CO 预处理 Cu 基催化剂用于 CO 催化氧化的研究

魏金涛[1,2]，韩小金[2]，黄张根[2]，邢明飞[1]
（1. 河南理工大学 资源环境学院，河南 焦作 454003；2. 中国科学院山西煤炭化学研究所，山西 太原 030001）

摘要： 为探究 CO 预处理前后的 $Cu-Ce/TiO_2$ 催化剂的 CO 催化氧化反应活性，本文利用固定床反应器测试了不同烧结烟气条件下催化剂的 CO 转化率，并结合 XRD、XPS 和 in-situ FTIR 表征手段探究 CO 预处理后的催化剂的性质变化与催化反应机理。结果表明：CO 预处理后的催化剂的催化活性相比预处理前显著提升，CO 转化率在 180 ℃时达到 99%；CO 预处理后的催化剂表面的 Cu^+、Ce^{3+} 和氧空位的数量高于预处理前的状态，这些性质决定了预处理后的催化剂具有更好的催化活性；$Cu-Ce/TiO_2$-CO 催化剂催化 CO 氧化的反应机理为 MvK 机理。此外，NO、SO_2 和 H_2O 可以影响 $Cu-Ce/TiO_2$-CO 的 CO 催化氧化性能，其中 SO_2 的影响最大，且这些影响均是可逆的。

关键词： CO；催化氧化；Cu 基催化剂；烧结烟气；CO 预处理
中图分类号： O643.36；X701　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1000－8764(2022)05－0081－08
doi： 10.13403/j.sjqt.2022.05.075

Research on CO pretreatment Cu-based catalyst used for CO catalytic oxidation

WEI Jintao[1,2], HAN Xiaojin[2], HUANG Zhanggen[2], XING Mingfei[1]
(1. *College of Resources and Environment, Henan University of Technology, Jiaozuo* 454003, *Henan, China*;
2. *Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan* 030001, *Shanxi, China*)

Abstract: In order to explore the catalytic oxidation activity of $Cu-Ce/TiO_2$ catalyst before and after CO pretreatment, the CO conversion rate of the catalyst under different sintering flue gas conditions is tested based on a fixed bed reactor, and the property changes and catalytic reaction mechanism of the catalyst after CO pretreatment are explored by XRD, XPS and in-situ FTIR characterization. The results show that the catalytic activity of the catalyst pretreated by CO is significantly higher than that before pretreatment, and the conversion rate of CO reaches 99% at 180 ℃. The number of Cu^+, Ce^{3+} and oxygen vacancies on the surface of the catalyst after CO pretreatment is higher than that before pretreatment, which determines that the catalyst after CO pretreatment has better catalytic activity. The reaction mechanism of CO oxidation catalyzed by $Cu-Ce/TiO_2$-CO catalyst is MvK mechanism. In addition, NO, SO_2 and H_2O can affect the catalytic oxidation performance of $Cu-Ce/TiO_2$-CO, among which SO_2 has the greatest effect, and all these effects are reversible.

Key words: CO; catalytic oxidation; Cu-based catalyst; sintering flue gas; CO pretreatment

烧结烟气中的 CO 是一种危害人体健康和自然环境的大气污染物，由于排放量巨大，其治理工作已成为钢铁行业关注的重点问题。目前，针对烧结烟气中 CO 脱除的方法有多种，其中最有效的是催化氧化法。该方法不仅能实现 CO 的脱除，还能提升烟气温度[1]，为 NO_x 等污染物的脱除提供热量。催化氧化法的核心是催化剂，催化剂可分为贵金属和非贵金属类。

收稿日期：2021－12－13；修回日期：2022－01－18
基金项目：中国科学院洁净能源创新研究院——榆林学院联合基金资助项目(2021005)
作者简介：魏金涛(1997—)，男，硕士研究生，从事烟气污染催化治理方面的研究。
通信作者：邢明飞(1985—)，男，副教授，从事固体废弃物资源化利用方面的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

贵金属由于具有优异的性能很早就被用于相关研究，但产量少、价格昂贵等因素导致其应用受到限制，而以过渡金属为代表的非贵金属类催化剂成为贵金属替代物，其中铜由于价格低、性能好，从而受到较多关注[2-5]。Cu^+被认为是铜基催化剂在催化CO氧化反应过程中的主要活性物，其可以由不同的方法获得，利用还原性气体对催化剂进行预处理是一种有效的方法[4,6-8]。张丽萍等[6]采用CO对$CuO/\gamma-Al_2O_3$催化剂进行预处理，发现催化剂表面出现了分散态的Cu^+，催化剂的活性明显提升。WAN等[7]用CO对$CuO/\gamma-Al_2O_3$进行预处理后，发现分散的Cu^{2+}转化为Cu^+，Cu^+在CO催化氧化过程中起到重要作用。CHEEKATAMARTA等[8]将$Cu/Ce/Al_2O_3$在5 %的H_2/N_2气氛中预处理后进行评价测试，发现预处理后的$Cu/Ce/Al_2O_3$在99 ℃下表现出CO转化率为99%的高催化活性。目前，对于还原性气氛预处理双金属铜基催化剂用于CO催化氧化的研究还较少，所以研究CO预处理催化剂的反应活性与性质的变化及对其他烟气成分对催化剂的影响很有必要。

本研究利用浸渍法合成负载型双金属Cu基催化剂，使用CO对催化剂进行预处理，模拟烟气条件对催化剂进行CO催化氧化活性评价测试，考察预处理前后催化剂的性能变化，结合表征手段探究催化剂性质与其催化活性之间的关系以及催化反应机理，并考察了NO、SO_2及H_2O对催化剂催化CO氧化反应的影响。

