

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

官 芳, 卢晗锋, 张 燕, 刘华彦, 陈银飞

(浙江工业大学 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:以堇青石(CH)为第一载体,六铝酸盐(HA)为第二载体(washcoat), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM)为活性物种,制备了 LSM/HA/CH 催化剂.XRD 表征发现,LSM 具有完善的钙钛矿晶型.SEM 观察表明,活性物种在涂层表面分散均匀.通过对苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、丙酮和乙醇六种有机物的性能测试,发现 LSM/HA/CH 对上述六种有机物均具有很好的催化活性,特别是对乙酸乙酯等含氧有机物表现出更好的燃烧性能,在 $10\,000\text{ h}^{-1}$ 空速下,反应温度为 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 时即可将含氧有机物完全燃烧.

关键词:蜂窝陶瓷; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$;六铝酸盐;催化燃烧;VOCs

中图分类号:TQ426.61

文献标识码:A

文章编号:1006-4303(2009)01-0022-05

Catalytic combustion of volatile organic compounds on honeycomb ceramic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

GUAN Fang, LU Han-feng, ZHANG yan, LIU Hua-yan, CHEN Yin-fei

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthese Technology, Zhejiang University of Technology,
Hangzhou 310032, China)

Abstract: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) was coated on the surface of the cordierite (CH), which was precoated with hexaaluminate (HA), by impregnation. The obtained catalyst was characterized by XRD and SEM. The results showed that the prepared $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perfect perovskite crystalline phase, well dispersed and strongly adhered to washcoat. The catalytic combustion of benzene, toluene, xylene, ethyl acetate, acetone and ethanol over the catalyst were investigated. The catalyst exhibited high catalytic activity, especially for oxygenated-volatile organic compounds such as ethyl acetate, acetone and ethanol, which can be totally converted below $240\text{ }^\circ\text{C}$ at $\text{GHSV} = 10\,000\text{ h}^{-1}$.

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

0 前 言

挥发性有机化合物简称 VOCs,主要来自石油

化工、油漆生产、金属涂装、印刷、包漆生产等^[1-4]不同行业,这些行业排放出含有不同官能团的有机物,例如苯、甲苯、二甲苯、丙酮、乙醇等,VOCs 种类繁多,成分复杂,对人体健康和环境有极大的危害.

收稿日期:2008-02-25

基金项目:浙江省科技厅重点资助项目(2006C21079)

作者简介:官 芳(1982-),女,四川仁寿人,硕士研究生,研究方向为催化燃烧.通讯联系人:陈银飞教授,E-mail:yfchen@zjut.edu.cn.

VOCs 通过催化燃烧法^[5]获得无害排放, 该方法具有设备简单、能耗低、去除率高以及不易形成 NO_x 二次污染等优点, 特别适合于有机废气处理^[5].

高性能的催化剂是催化燃烧处理技术的关键. 对整体型催化剂来说, 涂层的好坏直接影响着催化剂的催化性能^[6]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 因其大的比表面积, 良好的粘附性, 是常用的蜂窝陶瓷催化剂涂层, 但在高温下 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 会向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变, 导致比表面积急剧减少, 出现裂缝, 引起活性物种的脱落和聚集. M. Machida 等^[7]认为在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中添加碱金属、碱土金属及稀土元素时, 其中 BaO , La_2O_3 等均可以保持 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积, 防止由铝离子扩散产生 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 但其热稳定性仍不能满足实际催化燃烧的需要. 而六铝酸盐具有 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或磁铅石结构, 由于它的各向异性层状结构, 使它具备良好的热稳定性. 腾飞等^[8]采用微乳液法制备出大比表面积且热稳定性良好的六铝酸盐, 可以承受 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 的高温. 目前为止, 未曾见到将六铝酸盐用作蜂窝陶瓷涂层的报道. 笔者以蜂窝状堇青石陶瓷(记为 CH)为载体, $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 六铝酸盐^[9](记为 HA)作涂层, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 钙钛矿(记为 LSM)^[10]为活性物种, 制备了蜂窝陶瓷型 LSM/HC/CH 催化剂, 考察了催化剂对苯、甲苯、二甲苯、丙酮、乙酸乙酯和乙醇六种常见有机废气在不同空速下的催化燃烧反应活性.

