

# 用于低浓度一氧化碳去除的流向变换系统

梁文俊, 李玉泽, 郑川, 马幸, 李坚, 何洪  
(北京工业大学区域大气污染防治北京市重点实验室, 北京 100124)

**摘要:** 为探究将流向变换技术应用于低浓度一氧化碳处理的可行性, 自制了一种整体式催化剂并将其应用于小型流向变换催化燃烧装置. 采用预处理后的堇青石蜂窝陶瓷为支撑体, 改性  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为催化剂载体, 添加 Ce、La 等轻稀土元素作为助剂, 研究制备出性能优良的贵金属 Pd 整体式催化剂. 研究中考察了催化剂预热温度对催化效率的影响及反应系统换向周期、空速等条件对反应系统床层温度的影响. 研究表明: 当催化剂预热温度为 200 °C、换向周期为 8 min、空速为 8 000  $\text{h}^{-1}$ 、一氧化碳初始体积分数为 0.1% 时, 一氧化碳转化率最高可达 90%.

**关键词:** 一氧化碳; 流向变换; 催化燃烧; 整体式催化剂

中图分类号: TE 992.1

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2016)09-1428-07

doi: 10.11936/bjtxb2015070095

## Reverse-flow Reactor in Removal of Lean Carbon Monoxide

LIANG Wenjun, LI Yuze, ZHENG Chuan, MA Xing, LI Jian, HE Hong

(Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The self-made monolithic catalysts in reverse flow catalytic combustion reactor to explore the feasibility of disposing CO in low concentration was put forward in this paper. A efficient noble metal Pd monolithic catalyst supported by the cordierite honeycomb ceramics after pretreatment was prepared with modified  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and light rare earth elements (Ce, La) as auxiliaries. The efficiency of the catalyst in the self-made reactor, the effect of preheated temperature on the monolith catalyst, the effect of the cyclic period and the space velocity on the operation performance of reactor were investigated. Results show that the carbon monoxide conversion efficiency attains 90% when the catalyst preheat temperature is 200 °C, reversing cycle is 8 min, space velocity is 8 000  $\text{h}^{-1}$ , and initial carbon monoxide concentration is 0.1%.

**Key words:** carbon monoxide; reverse flow; catalytic combustion; monolithic catalysts

凡是含碳的物质在不完全燃烧的情况下都可产生一氧化碳气体, 目前在工业上有可能产生大量一氧化碳以致对人造成危害的作业不少于 70 余种, 如: 冶金工业中的炼焦、炼铁、锻冶、铸造和热处理的生产; 化学工业中合成氨、丙酮、光气、甲醇的生产; 矿井放炮、煤矿瓦斯爆炸事故等. 一氧化碳进入人体后, 会结合血红蛋白使人体缺氧, 引起头痛、眩晕等中毒症状, 严重时可导致死亡<sup>[1]</sup>. 目前, 国内外有

一些关于一氧化碳去除技术方面的研究, 如催化氧化法(广泛应用于机动车尾气净化)、深冷分离法(可实现不同沸点气体的分离与净化)、Cosorb 可选择性吸收法以及变温变压吸附法等. 但这些技术手段大都具有操作复杂、处理不彻底等缺陷. 因此, 寻找一种能够简便、高效、彻底地去除一氧化碳的方法就成为当前国内外学者及各研究小组的关注热点. 流向变换催化燃烧法是一种发展迅速、效果显著的

收稿日期: 2015-07-24

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2011AA03A406); 国家自然科学基金资助项目(21307003)

作者简介: 梁文俊(1978—), 男, 副教授, 主要从事大气污染控制理论、技术和工程应用方面的研究, E-mail: liangwenj@bjut.edu.cn

