

مطالعه عملکرد کاتالیستهای تبدیل متان و CO₂ به گاز سنتز

مظفر عبدالهی فر، محمد حقیقی*، علی اکبر بابالو

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

haghighi@sut.ac.ir

چکیده

فرایند DRM، تبدیل دو گاز گلخانه‌ای متان و CO₂ به گاز سنتز می‌باشد که از لحاظ صنعتی و محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است. در این فرایند از کاتالیستهای مختلفی بر پایه‌های متفاوتی استفاده می‌شود، فلزات فعالی نظیر نیکل، پلاتین، رادیوم، مولیبدن، ایریدیوم و کبالت بعنوان کاتالیست و ترکیباتی مانند $Al_2O_3, SiO_2, La_2O_3, MgO, ZrO_2, TiO_2$ و La-hexaaluminate بعنوان پایه استفاده شده‌اند. در این مقاله مطالعه عملکرد کاتالیستهای تبدیل متان و CO₂ به گاز سنتز انجام گرفته است. از فلز نیکل با توجه به تبدیل بالای متان و CO₂ و همچنین ارزان بودن، بیشتر استفاده شده است. نیکل بر روی پایه‌های $\theta-Al_2O_3, \gamma-Al_2O_3, Ce-ZrO_2/\theta-Al_2O_3$ و La-hexaaluminate دارای بیشترین بازدهی در تبدیل متان و CO₂ می‌باشد. کاتالیستهای Ir فعالیت و بازده پایینی دارند. در حالی که از کاتالیست Co استفاده شود، پایه MgO بالاترین بازدهی و فعالیت را در تبدیل متان و CO₂ دارد.

واژه‌های کلیدی: دی اکسید کربن - متان - گاز سنتز - ریفرمینگ - کاتالیست

۱- مقدمه

برای تبدیل گاز طبیعی به گاز سنتز، سه فرایند متداول وجود دارند که شامل تبدیل متان با دی‌اکسید کربن^۱ (DRM) [۱]، تبدیل متان و یا گاز طبیعی با بخار آب^۲ (SRM) [۲]، و اکسیداسیون جزئی متان^۳ (POM) [۳] می‌باشند. یکی از مهمترین روشهای تبدیل متان به گاز سنتز استفاده از دی‌اکسید کربن می‌باشد. واکنش DRM اولین بار توسط فیشر و تروپش در سال ۱۹۲۸ پیشنهاد شد. این واکنش چندین مزیت دارد، گاز سنتز با نسبت پایینی از H₂/CO تولید می‌شود و بازده انرژی بالاتری در تبدیل هیدروکربنها دارد [۱، ۴، ۵]. فرایند DRM که تبدیل CO₂ و متان به گاز سنتز می‌باشد و همچنین دو ماده ارزان و فراوان هستند، از نقطه نظر صنعتی و محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است. از دیدگاه محیط زیست، چون متان و CO₂ دو گاز گلخانه‌ای مضر هستند و از نقطه نظر صنعتی، تبدیل متان با استفاده از CO₂، تبدیل دو گاز گلخانه‌ای به محصولات با ارزشی مانند CO و H₂ می‌باشد. بنابراین DRM دارای پتانسیل بالایی از لحاظ اقتصادی، صنعتی و

¹ CO₂-Reforming of Methane

² Steam Reforming of Methane

³ Partial Oxidation of Methane

محیط زیست می‌باشد [۶]. گاز گلخانه‌ای CO₂ می‌تواند به صورت مستقیم و یا غیر مستقیم به محصولات با ارزشی دیگری تبدیل شود که می‌توان به تبدیل CO₂ به هیدروکربنهای دو کربنه مانند اتان و اتیلن [۷و۸]، سنتز آلدئیدها [۹]، تولید الکلهایی مانند متانول [۱۰و۱۱] اشاره نمود. واکنشهای تبدیل CO₂ به ترکیبات مفید، در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱- بعضی از واکنشهای تبدیل CO₂

شماره	واکنش	مرجع
واکنش ۱	$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	[۱]
واکنش ۲	$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	[۶]
واکنش ۳	$1.5\text{CO}_2 + 4.5 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$	[۷و۸]
واکنش ۴	$\text{CO}_2 + 2\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	[۷و۸]
واکنش ۵	$\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	[۷و۸]
واکنش ۶	$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{HCHO}$	[۹]
واکنش ۷	$\text{CO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	[۹]
واکنش ۸	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	[۱۰و۱۱]

واکنش ۱ در این جدول یکی از مهمترین تبدیلات CO₂ به محصولات با ارزش است، محصول این واکنش گاز سنتز می‌باشد که ترکیب درصد آن بستگی به شرایط عملیاتی و نوع کاتالیست دارد. تاکنون در تحقیقاتی که صورت گرفته، کاتالیستها و شرایط عملیاتی متفاوتی برای فرایند DRM پیشنهاد شده است که در ادامه در رابطه با آنها بحث خواهد شد.

۲- کاتالیستهای فرایند DRM

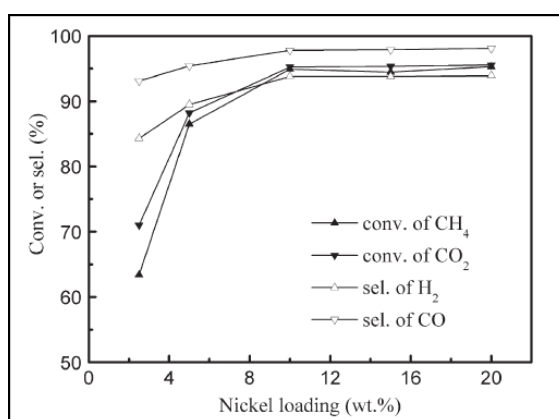
۲-۱- کاتالیست نیکل

نیکل مرسوم‌ترین کاتالیست برای فرایند DRM می‌باشد که در اکثر تحقیقات نیز از این کاتالیست استفاده نموده‌اند. در سال ۱۹۹۸ تامیشیگ^۴ و همکاران در دانشگاه توکیو ژاپن از کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا برای فرایند DRM استفاده نمودند و برای اینکه مقدار کک تولیدی را در این فرایند کاهش دهند از Mg استفاده نمودند. باید توجه داشت که سطح کاتالیستها در حالتی که منیزیم استفاده شود کاهش می‌یابد [۱۲]. در میان پایه‌های مورد استفاده برای کاتالیست نیکل، از آلومینا بیشتر استفاده شده است. در سال ۲۰۰۰، وارزل^۵ و همکاران در فرایند DRM از کاتالیست نیکل (۱wt%) بر پایه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در یک راکتور بستر سیال در مقیاس آزمایشگاهی استفاده نمودند. تبدیل متان و CO₂ با استفاده از این کاتالیست و در دمای ۸۰۰°C بترتیب ۹۰ و ۹۵٪ (نسبت H₂/CO تولیدی برابر ۰/۹) می‌باشد و با افزایش زمان این مقادیر کاهش یافته، بطوری که در زمان ۶۰۰۰ دقیقه، درصد تبدیل به ترتیب به ۷۸ و ۸۵٪ کاهش می‌یابد [۱۳].

