

结构型催化剂的抗脱落及烟气一氧化碳催化净化性能

张 璇¹, 刘应书¹, 侯环宇², 卞文博¹, 姜理俊¹, 张传钊³, 孙方舟², 杨 雄¹, 李子宜¹

(1. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083; 2. 河钢集团钢研总院, 石家庄 050023;

3. 北京联合大学生物化学工程学院, 北京 100023)

摘 要: 工业烟气一氧化碳(CO)的催化净化对高活性耐久结构型催化剂的需求日渐迫切。将多元金属氧化物催化剂涂覆到堇青石蜂窝载体上制得了一系列结构型催化剂。结果表明, 硅溶胶与热风吹动干燥可促进粉末催化剂均匀致密平铺在载体表面, 提高了结构型催化剂的抗脱落性能与催化性能, 优选催化剂超声 60 min 后的涂层脱落率为 0.97%; 在 7 500 h⁻¹ 空速、1% CO、8% 水蒸气含量、110 °C 可达到 99% CO 催化效率, 并在 72 h 内保持稳定; 在实际烧结烟气条件下, 720 h 后 CO 催化效率可稳定在 86% 以上。

关键词: 结构型催化剂; 涂覆制备; 一氧化碳; 催化净化; 脱落率

中图分类号: TQ 426.0; O643.0 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2924-10

网络出版时间: 2022-09-29



Anti-Shedding and Carbon Monoxide Catalytic Removal of Flue Gas of Structural Catalyst

ZHANG Xuan¹, LIU Yingshu¹, HOU Huanyu², BIAN Wenbo¹, JIANG Lijun¹, ZHANG Chuanzhao³,
SUN Fangzhou², YANG Xiong¹, LI Ziyi¹

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Strategic Research Institute of HBIS Group, Shijiazhuang 050023, China;

3. College of Health and Environment, Beijing Union University, Beijing 100023, China)

Abstract: High activity and durable structural catalysts are increasingly needed for carbon monoxide (CO) catalytic removal of industrial flue gas. A series of structural catalysts were prepared by coating polymetallic oxide catalyst on cordierite honeycomb supports. The results showed that silica sol and hot air drying could promote the powder catalyst to evenly and compactly spread on the surface of the support, and improve the anti-shedding performance and catalytic performance of the structural catalyst. The coating shedding rate of the optimized catalyst after 60 min of ultrasonic vibration was 0.97%. The catalytic efficiency of 99% CO can be achieved at 7 500 h⁻¹ space speed, 1% CO, 8% water vapour content and 110 °C, and remains stable within 72 h. The CO catalytic efficiency can be stabilized above 86% after 720 h in actual sintering flue gas condition.

Keywords: structural catalyst; coating preparation; carbon monoxide; catalytic removal; shedding rate

CO 作为一种常见的有毒有害气体, 威胁人类生命安全并会对环境造成危害^[1-2]。工业废气, 汽车尾气, 化石燃料的不完全燃烧等排放了大量 CO^[3]。钢铁行业的烧结工序是 CO 的主要工业排放源之一, 烧结烟气的 CO 净化已成为迫切需求。催化氧化法被认为是最具性价比的烟气 CO 净化方法, 催

化剂是该技术的关键^[4]。针对大流量烧结烟气的净化, 在有限的工程占地条件下, 采用传统颗粒式催化剂会导致催化器床层压阻过高, 材料利用效率低, 能耗过大等问题^[5], 很大程度限制了烧结烟气 CO 催化净化技术的推广应用。相较颗粒式催化剂的弊端, 将催化剂涂覆到蜂窝陶瓷、多孔金属等结构载

收稿日期: 2022-05-06。 修订日期: 2022-06-08。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21808012); 河钢集团有限公司重点科技项目(HG2020204-1)。

第一作者: 张 璇(1997—), 女, 博士研究生。

通信作者: 李子宜(1990—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-05-06. Revised date: 2022-06-08.

First author: ZHANG Xuan (1997—), female, Doctoral candidate.

E-mail: xuanz0310@163.com

Correspondent author: LI Ziyi (1990—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ziyili@ustb.edu.cn

体上所形成的结构型催化剂^[6], 具有床层压阻低^[7], 整体利用率高^[8], 机械稳定性高^[9]等优点, 是攻克上述弊端的重要手段。

从实用角度出发, 如何在高湿, 成分复杂的烧结烟气中获得长期稳定的催化效率是烧结烟气 CO 净化需要重点攻克的难题。结构型催化剂在实用中失活可能有以下 2 个方面原因: 1) 结构型催化剂的实际应用可能伴随着快速的烟气流动、剧烈的温度波动和强烈的机械振动, 催化剂脱落会造成阀门及后端设备堵塞, 并导致催化效率衰减^[10-11]; 2) 常用的非贵金属商用催化剂如铜锰氧化物($\text{MnO}_x\text{-CuO}_y$)在含水条件下容易失活, 针对这一问题, 可通过添加少量其他金属元素及优化制备工艺来提高 $\text{MnO}_x\text{-CuO}_y$ 的抗水性^[12-13]。但结构型催化剂面对烧结烟气的抗脱落性能及催化稳定性的系统研究还鲜有报道。

工业涂覆式结构型催化剂的制备包括合成粉末催化剂、将粉末催化剂涂覆在载体上进行干燥, 焙烧等工艺^[14]。干燥工艺作为制备中必不可少的步骤, 是影响结构型催化剂抗脱落性能及活性的重要环节。Gao 等^[15]发现相比于自然干燥和烘箱干燥, 微波干燥与真空冷冻干燥制备的结构型催化剂涂层均匀性更好, 抗脱落性能更优, 而且 4 种干燥方式中微波干燥制备的催化剂在 CO 偶联反应中的转化率最高。吴勇等^[16]探究了干燥方式对 Cu-SiO_2 /堇青石结构型催化剂抗脱落性能及醋酸甲酯加氢制乙醇反应的影响, 结果表明自然干燥有利于涂层稳定性, 超声 60 min 的脱落率为 3.13%, 优于微波干燥(4.24%)和烘箱干燥(4.27%), 而且自然干燥制备的结构型催化剂负载量最多, 乙醇的选择性更高。

本工作基于新型多元过渡金属氧化物, 涂覆制得结构型 CO 催化剂, 系统探索了干燥工艺(方式及条件)作为涂覆中的重要环节, 对结构型催化剂抗脱落性能与在含水环境下 CO 催化氧化活性及稳定性的影响规律, 经对比分析优选出结构型催化剂, 并进一步在实际烧结烟气条件下开展了 720 h 催化净化测试评估, 为烟气 CO 实用型催化剂的开发提供技术参考。

1 实验

1.1 载体预处理

将直径为 20 mm, 高为 10 mm 的圆柱堇青石蜂窝陶瓷及 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体堇青石蜂窝陶瓷置于 20% (质量分数)的草酸溶液内, 沸

煮处理 2 h 以除去表面杂质, 用去离子水洗涤数次, 烘干后, 在马弗炉中 300 °C 焙烧 3 h 以除去附着的草酸。预处理后的圆柱及立方体堇青石载体分别用于实验室及钢厂测试样品的制备。

