

# 高浓度 CO<sub>2</sub> 气氛下不同负载型 Pd 催化剂对甲烷燃烧性能的影响

赵永, 张莎, 吴冬霞, 胡江亮, 王建成, 鲍卫仁\*

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西太原 030024)

**摘要:**采用等体积浸渍法制备了不同载体的负载型 Pd 催化剂, 考察了不同载体催化剂在 0%、80% CO<sub>2</sub> 气氛下催化燃烧 CH<sub>4</sub> 的活性, 利用 XRD、N<sub>2</sub> 吸附脱附测试、O<sub>2</sub>-TPD、XPS 等对催化剂物理结构和表面性质进行了表征。结果发现, 各催化剂的活性受高浓度 CO<sub>2</sub> 抑制程度不同但活性顺序一致, 而以 NaY 为载体的催化剂受 CO<sub>2</sub> 影响较小, 与载体较弱的酸性和微孔结构有关; SiO<sub>2</sub> 由于较强的酸性以及表面较多的非活性氧物种不利于 CH<sub>4</sub> 催化燃烧反应; Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有利于气体分子扩散的较大介孔比表面积, 并且表面富含 CH<sub>4</sub> 活化所需的吸附氧, 因而表现出最佳的催化活性。

**关键词:** Pd 催化剂; CH<sub>4</sub>; 催化燃烧; 载体; 高浓度 CO<sub>2</sub>

**中图分类号:** X701; O643.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)03-0159-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.032

## Effect of palladium catalysts with different supports on methane combustion in a high concentration CO<sub>2</sub> atmosphere

ZHAO Yong, ZHANG Sha, WU Dong-xia, HU Jiang-liang, WANG Jian-cheng, BAO Wei-ren\*

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Pd based catalysts with different supports are prepared by equal volume impregnation method, and tested for CH<sub>4</sub> combustion under the atmosphere containing 0% and 80% of CO<sub>2</sub>. Physical structure and surface properties of catalyst samples are studied by means of XRD, N<sub>2</sub> adsorption and desorption test, O<sub>2</sub>-TPD, XPS and other characterization methods. It is found from the results that the activity of each catalyst is variously inhibited by high concentration of CO<sub>2</sub> but the activity sequence is same, and the catalyst with NaY as support is less affected by CO<sub>2</sub>, which might be related to the weaker acidity and microporous structure of support. SiO<sub>2</sub> is not conducive to CH<sub>4</sub> combustion reaction due to its strong acidity and more inactive oxygen species on the surface. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst exhibits the best catalytic activity because of its rich adsorbed oxygen species required for CH<sub>4</sub> activation on the surface and large mesoporous specific surface area that facilitates the diffusion of gas molecules.

**Key words:** palladium catalysts; methane; catalytic combustion; supports; high concentration of CO<sub>2</sub>

低温甲醇洗工艺是有效处理酸性气体的常用技术手段, 被广泛应用于合成氨、合成甲醇和其他羰基合成、城市煤气、工业制氢和天然气脱硫等气体净化装置中。含有少量有机物的低温甲醇洗 CO<sub>2</sub> 废气与其他行业有机物废气相比, 具有排放量大、CO<sub>2</sub> 含量高、有机物浓度低的特点<sup>[1]</sup>, 主要成分为 CO<sub>2</sub> (80%~90%)、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、少量 VOCs (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 等)、CO、H<sub>2</sub>S 等<sup>[2-3]</sup>。其中, CH<sub>4</sub> 作为常规温室气体, 温室效应是 CO<sub>2</sub> 的 20 余倍, CH<sub>4</sub> 的排放会导致地球温室效应的不断增加<sup>[4]</sup>; VOCs 是形成 PM<sub>2.5</sub>、O<sub>3</sub> 复合型污染物的重要前驱物<sup>[5]</sup>, 对人

体有很大危害。

催化燃烧技术是净化有机废气的有效方法, 然而由于 CH<sub>4</sub> 结构稳定、C—H 键能(约 400 kJ/mol) 高以及热力学上的惰性<sup>[6]</sup>, 使得其在高浓度 CO<sub>2</sub> 存在下完全燃烧存在较大的困难和挑战。与常规有机废气相比, 高浓度 CO<sub>2</sub> 对有机废气催化氧化反应有很大影响<sup>[7-8]</sup>: ①CO<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 和有机物分子发生竞争吸附(如对氧空穴的占据); ②相比于 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 比热容更大, 不利于热扩散; ③CO<sub>2</sub> 浓度增加会导致化学平衡移动。目前有关高浓度 CO<sub>2</sub> (80%) 下燃烧降解 CH<sub>4</sub> 的催化剂的研究十分缺乏, 而载体的选取对于

收稿日期: 2020-05-11; 修回日期: 2021-01-03

基金项目: 山西省应用基础研究计划重点自然科学基金项目[201901D111003(ZD)]; 山西省重点研发计划社会发展项目(201903D311005)

作者简介: 赵永(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为有机废气催化治理, zhaoy8209@163.com; 鲍卫仁(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为污染物的控制与治理, 通讯联系人, baoweiren@tyut.edu.cn。

