

La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃/MgAl₂O₄ 丝网蜂窝催化剂 用于低浓度甲烷催化燃烧

王忍青^{1,2}, 段伟杰^{1,2}, 黄波^{1,2}, 江志东^{1,2*}

(1. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240; 2. 上海市绝缘与老化重点实验室, 上海 200240)

摘要: 首先, 采用沉积-沉淀法制备了与镁铝尖晶石(MgAl₂O₄, 简称MA)载体复合的镧锶锰钙钛矿(La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, 简称LSM)催化剂LSM_n, 考察了MA与LSM的物质的量比(*n*)、前驱体老化和焙烧温度系列制备条件的影响, 在程序升温微反应器中测试了LSM_n粉体对低浓度甲烷催化燃烧反应的活性, 并用FTIR、H₂-TPR、BET、XRD和SEM手段对催化剂进行表征。结果表明: 在10℃老化和800℃下焙烧的LSM4性能最佳, *T*₅₀为489.4℃, 活化能*E*_a=112.5 kJ/mol, BET比表面积仍有81.6 m²/g, 表现出较好的抗烧结性能。然后, 用浆料涂覆法依次将第二载体(MA)和LSM4粉体涂覆在Fe-Cr-Al合金丝网上制得了丝网蜂窝催化剂。考察了第二载体及LSM/4MA粉体涂覆量的影响, 在空速40000 h⁻¹条件下测试了蜂窝催化剂的活性, 结果表明, MA的最佳涂覆厚度约20 μm, LSM/4MA的最佳涂覆量约为2.65 mg/cm², 甲烷转化率30%以上。

关键词: 沉积-沉淀法; 镧锶锰钙钛矿; MgAl₂O₄尖晶石; 抗烧结; 丝网蜂窝催化剂

中图分类号: TQ541 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2019)02-0250-07

Development and Application of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃/MgAl₂O₄ Wire-mesh Honeycomb Catalyst for Catalytic Combustion of Air Diluted Methane

WANG Ren-qing^{1,2}, Duan Wei-jie^{1,2}, HUANG Bo^{1,2}, JIANG Zhi-dong^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Key Lab of Electric Insulation and Thermal Aging, Shanghai 200240, China)

Abstract: The composite powders of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (LSM) perovskite and MgAl₂O₄ (MA) spinel, named as LSM_n were prepared by deposition-precipitation method. The factors affecting preparation conditions, such as molar ratio of MA to LSM (*n*), aging temperature and calcination temperature of precursors were investigated. The activity of LSM_n samples for the catalytic combustion of air diluted methane was evaluated in a temperature-programmed micro reactor. The properties of catalysts were characterized by FTIR, H₂-TPR, BET, XRD and SEM. The results showed that when precursor was aged at 10 °C and calcined at 800 °C, the resulting LSM4 sample demonstrated the best activity (*T*₅₀=489.4 °C; *E*_a=112.5 kJ/mol) and exhibited excellent sintering resistance with a specific surface area of 81.6 m²/g. The second carrier MA and LSM4 powders were then coated on Fe-Cr-Al wire mesh by dip-coating method to prepare wire mesh honeycomb catalysts. The effects of MA loading and LSM4 coating on the catalytic combustion of 0.5% methane were investigated at GHSV of 40000 h⁻¹, respectively. The results revealed that the proper coating thickness of MA was around 20 μm, and the best loading of LSM4 was about 2.65 mg/cm². The methane conversion over this wire mesh honeycomb catalyst was above 30%.

Key words: deposition-precipitation; La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ perovskite; MgAl₂O₄ spinel; anti-sintering; wire-mesh honeycomb

坑道瓦斯或乏风瓦斯^[1]是以吸附状态存在于煤层中的非常规天然气, 含有低浓度甲烷(体积分数 <0.75%)。甲烷热值高, 但分子结构稳定, 低浓度甲烷的起燃点在 1300~1400 °C, 难以直接利用。中国每年因采煤向大气中排放的大量甲烷中 90%是乏风瓦斯^[2], 热值相当于 $1.14 \times 10^7 \sim 1.17 \times 10^7$ t 标准煤^[3]。甲烷温室效应是 CO_2 的 21 倍, 乏风瓦斯直接排放既浪费能源又污染大气^[4]。催化燃烧不受浓度限制, 可在 500 °C 左右将甲烷高效地转化为 CO_2 和水, 同时不产生 NO_x , 因此受到广泛关注^[5]。

甲烷催化燃烧的催化剂一般可分为两大类: 贵金属(Pd、Ru 和 Pt 等)和非贵金属类(钙钛矿、六铝酸盐和过渡金属氧化物)^[6-7]。其中, 贵金属催化剂活性好, 起燃温度低, 但存在价格高、易烧结和抗毒性差等缺点难以被广泛采用^[8]; 非贵金属氧化物的原料价廉易得, 尤其是热稳定性高的六铝酸盐和钙钛矿, 已成为甲烷催化燃烧催化剂的研究热点。其中, 六铝酸盐只在高温下才有足够活性, 主要用于燃气轮机等高温场合。钙钛矿(ABO_3)型催化剂具有良好的中温活性和一定的耐热性, 更适用于低浓度甲烷催化燃烧。

