

文章编号: 1671-8097(2019)04-0333-07

DOI:10.13738/j.issn.1671-8097.318009

CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y 催化剂上 CO 自持燃烧实验研究

李 博^{1,4}, 康润宁^{1,2}, 魏小林^{1,2}, 王子兵³, 宾 峰^{*1}

- (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. 华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063210;
4. 中国科学院 洁净能源创新研究院, 辽宁 大连 116023)

摘要: 针对转炉放散煤气传统的直燃排放造成严重的能源浪费和环境污染问题, 采用溶胶凝胶法制备 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y 新型催化剂, 研究了反应气体积分数对 CO 自持催化燃烧的影响规律。结果表明, CO 自持燃烧发生的临界条件为 3%CO+3%O₂/N₂; CO 与 O₂ 体积分数的增大均促进了 CO 完全转化温度的提前, 有利于 CO 自持燃烧反应的进行; 随 CO₂ 体积分数增大, 导致 CO 完全转化所需炉温越来越高, 不利于 CO 自持燃烧反应的进行。同时进行了 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y 催化剂的热稳定性实验研究, 结果表明, 10%CO+90%合成空气条件下, CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y 催化剂在 100 h 内具有高热稳定性, 催化剂活性基本保持不变, 催化剂表面反应温度保持在 310.0±3.0 °C。

关键词: CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_y 催化剂; CO; 自持燃烧; 温度场; 热稳定性

中图分类号: TK470 **文献标识码:** A

0 引 言

转炉炼钢法是我国主流的炼钢方法之一, 转炉冶炼过程中产生大量含有 CO、O₂、CO₂ 及 N₂ 的高温煤气(约 130~150 m³/t 钢), 标准条件下热值在 7~12 MJ/m³。煤气安全高效回收利用是钢铁企业实现节能减排的有效途径。根据煤气回收标准($\varphi(\text{CO}) > 35\%$ 且 $\varphi(\text{O}_2) < 2\%$), 不符合回收条件的转炉放散煤气($\varphi(\text{CO}) \leq 35\%$ 或 $\varphi(\text{O}_2) \geq 2\%$) 经过显热回收利用后, 通常进行直燃放散(30~80 m³/t 钢), 造成了严重的能源浪费^[1-2]。当 CO 体积分数较高为 5%, 在 Cu-Ce/ZSM-5 催化剂上可以依靠反应本身放出的热量来维持燃烧, 不再需要额外供热, 即可实现转炉放散煤气自持催化燃烧^[3]。CO 自持燃烧技术不仅能够提高转炉放散煤气化学热的回收利用率, 还可解决燃气直燃放散煤气带来的环境污染问题。

国内外学者对不同催化剂系列上 CO 催化燃烧进行了广泛的实验研究。贵金属催化剂由于其优异的催化性能最早被发现, 但贵金属储量有限、成本高及稳定性较差, 应用受限, 此后, 铜钨钼复合催化剂对 CO 的催化性能引起了国内外学者的普遍关注^[4-5]。其中, CuO 作为 CO 催化反应的主要活性物种, 提供 CO 活性吸附位; CeO₂ 作为助剂, 特有的萤石型结构能够有效促进 Cu 物种的分散, 并通过 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 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 ZrO₂ 容易进入 CeO₂ 晶格形成 Ce-Zr-O 固溶体, 产生更多的氧空位, 进一步提高催化剂的储氧能力及热稳定性^[6]。针对 Cu-Ce-Zr 基催化剂上 CO 催化燃烧的研究主要集中于低体积分数 CO (<3%), 侧重研究催化反应机理和动力学模型^[7-8]。而基于 Cu-Ce-Zr 基催化剂, 针对实际工业转炉放散煤气浓度特点($\varphi(\text{CO}) \leq 35\%$ 、 $\varphi(\text{O}_2)$)

收稿日期: 2018-07-16; 修回日期: 2018-11-20.

