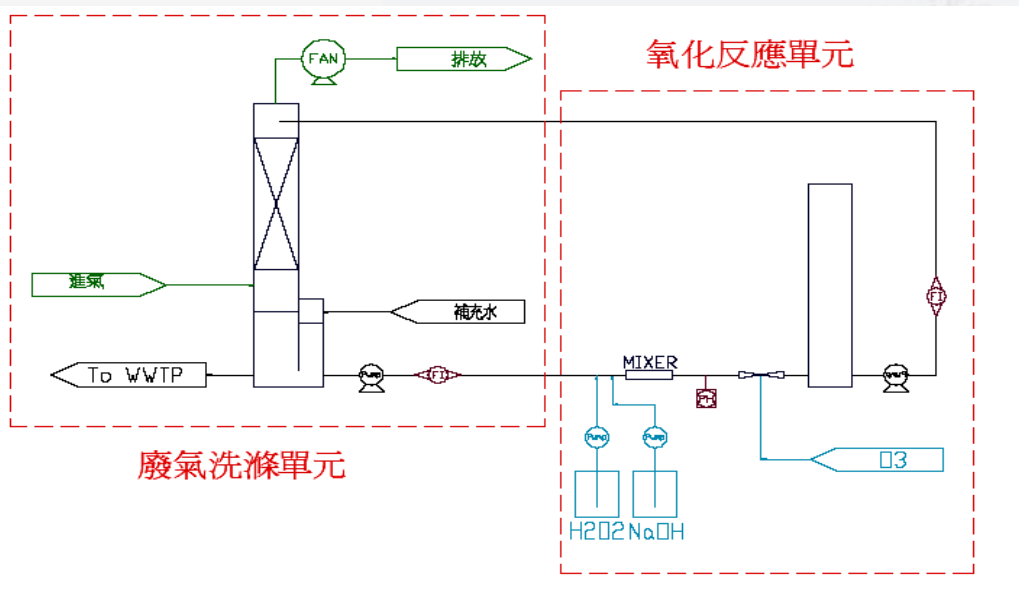
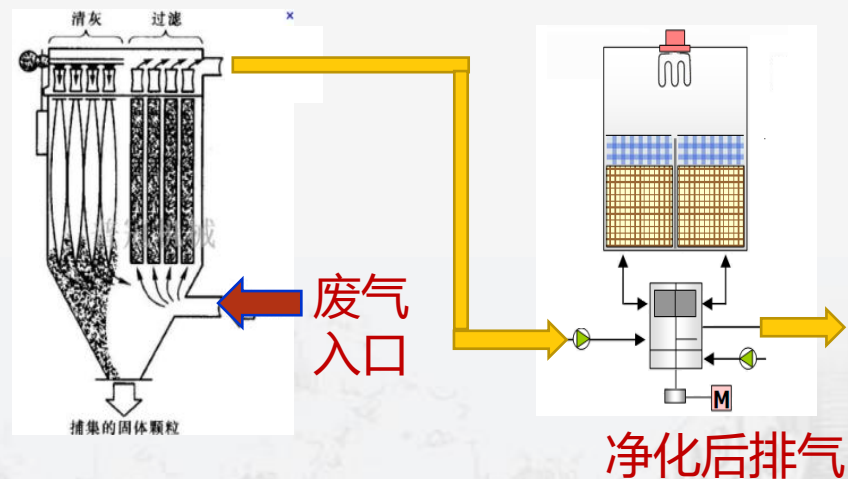
达标排放

废气 →



# VOCs消除技术——组合技术（二）

## ➤ 组合三 滤筒除尘+蓄热催化燃烧



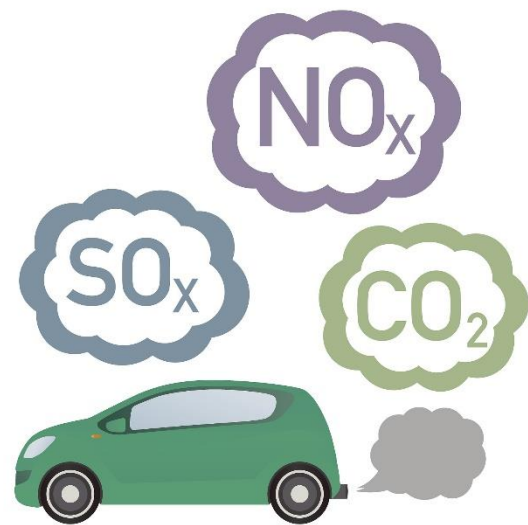
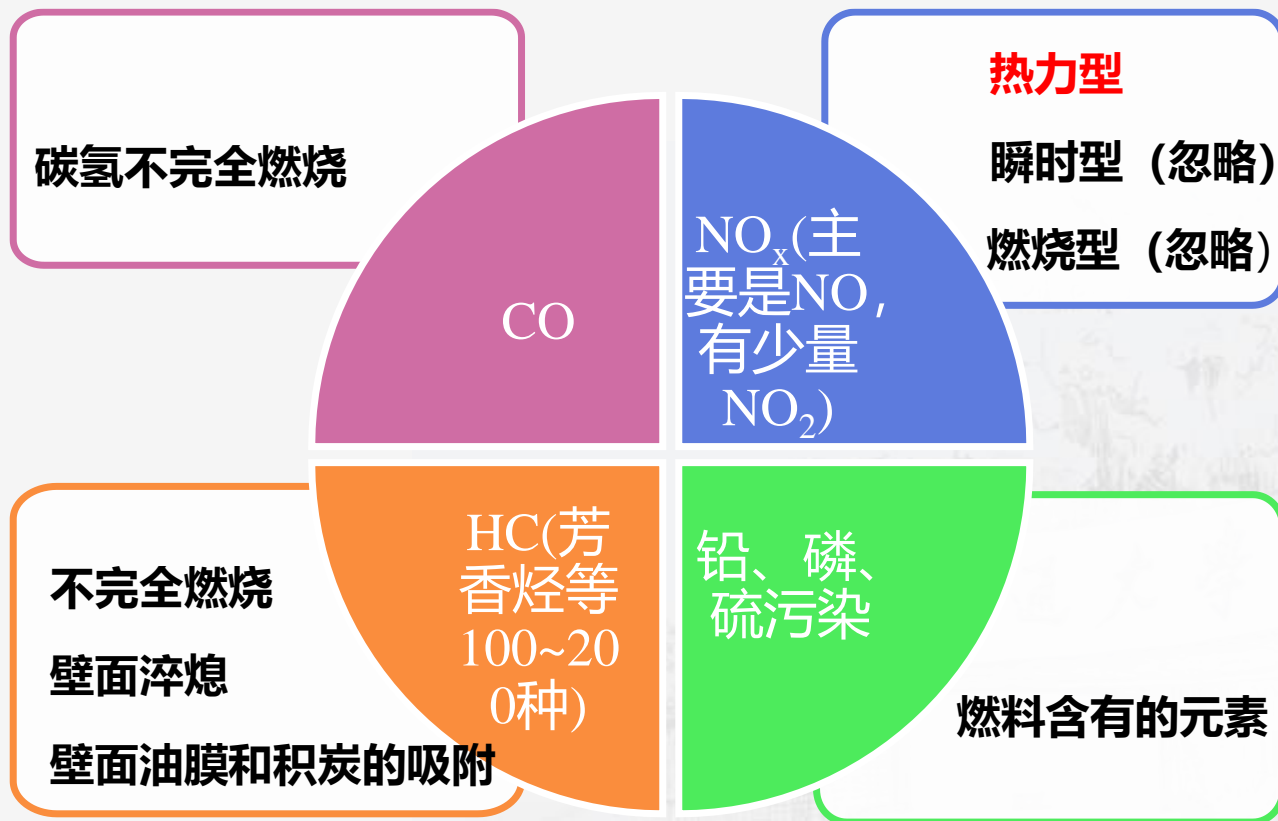
## ➤ 组合四 吸附+高级氧化

