



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105289647 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201510865777. 9

(22) 申请日 2015. 12. 01

(71) 申请人 福建紫荆环境工程技术有限公司

地址 364000 福建省龙岩市新罗区东肖镇东肖北路1号龙岩学院行政中心楼106室

(72) 发明人 黄丽明 王洪明 杨广华 吴晓东 余立清

(74) 专利代理机构 厦门市新华专利商标代理有限公司 35203

代理人 李宁

(51) Int. Cl.

B01J 23/889(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

B01D 53/44(2006. 01)

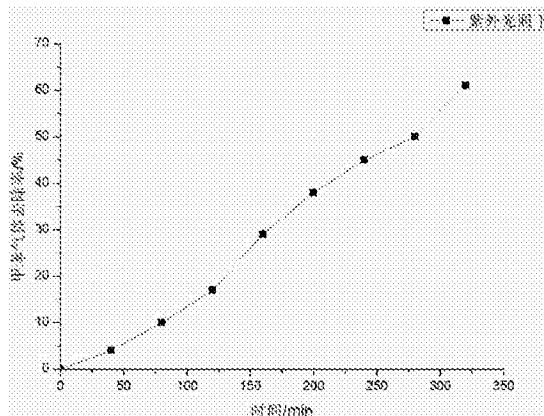
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于去除 VOCs 的催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种用于去除 VOCs 的催化剂, 第一活性组分为 :La_{1-a}Sr_bCe_bCo_{1-x-y}Mn_xCu_yO₃, 其中 0 ≤ a ≤ 0.2, 0 ≤ b ≤ 0.2, 0 ≤ x ≤ 0.4, 0 ≤ y ≤ 0.2, 占 30wt%; 第二活性组分为 : (CeO₂)_z(MnO₂)_z(CuO)_z(VO_{2.5})_{1-3z}, 其中 0 ≤ z ≤ 1/3, 占 10wt%; 载体为 :TiO₂-MCM-41 复合载体, 其中 TiO₂:MCM-41 的质量比 =1:5 ~ 1:3, 占 60wt%。本发明还公开该催化剂的制备方法。本发明制备出高效的催化剂可根据 VOCs 的种类制备出最适合的催化燃烧催化剂, 同时还具备光催化性能、热稳定性、抗毒性和减少积碳的发生。



1. 一种用于去除 VOCs 的催化剂,其特征在于,所述催化剂由活性组分、助剂和载体三部分组成:

所述的活性组分包括第一活性组分和第二活性组分;

第一活性组分为: $\text{La}_{1-a}\text{Sr}_a\text{Ce}_b\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Cu}_y\text{O}_3$,其中 $0 \leq a \leq 0.2, 0 \leq b \leq 0.2, 0 \leq x \leq 0.4, 0 \leq y \leq 0.2$,第一活性组分所占催化剂的比例为 30wt%;

第二活性组分为: $(\text{CeO}_2)_z(\text{MnO}_2)_z(\text{CuO})_z(\text{VO}_{2.5})_{1-3z}$,其中 $0 \leq z \leq 1/3$,第二活性组分所占催化剂的比例为 10wt%;

所述的助剂为:两活性组分相互协同,互为助剂;

所述的载体为: TiO_2 -MCM-41 复合载体,其中 TiO_2 :MCM-41 的质量比=1:5~1:3,载体所占催化剂的比例为 60wt%。

2. 如权利要求 1 所述的一种用于去除 VOCs 的催化剂,其特征在于,制备步骤如下:

步骤(1),按原子比例 Ce:Mn:Cu:V=z:z:z:(1-3z) 的硝酸盐和偏钒酸铵配成混合溶液,将锐钛矿纳米 TiO_2 和有序介孔材料 MCM-41 按质量比为 1:5~1:3 与混合溶液混合均匀,将该混合溶液在 70℃ 搅拌下蒸发浓缩至无水分,在 100-110℃ 下干燥 4-10h 后备用;

步骤(2),将 La:Sr:Ce:Co:Mn:Cu 的原子比为(1-a-b):a:b:(1-x-y):x:y 的上述硝酸盐溶解在去离子水中制成溶液,加入与硝酸盐金属离子等物质的量的柠檬酸搅拌溶解,在 60-80℃ 的水浴中搅拌,缓慢蒸发水分;

步骤(3),将步骤(1)中所制得的粉末加入到步骤(2)中的溶液中,在超声装置中超声搅拌 2-4 小时,充分混合均匀;

