文章编号: 1003-9015(2008)06-0954-06

六铝酸盐作涂层的蜂窝陶瓷型 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 催化剂热稳定性

官 芳, 卢晗锋, 黄海凤, 刘华彦, 张泽凯, 陈银飞 (浙江工业大学 化材学院 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

摘 要: 采用共沉淀法分别制备了 Sr_{0.3}Ba_{0.5}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉和 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 前驱体,并通过浸渍法制备了六铝酸盐作涂 层的蜂窝陶瓷型 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 催化剂。超声振荡测试结果表明所得催化剂具有较好的粘结强度, 30 min 后脱落率仅 为 0.3%(wt)。 XRD 和 SEM 结果则表明 Sr_{0.3}Ba_{0.5}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉和 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 具有完善的六铝酸盐和钙钛矿晶型, 且经 850℃焙烧后 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 仍能在六铝酸盐涂层表面高度分散。甲苯催化燃烧活性结果表明所得催化剂具有良好 的催化活性,在 280℃即可将甲苯完全燃烧。与以γ-Al₂O₃为涂层的催化剂相比较,以六铝酸盐作涂层的催化剂表现出 更好的热稳定性,经 850℃高温焙烧 3 h 后,甲苯完全燃烧所需温度只提高了 20℃;且在反应气氛下改变温度运行 28 h 后,甲苯转化率未发生任何改变。

关键词:六铝酸盐;涂层;甲苯;热稳定性;催化燃烧
 中图分类号:TQ426.81; O643.361
 文献标识码: A

Thermal Stability of Monolithic Honeycomb Ceramic La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ Catalyst with Hexaaluminate Washcoat

GUAN Fang, LU Han-feng, HUANG Hai-feng, LIU Hua-yan, ZHANG Ze-kai, CHEN Yin-fei (College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: $Sr_{0.3}Ba_{0.5}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$ hexaaluminate and $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ perovskite were firstly prepared by co-precipitation, and then, by using the hexaaluminate as the washcoat, the honeycomb ceramic $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ catalyst was prepared. It was found that , after 30 min ultrasonic shock, the surface loading cast-off of the catalyst is only 0.3%(wt). XRD patterns show that both the $Sr_{0.3}Ba_{0.5}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$ hexaaluminate and $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ perovskite have perfect crystalline phase, and The SEM image shows that the $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ is well dispersed on the honeycomb ceramic support. The prepared catalyst has very good behavior for toluene catalytic combustion, and the toluene can be fully conversed at 280 °C. Furthermore, the hexaaluminate washcoated honeycomb ceramic $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ catalysts. After calcinated at 850 °C for 3 h, the T_{95} (temperature needed for 95% toluene conversion) of the hexaaluminate washcoated catalyst only increases 20°C, while the T_{95} of the γ -Al₂O₃ washcoated catalyst increases 80°C.

Key words: hexaaluminate; waswhcoat; toluene; thermal stability; catalytic combustion

1 前 言

催化燃烧是一种行之有效的 VOCs(volatile organic compounds)处理方法^[1-3],其应用关键在于催化剂的性能。在 VOCs 燃烧催化剂当中,蜂窝陶瓷型钙钛矿催化剂^[4,5]因具有较高催化活性,高机械强度以及低压降等特点,成为目前研究的热点之一。但是在实际工况中,特别是处理高浓度有机废气时,催化燃

收稿日期: 2007-11-10, 修订日期: 2008-05-12。

基金项目:浙江省科技厅重大专项资助(2007C13042)。

作者简介: 官芳(1982-), 女, 四川仁寿人, 浙江工业大学硕士生。通讯联系人: 陈银飞, E-mail: yfchen@zjut.edu.en

烧过程温度波动范围可达 350~850℃以上,这会导致钙钛矿氧化物与蜂窝陶瓷载体发生相互作用,从而 降低催化剂的稳定性和活性。为了避免这种作用,目前工业催化剂所采用的方法是在蜂窝陶瓷载体表面 添加涂层(washcoat)^[7]。