去除气态污染物的技术手段,但目前的应用领域主要集中在低浓度乏风瓦斯以及可挥发性有机物的去除,鲜有将该技术应用于低浓度一氧化碳去除的研究报道。

一氧化碳燃烧热为 280.04 kJ/mol,高热值的特点说明其具有较大的利用价值。但在工业生产中产生的一氧化碳大多数具有浓度低、流量大、体积分数范围广等特点,决定了其绝热温升小,反应放出的热量不足以维持反应持续进行。流向变换蓄热燃烧技术是一种利用周期性的切换进入反应器的气体流向使反应热蓄积在反应器内部,从而使得反应能够在不加外部热源的情况下自热反应<sup>[2]</sup>。在理想状况下,流向变换反应器是一种绝热式固定床,其主体部分由蓄热段—催化段—蓄热段构成,整个反应过程则由预热—催化—蓄热3部分整合而成。另一方面,在流向变换催化反应器中,评价其反应器稳定性的重要参数之一是压损大小,因此,在流向变换系统中多采用直通道的整体式催化剂。堇青石蜂窝陶瓷是由许多狭窄且整齐排列的平行通道构成的蜂窝陶瓷体,因其具有良好的抗热冲击性能、优良的吸附性能以及一定的机械强度而得到广泛的应用,它与多种催化剂活性组分的匹配性良好,因此,是一种优良的催化剂支撑体<sup>[3-5]</sup>。另外,在催化剂活性组分研究方面,许多实验发现轻稀土氧化物的添加可以在一定程度上提高单组分Pd催化剂一氧化碳氧化的催化活性,尤以Ce为最佳,其作为助剂的添加可以极大地降低一氧化碳的转化温度。在众多常用的稀土元素中,助催化活性顺序依次为Ce>La>Sm>Dy<sup>[6]</sup>。催化剂对一氧化碳催化氧化性能与Pd物种的离子化程度密切相关,Pd的离子化程度越大,催化剂的催化性能越高。Wang等的实验结果表明稀土元素中Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和DyO<sub>2</sub>的添加抑制了一氧化碳氧化反应的进行<sup>[7]</sup>。因此,本文中所采用的是CeO<sub>2</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共同作为助剂元素添加以起到改性催化剂作用。

在低浓度一氧化碳的去除研究中,如何在较低温度下保证较高的一氧化碳去除率,并且能够维持流向变换系统的反应平稳进行是该技术能否实际应用于一氧化碳消除的前提和基础。

因此,本文从一氧化碳催化剂和流向变换催化燃烧装置两方面开展系列研究。首先对采用的催化剂进行研究,如通过改性获得较大比表面积的堇青石作为催化剂的支撑体,通过比较不同催化剂的效率确定催化剂的活性组分、最佳焙烧温度以及助剂来确定催化剂的最佳配方。然后,以低浓度一氧化

碳为处理对象开展将流向变换技术应用于一氧化碳催化燃烧中的一系列反应特性研究,如不同催化剂预热温度对反应器床层温度分布的影响,气体空速、换向周期对一氧化碳去除效率、反应器出口温度、压损以及反应器床层温度分布的影响;流向变换系统达到稳态后,反应器催化床层中横向及纵向温度分布状况;切换流向变换周期过程中,一氧化碳催化效率的变化状况。

## 1 实验部分

### 1.1 堇青石改性

配置质量浓度为20%的草酸溶液,将预处理好的堇青石蜂窝陶瓷切片放入其中,在恒温水浴下加热煮沸1h,然后用去离子水洗涤、烘干,得到所需的堇青石蜂窝陶瓷载体。

### 1.2 催化剂制备

1) 将处理后的堇青石放入硅溶胶中浸渍20min,在马弗炉中焙烧,焙烧过程为120℃3h,480℃3h。

2) 将0.72g的PdCl<sub>2</sub>用稀盐酸配置成100mL的稀溶液,加入10gγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、4gCe(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、4gLa(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,稀释至250mL,在超声条件下,50℃水浴加热搅拌3h,得到活性组分溶液。

3) 在超声条件下,将堇青石载体放入活性组分溶液中浸渍涂覆20min,在马弗炉中焙烧,焙烧过程为120℃3h,550℃3h。

### 1.3 载体与催化剂表征

载体比表面积由Gemini V型物理吸附仪测定。

### 1.4 催化剂活性评价测试

实验采用一氧化碳钢瓶气(体积分数为8%的稀释气)和自然空气(空气泵),通过质量流量计调节流量配置体积分数为0.1%的低浓度一氧化碳为进气,反应器为实验室自制的小型流向变换催化燃烧装置,反应器尺寸为φ80mm×700mm,材质为不锈钢,加热方式为内置电阻丝加热,材质为镍铬合金丝,床层温度由温控仪控制,保温方式为真空隔热层。反应器出口气体则通过Testo350烟气分析仪测定分析。催化效率用一氧化碳转化率表示,即