1 实验

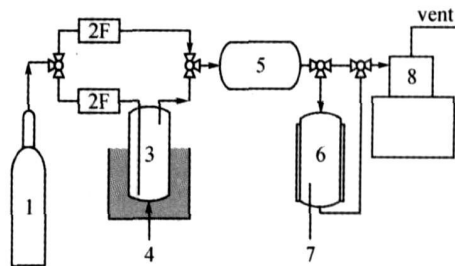
1.1 催化剂的制备

取一定量共沉淀制备^[9]的 HA 和柠檬酸(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($\Phi 11\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$, 每平方米 9 个孔)浸入球磨液 20 min 后取出, $110\ ^\circ\text{C}$ 过夜干燥, $550\ ^\circ\text{C}$ 下焙烧, 反复几次可以得到负载量为 10% HA 涂层. 用同样的方法, 将共沉淀法得到的 LSM 粉体湿法球磨后, 负载到 HA 涂层表面, 干燥焙烧. 重复三次, 制得负载量为 5% LSM 活性物种, 标记为 LSM/HA/CH.

1.2 甲苯催化燃烧性能评价

活性测试反应装置如图 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. 反应尾气采用 Agilent 6890N 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. 原料气空气分两路用质量流量计控制(D07-11A/ZM), 一路空气进入有机气体发生器(冰水浴), 然后与另一路空气汇合进入反应器, 调节两路空气的流量可以控制进气浓度和空速. 空白实验显示 $450\ ^\circ\text{C}$ 时甲苯转化率小于 3%.



1-空气钢瓶; 2-质量流量计; 3-气体发生器; 4-冰水浴; 5-混合器; 6-感应器; 7-热电偶; 8-气相色谱

图 1 催化燃烧反应装置图

Fig. 1 Apparatus for the catalytic combustion of VOCs

1.3 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪的 D/max-RB 型分析样品晶相结构, Ni 滤波, Cu $k\alpha$ 辐射源, 管电压为 45 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 每秒 0.04° 的步长; 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 $250\ ^\circ\text{C}$ 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损失率来衡量其负载的牢固性, 损失率越小负载越牢固. 脱落率 $W\%$ 的计算公式为

$$W_{\text{脱落率}} = \frac{(\text{震荡前的质量} - \text{震荡后的质量})}{\text{震荡前的质量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 蜂窝陶瓷型催化剂的表征

图 2(a, b) 为采用共沉淀法制备的 LSM 钙钛矿和 HA 六铝酸盐的 XRD 图, 从(a)图上可以看出, LSM 呈现均一的钙钛矿特征峰, 衍射峰尖锐, 没有其他杂质峰. 图 2(b) 为 HA 样品的 XRD 图, 经过 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 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 $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 具有单一的六铝酸盐晶相.

