

各类 VOCs 在蜂窝陶瓷型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂上的催化燃烧性能

孙忠¹ 吴婷婷¹ 潘烈群¹ 卢晗锋² 黄海凤^{1*}

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘要 以涂有 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的堇青石蜂窝状陶瓷为载体, 用浸渍法制备堇青石蜂窝陶瓷型整体 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂, 测试了该催化剂催化燃烧各类 VOCs 的特性。研究表明, VOCs 催化燃烧的难易程度为: 含氯烃 > 烷烃 > 酸 > 芳烃 > 酮 > 酯 > 醇 > 醛。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂对含氧有机化合物具有较好的催化活性, 完全燃烧温度均在 280°C 之内。通过关联 VOCs 的理化性质, 发现 VOCs 在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂上的反应活性与 VOCs 分子中最弱 C-H 键键能和 VOCs 分子极性密切联系。

关键词 VOCs $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化燃烧 蜂窝陶瓷

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)08-1863-04

Performance of honeycomb ceramic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds

Sun Zhong¹ Wu Tingting¹ Pan Liequn¹ Lu Hanfeng² Huang Haifeng¹

(¹ College of Biology and Environment Engineering Zhejiang University of Technology Hangzhou 310014, China;

² College of Chemical Engineering & Materials Zhejiang University of Technology Hangzhou 310014, China)

Abstract $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ was coated on the surface of the honeycomb ceramic cordierite which was pre-coated with $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. The catalytic combustions of volatile organic compounds (VOCs) with different functional groups over the catalyst were investigated. The results showed that the hardness of catalytic combustions decreased in the following order: chlorinated hydrocarbon > alkane > acid > aromatic hydrocarbon > ketone > ester > alcohol > aldehyde. The $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalyst exhibited high catalytic activity especially for oxygenated VOCs which could be totally converted below 280°C . The association of physical and chemical properties of VOCs indicated that the C-H bond strength was not the only factor determining the conversion temperature but polarity also was relative to the activity.

Key words VOCs; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; catalytic combustion; honeycomb ceramic

可挥发性有机化合物 (简称 VOCs) 是石油化工、涂料、橡胶等行业常用的溶剂和原料试剂, 例如二氯甲烷、甲苯、丙酮等, 其种类繁多, 成分复杂, 对人体健康和环境有极大的危害^[1~4], 已成为目前主要的大气污染源之一。目前催化燃烧法以能耗低、适用范围广、去除效率高、设备简单等优点被广泛应用在 VOCs 气体处理中^[5]。高性能的催化剂是催化燃烧处理技术的关键, 钙钛矿型复合氧化物具有良好的氧化活性、热稳定性和耐化学腐蚀性, 能将大部分 VOCs 完全转化成 CO_2 和 H_2O , 根据报道^[6~9], $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 钙钛矿催化剂对有机物的催化燃烧具有比贵金属 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 更好的活性, 有广泛的应用前景。

论文以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 钙钛矿为活性组分, 以涂

有 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的堇青石蜂窝状陶瓷为载体, 制备了整体的催化剂, 考察了该催化剂对烃类、含氮、含氯和含氧有机物等 17 种常见 VOCs 的催化反应活性, 比较和分析了不同有机物在蜂窝陶瓷整体 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂上催化氧化的难易程度。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

涂有 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体的蜂窝陶瓷堇青石载体

基金项目: 浙江省科技厅重大专项 (2007C13042)

