



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101607203 B

(45) 授权公告日 2011.05.18

(21) 申请号 200910100862.0

B01D 53/70(2006.01)

(22) 申请日 2009.07.16

A62D 3/00(2007.01)

(73) 专利权人 浙江大学

A62D 101/28(2007.01)

地址 310027 浙江省杭州市浙大路 38 号

审查员 李征

(72) 发明人 侯田锋 樊孝玉 张孝彬 杨杭生

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 韩介梅

(51) Int. Cl.

B01J 23/847(2007.01)

B01J 23/34(2006.01)

B01J 23/22(2006.01)

B01J 23/30(2006.01)

B01J 23/10(2006.01)

B01J 23/28(2006.01)

B01J 37/04(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

用于脱除二噁英类芳族卤代化合物的催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明的用于脱除二噁英类芳族卤代化合物的催化剂是以二氧化钛和碳纳米管为载体,以钒和过渡金属为活性成份的催化剂,各组分重量百分比含量为:钒 0.1%~6%、过渡金属 1%~15%,碳纳米管 0.1%~10%,余量为二氧化钛,上述的过渡金属为 Mn、Fe、W、Co、Ni、Cu、Cr 或 Mo。本发明的催化剂不含任何贵金属,原料易得,使用双载体增大了催化剂的表面积,具有高的脱除二噁英类芳族卤代化合物的转化率。采用高能球磨法来制备,制备工艺及所用设备非常简单,无污染,适用于工业化大规模生产,很容易商业化。

1. 用于脱除二恶英类芳族卤代化合物的催化剂,其特征在于它是以二氧化钛和碳纳米管为载体,以钒和过渡金属为活性成份的催化剂,各组分重量百分比含量为:钒 0.1%~6%、过渡金属 1%~15%,碳纳米管 0.1%~10%,余量为二氧化钛,上述的过渡金属为 Mn、Fe、W、Co、Ni、Cu、Cr 或 Mo,各组分含量之和为 100%。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂的制备方法,其特征在于步骤如下:

按催化剂各组分含量称取偏钒酸铵、过渡金属的盐、锐钛矿型二氧化钛和碳纳米管,先将偏钒酸铵,过渡金属的盐和锐钛矿型二氧化钛在球磨罐中球磨混合 1-5h;然后,将球磨后的混合物在空气中 350-600℃煅烧 1-5h;再将经过煅烧的混合物和碳纳米管在球磨罐中球磨 1-3h,上述的过渡金属的盐为含 Mn、Fe、W、Co、Ni、Cu、Cr 或 Mo 元素的盐。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂的制备方法,其特征在于步骤如下:

按催化剂各组分含量称取偏钒酸铵、过渡金属的盐、锐钛矿型二氧化钛和碳纳米管,先将偏钒酸铵,过渡金属的盐和锐钛矿型二氧化钛放入球磨混合 1-5h,然后,加入碳纳米管再球磨 1-3h,所说的过渡金属的盐为含 Mn、Fe、W、Co、Ni、Cu、Cr 或 Mo 元素的盐。

用于脱除二恶英类芳族卤代化合物的催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及脱除二恶英类芳族卤代化合物的催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 在中国,随着城市化的进程和人们生活水平的提高,产生了越来越多的工业垃圾和生活垃圾,而越来越多的垃圾通过焚烧来处理。但焚烧温度低于 800℃,塑料之类的含氯垃圾不完全燃烧,极易生成二恶英类持久性有机污染物;二恶英类随烟雾扩散到大气中,同时在制造包括农药在内的化学物质,尤其是氯系化学物质,象杀虫剂、除草剂、木材防腐剂、落叶剂、多氯联苯等产品的过程中也会产生二恶英,产生大气污染。

[0003] 二恶英(它是主要空气污染物之一)是通过氧连接在一起的两个苯环的有机化合物,是包含 75 种异构形式的多氯二苯并二恶英 polychlorinateddibenzo-p-dioxin(简称 PCDDs)和包含 135 种异构形式的多氯化氧芴类化合物(PCDFs)的通用名。此类化合物表达不同的慢性毒性以及急性毒性,普遍被确认为产生其他影响如免疫毒素、生殖系统毒性和致癌作用等的有害物质,导致产生二恶英的起源包括但不限于:(1) 位于居民区如城市内或附近的焚化设施,(2) 工业过程如钢铁工程、金属炼制,(3) 纸浆生产,(4) 汽车排放和(5) 生产和管理化学品如农药或氯酚的化学工业等。在作为产生二恶英的典型场所的焚化设施的情况下,如果垃圾燃烧器内有足量的氧气使废物完全燃烧产生二氧化碳和水则可以防止产生二恶英,但当焚化时间较短和所需氧气不足时,会导致不完全燃烧而产生二恶英的前驱体,然后通过所述前体与氯反应产生二恶英。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种用于脱除二恶英类芳族卤代化合物的催化剂及其制备方法。

