

# 低浓度煤矿瓦斯氧化催化剂研究进展

武金玮, 张明康, 叶城荫, 芮泽宝\*

(中山大学 化学工程与技术学院, 广东 珠海 519082)

**摘要:** 在煤炭开采的过程中,低浓度瓦斯的涌出会造成大量温室气体的排放。通过催化氧化反应将瓦斯转化为二氧化碳,可以有效减少温室效应。然而,目前所报道催化剂的活性与稳定性大多难以满足实际应用的需求。简要论述了煤矿瓦斯催化氧化的反应机理,总结了近期低浓度煤矿瓦斯氧化催化剂的研究进展,并探讨了未来高效稳定煤矿瓦斯氧化催化剂的设计思路。甲烷 C—H 键活化是煤矿瓦斯催化氧化反应的决速步骤。高活性的贵金属催化剂和热稳定性好的非贵金属氧化物催化剂是两类常用的瓦斯氧化催化剂。对于贵金属催化剂,活性金属的类型与分散性对 C—H 活化性能至关重要,可以通过改性载体与掺杂助剂来调控金属的分散度。对于非贵金属氧化物催化剂,可以通过调变催化剂的结构或掺杂助剂来调控比表面积、氧空位浓度、化学键等性质,从而改善催化剂的活性。此外,煤矿瓦斯氧化催化剂还需要具备优异的耐水和耐硫性能。通过构筑包覆结构或构筑特殊金属结构,可以促进水的解吸;通过掺杂助剂调控活性金属的电子结构与催化剂表面基团,也可以提高催化剂的耐水稳定性。构筑包覆结构可以阻止含硫组分在活性位点的吸附,而添加牺牲剂可以优先吸附含硫组分,是常用的提升催化剂耐硫稳定性的策略之一。

**关键词:** 煤矿瓦斯; 催化氧化; C—H 活化; 耐水稳定性; 耐硫稳定性

**中图分类号:** X51; X701

**文献标识码:** A

## Recent progress on catalysts for low-concentration coal mine gas oxidation

WU Jinwei, ZHANG Mingkang, YE Chengyin, RUI Zebao\*

(School of Chemical Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China)

**Abstract:** During the coal extraction process, the emission of low-concentration coal mine gas significantly contributes to greenhouse gas emissions. Catalytic oxidation is an effective strategy for converting the coal mine gas to carbon dioxide, thereby alleviating the greenhouse effect. However, the activity and stability of most reported catalysts remain inadequate for widespread application. The reaction mechanisms of coal mine gas oxidation are summarized, and the recent progress and future perspectives for catalyst design are presented. C—H activation is the rate-determining step in coal mine gas oxidation reactions. Noble-metal catalysts with high activity for C—H activation and metal oxide catalysts with high thermal stability are widely used for coal mine gas oxidation. Regarding the noble-metal catalysts, the type of active metals significantly influences C—H activation. Modification of the supports and the addition of additives can adjust the distribution of active metals. For metal oxide catalysts, modification of catalyst structure and composition can regulate the surface areas, oxygen vacancy concentrations, and chemical bonds, thereby improving catalytic activity. In addition, the water resistance and sulfur resistance of catalysts are vital for the stable oxidation of coal mine gas. The construction of an encapsulated structure and a specific active metal structure are conducive to water desorption. Furthermore, the addition of dopants can adjust electronic structure of active metals, thus enhancing the

收稿日期: 2024-04-15

修回日期: 2024-04-29

DOI: 10.20078/j.eep.20240501

基金项目: 广东省自然科学基金杰出青年基金资助项目(2022B1515020098); 广东省重点领域研发计划资助项目(2020B1111360004)

作者简介: 武金玮(1997—), 男, 河南洛阳人, 博士研究生, 主要研究方向为界面强化甲烷活化。E-mail: wujw95@mail2.sysu.edu.cn

通讯作者: 芮泽宝(1983—), 男, 安徽六安人, 教授, 主要研究方向为光热协同催化、功能防护涂层。E-mail: ruizebao@mail.sysu.edu.cn

water resistance of catalysts. With regard to sulfur resistance, the construction of an encapsulated structure to weaken sulfur adsorption and the addition of a sacrificial component to delay sulfur deactivation are two commonly-used strategies.

**Keywords:** Coal mine gas; Catalytic oxidation; C—H activation; Water resistance; Sulfur resistance

## 0 引言

随着全球经济的发展,能源的需求量日益增长<sup>[1]</sup>。化石能源(煤炭、天然气、石油等)因供能稳定、储量大而被广泛使用<sup>[2]</sup>。我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国,煤炭在我国能源结构中仍占据主导地位<sup>[3]</sup>。煤炭不仅能作为燃料直接燃烧,也可以作为化工原料获取高附加值化工产品<sup>[4]</sup>。基于我国“煤多油少”的资源禀赋<sup>[5]</sup>,利用煤炭合成化工产品可以摆脱对进口石油的依赖,有利于我国的能源安全。然而,在煤炭开采的过程中,瓦斯气不仅有窒息、爆炸的风险,还会造成大量温室气体的排放<sup>[6]</sup>。煤矿瓦斯主要成分为 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 等<sup>[7]</sup>。如图1所示,较高浓度的瓦斯通常采取直接燃烧发电的方式进行资源化利用,而低浓度的瓦斯( $<1\%$ )则难以直接燃烧利用<sup>[8-9]</sup>,其中微量甲烷气体的排放会造成相当于 $\text{CO}_2$ 约23倍的温室效应<sup>[10]</sup>。根据我国“双碳”战略,在2030年实现“碳达峰”、2060年实现“碳中和”,控制温室气体排放刻不容缓<sup>[11]</sup>。净化低浓度煤矿瓦斯可以大幅降低采煤过程中温室气体的升温潜势,契合国家“双碳”的战略目标。

