



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105817229 B

(45)授权公告日 2018.07.13

(21)申请号 201610259536.4

(22)申请日 2016.04.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105817229 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(73)专利权人 上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司

地址 200241 上海市闵行区江川东路28号

(72)发明人 何丹农 蔡婷 赵昆峰 高振源
袁静 杨玲 张涛 金彩虹

(74)专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 唐莉莎

(51)Int. Cl.

B01J 23/83(2006.01)

(56)对比文件

Tien The Nguyen et al. "Co304 Catalysts on CeO₂-ZrO₂ Supports and Co304-CeO₂ Catalysts on Al₂O₃/SiO₂ Supports for the Oxidation of Propylene". 《Journal of Chemistry》.2015,第2.1节,表1,摘要.

Zhongkui Zhao et al. MO_x(M=Mn, Fe, Ni or Cr) improved supported Co304 catalysts on ceria-zirconia nanoparticulate for CO preferential oxidation in H₂-rich gases. 《Applied Catalysis B:Environmental》.2011,第115-116卷第2.1节.

审查员 朱佳

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种稀土元素修饰的负载型四氧化三钴催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种稀土元素修饰的负载型四氧化三钴催化剂及制备方法,是将四氧化三钴作为活性组分,以锆掺杂的氧化铈作为载体,制备的负载型四氧化三钴催化剂。其中作为载体的铈锆固溶体采用水热法制备,活性组分四氧化三钴采用浸渍法浸渍到载体上。本发明催化剂采用的元素无毒无害且价格低廉,在自然界中的丰度较高。所制备的催化剂对于挥发性有机物具有较好的活性,且催化剂稳定性良好,适用于室内污染物或工业废气中挥发性有机物的去除。

1. 一种稀土元素修饰的负载型四氧化三钴催化剂的制备方法,其特征在于,该催化剂是以锆掺杂的氧化铈作为载体负载氧化钴的负载型催化剂,其中铈与锆的摩尔比为0.85/0.15,以金属氧化物四氧化三钴计,活性组分占载体重量的20%;具体包括以下步骤:

第一步:载体的制备:

称取4.66g硝酸铈铵和0.64g六水合硝酸锆溶于40ml去离子水中,搅拌10-30min,形成溶液A;称取3.64gCTAB溶于30ml水中,60-70℃条件下搅拌10-30min,形成溶液B;将溶液B加入溶液A中继续搅拌2h,然后向上述混合溶液中逐滴加入氨水,调节PH至9左右,继续搅拌2-4h;将得到的混合溶液转移至水热反应釜中,105℃-120℃条件下静置3天,得到的沉淀经过滤,去离子水洗涤后,105℃烘干,550℃条件下焙烧6h,得到铈锆固溶体载体;

第二步:负载型四氧化三钴催化剂的制备:

测量上述制备载体的吸水率,以六水合硝酸钴为前驱体,采用等体积浸渍法制备以金属氧化物四氧化三钴计相对于载体重量20%的铈锆固溶体负载的四氧化三钴催化剂,经80℃-100℃干燥12h,于空气气氛下在200℃-600℃条件下焙烧4h,得到的铈锆固溶体负载的四氧化三钴催化剂。

一种稀土元素修饰的负载型四氧化三钴催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂制备技术及催化环保技术领域,具体涉及一种稀土元素修饰的负载型四氧化三钴催化剂及其制备方法以及其在挥发性污染物净化中的应用。

背景技术

[0002] 四氧化三钴(Co_3O_4)具有典型的尖晶石结构,在其结构中同时存在四面体四配位的二价钴离子(Co^{2+})和八面体六配位的三价钴离子(Co^{3+}),具有良好的氧化还原性质,被广泛地应用于催化反应中,其对于碳氢催化燃烧活性仅次于贵金属铂、钯。目前的研究结果表明,适当的金属掺杂到 Co_3O_4 尖晶石结构中通常可以提高其催化活性和热稳定性。 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 以及 NiO_x 、 CrO_x 和 Bi_2O_3 等元素掺杂的四氧化三钴催化剂已经被学者们广泛地研究。关于稀土金属氧化物负载的四氧化三钴催化剂的研究尚未被报道。

