

金属丝网型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂 对有机废气催化燃烧的特性

谢 晶 卢晗锋 方丽玲 黄海凤 陈银飞

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 以 316L 不锈钢丝网为载体, 采用电泳沉积法和热处理技术在丝网表面包覆一层具有高粘结强度和较高比表面积的表面 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 粘合层, 再利用湿浸涂技术在丝网表面负载纳米钙钛矿型稀土复合氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂。以甲苯、二甲苯和丙酮的催化燃烧反应为模型反应, 考察了催化剂的催化性能和反应特性。结果表明, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂在丝网表面具有较强的粘结强度, 在强放热反应中具有传热速率快, 催化剂床层整体均温性好的特性, 具有较好的催化燃烧活性和稳定性。

关键词: 金属丝网; 催化燃烧; 整体催化剂; 有机废气; 电泳沉积

中图分类号: X 701 **文献标识码:** A

易挥发性有机废气 (VOCs) 催化燃烧反应属于气固相强放热反应, 工业上用的蜂窝陶瓷催化剂, 由于其导热性差, 催化剂床层温度较难控制, 在长期高温下容易烧结和失活^[1,2], 且难以重复利用。而金属丝网具有机械强度大, 热传导效率高, 均温性好, 可以回收利用等特点, 被用作催化剂载体。将催化剂活性组分负载在整体蜂窝状金属丝网上, 进行 VOCs 催化强放热反应时, 床层传热速率快, 可以快速达到均温^[3-5], 并且由于其具有三维多孔结构, 允许气流在多个孔道内交错流动, 与蜂窝陶瓷反应器气流只在一维孔道内流动相比, 金属丝网比蜂窝陶瓷具有更大的传热速率和传质效率^[6-8], 因此金属丝网催化剂在汽车尾气处理和有机废气催化燃烧方面得到了应用^[9,10]。Chung^[4]和 Ahlstrom-Silversand^[6] 等人在金属丝网上涂覆了贵金属 Pt 进行有机物催化燃烧, 取得了较好的效果。但金属丝网载体催化剂目前还存在催化剂与金属丝网载体的粘结强度不高, 活性组分贵金属 Pt、Pd 等成本较高的问题, 于是以廉价易得、抗毒性能高的纳米钙钛矿型稀土复合氧化物 (ABO_3 , A 为稀土元素, B 为过渡金属元素) 取代贵金属作为催化燃烧 VOCs 催化剂活性组分成为现在研究的一个热点。当钙钛矿型稀土复合氧化物的稀土元素被适当的其它离子取代后 (如 La 被 Sr 部分取代) 会使催化剂形成晶格缺陷, 这些缺陷位使催化剂活性显著提高^[11]。Arai^[12] 认为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim 1$) 的本征催化燃烧活性与 Al_2O_3 负载质量分数为 1% 的 Pt 的催化剂活性相近。利用电泳沉积法和热处理技术在不锈钢丝网表面包覆一层具有高强度结合的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 粘合层, 然后通过湿浸涂技术在丝网粘合层上负载 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂, 考察这种新型金属丝网整体催化剂的催化燃烧反应特性, 为有机废气的处理寻求更好的催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铝粉, 粒径为 $5\ \mu\text{m}$, 长沙纳诺美新材料有限公司; 不锈钢丝网, 材质为 316L, $3\ \text{cm}\times 7\ \text{cm}$, 网

收稿日期: 2006-12-05; 修订日期: 2007-03-13

作者简介: 谢 晶 (1981-), 男, 硕士研究生; 陈银飞 (1956-), 男, 教授, 通讯联系人。E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

基金项目: 浙江省科技厅重点资助项目 (2005C33041, 2006C21079)

孔直径0.850 mm, 河北省安平县鸿林金属丝网有限公司; γ - Al_2O_3 , 比表面积 $209 \text{ m}^2/\text{g}$, 浙江弘晟材料科技股份有限公司; 无水乙醇, 质量分数 $\geq 99.7\%$; 硝酸铜、硝酸铈、氢氧化钠、碳酸钠等均为分析纯, 硝酸锰质量分数为 50% 。