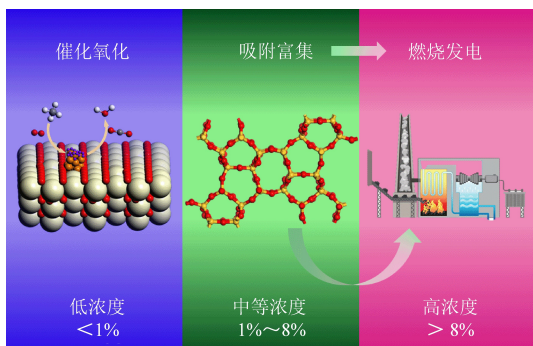


图1 不同浓度煤矿瓦斯的处理方式示意图

Fig. 1 Schematic diagram of treatments of coal mine gas with different concentrations

作为煤矿瓦斯温室效应的主要贡献者,甲烷的4个C—H键键长相等,因而表现出较高的C—H键活化能( $430 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),难以被活化<sup>[12]</sup>。相比于需要约 $1\ 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温的直接燃烧,催化燃烧可以显著降低甲烷C—H键的活化能,所需反应温度低于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,是可行的低浓度甲烷净化方

式<sup>[10]</sup>。在实际的反应过程中,催化剂的活性与稳定性是煤矿瓦斯氧化催化剂的两个关键技术指标。在活性方面,瓦斯氧化催化剂可以分为具有低温高活性的贵金属催化剂<sup>[13]</sup>和热稳定性好的非贵金属氧化物催化剂<sup>[14]</sup>两类。此外,煤矿中的含硫组分( $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{SO}_2$ )以及瓦斯燃烧产物中的水会毒化催化剂的活性位点,阻碍甲烷的活化<sup>[15-16]</sup>。因此,催化剂的耐水与耐硫性能对煤矿瓦斯的稳定氧化至关重要。

迄今为止,科研工作者在提升低浓度煤矿瓦斯氧化催化剂的活性与耐硫耐水稳定性方面做了大量研究<sup>[17-19]</sup>,之前的工作也提出低温高活性Pd基<sup>[20-21]</sup>、Ir基<sup>[22]</sup>催化剂设计策略与催化剂抗水性提升策略<sup>[23]</sup>。尽管已开展大量研究,目前低浓度煤矿瓦斯氧化催化剂的活性与稳定性仍难以满足实际应用的需求。本文基于催化剂活性与稳定性两方面对低浓度煤矿瓦斯燃烧催化剂的发展现状进行了系统总结,并对低浓度煤矿瓦斯燃烧催化剂的设计策略进行了展望。

## 1 反应机理

目前有3种公认的甲烷催化氧化反应机理:Eley-Rideal(E-R)机理、Langmuir-Hinshelwood(L-H)机理和Mars-van Krevelen(MvK)机理<sup>[24]</sup>。在E-R机制中,气态 $\text{CH}_4$ 吸附在活性位点生成 $\text{CH}_4^*$ ,与气态 $\text{O}_2$ 直接反应生成 $\text{CH}_4\text{O}^*$ ,再逐步脱氢生成CO和 $\text{CO}_2$ 。在L-H机制中,气态 $\text{CH}_4$ 吸附在活性位点生成 $\text{CH}_4^*$ ,气态 $\text{O}_2$ 吸附活化生成 $\text{O}^*$ , $\text{CH}_4^*$ 与 $\text{O}^*$ 反应并逐步脱氢生成CO和 $\text{CO}_2$ 。在MvK机制中, $\text{CH}_4$ 首先在活性位点脱氢生成 $\text{CH}_3^*$ 自由基,与晶格氧反应形成的 $\text{CH}_3\text{O}^*$ 和 $\text{CH}_3\text{O}_2^*$ 在活性位点上逐步脱氢,最终生成CO和 $\text{CO}_2$ 。此过程中,载体的表面晶格氧被消耗并产生氧空位,氧空位被反应物中 $\text{O}_2$ 产生的表面晶格氧重新填补。值得注意的是,不同催化剂上甲烷燃烧反应遵循的机理不同,实际的反应中可能遵循一种或多种机理。其中,富氧载体催化剂上的甲烷催化燃烧反应通常遵循MvK机理<sup>[25]</sup>。无论是何种机理,C—H键的活化均为甲烷催化燃烧反应

的决速步骤<sup>[10]</sup>,因此煤矿瓦斯氧化催化剂的首要指标为高 C—H 活化活性。

## 2 催化剂活性

贵金属催化剂和非贵金属氧化物催化剂是常用的两类瓦斯氧化催化剂,由于结构不同,其活性位点也有本质差别。贵金属催化剂通常为负载型催化剂,载体表面的贵金属为其活性位点;而非贵金属氧化物催化剂一般是氧化物直接作为活性位点参与反应<sup>[26]</sup>。由表 1 可知,贵金属催化剂通常表现出较高的低温活性。

表 1 典型贵金属催化剂和非贵金属氧化物催化剂的甲烷氧化性能对比

Table 1 Performance comparison of typical noble-metal catalysts and metal-oxides catalysts for CH<sub>4</sub> oxidation reactions

