

DOI: 10.19666/j.rlfed.202402036

# 过渡金属调节酸性位点促进钯催化剂 C-H 键裂解能力提高甲烷完全燃烧性能

夏良辉<sup>1</sup>, 王晶晶<sup>1</sup>, 建艳飞<sup>1</sup>, 刘昱洁<sup>1</sup>, 何 焱<sup>1,2</sup>

(1.西安交通大学能源与动力工程学院动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049;  
2.挥发性有机物污染控制材料与技术国家工程实验室, 北京 101408)

**[摘 要]** 甲烷作为主要大气污染物之一, 因其具有稳定的四面体分子结构, 给其在温和条件下的催化氧化消除带来巨大挑战。旨在通过引入过渡金属 (Cr、Mo、W) 改性 Pd 基催化剂的酸性位点, 促进 C-H 键的裂解, 以增强甲烷催化氧化性能。通过 XRD、Raman、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD 等多种表征手段对催化剂的氧空位、酸性及氧化还原性能进行了系统探究。结果表明: 过渡金属改性使得 Pd 催化剂的酸性位点显著增加, 且过渡金属改性的 PdM 催化剂具有更高的氧空位数量; Mo 改性的 PdMo 催化剂表现出更优异的氧化还原性能, 而 Cr 和 W 改性的 PdCr 及 PdW 催化剂的氧化还原性能稍有下降; 甲烷氧化反应结果表明, 酸性位点适中的 PdMo 催化剂具有最优异的甲烷氧化性能, 其 T<sub>90</sub> 温度较 Pd 催化剂降低约 150 °C, 且表现出更好的反应稳定性; 然而, 酸性位点数量较多或较少的 PdCr 及 PdW 催化剂表现出较低的甲烷氧化活性, 说明催化剂的酸性位点数量和氧化还原性能共同决定了其甲烷氧化性能。该结论为设计制备用于甲烷完全氧化的低温高效催化剂提供了思路。

**[关 键 词]** 甲烷; 钯催化剂; 过渡金属; 酸性位点; 氧化还原性能

**[引用本文格式]** 夏良辉, 王晶晶, 建艳飞, 等. 过渡金属调节酸性位点促进钯催化剂 C-H 键裂解能力提高甲烷完全燃烧性能[J]. 热力发电, 2024, 53(7): 135-142. XIA Lianghui, WANG Jingjing, JIAN Yanfei, et al. Regulating acid sites by transition metals to promote C-H bond cracking ability of Pd catalysts for methane complete combustion performance improvement[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(7): 135-142.

## Regulating acid sites by transition metals to promote C-H bond cracking ability of Pd catalysts for methane complete combustion performance improvement

XIA Lianghui<sup>1</sup>, WANG Jingjing<sup>1</sup>, JIAN Yanfei<sup>1</sup>, LIU Yujie<sup>1</sup>, HE Chi<sup>1,2</sup>

(1.State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;  
2.National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Material & Technology, Beijing 101408, China)

**Abstract:** Methane is one of the main components of atmospheric pollutants, which is challenging to be eliminated by catalytic oxidation under mild conditions because of its tetrahedral structure stability. In this work, the acidic sites of Pd-based catalysts are modified by introducing transition metals (Cr, Mo, W) to promote the cleavage of C-H bonds and therefore to enhance the catalytic oxidation performance of methane. The oxygen vacancies, acidity and redox property of prepared catalysts are systematically characterized by XRD, Raman, H<sub>2</sub>-TPR and NH<sub>3</sub>-TPD techniques. The results show that, the transition metal modification increases the acidic site of Pd catalysts obviously, and the modified PdM catalysts have a higher amount of oxygen vacancies. However, only Mo modified PdMo catalyst exhibits better redox performance, while Cr and W modified PdCr and

收稿日期: 2024-02-20

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB4101500); 国家自然科学基金项目 (22276145, 21922606)

Supported by: National Key Research and Development Plan (2022YFB4101500); National Natural Science Foundation of China (22276145, 21922606)

第一作者简介: 夏良辉 (1995), 男, 博士研究生, 主要研究方向为低碳烷烃类 VOCs 氧化消除技术, 271036329@qq.com.

通信作者简介: 何焱 (1982), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为大气污染控制技术, chi\_he@xjtu.edu.cn.

PdW catalysts show slightly lower redox performance. The results of the methane oxidation reaction confirm that the PdMo catalyst with moderate acidic sites displays excellent performance in the methane oxidation reaction, and its  $T_{90}$  decreases by about 150 °C, while the PdCr and PdW catalysts with more and less acidic sites show lower methane oxidation activity. The results indicate that the number of acid sites and the redox properties of the catalyst jointly determine the methane oxidation performance. This conclusion provides critical insights for design and preparation of catalysts for complete oxidation of methane at low temperatures.

