

Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的制备及催化 低浓度甲烷燃烧性能

高倩文, 王晓波*, 邓存宝, 张新琦, 王雪峰, 王 荀

(太原理工大学 安全与应急管理工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 以 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 和 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 Pt 和 Pd 前驱体盐, HZSM-5 分子筛为载体, 采用浸渍法制备了 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂, 将不同硅铝比 [$n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 38 : 1, 200 : 1, 800 : 1$] 的 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂分别命名为 Pd-Pt/HZSM-5(38)、Pd-Pt/HZSM-5(200)、Pd-Pt/HZSM-5(800)。采用 XRD、SEM、TEM、Raman、XPS、 CO_2 -TPD 和 NH_3 -TPD 对催化剂进行了表征, 并通过固定床反应器测试了其催化低浓度 (体积分数为 0.5%) 甲烷燃烧反应的活性。结果表明, Pd-Pt/HZSM-5(38) 具有较小的 Pd/Pt 颗粒尺寸 (6.3 nm), 最多的 PdO 结晶、活性 Pd/Pt 物种和酸性位点, 最高的 $n(\text{Pd}^0) : n(\text{Pd}^{2+})$ 及最高的 Pt 质量分数 (0.19%), 其表现出最好的催化性能。与 Pd-Pt/HZSM-5(800) 和 Pd-Pt/HZSM-5(200) 相比, Pd-Pt/HZSM-5(38) 催化低浓度甲烷燃烧的起燃温度 (T_{10}) 分别降低了 27.54 和 30.92 °C, 完全转化温度 (T_{90}) 分别降低了 3.38 和 17.51 °C。Pd-Pt/HZSM-5(38) 在 360 °C 下可稳定运行 150 h 内, 甲烷转化率在 99.6% 以上, 活性无明显下降。

关键词: 低浓度甲烷; 催化剂; HZSM-5; 催化燃烧; 双金属

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 08-1788-07

Preparation of Pd-Pt/HZSM-5 catalysts and their catalytic performance for low-concentration methane combustion

GAO Qianwen, WANG Xiaobo*, DENG Cunbao, ZHANG Xinqi,
WANG Xuefeng, WANG Xun

(College of Safety and Emergency Management Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Pd-Pt/HZSM-5 catalysts were prepared by impregnation method using $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as precursor salts of Pt as well as Pd, and HZSM-5 molecular sieves as carriers. The Pd-Pt/HZSM-5 catalysts with different Si/Al ratios [$n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 38 : 1, 200 : 1, 800 : 1$], named as Pd-Pt/HZSM-5(38), Pd-Pt/HZSM-5(200) and Pd-Pt/HZSM-5(800), respectively, were characterized by XRD, SEM, TEM, Raman, XPS, CO_2 -TPD and NH_3 -TPD, and evaluated on their catalytic activity for low-concentration (0.5% volume fraction) methane combustion by a fixed bed reactor. The results showed that Pd-Pt/HZSM-5(38) exhibited the best catalytic performance with smaller Pd/Pt particle size (6.3 nm), the largest number of PdO crystals, active Pd/Pt species and acidic sites, the highest $n(\text{Pd}^0) : n(\text{Pd}^{2+})$ and the highest Pt mass fraction (0.19%). Compared with those of Pd-Pt/HZSM-5(800) and Pd-Pt/HZSM-5(200), the ignition temperature (T_{10}) of low-concentration methane combustion catalyzed by Pd-Pt/HZSM-5(38) decreased by 27.54 and 30.92 °C, respectively, while the total conversion temperature (T_{90}) was reduced by 3.38 and 17.51 °C, respectively. Moreover, Pd-Pt/HZSM-5(38) could run stably at 360 °C for 150 h with no significant decrease in the activity, and the methane conversion rate was maintained above 99.6%.

收稿日期: 2023-06-07; 定用日期: 2023-10-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230459

基金项目: 国家青年科学基金项目 (52004177)

作者简介: 高倩文 (1997—), 硕士生, E-mail: gaoqianwen125@163.com. 联系人: 王晓波 (1988—), 女, 讲师, E-mail: wxbyut@163.com.

Key words: low-concentration methane; catalysts; HZSM-5; catalytic combustion; bimetal

2022 年, 中国煤炭产量为 4.56×10^9 t, 同比增长 10.5%, 创历史新高^[1]。与此同时, 煤炭开采过程中释放大量甲烷气体直接排入大气, 造成严重环境污染^[2-5]。在现有技术条件下, 低浓度甲烷(体积分数一般 <1%) 因排放量大、难富集等特点利用率低, 因此, 减排技术的研究任重道远^[6]。

