

介孔 Beta 沸石负载钯在甲烷催化燃烧反应中的性能研究^{*}

徐续盼^a 范凯^a 赵胜泽^a 李健^a 高珊^b
吴忠标^b 孟祥举^{*,a} 肖丰收^a

(^a 浙江大学化学系 杭州 310058)

(^b 浙江天蓝环保技术股份有限公司 杭州 311202)

摘要 甲烷催化燃烧是处理尾气/废气中微量甲烷最有效的方法之一,而设计高效催化剂是提升甲烷催化燃烧技术的核心。使用高分子聚合物聚二甲基二丙烯基氯化铵(PDADMAC)为介孔模板剂制备一系列介孔 Beta 沸石,并负载 Pd 用于甲烷催化燃烧反应。样品经过 X 射线衍射(XRD)、氮气吸附、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱技术(XPS)、程序升温还原(H₂-TPR)等一系列表征,证实介孔存在条件下, Pd 的纳米颗粒更小且更易于还原,因此介孔 Beta 沸石负载 Pd 催化剂在甲烷催化燃烧反应中表现出更好的活性。动力学研究表明,介孔 Beta 沸石负载 Pd 催化剂在该反应中具有更低的表现活性能。

关键词 分子筛; 介孔; Pd; 甲烷; 催化燃烧

Enhanced Performance for Mesoporous Beta Zeolites Supported Pd in the Methane Catalytic Combustion^{*}

Xu, Xupan^a Fan, Kai^a Zhao, Shengze^a Li, Jian^a Gao, Shan^b
Wu, Zhongbiao^b Meng, Xiangju^{*,a} Xiao, Feng-Shou^a

(^a Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310058)

(^b Zhejiang Tianlan Environmental Protection Technology Co. Ltd., Hangzhou 311202)

Abstract The environmental problems caused by the release of unburned methane from stationary and mobile combustion processes is becoming more serious in recent years. The catalytic combustion of methane has been regarded to be superior to the conventional combustion, and consequently efficient catalysts play important roles during the process. In this study, mesoporous Beta zeolites have been prepared in the presence of a kind of polymer polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) as the mesoscale template and been used for the catalytic combustion of methane after supporting Pd. The samples have been intensively characterized by a series of techniques including X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature program reduction (H₂-TPR) etc. It was found that mesoporous volume of the samples could be controlled by altering the amount of mesoporous template (PDADMAC) and Pd nanoparticles supported on mesoporous Beta zeolites were smaller and more reducible than those supported on the conventional Beta zeolites. Furthermore, Pd(II) species were assigned to be the crucial active sites based on the results of XPS together with H₂-TPR, and the ratio of the Pd(II) determined the catalytic performance. The relatively strong interaction between Pd and the hydroxyl group (caused by the formation of mesopores) of mesoporous Beta zeolites benefit the high ratio of Pd(II) species. As a result, mesoporous Beta zeolites supported Pd showed better catalytic performance in the catalytic combustion of methane than the conventional Beta zeolites supported Pd. As a typical example, Pd/meso-Beta-H2 sample gave T₉₀ (90% conversion temperature) at only 342 °C, which was much lower than that of Pd/Beta without mesopores (384 °C) at the same condition. Additionally, catalytic life test exhibited that Pd/meso-Beta-H2 sample was stable and the conversion remained even after 50 h at high temperatures. Kinetics analysis revealed that the apparent activation energies for mesoporous Beta zeolites supported Pd (86~118 kJ/mol) were much lower than that of the conventional Beta zeolites supported Pd (140 kJ/mol). The excellent catalytic performance of mesoporous Beta zeolites supported Pd would be potentially important for the catalytic combustion of methane in the future.