1 试验部分

1.1 催化剂的制备

试验将$Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$分析纯和$Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$分析纯分别与去离子水混合制备前驱体溶液，随后将两溶液在40 ℃下混合搅拌20 min，加入TiO_2分析纯后升温至60 ℃搅拌120 min，并于120 ℃下干燥过夜，随后在N_2中以5 ℃/min的升温速率升至500 ℃煅烧180 min，总负载量为10%，$CuO:CeO_2=1.5:1$。

1.2 表征

试验采用X射线衍射仪(X-Ray Diffractometer，XRD)观察物种组成及分散程度，测试条件为Cu Kα辐射($\lambda=0.154\ 056$ nm)，衍射角为$2\theta=5°\sim90°$；采用X射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy，XPS)检测元素及价态分布，测试条件为Al Kα射线(1486.6 eV)，测试区域为(500×500) μm^2；采用红外光谱仪(in-situ Fourier Transform Infrared Spectrometer，in-situ FTIR)观察反应过程中催化剂表面物种的变化。测试条件：波数范围为0～4 000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为64次。试验中，将催化剂在流动的Ar气氛中300 ℃下预处理1 h，并测量不同温度点的背景值，随后在60 ℃下进行CO+Ar或CO+O_2+Ar的吸附，待吸附饱和后，进行升温，每隔30 ℃进行一次测量。

1.3 催化性能评价

试验采用石英固定床反应器进行催化剂的CO催化氧化活性评价测试，使用烟气分析仪检测CO的质量浓度。反应原料气由体积分数为0.4%的CO(纯度为99.99%)、体积分数为16%的O_2(纯度为99.99%)以及Ar(纯度为99.99%)组成，气体总流速为500 mL/min、空速为30000 h^{-1}。暂态反应气体成分体积分数分别为0.022 %的NO(原料气为体积分数为2%的NO/Ar混合气体)、0.05 %的SO_2(原料气为体积分数为2%的SO_2/Ar混合气体)以及体积分数为10%的H_2O。催化剂粒径大小为0.250～0.425 mm，CO预处理条件为30 mL/min的5% CO/Ar气流、300 ℃下处理60 min。

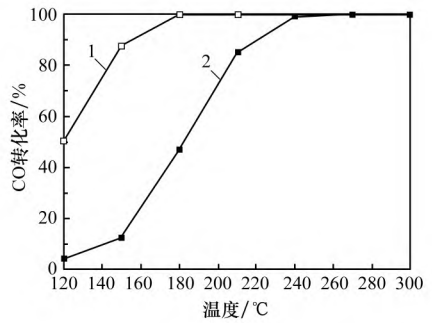
2 结果与讨论

2.1 CO催化氧化性能

CO催化氧化反应评价结果如图1所示，反应条件为CO、O_2的体积分数分别为0.4%、16%，Ar作平衡气，空速=30 000 h^{-1}，温度=120～300 ℃。由图1可知，催化剂的活性随温度的升高而增大，CO预处理后，活性得到明显提升，CO转化率在180 ℃时达到99%。通常，

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

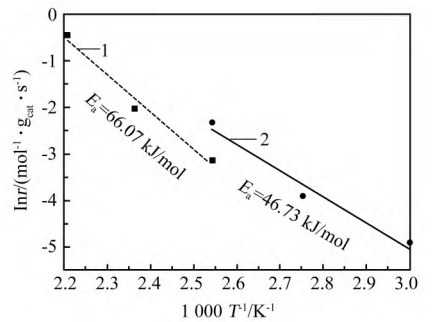
Cu 基双金属催化剂中存在 $Cu^{2+} + Mn^{+} \leftrightarrow Cu^{+} + M^{(n+1)+}$ 相互作用，这种相互作用产生的作为 CO 吸附位点的 Cu^{+} 与作为氧气吸附位点的氧空位是影响 CO 氧化反应的重要因素[9-11]，而 CO 预处理过程使催化剂表面形成更多的 Cu^{+} 物种（$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$）和氧空位（Cu-O-M → Cu-□-M）[6,12-13]，促进催化剂的活性得到提升。此外，根据评价结果进行动力学计算，结果如图 2 所示。由图 2 可知，催化剂在进行 CO 预处理后，CO 催化氧化反应的活化能从 66.07 kJ/mol 降到 46.73 kJ/mol，表明 CO 氧化反应在 Cu-Ce/TiO_2-CO表面更容易发生。



1—Cu-Ce/TiO_2-CO；2—Cu-Ce/TiO_2。

图 1　催化剂的 CO 催化氧化性能

Fig. 1　Catalytic performance of catalysts for CO oxidation



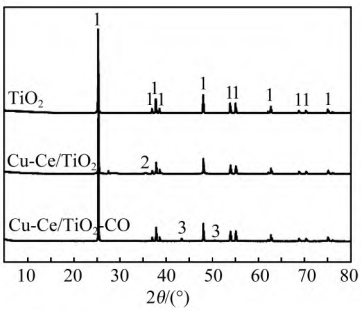
1—Cu-Ce/TiO_2；2—Cu-Ce/TiO_2-CO。

图 2　动力学计算结果

Fig. 2　Results of dynamic calculation

2.2　XRD 结果分析

催化剂的 XRD 结果如图 3 所示。由图 3 可知，TiO_2（JCPDS 21—1272）[14] 的衍射峰出现在所有样品中；CuO（JCPDS 45—0937）[14] 的衍射峰出现在 Cu-Ce/TiO_2 中，但未出现在 Cu-Ce/TiO_2-CO 中；零价的 Cu（JCPDS 04—0836）的衍射峰出现在 Cu-Ce/TiO_2-CO 中[6]。XRD 结果表明，CO 预处理导致 Cu-Ce/TiO_2-CO 中铜物种的价态向低的方向移动。谱图中未出现 Cu_2O 和铈氧化物的衍射峰，表明其较好地分散在载体表面[6,15]。



