

A Review of Heterogeneous Catalysts in Methane Combustion

Reza Keshavarzi¹, S.M. Hosseinalipour^{1*} , Mohammadmehdi Namazi²

¹ Department of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

² Department of Mechanical Engineering, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article Type

Original Research

Article History

Received: February 26, 2025

Revised: May 26, 2025

Accepted: June 03, 2025

ePublished: August 23, 2025

ABSTRACT

Natural gas is recognized as one of the fossil energy sources with several advantages over coal and oil, including higher energy content and lower carbon dioxide emissions. These characteristics have made natural gas a crucial energy source. However, the release of unburned methane into the environment has become a significant environmental challenge, as its greenhouse effect is 25 times greater than that of carbon dioxide. Catalytic combustion is considered an effective approach for converting methane into carbon dioxide at low temperatures and reducing environmental pollution. Therefore, this process is regarded as a rational and clean option for utilizing fossil energy. Research on low-temperature catalysts for methane combustion has primarily focused on noble metals, perovskites, hexaaluminates, and other transition metal oxides. Among these, noble metal-based catalysts exhibit the best catalytic performance and have been extensively studied. These catalysts not only offer higher catalytic activity but also greater resistance to poisoning compared to other catalysts, making them more promising for commercial applications. This article reviews the fundamental principles of catalysts, their different types and in particular, heterogeneous catalysts, while also providing an analysis of the industrial applications of catalytic methane combustion.

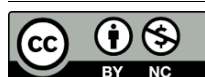
Keywords: Catalyst, Heterogeneous Catalyst, Catalytic Combustion, Methane Combustion

How to cite this article

Keshavarzi R, Hosseinalipour S.M, Namazi M.M, A review of heterogeneous catalysts in methane combustion. Modares Mechanical Engineering; 2025;25(06):307-332.

*Corresponding author's email: alipour@iust.ac.ir

*Corresponding ORCID ID: 0000-0002-6128-8920



Copyright© 2025, TMU Press. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.



شاپا: ۲۴۷۶- ۷۹۰۹؛ مهندسی مکانیک مدرس. ۳۳۳۲-۳۰۷:۲۵(۰۷):۱۴۰۴.

مهندسی مکانیک مدرس

DOI: 10.48311/MME.25.6.307

صفحه اصلی مجله: www.mme.modares.ac.ir



مروری بر کاتالیست‌های ناهمگن در احتراق متان

رضا کشاورزی^۱، سیدمصطفی حسینعلی‌پور^{۱*}، محمد مهدی نمازی^۲

^۱دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.

^۲پژوهشکده مهندسی مکانیک، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران.

چکیده

اطلاعات مقاله

گاز طبیعی به‌عنوان یکی از منابع انرژی فسیلی شناخته شده است و نسبت به زغال‌سنگ و نفت دارای مزایای متعددی است، از جمله محتوای انرژی بالاتر و انتشار کمتر دی‌اکسید کربن. این ویژگی‌ها موجب شده است که گاز طبیعی به‌عنوان یک منبع مهم در تولید انرژی مورد توجه قرار گیرد. با این حال، انتشار متان نسوخته در محیط به یک چالش زیست‌محیطی تبدیل شده است، زیرا اثر گلخانه‌ای آن ۲۵ برابر بیشتر از دی‌اکسید کربن است. احتراق کاتالیستی یکی از راهکارهای مؤثر برای تبدیل متان به دی‌اکسید کربن در دماهای پایین و کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شود. از این رو، این فرایند به‌عنوان گزینه‌ای منطقی و پاک برای بهره‌برداری از انرژی‌های فسیلی مطرح است. تحقیقات در زمینه کاتالیست‌های دما پایین برای احتراق متان عمدتاً بر روی فلزات گران‌بها، پروسکایت‌ها، هگزا آلومینات‌ها و سایر اکسیدهای فلزات واسطه متمرکز شده است. در این میان، کاتالیست‌های مبتنی بر فلزات گران‌بها بهترین عملکرد کاتالیستی را نشان داده و به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این کاتالیست‌ها، در مقایسه با سایر گزینه‌ها، علاوه بر فعالیت کاتالیستی بالاتر، مقاومت بیشتری در برابر مسمومیت کاتالیستی داشته و از چشم‌انداز بهتری برای کاربردهای تجاری برخوردارند. این مقاله به مرور اصول اولیه کاتالیست‌ها، انواع آن‌ها و به‌ویژه کاتالیست‌های ناهمگن پرداخته شده است و بررسی‌های لازم در زمینه کاربردهای صنعتی احتراق کاتالیستی متان را ارائه می‌دهد.

نوع مقاله

مقاله پژوهشی

تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۰۸

بازنگری: ۱۴۰۴/۰۳/۰۵

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۱۳

ارائه آنلاین: ۱۴۰۴/۰۶/۰۱

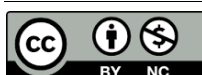
کلیدواژه‌ها: کاتالیست، کاتالیست ناهمگن، احتراق کاتالیستی، احتراق متان

نحوه ارجاع به این مقاله

کشاورزی رضا، حسینعلی‌پور سید مصطفی، نمازی محمد مهدی، مروری بر کاتالیست‌های ناهمگن در احتراق متان، مهندسی مکانیک مدرس. ۳۳۳۲-۳۰۷:۲۵(۰۷):۱۴۰۴.

*پست الکترونیکی نویسنده عهده دار مکاتبات: alipour@iust.ac.ir

*شناسه آرکید نویسنده عهده دار مکاتبات: ۱۶۸۴-۴۲۸۳-۰۰۰۲-۰۰۰۰



Copyright© 2025, TMU Press. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.

قرار دارند. در حالی که در کاتالیست ناهمگن، فازهای مختلفی شامل می‌شود؛ معمولاً کاتالیست جامد است، در حالی که واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در فاز مایع یا گاز هستند [9]. در مقایسه با کاتالیست‌های همگن، کاتالیست‌های ناهمگن چندین مزیت ذاتی از نظر پایداری، هزینه کم و سمیت کم دارند. همچنین آماده‌سازی، بازیابی، جداسازی از مخلوط واکنش، بازیابی و استفاده مجدد در آن‌ها آسان‌تر است [10].

جدول ۲ انتشار جهانی گازهای گلخانه‌ای (دی‌اکسیدکربن معادل) [6].
Table 2 Global Greenhouse Gas Emissions (CO₂ Equivalent) [6].

	CO ₂ Emissions Equivalent (Million Tons) Growth Rate(%)				
	2022	2023	2024	2022-23	2023-24
Natural Gas	7438	7502	7684	0.9	2.4
Oil	11250	11334	11377	0.8	0.3
Coal	15192	15489	15623	2.0	0.9
Bioenergy	240	241	250	0.7	3.5
Industrial Processes	2700	2694	2632	-0.2	-2.3
Total	36819	37270	37566	1.2	0.8

در این مقاله، در ابتدا اصول پایه‌ای کاتالیست و احتراق کاتالیستی مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس، انواع کاتالیست‌های ناهمگن معرفی شده که به دو دسته نجیب و غیرنجیب تقسیم‌بندی می‌شوند. کاتالیست‌های غیرنجیب نیز خود به سه زیرگروه فلزات واسطه، پروسکایت و هگزاآلومینات تقسیم می‌شوند. در پایان، کاربردهای صنعتی احتراق کاتالیستی متان مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- اصول اولیه کاتالیست

واکنش‌های شیمیایی با شکستن پیوندهای واکنش‌دهنده‌ها و به دنبال آن تشکیل پیوندها و ترکیبات جدید رخ می‌دهد. تحت شرایط واکنش یکسان، گرمای واکنش (ΔH) که یک تابع ترمودینامیکی است به مسیر یا سرعتی که واکنش‌دهنده‌ها به محصولات تبدیل می‌شوند، بستگی ندارد. به طور مشابه، ΔG (تابع گیبس) واکنش به مسیر واکنش وابسته نیست، زیرا آن نیز یک تابع حالت ترمودینامیکی است [11].

در ابتدایی‌ترین مفهوم، کاتالیست به واکنش یک مسیر جدید ارائه می‌دهد که مانع فعال‌سازی کمتری دارد ($E_{MN} < E_{NC}$). کاتالیست، گونه‌ای اضافی است که در طول واکنش شرکت می‌کند و با کاهش انرژی فعال‌سازی، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد (شکل (۱)). در پایان، کاتالیست بعد از تعامل با واکنش‌دهنده‌ها و تشکیل گونه میانی که منجر به تولید محصول می‌شود، به حالت اولیه خود بازمی‌گردد. این فرآیند در شکل (۲) نشان داده شده است [11].

واکنش غیرکاتالیستی به دلیل انرژی فعال‌سازی بالاتر، دمای فعال‌سازی بالاتری (حدود ۷۰۰ درجه سلسیوس) دارد و انرژی ورودی بیشتری جهت تأمین انرژی لازم مولکول‌ها برای غلبه بر سد فعال‌سازی نیاز است. واکنش کاتالیستی منجر به دمای عملیاتی پایین‌تر، صرفه‌جویی در انرژی، رآکتور ارزان‌تر و توزیع محصول ترجیحی با نرخ تولید بیشتر با رآکتورهای کوچک‌تر می‌شود [11].

در طراحی دستگاه‌های احتراق کاتالیستی، لازم است به چندین عامل مهم توجه ویژه شود که این عوامل در جدول (۳) ارائه شده‌اند [12].

۱- مقدمه

در میان منابع انرژی فسیلی، گاز طبیعی به دلیل محتوای انرژی بالاتر (۵۵/۷ کیلوژول بر گرم، در صورتی که متان به عنوان جزء اصلی آن در نظر گرفته شود) نسبت به زغال سنگ (۳۹/۳ کیلوژول بر گرم) و نفت (۴۳/۶ کیلوژول بر گرم) و همچنین به دلیل کاهش انتشار CO₂ (۵۰٪ کمتر از زغال سنگ و ۳۰٪ کمتر از نفت) از اهمیت خاصی برخوردار است [1]. علاوه بر این، ذخایر تأییدشده گاز طبیعی در سراسر جهان در پایان سال ۲۰۲۳ حدود ۲۰۶ تریلیون متر مکعب گزارش شده است [2]. با این وجود متان نسوخته موجود در گازهای گلخانه‌ای به یک مشکل زیست‌محیطی جدی تبدیل شده است زیرا اثر گلخانه‌ای ناشی از متان ۲۵ برابر بیشتر از CO₂ است [3]. مصرف جهانی انرژی و انتشار جهانی گازهای گلخانه‌ای اعلام شده در گزارش انرژی جهانی ۲۰۲۵ در سال، به ترتیب در جدول (۱) و (۲) نشان داده شده است.

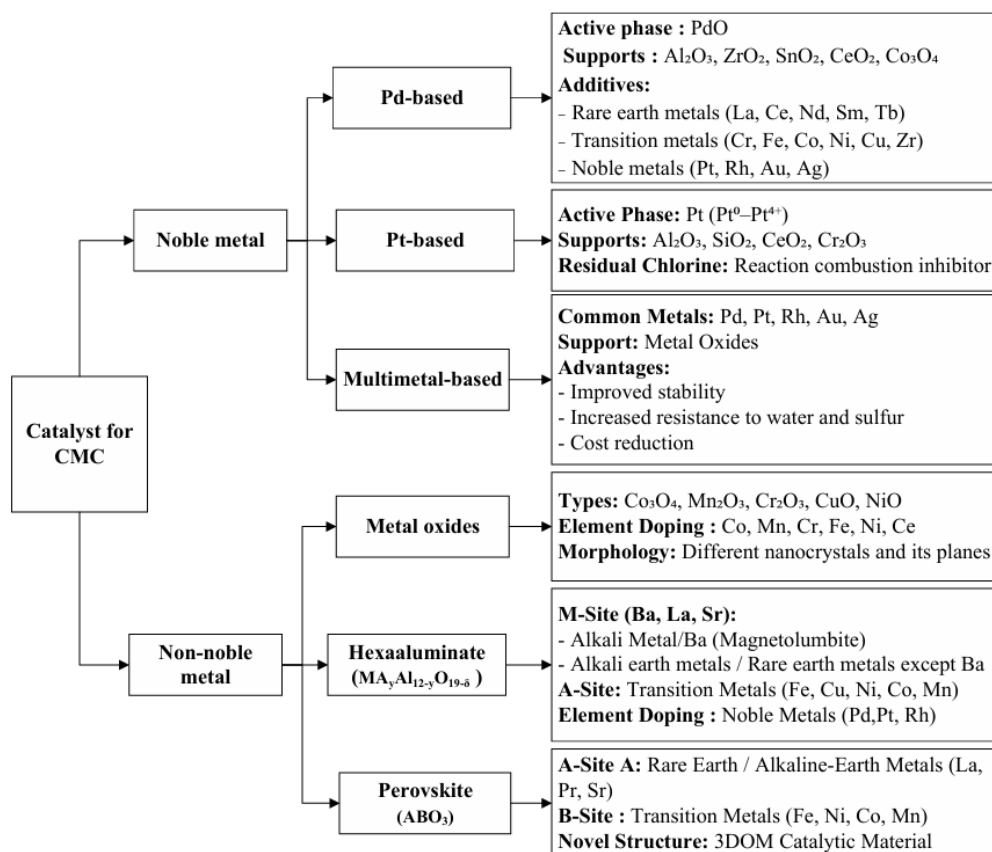
با استفاده از احتراق کاتالیستی (واکنش اکسیداسیون کامل در حضور کاتالیست) گاز طبیعی که یک مخلوط گاز هیدروکربنی است (که عمدتاً از متان تشکیل شده است)، می‌توان متان را در دمای نسبتاً پایین به دی‌اکسیدکربن تبدیل نمود. احتراق کاتالیستی متان به عنوان یک گزینه جذاب برای تولید انرژی، با هدف کاهش انتشار گازهای آلاینده و کاهش اثر گلخانه‌ای در جو در نظر گرفته می‌شود [4]. واکنش احتراق معمول گاز طبیعی با شعله معمولاً در دمای بالای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس رخ می‌دهد و آلاینده‌های مضر (مانند NO_x، CO و هیدروکربن) را آزاد می‌کند. تأثیر NO_x بر سلامت انسان (بیماری‌های تنفسی) به طور گسترده‌ای شناخته شده است [1]. بنابراین مقررات سختگیرانه‌تری در کشورهای اروپایی اعمال شده است. به عنوان مثال، در سپتامبر ۲۰۱۸، حداکثر سطح انتشار NO_x از ۷۰ mg·(kWh)⁻¹ (کلاس ۵) به ۵۶ mg·(kWh)⁻¹ برای تمام بویلرهای داخلی فروخته شده در اروپا کاهش یافت [5]. در نتیجه، اکسیداسیون کامل گاز طبیعی در حضور کاتالیست‌ها (احتراق کاتالیستی) به عنوان یکی از مناسب‌ترین راه‌حل‌های جایگزین برای استفاده منطقی و پاک از انرژی‌های فسیلی به نظر می‌رسد [1].

جدول ۱ مصرف جهانی انرژی [6].

Table 1 Global Energy Consumption [6].

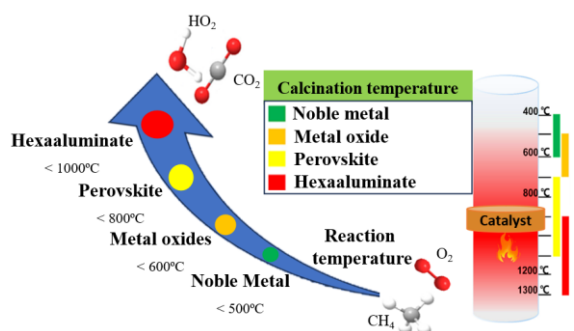
	Global Energy Consumption (Exajoules) Growth Rate (%)				
	2022	2023	2024	2022-23	2023-24
Renewable Energy	89	92	97	3.1	5.8
Nuclear	29	30	31	2.2	3.7
Natural Gas	144	145	149	0.7	2.7
Oil	188	192	193	1.9	0.8
Coal	172	175	177	2.0	1.2
Total	622	634	648	1.8	2.2

کاتالیست‌ها به طور کلی به سه دسته همگن (Homogeneous)، ناهمگن (Heterogeneous) و آنزیمی (enzymatic) تقسیم می‌شوند [7]. واکنش‌های داخل بدن همگی توسط کاتالیست‌های آنزیمی (معمولاً پروتئین) کاتالیز می‌شوند تا این واکنش‌ها در دمای بدن انسان و فشار جو امکان وقوع داشته باشند [8]. در کاتالیست همگن، تمام مولفه‌ها (واکنش‌دهنده‌ها، محصولات و کاتالیست) در یک فاز (معمولاً مایع)



شکل ۴ دسته‌بندی کاتالیست‌های احتراق رقیق متان [16].

Fig.4 Classification of catalysts for lean methane combustion [16].



شکل ۵ مقایسه کاتالیست‌های مختلف در زمینه احتراق کاتالیستی متان [16].

Fig. 5 Performance comparison of different catalysts for catalytic methane combustion [16].

کاتالیست‌های ناهمگن را می‌توان به دودسته کلی تقسیم نمود: بدون پایه (لایه‌نشانی‌نشده (Unsupported)) و با پایه (لایه‌نشانی‌شده (Supported)). اکثر کاتالیست‌های ناهمگن در دسته "لایه‌نشانی‌شده" قرار می‌گیرند که در آن جزء کاتالیستی فعال در یک حامل غیرآلی متخلخل با سطح بالا (اغلب پایه نامیده می‌شود) قرار می‌گیرد. وظیفه اصلی حامل (پایه) حفظ پراکندگی فاز فعال است. باین‌حال، می‌تواند در واکنش شرکت کند [11]. تلقیح (Impregnation) به دلیل اجرای ساده و اتلاف کم جریان، یکی از روش‌های آماده‌سازی پرکاربرد است [20]. دو روش اصلی تلقیح، عبارت است از تلقیح مرطوب (Wet

کاتالیست‌های فلزات غیر نجیب معمولاً شامل کاتالیست‌های اکسید فلزی مانند فلزات واسطه، پروسکایت‌ها و هگزا آلومینات‌ها می‌شوند که به دلیل خواص اکسیداسیون و کاهش (reduction) بالا، ظرفیت ذخیره اکسیژن و پایداری حرارتی مطلوب و هزینه کم، جایگزین‌های عملی برای کاتالیست‌های فلزات نجیب در احتراق متان هستند. اکسیدهای فلزات واسطه مانند آهن، کبالت، نیکل، مس و منگنز دارای فعالیت کاتالیستی بهینه در احتراق متان هستند. دوپینگ (Doping) این اکسیدهای فلزی می‌تواند عملکرد کاتالیستی را بهبود بخشد. کاتالیست‌های پروسکایت و هگزا آلومینات نیز به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در مقایسه با اکسیدهای فلزات واسطه، کاتالیست‌های پروسکایتی دارای ترکیب انعطاف‌پذیرتر، گونه‌های اکسیژن فراوان، پایداری حرارتی و گرمایی (hydrothermal) بالاتر هستند، درحالی‌که کاتالیست‌های هگزا آلومینات خواص ردوکس (redox) در دمای بالا و پایداری حرارتی از خود نشان می‌دهند [16]. اگرچه کاتالیست‌های پروسکایت معمولاً فعالیت کمتری نسبت به کاتالیست‌های فلزات نجیب دارند، اما قادر به ایجاد جای خالی اکسیژن (oxygen vacancy) و تحرک اکسیژن بوده که منجر به بهبود واکنش کاتالیستی می‌شوند. بنابراین، به عنوان کاندیدای رقابتی برای جایگزینی فلزات نجیب استفاده می‌شوند [16]. در شکل (۵) مقایسه‌ای از عملکرد کاتالیست‌ها در کاربرد احتراق متان ارائه شده است.

تبدیل و پایداری را برای احتراق متان نشان داد. با این حال، تمام کاتالیست‌ها به دلیل رشد ذرات PdO و جذب بخار آب غیرفعال شدند [29].

زو (Zou) و همکاران در سال ۲۰۲۰ به بررسی مقاومت در برابر تف‌جوشی و تحمل آب کاتالیست $\text{PdO@SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ با ساختار هسته - پوسته (Core shell Structure) در احتراق کاتالیستی متان پرداختند. PdO@SiO_2 در دو بخش عملکرد کاتالیستی را ارتقا داد [30]:

۱- ساختار هسته - پوسته با حداکثر کردن برهم‌کنش و تماس، موجب برهم‌کنش قوی پایه با فلز شد که منجر به خاصیت اکسیداسیون - کاهش بی‌خطر و نرخ دفع بالاتر $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ بر روی سایت‌های فعال PdO شد.

۲- پوسته‌های SiO_2 توانستند نانوذرات PdO را از یکدیگر جدا کرده و از آن‌ها در برابر تجمع به‌ویژه در دمای بالا (بیش از ۶۰۰ درجه سلسیوس) محافظت کنند. در نتیجه، $\text{PdO@SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ توانست در دمای ۳۸۰ درجه سلسیوس، به نرخ تبدیل ۹۰٪ دست یابد.

