

# **A metán száraz reformálása Ni katalizátorokon**

**MTA IKI**

**2010. október 5-6.**

**Nagyné Horváth Anita**

# A METÁN/FÖLDGÁZ REFORMÁLÁSA

Cél: H<sub>2</sub> előállítása és/vagy szintézisgáz gyártása

- vízgőzös reformálás:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}$  endoterm!
- autoterm reformálás: a vízgőz mellett O<sub>2</sub> beadagolásával biztosítják a szükséges hőt (iparban: 700-800°C, ≈40 bar, Ni)
- száraz reformálás:  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ 
  - üvegházhatású gázokból indul ki - környezetvédelem
  - a magyar földgáz sokszor magas CO<sub>2</sub> tartalma így eltávolítható/kihasználható (fűtőérték!)
  - a keletkező CO+H<sub>2</sub> 1:1 arányú elegye ideális a Fischer-Tropsch szintézishez

# A SZÁRAZ REFORMÁLÁSRÓL

## Mellékreakciók, hőmérséklet szerepe

$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$  endoterm száraz reformálás

$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$  endoterm metán bomlás

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  endoterm fordított vízgáz reakció

$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$  exoterm Boudouard-reakció

$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$  exoterm fordított szénelgáz.

$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$  exoterm

**Tehát a  $\text{CO}:\text{H}_2 \neq 1$  a gyakorlatban (mellékreakciók)**

Feltett elemi reakciólépések:



# A SZÁRAZ REFORMÁLÁSRÓL

## Alkalmas katalizátorok és hordozók

**Katalizátorok:** Ni → aktív és olcsó

Probléma: dezaktiválódási hajlam nagy, oka a szinterelődés, oxidálódás és szénlerakódás

Módosítók: Ru, Rh, Pd, Pt - kevesebb szénlerakódás, nagyobb Ni diszperzitás de drága!

**Hordozók** - nagy felület és stabilis szerkezet magas T-n is:

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO** + ezek kombinációi

# A KUTATÁS CÉLJA

magyar-ír-francia együttműködés  
(ERACHEMISTRY 2008-2011)

**A metán száraz reformálásában aktív és stabil katalizátorok fejlesztése és a szénképződés tanulmányozása**

Vizsgált katalizátorok:

**Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**, Ni-Au/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> } impregnálással  
**Ni/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>** }  
NiRh, NiCo és **Ni-CeZr-oxid** szol-gél módszerrel

Reakciókörülmények: átáramlásos rendszer, 1 atm, **valós reaktáanselegy: 70%CH<sub>4</sub> + 30%CO<sub>2</sub>**

# A KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA

## 8,8wt% Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – impregnálás

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> impregnálása Ni-nitráttal majd kalcinálás levegőben 500°C/4h és red. 8%H<sub>2</sub>, 750°C/2h

## 5%Ni/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – impregnálás

Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> szol-gél hordozó impregnálása majd kalc. levegőben 750°C/4h és red. H<sub>2</sub> 750°C/4h

$\text{Ni}_{0.43}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{2.97}\text{O}_{8-\delta}$  (sg) } 5%Ni, szol-gél módszer,  
 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_2\text{Zr}_{1.51}\text{O}_{8-\delta}$  (sg) } eltérő Ce/Zr arány

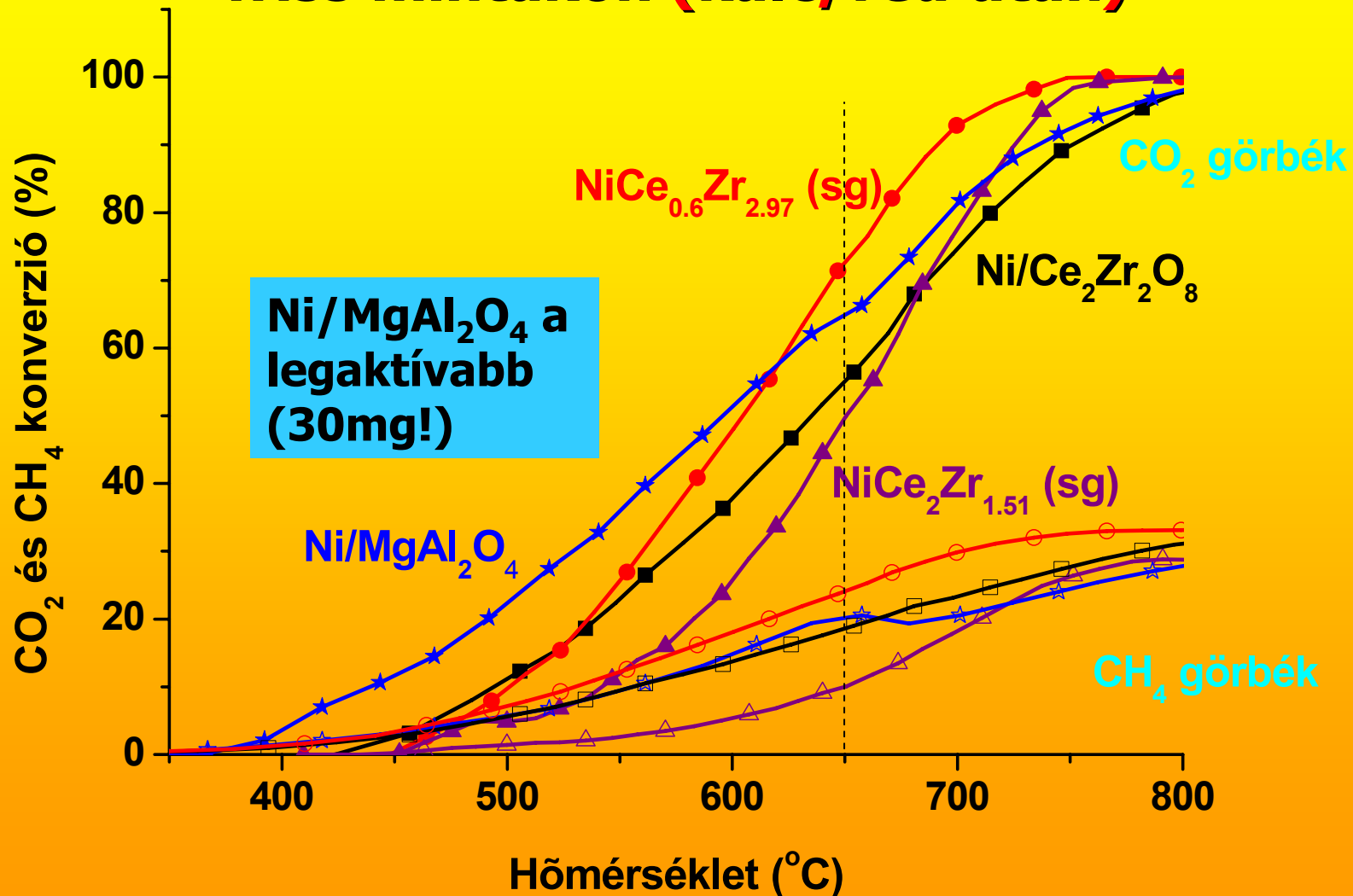
A megfelelő fém-propionátok hőbontása majd kalc. levegőben 750°C/4h és red. H<sub>2</sub> 750°C/4h

