



单文坡,中国科学院城市环境研究所,研究员。主要从事环境催化材料及其在大气污染控制中的应用研究。担任《Engineering》《Catalysts》《Chinese Chemical Letters》和《能源环境保护》等期刊编委和青年编委,承担国家和省部级科研项目 10 余项,发表 SCI 论文 100 余篇,论文被 SCI 引用 5 000 余次,获授权发明专利 20 余项。先后获得国家优秀青年科学基金、浙江省万人计划、国家杰出青年科学基金等人才项目支持。以第三完成人获得 2019 年国家自然科学奖二等奖。



移动扫码阅读

蔡洁莹,李杰,张燕,等. 甲烷燃烧催化剂研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(2): 62-72.

CAI Jieying, LI Jie, ZHANG Yan, et al. Research progress on methane combustion catalysts[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(2): 62-72.

## 甲烷燃烧催化剂研究进展

蔡洁莹<sup>1, 2, 3</sup>, 李 杰<sup>1, 2</sup>, 张 燕<sup>1, 2, 3</sup>, 单文坡<sup>1, 2, 3, \*</sup>

- (1. 中国科学院城市环境研究所 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 福建 厦门 361021;  
2. 中国科学院城市环境研究所 宁波观测研究站 浙江省城市环境过程与污染控制重点实验室,  
浙江 宁波 315800; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 甲烷是天然气的主要成分,广泛应用于电厂、天然气车和各种化学品合成等领域。但由于其具有强温室效应,使用过程中的甲烷泄露和排放会对环境造成重大影响。甲烷直接燃烧净化所需的反应温度高,常伴随高温副产物 NO<sub>x</sub> 等,对环境危害较大。催化燃烧是一种更为高效清洁的处理技术,而该技术的核心是高效稳定的催化剂。文章综述了近年来国内外用于甲烷燃烧的贵金属和非贵金属催化剂研究进展。两类催化剂各有特点,其中贵金属催化剂低温活性优异,载体选择丰富,但是成本较高和易发生高温团聚成为制约其工业应用的重要原因。非贵金属催化剂成本低,热稳定性优异,但起燃温度较高,仅适用于高温工况。工业尾气中常含有大量水蒸气和微量 SO<sub>2</sub>,为了满足长期稳定的工业应用需求,无论贵金属还是非贵金属催化剂,其抗中毒能力仍需改进提升。此外,文章总结了贵金属和非贵金属催化剂活性物种、反应机理研究进展,以及工业化应用的可行性,并展望了该领域未来可能的发展方向。

**关键词:** 甲烷催化燃烧; 贵金属催化剂; 非贵金属催化剂; 活性物种; 反应机理

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)02-0062-11

### Research progress on methane combustion catalysts

CAI Jieying<sup>1, 2, 3</sup>, LI Jie<sup>1, 2</sup>, ZHANG Yan<sup>1, 2, 3</sup>, SHAN Wenpo<sup>1, 2, 3, \*</sup>

- (1. Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. Zhejiang Key Laboratory of Urban Environmental Processes and Pollution Control, Ningbo Urban Environment Observation and Research Station, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315800, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Methane as the main component of natural gas, has been widely used in power plants, natural gas automobiles, and the synthesis of numerous compounds. However, the leakage and emission of methane can induce severe environmental issues due to its strong greenhouse effects. The reaction tem-

收稿日期: 2023-01-28; 责任编辑: 蒋雯婷 DOI: 10.20078/j.eep.20230211

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3701804); 国家自然科学基金项目(U20B6004)

作者简介: 蔡洁莹(1995—), 女, 河南灵宝人, 博士研究生, 主要从事甲烷催化氧化研究。E-mail: jycail@iue.ac.cn

通讯作者: 单文坡(1980—), 男, 河北东光人, 研究员, 主要从事大气污染控制研究。E-mail: wpshan@iue.ac.cn

perature of direct combustion of methane is so high that is often accompanied by high-temperature by-products, such as  $\text{NO}_x$ , which would cause air pollution issues. Catalytic combustion is an efficient and eco-friendly treatment technology for methane emission control, and the key for this technology is the development of efficient and stable catalysts. This paper reviews the recent research progress on noble metal catalysts and non-noble metal catalysts for methane combustion. The noble metal catalysts have excellent low-temperature activity and various carrier selections, but their high cost and easy agglomeration restrict the industrial application. Non-noble metal catalysts have low cost and excellent thermal stability, but their light-off temperature is high, which can only be used for high-temperature applications. Industrial exhaust gas often contains a large amount of water vapor and trace  $\text{SO}_2$ . To meet the demand of long time and stable industrial applications, the  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$  poisoning resistances of methane combustion catalysts still need to be improved. In addition, this paper summarizes the recent research progress on active species and reaction mechanism for methane combustion, and then discusses the prospect of noble metal catalysts and non-noble metal catalysts for industrial applications and the future research directions for methane catalytic combustion.

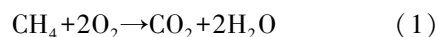
**Keywords:** Catalytic combustion of methane; Precious metal catalyst; Non-precious metal catalyst; Active species; Reaction mechanism

## 0 引言

工业革命极大推进了煤炭、石油、天然气、核能等能源消费的兴起与发展。自上世纪六十年代起,全球经济规模的迅速增长,形成了以化石燃料为主的能源消费格局<sup>[1]</sup>。化石能源的利用往往伴随着二氧化碳( $\text{CO}_2$ )的大量排放,对全球气候造成严重影响,危害生态平衡。随着经济的飞速发展,全球对能源需求不断增加,但化石能源储量有限,且基于对环境保护的需求,因此必须找到其他替代能源或开发更加高效清洁的技术和方法去利用化石能源。尽管天然气也是化石能源的一种,但其储量丰富、碳氢比低、热值高、产生的二次污染较少<sup>[2]</sup>。此外,天然气的竞争力及其有助于可再生能源整合的能力,使其成为了全球能源转型中的最佳过渡能源之一<sup>[3-4]</sup>。

天然气主要用作燃料和工业原料,如城市生活燃气、电厂燃气、交通运输燃气(天然气车)和化工原料气等。其主要成分甲烷( $\text{CH}_4$ )相较于煤炭和燃油,燃烧产生的 $\text{CO}_2$ 和硫氧化物( $\text{SO}_x$ )、颗粒物(PM)、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )等污染物均显著降低。但甲烷同时也是仅次于 $\text{CO}_2$ 的全球第二大温室气体,20年内全球变暖潜力几乎是 $\text{CO}_2$ 的86倍<sup>[5]</sup>。联合国政府间气候变化专门委员会(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)报告指出,必须大幅减少甲烷等非二氧化碳气体的排放,才能将全球变暖控制在 $1.5^\circ\text{C}$ 或 $2^\circ\text{C}$ 以下<sup>[6]</sup>。因此

在高效利用甲烷的同时,也要保证对低浓度泄露甲烷的处理。甲烷处理一般可采用火焰燃烧法和催化燃烧法,其总反应方程式如式(1):



尽管甲烷燃烧在热力学上是可行的,但由于甲烷是具有正四面体结构的非极性分子,C—H的键离能高达 $439\text{ kJ/mol}$ ,使得甲烷很难参与化学反应,需要在很高的温度下才能使其氧化<sup>[7-8]</sup>。火焰燃烧过程中,当达到起燃温度后,整个反应过程是按自由基链式反应机制进行,反应温度迅速飙升,最高可达到 $1400^\circ\text{C}$ 。但温度越高越易发生不完全燃烧副反应,如一氧化碳( $\text{CO}$ )和其他碳氢化合物(HCs)的生成等。此外,在如此高温条件下,空气中的氮气( $\text{N}_2$ )也会被氧化为 $\text{NO}_x$ ,从而造成污染<sup>[9]</sup>。

