



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106944092 B

(45)授权公告日 2019.10.25

(21)申请号 201710268297.3

B01D 53/86(2006.01)

(22)申请日 2017.04.22

B01D 53/72(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106944092 A

(56)对比文件

CN 102553575 A,2012.07.11,

CN 102240549 A,2011.11.16,

(43)申请公布日 2017.07.14

侯静涛.MnO₂基催化剂的微结构调控及其催化净化VOCs性能.《中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2015,(第4期),

(73)专利权人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路122号

Ming Sun et al..Transition metal

doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether.《Chemical Engineering Journal》.2013,第220卷

(72)发明人 李远志 陈俭 毛明杨 方时明

杨懿

审查员 汤密

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司

42102

代理人 崔友明

(51)Int.Cl.

B01J 23/889(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

一种具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂催化剂的制备方法。该方法仅以价廉易得的可溶性Fe(II)盐、Mn(II)盐和KMnO₄为原料,通过水热反应合成目标催化剂,反应条件温和,工艺简单,且无需加入任何添加剂,无需高温煅烧,无需负载贵金属,从而极大地降低了生产成本。本发明所制备的Fe掺杂MnO₂复合催化剂,在紫外、可见及红外光谱有很强的吸收,具有高效的紫外、可见、红外光及全光谱光致热催化降解VOCs的催化活性和稳定性,并且其光致热催化活性远高于作为基准光催化剂的商用TiO₂(P25),克服了TiO₂(P25)仅具有紫外光催化活性的不足。

1. 一种具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:首先将可溶性Mn(II)盐和可溶性Fe(II)盐溶于水中,再向溶液中加入酸溶液和KMnO₄并搅拌均匀,将混合溶液密封加热进行水热反应,冷却后固液分离,所得沉淀经洗涤、干燥即得具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂复合催化剂;所述可溶性Mn(II)盐为Mn(NO₃)₂,所述可溶性Fe(II)盐为FeSO₄或其水合物,反应物中可溶性Fe(II)盐、可溶性Mn(II)盐以及KMnO₄的摩尔比为0.09375-0.375:1:2;所述酸溶液为66wt%的硝酸溶液,硝酸溶液加入量占溶液总体积的1%;水热反应温度为75℃,水热反应时间为36h。

2. 根据权利要求1所述的一种具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂催化剂的制备方法,其特征在于:加入酸溶液进行酸化处理后,混合溶液中Mn²⁺的浓度为0.1mol/L。

一种具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂合成技术领域,具体涉及一种具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 挥发性有机物(VOCs)是大气污染物的主要成分,油漆涂料、石油化工、电器及汽车涂装、制药、电子等诸多行业大量排放的高浓度VOCs,严重危害人类身体健康的同时,对生态环境也造成了严重的威胁。一方面VOCs污染生态环境,在紫外光照射下,VOCs会与大气中的其它气体污染物如SO₂、NO_x等化学成分发生反应,生成光化学烟雾、二次有机气溶胶等二次污染物,并且破坏臭氧层,增加温室效应。另一方面,VOCs危害人体健康。我们知道,在所有VOCs中,许多都有高毒性和强致癌性,如常见的苯、甲苯和二甲苯等为无色具有特殊芳香气味的气体,经皮肤接触和吸收能够引起中毒,会造成嗜睡、头痛、呕吐等症状;经常接触苯,皮肤可因脱脂而变干燥、脱屑,有的出现过敏性湿疹。

[0003] VOCs的治理技术包括吸附、光催化、以及催化氧化等,其中以活性炭或分子筛为吸附剂的吸附技术、以负载型贵金属为催化剂的催化氧化技术研究报道最多。吸附法所用到的活性炭有一定的使用期限,需要定期更换,并且它对于CO和小分子的VOCs吸附能力差,吸附后的炭在运输过程中被吸附的污染物很容易逸出,造成二次污染,产生的废液不能循环使用,必须进行处理。以TiO₂为代表的半导体光催化法是近年来发展较快的污染治理技术,能通过光催化反应有效地降解较难控制的有机气体,产物(主要是CO₂和H₂O)无污染。但是TiO₂只能被紫外光激发,太阳利用率低,并且TiO₂在使用过程当中,表面容易积碳导致失活。热催化氧化法以催化效率高、不存在吸附饱和、无二次污染以及降解彻底等优点受到人们的重视。但目前应用较为广泛的热催化剂主要还是贵金属负载,经济成本过高,很难进行大规模的生产实践。例如Li等人通过Ce(NO₃)₃和尿素水热反应生成CeO₂,并用浸渍法将贵金属Pt负载于CeO₂上,所得的复合催化剂具有较好的VOCs低温催化氧化活性(Li Y, Mao M, Lv H, et al. Environmental Science Nano, 2016.)。因此我们需要研究高活性、价廉易得的催化剂来代替贵金属催化剂。