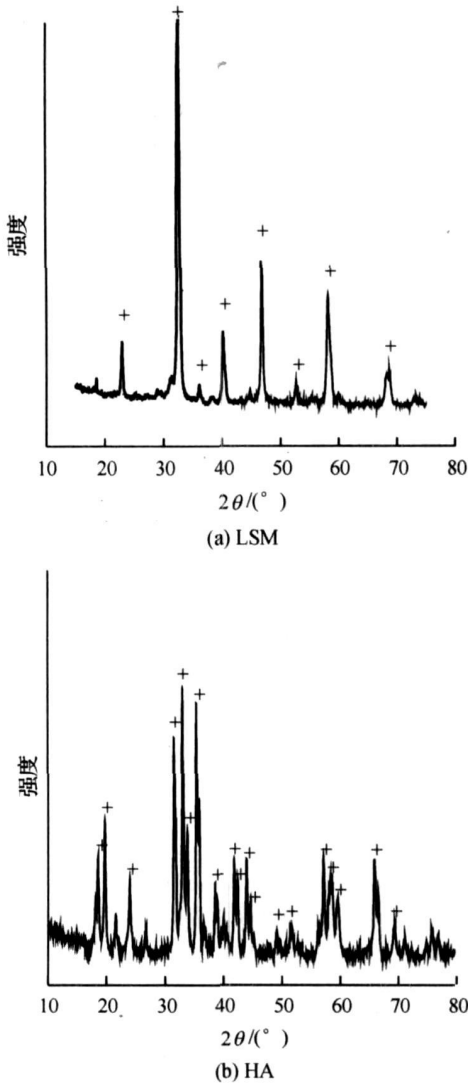


图 2 LSM 和 HA 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of LSM and HA

图 3(a)为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的 SEM 图,从(a)图上可以看出, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂粒子粒径较小,尺寸分布在 40 nm 左右,比表面积在 $14.8 \text{ m}^2/\text{g}$,且粒子之间略有团聚.图 3(b)是蜂窝陶瓷载体的 SEM 图,从图可见,堇青石载体表面呈现较大的气孔率,表面光滑;将 HA 负载到堇青石表面后,堇青石表面生长出一层致密的涂层,且粒子均匀分散,微小的孔道明显增多,见图 3(c).当 LSM 活性物种涂敷到堇青石涂层表面后,LSM 活性物种在涂层表面均匀分散,见图 3(d).超声波振荡 30 min 后,表面涂层与活性组分损失率分别为 0.32% 和 0.30%,这些表明 HA 做涂层的蜂窝陶瓷型 LSM 催化剂具有非常好的粘结强度.

2.2 蜂窝陶瓷型 LSM 的催化燃烧 VOCs 反应活性

图 4(a-f)分别是苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、

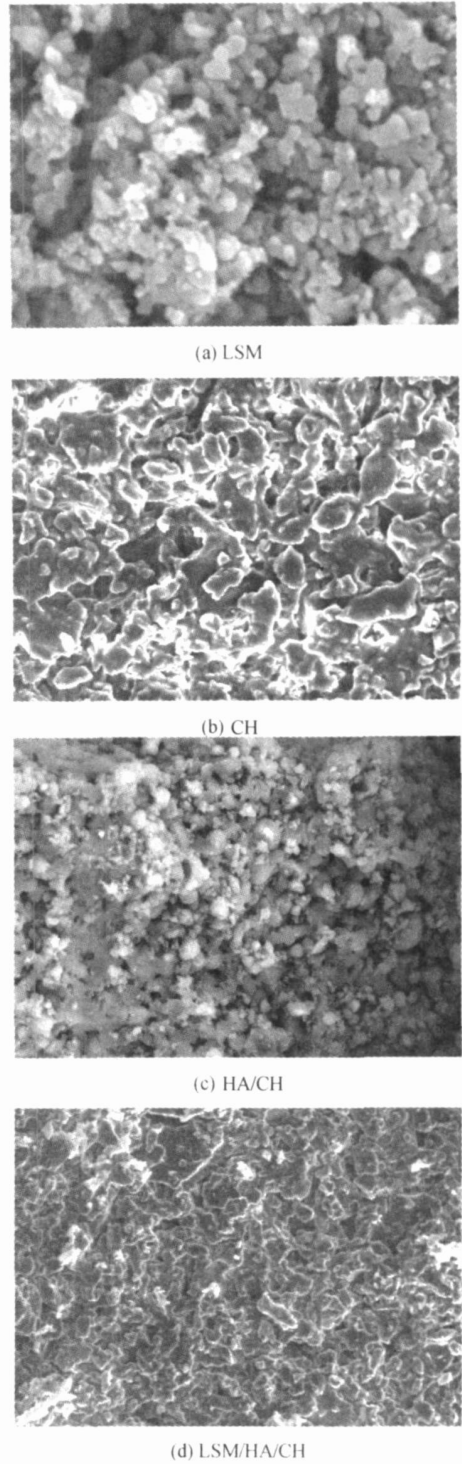
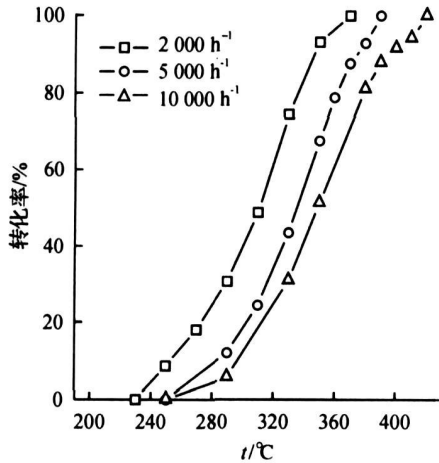