$$\eta = \left(1 - \frac{\varphi_o}{\varphi_i}\right) \times 100\%$$

式中:η为一氧化碳转化率,%;φ<sub>o</sub>为出口一氧化碳质量浓度,%;φ<sub>i</sub>为进口一氧化碳质量浓度,%。

### 1.5 系统床层温度分布状况测定

本实验小型流向变换催化燃烧反应装置内置蜂

窝陶瓷蓄热体和催化剂,其中两端为蓄热体,材质为莫来石;中段为催化段,材质为堇青石.运行前先利用加热装置预热催化剂床层,然后通入固定浓度的一氧化碳配气,通过改变催化剂预热温度、流向变换周期等条件来探究其对反应系统床层温度分布、压损等系统参数的影响.通过内置8根热电偶来测定整个床层温度变化状况,热电偶的具体位置为图1、2中所标示的7、8、9、10、11等测点,其中标示7的两点为床层两端近出口位置;标示8的两点为床层两端蓄热体中心点;标示9的两点为温控仪连接催化剂的接触点;标示10、11的四点为床层催化段上依次均匀分布测点.本实验所采用的小型流向变换催化燃烧装置示意图如图1所示,具体轴向温度测点分布示意图如图2所示.

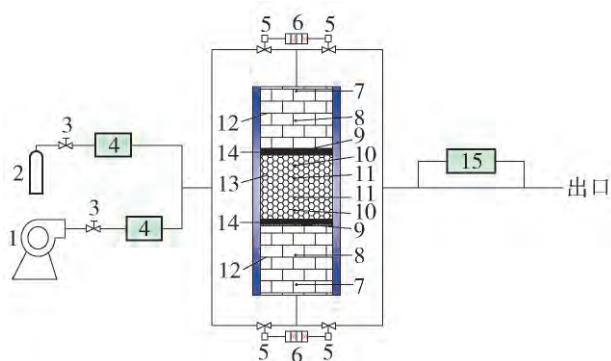


图1 流向变换催化燃烧装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the reverse-flow reactor for the catalytic combustion

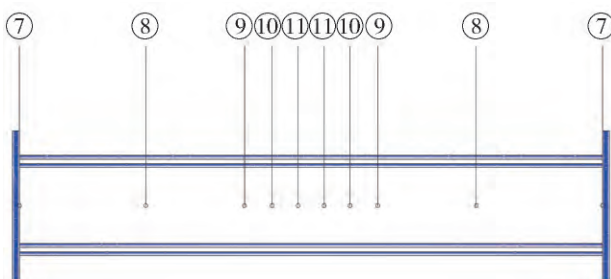


图2 轴向温度测点分布示意图

Fig.2 Schematic diagram of the axial temperature distribution

## 2 结果与讨论

### 2.1 堇青石表面改性对催化剂涂覆的影响

堇青石本身比表面积小,只有大约  $2.24 \text{ m}^2/\text{g}$ ,不利于涂覆.作为催化剂载体,一般都是先对其进行预处理,再将铝溶胶或硅溶胶涂覆到堇青石表面以增大其比表面积,而且涂覆溶胶更有利于催化剂活性组分在载体表面的分散.刘翻艳发现将堇青石载

体置于一定浓度的草酸溶液中,煮沸处理,可以使堇青石的比表面积、孔径孔径明显增大<sup>[8]</sup>.