1.2 催化剂制备

1.2.1 粉末催化剂制备 将 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(AR, 质量分数 50%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 粉末(AR), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 粉末(AR), NiCl_2 粉末(纯度 $\geq 99\%$), ZnCl_2 粉末(纯度 $\geq 98\%$)添加至去离子水中, 配置成 Mn、Cu、Fe、Ni、Zn 摩尔比为 75:50:4:2:1 的混合溶液(总摩尔浓度为 1.5 mol/L), 向混合溶液中添加 2 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液(AR)调整 pH 值至 8.3, 保持 70 °C 恒温搅拌, 4 h 后经多次离心分离, 所得上清液用 AgNO_3 溶液(纯度 $\geq 99.5\%$)及 TDS 水质检测笔检测以确保上清液无 Cl^- 且含可溶解固体少于 20 mg/L^{-1} , 所得沉淀物放入干燥箱中, 110 °C 干燥 12 h 后将其放入马弗炉中, 从室温以 10 °C/min 速率升温至 250 °C, 焙烧 4 h, 得到粉末催化剂。

1.2.2 结构型催化剂制备 将去离子水、粉末催化剂、硅溶胶、分散剂按照质量比 73:36:10:1 混合, 搅拌 18 h, 配置成浆液 1。同理, 将硅溶胶替换为铝溶胶, 以同样方式配置得到浆液 2。

将预处理后的圆柱堇青石载体浸泡在浆液 1 中, 浸泡 30 s 后取出, 用流动的空气反复吹扫载体。吹扫后分别采取以下 4 种方式干燥: 1) 直接进行后续焙烧步骤; 2) 微波炉中微波干燥 10 min (100 °C, 810 W); 3) 热风箱中 100 °C 热风吹动 6 h; 4) 室温静置 7 d。干燥后放入马弗炉中, 在马弗炉中从室温以 2 °C/min 的速率升温至 300 °C, 焙烧 4 h, 得到结构型催化剂, 最终得到催化剂样品分别标记为 M1, M2, M3, M4。基于浆液 2 以与 M3 同样方式涂覆、干燥、焙烧, 得到结构型催化剂 M5。将预处理后的立方体堇青石陶瓷载体按照 M3 的方法制备成结构型催化剂, 用于钢厂实际烧结烟气条件下的测试。

1.3 催化剂的性能测试

1.3.1 结构型催化剂的抗脱落性能测试 采用超声波振荡法测试结构型催化剂的抗脱落性能。将焙烧后的结构型催化剂称重后放入装有去离子水的烧杯中, 于超声波振荡仪(JP-020PLUS)中累计振荡 60 min (40 kHz/180 W), 其中每隔 20 min, 取出样品放入热风箱中 100 °C 热风吹动 6 h, 干燥后称重, 并计算其脱落率。结构型催化剂的负载量和脱落率均取 10 个相同制备方法子样品负载量和脱落率的平均值。负载量 Q 和脱落率 k 按下式计算:

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{V} \times 100\% \quad (1)$$

$$k = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 , m_1 , m_2 , V 分别为预处理后堇青石的质量, 焙烧后结构型催化剂的质量, 超声干燥后结构型催化剂的质量, 结构型催化剂的体积(均为 3.14 cm^3)。

1.3.2 实验室级别的催化性能测试 催化试验台主要由气体发生装置, 水汽发生装置, 温控仪, 固定床反应器及尾气处理装置等组成, 见图 1。结构

型催化剂的 CO 催化性能评价在固定床反应器中进行。反应气组成为(体积分数): 1% CO、20% O_2 、8% H_2O 、 N_2 (剩余气体), 气体流量为 393 mL/min , 气体空速为 $7\,500 \text{ h}^{-1}$ 。反应后的产物采用气相色谱仪(GC-7900)在线分析, 每一个测定温度下稳定 30 min 记录固定床反应器进口、出口 CO 浓度, 并通过下式计算得到 CO 催化效率 η 。

$$\eta = \frac{C_{\text{in}}(\text{CO}) - C_{\text{out}}(\text{CO})}{C_{\text{in}}(\text{CO})} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $C_{\text{in}}(\text{CO})$ 和 $C_{\text{out}}(\text{CO})$ 分别为固定床反应器进口、出口 CO 浓度。

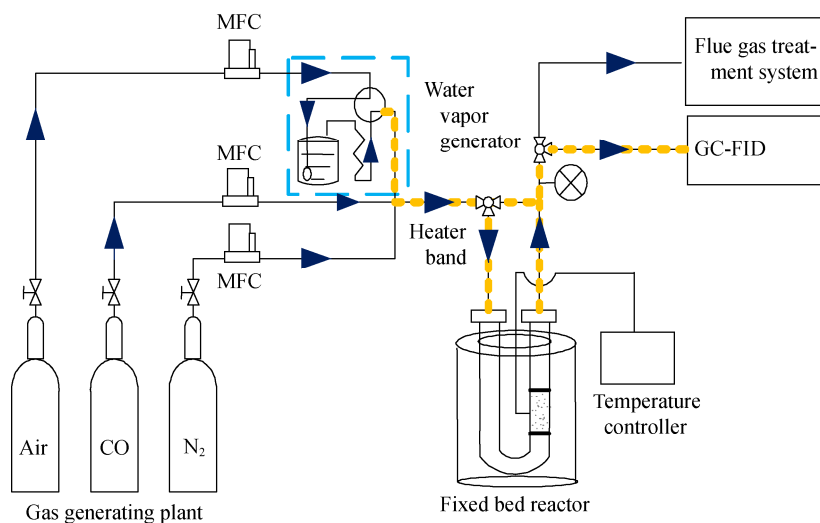


图 1 CO 催化性能评估测试系统

Fig. 1 CO catalytic performance evaluation test system

1.3.3 钢厂烟气的性能测试 将钢厂经过脱硫脱硝的烧结烟气通过电加热炉引入到放置结构型催化剂($100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$)的反应器中, 烟气流量为 $6 \text{ m}^3/\text{h}$, 空速为 $6\,000 \text{ h}^{-1}$ 。反应前后的烟气成分采用紫外烟气分析仪(3040-A)在线分析。

1.4 催化剂的表征

1.4.1 X 射线粉末衍射(XRD) XRD 分析在 D8 ADVANCE X 射线衍射仪上进行。测试采用 Cu 靶辐射, 管电流为 40 mA , 管电压为 40 kV , 扫描速度为 $6 (^\circ)/\text{min}$, 扫描步长: 0.02° , 扫描范围 $2\theta=5^\circ \sim 70^\circ$ 。

1.4.2 Ar 吸脱附特性 样品的比表面积测定采用 Ar 吸脱附(87 K)法在 Autosorb-1 仪器上进行。测试之前, 样品加热到 250°C 抽真空 8 h 。样品的比表面积、孔容采用非限域密度泛函理论方法计算。

1.4.3 扫描电子显微镜(SEM)与能量色散 X 射线能谱(EDS) SEM 及 EDS 表征所使用的仪器型号为 S-4800 型。SEM 测试的工作距离为 $2.9 \sim 15.8 \text{ mm}$,