⁴ Tomishige

⁵ Wurzel

هو^۶ و همکاران در سال ۲۰۰۹ کاتالیست Ni/Al₂O₃ را به روش آروژل^۷ سنتز نمودند این روش ترکیبی از روش سل-ژل^۸ و فرایند خشک کردن فوق بحرانی است. کاتالیست حاصل از این روش دارای تخلخل بالا و با ساختار نانو و ژله‌ای شکل می‌باشد، همچنین سطح ویژه بالا (حدود ۲۱۰ m²/gr)، درجه پخش شونده موثر نیکل بر روی پایه و میزان فعالیت بالای کاتالیست نسبت به روش تلقیح از جمله مزایای این روش می‌باشد. با توجه به شکل ۱ با افزایش درصد نیکل مقادیر انتخاب‌پذیری H₂ و CO و همچنین تبدیل متان و CO₂ افزایش می‌یابند. اما وقتی که مقدار نیکل به ۱۰٪ و یا بیشتر می‌رسد، تاثیری بر انتخاب‌پذیری H₂ و CO و همچنین تبدیل متان و CO₂ نمی‌گذارد. کاتالیست سنتز شده که شامل ۱۰٪ نیکل باشد، در این کار، بهترین کاتالیست از لحاظ پایداری، کمترین نرخ تولید کربن، کوچکترین اندازه ذرات نیکل بر روی پایه و همچنین برهم‌کنش قوی بین فلز نیکل و پایه آلومینا را در میان کاتالیستهای سنتز شده (از ۲/۵ تا ۲۰٪ نیکل) دارا می‌باشد [۱۴].



شکل ۱: تاثیر مقدار نیکل در انتخاب‌پذیری H₂ و CO و تبدیل متان و CO₂ [۱۴]

پایه γ -Al₂O₃ در فرایند ریفورمینگ به علت سطح بالا (۲۳۰ m²/gr) بیشتر استفاده می‌شود اما معمولاً در دماهای بالا (بیشتر از ۱۰۰۰ K) ناپایدار است. به همین دلیل از فاز θ (۱۶۰ m²/gr) در دماهای بالا استفاده می‌شود. سوگرو^۹ و همکاران در سال ۲۰۰۲ تاثیرات مقادیر فلز نیکل بر پایه θ -Al₂O₃ را بررسی نمودند و دریافتند که با افزایش نیکل از ۶٪ تا حدود ۱۰٪ مقادیر تبدیل متان و CO₂ افزایش و با بیشتر شدن فلز نیکل از مقدار ۱۰٪ تبدیل کاهش می‌یابد (شرایط واکنش: فشار ۱ اتمسفر، دما ۱۰۷۳ K و CH₄/CO₂/N₂=1/1/3) [۱۵].

سوزا^{۱۰} و همکاران در سال ۲۰۰۴ در کشور برزیل فرایند DRM را با استفاده از کاتالیست نیکل بر روی ترکیبی از دو پایه ZrO₂/Al₂O₃ انجام دادند. آنها یک روش جدید برای فعالسازی کاتالیست ارائه دادند. به این صورت که فعالسازی با حرارت دادن کاتالیست در دمای بالای ۸۰۰ °C و با استفاده از مخلوط CH₄/O₂=2 اجرا شد، کاتالیستهای فعال شده با گذشت زمان، دارای تبدیل بالایی می‌باشند. میزان بی‌اثرسازی در این کاتالیست برابر با ۰/۰۸٪ بر ساعت است. در حالی که برای کاتالیست معمولی ۰/۴۶٪ بر ساعت می‌باشد. شکل ۲ تبدیل متان و

⁶ Hao

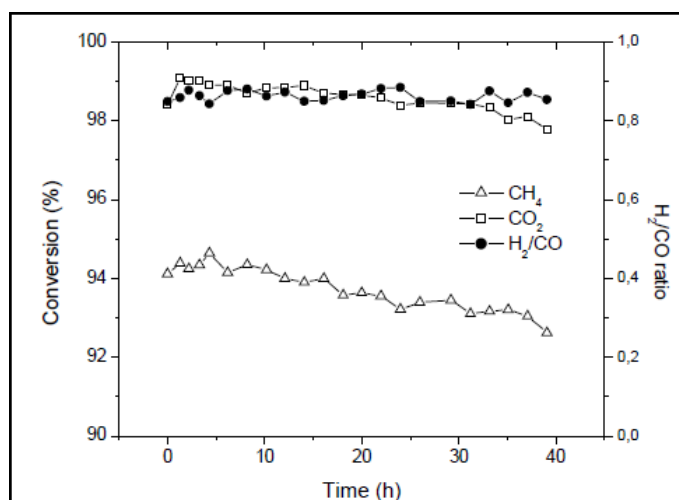
⁷ Aerogle

⁸ sol-gel

⁹ Seog Roh

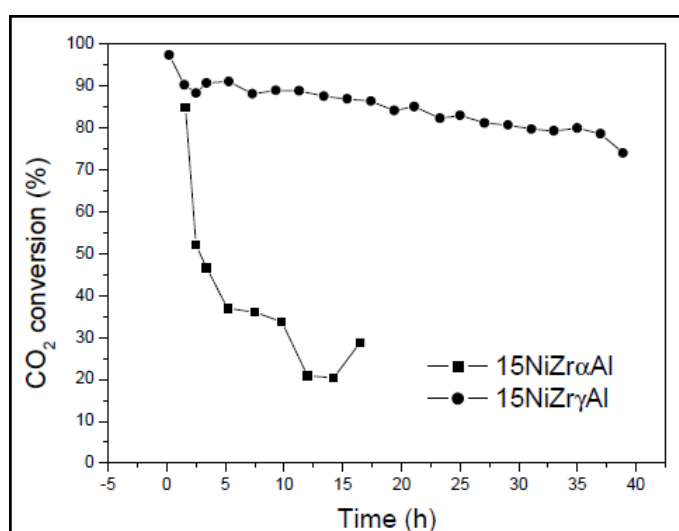
¹⁰ Souza

CO₂ و همچنین نسبت H₂/CO را در طول زمان برای کاتالیست 14%Ni/γ-Al₂O₃ نمایش می‌دهد. تبدیل CO₂ (حدود ۹۸-۹۹٪) معمولاً بیشتر از تبدیل متان (حدود ۹۳-۹۴٪) مشاهده شده است. این امر به انجام واکنش جابجایی گاز-آب (واکنش ۹) به همراه تبدیل متان و CO₂ نسبت داده می‌شود. مقادیر نسبت H₂/CO تقریباً در این مورد ۰/۸ می‌باشد.



