

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019年10月10日(10.10.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/192179 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/755 (2006.01) *C02F 1/78* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/114151

(22) 国际申请日: 2018年11月6日(06.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810298459.2 2018年4月4日(04.04.2018) CN
201820482005.6 2018年4月4日(04.04.2018) CN

(71) 申请人: 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园,
Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人: 张潇源(ZHANG, Xiaoyuan); 中国北京市
海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。 魏卡佳
(WEI, Kajia); 中国北京市海淀区清华园, Beijing
100084 (CN)。 黄霞(HUANG, Xia); 中国北京市
海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。 顾婉
聪(GU, Wancong); 中国北京市海淀区清华园,
Beijing 100084 (CN)。 梁鹏(LIANG, Peng); 中国
北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 北京清亦华知识产权代理事务
所(普通合伙)(TSINGYIHUA INTELLECTUAL
PROPERTY LLC); 中国北京市海淀区清华园清华
大学照澜院商业楼301室, Beijing 100084 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: DOUBLE-CARRIER OZONE CATALYST AND MODULAR CATALYTIC OXIDATION WASTEWATER TREATMENT DEVICE

(54) 发明名称: 一种双载体臭氧催化剂和模块化催化氧化废水处理装置

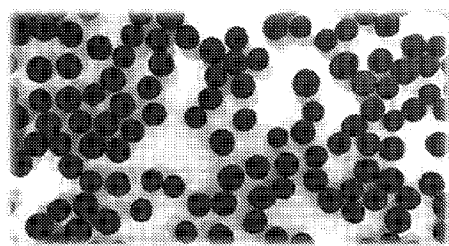


图 1

(57) Abstract: A double-carrier ozone catalyst and a modular catalytic oxidation wastewater treatment device. The double-carrier ozone catalyst comprises: a composite carrier comprising a carbon-based material and aluminum oxide; a first catalytic component comprising carbon-based material growth catalysis metal; and a second catalytic component comprising catalytic ozonation active metal.

(57) 摘要: 一种双载体臭氧催化剂和模块化催化氧化废水处理装置, 该双载体臭氧催化剂包括: 复合载体, 所述复合载体包括碳基材料和氧化铝; 第一催化组分, 所述第一催化组分包括碳基材料生长催化金属; 以及第二催化组分, 所述第二催化组分包括臭氧催化氧化活性金属。



WO 2019/192179 A1

一种双载体臭氧催化剂和模块化催化氧化废水处理装置

技术领域

5 本发明涉及污水处理领域，具体地，涉及一种双载体臭氧催化剂和模块化催化氧化废水处理装置。

背景技术

10 随着人口规模的不断扩大和社会经济的持续发展，城市生活污水以及工业污水的排放量也随之增长，污水处理负荷持续加重，这对污水处理水平的要求也越来越高。污水经常规生化处理后，往往残留有难降解污染物，如果直接排入天然水体，容易造成有机物富集，会对环境与生物造成危害，因此需要对此类污水进行深度处理。作为高级氧化技术的一种，臭氧催化氧化具有氧化能力强、选择性弱、不产生二次污染等优势，是一种有效的废水处理技术。

15 然而，目前的污水处理手段仍有待改进。

发明内容

20 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。

发明人发现，现有的臭氧催化氧化技术仍存在着催化剂催化性能不足，反应器结构单一、废水处理效率低等问题。一方面，现有的臭氧催化剂多采用单一载体，而单一载体的催化剂往往存在各自的缺陷，例如碳基催化剂使用寿命短，载体表面碳粒容易脱落导致催化性能降低，氧化铝基催化剂的催化性能不如前者，且存在催化组分容易流失等问题。另一方面，现有的废水处理装置，以传统的臭氧填充床反应器为例，为了实现一定的废水、臭氧停留与接触时间，反应器多为塔型，且所有催化剂一次性装填，曝气、布气、布水等任意参数出现偏差，则无法保证气固液的充分接触，导致反应器催化效能整体偏低；另外由于反应器为一体化设备，催化剂更换、反应器清洗或检修时必须停止整个设备，导致运行效率低下。

30 有鉴于此，在本发明的一个方面，本发明提出了一种双载体臭氧催化剂。根据本发明的实施例，所述双载体臭氧催化剂包括：复合载体，所述复合载体包括碳基材料和氧化铝；第一催化组分，所述第一催化组分包括碳基材料生长催化金属；以及第二催化组分，所述第二催化组分包括臭氧催化氧化活性金属。

根据本发明实施例的双载体臭氧催化剂，其复合载体包括碳基材料和氧化铝，兼具

碳基材料良好的表面活性和氧化铝材料优秀的机械性能,从而进一步有利于臭氧催化氧化活性金属催化性能的发挥,提高了催化剂整体的稳定性与催化性能。

根据本发明的实施例,所述碳基材料生长催化金属包括 Ni、Cu 和 Fe 中的至少之一。由此,在上述碳基材料生长催化金属的作用下,可进一步有利于碳基材料与氧化铝的复合,提高复合载体的稳定性。

根据本发明的实施例,所述臭氧催化氧化活性金属包括 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ce 和 Mn 中的至少之一。由此,可进一步提高催化剂对臭氧催化氧化反应的催化性能。

根据本发明的实施例,所述碳基材料为活性炭、介孔碳、石墨、石墨烯和氧化石墨烯中的至少之一。由此,可进一步提高复合载体的催化性能,并减少载体上催化组分的流失。

根据本发明的实施例,所述氧化铝为 α -Al₂O₃、 θ -Al₂O₃、 δ -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃ 中的至少之一。由此,可进一步提高复合载体的机械性能,延长催化剂的使用寿命。

根据本发明的实施例,所述碳基材料以及所述第一催化组分、所述第二催化组分是同步形成在所述氧化铝上的。在第一催化组分中碳基材料生长催化金属的作用下,碳基材料前驱体(碳源)产生部分石墨化,形成内嵌于氧化铝载体并同时包裹其外表面的一体化碳骨架结构,得到复合载体,与此同时,第二催化组分中的臭氧催化氧化活性金属负载于复合载体上,得到双载体臭氧催化剂。

根据本发明的实施例,所述双载体臭氧催化剂包括:10~20 wt%的碳基材料;75~85 wt%的氧化铝;0.5~5 wt%的第一催化组分;0.2~5 wt%的第二催化组分。由此,本发明的双载体臭氧催化剂具有更高的稳定性和催化性能。

在本发明的另一方面,本发明提出了一种制备上述实施例的双载体臭氧催化剂的方法。根据本发明的实施例,所述方法包括:(1)将碳源、第一催化组分前驱体、第二催化组分前驱体和水混合,以便得到浸渍液;(2)利用所述浸渍液对氧化铝进行浸渍;(3)将步骤(2)所得产品依次进行焙烧处理,以便使所述碳源转化为碳基材料,得到所述双载体臭氧催化剂。

根据本发明实施例的制备双载体臭氧催化剂的方法,通过利用包括碳源、第一及第二催化组分前驱体的浸渍液对氧化铝进行浸渍,进而通过对浸渍产品的焙烧处理,使碳源产生部分石墨化,形成内嵌于氧化铝载体并同时包裹其外表面的一体化碳骨架结构,得到兼具碳基材料良好的表面活性和氧化铝材料优秀的机械性能的复合载体,从而进一步有利于臭氧催化氧化活性金属催化性能的发挥,提高了催化剂整体的稳定性与催化性能。

根据本发明的实施例，所述第一催化组分前驱体包括镍盐、铜盐和铁盐中的至少之一。由此，可以进一步有利于催化碳源与氧化铝形成高稳定性和催化性能的复合载体，并进一步提高催化剂整体的催化性能。

5 根据本发明的实施例，所述第二催化组分前驱体包括铁盐、钴盐、镍盐、铜盐、锌盐、铈盐和锰盐中的至少之一。由此，可进一步提高催化剂对臭氧催化氧化反应的催化性能。

根据本发明的实施例，所述第一催化组分前驱体以及第二催化组分前驱体的至少之一中包括所述碳源。由此，一方面可利用催化组分前驱体提供碳源，另一方面还可以提高大型工业化制备中前驱体使用的安全性。

10 根据本发明的实施例，所述碳源和所述第一催化组分前驱体的质量比为 1 : (0.1~10)。由此，可以进一步有利于催化碳源与氧化铝形成高稳定性和催化性能的复合载体，并进一步提高催化剂整体的催化性能。

根据本发明的实施例，所述碳源与所述水的质量比为(0.08~1) : 1。由此，可进一步提高复合载体的稳定性和催化性能，并进一步提高催化剂整体的催化性能。

15 根据本发明的实施例，所述水与所述氧化铝的质量比为(0.1~10) : 1。由此，可进一步提高复合载体的稳定性和催化性能，并进一步提高催化剂整体的催化性能。

根据本发明的实施例，所述第二催化组分前驱体与所述碳源的质量比为(0.1~10) : 1。由此，可进一步提高复合载体的稳定性和催化性能，并进一步提高催化剂整体的催化性能。

20 根据本发明的实施例，上述步骤（1）按照下列步骤进行：（1-1）将所述碳源、所述第一催化组分前驱体和水混合，以便得到第一浸渍液；（1-2）将所述第二催化组分前驱体和所述第一浸渍液混合，以便得到所述浸渍液。由此，将第一催化组分前驱体与第二催化组分前驱体分步溶解配制成浸渍液，可避免第一和第二催化组分前驱体同时溶解产生的相互干扰。

25 根据本发明的实施例，所述焙烧处理包括：在惰性气氛下，以 1~3 °C/min 的升温速率将步骤（2）所得产品升温至 450~800 °C 并保温 1~4 h。由此，可进一步有利于碳源在氧化铝上形成碳骨架。

30 根据本发明的实施例，所述方法进一步包括：在惰性气氛下，以 1~3 °C/min 的降温速率将经过所述焙烧处理的产品冷却至室温。由此，可避免产品降温过快使结构发生较大形变。

在本发明的再一方面，本发明提出了一种废水处理装置。根据本发明的实施例，所

述废水处理装置包括：废水管路；臭氧发生系统，所述臭氧发生系统设置在所述废水管路的进水端，且适于向所述废水管路中供给臭氧；多个催化反应模块，所述催化反应模块包括柱状壳体，所述壳体两端分别设置有连通至所述废水管路的废水出入口，所述废水出入口处设置有截止阀；所述壳体内限定有催化反应空间，所述催化反应空间内布置有上述实施例所述的双载体臭氧催化剂或者上述实施例所述的方法制备得到的双载体臭氧催化剂；多个电磁阀，所述多个电磁阀分别任选地设置在位于各个所述催化反应模块的废水出入口处的所述废水管路上；模块切换控制系统，所述模块切换控制系统与所述多个电磁阀相连，且适于控制所述多个电磁阀的打开或关闭。

