

钙钛矿型催化剂对 VOCs 催化燃烧的抗毒性和稳定性研究

沈柳倩, 翁芳蕾, 袁鹏军, 黄海凤¹⁾

(浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用共沉淀法制备了钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂, 考察了两种催化剂对含硫、含氯 VOCs 气体催化燃烧的抗毒性和稳定性。结果发现, 两种催化剂具有良好的抗氯性, 但在 SO_2 存在下会出现中毒失活现象, 相比较而言, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 比 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$ 具有更好的抗硫性和结构稳定性; 采用 XRD 和 XPS 分析方法研究催化剂硫中毒机理, 发现其失活原因在于催化剂表面生成 CuSO_4 和 SrSO_4 , 形成屏蔽效应导致催化剂失活。

关键词: VOCs; 催化燃烧; 钙钛矿型; 抗毒性; 稳定性

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

近年来, 各种挥发性有机废气 (VOCs) 对环境造成严重污染, 通过催化燃烧法将其转化为 CO_2 和水是处理低浓度有机废气的有效方法, 其具有起燃温度低、能耗小、适用范围广和不产生二次污染等优点^[1]。VOCs 催化燃烧的催化剂种类很多, 如贵金属催化剂、过渡金属氧化物催化剂^[1~2]等。工业有机废气中往往含有硫、氯等化合物, 商业用贵金属催化剂在 SO_2 、 H_2S 等存在条件下较易发生中毒失活^[3~5]。钙钛矿型复合氧化物催化剂具有良好的催化活性、热稳定性和化学稳定性而受到广泛关注^[6], 但其对含硫、氯等 VOCs 的催化燃烧抗毒性和长时间反应稳定性有待进一步考察, 研究其中毒机理有助于寻找具有良好抗毒性能的催化剂。我们采用共沉淀法制成 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂, 考察了它们对含硫、氯的 VOCs 气体的催化活性和抗毒性能, 并采用 XRD、XPS 等分析方法对催化剂的硫中毒反应机理和中毒原因进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用共沉淀法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂^[6]: 将一定量的硝酸镧、硝酸铜和硝酸锰用去离子水溶解于烧杯中; 在 40 °C 恒温水浴下连续搅拌 20 min; 用 25% 的氨水作为沉淀剂滴入溶

液中, 调节 pH 值为 12; 在室温下老化 24 h; 过滤洗涤后在 80 °C 下干燥 2 h, 800 °C 下焙烧 6 h, 碾碎得到成品 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂^[6,7] (以下简称铜催化剂), 用同样方法制得 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂 (以下简称铈催化剂)。

1.2 催化剂抗毒性测试

催化剂抗毒性考察采用常压气体连续流动评价装置, VOCs 反应空速为 $2\,000\text{ h}^{-1}$, 反应温度 320 °C (抗硫性), 420 °C (抗氯性)。钙钛矿型粉末状催化剂的用量为 0.1542 g, 颗粒粒径约为 0.900 ~ 0.675 mm。为使催化剂分散均匀, 以增强催化剂散热能力以避免催化剂出现局部过热的现象, 本实验选用粒径 0.789 ~ 0.355 mm 的石英砂作为床层稀释剂, 石英砂本身具有耐热性好、化学性稳定等特点, 将粉末催化剂与石英砂采用质量比为 1: 10 的配比混合均匀。

催化反应在有加热装置的反应器里进行, 反应器为长 20 cm、内径 6 mm 的 U 形玻璃管, U 形管一边设了长 5 cm、内径 15 mm 的密封圆柱 (内置催化剂)。反应气体为 VOCs (甲苯、二氯甲烷) 混合稀释气 (空气) 配成反应所需浓度。反应气从反应器 U 形管一端进入, 经催化反应后, 尾气用 GC9790 气相色谱仪分析^[8], 色谱柱温 150 °C, FID 检测器, AT. SE-30 色谱柱, 柱长 30 m, 柱径 0.25 mm, 根据测定尾气中 VOCs 残留量, 计算出各相应温度下的

收稿日期: 2007-11-27; 修回日期: 2008-3-31.

基金项目: 浙江省科技厅重大专项 (2007C13042)。

作者简介: 沈柳倩, 女, 1982 年生, 硕士生。

1) 通讯联系人, Tel: 0571-88320385, Email: hhf66@zjut.edu.cn.

