(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102811794 A
(43)申请公布日 2012.12.05

(21)申请号 201180007859.X
(22)申请日 2011.12.16
(30)优先权数据
61/457,058 2010.12.17 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2012.07.31
(86)PCT申请的申请数据
PCT/CN2011/084156 2011.12.16
(87)PCT申请的公布数据
WO2012/079539 EN 2012.06.21
(71)申请人 纳米及先进材料研发院有限公司
地址 中国香港九龙
(72)发明人 何咏基 黄建辉
(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理事务所(普通合伙) 11270
代理人 武晨燕 迟姗
(51)Int.Cl.
B01D 53/46(2006.01)
B01D 53/75(2006.01)
B01D 53/86(2006.01)
F24F 3/16(2006.01)
A61L 9/20(2006.01)

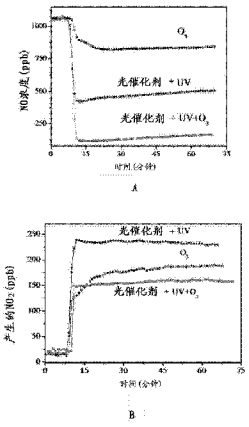
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54)发明名称

基于原位光催化氧化和臭氧化使用增强的多功能涂层的空气净化系统和方法

(57)摘要

一种基于原位光催化氧化和臭氧化的空气净化系统，该系统包括单个多功能基于TiO_2的涂层，其具有在足够的臭氧供应和UV照射存在下用于氧化的光催化活性，以在环境条件下协同氧化气体污染物。还公开了用于去除气体污染物的方法，所述方法使用臭氧和UV照射，以在基于TiO_2的涂层存在下同时活化光催化氧化，从而在5分钟内去除高达约84%的气体污染物。



CN 102811794 A

1. 用于去除气流的微粒和气体污染物的系统，包括：

用于从所述气流去除大的悬浮颗粒物以产生第一过滤气体的第一过滤器；

用于将所述第一过滤气体与臭氧气体混合以产生富臭氧的第一过滤气体的混合器室；

用于向所述混合器室提供所述臭氧气体的臭氧发生器；

整合有单个多功能基于 TiO_2 的涂层的第二过滤器；和

用于在整合有所述基于 TiO_2 的涂层的所述第二过滤器存在下产生 UV 的 UV 发生器，

其中所述混合器室、所述 UV 发生器和所述基于 TiO_2 的涂层的设置配置为使所述富臭氧的第一过滤气体暴露于所述多功能基于 TiO_2 的涂层和由所述 UV 发生器所产生 UV 光的同时作用，并且其中所述 UV 发生器选自发射 320nm 至 400nm 波长 UV 光的 UV 灯或 UV LED，并且其中所述臭氧和 UV 光在所述第二过滤器处在所述多功能基于 TiO_2 的涂层存在下协同作用，所述涂层包括多个中孔结构，所述中孔结构与所述富臭氧的第一过滤气体接触以在 5 分钟内将大约 82％至大约 84％的所述气体污染物氧化成无害的气体。

2. 根据权利要求 1 的系统，其中所述第一过滤器包括一团随机排列的玻璃纤维。

3. 根据权利要求 1 的系统，其中所述混合器室由不锈钢制成。

4. 根据权利要求 1 的系统，其中所述臭氧发生器或者在所述混合器室外部或者整合入所述混合器室内，并且所述臭氧发生器选自电离器、等离子体放电源或其组合。

5. 根据权利要求 1 的系统，其中所述混合器室包括通风机，所述通风机以 600rpm 的速度旋转用于将来自所述第一过滤器的过滤气体与来自所述臭氧发生器的所述臭氧混合 20 秒。

6. 根据权利要求 1 的系统，其中所述多功能基于 TiO_2 的涂层是氧化的光催化剂并且还包含 Ti、Zn、Cu、La、Mo、W、V、Se、Ba、Ce、Sn、Fe、Mg 或 Al、或其氧化物、或其合金中的一种或多种。

7. 根据权利要求 1 的系统，其中所述多功能涂层是分解臭氧的元件并且还包含 Ti、Zn、Cu、La、Mo、W、V、Se、Ba、Ce、Sn、Fe、Mg 或 Al、或其氧化物、或其合金中的一种或多种。