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(51776216); 国家自然科学基金重点资助项目(51736010); 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA21040500).

作者简介: 李 博(第一作者), 男, 1981 年生, 河北唐山人, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为工业节能与余热发电. E-mail: libo@imech. ac. cn;

宾 峰(通信作者), 男, 1979 年生, 广西来宾人, 博士, 副研究员, 主要研究方向为催化燃烧与污染物控制. E-mail: binfeng@imech. ac. cn

$\geq 2\%$ 及 $\varphi(\text{CO}_2) \leq 40\%$ 下的自持催化燃烧反应的研究鲜见报道。

研究采用溶胶凝胶法制备 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 新型催化剂,通过 CO 自持催化燃烧实验,探究 CO 自持燃烧发生的临界条件,明确不同反应气浓度对 CO 自持燃烧反应活性的影响规律,并确定催化剂表面反应温度场,同时探究 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂在 100 h 内的高热稳定性,为促进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奠定了理论基础与数据支撑,有利于促进钢铁企业节能减排事业的蓬勃发展。

1 实 验

1.1 催化剂制备

采用溶胶凝胶法制备 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂。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 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下溶解在 140 mL 的无水乙醇中,再将 0.24 mol/L 的草酸溶液作为造孔剂快速倒入硝酸盐溶液中,并伴随搅拌直至凝胶形成。凝胶在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下持续加热搅拌 12 h 后,放置在室温下老化 48 h,然后将凝胶置于烘箱中于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,最后在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h,制备得到 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂。最后,催化剂经过压片、粉碎和过筛,取 100~140 目的颗粒备用。

1.2 CO 自持催化燃烧实验系统

实验在大气压力下进行,采用循环式实验装置,以便连续操作,实验系统见图 1。

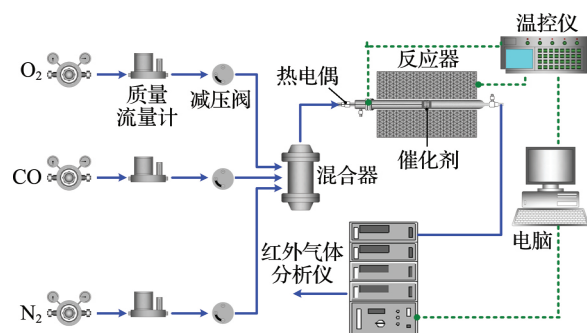


图 1 催化剂活性评价系统

Fig. 1 The system of catalyst activity evaluation

CO 、 O_2 与 CO_2 为反应气, N_2 为平衡气,通过质量流量计(D07-3D/ZM型,量程 $0 \sim 500$ mL/min,精度为 $\pm 2\%$)调节 CO 、 O_2 、 CO_2 和 N_2 的体积流量,利用 QGS-08C 红外线气体分析仪

(北京麦哈克分析仪器有限公司,CO 量程为 $0\% \sim 5\% \sim 30\%$,精度为 0.1% , CO_2 量程为 $0\% \sim 10\% \sim 60\%$,精度为 0.1%),在线检测 CO 和 CO_2 含量,BJYX-YX-306B 热磁分析仪(北京麦哈克分析仪器有限公司, O_2 量程为 $0 \sim 10\% \sim 40\%$,精度为 0.1%)在线检测 O_2 含量。

$\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂(0.2 g,0.10~0.15 mm)填装在有控温装置(日本神 FCD-13A-S/M 型)的微型固定床石英管反应器(内径 4.00 mm)中,催化剂长度为 10.00 mm,催化剂孔隙率约为 0.395,导热系数约为 $230\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 并在反应段前端(进气端)布置 10.00 mm 的石英棉以稳定流场,后端布置 10.00 mm 的石英棉以固定催化剂床层。反应器外壁面温度场通过红外热像仪(T640,FLIR,USA)进行测量,精度为 $\pm 2.0\%$,调节玻璃的发射率为 0.87,采用 K 型热电偶进行测温与校准,温度误差在 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 以内^[9],燃烧器结构见图 2。实验通入稳定的混合反应气后,设置程序升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,并通过红外热像仪软件 FTLR R&D Software 实时记录反应区域温度。反应器壁温在 10 min 内变化不超过 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 且高于环境温度,可认为 CO 自持燃烧处于稳定状态,同时采集图像数据^[10]。