[0004] 二氧化锰以其在自然界中的丰富存在,并且环境友好的特点受到人们的关注。中国专利CN105797716A在酸性条件下将高锰酸钾和硫酸锰,通过回流法生成纯隐钾锰矿(OMS-2)催化剂,对VOCs催化氧化具有比市面商业贵金属催化剂更好的活性。为了提高催化活性,可以通过制备负载型催化剂,把具有较好催化性能的金属或者金属氧化物,负载到载体的表面,制备出具有更好催化性能的催化剂。Hou等人将Ce(NO₃)₃和KMnO₄混合,通过简单的水热反应,制备出Ce负载OMS-2的纳米催化剂,对苯有着很好的催化作用(Hou J, Li Y, Mao M, et al. The effect of Ce ion substituted OMS-2 nanostructure in catalytic activity for benzene oxidation[J]. Nanoscale, 2014, 6(24):15048-15058.)。

[0005] 本申请通过Fe掺杂二氧化锰,制备出性能更优异的Fe-MnO₂催化剂。与中国专利

CN105797716A相比,本申请制得的催化剂在苯浓度同样为 $2000\text{mg}/\text{m}^3$,空速 $\text{sv}=96000\text{h}^{-1}$ 的条件下,苯的转化率为90%时,温度更低。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有VOCs污染治理技术存在的上述种种问题,提供一种具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂催化剂的制备方法。该复合催化剂在光热协同作用下,能高效催化净化苯、甲苯和丙酮等挥发性有机污染物,并且原料价廉易得、工艺简单、易于工业化。为实现上述目的,本发明所采用的技术方案如下:

[0007] 一种具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂催化剂的制备方法,包括以下步骤:首先将可溶性Mn(II)盐和可溶性Fe(II)盐溶于水中,再向溶液中加入酸溶液和KMnO₄并搅拌均匀,将混合溶液密封加热进行水热反应,冷却后固液分离,所得沉淀经洗涤、干燥即得具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂复合催化剂。

[0008] 按照上述方案,反应物中可溶性Fe(II)盐、可溶性Mn(II)盐以及KMnO₄的摩尔比为0.09375-0.375:1:2。

[0009] 按照上述方案,所述可溶性Mn(II)盐为Mn(NO₃)₂,所述可溶性Fe(II)盐为FeSO₄或其水合物。

[0010] 按照上述方案,所述酸溶液为66wt%的硝酸溶液,硝酸溶液加入量占溶液总体积的1%。

[0011] 按照上述方案,加入酸溶液进行酸化处理后,混合溶液中Mn²⁺的浓度为0.1mol/L。

[0012] 按照上述方案,水热反应温度为75℃,水热反应时间为36h。

[0013] 本发明利用MnO₂优良的光热协同催化氧化性能,以Mn(NO₃)₂为还原剂,KMnO₄为氧化剂,Fe²⁺为负载离子,采用水热氧化还原合成法,在温和的反应条件下,创新性的设计了Fe-MnO₂催化剂的制备方法,实现了在Fe掺杂MnO₂复合催化剂中活性组分的光热协同催化作用。同时发现,与传统的热催化氧化相比,在光热共同作用下,本申请所得Fe-MnO₂催化剂的催化氧化活性显著提高,其根源在于催化剂中的晶格氧与有机污染物分子的反应活性在光热协同作用下得到了明显提高。本申请所得Fe-MnO₂复合催化剂的光热协同催化氧化活性远高于单纯MnO₂的光热协同催化氧化活性,所得碱土金属掺杂MnO₂复合催化剂能高效催化降解苯等气相挥发性有机污染物。

[0014] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0015] 1) 本发明制备的Fe-MnO₂催化剂,具有高效低温光热协同催化氧化VOCs的催化活性,其光热协同催化活性远高于相同反应温度下的热催化活性,远高于单纯MnO₂的光热协同催化活性,极大地提高了挥发性有机气体催化净化效率;

[0016] 2) 本发明提供的Fe-MnO₂催化剂制备方法,原料价廉易得、反应条件温和、工艺简单,易于工业化;

[0017] 3) 本发明制备的Fe-MnO₂催化剂,无需负载贵金属,显著降低了成本。

[0018] 4) 本发明制备的Fe-MnO₂催化剂,在紫外、可见及红外光谱下均有很强的吸收,具有高效的紫外、可见、红外光及全光谱光致热催化降解VOCs的催化活性和稳定性。