شکل ۲: تبدیل متان و CO₂ و نسبت H₂/CO تولیدی برای کاتالیست 14%Ni/γ-Al₂O₃ [۱۶]

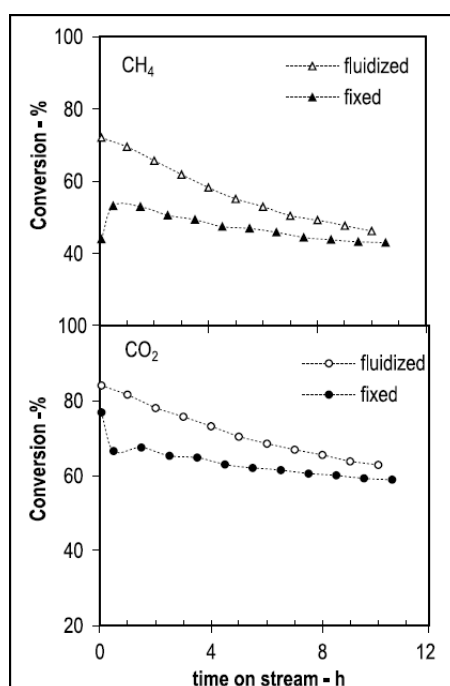
همچنین سوزا و همکاران از α-Al₂O₃ بعنوان پایه برای کاتالیست نیکل استفاده نمودند که نتایج آن در مقایسه با γ-Al₂O₃ در شکل ۳ نشان داده شده است. استفاده از α-Al₂O₃ بعنوان پایه، بشدت تبدیل CO₂ را در طول زمان کاهش می‌دهد [۱۶].



شکل ۳: تأثیر پایه بر میزان تبدیل CO₂ در طول زمان [۱۶]

۲-۱-۲- کاتالیست نیکل SiO_2/Ni

افندی^{۱۱} و همکاران در سال ۲۰۰۳ توصیف صفات اختصاصی و تشکیل کک را برای کاتالیست Ni/SiO_2 در فرایند DRM و با استفاده از راکتورهای بستر ثابت و سیال ارائه دادند. آنها از کاتالیست $4.5 \text{ wt}\% \text{ NiO}/\text{SiO}_2$ و شرایط عملیاتی دمای 1023 K ، فشار 1 اتمسفر و نسبت CH_4/CO_2 برابر 1 استفاده نمودند. شکل ۴ تبدیل متان و CO_2 را برای راکتورهای بستر ثابت و سیال در شرایط ذکر شده نشان می‌دهد. همانطوری که مشاهده می‌شود تبدیل متان و CO_2 در راکتور بستر سیال بیشتر از راکتور بستر ثابت است و تبدیل CO_2 در هر دو راکتور بیشتر از تبدیل متان می‌باشد. همچنین از نتایج دیگر این کار، مقدار تشکیل کک در راکتور بستر ثابت بیشتر از راکتور بستر سیال می‌باشد. بطور کلی راکتور بستر سیال عملکرد بالاتری نسبت به راکتور بستر ثابت دارد [۱۷].



شکل ۴: تبدیل متان و CO_2 برای کاتالیست $4.5 \text{ wt}\% \text{ NiO}/\text{SiO}_2$ در راکتورهای بستر ثابت و سیال [۱۷]

۳-۱-۲- کاتالیست نیکل $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ni}$

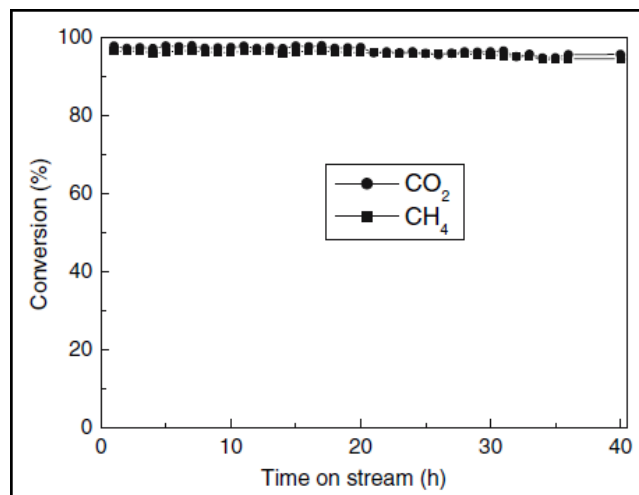
گو^{۱۲} و همکاران در سال ۲۰۰۳ از دو فلز Ni و Co بصورت مجزا بر روی La_2O_3 برای فرایند DRM استفاده نمودند. این کاتالیستها با استفاده از روش سل-ژل تهیه شدند. تبدیل متان و CO_2 برای کاتالیستها به ترتیب $\text{LaNiO}_3 > \text{La}_2\text{NiO}_4 > \text{LaCoO}_3 > \text{La}_2\text{CoO}_4$ می‌باشد، بعبارت دیگر کاتالیست Ni عملکرد بالاتری را نسبت به Co نشان می‌دهد. آنها دماهای کلسیناسیون متفاوتی را برای سنتز کاتالیستها بررسی نمودند، کاتالیست سنتز شده در دماهای 850°C و 1100°C دارای بیشترین تبدیل متان و CO_2 می‌باشند که با گذشت زمان نیز این تبدیل (حدود 80%) ثابت می‌ماند. در حالی که برای کاتالیستی که در دماهای پایین‌تر (440°C و 520°C) کلسیناسیون آنها انجام گرفته با گذشت زمان تبدیل متان و CO_2 کاهش می‌یابد. بنابراین برای کلسیناسیون دماهای 850°C و 1100°C مناسب می‌باشند [۱۸].