Keywords zeolite; mesopores; Pd; methane; catalytic combustion

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: mengxj@zju.edu.cn

Received April 28, 2023; published July 20, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22125204, U20B6004).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年。

项目受国家自然科学基金(Nos. 22125204, U20B6004)资助。

1 引言

甲烷是天然气的主要成分,也是一种成本低廉且环境友好的碳基燃料.然而甲烷是继二氧化碳之后的第二大温室气体,其全球变暖潜能值是 CO_2 的23倍.未燃烧充分的甲烷直接排放不仅造成资源浪费还加剧了大气环境的污染^[1],因此严格控制尾气/废气中甲烷的排放,或者高效处理尾气/废气中微量甲烷具有重要的意义.甲烷是正四面体结构的非极性分子, C-H 键稳定(解离能约为439 kJ/mol),使其需要在较高的温度才能被氧化^[2-4].相比直接燃烧,甲烷的催化燃烧由于反应温度较低,易于安全操作,成为处理尾气/废气中微量甲烷的研究热点,而开发高效催化剂则是甲烷催化燃烧研究的重点.目前常见的甲烷催化燃烧催化剂可分为负载型贵金属催化剂(Pd、Pt等)^[5-8]和非贵金属催化剂(钙钛矿、六铝酸盐、金属氧化物等)^[9-13].

负载型Pd基催化剂由于在甲烷催化燃烧反应中具有较高的活性和较好的稳定性而被广泛研究^[14].载体的性质、Pd在载体上的分散度以及Pd与载体之间的相互作用都对Pd基催化剂在甲烷催化燃烧中的性能具有重要的作用.例如,Cargnello等^[15]采用表面疏水的 Al_2O_3 为载体负载核壳结构的 Pd@CeO_2 ,构建了以 CeO_2 壳层为Pd、 Al_2O_3 连接位点的 $\text{Pd@CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$,此体系避免了Pd与 Al_2O_3 的直接接触,防止Pd颗粒在高温下的烧结,有效提高催化剂的热稳定性;Yang等^[16]采用一种简单的方法制备了 Al_2O_3 改性的 $\text{Pd/MgAl}_2\text{O}_4$ 催化剂,利用PdO与 MgAl_2O_4 强金属载体相互作用和 Al_2O_3 的物理阻隔限制PdO在高温下的烧结,显示出较好的活性和稳定性.最近Li等^[17]通过浸渍制备了一系列介孔 Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 尖晶石负载的Pd基催化剂,用于甲烷催化燃烧,发现具有介孔结构的Pd/ MgAl_2O_4 催化剂具有更好的活性和稳定性以及耐水性.

另一方面,沸石分子筛由于其具有独特的孔道结构、可调的骨架组成、可变的酸性、较高的比表面积和较好的水热稳定性一直是诸多石油化工和精细化工过程中重要的催化剂或者是催化剂载体.沸石分子筛作为载体时,金属会被限于分子筛结构中,起到稳定金属的作用^[18].沸石分子筛负载Pd在甲烷催化燃烧中的性能也被研究了很长时间,如何在反应条件下保持Pd的纳米粒子不团聚及其反应性能是其中的难点.王野课题组和李兰冬课题组^[19-20]先后报道了使用MFI沸石分子筛限域Pd纳米粒子,在甲烷催化燃烧反应中表现出了更好的活性和更长的寿命.我们在前期研究中发现具有较多缺陷(类似介孔结构)的沸石分子筛能够稳定Pd纳米粒子,使其在高温反应下保持较小的粒子不发生团聚^[21].使用介孔沸石分子筛负载Pd在甲烷催化燃烧中的研究还没有被报道,因此我们在前期研究基础上制备了系列介孔Beta沸石分子筛并负载Pd纳米粒子,研究其在低浓度的甲烷催化燃烧中的催化性能,发现含有介

孔的Beta分子筛负载的Pd具有较高的活性,这主要归因于其较小且易还原的Pd物种,动力学研究发现介孔的Beta分子筛负载Pd具有较低的表现活化能.

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

利用X射线衍射对所有样品的晶体结构和物相进行了研究(图1A),其特征峰与*BEA沸石结构一致,说明加入介孔模板剂聚二甲基二丙烯基氯化铵(PDADMAC)之后仍然可以合成出Beta沸石.需要说明的是,当使用PDADMAC的量较大时(PDADMAC/ SiO_2 物质的量之比 >0.155),所合成的样品(meso-Beta-H4)结构的XRD特征峰强度有所降低,说明该样品的结晶度有所降低,可能含有一定量的无定型 SiO_2 .另一方面,所有样品XRD在 31.6° 和 40.1° 处无明显衍射峰,说明所有样品中均不存在Pd和PdO的聚积型大颗粒,即Pd纳米颗粒在Beta沸石(无论是否有介孔结构)载体上具有良好的分散性.