[0019] 5) 本发明制备的Fe-MnO₂催化剂全太阳光谱光致热催化活性远高于作为基准光催化剂的商用TiO₂(P25),且TiO₂(P25)仅具有紫外光催化活性。

附图说明

[0020] 图1为实施例1制得的Fe-MnO₂催化剂(Fe/Mn摩尔比1:10)分别在4个、3个太阳光强下光热协同催化降解8μl苯生成CO₂的浓度变化对比图;

[0021] 图2为实施例1制备的Fe-MnO₂催化剂(Fe/Mn摩尔比1:10)在120℃-260℃下光热协同催化及热催化下降解流动式苯生成CO₂的浓度变化对比图;

[0022] 图3为实施例1制备的Fe-MnO₂催化剂(Fe/Mn摩尔比1:10)与MnO₂在120℃-240℃热催化下降解流动式苯生成CO₂的浓度变化对比图;

[0023] 图4为实施例1制备的Fe-MnO₂催化剂(Fe/Mn摩尔比1:10)在4个太阳光强下光热协同催化8μl苯,以及MnO₂光热协同催化8μl苯生成CO₂的浓度变化对比图;

[0024] 图5为实施例2制得的Fe-MnO₂催化剂(Fe/Mn摩尔比1:32)在4个太阳光强下光热协同催化8μl苯,以及MnO₂光热协同催化8μl苯生成CO₂的浓度变化对比图;

[0025] 图6为实施例3制得的Fe-MnO₂催化剂(Fe/Mn摩尔比1:16)在4个太阳光强下光热协同催化8μl苯,以及MnO₂光热协同催化8μl苯生成CO₂的浓度变化对比图;

[0026] 图7为实施例4制得的Fe-MnO₂催化剂(Fe/Mn摩尔比1:14)在4个太阳光强下光热协同催化8μl苯,以及MnO₂光热协同催化8μl苯生成CO₂的浓度变化对比图;

[0027] 图8为实施例5制得的Fe-MnO₂催化剂(Fe/Mn摩尔比1:12)在4个太阳光强下光热协同催化8μl苯,以及MnO₂光热协同催化8μl苯生成CO₂的浓度变化对比图;

[0028] 图9为实施例6制得的Fe-MnO₂催化剂(Fe/Mn摩尔比1:8)在4个太阳光强下光热协同催化8μl苯,以及MnO₂光热协同催化8μl苯生成CO₂的浓度变化对比图;

[0029] 图10为实施例7制得的Fe-MnO₂催化剂(Fe/Mn摩尔比1:4)在4个太阳光强下光热协同催化8μl苯,以及MnO₂光热协同催化8μl苯生成CO₂的浓度变化对比图。

[0030] 其中,实线代表CO₂浓度增量,虚线代表CO₂生成速率。

具体实施方式

[0031] 为使本领域普通技术人员充分理解本发明技术方案和有益效果,以下结合具体实施例进行进一步说明。

[0032] 实施例1

[0033] 一种具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂复合催化剂(Fe/Mn摩尔比1:10)的制备方法,具体步骤如下:

[0034] (1)称取0.01mol Mn(NO₃)₂和0.003mol FeSO₄·7H₂O,先后加入到装有99ml水和1ml HNO₃(AR,66wt%,下同)的烧杯中,磁力搅拌,得到FeSO₄与Mn(NO₃)₂的混合溶液;

[0035] (2)再向混合溶液中加入0.02mol KMnO₄,磁力搅拌,得到的混合液密封好,放入75℃烘箱内,进行水热氧化还原反应,反应时间36h;

[0036] (3)反应完成后,待烧杯冷却至室温,取出烧杯内的沉淀,经过滤、洗涤、烘干,得到具有光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂复合催化剂。

[0037] 应用例1

[0038] 采用实施例1制得的Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl苯,具体实验步骤如下:

[0039] (1)称取0.1g实施例1制得的Fe-MnO₂复合催化剂,涂在面积为4cm×4cm保温棉的

中心 $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ 区域内(该区域提前被去离子水润湿),保温棉用双面胶固定在直径 11mm 的玻璃培养皿中心,并在 50°C 烘箱内烘干;

[0040] (2) 将培养皿放在一个设有石英玻璃窗口的气相光热催化反应器中,石英玻璃窗口放置一个 500W Xe灯光源,并通过自动取样装置与气相色谱仪连接,打开Xe灯,调节氙灯电流为 21A (催化剂表面光强为 $409.13\text{mw}\cdot\text{cm}^{-2}$,约为四个太阳光的光强);