根据本发明实施例的废水处理装置，通过臭氧发生系统向废水管路中供给臭氧，在高流速臭氧的推动下，废水由催化反应模块一端的废水出入口进入催化反应模块的催化反应空间中，在双载体臭氧催化剂的作用下发生臭氧催化氧化反应，经处理后的废水由催化反应模块另一端的废水出入口排出，通过模块切换控制系统控制废水管路上多个电磁阀的打开或者关闭，可控制催化反应模块排出的废水进入其它催化反应模块再次进行臭氧催化氧化处理或者进入后续工序，其中多个催化反应模块对废水的处理过程相互独立，互不影响。由此，本发明实施例的废水处理装置一方面通过采用上述实施例的双载体臭氧催化剂，可显著提高废水的臭氧催化氧化处理效率，另一方面通过采用模块化的催化反应器设计，可在不影响装置正常运行的情况下，对其中一个或多个催化反应模块进行拆装维护等操作，提高了废水处理效率。

根据本发明的实施例，所述废水处理装置进一步包括：催化剂承托层，所述催化剂承托层设置在所述催化反应空间内，且适于承载所述双载体臭氧催化剂。由此，可进一步有利于催化反应模块中双载体臭氧催化剂的装填，提高单个催化反应模块的处理能力。

根据本发明的实施例，所述废水出入口与所述废水管路之间通过法兰连接。由此，可便于催化反应模块的拆卸维护，提高装置的灵活性。

根据本发明的实施例，所述废水处理装置进一步包括：气液分离系统，所述气液分离系统具有废水进口、尾气出口和处理后废水出口，所述废水入口与所述废水管路的出水端相连通；尾气处理系统，所述尾气处理系统与所述尾气出口相连。由此，可利用气液分离系统对经过处理的废水进行气液分离，液相部分即为出水，气相部分进入尾气处理系统进行无害化处理。

本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得明显，或通过本发明的实践了解到。

附图说明

附图是用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。在附图中：

- 5 图 1 显示了根据本发明一个实施例的双载体臭氧催化剂的照片；
图 2 显示了根据本发明一个实施例的制备双载体臭氧催化剂的方法流程示意图；
图 3 显示了根据本发明另一个实施例的制备双载体臭氧催化剂的方法流程示意图；
图 4 显示了根据本发明又一个实施例的制备双载体臭氧催化剂的方法流程示意图；
图 5 显示了根据本发明一个实施例的废水处理装置结构示意图；
10 图 6 显示了根据本发明一个实施例的催化反应模块结构示意图；
图 7 显示了根据本发明一个实施例的废水处理装置中催化反应模块串联模式结构示意图；
图 8 显示了根据本发明一个实施例的废水处理装置中催化反应模块并联模式结构示意图；
15 图 9 显示了根据本发明再一个实施例的废水处理装置结构示意图；
图 10 显示了根据本发明再一个实施例的废水处理装置中催化反应模块串联模式结构示意图；
图 11 显示了根据本发明一个实施例的废水处理装置中催化反应模块串联模式在线检修示意图；
20 图 12 显示了根据本发明再一个实施例的废水处理装置中催化反应模块串联模式在线检修示意图；
图 13 显示了根据本发明再一个实施例的废水处理装置中催化反应模块并联模式结构示意图；
图 14 显示了根据本发明一个实施例的双载体催化剂与单载体催化剂和单独臭氧的实际废水化学需氧量去除效果比较图；
25 图 15 显示了根据本发明一个实施例的双载体催化剂重复实验效果图，其中（a）为未负载碳生长催化金属与催化组分的双载体催化剂，（b）为已负载碳生长催化金属与催化组分的双载体催化剂。
- 30 附图标记：
1000：废水处理装置；100：废水管路；110：进水口；200：臭氧发生系统；300：

催化反应模块；310：壳体；320：废水出入口；330：截止阀；340：催化反应空间；400：电磁阀；500：模块切换控制系统；600：气液分离系统；610：废水进口；620：尾气出口；630：处理后废水出口；700：尾气处理系统；800：催化剂承托层；900：法兰。

5 具体实施方式

下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，旨在用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

在本发明的一个方面，本发明提出了一种双载体臭氧催化剂。根据本发明的实施例，
10 双载体臭氧催化剂包括：复合载体、第一催化组分和第二催化组分。其中，复合载体包括碳基材料和氧化铝；第一催化组分包括碳基材料生长催化金属；第二催化组分包括臭氧催化氧化活性金属。双载体臭氧催化剂的照片如图 1 所示。

根据本发明实施例的双载体臭氧催化剂，其复合载体包括碳基材料和氧化铝，兼具碳基材料良好的表面活性和氧化铝材料优秀的机械性能，从而进一步有利于臭氧催化氧化活性金属催化性能的发挥，提高了催化剂整体的稳定性与催化性能。
15

为了方便理解，下面对根据本发明实施例的双载体臭氧催化剂能够实现上述有益效果的原理进行说明：

发明人发现，现有的臭氧催化氧化技术仍存在着催化剂催化性能不足的问题。现有的臭氧催化剂多采用单一载体，而单一载体的催化剂往往存在各自的缺陷，例如碳基催化剂使用寿命短，载体表面碳粒容易脱落导致催化性能降低，氧化铝基催化剂的催化性能不如前者，且存在催化组分容易流失等问题。发明人经过深入研究发现，通过采用包括碳基材料与氧化铝复合载体，可实现碳基材料和氧化铝材料的优势互补，得到的复合载体兼具碳基载体和氧化铝载体的优势性能。具体的，在第一催化组分中碳基材料生长催化金属的作用下，碳基材料前驱体（碳源）被诱导至氧化铝颗粒空隙内部并浸渍覆盖于其表面，通过无氧焙烧，碳基材料前驱体部分石墨化，并热解为嵌入于氧化铝孔隙内并包裹于其外表面的一层一体化碳骨架，该一体化结构能够增强载体对气/水冲刷的抵抗力，防止表面脱落，从而延长催化剂使用寿命，也为其他催化组分提供了负载位点，同时能够提高催化剂表面的界面传质与臭氧催化反应效率，由此，本发明的双载体臭氧催化剂相对于单一载体的催化剂具有多种物理与化学性能优势。
20
25

30 根据本发明的实施例，碳基材料生长催化金属可以包括 Ni、Cu 和 Fe 中的至少之一。由此，在上述碳基材料生长催化金属的作用下，可进一步有利于碳基材料与氧化铝

的复合，提高复合载体的稳定性。

根据本发明的实施例，臭氧催化氧化活性金属可以包括 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ce 和 Mn 中的至少之一。由此，可进一步提高催化剂对臭氧催化氧化反应的催化性能。

根据本发明的实施例，所述碳基材料为活性炭、石墨烯和氧化石墨烯中的至少之一。

5 由此，可进一步提高复合载体的催化性能，并减少载体上催化组分的流失。

根据本发明的实施例，所述氧化铝为 α -Al₂O₃、 θ -Al₂O₃、 δ -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃ 中的至少之一。由此，可进一步提高复合载体的机械性能，延长催化剂的使用寿命。

根据本发明的实施例，所述碳基材料以及所述第一催化组分、所述第二催化组分是同步形成在所述氧化铝上的。在第一催化组分中碳基材料生长催化金属的作用下，碳基材料前驱体（碳源）产生部分石墨化，形成内嵌于氧化铝载体并同时包裹其外表面的一体化碳骨架结构，得到复合载体，与此同时，第二催化组分中的臭氧催化氧化活性金属负载于复合载体上，得到双载体臭氧催化剂。

根据本发明的实施例，双载体臭氧催化剂可以包括：10~20 wt%的碳基材料；75~85 wt%的氧化铝；0.5~5 wt%的第一催化组分；0.2~5 wt%的第二催化组分。由此，本发明的双载体臭氧催化剂具有更高的稳定性和催化性能。根据本发明的一个具体示例，双载体臭氧催化剂可包括 2 wt%的第二催化组分。

由此，根据本发明实施例的双载体臭氧催化剂，其复合载体包括碳基材料和氧化铝，兼具碳基材料良好的表面活性和氧化铝材料优秀的机械性能，从而进一步有利于臭氧催化氧化活性金属催化性能的发挥，提高了催化剂整体的稳定性与催化性能。

20 在本发明的另一方面，本发明提出了一种制备上述实施例的双载体臭氧催化剂的方法。由此，该制备双载体臭氧催化剂的方法可以具有前面所述的双载体臭氧催化剂所具有的全部特征以及优点。参考图 2~4，该方法包括：

S100：制备浸渍液

25 在该步骤中，将碳源、第一催化组分前驱体、第二催化组分前驱体和水混合，以便得到浸渍液。

根据本发明的实施例，碳源的种类不受特别限制，根据本发明的一个具体示例，碳源可采用碳水化合物，例如葡萄糖。

为了进一步提高浸渍液对复合载体的浸渍效果，根据本发明的实施例，参考图 4，S100 可按照下列步骤进行：

30 S110：将碳源、第一催化组分前驱体和水混合

在该步骤中，将碳源、第一催化组分前驱体和水混合，以便得到第一浸渍液。

S120: 将第二催化组分前驱体和第一浸渍液混合

将第二催化组分前驱体和第一浸渍液混合, 以便得到上述浸渍液。由此, 将第一催化组分前驱体与第二催化组分前驱体分步溶解配制成浸渍液, 可避免第一和第二催化组分前驱体同时溶解产生的相互干扰。

5 根据本发明的实施例, 第一催化组分前驱体可以包括镍盐、铜盐和铁盐中的至少之一。由此, 可以进一步有利于催化碳源与氧化铝形成高稳定性和催化性能的复合载体, 并进一步提高催化剂整体的催化性能。根据本发明的实施例, 上述镍盐和铜盐的种类并不受特别限制, 例如可以是硝酸盐、氯盐等。在本发明的一些实施例中, 上述镍盐和铜盐也可以选择盐的水合物。

10 根据本发明的实施例, 第二催化组分前驱体可以包括铁盐、钴盐、镍盐、铜盐、锌盐、铈盐和锰盐中的至少之一。由此, 可进一步提高催化剂对臭氧催化氧化反应的催化性能。根据本发明的实施例, 上述镍盐和铜盐的种类并不受特别限制, 例如可以是硝酸盐、氯盐等。在本发明的一些实施例中, 上述盐类物质也可以选择盐的水合物。