若对甲烷直接采取点燃的方式, 由于燃烧过程不稳定造成 CO 排放量增加, 同时, 较高的温度导致氮气与氧气偶联产生氮氧化物 (NO_x), 这是雾霾产生的主要原因之一^[7]。相比之下, 催化燃烧作为一种高效净化技术, 能够在较低的温度下, 将甲烷完全转化, 从而避免了高温燃烧带来的 NO_x 等污染物问题, 被广泛认为是理想的燃烧方式^[8-11]。在众多甲烷燃烧催化剂中, Pd、Pt 或者 Pd-Pt 基催化剂具有较高的低温活性, 有望应用于矿井低浓度甲烷催化燃烧^[12-16]。WANG 等^[17]合成了一系列 Pd@S-1 催化剂, 在甲烷催化燃烧性能中表现了高活性、稳定性和耐水性, 且当 Pd 负载量为 0.6% 时, 其活性最高。CARGNELLO 等^[18]将核壳结构 Pd@CeO₂ 均匀负载在 Al₂O₃ 上, 较强的金属-载体相互作用使得甲烷完全转化温度低于 400 °C, 且表现出良好的热稳定性。此外, DING 等^[19]通过喷雾热解法将 Pt 负载在不同载体 (Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂) 上, 结果表明, Pt/ZrO₂ 具有最强的稳定作用。GOODMAN 等^[20]研究了 $n(\text{Pd}) : n(\text{Pt})$ 对 Pd-Pt/Al₂O₃ 催化性能的影响, 当 $n(\text{Pd}) : n(\text{Pt}) = 0.25 : 1$ 时, 其催化稳定性最优。甲烷燃烧催化剂的载体可以选用 Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂、TiO₂、CeO₂ 和分子筛^[21-25]。其中, 分子筛具有优良的水热稳定性、较高的比表面积和优良的孔道结构, 因而广泛应用于催化剂载体^[26-29]。HUANG 等^[30]报道了 Pd-Pt/HMCM-22 催化剂在 330 °C 下进行 150 h 实验, 甲烷转化率保持在约 99.5%, 证明了沸石纳米片对甲烷燃烧过程的强化作用。XIE 等^[31]报道了 Pd/Na-ZSM-5 的起燃温度和完全转化温度均远低于 Pd/Al₂O₃、Pd/TiO₂、Pd/CeO₂。LUO 等^[32]采用沉淀法研究了沸石载体酸性对 Pd/ZSM-5 催化性能的影响, 结果表明, 随着载体 HZSM-5 的酸位增加, Pd/HZSM-5 的甲烷催化活性随之增加, 丰富的酸性位点能够增强 Pd 与载体的相互作用。然而, DAI 等^[33]认为, Brønsted 酸在甲烷催化燃烧反应中不起决定性作用。虽然已有很多贵金属负载氧化物或分子筛催化低浓度甲烷的报道, 但催化剂活性的提高和起燃温度的降低仍有很大空间。现有报道中, 鲜有 Pd-Pt 负载 HZSM-5 催化甲烷的研究, 因此, 将 Pd-Pt 负载不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛, 研究

其对催化低浓度甲烷燃烧性能的影响具有一定意义。

本文拟以不同硅铝比 [$n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$] 的 HZSM-5 为载体, Pd 和 Pt 为活性金属, 合成一系列双金属 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂, 考察硅铝比对其催化低浓度甲烷燃烧性能的影响。通过 XRD、N₂ 物理吸附、TEM、SEM、XPS、CO₂-TPD 和 NH₃-TPD 表征催化剂的物化性质。旨在阐明双金属 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂与活性之间的构效关系, 以期为高性能低浓度甲烷燃烧催化剂的合理设计和制备提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅铝比为 38 : 1、200 : 1、800 : 1 的 HZSM-5 分子筛, 即 HZSM-5(38)、HZSM-5(200)、HZSM-5(800), 天津南化催化剂有限公司; Pt(NH₃)₄Cl₂, AR, 西安凯立新材料股份有限公司; Pd(NO₃)₂·2H₂O, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD), 荷兰 PANalytical 公司; ASAP 2020 型吸附仪、AutoChem II 2920 型化学吸附分析仪, 美国麦克仪器公司; S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; JEM-2100F 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; XSAM800 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 英国 Kratos 公司; LabRAM II 激光拉曼光谱仪 (Raman), 法国 Dilor 公司; iCAP 7000 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; GC-950 气相色谱仪, 上海海欣色谱仪器有限公司。

1.2 催化剂制备

采用 Pt(NH₃)₄Cl₂ 和 Pd(NO₃)₂·2H₂O 作为 Pt 和 Pd 的前驱体盐。通过浸渍法制备 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂。

具体步骤为: 室温下, 称取 0.0104 g (0.0353 mol) Pt(NH₃)₄Cl₂ 和 0.0762 g (0.2860 mol) Pd(NO₃)₂·2H₂O, 将其置于 20 mL 去离子水中搅拌至全溶; 随后, 向此混合溶液中加入 3 g HZSM-5(38) 分子筛, 用磁力搅拌器进行搅拌; 最后, 将得到的混合物在 75 °C 下旋蒸去除溶剂, 将得到的物质置于马弗炉中, 500 °C 下进行煅烧 5 h。所得样品经研磨、压片、40~60 目金属筛过筛, 备用。制备的 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂命名为 Pd-Pt/HZSM-5(38)。同样操作条件下, 更换分子筛为 HZSM-5(200)、HZSM-5(800), 制备的 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂命名为

