

# (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  
2020 年 7 月 30 日 (30.07.2020)



(10) 国际公布号  
**WO 2020/151577 A1**

(51) 国际专利分类号:  
*B01J 27/18* (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)  
*B01D 53/70* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/072585

(22) 国际申请日: 2020 年 1 月 17 日 (17.01.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201910062680.2 2019 年 1 月 23 日 (23.01.2019) CN

(71) 申请人: 浙江大学 (ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/  
CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路  
866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(72) 发明人: 吴忠标 (WU, Zhongbiao); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 翁小乐 (WENG, Xiaole); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 戴晓霞 (DAI, Xiaoxia); 中国浙江省杭州西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 刘越 (LIU, Yue); 中国浙江省杭州西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 王海强 (WANG, Haiqiang); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(74) 代理人: 杭州天勤知识产权代理有限公司 (HANGZHOU TIANQIN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国浙江省杭州市西湖区竞舟路 1 号筑品金座 501 室, Zhejiang 310013 (CN)。

(54) Title: CERIUM OXIDE CATALYST MODIFIED BY PHOSPHORIC ACID, AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION OF CERIUM OXIDE CATALYST

(54) 发明名称: 磷酸修饰的氧化铈催化剂及其制备方法和应用

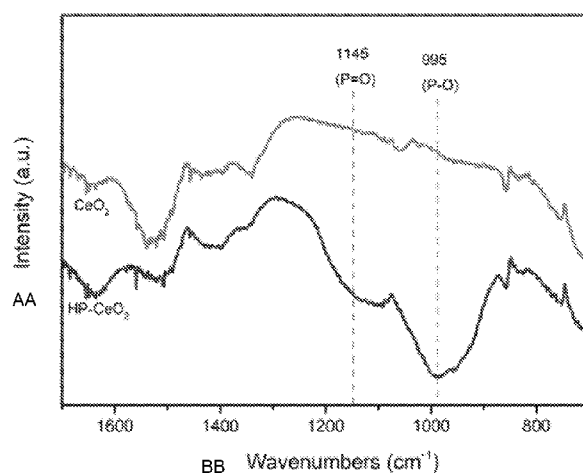


图 2

AA Intensity (a.u.)  
BB Wavenumbers (cm-1)

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of air pollution control. Disclosed are a cerium oxide catalyst modified by phosphoric acid, and a preparation method and application of the cerium oxide catalyst. The preparation method comprises the following steps: (1) soaking cerium oxide in a phosphoric acid solution, then filtering out the cerium oxide, washing the cerium oxide to be neutral, and drying same; (2) calcining the dried cerium oxide at the temperature of 100-400 °C for 1-4 hours to obtain the cerium



WO 2020/151577 A1

(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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))。

oxide catalyst modified by the phosphoric acid. The catalyst prepared by means of the preparation method of the present invention can be used for catalytic oxidation degradation of chlorine-containing volatile organic compounds, has high catalytic activity, strong chlorine poisoning resistance, sulfur poisoning resistance and water resistance, and long catalytic service life, cannot easily generate toxic by-products when the chlorine-containing volatile organic compounds are catalytically oxidized, and has no secondary pollution.

(57) 摘要: 本发明涉及大气污染控制技术领域, 公开了一种磷酸修饰的氧化铈催化剂及其制备方法和应用。所述制备方法包括以下步骤: (1)将氧化铈在磷酸溶液中浸泡, 之后过滤出氧化铈并洗涤至中性, 烘干; (2)将烘干后的氧化铈于100~400℃下煅烧1~4小时, 得到磷酸修饰的氧化铈催化剂。本发明制备方法制得的催化剂可用于含氯挥发性有机物的催化氧化降解, 其催化活性高, 抗氯中毒、抗硫中毒和抗水能力强, 催化寿命较长, 并且在催化氧化含氯挥发性有机物时不易产生有毒副产物, 无二次污染。

## 磷酸修饰的氧化铈催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

本发明涉及大气污染控制技术领域，尤其涉及一种磷酸修饰的氧化铈催化剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

含氯挥发性有机物是有机物的一种，如氯苯、二氯苯、三氯乙烯等，都是工业生产过程中常用的试剂，以废水或废气的形式排放至环境中。大部含氯挥发性有机物具有环境持久性、高毒性，可在大气环境或水环境中长期存在，并通过食物链在生物体内富集，造成“致癌、致畸、致突变”效应。含氯有机化合物普遍具有毒性，美国环保局基于化合物的毒性、自然降解的可能性及在水中出现的概率等因素从7万余种化合物中筛选出65类、129种优先控制的“黑名单”，其中就有7种多氯联苯及有关化合物。在“黑名单”上，对我国环境污染最严重的污染物包括1种多氯联苯、4种氯代苯类、10种卤代烃类。由此可见，有机氯化物的污染相当普遍和严重，因此对有机氯化物的处理是目前环境保护的一项重要工作内容。

