

Cu-Ce-Zr 基催化剂上 CO 自持燃烧 及动力学实验研究

张庆¹, 郝庆兰¹, 赵若竹¹, 豆宝娟¹, 王宇豪², 康润宁³, 宾峰³

(1. 天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457; 2. 国家开发银行河北省分行, 河北 石家庄 050001;
3. 中国科学院 力学研究所 高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 为了研究 Cu-Ce-Zr 基催化剂上 CO 的自持燃烧, 采用浸渍法制备了负载型 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{ZSM-5}$ 、 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{TiO}_2$ 和溶胶凝胶法制备了复合氧化物 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂, 结合 XRD、BET、SEM、 O_2 -TPD 及 CO-TPO 等手段对催化剂进行表征与 CO 自持燃烧反应活性评价。结果表明: CO 自持催化燃烧主要分为反应诱导阶段、飞温阶段及自持燃烧 3 个阶段。催化剂活性 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y (t_{100} = 65^\circ\text{C}) > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{TiO}_2 (t_{100} = 150^\circ\text{C}) > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{ZSM-5} (t_{100} = 172^\circ\text{C})$ 。表观动力学研究表明, CO 催化燃烧均遵循一级反应动力学, 反应表观活化能大小顺序为 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{ZSM-5} (259.7 \text{ kJ/mol}) > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{TiO}_2 (69.7 \text{ kJ/mol}) > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y (55.4 \text{ kJ/mol})$ 。催化剂中活性物种质量分数对催化剂还原能力与储放氧能力的影响显著。

关键词: 一氧化碳; Cu-Ce-Zr; 催化剂; 自持燃烧; 动力学

中图分类号: TK-9 文献标识码: A 文章编号: 1005-9954(2018)11-0040-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-9954.2018.11.009

Self-sustained combustion of CO and kinetics experiment over Cu-Ce-Zr catalysts

ZHANG Qing¹, HAO Qing-lan¹, ZHAO Ruo-zhu¹, DOU Bao-juan¹, WANG Yu-hao²,
KANG Run-ning³, BIN Feng³

(1. College of Chemical Engineering and Materials Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Hebei branch of the National Development Bank, Shijiazhuang 050001, Hebei Province, China; 3 State Key Laboratory of High-Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: In order to study the Cu-Ce-Zr base catalyst CO on self-sustaining combustion, the type load $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{ZSM-5}$ and $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{TiO}_2$ were prepared by using impregnation method, and the composite oxide $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ catalyst was prepared by sol-gel method. Combined with XRD, BET, SEM, O_2 -TPD and CO-TPO, the catalysts were characterized with CO self-sustaining combustion reactivity. The results show that the CO self-sustaining catalytic combustion is mainly divided into three stages: reaction induction stage, flight temperature stage and self-sustaining combustion. The activity of catalysts follows the decreasing order: $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y (t_{100} = 65^\circ\text{C}) > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{TiO}_2 (t_{100} = 150^\circ\text{C}) > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{ZSM-5} (t_{100} = 172^\circ\text{C})$. Meanwhile, apparent kinetics results indicated that CO catalytic combustion was followed first order kinetics under three catalysts. Also, the apparent activation energies follow the decreasing order: $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{ZSM-5} (259.7 \text{ kJ/mol}) > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{TiO}_2 (69.7 \text{ kJ/mol}) > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y (55.4 \text{ kJ/mol})$. The mass fraction of active species in catalyst has significant influence on the reduction ability of catalyst and storage oxygen capacity.

Key words: carbon monoxide; Cu-Ce-Zr; catalyst; self-sustained combustion; kinetics

收稿日期: 2018-03-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51776216)

作者简介: 张庆(1992—), 男, 硕士研究生, 电话: 18722113617, E-mail: 434913147@qq.com; 豆宝娟, 副教授, 通信联系人, 研究方向为大气污染物控制, E-mail: bjdou@tust.edu.cn.