采用 X 射线衍射仪 (XRD) (D/max-RB) 分析催化剂晶体结构, 加速电压 45 kV , 加速电流 45 mA , 辐射源 $\text{Cu K}\alpha$, 扫描步长为 $4^\circ/\text{min}$ 。采用 JSM-6301F 型发射扫描电镜 (加速电压 15 kV) 分析钛矿粒子的形貌大小和金属丝网涂覆后的形貌。采用 ASAP2020 全自动氮物理吸附仪来检测钙钛矿粒子的比表面积和活性组分涂层的比表面积。采用 Thermo noran 能谱仪 (EDS) 分析丝网载体表面元素, 加速电压 15 kV , 扫描时间 100 s 。

1.2 催化剂的制备

以无水乙醇为分散质, 铝粉颗粒作为沉积物, 利用电泳沉积技术^[3]在不锈钢丝网上沉积上具有一定厚度的铝粉层, 室温干燥 24 h 后在氩气保护下 800°C 烧结 3 h , 然后在 500°C 空气中煅烧 5 h , 得到不锈钢丝网表面 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 粘合层。

铜、铈、锰的硝酸盐按摩尔比 $0.8 : 0.2 : 1.0$ 配成溶液, 以一定配比的 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合碱为共沉淀剂, 采用共沉淀法^[13]制备纳米钙钛矿稀土复合氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 。取质量比为 $1 : 1$ 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 混合球磨 2 h 后制备成活性组分涂覆液。

将制备好的金属丝网载体浸渍在球磨好的活性组分涂覆液中, 1 min 后快速拉出, 吹开网孔, 室温干燥 1 h , 然后在空气中 500°C 焙烧 3 h , 重复多次, 使金属丝网载体上的活性组分达到所需要的量。

1.3 催化剂活性测试

在自制气固反应装置上测试催化剂活性, 反应装置见图 1。反应管管长 350 mm , 内径 9 mm 。加热炉等温区长约为 120 mm , 上下温差小于 3°C 。取催化剂 3 片, 1.7 g , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的负载量为金属丝网质量的 2% , 将每片丝网催化剂紧密卷成 5 圈, 圈与圈层之间的间隙为 1 mm , 卷成直径为 8.5 mm , 高为 30 mm 的圆柱, 催化剂床层高度为 90 mm 。将催化剂置于不锈钢反应管中部等温区, 原料空气分两路, 一路空气进入有机气体发生器 (冰浴), 然后与另一路空气在混合罐汇合后进入反应管, 反应管由外部加热炉加热, 温度控制在 $200 \sim 450^\circ\text{C}$, 反应气中的有机气体在反应管中的催化剂上燃烧。流量用 D07-11A/ZM 型质量流量计控制, 调节两路空气的流量可以控制进气浓度和空速。反应尾气采用 Agilent 6890N 色谱仪在线分析, 色谱柱为填充柱, 以硅藻土为担体, 固定液为邻苯二甲酸二壬酯 (DNP), TCD 检测器, 采用面积归一法计算有机气体转化率。空白实验表明, 450°C 时空管甲苯转化率小于 3% 。

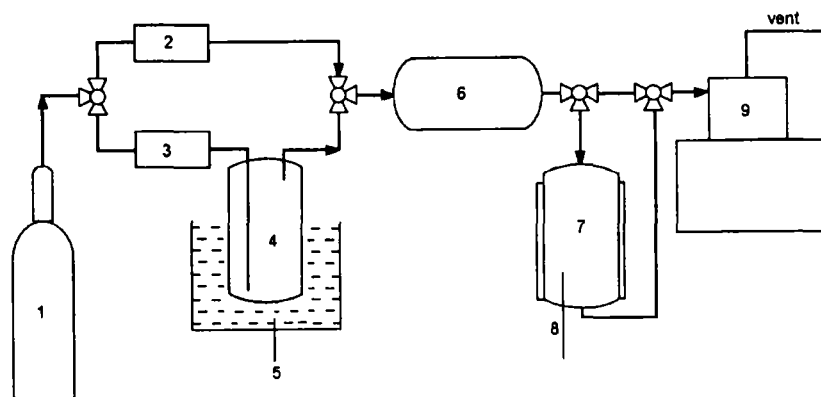


图 1 催化燃烧反应装置

Fig. 1 Apparatus for catalytic combustion of VOCs

1 - gas cylinder (air); 2, 3 - mass flow controller; 4 - saturator; 5 - ice water; 6 - mixing chamber; 7 - reactor; 8 - thermocouple; 9 - gas chromatography