Pd-Pt/HZSM-5(200)和 Pd-Pt/HZSM- 5(800)。3 种催化剂分别密封备用。

1.3 表征方法和性能测试

XRD 测试：对负载 Pd-Pt 前、后的分子筛的物相进行分析，射线源为 Cu K α ，放射源波长 (λ) 为 0.15418 nm，扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ 和扫描速率为 3 ($^\circ$)/min。N $_2$ 物理吸附测试：先对催化剂进行处理，将样品在 300 $^\circ\text{C}$ 和 1×10^{-4} Pa 条件下预处理 6 h，去除样品中的杂质气体。催化剂的比表面积采用 BET 方程得到，孔径分布采用 Barrett-Joyer-Halenda 法计算获得。SEM 测试：将样品经研磨后黏在导电胶上，采用扫描成像方式加以观察样品的表面形貌。TEM 测试：工作电压 200 kV。拉曼光谱测试：采用 532 nm 的激发波长，扫描范围为 300~2000 cm^{-1} 。XPS 测试：加速电压和电流分别为 15 kV 和 12 mA，以 Al K α (1486.6 eV) 为放射源，并以 C 1s=284.6 eV 结合能为能量标准对催化剂中其他元素进行荷电校正。采用 ICP 测定催化剂中金属元素的组成。CO $_2$ -TPD 测试：将 100 mg 样品在 500 $^\circ\text{C}$ Ar 气氛下 (30 mL/min) 预处理 0.5 h 后降至室温，随后切换体积分数为 10% 的 CO $_2$ /Ar 混合气 (30 mL/min) 吹扫 0.5 h，随后切换 Ar (30 mL/min) 吹扫 1 h 以去除未吸附的 CO $_2$ ，最后在相同气氛下以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 550 $^\circ\text{C}$ 。NH $_3$ -TPR 测定：100 mg 样品在 500 $^\circ\text{C}$ Ar 气氛下 (30 mL/min) 预处理 0.5 h 后降至室温，切换体积分数为 5% 的 NH $_3$ /Ar 混合气 (30 mL/min) 吹扫 0.5 h，随后切换 Ar (30 mL/min) 吹扫 1 h 以去除未吸附的 NH $_3$ ，最后在相同气氛下以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 550 $^\circ\text{C}$ 。

1.4 催化剂评价

采用固定床反应器对制备的 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂进行催化低浓度甲烷催化燃烧性能评价。图 1 为固定床评价装置。

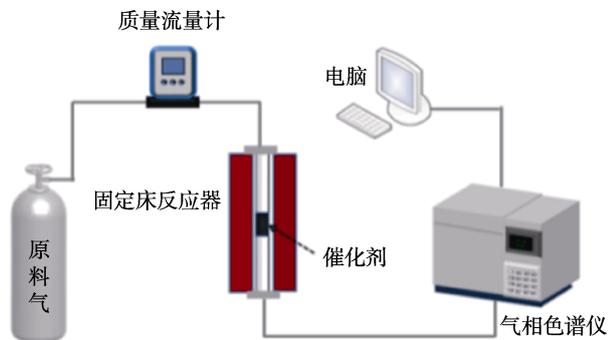


图 1 固定床评价装置图
Fig. 1 Diagram of fixed-bed evaluation device

测试时，将 100 mg 催化剂与 300 mg 石英砂 (40~60 目) 均匀混合，置于石英管后，使用石英棉及陶瓷管在石英管两边进行固定，确保催化剂位于石英管中间。通入流速为 50 mL/min 的原料气

[$V(\text{CH}_4) : V(\text{O}_2) : V(\text{N}_2)=0.5 : 10.0 : 89.5$]，待甲烷体积分数 (0.5%) 稳定后，设置升温速率，从室温升至 800 $^\circ\text{C}$ 。反应尾气通入配有 TCD 检测器的气相色谱仪，从 300 $^\circ\text{C}$ 开始每 30 $^\circ\text{C}$ 采 1 次样，在线分析反应物和产物，并按照式 (1) 计算甲烷转化率：

$$\text{甲烷转化率}/\%=(\varphi_{\text{in}}-\varphi_{\text{out}})/\varphi_{\text{in}}\times 100 \quad (1)$$

式中： φ_{in} 和 φ_{out} 分别为反应物和产物中甲烷的体积分数，%。

2 结果与讨论

2.1 理化性质分析

2.1.1 XRD 分析

图 2 为 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂和 HZSM-5 的 XRD 谱图。从图 2 可以看出，负载 Pd-Pt 前后，HZSM-5 的衍射峰没有发生峰位置的偏移，表明 Pd 和 Pt 的负载对分子筛结构未产生影响。随着分子筛中硅铝比的变化，所有催化剂和 HZSM-5 的 XRD 特征衍射峰无明显变化，说明硅铝比 [$n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)=38 : 1, 200 : 1, 800 : 1$] 的变化并不会引起 HZSM-5 分子筛结构的变化。此外，在 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图中并没有观察到任何 Pd 物种和 Pt 物种的特征衍射峰。这可能是 Pd 和 Pt 物种以高分散的形式存在于分子筛载体上，或者是 Pd 和 Pt 负载量较低不足以影响分子筛相结构的变化。

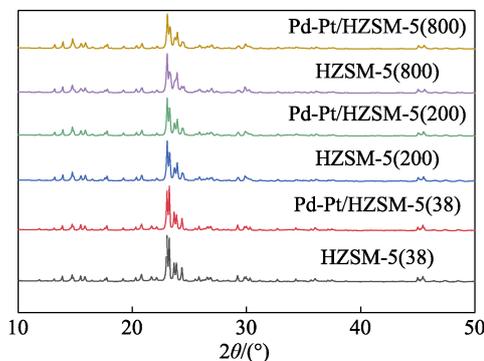


图 2 HZSM-5 和 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of HZSM-5 and Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

2.1.2 BET 分析

表 1 为 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的比表面积和孔体积数据。催化剂的比表面积与催化活性存在一定关系，催化剂的比表面积越大，其催化活性越好，越有利于浸渍过程中 Pd 和 Pt 物种的分散，但这并不是判断催化剂活性好坏的唯一标准。