转化率^[6].

以钙钛矿型催化剂催化燃烧甲苯时,将尾气采样分析,尾气出峰谱图上无其它杂质峰,两种催化剂均能彻底催化降解甲苯,使其最后转化为CO₂和H₂O,由于反应温度为300℃,而CO在此温度下已转化为CO₂,因此反应过程中无CO生成.在催化燃烧二氯甲烷废气时,将尾气采样分析得出,二氯甲烷降解后除CO₂和H₂O外,另外会产生少量HCl,即二氯甲烷中的Cl转化为氯化氢.

1.3 催化剂稳定性测试

催化剂稳定性考察采用常压气体连续流动评价装置,甲苯进口浓度为800 mg/m³、空速为2 000 h⁻¹,反应温度300℃.反应进口气、尾气用GC9790气相色谱仪分析^[8].

1.4 催化剂表征分析

催化剂XRD测试采用瑞士ARL公司SCINTAG X' TRA高分辨多晶X射线衍射仪:CuKα源,管压40 kV,管流50 mA,扫描范围:20°~80°,扫描速度:4°/min. X射线光电子能谱(XPS)采用美国PHI公司的PHI5300型测试仪分析,激发源为Mg靶,功率250 W,电压13 kV,以油污炭C_{1s}结合能284.6 eV作为能量参考,消除物理因素引起的物理位移.

2 结果与讨论

2.1 催化剂抗硫性研究

在进气VOCs浓度为800 mg/m³,反应温度为320℃,空速为2 000 h⁻¹条件下加入不同浓度的SO₂,两种催化剂对甲苯的去除率如图1和图2所示.

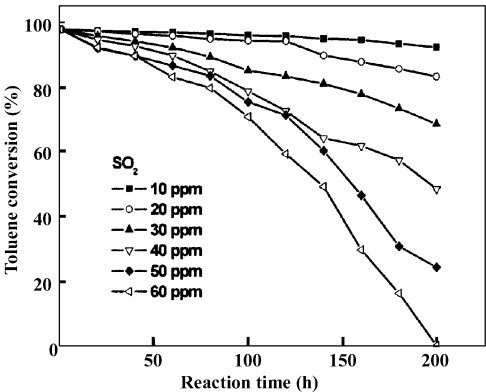


图1 La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃催化剂抗SO₂性能

Fig. 1 Resistance to SO₂ of La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃
Reaction conditions: Toluene concentration 800 mg/m³, GHSV 2 000 h⁻¹, temperature 300℃, SO₂ concentration 10~60 ppm

示.在低浓度SO₂存在下(<20 ppm),甲苯的去除率能够稳定保持在80%以上.随着含硫气体浓度的增大,两种催化剂对甲苯的催化燃烧去除效率有不

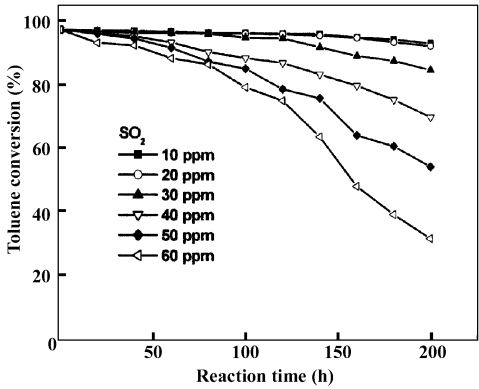


图2 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃催化剂抗SO₂性能

Fig. 1 Resistance to SO₂ of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃
Reaction conditions: Toluene concentration 800 mg/m³, GHSV 2 000 h⁻¹, temperature 300℃, SO₂ concentration 10~60 ppm

同程度的下降,浓度越大,去除效率下降越快,当浓度为60 ppm时,经过200 h反应后,铜催化剂已基本失活.

将在60 ppm SO₂作用下中毒的催化剂重新置于反应器中,在相同反应条件下依次通入浓度为10 ppm~50 ppm的SO₂气体进行甲苯的催化燃烧反应,以此考察催化剂的硫中毒可逆性,结果如图3和图4所示.