(prekursorok: Ce(III)-acetát, Zr(IV)-acetylacetonát, Ni(II)-acetát és propionsav)

# **A KATALITIKUS TULAJDONSÁGOK**

# AKTIVITÁS A $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ REAKCIÓBAN

friss mintákon (kalc/red után)

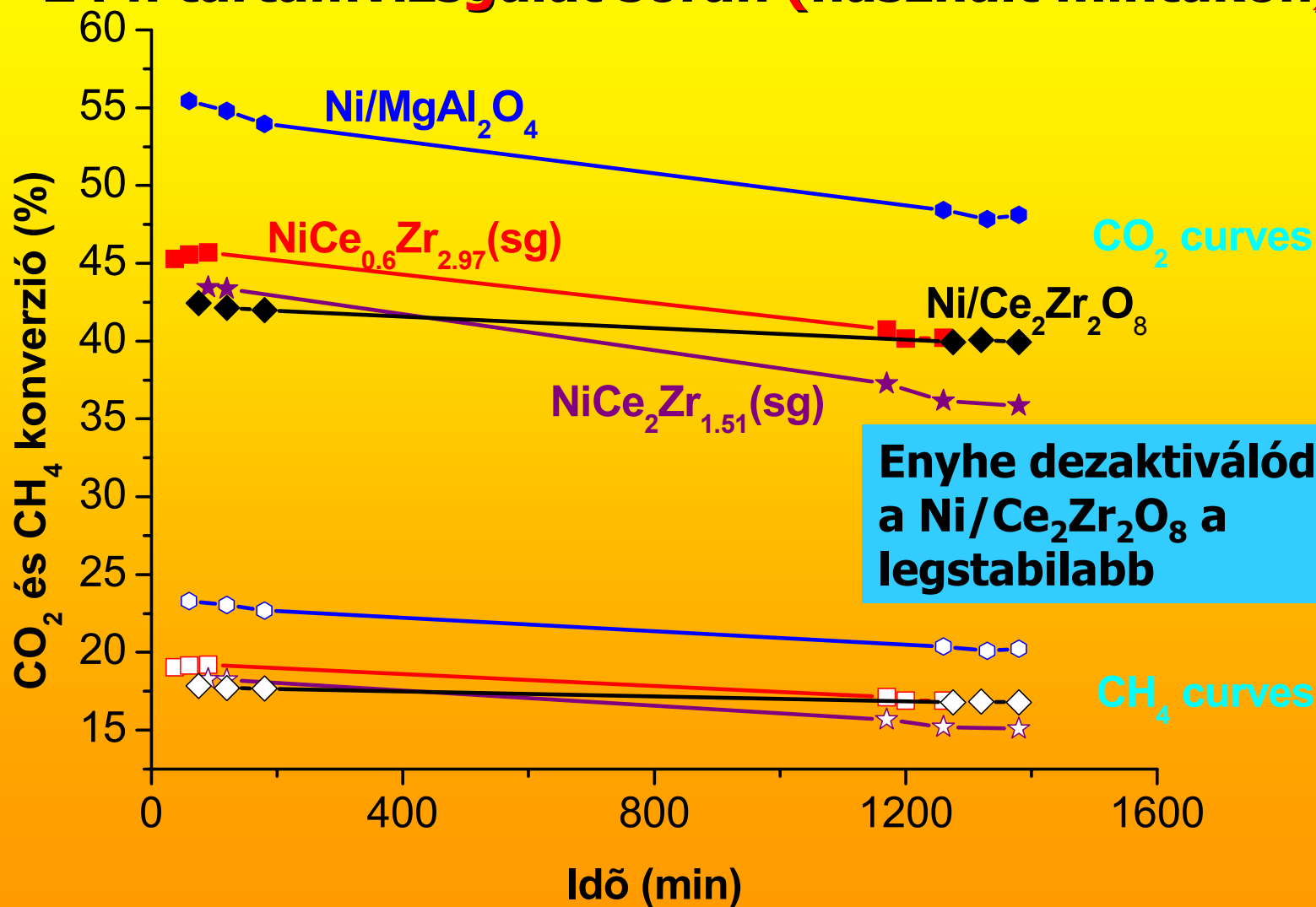


70% $\text{CH}_4$ /30% $\text{CO}_2$ , 20ml/min, 30 mg  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$  és 100 mg kat a többi esetben