Pd 基负载型催化剂有很大影响。根据 Yoshida 等<sup>[9]</sup>的报道,具有中等酸性氧化物的  $ZrO_2$  和  $Al_2O_3$  上的 Pd 比强酸性和碱性氧化物上的 Pd 更具催化活性。Doyle 等<sup>[10]</sup>发现负载 Pd 的八面沸石(FAU)在  $CH_4$  的氧化分解中以 Na-FAU 作载体比 H-FAU 性能更佳。 $CeO_2$  因优异的储释氧和表面氧迁移能力,在有机物的催化氧化反应中表现出出色的性能<sup>[11]</sup>。

因此,选取不同性质的载体,采用等体积浸渍法制备不同载体负载型 Pd 催化剂,对比了有无 80%  $CO_2$  气氛下  $CH_4$  燃烧催化剂活性的变化,并利用 XRD、 $NH_3$ -TPD、TEM、XPS 等对不同载体催化剂物化性质与催化活性进行表征。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99%)、 $NaOH$  (96%)、 $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (39.6%)、活性  $Al_2O_3$  (3~5 mm 球型), 国药集团化学试剂有限责任公司生产;介孔  $SiO_2$  (3~5 mm 球型), 青岛诚凯化工有限公司生产;NaY 型分子筛 (3~5 mm 球型), 南京合一化工有限责任公司生产。

### 1.2 催化剂制备

#### 1.2.1 载体制备及处理

球形活性  $Al_2O_3$ 、介孔  $SiO_2$  和 NaY 分子筛均通过破碎筛分得到 40~60 目的颗粒。 $CeO_2$  根据文献<sup>[12]</sup>中所述方法进行合成:在聚四氟乙烯内衬中加入 1.16 g  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  并用 50 mL  $H_2O$  溶解,磁力搅拌 10 min 后放入 16.81 g  $NaOH$  继续搅拌 30 min 后置于不锈钢反应釜中,放入电热鼓风干燥箱,1 h 升温至 100℃ 保持 24 h 后自然冷却。以 8 000 r/min 离心洗涤至 pH 中性,放入电热鼓风干燥箱 80℃ 干燥 12 h。干燥后样品在马弗炉中进行焙烧,以 5℃/min 升至 500℃ 并保持 4 h。焙烧后的样品通过压片造粒(40~60 目)备用。

#### 1.2.2 Pd 基催化剂的制备

首先配制一定浓度的  $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  浸渍液,超声 15 min 后放入成型的载体,然后超声处理 1 h、静置 2 h 后,放入烘箱 110℃ 过夜干燥。干燥后的样品置于马弗炉中,以 5℃/min 升温至 600℃,恒温 4 h 后,自然降温后取出。根据载体  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $CeO_2$  和 NaY 的不同将催化剂分别命名为 Pd/ $Al_2O_3$ 、Pd/ $SiO_2$ 、Pd/ $CeO_2$  和 Pd/NaY。

### 1.3 表征

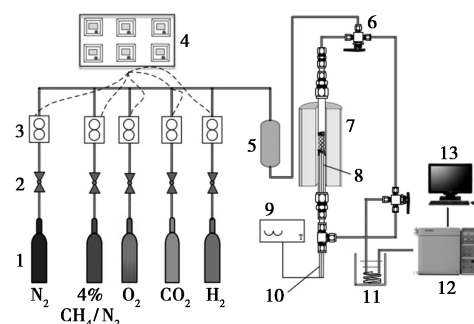
Pd 含量通过德国斯派克公司生产的 Atomscan 16 型电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)测得;X 射线粉末衍射(XRD)分析在日本理学公司生产的 Rigaku MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪上进行; $N_2$  吸/脱附等温线使用北京贝士德仪器科技有限公司生产的 PSD-PS1 型静态吸附仪并于 77 K 下测得;通过美国 FEI 公司生产的 Tecnai G2 F20 S-Twin 型透射电子显微镜(TEM)测试催化剂微观特征;催化剂表面元素价态在英国 Kratos 公司生产的 AXIS ULTRA DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)上测试;氨气程序升温脱附( $NH_3$ -TPD)实验在浙江泛泰公司生产的 FINESORB<sup>®</sup>-3010 型全自动程序升温化学吸附仪上进行;氧气程序升温脱附( $O_2$ -TPD)实验在天津先权公司生产的 TP-5080 型全自动多用吸附仪上进行。

### 1.4 催化活性评价

$CH_4$  催化燃烧活性评价在固定床反应器上进行,如图 1 所示。尾气中  $CH_4$  体积分数由带有 FID 检测器(填充柱为 GDX-502)的气相色谱仪(GC950,上海海欣色谱仪器有限公司生产)进行在线检测。反应气组成为体积分数分别为 0.4%  $CH_4$ 、4%  $O_2$  和 80%  $CO_2$  或以  $N_2$  作平衡气,气体流量为 200 mL/min。催化剂质量为 200 mg,空速为 60 000 mL/(g·h)。活性曲线在 200~550℃ 范围内测量,以  $CH_4$  转化率为 10%、50% 和 90% 时的特征温度  $T_{10}$ 、 $T_{50}$  和  $T_{90}$  作为反应评价参数,转化率的计算式为:

$$X = [(C_{in} - C_{out}) / C_{in}] \times 100\%$$

式中:  $C_{in}$  和  $C_{out}$  分别为进口和出口处  $CH_4$  体积分数, %。



1—气瓶;2—两通球阀;3—质量流量控制器;  
4—模拟读取和控制单元;5—气体混合罐;6—三通球阀;  
7—固定床;8—石英管;9—温度控制器;10—K 型热电偶;  
11—冰水浴;12—气相色谱仪;13—色谱工作站