根据本发明的实施例, 第一催化组分前驱体以及第二催化组分前驱体的至少之一中
15 包括碳源。根据本发明的具体示例, 第一和第二催化组分前驱体金属盐的阴离子部分可以为乙酸根(醋酸根), 即第一和第二催化组分前驱体金属盐可以为醋酸盐。由此, 醋酸盐一方面可为催化组分前驱体提供碳源, 另一方面还可以提高大型工业化制备中前驱体使用的安全性, 具体而言, 相对于硝酸盐和氯盐, 醋酸盐不具有易爆、易腐蚀等缺陷, 在大型工业化制备中更为安全。此外, 第一和第二催化组分前驱体醋酸盐来源广泛, 易于获得。
20

根据本发明的实施例, 碳源与第一催化组分前驱体的质量比并不受特别限制。根据本发明的具体示例, 碳源和第一催化组分前驱体的质量比可以为 $1:(0.1\sim 10)$, 例如 $1:0.1$ 、 $1:0.3$ 、 $1:2$ 、 $1:10$ 等。由此, 可以进一步有利于催化碳源与氧化铝形成高稳定性和催化性能的复合载体, 并进一步提高催化剂整体的催化性能。

25 根据本发明的实施例, 碳源与水的质量比并不受特别限制。根据本发明的具体示例, 碳源与水的质量比可以为 $(0.08\sim 1):1$, 例如 $0.08:1$ 、 $0.15:1$ 、 $0.3:1$ 、 $0.5:1$ 等。由此, 可进一步提高复合载体的稳定性和催化性能, 并进一步提高催化剂整体的催化性能。

根据本发明的实施例, 第二催化组分前驱体与碳源的质量比并不受特别限制。根据本发明的具体示例, 第二催化组分前驱体与碳源的质量比可以为 $(0.1\sim 10):1$, 例如 $0.1:1$ 、 $0.5:1$ 、 $0.8:1$ 、 $5:1$ 、 $10:1$ 等。在本发明的一些实施例中, 第二催化组分前驱体采用一水合乙酸铜和四水合乙酸钴, 其中, 一水合乙酸铜与碳源的质量比为 $(0.4\sim 0.6):1$,
30

四水合乙酸钴与碳源的质量比为(0.1~0.2):1。由此,可进一步提高复合载体的稳定性和催化性能,并进一步提高催化剂整体的催化性能。

S200: 利用浸渍液对氧化铝进行浸渍

在该步骤中,利用 S100 制备得到的浸渍液对氧化铝进行浸渍。根据本发明的具体示例,可采用粒度在 3~5 mm 的氧化铝颗粒用于浸渍,并预先将氧化铝可以用去离子水洗净后,于 100~105 °C 下干燥 12~24 h 备用。

根据本发明的具体示例,氧化铝的用量可以以用于制备浸渍液的水的用量为基准,水与氧化铝的质量比可以为(0.1~10):1,例如 0.1:1、1.2:1、3:1、5:1、10:1 等。由此,可进一步提高复合载体的稳定性和催化性能,并进一步提高催化剂整体的催化性能。

根据本发明的实施例,利用浸渍液对氧化铝进行真空浸渍,浸渍充分后,将浸渍后氧化铝置于室温下静置,使前驱体充分扩散,然后将其置于烘箱或真空烘箱进行干燥与预热解。根据本发明的具体示例,浸渍后氧化铝与室温下静置时间为 6~12 h,烘箱温度为 75~85 °C,真空烘箱温度为 55~65 °C,在烘箱或者真空烘箱中干燥时间为 12~24 h。

S300: 焙烧处理

在该步骤中,将 S200 所得产品依次进行焙烧处理,得到双载体臭氧催化剂成品。

根据本发明的具体示例,焙烧处理包括:在惰性气氛下,以 1~3 °C/min 的升温速率将 S200 所得产品升温至 450~800 °C 并保温 1~4 h。由此,可进一步有利于碳源在氧化铝上形成碳骨架。

根据本发明的具体示例,在焙烧处理后,在惰性气氛下,以 1~3 °C/min 的升温速率将经过焙烧处理的产品冷却至室温。由此,可避免产品降温过快使结构发生较大形变。

根据本发明的具体示例,上述惰性气氛可以为氮气和/或氩气气氛。

由此,根据本发明实施例的制备双载体臭氧催化剂的方法,通过利用包括碳源、第一及第二催化组分前驱体的浸渍液对氧化铝进行浸渍,进而通过对浸渍产品的焙烧处理,使碳源产生部分石墨化,形成内嵌于氧化铝载体并同时包裹其外表面的一体化碳骨架结构,得到兼具碳基材料良好的表面活性和氧化铝材料优秀的机械性能的复合载体,从而进一步有利于臭氧催化氧化活性金属催化性能的发挥,提高了催化剂整体的稳定性与催化性能。

在本发明的再一方面,本发明提出了一种废水处理装置。根据本发明的实施例,参考图 5~9,废水处理装置 1000 包括:废水管路 100、臭氧发生系统 200、多个催化反应模块 300、多个电磁阀 400 和模块切换控制系统 500。其中,臭氧发生系统 200 设置在

废水管路 100 的进水端，且适于向废水管路 100 中供给臭氧；催化反应模块 300 包括柱状壳体 310，壳体 310 两端分别设置有连通至废水管路 100 的废水出入口 320，废水出入口 320 处设置有截止阀 330；壳体 320 内限定有催化反应空间 340，催化反应空间 340 内布置有上述实施例所述的双载体臭氧催化剂或者上述实施例所述的方法制备得到的双载体臭氧催化剂；多个电磁阀 400 分别任选地设置在位于各个催化反应模块 300 的废水出入口 320 处的废水管路 100 上；模块切换控制系统 500 与多个电磁阀 400 相连，且适于控制多个电磁阀 400 的打开或关闭。由此，本发明实施例的废水处理装置，在装填了上述双载体臭氧催化剂后，结合装置本身的模块化设计与结构特点，能够具有传质速率快、臭氧催化氧化效率高以及模块化灵活调控等优点。

为了方便理解，下面对根据本发明实施例的废水处理装置能够实现上述有益效果的原理进行说明：

发明人发现，现有的废水处理装置，以传统的臭氧填充床反应器为例，为了实现一定的废水、臭氧停留与接触时间，反应器多为塔型，且所有催化剂一次性装填，曝气、布气、布水等任意参数出现偏差，则无法保证气固液的充分接触，导致反应器催化效能整体偏低；另外由于反应器为一体化设备，催化剂更换、反应器清洗或检修时必须停止整个设备，导致运行效率低下。鉴于此，发明人经过深入研究，提出了一种模块化臭氧催化氧化废水处理装置。根据本发明实施例的废水处理装置，通过臭氧发生系统向废水管路中供给臭氧，在高流速臭氧的推动下，废水由催化反应模块一端的废水出入口进入催化反应模块的催化反应空间中，以液膜形式被推动与双载体臭氧催化剂接触并发生臭氧催化氧化反应，经处理后的废水由催化反应模块另一端的废水出入口排出，通过模块切换控制系统控制废水管路上多个电磁阀的打开或者关闭，可控制催化反应模块排出的废水进入其它催化反应模块再次进行生臭氧催化氧化处理或者进入后续工序，其中多个催化反应模块对废水的处理过程相互独立，互不影响。由此，本发明实施例的废水处理装置一方面通过采用上述实施例的双载体臭氧催化剂，可显著提高废水的臭氧催化氧化处理效率，另一方面通过采用模块化的催化反应器设计，可在不影响装置正常运行的情况下，对其中一个或多个催化反应模块进行拆装维护等操作，提高了废水处理效率。

根据本发明的实施例，上述催化反应模块的大小不受特别限制，本领域技术人员可以根据污水处理场地的大小、所处理污水的水质和处理量等情况灵活选择。根据本发明的具体示例，圆柱形催化反应模块壳体的高径比可以为(10~25):1，直径可以为 10~20 cm，由此，可采用高流速提高臭氧与有机物传质速率，并提高臭氧利用率。

为了进一步提高废水处理装置的废水处理性能，根据本发明的实施例，参考图 6，

废水处理装置 1000 进一步包括：催化剂承托层 800，催化剂承托层 800 设置在催化反应空间 340 内，且适于承载双载体臭氧催化剂。由此，可进一步有利于催化反应模块中双载体臭氧催化剂的装填，提高单个催化反应模块的处理能力。

根据本发明的实施例，参考图 6，废水出入口 320 与废水管路 100 之间可通过法兰 900 连接。由此，可便于催化反应模块的拆卸维护，提高装置的灵活性。

根据本发明的实施例，参考图 7，上述多个催化反应模块可采用串联模式设置。具体的，串联模式下，通过模块切换控制废水管路上各电磁阀的打开或关闭（例如，电磁阀 410 关闭，电磁阀 420 打开），并确定参与反应的催化反应模块废水出入口处的截止阀打开，从而使待处理废水依次进入各个催化反应模块进行催化氧化，也即是说，待处理废水经初级催化反应模块处理后，进入下一级催化反应模块，从而完成多级催化氧化。

根据本发明的实施例，参考图 8，上述多个催化反应模块也可采用并联模式设置。具体的，并联模式下，通过模块切换控制废水管路上各电磁阀的打开或关闭，并确定参与反应的催化反应模块废水出入口处的截止阀打开，从而使待处理废水同时进入各个催化反应模块进行催化氧化。

需要说明的是，“多个电磁阀 400 分别任选地设置在位于各个催化反应模块 300 的废水出入口处的废水管路上”应做广义理解。例如，可以将多个催化反应模块，如两个或三个催化反应模块设置为一组，在两个催化反应模块组成的一组催化反应模块中，靠近废水管路进水端的一侧设置两个电磁阀，靠近废水管路出水端的一侧也设置两个电磁阀，由此，该包括两个催化反应模块组成的一组催化反应模块能够具有模块化灵活调控等优点。

优选的，如图 7 所示，多个电磁阀 400 和多个催化反应模块 300 一一对应设置。即：废水管路 100 进一步包括上端管路 101 以及下端管路 102，上端管路 101 以及下端管路 102 分别和多个催化反应模块 300 的废水出入口 320 相连，即在每一个催化反应模块 300 和废水管路 100 相连的两端，均设置有一个电磁阀 400，并且任意一个的催化反应模块 300 均通过两个电磁阀 400 控制是否参与反应。由此，各个催化反应模块 300 能够具有模块化灵活调控等优点。

