

(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
2023年12月21日 (21.12.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/241737 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/10 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01) *B01J 37/34* (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) *B01D 53/44* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/111406

(22) 国际申请日: 2023年8月7日 (07.08.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

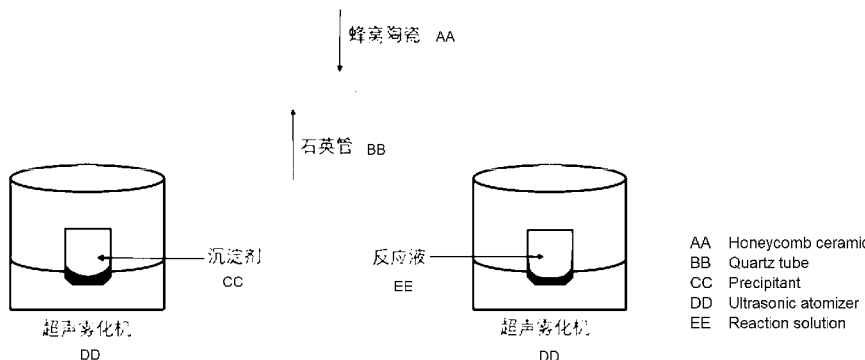
(30) 优先权:
202211174148.8 2022年9月26日 (26.09.2022) CN

(71) 申请人: 常州大学 (CHANGZHOU UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国江苏省常州市武进区湖塘镇漏湖中路21号, Jiangsu 213164 (CN)。

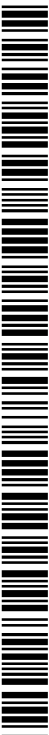
(72) 发明人: 李霞章 (LI, Xiazhang); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇漏湖中路21号, Jiangsu 213164 (CN)。姚超 (YAO, Chao); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇漏湖中路21号, Jiangsu 213164 (CN)。左士祥 (ZUO, Shixiang); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇漏湖中路21号, Jiangsu 213164 (CN)。业绪华 (YE, Xuhua); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇漏湖中路21号, Jiangsu 213164 (CN)。吴凤芹 (WU, Fengqin); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇漏湖中路21号, Jiangsu 213164 (CN)。桂豪冠 (GUI, Haoguan); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇漏湖中路21号, Jiangsu 213164 (CN)。鲁光辉 (LU, Guanghui); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇漏湖中路21号, Jiangsu 213164 (CN)。王亮 (WANG, Liang); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇漏湖中路21号, Jiangsu 213164 (CN)。徐泽跃 (XU, Zeyue); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇漏湖中路21号, Jiangsu 213164 (CN)。

(54) Title: HONEYCOMB CATALYST PREPARED BY UTILIZING ULTRASONIC DOUBLE-ATOMIZATION METHOD, AND USE OF SAME FOR CATALYTIC OXIDATIVE DEGRADATION OF VOCs

(54) 发明名称: 一种利用超声双雾化法制备蜂窝催化剂及其催化氧化降解VOCs的用途



(57) Abstract: A honeycomb catalyst prepared by utilizing an ultrasonic double-atomization method, and the use of same for the catalytic oxidative degradation of VOCs. The method comprises: firstly, carrying out nitric acid acidification and ethanol hydrothermal activation after a honeycomb carrier is pretreated; weighing a soluble inorganic metal salt solution as a reaction solution, taking ammonia water as a precipitant, and respectively placing the reaction solution and a solution of the precipitant in an ultrasonic atomization device for atomization; and introducing a mist into a closed reactor provided with a surface-treated honeycomb carrier, wherein micro-mist droplets collide in the air and are subjected to a contact reaction on the surface of the honeycomb carrier, so as to produce a hydroxide precursor on the surface of the honeycomb, and then drying and calcining same to obtain a honeycomb-supported transition metal oxide monolithic catalyst. The method is simple in terms of process, and is green and economical; and particles of the active component of the prepared honeycomb catalyst are fine and uniform, and have good adhesion to the carrier, a great specific surface area, and good catalytic oxidative degradation performance on VOC gases.



WO 2023/241737 A1

- (74) 代理人:常州市英诺创信专利代理事务所(普通合伙)(**CHANGZHOU INNOVATION PATENT AGENCY**);中国江苏省常州市武进区湖塘镇人民中路151号2号楼4楼, Jiangsu 213161 (CN)。
- (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行,在收到该修改后将重新公布(细则48.2(h))。
- 根据申请人的请求,在条约第21条(2)(a)所规定的期限届满之前进行。

(57) 摘要:一种利用超声双雾化法制备蜂窝催化剂及其催化氧化降解VOCs的用途。先将蜂窝载体前处理后进行硝酸酸化、乙醇水热活化,称取可溶性无机金属盐溶液为反应液,以氨水作为沉淀剂,将反应液和沉淀剂溶液分别置于超声雾化装置中雾化,雾气通入置有表面处理的蜂窝载体的密闭反应器中,微型雾液滴在空中碰撞并在蜂窝载体表面接触反应,在蜂窝表面生成氢氧化物前驱体,干燥,煅烧,得到蜂窝负载过渡金属氧化物整体式催化剂。该方法工艺简单、绿色经济,制得蜂窝催化剂活性组分的颗粒细小均匀、与载体粘附性好、比表面积大,对VOCs气体的催化氧化降解性能良好。

一种利用超声双雾化法制备蜂窝催化剂及其催化氧化降解 VOCs 的用途

技术领域

本发明属于环境保护领域中整体式催化剂制备技术领域，具体涉及蜂窝陶瓷负载金属氧化物整体式催化剂的制备方法和其应用。

技术背景

随着石油化工、喷涂、制鞋业和印刷等行业的迅速发展，以芳烃类有机物为代表的挥发性有机化合物(VOCs)排放量逐渐增加，对环境、动植物生长及人类健康构成很大威胁。目前，去除挥发性有机化合物的方法有吸附法、直接焚烧法、光催化法、催化氧化法，催化氧化技术因具有净化率高、无二次污染、能耗低的特点成为当前有机废气治理行业的研究热点，而制备廉价高效的催化剂又是催化氧化技术的核心。