# VOCs消除技术

## VOCs对环境有什么危害?

- 导致复合型污染
- 诱发灰霾
- 产生光化学烟雾
- 污染室内空气
- 影响动植物生长

# 机动车尾气消除技术

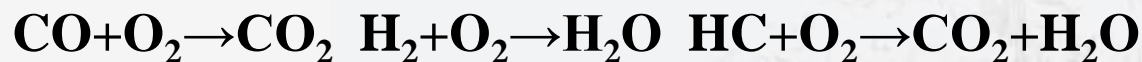


# 机动车尾气消除技术

**三效催化剂 (TWC)** : 同时对**CO**、**HC**、**NO<sub>x</sub>**三种有害物起催化净化作用, 分为**非贵金属**和**贵金属**

## 反应机理

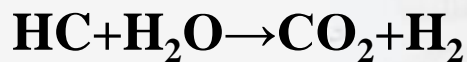
### CO、HC氧化反应



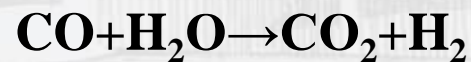
### NO还原反应



### 水蒸气重整反应

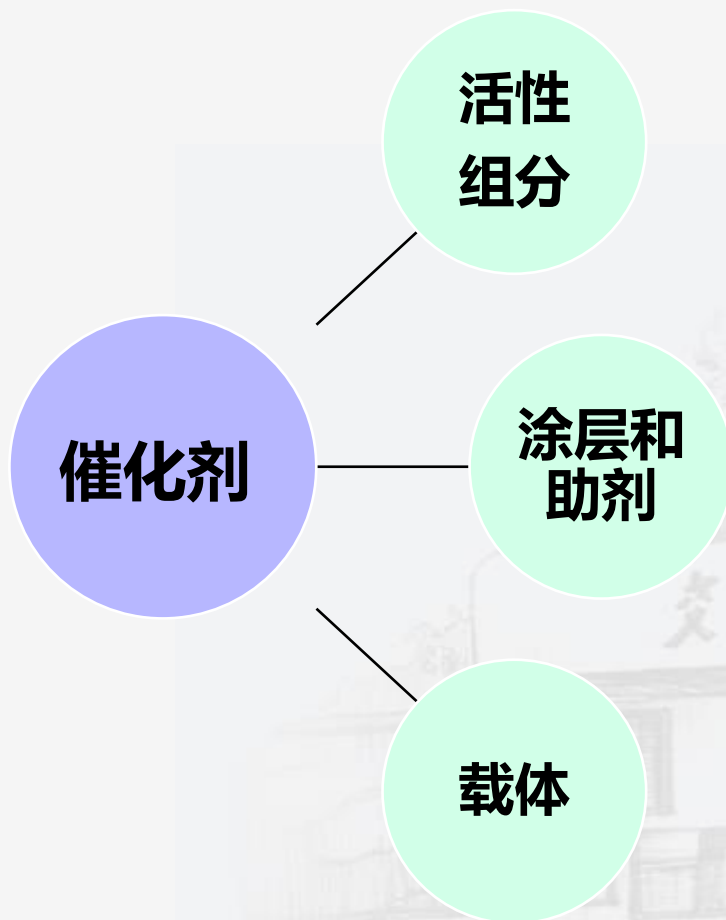


### 水煤气转换反应



# 机动车尾气消除技术

## 三效催化剂的组成



- 贵金属: Pt,Rh,Pd
- 稀土氧化物:  $ABO_3$ 型
- 普通金属氧化物
- 涂层:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- 助剂:  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- 整体型载体
- 陶瓷
- 金属

# 机动车尾气消除技术

## 三效催化剂的活性组分选择

### 贵金属

- 主要组分：Pt、Pd、Rh
- 优点：起燃温度**低**、寿命**长**，对CO、HC、NO<sub>x</sub>同时具有**较高**的催化转化效率
- 缺点：**贵金属价格昂贵**，资源**稀少**，易发生Pb、S**中毒**

### 非贵金属

- 主要成分：**Mn、Co、Fe、Sr**、**Cu、Ni、Bi**等过渡金属与碱金属氧化物
- 优点：**容易**获得、价格**低廉**
- 缺点：低温下对硫很**敏感**，在富氧环境下**易失活**；活性**较低**



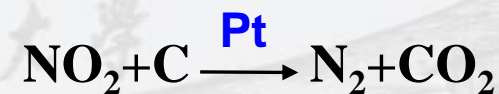
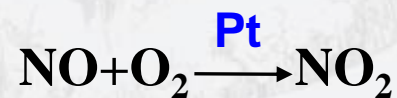
# 机动车尾气消除技术