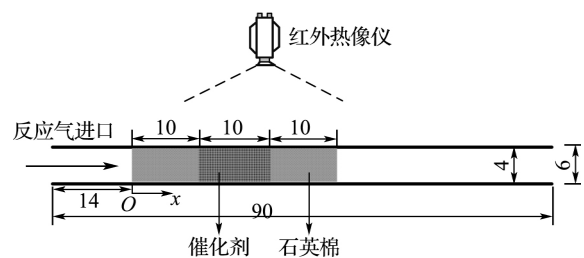


图 2 燃烧器结构尺寸(单位:mm)

Fig. 2 The structure size of burner (unit: mm)

2 结果与讨论

2.1 反应气体积分数对 CO 自持燃烧结果的影响规律

2.1.1 CO 体积分数的影响

CO 催化燃烧反应属于放热反应,因此 CO 体积分数是 CO 自持燃烧边界判定的主要因素。为精确探究 CO 体积分数的影响,在保证 O_2 充足的同时,控制 O_2 体积分数较低为 3%,反应气总体积流量为 0.5 L/min, N_2 为平衡气,并在 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂上探究了 CO 体积分数变化对自持燃烧边

界的影响规律,结果见图 3。

由图 3 可知,CO 体积分数为 2%,在炉温升至 125.0 °C 时,CO 转化率达到 100%;之后关闭电炉停止升温,发现随电炉温度的降低,CO 转化率也逐渐降低,最后 CO 转化率降为 0%。通过对比加热过程和自然冷却过程,可以看到在相同 CO 转化率下,降温曲线对应的温度低于升温曲线对应的温度,产生了明显的热滞后环,这是由于 CO 反应前后燃烧器所处的温度条件不同,CO 燃烧反应的放热效应导致燃烧器中催化剂床层的局部升温,产生了热补偿,从而导致降温过程中的控制温度低于升温过程中对应的控制温度。

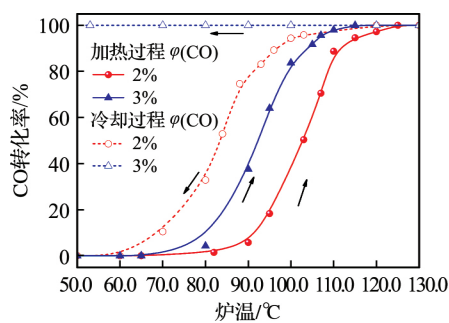


图 3 CO 体积分数变化对自持燃烧边界的影响

Fig. 3 The effect of CO concentration change on self-sustained combustion boundary

当 CO 体积分数为 3%,在炉温升至 115 °C 时,CO 转化率达到 100%;之后关闭电炉停止升温,发现随电炉温度的降低,CO 转化率仍继续保持在 100%,进而真正实现了 CO 自持催化燃烧。根据 CO 转化率曲线,将自持燃烧过程分为明显的 3 个阶段^[11]:CO 转化率 $\leq 10\%$ 为第一阶段,此时 CO 在催化剂表面低温燃烧,所消耗的反应物能够很快的通过内扩散得到补充,这一阶段可看作是 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%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,热量累积促使催化剂表面反应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^[12-13];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反应温度变化而变化,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。

在 CO 体积分数(3%)实现自持燃烧反应的基础上,控制 O_2 体积分数为 10%,以保证 O_2 充足,进一步探究了 CO 体积分数的变化(5%、10%及 15%)对 CO 转化率的影响规律,结果见图 4。