[0041] (3) 当 CO_2 浓度保持稳定后,向反应器中注入 $8\mu\text{l}$ 苯,催化反应产生的 CO_2 浓度用气相色谱仪进行在线检测分析。

[0042] 应用例1光热协同催化降解苯产生的 CO_2 浓度变化与时间关系见图1。 21A 电流下,光热协同催化 5min 后, CO_2 增量为 $26028.53\text{mg}/\text{m}^3$, CO_2 生成速率为 $602.2055\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{m}^3$ 。

[0043] 对比例1

[0044] 采用实施例1制得的 Fe-MnO_2 复合催化剂光热催化降解 $8\mu\text{l}$ 苯,具体实验步骤与应用例1基本相同,所不同的是:在催化反应过程中,氙灯电流为 18A (催化剂表面光强为 $293.30\text{mw}\cdot\text{cm}^{-2}$,约为三个太阳光的光强)。

[0045] 对比实例1中光热协同催化降解 $8\mu\text{l}$ 苯产生的 CO_2 浓度变化与时间的关系见图1。光热协同催化 5min 后, CO_2 增量为 $8310.235\text{mg}/\text{m}^3$, CO_2 的生成速率为 $192.2686\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{m}^3$ 。

[0046] 由图1可知,三个太阳光光强下,同样质量的 Fe-MnO_2 催化剂光热协同催化降解 $8\mu\text{l}$ 苯的 CO_2 生成速率是四个太阳光强下催化的 0.32 倍。

[0047] 应用例2

[0048] 采用实施例1制得的 Fe-MnO_2 复合催化剂热催化降解流动式苯,具体实验步骤如下:

[0049] (1) 将 0.0125g 的催化剂放置于石英管反应器的中间(石英管内径为 16mm ,长度为 600mm)。将热电偶放置于反应器的内侧并与催化剂床层接触。固定床石英管反应器放置于一个温度可控的管式炉中,催化温度以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度上升,且每上升 20°C ,在该温度点保温 40 分钟。

[0050] (2) 通过鼓泡器通入含有苯的混合空气,再将有苯的饱和蒸汽与另一股空气流量汇合,通过调节两路气体流量比来控制进入固定床石英管反应器的苯的初始浓度。苯的初始反应物浓度为 $2000\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。总流速为 $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (空速 $\text{SV}=96,000\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。

[0051] (3) 将流动床的反应尾气通入气相色谱仪,进行在线检测分析。

[0052] 应用例2热催化降解流动式苯产生的 CO_2 浓度变化与温度的关系见图2。热催化在 $120^\circ\text{C}\sim 260^\circ\text{C}$ 范围内, CO_2 浓度增量分别为 103.157 、 168.8894 、 341.1087 、 771.8207 、 1976.43 、 3583.901 、 5380.866 、 $6064.268\text{mg}/\text{m}^3$, CO_2 的生成速率分别为 3.751164 、 6.141433 、 12.40395 、 28.06621 、 71.87018 、 130.3237 、 195.6679 、 $220.5188\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{m}^3$ 。

[0053] 对比例2

[0054] 采用实施例1制得的 Fe-MnO_2 复合催化剂光热协同催化降解流动式苯,具体实验步骤与应用例1基本相同,所不同的是,在催化反应过程中,打开氙灯光源,电流为 21A 。

[0055] 对比例2光热协同催化降解流动式苯产生的 CO_2 浓度变化与时间的关系见图2。光热协同催化在 $120^\circ\text{C}\sim 260^\circ\text{C}$ 下, CO_2 浓度增量分别为 170.8786 、 332.6747 、 649.7908 、 1376.46 、 2722.331 、 4618.83 、 6062.264 、 $6365.668\text{mg}/\text{m}^3$, CO_2 的生成速率分别为 6.213767 、 12.09726 、 23.62876 、 50.05309 、 98.99385 、 167.9575 、 220.446 、 $231.4788\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{m}^3$ 。

[0056] 由图2可知,120℃~260℃下Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解流动式苯的CO₂生成速率是热催化的1.05~1.97倍。

[0057] 应用例3

[0058] 采用实施例1制得的Fe-MnO₂复合催化剂热催化降解流动式苯,具体实验步骤与应用例2基本相同,所不同的是,在催化反应过程中,催化剂用量为0.0500g,总流速为40mL min⁻¹(空速SV=48,000mL g⁻¹-catalyst h⁻¹)。

[0059] 应用例3中热催化降解流动式苯产生的CO₂浓度变化与温度的关系见图3。在180℃下,CO₂浓度增量为1817.173mg/m³,CO₂的生成速率为66.07902μmol/min·m³。