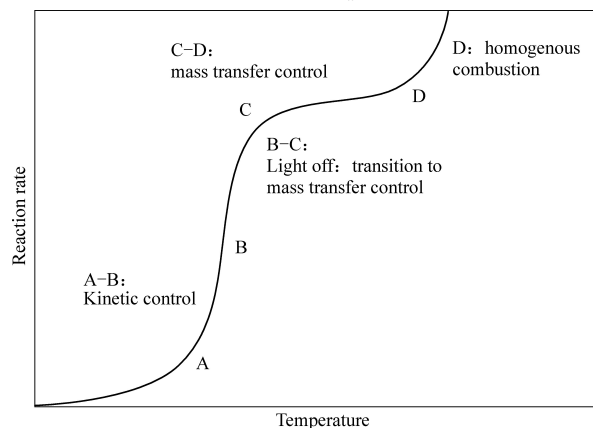


图1 甲烷催化燃烧过程中反应速率与反应温度间的关系<sup>[10]</sup>

Fig. 1 The variation of reaction rates with temperature during  $\text{CH}_4$  catalytic combustion<sup>[10]</sup>

相比火焰燃烧法,甲烷催化燃烧易于操作且安全性好。甲烷催化燃烧反应历程一般分为4个过程(图1)<sup>[10]</sup>:A区域为表面反应动力学区( $\leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),此阶段甲烷燃烧受本征动力学控制,反应速率较慢;B区域为点火区,此阶段反应温度较高,甲烷燃烧的反应速率可能很高;C区域为传质控制区,其反应速率受表面反应和传质过程共同影响(B、C两区域统称中温区( $300\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ));D区域为高温均相反应区( $800\sim 1\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),该阶段甲烷催化燃烧和气相燃烧相互竞争,反应剧烈,放热量大,要求甲烷燃烧催化剂具备较好的抗烧结能力。甲烷作为高稳定烷烃分子,若想获得较高甲烷燃烧反应速率且避免高温产生的二次污染,应将甲烷燃烧反应温度控制在B区,使得催化燃烧更适用于绝大多数以天然气为燃料的尾气排放控制,如移动源天然气车尾气净化、固定源电厂尾气处理等。

甲烷催化燃烧的技术核心是催化剂,其能通过降低反应活化能来改变甲烷催化燃烧的温度窗口。此外,无论是移动源天然气车尾气还是固定源甲烷排放,均具有污染物组成复杂,并且含有大量的水蒸气( $5\%\sim 15\%$ )和微量 $\text{SO}_x$ 的特征,因此开发高效稳定、抗硫抗水中毒、性能良好的甲烷燃烧催化剂是甲烷处理领域的热点和难点。甲烷燃烧催化剂主要分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂。在过去几十年中,两类催化剂受到了广泛关注<sup>[11-13]</sup>。本文针对两类甲烷燃烧催化剂的性能、改性、反应机理等方面,对近年来的研究进展进行综述,并提出当前的挑战和未来的探索方向。

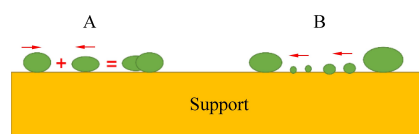
## 1 贵金属催化剂

### 1.1 Pd基催化剂

文献报道中贵金属催化剂的活性组分主要包括Pd、Pt、Au等,其中负载型Pd基催化剂对甲烷催化燃烧的活性最优,受到广泛关注<sup>[14-16]</sup>。尽管关于Pd基催化剂催化燃烧甲烷的研究开始较早,但关于活性物种( $\text{Pd}^{[17]}$ 、 $\text{PdO}^{[18]}$ 和 $\text{Pd}^0/\text{PdO}_x^{[19]}$ )的确定仍存在争议。Matam等<sup>[20]</sup>探究了Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 $127\sim 857\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间内Pd物种的存在状态及变化规律。X射线吸收近边结构(XANES)结果表明,当温度低于 $677\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,PdO是催化燃烧甲烷必不可少的活性物种,高于 $677\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,还原态的Pd也可以促进甲烷的氧化反应。Cullis等<sup>[21]</sup>则认为不同载体上金属Pd的活性最高。然而,大

多数研究认为甲烷催化燃烧的活性物种是 $\text{Pd}^0/\text{PdO}_x$ ,其中首先起作用的是金属 $\text{Pd}^0$ ,继而金属 $\text{Pd}^0$ 被氧化为 $\text{PdO}_x$ ,在 $650\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下 $\text{PdO}_x$ 又被分解为金属 $\text{Pd}^0$ <sup>[17, 22]</sup>。

催化剂的使用寿命对实际应用至关重要。由于天然气中含有少量的硫,且在燃烧的过程中产生大量水和热,导致Pd基催化剂容易在使用过程中失活<sup>[23]</sup>。其主要失活原因是高温下PdO的烧结、PdO物种的羟基化和硫中毒。其中,金属颗粒的烧结主要通过微晶迁移和原子迁移两种机制进行,如图2所示。由活性金属形成的晶粒变大和Ostwald熟化引起原子的迁移以及微晶以聚结的形式进行迁移<sup>[24]</sup>。微晶迁移引起的团聚现象涉及全部的微晶通过碰撞和聚结在载体表面上的迁移。在原子迁移过程中,金属原子首先与晶粒分离并迁移到载体表面,最终被较大的晶粒捕获形成更大的晶粒。当然,这两种机制可能会通过一些复杂的物理化学步骤同时发生。因此,高温烧结、易水蒸气中毒和硫中毒等问题成为制约Pd基催化剂实际应用的关键因素。



A 微晶迁移过程;B 原子迁移过程

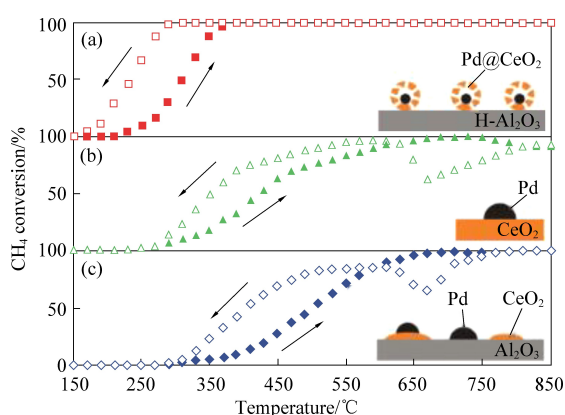
图2 通过晶体生长造成催化剂烧结的途径<sup>[24]</sup>

Fig. 2 The pathways of crystal growth for catalyst deactivation<sup>[24]</sup>

为提高Pd基催化剂的抗烧结和抗水性能,研究者们设计了多种方法改进催化剂,如空间限域催化剂、调控金属载体界面、利用空间阻隔限制PdO颗粒在高温下团聚,以期提高催化剂的热稳定性。Cargnello等<sup>[25]</sup>采用表面疏水的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体负载核壳结构的 $\text{Pd}@\text{CeO}_2$ ,构建了以 $\text{CeO}_2$ 壳层为Pd、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 连接位点的 $\text{Pd}@\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,此体系避免了Pd与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的直接接触,防止Pd颗粒在高温下的烧结,有效提高催化剂的热稳定性(图3)。但后续研究发现,该催化剂抗水性还有待改进<sup>[26]</sup>。