钴锰等过渡金属氧化物因表现出优良的催化氧化活性,且具备经济实用、效率高、使用方便等优点,被广泛应用于降解 VOCs。与粉末催化剂相比，整体式催化剂由许多狭窄、直的或是弯曲的平行通道的整体结构组成，传质速度快、放大效应小、床层压降低，循环利用率高，具有超越传统颗粒催化剂的优越性能，接近工程化实际条件等优点。

目前通常采用涂覆法制备整体式催化剂，但涂覆易造成催化剂载体表面涂覆不均匀，粘附性差。还存在超声波雾化法在载体上沉积活性组分。专利 CN 108187672A 发明了一种基于超声波雾化技术

制备的甲醛净化及制备方法，将含有活性组分和助剂的混合溶液置于的雾化池，溶液雾化后由载气(空气)带入石英管，与多孔材料接触反应，反应后产物经过干燥、焙烧、还原，即得甲醛净化材料。专利 CN 113663707A 提供了一种宏量制备多种甲醛分解催化剂的方法，首先将金属前驱体倒入溶剂中溶解，再加入有机配合物并搅拌均匀，得到配合物溶液；将准备好的催化剂载体材料铺平，通过雾化器将配合物溶液沉积于催化剂载体材料表面；最后烘干并煅烧，得到常温下分解甲醛的催化剂。这些技术超声单雾化的前驱悬浊液已是氢氧化物，或者是添加了有机粘结剂试剂，在蜂窝表面氧化物颗粒粒径较大、分散性较差，会团聚。限制了其催化活性位的暴露催化剂活性组分。

超声双雾化技术在材料制备方面已得到应用，如超声雾化法制备单分散纳米 CeO_2 ，将反应溶液和沉淀剂分别雾化，使其两种雾滴在空中相遇发生沉淀反应，该方法可使反应液和沉淀剂达到微观充分混合，将化学反应局限在液滴的微小区域形成微反应器，有利于形成大量微细晶核，在纳米粉末材料制备方面具有一定优势，但双超声雾化制粉体是在开放式空中反应微区，反应雾滴沉降到烧杯收集后去煅烧后即可得到，如果用于开放空间，液滴沉积效果差，收集率较差，且粒径均匀性不理想。

本发明提供一种超声双雾化工艺制备蜂窝负载整体式催化剂技术，该技术设备简单，不添加有机粘结剂，反应液和沉淀剂分别雾化再通入反应器中，绿色经济，活性组分颗粒较小、分布均匀、粘

附性好、收集率高，且无需将载体研磨成细小颗粒，蜂窝载体具有较好的热传质性能、较高的机械强度，VOCs 在蜂窝孔道中具有足够的停留时间，蜂窝孔道暴露更多的活性位点，增大活性组分与 VOCs 接触面积。最后，反应液和沉淀剂可以回收再利用，绿色经济，具有工业化利用的潜力。

发明内容

为了解决整体式催化剂存在的上述问题，对蜂窝载体先进行酸处理，后进行醇活化，在处理后的蜂窝载体上利用超声双雾化的方法，将钴锰等过渡金属氧化物负载在蜂窝陶瓷制成整体式催化剂。具体包括：反应前驱体形成的细小雾滴在处理后的蜂窝陶瓷孔道表面上接触、沉积，再经煅烧生成钴锰等过渡金属氢氧化物，从而制成蜂窝负载金属氧化物整体式催化剂。

为实现本发明的目的，采用的技术方案：

(1) 前处理蜂窝：将蜂窝清洗并吹扫孔道及表面，再置于烘箱中烘干。

(2) 蜂窝表面改性：将蜂窝置于硝酸溶液中酸化，取出后清洗干净再自然晾干，将蜂窝置于水热反应釜中，加入适量乙醇，水热活化再取出后自然晾干。

本发明先酸处理蜂窝再利用醇活化，可以有效解决超声双雾化和原蜂窝载体之间的协同性不足，收集率较差的问题。其中醇活化针是对超声双雾化气相反应的不足所进行的调整的。有利于金属离子和和氢氧根离子在载体表面沉积和接触。生成更多氧空位缺陷利

于催化氧化反应。

(3) 将可溶性过渡金属无机盐溶于去离子水中，再充分搅拌置于烧杯中。

(4) 将沉淀剂氨水即 28%的浓氨水溶液稀释至 0.6mol/L-4.8mol/L。

(5) 将两种反应溶液分别置于超声雾化装置中雾化，蜂窝置于特制的石英玻璃反应器中，利用超声雾化装备系统将得到的前驱体溶液雾化成小雾滴，雾滴通过管路进入反应器中，在蜂窝载体孔道表面接触并迅速反应，继而在蜂窝表面生成氢氧化物前驱物。

(6) 将超声雾化结束的蜂窝整体式催化剂置入鼓风干燥箱中烘干，再置于马弗炉中煅烧 1h-5h，即可得到蜂窝负载过渡金属氧化物整体式催化剂。

本发明蜂窝为凹凸棒石蜂窝、堇青石蜂窝、莫来石、碳化硅蜂窝中的一种，初步水洗蜂窝后，烘干时间为 3-7h；

进一步，步骤(2)硝酸溶液质量浓度为 5%-15%，酸化时间为 6 h-18 h。步骤(2)的乙醇溶液为 25%-75%，水热活化温度为 120-180℃、时间为 6-18 h；硝酸溶液和乙醇溶液的用量，完全淹没蜂窝载体即可；

进一步，步骤(3)可溶性无机金属盐为硝酸盐、硫酸盐、氯化物；如硝酸钴/锰/铈/镍/锌、硫酸钴/锰/铈/镍/锌、醋酸钴/锰/铈/镍/锌等。可溶性无机盐摩尔浓度为 0.10-0.40mol/L；可溶性无机盐和氨水两者之间的摩尔浓度比为 1:x，其中 $3 < x < 12$ ；

进一步，步骤（5）超声雾化器的震荡频率为 1.7-2.4MHz；超声雾化的时间为 1-5h；

进一步，步骤（6）马弗炉煅烧温度为 300-800℃，升温速率为 2-5℃/min；煅烧时间为 1-5h；煅烧完毕后随炉降温至室温。

将本发明制备的蜂窝整体式催化剂，放入反应炉中，通过 N₂ 鼓泡对二甲苯，空气作为平衡气，同时通入固定床反应装置，之后反应炉升温，催化氧化降解对二甲苯并评估其催化活性。