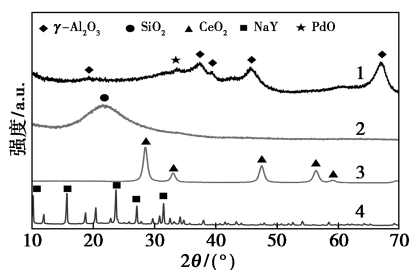
图 1 低浓度甲烷催化燃烧评价装置

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD 分析

通过 XRD 检测催化剂中各组分的结构形态,尤其是 Pd 和载体的存在形态,经归一化处理各催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,除 Pd/SiO<sub>2</sub> 表现为无定型结构外,其他催化剂均具有明显的特征衍射峰。Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 67.0、45.8、37.6、39.5°和 19.4°(JCPDS 10-0425)附近观察到  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的对应峰,33.9°处检测到 PdO(1 0 1)的衍射峰,表明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主要是  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,且其表面形成了 PdO 物种。在 Pd/SiO<sub>2</sub> 谱图中 22°附近出现的包状宽峰为无定型 SiO<sub>2</sub>。NaY 分子筛和 CeO<sub>2</sub> 由于具有长程有序的晶体结构,分别在 23.6、15.6、31.4、27.0°和 20.4°(JCPDS 43-0168)附近和 28.5、47.5、56.3、33.1°和 59.1°(JCPDS 43-1002)附近出现窄而强烈的衍射峰,但未观察到 Pd 相关的峰,Pd/SiO<sub>2</sub> 催化剂亦是如此。出现该现象的原因是活性组分 Pd 负载量较低,超出了 XRD 的检测下限。ICP 测试的 Pd 元素质量分数如表 1 所示。证明催化剂中 Pd 质量分数较低。



1—Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Pd/SiO<sub>2</sub>; 3—Pd/CeO<sub>2</sub>; 4—Pd/NaY

图 2 不同载体催化剂的 XRD 图谱

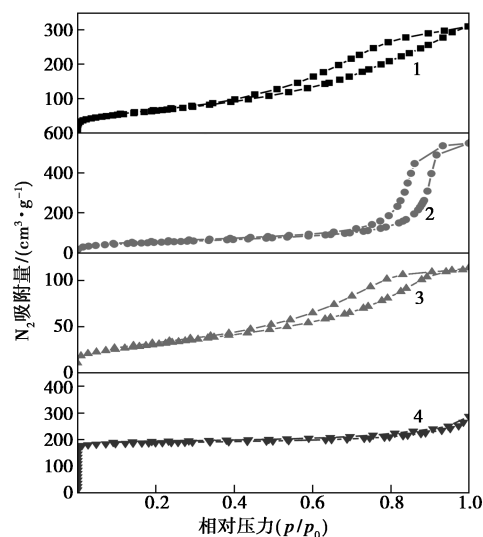
表 1 不同载体催化剂中 Pd 元素质量分数

样品	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd/SiO <sub>2</sub>	Pd/CeO <sub>2</sub>	Pd/NaY
Pd 质量分数/%	0.18	0.19	0.17	0.17

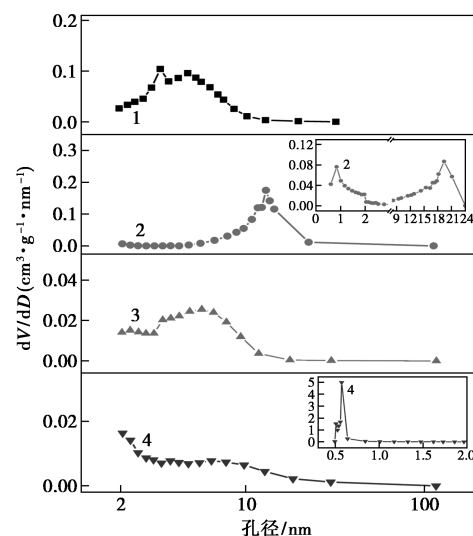
#### 2.1.2 比表面及孔结构分析

对制备的催化剂进行物理结构测试,结果如图 3 和表 2 所示。由图 3 可知,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 载体制备的 3 种催化剂的吸附等温线均属于 IV 型等温线,具有明显的迟滞回环,是典型的介孔结构;Pd/NaY 的吸附等温线属于 I 型等温线,以微孔为主,这与孔径分布结果一致。由表 2 中可以看出,4 种