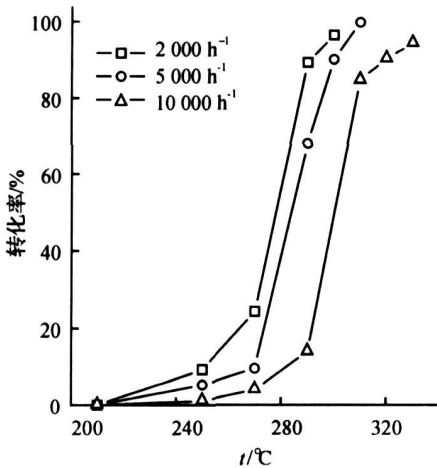
图 3 载体和蜂窝陶瓷涂层的 SEM 图

Fig.3 SEM images of honeycomb washcoat and support
丙酮和在乙醇不同空速下的催化燃烧特性曲线.在相同浓度下,提高空速,苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯和丙酮的转化率均有所下降.这是由于提高空速会使反应物与催化剂接触时间缩短,即停留时间变小,从而导致转化率下降.从表 2 中可以看出,相同空速下,丙酮和乙酸乙酯转化率在 99% 时的温度和完全

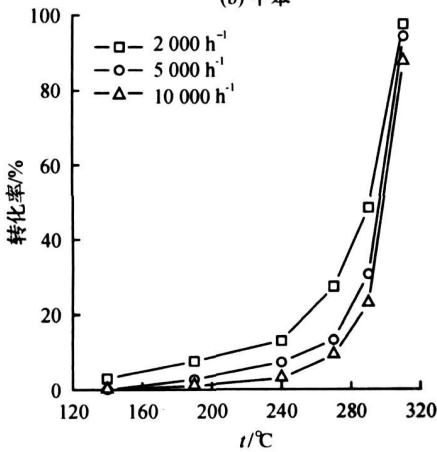
转化温度比苯、甲苯、二甲苯都低. 由有机物极性分析发现, 在钙钛矿催化剂上, 有机物氧化性与其极性成正比^[11], 极性越强更容易被催化氧化. 丙酮和乙醇属于强极性物质, 二甲苯的极性略高于甲苯和苯. 因而, 它们在催化剂上催化燃烧难易的顺序为苯 > 甲苯 > 二甲苯 > 乙酸乙酯 = 丙酮 > 乙醇 (起燃温度从高到低).



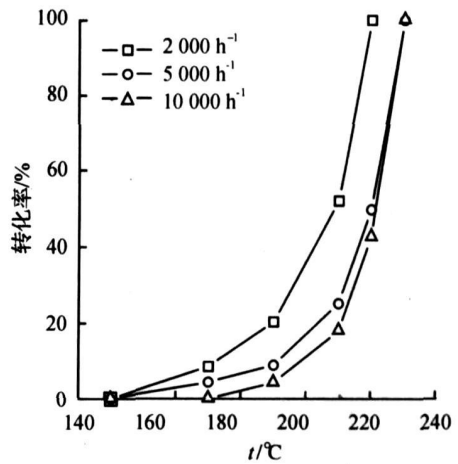
(a) 苯



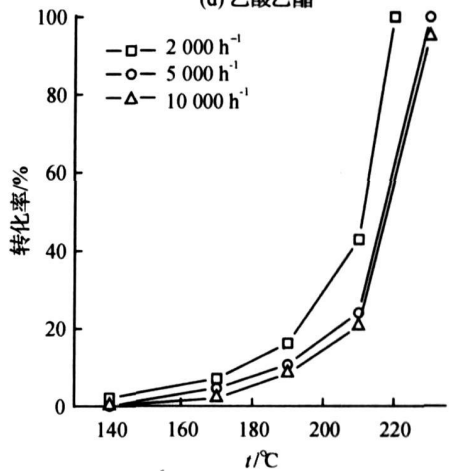
(b) 甲苯



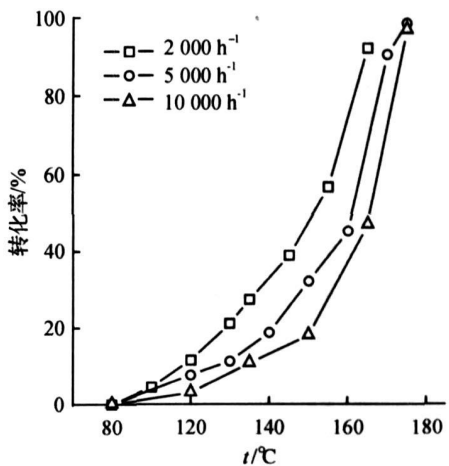
(c) 二甲苯



(d) 乙酸乙酯



(e) 丙酮



(f) 乙醇

图 4 不同体积空速下有机物转化率随反应温度的变化

Fig. 4 Influence of temperature on conversion of organics at various GSHV

表 2 是苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、丙酮和乙醇在 10 000 h⁻¹ 空速下的催化燃烧测试结果. 由表 2 可

