



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112156781 A

(43) 申请公布日 2021.01.01

(21) 申请号 202011055350.X

*B01D 53/44* (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.29

(71) 申请人 中国科学院山西煤炭化学研究所  
地址 030001 山西省太原市桃园南路27号

(72) 发明人 吉可明 刘平 张侃 荀家瑶  
田艳青

(74) 专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司 14101

代理人 李富元

(51) Int. Cl.

*B01J 23/656* (2006.01)

*B01J 35/00* (2006.01)

*B01J 35/10* (2006.01)

*B01J 37/34* (2006.01)

*B01D 53/86* (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂及其制法和应用

(57) 摘要

本发明涉及用于VOC催化氧化反应的催化剂领域,一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂,该催化剂的重量百分比组成为:贵金属0.01~1.5 wt%,其余为氧化锰载体,所述的氧化锰载体中锰的价态为+2~+4价之间。本发明还涉及该单原子VOC氧化催化剂的制备方法和应用。本发明的有益效果是:以具有VOC催化氧化活性的氧化锰作为活性载体,可以对贵金属活性中心形成补充,并通过协同作用,提高催化剂反应活性。

1. 一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂,其特征在于:该催化剂的重量百分比组成为:贵金属 0.01~1.5 wt%,其余为氧化锰载体,所述的氧化锰载体中锰的价态为+2~+4价之间。

2. 根据权利要求1所述的一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂,其特征在于:所述的贵金属为铂、钨、钼、金中的至少2种。

3. 根据权利要求1所述的一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂,其特征在于:所述的氧化锰载体比表面积为 $50\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为 $0.1\sim 0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 。

4. 一种权利要求1所述燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂制备方法,其特征在于:将氧化锰载体在 $0.5\sim 1.3\text{ g/ml}$ 的贵金属可溶性盐和有机燃料的溶液中搅拌条件下浸渍 $6\sim 24\text{ h}$ ,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 加热,待自发燃烧后,在 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 的温度下焙烧 $1\sim 3\text{h}$ ,随后冷却、造粒,得到成品催化剂。

5. 根据权利要求4所述的一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂制备方法,其特征在于:所述的贵金属可溶性盐为贵金属的硝酸盐。

6. 根据权利要求4所述的一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂制备方法,其特征在于:所述的有机燃料包括乙二醇、尿素、甘氨酸中的至少一种。

7. 根据权利要求4所述的一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂制备方法,其特征在于:所述的有机燃料加入量为催化剂质量的 $10\sim 75\text{ wt.}\%$ 。

8. 根据权利要求4所述的一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂制备方法,其特征在于:所述的贵金属为铂、钨、钼、金中的至少2种。

9. 一种权利要求1所述燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂的应用,其特征在于:用于空气中VOC的催化转化,反应温度为 $200^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ ,适用环境的空气VOC浓度为 $1000\sim 6000\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂及其制法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于VOC催化氧化反应的催化剂领域。

### 背景技术

[0002] 挥发性有机物简称VOC,是重要的空气污染物。目前,VOC污染的治理方式主要有冷凝回收法、吸收法、吸附法、生物净化法及催化氧化法。其中冷凝回收法和生物净化法分别适用于高浓度和低浓度VOC的处理;吸收法和吸附法适用于中高浓度的VOC处理,处理量大且效果好,但存在吸收和吸附饱和的问题。与上述方法相比,催化氧化法适用于中低浓度的VOC处理,应用场景广泛,VOC转化效率高,气体处理量大,处理完全且不存在吸附饱和,过程能耗较低,不产生二次污染,在实际应用中操作条件容易控制,工艺流程简单,已成为空气污染治理技术研究的热点。

[0003] VOC催化氧化反应的关键在于催化剂活性中心的选择和催化剂结构的设计。作为广泛应用的催化材料,贵金属具有未填满的d电子轨道,表面易吸附反应物,吸附强度适中,利于形成“活性中间产物”,催化剂活性和稳定性均较好,是VOC催化氧化反应中最常用的催化材料。然而,贵金属储量稀少,价格昂贵,其用量严重影响了催化剂的原料成本。如何在较低负载量的条件下提高贵金属原子利用率,从而提高催化效率,已成为贵金属催化剂面向应用所亟需解决的关键问题。

