



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115193473 A

(43) 申请公布日 2022.10.18

(21) 申请号 202210185382.4

(22) 申请日 2022.02.28

(71) 申请人 中国船舶重工集团公司第七一八研究所

地址 056027 河北省邯郸市展览路17号

(72) 发明人 魏文英 林碧亮

(74) 专利代理机构 北京理工大学专利中心
11120

专利代理师 周蜜 仇蕾安

(51) Int. Cl.

B01J 29/48 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/48 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种臭氧氧化甲硫醇催化剂、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种臭氧氧化甲硫醇催化剂、制备方法及其应用,属于恶臭气体处理技术领域。所述催化剂由载体、活性组分和辅助组分组成;所述载体为HZSM-5分子筛;所述活性组分为氧化钪和氧化锰;所述辅助组分为氧化铈和氧化锌;以所述催化剂的总质量为100%计,活性组分的质量分数为1%~12%,辅助组、分的质量分数为1%~10%,其余为载体。将载体加入由钪盐、锰盐、铈盐和锌盐组成的金属盐溶液中,搅拌;加沉淀剂,得到的沉淀经后续处理,焙烧得到所述催化剂。将所述催化剂与臭氧结合使用,应用到甲硫醇的净化中。所述催化剂对甲硫醇的脱除效果好、稳定性好且不会产生二次污染,适用于室温下脱除低浓度的甲硫醇。

1. 一种臭氧氧化甲硫醇催化剂,其特征在于:所述催化剂由载体、活性组分和辅助组分组成;

所述载体为HZSM-5分子筛;所述活性组分为氧化钇和氧化锰;所述辅助组分为氧化铈和氧化锌;以所述催化剂的总质量为100%计,活性组分的质量分数为1%~12%,辅助组分的质量分数为1%~10%,其余为载体。

2. 根据权利要求1所述的一种臭氧氧化甲硫醇催化剂,其特征在于:以所述催化剂的总质量为100%计,各组分的质量分数为:氧化钇:2%~7%,氧化锰:2%~5%,氧化铈:1%~4%,氧化锌:2%~6%,余量为HZSM-5分子筛。

3. 根据权利要求2所述的一种臭氧氧化甲硫醇催化剂,其特征在于:以所述催化剂的总质量为100%计,各组分的质量分数为:氧化钇:2.5%~3.5%,氧化锰:3%~4.5%,氧化铈:2.0%~3.0%,氧化锌:3.0%~4.0%,其余为HZSM-5分子筛。

4. 一种如权利要求1~3中任一项所述的臭氧氧化甲硫醇催化剂的制备方法,其特征在于:所述方法步骤如下:

将钇盐、锰盐、铈盐和锌盐加入水中,搅拌溶解,得到金属盐溶液;向所述金属盐溶液中加入载体,继续搅拌,得到混合溶液;再向所述混合溶液中滴加沉淀剂使钇盐、锰盐、铈盐和锌盐共沉淀;当所述混合溶液的pH达到8.2~9.0时,停止滴加沉淀剂,得到的沉淀用水洗涤,过滤,干燥,成型,然后在400℃~500℃下焙烧4h~6h,得到一种臭氧氧化甲硫醇催化剂;

所述钇盐、锰盐、铈盐和锌盐均为水溶性的金属盐;

所述水为去离子水纯度以上的水。

5. 根据权利要求4所述的一种臭氧氧化甲硫醇催化剂的制备方法,其特征在于:所述钇盐为硝酸钇或醋酸钇,所述锰盐为硝酸锰或醋酸锰,所述铈盐为硝酸铈,所述锌盐为硝酸锌;

所述沉淀剂为质量分数为2%~5%的碳酸铵溶液或质量分数为2%~5%的碳酸氢钠溶液。

6. 根据权利要求4所述的一种臭氧氧化甲硫醇催化剂的制备方法,其特征在于:将载体在500℃~850℃下焙烧3h~5h,再加入至所述金属盐溶液中。

7. 根据权利要求4所述的一种臭氧氧化甲硫醇催化剂的制备方法,其特征在于:停止滴加沉淀剂之后,先搅拌1h~3h,再在25℃±5℃的温度下静置24h,得到的沉淀再用去离子水纯度以上的水洗涤。