载体负载 Pd 前后的比表面积大小顺序为 Pd/NaY>Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Pd/SiO<sub>2</sub>>Pd/CeO<sub>2</sub>。Pd/NaY 具有最大的比表面积,但 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有最大的介孔比表面积(239.48 m<sup>2</sup>/g);而 Pd/SiO<sub>2</sub> 具有最大的孔体积(0.85 cm<sup>3</sup>/g)和孔尺寸(12.4 nm)。通常,大的比表面积有利于活性组分在催化剂表面的分散,而在催化燃烧(氧化)有机物中,比表面积不是影响催化活性的决定性因素<sup>[13]</sup>。但当考虑到高空速反应中扩散的影响,具有较大孔尺寸和孔体积的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/SiO<sub>2</sub> 比较适合,这是因为较大的孔道可以克服内部扩散阻力,有利于催化反应的进行<sup>[14]</sup>,而孔道过小不利于扩散也会导致活性组分的聚集。



(a) N<sub>2</sub> 吸脱附等温线



(b) 孔径分布

1—Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Pd/SiO<sub>2</sub>; 3—Pd/CeO<sub>2</sub>; 4—Pd/NaY

图 3 不同载体催化剂的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线和孔径分布

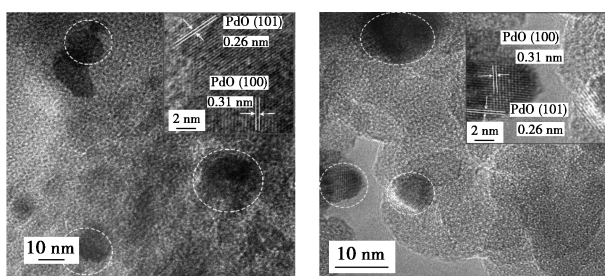
表 2 不同载体催化剂的比表面积和孔结构参数

样品	$S_{BET}^{①}/$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{T-Plot}^{②}/$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{mes}^{③}/$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{total}^{④}/$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_{average}/$ nm
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	239.5	0	239.5	0.59	5.7
Pd/SiO <sub>2</sub>	189.2	26.0	163.2	0.85	12.4
Pd/CeO <sub>2</sub>	76.7	0	76.7	0.15	7.9
Pd/NaY	563.3	512.3	51.0	0.42	3.0

注:①总比表面积采用 BET 法计算;②微孔比表面积采用 T-Plot 法计算;③介孔比表面积;④总孔体积根据  $p/p_0 = 0.99$  的 N<sub>2</sub> 吸附等温线计算得出。

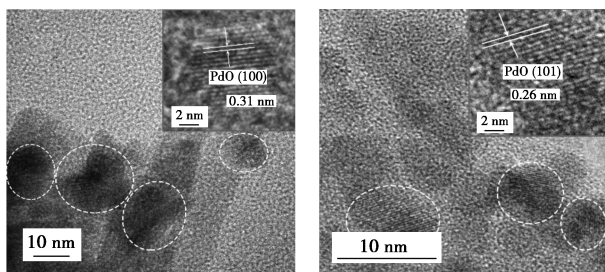
### 2.1.3 TEM 分析

为了准确观察出 Pd 颗粒在不同载体上的形貌和分布情况,对 4 种催化剂进行 TEM 测试,如图 4 所示。由图 4 中可以看出,颜色较深的黑点即为 PdO 颗粒,不同载体上 PdO 尺寸相对均一,在 10~20 nm 左右。证明了催化剂表面 PdO 物种的存在,而未发现 Pd 单质的存在,主要原因是充分的焙烧导致 Pd 单质较少以及并未进一步的还原处理。Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/SiO<sub>2</sub> 中均存在晶格间距约为 0.31 nm 的 PdO(100)晶面和晶格间距约为 0.26 nm 的 PdO(101)晶面为主。而 Pd/CeO<sub>2</sub> 和 Pd/NaY 分别只观察到归属于 PdO(100)晶面和 PdO(101)晶面的颗粒。



(a) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(b) Pd/SiO<sub>2</sub>



(c) Pd/CeO<sub>2</sub>

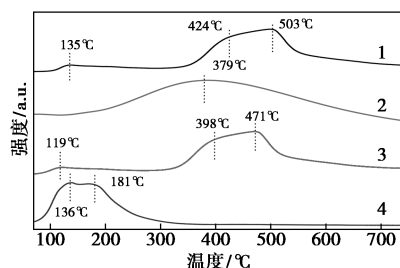
(d) Pd/NaY

图 4 不同载体制备的催化剂的 TEM 图

### 2.1.4 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

归一化处理后的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图如图 5 所示。由图 5 中可以看出,不同载体在 100~800℃ 内 NH<sub>3</sub>

脱附情况不同。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 NaY 在 300℃ 以下的低温区出现不同程度的 NH<sub>3</sub> 脱附峰,并且 NaY 只在此范围内表现出弱酸峰,氨气脱附量达到了 1.7 mmol/g。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 在 300~600℃ 的高温区出现了明显的归属于中强酸的 NH<sub>3</sub> 脱附峰。对比发现 SiO<sub>2</sub> 出现包状的宽峰贯穿 300~700℃ 脱附过程,说明存在较强酸的位点。各样品的弱酸量与中强酸量如表 3 所示。由表 3 中可以得出,总酸量大小顺序为 SiO<sub>2</sub>>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>CeO<sub>2</sub>>NaY,并且 SiO<sub>2</sub> 酸强度和酸量都是最高的。因此,载体酸性强弱会直接影响催化剂的活性<sup>[13]</sup>。这是由于具有亲电特性的酸性载体导致 Pd 的电子缺陷特性,从而使 Pd 易被氧化<sup>[16]</sup>。而 Pd 或 Pd 和 PdO 的混合物通常是甲烷催化燃烧的活性物种。