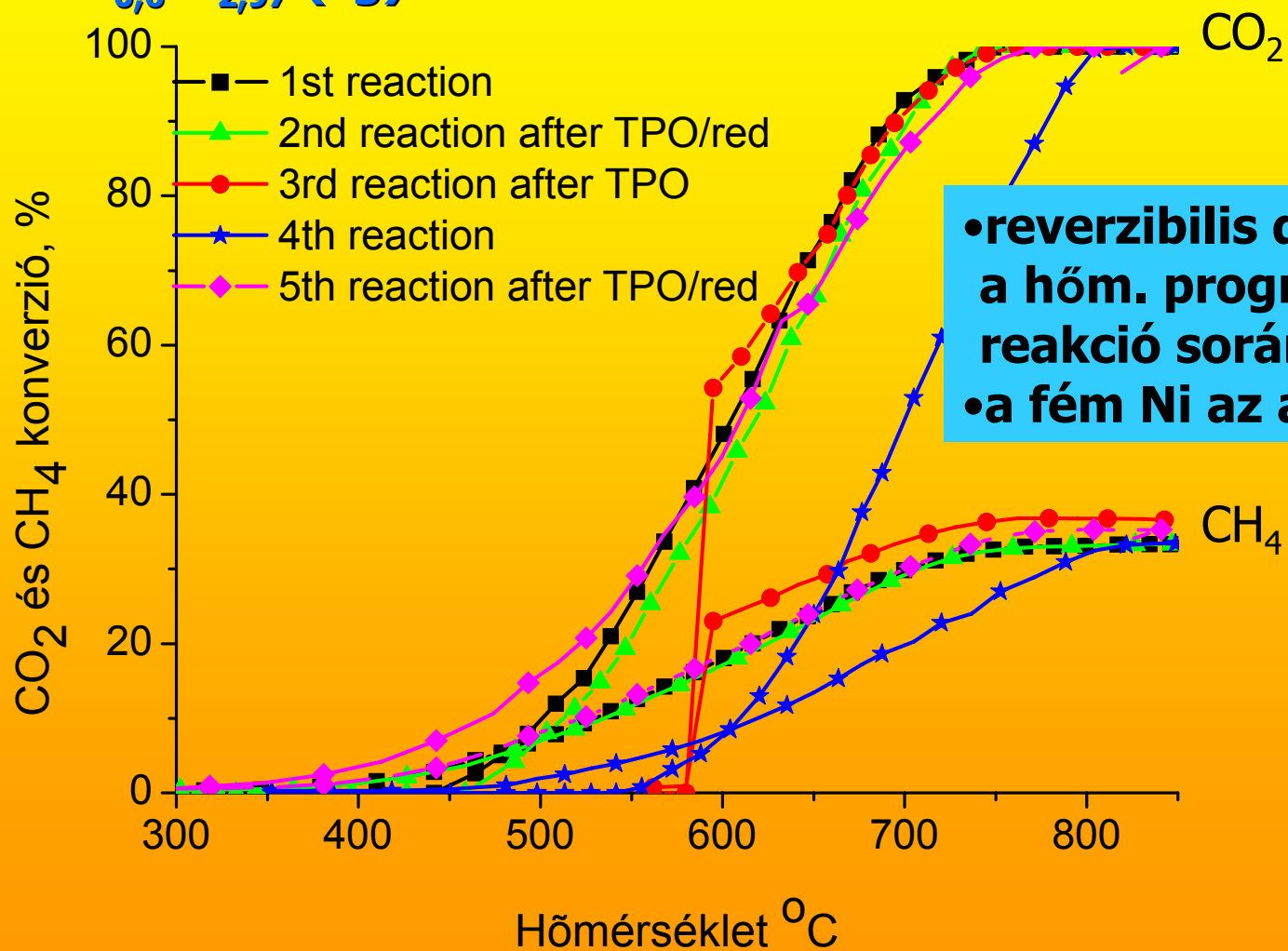
# STABILITÁS A $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ REAKCIÓBAN 650°C-on

~ 24 h tartamvizsgálat során (használt mintákon)