含氯挥发性有机化合物大致上可以分为两大类：一是低分子量有机氯化物，主要包括三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烯、三氯乙烷、四氯乙烯、氯苯等；二是聚合氯化物，包括多氯联苯呋喃、二噁英等。这些化合物大多数来自于工业应用中的有机溶剂、灭火剂、热导液和化工产品的中间体以及电力工业的副产物。它们在工业废气或焚烧厂中的浓度相差甚大，前者典型浓度在200~2000ppm之间，而后者通常低于1 ng/m<sup>3</sup>。有组织排放的含氯挥发性有机物一般可经收集和处理有效减少尾气中的含量。作为最后一道防线，高效末端处理技术的开发与应用是目前研究工作重点。近年来，低温等离子体技术、膜分离技术在低浓度有机废气处理中逐渐崭露头角，光催化技术也在进一步的发展中。目前常用的控制技术主要有热力燃烧法、催化燃烧法、吸附法、吸收法、冷凝法等，其去除效率通常与进口浓度相关。在保证去除效率的基础上，结合投资成本、适用工

况与操作安全等方面，现有技术各有优缺点。催化燃烧技术凭借其处理效率高、能耗低、热力可回收和无二次污染的特点成为最具应用前景的技术之一。

含氯挥发性有机污染物催化燃烧中催化剂的开发首要解决的关键问题是提高催化剂的使用寿命。虽然，部分过渡金属氧化物如氧化锰、氧化铈等在催化燃烧含氯有机物中表现出较好的活性，这些过渡金属氧化物甚至可以达到与贵金属一样的催化活性，但是都无法避免催化剂氯化中毒的问题。催化剂表面吸附的氯可与金属离子形成氯氧化物或氯化物，从而减少催化剂的活性中心数量或影响活性中心的氧化还原性能，并抑制了催化剂的活性。此外，这一过程还增加了生成高毒性多氯副产物，特别是二噁英的环境风险。

公开号为CN108295852A的中国专利文献公开了一种针对含氯挥发性有机物催化氧化反应的Ce-Zr类催化剂，尤其是一种Ru/CeZrO<sub>x</sub>型催化剂，可以实现在较低的温度下仍保持较好的活性和转化率。由于Ru的使用，催化剂成本较高。

公开号为CN103962134A的中国专利文献公开了一种氯代芳烃燃烧消除的方法，以氧化铈纳米棒、纳米立方体和纳米正八面体为载体负载贵金属（Ru）钌作为催化剂，并通过稀碱溶液吸收反应尾气。该方法催化活性高，反应无二次污染物产生，同样由于Ru的使用，催化剂成本较高。

公开号为CN10389425A的中国专利文献公开了一种用于多氯代芳香烃燃烧的催化剂，其为Fe、Ni、Cr、Bi或Mn掺杂四氧化三钴。该催化剂催化活性高，抗氯中毒能力强，但结构脆弱，无法适用于高空速下的废气处理。

公开号为CN103962127A的中国专利文献公开了一种用于氯代芳烃燃烧的催化剂，其为Sr、Ce、Mg、Al、Fe、Co、Ni、Cu掺杂的钙钛矿结构的LaMnO<sub>3</sub>。该催化剂制备简单，成本低廉，热稳定性好，但催化活性低，且易低温氯中毒。

并且现有的含氯挥发性有机物催化氧化的催化剂抗水性和抗硫性较差，对含氯挥发性有机物烟气的含水量和含硫量有较高的要求，在进行催化氧化降解之前，需要先对烟气进行脱水和脱硫。

## 发明内容

本发明提供了一种磷酸修饰的氧化铈催化剂及其制备方法，制得的催化剂可用于含氯挥发性有机物的催化氧化降解，其催化活性高，抗氯中毒、抗硫中毒和抗水能力强，催化寿命较长，并且在催化氧化含氯挥发性有机物时不易产生有毒副产物，无二次污染。

具体技术方案如下：

一种磷酸修饰的氧化铈催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将氧化铈在磷酸溶液中浸泡，之后过滤出氧化铈并洗涤至中性，烘干；

(2) 将烘干后的氧化铈于 100~400℃ 下煅烧 1~4 小时，得到磷酸修饰的氧化铈催化剂。

本发明的制备方法通过将氧化铈于磷酸溶液中浸泡，在催化剂表面引入特征磷酸基团（在有水汽存在的情况下会转化成三羟基磷酸根），在氧气和水的存在下可以有效地对含氯挥发性有机物进行脱氯处理，从而促进催化剂表面氯的解吸，防止催化剂氯中毒，同时烟气中的水对催化氧化过程有促进作用，实验数据表明，该催化剂同时具有较好的抗硫性能。