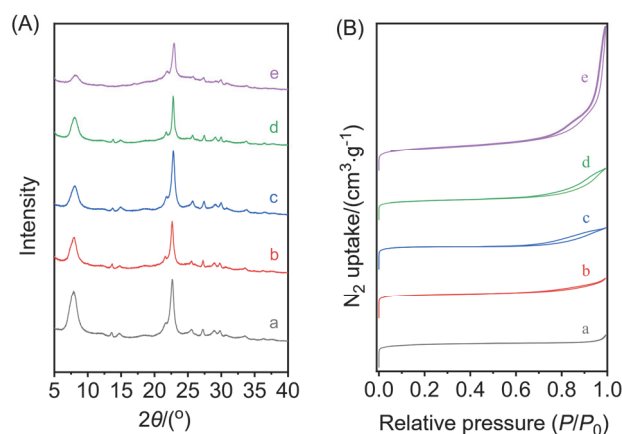


图1 样品Pd/Beta (a), Pd/meso-Beta-H1 (b), Pd/meso-Beta-H2 (c), Pd/meso-Beta-H3 (d)和Pd/meso-Beta-H4 (e)的(A) XRD图谱和(B)氮气吸附等温线

Figure 1 (A) XRD patterns and (B) nitrogen sorption isotherms of Pd/Beta (a), Pd/meso-Beta-H1 (b), Pd/meso-Beta-H2 (c), Pd/meso-Beta-H3 (d) and Pd/meso-Beta-H4 (e) samples

图1B给出了所有样品的氮气吸附等温线,根据等温线计算得到的样品的孔道结构参数列在了表1.所有样品的BET比表面积都在 $400\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$,与已报道的Beta沸石样品的BET比表面积相当.需要指出的是,未加入PDADMAC的Beta沸石样品给出了典型I型等温线;而加入了PDADMAC的样品则给出了I型和IV型混合型等温线.所有样品的吸附曲线在相对压力(P/P_0) <0.01 区域给明显,主要归因于微孔吸附,而只有加入了PDADMAC的样品的吸附曲线在相对压力(P/P_0)为 $0.4\sim 0.95$ 之间有明显的上扬,说明这些样品中存在着丰富的介孔.随着PDADMAC的增加,介孔孔容有所增加,说明Beta分子筛中的介孔逐渐增加(表1, $0.17\sim 0.95$

cm³/g).

表 1 Beta 沸石分子筛样品的基本结构参数

Table 1 Structural parameters of Beta samples

Sample	PDADMAC/SiO ₂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
Pd/Beta	0	484	0.22	0.06
Pd/meso-Beta-H1	0.067	501	0.20	0.17
Pd/meso-Beta-H2	0.133	474	0.19	0.20
Pd/meso-Beta-H3	0.155	427	0.14	0.33
Pd/meso-Beta-H4	0.200	485	0.12	0.95

所有样品的形貌都有类似的不规则球状, 粒径在 2~5 μm (图 S1, 见支持信息). Pd/Beta 和含有介孔的 Pd/meso-Beta-H2 催化剂的高分辨透射电镜图和 Pd 纳米颗粒的粒径分布如图 2 所示, Pd/meso-Beta-H2 样品中 Pd 纳米颗粒的平均粒径 [$d = (2.44 \pm 0.17) \text{ nm}$] 明显小于没有介孔的 Pd/Beta 样品中 Pd 纳米颗粒的平均粒径 [$d = (4.48 \pm 0.09) \text{ nm}$], 说明 Pd/meso-Beta-H2 样品中的介孔的存在有利于 Pd 纳米颗粒在分子筛载体上的分散. 这与我们前期报道的沸石分子筛缺陷位有利于形成较小的纳米粒子相似^[21-22]. 与其它氧化物相比, 使用介孔分子筛作为载体也是一种简单方便的制备小尺寸的 Pd 纳米颗粒的方法.