知,蜂窝陶瓷型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂具有良好的催化活性.芳烃类有机物如苯、甲苯和二甲苯在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 以内均可完全转化.对含氧有机物如乙酸乙酯、丙酮和乙醇来说,三者的催化燃烧特性相似,乙酸乙酯和丙酮的催化燃烧响应更快,三种含氧有机物均能在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 以内被完全催化燃烧.

表 2 各种有机物催化燃烧的比较

Table 2 Comparison among catalytic combustion of various organics

有机物名称	进料体积分数/%	$T_{10}^{(1)}/^\circ\text{C}$	$T_{50}^{(2)}/^\circ\text{C}$	$T_{99}^{(3)}/^\circ\text{C}$
苯	0.737	298	353	420
甲苯	0.88	280	302	340
二甲苯	0.17	276	298	320
乙酸乙酯	0.5	200	220	233
丙酮	0.82	197	219	233
乙醇	0.5	159	206	232

注:1) T_{10} 表示起燃温度,即转化率为 10% 的温度;2) T_{50} 表示转化率为 50% 的温度;3) T_{99} 表示完全转化温度,即转化率为 99% 的温度,体积空速为 $10\ 000\ \text{h}^{-1}$

3 结 论

(1) 采用共沉淀法得到了 $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 六铝酸盐和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 钙钛矿粉体,通过浸渍技术将 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 负载在六铝酸盐涂层的蜂窝陶瓷载体上,活性组分与堇青石表面涂层具有较强的粘结性,超声波震荡 30 min 后,活性组分损失率为 0.3%.

(2) 蜂窝陶瓷型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂对丙酮、乙酸乙酯和乙醇等含氧有机废气表现出很好的催化燃烧活性,在 $10\ 000\ \text{h}^{-1}$ 空速下,可将含氧有机废气 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 以内完全催化燃烧.

(3) 六种有机废气在蜂窝陶瓷型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂上催化燃烧难易排序为:苯 > 甲苯 > 二甲苯 > 乙酸乙酯 = 丙酮 > 乙醇(起燃温度从高到低).

参考文献:

- [1] AMOR J N. Environmental catalysis[J]. Appl Catal B: Environmental, 1992, 1(4): 221-256.
- [2] CIAMBELLI G, PERATHONER P, PERATHONER S, et al. Environmental catalysis: Trends and outlook[J]. Catal Today, 2002, 75: 3-15.
- [3] 许全瑞,沈美庆,王军. 油烟污染及其排放控制技术[J]. 中国稀土学报, 2003, 21: 22-25.
- [4] ROAK S E, CABRERA-FONSECA J, MILAZZO M, et al. Catalytic oxidation of volatile organic liquids[J]. Journal of Environmental Engineering, 2004, 130: 329-337.
- [5] LAABHSETWAR N K, WATANABE A, BINIWALE R B, et al. Alumina supported, perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 33: 165-173.
- [6] 谢云龙,李小年,王作仁,等. 堇青石负载 La-Mn-O 复合氧化物催化剂的甲苯催化燃烧性能[J]. 中国稀土学报, 2006, 24: 19-23.
- [7] ARAI H, MACHIDA M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion[J]. Appl Catal A: General 1996, 138: 161-176.
- [8] 腾飞. 纳米催化剂的微乳合成与表征[D]. 大连: 中科院大连物理化学研究所, 2005.
- [9] YEH T F, LEEH G, CHU K S, et al. Characterization and catalytic combustion of methane over hexaaluminates[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 384: 324-330.
- [10] 谢晶,卢晗锋,刘华彦,等. 金属丝网型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的制备及其表征[J]. 无机材料学报, 2007, 22(6): 1221-1226.
- [11] CENTENO M A, PAULIS M, MONTES M, et al. Combustion of organic compounds on $\text{Au/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 153: 177-201.

(责任编辑:刘 岩)