

中文引用格式:周露函,姜延航,李旭,等. Cu-Mn 型 CO 催化剂催化氧化特性及其影响因素研究[J]. 中国安全科学学报, 2025, 35(1): 127-136.

英文引用格式:ZHOU Luhan,JIANG Yanhang,LI Xu, et al. Study on catalytic oxidation characteristics and influencing factors of Cu-Mn type CO catalyst[J]. China Safety Science Journal, 2025, 35(1): 127-136.

Cu-Mn 型 CO 催化剂催化氧化特性 及其影响因素研究*

周露函¹讲师, 姜延航^{**2}, 李旭³, 孙亚胜男³讲师, 王丽新⁴

(1 铜仁职业技术学院 工学院, 贵州 铜仁 554300; 2 国能神东煤炭集团 补连塔煤矿, 内蒙古 鄂尔多斯 017209; 3 辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 葫芦岛 125000; 4 北京建筑材料检验研究院股份有限公司, 北京 100041)

中图分类号: X936; TD712

文献标志码: A

DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2025.01.0309

【摘要】 为探究不同金属掺杂和沉淀温度对 Cu-Mn 型催化剂催化氧化 CO 性能的影响, 首先采用共沉淀法制备 Cu-Mn 型 CO 催化剂, 利用自主搭建的试验平台, 测试分析不同金属掺杂和沉淀温度条件下 Cu-Mn 型 CO 催化剂催化氧化 CO 特性; 然后通过全自动物理吸附仪和 X 射线衍射(XRD) 分析仪获得催化剂的孔隙特征参数和表面晶型结构, 采用原位漫反射红外光谱技术展示催化剂催化氧化 CO 的反应过程, 并介绍催化剂在煤矿井下的应用前景。研究表明: 试验测试时间内(80 s 以内), 随着反应时间的增加, CO 体积分数表现为逐渐减小、缓慢增加后趋于平缓的变化特征, 反应的 CO 物质的量逐渐增加。催化剂催化氧化 CO 效果越好, 其比表面积越大, 平均孔径越小, 总孔隙越大。当掺杂金属分别为 Sn、Fe 和 Ce 时, 3 种催化剂的催化氧化 CO 特性强弱由大到小为: $\text{CuMnO}_x\text{-Ce} > \text{CuMnO}_x\text{-Sn} > \text{CuMnO}_x\text{-Fe}$, 参与反应的 CO 物质的量分别为 0.015 3、0.009 3 和 0.020 3 mol, CO 消除效率分别为 61%、47% 和 77%。沉淀温度为 70 °C 时, 催化剂的晶核数量要明显高于沉淀温度为 60 和 80 °C, 当沉淀温度分别为 60、70 和 80 °C 时, 3 种催化剂的催化氧化 CO 特性强弱由大到小为: $\text{CuMnO}_x\text{-Ce-70} > \text{CuMnO}_x\text{-Ce-80} > \text{CuMnO}_x\text{-Ce-60}$, 参与反应的 CO 物质的量分别为 0.019 45、0.020 3 和 0.019 8 mol, CO 消除速率分别为 74%、77% 和 75%。含有丰富的表面氧空位是提高 CO 氧化反应和催化氧化性能的关键因素, CeO_2 的存在有助于含碳物种的形成、氧活化和迁移。

【关键词】 Cu-Mn 型 CO 催化剂; 催化氧化特性; 金属掺杂; 沉淀温度; CO 体积分数

Study on catalytic oxidation characteristics and influencing factors of Cu-Mn type CO catalyst

ZHOU Luhan¹, JIANG Yanhang², LI Xu³, SUN Yashengnan³, WANG Lixin⁴

(1 School of Engineering, Tongren Polytechnic College, Tongren Guizhou 554300, China;

2 Bulianta Coal Mine, CHN Energy Shendong Coal Group Co., Ltd., Ordos Inner Mongolia 017209, China;

3 School of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Huludao Liaoning 125000, China;

4 Beijing Building Materials Testing Academy Co., Ltd., Beijing, 100041, China)

* 文章编号: 1003-3033(2025)01-0127-10; 收稿日期: 2024-07-21; 修稿日期: 2024-10-22

** 通信作者: 姜延航(1996—), 男, 辽宁凤城人, 工学硕士, 从事采矿及“一通三防”等方面的工作。E-mail: 1205068586@qq.com。

Abstract: In order to study the effect of different metal doping and precipitation temperatures on the catalytic oxidation of CO by Cu-Mn type catalyst, the co-precipitation method was used to prepare Cu-Mn type CO catalyst, and the catalytic oxidation of CO by Cu-Mn type CO catalyst under different metal doping and precipitation temperatures was tested and analyzed. The pore characteristics and surface crystal structure of the catalyst were obtained by automatic physical adsorption analyzer and X-ray diffraction (XRD). The reaction process of catalytic oxidation of CO was revealed by in-situ diffuse reflection infrared spectroscopy, and the potential application of the catalyst in coal mines was introduced. The results show that during the test time (within 80 s), with the increase of reaction time, the volume fraction of CO gradually decreased, slowly increased and then tended to be flat, and the amount of reactive CO substance gradually increased. The better the catalytic oxidation of CO, the larger the specific surface area, the smaller the average pore size and the larger the total pore volume. When the doped metals are Sn, Fe and Ce, the catalytic oxidation characteristics of the three catalysts are as follows: $\text{CuMnO}_x\text{-Ce} > \text{CuMnO}_x\text{-Sn} > \text{CuMnO}_x\text{-Fe}$, the amount of CO involved in the reaction was 0.015 3, 0.009 3 and 0.020 3 mol, and the removal efficiency of CO was 61%, 47% and 77%, respectively. When the precipitation temperature is 70 °C, the number of crystal nuclei of the catalyst is significantly higher than that of the precipitation temperature is 60 and 80 °C. When the precipitation temperature is 60, 70 and 80 °C respectively, the catalytic oxidation characteristics of the three catalysts are as follows: $\text{CuMnO}_x\text{-Ce-70} > \text{CuMnO}_x\text{-Ce-80} > \text{CuMnO}_x\text{-Ce-60}$, the amount of CO involved in the reaction was 0.019 45, 0.020 3 and 0.019 8 mol, and the elimination rates of CO were 74%, 77% and 75%, respectively. Abundant surface oxygen vacancy is the key factor to improve the performance of CO oxidation reaction and catalytic oxidation. The presence of CeO_2 contributes to the formation, oxygen activation and migration of carbon-containing species.

