

储氧量及空燃比对钯催化剂选择氧化 CH₄ 和 CO 的影响

顾永万^{1,2}, 彭金辉^{1*}, 朱敬芳², 张利波¹, 缪曙霞³, 廖 康³, 曾 超³, 马泽江³

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106;

3. 重庆长安汽车有限公司, 重庆 400023)

摘 要: 制备了 Pd/AlLaZrTiO_x (Pd/A), Pd/AlCeZrLaO_x (Pd/CZ) 和 Pd/(AlLaZrTiO_x+AlCeZrLaO_x) (Pd/CZA) 3 种催化剂, 用热分析仪测试其储氧值(OSC), 用红外光谱仪测试在过量空气系数(α)分别为 0.8、1.0 和 1.4 时 3 种催化剂对 CH₄ 和 CO 的选择氧化性能。结果表明, 催化剂的储氧性能和空燃比氛围均对 CH₄ 和 CO 的选择氧化性能有较大影响。储氧能力较差的 Pd/A 和 Pd/CZA 催化剂在 $\alpha=1$ (理论空燃比)时有利于 CH₄ 的催化燃烧, 在 $\alpha=1.4$ (富氧条件)时对 CO 的完全氧化有利; 储氧能力较好的 Pd/CZ 催化剂对 CH₄ 的催化燃烧和 CO 的完全氧化均在 $\alpha=1$ 左右时比较有利。贫氧条件下, Pd/CZ 催化剂有利于 CH₄ 的催化燃烧和 CO 的完全氧化; 富氧条件下, Pd/CZA 催化剂有利于 CH₄ 的催化燃烧和 CO 的完全氧化; 在理论空燃比附近, Pd/A 催化剂对 CH₄ 的催化燃烧较好, Pd/CZ 催化剂对 CO 的完全氧化较好。

关键词: 工业催化; 钯催化剂; 复合物; 甲烷; CO; 空燃比; 储氧量; 选择氧化

中图分类号: O643.3, TK431 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)04-0001-08

Effect of Oxygen Storage Capacity and Air-fuel Ratio on Selective Oxidation of CH₄ and CO for Mixed Oxides Supported Palladium Catalysts

GU Yongwan^{1,2}, PENG Jinhui^{1*}, ZHU Jingfang², ZHANG Libo¹, MIAO Shuxia³, LIAO Kang³, ZENG Chao³, MA Zejiang³

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China;

3. Chongqing Chang-an Automobile Company Limited, Chongqing 400023, China)

Abstract: Three Pd/AlLaZrTiO_x (Pd/A), Pd/AlCeZrLaO_x (Pd/CZ) and Pd/(AlLaZrTiO_x+ AlCeZrLaO_x) (Pd/CZA) catalysts were prepared and their oxygen storage capacity (OSC) was tested by thermogravimetric analyzer (TG). Infrared spectrum analyzer was used to evaluate the selective oxidation performance of CH₄ and CO by these catalysts when the excess air coefficient (α) was 0.8, 1.0 and 1.4, respectively. The results show that OSC of the catalysts and air-fuel ratio for selective oxidation of CH₄ and CO greatly affect the catalytic activity. Pd/A and Pd/CZA catalysts with poor OSC facilitate the catalytic combustion of CH₄ at $\alpha=1$ (theory air-fuel ratio) and lead to the complete oxidation of CO at $\alpha=1.4$ (lean burn condition), while Pd/CZ catalyst with good OSC show great catalytic activity when α is about 1. Pd/CZ catalyst should be used for catalytic combustion of CH₄ and CO under the condition of the poor oxygen, whereas Pd/CZA catalyst is selected under the condition of rich oxygen or near the theory air-fuel ratio. Pd/A catalyst is more suitable for the catalytic combustion of CH₄, however for the oxidation of CO, Pd/CZ shows superiority to Pd/A.

收稿日期: 2015-08-28

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAE06B00)。

第一作者: 顾永万, 男, 高级工程师, 研究方向: 工业催化。E-mail: guyongwan@163.com

*通讯作者: 彭金辉, 男, 博士, 教授, 研究方向: 微波及其应用。E-mail: jhpeng@kmust.edu.cn

Key words: industrial catalysis; Pd catalysts; mixed oxides; methane; CO; air-fuel ratio; oxygen storage capacity; selective oxidation

在新能源问题和环境保护的双重压力下,以 CH_4 为主要成分的天然气作为新型清洁能源备受关注。天然气不仅可以用作日常生活的燃料,还可以替代汽油和柴油作为车用燃料。尽管天然气汽车排放的 NO_x 、CO 和颗粒物均远远低于汽油车和柴油车的排放物^[1],但由于 CH_4 是一种温室效应强于 CO_2 的温室气体^[2],少量的 CH_4 未完全燃烧被排放出来,因此 CH_4 是天然气车排放的主要污染物。