8. 根据权利要求 1 的系统，其中所述多个中孔结构中每一个具有 2-20nm 的孔大小。

9. 根据权利要求 1 的系统，其中氧化后所述臭氧中的过量臭氧被所述多功能涂层分解。

10. 根据权利要求 1 的系统，其中所述气体污染物包括 NO_X、SO_2、H_2S、甲醛、NH_3、VOC、臭氧和气味。

11. 根据权利要求 1 的系统，其中所述系统的任何部分在环境条件下运行。

12. 一种用于去除气流的微粒和气体污染物的方法，包括：

从室内环境或从外部来源收集所述气流以产生收集的气体；

用第一过滤器过滤收集的气体以去除大的悬浮颗粒，生成第一过滤气体；

将第一过滤气体与从臭氧发生器产生的臭氧混合，生成富臭氧的第一过滤气体；

用第二过滤器氧化富臭氧的第一过滤气体，所述第二过滤器整合有多功能基于 TiO_2 的涂层和波长为 320nm 至 400nm 的 UV 源；

在所述第二过滤器进行所述氧化之后消除过量臭氧以生成纯化的气体；和

将纯化的气体排放回到所述室内环境中或者到所述气流来源之处或者到大气中，

其中所述氧化是所述臭氧和由所述 UV 源产生的 UV 光在所述多功能基于 TiO_2 的涂层存在下协同作用的结果，以在 5 分钟内将所述气体污染物水平减少大约 82％至大约 84％。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述收集的气体的所述过滤是通过包含一团随机排列的玻璃纤维的所述第一过滤器，以去除包括所述微粒的大的悬浮颗粒，以生成所述第一过滤气体。

14. 权利要求 12 的方法，其中所述第一过滤气体的混合包括在环境温度、大气压和相对湿度下向处于 600rpm 的速度的所述混合器室提供来自臭氧发生器的臭氧气体 20 秒。

15. 权利要求 12 的方法，其中所述过量臭氧的所述消除通过所述多功能基于 TiO_2 的涂层在环境温度、大气压和相对湿度下的所述氧化之后原位进行。

16. 权利要求 12 的方法，其中所述氧化通过增加所述多功能基于 TiO_2 的涂层的总表面积而进一步增强，所述涂层包含具有 2-20nm 孔大小的多个中孔结构，使得在 5 分钟内去除大约 82％至 84％的所述气体污染物。

基于原位光催化氧化和臭氧化使用增强的多功能涂层的空气净化系统和方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求于 2010 年 12 月 17 日申请的、申请号为 61/457,058 的美国临时申请的优先权，并且其公开通过引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及基于原位光催化氧化和臭氧化的空气净化系统和方法。具体而言，本发明涉及包括增强的多功能涂层的系统及其方法，所述多功能涂层在足够的臭氧供应和 UV 照射存在下具有光催化活性以去除气体污染物。

背景技术

[0004] 整合有吸附床以去除气体污染物的常规空气净化器通常是寿命短且不可再生的。这意味着需要定期更换吸附床。Obee 等 (US6,358,374) 公开了整合的空气净化系统，包括催化剂床、UV 源和可再生吸附床以发挥光催化氧化活性。其向此种系统应用了 Langmuir-Hinshelwood 动力学概念，使得氧化速率得以改善，甚至对于相对低水平气体污染物也是如此。然而，'374 系统需要额外的热以便将捕获的污染物从可再生的吸附床上释放到固定体积的腔室中。另一个缺点是，本系统中基于二氧化钛的催化剂的氧化速率受污染物种类、每一种被吸附的污染物的量和吸附的污染物从吸附床释放的速率限制。即使吸附的污染物达到了触发吸附床再生循环的饱和水平，它也不能提供连续的空气净化系统。

[0005] Bohlen 等 (US2011/0033346A1) 还公开了空气净化器中的空气净化器通道，其具有通过 UV-A 照射活化的光催化氧化基底。基底分别包括 VOC 分解催化剂、臭氧分解催化剂和氧化钛三种涂层。虽然基底具有不同功能的不同涂层，但是气体污染物的光催化氧化和臭氧分解的效率受到每一涂层与相应气体污染物或臭氧的接触面的限制。气流应通过基底的三个涂层以去除气体污染物和过量臭氧，因此，本领域需要具有至少光催化氧化和臭氧分解活性以及用于空气净化系统的大的接触表面积的单个多功能涂层。

