

Cu-Ce 催化剂上 CO 催化燃烧反应机理研究进展

康润宁^{1,2}, 魏小林^{1,2,3}, 宾峰^{1,2,3}, 王子兵⁴(1.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;2.中国科学院大学 工程科学学院,北京 100049;
3.中国科学院 洁净能源创新研究院,辽宁 大连 116023;4.华北理工大学 冶金与能源学院,河北 唐山 063210)

摘要:CO 作为大气主要污染物之一,来源较为广泛。工业炉窑、冶金工业以及机动车尾气排放等均会造成 CO 大量排放,污染环境。催化燃烧技术是公认的有效限制并消除 CO 的主流技术,可通过引入催化剂的方式实现 CO 低温高效转化,已在汽车尾气排放、CO 优先氧化等低温催化氧化领域形成了产业化应用,且效果显著。Cu-Ce 复合氧化物催化剂具有低温高效、寿命长且廉价等优点,成为应用于 CO 催化燃烧的首选催化剂。综述近年来 Cu-Ce 体系催化剂上 CO 催化燃烧反应的研究进展,列举了不同的催化剂制备方法,概括了 Cu-Ce 催化剂的结构形貌-性能关系与载体-活性组分的强相互作用规律(尺寸效应、界面效应),分析了基于表征技术、原位试验与反应动力学等方法得到的不同反应路径之间的差异,总结出 CO 催化燃烧微观反应机理。同时根据不同工业废气中 CO 浓度变化特点,介绍了中国科学院力学研究所高效洁净燃烧课题组近年的相关工作进展,最后对 CO 催化燃烧反应研究未来发展方向进行了展望。以转炉炼钢过程中产生的转炉放散煤气(CO≤35%)为例,设计制备出低温高效 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y 催化剂,并进一步合成工业级蜂窝陶瓷催化剂,提出了 CO 自持催化燃烧技术,探究得到宽 CO 浓度范围(1%~20%)条件下的 CO 催化燃烧反应规律(诱导阶段、热飞温及热自持阶段),确定了较详细的 CO 催化燃烧反应路径(M-K 和 L-H 机理)与稳燃机制(贫燃极限、稳燃温度场、换热特性),为转炉放散煤气从所需燃气引燃到自身能量回收利用的双向节能提供切实可行的技术方案。未来 CO 催化燃烧反应机理研究可从新型高效纳米 Cu-Ce 催化剂出发,寻找精细的形貌可控催化剂制备方法与规模化生产技术,制得活性位原子利用率高、持久高效的催化剂,采用先进的原位表征试验技术与理论模拟计算方法,深入研究催化剂载体-活性组分相互作用演化规律,开展 CO 催化燃烧吸附-反应-脱附过程的定性定量研究,以丰富 CO 催化燃烧安全控制理论,考察长时间复杂烟气环境下催化剂的各项性能,促进工业节能减排的发展。

关键词:Cu-Ce 催化剂;CO;催化燃烧;构效关系;反应机理

中图分类号:TQ51;TK470

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)05-0111-08

Research progress on reaction mechanism of CO catalytic combustion over Cu-Ce catalyst

KANG Running^{1,2}, WEI Xiaolin^{1,2,3}, BIN Feng^{1,2,3}, WANG Zibing⁴

(1.State Key Laboratory of High-Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China; 2.School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Dalian National Laboratory for Clean Energy, Chinese Academy of Science, Dalian 116023, China; 4.College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract:CO, as one of the main atmospheric pollutants, comes from industrial furnaces, metallurgical industry and exhaust emission of motor vehicle, causing huge emissions of CO and serious environmental pollution. Currently, the catalytic combustion technology is an effective the mainstream technology to effectively limit and eliminate CO, which can realize low-temperature and high-efficiency conversion

收稿日期:2020-08-06;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.IF20080606

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(51776216);国家重点研发计划资助项目(2016YFB0601501);中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA21040500)

作者简介:康润宁(1991—),男,河北张家口人,博士研究生,从事催化燃烧与污染物控制研究。E-mail:kangrunning@imech.ac.cn。通讯作者:宾峰,副研究员,从事催化燃烧与污染物控制研究。E-mail:binfeng@imech.ac.cn

引用格式:康润宁,魏小林,宾峰,等.Cu-Ce 催化剂上 CO 催化燃烧反应机理研究进展[J].洁净煤技术,2020,26(5):111-118.

KANG Running, WEI Xiaolin, BIN Feng, et al. Research progress on reaction mechanism of CO catalytic combustion over Cu-Ce catalyst[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(5): 111-118.



移动阅读

of CO by introducing catalyst. It has formed industrial application in low-temperature catalytic oxidation fields such as automobile exhaust emission and preferential oxidation of CO, and the effect is remarkable. The Cu-Ce complex oxide catalysts have attracted many researchers attentions due to its advantages of high efficiency at low temperature, long life and low cost, and widely used in the CO catalytic combustion. The research progress of CO catalytic combustion over Cu-Ce catalyst in recent years was reviewed, and the preparation methods, structure-activity relationship and carrier-active component interaction of Cu-Ce catalyst were summed up here. Based on the characterization techniques, in situ experiments and reaction kinetics models, the difference between various reaction pathways were discussed and the micro reaction mechanism of CO catalytic combustion was summarized. At the same time, according to the variation characteristics of CO concentration in different industrial waste gases, the relevant work progress in recent years carried out by high efficiency and clean combustion team from Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science was introduced. Finally, the future development direction of CO catalytic combustion reaction is prospected. Taking the converter off gas ($\text{CO} \leq 35\%$) produced during converter steelmaking process, the CO self-sustained catalytic combustion technology was proposed based on the $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ and industrial honeycomb ceramic catalyst catalyst, and the rule of CO self-sustained combustion under a wide range of CO concentration (induction, flying hot temperature and self-sustaining stages), reaction paths (M-K and L-H mechanisms) and stable-combustion region (lean burn limit, steady temperature field and heat transfer characteristics) were established, which provided a feasible technical solution to realize two-way energy-saving between the loss of converter gas from the gas ignition and its own energy recycling. The future research direction is also discussed: the research on CO catalytic combustion reaction mechanism can be further studied by the new efficient nano Cu-Ce catalyst, including a high utilization of active atom, lasting and efficient catalyst via a fine morphology of catalyst preparation method and large-scale production technology. It's good for investigating evolution rule of the support-active component interaction via advanced in situ characterization technology, simulating calculation method, and the quantitative study of CO adsorption-reaction-desorption reaction process is carried out. The catalyst is also encouraged to extend from laboratory to practical industrial application, in order to investigate various properties of catalyst for complex flue gas environment for a long time using. This analysis can be expected to enrich safety control theory of CO catalytic combustion and promote the development of energy saving and emission reduction.

