



Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Synthesis and evaluation of Mn-Fe-Ce mixed oxide catalysts in lean methane combustion reaction

Atieh ranjbar^{1,*}

¹ Department of Chemical Engineering, Tafresh University, Tafresh, Iran

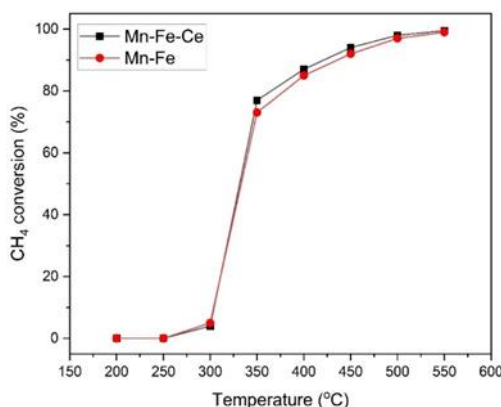
ARTICLE INFO

Received 2025-02-01
Accepted 2025-03-07
Available online 2025-07-07
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Methane Combustion
Manganese
Iron
Cerium
Catalyst

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: Research subject: Incomplete combustion of methane in natural gas vehicles, gas turbines, and other sources releases environmental pollutants, including unburned methane. Thus, employment of processes that provide complete combustion of methane at low temperatures is necessary. Lean catalytic methane combustion is an efficient process for controlling environmental pollutants while utilizing methane as a fossil (or synthetic) fuel source. Despite extensive research, the development of catalysts with high activity, thermal stability, and low light-off temperature remains a significant challenge in this field.

Research approach: In this study, manganese-iron mixed oxide catalysts and Ce-promoted manganese-iron mixed oxide catalysts were evaluated for lean methane combustion under the following conditions: an oxygen-to-methane ratio of 6:1 and temperatures ranging from 200°C to 550°C in 50°C increments. The manganese-iron mixed oxide catalyst was synthesized using a surfactant-assisted co-precipitation technique, while the Ce-promoted manganese-iron mixed oxide catalyst was prepared via a wet impregnation method.

Main results: The Mn-Fe catalyst showed great catalytic activity in lean methane combustion. The temperatures corresponding to 10%, 50%, and 90% methane conversion (light-off temperatures) for the Mn-Fe catalyst were 305°C, 333°C, and 437°C, respectively. The high catalytic activity of the Mn-Fe catalyst was attributed to its high BET surface area (59.9 m²·g⁻¹), the redox properties of the mixed oxide, and the oxygen storage capacity of manganese oxide. The Ce-promoted Mn-Fe catalysts exhibited relatively higher catalytic activity compared to the unpromoted catalyst in lean methane combustion. 90% methane conversion was achieved at 421°C (T₉₀) for the promoted catalyst, while no significant changes were observed in the temperatures corresponding to 10% and 50% methane conversion. The addition of Ce as a promoter enhanced the catalyst's stability at 500°C after 5 hours on stream. The promoted catalyst exhibited no decrease in catalytic activity, whereas the unpromoted catalyst showed a decrease of less than 2% in catalytic activity.

* Corresponding author: a.ranjbar@tafreshu.ac.ir

Copyright© 2025, The Authors. 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.



نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی- پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

ساخت و ارزیابی کاتالیزورهای مخلوط اکسیدی Mn- Fe- Ce در واکنش احتراق فقیر متان (LMC)

عطیه رنجبر فردویی^{*۱}

^۱ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تفرش، تفرش، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: در پی احتراق ناقص متان در خودروهای گازی، توربین‌ها و ... آلاینده‌های زیست‌محیطی از جمله متان نسوخته منتشر می‌شود. بدین ترتیب به‌کارگیری فرایندهایی که احتراق کامل متان را در دماهای پایین میسر می‌سازند لازم است. احتراق کاتالیزوری فقیر متان، فرایندی موثر برای استفاده از این منبع فسیلی (سنتری) و مهار آلاینده‌های مربوطه است. با وجود تحقیقات گسترده، تهیه کاتالیزورهایی با فعالیت و پایداری حرارتی بالا و دمای شروع واکنش پایین، همچنان از مسائل چالش برانگیز در این زمینه محسوب می‌شود.

روش تحقیق: در این تحقیق کاتالیزورهای مخلوط اکسیدی منگنز- آهن و منگنز-آهن ارتقا داده شده با سریم در واکنش احتراق فقیر متان با نسبت اکسیژن به متان برابر ۶ به ۱، در محدوده دمایی 200°C تا 550°C مورد بررسی قرار گرفتند. کاتالیزور مخلوط اکسیدی منگنز-آهن به روش هم‌رسوبی به همراه ماده‌ی فعال سطحی CTAB و کاتالیزور مخلوط اکسیدی منگنز-آهن ارتقا داده شده با سریم به روش تلقیح مرطوب تهیه شدند.

نتایج اصلی: کاتالیزور منگنز-آهن فعالیت بالایی در واکنش احتراق فقیر متان از خود نشان داد. دمای تبدیل ۱۰٪، ۵۰٪ و ۹۰٪ متان در این کاتالیزور به ترتیب 305°C ، 333°C و 437°C به دست آمد. فعالیت بالای این کاتالیزور را می‌توان به سطح ویژه بالا ($59/9\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)، حالت‌های مختلف اکسیدی این ساختار (خواص اکسایش-کاهش) و قابلیت ذخیره‌سازی اکسیژن به وسیله اکسید منگنز ارتباط داد. در کاتالیزور منگنز-آهن ارتقا داده شده (۵٪ وزنی سریم) فعالیت کاتالیزوری بهتری نسبت به کاتالیزور منگنز-آهن در دماهای بالا حاصل شد. در کاتالیزور ارتقا داده شده میزان تبدیل ۹۰٪ در دمای 421°C حاصل شد، هرچند تغییر محسوسی در دمای تبدیل ۵۰٪ و ۱۰٪ متان مشاهده نشد. افزودن سریم به مخلوط اکسیدی منجر به پایداری بهتر کاتالیزور در دمای 500°C ، پس از ۵ ساعت شد. کاتالیزور ارتقا داده شده با سریم پس از ۵ ساعت در جریان واکنش، هیچ‌گونه افتی نشان نداد؛ درحالی‌که برای کاتالیزور مخلوط اکسیدی منگنز-آهن کمتر از ۲٪ افت مشاهده شد.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۱۳

پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۱۷

دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۰۴/۱۶

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

کلیدواژه‌ها

احتراق متان

منگنز

آهن

سریم

کاتالیزور

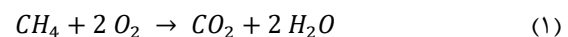
* نویسنده مسئول: a.ranjbar@tafreshu.ac.ir

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به‌صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