[0060] 对比例3

[0061] 称取0.01mol Mn(NO₃)₂和0.02mol KMnO₄,加入到装有99ml水和1ml浓HNO₃的烧杯中,磁力搅拌,得到Mn(NO₃)₂与KMnO₄混合溶液;将混合溶液密封好后,在75℃下反应36小时;反应完成后,待烧杯冷却到室温,取出其中的沉淀,过滤、洗涤、烘干,得到MnO₂粉末。

[0062] 采用所得到的MnO₂催化剂热催化降解流动式苯,具体实验步骤与应用例2基本相同,所不同的是,在催化反应过程中,催化剂用量为0.0500g,总流速为40mL min⁻¹(空速SV=48,000mL g⁻¹-catalyst h⁻¹)。MnO₂热催化降解流动式苯产生的CO₂浓度变化与时间关系见图3。在180℃下,CO₂浓度增量为628mg/m³,CO₂的生成速率为22.8μmol/min·m³。

[0063] 由图3可知,140℃下Fe-MnO₂复合催化剂热催化降解流动式苯的催化速率与MnO₂相差最大,CO₂生成速率是MnO₂的4.16倍。

[0064] 应用例4

[0065] 采用实施例1所得到的Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl苯,具体实验步骤与应用例1相同。

[0066] 应用例4光热协同催化降解8μl苯产生的CO₂浓度变化与时间关系见图4。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为26028.53mg/m³,CO₂的生成速率为602.2055μmol/min·m³。

[0067] 对比例4

[0068] 采用对比例3所得到的MnO₂催化剂光热协同催化降解8μl苯,具体实验步骤与应用例1相同。

[0069] 对比例4中光热协同催化降解8μl苯产生的CO₂浓度变化与时间的关系见图4。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为6553mg/m³,CO₂的生成速率为151.6μmol/min·m³。

[0070] 由图4可知,四个太阳光强下Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl苯的CO₂生成速率是MnO₂的3.97倍。

[0071] 实施例2

[0072] 具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂复合催化剂(Mg/Mn摩尔比为1:32)的制备方法如下:

[0073] (1)称取0.01mol Mn(NO₃)₂和0.0009375mol FeSO₄·7H₂O,先后加入到装有99ml水和1ml浓HNO₃的烧杯中,磁力搅拌,得到FeSO₄与Mn(NO₃)₂的混合溶液;

[0074] (2)再向混合溶液中加入0.02mol KMnO₄,进行磁力搅拌,得到的混合液密封好,放入75℃烘箱内,进行水热氧化还原反应;

[0075] (3)反应36h后,待烧杯冷却至室温,取出烧杯内的沉淀,过滤、洗涤、烘干,得到具有光热协同作用的Fe-MnO₂复合催化剂。

[0076] 应用例2-1

[0077] 采用本发明实施例2所得到的Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl 苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0078] 应用例2-1光热协同催化降解8μl 苯产生的CO₂浓度变化与时间的关系见图 5。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为8483.907mg/m³,CO₂的生成速率为 196.2867μmol/min · m³。

[0079] 对比例2-1

[0080] 采用本发明实施例1对比例3所得到的MnO₂催化剂光热协同降解8μl 苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0081] 对比例2-1光热协同催化降解8μl 苯产生的CO₂浓度变化与时间的关系见图 5。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为6553mg/m³,CO₂的生成速率为 151.6μmol/min · m³。

[0082] 由图5可知,Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl 苯的CO₂生成速率是MnO₂的1.29倍。

[0083] 实施例3

[0084] 具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂复合催化剂(Mg/Mn摩尔比为1:16)的制备方法如下:

[0085] (1)称取0.01molMn(NO₃)₂和0.001875mol FeSO₄ · 7H₂O,先后加入到装有 99ml水和1ml浓HNO₃的烧杯中,磁力搅拌,得到FeSO₄与Mn(NO₃)₂的混合溶液;

[0086] (2)再向混合溶液中加入0.02mol KMnO₄,进行磁力搅拌,得到的混合液密封好,放入75℃烘箱内,进行水热氧化还原反应;

[0087] (3)反应36h后,待烧杯冷却至室温,取出烧杯内的沉淀,过滤、洗涤、烘干,得到具有光热协同作用的Fe-MnO₂复合催化剂。

[0088] 应用例3-1

[0089] 采用本发明实施例3所得到的Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl 苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0090] 应用例3-1光热协同催化降解8μl 苯产生的CO₂浓度变化与时间的关系见图 6。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为8044.689mg/m³,CO₂的生成速率为 186.1248μmol/min · m³。