چن (Chen) و همکاران در سال ۲۰۲۰ به بررسی اثر اندازه ذرات Pd در احتراق متان و رابطه ساختار - فعالیت کاتالیست Pd بر روی پایه $\gamma\text{-alumina}$ پرداختند و نشان دادند با کاهش اندازه ذرات، انرژی فعال‌سازی و $T_{50\%}$ کاهش می‌یابد [25].

لی (Li) و همکاران در سال ۲۰۲۳ به بررسی کاتالیست‌های مبتنی بر پالادیوم با پایه‌های MgAl_2O_4 و Al_2O_3 مزومخلخل در احتراق متان پرداختند و گزارش کردند که نمونه $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در دمای ۴۵۶ درجه سلسیوس به نرخ تبدیل متان ۹۰٪ دست یافت، درحالی‌که ۲۸ درجه سلسیوس بالاتر از نمونه پالادیوم با پایه MgAl_2O_3 بود [31].

جدول ۴ مشخصات عملکردی نمونه‌های مورد بررسی در پژوهش گوو [33].
Table 4 Performance Specifications of Samples Investigated in the Gue Study [33].

Palladium Content (WT%)	Thermal Flux (W/M^2)	Combustion Efficiency (%)
1	2036	88
2	2039	89
4	2049	90
6	2046	88
10	2035	86

شی (Shi) و همکاران در سال ۲۰۲۳ به بررسی کاتالیست‌های پالادیوم با پایه آلومینا در احتراق متان پرداختند. در این پژوهش کاتالیست‌های $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ با ۱ درصد وزنی پالادیوم، با استفاده از روش تلقیح مرطوب و با چهار اندازه مختلف Al_2O_3 بررسی شدند. ایشان نشان دادند با کاهش سایز پایه‌های آلومینا، نرخ تبدیل متان افزایش می‌یابد [32].

گوو (Gue) و همکاران در سال ۲۰۲۳ به مطالعه عددی درصد پالادیوم و اثرات نسبت اکسیژن بر احتراق کاتالیستی هوا - متان با رویکرد دینامیک مولکولی پرداختند. اثر تغییر درصد کاتالیست پالادیوم بر بازده احتراق در جدول (۴) نشان داده شده است [33].

در جدول (۵) مروری بر پژوهش‌های اخیر بر کاتالیست پالادیوم و نکات مهم آن انجام شده است.

Impregnation/WI) که در آن مقدار محلول پیش‌ساز بیش از حجم منافذ پایه است و اشباع حجم منافذی (Pore Volume Impregnation/PVI) که در آن مقدار محلول پیش‌ساز برابر با حجم منافذ پایه استفاده می‌شود. روش دوم همچنین به عنوان تلقیح خشک (Dry or Incipient Wetness Impregnation/DI/TWI) شناخته می‌شود [21,20].

۱-۳ فلزات نجیب

کاتالیست‌های مبتنی بر فلز نجیب (Au و Rh, Pt, Pd) متشکل از جزء فعال فلز نجیب، پایه و مواد افزودنی به‌طور گسترده برای احتراق متان مورد بررسی قرار گرفته‌اند و از بین آن‌ها، کاتالیست‌های مبتنی بر پالادیوم و پلاتین به دلیل فعالیت بالا در دماهای پایین به صورت ویژه مورد توجه قرار گرفته‌اند [16].

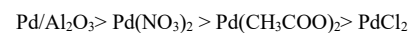
فلزات نجیب عموماً بر روی اکسیدهای فلزی مختلف (مانند Al_2O_3 , SiO_2 و Co_3O_4 , ZrO_2 , CeO_2) (مانند مسمومیت با گوگرد، تف‌جوشی (Sintering) و تجمع ذرات) لایه‌نشانی می‌شوند [23,22]. کاتالیست‌های فلزات نجیب عملکرد بهتری (مانند فعالیت کاتالیستی و انتخاب‌پذیری) در دماهای پایین نسبت به سایر کاتالیست‌های فلزی از خود نشان می‌دهند. برهم‌کنش بین ذرات فلز نجیب و پایه می‌تواند واکنش کاتالیستی را تسریع کند و فعالیت کاتالیستی را به دلیل تغییر در خواص سطحی (مانند ساختار هندسی و الکترون‌های سطحی) افزایش دهد [24].

۱-۱-۳ کاتالیست‌های مبتنی بر پالادیوم (Pd)

به‌طور کلی، کاتالیست‌های مبتنی بر پالادیوم به‌عنوان کارآمدترین کاتالیست برای اکسیداسیون متان در نظر گرفته می‌شوند و این واکنش کاتالیستی ارتباط نزدیکی با ساختار کاتالیست دارد [26,25]. هر دو فاز فعال Pd و PdO ممکن است در کاتالیست‌ها در طی احتراق متان وجود داشته باشند. با این حال، در مورد فعال‌ترین سایت‌ها برای اکسیداسیون متان اختلاف نظر وجود دارد. کاتالیست‌های مبتنی بر پالادیوم به دلیل تجزیه حرارتی ساختارهای فعال و مسمومیت با اجزای ناخالصی (مانند H_2O , SO_x) در فرایند احتراق متان، به‌آسانی غیرفعال می‌شوند [27].

سکیزاوا (Sekizawa) و همکاران در سال ۱۹۹۶ به بررسی اثر افزودنی‌های Ni و Co, Cr, Cu, Fe, Mn بر فعالیت کاتالیستی پالادیوم با پایه آلومینا پرداختند و بهترین ترکیب، $\text{Pd}/\text{mAl}_2\text{O}_3\text{-nNiO}$ با نسبت مولی ۳۶ (n/m) گزارش شد [22].

سیمپلیسیو (Simplicio) و همکاران در سال ۲۰۰۶ به بررسی احتراق متان بر روی کاتالیست‌های $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PdO}$ و اثر پیش‌سازهای مختلف پالادیوم پرداختند و توالی عملکرد کاتالیستی به صورت زیر گزارش کردند [28]:



پارک (Park) و همکاران در سال ۲۰۱۴ به بررسی تأثیر فاز کریستالی پایه Al_2O_3 در احتراق دما پایین متان با استفاده از کاتالیست $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ پرداختند. ایشان کاتالیست‌های اکسید پالادیوم (PdO) را با پایه‌های مختلف آلومینا ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\eta\text{-}, \kappa\text{-}, \delta\text{-}, \theta\text{-}$) ساخته و تأثیر فازهای کریستالی پایه‌ها، بر عملکرد کاتالیستی را بررسی کردند. در میان کاتالیست‌های مورد بررسی، کاتالیست $\text{PdO}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ بالاترین

جدول ۵ مروری بر پژوهش‌های اخیر بر کاتالیست پالادیوم

Table 5 Review of Recent Research on Palladium Catalysts.

No.	Author	Year	Topic	Key Findings	Ref.
1	Xie	2019	Effect of lanthanum (La) addition to Pd/zeolite catalysts on methane combustion performance.	The Pd/NaLa-ZSM-5 catalyst exhibited the best performance, lowering the complete methane conversion temperature to 320 °C—60 °C lower than that of Pd/Na-ZSM-5. This enhancement was attributed to improved Pd dispersion and chemical states influenced by La presence.	[34]
2	Yang	2020	Hydrothermally stable irreducible oxide-Non-reducible oxides prevented Pd oxidation under oxygen-rich conditions and maintained an optimal modified Pd/MgAl ₂ O ₄ catalyst for methane combustion.	Pd ²⁺ /Pd ⁰ ratio, enhancing both activity and stability. The catalyst exhibited remarkable resistance to hydrothermal aging at 750 °C under prolonged humid conditions.	[35]
3	Zhao	2020	Development of Pd-MgO-Al ₂ O ₃ /Al-fiber catalyst with resistance to steam poisoning.	The catalyst demonstrated a high turnover frequency (135 h ⁻¹ at 290 °C) and low activation energy (57 kJ mol ⁻¹), maintaining stable performance under 15% steam for 50 hours.	[36]
4	Ding	2020	Optimization of ceria-zirconia (CeZrO ₄) support-phase for improved Pd catalyst performance in methane combustion.	The Pd/κ-CZ catalyst outperformed Pd/t-CZ due to smaller PdOx particle size, higher PdO active site density, and enhanced oxygen mobility, facilitating redox cycling and improving catalytic activity.	[37]
5	Chen	2021	Effect of cobalt addition to low-loading Pd/BEA catalysts for enhanced methane oxidation.	Cobalt addition promoted the formation of more active PdO species compared to ionic Pd, significantly enhancing methane oxidation. The T ₅₀ % decreased from over 500 °C to 352 °C. At 250 °C, Pd(0.5)Co(1.0)/BEA exhibited a 77% higher reaction rate than Pd(1.0)/BEA.	[38]
6	Divins	2022	Influence of synthesis methods on properties of ceria-supported Pd catalysts for methane oxidation in dry and wet conditions.	Mechanochemically synthesized catalysts demonstrated better transformation of metallic Pd to strongly interacting oxidized species (PdO), leading to optimized PdO/Pd ratios, higher catalytic activity, and enhanced stability under wet conditions.	[39]
7	Li	2023	Investigation of Pd catalysts supported on mesoporous MgAl ₂ O ₄ and Al ₂ O ₃ for methane combustion.	The Pd/Al ₂ O ₃ catalyst achieved 90% methane conversion at 456 °C, 28 °C higher than its MgAl ₂ O ₄ -supported counterpart.	[31]
8	Shi	2023	Study of Pd/Al ₂ O ₃ catalysts with varying support particle sizes.	Reducing the alumina support particle size enhanced methane conversion efficiency.	[32]
9	Jiang	2023	Reversible structural transformation of sub-nanometer Pd species on ceria for improved methane oxidation.	At low temperatures, Pd atoms were activated by CO (even at room temperature in the presence of O ₂) into PdOx clusters, enhancing methane oxidation. At high temperatures, PdOx re-dispersed into Pd ₁ , ensuring hydrothermal stability and preventing agglomeration.	[26]
10	Sun	2023	Synthesis of Pd@silicalite-2 catalysts with encapsulated PdOx nanoparticles in silicalite-2	Encapsulated PdOx nanoparticles in silicalite-2 showed excellent catalytic activity and stability under harsh hydrothermal conditions (750 °C for 16 h). The hydrophobic zeolite prevented water accumulation, ensuring superior low-temperature performance and long-term durability.	[40]
11	Majumdar	2024	Effect of Mg addition on activity and stability of Pd-based catalysts in lean methane oxidation.	Mg addition improved the hydrothermal stability and catalytic activity of Pd/SSZ-13 and Pd/Al ₂ O ₃ , especially after severe aging, by forming reducible Pd/PdOx active sites and preventing sintering. The optimal effect occurred at a 1:1 Mg:Pd molar ratio.	[41]
12	Wang	2024	Fabrication of Ir-doped PdOx nanoparticles for efficient and durable methane abatement.	Ir doping modified the PdOx electronic structure, enhanced redox ability, and lowered C-H bond activation barriers. The PdIr _{0.5} /S-1 catalyst showed excellent low-temperature activity (T ₅₀ % = 276 °C) and long-term stability (100 h), outperforming Pd/Al ₂ O ₃ even after harsh hydrothermal aging (750 °C for 16 h).	[42]
13	Li	2024	Phase structure and surface property optimization of Pd/ZrO ₂ catalysts via silicon addition	Silicon addition enhanced the tetragonal ZrO ₂ phase, oxygen vacancies, and active Pd ²⁺ and oxygen species, improving catalytic activity, thermal stability, and water resistance. However, excessive silicon led to monoclinic phase formation and oxygen defect blockage.	[43]
14	Cai	2024	Role of oxygen vacancies and electron transfer in Ni-promoted Pd/5NiAlOx catalyst for low-temperature methane combustion.	Pd/5NiAlOx demonstrated higher catalytic activity than Pd/Al ₂ O ₃ due to increased oxygen vacancies and reduced electron transfer, reducing T ₅₀ % by over 100 °C. Water tolerance improved through reduced H ₂ O adsorption and enhanced OOH* formation.	[44]
15	Lin	2024	Influence of metal oxide phases (SnO ₂ , ZrO ₂ , Sn) on Pd catalyst performance in methane combustion.	Solid solutions of Sn _x Zr _{1-x} O ₂ exhibited superior activity due to enhanced oxygen vacancies and active Pd species compared to Pd/ZrO ₂ and Pd/SnO ₂ . However, sulfur deactivated Zr-containing catalysts, while Pd/SnO ₂ showed better sulfur resistance.	[45]

۳-۱-۳- کاتالیست‌های مبتنی بر طلا (Au)

در مقایسه با کاتالیست‌های مبتنی بر Pd یا Pt، کاتالیست‌های مبتنی بر Au علاقه کمتری به اکسیداسیون متان دارند که احتمالاً به دلیل نیاز به دمای بالا برای فعال کردن پیوندهای قوی C-H است [59]. طلا از لحاظ تاریخی به عنوان یک عنصر فلزی بی‌اثر شناخته می‌شد. با این حال، از زمان کشف فعالیت بالای ذرات طلا با اندازه‌های ۳-۵ نانومتر در اکسیداسیون CO در دماهای پایین، در ۲۰-۳۰ سال گذشته توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است. عملکرد کاتالیست طلا بسیار به موارد زیر بستگی دارد [4]:

- (۱) ماهیت پایه
 - (۲) مشخصه‌های طلا مانند حالت اکسیداسیون، اندازه و شکل ذرات طلا
 - (۳) روش‌های آماده‌سازی
- اولین مطالعات در مورد اثر پایه در اکسیداسیون متان با کاتالیست طلا، توسط واترز (Waters) در سال ۱۹۹۵ انجام شد. ایشان ترکیبات Au/CeO_x، Au/Fe₂O₃، Au/NiO، Au/Co₃O₄، Au/MnO_x با ۵ درصد مولی طلا برای احتراق متان بررسی کردند و توالی فعالیت کاتالیستی به صورت زیر گزارش کردند [60]:



۳-۱-۲- کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین (Pt)

فعالیت کاتالیستی پلاتین برای اکسیداسیون متان در شرایط رقیق کمتر از پالادیوم است. با این حال، کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین علاوه بر قیمت پایین‌تر، دارای مقاومت بیشتری در برابر مسمومیت در فرایند احتراق متان هستند [46-48]. کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین واکنش‌پذیری بالاتری در شرایط غنی متان دارند (نسبت مولی CH₄/O₂ < ۰/۴۲) [49]. در طی فرایند احتراق متان، پلاتین فلزی می‌تواند به PtO₂ تبدیل شود. با این وجود، برخلاف کاتالیست Pd، PtO₂ بسیار ناپایدار است و در دمای پایین‌تر (حدود ۴۰۰ درجه سلسیوس) تجزیه می‌شود و در نتیجه Pt⁰ فلزی، گونه فعال می‌شود. عملکرد کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین در احتراق متان به شدت تحت تأثیر ساختار مواد پلاتین از جمله اندازه ذرات، پراکندگی، مورفولوژی و حالت اکسیداسیون است [27].

پاخاروکوا (Pakharukova) و همکاران اشاره کردند که احتراق متان بر روی کاتالیست‌های Pt/γ-Al₂O₃ به شدت به حالت اکسیداسیون پلاتین بستگی دارد [50]. در جدول (۶) مروری بر پژوهش‌های اخیر کاتالیست پلاتین انجام شده است.

هاروتا (Haruta) و همکاران به بررسی کاتالیست طلا و پلاتین با پایه TiO_2 و با روش‌های آماده‌سازی بارش رسوبی (Deposition/Precipitation/DP)، تلفیح (IMP) و رسوب‌دهی نوری (Photodeposition/PD) پرداختند و بهترین روش آماده‌سازی به صورت $\text{DP} \gg \text{IMP} \sim \text{PD}$ گزارش شد [61].

۳-۱-۴- کاتالیست‌های مبتنی بر رودیم (Rh)

در کاربرد اکسایش جزئی متان، اریکسون (Eriksson) و همکاران نشان دادند که با افزایش بارگذاری رودیم، دمای فعال‌سازی واکنش نیز بالاتر می‌رود که این موضوع در مورد احتراق دما پایین مطلوب نیست [62]. مایون (Maione) و همکاران نشان دادند که استفاده از رودیم به تنهایی جایگزین مناسبی برای پالادیوم در احتراق متان نیست، اما استفاده از آن در کنار پالادیوم منجر به افزایش مقاومت حرارتی شده و غیرفعال‌شدن حرارتی را به تعویق می‌اندازد [63]. تیلور (Taylor) اشاره کرد که کاتالیست‌های رودیم در محیط‌های اکسیدکننده و در دمای بالا، تمایل به غیرفعال‌شدن دارند. این غیرفعال‌سازی به موارد زیر نسبت داده شده است [64]:

(الف) کاهش اکسیدهای رودیم

(ب) برهم‌کنش قوی گونه‌های رودیم با سطح Al_2O_3 .

(ج) تشکیل ترکیبات دوتایی بین اکسیدهای رودیم و آلومینا.

۳-۱-۵- کاتالیست‌های مبتنی بر ایریدیم (Ir)

در احتراق متان، کاتالیست‌های مبتنی بر Ir کمتر از کاتالیست‌های مبتنی بر Pd و Pt مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با این حال، نانومواد مبتنی بر Ir با پایه‌های مرسوم، ویژگی‌های ذاتی مقاومت به تف‌جوشی نشان می‌دهند که آن‌ها را از سایر فلزات نجیب متمایز می‌کنند [65].

گیتز (Gates) و همکاران با استفاده از محاسبات و خصوصیات STEM، نشان دادند که ادغام دو نانوخوشه Ir (تقریباً ۱ نانومتر) منجر به یک رفتار غیرادغامی می‌شود و نانوخوشه‌های Ir به طور موثری از یکدیگر

دور می‌شوند (Bounce off) و آن‌ها را در برابر تف‌جوشی مقاوم می‌کنند. علاوه بر این، در مقایسه با کاتالیست مبتنی بر Pd و Pt، کاتالیست‌های مبتنی بر Ir ممکن است مقاومت بهتری در برابر مسمومیت با گوگرد داشته باشند [67,66]. گزارش شده است در سطح Ir(۱۱۱)، گونه S اتمی تولید شده با اکسیژن سطحی واکنش نشان داده و به راحتی از سطح جدا می‌شود و در نتیجه باعث مقاومت بالا در برابر گوگرد می‌شود. علاوه بر این، هم مطالعات تجربی و هم مطالعات نظری نشان می‌دهند که کاتالیست‌های مبتنی بر Ir در اکسیداسیون متان در دمای پایین به طرز شگفت‌آوری کارآمد هستند [27]. لیانگ (liang) و همکاران گزارش کردند که شکستن پیوند C-H روی سطح $\text{IrO}_2(110)$ در مقایسه با PdO (۱۰۱)، به انرژی فعال‌سازی بسیار کمتری نیاز دارد. (۲۸/۵ kJ/mol در مقابل ۵۶ kJ/mol) [68].

۳-۱-۶- کاتالیست‌های ترکیبی

کاتالیست‌های دو فلزی Pd-Pt به دلیل هم‌افزایی بین پلاتین و پالادیوم، عملکرد بهتر و پایداری بالاتری نسبت به کاتالیست‌های تک‌فلزی در احتراق متان نشان داده‌اند [69,4]. همچنین، گزارش شده است که افزودن پلاتین به کاتالیست‌های پالادیوم باعث جلوگیری از رشد ذرات و در نتیجه تف‌جوشی کمتر می‌شود [70]. در جدول (۷) مروری جامع بر بر کاتالیست‌های ترکیبی Pd-Pt و پارامترهای مهم آن انجام شده است.

۳-۲- فلزات غیرنجیب

کاتالیست‌های فلزات غیر نجیب معمولاً به کاتالیست‌های اکسید فلزی مانند فلز واسطه، پروسکایت‌ها و هگزآ آلومینات‌ها اشاره دارند که به دلیل خواص اکسیداسیون و کاهش بالا، ظرفیت ذخیره اکسیژن و پایداری حرارتی بالا و هزینه پایین، جایگزین‌های عملی برای کاتالیست‌های فلزات نجیب در احتراق متان هستند [1].

جدول ۶ مروری بر پژوهش‌های اخیر بر کاتالیست پلاتین

Table 6 Review of Recent Research on Platinum Catalysts.