در میان سوخت‌های فسیلی گاز طبیعی (به‌طور عمده متشکل از متان) به سبب انرژی ذاتی بالایی (۵۵/۷ کیلوژول بر گرم) که نسبت به زغال سنگ (۳۹/۳ کیلوژول بر گرم) و نفت (۴۳/۶ کیلوژول بر گرم) دارد، توجه بیشتری به خود جلب کرده است. علاوه بر انرژی ذاتی بالا، میزان انتشار دی‌اکسید کربن گاز طبیعی ۵۰٪ از زغال سنگ و ۳۰٪ از نفت کمتر است [۲۱]. بالاترین افزایش در مصرف انرژی نیز با افزایش ۲۸ درصدی تا سال ۲۰۱۷ به گاز طبیعی اختصاص داده شده است. تا ۲۰ سال آینده گاز طبیعی به عنوان منبع انرژی پیشرو جایگزین نفت و زغال سنگ قرار خواهد گرفت. گاز طبیعی علاوه بر منابع طبیعی، با فرایندهایی از قبیل گازی‌سازی زغال‌سنگ، متاناسیون دی‌اکسید کربن و گازی‌سازی/هضم زیست‌توده قابل تولید است [۴۳]. در پی احتراق متان، گازهای آلاینده‌ای همچون NO_x ، CO و متان نسوخته تولید و به محیط منتشر می‌شود. اثرات مخرب پدیده‌های مه‌دود فوتوشیمیایی و بارش باران‌های اسیدی ناشی از آلاینده‌های نام برده شده بر سلامت انسان به خوبی شناخته شده است. بدین ترتیب استفاده از فرایندهایی که احتراق کامل متان را به ویژه در دماهای پایین میسر می‌سازند مانند احتراق کاتالیزوری متان (Catalytic Methane Combustion, CMC) یکی از اساسی‌ترین و پاک‌ترین روش‌ها برای استفاده از این منبع فسیلی (سنتزی) است. بسته به کاربرد هدف، محدوده‌ی عملیاتی احتراق کاتالیزوری متان به دو بخش دما پایین (حدود $300-700^\circ\text{C}$) و دما بالا ($700-1400^\circ\text{C}$) تقسیم می‌شود. به‌کارگیری احتراق کاتالیزوری متان، انرژی فعال‌سازی این واکنش از ۲۰۰-۱۰۰ کیلوژول بر مول به ۸۰-۴۰ کیلوژول بر مول کاهش می‌یابد. واکنش احتراق کاتالیزوری متان که در دماهای پایین‌تر از 600°C انجام می‌شود، میزان انتشار آلاینده‌ها را به کمتر از ۵ ppm کاهش می‌دهد [۵]. از احتراق کاتالیزوری متان در خودروهای گازسوز (Natural Gas Vehicles, NGV)، توربین‌های گازی، پیل‌های سوختی اکسید جامد (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)، سامانه‌های گرمایش خانگی و ترکیب آن با واکنش‌های گرماگیر استفاده می‌شود [۶].

در واکنش احتراق کاتالیزوری متان (واکنش ۱)، ۱ مول متان با ۲ مول اکسیژن واکنش داده و تولید دی‌اکسیدکربن و آب می‌کند.



هر چند در گاز خروجی از خودروهای گازسوز یا توربین‌های گازی، نسبت اکسیژن به متان به مراتب بیشتر از ۲ است، یا اصطلاحاً این سامانه‌ها فقیر (Lean) هستند. وجود اکسیژن بیش از مقدار استوکیومتریک موجب کاهش میزان تبدیل متان می‌شود. در سامانه‌های فقیر حضور میزان بالای اکسیژن در فرایند منجر به جذب بیش از حد اکسیژن و کاهش جذب متان بر روی سطح کاتالیزور می‌شود، در نتیجه میزان تبدیل متان کاهش و دمای شروع واکنش (light-off temperature) افزایش می‌یابد. تهیه کاتالیزورهایی که فعالیت بالا، دمای شروع واکنش پایین و پایداری حرارتی بالایی دارند همچنان از جمله مسائل چالش‌برانگیز در این زمینه تحقیقاتی محسوب می‌شود [۷ و ۸].

کاتالیزورهای مورد استفاده در احتراق کاتالیزوری متان شامل کاتالیزورهای فلزات گرانبها و اکسیدهای فلزی می‌شوند. فلزات گرانبها شامل پالادیوم [۹ و ۱۰]، پلاتین [۱۱ و ۱۲]، طلا [۱۳] و رودیوم [۱۴] می‌شوند. با وجود فعالیت بالای کاتالیزورهای گرانبها در دماهای پایین، به دلیل ناپایداری حرارتی این فلزات در دماهای بالا و هزینه‌ی بالای آن‌ها، محققین همواره به دنبال کاتالیزورهای جایگزین بوده‌اند. کاتالیزورهای اکسید فلزی، به‌ویژه کاتالیزورهای فلزات واسطه توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. در مقایسه با فلزات گرانبها اکسیدهای فلزی منابع گسترده‌تری دارند و بسیار ارزان‌تر هستند. اکسیدهای فلزی شامل ساختارهای اکسیدی تک‌فلزی، پروسکایت‌ها [۱۵ و ۱۶]، اسپینل‌ها [۱۷] و هگزاآلومینات‌ها [۱۸] می‌شوند. با استفاده از مواد صحیح و روش تهیه مناسب، می‌توان کاتالیزورهایی با فعالیت کاتالیزوری و پایداری حرارتی بالا تهیه کرد. کاتالیزورهای اکسیدی مس [۱۹]، کبالت [۲۰]، منگنز [۲۱] و سرب [۲۲] از موثرترین اکسیدهای تک فلزی برای واکنش اکسایش کاتالیزوری متان شناخته شده‌اند. اکسیدهای مس، کبالت و منگنز با پایه و بدون پایه در احتراق متان به کار گرفته شده‌اند. در این میان کاتالیزورهای اکسید منگنز به دلیل دارا بودن حالت‌های مختلف اکسیدی و قابلیت ذخیره‌سازی اکسیژن (Oxygen Storage Capacity, OSC) در شبکه بلوری خود عملکرد بسیار عالی در واکنش اکسایش متان از خود نشان داده است. MnO_x چه در کاتالیزورهای پایه‌دار و چه بدون پایه به راحتی تغییر فاز به اکسیدهای منگنز چندظرفیتی (MnO_2 , Mn_2O_3 و Mn_3O_4) می‌دهد. محققین ساختار مرجانی شکل Mn_2O_3 را از طریق تجزیه‌ی حرارتی کربنات منگنز تهیه کرده و آن را در اکسایش کاتالیزوری متان مورد استفاده قرار داده‌اند [۲۳]. در این تحقیق در دماهای بالای 450°C تغییر فاز Mn_2O_3 به Mn_3O_4 مشاهده شد. تغییر فاز به سبب از دست دادن مولکول‌های اکسیژن شبکه بلوری در دماهای بالا و کاهش انرژی فعالیت گزارش شد. در دماهای بالای 700°C کاتالیزور اکسید منگنز به سبب کلوخه شدن غیرفعال می‌شود [۲۴]. با افزودن ارتقادهنده‌ها می‌توان پایداری حرارتی (در دماهای بالا) و فعالیت کاتالیزوری این ماده را افزایش داد. کاتالیزورهای اکسید منگنز با استفاده از سربیم [۲۵]، سزیم [۲۶] و باریم [۲۷] ارتقا داده شده‌اند. افزودن سربیم به منگنز در کاتالیزورهای $\text{Mn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2+\delta}$ منجر به افزایش پایداری حرارتی کاتالیزور شد [۲۵]. در تحقیقات اخیر محققین، اثر افزودن باریم به MnO_x مورد بررسی قرار گرفت [۲۷]. افزودن باریم منجر به افزایش تحرک اکسیژن و ویژگی‌های اکسایش-کاهش در کاتالیزور شد. بازدهی بالای کاتالیزوری در دماهای پایین برای این کاتالیزور گزارش شد. در ادامه این تحقیق ۳٪ سربیم به مخلوط اکسید منگنز-آهن افزوده شد که منجر به فعالیت فوق‌العاده این کاتالیزور در دماهای پایین شد. در این کاتالیزور میزان تبدیل ۹۰٪ متان در دمای 350°C حاصل شد. در تحقیق دیگری مخلوط اکسیدی MnO_x -NiO در احتراق فقیر متان در دماهای پایین مورد بررسی قرار گرفت. هم‌افزایی MnO_x و NiO منجر به فعالیت بالاتر این کاتالیزور نسبت به کاتالیزورهای NiO یا MnO_x شد [۲۸].