γ-Al₂O₃ 因其具有良好的粘附性,是常用的蜂窝陶瓷催化剂涂层,但在高温下 γ-Al₂O₃ 会向 α-Al₂O₃ 转变^[8],导致比表面积急剧减少,出现裂缝和脱落,引起表面负载的活性组分聚集,使催化剂活性显著 下降。Machida 等^[8]发现在 γ-Al₂O₃ 中添加碱金属、碱土金属及稀土元素时可以保持 γ-Al₂O₃ 的比表面积, 防止由铝离子扩散产生 α-Al₂O₃,但是经改性的该类涂层仍不能满足实际催化燃烧的需要。而具有 β-Al₂O₃ 或磁铅石晶型各向异性层状结构的六铝酸盐^[8],具有非常好的热稳定性,可以承受高达 1200℃的高温,由 此可望替代 γ-Al₂O₃ 成为蜂窝陶瓷催化剂的涂层。因此,本文以蜂窝状堇青石陶瓷(记为 CH)为载体,以 Sr_{0.3}Ba_{0.5}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉ 六铝酸盐(记为 HA)作涂层,负载 5%的 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 钙钛矿复合氧化物(记为 LSM),制得 VOCs 燃烧蜂窝陶瓷型催化剂(记为 LSM/HA/CH),考察了所得催化剂催化燃烧甲苯(TOL) 的活性,并通过在马弗炉中高温焙烧和反应过程中的大范围温度波动方法(模拟工业化催化剂在使用过程 中由浓度变化引起的温度大范围波动)考察了催化剂的热稳定性。

2 实 验

2.1 催化剂的制备

HA 按文献[9]方法制备。采取逐步浸渍法制备蜂窝陶瓷型催化剂,首先将 HA 负载到堇青石上,即 取一定量经过 1200℃焙烧的 HA 和己二醇(等于金属离子摩尔数)配成悬浮液,球磨(ND7-2L 球磨机,南京 南大天尊电子有限公司)2 h 后,将堇青石(*Φ*11 mm×50 mm, 9 cell/cm²)浸入球磨液 20 min 后取出,110℃ 过夜干燥,550℃下焙烧,反复几次得到负载量为 10%HA 涂层;接着用相同的方法在含 HA 涂层的堇青 石上负载 LSM。用同样的方法,制备 LSM/γ-Al₂O₃/CH 催化剂作参考。表 1 是文章涉及到的各样品的物 化性质及制备参数。

表1 各样品的物化特性

Table 1 Physicochemical properties of the various samples										
Catalyst ID	LSM loading	Primer loading	Calcination temperature /	Total unloading after ultrasonic	XRD	S_{BET}				
	/ %(wt)	/ %(wt)	°C	shock / %(wt)	Phase ^a	$/ m^2 \cdot g^{-1}$				
LSM	_	_	750	—	Р	14.8				
HA	—	—	1200	—	Н	23				
LSM/HA / CH	5	10	550	0.30		—				
LSM/y-Al2O3 / CH	5	10	550	0.28	_	—				

^aLegend: P=perovskite, H = hexaaluminate

2.2 甲苯催化燃烧性能评价

催化剂活性测试反应装置如图 1 所示。反应管长 350 mm,内径 12 mm,床层高 50 mm。将圆柱陶瓷蜂窝催化 剂置于反应管等温区。0℃冰水浴以控制有机物蒸汽压,采用质量流量计(D07-11A/ZM)控制进气空速。反应尾气 采用 Agilent 6890 N 色谱在线分析,填充柱内担体为硅 藻土,固定液为 DNP,检测器为 TCD。空白实验显示 450℃时甲苯转化率小于 3 %。



Fig. 1 Apparatus for the catalytic combustion of VOCs
1. gas cylinder (air) 2. mass flow controller
3. saturator 4. ice water bath 5. flow reactor
6. thermocouple 7. gas chromatography

催化剂的耐热性通过将同一催化剂放在马弗炉内多

次高温焙烧进行考察。焙烧温度分别是为 750℃,850℃和 850℃(第 2 次)下再次焙烧。催化剂的稳定性 是通过改变反应过程中的床层温度考察其催化燃烧甲苯的活性变化。温度改变的顺序分别在 280℃,300