[0005] 本发明的用于脱除二恶英类芳族卤代化合物的催化剂,是以二氧化钛和碳纳米管为载体,以钒和过渡金属为活性成份的催化剂,各组分重量百分比含量为:钒 0.1%~6%、过渡金属 1%~15%,碳纳米管 0.1%~10%,余量为二氧化钛,上述的过渡金属为 Mn、Fe、W、Co、Ni、Cu、Cr 或 Mo,各组分含量之和为 100%。

[0006] 本发明的用于脱除二恶英类芳族卤代化合物的催化剂的制备方法,有以下两种技术方案。

[0007] 方案 1,用于脱除二恶英类芳族卤代化合物的催化剂的制备方法,步骤如下:

[0008] 按催化剂各组分含量称取偏钒酸氨、过渡金属的盐、锐钛矿型二氧化钛和碳纳米管,先将偏钒酸氨,过渡金属的盐和锐钛矿型二氧化钛在球磨罐中球磨混合 1-5h;然后,将球磨后的混合物在空气中 350-600℃煅烧 1-5h;再将经过煅烧的混合物和碳纳米管在球磨罐中球磨 1-3h,上述的过渡金属的盐为含 Mn、Fe、W、Co、Ni、Cu、Cr 或 Mo 元素的盐。

[0009] 方案 2,用于脱除二恶英类芳族卤代化合物的催化剂的制备方法,步骤如下:

[0010] 按催化剂各组分含量称取偏钒酸氨、过渡金属的盐、锐钛矿型二氧化钛和碳纳米

管,先将偏钒酸氨,过渡金属的盐和锐钛矿型二氧化钛放入球磨混合 1-5h,然后,加入碳纳米管再球磨 1-3h,所说的过渡金属的盐为含 Mn、Fe、W、Co、Ni、Cu、Cr 或 Mo 元素的盐。

[0011] 本发明中,所说的碳纳米管可以是单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。所说的钒选自偏钒酸氨。

[0012] 本发明的有益效果在于:

[0013] (1) 本发明的催化剂不含任何贵金属,原料易得,使用双载体增大了催化剂的表面积,脱除效率高。

[0014] (2) 不论是采用方案 1 还是方案 2 制备获得的催化剂,在 200℃~450℃ 的反应温度和 1000~36000h⁻¹ 的废气空速下,具有高的脱除二恶英类芳族卤代化合物的转化率。

[0015] (3) 本发明生产工艺及所用设备非常简单,无污染,适用于工业化大规模生产,很容易商业化。

具体实施方式

[0016] 实施例 1

[0017] 在 50ml 的球磨罐中,加入 0.04 克偏钒酸氨 (NH₄VO₃)、6 克碳酸锰 (MnCO₃) 和 32.36 克锐钛矿型二氧化钛 (TiO₂),在 QM-C1300 行星球磨机上,300r/min 球磨 3h 后,在空气中 600℃ 条件下煅烧 1h,再将经过煅烧的混合物和 0.04 克多壁碳纳米管 (CNTs),300r/min 球磨 1h,得到钒-锰/氧化钛-多壁碳纳米管催化剂 [V-Mn/TiO₂-CNTs],该催化剂含有(重量百分比):钒 0.1%、锰 15%、碳纳米管 0.1%,氧化钛 84.8%。

[0018] 该催化剂脱除氯苯的转化率见表 1。

[0019] 实施例 2

[0020] 在 50ml 的球磨罐中,加入 2 克偏钒酸氨 (NH₄VO₃)、4 克三氧化二钨 (W₂O₃) 和 32.4 克锐钛矿型二氧化钛 (TiO₂),在 QM-C 1300 行星球磨机上,300r/min 球磨 3h 后,在空气中 500℃ 条件下煅烧 3h,再将经过煅烧的混合物和 1.6 克多壁碳纳米管 (CNTs),300r/min 球磨 2h,得到钒-钨/氧化钛-多壁碳纳米管催化剂 [V-W/TiO₂-CNTs],该催化剂含有(重量百分比):钒 5%、钨 10%、碳纳米管 4%,氧化钛 81%。

