

Получаване на водород чрез реформинг на метан

И. Г. Танков*, К. Хр. Ариширова, С. Дамянова

*Институт по катализ, Българска академия на науките, ул. „Акад. Г. Бончев“, блок 11, 1113 София
Факс: (02) 9712967, ел. поща: itankov@ic.bas.bg*

Постъпила на 4.10.2010 г.

Резюме

Представен е кратък обзор по отношение на различните каталитични процеси за получаване на синтез газ и водород чрез реформинг процесите на метан. Дискутирани са предимствата и недостатъците на каталитичните процеси на реформинг на метан, включващи реформинг с въглероден диоксид, парциално окисление, автотермичен реформинг и реформинг с водна пара. Описани са редица моно- и биметални катализатори нанесени върху различни носители. Показана е връзката между каталитичните свойства и състава, структурата и повърхностните свойства на катализаторите.

Ключови думи: Получаване на водород; Реформинг на метан; Монометални катализатори; Биметални катализатори; Охарактеризиране на катализатори.

Увод

Изграждането на бъдеще, основано на чисти и устойчиви енергийни ресурси, е една от важните задачи на човечеството. Понастоящем усилията на учените в световен мащаб и енергийната политика на развиващите се и на развитите индустриални страни са насочени към разработване на чисти и ефективни технологии и търсене на алтернативни горива, чието използване води до намаляване количеството на вредните емисии в атмосферата.

Необходимостта от промени в световната енергийна система е продиктувана от няколко причини [1]: (i) изчерпване на запасите от изкопаеми горива (природен газ, нефт и въглища) в близко бъдеще; (ii) глобално нарастване на населението и интензивно развитие на икономиката, както и необходимост от нови чисти енергийни източници на достъпни цени; (iii) глобално затопляне на климата и необходимост от намаляване на вредните емисии и замърсявания, съгласно протокола от Киото през 1997 г.; (iv) подобряване на качеството на въздуха и нуждата от намаление на емисиите от моторните превозни средства и от топлоцентралите. Поради това необходимостта от нови устойчиви енергийни източници, които да заместят изкопаемите горива, както и от разумно използване на съществуващите природни суровини, е изключително голяма.

Водородът е ценно алтернативно гориво – екологично чист, ефективен и евтин енергиен източник. Предимствата на водорода като мощен енергоносител се изра-

зават в неговата висока енергийна ефективност при изгарянето му в кислородна среда. Очаква се нуждата от водород през следващото десетилетие значително да нарасне поради широкото му приложение в горивните елементи [2]. При изгаряне на водорода се получава единствено вода, т.е. освен висококалорично гориво той е и екологично целесъобразен енергоносител. Понастоящем водородът широко се използва като суровина в производството на амоняк и торове [3,4], в процесите на хидрообработка на нефтени фракции [5–7], за процеси на хидрогениране/дехидрогениране в химическата и нефтохимическата индустрия, Фишер-Тропш процеси [8–10], за хидрогениране на мазнини в хранително-вкусовата промишленост. С въвеждане на водорода като енергиен източник използването на изкопаеми горива може да се намали с 40%, а емисиите на въглероден диоксид – с повече от 50% до 2050 година. Изграждането на водородна икономика и масовото навлизане на водородните технологии е един от начините за преодоляване на световната енергийна криза и проблемите, свързани с опазване на околната среда в бъдеще.

1. Методи за получаване на водород

Водородът може да бъде получен от различни суровини – изкопаеми горива (природен газ, нефт и въглища) и възобновяеми ресурси (биомаса и вода) с използване на възобновяеми източници на енергия (слънчева, геотермална, хидроенергия и енергия от вятъра) [11]. Технологиите, които се използват за получаване на во-

дород включват термохимични, електрохимични, фото-електрохимични и фотобиологични процеси.

1.1. Получаване на водород от изкопаеми горива

Начините, по които може да бъде получен водород от изкопаеми горива включват различни видове реформинг на природен газ и кислородосъдържащи въглеводороди (метанол, етанол, глицерол), парциално окисление на суров нефт и газификация на въглища. Един от най-старите методи за получаване на водород е газификацията на въглища, при която над нажежени въглища се пропуска водна пара или кислород при високо налягане [12]. Получава се смес от въглероден диоксид, въглероден оксид, водород, азотосъдържащи и сяросъдържащи съединения. Отделянето на водорода от тази смес, обаче, е скъпа процедура. Ефективен начин за получаване на водород е реформингът на природен газ и кислородосъдържащи въглеводороди. Основните процеси са реформинг с водна пара или с въглероден диоксид [13], автотермичен реформинг [14,15] и парциално окисление [16].

1.2. Получаване на водород от възобновяеми суровини

Особен интерес през последните години представлява разработването на процеси за получаване на водород от възобновяеми суровини – вода и биомаса. Основните начини, по които може да бъде получен водород от вода, са електролиза, фотохимично и фотобиологично разлагане на вода под действието на слънчева енергия, разлагане на вода с използване на геотермална енергия, хидроенергия и енергия от вятъра. Процесът електролиза на вода се състои в разлагане на водните молекули до водород и кислород под действие на електрически ток, при което не се образуват въглеродни, серни или азотни съединения, а полученият водород е с относително високо качество [17]. Въпреки отсъствието на вредни емисии, количеството водород е пропорционално на вложената енергия за разлагане на водата, поради което този процес все още има ограничено приложение.

Напоследък горивата, произведени от биомаса (биоетанол, биодизел, биоглицерин и биогаз) са обект на засилен интерес от изследователите поради предимствата им пред изкопаемите горива [18]. Биомасата е възобновяема, чиста, неутрална към въглерода и широко достъпна. Биомасата и получените на нейна основа горива са енергийни суровини, които могат да бъдат използвани за получаване на водород и редуциране на вредните емисии от въглероден диоксид в атмосферата [19]. Двустадийното преработване на биомасата (от биомаса през биогорива до водород) има обещаващо бъдеще като метод за производство на водород.