堇青石表面涂覆溶胶有利于提高催化剂活性组分在载体表面的分散性,从而提高催化剂的效率.铝溶胶是一种应用广泛的活性涂层材料,具有较高的表观黏度.然而实验中发现,在孔径较小的蜂窝陶瓷体的涂覆过程中,高黏度的胶体会造成孔道的堵塞.在烘干焙烧时,过厚的涂层材料更容易破裂和脱落,导致催化剂活性偏低<sup>[9]</sup>.硅溶胶作为一种优良的载体涂层材料,其具有比表面积大、分散性高、黏结性好、成膜温度低、稳定性强等优点.由于其黏度适中,在堇青石蜂窝陶瓷涂覆中,既能与堇青石牢固的结合以在其表面形成薄膜,又不会在蜂窝陶瓷的细微孔道中形成堵塞<sup>[10]</sup>.因此,硅溶胶在催化剂载体涂覆中有很高的利用价值.本文采用了3种溶胶:其一为硅溶胶;其二为以体积比为2:1(铝溶胶:水)稀释后的铝溶胶;其三为以体积比为4:1(铝溶胶:水)稀释后的铝溶胶.将堇青石分别用上述3种溶胶涂覆,然后对其进行比表面积的测定,经比较可看出,经过硅溶胶涂覆的堇青石比表面积高达  $43 \text{ m}^2/\text{g}$ .涂覆体积比为2:1、4:1的铝溶液后,堇青石比表面积分别为  $15.35$ 、 $8.69 \text{ m}^2/\text{g}$ .因此,堇青石涂覆硅溶胶效果较好,和堇青石原样相比增大了20倍,且观察到经过硅溶胶涂覆的堇青石蜂窝陶瓷孔道通透,极少出现堵塞状况,更有利于活性组分的涂覆.本文催化剂制备均选用硅溶胶.最终整体式催化剂的比表面积为  $39.15 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔体积为  $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,孔径约为  $6.14 \text{ nm}$ .

### 2.2 整体式催化剂在不同预热温度下的效率测试

本文考察了催化剂在不同预热温度下的一氧化碳催化效率.实验条件为总进气量  $30 \text{ L}/\text{min}$ ,换向周期为  $8 \text{ min}$ ,一氧化碳初始体积分数为  $0.1\%$ ,空速  $8000 \text{ h}^{-1}$ .结果如图3所示,当催化剂预热温度为  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,一氧化碳转化效率为  $76\%$ .随着温度的升高,一氧化碳转化率有所提高.当催化剂预热温度升至  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,一氧化碳转化率提高至  $88\%$ ,但再将催化剂预热温度提升至  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,一氧化碳转化率为  $90\%$ .提升幅度有所降低.分析原因是当温度在一定范围内时,提升催化剂预热温度,能使催化剂表面的活性位点增加,从而吸附更多的一氧化碳以进行催化氧化反应,因此,表现为提升催化剂预热温度,催化剂的催化转化效率会增加;在催化剂温度提升到一定温度时,催化剂表面活性位点均已基本激活,因此,表现为随着温度的提升,催化剂催化转化

效率提升幅度有所降低<sup>[11]</sup>.

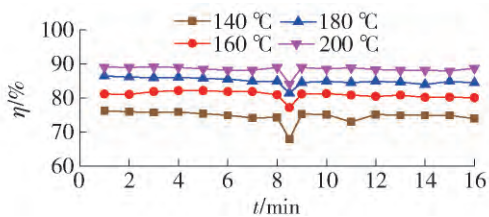


图 3 不同预热温度下催化剂效率

Fig. 3 Catalytic efficiency of different preheating temperature

### 2.3 基于整体式催化剂的一氧化碳流向变换催化燃烧系统的研究

将制备的贵金属整体式催化剂放入自制的流向变换反应装置中,对低浓度一氧化碳流向变换催化燃烧的反应特性进行了实验研究.

#### 2.3.1 催化剂初始预热温度对系统床层温度的影响

图 4~7 给出了不同预热温度(140、160、180、200 °C)下,流向变换反应系统达稳定状态后,在一个完整流向变换周期内,反应床层轴向各点的温度分布曲线,分别表示工况 1~4 条件下的温度分布.工况 1 为一氧化碳体积分数为 0.1%,空速 8 000 h<sup>-1</sup>,气体流量为 30 L/min,床层初始预热温度 140 °C;工况 2 为一氧化碳体积分数为 0.1%,空速 8 000 h<sup>-1</sup>,气体流量为 30 L/min,床层初始预热温度 160 °C;工况 3 为一氧化碳体积分数为 0.1%,空速 8 000 h<sup>-1</sup>,气体流量为 30 L/min,床层初始预热温度 180 °C;工况 4 为一氧化碳体积分数为 0.1%,空速 8 000 h<sup>-1</sup>,气体流量为 30 L/min,床层初始预热温度 200 °C.