Keywords: Cu-Mn type CO catalyst; catalytic oxidation characteristic; metal doping; precipitation temperature; CO volume fraction

0 引言

2022年我国煤炭资源占能源消费总量比例高达56.2%,煤炭能源需求仍旧不减。随着开采强度持续增加和作业深度不断加深,煤层赋存及地质条件复杂化,导致安全隐患愈来愈多。煤矿井下作业环境是相对封闭的空间,通风较差区域、瓦斯或煤尘爆炸、火灾以及采掘工作面的爆破作业均会导致CO积累超标,威胁作业人员的生命安全。被吸入人体的CO会与血红蛋白相结合形成稳定的复合物,减弱血红蛋白运输 O_2 的能力,CO对人体的危害程度取决于空气中CO体积分数和与人的接触时间^[1]。空气中CO体积分数为0.005%时,人最大承受时限为8h;若体积分数达到0.02%时,吸入2~3h轻微头疼和乏力,达到0.065%~0.07%时,严重威胁生命安全。因此,有效消除井下空气中CO,显著降低CO体积分数,对确保人员生命安全及安全生产绿色发展具有重要意义。

目前,应用于CO氧化的催化剂主要有贵金属(Pd, Au, Pt, Ag等组成)和非贵金属(Cu, Mn, Ce,

Co, Cr, Sn等组成)2种类型。在贵金属催化剂的研究中, CIMINO等^[2]制备了Pt纳米级颗粒CO催化剂,其表面又包裹了一层 CeO_2 ,这样催化氧化CO的活性显著提高了,且增强了Pt催化氧化的稳定性。胡嘉^[3]制备了Pd/ MnO_x (OMS-2, MnO_2 , Mn_3O_4 和 Mn_2O_3)催化剂,发现CO催化氧化活性由大到小分别为: Pd/OMS-2、Pd/ MnO_2 、Pd/ Mn_2O_3 、Pd/ Mn_3O_4 ,通过表征分析得出更大的比表面积和更多的晶格氧是提高CO催化剂活性的2个重要因素。黄志超等^[4]采用浸渍和还原2种方法制备了负载型Pd/ Al_2O_3 催化剂,分析了不同Pd金属含量条件下CO催化剂的催化氧化特性,结果表明:催化剂对CO的催化氧化特性随Pd负载量(质量分数为0.2%~0.5%)的增加而增强。GULYAEV等^[5]合成了掺杂型Pd-Ce复合催化剂,发现复合催化剂催化氧化CO效果较好,并具有在室温下氧化CO的能力。多组分的贵金属催化剂与单组分催化剂相比,具有更丰富的结构以及更高的活性。柯国洲^[6]采用共浸渍法制备了 $\text{Au}_x\text{Ag}_{8-x}/\text{SBA-15}$ 催化剂,研究了Au/Ag摩尔比、煅烧温度、还原温度和颗粒粒径等

因素对催化剂活性的影响。YEN Chunwan 等^[7] 制备了一种负载在介孔硅载体上的新型 Au-Ag 双金属纳米催化剂,其具有较高的活性和稳定性,且在潮湿环境下不失活。在非贵金属催化剂的研究中,MOBINI 等^[8] 研究了载体和活性物质含量对 CO 氧化过程的影响,制备了负载在 ZrO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 上的 MnO_x 催化剂,结果表明: Mn/CeO_2 催化剂虽然比表面积较小,但其却具有最高的活性。SUN Yashengnan 等^[9] 采用沉淀法研究了 CO 体积分数、烘干温度及混合气体中 O_2 体积分数对 Cu-Mn 催化剂催化氧化 CO 性能的影响。陈然等^[10] 采用共沉淀法制备了 Fe-Ce 催化剂,发现加入 Ce 后提高了比表面积, Fe_2O_3 的催化剂活性增强,转化率在低温下达到 90%。申宏鹏等^[11] 制备了 $CuO-CeO_2/MO_x-Al_2O_3$ 催化剂,发现当 CeO_2 添加量为 15% 时,催化剂表面 CuO 分散度较高,催化剂的催化氧化特性显著提高。刘小元^[12] 制备了立方块状、棒状以及形状不规则的 CeO_2 纳米晶,研究了形貌、尺寸和比表面积对 CeO_2 纳米晶催化氧化 CO 活性的影响。WANG Beibei^[13] 和 DEY^[14] 等分别以 CuO 和 MnO_2 为主要材料而制作了 Cu-Mn 型催化剂,该催化剂因

其价格低廉和原料容易获得,被广泛应用。

国内外学者对 CO 催化剂制备与催化氧化 CO 机制进行了大量研究,取得了丰硕的成果,但关于不同金属掺杂和沉淀温度对 Cu-Mn 型 CO 催化剂催化氧化 CO 性能的影响及催化氧化 CO 反应过程的研究鲜有报道。鉴于此,笔者拟采用共沉淀法制备 Cu-Mn 型 CO 催化剂,研究不同金属掺杂和改变沉淀温度条件下催化剂结构和催化氧化 CO 特性及其影响因素,并介绍催化剂在煤矿井下的应用前景,以为煤矿井下 CO 催化剂的推广应用提供理论依据。

1 Cu-Mn 型 CO 催化剂催化氧化特性

1.1 催化剂制备

采用共沉淀法制备 CO 催化剂,其过程包括沉淀、干燥和煅烧等过程。 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $Mn(NO_3)_2$ 金属盐溶液作为 CO 催化剂的前驱体, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的水溶液中掺杂金属(Sn、Ce 和 Fe)的质量分数都为 20%,水浴温度分别恒定为 60、70 和 80 $^{\circ}C$ 。制备流程如图 1 所示。

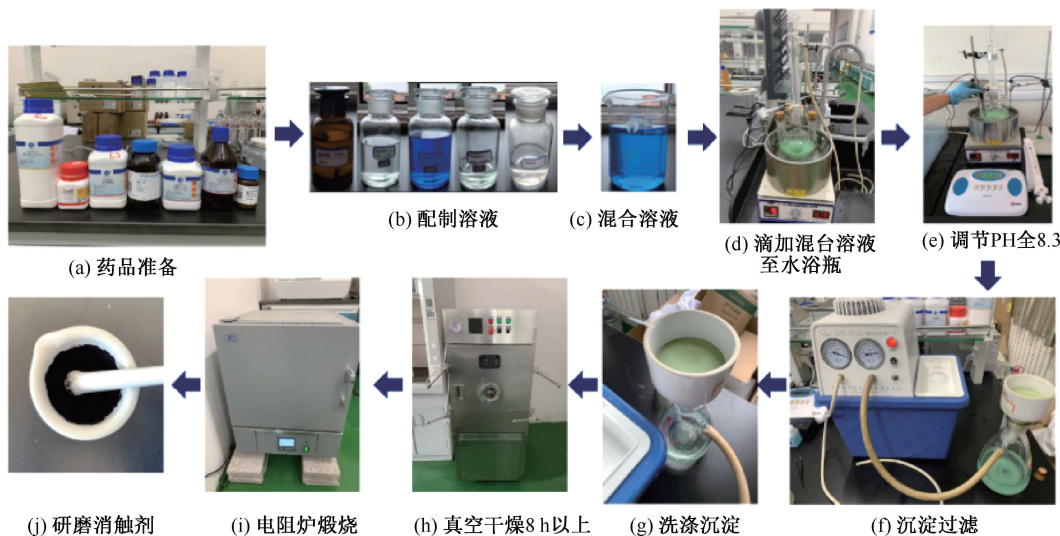


图 1 制备流程

Fig.1 Preparation flow chart

1.2 测试系统

测试系统如图 2 所示,反应气为 CO 和 O_2 , N_2 为平衡气,气体体积比为 $CO : O_2 : N_2 = 1 : 20 : 79$ 。反应釜材质由 304 不锈钢制成,形状为柱状空心管(高度 120 mm,内径 20 mm,外径 27 mm,)。冷凝装置将气体冷却凝结至 $(5 \pm 1) ^{\circ}C$ 并干燥,气体分析仪中包括红外线 CO 传感器,红外线 CO_2 传感器和电