**Key words:** methane; Pd catalysts; transition metal; acidic site; redox property

随着工业和城市化进程迅猛发展, 环境问题和可持续发展已经成为全球焦点。大气污染物大量排放对人体健康和生态平衡造成巨大威胁, 影响人类的生存和可持续发展<sup>[1]</sup>。低碳烷烃是一类主要的大气污染物, 通常来源于交通运输、工业生产和能源利用等活动, 对空气质量和生态环境构成潜在威胁<sup>[2]</sup>。其中, 甲烷作为典型的低碳烷烃, 由于具有高度稳定的分子结构, 导致其在大气中的停留时间相对较长, 浓度逐渐积累, 成为大气中的重要污染源之一<sup>[3]</sup>。尽管甲烷的相对浓度较低, 然而其高效吸收红外辐射的特性使其成为重要的温室气体之一。此外, 甲烷的光化学反应还会导致地表臭氧的生成, 从而进一步损害大气质量<sup>[4]</sup>。

近年来, 研究主要集中在如何减少甲烷排放和降低其对大气环境的影响。其中, 催化燃烧技术可将甲烷转化为较为无害的水和二氧化碳, 从而减少其空气质量的负面影响<sup>[5]</sup>。然而, 由于甲烷分子的高度稳定性, 实现其 C-H 键的裂解需要克服较高的能垒。贵金属催化剂尤其是 Pd 基催化剂, 在甲烷完全燃烧反应中表现出较高的活性, 但因其价格较高以及抗中毒性能较弱, 制约了贵金属催化剂的大规模工业化应用<sup>[6]</sup>。

催化剂的物理化学性质 (包括结构、氧空位、酸碱性等) 可以影响其表面的反应活性位点, 进而调控反应机理和产物分布<sup>[7]</sup>。C-H 键裂解是甲烷燃烧反应的决定性步骤之一, 而 C-H 键的活化涉及到质子化过程, 其中具有酸性位点的催化剂可以给甲烷中的 C-H 键提供质子, 从而促进其活化过程<sup>[8-9]</sup>。贵金属催化剂本身不具备酸性位点, 而过渡金属如铬 (Cr)、钼 (Mo)、锰 (Mn)、钨 (W) 等氧化物都呈现出较多的酸性位点<sup>[10]</sup>。因此, 通过添加廉价的具有酸性位点的过渡金属, 来调节催化剂的活性位点结构和化学性质, 是促进甲烷 C-H 键活化、提高催化剂活性和稳定性的有效策略。例如, Hou 等人<sup>[11]</sup>通过在 Pd 催化剂中添加 W 构建 Pd-O-W<sub>1</sub> 界面, 提高了催化剂在甲烷燃烧反应中的抗水性能。

然而, 在甲烷氧化反应中尚有诸多科学问题亟

待阐明和解决。本文通过深入探讨过渡金属在酸性环境中对 Pd 催化剂的调节作用, 以及其对提高甲烷完全燃烧性能的影响机制, 提出以具有良好的氧存储和释放能力的 CeO<sub>2</sub> 为载体, 以 Pd 为主要活性中心, 选择同一族的 Cr、Mo、W 为助催中心, 构建酸性位点提高低碳烷烃氧化性能, 以期为解决甲烷污染提供新的思路和方法。

## 1 实验内容

### 1.1 催化剂制备

以氨水为沉淀剂, 六水合硝酸铈为铈源, 采用传统沉淀法制备 CeO<sub>2</sub> 载体<sup>[12-14]</sup>。首先, 在室温下将六水合硝酸铈溶于水, 搅拌澄清后逐滴加入氨水, 调节 pH 值至 9.5, 随后搅拌 2 h, 将得到的沉淀物用去离子水洗涤 3 次; 然后, 在烘箱中 80 °C 下干燥 10 h, 降至室温后将得到的粉末充分研磨后, 转移到马弗炉中, 以 5 °C/min 速率升温至 550 °C, 并在 500 °C 焙烧 4 h, 得到 CeO<sub>2</sub> 载体。

以乙酸钼、九水合硝酸铬、五水合硝酸钨以及碳酸钨为金属源, 通过等体积浸渍法, 制备了 PdMO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> 催化剂。首先, 在室温下将一定比例的乙酸钼和过渡金属 ( $m(\text{Pd}):m(\text{M})=1:5$ ) 溶于少量去离子水, 搅拌澄清后; 然后, 加入上述制备的 CeO<sub>2</sub> 载体, 搅拌 12 h; 最后, 将得到的混合物在 80 °C 下水浴蒸干。将得到的前驱体在烘箱中 80 °C 下干燥 10 h, 待降至室温后将得到的粉末充分研磨后, 转移至马弗炉中, 以 2 °C/min 的速率从室温升至 500 °C, 并在 500 °C 下焙烧 4 h, 待焙烧结束后得到催化剂, 分别命名为 Pd、PdCr、PdMo 及 PdW。

### 1.2 分析方法

采用 X 射线衍射法 (XRD)、拉曼光谱仪 (Raman)、氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR)、氨气程序升温脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段表征了样品的物理化学性质。XRD 表征在日本岛津公司的 XRD-6100 上进行, 扫描角度为 10°~80°, 扫描速度为 4°/min。Raman 表征在英国 Renishaw 拉曼光谱仪上进行, 激光波长为