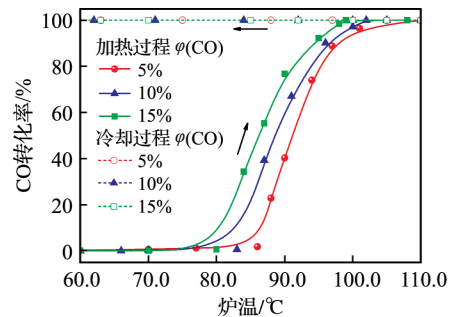


图 4 不同 CO 体积分数对 CO 转化温度的影响

Fig. 4 The effect of different volume fraction of CO on CO conversion rate

由图 4 可知,随 CO 体积分数增加,CO 转化率达到 100% 所需炉温逐渐降低,转化率曲线向低温方向移动;CO 体积分数分别为 5%、10%及 15% 时,CO 转化率达到 100% 的炉温对应为 108.0、100.0 与 96.0 °C。同时由于 CO 体积分数增大,反应放热过程剧烈,产生的热量越多,反应诱导过程的升温曲线随 CO 体积分数的增加变得越来越短。

同时为得到燃烧器中催化剂表面实际的反应温度,利用红外热相机测得不同 CO 体积分数下自持燃烧后的反应温度场,见图 5。

由图 5 可知,不同 CO 体积分数与 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂在进行催化燃烧反应的过程中,高温带均出现在催化剂气体进口端,表明催化燃烧反应是从催化剂气体进口端开始进行,且此时 CO 已经实现了完全转化。CO 自持催化燃烧过程中,随 CO 体积分数增大,催化燃烧反应放出的热量增多,导致燃烧器中催化剂表面反应活性位的中心温度依次升高(5% 为 282.0 °C、10% 为 446.0 °C 及 15% 为 560.0 °C),反应中心高温带变长(4.00、4.50、5.20 mm)。在 $\varphi(\text{CO}) \geq 10\%$ 后,由于催化剂表面温度较高,反应热辐射增强,使催化剂现场的反应区域出现了明显红色亮光。相同 CO 体积分数条件下,由于自持燃烧反应过程中存在对流换热和辐射换热,导致自持催化燃烧温度低于绝热燃烧温度^[12]。

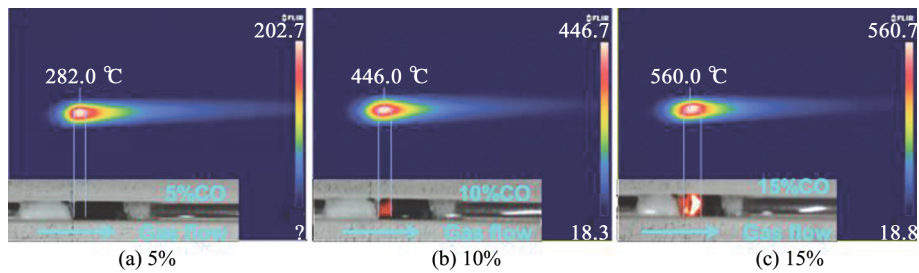
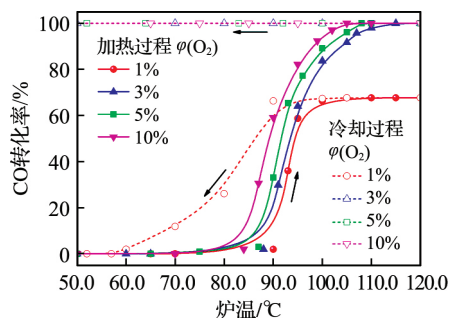