收稿日期: 2009-08-07; 修订日期: 2009-09-16

作者简介: 孙忠 (1985~), 男, 硕士研究生, 主要从事大气污染控制研究工作。E-mail: sunixs@163.com

* 通讯联系人, E-mail: hhf66@zjut.edu.cn

来自浙江凯特环境科技有限公司。根据官芳等的研究表明^[7]没有涂层的堇青石载体容易与催化剂活性组分 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 在较高的焙烧温度下发生相互作用,易烧结。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 能起到有效阻隔载体与活性组分之间反应的作用。按文献^[9]用共沉淀法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末,各金属元素的硝酸盐和去离子水配成浓度为 0.1 mol/L 的硝酸盐混合溶液,以 NaOH 和 Na_2CO_3 溶液为沉淀剂,滴定终点至 $\text{pH}=10$,室温下老化 10 h 后抽滤,洗涤后 110°C 下干燥 10 h 在 700°C 下焙烧 4 h 得到粉体。取一定量粉体和柠檬酸配成悬浮液,球磨 2 h 后,将蜂窝陶瓷载体 ($11\text{ mm}\times 50\text{ mm}$) 浸入球磨液 20 min 后取出, 110°C 过夜干燥, 550°C 下焙烧,重复 3 次,制得负载量为 $5.0\text{ wt}\%$ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂,负载量是指负载的催化剂活性组分 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 质量与载体质量的比例。

1.2 催化剂活性评价

催化剂样品活性评价采用常压连续固定床催化燃烧装置,如图 1 所示。反应管长 350 mm ,内径 12 mm ,加热炉等温区约 120 mm ,温差 $<3^\circ\text{C}$,床层高 50 mm 。将圆柱陶瓷蜂窝催化剂置于反应管等温区,原料气空气分两路用质量流量计控制,调节两路空气的流量可以控制进气浓度和空速。 VOCs 进口体积浓度 $0.05\% \sim 1.2\%$,总体积空速为 5000 h^{-1} ,反应温度为 $200 \sim 500^\circ\text{C}$,反应进口气、尾气用 GC6890 气相色谱仪分析,检测器为 FID。定义使 VOCs 达到 50% 和 95% 转化率时的催化床层温度分别为 $T_{50\%}$ 和 $T_{95\%}$,单位为 $^\circ\text{C}$ 。

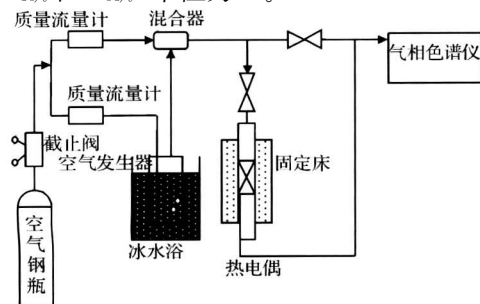


图 1 催化燃烧反应装置图

Fig. 1 Apparatus for catalytic combustion

2 实验结果

2.1 催化剂表征

图 2 所示为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体催化剂样品的 XRD 图谱,由图可知,在 $2\theta = 22.8^\circ$ 、 32.3° 、 32.6° 、 39.9° 、 46.6° 和 57.8° 出现强衍射峰,基本没有杂峰,归属为钙钛矿晶相的特征衍射峰^[10,11]。图 3 所示为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体催化剂的 SEM 图,从图可观

测到,催化剂颗粒尺寸均在 $50 \sim 100\text{ nm}$ 之间,颗粒大小比较均一,表现出较好的分散性。

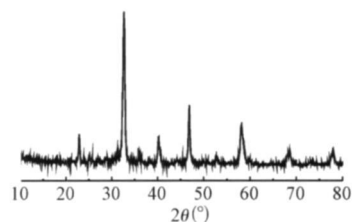


图 2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体催化剂 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ powder catalyst

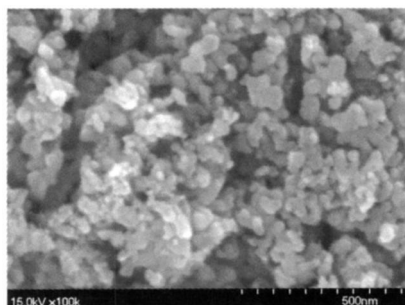


图 3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体催化剂 SEM 图

Fig. 3 SEM image of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ powder catalyst