532 nm。XPS 表征在美国赛默飞 X 射线光电子能谱仪上进行。

H<sub>2</sub>-TPR 实验在北京比奥德公司的 PCA-1200 化学吸附仪上进行。测试步骤如下：首先，将 50 mg 催化剂置于 U 型石英管中，随后通入氩气，升温至 400 °C 并保持 1 h，除去催化剂表面微弱吸附的杂质气体；待预处理结束后降至室温，将氩气切换为体积分数为 10% 的 H<sub>2</sub>/Ar 混合气，待热导检测器 (TCD) 的信号稳定后，从室温升至 800 °C，TCD 同时记录信号变化，得到 H<sub>2</sub>-TPR 曲线。NH<sub>3</sub>-TPD 也是在相同的化学吸附仪上进行。首先，将催化剂置于在 400 °C 下预处理（步骤与 H<sub>2</sub>-TPR 中预处理一致）1 h。预处理结束温度降至 50 °C 后，将氩气切换为体积分数为 5% 的 NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>，并保持 45 h，使催化剂吸附饱和，随后将气体切换为 N<sub>2</sub>，吹扫 30 min 去除物理吸附的 NH<sub>3</sub>，随后程序升温至 800 °C，并用 TCD 记录脱附曲线。在连续流动的石英微型反应器中评价催化剂样品的催化活性。具体步骤如下：将 300 mg 样品（70~300 μm）置于石英管中，通入流速为 100 mL/min 的混合气（0.1% 甲烷+20% 氧气+氮气），空速为 20 000 mL/(g·h)；稳定 1 h 后，以 10 °C/min 速率升温至 200 °C，稳定 30 min 后用色谱分析尾气。采样温度 200~600 °C，每隔 25 °C 保温 30 min 后取 1 次样。

反应尾气采用装配有氢火焰离子检测器 (FID) 和热导检测器 (TCD) 的双通道气相色谱仪分析，其中 FID 用于检测微量的甲烷气体，TCD 用于检测 CO<sub>2</sub> 气体。气相色谱仪进样器的温度为 150 °C，柱箱温度为 40 °C，检测器温度为 250 °C，色谱柱为非极性柱。甲烷转化率 X 计算公式为：

$$X = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：C<sub>in</sub> 和 C<sub>out</sub> 分别为进入反应器前的甲烷和尾气中的甲烷浓度。

CO<sub>2</sub> 收率 Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> 计算公式为：

$$Y_{CO_2} = \frac{C_{CO_2, out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：C<sub>CO<sub>2</sub>, out</sub> 为尾气中的二氧化碳浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂晶相分析

通过 XRD 分析得到样品晶相结构，结果如图 1 所示。XRD 结果显示：在 2θ 角度分别为 28.4°、47.3° 和 56.2° 处，所有样品都呈现出 3 个强烈的衍射峰，

这些峰分别对应 CeO<sub>2</sub> 立方晶型中的 (111)、(220) 及 (311) 晶面的衍射峰 (JCPDS 43-1002)<sup>[12-13]</sup>；这些衍射峰的强度非常高，这进一步证明了样品中存在 CeO<sub>2</sub>，其他弱衍射峰，同样可以归属于 CeO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>。在所有催化剂样品中，并未观察到 PdO、Pd 或任何过渡金属复合氧化物或过渡金属氧化物的衍射峰，这表明该系列催化剂的主要晶相均可明确归属于 CeO<sub>2</sub>。

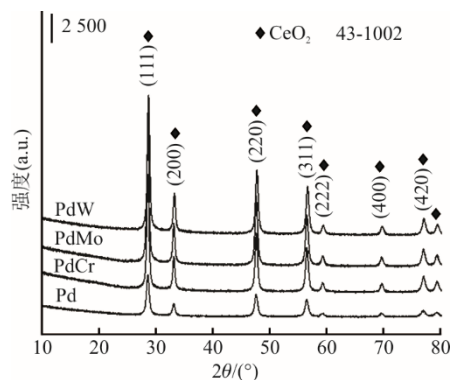


图 1 催化剂 XRD 分析结果  
Fig.1 XRD patterns of the catalysts

负载的金属氧化物（例如 PdO）与 CeO<sub>2</sub> 载体良好地分布，但由于这些金属氧化物颗粒的纳米级尺寸，XRD 技术无法检测。与现有的催化剂相比，催化剂负载物的颗粒尺寸较小，显著改善了催化性能，包括增加活性、选择性和稳定性，减少成本，并有助于更有效地利用负载物<sup>[15]</sup>。

### 2.2 催化剂表面氧空位数研究

为了解催化剂的氧空位数，借助 Raman 光谱仪得到催化剂的拉曼光谱图，结果如图 2 所示。由图 2 可见，所有催化剂都展现出 2 个显著的 Raman 伸缩振动峰，分别出现在 462 cm<sup>-1</sup> 和 595 cm<sup>-1</sup> 处。

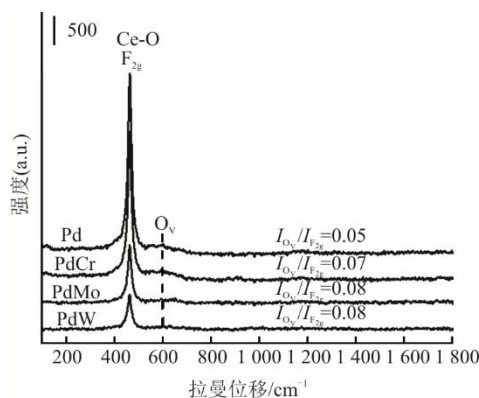


图 2 催化剂拉曼光谱图  
Fig.2 Raman spectra of the catalysts

这两个峰分别与 CeO<sub>2</sub> 的立方萤石结构中的 F<sub>2g</sub>

振动模式以及氧缺陷诱导模式 ( $O_v$ ) 相关联<sup>[16-17]</sup>。氧缺陷和  $F_{2g}$  振动模式的峰强度比 ( $I_{O_v}/I_{F_{2g}}$ ) 通常用来表征催化剂中的氧空位数, 较高的  $I_{O_v}/I_{F_{2g}}$  比值通常表示催化剂中的氧空位浓度更高<sup>[18]</sup>。催化剂氧空位及酸性位点数量见表 1。由表 1 可见, 催化剂的氧空位浓度存在明显差异, PdW (0.08)、PdMo (0.08) > PdCr (0.07) > Pd (0.05)。这表明添加过渡金属掺杂如 W 和 Mo 对催化剂的氧空位浓度产生了显著影响。氧化反应中催化剂的氧空位浓度是一个关键参数<sup>[19]</sup>。较高的氧空位数量通常意味着催化剂表面存在更多的活性氧位点, 这些位点有助于促进氧化反应的进行。因此, PdW 和 PdMo 催化剂具有更多的氧空位, 可能表现出更高的催化活性。同时, 图 2 拉曼光谱图也表明, 掺杂过渡金属可以改善催化剂的氧空位数量, 有助于提高反应效率。