在甲烷催化燃烧中最常用的钙钛矿催化剂有 LaCoO_3 、 LaMnO_3 和 LaFeO_3 等^[9]。制备方法有柠檬酸盐法^[10]、机械混合法^[11]、共沉淀法^[12]、冷冻-干燥法^[13]、溅射干燥法^[14]、微乳液法^[15]等。钙钛矿型催化剂的热稳定性比贵金属催化剂高, 但经高温焙烧或高温下长期使用时也易发生烧结, 导致失活。为改善其热稳定性, 一般将其负载在耐高温的载体如 La_2O_3 、 ZrO_2 或 MgO 等材料上^[16]。与 MgO 相比, MgAl_2O_4 尖晶石耐热性更好。Li^[17]等发现以 MgAl_2O_4 尖晶石为载体时, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ 钙钛矿的活性比用 MgO 有显著提高, 由于活性相与载体间的相互作用, 不仅更抗烧结, 钙钛矿的表面组成和形貌也发生了改变。

蜂窝催化剂是一类应用广泛的整体型催化剂^[18-20], 具有机械强度高、压降低的特点。金属蜂窝催化剂^[21-24]改善了传统蜂窝催化剂中孔道之间的径向混合, 成倍提高传质膜系数^[21], 径向温度分布也更均匀。Li^[17]等开发的最新一代丝网蜂窝基体不仅解决了活性粉体与丝网的结合牢度问题, 还大幅提高了单位基体体积的丝网面积。本文探索制备涂覆有抗烧结镧锶锰钙钛矿催化剂的丝网蜂窝催化剂, 首先用沉淀-沉积法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 复合催化剂粉体, 研究了活性粉体与载体配比、前驱体老化温度和焙烧温度等因素的影响。再用最优活性粉体制成浆料, 涂覆在改性金属丝网基体上制成丝网蜂窝催

化剂, 在低浓度甲烷催化燃烧反应中考察其催化效果, 以期工业化运用于低浓度甲烷催化燃烧。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

若无特殊说明, 本文所用化学药品均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

FINESORB-3010 型化学吸附仪, 浙江泛泰仪器有限公司; GC9700 气相色谱仪, 浙江福立分析仪器有限公司; 石英管固定床反应器, 自制。

采用上海舜宇恒平公司的 SHP8010PMS 型过程质谱仪进行尾气在线分析; 粉体的比表面积和孔径分布采用北京贝士德公司的 3H-2000PS 型自动分析仪通过氮气吸附进行 BET 法和 BJH 法测定; X 射线衍射(XRD)分析采用日本理学公司 D/Max-2200PC 型衍射仪测定, $\text{CuK}\alpha$ 射线为辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$; 用日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观测催化剂的微观形貌; 红外光谱采用德国 Bruker 公司的 EQUINOX 55 型傅里叶红外光谱仪, 光谱范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 信噪比优于 50000 : 1, 分辨率优于 0.09 cm^{-1} , 波数精度优于 0.01 cm^{-1} 。

1.2 镁铝尖晶石载体制备

MA 载体用共沉淀法制备: 按化学计量比称取镁、铝硝酸盐, 加入质量分数 25% 的乙醇水溶液配成 0.1 mol/L 溶液, 与过量 10%(以共沉淀所需碳酸铵化学计量比为基础)的浓度 0.1 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 乙醇水溶液, 并流泵入剧烈搅拌的三颈烧瓶中。泵完保持搅拌, 升温到 65 °C 老化 4 h, 过滤。滤饼放入 110 °C 烘箱过夜干燥, 研磨过 80 目筛, 将所得粉末置于马弗炉在 850 °C 下焙烧 4 h, 装袋备用。

1.3 复合催化剂粉体制备

采用沉积-沉淀法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 与 MA 复合催化剂, 标记为 LSM_n , 其中, $n=n(\text{MA})/n(\text{LSM})$, 范围为 2~8。以 $x=0.2$ 为例, 按 $n(\text{La}) : n(\text{Sr}) : n(\text{Mn}) = 0.8 : 0.2 : 1$ 称取相应的硝酸盐配制一定浓度的水溶液(A 液), 另取过量的碳酸钠水溶液(B 液)备用。称取预定量 MA 粉末, 加入质量分数 25% 的乙醇水溶液在 400 r/min 下球磨 2 h, 浆液转移到强烈搅拌的三颈烧瓶中, 置于 10 °C 恒温槽控温。用恒流泵将 A、B 液并流加入到烧瓶中, 泵完搅拌老化 4 h, 最后过滤、洗涤, 置于 110 °C 烘箱干燥过夜, 研磨过筛。所得 80~100 目粉末置于马弗炉以 $2^\circ/\text{min}$ 升温至 800 °C, 焙烧 4 h 用于活性测试; 100 目以上粉末调配涂覆浆料, 用于蜂窝催化剂制备。

1.4 金属丝网整体催化剂制备

将市售商业用 FeCrAl 合金丝网 (丝径约 0.18 mm, 孔径 40 目) 剪成 18 mm 宽长条。取一条压制成波纹状, 波纹高度约 2 mm, 与另一条宽 17 mm、等长的平直丝网叠合, 卷成外径 25 mm 的蜂窝基体。其总质量约 8 g, 表面积为 240 cm²。使用稀盐酸浸泡清洗, 再用去离子水超声冲洗, 甩干后置于 110 °C 烘箱干燥过夜。使用前按文献[25]的方法先涂覆多孔颗粒过渡层作为预处理。