与现有技术相比，本发明的有益效果为：先对蜂窝载体进行酸处理，增大蜂窝的比表面积，为羟基、活性组分的均匀分布提供更多的附着位点。再对蜂窝载体进行醇活化，使得蜂窝表面有大量羟基基团，沉积提供良好的反应环境。最后采用超声双雾化技术制备蜂窝整体式催化剂，活性组分原位生长在蜂窝载体表面，本发明氧化物纳米颗粒收集效率更高，粒径均匀、且无团聚现象，不仅是利于分散，还有提升活性组分与蜂窝载体的结合强度，生成更多氧空位缺陷利于催化氧化反应，催化氧化 VOCs 活性更高。

附图说明

图一为蜂窝载体改性前后的红外光谱谱图；

图二为实施例 1-3 中的蜂窝，分别为 Co₃O₄/蜂窝陶瓷、Mn₃O₄/蜂窝陶瓷和 CeO₂/蜂窝陶瓷的 XRD 图；

图三为实施例 1 得到的 Co₃O₄/蜂窝陶瓷表面的扫描电镜照片；

图四为实施例 1 得到的 Co₃O₄/蜂窝陶瓷表面的光学显微镜照片；

图五为本发明所述的超声双雾化制备蜂窝催化剂的简要示意图。

实施例一

1. 先将原蜂窝清洗晾干，再放入质量分数 8%的硝酸溶液中酸化，清洗晾干，最后将蜂窝置于反应釜中，加入质量分数 50%的乙醇溶液至淹没蜂窝载体，水热活化再取出晾干。
2. 称取 1.45g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20ml 蒸馏水中，30℃水热搅拌 10min，即反应液，其摩尔浓度为 0.25mol/L。再取 2ml 浓氨水溶液稀释于 20ml 蒸馏水中，即沉淀剂，其摩尔浓度为 1.5 mol/L。其中摩尔浓度 $[\text{Co}^{2+}]:[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 为 1:6;
3. 将经表面改性后的蜂窝置于石英玻璃反应器中，再将反应液和沉淀剂分别置于超声雾化装置中雾化，将雾化后的液滴通入反应器中，液滴在蜂窝载体表面接触并反应，继而蜂窝表面生成氢氧化物，其中超声雾化器的震荡频率为 2.0 MHz，超声雾化的时间为 3 h;
4. 将蜂窝样品置入鼓风干燥箱中烘干，再置于马弗炉中 500 °C煅烧 2h，升温速率 2°C/min，即可得到 Co_3O_4 /蜂窝整体式催化剂;
5. 最后将 Co_3O_4 /蜂窝置于评价装置的石英管中，通过 N_2 鼓泡对二甲苯，空气作为平衡气，同时通入反应装置，测试初始浓度，之后反应炉升温，每隔 10°C记录实时浓度，计算对二甲苯的降解率，一般通过降解率达到 90%的温度高低作为评价降解对二甲苯的能力即 T_{90} 。经过上述方法测试 Co_3O_4 /蜂窝陶瓷复合材料的 $T_{90}=318$ °C。

实施例二

1. 先将原蜂窝清洗晾干，再放入 5%的硝酸溶液中酸化，清洗晾干，最后将蜂窝置于反应釜中，加入 35%的乙醇溶液至淹没蜂窝载体，水热活化再取出晾干。
2. 首先称取 2.17 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20ml 蒸馏水中，30℃水热搅拌 10min，即反应液，其摩尔浓度为 0.25mol/L。再取 3 ml 浓氨水溶液稀释于 20ml 蒸馏水中，即沉淀剂，其摩尔浓度为 2.25mol/L。其中摩尔浓度 $[\text{Ce}^{2+}]:[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 为 1:9；
3. 将经表面改性后的蜂窝置于石英玻璃反应器中，再将反应液和沉淀剂分别置于超声雾化装置中雾化，将雾化后的液滴通入反应器中，液滴在蜂窝载体表面接触并反应，继而蜂窝表面生成氢氧化物，其中超声雾化器的震荡频率为 1.7 MHz，超声雾化的时间为 5 h；
4. 将蜂窝样品置入鼓风干燥箱中烘干，再置于马弗炉中 800 °C煅烧 2h，升温速率 3 °C/min，即可得到 CeO_2 蜂窝整体式催化剂；
5. 最后将 CeO_2 /蜂窝置于评价装置的石英管中，评价催化氧化降解对二甲苯如实施例一。经过上述方法测试 CeO_2 /蜂窝陶瓷复合材料的 T_{90} 为 325 °C。

实施例三

1. 先将原蜂窝清洗晾干，再放入 10%的硝酸溶液中酸化，清洗晾干，最后将蜂窝置于反应釜中，加入 50%的乙醇溶液至淹没蜂窝载体，水热活化再取出晾干。
2. 首先称取 1.26 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20ml 蒸馏水中，30℃水热搅

- 拌 10min,
3. 即反应液, 其摩尔浓度为 0.25mol/L。再取 1 ml 浓氨水溶液稀释于 20ml 蒸馏水中, 即沉淀剂, 其摩尔浓度为 0.75mol/L。其中摩尔浓度 $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]$ 为 1:3;
 4. 将经表面改性后的蜂窝置于石英玻璃反应器中, 再将反应液和沉淀剂分别置于超声雾化装置中雾化, 将雾化后的液滴通入反应器中, 液滴在蜂窝载体表面接触并反应, 继而蜂窝表面生成氢氧化物, 其中超声雾化器的震荡频率为 2.4 MHz, 超声雾化的时间为 1 h;
 5. 将蜂窝样品置入鼓风干燥箱中烘干, 再置于马弗炉中 400 °C 煅烧 1 h, 升温速率 2°C/min, 即可得到 Mn_3O_4 蜂窝整体式催化剂。
 6. 最后将 Mn_3O_4 /蜂窝置于评价装置的石英管中, 评价催化氧化降解对二甲苯如实施例一。经过上述方法测试 Mn_3O_4 /蜂窝陶瓷复合材料的 T_{90} 为 328 °C。