表 1 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的结构参数

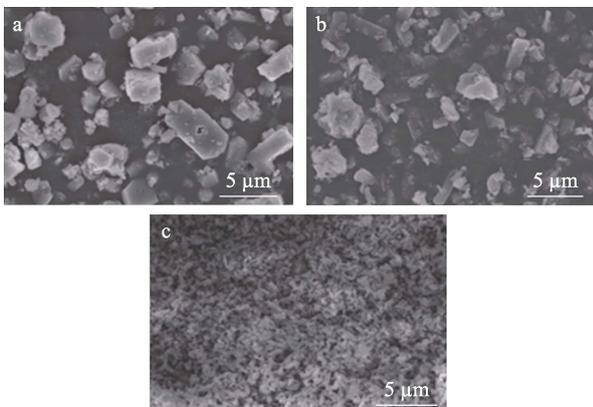
Table 1 Structure parameters of Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

催化剂	比表面积/(m^2/g)	孔体积/(cm^3/g)
Pd-Pt/HZSM-5(38)	397.0	0.15
Pd-Pt/HZSM-5(200)	417.0	0.15
Pd-Pt/HZSM-5(800)	422.0	0.14

如表 1 所示, Pd-Pt/HZSM-5 催化剂随着硅铝比的变化, 比表面积相差不大, 且孔体积几乎相同。

2.1.3 SEM 和 TEM 分析

图 3 为 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 SEM 图。



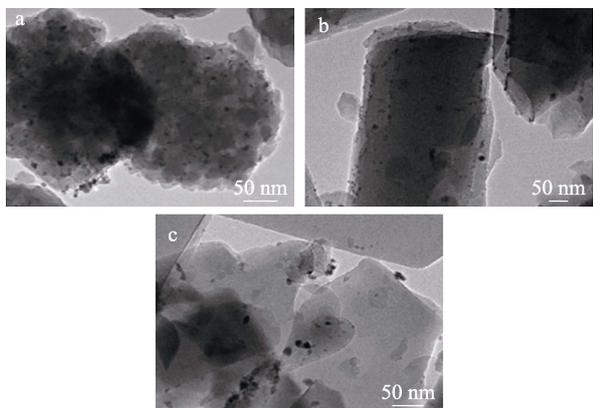
a—Pd-Pt/HZSM-5(38); b—Pd-Pt/HZSM-5(200); c—Pd-Pt/HZSM-5(800)

图 3 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

从图 3 可以看出, Pd-Pt/HZSM-5 催化剂部分为六棱柱形貌。一般地, 晶粒尺寸越小越有利于浸渍过程中 Pd 和 Pt 物种的分散。Pd-Pt/HZSM-5(38)、Pd-Pt/HZSM-5(200)和 Pd-Pt/HZSM-5(800)的晶粒尺寸分别为 5.0、2.0 和 0.5 μm 。另外, 从催化剂颗粒间空隙对比可以看出, Pd-Pt/HZSM-5(38)、Pd-Pt/HZSM-5(200)和 Pd-Pt/HZSM-5(800)的催化剂颗粒间空隙呈减小趋势。催化剂颗粒间空隙的减小可能不利于实现贵金属催化位点的高度分散, 导致团聚催化剂较低的原子利用率, 从而影响甲烷催化氧化活性。

图 4 为 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 TEM 图。



a—Pd-Pt/HZSM-5(38); b—Pd-Pt/HZSM-5(200); c—Pd-Pt/HZSM-5(800)

图 4 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

由图 4 可知, Pd/Pt 在 Pd-Pt/HZSM-5(38)表面分散均匀, 而在 Pd-Pt/HZSM-5(200)和 Pd-Pt/HZSM-

5(800)催化剂中, Pt、Pd 的金属颗粒粒径变大, 存在一定程度的团聚。Pd-Pt/HZSM-5(38)、Pd-Pt/HZSM-5(200)和 Pd-Pt/HZSM-5(800)催化剂中 Pd/Pt 颗粒尺寸分别为 6.3、8.6 和 10.2 nm。从图 4 还可以看出, 随着 HZSM-5 硅铝比的降低, Pd/Pt 颗粒尺寸逐渐降低, Pd-Pt/HZSM-5(38)催化剂的 Pd/Pt 颗粒尺寸明显小于 Pd-Pt/HZSM-5(200)和 Pd-Pt/HZSM-5(800)催化剂。这与 LUO 等^[32]的结果一致。

2.1.4 Raman 分析

图 5 为 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 Raman 谱图。

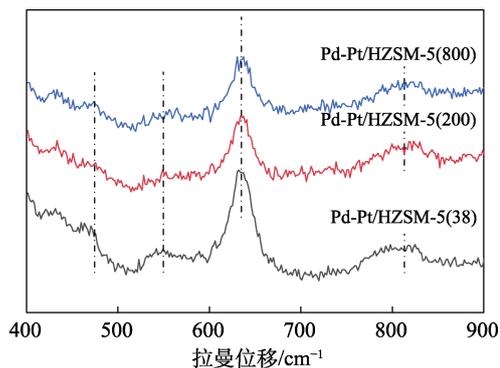


图 5 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 Raman 谱图

Fig. 5 Raman spectra of Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

从图 5 可以看出, Pd-Pt/HZSM-5 催化剂在 490、523、640 和 818 cm^{-1} 处均出现特征峰。其中位于 490、523 和 818 cm^{-1} 的特征峰可归属于 HZSM-5 分子筛的骨架结构^[34], 位于 640 cm^{-1} 处的特征峰归属于 PdO B_{1g} 特征振动峰^[35]。所有样品的 PdO B_{1g} 的峰强度明显高于其他特征峰。此外, Pd-Pt/HZSM-5(38)中 PdO 的峰强度明显高于 Pd-Pt/HZSM-5(200)和 Pd-Pt/HZSM-5(800), 表明 Pd-Pt/HZSM-5(38)催化剂上更容易形成较大尺寸的 PdO 结晶。