¹¹ Effendi

¹² Guo

۲-۱-۴- کاتالیست نیکل / CeO₂

در سال ۲۰۰۷ جان^{۱۳} و همکاران فرایند DRM را با استفاده از فلز نیکل بر پایه ترکیبی از سریا (CeO₂)، ZrO₂ و θ -Al₂O₃ بررسی نمودند. تبدیل درصد متان و CO₂ به شدت به ترکیب پایه استفاده شده بستگی دارد. افزایش درصد فلز نیکل بر روی پایه Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ از ۵ به ۱۷٪ باعث افزایش تبدیل متان از ۸۰ به ۹۸٪ و افزایش میزان تبدیل CO₂ از ۸۲ به ۹۸٪ می‌شود. بنابراین با استفاده از کاتالیست 17%Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ می‌توان بیشترین تبدیل متان و CO₂ را در شرایط ذکر شده، بدست آورد. اضافه نمودن ZrO₂ به پایه سریا تاثیر زیادی بر میزان تبدیل متان و CO₂ ندارد، اما هر دو کاتالیست (Ni-Ce-ZrO₂ و Ni-CeO₂) فعالیت خیلی بالایی را نشان می‌دهد و فقط در حالتی که از ZrO₂ استفاده نشود تنها ۱ الی ۳٪ تبدیل کاهش می‌یابد. شکل ۵ تبدیل متان و CO₂ را بر روی کاتالیست 9%Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ در طی ۴۰ ساعت نشان می‌دهد. این کاتالیست تقریباً فعالیت مشابه‌ای را حتی بعد از ۴۰ ساعت نشان می‌دهد. در طی این مدت تبدیل CO₂ تقریباً ۱٪ بیشتر از تبدیل متان می‌باشد. بر طبق این نتایج کاتالیست Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ فعالیت و پایداری قابل توجه‌ای را در فرایند DRM نشان می‌دهد [۱۹].



شکل ۵: تست پایداری در تبدیل متان و CO₂ بر روی کاتالیست 9%Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ [۱۹]

۲-۱-۵- کاتالیست نیکل / زئولیت‌ها

زئولیتها نیز بعنوان پایه‌های کاتالیستی برای فرایند DRM استفاده شده‌اند. در سال ۲۰۰۸ لانگناریمتچای^{۱۴} و همکاران از فلز نیکل بر روی زئولیت‌های A (۲۶/۷۷ m²/gr)، X (۴۲۶/۷۰ m²/gr)، Y (۶۰۶/۱۵ m²/gr) و Ni/ZSM-5 (۲۹۱/۵۹ m²/gr) برای این فرایند استفاده نمودند. تبدیل متان و CO₂ با استفاده از کاتالیست Ni/Y برای مقادیر ۵ و ۷٪ از نیکل و با گذشت زمان ۵ ساعت، تقریباً ثابت و حدود ۹۰٪ است که پایداری قابل توجهی دارد. اما تبدیل برای مقدار ۳٪ از نیکل با گذشت زمان کاهش و به مقدار حدود ۶۰٪ پس از ۵ ساعت می‌رسد. در حالی که تبدیل متان و CO₂ برای کاتالیست Ni/ZSM-5 با گذشت زمان ۵ ساعت از ۹۰٪ به حدود ۶۰٪ برای مقادیر ۵ و ۷٪ از نیکل می‌رسد، اما برای مقدار ۳٪ از نیکل تبدیل متان و CO₂ کمتر از ۵ و ۷٪ است.

¹³ Jun

¹⁴ Luengnaruemitchai

جدول ۳ تاثیر پایه‌های مختلف زئولیتی بر تبدیل متان و CO₂ را بعد از ۵ ساعت در جریان قرار گرفتن کاتالیستها در فشار اتمسفری، دمای ۷۰۰ °C و نسبت CH₄/CO₂ برابر ۱، نشان می‌دهد. تبدیل متان بعد از گذشت ۵ ساعت برای زئولیت A کمترین مقدار (۰/۱۲/۳) و برای زئولیت Y بیشترین مقدار (۰/۹۱/۶) می‌باشد. در حالی که مقدار کک تولیدی در زئولیت Y بیشترین (۰/۶/۸۳) و در زئولیت X کمترین (۰/۰/۲۴) مقادیر را دارند. با استفاده از کاتالیست Ni/ZSM-5 نسبت H₂/CO حدوداً ۱ بدست می‌آید که این نسبت مقدار مناسبی می‌باشد اما تبدیل متان در این کاتالیست (۰/۵۷/۸) کمتر از حالتی است که از زئولیت Y استفاده می‌شود. بنابراین زئولیت Y بعنوان پایه برای کاتالیست نیکل در فرایند DRM دارای پتانسیل بسیار خوبی می‌باشد [۲۹].

جدول ۳- تاثیر پایه های زئولیتی در تبدیل متان با CO₂ با گذشت ۵ ساعت [۲۹]

ردیف	کاتالیست	تبدیل متان (%)	مقدار کک تولیدی (%)	نسبت H ₂ /CO
۱	7% Ni/A	۱۲/۳	۰/۲۵	۰/۳۱
۲	7% Ni/X	۷۱/۵	۰/۲۴	۱/۲۷
۳	7% Ni/Y	۹۱/۶	۶/۸۳	۱/۷۹
۴	7% Ni/ZSM-5	۵۷/۸	۲/۱۶	۱/۰۳

جدول ۲ خلاصه‌ای از شرایط عملیاتی و نتایج گزارش شده برای فرایند تبدیل متان و CO₂ با کاتالیست نیکل، توسط افراد مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۲- خلاصه‌ای از شرایط عملیاتی و نتایج گزارش شده برای فرایند تبدیل متان و CO₂ با کاتالیست نیکل

مرجع	نسبت CO/H ₂	تبدیل CO ₂ (%)	تبدیل متان (%)	دما (K)	نسبت CH ₄ /CO ₂ در خوراک	پایه(های) مورد استفاده	نویسنده	
[۲۰]	۱	۴۰-۷۰	۵۰-۸۰	۹۷۳	۰/۵	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , La ₂ O ₃ , MgO, ZrO ₂ , TiO ₂	اسوان و همکاران	۱
[۲۱]	-	۷۰	۸۰	۱۰۷۳	۱	α-Al ₂ O ₃	هو و همکاران	۲
[۱۴]	۰/۹۵	۷۰-۹۴	۶۰-۹۵	۱۰۵۰	۱	Al ₂ O ₃	هو و همکاران	۳
[۱۵]	۰/۹۶	۹۶-۹۸	۹۵-۹۷	۱۰۷۳	۱	θ-Al ₂ O ₃	سوغرو و همکاران	۴
[۲۲]	-	۷۰-۹۵	۷۰-۹۸	۱۲۱۱	۰/۵ - ۱	γ-Al ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃ و CaO, MhAl ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂	گادالا و همکاران	۵
[۲۳]	۰/۷۵	۴۰-۹۰	۴۰-۹۸	۱۰۷۳	۰/۷۵	γ-Al ₂ O ₃	چن و همکاران	۶
[۱۶]	۰/۴	۹۸-۹۹	۹۳-۹۴	۱۰۷۳	۱	ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	سوزا و همکاران	۷
[۲۴]	-	۹۵-۴۰	۴۰-۹۵	۹۷۳	۱	γ-Al ₂ O ₃	وانگ و لو	۸
[۱۷]	۰/۷۵	۴۲-۷۶	۶۴-۸۳	۱۰۲۳	۱	SiO ₂	افندری و همکاران	۹
[۲۵]	۰/۶۷	۴۰	۳۰-۴۰	۱۰۰۰	۱	La ₂ O ₃ و γ-Al ₂ O ₃	بلوم و همکاران	۱۰
[۲۶]	-	-	۲۰-۸۰	۱۰۲۳	۱	MgO	وانگ و همکاران	۱۱
[۲۷]	۱	بالای ۹۰٪	بالای ۹۰٪	۱۰۷۳	۰/۹۶	θ-Al ₂ O ₃ و ZrO ₂	ون و همکاران	۱۲
[۲۸]	-	بالای ۹۰٪	بالای ۹۰٪	۱۰۵۳	۱	La-hexaaluminate	زو و همکاران	۱۳