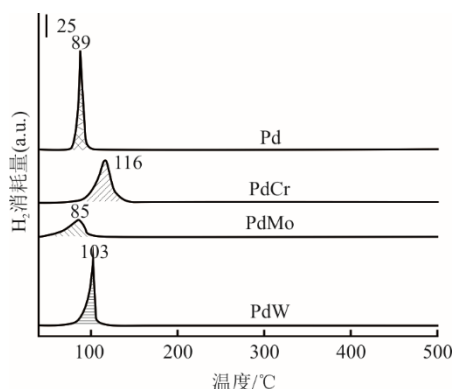
表 1 催化剂氧空位及酸性位点数量

Tab.1 The amounts of oxygen vacancies and acid sites over catalysts

| 催化剂  | 强度比 $I_{O_v}/I_{F_{2g}}$ | $NH_3$ 相对脱附量/% |
|------|--------------------------|----------------|
| Pd   | 0.05                     | 21.1           |
| PdCr | 0.07                     | 100.0          |
| PdMo | 0.08                     | 88.2           |
| PdW  | 0.08                     | 34.9           |

### 2.3 氧化还原性能研究

为研究催化剂的氧化还原性, 对该系列催化剂进行了  $H_2$ -TPR 测试, 结果如图 3 所示。

图 3 催化剂  $H_2$ -TPR 结果Fig.3  $H_2$ -TPR profiles of the catalysts

由图 3 可见: 所有催化剂均表现出 1 个位于约 100 °C 左右的还原峰, 该峰归属于  $Pd^{2+}$  物种的还原<sup>[20]</sup>; 与未掺杂的 Pd 催化剂相比 (还原峰温度为 89 °C), 掺杂 Mo 的 PdMo 催化剂表现出更低的

$Pd^{2+}$  还原峰温度 (85 °C), 而掺杂 Cr 和 W 的催化剂则显示出较高的还原峰温度。这个结果揭示了不同过渡金属的掺杂会影响 Pd 催化剂的氧化还原性能。

较低的还原温度通常反映了更出色的氧化还原性能, 这与催化反应中的电子传输能力密切相关, 其中催化剂的活性位点必须能有效接受和释放电子<sup>[21]</sup>。在甲烷活化过程中, 催化剂需要能够接受来自甲烷分子的氢原子, 并在反应过程中将它们转移到其他分子或气体中。这个过程涉及到氧化还原反应, 其中催化剂的活性位点在氧化态和还原态之间转换。因此, 较好的氧化还原性能可以使催化剂更有效地参与甲烷 C-H 键活化反应<sup>[22]</sup>。

$CeO_2$  载体非常活泼, 通常存在  $Ce^{3+}$  和  $Ce^{4+}$ , 由于存在部分不完全氧化  $Ce^{3+}$ , 其晶体结构中常常存在氧缺陷<sup>[23]</sup>。此外, 其  $Ce^{3+}$  和  $Ce^{4+}$  很容易发生氧化还原反应, 形成丰富的氧流动性, 有利于甲烷催化氧化反应。氧化还原反应的本质是电子传输流动, 金属离子 (如 Pd 和 M) 与  $CeO_2$  之间的电子传输也可以导致活性位点的形成和调控<sup>[24]</sup>。金属离子的引入会改变  $CeO_2$  的电子结构, 导致电荷转移和局部电子密度的变化, 从而影响氧空位和酸性位点的形成。根据  $H_2$ -TPR 结果 (图 3) 可知, Mo 的掺杂能够显著提高 Pd 催化剂的氧化还原性能, 使其更适合电子传输和参与氧化还原反应。然而, Cr 和 W 的掺杂对 Pd 催化剂的氧化还原性能产生了一定的不利影响。综上所述, 不同过渡金属掺杂对于催化剂的氧化还原性能影响差异很大, Mo 可以作为一种有效提高催化剂氧化还原性能的助催金属。

### 2.4 催化剂表面酸性位点研究

为探究催化剂的酸性位点数量, 进行了氨气吸附脱附测试<sup>[25]</sup>, 其结果如图 4 所示。从图 4 可见, 在引入过渡金属后, PdM 催化剂 (其中 M 为 Cr、Mo、W) 的酸性位点数量明显增加。可见过渡金属的引入如 Cr、Mo 和 W 对催化剂的酸性位点有显著影响, 其氨气脱附量均有所增加。为了更好地比较不同催化剂之间的酸性位点数量, 采用脱附峰面积定量分析, 将最大峰面积定为 100, 结果显示 PdCr 催化剂的酸性位点数量 (100) 最高。这可能是由于 Cr 的引入带来了更多酸性位点, 从而增强催化剂的反应活性, 这对于甲烷完全氧化反应具有重要影响<sup>[26]</sup>。催化剂表面的酸性位点可以促进甲烷和氧气分子吸附, 这些位点能够吸引并固定反应底物, 使它们