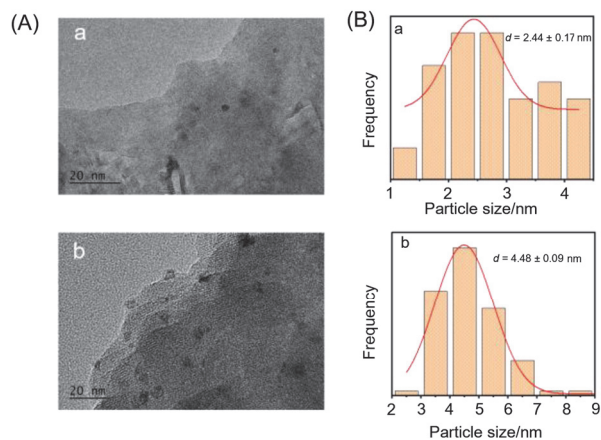


图 2 Pd/meso-Beta-H2 (a)和 Pd/Beta (b)的(A)高分辨透射电镜和(B) Pd 纳米颗粒的粒径分布图

Figure 2 (A) TEM images and (B) Pd particle size distribution of Pd/meso-Beta-H2 (a) and Pd/Beta samples (b)

利用 X 射线光电子能谱(XPS)获得了分子筛负载型 Pd 基催化剂表面组分(主要是 Pd)及其局部原子环境(价态)的详细信息(图 3). 由图 3A 可知, 所有催化剂均在 342.45 左右和 337.16 eV 左右各有一个峰, 分别归属于 Pd 3d_{3/2} 和 Pd 3d_{5/2}, 表明 Pd(II)是分子筛负载型 Pd 基催化剂中的主要物种, 根据 XPS 半定量分析(表 S1, 见支持信息), Pd(II)的质量分数在 0.83~0.89 之间, 而在所有样品中在 335.0 eV 处均未有明显的峰, 说明样品中基本没有金属 Pd. H₂-TPR 图(图 3B)显示, 所有样品在大约

170 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 处有两个还原峰, 归属于 Pd(II)的还原峰^[20], 进一步说明样品中 Pd 的主要物种是 Pd(II). 值得注意的是, Pd/meso-Beta 样品的还原温度(137~167 $^{\circ}\text{C}$)均小于 Pd/Beta (179 $^{\circ}\text{C}$), 说明 Pd(II)在 meso-Beta 样品更容易被还原, 这可能更利于 Pd 与甲烷发生相互作用, 提高其在甲烷催化燃烧反应中的活性.

考虑到所有样品的合成方法和硅铝比(Si/Al 原子比 ≈ 15)都比较相似, 因此沸石分子筛的酸性影响差异可以忽略, Pd 的颗粒更小与更易于被还原可以被归因于沸石分子筛中的结构差异即介孔造成的, 这与我们前期关于介孔沸石分子筛负载 Pd 以及缺陷(类似介孔)结构能够稳定 Pd 纳米粒子结果相似^[23].

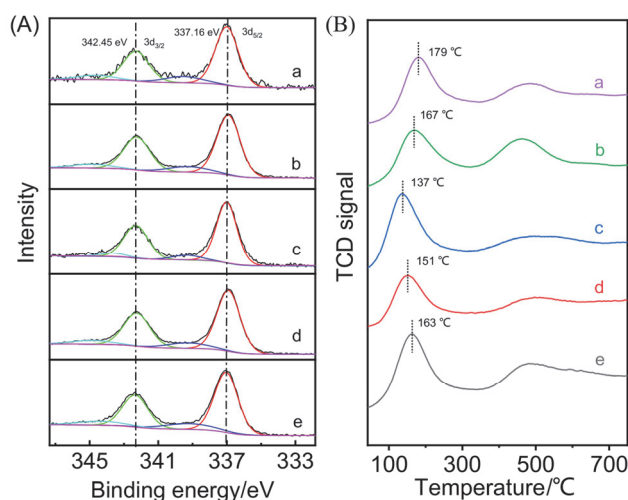


图 3 样品 Pd/Beta (a), Pd/meso-Beta-H1 (b), Pd/meso-Beta-H2 (c), Pd/meso-Beta-H3 (d)和 Pd/meso-Beta-H4 (e)的(A) Pd_{3d} XPS 图谱和(B) H₂-TPR 图

Figure 3 (A) Pd_{3d} XPS spectra and (B) H₂-TPR profiles of Pd/Beta (a), Pd/meso-Beta-H1 (b), Pd/meso-Beta-H2 (c), Pd/meso-Beta-H3 (d) and Pd/meso-Beta-H4 (e) samples

