

工业大尺寸催化剂的制备及 催化燃烧 VOCs 性能研究

黄琼^{1,2,3*}, 陈敏东^{1,2,3}, 沈树宝⁴

- (1. 南京信息工程大学大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044;
2. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044;
3. 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究实验室, 江苏 南京 210044;
4. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要:在实验室微量级催化剂制备与测试基础上,进行了工业大尺寸催化剂的制备与催化燃烧 VOCs 性能研究。搭建了处理规模为 100 m³/h 的 VOCs 催化燃烧反应装置,以化工企业典型的工业有机废气苯、二甲苯和氯代苯为处理对象,设计空速 10 000 ~ 20 000 h⁻¹,反应温度为 100 ~ 350℃。研究发现,催化剂催化燃烧效率与蜂窝陶瓷孔道数呈正比,与 VOCs 质量浓度和反应空速呈反比,且催化剂抗卤和水蒸气能力较佳。贵金属减量化的 Pd/MnCeO_x/堇青石催化剂抗硫中毒能力显著增强,稳定性良好,催化转化率 >95%。

关键词: 催化剂; 催化燃烧; VOCs

中图分类号: TQ630.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)03-0135-04

Study on catalytic combustion of VOCs over catalyst with industrial size

HUANG Qiong^{1,2,3*}, CHEN Min-dong^{1,2,3}, SHEN Shu-bao⁴

- (1. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technologies, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring & Pollution Control, Nanjing 210044, China; 4. College of Biological and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Based on the research of the preparation and testing of catalysts in the laboratory, a kind of large-size industrial catalyst is prepared and the properties of catalytic combustion of VOCs are studied. A reactor with 100 m³/h gas flow for catalytic combustion is designed and established. The result finds that the efficiency of catalytic combustion is directly proportional to the channel numbers of honeycomb ceramics and inversely proportional to VOCs concentration and space velocity. The catalyst has a good resistance to halogen and steam by testing the catalytic combustion of MnCeO_x/cordierite. Pd/MnCeO_x/cordierite with a small amount of noble metal catalyst shows a better SO₂ resistance and steadiness, and exhibits the conversion >95%.

Key words: catalysts; catalytic combustion; VOC

随着我国国民经济的迅速发展,特别是化学工业和制造业的发展,挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)的排放量不断增加,且大多具有致癌、致畸、致突变性,参与光化学反应,形成光化学污染,同时亦是大气中二次颗粒物(PM_{2.5})形成的主要前提物质,极易演变成灾害性雾霾天气^[1-2]。据统计,2010年我国工业VOCs年排放量在1 200万t左右,其中90%以上尚未治理而直接排放,对大气环境、动植物生长及人体健康危害巨大^[3]。现有VOCs的治理技术主要有热力燃烧、吸附回收、催化燃烧、生物降解等^[4],其中催化燃烧法因具有起燃温度低、运行稳定、净化效率高、能耗低、无二次污染、适用范围广等优点,已在欧洲各国、美

国、日本等国得到广泛应用^[5]。催化燃烧法已成为当前有机废气治理研究、应用的主流和发展方向,而催化燃烧法的技术核心是高效催化剂开发与应用^[6-7]。

然而,目前我国所需的VOCs催化燃烧催化剂大多依赖于进口的贵金属催化剂,价格昂贵,国内研制的催化剂催化氧化活性不高,稳定性差,抗中毒能力弱,因而加快研发工业大尺寸VOCs催化燃烧催化剂已成为国内工程技术人员的重要任务。本实验通过对工业大尺寸催化剂的制备与催化燃烧VOCs性能研究,从中获得制备新型高效、稳定、廉价蜂窝陶瓷催化燃烧催化剂的工艺参数^[8],为取得自主知识产权的VOCs催化燃烧催化剂制备技术,实现其国产化提供理论依据和技术支撑。

收稿日期:2014-09-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51172107);江苏省环保厅资助项目(2011023);南京信息工程大学科研启动项目(S8112131001);江苏省高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介:黄琼(1984-),男,博士,讲师,主要研究方向为有机废气催化燃烧技术研究,通讯联系人,hqhaixia@163.com。