ترکیب اکسیدی منگنز-آهن تاکنون در واکنش احتراق فقیر متان مورد بررسی قرار نگرفته است. در این تحقیق اثر (هم‌افزایی) اختلاط اکسید منگنز با اکسید آهن در واکنش احتراق کاتالیزوری فقیر متان بررسی شده است.

۳-۲ آزمون‌های تعیین مشخصات کاتالیزور

برای شناسایی فازهای بلوری موجود در ساختارهای سنتز شده، از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. به منظور تعیین ساختارهای بلوری، از مقایسه داده‌ها و طیف XRD نمونه‌ی مجهول با داده‌های نمونه استاندارد مندرج در کارتهای (Joint Committee Powder Diffraction Standard) استفاده شد. الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (PANalytical X'Pert-Pro) و با به کارگیری منبع تشعشع Cu-K α و صافی Ni در محدوده $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ به دست آمدند. برای اندازه‌گیری سطح ویژه کاتالیزورها از روش جذب سطحی و با مطالعه‌ی هم‌دمای جذب و دفع گاز نیتروژن بر روی سطح کاتالیزور اندازه سطح نمونه تعیین می‌شود. در این تحقیق از دستگاه Belso Mini II برای انجام آزمون BET و تعیین توزیع اندازه حفرات (BJH, Barrett, Joyner and Halenda) استفاده شده است. برای به دست آوردن اطلاعات درباره مورفولوژی سطح کاتالیزور و نحوه‌ی تجمع و اندازه‌ی متوسط ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM Tescan) مدل RMRC واقع در موسسه‌ی تحقیقاتی مرکز پژوهش متالوژی رازی استفاده شد.

۴-۲ ارزیابی راکتوری

برای بررسی فعالیت کاتالیزوری نمونه‌های سنتز شده، در ابتدا پودرهای تهیه شده با استفاده از دستگاه پرس پودر و تحت فشار ۱۰ اتمسفر به صورت قرص‌هایی با قطر یک سانتیمتر شکل‌دهی شدند. سپس قرص‌های کاتالیزورهای تهیه شده خرد و ذرات با اندازه مشخص برای انجام واکنش انتخاب می‌شوند. پس از بارگذاری کاتالیزور، پیش از انجام واکنش، نمونه‌ها در دمای 400°C (شیب حرارتی: $10^\circ\text{C}/\text{min}$) و به مدت ۱ ساعت تحت جریان اکسیژن با شدت جریان 30 ml/min اکسید شدند. پس از انجام فرایند اکسایش، خوراک شامل متان و اکسیژن، هر دو با درجه خلوص ۹۹٪/۹۹، به نسبت حجمی ۱:۶ ترکیب و به داخل راکتور وارد می‌شود. برای اندازه‌گیری فعالیت و پایداری کاتالیزورها، از برنامه‌ی دمایی استفاده شد. طبق این برنامه میزان تبدیل متان در محدوده دمایی $200^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$ و با فواصل دمایی 50°C اندازه‌گیری شد. در هر دما، سه اندازه‌گیری و با فواصل زمانی ثابت انجام شد. میزان تبدیل متان (X_{CH_4}) با استفاده از معادله (۲) محاسبه می‌شود.

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}}}{[\text{CH}_4]_{\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

۳ نتایج و بحث

۳-۱ خصوصیات ساختاری کاتالیزورهای سنتز شده

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ی اکسیدی منگنز-آهن (Mn-Fe) تهیه شده به روش رسوب‌گیری و نمونه‌ی مخلوط اکسیدی تلقیح شده با سریم (Mn-Fe-Ce) در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی XRD مخلوط اکسیدی تهیه شده به روش رسوب‌گیری و نمونه تلقیح شده با سریم به طور عمده فاز بلوری Mn_3O_4 را در زوایای 2θ برابر 18.029° ، 29.111° ، 32.530°

این ترکیب اکسیدی به روش هم‌رسوبی در حضور ماده‌ی فعال سطحی (CTAB) سنتز شده است. در ادامه اثر افزودن سریم به عنوان ارتقادهنده به مخلوط اکسیدی منگنز-آهن مورد بررسی قرار گرفته است. مخلوط اکسیدی ارتقا داده شده با سریم به روش تلقیح مرطوب تهیه شده است.

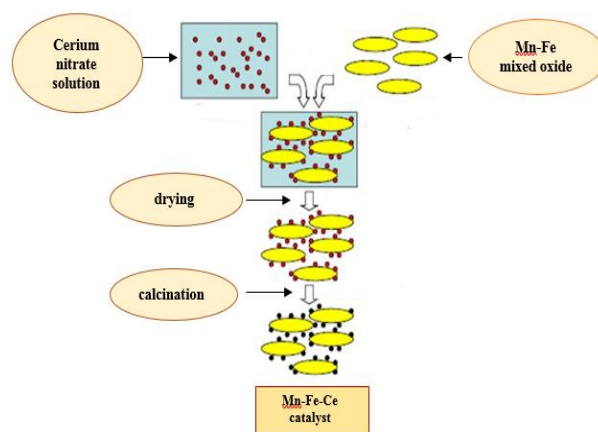
۲ روش تجربی

۲-۱ روش ساخت مخلوط اکسیدی منگنز-آهن

در این تحقیق از روش هم‌رسوبی به همراه ماده‌ی فعال سطحی برای سنتز مخلوط اکسیدی منگنز-آهن استفاده شد [۲۹ و ۳۰]. ماده‌ی فعال سطحی (CTAB) (Cetyltrimethylammonium bromide) در آب مقطر در دمای 60°C حل شد. سپس نمک‌های (های) نیترات منگنز و نیترات آهن با نسبت مولی منگنز به آهن ۴ به ۱ به محلول شفاف حاوی CTAB در دمای 30°C افزوده و حل شدند. جهت رسوب‌گیری هیدروکسید آمونیوم به محلول تا رساندن pH به ۸/۵ اضافه شد. سپس پی‌رسازی به مدت ۲ ساعت در دمای 60°C انجام شد. در نهایت فیلتراسیون و شستشو به منظور حذف ماده‌ی فعال سطحی صورت گرفت. رسوب جدا شده در دمای 80°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و سپس در دمای 500°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