No.	Author	Year	Topic	Key Findings	Ref.
1	He	2020	Investigation of Pt/ γ - Al_2O_3 coating preparation in microreactors for methane combustion and adhesion-related factors.	Optimal adhesion was achieved using polyvinyl alcohol (PVA) as a binder, 20 wt% γ - Al_2O_3 with $\sim 3 \mu\text{m}$ particle size at pH = 3.5. Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst on FeCrAlloy substrates performed excellently. Methane conversion was more affected by reaction temperature than by flow rate.	[51]
2	Torralba	2021	Study of sulfur-resistant Pt/ZrO ₂ catalyst and the role of Pt ²⁺ -Pt ⁴⁺ and Pt ²⁺ -Zr ⁴⁺ dipoles.	The presence of Pt ²⁺ -Pt ⁴⁺ and Pt ²⁺ -Zr ⁴⁺ dipoles facilitated methane polarization and C-H bond activation. Sulfur poisoning occurred on Pt ²⁺ -Zr ⁴⁺ sites due to higher dipole potential, while Pt ²⁺ -Pt ⁴⁺ sites remained active for methane oxidation.	[52]
3	Corro	2021	Performance of Pt/Cr ₂ O ₃ , Pt/ZrO ₂ , and Pt/ γ -Al ₂ O ₃ /Pt/Cr ₂ O ₃ and Pt/ZrO ₂ in methane combustion; metal-support interaction effects.	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ /Pt/Cr ₂ O ₃ and Pt/ZrO ₂ exhibited superior activity due to Pt ²⁺ -Pt ⁴⁺ dipole sites that polarized methane molecules, weakening C-H bonds. Selecting appropriate semiconducting supports enabled control over dipole concentrations and catalytic activity.	[53]
4	Cen	2022	Role of sulfate groups on Pt/Al ₂ O ₃ in methane vs. propane combustion.	Sulfate (SO ₄ ²⁻) groups increased surface acidity but reduced surface-exposed Pt due to strong coordination. While propane combustion improved via C-C bond activation, methane combustion was inhibited due to the higher energy barrier of C-H bond cleavage.	[54]
5	Ma	2023	Partial oxidation of methane over lanthanide-doped Pt/CeO ₂ and structure-activity correlation.	Pt/CeLa showed the best performance due to low-valence Pt, high oxygen mobility, and superior oxygen storage capacity. La ³⁺ doping enhanced the redox ability of CeO ₂ , facilitating methane conversion (T _{50%} = 510 °C) with high selectivity.	[55]
6	Shao	2023	Effect of sulfate species on Pt/ZrOSO ₄ catalyst performance.	Pt/ZrOSO ₄ exhibited the best performance with dual sulfate species (SO ₄ ²⁻ and adsorbed SO ₃). SO ₄ ²⁻ stabilized reactive Pt ⁰ species, while Pt-(SO ₃) _d interactions formed quasi-stable Pt ⁺ , both contributing to enhanced methane oxidation turnover frequency (TOF).	[56]
7	Park	2024	Effect of nitric acid treatment (NA) on Pt/TiO ₂ performance in methane oxidation.	Controlled NA treatment (Pt:NA = 1:0.1-1:1) improved Pt dispersion, surface acidity, and catalytic activity. Excessive NA (>1:5) reduced performance due to aggregation.	[57]
8	Hu	2024	Influence of PtOx nanocrystal phase on activity and sulfur resistance over Pt/r-TiO ₂ vs. Pt/a-TiO ₂ .	Pt/r-TiO ₂ showed superior performance due to stable PtOx nanoparticles, high Pt ⁴⁺ content, and minimal SO ₂ adsorption energy. Maintained >93% methane conversion over 55 hours and >92% even with 200 ppm SO ₂ .	[48]
9	Xu	2024	Role of CeO ₂ interaction in Pt/3DOM LaFeO ₃ /Pt/CeO ₂ /3DOM catalysts for thermal stability and methane combustion.	LaFeO ₃ exhibited excellent thermal stability and activity due to Ce-O-Pt bonding. Higher calcination temperature enhanced Pt-CeO ₂ interaction, oxygen storage/mobility, and catalytic performance (T _{10%} = 362°C, T _{50%} = 433°C, T _{90%} = 502°C).	[47]
10	Rosales	2025	Pt/ZrO ₂ catalyst with low Pt ²⁺ loading for methane oxidation and SO ₂ , NO, H ₂ O resistance.	Stable Pt ²⁺ /Pt ⁴⁺ ratio maintained under harsh conditions enabled high activity and gas tolerance. Proposed mechanism involved synergistic roles of Pt ²⁺ in methane activation and Pt ⁴⁺ in oxygen activation, minimizing competitive adsorption and enhancing oxidation rate.	[58]

جدول ۷ مروری بر کاتالیست‌های ترکیبی Pd-Pt

Table 7 Review of Pd-Pt Bimetallic Catalysts.

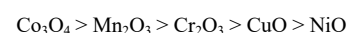
No.	Catalyst	Molar ratio	Weight percent	Test Conditions	T _{50%}	T _{90%}	T _{100%}	Support	Preparation Method	Drying	Calcination	Results	Ref.
1	Pd-Pt	0-2.5	Total noble metal content 2.5%	Cycle 1 Dry	450	553	625	Al ₂ O ₃	flame spray pyrolysis	250 °C at 10°C/min in N ₂ for 30 min	250 °C to 1050 °C rate of ±20 °C/min in air	The addition of small amounts of platinum (Pt mass fraction < 10%) enhanced the resistance of metal particles against sintering at high temperatures	[70]
		0.5-2			529.3	806	869						
		1-1.5			600	703	739.4						
		1.5-1			689.8	784.4	827.8						
2	Pd-Pt	0-2.5	Total noble metal content 2.5%	Cycle 2 Dry	460	630	900<	Al ₂ O ₃	flame spray pyrolysis	250 °C at 10°C/min in N ₂ for 30 min	250 °C to 1050 °C rate of ±20 °C/min in air	The addition of small amounts of platinum (Pt mass fraction < 10%) enhanced the resistance of metal particles against sintering at high temperatures	[70]
		0.5-2			479	835	900						
		1-1.5			583.3	855	900						
		1.5-1			743.5	835.2	876.6						
3	Pd-Pt	0-1.0	2.2	Dry feed	318.8	390.9	499.5	Al ₂ O ₃	Impregnation	overnight in air at 120 °C	calcined in air at 500 °C for 4 h	A positive effect of platinum on palladium properties was observed at Pt/Pd molar ratios less than 0.5	[71]
		0.07-0.93			311.8	386.8	499.5						
		0.35-0.65			315.8	410.8	499.5						
		0.45-0.55			339.7	458.5	548.2						
4	Pd-Pt	0.94-0.06	1.99	wet feed 10% H ₂ O	418.3	515.3	600<	Al ₂ O ₃	Impregnation	overnight in air at 120 °C	calcined in air at 500 °C for 4 h	A positive effect of platinum on palladium properties was observed at Pt/Pd molar ratios less than 0.5	[71]
		1.0-0			425.3	537.2	600<						
		0-1.0			420.2	481.8	551.4						
		0.07-0.93			398.3	446	551.4						
5	Pd-Pt	0.35-0.65	2.02	Dry feed	396.4	477.8	551.4	Al ₂ O ₃	Impregnation	overnight in air at 120 °C	calcined in air at 500 °C for 4 h	A positive effect of platinum on palladium properties was observed at Pt/Pd molar ratios less than 0.5	[71]
		0.5-0.5			398.3	512.6	600						
		0.96-0.04			469.9	590	600<						
		1.0-0			463.9	600<	-						
6	Pd-Pt	0-1	1.5-1	Dry feed	580	906	910<	Al ₂ O ₃	incipient wetness impregnation	300 °C for 4 h	1000 °C for 1h	Considering both stability and activity in the presence of water, Pd ₆₇ Pt ₃₃ and Pd ₅₀ Pt ₅₀ were reported as the optimal samples	[72]
		1-4			590	906	910<						
		1-2			900	910<	-						
		1-1			818	910<	-						
7	Pd-Pt	2-1	5.5-1.5	Dry feed	910<	-	-	Al ₂ O ₃	incipient wetness impregnation	300 °C for 4 h	1000 °C for 1h	Considering both stability and activity in the presence of water, Pd ₆₇ Pt ₃₃ and Pd ₅₀ Pt ₅₀ were reported as the optimal samples	[72]
		1-0			776.1	870.8	903						
		1-2			640.8	-	-						
		0-2.20			318.8	390.9	499.5						
8	Pd-Pt	0.07-0.93	2.12	Dry feed	311.8	386.8	499.5	Al ₂ O ₃	impregnation	-	-	In the presence of 10% H ₂ O in the feed gas, Pd _{69.93} Pt _{30.07} and Pd _{66.65} Pt _{33.35} exhibited superior catalytic activity compared to pure Pd catalysts	[73]
		0.35-0.65			315.8	410.8	499.5						
		0.45-0.55			339.7	458.5	548.2						
		0.94-0.06			418.3	515.3	600<						
9	Pd-Pt	1.92-0	1.92	Dry feed	425.3	537.2	600<	Al ₂ O ₃	impregnation	-	-	In the presence of 10% H ₂ O in the feed gas, Pd _{69.93} Pt _{30.07} and Pd _{66.65} Pt _{33.35} exhibited superior catalytic activity compared to pure Pd catalysts	[73]
		0-1.0			-	-	-						
		1.0-10			-	-	-						
		1-4			-	-	-						
10	Pd-Pt	1-1	0.56-2.50	Dry feed	-	-	-	Al ₂ O ₃	incipient wetness impregnation	110 °C for 2 h	600 °C for 10h	Catalytic activity followed the order: Pt/Pd = 0.10 > Pt/Pd = 0 > Pt/Pd = 0.25 > Pt/Pd = 1	[74]
		1-4			-	-	-						
		1-1			-	-	-						
		0-1			358.1	407.2	487.4						
11	Pd-Pt	2-3	0.5 wt% Pd	Dry feed	500<	500<	-	Al ₂ O ₃	-	overnight at 60 °C	700 °C for 30 s	Enhanced catalytic activity was observed at a Pt/Pd ratio of 1:4	[75]
		4-1			500<	-	-						
		1-0			500<	-	-						
		0-1			350	368	-						
12	Pd-Pt	1-8.52	-	-	338	351	-	mesoporous silica (KIT-6)	Impregnation	120 °C overnight	ramp of 1 °C/min from RT to 400 °C	The Pd _{2.41} Pt sample showed the best performance for methane combustion	[76]
		1-2.41			303	322	-						
		1-0.99			322	338	-						
		1-0.43			328	348	-						
13	Pd-Pt	1-0	4-2	-	372	506	-	La-modified Al ₂ O ₃	incipient wetness impregnation	120 °C for 10 h	650 °C for 10 h in air	Pd in its oxidized state exhibits high reactivity, while metallic Pt facilitates methane oxidation by lowering the activation barrier of Pd. The addition of small amounts of Pt is optimal, as oxygen transfer from Pd	[77]
		1-1			403.6	444.6	498.9						
		1-1			403.6	444.6	498.9						
		1-1			403.6	444.6	498.9						

PdO particles in Pd–Pt/Al₂O₃ not only act as the reactive phase for alkane combustion but also “trap” and anchor single Pt atoms, thereby reducing the number of isolated Pt species. Pd–Pt/Al₂O₃ showed higher activity for the oxidation of methane, ethane, and propane than Pt/Al₂O₃, and was more resistant to water and sulfur, making it a more suitable catalyst for light hydrocarbon combustion [85]

۳-۲-۱- فلزات واسطه

اکسیدهای فلزات واسطه از جمله آهن، کبالت، نیکل، مس و منگنز به دلیل فعالیت کاتالیستی بهینه در احتراق متان شناخته شده‌اند. دوپینگ این اکسیدهای فلزی می‌تواند عملکرد کاتالیستی را به‌طور قابل‌توجهی بخشد [86,16]. در جدول (۸) مروری بر کاتالیست‌های فلزات واسطه انجام شده است.

برخی از اکسید فلزات واسطه مانند Cr_2O_3 به دلیل تمایل کم به گازهای اسیدی، ذاتاً دارای مقاومت عالی در برابر گوگرد هستند. در احتراق کاتالیستی متان، Co_3O_4 به دلیل پایداری بالا، ظرفیت متغیر و عملکرد کاتالیستی عالی، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [88]. اوردونز (Ordóñez) و همکاران فعالیت کاتالیست‌های مختلف اکسید فلزات واسطه توده‌ای را در احتراق متان به ترتیب زیر گزارش دادند [101]:



اکسید فلزات واسطه‌ای مانند MnO_2 ، Fe_2O_3 ، Co_3O_4 ، فعالیت‌های کاتالیستی قابل‌مقایسه‌ای با کاتالیست‌های مبتنی بر فلزات نجیب در احتراق کاتالیستی متان نشان داده‌اند. باین‌حال، عملکرد این کاتالیست‌ها به‌طور قابل‌توجهی تحت‌تأثیر روش آماده‌سازی، نوع پایه، دوپینگ و شرایط آزمایشی (مانند وجود بخار آب و گوگرد) قرار می‌گیرد [94]. مواد مورد استفاده برای دوپینگ اکسید فلزات واسطه شامل عناصر فلزی و غیرفلزی هستند. عناصری مانند کلسیم (Ca) و منیزیم

جدول ۸ مروری بر کاتالیست‌های فلزات واسطه

Table 8 Overview of Transition Metal Catalysts.

Catalyst	Properties and Characteristics	Strengths	Weaknesses	Applications / Potential Use
Cobalt (Co)	- Positive catalytic effects confirmed by Rattan and Kumar through review of 51 Co-based catalyst synthesis methods [87]. - Co_3O_4 shows high performance due to weak Co-O bonding, oxygen vacancies, and unfilled 3D orbitals [88].	- Excellent low-temperature activity [89,90]. - Widely used in industrial applications.	- Poor resistance to water and sulfur poisoning [88]. - Complex oxide structures with diverse surface acid-base sites [88].	- Methane oxidation - Chemical sensors, magnetic materials, lithium-ion batteries, and solar cells [88].
Chromium (Cr)	- Co-Cr mixtures show synergistic catalytic activity at low temperatures. - Co_3Cr_2 (Co:Cr = 1:2) exhibits excellent performance [90].	- Enhanced activity through optimal Cr/Co ratio - Suitable for methane oxidation	- Poor resistance to water and sulfur [88].	- Methane oxidation
Cerium (Ce)	- Ce addition to Pt, Pd, or Rh enhances thermal stability and reduces CO emissions [91]. - Improves noble metal catalyst performance.	- Improves redox behavior and oxygen mobility [91]. - Increases catalyst lifetime and thermal resistance [91].	- Limited standalone catalytic activity.	- Additive to enhance noble metal catalysts.
Nickel (Ni)	- NiO offers excellent catalytic, thermal, and magnetic properties [92]. - Complete methane conversion rarely occurs below 400 °C [93].	- Good catalytic activity. - Broad usage in battery electrodes and magnetic devices.	- Requires higher temperatures for full methane conversion [93].	- Methane oxidation - Chemical sensors, batteries, magnetic devices [92].
Iron (Fe)	- $\alpha-Fe_2O_3$ (hematite) shows excellent stability below 500 °C [94]. - Iron oxides are abundant, low-cost, and non-toxic [88].	- High thermal stability. - Good low-temperature activity. - Widely used in industrial applications.	- Limited effectiveness for complete methane oxidation [88].	- Methane oxidation - Industrial processes like Fischer-Tropsch and water-gas shift reactions [88].
Copper (Cu)	- CuO is abundant and catalytically active, considered a cost-effective alternative to noble metals [95]. - Layered Cu catalysts show high activity. - Sr addition to Cu/ZrO₂ improves performance [88].	- High catalytic activity at elevated temperatures [96,97].	- Deactivation due to carbon deposition or sintering at high-temperatures [97].	- Methane oxidation
Manganese (Mn)	- MnO₂ nanocubes exhibit excellent methane conversion and thermal stability [98]. - Manganese increases activation energy, enhancing activity at high temperatures [99]. - Acts as a sacrificial component, improving sulfur resistance [100].	- High-temperature activity [99]. - Sulfur resistance [100].	- High activation energy limits performance at low-temperatures.	- Methane oxidation

(Mg) اغلب به‌عنوان ارتقاءدهنده استفاده می‌شوند، درحالی‌که سریم و منگنز (Mg) برای ایجاد جای‌خالی اکسیژن استفاده می‌شوند [102,93]. بهبود عملکرد کاتالیستی در کاتالیست‌های اکسید فلزات واسطه، نیازمند درک دقیقی از ساختارهای سایت‌های فعال و مکانیزم‌های واکنش مرتبط است. باین‌حال، این موضوع به دلایل زیر همچنان در مرحله کنونی بحث‌برانگیز است [88]:

- (۱) پیچیدگی ساختاری بالای خود اکسیدها، شامل انواع سایت‌های اسیدی و بازی سطحی
- (۲) رقابت بین اکسیژن شبکه و اکسیژن مولکولی به‌عنوان منابع اکسیدکننده
- (۳) رفتارهای تبادل اکسیژن در فصل مشترک گاز - جامد
- (۴) گونه‌های مختلف اکسیژن جذب‌شده

۳-۲-۲- پروسکایت

نمونه اولیه پروسکایت یک ماده معدنی با ترکیب $CaTiO_3$ است که اولین‌بار در دهه ۱۸۳۰ توسط زمین‌شناس گوستاو رز (Gustav Rose) توصیف شد که آن را به‌افتخار کانی‌شناس روسی کنت لو آلکسیوچ فون پروسکی (Count Lev Aleksevich von Perovski) پروسکایت نام‌گذاری کرد. اگرچه چندین ساختار مختلف برای پروسکایت‌ها پیشنهاد شده است، یک اکسید پروسکایت ایده‌آل دارای ساختار کریستالی مکعبی از نوع ABO_3 است [103].

بنابراین، این کاتالیست‌ها به‌عنوان گزینه‌های رقابتی برای جایگزینی فلزات نجیب مورد استفاده قرار می‌گیرند [4].

به دلیل سطح ویژه پایین پروسکایت‌های تهیه‌شده با روش‌های مرسوم، بارگذاری و توزیع یکنواخت فلزات گران‌بها روی آن‌ها چالش‌برانگیز است. مواد مزومتخلخل سه‌بعدی مرتب‌شده (Three-dimensional ordered macroporous /3DOM) با ساختار لانه‌زنبوری، دارای ساختار تناوبی و اندازه منافذ یکنواخت است. در مقایسه با مواد آمورف، این ماده دارای سطح ویژه بزرگ‌تری است که امکان بارگذاری یکنواخت فلز گران‌بها را فراهم می‌کند. این ویژگی باعث می‌شود کاتالیست می‌تواند به‌طور کامل با واکنش‌گاز - جامد در راکتور در تماس باشد و سایت‌های واکنش بیشتری ارائه دهد [47].

وی (Wei) و همکاران نشان دادند که پایه LaFeO_3 با ساختار 3DOM قادر به پراکندگی و بارگذاری بهتر فلزات گران‌بها است و فعالیت کاتالیستی و پایداری بالاتری را برای اکسیداسیون دوده (Soot) از خود نشان می‌دهد [104].

شی (Xie) و همکاران مشاهده کردند که پروسکایت‌های 3DOM عملکرد اکسیداسیون کاتالیستی در اکسیداسیون CO و ترکیبات آلی فرار (VOC) داشت. ایشان نانوکاتالیست $3\text{DOMCo}_3\text{O}_4$ را تهیه کرده و طلا را روی آن بارگذاری کردند. $6.5\text{Au}/3\text{DOMCo}_3\text{O}_4$ فعالیت کاتالیستی بالایی برای اکسیداسیون CO و تولوئن از خود نشان داد [105].

ژائو (Zhao) و همکاران گزارش کردند که LaFeO_3 با ساختار 3DOM در مقایسه با LaFeO_3 بدون ساختار ثابت (Fixed structure) (تهیه شده با روش‌های مرسوم)، فعالیت کاتالیستی و پایداری بالاتری در اکسیداسیون جزئی متان دارد [106].

یکی از چالش‌های اصلی در مورد احتراق کاتالیستی گاز طبیعی، حضور ترکیبات گوگردی است که به‌عنوان ادورایزر (Odoriser) در شبکه توزیع اضافه می‌شوند و منجر به مسمومیت کاتالیست می‌شود [4]. پس از جذب SO_2 ، گونه‌های سطحی ناپایدار تشکیل می‌شوند که به‌سرعت با اکسیژن فعال واکنش داده و بسته به دما و ترکیب کاتالیست، سولفات‌ها، سولفیدها یا سولفیدها را تشکیل می‌دهند. مهاجرت این گونه‌ها از سطح به توده کاتالیست نیز مشاهده شده است [107]. اکسید لانتانیم به دلیل خاصیت بازی، مستعد تعامل با SO_2 و سولفات مربوطه است، اما در مورد LaCoO_3 اصلاح‌شده با SO_2 ، شواهدی از تشکیل سولفات کبالت مشاهده نشد [108,109].

بوکنا (Buchneva) و همکاران اثر دوپینگ LaCoO_3 و LaMnO_3 با یون‌های نقره (Ag) را بررسی کردند که یا به‌صورت جزئی در شبکه وارد شده یا پس از سنتز بارگذاری شده‌اند. نقره با افزایش غلظت یون‌های اسیدی Mn^{4+} و تضعیف جذب SO_2 روی کاتالیست، مقاوم‌تر برابر مسمومیت با گوگرد را بهبود بخشید [110,111].