化学 O_2 传感器,气体传感器分辨率为 0.01%,误差为 $\pm 0.1\%$ 。分析完成后将气体排到空气中。

1.3 测试步骤

1) 检查测试系统气密性,通入 N_2 (压力为 0.2 MPa)并维持一定时长,将检漏液涂抹测试系统中所有连接处,均无起泡产生,说明反应系统气密性良好。

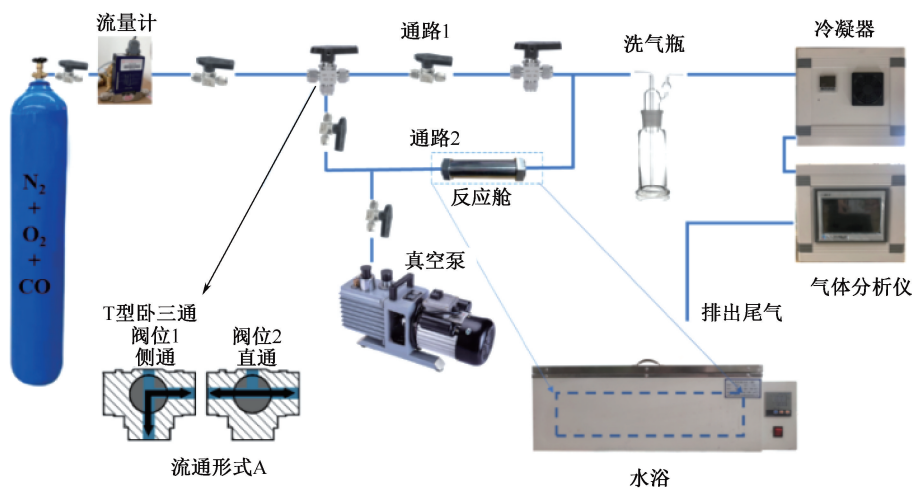


图2 测试系统

Fig. 2 Test system

2) 测试系统检测,将反应釜抽真空后并通入混合气体(CO 、 O_2 、 N_2),控制压力为 0.1013 MPa ,将反应釜温度恒定为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,各气体体积分数未发生变化,因此认为,可忽略 CO 与反应釜本身材质的反应活性影响,以及 CO 和 O_2 在常温下自发进行的反应。

3) 抽真空并放置 CO 催化剂于反应釜中,每次测试所需 CO 催化剂 15 g ,在反应釜前后放置 3 cm 石英棉用来固定样品。

4) 将水浴箱温度设定为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,并维持 1 h 以上,将反应釜放入水浴箱中进行测试,控制质量流量为 80 mL/min 。

5) 调整三通阀阀门,打开气瓶阀门,使气体从通路1直接进入冷凝装置与气体分析仪,待 CO 、 O_2 和 CO_2 读数稳定后,调整三通阀阀门,使气体从通路2进入恒温反应釜进行反应,气体分析仪实时准确记录 CO 、 O_2 、 CO_2 气体体积分数变化。

2 催化氧化特性及影响因素分析

2.1 不同金属掺杂对催化氧化 CO 特性影响

为研究不同金属掺杂对 Cu-Mn 型 CO 催化剂催化氧化 CO 特性的影响,根据金属掺杂不同,催化剂分别命名为 $\text{CuMnO}_x\text{-Sn}$ 、 $\text{CuMnO}_x\text{-Fe}$ 和 $\text{CuMnO}_x\text{-Ce}$,3种催化剂沉淀温度均恒定为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 。不同金属掺杂的催化剂 CO 体积分数和 CO 反应物质的量随时间变化曲线如图3所示。

由图3可知:随着反应时间的增加, CO 体积分数呈现先急剧下降、缓慢增加后趋于平缓的变化趋势,反应的 CO 物质的量则逐渐增加,说明当催化剂

上的晶格氧逐渐被 CO 消耗完之后, CO 被氧化的速度减慢,而此时催化剂则需要从气相中吸收 O_2 来补充氧空位。 CO 混合气体遇到催化剂的短时间内(30 s 以内), CO 体积分数快速下降,说明催化剂在短时间内的可以迅速吸收 CO 气体,催化氧化特性较强。

当掺杂金属分别为 Sn 、 Fe 和 Ce 时,3种不同金属掺杂的催化剂催化氧化特性大小为: $\text{CuMnO}_x\text{-Ce} > \text{CuMnO}_x\text{-Sn} > \text{CuMnO}_x\text{-Fe}$, CO 体积分数降到最低点的时刻分别为 26 、 22 和 31 s ,此时 CO 体积分数分别为 0.18% 、 0.12% 和 0.1% , CO 消除效率分别为 82% 、 88% 和 90% 。随着反应时间增加,催化剂表面晶格氧逐渐被消耗,催化剂表面晶格氧消耗完全时(即 CO 体积分数为最小值时),3种催化剂 CO 消除量相差不大,因为3种催化剂均为 Cu-Mn 催化剂为基础,表面晶格氧的位数差别很小。但随着反应时间的继续增加,就体现出了不同金属掺杂合成的催化剂特性不同,其中吸收 O_2 最快达到平衡为 $\text{CuMnO}_x\text{-Ce}$,掺杂金属 Fe 的催化剂失效时间较快,在 60 s 时就已经失活。待 CO 体积分数趋于稳定后, CO 体积分数分别为 0.39% 、 0.53% 和 0.23% , CO 消除效率分别稳定在 61% 、 47% 和 77% 左右, $\text{CuMnO}_x\text{-Ce}$ 催化氧化效果较好,此时反应的 CO 物质的量分别为 0.0153 、 0.0093 和 0.0203 mol 。

采用全自动物理吸附仪对催化剂进行表面 N_2 吸附测试,分析催化剂的孔隙特征。采用 BET 方程计算催化剂的比表面积,采用 BJH 法根据吸附分支来计算孔径分布,以 $dV/d\log(D)$ 作图。不同金属掺杂时催化剂的 N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布如