工作电压 3 kV , 电流 $10 \mu\text{A}$, 电子束密度 5; EDS 测试的工作距离为 15 mm , 工作电压 15 kV , 电流 $15 \mu\text{A}$, 电子束密度 1。

1.4.4 X-射线光电子能谱(XPS) XPS 分析在 250Xi 仪器上进行, 以 Al K_α 为激发光源($h\nu=1486.6 \text{ eV}$), 真空度为 $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$, 通过将不定形碳($\text{C } 1s$)的结合能设定在 284.8 eV 进行电荷校正。

1.4.5 程序升温还原(H_2 -TPR) H_2 -TPR 分析在 AutoChem II 2920 仪器上进行。以高纯 He 为载气, 100 mg 样品先在 200°C 用载气吹扫 60 min , 然后冷却到 100°C , 用载气吹扫到基线稳定后切换为 $10\% \text{H}_2 + 90\% \text{Ar}$, 以 $10^\circ \text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 800°C , 热导池检测器测定还原程度。

2 结果与讨论

2.1 材料表征结果分析

2.1.1 物相组成 图 2 为粉末、结构型催化剂的 XRD 谱。粉末催化剂显示了尖晶石相 $\text{Mn}_x\text{Cu}_y\text{O}_z$ 的

衍射峰^[17], 通过对衍射曲线分峰拟合计算得到的结晶度为 11.4%, Clarke 等^[18]表明低结晶度、高分散的铜锰氧化物有利于催化反应。M1~M5 的 XRD 谱具有相似的峰形, 均呈现出六方晶系堇青石的衍射峰(晶胞参数: $a=0.976$ nm, $b=0.976$ nm, $c=0.934$ nm; JCPDS 75-1439), 属 α -堇青石^[19]; 只有堇青石的峰被检出, 而铜锰氧化物的峰没有出现, 这意味着活性组分在堇青石上具有良好的分散性, 或者可能以非晶相存在^[20]。

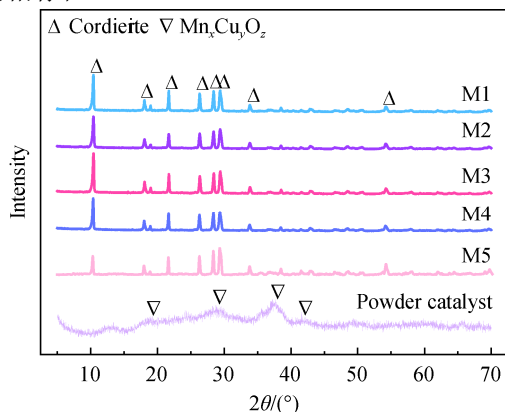


图 2 催化剂的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of catalysts

2.1.2 孔道特性 表 1 为 M1~M5、粉末催化剂和未负载堇青石的孔结构情况。粉末催化剂的比表面积和总孔容较高, 分别为 $181 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.203 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。未负载堇青石的比表面积和总孔容比较低, 分别为

$0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.001 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。基于不同制备条件得到的结构型催化剂的比表面积和总孔容不同, 比表面积从高到低排序为 M3、M4、M2、M1、M5。

2.1.3 微观形貌与元素分布 图 3 为 M1~M5 与 M3 经过烧结烟气催化后(标记为 M3-U)的形貌。由图 3a~图 3d 可知硅溶胶制备的结构型催化剂活性组分以不同形态的颗粒平铺在堇青石上, 颗粒之间紧密连接。M1 表面裂纹较多、较深, 活性组分层的涂覆厚度不均匀(图 3a)。M2 的涂覆效果比 M1 差, 裂缝更多, 活性组分层更厚, 活性组分层表面存在很多表面突起(图 3b)。M3 的负载效果较好, 催化剂颗粒均匀平铺在堇青石载体上, 没有明显裂纹及突起结构, 堆积较致密(图 3c)。M4 的催化剂颗粒基本平铺在堇青石载体上, 裂纹较少、较浅, 但还存在部分不均匀堆积(图 3d)。M5 的裂纹较少, 较浅, 并可观察到载体表面上堆积了颗粒结构(图 3e)。M5 的活性组分颗粒散碎分布在堇青石上, 颗粒之间存在间隙。

经过烧结烟气冲刷后的结构型催化剂 M3 表面出现了粉尘堆积, 催化剂颗粒依旧致密堆积在堇青石载体上, 但存在较多, 较深裂纹(图 3f)。图 4a, 图 4b 分别为 M3 在烧结烟气中催化前后的 EDS 图像, 可知 M3 的组成元素在催化前均在催化剂载体表面高度分散, 而在经过实际烧结烟气冲刷后, 表面 O 元素局部减少。

表 1 催化剂及堇青石的比表面积和孔结构特征
Table 1 Surface area and pore characterization of catalysts and cordierite

Sample No.	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Micropore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Mesoporous volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
M1	24.0	0.041		0.041
M2	38.0	0.058	0.007	0.051
M3	44.0	0.073	0.001	0.072
M4	43.0	0.062	0.001	0.061
M5	23.0	0.040	0.003	0.037
Powder catalyst	181.0	0.203	0.063	0.140
Cordierite	0.7	0.001		

2.1.4 元素组成及价态 图 5 为 M1~M4 及 M3-U 的 Mn 2p, Cu 2p 和 O 1s 的 XPS 谱, 通过分峰拟合获得了 3 种元素的价态和相对含量(见表 2)。

如图 5a 所示, Mn 2p 的 XPS 谱由 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2} 组成, Mn 2p_{3/2} 可拟为 2 个峰, 分别表示 Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺^[21]。M1~M4 的 Mn⁴⁺ 含量从高到低排序为 M2、M1、M3、M4。干燥方式明显影响了结构型催化剂 Mn 元素的价态分布, 而且随着水分干

燥速度的降低, Mn⁴⁺ 含量逐渐降低。经过催化反应后, M3-U 的 Mn⁴⁺ 含量比催化前提高, 催化过程中部分 Mn 氧化物除了参与 CO 催化反应, 自身也发生了氧化反应^[22]。

Cu 2p 的 XPS 谱主要由 Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2} 以及 2 个振荡卫星峰组成(图 5b)。Cu²⁺ 为所有的结构型催化剂 Cu 氧化物的主要氧化态^[23], 干燥方式及催化过程未明显影响结构型催化剂 Cu 氧化物的价态。