۳-۲-۳- هگزآ آلومینات

هگزآ آلومینات‌ها خانواده‌ای از ترکیبات آلومینات شش‌ضلعی با ساختار لایه‌ای متمایز هستند که از بلوک‌های اسپینل طبقه‌دار (stacked spinel)، متشکل از یون‌های اکسید ساختار فشرده (closed packed) و سطوح آینه‌ای (mirror plane)، تشکیل شده است. فرمول کلی این ترکیبات به‌صورت $\text{AB}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ بیان می‌شود که در آن A

یکی از شرایط به‌دست‌آوردن ساختار پروسکایت این است که خنثی بودن الکتریکی باید حفظ شود. کاتیون در سایت A ممکن است تک، دو یا سه‌ظرفیتی باشد، درحالی‌که در سایت B ممکن است سه‌ظرفیتی، چهارظرفیتی یا پنج‌ظرفیتی باشد. فعالیت کاتالیستی چنین پروسکایت‌های اکسید مخلوط را می‌توان با جایگزینی جزئی کاتیون‌ها در سایت‌های A و/یا B بهبود بخشید. علاوه بر این، کاتیون‌های B-site ممکن است تا حدی کاهش یابد تا گونه‌های فلزی ریز پراکنده‌ای را تشکیل دهند که روی اکسید کاتیون A-site نشانده می‌شوند که این مواد را به پیش‌سازهای کاتالیستی ایده‌آل برای طیف وسیعی از واکنش‌های شامل فلزات به‌عنوان سایت‌های فعال تبدیل می‌کند [103].

در اکسیدهای پروسکایت جایگزین‌نشده (Unsubstituted) (ABO_3)، فعالیت احتراق عمدتاً به اکسیدهای جزء B بستگی دارد. منگنز، کبالت، آهن در سایت B این اکسیدها به دلیل فعالیت‌های کاتالیستی بالای خود، موضوع مطالعات گسترده‌ای بوده است، درحالی‌که لانتانیم (La) معمولاً پراستندترین کاتیون در سایت A بوده است. به‌طورکلی، جایگزینی جزئی (Partial Substitution) یون‌های فلزی در شبکه پروسکایت یکی از ابزارهای کلیدی برای تنظیم فعالیت کاتالیستی محسوب می‌شود. نکته قابل توجه این است که درجه جایگزینی جزئی نقش مهمی در تعیین فعالیت کاتالیستی این پروسکایت‌ها ایفا می‌کند. مطالعات متعددی نشان داده‌اند که دوپینگ یا جایگزینی جزئی در سطوح بهینه، اثر مطلوبی بر فعالیت احتراق دارد. تحقیقات روی اکسیدهای پروسکایت دوپ‌شده، بر دو محور اصلی متمرکز است [4]:

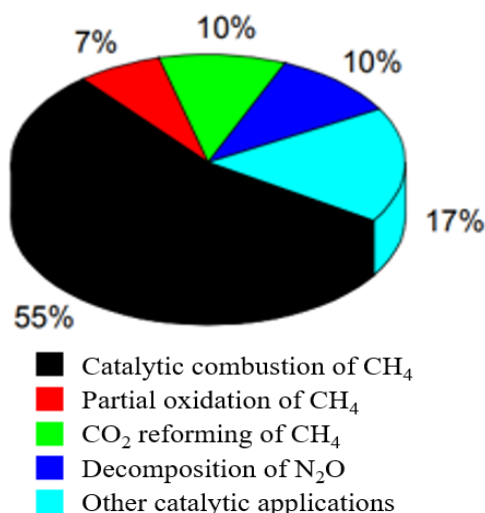
- جایگزینی کاتالیست‌های مبتنی بر فلزات نجیب با اکسیدهای پروسکایت.

- دوپینگ اکسیدهای پروسکایت با یون‌های غیر نجیب فلزات (با ظرفیت‌های مختلف).

اکسیدهای پروسکایت را می‌توان با تغییر یون فلزی در سایت A، سایت B یا هر دو برای طراحی خانواده گسترده‌ای از کاتالیست‌ها به‌کار برد. در واقع، فعالیت کاتالیستی یک پروسکایت را می‌توان با قرار دادن یون‌های فلز واسطه مناسب اصلاح کرد. جایگزینی جزئی در سایت A با کاتیون فلزی دیگر (دوپینگ) می‌تواند از طریق تثبیت حالت‌های اکسیداسیون غیرمعمول کاتیون B و ایجاد هم‌زمان نقص‌های ساختاری ناشی از این جایگزینی، بر شدت فعالیت کاتالیستی تأثیر بگذارد. این عیوب ساختاری به بخشی از فعالیت کاتالیستی کمک می‌کنند، بلکه به دلیل غیراستوکیومتری ایجادشده توسط جایگزینی، در تحرک اکسیژن در شبکه بلوری جامد نیز نقش دارند [102].

در مقایسه با اکسیدهای فلزات واسطه، کاتالیست‌های پروسکایتی ترکیب انعطاف‌پذیر، گونه‌های اکسیژن فراوان، پایداری حرارتی و گرمایی بالاتر را نشان می‌دهند. اگرچه کاتالیست‌های پروسکایتی معمولاً در مقایسه با کاتالیست‌های مبتنی بر فلزات نجیب فعالیت کمتری دارند، اما توانایی ایجاد جای‌خالی اکسیژن و افزایش تحرک اکسیژن را دارند که بهبود واکنش‌های کاتالیستی کمک می‌کند.

فلزات واسطه، کاتالیست‌های هگزا آلومینات خواص ردوکس و پایداری حرارتی بهتری در دماهای بالا از خود نشان می‌دهند [16]. برای دستیابی به راندمان بالای تبدیل انرژی و کاهش انتشار آلاینده‌های هوا، کاتالیستی با فعالیت اشتعال بالا و مقاومت بالا در برابر تفجوشی ضروری است. آرای (Arai) و همکاران فعالیت کاتالیست‌های $BaAl_{11}O_{19}$ ($M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) در احتراق متان مورد بررسی کردند و دریافتند که تمام هگزا آلومینات‌های جایگزین‌شده با فلز، فعالیت بیشتری نسبت به کاتالیست جایگزین‌نشده $BaAl_{12}O_{19}$ دارند. در میان این کاتالیست‌ها، هگزا آلومینات‌های جایگزین‌شده با منگنز با $T_{10\%}$ برابر با ۵۴۰ درجه سلسیوس و $T_{90\%}$ برابر با ۷۴۰ درجه سلسیوس، فعال‌ترین بودند [117]. خلاصه‌ای از کاربردهای کاتالیستی هگزا آلومینات توسط تیان (Tian) به صورت شکل (۷) ارائه شده است [114].



شکل ۷ خلاصه‌ای از کاربردهای کاتالیستی هگزا آلومینات [114].
Fig. 7 Summary of the Catalytic Applications of Hexaaluminate [114].

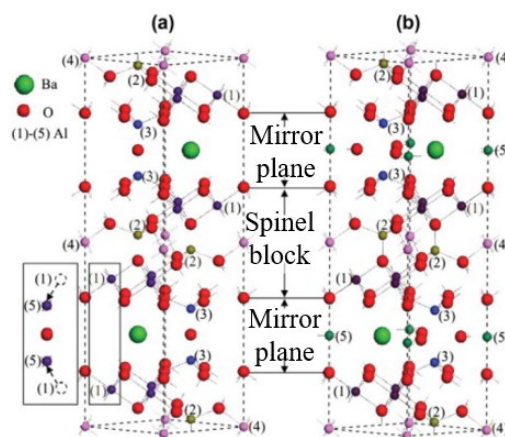
۴- مکانیزم‌های واکنش‌های کاتالیستی متان

اشکال مختلف مکانیزم‌های فعال‌سازی پیوندهای C-H و O-O بدون شک منجر به یک شبکه واکنش پیچیده برای سیستم‌های احتراق کاتالیستی متان می‌شود. با توجه به نقش و مشارکت گونه‌های مختلف اکسیژن، مکانیزم‌های واکنش پیشنهادی احتراق کاتالیستی متان در حال حاضر شامل چهار مکانیزم زیر است (شکل (۸)) [88]:

- ۱- مکانیزم لانگمویر - هینشلوود (Langmuir-Hinshelwood / L-H) که در آن هر دو واکنش‌دهنده (متان و اکسیژن) باید بر روی سطح کاتالیست جذب شوند تا واکنش انجام شود.
- ۲- مکانیزم الی - رایدل (Eley-Rideal / E-R) که در آن یک واکنش‌دهنده (مانند متان) مستقیماً با گونه‌های اکسیژن جذب‌شده بر سطح کاتالیست واکنش می‌دهد.
- ۳- مکانیزم (Mars van Krevelen / MvK) که در آن متان با اکسیژن شبکه کاتالیست واکنش داده و محصولات تشکیل

معمولاً یک کاتیون بزرگ با ظرفیت یک، دو یا سه (مانند Ba, Na و La) و B نماینده فلز واسطه (مانند Fe, Mn, Co, Cu, Ni) یا یون‌های فلزات نجیب (مانند Ir, Ru, Pd, Rh) است. این جزء B می‌تواند به صورت جزئی یا کامل جایگزین سایت‌های بلورنگاری Al (Crystallography) شود [112-114] (شکل (۶)). اعداد داخل پرانتز در شکل به سایت‌های مختلف Al اشاره دارد که به شرح زیر است [112]:

$Al(1)$: سایت هشت‌وجهی، $Al(2)$: سایت چهاروجهی، $Al(3)$ در β - Al_2O_3 : سایت چهاروجهی، $Al(3)$ در MP: سایت هشت‌وجهی، $Al(4)$: سایت هشت‌وجهی، $Al(5)$ در β - Al_2O_3 : سایت چهاروجهی، $Al(5)$ در MP: سایت دو هرمی مثلثی.



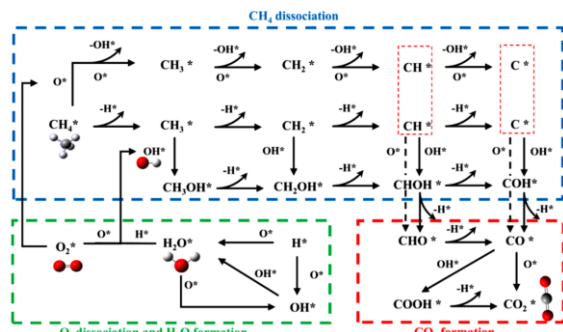
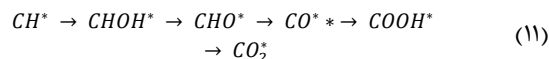
شکل ۶ ساختار Ba-hexaaluminate: (الف) β - Al_2O_3 و (ب) MP [112].
Fig. 6 Structure of Ba-hexaaluminate: (a) β - Al_2O_3 and (b) MP [112]

ساختار کریستالی هگزا آلومینات‌ها با ترکیب $LaAl_{12}O_{19}$ در اوایل سال ۱۹۵۸ به عنوان شش‌ضلعی شناسایی شد [114]. اولین مطالعات کاتالیستی روی هگزا آلومینات‌ها در سال ۱۹۸۷ توسط ماچیدا (Machida) و همکاران منتشر شد. آن‌ها اثر افزودنی‌هایی مانند BaO, SrO و CaO را بر روی مساحت سطح اکسیدهای پایه (ZrO_2 , Al_2O_3) برای احتراق کاتالیستی متان بررسی کردند. نتایج نشان داد که ترکیب $(BaO)_{0.14}(Al_2O_3)_{0.86}$ با تشکیل هگزا آلومینات باریوم ($Ba_{0.6}Al_2O_3$)، بالاترین سطح ویژه (۲۰ مترمربع بر گرم) را در دمای بالای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس حفظ می‌کند [115].

هنگامی که اکسید کبالت بر روی هگزا آلومینات باریوم نشانده شد، بالاترین فعالیت برای احتراق کاتالیستی متان حاصل شد. هگزا آلومینات‌ها به دلیل پایداری حرارتی استثنایی و قابلیت تطبیق‌پذیری با عناصر جایگزین و دوپینگ، به عنوان امیدوارکننده‌ترین مواد کاتالیستی برای کاربردهای دما بالا، از جمله احتراق کاتالیستی، اکسیداسیون جزئی کاتالیستی، اصلاح CO_2 ، کاهش N_2O و تجزیه N_2O به عنوان پیشران، شناخته می‌شوند. این ویژگی‌ها امکان تنظیم خواص کاتالیست برای کاربردهای خاص را فراهم می‌کند [114]. سطح ویژه هگزا آلومینات‌ها پس از کلسینه‌شدن در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت چند ساعت حدود ۲۰ مترمربع بر گرم است و حتی در دمای ۱۶۰۰ درجه سلسیوس تا ۱۰ مترمربع بر گرم حفظ می‌شود که نشان‌دهنده مقاومت عالی در برابر است [116]. در مقایسه با اکسیدهای

یورگنسن (Jørgensen) و همکاران با مدل‌سازی میکروسینتیکی قانون اول (First-Principles) دریافتند که اتم‌های H به صورت مرحله‌ای از CH_4 حذف می‌شوند تا گونه‌های C^* روی سطح Pd باقی بمانند. گونه‌های C^* سپس با گونه‌های OH^* واکنش نشان داده و COH^* را تشکیل می‌دهند. این گونه (COH^*) توسط گونه‌های O به OCO^* اکسید می‌شوند. دماهای پایین‌تر از ۸۰۰ درجه سلسیوس، OCO^* مستقیماً دهیدراته شده و CO_2 و H^* تولید می‌کند، درحالی‌که در دمای بالای ۸۰۰ درجه سلسیوس، OCO^* به CO^* و OH^* تجزیه می‌شود و سپس به H_2O و CO_2 اکسید می‌گردد [120].

در خوشه‌های Pt_{13} ، مشاهده شد که متان جذب‌شده به گونه‌های CH^* دهیدراته شده و در شرایط خشک، از طریق مسیر معادله (۱۱) به CO_2 تبدیل می‌شوند (شکل (۹)) [121].



شکل ۹ مسیر واکنش امکان‌پذیر در احتراق کاتالیستی متان بر روی یک خوشه Pt_{13} [121].

Fig. 9 Possible Reaction Pathway in the Catalytic Combustion of Methane on a Pt13 Cluster [121].

در حضور آب، مسیر واکنش تشکیل CO به شرح زیر است [3]:



۲-۴- مکانیزم الی - رایدل

در مکانیزم E-R، متان گازی به طور مستقیم با گونه‌های اکسیژن جذب‌شده واکنش می‌دهد و به دنبال آن محصولات (H_2O و CO_2) از سطح کاتالیست دفع می‌شود [123,122]. این فرایند به صورت زیر قابل بیان است [3]:



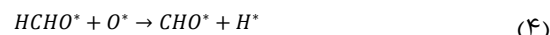
می‌شوند، در حالی که اکسیژن شبکه مصرف‌شده توسط اکسیژن گازی جایگزین می‌شود.

۴- مکانیزم ترکیبی (Mixed Mechanism, Two Term)

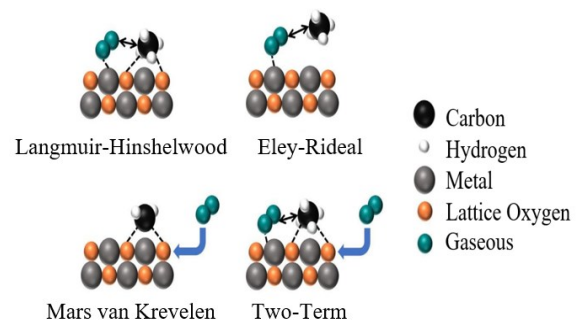
که به صورت مشترک توسط مکانیزم‌های L-H (Mechanism) و MvK (MvK) کنترل می‌شود و نشان‌دهنده مشارکت همزمان اکسیژن جذب سطحی و اکسیژن شبکه در فرآیند واکنش است.

۴-۱- مکانیزم لانگمویر - هینشلوود

در مکانیزم L-H، متان و اکسیژن ابتدا روی سطح کاتالیست جذب می‌شود [119,118]. متان ممکن است به صورت تجزیه‌ای (Dissociative) یا غیر تجزیه‌ای جذب شود، به میزان‌های مختلف دهیدراته (Dehydrate) شود و بسته به نوع کاتالیست مورد استفاده، واسطه‌های متفاوتی را تشکیل دهد. سپس، متان و گونه‌های اکسیژن جذب‌شده با یکدیگر واکنش داده و کربن دی‌اکسید و آب تولید می‌کنند. هنگامی که متان جذب‌شده مستقیماً با گونه‌های اکسیژن واکنش می‌دهد، فرایند را می‌توان در مراحل زیر شرح داد [3]:



در این مکانیزم، X^* نشان‌دهنده سایت‌های جذب فعال و X^* نشان‌دهنده گونه‌های X جذب‌شده در سایت‌های فعال است. در برخی شرایط، متان جذب‌شده به تدریج دهیدراته شده و به گونه‌های CH_3^* ، CH_2^* ، CH^* و C^* تبدیل می‌شود، سپس با گونه‌های اکسیژن جذب‌شده واکنش می‌دهد. هم میزان دهیدراته‌شدن و هم نوع واسطه‌های تشکیل‌شده تحت تأثیر دما و اتمسفر واکنشی قرار دارند [3].



شکل ۸ دیاگرام مکانیزم واکنش احتراق کاتالیستی متان [88].

Fig. 8 Diagram of the Catalytic Combustion Reaction Mechanism of Methane [88].

و همکاران نشان دادند که مکانیزم واکنش در کاتالیست Pt/Al_2O_3 با افزایش دما و کاهش جذب اکسیژن، از مکانیزم لانگمیر-هینشلوود (L-H) به مکانیزم الی-رایدل (E-R) تغییر می‌کند [130]. زاسادا (Zasada) و همکاران نیز نشان دادند که تغییر مکانیزم واکنش روی Co_3O_4 با تغییر دمای واکنش، از L-H به MvK تبدیل می‌شود [131].

اکسیژن گازی در سایت‌های فعال فلزی جذب شده و سپس به گونه‌های اکسیژن فعال سطحی تجزیه می‌شود. این گونه‌ها همراه با گونه‌های اکسیژن شبکه که از توده کاتالیست به سطح مهاجرت می‌کند، متان را اکسید می‌کنند. جای خالی اکسیژن شبکه با اکسیژن گازی پر می‌شود، این فرایند منجر به توضیح مناسب‌تری برای مکانیزم‌های واکنش در احتراق کاتالیستی متان در اکسید فلزات واسطه ارائه می‌دهد [132]. مکانیزم احتراق کاتالیستی متان همچنین ممکن است با دوپینگ یا جایگزینی سایر یون‌های فلزات واسطه با مقادیر مختلف در اکسیدهای فلزات واسطه، به‌طور قابل‌توجهی تغییر کند. این مکانیزم‌ها همچنین به شدت تحت تأثیر دمای واکنش قرار می‌گیرند [88].

۵- کاربردهای صنعتی احتراق کاتالیستی متان

۵-۱- خودروهای گازسوز (Natural gas vehicles)

با کمبود روزافزون منابع جهانی نفت و افزایش قیمت آن، خودروهای گازسوز (NGV) به عنوان جایگزینی برای خودروهای بنزینی و دیزلی مطرح شده‌اند. این خودروها به دلیل مزایای متعددی همچون قیمت پایین‌تر، اثرات زیست‌محیطی کمتر و سازگاری بالا با محیط‌زیست، به سرعت و به‌طور گسترده در بازار خودروهای سواری و تجاری مورد توجه و تبلیغ قرار گرفته‌اند. در پایان نوامبر ۲۰۱۸، تعداد خودروهای گازسوز از ۲۶ میلیون فراتر رفت که این رقم تنها کمتر از تعداد خودروهای بنزینی و دیزلی بود. پیش‌بینی شده است که وسایل نقلیه گاز طبیعی در سال ۲۰۴۰ حدود ۷ درصد از بازار جهانی خودروهای تجاری را به خود اختصاص دهند که این آمار تنها پس از سهم خودروهای الکتریکی قرار خواهد گرفت. در میان تمام کشورها، چین با بیش از ۶ میلیون وسیله نقلیه گازسوز و ۸۴۰۰ ایستگاه سوخت‌رسانی گاز طبیعی در سال ۲۰۱۸ به بزرگترین بازار جهانی برای خودروهای گازسوز تبدیل شد (شکل (۱۱)) [133]. وضعیت بازار جهانی خودروهای گازسوز در شکل (۱۲) نمایش داده شده است.

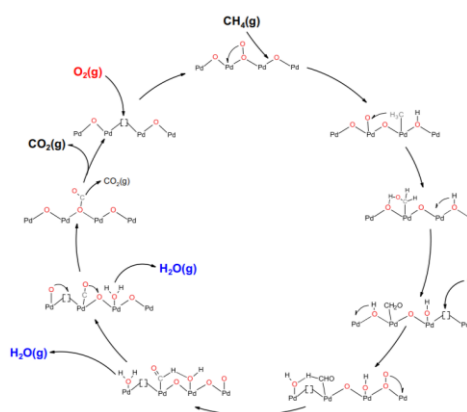
اگرچه خودروهای گازسوز رشد قابل‌توجهی در سطح جهانی داشته‌اند، درک دقیقی از میزان انتشار گازهای گلخانه‌ای در شرایط واقعی این خودروها وجود ندارد. بر اساس مطالعات پیشین، انتشار گازهای گلخانه‌ای توسط خودروهای گازسوز مجهز به کاتالیست‌های سه‌طرفه (Three-way catalysts/TWCs) ممکن است از حدود مجاز انتشار فراتر رود، به‌ویژه در مورد ترکیب هیدروکربنی (HC) و اکسیدهای نیتروژن (NO_x) (جدول (۹)). با توجه به اینکه فناوری‌های کنترل آلودگی متداول برای خودروهای گازسوز به‌سختی قادر به رفع محدودیت‌های انتشار هستند، آلودگی اگرچه این خودروها باید با دقت بیشتری موردتوجه قرار گیرد. علاوه بر این، محدودیت‌های انتشار تعیین‌شده برای خودروهای گازسوز، هم در کشورهای در حال توسعه و هم کشورهای توسعه‌یافته سخت‌گیرانه‌تر شده است (جدول (۱۰)) [133].