۲-۱-۶- کاتالیست نیکل و استفاده از ترکیب چند پایه

از کاتالیست نیکل بر روی ترکیبی از چند پایه نیز کارهای زیادی صورت گرفته، که از آن جمله می‌توان به کار لیو^{۱۵} و همکاران در سال ۲۰۰۸ که فرایند DRM را در حضور کاتالیست Ni-CaO-ZrO₂ انجام دادند، اشاره نمود. آنها این فرایند را در دمای ۷۰۰ °C، فشار اتمسفری و نسبت خوراک CH₄/CO₂ برابر ۱ بررسی نمودند. افزایش مقدار CaO باعث تبدیل بیشتر متان نسبت به کاتالیست Ni-ZrO₂ می‌شود. اما افزایش بیش از حد آن باعث کاهش تبدیل متان می‌گردد، بنابراین بایستی مقدار بهینه استفاده شود. در این فرایند کاتالیست-0.2Ni-ZrO₂ تبدیل و پایداری بیشتری را دارد [۳۰].

شیشیدو^{۱۶} و همکاران در سال ۲۰۰۱ با استفاده از روش کریستالیزاسیون فاز جامد^{۱۷} یا spc، کاتالیست Ni/Mg-Al را سنتز نموده و برای فرایند DRM استفاده نمودند. روش spc بطور کلی برای آماده‌سازی کاتالیست‌های که از تعداد زیادی اکسید فلزی ساخته شده‌اند، بکار می‌رود این عمل باعث پخش شدن فلزات بطور قابل توجهی بر روی پایه می‌گردد. اما تبدیل متان با استفاده از کاتالیست Ni/Mg-Al سنتز شده با روش spc نسبت به روش تلقیح تفاوت خیلی کمی دارد [۳۱].

۲-۲- کاتالیست کبالت (Co)

راکنستان و وانگ^{۱۸} در سال ۲۰۰۰ از کاتالیست کبالت بر پایه‌های γ -Al₂O₃، SrO، CaO، MgO، SiO₂ و BaO برای فرایند DRM استفاده نمودند. جدول ۴ تاثیر پایه‌های مختلف را بر کاتالیست Co (۱۲٪ وزنی) در تبدیل متان و CO₂، بازده H₂ و CO و همچنین نسبت H₂/CO در دمای ۹۰۰ °C را نشان می‌دهد. بطور کلی کاتالیست Co بر روی پایه MgO بالاترین بازده و فعالیت را دارد و پایه‌های SrO و BaO دارای کمترین فعالیت برای این کاتالیست می‌باشند. البته کاتالیست کبالت بر γ -Al₂O₃ در ابتدای واکنش (۰/۵ ساعت اول) تبدیل بالایی (حدود ۸۸٪) را نشان می‌دهد اما بعد از ۲۰ ساعت تبدیل کاهش (۵۸٪) می‌یابد [۳۲].

جدول ۴: تاثیر پایه‌های مختلف بر کاتالیست Co در تبدیل متان با CO₂ و دمای ۹۰۰ C [۳۲]

نسبت H ₂ /CO	H ₂ Yield (%)	CO Yield (%)	CO ₂ (%)	متان (%)	دما (°C) بستر-گاز	زمان (h)	پایه	ردیف
۰/۹۷	۸۹/۸	۹۲/۹	۹۳/۹	۹۱/۹	۸۹۴-۸۷۰	۰/۵	MgO	۱
۰/۹۷	۸۹/۸	۹۲/۷	۹۳/۵	۹۱/۹	۸۹۵-۸۷۵	۲۰		
۰/۶۹	۳۱/۹	۴۶/۳	۵۴/۳	۳۸/۶	۸۹۶-۸۸۹	۰/۵	CaO	۲
۰/۳۳	۸/۲	۲۴/۷	۳۲/۶	۱۶/۶	۸۹۵-۸۹۷	۲۰		
۰/۱۸	۱/۱	۵/۷	۷/۹	۳/۴	۹۰۴-۹۰۰	۰/۵	SrO	۳
۰/۳۲	۷/۲	۲۲/۰	۲۹/۰	۱۴/۸	۹۰۴-۹۰۰	۲۰		
۰/۹۷	۸۴/۸	۸۷/۳	۸۸/۱	۸۶/۵	۸۹۰-۸۷۰	۰/۵	γ -Al ₂ O ₃	۵
۱/۰۰	۵۸/۹	۵۸/۸	۵۸/۷	۵۸/۸	۹۰۰-۸۹۵	۲۰		
۰/۵۹	۱۷/۹	۳۰/۳	۳۶/۷	۲۴/۰	۸۹۷-۸۹۶	۰/۵	SiO ₂	۶
۰/۴۰	۷/۳	۱۸/۴	۲۳/۷	۱۲/۹	۹۰۰-۸۹۸	۲۰		

¹⁵ Liu

¹⁶ Shishido

¹⁷ Solid phase crystallization

¹⁸ Ruckenstein and Wang

۳-۲- کاتالیست رودیوم (Rh)

وانگ و رانکستین^{۱۹} در سال ۲۰۰۰ کاتالیست Rh روی پایه‌های مختلفی را در فرایند DRM مطالعه نمودند. آنها ۵٪ وزنی از Rh بر روی دو نوع از اکسیدهای فلزی قابل احیا مثل CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 و غیر قابل احیا مثل $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, La_2O_3 , MgO , SiO_2 , Y_2O_3 در میان اکسیدهای فلزی غیر قابل احیا، $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, La_2O_3 , MgO پایداری بالایی را نشان دادند و فعالیت این کاتالیستها به ترتیب $\text{La}_2\text{O}_3 < \text{MgO} \approx \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌باشد. جدول ۵ تاثیر پایه‌های مختلف بر کاتالیست Rh در تبدیل متان با CO_2 و در دمای 800°C را نشان می‌دهد.