Процесите за получаване на водород от биомаса могат да бъдат класифицирани в следните категории: термохимични (газификация, пиролиз и реформинг) и био-

логични (анаеробна ферментация и биологична конверсия на биомаса). Много привлекателна и обещаваща възможност е превръщането на отпадъчната биомаса в енергия или в суровина под формата на биогаз чрез анаеробна ферментация [20–23]. През последните години в световен мащаб се забелязва нарастване на добива и употребата на биогаз, произведен от различни отпадъци от биологичен произход [24], което е един от начините за решаване на проблема с отпадъците.

2. Реформинг на метан

Понастоящем, от всички потенциални суровини за получаване на водород, най-често се използва природен газ, чийто основен компонент е метанът. През последните години вниманието както на академичната наука, така и на индустрията е фокусирано върху разработване на ефективни начини за получаване на водород от биогаз, чийто основен компонент е метанът. За каталитичен реформинг на биогаз се използват същите технологии, които се използват за реформинг на природен газ [25–28], поради близкия им химически състав.

2.1. Реформинг на метан с водна пара

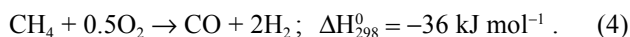
Реформингът на метан с водна пара (реакция 1), т.нар. паров реформинг на метана, е най-ефективният, евтин и разпространен каталитичен процес за получаване на водород [29]:



Конверсията на въглероден оксид с водна пара се явява странична реакция при протичане на този процес (реакция 2). Добавянето на водна пара в количества по-големи от стехиометричните за реакция (1) дава възможност равновесието на реакция (2) да се насочи към получаването на въглероден диоксид. По този начин се избягва отлагането на кокс, който се образува по реакцията на Boudouard (3) [30]:

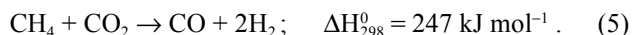


2.2. Парциално окисление на метан



Докато реформингът на метан с водна пара е силно ендотермичен процес и за протичането му са нужни високи температури, парциалното окисление на метана е екзотермичен процес, при който се отделя голямо количество топлина, т.е. за реализирането му е необходимо много по-малко количество енергия [31].

2.3. Реформинг на метан с въглероден диоксид („сух“ реформинг)



„Сухият“ реформинг на метана през последните години придоби голям интерес поради предимствата, които предлага пред останалите процеси на реформинг [32–34]:

(i) Този каталитичен процес е удобен начин за оползотворяване на два от основните замърсители на въздуха – въглероден диоксид и метан. Те се отделят в огромни количества в атмосферата и предизвикват сериозни проблеми, свързани с глобалното затопляне на Земята;

(ii) Реформингът на метан с въглероден диоксид дава възможност за превръщане на два от най-евтините и достъпни въглерод-съдържащи газове в ценна суровина за химически процеси. В резултат на тази реакция се получава реакционен продукт с ниско отношение $\text{H}_2/\text{CO} \approx 1$, подходящо за получаване на синтез газ (смес от H_2 и CO в съотношение 2:1), за получаване на амоняк, метанол и течни въглеводороди;

(iii) Процесът може лесно да бъде комбиниран с реакцията на реформинг на метана с водна пара и/или с кислород. Това дава възможност за промяна на отношението H_2/CO в границите 1÷3 чрез промяна на състава на реакционната система $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$; окислението на метан е умерена екзотермична реакция и добавянето на кислород може да минимизира енергийните потребности на процесите на реформинг на метана с въглероден диоксид или на метан с водна пара;

(iv) „Сухият“ реформинг е по-атрактивен процес от този на реформинга на метан с водна пара, тъй като построената на негова основа апаратура може да се разположи на места, където водата е недостъпна при отдалечени източници на природен газ, съдържащи огромни количества въглероден диоксид и при отдалечени нефтени находища, където природният газ гори, тъй като транспортирането на течни горива е по-евтино, отколкото това на газовите горива.

Недостатъци на „сухия“ реформинг на метана са: (i) високи температури (500–700°C) необходими за протичането му, (ii) кокс, образуващ се на повърхността на катализатора [35–37] и (iii) агломериране на активната метална фаза [38–40].

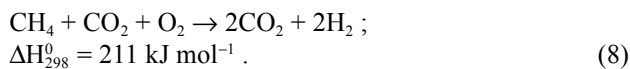
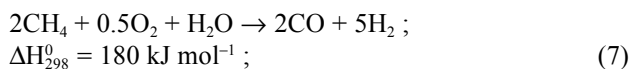
Количеството на кокса зависи от степента на протичане на две основни странични реакции: реакцията на Boudouard (реакция 3) и реакцията на разлагане на метана [41]:



2.4. Автотермичен реформинг на метан

Процесът автотермичен реформинг на метана е комбинация от процесите на реформинг на метана с водна

пара (7) [42,43] или с въглероден диоксид (8) [44–46] и парциално окисление на метана:



Това е икономически и технически целесъобразен метод за получаване на водород, т.е. реализирането му е свързано с по-малки енергийни разходи поради противоположния принос на екзотермичното окисление на метана и ендотермичния реформинг с водна пара или въглероден диоксид. Комбинацията от тези два процеса може да осигури по-добър температурен контрол в хода на реакцията като се избягва локалното прегряване в обема на реактора и агломериране на активната метална фаза. Още повече, съотношението H_2/CO на синтез газа може да бъде контролирано до степен, която удовлетворява комбинацията от двете реакции.

3. Катализатори, използвани в процесите на реформинг на метан

С цел успешното промишлено приложение на реформинга на метан, усилията на учените са насочени към разработване на катализатори, които да бъдат високо активни, селективни и евтини, да работят при ниски температури и да са стабилни [32,33,47].

Катализаторите, които се използват за различните видове реформинг на метана, могат да бъдат разделени на две основни групи: нанесени катализатори на основата на благородни метали (Pd, Pt, Rh, Ru) и нанесени никелови катализатори. Като носители се използват метални оксиди (Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO , MgO , TiO_2 , SiO_2), смесени метални оксиди ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$), зеолити, (ZSM-5), мезопорести молекулни сита (MCM-41) и други.