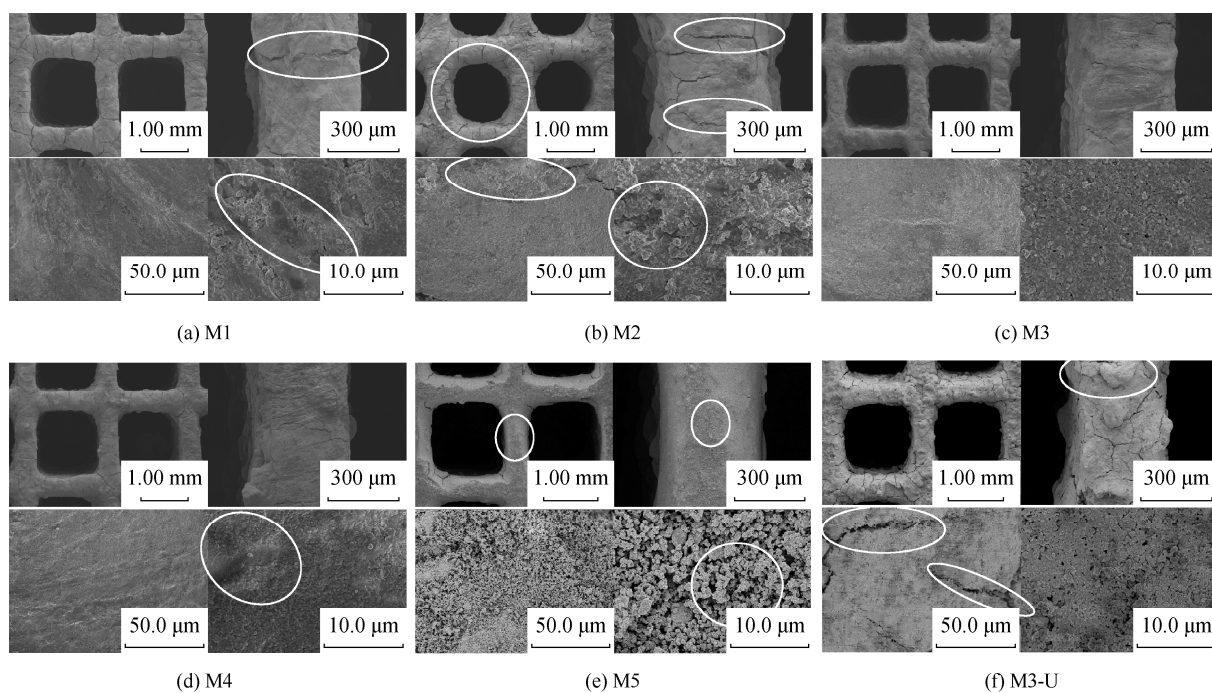


图3 结构型催化剂的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of structural catalysts

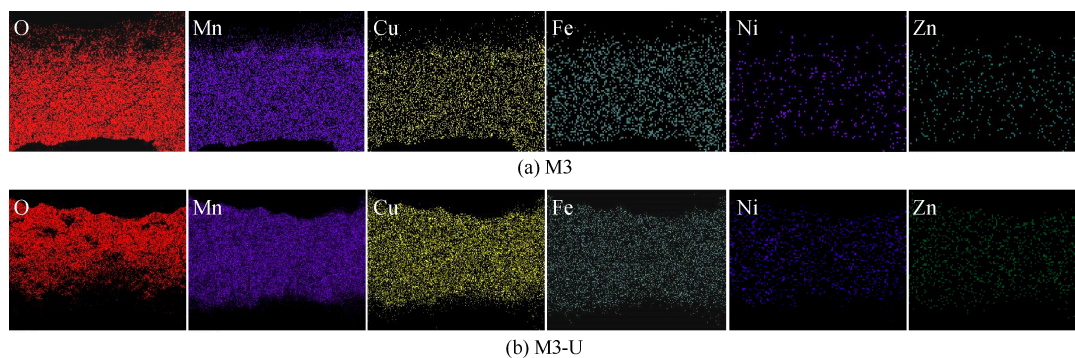


图4 结构型催化剂 M3 催化前后的 EDS 图像
Fig. 4 EDS images of structural catalyst M3 before and after catalysis

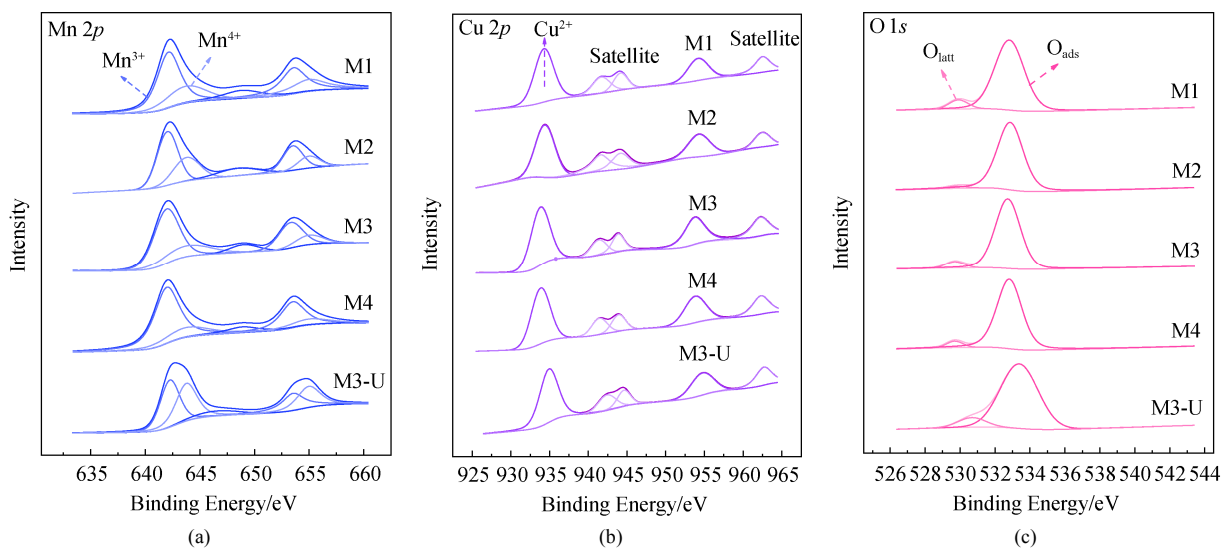


图5 结构型催化剂的 XPS 谱
Fig. 5 XPS spectra of structural catalysts

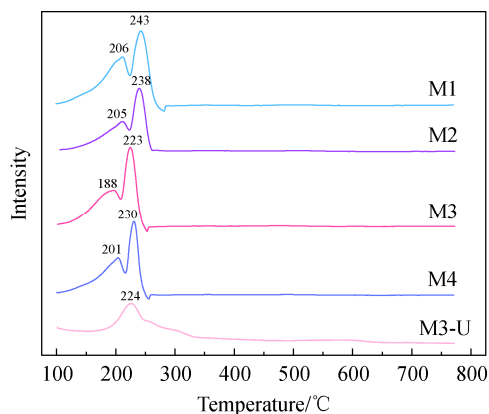
表 2 结构型催化剂的表面化学成分参数

Table 2 Surface chemical composition parameters of structural catalysts

Sample No.	Binding energy/eV					Mole fraction/%				Total H ₂ -uptake/ (mmol·g ⁻¹)
	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Cu ²⁺	O _{latt}	O _{ads}	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	O _{latt}	O _{ads}	
	2p _{3/2}	2p _{3/2}	2p _{3/2}	1s	1s					
M1	642.2	643.8	934.3	529.9	532.8	69.2	30.8	7.1	92.9	1.55
M2	642.0	643.8	934.4	529.9	532.9	64.3	35.7	1.9	98.1	1.01
M3	641.9	643.8	933.8	529.7	532.7	73.8	26.2	5.9	94.1	1.36
M4	642.0	643.8	933.8	529.7	532.8	77.4	22.6	5.0	95.0	1.28
M3-U	642.3	643.8	934.9	530.7	533.4	51.1	48.9	9.8	90.2	0.43