2.1.5 XPS 分析

图 6 为 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 Pd 3d 的 XPS 谱图。

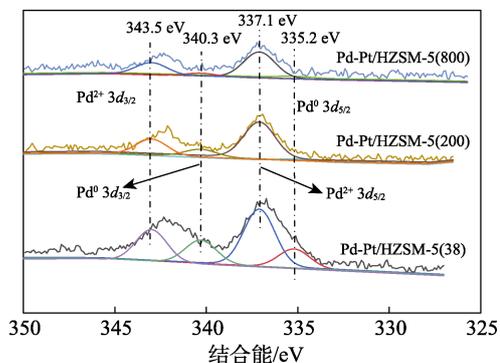


图 6 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 Pd 3d 的 XPS 谱图

Fig. 6 Pd 3d XPS spectra of Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

从图 6 可以看出, 3 种催化剂都出现了 $\text{Pd}^{2+} 3d_{3/2}$

和 $\text{Pd}^{2+} 3d_{5/2}$ 、 $\text{Pd}^0 3d_{3/2}$ 和 $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$ 的信号峰。其中，结合能位于 343.5 和 337.1 eV 的两个峰分别归属于 $\text{Pd}^{2+} 3d_{3/2}$ 和 $\text{Pd}^{2+} 3d_{5/2}$ 峰，位于 340.3 和 335.2 eV 的信号峰分别归属于 $\text{Pd}^0 3d_{3/2}$ 和 $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$ 峰^[36-38]。这说明所有催化剂中 Pd 物种均存在 Pd^{2+} 和 Pd^0 两种状态，且 Pd^{2+} 相对更多，说明催化剂中 Pd^{2+} 为 Pd 的主要价态。此外，随着 HZSM-5 硅铝比的增加，Pd-Pt/HZSM-5 催化剂中 $n(\text{Pd}^0) : n(\text{Pd}^{2+})$ 降低。

图 7 为 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 Pt 4f 的 XPS 谱图。

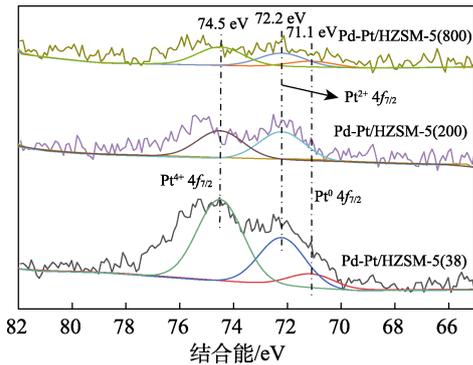


图 7 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 Pt 4f 的 XPS 谱图
Fig. 7 Pt 4f XPS spectra of Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

如图 7 所示，结合能为 71.1、72.2 和 74.5 eV 的信号峰分别归属于 $\text{Pt}^0 4f_{7/2}$ 、 $\text{Pt}^{2+} 4f_{7/2}$ 和 $\text{Pt}^{4+} 4f_{7/2}$ (或 $\text{Al} 2p$) 峰^[39-40]，说明所有催化剂中 Pt 物种均存在 Pt^0 、 Pt^{2+} 和 Pt^{4+} 3 种状态。其中，Pd-Pt/HZSM-5(38) 和 Pd-Pt/HZSM-5(800) 催化剂有明显的 $\text{Pt}^0 4f_{7/2}$ 峰，而 Pd-Pt/HZSM-5(200) 催化剂的 $\text{Pt}^0 4f_{7/2}$ 峰则较弱。这表明 Pt 金属的存在可能影响 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的活性。

此外，Raman 光谱和 XPS 结果表明，Pd-Pt/HZSM-5(38) 的 Raman 峰、Pd 的 XPS 峰和 Pt 的 XPS 峰的强度均为最高，说明 Pd-Pt/HZSM-5(38) 催化剂表面 Pd/Pt 物种最多，且 $n(\text{Pd}^0) : n(\text{Pd}^{2+})$ 最高。

2.1.6 TPD 分析

图 8 和图 9 为分别采用 CO_2 -TPD 和 NH_3 -TPD 测试的 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的表面碱性和酸性结果。

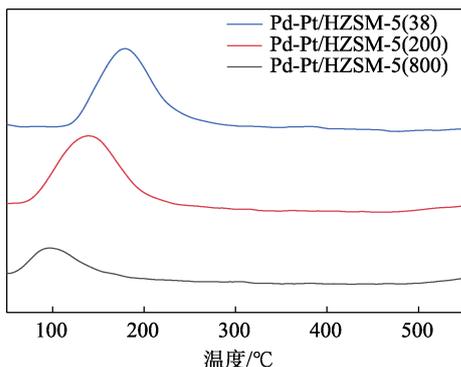


图 8 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 CO_2 -TPD 曲线
Fig. 8 CO_2 -TPD curves of Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

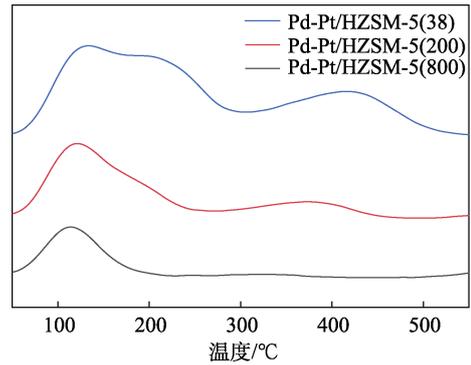


图 9 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 NH_3 -TPD 曲线
Fig. 9 NH_3 -TPD curves of Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

