

甲烷低温氧化 Pd 催化剂的研究进展

杜君臣¹, 常仕英^{1,2}, 黄卫强¹, 何俊俊¹, 杨冬霞^{1,3}, 赵云昆^{1,*}

(1. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室, 云南 昆明 650106;

2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 3. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 环保意识和污染物排放标准的提高, 使天然气汽车尾气减排成为了亟待解决的问题. 催化氧化被认为是消除稀燃天然气汽车尾气中强温室效应气体甲烷最为有效的途径之一, 而 Pd 催化剂被认为是甲烷低温氧化的首选催化剂. 通过对 Pd 催化剂制备中的前驱体、载体、助剂、制备方法各制备要素综述, 总结了各要素对催化剂低温氧化活性、稳定性和抗硫中毒性能的影响, 并系统介绍了 Pd 催化剂制备的最新发展. 基于对当前研究的认识, 提出了开发低成本高性能催化剂的措施.

关键词: 甲烷氧化; 钯; 催化剂; 低温; 稀燃天然气汽车; 尾气净化

中图分类号: O614.82+3; O643.36

文献标志码: A

随着能源与环境问题的日益突出, 寻找环保、低碳的可再生能源已经成为人们的普遍共识. 天然气(NG)作为连结传统化石能源与可再生能源的唯一桥梁逐渐步入了人们的视野^[1]. 由于储量丰富、技术成熟、价格低廉, NG 成了最具潜力替代传统汽车燃料的能源. 天然气汽车(NGV)有诸多优势, 如 CO、NO_x 和 HC 的排放量低, 且几乎没有颗粒物. 这对控制大气污染, 减少雾霾天气具有实际意义. 但 NGV 尾气主要污染物的排放量仍然超过目前的排放法规, 必须经过尾气后处理系统的处理才能达到相关法规的排放要求.

在稀燃(燃料氧气量超过化学计量比的燃烧方式)条件下, CO 容易转化, NO_x 排放量在国 V 排放限以下, 而 CH₄ 的排放量却显著增加. 据国际政府间气候变化专门委员会(IPCC)第 2 次评估报告显示, 单位体积 CH₄ 的增温潜势是 CO₂ 的 21 倍^[2]. 因此, 消除强温室效应气体 CH₄ 成了稀燃 NGV 尾气后处理催化剂要解决的主要问题. 而稀燃 NGV 尾气排放温度低(500 ~ 550 °C)、H₂O 含量高(10% ~ 15%)和一定量 SO_x(约 1 ppm)^[3]的存在, 要求其后处理催化剂必须具备良好的低温转化活性、较高的稳定性和一定的抗中毒能力. 目前, 用

于 CH₄ 氧化的催化剂主要有贵金属催化剂(主要有负载型 Pt、Pd、Au 催化剂)和金属氧化物催化剂(主要有过渡金属氧化物、钙钛矿型氧化物、尖晶石型氧化物、烧绿石型氧化物、六铝酸盐催化剂)两大类^[4-5]. 与金属氧化物催化剂相比, 贵金属催化剂具有很高的低温氧化活性和良好的抗中毒性能. 而在贵金属催化剂中, 以 Pd 催化剂在稀燃 NGV 尾气后处理催化剂中的应用最为广泛, 且最具应用价值. 数年来, 国内外科技工作者为提高 Pd 催化剂的低温 CH₄ 氧化活性、稳定性和抗硫中毒性能进行了大量的研究工作. 我们旨在对影响 Pd 催化剂性能的前驱体、载体、助剂、制备方法等制备要素进行系统性总结和论述, 以为低成本高性能 CH₄ 低温氧化催化剂的开发提供理论依据.

1 前驱体研究

机动车尾气净化催化剂常用的 Pd 前驱体主要有 H₂PdCl₄、Pd(NO₃)₂ 和 Pd(acac)₂^[6]. 研究显示^[7], 与无氯前驱体相比, 采用 H₂PdCl₄ 或 PdCl₂ 会造成催化剂的初始活性和抗硫中毒性能下降. 这主要是由于残留 Cl⁻ 会导致催化剂生成相对比较稳定而无活性的 Pd_xCl_yO_z 化合物, 同时 Cl⁻ 会促使硫

收稿日期: 2015-08-15; 修回日期: 2015-09-10.

基金项目: 国家自然科学基金(21467010; 21463015), 昆明贵研催化剂有限责任公司技术创新项目(Fund project: National Natural Science Foundation Project (21467010; 21463015), kunming Sino-Platinum Metals Catalysts CO. Ltd. Found Project).

作者简介: 杜君臣(1988-), 男, 硕士, 主要从事环境催化研究, E-mail: junchen.du@spmatalyst.com (Corresponding author: DU Jun-chen(1988-), Male, Master, Engaged in environmental catalysis, E-mail: junchen.du@spmatalyst.com).

* 通讯联系人, E-mail: yk.zhao@spmatalyst.com.

物种与载体的结合。尽管残留 Cl^- 会导致催化剂的初始活性下降, 但 Roth 等^[8] 的研究发现, 随着反应的进行, Cl^- 会以 HCl 的形式被缓慢移除, 10 h 以后, 采用 H_2PdCl_4 和 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体制得的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有相同的 CH_4 氧化活性和衰减速率。谢平等^[9] 采用水洗和 H_2 处理了残留 Cl^- 的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 发现水洗和 H_2 处理可以消除残留 Cl^- 的消极影响, 而以 H_2 处理的效果最为理想。而多年来, Pd 前驱体残留物种的影响研究多是围绕着 Cl^- 的, 开展 NO_3^- 等其它残留物种研究, 对提升催化剂的低温氧化性能也同样重要。

前驱体的种类除了影响催化剂残留物外, 还影响着 Pd 的分散程度、Pd 晶粒尺寸的大小以及 Pd 与载体的相互作用强度, 进而影响催化剂的 CH_4 氧化性能。Simplício 等^[10] 以 PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 为前驱体制备了 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。应用 XRD、XRF、 O_2 -TPD、TPSR 等表征手段对其进行表征发现, 前驱体的种类会影响催化剂上 Pd 的颗粒尺寸、PdO 的稳定性和 CH_4 氧化活性。而这 3 种前驱体制备的催化剂中, 以 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 为前驱体制备的催化剂 Pd 颗粒尺寸最小、分散度最好、活性最高。具体见表 1。随后 Simplício 又以 PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 为前驱体制备了 $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。研究发现, 同样以 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 为前驱体制备的催化剂 Pd 与 CeO_2 的相互作用更强^[11]。Roth 等^[12] 为揭示颗粒尺寸、氧化行为以及催化性能 3 者之间的关系, 采用不同前驱体 (H_2PdCl_4 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$) 和预处理方法(蒸汽老化、反应物老化)制备了不同 Pd 颗粒尺寸的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。研究发现, 对于大颗粒催化剂而言, 随着 Pd 颗粒尺寸的增大, 催化剂催化氧化 CH_4 活性随之降低, 而当 Pd 颗粒尺寸小于 12 nm 时, 催化剂的催化活性则保持恒定。在不同前驱体中, 以 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 为前驱体制备的催化剂颗粒尺寸最小, 低温 CH_4 氧化活性最好。在 650 °C 蒸气老化以后, 其颗粒尺寸依旧小于 12 nm, 其催化活性基本不受影响。催化剂氧化 CH_4 活性与表层 PdO 密切相关, 而这主要取决于 Pd 颗粒的氧化程度。对于小颗粒催化剂而言, Pd 快速被氧化, 而大颗粒催化剂, Pd 颗粒氧化则分为两步过程。相比于大颗粒催化剂, 小颗粒催化剂的 Pd 氧化更为充分, 故而催化氧化 CH_4 活性更高。因此, 在负载型 Pd 催化剂的制备方法研究中, 前驱体的选择对 Pd 粒子在载体表面

的分散程度是一个重要影响因素。

表 1 不同前驱体对 Pd 粒子形态和起活温度的影响^[10]

