

La/Mn改性Pd/ γ -Al₂O₃催化剂 对甲烷催化燃烧的影响

孙路石, 秦晓楠, 逢鹏, 向军, 胡松, 汪一, 邱建荣, 徐明厚

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北省 武汉市 430074)

Influence of Pd/ γ -Al₂O₃ Catalyst Modified by La/Mn on Methane Catalytic Combustion

SUN Lu-shi, QIN Xiao-nan, PANG Peng, XIANG Jun, HU Song, WANG Yi, QIU Jian-rong, XU Ming-hou
(State Key Lab. of Coal Combustion, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, Hubei Province, China)

ABSTRACT: Four kinds of palladium catalysts, supported on γ -Al₂O₃ and promoted by La and/or Mn, were prepared by impregnation method. The physico-chemical properties of these catalysts were characterized by BET and XRD techniques. The effect of methane combustion activity of the catalyst samples were investigated. The results indicate that the catalyst mixed with the transition metal Mn leads to an enhancement in methane combustion, whereas accelerates transition of γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃. The catalyst mixed with the earth metal La does not improve methane combustion activity obviously, but restrains transition γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃ as well as enhances thermal stability of catalysts under high-temperature calcination. 0.5Pd/Mn/Al₂O₃ performs reasonably better catalytic activity during low temperature stage, however 0.5Pd/LaMnAl₁₁O₁₉ shows the best catalytic active among the all catalysts under high temperature stage. As a interim product of CH₄, CO yield increases gradually between 700 °C and 800 °C, which is caused by decomposition of PdO to Pd with less activity. After that, CO yield decreases quickly and nearly disappears when the temperature rises to 830 °C caused by cooperate effect of catalytic activity and homogeneous combustion.

KEY WORDS: impregnation method; methane; catalytic combustion; lanthanum; manganese

摘要: 采用浸渍法制备了La、Mn助剂改性 γ -Al₂O₃的4种负载钯型催化剂, 运用BET、X射线衍射(X-ray diffractometer, XRD)等方法对催化剂的结构进行表征, 对催化甲烷燃烧活性进行评价。结果表明, 过渡金属Mn的掺入提高了对甲烷

的活性, 但也加快了 γ -Al₂O₃向 α -Al₂O₃的相变。稀土金属La的掺入并未提高其对甲烷的活性, 但高温焙烧下La的存在抑制了 γ -Al₂O₃向 α -Al₂O₃的相变, 提高了催化剂的高温热稳定性。在低温阶段, 0.5Pd/Mn/Al₂O₃表现出较好的催化活性, 而在高温阶段, 0.5Pd/LaMnAl₁₁O₁₉的活性优于其他催化剂。作为CH₄的中间产物, 在700~820 °C时, 由于PdO→Pd的分解, CO的产量逐渐增加。之后, 在催化氧化和均相燃烧的共同作用下, CO的产量急剧减少, 接近830 °C时几乎完全消失。

关键词: 浸渍法; 甲烷; 催化燃烧; 镧; 锰

0 引言

能源问题已成为影响当今社会可持续发展的关键之一。与传统燃烧方式相比, 催化燃烧具有能量利用率高、基本无污染等突出优点而受到广泛的关注^[1-4]。20世纪50—60年代, 汽车尾气净化技术和有机废气催化焚烧技术的发展为研究共进料情况下燃气催化氧化行为积累了大量实验事实和数学模型。90年代初期, 各国政府对空气质量法规中排放标准的进一步严格, 更为高温催化燃烧技术的研究提供了新的动力。在各种气体燃料的燃烧场合, 如电厂、燃气锅炉等经催化燃烧方式改造后的燃烧器, 各种大气污染物的排放水平得到明显降低, 热效率也因高空燃比技术的引进而得到明显改善, 短期内达到预期效果。而甲烷催化燃烧, 特别是低浓度的甲烷催化燃烧具有高效、节能和低污染排放等优点, 近年来引起了国内外的高度重视^[5-6]。催化燃烧技术推广应用面临的最大困难在于寻找高温热稳定性好、催化活性高的催化剂^[7]。贵金属催化剂以其优异的起燃活性被广泛地用作燃烧反

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(863 计划)(2006AA05Z302); 国家杰出青年科学基金项目(50525619)。

The National High Technology Research and Development of China (863 Program)(2006AA05Z302); Scientific Funds for Outstanding Young Scientists of China(50525619).

