

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510093318.X

[51] Int. Cl.

B01J 23/89 (2006.01)

B01D 53/72 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

[43] 公开日 2007年2月28日

[11] 公开号 CN 1919455A

[22] 申请日 2005.8.25

[21] 申请号 200510093318.X

[71] 申请人 中国科学院生态环境研究中心

地址 100085 北京市海淀区双清路18号

[72] 发明人 郝郑平 李进军 赵伟 蒋政

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 周国城

权利要求书1页 说明书6页

[54] 发明名称

催化氧化消除挥发性有机污染物的方法

[57] 摘要

本发明为催化氧化消除挥发性有机污染物的方法，包括步骤：a) 以中孔材料为载体，在载体上通过浸渍、离子交换和表面键联等方法负载一定量的活性组分前驱体的水溶液；b) 然后经过干燥，焙烧和还原过程，得到催化剂；c) 将 b) 步得到的带有催化剂的中孔材料载体，用于挥发性有机化合污染物的催化消除，生成二氧化碳和水，其反应温度低于 400℃、有机污染物浓度在 500 - 5000ppm 条件下，空速 5000 - 100000h⁻¹ 时，实现有机污染物的催化完全氧化。本发明的活性组分为氧化钴、氧化铈、氧化锰、钨和铂，载体为 SBA - 15、HMS、MSU、掺杂杂原子的 HMS 和柱撑粘土等中孔材料。

1. 一种催化氧化消除挥发性有机污染物的方法，其特征在于，包括步骤：
a)以中孔材料为载体，在载体上通过浸渍、离子交换和表面键联方法负载一定量的活性组分前驱体的水溶液；b)然后经过干燥，焙烧和还原过程，得到催化剂；c)将 b)步得到的带有催化剂的中孔材料载体，用于挥发性有机化合污染物的催化消除，生成二氧化碳和水，其反应温度低于400℃、有机污染物浓度在 500-5000ppm 条件下，气体体积空速 5000-100000h⁻¹时，实现有机污染物的催化完全氧化。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述载体，其材料包括 SBA-15、HMS、MSU、中孔氧化硅、掺杂杂原子的中孔氧化硅和柱撑粘土材料。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述催化剂活性组分为氧化钴、氧化铈、氧化锰、钨和铂；钴、铈、锰与载体的重量比为 3-50%，钨、铂与载体的重量比为 0.1-5%。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述挥发性有机污染物包括苯、甲苯、二甲苯、氯苯、乙酸和丙酮等。
5. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述掺杂杂原子的中孔氧化硅和柱撑粘土载体中，掺杂的杂原子包括铝、锆、钒、铬、锰、镍和铜。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述活性组分前驱体，其中氧化钴的前驱体是硝酸钴、硝酸铈、硝酸锰，钨的前驱体是氯化钨，铂的前驱体是氯铂酸。
7. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述负载型的氧化钴、铈、锰催化剂在 500-800℃焙烧得到产品，负载型的钨催化剂在 500-700℃焙烧，然后在 300-600℃还原得到产品。

催化氧化消除挥发性有机污染物的方法

5 技术领域

本发明涉及污染控制技术领域，特别是工业源排放挥发性有机污染物的催化氧化控制技术。

背景技术

10 挥发性有机物（VOCs）是一类组成广泛的大气污染物，其来源于很多工业和商业过程。这些物质能引起很多有害的环境效应，而且，很多挥发性有机物（VOCs）能对人体健康产生直接的损害作用。为了适应日益严格的环境标准，科研界和产业界发展了多种控制挥发性有机物（VOCs）排放的技术，其中，催化燃烧具有操作温度低、节能以及容易
15 控制产物选择性等优点，因而，近年来，有关研究人员对这种方法进行了一定的研究和推广应用。挥发性有机物（VOCs）催化燃烧催化剂通常分为贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂。贵金属催化剂（主要是含Pt和Pd的催化剂）的特点是具有较高的活性，是目前研究较多的一类催化剂，但其成本高，且抗中毒能力差。而相比之下，过渡金属氧化物催
20 化剂（主要是Mn、Ce、Cr、Co、Cu等的氧化物）虽然活性不及贵金属，但成本低廉，抗中毒能力强。为了提高催化剂的分散度，经常将催化剂负载在具有一定比表面积的载体上，常用的载体是 Al_2O_3 和 SiO_2 。近年来，中孔材料的合成技术得到了很大的发展，这类材料具有发达的孔隙结构、很高的比表面积和较大的孔径，用这一类材料可以得到活性组分
25 高度分散的催化剂，同时，中孔的结构有利于克服反应过程中可能存在的传质阻力。但这一类材料在有机污染物催化氧化控制方面少有应用。