发明内容

[0006] 本发明的第一方面涉及用于去除气体污染物的系统，包括用于氧化气体污染物的增强的多功能涂层。涂层包括用于在足够臭氧供应存在下增强气体污染物的光催化氧化的单个基于二氧化钛 (TiO_2) 的催化剂。在示例性的实施方案中，基于 TiO_2 的涂层包括许多具有 2-20nm 孔大小的中孔结构以便增加催化剂的总表面积 (即接触表面)。紫外线照射源也整合入系统中以活化 TiO_2 的光催化特性，从而在足够臭氧供应存在下进行有效氧化。基于 TiO_2 的涂层可以在 UV 光线照射下被同时活化。过量的臭氧在纯化的气体从系统排出之前被同一多功能涂层消除。

[0007] 本发明的第二方面涉及用于去除室内环境气体或者来自另一来源诸如工业排出源的气体中气体污染物的方法。所述方法包括将污染的气体通过包含一团随机排列的玻璃

纤维的第一过滤器以去除微粒。然后将过滤的气体在混合器室与臭氧混合。然后将过滤气体与臭氧的混合物通过将混合的气体经过包括增强多功能涂层的第二过滤器而氧化。在UV照射下，基于二氧化钛的涂层的光催化特性然后被活化以增强在足够臭氧供应存在下的氧化。同时，混合气体中的过量臭氧在纯化气体被排出之前被吸附在多功能涂层表面上。然后所吸附的臭氧被原位消除以避免氧化后向环境中的任何泄漏。纯化的气体之后被排放到例如纯化系统所在空间中或者排放到大气中。

[0008] 本发明的系统和方法分别在环境条件下，即室温、大气压和相对湿度下运行和实施。在连续气体流下运行 5 分钟内，污染物去除率为从至少 82％至大约 84％。可去除的气体污染物包括但不限于 NO_X、SO_2、H_2S、甲醛、NH_3。除了气体污染物，挥发性有机化合物 (VOC) 和有机气味也可通过本发明的系统和方法去除。

附图说明

[0009] 图 1 是根据本发明用于去除气体污染物的系统的示意图。

[0010] 图 2 是不同条件 (i) 仅 UV 照射 ；(ii) 仅臭氧 ；(iii)UV 照射与臭氧组合下，一氧化氮 (NO) 清除速率 (2A) 与二氧化氮 (NO_2) 产生速率 (2B) 的比较。

[0011] 图 3A 是通过 BET 表面分析的中孔 TiO_2 薄膜的孔大小分布。图 3B 是泡沫陶瓷过滤器上中孔 TiO_2 薄膜的 TEM 图像。

具体实施方式

[0012] 图 1 图解了本发明的空气净化系统 10，用于通过使用增强的光催化涂层和臭氧预处理一起有效去除源 15 中的气体污染物。在示例性的实施方案中，系统 10 包括用于去除相对大的悬浮颗粒诸如粉尘颗粒的第一过滤器 20。第一过滤器 20 可以是任何已知的机械或静电过滤器或其组合以去除一种或多种大的悬浮颗粒诸如微粒。

[0013] 在示例性的实施方案中，该系统还与臭氧发生器 30 连接以向系统提供足够的臭氧气体。在一个实施方案中，臭氧发生器可以是通过连接管与系统连接的外部单元。在另一个实施方案中，臭氧发生器可以整合入系统中。臭氧发生器可以是臭氧灯、电离器、等离子体放电装置或可以产生臭氧的任何装置。产生臭氧气体的机制典型地包括将大气氧 (O_2) 分子电离成为臭氧分子 (O_3)。任选地，由臭氧发生器产生的臭氧气体之后，使用零级空气发生器稀释臭氧气体以便提供最佳的臭氧浓度。臭氧是可以使挥发性有机化合物 (VOC) 失效的强力氧化剂，并且还是破坏或裂解微生物诸如细菌的抗微生物剂。臭氧还可以去除气体气味。