3.1. Нанесени катализатори на основата на благородни метали

През последните години вниманието на изследователите е насочено върху използването на нанесени благородни метали (Pd, Pt, Rh, Ru и др.) като катализатори за реформинг на метана, тъй като те притежават висока активност и стабилност във времето, дължащи се на по-ниската им чувствителност към образуване на кокс в сравнение с тази на неблагородните метали. Действието на благородните метали зависи от вида на носителя, въвеждането на модификатори и начина на получаване на катализаторите.

Природата на носителите оказва силно влияние върху активността и стабилността на катализаторите поради способността им да диспергират по различен начин

металната фаза. Сравнявайки α -Al₂O₃ с γ -Al₂O₃, MgO и SiO₂ с различна порьозност, Lu и сътр. [48] показват, че порестите носители повишават дисперсността на металната фаза и контакта между активните центрове и реагентите. Съществено влияние върху стабилността на катализаторите оказва киселинността на носителите. Zhang и сътр. [49] намират, че с намаление на киселинността на носителите в реда: Al₂O₃>TiO₂>SiO₂>La₂O₃>MgO активността и стабилността на нанесени Rh катализатори в реакцията на сух реформинг на метана се повишават. Ролята на метални оксиди от групата на лантаноидите и/или ZrO₂ като носители на Pd, Pt, Rh, Ru катализатори се изразява в способността им лесно да се редуцират при високи температури на провеждане на реакциите на реформинг, освобождавайки кислород, в резултат на което се благоприятства газификацията на отложения кокс на повърхността на катализатора [30,50–56]. В реакцията парциално окисление на метана, катализаторът Ru/Al₂O₃ показва различна сила на взаимодействие между активния метал и носителя, което е свързано с периодично преминаване на Ru от редуцирано в окислено състояние по време на протичане на реакцията. Тези циклични трансформации са резултат от различните температурни нива на силно екзотермичното окисление на метана и ендотермичния реформинг с водна пара или въглероден диоксид [57]. Редокси преход се наблюдава и при въвеждане на Ru йони в перовскитова LaSrCrO₃ структура, като се повишава термичната стабилност и устойчивост на катализатора към коксообразуване. Показано е, че окислената форма на Ru е по-активна от редуцираната [30].

Модифицирането на носителя с различни метални оксиди оказва съществено влияние върху активността и стабилността на катализаторите. Въвеждането на MgO в състава на Ru/Al₂O₃ понижава специфичната повърхност и киселинност на носителя, като този ефект се засилва с нарастване на съдържанието на MgO [58,59]. Добавянето на MnO₂ води до получаване на Mn₃O₄ и MnAl₂O₄ по време на редуцирания процес, което затруднява миграцията на активните метални частици и понижава скоростта на тяхното агломерирание [60]. При Pt/CeO₂-Al₂O₃ [61–63], Pd/CeO₂-Al₂O₃ и Pt/La₂O₃-Al₂O₃ катализатори, CeO₂ (La₂O₃) частично покриват Pd (Pt) центрове с [CePd_xO]Pd⁰ ([CePt_xO]Pt⁰) частици, имащи способността да промотират газификацията на кокс чрез пренос на кислород от CeO₂ (La₂O₃) върху повърхността на металните Pd (Pt) частици [50,51]. Подобно действие се наблюдава и при модифициране на Pt/ZrO₂ и Pt/ZrO₂-Al₂O₃ катализатори с CeO₂ [64–66]. По-високата активност на Pt-Ce/ZrO₂ в сравнение с непромотирания Pt/ZrO₂ катализатор се дължи на силното взаимодействие между Pt и Ce. Това взаимодействие повишава концентрацията на Ce³⁺ катиони и подобрява дисперсността на платината.

Као и сътр. [67] изследват влиянието на метода на получаване на носителя върху поведението на Rh/CeO₂-

ZrO₂ катализатор. За получаване на смесения CeO₂-ZrO₂ носител са използвани четири метода: микроемулсионен, съутаяване, автоокисление и зол-гел метод. Високата активност, термична стабилност и селективност на катализатора, получен по микроемулсионния метод се дължат на газифициране на отложения на повърхността кокс с кислорода, освободен от носителя при високите температури на провеждане на реакцията [68]. Установено е, че при Rh/NaY катализатори, получени чрез йонен обмен на носителя с активния компонент и последваща неутрализация с разтвор на NaOH, се наблюдава стабилизиране на зеолитната решетка поради запазване на ниско съотношение Si/Al [69].

Положителен ефект върху каталитичната активност и стабилност оказва модифицирането на нанесените на основата на благородни метали катализатори с втори метален компонент. Скоростта на коксообразуване в присъствие на Pt-Sn/SiO₂ и Pt-Sn/ZrO₂ катализатори е значително по-ниска в сравнение с тази за монометалните Pt образци [70]. Понижената чувствителност към образуване на кокс на повърхността на PtRe/Al₂O₃ е свързана с повишената хемисорбция на въглероден диоксид върху рениеви атоми, обкръжаващи платиновни активни центрове [71].

Въпреки големите възможности, които предлагат благородните метали като катализатори в реакциите на реформинг на метана, те все още имат ограничено приложение поради високата им цена и оскъдното им разпространение.

3.2. Нанесени никелови катализатори

В практиката широко приложение намират нанесените никелови катализатори, които са сравнително евтини, достъпни и високо активни. От термодинамична гледна точка процесите на реформинг на метана са ендотермични реакции, в резултат на което равновесието за получаване на синтез газ и водород изисква високи температури (500–700°C). При тези условия никеловите катализатори се дезактивират бързо поради агломерирание на активната метална фаза и/или отлагане на кокс на повърхността им. С цел да се избегне образуването на кокс, отношението CH₄/CO₂ трябва да бъде значително по-високо от единица. Тъй като в практиката е целесъобразно да се работи при по-ниски температури и с отношение, което е близо до единица, възниква необходимостта от използване на катализатор, който да бъде с понижена чувствителност към отлагане на кокс. Ето защо усилията на изследователите в световен мащаб са насочени към предотвратяване и намаляване образуването на кокс на повърхността на катализаторите чрез оптимизиране на методите на получаване [72], подобряване на киселинно-основните и окислително-редукционни свойства на носителите [73], въвеждане на промотори [74–76] и т.н.