1 实验部分

1.1 MnCeO_x/堇青石催化剂制备

取尺寸为 150 mm × 150 mm × 150 mm 堇青石蜂窝陶瓷(64 目和 200 目)载体,将该载体浸渍于质量分数为 10% 的硝酸溶液中,加热至沸腾,热处理 2 h 后取出,使用清水清洗直至溶液显中性,90℃,2 h 烘干;500℃,2 h 马弗炉中煅烧。配制一定质量浓度的硝酸铈、硝酸锰和柠檬酸的混合溶液,待完全溶解后,将该溶液置于 90℃ 水浴锅中蒸煮,直至呈溶胶状;将步骤 1 中堇青石载体浸渍于该溶胶中蒸煮 2 h 后取出,24 h 自然晾干,100℃,2 h 干燥;550℃,7 h 焙烧,制得 MnCeO_x/堇青石催化剂,如图 1 所示。

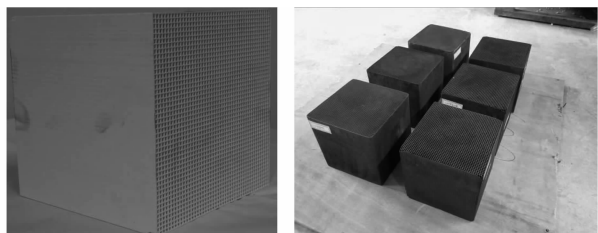


图 1 堇青石载体与 MnCeO_x/堇青石催化剂

1.2 工业大尺寸催化剂活性测试

MnCeO_x/堇青石催化剂催化燃烧 VOCs 性能评价是在催化燃烧示范装置中进行的,如图 2 所示。尺寸为 150 mm × 150 mm × 150 mm 的催化剂安装于催化反应器中,通过调频变速器调节罗茨风机频率至气体流量为 100 m³/h。苯、二甲苯、氯代苯等挥发性有机化合物通过微量注射泵注入混合器,经空气载流至反应器中,由美国华瑞 PGM-7300 有机废气检测仪检测反应器进出口 VOCs 浓度。设定空速区间为 10 000 ~ 20 000 h⁻¹。



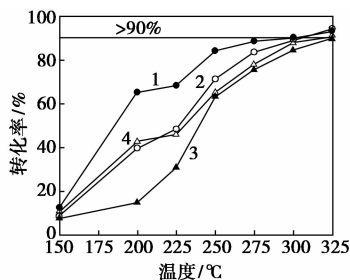
图 2 催化燃烧反应装置

2 结果与讨论

2.1 工业级 MnCeO_x/堇青石催化剂催化燃烧苯的研究

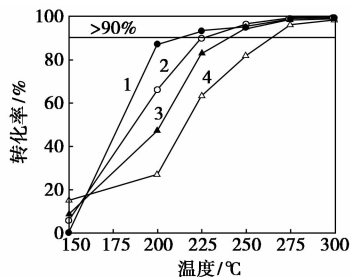
图 3、图 4 分别为孔道数为 64 目和 200 目的 MnCeO_x/堇青石催化剂催化燃烧苯的活性图,苯浓

度范围为 300 ~ 3 568 mg/m³。据统计,现有大部分企业所排放的有机废气质量浓度在 300 ~ 1 000 mg/m³,属低浓度有机废气,当有机废气质量浓度达 8 000 mg/m³ 时属于高浓度排放,此情况极少^[4],因而本研究以低浓度有机废气处理为研究目标,符合实际生产需求。



苯质量浓度:1—300 mg/m³;2—500 mg/m³;
3—1 000 mg/m³;4—3 568 mg/m³

图 3 MnCeO_x/堇青石催化剂催化燃烧苯
(孔道数 64 目)



苯质量浓度:1—300 mg/m³;2—500 mg/m³;
3—1 000 mg/m³;4—3 568 mg/m³

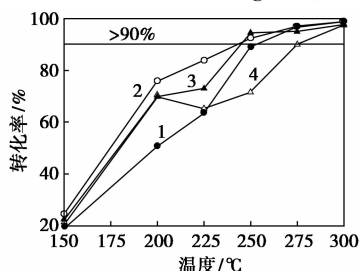
图 4 MnCeO_x/堇青石催化剂催化燃烧苯
(孔道数 200 目)