CH_4 无论作为固定源还是移动源用的燃料,其排放的废气均有 NO_x 、CO 和少量的 CH_4 ,而在废气净化过程中需要氧化的为后二者,它们的氧化对 O_2 存在竞争关系。 CH_4 是最稳定的碳氢化合物之一,相对 CO 它的催化燃烧反应需要具有更好活性和更高稳定性的催化剂才能将其转化完全。目前 Pd 基催化剂被认为是碳氢化合物和 CO 氧化最有效的催化剂之一^[3-6],其常用的载体是氧化铝及其改性的氧化物^[7-8],也有使用 ZrO_2 或者 CeO_2 作为载体^[9-10]。Pd 基催化剂研究主要集中于 Pd 在不同载体上的氧化状态对 CH_4 与 CO 氧化活性的影响^[11-12],Pd 在载体上的分散度、形貌结构、粒径大小和 Pd 与载体的相互作用对它们选择氧化的影响^[13-15],Pd 在不同氧化物载体上对它们的催化氧化反应机理^[16-17]等。而关于氧化物或复合物载 Pd 催化剂本身的储氧性能与 CH_4 和 CO 选择氧化活性的关系研究、不同的载钯催化剂需要何种空燃比氛围以及在不同的空燃比氛围下何种催化剂才有利于 CH_4 和 CO 的氧化研究仍未见相关的文献报道。

本文研制了储氧性能有较大差异的复合物载 Pd 催化剂,对比测试不同储氧能力的载 Pd 催化剂在相同空燃比条件下对 CH_4 和 CO 的选择氧化活性的差异,探寻不同空燃比条件下何种催化剂才有利于 CH_4 和 CO 的选择氧化。为不同固定源与移动源以甲烷作为燃料的废气净化技术中选择催化剂提供一定的应用参考。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

实验材料: AlLaZrTiO_x 复合物(Al_2O_3 含量为 75%(质量分数,下同), La_2O_3 含量为 15%, ZrO_2 含量为 5%, TiO_2 含量为 5%), AlCeZrLaO_x 复合物(Al_2O_3 含量为 50%, CeO_2 含量为 40%, ZrO_2 含量

为 5%, La_2O_3 含量为 5%), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,均为昆明贵研催化剂有限责任公司提供。实验用水均为蒸馏水。

实验设备:傅里叶红外光谱分析仪(美国 MKS 公司,MKS2030),差热-热重分析仪(德国 NETZSCH 公司,STA449F3 型)。

1.2 催化剂制备

分别以 AlLaZrTiO_x 复合物和 AlCeZrLaO_x 复合物为载体,按等体积浸渍法制备 Pd 负载量为 1.5% 的载 Pd 催化剂,烘干后在 550°C 下煅烧 4 h 得到 Pd/ AlLaZrTiO_x (Pd/A),Pd/ AlCeZrLaO_x (Pd/CZ) 催化剂。将上述未煅烧的 Pd/A 和 Pd/CZ 按 1:1 质量比混合球磨,烘干后在 550°C 下煅烧 4 h 制得 Pd/($\text{AlLaZrTiO}_x + \text{AlCeZrLaO}_x$) (Pd/CZA) 催化剂。

1.3 催化剂储氧量的测试方法

催化剂储氧量(OSC, Oxygen storage capacity) 的测试在差热-热重分析仪上进行。其测试过程为:将 100 mg 干燥样品置于氧化铝坩埚中,10% O_2 -Ar 气氛下在 550°C 下预处理 20 min 后,在 N_2 气氛下冷却至 150°C 后恒温 30 min,再以 10 K/min 的升温速率升至 550°C 后,通入 10% H_2 -Ar 混合气体还原至样品质量不再减少。储氧量由还原过程中样品质量损失百分比计算得到。

1.4 催化剂活性的评价方法

催化剂的活性评价在一套专用的多路固定床连续微型反应器中进行。把粉状催化剂进行压片过筛,选择粒径为 40~60 目的催化剂作为测试媒介,取样为 0.6 g。测试过程中的各路气体分别用质量流量计计量进入混合器,模拟气的组成为 1000×10^{-6} CO, 500×10^{-6} CH_4 , 2.7% H_2O 和不同含量的 O_2 (按空燃比来确定), N_2 为平衡气使空速达到 80000/h。利用 MKS 公司的傅里叶红外光谱分析仪检测不同温度下反应器前后模拟气中 CH_4 和 CO 的浓度来计算出 CH_4 和 CO 的转化率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的储氧性能

催化剂储氧量的大小由载体材料和担载其上的活性金属共同决定,而载体材料的储氧性能为主要因素。稀土铈由于其氧化物 $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ ^[18] 之间通过氧的存储与还原而相互转化,机动车催化剂把它