转炉炼钢法是我国最主要的炼钢方法之一,转炉冶炼过程中产生含有高体积分数 CO 和少量 CO_2 、 O_2 及 N_2 的高温煤气(约 80—120 m^3/t 钢),其热值可达 6—8 MJ/m^3 。煤气高效回收利用是钢铁企业实现节能减排的有效途径。转炉炼钢生产过程的周期性使吹炼前期和后期的转炉煤气含氧量过高,存在爆炸危险。根据回收工艺对煤气质量的要求 $\varphi(\text{CO}) > 35\%$ 且 $\varphi(\text{O}_2) < 2\%$,不符合回收条件的转炉煤气 $\varphi(\text{CO}) \leq 35\%$ 或 $\varphi(\text{O}_2) \geq 2\%$,经过显热回收利用后,通常以甲烷等燃气引燃的形式放散,造成严重的能源浪费^[1],而高浓度 CO 催化氧化仅依靠反应放出的热量维持燃烧,不再需要外界提供热量,即可实现转炉放散煤气自持催化燃烧。本课题组提出的 CO 自持燃烧技术不仅能够提高转炉放散煤气的回收利用率,还可解决燃气引燃放散煤气带来的环境污染问题。

目前用于 CO 催化燃烧的催化剂主要包括负载贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂等。鉴于贵金属储量有限、成本高和稳定性较差,铜钪锆复合金属氧化物的催化性能引起了国内外学者的普遍关注^[2]。其中, CuO 是 CO 反应的主要活性物种,提供 CO 活性吸附位; CeO_2 作为助剂,其特有的萤石型结构能够有效促进 Cu 物种的分散,并通过 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 变换使 Ce 具有优良的储放氧性能,有利于催化剂活性的提高;另外,掺杂少量 ZrO_2 容易进入 CeO_2 晶格形成 CeZrO_3 固溶体,引起的晶格畸变产生更多的氧空位,进一步提高了催化剂的储氧能力及热稳定性; ZSM-5 及 TiO_2 载体具有多孔道结构有利于促进活性物种的分散^[3]。在 CO 自持催化燃烧实验及动力学研究方面,现有研究成果表明,基于 Cu-Ce/ZSM-5 催化剂的 CO 自持燃烧 CO 临界体积分数约为 5%^[4]。并且 CO 在 Cu 基催化剂上的氧化反应动力学,属于表面反应控制的一级或二级催化反应,反应遵循 Mars-van Krevelen 机理^[5]。但是,目前基于不同载体的 Cu-Ce-Zr 基催化剂对 CO 自持燃烧反应活性的影响规律及动力学研究鲜见报道。

在前期研究 Ce/Zr 最佳为 3:1 的基础上^[6],分别采用浸渍法和溶胶凝胶法制备 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{ZSM-5}$ 、 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{TiO}_2$ 和 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3 种催化剂,通过多种表征手段(XRD、BET、SEM 及 O_2 -TPD)与 CO-TPO 实验,明晰催化剂活性物种含量和不同载体对 CO 自持燃烧反应活性的影响规律,并开展有关反应动力学研究,为转炉放散煤气的高效利用燃烧新技术提供一定的理论支持与技术指导。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

负载型催化剂采用等体积浸渍法制备。将硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及硝酸氧锆($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)以 4:3:1 的摩尔比充分溶于去离子水中,然后将搅拌均匀的该混合溶液缓慢地滴加到 ZSM-5 或 TiO_2 载体上,并自然蒸干。所得到的催化剂前驱体放置于烘箱中在 105 $^\circ\text{C}$ 条件下干燥 12 h,再在 600 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h,即得到负载型催化剂,记为 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z}$ 与 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T}$,催化剂中 CuO 的质量分数为 4%。最后,催化剂经过压片、粉碎和过筛,取 70—120 目的颗粒备用。

复合氧化物催化剂采用溶胶凝胶法制备。将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以 4:3:1 的摩尔比在 80 $^\circ\text{C}$ 下溶解在 70 mL 的无水乙醇中,将 0.24 mol/L 的草酸溶液(100 mL)作为造孔剂快速倒入上述硝酸盐溶液中,并搅拌直至凝胶形成。将上述凝胶在 80 $^\circ\text{C}$ 下持续加热搅拌 12 h 后,再在室温下老化 48 h,然后将凝胶在烘箱中于 105 $^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,最后在 600 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h,即得复合氧化物催化剂,记为 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$,CuO 质量分数为 33.34%。最后,经过压片、粉碎和过筛,取 70—120 目的颗粒备用。