催化剂	SV*/ (mL·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	反应气体	T <sub>90</sub> */ ℃	参考 文献
Pd@S-1	24 000	1% CH <sub>4</sub> +空气	约 360	[27]
NiO@PdO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30 000	1% CH <sub>4</sub> +空气	368	[20]
Pd/HZSM-5	15 000	1% CH <sub>4</sub> +空气	约 320	[28]
Pd <sub>1</sub> /CeO <sub>2</sub> TS	36 000	1% CH <sub>4</sub> +空气	约 380	[29]
Pd/NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> GD	31 000	1% CH <sub>4</sub> +空气	381	[30]
Rh/ZSM-5	150 000	0.25% CH <sub>4</sub> +10% O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	约 375	[31]
Ir/TiO <sub>2</sub> -HO	30 000	1% CH <sub>4</sub> +空气	约 267	[22]
Pt/3DOM CZY	30 000	2% CH <sub>4</sub> +空气	598	[32]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NW	30 000	1% CH <sub>4</sub> +空气	366	[33]
Co <sub>5</sub> Mn <sub>1</sub> -O	36 000	1% CH <sub>4</sub> +空气	305	[34]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / (SiAl@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	12 000	1% CH <sub>4</sub> +空气	370	[35]
MB-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30 000	1% CH <sub>4</sub> +空气	434	[14]
MnCe-RP	30 000	1% CH <sub>4</sub> +10% O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	约 500	[36]
CoICr <sub>2</sub>	36 000	0.2% CH <sub>4</sub> +10% O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	约 450	[37]
NiO-SPP	40 000	0.2% CH <sub>4</sub> + 6% O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	445	[38]

注:SV,气体空速;T<sub>90</sub>,甲烷转化率达到 90% 的温度

### 2.1 贵金属催化剂

贵金属催化剂通常为负载型催化剂,一般由活性金属、载体、助剂 3 部分组成。通过调控催化剂的结构与组成,可以改善催化剂的活性。

在贵金属催化剂中,活性金属通常为 C—H 活化的反应位点,其活性对催化剂性能具有决定性作用。Pd<sup>[39]</sup>、Rh<sup>[31]</sup>、Pt<sup>[32]</sup>、Ir<sup>[22]</sup> 等贵金属因具有优异的低温甲烷氧化活性而被广泛使用。不同贵金属具有不同的甲烷活化能力,OH 等<sup>[40]</sup> 测试了不同贵金属的催化剂性能,发现甲烷氧化活性

为 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Ir 基催化剂在以往研究中也证实具有与 Pd 基催化剂媲美的性能,其甲烷完全氧化温度低于 320 °C<sup>[22]</sup>。此外,贵金属的颗粒尺寸和价态也对其催化活性至关重要。BECK 等<sup>[41]</sup> 发现 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的甲烷转换频率(TOF)与 Pt 颗粒的尺寸呈火山型曲线关系,当 Pt 尺寸为 2 nm 时 TOF 达到最高值。这种现象是由于 Pt 粒径从 1 nm 增大到 10 nm, Pt 物种逐渐由氧化态的 Pt<sup>2+</sup> 向金属态的 Pt<sup>0</sup> 转变。CHEN 等<sup>[42]</sup> 也发现当 Pd NPs(纳米颗粒)的尺寸从 10.4 nm 减小到 2.1 nm 时,其对甲烷燃烧的 TOF 值增加约 6 倍。

催化剂载体可以通过调控活性金属的分散性以及价态对贵金属催化剂的活性产生影响。CHEN 等<sup>[43]</sup> 发现不同形貌的 CeO<sub>2</sub> 载体上 Pd 基催化剂的活性不同。如图 2 所示,在 CeO<sub>2</sub> 纳米棒、立方体、八面体上, Pd 物种分别呈现出高分散的 Pd<sup>4+</sup>、PdO<sub>x</sub> 纳米团簇和 PdO 纳米颗粒。其中, CeO<sub>2</sub> 八面体上的 PdO 纳米颗粒表现出了最佳的甲烷氧化活性,这也说明了 Pd<sup>2+</sup> 物种对甲烷的氧化活性最好。此外,构筑包覆结构也可以提升催化剂性能。NIU 等<sup>[44]</sup> 研究发现具有包覆结构的 Pd@S-1 催化剂性能优于浸渍法制备的 Pd/S-1 催化剂, T<sub>90</sub> 达到了 382 °C。这是由于被包裹在孔内的 Pd 分散良好,平均尺寸为 1.7 nm,远小于 Pd/S-1 催化剂的 2.8 nm。

加入助剂可以影响金属与载体间的相互作用、活性金属的分散性和化学态,进而影响甲烷氧化性能。ZOU 等<sup>[45]</sup> 通过在 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上构筑 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石界面,同时改善 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 PdO 颗粒的结晶、分散和氧化还原性能,有效提升了 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂低温活性和稳定性。WILLIS 等<sup>[46]</sup> 研究了掺杂不同第二金属对 Pd 基催化剂甲烷氧化活性的影响。结果发现金属 Fe、Co 和 Sn 可以抑制活性金属 Pd 的烧结,而金属 Ni 和 Zn 则可以增加其本征活性。此外,助剂还可以与活性金属形成相互作用,促进甲烷的活化。PECCHI 等<sup>[47]</sup> 研究了在 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中添加 Ce 和 La 对甲烷燃烧的影响,其活性表现为 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>>Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≈Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,这与掺杂元素引起晶格畸变的程度有关。