℃,500℃(反应器所耐受的最大温度),300℃,280℃停留6h。

2.3 催化剂的表征

采用日本岛津公司的 ARL SCINTAG X'TRA 型 X 射线粉末衍射仪,分析样品晶相结构,Ni 滤波,Cu ka 辐射源,管电压为 45 kV,管电流为 40 mA,扫描范围 2θ =10~80°,步长为 0.04°·s⁻¹;采用 Hitachi

S-4700(II)型场发射扫描电镜上观察样品形貌,加速电压为 15 kV;采用 Micromeritics ASAP2020 型吸附 仪测定催化剂比表面积,称取一定量样品经 250℃真空脱气处理 3 h,在液氮温度下(77 K)进行氮气吸附- 脱附。催化剂活性组分负载牢固性能测试在昆山超声仪器有限公司的 KQ5200E 型超声波清洗器进行,功 率 200 W,时间 30 min,根据超声波振荡后催化剂活性组分脱落率来衡量其负载的牢固性,脱落率越小 负载越牢固。脱落率 W%的计算公式如下:

$$W(\%) = \frac{(M1 - M2)}{M1} \times 100$$

3 结果与讨论

3.1 XRD 表征

图 2 表示的是 750℃焙烧的 LSM 的 XRD 图,根据 JCPDS 卡(编号 40-1100)可知,La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃在 22.7°, 32.3°, 32.6°, 39.9°, 40.4°, 46.6°, 57.6°, 57.8°, 58.4°, 68.3°的位置出峰,LSM 样品呈现钙钛 矿特征峰,衍射峰尖锐,说明 750℃焙烧形成 La-Sr-Mn 系钙钛矿晶型。图 3 表示的是 HA 样品的 XRD 图,经过 1200℃焙烧的 HA 样品呈现出均一的六铝酸盐特征峰,没有检测到其他氧化物衍射峰,与文献 [9]结果相一致,这表明用共沉淀法制备的 Sr_{0.3}Ba_{0.5}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉具有明显六铝酸盐晶相,且晶相单一。



Fig.2 XRD patterns of LSM calcinated at 750°C



图 3 1200℃焙烧 HA 的 XRD 图 Fig.3 XRD patterns of HA calcinated at 1200℃

3.2 SEM 表征

图 4 表示的是载体和蜂窝陶瓷涂层的放大 1000 倍 SEM 图,由图 4(a)可见,董青石载体表面呈现较大的气孔率,表面光滑;负载 HA 后董青石表面则生长出一层致密的涂层(图 4(b)),且粒子均匀分散,微小的孔道明显增多。超声波振荡 30 min 后,表面涂层脱落率为 0.31%,这表明 HA 涂层也同样具有好的粘附性。







(b) HA / CH washcoat

图 4 载体和蜂窝陶瓷涂层的 SEM 图 Fig.4 SEM images of support and honeycomb washcoat

图 5 表示的是分别以 HA 和 γ-Al₂O₃ 作涂层的蜂窝陶瓷催化剂经过高温焙烧后的 SEM 图,从图 5(a) 和(b)可以看出,550℃焙烧的 LSM 活性组分在两种涂层表面都均匀分散,LSM 粒子尺寸分布在 40 nm 左 右。经过 30 min 超声波振荡后,LSM/γ-Al₂O₃/CH 的脱落率为 0.28%(wt),而 LSM/HA/CH 也只有 0.30%(wt) (表 1),表明两种涂层的蜂窝陶瓷 LSM 催化剂都具有较好的分散性和粘结强度。经过 3 h 的 850℃高温焙

烧后,LSM/HA/CH 催化剂的涂层表面颗粒只是略有长大,活性组分仍均匀分散(图 5(c)和(d)),而 LSM/γ-Al₂O₃ /CH 表面则出现很多的裂纹,活性组分发生聚集,颗粒变大团聚,分散性变差。由此表明 与LSM/γ-Al₂O₃ /CH 相比, HA 作涂层的 LSM/HA/CH 具有更好的抗烧结性。