更容易接触且参与反应；此外，酸性位点还可以活化甲烷及氧气反应物分子，有助于形成反应中间体，从而提高反应速率<sup>[27]</sup>。PdMo 催化剂也显示出较高的酸性位点数量（88.2），其次是 PdW 催化剂（34.9），但仍然明显多于纯 Pd 催化剂（21.1）。这表明通过引入过渡金属（如 Mo 和 W），可以有效增加催化剂酸性位点数量。

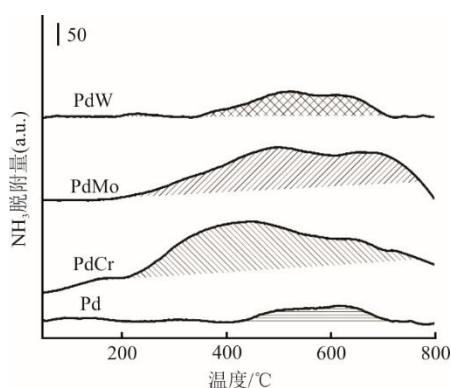


图4 催化剂 NH<sub>3</sub>-TPD 结果  
Fig.4 NH<sub>3</sub>-TPD curves of the catalysts

## 2.5 表面吸附氧分析

为了进一步探究催化剂表面的吸附氧性质，对催化剂进行了 XPS 表征，结果如图 5 所示。由图 5 可见，结合能为 529.5 eV 左右的峰为晶格氧，532 eV 左右的峰可归属于表面吸附氧，而 533.5 eV 左右的峰可归因于表面羟基。

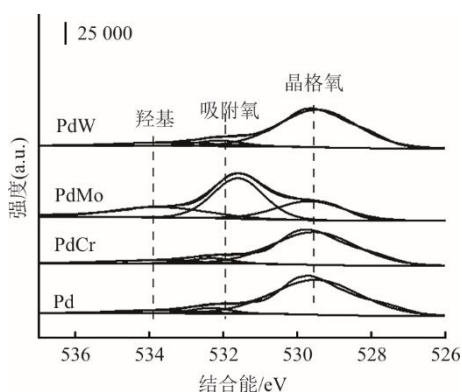


图5 催化剂 XPS 光谱  
Fig.5 XPS spectra of the catalysts

根据各氧物种分峰拟合得到的峰面积，计算了各氧物种的相对数量，结果见表 2。由表 2 可见：PdCr、PdMo、PdW 催化剂均表现出比纯 Pd 催化剂更高的表面吸附氧；PdMo 催化剂表面吸附氧数量最高，为 49.5%，而 PdCr 和 PdW 催化剂的表面吸附氧含量仅比纯 Pd 高约 1%。表面吸附氧数量对于

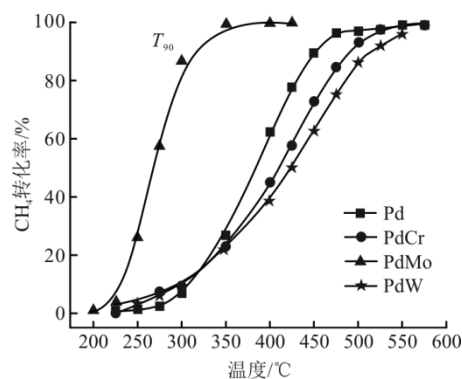
催化氧化反应至关重要，吸附氧能力越强的催化剂，其催化氧化低碳烷烃能力就越强。根据 2.2 节的 Raman 结果（图 2），催化剂上来自 CeO<sub>2</sub> 载体的氧空位数量差别并不明显，说明 PdMo 催化剂极高的表面吸附氧大部分为吸附在负载 PdMo 金属氧化物上的吸附氧，可见 Mo 可以提供大量的活性氧吸附位点。

表 2 催化剂表面氧物种相对数量 单位：%  
Tab.2 The relative amounts of surface oxygen species over the catalysts

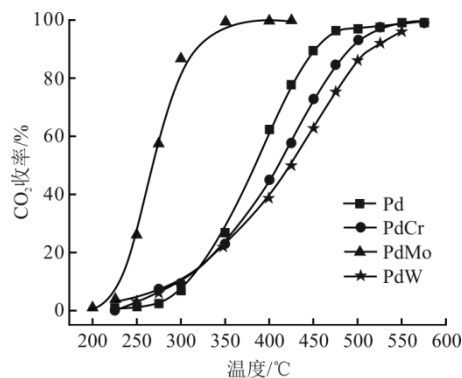
| 催化剂  | 晶格氧  | 吸附氧  | 羟基   |
|------|------|------|------|
| Pd   | 86.3 | 6.3  | 7.4  |
| PdCr | 89.6 | 7.3  | 3.1  |
| PdMo | 26.2 | 49.5 | 26.3 |
| PdW  | 89.7 | 7.3  | 3.0  |