[0014] 在示例性的实施方案中，系统还包括混合器室 35，用于接收来自第一过滤器 20 的过滤的气体并混合来自臭氧发生器 30 的臭氧气体。将过滤的气体与臭氧气体混合的主要目的是提供足够的臭氧源用于在包括本发明基于 TiO_2 的多功能涂层的第二过滤器 40 中氧化。在优选的实施方案中，臭氧气体的浓度为大约 5ppm 并且在混合室 35 中混合臭氧气体与污染气体的保持时间是大约 20 秒。混合室 35 优选由不锈钢制成以避免内接触面被臭氧气体进行的任何氧化。混合室 35 还优选整合有混合器室风扇 37，风扇以大约 600rpm 旋转以促进臭氧气体与污染气体在混合室 35 内混合。通过一端与混合室 35 连接并且另一端与第二过滤器 40 连接的流量计 32，进一步监测混合气体从混合室 35 向第二过滤器 40 的流

速。混合器室 35 中的臭氧还可以在通入第二过滤器 40 之前进行最小限度的气体污染物氧化。过量的臭氧将被第二过滤器 40 在较后阶段被同一涂层的表面光催化反应原位消除。

[0015] 取决于空气净化系统 10 的总体配置，多个风扇诸如混合器室风扇 37 可以放置在遍布系统 10 的位置，以便使污染的空气以合适的体积有效通过系统 10，以促进污染物去除。类似地，可以将一个以上的流量计 32 放置在遍布系统 10 内的不同位置以监测不同气体的流速。

[0016] 在过滤的气体与臭氧气体在混合器室 35 中混合之后，混合的气体通过流量计 32 流入整合有基于二氧化钛 (TiO_2) 的单层光催化涂层的第二过滤器 40 中。在示例性的实施方案中，基于 TiO_2 的涂层包括二氧化钛并且任选地包括选自 Ti、Zn、Cu、La、Mo、W、V、Se、Ba、Ce、Sn、Fe、Mg 或 Al 的一种或更多种金属和 / 或其合金和 / 或氧化物。基于 TiO_2 的涂层的光催化特性被来自具有 500 μ W/cm^2 强度的 UVA 光管 45 的照射活化。该 UVA 光源可以是 UV 光灯泡、UV LED 或可发射从 320nm 至 400nm、更优选 365nm 波长 UV 照射的任何光源。基于 TiO_2 的涂层在足够臭氧供应和 UV 照射存在下活化气体污染物的第二次氧化。涂层的另一功能是消除过多的臭氧，因为此种涂层还具有分解臭氧的活性。过量臭氧的原位消除可避免这些活性分子连同纯化气体一起泄漏。在经过第二过滤器 40 之后，纯化的气体即可通过排气装置 50 排放回收集污染气体的同一室内环境中或者另一环境中诸如另一封闭环境或大气中。

[0017] 本发明的用于去除气体污染物的方法遵照如图 1 中所述系统的基本上相似的工作流程。然而，应当理解，根据本发明方法，该系统中可导致相同技术效果的任何修改将落入本发明的范围内。

[0018] 在示例性的实施方案中，纯化污染气体的方法包括 :(i) 从来源或者室内环境收集污染的气体至第一过滤器 ;(ii) 通过第一过滤器过滤大的悬浮颗粒 ;(iii) 将过滤的气体通入混合器室以将过滤的气体与从臭氧发生器产生的臭氧气体混合 ;(iv) 将混合的气体从混合器室通入整合有单个多功能涂层的第二过滤器 ;(v) 通过 UV 源照射单个多功能涂层以氧化气体污染物，同时通过同一单个多功能涂层从混合气体中消除过量臭氧以得到纯化的气体 ;(vi) 将纯化的气体通过循环从第二过滤器排放至同一室内环境中或者排入至另一封闭区域中或者至大气中。在优选的实施方案中，该方法在环境条件下实施。环境条件指实施所述方法的位置处的环境温度、大气压和相对湿度、或大气。在另外的实施方案中，该方法适于在不同条件诸如根据需要的高温、高大气压和 / 或较高相对湿度下使用。在这些情况下，用于去除输入气流中水分或过量热的额外方法可以被整合在总过程中。