[0091] 对比例3-1

[0092] 采用本发明实施例1对比例3所得到的MnO₂催化剂光热协同降解8μl 苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0093] 对比例3-1光热协同催化降解8μl 苯产生的CO₂浓度变化与时间的关系见图 6。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为6553mg/m³,CO₂的生成速率为 151.6μmol/min · m³。

[0094] 由图6可知,Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl 苯的CO₂生成速率是MnO₂的1.23倍。

[0095] 实施例4

[0096] 具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂复合催化剂(Fe/Mn摩尔比为1:14)的制备方法如下:

[0097] (1)称取0.01molMn(NO₃)₂和0.00214286mol FeSO₄ · 7H₂O,先后加入到装有99ml水

和1ml浓HNO₃的烧杯中,磁力搅拌,得到FeSO₄与Mn(NO₃)₂的混合溶液;

[0098] (2) 再向混合溶液中加入0.02mol KMnO₄,进行磁力搅拌,得到的混合液密封好,放入75℃烘箱内,进行水热氧化还原反应;

[0099] (3) 反应36h后,待烧杯冷却至室温,取出烧杯内的沉淀,过滤、洗涤、烘干,得到具有光热协同作用的Fe-MnO₂复合催化剂。

[0100] 应用例4-1

[0101] 采用实施例4所得到的Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0102] 应用例4-1光热协同催化降解8μl苯产生的CO₂浓度变化与时间关系见图7。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为16113.67mg/m³,CO₂的生成速率为 372.8118μmol/min·m³。

[0103] 对比例4-1

[0104] 采用实施例1对比例3所得到的MnO₂催化剂光热协同催化降解8μl苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0105] 对比例4-1中光热协同催化降解8μl苯产生的CO₂浓度变化与时间的关系见图7。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为6553mg/m³,CO₂的生成速率为 151.6μmol/min·m³。

[0106] 由图7可知,四个太阳光强下Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl苯的CO₂生成速率是MnO₂的2.46倍。

[0107] 实施例5

[0108] 具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂复合催化剂(Fe/Mn摩尔比为1:12)的制备方法如下:

[0109] (1) 称取0.01molMn(NO₃)₂和0.0025mol FeSO₄·7H₂O,先后加入到装有99ml水和1ml浓HNO₃的烧杯中,磁力搅拌,得到FeSO₄与Mn(NO₃)₂的混合溶液;

[0110] (2) 再向混合溶液中加入0.02mol KMnO₄,进行磁力搅拌,得到的混合液密封好,放入75℃烘箱内,进行水热氧化还原反应;

[0111] (3) 反应36h后,待烧杯冷却至室温,取出烧杯内的沉淀,过滤、洗涤、烘干,得到具有光热协同作用的Fe-MnO₂复合催化剂。

[0112] 应用例5-1

[0113] 采用实施例5所得到的Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0114] 应用例5-1光热协同催化降解8μl苯产生的CO₂浓度变化与时间关系见图8。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为22835.69mg/m³,CO₂的生成速率为 528.3347μmol/min·m³。

[0115] 对比例5-1

[0116] 采用实施例1对比例3所得到的MnO₂催化剂光热协同催化降解8μl苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0117] 对比例5-1中光热协同催化降解8μl苯产生的CO₂浓度变化与时间的关系见图8。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为6553mg/m³,CO₂的生成速率为 151.6μmol/min·m³。

[0118] 由图8可知,四个太阳光强下Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl苯的CO₂生成速率是MnO₂的3.49倍。

[0119] 实施例6

[0120] 具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂复合催化剂(Fe/Mn摩尔比为1:8)的制备方法如下:

[0121] (1)称取0.01molMn(NO₃)₂和0.00375mol FeSO₄·7H₂O,先后加入到装有99ml水和1ml浓HNO₃的烧杯中,磁力搅拌,得到FeSO₄与Mn(NO₃)₂的混合溶液;

[0122] (2)再向混合溶液中加入0.02mol KMnO₄,进行磁力搅拌,得到的混合液密封好,放入75℃烘箱内,进行水热氧化还原反应;

[0123] (3)反应36h后,待烧杯冷却至室温,取出烧杯内的沉淀,过滤、洗涤、烘干,得到具有光热协同作用的Fe-MnO₂复合催化剂。

[0124] 应用例6-1

[0125] 采用实施例6所得到的Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0126] 应用例6-1光热协同催化降解8μl苯产生的CO₂浓度变化与时间关系见图9。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为19282.07mg/m³,CO₂的生成速率为446.1169μmol/min·m³。