进一步地，本发明提出一种基于上述废水处理装置的催化反应模块在线检修工艺，通过模块切换控制系统控制关闭特定电磁阀，对废水管路中特定区段的废水进行截止，并通过关闭待检修催化反应模块废水出入口处的截止阀关闭该催化反应模块，被关闭的催化反应模块可拆卸进行催化剂更换或清洗等操作，从而可以在不影响正在参与臭氧催化氧化反应的其余催化反应模块，保证臭氧催化氧化反应正常进行。

进一步地，本发明提出一种基于上述废水处理装置的水力时间调控方法，通过模块切换控制系统控制关闭特定电磁阀，对废水管路中特定区段的废水进行截止，并通过关闭待检修催化反应模块废水出入口处的截止阀关闭该催化反应模块，从而对参与反应的催化反应模块数量进行调控。可以理解的是，在待处理废水流量恒定的情况下，参与反应的催化反应模块数量增加，则待处理废水在各个催化反应模块中停留的时间减少；参与反应的催化反应模块数量减少，则待处理废水在各个催化反应模块中停留的时间增加。由此，可通过调控参与反应的催化反应模块数量，改变废水在催化反应模块中的停留时间。

为了进一步提高废水处理装置的废水处理性能，根据本发明的实施例，参考图 9，废水处理装置 1000 可以进一步包括：气液分离系统 600 和尾气处理系统 700。

根据本发明的实施例，气液分离系统 600 具有废水进口 610、尾气出口 620 和处理后废水出口 630，废水入口 610 与废水管路 100 的出水端相连通，气液分离系统 600 适于对经过处理的废水进行气液分离，液相部分即为出水，出水可由处理后废水出口 630 排出。

根据本发明的实施例，尾气处理系统 700 与尾气出口 620 相连，尾气处理系统 700 适于对气液分离系统 600 分离得到的气相部分进行无害化处理。

需要说明的是，图 5 以及图 7~13 中，催化反应模块的数量仅作示意，本领域技术人员可以根据实际需要设置催化反应模块的数量。

综上所述，本发明实施例的废水处理装置，在装填了上述双载体臭氧催化剂后，结合装置本身的模块化设计与结构特点，能够具有传质速率快、臭氧催化氧化效率高以及模块化灵活调控等优点。

下面将结合实施例对本发明的方案进行解释。本领域技术人员将会理解，下面的实施例仅用于说明本发明，而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。

实施例 1

按照下列步骤制备双载体臭氧催化剂：

(1) 选取尺寸 3~5 mm 的 γ 氧化铝颗粒 25 g，用去离子水洗净后，于 105 °C 干燥 12 h。

(2) 在室温下称取葡萄糖 2.5 g，四水合乙酸镍 0.5 g，加入 25 mL 去离子水配成第一浸渍液。

(3) 在室温下称取一水合乙酸铜 1.3 g, 四水合乙酸钴 0.4 g, 加入第一浸渍液中完全溶解, 得到浸渍液。

(4) 将已称取的 γ 氧化铝在上述浸渍液中真空浸渍, 浸渍充分后, 将浸渍后 γ 氧化铝置于室温下静置 6 h, 使前驱体充分扩散, 然后将其置于 65 °C 真空烘箱中进行干燥与预热解。

(5) 将上述干燥好的 γ 氧化铝置于氮气保护炉内, 升温速度为 3 °C/min, 升至 600 °C 后保温 1.5 h, 然后以 3 °C/min 降至室温, 即得到双载体臭氧催化剂成品。

实施例 2

参考图 10, 通过模块切换控制系统 500 控制相应的电磁阀 400 开闭, 形成催化反应模块串联运行模式, 同时将确定参与反应的催化反应模块截止阀 330 打开保持畅通。废水由废水管路 100 的进水口 110 进入, 臭氧由臭氧发生系统 200 引发, 与废水混合进入催化反应模块①, 并依次经过其余四个催化反应模块②~⑤, 经由气液分离系统 600 分离后, 液相由处理后废水出口 630 流出成为出水, 气相由尾气处理系统 700 处理无害化后排空。

实施例 3

参考图 11, 通过模块切换控制系统 500 控制相应的电磁阀 400 开闭, 形成催化反应模块串联运行模式, 并将催化反应模块①的两端截止阀 330 关闭, 此时催化反应模块①已从工艺中脱离, 可进行检修、清洗或更换催化剂。其余四个反应模块正常串联运行。

实施例 4

参考图 12, 通过所述模块切换控制系统 500 控制相应的电磁阀 400 开闭, 形成催化反应模块串联运行模式, 并将催化反应模块③的两端截止阀 330 关闭, 此时催化反应模块③已从工艺中脱离, 可进行检修、清洗或更换催化剂。其余四个反应模块正常串联运行。

实施例 5

参考图 13, 通过模块切换控制系统 500 控制相应的电磁阀 400 开闭, 形成催化反应模块并联运行模式, 同时将确定参与反应的催化反应模块截止阀 330 打开保持畅通。废水由废水管路 100 的进水口 110 进入, 臭氧由臭氧发生系统 200 引发, 与废水混合同时进入催化反应模块①~⑤, 经由气液分离系统 600 分离后, 液相由处理后废水出口 630 流出成为出水, 气相由尾气处理系统 700 处理无害化后排空。

实施例 6

采用本发明的废水处理装置, 设置催化反应模块直径为 0.1 m, 高度为 2 m, 装填

尺寸 3~5 mm 双载体臭氧催化剂 15 kg。进水为煤制气废水，进水化学需氧量（COD）120 mg/L，臭氧投加量 150 mg/L，采用单一催化反应模块批处理运行方式，运行时间 1h，最终出水 COD 为 47 mg/L。将双载体臭氧催化剂替换为常规的单载体臭氧催化剂或单独臭氧运行，其余参数相同，得到的结果如图 14 所示，双载体臭氧催化剂的处理效率与出水水质明显好于其余二者。

实施例 7

采用本发明的废水处理装置，设置催化反应模块直径为 0.1 m，高度为 2 m，装填尺寸 3~5 mm 双载体臭氧催化剂 15 kg。进水为煤制气废水，单次进水 COD 120 mg/L，臭氧投加量 150 mg/L，采用单一催化反应模块批处理运行方式，单次运行时间 1 h，连续运行 10 次，每次更换新的废水。将未负载碳生长催化金属与催化组分和已负载上述成分的双载体催化剂（即本申请的双载体臭氧催化剂）分别进行重复 10 次运行试验，其余参数相同，得到的结果如图 15 所示，负载了碳生长催化金属与催化组分的双载体催化剂，其 COD 去除稳定性与去除程度皆高于前者。

以上详细描述了本发明的实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本发明的保护范围。另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合。

在本发明的描述中，需要理解的是，术语“中心”、“纵向”、“横向”、“长度”、“宽度”、“厚度”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”、“内”、“外”、等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本发明的限制。

此外，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括至少一个该特征。在本发明的描述中，“多个”的含义是至少两个，例如两个，三个等，除非另有明确具体的限定。

在本发明中，除非另有明确的规定和限定，“安装”、“相连”、“连接”、“固定”等术语应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或成一体；可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系，除非另有明确的限定。对于本领域的普

通技术人员而言，可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

在本发明中，除非另有明确的规定和限定，第一特征在第二特征“上”或“下”可以是第一和第二特征直接接触，或第一和第二特征通过中间媒介间接接触。而且，第一特征在第二特征“之上”、“上方”和“上面”可是第一特征在第二特征正上方或斜上方，或仅仅表示第一特征水平高度高于第二特征。第一特征在第二特征“之下”、“下方”和“下面”可以是第一特征在第二特征正下方或斜下方，或仅仅表示第一特征水平高度小于第二特征。

在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

15 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本发明的限制，本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

权利要求书

- 1、一种双载体臭氧催化剂，其特征在于，包括：
复合载体，所述复合载体包括碳基材料和氧化铝；
- 5 第一催化组分，所述第一催化组分包括碳基材料生长催化金属；以及
第二催化组分，所述第二催化组分包括臭氧催化氧化活性金属。
- 2、根据权利要求1所述的双载体臭氧催化剂，其特征在于，所述碳基材料生长催化金属包括 Ni、Cu 和 Fe 中的至少之一。
- 3、根据权利要求1或2所述的双载体臭氧催化剂，其特征在于，所述臭氧催化氧化活性金属包括 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ce 和 Mn 中的至少之一。
- 10 4、根据权利要求1~3任一项所述的双载体臭氧催化剂，其特征在于，所述碳基材料为活性炭、介孔碳、石墨、石墨烯和氧化石墨烯中的至少之一。
- 5、根据权利要求1~4任一项所述的双载体臭氧催化剂，其特征在于，所述氧化铝为 α -Al₂O₃、 θ -Al₂O₃、 δ -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃ 中的至少之一。
- 15 6、根据权利要求1~5任一项所述的双载体臭氧催化剂，其特征在于，所述碳基材料以及所述第一催化组分、所述第二催化组分是同步形成在所述氧化铝上的。
- 7、根据权利要求1~6任一项所述的双载体臭氧催化剂，其特征在于，包括：
10~20 wt%的碳基材料；
75~85 wt%的氧化铝；
20 0.5~5 wt%的第一催化组分；
0.2~5 wt%的第二催化组分。
- 8、一种制备权利要求1~7任一项所述的双载体臭氧催化剂的方法，其特征在于，包括：
(1) 将碳源、第一催化组分前驱体、第二催化组分前驱体和水混合，以便得到浸渍液；
(2) 利用所述浸渍液对氧化铝进行浸渍；
25 (3) 将步骤(2)所得产品依次进行焙烧处理，以便使所述碳源转化为碳基材料，得到所述双载体臭氧催化剂。
- 9、根据权利要求8所述的方法，其特征在于，所述第一催化组分前驱体包括镍盐、铜盐和铁盐中的至少之一。
- 10、根据权利要求8或9所述的方法，其特征在于，所述第二催化组分前驱体包括铁
30 盐、钴盐、镍盐、铜盐、锌盐、铈盐和锰盐中的至少之一。
- 11、根据权利要求8~10任一项所述的方法，其特征在于，所述第一催化组分前驱体以