[0019] 图 2 是显示通过在不同条件下使用本发明的系统比较示例污染物一氧化氮 (NO) 消除 (图 2A) 和二氧化氮 (NO_2) 产生 (图 2B) 相对于时间的试验结果图。这些条件是 :(i) 仅臭氧 ;(ii) 仅 UV ;和 (iii) 臭氧与 UV 组合。在该试验中，向本发明的系统提供具有预定浓度的目标污染物的气体样品。在一段时间内例如 1 小时在所述系统的下游部分连续收集气体样品，以测量每一时间间隔的 NO 和 NO_2 浓度。NO 和 NO_2 浓度反映出系统在不同条件下的氧化效率。

[0020] 在图 2A 中，在实验的前 15 分钟内，在仅臭氧处理下，NO 浓度减少大约 16-18％，而仅 UV 照射处理下，NO 浓度减少大约 63-65％。与这些单个来源处理相比，在 UV 和臭氧组合处理下在前 5 分钟内 NO 浓度减少大约 82-84％。结果表明，整合有本发明多功能涂层的系

统在 UV 和臭氧组合处理下可显著减少污染物诸如 NO 水平。这还表明了臭氧和 UV 在多功能涂层存在下的协同效果。

[0021] 在图 2B 中，NO_2 浓度保持相对低的水平直到实验前 15 分钟内的较后时间点。自该点之后，从 NO 至有害的 NO_2 的转化速率开始升高，此时在多功能涂层上发生光催化氧化。相比之下，通过仅 UV 处理的 NO_2 产生是最高的，这归因于缺乏外部臭氧供应（仅有限数量的 O- 自由基通过 UV 照射产生）；通过仅臭氧处理的 NO_2 产生是 3 个当中次最高的；通过臭氧和 UV 处理组合产生的 NO_2 最低。总之，在臭氧和 UV 照射均存在下，NO 向有害的 NO_2 的转化是最低的，因为大多数的 NO 看来主要被本发明的多功能基于 TiO_2 的涂层氧化成硝酸盐，因此从 NO 转化的 NO_2 的量低。此外，NO_2 可以被臭氧进一步氧化形成硝酸盐。因此，在臭氧和 UV 照射均存在下有害 NO 和 NO_2 的总浓度最低。

[0022] 图 3A 显示中孔 TiO_2 薄膜的孔大小分布。TiO_2 薄膜的孔大小为大约 4nm。图 3B 显示由大约 4-5nm 孔大小的小颗粒组成的 TiO_2 薄膜的图像。中孔 TiO_2 涂层不仅具有大的表面积并保持高的光催化活性，而且可以提供更多的活性部位，用于在空气净化中实现催化反应。

[0023] 如果希望，可以以不同次序和 / 或彼此同时实施本文讨论的不同功能。此外，如果希望，一个或多个上述功能可以是任选的或者可以相组合。

[0024] 虽然在独立权利要求中描述了本发明的多个方面，但是本发明的其它方面包括来自所述实施方案和 / 或具有独立权利要求特征的从属权利要求的特征的其他组合，并且不仅仅是权利要求书中明确描述的组合。

[0025] 在此还应当注意，虽然上面描述了本发明的示例性实施方案，但是这些描述不应视作是限制性的意义。而是，可以在不脱离如所附权利要求书中所限定的本发明范围下可做出数种变化和修改。

[0026] 工业适用性

[0027] 与常规空气净化器相比，整合有多功能涂层、与臭氧和 UV 照射相组合的本系统在一个单元中提供下列特征：(1) 增强氧化效率，(2) 将气体污染物转化成对人体和我们的环境均无害的气体，和 (3) 相对耐用、成本较低和相容的单个催化剂涂层，用于多种功能。其适于不同应用的大量生产，诸如在空调系统、加湿器和除湿器、需要空气净化和控制臭氧排放的工业过程中的应用。