用浆料涂覆法制备丝网蜂窝催化剂。具体操作为称取一定量的待涂覆 MA 或 LSM n 粉体, 与一定配比的溶剂^[16]、表面活性剂、黏度调节剂、有机与无机粘结剂进行混合调浆, 高速匀质机搅拌分散, 使得浆料稳定性和黏度达到要求后倒入小烧杯中。将预处理过的丝网基体在浆料中浸没 2 min, 取出用空气枪吹匀, 并除去孔道和外表面多余浆料。在常温下静置 4 h 后放入 110 °C 烘箱干燥 12 h, 最后在马弗炉中以 2 °C/min 升到设定温度, 焙烧 4 h。称量并计算实际涂覆量, 如果未达到预定值, 则需要再次涂覆。

1.5 催化反应活性测试

1.5.1 催化剂粉末活性测试

粉体催化剂的活性测试在自行搭建的程序升温反应器中进行。保持测试样品中活性粉体 LSM 质量始终为 0.05 g (粒径为 150~180 μm) 与粒径 150 μm 的 SiC 粉末稀释混匀, 用长颈漏斗加入到 U 型石英玻璃管 (内径 5.24 mm) 中, 混合物填充高度保持在 13 mm 左右。催化层两端用石英棉填充。用 MFC 控制空气和甲烷混合反应气总流速为 50 NmL/min, 其中甲烷体积分数 1%。以 2 °C/min 加热到 300 °C, 维持 40 min, 之后以 1 °C/min 升温到 750 °C 后停止加热。用质谱仪连续在线分析 CH₄、CO₂、O₂ 和 N₂ 的浓度, 采样间隔为 30 s。催化剂活性分别用甲烷转化率为 50% 时对应的温度 (T_{50}) 和不同反应温度下对应转化率计算得到的一级反应速率常数 k 来衡量。

1.5.2 丝网整体催化剂活性测试

整体催化剂测试在自制的石英管固定床反应器中进行, 石英管内径 25 mm, 两个热电偶 ($\Phi=1.4$ mm) 分别置于蜂窝整体催化剂的进出口位置。用 MFC 控制甲烷流量为 20 NmL/min, 空气流量为 3.98 NL/min, 甲烷体积分数 0.5%, 对应空速 (GHSV)~40000 h⁻¹。空气和甲烷在反应器底部分别预热混合, 出口气体经换热降温后大部分放空, 少量分流经六通阀的定量环排出, 用气相色谱仪分析甲烷色谱含量。操作方法为: 先由室温按 3 °C/min 升温到 600 °C, 按 600、575、550、500、450 和 400 °C 依次降低温度, 在 6 个温度点各稳定 40 min, 然后间隔 3 min 取样, 取

3~4 次, 降温速率为 2 °C/min。在氧气过量时甲烷催化燃烧可近似看作为一级反应^[26], 通过计算反应常数 k [L/(g·s)] 表征整体催化剂活性, 具体计算步骤见参考文献[17]。

1.6 催化剂表征

催化剂粉体的程序升温还原 (H₂-TPR) 在化学吸附仪中进行, 粉末用量与活性测试时一致。先在 500 °C 下通高纯氩气吹扫 40 min 除去样品吸附的杂质, 降至常温后, 换为氢氩混合气 (氢气体积分数 10%), 流量在 40 NmL/min, 维持 30 min 等初始 TCD 信号稳定, 调零, 然后按 10 °C/min 的速率升至 750 °C, 在线连续监测出口气体的 TCD 信号。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂粉体 LSM n

2.1.1 LSM 与 MA 配比的影响

LSM 粉体与载体 MgAl₂O₄ 的配比是催化剂性能的重要影响因素。本文针对 LSM n 体系进行研究, 取 $n=2、4、6、8$, 对应质量比 $m(\text{LSM})/m(\text{MA})=0.1690\sim 0.4487$, 球磨液 pH=5, 焙烧 800 °C, 结果见图 1 和表 1。

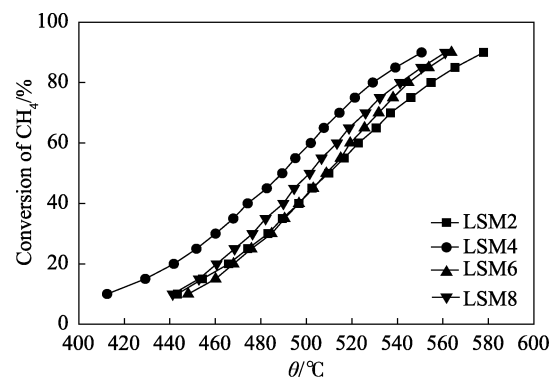


图 1 样品 LSM n ($n=2,4,6,8$) 的活性曲线

Fig. 1 Activity curves of LSM n samples ($n=2,4,6$ and 8)

表 1 MA 与 LSM 物质的量比 (n) 的影响

Table 1 Activities and E_a of LSM n samples of various n

样品	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$E_a/(\text{kJ}/\text{mol})$
LSM2	509.8	115.0
LSM4	489.4	112.5
LSM6	508.8	131.4
LSM8	501.5	122.0

从图 1 甲烷转化率曲线看出, LSM4 明显高于其他样品, 活性最好。表 1 中, LSM4 对应的 $T_{50}=489.4$ °C、 $E_a=112.5$ kJ/mol 也是最低的, 与之前研究中^[17]发现的同样通过沉积-沉淀法制备的镧钙铁型复合催化剂 LCF (La_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃) 与 MgAl₂O₄ 的最佳配比为