# REGENERÁLHATÓSÁG ox/red kezeléssel 750°C-on

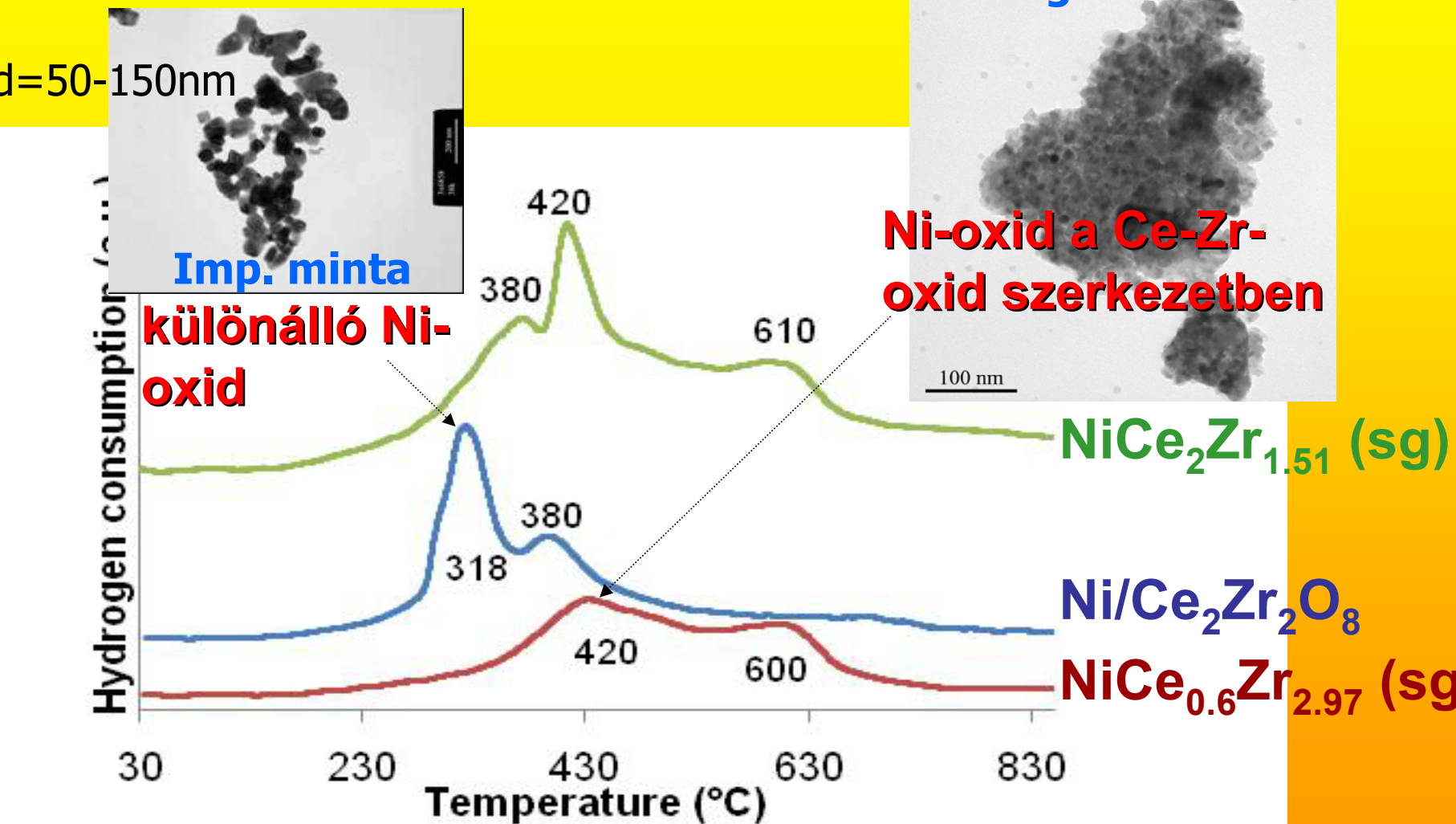
$\text{NiCe}_{0,6}\text{Zr}_{2,97}$  (sg) mintán



**A KATALIZÁTOROK  
SZERKEZETE:  
XRD, XPS és TPR**

# HŐMÉRSÉKLET PROGRAMOZOTT REDUKCIÓ

## a Ce-Zr-oxidos mintákon

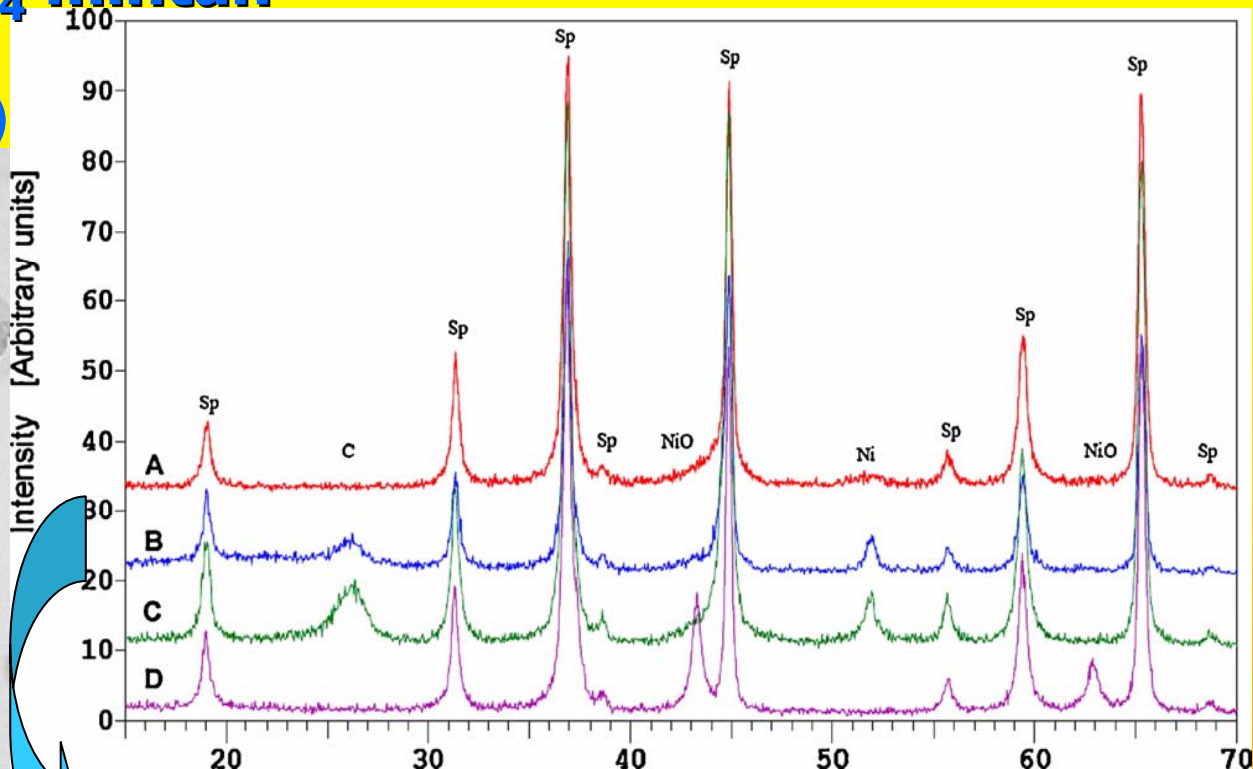
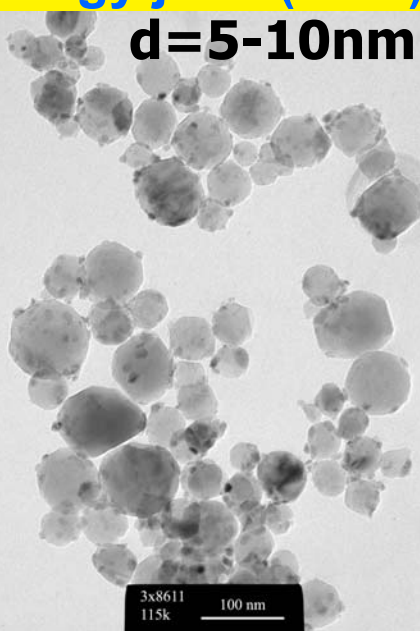