## 2.6 甲烷完全氧化性能测试

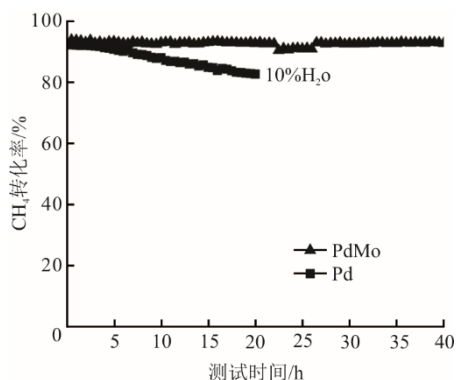
为分析催化剂酸性位点对甲烷（CH<sub>4</sub>）活化的影响，对该系列催化剂进行 CH<sub>4</sub> 氧化活性测试，其结果如图 6 所示。从图 6 可见，当引入过渡金属后，仅有 PdMo 催化剂表现出比纯 Pd 催化剂更好的活性。在相对较低的温度下（约 300 °C），PdMo 催化剂就能实现 90% CH<sub>4</sub> 的转化（T<sub>90</sub>），而纯 Pd 催化剂需要高达 450 °C 以上才能达到这一转化率。



a) CH<sub>4</sub>转化率



b) CO<sub>2</sub>收率

c)  $T_{90}$ 下PdMo和Pd催化剂 $\text{CH}_4$ 转化率稳定性图6 催化剂 $\text{CH}_4$ 氧化性能  
Fig.6 Reaction performance of the catalysts

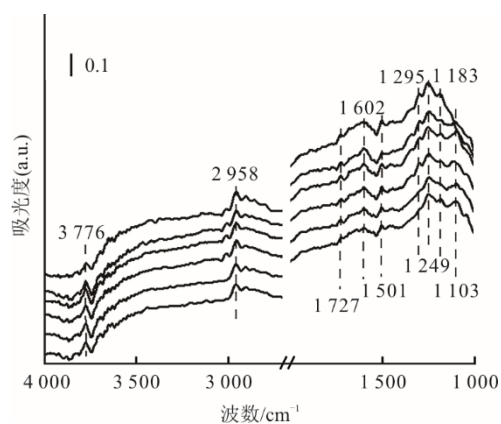
与PdMo相比, PdCr和PdW 2个催化剂反而活性较差, 其 $T_{90}$ 分别为470、490  $^{\circ}\text{C}$ , 远高于PdMo催化剂。这表明在该反应中, PdCr和PdW的酸性位点数量不利于 $\text{CH}_4$ 氧化反应的进行。 $\text{CH}_4$ 氧化反应的结果表明, 单凭酸性微点数量并不能直接提高催化剂的 $\text{CH}_4$ 裂解能力。PdMo催化剂具有适量的酸性位点, 同时表现出较好的氧化还原能力及较高的表面氧空位浓度, 因此其 $\text{CH}_4$ 氧化活性明显增强。而PdCr和PdW虽然具有比纯Pd催化剂更多的酸性位点及氧空位浓度, 但是二者的氧化还原性能都明显降低, 因此对 $\text{CH}_4$ 氧化反应产生了不利影响。在 $\text{CH}_4$ 氧化反应中, 不同的酸性位点强度可能导致不同的反应路径, 从而影响产物的生成<sup>[28]</sup>。例如, 较强的酸性位点可能促进 $\text{CH}_4$ 的部分氧化产生甲醛等中间体, 而适量的酸性位点可能更有利于完全氧化产生 $\text{CO}_2$ 。

为研究催化剂的稳定性, 对表现最佳的PdMo催化剂以及纯Pd催化剂在 $T_{90}$ 下进行 $\text{CH}_4$ 转化率测试, 测试结果如图6c)所示。由图6c)可见, PdMo催化剂表现出卓越的稳定性。在通入了10%  $\text{H}_2\text{O}$ 的情况下, 其转化率下降到了88%左右, 但在撤去水之后转化率又重新恢复到了90%以上, 并且在经过长达40 h的稳定性测试后, 其 $\text{CH}_4$ 转化率仍然能够维持在90%水平。这表明PdMo催化剂在长时间反应中保持了高度的催化活性及抗水性, 稳定性极佳。而纯Pd催化剂在初始阶段达到了90%的 $\text{CH}_4$ 转化率, 但随着测试时间的增加, 其转化率逐渐下降, 在20 h后Pd催化剂的 $\text{CH}_4$ 转化率下降至80%。可见, PdMo催化剂相对于纯Pd催化剂在长时间反应稳定性较强。通过添加合适的过渡金属(如Mo), 可以使其在催化反应中更持久地维持高活性, 这对

于工业和环境应用中的催化过程至关重要。

## 2.7 反应机理分析

对PdMo催化剂在其 $T_{90}$ 下进行原位漫反射红外光谱测试, 结果如图7所示。由图7可见: 在 $3\ 776\ \text{cm}^{-1}$ 及 $2\ 958\ \text{cm}^{-1}$ 处检测到的峰可分别归属于表面羟基(OH)及烷基( $\text{CH}_3$ )的振动<sup>[29]</sup>;  $1\ 727\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为羰基( $\text{C}=\text{O}$ )振动, 而 $1\ 602\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 501\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰可归属于表面羧基( $\text{COO}^-$ )的振动; 此外, 在 $1\ 295\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 249\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到碳酸盐物种( $\text{CO}_3^{2-}$ )的振动,  $1\ 183\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 103\ \text{cm}^{-1}$ 为甲氧基物种( $\text{CH}_3\text{O}$ )的振动峰<sup>[30]</sup>。根据原位红外结果, 推断甲烷的转化路径为 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{COO}^- \rightarrow \text{CO}_2$ 。与现有的Pd-Pt/HZSM-5及Pd/SSZ-13催化剂相比, PdMo催化剂具有更好的性能, 能在更低的温度下转化 $\text{CH}_4$ <sup>[31-32]</sup>。