2.2 催化燃烧烃类 VOCs

选取正己烷、环己烷 2 种烷烃和邻二甲苯、苯和甲苯 3 种芳烃, VOCs 进口体积浓度为 $0.3\% \sim 0.5\%$,总体积空速为 5000 h^{-1} 。图 4 为这 5 种 VOCs 在该催化剂上转化曲线。

由图 4 可知,在相同空速下,该催化剂对正己烷具有良好的催化效果,在 320°C 以内可以使其完全燃烧,而环己烷催化燃烧难于正己烷,在 360°C 完全转化。该催化剂对甲苯有良好的催化效果, 280°C 以内就能使其转化 95% 以上。3 种芳烃在该催化剂上催化转化的难易程度按以下顺序:邻二甲苯 $>$ 苯 $>$ 甲苯。而在贵金属 Pd 上,3 种芳烃氧化难易顺序不同^[12]。

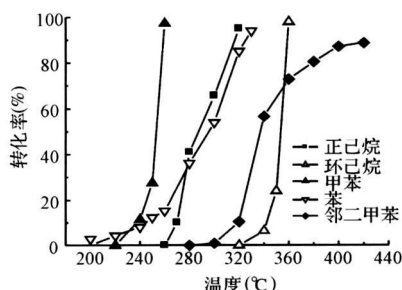


图 4 不同温度烷烃和芳烃在整体 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂上转化率

Fig. 4 Conversions of alkane and aromatic hydrocarbon on monolithic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ at different reaction temperatures

2.3 催化燃烧含杂原子 VOCs

选取氯苯、二氯甲烷和吡啶 3 种含杂原子 VOCs VOCs 进口体积浓度为 0.2% ~ 0.5%, 总体积空速为 $5\ 000\ \text{h}^{-1}$ 。图 5 为这 3 种含杂原子的 VOCs 在该催化剂上转化曲线, 由图可知, 氯苯和二氯甲烷起燃温度为 290°C 和 180°C , 完全转化温度分别达到 450°C 和 440°C , 含氮的吡啶在 280°C 完全转化, 氯苯和二氯甲烷比吡啶更难被氧化。

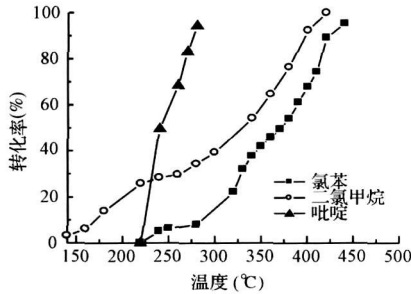


图 5 不同温度含杂原子有机化合物在整体 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂上转化率

Fig. 5 Conversions of containing heteroatom compounds on monolithic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ at different reaction temperatures

2.4 催化燃烧含氧 VOCs

选取乙醇、糠醇、乙醛、糠醛、乙酸、丙烯酸、乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和丙酮等 9 种具有不同官能团的含氧有机化合物, VOCs 进口体积浓度为 0.05% ~ 1.2%, 总体积空速为 $5\ 000\ \text{h}^{-1}$ 。图 6 是这 9 种具有不同官能团的含氧 VOCs 在该催化剂上转化曲线。由图可知, 该催化剂对醛、醇、酯和酮 4 类含氧有机物有良好的催化性能, 280°C 以内就能使其转化率达到 95% 以上。而丙烯酸和乙酸的完全转化温度分别达到 340°C 和 420°C 。

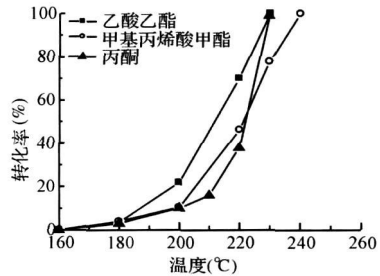
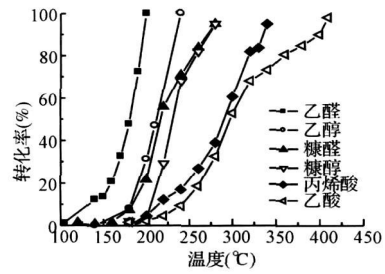