[0021] 该催化剂脱除氯苯的转化率见表 1。

[0022] 实施例 3

[0023] 在 50ml 的球磨罐中,加入 2.4 克偏钒酸氨 (NH₄VO₃)、0.4 克氧化铈 (CeO₂) 和 35.6 克锐钛矿型二氧化钛 (TiO₂),在 QM-C1300 行星球磨机上,300r/min 球磨 3h 后,在空气中 350℃ 条件下煅烧 5h,再将经过煅烧的混合物和 4 克多壁碳纳米管 (CNTs),300r/min 球磨 3h,得到钒-铈/氧化钛-多壁碳纳米管催化剂 [V-Ce/TiO₂-CNTs],该催化剂含有(重量百分比):钒 6%、铈 1%、碳纳米管 10%,氧化钛 83%。

[0024] 该催化剂脱除氯苯的转化率见表 1。

[0025] 实施例 4

[0026] 在 50ml 的球磨罐中,加入 0.04 克偏钒酸氨 (NH₄VO₃)、6 克碳酸钴 (CoCO₃) 和 32.36 克锐钛矿型二氧化钛 (TiO₂),在 QM-C1 300 行星球磨机上,300r/min 球磨 3h,然后,再加入多壁碳纳米管 (CNTs)0.04 克,300r/min 球磨 1h,得到钒-钴/氧化钛-多壁碳纳米管催化剂 [V-Co/TiO₂-CNTs],该催化剂含有(重量百分比):钒 0.1%、钴 15%、碳纳米管 0.1%,氧

化钛 84.8%。

[0027] 该催化剂脱除氯苯的转化率见表 1。

[0028] 实施例 5

[0029] 在 50ml 的球磨罐中,加入 2 克偏钒酸氨 (NH_4VO_3)、4 克碳酸钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和 32.4 克锐钛矿型二氧化钛 (TiO_2),在 QM-C1300 行星球磨机上,300r/min 球磨 3h,然后,再加入多壁碳纳米管 (CNTs) 1.6 克,300r/min 球磨 2h,得到钒-钼/氧化钛-多壁碳纳米管催化剂 [V-Mo/ TiO_2 -CNTs],该催化剂含有(重量百分比):钒 5%、钼 10%、碳纳米管 4%,氧化钛 81%。

[0030] 该催化剂脱除氯苯的转化率见表 1。

[0031] 实施例 6

[0032] 在 50ml 的球磨罐中,加入 2.4 克偏钒酸氨 (NH_4VO_3)、0.4 克三氧化二铁 (Fe_2O_3) 和 35.6 克锐钛矿型二氧化钛 (TiO_2),在 QM-C1 300 行星球磨机上,300r/min 球磨 3h,然后,再加入多壁碳纳米管 (CNTs) 4 克,300r/min 球磨 1h,得到钒-铁/氧化钛-多壁碳纳米管催化剂 [V-Fe/ TiO_2 -CNTs],该催化剂含有(重量百分比):钒 6%、铁 1%、碳纳米管 10%,氧化钛 83%。

[0033] 该催化剂脱除氯苯的转化率见表 1。

[0034] 表 1 为本发明的催化剂脱除氯苯的转化率及条件

[0035]

实例	催化剂	煅烧温度 (°C)	废气空速 h^{-1}	转化率 (%)	反应温度 (°C)
1	V-Mn/TiO ₂ -CNTs	600	1000	42.9	150
				71.03	200
				71.81	250
				94.42	300
2	V-W/TiO ₂ -CNTs	500	20000	40.33	150
				58.61	200
				63.38	250
				94.2	300
3	V-Ce/TiO ₂ -CNTs	350	36000	41.3	150
				53.06	200
				54.32	250
				94.13	300
4	V-Co/TiO ₂ -CNTs		1000	38.14	150
				42.61	200
				51.36	250
				92.33	300
5	V-Mo/TiO ₂ -CNTs		20000	37.45	150
				40.87	200
				51.95	250
				91.42	300
6	V-Fe/TiO ₂ -CNTs		36000	35.99	150
				40.19	200
				50.61	250
				90.56	300