در این مکانیزم، * نشان‌دهنده سایت‌های فعال خالی و X^* نشان‌دهنده گونه‌های X جذب‌شده روی سطح کاتالیست است [3].

۴-۳- مکانیزم مارس ون کروئل

در مکانیزم MvK، متان ابتدا روی سطح کاتالیست جذب می‌شود و سپس با اکسیژن شبکه واکنش داده و CO_2 و H_2O تولید می‌کند. اکسیژن شبکه مصرف‌شده توسط اکسیژن گازی موجود در گاز تغذیه بازسازی می‌شوند. مشابه مکانیزم L-H، متان جذب‌شده می‌تواند به واسطه‌های مختلفی تبدیل شود [124-126].



شکل ۱۰ مسیر واکنش در مکانیزم Mars-van Krevelen، اکسیداسیون متان در حضور پالادیوم [127].

Fig. 10 Reaction Pathway in the Mars-van Krevelen Mechanism for the Oxidation of Methane in the Presence of Palladium [127].

استوتز (Stotz) و همکاران پیشنهاد کردند که بر روی سطح PdO، مطابق شکل (۱۰)، متان جذب تجزیه‌ای را تجربه کرده و به CH_3^* و H^* تبدیل می‌شود. سپس CH_3^* با اکسیژن شبکه واکنش داده و به‌ترتیب CO_2^* ، CHO^* ، CH_2O^* و در نهایت CO_2 را تشکیل می‌دهد [127]. برای اتم‌های هیدروژن به‌طور کامل توسط اکسیژن شبکه از متان جذب‌شده ربایش می‌شوند تا زمانی که تنها گونه‌ی C^* باقی بماند [125].

۴-۴- ترکیبی

مکانیزم‌های احتراق کاتالیستی متان پیچیده‌اند و می‌توانند با شرایط واکنش، مانند دما و فشار جزئی اکسیژن، تغییر کنند [3]. به‌دلیل پیچیدگی احتراق کاتالیستی متان، مواردی وجود دارد که توصیف فرایند واکنش روی کاتالیست با یک مکانیزم واحد چالش‌برانگیز است. این امر منجر به پیشنهاد مکانیزم ترکیبی شده است به‌طوری‌که اکسیژن جذب سطحی و اکسیژن شبکه به‌طور همزمان در واکنش شرکت می‌کنند [128].

لاداووس (Ladavos) و همکاران نشان دادند که در کاتالیست $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.50$) در احتراق کاتالیستی متان در دماهای زیر ۶۲۰ درجه سلسیوس از طریق مکانیزم لانگمیر-هینشلوود (L-H) و در دماهای بالای ۶۲۰ درجه سلسیوس از طریق مکانیزم مارس ون کروئل (MvK) عمل می‌کند [129]. تریم (Trimm)

Pd برای خودروهای گازسوز پرداختند. نتایج نشان داد که دمای کلسیناسیون برای دستیابی به ساختار پروسکایت، عامل تعیین‌کننده در برهم‌کنش بین Pd و LaMnO_3 است. کاتالیست‌های تهیه‌شده به روش سل-ژل، به دلیل تقویت برهم‌کنش فلز-پایه پس از پیرسازی، عملکرد بهتری در تبدیل متان از خود نشان دادند [138].

لیو (Liu) و همکاران به بررسی ارتقاء کاتالیست‌های سه‌طرفه برای کنترل انتشار آلاینده‌های خودروهای گازسوز پرداختند. با توجه به قیمت بالای کاتالیست‌های Pd-Rh فعلی، توسعه کاتالیست‌های تنها بر پایه پلاتین (Pt) به‌عنوان جایگزین اهمیت زیادی دارد. نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد که استفاده از کاتالیست Pt با پایه سریا و اعمال عملیات حرارتی مناسب می‌تواند به‌عنوان راهکاری مؤثر برای توسعه این مبدل‌های کاتالیستی معرفی شود [139].

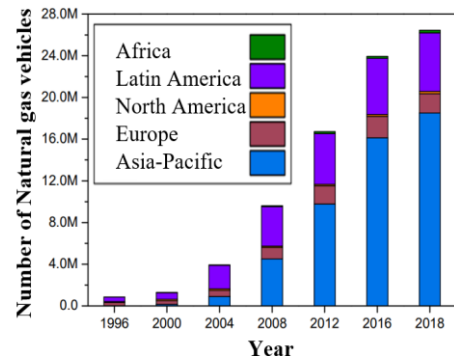
پاپاواسیلیو (Papavasiliou) و همکاران به بررسی ارتقاء سطحی و ساختاری TWC‌های تک فلزی پلاتین پرداختند. ایشان نشان دادند کاتالیست‌های تک‌فلزی پلاتین با بارگذاری کم (۰/۵ درصد وزنی) و ارتقادهنده‌های ساختاری و سطحی، عملکرد عالی و دوام حرارتی بالایی داشته و حتی پس از پیرسازی در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس، کارایی بهتری نسبت به کاتالیست‌های تجاری دوفلزی با بارگذاری بالاتر فلز گرانبها داشتند [140].

کنوار (Kunwar) و همکاران گزارش کردند در شرایط اکسیداسیون دمای بالا، پلاتین با اکسیژن واکنش داده و PtO_2 فاز تشکیل می‌شود که به دنبال مهاجرت و تجمع آن، ذرات بزرگ‌تری از پلاتین تشکیل شده و منجر به غیرفعال‌شدن کاتالیست می‌گردد. پایه‌هایی مانند سریا که یون‌های پلاتین را به دام می‌اندازند، از این فرایند جلوگیری می‌کنند، در حالی که آلومینا و MgAl_2O_4 به دلیل عدم توانایی در به دام انداختن یون‌ها، تشکیل ذرات بزرگ غیرعادی را تسهیل می‌کنند [141].

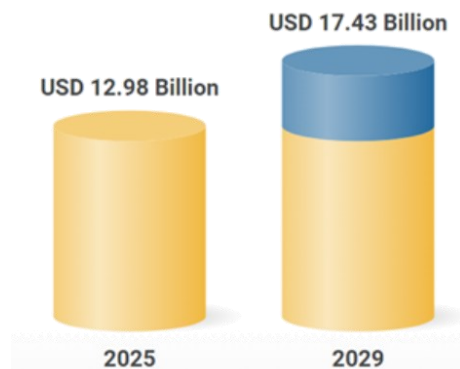
آیتبکوا (Aitbekova) و همکاران کاتالیست‌های پایدار با محصور کردن نانوذرات پلاتین درون ساختار آلومینا تهیه کردند که در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس و حتی در حضور اکسیژن و بخار آب، دچار تجمع ذرات نشد. این روش در کاتالیست‌های دوفلزی Pd-Pt نیز به حفظ اندازه کوچک ذرات تا دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس منجر شد [142].

فن (Fan) و همکاران به بررسی تأثیر فلزات قلیایی خاکی در کاتالیست‌های سه‌راهی بر پایه پلاتین برای کاهش NO پرداختند. نتایج نشان داد که افزودن این فلزات محیط الکترونی Pt را تنظیم کرده و فعالیت کاهش NO را افزایش می‌دهد، به‌طوری که فعالیت Pt-Ba/LA سه برابر بیشتر از Pt/LA است. این بهبود به دلیل افزایش گونه‌های Pt^0 ، کاهش اثر مسمومیت CO و ارتقای نقش هیدروکربن‌ها در جذب و واکنش NO است [143].

وانگ (Wang) و همکاران در سال ۲۰۲۵ به بررسی کاتالیست پلاتین در TWC‌ها با پایه سریا اصلاح‌شده با آلومینا برای خودروهای گاز طبیعی پرداختند. نتایج نشان داد که افزودن ۲۰ درصد وزنی آلومینا به سریا مقاومت به تجمع ذرات را افزایش داده و عملکرد کاتالیستی را بهبود می‌بخشد. نمونه $\text{Pt}/20\text{AlCeO}$ بهترین عملکرد را نشان داد که به دلیل ویژگی‌های اکسایش-کاهش عالی، فراوانی حفره‌های اکسیژنی و خواص الکترونیکی منحصربه‌فرد آن است [144].



شکل ۱۱ توسعه جهانی خودروهای گازسوز از سال ۱۹۹۶ تا ۲۰۱۸ [133]
Fig. 11 Global Development of Natural gas vehicles from 1996 to 2018 [133].



شکل ۱۲ بازار جهانی خودروهای گازسوز بر حسب بیلیون دلار [134]
Fig. 12 Global Market for Natural gas vehicles in Billion Dollars [134].

کاتالیست‌های خودرو اولین بار در سال ۱۹۷۵ در ایالات متحده مورد استفاده قرار گرفتند. پس از تجربه موفق در این کشور، ژاپن و سپس اروپا نیز در سال ۱۹۸۶ به استفاده از کاتالیست‌های خودرو روی آوردند. جوامع درحال توسعه که از لحاظ اقتصادی کمتر مرفه هستند، به این نتیجه رسیده‌اند که کنترل انتشار گازهای گلخانه‌ای در مناطق پرجمعیت نه تنها یک هزینه گزاف نیست، بلکه بهبود کیفیت زندگی را به دنبال دارد. این درک سبب شده است که استفاده از کاتالیست‌های خودرو به سرعت در سراسر جهان گسترش یابد [135].

تاکنون، کاتالیست‌های مبتنی بر پالادیوم به عنوان کارآمدترین کاتالیست‌های سه‌طرفه برای کاهش انتشار گازهای خودروهای گازسوز شناخته شده‌اند. بیشتر کاتالیست‌های تجاری TWC از ترکیب پالادیوم به همراه مقادیر کمی رودیوم و پلاتین تشکیل شده‌اند [133]. رودیوم (Rh) به عنوان مناسب‌ترین فلز نجیب برای کاهش اکسیدهای نیتروژن شناخته می‌شود. این فلز در رفرمینگ بخار فعال‌تر عمل می‌کند و دارای مقاومت بهتری در برابر تف‌جوشی نسبت به پالادیوم است [136, 137]. ازاین‌رو، افزودن رودیوم به کاتالیست‌های مبتنی بر پالادیوم به بهبود پایداری حرارتی آن‌ها کمک می‌کند [137]. با این حال، فلزات نجیب در دماهای بالا متخلخل و غیرفعال می‌گردند. بنابراین، پایداری حرارتی یک از عوامل کلیدی در طراحی کاتالیست‌های مبتنی بر فلزات نجیب به‌شمار می‌آید [133].

ژنگ (Zheng) و همکاران به بررسی تأثیر روش ترکیب پالادیوم بر سینتیک واکنش CH_4/O_2 روی کاتالیست‌های LaMnO_3 دوپ شده با

جدول ۹ انتشار گازهای گلخانه‌ای مربوط به TWC [133].

Table 9 Greenhouse Gas Emissions Related to TWC [133].

Vehicle Type	Engine Type	Standard	Test Condition	Avg. Speed (km/h)	CO (g/km)	HC (g/km)	CH ₄ (g/km)	No _x (g/km)
Taxi	Four-cylinder bi-fuel engine	Euro 2	Urban roads and highway	40.7	1.0 ± 1.1	1.37 ± 0.53	-	2.13 ± 0.77
		Euro 3	-	39.5	0.63 ± 0.5	0.61 ± 0.39	-	1.19 ± 1.27
Truck	Otto 7790 cc CNG engine Stoichiometric natural gas engine	-	A Closed track	8.16	15.8	2.19	-	4.38
		-	Urban roads	-	7.53 ± 0.72 (g/mi)	0.032 ± 0.026 (g/mi)	-	0.579 ± 0.077 (g/mi)
Station Wagon / Van	1.4L TSI with CNG (gasoline system)	Euro 6	urban route Cold-start	18.3	0.149	0.193	0.035	0.048
		Euro 6	urban route Warm-start	23.4	0.108	0.165	0.045	0.063
		Euro 6	Mixed route	58.2	0.112	0.149	0.018	0.186

جدول ۱۰ استانداردهای انتشار برای موتورهای دیزلی و گازی وسایل نقلیه سنگین (g/kWh) و موتورهای بنزینی و گازی وسایل نقلیه سبک (g/km) [133].

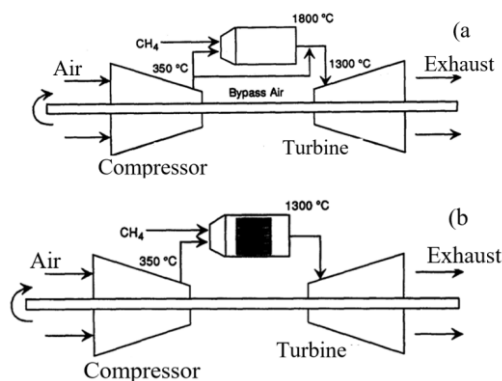
Table 10 Emission Standards for Diesel and Gas Engines of Heavy-Duty Vehicles (g/kWh) and Gasoline and Gas Engines of Light-Duty Vehicles (g/km) [133].

Vehicle Type	Weight (kg)	Standard	Year	Test Cycle	Co	CH ₄	No _x
Heavy-Duty Vehicles	> 3500 (kg)	Japan 2009	2009	WHTC	2.22 (g/kWh)	-	0.40 (g/kWh)
	> 2610 (kg)	Euro 6	2013	WHTC	4.0 (g/kWh)	-	0.46 (g/kWh)
	> 3500 (kg)	China VI	2020	WHTC	4.0 (g/kWh)	0.50 (g/kWh)	0.46 (g/kWh)
	> 8500 (lbs)	EPA 2007	2007	FTP	-	0.50 (g/kWh)	0.20 (g/bhp-hr)
Light-Duty Vehicles	< 3500 (kg)	Japan 2009	2009	WLTP	1.92 (g/km)	-	0.08 (g/km)
	< 2610 (kg)	Euro 6	2014	NEDC	1.0 (g/km)	-	0.06 (g/km)
	< 2500 (kg)	China VI	2020	WLTP	0.7 (g/km)	-	0.06 (g/km)
	< 8500 (lbs)	Tier 3	2017	FTP	0 - 4.20 (g/mi)	-	-

۵-۲- توربین گاز

کاتالیست داشته باشد و نیاز به طراحی‌های بهینه‌تری برای مدیریت جریان جرمی و دما در فشارهای بالا ایجاد کند. علاوه بر این، در فشارهای بالاتر، دمای انتقال محدودکننده کاتالیست افزایش می‌یابد که نیازمند تغییراتی در طراحی کاتالیست مانند افزایش طول و چگالی سلول‌ها است [146].

شکل (۱۳) نمایشی از سیستم احتراق کاتالیستی در توربین گازی ارائه می‌دهد که در آن مخلوط هوا و سوخت در سطح کاتالیست با زمان ماند کمتر از ۱۰۰ میلی‌ثانیه واکنش می‌دهد. نیازی به جریان هوای دور زدن (bypass air) وجود ندارد، زیرا دمای خروجی گاز از محفظه احتراق کاتالیستی با دمای ورودی توربین هماهنگ است. طراحی محفظه احتراق کاتالیستی باید به گونه‌ای باشد که ضمن پشتیبانی از دبی‌های بالای گاز و سرعت‌های خطی، افت فشار کمتر از ۱٪ ایجاد کند و از تشکیل نقاط داغ جلوگیری شود تا از تخریب کاتالیست جلوگیری شود [145].



شکل ۱۳ توربین گاز الف) با سیستم احتراق معمولی و ب) با سیستم احتراق کاتالیستی [145]

Fig. 13 Gas Turbine a) with Conventional Combustion System and b) with Catalytic Combustion System [145].

احتراق کاتالیستی به عنوان یک فناوری نویدبخش برای کاهش انتشار آلاینده‌ها در توربین‌های گازی مطرح شده است. این فناوری به ویژه در زمینه کاهش اکسیدهای نیتروژن (NO_x) که یکی از چالش‌های اصلی در طراحی توربین‌های گازی مدرن است، نتایج قابل توجهی ارائه داده است [145]. با این حال، دستیابی به کارایی بالا و کاهش NO_x همزمان به دماهای احتراق بالاتر نیاز دارد که خود باعث افزایش تولید NO_x می‌شود. به منظور غلبه بر این تضاد، سیستم‌های احتراق کاتالیستی قادرند با استفاده از مواد کاتالیستی مانند پالادیوم، احتراق را در دماهای پایین‌تر و به صورت کنترل‌شده انجام دهند. این ویژگی نه تنها به کاهش NO_x کمک می‌کند، بلکه امکان عملکرد پایدار توربین‌های گازی در دماهای بالا را فراهم می‌آورد [146].

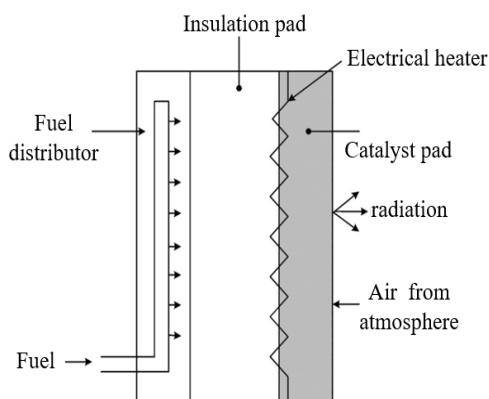
یکی از کاربردهای مهم احتراق کاتالیستی در توربین‌های گازی مدرن، دستیابی به اهداف برنامه سیستم توربین پیشرفته (ATS) وزارت انرژی ایالات متحده (DOE) است [147]. این برنامه شامل افزایش ۱۵٪ کارایی، کاهش ۱۰٪ انتشار آلاینده‌ها و حفظ دوام مشابه طراحی‌های فعلی است. در این راستا، آزمایش‌های انجام‌شده نشان داده‌اند که کاتالیزور پالادیوم می‌تواند مخلوط متان/هوا را به دماهای لازم برای اشتعال برساند بدون اینکه خود به دمای شعله آدیاباتیک برسد. این ویژگی به کاهش انتشار NO_x به کمتر از ۱۰ ppm کمک می‌کند و در عین حال از فرسایش کاتالیزور جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، نتایج نشان داده‌اند که کاتالیست پالادیوم تحت شرایط مختلف ورودی و در دماهای کمتر از ۸۰۰°C می‌تواند به طور پایدار عمل کند و به عنوان یک راه‌حل مناسب برای توربین‌های گازی مدرن مطرح شود [146].

با این حال، استفاده از احتراق کاتالیستی در توربین‌های گازی با چالش‌هایی نیز همراه است. به عنوان مثال، غیرفعال شدن کاتالیست، بارگذاری PdO و دما، می‌تواند باعث تشکیل و حرکت نقاط داغ در ساختار کاتالیست شود. این پدیده می‌تواند تأثیر منفی بر عملکرد

کاتالیستی 0 ppm NO_x ، 0 ppm CO و 0 ppm متان گزارش شد. با مقایسه این بویلرها، بویلر کاملاً کاتالیستی آلاینده‌گی کمتر و حساسیت کمتری نسبت به کیفیت گاز نشان داد [150].

احتراق‌های کاتالیستی به وجود اکسیژن کافی نیاز دارند و در بیشتر موارد گاز ورودی رآکتور پیش‌مخلوط (Premix) می‌شود، یعنی سوخت و اکسیژن هر دو در ورودی رآکتور تأمین می‌شوند. با این حال، رآکتورهایی نیز وجود دارند که تنها سوخت در ورودی رآکتور تأمین می‌شود و اکسیژن لازم برای احتراق از راه‌های دیگر، معمولاً انتقال جرم از هوای اطراف، تأمین می‌شود. متداول‌ترین نمونه از این نوع رآکتورها موسوم به رآکتور احتراق نفوذ متقابل (counter-diffusive reactor) است [151].

رآکتورهای احتراق نفوذ متقابل اغلب برای کاربردهای گرمایشی مورد استفاده قرار می‌گیرند. یک شماتیک ساده از گرم‌کن کاتالیستی در شکل (۱۴) نشان داده شده است. در پشت (ورودی رآکتور) معمولاً ترتیبی از لوله‌ها با تنظیم‌کننده‌های جریان و فشار مناسب برای ورودی سوخت وجود دارد که از طریق آن سوخت وارد می‌شود. درست در جلوی این بخش، یک پتوی عایق متخلخل (porous insulation blanket) قرار دارد که باعث کاهش اتلاف انرژی از سطح پشت می‌شود. بعد از پوشش عایق، لایه کاتالیستی قرار دارد که یک ماتریس متخلخل از الیاف است که حاوی کاتالیست فعال است [151].



شکل ۱۴ شماتیک ساده از گرم‌کن‌های کاتالیستی [151].

Fig. 14 Simplified Schematic of Catalytic Heaters [151].