[0004] 以往研究表明,通过贵金属合金的合成、非贵金属助剂的掺杂以及载体种类和载体微观结构的调变,可以在一定程度上调节活性中心的电子环境、晶体结构、界面性质和分散情况,改善铂的催化效率。然而,表征结果证实,在这些研究中,得到的贵金属物种在催化剂中依然以纳米团簇的形式存在,团簇体相中的大量原子未直接参与催化反应,贵金属原子的利用率还存在进一步提高的潜力。

[0005] 2011年,中国科学院大连化学物理研究所张涛院士团队率先提出单原子催化的概念。该方法将具有催化活性的金属原子单分散性地负载在催化剂载体上。从配位信息上来说,催化剂中没有出现传统的金属-金属键。单分子催化剂具有100%的原子利用率,在负载贵金属材料时具有明显的价格优势。本发明拟采用具有多孔结构、可变价态,且具有一定VOC氧化活性的氧化锰作为载体,将单原子催化剂的制备方式引入贵金属/氧化锰催化剂的制备当中,设计并合成单原子贵金属基氧化锰催化剂,以达到VOC高效催化转化的目标。

[0006] 发明内容:

本发明目的是提供一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂及其制法和应用。

[0007] 为达上述目的,本发明通过浸渍燃烧法制备负载型贵金属催化剂。

[0008] 本发明所采用的即使方案是:一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂,该催化剂的重量百分比组成为:贵金属 0.01~1.5 wt%,其余为氧化锰载体,所述的氧化锰载体中锰的价态为+2~+4价之间。

[0009] 所述的贵金属为铂、钌、钯、金中的至少2种;

所述的氧化锰载体比表面积为50~200m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.1~0.5cm<sup>3</sup>/g;

一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂的制备方法,将氧化锰载体在0.5~1.3 g/ml的贵金属可溶性盐和有机燃料的溶液中搅拌条件下浸渍6~24 h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,在300~400℃加热,待自发燃烧后,在350~450℃的温度下焙烧1~3h,随后冷却、造粒,得到成品催化剂。

[0010] 所述的贵金属可溶性盐为贵金属的硝酸盐。

[0011] 所述的有机燃料包括乙二醇、尿素、甘氨酸中的至少一种。

[0012] 所述的有机燃料加入量为催化剂质量的10~75 wt.%。

[0013] 一种燃烧法制备的单原子VOC氧化催化剂的应用,用于空气中VOC的催化转化,反应温度为200℃~450℃,适用环境的空气VOC浓度为1000~6000mg/m<sup>3</sup>。

[0014] 本发明的有益效果是:(1)以具有VOC催化氧化活性的氧化锰作为活性载体,可以对贵金属活性中心形成补充,并通过协同作用,提高催化剂反应活性。(2)通过制备方式、催化剂组成含量及相关关键条件的调变,调节催化剂贵金属活性中心分布,减少贵金属原子配位数,得到单原子分布的贵金属活性中心。(3)利用锰物种多种价态混杂、孔结构丰富、缺陷位较多的特征,实现贵金属单原子的均匀和稳固落位,从而获得较好的催化活性和稳定性。(4)采用燃烧法进行催化剂制备,在高温燃烧过程中促进贵金属粒子迁移,制备过程迅速,成品催化剂贵金属原子分散均匀,催化活性好。

## 具体实施方式

[0015] 下面通过具体实施例进一步描述本专利中公开的制备方法,但本发明并不受下述实施例的限制。

### [0016] 实施例1

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为100m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.1cm<sup>3</sup>/g,锰为+4价。配制铂浓度为1.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,2ml乙二醇,2ml尿素,共计30ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g装填入固定床反应器中,反应空速为3600h<sup>-1</sup>,反应温度为30℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由6000mg/m<sup>3</sup>降低至0mg/m<sup>3</sup>,转化率为100%。

### [0017] 实施例2

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为150m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.4cm<sup>3</sup>/g,锰为+2价。配制铂浓度为1.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,2ml乙二醇,2ml甘氨酸,共计30ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g装填入固定床反应器中,反应空速为3600h<sup>-1</sup>,反应温度为30℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由5000mg/m<sup>3</sup>降低至0mg/m<sup>3</sup>,转化率为100%。

### [0018] 实施例3

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为200m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.5cm<sup>3</sup>/g,锰为+4价。配制铂浓度为2.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸钌溶液,取硝酸铂溶液

1ml,硝酸钨溶液1ml,加入24ml的去离子水,4ml乙二醇,4ml尿素,共计34ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g装填入固定床反应器中,反应空速为3600h<sup>-1</sup>,反应温度为30℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由4000mg/m<sup>3</sup>降低至0mg/m<sup>3</sup>,转化率为100%。