Table 1 Effect of precursors on Pd particle form and ignition temperature			
Precursors	Particle size /nm	Dispersion /%	T ₁₀ /°C
PdCl_2	60	2.1	378
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	12	10.6	334
$\text{Pd}(\text{acac})_2$	7	18.3	270

Evaluation conditions: 0.5 vol. % CH_4 +2 vol. % O_2 +97.5 vol. % N_2 , GHSV= 6 000 mL/g · h

Kinnunen 等^[13] 以 $\text{Pd}(\text{propionate})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{acetyl acetonate})_2$ 为前驱体, 以丙酸、乙酸、丙酮、甲苯为溶剂研究了有机钯前驱体及其溶液对 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 CH_4 催化氧化活性和抗老化性能的影响。结果发现, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -硝酸前驱体溶液体系与 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ -乙酸、 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ -丙酸前驱体溶液体系制备的催化剂低温起燃活性相当。但 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -硝酸前驱体溶液体系经 900 °C 老化后起燃温度升高了 64 °C, 而 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ -乙酸和 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ -丙酸前驱体溶液体系制备的催化剂老化后仅升高了 12 和 18 °C。以上研究表明, 前驱体溶液体系也是影响 Pd 催化剂性能的影响因素。深入开展前驱体溶液的影响机理研究, 对催化剂性能的改进具有一定的积极意义。而针对低成本催化剂的开发, 开展前驱体合成工艺的简化、降低前驱体的制备成本也是一项有意义的工作。

2 载体的选择

在负载型 Pd 催化剂中, 载体不仅是活性组分 Pd 的有效支撑体, 而且对 Pd 的分散、催化剂的活性和稳定性等均具有很大的影响。常见的 Pd 催化剂载体主要有金属氧化物载体和分子筛载体。Yoshida 等^[14] 通过制备 MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ 负载的 Pd 催化剂研究了载体对 Pd 催化剂催化 CH_4 氧化性能的影响。结果发现, 在 450 °C, 不同金属氧化物催化剂的 CH_4 氧化性能活性顺序依次为 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{SiO}_2 > \text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Pd}/\text{MgO} > \text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Pd}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2 > \text{Pd}/\text{ZrO}_2$ 。可见, Al_2O_3 是最佳载

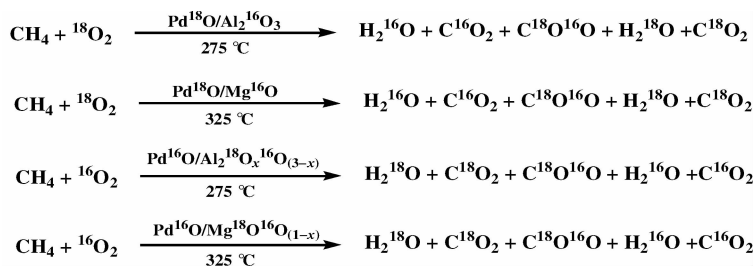
体. 而结构表征显示, 不同载体催化剂的催化活性随着载体酸强度的降低而增加. 但是碱性载体由于受电子诱导作用的影响, 趋向于形成 PdO-载体的双金属氧化物, 使催化剂表现出低的 CH_4 催化氧化活性. 王月娟等^[15]的研究显示, 相比于普通 Al_2O_3 载体, 介孔 Al_2O_3 ($\text{M-Al}_2\text{O}_3$) 负载的 PdO 催化剂具有很高的 CH_4 氧化活性. 在 400 °C 时, 普通 Al_2O_3 催化剂的转化率仅为 51%, 而 $\text{M-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的转化率高达 91%. 作者认为, 这可能与 $\text{M-Al}_2\text{O}_3$ 的孔道结构对 PdO 的限域作用有关. Park 等^[16]为研究 Al_2O_3 晶相对 Pd/ Al_2O_3 催化剂 CH_4 氧化性能的影响, 采用浸渍法分别制备了 Pd/ θ - Al_2O_3 、Pd/ δ - Al_2O_3 、Pd/ η - Al_2O_3 、Pd/ γ - Al_2O_3 、Pd/ κ - Al_2O_3 催化剂. 结果发现, 在不同晶相的 Pd/ Al_2O_3 催化剂中, 以 θ - Al_2O_3 相为载体制得的催化剂 CH_4 氧化活性最高, 稳定性最好. 而 CH_4 -TPR 和 CH_4 脉冲实验表征显示, Pd/ θ - Al_2O_3 催化剂拥有最低的 PdO 还原温度和最高的氧储量. 但在反应过程中, 由于 PdO 颗粒的长大和水蒸汽的强烈吸附, 所有的 Pd/ Al_2O_3 催化剂均存在着失活现象.

为了改善 Pd/ Al_2O_3 催化剂的低温 CH_4 氧化活性和稳定性, 改性 Al_2O_3 催化剂的研究也日趋深入. Barrera 等^[17]采用溶胶-凝胶法制备了 La_2O_3 - Al_2O_3 复合氧化物, 并负载了 0.6% Pd 制成催化剂考察了其 CH_4 氧化性能. 结果表明, Pd/ La_2O_3 - Al_2O_3 中 La 对低温条件下的 CH_4 氧化有明显的促进作用, 在 La_2O_3 含量为 6% 时, 催化剂具有最高的比表面积和转化效率. 研究还发现, 在 Pd/ La_2O_3 - Al_2O_3 催化剂中存在着 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x\text{PdO}$ 相, 作者认为 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x\text{PdO}$ 物种促进了催化剂的表面氧存储, 从而使 Pd/ La_2O_3 - Al_2O_3 催化剂的低温起燃活性有所提升. Ramírez-López 等^[18]采用溶胶-凝胶法制备了不同 CeO_2 含量的 CeO_2 - Al_2O_3 复合氧化物, 对其进行结构表征显示, 低 CeO_2 含量的 CeO_2 - Al_2O_3 复合氧化物具有大的比表面积, 低的还原温度, 和 CeO_2 无定形的存在形式. 负载 Pd 后的 Pd/ CeO_2 - Al_2O_3 催化剂 CH_4 氧化性能显示, 低 CeO_2 的 Pd/ CeO_2 - Al_2O_3 催化剂性能也较为优异. 何湘鄂等^[19]采用共沉淀法制备了不同摩尔配比的 ZrO_2 和 Al_2O_3 混合载体, 负载 Pd 之后, 对系列催化剂进行 CH_4 氧化反应的活性评价. 结果表明, ZrO_2 和 Al_2O_3 的摩尔比为 1/5.8 的 ZrO_2 - Al_2O_3 催化剂活性最好. 结构表征显示, 载体中单斜晶相氧化锆和较

大孔径分布有助于催化剂活性的改善. Tiznado 等^[20]用红外光谱法研究了 ZrO_2 添加对 Pd/ ZrO_2 - Al_2O_3 催化剂结构的影响, 发现 Zr 的添加使得氧化铝中 Al^{3+} 八面体位减少, 而此位有利于稳定 Pd^+ . 由于 Zr 的添加使 Pd^{2+} 优先形成, 从而使 Pd/ ZrO_2 - Al_2O_3 催化剂中 Pd 的结晶度更好. 而赵彬等^[21]对比了 γ - Al_2O_3 、La- Al_2O_3 和 Y_2O_3 - ZrO_2 - Al_2O_3 负载催化剂的 CH_4 氧化性能, 发现 3 种催化剂的完全转化温度 (T_{90}) 分别为 320、324 和 315 °C, 以 Y_2O_3 - ZrO_2 - Al_2O_3 为载体的 Pd 催化剂氧化性能最为优异.