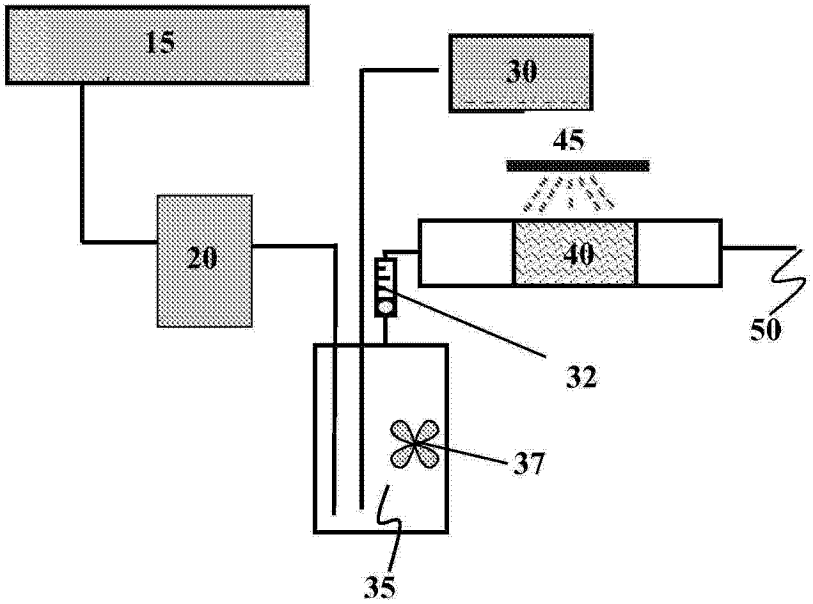

15
30
45
20
40
50
32
37
35

图 1

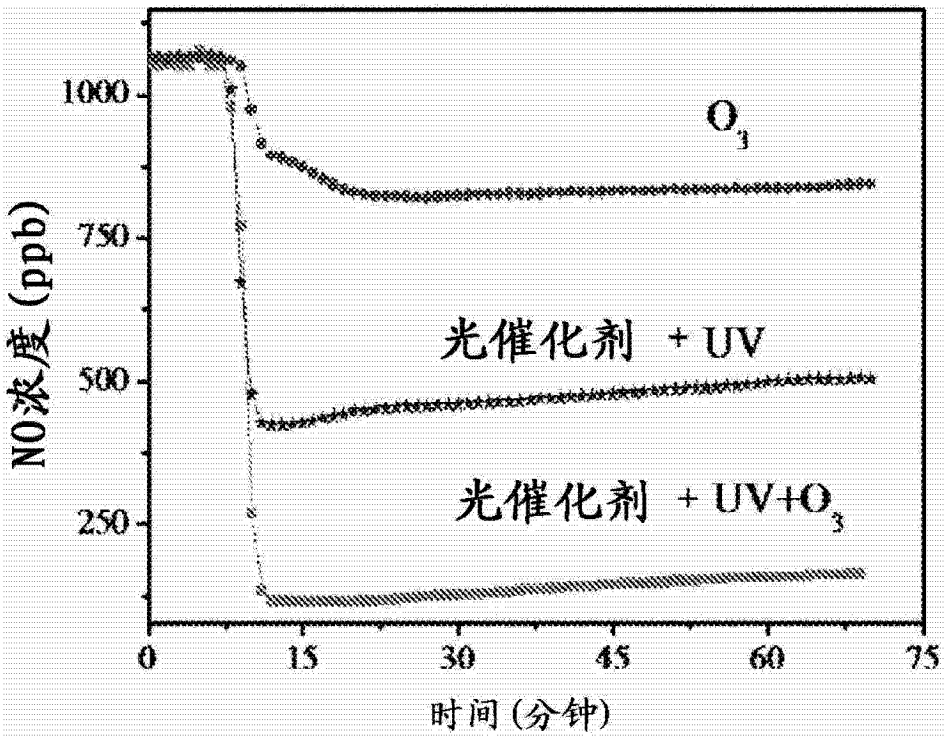

1000
750
500
250
NO浓度(ppb)
O3
光催化剂 + UV
光催化剂 + UV+O3
0
15
30
45
60
75
时间(分钟)