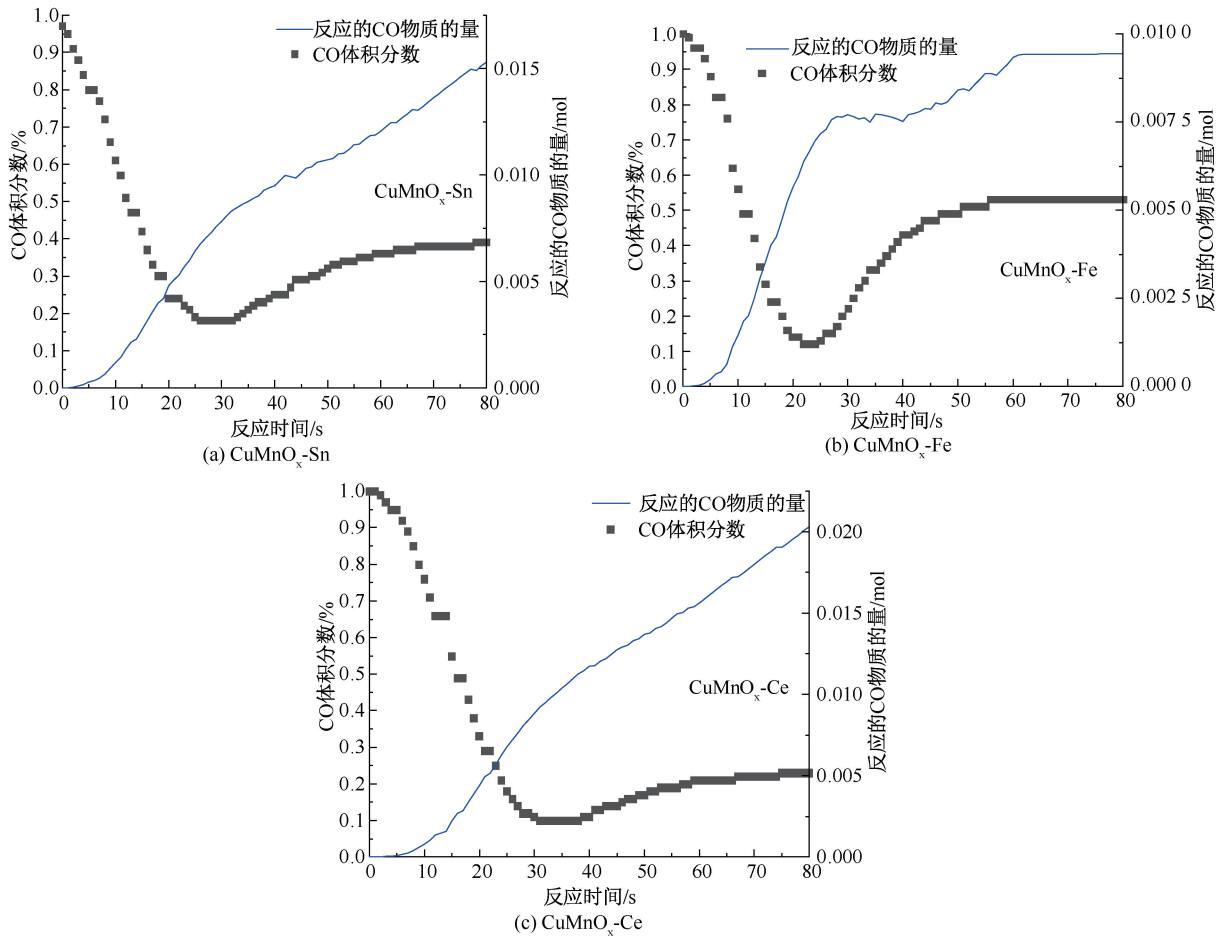


图 3 不同金属掺杂时 CO 体积分数和物质的量变化

Fig. 3 The curves of CO volume fraction and substance quantity change when different metals are doped

图 4 所示,其孔隙特征见表 1。

表 1 不同金属掺杂时孔隙特征

Table 1 Pore characteristics of catalysts doped with different metals

样品名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CuMnO _x -Sn	86.04	10.88	0.26
CuMnO _x -Fe	58.34	15.49	0.22
CuMnO _x -Ce	88.71	10.32	0.28

由图 4 和表 1 可知:3 种催化剂均属于介孔材料,具有较高的比表面积和孔容,孔隙特征是影响催化剂催化氧化特性的关键性因素,催化剂催化氧化特性越强,其比表面积越大,平均孔径越小,总孔容越大。CuMnO_x-Ce 具有较大的比表面积和孔容,其比表面积分别比 CuMnO_x-Sn 和 CuMnO_x-Fe 增加 2.67 和 30.37 m^2/g 。

采用 XRD 仪对样品进行测定分析,靶材为 Cu 靶,扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。扫描范围 $10 \sim 90^\circ$ 。不同金属掺杂合成的催化剂 XRD 谱图如图 5 所示,由

图 5 可知:试验所制备的 Cu-Mn 型 CO 催化剂,其表面结晶度较高的氧化物主要由 Mn_2O_3 、 Mn_6O_{12} 、CuO 和 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 组成。在掺杂金属后,催化剂的晶相结构并没有明显变化,表明掺杂金属氧化物对 Cu-Mn 型 CO 催化剂的体相组成影响不大,且没有检测到掺杂的不同金属及其衍生物的特征衍射峰,这是因为掺杂的过渡金属氧化物含量很低(质量分数约为 20%),并且在氧化物中高度分散或者被掺入到氧化物的晶格中^[15]。

2.2 不同沉淀温度对催化氧化 CO 特性影响

为研究不同沉淀温度对 Cu-Mn 型 CO 催化剂催化氧化特性的影响,选择催化氧化特性较好的 Cu-Mn-Ce 催化剂进行分析探究,根据沉淀温度不同,催化剂分别命名为 CuMnO_x-Ce-60、CuMnO_x-Ce-70、CuMnO_x-Ce-80。不同沉淀温度的催化剂 CO 体积分数和 CO 反应物质的量随时间变化曲线如图 6 所示。