对于贵金属催化活性的发挥,催化剂载体、金属分散度、活性金属与载体间的相互作用等都对甲烷催化燃烧有极其重要的影响。Duan等<sup>[27]</sup>采用原子层沉积法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}/\text{SiO}_2$ ,这种催化剂具有优良的稳定,但此催化剂制备方法复杂,难以工业化应用。Yang等<sup>[28]</sup>采用一种简单的方法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 改性的 $\text{Pd}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 催



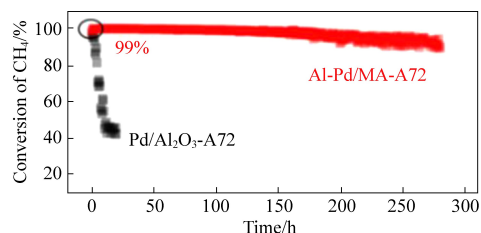


(a) Pd@CeO<sub>2</sub>/H-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) Pd/CeO<sub>2</sub>; (c) Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

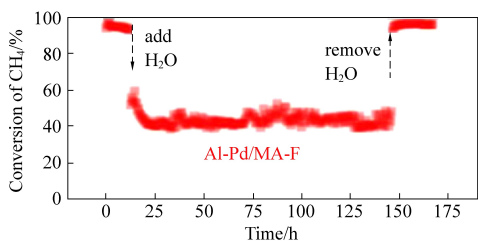
图3 所用三种催化剂的甲烷转化率与温度的起燃曲线<sup>[25]</sup>

Fig. 3 Light-off curves of CH<sub>4</sub> conversion against the temperature for the three catalyst formulations used<sup>[25]</sup>

化剂(Al-Pd/MA-F),利用PdO与MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>强金属载体相互作用和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的物理阻隔限制PdO在高温下的烧结,此催化剂在反应条件下运行280 h,活性没有明显下降,显示出较好的活性和稳定性(图4)。



(a) 含水条件下 Al-Pd/MA-A72 (老化 72 h) 和 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A72 (老化 72 h) 催化剂稳定性测试结果



(b) 420 °C 条件下, Al-Pd/MA-F 甲烷转化率随时间变化结果

进气条件:体积分数分别为 0.5%CH<sub>4</sub>, 10%O<sub>2</sub>, 10%H<sub>2</sub>O,平衡气 N<sub>2</sub>, WHSV 40 000 mL/(g·h)

图4 催化剂稳定性测试结果<sup>[28]</sup>

Fig. 4 Long-term stability test on different catalysts<sup>[28]</sup>

分子筛是一类具有规则孔道结构的无机晶体材料,有着丰富的酸性位点和离子交换位点,可用作催化剂的载体<sup>[29-30]</sup>。表1列举了最近几年文献报道的分子筛负载的Pd基催化剂,如Pd/MOR、Pd/MFI、Pd/BEA和Pd/FAU催化剂等<sup>[31-35]</sup>。MOR、MFI结构的分子筛负载的Pd基催化剂尽管拥有高催化活性,但热与水热稳定性还远低于甲

烷催化燃烧过程所需求的。目前,分子筛酸性位对Pd的锚定作用以及甲烷活化机理仍不明确,但高Si/Al比分子筛能提高催化剂的抗水性已基本达成共识。Yuranov等<sup>[36]</sup>在SBA-15分子筛中引入Pd NPs后,复合材料仍然保留了SBA-15的原始有序2维六方结构,且表现出优异的甲烷催化活性。与氧化物相比,分子筛负载的Pd基催化剂也易发生硫中毒。无水的条件下,引入20 ppm SO<sub>2</sub>后,2%(质量分数)Pd/ZSM-5催化甲烷燃烧,其T<sub>50</sub>和T<sub>90</sub>均升高了100 °C。同时引入5%(体积分数)H<sub>2</sub>O后,催化活性失活程度加剧<sup>[30]</sup>。实际应用中,尾气中会存在大量的水蒸气(体积分数5%~15%)与微量的SO<sub>2</sub>,所以开发高抗水抗硫性能的分子筛催化剂仍是亟待解决的关键问题。

## 1.2 Pt基催化剂

相比Pd基催化剂,Pt基催化剂甲烷催化燃烧活性较低。然而Pt金属价格相对便宜,且有较好的抗水和抗硫性能,同时Pt对长链烷烃或烯烃有较强的催化氧化能力。近年来,Pt基催化剂在甲烷催化燃烧反应中也得到大量研究。Pt基催化剂常用氯铂酸作为Pt的前驱体,但是催化剂中残余的Cl<sup>-</sup>对Pt催化剂有毒化作用。Marceao等<sup>[37-38]</sup>研究发现Cl<sup>-</sup>会降低Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的活性。在反应过程中,随着反应的进行,Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上的Cl<sup>-</sup>逐渐减少,催化剂的活性逐渐提高,最终含Cl<sup>-</sup>的Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂活性和无Cl<sup>-</sup>的Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂活性接近。Gracia等<sup>[39]</sup>系统研究了Cl<sup>-</sup>对Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂活性的影响,发现Cl<sup>-</sup>可以极大降低Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的活性,活性的降低程度主要取决于对催化剂金属的覆盖度,而催化剂的覆盖度又与预处理条件、载体和反应气氛密切相关。通常催化剂预硫化可以引起中毒,进而导致失活,但Dupont等<sup>[40]</sup>发现预硫化的Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂可以提高甲烷燃烧反应速率,原因是催化剂的预硫化能够诱导Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂产生新的活性物种。

Pt催化剂在甲烷燃烧反应中活性较低,尚难以工业应用。目前研究者常把Pt作为一种抗硫和抗烧结的助剂,引入到Pd基催化剂中,制备双金属Pd-Pt催化剂用于甲烷催化燃烧。

## 1.3 Au基催化剂

相比Pd和Pt,Au基催化剂对甲烷燃烧的活性更低,需要较高温活化C—H键。Au曾经被认为是一种惰性金属,但自从发现3~5 nm尺寸的

表 1 用于甲烷燃烧的分子筛负载 Pd 基催化剂

Table 1 The recent years reported zeolites supported Pd catalysts for methane combustion

分子筛	Si/Al 比	Pd/%	反应气氛	GHSV /( mL · g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> )	T <sub>50</sub> /℃	文献/年份
MFI	15~25	5Pd +2Pt	0.5%CH <sub>4</sub> , 10%O <sub>2</sub> , Ar	100 000	290	[31]/2020
MOR	10				289	
BEA	19				298	
MFI	>12	0.1	0.5%CH <sub>4</sub> , 4%O <sub>2</sub> , 4.2% H <sub>2</sub> O, Ar	69 000	465	[32]/2019
MOR	10				450	
BEA	40				395	
FAU	>13				405	
KIT-6	40				520	
BEA	13	0.5	0.15%CH <sub>4</sub> , 5%O <sub>2</sub> , Ar	99 000	331	[33]/2021
MFI	全 Si	0.96	1%CH <sub>4</sub> , 10%O <sub>2</sub> , Ar	18 750	345	[34]/2019
MFI	36	1	1%CH <sub>4</sub> , 21%O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	30 000	285	[34]/2020
MFI	40	0.77	1%CH <sub>4</sub> , 10%O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	15 000	275	[35]/2016