发明内容

30 本发明的目的是在系列高比表面积的中孔材料上负载活性组分氧化钴、氧化铈、氧化锰和钨、铂，从而得到活性组分分散度比较高的催化

剂，用于挥发性有机化合物的高效催化氧化消除。

为达到上述目的，本发明的技术解决方案是提供一种催化氧化消除挥发性有机污染物的方法，其特征在于，包括步骤：a)以中孔材料为载体，在载体上通过浸渍、离子交换和表面键联等方法负载一定量的活性组分前驱体的水溶液；b)然后经过干燥，焙烧和还原过程，得到催化剂；c)将 b)步得到的带有催化剂的中孔材料载体，用于挥发性有机化合物污染物的催化消除，生成二氧化碳和水，在反应温度低于 400℃、有机污染物浓度为 500-5000ppm、气体体积空速为 5000-100000h⁻¹的条件下，实现有机污染物的催化完全氧化。

10 所述的方法，其所述载体，其材料包括 SBA-15、HMS、MSU、中孔氧化硅、掺杂杂原子的中孔氧化硅和柱撑粘土材料。

所述的方法，其所述催化剂活性组分为氧化钴、氧化铈、氧化锰、钨和铂；钴、铈、锰与载体的重量比为 3-50%，钨、铂与载体的重量比为 0.1-5%。

15 所述的方法，其所述挥发性有机污染物包括苯、甲苯、二甲苯、氯苯、乙酸和丙酮等。

所述的方法，其所述掺杂杂原子的中孔氧化硅和柱撑粘土载体中，掺杂的杂原子包括铝、锆、钒、铬、锰、镍和铜。

20 所述的方法，其所述活性组分前驱体，其中氧化钴的前驱体是硝酸钴、硝酸铈、硝酸锰，钨的前驱体是氯化钨，铂的前驱体是氯铂酸。

所述的方法，其所述负载型的氧化钴、铈、锰催化剂在 500-800℃焙烧得到产品，负载型的钨催化剂在 500-700℃焙烧，然后在 300-600℃还原得到产品。

25 具体实施方式

例1. Co/SBA-15 催化剂

SBA-15 的合成方法参考文献 (Science,1998,Vol.279,548)。以正硅酸乙酯为硅源，Pluronic 表面活性剂 P123 为模板剂，将一定比例的正硅酸乙酯、P123、盐酸和去离子水的混合物搅拌，在 100℃的水热体系中合成。产物经洗涤，过滤后烘干，然后在空气中 550℃焙烧 2-5 小时，得到

SBA-15 中孔分子筛。将一定量的硝酸钴溶液通过等体积浸渍的方法负载到 SBA-15 上, 70℃烘干后, 500℃焙烧 3 小时, 得到 Co/SBA-15 催化剂。本例中, Co 与 SBA-15 的质量比为 3-50%。在污染物苯的浓度为 1000ppm, 气体体积空速约 40000h⁻¹ 的条件下, Co/SBA-15 催化剂对苯的催化完全氧化温度低于 300℃, 10%转化温度低于 240℃。

例2. Co/HMS 催化剂

HMS 的合成方法参考文献 (Science,1995,Vol.267,865)。以正硅酸乙酯为硅源, 中性胺 (十二胺等) 为模板剂, 将一定比例的正硅酸乙酯、中性胺、乙醇和去离子水的混合物搅拌, 在水热体系中合成。产物经洗涤, 过滤后于 70℃下烘干, 在空气中 550℃焙烧 5h, 得到 HMS 中孔分子筛。将硝酸钴的水溶液通过等体积浸渍的方法负载到 HMS 上, 烘干后, 500℃焙烧 3 小时, 得到 Co/HMS 催化剂。本例中, Co 与 HMS 的质量比为 2-10 %。在污染物苯的浓度为 1000ppm, 气体体积空速约 40000h⁻¹ 的条件下, Co/HMS 催化剂对苯的催化完全氧化温度低于 340℃, 10%转化温度低于 250℃。