应催化剂。在贵金属催化剂中, 负载型Pd催化剂对甲烷完全氧化反应的催化能力表现出明显的优势^[8-9]。贵金属催化材料一般采用 γ -Al₂O₃为活性载体, 主要是利用其高比表面、低成本特性。但在高温条件下, 由于 γ -Al₂O₃易发生 α 相变, 因而降低了催化剂的热稳定性。六铝酸盐具有很高的热稳定性, Al³⁺被过渡金属部分取代后, 所得到的六铝酸盐同时具有很高的热稳定性和催化活性, 因此该催化剂体系一经发现, 立即成为燃烧催化剂的研究热点。稀土离子中以La³⁺的稳定效果最为出色, La³⁺作为镜面阳离子, 可增加材料热稳定性和活性表面^[10-11], Duart^[12]和Machida^[13]等研究一系列过渡金属离子取代Al³⁺表明, Mn的取代可使催化活性大幅度提高。基于以上原因, 本研究采用 γ -Al₂O₃为活性载体, 通过在负载型催化剂Pd/ γ -Al₂O₃上添加La、Mn离子以考察其对催化剂物理化学性质以及对低浓度甲烷催化氧化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以直径为1~2 mm的 γ -Al₂O₃(山东铝业有限公司)为载体, 采用等体积浸渍法制备所需的催化剂。

Pd/Al₂O₃催化剂的制备: 将 γ -Al₂O₃于120℃干燥过夜后, 浸渍一定浓度的H₂PdCl₄水溶液, 用蒸馏水清洗至无Cl⁻, 120℃干燥过夜, Pd负载量为0.5%(质量分数), 最后置于马弗炉中1000℃下焙烧4h即得样品。记为0.5Pd/Al₂O₃。

Pd/Mn/Al₂O₃催化剂的制备: 将质量分数为50%的硝酸锰溶于去离子水中, 再将硝酸锰溶液浸渍 γ -Al₂O₃(摩尔比[Mn]:[Al]=1:6)并搅拌均匀, 空气中静置2h后120℃干燥过夜, 置于马弗炉1000℃焙烧4h。焙烧后的样品再负载0.5%(质量分数), Pd步骤同上。记为0.5Pd/Mn/Al₂O₃。

Pd/La/Al₂O₃催化剂的制备: 将硝酸镧溶于去离子水中, 再将硝酸镧溶液浸渍 γ -Al₂O₃(摩尔比[La]:[Al]=1:6)并搅拌均匀, 空气中静置两小时后120℃干燥过夜, 置于马弗炉1000℃焙烧4h。焙烧后的样品再负载0.5%(质量分数)Pd步骤同上。记为0.5Pd/La/Al₂O₃。

Pd/LaMnAl₁₁O₁₉催化剂的制备: 将硝酸镧和质量分数为50%的硝酸锰溶于去离子水中, 再将硝酸镧溶液浸渍 γ -Al₂O₃(摩尔比[La]:[Mn]:[Al]=1:1:11)并搅拌均匀, 空气中静置2h后120℃干燥过夜, 置于马弗炉1200℃焙烧4h。焙烧后的样品再负载

