



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104667920 B

(45)授权公告日 2017.05.17

(21)申请号 201310621080.8

B01J 21/18(2006.01)

(22)申请日 2013.11.29

B01J 32/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C02F 1/74(2006.01)

申请公布号 CN 104667920 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2015.06.03

CN 102125842 A, 2011.07.20,

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

KR 20040075656 A, 2004.08.30,

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

CN 103041810 A, 2013.04.17,

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

CN 103041811 A, 2013.04.17,

(72)发明人 蒋广安 崔晓莉 张晔 单广波
杨春雁 刘雪玲 李宝忠 郭宏山
刘忠生

审查员 蒋美玲

(51)Int.Cl.

B01J 23/63(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种用于催化湿式氧化的贵金属催化剂及
其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于催化湿式氧化的贵
金属催化剂及其制备方法。该催化剂包括载体、
活性金属组分及助剂，其中以Pt、Pd、Rh、Ru中
的一种或者几种为活性金属组分，稀土金属为助
剂，载体是以活性炭为核、以无定形氧化铝为壳，
其制备方法是在无定形氧化铝成胶过程中引入
活性炭浆液，成胶后经老化等步骤得到载体材
料，制成载体后负载活性金属组分和助剂。本发
明催化剂使反应物先与作为壳层的氧化铝接触
反应后，再与作为核层的活性炭接触进行反应，
充分利用氧化铝和活性炭的优势，使催化剂具有
较高的反应活性和使用稳定性，提高催化剂的使
用寿命。

1. 一种催化湿式氧化催化剂,该催化剂包括载体、活性金属组分及助剂,其中以Pt、Pd、Rh、Ru中的一种或者几种为活性金属组分,稀土金属为助剂,载体是以150目~300目的活性炭为核、以无定形氧化铝为壳,其中活性炭占载体重量的10%~70%,氧化铝占载体重量的30%~90%。

2. 按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于所述的稀土金属为镧、铈、镨、钕中的一种或多种。

3. 按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于所述的催化剂中,活性炭占载体重量的30%~70%,氧化铝占载体重量的30%~70%。

4. 按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于所述的催化剂中,以催化剂的重量为基准,贵金属的含量以元素计为0.01%~1.0%,稀土金属的含量以元素计为1.0%~15.0%。

5. 按照权利要求1所述的催化剂方法,其特征在于所述活性炭的性质如下:比表面积500~3000m²/g,孔容0.5~1.8cm³/g,平均孔半径1~10nm。

6. 按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于所述的催化剂或者是粉末状催化剂,或者是成型催化剂,粉末状催化剂的粒度为0.05~0.2mm,成型催化剂粒度为0.5~8.0mm。

7. 按照权利要求6所述的催化剂,其特征在于所述的成型催化剂的性质如下:比表面积为200 ~1000m²/g,孔容为0.3 ~1.8cm³/g,磨耗率<3wt%,侧压强度为100~300N/cm。

8. 权利要求1~7任一所述催化剂的制备方法,包括:

(1) 将150目~300目的活性炭打浆;

(2) 在无定形氧化铝成胶过程中引入步骤(1)得到的活性炭浆液;

(3) 步骤(2)得到的成胶后的物料进行老化、过滤、洗涤、干燥,得到催化剂载体材料;

(4) 将步骤(3)所得的载体材料制成催化剂载体;

(5) 步骤(4)所得的催化剂载体上浸渍活性金属组分和助剂,然后干燥,在惰性气体保护下焙烧,得到催化湿式氧化催化剂。

9. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于:步骤(4)催化剂载体的制备至少采用下述方法之一:

A、将步骤(3)所得的载体材料,在惰性气体保护下焙烧,得到催化剂载体;

B、将步骤(3)所得的载体材料成型,经干燥后,在惰性气体保护下焙烧,得到催化剂载体;

C、将步骤(3)所得的载体材料在惰性气体保护下焙烧,然后再经成型,干燥后,在惰性气体保护下焙烧,得到催化剂载体。

10. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于步骤(1)所述活性炭的性质如下:比表面积500~3000m²/g,孔容0.5~1.8cm³/g,平均孔半径1~10nm。

11. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于步骤(1)所述的活性炭打浆采用加水、低碳醇中的一种或多种进行打浆,其中低碳醇为碳原子数为1~5的一元醇中的一种或多种。

12. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于步骤(1)所述的活性炭先采用糖类处理,然后进行打浆,所述的糖类为碳原子数为3~20的糖类;糖类处理活性炭是将糖类直接与活性炭混合,或者将糖类溶于溶剂中再加入活性炭,其中的溶剂为水、碳原子数为1~5的一元醇中的一种或多种。

13. 按照权利要求12所述的方法,其特征在于所述的糖类用量占活性炭重量的2%~50%。

14. 按照权利要求12所述的方法,其特征在于所述的糖类用量占活性炭重量的5%~20%。
15. 按照权利要求12所述的方法,其特征在于所述的糖类为丙糖、丁糖、戊糖、己糖、麦芽糖、蔗糖中的一种或多种。
16. 按照权利要求12所述的方法,其特征在于所述的糖类为葡萄糖、蔗糖中的一种或多种。
17. 按照权利要求12所述的方法,其特征在于:糖类处理活性炭时,液固体积比在10以下。
18. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的无定形氧化铝的成胶过程是酸性物料和碱性物料的中和反应过程,成胶过程采用酸碱连续中和滴定的方式,或者采用两种物料并流中和的方式。
19. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于:步骤(2)中,步骤(1)所得的活性炭浆液的引入方式采用下述方式的一种或几种组合:(1)在成胶中和反应过程中,将该活性炭浆液连续加入成胶罐中;(2)将该活性炭浆液先加入到成胶罐中,然后将制备无定形氧化铝的酸性物料和碱性物料中和成胶;(3)将该活性炭浆液与成胶物料的一种或几种混合,然后成胶物料中和成胶。
20. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于:步骤(3)中,所述的干燥条件如下:在50~150℃下干燥1~15小时。
21. 按照权利要求9所述的方法,其特征在于:步骤(4)中,方法A所述的焙烧条件如下:焙烧温度为450~700℃,焙烧时间为1~10小时,方法B所述的干燥条件为在80~200℃,干燥1~15小时,焙烧温度为450~700℃,焙烧时间为1~10小时,方法C中,将步骤(3)所得的载体材料在惰性气体保护下焙烧,所述的焙烧条件如下:焙烧温度为450~700℃,焙烧时间为1~10小时,然后再经成型,干燥后,在惰性气体保护下焙烧,得到催化剂载体,成型后的干燥条件如下:在80~200℃,干燥1~15小时,焙烧条件如下:焙烧温度为450~700℃,焙烧时间为1~10小时。
22. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于:步骤(5)中,干燥条件为在80~200℃,干燥1~15小时,焙烧温度条件为450~700℃焙烧1~10小时。

一种用于催化湿式氧化的贵金属催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化湿式氧化催化剂及其制备方法,特别是用于催化湿式氧化的贵金属催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着全球性环保法规的日益严格,污水达标排放的控制指标要求越来越高,在此形式下,废水催化氧化处理方法已越来越得到人们的重视和采用,如高浓度污水的催化湿式氧化、电解催化氧化、光催化氧化、高级氧化等。在废水催化氧化过程中,为获得理想的处理效果和通过降低反应温度、反应压力以保持较低的废水处理费用,制备具有高活性组分、高强度、高稳定性的廉价催化剂无疑成为废水催化氧化技术应用的关键。

[0003] 废水催化氧化的催化剂主要分为均相催化剂和多相固体催化剂两类。

[0004] 均相催化剂主要包括以产生含氧自由基的Fenton试剂、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、钴和锰等金属离子,借助于这些均相催化剂的作用,废水中的有机组分、硫化物、氨氮等被空气、氧气、臭氧、过氧化氢等氧化介质分别氧化成低分子酸(低分子醇或二氧化碳)、硫酸盐或硫代硫酸盐、氮气等,使废水达到脱碳、脱硫和脱氮的处理目的。均相氧化催化剂制备和使用过程较为简单,一般可直接选用铁、铜、钴、锰等金属盐配成水溶液或直接投入到所处理的废水中,并由处理后的出水中排出或再生后循环使用。采用均相催化氧化,由于金属活性组分在废水中能够充分溶解和分散,一般可达到较为稳定的废水处理效果,但存在着药剂耗量大、运行费用高、金属流失和二次污染等严重问题,致使其应用受到较大的限制。