## 三效催化转化



## 催化剂: Pt/Rh催化剂

- 对CO和HCs有显著的催化活性
- 对NO也有一定的还原作用



- 对乙醛表现出较高的转化效率

# CO<sub>2</sub>转化技术

## □ 传统利用技术

### 食品工业

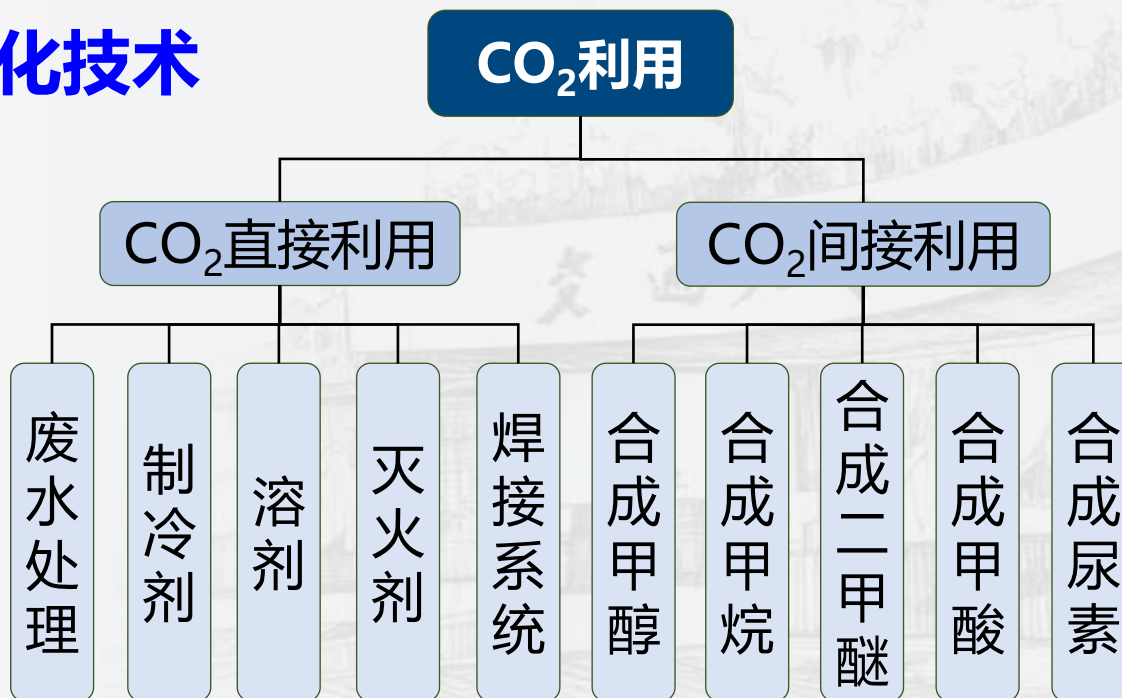
碳酸饮料  
啤酒, 红酒



### 制冷行业

干冰, 制冷剂  
消防

## □ 工业转化技术



# CO<sub>2</sub>转化技术



## 化学上CO<sub>2</sub>催化转化主要途径

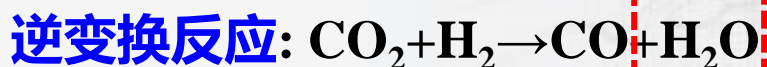
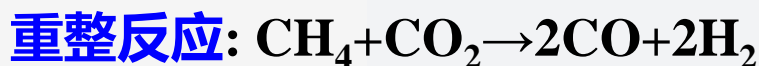
- 低碳烃类与CO<sub>2</sub>重整制合成气
- 甲烷与CO<sub>2</sub>反应制乙酸
- CO<sub>2</sub>加氢制含氧有机化合物
- 低碳烃类与CO<sub>2</sub>氧化脱氢制烯烃
- 环氧化合物与CO<sub>2</sub>合成环状碳酸酯
- 丙烯与CO<sub>2</sub>合成甲基丙烯酸
- 甲醇与CO<sub>2</sub>合成碳酸二甲酯

# CO<sub>2</sub>转化技术——低碳烃类与CO<sub>2</sub>重整制合成气

## 低碳烃类与CO<sub>2</sub>重整制合成气

- CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>干重整(DRM)工艺以CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>这两种温室气体为原料生产合成气，产物中H<sub>2</sub>/CO比约为1

### DRM反应



### DRM催化剂

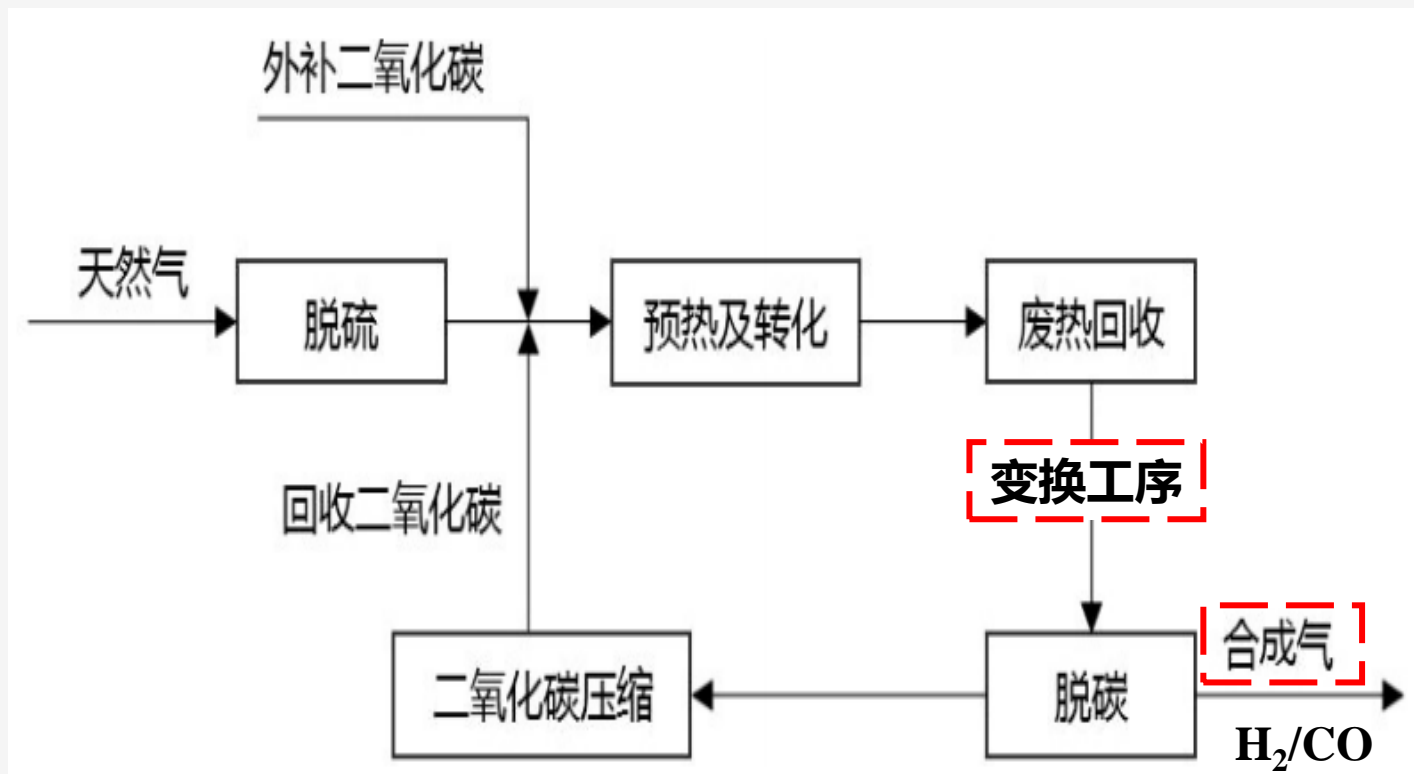
- 过渡金属作为活性组分



- Ni、Co、Cu、Fe等非贵金属催化剂

# CO<sub>2</sub>转化技术——低碳烃类与CO<sub>2</sub>重整制合成气

## DRM工艺流程



广东化工, 2021, 48(22): 114-115.

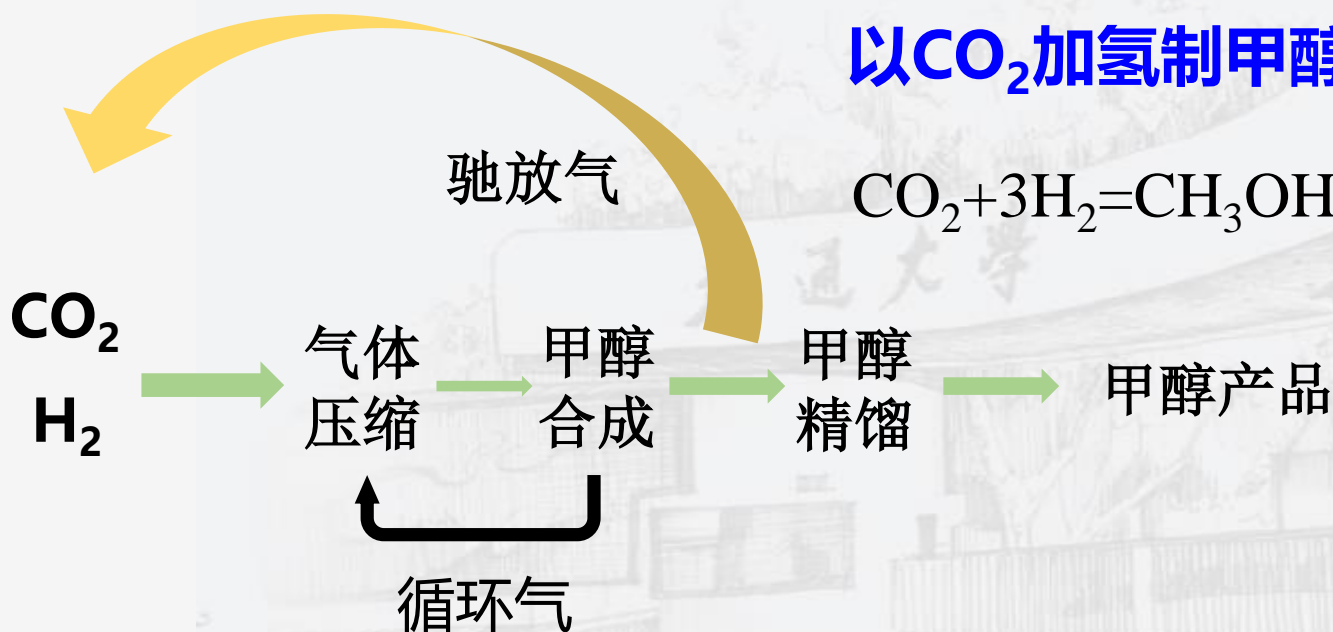
# CO<sub>2</sub>转化技术——CO<sub>2</sub>加氢制含氧有机化合物