# RÖNTGENDIFFRAKCIÓ (XRD)

a Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mintán

„ahogy jött” (TEM)

d=5-10nm



**A: reakció előtt → Ni és MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel**

**B: első reakció → grafit és Ni szinterelődés**

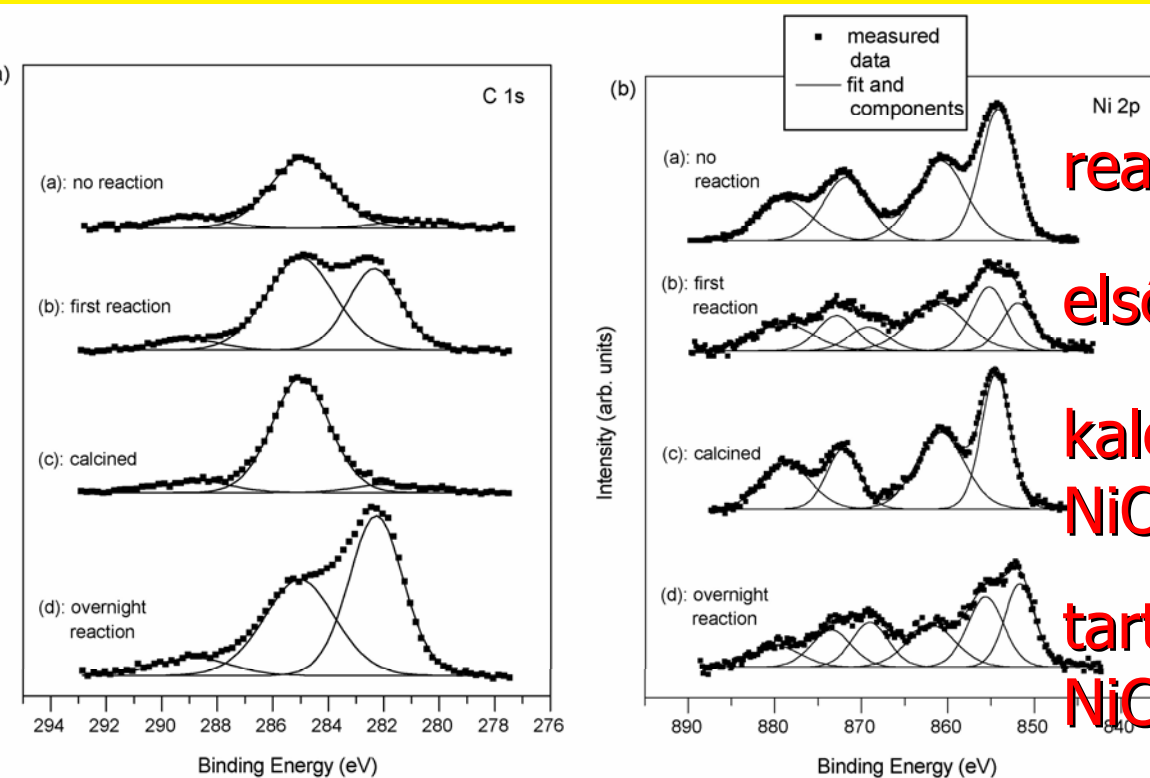
**C: tartamvizsgálat → grafit nő, Ni tovább szinterelődik**