[0005] 多相固体催化剂主要是以活性炭、分子筛、无定形氧化铝、二氧化钛等为载体,以碱金属、碱土金属、过渡金属或Pt、Pd 贵金属中的一种或几种做活性组分构成的催化剂。活性炭是由含碳物质制成的黑色、孔隙发达、比表面积大、吸附能力强的一类微晶质碳。活性炭性质稳定,耐酸、耐碱、耐热,不溶于水或有机溶剂,易再生,是一种环境友好型吸附剂,广泛应用于工业“三废”治理、食品、医药、载体、半导体、电池及电能贮存等领域。目前用于废水处理的多相固体催化剂大多选用活性炭作为载体,但是选用活性炭负载金属制备的催化剂耐磨性能差,机械强度不高,负载的金属易流失,使得活性炭催化剂的应用效果打了折扣。无定形氧化铝因具有良好的化学稳定性,孔容大,具有一定的酸性、孔结构分布集中、机械强度大、耐腐蚀等优点,在催化领域得到了广泛的应用,但无定形氧化铝存在比表面小的缺点,对有机物的吸附和转化能力相对较小。

[0006] CN201110225789.7公开了一种利用废弃活性无定形氧化铝制备苯吸附材料的方法,它是将废活性无定形氧化铝经清洗、过滤、干燥后,采用低温密闭热处理方式制备一种活性无定形氧化铝/活性炭复合材料,对苯具有良好的吸附效果。该方法是将无定形氧化铝内部的有机物炭化,活性炭主要分布在无定形氧化铝的孔道中,这样不但会堵塞氧化铝的孔道,而且这样所生成的活性炭在氧化铝中分布不均匀。

[0007] CN201110255525.6公开了一种活性无定形氧化铝/活性炭复合材料的制备方法,是将铝型材厂工业污泥、活性炭、粘结剂经过混匀、造粒、陈腐、成型、晾干、烧结、漂洗、干燥

等步骤制成活性无定形氧化铝/ 活性炭复合材料。该方法属于含氧化铝的物种与活性炭物理混合过程, 氧化铝和活性炭分散不均匀; 且所使用的污泥杂质含量高, 所得的无定形氧化铝性质不稳定, 无法重复, 结构复杂。

[0008] CN201010267074.3公开了一种活性氧化铝复合活性炭材料的制备方法, 以氢氧化铝、活性炭和粘结剂为原料, 经混匀、造粒、陈腐、成型、晾干、烧结、漂洗、干燥等步骤, 这样得到的复合材料仍是氧化铝和活性炭的物理混合物, 氧化铝与活性炭分散不均匀, 其综合性能还需进一步提高。

发明内容

[0009] 针对现有技术的不足, 本发明提供了一种具有催化性能良好、耐磨性能强、使用稳定性好的用于催化湿式氧化的贵金属催化剂及其制备方法。

[0010] 本发明的催化湿式氧化催化剂, 该催化剂包括载体、活性金属组分及助剂, 其中以Pt、Pd、Rh、Ru中的一种或者几种为活性金属组分, 稀土金属为助剂, 载体是以150目~300目的活性炭为核、以无定形氧化铝为壳, 其中活性炭占载体重量的10%~70%, 优选为30%~70%, 氧化铝占载体重量的30%~90%, 优选为30%~70%。

[0011] 本发明催化剂中, 以贵金属Pt、Pd、Rh、Ru中的一种或者几种为活性组分, 稀土金属为助剂, 以催化剂的重量为基准, 贵金属以元素计的含量为0.01%~1.0%, 稀土金属的含量以元素计为1%~15%。

[0012] 本发明催化剂中, 所述的稀土金属为镧、铈、镨、钕中的一种或多种。

[0013] 本发明的催化剂可以是不需成型的粉末状催化剂, 也可以是成型催化剂。粉末状催化剂的粒度一般为0.05~0.2mm。成型催化剂可以根据需要确定粒度的大小, 一般为0.5~8.0mm。

[0014] 本发明成型催化剂的性质如下: 比表面积为200 ~1000m²/g, 孔容为0.3 ~1.8cm³/g, 磨耗率<3wt%, 側压强度为100~250N/cm。

[0015] 本发明催化湿式氧化催化剂的制备过程, 包括:

[0016] (1) 将150目~300目活性炭打浆;