## 以CO<sub>2</sub>替代合成气中的CO实现CO<sub>2</sub>加氢的意义?

解决大量CO<sub>2</sub>难以合理利用的问题

提高CO<sub>2</sub>利用的经济性和安全性

### 以CO<sub>2</sub>加氢制甲醇为例



# CO<sub>2</sub>转化技术——CO<sub>2</sub>加氢制含氧有机化合物

催化剂	助剂	载体	CO <sub>2</sub> 转化率/%	甲醇选择性/%	时空收率/ (g <sub>MeOH</sub> kg <sup>-1</sup> cat·h <sup>-1</sup> )
CuO	ZnO	-	16.5	78.2	550
CuO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.7	77.3	7729
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	ZrO <sub>2</sub>	3.0	57.3	-
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	TiO <sub>2</sub>	10.3	5.4	-
Pt	-	ZSM-5	-	83	0.38 mmol mmolPt <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
Pd	-	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.3	51.6	175.6

南阳理工学院学报,2021,13(04):104-107

# CO<sub>2</sub>转化技术

---

除了上述CO<sub>2</sub>催化转化技术，是否还有其他  
新型CO<sub>2</sub>催化转化技术？

光催化技术，电催化技术，光电催化技术，  
等离子体技术等





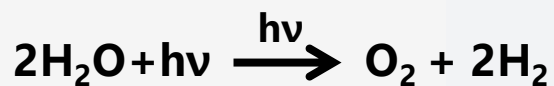
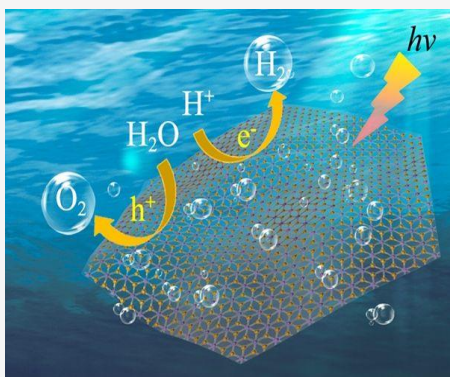
## 3. 环境友好催化技术

□ 光催化技术

□ 微生物降解技术

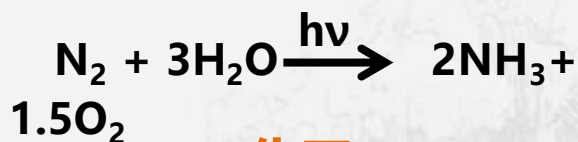
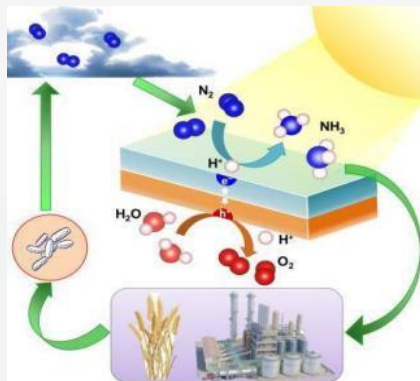
# 光催化技术