图 5c 为 O 1s 的 XPS 谱, 可拟合为 2 个峰, 532.7~533.4 eV 的峰代表了化学吸附氧, 记为 O_{ads}; 529.7~530.7 eV 的峰代表了金属氧化物的晶格氧, 记为 O_{latt}^[24]。干燥方式及催化过程影响了结构型催化剂氧的存在形式。4 个结构型催化剂 O_{latt} 含量从大到小排序为 M1、M3、M4、M2。催化后的 M3-U 的 O_{latt} 含量比催化前增加, 这与 Liu 等^[25]报道的结果一致。

2.1.5 表面还原性能 图 6 为 M1~M4 及 M3-U 的 H₂-TPR 谱。M1~M4 均由 2 个还原峰组成, 分别标记为 α 峰(188~206 °C)和 β 峰(223~243 °C)。锰氧化物有 2 个还原步骤即 MnO₂ 先还原到 Mn₂O₃, Mn₂O₃ 再还原到 MnO^[26], 结合 H₂-TPR 谱可知其分别属于 α 峰和 β 峰^[27]。Mn_xCu_yO_z 体相中 Cu²⁺ 的还原也应归属于 β 峰^[28]。M1~M4 的还原温度从低到高排序为: M3、M4、M2、M1。M3 的还原温度最低, 催化活性组分更易分解氧化还原, 有利于催化反应的进行^[29]。M1~M4 的总耗氢量从高到低排序为(表 2): M1、M3、M4、M2, 这与上述 XPS 分析的 O_{latt} 含量排序一致。经过烧结烟气催化反应的 M3-U 只在 224 °C 有 1 个还原峰, 总耗氢量大大降低, 相较新鲜催化剂, 其氧化还原能力明显降低^[30]。

图 6 结构型催化剂的 H₂-TPR 谱Fig. 6 H₂-TPR spectra of structural catalysts

2.2 结构型催化剂的抗脱落性能

2.2.1 结构型催化剂活性组分层的脱落率 图 7 为不同超声时间下结构型催化剂的脱落率情况, 相应结果总结在表 3 中。由图 7 及表 3 可以看出, M1~M4 具有相近的负载量, M5 的负载量最低。M3 具有最优的抗脱落性能, 60 min 超声后脱落率小于 1%; 其次是 M4, 60 min 超声后脱落率小于 3%; M5 的抗脱落性能最差, 60 min 超声后脱落率为 31.65%, 脱落率明显大于 M1~M4。

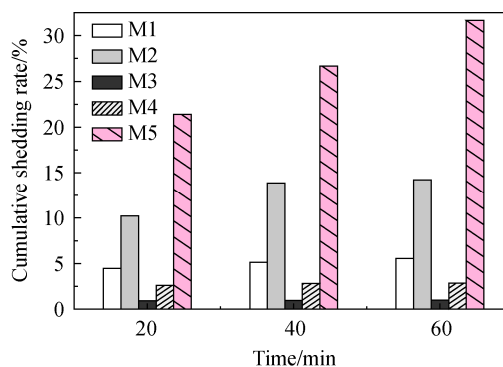


图 7 结构型催化剂的脱落率

Fig. 7 Shedding rate of structural catalysts

M5 在第 1 波超声中脱落率高达 21.39%, 并在第 2 次和第 3 次超声测试中仍持续脱落。结合其分散分布的活性组分颗粒(图 3e), 可知其颗粒与颗粒, 颗粒与堇青石之间的邻接与嵌和效果较差, 超声作用可使其松动掉落^[31]。相较而言, M1~M4 在超声测试的初始阶段(0~20 min)都有一定的失重, 随着时间的推移(20~60 min), 失重逐渐趋于稳定。硅溶胶的粘结性能优于铝溶胶, 这可能是因为粘结剂种类影响了浆液的 pH 与分散情况, 进而影响了催化剂的涂覆均匀性^[32], Yao 等^[33]发现硅溶胶有利于提高颗粒在水溶液中的分散性。

2.2.2 干燥方式对抗脱落性能的影响 图 8 为干燥过程载体表面浆液分布与形态变化示意图, 载体浸泡过浆液后孔道里完全充满浆液(图 8a), 接下来

多余的浆液被吹走(图 8b)。干燥过程中, 由于毛细吸力作用, 活性组分在载体上发生再分布, 水分蒸发的同时剩余浆液伴随着收缩行为(图 8c, 图 8d)^[34], 水分完全蒸发后形成活性组分层(图 8e)。干燥后, 任何出现在活性组分层上的不均匀分布都可能在使

用中由于受到外界应力而首先产生裂纹, 裂纹不断扩大并相互连接, 进而导致活性组分的剥落, 这符合断裂力学理论对于材料断裂失效的描述^[35–36], 而干燥过程中的传热方式和水分蒸发速率主导了活性组分的再分布情况^[15]。

表 3 结构型催化剂的负载量和脱落率
Table 3 Load and shedding rate of structural catalysts

Sample	Binder type	Drying method	Average load/(kg·m ⁻³)	Average shedding rate in 20 min/%	Average shedding rate in 40 min/%	Average shedding rate in 60 min/%
M1	Silica sol	Calcination	181.60	4.46	5.12	5.57
M2	Silica sol	Microwave	179.08	10.24	13.87	14.24
M3	Silica sol	Hot air blows	182.56	0.92	0.95	0.97
M4	Silica sol	Room temperature	181.92	2.61	2.81	2.85
M5	Alumina sol	Hot air blows	150.58	21.39	26.67	31.65

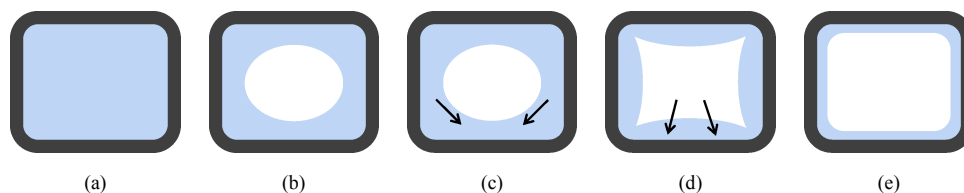


图 8 干燥过程载体表面浆液分布与形态变化示意图

Fig. 8 Schematic diagram of slurry distribution and morphology change on support surface during drying process

第 3 种热风吹动干燥条件下, 热量在整体结构内部传导, 外表面水分浓度先降低, 水分浓度梯度使水分从内部扩散到外表面^[37], 并被循环的热风吹走, 载体表面水分全部蒸发的同时剩余浆液收缩成了均匀致密的活性组分层(图 3c), 因而抗脱落性能较好。对于室温静置干燥过程, 整体结构外表面与空气接触使其外表面水分浓度先降低, 水分浓度梯度使水分从内部扩散到外表面, 这个过程与热风吹动干燥相比是非常缓慢的, 而且重力影响增大, 因而存在局部堆积现象(图 3d)。第 1 种直接焙烧的传热方式与热风吹动干燥传热方式类似, 只是温度更高, 而且焙烧时, 水分蒸发与涂覆上的大分子分散剂同时分解产生强烈的冲孔作用, 破坏微孔, 形成大孔, 使 M1 的比表面积大大降低(表 1), 活性组分层涂覆不均匀(图 3a)^[38]。