2 结果与讨论

2.1 金属丝网型催化剂的表征

图 2 是采用混合碱共沉淀法制备的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的 XRD 图。可知, 催化剂呈现均一的钙钛矿峰型, 基本没有杂峰。图 3 (a) 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的扫描电镜图。可见 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂粒子粒径较小, 尺寸分布在 40 nm 左右, 粒子之间略有团聚。测定比表面积为 $14.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。图 3 (b) 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末混合球磨后形成的活性组分的扫描电镜图。可见, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以提高 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的分散度, 阻止了颗粒之间的团聚, 粒子表现为蓬松的絮状, 微细孔道明显增多, 比表面积增加到 $119.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

纯不锈钢丝网表面比较光滑, 不易直接与催化剂颗粒结合, 因此需要在表面涂覆一层粘合层, 以使催化剂能通过这层粘合层与金属丝网的结合强度增加。电泳沉积法是一种温和的表面成膜方法, 它形成的膜致密均匀, 不受基底物形状限制。图 3 (c) 为采用电泳沉积法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 粘合层在不锈钢丝网表面的形态。可见, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 层均匀致密覆盖着丝网。采用 EDS 检测表层元素时发现, 丝网表面没有 Fe 元素。这说明了 Al_2O_3 和 Al 完全覆盖了不锈钢表面。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 粘合层的存在使丝网表面变粗糙, 比表面积增大。材料在超声振荡 30 min 后测试, 发现 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 层脱落率小于 0.5%, 说明它与金属丝网表面的结合力很强。

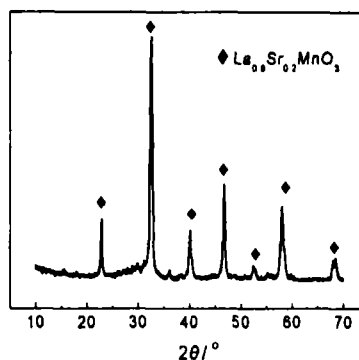


图 2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粒子的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

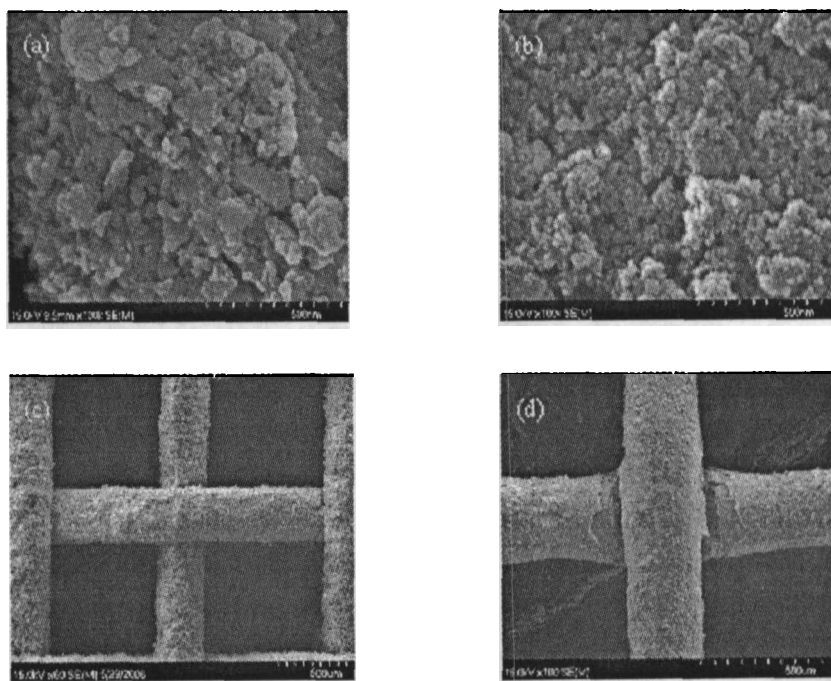


图 3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂和金属丝网表面的扫描电镜结果
Fig. 3 SEM images of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalysts and surface of wire-meshes
(a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; (b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -coated wire mesh;
(d) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -coated onto wire mesh

图 3 (d) 为活性组分涂覆液涂覆于丝网表面 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 粘合层上的扫描电镜图。可以看出, 除了