### 2.2 非贵金属氧化物催化剂

与贵金属催化剂不同,非贵金属氧化物催化剂通常为非负载型催化剂,其块状本体具有催化



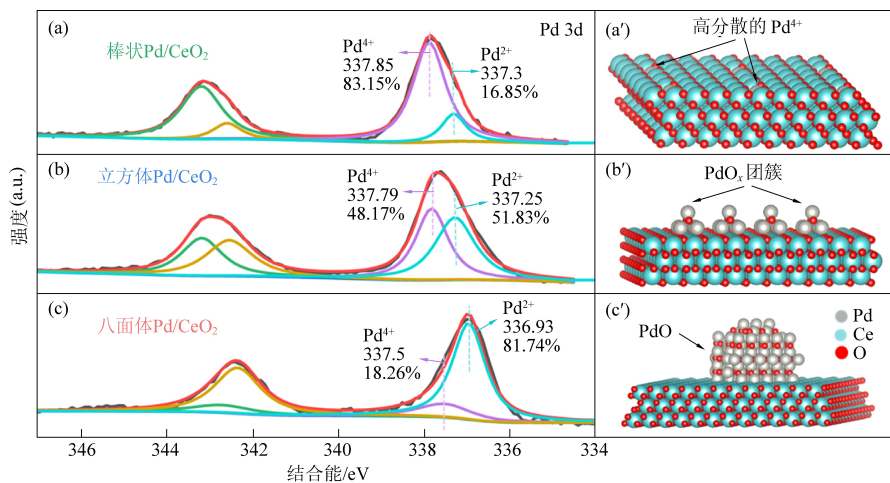


图 2 不同形貌  $\text{CeO}_2$  载体的  $\text{Pd/CeO}_2$  催化剂 Pd 3d XPS 光谱 (a-c) 及相应的结构模型 (a'-c')<sup>[43]</sup>

Fig. 2 (a-c) Pd 3d XPS spectra and (a'-c') structure models of  $\text{Pd/CeO}_2$  catalysts with various morphologies<sup>[43]</sup>

活性。根据组成不同,可分为过渡金属氧化物、钙钛矿以及六铝酸盐催化剂<sup>[48-49]</sup>。调控非贵金属氧化物催化剂的结构与组成可以改善催化剂甲烷氧化活性。

通过调控非贵金属氧化物催化剂的形貌结构和活性位点结构,可以调控其比表面积、氧空位浓度、化学键等性质,因而表现出不同的催化活性<sup>[14, 33-34, 50]</sup>。JIANG 等<sup>[50]</sup>以 SBA-15 为硬模板,制备了大比表面积的棒状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂用于甲烷燃烧。与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  立方体和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  球体催化剂相比,棒状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  具有更大的表面积和更多的氧空位,碳酸盐中间体可更迅速分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,因此具有优异的甲烷氧化活性。此外,通过调控活性相化学键长度也可以改性催化剂活性。如图 3 所示,WEN 等<sup>[14]</sup>通过独特的“熔化-发泡-固化”方法合成了具有拉长  $\text{Co}^{3+}-\text{O}$  键的中孔气泡状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  用于甲烷催化氧化。相比于常规的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂,该催化剂拉长的  $\text{Co}^{3+}-\text{O}$  键大幅加强了甲烷的吸附,在 500 °C 时  $\text{CH}_4$  转化率从 63% 左右提高到了约 100%。

此外,掺杂助剂也可以增加氧空位和提高氧迁移率,进而提高催化剂活性<sup>[51-52]</sup>。FARAHANI 等<sup>[51]</sup>研究了  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  双金属铁尖晶石 (M 为 Co, Cu, Ni, Zn) 的催化活性。甲烷燃烧的催化活性顺序为  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 其优异的性能源于氧空位和亲电氧的相对丰度增加,这分别有利于 H 的提取和中间体的氧化。AKBARI 等<sup>[52]</sup>发现在  $\text{MnO}_x$  中加入 10% (质量分数) 的 BaO 可以显著提高催化剂的氧迁移率和还原性,再加入  $\text{CeO}_2$  可以提高其表面积和储氧能

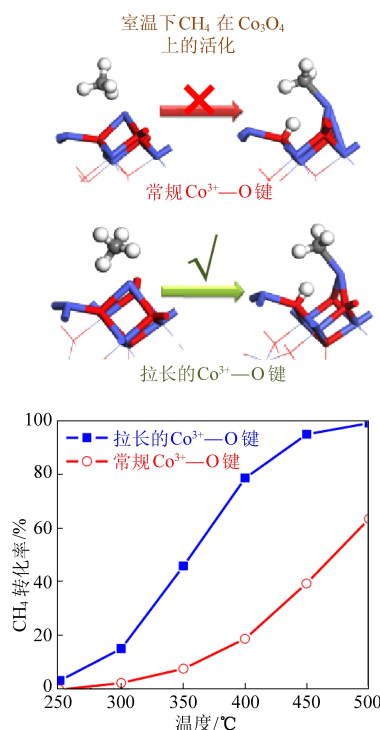


图 3 拉长  $\text{Co}^{3+}-\text{O}$  键的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂甲烷活化模型及甲烷氧化性能<sup>[14]</sup>

Fig. 3 Methane activation model and the corresponding methane oxidation activity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalyst with elongated  $\text{Co}^{3+}-\text{O}$  bond<sup>[14]</sup>

力,所制备的  $\text{CeO}_2-\text{BaO}-\text{MnO}_x$  催化剂可在 350 °C 左右达到 90% 的  $\text{CH}_4$  转化率。