#### [0019] 实施例4

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为100m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.1cm<sup>3</sup>/g,锰为+4价。配制铂浓度为2.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,1ml乙二醇,1ml尿素,共计28ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍12h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至350℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g装填入固定床反应器中,反应空速为5000h<sup>-1</sup>,反应温度为30℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由6000mg/m<sup>3</sup>降低至0mg/m<sup>3</sup>,转化率为100%

#### 实施例5

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为12000m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.3cm<sup>3</sup>/g,锰为+2价。配制铂浓度为1.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,2ml乙二醇,2ml尿素,共计30ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g装填入固定床反应器中,反应空速为6000h<sup>-1</sup>,反应温度为30℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由4500mg/m<sup>3</sup>降低至0mg/m<sup>3</sup>,转化率为100%。

#### [0020] 实施例6

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为100m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.1cm<sup>3</sup>/g,锰为+4价。配制铂浓度为1.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,2ml乙二醇,2ml甘氨酸,共计30ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g装填入固定床反应器中,反应空速为5000h<sup>-1</sup>,反应温度为30℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由5500mg/m<sup>3</sup>降低至0mg/m<sup>3</sup>,转化率为100%。

#### [0021] 实施例7

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为200m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.2cm<sup>3</sup>/g,锰为+4价。配制铂浓度为1.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,3ml乙二醇,2ml尿素,共计31ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g装填入固定床反应器中,反应空速为3600h<sup>-1</sup>,反应温度为30℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由6000mg/m<sup>3</sup>降低至0mg/m<sup>3</sup>,转化率为100%。

#### [0022] 实施例8

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为100m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.1cm<sup>3</sup>/g,锰为+4价。配

制铂浓度为1.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,2ml乙二醇,2ml尿素,共计30ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g放置于体积为10L的玻璃罩内,反应温度为30℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由6000mg/m<sup>3</sup>降低至0mg/m<sup>3</sup>,转化率为100%。

#### [0023] 实施例9

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为100m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.1cm<sup>3</sup>/g,锰为+4价。配制铂浓度为1.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,2ml乙二醇,2ml尿素,共计30ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g放置于体积为10L的玻璃罩内,反应温度为40℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由3000mg/m<sup>3</sup>降低至0mg/m<sup>3</sup>,转化率为100%。

#### [0024] 实施例10

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为100m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.1cm<sup>3</sup>/g,锰为+4价。配制铂浓度为1.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,2ml乙二醇,2ml尿素,共计30ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g放置于体积为10L的玻璃罩内,反应温度为50℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由5000mg/m<sup>3</sup>降低至0mg/m<sup>3</sup>,转化率为100%。

#### [0025] 对比例1

取氧化铝载体10g,配制铂浓度为1.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,3ml乙二醇,2ml尿素,共计31ml。向该溶液中加入10g氧化铝载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g装填入固定床反应器中,反应空速为3600h<sup>-1</sup>,反应温度为30℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由5000mg/m<sup>3</sup>降低至4000mg/m<sup>3</sup>,转化率为20%。

#### [0026] 对比例2

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为800m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.9cm<sup>3</sup>/g,锰为+7价。配制铂浓度为1.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为0.5g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,3ml乙二醇,2ml尿素,共计31ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g装填入固定床反应器中,反应空速为3600h<sup>-1</sup>,反应温度为30℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由5000mg/m<sup>3</sup>降低至4000mg/m<sup>3</sup>,转化率为20%。

#### [0027] 对比例3

取氧化锰载体10g,氧化锰载体比表面积为800m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.9cm<sup>3</sup>/g,锰为+4价。配

制铂浓度为6.0g/ml的氯铂酸溶液,配制金浓度为5.0g/ml的硝酸金溶液,取硝酸铂溶液1ml,硝酸金溶液1ml,加入24ml的去离子水,3ml乙二醇,2ml尿素,共计31ml。向该溶液中加入10g氧化锰载体,搅拌条件下浸渍6h,浸渍结束后将混合物置于马弗炉内,加热至300℃,待自发燃烧后,在350℃下焙烧2h,之后冷却、造粒得到成品催化剂。取得到的催化剂5g装填入固定床反应器中,反应空速为3600h<sup>-1</sup>,反应温度为30℃,24h内可以将空气中的VOC浓度由4000mg/m<sup>3</sup>降低至3000mg/m<sup>3</sup>,转化率为25%。