由图 6 可知:CO 体积分数随反应时间增加呈现先急剧下降、缓慢增加后趋于平缓的变化特征,反应

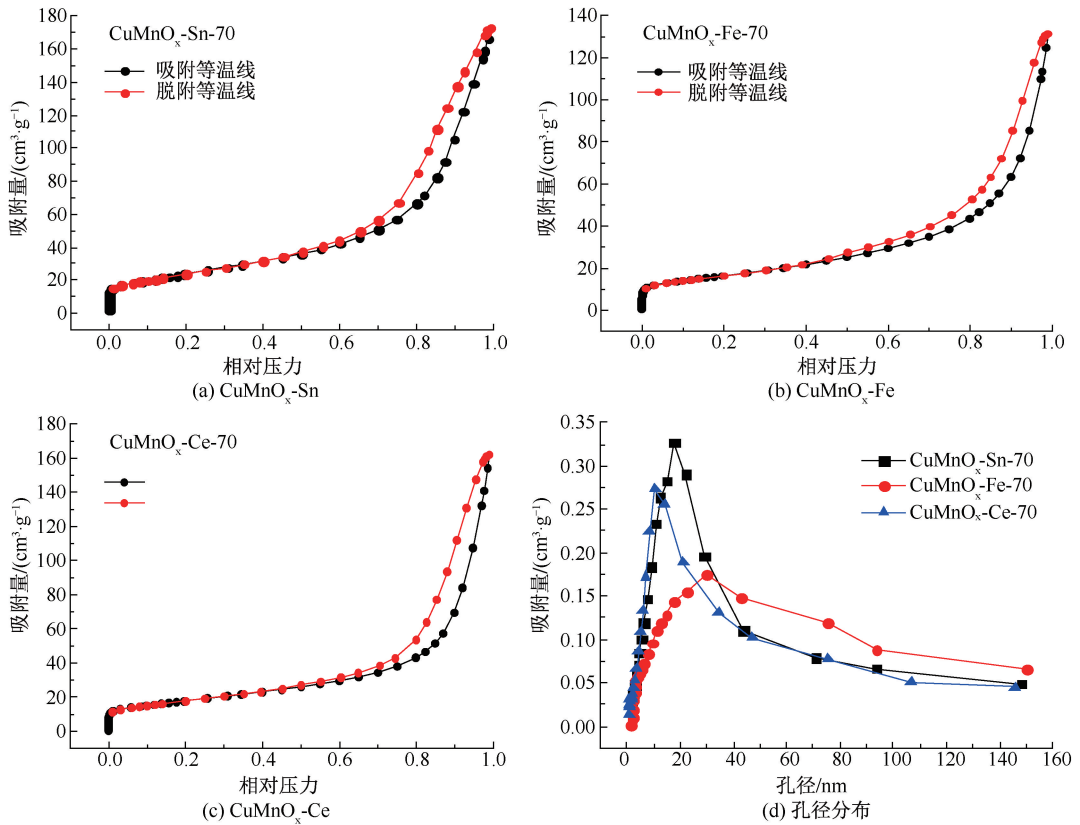


图4 不同金属掺杂时吸附/脱附等温线和孔径分布

Fig. 4 Adsorption/desorption isotherm and pore size distribution of different metal doping

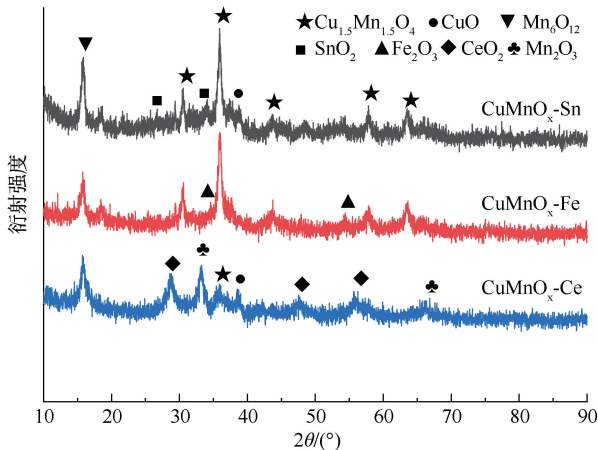


图5 不同金属掺杂时 XRD

Fig. 5 XRD pattern of different metal doping

的 CO 物质的量随反应时间增加而增大。当沉淀温度分别为 60、70 和 80 °C 时, 3 种不同沉淀温度的催化剂催化氧化特性强弱顺序为: $\text{CuMnO}_x\text{-Ce-70} > \text{CuMnO}_x\text{-Ce-80} > \text{CuMnO}_x\text{-Ce-60}$, CO 体积分数降到最低点的时刻差别很小, 分别为 30、31 和 30 s, CO 体积分数均为 0.1%, CO 消除速率均达到 90%, 待 CO 体积分数趋于稳定后, CO 体积分数分别为 0.26%、0.23% 和 0.25%, CO 消除速率分别稳定 74%、77%

和 75% 左右, $\text{CuMnO}_x\text{-Ce-70}$ 反应程度较高, 催化氧化效果较好, 此时反应的 CO 物质的量分别为 0.019 45、0.020 3 和 0.019 8 mol。

$\text{CuMnO}_x\text{-Ce-70}$ 的催化氧化效果优于其余 2 种, 这主要是由于沉淀温度为 60 °C 时, 合成的催化剂晶化程度较低, 形成的大多数是非晶体或无定形态, 而且会影响催化剂的分散度和表面积, 使催化剂的活性中心减少, 这些会对 CO 的吸附和氧化产生阻碍, 进而降低 CO 催化剂催化氧化能力。由于水的沸点限制, 多数沉淀操作都不会超过 80 °C。当沉淀温度为 80 °C 时, 沉淀温度过高, 催化剂表面某些晶型破坏, 分散度降低, 破坏了催化剂的稳定性。不同金属掺杂时催化剂的 N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布如图 7 所示, 其孔隙特征见表 2。

表 2 不同沉淀温度时催化剂孔隙特征

Table 2 Pore characteristics of catalyst at different precipitation temperatures

样品名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{CuMnO}_x\text{-Ce-60}$	68.71	11.01	0.24
$\text{CuMnO}_x\text{-Ce-70}$	88.71	10.32	0.28
$\text{CuMnO}_x\text{-Ce-80}$	72.23	14.82	0.25