### 3 催化剂稳定性

在实际反应过程中,反应体系中的水和含硫组分会与活性位点结合,阻碍甲烷在活性位点上的吸附活化,使催化剂失活。因此,催化剂的耐水

和耐硫稳定性对煤矿瓦斯的稳定净化至关重要。

### 3.1 耐水稳定性

在煤矿瓦斯净化的过程中,甲烷的催化燃烧会生成水,致使催化剂失活。以 Pd 基催化剂为例,水解离生成的  $\text{OH}^*$  会与  $\text{PdO}_x$  反应生成  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ ,阻碍甲烷的活化<sup>[39]</sup>。改性催化剂结构与掺杂助剂是优化催化剂耐水稳定性的两种途径。

通过改性催化剂结构可以显著提高催化剂的耐水稳定性。构筑包覆结构是一种可行的策略<sup>[27,54-55]</sup>。PENG 等<sup>[54]</sup>使用介孔分子筛 S-1 包裹 Pd 纳米颗粒制备了催化剂。疏水的 S-1 分子筛外壳促进了催化剂表面  $\text{H}_2\text{O}$  的解吸,具有较好的抗水性能。除了 S-1 分子筛, $\text{SiO}_2$  外壳也被证实可以有效抑制  $\text{H}_2\text{O}$  的毒化<sup>[55]</sup>。此外,调变活性金属结构也可以有效提高催化剂耐水稳定性。如图 4 所示,XIONG 等<sup>[18]</sup>通过沉积 Pt 单原子使  $\text{PdO}_x$  以平均尺寸为 0.8 nm 的二维筏结构存在于  $\text{CeO}_2$  载体,获得了优异的耐水稳定性。相比于传统的三维 PdO 纳米颗粒表面水较低的解离能垒(0.23 eV),二维筏  $\text{PdO}_x$  表面水的解离能垒大幅增加至 0.73 eV。这表明在二维筏  $\text{PdO}_x$  表面水解离为  $\text{OH}^*$  的过程受到了抑制,减少了  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  的产生,因而表现出了更好的耐水稳定性。

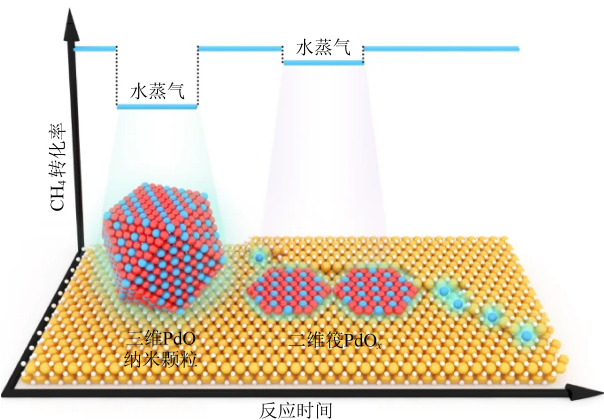


图 4 三维 PdO 纳米颗粒和二维筏  $\text{PdO}_x$  耐水稳定性对比<sup>[18]</sup>

Fig. 4 Comparison of water resistance of 3D PdO nanoparticles and 2D  $\text{PdO}_x$  raft<sup>[18]</sup>

掺杂助剂可以调控活性金属的电子结构与催化剂表面基团,提升催化剂耐水稳定性。HOU 等<sup>[56]</sup>在 PdO 位点上掺杂了原子级分散的 W。W 的掺杂调节了 PdO 电子结构,使反应机制从 MvK 转变为水蒸气存在下 MvK 和 L-H 共存,因而表现出比传统催化剂更好的耐水性能。XIONG 等<sup>[57]</sup>研究了 P 的添加对  $\text{Pd}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂疏水性的

影响,发现 P 含量小于 1%(质量分数)时, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的羟基被  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  取代,使催化剂表现出更好的疏水性。然而当 P 掺杂量大于 1%(质量分数)时, $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  开始取代并占主导地位,导致催化剂疏水性和催化性能变差。

### 3.2 耐硫稳定性

由于煤矿瓦斯中含硫杂质( $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$ )的存在,催化剂的活性位点易被包覆生成硫酸盐物种而失活。在氧化性气氛下, $\text{H}_2\text{S}$  被氧化为  $\text{SO}_2$ ,进而包覆活性位点,因此  $\text{SO}_2$  的吸附是毒化催化剂的关键步骤。基于此,提升低浓度甲烷氧化催化剂耐硫稳定性的设计策略可以分为抑制  $\text{SO}_2$  吸附与添加牺牲剂保护活性位点两个方面<sup>[16]</sup>,如图 5 所示。

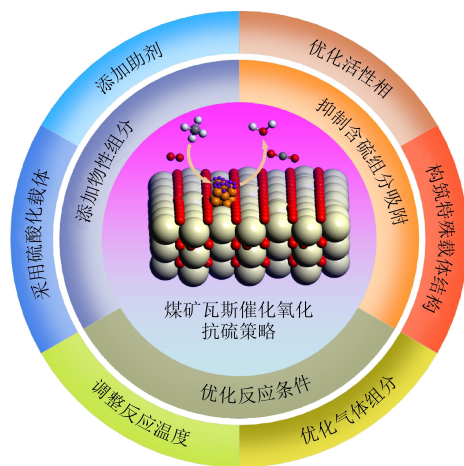


图 5 提升低浓度甲烷氧化催化剂耐硫性的策略<sup>[16]</sup>

Fig. 5 Strategies for improving the sulfur resistance of lean methane oxidation (LMO) catalysts<sup>[16]</sup>