对比在不同初始预热温度下的床层温度分布图,可以看出不同催化剂预热温度引起的床层温度

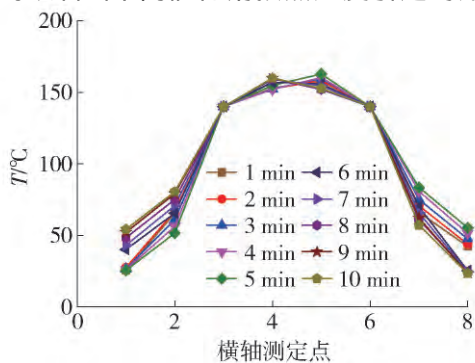


图 4 140 °C 预热温度下床层轴向温度分布

Fig. 4 Axial temperature profiles under the preheated temperature of 140 °C

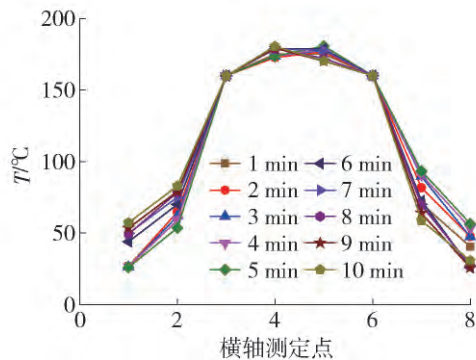


图 5 160 °C 预热温度下床层轴向温度分布

Fig. 5 Axial temperature profiles under the preheated temperature of 160 °C

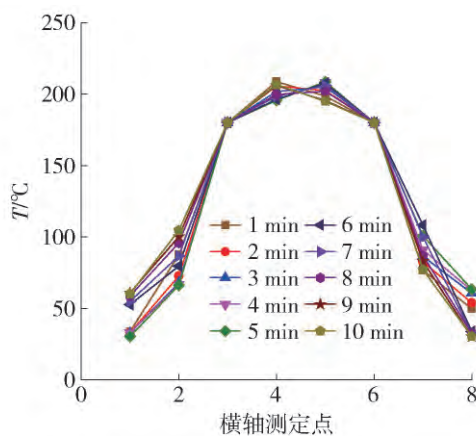


图 6 180 °C 预热温度下床层轴向温度分布

Fig. 6 Axial temperature profiles under the preheated temperature of 180 °C

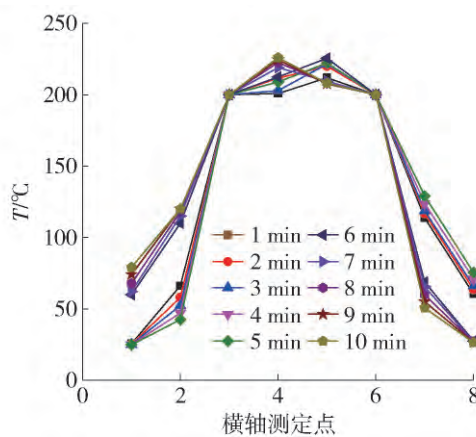


图 7 200 °C 预热温度下床层轴向温度分布

Fig. 7 Axial temperature profiles under the preheated temperature of 200 °C

差异主要体现在温度峰值部分:催化剂预热温度越高,床层温度峰值越高,而且其整个温度分布床层的高温段的纵向高度也会变大,即床层中的高温段由

于定时换向所引起的峰值和低谷的差异会变大. 分析原因, 这是由于催化剂在不同的预热温度下, 系统催化效率不同, 当催化剂预热温度为 140、160、180、200 °C 时, 对应的一氧化碳转化率分别为 76%、82%、88%、90%, 因此, 催化燃烧反应放热所导致的床层温度分布也不同<sup>[12]</sup>.

### 2.3.2 流向变换周期对系统床层出口温度的影响

在流向变换催化燃烧工艺中, 系统床层的两端出口温度是一个很重要的评价参数. 如果系统两端出口温度过高, 则说明在整个流向变换系统中, 每一个完整的换向周期内, 都有一部分热量从床层中被移除, 这意味着流向变换系统并没有能够充分地回收和利用在催化燃烧过程中产生的那部分热量, 可能导致在后续的催化燃烧过程中催化剂温度达不到其预热温度(即为“熄火”状况)而影响其催化效率<sup>[13-15]</sup>. 因此, 需要通过适当地调节换向周期, 使反应器正常工作, 即达到适合的出口温度.