图 6 不同温度含氧有机化合物在整体 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂上转化率

Fig 6 Conversions of oxygenated compounds on monolithic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ at different reaction temperatures

3 结果分析

以 $T_{50\%}$ 表示其催化氧化的难易程度, 17 种有机废气在蜂窝陶瓷整体 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂上催化氧化的难易程度按以下顺序:

二氯甲烷 > 氯苯 > 邻二甲苯 > 环己烷 > 丙烯酸 > 苯 > 正己烷 > 甲苯 > 吡啶 > 糠醛 > 糠醇 > 甲基丙烯酸甲酯 > 丙酮 > 乙酸乙酯 > 乙醇 > 乙醛。总体而言, 各类有机物催化燃烧的难易程度: 含氯烃 > 烷烃 > 酸 > 芳烃 > 酮 > 酯 > 醇 > 醛, 与贵金属催化剂^[12]和铜锰催化剂^[13]结果基本一致。

在 VOCs 催化燃烧的过程中, 影响反应速率的主要有 3 个因素, 分别是吸附强度 (用吸附热表示)^[14], 离子化能力 (用偶极矩表示)^[15]和 VOCs 分

子的强弱 (用解离焓表示)。分子中最弱的 C-H 键的活化被认为是催化反应速率的决定步骤^[16, 17]。反应的起始步骤是将有机化合物分子中最弱 C-H 键打断, 形成游离的可化学吸附的激发态: $\text{RH} \rightarrow \text{R} \cdot + \text{H} \cdot$ 因此, C-H 键的解离焓是衡量键强弱的重要参数。

为了解释钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂对各类 VOCs 的反应顺序, 笔者关联了考察的各种 VOCs 催化燃烧的 $T_{50\%}$ 与其气体分子中最弱的 C-H 解离焓和分子极性的关系, 结果如表 5 所示。

表 5 VOCs 分子中最弱 C-H 键解离焓、分子极性
Table 5 Strength of VOC weakest C-H bond and VOC molecular polarity

VOCs	最弱 C-H 键解离焓 (kJ/mol)	极性	T_{50} ($^\circ\text{C}$)
正己烷	414.2	0	300
环己烷	416.3	0	355
甲苯	370.3	0.45 [k]	260
苯	472.4	0	295
邻二甲苯	366.9	0.33 [k]	320
二氯甲烷	416.3	1.60 [g]	350
吡啶	429.7	2.20 [B]	250
乙酸	413.0	1.76	300
乙醛	394.6	2.71	180
糠醛	378.7	2.13 [k]	220
乙醇	396.7	1.69 [g]	220
乙酸乙酯	404.6	1.78	210
丙酮	401.3	2.77 [B]	220

由表5可知,在同一催化剂上,催化活性与VOCs分子的结构特点有关,含氧有机化合物乙醇具有一OH基,乙醛、和丙酮等具有一C=O基,分子均呈极性,且分子中最弱C-H键解离焓小,催化燃烧 $T_{50\%}$ 越低,而正己烷和环己烷分子结构基本对称,几乎没有极性,且分子中最弱C-H键解离焓越大,催化燃烧 $T_{50\%}$ 越高。

对VOCs催化燃烧而言,VOCs分子极性越大,越容易吸附在催化剂表面,其离子化能力越强,易被氧化^[18,19],而VOCs分子中最弱C-H键解离焓越小,催化氧化中反应第一步反应速率越快,越易被氧化。因此,VOCs在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂上的燃烧活性与分子极性和分子中最弱C-H键解离焓密切相关。

4 结论

(1)该催化剂对醛、醇、酮和酯类含氧有机化合物表现出良好的催化剂效果,在 $5\,000\text{ h}^{-1}$ 空速下, 280°C 以内可以使其完全催化燃烧,而含氯烃最难被氧化。

