



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116116425 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 16

(21) 申请号 202211456482.2

B01D 53/72 (2006.01)

(22) 申请日 2022.11.21

B01D 53/44 (2006.01)

(71) 申请人 珠海格力电器股份有限公司

地址 519030 广东省珠海市珠海横琴新区
汇通三路108号办公608

(72) 发明人 彭晓敏 王贤波 林萍 金星
张颖 宋师雯

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372

专利代理师 吴大建 邓树山

(51) Int. Cl.

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/76 (2006.01)

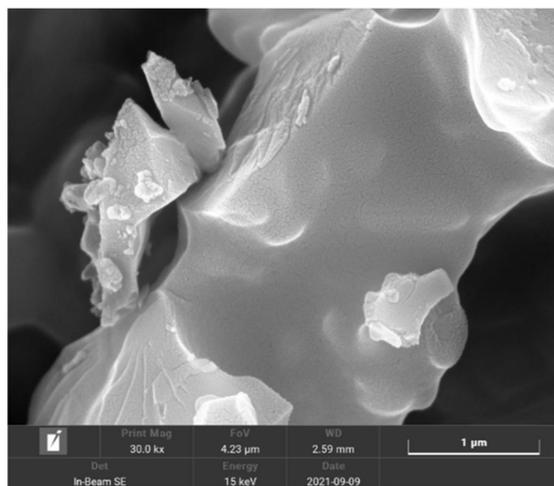
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

锰钴类催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种锰钴类催化剂及其制备方法和应用。所述锰钴类催化剂,其包括载体和活性组分,所述活性组分包括Mn和Co;所述催化剂中,Mn的含量为10~20wt%,Co的含量为10~15wt%;所述催化剂包括 MnO_2 、 Co_3O_4 和 $(Co,Mn)_2O_4$,其中, MnO_2 的含量为5~8wt%, Co_3O_4 的含量为2~5wt%, $(Co,Mn)_2O_4$ 的含量为5~12wt%。本发明的锰钴类催化剂,在应用至催化降解甲苯时,比表面积和孔道结构变化不大,晶体结构保持不变,能保持催化剂的稳定,与其他催化剂相比使用寿命更长,更加经济。



1. 锰钴类催化剂,其包括载体和活性组分,所述活性组分包括Mn和Co;所述催化剂中,Mn的含量为10~20wt%,Co的含量为10~15wt%;

通过活性组分源与酸试剂混合得到的前驱体溶液II对载体进行浸渍,再依次进行干燥处理和焙烧处理,得到所述催化剂。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为 $6.5\sim 10.5\text{m}^2/\text{g}$;

和/或,所述催化剂的孔容 $0.015\sim 0.025\text{cm}^3/\text{g}$;

和/或,所述催化剂的平均孔径为 $6.5\sim 9.0\text{nm}$;

和/或,所述催化剂包括 MnO_2 、 Co_3O_4 和 $(\text{Co},\text{Mn})(\text{Co},\text{Mn})_2\text{O}_4$,其中, MnO_2 的含量为5~8wt%, Co_3O_4 的含量为2~5wt%, $(\text{Co},\text{Mn})(\text{Co},\text{Mn})_2\text{O}_4$ 的含量为5~12wt%。

3. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其特征在于,所述活性组分源选自Mn和Co的金属盐中的至少一种,优选地,所述活性组分源包括 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$;

和/或,所述酸试剂选自柠檬酸、乙酸和稀硝酸中的至少一种;

和/或,所述干燥处理的条件包括:温度为 $100^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$;时间为1~2h;

和/或,所述焙烧处理的条件包括:温度为 $550^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$;时间为4~5h;

和/或,所述活性组分源中Mn和Co的摩尔量之和与酸试剂的摩尔比为 $1:0.5\sim 1.5$,优选为 $1:0.8\sim 1.2$ 。

4. 权利要求1-3中任一项所述的催化剂的制备方法,其包括步骤:

S1、提供含有活性组分源的前驱体溶液I;提供载体;

S2、将所述前驱体溶液I和酸试剂进行混合处理,得到前驱体溶液II;

S3、使所述前驱体溶液II和载体接触,得到浸渍后中间载体;

S4、对所述浸渍后中间载体依次进行干燥处理和焙烧处理,得到所述催化剂。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述活性组分源选自Mn和Co的金属盐中的至少一种,优选地,所述活性组分源包括 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$;

和/或,步骤S2中,所述酸试剂选自柠檬酸、乙酸和稀硝酸中的至少一种;