由于同时兼具酸碱性和氧化还原性等性质, ZrO_2 作为载体的研究也与日俱增. Park 等^[22]采用沉淀法制备了单斜相 ZrO_2 , 研究了焙烧温度对 Pd/ ZrO_2 催化剂 CH_4 氧化性能的影响. 研究发现, 所有 Pd/ ZrO_2 催化剂的活性均好于 Pd/ Al_2O_3 , 以 900 °C 焙烧的 ZrO_2 为载体制备的催化剂呈现出最好的催化活性和最好的耐久性能. 结构表征显示, 催化剂的活性与载体的比表面积大小, 载体上的 PdO 颗粒尺寸无关, 而取决于 Pd 物种的氧化态. 当然 Park 等人此项研究最为引人注目地是, Pd/ ZrO_2 催化剂在有水反应条件下的 CH_4 转化效率高于无水条件下的. 这说明 ZrO_2 催化剂的水热稳定性异常优异. 龙恩艳等^[23]对 ZrO_2 , $\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$, $\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_x$ 系列 Zr 基载体制备的催化剂耐硫性能研究发现, Y^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Al^{3+} 改性的 ZrO_2 载体催化剂耐硫性能均好于 ZrO_2 催化剂. 结构表征表明, Y^{3+} 、 Al^{3+} 改性的 ZrO_2 载体催化剂性能提升的原因是 Y^{3+} 、 Al^{3+} 的加入能使催化剂具有较大的比表面积和孔体积, 并且抑制 ZrO_2 在 800 °C 时由四方相向单斜相的转变. Wang 等^[24]对比了 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 和 TiO_2 - $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 5 种不同载体负载的 Pd 催化剂在稀燃条件下的 CH_4 催化氧化活性. 结果发现, 5 种催化剂 T_{90} 分别为 365、355、319、310 和 280 °C, 以 Pd/ TiO_2 - $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 催化剂的催化活性最好, 而结构表征显示, TiO_2 添加使 $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 的平均孔径从 16 nm 增加到了 26 nm, 且是载体的表面氧活动能力得到了增加, 使 PdO 的电子密度得到了增加.

Schwartz 等^[25]应用同位素标记法研究了载体对低温 CH_4 催化氧化反应的影响, 发现载体是 CH_4 催化氧化反应的直接氧提供者 (反应式如图 1 所示). 这项研究说明, 在载体中引入 Ce 基储氧或氧

图1 同位素标记的 CH₄ 催化氧化反应Fig. 1 CH₄ catalytic oxidation reaction labeled isotope

转移材料可能更利于 CH₄ 的氧化. 周忠良等^[26] 采用浸渍法制备 Pd/SiO₂ 和 Pd/5% Ce_xZr_{1-x}O₂/SiO₂ 催化剂. 微型固定床反应器对催化剂的 CH₄ 催化燃烧性能评价显示, Ce_xZr_{1-x}O₂ 储氧材料可明显提高催化剂的催化活性, 并且 Ce/Zr 比对催化剂催化活性有明显影响. 单文娟^[27] 对含铈复合氧化物及其负载 PdO 催化剂的 CH₄ 催化氧化性能进行了系统研究. 发现在制备的 PdO/Ce-M-O (M=Mg, La, Y, Al, V, Zn) 系列催化剂中, 以 PdO/Ce-Y-O 催化剂的 CH₄ 氧化活性最高; Ce/(Ce+Y) 对担载 PdO 催化剂的 CH₄ 氧化活性影响较大, 当 Ce/(Ce+Y)=0.8 时, 该催化剂的催化活性最高. 张玉娟等^[28] 采用模板剂改进共沉淀法制成了高比表面立方相“菜花”状 Ce_{0.6}Zr_{0.35}Y_{0.05}O₂ (CZY) 纳米粒子, 并以此为载体利用浸渍法制备了 PdO 含量为 4%~10% 的催化剂, 考察了其对 CH₄ 氧化反应的催化活性. 结果表明, 4%~10% PdO/CZY 催化活性较好, 在 CH₄/O₂ 摩尔比 1/4, 空速 50 000 h⁻¹ 和温度 360 °C 的反应条件下, CH₄ 实现完全氧化. 而作者认为, 这一优良的催化性能与铈锆钇固溶体对活性相 PdO 的稳定作用及其较大的比表面积有关. Kumar 等^[29] 用浸渍法制备了 2% Pd/CeZrO₂ 和 Pd/LaFeO₃ 催化剂, 考察了稀燃条件下其对 CH₄ 的催化氧化活性. 结果显示, 在整个测试温度段, Pd/CeZrO₂ 的活性和稳定性均高于 Pd/LaFeO₃. 结构表征显示, Pd/CeZrO₂ 中 Pd 的分散度高于 Pd/LaFeO₃ 中 Pd 的分散度, 而原位 XANES 显示, 当催化剂处于最高氧化性能的时候, Pd 一直处于氧化状态.

李振国等^[30] 采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了系列不同 Ce 取代量的 La_{1-x}Ce_xMnO₃ (x=0.2, 0.4, 0.6, 1) 纳米粉体, 并制备了 Pd/La_{0.6}Ce_{0.4}MnO₃-Al₂O₃ 型催化剂. 利用模拟的稀燃 NGV 气氛, 考察

了钙钛矿催化剂及其负载的贵金属 Pd 催化剂催化活性. 结果表明, 少量贵金属 (1% Pd) 可使钙钛矿催化剂的活性得到明显改善, 与纯钙钛矿配方相比, CH₄ 的起燃温度降低了 180 °C. Fino 等^[31] 采用溶液燃烧法制备了系列 La_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yO₃ (A=Sr; B=Fe or Co) 钙钛矿氧化物. 发现在 CH₄ 氧化反应中以 LaMn_{0.9}Fe_{0.1}O₃ 的催化性能最好. 作者随后制备了 1% Pd/LaMn_{0.9}Fe_{0.1}O₃-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂, 性能测试发现, 其与商用 4% Pd/Al₂O₃ 催化剂性能相当. Fina 等^[32] 对 AB₂O₄ 型尖晶石催化剂的研究发现, 其与钙钛矿相似, 均能在保持性能基本不变的同时降低贵金属含量, 缩减催化剂制造成本.

除了金属氧化物型载体外, 分子筛是另一类重要的贵金属负载载体. 史春开^[33] 就研究了 HZSM-5、NaY、Mordenite、Al₂O₃ 和 SiO₂ 5 种载体负载 1% Pd 的 CH₄ 氧化催化剂, 结果证实 Pd/HZSM-5 具有最高的催化氧化活性, 并且 Pd/HZSM-5 的 T₁₀、T₅₀、T₁₀₀ 分别比 Pd/Al₂O₃ 下降了 32、96 和 70 °C. 进行进一步研究发现, HZSM-5 的 SiO₂/Al₂O₃ 比对 Pd/HZSM-5 催化剂催化活性影响不大. 但由于水热稳定性较差, 提高分子筛材料的耐水性能是未来要重点解决的问题.

在甲烷低温氧化反应中, 不同类型载体催化剂催化性能差异较大. 这主要是由于载体可以对催化剂进行改性或与催化剂中的活性组份 Pd、助剂等发生相互作用 (或反应). 同一种载体, 由于自身的比表面积、晶型、孔道结构等的差异, 使催化剂的催化性能也呈现出一定的差异. 但普遍研究显示, 大比表面积和孔容载体对 Pd 具有良好的吸附和分散作用, 从而使催化剂的催化性能较为优异. 而由于反应温度低 (可防止载体因高温相变而使催化剂失活)、自身比表面积大、成本低、化学活性适中,

Al_2O_3 成了稀燃 NGV 尾气后处理催化剂中的最常用载体. 但 Al_2O_3 在氧迁移能力(或储氧能力)、疏水特性、抗硫中毒能力等方面还存在着不足. 因此, 深化 Al_2O_3 载体的改性研究和其它新型大比表面积载体材料的探索是甲烷低温氧化催化剂研究的重要方向.