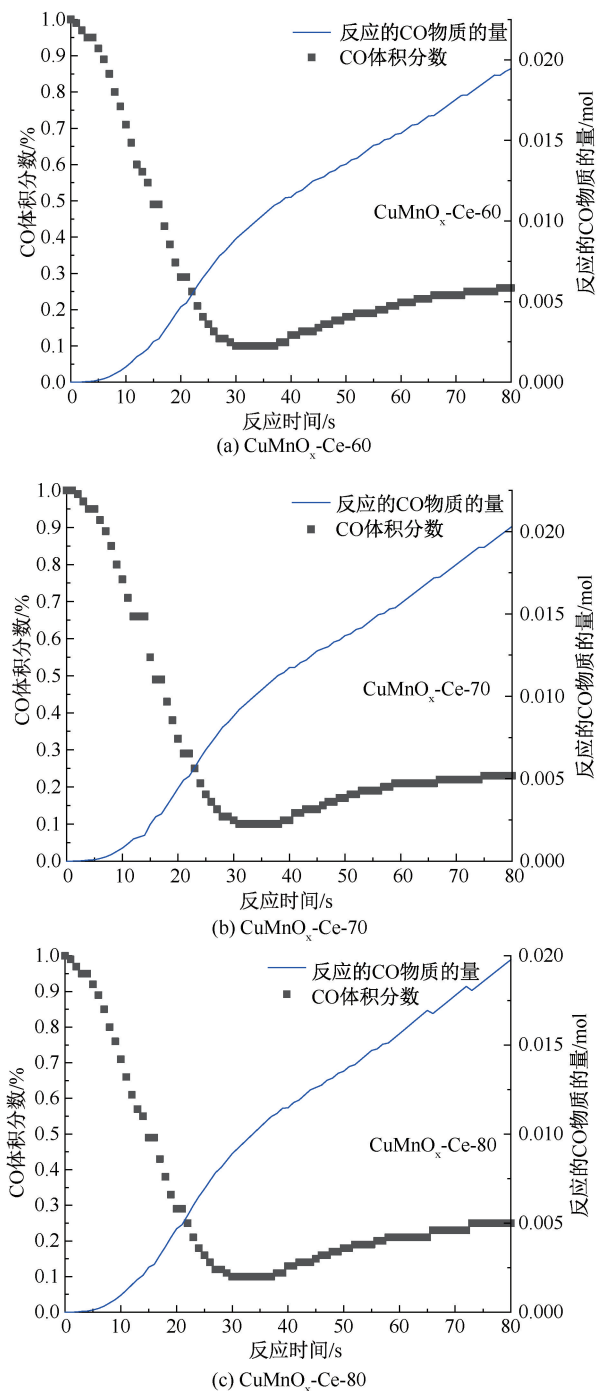


图 6 不同沉淀温度时 CO 体积分数和物质的量变化
Fig. 6 The curves of CO volume fraction and substance amount at different precipitation temperatures

由图 7 和表 2 可知:3 种催化剂均属于介孔材料,沉淀温度为 70℃ 时,比表面积和孔容最大,其余 2 种沉淀温度比表面积和孔容均降低,这可能是由于沉淀温度不同,导致 Cu-Mn 催化剂表面晶核数量和尺寸的不同,从而影响了载体通道的开放程度。

不同沉淀温度合成的催化剂 XRD 谱图如图 8 所示。由图 8 可知:沉淀温度为 70℃ 时,对催化氧

化 CO 起着关键作用的金属氧化物 Mn_2O_3 、CuO 和 $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ 和 CeO_2 等晶核的成长均明显高于沉淀温度为 60 和 80℃ 的晶核数量(谱峰高度)。 CeO_2 为掺杂金属 Ce 后生成的产物,研究发现:掺杂金属 Ce (CeO_2 的引入),可有效提高 Cu 和 Mn 物种在 CeO_2 表面上的分散程度,增强催化剂的储存和释放氧能力,以及提高氧移动能力和催化剂的氧化还原能力^[10-11]。 CeO_2 特有的萤石型结构,使其非常具备做载体的条件,含有高度对称的立方结构和丰富的表面氧空位,不易受水分影响,Ce 的外层电子结构为 $4f^15d^16s^2$,失去电子后 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 存在 2 种稳定价态,通过 2 个离子之间的价态变换展现出优良的储存和释放氧性能,是较佳的储氧体。因此沉淀温度为 70℃ 时更适合于 Cu-Mn 型 CO 催化剂的制备。

3 催化氧化 CO 过程分析

采用原位漫反射红外仪对 $CuMnO_x-Ce-70$ 催化剂表面 CO 氧化反应产生的中间产物进行实时跟踪识别,扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温升至 400℃ 后对样进行完全脱附。连续抽真空并快速降温至 25℃ 后,充入 CO 气体(体积分数为 10%)并密封 30 min,继续抽真空,每隔 3 min 测试一次,实时监测表面官能团随时间变化情况。在 25℃ 时吸附 CO 气体 30 min 后,催化剂表面官能团随时间的变化如图 9 所示。

由图 9 可知:在 $2\,300 \sim 2\,400\text{ cm}^{-1}$ 的位置出现的特征峰代表的是 CO_2 物种。吸附 CO 气体 30 min 后, $2\,113$ 和 $2\,173\text{ cm}^{-1}$ 处观察到气态 CO 吸附的伸缩振动峰,此时 CO 分子被充分吸附在 CO 催化剂表面上,CO 分子主要线性吸附在 CO 催化剂上^[16]。 $1\,000 \sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围内检测出了各种含碳物种,如碳酸氢盐类物种 (HCO_3^-), $1\,300 \sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处为单齿碳酸盐类物种 ($m-CO_3^{2-}$)。单齿碳酸盐类物种和双齿碳酸盐类物种通常是由 CO_2 与催化剂表面晶格氧离子作用形成的。 $1\,361$ 和 $1\,556\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰分别为双齿碳酸盐 ($b-CO_3^{2-}$) 对称与非对称伸缩振动峰。这 2 个伸缩振动峰可以确定催化剂表面在反应过程中产生了碳酸盐和碳酸氢盐。 HCO_3^- 是 CO_2 分子在 Cu-OH 表面上形成的碳酸氢盐。在 $1\,556\text{ cm}^{-1}$ 处的吸附峰也归属于 CO 在 CeO_2 上的吸附, $1\,621\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是 CO 在 CuO- CeO_2 界面上的吸附。当反应时间处于 3~6 min 时, $2\,113$ 和 $2\,173$