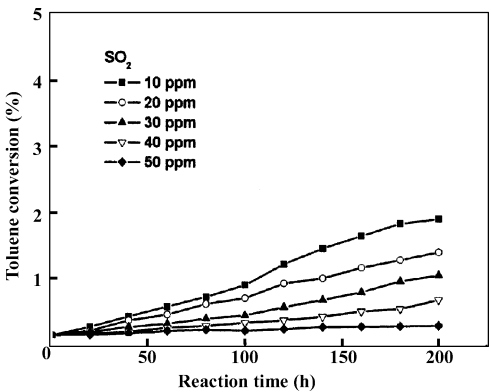


图3 La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃催化剂中毒还原性能

Fig. 3 Poisoning regeneration of La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃
Reaction conditions: Toluene concentration 800 mg/m³, GHSV 2 000 h⁻¹, temperature 300℃, SO₂ concentration 50~10 ppm

由图可知,在通入50 ppm~10 ppm的SO₂气体分别作用200 h后,中毒催化剂活性略有恢复,但

改变不大. 通入 SO₂ 浓度越小, 催化剂还原效果越好, 在 10 ppm SO₂ 作用下, 中毒后的铜催化剂对甲苯的催化效率上升了 1.8%, 中毒后的铈催化剂则

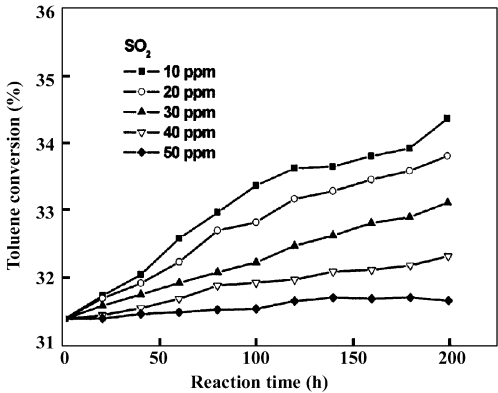


图 4 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 催化剂中毒还原性能
Fig. 4 Poisoning regeneration of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃

Reaction conditions: Toluene concentration 800 mg/m³, GHSV 2 000 h⁻¹, temperature 300 °C, SO₂ concentration 50 ~ 10 ppm

上升了 3%; 而在 50 ppm SO₂ 作用下, 铜催化剂和铈催化剂对甲苯的催化效率分别上升了 0.3% 和 0.16%, 变化较小. 总体来说, 两种催化剂的可逆性较差, 铈催化剂比铜催化剂的还原性略好.

2.2 催化剂抗氯性研究

采用二氯甲烷为 VOCs 气体, 在进口浓度为 800 mg/m³, 反应温度为 420 °C, 空速 2 000 h⁻¹ 条件下, 经 200 h 反应后二氯甲烷的转化率如图 5. 两

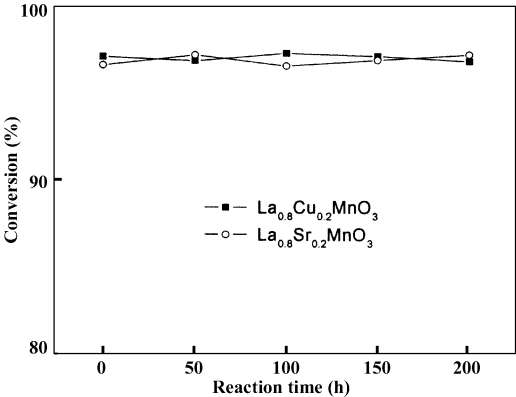


图 5 两种催化剂抗氯性能
Fig. 5 Resistance to chlorine of the two catalysts
Reaction conditions: concentration 800 mg/m³, GHSV 2 000 h⁻¹, temperature 420 °C

种催化剂对浓度为 800 mg/m³ 的含氯 VOC 处理效率十分稳定, 平均去除率保持在 96% 以上说明催化剂具有良好的抗氯性.

2.3 催化剂稳定性研究

在进气甲苯浓度 800 mg/m³ (不含硫、氯), 反应温度 300 °C, 空速 2 000 h⁻¹ 条件下, 两种催化剂的稳定性测试结果如图 6. 铜催化剂在 200 h 内对甲苯的去除率随时间的增长均略有下降, 但基本保持 95% 以上的催化活性; 铈催化剂经 200 h 反应后活性基本不变, 有较好的稳定性.