В индустрията най-широко използваният носител за никелови катализатори е γ - Al_2O_3 [77–79] поради високата му термична стабилност (800°C) и висока специфична повърхност ($200\text{--}250\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Тези негови свойства спомагат за равномерното разпределение на активните метални частици, което улеснява дисоциацията на водорода ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^*$) при процеса на редукция [80,81]. Физикохимичните и каталитичните свойства на никелови катализатори, нанесени върху Al_2O_3 , зависят от начина на получаването им. Катализатори, получени чрез последователно утаяване и съутаяване проявяват по-висока активност и стабилност в реакцията на реформинг на метана с водна пара в сравнение с образци, получени чрез импрегниране [82]. За $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатори, получени чрез утаяване от значение е вида на утаяващия агент (NH_4OH , KOH , NaOH , Na_2CO_3). Най-активен и стабилен в реакцията на реформинг на метана с водна пара е катализаторът, получен чрез утаяване с NH_4OH [83]. Температурата на наляване на носителя също оказва влияние върху каталитичното поведение на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатори. С повишение на температурата ($700\text{--}1000^\circ\text{C}$) на наляване на γ - Al_2O_3 , получен по зол-гел метод, каталитичната активност в реакцията на реформинг на метана с водна пара нараства поради образуване на фино диспергирани никелови частици [84].

Подобряване на каталитичната активност и стабилност на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатори може да бъде постигната чрез модифициране на носителя с различни метални оксиди. Въвеждането на La_2O_3 [85], MgO [86–88], MnO [89] или CaO [90] в състава на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличава дисперсността на никеловите частици и повишава концентрацията им на повърхността на катализатора. Тези промотори могат да заемат част от тетраедрите на Al_2O_3 , което затруднява формирането на трудно редуцируемия никелов алуминат (NiAl_2O_4). Катализаторите, получени чрез импрегниране на металните оксиди върху Al_2O_3 са по-активни и селективни в сравнение с тези получени чрез утаяване, съутаяване или механично смесване на компонентите [90]. Въвеждането на K_2O ($0.2\text{--}0.5$ тегл.%) в състава на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатори затруднява образуването на кокс, поради отлагане на калия върху най-активните никелови частици [91]. Добавянето на ZrO_2 [61,92] и CeO_2 [89] към $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатори понижава чувствителността им към образуване на кокс. ZrO_2 и CeO_2 се редуцират лесно при условията на провеждане на реакцията, отделяйки кислород, който газифицира кокса, отложен на повърхността на катализаторите. От друга страна, при ниски концентрации ($1\text{--}3$ тегл.%), CeO_2 има способността да стабилизира структурните свойства на Al_2O_3 като заема октаедрично координираните ваканции на повърхността на носителя и по този начин възпрепятства прехода на Al^{3+} катиони от тетраедрични в октаедрични позиции [93,94].

Като носители за никелови катализатори широко приложение намират и оксидите на лантана, церия и

циркония (La_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2). Наличието на центрове с основни свойства при La_2O_3 и ZrO_2 повишава активността на $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ и Ni/ZrO_2 катализатори и възпрепятства образуването на кокс [95]. Използването на CeO_2 като носител се дължи на способността му да отделя кислород в условия на високи температури. Този кислород може да газифицира отложения на повърхността на катализатора кокс, подобрявайки неговата стабилност [96–98]. Въпреки предимствата, които предлагат CeO_2 и La_2O_3 , катализаторите на тяхна основа се дезактивират сравнително бързо, което е свързано с понижаване на концентрацията на Ce^{3+} и La^{3+} йони в хода на реакцията.

Високоактивни и стабилни катализатори се получават при нанасяне на Ni върху ZrO_2 [99]. Модифицирането на ZrO_2 с метални оксиди, имащи по-ниска степен на окисление (Y , La , Ca , Mg , Al) [100,101] води до нарастване броя на кислородните ваканции в решетката на носителя, което улеснява редуцируемостта на никела. Добавянето на Al_2O_3 към Ni/ZrO_2 катализатор подобрява взаимодействието между активния метал и носителя, в резултат на което нараства активността на катализатора [100]. MgO , включен в състава на Ni/ZrO_2 катализатор подобрява термичната стабилност на тетрагоналната ZrO_2 фаза и понижава киселинността на носителя [92,102]. Въвеждането на CeO_2 към Ni/ZrO_2 катализатор понижава силата на взаимодействие между частиците на NiO и носителя без това да води до окрупняване на активната метална фаза [103]. Освен това $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ катализатор е по-активен от Ni/CeO_2 , което се дължи на по-високата концентрация на активни центрове при трикомпонентните катализатори. Добавянето на малки количества литий [33] или алкалоземни оксиди (BaO , SrO) в състава на Ni/SiO_2 катализатори улеснява равномерното разпределение на никеловите частици на повърхността на носителя и подобрява активността и стабилността на катализаторите [104,105].

Подходящи катализатори за реакциите на реформинг на метана са карбидите на преходни метали (Mo , W), тъй като изходните материали за тяхното получаване са евтини и достъпни [106]. Активността на чистите метални карбиди е съпоставима с тази на нанесени катализатори на основата на благородни метали, но стабилността им е ниска, тъй като в хода на реакцията те се окисляват до неактивната MoO_2 фаза. Подобряване на активността и стабилността на металните карбиди може да бъде постигнато чрез използване на промотори или носители с висока специфична повърхност [106–109]. Al_2O_3 и ZrO_2 намират широко приложение като носители на металните карбиди. Докато на повърхността на Al_2O_3 се наблюдава повишение на дисперсността на активната метална фаза поради силното взаимодействие между Mo_2C и носителя, то в случая на ZrO_2 металните частици агломерират лесно. Това може да бъде избягнато чрез модифициране на носителя ZrO_2 с CeO_2 [108] или фосфор [110], които улесняват равномерното

разпределение на активния метал на повърхността на носителя. Въвеждането на малки количества кобалт или никел в структурата на WC или Mo₂C (Co/Mo(W)=0.4; Ni/Mo(W)=0.2) води до повишение на активността на катализаторите поради силното взаимодействие между двете метални фази (Co-Mo и Ni-Mo) [106,107].