从图 8 可以看出，所有催化剂均呈现出 CO_2 解吸峰。此外， CO_2 的吸附量从高到低依次为 Pd-Pt/HZSM-5(38)、Pd-Pt/HZSM-5(200)、Pd-Pt/HZSM-5(800)，表明 Pd-Pt/HZSM-5(38) 碱性最强。从图 9 可以看出，所有样品在 50~500 °C 观察到两个脱附峰，其中，高温脱附峰 (300~500 °C) 归属于强酸，低温脱附峰 (50~280 °C) 归属于弱酸和中强酸。由图 9 可知，酸性位点的数量随着硅铝比的增加而降低。Pd-Pt/HZSM-5(38) 催化剂具有最大的 NH_3 脱附量，意味着 Pd-Pt/HZSM-5(38) 表面有存在丰富的酸性位点，这对于甲烷的吸附是有利的。

2.2 催化反应性能分析

图 10 为 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂在不同反应温度下的甲烷转化率；表 2 为不同条件下甲烷的 T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90} 结果，其中， T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90} 分别为起燃温度 (甲烷转化率为 10%)、中间转化温度 (甲烷转化率为 50%) 和完全转化温度 (甲烷转化率为 90%)。

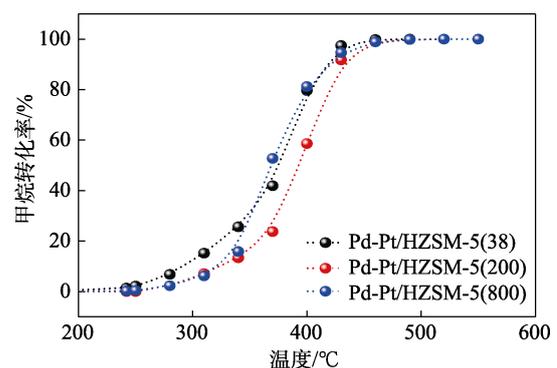


图 10 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂在不同反应温度下甲烷转化率
Fig. 10 CH_4 conversion as a function of different reaction temperature over Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90} 作为衡量不同硅铝比双金属 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂活性的标准，对应的转化温度越低，则说明催化剂的活性越好。结合图 10 和表 2 可以看出，不同硅铝比双金属 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的活性存在明显差异，其 T_{10} 和 T_{90} 从低到高的顺序

是一致的, 依次为 Pd-Pt/HZSM-5(38)<Pd-Pt/HZSM-5(800)<Pd-Pt/HZSM-5(200), 与 Pd-Pt/HZSM-5(800)和 Pd-Pt/HZSM-5(200)相比, Pd-Pt/HZSM-5(38)催化低浓度甲烷燃烧的 T_{10} 分别降低 27.54 和 30.92 °C, T_{90} 分别降低 3.38 和 17.51 °C。结果表明, Pd-Pt/HZSM-5(200) 的催化活性较差, 而 Pd-Pt/HZSM-5(38)具有较好的催化活性, 其 T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90} 分别为 291.29、376.11、416.96 °C。从这 3 种 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂和对应的分子筛硅铝比来看, 催化活性与分子筛硅铝比之间不具有线性关系。目前, Pd 基催化剂催化甲烷燃烧的机理尚未确定, 关于 Pd、PdO 和 Pd-PdO 的活性位点仍存在争议^[41-42]。

表 2 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的 T_{10} 、 T_{50} 、 T_{90}
Table 2 T_{10} , T_{50} , T_{90} of Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

催化剂	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$
Pd-Pt/HZSM-5(38)	291.29	376.11	416.96
Pd-Pt/HZSM-5(200)	322.21	392.52	434.47
Pd-Pt/HZSM-5(800)	318.83	368.72	420.34

BET 的结果分析表明, Pd-Pt/HZSM-5 催化剂的比表面积和孔体积与催化活性无直接线性关系。这与王德亮等^[43]的结果一致。说明比表面积和孔体积不是引起 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂催化性能变化的主要原因。SEM 的结果分析表明, 晶粒尺寸并不是决定催化活性的关键因素。 CO_2 -TPD 的结果分析表明, 较低的 CO_2 解吸温度可以促进甲烷的催化氧化^[33], 但 Pd-Pt/HZSM-5(38)表现出最高的 CO_2 解吸温度 (179 °C), 表明催化剂的表面碱性与催化活性没有直接相关性。Raman 和 XPS 结果分析表明, Pd-Pt/HZSM-5(38)中存在最多的 PdO 结晶和活性 Pd/Pt 物种, 且 $n(\text{Pd}^0) : n(\text{Pd}^{2+})$ 最高。

表 4 低浓度甲烷催化剂的性能对比

Table 4 Performance comparison of low concentration methane catalysts

催化剂	制备方法	甲烷初始 体积分数/%	空速/ [mL/(g·h)]	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	稳定性测试			参考文献
							温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h	转化率/%	
Pd-Pt/HZSM-5(38)	浸渍法	0.5	30000	291.29	376.11	416.96	360	150	99.6	本文
1%Pd/Al ₂ O ₃	浸渍法	0.5	18000	420	465	503	450	33	98	[12]
1%Pd-La/Al ₂ O ₃	浸渍法	0.5	18000	330	375	420	450	33	98	[12]
1%Pt-5.5%Pd/Al ₂ O ₃	浸渍法	1	18000	360	400	460	—	—	—	[13]
1.3%Pd/HZSM-5	浸渍法	0.15	100000	527	600	650	—	—	—	[44]
Pd/Na-ZSM-5(40)	浸渍法	1	30000	264	329	396	450	50	99	[45]

