

催化与环境保护

厦门大学表面物理化学国家重点实验室 博士后	高利珍
厦门大学化学系 副教授	张伟德
厦门大学化学系 教授	万惠霖
中国科学院 院士	蔡启瑞
厦门大学化学系 教授	

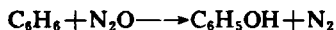
1 前言

催化科学的诞生和发展大大丰富了化学品种,大约85%的化学品种借助于催化生产简化了合成工艺、降低了生产成本,同时带来了巨大的经济效益,借助于催化生产的产品总值,在全世界工业生产总产值中占18%。但是,化学发展的不可抑制的伴随后果是带来巨大的环境污染,严重破坏着人类的生存环境,至1990年,美国化学文摘登记的化学物质达1000万种,并以每周6000种的速度递增,其中90%以上是有机物,有机物的90%以上是有毒的。我国规定的68种优先污染物中有机物占85.3%。世界上每年生产有机产品5亿吨。可见,化学品是造成环境污染的元凶。美国加州大学伯克利分校的著名化学家Bell教授认为:“没有比解决环境污染更重要的问题了。”解决环境污染的重任理所当然又落到催化学家身上了。催化学家在污染物的消除和改进合成路线以及新的催化工艺方面将大显身手。

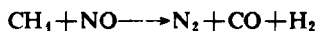
2 空气污染

造成空气污染的化学物质主要有 CO_2 、 CO 、 SO_2 、 H_2S 、 NO_x 及 C_xH_n 、含氯氟烃(CFC、 CFC_2)和燃煤粉尘等。

NO_x 是无机合成中的氧化剂,同时也是造成酸雨($\text{pH} < 5.6$)的原因之一。酸雨易溶解铝、钙,是导致老年性痴呆、骨质疏松的原因。将其催化分解或与其它物质反应生成有用物质是解决污染的有效途径。在 Fe-ZSM-5 催化剂上, N_2O 可用于芳香烃的羟基化,最简单的反应是苯100%转化为苯酚:



在 $(\text{Fe}, \text{Co})\text{ZSM-5}$ 催化剂上,甲烷可和 NO 生成 N_2 和合成气:



在(Co—Cu)ZSM—5, β 沸石、丝光沸石、ZSM—11沸石等催化剂上,在20%水蒸气存在下可以高浓度地破坏 N_2O 为 N_2O_2 ,在 $NdSrNiO_4$ 催化剂上,在900℃下可将NO直接分解为 N_2 和 O_2 。用碳氢化合物去还原 NO_x ,催化剂为修饰的 ZrO 体系、Cu—ZSM—5体系及复合氧化物/ Al_2O_3 体系。在 O_2 浓度达10%的条件下,于450~650℃范围内,表现出高的活性,这类催化剂不易中毒,即使在水蒸气浓度达6%, SO_2 浓度达500ppm的情况下, NO_x 的转化率可达80%。汽车尾气处理中 NO_x 的分解是速度控制步骤,适当的催化剂是10%Rh/4%MoFe/ SiO_2 体系。

NO_x 的分解还原机理普遍认为是氧化还原(Redox)机理,其中过渡金属离子的氧化态变化与催化剂结构中的氧缺陷的协合是提供活性位的源泉。值得提出的是,还原 NO_x 的气氛应是含有 O_2 ,水蒸气及碳氢化合物的混合气,可能是因为在混合气氛中,过渡金属离子的氧化还原易进行的缘故。

最新研究结果表明,在天然木头和木炭合成的高表面活性炭上, NO_x 可以被选择吸附以分离 CO_2 、 N_2 、 O_2 等小分子。

CO和 CO_2 是形成温室效应的主要气体。全世界每年排放 CO_2 250亿吨,到2030年 CO_2 浓度将达560ppm,地面温度上升3~1.5℃。气温上升,将使病媒昆虫、啮齿类动物增加。例如1988年马达加斯加疟疾流行,2.5万人死亡,就是由于气温普遍上升1℃而促使疟原虫繁殖的缘故。温度上升也会使人的生态系统破坏,心血管发病率提高。