1.2 催化剂活性评价系统

催化剂活性评价实验在微型固定床石英反应器(内径 4 mm)中进行,如图 1 所示。CO、 O_2 为反应气, N_2 为平衡气,通过质量流量计(D07-3D/ZM 型)调节 CO、 O_2 和 N_2 的流量,其中反应气体积分数控制为 10% CO + 15% O_2 ,气体总流速 0.5 L/min。

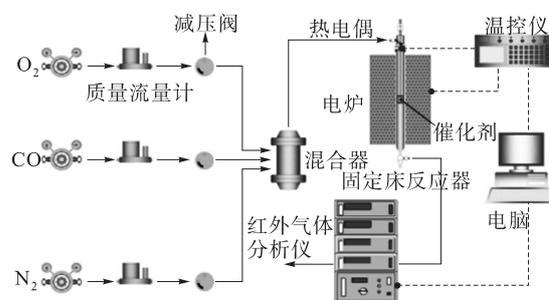


图 1 催化剂活性评价系统

Fig. 1 Schematic diagram of activity system

将催化剂样品(240 mg)填装在有控温装置(日本神港 FCD-13A-S/M 型)的石英管反应器中,采用 CO 程序升温氧化 CO-TPO 考察 3 种催化剂在 CO 自

持燃烧中的催化活性,程序升温速率为 10 °C /min。通过 QGS-08C 红外线气体分析仪(北京麦哈克分析仪器有限公司)在线检测 CO 和 CO₂ 含量, BJYX-YX-306B 热磁分析仪(北京麦哈克分析仪器有限公司)在线检测 O₂ 含量。电炉温度采用 K 型热电偶进行测量,调节玻璃的发射率为 0.87,测量误差在 1% 以内。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 BET 比表面积分析

催化剂的比表面积测试结果如表 1。由表 1 可知,负载型催化剂的比表面积明显高于复合氧化物催化剂,这是由于载体具有较大的比表面积所致,载体的比表面积大,负载型催化剂的表面积亦较大。ZSM-5 具有的多孔道结构,其比表面积最大,故负载金属氧化物后的 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y/Z 比表面积大于 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y/T 的比表面积。而载体 ZSM-5 和 TiO₂ 特有的孔道结构,使比表面积要高于无负载催化剂的比表面积,载体效应明显。

表 1 催化剂比表面积

Table 1 Surface area of catalysts

催化剂样品	CuCe _{0.75} Zr _{0.25} O _y /Z	CuCe _{0.75} Zr _{0.25} O _y /T	CuCe _{0.75} Zr _{0.25} O _y
比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	354.0	123.5	32.7

2.1.2 XRD 与 SEM 分析

图 2 为催化剂的 XRD 图谱。可知,负载型催化剂的活性物种分散特性优于复合氧化物催化剂,且很好地保持了载体的结构。负载型催化剂 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y/Z 中,ZSM-5 的特征衍射峰主要出在 2θ = 7.8°、8.7°、24.5° 和 24.9° (PDF = 44-0003),分别对应 (011)、(200)、(051) 和 (303) 晶面^[7]。CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y/T 在 2θ = 25.2°、37.7°、48.0°、53.7° 和 55.0° 出现 TiO₂ 典型的锐钛矿型衍射峰,分别对应 (101)、(112)、(200)、(105) 和 (211) 晶面^[8]。另外,负载型催化剂的 XRD 谱图中并没有出现明显的 CuO 与 CeO₂ 峰,说明 CuO 与 CeO₂ 均匀地分散在了载体上。相比之下,复合氧化物 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y 催化剂在 2θ = 28.2° 和 47.8° (PDF = 34-0394) 出现了 2 个微弱的 CeO₂ 峰,表明有少量的 CeO₂ 团聚现象发生。