作为一种重要的储氧成分使用。表 1 列出了不同催化剂的储氧性能。

表 1 不同催化剂的储氧性能

Tab.1 The oxygen storage capacity of different catalysts	
催化剂	OSC/(μmol/g)
Pd/A	244
Pd/CZ	787
Pd/CZA	400

从表 1 看出，不含氧化铈的 Pd/A 催化剂的储氧能力最差，含氧化铈量最高的 Pd/CZ 催化剂储氧能力最好，而 Pd/CZA 催化剂的储氧能力介于两者之间，这些数据与文献[19]报道的含氧化铈催化剂储氧能力与氧化铈含量有关的规律性基本一致。

2.2 Pd/A 催化剂上 CH₄ 和 CO 的催化氧化性能

Pd/A 催化剂由于不含 CeO₂，其储氧能力较差，从不同空燃比条件下 CH₄ 和 CO 在 Pd/A 催化剂上的催化氧化性能看出(见图 1)，CH₄ 的起燃温度 T_{50} (转化效率到 50%时的温度)并不随空燃比的增加而降低，而是在理论空燃比附近 T_{50} 最低。CO 的 T_{50} 却随空燃比的增加而降低。从图 1(a)可以看出，在 3 种过量空气系数(实际燃烧时所用空气量与理论燃烧时所用空气量的比值，用 α 表示。当 $\alpha=1$ 时相对应为理论空燃比；当 $\alpha>1$ 时为富氧条件；当 $\alpha<1$ 时为贫氧条件)下，CH₄ 在温度超过 500℃时均能氧化完全，只是在不同的空燃比条件下达到完全氧化时的温度差异较大，其完全氧化时的温度顺序为 $T_{\alpha=1} < T_{\alpha=1.4} < T_{\alpha=0.8}$ 。

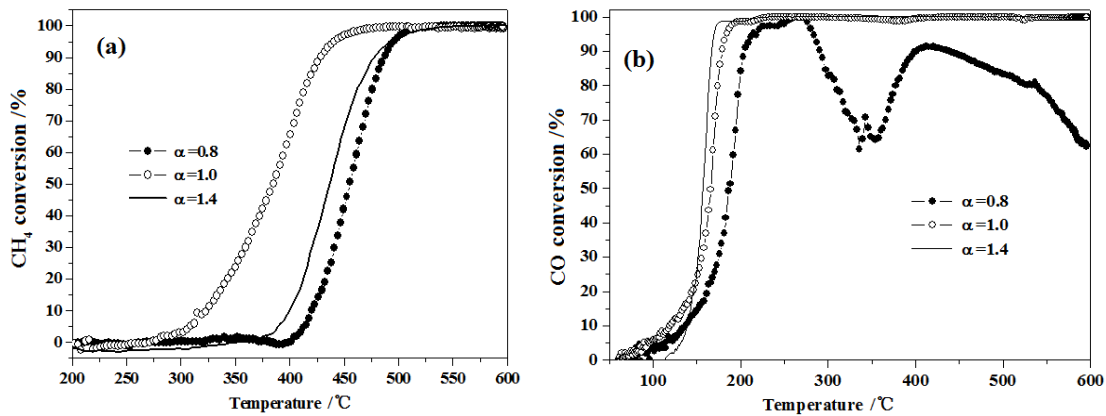


图 1 不同过量空气系数下 Pd/A 催化剂上 CH₄ (a)和 CO (b)的转化效率

Fig.1 The conversion of CH₄ (a) and CO (b) on Pd/A catalyst at different excess air coefficient

表 2 列出了不同过量空气系数下催化剂上 CH₄ 和 CO 的 T_{50} 和 T_{90} 。从表 2 数据可以看出，当 $\alpha=0.8$ 贫氧条件下，其 T_{50} 和 T_{90} (转化效率到 90%时的温度)最高，因为反应物 O₂ 的量不足，当 $\alpha=1.4$ 富氧条件下，CH₄ 的起燃温度比计量条件下要高很多，Oh S H 等^[20]认为，富氧条件下充足的氧气抑制了弱吸附态 CH₄ 在活性位上的吸附。从图 1(b)看出，CO 在 Pd/A 催化剂上的氧化反应符合 Mars-Van Krevelen 机理^[21]，其起燃温度 T_{50} 比较有规律，即 $T_{\alpha=1.4} < T_{\alpha=1.0} < T_{\alpha=0.8}$ ，但是在贫氧条件 $\alpha=0.8$ 时，随着温度的升高，CO 的转化效率出现了先下降后回升并再次下降的现象。可能是环境里含有 CH₄ 和 CO 两种还原成分，低温阶段 CH₄ 未参与氧化反应，充足的 O₂ 可以将 CO 完全氧化，但随着温度的升高，

表 2 不同过量空气系数下催化剂上 CH₄ 和 CO 的 T_{50} 和 T_{90}

Tab.2 The T_{50} and T_{90} of CH₄ and CO on catalysts at different excess air coefficient