3 助剂的添加

助剂是自身没有催化作用或者低催化活性的添加物. 通过有目的地添加金属或金属氧化物助剂可以修饰催化剂的表面性质, 使催化剂的尺寸、电子和晶体结构等发生变化, 从而改善催化剂的催化性能. 而 Pt 最为有效的金属助剂之一. Kinnunen 等^[34]研究了 Pt 在 $\text{Pd-PdO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中的作用. 发现 Pt 的添加会影响到催化剂的表面组成; Pt 的添加不利于新鲜催化剂的低温催化氧化性能的提 升, 却能有效改善老化催化剂的低温起燃活性; Pd 催化剂的活性与 Pd/PdO_x 比息息相关, 而 Pt 的添加有利于保持 Pd 的金属活性位. Castellazzi 等^[35]研究了 Pt/Pd 比对催化剂催化 CH_4 氧化活性和氧化/还原性能的影响. 发现: 不同 Pt/Pd 比的催化剂活性顺序依次为 $\text{Pt/Pd} = 0.10 > \text{Pt/Pd} = 0 > \text{Pt/Pd} = 0.25 > \text{Pt/Pd} = 1$; Pt/Pd 比对催化剂活性的影响主要得益于 Pt 对 Pd 的氧化/还原性能影响, Pt 对 Pd 的氧化有强烈的抵制作用, 当 Pt/Pd 比为 1 时, Pd 的氧化被完全抑制; 当 Pt/Pd 比为 0.10 时, 适合的 Pd/PdO 比例是催化剂显示出了最高的催化活性. 作者的研究证实 PdO 是 Pd 基催化剂 CH_4 低温氧化反应的主要活性相. 而 Persson 等^[36-39]在 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pt-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Pt/Pd} = 1/2$) 催化剂 CH_4 氧化性能对比研究中发现, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性随着反应时间的延长逐渐减小, 而 $\text{Pt-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Pt/Pd} = 1/2$) 催化剂却随着反应时间的延长略微增加(如图 2 所示). 结构研究发现, 在实验过程中, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的 Pd 颗粒由最初的小颗粒组合态 PdO 和 Pd 晶粒逐渐转变成成为大颗粒 PdO, 而 $\text{Pt-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的颗粒始终为 PdO 和 PtPd 合金. 通过通水、断水实验研究水对催化剂 CH_4 转化稳定性影响时, 发现断水后, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性大幅度恢复, 但并没有恢复到最初值. 而 $\text{Pt-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Pt/Pd} = 1/2$) 催化剂实现了全面恢复. DRIFTS 表征发现, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ CH_4 氧化过程中, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面形成了表面羟基, 而表面羟基脱附极度缓慢. 作者认为, 这是

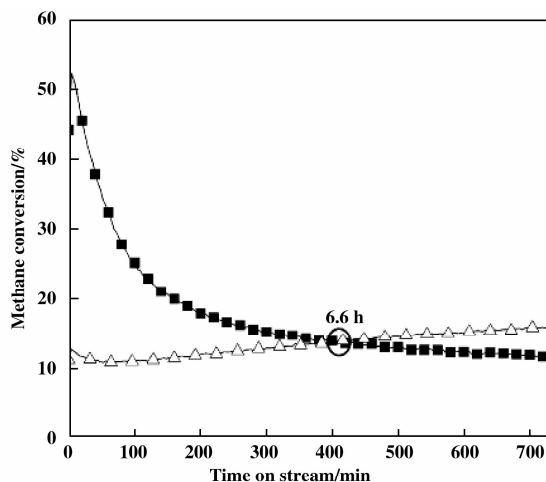


图 2 500 $^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (■) 和 2 : 1 $\text{PdPt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (△) 催化甲烷燃烧的时间过程^[39]

Fig. 2 Time-course of catalytic activity for methane combustion at 500 $^{\circ}\text{C}$ of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (■) and 2 : 1 $\text{PdPt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (△)
Evaluation conditions: 1.5 vol. % $\text{CH}_4 + 98.5$ vol. % air, GHSV = 250 000 h^{-1}

$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂遇水失活的主要原因. 在 $\text{Pt-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Pt/Pd} = 1/2$) 催化剂中 PdPt 合金表面没有形成羟基, 而合金有助于 CH_4 分子的解离被认为是催化剂没有失活的原因. 但作者通过不同反应气(H_2 、 C_2H_6 、 CH_4)的研究发现, 水并非是促进催化剂失活的唯一原因, 除此之外, 还受 CH_4 中 C—H 键解离强度的影响. Lapisardi 等^[40]研究了 Pt/Pd 比在低温稀燃条件下对催化剂抗水中毒和抗硫中毒性能的影响. 结果发现, 在 10% 的 H_2O 存在条件下, 新鲜 $\text{Pd}_{0.93}\text{Pt}_{0.07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pd}_{0.65}\text{Pt}_{0.35}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化活性明显好于 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 而 Pt/Pd 比基本不影响催化剂的耐硫性能. 但谢平等^[41]的研究发现, 合适的 Pd/Pt 比有利于 CH_4 分子中 C—H 键的断裂和硫酸盐的分解. Pt 的加入能够提高催化剂的抗硫中毒性能. 此外, 研究发现 Rh、Au 等贵金属的加入也有利于改善 Pd 催化剂的稳定性^[42-44], 而贱金属元素(如 Sn)等的加入会使 $\text{Pd } 3d_{5/2}$ 的电子结合能增加, 催化剂的低温 CH_4 氧化活性下降^[45]. 以上研究表明, 贵金属加入到 Pd 催化剂中起到了调变性助剂作用, 使 Pd 催化剂的化学组成、表面结构和电子价态等发生了变化. Pt、Rh、Au 等贵金属能改善催化剂的稳定性和抗中毒能力, 但由于贵金属价格昂贵, 深入开展贱金属助剂的替代研究对催化剂成本的降低具有重要意义.

Liu 等^[46-47]研究了金属氧化物(Mn、Fe、La、Mg、Ni)修饰的 Pd/Al₂O₃ 催化剂在稀燃条件下的 CH₄ 催化氧化性能. 结果显示, NiO 和 MgO 能明显提升催化剂的活性和水热稳定性. 作者研究发现, NiO 和 MgO 的添加会使 Al₂O₃ 载体表面形成尖晶石晶相, 从而使得载体表面酸性减弱. 在反应中, 这有利于保持 Pd 颗粒的高度分散和防止 Pd 活性位的团聚. 而袁强等^[48]采用 Mg、Mn、Ni、Zr、La、Ce 对氧化铝载体进行了表面修饰, 发现在改性载体表面形成的物相对活性组分 PdO 的分散状态产生了很大影响. CH₄ 催化氧化活性结果显示, Zr、Mg 具有明显的助催化效果, Ni、La、Ce 的助催化效果不明显, 而 Mn 具有负效应. 作者认为, ZrO₂ 在氧化铝载体表面析出促进了 PdO 活性相在表面的分散, 使更多的反应活性相暴露在气固界面, 从而加速了 CH₄ 催化氧化反应的进行. Guo 等^[49]研究了不同添加剂(CeO₂、ZrO₂、Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂)修饰的 Pd/SiC 催化剂对 CH₄ 的催化氧化性能. 结果显示, CeO₂、ZrO₂ 添加催化剂的催化性能均低于 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 固溶体添加的 Pd/SiC 催化剂. Yue 等^[49-52]分别研究了添加碱土金属(Mg、Ca、Sr、Ba)、过渡金属(Cr、Mn、Fe、Co、Ni)和稀土金属(La、Pr、Nd、Sm、Y)对 Pd/Ce_{0.2}Zr_{0.8}/Al₂O₃ 催化剂 CH₄ 催化氧化性能的影响. 结果发现, 碱土金属的添加提高了 Ce-Zr-Al 粒子上 PdO 的还原性, 从而显著提高了 Pd/Ce_{0.2}Zr_{0.8}/Al₂O₃ 催化剂的低温活性, 而其中以 Ca 的添加效果最为明显; 过渡金属中 Cr、Fe、Ni 的添加能明显提高 Pd/Ce_{0.2}Zr_{0.8}/Al₂O₃ 催化剂的活性, 其中以 Ni 的添加效果最为明显; 稀土金属中 Y、Sm、Nd 的添加明显提高了 Ce-Zr-Al 粒子上 PdO 的还原性, 从而显著提高了 Pd/Ce_{0.2}Zr_{0.8}/Al₂O₃ 催化剂的活性, 这其中以 Y 的添加效果最为明显. 此外, Y 的添加可明显提高 Pd/Ce_{0.2}Zr_{0.8}/Al₂O₃ 催化剂的耐热稳定性和高温稳定性, 以 Y 的添加剂的催化剂在 1 100 °C 焙烧后催化剂的 T₉₀ 仅提高了 5 °C. Shang 等^[53]研究了金属氧化物 La₂O₃、BaO、Y₂O₃、ZnO 对 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂催化 CH₄ 完全氧化活性和抗水中毒性能的影响. 结果发现, 相比于未修饰催化剂, ZnO 和 Y₂O₃ 的添加有助于提升催化剂的催化 CH₄ 燃烧性能. 在反应气氛无水条件下, 以 ZnO 修饰的 Pd/ZnZrAl 催化剂的催化性能最好; 在反应气氛有水条件下, 以 Y₂O₃ 修饰的 Pd/YZrAl 催化剂的催化性能最好. 而王云等^[54]以掺杂不同