常用的抑制  $\text{SO}_2$  吸附的手段为构筑包覆结构,阻碍  $\text{SO}_2$  与活性位点的接触,从而延缓催化剂中毒。ZHANG 等<sup>[27]</sup>发现相比简单负载于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 S-1 分子筛上的 Pd 纳米颗粒,利用 S-1 分子筛包裹 Pd 纳米颗粒可以明显抑制  $\text{SO}_2$  的吸附,获得了优异的耐硫性能。此外,利用表面改性也可以构筑催化剂保护层。WU 等<sup>[38]</sup>在 NiO 纳米颗粒催化剂表面构筑了聚合磷酸盐(SPP)保护层,该保护层阻碍了  $\text{SO}_2$  在 NiO 上的吸附,大幅延缓了催化剂硫中毒失活,在连续 8 h 反应中甲烷转化率仅降低了约 5%。抑制  $\text{SO}_2$  吸附是有效避免催化剂失活的手段,但目前研究仍不够充分。

除了抑制  $\text{SO}_2$  的吸附,添加牺牲组分优先吸附  $\text{SO}_2$  也可以达到保护活性位点的目的。相比于常规的 Pd 基催化剂,Pt 基催化剂通常表现出更高的  $\text{SO}_2$  吸附能力和更低的硫酸盐分解温度<sup>[58]</sup>,因

此在 Pd 基催化剂中添加 Pt 可以显著提高催化剂的耐硫性能<sup>[59-60]</sup>。SADOKHINA 等<sup>[59]</sup>发现由于 Pt 有利于硫的吸附和富集,从而保护 Pd 活性位点不受 SO<sub>2</sub>的毒害,与 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相比,SO<sub>2</sub>毒化后的 PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂保持了更高的活性。除了添加 Pt,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>和 TiO<sub>2</sub>等硫酸化载体也常被用作牺牲剂<sup>[61-64]</sup>。HOYOS 等<sup>[65]</sup>发现由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有强碱性位点,使 SO<sub>x</sub>与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>而不是 PdO 位点发生反应,从而减轻了 PdO 的硫中毒,Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比 Pd/SiO<sub>2</sub>耐硫性能更好。

## 4 总结与展望

本文总结了提高低浓度煤矿瓦斯氧化催化剂活性与稳定性的设计策略。低浓度煤矿瓦斯氧化遵循 L-H、E-R 和 MvK 三种机理,其中 C—H 键的活化是反应的决速步骤。具有低温高活性的贵金属催化剂和良好热稳定性的非贵金属氧化物催化剂是两类常用于低浓度煤矿瓦斯氧化的催化剂。对于贵金属催化剂而言,活性金属的种类和分散性对其活性至关重要,通过调控载体和掺杂助剂可以调控活性金属的分散度。对于非贵金属氧化物催化剂,调变催化剂的结构与组成可以调控比表面积、氧空位浓度、化学键等性质,从而改善催化剂的活性。除了 C—H 活化活性,耐水、耐硫稳定性也是低浓度煤矿瓦斯氧化催化剂的重要评价指标。在耐水性能方面,通过构筑包覆结构或构筑特殊金属结构可以有效促进水的解吸;通过掺杂助剂也可以调控活性金属的电子结构与催化剂表面基团来提高催化剂耐水稳定性。在耐硫稳定性方面,构筑包覆结构阻碍含硫组分在活性位点的吸附与添加牺牲剂优先吸附含硫组分是常用的催化剂耐硫稳定性提升策略。

目前,低浓度煤矿瓦斯氧化催化剂设计策略仍有一些不足,需要进一步研究。

(1)针对非贵金属氧化物的活性短板,通过掺杂微量的贵金属可以显著提高其活性,兼具高活性与低成本的优势,但目前对该类型催化剂仍缺乏系统研究。

(2)某些特定结构(例如二维筏、阶梯位点)的活性金属通常表现出优异的活性和稳定性,但其构筑方法与相应机理仍不明晰。

(3)抑制 SO<sub>2</sub>吸附可以有效避免催化剂硫中毒失活,但仍然缺乏催化剂改性方法与相应机制的系统研究。

## 参考文献 (References) :

- [1] AHMAD T, ZHANG D D. A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand; The story told so far[J]. Energy Reports, 2020, 6: 1973-1991.
- [2] SHINDELL D, SMITH C J. Climate and air-quality benefits of a realistic phase-out of fossil fuels[J]. Nature, 2019, 573(7774): 408-411.
- [3] WANG G F, XU Y X, REN H W. Intelligent and ecological coal mining as well as clean utilization technology in China; Review and prospects[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2019, 29(2): 161-169.
- [4] RASHID M I, ISAH U A, ATHAR M, et al. Energy and chemicals production from coal-based technologies; A review[J]. ChemBioEng Reviews, 2023, 10(5): 841-851.
- [5] 刘见中,孙海涛,雷毅,等. 煤矿区煤层气开发利用新技术现状与发展趋势[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 258-267.  
LIU Jianzhong, SUN Haitao, LEI Yi, et al. Current situation and development trend of coalbed methane development and utilization technology in coal mine area[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 258-267.
- [6] 黄中伟,李国富,杨睿月,等. 我国煤层气开发技术现状与发展趋势[J]. 煤炭学报, 2022, 47(9): 3212-3238.  
HUANG Zhongwei, LI Guofu, YANG Ruiyue, et al. Review and development trends of coalbed methane exploitation technology in China[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(9): 3212-3238.
- [7] 傅雪海,许行行,王强,等. 煤层气异常成分的界定、分布及其成因研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 343-352.  
FU Xuehai, XU Hanghang, WANG Qiang, et al. Review of research on definition, distribution and causes of abnormal coalbed methane composition[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 343-352.
- [8] 肖正. 煤矿风排瓦斯氧化利用技术探讨研究[J]. 煤化工, 2023, 51(4): 33-36+49.  
XIAO Zheng. Discussion on oxidation and utilization technology of coal mine ventilation air methane[J]. Coal Chemical Industry, 2023, 51(4): 33-36+49.
- [9] 方毅波. 低浓度煤矿瓦斯气多孔介质超焓燃烧试验研究[J]. 电站系统工程, 2024, 40(1): 23-24+27.  
FANG Yibo. Experimental study on hyper-enthalpy combustion of low concentration coal mine gas in porous media[J]. Power System Engineering, 2024, 40(1): 23-24+27.
- [10] FENG X B, JIANG L, LI D Y, et al. Progress and key challenges in catalytic combustion of lean methane[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 75: 173-215.
- [11] 康文梅. “双碳”背景下我国碳定价机制发展现状与建议[J]. 中国商论, 2024(6): 1-4.  
KANG Wenmei. The development status and recommendations of China's carbon pricing mechanism in the context of dual carbon goals[J]. China Journal of Commerce, 2024(6): 1-4.