2.2 样品的催化性能研究

图 4A 显示了 meso-Beta 分子筛与常规 Beta 分子筛负载 Pd 催化剂活性随反应温度的变化规律. 为了比较它们的催化活性, 从图 4 中计算出甲烷转化的 T_{50} 和 T_{90} 列于表 S1(见支持信息). 与 Pd 基催化剂相比, 纯 Beta 分子筛载体在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下的甲烷氧化活性可以忽略不计^[24]. 值得注意的是, Pd/meso-Beta 的催化活性明显优于 Pd/Beta 的催化活性, 根据表 S1 和图 4 可知, 随着介孔孔容的增加, 催化剂的 T_{90} 先减小再保持不变, 然后有所增大. 例如, 在 Pd/meso-Beta-H2 催化剂上甲烷转化的 T_{90} 仅为 342 $^{\circ}\text{C}$, 这比 Pd/Beta 催化剂低 32 $^{\circ}\text{C}$; 而 Pd/meso-Beta-H4 活性下降可能是因为分子筛的结晶度有所下降(图 1). 介孔 Beta 分子筛负载 Pd 活性更好的原因可能有两点: (1) meso-Beta 分子筛中 Pd 纳米颗粒的粒径比 Pd/Beta 中的小; (2) meso-Beta 分子筛中 Pd 更易于还原. 甲烷点燃曲线(图 4)的变化趋势(a~e, T_{50}

先减小后增大)与 H_2 -TPR 还原温度(a~e, 先减小后增大)的变化趋势相似(图 3B).

图 4B 显示了在 CH_4 体积分数为 1.5%、温度为 345 $^{\circ}\text{C}$ 下, Pd/meso-Beta-H2 和 Pd/Beta 催化活性随反应时间的变化关系. 对于 Pd/Beta 催化剂, 随着时间的推移, CH_4 转化率可以保持在 80%左右, 而对于 Pd/meso-Beta-H2 催化剂, 连续反应 50 h, CH_4 转化率仍然超过 95%, 没有明显的下降, 这表明 Pd/meso-Beta-H2 在 CH_4 的催化燃烧反应中具有较好的活性和稳定性. Pd/meso-Beta-H2 样品在不同空速下的反应性能如图 S2(见支持信息)所示, 随着空速的提高, 反应活性略有下降, 当空速为 $30000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, T_{90} 为 334 $^{\circ}\text{C}$; 当空速提高到 $60000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, T_{90} 相应提高到 342 $^{\circ}\text{C}$; 当空速提高到 $90000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, T_{90} 则进一步提高到 370 $^{\circ}\text{C}$.

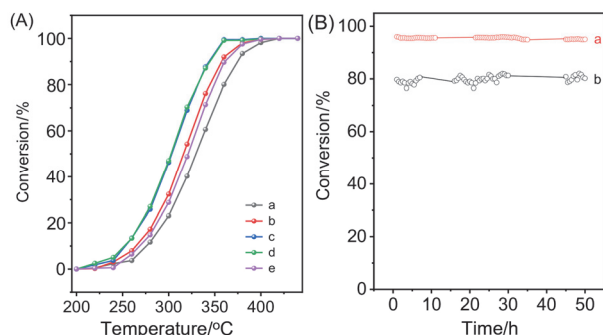


图 4 (A)样品 Pd/Beta (a), Pd/meso-Beta-H1 (b), Pd/meso-Beta-H2 (c), Pd/meso-Beta-H3 (d)和 Pd/meso-Beta-H4 (e)的点燃曲线及(B)在反应温度为 345 $^{\circ}\text{C}$ 时 Pd/meso-Beta-H2 (a)和 Pd/Beta (b)催化稳定性测试图

Figure 4 (A) Light-off curves of Pd/Beta (a), Pd/meso-Beta-H1 (b), Pd/meso-Beta-H2 (c), Pd/meso-Beta-H3 (d) and Pd/meso-Beta-H4 (e) samples, and (B) catalytic stability testing of Pd/meso-Beta-H2 (a) and Pd/Beta (b) at 345 $^{\circ}\text{C}$

2.3 动力学研究

所有样品在甲烷催化燃烧反应中甲烷转化率低于 15%时的 Arrhenius 曲线如图 5 所示. 这些曲线具有较好的线性关系, 表明该反应在转化率低于 15%时, 主要是动力学控制区域. 根据 Arrhenius 图的斜率, 我们可以计算出甲烷的表观活化能(E_a)(表 2). 其中介孔样品的 Pd/meso-Beta 的表观活化能(86~118 kJ/mol)均明显小于 Pd/Beta 的表观活化能(140 kJ/mol). 结果进一步表明, 介孔的存在有利于甲烷的催化燃烧.