含量 ZnO 的 Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 为载体, 制备了系列 1.5% Pd 催化剂. 在模拟稀燃天然气汽车尾气条件下, 测试了催化剂的活性和抗水性能. 结果表明, ZnO 的添加及添加量对催化剂的活性和抗水性能有明显影响, 以 15% 的 ZnO 制备的复合氧化物为载体的催化剂活性最佳. 当模拟尾气中不含水时, 该催化剂的 T₅₀ 和 T₉₀ 分别为 278 和 314 °C; 在含水时, 该催化剂的 T₅₀ 和 T₉₀ 分别为 342 和 371 °C. 史春开^[33]研究了不同助剂(Zr、Ce、Zn、Cu、La、Ba、Fe、Mn、Ca、Mg、Li、Y、Al、Sm、Nd、Tb)添加的 Pd/HZSM-5 催化剂的 CH₄ 催化氧化活性, 结果表明, Zr 和 Ce 的添加提高了 Pd/HZSM-5 的催化活性, 使 Pd/HZSM-5 的 T₁₀₀ 分别下降了 35 ~ 60 °C; Zn 的添加对 Pd/HZSM-5 的催化活性基本没有影响; 而其它助剂的添加却是 Pd/HZSM-5 的催化活性出现了下降. 作者认为 Pd 催化剂的 CH₄ 低温氧化活性与表面 Pd—O 键的强弱有关, ZrO₂ 和 CeO₂ 大的储氧供氧能力及高价离子的电子诱导作用, 会使面 Pd—O 键的强度减弱, 从而提高催化剂的氧化活性, 其它碱性添加剂的添加会使载体表面的电子密度增加, 导致 Pd—O 键增强, 从而使 Pd/HZSM-5 催化剂的催化活性下降. 随后作者对添加的含量进行筛选, 发现添加 1% ZrO₂ 和 CeO₂ 对 Pd/HZSM-5 的 CH₄ 氧化活性具有最适宜的促进作用. 最后, 作者对催化剂在反应条件下的水热稳定性进行了测试, 结果表明 ZrO₂ 和 CeO₂ 的添加还有有效的提高了 Pd/HZSM-5 的水热稳定性. Venezia 等^[55]研究了 Ti(IV)对纯硅 SBA-15 和 HMS 负载 Pd 催化剂的 CH₄ 起燃活性和耐硫特性的影响. 结果发现, Ti 对不同介孔硅负载 Pd 催化剂性能的影响主要取决于介孔材料的种类. 对于 SBA-15 催化剂而言, Ti 的修饰使催化剂表现出更高的 CH₄ 起燃的活性和更好的耐硫特性; 而对于 HMS 催化剂而言, Ti 的修饰使催化剂的甲烷起燃活性和耐硫特性均出现了大幅度下滑. 催化剂的化学和结构研究显示: Ti-SBA-15 催化剂中, Ti(IV)以 TiO₂ 的形式分散于 SBA-15 的表面, 而在 Ti-HMS 催化剂中, Ti(IV)被均匀的插入到了 Si 框架中. Ti(IV)在骨架中插入使 Ti-HMS 催化剂的总酸量和 B 酸强度均得到了大幅度增加, 而强酸性催化剂具有强烈的水吸附性能, 从而影响了催化剂的活性和耐硫特性. 以上研究结果表明, 氧化物助剂的添加可以改变 Pd 粒子的分散、载体的氧迁移和催化剂的电子特性

等, 进而对催化剂的低温活性、抗水中毒性能和抗硫中毒性能产生影响. 常见的具有助催化作用的氧化物对 Pd 催化剂的影响见表 2.

表 2 氧化物助剂对 Pd 催化剂性能的影响
Table 2 Effect of oxide additives on the properties of Pd catalysts

Additives	Oxidation activity	Anti water poisoning	Anti sulfur poisoning
Mg ^[47, 49]	+	+	
Ca ^[51]	+		
Ti ^[25, 56]	+		+
Ni ^[48, 52]	+	+	
Zn ^[55]	+	+	
Y ^[53-54]	+	+	
Zr ^[25, 34]	+	+	
Ce ^[34, 62]	+	+	+

4 制备方法的影响

常见的负载型 Pd 催化剂制备方法主要有浸渍法、沉淀法和离子交换法. 浸渍法是贵金属催化剂制备中最为简便和常用的方法, 具有 Pd 负载量可控, 载体选择性大等优点. 沉淀法也是负载型 Pd 催化剂的常用方法, 采用沉淀法制备的 Pd 催化剂活性成分分布均匀, 颗粒形状和尺寸基本不受载体的控制. 而离子交换法主要适用于以分子筛为载体的低含量、高利用率 Pd 或 Pd 离子催化剂的制备. 目前, 稀燃 NGV 尾气净化催化剂的 Pd 负载量都通常高于 2%. 当载体的比表面积不够大时, 此时采用传统浸渍法制备的 Pd 催化剂就会出现分散性差、Pd 粒子较大等特点, 而沉淀法的采用又容易引入杂质或对催化剂产生改性. 因此, 研究新兴、适用的 Pd 催化剂制备方法十分必要. Liu 等^[56]采用减压蒸馏, 超声浸渍和等距浸渍法制备了不同的 Pd 纳米棒/ γ - Al_2O_3 催化剂. 发现以等距浸渍法制备的 Pd/ γ - Al_2O_3 敏感性最好, 反应最快, 也具有最佳的 CH_4 氧化活性. Pan 等^[57]采用浸渍法 (IW) 和电化学沉积法 (GD) 制备了用于 CH_4 氧化的 Pd-Ni 双金属催化剂. 性能表征结果显示, 相比于 Pd/ Al_2O_3 -IW 催化剂, Pd-Ni/ Al_2O_3 -GD 催化剂表现出

了更为优异的 CH_4 氧化活性. XPS 和 O_2 -TPD 表征显示, 由于 PdO 和载体的强相互作用导致 Pd 处于低电子价态, 使催化剂表现高活性的主要原因. Niu 等^[58]采用一步火焰停滞喷射法制备了高分散的 Pd/ TiO_2 纳米颗粒, 发现其催化氧化 CH_4 性能远好于浸渍法制备的 Pd/ TiO_2 的催化剂. 结构研究发现, PdO 的部分还原能使催化剂产生更多的氧空位, 从而导致催化剂活性的增加. 而催化剂的失活主要是由于 Pd 分散度减少引起的. Gorte 等^[59-60]采用自组装技术制备了 Pd@ ZrO_2 和 Pd@ CeO_2 核-壳催化剂, 并将其负载在 $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ 上研究了催化剂的 CH_4 氧化性能. 结果显示: 在无水测试条件下, Pd@ ZrO_2 和 Pd@ CeO_2 核-壳催化剂均表现出优异的活性和热稳定性; 在有水条件下, 相比于 Pd@ CeO_2 , Pd@ ZrO_2 则表现的非常稳定. 而表征结果显示, 与 Pd 相连的 ZrO_2 呈现出被还原的特征, 从而增强了 CH_4 的氧化性能.