Key words: Cu-Ce catalyst; CO; catalytic combustion; structure-activity relationship; reaction mechanism

0 引言

21世纪以来,我国对化石燃料的需求量和消耗量与日俱增,致使环境污染和能量浪费问题严重。而工业炉窑(水泥炉窑、烧结炉及燃煤锅炉等)、冶金工业生产过程(高炉、转炉及焦炉等)、机动车尾气排放等造成大量CO排放,严重污染环境,危害人类健康^[1-3]。因此,限制并有效消除CO已成为工业节能减排工作面临的重要研究课题之一。

CO催化燃烧方法作为一种新型有效的燃烧方式,具有起燃温度低、燃料消耗少、能耗低及燃烧效率高等优点。应用于CO燃烧反应的催化剂主要分为贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂2类。由于贵金属储量有限、制备使用成本高和热稳定性较差等原因,其工业应用受到很大限制^[4-7],致使过渡金属氧化物催化剂成为主要研究热点。其中CuO作为主催化剂,可为CO提供吸附位,促进CO吸附与转化;CeO₂作为助催化剂,自身特有的萤石型结构非常适合做载体,能够有效促进Cu物种在CeO₂表面上的分散程度,且CeO₂可通过Ce⁴⁺/Ce³⁺之间的价态变换展现出优良的储放氧性能。故Cu-Ce催化剂以其高效的协同特性与活化性能已被广泛应用于CO催化燃烧的基础应用研究^[8-11]。

本文立足于Cu-Ce复合金属氧化物催化剂上CO燃烧化学反应,首先介绍了国内外学者近期在Cu-Ce催化剂上CuO与CeO₂协同作用机制方面的研究成果,然后针对Cu-Ce系列催化剂上CO微观反应机理进行分类总结,并结合本课题组相关研究成果,进一步阐明广大学者对Cu-Ce催化剂上不同CO催化反应机理的分歧与认知;在此基础上,以工业废气中CO浓度变化特性为切入点,由低浓度拓展到高浓度,介绍了本课题组所提出的CO自持催化燃烧技术,丰富了CO催化燃烧安全控制理论。最后展望了CO催化燃烧反应研究未来的发展方向,为洁净燃烧与污染物控制理论研究与节能减排技术应用提供参考。

1 Cu-Ce 催化剂构效关系

目前,针对Cu-Ce基催化剂的制备方法有溶胶凝胶法、浸渍法、水热合成法、共沉淀法等。Avourpoulos等^[12]通过柠檬酸水热合成法、共沉淀法、尿素-硝酸盐燃烧法以及浸渍法分别制备了CuO-CeO₂催化剂,并研究其在CO选择性催化氧化中的活性,结果表明,尿素-硝酸盐燃烧法制备的CuO-CeO₂催化剂低温活性最好,而共沉淀法与浸渍法制备的催化剂活性较差。这主要是由于前者促进了

CuO 在 CeO₂ 上的分散特性,加强了 Cu_xO 与 CeO₂ 表面的强相互作用,对活性起到关键作用。Gao 等^[13] 通过水热法可控合成不同形貌的 CeO₂ (棒状、立方体与多面体),并通过浸渍法负载不同含量的 CuO,深入阐明结构形貌对 Cu-Ce 反应界面上强相互作用的影响规律,结果表明,负载 1% CuO 时,CuO/r-CeO₂ (棒状)活性最好。

Cu-Ce 复合氧化物催化剂的构效关系主要体现在化学价态变化、形貌结构以及载体-活性组分等之间的相互作用等方面。在化学价态组成及变化方面,稀土元素铈的外层电子结构为 4f¹5d¹6s²,在失电子后具有 +3 和 +4 两种稳定价态,易通过 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 离子之间的相互转换实现氧的储存和释放,是较佳的储氧体^[14]。金属铜主要有 +1 和 +2 两种价态,其特有的反 π 键轨道形式极易吸附和活化 CO 分子^[15-16]。Yao 等^[17] 研究了 CuO/CeO₂ 催化剂上的 CO 氧化反应,认为 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 和 Cu²⁺/Cu⁺ 电子对均参与催化循环(Cu⁺ + Ce⁴⁺ ↔ Cu²⁺ + Ce³⁺),CeO₂ 和 CuO 是活性氧的主要来源。Moreno 等^[18] 研究发现 CuO/CeO₂ 催化剂中,活性位 Cu⁺ 主要为 CO 提供吸附位,而 CO 氧化反应过程中所需活性氧主要由 CeO₂ 提供。但 Yang 等^[19] 研究发现 Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ 催化剂上负载 10% CuO 时,活性氧浓度最大,催化剂活性最高,表明活性氧主要来源于 CuO 与铈锆固溶体之间的协同作用。