اکسیژن ابتدا باید از طریق لایه مرزی همرفت طبیعی در جلوی لایه کاتالیست پخش شود و سپس بر خلاف جهت جریان در لایه پخش شود. مکانیزم اصلی انتقال حرارت از رآکتور تابش از جلوی لایه است. مقادیر کمتری در اثر جابه‌جایی از بدنه بخاری و همچنین جریان توده‌ای از طریق بخاری از بین می‌رود [151].

حسینعلی‌پور و همکاران در سال ۱۳۹۳ به شبیه‌سازی دوبعدی مشعل تشعشعی کاتالیستی نفوذ متقابل پرداختند. ایشان نشان دادند نفوذ اکسیژن از سمت مقابل مشعل به لایه کاتالیستی عامل محدودکننده در فرایند احتراق کاتالیستی است و در نرخ جریان سوخت بالاتر، انتشار اکسیژن به لایه کاتالیستی دشوار می‌شود و راندمان احتراق کاهش می‌یابد و در سرعت جریان سوخت بالاتر، ناحیه واکنش به سمت جلو حرکت می‌کند و زمان تماس کم منجر به لغزش (slippage) متان

در نهایت، احتراق کاتالیستی به عنوان یک راه‌حل امیدوارکننده برای توربین‌های گازی مدرن شناخته شده است که می‌تواند به طور همزمان کارایی را افزایش داده و انتشار آلاینده‌ها را کاهش دهد. این فناوری نه تنها در توربین‌های گازی زمینی، بلکه در کاربردهای دیگری مانند خودروها و قطارهای تندرو نیز قابل استفاده است [145]. با این حال، برای رسیدن به عملکرد بهینه در شرایط مختلف عملیاتی، نیاز به تحقیقات بیشتر در زمینه طراحی و بهینه‌سازی کاتالیست‌ها وجود دارد.

۵-۳- سیستم‌های گرمایشی

گرمای آزاد شده از واکنش‌های احتراق کاتالیستی متان برای راه‌اندازی سیستم‌های گرمایشی، مانند دیگ‌های مرکزی یا اجاق‌های گاز استفاده می‌شود. یک نمونه اولیه دیگ آب با راندمان تبدیل انرژی بالا و سازگار با محیط‌زیست با بازده آب گرم $11/5$ کیلوگرم در دقیقه گزارش شده است [1]. احتراق کاتالیستی گاز برای اجاق گاز یا صفحات پخت و پز یک تکنیک بسیار امیدوارکننده از نظر سهولت تمیزکردن، مدولاسیون قدرت و انتشار گازهای گلخانه‌ای است. علاوه بر کاهش قابل توجه انتشار NO_x ، این کاتالیست‌ها مزایای مهمی مانند انعطاف‌پذیری، طراحی خوب، افت فشار کم و ظرفیت انتقال حرارت بالا را ارائه می‌دهند که منجر به واکنش حرارتی سریع می‌شود (راه اندازی سریع). این اجاق‌ها باید دارای موارد زیر باشد [148]:

۱. راندمان حرارتی بالا.

۲. انتشار کم.

۳. عمر طولانی (۵۰۰۰ ساعت).

۴. افت فشار کم.

۵. تمیزکردن آسان (صفحه سرامیکی تخت).

سری (Cerri) و همکاران به توسعه یک مشعل کاتالیستی پیش‌مخلوط متان برای کاربردهای خانگی پرداختند. ایشان یک نمونه اولیه مشعل پیش‌مخلوط کاتالیستی برای کاربردهای داخلی بویلر بر اساس یک کاتالیست از نوع پروسکایت (LaMnO_3) که بر روی یک پنل فیبر آلایژی FeCrAlloy را توسعه دادند. مشعل کاتالیستی و یک مشعل غیر کاتالیستی مرجع به طور نسبی در یک نیروگاه آزمایشی (حداکثر توان، 30 کیلووات، مربوط به حدود 2000 کیلووات بر مترمربع) آزمایش شدند. مشعل کاتالیستی باعث کاهش شدید انتشار CO و هیدروکربن نسوخته (HC) به سطوح بسیار پایین و قابل قبول (تا 3 تا 5 برابر کمتر از مشعل غیر کاتالیستی) زمانی که کمتر از 800 کیلووات بر مترمربع کار می‌کند، گردید. در این شرایط، انتشار NO_x کاملاً قابل قبول باقی ماند [149].

گستک (Gastec) و ویلانت (Vaillant) بویلر که در آن احتراق به طور کاتالیستی تثبیت می‌شود و یک بویلر کاملاً کاتالیستی را توسعه دادند. محصولات احتراق در بویلر با تثبیت کاتالیستی حدود 5 ppm NO_x و 0 ppm CO گزارش شد. در این بویلر، مشعل با یک رآکتور لانه‌زنبوری فلزی جایگزین شد. رآکتور لانه‌زنبوری تا حدی با پوشش کاتالیستی پوشیده شده است. قسمت پوشش داده شده در سمت شعله لانه‌زنبوری قرار دارد. طول پوشش کانال‌ها یک پارامتر مهم است. یک پوشش بیش از حد طولانی منجر به انتشار CO_2 و یک پوشش بسیار کوتاه در انتشار بیشتر NO_x می‌شود. محصولات احتراق در بویلر

می‌شود که فقط در دماهای بالاتر کارآمد است، در نتیجه اندازه و پیچیدگی سیستم را کاهش می‌دهد و در عین حال راندمان سیستم را بهبود می‌بخشد (به دلیل حداقل شدن غلظت سوخت) [168].

باین‌حال، تلاش‌های قابل‌توجهی برای مقابله با چالش‌هایی که پیل‌های سوختی دمای متوسط با استفاده از گاز طبیعی به عنوان سوخت با آن مواجه می‌شوند، مورد نیاز است. اول، اکسیداسیون مستقیم الکتروشیمیایی متان در دمای عملیاتی پایین (زیر ۵۰۰ درجه سلسیوس) بسیار کند است. تبدیل حرارتی کاتالیستی متان به هیدروژن و مونوکسید کربن ضروری است زیرا سینتیک الکترواکسیداسیون هیدروژن بسیار سریع‌تر از متان است. در حالی که رفرمینگ متان بر روی سطح آند SOFC پیشرفته در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس از نظر انرژی مورد پسند نیست. رفرمینگ متان با بخار (H_2O) روی نانوذرات فلزی Ru در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس یا نانوذرات Ni با پایه CeO_2 در دمای حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس گزارش شده است [168]. همچنین مقاومت‌های الکتروود به طور تصاعدی با کاهش دمای عملیاتی افزایش می‌یابد. طراحی منطقی الکتروودها در مقیاس نانو برای توسعه پیل‌های سوختی دمای متوسط با عملکرد بالا حیاتی است. فعالیت کاتالیستی و سرعت انتقال یونی در دماهای متوسط می‌تواند به طور چشمگیری با طراحی دقیق الکتروودهای نانو ساختار افزایش یابد [۱۶۸].

می‌شود [152]. همچنین ایشان در سال ۱۳۹۳ به ساخت و بررسی عملکرد لایه تشعشعی کاتالیستی برای احتراق بدون شعله گاز طبیعی در شرایط آب‌وهوایی مختلف پرداختند. نشان داده شد که افزایش دبی سوخت سبب افزایش دمای سطح و افزایش میزان آلاینده CO می‌شود و با کاهش دما و رطوبت محیط، دمای سطح افزایش می‌یابد [153]. در جدول (۱۱) به بررسی شرکت‌های پیشرو در زمینه تولید هیترهای کاتالیستی در سطح جهانی و تخصص‌های خاص هر یک از این تولیدکنندگان پرداخته شده است

۴-۵ سلول‌های سوختی اکسید جامد (Solid oxide fuel cells)

پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFC) از نظر سوخت‌هایی که می‌توانند با آن کار کنند، انعطاف‌پذیر هستند و پتانسیل تبدیل مستقیم هیدروکربن‌ها، گاز زغال‌سنگ و سایر سوخت‌های تجدیدپذیر را به برق ارائه می‌دهند. باین‌حال، فناوری‌های SOFC برای اینکه از نظر اقتصادی رقابتی و تجاری قابل‌دوام باشند، نیازمند پیشرفت‌هایی در توسعه مواد هستند. به عنوان مثال، دمای عملیاتی باید در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس باشد تا تخریب مواد به حداقل برسد، خطر نشت کاهش یابد، امکان استفاده از مواد ارزان‌تر (به عنوان مثال، فولادهای ضدزنگ فریت برای اتصالات داخلی) و بهبود زمان پاسخ‌دهی برای راه‌اندازی سریع فراهم شود. علاوه بر این، گاز طبیعی (که جزء اصلی آن متان است) به دلیل زیرساخت‌های تأمین موجود، یک منبع انرژی امیدوارکننده است. استفاده مستقیم از متان در دمای میانی باعث حذف اصلاح‌کننده بخار مورد نیاز برای SOFC‌های معمولی

جدول ۱۱ شرکت‌های پیشرو در زمینه تولید هیترهای کاتالیستی در سطح جهانی

Table 11 Leading Companies in the Production of Catalytic Heaters Globally.

No.	Company Name	Location	Specialization	Reference
1	Catco (Catalytic Heater Company)	Terrell, Texas, USA	Industrial catalytic heaters for the oil and gas industry	[154]
2	Bruest Catalytic Heaters	Independence, Kansas, USA	Industrial catalytic heaters for the oil and gas industry	[155]
3	Thermon (Cata-Dyne)	Austin, Texas, USA	Industrial catalytic heaters	[156]
4	ETTER Engineering (TITAN-Catalytic)	Bristol, CT, USA	Industrial catalytic heaters and systems	[157]
5	Scott Can Industries Ltd	Edmonton, Alberta, Canada	Industrial gas and oil catalytic heaters, infrared heaters	[158]
6	Trimac Industrial Systems	Bonner Springs, Kansas, USA	Industrial gas catalytic heaters and infrared heaters	[159]
7	Casso-Solar Technologies	Pomona, NY, USA	Industrial gas catalytic infrared heaters	[160]
8	Catalytic Industrial Systems (CIS)	USA	Industrial gas catalytic heaters	[161]
9	Enerco (Mr. Heater)	Cleveland, Ohio, USA	Consumer and industrial heaters, including catalytic models	[162]
10	Campingaz	Europe	Consumer camping equipment, including catalytic heaters	[163]
11	Camco Manufacturing (Olympian Wave)	Greensboro, NC, USA	Camping accessories, including catalytic heaters	[164]
12	Flame King	Pacoima, CA, USA	Portable catalytic heaters	[165]
13	Coleman	Wichita, Kansas, USA	Consumer camping equipment, including catalytic heaters	[166]
14	Kovea	South Korea	Consumer camping equipment, including catalytic heaters	[167]

جدول ۱۲ شرکت‌های پیشرو در زمینه تولید سیستم‌های SOFC

Table 12 Leading Companies in the Production of SOFC Systems

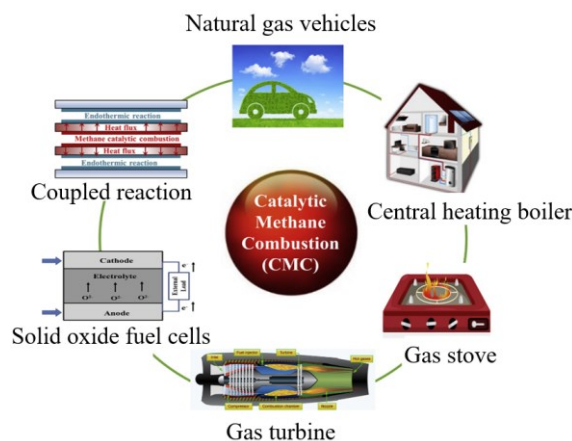
NO.	Company Name	Location	Specialization	Reference
1	Bloom Energy	San Jose, California, USA	Production of high-efficiency SOFC systems for distributed power	[169]
2	Cummins	Columbus, Indiana, USA	Flexible SOFC systems for various applications	[170]
3	Ceres Power	Horsham, West Sussex, UK	Development of SOFC technology, including SteelCell	[171]
4	Mitsubishi Heavy Industries	Tokyo, Japan	Large-scale electricity generation with SOFC	[172]
5	Kyocera	Kyoto, Japan	power generation for commercial and industrial use	[173]
6	Bosch	Gerlingen, Germany	Development of flexible SOFC for stationary and mobile applications	[174]
7	United Technologies Research Center	East Hartford, Connecticut, USA	Research and development on high-performance SOFC	[175175]
8	FuelCell Energy	Danbury, Connecticut, USA	Production of large-scale fuel cell power plants, including SOFC	[176]
9	Fuji Electric	Tokyo, Japan	Compact SOFC with high efficiency for distributed power	[177]
10	Elcogen	Tallinn, Estonia	Production of high-performance SOFC cells and stacks	[178]
11	WATT Fuel Cell Corporation	Mount Pleasant, Pennsylvania, USA	SOFC systems for residential and commercial use	[179]
12	Nexceris	Lewis Center, Ohio, USA	Supplier of materials and components for SOFC	[180]
13	Cerpotech	Norway	Production of advanced ceramic powders for SOFC	[181]

منابع

- [1] L. He and Y. Fan, "A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, doi:10.1016/j.rser.2019.109589.
- [2] "Global natural gas reserves." Accessed: Apr. 07, 2025. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/281873/worldwide-reserves-of-natural-gas/>
- [3] Z. Tang, T. Zhang, D. Luo, Y. Wang, Z. Hu, and R. T. Yang, "Catalytic Combustion of Methane: From Mechanism and Materials Properties to Catalytic Performance," *ACS Catal.*, vol. 12, no. 21, pp. 13457–13474, Nov. 2022, doi:10.1021/acscatal.2c03321.
- [4] J. Chen, H. Arandiyani, X. Gao, and J. Li, "Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion," *Catal Surv Asia*, vol. 19, no. 3, pp. 140–171, Sep. 2015, doi: 10.1007/s10563-015-9191-5.
- [5] "Regulation - 813/2013 - EN - EUR-Lex." Accessed: Jan. 25, 2025. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2013/813/oj/eng>
- [6] "Global Energy Review 2025 - Analysis," IEA. Accessed: Apr. 07, 2025. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025>
- [7] P. Adibi, "THESIS FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY In situ Studies of Platinum Catalyst Sintering," 2016. Accessed: Sep. 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.semanticscholar.org>
- [8] G. Moradi, *Heterogeneous catalysts*. Journals of Razi University, 1392. Accessed: Dec. 25, 2024. [Online]. Available: https://press.razi.ac.ir/book_194.html
- [9] D. Nasrallah M, "Sintering process and catalysis," *Int J Nanomater Nanotechnol Nanomed*, pp. 001–003, Jan. 2018, doi: 10.17352/2455-3492.000023.
- [10] F. Zaera, "The surface chemistry of heterogeneous catalysis: Mechanisms, selectivity, and active sites," *The Chemical Record*, vol. 5, no. 3, pp. 133–144, Jan. 2005, doi: 10.1002/tcr.20040.
- [11] R. J. Farrauto, L. Dorazio, and C. H. Bartholomew, *Introduction to catalysis and industrial catalytic processes*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2016.
- [12] M. F. M. Zwinkels, S. G. Järås, P. G. Menon, and T. A. Griffin, "Catalytic Materials for High-Temperature Combustion," *Catalysis Reviews*, vol. 35, no. 3, pp. 319–358, Aug. 1993, doi: 10.1080/01614949308013910.
- [13] H. S. Taylor, "A theory of the catalytic surface," *Royal Society*, vol. 108, no. 745, Jan. 1925, doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.1925.0061>
- [14] J. G. Firth and H. B. Holland, "Catalytic oxidation of methane over noble metals," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 65, p. 1121, 1969, doi: 10.1039/tf9696501121.
- [15] J. G. Firth and H. B. Holland, "Heterogeneous Oxidation of Methane over Palladium Catalysts," *Nature*, vol. 217, no. 5135, pp. 1252–1253, Mar. 1968, doi: 10.1038/2171252a0.
- [16] X. Feng *et al.*, "Progress and key challenges in catalytic combustion of lean methane," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 75, pp. 173–215, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2022.08.001.
- [17] C. F. Cullis, T. G. Nevell, and D. L. Trimm, "Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 68, no. 0, p. 1406, 1972, doi: 10.1039/f19726801406.
- [18] C. Cullis, "Oxidation of methane over supported precious metal catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 83, no. 2, pp. 267–285, Oct. 1983, doi: 10.1016/0021-9517(83)90054-4.
- [19] J. R. Grace, "High-velocity fluidized bed reactors," *Chemical Engineering Science*, vol. 45, no. 8, pp. 1953–1966, Jan. 1990, doi: 10.1016/0009-2509(90)80070-U.

در جدول (۱۲) به بررسی شرکت‌های پیشرو در زمینه تولید سیستم‌های SOFC در سطح جهانی و تخصص‌های خاص هر یک از این تولیدکنندگان پرداخته شده است.

در شکل (۱۵) کاربردهای اصلی احتراق کاتالیستی متان به طور خلاصه نشان داده شده است.



شکل ۱۵ کاربردهای اصلی احتراق کاتالیستی متان [1].

Fig. 15 Main Applications of Catalytic Methane Combustion [1].

۶-جمع‌بندی

این مقاله به بررسی کاتالیست‌های ناهمگن در احتراق متان پرداخته و اهمیت این کاتالیست‌ها را در تسهیل فرایند احتراق بررسی نموده است. کاتالیست‌های نجیب نظیر پلاتین و پالادیوم با پایداری حرارتی و فعالیت کاتالیستی بالای خود، به‌عنوان گزینه‌های برتر در تسهیل احتراق کامل متان شناخته می‌شوند. از سوی دیگر، کاتالیست‌های غیرنجیب، شامل اکسیدهای فلزی و ترکیبات پروسکایت، به‌واسطه هزینه پایین و دسترسی آسان‌تر، توانسته‌اند توجه زیادی را در توسعه فناوری‌های مقرون‌به‌صرفه جلب نمایند. در زمینه کاربردهای صنعتی، این فناوری به‌طور ویژه در صنایع وسایل نقلیه گاز طبیعی و سیستم‌های گرمایشی مورد استفاده قرار می‌گیرد که به کاهش انتشار آلاینده‌ها و بهینه‌سازی فرایندهای احتراق کمک می‌کند. همچنین، چالش‌های فعلی در توسعه این کاتالیست‌ها شامل بهبود انتخاب‌پذیری و پایداری بلندمدت، نیاز به تحقیق و نوآوری‌های بیشتری را به وجود می‌آورد. در نهایت، پیشرفت در زمینه طراحی کاتالیست‌های ناهمگن قادر خواهد بود تا به کاهش اثرات زیست‌محیطی و بهینه‌سازی عملکرد در سیستم‌های احتراق متان کمک کند که این امر تأثیر عمیقی بر توسعه پایدار فناوری‌های انرژی خواهد داشت.

تأییدیه اخلاقی: نویسندگان در تهیه و تنظیم این مقاله، رعایت کامل اصول اخلاقی را مدنظر داده و هنگام استفاده از منابع علمی، به آن‌ها به عنوان مرجع اشاره کرده‌اند.

تعارض منافع: تمامی مطالب مذکور در این مقاله توسط نویسندگان آن انجام شده و هیچ فرد یا نهادی در تهیه آن نقش نداشته است.

منابع مالی: تمامی منابع مالی این تحقیق توسط نویسندگان مقاله تأمین شده است.

Angewandte Chemie, vol. 132, no. 42, pp. 18680–18684, Oct. 2020, doi: [10.1002/ange.202009050](https://doi.org/10.1002/ange.202009050).

[36] G. Zhao, X. Pan, Z. Zhang, Y. Liu, and Y. Lu, “A thin-felt Pd–MgO–Al₂O₃/Al-fiber catalyst for catalytic combustion of methane with resistance to water-vapor poisoning,” *Journal of Catalysis*, vol. 384, pp. 122–135, Apr. 2020, doi: [10.1016/j.jcat.2020.01.013](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.01.013).

[37] Y. Ding *et al.*, “Superior catalytic activity of a Pd catalyst in methane combustion by fine-tuning the phase of ceria-zirconia support,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 266, p. 118631, Jun. 2020, doi: [10.1016/j.apcatb.2020.118631](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118631).

[38] J. Chen, K. Giewont, E. A. Walker, J. Lee, Y. Niu, and E. A. Kyriakidou, “Cobalt-Induced PdO Formation in Low-Loading Pd/BEA Catalysts for CH₄ Oxidation,” *ACS Catal.*, vol. 11, no. 21, pp. 13066–13076, Nov. 2021, doi: [10.1021/acscatal.1c00400](https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00400).

[39] N. J. Divins *et al.*, “Investigation of the evolution of Pd–Pt supported on ceria for dry and wet methane oxidation,” *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, p. 5080, Aug. 2022, doi: [10.1038/s41467-022-32765-4](https://doi.org/10.1038/s41467-022-32765-4).

[40] Y. Sun, G. Xu, Y. Wang, W. Shi, Y. Yu, and H. He, “In Situ Synthesis of Encapsulated Pd@silicalite-2 for Highly Stable Methane Catalytic Combustion,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 48, pp. 20370–20379, Dec. 2023, doi: [10.1021/acs.est.3c05634](https://doi.org/10.1021/acs.est.3c05634).