催化剂名称	过量空气系数(α)	CH ₄		CO	
		$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$
Pd/A	0.8	454	487	186	-
	1	385	427	166	178
	1.4	436	475	156	166
Pd/CZ	0.8	447	484	165	-
	1	414	454	90	109
	1.4	-	-	134	211
Pd/CZA	0.8	461	507	169	-
	1	396	450	165	239
	1.4	404	460	116	170

CH₄ 参与氧化, 且催化剂上 O₂ 对 CH₄ 的催化燃烧表现出更强的选择性, 因此在高温时 CH₄ 能够完全被氧化而 CO 却只有部分参与反应。

2.3 Pd/CZ 催化剂上 CH₄ 和 CO 的催化氧化性能

以储氧性能较好的复合物为载体的钯基催化剂

是 CH₄ 催化燃烧最好的催化剂之一^[22]。同样, 氧化铈的添加也促进了 CO 的低温氧化。图 2 为不同过量空气系数(α)下 Pd/CZ 催化剂上 CH₄ 和 CO 的转化效率。

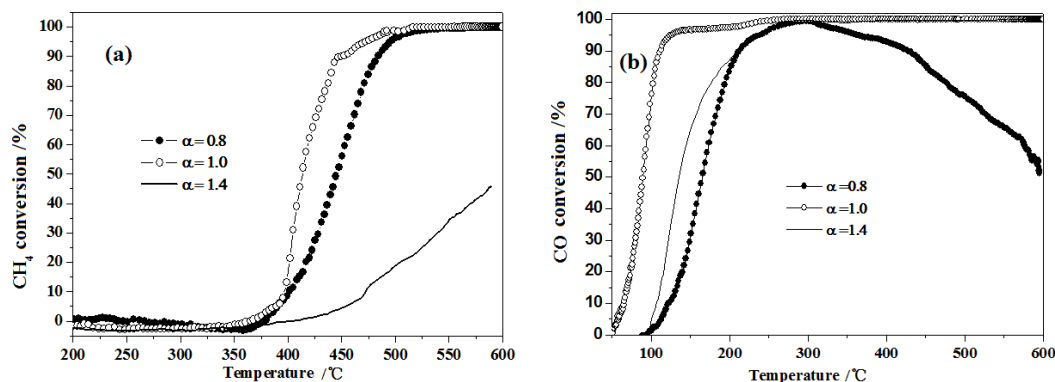


图 2 不同过量空气系数下 Pd/CZ 催化剂上 CH₄ (a)和 CO (b)的转化效率

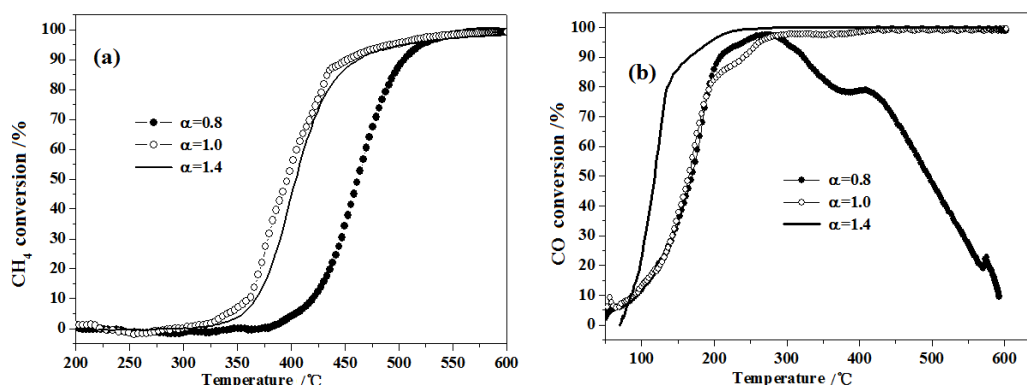
Fig. 2 The conversion of CH₄ (a)and CO (b) over the Pd/CZ catalyst at different excess air coefficient

图 2 的转化效率曲线并未体现出 Pd/CZ 催化剂对 CH₄ 优良的催化燃烧性能, 相对 Pd/A 催化剂而言, 富氧条件下 CH₄ 的催化燃烧效率差(见图 1 和表 2)。从图 2 的转化效率曲线看, 只有在过量空气系数 $\alpha=1.0$ 时 Pd/CZ 催化剂上 CH₄ 和 CO 的转化效率较好, 而富氧条件下相对较差。图 2(a)中 CH₄ 在过量空气系数 $\alpha=1.4$ 时其转化效率很难达到 90%, 甚至在 600℃ 的高温, 其转化效率也才 45.9%。Hicks R 等^[23-24]认为这可能是富氧条件下催化剂中的氧化铈对 CH₄ 的催化燃烧起负作用, Groppi G 等^[3]认为富氧条件下催化剂中添加氧化铈后使 PdO 的还原温度升高。图 2(b)中的 CO 在 Pd/CZ 催化剂上的催化氧化效率相对于不含氧化铈的 Pd/A 催化剂要好得多, 大部分研究者认为这是由于贵金属上容易吸附反应物, 而铈基载体又具有活泼的晶格氧和氧空隙, 所以贵金属与载体的协同作用极大的促进了 CO 的氧化活性。但是 CO 的催化氧化效率在不同的过量空气系数条件下出现了不合常理的差异, 富氧($\alpha=1.4$)下要比计量条件($\alpha=1.0$)下差。含铈复合物载钯催化剂上 CO 的氧化机理还没有定论, 最早的研究者大多认为是 Eley-Rideal 机理^[25], MartíNez-Arias A 等^[26]认为 CO 在铈基载贵金属催化剂上的氧化为 Mars-Van Krevelen 机理, 而 Wootsch A 等^[27]