0.5%(质量分数)Pd, 步骤同上。记为0.5Pd/LaMnAl₁₁O₁₉。

1.2 催化剂表征

比表面采用氮吸附法, 采用美国麦克仪器公司ASAP2020型比表面积与孔径测定仪, 采用等温下氮吸附(物理吸附)法测定固体(粉状和颗粒状)的比表面积、孔径以及孔体积, 并且通过计算机进行数据采集和数据处理, 可以得到吸附等温线以及孔径分布等。该仪器具有2个样品脱气站和一个样品分析站, 可以同时2个样品进行脱气处理和一个处理好的样品进行分析, 整个分析过程由计算机自动完成。

XRD分析使用荷兰帕纳科公司PANalytical B.V.(原飞利浦分析仪器)。采用CuK α 辐射, 管电压40kV, 管电流30mA, 扫描范围2 θ : 10°~80°, 扫描速度5°/min。

1.3 催化剂的活性测试

催化活性的测试在固定床石英管中进行, 催化剂粒径1~2 mm, 反应气体组成(体积百分比): 1%CH₄, 99%空气, 空速为48000 h⁻¹。反应产物由GASMET FTIR DX4000便携红外分析仪在线分析。催化活性用CH₄转化率在10%、50%和90%时所对应的温度T₁₀、T₅₀和T₉₀表示。其中T₁₀定义为CH₄催化燃烧的起燃温度。具体操作: 准确称取定量的催化剂装入直径为10 mm的石英管反应器中(两端用石英棉填充), 通入反应气一定时间达到平衡后, 再以一定速度进行程序升温, 考察催化剂在不同温度下的CH₄燃烧催化活性。取石英砂作对比试验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物性

不同金属离子浸渍 γ -Al₂O₃后负载0.5%Pd的催化剂比表面、孔容积及其平均孔径见表1。由表1可见, 在1000℃焙烧下, 随着La、Mn离子的引入使得催化剂的比表面积和孔容积不断降低, 这说明氧化铝存在很多孔洞, 或者表面凹凸不平。负载的氧化物填充了氧化铝的孔洞或在烧成时, 由于孔洞闭合或晶粒长大使氧化铝的比表面和孔容积下降。尤其是Mn离子的引入使催化剂的比表面积和孔容积有较大幅度的降低, 由此看出Mn比La更容易进入空隙结构中。未添加助剂的Al₂O₃经1200℃焙烧后比表面积急剧减少, 只有3 m²/g^[10]。而LaMnAl₁₁O₁₉经1200℃焙烧后再负载0.5%Pd制得的催化剂高温热稳定性得到改善, 比表面积能保持在10 m²/g左右。由此可见浸渍法制备的添加La、

Mn的 Al_2O_3 催化剂材料具有较高的比表面和一定的高温热稳定性能。

表1 催化剂的比表面和孔性质

Tab. 1 Specific surface area and pore properties of different catalysts

催化剂	比表面积/(m^2/g)	孔容积/(cm^3/g)	平均孔径/nm
0.5Pd/ Al_2O_3	63.56	0.350 7	22.07
0.5Pd/Mn- Al_2O_3	12.39	0.059 2	19.11
0.5Pd/La- Al_2O_3	40.09	0.240 8	24.03
0.5Pd/LaMnAl ₁₁ O ₁₉	11.51	0.043 8	15.21

2.2 催化剂的晶形组成

由图1可见,没有添加La、Mn的催化剂主要以 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相为主,由图2可见,添加Mn的催化剂在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧下催化剂中的Mn主要以 Mn_3O_4 的形式存在,在 30.2° 和 35.5° 附近有 Mn_2AlO_4 晶形生成。与没有添加助剂的催化剂相比,催化剂中的氧化铝以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形式存在,因此可以说明Mn氧化物的存在加速了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变,而其比表面积的下跌幅度也可证明这一点。由图3可见,添加La的催化剂在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧下催化剂中的La以 LaAlO_3 的形式存在,氧化铝由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。由图4可见,同时添加La、Mn的催化剂在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧下生成了以六铝酸盐 $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 为主相的晶相,同时还有一小部分钙钛矿 LaAlO_3 ,