首先, 实验结果证明换向周期的改变对一氧化碳去除效率的影响较小, 如在预热温度为 180 °C, 换向周期为 4 min 时, 一氧化碳去除效率为 87%, 当换向周期增加至 10 min 时, 一氧化碳去除效率为 88% 左右, 基本维持稳定. 因此, 主要考察了反应器在不同周期下的出口温度变化. 当反应器进口一氧化碳初始体积分数为 0.1%, 空速为 8 000 h<sup>-1</sup>, 催化剂预热温度为 180 °C 时, 图 8~11 分别给出了换向周期为 4、6、8、10 min 的反应器两端出口温度变换状况. 从图中可看出, 随着换向周期的增长, 出口温度在逐渐增大. 当换向周期为 4 min 时, 反应器两端出口温度为 47 °C 左右; 当换向周期延长至 10 min 时, 出口温度增至 60 °C 左右. 在工业应用中, 催化燃烧系统的烟气出口温度一般不得大于 60 °C, 因此, 本装置中用流向变换催化燃烧技术去除一氧化碳满足这一要求, 热损失较小, 具有较高的工业应用价值.

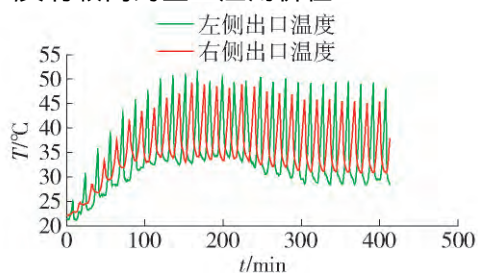


图 8 换向周期为 4 min 时出口温度变化  
Fig. 8 Outlet temperature changes under the cyclic period of 4 min

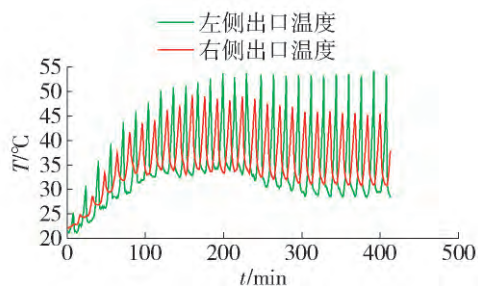


图 9 换向周期为 6 min 时出口温度变化  
Fig. 9 Outlet temperature changes under the cyclic period of 6 min

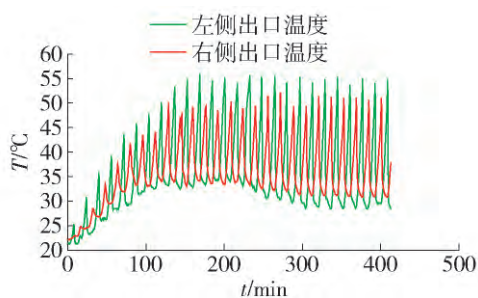


图 10 换向周期为 8 min 时出口温度变化  
Fig. 10 Outlet temperature changes under the cyclic period of 8 min

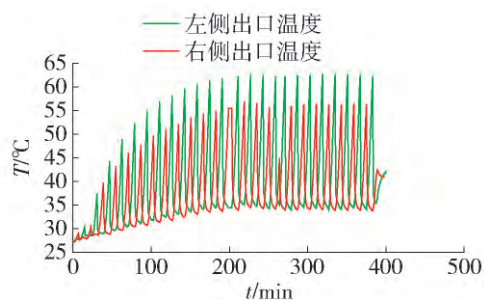


图 11 换向周期为 10 min 时出口温度变化  
Fig. 11 Outlet temperature changes under the cyclic period of 10 min

### 2.3.3 流向变换周期对系统床层催化段温度峰值的影响

流向变换催化燃烧过程中, 催化段温度是该系统的一个核心考察因素, 因为该段温度的高低直接决定了催化剂的催化效率好坏. 在流向变换系统中, 由于其蓄热段—催化段—蓄热段的固定床层特点, 在切换流向瞬间, 前一周期反应器后半段蓄热段所蓄热量由于反向气流的冲击会使得中间催化段温度瞬间升高, 形成一个温度床层分布中的峰值, 因此, 不同流向变换周期所引起的催化段温度峰值大小是考察反应或运行系统是否稳定的一个重要条

件<sup>[16-18]</sup>.