۲-۲ روش ساخت مخلوط اکسیدی ارتقا داده شده با سریم

ارتقای کاتالیزور مخلوط اکسیدی منگنز و آهن به روش تلقیح مرطوب انجام گرفت [۳۱]. در این روش، کاتالیزور مخلوط اکسیدی منگنز-آهن درون محلول حاوی نمک سریم قرار می‌گیرد تا پس از تبخیر حلال، سریم بر روی مخلوط اکسیدی نشانه شود. شکل ۱، مراحل سنتز به روش تلقیح مرطوب را نشان می‌دهد. برای این منظور، اکسید منگنز-آهن پودری شکل با محلول آبی نیترات سریم (۵ درصد وزنی سریم) برای مدت ۴ ساعت در دمای اتاق و تحت هم‌زدن مداوم تلقیح شد. بعد از انجام عمل تلقیح، نمونه در دمای 80°C به مدت ۲۴ ساعت تحت اتمسفر هوا خشک و سپس در دمای 500°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.



شکل ۱ روش تهیه کاتالیزور مخلوط اکسیدی ارتقا داده شده با سریم
Figure 1 Synthesis method of cerium modified Mn-Fe mixed oxide

اکسیدی سطح ویژه حدود $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ کاهش یافته است. کاهش سطح ویژه پس از تلقیح سریم می‌تواند به سبب افزایش اندازه بلوری [۳۳] و مسدود شدن حفرات ریز پس از تلقیح با سریم باشد [۲۷].

علاوه بر این، اندازه‌ی ذرات نظری ذرات نیز با استفاده از مساحت سطح ویژه از طریق معادله‌ی ۳ محاسبه شده است. در این رابطه نانو ذرات تهیه شده به صورت کروی و به دور از هر گونه تجمع با کلوخه شدن فرض شده‌اند [۳۲].

$$D_{\text{BET}} = \left(\frac{6000}{\rho \times s} \right) \quad (3)$$

در این رابطه D_{BET} قطر ذره (nm)، ρ چگالی نظری بر حسب $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ و S مساحت سطح ویژه بر حسب $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ است.

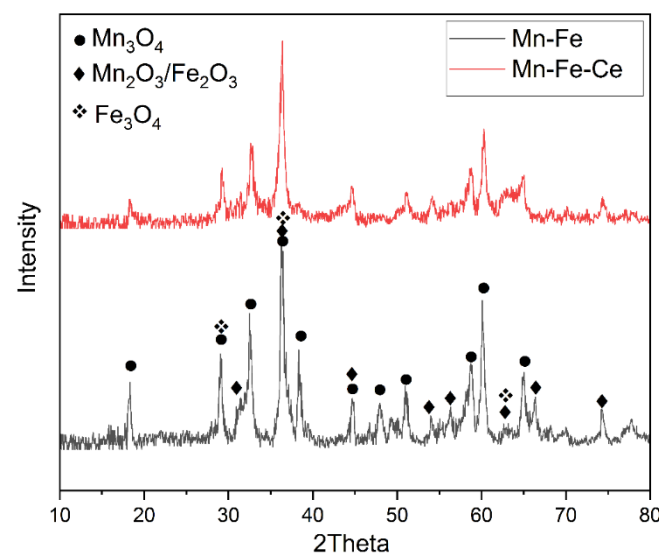
ψ (نسبت اندازه ذرات به دست‌آمده از روش BET به XRD) به عنوان عاملی که بیان‌کننده درجه کلوخه شدن جزئی بلورهای اصلی نمونه است، در نظر گرفته شده که با استفاده از رابطه ۴ محاسبه و در جدول ۱ قابل ملاحظه است. کاتالیزور ارتقا داده شده با سریم درجه‌ی کلوخگی پایین‌تری نسبت به مخلوط اکسیدی منگنز-آهن دارد [۳۴].

$$\psi = \left(\frac{D_{\text{BET}}}{D_{\text{XRD}}} \right)^3 \quad (4)$$

توزیع اندازه حفرات و هم‌دهماهای جذب/دفع نیتروژن مربوط به نمونه مخلوط اکسیدی منگنز-آهن ارتقا داده شده با سریم در شکل ۳ (a) و (b) نشان داده شده‌اند. توزیع اندازه حفرات که با استفاده از روش BJH محاسبه شده است، توزیع اندازه حفرات را بین ۲۰-۲۰۰ nm نشان می‌دهد. با افزودن سریم به مخلوط منگنز-آهن متوسط اندازه حفرات تغییر چندانی نکرده، اما حجم کل حفرات کاهش یافته است. این کاهش حجم می‌تواند به سبب گرفتگی حفرات پس از تلقیح با سریم باشد. هم‌دهماهای جذب/دفع نیتروژن بر اساس استاندارد (International Union of Pure and Applied Chemistry) IUPAC از نوع هم‌دهما IV در نظر گرفته شده که مربوط به مواد با ساختار مزو حفره است. زمانی که جذب تک لایه یا چند لایه همراه با چگالش گاز در داخل حفرات باشد شاهد این نوع هم‌دهما هستیم. چگالش، پدیده‌ای است که در فشارهای کمتر از فشار اشباع گاز (P_0) در داخل حفرات به مایع تبدیل می‌شود. حلقه پسماند یا چگالش گاز در محدوده فشارهای (P/P_0) بین ۰/۹۵-۰/۴ ظاهر شده است. حلقه پسماند از نوع H3 است. این نوع حلقه پسماند معمولاً در جامدات حاوی ذرات متراکم و به هم پیوسته با اندازه و شکل غیریکنواخت که تشکیل حفرات لبه‌دار و تیغه‌ای می‌دهند ظاهر می‌شود [۳۵ و ۳۶].

شکل ۴ عکس FESEM کاتالیزور مخلوط اکسید منگنز-آهن ارتقا داده شده با سریم است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کاتالیزور تهیه شده شکل مشخصی ندارند و تا اندازه‌ای پس از کلسیناسیون کلوخه شده‌اند. متوسط اندازه ذرات برای این کاتالیزور با در نظر گرفتن حدود ۴۰ ذره و با استفاده از نرم افزار دیجیمایزر (Digimizer software) ۹۲ nm به دست آورده شده است.