如图 3、图 4 所示,催化燃烧曲线显示为标准的有机废气催化燃烧“S”型曲线,即随着反应温度的升高,其催化转化率越高。随着有机废气浓度的提高,其催化转化率依次降低。如 64 目催化剂在反应温度为 250℃,苯质量浓度分别为 300、500、1 000 mg/m³ 时,催化燃烧催化转化率分别为 84.2%、71.3%、63.3%,因此在高浓度进气浓度工况下,需更高的反应温度以促使有机废气的完全催化氧化。研究发现,随着催化剂孔道数由 64 目增加至 200 目,即每方形孔道边长由 3.175 mm 降至 1.800 mm,催化剂的催化活性显著提高,其完全转化温度下降约 50℃,64 目和 200 目催化剂在苯质量浓度为 3 568 mg/m³ 时,完全转化温度分别为 325、275℃。2 组催化剂均显示出良好的催化燃烧苯的性能,尤其 200 目 MnCeO_x/堇青石催化剂表现最为突出,当

苯质量浓度为 $1\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$, 反应温度为 $275\ ^\circ\text{C}$ 时, 苯的催化燃烧转化率可达 99.1% , 催化燃烧装置排气管中苯质量浓度 $1\ \text{h}$ 平均值为 $9\ \text{mg}/\text{m}^3$, 低于中华人民共和国国家标准《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996) 限定值 $12\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

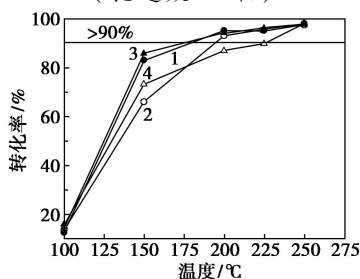
2.2 $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂催化燃烧二甲苯的研究

图 5、图 6 为 64 目和 200 目的 $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂催化燃烧二甲苯的催化活性图。200 目催化剂完全催化燃烧相同质量浓度的苯和二甲苯的反应温度分别为 275 、 $225\ ^\circ\text{C}$, 完全催化燃烧二甲苯反应温度明显低于催化燃烧苯, 主要由于含有甲基等官能团的芳香烃化合物更易于开环而被氧化。64 目催化剂催化燃烧质量浓度为 $300 \sim 1\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$, 反应温度为 $275\ ^\circ\text{C}$ 时, 二甲苯的催化转化率大于 95% 。当二甲苯质量浓度为 $4\ 348\ \text{mg}/\text{m}^3$, 反应温度为 $275\ ^\circ\text{C}$ 时, 二甲苯的催化转化率高于 90% , 研究表明, 随着 VOCs 浓度升高, 需更高的反应温度才能实现有机废气的完全催化燃烧。200 目 $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂催化燃烧二甲苯较 64 目催化剂的完全催化氧化温度降低约 $50\ ^\circ\text{C}$, 当二甲苯质量浓度为 $1\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$, 反应温度为 $250\ ^\circ\text{C}$ 时, 二甲苯的催化燃烧转化率可达 97.8% , 催化燃烧装置排气管中二甲苯质量浓度 $1\ \text{h}$ 平均值为 $22\ \text{mg}/\text{m}^3$, 低于中华人民共和国



二甲苯质量浓度: 1— $300\ \text{mg}/\text{m}^3$; 2— $500\ \text{mg}/\text{m}^3$;
3— $1\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$; 4— $4\ 348\ \text{mg}/\text{m}^3$

图 5 $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂催化燃烧二甲苯
(孔道数 64 目)



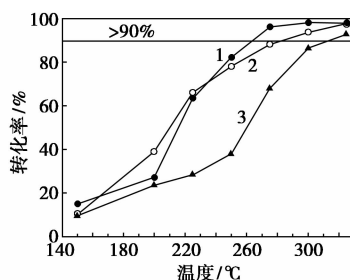
二甲苯质量浓度: 1— $300\ \text{mg}/\text{m}^3$; 2— $500\ \text{mg}/\text{m}^3$;
3— $1\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$; 4— $4\ 348\ \text{mg}/\text{m}^3$