图 5 不同 CO 体积分数下的 CO 自持燃烧温度场分布

Fig. 5 The CO self-combustion results under different volume fraction of CO

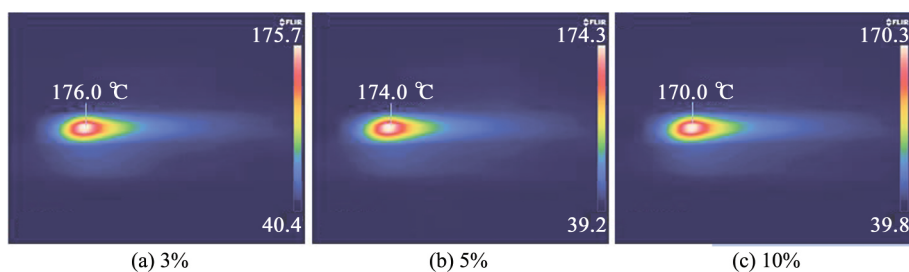
2.1.2 O₂ 体积分数的影响

在图 4 中 CO 与 O₂ 体积分数均为 3%，能够实现自持燃烧的基础上，保持 CO 体积分数为 3%，探究不同 O₂ 体积分数对 CO 转化率的影响规律，见图 6。

图 6 不同 O₂ 体积分数的影响Fig. 6 The effect of different volume fraction of O₂ on CO conversion rate

由图 6 可知，当 $\varphi(\text{O}_2)$ 为 1% 时，由于 CO/O₂ 化学当量比为 2/1，使得 3% 的 CO 并不能完全转化，CO 转化率最高仅为 68%，停止加热后，随炉温降低，CO 转化率逐渐降低直至为 0%，不能实现自持燃烧。而当 $\varphi(\text{O}_2) \geq 3\%$ 时，均能实现 CO 的自持催化燃烧，且随 O₂ 体积分数增大，CO 转化率达到 100% 时所需的炉温逐渐降低，转化率曲线向低温方向移动：O₂ 体积分数分别为 3%、5% 及 10% 时，CO 完全转化温度对应为 115、108 与 103 °C。这是由于 O₂ 越多，在反应过程中，能够促进催化剂中氧的流动性，进而能够促进 CO 快速转化为 CO₂，使 CO 转化温度实现了一定的提前。

不同 O₂ 体积分数下，燃烧器中催化剂表面实际的反应温度见图 7。由图 7 可见，随 O₂ 体积分数升高，催化剂床层实际反应温度降低幅度很小，可认为基本保持不变 (± 3.0 °C)，表明 O₂ 体积分数对最终催化剂表面实际的反应温度影响很小。

图 7 不同 O₂ 体积分数的 CO 自持燃烧温度Fig. 7 The CO self-combustion results under different volume fraction of O₂

2.1.3 CO₂ 体积分数的影响

转炉放散煤气中含有 15%~40% 体积分数的 CO₂，会对 CO 自持燃烧造成一定的不利影响。在控制 5%CO+10%O₂ 可以实现自持燃烧的基础上，探究不同 CO₂ 体积分数对 CO 转化率的影响规律，见图 8。

由图 8 可知，随 CO₂ 体积分数升高，CO 完全转化温度逐渐升高，转化率曲线向高温方向移动：CO₂ 体积分数分别为 5%、10%、15% 及 20% 时，CO 完全转化温度对应为 130.0、140.0、155.0 与 168.0 °C。根据化学反应方程式 ($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)，在反应过程中，由于 CO₂ 越多，越不利于

CO 催化反应的进行,产生了一定的抑制作用,导致 CO 完全转化所需炉温越来越高。

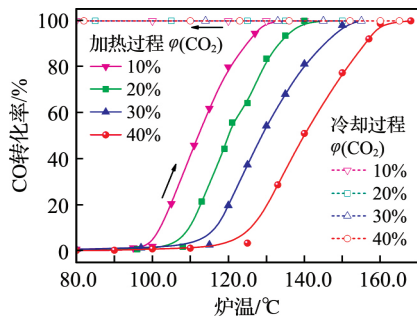


图8 不同 CO_2 体积分数对 CO 转化温度的影响
Fig. 8 The effect of different volume fraction of CO_2 on CO conversion rate