- [12] SCHWACH P, PAN X L, BAO X H. Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: Challenges and prospects[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(13): 8497–8520.
- [13] PARK J, KIM D, BYUN S W, et al. Impact of Pd: Pt ratio of Pd/Pt bimetallic catalyst on CH<sub>4</sub> oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2022, 316: 121623–121633.
- [14] WEN W, CHE J W, WU J M, et al. Co<sup>3+</sup>—O bond elongation unlocks Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for methane activation under ambient conditions [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(12): 7037–7045.
- [15] DAI Q G, BAI S X, LOU Y, et al. Sandwich-like PdO/CeO<sub>2</sub> nanosheet @ HZSM-5 membrane hybrid composite for methane combustion; Self-redispersion, sintering-resistance and oxygen, water-tolerance[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(18): 9621–9628.
- [16] WU J W, CHEN J F, DING Z B, et al. Strategies for improving sulfur resistance of lean methane oxidation catalysts: Progresses and future perspectives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147640–147653.
- [17] 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.
- [18] XIONG H F, KUNWAR D, JIANG D, et al. Engineering catalyst supports to stabilize PdO<sub>x</sub> two-dimensional rafts for water-tolerant methane oxidation[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(10): 830–839.
- [19] AUVINEN P, KINNUNEN N M, HIRVI J T, et al. Development of a rapid ageing technique for modern methane combustion catalysts in the laboratory: Why does SO<sub>2</sub> concentration play an essential role? [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 258: 117976–117983.
- [20] ZOU X L, RUI Z B, JI H B. Core-shell NiO@PdO nanoparticles supported on alumina as an advanced catalyst for methane oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(3): 1615–1625.
- [21] ZOU X L, RUI Z B, SONG S Q, et al. Enhanced methane combustion performance over NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-interface-promoted Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 338: 192–201.
- [22] CHEN J F, WANG X Y, ZHANG L L, et al. Strong metal-support interaction assisted redispersion strategy for obtaining ultrafine and stable IrO<sub>2</sub>/Ir active sites with exceptional methane oxidation activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297: 120410–120417.
- [23] ZHANG L L, CHEN J F, GUO X M, et al. Combination of reduction-deposition Pd loading and zeolite dealumination as an effective route for promoting methane combustion over Pd/Beta [J]. *Catalysis Today*, 2021, 376: 119–125.
- [24] TANG Z Y, ZHANG T, LUO D C, et al. Catalytic combustion of methane: From mechanism and materials properties to catalytic performance[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(21): 13457–13474.
- [25] WU J W, GAO J, LIAN S S, et al. Engineering the oxygen vacancies enables Ni single-atom catalyst for stable and efficient C—H activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 314: 121516–121527.
- [26] HE L, FAN Y L, BELLETTRE J, et al. A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 109589–109619.
- [27] ZHANG Z S, SUN L W, HU X F, et al. Anti-sintering Pd@silicalite-1 for methane combustion: Effects of the moisture and SO<sub>2</sub>[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 1044–1054.
- [28] 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 acidic sites of H-ZSM-5 [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(12): 8127–8139.
- [29] TIAN J S, KONG R, WANG Z, et al. Enhancing methane combustion activity by modulating the local environment of Pd single atoms in Pd<sub>1</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 14(1): 183–191.
- [30] PAN X Q, ZHANG Y B, MIAO Z Z, et al. A novel PdNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by galvanic deposition for low temperature methane combustion [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22(4): 610–616.
- [31] ZHANG Y, GLARBORG P, JOHANSEN K, et al. A Rhodium-based methane oxidation catalyst with high tolerance to H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(3): 1821–1827.
- [32] ARANDIYAN H, DAI H X, JI K M, et al. Pt nanoparticles embedded in colloidal crystal template derived 3D ordered macroporous Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>: Highly efficient catalysts for methane combustion[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(3): 1781–1793.
- [33] SONG L H, XIONG J X, CHENG H R, et al. In-Situ characterizations to investigate the nature of Co<sup>3+</sup> coordination environment to activate surface adsorbed oxygen for methane oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 556: 149713–149724.
- [34] QIU R S, KONG Y, WANG W, et al. The high activity of Co-Mn-based solid solution catalysts for lean methane combustion [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 952: 169973–169981.
- [35] LI D Y, XU R D, TIAN M S, et al. Encapsulated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/(SiAl@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thermal storage functional catalysts for catalytic combustion of lean methane[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 181: 116012–116022.
- [36] ZHONG L, FANG Q Y, LI X, et al. SO<sub>2</sub> resistance of Mn-Ce catalysts for lean methane combustion: Effect of the preparation method[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(12): 3268–3278.
- [37] CHEN J H, ZHANG X Y, ARANDIYAN H, et al. Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2013, 201: 12–18.
- [38] WU J Z, DU K M, CHE J W, et al. Deactivation mechanism