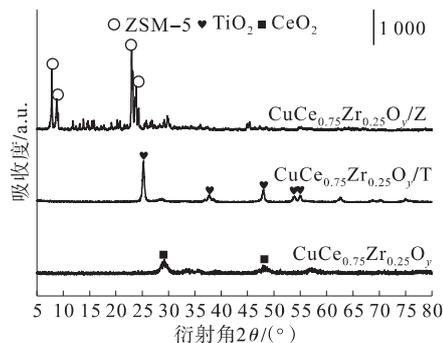
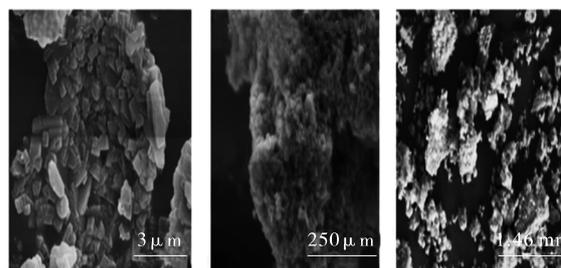


图 2 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of different catalysts

图 3 为催化剂的 SEM 图。由图 3 可知,负载型催化剂的表观形貌较为规整,较好地保持了载体 ZSM-5 (多级孔道结构) 和 TiO₂ (椭球形) 自身的表观结构,这些现象在 XRD 分析中也得到了证实。而图 3 (c) 显示的 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y 基本呈无规则的团聚物,大小不一,排列较为松散。



(a) CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y/Z (b) CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y/T (c) CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y

图 3 不同催化剂的 SEM 形貌图

Fig. 3 SEM images of different catalysts

2.1.3 O₂-TPD 分析

图 4 为催化剂的 O₂-TPD 图,由图 4 可知,不同催化剂均有 2 个氧脱附峰,但出峰温度差别较大,其中出峰位置 < 500 °C 归属于催化剂的吸附氧 (O₂、O²⁻/O⁻) 的脱附峰,而出峰位置 > 500 °C 归属于催化剂中晶格氧 (O²⁻) 的脱附峰^[9]。负载型催化剂的多孔道结构使物理及化学吸附氧增多,从而使脱附峰温度及脱附峰强度均高于复合氧化物催化剂的脱附峰温度及强度。载体 ZSM-5 相比于 TiO₂,其特有的多孔道结构与较大的比表面积导致物理吸附氧更为丰富。

复合氧化物催化剂晶格氧的脱附峰温度及强度远高于负载型催化剂中晶格氧的脱附峰。主要是复合氧化物催化剂 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y 中活性组分质量分数最高,形成大量的固溶体导致晶格氧脱附峰强度及温度也最高,储放氧能力最强。CO 在 Cu-Ce 基催

剂上的氧化反应主要遵循 Mars-van Krevelen 机理,即吸附在催化剂表面的 CO 主要与催化剂中晶格氧反应^[3]。复合氧化物催化剂中,铈锆固体结构产生的大量氧空位促进了气相氧的吸附以及向晶格氧转化,更加有利于催化反应的进行^[10]。XRD 和 SEM 分析证明,负载型催化剂中载体促进了活性组分的分散,促使负载型催化剂的晶格氧脱附峰向低温偏移,且 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T}$ 催化剂上的晶格氧脱附峰高于 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z}$ 催化剂。