1—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;2—SiO<sub>2</sub>;3—CeO<sub>2</sub>;4—NaY

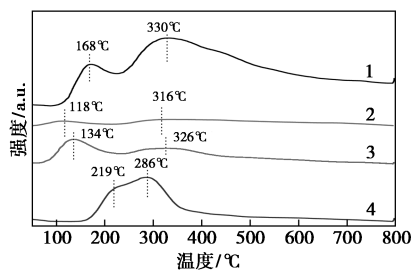
图 5 不同载体的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

表 3 不同载体的酸类型及酸量

样品	酸量/(mmol·g <sup>-1</sup> )			
	弱酸	中强酸	强酸	总酸
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	2.09	0	2.26
SiO <sub>2</sub>	0	34.28	9.93	44.21
CeO <sub>2</sub>	0.23	0.20	0	0.43
NaY	1.70	0	0	1.70

### 2.1.5 O<sub>2</sub>-TPD 分析

不同载体催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 图如图 6 所示,通常将低于 400℃ 的解吸峰归因于化学吸附的氧分子



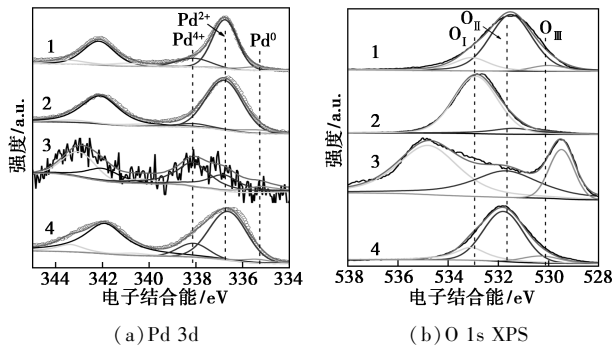
1—Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;2—Pd/SiO<sub>2</sub>;3—Pd/CeO<sub>2</sub>;4—Pd/NaY

图 6 不同载体催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 图

和活性表面氧的释放<sup>[17]</sup>。由图6中可以发现,4种催化剂中均出现了不同程度的氧气脱附峰,根据脱附面积可以看出Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Pd/NaY>Pd/CeO<sub>2</sub>>Pd/SiO<sub>2</sub>,以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体时催化剂比其他催化剂具有更高的活性氧,这对甲烷的活化非常重要。

### 2.1.6 XPS分析

为进一步分析催化剂表面的Pd和O物种价态及组成进行了XPS测试,结果如图7和表4所示。一般将Pd 3d<sub>5/2</sub>图像中335.1~335.5、336.1~336.8 eV和337.8~339.3 eV范围内的峰分别归属为Pd<sup>0</sup>、Pd<sup>2+</sup>和Pd<sup>4+</sup>3种价态的Pd物种,而O 1s中529.5~531.0、531.0~532.5 eV和533.0 eV左右的峰分别来源于晶格氧(O<sub>I</sub>)、表面吸附氧(O<sub>II</sub>)和表面羟基或吸附的水分子(O<sub>III</sub>)<sup>[18-20]</sup>。



1—Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Pd/SiO<sub>2</sub>; 3—Pd/CeO<sub>2</sub>; 4—Pd/NaY

图7 不同载体催化剂的Pd 3d和O 1s XPS图

表4 不同载体催化剂的Pd 3d<sub>5/2</sub>和O 1s XPS参数

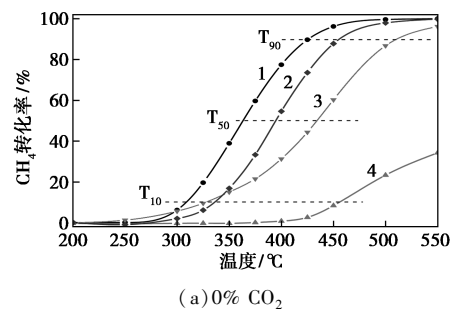
样品	结合能位置(eV)及质量分数(%)					
	Pd <sup>0</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Pd <sup>4+</sup>	O <sub>I</sub>	O <sub>II</sub>	O <sub>III</sub>
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	335.5 (9.1)	336.8 (73.9)	338.1 (17.0)	530.0 (6.8)	531.5 (75.9)	533.1 (17.3)
Pd/SiO <sub>2</sub>	335.4 (7.5)	336.8 (84.1)	338.1 (8.4)	n.m.	531.4 (12.1)	532.9 (87.9)
Pd/CeO <sub>2</sub>	335.2 (13.0)	336.8 (34.8)	338.1 (52.2)	529.5 (16.7)	531.7 (33.8)	534.8 (49.5)
Pd/NaY	335.4 (6.7)	336.7 (76.0)	338.1 (17.3)	530.3 (9.1)	531.8 (69.9)	533.1 (21.0)