纳米 CeO₂ 形貌可控合成技术的发展为研究金属氧化物之间的协同效应以及高性能催化剂的研发带来新的契机。Wu 等^[20] 研究表明,CeO₂ 纳米棒主要暴露 {110} 和 {100} 晶面,CeO₂ 纳米立方体优先暴露 {100} 晶面,而 CeO₂ 八面体暴露稳定的 {111} 晶面。因为 {110} 晶面更易产生氧空位,3 种材料实现 CO 催化燃烧的活性顺序依次为:纳米棒>立方体>八面体。纳米 CeO₂ 若被用作 CO 催化燃烧的催化剂载体,一方面能够为 Cu 金属提供空间限制,抑制由 CuO 颗粒烧结导致的团聚及二次长大现象,同时通过控制合成条件能精确调节 Cu 金属掺杂量、分布以及尺寸等,能够有效提高材料活性位的有效利用率^[21];另一方面,由于纳米 CeO₂ {111}、{110} 和 {100} 等晶面处于不同的配位结构和几何对称性,晶面调控技术的应用有助于考察 CeO₂ 活性晶面暴露比例对催化活性的影响规律以及 CeO₂ 和 CuO 界面之间协同效应的差异性。

在催化剂载体-活性组分相互作用方面,研究表明 CeO₂ 的表面氧与吸附态 CO 之间极易发生反应,但其自身活性远低于 CuO 等过渡金属氧化

物^[22]。CeO₂ 若被用作催化剂载体,不仅可以对 Cu 活性相起到高分散与稳定作用,还可以提供反应所需的活性氧物种(吸附氧与晶格氧)。顾慧劼等^[23] 采用柠檬酸络合-浸渍相结合的制备方法研究了 CeO₂ 载体掺杂 CuO (yCuO/Cu_xCe_{1-x}O₈ 催化剂)对 CO 催化性能的影响。结果表明,载体中掺杂的 CuO 与 CeO₂ 形成铜铈固溶体,有利于 CuO 在载体表面均匀分散,提高催化剂的低温催化活性。Luo 等^[24] 认为在 CO 氧化反应过程中,CuO/CeO₂ 催化剂上的表面高度分散时,CuO 活性最高,颗粒 CuO 活性次之,进入 CeO₂ 晶格中的 Cu²⁺ 活性最低。Jia 等^[25] 通过正相 CuO/CeO₂ 和反相 CeO₂/CuO 催化剂体系研究发现,活性物种和载体的颗粒大小直接影响 CuO 与 CeO₂ 之间的接触界面,同时具有相同接触界面周长的 CuO/CeO₂ 和 CeO₂/CuO 显示出相同的反应更新频率(turn over frequency, TOF),证明 CO 氧化的活性位处于 CuO 与 CeO₂ 交界面处,产生界面效应。Yan 等^[26] 制备 CeO₂/Cu 颗粒-纳米稳定晶面催化剂,并通过 H₂ 还原方式发现分散状态的纳米 CeO₂ 可稳定结合在 CuO 颗粒表面,形成 CeO₂-Cu 反应界面(图 1)。因此,通过 CeO₂ 载体形貌结构参数控制优化 CuO/CeO₂ 催化剂界面,提高载体-活性组分强相互作用,可作为提高 CO 催化燃烧性能的有效手段。

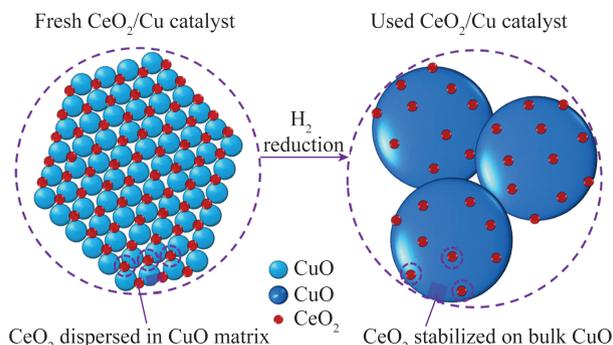


图 1 CeO₂/Cu 催化剂结构演变过程^[26]

Fig.1 Scheme of structural evolution for CeO₂/Cu catalyst^[26]

2 Cu-Ce 催化剂上催化反应机理研究

目前,CO 催化燃烧反应机理主要有 Mars-van Krevelen (M-K) 机理与 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理等。国内外学者基于 Cu-Ce 催化剂体系,提出了一些合理的反应过程假设,采用试验与相关原位表征技术相结合的方法,对 CO 催化燃烧反应路径进行了较深入分析,并通过反应动力学模型加以佐证,以期明确 CO 微观催化反应机理。

2.1 M-K 机理

M-K 机理可描述为 CO 吸附在催化剂表面活性位上,与催化剂中的活性晶格氧反应生成 CO₂,活性晶格氧被消耗后形成氧空位,气相 O₂进入氧空位重新形成晶格氧,反复循环,保证 CO 催化氧化反应持续进行。目前,多数学者认为在 Cu-Ce 系列催化剂上,CO 催化氧化反应主要遵循 M-K 机理。