微波干燥过程中, 微波能直接穿透未干燥的整体结构, 作用于全部水分子, 迅速生成热能, 对整体结构进行瞬间加热。由于微波渗透深, 热分布迅速均匀, 基本不存在热传导, 水分迅速蒸发迁移并产生向远离载体方向推动活性组分层的作用力^[39], 使活性组分层膨化, 疏松。干燥后的活性组分层没有如同其他结构型催化剂一样紧紧的贴在载体表面形成方形孔道, 而是膨胀成了更

小的圆形孔道, 颗粒堆积相对松散(图 3b)。已有研究表明, 涂层在载体上的粘附力大小主要取决于颗粒的填充程度, 颗粒填充的越紧密, 形成了更紧实的涂层, 相邻颗粒之间产生的力就越强, 就具有更强的抗脱落性能^[40–41]。M2 的不均匀分布、大量裂纹与松散堆积加大了其活性组分脱落的可能性。

2.3 催化剂的活性

2.3.1 实验室测试催化剂的活性及稳定性 图 9 为 M1~M4 在空速为 7 500 h⁻¹, 水蒸气含量为 8% 条件下的 CO 催化效率曲线及 110 °C 的催化稳定性曲线。M3 的催化效率最优, T_{99} 、 T_{90} (CO 催化效率达到 99% 和 90% 的催化温度) 分别为 110 °C、90 °C, M4 的催化效率略低于 M3, 再次是 M1 和 M2。M3 及 M4 在 72 h 的稳定性测试中, 始终保持较高催化效率, M1 有一定程度的降低, M2 的催化效率降低最多, 可见结构型催化剂的抗脱落性能很大程度上决定了其催化稳定性。

在物理特性方面, M3 和 M4 的比表面积和总孔容最高, 表面活性组分的分散性较好, 有利于提高活性组分利用率, 增加活性位点的数量, 进而提高催化活性^[42]; 虽然 M2 较 M1 的比表面积和总孔容略大, CO 催化活性却明显降低, 这与其化学特性

有关。在化学特性方面, 结构型催化剂的催化效率排序与 Mn^{4+} 含量、 O_{latt} 含量、表面还原特性等因素息息相关^[43]。已有研究表明, 铜锰氧化物的 CO 催化反应机制符合 Mars-van Krevelen 机理, O_{latt} 为与催化剂表面吸附的 CO 发生反应的氧的形式^[44], 而且 Mn^{4+} 比 Mn^{3+} 更有利于催化反应, 这是因为 Mn^{4+} 氧化能力和释氧能力更强^[45]。随着结构型催化剂水分干燥时间的延长, Mn^{4+} 含量逐渐降低, 水分的存在使 Mn^{4+} 更易还原转化为 Mn^{3+} , 这符合铜锰催化剂在含水环境中的失活机制^[46]。M1 的 O_{latt} 含量较高, 加速了 O_{latt} 的迁移速率, 有利于催化反应, 而 M2 的 O_{latt} 含量大大降低, 可能是微波干燥过程中 O_{latt} 遭到了破坏, 氧的活动性受到限制^[47]。M2 的还原温度低于 M1, Mn^{4+} 含量也更高, 活性却更差, 可见 O_{latt} 含量对 CO 催化反应的影响较大^[48]。

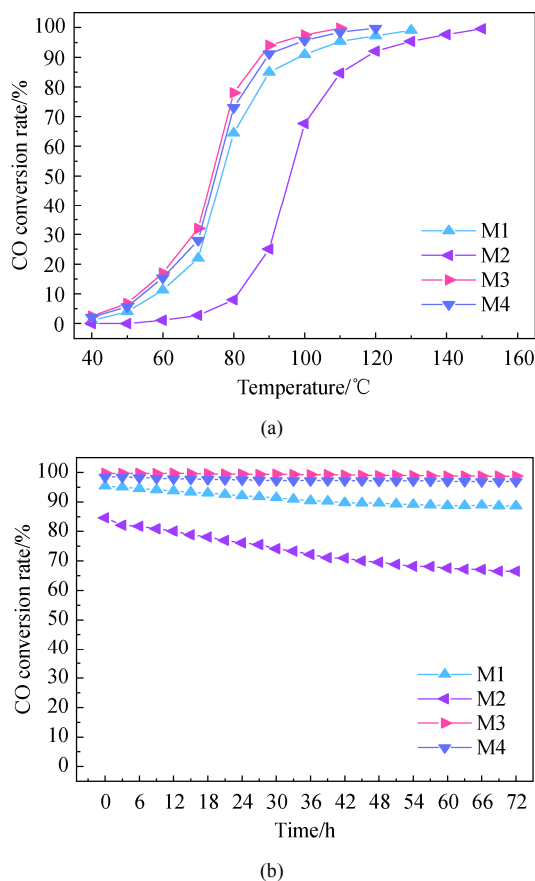


图 9 结构型催化剂的 CO 催化效率及稳定性曲线

Fig. 9 CO catalytic efficiency and stability curves of structural catalysts

综上, M3 的比表面积最大, 还原能力最强, 可还原物种较多, 且 Mn^{4+} 和 O_{latt} 的相对含量较高, 而且抗脱落性能最优, 故具有最佳的催化活性及催化稳定性。

2.3.2 烧结烟气现场稳定性测试 为验证优选结构型催化剂 M3 的实用性, 采用某钢厂实际经脱硫脱硝后的烧结烟气对 M3 进行了 CO 催化稳定性测试。烟气成分为: 0.6%~0.7%CO、12%~15% H_2O 、14% O_2 、4% CO_2 、 $\text{NO}_x < 10 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ 、 $\text{SO}_2 \leq 5 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ 、 N_2 (剩余气体), 反应器进气温度为 170 °C, 空速为 6 000 h^{-1} 。图 10 为整个过程的催化效率随时间变化曲线图, 在初始阶段(0~60 h), M3 的 CO 催化效率可保持在 98% 以上; 随后呈现下降趋势; 360 h 后, 催化效率趋于稳定, 维持在 86% 以上, 直至 720 h 实验结束。在近似的烧结烟气条件(0.45%CO、11.7% H_2O 、7 077 h^{-1} 空速、180°C 进气温度)下, 前人基于贵金属基(Pt)结构型催化剂、稀土金属基(Ce)颗粒式催化剂分别得到的 CO 催化效率为 63.9%、34.9%, 低于本研所得经 720 h 催化后稳定的效率(86%以上)^[49]。