Au 颗粒对 CO 氧化有较高的活性, Au 基催化剂引起了研究者的极大关注<sup>[41-43]</sup>。Au 基催化剂用于甲烷催化燃烧, 影响活性的主要因素有 Au 的尺寸和价态, 以及载体和催化剂的制备方法等<sup>[44-46]</sup>。Waters 等<sup>[47]</sup>采用共沉淀法制备了一系列金属氧化物负载的 Au 催化剂, 发现催化剂的活性顺序为: Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Au/NiO > Au/MnO<sub>x</sub> > Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Au/CeO<sub>2</sub>。Zhang 等<sup>[48]</sup>制备了不同 Au 含量的 Au/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 发现 Au 含量低于 0.6% 时, 催化剂表面主要是 Au<sup>3+</sup> 物种, 对甲烷燃烧的活性相对较高, 催化剂的 T<sub>50</sub> 为 584 ℃; Au 含量高于 1% 时, 催化剂表面主要是 Au<sup>0</sup> 物种, 对甲烷燃烧的活性较低。尽管很多学者研究甲烷燃烧 Au 基催化剂的活性物种, 但目前对活性物种是 Au<sup>0</sup> 还是氧化态的 AuO<sub>x</sub> 仍存在争议<sup>[49]</sup>。Au 基催化剂在甲烷燃烧反应中活性较低, 目前尚难以工业应用。

#### 1.4 多组分贵金属催化剂

在甲烷催化燃烧过程中, 单组分贵金属催化剂通常稳定性较差。此外单组分贵金属的价格受市场影响波动较大, 造成催化剂成本不稳定。为提高催化剂活性, 稳定催化剂成本, 研究者开发了很多双金属或多金属催化剂, 如 Pd-Pt<sup>[50-52]</sup>、Pd-Rh<sup>[53]</sup>、Pd-Au<sup>[54]</sup> 和 Pd-Pt-Rh<sup>[55]</sup> 等, 这些多组分催化剂也得到大量研究。研究发现影响多组

分催化剂活性的主要因素有贵金属含量、组分、载体和元素配比等。

Persson 等<sup>[56]</sup>研究了双金属 Pd-Pt、Pd-Rh、Pd-Au、Pd-Ag 和 Pd-Ir 催化剂, 发现双金属 Pd-Pt 催化剂对甲烷燃烧具有较高的活性和热稳定性。尽管单金属 Pd 较 Pd-Pt 双金属催化剂对甲烷燃烧有较高的活性, 但双金属 Pd-Pt 催化剂的热稳定性和抗水性能更高。双金属催化剂载体和金属间配比也是影响活性的一个主要因素。Persson 等<sup>[57]</sup>制备了 Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd-Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>、Pd-Pt/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 催化剂, 发现 Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有较好的低温活性; 在 620~800 ℃ 温度范围内, Pd-Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 催化剂具有较高活性; 在温度高于 800 ℃ 时, Pd-Pt/LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 催化剂具有较高的活性。这主要是因为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积较高, 在高温下其比表面积下降较快, 导致颗粒烧结, 引起活性下降。对于 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 载体, 在高温下 Ce 能提高催化剂的氧流动性, 进而提高催化剂的高温活性; 而 LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 具有较好的热稳定性, 所以其在高温下显示出较好的催化性能。

## 2 非贵金属催化剂

贵金属特别是 Pd 基催化剂对甲烷催化燃烧有较高的活性, 但其价格昂贵。与贵金属催化剂

相比,非贵金属催化剂在成本上具有明显优势,也得到广泛关注。用于甲烷催化燃烧的非贵金属催化剂主要包括金属氧化物、钙钛矿、尖晶石和六铝酸盐催化剂等体系。

## 2.1 金属氧化物催化剂

过渡金属和稀土氧化物,如 Co、Ni、Mn、Cu、Ce、Zr、Cr 等元素的金属氧化物,均具有甲烷催化燃烧活性,其中 Co、Cu、Mn 对甲烷燃烧的催化活性较高<sup>[58-60]</sup>。金属氧化物的形貌、粒径、制备方法等对催化活性有重要影响。Wang 等<sup>[61]</sup>采用湿法浸渍法(IWI)、湿法浸渍法和燃烧合成法(IWI/CS)相结合的方式,制备了一系列不同 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 含量的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,其中 30%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IWI/CS)显著提高了起燃活性, $T_{50}$ 降低至 380 °C。进一步研究发现,IWI/CS 方法合成的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 分散良好且晶粒尺寸较小,减弱了常规浸渍法出现的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 烧结和团聚导致晶粒尺寸增大的现象,并且表面 Co<sup>3+</sup> 的丰度以及低温下 Co<sup>2+</sup> 和 Co<sup>3+</sup> 之间快速的氧化还原循环是其优异催化性能的原因。Huang 等<sup>[62]</sup>利用浸渍法制备了 10%NiO/CeO<sub>2</sub>,相较纯 CeO<sub>2</sub>,其  $T_{50}$  下降 125 °C,此外在反应气氛中添加 3.1%的 H<sub>2</sub>O 时, $T_{50}$  仅仅只上升 10 °C,改善了催化剂的抗水性。由于结构易调、氧化还原能力强,MnO<sub>2</sub> 作为单组分金属氧化物时即可表现出较为优异的性能,但是其对硫的耐受性和热稳定性较差。Jia 等<sup>[63]</sup>通过一锅水热法将 ZrO<sub>2</sub> 负载于 MnO<sub>2</sub> 上,并将催化剂 250 °C,1 h 的 SO<sub>2</sub> 老化处理后再进行活性评价,空速为 45 000 h<sup>-1</sup>时,催化剂 2MnO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-S 的  $T_{50}$  为 340 °C,而 MnO<sub>2</sub>-S 的  $T_{50}$  为 470 °C。ZrO<sub>2</sub> 的添加改善了原本 MnO<sub>2</sub> 催化剂的抗硫性,但在向反应气氛中加入 2.6%的 H<sub>2</sub>O 后,催化活性明显下降。

## 2.2 钙钛矿催化剂

钙钛矿的构型是 ABO<sub>3</sub>,A 通常为碱土金属如 Ba、Sr、Ca 和稀土元素如 La,A 位点与氧形成十二配位,起到稳定结构的作用。B 位多数为过渡金属离子如 Fe、Co、Ni、Cu 和 Mn,B 位与 O 形成八配位,常作为氧化中心<sup>[64]</sup>。吸附氧浓度、晶格氧活性和 B 位离子的氧化还原性能与钙钛矿的催化活性密切相关<sup>[65]</sup>。Ponce 等<sup>[66]</sup>研究用于甲烷催化燃烧的 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0~0.5) 氧化物催化剂,发现 Mn<sup>4+</sup> 的稳定性是催化活性中最重要的决定因素之一。Xiang 等<sup>[67]</sup>合成了一系列 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 催化剂,发现当 Ce 掺杂量为 30%时,具有最好的

活性  $T_{90}$  = 510 °C。Ce 的添加增加了原有 LaFeO<sub>3</sub> 对氧活化的能力,从而促进氧化反应的进行。钙钛矿催化剂价格低廉,且具有较好的热稳定性,但是其催化活性与贵金属 Pd 相比,催化活性较低,起燃温度较高(大部分催化剂  $T_{50}$  高于 420 °C)。