实施例四

1. 先将原蜂窝清洗晾干, 再放入 12%的硝酸溶液中酸化, 清洗晾干, 最后将蜂窝置于反应釜中, 加入 75%的乙醇溶液至淹没蜂窝载体, 水热活化再取出晾干。
2. 首先称取 0.58 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20ml 蒸馏水中, 30°C 水热搅拌 10min, 即反应液, 其摩尔浓度为 0.10 mol/L。再取 0.8 ml 浓氨水溶液稀释于 20ml 蒸馏水中, 即沉淀剂, 其摩尔浓度为 0.60 mol/L。其中摩尔浓度 $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]$ 为 1:6;

3. 将经表面改性后的蜂窝置于石英玻璃反应器中，再将反应液和沉淀剂分别置于超声雾化装置中雾化，将雾化后的液滴通入反应器中，液滴在蜂窝载体表面接触并反应，继而蜂窝表面生成氢氧化物，其中超声雾化器的震荡频率为 2.0MHz，超声雾化的时间为 3 h；
4. 将蜂窝样品置入鼓风干燥箱中烘干，再置于马弗炉中 300℃煅烧 5h，升温速率 5℃/min，即可得到 NiO 蜂窝整体式催化剂；
5. 最后将 NiO/蜂窝置于评价装置的石英管中，评价催化氧化降解对二甲苯如实施例一。经过上述方法测试 NiO/蜂窝陶瓷复合材料的 $T_{90}=337^{\circ}\text{C}$ 。

实施例五

1. 先将原蜂窝清洗晾干，再放入 15%的硝酸溶液中酸化，清洗晾干，最后将蜂窝置于反应釜中，加入 15%的乙醇溶液至淹没蜂窝载体，水热活化再取出晾干。
1. 首先称取 2.33g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20ml 蒸馏水中，30℃水热搅拌 10min，即反应液，其摩尔浓度为 0.4mol/L。再取 5ml 浓氨水溶液稀释于 20ml 蒸馏水中，即沉淀剂，其摩尔浓度为 4.8 mol/L。其中摩尔浓度 $[\text{Co}^{2+}]:[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 为 1:12；
2. 将经表面改性后的蜂窝置于石英玻璃反应器中，再将反应液和沉淀剂分别置于超声雾化装置中雾化，将雾化后的液滴通入反应器中，液滴在蜂窝载体表面接触并反应，继而蜂窝表面生成氢氧化物，超声雾化器的震荡频率为 1.7 MHz，超声雾化的时间为 1 h；

3. 将蜂窝样品置入鼓风干燥箱中烘干，再置于马弗炉中 400 °C 煅烧 2h，升温速率 2 °C/min，即可得到 Co_3O_4 蜂窝整体式催化剂。

4. 最后将 Co_3O_4 /蜂窝置于评价装置的石英管中，评价催化氧化降解对二甲苯如实施例一。经过上述方法测试 Co_3O_4 /蜂窝陶瓷复合材料的 T_{90} 为 330 °C。

对比实施例一

将原蜂窝清洗、晾干，不作任何改性处理，其余实验步骤与实施例一均一致。最后将 Co_3O_4 /原蜂窝置于评价装置的石英管中，评价催化氧化降解对二甲苯如实施例一。经过上述方法测试 Co_3O_4 /原蜂窝陶瓷复合材料的 $T_{90}=390^\circ\text{C}$ 。

上述对比实施例一与实施例一相比，未经表面改性的原蜂窝载体催化剂收集率差，因为蜂窝载体表明光滑，粘附性较差，直接对原蜂窝进行超声双雾化沉积效果较差。实施例一先用硝酸酸化，清洗晾干后，再经乙醇活化蜂窝表面。改性后的蜂窝表面含有大量的羟基基团，减小蜂窝载体的水接触角，增加其表面能，提供良好的亲水性反应环境，有利于超声双雾化反应液离子的负载。同时，蜂窝表面改性可以提高蜂窝载体的吸附性，有利于 VOCs 气体的吸附，乙醇改性的亲水性时间较合理，随着使用时间的延长，小分子将很快解吸，亲水性消失，在超声双雾化阶段有利于活性组分的沉积和接触，且不会对催化氧化 VOCs 产生负面影响，因此，超声双雾化制备氧化物蜂窝整体式催化剂需要对蜂窝进行表面改性。图一为蜂窝载体改性前后的红外光谱谱图，表面改性后的蜂窝在波长 3600 cm^{-1}

左右有羟基振动。

对比实施例二

将原蜂窝清洗、晾干，再放入 8%的硝酸溶液中酸化，清洗晾干，不作醇活化处理，其余步骤与实施例一一致。最后将 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{H}$ -蜂窝整体式催化剂置于评价装置的石英管中，评价催化氧化降解对二甲苯如实施例一。经过上述方法测试 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{H}$ -蜂窝陶瓷复合材料的 $T_{90}=360^\circ\text{C}$ 。

上述对比实施例与实施例一相比，简单酸改性提高蜂窝载体表面的比表面积和孔容，但载体表面无明显的羟基活性基团可以促进超声双雾化液滴沉积、离子接触。因此需要先酸处理溶出表面的金属离子溶出后再进行醇活化。

对比实施例三

将原蜂窝清洗、晾干，不进行酸处理，直接将蜂窝置于反应釜中，加入 50%的乙醇溶液至淹没蜂窝载体，水热活化再取出晾干，其余步骤与实施例一一致。最后将 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{OH}$ -蜂窝整体式催化剂置于评价装置的石英管中，评价催化氧化降解对二甲苯如实施例一。经过上述方法测试 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{OH}$ -蜂窝陶瓷复合材料的 $T_{90}=350^\circ\text{C}$ 。

上述对比实施例与实施例一相比，仅醇活化处理蜂窝，因蜂窝表面有镁、铝等金属离子，如果不酸化只醇活化，表面羟基基团易与金属离子杂质结合，对后续超声双雾化蜂窝载体有影响。因此需要先酸处理溶出表面的金属离子溶出后再进行醇活化。