CO_2 的催化消除需要还原剂和能量。 H_2 和烷烃是最理想的还原剂。 CO_2 与 H_2 可合成甲醇和其它有机物,进一步转化为汽油。利用Zn—Cu含氢催化剂可以使CO/ CO_2 烷基化。在MnO/ SiO_2 催化剂上,甲烷和 CO_2 生成合成气及 C_2 — C_7 范围内的烷烃;在K—Cr—Mn/ Al_2O_3 催化剂上转化成汽油和合成气。 CO_2 和异丁烷可合成等摩尔的异丁烯、CO和 H_2 ,异丁烯可进一步合成甲基叔丁基醚。 CO_2 和乙烯可合成丁二烯,和甲醇可合成甲醛。

含氯氟烃是造成臭氧层空洞的主要原因。过去的10年间,北半球臭氧层浓度降低1—2%,冬季高纬度地区降低6%,南极上空降低了近60%,到2000年,中纬度上空臭氧层可能减少5—10%。10年来,我国境内臭氧层减少1.7—3.1%。臭氧层的消耗使地面接受更强的紫外线。臭氧层减少10%,可导致紫外线照射增加15—20%,使无黑瘤皮肤癌增加26%,至2075年,全球将有1.5亿人患皮肤癌。白内障的20%是由于过量接触紫外线造成的, O_3 层减少1%,全球将增加10—15万白内障患者。所以,蒙特利尔公约要求尽快禁止使用含氯氟烃。氯代氟烃的替代一般是用氢去取代氯,即将CFC,CFC₂变成HFC,HCFC₂。这种取代品的开发依靠催化及反应,比如HCFC—141b(CH_3CCl_2F)的生产依下步骤:



此反应经两个台阶,第一个台阶在25—150℃,第二个台阶在5—75℃下进行,HCFC—141b产率99.5%,反应无需分离净化。催化剂为专利保护。根据蒙特利尔公约(草案),CHC₂,CHC在发展中国家还允许用10年,那么,10年间,我国应对CFC,CFCs的取代品的研制予以重视。

另外,含氯农药的取代品的催化开发也值得注意。

煤的燃烧,汽车尾气使空气中的尘粒增加,我国北方城市悬浮颗粒平均400—600 $\mu g/m^3$,南方200—300 $\mu g/m^3$,超出世界卫生组织规定标准60~90 $\mu g/m^3$ 多倍,这会导致支气管炎、中风等疾病发病率的提高。除了 NO_x 、 SO_2 、 CO_2 等小分子外,煤的燃烧物及汽车尾气(包括柴油发动机)包括固体(干碳,灰和无机硫)和液体(未燃烧的燃料,润滑油,煤焦油等),催化剂必须把这些尘粒中的有机物除去,并且不再继续氧化硫化物。这样的催化剂可能是碱金属及钒酸盐的复

合物,因为钒具有多种氧化态,能起输送、贮存氧的作用。但往往在实际使用中,催化剂的反应温度太高,易中毒等缺点会暴露出来。

3 水污染

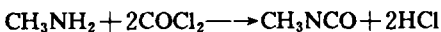
由于工业废水的直接排出及农药、化肥在土壤里的渗透和随雨水流入河道,水污染越来越重,已成为严重的社会问题。水中主要污染物共 129 种,其中 114 种是有机物。含烃类及卤素、N、O、S 化合物及重金属 As、Sb、Be、Cd、Cr、Cu、Pb、Hg、Ni、Se、Ag、Ti、Zn 等的化合物。自然水的悬浮物中有天然的均相催化剂和氧化-还原催化剂。悬浮物里包括微量的 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 催化剂粒子,粒子被水包围,提供了好的介质,在可见光作用下,它可以将水中微量有机物分解转化,但当水被严重污染时,这种自然的光催化作用被破坏。供水如用含氯化合物软化消毒,实际上更危险,会加快水中藻类的生长。据统计,我国 70% 的人食用水不安全,使地方病患者达 3700 万人。目前,关于水污染仅限于监测,还谈不上治理。水的催化治理,目前来看,主要是利用新技术在温和条件下的催化转化,如膜催化剂的催化分离(萃取)一体化技术。如将半导体催化剂如 TiO_2 固载在表面接有烷基的开孔骨架硅上,并制成膜,利用烷基的亲油性,催化剂悬浮在水面直接剥落水中飘浮的有机层,有机层在半导体催化剂的作用下分解为 CO_2 和 H_2O ,类似的催化剂也可以用活性炭作载体,因为活性炭表面有许多活泼基团,可以接上烷基,羟基等,活性炭的密度也低于水,可以飘浮在水面。这种界面催化的催化机理可能为自由基引发传递机理,即半导体 TiO_2 的空穴里吸附水被氧化为 OH^- 自由基和质子,而电子还原 O_2 为 O_2^- , O_2^- 再去氧化有机物。