不同 CO_2 体积分数下 CO 自持燃烧结果见图 9。由图 9 可知, CO_2 体积分数在达到 40% 时, 仍可实现 CO 的自持催化燃烧, 但催化剂反应中心温度随 CO_2 体积分数增加而降低, 这是由于在反应气配比中增大 CO_2 体积分数的同时, 减少了平衡气 N_2 的体积分数, 而 CO_2 比热容 ($37 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) 大于 N_2 比热容 ($29.12 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$), 致使吸热量增大, 同时和空气进行着自然对流换热与辐射换热, 热量散失较多, 导致催化剂反应床层的温度降低。

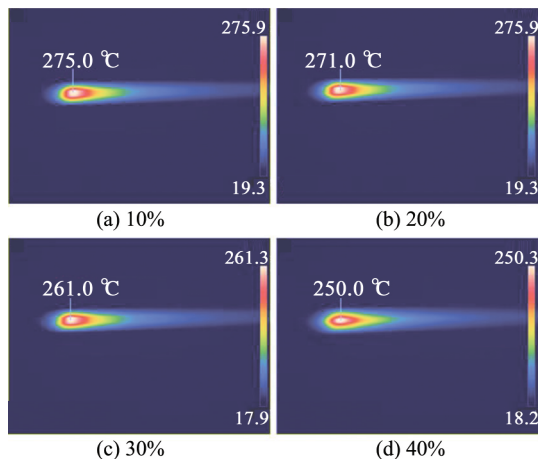


图9 不同 CO_2 体积分数下 CO 自持燃烧结果
Fig. 9 The CO self-combustion result under different volume fraction of CO_2

2.2 催化剂热稳定性实验及结果分析

2.2.1 实验工况

催化剂热稳定性实验在催化剂活性评价装置上进行, 当 CO 转化率达到 100% 时, 关闭加热装

置, 使 CO 自持燃烧保持 100 h, 考察这段时间内催化剂活性是否变化。 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂质量为 0.5 g, 粒径为 0.15~0.30 mm, 反应气体体积分数配比为 10% CO+90% 标准合成空气, 总体积流量为 0.2 L/min。选取高体积分数 CO 进行热稳定性实验, 是由于此时 CO 催化反应放热量大, 温度高, 可以有效地考察催化剂的耐久性和热稳定性, 更贴近实际工业应用。

2.2.2 结果分析

$\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂上进行 100 h 的热稳定性考察结果见图 10。可以看出, 在 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂上进行 CO 自持燃烧 100 h, CO 转化率始终保持在 100%, 自持燃烧稳定。

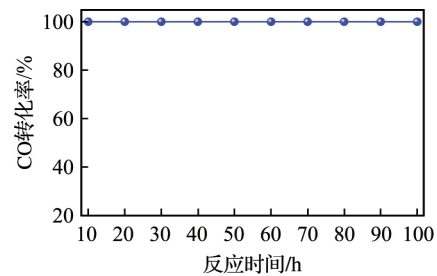


图10 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂上进行 100 h 的热稳定性结果
Fig. 10 The thermal stability results of $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ catalyst in 100 h

同时对 100 h 的 CO 自持燃烧过程中, $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂床层实际反应温度进行了在线测量, 见图 11。

由图 11 可知, 100 h 内 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂床层的实际反应温度基本保持不变, 始终在 $310.0 \pm 3.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 内, 并且催化剂的反应区域并没有发生后移, 表明催化剂并没有出现部分失活现象, 热稳定性较好。

$\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂在 100 h 的热稳定性较高, 为进一步探究催化剂活性是否发生变化, 对热稳定性评价前后的催化剂再次进行了活性评价, 结果见图 12。可以看出, 热稳定性评价前的催化剂在炉温为 $96.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 使 CO 转化率达到 100%, 在进行 100 h 的热稳定性评价实验后, 在炉温为 $98.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, CO 转化率达到 100%, 仍可实现 CO 的自持燃烧, $2.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 的差值在可接受范围内, 表明催化剂活性保持良好, 基本没有发生明显变化, 为转炉放散煤气自持燃烧技术的实现提供了理论依据与数据支撑。