[0017] (2) 在无定形氧化铝成胶过程中引入步骤(1)得到的活性炭浆液;

[0018] (3) 步骤(2)得到的成胶后的物料进行老化、过滤、洗涤、干燥, 得到催化剂载体材料;

[0019] (4) 将步骤(3)所得的载体材料制成催化剂载体, 所述催化剂载体的制备优选至少采用下述方法之一:

[0020] A、将步骤(3)所得的载体材料, 在惰性气体保护下焙烧, 得到催化剂载体;

[0021] B、将步骤(3)所得的载体材料成型, 经干燥后, 在惰性气体保护下焙烧, 得到催化剂载体;

[0022] C、将步骤(3)所得的载体材料在惰性气体保护下焙烧, 然后再经成型, 干燥后, 在惰性气体保护下焙烧, 得到催化剂载体;

[0023] (5) 步骤(4)所得的催化剂载体上浸渍活性金属组分和助剂, 然后干燥, 在惰性气体保护下焙烧, 得到催化湿式氧化催化剂。

[0024] 本发明步骤(1)所述活性炭可选用常规的粉末活性炭商品, 如各类木质活性炭、果

壳活性炭、煤基活性炭；也可以选用以木质料、矿物料、塑料及废弃物，如木材、木屑、木炭、椰壳、果核、果壳、煤碳、煤矸石、石油焦、石油沥青、聚氯乙烯、聚丙烯、有机树脂、废轮胎、剩余污泥等经传统制备方法获得的各种活性炭产品。本发明中所使用的活性炭为粉末状活性炭，颗粒度150~300目，比表面积500~3000m²/g，孔容0.5~1.8cm³/g，平均孔半径1~10nm。

[0025] 本发明方法中，步骤(1)所述的活性炭打浆采用常规方法进行，一般采用加水、低碳醇中的一种或多种进行打浆，其中低碳醇为碳原子数为1~5的一元醇中的一种或多种。

[0026] 本发明方法中，步骤(1)优选活性炭先采用糖类处理，然后进行打浆。所述的糖类为单糖、双糖、多糖中的一种或者多种，优选碳原子数为3~20的糖类，例如：丙糖、丁糖、戊糖、己糖、麦芽糖、蔗糖中的一种或多种，更优选为葡萄糖、蔗糖中的一种或多种。所述的糖类用量占活性炭重量的2%~50%，优选为5%~20%。糖类处理活性炭可以将糖类直接与活性炭混合，也可以将糖类溶于溶剂中再加入活性炭，其中的溶剂为水、低碳醇（即碳原子数为1~5的一元醇）中的一种或多种。糖类处理活性炭时，其液固体积比在10以下，优选在1~5。糖类处理活性炭后，过量的液相最好过滤除去，然后再进行打浆。打浆可采用常规方法进行，一般采用加水、低碳醇中的一种或多种进行打浆，其中低碳醇为碳原子数为1~5的一元醇中的一种或多种。

[0027] 本发明步骤(2)中所述的无定形氧化铝的成胶过程可以按本领域技术人员熟知的过程进行。无定形氧化铝的成胶过程一般是酸性物料和碱性物料的中和反应过程。成胶过程可以采用酸碱连续中和滴定的方式，也可以采用两种物料并流中和的方式。

[0028] 本发明步骤(2)中，氧化铝成胶是采用可溶性铝盐与酸性沉淀剂或碱性沉淀剂进行中和反应的过程，其中所用的可溶性铝盐为氯化铝、硫酸铝、硝酸铝中的一种或多种，所用的酸性沉淀剂一般是盐酸、硫酸、硝酸、草酸、二氧化碳等中的一种或者几种，所用的碱性沉淀剂一般是碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等中的一种或者几种。氧化铝成胶也可以采用偏铝酸盐（比如偏铝酸钠和/或偏铝酸钾）与酸性铝盐（比如氯化铝、硝酸铝、硫酸铝中的一种或多种）进行中和成胶的方法。所述的成胶过程一般在室温~85℃下进行，较适合为40~80℃，优选为50~70℃。所述的成胶过程一般在一定的pH值条件下进行，典型的pH为6.0~10.0，较适合为7.0~9.5，优选为7.5~9.0。步骤(3)所述的老化，条件如下：pH为6.0~10.0，优选为7.0~9.5，老化时间0.25~8小时，较适合在0.5~5小时，优选为1~3小时，老化温度为室温~85℃，优选为40~80℃。老化时的温度和pH与中和时的温度和pH最好相同。