除负载方法外, 不同的催化剂处理方式也会直接影响催化剂的 CH_4 氧化性能. Arosio 等^[61]就研究了 CH_4 气氛处理对新鲜和硫老化 Pd/ CeO_2 / Al_2O_3 催化剂的影响. 发现新鲜催化剂长时间处于稀燃气氛中会使催化剂出现较大的活性损失, 作者认为 CeO_2 与 H_2O 的关联使催化剂失活的主要原因. 通过交替 CH_4 -还原/稀薄燃烧脉冲来使 PdO 进行还原/重新氧化循环能使失活催化剂完全再生, 而 CeO_2 在 Pd 的重新氧化中扮演中促进剂的作用. 对于硫老化催化剂, 只有高于 750 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理才能使载体上硫化物分解, 而在低温条件下 (550 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$) 的 CH_4 -还原脉冲就可以使硫化物还原从而使催化剂再生, 而 CeO_2 的存在有利于硫化物的还原. 作者的研究显示 CeO_2 能抵制 PdO 的硫中毒, 对于硫中毒催化剂 CH_4 -还原再生比 H_2 还原再生更有效. Gholami 等^[62]研究了热老化和水热老化对 PdO/ SiO_2 催化剂 CH_4 氧化性能的影响. 发现无论是热老化还是水热老化, PdO 都会发生烧结, 但水的添加会抑制 PdO 的长大和重构. 尽管水热老化催化剂的晶粒尺寸远小于热老化催化剂的, 但催化性能显示水热老化催化剂的 CH_4 氧化活性更低. TEM 和 XPS 表征显示, 对于水热老化催化剂, PdO 表面上无定形 SiO_2 的覆盖是抑制催化剂活性和尺寸增加的主要因素. 谢平^[63]研究发现, 如果对 Pd/ γ - Al_2O_3 催化剂进行预硫化处理, 会使催化剂的晶型结构更加稳定, 从而使催化剂表现出更好的抗硫中

毒能力. 当然对于整体式稀燃 NGV 催化剂而言, 催化剂的涂覆工艺也会对催化剂的活性和稳定性产生一定的影响, 采用分层工艺, 将 Pd 料涂覆于催化转化器内层有利于提高催化剂的稳定性和抗硫中毒能力.

5 结语

全球气温升高、海平面上升、冰川退缩、冻土融化等问题的日益突出, 使人们意识到必须消除以 CH_4 为代表的强温室效应气体的排放. 实践经验证明, 催化氧化是消除稀燃 NGV 尾气、矿道瓦斯气等中 CH_4 排放的最为有效的途径之一. 而科技工作者的研究证明, 负载型 Pd 基纳米催化剂是这一反应的首选催化剂. 为了改善 Pd 催化剂的低温 CH_4 氧化活性、稳定性和抗硫中毒性能, 人们开展了大量的研究工作, 也取得了一些研究成果. 通过总结、分析, 我们可以得出如下结论: (1) 氧化态 Pd 是低温 CH_4 氧化反应的主要活性相. 前驱体、载体、制备方法等 Pd 催化剂制备要素通过影响活性组分的电子特性、颗粒尺寸、分散程度、与载体的相互作用强度等影响着催化剂的低温氧化性能; (2) 杂质离子(如 Cl^-)、反应气氛(如 H_2O 、 SO_x)等影响着 Pd 催化剂活性和稳定性. 通过助剂的添加、载体的选择、催化剂预处理等制备过程控制, 能有效改善催化剂的活性和使用寿命. 但是, 考虑到 Pd 催化剂的工业应用问题, 如何开发出低成本高性能的 Pd 催化剂成为了该领域的一个重要研究方向.

要实现低成本高性能 Pd 催化剂的开发, 需要化学、材料、环境等研究者的共同努力. 首先要充分认识 Pd 催化剂在 CH_4 氧化反应中催化反应机理和催化作用机理, 确认氧化态 Pd 的存在形态和高活性晶面, 通过制备过程控制技术, 实现单晶或单原子催化剂的开发; 其次要开发出大比表面积、大孔容氧化物载体, 提高催化剂中 Pd 颗粒的分散度, 扩大反应物分子在载体中的扩散; 再次要寻找与活性组分具有协同作用的贱金属或其氧化物助剂, 添加到 Pd 催化剂中, 降低贵金属 Pd 用量. 最后, 还应注意催化剂制备、表征等领域的最新研究进展, 并将其引入 Pd 催化剂研究当中.

参考文献:

[1] a. Trinchero, Adriana, Hellman, *et al.* Methane oxidation over Pd and Pt studied by DFT and kinetic modeling

[J]. *Surf Sci*, 2013, **616**(10): 206–213.

b. Shi Shao-fei(师少飞), Wang Yu-qi(王玉琪), Ma Jin-cheng(马进成), *et al.* The preparation and performance of Ni-La/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts for coupled methane partial oxidation/ CH_4 - CO_2 reforming to syngas (Ni-La/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂制备及其甲烷部分氧化/ CH_4 - CO_2 重整耦合制合成气反应性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 539–547.

c. Wang Zhong-lai(王仲来), Chen Long(陈龙), Luo Xu(雒旭), *et al.* Catalytic performance of MCl_2 - TiO_2 - SnO_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) catalysts for oxidative coupling of methane (MCl_2 - TiO_2 - SnO_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 催化剂甲烷氧化偶联反应性能的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 152–158.

d. Zhang Yan-xin(张颜鑫), Zhang Yin(张因), Zhao Yong-xiang(赵永祥). Effect of ZrO_2 polymorphson catalytic performance of Ni/ ZrO_2 catalysts for CO methanation (ZrO_2 晶型对 Ni/ ZrO_2 催化剂 CO 甲烷化性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 349–355.

[2] Goyal P. Present scenario of air quality in Delhi: a case study of CNG implementation [J]. *Atmosph Environ*, 2003, **37**(38): 5423–5431.

[3] G  lin P, Urfels L, Primet M, *et al.* Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds [J]. *Catal Today*, 2003, **83**(3): 45–57.

[4] a. Deng Ji-guang(邓积光), Liu Yu-xi(刘雨溪), Zhang Lei(张磊), *et al.* Advancements in catalysts for catalytic combustion of natural gas(天然气催化燃烧催化剂的研究进展(上)) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2013, **42**(1): 1–7.

b. Yan Yao-zong(晏耀宗), Guo Jin-wei(郭谨玮), Chen Ya-zhong(陈亚中), *et al.* $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ perovskite catalysts preparation and their catalytic performance for methane combustion ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 钙钛矿催化剂制备及其甲烷催化燃烧性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 82–89.

c. Wang Jian(王建), Zhang Hai-jie(张海杰), Xu Xiu-feng(徐秀峰). Catalytic decomposition of N_2O over $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite oxides (N_2O 在 $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合氧化物催化剂上的分解反应) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 75–81.