[0127] 对比例6-1

[0128] 采用实施例1对比例3所得到的MnO₂催化剂光热协同催化降解8μl苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0129] 对比实例6-1中光热协同催化降解8μl苯产生的CO₂浓度变化与时间的关系见图9。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为6553mg/m³,CO₂的生成速率为151.6μmol/min·m³。

[0130] 由图9可知,四个太阳光强下Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl苯的CO₂生成速率是MnO₂的2.94倍。

[0131] 实施例7

[0132] 具有高效光热协同催化净化VOCs的Fe-MnO₂复合催化剂(Fe/Mn摩尔比为1:4)的制备方法如下:

[0133] (1)称取0.01molMn(NO₃)₂和0.0075mol FeSO₄·7H₂O,先后加入到装有99ml水和1ml浓HNO₃的烧杯中,磁力搅拌,得到FeSO₄与Mn(NO₃)₂的混合溶液;

[0134] (2)再向混合溶液中加入0.02mol KMnO₄,进行磁力搅拌,得到的混合液密封好,放入75℃烘箱内,进行水热氧化还原反应;

[0135] (3)反应36h后,待烧杯冷却至室温,取出烧杯内的沉淀,过滤、洗涤、烘干,得到具有光热协同作用的Fe-MnO₂复合催化剂。

[0136] 应用例7-1

[0137] 采用实施例7所得到的Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0138] 应用例7-1光热协同催化降解8μl苯产生的CO₂浓度变化与时间关系见图10。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为28419.31mg/m³,CO₂的生成速率为657.5195μmol/min·m³。

[0139] 对比例7-1

[0140] 采用实施例1对比例3所得到的MnO₂催化剂光热协同催化降解8μl苯,具体实验步骤与实施例1的应用例1相同。

[0141] 对比例7-1中光热协同催化降解8μl苯产生的CO₂浓度变化与时间的关系见图10。光热协同催化5min后,CO₂浓度增量为6553mg/m³,CO₂的生成速率为151.6μmol/min·m³。

[0142] 由图10可知,四个太阳光强下Fe-MnO₂复合催化剂光热协同催化降解8μl 苯的CO₂生成速率是MnO₂的4.34倍。

[0143] 上面结合附图对本发明的实施例进行了描述,但是本发明并不局限于上述的具体实施方式,上述的具体实施方式仅仅是示意性的,而不是限制性的,本领域的普通技术人员在本发明的启示下,在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下,还可做出很多形式的改变,这些均属于本发明的保护之内。