## 制氢



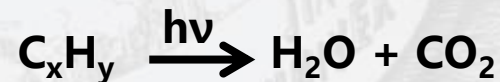
能源

## 合成氨



化工

## 污染物降解

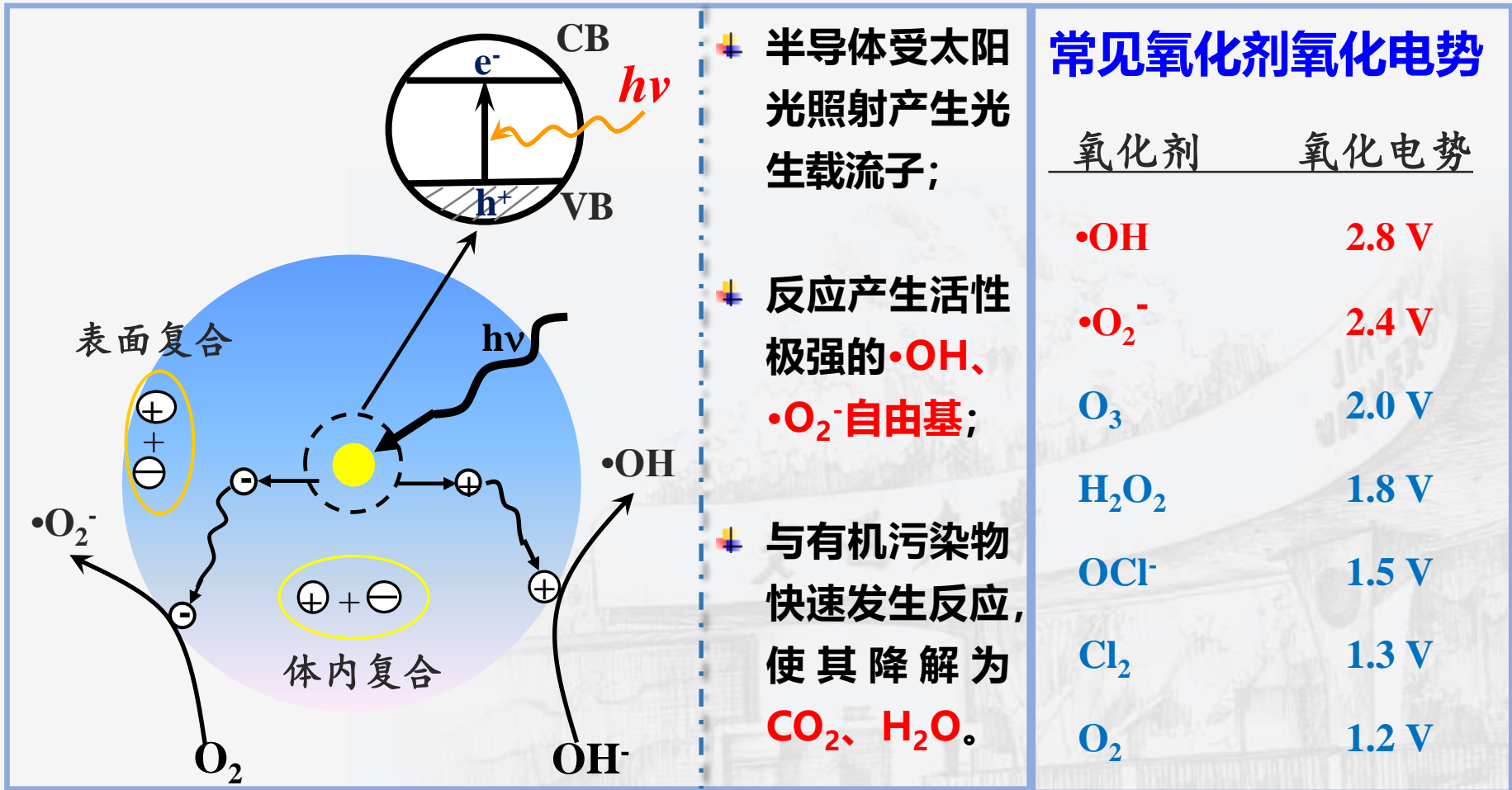


环境

- 光催化技术是国际公认的实现能源转化与污染治理的理想技术
- 2018年，光催化材料被列为制约国家创新发展的“卡脖子”核心技术攻坚方向之一

# 光催化技术

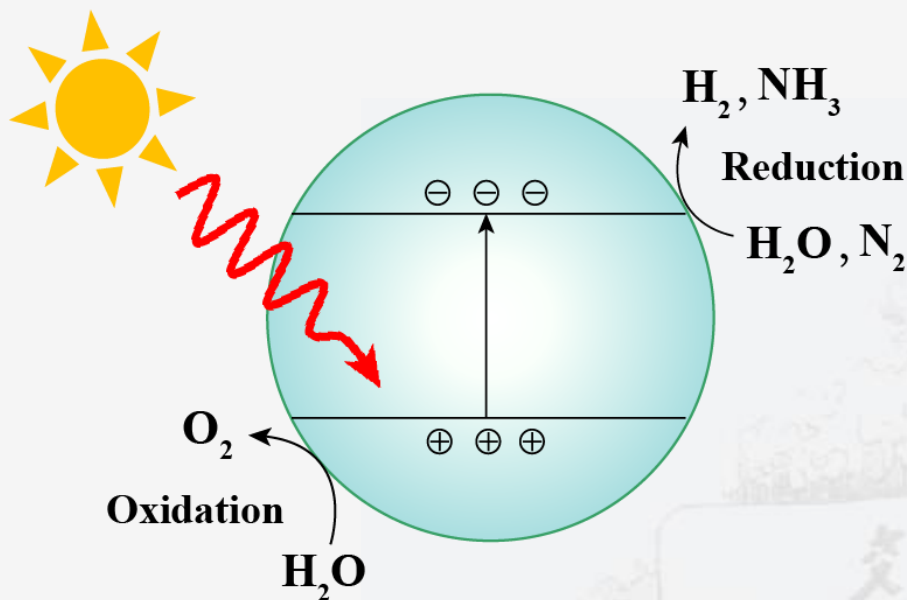
## □ 光催化降解污染物机理



适用领域:  $NO_x$ 消除、VOCs消除、有机废水净化、塑料降解等

# 光催化技术

## □ 光催化能源转换机理



### 还原反应



### 氧化反应

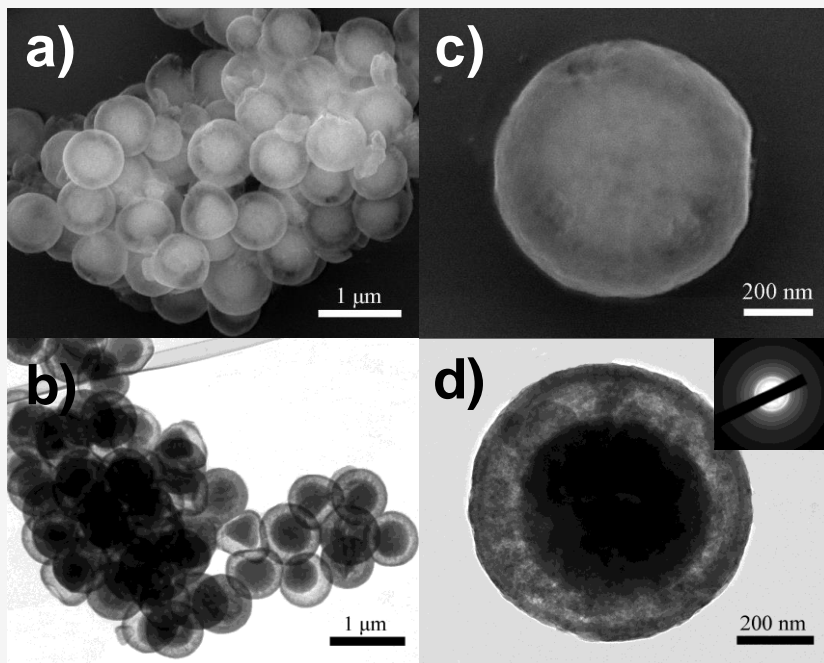


太阳能光催化制氢、制氨反应过程

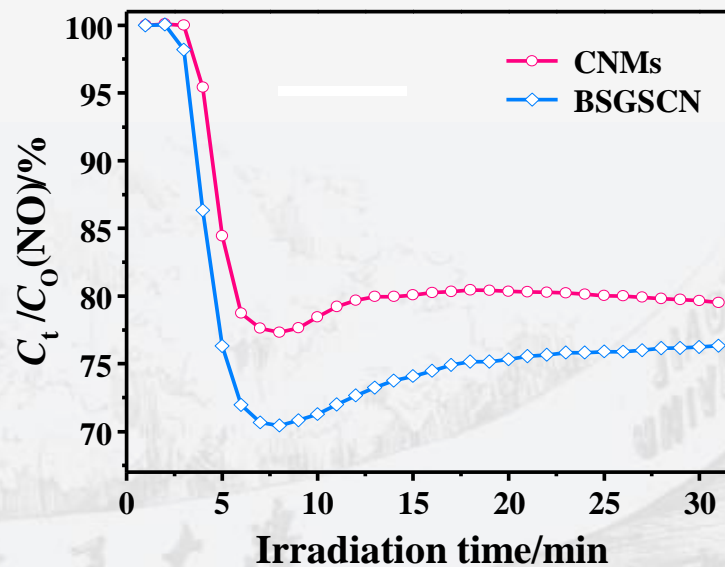
适用领域：**分解水制氢、CO<sub>2</sub>转化、固氮合成氨**等

# 光催化技术

## 光催化NO去除



球中球纳米反应器

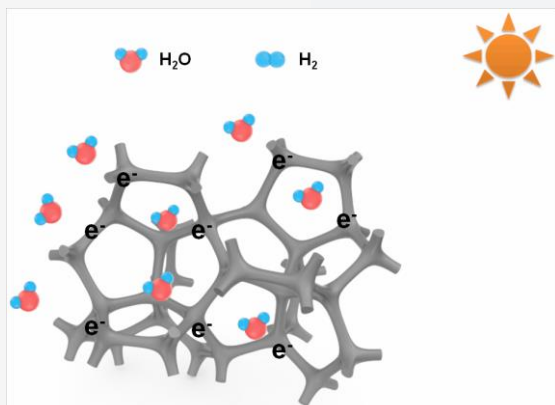
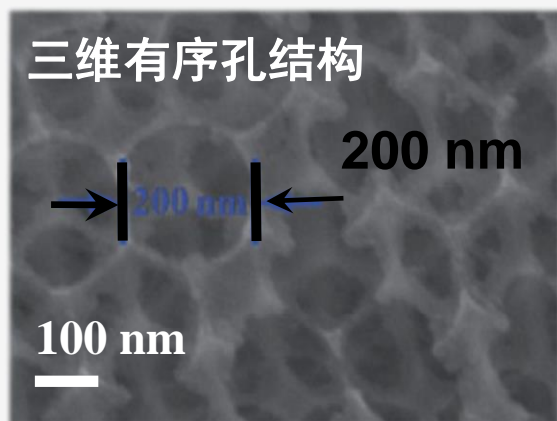