[0029] 本发明步骤(2)中，步骤(1)所得的混合物的引入方式采用下述方式的一种或几种组合：(1)在成胶中和反应过程中，将该混合物连续加入成胶罐中；(2)将该混合物先加入到成胶罐中，然后将制备无定形氧化铝的酸性物料和碱性物料中和成胶；(3)将该混合物与成胶物料的一种或几种混合，然后成胶物料中和成胶。

[0030] 本发明步骤(3)中，所述的物料的洗涤方式是本领域技术人员所公知的，可以选择打浆洗涤、过滤时加水洗涤、低级醇类洗涤等方式，洗涤的温度应当在室温~90℃的温度范围内，优选50~70℃。所述物料的洗涤一般在pH为1.0~9.0的范围内进行，优选pH为4.0~8.5。本发明步骤(3)中所述的物料在洗涤、过滤后应当不含或者含很少量的杂离子，杂离子包括Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、K⁺等中的一种或多种。

[0031] 本发明步骤(3)中，所述的物料在洗涤、过滤后，滤饼进行干燥，干燥方式可以采用自然干燥、烘箱干燥、喷雾干燥、微波干燥或者红外干燥，一般采用的干燥条件如下：在50~

150℃下干燥1~15小时。

[0032] 本发明步骤(4)中,方法A是不经成型直接焙烧得到粉末状催化剂载体。方法A所述的焙烧条件如下:焙烧温度为450~700℃,焙烧时间为1~10小时。

[0033] 本发明步骤(4)中,方法B 和方法C所述的成型可以根据需要进行,一般为条状、圆柱状、球形、异形条、异形球等,粒度可以根据需要确定,一般为0.5~8.0mm。所述的成型过程中,可以根据需要加入成型助剂如粘合剂、胶溶酸、助挤剂等中的一种或多种。

[0034] 本发明步骤(4)中,方法B所述的干燥条件一般为在80~200℃,干燥1~15小时,焙烧温度一般为450~700℃,焙烧时间一般为1~10小时。

[0035] 本发明步骤(4)中,方法C中,将步骤(3)所得的载体材料在惰性气体保护下焙烧,所述的焙烧条件如下:焙烧温度为450~700℃,焙烧时间为1~10小时。然后再经成型,干燥后,在惰性气体保护下焙烧,得到催化剂载体,成型后的干燥条件如下:在80~200℃,干燥1~15小时,焙烧条件如下:焙烧温度一般为450~700℃,焙烧时间一般为1~10小时。

[0036] 本发明中,在惰性气体保护下进行焙烧,所选的惰性气体一般为氮气或者氩气。

[0037] 本发明步骤(5)中,载体浸渍金属组分可以是喷浸,也可以是饱和浸渍,也可以是过饱和浸渍。

[0038] 本发明步骤(5)中,催化剂浸渍后,干燥条件一般为在80~200℃,干燥1~15小时,焙烧温度一般为450~700℃,焙烧时间一般为1~10小时。

[0039] 本发明步骤(5)中,载体浸渍活性金属组分时,通常采用含活性金属的浸渍液进行浸渍。浸渍液采用常规方法配制,即将贵金属(铂、钯、钌和铑中的一种或多种)和稀土金属的前驱物溶解于溶剂中配制而成。

[0040] 本发明催化剂采用的载体是由以活性炭为核、以无定形氧化铝为壳的复合物组成的,这样使反应物先与作为壳层的氧化铝接触反应后,再与作为核层的活性炭接触进行反应,充分利用氧化铝孔径大、孔容高和活性炭比表面积大、吸附能力强的特点以及活性组分和助剂的协同作用,使催化剂具有较高的反应活性和使用稳定性,提高催化剂的使用寿命。该催化剂特别适用作催化湿式氧化催化剂,尤其是炼厂污水的催化湿式氧化催化剂,以提高催化剂的活性和使用的稳定性。