及所述第二催化组分前驱体的至少之一中包括所述碳源。

12、根据权利要求 8~11 任一项所述的方法，其特征在于，所述碳源和所述第一催化组分前驱体的质量比为 1 : (0.1~10)。

13、根据权利要求 8~12 任一项所述的方法，其特征在于，所述碳源与所述水的质量比
5 为(0.08~1) : 1。

14、根据权利要求 8~13 任一项所述的方法，其特征在于，所述水与所述氧化铝的质量比为(0.1~10) : 1。

15、根据权利要求 8~14 任一项所述的方法，其特征在于，所述第二催化组分前驱体与所述碳源的质量比为(0.1~10) : 1。

16、根据权利要求 8~15 任一项所述的方法，其特征在于，步骤（1）按照下列步骤进行：
10

（1-1）将所述碳源、所述第一催化组分前驱体和水混合，以便得到第一浸渍液；

（1-2）将所述第二催化组分前驱体和所述第一浸渍液混合，以便得到所述浸渍液。

17、根据权利要求 8~16 任一项所述的方法，其特征在于，所述焙烧处理包括：在惰性
15 气氛下，以 1~3 °C/min 的升温速率将步骤（2）所得产品升温至 450~800 °C 并保温 1~4 h。

18、根据权利要求 8~17 任一项所述的方法，其特征在于，进一步包括：在惰性气氛下，以 1~3 °C/min 的升温速率将经过所述焙烧处理的产品冷却至室温。

19、一种废水处理装置，其特征在于，包括：

废水管路；

20 臭氧发生系统，所述臭氧发生系统设置在所述废水管路的进水端，且适于向所述废水管路中供给臭氧；

多个催化反应模块，所述催化反应模块包括柱状壳体，所述壳体两端分别设置有连通至所述废水管路的废水出入口，所述废水出入口处设置有截止阀；所述壳体内限定有催化反应空间，所述催化反应空间内布置有权利要求 1~7 任一项所述的双载体臭氧催化剂或者
25 权利要求 8~18 任一项所述的方法制备得到的双载体臭氧催化剂；