g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>实心球: NO 移除率**22.7%**

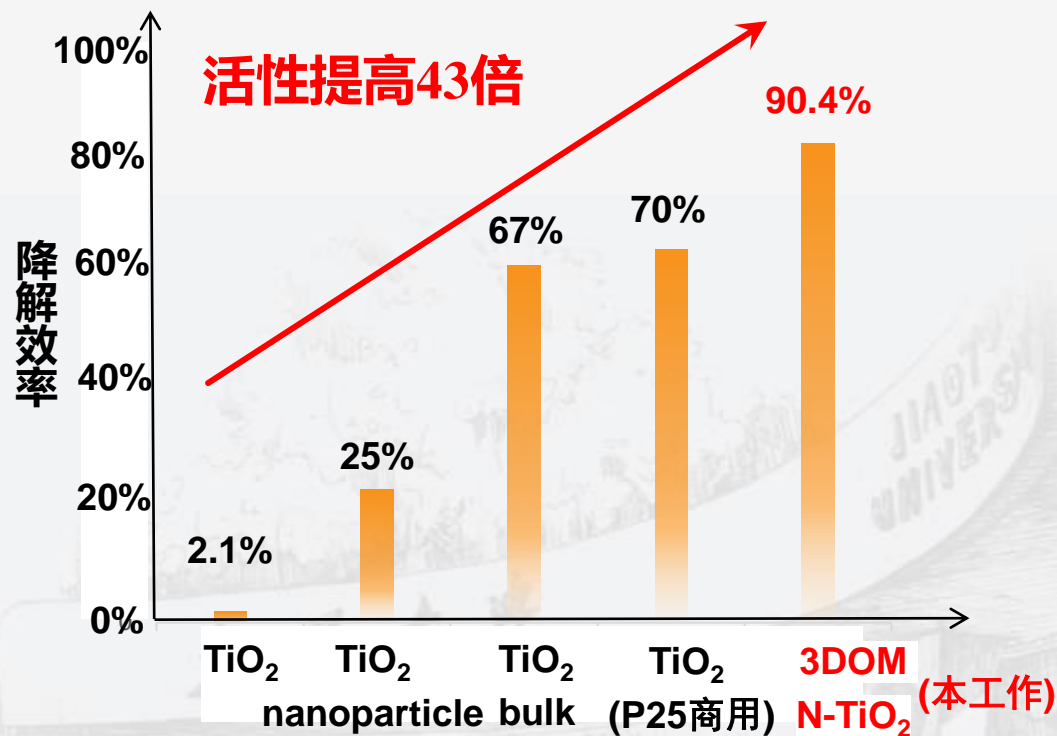
球中球样品: NO 移除率**29.6%**

# 光催化技术

## 光催化降解水中有机污染物



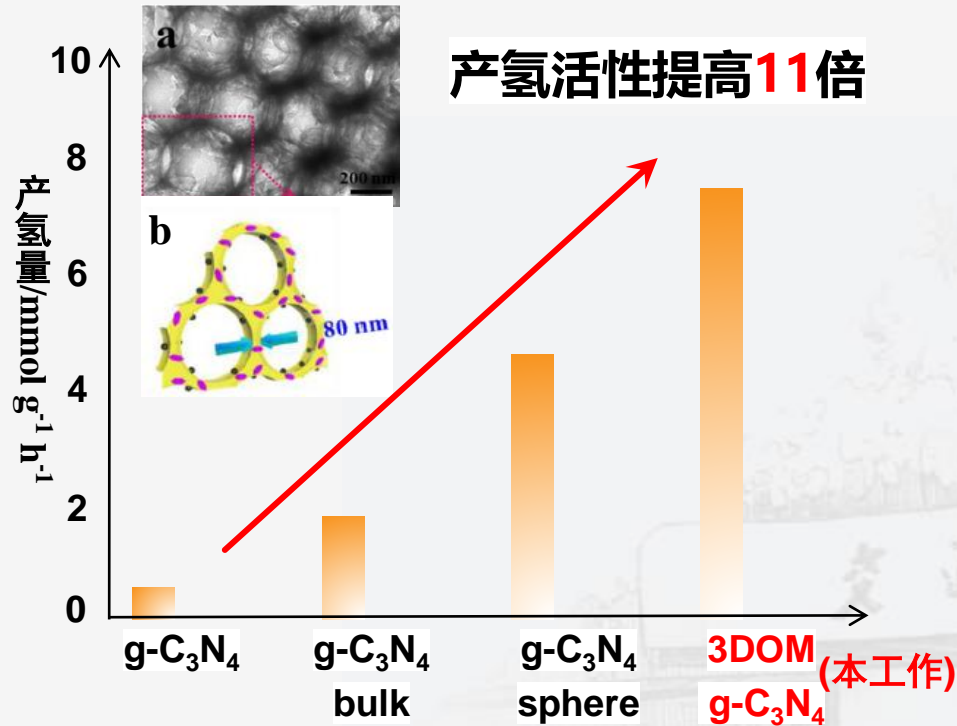
三维拓扑结构N-TiO<sub>2</sub>光催化剂



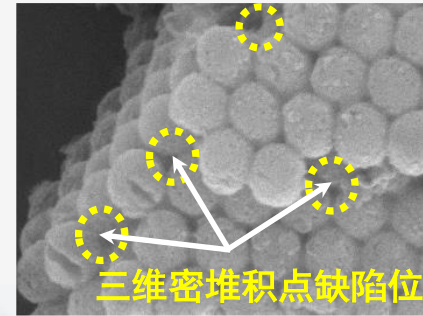
- 揭示了边缘诱导电子效应
- 强化界面反应速率

# 光催化技术

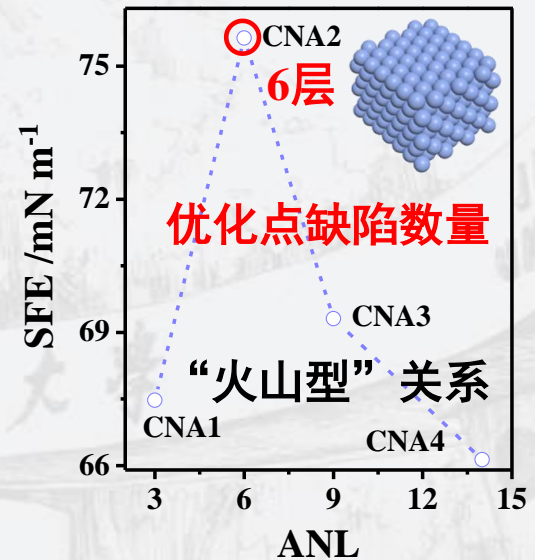
## 光催化分解水制氢



三维有序规整孔结构



三维密堆积纳米球阵列



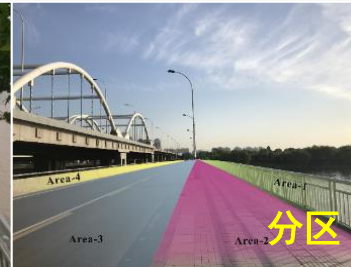
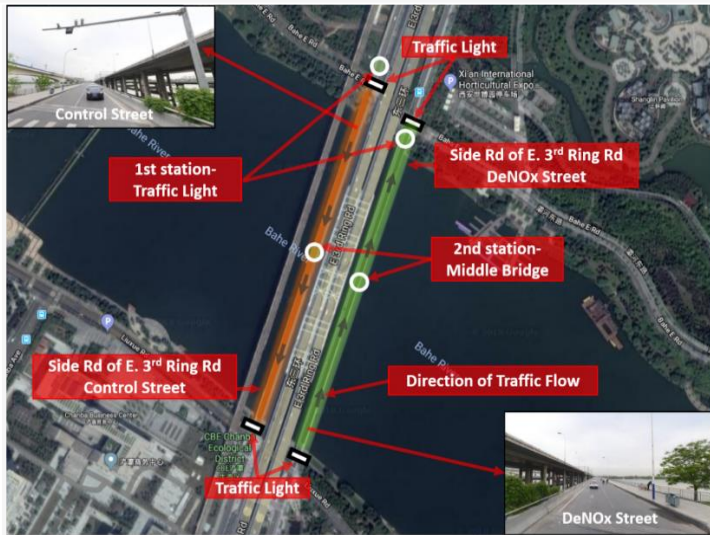
催化活性提高超过**21**倍

Appl. Catal. B: Environ., 2019, 243, 94.