Използването на перовскити (ABO₃) като катализатори за реакциите на реформинг на метана (А е редкоземен или алкалоземен метал, а В – преходен елемент) е алтернативен начин за предотвратяване на процесите на дезактивация чрез намаляване на количеството на отложения кокс на повърхността на катализатора, т.е. дисперсността на активните метални частици е много висока след редукция на тези катализатори [111,112]. Изследването на перовскити от вида CaRuO₃ [113], LaCoO₃ [114] и LaNiO₃ [115] показва, че при редукционната обработка металите (Ru, Co, Ni) са високо диспергирани в изходната смес, съставена от съответните метални оксиди. Частичното заместване на La при LaRuNiO₃ [116], LaNiAlO₃ [112] или LaNiAl₁₁O₁₉ [117] с катиони, имащи по-малък йонен радиус (Ca, Nd, Sm, Sr, Pr) понижава размера на активните метални частици и впоследствие количеството на отложения на повърхността кокс, което води до по-голяма активност и стабилност на катализаторите в реакцията на реформинг на метана с въглероден диоксид.

Ефективен начин за получаване на активни и стабилни катализатори за реакциите на реформинг на метана е добавянето на промотори (благородни метали или други добавки) към никел-съдържащите катализатори. Те могат да повишат дисперсността на активната метална фаза и по този начин да намалят отлагането на кокс и да удължат живота на катализаторите. Голям брой изследователи изучават ефекта на добавяне на малки количества (0.5–1 тегл.%) благороден метал (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir, Ag) върху каталитичното поведение на никел-съдържащите катализатори. Ni/α-Al₂O₃ [118] и Ni/SiO₂ [119] импрегнирани с малки количества родий, проявяват по-висока активност в реакцията на реформинг на метана с въглероден диоксид, отколкото съответните непромотирани никелови образци. Въвеждането на Ru или Pd в Ni/SiO₂ значително повишава активността и стабилността на катализаторите в реакцията на сух реформинг [76]. По-висока конверсия на метана се наблюдава в реакцията на автотермичен реформинг на метана след добавяне на малки количества Pt, Pd и Ir в Ni/γ-Al₂O₃ катализатор [120]. Промотирането на Ni/Al₂O₃ [81,121–129], Ni/MgAl₂O₄ [122], Ni/CeZrO₂ [123], NiO-MgO [130], Ni/ZSM-5 [76,131], Ni/MCM-41 [132] с Pt, Pd, Ru или Ag повишава дисперсността на активната метална фаза поради силно взаимодействие между никела и благородния метал [127]. Размерът на никеловите частици намалява с нарастване на съдържанието на благородния метал [133]. Платината и паладият улесняват редуцируемостта на NiO частици чрез ефекта на спиловер и/или активация на метана (CH₄ → CH₃ + H*) [134].

Понижение на чувствителността на Ni/Al₂O₃ към коксообразуване може да бъде постигнато и чрез добавяне на молибден (5 тегл.%) [135] или мед (1 тегл.%) към катализатора [136]. При NiMo/Al₂O₃ това е свързано със силното взаимодействие между молибдена и никела поради електронноакцепторните свойства на промотора, а при NiCu/Al₂O₃ – с формирането на Cu-Ni сплави на повърхността на катализатора. При модифициране на Ni/La₂O₃-Al₂O₃ [91] и Ni/TiO₂ [137] катализатори с кобалт (8–9 тегл.%) се отлагат значителни количества филamentен кокс на повърхността на катализаторите. Въпреки това, активността им остава висока и постоянна с времето, тъй като коксът е от филamentен тип и активните метални центрове се разполагат на повърхността на кокса, оставайки достъпни за реагиращите молекули [132].

4. Заключение

Процесите на реформинг на метана са алтернативен начин за получаване на екологично чистото гориво водород – „горивото на бъдещето“. Усилията на учените са насочени към разработване на нови ефективни катализатори с контролирана морфология, дисперсност и електронни свойства, които проявяват висока активност и стабилност в реакциите на реформинг на метана. Това може да бъде постигнато чрез: (i) използване на носители, които притежават висока специфична повърхност, висока термична и механична стабилност; (ii) модифициране на носителите с метални оксиди и други добавки, които подобряват структурните и повърхностните им свойства; (iii) добавяне на малки количества промотори (благородни метали или други добавки) към катализаторите, които увеличават дисперсността на активната метална фаза и по този начин намаляват отлагането на кокс и удължават живота на катализаторите. Намирането на оптимални условия и изясняване на ролята на различните параметри (температура, състав на реакционната смес, скорост на потока) за протичане на реакциите ще допринесе за интензифициране на процесите на реформинг на метана, което ще улесни внедряването им в практиката за производство на водород.

Благодарност

Авторите благодарят за финансовата подкрепа на Фонд „Научни изследвания“ чрез договор ДТК 02/36.

Литература

1. A. Dalvi, M. Guay, *Contr. Eng. Pract.* 17 (2009) 924.
2. G. Prabhu, C. Solaiyan, S. Dheenadayalan, R. Chandrasekaran, R. Pattabiraman, *Proc. Indian Nat. Sci. Acad.* 70/3 (2004) 489.
3. A. Nielsen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 23 (1981) 17.
4. A. Ozaki, K. Aika, in J. R. Anderson, M. Boudart, Eds., *Catalysis: Science and Technology*, Vol. 1, Ch. 3, Springer Verlag, New York, 1981, p. 106.