## 2.3 尖晶石催化剂

尖晶石型催化剂在低温甲烷催化氧化方面具有很好的应用前景。图 5 中尖晶石的结构通式为 AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>(A、B 为阳离子;X 为 O、S 等阴离子),其中 A 离子一般为二价离子,B 离子为三价离子。正常尖晶石构型中,三价阳离子占八面体空隙,二价阳离子占四面体空隙,反式尖晶石构型中,二价阳离子和半数三价阳离子占据八面体空隙,剩下三价阳离子占据四面体空隙<sup>[68]</sup>。钴、铬基氧化物是典型的尖晶石氧化物,其均表现出优异的活性。Franklin 等<sup>[69]</sup>采用共沉淀及热分解的方法制备了 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石氧化物,其在 350~550 °C 可完全氧化甲烷,表现出优异的活性。在 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石上浸渍 Pd(质量分数 1%)可以在 330 °C (GHSV = 10 000 h<sup>-1</sup>) 下实现一半的甲烷转化( $T_{50}$ )。

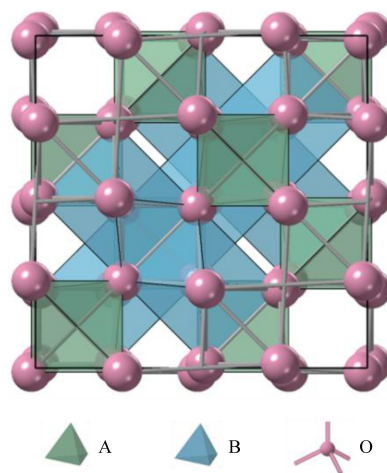


图 5 典型尖晶石晶体结构及结构多面体的连接方式

Fig. 5 Typical spinel crystal structure and connection mode of structural polyhedron

## 2.4 六铝酸盐催化剂

六铝酸盐的构型是 AAl<sub>12</sub>O<sub>9</sub>,A 通常是碱金属或者碱土金属。与钙钛矿相比,六铝酸盐的机械强度和热稳定性均更为优异,但未掺杂的六铝酸盐催化剂低温活性较低。为了提高实际应用中的催化活性,可以在六铝酸盐结构中掺杂过渡金属,其中 Fe 和 Mn 掺杂六铝酸盐后对甲烷催化燃烧的活性最优。Machida 等<sup>[70]</sup>研究表明 Mn 取代的六铝酸盐催化剂( $T_{10}$  = 540 °C)远低于纯相六铝酸盐



催化剂 ( $T_{10} = 710\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),但也造成了催化剂比表面积降低。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 在  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  焙烧后也表现出很高的甲烷燃烧活性,但  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  焙烧时由于  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$  造成催化剂出现明显失活<sup>[71]</sup>。当采用 Fe 和 Mn 共同替代时,催化剂具有最高的催化活性和稳定性,甲烷起燃温度可被降低至  $477\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。目前,六铝酸盐催化剂的甲烷燃烧活性较低,离工业应用还有一段距离。

### 3 甲烷催化燃烧反应机理

$\text{CH}_4$  分子在温和条件下难以活化,为了实现其低温完全转化,甲烷催化燃烧机理和动力学研究对于指导催化剂的设计和反应工艺的优化具有重要意义。关于  $\text{CH}_4$  催化氧化的反应机理,按照不同氧物种的参与形式,常规认为存在三种机理:表面吸附氧主导的 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理和 Rideal-Eley (R-E) 机理<sup>[72-73]</sup>,以及晶格氧主导的 Mars-Van Krevelen (MvK) 机理<sup>[74]</sup>。

实际上,甲烷催化燃烧反应过程中间产物和活性物种仍不够明确。基于  $\text{PdO}_x$  的存在和大量氧同位素实验结果,甲烷催化燃烧遵循 MvK 氧化还原机制。甲烷分解产生的  $\text{CH}_x$  物种可能与  $\text{PdO}_x$  的晶格氧反应,而被还原的金属氧化物随后被气相氧再氧化, H. Stoltz 等<sup>[75]</sup> 通过原位红外和微观动力学建模提出了 MvK 机制的完整过程,如图 6 所示,但金属 Pd 的反应性归因于 L-H 机理中甲烷和氧气的竞争吸附<sup>[76]</sup>。氧分子和甲烷相比,其吸附活化能非常低,可优先吸附在催化剂表面上,从而在催化剂表面产生活化氧。活化氧进一步与甲烷分子结合,产生  $\text{CH}_3\cdot$  和  $\text{H}\cdot$ , 引发链式反应。此外,水蒸气存在下,反应机制也会发生变化。Hou 等<sup>[77]</sup> 采用漫反射傅立叶变换红外光谱 (DRIFTS) 和同位素跟踪实验证实了水和分子氧在甲烷氧化中的特殊作用,结果表明,  $\text{PdW}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂抗水性增强的原因是由于过氧化氢物种的生成,以及在水蒸气存在条件下反应机理从 MvK 机制变为 MvK 和 L-H 机制共存。

对于金属氧化物催化剂,最早在 1972 年 Voorhoeve 等提出了同面和界面机理,现仍被广泛应用,特别是钙钛矿型催化剂上的反应<sup>[78]</sup>。同面机理涉及来自气相或位于催化剂氧空位上的氧,并且发生在较低温度段。界面机理则在较高温度下进行,并涉及 MvK 氧化还原机制。体相氧(界面氧或  $\beta$  氧,高温下解吸)向表面迁移,并氧化吸附的

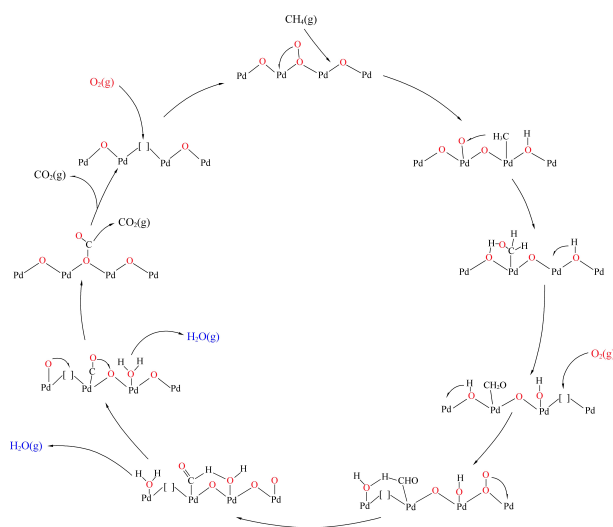
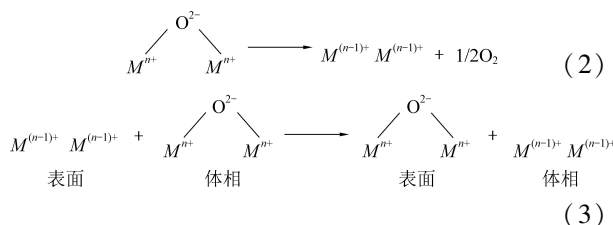


图 6 在干进料条件下 ( $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 甲烷在  $\text{PdO}(101)$  上氧化遵循 Mars-van-Krevelen 氧化还原机理的优先反应路径的催化循环<sup>[74]</sup>

Fig. 6 Catalytic cycle of the preferential reaction path following a Mars-van-Krevelen redox mechanism for methane oxidation over  $\text{PdO}(101)$  as found at dry feed conditions ( $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>[74]</sup>

底物,同时又迅速地被来自气相中的氧气所替代。该过程可用公式(2)氧脱附位的形成和公式(3)氧离子从体相扩散到结构表面脱附位置表示<sup>[79]</sup>。



有意思的是,在掺杂钙钛矿和尖晶石催化剂中均会观察到两种机理共存的情况(如图 7)。低温( $<450\text{ }^{\circ}\text{C}$ )下 E-R 机制在无晶格氧参与下主导反应,当温度升至  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上,由于晶格氧的参与, MvK 机制主要决定催化活性<sup>[80]</sup>。尽管在各种金属氧化物上具体燃烧机理仍存在争议,但是与温度相关的反应动力学存在共识,即 L-H 或 E-R 机理在低温区进行, MvK 机理在高温区进行。