(a) LSM / γ -Al₂O₃ / CH calcinated at 550°C



(c) LSM / HA / CH calcinated at 550° C



(b) LSM / $\gamma\text{-Al}_2O_3$ / CH calcinated at 850 $^\circ\text{C}$



(d) LSM / HA / CH calcinated at 850°C





(a) LSM / HA / CH before reaction



(c) LSM / HA / CH after reaction



(b) LSM / γ-Al₂O₃ / CH before reaction



(d) LSM / γ -Al₂O₃ / CH after reaction

图 6 LSM / HA / CH 和 LSM / γ-Al₂O₃ / CH 反应前后的 SEM 图 Fig.6 SEM images of the fresh and used LSM / HA / CH and LSM / γ-Al₂O₃ / CH

图 6 是不同涂层的蜂窝陶瓷型 LSM 催化剂在反应前后的 SEM 图。从图 6 上可以看出反应前,两种 催化剂表面 LSM 活性物种都均匀分散。反应后,LSM/HA/CH 表面活性物种仍保持均匀分散,LSM 活性 物种颗粒尺寸只是略有增大;而 LSM/γ-Al₂O₃/CH 催化剂表面颗粒烧结现象则比较明显,出现层状结构。 从反应前后 SEM 的比较可以看出,LSM/HA/CH 比 LSM/γ-Al₂O₃/CH 具有更好的抗热烧结性.。

3.3 LSM 系列催化剂的催化性能和热稳定性能

为了考察不同涂层催化剂的热稳定性,我们首先考察了催化剂焙烧温度对其活性的影响。图 7 是甲 苯在 LSM、LSM/γ-Al₂O₃/CH 和 LSM/HA/CH 催化剂上燃烧测试结果。从图 7(a)可以看出,750℃焙烧后, LSM 催化剂(见表 2)起燃温度 *T*₁₀为 220℃,完全转化温度 *T*₉₅为 266℃,经过 950℃高温焙烧后,LSM 催化剂仍可在 284℃使甲苯完全燃烧,催化活性没有显著下降,这表明 LSM 本身具有良好的热稳定性。然 而经高温焙烧后,负载在不同涂层堇青石蜂窝陶瓷上的 LSM 催化性能出现了明显的差别(图 7(b)和(c))。随着催化剂焙烧温度的提高,甲苯在 LSM/γ-Al₂O₃/CH 上的起燃温度和完全转化温度显著上升,甲苯在 375℃才完全转化(见表 2)。而采用六铝酸盐涂层的 LSM/HA/CH 催化剂,虽然其起燃温度略有上升,但 甲苯完全转化温度没有发生变化,300℃左右仍可将甲苯完全燃烧。由此表明了六铝酸盐作涂层的蜂窝陶 瓷型 LSM 催化剂具有更好的耐热性。



Fig.7 Influence of the calcination temperature on the toluene catalytic combustion behavior of the different catalysts $X_{\text{toleuene}} = 0.80\% (\text{vol}), V = 55 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}, \text{WHSV} = 1800 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g cat})^{-1}$

接下来通过改变反应过程中的床层温度以进一步考 察 LSM/HA/CH 的热稳定性,图 8 是两种涂层的催化剂 的活性随反应温度和时间的变化情况。从图 8(a)可以看 出,在反应温度为 280℃的情况下,LSM/γ-Al₂O₃/CH 上 的甲苯转化率为 60%;当反应温度达到 300℃以上时,甲 苯都能够完全转化;反应温度从 500℃降到 300℃时,甲 苯在前两个小时能完全转化,2 h 后甲苯转化率下降到 80%左右;反应温度下降到 280℃,反应 6 h 之后,甲苯 转化率已下降到不足 50%。而同样反应条件下,

表 2 LSM 系列催化剂的热稳定性比较 Table 2 Comparison of catalytic performance among

LSIVI series catalysts							
Catalyst ID	Calcination	T_{10}	T95				
Catalyst ID	temperature / °C	/ °C	/ °C				
LSM	750	220	266				
LSIVI	950	240	284				
	550	240	295				
LSM / y-Al ₂ O ₃ / CH	750	260	328				
	850	270	375				
	550	220	297				
LOM/HA/CH	750	230	300				
LSM / HA / CH	850	240	300				
	850(two times)	260	300				