和/或,所述前驱体溶液I中总的活性组分与酸试剂的摩尔比为 $1:0.5\sim 1.5$,优选为 $1:0.8\sim 1.2$ 。

6. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,步骤S4中,干燥处理的条件包括:温度为 $100^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$;时间为1~2h;

和/或,步骤S4中,焙烧处理的条件包括:温度为 $550^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$;时间为4~5h。

7. 权利要求1-3中任一项所述的催化剂或权利要求4-6中任一项所述的制备方法制得的催化剂在催化氧化挥发性有机物中的应用。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述挥发性有机物在臭氧和所述催化剂的存在下发生臭氧催化氧化反应;

和/或,所述挥发性有机物为甲苯。

9. 根据权利要求7或8所述的应用,其特征在于,所述臭氧催化氧化反应后,所述催化剂的比表面积减少 $\leq 3.0\%$,优选 $\leq 1.5\%$;

和/或,所述臭氧催化氧化反应后,所述催化剂的孔容的减少 $\leq 4.0\%$,优选 $\leq 2.0\%$;

和/或,所述臭氧催化氧化反应后,所述催化剂的平均孔径减少不超过 3.0% ,优选为

0.5%。

10. 根据权利要求8或9所述的应用,其特征在于,所述臭氧催化氧化反应的条件包括:
温度为80℃~120℃;

和/或,所述甲苯的浓度为200~300ppm;

和/或,所述臭氧的浓度为2~3g/m³。

锰钴类催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及催化反应技术领域,具体来讲,是涉及锰钴类催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 挥发性有机污染物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是排放量较多且危害性较大的气体污染物,是构成PM_{2.5}及O₃的前体。它能和NO_x、SO_x反应生成O₃,进而产生光化学烟雾,危害人体的呼吸道系统,损伤神经系统及各类器官,严重的可造成急性中毒,甚至致癌和致突变,并且还会污染农田致其减产。此外,部分高浓度VOCs还存在容易发生爆炸的危险。

[0003] 臭氧具有良好的芳香环开环能力,臭氧协同催化氧化法能有效提高降解VOCs效果,因此在去除甲苯上的应用具有十分广阔的前景。目前,贵金属催化剂在甲苯的处理中应用较多,虽然能达到有效降解的目的,但成本高,且容易被Cl等毒害,限制了这类催化剂的应用。而过渡金属氧化物催化剂是贵金属催化剂的廉价替代品,在经济的同时具有热稳定性好、抗中毒等优点。其中,Mn和Co两种过渡金属是目前比较常用的活性组分并且有较高的甲苯去除率。此外有研究表明,锰钴复合氧化物具有尖晶石结构,能提供更多的活性氧物种,其催化效率更高。堇青石作为陶瓷载体具有热稳定性良好、化学性质稳定和机械强度高优点,并且其价格低廉,能够有效的节约成本。因此,可以将堇青石负载的锰钴复合氧化物应用于催化臭氧降解甲苯中。

[0004] 但在现有技术中,无论是对载体本身的优化、活性组分的优化,还是制备方法的优化,都仅仅主要侧重于催化剂的最终催化效果。然而,在实际催化应用中,如果催化剂的比表面积和孔道结构能够在反应中基本不变,可以提高催化剂的稳定性,延长催化剂的使用寿命,从而达到节约成本的目的,因此,开发出稳定性更高的催化剂种类也十分必要。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术存在的问题,本发明的发明人经过广泛而深入的研究,提供了一种锰钴类催化剂,在应用至催化降解甲苯时,比表面积和孔道结构变化不大,晶体结构保持不变,能保持催化剂的稳定,与其他催化剂相比使用寿命更长,更加经济。

[0006] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供了一种锰钴类催化剂,其包括载体和活性组分,所述活性组分包括Mn和Co;所述催化剂中,Mn的含量为10~20wt%,Co的含量为10~15wt%;通过活性组分源与酸试剂混合得到的前驱体溶液II对载体进行浸渍,再依次进行干燥处理和焙烧处理,得到所述催化剂。

[0007] 在本发明的一些实施方式中,所述活性组分源选自Mn和Co的金属盐中的至少一种,优选地,所述活性组分源包括Mn(NO₃)₂和Co(NO₃)₂;和/或,所述酸试剂选自柠檬酸、乙酸和稀硝酸中的至少一种;和/或,干燥处理的条件包括:温度为100℃~110℃;时间为1~2h;和/或,焙烧处理的条件包括:温度为550℃~600℃;时间为4~5h。