**D: TPO után → nincs grafit jel, NiO**

**Grafitos szén  
képződik a  
reakció során**

# XPS

## a Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mintán



reakció előtt: Ni<sub>surf</sub> oxidált

első reakció: Ni(C<sub>x</sub>) és Ni<sup>2+</sup>

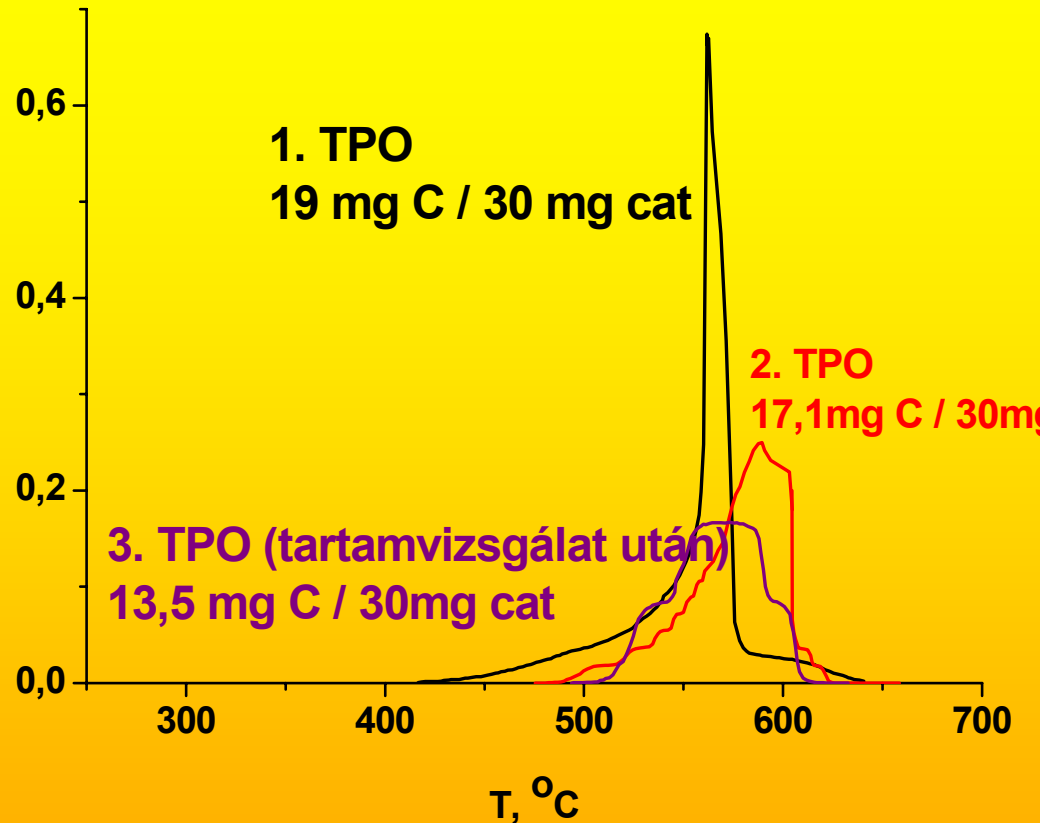
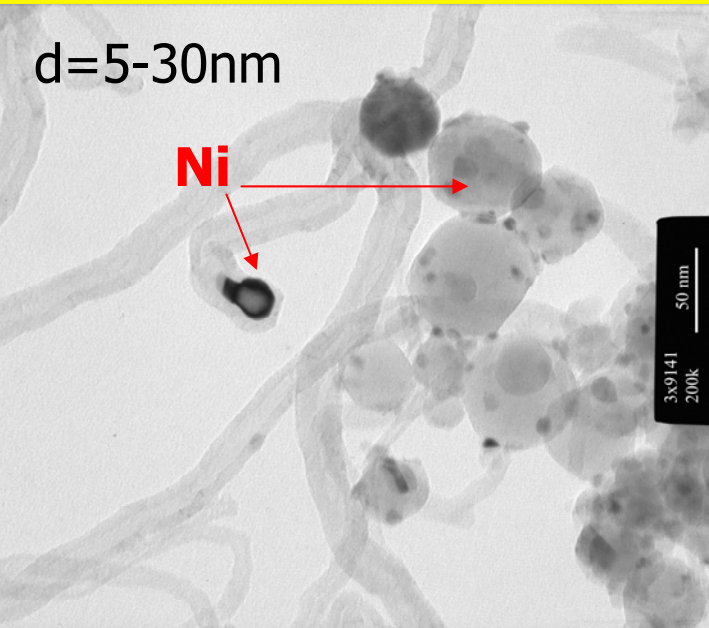
kalcinálás: karbid nincs,  
NiO

tartamvizsgálat:  
NiC<sub>x</sub>, Ni<sup>2+</sup> (C főleg a Ni-en)

**Ni-karbid képződik a reakció során**

**A REAKCIÓBAN KÉPZŐDÖTT  
SZÉNLERAKÓDÁS  
VIZSGÁLATA:  
TPO és TEM**

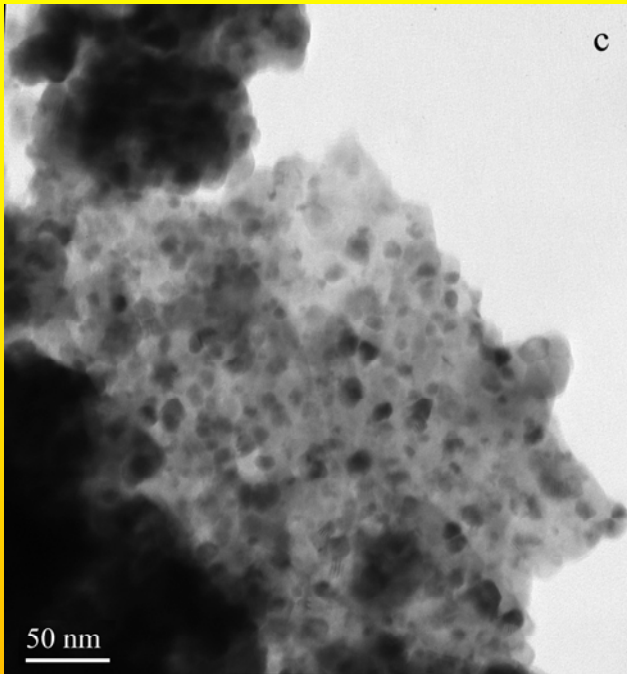
# TPO és TEM: Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