步骤(4),将步骤(3)中的混合物放于烘箱中 90-110℃ 干燥 6-8 小时;

步骤(5),将干燥后的混合物放于马弗炉中 300-350℃ 下煅烧 1-2h,400-500℃ 下煅烧 1-3h,600-700℃ 煅烧 4-6h,样品随炉冷却得到成品催化剂。

一种用于去除 VOCs 的催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机废气中去除 VOCs 催化剂的制备技术领域,具体涉及一种用于去除 VOCs 的催化剂的制备及其方法,用于实现在较低温中,根据 VOCs 的种类和实际情况制备出最合适的催化剂。

背景技术

[0002] VOCs 是挥发性有机化合物(volatile organic compounds)的英文缩写。VOCs 排放大多为人为排放,多半为石油化工相关产业的生产过程、产品消费行为以及机动车尾气排放等。

[0003] VOCs 成分复杂,大多数 VOCs 具有刺激性气味或臭味,可引起人们感官上的不愉快,严重降低人们的生活质量。所具有的特殊气味且具有渗透、挥发及脂溶等特性,可导致人体出现诸多的不适症状。还具有毒性、刺激性及致畸致癌作用,尤其是苯、甲苯、二甲苯及甲醛对人体健康的危害最大,长期接触会使人患上贫血症与白血病。另外,VOCs 气体还可导致呼吸道、肾、肺、肝、神经系统、消化系统及造血系统的病变。随着 VOCs 浓度的增加,人体会出现恶心、头痛、抽搐、昏迷等症状。在光照下可与 NOx 发生化学反应,形成二次污染物等等。因此,如何高效无污染地去除 VOCs 成为了当今研究的热点。

[0004] 总之,VOCs 引起的健康与环境问题已引起普遍关注,对 VOCs 的净化处理已迫在眉睫,因此,开发一种处理 VOCs 的有效方法具有重要的意义,催化燃烧技术具有广阔的应用前景,然而催化燃烧技术涉及催化材料制备、反应工艺以及污染物性能分析等多方面难点,因此研制与开发一种用于催化燃烧的高活性、高稳定性、抗中毒性、抗积碳性以及低廉的催化材料意义重大。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种用于去除 VOCs 的催化剂及其制备方法,使较低温条件下具有高效催化作用。

[0006] 为了实现上述目的,本发明的技术方案为:

一种用于去除 VOCs 的催化剂,其特征在于,所述催化剂由活性组分、助剂和载体三部分组成:

所述的活性组分包括第一活性组分和第二活性组分;

第一活性组分为: $\text{La}_{1-a-b}\text{Sr}_a\text{Ce}_b\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Cu}_y\text{O}_3$,其中 $0 \leq a \leq 0.2, 0 \leq b \leq 0.2, 0 \leq x \leq 0.4, 0 \leq y \leq 0.2$,第一活性组分所占催化剂的比例为 30wt%;

第二活性组分为: $(\text{CeO}_2)_z(\text{MnO}_2)_z(\text{CuO})_z(\text{VO}_{2.5})_{1-3z}$,其中 $0 \leq z \leq 1/3$,第二活性组分所占催化剂的比例为 10wt%;

所述的助剂为:两活性组分相互协同,互为助剂;

所述的载体为: TiO_2 -MCM-41 复合载体,其中 TiO_2 :MCM-41 的质量比=1:5 ~ 1:3,载体所占催化剂的比例为 60wt%。

[0007] 所述催化剂的制备方法步骤如下：

步骤(1),按原子比例 $Ce:Mn:Cu:V=z:z:z:(1-3z)$ 的硝酸盐和偏钒酸铵配成混合溶液,将锐钛矿纳米 TiO_2 和有序介孔材料 MCM-41 按质量比为 1:5 ~ 1:3 与混合溶液混合均匀,将该混合溶液在 70℃ 搅拌下蒸发浓缩至无水分,在 100-110℃ 下干燥 4-10h 后备用；

步骤(2),将 $La:Sr:Ce:Co:Mn:Cu$ 的原子比为 $(1-a-b):a:b:(1-x-y):x:y$ 的上述硝酸盐溶解在去离子水中制成溶液,加入与硝酸盐金属离子等物质的量的柠檬酸搅拌溶解,在 60-80℃ 的水浴中搅拌,缓慢蒸发水分；