多个电磁阀，所述多个电磁阀分别任选地设置在位于各个所述催化反应模块的废水出入口处的所述废水管路上；

模块切换控制系统，所述模块切换控制系统与所述多个电磁阀相连，且适于控制所述多个电磁阀的打开或关闭。

20、根据权利要求 19 所述的装置，其特征在于，进一步包括：

催化剂承托层，所述催化剂承托层设置在所述催化反应空间内，且适于承载所述双载

体臭氧催化剂。

21、根据权利要求 19 或 20 所述的装置，其特征在于，所述废水出入口与所述废水管路之间通过法兰连接。

22、根据权利要求 19~21 任一项所述的装置，其特征在于，进一步包括：

5 气液分离系统，所述气液分离系统具有废水进口、尾气出口和处理后废水出口，所述废水入口与所述废水管路的出水端相连通；

尾气处理系统，所述尾气处理系统与所述尾气出口相连。

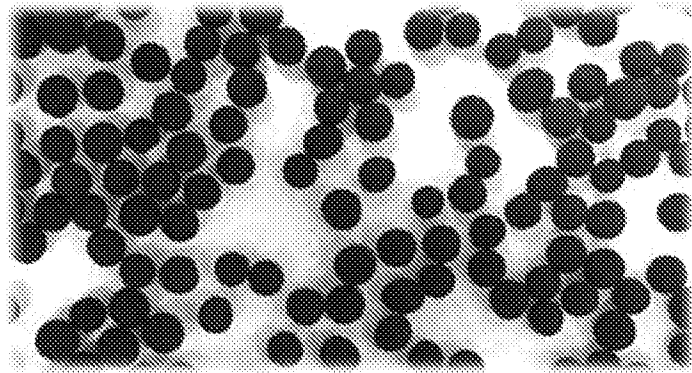


图 1

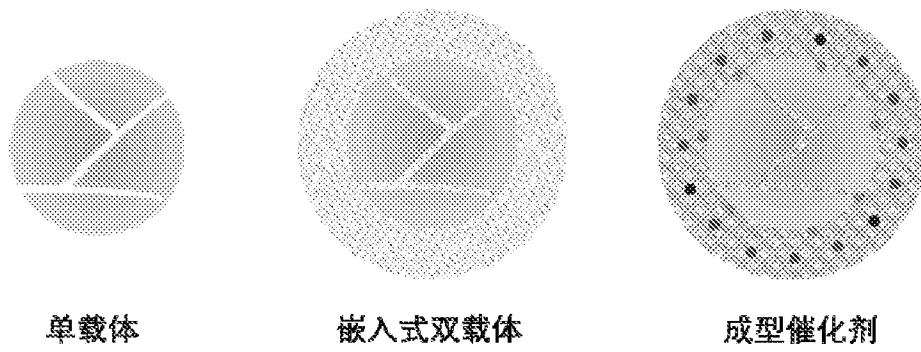


图 2

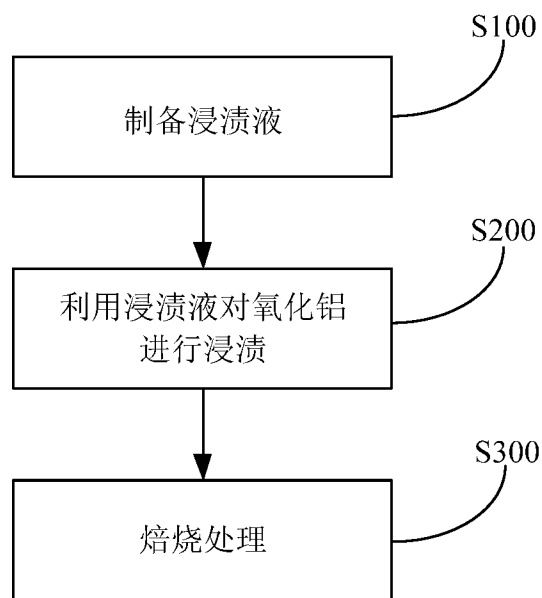


图 3

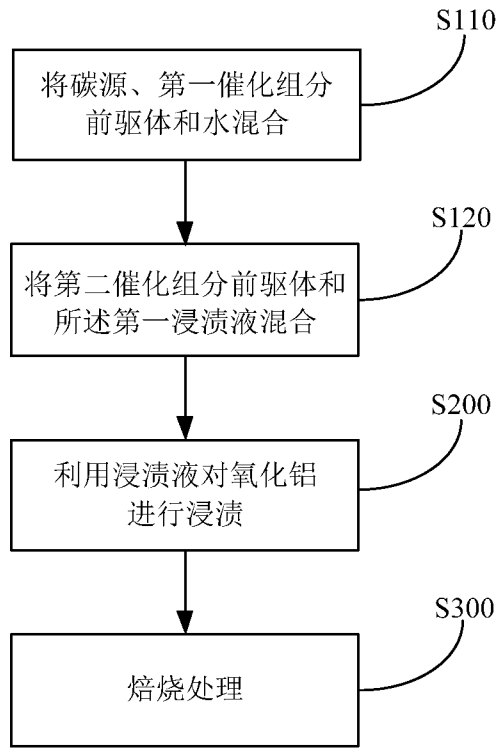


图 4

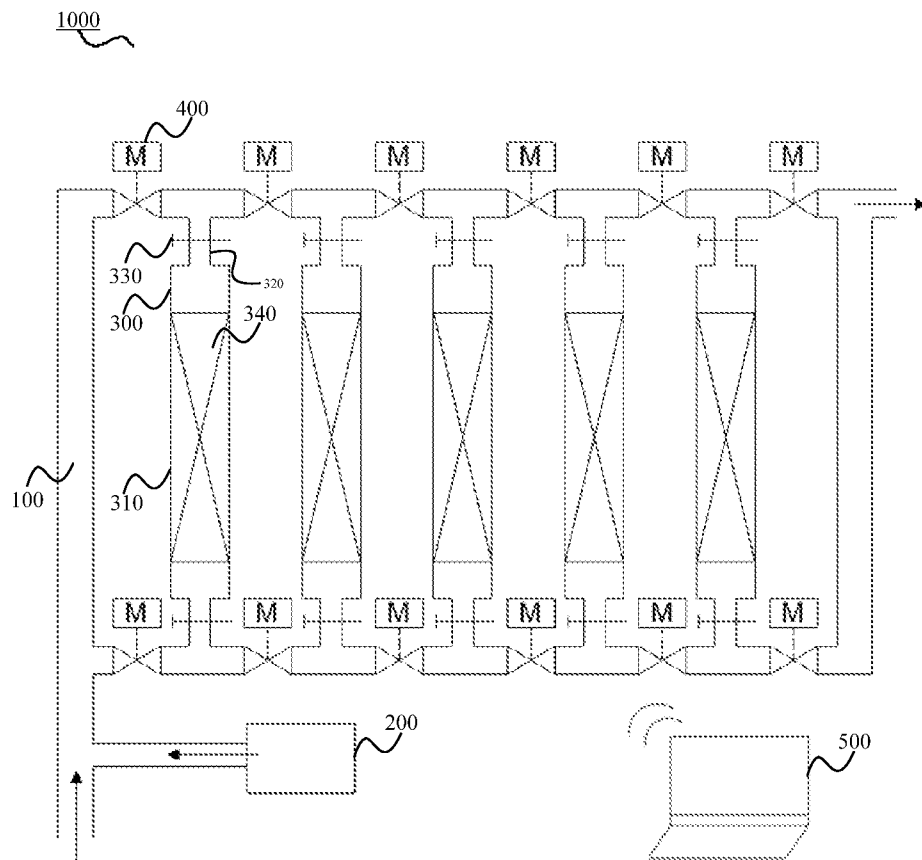


图 5

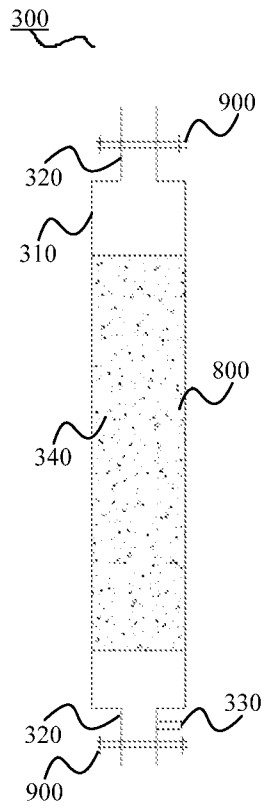


图 6

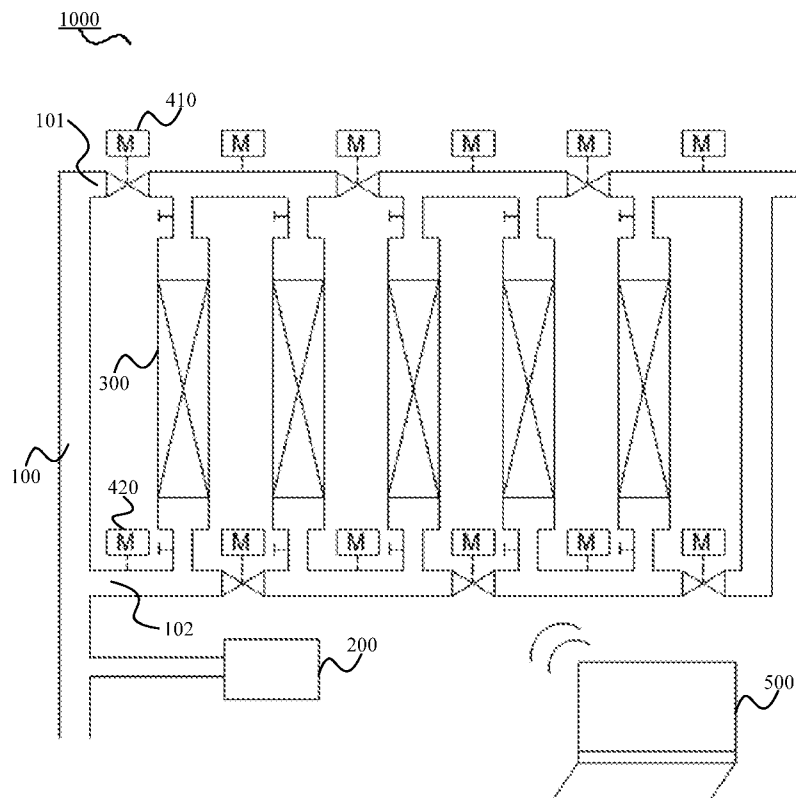


图 7

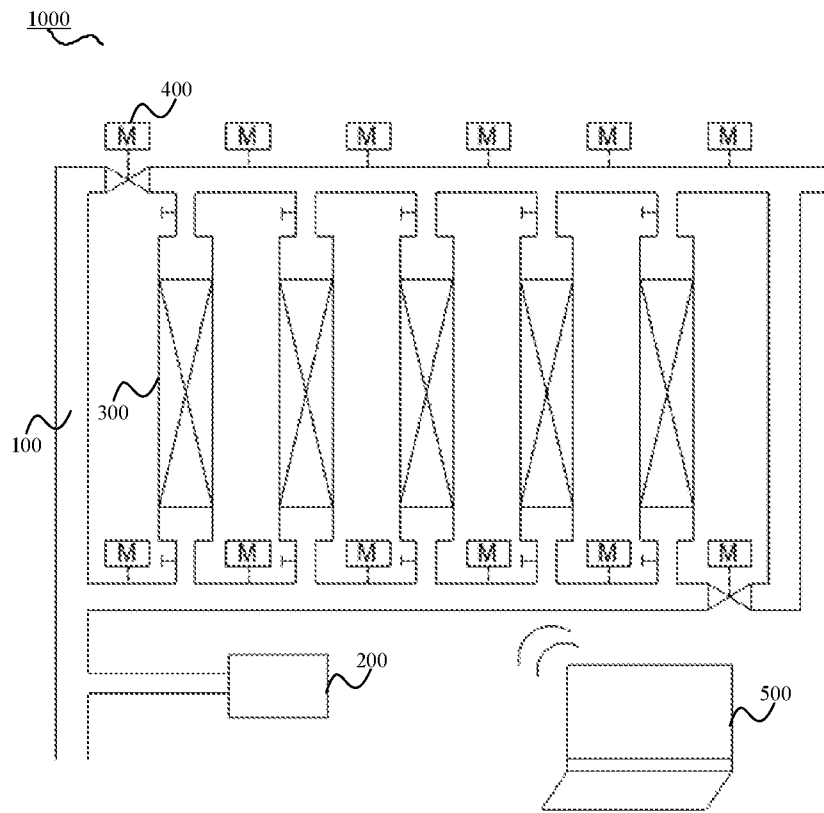


图 8

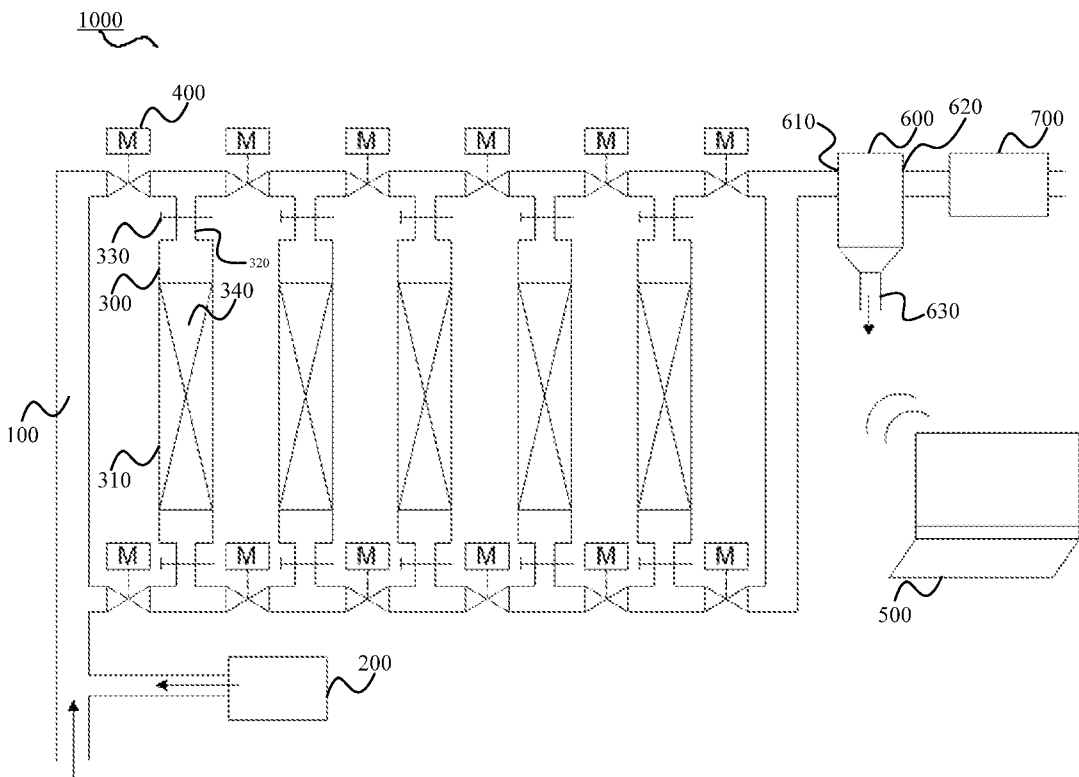


图 9

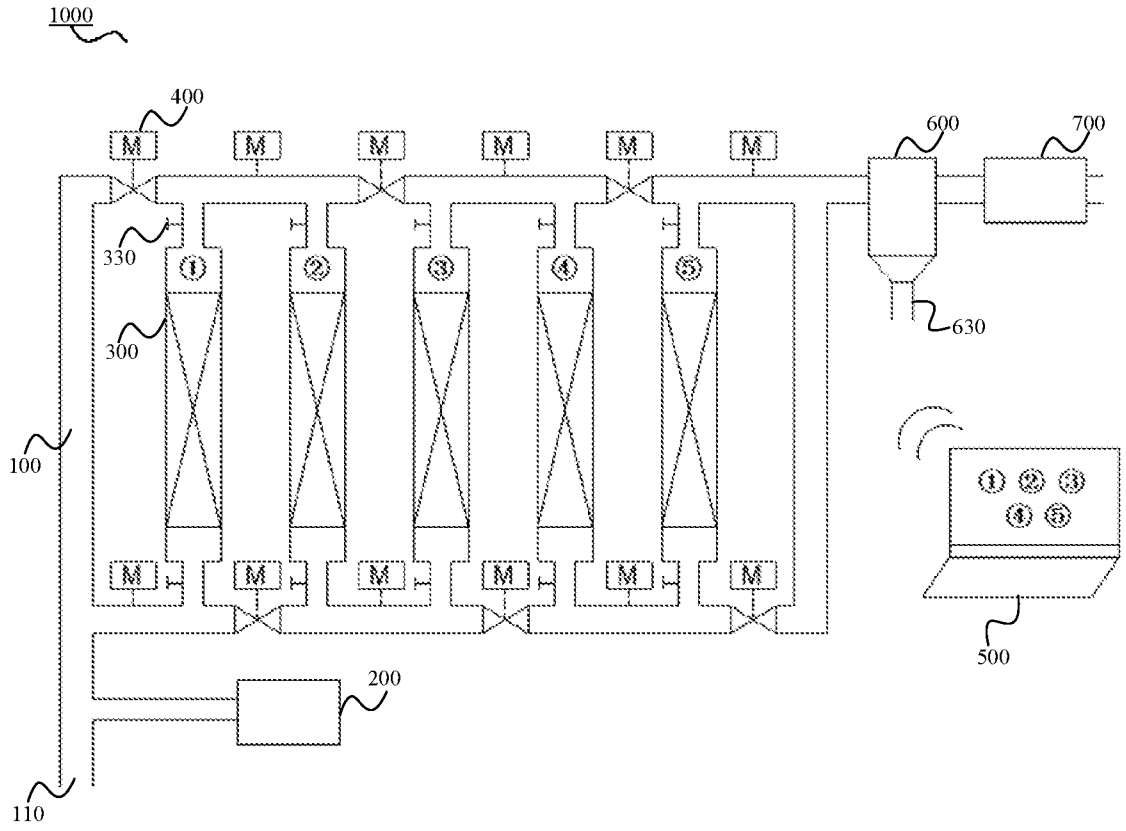


图 10

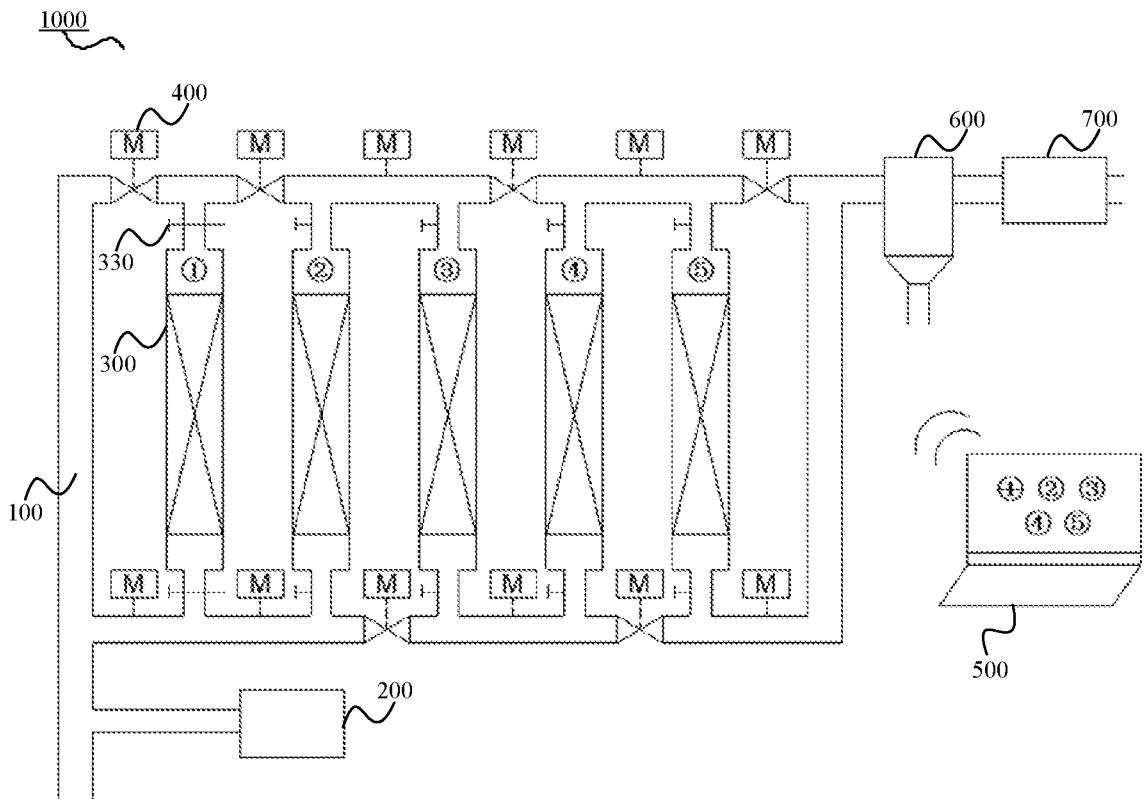


图 11

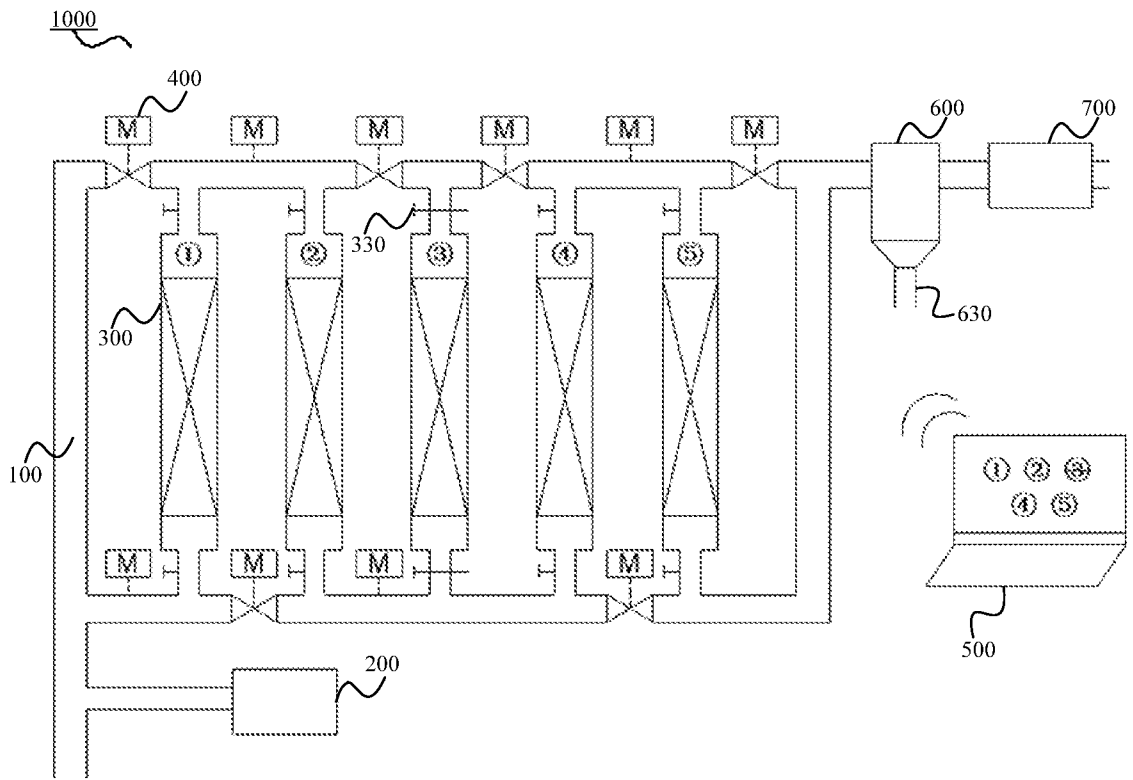


图 12

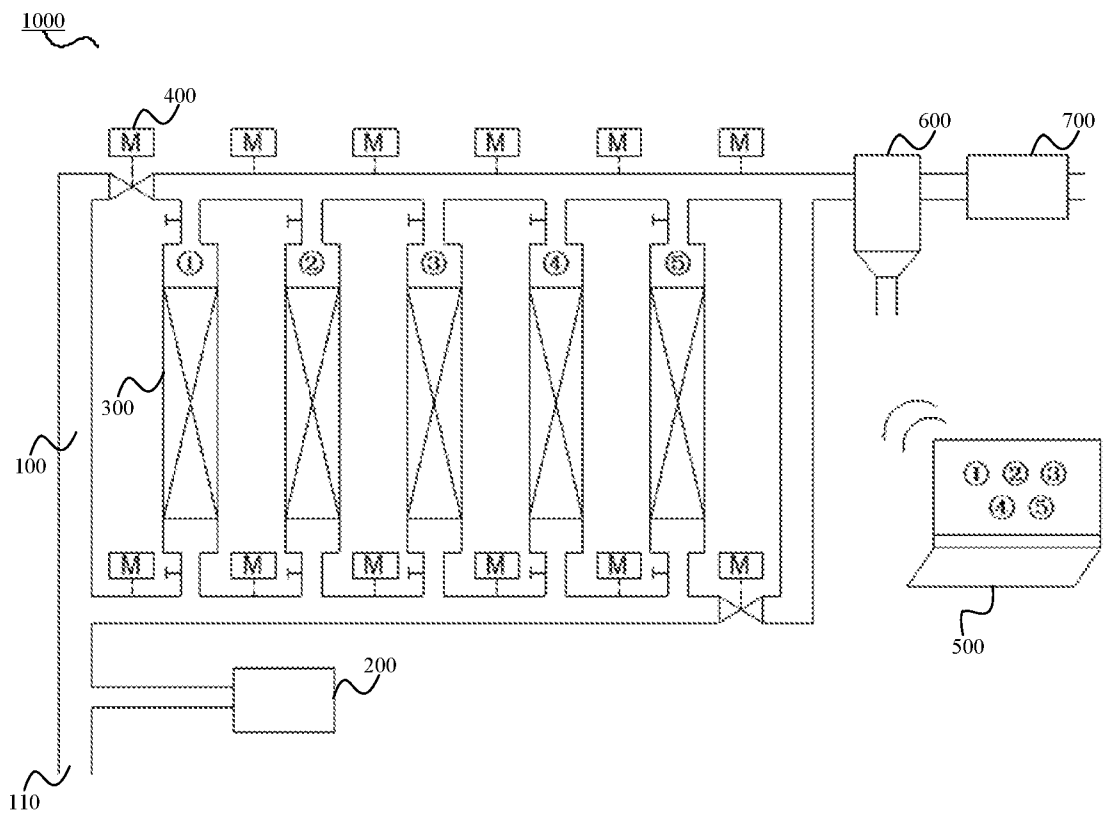


图 13

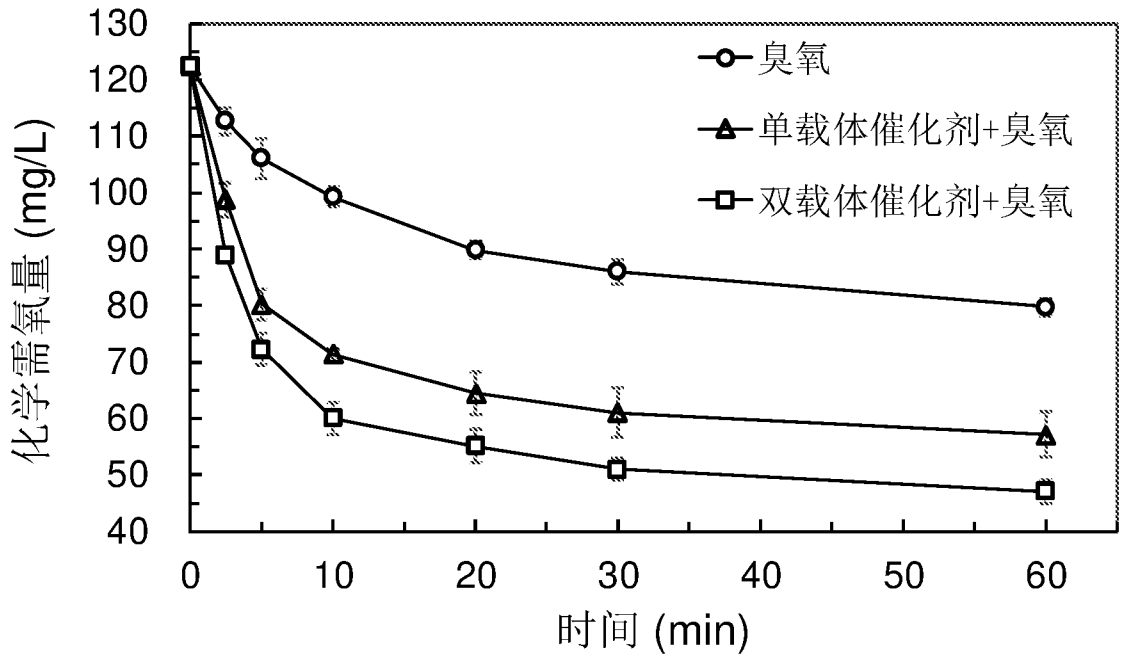


图 14

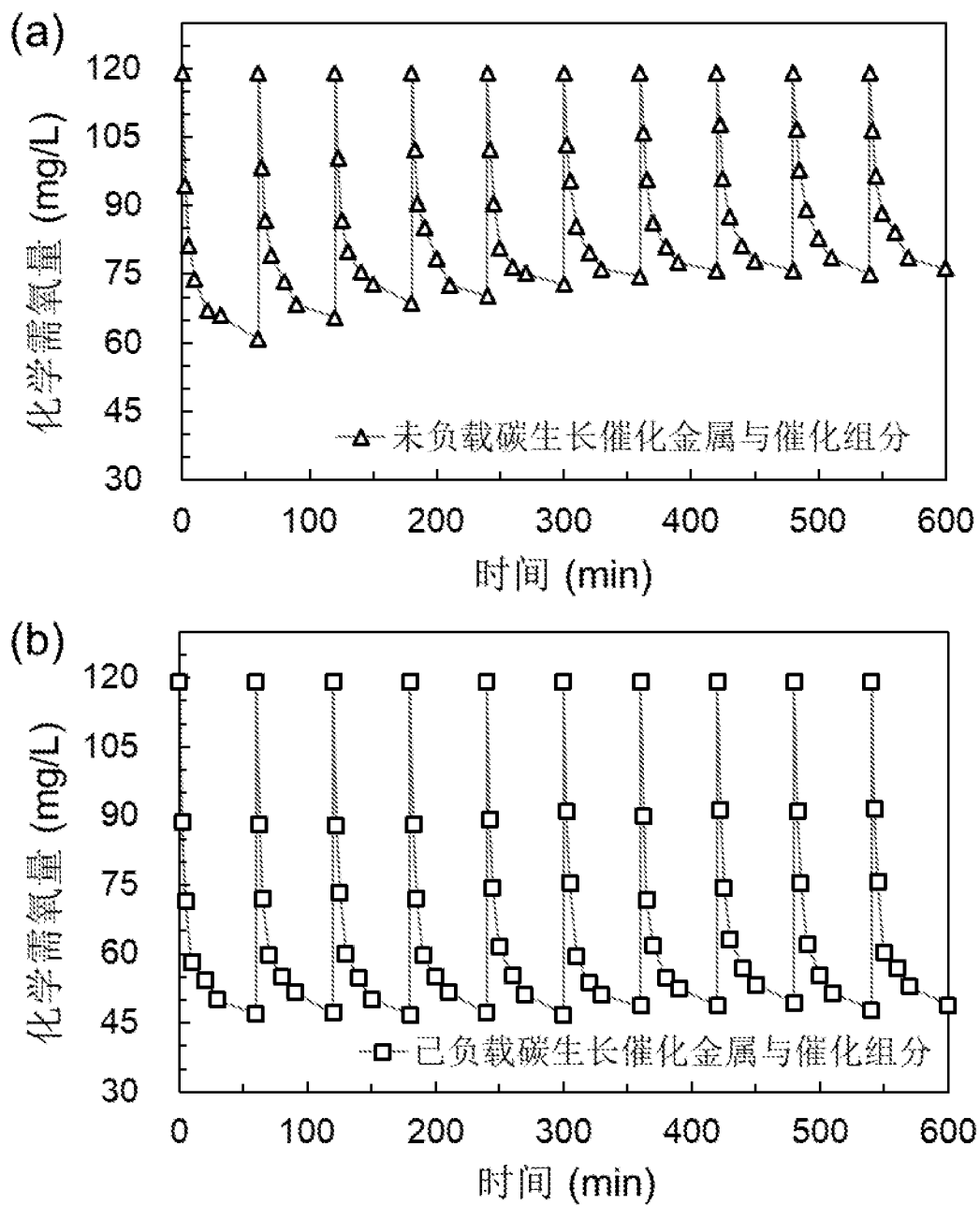


图 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/114151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01J 23/755(2006.01)i; C02F 1/78(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B01J; C02F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
DWPI, CNABS, CNTXT, 中国期刊网全文数据库, CHINA JOURNAL FULL-TEXT DATABASE, ISI Web of Knowledge: 清华大学, 介孔炭, 介孔碳, 氧化铝, 活性炭, 活性碳, 催化剂, 废水, 臭氧, 载体, 过渡金属, 石墨, 碳源, 催化, 尾气, 浸渍, 阀, ozone, water, alumina, catalyst?, carrier?, cu, fe, o3, al2o3, ni, ce		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108479784 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 04 September 2018 (2018-09-04) claims 1-20	1-22
X	CN 105709743 A (FUSHUN HUANKE PETROCHEMICAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 29 June 2016 (2016-06-29) description, paragraphs 10-38	1-18
Y	CN 105709743 A (FUSHUN HUANKE PETROCHEMICAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 29 June 2016 (2016-06-29) description, paragraphs 10-38	19-22
Y	CN 205616628 U (POTEN ENVIRONMENT GROUP CO., LTD. ET AL.) 05 October 2016 (2016-10-05) description, paragraphs 25-32, and figures 1-2	19-22
X	CN 106277660 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION ET AL.) 04 January 2017 (2017-01-04) claims 1-15	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
15 January 2019		23 January 2019
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/114151

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106277660 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION ET AL.) 04 January 2017 (2017-01-04) claims 1-15	19-22