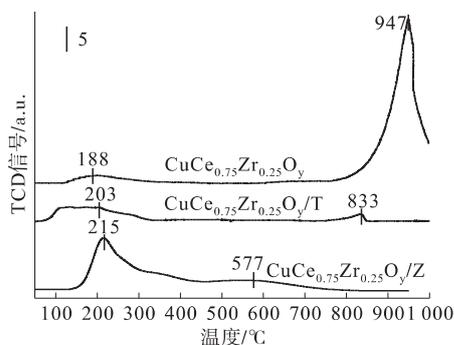


图4 催化剂的 O_2 -TPD 谱图

Fig. 4 O_2 -TPD profiles of catalysts

2.2 催化活性评价实验结果

由图 5(a) 可知,在 CO 体积分数为 10% 的实验条件下,3 种催化剂均可使 CO 氧化反应实现自持燃烧,且催化剂的活性明显分为 3 个阶段:CO 转化率 $\leq 10\%$ 为第一阶段,CO 在催化剂表面低温燃烧,所消耗的反应物能够很快地通过内扩散得到补充,这一阶段可以看作是 CO 自持燃烧反应的诱导阶段,其燃烧速率主要受反应动力学控制;CO 转化率在 10%—100% 之间为反应的第二阶段,随 CO 转化率的增加,反应产生热量快速增多,热量累积促使温度和反应速率随之增加,此时 CO 在较高表面温度状态下燃烧,转化率上升较快,这一阶段为 CO 自持燃烧反应的飞温阶段,所消耗的反应物不能够完全通过内扩散得到补充,反应速率由反应动力学和外扩散共同控制;第三阶段为 CO 转化率达到 100% 以后的自持燃烧阶段,这一阶段的燃烧反应速率几乎不随温度变化而变化,主要取决于 CO 和 O_2 向催化剂表面扩散的速率,此时燃烧速率主要由外扩散控制。此时停止电炉升温,在电炉降温过程中,CO 催化燃烧放出的热量足以维持自身燃烧,实际床层反应温度在 446 °C 左右,转化率可持续保持在 100%,实现 CO 自持催化燃烧。

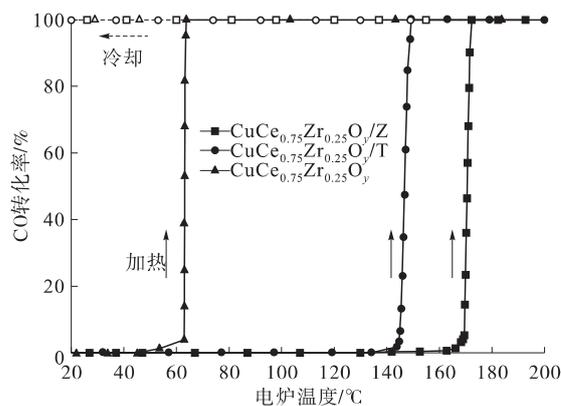


图5 不同催化剂的 CO-TPO 结果

Fig. 5 CO-TPO spectra of catalysts

CO 自持燃烧中 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$, $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T}$ 和 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z}$ 对应的完全转化温度 T_{100} 分别为 65 °C、150 °C 和 172 °C。这主要是因为相同的催化剂装载量实验条件下, $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 中的 Cu、Ce、Zr 物种含量远高于 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z}$ 和 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T}$ 相当于增加了催化剂的活性位数量,有利于 CO 的吸附及催化活性的提高。对负载型催化剂而言, $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T}$ 催化剂的晶格氧脱附峰强于 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z}$ 催化剂,所以其活性较好。 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂具有较高的催化活性。对于实现转炉放散煤气的工业化自持催化燃烧, $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂的催化活性远高于工业催化剂,考虑到催化剂的稳定性,也可采用 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T}$ 催化剂。对于实际工业化应用还需进一步研究。

3 CO 低浓燃烧动力学研究

动力学实验条件控制反应气体积分数为 1% $\text{CO} + 1\% \text{O}_2/\text{N}_2$ 平衡,催化剂装填量 240 mg,气体流速 0.5 L/min。CO 在低体积分数条件下,可近似认为反应主要由宏观动力学控制^[11],故 CO 吸附在催化剂的表面是反应的速控步骤,为 CO 自持燃烧反应过程提供动力学数据支持。假设是一级动力学反应,反应速率常数 k 遵循 Arrhenius 公式,如式(1)和式(2)所示:

$$k = A e^{-E_a/(RT)} \quad (1)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/(RT) \quad (2)$$

式中: A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为反应活化能, kJ/mol ; R 为摩尔气体常数, $8.315 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度, K 。