贾爱萍等^[27-28]针对 CO 低温氧化反应在 CuO-CeO₂ 催化剂上进行了较为系统的机理研究,以 CuO/Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} 和 Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} 催化剂为代表,通过多种表征方法及试验研究催化剂结构-性能关系,结果表明,催化剂表面主要存在 CuO 和 Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} 固溶体这 2 种活性位,其中 CuO_x 的主要作用是提供 CO 的吸附位(Cu⁺-CO),而 Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} 固溶体主要是提供活化晶格氧,CuO 与 Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} 之间存在的协同作用促进反应循环进行,同时在 CO 低转化率(<10%)下建立 CuO/Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} 反应速率表达式为 $r(\text{CO}) = 1.42 \times 10^{-6} P(\text{CO})^{0.74} P(\text{O}_2)^0$,反应路径同样遵循 M-K 机理,反应机理如图 2 所示。Sedmark 等^[29]研究了 Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} 催化剂上 CO 加氢反应动力学,通过建立典型的动力学模型得到 Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} 催化剂上的 CO 催化燃烧主要遵循 M-K 机理,即 Cu-Ce 固溶体中的晶格氧与吸附在 CuO 上的 CO 反应生产 CO₂。Liu 等^[30]研究了 Cu-Pt/CeO₂ 催化剂上 CO 低温氧化反应,通过 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)以及 DFT 量子化学计算,发现 Cu-O-Ce 界面效应促进了 Pt 的原子级分散,加强了对 CO 的吸附作用,其中 Pt_n/CeCu 催化剂在 30~40 °C 时,吸附的 CO 可与晶格氧反应生成 CO₂,实现 CO 低温高效转化,反应遵循 M-K 机理。

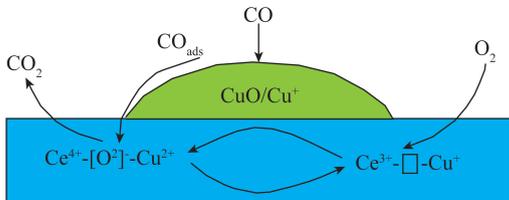


图2 CuO/Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} 催化剂上 CO 氧化反应 M-K 机理^[28]

Fig.2 Reaction mechanism of CO oxidation over CuO/Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} catalyst^[28]

2.2 L-H 机理

L-H 机理主要是指为吸附态 CO 与吸附态 O₂ 在催化剂表面反应生成 CO₂,而晶格氧却不参与反应。目前在贵金属催化剂上 CO 催化氧化反应主要是 L-H 机理^[31],但一些学者认为 Cu-Ce 系列催化剂上的 CO 催化燃烧反应同样也遵循 L-H 机理。

Caputo 等^[32]在 CuO/CeO₂ 催化剂上开展了 CO

催化加氢反应动力学研究,发现反应温度低于 110 °C 时,CO 氧化反应的反应级数小于 1;而反应温度高于 110 °C 时,CO 氧化反应的反应级数大于 1,反应遵循 L-H 机理。Liu 等^[33]通过动力学试验及模型计算发现 CO 催化燃烧过程中,CuO 作为 CO 与 O₂ 吸附活性位,在催化剂表面进行反应,由此推断出该反应遵循 L-H 机理。Lee 等^[34]认为 CuO/CeO₂ 催化剂上 CO 的催化燃烧主要遵循 L-H 机理,且主要有 2 条反应路径:一方面,CuO 作为主要活性位会同时吸附 CO、O₂,进而生成 CO₂;另一方面,CO 吸附在 CuO 上,而 O₂ 吸附在 CeO₂ 上,在 CuO 和 CeO₂ 界面处发生化学反应,反应路径如图 3 所示。

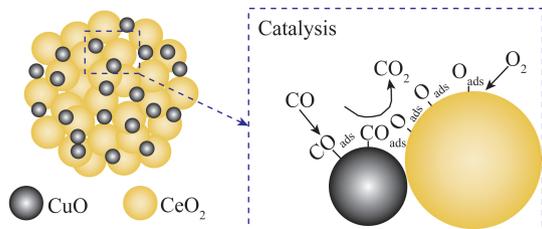


图3 CuO-CeO₂ 催化剂上 CO 氧化 L-H 反应机理^[34]

Fig.3 Reaction mechanism of CO oxidation of L-H over CuO-CeO₂ catalyst^[34]

综上,针对 Cu-Ce 系列催化剂,不同学者在催化剂制备、试验条件与方法选取以及表征技术的运用不同,使 CO 催化燃烧反应机理存在一定差异。

2.3 M-K 机理与 L-H 机理

近年来,随着先进原位表征技术的发展,CO 催化燃烧反应机理研究趋于完善。李娜^[35]研究了不同载体负载 CuO 系列催化剂上的反应机理,得出 CuO/CeO₂ 催化剂上的 CO 氧化反应遵循 M-K 机理,还发现 CuO/SiO₂、CuO/TiO₂ 催化剂上反应遵循 L-H 机理,氧化物分别吸附在 SiO₂、TiO₂ 上与吸附在 CuO 上的 CO 反应。Zheng 等^[36]通过原位红外技术(In situ DRIFT)研究了 CeO₂-ZrO₂ 催化剂上 CO 氧化的 2 条反应路径:① CeO₂ 提供 CO 与 O₂ 的吸附活性位,形成碳酸氢盐、单齿碳酸盐和双齿碳酸盐,使 CO 与 O₂ 反应,遵循 L-H 机理;② 吸附在 CeO₂ 上的 CO 与铈锆固溶体中的晶格氧结合生成桥式碳酸盐,进而生成 CO₂,反应遵循 M-K 机理。

上述 CO 催化氧化反应机理研究是低 CO (0.1%~3.0%) 浓度条件下开展,主要涉及汽车尾气排放、CO 优先氧化等领域。本课题组以冶金工业中转炉放散煤气含有的高浓度 CO 为切入点,通过制备 CuO-CeO₂ 系列催化剂,提出 CO 自持催化燃烧技术。在转炉炼钢生产过程中,转炉放散煤气(CO