从图7(a)中可以看出,各催化剂中均存在Pd<sup>2+</sup>的顺序为Pd/SiO<sub>2</sub>>Pd/NaY>Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Pd/CeO<sub>2</sub>,并存在一定比例的Pd单质和PdO<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>催化燃烧中Pd和Pd/PdO混合物的活性远高于PdO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>;Pd/SiO<sub>2</sub>上Pd<sup>2+</sup>比例较高与其载体酸性较高有很大关系。在表4的O 1s数据中发现,Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Pd/

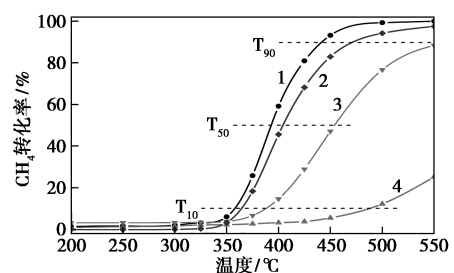
NaY具有较高比例的表面吸附氧,分别为75.9%和69.9%,以及少量的晶格氧和吸附水分子或羟基;Pd/CeO<sub>2</sub>在534.2 eV附近较大面积的峰归因于弱化学作用结合的氧(49.6%)<sup>[11]</sup>,同时出现了吸附氧(33.8%)和晶格氧(16.7%);而Pd/SiO<sub>2</sub>为吸附水和羟基形成的氧(87.9%)。表面吸附氧和晶格氧为催化燃烧反应提供活性氧,而吸附的水分子和羟基不利于反应的进行。另外,不同催化剂表面吸附氧的比例与O<sub>2</sub>-TPD中400℃以下活性氧的脱附峰面积成正相关。

### 2.2 不同载体负载Pd催化燃烧甲烷的活性

不同载体催化剂在0%、80% CO<sub>2</sub>下催化燃烧甲烷的活性曲线如图8所示。从图8(a)中可以看出,在0% CO<sub>2</sub>下T<sub>90</sub>对应活性顺序为Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Pd/NaY>Pd/CeO<sub>2</sub>>>Pd/SiO<sub>2</sub>,Pd/SiO<sub>2</sub>催化效果最差,在550℃的反应温度下甲烷转化率也未及50%。尽管Pd/CeO<sub>2</sub>的起燃温度T<sub>10</sub>比Pd/NaY低10℃,但完全转化温度T<sub>90</sub>却比Pd/NaY高出50℃左右,具体数据如表5所示。从图8(b)中可以看出,80% CO<sub>2</sub>气氛下,各催化剂的活性顺序与无CO<sub>2</sub>气氛下基本一致。但随着CO<sub>2</sub>的加入,起燃温度和完全转化温度都出现不同程度的上升。在0% CO<sub>2</sub>下除SiO<sub>2</sub>外各催化剂的起燃温度(T<sub>10</sub>)在300~325℃左右;而在80% CO<sub>2</sub>气氛下,起燃温度升至350~400℃。这是由于大量CO<sub>2</sub>分子竞争吸附在催化剂



(a) 0% CO<sub>2</sub>



(b) 80% CO<sub>2</sub>

1—Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Pd/NaY; 3—Pd/CeO<sub>2</sub>; 4—Pd/SiO<sub>2</sub>

图8 不同载体催化剂在0%、80% CO<sub>2</sub>下催化燃烧甲烷的活性曲线

表 5 不同载体催化剂催化燃烧甲烷的特征温度对比

样品	0% CO <sub>2</sub> /°C			80% CO <sub>2</sub> /°C			D-Value <sup>①</sup> /°C		
	T <sub>10</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>	T <sub>10</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>	ΔT <sub>10</sub>	ΔT <sub>50</sub>	ΔT <sub>90</sub>
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	308	363	425	358	393	442	50	30	21
Pd/SiO <sub>2</sub>	455	n.m. <sup>②</sup>	n.m.	484	n.m.	n.m.	29	n.m.	n.m.
Pd/CeO <sub>2</sub>	326	433	509	387	453	563	61	20	54
Pd/NaY	336	394	455	364	403	470	28	9	15

注:①有无 80% CO<sub>2</sub> 下对应特征温度的差值;②超出反应温度范围。

的活性位点上,导致 CH<sub>4</sub> 分子不能有效接触表面活性位。

4 种催化剂在 0%、80% CO<sub>2</sub> 下催化活性顺序相同,说明 CO<sub>2</sub> 在活性位上的占据属于单纯的物理吸附作用,并未与不同性质的载体产生化学作用或参与原有 CH<sub>4</sub> 催化燃烧的反应过程,因此,在 0%、80% CO<sub>2</sub> 条件下 CH<sub>4</sub> 的燃烧规律一致。以 2 种气氛下相应转化率对应的温度差(ΔT<sub>X</sub>, X=10、50 和 90)考察载体差异对催化剂抗 CO<sub>2</sub> 活性的影响,结果发现,Pd/NaY 的 ΔT<sub>10</sub>、ΔT<sub>50</sub> 和 ΔT<sub>90</sub> 与其他催化剂相比最小。这与载体酸性强弱和孔结构有密切关系,酸性较弱的 NaY 制备 Pd 催化剂特征温度受高体积分数 CO<sub>2</sub> 影响较小并且微孔结构不利于 CO<sub>2</sub> 扩散,而酸性较强且具有介孔结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 制备的 Pd 催化剂的特征温度变化相对较大。