2.4 催化剂硫中毒机理研究

2.4.1 催化剂 XRD 表征 为研究铜、铈催化剂的硫中毒失活机理, 我们对中毒前后的催化剂进行了 XRD 表征, 图 5 和图 6 为铜、铈催化剂中毒失活前后的 XRD 表征谱图.

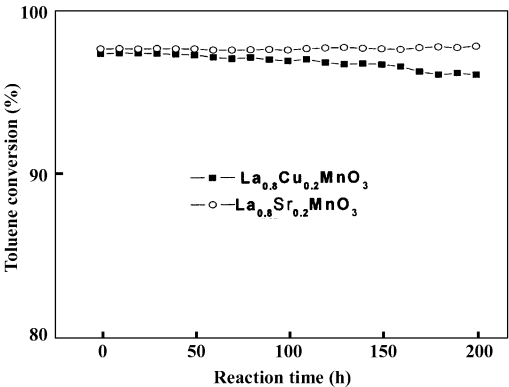


图 6 两种催化剂稳定性

Fig. 6 Stabilities of the two catalysts
Reaction conditions: Toluene concentration 800 mg/m³, GHSV 2 000 h⁻¹, temperature 300 °C

分析未中毒的铜催化剂和铈催化剂的 XRD 表征谱图可知两种催化剂样品在 2θ = 23.0°, 32.7°, 47.0°, 58.0° 附近均有较强衍射峰, 与钙钛矿型结构的标准谱图对照, 均有钙钛矿结构特征^[12~19].

分析铜催化剂中毒后失活催化剂的图谱(图 7)

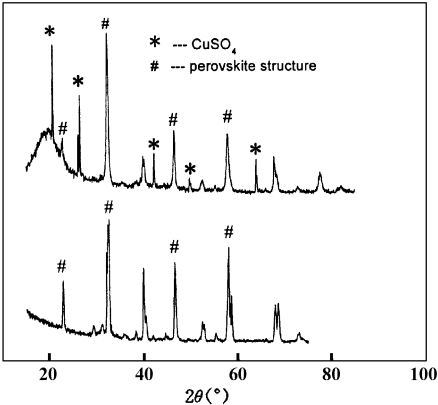


图 7 La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃ 失活前后 XRD 表征
Fig. 7 XRD patterns of La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃ samples
a. The sample before reaction; b. The sample reacting with SO₂

可知，催化剂的 2θ 角在 $15^\circ \sim 25^\circ$ 处峰型出现弥散，说明钙钛矿晶体结构有所破坏，出现了部分无定形晶相；中毒后的催化剂在 $2\theta = 21^\circ, 25^\circ, 42^\circ, 50^\circ, 64^\circ$ 处出现较明显的衍射峰，由 JCPDS 卡查得为 CuSO_4 晶相衍射峰（在 25° 处为主峰， $21^\circ, 42^\circ, 50^\circ, 64^\circ$ 处为副峰）。

分析铈催化剂中毒后失活催化剂的图谱（图 8）

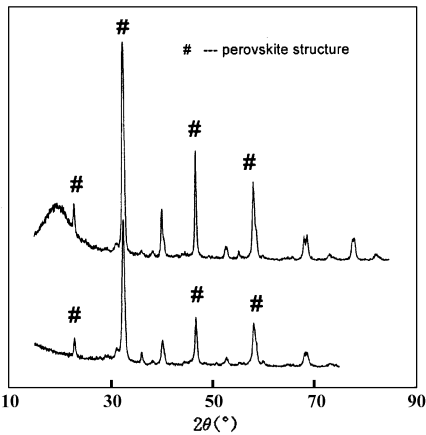


图 8 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 失活前后 XRD 表征
Fig. 8 XRD patterns of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ samples

a. The sample before reaction; b. The sample reacting with SO_2

可知，催化剂的 2θ 角在 $15^\circ \sim 25^\circ$ 处峰型出现弥散，说明钙钛矿晶体结构有所破坏，出现了部分无定形晶相，但未呈现 SrSO_4 或其它化合物的晶相衍射峰。

表 1 催化剂中毒前后表面各原子结合能

Table 1 Binding energy of the two catalysts before and after poisoned (eV)