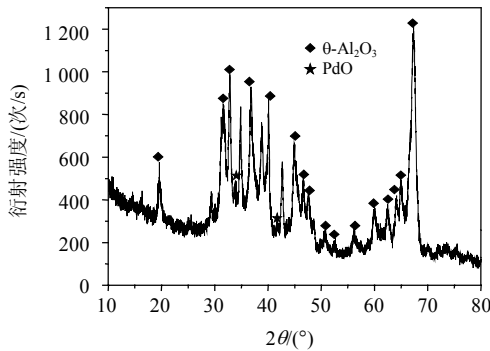


图1 0.5Pd/ Al_2O_3 催化剂的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of catalyst 0.5Pd/ Al_2O_3

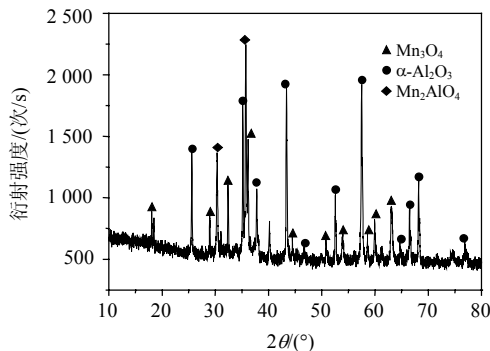


图2 0.5Pd/Mn/ Al_2O_3 催化剂的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of catalyst 0.5Pd/Mn/ Al_2O_3

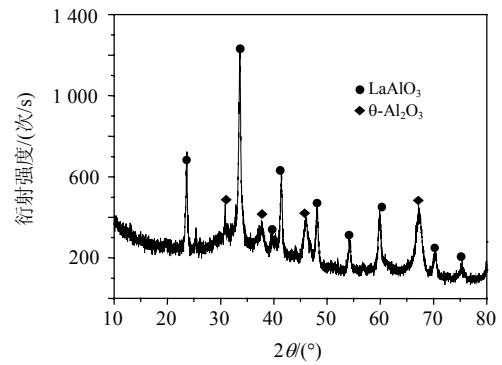


图3 0.5Pd/La/ Al_2O_3 催化剂的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of catalyst 0.5Pd/La/ Al_2O_3

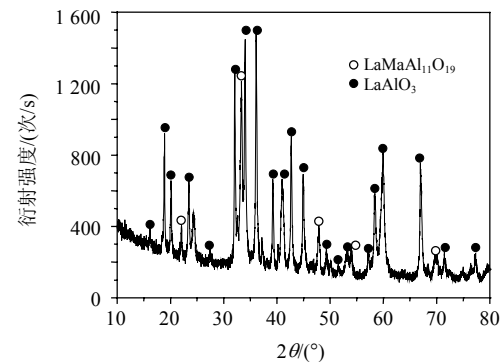


图4 0.5Pd/LaMnAl₁₁O₁₉催化剂的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of catalyst 0.5Pd/LaMnAl₁₁O₁₉

没有Mn金属氧化物的出现说明Mn已完全进入六铝酸盐晶格。由于Pd的负载量很少,只在图1的 33.5° 和 42° 左右有微弱的PdO晶相衍射峰,而掺杂助剂的催化剂都未检测到PdO晶相,这说明助剂在烧成过程中阻止PdO晶粒的长大,增大了其在载体上的分散程度。