图7 原位漫反射红外光谱  
Fig.7 The in situ diffuse reflection infrared spectrum

## 3 结 论

本文采用带有酸性位点的过渡金属(Cr、Mo、W)改性Pd基催化剂, 旨在增强Pd基催化剂的酸性强度, 以促进催化剂的C-H键裂解能力, 最终提升 $\text{CH}_4$ 的催化氧化性能。

1) 过渡金属(Cr、Mo、W)改性的Pd催化剂显著提高了酸性位点数量。与未改性的Pd催化剂相比, PdM催化剂的酸性位点明显增加, 且催化剂酸性位点数量依次为PdCr>PdMo>PdW>Pd。

2) 过渡金属改性的PdM催化剂相较于未改性的Pd催化剂, 拥有更高的氧空位数量。然而, 仅PdMo催化剂表现出更好的氧化还原性能, 而PdCr及PdW催化剂的氧化还原性能则略有下降。

3) 具备中等数量酸性位点的PdMo催化剂具有优异的 $\text{CH}_4$ 氧化性能, 而具有更多或更少酸性

位点数量的 PdCr 及 PdW 催化剂显示出较 Pd 催化剂更低的氧化活性。可见, 催化剂酸性位点数和氧化还原能力共同决定了其 CH<sub>4</sub> 氧化性能。PdMo 催化剂的 T<sub>90</sub> 较 Pd 催化剂降低了约 150 °C 且反应稳定性更强。

### [参考文献]

- [1] 曲立涛, 于洪海, 李超, 等. 超低排放煤电机组主要大气污染物排放分析[J]. 热力发电, 2022, 51(1): 196-202. QU Litao, YU Honghai, LI Chao, et al. Emission analysis of main air pollutants from ultra-low emission coal-fired power units[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(1): 196-202.
- [2] 杨小平, 刘亚宁, 唐兰, 等. 低温等离子体氧化甲烷的实验研究[J]. 环境工程, 2005, 23(3): 37-39. YANG Xiaoping, LIU Yaning, TANG Lan, et al. Experimental study on methane oxidation by low temperature plasma[J]. Environmental Engineering, 2005, 23(3): 37-39.
- [3] 陈晓迈, 石雪风, 刘美茵, 等. 封装型 Pd@S-1 催化剂中 Pd 状态对低浓度甲烷催化氧化性能的影响[J]. 环境科学学报, 2023, 43(3): 394-404. CHEN Xiaomai, SHI Xuefeng, LIU Meiyin, et al. The effect of Pd state of encapsulated Pd@S-1 catalyst on the catalytic oxidation performance of low concentration methane[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(3): 394-404.
- [4] 张亚竹, 黄朱彝, 黄军, 等. 非预热条件下甲烷与丙烷无焰燃烧的实现及对比研究[J]. 热力发电, 2022, 51(6): 89-95. ZHANG Yazhu, HUANG Zhuben, HUANG Jun, et al. Realization and comparison of flameless combustion of CH<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> under un-preheating condition[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(6): 89-95.
- [5] 陈冬林, 叶托, 李恒. 低 NO<sub>x</sub> 燃烧技术研究现状及进展[J]. 热力发电, 2017, 46(3): 1-6. CHEN Donglin, YE Tuo, LI Heng. Review on low NO<sub>x</sub> combustion techniques[J]. Thermal Power Generation, 2017, 46(3): 1-6.
- [6] 杨沁, 徐晗, 赵亚若, 等. 贵金属(Pt、Pd 和 Ru)基催化剂在含氯挥发性有机物催化降解中的研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(3): 75-87. YANG Qin, XU Han, ZHAO Yaru, et al. Research progress of noble metal (Pt, Pd, and Ru)-based catalysts for catalytic decomposition of chlorine-containing volatile organic compounds[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(3): 75-87.
- [7] 金奇杰, 陶兴军, 潘有春, 等. Y<sup>3+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 改性对 CeO<sub>2</sub>(ZrO<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub> 催化剂脱硝性能的影响[J]. 热力发电, 2018, 47(2): 71-77. JIN Qijie, TAO Xingjun, PAN Yochun, et al. Effect of Y<sup>3+</sup> and La<sup>3+</sup> on catalytic performance of CeO<sub>2</sub>(ZrO<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub> catalyst during selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>[J]. Thermal Power Generation, 2018, 47(2): 71-77.
- [8] BURCH R, CRITTLE D, HAYES M. C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts[J]. Catalysis Today, 1999, 47(1): 229-234.
- [9] HE Y L, GUO F C, YANG K, et al. In situ identification of reaction intermediates and mechanistic understandings of methane oxidation over hematite: a combined experimental and theoretical study[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(40): 17119-17130.
- [10] 楚培齐, 王赛飞, 赵世广, 等. 甲烷催化燃烧反应机理及催化剂研究进展[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(2): 180-194. CHU Peiqi, WANG Saifei, ZHAO Shiguang, et al. Research progress of reaction mechanism and catalysts on catalytic methane combustion[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(2): 180-194.
- [11] HOU Z Q, DAI L Y, DENG J G, et al. Electronically engineering water resistance in methane combustion with an atomically dispersed tungsten on PDO catalyst[J]. Angewandte Chemie, 2022, 134(27): e202201655.
- [12] 向小凤, 张波, 张向宇, 等. 烟气中 Ce-Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化 CO 氧化性能的研究[J]. 热力发电, 2021, 50(10): 124-129. XIANG Xiaofeng, ZHANG Bo, ZHANG Xiangyu, et al. Study on CO oxidation performance of Ce-Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in flue gas[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(10): 124-129.
- [13] 张光学, 周安琪, 范海燕, 等. 铁铈氧化物催化剂脱硝性能及抗碱金属盐中毒性能研究[J]. 热力发电, 2016, 45(1): 37-41. ZHANG Guangxue, ZHOU Anqi, FAN Haiyan, et al. Performance of Fe-Ce oxide denitration catalyst and its resistance to toxicity[J]. Thermal Power Generation, 2016, 45(1): 37-41.
- [14] LIU S M, XUE W J, JI Y J, et al. Interfacial oxygen vacancies at Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> heterointerfaces boost the catalytic reduction of NO by CO in the presence of O<sub>2</sub>[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 32: 122151-122166.
- [15] ZHANG J, WANG M, GAO Z R, et al. Importance of species heterogeneity in supported metal catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(11): 5108-5115.
- [16] 田明姣, 黄宇, 杨沁, 等. CeO<sub>2</sub> 的形貌构筑及其对 1,2-二氯乙烷氧化过程的影响研究[J]. 中国稀土学报, 2023, 41(3): 587-596. TIAN Mingjiao, HUANG Yu, YANG Qin, et al. Morphological configuration of CeO<sub>2</sub> and effect on oxidation process of 1,2-dichloroethane[J]. Journal of The Chinese Society of Rare Earths, 2023, 41(3): 587-596.
- [17] XIA L H, XU S, JIAN Y F, et al. Efficient propane mineralization over unsaturated Pd cluster/CeO<sub>2</sub> with prominent C-C cleavage capacity driven by inherent oxygen activation ability[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 461: 132509-132521.
- [18] JIANG Z Y, JING M Z, FENG X B, et al. Stabilizing platinum atoms on CeO<sub>2</sub> oxygen vacancies by metal-support interaction induced interface distortion: mechanism and application[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 278: 119304-119319.
- [19] YOU R, LI Z R, CAI T, et al. Synthesis in a glovebox: utilizing surface oxygen vacancies to enhance the atomic dispersion of palladium on ceria for carbon monoxide oxidation and propane[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(9): 4988-4997.
- [20] MA M D, YANG R, HE C, et al. Pd-based catalysts promoted by hierarchical porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO microsphere supports/coatings for ethyl acetate highly active and stable destruction[J]. Journal of Hazardous