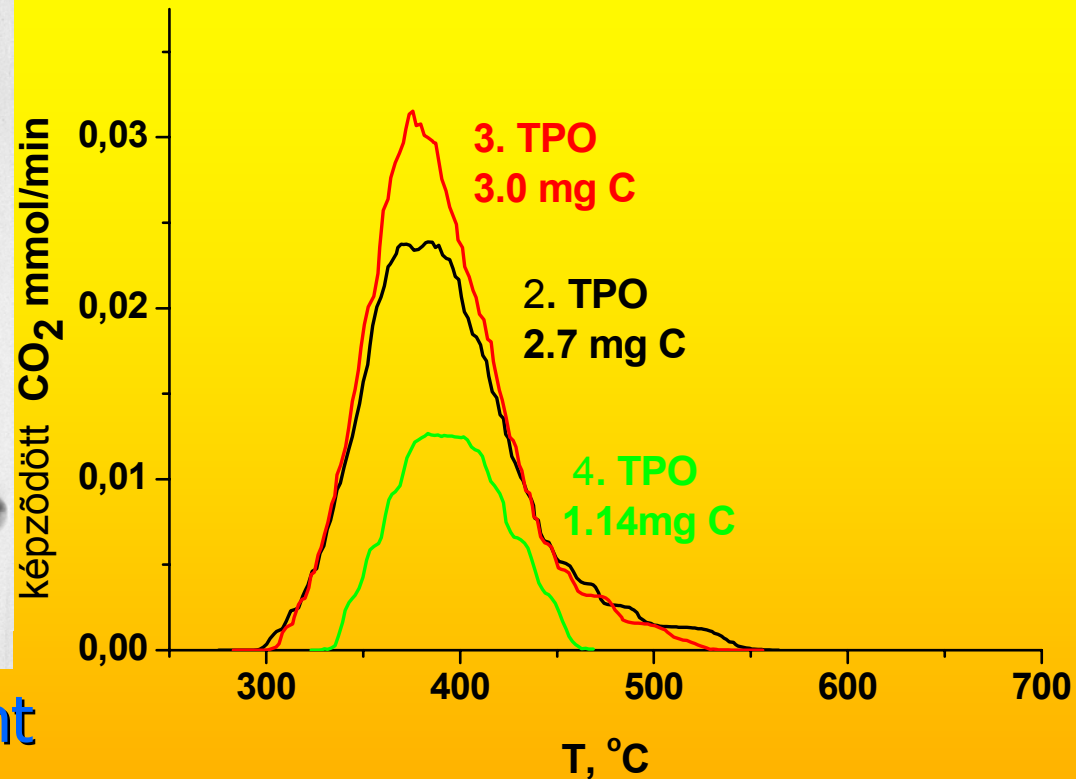
- Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a legaktívabb minta és viszonylag sok szénlerakódás (nanocső) detektálható
- a szén 500°C felett távolítható el
- a Ni szinterelődés nem számottevő



# TPO és TEM: $\text{NiCe}_2\text{Zr}_{1.51}$ (sg)



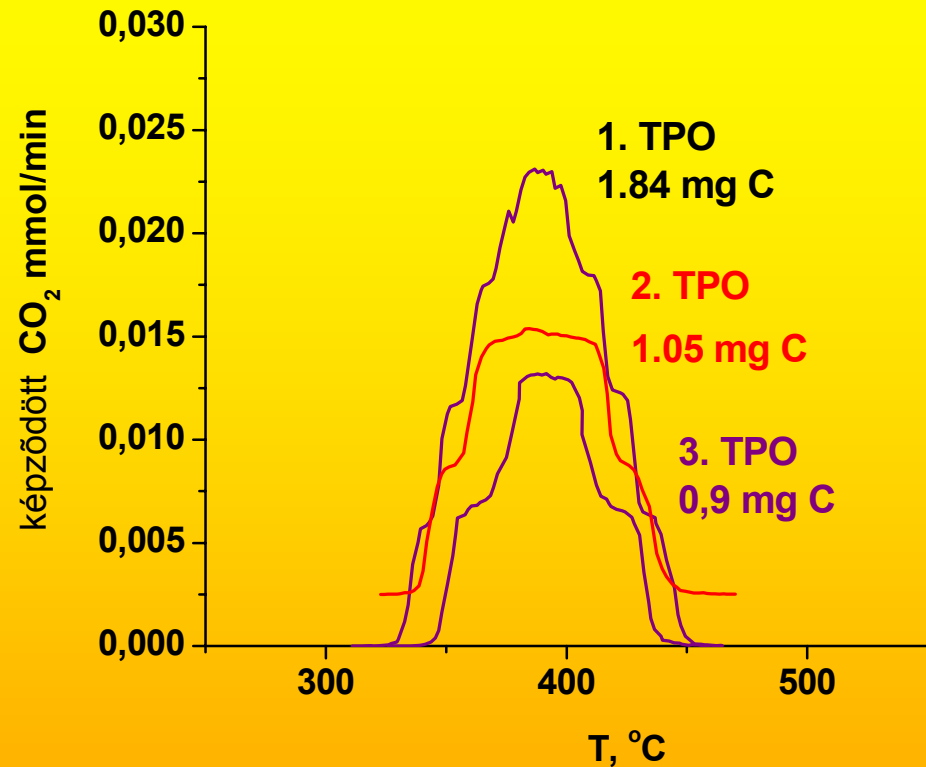
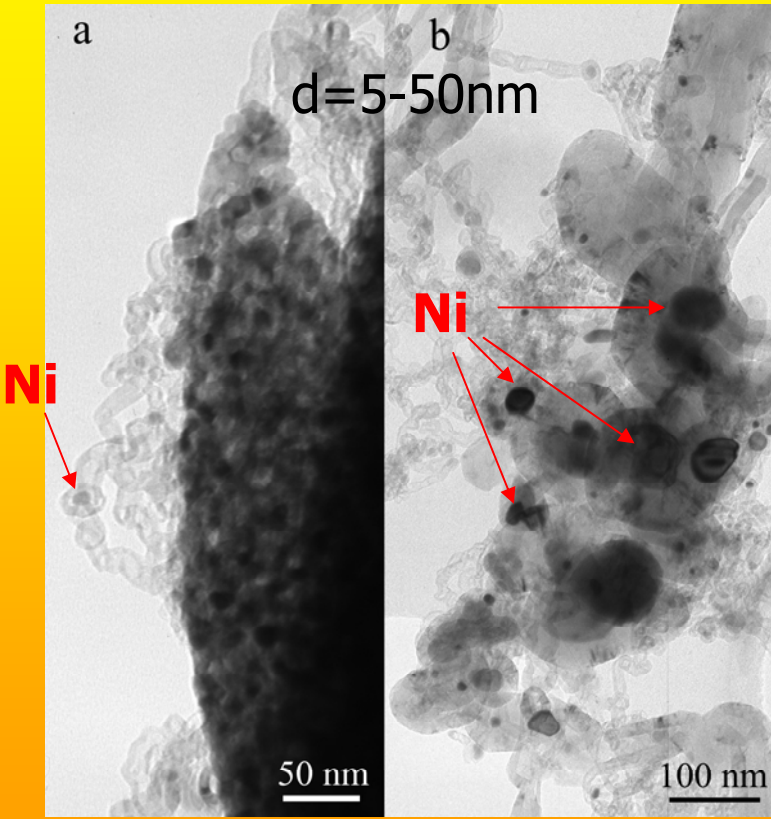
Nem látható C filament



- jóval kevesebb szénzennyező detektálható
- a C 500°C alatt eltávolítható O<sub>2</sub>-nel (hordozó szerepe!)