A	US 6866788 B1 (ONDEO DEGREMONT) 15 March 2005 (2005-03-15) entire document	1-22
A	CN 106256426 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION ET AL.) 28 December 2016 (2016-12-28) entire document	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/114151

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)	
CN	108479784	A	04 September 2018	None		
CN	105709743	A	29 June 2016	CN	105709743 B	11 May 2018
CN	205616628	U	05 October 2016	None		
CN	106277660	A	04 January 2017	CN	106277660 B	14 August 2018
US	6866788	B1	15 March 2005	EP	1232122 B1	31 May 2006
				FR	2801581 A1	01 June 2001
				PT	1232122 T	31 October 2006
				WO	0138235 A1	31 May 2001
				ES	2180461 T1	16 February 2003
				AT	327969 T	15 June 2006
				AU	1033701 A	04 June 2001
				PT	1232122 E	31 October 2006
				DE	60028408 T2	21 September 2006
				ES	2180461 T3	01 November 2006
				EP	1232122 A1	21 August 2002
				FR	2801581 B1	26 April 2002
				DE	1232122 T1	09 January 2003
				DE	60028408 D1	06 July 2006
				DK	1232122 T3	25 September 2006
CN	106256426	A	28 December 2016	None		

<p>A. 主题的分类 B01J 23/755(2006.01)i; C02F 1/78(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J; C02F</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) DWPI, CNABS, CNTXT, 中国期刊网全文数据库, ISI Web of Knowledge:清华大学, 介孔炭, 介孔碳, 氧化铝, 活性炭, 活性碳, 催化剂, 废水, 臭氧, 载体, 过渡金属, 石墨, 碳源, 催化, 尾气, 浸渍, 阀, ozone, water, alumina, catalyst?, carrier?, cu, fe, o3, al2o3, ni, ce</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 108479784 A (清华大学) 2018年 9月 4日 (2018 - 09 - 04) 权利要求1-20</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105709743 A (抚顺环科石油化工技术开发有限公司) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 说明书第10-38段</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105709743 A (抚顺环科石油化工技术开发有限公司) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 说明书第10-38段</td> <td>19-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 205616628 U (博天环境集团股份有限公司等) 2016年 10月 5日 (2016 - 10 - 05) 说明书第25-32段, 图1-2</td> <td>19-22</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106277660 A (中国石油化工股份有限公司等) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-15</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106277660 A (中国石油化工股份有限公司等) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-15</td> <td>19-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6866788 B1 (ONDEO DEGREMONT) 2005年 3月 15日 (2005 - 03 - 15) 全文</td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 108479784 A (清华大学) 2018年 9月 4日 (2018 - 09 - 04) 