		La (3d)	Mn (2p)	S (2p)	Cu (2p)	Sr (3d)	O (1s)
$\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$	Fresh catalyst	834.46	642.50	—	941.99	—	529.11
	Poisoned catalyst	834.91	642.05	169.66	935.65	—	533.04
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	Fresh catalyst	835.14	642.28	—	—	132.93	529.53
	Poisoned catalyst	835.90	642.21	66.73	—	133.24	531.05

由图 9 可知，在中毒失活铜催化剂的 $\text{S}2\text{p}$ 高分辨谱图中出现了结合能为 169.66 eV 的峰 S_2 ，根据其位置判断，为 CuSO_4 中 S 的峰（标准图谱中为 169.5 eV ）^[20]；在中毒失活铈催化剂的 $\text{S}2\text{p}$ 高分辨谱图中出现了结合能为 166.73 eV 的 SrSO_4 中 S 的特征峰 S_1 （标准图谱中为 168.4 eV ），说明在催化剂表面形成了金属硫酸盐造成屏蔽效应使催化剂失活。比较 S_1 和 S_2 峰面积大小可知，生成的 CuSO_4 的量比生成 SrSO_4 的量要多。

由表 1 可知，中毒前后两种催化剂表面 La、Mn 原子结合能变化不大，即说明这两种元素价态基本不变；铜催化剂中毒前后 Cu、O 结合能变化较大，

而铜催化剂钙钛矿晶体结构破坏且形成了 CuSO_4 晶相，结合图 1 和图 2，铈催化剂在 SO_2 作用下活性下降，但下降程度小于铜催化剂，由此可推测，在 SO_2 作用下，铈催化剂比铜催化剂有更好的结构稳定性。

2.4.2 催化剂 XPS 表征分析 为进一步了解催化剂在 SO_2 作用下的中毒机理，将中毒催化剂样品进行了 XPS 表征。图 9 为两种中毒催化剂表面元素 S

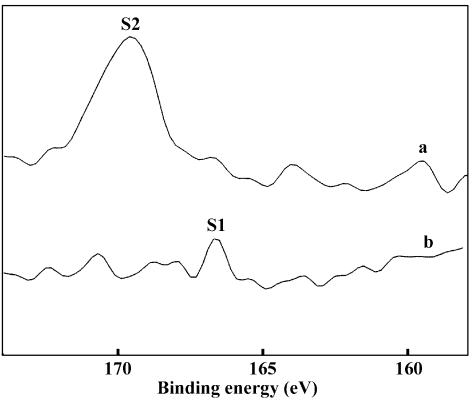


图 9 两种中毒催化剂表面的 $\text{S}2\text{p}$ 高分辨 XPS 谱

Fig. 9 $\text{S}2\text{p}$ high resolution XPS spectra of the two poisoned catalysts

a. $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$; b. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

的 XPS 表征图谱，表 1 为两种中毒催化剂表面元素结合能变化。

表 1 催化剂中毒前后表面各原子结合能

Table 1 Binding energy of the two catalysts before and after poisoned (eV)

		La (3d)	Mn (2p)	S (2p)	Cu (2p)	Sr (3d)	O (1s)
$\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$	Fresh catalyst	834.46	642.50	—	941.99	—	529.11
	Poisoned catalyst	834.91	642.05	169.66	935.65	—	533.04
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	Fresh catalyst	835.14	642.28	—	—	132.93	529.53
	Poisoned catalyst	835.90	642.21	66.73	—	133.24	531.05

由图 9 可知，由于中毒后催化剂表面形成了 CuSO_4 晶相所致；铈催化剂中毒前后 Sr、O 结合能有所改变，但较铜催化剂变化小，说明其表面生成的 SrSO_4 较少，即铈催化剂较为稳定，这与图 9 及 XRD 表征结果相一致，因此铈催化剂比铜催化剂抗硫性好。

3 结 论

3.1 本实验采用共沉淀法制备了两种粉末状钙钛矿型催化剂 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ，抗硫性实验表明，随着 SO_2 浓度的增大，两种催化剂出现不同程度的失活。铈催化剂比铜催化剂具有更好的抗硫性。

3.2 通入二氯甲烷的抗氯性实验表明,两种催化剂对二氯甲烷都表现出良好的抗氯性.