8. 根据权利要求4所述的一种臭氧氧化甲硫醇催化剂的制备方法,其特征在于:所述钇盐为硝酸钇或醋酸钇,所述锰盐为硝酸锰或醋酸锰,所述铈盐为硝酸铈,所述锌盐为硝酸锌;

所述沉淀剂为质量分数为2%~5%的碳酸铵溶液或质量分数为2%~5%的碳酸氢钠溶液;

将载体在500℃~850℃下焙烧3h~5h,再加入至所述金属盐溶液中;

停止滴加沉淀剂之后,先搅拌1h~3h,再在25℃±5℃的温度下静置24h,得到的沉淀再用去离子水纯度以上的水洗涤;

所述干燥为在80℃~90℃下烘干6h~8h。

9. 一种如权利要求1~3中任一项所述的臭氧氧化甲硫醇催化剂的应用,其特征在于:所述应用为,将所述催化剂与臭氧结合使用,应用到甲硫醇的净化中。

10. 根据权利要求9所述的一种臭氧氧化甲硫醇催化剂的应用,其特征在于:在 $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的温度下,1L所述催化剂1h处理5000L~20000L的含有甲硫醇的气体,所述含有甲硫醇的气体中甲硫醇的体积分数为10ppm以下且不为0,且甲硫醇与臭氧的物质的量之比为1:(0.7~2.0)。

一种臭氧氧化甲硫醇催化剂、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种臭氧氧化甲硫醇催化剂、制备方法及其应用,所述催化剂能够在室温下结合臭氧,脱除环境中的甲硫醇,属于恶臭气体处理技术领域。

背景技术

[0002] 随着经济的高速发展、城市化进程的不断加快,环境污染问题日益严峻。废水处理、卫生填埋、垃圾焚烧、蛋氨酸合成以及石油加工过程等,造成空气中恶臭气体含量超标,严重威胁人体健康。我国对恶臭气体的排放有严格的限定要求,其中甲硫醇二类环境去排放标准值为 $0.007\text{mg}/\text{m}^3$ 。因此,加强甲硫醇的有效降解和处理尤为重要。

[0003] 甲硫醇作为恶臭气体的典型代表,在常温下是一种无色、有烂洋葱味、扩散快的气体,存在易燃、易爆、高毒性等危害,嗅觉阈值为 0.0021ppm ,具有不溶于水、易挥发、高腐蚀性等特点,在大气中很难被分解。对人体具有极性毒害作用,影响人类的中枢神经系统,吸入较低浓度时造成恶心和头疼,而较高浓度时会出现麻醉状态,高至一定含量时甚至可引起呼吸麻痹致死。

[0004] 现有技术中,甲硫醇的去除方法主要有催化分解法和臭氧氧化法。催化分解法在去除甲硫醇的过程中,需要在温度比较高的条件下进行才能够去除甲硫醇,且还会产生二甲基硫醚和二甲基二硫醚等新的有机硫污染物。臭氧氧化法是采用臭氧氧化甲硫醇,以起到去除甲硫醇的作用;但是臭氧氧化法需要在 $70^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下进行才能够有效去除甲硫醇,并且还会产生二氧化硫这一副产物,会对环境造成二次污染。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种臭氧氧化甲硫醇催化剂、制备方法及其应用,所述催化剂结合臭氧使用,对甲硫醇的脱除效果好,且不会产生二次污染;适用于室温下脱除低浓度的甲硫醇。另外,所述助催化剂稳定性也好。

[0006] 为实现本发明的目的,提供以下技术方案。

[0007] 一种臭氧氧化甲硫醇催化剂,所述催化剂由载体、活性组分和辅助组分组成;