Angew. Chem. Int. Edit., 2019, 58, 4587.

# 光催化技术

- 界面“结”结构光催化剂降解NO<sub>x</sub>示范及效果评估
- g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>异质结光催化剂(中国科学院地球环境研究所合作)



示范地点：**西安浐灞生态区**广运大桥由南向北辅道

示范面积：L 500 m × W 13 m 及其相应护栏

- NO降解率高达**40%**，且NO<sub>2</sub>生成量较少
- 对于NO的日平均降解量**54.62 ± 26.5%**
- 水洗**可有效再生**该材料的NO<sub>x</sub>降解性能



# 光催化技术

---

**光催化技术与上述提到的热催化技术的明显区别有哪些？**

**反应条件：常温常压,零碳排放，绿色**

**能量：太阳光，能耗低**

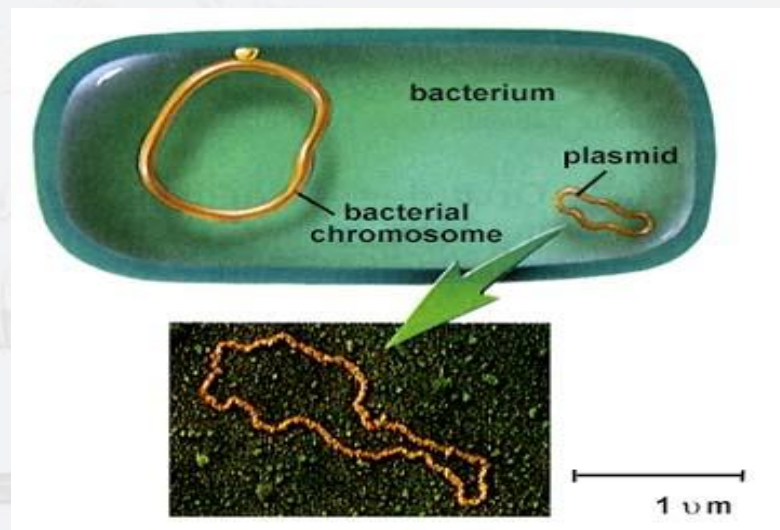
**反应机理：光生载流子或活性基团起作用**

# 微生物降解技术

## □ 微生物降解污染物 (biodegradation)

有机化合物在微生物作用下转变成结构较简单化合物或被完全分解的过程

- 微生物通过氧化、水解、脱基以及代谢等一种或多种**生理生化反应**，使有机物发生**转化、分解或降解**
- 微生物与污染物间会发生**共代谢、激活、去毒、吸着作用**
- 污染物在被微生物降解时存在着**阈值现象**



# 微生物降解技术

## 基质的可生物氧化率

$$\text{氧化率} = \frac{\text{微生物作用下的（实际）耗氧量}}{\text{基质完全氧化所应消耗的（理论）氧量}} \times 100\%$$

**BOD<sub>5</sub>/ COD:** 该比值作为有机物能否快速**被微生物分解**和**分解彻底与否**的衡量指标

**BOD<sub>5</sub>:** 是在20°C条件下5天内分解有机物所消耗的氧量，它**代表含碳物质的分解量**

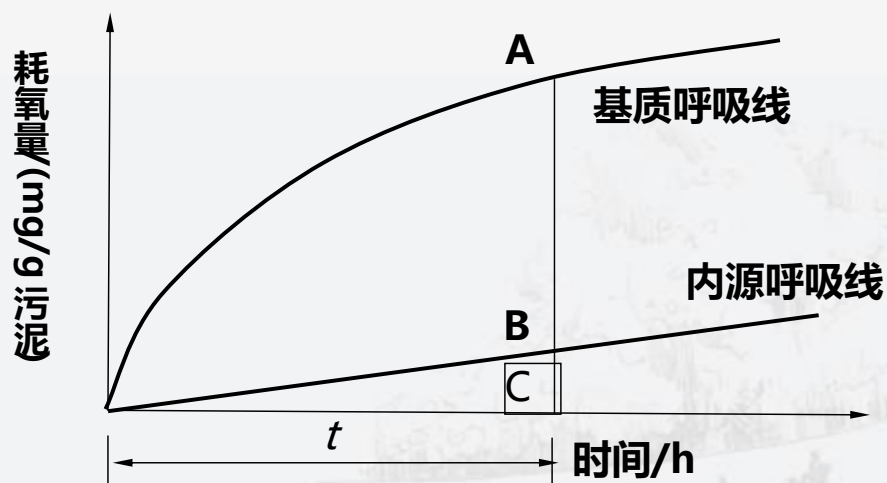
**COD:** 用强氧化剂如高锰酸钾使被测有机物进行化学氧化所消耗的氧当量，以表示被测物中**有机物的总含量**

# 微生物降解技术

<b>BOD<sub>5</sub>/COD</b>	<b>生物分解速度</b>	<b>举 例</b>
<b>&gt; 0.4</b>	<b>较快</b>	<b>甲醛、乙醛、乙酸、丙酮、丁酸、甘油、酚等</b>
<b>0.4 ~ 0.3</b>	<b>一般</b>	<b>一般城市污水、醋酸钙、棕榈酸等</b>
<b>0.3 ~ 0.2</b>	<b>较慢，微生物需经驯化</b>	<b>丙烯醛、丁香皂等</b>
<b>&lt; 0.2</b>	<b>很慢，微生物需长期驯化</b>	<b>丁苯、乙戊二乙烯等</b>

# 微生物降解技术

## 基质的生化呼吸曲线



- 基质呼吸线在上，说明基质可生物降解
- 两线几乎重叠或平行，说明基质不可生物降解
- 基质线在内源线之下，说明不但不能降解，而且有杀灭作用

# 微生物降解技术

## 好氧分解

微生物：细菌、真菌

原理：好氧有机物呼吸

有机C  $\rightarrow$   $\text{CO}_2$  + 碳酸盐和重碳酸盐

有机N  $\rightarrow$   $\text{NH}_3 \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$