2.3 催化剂的活性

由图5中可见,起燃温度最低的为0.5Pd/Mn/ Al_2O_3 ,大约 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 。添加La、Mn的催化剂甲烷燃尽温度接近 $800\text{ }^\circ\text{C}$,比石英砂降低接近 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 。 T_{10} 的催化活性顺序为:0.5Pd/Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.5\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.5\text{Pd}/\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19} > 0.5\text{Pd}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{石英砂}$ 。虽然在载体中单独添加La、Mn都使催化剂比表面和孔容积有所下降,但Mn的掺入使催化剂的起燃温度比不掺杂的降低了 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,而La的掺入使催化剂的起燃温度升高了 $100\text{ }^\circ\text{C}$,同时掺入La、Mn的催化剂在提高了焙烧温度后其起燃温度依然比单独掺入La的低 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,这说明过渡金属Mn的掺入提高了对甲烷的催化活性,而稀土金属La的掺入并未提高其对甲烷的催化活性,但La的掺入抑制了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变,起到了一定的热稳定性作用。这也与翟彦青^[14]等人的研究,即在六铝酸盐结构中,引入大粒径的La, Ba, Sr,

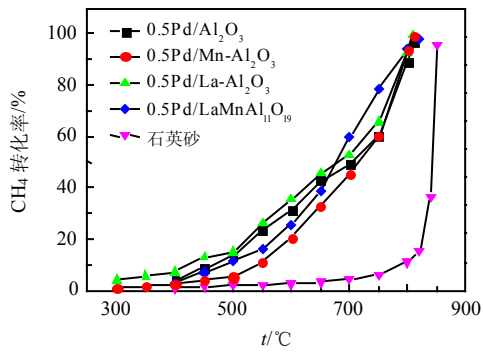


图 5 不同催化剂的CH₄催化燃烧活性曲线
Fig. 5 Catalytic activity of catalysts for methane combustion

Ca等氧化物形成所谓的镜面, 它将Al₂O₄²⁻尖晶石相隔开, 抑制了晶体的聚结和沿c轴方向的增长, 也抑制了向 α -Al₂O₃的转变, 使六铝酸盐具有良好的热稳定性, 并保持了小颗粒、大比表面积的说法相一致。催化剂T₉₀的催化活性顺序为 0.5Pd/LaMnAl₁₁O₁₉>0.5Pd/Mn/Al₂O₃=0.5Pd/La/Al₂O₃>0.5Pd/Al₂O₃>石英砂。0.5Pd/LaMnAl₁₁O₁₉催化剂虽然起燃温度比 0.5Pd/Mn/Al₂O₃和 0.5Pd/Al₂O₃略高, 但从T₅₀至完全燃烧的温度低于其他催化剂, 这说明在高温焙烧下La的存在提高了催化剂的高温热稳定性, 也在一定程度上抑制了Mn氧化物与氧化铝相互作用生成不活泼的尖晶石相^[15]。0.5Pd/La/Al₂O₃和 0.5Pd/Mn/Al₂O₃催化剂的T₉₀的温度接近, 比 0.5Pd/Al₂O₃略低, 也证明了La对催化剂的高温热稳定性作用和Mn对催化剂的活性作用。与石英砂相比La、Mn助剂改性 γ -Al₂O₃的负载Pd型催化剂都表现出较高的催化活性。

2.4 催化剂的催化产物

图 6 是 0.5Pd/Al₂O₃、0.5Pd/LaMnAl₁₁O₁₉、0.5Pd/Mn/Al₂O₃、0.5Pd/La/Al₂O₃ 在不同温度下, 不同的碳生成物和未转化甲烷的分布曲线。通过对尾气检测, 产物中主要以CO、CO₂和CH₄为主, 在高温区有微量热力型NO_x生成。CO₂的量随着温度的增加而增加, CH₄的量随着温度的增加而减少, CO的量随着温度的增加有一个先增加后降低的过程。

从图 6(a)可以看出, 在催化剂 0.5Pd/Al₂O₃催化下, 640 °C以上CO₂是主要产物, 750 °C左右CO的量开始增加, 并在 810 °C左右达到最高值。从图 6(b)可以看出, 在 0.5Pd/LaMnAl₁₁O₁₉催化下, 680 °C以上CO₂是主要产物, 750 °C左右CO的量开始增加, CO的量在 820 °C左右达到最高值。从图 6(c)、(d)可以看出, 在 0.5Pd/Mn/Al₂O₃、0.5Pd/La/Al₂O₃催化