$n=4$ 一致。

2.1.2 老化温度的影响

老化过程中温度对微观成核的影响比较敏感, 本文考察了 LSM4 在 3、10、40、60 °C 下老化时催化剂的活性, 老化时间为 14 h。老化在可制冷的恒温水浴锅进行, 反应液是醇水混合液, 鉴于纯水在 4 °C 时密度最大, 本文将 3 °C 作为一个低温考察温度点, 考察催化剂活性是否有突变, 结果见图 2 和表 2。

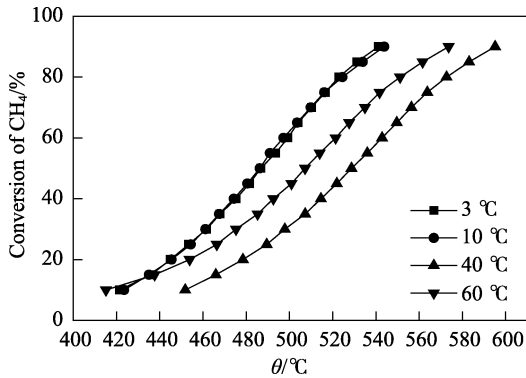


图 2 老化温度对 LSM4 活性的影响

Fig. 2 Activity curves of LSM4 samples aging at different temperatures

表 2 老化温度对 LSM4 活性和活化能的影响

Table 2 Activities and E_a of LSM4 samples aging at different temperatures

	温度/°C			
	3	10	40	60
$T_{50}/\text{°C}$	486.8	486.3	528.7	507.2
$E_a/(\text{kJ/mol})$	127.3	126.7	118.4	103.9

从图 2 可看出, 老化温度对催化剂活性有重要影响。3 °C 和 10 °C 老化时, 甲烷转化率曲线几乎重叠, 催化剂活性最好。说明低温老化有利, 但在 10 °C 以下时, 温度变化对催化剂活性的影响已经较小。中高温 40 和 60 °C 老化时, 活性明显下降, 活化能随老化温度上升却有所下降。因此, 最佳老化温度为 10 °C。

2.1.3 焙烧温度的影响

高温焙烧不仅能稳定钙钛矿晶型, 也能促进载体与活性成分之间的相互作用, 但焙烧温度过高又会出现烧结等不利影响, 导致活性下降。本文考察了 LSM 和 LSM4 不同焙烧温度对甲烷转化率的影响如图 3 所示。从图 3 可见, 焙烧温度从 700 °C 上升到 800 °C 时, 催化剂活性变化不大, 进一步升高到 900 °C, 活性迅速下降, 但曲线基本平行, 说明活化能变化不大。到 1000 °C, 曲线变平坦, 活化能有明显的下降。作为对比, 图 3 列出了纯 LSM 粉体经 800 和 1000 °C 焙烧后的活性, 无尖晶石负载时, 催化剂活性偏低, 说明单纯钙钛矿催化剂耐高温性能比较差。

经不同温度焙烧后催化剂的比表面积, 数据列于表 3。

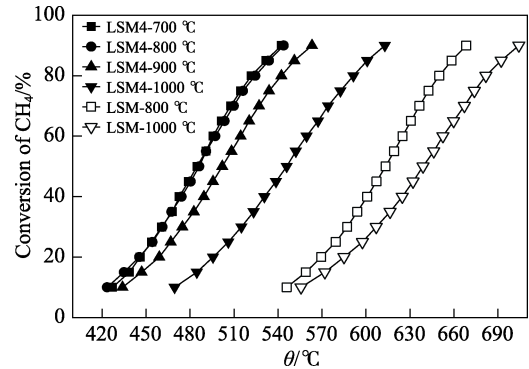


图 3 焙烧温度对 LSM 和 LSM4 活性的影响

Fig. 3 Activities of LSM and LSM4 calcined at different temperatures

表 3 焙烧温度对 LSM 和 LSM4 活性及比表面积的影响

Table 3 Activity & S_{BET} of LSM and LSM4 calcined at different temperatures

	样品					
	LSM4-700	LSM4-800	LSM4-900	LSM4-1000	LSM-800	LSM-1000
$T_{50}/\text{°C}$	484.8	486.9	502	546	613.5	638.9
$E_a/(\text{kJ/mol})$	132.1	127.8	123.8	123.1	168	147.2
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	74.1	81.6	66.5	61.3	48.8	31

由表 3 可见, 800 °C 焙烧时 LSM4 比表面积最大, 为 81.6 m^2/g 。900 °C 时下降明显, 为 66.5 m^2/g ; 升温到 1000 °C 时下降已不多, 有较好的抗烧结性。而 800 °C 下 LSM 的比表面积为 48.8 m^2/g , 远低于 800 °C 下 LSM4 的比表面积。LSM4 经 800 °C 焙烧后比表面积反而高于 700 °C, 可能与该焙烧温度下 MA 和 LSM 发生了更强相互作用有关。

图 4 为 LSM4 的孔径分布曲线, 复合型催化剂 LSM4 的孔径集中在 2~3 nm 和 9~10 nm, 为类似 MgAl_2O_4 的双峰型孔。对比看出, 经高温焙烧后孔径下降, 大小孔均出现坍塌, 尤其是大孔部分更明显。