例3. CeMn/HMS 催化剂

HMS 的合成方法同例 2。将硝酸铈、硝酸锰的水溶液以一定比例通过等体积浸渍的方法负载到 HMS 上, 烘干后, 500℃焙烧 3 小时, 得到 CeMn/HMS 催化剂。本例中, Ce、Mn 与 HMS 的质量比为 2-40 %。在污染物浓度为 500-4000ppm, 气体体积空速约 30000h⁻¹ 的条件下, CeMn/HMS 催化剂对苯、甲苯和二甲苯的催化完全氧化温度低于 350℃, 对丙酮的催化完全氧化温度低于 300℃, 对氯苯的催化完全氧化温度低于 400℃, 对乙酸的催化完全氧化温度低于 320℃, 对甲苯和二甲苯的催化完全氧化温度低于 330℃。

例4. Pd/HMS 催化剂

HMS 的合成方法同例 2。将氯化钯的水溶液通过等体积浸渍的方法负载到 HMS 上, 烘干后, 500℃焙烧 3 小时, 在氢气中 450℃还原 1 小时,

得到 Pd/HMS 催化剂。本例中，Pd 与 HMS 的质量比为 0.3-1.5 %。在污染物苯的浓度为 1000ppm，气体体积空速约 30000h⁻¹ 的条件下，Pd/HMS 催化剂对苯的催化完全氧化温度低于 230℃，10%转化温度低于 170℃。

5 例5. Pd/Al-HMS 催化剂

掺杂 Al 的 HMS 的合成步骤类似例 2 中 HMS 的合成，不同之处在于水热体系中加入铝源（硫酸铝，硝酸铝，异丙醇铝），负载型的 Pd 催化剂合成方法同例 3。在污染物苯或丙酮的浓度为 1000ppm，气体体积空速约 30000h⁻¹ 的条件下，Pd/Al-HMS 催化剂对苯或丙酮的催化完全氧化温度低于 200℃，10%转化温度低于 140℃。

例6. Pd/N-HMS 催化剂

氨基修饰的 HMS 的合成步骤类似例 2 中 HMS 的合成，不同之处在于水热体系中加入 3-氨基丙基三甲氧基硅烷，得到的产物在乙醇中洗涤除去表面活性剂，然后在水溶液中通过表面键联结合 Pd 离子，过滤，烘干，500℃焙烧 3 小时，在氢气中 450℃还原 1 小时，得到催化剂。在污染物的浓度为 500-5000ppm，气体体积空速约 5000-100000h⁻¹ 的条件下，催化剂对苯、甲苯和二甲苯的催化完全氧化温度低于 210℃。

20 例7. Co/Al-HMS 催化剂

Al-HMS 的合成同例 4。将硝酸钴的水溶液通过等体积浸渍的方法负载到 Al-HMS 上，烘干后，500℃焙烧 3 小时，得到 Co/Al-HMS 催化剂。本例中，Co 与 HMS 的质量比为 6%。在污染物苯的浓度为 1000ppm，气体体积空速约 40000h⁻¹ 的条件下，Co/Al-HMS 催化剂对苯的催化完全氧化温度低于 340℃，10%转化温度低于 220℃。

例8. Pd/MSU 催化剂

MSU 的合成方法参考文献（Science,1995,Vol.269,1242）。以正硅酸乙酯为硅源，非离子表面活性剂（聚乙二醇辛基苯基醚等）为模板剂，将一定比例的正硅酸乙酯、非离子表面活性剂和去离子水的混合物搅拌，

在水热体系中合成。产物经洗涤，过滤后于 70℃下烘干，在空气中 550℃焙烧 5h，得到 MSU 中孔分子筛。将氯化钯的水溶液通过等体积浸渍的方法负载到 MSU 上，烘干后，500℃焙烧 3 小时，在氢气中 450℃还原 1 小时，得到 Pd/MSU 催化剂。本例中，Pd 与 MSU 的质量比为 0.3-1.5 %。在污染物苯的浓度为 1000ppm，气体体积空速约 30000h⁻¹的条件下，Pd/MSU 催化剂对苯的催化完全氧化温度低于 240℃，10%转化温度低于 170℃。