本实验在空速为  $8\ 000\ \text{h}^{-1}$ , 一氧化碳初始体积分数为  $0.1\%$ , 催化剂预热温度为  $160\ ^\circ\text{C}$  的条件下, 图 12~14 分别给出了换向周期为 4、6、8 min 时的催化段温度峰值变化.

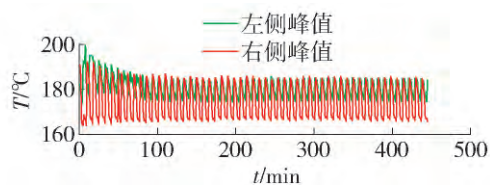


图 12 换向周期为 4 min 时床层温度峰值变化

Fig. 12 Temperature peak changes under the cyclic period of 4 min

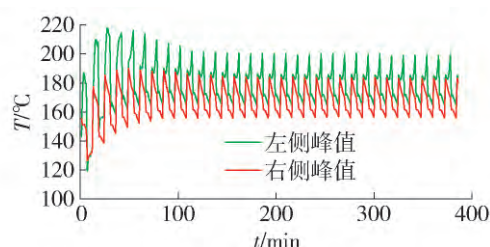


图 13 换向周期为 6 min 时床层温度峰值变化

Fig. 13 Temperature peak changes under the cyclic period of 6 min

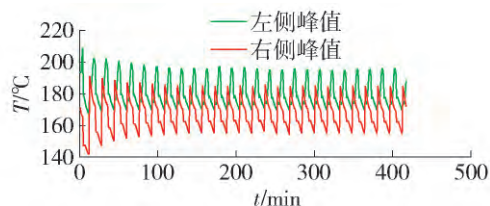


图 14 换向周期为 8 min 时床层温度峰值变化

Fig. 14 Temperature peak changes under the cyclic period of 8 min

分析可得: 针对温度床层中所出现的温度峰值点, 在一定范围内, 当换向周期较短时, 该点变化幅度较小; 随着换向周期的增大, 气流单向流动时间增长, 前半周期气流从前半段蓄热段带来的热量增多, 导致该点温度达最高值, 后半周期则是大量冷气流经过导致该点达最低值, 最高值和最低值的差距愈加明显. 因此, 若换向周期过长, 会导致在一个完整流向切换周期内, 温度床层中峰值点温度会有段时间低于最初催化剂预热温度, 系统催化效率明显下降; 反之若换向周期过短, 则温度峰值点可能未达到预热温度时即切换流向, 导致床层温度普遍偏低, 系统效率低下. 从图 12~14 的对比中可得出: 在本实

验条件下, 即空速为  $8\ 000\ \text{h}^{-1}$ , 一氧化碳体积分数为  $0.1\%$ , 催化剂预热温度为  $160\ ^\circ\text{C}$ , 换向周期为 4 min 时, 系统催化段有最佳温度峰值, 即最高温度为  $190\ ^\circ\text{C}$ , 最低温度为  $165\ ^\circ\text{C}$ .

### 3 结论

1) 堇青石蜂窝陶瓷在质量浓度为  $20\%$  的草酸溶液中煮沸预处理 1 h, 涂覆硅溶胶后比表面积较高, 有利于催化剂的涂覆.

2) 当催化剂初始预热温度为  $200\ ^\circ\text{C}$  时, 一氧化碳转化率较高, 为  $90\%$ .

3) 流向变换系统中, 反应器两端出口温度是一个重要的考察因素. 同样工况条件下的一氧化碳催化燃烧过程中, 一定范围内的不同流向变换周期所引起的出口温度较低, 因此, 流向变换催化燃烧系统可应用于一氧化碳的去除.

4) 当空速为  $8\ 000\ \text{h}^{-1}$ 、一氧化碳体积分数为  $0.1\%$ 、催化剂预热温度为  $160\ ^\circ\text{C}$  时, 换向周期为 4 min 较为适宜, 温度峰值点最高温度  $190\ ^\circ\text{C}$  左右.