[5] Deng Ji-guang(邓积光), Liu Yu-xi(刘雨溪), Zhang

- Lei(张磊), *et al.* Advancements in catalysts for catalytic combustion of natural gas(天然气催化燃烧催化剂的研究进展(下))[J]. *Petrochem Technol*(石油化工), 2013, **42**(2): 125–133.
- [6] Pan Wei(潘威), Zhang Ai-min(张爱敏), Zhao Yun-kun(赵云昆), *et al.* Review of precursors of precious metals used in automobile catalyst(机动车催化剂用贵金属前驱体)[J]. *Rare Met Mater Engin*(稀有金属材料与工程), 2011, **40**(2): 372–376.
- [7] Gélín P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2002, **39**(1): 1–37.
- [8] Roth D, Gélín P, Primet M, *et al.* Catalytic behaviour of Cl-free and Cl-containing Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane at low temperature [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2000, **203**(1): 37–45.
- [9] Xie Ping(谢平), Ma Lei(马磊), Li Xiao-nian(李小年). Effect of Cl⁻ on the performance of sulfur tolerance of Pd catalysts for methane catalytic combustion(Cl⁻对钯催化剂甲烷催化燃烧抗硫性能的影响) [C]. Guangzhou: The 15th National Conference on Catalysis of China (广州:第十五届全国催化会议论文集), 2011, 8.
- [10] Simplicio L M T, Brandão S T, Sales E A, *et al.* Methane combustion over PdO-alumina catalysts: The effect of palladium precursors [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2006, **63**(1): 9–14.
- [11] Simplicio L M T, Brandão S T, Domingos D, *et al.* Catalytic combustion of methane at high temperatures: Cerium effect on PdO/Al₂O₃ catalysts [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2009, **360**(1): 2–7.
- [12] Roth D, Gelin P, Kaddouri A, *et al.* Oxidation behaviour and catalytic properties of Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane [J]. *Catal Today*, 2006, **112**(1): 134–138.
- [13] Kinnunen N M, Suvanto M, Moreno M A, *et al.* Methane oxidation on alumina supported palladium catalysts: Effect of Pd precursor and solvent [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2009, **370**(1): 78–87.
- [14] Yoshida H, Nakajima T, Yazawa Y, *et al.* Support effect on methane combustion over palladium catalysts [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2007, **71**(1): 70–79.
- [15] Wang Yue-juan(王月娟), Guo Mei-na(郭美娜), Lu Ji-qing(鲁继青), *et al.* Mesoporous alumina supported PdO catalysts for catalytic combustion of methane(介孔 Al₂O₃ 负载 PdO 催化甲烷燃烧反应性能) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2011, **32**(9): 1496–1501.
- [16] Park J H, Ahn J H, Sim H I, *et al.* Low-temperature combustion of methane using PdO/Al₂O₃ catalyst: Influence of crystalline phase of Al₂O₃ support [J]. *Catal Commun*, 2014, **56**(41): 157–163.
- [17] Barrera A, Fuentes S, Díaz G, *et al.* Methane oxidation over Pd catalysts supported on binary Al₂O₃-La₂O₃ oxides prepared by the sol-gel method [J]. *Fuel*, 2012, **93**(1): 136–141.
- [18] Ramírez-López R, Elizalde-Martínez I, Balderas-Tapia L. Complete catalytic oxidation of methane over Pd/CeO₂-Al₂O₃: The influence of different ceria loading [J]. *Catal Today*, 2010, **150**(3/4): 358–362.
- [19] He Xiang-e(何湘鄂), Yang Le-fu(杨乐夫), Si Chun-kai(史春开), *et al.* Pd/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts for total combustion of methane (Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的甲烷催化燃烧性能) [J]. *J Xiamen Univer: Nat Sci*(厦门大学学报: 自然科学版), 2003, **42**(4): 471–474.
- [20] Tiznado H, Fuentes S, Zaera F. Infrared study of CO adsorbed on Pd/Al₂O₃-ZrO₂. Effect of zirconia added by impregnation [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(24): 10490–10497.
- [21] Zhao Bin(赵彬), Zou Li-ke(邹立科), Xie Bin(谢斌), *et al.* Study on a new catalyst support for purification of natural gas powered engines(新型天然气汽车尾气净化催化剂载体的制备研究) [J]. *J Sichuan Univer Sci & Engin: Nat Sci Edi*(四川理工学院学报: 自然科学版), 2008, **21**(6): 103–105.
- [22] Park J H, Cho J H, Yun J K, *et al.* Hydrothermal stability of Pd/ZrO₂ catalysts for high temperature methane combustion [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2014, **160/161**(6): 135–143.
- [23] Long En-yan(龙恩艳), Wang Yun(王云), Zhang Xiao-yu(张晓玉), *et al.* Pd catalysts supported on Zr-based materials used in lean-burn natural gas exhaust combustion(Zr 基载体负载 Pd 催化剂用于贫燃天然气汽车尾气净化) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2010, **31**(3): 313–316.
- [24] Wang Y, Xu H, Shang H, *et al.* Excellent complete conversion activity for methane and CO of Pd/TiO₂-Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} catalyst used in lean-burn natural gas vehicles [J]. *J Ener Chem*, 2014, **23**(4): 461–467.
- [25] Schwartz W R, Pfefferle L D. Combustion of methane over palladium-based catalysts: Support interactions [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(15): 8571–8578.
- [26] Zhou Zhong-liang(周忠良), Ji Sheng-fu(季生福), Yin Feng-xiang(银凤翔), *et al.* Preparation of Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/SiO₂ and its catalytic performance in methane combustion(Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/SiO₂ 催化剂的制备及

- 其甲烷催化燃烧性能的研究)[J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2007, **35**(5): 583-588.
- [27] Shan Wen-juan(单文娟). Catalytic combustion of CH₄ on mixed oxides-containing CeO₂ and supported-PdO catalysts(含铈复合氧化物及其负载 PdO 催化剂的 CH₄ 催化燃烧性能)[D]. Liaoning Nor Univer(辽宁师范大学), 2001.
- [28] Zhang Yu-juan(张玉娟), Niu Jian-rong(牛建荣), Wang Guo-zhi(王国志), *et al.* Investigation on catalytic behaviors of PdO/nano-Ce_{0.6}Zr_{0.35}Y_{0.05}O₂ in methane oxidation(PdO/纳米 Ce_{0.6}Zr_{0.35}Y_{0.05}O₂ 上甲烷催化氧化性能研究)[J]. *J Chin Rare Earth Soc* (中国稀土学报), 2006, **24**: 1-5.
- [29] Kumar M S, Eyssler A, Hug P, *et al.* Elucidation of structure-activity relationships of model three way catalysts for the combustion of methane[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **94**: 77-84.
- [30] Li Zhen-guo(李振国), Yang Chun-qing(杨春清), Gong Cai-rong(龚彩荣), *et al.* The preparation of Pd/La_{1-x}Ce_xMn_{0.3}-Al₂O₃ and the research of purification properties of CNG engine exhaust (Pd/La_{1-x}Ce_xMn_{0.3}-Al₂O₃ 催化剂的制备及 CNG 发动机尾气催化净化性能的研究)[C]. Jinan: The 16th National Rare Earth Conference on Catalysis of China(济南:第十六届全国稀土催化学术会议), 2009, 56.
- [31] Fino D, Russo N, Saracco G, *et al.* Supported Pd-perovskite catalyst for CNG engines' exhaust gas treatment [J]. *Prog Sol Sta Chem*, 2007, **35**: 501-511.
- [32] Fino D, Russo N, Saracco G, *et al.* CNG engines exhaust gas treatment via Pd-Spinel-type-oxide catalysts [J]. *Catal Today*, 2006, **117**: 559-563.
- [33] Si Chun-kai(史春开). The low-temperature combustion reaction of methane over Pd-supported zeolite catalysts (甲烷低温燃烧反应分子筛负载 Pd 催化剂)[D], Xiamen University(厦门大学), 2003.
- [34] Kinnunen N M, Hirvi J T, Suvanto M, *et al.* Methane combustion activity of Pd-PdO_x-Pt/Al₂O₃ catalyst: The role of platinum promoter[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2012, **356**: 20-28.
- [35] Castellazzi P, Groppi G, Forzatti P. Effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and redox behavior of bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ catalysts for CH₄ combustion[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **95**(3/4): 303-311.
- [36] Persson K, Ersson A, Colussi S, *et al.* Catalytic combustion of methane over bimetallic Pd-Pt catalysts: The influence of support materials[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, **66**(3/4): 175-185.
- [37] Persson K, Ersson A, Jansson K, *et al.* Influence of molar ratio on Pd-Pt catalysts for methane combustion[J]. *J Catal*, 2006, **243**(1): 14-24.
- [38] Persson K, Jansson K, Jaras S G. Characterisation and microstructure of Pd and bimetallic Pd-Pt catalysts during methane oxidation[J]. *J Catal*, 2007, **245**(2): 401-414.
- [39] Persson K, Pfefferle L D, Schwartz W, *et al.* Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, **74**(3/4): 242-250.
- [40] Lapisardi G, G  lin P, Kaddouri A, *et al.* Pt-Pd bimetallic catalysts for methane emissions abatement [J]. *Top Catal*, 2007, **42/43**(1/4): 461-464.
- [41] Xie Ping(谢平), Ma Lei(马磊), Lu Dian-qiao(陆殿乔), *et al.* A study of sulfur tolerance of Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts for methane catalytic combustion (Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ 甲烷催化燃烧催化剂抗硫性能的研究)[C]. Beijing: The 7th National Conference on Environmental Catalysis and Materials of China(北京:第七届全国环境催化与环境材料学术会议论文集), 2011, 8.
- [42] Guo X, Brault P, Zhi G, *et al.* Synergistic combination of plasma sputtered Pd-Au bimetallic nanoparticles for catalytic methane combustion[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(22): 11240-11246.
- [43] Venezia A M, Murania R, Pantaleo G, *et al.* Pd and PdAu on mesoporous silica for methane oxidation: Effect of SO₂[J]. *J Catal*, 2007, **251**(1): 94-102.
- [44] Maione A, André F, Ruiz P. The effect of Rh addition on Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts deposited on FeCrAlloy fibers for total combustion of methane[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2007, **333**(1): 1-10.
- [45] Corro G, Vázquez-Cuchillo O, Banuelos F, *et al.* An XPS evidence of the effect of the electronic state of Pd on CH₄ oxidation on Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1977-1980.
- [46] Liu Y, Wang S, Gao D, *et al.* Influence of metal oxides on the performance of Pd/Al₂O₃ catalysts for methane combustion under lean-fuel conditions[J]. *Fuel Process Technol*, 2013, **111**(3): 55-61.
- [47] Liu Y, Wang S, Sun T, *et al.* Enhanced hydrothermal stability of high performance lean fuel combustion alumina-supported palladium catalyst modified by nickel[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, **119/120**(3): 321-328.
- [48] Yuan Qiang(袁强), Yang Le-fu(杨乐夫), Si Chun-kai(史春开), *et al.* Total oxidation of methane over palladium catalyst supported on modified alumina(改性氧化