1—TiO_2；2—CuO；3—Cu。

图 3　X 射线衍射

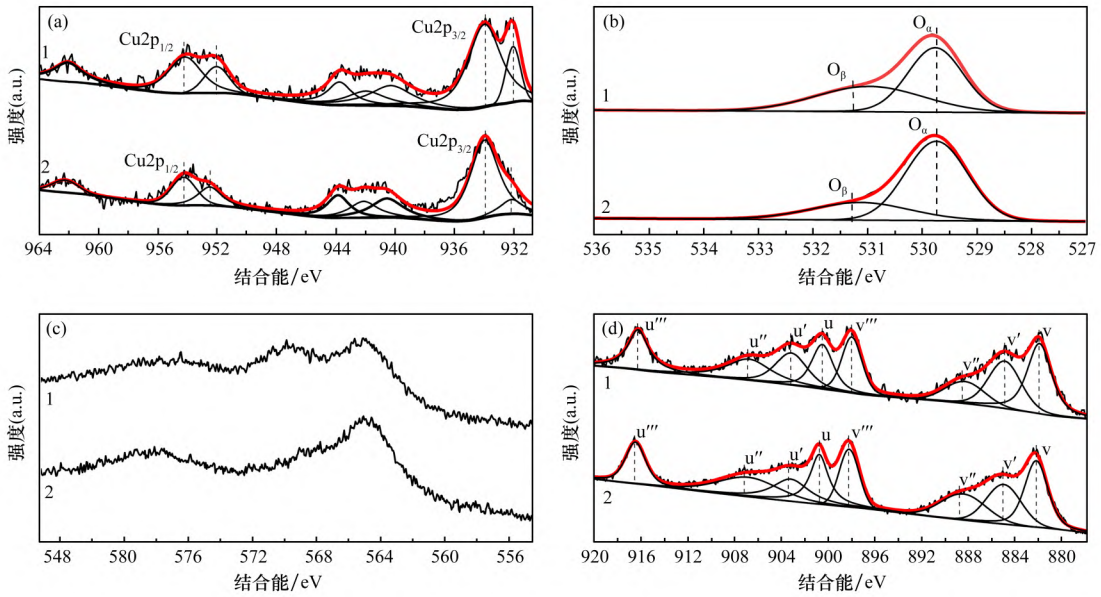
Fig. 3　XRD patterns

2.3　XPS 结果分析

催化剂 XPS 结果如图 4 所示。图 4（a）表示 Cu 2p 测试结果，由图 4（a）可得，Cu 2p 在 933.1 eV 处附近与 954.2 eV 处附近对应 Cu $2p_{3/2}$ 与 Cu $2p_{1/2}$ 的轨道峰，其中 Cu $2p_{3/2}$ 轨道可以分为 Cu^{2+}（933.9 eV）与 Cu^{+}（Cu^{0}）（932.1 eV）两个物种的子峰[16]。为了进一步了解 Cu 物种的状态，进行了俄歇电子能谱（Cu LMM）测试，结果如图 4（b）所示，由 4（b）可得，Cu-Ce/TiO_2-CO 表面存在 Cu^{0}、Cu^{+} 和 Cu^{2+}。表 1 为根据 XPS 结果计算得到的催化剂中元素的相对质量分数，Cu-Ce/TiO_2-CO 表面的 $Cu^{+/0}$（18.14%）多于 Cu-Ce/TiO_2（14.98%）。这是由于 Cu^{+} 的存在归因于 Cu 的电负性大于 Ce 而产生的氧化还原平衡的相互作用（$Cu^{2+} + Ce^{3+} \leftrightarrow Cu^{+} + Ce^{4+}$），这种氧化还原平衡被认为是影响催化性能协同作用的来源[17]。而 CO 预处理影响了氧化还原平衡，促进了更多的低价态的铜、铈物种产生，使催化剂吸附更多的 CO[9]。因此，为了进一步理解催化剂表面物种的变化，进行了 O1s 的测试，结果如图 4（c）所示，由 4（c）可得，O1s 可分为高结合能（约 531.3 eV）处的表面化学吸附氧（O_β）和低结合能（约 529.7 eV）处的晶格氧（O_α）[18]。在催化反应中，O_β 可以与扩散到催化剂表面的 CO 结合生成 CO_2；