催化剂中磷的负载量对催化剂的催化活性具有重要的影响，磷负载量较低时其对催化剂的抗氯、抗硫和抗水性能影响较小，并且催化活性增量不明显，而当磷负载量较高时反而会降低催化剂的催化活性，所以需要控制磷负载量。

优选的，以磷元素的质量百分比计，所述的氧化铈催化剂中磷负载量为 0.1~5%。

进一步优选的，以磷元素的质量百分比计，所述的氧化铈催化剂中磷负载量为 0.3~1%。

磷负载量控制在 0.3~1% 时，催化剂不仅具有较高的催化活性，其抗氯、抗硫和抗水性能也比较优异。

优选的，步骤（1）中，所述的磷酸溶液的浓度为 10~200g/L，氧化铈与磷酸的摩尔比为 1:0.05~1；进一步优选的，氧化铈与磷酸的摩尔比为 1:0.05~0.2。

优选的，步骤（1）中，氧化铈的浸泡温度为 10~80℃，浸泡时间为

0.5~3h；进一步优选的，步骤（1）中，氧化铈的浸泡温度为 10~40℃，浸泡时间为 0.5~1h。

步骤（1）经过浸泡、冷却、过滤和洗涤后，得到淡黄色沉淀。

步骤（2）中，可在氮气或空气氛围下进行煅烧。

催化剂的煅烧温度太高，得不到具有良好催化性能的形态，催化效率降低；煅烧温度过低，得不到目的组成的催化剂。

优选的，步骤（2）中，煅烧温度为 200~300℃。

催化剂煅烧时间也不易太长，煅烧时间太长，导致催化剂晶格塌陷，比表面积降低。

优选的，步骤（2）中，煅烧时间为 1~2h。

本发明还提供了所述磷酸修饰的氧化铈催化剂在催化氧化降解含氯挥发性有机物中的应用，包括：

将含有含氯挥发性有机物和水蒸气的烟气在所述氧化铈催化剂的作用下进行反应；

所述烟气中，水蒸气的体积分数为 0.1~5%；

反应温度为 100~300℃。

优选的，所述烟气中，水蒸气的质量分数为 0.5~2%。

适当提高烟气中水蒸气的含量，催化剂对含氯挥发性有机物的催化氧化效率所提高，当水蒸气的含量为 0.5~2%时，催化剂表现出最佳的氯苯脱除效率，增加水蒸气的含量增至 5%时，催化剂仍表现出较好的催化活性。

优选的，反应温度为 200~300℃。

所述的氧化铈催化剂在 100~300℃的中低温区对含氯挥发性有机物的氧化效率均较好，特别在 200~300℃温区时，其催化效率最佳。

与现有技术相比，本发明的有益效果为：

（1）本发明制备工艺简单，成本低，适合大规模生产；

（2）本发明的磷酸处理的  $\text{CeO}_2$  催化剂，充分利用  $\text{CeO}_2$  因  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  的可逆转换而具有良好的储放氧性能及氧流动性，以及磷酸根对含氯有机物的水解脱氯能力，使得本发明催化剂可以在工业废气及烟气环境中，长时间稳定地将含氯挥发性有机污染物转化为  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{HCl}$ ，实现低温

脱氯，抗水、抗氯性能较好；

(3) 实验数据表明，本发明的催化剂具有较好的抗硫性能；

(4) 本发明的催化剂以价格低廉的氧化铈为活性材料，使用磷酸处理，极大提高了催化剂的寿命，并抑制了催化反应过程中生成有毒副产物，避免二次污染。

## 附图说明

图 1 为实施例 1 制得的催化剂的 SS NMR 表征结果图；

图 2 为实施例 1 制得的催化剂的原位红外表征结果图。

## 具体实施方式

### 实施例 1

催化剂制备：

(1) 将氧化铈粉末与磷酸（磷酸溶液的浓度 1mol/L）以 1:0.05 摩尔比混合，在 30℃ 下反应 0.5 h，将所得混合物冷却、静置、洗涤后得到黄色氧化铈沉淀。

(2) 将所得的混合物洗涤至中性，烘干后，在空气气氛下于 200℃ 煅烧 1h 得到催化剂。

所制得催化剂的磷负载量为 0.7%。

如图 1 所示，经过 SS NMR 表征，证明了氧化铈表面磷酸根基团的存在。后续的原位红外表征如图 2 所示，也证明了磷酸处理后的氧化铈表面存在 P-O 和 P=O。经过试验表征，磷酸处理后的催化剂表面，磷酸的主要存在形式为双羟基磷酸根。

### 实施例 2

催化剂制备：

(1) 将氧化铈粉末与磷酸以 1:0.05 摩尔比混合，在 80℃ 下反应 0.5 h，将所得混合物冷却、静置、洗涤后得到黄色氧化铈沉淀。

(2) 将所得的混合物洗涤至中性，烘干后，在空气气氛下于 200℃ 煅烧 1h 得到催化剂。

所制得催化剂的磷负载量为 0.4%。

### 实施例 3

催化剂制备:

(1)将氧化铈粉末与磷酸以 1:0.05 摩尔比混合,在 30℃下反应 0.5 h,将所得混合物冷却、静置、洗涤后得到黄色氧化铈沉淀。

(2)将所得的混合物洗涤至中性,烘干后,在空气气氛下于 300℃煅烧 2h 得到催化剂。

所制得催化剂的磷负载量为 0.7%。

#### 实施例 4

催化剂制备:

(1)将氧化铈粉末与磷酸以 1:0.2 摩尔比混合,在 30℃下反应 1 h,将所得混合物冷却、静置、洗涤后得到黄色氧化铈沉淀。

(2)将所得的混合物洗涤至中性,烘干后,在空气气氛下于 200℃煅烧 1h 得到催化剂。

所制得催化剂的磷负载量为 1.2%。

#### 实施例 5

催化剂制备:

(1)将氧化铈粉末与磷酸以 1:0.2 摩尔比混合,在 30℃下反应 1 h,将所得混合物冷却、静置、洗涤后得到黄色氧化铈沉淀。

(2)将所得的混合物洗涤至中性,烘干后,在空气气氛下于 300℃煅烧 2h 得到催化剂。

所制得催化剂的磷负载量为 1.2%。

#### 对比例 1

将氧化铈粉末直接在空气气氛下于 300℃煅烧 2h 得到催化剂。

#### 应用例 1

将以上 5 个实施例制得的催化剂催化氧化氯苯,具体如下:

活性实验在固定床反应器上进行,催化剂装填量为 1.0g,颗粒度为 40~60 目。初始气体浓度为:氯苯=1000ppm,  $[O_2]=10\%$ ,  $[H_2O]=0.2\%$ ,  $N_2$  为载气, GHSV (气体空速) =  $10000h^{-1}$ 。测试反应温度具体取 100℃、150℃、200℃、225℃、250℃、300℃,反应 1h 时的测试数据详见表 1。

表 1 催化剂对氯苯的催化氧化效率/%

| 催化剂来源 | 100℃ | 150℃ | 200℃ | 225℃ | 250℃ | 300℃ |
|-------|------|------|------|------|------|------|
|-------|------|------|------|------|------|------|

|       |      |      |      |      |      |      |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例 1 | 22.5 | 72.5 | 91.8 | 92.8 | 93.5 | 98.7 |
| 实施例 2 | 18.3 | 63.3 | 75.5 | 83.4 | 86.5 | 93.3 |
| 实施例 3 | 21.2 | 68.3 | 90.2 | 91.3 | 94.4 | 98.1 |
| 实施例 4 | 8.5  | 43.2 | 65.3 | 74.2 | 77.2 | 78.0 |
| 实施例 5 | 10.3 | 53.3 | 74.5 | 75.8 | 77.8 | 79.1 |
| 对比例 1 | 2.5  | 28.7 | 85.7 | 73.2 | 61.8 | 81.3 |

由表 1 的实验结果可知, 采用本发明的方法制备得到的催化剂在 150~300℃的中低温区对氯苯的氧化效率均较好, 特别是实施例 1 和 3 制得的催化剂在 200~300℃温区催化效率在 90%以上。由此可知, 本发明的催化剂非常适于中低温烟气下催化氧化氯苯。

### 应用例 2

以下实验在固定床反应器上进行, 催化剂装填量为 1g, 颗粒度为 40~60 目。初始气体浓度为: 氯苯=1000 ppm,  $[O_2]=10\%$ ,  $[H_2O]=0.5\%$ ,  $N_2$  为载气, GHSV (气体空速) =  $10000h^{-1}$ 。测试反应温度具体取 100℃、150℃、200℃、225℃、250℃、300℃, 反应 1h 时的测试数据详见表 2。

表 2  $H_2O$  (0.5%) 对氯苯的催化氧化效率的影响/%

| 催化剂来源 | 100℃ | 150℃ | 200℃ | 225℃ | 250℃ | 300℃ |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例 1 | 23.9 | 78.3 | 92.5 | 93.2 | 93.4 | 98.7 |
| 实施例 2 | 9.2  | 55.2 | 81.5 | 90.4 | 91.5 | 93.1 |
| 实施例 3 | 19.1 | 78.7 | 91.8 | 92.8 | 94.4 | 97.5 |
| 实施例 4 | 5.5  | 31.8 | 55.3 | 64.7 | 87.8 | 88.0 |
| 实施例 5 | 7.3  | 49.5 | 64.9 | 75.8 | 76.8 | 89.3 |
| 对比例 1 | 3.0  | 25.3 | 67.9 | 55.3 | 50.2 | 72.9 |