$38/40^\circ$ ، $51/014^\circ$ ، $58/37^\circ$ و $60/11^\circ$ و $64/97^\circ$ (با توجه به کارت استاندارد JCPDS ۰۱-۰۸-۰۳۸۲) نشان می‌دهد. علاوه بر Mn_3O_4 فاز بلوری Fe_2O_3 در زوایای 2θ برابر $33/5^\circ$ ، $35/94^\circ$ ، $57/84^\circ$ و $62/76^\circ$ و $64/28^\circ$ (بر اساس کارت استاندارد JCPDS ۰۰-۰۲۴-۰۰۷۲) و Mn_2O_3 در زوایای 2θ برابر $18/50^\circ$ ، $23/10^\circ$ ، $33/0^\circ$ و $35/7^\circ$ و $55/0^\circ$ (بر اساس کارت استاندارد JCPDS ۰۱-۰۷۶-۰۱۵۰) نیز دیده می‌شوند. علاوه بر فازهای نام برده شده، حضور فاز بلوری Fe_3O_4 یا اسپینل MnFe_2O_4 با توجه به اینکه کاتالیزورهای تهیه شده مقدار جزئی خاصیت مغناطیسی از خود نشان دادند محتمل است. قله‌های مربوط به Fe_3O_4 و MnFe_2O_4 با قله‌های مربوط به Mn_3O_4 ، Fe_2O_3 و Mn_2O_3 با یکدیگر هم‌پوشانی دارند (بر اساس کارت استاندارد JCPDS ۰۱-۷۶-۱۸۴۹ و ۰۱-۰۷۴-۲۴۰۳). افزودن سریم به مخلوط اکسیدی به روش تلقیح و کلسیناسیون مجدد از شدت قله‌های بلوری مخلوط اکسیدی کاسته است. قله‌های مربوط به ساختار اکسیدی Mn_3O_4 شدتشان بیشتر از قله‌های Mn_2O_3 و Fe_2O_3 کاهش یافته است. در نمونه تلقیح شده با سریم به سبب پایین بودن میزان بارگذاری سریم، قله مشخصه مربوط به اکسید سریم مشاهده نشد.



شکل ۲ XRD کاتالیزورهای مخلوط اکسیدی منگنز-آهن تهیه شده به روش رسوب‌گیری و منگنز-آهن-سریم تهیه شده به روش تلقیح، کلسینه شده در دمای 500°C

Figure 2 XRD patterns of Fe-Mn mixed oxide catalyst synthesized by co precipitation method and Mn-Fe-Ce catalyst prepared by impregnation technique, all sample were calcined at 500°C

اندازه‌ی متوسط بلوری برای اکسیدهای مختلف با استفاده از معادله شرر محاسبه شد [۳۲]. مخلوط اکسیدی منگنز-آهن و منگنز-آهن ارتقا داده شده با سریم دارای ساختار نانو بلوری با اندازه متوسط ۱۶/۰۱ nm و ۲۴/۴۵ هستند. با افزودن ارتقادهنده سریم به کاتالیزور، اندازه ذرات بلوری افزایش یافته است. در جدول ۱ نتایج قابل مشاهده هستند.

نتایج حاصل از آزمون جذب سطحی نیتروژن (BET) نیز در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود مخلوط اکسیدی منگنز-آهن و مخلوط اکسیدی ارتقا داده شده با سریم به ترتیب سطح ویژه بالا $59/9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ و $47/3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ از خود نشان می‌دهند. با افزودن سریم به مخلوط

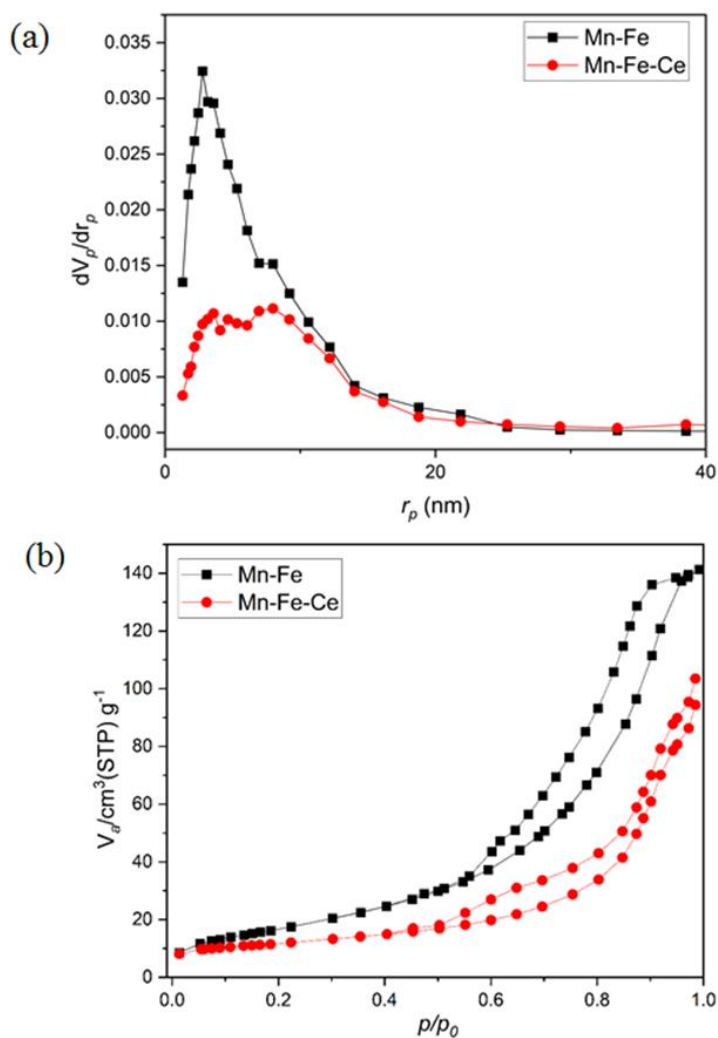
جدول ۱ خصوصیات نمونه‌ی مخلوط اکسیدی منگنز-آهن و مخلوط اکسید منگنز-آهن ارتقا داده شده با سریم

Table 1 The properties of Mn-Fe mixed oxide and Ce promoted Mn-Fe samples

sample	Mean crystallite size ^۱ (nm)	Surface area BET (m ² .g ⁻¹)	Particle size ^۲ (nm)	Total pore volume (cm ³ .g ⁻¹)	Mean pore size(nm)	Ψ
Mn-Fe	16.01	59.9	20.03	0.2182	14.5	1.96
Mn-Fe-Ce	22.45	47.3	25.36	0.166	14.1	1.44

^۱ محاسبه شده با داده‌های XRD

^۲ محاسبه شده با داده‌های BET

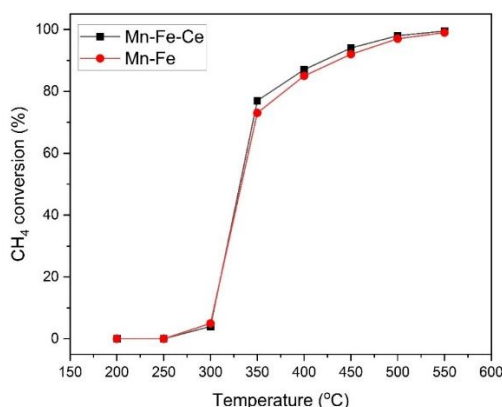


شکل ۳ (a) توزیع اندازه حفرات و (b) حلقه‌ی پسماند کاتالیزور مخلوط اکسیدی منگنز-آهن و کاتالیزور مخلوط اکسیدی منگنز-آهن ارتقا داده شده با سریم

Figure 3 a) Pore size distribution, b) Hysteresis loop of Mn-Fe mixed oxide catalyst and Ce promoted Mn-Fe mixed oxide catalyst

کاتالیزور ارتقا داده نشده مشاهده شد.