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

催化剂表面的 CO 也可以与 O_α 反应，O_2 分子吸附在氧空位上补充晶格氧的损失[19-20]。结合表 1 和评价结果可得，Cu-Ce/TiO_2-CO 拥有更多的 $O_\beta/(O_\alpha+O_\beta)$，与催化活性顺序一致。通常，表面化学吸附氧($O_\beta$)具有良好的氧迁移率，使催化剂具有更高的活性，也意味着 Cu-Ce/TiO_2-CO 拥有更多的为氧气提供吸附位点的氧空位[9,13]。而作为掺杂金属的 Ce 元素，往往对催化剂的性质产生影响，因此对 Ce 3d 进行测试，结果如图 4(d)所示，由 4(d)可得，Ce 3d 可分为 8 个峰，其中 u′和 v′归属于 Ce^{3+}，而 u、u″、u‴、v、v″和 v‴归属于 Ce^{4+}[9]。由表 1 可得，Cu-Ce/TiO_2-CO 的 $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ 值(26.39%)高于 Cu-Ce/TiO_2(24.02%)，表明 Cu-Ce/TiO_2-CO 表面存在更多的氧空位[9]。结合文献可得，CO 预处理可使 Ce^{4+}-O-Ce^{4+}、Cu^{2+}-O-Cu^{2+}和 Cu^{2+}-O-Ce^{4+}中的活性氧物种可以被 CO 分子捕捉并产生表面氧空位 Ce^{3+}-□-Ce^{3+}、Cu^{+}-□-Cu^{+}和 Cu^{+}-□-Ce^{3+}[12,21]，表面氧空位可以促进 O_2 在催化剂表面的吸附，从而有利于催化剂的 CO 催化氧化活性的提升。



1—Cu-Ce/TiO_2-CO；2—Cu-Ce/TiO_2。

(a) Cu 2p；(b) Cu LMM；(c) O 1s；(d) Ce 3d

图 4 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectrum

表 1 样品 XPS 结果中的不同价态物种的相对含量

Table 1 The relative concentration ratios of different species on the samples surface by XPS

样品	物种比例(原子百分数)/%		
	$Cu^+/0/(Cu^+/0+Cu^{2+})$	$O_\beta/(O_\alpha+O_\beta)$	$Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$
Cu-Ce/TiO_2	14.98	27.86	24.02
Cu-Ce/TiO_2-CO	18.14	42.99	26.39

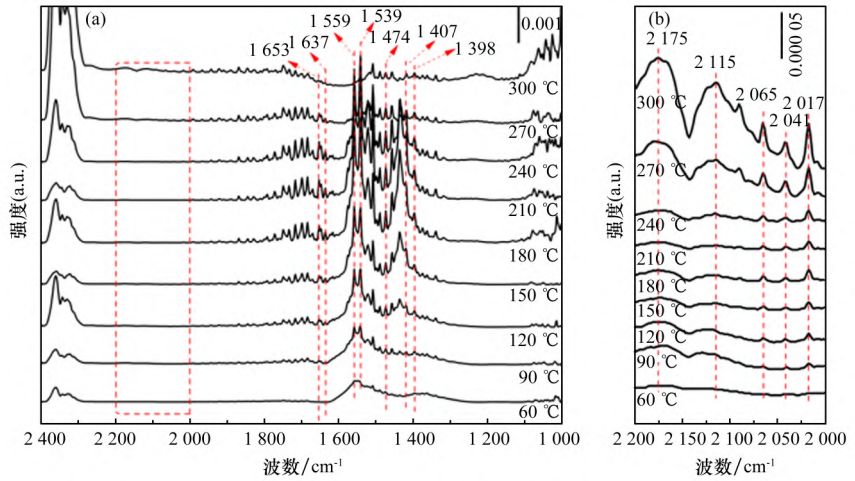
2.4 原位红外

为了更好地理解催化剂的性能和催化反应的机理，对 Cu-Ce/TiO_2-CO 催化剂进行了与屋内红外测试。图 5 为 CO 吸附与脱附的原位红外测试结果，其中 2 384 cm^{-1}处的峰对应气态的 CO_2[22]，1 653 cm^{-1}处和 1 637 cm^{-1}处的峰对应双齿碳酸氢盐，1 559 cm^{-1}处的峰对应双齿羧酸盐的振动，1 474 cm^{-1}和 1 398 cm^{-1}处的峰对应双齿碳酸盐[23,24]，这些峰的强度随温度的升高先增大后减小，表明这些物种在催化剂表面生

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

成并积累随后逐渐分解。此外，1 539 cm^{-1}的峰对应碳酸盐振动产生的红移[25]，1 407 cm^{-1}处的振动为单齿碳酸盐的 $v_{as}(CO_3^{2-})$[22]，其强度变化很小。而这些物种在没有气相 O_2 存在时均可以生成，表明催化剂表面的氧就可以促进催化氧化反应的进行[26]，符合 Mars van Krevelen (MvK) 机理[9,13]。此外，图 5(b) 表示 2 000 ~ 2 200 cm^{-1}段放大的谱图，可以观察到，其中 2 115 cm^{-1}处对应的是 Cu^+-CO 物种[7]，其强度随温度升高而增大，表明在升温过程中 CO 吸附量不断增加。