丝网交接处催化剂涂覆不均匀外(可能是吹开网孔时,活性组分涂层流动所致),其它部分催化剂都均匀致密地覆盖在金属丝网表面,在超声振荡 30 min 后,活性组分脱落率不到 10%,说明催化剂与金属丝网表面的 Al_2O_3 层具有较强的结合力。

2.2 金属丝网型催化剂上的催化燃烧性能

根据甲苯、二甲苯和丙酮 0 °C 饱和蒸气压,调节两路气流量,控制甲苯进料的体积浓度为 0.50%,二甲苯体积浓度为 0.23%,丙酮体积浓度为 2.00%。图 4 (a)、(b) 和 (c) 分别为甲苯、二甲苯和丙酮在金属丝网催化剂上催化燃烧测试结果(空速 GHSV 为每小时总气体体积流量与催化剂质量比,气体体积流量换算为 0 °C, 0.101 325 MPa 条件下的体积流量后计算)。由图 4 可知,金属丝网型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂表现出较好的催化燃烧活性,甲苯、二甲苯和丙酮在不同空速和浓度下,均能在 400 °C 以下完全燃烧。在最高空速 $4 \times 10^5 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$ 时,甲苯、二甲苯和丙酮转化率为 50% 时,燃烧温度分别为 346 °C、338 °C 和 301 °C。控制甲苯进料的体积浓度为 0.5%,空速为 $2 \times 10^5 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$,催化剂在 390 °C 下连续运行 120 h,甲苯仍然能完全燃烧。这表明活性组分负载在金属丝网上的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 具有良好的稳定性。

在相同浓度下提高空速,甲苯、二甲苯和丙酮转化率均会下降。这是由于提高空速会使反应物与催化剂接触时间缩短,从而导致转化率下降。从图 4 还可看出,相同空速下丙酮转化率为 50% 的温度和完全燃烧温度比甲苯和二甲苯都低,而二甲苯又比甲苯具有更低的起燃温度。由有机物极性分析发现,在钙钛矿型催化剂上,有机物催化氧化能力与其极性成正比,极性越强越容易被催化剂活性中心吸附并被迅速氧化^[14]。丙酮属于强极性有机物,而二甲苯极性略高于甲苯,因此它们的催化氧化活性由大到小依次为:丙酮 > 二甲苯 > 甲苯。

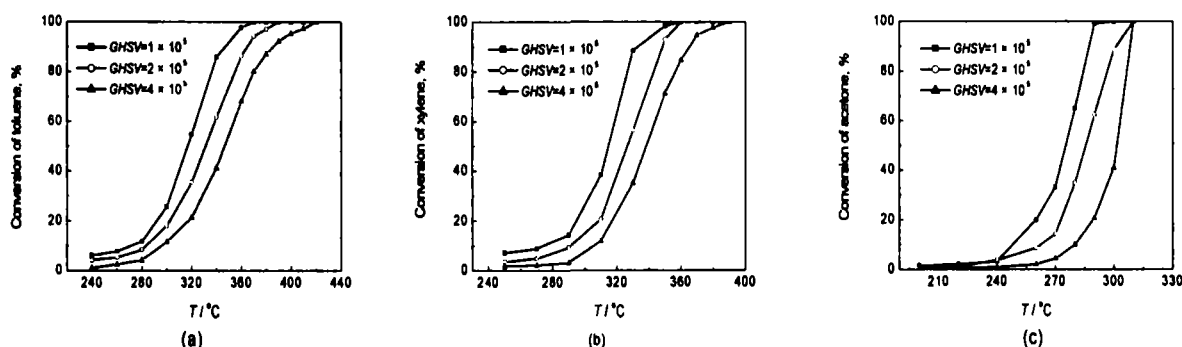


图 4 不同有机物的转化率随催化燃烧温度的变化

Fig. 4 Conversions of different organics at different reaction temperature

(a) Toluene (volume concentration 0.5%), (b) Xylene (volume concentration 0.23%), (c) Acetone (volume concentration 2%)

颗粒催化剂和蜂窝陶瓷催化剂在催化燃烧反应中存在一个起燃点,当进口气温度达到起燃点后,催化剂床层温度会不断上升,直至有机物完全转化。而从催化燃烧曲线来看,在金属丝网催化剂上,有机物转化率随着温度的升高是一个缓慢的过程,而不是急剧升高。这表明金属丝网催化剂具有较好的导热性能,催化剂床层具有较好的均温性。