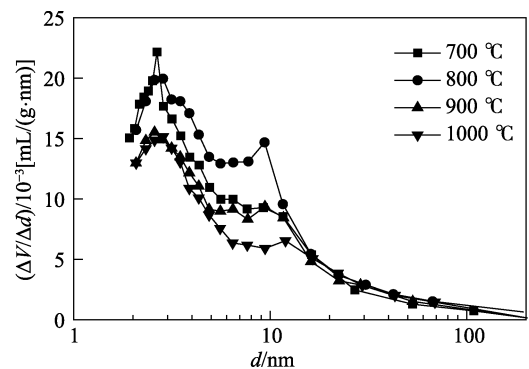


图 4 LSM4 孔径分布曲线随焙烧温度变化

Fig. 4 Pore size distribution of LSM4 calcined at different temperatures

图 5 是 LSM-800 °C 和 LSM4 经不同温度焙烧后的红外光谱图。

由图 5 可见, 所有样品主要吸收带大概在 510 和 695 cm^{-1} , 对应钙钛矿中 MnO_6 八面体结构的 Mn—O—Mn 键长结构的改变^[27], 其双峰的结构对应 MnO_6 八面体结构内部分子的 3 ν 的拉伸和 4 ν 的弯曲, 拉伸模式与 Mn—O—Mn 键长有关, 弯曲模式则涉及到 Mn—O—Mn 键角的变化。在 1399 cm^{-1} 有个强烈的吸收峰则极有可能表明碳酸盐中 COO^- 的存在。3437 cm^{-1} 的吸收峰带对应水的氢键基团^[28]。LSM 与 LSM4 峰型的差异 (510 和 695 cm^{-1} 附近) 说明复合催化剂的 Mn—O—Mn 键长与键角发生了很大变化。

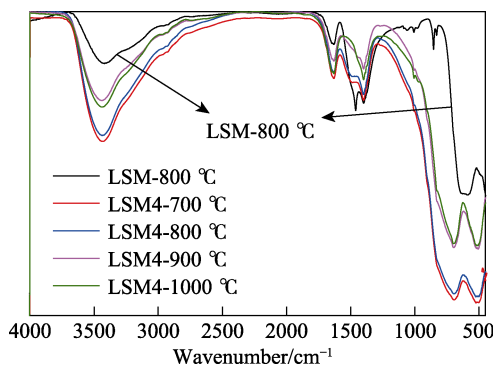


图 5 不同温度焙烧的 LSM4 与 LSM-800 °C 的红外光谱
Fig. 5 Infrared spectra of LSM-800 °C and LSM4 calcined at different temperatures

测定了不同温度下焙烧的 LSM4 粉末、LSM 及 MA 的 XRD 图谱, 结果见图 6。图 6 中, 通过比对衍射峰的位置, 发现 LSM4 在 700 °C 以上焙烧只存在 LSM 和 MA 晶相, 而没有产生新的杂相, 随焙烧温度上升, 峰形变尖锐, 显示晶粒逐步长大, 到 900 °C 晶粒最大。但从 900 °C 进一步升高到 1000 °C 时, 峰型却变矮, 即晶粒变小。这可能由于 1000 °C 焙烧时 LSM 和 MA 相互作用增强导致。

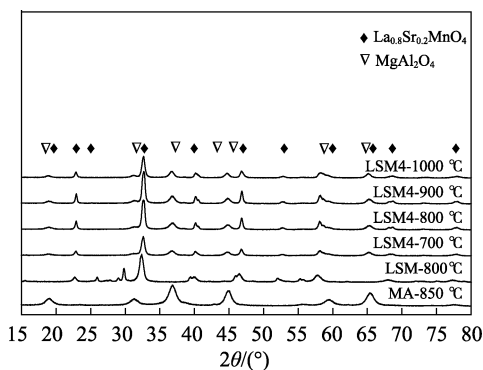
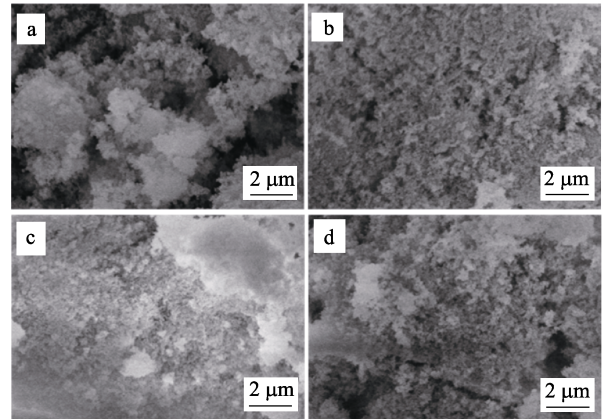


图 6 LSM4 不同焙烧温度的 XRD 图
Fig. 6 XRD patterns of LSM4 calcined at different temperatures

图 7 是 LSM4 样品在不同温度下焙烧后的 SEM 图。从中可以看出, 700 和 800 °C 焙烧时的 LSM4

粉末颗粒形状较为均匀, 分散好; 而 900 和 1000 °C 时, 颗粒团聚现象明显。另外, 从外观上看, LSM 和 MA 出现了融合, 这与 LCF/MA 的情况类似^[17], 说明两者不再出现各自原有的形貌。



a—700 °C; b—800 °C; c—900 °C; d—1000 °C

图 7 LSM4 不同焙烧温度的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of LSM4 calcined at different temperatures

为考察催化剂的氧化物种, 对 800 和 1000 °C 焙烧的 LSM 和 LSM4 进行了 H_2 -TPR 测试, 如图 8 所示。所有样品均在 500 和 800 °C 附近分别出现了两个还原峰, 与文献^[29]报道的类似。由于 Sr^{2+} 掺杂替代了部分 La^{3+} , 晶格中会产生相应的 Mn^{4+} 对电荷进行补偿。第一段还原峰对应于 Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+} , 其前端出现了肩峰, 这可能是晶格内存在非化学计量的过量氧^[30]。