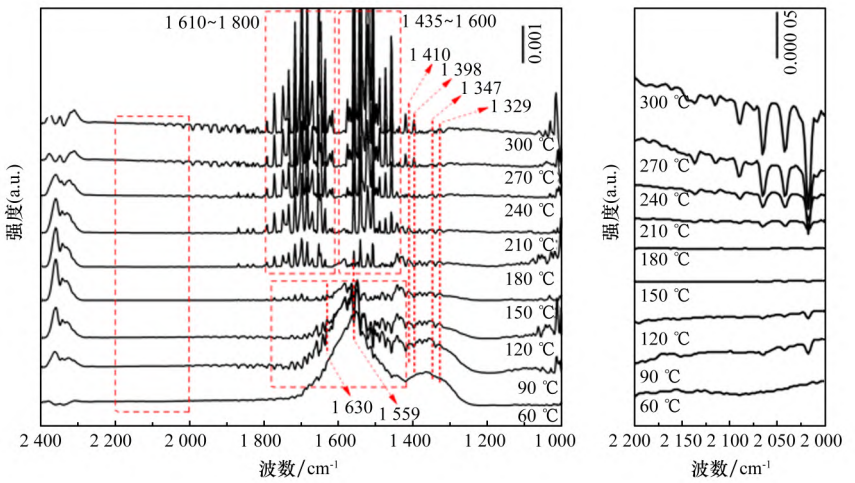
图6为$CO + O_2$吸附与脱附的原位红外测试结果。与图 5 相比，Cu^+-CO 峰的强度微弱，说明 O_2 的存在导致 CO 在 Cu^+上的吸附减少，即 O_2 将 CO 分子氧化并与金属位点相结合生成更多的碳酸盐，且 O_2 可以将 Cu^+ 氧化为 Cu^{2+}，因此 CO 的吸附位点相对减少。此外，与图 5 相比，碳酸盐类物种的强度并未减弱，表明气态 O_2 对碳酸盐类物种的分解影响较小，反而是通入 O_2 后，相比于 CO 单独吸附，催化剂表面的氧物种增加了补充来源，CO 可以与催化剂表面的活性氧物种作用导致更多的碳酸盐类物种生成。此外，羧酸盐与碳酸氢盐在 180 ℃以上消失，而双齿碳酸盐在180℃以上显示出强烈的



(a) 整体结果；(b) 2 000 ~ 2 200 cm^{-1}处放大结果

图 5　CO 吸附与脱附原位红外图谱

Fig. 5　In-situ FTIR spectra of CO adsorption and desorption



(a) 整体结果；(b) 2 000 ~ 2 200 cm^{-1}处放大结果

图 6　$CO + O_2$ 吸附与脱附原位红外图谱

Fig. 6　In-situ FTIR spectra of $CO + O_2$ adsorption and desorption

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

峰，表明羧酸盐与碳酸氢盐发生了重排，而非分解或解吸。

Cu-Ce/TiO_2-CO 的 CO 催化氧化反应机理如图7所示，结合上述分析，可以得出 Cu-Ce/TiO_2-CO 催化 CO 氧化反应的机理符合 MvK 机理。其 CO 分子扩散到催化剂表面与活性位点结合，形成吸附的 CO 物种(Cu^+-CO)，随后与催化剂表面的活性晶格氧进行反应，生成CO_2并脱离催化剂表面。在此过程中，晶格氧原子容易从晶胞中解离，从而产生氧空位，催化剂从环境中吸附 O_2 分子能够及时填补氧空位，形成氧化还原反应的循环。

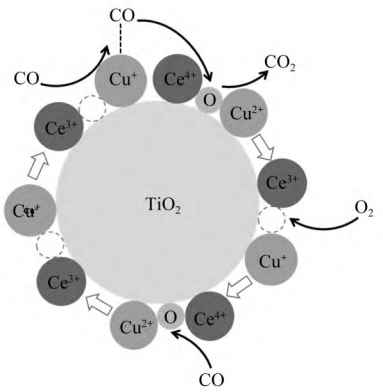


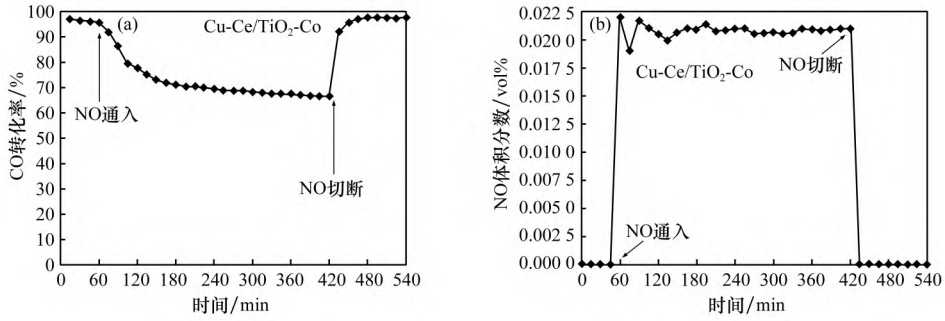
图7 Cu-Ce/TiO_2-CO 的 CO 催化氧化反应机理

Fig. 7 Schematic diagram of reaction mechanism of CO oxidation over Cu-Ce/TiO_2-CO catalyst

2.5 NO、SO_2 和 H_2O 对催化剂活性的影响

烟气中存在的 NO、SO_2 及 H_2O 会对 CO 催化氧化反应造成影响，为探究催化剂的稳定性，以180 ℃作为反应温度，利用暂态反应考察这些组分存在时，Cu-Ce/TiO_2-CO 催化剂的 CO 转化率变化。

图8表示 NO 对催化剂的 CO 催化氧化性能造成的影响。由图8可知，通入 NO 后，CO 的转化率先迅速下降后缓慢下降，最后稳定在67%附近；切断 NO 后，CO 的转化率恢复到原有状态，在反应过程中，NO 的体积分数上下波动后趋于稳定。这说明 NO 与 CO 产生了竞争吸附[27]，进而导致 CO 氧化反应的效率降低；NO 的引入并未对催化剂造成不可逆转的破坏，切断 NO 后，活性位点重新暴露出来，CO 可以继续吸附其上进行反应。