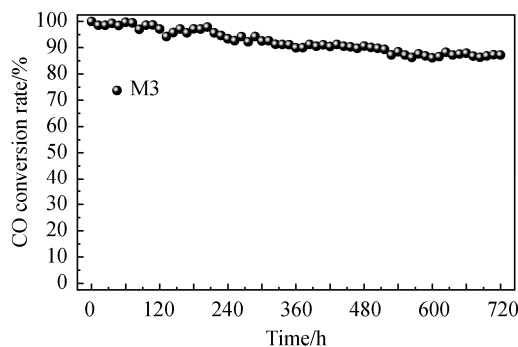


图 10 M3 的现场 CO 催化效率稳定性曲线

Fig. 10 Stability curves of in-situ CO catalytic efficiency of M3

M3 催化效率降低可能有 3 方面因素共同作用: 1) 烟气中的高含量水蒸气吸附在催化剂活性位点上, 弱化了活性位点对于 CO 的吸附^[50]; 2) M3-U 的 Mn^{4+} 含量比 M3 明显增大, 与 M1~M4 制备过程中与水接触时间越长 Mn^{4+} 含量越低的趋势不一致, 而且 O_{latt} 的含量增加, 总耗氢量却大大减少, 以及表面 O 元素局部大面积减少(图 4), 体现了 Mn^{4+} 占比的提升并非源自贡献 CO 催化氧化的铜锰氧化物晶格, 而是与烟气杂质组份发生的毒化反应有关^[22]; 3) 烟尘与颗粒物的冲击使 M3 表面出现裂纹, 破坏了 M3 表面的涂覆均匀性, 降低了活性组分的利用率(图 3f)。

3 结论

1) 催化活性组分在载体上均匀分布有利于提高结构型催化剂的抗脱落性能, 并能增大比表面积,

增加活性位点数量。

2) 干燥越快, 结构型催化剂的 Mn^{4+} 含量越高, 但过快会降低催化剂的还原能力。

3) 硅溶胶为粘结剂, 热风吹动干燥制备的 M3 具有最优的抗脱落性能和催化活性, 超声 60 min 的涂层脱落率为 0.97%; 针对空速为 $7\,500\text{ h}^{-1}$ 、8% H_2O 的实验室模拟烟气条件, T_{99} 为 $110\text{ }^\circ\text{C}$, 并能稳定催化 72 h。

4) 针对空速为 $6\,000\text{ h}^{-1}$ 、水蒸气体积分数为 12%~15% 的实际烧结烟气, M3 的催化效率可长时间(大于 720 h)稳定在 86% 以上。

参考文献:

- [1] 张旭, 彭思嘉, 杨雅淇, 等. CeO_2 负载 Co 或 Mn 棒状复合材料对 CO 的催化氧化[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(10): 2221–2232.
ZHANG Xu, PENG Sijia, YANG Yaqi, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(10): 2221–2232.
- [2] SUBHASHISH D, CHANDRA D G, DEVENDRA M, et al. Ambient temperature complete oxidation of carbon monoxide using hopcalite catalysts for fire escape mask applications[J]. Adv Compos Hybrid Mater, 2019, 2(3): 501–519.
- [3] LI Y N, GAN L, SI R. Effect of tungsten oxide on ceria nanorods to support copper species as CO oxidation catalysts[J]. J Rare Earths, 2021, 39(1): 43–50.
- [4] GUAN H L, CHEN Y, RUAN C Y, et al. Versatile application of wet-oxidation for ambient CO abatement over $\text{Fe}(\text{OH})_x$ supported subnanometer platinum group metal catalysts[J]. Chin J Catal, 2020, 41(4): 613–621.
- [5] TANG W X, LU X X, LIU F Y, et al. Ceria-based nanoflake arrays integrated on 3D cordierite honeycombs for efficient low-temperature diesel oxidation catalyst[J]. Appl Catal B, 2019, 245: 623–634.
- [6] 李继超. 泡沫金属基结构型催化剂上甲烷催化燃烧性能研究[D]. 华南理工大学, 2012.
LI Jichao. Catalytic Combustion of Methane on Structural Catalysts Supported on Metal Foams (in Chinese, dissertation). Guangdong: South China University of Technology, 2012.
- [7] 刘一鸣, 刘华彦, 张泽凯, 等. 原位水热合成法制备 ZSM-5/堇青石整体式催化剂[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(7): 926–933.
LIU Yiming, LIU Huayan, ZHANG Zekai, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(7): 926–933.
- [8] XIAO B, ZHAO K F, ZHANG L, et al. A green and facile synthesis of Co_3O_4 monolithic catalyst with enhanced total oxidation of propane performance[J]. Catal Commun, 2018, 116: 1–4.
- [9] XUE T S, LI R, GAO Y S, et al. Iron mesh-supported vertically aligned Co-Fe layered double oxide as a novel monolithic catalyst for catalytic oxidation of toluene[J]. Chem Eng J, 2020, 384(C): 123284–123284.
- [10] KUCHARCZYK B. Catalytic oxidation of carbon monoxide on Pd-Containing LaMnO_3 perovskites[J]. Catal Lett, 2015, 145(6): 1237–1245.
- [11] WU D F, KONG S S, ZHANG H. Mechanical stability of monolithic catalysts: Factors affecting washcoat adhesion and cohesion during preparation[J]. Aiche J, 2014, 60(8): 2765–2773.
- [12] DEY S, DHAL G C, MOHAN D, et al. Cobalt doped CuMnOx catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide[J]. Appl Surf Sci, 2018, 441: 303–316.
- [13] LIU Y, GUO Y, PENG H G, et al. Modifying Hopcalite catalyst by SnO_2 addition: An effective way to improve its moisture tolerance and activity for low temperature CO oxidation[J]. Appl Catal A-Gen, 2016, 525: 204–214.
- [14] MYTAREVA A I, BOKAREV D A, KRIVORUCHENKO D S, et al. Improvement of low-temperature activity of febeta monolith catalyst in NH_3 -SCR of NO_x [J]. Top Catal, 2019, 62(1-4): 86–92.
- [15] GAO X C, ZHAO Y J, WANG S P, et al. A Pd-Fe/ α - Al_2O_3 /cordierite monolithic catalyst for CO coupling to oxalate[J]. Chem Eng Sci, 2011, 66(15): 3513–3522.
- [16] 吴勇, 周明明, 岳海荣. 醋酸甲酯加氢制乙醇整体式 Cu-SiO₂/cordierite 催化剂的制备与性能研究[J]. 应用化工, 2017, 46(2): 208–212.
WU Yong, ZHOU Mingming, YUE Hairong. Appl Chem Ind(in Chinese), 2017, 46(2): 208–212.
- [17] KONDRAT S A, DAVIES T E, ZU Z L, et al. The effect of heat treatment on phase formation of copper manganese oxide: Influence on catalytic activity for ambient temperature carbon monoxide oxidation[J]. J Catal, 2011, 281(2): 279–289.
- [18] CLARKE T J, KONDRAT S A, TAYLOR S H. Total oxidation of naphthalene using copper manganese oxide catalysts[J]. Catal Today, 2015, 258: 610–615.
- [19] 刘晓芳, 张枫, 孙华君, 等. Zn^{2+} 固溶堇青石体系的结构与红外辐射特性[J]. 功能材料, 2003(1): 88–90.
LIU Xiaofang, ZHANG Feng, SUN Huajun, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2003(1): 88–90.
- [20] LI X, LI Q, LI W, et al. Enhancement of SCR performance of monolithic Mn-Ce/ Al_2O_3 /cordierite catalysts by using modified deposition precipitation method[J]. Asia-Pac J Chem Eng, 2019, 14(4): 2318.
- [21] YUAN R, JIANG Z, WANG Z, et al. Hierarchical MnO_2 nanoflowers blooming on 3D nickel foam: A novel micro-macro catalyst for peroxymonosulfate activation[J]. J Colloid Interf Sci, 2020, 571: 142–154.
- [22] WEI L, CUI S P, GUO H X, et al. The mechanism of the deactivation of $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst for low-temperature SCR of NO[J]. Appl Surf Sci, 2019, 483: 391–398.
- [23] FRIKHA K, LIMOUSY L, BOUAZIZ J, et al. Binary oxides prepared by microwave-assisted solution combustion: synthesis, characterization and catalytic activity[J]. Materials, 2019, 12(6): 910.
- [24] SUN J F, ZHANG L, GE C Y, et al. Comparative study on the catalytic CO oxidation properties of CuO/CeO_2 catalysts prepared by solid state and wet impregnation[J]. Chin J Catal, 2014, 35(8): 1347–1358.
- [25] LIU P, WEI G L, HE H P, et al. The catalytic oxidation of formaldehyde over palygorskite-supported copper and manganese oxides: Catalytic deactivation and regeneration[J]. Appl Surf Sci, 2018, 464: 287–293.
- [26] RAMESH K, CHEN L W, CHEN F X, et al. Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO , Mn_2O_3 and MnO_2 catalysts[J]. Catal Today, 2008, 131(1–4): 477–482.
- [27] SHIKINA N V, YASHNIK S A, GAVRILOVA A A, et al. Effect of glycine addition on physicochemical and catalytic properties of Mn, Mn-La and Mn-Ce monolithic catalysts prepared by solution combustion synthesis[J]. Catal Lett, 2019, 149(9): 2535–2551.