[0008] 所述载体为HZSM-5分子筛;所述活性组分为氧化钇和氧化锰;所述辅助组分为氧化铈和氧化锌;以所述催化剂的总质量为100%计,活性组分的质量分数为1%~12%,辅助组分的质量分数为1%~10%,其余为载体。

[0009] 优选,以所述催化剂的总质量为100%计,各组分的质量分数为:氧化钇:2%~7%,氧化锰:2%~5%,氧化铈:1%~4%,氧化锌:2%~6%,其余为HZSM-5分子筛。

[0010] 更优选,以所述催化剂的总质量为100%计,各组分的质量分数为:氧化钇:2.5%~3.5%,氧化锰:3%~4.5%,氧化铈:2.0%~3.0%,氧化锌:3.0%~4.0%,余量为HZSM-5分子筛。

[0011] 一种本发明所述臭氧氧化甲硫醇催化剂的制备方法,所述方法步骤如下:

[0012] 将钇盐、锰盐、铈盐和锌盐加入水中,搅拌溶解,得到金属盐溶液;向所述金属盐溶

液中加入载体,继续搅拌,得到混合溶液;再向所述混合溶液中滴加沉淀剂使钇盐、锰盐、铈盐和锌盐共沉淀;当所述混合溶液的pH达到8.2~9.0时,停止滴加沉淀剂,得到的沉淀用水洗涤,过滤,干燥,成型,然后在400℃~500℃下焙烧4h~6h,得到一种臭氧氧化甲硫醇催化剂。

[0013] 所述钇盐、锰盐、铈盐和锌盐均为水溶性的金属盐。

[0014] 所述水为去离子水纯度以上的水。

[0015] 优选,所述钇盐为硝酸钇或醋酸钇,所述锰盐为硝酸锰或醋酸锰,所述铈盐为硝酸铈,所述锌盐为硝酸锌。

[0016] 优选,所述沉淀剂为质量分数为2%~5%的碳酸铵溶液或质量分数为2%~5%的碳酸氢钠溶液。

[0017] 优选,将载体在500℃~850℃下焙烧3h~5h,再加入至所述金属盐溶液中。

[0018] 优选,停止滴加沉淀剂之后,先搅拌1h~3h,再在25℃±5℃的温度下静置24h,得到的沉淀再用去离子水纯度以上的水洗涤。

[0019] 优选,所述干燥为在80℃~90℃下烘干6h~8h。

[0020] 一种本发明所述臭氧氧化甲硫醇催化剂的应用,所述应用为,将所述催化剂与臭氧结合使用,应用到甲硫醇的净化中。

[0021] 优选,在25℃±5℃的温度下,1L所述催化剂1h处理5000L~20000L的含有甲硫醇的气体,所述含有甲硫醇的气体中甲硫醇的体积分数为10ppm以下且不为0,且甲硫醇与臭氧的物质的量之比为1:(0.7~2.0)。

[0022] 有益效果

[0023] (1) 本发明提供了一种臭氧氧化甲硫醇催化剂,所述催化剂应用到臭氧氧化甲硫醇的反应中,能够提升对甲硫醇的脱除效果,并且所述催化剂可以在室温条件下与臭氧结合使用以实现低浓度甲硫醇的脱除,且对甲硫醇的脱除率可达到99%以上,脱除效果好。

[0024] (2) 本发明提供了一种臭氧氧化甲硫醇催化剂,所述催化剂由载体、活性组分和辅助组分组成。所述催化剂进一步由载体、氧化钇、氧化锰、氧化铈和氧化锌组成。在室温条件下,所述催化剂对甲硫醇的催化作用非常小,不能达到对环境中甲硫醇的脱除,以至无法应用。而所述催化剂与臭氧结合使用,能够在不加热的条件下,对环境中的甲硫醇实现了高效的脱除。