### 4 结论与展望

甲烷作为天然气的主要成分,是仅次于  $\text{CO}_2$  的第二大温室气体,减少甲烷排放对于减缓全球变暖具有重要意义。热处理是有效解决低浓度甲烷的技术,其中,相较于直接燃烧,甲烷催化燃烧更为清洁高效,而该技术的核心则是高效稳定的催化剂。本文对甲烷燃烧催化剂类型、反应机理

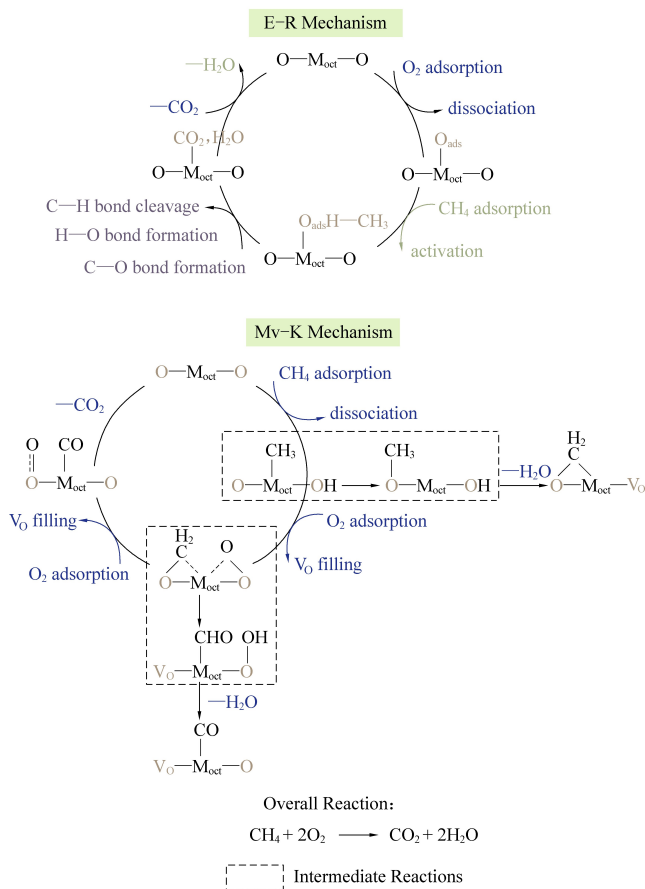


图7 基于E-R机理和MvK机理提出的含镍尖晶石氧化物的反应途径<sup>[79]</sup>

Fig. 7 The proposed reaction pathways based on the E-R mechanism and MvK mechanism for Ni-containing spinel oxides<sup>[79]</sup>

及抗中毒能力等进行了综述。贵金属催化剂对甲烷催化燃烧有较高的活性,但价格昂贵,有必要开发低负载量的贵金属催化剂;非贵金属催化剂在价格上具有明显优势,但其在催化性能上与贵金属催化剂还有较大差距(图8)。

在贵金属催化剂中,Pd基催化剂具有优异的低温起燃性能和催化活性,最具工业应用前景,但是成本较高且易烧结和中毒,而改变载体以及添加合适的助剂可以提高Pd基催化剂热稳定性和抗中毒能力。其他贵金属(Pt、Au等)催化剂活性均低于Pd基催化剂,但是可作为助剂引入Pd基催化剂。比如Pt和Pd共同存在时,两种贵金属之间的协同作用可提升原有Pd基催化剂的抗硫、抗水和抗烧结能力,并且降低催化剂成本。然而,保持Pt-Pd的高分散性仍是一个挑战。

非贵金属催化剂,如钙钛矿、六铝酸盐催化剂,具有氧迁移能力强、高热稳定性、低成本等特点,但催化性能比贵金属催化剂相差较多,更适用于高温甲烷催化燃烧的工况。尖晶石氧化物具有较好的低温甲烷催化燃烧活性,但与贵金属催化剂相比仍有一定差距,且稳定性较差。因此,开发出即使在低温条件下也具有高催化活性、低起燃温度、良好热稳定性和抗性的催化剂仍然是一个研究难点。

尽管研究者在甲烷燃烧催化剂方面已开展了

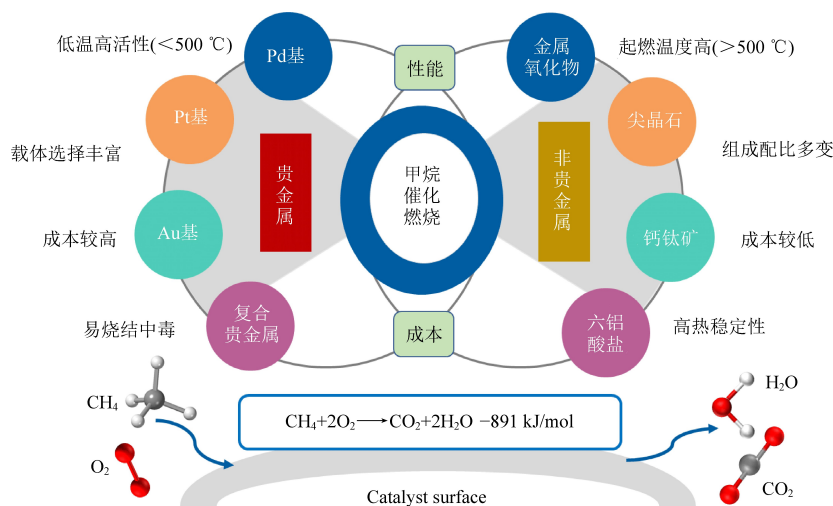


图8 用于甲烷催化燃烧的贵金属和非贵金属催化剂

Fig. 8 Various catalysts for methane combustion

大量研究工作,但反应机理和催化剂的构效关系仍存在一定争议。因此,针对不同类型的催化剂体系,仍需借助大量研究手段,包括计算化学和催

剂表征技术,对反应中催化剂真正的活性位点进行识别,明确甲烷完全燃烧的反应机理,将纳米颗粒或团簇的小平面效应进一步应用在催化设计



和合成中。同时,还需要明确水和硫在甲烷燃烧反应中对特定催化体系的影响机理,从而改善抗中毒性能,满足实际应用需求。此外,目前实验室规模研究中,缺少实际条件下催化剂的活性和稳定性验证,且实验室难以匹配工业催化过程的实际环境条件。因而,增加小试、中试条件下整体式催化剂性能和结构研究也是催化剂工业应用的重要前提。