根据反应速率与反应物浓度的关系, 计算了所有样品在甲烷催化燃烧反应中甲烷和氧气的反应级数(图 6, 表 2). 这些催化剂的甲烷反应级数(0.66~0.70)均明显高于氧气反应级数(0.40~0.45), 表明甲烷在这些催化剂的燃烧过程中, 甲烷的活化比氧气的活化更为重要. 因此, 在甲烷的燃烧过程中, 更多的甲烷的吸附可能有助于甲烷的活化. 而介孔的存在, 有助于吸附更多的甲烷, 进而有助于提高甲烷催化燃烧的活性.

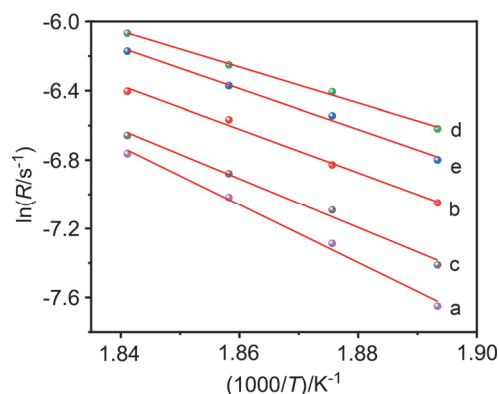


图 5 在甲烷转化率低于 15%时(a) Pd/Beta, (b) Pd/meso-Beta-H1, (c) Pd/meso-Beta-H2, (d) Pd/meso-Beta-H3 和 (e) Pd/meso-Beta-H4 的 Arrhenius 曲线

Figure 5 Arrhenius curves of (a) Pd/Beta, (b) Pd/meso-Beta-H1, (c) Pd/meso-Beta-H2, (d) Pd/meso-Beta-H3 and (e) Pd/meso-Beta-H4 at methane conversion below 15%

表 2 样品在甲烷催化燃烧反应中的动力学数据

Table 2 Dynamic data of samples in the catalytic combustion of methane

Catalyst	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Reaction order of methane	Reaction order of oxygen
Pd/Beta	140	0.69	0.40
Pd/meso-Beta-H1	105	0.66	0.45
Pd/meso-Beta-H2	98	0.68	0.43
Pd/meso-Beta-H3	86	0.66	0.44
Pd/meso-Beta-H4	118	0.70	0.44

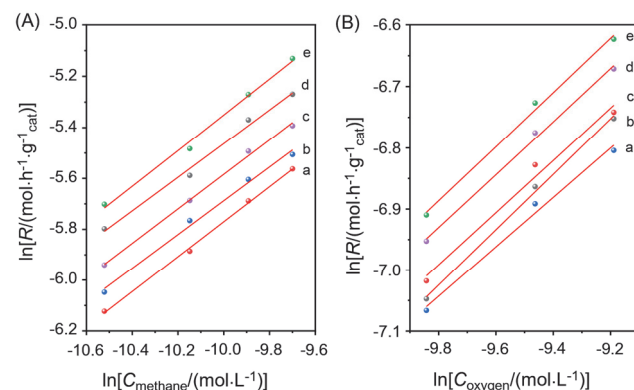


图 6 Pd/Beta (a), Pd/meso-Beta-H4 (b), Pd/meso-Beta-H1 (c), Pd/meso-Beta-H2 (d)和 Pd/meso-Beta-H3 (e)的(A)甲烷反应级数图及(B)氧气反应级数图

Figure 6 (A) Estimation of methane and (B) oxygen orders from the dependence of rate on the reactant concentration in methane oxidation over the Pd/Beta (a), Pd/meso-Beta-H4 (b), Pd/meso-Beta-H1 (c), Pd/meso-Beta-H2 (d) and Pd/meso-Beta-H3 (e)

3 结论

介孔 Beta 沸石负载 Pd 催化剂在甲烷催化燃烧反应中表现出了更好的活性以及良好的催化寿命, 这主要归因于在介孔存在的条件下, Pd 的颗粒更小且更易于还原. 因此在甲烷催化燃烧反应中表现出了更低的表观活化能. 介孔对负载型催化剂结构与性能的影响关系有利

于设计高效甲烷催化燃烧催化剂或者其它的负载型催化剂.