- 铝为载体的钯催化剂对甲烷催化氧化作用的研究) [J]. *J Xiamen Univer: Nat Sci* (厦门大学学报: 自然科学版), 2002, **41**(2): 199–202.
- [49] Guo X, Zhi G, Yan X, *et al.* Methane combustion over Pd/ZrO₂/SiC, Pd/CeO₂/SiC, and Pd/Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂/SiC catalysts[J]. *Catal Commun*, 2011, **12**: 870–874.
- [50] Yue B, Zhou R, Zheng X. Promotional effect of Ca on the Pd/Ce-Zr/Al₂O₃ catalyst for low-temperature catalytic combustion of methane[J]. *Fuel Proce Technol*, 2008, **89**(8): 728–735.
- [51] Yue B, Zhou R, Wang Y, *et al.* Influence of transition metals (Cr, Mn, Fe, Co and Ni) on the methane combustion over Pd/Ce-Zr/Al₂O₃ catalyst[J]. *Appl Surf Sci*, 2006, **252**(16): 5820–5828.
- [52] Yue B, Zhou R, Wang Y, *et al.* Effect of rare earths (La, Pr, Nd, Sm and Y) on the methane combustion over Pd/Ce-Zr/Al₂O₃ catalysts[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2005, **295**(1): 31–39.
- [53] Shang H, Wang Y, Gong M, *et al.* Pd catalysts supported on modified Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} used for lean-burn natural gas vehicles exhaust purification[J]. *J Nat Gas Chem*, 2012, **21**(4): 393–399.
- [54] Wang Yun (王云), Shang Hong-yan (尚鸿燕), Xu Hai-di (徐海迪), *et al.* Effects of ZnO content on the performance of Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} catalysts used in lean-burn natural gas vehicles (ZnO 添加量对 Pd/Zr_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75} 催化剂净化稀燃天然气汽车尾气性能的影响)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2014, **35**(7): 1157–1165.
- [55] Venezia A M, Carlo G D, Liotta L F, *et al.* Effect of Ti (IV) loading on CH₄ oxidation activity and SO₂ tolerance of Pd catalysts supported on silica SBA-15 and HMS[J]. *Appl Catal B: Envir*, 2011, **106**(3/4): 529–539.
- [56] Liu F, Zhang Y, Yu Y, *et al.* Enhanced sensing performance of catalytic combustion methane sensor by using Pd nanorod/ γ -Al₂O₃[J]. *Sens & Actu B: Chem*, 2011, **160**(1): 1091–1097.
- [57] Pan X, Zhang Y, Miao Z, *et al.* A novel PdNi/Al₂O₃ catalyst prepared by galvanic deposition for low temperature methane combustion[J]. *J Energy Chem*, 2013, **22**(4): 610–616.
- [58] Niu F, Li S, Zong Y, *et al.* Catalytic behavior of flame-made Pd/TiO₂ nanoparticles in methane oxidation at low temperatures[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(33): 19165–19171.
- [59] Chen C, Yeh Y H, Cargnello M, *et al.* Methane oxidation on Pd@ZrO₂/Si-Al₂O₃ is enhanced by surface reduction of ZrO₂ [J]. *ACS Catal*, 2014, **2014**(11): 3902–3909.
- [60] Cargnello M, Jaen J J D, Delgado J C H, *et al.* Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO₂ subunits on functionalized Al₂O₃ [J]. *Sci*, 2012, **337**(6095): 713–717.
- [61] Arosio F, Colussi S, Trovarelli A, *et al.* Effect of alternate CH₄-reducing/lean combustion treatments on the reactivity of fresh and S-poisoned Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2008, **80**: 335–342.
- [62] Gholami R, Smith K J. Activity of PdO/SiO₂ catalysts for CH₄ oxidation following thermal treatments [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2015, **168**: 156–163.
- [63] Xie Ping (谢平). A study of sulfur tolerance of PdO/ γ -Al₂O₃ catalysts for methane catalytic combustion PdO/ γ -Al₂O₃ (催化剂在甲烷催化燃烧中抗硫中毒性能的研究) [D]. Zhejiang University of Technology (浙江工业大学), 2012.

Progress of the Pd Catalysts for Methane Oxidation under Low Temperature

DU Jun-chen¹, CHANG Shi-ying^{1,2}, HUANG Wei-qiang¹, HE Jun-jun¹,
YANG Dong-xia^{1,3}, ZHAO Yun-kun^{1,*}

(1. *State-Local Joint Engineer Laboratory of Precious Metal Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co. Ltd., Kunming 650106, China;*

2. *Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;*

3. *Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)*

Abstract: With the improvement of environmental awareness and increasingly stringent regulations, to reduce the emissions of natural gas vehicles has become a widespread consensus. Catalytic oxidation is considered to be one of the most effective way for the purification of strong greenhouse gas methane which comes from the lean-burn natural gas vehicles. And the Pd based catalysts are the most active ones in oxidation reaction of methane under low temperature. In this thesis, preparation factors of Pd catalysts were reviewed, such as precursors, carriers, additives, preparation method. Factors influence on low-temperature oxidation activity, hydrothermal stability and resistance to sulfur poisoning performance were summarized. The latest development of Pd catalysts were systematically introduced. Based on current technology, new measures for developing low cost and high performance catalysts were raised.

Key words: methane oxidation; palladium; catalyst; low temperature; lean-burn natural gas vehicles; exhaust purification