آزمون پایداری کاتالیزورهای سنتز شده در شکل ۶ نشان داده شده است. هر دو کاتالیزور در مدت ۳۰۰ دقیقه پایداری خوبی را در دمای ۵۰۰ °C از خود نشان دادند. هر چند برای کاتالیزور مخلوط اکسیدی منگنز-آهن افت کمتر از ۲٪ مشاهده شد، درحالی‌که برای کاتالیزور مخلوط اکسیدی ارتقا داده شده با سریم هیچ‌گونه افت فعالیت کاتالیزوری مشاهده نشد. ژو و همکاران نیز نشان دادند [۲۴] که افزودن سریم به کاتالیزور اکسید منگنز ($Ce_{0.5}Mn_{0.5}O_{1.75}$) منجر به پایداری حرارتی کاتالیزور در دماهای بالا می‌شود.

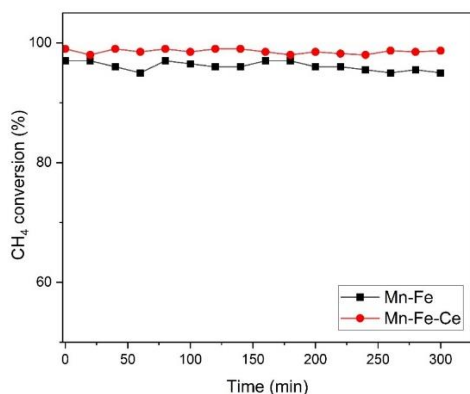


شکل ۵ میزان تبدیل متان در دماهای مختلف در واکنش احتراق

کاتالیزوری فقیر متان، نسبت اکسیژن به متان ۶ به ۱ و GHSV

برابر ۱۵۰۰۰ mL/g_{cat}. h

Figure 5 Methane conversion at different temperatures in catalytic lean methane combustion reaction, oxygen to methane ratio of 6:1 and GHSV of 15000 mL/g_{cat}. h

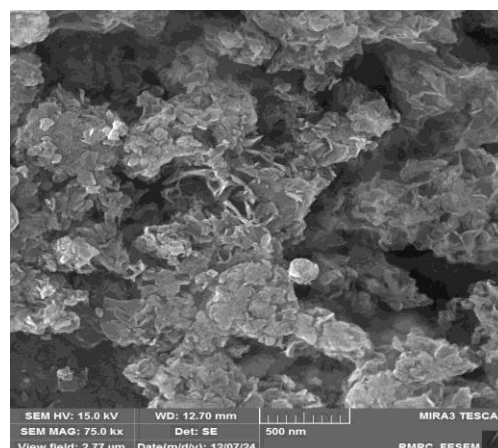


شکل ۶ آزمون پایداری کاتالیزورهای سنتز شده در دمای ۵۰۰ °C در واکنش

احتراق کاتالیزوری فقیر متان، نسبت اکسیژن به متان ۶ به ۱ و GHSV

برابر ۱۵۰۰۰ mL/g_{cat}. h

Figure 5 Catalytic stability at 500°C in catalytic lean methane combustion reaction, oxygen to methane ratio of 6:1 and GHSV of 15000 mL/g_{cat}. h



شکل ۴ عکس FESEM کاتالیزور مخلوط اکسیدی منگنز-آهن ارتقا داده شده با ۵٪ وزنی سریم تهیه شده به روش تلقیح، کلسیناسیون در دمای ۵۰۰ °C

Figure 4 FESEM image of 5 wt. % Ce promoted Mn-Fe mixed oxide catalyst, prepared by wet impregnation method, calcined at 500 °C

۲-۳ خصوصیات ساختاری کاتالیزورهای سنتز شده

میزان تبدیل متان برای کاتالیزور مخلوط اکسیدی منگنز-آهن و کاتالیزور منگنز-آهن ارتقا داده شده با سریم در محدوده دمایی ۲۰۰ °C تا ۵۵۰ °C در شکل ۵ نشان داده شده است. از آنجایی که واکنش احتراق کاتالیزوری فقیر متان واکنشی گرماگیر است، افزایش دما موجب افزایش میزان تبدیل متان می‌شود. میزان تبدیل متان در کاتالیزور Mn-Fe در دمای ۵۵۰ °C به ۹۹٪ می‌رسد. درحالی‌که در این دما میزان تبدیل برای کاتالیزور ارتقا داده شده با سریم به ۹۹/۷٪ می‌رسد. هر چند در دماهای کمتر از ۴۰۰ °C تفاوت چندانی در میزان تبدیل متان در دو کاتالیزور مشاهده نشد. کاتالیزور مخلوط اکسیدی منگنز-آهن در دمای ۴۳۷ °C به میزان تبدیل متان ۹۰٪، در دمای ۳۳۳ °C به میزان تبدیل ۵۰٪ و در دمای ۳۰۵ °C به میزان تبدیل ۱۰٪ می‌رسد یا به عبارت دیگر دمای T₁₀، T₅₀، T₉₀ به ترتیب برابر ۴۳۷ °C، ۳۳۳ °C و ۳۰۵ °C است. برای کاتالیزور اکسیدی ارتقا داده شده با سریم دمای T₁₀ و T₅₀ تفاوت چندانی با کاتالیزور مخلوط اکسیدی ارتقا داده نشده ندارند و فقط T₉₀ در دمای پایین‌تر ۴۲۱ °C اتفاق می‌افتد. مقایسه نتایج به دست آمده در این تحقیق با بهترین نتایج به دست آمده از تحقیقات مشابه دیگر در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، دمای T₉₀ برای مخلوط اکسید منگنز-آهن و کاتالیزور ارتقا داده شده با سریم نسبت به نتایج گزارش شده به وسیله اکبری و همکاران [۲۷] حدود ۷۰ °C تا ۹۰ °C بالاتر است ولی در مقایسه با سایر تحقیقات T₉₀ به دست آمده در این تحقیق پایین‌تر یا تقریباً برابر است. نتایج قابل توجه به دست آمده در این تحقیق را می‌توان به خواص بی نظیر اکسایش-کاهش اکسید منگنز و هم‌افزایی آن با اکسید آهن و سریم ارتباط داد. اکسید منگنز چه در کاتالیزورهای پایه‌دار و چه بدون پایه به راحتی تغییر فاز به اکسیدهای منگنز چند ظرفیتی (MnO_2 ، Mn_2O_3 و Mn_3O_4) می‌دهد [۲۳]. علاوه بر این، اکسید منگنز و سریم دارای خاصیت ذخیره‌سازی اکسیژن (OSC) هستند [۲۵]. به همین دلیل در کاتالیزور اکسیدی ارتقا داده شده با سریم، علی‌رغم کاهش جزئی در سطح ویژه، عملکرد کاتالیزوری بهتری نسبت به