有机S  $\rightarrow$   $\text{H}_2\text{SO}_4$

有机P  $\rightarrow$   $\text{H}_3\text{PO}_4$

无机盐  
无毒无臭

# 微生物降解技术

## 厌氧分解

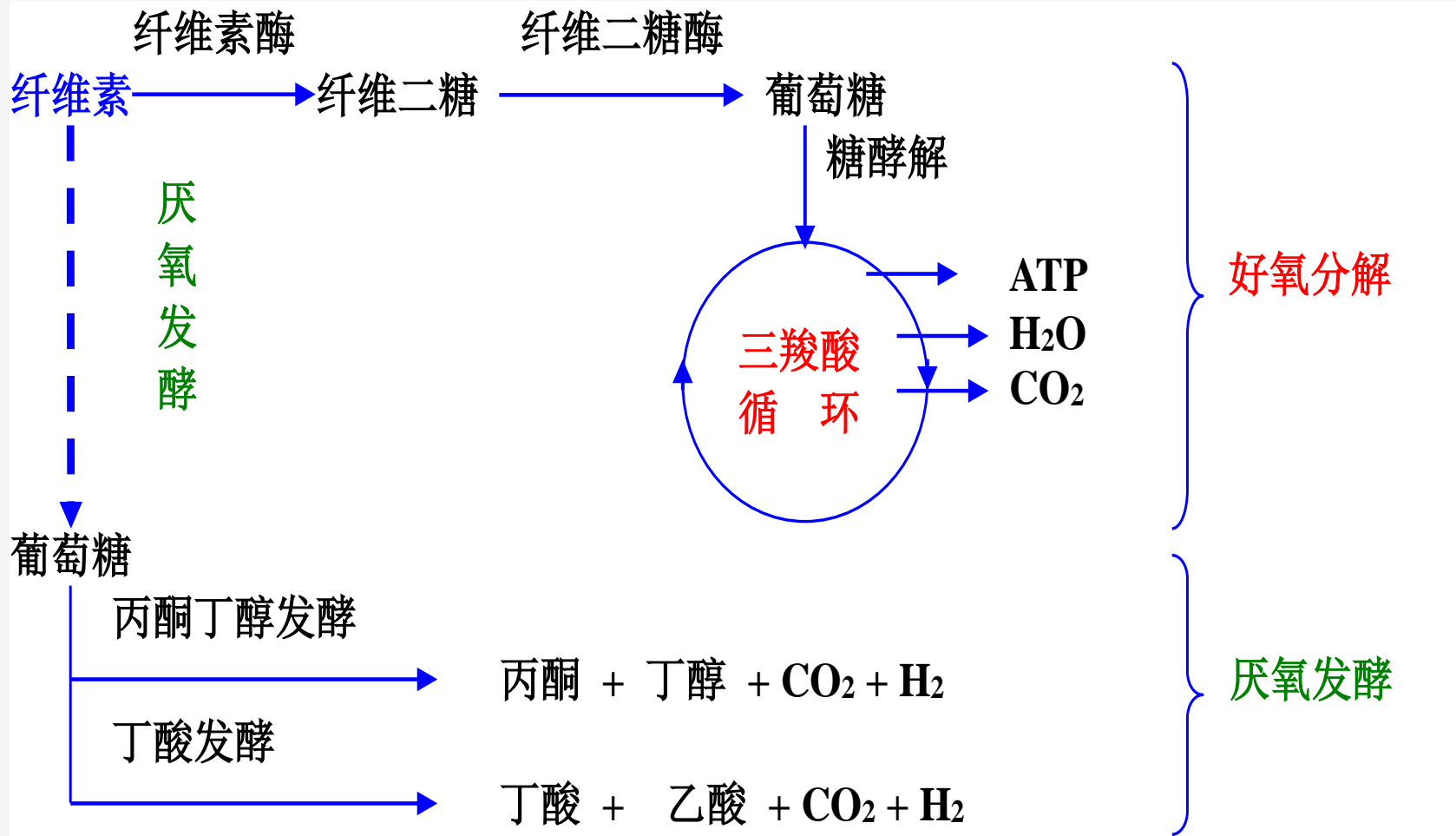
微生物：厌氧细菌

原理：发酵、厌氧无机盐呼吸

- $C \rightarrow RCOOH$  (有机酸)  $\rightarrow CH_4 + CO_2$
- $N \rightarrow RCHNH_2COOH \rightarrow NH_3$  (臭味) + 有机酸 (臭味)
- $S \rightarrow H_2S$  (臭味)
- $P \rightarrow PO_4^{3-}$
- 水体自净的天然过程中

# 微生物降解技术

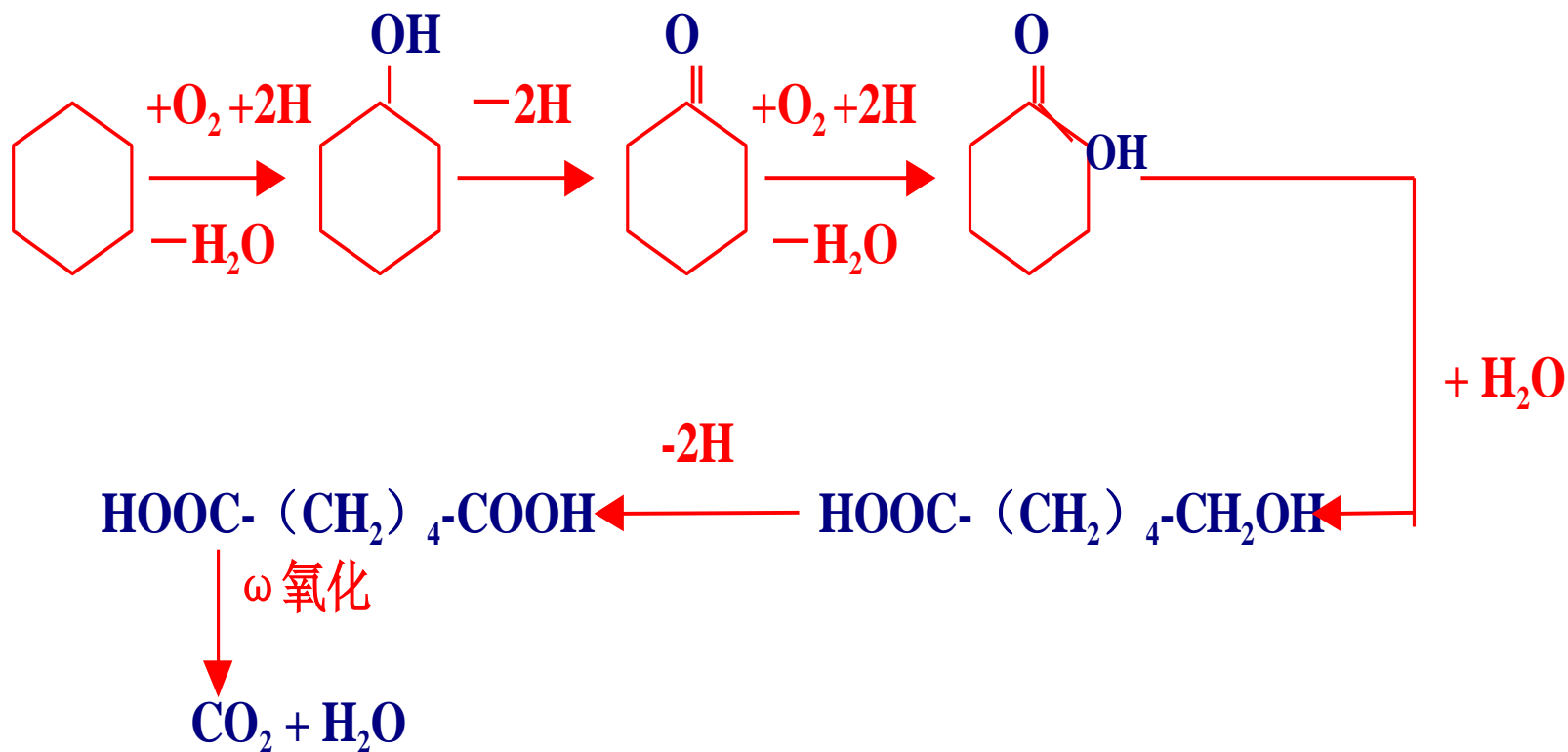
## 微生物分解途径





# 微生物降解技术

## 微生物降解例子——环己烷降解



# 本次课要求

---

1. 了解**环境污染问题**
  2. 了解并掌握**环境污染治理的常用催化技术**
  3. 了解**光催化技术和微生物降解技术**
- 