(2)17种有机废气在蜂窝陶瓷整体 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂上催化氧化的难易程度按以下顺序:二氯甲烷>氯苯>邻二甲苯>环己烷>丙烯酸>苯>正己烷>甲苯>吡啶>糠醛>糠醇>甲基丙烯酸甲酯>丙酮>乙酸乙酯>乙醇>乙醛。

(3)VOCs催化燃烧难易程度与分子极性和分子中最弱C-H键解离焓密切相关,分子极性越大,分子中最弱C-H键解离焓越小,越容易被催化氧化。

参考文献

- [1] Papaefthimiou P., Ioannides T., Xenophon E. Verykios. Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, 13(3): 175~184
- [2] Centi G., Ciambelli P., Perathoner S., et al. Environmental catalysis: Trends and outlook. *Catalysis Today* **2002**, 75(1): 3~15
- [3] 许全瑞,沈美庆,王军. 油烟污染及其排放控制技术. *中国稀土学报*, **2003**, 21(专辑): 22~25
- [4] Roakse Cabrera Fansecaj. Catalytic oxidation of volatile organic liquids. *Journal of Environmental Engineering* **2004**, 130(2): 329~337
- [5] Nitin K. Labhsetwar, Watanabe A., Binivale R. B., et al. Alumina supported perovskite oxide based catalytic ma-

- terials and their auto exhaust application. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, 33(2): 165~173
- [6] 官芳,卢晗锋,张燕,等. 蜂窝陶瓷型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂VOCs催化燃烧反应活性. *浙江工业大学学报*, **2009**, 37(1): 22~26
- [7] 官芳,卢晗锋,黄海风,等. 六铝酸盐作涂层的蜂窝陶瓷型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂热稳定性. *高校化学工程学报*, **2008**, 22(6): 954~959
- [8] McCarty J. G., Wise H. Perovskite catalysts for methane combustion. *Catalysis Today* **1990**, 8(2): 231~248
- [9] 黄海风,唐伟,陈银飞,等. 纳米晶粒钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 催化剂的制备及其对VOCs催化燃烧的研究. *分子催化*, **2005**, 19(5): 351~355
- [10] Gian Luca Chiarello, Ilenia Rossetti, Lucio Fomi. Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion. *Journal of Catalysis* **2005**, 236(2): 251~261
- [11] Alifanti M., Florea M., Smacescu S., et al. Supported perovskites for total oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 60(1): 33~39
- [12] Saad F. Tahir, Carolyn A. Kon. Catalytic destruction of volatile organic compound emissions by platinum based catalyst. *Chemosphere* **1999**, 38(9): 2109~2116
- [13] Bakli M., Finocchio E., Milella F., et al. Catalytic combustion of C_3 hydrocarbons and oxygenates over Mn_3O_4 . *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, 16(1): 43~51
- [14] Wu J. C. S., Lin Z. A., Tsai F. M., et al. Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts. *Catalysis Today* **2000**, 63(2): 419~426
- [15] 朱波,罗孟飞,袁贤鑫. PtPd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂氧化性能的研究. *科技通报*, **1995**, 22(1): 63~67
- [16] O'Malley A., Hodnett B. K. The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation. *Catalysis Today* **1999**, 54(1): 31~38
- [17] Blasin-Aubé V., Belkouch J., Monceaux L. General study of catalytic oxidation of various VOCs over $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ perovskite catalyst influence of mixture. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 43(2): 175~186
- [18] Busca G., Daturi M., Finocchio E., et al. Transition metal mixed oxides as combustion catalysts. Preparation, characterization and activity mechanisms. *Catalysis Today* **1997**, 33(1): 239~249
- [19] Centeno M. A., Paulis M., Montes M., et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Au/ Al_2O_3 catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2002**, 234(1): 65~78