[0008] 在本发明的一些实施方式中,活性组分源中Mn和Co摩尔量之和与酸试剂的摩尔比为1:0.5~1.5,优选为1:0.8~1.2。

[0009] 在本发明的一些实施方式中,将所述催化剂应用至臭氧协同去除甲苯时,相比于反应前的所述催化剂,在达到最佳甲苯降解率后,反应后的所述催化剂的比表面积减少不超过3.0%,优选不超过1.5%;和/或,孔容减少不超过4.0%,优选为2.0%;和/或,平均孔径减少不超过3.0%,优选为0.5%。

[0010] 本发明中,“最佳甲苯降解率”指的是催化剂应用至臭氧协同去除甲苯时,在臭氧催化氧化反应的反应温度(80℃~120℃)范围内甲苯降解率达到最高值的点。

[0011] 本发明催化剂的载体可为堇青石,具体可为处理后的堇青石。但本领域技术人员可以理解的是,本发明对载体的使用并无严格限定,也可使用本领域常用的其他载体。

[0012] 在本发明的一些实施方式中,将载体原料进行预处理,即可得到本发明的载体。例如,将堇青石置于10%稀硝酸试剂中,超声震荡30min,然后用去离子水清洗至中性,放到110℃的烘箱中干燥1h后,即可获得用于制备所述催化剂的载体。

[0013] 在本发明的一些实施方式中,所述催化剂的比表面积为6.5~10.5m²/g;和/或,孔容0.015~0.025cm³/g;和/或,平均孔径为6.5~9.0nm。

[0014] 在本发明的一些实施方式中,所述催化剂包括MnO₂、Co₃O₄和(Co,Mn)(Co,Mn)₂O₄,其中,MnO₂的含量为5~8wt%,Co₃O₄的含量为2~5wt%,(Co,Mn)(Co,Mn)₂O₄的含量为5~12wt%。

[0015] 本发明中,(Co,Mn)(Co,Mn)₂O₄为MnO₂和Co₃O₄形成的尖晶石结构。

[0016] 本发明中,Mn和Co的含量可通过X射线能谱仪(EDS)测得,可由测试软件直接得到含量数据。

[0017] 本发明中,MnO₂、Co₃O₄和(Co,Mn)(Co,Mn)₂O₄的含量可通过X射线衍射(XRD)测得,可由测试软件计算得到含量数据。使用酸试剂进行处理或更换处理的酸试剂不会改变催化剂的晶型构成。

[0018] 本发明第二方面提供了一种如上第一方面所述的锰钴类催化剂的制备方法,其包括步骤:

[0019] S1、提供含有活性组分源的前驱体溶液I;提供载体源;

[0020] S2、将所述前驱体溶液I和酸试剂进行混合处理,得到前驱体溶液II;

[0021] S3、使所述前驱体溶液II和载体接触,得到浸渍后中间载体;

[0022] S4、对所述浸渍后中间载体依次进行干燥处理和焙烧处理,得到所述催化剂。

[0023] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述活性组分源选自Mn和Co的金属盐中的至少一种,优选地,所述活性组分源包括Mn(NO₃)₂和Co(NO₃)₂。

[0024] 本发明中,如上所述,本发明对载体并无严格限定。所述载体源可为预处理后的堇青石,将购得的堇青石置于10%稀硝酸试剂中,超声震荡30min,然后用去离子水清洗至中性,放到110℃的烘箱中干燥1h,即完成对堇青石的预处理。

[0025] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述酸试剂选自柠檬酸、乙酸和稀硝酸中的至少一种。

[0026] 在本发明的一些实施方式中,所述前驱体溶液I中总的活性组分与酸试剂的摩尔比为1:0.5~1.5,优选为1:0.8~1.2。总的活性组分指的是Mn和Co两者摩尔量之和。

[0027] 本发明对于酸试剂的浓度并无严格限定,满足上述与总的活性组分(Mn和Co之和)的摩尔比即可。

[0028] 在本发明的一些实施方式中,使用过量浸渍法完成步骤S3中前驱体溶液II和载体的接触。例如,以 $Mn(NO_3)_2$ 和 $Co(NO_3)_2$ 为基本原料,按照相应的Mn、Co摩尔比配置成混合溶液,再按照活性组分离子浓度和酸溶液的摩尔比为1:0.5~1.5(优选1:0.8~1.2)的比例加入酸试剂混合均匀。将载体原料(如上述预处理好的堇青石)浸渍在配置好的溶液中恒温震荡6h,取出后吹扫载体孔道内多余浆液,即可完成浸渍。