5. B. Delmon, F. H. Barry, P. C. H. Mitchell, Proceedings of the Third International Climax Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, The Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI, USA, 1979, p. 73.
6. P. Grange, Catal. Rev.-Sci. Eng. 21 (1980) 135.
7. R. Prins, V. H. J. de Beer, G. A. Somorjai, Catal. Rev.-Sci. Eng. 31 (1989) 1.
8. M. E. Dry, in J. R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis: Science and Technology, Vol. 1, Springer Verlag, New York, 1981, p. 2.
9. C. K. Rofer-de-Poorter, Chem. Rev. 81 (1981) 447.
10. R. B. Anderson, The Fischer-Tropsch Synthesis, Academic Press, New York, 1984.
11. T. Riis, E. F. Hagen, J. S. V. Preben, Ø. Ulleberg, IEA Hydrogen Implementing Agreement (HIA), 2005.
12. G. J. Stiegel, M. Ramezan, Int. J. Coal Geol. 65 (2006) 173.
13. S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro, J. Rower Sources 87 (2000) 28.
14. M. Dunster, J. Korchnak, Eur. Patent No. 303438 (1989).
15. J. R. R. Nielsen, Catal. Today 18 (1993) 305.
16. L. S. F. Feio, C. E. Hori, L. V. Mattos, D. Zanchet, F. B. Noronha, J. M. C. Bueno, Appl. Catal. A-Gen. 348 (2008) 183.
17. D. B. Levin, R. Chahine, Int. J. Hydrogen Energ. 35 (2010) 4962.
18. M. K. Xuan, H. Leung, D. Y. C. Leung, M. Ni, Renewable Sustainable Energy Rev. 13 (2009) 1301.
19. A. T. Milne, C. E. Elam, J. R. Evans, Hydrogen from Biomass, State of the Art and Research Challenges, Tech. Rep. IEA/H2/TR-02/001, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO USA, 2001.
20. K. Ostrem, M.S. Thesis, Dept. Earth Environ. Eng., Columbia Univ., 2004.
21. Danish Energy Agency, Progress Report on the Economy of Centralised Biogas Plants, 1995.
22. A. Wellinger, U. Baserga, W. Edelmann, K. Egger, B. Seiller, Biogas Handbuch, Verlag Wirz AG, Aarau, 1991.
23. H. B. Møller, S. G. Sommer, B. K. Bring, Biomass Bioenergy 26 (2004) 485.
24. E. R. Hall, P. N. Hobson (Eds.), Anaerobic Digestion 1988, Proceedings of the Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion, 22–26 May 1988, Bologna (Italy), Pergamon Press, Oxford (England), 1988 (ISBN 0 08 036634 1).
25. V. Herle, F. Maréchal, S. Leuenberger, D. J. Favrat, Power Sources 118 (2003) 375.
26. J. Huang, R. J. Crookes, Fuel 77 (1998) 1793.
27. R. Spiegel, J. Trocciola, L. Preston, Energy 2 (1997) 777.
28. A. K. Lehmann, A. Russell, G. Hoogers, Renewable Energy World, Nov.-Dec. (2001) 4.
29. S. S. Maluf, E. M. Assaf, Fuel 88 (2009) 1547.
30. T. Caillot, P. Gelin, J. Dailly, G. Gauthier, C. Cayron, J. Laurencin, Catal. Today 128 (2007) 264.
31. P. F.-Aparacio, M. J. Benito, J. L. Sans, Catal. Rev.-Sci. Eng. 47 (2006) 491.
32. N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat, Chem. Eng. J. 112 (2005) 13.
33. F. Pompeo, N. N. Nichio, M. G. Gonzalez, M. Montes, Catal. Today 107 (2005) 856.
34. J. J. Juan, M. C. R. Martinez, M. J. I. Gomez, Appl. Catal. A-Gen. 264 (2004) 169.
35. A. D. Ballarini, S. R. Migel, E. L. Jablonski, O. A. Scelsa, A. A. Castro, Catal. Today 107 (2005) 481.
36. S. L. L. Djaidja, A. Keinnemann, A. Barama, Catal. Today 113 (2006) 194.
37. K. Nagaoka, K. Seshan, K. Aika, J. A. Lercher, Stud. Surf. Sci. Catal. 136 (2001) 129.
38. J. Gio, H. Lou, H. Zhao, D. Ckai, X. Zheng, Appl. Catal. A-Gen. 273 (2004) 75.
39. Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, Appl. Surf. Sci. 233 (2004) 58.
40. P. F. Aparacio, A. G. Ruiz, I. R. Rammos, Appl. Catal. A-Gen. 170 (1998) 177.
41. N. Muradov, F. Smith, C. Huang, A. T. Raissi, Catal. Today 116 (2006) 281.
42. J. Gao, J. Guo, D. Liang, Z. Hou, J. Fei, X. Zheng, Int. J. Hydrogen Energ. 33 (2008) 5493.