例9. Co/Zr-Laponite 催化剂

氧化锆柱撑的 Laponite 粘土的合成方法参考文献 (Appl.Catal.A,2003,Vol.242,275)。将一定比例的氧氯化锆、Laponite 粘土、表面活性剂 Tergitol 15S-9 和去离子水的混合物搅拌，在 100℃的水热体系中合成。产物经洗涤，过滤后烘干，然后在空气中 500℃焙烧 20 小时，得到 Zr-Laponite 中孔材料。将一定量的硝酸钴溶液通过等体积浸渍的方法负载到 Zr-Laponite 上，70℃烘干后，500℃焙烧 3 小时，得到 Co/Zr-Laponite 催化剂。本例中，Co 与 Zr-Laponite 的质量比为 30%。在污染物苯的浓度为 1000ppm，气体体积空速约 20000h⁻¹的条件下，Co/Zr-Laponite 催化剂对苯的催化完全氧化温度低于 310℃，10%转化温度低于 220℃。

20

例10. Co/Ce-Laponite 催化剂

氧化铈柱撑的 Laponite 粘土的合成方法类似文献 (Appl.Catal.A,2003,Vol.242,275)。将一定比例的硝酸铈、Laponite 粘土、表面活性剂 Tergitol 15S-9 和去离子水的混合物搅拌，在 100℃的水热体系中合成。产物经洗涤，过滤后烘干，然后在空气中 500℃焙烧 20 小时，得到 Ce-Laponite 中孔材料。将一定量的硝酸钴溶液通过等体积浸渍的方法负载到 Ce-Laponite 上，70℃烘干后，500℃焙烧 3 小时，得到 Co/Ce-Laponite 催化剂。本例中，Co 与 Ce-Laponite 的质量比为 30%。在污染物苯的浓度为 1000ppm，气体体积空速约 20000h⁻¹的条件下，Co/Ce-Laponite 催化剂对苯的催化完全氧化温度低于 350℃，10%转化温度低于

30

240℃。

例11. CeCo-Laponite 催化剂

5 分别将氢氧化铈和和氢氧化钴溶解在醋酸溶液中，将得到的两种溶液与 Laponite 胶体溶液混合，离子交换 3-48 小时后过滤、洗涤并烘干，然后在空气中 500℃焙烧 3 小时，得到 CeCo-Laponite 中孔催化剂。在污染物的浓度为 500-5000ppm，气体体积空速约 20000h⁻¹的条件下，CeCo-Laponite 催化剂对苯的催化完全氧化温度低于 350℃，对甲苯和二甲苯的催化完全氧化温度低于 320℃，对氯苯的催化完全氧化温度低于 400℃。

10

例12. Ce_xMn_{10-x}O_{20-δ} 固溶体氧化物催化剂

15 催化剂可通过不同的方法合成。a)共沉淀法：分别称取适量的 Ce(NO₃)₃、Mn(NO₃)₂ 溶于水中,加入氨水搅拌 2h，得到褐色浆液，静置过夜。沉淀离心、洗涤烘干后，于分别于 500℃、800℃焙烧 3h，得到催化剂。b) 溶胶凝胶法：分别称取适量的 Ce(NO₃)₃、Mn(NO₃)₂ 溶于水中,另外配置柠檬酸溶液倒入混合盐溶液，80℃水浴加热继续搅拌至干，得到黄褐色凝胶，置于烘箱 60℃烘干 1h，120℃烘干过夜，样品于 500℃，800℃焙烧 3h。c) 反胶束法：分别称取适量 Ce(NO₃)₃、Mn(NO₃)₂ 和十六烷基三甲基溴化氨溶于水中，加入氨水继续搅拌 2h，得到粘稠的褐色浆液，
20 静置过夜。沉淀离心洗涤 4-6 次，置于烘箱 60℃烘干 1h，120℃烘干，样品于 500℃，800℃焙烧 3h。在污染物的浓度为 500-5000ppm，气体体积空速约 5000-60000h⁻¹的条件下，催化剂对苯、甲苯和二甲苯的催化完全氧化温度低于 280℃，对氯苯的催化完全氧化温度低于 400℃，对乙酸的催化完全氧化温度低于 270℃。

25