[0029] 在本发明的一些实施方式中,步骤S4中,干燥处理的条件包括:温度为 $100^{\circ}C \sim 110^{\circ}C$;时间为1~2h。

[0030] 在本发明的一些实施方式中,步骤S4中,焙烧处理的条件包括:温度为 $550^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$;时间为4~5h。

[0031] 本发明第三方面提供了一种如上第一方面所述的催化剂或如上第二方面所述的制备方法制得的催化剂在催化氧化挥发性有机物中的应用。

[0032] 在本发明的一些实施方式中,所述挥发性有机物在臭氧和所述催化剂的存在下发生臭氧催化氧化反应。

[0033] 在本发明的一些实施方式中,所述挥发性有机物为甲苯。

[0034] 在本发明的一些实施方式中,所述臭氧催化氧化反应后,所述催化剂的比表面积减少 $\leq 3.0\%$,优选 $\leq 1.5\%$ 。

[0035] 在本发明的一些实施方式中,所述臭氧催化氧化反应后,所述催化剂的孔容的减少 $\leq 4.0\%$,优选 $\leq 2.0\%$ 。

[0036] 在本发明的一些实施方式中,所述臭氧催化氧化反应后,所述催化剂的平均孔径减少不超过 3.0% ,优选为 0.5% 。

[0037] 在本发明的一些实施方式中,所述臭氧催化氧化反应的温度为 $80^{\circ}C \sim 120^{\circ}C$ 。对所述臭氧催化氧化反应,其他反应条件无严格限定,如压力可为标准大气压。

[0038] 在本发明的一些实施方式中,所述甲苯的浓度为200~300ppm;和/或,所述臭氧的浓度为 $2 \sim 3g/m^3$ 。

[0039] 本发明中,臭氧催化氧化反应(臭氧协同去除甲苯)可在固定床反应器进行。

[0040] 本发明中,使用臭氧检测仪以及气相色谱对原料及尾气进行浓度检测,进而得出甲苯的降解率以及臭氧的分解效率。

[0041] 本发明的臭氧协同去除甲苯的方法,可实现甲苯的降解率不小于 95% ,如 $95\% \sim 100\%$;臭氧的降解率为 100% 。

[0042] 与现有技术相比,本发明包括以下有益效果中的至少一种:

[0043] 1) 本发明提供的锰钴类催化剂,在催化氧化挥发性有机物(VOCs)方面前景广阔,如在应用至催化降解甲苯时,在达到最佳甲苯降解率后,比表面积和孔容孔径变化不大,晶体结构保持不变,能保持催化剂的稳定,与其他催化剂相比使用寿命更长,更加经济;

[0044] 2) 本发明提供的锰钴类催化剂的制备方法,原料廉价易得,操作步骤简单。

附图说明

[0045] 图1示出了催化剂产品A1在进行反应前的SEM图;

- [0046] 图2示出了催化剂产品A1在完成反应后的SEM图；
[0047] 图3示出了催化剂产品B1在进行反应前的SEM图；
[0048] 图4示出了催化剂产品B1在完成反应后的SEM图；
[0049] 图5示出了催化剂产品A1和B1的XRD图。

具体实施方式

[0050] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0051] 在本发明中，除非另有说明，术语“活性组分”、“活性相金属”和“金属活性相”可互换使用，均是指用作加氢催化剂的活性相的金属成分。

[0052] 在本发明中，除非另有说明，术语“常压”是指一个标准大气压。

[0053] 以下通过实施例对本发明进行详细说明，但本发明的保护范围并不限于下述说明。

[0054] 在本发明中，采用Micrometricitics ASAP 2020M分析仪测定，吸附质为 N_2 ，采用低温氮气吸附法进行测定，通过BET方程计算得到催化剂的比表面积和孔容孔径。

[0055] 在本发明中，SEM采用TESCAN MIRA4扫描电镜对进行测定，场发射电压为15kV，最大放大倍数为3万倍，最大分辨率为200nm，样品测试前需进行喷金处理。

[0056] 在本发明中，EDS采用EDAX Team型X射线能谱分析仪，利用电镜的电子束与固体微区作用产生的X射线进行样品成分分析。

[0057] 本发明中，XRD采用Bruker D8 advance，测量范围为 $10\sim 80^\circ (2\theta)$ ，测量速率为 $2^\circ/\text{min}$ ，测试条件为：Cu阳极靶， $K\alpha$ 射线；加速电压40kV，电流40mA。