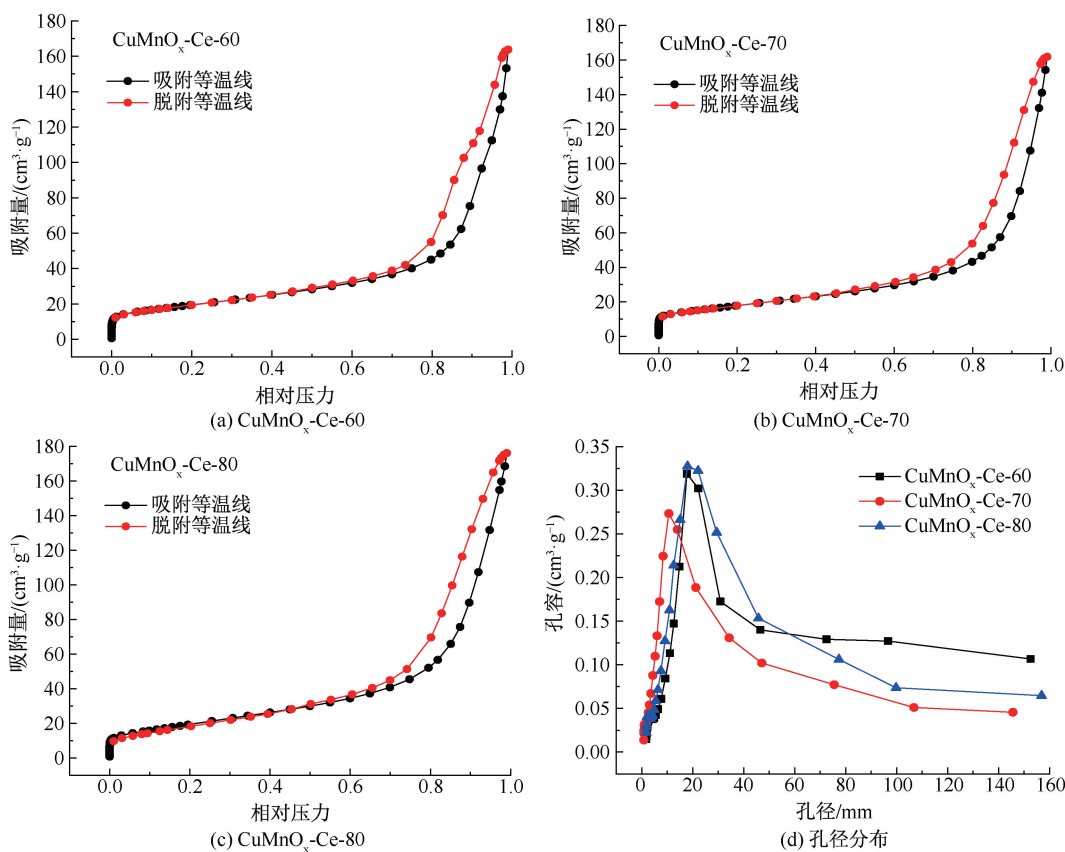


图7 不同沉淀温度时吸附/脱附等温线和孔径分布

Fig. 7 Distribution of adsorption/desorption isotherms and pore sizes at different precipitation temperatures

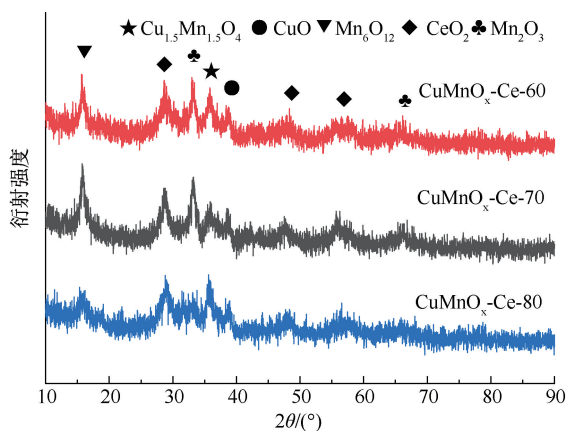


图8 不同沉淀温度时的XRD

Fig. 8 XRD pattern at different precipitation temperatures

cm⁻¹ 的 CO 吸附峰逐渐消失,说明 CO 已经进入反应体系;而 1 361 cm⁻¹ 左右的吸附峰(HCO₃⁻)先少量增加然后略有减少,1 556 和 1 621 cm⁻¹ 范围内的吸附峰(b-CO₃²⁻)基本保持不变,说明 HCO₃⁻物种在少量生成后也发生了分解,而 CO₃²⁻物种分解缓慢。

反应生成的中间产物同时也会被吸附在催化剂表面,影响 CO 和 O₂ 的吸附,降低催化剂的催化氧化特性,阻碍氧化还原反应进行。直到催化剂从气

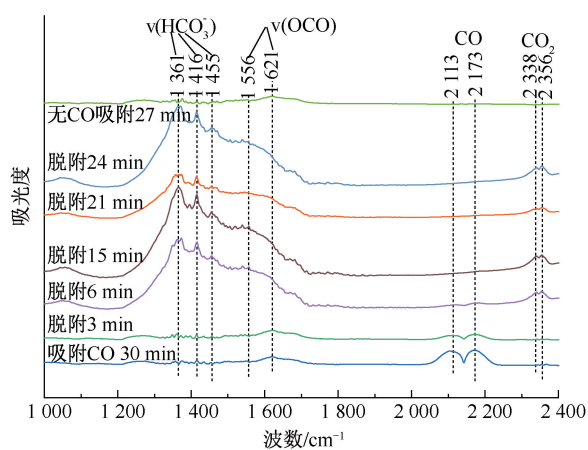


图9 表面官能团变化

Fig. 9 Changes of surface functional groups

相中获得大量的 O₂ 来补充其表面的晶格氧空缺,反应速率再次加快。由图 9 可看出,从脱附 3~15 min 可以看出反应速率一直上升,但脱附 15~21 min 时发生了抑制作用,导致中间产物含量下降,从而反应速率下降。随着从气相中吸附大量的 O₂ 来持续补给反应表面的晶格氧空缺(脱附 21~24 min),反应速率逐渐增大,最后 27 min 反应完全无中间产物生成反应结束。

CuMnO_x-Ce-70 表面上 CeO₂ 催化氧化 CO 反应途径如图 10 所示。①CO 分子吸附在金属位点上;②气相中的 O₂ 被金属氧化物的氧空位吸附,同时由于催化剂表面吸附的氧原子与相邻金属之间的相互作用,活化的氧原子能够迁移到界面位置;③吸附在金属位点上的 CO 被相邻的晶格氧原子迅速氧化,形成各种含碳物种(碳酸盐类或碳酸氢盐类),最后慢慢分解为气态 CO₂。掺杂金属 Ce 后的 CuMnO_x-Ce 催化剂具有丰富的表面氧空位,Ce 在其表面形成的 CeO₂ 可促进各种含碳物种(碳酸盐类或碳酸氢盐类)形成,提高 Cu 和 Mn 物种在 CeO₂ 表面上的分散程度,从而促进了氧活化和迁移,促进了 CO 氧化反应和提高了催化氧化 CO 性能。

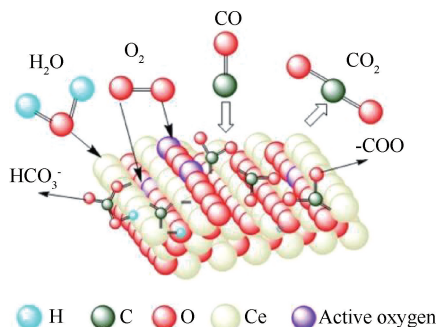


图 10 催化氧化 CO 过程

Fig. 10 Schematic diagram of the catalytic oxidation of CO

4 催化剂的应用

在煤矿井下空间利用 CuMnO_x-Ce-70 型 CO 催化剂消除 CO 具有安全无毒、耗氧量低和快速稳定消除的特点。

CuMnO_x-Ce-70 制备、存放及使用后所含成分为 Cu、Mn、Ce 元素的单一金属或复合氧化物,均为安全无毒化合物,不会对人体以及环境造成损害。理论上消除体积分数为 1% 的 CO 需消耗 0.5% 的 O₂ 和生成 1% 的 CO₂,然而催化剂自身具有一定数量的晶格氧,其余部分吸附氧需要从气相空气中的 O₂ 获得,因此耗氧量少。反应过程虽在短时间内导致井下空间的 O₂ 体积分数降低和 CO₂ 体积分数提高,但与 CO 的毒害性相比危害性较小,新鲜风流中 O₂ 持续供给会缓解低氧状态。由图 6 可知:当 CO 体积分数为 1% 时,CuMnO_x-Ce-70 只需 31 s 可将 CO 体积分数从 1% 降到 0.1%。80 s 时 CO 消除速率仍稳定在 77% 左右,说明催化剂具有快速稳定消除的特点。