认为是 Langmur-Hinshelwood 机理, 甚至 Wang 等^[28]认为反应时 Mars-Van Krevelen 机理和 Langmur-Hinshelwood 机理同时并存。按 Eley-Rideal 机理分析, CO 先与 PdO/Pd 上的氧发生反应, 然后氧化铈上的晶格氧或吸附氧向 PdO/Pd 上迁移, 反应的控速步骤在第二步, 富氧条件下应该会加速气相氧对氧空位的填充和活化氧的迁移, 因此在 $\alpha=1.4$ 时 CO 在 Pd/CZ 催化剂上的氧化遵循 Eley-Rideal 机理的可能性较少。而按 Langmur-Hinshelwood 机理分析, 首先是 CO 和 O₂ 在 PdO/Pd 上的竞争吸附并发生反应, 然后是氧化铈上的晶格氧或吸附氧向 PdO/Pd 上迁移, 第一步是速控步骤, 富氧条件下过量的 O₂ 抑制了 CO 在金属表面的吸附, 从而导致 $\alpha=1.4$ 时 CO 的氧化活性相对差一些。在贫氧条件 $\alpha=0.8$ 时, CO 的氧化出现跟 Pd/A 催化剂类似的特征, 转化效率是先增加而后降低。

2.4 Pd/CZA 催化剂上 CH₄ 和 CO 的催化氧化性能

Pd/CZA 催化剂是 50% Pd/A 催化剂和 50% Pd/CZ 催化剂的机械混合, 其储氧能力介于二者之间, 因此该催化剂上 CH₄ 和 CO 在不同空燃比条件下的催化氧化性能是综合了上述 2 种催化剂的性能。图 3 为不同过量空气系数下 Pd/CZA 催化剂上 CH₄ 和 CO 的转化效率。

图3 不同过量空气系数下 Pd/CZA 催化剂上 CH_4 (a)和 CO (b)的转化效率Fig.3 The conversion of CH_4 (a) and CO (b) on Pd/CZA catalyst at different excess air coefficient

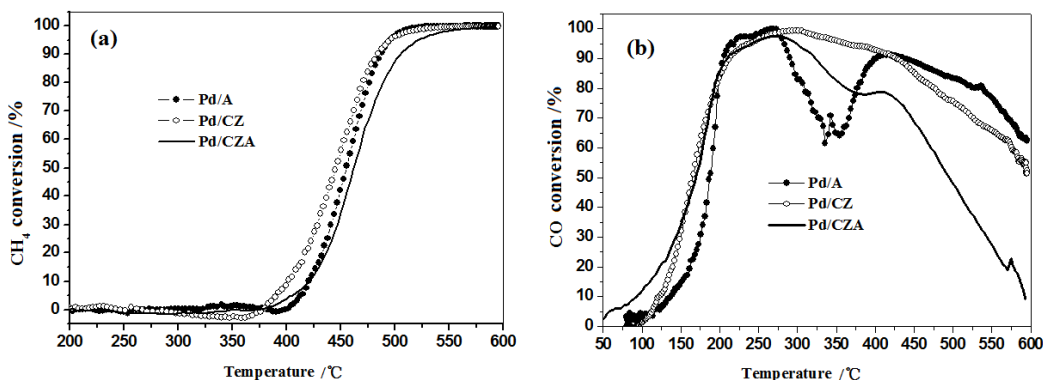
从图 3(a)可以看出, 无论是富氧还是贫氧氛围下, 到达一定的温度时 Pd/CZA 催化剂上 CH_4 均能完全催化燃烧, 且 $\alpha=1$ 和 1.4 时, 对 CH_4 的催化燃烧性能与 Pd/A 催化剂相似, 当 $\alpha=0.8$ 时, CH_4 的催化燃烧性能又与 Pd/CZ 催化剂相似。从图 3(b)看出, Pd/CZA 催化剂在 CO 的催化氧化性能上与 Pd/CZ 催化剂相似的较多, 当 $\alpha=0.8$ 时, CO 催化氧化性能