图 6 $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂催化燃烧二甲苯
(孔道数 200 目)

共和国国家标准《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996) 限定值 $70\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

2.3 反应空速对催化燃烧苯和二甲苯的影响

图 7 为 200 目的 $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂在不同空速 ($10\ 000 \sim 20\ 000\ \text{h}^{-1}$) 条件下催化燃烧苯的活性曲线图。由图 7 可知, 随着反应空速的提高, 催化剂催化转化率下降。当苯质量浓度为 $3\ 568\ \text{mg}/\text{m}^3$, 反应温度为 $300\ ^\circ\text{C}$, 反应空速分别为 $10\ 000$ 、 $15\ 000$ 、 $20\ 000\ \text{h}^{-1}$ 时, 其催化燃烧苯的转化率分别为 98.1% 、 93.7% 、 86.4% 。当反应空速为 $20\ 000\ \text{h}^{-1}$, 反应温度升高至 $325\ ^\circ\text{C}$ 时, 苯的催化燃烧转化率高于 90% , 与小试样品测试结果相一致。

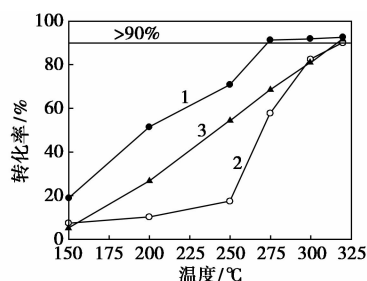


反应空速: 1— $10\ 000\ \text{h}^{-1}$; 2— $15\ 000\ \text{h}^{-1}$; 3— $20\ 000\ \text{h}^{-1}$

图 7 $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂催化燃烧苯

2.4 $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂催化燃烧氯代苯

为研究含卤化合物对催化剂催化性能的影响, 实验考察了以氯代苯为底物的含卤化合物对催化燃烧性能的影响, 图 8 所示为 $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂在空速条件为 $15\ 000\ \text{h}^{-1}$ 下催化燃烧氯代苯和苯的混合气体的活性曲线图。研究发现, $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂可在 $275\ ^\circ\text{C}$ 实现对氯代苯的完全催化燃烧, 表现出较佳的抗氯中毒能力。将上述已进行抗氯测试的催化剂催化燃烧苯, 完全催化燃烧的温度由原先的 $300\ ^\circ\text{C}$ 升高至 $320\ ^\circ\text{C}$ 。该催化剂可在 $320\ ^\circ\text{C}$ 实现对苯和氯代苯混合气体的完全催化燃烧, 且进行了长达 $84\ \text{h}$ 的稳定性测试, 其催化活性无变化。上述研究结果表明, $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂对含氯



1—苯; 2—氯代苯; 3—苯和氯代苯

图 8 $\text{MnCeO}_x/\text{堇青石}$ 催化剂催化燃烧氯代苯

化合物具有较强的催化燃烧的能力。

2.5 水蒸汽对 MnCeO_x /堇青石催化剂催化燃烧性能的影响

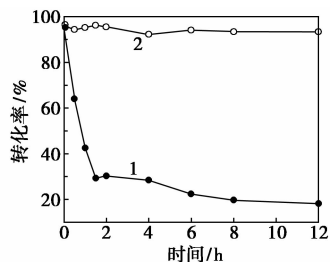
表 1 为 MnCeO_x /堇青石催化剂在水蒸汽体积分数为 2.0% 和 6.0% 条件下催化燃烧苯的性能表,反应温度为 300℃。如表 1 所示,催化剂在无水蒸汽时,催化燃烧转化率达 93.7%,分别通入 2.0% 和 6.0% 水蒸汽后,催化转化率下降为 92.5% 和 87.2%。如再次测试无水蒸汽工况条件下苯的催化燃烧反应,催化燃烧转化率恢复至 93% 左右。上述实验结果表明,低浓度水蒸汽对催化剂的催化性能不产生任何影响,高浓度水蒸汽只引起暂时性竞争吸附而导致活性下降。