43. S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi, Appl. Catal. A-Gen. 241 (2003) 261.
44. S. Liu, G. Xiong, H. Dong, W. Yang, Appl. Catal. A-Gen. 202 (2000) 141.
45. Z. W. Liu, K. W. Jun, H. S. Roh, S. E. Park, Power Sources 111 (2002) 283.
46. S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi, Appl. Catal. A-Gen. 241 (2002) 283.
47. J. R. R. Nielsen, J. Catal. 144 (1993) 38.
48. G. Q. Lu, S. B. Wang, Chemtech 29 (1999) 37.
49. Z. L. Zhang, V. A. Tsipourieri, A. M. Efstathiou, X. E. Verykios, J. Catal. 158 (1996) 51.
50. L. S. F. Feio, C. E. Hori, L. V. Mattos, D. Zanchet, F. B. Noronha, J. M. C. Bueno, Appl. Catal. A-Gen. 348 (2008) 183.
51. J. C. S. Araujo, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, C. E. Hori, J. L. G. Fierro, J. M. C. Bueno, Appl. Catal. B-Environ. 84 (2008) 552.
52. W. Wang, S. M. S. Williams, F. B. Noronha, L. V. Mattos, F. B. Passos, Catal. Today 98 (2004) 553.
53. L. V. Mattos, E. Rodino, D. E. Resasco, F. B. Passos, F. B. Noronha, Fuel Process. Technol. 83 (2003) 147.
54. S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M. V. Martinez Huerta, J. L. G. Fierro, Appl. Catal. B-Environ. 89 (2009) 149.
55. M. Nagaia, K. Nakahira, Y. Ozawa, Y. Namiki, Y. Suzuki, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 4998.
56. S. Damyanova, J. M. C. Bueno, Appl. Catal. A-Gen. 253 (2003) 135.
57. M. Wang, W. Weng, H. Zheng, X. Yi, C. Huang, H. Wan, J. Nat. Gas Chem. 18 (2009) 300.
58. Y. Wang, Y. H. Chin, R. T. Rozmiarek, B. R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A. Y. L. Tonkovich, D. P. V. Wiel, Catal. Today 98 (2004) 575.
59. L. S. Carvalho, A. R. Martins, P. Reyes, M. Oportus, A. Albonoz, V. R. Vicentini, M. D. C. Range, Catal. Today 142 (2009) 52.
60. A. Berman, R. K. Karn, M. Epstein, Appl. Catal. A-Gen. 282 (2005) 73.
61. A. P. Ferreira, J. C. S. Araujo, J. W. C. Liberatyri, S. Damyanova, D. Zanchet, F. B. Noronha, J. M. C. Bueno, Stud. Surf. Sci. Catal. 167 (2007) 433.
62. B. A. Riguette, S. Damyanova, G. Gouliev, L. Petrov, J. M. C. Bueno, C. M. P. Marques, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 5349.
63. L. S. F. Feio, C. E. Hori, S. Damyanova, F. B. Noronha, W. H. Cassinelli, C. M. P. Marques, J. M. C. Bueno, Appl. Catal. A-Gen. 316 (2007) 107.
64. M. M. V. M. Souzaa, M. Schmal, Appl. Catal. A-Gen. 281 (2005) 19.
65. F. Pompeo, N. N. Nichio, M. M. V. M. Souza, D. V. Cesar, O. A. Ferretti, M. Schmal, Appl. Catal. A-Gen. 316 (2007) 175.
66. A. M. O'Connor, J. R. H. Ross, Catal. Today 46 (1998) 203.
67. L. Cao, L. Pan, C. Ni, Z. Yuan, S. Wang, F. Proc. Tech. 91 (2010) 306.
68. S. O. Aydinoglu, E. Ozensoy, A. E. Aksoylu, Int. J. Hydrogen Energ. 34 (2009) 9711.
69. U. L. Portugal, A. C. S. F. Santos, S. Damyanova, C. M. P. Marques, J. M. C. Bueno, J. Mol. Catal. A-Chem. 184 (2002) 311.
70. S. M. Stagg, D. E. Resasco, Stud. Surf. Sci. Catal. 111 (1997) 543.
71. J. T. Richardson, M. Garrat, J.-K. Hung, Appl. Catal. A-Gen. 255 (2003) 69.
72. R. Martinez, E. Romero, C. Guimon, R. Bilbao, Appl. Catal. A-Gen. 274 (2004) 139.
73. I. Balint, K. Aika, Appl. Catal. A-Gen. 196 (2000) 209.
74. Z. Cheng, Q. Wu, J. Li, Q. Zhu, Catal. Today 30 (1996) 147.
75. T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori, Appl. Catal. A-Gen. 144 (1996) 111.
76. C. Crisafulli, S. Scire, S. Minico, L. Solarino, Appl. Catal. A-Gen. 225 (2002) 1.
77. J. J. Juan, M. C. R. Martinez, M. J. I. Gomez, Appl. Catal. A-Gen. 355 (2009) 27.
78. J. G. Seo, M. H. Youn, D. R. Park, I. Nam, I. K. Song, Int. J. Hydrogen Energ. 34 (2009) 8053.