### 参考文献:

- [1] 赵福真. 低浓度一氧化碳和甲苯催化燃烧消除催化剂制备及反应性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010: 2-6.  
ZHAO F Z. Preparation and performance of the catalysts applied to the catalytic combustion of low concentration CO and toluene [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010: 2-6. (in Chinese)
- [2] 陈耿. 处理低浓度有机废气的流向变换催化燃烧反应技术研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2011: 8-11.  
CHEN G. Study on reverse flow reactor for decontaminating lean volatile organic compounds in waste gas [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2011: 8-11. (in Chinese)
- [3] NEOPHYTIDES S, FROMENT G. A bench scale study of reversed flow methanol synthesis [J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(7): 1583-1589.
- [4] SALOMONS S. Flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures [J]. Catalysis Today, 2003, 83(14): 59-69.
- [5] WILLIAMS L. Unsteady-state catalytic method for production of heat from methane-air emissions of coal mines [J]. Fuel and Energy Abstracts, 1997, 38(4): 273.
- [6] 王芳. 助剂改性对贵金属催化剂 CO 选择氧化活性中心的影响[J]. 化学进展, 2010, 22(8): 1538-1549.  
WANG F. Influences of promoters on active centers over

- noble metal catalysts for CO selective oxidation [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(8): 1538-1549. (in Chinese)
- [7] WANG F, LÜ G X. High performance rare earth oxides  $\text{LnO}_x$ -modified Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation in the presence of H<sub>2</sub> [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 181(1): 120-126.
- [8] 刘翻艳. 堇青石表面改性对 Pd 基整体式催化剂结构和性能的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.  
LIU F Y. The influences of cordierite surface modification in Pd-based monolithic catalysts' structures and properties [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013. (in Chinese)
- [9] 田久英, 卢菊生, 吴宏, 等. 堇青石蜂窝陶瓷载体涂层的制备研究[J]. *徐州师范大学学报(自然科学版)*, 2008, 26(4): 68-71.  
TIAN J Y, LU J S, WU H, et al. The study on the preparation of cordierite monolith ceramics coating [J]. *Journal of Xuzhou Normal University (Natural Science Edition)*, 2008, 26(4): 68-71. (in Chinese)
- [10] 蒋平平, 张顺海, 郭杨龙, 等. 蜂窝陶瓷载体涂层制备与性能研究[J]. *复旦学报*, 2003, 42(3): 445-448.  
JIANG P P, ZHANG S H, GUO Y L, et al. Preparation and properties study on wash coats deposite on ceramic honeycombs [J]. *Journal of Fudan University*, 2003, 42(3): 445-448. (in Chinese)
- [11] WADAYAMA T, OSANO H, YOSHIDA H, et al. Carbon monoxide adsorption on Pd-deposited Cu surface: infrared reflection absorption and temperature programmed desorption studies [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(17): 5380-5384.
- [12] GOSIEWSKI K. Effective approach to cyclic steady state in the catalytic reverse flow combustion of methane [J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59(19): 4095-4101.
- [13] GOSIEWSKI K, PAWLACZYK A. Catalytic or thermal reversed flow combustion of coal mine ventilation air methane: what is better choice and when? [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 238: 78-85.
- [14] ZHANG J J, LEI Z G, LI J W, et al. Simulation of a reverse flow reactor for the catalytic combustion of lean methane emissions [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, 22(8): 843-853.
- [15] SALOMONS S, HAYES R E, POIRIER M, et al. Modelling a reverse flow reactor for the catalytic combustion of fugitive methane emissions [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2004, 28(9): 1599-1610.
- [16] ZUFLE H, TUREK T. Catalytic combustion in a reactor with periodic flow reversal [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 1997, 36(5): 327-339.
- [17] KUSHWAHA A, POIRIER M, HAYES R E, et al. Heat extraction from a flow reversal reactor in lean methane combustion [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2005, 83(2): 205-213.
- [18] GOSIEWSKI K, WARMUZINSKI K. Effect of the mode of heat withdrawal on the asymmetry of temperature profiles in reverse-flow reactors [J]. *Catalytic Combustion of Methane as a Test Case*, *Chemical Engineering Science*, 2007, 62: 2679-2689.

(责任编辑 梁洁)