(a) CO 转化率随时间变化；(b) NO 体积分数随时间变化

图8 NO 暂态反应结果

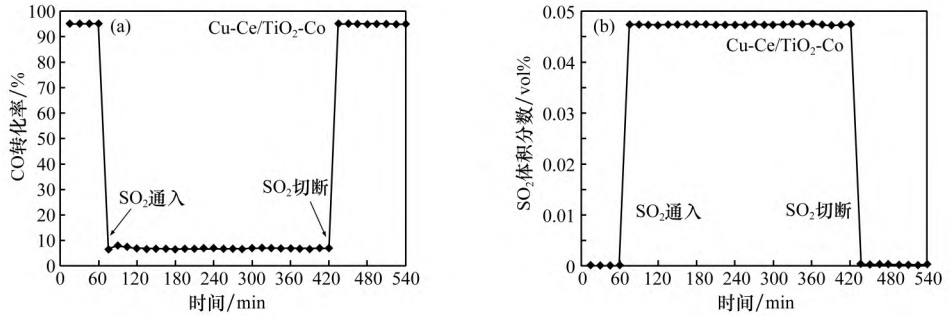
Fig. 8 Result of NO transient reaction

图9表示 SO_2 对催化剂的 CO 催化氧化性能造成的影响。由图9可知，通入 SO_2 后，CO 转化率急剧下降，断开 SO_2 后，CO 转化率又恢复到之前的状态，在反应过程中，出口气体中 SO_2 的体积分数为0.047 4%左右，表明 SO_2 在进入反应体系后一部分吸附在催化剂表面，占据活性位点，导致 CO 无法有效地吸附在催化剂上进行反应。

图10表示 H_2O 对催化剂的 CO 催化氧化性能造成的影响。由图10可知，通入水汽后，CO 转化率迅速下降至68.3%，随后缓慢下降并至66.8%附近并保持稳定；切断水汽后，CO 转化率恢复至原有状态。这说明，H_2O 在进入反应体系后，吸附在催化剂表面，覆盖了部分活性位点[28]，但剩余的活性位点仍可发挥作用，待切断水汽后，被覆盖的活性位点重新暴露出来，催化剂的活性得以恢复。

此外，将NO、SO_2、H_2O同时通入反应体系

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) CO 转化率随时间变化；(b) SO_2 体积分数随时间变化

图 9　SO_2 暂态反应结果

Fig. 9　Result of SO_2 transient reaction

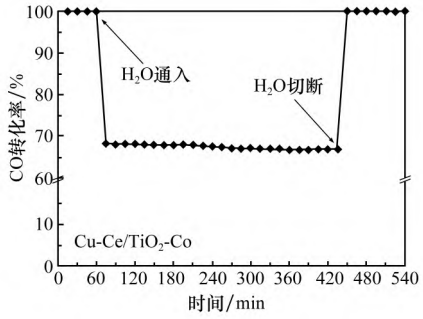


图 10　H_2O 暂态反应结果

Fig. 10　Result of H_2O transient reaction

后探究不同温度下催化剂的 CO 催化氧化活性，结果如图 11 所示。由图 11 可知，在 120 ~ 300 ℃ 内，催化剂的 CO 催化氧化活性较低，这是由于 SO_2、NO 与 H_2O 占据活性位点，并与金属离子结合产生了硫酸盐和硝酸盐，导致 CO 无法与活性位点相结合，从而阻碍 CO 催化氧化反应的发生。以上结果表明，NO、SO_2、H_2O 对于催化剂的影响较大，因此，后续还需要对催化剂进行改性，以提高其在复杂烟气条件下的稳定性。

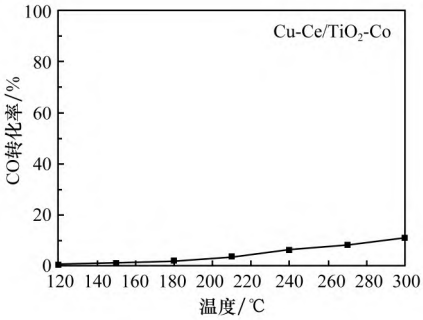


图 11　$NO + SO_2 + H_2O$ 存在时的 CO 催化氧化活性

Fig. 11　CO catalytic oxidation activity in the presence of $NO + SO_2 + H_2O$

3　结　论

本文通过合成铜铈催化剂，并对其进行 CO 预处理，测试催化剂的性能，发现 CO 预处理后的 Cu-Ce/TiO_2-CO 催化剂的催化活性较预处理前得到明显提升，主要结论如下。

(1) CO 预处理可使 Cu-Ce/TiO_2-CO 催化剂产生更多的低价态的 Cu、Ce 物种(Cu^+、Ce^{3+})以及协同氧空位(Cu^+-□-Ce^{3+})，促进了催化剂活性的提升。

(2) Cu-Ce/TiO_2-CO 催化 CO 氧化反应的机理符合 MvK 机理：CO 吸附在催化剂的活性金属位点上，随后与催化剂表面的晶格氧结合生成 CO_2，产生的 CO_2 从催化剂的表面脱附进入环境中，随后氧空位从环境中吸收 O_2 得到晶格氧的补充，进而再次循环。

(3) 在 CO 催化氧化反应过程中，NO、SO_2 和 H_2O 均对 Cu-Ce/TiO_2-CO 的催化性能产生影响，其中 SO_2 的影响最大。后续工作还需要对催化剂进行改性以提高其在复杂烟气条件下的稳定性。

参考文献：

[1] 廖继勇，郑浩翔，甘敏，等. 烧结烟气 CO 的产生及治理途径：末端治理技术[J]. 烧结球团，2021，46(2)：17 - 23.
LIAO Jiyong，ZHENG Haoxiang，GAN Min，et al. Generation and governance way of CO in sintering flue gas：formation mechanism and emission law [J]. Sintering and Pelletizing，2021，46(2)：17 - 23.