[41] S. Sinha Majumdar, M. Moses-DeBusk, D. J. Deka, M. K. Kidder, C. R. Thomas, and J. A. Pihl, “Impact of Mg on Pd-based methane oxidation catalysts for lean-burn natural gas emissions control,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 341, p. 123253, Feb. 2024, doi: [10.1016/j.apcatb.2023.123253](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123253).

[42] Y. Wang *et al.*, “Creating Atomically Iridium-Doped PdO x Nanoparticles for Efficient and Durable Methane Abatement,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 58, no. 23, pp. 10357–10367, Jun. 2024, doi: [10.1021/acs.est.4c00868](https://doi.org/10.1021/acs.est.4c00868).

[43] J. Li, J. Lin, X. Chen, M. Feng, and Y. Zheng, “Silicon-induced optimization on phase structure and surface property of Pd/ZrO₂ catalysts for enhanced methane combustion,” *Applied Surface Science*, vol. 643, p. 158657, Jan. 2024, doi: [10.1016/j.apsusc.2023.158657](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158657).

[44] J. Cai *et al.*, “Electron transferring with oxygen defects on Ni-promoted Pd/Al₂O₃ catalysts for low-temperature lean methane combustion,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 671, pp. 712–724, Oct. 2024, doi: [10.1016/j.jcis.2024.05.196](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.05.196).

[45] J. Lin *et al.*, “Key factors for methane combustion over palladium-based catalysts revealed by enhanced and depressed catalytic performance,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 340, p. 123283, Jan. 2024, doi: [10.1016/j.apcatb.2023.123283](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123283).

[46] P. Gélín, L. Urfels, M. Primet, and E. Tena, “Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds,” *Catalysis Today*, 2003.

[47] H. Xu *et al.*, “Enhanced thermal stability of lean methane combustion by structural interactions of CeO₂ with Pt/3DOM LaFeO₃ catalysts,” *Fuel*, vol. 364, p. 131069, May 2024, doi: [10.1016/j.fuel.2024.131069](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131069).

[48] B. Hu *et al.*, “Crystalline phase-modulated PtO nanoparticles exhibit superior methane combustion performance and sulfur poisoning resistance: Multi-interaction regulation,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 12, no. 4, p. 113140, Aug. 2024, doi: [10.1016/j.jece.2024.113140](https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113140).

[49] J. Jin, C. Li, C.-W. Tsang, B. Xu, and C. Liang, “Catalytic Combustion of Methane over Pt–Ce Oxides under Scarce Oxygen Condition,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 8, pp. 2293–2301, Mar. 2016, doi: [10.1021/acs.iecr.5b04202](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04202).

[50] V. P. Pakharukova, I. Yu. Pakharukov, V. I. Bukhtiyarov, and V. N. Parmon, “Alumina-supported platinum catalysts: Local atomic structure and catalytic activity for complete methane oxidation,”

[20] P. Munnik, P. E. De Jongh, and K. P. De Jong, “Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 14, pp. 6687–6718, Jul. 2015, doi: [10.1021/cr500486u](https://doi.org/10.1021/cr500486u).

[21] B. A. T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R. D. White, and J. R. Regalbuto, “A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts,” in *Advances in Catalysis*, vol. 61, Elsevier, 2017, pp. 1–35, doi: [10.1016/bs.acat.2017.10.001](https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001).

[22] K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Widjaja, M. Machida, and H. Arai, “Property of Pd-supported catalysts for catalytic combustion,” *Catalysis Today*, vol. 28, no. 3, pp. 245–250, May 1996, doi: [10.1016/0920-5861\(95\)00241-3](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00241-3).

[23] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, and H. Arai, “Oxidation of methane over Pd/mixed oxides for catalytic combustion,” *Catalysis Today*, vol. 47, no. 1–4, pp. 95–101, Jan. 1999, doi: [10.1016/S0920-5861\(98\)00286-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00286-7).

[24] Y. Yazawa *et al.*, “Acid strength of support materials as a factor controlling catalytic activity of noble metal catalysts for catalytic combustion,” in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 130, Elsevier, 2000, pp. 2189–2194, doi: [10.1016/S0167-2991\(00\)80793-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80793-4).

[25] J. Chen *et al.*, “Particle Size Effects in Stoichiometric Methane Combustion: Structure–Activity Relationship of Pd Catalyst Supported on Gamma-Alumina,” *ACS Catal.*, vol. 10, no. 18, pp. 10339–10349, Sep. 2020, doi: [10.1021/acscatal.0c03111](https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03111).

[26] D. Jiang *et al.*, “Dynamic and reversible transformations of subnanometre-sized palladium on ceria for efficient methane removal,” *Nat Catal*, vol. 6, no. 7, pp. 618–627, Jul. 2023, doi: [10.1038/s41929-023-00983-8](https://doi.org/10.1038/s41929-023-00983-8).

[27] H. Duan *et al.*, “Catalytic Combustion of Methane over Noble Metal Catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 14, no. 23, pp. 17972–17992, Dec. 2024, doi: [10.1021/acscatal.4c05650](https://doi.org/10.1021/acscatal.4c05650).

[28] L. M. T. Simplicio, S. T. Brandao, E. A. Sales, L. Lietti, and F. Bozon-Verduraz, “Methane combustion over PdO-alumina catalysts: The effect of palladium precursors,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 63, no. 1–2, pp. 9–14, 2006, doi: [10.1016/j.apcatb.2005.08.009](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.009).

[29] J.-H. Park, J.-H. Ahn, H.-I. Sim, G. Seo, H. S. Han, and C.-H. Shin, “Low-temperature combustion of methane using PdO/Al₂O₃ catalyst: Influence of crystalline phase of Al₂O₃ support,” *Catalysis Communications*, vol. 56, pp. 157–163, Nov. 2014, doi: [10.1016/j.catcom.2014.07.022](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.07.022).

[30] X. Zou, Z. Ma, J. Deng, J. Zhong, Y. He, and J. Liu, “Core-shell PdO@SiO₂/Al₂O₃ with sinter-resistance and water-tolerance promoting catalytic methane combustion,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 396, p. 125275, Sep. 2020, doi: [10.1016/j.cej.2020.125275](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125275).

[31] J. Li, Y. Zhang, W. Shan, and H. He, “Comparative investigation of methane combustion over palladium-based catalysts supported on mesoporous MgAl₂O₄ and Al₂O₃,” *Fuel*, vol. 340, p. 127493, May 2023, doi: [10.1016/j.fuel.2023.127493](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127493).

[32] W. Shi *et al.*, “Nano-sized alumina supported palladium catalysts for methane combustion with excellent thermal stability,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 126, pp. 333–347, Apr. 2023, doi: [10.1016/j.jes.2022.04.030](https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.04.030).

[33] X. Guo *et al.*, “Computational study of palladium percentage and oxygen ratio effects on air-methane catalytic combustion in a helical microchannel: A molecular dynamics approach,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 391, p. 123265, Dec. 2023, doi: [10.1016/j.molliq.2023.123265](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123265).

[34] Y. Xie *et al.*, “Enhanced catalytic performance of methane combustion over zeolite-supported Pd catalysts with the lanthanum,” *Catalysis Today*, vol. 364, pp. 16–20, Mar. 2021, doi: [10.1016/j.cattod.2019.11.030](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.030).

[35] J. Yang *et al.*, “A Hydrothermally Stable Irreducible Oxide-Modified Pd/MgAl₂O₄ Catalyst for Methane Combustion,”

- [67] J. Lu, C. Aydin, N. D. Browning, L. Wang, and B. C. Gates, "Sinter-Resistant Catalysts: Supported Iridium Nanoclusters with Intrinsically Limited Sizes," *Catal Lett*, vol. 142, no. 12, pp. 1445–1451, Dec. 2012, doi: [10.1007/s10562-012-0928-8](https://doi.org/10.1007/s10562-012-0928-8).
- [68] Z. Liang, T. Li, M. Kim, A. Asthagiri, and J. F. Weaver, "Low-temperature activation of methane on the IrO₂ (110) surface," *Science*, vol. 356, no. 6335, pp. 299–303, Apr. 2017, doi: [10.1126/science.aam9147](https://doi.org/10.1126/science.aam9147).
- [69] K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, N. Iverlund, and S. Jaras, "Influence of co-metals on bimetallic palladium catalysts for methane combustion," *Journal of Catalysis*, vol. 231, no. 1, pp. 139–150, Apr. 2005, doi: [10.1016/j.jcat.2005.01.001](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.001).
- [70] R. Strobel, J.-D. Grunwaldt, A. Camenzind, S. E. Pratsinis, and A. Baiker, "Flame-made Alumina Supported Pd–Pt Nanoparticles: Structural Properties and Catalytic Behavior in Methane Combustion," *Catal Lett*, vol. 104, no. 1–2, pp. 9–16, Oct. 2005, doi: [10.1007/s10562-005-7429-y](https://doi.org/10.1007/s10562-005-7429-y).
- [71] G. Lapisardi *et al.*, "Superior catalytic behaviour of Pt-doped Pd catalysts in the complete oxidation of methane at low temperature," *Catalysis Today*, vol. 117, no. 4, pp. 564–568, Oct. 2006, doi: [10.1016/j.cattod.2006.06.004](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.004).
- [72] K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, J. Fierro, and S. Jaras, "Influence of molar ratio on Pd–Pt catalysts for methane combustion," *Journal of Catalysis*, vol. 243, no. 1, pp. 14–24, Oct. 2006, doi: [10.1016/j.jcat.2006.06.019](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.019).
- [73] G. Lapisardi, P. G  lin, A. Kaddouri, E. Garbowski, and S. Da Costa, "Pt–Pd bimetallic catalysts for methane emissions abatement," *Top Catal*, vol. 42–43, no. 1–4, pp. 461–464, May 2007, doi: [10.1007/s11244-007-0225-8](https://doi.org/10.1007/s11244-007-0225-8).
- [74] P. Castellazzi, G. Groppi, and P. Forzatti, "Effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and redox behavior of bimetallic Pt–Pd/Al₂O₃ catalysts for CH₄ combustion," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 95, no. 3–4, pp. 303–311, Apr. 2010, doi: [10.1016/j.apcatb.2010.01.008](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.008).
- [75] E. D. Goodman *et al.*, "Uniform Pt/Pd Bimetallic Nanocrystals Demonstrate Platinum Effect on Palladium Methane Combustion Activity and Stability," *ACS Catalysis*, Jul. 2017, doi: [10.1021/acscatal.7b00393](https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00393).
- [76] X. Zhao *et al.*, "Mesoporous Pd Pt alloys: High-performance catalysts for methane combustion," *Molecular Catalysis*, vol. 442, pp. 191–201, Dec. 2017, doi: [10.1016/j.mcat.2017.09.002](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.002).
- [77] H. Geng, L. Zhang, Z. Yang, Y. Yan, and J. Ran, "Effect of Pd/Pt ratio on the reactivity of methane catalytic combustion in bimetallic Pd–Pt catalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 24, pp. 11069–11078, Jun. 2018, doi: [10.1016/j.ijhydene.2018.05.029](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.029).
- [78] P. Qu *et al.*, "A novel strategy to design PtPd bimetallic catalysts for efficient methane combustion," *Catalysis Communications*, vol. 135, p. 105900, Feb. 2020, doi: [10.1016/j.catcom.2019.105900](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105900).
- [79] H. Xiong *et al.*, "Engineering catalyst supports to stabilize PdOx two-dimensional rafts for water-tolerant methane oxidation," *Nat Catal*, vol. 4, no. 10, pp. 830–839, Oct. 2021, doi: [10.1038/s41929-021-00680-4](https://doi.org/10.1038/s41929-021-00680-4).
- [80] H. Nie, J. Y. Howe, P. T. Lachkov, and Y.-H. C. Chin, "Chemical and Structural Dynamics of Nanostructures in Bimetallic Pt–Pd Catalysts, Their Inhomogeneity, and Their Roles in Methane Oxidation," *ACS Catal.*, vol. 9, no. 6, pp. 5445–5461, Jun. 2019, doi: [10.1021/acscatal.9b00485](https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00485).
- [81] J. Lee *et al.*, "Effect of Pt pre-sintering on the durability of PtPd/Al₂O₃ catalysts for CH₄ oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 260, p. 118098, Jan. 2020, doi: [10.1016/j.apcatb.2019.118098](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118098).
- [82] A. A. Saraev, S. A. Yashnik, E. Yu. Gerasimov, A. M. Kremneva, Z. S. Vinokurov, and V. V. Kaichev, "Atomic Structure of Pd-, Pt-, and PdPt-Based Catalysts of Total Oxidation of Methane: *Applied Catalysis A: General*, vol. 486, pp. 12–18, Sep. 2014, doi: [10.1016/j.apcata.2014.08.014](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.014).
- [51] L. He, Y. Fan, L. Luo, J. Bellettre, and J. Yue, "Preparation of Pt/γ-Al₂O₃ catalyst coating in microreactors for catalytic methane combustion," *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, p. 122424, Jan. 2020, doi: [10.1016/j.cej.2019.122424](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122424).
- [52] R. Torralba *et al.*, "Total Oxidation of Methane Over Sulfur Poisoning Resistant Pt/ZrO₂ Catalyst: Effect of Pt²⁺–Pt⁴⁺ and Pt²⁺–Zr⁴⁺ Dipoles at Metal–Support Interface," *Catal Lett*, vol. 151, no. 6, pp. 1592–1603, Jun. 2021, doi: [10.1007/s10562-020-03411-9](https://doi.org/10.1007/s10562-020-03411-9).
- [53] G. Corro, J. Cruz-M  rida, D. Montalvo, and U. Pal, "Performance of Pt/Cr₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/γ-Al₂O₃ Catalysts in Total Oxidation of Methane: Effect of Metal–Support Interaction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 51, pp. 18841–18852, Dec. 2021, doi: [10.1021/acs.iecr.1c02902](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02902).
- [54] B. Cen *et al.*, "Revealing the Different Roles of Sulfates on Pt/Al₂O₃ Catalyst for Methane and Propane Combustion," *Catal Lett*, vol. 152, no. 3, pp. 863–871, Mar. 2022, doi: [10.1007/s10562-021-03675-9](https://doi.org/10.1007/s10562-021-03675-9).
- [55] L. Ma, C. Ding, J. Wang, H. Xu, and K. Zhang, "Lanthanide modified Pt/CeO₂-based catalysts for methane partial oxidation: Relationship between catalytic activity and structure," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 50, pp. 19074–19086, Jun. 2023, doi: [10.1016/j.ijhydene.2023.02.009](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.009).
- [56] C. Shao *et al.*, "Boosting propane purification on Pt/ZrOSO₄ nanoflowers: Insight into the roles of different sulfate species in synergy with Pt," *Separation and Purification Technology*, vol. 304, p. 122367, Jan. 2023, doi: [10.1016/j.seppur.2022.122367](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122367).
- [57] J. Park *et al.*, "Improvement of Catalytic Methane Oxidation by Nitric Acid Treatment on Pt/TiO₂," *Advanced Energy and Sustainability Research Advanced Energy and Sustainability Research*, Jan. 2025, doi: [10.1002/aesr.202400358](https://doi.org/10.1002/aesr.202400358).
- [58] G. Corro, F. Rosales, F. Ba  uelos, P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, and U. Pal, "Methane Oxidation with Low Pt²⁺ Catalyst: High Activity and Stability Against So₂, No, and H₂O Poisoning," 2025, doi: [10.2139/ssrn.5173617](https://doi.org/10.2139/ssrn.5173617).
- [59] Y. Zhang, J. Deng, L. Zhang, W. Qiu, H. Dai, and H. He, "AuOx/CeO₂/ZrO₂ nano-sized catalysts active for the oxidation of methane," *Catalysis Today*, vol. 139, no. 1–2, pp. 29–36, Dec. 2008, doi: [10.1016/j.cattod.2008.08.005](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.005).
- [60] R. D. Waters, J. J. Weimer, and J. E. Smith, "An investigation of the activity of coprecipitated gold catalysts for methane oxidation," *Catal Lett*, vol. 30, no. 1–4, pp. 181–188, 1995, doi: [10.1007/BF00813684](https://doi.org/10.1007/BF00813684).
- [61] M. Haruta, "Novel catalysis of gold deposited on metal oxides," *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 1, pp. 61–73, 1997, doi: [10.1023/A:1019068728295](https://doi.org/10.1023/A:1019068728295).
- [62] S. Eriksson, M. Nilsson, M. Boutonnet, and S. J  r  s, "Partial oxidation of methane over rhodium catalysts for power generation applications," *Catalysis Today*, vol. 100, no. 3–4, pp. 447–451, Feb. 2005, doi: [10.1016/j.cattod.2004.09.077](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.09.077).
- [63] A. Maione, F. Andr  , and P. Ruiz, "The effect of Rh addition on Pd/γ-Al₂O₃ catalysts deposited on FeCrAlloy fibers for total combustion of methane," *Applied Catalysis A: General*, vol. 333, no. 1, pp. 1–10, Dec. 2007, doi: [10.1016/j.apcata.2007.08.037](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.037).
- [64] K. C. Taylor, "Chapter 2 Automobile Catalytic Converters," in *Catalysis Volume 5*, J. R. Anderson and M. Boudart, Eds., De Gruyter, 1984, pp. 119–170. doi: [10.1515/9783112641040-005](https://doi.org/10.1515/9783112641040-005).
- [65] J. Quinson, "Iridium and IrOx nanoparticles: an overview and review of syntheses and applications," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 303, p. 102643, May 2022, doi: [10.1016/j.cis.2022.102643](https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102643).
- [66] C. Aydin, J. Lu, N. D. Browning, and B. C. Gates, "A 'Smart' Catalyst: Sinter-Resistant Supported Iridium Clusters Visualized with Electron Microscopy," *Angewandte Chemie*, vol. 124, no. 24, pp. 6031–6036, Jun. 2012, doi: [10.1002/ange.201201726](https://doi.org/10.1002/ange.201201726).