注: 催化剂名称中的百分数为活性组分的负载量 (质量分数); “—” 代表没有进行相关实验。

3 结论

(1) 采用浸渍法成功制备了不同硅铝比 HZSM-5 载体的 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂, 对其进行催化低浓度甲烷燃烧性能评价, 发现与 Pd-Pt/HZSM-

表 3 为催化剂样品中 Pd、Pt 和 Al 的质量分数。从表 3 可见, Pd-Pt/HZSM-5(38)中 Pt 质量分数最高 (0.19%), 其催化活性最好。但具体催化低浓度甲烷活性的机理还有待进一步研究。

表 3 Pd-Pt/HZSM-5 催化剂中 Pd、Pt、Al 的质量分数
Table 3 Mass fraction of Pd, Pt, Al in Pd-Pt/HZSM-5 catalysts

催化剂	质量分数/%		
	Pd	Pt	Al
Pd-Pt/HZSM-5(38)	0.93	0.19	2.25
Pd-Pt/HZSM-5(200)	0.95	0.18	0.66
Pd-Pt/HZSM-5(800)	0.90	0.17	0.08

图 11 为 Pd-Pt/HZSM-5(38)的稳定性测试结果, 该催化剂在 360 °C 下稳定运行 150 h, 甲烷转化率保持在 99.6%以上, 无明显失活。

表 4 为各低浓度甲烷催化剂的性能对比, 通过对比分析可知, Pd-Pt/HZSM-5(38)拥有较低的温度和较好的稳定性。

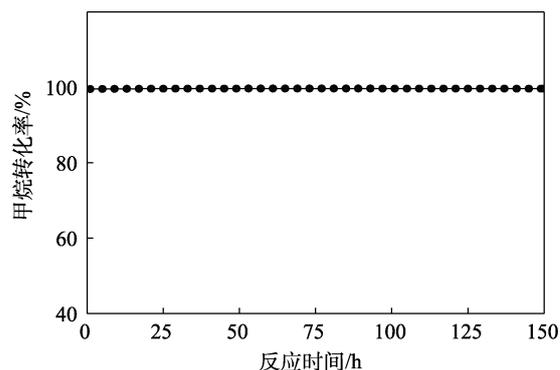


图 11 Pd-Pt/HZSM-5(38)在 360 °C 下的稳定性测试
Fig. 11 Stability test of Pd-Pt/HZSM-5(38) at 360 °C

5(800) (硅铝比为 800 : 1 的 HZSM-5 载体) 和 Pd-Pt/HZSM-5(200) (硅铝比为 200 : 1 的 HZSM-5 载体) 相比, Pd-Pt/HZSM-5(38) (硅铝比为 38 : 1 的 HZSM-5 载体) 具有更低的起燃温度 (T_{10} =291.29 °C) 和完全转化温度 (T_{90} =416.96 °C), 表明它具有最优

的催化活性。

(2) XRD 结果表明, Pd/Pt 的负载不会影响 HZSM-5 分子筛载体的骨架结构; TEM、Raman、XPS 和 NH₃-TPD 结果表明, Pd-Pt/HZSM-5(38) 具有较小的 Pd/Pt 颗粒尺寸 (6.3 nm), 存在最多的 PdO 结晶、活性 Pd/Pt 物种和酸性位点, 且 $n(\text{Pd}^0) : n(\text{Pd}^{2+})$ 最高, 还具有最高的 Pt 质量分数。

(3) 以 Pd-Pt/HZSM-5(38) 为催化低浓度甲烷燃烧催化剂, 在 360 °C 下稳定运行 150 h 后, 甲烷转化率保持在 99.6% 以上, 具有良好的稳定性。因此, Pd-Pt/HZSM-5 催化剂在低浓度甲烷利用方面具有良好的应用前景。

参考文献:

- National Bureau of Statistics of China. Statistical communiqué of the people's republic of China on the 2022 national economic and social development[A/OL]. (2023-2-28) [2023-10-24]. http://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202302/t20230228_1919011.html.
- MILLER S M, MICHALAK A M, DETMERS R G, *et al.* China's coal mine methane regulations have not curbed growing emissions[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 303
- EERCOLINO G, STELMACHOWSKI P, GRZYBEK G, *et al.* Optimization of Pd catalysts supported on Co₃O₄ for low-temperature lean combustion of residual methane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 712-725.
- WANG X B (王晓波), DENG C B (邓存宝), DENG H Z (邓汉忠), *et al.* Defective perovskite LaMnO₃ catalysts for ventilation air methane combustion[J]. *Journal of China Coal Society (煤炭学报)*, 2022, 47(4): 1588-1595.
- WANG H R (王焕然), LI X C (李先春), LI L (李丽), *et al.* Highly dispersed nano Fe⁰/BAC- ϕ H₂- θ (t) catalysts for the reduction of NO[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2523-2530.
- LIU W G (刘文革), XU X (徐鑫), HAN J Y (韩甲业), *et al.* Trend model and key technology of coal mine methane emission reduction aiming for the carbon neutrality[J]. *Journal of China Coal Society (煤炭学报)*, 2022, 47(1): 470-479.
- DING Y Q, WU Q Q, LIN B, *et al.* Superior catalytic activity of a Pd catalyst in methane combustion by fine-tuning the phase of ceria-zirconia support[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118631.
- MURATA K, KOSUGE D, OHYAMA J, *et al.* Exploiting metal-support interactions to tune the redox properties of supported Pd catalysts for methane combustion[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(2): 1381-1387.
- NISBET E G, DLUGOKENCKY E J, BOUSQUET P. Methane on the rise-again[J]. *Science*, 2014, 343(6170): 493-495.
- HU W D, SHAO Z J, CAO X M, *et al.* Multi sites vs single site for catalytic combustion of methane over Co₃O₄(110): A first-principles kinetic Monte Carlo study[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(9): 1369-1377.
- ZHU G H, HAN J Y, ZEMLYANOV D Y, *et al.* The turnover rate for the catalytic combustion of methane over palladium is not sensitive to the structure of the catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(32): 9896-9897.
- WANG X B, ZHANG X Q, CAO M M, *et al.* Ordered mesoporous Pd-La/Al₂O₃ catalysts for enhanced methane combustion[J]. *Energy and Fuels*, 2022, 36(13): 6999-7005.
- JANG E J, LEE J, OH D G, *et al.* CH₄ oxidation activity in Pd and Pt-Pd bimetallic catalysts: Correlation with surface PdO_x quantified from the DRIFTS study[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(10): 5894-5905.
- COLUSSI S, FORNASIERO P, TROVARELLI A. Structure-activity relationship in Pd/CeO₂ methane oxidation catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(6): 938-950.
- KONG Q Q, FENG W, ZHU X D, *et al.* Fabrication, characterization and electrochemical properties of porous palladium bulk samples with high porosity and hierarchical pore structure[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(6): 1038-1044.
- LIU Y (刘莹), WANG S (王胜), GAO D N (高典楠), *et al.* In-situ FTIR study on methane combustion over Pd/NiAl₂O₄ catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2012, 33(9): 1552-1557.
- WANG W Y, ZHOU W, LI W, *et al.* In-situ confinement of ultrasmall palladium nanoparticles in silicalite-1 for methane combustion with excellent activity and hydrothermal stability[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 276: 119142.
- CARGNELLO M, DELGADO JAÉN J J, HERNÁNDEZ GARRIDO J C, *et al.* Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO₂ subunits on functionalized Al₂O₃[J]. *Science*, 2012, 337(6095): 713-717.
- DING S P, CHEN H, MEKASUWANDUMRONG O, *et al.* High-temperature flame spray pyrolysis induced stabilization of Pt single-atom catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 119471.
- GOODMAN E D, DAI S, YANG A, *et al.* Uniform Pt/Pd bimetallic nanocrystals demonstrate platinum effect on palladium methane combustion activity and stability[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(7): 4372-4380.
- 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.
- MURATA K, SHIOTANI T, OHYAMA J, *et al.* Relationship between penta-coordinated Al³⁺ sites in the Al₂O₃ supports and CH₄ combustion activity of Pd/Al₂O₃ catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(7): 2374-2378.
- YANG W W, POLO-GARZON F, ZHOU H, *et al.* Boosting the activity of Pd single atoms by tuning their local environment on ceria for methane combustion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 135(5): e202217323.
- LOSCH P, HUANG W X, VOZNIUK O, *et al.* Modular Pd/zeolite composites demonstrating the key role of support hydrophobic/hydrophilic character in methane catalytic combustion[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(6): 4742-4753.
- LI Y J, ARMOR J N. Catalytic combustion of methane over palladium exchanged zeolites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, 3: 275-282.
- JIAO X, HUANG X, WANG K. In situ UV-Raman spectroscopy of the coking-caused deactivation mechanism over an Mo/HMCM-22 catalyst in methane dehydroaromatization[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(23): 6552-6555.
- GAO M Y, GONG Z M, WENG X F, *et al.* Methane combustion over palladium catalyst within the confined space of MFI zeolite[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(10): 1689-1699.
- LOU Y, MA J, HU W D, *et al.* Low-temperature methane combustion over Pd/H-ZSM-5: Active Pd sites with specific electronic properties modulated by acidities of H-ZSM-5[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(12): 8127-8139.
- LOU Y, HE P, ZHAO L L, *et al.* Refinery oil upgrading under methane environment over PdO_x/H-ZSM-5: Highly selective olefin cyclization[J]. *Fuel*, 2016, 183: 396-404.
- HUANG X, ZHANG X Q, DENG C B, *et al.* Boosting methane catalytic combustion by confining PdO-Pd interfaces in zeolite nanosheets[J]. *Fuel*, 2023, 344: 127693.
- XIE Y Q, ZHANG L, JIANG Y W, *et al.* Enhanced catalytic performance of methane combustion over zeolite-supported Pd catalysts with the lanthanum[J]. *Catalysis Today*, 2021, 364: 16-20.
- LUO L, WANG S, WU Z W, *et al.* Influence of the ZSM-5 support acidity on the catalytic performance of Pd/ZSM-5 in lean methane oxidation[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2022, 38(1): 229-236.
- DAI Q G, ZHU Q, LOU Y, *et al.* Role of Brønsted acid site during catalytic combustion of methane over PdO/ZSM-5: Dominant or negligible?[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 357: 29-40.
- LIM T H, NAM K, SONG I K, *et al.* Effect of Si/Al₂ ratios in Mo/H-MCM-22 on methane dehydroaromatization[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 552: 11-20.