根据 CO-TPO 实验曲线,可得到温度 T 与 CO

转化率 X 的关系,进而求出反应速率常数 k 。做出 $\ln k$ 与 $1/T$ 关系图, $\ln k-1/T$ 图中的数据点可拟合为一条直线(相关系数 $R^2 > 0.98$)。通过直线的斜率和截距可求出反应活化能 E_a 与频率因子 A 。对 3 种催化剂的动力学实验结果如图 6—8 所示。

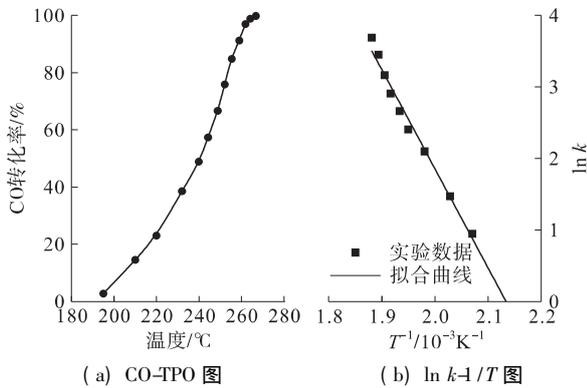


图 6 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z}$ 催化剂的动力学实验结果

Fig. 6 Kinetic results of CO oxidation over $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z}$

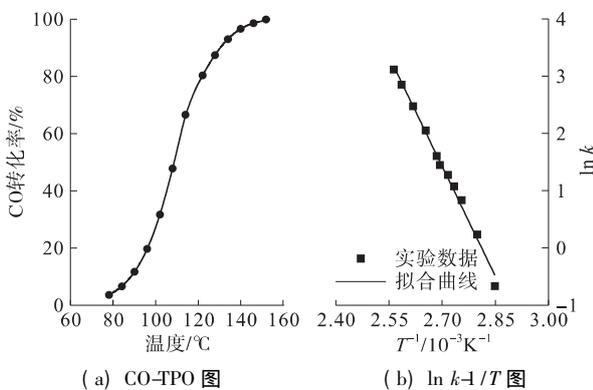


图 7 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T}$ 催化剂的动力学实验结果

Fig. 7 Kinetic results of CO oxidation over $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T}$

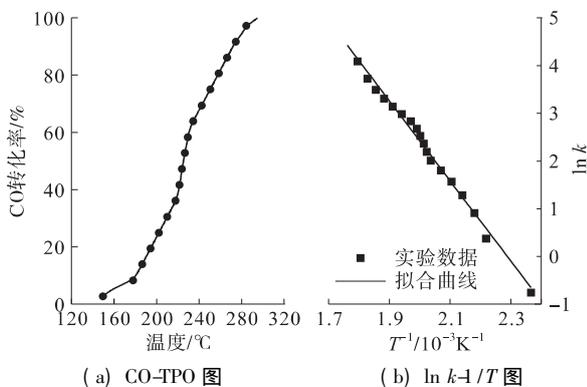


图 8 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂的动力学实验结果

Fig. 8 Kinetic results of CO oxidation over $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$

不同催化剂的动力学实验结果表明,CO 在 3 种催化剂上的低浓燃烧均符合一级反应动力学,相应的动力学参数见表 3。可以看出,反应活化

能 E_a 的数值 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z} > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T} > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$,从反应动力学的角度证明 CO 在 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z}$ 催化剂上反应最难进行,而在 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂上反应最容易进行。

表 2 不同催化剂上 CO 低浓燃烧反应的动力学参数

Table 2 Kinetic parameter of CO combustion

催化剂样品	活化能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	指前因子	相关系数
$\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z}$	259.7	1.41×10^{27}	0.991
$\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T}$	69.7	2.14×10^8	0.990
$\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$	55.4	5.72×10^8	0.994

4 结论

(1) 催化剂中活性物种质量分数对催化剂活性的影响强于载体效应。10% CO 条件下 3 种催化剂的 CO 自持燃烧活性依次为: $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T} > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z}$ 。复合氧化物催化剂的活性组分分散性和比表面积均小于负载型催化剂,但活性组分质量分数较高,其还原性及储放氧能力最强,活性最好,在 65 °C 即可实现 CO 自持燃烧。