[0058] 在本发明中，甲苯的降解率以及臭氧的分解效率可通过臭氧检测仪以及气相色谱对原料及尾气进行浓度检测，计算后得到。

[0059] 实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用原料、试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购途径获得的常规产品或者根据现有技术公开的制备方法制得。

[0060] 以下实施例中，堇青石可由市售购得。

[0061] 实施例1

[0062] 1) 堇青石预处理：将采购来的堇青石(100*100*50mm, 200目)置于10%稀硝酸试剂中，超声震荡30min，然后用去离子水清洗至中性，放到110℃的烘箱中干燥1h待用。

[0063] 2) 催化剂制备：以 $Mn(NO_3)_2$ 和 $Co(NO_3)_2$ 为基本原料，按照Mn、Co摩尔比为2:3的比例配置成离子总浓度为1.0mol/L的混合溶液，再加入与混合溶液相同体积的1.0mol/L的柠檬酸，混合均匀。将步骤1)中预处理好的堇青石浸渍在配置好的溶液中恒温震荡6h，取出后吹扫载体孔道内多余浆液，放入110℃的烘箱中干燥1h，最后在600℃的马弗炉中焙烧4h，得到所需的催化剂产品A1。

[0064] 根据图5中催化剂产品A1的XRD图，得到的催化剂产品A1中，含有的活性组分包括 MnO_2 、 Co_3O_4 、以及Mn和Co形成的尖晶石结构 $(Co, Mn)(Co, Mn)_2O_4$ ；其余为载体。催化剂产品A1

中Mn的含量为16%，Co的含量为13%；其中， MnO_2 的含量为6%， Co_3O_4 的含量为3%，(Co,Mn) $(Co,Mn)_2O_4$ 的含量为10%。

[0065] 3) 用于臭氧协同去除甲苯：将催化剂产品A1用于臭氧协同去除甲苯，反应均采用固定床反应器来进行的，催化剂放置在可调控温度的反应器中，将浓度为200ppm的甲苯和 $3g/m^3$ 的臭氧通入反应器来进行臭氧催化氧化反应，反应时间为30min，反应温度设置为100℃。

[0066] 经检测，甲苯的降解率为100%，臭氧的降解率为100%。

[0067] 为了测定催化剂产品A1在反应前后比表面积和孔道结构的变化，对反应前后的催化剂产品A1进行了BET和SEM分析。

[0068] 图1为催化剂产品A1在进行反应前的SEM图，图2为催化剂产品A1在完成反应后的SEM图。对比图1和图2，可以看出，催化剂产品A1反应前后颗粒物尺寸和孔道结构变化不大，说明催化剂在反应中保持稳定。

[0069] SEM分析测试催化剂产品A1在反应前后的比表面积、孔容、平均孔径，具体见表1。

表 1 催化剂产品 A1 反应前后的比表面积和孔容孔径			
	比表面积 (m^2/g)	孔容 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)
[0070] 催化剂产品 A1 (反应前)	10.1179	0.0222	8.5710
催化剂产品 A1 (反应后)	10.1063	0.0220	8.5364

[0071] 催化剂的比表面积、孔径、孔容影响着催化剂的催化活性，从表中可以看出，反应前后催化剂产品A1的比表面积和孔容孔径变化不明显，说明催化剂反应前后的催化活性变化不大，催化剂稳定性良好，此结果与SEM结果相一致。

[0072] 实施例2

[0073] 1) 堇青石预处理：与实施例1相同。

[0074] 2) 催化剂制备：基本与实施例1相同，不同之处在于，使用乙酸替换实施例1中使用的柠檬酸，得到催化剂产品A2。

[0075] 得到的催化剂产品A2活性组分与实施例1相同。催化剂产品A2中Mn的含量为15%，Co的含量为12%。其中， MnO_2 的含量为8%， Co_3O_4 的含量为5%，(Co,Mn) $(Co,Mn)_2O_4$ 的含量为7%。

[0076] 3) 用于臭氧协同去除甲苯：与实施例1相同。

[0077] 经检测，甲苯的降解率为95%，臭氧的降解率为100%。

[0078] 对反应前后的催化剂产品A2进行了BET分析，具体见表2。

表 2 催化剂产品 A2 反应前后的比表面积和孔容孔径			
	比表面积 (m^2/g)	孔容 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)
[0079] 催化剂产品 A2 (反应前)	6.7032	0.0160	8.8564
[0080] 催化剂产品 A2 (反应后)	6.5071	0.0154	8.6700