79. J. Xua, W. Zhou, Z. Li, J. Wang, J. Ma, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 6646.
80. Z. X. Cheng, X. G. Zhao, J. L. Li, Q. M. Zhu, *Appl. Catal. A-Gen.* 205 (2001) 31.
81. Z. Houa, P. Chena, H. Fanga, X. Zhenga, T. Yashima, *Int. J. Hydrogen Energ.* 31 (2006) 555.
82. J. G. Seo, M. H. Youn, J. C. Jung, I. K. Song, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 5049.
83. J. G. Seo, M. H. Youn, D. R. Park, I. Nam, I. K. Song, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 8053.
84. J. G. Seo, M. H. Youn, S. Park, I. K. Song, *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 7427.
85. X. Junke, Z. Wei, W. Jihui, L. Zhaojing, M. J. Chin, *J. Catal.* 30 (2009) 1076.
86. S. Corthals, J. V. Nederkassel, J. Geboers, H. D. Winne, J. V. Noyen, B. Moens, B. Sels, P. Jacobs, *Catal. Today* 138 (2008) 28.
87. J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, *Appl. Catal. A-Gen.* 273 (2004) 75.
88. J. Guo, H. Lou, X. Zheng, *Carbon* 45 (2007) 1314.
89. A. Nandini, K. K. Pant, S. C. Dhingra, *Appl. Catal. A-Gen.* 290 (2005) 166.
90. A. A. Lemonidou, M. A. Goula, I. A. Vasalos, *Catal. Today* 46 (1998) 175.
91. J. Xua, W. Zhou, Z. Li, J. Wang, J. Ma, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 6646.
92. S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, C. Siangchin, S. Yongprapat, *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 991.
93. S. Damyanova, C. A. Perez, M. Schmal, J. M. C. Bueno, *Appl. Catal. A-Gen.* 234 (2002) 271.
94. S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M. V. M. Huerta, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A-Gen.* 337 (2008) 86.
95. J. A. Montoya, E. R. Pascual, C. Gimon, P. D. Angel, A. Monzryn, *Catal. Today* 63 (2000) 71.
96. J. Barbier, D. Doprez, *Appl. Catal. B-Environ.* 4 (1994) 105.
97. A. F. Diwell, R. R. Rajaram, H. A. Shaw, T. J. Truex, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 71 (1991) 139.
98. F. Marino, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B-Environ.* 58 (2005) 175.
99. M. M. B. Quiroga, A. E. C. Luna, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 6052.
100. G. P. Berrocal, A. L. M. D. Silva, J. M. Assaf, A. Albornoz, M. D. C. Rangel, *Catal. Today* 149 (2010) 240.
101. M. H. Youn, J. G. Seo, I. Kyu Song, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 3490.
102. V. Garcia, J. J. Fernandez, W. Ruiz, F. Mondragon, A. Moreno, *Catal. Commun.* 11 (2009) 240.
103. A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, C. Papadopoulou, *Appl. Catal. A-Gen.* 377 (2010) 16.
104. Q. Jing, H. Lou, L. Mo, J. Fei, X. Zheng, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 212 (2004) 211.
105. Q. Jing, H. Lou, J. Fei, Z. Houa, X. Zheng, *Int. J. Hydrogen Energ.* 29 (2004) 1245.
106. J. Cheng, W. Huang, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 185.
107. H. A. A. Megren, S. L. G. Cortes, T. Xiao, M. L.H. Green, *Appl. Catal. A-Gen.* 329 (2007) 36.
108. A. R. S. Darujati, W. J. Thomson, *Appl. Catal. A-Gen.* 296 (2005) 139.
109. M. L. Pritchard, R. L. McCauley, B. N. Gallaher, W. J. Thomson, *Appl. Catal. A-Gen.* 275 (2004) 213.
110. B. Dhandapani, S. Ramanathan, C. C. Yu, B. Fruhberger, J. G. Chen, S. T. Oyama, *J. Catal.* 176 (1998) 61.
111. A. Khalesi, H. R. Arandiyan, M. Parvari, *Chin. J. Catal.* 29 (2008) 960.
112. G. Sierra Gallego, J. G. Maron, C. B. Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragon, *Appl. Catal. A-Gen.* 369 (2009) 97.
113. M. Crespin, W. K. Hall, *J. Catal.* 69 (1981) 359.
114. V. R. Choudary, B. S. Uphade, A. A. Belhekar, *J. Catal.* 163 (1996) 312.
115. D. K. Kim, K. Stiwe, F. Miller, W. F. Maier, *J. Catal.* 247 (2007) 101.
116. M. R. Goldwasser, M. E. Rivas, E. Pietri, M. J. P. Zurita, M. L. Cubeiro, L. Gingembre, L. Leclercq, G. Leclerc, *Appl. Catal. A-Gen.* 255 (2003) 45.
117. K. Zhang, G. Zhou, J. Li, T. Cheng, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1816.
118. Z. Hou, T. Yashima, *Catal. Lett.* 89 (2003) 193.
119. W. K. Jozwiak, M. Nowosielska, J. Rynkowski, *Appl. Catal. A-Gen.* 280 (2005) 233.
120. J. A. C. Dias, J. M. Assaf, *J. Power Sources* 139 (2005) 176.
121. N. V. Parizotto, K. O. Rocha, S. Damyanova, F. B. Passos, D. Zanchet, C. M. P. Marques, J. M. C. Bueno, *Appl. Catal. A-Gen.* 330 (2007) 12.
122. J. H. Jeong, J. W. Lee, D. J. Seo, Y. Seo, W. L. Yoon, D. K. Lee, D. H. Kim, *Appl. Catal. A-Gen.* 302 (2006) 151.
123. S. C. Dantas, J. C. Escritori, R. R. Soares, C. E. Hori, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 380.
124. H. Arbag, S. Yasyerli, N. Yasyerli, G. Dogu, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 2296.
125. K. Yoshida, K. Okumura, T. Miyao, S. Naito, S.-I. Ito, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A-Gen.* 351 (2008) 217.
126. K. Yoshida, N. Begum, S.-I. Ito, K. Tomishige, *Appl. Catal. A-Gen.* 358 (2009) 186.
127. J. A. C. Dias, J. M. Assaf, *Appl. Catal. A-Gen.* 334 (2008) 243.
128. Y. Mukainakano, K. Yoshida, S. Kado, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomishige, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 4891.
129. Y. Mukainakano, B. Li, S. Kado, T. Miyazawa, K. Okumura, T. Miyao, S. Naito, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A-Gen.* 318 (2007) 252.
130. M. Nurunnabi, K.-I. Fujimoto, K. Suzuki, B. Li, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Commun.* 7 (2006) 73.
131. B. Pawelec, S. Damyanova, K. Arishtirova, J. L. G. Fierro, L. Petrov, *Appl. Catal. A-Gen.* 323 (2007) 188.
132. S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, J. L. G. Fierro, C. Sener, T. Dogu, *Appl. Catal. B-Environ.* 92 (2009) 250.
133. M. G. Dieguez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany, *J. Catal.* 270 (2010) 136.
134. N. V. Parizotto, D. Zanchet, K. O. Rocha, C. M. P. Marques, J. M. C. Bueno, *Appl. Catal. A-Gen.* 366 (2009) 122.
135. C. E. Quincoces, S. P. de Vargas, P. Grange, M. G. Gonzalez, *Mat. Lett.* 56 (2002) 698.
136. J.-H. Lee, E.-G. Lee, O.-S. Joo, K.-D. Jung, *Appl. Catal. A-Gen.* 296 (2004) 1.
137. K. Nagaoka, K. Takanabe, K.-I. Aika, *Appl. Catal. A-Gen.* 268 (2004) 151.

Hydrogen production by methane reforming

I. G. Tankov*, K. Chr. Arishtirova, S. Damyanova

*Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences,
Akad. G. Bonchev St., Bldg. 11, 1113 Sofia, Bulgaria
Fax: +359-2-9712967, e-mail: itankov@ic.bas.bg*

Abstract

A short review related to different catalytic processes for synthesis gas and hydrogen production through methane reforming

is presented. Advantages and disadvantages of the catalytic processes of methane conversion via dry reforming with carbon dioxide, partial oxidation, autothermal reforming, and steam reforming are discussed. A great number of mono- and bimetallic catalysts supported on different carriers are described. A relationship between catalytic properties and catalyst composition, structure and surface properties is demonstrated.

Keywords: Hydrogen production; Methane reforming; Monometallic catalysts; Bimetallic catalysts; Catalyst characterization.