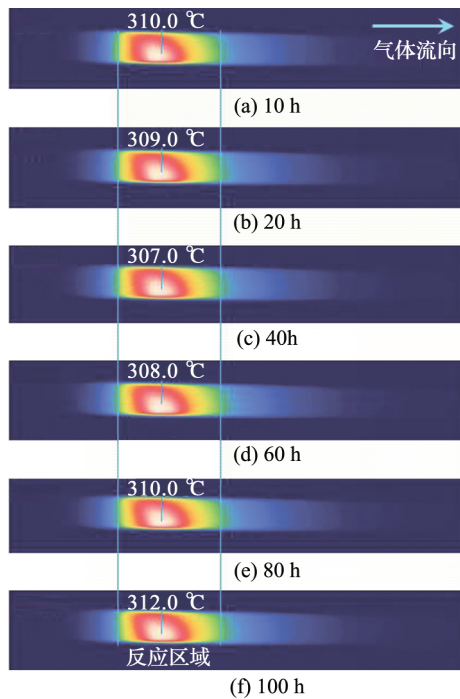


图 11 100 h 内 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂床层的实际反应温度

Fig. 11 The actual reaction temperature of $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ catalyst bed in 100 h

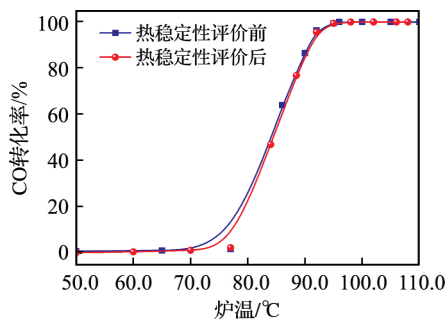


图 12 催化剂热稳定性评价前后的活性对比实验

Fig. 12 The activity contrast tests before and after thermal stability evaluation of catalyst

3 结 论

1) 在 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂上确定了 CO 自持催化燃烧的临界条件: $3\% \text{CO} + 3\% \text{O}_2/\text{N}_2$, 当电炉炉温升至 $115.0\text{ }^\circ\text{C}$, 此时 CO 转化率达到 100% , 自持后催化剂表面反应温度保持在 $176.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2) 随 CO 体积分数增大, 反应放热过程越剧烈, 产生的热量越多, 缩短诱导阶段的同时, 促进了 CO 转化温度的提前; 随 O_2 体积分数升高, 有利于促进氧的流动, 一定程度上促进了 CO 转化

温度的提前, 对最终催化剂表面实际的反应温度影响较小; 随 CO_2 体积分数升高, 不利于 CO 催化反应的进行, 导致 CO 完全转化所需炉温越来越高, 同时带走较多的热量, 导致自持后催化剂表面反应温度降低。

3) $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ 催化剂在 $10\% \text{CO} + 90\%$ 合成空气条件下实现了 100 h 的高热稳定性, 催化剂床层的反应温度基本保持不变, 始终在 $310.0 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 并且催化剂的反应区域并没有发生后移, 表明催化剂并没有出现部分失活现象, 热稳定性较好。热稳定性评价后的催化剂反应活性仍然保持良好, CO 完全转化温度保持在 $96.0 \sim 98.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。

参考文献 (References):