与 Pd/A 催化剂相似的多点, 而当 $\alpha=1$ 和 1.4 时, 与 Pd/CZ 催化剂性能相似的地方较多。

2.5 空燃比对催化剂上 CH_4 和 CO 催化氧化性能的影响

2.5.1 $\alpha=0.8$ 时催化剂上 CH_4 和 CO 催化氧化性能

贫氧条件下储氧能力不同的催化剂上 CH_4 和 CO 的催化性能见图 4。

图4 $\alpha=0.8$ 时 CH_4 (a)和 CO (b)在不同催化剂上的转化效率Fig.4 The conversion of CH_4 (a) and CO (b) on different catalysts samples at the excess air ratio was 0.8

在过量空气系数 $\alpha=0.8$ 时, 3 种催化剂对 CH_4 的转化效率均能达到完全燃烧, Fujimoto K-I 等^[29] 认为催化剂上的金属态 Pd 先吸附活化 CH_4 , 然后活化的 CH_4 与 PdO 上的晶格氧反应形成 PdO_x , 表面氧、吸附氧与晶格氧通过在 PdO_x/Pd ^[22] 与载体界面上迁移来补充反应后留下的氧空位, 这属于典型的 Mars-Van Krevelen 反应机理, 储氧容量高的其活性也相对较好(图 4(a)), 所以 Pd/CZ 催化剂上 CH_4 氧化的起燃温度更低。可是对于 CO (图 4(b)), 在过量空气系数 $\alpha=0.8$ 时, 在相对较高温度下 3 种催化

剂对 CO 的氧化效率均较差。这是由于贫氧条件下, 低温时 CH_4 未参与反应, 所以有足够的活化氧与之反应而达到较好的活性, 但是到相对较高温度时, 各催化剂均对 CH_4 的催化燃烧有利, 从而导致 CO 只能部分氧化。

2.5.2 $\alpha=1.0$ 时催化剂上 CH_4 和 CO 的催化氧化性能

计量比 $\alpha=1.0$ 时(图 5), 无论何种催化剂上 CH_4 和 CO 的催化氧化, 只要温度达到反应条件, 其转化效率均比较理想, 在机动车用催化剂上称之为理论空燃比。

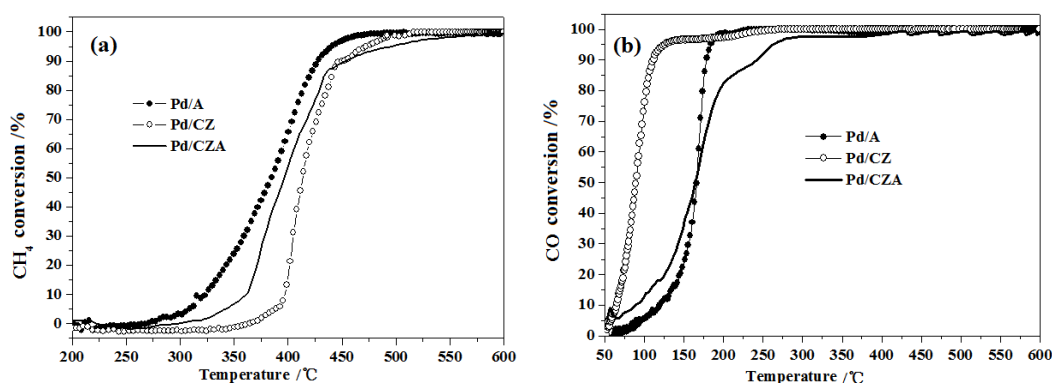


图 5 $\alpha=1.0$ 时 CH_4 (a) 和 CO (b) 在不同催化剂上的转化效率

Fig.5 The conversion of CH_4 (a) and CO (b) on different catalysts at the excess air ratio was 1.0

从图 5 看出, 尽管 3 种催化剂的储氧能力相差较大(见表 2), 但是对 CH_4 和 CO 的催化氧化在较高温度时均比较完全。可是具体到 CH_4 和 CO 的催化活性时, 催化剂的储氧能力则影响较大。图 5(a) 是 $\alpha=1.0$ 时 CH_4 在不同储氧能力催化剂上的转化效率, 可以看出, 催化剂的储氧能力越好, CH_4 的起燃温度就越高, 也就是说在计量比 $\alpha=1.0$ 时, 催化剂中储氧材料的掺杂对 CH_4 的催化燃烧起负作用。相反

地, 从图 5(b) 看, $\alpha=1.0$ 时, CO 在 Pd/CZ 催化剂上的氧化起燃温度最低, 在储氧能力相对较差的 Pd/A 和 Pd/CZA 催化剂上氧化的起燃温度要差很多, 所以在计量比 $\alpha=1.0$ 时, 催化剂中储氧材料的掺杂对 CO 的催化氧化起积极作用。