图 2A

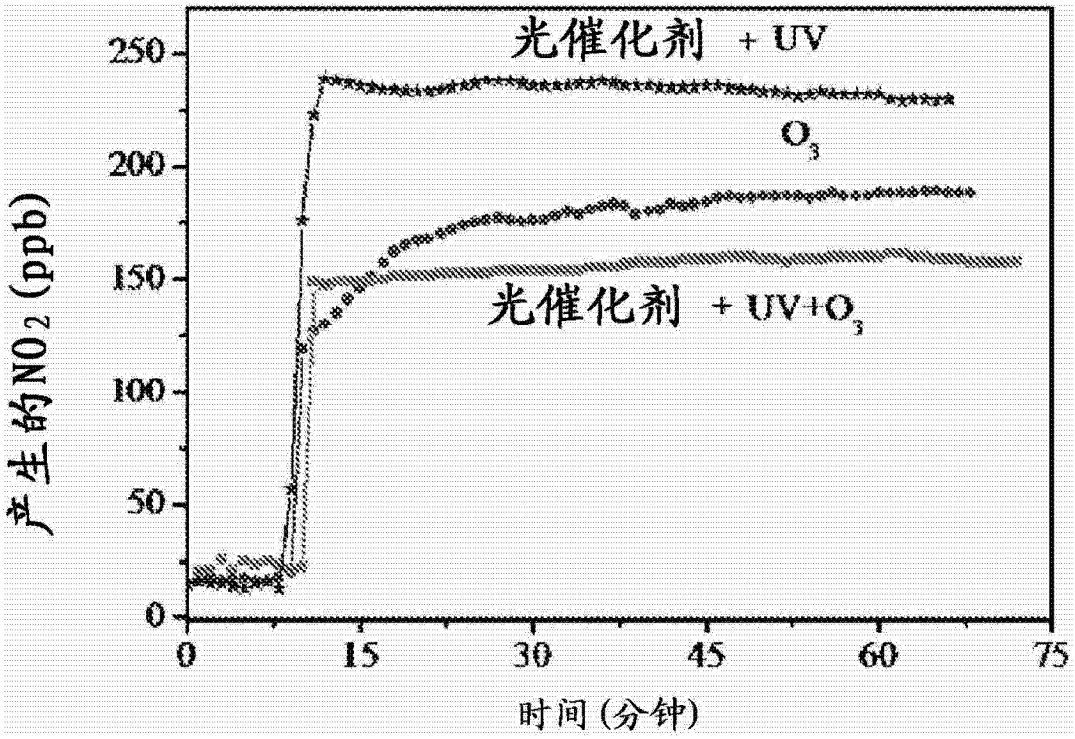

光催化剂 + UV
O3
光催化剂 + UV+O3
产生的NO2 (ppb)
250
200
150
100
50
0
0
15
30
45
60
75
时间 (分钟)