### 应用例 3

以下实验在固定床反应器上进行, 催化剂装填量为 1g, 颗粒度为 40~60 目。初始气体浓度为: 氯苯=1000ppm,  $[O_2]=10\%$ ,  $[H_2O]=2\%$ ,  $N_2$  为载气, GHSV (气体空速) =  $10000h^{-1}$ 。测试反应温度具体取 100℃、150℃、200℃、225℃、250℃、300℃, 反应 1h 时的测试数据详见表 3。

表 3 H<sub>2</sub>O (2%) 对氯苯的催化氧化效率的影响/%

| 催化剂来源 | 100℃ | 150℃ | 200℃ | 225℃ | 250℃ | 300℃ |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例 1 | 25.5 | 72.5 | 94.8 | 95.8 | 96.5 | 99.3 |
| 实施例 2 | 10.3 | 63.3 | 85.5 | 87.4 | 91.5 | 93.3 |
| 实施例 3 | 21.2 | 88.3 | 95.2 | 96.3 | 86.9 | 99.5 |
| 实施例 4 | 10.8 | 35.7 | 61.9 | 71.0 | 77.2 | 91.5 |
| 实施例 5 | 14.1 | 57.5 | 72.3 | 85.1 | 86.7 | 92.1 |
| 对比例 1 | 2.9  | 24.4 | 63.2 | 51.9 | 43.4 | 67.8 |

#### 应用例 4

以下实验在固定床反应器上进行，催化剂装填量为 1g，颗粒度为 40~60 目。初始气体浓度为：氯苯=1000ppm，[O<sub>2</sub>]=10%，[H<sub>2</sub>O]=5%，N<sub>2</sub> 为载气，GHSV(气体空速)=10000h<sup>-1</sup>。测试反应温度具体取 100℃、150℃、200℃、225℃、250℃、300℃，反应 1h 时的测试数据详见表 4。

表 4 H<sub>2</sub>O (5%) 对氯苯的催化氧化效率的影响/%

| 催化剂来源 | 100℃ | 150℃ | 200℃ | 225℃ | 250℃ | 300℃ |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例 1 | 17.5 | 58.3 | 76.8 | 82.8 | 89.5 | 98.3 |
| 实施例 2 | 8.3  | 53.3 | 65.5 | 73.4 | 86.5 | 93.3 |
| 实施例 3 | 13.2 | 48.3 | 66.2 | 80.3 | 84.4 | 97.5 |
| 实施例 4 | 4.7  | 26.8 | 42.3 | 55.7 | 62.7 | 86.1 |
| 实施例 5 | 5.9  | 37.5 | 57.7 | 69.7 | 75.7 | 90.4 |
| 对比例 1 | 2.5  | 17.5 | 55.6 | 48.9 | 43.8 | 60.3 |

由表 1~4 实验结果可知，适当提高烟气中 H<sub>2</sub>O 的含量，本发明的催化剂对氯苯的催化氧化效率仍有所提高，当通水量为 0.2~2%时，表现出最佳的氯苯脱除效率。增加含水量至 5%时，本发明的催化剂仍表现出较好的活性，在 300℃时，催化效率均在 85%以上。由此可知，本催化剂可以充分利用烟气中的 H<sub>2</sub>O，极大地促进氯苯的催化氧化。

而对比例 1 未经磷酸修饰的催化剂在 200~300℃、烟气中含水率较低时对氯苯的催化氧化效率还算较好，但是随着烟气中含水率的增加，其对氯苯的催化氧化效率迅速下降，说明未经磷酸修饰的氧化铈催化剂的抗水

性能较差。

### 应用例 5

#### 催化剂催化氧化氯苯稳定性测试

以下实验在固定床反应器上进行，催化剂装填量为 1g，颗粒度为 40~60 目。初始气体浓度为：氯苯=1000ppm， $[O_2]=10\%$ ， $[H_2O]=0.5\%$ ， $N_2$  为载气，GHSV（气体空速）=10000h<sup>-1</sup>。测试反应温度具体取 300℃， $N_2$  为载气，测试数据详见表 5。

表 5 催化剂的稳定性/%（测试温度为 300℃）

| 催化剂来源 | 1h   | 2h   | 4h   | 6h   | 8h   | 10h  |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例 1 | 98.7 | 97.4 | 97.5 | 98.9 | 97.4 | 98.4 |
| 实施例 2 | 93.1 | 90.6 | 89.7 | 89.3 | 90.7 | 88.7 |
| 实施例 3 | 97.5 | 94.9 | 94.4 | 92.5 | 89.7 | 89.0 |
| 实施例 4 | 88.0 | 75.5 | 70.6 | 69.6 | 70.4 | 69.5 |
| 实施例 5 | 89.3 | 80.6 | 79.4 | 78.7 | 79.2 | 79.1 |
| 对比例 1 | 72.9 | 57.1 | 36.7 | 16.2 | 8.9  | 3.2  |