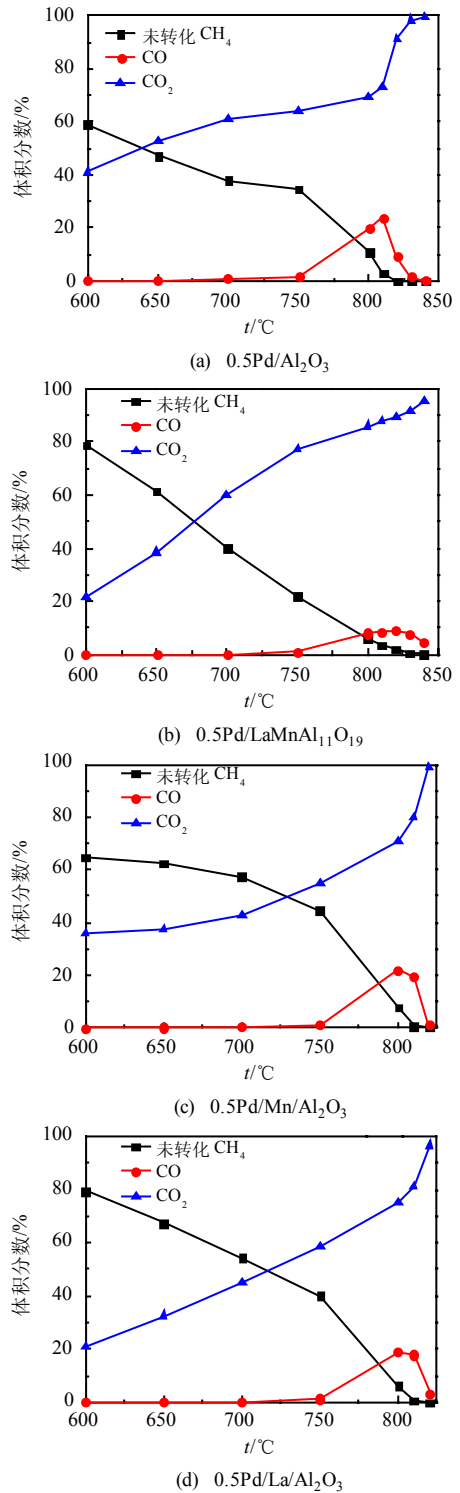


图 6 不同催化剂的催化产物
Fig. 6 Catalytic products of different catalyst

下, 725 °C以上CO₂是主要产物, CO的量在 800 °C左右达到最高值。

许多研究者认为对甲烷的催化氧化, Pd的金属态比氧化态活性低^[16-20]。Farrauto等^[16]研究表明PdO在温度高于 700~800 °C时快速分解为Pd, 从而降低了催化活性。在CH₄/空气燃烧过程中, 温度较低的

阶段, 甲烷在催化剂催化氧化作用下直接生成 CO_2 和 H_2O 。随着PdO的快速分解, 催化活性的降低导致甲烷氧化过程中间产物CO含量的短时间内增加, 800~820 °C左右甲烷含量基本为零, 在800 °C左右时CO的量形成峰值, 高于该温度, CO_2 较CO后生成^[21-22]。这也与Abhaya K等^[23]的研究, 即温度大于800 °C时PdO快速分解为Pd, 并在数分钟内完全分解比较一致。当温度高于820 °C时, 在催化异相反应和催化引起的均相反应的共同作用下, CO高温下完全燃烧, CO的产量急剧减少, 接近830 °C时几乎完全消失, 而甲烷完全转化为 CO_2 。