对比实施例四

1. 先将原蜂窝清洗晾干，再放入 8%的硝酸溶液中酸化，清洗晾干，最后将蜂窝置于反应釜中，加入 50%的乙醇溶液至淹没蜂窝载体，水热活化再取出晾干。
2. 先称取 1.45g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20ml 蒸馏水中，30℃水热搅拌 10min，其摩尔浓度为 0.25 mol/L；再取 2ml 浓氨水溶液稀释于 20ml 蒸馏水中，其摩尔浓度为 0.4mol/L，其中摩尔浓度 $[\text{Co}^{2+}]:[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 为 1:6；
3. 再向硝酸钴溶液中逐滴加入氨水溶液，65 °C水热搅拌 2h，得到反应前驱体溶液；
4. 将表面改性后的蜂窝浸渍在上述装有反应前驱体溶液的烧杯中，活性组分在蜂窝表面沉积，浸渍时间为 1-2h；
5. 将蜂窝样品置入鼓风干燥箱中烘干，再置于马弗炉中 500 °C煅烧 2h，升温速率 2°C/min，即可得到 Co_3O_4 蜂窝整体式催化剂；
6. 最后将 Co_3O_4 /蜂窝置于评价装置的石英管中，评价催化氧化降解对二甲苯如实施例一。经过上述方法测试 Co_3O_4 /蜂窝陶瓷复合材料的 $T_{90}=385^\circ\text{C}$ 。

上述对比实施例与实施例一相比，浸渍法易造成蜂窝表面活性组分粘附性差、分布不均匀，活性组分颗粒较大，且涂料损耗率大。故利用超声双雾化法制得的 Co_3O_4 /蜂窝整体式催化剂催化氧化降解对二甲苯性能更优。

对比实施例五

1. 先将原蜂窝清洗晾干，再放入 8%的硝酸溶液中酸化，清洗晾干，

最后将蜂窝置于反应釜中，加入 50%的乙醇溶液至淹没蜂窝载体，水热活化再取出晾干。

2. 先称取 $1.45\text{gCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20ml 蒸馏水中， 30°C 水热搅拌 10min，其摩尔浓度为 0.25 mol/L ；再取 2ml 浓氨水溶液稀释于 20ml 蒸馏水中，其摩尔浓度为 0.4mol/L ，其中摩尔浓度 $[\text{Co}^{2+}]:[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 为 1:6；
3. 再向硝酸钴溶液中逐滴加入氨水溶液， 65°C 水热搅拌 2h，得到反应前驱体溶液；
4. 将经表面改性后的蜂窝置于石英玻璃反应器中，将前驱体溶液超声雾化装置中雾化，将雾化后的液滴通入反应器中，其中超声雾化器的震荡频率为 2.0MHz ，超声雾化的时间为 3 h；
5. 将蜂窝样品置入鼓风干燥箱中烘干，再置于马弗炉中 500°C 煅烧 2h，升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ，即可得到 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{蜂窝}$ 整体式催化剂；
6. 最后将 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{蜂窝}$ 置于评价装置的石英管中，评价催化氧化降解对二甲苯如实施例一。经过上述方法测试 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{蜂窝}$ 陶瓷复合材料的 $T_{90}=375^\circ\text{C}$ 。

该对比实施例与实施例一相比，超声单雾化的前驱溶液为悬浊液，雾化出液量较低，蜂窝载体表面活性组分颗粒较大，分散性差，粘附性较差，且涂料利用率较低。故利用超声双雾化法制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{蜂窝}$ 整体式催化剂催化氧化降解对二甲苯性能更优。

对比实施例六：

与实施例一相比，区别在于：蜂窝表面先醇活化、后酸化，其它

操作与实施例 1 相同，经过上述方法测试，催化剂的 $T_{90}=358^{\circ}\text{C}$ 。得到的催化剂催化氧化降解能力变差。

以上所述，超声双雾化实施例均为单组分氧化物蜂窝整体式催化剂，然而实际应用并不限于单组份氧化物，该技术方法可制备多组分氧化物蜂窝整体式催化剂。除此之外，催化氧化 VOCs 不限于对二甲苯，专业技术人员可根据工艺需求弹性调节反应液浓度或反应混合液浓度比例，弹性选择催化氧化单组分挥发性有机物或多组分挥发性有机物。

1.一种利用超声双雾化法制备蜂窝催化剂，其特征在于：所述蜂窝催化剂的制备步骤如下：

(1) 将蜂窝置于硝酸溶液中酸化，取出后清洗干净再自然晾干，将蜂窝置于水热反应釜中，加入醇溶剂中，水热活化再取出后自然晾干；

(2) 将可溶性过渡金属无机盐溶于去离子水中，再充分搅拌，得到前驱体溶液；在配制沉淀剂溶液；将两种反应溶液分别置于超声雾化装置中雾化，蜂窝置于特制的石英玻璃反应器中，利用超声雾化装备分别将得到的前驱体溶液、沉淀剂溶液雾化成小雾滴，雾滴通过管路进入反应器中，在蜂窝载体孔道表面接触并迅速反应，继而在蜂窝表面生成氢氧化物前驱物；