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] BIN F, WEI X L, LI B, *et al.* Self-sustained combustion of carbon monoxide promoted by the Cu-Ce/ZSM-5 catalyst in $\text{CO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ atmosphere [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **162**:282-288.
- [4] 陈业娜. 用于 CO 优先氧化的 $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 三元氧化物催化剂研究 [D]. 天津: 天津大学, 2013. CHEN Ye-na. *Study on the Ternary Oxide Catalysts $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ Used for CO preferential oxidation* [D]. Tianjin: Tianjin University, 2013. (in Chinese).
- [5] MARTÍNEZ-ARIAS A, FERNANDEZ-GARCIA M, GÁLVEZ O, *et al.* Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO_2 and $\text{CuO}/\text{ZrCeO}_4$ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, **195**(1):207-216.
- [6] 孔令智, 王 谦, 徐 丽, 等. Ce-Zr- O_2 上 CuO 分散性对 CO 氧化活性的影响 [J]. *高等学校化学学报*, 2015, **36**(7):1372-1377. KONG Ling-zhi, WANG Qian, XU Li, *et al.* Influence of CuO on Ce-Zr- O_2 dispersion on catalytic properties in CO oxidation [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, **36**(7):1372-1377. (in Chinese)
- [7] 贾爱萍. CuO-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 Ai-ping. *The Active Sites and Kinetics Study of CO Oxidation over CuO-CeO₂ Catalysts* [D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2009. (in Chinese)
- [8] LEE F C, LU Y F, CHOU F C, *et al.* Mechanistic study of gas-phase controlled synthesis of copper oxide-based hybrid nanoparticle for CO oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2016, **120**(25):13638-13648.
- [9] 赵健, 司明林, 付小明, 等. 基于红外测温的双盘式浮顶储油罐散热损失分布规律研究 [J]. *热科学与技术*, 2017, **16**(3):173-179.
- ZHAO Jian, SI Ming-lin, FU Xiao-ming, *et al.* Research on distribution rule of heat loss for double-deck floating roof oil tank based on infrared thermometer [J]. *Journal of Thermal Science and Technology*, 2017, **16**(3):173-179. (in Chinese)
- [10] 王业峰, 周俊虎, 赵庆辰, 等. 甲烷与正丁烷微小尺度催化燃烧性能比较研究 [J]. *化工学报*, 2017, **68**(3):896-902.
- WANG Ye-feng, ZHOU Jun-hu, ZHAO Qing-chen, *et al.* Comparison of catalytic combustion of methane and n-butane in microtube [J]. *CIESC Journal*, 2017, **68**(3):896-902. (in Chinese)
- [11] ZHAO R Z, HAO Q L, BIN F, *et al.* Influence of Ce/Zr ratio on the synergistic effect over $\text{CuCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_y/\text{ZSM-5}$ catalysts for the self-sustained combustion of carbon monoxide [J]. *Combustion Science and Technology*, 2017, **189**(8):1394-1415.
- [12] 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**(4):5507-5519.
- [13] KANG R N, WEI X L, BIN F, *et al.* Reaction mechanism and kinetics of CO oxidation over a $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2.8}$ catalyst [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2018, **565**:46-58.

The experiment study on self-sustained combustion of CO over $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ catalyst

LI Bo^{1,4}, KANG Run-ning^{1,2}, WEI Xiao-lin^{1,2}, WANG Zi-bing³, BIN Feng^{1*}

- (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. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;
4. Dalian National Laboratory for Clean Energy, CAS, Dalian 116023, China)

Abstract: Direct combustion emissions of converter off-gas in steelmaking process create energy waste and environment pollution. The $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ new catalyst is prepared by sol-gel method. The CO self-sustained combustion experiments show that the critical conditions of CO self-sustained combustion is 3%CO + 3%O₂/N₂. The advance of CO conversion temperature is promoted with increasing of the concentration of CO and O₂, which is benefit for the self-combustion reaction of CO. However, with rise of the concentration of CO₂, the furnace temperature turns to be much higher to realize the complete conversion of CO, and it's difficult for the self-combustion reaction of CO. The thermal stability tests indicate that the $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ catalyst remains high thermal stability for 100h under the reaction gas (10%CO + 90% air), its catalytic activity also remains unchanged, and the surface reaction temperature of the catalyst remains at 310.0 ± 3.0 °C.

Key words: $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_y$ catalyst; CO; self-sustained combustion; temperature field; thermal stability

[责任编辑: 毛雯娟]