[0003] 四氧化三钴(Co_3O_4)作为碳氢污染物催化燃烧催化剂虽然具有良好的催化活性,但其在使用过程中仍然存在着热稳定性差的问题。其在高温条件下易烧结,甚至转变成惰性的 CoO ,从而极大地降低了其催化活性。如何提高四氧化三钴催化剂的热稳定性是目前研究者们所需要解决的问题。而稀土金属氧化物氧化铈具有良好的储放氧能力,可稳定催化剂的晶体结构,常作为结构型和电子型助剂被广泛的应用于环境催化领域,提高催化剂活性、选择性,增强催化剂热稳定性等。Shouichi等人向 Co_3O_4 - CuO 催化剂中引入稀土金属氧化物 CeO_2 ,提高了其催化剂的强度和抗烧结性能。而稀土金属氧化物作为载体对四氧化三钴进行修饰的研究目前报道较少,本发明的目的在于研究在不改变四氧化三钴晶体结构的条件下,研究稀土金属氧化物作为载体时对于四氧化三钴催化剂活性和抗烧结能力的影响。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术存在的不足,针对目前四氧化三钴催化剂存在的抗烧结能力差的问题,本发明提供一种稀土元素修饰的负载型四氧化三钴催化剂及其制备方法。其目的在于,在保证四氧化三钴晶体结构不变的条件下,通过以稀土金属氧化物氧化铈为载体试图提高四氧化三钴在反应过程中的抗烧结性能。

[0005] 一种稀土元素修饰的负载型四氧化三钴催化剂,其特征在于,该催化剂是以铈掺杂的氧化铈作为载体负载氧化钴的负载型催化剂,其中铈与钴的摩尔比为0.85/0.15,以金属氧化物四氧化三钴计,活性组分占载体重量的20%。

[0006] 所述一种稀土元素修饰的负载型四氧化三钴催化剂的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

[0007] 第一步:载体的制备:

[0008] 称取4.66g硝酸铈铵和0.64g六水合硝酸钴溶于40ml去离子水中,搅拌10-30min,形成溶液A;称取3.64gCTAB溶于30ml水中,60-70℃条件下搅拌10-30min,形成溶液B;将溶液B加入溶液A中继续搅拌2h,然后向上述混合溶液中逐滴加入氨水,调节PH至9左右,继续搅拌2-4h;将得到的混合溶液转移至水热反应釜中,105℃-120℃条件下静置3天,得到的沉

淀经过滤,去离子水洗涤后,105℃烘干,550℃条件下焙烧6h,得到铈锆固溶体载体;

[0009] 第二步:负载型四氧化三钴催化剂的制备:

[0010] 测量上述制备载体的吸水率,以六水合硝酸钴为前驱体,采用等体积浸渍法制备以金属氧化物四氧化三钴计相对于载体重量20%的铈锆固溶体负载的四氧化三钴催化剂,经80℃-100℃干燥12h,于空气气氛下在200℃-600℃条件下焙烧4h,得到的铈锆固溶体负载的四氧化三钴催化剂。

[0011] 催化剂性能评价在柱型固定床微反应器中进行,反应气质量空速 (GHSV) 为30,000 mL/(gh),催化剂用量 0.1g,原料气丙烷浓度为 1000ppm,空气为载气,反应温度80~400℃,在常压环境下进行。

[0012] 本发明中所述催化剂及其制备方法相较于现有研究其特点在于:现有研究技术主要集中在以其他金属元素掺杂到四氧化三钴尖晶石结构中从而改变其催化性质,或者以惰性载体如氧化铝作为载体制备负载型四氧化三钴催化剂这类研究上,而本发明以稀土金属氧化物作为载体负载四氧化三钴试图达到对其修饰的左右,从而提高晶体的热稳定性。

具体实施方式

[0013] 实施例1:

[0014] 采用水热法制备铈锆固溶体载体 $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$:

[0015] 称取4.66g硝酸铈铵和0.64g六水合硝酸锆溶于40ml去离子水中,搅拌10-30min,形成溶液A;称取3.64gCTAB溶于30ml水中,60-70℃条件下搅拌10-30min,形成溶液B;将溶液B加入溶液A中继续搅拌2h,然后向上述混合溶液中逐滴加入氨水,调节PH至9左右,继续搅拌2-4h;将得到的混合溶液转移至水热反应釜中,105℃-120℃条件下静置3天,得到的沉淀经过滤,去离子水洗涤后,105℃烘干,550℃条件下焙烧6h,得到铈锆固溶体载体 $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ 。

[0016] 实施例2:

[0017] 采用等体积浸渍法制备铈锆固溶体负载的四氧化三钴催化剂20% $Co_3O_4/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$:

[0018] 取1g过80目筛后的载体 $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$,测吸水率;按照吸水率计算1g载体吸水体积,称取0.73g $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶解于上述测定体积的水中,经超声分散10-15分钟后,采用等体积浸渍法将其直接浸渍到1g $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ 粉末上,室温静置12h后,经80℃-100℃干燥12h,研磨成粉末,再在空气气氛中经200℃焙烧4h,得到的催化剂记作20% $Co_3O_4/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ -200。

[0019] 实施例3:

[0020] 按照实施例2相同的制备步骤,将焙烧温度改为300℃,得到的催化剂记作20% $Co_3O_4/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ -300。

[0021] 实施例4:

[0022] 按照实施例2相同的制备步骤,将焙烧温度改为400℃,得到的催化剂记作20% $Co_3O_4/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ -400。

[0023] 实施例5:

[0024] 按照实施例2相同的制备步骤,将焙烧温度改为500℃,得到的催化剂记作20%

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2-500$ 。

[0025] 实施例6:

[0026] 按照实施例2相同的制备步骤,将焙烧温度改为 600°C ,得到的催化剂记作 $20\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2-600$ 。

[0027] 实施例7:

[0028] 第一步:将计算量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体,在空气气氛下,在马弗炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 20°C 程序升温到 600°C , 600°C 焙烧4h,得到纯 Co_3O_4 。

[0029] 第二步:称取2g实施例1中制备的 $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ 载体及0.4g第一步中制备的 Co_3O_4 进行机械混合,得到 $20\%\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2-600$ 催化剂。

[0030] 催化剂活性测试:

[0031] 催化剂活性评价:在内径8mm,长250mm的石英管反应器中进行。原料气空速为 $30000\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}\text{cat} \cdot \text{h}^{-1}$,丙烷浓度1000ppm,以空气作为平衡气。活性测试结果如表1,表中T10、T50和T90分别为转化率达到10%、50%和90%时所需的反应温度,主要反应产物为二氧化碳和水。

[0032] 表1一系列负载型四氧化三钴催化剂用于丙烷完全催化氧化的初活性

催化剂	T ₁₀ ($^\circ\text{C}$)	T ₅₀ ($^\circ\text{C}$)	T ₉₀ ($^\circ\text{C}$)
$20\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2-200$	170	238	315
$20\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2-300$	190	249	330
$20\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2-400$	208	256	343
$20\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2-500$	210	266	350
$20\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2-600$	220	286	370
$20\%\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2-600$	308	394	500

[0033] 表1结果说明,以钕锆固溶体作为载体负载的四氧化三钴催化剂具有良好的热稳定性,在较高的焙烧温度如 600°C 下对于丙烷催化燃烧仍然表现出较好的催化活性, 400°C 以下能将丙烷催化氧化完全。而采用机械混合法制备的 $20\%\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ 在相同的焙烧温度下, 500°C 以上才能将丙烷催化氧化完全。稀土金属氧化物负载的四氧化三钴催化剂在较高的焙烧温度下仍然保持较好的活性,这说明稀土元素对于四氧化三钴催化剂高温下的稳定性起到一定的作用,这对于开发应用催化剂具有非常重要的意义。