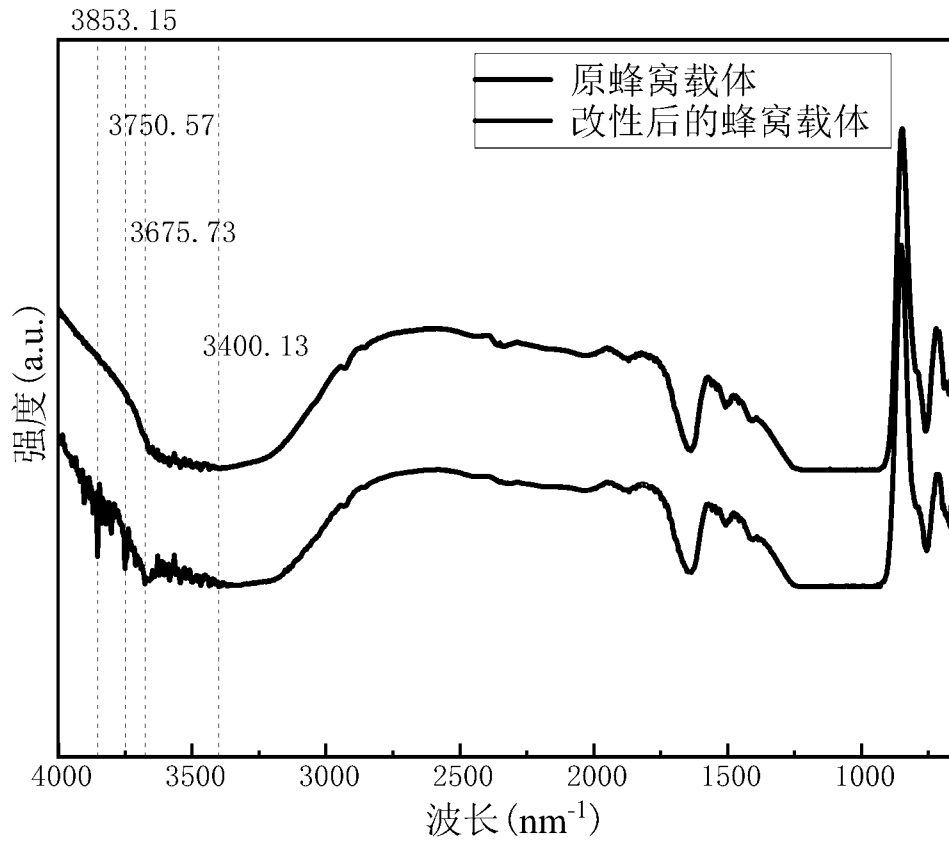
(3) 将超声雾化结束的蜂窝整体式催化剂置入鼓风干燥箱中烘干，再置于马弗炉中煅烧，得到蜂窝负载过渡金属氧化物整体式催化剂。

2.根据权利要求1所述利用超声双雾化法制备蜂窝催化剂，其特征在于：所述蜂窝催化剂的制备步骤如下：所述蜂窝为凹凸棒石蜂窝、堇青石蜂窝、莫来石、碳化硅蜂窝中的一种。

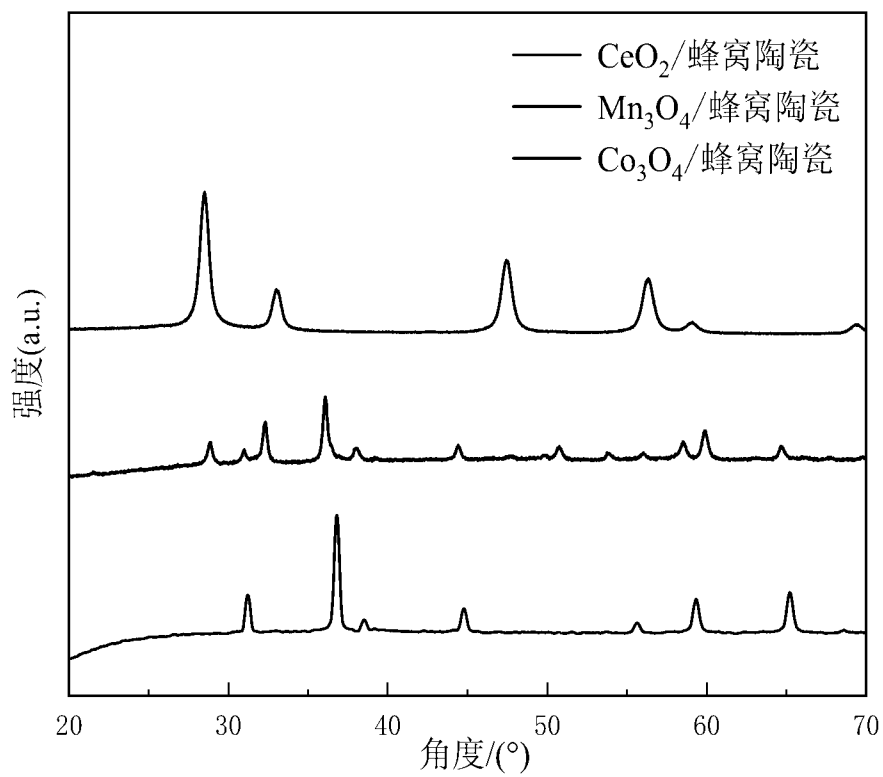
3.根据权利要求1所述利用超声双雾化法制备蜂窝催化剂，其特征在于：所述硝酸溶液质量浓度为5%-15%，酸化时间为6 h-18 h；醇溶剂为乙醇溶液，质量分数为25%-75%。