#### 参考文献 (References):

- [1] MATTHEWS H D, GILLET N P, P A Stott, et al. The proportionality of global warming to cumulative carbon emissions [J]. *Nature*, 2009, 459: 829–832.
- [2] LI Y, VESER G. Methane and natural gas utilization [J]. *Energy Technology*, 2020, 8(8): 2000460.
- [3] MOHAMMAD N, MOHAMAD Ishak W W, Mustapa S I, et al. Natural gas as a key alternative energy source in sustainable renewable energy transition: A mini review [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2021, 9: 625023–625033.
- [4] HEUBAUM H, BIERMANN F. Integrating global energy and climate governance: The changing role of the International Energy Agency [J]. *Energy Policy*, 2015, 87: 229–239.
- [5] MORTENSEN R L, NOACK H D, PEDERSEN K, et al. Recent advances in complete methane oxidation using zeolite-supported metal nanoparticle catalysts [J]. *Chemcatchem*, 2022, 14: 16–32.
- [6] CIUPARU D, LYUBOVSKY M R, ALTMAN E, et al. Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts [J]. *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 2002, 44: 593–649.
- [7] BASHAN V, UST Y. Perovskite catalysts for methane combustion: Applications, design, effects for reactivity and partial oxidation [J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43: 7755–7789.
- [8] WANG S, DIANNAN G, ZHANG C, et al. Low-temperature catalytic combustion of methane over noble metal catalyst [J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20: 789–797.
- [9] 邓积光, 刘雨溪, 张磊, 等. 天然气催化燃烧催化剂的研究进展(上) [J]. *石油化工*, 2013, 42(1): 1–7.  
DENG Jiguang, LIU Yuxi, ZHANG Lei, et al. Advancements in catalysts for catalytic combustion of natural gas [J]. *Petrochemical Technology*, 2013, 42(1): 1–7.
- [10] SU M, ZHANG M, LU W, et al. ENA-based evaluation of energy supply security: Comparison between the Chinese crude oil and natural gas supply systems [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 72: 888–899.
- [11] CHEN J, ARANDIYAN H, Gao X, et al. Recent advances in catalysts for methane combustion [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2015, 19: 140–171.
- [12] CHEN J, TAMURA M, NAKAGAWA Y, et al. Promoting effect of trace Pd on hydrotalcite-derived Ni/Mg/Al catalyst in oxidative steam reforming of biomass tar [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 179: 412–421.
- [13] BARBATO P S, DI Sarli V, LANDI G, et al. High-pressure methane catalytic combustion over novel partially coated LaMnO<sub>3</sub>-based monoliths [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 381–390.
- [14] ROTKO M, MACHOCKI A, STASINSKA B. Studies of catalytic process of complete oxidation of methane by SSITKA method [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256: 5585–5589.
- [15] HE L, FAN Y, LUO L, et al. Preparation of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst coating in microreactors for catalytic methane combustion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122424–122441.
- [16] HOSSEINIAMOLI H, SETIAWAN A, ADESINA A A, et al. The stability of Pd/TS-1 and Pd/silicalite-1 for catalytic oxidation of methane understanding the role of titanium [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10: 1193–1204.
- [17] OH D G, LEE J, KIM E, et al. Pd/SiO<sub>2</sub> as an active and durable CH<sub>4</sub> oxidation catalyst for vehicle applications [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 99: 90–97.
- [18] BURCH R, URBANO F J, LOADER P K. Methane combustion over palladium catalysis: The effect of carbon dioxide and water on activity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 123: 173–184.
- [19] LYUBOVSKY M, PFEFFERLE L. Methane combustion over the  $\gamma$ -alumina supported Pd catalyst: Activity of the mixed Pd/PdO state [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 173: 107–119.
- [20] MATAM S K, AGUIRRE M H, WEIDENKAFF A, et al. Revisiting the problem of active sites for methane combustion on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by operando XANES in a lab-scale fixed-bed reactor [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(20): 9439–9443.
- [21] CULLIS C F, WILLATT B M. Oxidation of methane over supported precious metal catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1983, 83: 267–285.
- [22] SPECCHIA S, FINOCCHIO E, BUSCA G, et al. Surface chemistry and reactivity of ceria-zirconia-supported palladium oxide catalysts for natural gas combustion [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 263: 134–145.
- [23] GELIN P, URFELS L, PRIMET M, et al. 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 [J]. *Catalysis Today*, 2003, 83: 45–57.
- [24] ARGYLE M D, BARTHOLOMEW C H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review [J]. *Catalysts*, 2015, 5: 145–269.
- [25] CARGNELLO M, DELGADO Jaen J J, HERNANDEZ Garrido J C, et al. Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO<sub>2</sub> subunits on functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Science*, 2012, 337: 713–717.

- [26] MONAI M, MONTINI T, CHEN C, et al. Methane catalytic combustion over hierarchical Pd@CeO<sub>2</sub>/Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of the presence of water[J]. Chemcatchem, 2015, 7: 2038–2046.
- [27] DUAN H, YOU R, XU S, et al. Pentacoordinated Al<sup>3+</sup> stabilized active Pd structures on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated palladium catalysts for methane combustion[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 12043–12048.
- [28] YANG J, PENG M, REN G, et al. A hydrothermally stable ir-reducible oxide-modified Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for methane combustion[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59: 18522–18526.
- [29] Chen H Y, LU J, FEDEYKO J M, et al. Zeolite supported Pd catalysts for the complete oxidation of methane: A critical review[J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 633: 118534–118547.
- [30] ZHANG Y, GLARBORG P, ANDERSSON M P, et al. Sulfur poisoning and regeneration of Rh-ZSM-5 catalysts for total oxidation of methane[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 277: 119176–119184.
- [31] TANG Son N, MCKEEVER P, ARREDONDO Arechavala M, et al. Correlation of the ratio of metallic to oxide species with activity of PdPt catalysts for methane oxidation[J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10: 1408–1421.
- [32] LOSCH P, HUANG W, VOZNIUK O, et al. Modular Pd/Zeolite composites demonstrating the key role of support hydrophobic/hydrophilic character in methane catalytic combustion[J]. ACS Catalysis, 2019, 9: 4742–4753.
- [33] LUO L, WANG S, FAN C, et al. Promoting effect of alkali metal cations on the catalytic performance of Pd/HZSM-5 in the combustion of lean methane[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 602: 117678–117688.
- [34] XIAO C, DU Y, DONG L, et al. PdO<sub>x</sub>/silicalite-1 catalyst prepared by room temperature ozone treatment: Preparation chemistry and catalytic performance for methane combustion[J]. Catalysis Letters, 2017, 147: 1775–1782.
- [35] GUO Y, LI W, GUO Y L, et al. Low-temperature methane combustion over Pd/H-ZSM-5: Active Pd sites with specific electronic properties modulated by acidic sites of H-ZSM-5[J]. ACS Catalysis, 2016, 6: 8127–8139.
- [36] YURANOV I, MOECKLI P, SUVOROVA E, et al. Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts; Synthesis of Pd nanoparticles with the controlled size in mesoporous silicas[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 192: 239–251.
- [37] MARCEAU E, LAURON Pernot H, CHE M. Influence of the metal-precursor and of the catalytic reaction on the activity and evolution of PtCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the total oxidation of methane[J]. Journal of Catalysis, 2001, 197: 394–405.
- [38] MARCEAU E, CHE M, SAINTJUST J, et al. Influence of chlorine ions in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane total oxidation[J]. Catalysis Today, 1996, 29: 415–419.
- [39] GRACIA F J, MILLER J T, KROPF A J, et al. Kinetics, FT-IR, and controlled atmosphere EXAFS study of the effect of chlorine on Pt-supported catalysts during oxidation reactions[J]. Journal of Catalysis, 2002, 209: 341–354.
- [40] JONES J M, DUPONT V A, BRYDSON R, et al. Sulphur poisoning and regeneration of precious metal catalysed methane combustion[J]. Catalysis Today, 2003, 81: 589–601.
- [41] LI X, DAI H, DENG J, et al. Au/3DOM LaCoO<sub>3</sub>: High-performance catalysts for the oxidation of carbon monoxide and toluene[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 965–975.
- [42] WANG B, YUE Y, PANG X, et al. Nature of HCl oxidation Au anomalies and activation of non-carbon-material-supported Au catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2021, 404: 198–203.
- [43] HAMMER N, MATHISEN K, ZSCHERPE T, et al. Effect of pretreatment on carbon-supported Au/TiO<sub>2</sub> catalysts for preferential oxidation of CO[J]. Topics in Catalysis, 2011, 54: 922–930.
- [44] MIAO S J, DENG Y Q. Au-Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for methane combustion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 31: 1–4.
- [45] SETIAWAN A, KENNEDY E M, DLUGOGORSKI B Z, et al. The stability of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the catalytic combustion of lean methane mixtures in the presence of water[J]. Catalysis Today, 2015, 258: 276–283.
- [46] WANG Y, ARANDIYAN H, SCOTT J, et al. High-performance Au-Pd supported on 3d hybrid strontium-substituted lanthanum manganite perovskite catalyst for methane combustion[J]. ACS Catalysis, 2016, 6: 6935–6947.
- [47] WATERS R D, WEIMER J J, SMITH J E. An investigation of the activity of coprecipitated gold catalysts for methane oxidation[J]. Catalysis Letters, 1995, 30: 181–188.
- [48] ZHANG Y, DENG J, ZHANG L, et al. AuO<sub>x</sub>/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> nano-sized catalysts active for the oxidation of methane[J]. Catalysis Today, 2008, 139: 29–36.
- [49] WU Z, DENG J, LIU Y, et al. Three-dimensionally ordered mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported Au-Pd alloy nanoparticles: High-performance catalysts for methane combustion[J]. Journal of Catalysis, 2015, 332: 13–24.
- [50] GENG H J, ZHANG L, YANG Z Q, et al. Effect of Pd/Pt ratio on the reactivity of methane catalytic combustion in bimetallic Pd-Pt catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 42: 11069–11078.
- [51] PERSSON K, ERSSON A, JANSSON K, et al. Influence of molar ratio on Pd-Pt catalysts for methane combustion[J]. Journal of Catalysis, 2006, 243: 14–24.
- [52] PIECK C L, VERA C R, PEIROTTI E M, et al. Effect of water vapor on the activity of Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane combustion[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 226: 281–291.
- [53] RYU C K, RYOO M W, RYU I S, et al. Catalytic combustion of methane over supported bimetallic Pd catalysts: Effects of Ru or Rh addition[J]. Catalysis Today, 1999, 47: 141–147.