$\leq 35\%$ 、 $O_2 \geq 2\%$ 及 $CO_2 \leq 40\%$) 占整个吹炼期转炉煤气发生量的 20%~30%, 目前传统的以甲烷燃气直燃排放方式造成了严重的能源浪费和环境污染, 形势尤为严峻^[37]。CO 自持催化燃烧方法能够实现 CO 的低温高效转化, 燃烧反应产生的热量一部分用于维持自身氧化反应, 剩余部分有望用于热交换、制热或发电。该方法若作为洁净燃烧与余能回收工艺在炼钢生产中加以应用, 不仅能够提高转炉煤气化学热的回收利用率, 还可以减少燃气引燃放散煤气带来的环境污染与能量浪费问题。转炉放散煤气中 CO 自持催化燃烧技术典型的活性曲线如图 4 所示^[38]。高浓度 CO/O₂ 混合气体在 Cu-Ce/ZSM-5 催化剂颗粒表面发生氧化反应并形成局部高温区; 高温区随即迅速扩大至相邻的反应活性位, 引起热化学飞温, 在气固相界面转变为剧烈的自持燃烧状态。在程序升温条件下, 高浓度 CO 催化燃烧过程主要分为 3 个阶段。以图 4 中 Cu/ZSM-5 催化剂为例, 第 1 阶段 (CO 转化率 $\leq 10\%$) 主要是 CO 在催化剂表面的低温引燃, 此时消耗的反应物很快通过内扩散方式进行补充, 反应速率主要受本征反应动力学控制。CO 转化率随反应温度的升高进一步增大, 反应过程中产生的热量大于释放的热量, 热量累积促使温度和反应速率继续增加, 即进入反应第 2 阶段。第 2 阶段为瞬态起燃阶段 (通常以 CO 转化率到达 50% 时的热点温度定义为起燃温度), 高浓度 CO 在催化燃烧过程中, CO 强放热使温度快速升

高, 形成催化剂床层局部飞温, 进而导致其转化率快速升高。此时反应消耗的 CO/O₂ 不能完全通过内扩散形式补充, 反应速率主要受动力学和外扩散控制。在很短时间内, CO 转化率达到近 100%, 即进入第 3 阶段 (自持燃烧阶段), 此时反应速率基本保持不变, 温度升高对其影响不大, 主要取决于 CO 和 O₂ 向催化剂表面的扩散速率, 反应速率主要由气体外扩散控制。同时, 由于较高浓度 CO 燃烧放热较多, 即使在不保温隔热的环境下, 也可以达到换热平衡, 继续维持自持燃烧状态, 即可以只依靠反应本身放出的热量维持催化燃烧状态, 不需要外界额外提供热量。

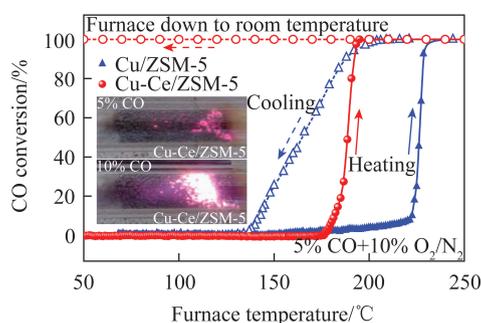


图 4 CO 自持催化燃烧曲线^[38]

Fig.4 Self-sustained catalytic combustion curve of CO^[38]

Cu-Ce 系列催化剂上 CO 催化氧化反应的研究成果见表 1, 并与课题组的 CuO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ} 系列催化剂^[39]进行对比, 其低温反应性更优异。

表 1 Cu-Ce 系列催化剂上 CO 催化氧化活性结果

Table 1 Results of CO catalytic oxidation activity over Cu-Ce series catalysts

催化剂	反应温度/°C	反应气组成	反应速率/(10 ⁷ mol · (g · s) ⁻¹)	文献来源
CuO/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	90	1% CO+1% O ₂ /N ₂	2.18±0.06	[19]
CuO/Ce _{1-x} Cu _x O _{2-δ-5}	90	1% CO+1% O ₂ /N ₂	7.74±0.14	[28]
CuO/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ}	90	1% CO+1% O ₂ /N ₂	7.81±0.08	[39]
Ce _{0.95} Cu _{0.05} O _{2-δ}	90	1% CO+1% O ₂ /N ₂	1.43±0.09	[40]
CuCe	80	1% CO+1% O ₂ +50% H ₂ /He	11.30	[41]
Ce _{1-x} Cu _x O _{2-δ-5}	160	1% CO+1% O ₂ /N ₂	4.17±0.13	[28]
CeO ₂ -ZrO ₂ -600	190	1% CO+10% O ₂ /He	2.23±0.07	[36]
Cu _{0.07} Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ}	130	1% CO+1% O ₂ /N ₂	5.68±0.11	[39]
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _δ	190	1% CO+1% O ₂ /N ₂	5.57±0.15	[39]

通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 及 In situ DRIFT 等方法证明 Cu-Ce/ZSM-5 催化剂 CO 催化燃烧也存在 2 条反应路径^[38]: ① 由于 Cu²⁺ 离子最外层 d 轨道电子接近完全充满状态, 与 Ce 离子相比, CO 分子更易以反 π 键轨道形式吸附于 Cu²⁺ 位, 经还原形成 Cu⁺-CO。而 O₂ 分子可以接受 Ce 原子 4f 轨道上的局域电子并被活化, 优先吸附在 Ce 位上。

Cu⁺-CO 物种与 CeO₂ 提供的活性氧反应生成 CO₂。② CO 吸附于 CeO₂ 表面形成单齿碳酸盐和双齿碳酸盐, 所生成的碳酸盐与活性氧反应生成 CO₂。在 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y 催化剂上, 采用 In situ DRIFT 试验与反应动力学模型相结合的方法, 同样得出 2 条反应路径: CO 催化燃烧机理主要以 M-K 反应机理为主, 即 CO 吸附在 Cu⁺ 形成 Cu⁺-CO, 与催化剂中的