4 实验部分

4.1 样品的制备

根据已报道的文献的方法制备介孔 Beta 分子筛(meso-Beta)^[25]. 把 0.1125 g NaAlO₂ 和 0.06 g NaOH 加入到 4.74 g 去离子水当中, 再加入 7.26 g 四乙基氢氧化铵 (TEAOH)(质量分数为 25%), 在室温下搅拌 15 min, 再加入 1.8 g 气相二氧化硅, 在室温下搅拌 5 h 以上, 使气相二氧化硅充分溶解均匀, 然后缓慢滴加一定量的 PDADMAC (0.6, 1.2, 1.4, 1.8 g), 继续在室温下搅拌 24 h, 再将上述的混合物转移至反应釜中, 在 140 °C 下晶化 144 h. 晶化完成后, 钠型的 Beta 分子筛经过离心, 水洗 2 次, 乙醇洗 2 次, 在 100 °C 烘箱中干燥过夜, 然后在 550 °C 下焙烧 4 h 以除去有机模板剂, 从而得到钠型 meso-Beta.

氢型的 Beta 分子筛是通过上述钠型的分子筛与 NH₄Cl 溶液进行两次离子交换而获得的. 将 1.0 g 分子筛加入到 50 mL 1 mol/L 的 NH₄Cl 溶液中, 80 °C 搅拌 3 h. 为了进一步减少样品中的 Na⁺ 的含量, 将上述离子交换过程重复一次. 经过离心、洗涤、干燥及 550 °C 焙烧 4 h 后即可获得氢型 Beta 分子筛, 然后将其作为载体负载贵金属 Pd.

所有负载(质量分数)1% Pd 催化剂的 Beta 分子筛是通过浸渍法合成的. 在 1.0 g 分子筛中加入一定量的 Pd(NO₃)₂ 水溶液, 超声处理 2 h. 放置过夜, 然后在 80 °C 下蒸干. 样品标记为 Pd/meso-Beta-*x*, *x* 是 SiO₂ 与 PDADMAC 的质量比(表 1).

所有样品的硅铝原子比(Si/Al)都控制在 15 左右.

4.2 性能测试

甲烷的催化燃烧是在一个连续流动的固定床微反应器中进行的, 该反应器由一个石英管(内径=6 mm)和一个具有控温作用的加热炉组成. 具体反应条件如下: 将 100 mg 催化剂(20~40 目)放入石英管中间, 向石英管中通入气体混合物(其中包括体积分数为 1.5% 的 CH₄, 5% 的 O₂, N₂ 作为平衡气), 控制总流速为 100 mL/min, 即质量空速(WHSV)为 60000 mL·g⁻¹·h⁻¹. 分析尾气中 CH₄ 浓度的仪器是配有火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪(福立, GC9790), CH₄ 的转化率由甲烷进出口浓度的差值来计算. 甲烷的浓度数据是在每个反应温度下流动 30 min 后采集的. 在富 O₂ 的原料气流下, CH₄ 完全氧化为 CO₂, 在整个温度范围内, CH₄ 的部分氧化可以忽略不计^[26]. CH₄ 氧化反应速率(*R*)由下式计算:

$$R(s^{-1}) = (C_{CH_4} \cdot X_{CH_4} \cdot v) / (M_{cat} / M_w)$$

其中 C_{CH_4} 为原料气流中 CH₄ 的浓度(mol/L), X_{CH_4} 为 CH₄ 的转化率(%), v 为体积流速(L/s), M_{cat} 为催化剂上 Pd 负载量(g), M_w 为 Pd 的分子量(106.42 g/mol). 当 CH₄ 转化率小于 15% 时, 由 Arrhenius 方程可知, 反应速率数值的对数与温度的倒数的函数图像的斜率是表观活化能.