CO 催化剂在煤矿井下空间使用思路为:与井

下移动式防灭火隔爆装置相似,设计一种自动喷洒装置并悬挂在巷道顶板附近,在喷洒装置上安装 CO 传感器实监测 CO,当监测到 CO 体积分数达到预警浓度时,立即报警并迅速启动冲破催化罐的风口膜片,在泄压时将 CO 催化剂粉末暴露于空气中,以达到快速消除 CO 的目的。

为防止催化剂粉末引起二次爆炸,需将催化剂粉末粒径控制在合理目数。催化剂放置在催化罐中,对其多次抽真空,为消除水分和其他反应气体影响,抽真空后充入干燥惰性气体直至罐内气压介于合理压力区间,由于催化剂催化氧化 CO 时消耗一定量的 O₂ 和生成一定量的 CO₂,为减少 O₂ 消耗和稀释 CO₂,可将气体发生器喷射的气体设计为干燥空气或纯 O₂。

5 结论

1) 通过改变金属掺杂和沉淀温度等影响因素发现:CO 体积分数随反应时间的增加表现为逐渐减小、缓慢增加后趋于平缓的变化特性,反应的 CO 物质的量随反应时间的增加逐渐增大。孔隙特征是影响催化剂催化氧化特性的关键性因素,催化氧化 CO 效果越好,其比表面积越大,平均孔径越小,总孔容越大。

2) 当掺杂金属分别为 Sn、Fe 和 Ce 时,3 种催化剂的催化氧化特性由强到弱顺序为:CuMnO_x-Ce>CuMnO_x-Sn>CuMnO_x-Fe,80 s 测试时间内,参与反应的 CO 物质的量分别为 0.015 3、0.009 3 和 0.020 3 mol;测试结束时,CO 消除效率分别稳定在 61%、47% 和 77% 左右;掺杂金属氧化物对 Cu-Mn 型催化剂的体相组成影响较小。

3) 当沉淀温度分别为 60、70 和 80 °C 时,3 种催化剂的催化氧化特性由强到弱顺序为:CuMnO_x-Ce-70>CuMnO_x-Ce-80>CuMnO_x-Ce-60,参与反应的 CO 物质的量分别为 0.019 45、0.020 3 和 0.019 8 mol,测试结束时,CO 消除速率分别稳定 74%、77% 和 75% 左右;沉淀温度为 60 和 80 °C 时,金属氧化物的晶核成长要明显低于沉淀温度为 70 °C 的晶核数量。

4) 含有丰富的表面氧空位是增强 CO 氧化反应和催化氧化 CO 特性的关键因素,部分中间产物会吸附在催化剂表面上难以脱附,CO 和 O₂ 的吸附也会受到影响。CeO₂ 的存在会促进含碳物种形成、氧活化和迁移。煤矿井下相对湿度较大,催化剂在存放和使用过程中易受水汽影响,导致失活现象发生,因此催化剂耐水性的优化可作为下一步研究内容。

参 考 文 献

- [1] 孙亚胜男. 煤矿井下空间 CO 消融特性及影响机制研究[D]. 阜新:辽宁工程技术大学,2021.
SUN Yashengnan. Research on CO elimination characteristics and influence mechanism in underground coal mine[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2021.
- [2] CIMINO S, LISI L, TOTARELLA G, et al. Highly stable core-shell Pt-CeO₂ nanoparticles electrochemically deposited onto fccr alloy foam reactors for the catalytic oxidation of CO[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 66: 404-410.
- [3] 胡嘉. Pd/Cu 修饰 OMS-2 催化剂低温催化氧化 CO 性能研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2019.
HU Jia. Study on low temperature catalytic oxidation of CO over OMS-2 catalyst modified by Pd/Cu[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [4] 黄志超, 王际童, 马成, 等. 低负载 Pd/Al₂O₃ 催化剂的制备及其对 CO 室温催化性能研究[J]. 工业催化, 2021, 29(2): 33-41.
HUANG Zhichao, WANG Jitong, MA Cheng, et al. Preparation of Pd/Al₂O₃ catalyst with low Pd loading amount for CO oxidation at room temperature[J]. Industrial Catalysis, 2021, 29(2): 33-41.
- [5] GULYAEV R V, SLAVINSKAYA E M, NOVOPASHIN S A, et al. Highly active PdCeO composite catalysts for low-temperature CO oxidation, prepared by plasma-arc synthesis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 132-143.
- [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] YEN Chunwan, LIN Mengliang, WANG Aiqin, et al. CO oxidation catalyzed by Au-Ag bimetallic nanoparticles supported in mesoporous silica [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(41): 17 831-17 839.
- [8] MOBINI S, MESHKANI F, REZAEI M. Supported Mn catalysts and the role of different supports in the catalytic oxidation of carbon monoxide [J]. Chemical Engineering Science, 2019, 197: 37-51.
- [9] SUN Yashengnan, ZHOU Xihua, BAI Gang, et al. Removal of CO generated by a gas explosion using a Cu-Mn elimination agent [J]. ACS Omega, 2021, 6(24): 16 140-16 150.
- [10] 陈然, 高晓亚, 王晶, 等. Ce 改性 Fe₂O₃ 催化剂对 CO 催化氧化的影响[J]. 化工进展, 2017, 36(10): 3 737-3 742.
CHEN Ran, GAO Xiaoya, WANG Jing, et al. Effect of Ce modified Fe₂O₃ catalyst on CO catalytic oxidation[J]. Chemical Progress, 2017, 36(10): 3 737-3 742.
- [11] 申宏鹏, 黄金花, 李磊, 等. CuO-CeO₂/MO_x-Al₂O₃ 催化剂催化 CO 氧化性能的研究[J]. 应用化工, 2020, 49(9): 2 265-2 269.
SHEN Hongpeng, HUANG Jinhua, LI Lei, et al. Study on catalytic performance of CuO-CeO₂/MO_x-Al₂O₃ catalyst in carbon monoxide oxidation [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(9): 2 265-2 269.
- [12] 刘小元. CeO₂ 基催化剂的制备及其 CO 氧化性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2019.
LIU Xiaoyuan. Synthesize of CeO₂-based catalysts and their CO oxidation [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [13] WANG Beibei, ZHANG Hui, XU Wei, et al. Nature of active sites on Cu-CeO₂ catalysts activated by high-temperature thermal aging[J]. ACS Catalysis, American Chemical Society, 2020, 10(21): 12 385-12 392.
- [14] DEY S, DHAL G C, MOHAN D, et al. Cobalt doped CuMnO_x catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide [J]. Applied Surface Science, 2018, 441: 303-316.
- [15] ZHENG Yan'e, LI Kongzhai, WANG Hua, et al. Structure dependence and reaction mechanism of CO oxidation: a model study on macroporous CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2016, 344: 365-377.
- [16] WU Ke, FU Xinpu, YU Wenzhu, et al. Pt-Embedded CuO_x-CeO₂ multicore-shell composites: interfacial redox reaction-directed synthesis and composition-dependent performance for CO oxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(40): 34 172-34 183.