晶格氧反应;其次为 L-H 机理,吸附的 CO 与吸附在 CeO_2 表面的优先生成中间物种碳酸盐,再进行反应^[39,42],反应路径如图 5 所示。

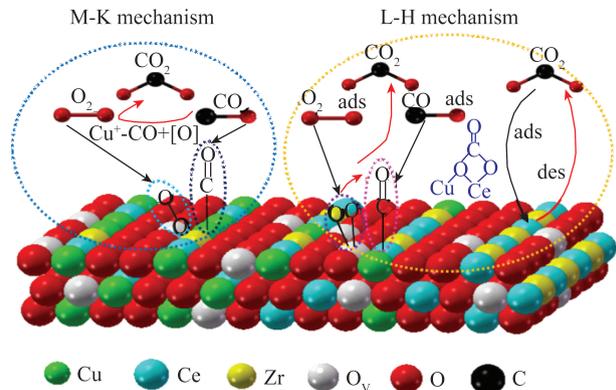


图 5 CO 催化燃烧反应路径^[39]

Fig.5 Reaction pathways of CO catalytic combustion^[39]

为进一步研发低温高效、高热稳定性催化剂,采用溶胶凝胶法制得 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 复合氧化物催化剂,其上 CO 自持催化燃烧的临界条件为 3% $\text{CO} + 3\% \text{O}_2/\text{N}_2$,炉温为 115 $^\circ\text{C}$,并通过红外热像仪测定了催化剂床层表面温度场。本课题组正进行 CO 催化燃烧的定性定量分析研究,并在 Cu-Ce-Zr 系列催化剂上开展 CO 程序升温表面反应 (TPSR-GC) 试验,通过化学吸附仪耦合在线色谱仪初步检测出 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_8$ 催化剂上 CO 的总脱附量为 286.7 $\mu\text{mol/g}$,主要以 CO_2 形式脱附,脱附量为 280.9 $\mu\text{mol/g}$,以 CO 形式脱附的脱附量仅为 5.8 $\mu\text{mol/g}$ ^[43]。在此基础上,通过蜂窝陶瓷 (HC) 载体涂覆法制得 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y/\text{HC}$ 催化剂,详细探究了不同反应气浓度 (CO 、 O_2 、 CO_2) 对 CO 自持燃烧的影响规律,并发现 CO 反应机理仍以 M-K 机理为主^[44-45],为催化剂工业放大设计奠定基础。

3 CO 催化燃烧反应研究未来发展方向

目前针对 CO 催化燃烧反应机理研究主要集中在 Cu-Ce 复合氧化物催化剂的结构-性能间作用、表面效应、尺寸效应及 CO 与 O_2 反应吸附位的定性分析上,未来还需对以下方面进行深入研究:

1) Cu-Ce 催化剂的载体-活性组分强相互作用。采用先进制备方法,如原子沉积法、3D 打印法等合成载体形貌可控、活性位点精准锚定的精细催化剂,如单原子催化剂、分子催化剂及特定尺寸的团簇催化剂等。采用先进的原位表征技术(如原位 X 射线光电子能谱 (in situ XPS)、近层扫描隧道显微镜 (NAP-STM)、原位 X 射线吸收光谱 (XAS)、扩展

X 射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 等) 深入研究载体与活性位点的微观相互作用形式,设计优化低温高效 Cu-Ce 催化剂的合成策略,有助于在纳米尺度水平上理解真实多相反应条件下催化剂结构、活性相形貌变化以及金属氧化物之间的协同效应对催化活性的影响机制。

2) CO 催化燃烧机理由定性分析向定量分析拓展。在气固多相催化反应过程中,应充分考虑反应物在催化剂表面吸附-反应-脱附历程,采用原位红外试验、高真空吸附-在线程序升温手段等定量化测定方法,通过考察反应物、中间物种在活性中心上的吸附量对反应路径的影响规律,明确对 CO、 O_2 在催化剂表面的覆盖度、催化剂活性位与吸附中间物种对 CO 催化燃烧反应贡献度的定性定量分析的机理研究。同时,基于量子化学理论,借助 VASP、MS 等模拟计算软件,在金属氧化物-载体作用模型上计算表面吸附能、搜索反应过渡态等关键信息,为反应机理提供确切的理论指导。

3) CO 由低浓度催化氧化向高浓度催化燃烧反应过程的过渡。CO 在工业、交通业及生活中的排放浓度不尽相同,导致催化燃烧过程有所不同。目前低浓度 CO 方面,CO 优先氧化、汽车尾气净化等领域一直是研究热点,通过在 Cu-Ce 基催化剂中添加少量贵金属,可以很好地实现低温 CO 氧化。鉴于目前 CO 催化燃烧的微观反应机理研究局限于本征反应动力学阶段,现有研究成果尚能对低温条件下的 CO 催化燃烧现象做出诠释。但 CO 催化燃烧处于不同温度段,反应过程与机理可能不同^[46],课题组最近研究发现,CO 自持催化燃烧实质为反应放出的热量在催化剂床层的局部区域大量累积,放热量远大于散热量,使该部分床层表面出现瞬态热化学飞温直至达到 CO 完全转化的现象,并以反应物覆盖度随温度变化为依据,初步建立了飞温动力学模型^[47],而在反应参数敏感性飞温判据方面仍需完善,由此引起多种反应途径共存,需进一步探讨。

4) 研发低成本、规模化低温高效催化剂合成技术,实现工业化应用。目前 SCR 催化剂在脱硫脱硝方面实现了较好地工业应用,但其长时间高抗硫抗水性能要求阻碍其发展。在 CO 催化燃烧方面,也应加强产学研结合,让催化剂从实验室走向实际工业应用中,长时间切实考察复杂烟气环境下催化剂的各项性能,针对性地改进、优化催化剂合成策略。