- Materials, 2020, 401: 123281.
- [21] 王晓亮. 双金属催化剂还原性能研究[J]. 工业催化, 2023, 31(9): 56-59.  
WANG Xiaoliang. Investigation on reduction performance of bimetallic catalyst[J]. Industrial Catalysis, 2023, 31(9): 56-59.
- [22] CHU P Q, WANG S F, ZHANG Y, et al. Component regulation in novel La-Co-O-C composite catalyst for boosted redox reactions and enhanced thermal stability in methane combustion[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 126: 459-469.
- [23] XU S Y, XIE F Q, XIE H M, et al. Effect of structure and composition on the CO<sub>2</sub> hydrogenation properties over bimodal mesoporous CeCo composite catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 122023-122035.
- [24] YANG C N, LU Y X, ZHANG L, et al. Defect engineering on CeO<sub>2</sub>-based catalysts for heterogeneous catalytic applications[J]. Small Structure, 2021, 2: 2100058-2100083.
- [25] 唐仲恺, 段玖祥, 魏晗, 等. CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 同时催化脱除氮氧化物与氯苯研究[J]. 热力发电, 2022, 51(2): 125-131.  
TANG Zhongkai, DUAN Jiuxiang, WEI Han, et al. Synergistic catalytic removal of nitrogen oxides and chlorobenzene by CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(2): 125-131.
- [26] 宋佳霖. 基于 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的甲烷氧化还原特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2023: 6.  
SONG Jialin. Study on methane redox characteristics based on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[D]. Jinan: Shandong University, 2023: 6.
- [27] WANG Y, WANG P, LU X F, et al. Construction of mesoporous Ru@ZSM-5 catalyst for dichloromethane degradation: synergy between acidic sites and redox centers[J]. Fuel, 2023, 346: 128337-12347.
- [28] XIAO P P, WANG Y, WANG L Z, et al. Understanding the effect of spatially separated Cu and acid sites in zeolite catalysts on oxidation of methane[J]. Nature Communications, 2024, 15: 2718.
- [29] 杨昉, 郑雯, 程党国, 等. 原位 FT-IR 技术在甲烷氧化反应研究中的应用[J]. 化学进展, 2009, 21(10): 2205-2211.  
YANG Yang, ZHENG Wen, CHENG Dangguo, et al. The application of in situ FT-IR in the research of methane oxidation[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(10): 2205-2211.
- [30] LORBER K, ZAVASNIK J, ARCON I, et al. CO<sub>2</sub> activation over nanoshaped CeO<sub>2</sub> decorated with nickel for low-temperature methane dry reforming[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 31862-31878.
- [31] 高倩文, 王晓波, 邓存宝, 等. Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的制备及催化低浓度甲烷燃烧性能[J/OL]. 精细化工, 2024: 1. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20230459>.  
GAO Qianwen, WANG Xiaobo, DENG Cunbao, et al. Preparation of Pd-Pt/HZSM-5 catalyst and its catalytic performance for low-concentration methane combustion [J/OL]. Fine Chemicals, 2024: 1. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20230459>.
- [32] YOO S, JANG G, KIM D. Effects of dealumination on the methane-combustion activity of Pd/SSZ-13 catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2024, 670: 119528-119536.

(责任编辑 杨嘉蕾)