- [54] GUO X N, BRAULT P, ZHI G J, et al. Synergistic combination of plasma sputtered Pd–Au bimetallic nanoparticles for catalytic methane combustion [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 11240–11246.
- [55] BHAGIYALAKSHMI M, ANURADHA R, PARK S D, et al. Effect of bimetallic Pt–Rh and trimetallic Pt–Pd–Rh catalysts for low temperature catalytic combustion of methane[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2010, 31: 120–124.
- [56] PERSSON K, ERSSON A, JANSSON K, et al. Influence of co–metals on bimetallic palladium catalysts for methane combustion[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 231: 139–150.
- [57] PERSSON K, ERSSON A, COLUSSI S, et al. Catalytic combustion of methane over bimetallic Pd–Pt catalysts: The influence of support materials[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 66: 175–185.
- [58] SPRETZ R, MARCHETTI S G, ULLA M A, et al. Fe/MgO formulations for the catalytic combustion of methane [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 194: 167–174.
- [59] ULLA M A, SPRETZ R, LOMBARDI E, et al. Catalytic combustion of methane on Co/MgO: Characterization of active cobalt sites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 29: 217–229.
- [60] GENG H J, YANG Z Q, RAN J Y, et al. Low–concentration methane combustion over a Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effects of water[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 18915–18921.
- [61] WANG Q, PENG Y, FU J, et al. Synthesis, characterization, and catalytic evaluation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as methane combustion catalysts: Significance of Co species and the redox cycle[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168: 42–50.
- [62] HUANG X H, LI J F, WANG J, et al. Catalytic combustion of methane over a highly active and stable NiO/CeO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2020, 14(4): 534–545.
- [63] JIA J B, RAN R, GUO R Q, et al. ZrO<sub>2</sub>–supported  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>: Improving low–temperature activity and stability for catalytic oxidation of methane [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2018, 28: 296–300.
- [64] DING Y, WANG S, ZHANG L, et al. A facile method to promote LaMnO<sub>3</sub> perovskite catalyst for combustion of methane [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 97: 88–92.
- [65] HU R, BAI Y, DU H, et al. Surface structure and catalytic performance of Sr–doped La<sub>2</sub>NiAlO<sub>6</sub> double perovskite catalysts for methane combustion[J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33: 1284–1292.
- [66] PONCE S, PEÑA M A, FIERRO J L G. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr–substituted lanthanum manganite[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 24(1–3): 193–205.
- [67] LEANZA R, ROSSETTI I, FABBRINI L, et al. Perovskite catalysts for the catalytic flameless combustion of methane: Preparation by flame–hydrolysis and characterisation by TPD – TPR –MS and EPR[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 28: 55–64.
- [68] BLANFORD C F, YAN H, SEHRODIN R C. Gems of chemistry and physics: Microporous metal oxides with 3D order[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13: 401–407.
- [69] FRANKLIN F Tao, SHAN J J, NGUYEN L, et al. Understanding complete oxidation of methane on spinel oxides at a molecular level[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7798.
- [70] YURANOV I, MOECKLI P, SUVOROVA E, et al. Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts: Synthesis of Pd nanoparticles with the controlled size in mesoporous silicas [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 192: 239–251.
- [71] GROPPI G, CRISTIANI C, FORZATTI P. BaFe<sub>x</sub>Al<sub>(12–x)</sub>O<sub>19</sub> system for high–temperature catalytic combustion: Physico–chemical characterization and catalytic activity[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 168: 95–103.
- [72] JIMENEZ Borja C, DELGADO B, DORADO F, et al. Experimental data and kinetic modeling of the catalytic and electrochemically promoted CH<sub>4</sub> oxidation over Pd catalyst–electrodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225: 315–322.
- [73] FENG X, JIANG L, LI D, et al. Progress and key challenges in catalytic combustion of lean methane[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 75: 173–215.
- [74] CHEN J J, BUCHANAN T, WALKER E A, et al. Mechanistic Understanding of methane combustion over Ni/CeO<sub>2</sub>: A combined experimental and theoretical approach [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11: 9345–9354.
- [75] STOTZ H, MAIER L, BOUBNOV A, et al. Surface reaction kinetics of methane oxidation over PdO[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 370: 152–185.
- [76] CHIN Y H, GARCÍA Diéguez M, IGLESIA E. Dynamics and thermodynamics of Pd–PdO phase transitions: Effects of Pd cluster size and kinetic implications for catalytic methane combustion[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(3): 1446–1460.
- [77] HOU Z Q, DAI L Y, DENG J G, et al. Electronically engineering water resistance in methane combustion with an atomically dispersed tungsten on PdO catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(27): e202201655.
- [78] VOORHOEVE R J H, REMEIKA J P, FREELAND P E, et al. Rare–earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust[J]. *Science*, 1972, 177(4046): 353–354.
- [79] LEVASSEUR B, KALIAGUINE S. Effects of iron and cerium in La<sub>1–y</sub>Ce<sub>y</sub>Co<sub>1–x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites as catalysts for VOC oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88: 305–314.
- [80] WANG T, WANG J Y, SUN Y M, et al. Origin of electronic structure dependent activity of spinel ZnNi<sub>x</sub>Co<sub>2–x</sub>O<sub>4</sub> oxides for complete methane oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117844.