结合表征分析发现,Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/NaY 在小于 400°C 较低温度下具有较好甲烷转化率,这是由于 O<sub>2</sub>-TPD 分析结果和 XPS 数据均显示催化剂具有表面丰富的吸附氧物种,使得催化剂在较低温度即形成活化 CH<sub>4</sub> 分子的活性氧,促进氧化反应的进行。Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面吸附氧浓度最高而且具有最大的介孔比表面积,一方面有利于活性组分的分布,另一方面较大的孔尺寸利于气体的扩散,因而具有最高的催化活性。而 Pd/SiO<sub>2</sub> 催化剂由于表面无吸附氧的空穴,加之材料表面存在大量吸附水分子或羟基阻碍催化反应的进行,而且强酸性 SiO<sub>2</sub> 使表面的 Pd 稳定在氧化态难以进行氧化还原反应,因此表现出较低的 CH<sub>4</sub> 催化活性。

### 3 结论

(1)在不同载体制备的 Pd 催化剂中,以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为载体时在 0%、80% CO<sub>2</sub> 气氛下均表现出最佳的催化性能,这是由于 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有最大的介孔比表面积,有利于 PdO 的分散和气体分子在催化剂中

的扩散;Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面含有较高浓度的 Pd<sup>2+</sup> 和活性氧也促进了反应进行。因 SiO<sub>2</sub> 酸性较强且缺少活性氧物种,使得其负载 Pd 催化燃烧 CH<sub>4</sub> 活性很低。

(2)高体积分数 CO<sub>2</sub> 对各催化剂的活性有明显的抑制作用,对起燃温度 T<sub>10</sub> 影响较大,延迟了 28~61°C 不等,主要是由于 CO<sub>2</sub> 在低温时会竞争性吸附在催化剂表面,占据 CH<sub>4</sub> 活性位点。

(3)以 NaY 制备的 Pd 催化剂特征温度受高体积分数 CO<sub>2</sub> 影响较小,这是由于微孔结构不利于 CO<sub>2</sub> 扩散以及载体较弱的酸性导致的。

### 参考文献

- [1] 马剑飞,冯华,沈华.蓄热氧化技术在低温甲醇洗排放气处理上的应用[J].河南化工,2015,(8):40-42.
- [2] 姜成旭,孙晓红.碎煤加压气化炉配套低温甲醇洗装置 CO<sub>2</sub> 尾气 VOCs 治理[J].煤化工,2018,46(6):1-4,29.
- [3] 刘玉炜,林兴军.煤制天然气排放废气协同处理方案[J].当代化工研究,2017(12):66-68.
- [4] Feldman D R, Collins W D, Biraud S C, et al. Observationally derived rise in methane surface forcing mediated by water vapour trends[J].Nature Geoscience,2018,11(4):238-243.
- [5] Kamal M S, Razzak S A, Hossain M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)-A review[J].Atmospheric Environment,2016,140:117-134.
- [6] Tao F F, Shan J, Nguyen L, et al. Understanding complete oxidation of methane on spinel oxides at a molecular level[J].Nature Communications,2015,6(1):1-10.
- [7] Ibashi W, Groppi G, Forzatti P. Kinetic measurements of CH<sub>4</sub> combustion over a 10% PdO/ZrO<sub>2</sub> catalyst using an annular flow microreactor[J].Catalysis Today,2003(83):115-129.
- [8] Benedetto A D, Barbato P S, Landi G. Effect of CO<sub>2</sub> on the methane combustion over a perovskite catalyst at high pressure[J].Energy & Fuels,2013,27(10):6017-6023.
- [9] Yoshida H, Nakajima T, Yazawa Y, et al. Support effect on methane combustion over palladium catalysts[J].Applied Catalysis B: Environmental,2007,71(1-2):70-79.
- [10] Doyle A M, Postolache R, Shaw D, et al. Methane oxidation over zeolite catalysts prepared from geothermal fluids[J].Microporous and Mesoporous Materials,2019,285:56-60.
- [11] Hu Z, Liu X, Meng D, et al. Effect of ceria crystal plane on the physicochemical and catalytic properties of Pd/ceria for CO and propane oxidation[J].ACS Catalysis,2016,6(4):2265-2279.
- [12] Guo T, Du J, Li J. The effects of ceria morphology on the properties of Pd/ceria catalyst for catalytic oxidation of low-concentration methane[J].Journal of Materials Science,2016,51(24):10917-10925.