4.根据权利要求1所述利用超声双雾化法制备蜂窝催化剂，其特征在于：可溶性无机金属盐为钴盐、锰盐、铈盐、镍盐、锌盐中的一种。

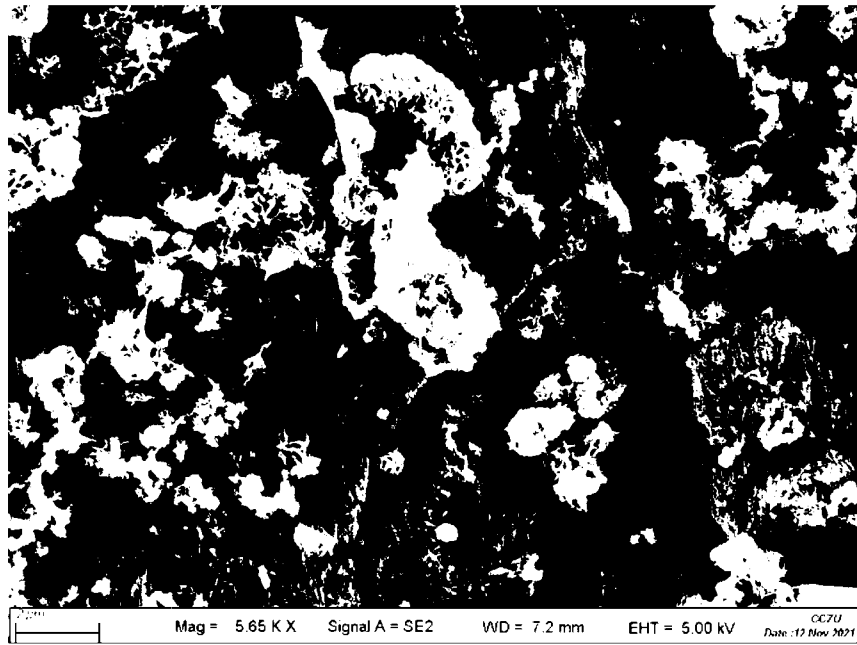
5. 根据权利要求 1 所述利用超声双雾化法制备蜂窝催化剂，其特征在于：水热活化温度为 120-180℃，水热活化时间为 6-18 h。
6. 根据权利要求 1 所述利用超声双雾化法制备蜂窝催化剂，其特征在于：沉淀剂溶液为 0.6mol/L-4.8mol/L 的氨水；可溶性无机盐和氨水两者之间的摩尔浓度比为 1:x，其中 $3 < x < 12$ 。
7. 根据权利要求 1 所述利用超声双雾化法制备蜂窝催化剂，其特征在于：步骤（2）超声雾化器的震荡频率为 1.7-2.4MHz；超声雾化的时间为 1-5h。
8. 根据权利要求 1 所述利用超声双雾化法制备蜂窝催化剂，其特征在于：步骤（3）马弗炉煅烧温度为 300-800℃，升温速率为 2-5℃/min；煅烧时间为 1-5h，煅烧完毕后随炉降温至室温。
9. 根据权利要求 1-8 任一项所述蜂窝催化剂在催化氧化降解 VOCs 中的应用。



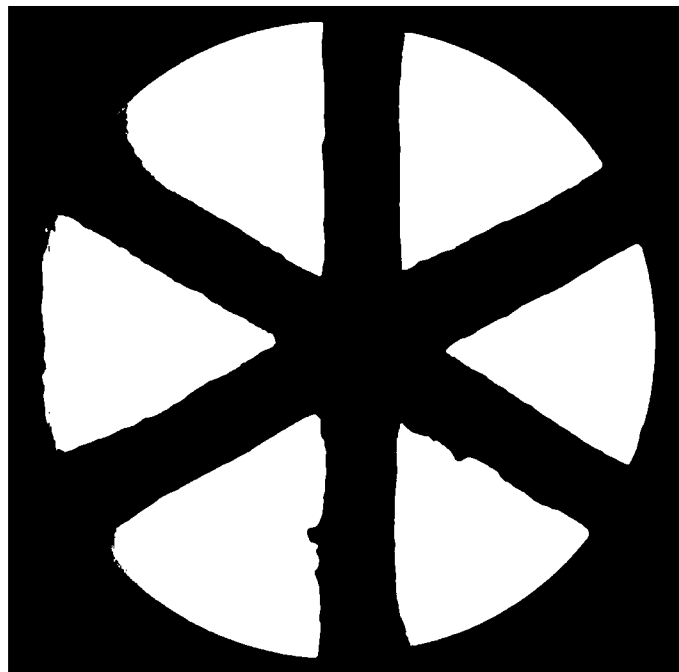
图一



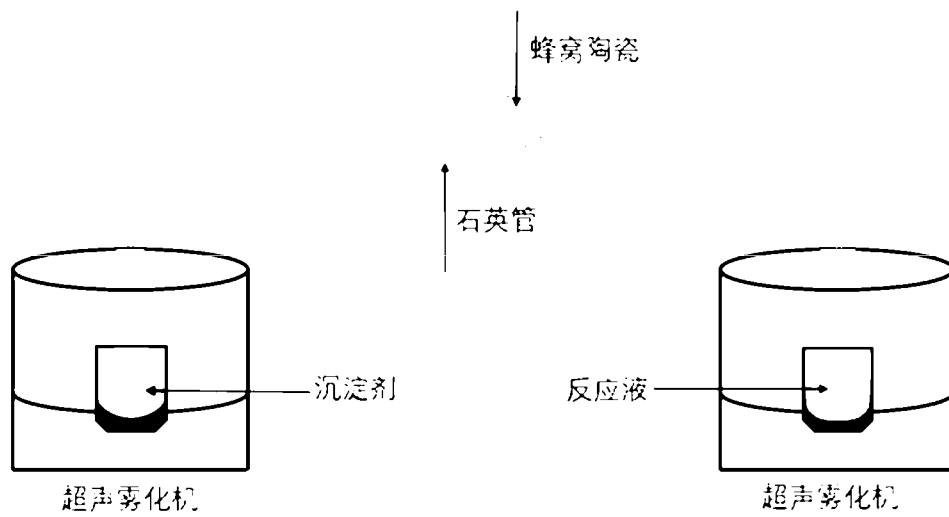
图二



图三



图四



图五

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/111406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01J23/10(2006.01)i; B01J23/34(2006.01)i; B01J23/75(2006.01)i; B01J23/755(2006.01)i; B01J35/04(2006.01)i; B01J37/02(2006.01)i; B01J37/34(2006.01)i; B01D53/86(2006.01)i; B01D53/44(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) IPC: B01		
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) CNTXT, ENTXTC, USTXT, JPTXT, WPABS, ENTXT, DWPI, patentics, 中国期刊网全文数据库, CJFD, ISI WEB OF SCIENCE: 申请人, 发明人, 超声, 雾化, 喷雾, 蜂窝, 凹凸棒石, 堇青石, 莫来石, 碳化硅, 载体, 钴, 锰, 铈, 镍, 锌, Co, Mn, Zn, Ce, Ni, 水热, 醇, 溶剂热, 活化, 沉淀, 氨水, 硝酸, 酸化, 挥发性有机物, 有机废气, ultrasound, spray+, jet+, atomiz+, honeycomb, attapulgite, cordierite, mullite, silicon carbide, carrier, cobalt, manganese, cerium, nickel, zinc, precipit+, ammonia, nitric acid, acid, VOCs		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115445599 A (CHANGZHOU UNIVERSITY) 09 December 2022 (2022-12-09) claims 1-9	1-9
A	CN 113663707 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 19 November 2021 (2021-11-19) description, paragraphs 8-19	1-9
A	CN 101372353 A (JIANGSU POLYTECHNIC UNIVERSITY) 25 February 2009 (2009-02-25) entire document	1-9
A	CN 106362768 A (NATURE ENVIRONMENT PROTECTION TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 February 2017 (2017-02-01) entire document	1-9
A	CN 106582581 A (HANGZHOU CREATE ENVIRONMENTAL ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 April 2017 (2017-04-26) entire document	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 09 October 2023		Date of mailing of the international search report 12 October 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/111406