[2] FENG Chenglin，LIU Xiaolong，ZHU Tingyu，et al. Catalytic oxidation of CO on noble metal-based catalysts [J]. Environmental Science and Pollution Research，2021，28(20)：24847 - 24871.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[3] LIU Qi,MI Jinxing,Chen Xiaoping,et al. Effects of phosphorus modification on the catalytic properties and performance of CuCeZr mixed metal catalyst for simultaneous removal of CO and NO_x [J]. Chemical Engineering Journal,2021,423:130228.

[4] YANG Weiwei,LI Li,FANG Yarong,et al. Interfacial structure-governed SO_2 resistance of Cu/TiO_2 catalysts in the catalytic oxidation of CO [J]. Catalysis Science & Technology,2020,10(6):1661-1674.

[5] 周昊,伍其威,程方正. 火焰喷雾合成法制备 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ 催化氧化 CO 性能研究 [J]. 化工学报,2021,72(10):5159-5171.
ZHOU Hao,WU Qiwei,CHENG Fangzheng. Preparation of $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ by flame spray synthesis method and catalytic performance for CO oxidation [J]. CIESC Journal,2021,72(10):5159-5171.

[6] 张丽萍,万海勤,朱捷,等. CO 预处理对 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂性能的影响 [J]. 无机化学学报,2007(3):427-431.
ZHANG Liping,WAN Haiqin,ZHU Jie,et al. Effect of CO pretreatment on proper ties of $CuO/\gamma-Al_2O_3$ [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry,2007(3):427-431.

[7] WAN Haiqin,WANG Zhe,ZHU Jie,et al. Influence of CO pretreatment on the activities of $CuO/\gamma-Al_2O_3$ catalysts in $CO+O_2$ reaction [J]. Applied Catalysis B:Environmental,2008,79(3):254-261.

[8] CHEEKATAMARLA Praveen K,EPLING William S,LANE Alan M. Selective low-temperature removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels over Cu-Ce-Al catalysts [J]. Journal of Power Sources,2005,147(1):178-183.

[9] LIN Jin,GUO Yafei,LI Changhai,et al. A comparative study of supported and bulk Cu-Mn-Ce composite oxide catalysts for low-temperature CO oxidation [J]. Catalysis Letters,2018,148(8):2348-2358.

[10] ZEDAN Abdallah F,POLYCHRONOPOULOU Kyriaki,ASIF Ayesha,et al. Cu-Ce-O catalyst revisited for exceptional activity at low temperature CO oxidation reaction [J]. Surface and Coatings Technology,2018,354:313-323.

[11] LIU Baolin,LI Yizhao,QING Shaojun,et al. Engineering $CuO_x-ZrO_2-CeO_2$ nanocatalysts with abundant surface Cu species and oxygen vacancies toward high catalytic performance in CO oxidation and 4-nitrophenol reduction [J]. CrystEngComm,2020,22(23):4005-4013.

[12] LI Dan,YU Qiang,LI Shanshan,et al. The remarkable enhancement of CO-pretreated $CuO-Mn_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ supported catalyst for the reduction of NO with CO:the formation of surface synergetic oxygen vacancy [J]. Chemistry-A European Journal,2011,17(20):5668-5679.

[13] JIA Aiping,HU Gengshen,MENG Lian,et al. CO oxidation over $CuO/Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$ and $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$ catalysts:Synergetic effects and kinetic study [J]. Journal of Catalysis,2012,289:199-209.

[14] SIERRA Pereira Cristiane Alves,URQUIETA González Ernesto Antonio. Reduction of NO with CO on CuO or Fe_2O_3 catalysts supported on TiO_2 in the presence of O_2,SO_2 and water steam [J]. Fuel,2014,118:137-147.

[15] XIONG Yan,YAO Xiaojiang,TANG Changjin,et al. Effect of CO-pretreatment on the $CuO-V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ catalyst for NO reduction by CO [J]. Catalysis Science & Technology,2014,4(12):4416-4425.

[16] DENG Changshun,HUANG Qingqing,ZHU Xiying,et al. The influence of Mn-doped CeO_2 on the activity of CuO/CeO_2 in CO oxidation and NO+CO model reaction [J]. Applied Surface Science,2016,389:1033-1049.

[17] YAO Xiaojiang,YU Qiang,JI Zeyang,et al. A comparative study of different doped metal cations on the reduction,adsorption and activity of $CuO/Ce_{0.67}M_{0.33}O_2$ ($M=Zr^{4+}$,Sn^{4+},Ti^{4+}) catalysts for NO+CO reaction [J]. Applied Catalysis B:Environmental,2013,130-131:293-304.

[18] ZHENG Xiucheng,HAN Dongzhan,WANG Shuping,et al. Preparation,characterization of CuO/CeO_2 and Cu/CeO_2 catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation [J]. Journal of Rare Earths,2005,(1):47-51;3.

[19] GONG Yun,CHEN Hangrong,CHEN Yu,et al. A Cu/Mn co-loaded mesoporous ZrO_2-TiO_2 composite and its CO catalytic oxidation property [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2013,173:112-120.

[20] 王永钊,赵永祥,刘滇生. 低温 CO 催化氧化催化剂研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备,2003(8):8-12.
WANG Yongzhao,ZHAO Yongxiang,LIU Diansheng,et al. The research progress in low-temperature catalytic oxidation catalysts of carbon monoxide [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control,2003(8):8-12.