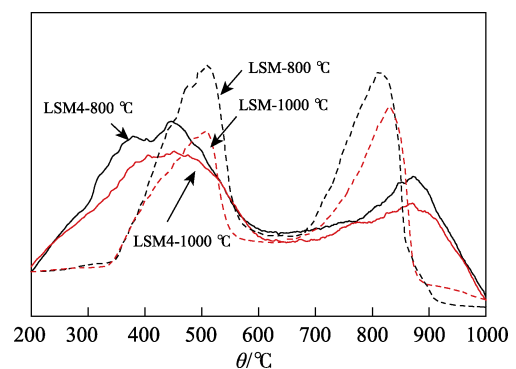


图 8 不同温度焙烧的 LSM 和 LSM4 的 H_2 -TPR 曲线
Fig. 8 H_2 -TPR curves of LSM and LSM4 calcined at different temperatures

第二个还原峰对应于 Mn^{3+} 到 Mn^{2+} 的还原^[31]。由于反应温度在 600 °C 附近, 到 800 °C 才出现的第二还原峰所对应的氧化物种在反应中的活性应该很低, 主要活性物种对应于第一还原峰。从出峰位置看, 焙烧温度的影响不大; 与 LSM 相比, LSM4 的第一还原峰出现 58.4 °C 的左移, 说明与 MA 复合后, LSM 催化剂中 Mn^{4+} 的氧化能力明显变强。这说明 MA 对 LSM 可能不只是起到一个载体分散的作用,

还有化学修饰作用, 导致其氧化能力变强。

2.1.4 与已报道催化剂的比较

表 4 为文献[17]中(LCF4)与本文制备的 LSM4 的 $k_{600^\circ\text{C}}$ 与活化能 E_a 的对比数据, 其中活性组分 LCF 及 LSM 的质量均为 0.05 g。

表 4 LCF4、LSM4 粉末催化性能对比

Table 4 Comparison of performance between LCF4 powder with LSM4 powder

	焙烧温度/ $^\circ\text{C}$			
	800		1000	
	LCF4	LSM4	LCF4	LSM4
$k_{600^\circ\text{C}}/[\text{L}/(\text{g}\cdot\text{s})]$	0.2893	0.4146	0.0148	0.1034
$E_a/(\text{kJ}/\text{mol})$	135.0	127.8	120.0	123.1

$k_{600^\circ\text{C}}$ 是基于催化燃烧拟一级反应计算得到。由表 4 可知, 在焙烧温度为 800°C 时, LSM4 中 $k_{600^\circ\text{C}}$ 较 LCF4 提高了 43.3%, 同时活化能降低了 7.2 kJ/mol; 与文献[17]更明显的差异为 1000°C 焙烧后, LCF4 的 $k_{600^\circ\text{C}}$ 急剧下降, 其值为 $0.0148 \text{ L}/(\text{g}\cdot\text{s})$, 而 LSM4 的 $k_{600^\circ\text{C}}$ 为 $0.1034 \text{ L}/(\text{g}\cdot\text{s})$, 增加了近 6 倍, 这也可反映催化剂 LSM4 在高温抗烧结方面表现得更好。

2.2 丝网蜂窝催化剂

2.2.1 第二载体涂层厚度的影响

为隔绝丝网与活性粉体, 除了对丝网进行改性处理外, 在涂覆活性粉体前还预涂一层第二载体 MA。实验发现第二载体的涂覆量对丝网蜂窝催化剂活性有较大影响, 如图 9 和表 5 所示。

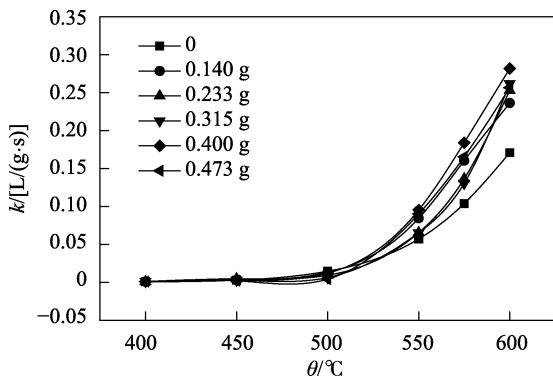


图 9 MA 涂覆量对丝网活性的影响

Fig. 9 Effect of MA loading on activity

表 5 MA 涂覆量对丝网蜂窝催化剂活性的影响

Table 5 Effect of MA loading on the activity of wire-mesh honeycombs

MA/g	LSM4/g	LSM/g	$X(\text{CH}_4-600^\circ\text{C})/\%$	$k_{600^\circ\text{C}}/[\text{L}/(\text{g}\cdot\text{s})]$
0	0.689	0.1993	16.57	0.1709
0.140	0.559	0.1617	18.18	0.2363
0.233	0.554	0.1602	19.06	0.2528
0.315	0.575	0.1663	20.21	0.2619
0.400	0.536	0.1550	20.24	0.2817
0.473	0.548	0.1585	19.11	0.2564