- [28] WANG S, YAN L H, ZHAO Y S, et al. Honeycomb porous carbon frameworks from wheat flour as supports for $\text{Cu}_x\text{O}-\text{CeO}_2$ monolithic catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 464: 294–300.
- [29] JIANG X D, XU W C, LAI S F, et al. Integral structured Co–Mn composite oxides grown on interconnected Ni foam for catalytic toluene oxidation[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(12): 6533–6541.
- [30] ZHANG C H, WANG C, HUA W C, et al. Relationship between catalytic deactivation and physicochemical properties of LaMnO_3 perovskite catalyst during catalytic oxidation of vinyl chloride[J]. *Appl Catal B*, 2016, 186: 173–183.
- [31] MITRA B, KUNZRU D. Washcoating of different zeolites on cordierite monoliths[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(1): 64–70.
- [32] 张磊, 王胜, 汪明哲, 等. $\text{CoMnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ /monolith整体催化剂的制备及其催化臭氧分解性能[J]. *工业催化*, 2020, 28(1): 17–23.
ZHANG Lei, WANG Sheng, WANG Mingzhe, et al. *Ind Catal (in Chinese)*, 2020, 28(1): 17–23.
- [33] YAO X M, TAN S H, ZHANG X Y, et al. Low-temperature sintering of SiC reticulated porous ceramics with $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ additives as sintering aids[J]. *J Mater Sci*. 2007, 42(13): 4960–4966.
- [34] VERGUNST T, KAPTEIJN F, MOULIJN J A. Monolithic catalysts — non-uniform active phase distribution by impregnation[J]. *Appl Catal A-GEN*, 2001, 213(2): 179–187.
- [35] RITCHIE Robert O. and LIU Dong. *Introduction to Fracture Mechanics*[M]. Elsevier Inc, 2021: 101–130.
- [36] WU D F, ZHANG H. Mechanical stability of monolithic catalysts: scattering of washcoat adhesion and failure mechanism of active material[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(41): 14713–14721.
- [37] ISIK A, OZDEMIR M, DOYMAZ I. Investigation of microwave drying on quality attributes, sensory properties and surface structure of bee pollen grains by scanning electron microscopy[J]. *Brazil J Chem Eng*, 2021, 38: 177–188.
- [38] 刘鹏飞, 娄晓荣, 何凯, 等. 表面活性剂对Fe–Mn/ZSM-5/CC整体式催化剂结构及 NO_x 催化还原性能的影响[J]. *分子催化*, 2014, 28(3): 227–233.
LIU Pengfei, LOU Xiaorong, HE Kai, et al. *J Mol Catal (in Chinese)*, 2014, 28(3): 227–233.
- [39] ZHAN L X, YANG Y, LI W, et al. Drying kinetics and mechanical properties of low temperature microwave dried cashmere fibers[J]. *Text Res J*, 2020, 90(23–24): 004051752092936.
- [40] AGRAFIOTIS C, TSETSEKOU A, EKONOMAKOU A. The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs[J]. *J Mater Sci Lett*, 1999, 18(17): 1421–1424.
- [41] QI J Z, SUN Y P, XIE Z L, et al. Development of Cu foam-based Ni catalyst for solar thermal reforming of methane with carbon dioxide[J]. *J Energy Chem*, 2015, 24(6): 786–793.
- [42] DEY S, DHAL G C, MOHAN D, et al. Low-temperature complete oxidation of CO over various manganese oxide catalysts[J]. *Atmospheric Pollut Res*, 2018, 9(4): 755–763.
- [43] GUO Z X, DENG Y Z, LI W H, et al. Monolithic Mn/Ce-based catalyst of fibrous ceramic membrane for complete oxidation of benzene[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 456: 594–601.
- [44] MORGAN K, COLE K J, GOGUET A, et al. TAP studies of CO oxidation over CuMnO_x and Au/CuMnO_x catalysts[J]. *J Catal*, 2010, 276(1): 38–48.
- [45] LONG G Y, CHEN M X, LI Y J, et al. One-pot synthesis of monolithic Mn–Ce–Zr ternary mixed oxides catalyst for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *Chem Eng J*, 2019, 360: 964–973.
- [46] ZANG M, ZHAO C C, WANG Y W, et al. Low temperature catalytic combustion of toluene over three-dimensionally ordered $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ /cordierite catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 483: 355–362.
- [47] CAO C M, XING L L, YANG Y X, et al. Diesel soot elimination over potassium-promoted Co_3O_4 nanowires monolithic catalysts under gravitation contact mode[J]. *Appl Catal B*, 2017, 218: 32–45.
- [48] LIN J, GUO Y F, LI C H, et al. A Comparative study of supported and bulk Cu–Mn–Ce composite oxide catalysts for low-temperature CO oxidation[J]. *Catal Lett*, 2018, 148(8): 2348–2358.
- [49] 周昊, 成毅, 周明熙, 倪玉国. Pt涂层蜂窝金属和Ce改性 Fe_2O_3 催化CO的性能对比[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(1): 70–77.
ZHOU Hao, CHENG Yi, ZHOU Mingxi, et al. *Chin J Eng(in Chinese)*, 2020, 42(1): 70–77.
- [50] XU X L, SUN X F, HAN H, et al. Improving water tolerance of Co_3O_4 by SnO_2 addition for CO oxidation[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 355(C): 1254–1260.