جدول ۲ مقایسه‌ی نتایج به دست آمده در این تحقیق برای احتراق فقیر متان با

نتایج سایر تحقیقات مشابه

Table 2 Comparison of obtained results in this research for lean methane combustion with similar researches

No.	catalyst	GHSV mL/g _{cat} . h	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	Ref.
1	MnO _x -NiO (m=0.13)	32000	365	425	28
2	Mn ₂ O ₃	36000	450	550	21
3	Ce-BaO-MnO _x	24000	325	350	27
4	MnO _x -CeO ₂	-	425	550	25
5	MnO _x -Cs ₂ O- Al ₂ O ₃	60000	540	590	37
6	Mn _{1-x} Ce _x A (Al ₂ O ₃) x=0.2	30000	450	490	26
7	MgAl _{2-x} M _x O ₄ (M = Mn, Fe, Co) x=2	78000	Mn=440 Fe=550 Co=450	Mn=580 Fe=600 Co=600	38
8	Mn-Ce (9-1)	30000	446	490	39
9	Mn _{1-x} Ce _x O _{2±y} (x=0.4)	36000	513	580	40
10	Mn-Fe (present research)	15000	333	437	-
	Mn-Fe-Ce (present research)	15000	332	421	-

۴ نتیجه‌گیری

احتراق کاتالیزوری (فقیر) متان یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای کنترل انتشار گاز آلاینده متان خروجی از خودروهای گازسوز، توربین‌های گازی و نیروگاه‌ها است. کاتالیزورهای مختلفی از جمله کاتالیزورهای فلزات گرانبها، کاتالیزورهای اکسید فلزی و ... برای حذف متان تاکنون استفاده شده‌اند. کاتالیزورهای ارزان اکسید فلزی با ساختارهای مناسب و نانو بلوری عملکرد بسیار خوبی در واکنش احتراق کاتالیزوری متان از خود نشان می‌دهند. در میان اکسیدها، اکسید منگنز به سبب حالت‌های مختلف اکسیدی و قابلیت ذخیره‌سازی اکسیژن در شبکه بلوری خود توجه زیادی را جلب کرده است. در این تحقیق مخلوط اکسیدی منگنز-آهن و منگنز-آهن ارتقا داده شده با سریم مورد بررسی قرار گرفتند. ابتدا اثر (هم افزایی) اختلاط اکسید منگنز با اکسید آهن (با نسبت مولی ۴ به ۱) در احتراق کاتالیزوری فقیر متان مورد بررسی قرار گرفت. مخلوط منگنز-آهن به روش هم‌رسوبی و با استفاده از ماده‌ی فعال سطحی CTAB سنتز و در واکنش احتراق فقیر متان مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیزور منگنز-آهن با سطح ویژه ۵۹/۹ m².g⁻¹ فعالیت بالایی در واکنش احتراق فقیر متان از خود نشان داد. به‌طوری‌که این

کاتالیزور در دمای ۳۰۵ °C به میزان تبدیل ۱۰٪، در دمای ۳۳۳ °C به میزان تبدیل ۵۰٪ و در دمای ۴۳۷ °C به میزان تبدیل ۹۰٪ متان رسید. در ادامه ۵٪ وزنی سریم به‌عنوان ارتقا دهنده به روش تلقیح مرطوب به مخلوط اکسیدی منگنز-آهن افزوده شد. در کاتالیزور ارتقاداده‌شده، با وجود کاهش سطح ویژه به ۴۷/۳ m².g⁻¹، فعالیت کاتالیزوری نسبتاً بهتری در دماهای بالا مشاهده شد. در این کاتالیزور، تبدیل ۹۰٪ متان در دمای ۴۲۱ °C حاصل شد، هر چند تغییر محسوسی در دمای تبدیل ۵۰٪ و ۱۰٪ متان نسبت به کاتالیزور ارتقا داده نشده مشاهده نشد. در آزمون‌های پایداری کاتالیزوری در دمای ۵۰۰ °C، کاتالیزور منگنز-آهن پس از ۵ ساعت حدود ۲٪ کاهش فعالیت نشان داد؛ درحالی‌که برای کاتالیزور ارتقا داده شده با سریم هیچ‌گونه افتی در فعالیت کاتالیزوری مشاهده نشد. به‌طور کلی، افزودن سریم تأثیر بیشتری بر پایداری کاتالیزور داشت تا بر افزایش میزان تبدیل متان.

مراجع

- Karavalakis G., Durbin T.D., Vilella M. and Miller J.W., Air Pollutant Emissions of Light-Duty Vehicles Operating on Various Natural Gas Compositions, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 4, 8-16, 2012.
- Hao H., Liu Z., Zhao F., Li W., Natural Gas as Vehicle Fuel in China: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 521-533, 2016.
- Dudley B., BP Statistical Review of World Energy 2016. British Petroleum Statistical Review of World Energy, Bp. editor, Pureprint Group Limited, UK. 2-4, 2019.
- Zou C., Zhao Q., Zhang G., Xiong B., Energy Revolution: from a Fossil Energy Era to a New Energy Era, *Natural Gas Industry B*, 3(1), 1-11, 2016.
- Tang Z., Zhang T., Luo D., Wang Y., Hu Z. and Yang R.T., Catalytic Combustion of Methane: from Mechanism and Materials Properties to Catalytic Performance, *ACS Catalysis*, 12(21), 13457-13474, 2022.
- Rahimpour M., Dehnavi M., Allahgholipour F., Iranshahi D., and Jokar S., Assessment and Comparison of Different Catalytic Coupling Exothermic and Endothermic Reactions: A Review, *Applied Energy*, 99, 496-512, 2012.
- Li Z., and Hoflund G.B., A Review on Complete oxidation of Methane at Low Temperatures, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12(3), 153-160, 2003.
- He L., Fan Y., Bellettre J., Yue J. and Luo L., A Review on Catalytic Methane Combustion at Low temperatures: Catalysts, Mechanisms, Reaction Conditions and Reactor Designs, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 109589-109620, 2020.
- Rotko M., Machocki A., and Stasinska B., Studies of Catalytic Process of Complete Oxidation of Methane by SSITKA Method, *Applied Surface Science*, 256(17), 5585-5589, 2010.
- Specchia S., Finocchio E., Busca G., Palmisano P., and Specchia V., Surface Chemistry and Reactivity of Ceria-zirconia-supported Palladium Oxide Catalysts for Natural Gas Combustion, *Journal of Catalysis*, 263(1), 134-145, 2009.
- Gelin P., Urfels L., Primet M., and Tena E., Complete Oxidation of Methane at Low Temperature over Pt and Pd Catalysts for The Abatement of Lean-burn Natural Fuelled Vehicles Emissions: Influence of Water and Sulphur Containing Compounds, *Catalysis Today*, 83(1-4), 45-57, 2003.
- Kylhammar L., Carlsson P.A., and Skoglundh M., Sulfur