[0025] 所述催化剂中的氧化钇和氧化锰是活性组分,能够起到对甲硫醇的去除作用。氧化钇能够对甲硫醇吸附,与氧化锰结合实现催化甲硫醇的氧化分解。氧化锰能够让臭氧分解成氧化性强的自由基 $O_2 \cdot$ 、 $HO \cdot$ 、 $HO_2 \cdot$ 等,这些自由基能够与催化剂发生协同连锁反应,使甲硫醇降解为硫单质、水和二氧化碳。同时氧化锰对臭氧具有良好的分解作用,避免二次污染。

[0026] 所述催化剂中的氧化铈和氧化锌是辅助组分,氧化铈具有良好的氧化还原特性,可使甲硫醇分解后的产物稳定,不生成二氧化硫;氧化锌可增强对甲硫醇的吸附作用,进一步促进甲硫醇的分解。

[0027] 所述催化剂选用HZSM-5分子筛作为载体,具有高的比表面积和较强的疏水性,其与活性组分和辅助组分配合后,实现对甲硫醇的高效脱除。

[0028] (3) 本发明提供了一种臭氧氧化甲硫醇催化剂,所述催化剂通过与臭氧结合使用,

利用臭氧对甲硫醇的氧化作用,实现了室温下对甲硫醇的净化;并且在净化过程中,臭氧也分解了,没有对环境造成二次污染;所述催化剂结合臭氧以净化环境中的甲硫醇,产物为硫单质、二氧化碳和水,且硫单质会吸附在所述催化剂上,不会形成二氧化硫,达到了环保的效果;将其应用于甲硫醇的净化,具有很好的应用前景。

[0029] (4) 本发明提供了一种臭氧氧化甲硫醇催化剂的制备方法,所述方法可以使各组分分布均匀,重复性好,将载体加入到活性组分与辅助组分的溶液中,在搅拌的情况下,利用沉淀剂将活性组分和辅助组分均匀地负载到载体的表面,使活性位点分布更均匀,以使本发明所述催化剂在应用时对甲硫醇的净化效果更好。

具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施例来详述本发明,但不作为对本发明专利的限定。

[0031] 以下实施例中:

[0032] 所述HZSM-5分子筛的硅铝比为600,所述硅铝比为二氧化硅和三氧化铝的物质的量之比。

[0033] 所述碱性硅溶胶购自于山东优索化工科技有限公司的JN-30碱性硅溶胶。

[0034] 实施例1

[0035] 将93g的HZSM-5分子筛在500℃焙烧5h;将3.39g的硝酸钪、4.53g的硝酸锰、2.52g的硝酸铈和7.35g硝酸锌加入到180ml去离子水中,搅拌溶解,得到金属盐溶液;然后加入HZSM-5分子筛,继续搅拌;再向所述金属盐溶液中滴加质量分数为2%的碳酸铵溶液,直至所述金属盐溶液的pH值达到8.2时,停止滴加碳酸铵溶液;继续搅拌1h,室温下静置24h,得到的沉淀用去离子水洗涤,过滤,在80℃烘干8h,加入粘结剂羧甲基纤维素5g和碱性硅溶胶10g,混捏挤条,然后在400℃下焙烧6h,得到一种臭氧氧化甲硫醇催化剂。

[0036] 根据添加的金属盐的金属离子的物质的量可知,本实施例制得的臭氧氧化甲硫醇催化剂,以催化剂总质量为100%计,所述催化剂中各组分的质量分数为:氧化钪2%、氧化锰2%、氧化铈1%、氧化锌2%、HZSM-5分子筛93%。

[0037] 实施例2

[0038] 将78g的HZSM-5分子筛在850℃焙烧5h;将13.72g的硝酸钪、11.325g的硝酸锰、10.08g的硝酸铈和22.05g硝酸锌加入到142ml去离子水中,搅拌溶解,得到金属盐溶液;然后加入HZSM-5分子筛,继续搅拌;再向所述金属盐溶液中滴加质量分数为5%的碳酸氢钠溶液,直至所述金属盐溶液的pH值达到9.0时,停止滴加碳酸铵溶液;继续搅拌3h,25℃下静置24h,得到的沉淀用去离子水洗涤,过滤,在90℃下烘干6h,加入粘结剂羧甲基纤维素5g和碱性硅溶胶5g,混捏压片,破碎成2mm~3mm的颗粒,然后在500℃焙烧4h,得到臭氧氧化甲硫醇催化剂。