جدول ۵: تاثیر پایه های مختلف بر کاتالیست Rh در تبدیل متان با CO_2 و دمای 800°C [۳۳]

نسبت H_2/CO	H_2 Yield (%)	CO Yield (%)	CO_2 (%)	متان (%)	دما ($^\circ\text{C}$)	زمان (h)	پایه	ردیف
۰/۹۰	۷۴/۶	۸۲/۵	۸۶/۵	۷۸/۵	۷۴۲	۰/۵	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	۱
۰/۹۳	۷۸/۷	۸۴/۸	۸۷/۴	۸۲/۱	۷۴۰	۵۰		
۰/۸۳	۶۱/۳	۷۳/۶	۷۹/۳	۶۷/۸	۷۵۳	۰/۵	La_2O_3	۲
۰/۸۶	۶۳/۱	۷۲/۹	۷۷/۵	۶۸/۲	۷۵۵	۵۰		
۰/۹۲	۷۶/۲	۸۳/۰	۸۵/۸	۸۰/۱	۷۵۲	۰/۵	MgO	۳
۰/۹۲	۷۶/۵	۸۳/۱	۸۵/۸	۸۰/۳	۷۵۰	۵۰		
۰/۹۱	۷۷/۶	۸۵/۳	۸۸/۲	۸۲/۳	۷۴۹	۰/۵	SiO_2	۴
۰/۹۲	۶۸/۹	۷۴/۶	۷۷/۲	۷۱/۹	۷۶۱	۵۰		
۰/۸۹	۷۰/۸	۷۹/۸	۸۴/۵	۷۵/۱	۷۴۱	۰/۵	Y_2O_3	۵
۰/۸۷	۶۷/۷	۷۷/۶	۸۲/۱	۷۳/۰	۷۴۸	۵۰		
۰/۲۳	۲/۰	۸/۷	۱۲/۰	۵/۴	۷۹۴	۰/۵	CeO_2	۶
۰/۷۸	۴۴/۶	۵۶/۹	۶۳/۲	۵۰/۷	۷۵۹	۵۰		
۰/۴۹	۱۰/۵	۲۱/۷	۲۷/۱	۱۶/۲	۷۹۶	۰/۵	Nb_2O_5	۷
۰/۴۴	۹/۴	۲۱/۰	۲۶/۶	۱۵/۳	۷۹۰	۵۰		
۰/۸۸	۶۴/۲	۷۳/۲	۷۷/۴	۶۹/۰	۷۵۳	۰/۵	Ta_2O_5	۸
۰/۹۰	۵۹/۷	۶۶/۶	۶۹/۷	۶۳/۴	۷۵۷	۵۰		
۰/۷۳	۴۲/۱	۵۷/۹	۶۵/۷	۵۰/۱	۷۸۰	۰/۵	TiO_2	۹
۰/۶۸	۲۶/۹	۳۹/۷	۴۶/۵	۳۳/۱	۷۸۳	۵۰		
۰/۴۶	۱۱/۷	۲۵/۲	۳۱/۹	۱۸/۵	۷۸۳	۰/۵	ZrO_2	۱۰
۰/۸۸	۶۱/۰	۷۰/۱	۷۴/۲	۶۵/۹	۷۵۰	۵۰		

با توجه به نتایج حاصل از جدول ۵ بطور خلاصه پایه‌های $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (تبدیل متان ۸۰٪، CO_2 ۸۷٪ و بازدهی H_2 ۷۸٪، CO ۸۴٪) و MgO (تبدیل متان ۸۰٪، CO_2 ۸۵٪ و بازدهی H_2 ۷۶٪، CO ۸۳٪) دارای پایداری و فعالیت بالایی هستند و برای فرایند DRM با استفاده از فلز فعال نیکل مناسب می‌باشند. استفاده از پایه CeO_2 در ابتدای اولین واکنش (۰/۵ ساعت) دارای پایداری و فعالیت خیلی کمی است ولی بعد از ۵۰ ساعت در فرایند قرار گرفتن بازدهی آن بالا می‌رود. در میان اکسیدهای غیر قابل احیا، SiO_2 و Y_2O_3 مناسب نیستند چون تبدیل و بازدهی با افزایش زمان در طول جریان با این پایه‌ها کاهش می‌یابند [۳۳].

¹⁹ Wang and Ruckenstein

۲-۴- کاتالیست مولیبدن (Mo)

برانگس^{۲۰} و همکاران در سال ۲۰۰۰ از کاربید مولیبدن بعنوان کاتالیست فرایند DRM استفاده نمودند و عملکرد این کاتالیست را بر روی پایه‌های مختلفی (TiO_2 و SiO_2 ، ZrO_2 ، Al_2O_3) بررسی نمودند. این فرایند در دمای ۱۲۲۰ K، فشار ۸ bar و نسبت خوراک CH_4/CO_2 برابر ۱ انجام گرفته است. نتایج نشان داد که پایداری نسبی کاتالیستها به ترتیب $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2 > \text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2 > \text{Mo}_2\text{C}/\text{TiO}_2$ می‌باشند. اما تبدیل و انتخاب‌پذیری در این کاتالیستها متفاوت می‌باشد، جدول ۶ عملکرد Mo_2C بر روی پایه‌های مختلف را نشان می‌دهد. تبدیل متان، CO_2 و بازدهی CO برای پایه ZrO_2 در حد نتایج حاصل از تعادل ترمودینامیکی است و نسبت به دیگر پایه‌ها دارای بازدهی بیشتری است. استفاده از Mo_2C بر روی پایه TiO_2 برای فرایند DRM مناسب نمی‌باشد [۳۴].

جدول ۶: عملکرد کاتالیست Mo_2C بر روی پایه‌های مختلف در فرایند DRM [۳۴]

نسبت H_2/CO	CO Yield (%)	CO_2 (%)	متان (%)	سطح BET پایه (m^2/gr)	کاتالیست (درصد وزنی Mo_2C)	ردیف
۰/۹۵	۸۹	۸۶	۹۱	۳۲۰	SiO_2 (18.3)	۱
۰/۹۷	۸۷	۸۶	۸۹	۱۹۴	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12.5)	۲
۰/۹۶	۹۲	۹۳	۹۰	۹۰	ZrO_2 (6.5)	۳
-	۲۹	۲۷	۳۱	۱۵۰	TiO_2 (10.1)	۴
۰/۹۲	۹۴/۷	۹۶/۸	۹۲/۷	-	تعادل ترمودینامیکی	۵

۲-۵- کاتالیست ایریدیوم (Ir)

ناکاگوا^{۲۱} و همکاران در سال ۱۹۹۸ فرایند ریفرمینگ متان و دی اکسید کربن را در حضور کاتالیست Ir بر روی پایه‌های مختلفی (TiO_2 ، ZrO_2 ، Y_2O_3 ، La_2O_3 ، MgO ، Al_2O_3 و SiO_2) بررسی نمودند. پایه TiO_2 بیشترین فعالیت را از خود نشان می‌دهد. درجه فعالیت پایه‌ها در دمای 600°C برای فرایند DRM، بترتیب $\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ می‌باشد. اما بطور کلی استفاده از این کاتالیستها برای تبدیل متان مناسب نمی‌باشند، چون دارای تبدیل پایینی از متان و CO_2 هستند. [۳۵].