由以上分析可得出, 在实验状况下催化异相反应起主导作用, 但是由催化引起的均相反应对甲烷的完全转化也起了一定的作用, 尤其是在高温区。在高温区, 虽然有热力型 NO_x 生成, 但是都低于 10×10^{-6} , 由于催化异相反应和催化引起的均相反应对甲烷的完全转化都有影响, 因此甲烷的动力学影响因素十分复杂。

3 结论

1) 氧化铝经La、Mn氧化物表面改性后, 制备的负载性钯催化剂对甲烷的催化氧化活性与空白实验石英砂相比有很大的改善。

2) 过渡金属Mn的掺入提高了0.5Pd/Mn/ Al_2O_3 催化活性, 但在一定程度上加剧了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变。从0.5Pd/La/ Al_2O_3 的催化性能可推测稀土金属La的掺入并未提高其对甲烷的催化活性, 但抑制了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变, 提高了催化剂的高温热稳定性。

3) 0.5Pd/LaMnAl₁₁O₁₉催化剂虽然起燃温度比0.5Pd/Mn/ Al_2O_3 和0.5Pd/ Al_2O_3 略高, 但从 T_{50} 至完全燃烧其燃烧温度低于其他催化剂, 在高温焙烧下La的存在提高了催化剂的高温热稳定性, 也在一定程度上抑制了Mn氧化物与氧化铝相互作用生成不活泼的尖晶石相。

4) 在实验状况下催化异相反应起主导作用, 但是由催化引起的均相反应对甲烷的完全转化也起了一定的作用, 尤其是在高温区。在高温区, 虽然有热力型 NO_x 生成, 但都低于 10×10^{-6} 。

参考文献

[1] Géhn P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review[J]. Appl. Catal. B, 2002,

39(1): 1-12.

[2] Choudhary T V, Banerjee S, Choudhary V R. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes[J]. Appl Catal. A, 2002, 234(1-2): 1-23.

[3] 何百磊, 宋蕾, 姚强, 等. 钙钛矿型催化剂催化氧化碳黑的活性分析[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(2): 54-58.
He Bai lei, Song Qiang, Yao Qiang, et al. Activity analysis of catalytic oxidation of carbon black over various perovskite-type catalysts [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(2): 54-58(in Chinese).

[4] 杜长明, 严建华, 李晓东, 等. 利用滑动弧放电脱除烟气中多环芳烃和碳黑颗粒[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(1): 77-81.
Du Changming, Yan Jianhua, Li Xiaodong, et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbon and soot particles in flue gas by gliding arc discharge[J]. Proceeding of the CSEE, 2006, 26(1): 77-81(in Chinese).

[5] 王军威, 田志坚, 徐金光, 等. 甲烷高温燃烧催化剂研究进展[J]. 化学进展, 2003, 15(3): 242-247.
Wang Junwei, Tian Zhijian, Xu Jinguang, et al. Progress in research of the catalysts for high temperature combustion of methane[J]. Progr Chem, 2003, 15(3): 242-247(in Chinese).

[6] Gelin P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts[J]. Appl Catal B, 2002, 39(1): 1-12.

[7] Liotta L F, Deganello G. Thermal stability, structural properties and catalytic activity of Pd catalysts supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-BaO}$ mixed oxides prepared by sol-gel method[J]. Mol. Catal., 2003, 204-205: 763.

[8] Kucharczyk B, Tylus W, Kepinski L. Pd-based monolithic catalysts on metal supports for catalytic combustion of methane[J]. Appl. Catal. B, 2004, 49(1): 27.

[9] Ozawa Y, Tochihara Y, Nagai M. PdO/ Al_2O_3 in catalytic combustion of methane: stabilization and deactivation[J]. Chem. Eng. Sci., 2003, 58(3-6): 671-677.

[10] 陈笃慧, 毛通双, 杨乐夫, 等 Mn^{2+} 和 La^{3+} 对提高六铝酸盐热稳定性燃烧活性的作用[J]. 天然气化工, 1996, 21(4): 24-27.
Chem Duhui, Mao Tongshuang, Yang Lefu, et al. Effect of Mn^{2+} and La^{3+} on enhancing the thermal stability and combustion activity of hexaaluminate[J]. Natural Gas Chemical Industry, 1996, 21(4): 24-27(in Chinese).