由表 5 可知，本发明的催化剂在氯苯对催化剂处理数小时后（含有一定的水蒸气），其氯苯氧化活性几乎不受影响，本发明的催化剂具有良好的抗氯中毒性能，能够长时间稳定运行。

而对比例 1 未经磷酸修饰的催化剂稳定性很差，容易氯中毒而失去催化活性。

### 应用例 6

#### 催化剂催化氧化氯苯抗硫性测试

以下实验在固定床反应器上进行，催化剂装填量为 1g，颗粒度为 40~60 目。初始气体浓度为：氯苯=1000ppm， $[O_2]=10\%$ ， $[H_2O]=0.5\%$ ， $[SO_2]=50ppm$ ， $N_2$  为载气，GHSV（气体空速）=10000h<sup>-1</sup>。测试反应温度具体取 300℃， $N_2$  为载气，测试数据详见表 6。

表 6 催化剂的抗硫活性/%（测试温度为 300℃）

| 催化剂来源 | 1h   | 2h   | 4h   | 6h   | 8h   | 10h  |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例 1 | 97.7 | 97.4 | 92.5 | 88.9 | 90.4 | 89.4 |

|       |      |      |      |      |      |      |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例 2 | 92.7 | 90.6 | 89.7 | 89.7 | 90.7 | 87.7 |
| 实施例 3 | 95.1 | 92.9 | 90.4 | 88.5 | 89.7 | 89.0 |
| 实施例 4 | 86.9 | 75.5 | 70.6 | 69.6 | 70.4 | 69.5 |
| 实施例 5 | 88.6 | 80.6 | 79.4 | 78.7 | 79.2 | 79.1 |
| 对比例 1 | 66.3 | 42.1 | 26.7 | 19.4 | 7.2  | 5.1  |

由表 6 可知,本发明的催化剂在  $\text{SO}_2$  对催化剂处理数小时后,其氯苯氧化活性几乎不受影响,本发明的催化剂对烟气组分的适应性较强,适于各种组成的烟气中使用。

而对比例 1 未经磷酸修饰的催化剂稳定性很差,容易氯中毒和硫中毒而失去催化活性。

以上所述的实施例对本发明的技术方案和有益效果进行了详细说明,应理解的是以上所述仅为本发明的具体实施例,并不用于限制本发明,凡在本发明的原则范围内所做的任何修改、补充和等同替换等,均应包含在本发明的保护范围之内。

## 权利要求书

1、一种磷酸修饰的氧化铈催化剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1)将氧化铈在磷酸溶液中浸泡，之后过滤出氧化铈并洗涤至中性，烘干；

(2)将烘干后的氧化铈于 100~400℃下煅烧 1~4 小时，得到磷酸修饰的氧化铈催化剂。

2、根据权利要求 1 所述的磷酸修饰的氧化铈催化剂的制备方法，其特征在于，以磷元素的质量百分比计，所述的氧化铈催化剂中磷负载量为 0.1~5%。

3、根据权利要求 1 所述的磷酸修饰的氧化铈催化剂的制备方法，其特征在于，步骤(1)中，所述的磷酸溶液的浓度为 10~200g/L，氧化铈与磷酸的摩尔比为 1:0.05~1。