۲-۶- ترکیب دو یا چند کاتالیستها

فرایند تبدیل متان و CO_2 بجز کاتالیستهای تک فلزی که در قسمتهای قبل مورد بحث قرار گرفت، از ترکیب دو فلز^{۲۲} و یا چند فلز نیز استفاده می‌نماید. تکانیب^{۲۳} و همکاران در سال ۲۰۰۵ از کاتالیست دو فلزی نیکل - کبالت بر روی پایه TiO_2 در دمای ۱۰۲۳ K فرایند DRM را بررسی نمودند. کاتالیست دو فلزی $\text{Co-Ni}/\text{TiO}_2$ با نسبت Co/Ni مناسب پایداری و فعالیت نسبتاً بالایی را بدون تشکیل کربن نشان می‌دهد. البته تبدیل متان با استفاده از $\text{Co-Ni}/\text{TiO}_2$ در حد پایینی (حدود ۵۰٪) قرار دارد. اضافه شدن نسبت $\text{Co}:\text{Ni}$ باعث کاهش تبدیل متان و CO_2 می‌شود. درصد تبدیل متان با گذشت زمان ۳۰ ساعت برای هر کدام از نسبتهای $\text{Co}:\text{Ni}$ تقریباً

²⁰ Brungs

²¹ Nakagawa

²² Bimetal

²³ Takanabe

ثابت است، بنابراین این نوع از کاتالیستها دارای پایداری بالایی می‌باشد، اما تبدیل در آنها پایین است. افزایش مقدار نیکل باعث افزایش تبدیل متان و همچنین افزایش مقدار کک تولیدی نیز می‌گردد. بطور کلی نسبت درصدی Co:Ni برابر با ۵۰:۵۰ بر روی پایه TiO_2 دارای تبدیل حدود ۵۰٪ و کک تولیدی در حد پایینی می‌باشد. بنابراین TiO_2 پایه مناسبی برای کاتالیسهای استفاده شده در فرایند DRM نمی‌باشد [۳۶].

۳- نتیجه‌گیری

تبدیل متان با استفاده از CO_2 برای تولید گاز سنتز، یکی از واکنش بسیار مهم در تبدیل CO_2 می‌باشد که از لحاظ صنایع شیمیایی و محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است. نسبت H_2/CO در این فرایند پایین و حدود ۱ می‌باشد، بنابراین یکی از مهمترین فرایندهای تولید گاز سنتز است. از میان کاتالیسهای استفاده شده، نیکل بر روی پایه‌های $\theta-Al_2O_3$ ، $\gamma-Al_2O_3$ ، La-hexaaluminate و $Ce-ZrO_2/\theta-Al_2O_3$ ، همچنین کاتالیست Mo_2C/ZrO_2 دارای بیشترین بازدهی در تبدیل متان و CO_2 می‌باشد. افزایش مقدار CaO به کاتالیست Ni- ZrO_2 باعث تبدیل بیشتر متان می‌شود. اضافه نمودن ZrO_2 به پایه $CeO_2/\theta-Al_2O_3$ تاثیر زیادی بر میزان تبدیل متان و CO_2 ندارد و فقط در حالتی که از ZrO_2 استفاده نشود تنها ۱ الی ۳٪ تبدیل کاهش می‌یابد. در حالتی که از کاتالیست Co استفاده شود، پایه MgO بالاترین بازدهی و فعالیت را دارد و پایه‌های BaO و SrO دارای کمترین فعالیت برای فرایند DRM می‌باشند. بطور کلی مهمترین کاتالیست مورد استفاده برای این فرایند $Ni/\gamma-Al_2O_3$ می‌باشد، چون بازدهی بالایی در تبدیل متان و CO_2 دارد و از لحاظ اقتصادی نیز مقرون بصره می‌باشد.

مراجع

- [1] Crisafulli, C., Scir`e, S., Maggiore, R., Minic`o, S., and Galvagno, S., "CO₂ reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic Catalysts," *Catalysis Letters*, 59, 21-26, (1999).
- [2] T.V. Choudhary and D.W. Goodman, Stepwise methane steam reforming: a route to CO-free hydrogen, *Catalysis Letters* 59, 93-94, (1999).
- [3] Ishihara, T., and Takita, Y., "Partial oxidation of methane into syngas with oxygen permeating ceramic membrane reactors," *Catalysis Surveys from Japan*, Vol. 4, No. 2, 125-133, (2000).
- [4] Zhang, Z., and Verykiosa, X.E., "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 138-1, 109-133, (1996).
- [5] Tspouriari, V.A., Verykios, X.E., "Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst," *Catalysis Today*, 64, 83-90, (2001).
- [6] Hsiu-Wei Chen, Chiang-Yang Wang, Chien-Hui Yu, Lee-Ted Tseng, Ping-Hsi Liao, Carbon dioxide reforming of methane reaction catalyzed by stable nickel copper catalysts, *Catalysis Today* 97, 173-180, (2004).
- [7] O.V. Krylov, A.Kh. Mamedov, Heterogeneous catalytic reactions of carbon dioxide, *Russ. Chem. Rev.* 64 877-900, (1995).
- [8] T. Nishiyama, K.-I. Aika, Mechanism of the oxidative coupling of methane using carbon dioxide as an oxidant over PbO-MgO, *J. Catal.* 122, 346-351 (1990).
- [9] T.S.Hall, S.J.Justin, G.J.Hargreaves, W.J.Richard, H.S.Stuart, "Catalytic synthesis of methanol and formaldehyde by partial oxidation of methane", *Fuel Proc. Technol.* 42, 151-178, (1995).
- [10] Lodeng, R., Lindvag, O. A., Soraker, P., Roterud, P. T. & Onsager, O. T., 'Experimental and Modeling Study of the Selective Homogeneous Gas Phase Oxidation of Methane to Methanol', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, no. 4, pp. 1044-1059 (1995).
- [11] Omata, K., Fukuoka, N. & Fujimoto, K., 'Methane partial oxidation to methanol. 1. Effects of reaction conditions and additives', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, no. 4, pp. 784-789 (1994).
- [12] Keiichi Tomishige, Osamu Yamazaki, Yangguang Chen, Kota Yokoyama, Xiaohong Li, Kaoru Fujimoto, Development of ultra-stable Ni catalysts for CO₂ reforming of methane, *Catalysis Today* 45, 35-39, (1998).