[11] Jansen S R, De Haan J W, Van de Ven L J M, et al. Incorporation of nitrogen in alkaline- earth hexaaluminates with a b-aluminate or a magneto-plumbite-type structure[J]. Chem Mater, 1997(9): 1516-1523.

[12] Artizzu Duart P, Millet J M, Guillaume N, et al. Catalytic combustion for methane on substituted barium hexaaluminates [J]. Catalysis Today, 2000(59): 163-177.

[13] Machida M, Eguchi K, Arai H. Catalytic properties of BaMA₁₁O₁₉(M=Cr, Mn, Fe, Ni) for high temperature catalytic combustion[J]. Journal of Catalysis, 1989(120): 377-386.

[14] 翟彦青, 李永丹, 孟明. 高温燃烧催化剂-六铝酸盐的结构、性质及制备[J]. 稀土, 2004, 25(5): 58-63.
Zhai Yanqing, Li Yongdan, Meng Ming. Catalytic combustion over hexaaluminate catalysts[J]. Chinese Rare Earth, 2004, 25(5): 58-63(in Chinese).

[15] Ferrandon M, Bjöhrnborn E. Copper oxide-platinum/alumina catalysts

- for volatile organic compound and carbon monoxide oxidation: synergetic effect of cerium and lanthanum[J]. *J. Catal.*, 2001(200): 148-159.
- [16] Farrauto R J, Hobson M C, Kennelly T, et al. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane[J]. *Appl. Catal. A: General*, 1992(81): 227-237.
- [17] Sekizawa K, Machida M, Eguchi K, et al. Catalytic properties of pd-supported hexaaluminate catalysts for high-temperature catalytic combustion[J]. *Catal.*, 1993(142): 655-663.
- [18] Farrauto R J, Lampert J K, Hobson M C, et al. Waterman, Thermal-decomposition and reformation of PdO catalysts: support effects[J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 1995(96): 499-515.
- [19] Burch R, Urbano F J. Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane[J]. *Appl. Catal.*, 1995, 124(1): 121-138.
- [20] Persson K, Thevenin P O, Jansson K et al. Preparation of alumina-supported palladium catalysts for complete oxidation of methane [J]. *Appl. Catal. A*, 2003, 249(1): 165-174.
- [21] 乔瑜, 徐明厚, 徐晓光, 等. 基于自适用化学理论的复杂 CH₄ 燃烧模拟[J]. *中国电机工程学报*, 2004, 24(2): 181-184.
Qiao Yu, Xu Minghou, Xu Xiaoguang, et al. Modeling of CH₄ combustion using adap chem[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2004, 24(2): 181-184(in Chinese).
- [22] 乔瑜, 徐明厚, Viriato Semião, 等. 基于自适用化学理论甲烷燃烧中非主量成分的数值计算[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(13): 86-90.
Qiao Yu, Xu Minghou, Viriato Semião, et al. Simulation of minor components using Adap Chem: A laminar coflow methane/air flame[J]. *Proceeding of the CSEE*, 2005, 25(13): 86-90(in Chinese).
- [23] Abhaya K. Datye a, Jaime Bravao, et al. Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd \leftrightarrow PdO transformation on alumina supports, *Appl. Catal. A: General*, 2000, 198(1-2): 179-196.



孙路石

收稿日期: 2008-10-07。

作者简介:

孙路石(1969—), 男, 河南巩义人, 博士, 副教授, 主要研究方向为燃料燃烧特性及污染物生成控制, 本文通讯作者, sunlushi@mail.hust.edu.cn;

秦晓楠(1986—), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生, 从事燃烧及污染控制方面的研究。

(责任编辑 车德竞)