- study for sulfur-tolerance enhanced NiO nanocatalysts of lean methane oxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(4): 2485–2491.
- [39] MA Y D, LI S S, ZHANG T H, et al. Construction of a Pd(PdO)/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell structure for efficient low-temperature methane combustion[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(9): 5026–5032.
- [40] 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.
- [41] BECK I E, BUKHTIYAROV V I, PAKHARUKOV I Y, et al. Platinum nanoparticles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Correlation between the particle size and activity in total methane oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 268(1): 60–67.
- [42] CHEN J J, ZHONG J W, WU Y, et al. Particle size effects in stoichiometric methane combustion; Structure-activity relationship of Pd catalyst supported on gamma-alumina[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(18): 10339–10349.
- [43] CHEN S Y, LI S D, YOU R Y, et al. Elucidation of active sites for CH<sub>4</sub> catalytic oxidation over Pd/CeO<sub>2</sub> via tailoring metal-support interactions[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(9): 5666–5677.
- [44] NIU R Y, LIU P C, LI W, et al. High performance for oxidation of low-concentration methane using ultra-low Pd in silicalite-1 zeolite[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 284: 235–240.
- [45] ZOU X L, CHEN J F, RUI Z B, et al. Sequential growth reveals multi-spinel interface promotion for methane combustion over alumina supported palladium catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 273: 119071–119077.
- [46] WILLIS J J, GOODMAN E D, WU L, et al. Systematic identification of promoters for methane oxidation catalysts using size- and composition-controlled Pd-based bimetallic nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(34): 11989–11997.
- [47] PECCHI G, REYES P, LÓPEZ T, et al. Pd-CeO<sub>2</sub> and Pd-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/alumina-supported catalysts: Their effect on the catalytic combustion of methane[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 345: 624–627.
- [48] YANG J, GUO Y B. Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(2): 252–260.
- [49] BASHAN V, UST Y. Perovskite catalysts for methane combustion: Applications, design, effects for reactivity and partial oxidation[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(14): 7755–7789.
- [50] JIANG Y H, LI W Z, CHEN K, et al. A rod-like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with high efficiency and large specific surface area for lean methane catalytic oxidation[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 522: 112229–112236.
- [51] FARAHANI M D, WOLF M, MKHWANAZI T P O, et al. Operando experimental evidence on the central role of oxygen vacancies during methane combustion[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 390: 184–195.
- [52] AKBARI E, ALAVI S M, REZAEI M, et al. CeO<sub>2</sub>-promoted BaO-MnO<sub>x</sub> catalyst for lean methane catalytic combustion at low temperatures; Improved catalytic efficiency and light-off temperature[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(26): 13004–13021.
- [53] KUMAR R S, HAYES R E, SEMAGINA N. Effect of support on Pd-catalyzed methane-lean combustion in the presence of water; Review[J]. *Catalysis Today*, 2021, 382: 82–95.
- [54] PENG H G, DONG T, YANG S Y, et al. Intra-crystalline mesoporous zeolite encapsulation - derived thermally robust metal nanocatalyst in deep oxidation of light alkanes[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 295–304.
- [55] PENG H G, RAO C, ZHANG N, et al. Confined ultrathin Pd-Ce nanowires with outstanding moisture and SO<sub>2</sub> tolerance in methane combustion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(29): 8953–8957.
- [56] 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 International Edition*, 2022, 61(27): e202201655–e202201663.
- [57] XIONG W, WANG J, WANG Y H, et al. Effects of phosphorus addition on the hydrophobicity and catalytic performance in methane combustion of theta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported Pd Catalysts [J]. *Catalysts*, 2023, 13(4): 709–722.
- [58] WILBURN M S, EPLING W S. Formation and decomposition of sulfite and sulfate species on Pt/Pd catalysts: An SO<sub>2</sub> oxidation and sulfur exposure study[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(1): 640–648.
- [59] SADOKHINA N, SMEDLER G, NYLEN U, et al. Deceleration of SO<sub>2</sub> poisoning on PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during complete methane oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 236: 384–395.
- [60] GREMMINGER A, LOTT P, MERTS M, et al. Sulfur poisoning and regeneration of bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 833–843.
- [61] VENEZIA A M, DI CARLO G, LIOTTA L F, et al. Effect of Ti(IV) loading on CH<sub>4</sub> oxidation activity and SO<sub>2</sub> tolerance of Pd catalysts supported on silica SBA-15 and HMS[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(3–4): 529–539.
- [62] VELINOVA R, TODOROVA S, DRENCHEV B, et al. Complex study of the activity, stability and sulfur resistance of Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system as monolithic catalyst for abatement of methane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 865–876.
- [63] FRIBERG I, SADOKHINA N, OLSSON L. The effect of Si/Al ratio of zeolite supported Pd for complete CH<sub>4</sub> oxidation in the presence of water vapor and SO<sub>2</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 117–131.



- [ 64 ] CARAVAGGIO G, NOSSOVA L, TURNBULL M. Effect of zirconia on Pd-Pt supported SBA-15 catalysts for the oxidation of methane[J]. Catalysts, 2023, 13(6) : 926-941.
- [ 65 ] HOYOS L J, PRALIAUD H, PRIMET M. Catalytic combus-

tion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide[J]. Applied Catalysis A-General, 1993, 98(2) : 125-138.