- [13] T. Wurzel, S. Malcus, L. Mleczko, Reaction engineering investigations of CO₂ reforming in a fluidized-bed reactor, *Chemical Engineering Science* 55, 3955-3966 (2000).
- [14] Zhigang Hao, Qingshan Zhu, Zheng Jiang, Baolin Hou, Hongzhong Li, Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation on their stability for CH₄-CO₂ reforming in a fluidized bed, *U E L P R O C E S S I N G T E C H N O L O G Y* 9 0, 113 – 121, (2009).
- [15] Hyun-Seog Roh, Ki-Won Jun, Seung-Chan Baek, and Sang-Eon Park, Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni/q-Al₂O₃ Catalysts: Effect of Ni Content, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 23, No. 8, (2002).
- [16] Mariana de M.V.M. Souza, Lionel Clavé, Vincent Dubois, Carlos A.C. Perez, Martin Schmal, Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Applied Catalysis A: General* 272, 133–139 (2004).
- [17] A. Effendi, K. Hellgardt, Z.-G. Zhang, T. Yoshida, Characterisation of carbon deposits on Ni/SiO₂ in the reforming of CH₄-CO₂ using fixed- and fluidised-bed reactors, *Catalysis Communications* 4, 203–207 (2003).
- [18] Jianjun Guo, Hui Lou, Yinghong Zhu, Xiaoming Zheng, CO₂ Reforming of CH₄ over Nickel and Cobalt Catalysts Prepared from La-Based Perovskite Precursors, *Journal of Natural Gas Chemistry* 12, 17-22, (2003).
- [19] Ki-Won Jun, Hyun-Seog Roh, Komandur V. R. Chary, Structure and Catalytic Properties of Ceria-based Nickel Catalysts for CO₂ Reforming of Methane, *Catal Surv Asia*, 11:97–113, (2007).
- [20] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, Deactivation of supported nickel catalysts during reforming of methane by carbon dioxide, *Catalysis Today* 21, 571-578, (1994).
- [21] Zhaoyin Hou, Xiaoming Zheng and Tatsuaki Yashima, HIGH COKE-RESISTANCE OF K-Ca-PROMOTED Ni/a-Al₂O₃ CATALYST FOR CH₄ REFORMING WITH CO₂, *React.Kinet.Catal.Lett.* Vol. 84, No. 2, 229-235, (2005).
- [22] Gadalla A. M. and Bowerl B., "The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂", *Chemical Engineering Science*, 43-11, 3049-3062, (1988).
- [23] Hsiu-Wei Chen, Chiang-Yang Wang, Chien-Hui Yu, Lee-Ted Tseng, Ping-Hsi Liao, Carbon dioxide reforming of methane reaction catalyzed by stable nickel copper catalysts, *Catalysis Today* 97, 173–180 (2004).
- [24] Shaobin Wang and G. Q. (Max) Lu, A Comprehensive Study on Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni-/Al₂O₃ Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2615-2625, (1999).
- [25] Richard Blom, Ivar M. Dahl, Ase Slagtem, Bjørn Sortland, Carbon dioxide reforming of methane over lanthanum-modified catalysts in a fluidized-bed reactor, *Catalysis Today* 21, 535-543, (1994).
- [26] Yu-He Wang, Hong-Mei Liu, Bo-Qing Xu, Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 299, 44–52, (2009).
- [27] Ki-Won Jun, Hyun-Seog Roh, Komandur V. R. Chary, Structure and Catalytic Properties of Ceria-based Nickel Catalysts for CO₂ Reforming of Methane, *Catal Surv Asia*, 11:97–113, (2007).
- [28] Zhanlin Xu, Ming Zhen, Yingli Bi and Kaiji Zhen, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over hexaaluminate ANiAl₁₁O₁₉ (A = Ca, Sr, Ba and La) catalysts, *Catalysis Letters* 64, 157–161, (2000).
- [29] Apanee Luengnaruemitchai, Athiya Kaengsilalai, Activity of different zeolite-supported Ni catalysts for methane reforming with carbon dioxide, *Chemical Engineering Journal* 144, 96–102, (2008).
- [30] Shuigang Liu, Lianxiu Guan, Junping Li, Ning Zhao, Wei Wei, Yuhuan Sun, CO₂ reforming of CH₄ over stabilized mesoporous Ni-CaO-ZrO₂ composites, *Fuel* 87, 2477–2481, (2008).
- [31] Tetsuya Shishido, Masanori Sukenobu, Hiroyuki Morioka, Rie Furukawa, Hiroshi Shirahase and Katsuomi Takehira, CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like Precursors, *Catalysis Letters* Vol. 73, No. 1, (2001).
- [32] E. Ruckenstein, H.Y. Wang, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts, *Applied Catalysis A: General* 204, 257–263, (2000).
- [33] H.Y. Wang, E. Ruckenstein, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support, *Applied Catalysis A: General* 204, 143–152, (2000).
- [34] Attila J. Brungs, Andrew P.E. York, John B. Claridge, Carlos Márquez-Alvarez and Malcolm L.H. Green, Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts, *Catalysis Letters* 70, 117–122, (2000).
- [35] Kiyoharu Nakagawa, Kengo Anzai, Naoko Matsui, Naoki Ikenaga, Toshimitsu Suzuki, Yonghong Teng, Tetsuhiko Kobayashi and Masatake Haruta, Effect of support on the conversion of methane to synthesis gas over supported iridium catalysts, *Catalysis Letters* 51, 163–167, (1998).
- [36] Kazuhiro Takanabe, Katsutoshi Nagaoka, Kentaro Nariai, Ken-ichi Aika, Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Catalysis* 232, 268–275, (2005).

On the Catalytic Performance of CO₂ Reforming of Methane to Synthesis Gas

Mozaffar Abdollahifar, Mohammad Haghghi*, Ali Akbar Babaluo

Reactor and Catalysis Research Center, Chemical Engineering Department,
Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

haghghi@sut.ac.ir

Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas has been attracted due to both environmental and industrial perspectives. In DRM, different active metals (Ni, Pt, Rh, Re, Ru, Mo, Ir and Co) over various supports (Al₂O₃, SiO₂, La₂O₃, MgO, ZrO₂, TiO₂ and La-hexaaluminate) have been reported. The current paper tries to address the potentials of these catalysts. In most of literature, Ni has been recommended, due to its high activity and CO₂/methane conversion, as well as potential incentives with economical benefits. The catalysts like Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃, Ni/γ-Al₂O₃, Ni/θ-Al₂O₃ and Ni/La-hexaaluminate have been addressed as suitable candidates in DRM. The Ir catalyst showed poor activity and selectivity. Co/MgO has proved to be a highly efficient and stable catalyst.

Keywords: CO₂, Methane, Syngas, Reforming, Catalyst.