[21] LIU Hao,WU Yaohui,LIU Liuhui,et al. Three-dimensionally ordered macroporous Fe-doped ceria catalyst with enhanced activity at a wide operating temperature window for selective catalytic reduction of NO_x [J]. Applied Surface Science,2019,498:143780.

[22] LIU Zhisong,YU Feng,PAN Keke,et al. Two-dimensional vermiculite carried CuCoCe catalysts for CO-SCR in the presence of O_2 and H_2O:Experimental and DFT calculation [J]. Chemical Engineering Journal,2021,422:130099.

[23] DENG Changshun,LI Bin,DONG Lihui,et al. NO reduction by CO over CuO supported on CeO_2-doped TiO_2:the effect of the amount of a few CeO_2 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics,2015,17(24):16092-16109.

(下转第101页)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[23] 曹胜华. 415 m^2 环冷机漏风、打滑及跑偏治理[J]. 河北冶金,2019,10:69 - 74.
CAO Shenghua. Treatment of air leakage,slip and deviation of 415 m^2 annular cooler[J]. Hebei Metallurgy,2019,10:69 - 74.

[24] 李英魁,隋孝利,别威. 河钢承钢 2 号 415 m^2 环冷机密封改造的实践[J]. 冶金能源,2019,38(5):50 - 52.
LI Yingkui,SUI Xiaoli,BIE Wei. Practice of sealing transformation of No. 2 415 m^2 annular cooler of HBIS Group Chengsteel[J]. Metallurgical Energy,2019,38(5):50 - 52.

[25] 李忠. 宣钢烧结环冷机密封技术改造[J]. 科技创新导报,2017,22:87 - 88.
LI Zhong. Sealing technology transformation of sintering ring cooler in HBIS Group Xuansteel.[J]. Science and Technology Innovation Herald,2017,22:87 - 88.

[26] 郭清,高德亮. 液密封环冷机风道水密封镇波装置的研究与应用[J]. 烧结球团,2012,37(3):19 - 20;30.
GUO Qing,GAO Deliang. Research and application of water seal wave stabilizer in air duct of liquid seal ring cooler[J]. Sintering and Pelleting,2012,37(3):19 - 20;30.

[27] 湖南中冶长天重工科技有限公司. 由中冶长天、长天重工等联合研发推广的转臂式液密封环冷机荣获冶金科学技术奖[N/OL]. (2021 - 08 - 24)[2021 - 11 - 08]. https://mp.weixin.qq.com/s/6eRd0JhuJ4_LWQ1w6hgjIA
Hunan CIE Heavy Industry Technology Co.,Ltd. The rotary arm liquid seal ring cooler jointly developed and promoted by MCC Changtian and Changtian Heavy Industry won the Metallurgical Science and Technology Award[N/OL]. (2021 - 08 - 24)[2021 - 11 - 08]. https://mp.weixin.qq.com/s/6eRd0JhuJ4_LWQ1w6hgjIA

[28] 刘靖宇. 烧结矿竖式移动床层气固传热系数及㶲传递系数的实验研究[D]. 沈阳:东北大学,2016.
LIU Jingyu. Experimental research of gas-solid heat transfer coefficient and exergy transfer coefficient in sinter vertical moving bed[D]. Shengyang:Northeast University,2016.

[29] 黄健. 烧结矿竖式散料床气固换热研究:解析法[D]. 沈阳:东北大学,2016.
HUANG Jian. Gas-solid heat transfer of shaft sinter packed bed an analytical method[D]. Shengyang:Northeast University,2016.

[30] 毕传光,孙俊杰. 竖式冷却回收烧结矿显热工艺在梅钢的应用[J]. 烧结球团,2018,43(4):69 - 72.
BI Chuanguang,SUN Junjie. Application of process to recycle sensible heat of sinter using vertical cooling furnace in Meisteel[J]. Sintering and Pelleting,2018,43(4):69 - 72.

[31] 侯朝君,李雪松,齐超群. 烧结机竖罐式余热回收技术问题分析[J]. 山东冶金,2019,41(1):50 - 51.
HOU Chaojun,LI Xuesong,QI Chaoqun. Technical analysis of waste heat recovery in vertical tank of sintering machine[J]. Shandong Metallurgy,2019,41(1):50 - 51.

[32] 许满兴,张天启. 烧结节能减排实用技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2018:170 - 178.
XU Manxing,ZHANG Tianqi. Practical technology of energy conservation and emission reduction in sintering[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,2018:170 - 178.

(上接第 88 页)

[24] BAI Yuting,BIAN Xue,WU Wenyuan. Catalytic properties of CuO/CeO_2-Al_2O_3 catalysts for low concentration NO reduction with CO[J]. Applied Surface Science,2019,463:435 - 444.

[25] WANG Luyuan,CHENG Xingxing,WANG Zhiqiang,et al. Investigation on Fe-Co binary metal oxides supported on activated semi-coke for NO reduction by CO[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2017,201:636 - 651.

[26] LI Chaoqun,YANG Yang,REN Wei,et al. Effect of Ce doping on catalytic performance of Cu/TiO_2 for CO oxidation[J]. Catalysis Letters,2020,150(7):2045 - 2055.

[27] DENG Yaqian,SHI Xiaobing,WEI Longqing,et al. Effect of intergrowth and coexistence CuO-CeO_2 catalyst by grinding method application in the catalytic reduction of NO_x by CO[J]. Journal of Alloys and Compounds,2021,869:159231.

[28] WON Park Jong,HYEOK Jeong Jin,YOON Wang Lai,et al. Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu-Ce catalyst promoted with transition metals[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2005,30(2):209 - 220.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net