表 1 MnCeO_x /堇青石催化剂抗水蒸汽能力测试表 %

	转化率	
	2.0% H_2O	6.0% H_2O
通水前	93.7	93.7
通水中	92.5	87.2
通水后	92.9	92.9

2.6 SO_2 对 MnCeO_x /堇青石催化剂催化燃烧性能的影响

图 9 为 MnCeO_x /堇青石催化剂在 350℃ 反应温度条件下抗硫性能测试。由图 9 可知,在 SO_2 体积分数为 10^{-4} 作用下, MnCeO_x /堇青石催化剂遇硫迅速中毒,12 h 后,苯转化率由 94.7% 降至 13.2%。经红外光谱分析可知,催化剂上发现大量硫酸根官能团,即 MnO_x 与 SO_2 反应生成亚硫酸盐或硫酸盐,此为催化剂中毒的主要原因。在 MnCeO_x /堇青石催化剂中负载质量分数 0.06% 贵金属 Pd 后,制备的 Pd/MnCeO_x /堇青石催化剂抗硫性能良好,12 h 抗硫性能测试,苯催化转化效率大于 95%,无明显遇硫中毒现象。



1— MnCeO_x /堇青石;2— Pd/MnCeO_x /堇青石

图 9 MnCeO_x /堇青石催化剂抗硫性能测试

2.7 Pd/MnCeO_x /堇青石催化剂稳定性测试

图 10 为 Pd/MnCeO_x /堇青石催化剂在 350℃ 反应温度条件下进行的 4 个月稳定性测试。由图 10

可知,苯的催化转化率大于 95.0%,催化稳定性良好,无明显活性下降趋势。

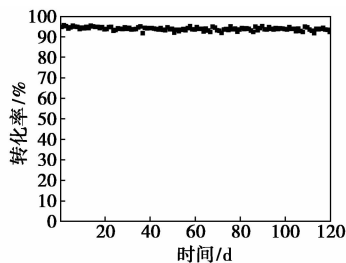


图 10 Pd/MnCeO_x /堇青石催化剂稳定性测试

3 结论

研究所得结论如下。

(1) 工业大尺寸 MnCeO_x /堇青石催化剂随着 VOCs 浓度和反应空速的增大,其催化燃烧活性下降。

(2) 随着蜂窝陶瓷催化剂孔道数的增加,催化剂的催化活性显著提高,其完全催化氧化温度降低了 50~75℃,所得结果与小试结果相一致。

(3) 催化剂亦可表现出较佳的抗卤和抗水蒸汽能力,经 84 h 连续性测试后依旧表现出良好的催化稳定性,无失活现象的发生。

(4) 向 MnCeO_x /堇青石催化剂中添加少量贵金属 Pd 后,催化剂的抗硫中毒能力显著增强,经 12 h 抗硫性能测试,其催化转化率大于 95%,无明显遇硫中毒现象。

(5) 催化燃烧装置排气管中 VOCs 气体浓度 1 h 平均值低于中华人民共和国国家标准《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996) 限定值。

参考文献

- [1] 张广宏,赵福真,季生福,等.挥发性有机物催化燃烧消除的研究进展[J].化工进展,2007,27(5):621-624.
- [2] Everaert K, Baeyens J. Catalytic combustion of volatile organic compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 109(1): 113-139.
- [3] 中国环境保护产业协会废气净化委员会.我国有机废气治理行业 2010 年发展综述[J].中国环保产业,2009,8(1):8-15.
- [4] 曾婉韵.重污染行业有机废气来源及净化技术[D].杭州:浙江大学,2014.
- [5] Rivas B, Gutierrez-Ortiz J I, Lopez-Fonseca R, et al. Analysis of the simultaneous catalytic combustion of chlorinated aliphatic pollutants and toluene over ceria-zirconia mixed oxides[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 314(1): 54-63.
- [6] 陈永东,廖传文,曹红岩,等. $\text{Fe}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体式催化剂上的甲烷催化燃烧反应[J].催化学报,2010,31(5):562-565.
- [7] Li W B, Wang J X, Gong H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts[J]. Catalysis Today, 2009, 148(1): 81-87.
- [8] 黄琼,马文娇,严小康,等.堇青石负载稀土铈基催化剂催化燃烧苯的性能研究[J].功能材料,2012,43(22):3079-3083. ■