4、根据权利要求 1 或 3 所述的磷酸修饰的氧化铈催化剂的制备方法，其特征在于，步骤(1)中，氧化铈的浸泡温度为 10~80℃，浸泡时间为 0.5~3h。

5、根据权利要求 1 所述的磷酸修饰的氧化铈催化剂的制备方法，其特征在于，步骤(2)中，煅烧温度为 200~300℃。

6、根据权利要求 5 所述的磷酸修饰的氧化铈催化剂的制备方法，其特征在于，步骤(2)中，煅烧时间为 1~2h。

7、一种磷酸修饰的氧化铈催化剂，其特征在于，根据权利要求 1~6 任一项所述的制备方法制得。

8、一种根据权利要求 7 所述的磷酸修饰的氧化铈催化剂在催化氧化降解含氯挥发性有机物中的应用，其特征在于，包括：

将含有含氯挥发性有机物和水蒸气的烟气在所述氧化铈催化剂的作用下进行反应；

所述烟气中，水蒸气的体积分数为 0.1~5%；

反应温度为 100~300℃。

9、根据权利要求 8 所述的应用，其特征在于，所述烟气中，水蒸气

的质量分数为 0.5~2%。

10、根据权利要求 8 所述的应用,其特征在于,反应温度为 200~300℃。

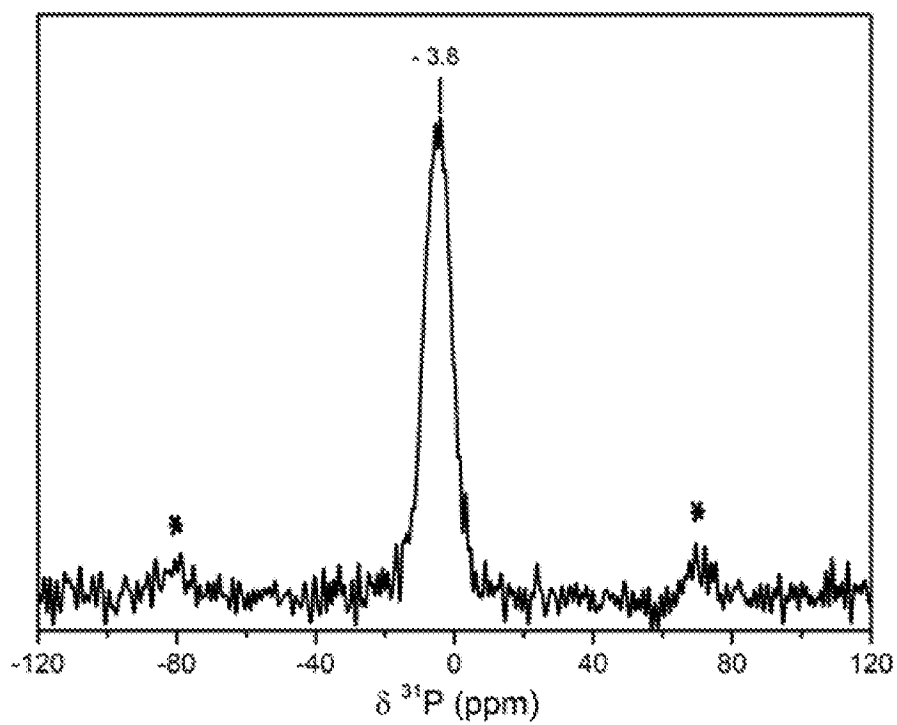


图 1

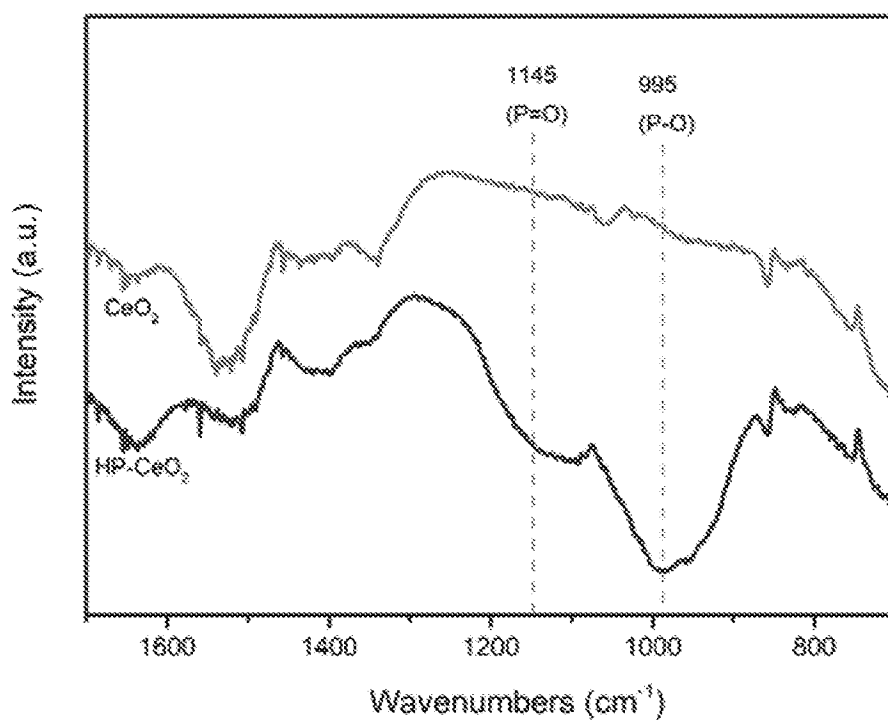


图 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/072585

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01J 27/18(2006.01)i; B01D 53/70(2006.01)i; B01D 53/86(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)

B01J27/-;B01D53/-

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)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 氧化铈, 磷酸, 改性, 修饰, 氮, 催化, CeO<sub>2</sub>, cerium oxide, phosphoric acid, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, phosphorus, modif+, chlorin+, volatile organic compound, VOC, cataly+**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | Soo Ling Chong et al. "Ethylene from Ethanol Dehydration over H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Modified Cerium Oxide Catalyst"<br><i>Malaysian Journal of Analytical Sciences</i> , Vol. 21, No. 4, 31 August 2017 (2017-08-31),<br>ISSN: 1394-2506,<br>page 841 | 1-7                   |
| Y         | Soo Ling Chong et al. "Ethylene from Ethanol Dehydration over H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Modified Cerium Oxide Catalyst"<br><i>Malaysian Journal of Analytical Sciences</i> , Vol. 21, No. 4, 31 August 2017 (2017-08-31),<br>ISSN: 1394-2506,<br>page 841 | 8-10                  |
| Y         | Dai, Qiguang et al. "Low-Temperature Catalytic Destruction of Chlorinated VOCs over Cerium Oxide"<br><i>Catalysis Communications</i> , Vol. 8, No. 11, 27 January 2007 (2007-01-27),<br>ISSN: 1566-7367,<br>pages 1645-1649, and figure 1                       | 8-10                  |
| PX        | CN 109603869 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 12 April 2019 (2019-04-12)<br>claims 1-10                                                                                                                                                                                  | 1-10                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