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108325526 A (SOUTHWEST RESEARCH & DESIGN INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 27 July 2018 (2018-07-27) entire document	1-9
A	CN 112156777 A (KAILI CATALYST & NEW MATERIALS CO., LTD.) 01 January 2021 (2021-01-01) entire document	1-9
A	CN 1830529 A (ZHEJIANG NORMAL UNIVERSITY) 13 September 2006 (2006-09-13) entire document	1-9
A	US 5851948 A (HYDROCARBON TECHNOLOGIES, INC.) 22 December 1998 (1998-12-22) entire document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/111406

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115445599	A	09 December 2022	CN	115445599	B	22 August 2023
CN	113663707	A	19 November 2021	None			
CN	101372353	A	25 February 2009	None			
CN	106362768	A	01 February 2017	CN	106362768	B	10 October 2017
CN	106582581	A	26 April 2017	None			
CN	108325526	A	27 July 2018	CN	108325526	B	31 July 2020
CN	112156777	A	01 January 2021	CN	112156777	B	01 August 2023
CN	1830529	A	13 September 2006	None			
US	5851948	A	22 December 1998	None			

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01J23/10(2006.01)i; B01J23/34(2006.01)i; B01J23/75(2006.01)i; B01J23/755(2006.01)i; B01J35/04(2006.01)i; B01J37/02(2006.01)i; B01J37/34(2006.01)i; B01D53/86(2006.01)i; B01D53/44(2006.01)i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: B01</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNTEXT, ENTXTTC, USTXT, JPTXT, WPABS, ENTXT, DWPI, patentics, 中国期刊网全文数据库, ISI WEB OF SCIENCE: 申请人, 超声, 雾化, 喷雾, 蜂窝, 凹凸棒石, 堇青石, 莫来石, 碳化硅, 载体, 钴, 锰, 铈, 镍, 锌, Co, Mn, Zn, Ce, Ni, 水热, 醇, 溶剂热, 活化, 沉淀, 氨水, 硝酸, 酸化, 挥发性有机物, 有机废气, ultrasound, spray+jet+, atomiz+, honeycomb, attapulgite, cordierite, mullite, silicon carbide, carrier, cobalt, manganese, cerium, nickel, zinc, precipit+, ammonia, nitric acid, acid, VOCs</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 115445599 A (常州大学) 2022年12月9日 (2022 - 12 - 09) 权利要求1-9</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113663707 A (中山大学) 2021年11月19日 (2021 - 11 - 19) 说明书第8-19段</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101372353 A (江苏工业学院) 2009年2月25日 (2009 - 02 - 25) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106362768 A (纳琦环保科技有限公司) 2017年2月1日 (2017 - 02 - 01) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106582581 A (杭州科瑞特环境技术有限公司) 2017年4月26日 (2017 - 04 - 26) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108325526 A (西南化工研究设计院有限公司) 2018年7月27日 (2018 - 07 - 27) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 115445599 A (常州大学) 2022年12月9日 (2022 - 12 - 09) 权利要求1-9	1-9	A	CN 113663707 A (中山大学) 2021年11月19日 (2021 - 11 - 19) 说明书第8-19段	1-9	A	CN 101372353 A (江苏工业学院) 2009年2月25日 (2009 - 02 - 25) 全文	1-9	A	CN 106362768 A (纳琦环保科技有限公司) 2017年2月1日 (2017 - 02 - 01) 全文	1-9	A	CN 106582581 A (杭州科瑞特环境技术有限公司) 2017年4月26日 (2017 - 04 - 26) 全文	1-9	A	CN 108325526 A (西南化工研究设计院有限公司) 2018年7月27日 (2018 - 07 - 27) 全文	1-9
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 115445599 A (常州大学) 2022年12月9日 (2022 - 12 - 09) 权利要求1-9	1-9																					
A	CN 113663707 A (中山大学) 2021年11月19日 (2021 - 11 - 19) 说明书第8-19段	1-9																					
A	CN 101372353 A (江苏工业学院) 2009年2月25日 (2009 - 02 - 25) 全文	1-9																					
A	CN 106362768 A (纳琦环保科技有限公司) 2017年2月1日 (2017 - 02 - 01) 全文	1-9																					
A	CN 106582581 A (杭州科瑞特环境技术有限公司) 2017年4月26日 (2017 - 04 - 26) 全文	1-9																					
A	CN 108325526 A (西南化工研究设计院有限公司) 2018年7月27日 (2018 - 07 - 27) 全文	1-9																					
国际检索实际完成的日期	2023年10月9日	国际检索报告邮寄日期	2023年10月12日																				
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员	张凌 电话号码 (+86) 010-53962675																				

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
A	CN 112156777 A (西安凯立新材料股份有限公司) 2021年1月1日 (2021 - 01 - 01) 全文	1-9
A	CN 1830529 A (浙江师范大学) 2006年9月13日 (2006 - 09 - 13) 全文	1-9
A	US 5851948 A (HYDROCARBON TECHNOLOGIES, INC.) 1998年12月22日 (1998 - 12 - 22) 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/111406

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	115445599	A	2022年12月9日	CN 115445599 B	2023年8月22日
CN	113663707	A	2021年11月19日	无	
CN	101372353	A	2009年2月25日	无	
CN	106362768	A	2017年2月1日	CN 106362768 B	2017年10月10日
CN	106582581	A	2017年4月26日	无	
CN	108325526	A	2018年7月27日	CN 108325526 B	2020年7月31日
CN	112156777	A	2021年1月1日	CN 112156777 B	2023年8月1日
CN	1830529	A	2006年9月13日	无	
US	5851948	A	1998年12月22日	无	