2.5.3 $\alpha=1.4$ 时催化剂上 CH_4 和 CO 的催化氧化性能
富氧条件下催化剂的储氧能力(见表 1)对 CH_4 和 CO 的催化氧化性能影响比较大(如图 6 所示)。

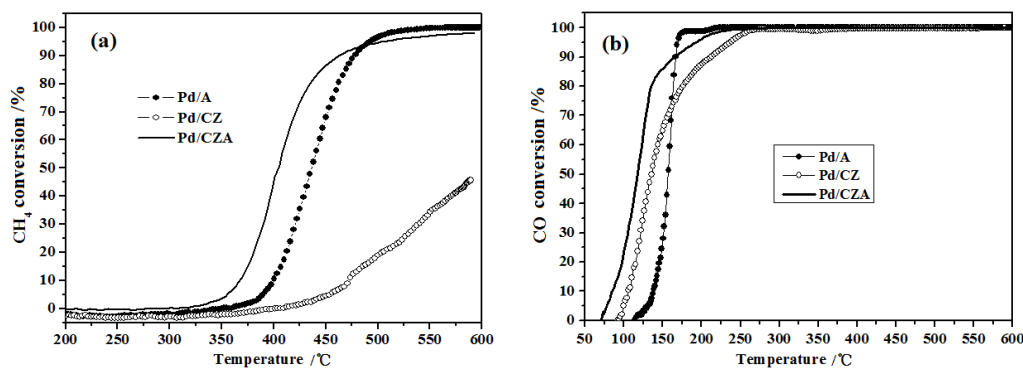


图 6 $\alpha=1.4$ 时 CH_4 (a) 和 CO (b) 在不同催化剂上的转化效率

Fig. 6 The conversion of CH_4 (a) and CO (b) on different catalysts at the excess air ratio was 1.4

从图 6 可以看出, 在 $\alpha=1.4$ 时 CH_4 和 CO 均在储氧容量适中的 Pd/CZA 催化剂上氧化的起燃性能最好(看表 2)。图 6(a) 是 CH_4 在不同储氧容量催化剂上的转化性能曲线, 可以看出, 在储氧能力最差的 Pd/A 催化剂上 CH_4 的催化燃烧起活性能不好, 可是储氧能力最好的 Pd/CZ 催化剂的起燃性能更差, 甚至当温度达到 600°C , 其转化效率还不到 50%, 这与文献[30]报道的稀燃条件下以储氧能力好的铈锆复合物为载体的钯基催化剂对 CH_4 的催化燃烧效果很差是一致的。图 6(b) 是稀燃条件 3 种催化剂上 CO

的转化效率曲线, 同样是储氧能力好的 Pd/CZ 催化剂和储氧能力差的 Pd/A 催化剂上 CO 的起燃性能均比储氧能力适中的 Pd/CZA 催化剂差。

3 结论

通过对不同储氧能力的复合物载钯催化剂在不同空燃比条件下 CH_4 和 CO 的氧化性能测试, 发现催化剂的储氧性能和反应时的空燃比氛围均对 CH_4 和 CO 的选择氧化性能影响很大。储氧能力较差的

Pd/A 催化剂和储氧能力适中的 Pd/CZA 催化剂上 CH_4 催化燃烧适合在理论空燃比氛围附近, 而 CO 的氧化则适合在稀燃条件下; 对于储氧能力好的 Pd/CZ 催化剂则是在理论空燃比($\alpha=1$)时有利于 CH_4 的催化燃烧和 CO 的氧化。从空燃比氛围来看, 在贫氧条件($\alpha=0.8$)下, Pd/CZ 催化剂有利于 CH_4 和 CO 的催化氧化; 理论空燃比($\alpha=1$)氛围时, Pd/A 催化剂有利于 CH_4 的催化燃烧, Pd/CZ 催化剂有利于 CO 的氧化; 而在 $\alpha=1.4$ (富氧条件)时, Pd/CZA 催化剂才适合 CH_4 的催化燃烧和 CO 的完全氧化。

参考文献:

- [1] 赵彬, 龚茂初, 张怀红, 等. 高性能天然气汽车尾气净化钯催化剂的研制[J]. 贵金属, 2004, 25(3): 33-35.
Zhao Bin, Gong Maochu, Zhang Huaihong, et al. Novel Pd catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles[J]. Precious Metals, 2004, 25(3): 33-35.
- [2] Gélin P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39 (1): 1-37.
- [3] Groppi G, Cristiani C, Lietti L, et al. Effect of ceria on palladium supported catalysts for high temperature combustion of CH_4 under lean conditions[J]. Catalysis Today, 1999, 50 (2): 399-412.
- [4] Centi G. Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 173(1/2): 287-312.
- [5] Choudhary T V, Banerjee S, Choudhary V R. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 234(1/2): 1-23.
- [6] 戴红, 常仕英, 蔺广森, 等. Ce 改性 ZSM-5 分子筛负载 Pd 催化剂的 CeO_2 -Pd 协同作用研究[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 7-11.
Dai hong, Chang shiying, Lin guangseng, et al. Study on CeO_2 -Pd interactions in Ce-modified ZSM-5 supported Pd catalyst[J]. Precious Metals, 2013, 34(3): 7-11.
- [7] Simplicio L M T, Brandão S T, Sales E A, et al. Methane combustion over PdO -alumina catalysts: The effect of palladium precursors[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 63(1/2): 9-14.
- [8] Simplicio L M T, Brandão S T, Domingos D, et al. Catalytic combustion of methane at high temperatures: Cerium effect on $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 360(1): 2-7.
- [9] Sekizawa K, Widjaja H, Maeda S, et al. Low temperature oxidation of methane over Pd catalyst supported on metal oxides[J]. Catalysis Today, 2000, 59(1/2): 69-74.
- [10] Specchia S, Finocchio E, Busca G, et al. Surface chemistry and reactivity of ceria-zirconia-supported palladium oxide catalysts for natural gas combustion[J]. Journal of Catalysis, 2009, 263(1): 134-145.
- [11] Ciuparu D, Altman E, Pfefferle L. Contributions of lattice oxygen in methane combustion over PdO -based catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2001, 203(1): 64-74.
- [12] Ciuparu D, Pfefferle L. Contributions of lattice oxygen to the overall oxygen balance during methane combustion over PdO -based catalysts[J]. Catalysis Today, 2002, 77(3): 167-179.
- [13] Ciuparu D, Lyubovsky M R, Altman E, et al. Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts[J]. Catalysis Reviews, 2002, 44(4): 593-649.
- [14] Van Vegten N, Maciejewski M, Krumeich F, et al. Structural properties, redox behaviour and methane combustion activity of differently supported flame-made Pd catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 93(1/2): 38-49.
- [15] Zhenhua L, Hound G B. A review on complete oxidation of methane at low temperatures[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2003, 12(3): 153-160.
- [16] Su S C, Carstens J N, Bell A T. A study of the dynamics of Pd oxidation and PdO reduction by H_2 and CH_4 [J]. Journal of Catalysis, 1998, 176(1): 125-135.
- [17] Carstens J N, Su S C, Bell A T. Factors affecting the catalytic activity of Pd/ZrO_2 for the combustion of methane[J]. Journal of Catalysis, 1998, 176(1): 136-142.
- [18] Yao H C, Yao Y F Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage[J]. Journal of Catalysis, 1984, 86(2): 254-265.
- [19] Kašpar J, Fornasiero P, Graziani M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis[J]. Catalysis Today, 1999, 50(2): 285-298.
- [20] Oh S H, Mitchell P J, Siewert R M. Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives[J]. Journal of Catalysis, 1991, 132(2): 287-301.
- [21] Mars P, Van Krevelen D W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 1954, 3(s1): 41-59.
- [22] Schwartz W R, Pfefferle L D. Combustion of methane

- over palladium-based catalysts: Support interactions[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(15): 8571-8578.
- [23] Hicks R, Rigano C, Pang B. Thermal stability of palladium on ceria-doped alumina[J]. Catalysis Letters, 1990, 6(3/6): 271-279.
- [24] Shyu J Z, Otto K, Watkins W L H, et al. Characterization of Pd/ γ -alumina catalysts containing ceria[J]. Journal of Catalysis, 1988, 114(1): 23-33.
- [25] Costa C N, Christou S Y, Georgiou G, et al. Mathematical modeling of the oxygen storage capacity phenomenon studied by CO pulse transient experiments over Pd/CeO₂ catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2003, 219(2): 259-272.
- [26] MartíNez-Arias A, Fernández-García M, Gálvez O, et al. Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO₂ and CuO/ZrCeO₄ catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2000, 195(1): 207-216.
- [27] Wootsch A, Descorme C, Duprez D. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina-supported Pt catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2004, 225(2): 259-266.
- [28] Wang J B, Tsai D-H, Huang T-J. Synergistic catalysis of carbon monoxide oxidation over copper oxide supported on samaria-doped ceria[J]. Journal of Catalysis, 2002, 208(2): 370-380.
- [29] Fujimoto K-I, Ribeiro F H, Avalos-Borja M, et al. Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures[J]. Journal of Catalysis, 1998, 179(2): 431-442.
- [30] Bozo C, Guilhaume N, Herrmann J-M. Role of the ceria-zirconia support in the reactivity of platinum and palladium catalysts for methane total oxidation under lean conditions[J]. Journal of Catalysis, 2001, 203(2): 393-406.

本刊声明

凡本刊登载的文章, 将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群及维普中文科技期刊数据库等全文收录, 并供本刊授权和合作媒体使用, 本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作者向本刊投稿, 即视为同意将文章编入以上数据库。

《贵金属》编辑部

2015 年 11 月