4 结 语

工业炉窑、冶金工业生产过程以及机动车尾气

排放等方式造成大量 CO 排放,催化燃烧技术是有效限制并消除 CO 的主要技术之一,对推动我国节能减排工作进程具有重要意义。目前 Cu-Ce 复合氧化物催化剂以其低温高效、寿命长以及廉价等优点成为应用于 CO 催化燃烧的主流催化剂之一。制备形貌可控、原子利用率高的低温高效催化剂,在明确 Cu-Ce 催化剂构效关系与载体-活性组分强相互作用的基础上,深入研究 CO 催化燃烧微观反应机理(M-K、L-H 机理),构建反应过程的定性定量描述是实现反应机理精准确定的关键。建立低浓度 CO 向高浓度 CO 催化燃烧反应过程的拓展机制,构建本征反应动力学与飞温动力学模型下的 CO 催化燃烧全过程分析方法。在未来形成一套完善的纳米可控 Cu-Ce 催化剂上宽 CO 浓度反应机理的原位定性定量分析方法,并从模型的角度揭示 CO 自持催化燃烧过程中“起燃”、“自持”和“熄火”本质,为反应器设计提供指导,建立完善的 CO 催化燃烧安全控制理论,实现实验室试验向工业示范应用的过渡。

参考文献 (References):

- [1] 中华人民共和国国家统计局 [EB/OL]. (2020-05-01). <https://data.stats.gov.cn>.
- [2] 郝剑,周佩丽,彭志敏,等. 火电机组烟气中 CO 在线测量方法对比研究[J]. 洁净煤技术,2019,25(6):152-157.
HAO Jian, ZHOU Peili, PENG Zhimin, et al. Coparative and research on on-line measurement of CO in flue gas of thermal power unit[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(6): 152-157.
- [3] 陈业娜. 用于 CO 优先氧化的 CuO/Co₃O₄-CeO₂ 三元氧化物催化剂研究[D]. 天津:天津大学,2013.
CHEN Yena. Study on the ternary oxide catalysts CuO/Co₃O₄-CeO₂ used for CO preferential oxidation[D]. Tianjin:Tianjin University, 2013.
- [4] LIU H H, WANG Y, JIA A P, et al. Oxygen vacancy promoted CO oxidation over Pt/CeO₂ catalysts: A reaction at Pt-CeO₂ interface [J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 725-734.
- [5] 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: Environment, 2015, 176/177: 385-395.
- [6] 柯国洲. Au-Ag/SBA-15 催化剂的制备及其对 CO 催化氧化性能的研究[D]. 大连:大连理工大学,2013.
KE Guozhou. Preparation of Au-Ag/SBA-15 catalyst and investigation of its catalytic performance for CO oxidation [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [7] YANG W J, WANG Y F, ZHOU J H, et al. Catalytic self-sustaining combustion of the alkanes with Pt/ZSM-5 packedbed in a microscale tube [J]. Chemical Engineering Science, 2016, 158: 30-36.
- [8] GUO X L, LI J, ZHOU R X. Catalytic performance of manganese doped CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich gas [J]. Fuel, 2016, 163: 56-64.
- [9] CHEN A, YU X, ZHOU Y. et al. Structure of the catalytically active copper-ceria interfacial perimeter [J]. Nature Catalysis, 2019, 2: 334-341.
- [10] CARLSSON P A, SKOGLUNDH M. Low-temperature oxidation of carbon monoxide and methane over alumina and ceria supported platinum catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 101(3/4): 669-675.
- [11] 张思华, 缪应菊, 史晓杰, 等. 催化 CO 氧化的铜系催化剂的研究进展 [J]. 应用化工, 2008, 37(9): 1089-1093.
ZHANG Sihua, LIAO Yingju, SHI Xiaojie, et al. Research progress in copper-based catalysts of carbon monoxide oxidation [J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(9): 1089-1093.
- [12] AVGOUROPOULOS G, IOANNIDES T, MATRALIS H. Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 56: 87-93.
- [13] GAO Y X, ZHANG Z H, LI Z R, et al. Understanding morphology-dependent CuO_x-CeO₂ interactions from the very beginning [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41: 1006-1016.
- [14] ZHANG B L, YU H Y, WANG J Q, et al. Synthesis of CeO₂ nanoparticles with different morphologies and their properties as peroxidase mimic [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102: 2218-2227.
- [15] ZHOU G, LAN H, GAO T, et al. Influence of Ce/Cu ratio on the performance of ordered mesoporous CeCu composite oxide catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 246: 53-63.
- [16] 余强, 高飞, 董林. 铜基催化剂用于一氧化碳催化消除研究进展 [J]. 催化学报, 2012, 33(8): 1245-1256.
YU Qiang, GAO Fei, DONG Lin. Recent progress of Cu-based catalysts for catalytic elimination of CO [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(8): 1245-1256.
- [17] YAO S, MUDIYANSELAGE K, XU W, et al. Unraveling the dynamic nature of a CuO/CeO₂ catalyst for CO oxidation in operando: A combined study of XANES (Fluorescence) and DRIFTS [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(6): 1650-1661.
- [18] MORENO M, BERGAMINI L, BARONETTI G T, et al. Mechanism of CO oxidation over CuO/CeO₂ catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(11): 5918-5924.
- [19] YANG Z Q, MAO D S, GUO X M, 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): 117-123.
- [20] WU Z, LI M, OVERBURY S H. On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes [J]. Journal of Catalysis, 2012, 285(1): 61-73.
- [21] 刘子恩, 葛雪莹, 荔雅文, 等. 不同结构类型贵金属-二氧化铈纳米材料的制备及催化性能 [J]. 科学通报, 2015, 60(24): 2288-2303.
LIU Zien, GE Xueying, LI Yawen, et al. Controlled synthesis and investigation of the catalytic properties of noble metal-CeO₂ nanocomposites with different structures [J]. China Science Bulletin, 2015, 60(24): 2288-2303.