[0081] 从表中可以看出,反应前后催化剂产品A2的比表面积和孔容孔径变化不明显,说明催化剂反应前后的催化活性变化不大,催化剂稳定性良好。

[0082] 实施例3

[0083] 1) 堇青石预处理:与实施例1相同。

[0084] 2) 催化剂制备:基本与实施例1相同,不同之处在于,使用稀硝酸替换实施例1中使用的柠檬酸,得到催化剂产品A3。

[0085] 得到的催化剂产品A3活性组分与实施例1相同。催化剂产品A3中Mn的含量为13%,Co的含量为11%。其中, MnO_2 的含量为5%, Co_3O_4 的含量为3%, $(Co,Mn)_2O_4$ 的含量为8%。

[0086] 3) 用于臭氧协同去除甲苯:与实施例1相同。

[0087] 经检测,甲苯的降解率为97%,臭氧的降解率为100%。

[0088] 对反应前后的催化剂产品A3进行了BET分析,具体见表3。

	比表面积 (m^2/g)	孔容 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)
[0089] 催化剂产品 A3 (反应前)	7.5485	0.0176	6.5262
催化剂产品 A3 (反应后)	7.4387	0.0173	6.4965

[0090] 从表中可以看出,反应前后催化剂产品A3的比表面积和孔容孔径变化不明显,说明催化剂反应前后的催化活性变化不大,催化剂稳定性良好。

[0091] 实施例4

[0092] 1) 堇青石预处理:与实施例1相同。

[0093] 2) 催化剂制备:基本与实施例1相同,不同之处在于,柠檬酸的摩尔浓度为0.8mol/L(即Mn、Co离子与柠檬酸的摩尔比为1:0.8),得到催化剂产品A4。

[0094] 得到的催化剂产品A4活性组分与实施例1相同。催化剂产品A4中Mn的含量为14%,Co的含量为11%。其中, MnO_2 的含量为8%, Co_3O_4 的含量为5%, $(Co,Mn)_2O_4$ 的含量为6%。

[0095] 3) 用于臭氧协同去除甲苯:与实施例1相同。

[0096] 经检测,甲苯的降解率为97%,臭氧的降解率为100%。

[0097] 对反应前后的催化剂产品A4进行了BET分析,具体见表4。

	比表面积 (m^2/g)	孔容 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)
[0098] 催化剂产品 A4 (反应前)	10.0851	0.0208	8.3135
催化剂产品 A4 (反应后)	10.0749	0.0209	8.3097

[0099] 从表中可以看出,反应前后催化剂产品A4的比表面积和孔容孔径变化不明显,说明催化剂反应前后的催化活性变化不大,催化剂稳定性良好。

[0100] 实施例5

[0101] 1) 堇青石预处理:与实施例1相同。

[0102] 2) 催化剂制备:基本与实施例1相同,不同之处在于,柠檬酸的摩尔浓度为1.2mol/L(即Mn、Co离子与柠檬酸的摩尔比为1:1.2),得到催化剂产品A5。

[0103] 得到的催化剂产品A5活性组分与实施例1相同。催化剂产品A5中Mn的含量为15%,Co的含量为13%。其中, MnO_2 的含量为5%, Co_3O_4 的含量为3%, $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$ 的含量为10%。

[0104] 3) 用于臭氧协同去除甲苯:与实施例1相同。

[0105] 经检测,甲苯的降解率为95%,臭氧的降解率为100%。

[0106] 对反应前后的催化剂产品A5进行了BET分析,具体见表5。

	比表面积 (m^2/g)	孔容 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)
[0107] 催化剂产品 A5 (反应前)	10.0943	0.0213	8.3574
催化剂产品 A5 (反应后)	10.0864	0.0211	8.3497

[0108] 从表中可以看出,反应前后催化剂产品A5的比表面积和孔容孔径变化不明显,说明催化剂反应前后的催化活性变化不大,催化剂稳定性良好。

[0109] 对比例1

[0110] 1) 堇青石预处理:与实施例1相同。

[0111] 2) 催化剂制备:以 $Mn(NO_3)_2$ 和 $Co(NO_3)_2$ 为基本原料,按照Mn、Co摩尔比为2:3的比例配置成离子总浓度为1.0mol/L的混合溶液备用。将步骤1)中预处理好的堇青石放入四氟乙烯衬里的水热反应釜内,加入上述混合溶液使其完全浸没预处理好的堇青石。将反应釜密封后置于一定温度的干燥箱内,晶化一段时间后取出,自然冷却至常温,用去离子水冲洗几次,放置在110℃的烘箱内1h,再于600℃的马弗炉中焙烧4h,得到所需的催化剂产品B1。