当第二载体涂覆量为 0 时, 丝网整体的活性较低。第二载体涂覆量过少或过多都不利, 最佳值在 0.400 g 附近。

2.2.2 LSM4 粉体涂覆量对活性的影响

在保持第二载体 MA 涂覆量基本一致的情况下, 考察了 LSM4 粉体量对活性的影响, 结果如图 10 和表 6 所示。当催化剂涂覆量从 0.345 g 增加到 0.637 g 时甲烷转化率从 15.10% 上升到 30.59%, $k_{600^\circ\text{C}}$ 的值也增加到 0.3977 L/(g·s)。当涂覆量达到 0.998 g 时, $k_{600^\circ\text{C}}$ 下降同时催化转化率也较低。原因是活性涂层厚度过低时, 不容易均匀覆盖整个丝网蜂窝基体; 而涂层量过大, 又会堵塞丝网孔, 导致催化剂利用率下降。因此, 最佳值约为 0.63 g。

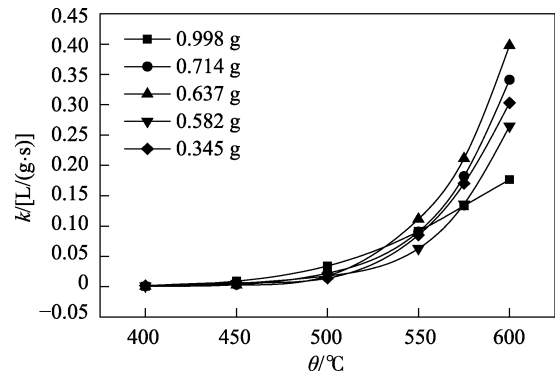


图 10 LSM4 涂覆量对活性的影响

Fig. 10 Effect of LSM4 loading on activity

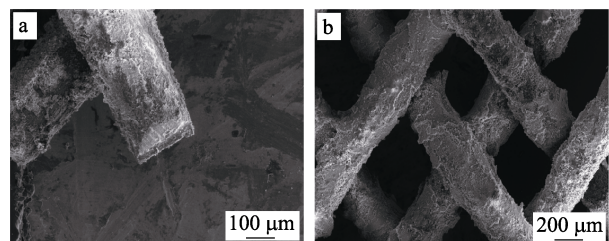
表 6 LSM4 涂覆量对丝网蜂窝催化剂活性的影响

Table 6 Effect of LSM4 loadings on the activity of wire-mesh honeycombs at 600°C

MA/g	LSM4/g	LSM/g	$X(\text{CH}_4-600^\circ\text{C})/\%$	$k_{600^\circ\text{C}}/[\text{L}/(\text{g}\cdot\text{s})]$
0.315	0.998	0.2886	22.93	0.1765
0.346	0.714	0.2064	29.66	0.3411
0.312	0.637	0.1842	30.59	0.3977
0.298	0.582	0.1683	20.58	0.2646
0.283	0.345	0.0997	15.10	0.3030

2.2.3 金属丝网整体催化剂的 SEM

丝网蜂窝催化剂涂层的 SEM 形貌如图 11 所示, 图中出现的脱落是剪裁时丝网涂层脱落。



a—0.363 g MA 涂层; b—0.367 g MA+0.637 g LSM4 涂层

图 11 丝网蜂窝催化剂涂层 SEM 形貌

Fig.11 SEM images of wire-mesh honeycombs

由图 11 可知, 改性后的丝网直径为 210 μm , 丝网涂覆了 0.363 g MA 后的厚度为 250 μm , 对应涂层厚度为 20 μm 。而涂覆了 0.367 g MA 和 0.637 g LSM4 丝网厚度为 303 μm 。涂覆 LSM4 后的丝网直径变化不大, 是因为 MA 涂层较为疏松, 有部分 LSM4 涂覆后渗透到其内部。考虑到合金丝网基体的表面积为 240 cm^2 左右, 对应单位面积 LSM4 的质量为 2.65 mg/cm^2 。

3 结论

本文采用沉积-沉淀法制备了一系列 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/n\text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{LSMn})$ 复合型粉体催化剂, 在低浓度甲烷催化燃烧反应中考察了制备条件的影响。得到 n 为 4、在 10 $^\circ\text{C}$ 左右的低温老化、最后在 800 $^\circ\text{C}$ 下焙烧时制得的催化剂效果最好。活性成分 LSM 与载体 MA 间存在的相互作用显著提高了 LSM 的活性和抗烧结性能。其次, 优化了在合金丝网制成的基体上涂覆 LSM4 活性粉体的蜂窝催化剂制备方法, 优化了第二载体涂覆量 (20 μm) 和活性粉体涂覆量 (约 2.65 mg/cm^2 丝网基体), 此时的蜂窝催化剂 k 值与粉体测得的 k 值基本一致。用 MA 稳定的 LSM 钙钛矿丝网蜂窝催化剂有较好的活性和热稳定性, 可高效应用于高温和高速场合, 具备较好的工业化前景。

参考文献:

- [1] Ma Lei (马磊). The general situation of ventilation air methane utilization technologies in coal mine[J]. Shandong Chemical Industry (山东化工), 2014, 43(1): 42-45.
- [2] Jiang Yang (姜洋). Development and application of ventilation air methane utilization technologies in coal mine[J]. Heilongjiang Science (黑龙江科学), 2017, 18(8): 5.
- [3] Guo Dong (郭东). Present utilization situation and benefit analysis of low concentration CMM[J]. China Coalbed Methane (中国煤层气), 2008, 5(3): 42-46.
- [4] Yang Qijun (杨启军), Hao Xiaoli (郝小礼), Feng Tao (冯涛), *et al.* Energy saving and GHG emission reduction potentials of VAM from coal mine[J]. Mineral Engineering Research (矿业工程研究), 2014, 29(2): 75-80.
- [5] Dalla Betta R A, Schlatter J C, Yee D K, *et al.* Catalytic combustion technology to achieve ultra low NO_x emissions: Catalyst design and performance characteristics[J]. Catalysis Today, 1995, 26(3): 329-335.
- [6] Cimino S, Lisi L, Pirone R, *et al.* Methane combustion on perovskites-based structured catalysts[J]. Catalysis Today, 2000, 59(1): 19-31.
- [7] Yin F, Ji S, Chen B, *et al.* Preparation and characterization of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$: Catalytic properties in methane combustion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 66(3): 265-273.
- [8] Lu Hanfeng (卢晗峰), Huang Haifeng (黄海凤), Liu Huayan (刘华彦), *et al.* The preparation of monolithic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Catalysts and its performance for VOCs catalytic combustion[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2009, 23(6): 973-978.
- [9] Wang Ke (王珂), Lin Zhijiao (林志娇), Jiang Zhidong (江志东). Progress in monolithic catalysts for catalytic combustion of methane[J]. Natural Gas Chemical Industry (天然气化工), 2009, 34(1): 71-78.
- [10] Marchetti L, Forni L. Catalytic combustion of methane over perovskites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 15(3/4): 179-187.
- [11] Isupova L A, Tsybulya S V, Kryukova G N, *et al.* Real structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ perovskites[J]. Solid State Ionics, 2001, 141(6): 417-425.
- [12] Song Chonglin (宋崇林), Shen Meiqing (沈美庆), Wang Jun (王军), *et al.* Study on catalytic properties and reaction mechanism of DeNO_x catalysts $\text{LaBO}_3(1)$ [J]. Journal of Combustion Science and Technology (燃烧科学与技术), 1999, (1): 91-95.
- [13] Kirchnerova J, Klvana D. Synthesis and characterization of perovskite catalysts[J]. Solid State Ionics, 1999, 123(1/2/3/4): 307-317.
- [14] Song K S, Hao X C, Sang D K, *et al.* Catalytic combustion of CH_4 and CO on $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ perovskites[J]. Catalysis Today, 1999, 47(1/4): 155-160.
- [15] Xu Luhua (徐鲁华), Weng Duan (翁端), Wu Xiaodong (吴晓东), *et al.* Preparation of perovskite materials $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{3+z}$ and catalytic performance for NO_x under lean-combustion[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society (中国稀土学报), 2002, 20(4): 378-381.
- [16] Han Qianqian (韩倩茜), Shi Bingbing (史兵兵), Jiang Zhidong (江志东). $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ composited with Yttrium stabilized Zirconia for catalytic lean burn of methane[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology (化学反应工程与工艺), 2011, 27(6): 488-495.
- [17] Li H, Fu R, Duan W, *et al.* The preparation effect on activity and thermal stability of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ perovskite honeycombs dispersed by MgAl_2O_4 spinel washcoat for catalytic combustion of dilute methane[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(2): 2187-2195.
- [18] Geus J W, Giezen J C. Monoliths in catalytic oxidation[J]. Catalysis Today, 1999, 47(1/4): 169-180.
- [19] Williams J L. Monolith structures materials, properties and uses[J]. Catalysis Today, 2001, 69(1): 3-9.
- [20] Jin L Y, He M, Lu J Q, *et al.* Preparation and catalytic performance of Pd monolithic catalysts supported by Y_2O_3 washcoat[J]. Chinese Journal Catalysis, 2007, 28(7): 635-640.
- [21] Jiang Z, Chung K S, Kim G R, *et al.* Mass transfer characteristics of wire-mesh honeycomb reactors[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(7): 1103-1111.
- [22] Yang K S, Jiang Z, Chung J S. Electrophoretically Al-coated wire mesh and its application for catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168(2): 103-110.
- [23] Montebelli A, Visconti C G, Groppi G, *et al.* Methods for the catalytic activation of metallic structured substrates[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(9): 2846-2870.
- [24] Sun Hong (孙红), Quan Xie (全燮), Zhang Yaobin (张耀斌), *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x over Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ wire-mesh honeycomb catalysts[J]. Environmental Science (环境科学), 2008, 29(6): 1743-1748.
- [25] Lin Zhijiao (林志娇), Wang Ke (王珂), Wang Yunxing (王云兴), *et al.* Preparation of aluminum particulate coating on iron-chromium-aluminum alloy wire mesh by electrophoretic deposition[J]. Electroplating & Finishing (电镀与涂饰), 2009, 28(4): 53-56.
- [26] Thaicharoensutcharittham S, Meeyoo V, Kitiyanan B, *et al.* Catalytic combustion of methane over NiO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(5): 673-677.
- [27] Gao F, Lewis R A, Wang X L, *et al.* Far-infrared reflection and transmission of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 347(1/2): 314-318.
- [28] Ravi S, Karthikeyan A. Effect of calcination temperature on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles synthesized with modified sol-gel route[J]. Physics Procedia, 2014, 54: 45-54.
- [29] Ponce S, Pena M A, Fierro J L G, *et al.* Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 24(3/4): 193-205.
- [30] Vogel E M, Jr D W J, Gallagher P K, *et al.* Oxygen stoichiometry in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3+y}$ by thermogravimetry[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1977, 60(1/2): 31-33.
- [31] Fierro J L G, Tascon J, Tejuca L G, *et al.* Physicochemical properties of LaMnO_3 : Reducibility and kinetics of O_2 adsorption[J]. Journal of Catalysis, 1984, 89(2): 209-216.