- and optical properties, *Materials Chemistry and Physics*, 224-265-72, 2019.
30. Haneef M., Gul I.H., Hussain M., and Hassan I., Investigation of magnetic and dielectric properties of cobalt cubic spinel ferrite nanoparticles synthesized by CTAB-assisted co-precipitation method, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 34(5),1467-1476, 2021.
31. Ranjbar A., Irankhah A., and Aghamiri S.F., Catalytic activity of rare earth and alkali metal promoted (Ce, La, Mg, K) Ni/Al₂O₃ nanocatalysts in reverse water gas shift reaction, *Research on Chemical Intermediates*,45,5125-5141, 2019.
32. J Pourchez J., Forest V., Boumahdi N., Boudard D., and Tomatis M., In vitro Cellular Responses to Silicon Carbide Nanoparticles: Impact of Physico-chemical Features on Pro-inflammatory and Prooxidative Effects, *Journal of Nanoparticle Research*,14 (10), 1143–1163, 2012.
33. Varbar M., Alavi S.M., Rezaei M., and Akbari E., Lean Methane Catalytic Combustion over the Mesoporous MnO_x-Ni/MgAl₂O₄ Catalysts: Effects of Mn loading, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(94), 39829-40, 2022.
34. Ranjbar A., and Rezaei M., Low temperature synthesis of nanocrystalline calcium aluminate compounds with surfactant-assisted precipitation method, *Advanced Powder Technology*, 25(1),467-471, 2014.
35. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., and Sing K. S., Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore size Distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*,87(9-10), 1051-1069, 2015.
36. Zielinski J.M., and Kettle L., Physical Characterization: Surface Area and Porosity. London: Intertek. 2013.
37. You Z., Balint I., and Aika K.I., Catalytic Combustion of Methane over Microemulsion-Derived MnO_x-Cs₂O-Al₂O₃ Nanocomposites, *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 53(4), 233-244, 2004.
38. Van Vegten N., Baidya T., Krumeich F., Kleist W., and Baiker A., Flame-made MgAl₂-xM_xO₄ (M= Mn, Fe, Co) Mixed Oxides: Structural Properties and Catalytic Behavior in Methane Combustion, *Applied Catalysis B: Environment and Energy*,97(3-4), 398-406, 2010.
39. Zhong L., Fang Q., Li X., Li Q., Zhang C., and Chen G., Influence of Preparation Methods on the Physicochemical Properties and Catalytic Performance of Mn-Ce Catalysts for Lean Methane Combustion, *Applied Catalysis A: General*, 579, 151-158, 2019.
40. Xu J., Li P., Song X., He C., Yu J., and Han Y.F., Operando Raman Spectroscopy for Determining the Active Phase in One-Dimensional Mn_{1-x}Ce_xO_{2+y} Nanorod Catalysts during Methane Combustion, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(10), 1648-1654, 2010.
- Promoted Low-temperature Oxidation of Methane over Ceria Supported Platinum Catalysts, *Journal of Catalysis*, 284(1), 50-59, 2011.
13. Waters R.D., Weimer J.J., and Smith J.E., An Investigation of the Activity of Coprecipitated Gold Catalysts for Methane Oxidation, *Catalysis Letters*, 30,181-188,1994.
14. Ersson A., Kušar H., Carroni R., Griffin T., and Järås S, Catalytic Combustion of Methane over Bimetallic Catalysts a Comparison Between a Novel Annular Reactor and a High-pressure Reactor, *Catalysis Today*, 83(1-4), 265-277, 2003.
15. Cimino S., Casaletto M.P., Lisi L., and Russo G., Pd-LaMnO₃ as Dual Site Catalysts for Methane Combustion, *Applied Catalysis A: General*, 327(2),238-246, 2007.
16. Tzimpilis E., Moschoudis N., Stoukides M., and Bekiaroglou P., Preparation, active phase Composition and Pd Content of Perovskite-type Oxides, *Applied Catalysis B: Environment*,84(3-4),607-615, 2008.
17. Kaddouri A., Dupont N., Gelin P., and Delichere P., Methane Combustion over Copper Chromites Catalysts Prepared by the Sol-gel Process, *Catalysis Letters*,141,1581-1589, 2011.
18. Laassiri S., Bion N., Can F., Courtois X., Duprez D., Royer S., and Alamdari H., Waste-free Scale up Synthesis of Nanocrystalline Hexaaluminate: Properties in Oxygen Transfer and Oxidation Reactions, *Crystal Engineering Communications*,14(22), 7733-7743, 2012.
19. Águila G., Gracia F., Cortés J., and Araya P., Effect of Copper Species and the Presence of Reaction Products on the Activity of Methane Oxidation on Supported CuO Catalysts, *Applied Catalysis B: Environment*, 77(3-4), 325-338, 2008.
20. Xiao T.C., Ji S.F., Wang H.T., Coleman K.S., and Green M.L., Methane Combustion over Supported Cobalt Catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 175(1-2),111-123, 2001.
21. Han Y.F., Chen L., Ramesh K., Widjaja E., Chilukoti S., Surjani I.K., and Chen J., Kinetic and Spectroscopic Study of Methane Combustion over α-Mn₂O₃ Nanocrystal Catalysts, *Journal of Catalysis*, 253(2), 261-268, 2008.
22. Shan W., Luo M., Ying P., Shen W., and Li C. Reduction Property and Catalytic Activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ Mixed Oxide Catalysts for CH₄ Oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 246(1),1-9, 2003.
23. Han YF, Chen L, Ramesh K, Zhong Z, Chen F, Chin J, and Mook H. Coral-like Nanostructured α-Mn₂O₃ Nanaocrystals for Catalytic Combustion of Methane: Part I. Preparation and Characterization, *Catalysis Today*,131(1-4), 35-41, 2008.
24. Zhou G., Shah P.R., and Gorte R.J., A study of Cerium-manganese Mixed Oxides for Oxidation Catalysis, *Catalysis Letters*, 120, 191-197, 2008.
25. Fiuk M.M., and Adamski A., Activity of MnO_x-CeO₂ Catalysts in Combustion of Low Concentrated Methane, *Catalysis Today*, 257, 131-135, 2015.
26. Limin S.H., Wei C.H., Fenfen Q.U., Jinyan H.U., and Minmin L.I., Catalytic Performance for Methane Combustion of Supported Mn-Ce Mixed Oxides, *The Journal of Rare Earths*, 26(6), 836-840, 2008.
27. Akbari E., Alavi S.M., Rezaei M., and Larimi A., CeO₂-promoted BaO-MnO_x Catalyst for Lean Methane Catalytic Combustion at Low Temperatures: Improved Catalytic Efficiency and Light-off temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(26), 13004-13021, 2022.
28. Zhang Y., Qin Z., Wang G., Zhu H., Dong M., Li S., Wu Z., Li Z., Wu Z., Zhang J., and Hu T., Catalytic Performance of MnO_x-NiO Composite oxide in Lean Methane Combustion at Low temperature, *Applied Catalysis B: Environment and Energy*,129, 172-181, 2013.
29. Eslami H., Ehrampoush M.H., Esmaeili A., Ebrahimi A.A., Ghaneian M.T., Falahzadeh H., and Salmani M.H., Synthesis of mesoporous Fe-Mn bimetal oxide nanocomposite by aeration co-precipitation method: physicochemical, structural,