[0041] 本发明催化剂的制备过程中,在无定形氧化铝的成胶过程中引入活性炭,这样使无定形氧化铝胶体包裹活性炭,形成以活性炭为核,以无定形氧化铝为壳的复合物,这样综合利用了活性炭比表面积大,吸附力强的优点和氧化铝机械强度高,孔径大,孔分布集中的优点,氧化铝包裹活性炭,使活性炭均匀分布在氧化铝中,氧化铝提供了良好的机械支撑和强度,使得催化剂具有良好的机械强度和耐磨性能,同时原料通过壳层氧化铝的孔道扩散到活性炭的内表面,活性炭对催化剂来说提供了强大的比表面积,活性炭在氧化铝中的良好分散使得活性炭的利用率得到了提高,活性炭的表面得到了更充分的利用,对提高催化剂的使用性能和稳定性具有良好的促进作用。

[0042] 本发明催化剂载体的制备过程中,尤其是采用糖类处理活性炭之后再打浆,然后在无定形氧化铝的成胶过程中引入,糖类均匀的吸附在活性炭的内外表面上,通过后续的焙烧过程使夹杂在氧化铝和活性炭中间的糖类分解炭化,新形成的活性炭连接氧化铝和活性炭,使得活性炭和氧化铝的结合更加紧密,活性炭内表面上的糖类经分解形成的新活性碳修饰原活性炭的内表面,增加了活性炭内表面的吸附活性位。因此,优选增加糖类处理活

性炭,可以促进氧化铝更加紧密地包裹活性炭,有利于提高催化剂的机械强度和抗磨耗性能,并提高了活性炭的内表面的利用率,有利于提高催化剂的活性和稳定性。

[0043] 本发明催化剂制备过程简单、方便,易于操作,适合工业生产。

具体实施方式

[0044] 本发明产品的比表面积和孔容是采用低温液氮物理吸附法测定。磨耗率是采用转筒式磨耗仪测定(具体见《催化剂载体制备及应用技术》(石油工业出版社,2002年5月,朱洪法 编著,第4.5.4节)。粉状载体和催化剂粒度采用激光粒度分析仪测定;成型载体和催化剂粒度采用筛分法测得。本发明中,wt%为质量分数。

[0045] 下面结合具体的实施例来进一步说明本发明的制备方法,但是本发明的范围不只限于这些实施例的范围。

[0046] 本发明中所用的市售粉状椰壳炭比表面积 $928\text{m}^2/\text{g}$ 、孔容 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,平均孔半径 1.1nm 、碘吸附值 700mg/g 、颗粒度200目。

[0047] 实施例1

[0048] 将固体氯化铝加入到蒸馏水中,同时加热并搅拌至溶解,得到溶液(a)。将浓氨水加入适量蒸馏水稀释成约10wt%稀氨水(b)。粉状椰壳炭加入葡萄糖水溶液中混合均匀,液体体积比为3:1,然后加水打浆,得到浆液(c)。在成胶罐中加入(a)并搅拌加热至60℃后,打开存有(b)的容器的阀门,控制10分钟之内将罐中体系滴加到pH=4.0,此时向罐中加入(c),继续滴加(b),控制30分钟内将罐内体系滴加到pH=8.0。保持温度为60℃,pH=8.0,老化1小时,将罐内物料进行过滤,洗涤至无氯离子,过滤,将滤饼在110℃下干燥10小时,得到载体材料A-1,然后在氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时,粉碎过筛得到粉末状载体J-1。成胶所用试剂的量列于表1。

[0049] 取粉末状载体J-1 100克,同含硝酸的胶溶液体接触形成糊膏,挤条成型,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时后,用含Pt-Ce的浸渍液浸渍,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时,得到催化剂A,其组成见表2。

[0050] 实施例2

[0051] 将固体硫酸铝加入到蒸馏水中,同时加热并搅拌至溶解,得到溶液(a)。将浓氨水加入适量蒸馏水稀释成约10wt%稀氨水(b)。粉状椰壳炭加入葡萄糖水溶液中混合均匀,液体体积比为3:1,然后加水打浆,得活性炭浆液(c)。取一成胶罐,罐中加入(a)并搅拌加热至60℃后,打开存有(b)的容器的阀门,控制10分钟之内将罐中体系滴加到pH=4.0,打开(c)容器的阀门,继续滴加(b),控制30分钟内将罐内体系滴加到pH=8.0,控制(c)的容器的阀门,保证此时滴加完成。保持温度为60℃,pH=8.0,老化1小时,将罐内物料进行过滤,洗涤至无硫酸根离子,过滤,将滤饼在110℃下干燥10小时,得到载体材料A-2,然后在氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时,粉碎过筛得到粉末状载体J-2。成胶所用试剂的量列于表1。