权利要求1-20	1-22	X	CN 105709743 A (抚顺环科石油化工技术开发有限公司) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 说明书第10-38段	1-18	Y	CN 105709743 A (抚顺环科石油化工技术开发有限公司) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 说明书第10-38段	19-22	Y	CN 205616628 U (博天环境集团股份有限公司等) 2016年 10月 5日 (2016 - 10 - 05) 说明书第25-32段, 图1-2	19-22	X	CN 106277660 A (中国石油化工股份有限公司等) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-15	1-18	Y	CN 106277660 A (中国石油化工股份有限公司等) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-15	19-22	A	US 6866788 B1 (ONDEO DEGREMONT) 2005年 3月 15日 (2005 - 03 - 15) 全文	1-22
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 108479784 A (清华大学) 2018年 9月 4日 (2018 - 09 - 04) 权利要求1-20	1-22																								
X	CN 105709743 A (抚顺环科石油化工技术开发有限公司) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 说明书第10-38段	1-18																								
Y	CN 105709743 A (抚顺环科石油化工技术开发有限公司) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 说明书第10-38段	19-22																								
Y	CN 205616628 U (博天环境集团股份有限公司等) 2016年 10月 5日 (2016 - 10 - 05) 说明书第25-32段, 图1-2	19-22																								
X	CN 106277660 A (中国石油化工股份有限公司等) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-15	1-18																								
Y	CN 106277660 A (中国石油化工股份有限公司等) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-15	19-22																								
A	US 6866788 B1 (ONDEO DEGREMONT) 2005年 3月 15日 (2005 - 03 - 15) 全文	1-22																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期 2019年 1月 15日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2019年 1月 23日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员 王姗 电话号码 86-(10)-53962802</p>																								

C. 相关文件		
类型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 106256426 A (中国石油化工股份有限公司等) 2016年 12月 28日 (2016 - 12 - 28) 全文	1-22

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/114151

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108479784	A	2018年 9月 4日	无			
CN	105709743	A	2016年 6月 29日	CN	105709743	B	2018年 5月 11日
CN	205616628	U	2016年 10月 5日	无			
CN	106277660	A	2017年 1月 4日	CN	106277660	B	2018年 8月 14日
US	6866788	B1	2005年 3月 15日	EP	1232122	B1	2006年 5月 31日
				FR	2801581	A1	2001年 6月 1日
				PT	1232122	T	2006年 10月 31日
				WO	0138235	A1	2001年 5月 31日
				ES	2180461	T1	2003年 2月 16日
				AT	327969	T	2006年 6月 15日
				AU	1033701	A	2001年 6月 4日
				PT	1232122	E	2006年 10月 31日
				DE	60028408	T2	2006年 9月 21日
				ES	2180461	T3	2006年 11月 1日
				EP	1232122	A1	2002年 8月 21日
				FR	2801581	B1	2002年 4月 26日
				DE	1232122	T1	2003年 1月 9日
				DE	60028408	D1	2006年 7月 6日
				DK	1232122	T3	2006年 9月 25日
CN	106256426	A	2016年 12月 28日	无			