图 2B

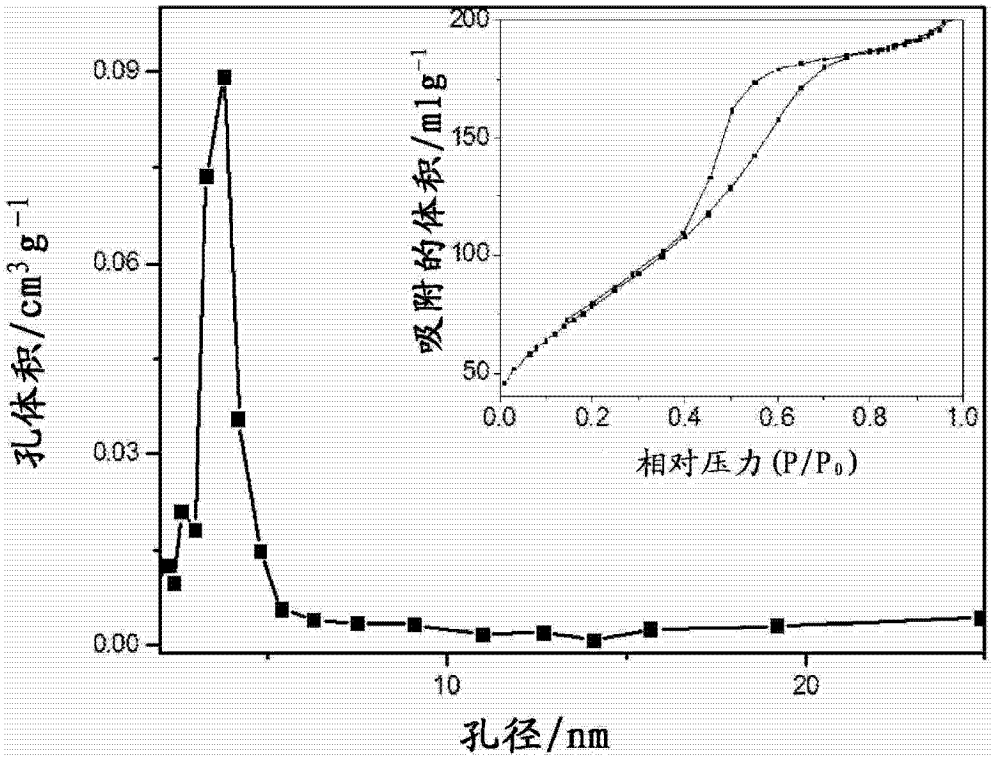

孔体积/cm3 g-1
0.09
0.06
0.03
0.00
10
20
孔径/nm
吸附的体积/ml g-1
200
150
100
50
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
相对压力 (P/P0)

图 3A

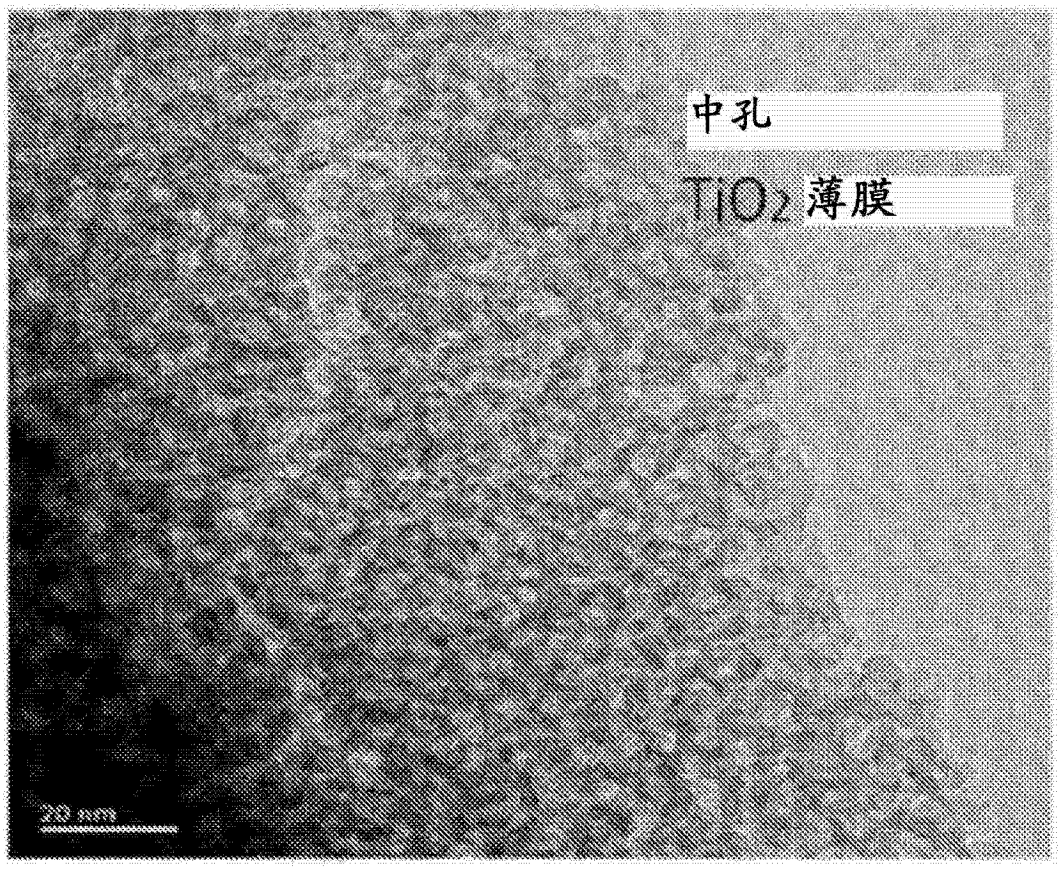


图 3B