[0112] 得到的催化剂产品B1活性组分与实施例1相同。根据图5中催化剂产品B1的XRD图,催化剂产品B1中Mn的含量为12%,Co的含量为10%。其中, MnO_2 的含量为5%, Co_3O_4 的含量为3%, $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$ 的含量为7%。

[0113] 3) 用于臭氧协同去除甲苯:与实施例1相同。

[0114] 经检测,甲苯的降解率为85%,臭氧的降解率为100%。

[0115] 为了测定催化剂产品B1在反应前后比表面积和孔道结构的变化,对反应前后的催化剂产品B1进行了BET和SEM分析。

[0116] 图3为催化剂产品B1在进行反应前的SEM图,图4为催化剂产品B1在完成反应后的SEM图。对比图3和图4,可以看出,反应后的催化剂颗粒物尺寸大于反应前的催化剂,反应后颗粒物发生团聚,使得催化剂孔道堵塞,降低了催化剂的活性和稳定性,减少了催化剂的使用寿命。

[0117] SEM分析测试催化剂产品B1在反应前后的比表面积、孔容、平均孔径,具体见表6。

表 6 催化剂产品 B1 反应前后的比表面积和孔容孔径			
	比表面积 (m^2/g)	孔容 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)
[0118] 催化剂产品 B1 (反应前)	9.7924	0.0182	7.2697
催化剂产品 B1 (反应后)	5.4586	0.0127	9.2578

[0119] 从表中可以看出,由于反应后催化剂发生了团聚,形成尺寸较大的颗粒,堵塞了孔道,从而导致催化剂的比表面积减小。并且,对比实施例1的表1可知,实施例1制备得到的催化剂产品A1的比表面积还大于对比例1制得的催化剂产品B1的比表面积。

[0120] 在本发明中提到的任何数值,如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔,则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如,如果声明一种组分的量,或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为50-90,在本说明书中它的意思是具体列举了51-89、52-88……以及69-71以及70-71等数值。对于非整数的值,可以适当考虑以0.1、0.01、0.001或0.0001为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中,以相似方式,所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