LSM/HA/CH 催化剂上的甲苯转化率没有发生明显改变,这进一步说明了 LSM/HA/CH 催化剂具有比 LSM/γ-Al₂O₃/CH 更好的热稳定性。



第22卷第6期

4 结 论

采用共沉淀法制备了 Sr_{0.3}Ba_{0.5}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉ 六铝酸盐和 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 钙钛矿,由浸渍法制备出以 六铝酸盐为涂层的分散性好、粘结强度高的蜂窝陶瓷型 LSM 催化剂。六铝酸盐作涂层的 LSM/HA/CH 催 化剂没有改变 LSM 的催化活性,更重要的是,六铝酸盐作涂层的蜂窝陶瓷型 LSM 表现出非常好的热稳定 性。经过 3 h 的 850℃焙烧,甲苯完全燃烧所需温度比 LSM/γ-Al₂O₃/CH 催化剂低 70℃。且改变反应温度 运行 28 h 后,甲苯转化率没有发生明显变化。

符号说明:

M_1	— 超声波震荡前的质量, g	T_{95}	— 完全转化温度,转化率为95%时的温度,	°C
M_2	— 超声波震荡后的质量, g	W	— 脱落率,无量纲	

*T*₁₀ — 起燃温度,转化率为10%的温度, ℃

参考文献:

- HUANG Hai-feng(黄海凤), CHENYin-fei(陈银飞), TANG Wei(唐伟) et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds on Mn/γ-Al₂O₃ and CuMn/γ-Al₂O₃ catalysts (VOCs 催化燃烧催化剂 Mn/γ-Al₂O₃和 CuMn/γ-Al₂O₃的性能研究) [J]. J Chem Eng of Chinese Univ(高校化学工程学报), 2004, 18(2): 152-155.
- [2] GUO Jian-guang(郭建光), LI Zhong(李忠), XI Hong-xia(奚红霞) *et al.* Preparation of CuO/γ-Al₂O₃ catalysts with ultrasonic treatment for catalytic combustion of VOCs(超声场下制备催化燃烧 VOCs 的 CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂) [J]. J Chem Eng of Chinese Univ(高校化学工程学报), 2006, 20(3): 368-373.
- [3] GUO Jian-guang(郭建光), LI Zhong(李忠), XI Hong-xia(奚红霞) *et al.* Effect of ceria doping on the VOCs oxidation activity of CuO/CeO₂/Zeolite catalyst (CeO₂ 掺杂对 CuO/沸石催化剂催化氧化 VOCs 活性的影响) [J]. J Chem Eng of Chinese Univ(高校 化学工程学报), 2005, 19(6): 776-780.
- [4] Fabbrini L, Rossetti I, Forni L. Effect of honeycomb supporting on activity of LaBO_{3±δ} perovskite like catalysts for methane flameless combustion [J]. Appl Catal B:Environmental. 2006, 63(1-2): 131-136.
- [5] Luca M, Lucio F. Catalytic combustion of methane over perovskites [J]. Appl Catal B: Environmental, 1998, 15(3-4):179-187.
- [6] XIE Yun-long(谢云龙), LI Xiao-nian(李小年), WANG Zuo-ren(王作仁) et al. Catalytic combustion of toluene over La-Mn-O complex oxides catalysts supported on cordierite honeycomb(董青石负载 La-Mn-O 复合氧化物催化剂的甲苯催化燃烧性能) [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2006, 24(S1): 19-23.
- [7] Fabbrini L, Rossetti I, Forni L. Effect of primer on honeycomb-supported La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_{3±δ} perovskite for methane catalytic flameless combustion [J]. Appl Catal B: Environmental, 2003, 44(2): 107-116.
- [8] Arai H, Machida M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion [J].
 Appl Catal A: General, 1996, 138(1): 161-176.
- [9] Yeh T F, Lee H G, Chu K S et al. Characterization and catalytic combustion of methane over hexaaluminates [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 384(1-2): 324-330.
- [10] XIE Jing(谢晶), LU Han-feng(卢晗锋), FANG Li-lin(方丽玲) *et al.* Catalytic combustion of volatile organic compounds over wire-mesh catalysts coated with La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃(金属丝网型 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃催化剂对有机废气催化燃烧的特性) [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology(化学反应工程与工艺), 2007, 23(2): 157-191.