3 结 论

a) 用电泳沉积法和热处理技术在金属丝网表面制备了具有高粘结强度的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 粘合层,并利用湿浸涂技术将共沉淀法制备的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 活性组分负载在丝网表面上,催化剂与丝网表面的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 粘合层具有较强的结合力,超声振荡 30 min 后活性组分脱落率不到 10%。

b) 整体金属丝网型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂表现出较好的催化燃烧活性。甲苯、二甲苯和丙酮在不同空速和浓度下,均能在 400 °C 以内完全燃烧,可见金属丝网催化剂具有良好的导热性和均温性。

参考文献:

- 1 Thevenin P O, Ersson A G, Kuar H M J, et al. Deactivation of High Temperature Combustion Catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 2001, 212 (1-2), 189~197
- 2 Arai H, Machida M. Thermal Stabilization of Catalyst Supports and Their Application to High-Temperature Catalytic Combustion. *Applied Catalysis A, General*, 1996, 138 (2), 161~176
- 3 Yong K S, Jiang Z, Chung J S. Electrophoretically Al-Coated Wire Mesh and Its Application for Catalytic Oxidation of 1,2-Dichlorobenzene. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 168, 103~110
- 4 Yong K S, Choi J S, Chung J S. Evaluation of Wire-Mesh Honeycomb Containing Porous Al/ Al_2O_3 Layer for Catalytic Combustion of Ethyl Acetate in Air. *Catalysis Today*, 2004, 97, 159~165
- 5 Wu X, Xu L, Yang B, et al. Surface Characterization and Catalytic Performance of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\lambda}$ Coating Deposited by Plasma Spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 184, 40~46
- 6 Ahlstrom-Silversand A F, Odenbrand C U I. Thermally Sprayed Wire-Mesh Catalysts for the Purification of Flue Gases from Small-Scale Combustion of Bio-Fuel Catalyst Preparation and Activity Studies. *Applied Catalysis A, General*, 1997, 153, 177~201
- 7 Ahlstrom-Silversand A F, Odenbrand C U I. Modelling Catalytic Combustion of Carbon Monoxide and Hydrocarbons over Catalytically Active Wire Meshes. *Chemical Engineering Journal*, 1999, 73, 205~216
- 8 Jiang Z, Chung K S, Kim G R, et al. Mass Transfer Characteristics of Wire-Mesh Honeycomb Reactors. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, 1103~1111
- 9 Iwaoka, Kazuo Toh, Tago Fukada, et al. Catalyst Element for Cleaning Exhaust Gases. USA, US 4195063. 1980
- 10 Brandon Robert. Duct Burner with Conical Wire Mesh and Vanes. USA, US 6508056. 2003
- 11 Irusta S, Pina M P, Menendez M, et al. Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds over La-Based Perovskites. *Journal of Catalysis*, 1998, 179 (2), 400~412
- 12 Arai H, Hamada J, Eguchi K. Catalytic Combustion of Methane Over Various Perovskite-Type Oxides. *Applied Catalysis A, General*, 1986, 26, 265~276
- 13 刘源, 秦永宁, 韩 森. 纳米晶 LaMnO_3 及 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的合成及其催化氧化性能. *催化学报*, 1998, 19 (2), 173~176
Liu Yuan, Qin Yongning, Han Sen. Synthesis and Catalytic Performance of Nanometer Perovskite LaMnO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Chinese Journal of Catalysis*, 1998, 19 (2), 173~176
- 14 Centeno M A, Paulis M, Montes M, et al. Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds on $\text{Au/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 2002, 153 (1-2), 177~201

Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds Over Wire-Mesh Catalysts Coated with $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Xie Jing Lu Hanfeng Fang Liling Huang Haifeng Chen Yinfei

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: A well-adhered $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ layer was formed on wire-mesh (316L) surface through electrophoretic deposition and thermal treatment. The $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalysts obtained from co-precipitation were coated on the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ layer by wet-dip-coating method. The catalysts were evaluated by catalytic combustion of toluene, xylene and acetone. The experimental results showed that the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalysts had strong strength bonding with metal wire-mesh, high heat transfer rate, excellent isothermal characteristics in the strong exothermic reaction, high catalytic performance and stability.

Key words: metal wire-mesh; catalytic combustion; monolithic catalyst; volatile organic compounds; electrophoretic deposition