[0121] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

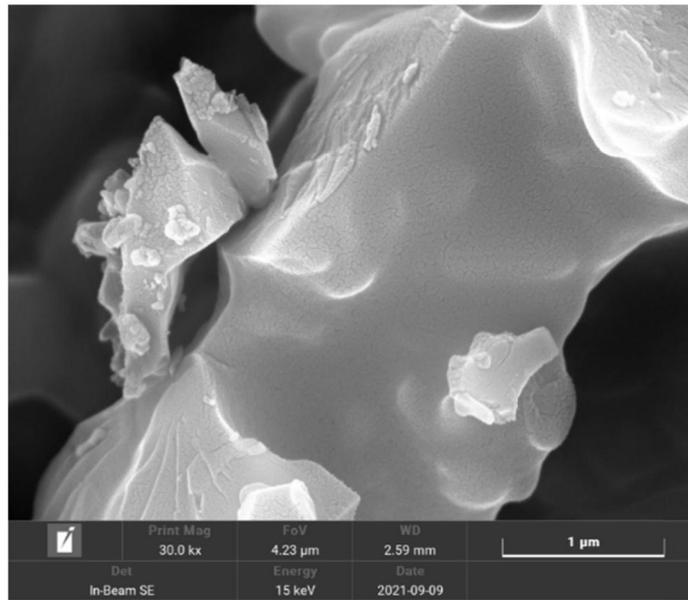


图1

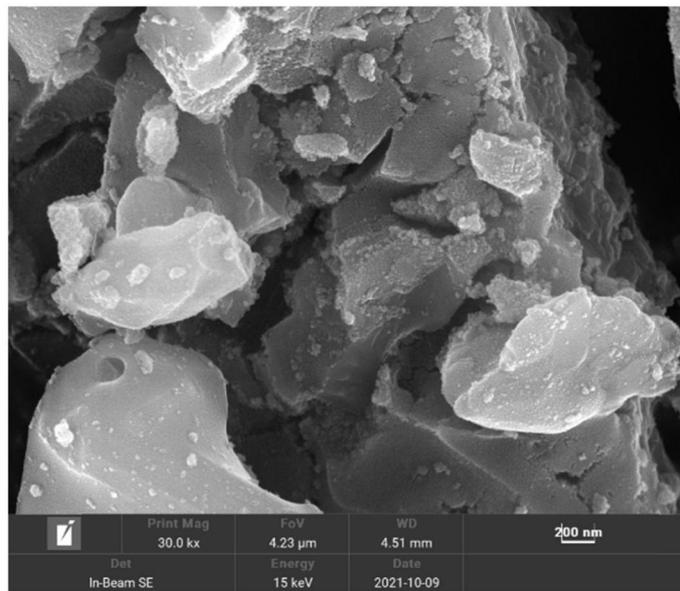


图2

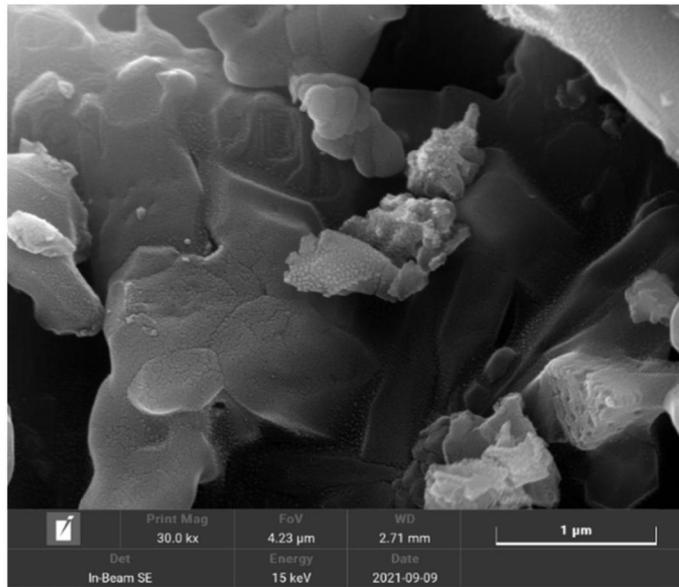


图3

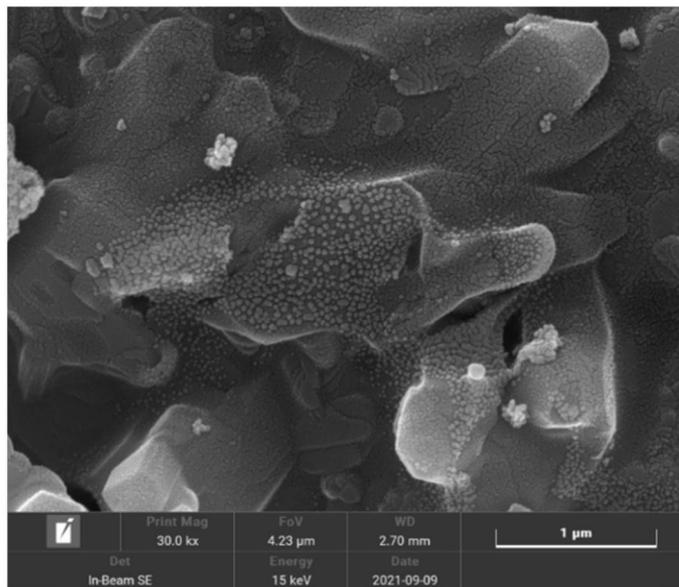


图4

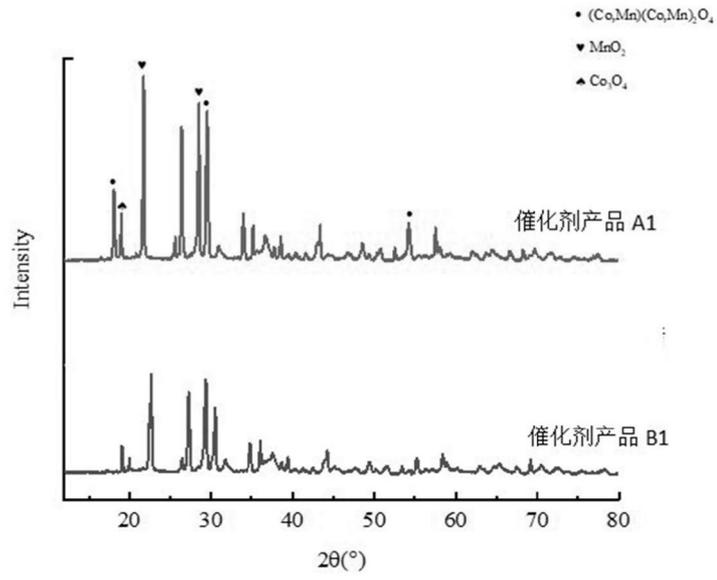


图5