[0052] 取载体材料A-2 100克,同含硝酸的胶溶液体接触形成糊膏,挤条成型,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时后,用含Ru-Ce的浸渍液浸渍,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时,得到催化剂B,其组成见表2。

[0053] 实施例3

[0054] 将固体硫酸铝加入到蒸馏水中,同时加热并搅拌至溶解,得到溶液(a)。将固体偏铝酸钠配制浓度为250g Al₂O₃/L铝酸钠溶液(b)。将粉状椰壳炭加入蔗糖水溶液中混合均匀,液固体积比为3:1,然后加水打浆,得到浆液(c)。取一成胶罐,置入2L去离子水搅拌加热至60℃后加入浆液(c),同时打开存有(a)、(b)的容器的阀门,控制体系的pH=8.0,控制45分钟内将(a)滴完,关闭阀门。保持温度为60℃,pH=8.0,老化1小时,将罐内物料进行过滤,洗涤至无硫酸根离子,过滤,将滤饼在110℃下干燥10小时,得到载体材料A-3,然后在氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时,粉碎过筛得到粉末状载体J-3。成胶所用试剂的量列于表1。

[0055] 取载体材料A-3 100克,同含硝酸的胶溶液体接触形成糊膏,挤条成型,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时后,用含Ru-Ce的浸渍液浸渍,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时,得到催化剂C,其组成见表2。

[0056] 实施例4

[0057] 将固体氯化铝加入到蒸馏水中,同时加热并搅拌至溶解,得到溶液(a)。将浓氨水加入适量蒸馏水稀释成约10wt%稀氨水(b)。粉状椰壳炭加入葡萄糖水溶液中混合均匀,液固体积比为3:1,然后加水打浆,得活性炭浆液(c)。在成胶罐中加入(a)并搅拌加热至60℃后,打开存有(b)的容器的阀门,控制10分钟之内将罐中体系滴加到pH=4.0,此时向罐中加入(c),继续滴加(b),控制30分钟内将罐内体系滴加到pH=8.0。保持温度为60℃,pH=8.0,老化1小时,将罐内物料进行过滤,洗涤至无氯离子,过滤,将滤饼在110℃下干燥10小时,得到载体材料A-4,然后在氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时,粉碎过筛得到粉末状载体J-4。成胶所用试剂的量列于表1。

[0058] 取载体材料A-4 100克,同含硝酸的胶溶液体接触形成糊膏,挤条成型,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时后,用含Ru-Ce的浸渍液浸渍,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时,得到催化剂D,其组成见表2。

[0059] 实施例5

[0060] 将固体硫酸铝加入到蒸馏水中,同时加热并搅拌至溶解,得到溶液(a)。将浓氨水加入适量蒸馏水稀释成约10wt%稀氨水(b)。粉状椰壳炭加入葡萄糖水溶液中混合均匀,液固体积比为3:1,然后加水打浆,得活性炭浆液(c)。取一成胶罐,罐中加入(a)并搅拌加热至60℃后,打开存有(b)的容器的阀门,控制10分钟之内将罐中体系滴加到pH=4.0,打开(c)容器的阀门,继续滴加(b),控制30分钟内将罐内体系滴加到pH=8.0,控制(c)的容器的阀门,保证此时滴加完成。保持温度为60℃,pH=8.0,老化1小时,将罐内物料进行过滤,洗涤至无硫酸根离子,过滤,将滤饼在110℃下干燥10小时,得到载体材料A-5,然后在氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时,粉碎过筛得到粉末状载体J-5。成胶所用试剂的量列于表1。

[0061] 取载体材料A-5 100克,同含硝酸的胶溶液体接触形成糊膏,挤条成型,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时后,用含Pt-La的浸渍液浸渍,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时,得到催化剂E,其组成见表2。