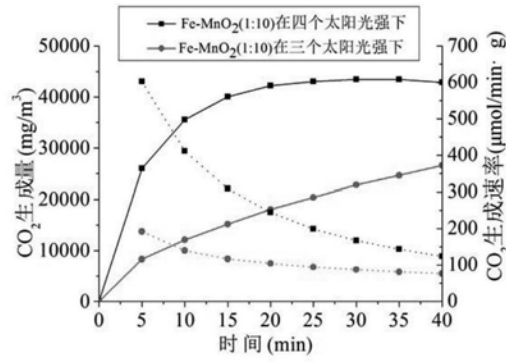


图1

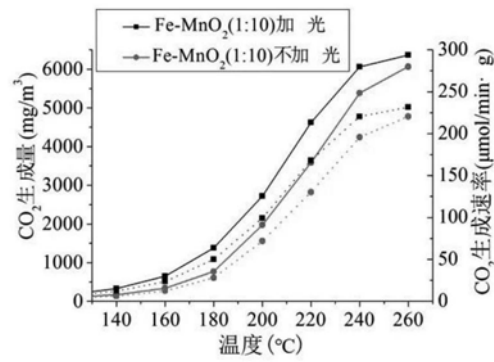


图2

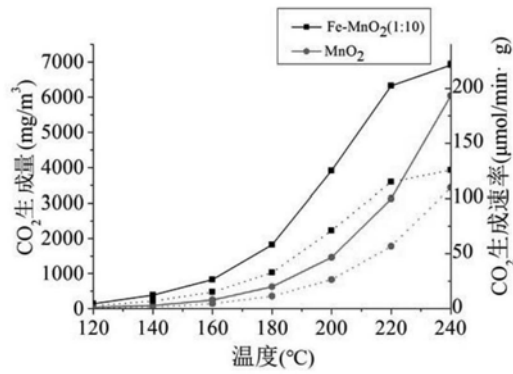


图3

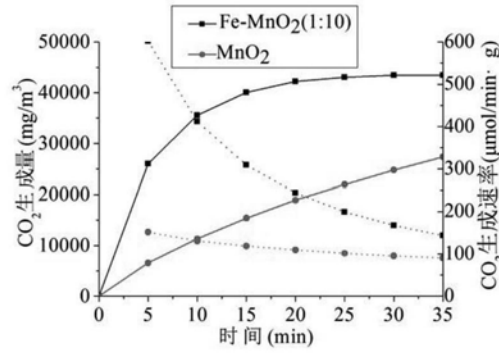


图4

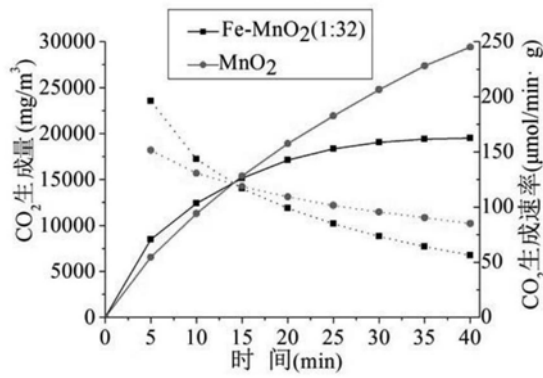


图5

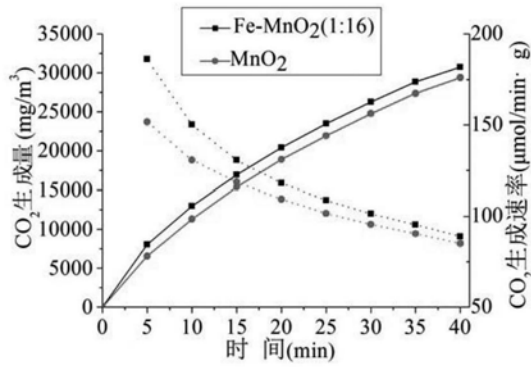


图6

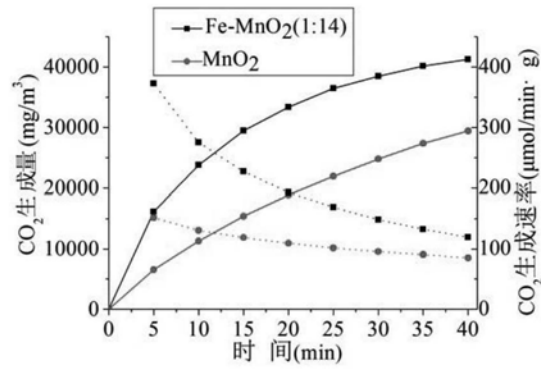


图7

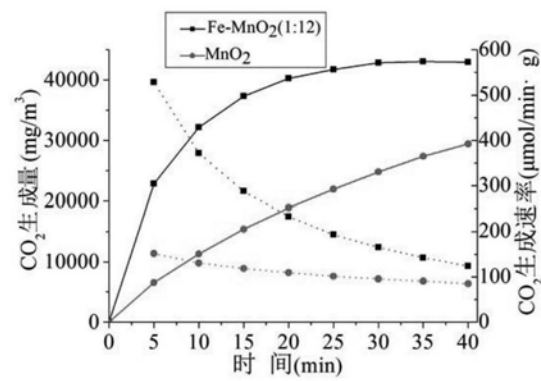


图8

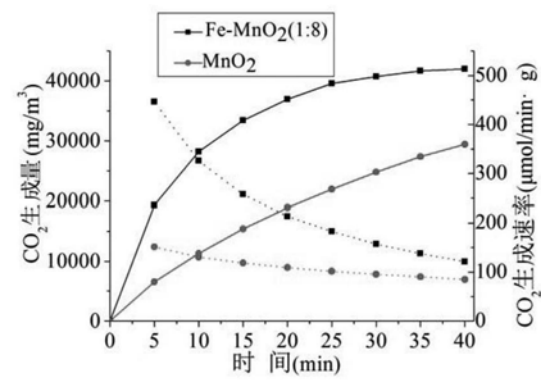


图9

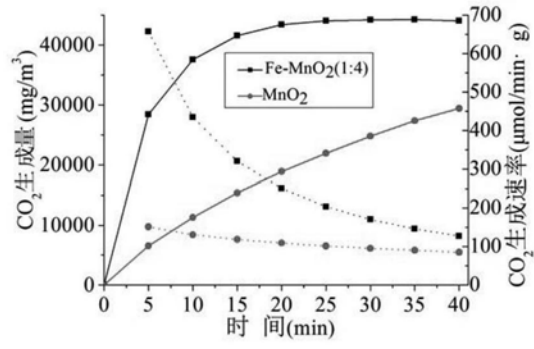


图10