References

- [1] Feng, X.; Jiang, L.; Li, D.; Tian, S.; Zhu, X.; Wang, H.; He, C.; Li, K. *J. Energy Chem.* **2022**, 75, 173.
- [2] Wang, Y.; Hu, P.; Yang, J.; Zhu, Y.; Chen, D. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 4299.
- [3] Lambert, C. *Nat. Catal.* **2019**, 2, 554.
- [4] Yang, J.; Chang, Y.; Da, W.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L. *Appl. Catal., B* **2018**, 236, 404.
- [5] Habibi, A.; Semagina, N.; Hayes, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 8160.
- [6] Zhao, H.; Tan, Y.; Li, L.; Su, Y.; Wang, A.; Liu, X.; Zhang, T. *Chem. Eng. J.* **2023**, 451, 138937.
- [7] Danielis, M.; Colussi, S.; Leitenburg, C.; Soler, L.; Llorca, J.; Trovarelli, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 10212.
- [8] Wang, M.; Zheng, Y.; Weng, W. *Chem. J. Chin. Univ.* **2022**, 43, 20210816 (in Chinese). (王明智, 郑燕萍, 翁维正, 高等学校化学学报, **2022**, 43, 20210816.)
- [9] Galinskaya, N.; Shafieifarhood, A.; Chen, Y.; Neala, L.; Li, F. *Appl. Catal., B* **2015**, 164, 371.
- [10] Fiuk, M.; Adamski, A. *Catal. Today* **2015**, 257, 131.
- [11] Tao, F.; Shan, J.; Nguyen, L.; Wang, Z.; Zhang, S.; Wu, Z.; Huang, W.; Zeng, S. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7798.
- [12] Du, X.; Liu, Z.; Luo, Y.; Chen, Y.; Gong, M. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 1651 (in Chinese). (杜小春, 刘志敏, 罗勇悦, 陈耀强, 龚茂初, 化学学报, **2005**, 63, 1651.)
- [13] Zhang, Z.; Li, J.; Yi, T.; Sun, L.; Zhang, Y.; Hu, X.; Cui, W.; Yang, X. *Chin. J. Catal.* **2018**, 39, 1228.
- [14] Li, H.; Fan, Y.; Bellettre, J.; Yue, J.; Luo, L. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* **2020**, 119, 109589.
- [15] Cargnello, M.; Jaen, J.; Garrido, J.; Bakhmutsky, K.; Montini, T.; Gamez, J.; Gorte, R.; Fornasiero, P. *Science* **2012**, 337, 7137.
- [16] Yang, J.; Peng, M.; Ren, G.; Qi, H.; Zhou, X.; Xu, J.; Deng, F.; Chen, Z.; Zhang, J.; Liu, K.; Pan, X.; Liu, W.; Su, Y.; Li, W.; Qiao, B.; Ma, D.; Zhang, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 18522.
- [17] Li, J.; Zhang, Y.; Shan, W.; He, H. *Fuel* **2023**, 340, 127493.
- [18] Zhang, M.; Yan, T.; Dai, W.; Guan, N.; Li, L. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 1404 (in Chinese). (张梦婷, 颜婷婷, 戴卫理, 关乃佳, 李兰冬, 化学学报, **2020**, 78, 1404.)
- [19] Wang, W.; Zhou, W.; Li, W.; Xiong, X.; Wang, Y.; Cheng, K.; Kang, J.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Appl. Catal., B* **2020**, 276, 119142.
- [20] Gao, M.; Gong, Z.; Weng, X.; Shang, W.; Chai, Y.; Dai, W.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L. *Chin. J. Catal.* **2021**, 42, 1689.
- [21] Wang, G.; Xu, S.; Wang, L.; Liu, Z.; Dong, X.; Wang, L.; Zheng, A.; Meng, X.; Xiao, F.-S. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 3274.
- [22] Chen, C.; Zhu, J.; Chen, F.; Meng, X.; Zheng, X.; Gao X.; Xiao, F.-S. *Appl. Catal., B* **2013**, 140, 19.
- [23] Zhu, Y.; Wang, J.; Zhai, Y.; Shen, G.; Wang, J.; Wang, C.; Shen, M. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, 12, 3464.
- [24] Zhang, L.; Chen, J.; Guo, X.; Yin, S.; Zhang, M.; Rui, Z. *Catal. Today* **2021**, 376, 119.
- [25] Wang, L.; Zhang, Z.; Yin, C.; Shan, Z.; Xiao, F.-S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 131, 58.
- [26] Weng, X.; Ren, W.; Chen, M.; Wan, H. *ACS Catal.* **2014**, 4, 2598.

(Zhao, C.)