(下转第 169 页)

- catalyst and the promoting effect of La-dopant[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 253(2): 359-369.
- [3] Marchi A J, Gordo D A, Andrés F Trasarti, *et al.* Liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde on Cu-based catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 249(1): 53-67.
- [4] Michalska Z M, Ostaszewski B, Zientarska J, *et al.* Novel polymer-supported platinum catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 185(1): 279-283.
- [5] Loffreda D, Françoise D, Fabienne V, *et al.* Chemo-regioselectivity in heterogeneous catalysis; Competitive routes for CO and CC hydrogenations from a theoretical approach [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(4): 1316-1323.
- [6] M? ki-arvela P, Hájek J, Salmi T, *et al.* Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 292(none): 1-49.
- [7] Zhang Y, Liao S, Xu Y, *et al.* Catalytic selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 192(2): 247-251.
- [8] Li H, Yang H, Li H. Highly active mesoporous Co-B amorphous alloy catalyst for cinnamaldehyde hydrogenation to cinnamyl alcohol [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 251(1): 233-238.
- [9] 高爽, 颜见标, 丛德全, 等. Sn改性的 Ru/H-CMK-3 催化剂的制备及其肉桂醛选择性加氢性能的研究[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(7): 1391-1398.
- [10] 高爽, 陈晓陆, 汪建江, 等. Ru基催化剂在肉桂醛选择性加氢反应中的研究[J]. *石油化工*, 2017, 46(7): 862-868.
- [11] Kołodziej M, Drelinkiewicz A, Lalik E, *et al.* Kosydar. activity/selectivity control in Pd/HxMoO<sub>3</sub> catalyzed cinnamaldehyde hydrogenation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 515(10): 60-71.
- [12] Jie Z, Mengdi L, Mohong X, *et al.* Thermo-responsive polymer grafted carbon nanotubes as the catalyst support for selective hydrogenation of cinnamaldehyde; Effects of surface chemistry on catalytic performance[J]. *Elsevier*, 2019, 575: 11-19.
- [13] Anna W G, Izabela S. The role of pillaring in MCM-22 on the dispersion of noble metals and catalytic activity[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 76: 169-178.
- [14] Yadong Z, Dong L, Bin L, *et al.* Hydroisomerization of n-decane over micro/mesoporous Pt-containing bifunctional catalysts; Effects of the MCM-41 incorporation with Y zeolite[J]. *Fuel*, 2018, 226: 204-212.
- [15] Hongli L, Zhong L, Yingwei L, *et al.* Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over a Pt-Lewis acid collaborative catalyst under ambient conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(12): 1487-1497.
- [16] Tamizhduraiab P, Santhanakrishnanb P, Ramesh A, *et al.* Isomerization of hydrocarbons over Pt supported on micro-mesoporous ZSM-5 [J]. *Polyhedron*, 2018, 154: 314-324.
- [17] Liangliang Z, Xiao C, Zhijian P, *et al.* Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over MOFs-derived M<sub>2</sub> Si@C (M = Fe, Co, Ni) silicides catalysts[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 449: 14-24.
- [18] Hongli L, Zhong L. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over a Pt-Lewis acid collaborative catalyst under ambient conditions[J]. *I&EC*, 2015, 54(24): 1487-1497.
- [19] Yating M, Zhaohui L. Coupling plasmonic noble metal with TiO<sub>2</sub> for efficient photocatalytic transfer hydrogenation; M/TiO<sub>2</sub> (M = Au and Pt) for chemoselective transformation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol under visible and 365 nm UV light [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 452: 279-285.
- [20] Huiyan P, Junrui L, Jiqing L, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde with Pt<sub>1</sub>Fe<sub>9</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 catalyst; Enhancement in activity and selectivity to unsaturated alcohol by Pt-FeO<sub>x</sub> and Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 interaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 354: 24-36. ■
- (上接第 164 页)
- [13] 刘莹, 王胜, 高典楠, 等. Ni 的引入对 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化甲烷燃烧性能的影响[J]. *催化学报*, 2012, 33(8): 1354-1359.
- [14] Luo D, Liu S, Liu J, *et al.* Catalytic combustion of toluene over cobalt oxides supported on graphitic carbon nitride (CoO<sub>x</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(35): 11920-11928.
- [15] Cheng Z, Chen Z, Li J, *et al.* Mesoporous silica-pillared clays supported nanosized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> for catalytic combustion of toluene [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 32-39.
- [16] Okumura K, Kobayashi T, Tanaka H, *et al.* Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 44(4): 325-331.
- [17] Shao J, Lin F, Wang Z, *et al.* Low temperature catalytic ozonation of toluene in flue gas over Mn-based catalysts; Effect of support property and SO<sub>2</sub>/water vapor addition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118662.
- [18] Sonia Gil, Jesus Manuel Garcia-Vargas, Leonarda Francesca Liotta, *et al.* Catalytic oxidation of propene over Pd catalysts supported on CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides (M = Ce, Ti, Fe, Mn) [J]. *Catalysts*, 2015, 5(2): 671-689.
- [19] Liu H, Zhao B, Chen Y, *et al.* Rare earths (Ce, Y, Pr) modified Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used in lean-burn natural gas fueled vehicles [J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(11): 1077-1082.
- [20] Chen Z, Wang S, Ding Y, *et al.* Pd catalysts supported on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with the specified morphologies in CO and CH<sub>4</sub> oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 532: 95-104.
- [21] Gao D, Zhang C, Wang S, *et al.* Catalytic activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toward the combustion of methane [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(15): 2583-2587. ■