[0039] 根据添加的金属盐的金属离子的物质的量可知,本实施例制得的臭氧氧化甲硫醇催化剂,以催化剂总质量为100%计,所述催化剂中各组分的质量分数为:氧化钪7%、氧化锰5%、氧化铈4%、氧化锌6%、HZSM-5分子筛78%。

[0040] 实施例3

[0041] 对实施例1和实施例2制得的一种臭氧氧化甲硫醇催化剂进行性能检测,检测方法如下:

[0042] 分别取20mL实施例1和实施例2制得的粒径范围为1.5mm~2mm的催化剂,将其分别装入到直径为18mm的玻璃反应管中,在玻璃反应管的入口处通入含有甲硫醇和臭氧的空气,通气时长100h,流速为200L/h,测试的温度为25℃,并在入口处和出口处分别检测甲硫醇和臭氧的浓度,根据检测到的结果计算出甲硫醇的转化率,结果见表1。另外,再在玻璃反应管的出口处检测二氧化硫,以检测实施例1~2制得的催化剂,两者在结合臭氧以去除甲硫醇的过程是否会造成二次污染。

[0043] 对比例1为添加了20mL实施例2制得的粒径范围为1.5mm~2mm的催化剂,将其装入到直径为18mm的玻璃反应管中,在玻璃反应管的入口处通入含有甲硫醇的空气,通气时长100h,流速为200L/h,测试的温度为25℃,并在入口处和出口处分别检测甲硫醇的浓度,根据检测到的结果计算出甲硫醇的转化率,结果见表1。

[0044] 对比例2不添加本发明制得的催化剂,直接在直径为18mm的玻璃反应管的入口处通入含有甲硫醇和臭氧的空气,通气时长100h,流速为200L/h,测试的温度为25℃,并在入口处和出口处分别检测甲硫醇和臭氧的浓度,根据检测到的结果计算出甲硫醇的转化率,结果见表1。

[0045] 其中,甲硫醇浓度由硫分析仪测定,臭氧浓度由臭氧分析仪测定,二氧化硫的检测由硫分析仪进行测定。

[0046] 表1实施例1、实施例2、对比例1和对比例2的催化性能测试表

[0047] 测试例	甲硫醇浓度		臭氧浓度		甲硫醇转化率%
	入口/ppm	出口/ppm	入口/ppm	出口/ppm	
实施例 1	6.11	0.002	5.78	0.01	99.97
实施例 2	5.98	0.001	5.69	0.01	99.98
[0048] 对比例 1	6.02	5.98	0	0	0.66
对比例 2	6.05	3.66	5.72	4.68	39.50

[0049] 从表1可以看出实施例1和实施例2制得的臭氧氧化甲硫醇催化剂结合臭氧使用时,甲硫醇的转化率分别达到99.97%和99.98%;对比例1没有添加臭氧的话,其装入的催化剂对甲硫醇基本没有转化作用;对比例2只添加臭氧,不添加本发明所述催化剂,其在室温下对甲硫醇的转化率为39.50%,比实施例1~2的甲硫醇转化率要低很多;由此可知,实施例1~2制得的催化剂应用至臭氧氧化甲硫醇的反应中,可以脱除室温下的甲硫醇,并且脱除率(即甲硫醇转化率)达到了99.9%以上,甲硫醇的脱除效果好。

[0050] 另外,在出口处未检测到二氧化硫,说明实施例1和实施例2制得的催化剂在结合臭氧去除甲硫醇的过程中均没有对环境造成二次污染。

[0051] 本发明包括但不限于以上实施例,凡是在本发明的精神和原则之下进行的任何等同替换或局部改进,都将视为在本发明的保护范围之内。