3.3 经 200 h 稳定性实验,表明两种催化剂均有很好的稳定性. 铈催化剂比铜催化剂有更好的稳定性. 甲苯的催化燃烧去除率均能稳定保持在 95% 以上.

3.4 由 XRD、XPS 表征可知,催化剂在 SO_2 气氛中中毒的原因是由于 SO_2 与两催化剂中的金属离子结合生成 CuSO_4 和 SrSO_4 , 在催化剂表面形成屏蔽效应致使其失活. 由两种催化剂的构型及表面元素结合能变化差异可知,铈催化剂比铜催化剂有更好的抗毒性.

参考文献:

- [1] Tan Ming-xia(谭明侠), Wang Guo-jun(王国军), Xie Jian-chuan(谢建川). *Sichuan Chem.* (China) (川化) [J], 2006, **2**: 12 ~ 15
- [2] Lu Jun(卢 军). *Precious Met.* (China) (贵金属) [J], 2002, **23**(2): 53 ~ 55
- [3] Liu Zhong-sheng(刘忠生), Chen Yu-xiang(陈玉香). *Envir. Prote. Chem. Indus.* (China) (化工环保) [J], 2000, **3**(20): 27 ~ 30
- [4] Tai-Chiang Yu, Henry Shaw. *Appl. Catal. B: Envir.* [J], 1998, **18**: 105 ~ 114
- [5] Hidenobu Wakita, Yukimune Kani, Kunihiro Ukai. *Appl. Catal. A: Gener.* [J], 2005, **283**: 53 ~ 61
- [6] Huang Hai-feng(黄海凤), Tang Wei(唐 伟), Chen Yin-fei(陈银飞), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(5): 351 ~ 355
- [7] Germa'n Sierra Gallego, Fanor Mondrago'n, Joe'l Bar-rault, *et al. Appl. Catal. A: Gener.* [J], 2006, **311**: 164 ~ 171
- [8] Zhang Shen-min(张莘民). *The Administration and Technique of Environmental Monitoring* (China) (环境监测管理与技术) [J], 2000, **3**(12): 33 ~ 34
- [9] Oliva C, Cappelli S, Kryukov A, Chiarello G L, *et al. Catal. Methane Flameless Combustion Catal. A: Chem.* [J], 2006, **247**: 248 ~ 252
- [10] Gian Luca Chiarello, Ilenia Rossetti, Lucio Forni. *J. Catal.* [J], 2005, **236**: 251 ~ 261
- [11] Alifanti M, Florea M, Somacescu S, *et al. Appl. Catal. B: Envir.* [J], 2005, **60**: 33 ~ 39
- [12] Chen Bi-fen(陈碧芬). *Envir. Prote. Chem. Indus.* (China) (化工环保) [J], 2006, **26**(4): 268 ~ 271
- [13] Machida M, Ochiai K, Ito K, *et al. Catal. Today* [J], 2006, **117**: 584 ~ 587
- [14] Debora Fino, Nunzio Russo, Emanuele Cauda, *et al. Catal. Today* [J], 2006, **114**: 31 ~ 39
- [15] Oliva C, Cappelli S, Kryukov A, *et al. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **247**: 248 ~ 252
- [16] Kishori Deshpande, Alexander Mukasyan, Arvind Varma. *J. Power Sour.* [J], 2006, **158**: 60 ~ 68
- [17] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (NIST X 射线光电子能谱标准数据) [S]. <http://srdata.nist.gov/xps/>

Research on the Poison Resistance and Stabilization of the Perovskite Catalysts for VOCs Catalytic Combustion

SHEN Liu-qain, WENG Fang-lei, YUAN Peng-jun, HUANG Hai-feng

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

Abstract: The $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite catalysts were prepared by coprecipitation. The poison resistance to sulfur and chlorine contained VOCs and the reaction stabilization for the two catalysts was investigated. The result showed that both two catalysts had good chlorine resistance, but would get poisoned at the presence of SO_2 . $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ had better sulfur poisoning resistance and structural stabilization than $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$. XRD and XPS techniques were employed to exploring the poisoning mechanism, and it was found that the deactivation of the catalysts under SO_2 is due to the forming of CuSO_4 and SrSO_4 on the surface of the catalysts.

Key words: VOCs; Catalytic combustion; Perovskite; Poison resistance; Stabilization