- Bulletin*, vol. 111, pp. 338–341, Mar. 2019, doi: [10.1016/j.materresbull.2018.11.023](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.11.023).
- [99] M. Kumar and G. Rattan, "EFFECT OF THE PREPARATION METHODS ON Mn PROMOTED Co/ γ -Al₂O₃," *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, pp. 63–72, 2016.
- [100] L. Zhong, Q. Fang, X. Li, Q. Li, C. Zhang, and G. Chen, "SO₂ Resistance of Mn–Ce Catalysts for Lean Methane Combustion: Effect of the Preparation Method," *Catal Lett*, vol. 149, no. 12, pp. 3268–3278, Dec. 2019, doi: [10.1007/s10562-019-02896-3](https://doi.org/10.1007/s10562-019-02896-3).
- [101] S. Ordóñez, J. R. Paredes, and F. V. Díez, "Sulphur poisoning of transition metal oxides used as catalysts for methane combustion," *Applied Catalysis A: General*, vol. 341, no. 1–2, pp. 174–180, Jun. 2008, doi: [10.1016/j.apcata.2008.02.042](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.042).
- [102] G. Pecchi, M. G. Jiliberto, A. Buljan, and E. J. Delgado, "Relation between defects and catalytic activity of calcium doped LaFeO₃ perovskite," *Solid State Ionics*, vol. 187, no. 1, pp. 27–32, Apr. 2011, doi: [10.1016/j.ssi.2011.02.014](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.02.014).
- [103] H. R. Arandiyán and M. Parvari, "Studies on mixed metal oxides solid solutions as heterogeneous catalysts," *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 1, pp. 63–74, Mar. 2009, doi: [10.1590/S0104-66322009000100007](https://doi.org/10.1590/S0104-66322009000100007).
- [104] Y. Wei *et al.*, "Highly Active Catalysts of Gold Nanoparticles Supported on Three-Dimensionally Ordered Macroporous LaFeO₃ for Soot Oxidation," *Angew Chem Int Ed*, vol. 50, no. 10, pp. 2326–2329, Mar. 2011, doi: [10.1002/anie.201006014](https://doi.org/10.1002/anie.201006014).
- [105] S. Xie *et al.*, "Au/3DOM Co₃O₄: highly active nanocatalysts for the oxidation of carbon monoxide and toluene," *Nanoscale*, vol. 5, no. 22, p. 11207, 2013, doi: [10.1039/c3nr04126c](https://doi.org/10.1039/c3nr04126c).
- [106] K. Zhao, F. He, Z. Huang, A. Zheng, H. Li, and Z. Zhao, "Three-dimensionally ordered macroporous LaFeO₃ perovskites for chemical-looping steam reforming of methane," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 7, pp. 3243–3252, Feb. 2014, doi: [10.1016/j.ijhydene.2013.12.046](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.046).
- [107] Y. Zhu, R. Tan, J. Feng, S. Ji, and L. Cao, "The reaction and poisoning mechanism of SO₂ and perovskite LaCoO₃ film model catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 209, no. 1–2, pp. 71–77, Feb. 2001, doi: [10.1016/S0926-860X\(00\)00763-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00763-8).
- [108] I. Rossetti, O. Buchneva, C. Biffi, and R. Rizza, "Effect of sulphur poisoning on perovskite catalysts prepared by flame-pyrolysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 89, no. 3–4, pp. 383–390, Jul. 2009, doi: [10.1016/j.apcatb.2008.12.017](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.12.017).
- [109] S. Royer, A. Van Neste, R. Davidson, S. McIntyre, and S. Kaliaguine, "Methane Oxidation over Nanocrystalline LaCo_{1-x}Fe_xO₃: Resistance to SO₂ Poisoning," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 18, pp. 5670–5680, Sep. 2004, doi: [10.1021/ie030775r](https://doi.org/10.1021/ie030775r).
- [110] O. Buchneva, I. Rossetti, C. Biffi, M. Allietta, A. Kryukov, and N. Lebedeva, "La–Ag–Co perovskites for the catalytic flameless combustion of methane," *Applied Catalysis A: General*, vol. 370, no. 1–2, pp. 24–33, Nov. 2009, doi: [10.1016/j.apcata.2009.09.025](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.025).
- [111] O. Buchneva *et al.*, "Effective Ag doping and resistance to sulfur poisoning of La–Mn perovskites for the catalytic flameless combustion of methane," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 44, p. 10021, 2010, doi: [10.1039/c0jm01344g](https://doi.org/10.1039/c0jm01344g).
- [112] Y. Zhu, X. Wang, A. Wang, G. Wu, J. Wang, and T. Zhang, "Identification of the chemical state of Fe in barium hexaaluminate using Rietveld refinement and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy," *Journal of Catalysis*, vol. 283, no. 2, pp. 149–160, Oct. 2011, doi: [10.1016/j.jcat.2011.08.001](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.08.001).
- [113] J. J. Torrez-Herrera, S. A. Korili, and A. Gil, "Progress in the synthesis and applications of hexaaluminate-based catalysts," *Catalysis Reviews*, vol. 64, no. 3, pp. 592–630, Jul. 2022, doi: [10.1080/01614940.2020.1831756](https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1831756).
- [114] M. Tian, X. D. Wang, and T. Zhang, "Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performance," *Catal. Sci. In Situ EXAFS Study*, *Catalysts*, vol. 11, no. 12, p. 1446, Nov. 2021, doi: [10.3390/catal11121446](https://doi.org/10.3390/catal11121446).
- [83] A. Large *et al.*, "Operando characterisation of alumina-supported bimetallic Pd–Pt catalysts during methane oxidation in dry and wet conditions," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 54, no. 17, p. 174006, Apr. 2021, doi: [10.1088/1361-6463/abde67](https://doi.org/10.1088/1361-6463/abde67).
- [84] J. Park *et al.*, "Impact of Pd:Pt ratio of Pd/Pt bimetallic catalyst on CH₄ oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 316, p. 121623, Nov. 2022, doi: [10.1016/j.apcatb.2022.121623](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121623).
- [85] Z. Ma, J. Zhou, J. Lin, G. Yang, S. Liu, and G. Li, "Catalytic combustion of light hydrocarbons over Pd – Pt/Al₂O₃: The hidden PtI active sites," *Fuel*, vol. 374, p. 132437, Oct. 2024, doi: [10.1016/j.fuel.2024.132437](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132437).
- [86] J. Li, X. Liang, S. Xu, and J. Hao, "Catalytic performance of manganese cobalt oxides on methane combustion at low temperature," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 90, no. 1–2, pp. 307–312, Jul. 2009, doi: [10.1016/j.apcatb.2009.03.027](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.027).
- [87] G. Rattan and M. Kumar, "CARBON MONOXIDE OXIDATION USING COBALT CATALYSTS: A SHORT REVIEW".
- [88] Y. Gao, M. Jiang, L. Yang, Z. Li, F.-X. Tian, and Y. He, "Recent progress of catalytic methane combustion over transition metal oxide catalysts," *Front. Chem.*, vol. 10, p. 959422, Aug. 2022, doi: [10.3389/fchem.2022.959422](https://doi.org/10.3389/fchem.2022.959422).
- [89] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, and V. Specchia, "CNG engines exhaust gas treatment via Pd-Spinel-type-oxide catalysts," *Catalysis Today*, vol. 117, no. 4, pp. 559–563, Oct. 2006, doi: [10.1016/j.cattod.2006.06.003](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.003).
- [90] J. Chen, X. Zhang, H. Arandiyán, Y. Peng, H. Chang, and J. Li, "Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides catalysts," *Catalysis Today*, vol. 201, pp. 12–18, Mar. 2013, doi: [10.1016/j.cattod.2012.03.026](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.026).
- [91] S. Oh, "Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives," *Journal of Catalysis*, vol. 132, no. 2, pp. 287–301, Dec. 1991, doi: [10.1016/0021-9517\(91\)90149-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90149-X).
- [92] Z. Wang, J. Lin, H. Xu, Y. Zheng, Y. Xiao, and Y. Zheng, "Zr-Doped NiO Nanoparticles for Low-Temperature Methane Combustion," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 4, no. 11, pp. 11920–11930, Nov. 2021, doi: [10.1021/acsanm.1c02487](https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02487).
- [93] K. Chen, W. Li, X. Li, A. T. Ogunbiyi, and L. Yuan, "Irregularly Shaped NiO Nanostructures for Catalytic Lean Methane Combustion," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 5404–5412, May 2021, doi: [10.1021/acsanm.1c00732](https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00732).
- [94] Y. He *et al.*, "In Situ Identification of Reaction Intermediates and Mechanistic Understandings of Methane Oxidation over Hematite: A Combined Experimental and Theoretical Study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, no. 40, pp. 17119–17130, Oct. 2020, doi: [10.1021/jacs.0c07179](https://doi.org/10.1021/jacs.0c07179).
- [95] L. Liu, Z. Yao, B. Liu, and L. Dong, "Correlation of structural characteristics with catalytic performance of CuO/CexZr_{1-x}O₂ catalysts for NO reduction by CO," *Journal of Catalysis*, vol. 275, no. 1, pp. 45–60, Sep. 2010, doi: [10.1016/j.jcat.2010.07.024](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.07.024).
- [96] G. Águila, F. Gracia, J. Cortés, and P. Araya, "Effect of copper species and the presence of reaction products on the activity of methane oxidation on supported CuO catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 77, no. 3–4, pp. 325–338, Jan. 2008, doi: [10.1016/j.apcatb.2007.08.002](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.08.002).
- [97] L. Huang, X. Zhang, L. Chen, and L. Lei, "Promotional effect of CeO₂ and Y₂O₃ on CuO/ZrO₂ catalysts for methane combustion," *Journal of Rare Earths*, vol. 30, no. 2, pp. 123–127, Feb. 2012, doi: [10.1016/S1002-0721\(12\)60007-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60007-6).
- [98] K. Zhang *et al.*, "Effect of MnO₂ morphology on its catalytic performance in lean methane combustion," *Materials Research*

- Chemical Engineering Science*, vol. 35, no. 6, pp. 1405–1413, Jan. 1980, doi: [10.1016/0009-2509\(80\)85134-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)85134-7).
- [131] F. Zasada, J. Janas, W. Piskorz, M. Gorczyńska, and Z. Sojka, "Total Oxidation of Lean Methane over Cobalt Spinel Nanocubes Controlled by the Self-Adjusted Redox State of the Catalyst: Experimental and Theoretical Account for Interplay between the Langmuir–Hinshelwood and Mars–Van Krevelen Mechanisms," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 4, pp. 2853–2867, Apr. 2017, doi: [10.1021/acscatal.6b03139](https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03139).
- [132] X. Wang *et al.*, "Structural requirements of manganese oxides for methane oxidation: XAS spectroscopy and transition-state studies," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 229, pp. 52–62, Aug. 2018, doi: [10.1016/j.apcatb.2018.02.007](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.007).
- [133] C. Huang, W. Shan, Z. Lian, Y. Zhang, and H. He, "Recent advances in three-way catalysts of natural gas vehicles," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 19, pp. 6407–6419, Oct. 2020, doi: [10.1039/D0CY01320J](https://doi.org/10.1039/D0CY01320J).
- [134] "Automotive Natural Gas Vehicle Market Report 2025." Accessed: Apr. 08, 2025. [Online]. Available: <https://www.researchandmarkets.com/reports/6041612/automotive-natural-gas-vehicle-market-report>
- [135] M. Shelef and R. W. McCabe, "Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?," *Catalysis Today*, vol. 62, no. 1, pp. 35–50, Sep. 2000, doi: [10.1016/S0920-5861\(00\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00407-7).
- [136] T. Maillot, J. Barbier, P. Gelin, H. Praliaud, and D. Duprez, "Effects of Pretreatments on the Surface Composition of Alumina-Supported Pd–Rh Catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 202, no. 2, pp. 367–378, Sep. 2001, doi: [10.1006/jcat.2001.3268](https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3268).
- [137] P. Granger, Y. Renéme, F. Dhainaut, Y. Schuurman, and C. Mirodatos, "NO Adsorption and Reaction on Aged Pd–Rh Natural Gas Vehicle Catalysts: A Combined TAP and Steady-State Kinetic Approach," *Top Catal.*, vol. 60, no. 3–5, pp. 289–294, Mar. 2017, doi: [10.1007/s11244-016-0613-z](https://doi.org/10.1007/s11244-016-0613-z).
- [138] Y. Zheng, A. Decoster, F. Dhainaut, S. Heyte, M. Marinova, and P. Granger, "Impact of the Pd incorporation method on the kinetics of the CH₄/O₂ reaction on Natural-Gas-Vehicle model Pd-doped LaMnO₃ catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 430, p. 115353, Feb. 2024, doi: [10.1016/j.jcat.2024.115353](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115353).
- [139] X. Liu *et al.*, "Steam Treatment Promotion on the Performance of Pt/CeO₂ Three-Way Catalysts for Emission Control of Natural Gas-Fueled Vehicles," *Catalysts*, vol. 14, no. 1, p. 17, Dec. 2023, doi: [10.3390/catal14010017](https://doi.org/10.3390/catal14010017).
- [140] A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I. V. Yentekakis, and N. Boukos, "Synergistic structural and surface promotion of monometallic (Pt) TWCs: Effectiveness and thermal aging tolerance," *Applied Catalysis B: Environmental*, p. S0926337311002499, May 2011, doi: [10.1016/j.apcatb.2011.05.030](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.030).
- [141] D. Kunwar *et al.*, "Investigating anomalous growth of platinum particles during accelerated aging of diesel oxidation catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 266, p. 118598, Jun. 2020, doi: [10.1016/j.apcatb.2020.118598](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118598).
- [142] A. Aitbekova *et al.*, "Templated encapsulation of platinum-based catalysts promotes high-temperature stability to 1,100 °C," *Nat. Mater.*, vol. 21, no. 11, pp. 1290–1297, Nov. 2022, doi: [10.1038/s41563-022-01376-1](https://doi.org/10.1038/s41563-022-01376-1).
- [143] J. Fan *et al.*, "Insights into the promotional effect of alkaline earth metals in Pt-based three-way catalysts for NO reduction," *Journal of Catalysis*, vol. 418, pp. 90–99, Feb. 2023, doi: [10.1016/j.jcat.2023.01.009](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.01.009).
- [144] X. Wang *et al.*, "A Pt Catalyst with Enhanced Three-Way Catalytic Activity Supported on CeO₂ Modified with Al₂O₃ for Natural Gas Vehicles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 64, no. 11, pp. 5854–5863, Mar. 2025, doi: [10.1021/acs.iecr.4c04269](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c04269).
- [145] S. R. Vatcha, "LOW-EMISSION GAS TURBINES USING CATALYTIC COMBUSTION," *Energy Conversion and Technol.*, vol. 6, no. 7, pp. 1984–2004, 2016, doi: [10.1039/C5CY02077H](https://doi.org/10.1039/C5CY02077H).
- [115] M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, "Effect of additives on the surface area of oxide supports for catalytic combustion," *Journal of Catalysis*, vol. 103, no. 2, pp. 385–393, Feb. 1987, doi: [10.1016/0021-9517\(87\)90129-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90129-1).
- [116] H. Arai and M. Machida, "Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion," *Applied Catalysis A: General*, vol. 138, no. 2, pp. 161–176, May 1996, doi: [10.1016/0926-860X\(95\)00294-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00294-4).
- [117] M. Machida and K. Eguchi, "Catalytic Properties of BaMAIIIOIS+(y) (M = Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) for High-Temperature Catalytic Combustion," *Journal of Catalysis*, vol. 120, no. 2, pp. 377–386, 1989, doi: [10.1016/0021-9517\(89\)90277-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90277-7).
- [118] S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon, and K. Bunyakiat, "Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis," *Applied Catalysis A: General*, vol. 234, no. 1–2, pp. 221–233, Aug. 2002, doi: [10.1016/S0926-860X\(02\)00230-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00230-2).
- [119] R. G. Silver, J. E. Sawyer, and J. C. Summers, Eds., *Catalytic Control of Air Pollution: Mobile and Stationary Sources*, vol. 495. in ACS Symposium Series, vol. 495. Washington, DC: American Chemical Society, 1992. doi: [10.1021/bk-1992-0495](https://doi.org/10.1021/bk-1992-0495).
- [120] M. Jørgensen and H. Grönbeck, "First-Principles Microkinetic Modeling of Methane Oxidation over Pd(100) and Pd(111)," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 10, pp. 6730–6738, Oct. 2016, doi: [10.1021/acscatal.6b01752](https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01752).
- [121] X. Bu, J. Ran, J. Niu, Z. Ou, L. Tang, and X. Huang, "Reaction mechanism insights into CH₄ catalytic oxidation on Pt13 cluster: A DFT study," *Molecular Catalysis*, vol. 515, p. 111891, Oct. 2021, doi: [10.1016/j.mcat.2021.111891](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111891).
- [122] G. Saracco, "Methane combustion on Mg-doped LaMnO₃ perovskite catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 20, no. 4, pp. 277–288, Apr. 1999, doi: [10.1016/S0926-3373\(98\)00118-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00118-0).
- [123] G. Saracco, "Methane combustion on Mg-doped LaCrO₃ perovskite catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 8, no. 2, pp. 229–244, Apr. 1996, doi: [10.1016/0926-3373\(95\)00084-4](https://doi.org/10.1016/0926-3373(95)00084-4).
- [124] M. D. Farahani, M. Wolf, T. P. O. Mkhwanazi, M. Claeys, and H. B. Friedrich, "Operando experimental evidence on the central role of oxygen vacancies during methane combustion," *Journal of Catalysis*, vol. 390, pp. 184–195, Oct. 2020, doi: [10.1016/j.jcat.2020.07.024](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.07.024).
- [125] J. Chen *et al.*, "Mechanistic Understanding of Methane Combustion over Ni/CeO₂: A Combined Experimental and Theoretical Approach," *ACS Catal.*, vol. 11, no. 15, pp. 9345–9354, Aug. 2021, doi: [10.1021/acscatal.1c01088](https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01088).
- [126] C. Liu *et al.*, "Insight into the improvement effect of the Ce doping into the SnO₂ catalyst for the catalytic combustion of methane," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 176–177, pp. 542–552, Oct. 2015, doi: [10.1016/j.apcatb.2015.04.042](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.042).
- [127] H. Stotz, L. Maier, A. Boubnov, A. T. Gremminger, J.-D. Grunwaldt, and O. Deutschmann, "Surface reaction kinetics of methane oxidation over PdO," *Journal of Catalysis*, vol. 370, pp. 152–175, Feb. 2019, doi: [10.1016/j.jcat.2018.12.007](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.12.007).
- [128] Y. Han *et al.*, "Kinetic and spectroscopic study of methane combustion over α -Mn₂O₃ nanocrystal catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 253, no. 2, pp. 261–268, Jan. 2008, doi: [10.1016/j.jcat.2007.11.010](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.11.010).
- [129] A. K. Ladavos and P. J. Pomonis, "Catalytic Combustion of Methane on La-, Sr, NiO, ~ (x = 0.00–1 S O) Perovskites prepared via the Nitrate and Citrate Routes," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 88, no. 17, 1992, doi: [10.1039/FT9928802557](https://doi.org/10.1039/FT9928802557).
- [130] D. L. Trimm and C.-W. Lam, "The combustion of methane on platinum–alumina fibre catalysts—I: Kinetics and mechanism,"

- [161] "Catalytic Industrial Systems (CIS)," Gas Catalytic Infrared Industrial Powder Coating Ovens. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.catalyticirovens.com>
- [162] "Enerco® | Delivering high quality gas products home and away." Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.enerco.com/>
- [163] "Campingaz UAE." Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://campingaz.ae/>
- [164] "CAMCO." Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.camco.net>
- [165] "Flame King." Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://flameking.com/>
- [166] "Coleman: Outdoor Camping Gear & Equipment," Coleman. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.coleman.com/>
- [167] "Kovea," Kovea. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.kovea.com>
- [168] Y. Chen *et al.*, "A robust fuel cell operated on nearly dry methane at 500 °C enabled by synergistic thermal catalysis and electrocatalysis," *Nat Energy*, vol. 3, no. 12, pp. 1042–1050, Oct. 2018, doi: [10.1038/s41560-018-0262-5](https://doi.org/10.1038/s41560-018-0262-5).
- [169] "Bloom Energy," Bloom Energy. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.bloomenergy.com/>
- [170] "Cummins." Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.cummins.com/>
- [171] "Ceres Power." Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.ceres.tech/>
- [172] "Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.," Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.mhi.com/>
- [173] "KYOCERA GROUP," KYOCERA. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://global.kyocera.com/>
- [174] "Bosch." Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.bosch.com/>
- [175] "United Technologies Research Center." Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.rtx.com/>
- [176] "FuelCell Energy," FuelCell Energy. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.fuelcellenergy.com>
- [177] "Fuji Electric Global," Fuji Electric Global. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.fujielectric.com/index.html>
- [178] "Elcogen | Solid Oxide Fuel Cells and Stacks," Affordable Green Hydrogen. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://elcogen.com/>
- [179] "WATT Fuel Cell Corporation," WATT Fuel Cell. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://wattfuelcell.com/>
- [180] "Nexceris," Nexceris. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://nexceris.com/>
- [181] "Cerpotech," Ceramic Powder Technologies. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://cerpotech.com/>
- Management*, vol. 38, no. 10–13, pp. 1327–1334, 1997, doi: [10.1016/S0196-8904\(96\)00162-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(96)00162-8).
- [146] S. Etemad, H. Karim, L. L. Smith, and W. C. Pfeifferle, "Advanced technology catalytic combustor for high temperature ground power gas turbine applications," *Catalysis Today*, vol. 47, no. 1–4, pp. 305–313, Jan. 1999, doi: [10.1016/S0920-5861\(98\)00311-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00311-3).
- [147] T. Griffin, W. Weisenstein, V. Scherer, and M. Fowles, "Palladium-Catalyzed Combustion of Methane: Simulated Gas Turbine Combustion at Atmospheric Pressure". doi:[10.1016/0010-2180\(94\)00203-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00203-5).
- [148] A.-K. Jannasch, F. Silversand, M. Berger, D. Dupuis, and E. Tena, "Development of a novel catalytic burner for natural gas combustion for gas stove and cooking plate applications," *Catalysis Today*, vol. 117, no. 4, pp. 433–437, Oct. 2006, doi: [10.1016/j.cattod.2006.06.020](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.020).
- [149] I. Cerri, G. Saracco, F. Geobaldo, and V. Specchia, "Development of a Methane Premixed Catalytic Burner for Household Applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 1, pp. 24–33, Jan. 2000, doi: [10.1021/ie990425y](https://doi.org/10.1021/ie990425y).
- [150] S. R. Vaillant and A. S. Gastec, "Catalytic combustion in a domestic natural gas burner," *Catalysis Today*, vol. 47, no. 1–4, pp. 415–420, Jan. 1999, doi: [10.1016/S0920-5861\(98\)00324-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00324-1).
- [151] N. Jodeiri, J. P. Mmbaga, L. Wu, S. E. Wanke, and R. E. Hayes, "Modelling a counter-diffusive reactor for methane combustion," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 39, pp. 47–56, Apr. 2012, doi: [10.1016/j.compchemeng.2011.12.009](https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.12.009).
- [152] S. Hosseinalipour, M. Madadelahi, A. Behravan, and M. Parvari, "2D Simulation of catalytic radiant counter-diffusive burners," *Mechanical Engineering Modares*, vol. 14, no. 5, pp. 83–90, Aug. 2014.
- [153] S. Hosseinalipour, M. Namazi, A. Behravan, K. Ghadiri, and M. madadelahi, "Fabrication and performance study of the radiative catalytic pad for flameless combustion of natural gas in different climate conditions," *Mechanical Engineering Modares*, vol. 14, no. 9, pp. 57–64, Dec. 2014.
- [154] "Catco | Catalytic Heaters, Pipe Heater, Industrial Heater," Catco. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://catcousa.com/>
- [155] "Bruest Catalytic Heaters | Flameless Gas Catalytic Heaters." Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://bruestcatalyticheaters.com/>
- [156] "Thermon (Cata-Dyne)," Thermon. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://thermon.com/>
- [157] "ETTER Engineering (TITAN-Catalytic)," Etter Engineering Company. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <http://www.etterengineering.com/>
- [158] "scottcan." Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <http://www.scottcan.com/>
- [159] "Trimac Industrial Systems," Trimac. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.trimacsystems.com/catalytic-infrared-heaters/>
- [160] "Casso-Solar Technologies." Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.cassosolartechnologies.com>