- [22] CHEN F, LIU D, ZHANG J, et al. A DFT+U study of the lattice oxygen reactivity toward direct CO oxidation on the CeO_2 (111) and (110) surfaces [J]. *Physical Chemistry Chem Phys*, 2012, 14(48): 16573–16580.
- [23] 顾慧劼, 叶丽萍, 李帅, 等. CuO 含量对 $\gamma\text{-CuO}/\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_8$ 催化剂脱除微量 CO 性能的影响 [J]. *精细化工*, 2015, 32(9): 999–1008.
- GU Huijie, YE Liping, LI Shuai, et al. Influences of CuO content on $\gamma\text{-CuO}/\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_8$ catalysts in deep removal of trace amount of CO [J]. *Fine Chemicals*, 2015, 32(9): 999–1008.
- [24] LUO M F, MA J, LU J Q, et al. High-surface area $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 246(1): 52–59.
- [25] JIA A P, JIANG S Y, LU J Q, et al. Study of catalytic activity at the $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ interface for CO oxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(49): 41–51.
- [26] YAN H, YANG C, SHAO W P, et al. Construction of stabilized bulk-nano interfaces for highly promoted inverse CeO_2/Cu catalyst [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1–10.
- [27] 贾爱萍. $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ 催化剂的 CO 氧化活性位及反应动力学的研究 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2009.
- JIA Aiping. The active sites and kinetics study of $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ catalysts for CO oxidation [D]. *Jinhua: Zhejiang Normal University*, 2009.
- [28] JIA A P, HU G S, LUO M F, et al. CO oxidation over $\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$ catalysts: Synergetic effects and kinetic study [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 289: 199–209.
- [29] SEDMAK G, HOEVAR S, LEVEC J. Transient kinetic model of CO oxidation over a nanostructured $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\gamma}$ catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 222(1): 87–99.
- [30] LIU X, JIA S F, YANG M, et al. Activation of subnanometric Pt on Cu-modified CeO_2 via redox-coupled atomic layer deposition for CO oxidation [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1–8.
- [31] BOURANE A, BIANCHI D. Oxidation of CO on a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: From the surface elementary steps to light-off tests. I: Kinetic study of the oxidation of the linear CO species [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 202(1): 34–44.
- [32] CAPUTO T, LISI L, PIRONE R, et al. On the role of redox properties of CuO/CeO_2 catalysts in the preferential oxidation of CO in H_2 -rich gases [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 348(1): 42–53.
- [33] LIU W, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts. I: Catalyst composition and activity [J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 153(2): 304–316.
- [34] LEE F C, FU L Y, CHOU F C, et al. Mechanistic study of gas-phase controlled synthesis of copper oxide-based hybrid nanoparticle for CO oxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(25): 13638–13648.
- [35] 李娜. Pt 基和 Cu 基催化剂上 CO 氧化反应动力学研究 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2013.
- LI Na. Kinetics study of CO oxidation over Pt- and Cu-based catalysts [D]. *Jinhua: Zhejiang Normal University*, 2013.
- [36] ZHENG Y, LI K, WANG H, et al. Structure dependence and reaction mechanism of CO oxidation: A model study on macroporous CeO_2 and $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 344: 365–377.
- [37] LI S, WEI X L, YU L X. Numerical simulation of off-gas formation during top-blown oxygen converter steelmaking [J]. *Fuel*, 2011, 90(4): 1350–1360.
- [38] BIN F, WEI X L, LI B, et al. Self-sustained combustion of carbon monoxide promoted by the $\text{Cu}-\text{Ce}/\text{ZSM}-5$ catalyst in $\text{CO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ atmosphere [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 282–288.
- [39] KANG R N, WEI X L, BIN F, et al. Reaction mechanism and kinetics of CO oxidation over a $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ catalyst [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2018, 565: 46–58.
- [40] PU Z Y, LIU X S, JIA A P, et al. Enhanced activity for CO oxidation over Pr- and Cu-doped CeO_2 catalysts: Effect of oxygen vacancies. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 15045–15051.
- [41] LU J C, WANG J, ZOU Q. Unravelling the nature of the active species as well as the doping effect over Cu/Ce -based catalyst for carbon monoxide preferential oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9: 2177–2195.
- [42] 康润宁. $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂 CO 自持燃烧反应机理及动力学研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2018.
- KANG Running. Reaction mechanism and kinetics study of carbon monoxide self-sustained combustion on the $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ catalyst [D]. *Tangshan: North China University of Science and Technology*, 2018.
- [43] BIN F, KANG R N, WEI X L, et al. Self-sustained combustion of carbon monoxide over $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_8$ catalyst: Stability operation and reaction mechanism [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37: 5507–5515.
- [44] 李博, 康润宁, 魏小林, 等. $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂上 CO 自持燃烧实验研究 [J]. *热科学与技术*, 2019, 18(4): 333–339.
- LI Bo, KANG Running, WEI Xiaolin, et al. The experiment study on self-sustained combustion of CO over $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ catalyst [J]. *Journal of Thermal Science and Technology*. 2019, 18(4): 333–339.
- [45] KANG R N, WEI X L, MA P D, et al. Self-sustained combustion of CO with transient changes and reaction mechanism over $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_8$ powder for honeycomb ceramic catalyst [J]. *Fuel*, 2020, 263, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116637.
- [46] DENG C H, HUANG Q Q, ZHU X Y, et al. The influence of Mn-doped CeO_2 on the activity of CuO/CeO_2 in CO oxidation and $\text{NO}+\text{CO}$ model reaction [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 1033–1049.
- [47] KANG R N, MA P D, HE J Y, et al. Transient behavior and reaction mechanism of CO catalytic ignition over a $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ mixed oxide [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2020, doi: 10.1016/j.proci.2020.06.186.