4 废弃塑料转化

另一个重要的环境问题是废弃塑料的转化。酸碱催化剂 HZSM-5 可将废旧塑料催化合成基本化学品,催化剂并且抗氯中毒。大约 80% 的城市废弃物是聚乙烯,聚苯乙烯,聚丙烯等,利用适当的催化剂,可将它们转化为苯,二甲苯和其它高分子化合物。也可将它们转化为汽油。

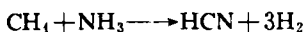
5 新工艺、新技术

消除环境污染的另一个重要途径是改进化学品的生产工艺,以减少中间有毒品的生成。比如甲基异腈酸盐的生产,传统的生产方法是:



这个工艺需要贮存和运输大量的有毒物。利用改进后的工艺:

$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NHCOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NCO} + \text{H}_2\text{O}$ 这个过程的优点在于有很少残留物和避免了利用 COCl_2 这样的有毒物。再比如,氢氰酸的生产,旧的方法是甲醇氨氧化法(含铁催化剂)。如用新工艺:



催化剂为 Pd、Rh 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$,反应温度 1200 C,这个过程的优点在于能快速启动和快速制止,产率达 95%,但缺点在于,需用昂贵的微波加热器。

常规的催化反应一般需要一定的温度和压力,有时甚至高温高压,比如 NO 的分解,需 900°C (Nd_2NiO_4 催化剂)的高温,这给实际的环保实施带来困难。所以,新的催化方法的探索——目的是能在温和条件下高效地消除污染——显得迫在眉睫。

5.1 光催化

如果能在可见光照射下直接将空气中的有害物分解,是最好不过的了。在近紫外,可见光,甚至近红外,太阳光照射下,存在于天然气溶胶中的 Fe、Ti、Zn 的氧化物可作天然的氧化催化剂。尽管量子收率不如人工催化高,但它的作用比人工催化要大得多。另外,分散的半导体催化剂, H_2O_2 和 O_3 的混合物在光照的作用下可作天然水中所有的有机物的深度氧化催化剂。有关光催化的研究现在很少进行。

5.2 生物催化

模仿天然有机催化是温和催化条件的重要途径。如石油气的细菌(降硫菌)脱硫, CCl_4 的蛋白质脱氯,六六六的含钴原始卟啉脱氯,甲烷在生物膜上的催化偶联及 CO_2 生物固定合成尿素,环氧乙烷等。生物催化的机理较复杂,只有一点是明朗的,即细胞质是转移电子的温和剂,细胞膜起传递氧的作用。

5.3 膜催化

膜催化是近几年发展迅速的一项技术。利用膜催化,可以将反应产物不断移去,对一个受热力学平衡控制的反应,可以打破原有的热力学平衡控制的反应,也可以提高产率,强化反应。如用聚 2,6-二乙基-1,4-苯乙烯氧化物(PPO)和聚 2,6-二苯基-1,4-苯乙烯氧化物制得的具有 4\AA 孔径的类分子筛膜可作甲烷氧化偶联的催化剂并能分离乙烷和乙烯。再如用高 Ti-Si 分子筛制成的大孔分子筛膜可在温和条件下用 H_2O_2 作氧化剂氧化有机物并分离产物。用 $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 制成的多孔膜可将 H_2S 直接分解为 H_2 和单质 S。膜催化的关键是膜的制备。

6 结 语

综前所述,环境污染是目前最严重的社会问题,也是最困难的化学问题。环境治理尚属起步,催化在环境保护中大有作为。在环保的研究中,催化技术也可能会得到飞跃发展。

(收稿日期:1995-01-16)

责任编辑 陈敦和