(2) 10% CO 条件下,CO 自持催化燃烧分为反应诱导阶段(CO 转化率 $\leq 10\%$)、飞温阶段($10\% < \text{CO}$ 转化率 $< 100\%$)及自持燃烧(CO 转化率 = 100%) 3 个阶段。自持燃烧的实现将为转炉放散煤气新型燃烧技术提供理论指导与数据支撑。

(3) 1% 低浓 CO 条件下的动力学实验表明,CO 在 3 种催化剂上的反应均符合一级反应动力学,反应表观活化能大小顺序为 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{Z} > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{T} > \text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$,反映出不同催化剂上 CO 催化燃烧反应的难易程度。

参考文献:

[1] LUNDGREN J, EKBOM T, HULTEBERG C, et al. Methanol production from steel-work off-gases and biomass based synthesis gas [J]. Applied Energy, 2013, 112 (112): 431-439.

[2] LAGUNA O H, PÉREZ A, CENTENO M A, et al. Synergy between gold and oxygen vacancies in gold supported on Zr-doped ceria catalysts for the CO oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176/177: 385-395.

[3] 郭锡坤, 贾海建, 范倩玉, 等. Cu-Ce-Zr-O 复合氧化物催化剂的制备与三效催化性能 [J]. 催化学报, 2009,

- 30(2): 124-130.
- [4] BIN Feng, WEI Xiaolin, LI Bo, et al. Self-sustained combustion of carbon monoxide promoted by the Cu-Ce/ZSM-5 catalyst in CO/O₂/N₂ atmosphere [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 162: 282-288.
- [5] JIA Aiping, HU Gengsen, MENG Lian, et al. CO oxidation over CuO/Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} and Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} catalysts: Synergetic effects and kinetic study [J]. Journal of Catalysis, 2012, 289: 199-209.
- [6] LI Shumin, HAO Qinglan, ZHAO Ruozhu, et al. Highly efficient catalytic removal of ethyl acetate over Ce/Zr promoted copper/ZSM-5 catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 536-543.
- [7] 刘丽君, 沈伯雄, 丝梦 等. 不同前驱物制备的 MnO_x/TiO₂ 联合 O₃ 催化氧化 NO 性能 [J]. 燃料化学学报, 2017, 45(5): 624-632.
- [8] GUO Xiaolin, LI Jing, ZHOU Renxian. Catalytic performance of manganese doped CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich gas [J]. Fuel, 2016, 163: 56-64.
- [9] MAXIM Z, BOŠTJAN E, PETAR D, et al. Ordered mesoporous CuO-CeO₂ mixed oxides as an effective catalyst for N₂O decomposition [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 153-162.
- [10] YANG Zhiqiang, MAO Dongsun, GUO Xiaoming, et al. CO oxidation over CuO catalysts supported on CeO₂-ZrO₂ prepared by microwave-assisted co-precipitation: The influence of CuO content [J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(2): 177-123.
- [11] DUPRAT F. Light-off curve of catalytic reaction and kinetics [J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(6): 901-911.

版 权 声 明

为适应我国信息化建设,扩大本刊及作者知识信息交流渠道,《化学工程》期刊已加入《中国知网 CNKI 系列期刊数据库》、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方数据——数字化期刊群)、《中文科技期刊数据库》、《中国科学引文数据库》、《中国学术期刊文摘(中文版)》、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》、《日本科学技术振兴机构中国文献数据库》、荷兰 Scopus、美国《乌利希期刊指南》等数据库。凡本刊发表的论文,将同时通过本刊加入的数据库进行网络出版或提供信息服务。稿件一经刊登,将在本刊稿酬中一次性支付著作权使用报酬(即包括印刷版、光盘版和网络版等各种使用方式的报酬)。如作者不同意论文被上述数据库收录,请向本刊提出书面说明,本刊将作适当处理。

为保护知识产权、杜绝学术不端行为,本刊对拟录用稿件均进行学术不端文献的检测,对于一旦发现一稿多投和抄袭稿件等学术不端行为,编辑部视其情节,作出禁止刊登或网上公告等处罚。

《化学工程》编辑部