[0062] 实施例6

[0063] 重复实施例2的合成,在成胶过程中不添加糖类,制得催化剂载体材料A-6和粉末状载体J-6。

[0064] 成型催化剂制备同实施例2,得到成型催化剂F,其组成见表2。

[0065] 实施例7

[0066] 重复实施例3的合成,在成胶过程中不添加糖类,制得催化剂载体材料A-7和粉末状载体J-7。

[0067] 成型催化剂制备同实施例3,得到成型催化剂G,其组成见表2。

[0068] 对比例1

[0069] 重复实施例2的合成,在成胶过程中不添加活性炭及糖类,制得对比催化剂载体材料PA-1和粉末状载体DF-1,其外观白色。

[0070] 成型催化剂制备同实施例2,得到成型催化剂DA,其组成见表2。

[0071] 对比例2

[0072] 将实施例2中所用的活性炭100克,同含硝酸的胶溶液体接触形成糊膏,挤条成型,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时后,得到载体,其外观为黑色。然后采用实施例2的方法浸渍活性金属组分,得到催化剂DB,其组成见表2。

[0073] 对比例3

[0074] 将实施例2中所用的活性炭同载体材料PA-1物理混合,同含硝酸的胶溶液体接触形成糊膏,挤条成型,然后在110℃下干燥10小时,氮气保护下在550℃条件下焙烧5小时后,得到载体,其中活性炭含量为50wt%,氧化铝含量为50wt%,其外观黑色。然后采用实施例2的方法浸渍活性金属组分,得到催化剂DC,其组成见表2。

[0075] 表1 成胶用试剂质量

载体材料编号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	PA-1
硝酸, g	146.9	98.9	112	151.9	98.9	98.9	112	98.9
糖, g	13	34	64	14	33	-	-	-
活性炭, g	241	271	310	249	403	271	310	-

[0076] 表2 催化剂的组成和性质

催化剂编号	A	B	C	D	E	F	G	DA	DB	DC
Pt, wt%	0.44	-	-	-	0.21	-	-	-	-	-
Ru, wt%	-	0.42	0.28	0.43	-	0.44	0.21	0.31	0.48	0.25
Co, wt%	-	-	-	-	0.52	-	-	-	-	-
Ce, wt%	9.52	9.42	9.37	10.10	-	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10
比表面积, m ² /g	440	563	671	439	533	539	640	267	377	437
孔容, cm ³	0.55	0.54	0.54	0.55	0.42	0.51	0.51	0.70	0.51	0.49
堆积密度, g/cm ³	2.50	1.98	1.69	2.47	1.59	1.75	1.64	2.34	0.8	1.61
湿耗率, wt%	0.36	0.69	0.72	0.61	0.78	0.84	0.83	0.32	4.20	0.34
粒度, mm	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0078] [0079] 由表2中催化剂性质可以看出,采用糖类处理活性炭后得到的催化剂性质得到了改善。

[0080] 由本发明实施例所得的载体材料和载体的外观均为灰白色,无明显的黑色,说明活性炭成为载体材料和载体的核。

[0081] 本发明中,采用X射线光电子能谱法(XPS)对实施例和对比例1所得载体材料表面的元素进行分析。由分析结果可见,实施例所得载体材料A-1~A-7表面的元素组成与PA-1组成基本相同,均有微量的元素碳。这进一步说明,本发明的载体材料是以活性炭为核,以氧化铝干胶为壳。

[0082] 使用模拟废水进行催化剂评价。

[0083] 配制亚硫酸钠废水,COD为12000mg/L溶液pH为6~7,在小型连续反应器中进行评价。在处理温度45℃,体积空速2.0h⁻¹,气液体积比200的反应条件对该废水进行连续催化湿式空气氧化处理。处理结果列于表3。

[0084] 表3 评价结果

[0085]

催化剂编号	B	F	G	DA	DB	DC
COD去除率, %	98.0	95.6	95.1	84.4	96.0	93.1

[0086] 从评价结果可以看出,经处理后的废水COD有了明显降低,对含酚废水的COD去除率都在90%以上。连续运转1000h后,评价结果列于表4。

[0087] 表4 稳定性评价结果

催化剂编号	B	F	G	DA	DB	DC
COD去除率, %	96.8	93.2	92.4	81.4	65.9	90.8

[0089] 由表4结果可以看出,催化剂使用1000h后,使用本发明方法制备的催化剂活性基本没有变化,具有良好的稳定性。

[0090] 本发明使用具有优异催化活性的贵金属作为活性组分,添加稀土金属作为助剂,稀土金属与贵金属具有良好的协调作用,增加了催化剂的稳定性和活性且降低了成本,具有很好的应用前景。