28 February 2020

Date of mailing of the international search report

01 April 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/  
CN)  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing  
100088  
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2020/072585****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                             | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2006289157 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES LTD.) 26 October 2006<br>(2006-10-26)<br>entire document          | 1-10                  |
| A         | CN 1806897 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 26 July<br>2006 (2006-07-26)<br>entire document | 1-10                  |
| A         | US 2011003682 A1 (FORD GLOBAL TECHNOLOGIES, LLC) 06 January 2011<br>(2011-01-06)<br>entire document            | 1-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2020/072585**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |            |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 109603869  | A  | 12 April 2019                        | None                    |            |    |                                      |
| JP                                        | 2006289157 | A  | 26 October 2006                      | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 1806897    | A  | 26 July 2006                         | CN                      | 100339152  | C  | 26 September 2007                    |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2007073631 | A1 | 05 July 2007                         |
| US                                        | 2011003682 | A1 | 06 January 2011                      | US                      | 8138114    | B2 | 20 March 2012                        |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2007099795 | A1 | 03 May 2007                          |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 7811961    | B2 | 12 October 2010                      |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/072585

## A. 主题的分类

B01J 27/18(2006.01)i; B01D 53/70(2006.01)i; B01D 53/86(2006.01)i

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

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J27/-;B01D53/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science:氧化铈, 磷酸, 改性, 修饰, 氯, 催化, CeO<sub>2</sub>, cerium oxide, phosphoric acid, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, phosphorus, modif+, chlorin+, volatile organic compound, VOC, cataly+

## 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 |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| X    | Soo Ling Chong 等. "PRODUCTION OF ETHYLENE FROM ETHANOL DEHYDRATION OVER H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -MODIFIED CERIUM OXIDE CATALYSTS"<br>Malaysian Journal of Analytical Sciences, 第21卷, 第4期, 2017年 8月 31日 (2017 - 08 - 31),<br>ISSN: 1394-2506,<br>第841页 | 1-7     |
| Y    | Soo Ling Chong 等. "PRODUCTION OF ETHYLENE FROM ETHANOL DEHYDRATION OVER H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -MODIFIED CERIUM OXIDE CATALYSTS"<br>Malaysian Journal of Analytical Sciences, 第21卷, 第4期, 2017年 8月 31日 (2017 - 08 - 31),<br>ISSN: 1394-2506,<br>第841页 | 8-10    |
| Y    | Qiguang Dai 等. "Low-temperature catalytic destruction of chlorinated VOCs over cerium oxide"<br>Catalysis Communications, 第8卷, 第11期, 2007年 1月 27日 (2007 - 01 - 27),<br>ISSN: 1566-7367,<br>第1645-1649页, 图1                                                   | 8-10    |

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

\* 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

“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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 2月 28日

国际检索报告邮寄日期

2020年 4月 1日

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

授权官员

杨秀娟

电话号码 86-010-62085013

## 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 |
|------|---------------------------------------------------------------------------------|---------|
| PX   | CN 109603869 A (浙江大学) 2019年 4月 12日 (2019 - 04 - 12)<br>权利要求1-10                 | 1-10    |
| A    | JP 2006289157 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 2006年 10月 26日 (2006 - 10 - 26)<br>全文 | 1-10    |
| A    | CN 1806897 A (华东理工大学) 2006年 7月 26日 (2006 - 07 - 26)<br>全文                       | 1-10    |
| A    | US 2011003682 A1 (FORD GLOBAL TECH LLC) 2011年 1月 6日 (2011 - 01 - 06)<br>全文      | 1-10    |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/072585

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 | 公布日<br>(年/月/日)            |
|-------------|------------|----|----------------|------|---------------------------|
| CN          | 109603869  | A  | 2019年 4月 12日   | 无    |                           |
| JP          | 2006289157 | A  | 2006年 10月 26日  | 无    |                           |
| CN          | 1806897    | A  | 2006年 7月 26日   | CN   | 100339152 C 2007年 9月 26日  |
|             |            |    |                | WO   | 2007073631 A1 2007年 7月 5日 |
| US          | 2011003682 | A1 | 2011年 1月 6日    | US   | 8138114 B2 2012年 3月 20日   |
|             |            |    |                | US   | 2007099795 A1 2007年 5月 3日 |
|             |            |    |                | US   | 7811961 B2 2010年 10月 12日  |