步骤(3),将步骤(1)中所制得的粉末加入到步骤(2)中的溶液中,在超声装置中超声搅拌 2-4 小时,充分混合均匀；

步骤(4),将步骤(3)中的混合物放于烘箱中 90-110℃ 干燥 6-8 小时；

步骤(5),将干燥后的混合物放于马弗炉中 300-350℃ 下煅烧 1-2h,400-500℃ 下煅烧 1-3h,600-700℃ 煅烧 4-6h,样品随炉冷却得到成品催化剂。

[0008] 采用上述方案后,本发明所制备的催化剂以具备光催化性能的纳米 TiO_2 和可以最大程度减少结炭发生的有序介孔材料 MCM-41 为复合载体,其质量比为 1:5 ~ 1:3,可根据 VOCs 的种类决定其金属原子的比例,制备出最适合的高效率的催化剂,去除 VOCs 实例中在热催化氧化达不到要求时,可依据实际情况热催化氧化与光催化协同作用下去除 VOCs。

[0009] 本发明以有序介孔材料 MCM-41 为催化剂的主载体,MCM-41 分子筛是具有均一孔径的长程有序介孔材料,极高的 BET 比表面积、大吸附容量、均一的中孔结构等更有利于活性组分的分散,使其催化剂表现出优良的催化性能、抗积碳性能和热稳定性。

[0010] 本发明所制备的催化剂第一活性组分与第二活性组分相互协同,对于催化燃烧具有高活性、高稳定性、抗中毒性、抗积碳能力和降低过 VOCs 的起燃温度等特性,同时还具备光催化性能。

附图说明

[0011] 图 1 为催化剂的光催化性能图；

图 2 为三种不同催化剂的去除甲苯气体反应温度与去除率的关系图；

图 3 为催化剂中毒后与原催化剂的反应温度与去除率的关系图。

具体实施方式

[0012] 下面结合图 1 至图 3 以及实施例对本发明进一步详细说明。

[0013] 如图 1 所示,制备所得的催化剂在紫外光照射下测试其甲苯气体的去除率,从图 1 时间与甲苯气体去除率曲线中可以看出,甲苯气体在紫外光的照射下,照射 300min 其甲苯气体的去除率可达 50% 左右。

[0014] 如图 2 所示,实施例 1、实施例 2、实施例 3 中所得的催化剂在相同条件下的温度与 VOCs 气体流的去除率曲线图,从图中可以看出三种不同配方比例的催化剂其去除率都随着温度的升高而升高,温度在 300℃ 左右其去除率都可以达到 90% 以上。

[0015] 如图 3 所示,实施例 3 中的催化剂温度与去除率的关系曲线图,从图中可以看出,原催化剂温度在 300℃ 中反应其 VOCs 的去除率可以达到 90% 左右,新鲜催化剂经 SO_2 气体中毒后,其去除率会降低,温度在 300℃ 下其去除率降低至 85% 左右,而传统的去除 VOCs 的

催化剂经硫中毒后,其去除率会大大的降低,因此此发明中的催化剂具有良好的抗硫中毒能力。

[0016] 实施例 1:

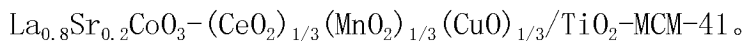
步骤(1),按原子比例 Ce:Mn:Cu=1/3:1/3:1/3 ($z=1/3$)的上述硝酸盐共 1.0g 配成混合溶液,将纳米 1.0gTiO₂和 5.0g 有序介孔材料 MCM-41 与上述混合溶液混合均匀,将该混合溶液在 70℃搅拌下蒸发浓缩至基本无水分,在 105℃下干燥 10h 后备用;

步骤(2),将 La:Sr:Co 的原子比为 0.8:0.2:1 的上述硝酸盐共 3.0g 溶解在去离子水中制成溶液,加入与硝酸盐金属离子等物质的量的柠檬酸搅拌溶解,在 70-80℃的水浴中搅拌,缓慢蒸发水分;

步骤(3),将步骤(1)中所制得的粉末加入到步骤(2)中的溶胶中,在超声装置中超声搅拌 4h,充分混合均匀;

步骤(4),将步骤(3)中的混合物放于烘箱中 110℃干燥 6h;

步骤(5),将干燥后的混合物放于马弗炉中 350℃下煅烧 2h,500℃下煅烧 3h,700℃煅烧 6h,所得催化剂表示为:



[0017] 实施例 2:

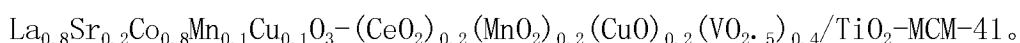
步骤(1),按原子比例 Ce:Mn:Cu:V=0.2:0.2:0.2:0.4 ($z=0.2$)的上述硝酸盐、偏钒酸铵共 1.0g 配成混合溶液,将纳米 1.0gTiO₂和 5.0g 有序介孔材料 MCM-41 与上述混合溶液混合均匀,将该混合溶液在 70℃搅拌下蒸发浓缩至基本无水分,在 105℃下干燥 10h 后备用;

步骤(2),将 La:Sr:Co:Mn:Cu 的原子比为 0.8:0.2:0.8:0.1:0.1 的上述硝酸盐共 3.0g 溶解在去离子水中制成溶液,加入与硝酸盐金属离子等物质的量的柠檬酸搅拌溶解,在 70℃的水浴中搅拌,缓慢蒸发水分;

步骤(3),将步骤(1)中所制得的粉末加入到步骤(2)中的溶胶中,在超声装置中超声搅拌 2-4h,充分混合均匀;

步骤(4),将步骤(3)中的混合物放于烘箱中 110℃干燥 6h;

步骤(5),将干燥后的混合物放于马弗炉中 350℃下煅烧 2h,500℃下煅烧 3h,700℃煅烧 6h,所得催化剂表示为:



[0018] 实施例 3:

步骤(1),按原子比例 Ce:Mn:Cu:V=0.2:0.2:0.2:0.4 ($z=0.2$)的上述硝酸盐、偏钒酸铵共 1.0g 配成混合溶液,将纳米 1.0gTiO₂和 5.0g 有序介孔材料 MCM-41 与上述混合溶液混合均匀,将该混合溶液在 70℃搅拌下蒸发浓缩至基本无水分,在 105℃下干燥 10h 备用;

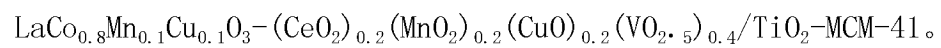
步骤(2),将 La:Co:Mn:Cu 的原子比为 1:0.8:0.1:0.1 的上述硝酸盐共 3.0g 溶解在去离子水中制成溶液,加入与硝酸盐金属离子等物质的量的柠檬酸搅拌溶解,在 70℃的水浴中搅拌,缓慢蒸发水分;

步骤(3),将步骤(1)中所制得的粉末加入到步骤(2)中的溶胶中,在超声装置中超声搅拌 2-4h,充分混合均匀;

步骤(4),将步骤(3)中的混合物放于烘箱中 110℃干燥 6h;

步骤(5),将干燥后的混合物放于马弗炉中 350℃下煅烧 2h,500℃下煅烧 3h,700℃煅

烧 6h, 所得催化剂表示为:



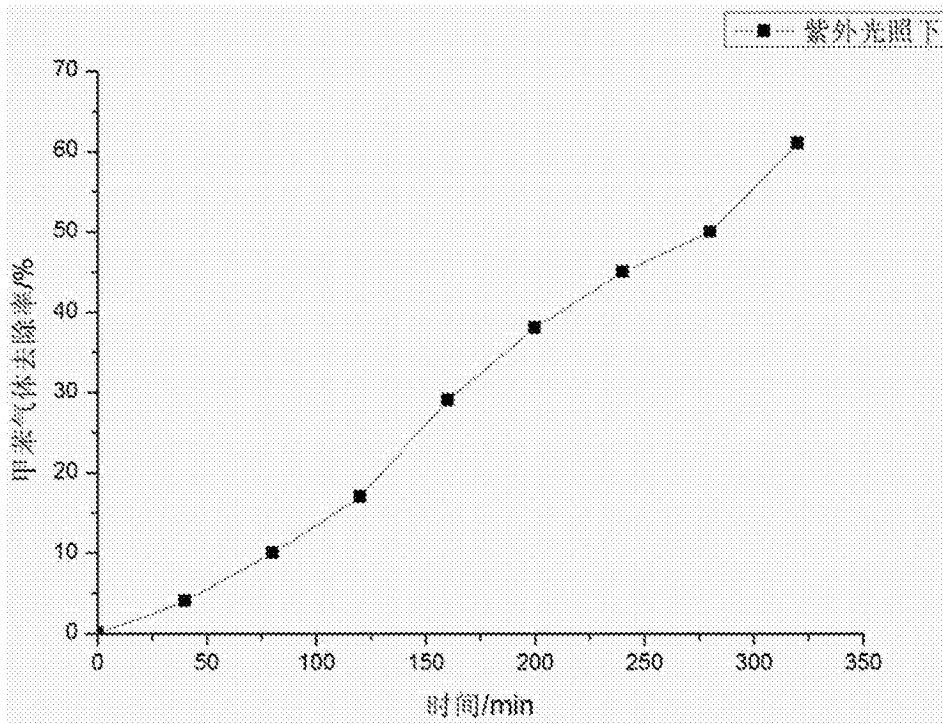


图 1

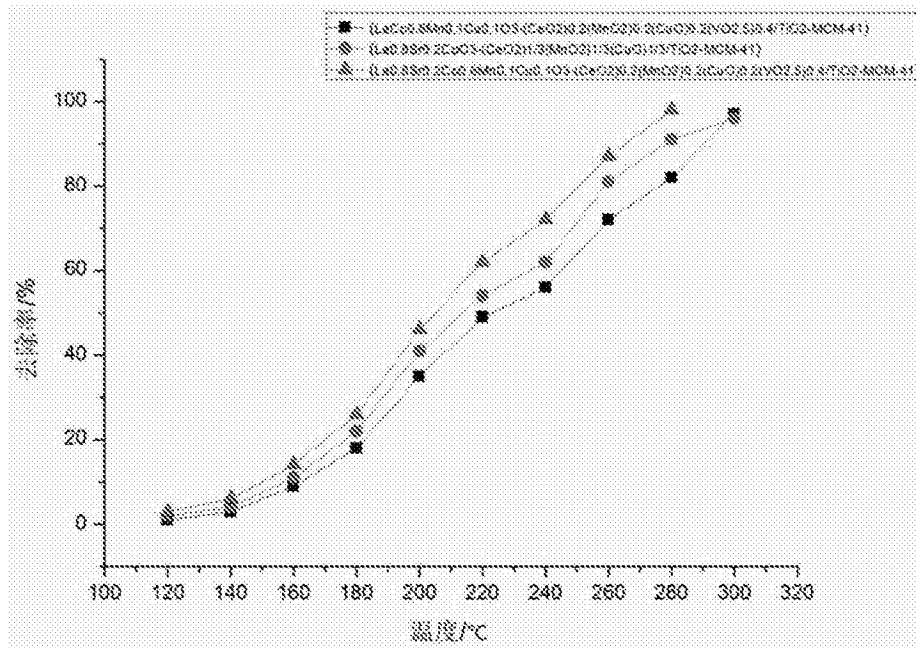


图 2

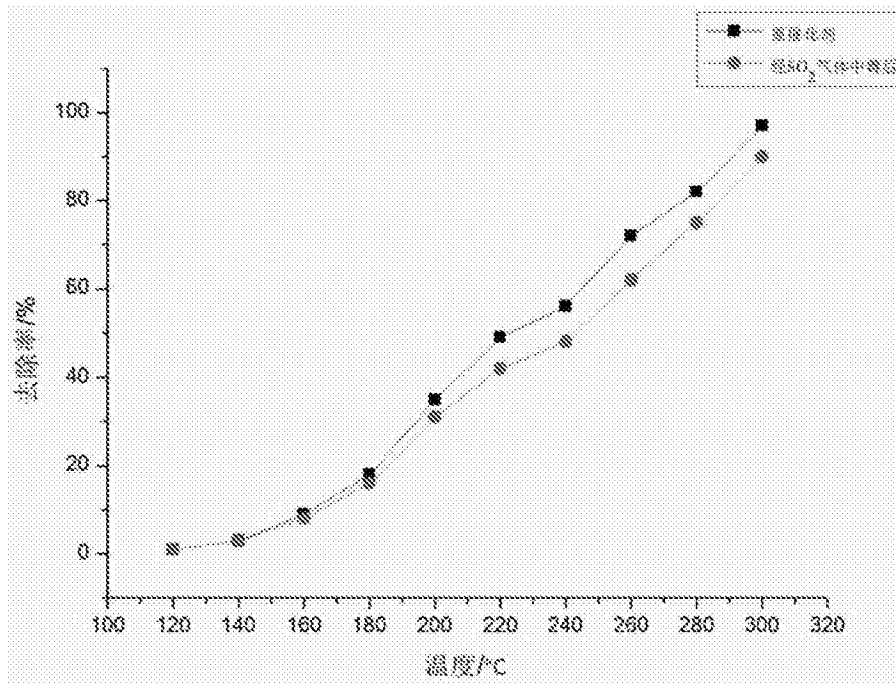


图 3