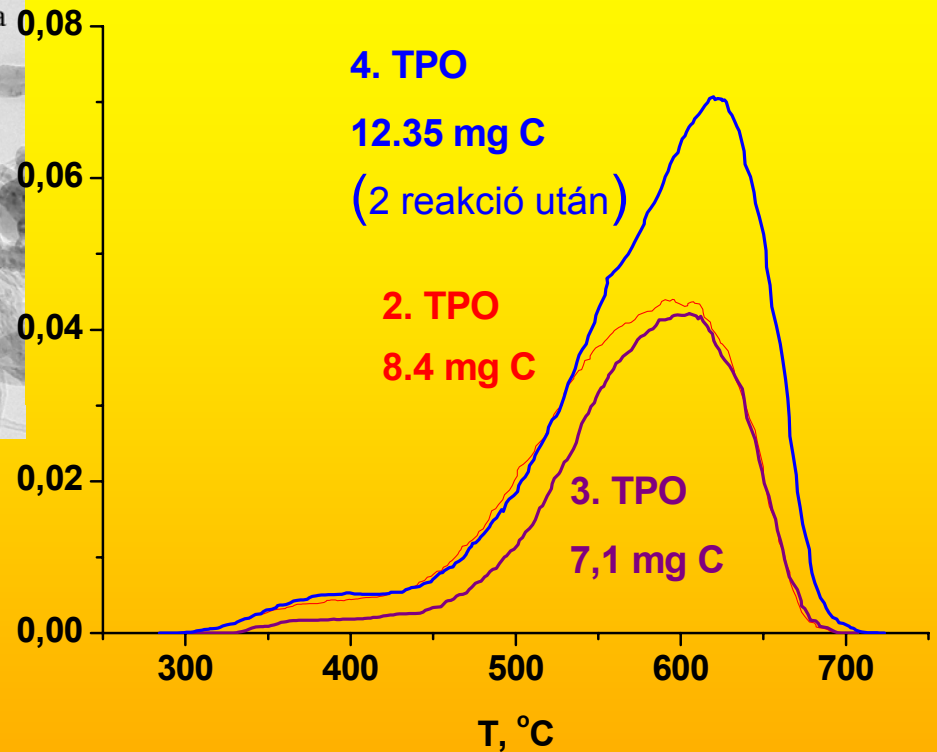
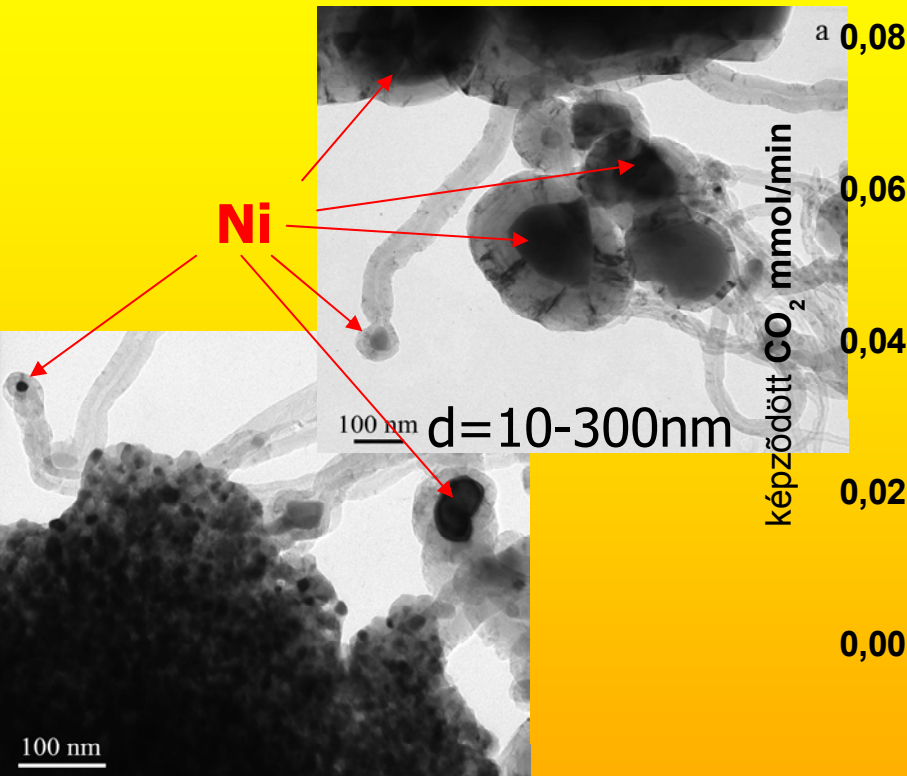
# TPO és TEM: $\text{NiCe}_{0.6}\text{Zr}_{2.97}$ (sg)

szén nanocsövek, szénburok  
és Ni szinterelődés



- kevés szénzennyező
- a C 500°C alatt eltávolítható  $\text{O}_2$ -nel

# TPO és TEM: Ni/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>



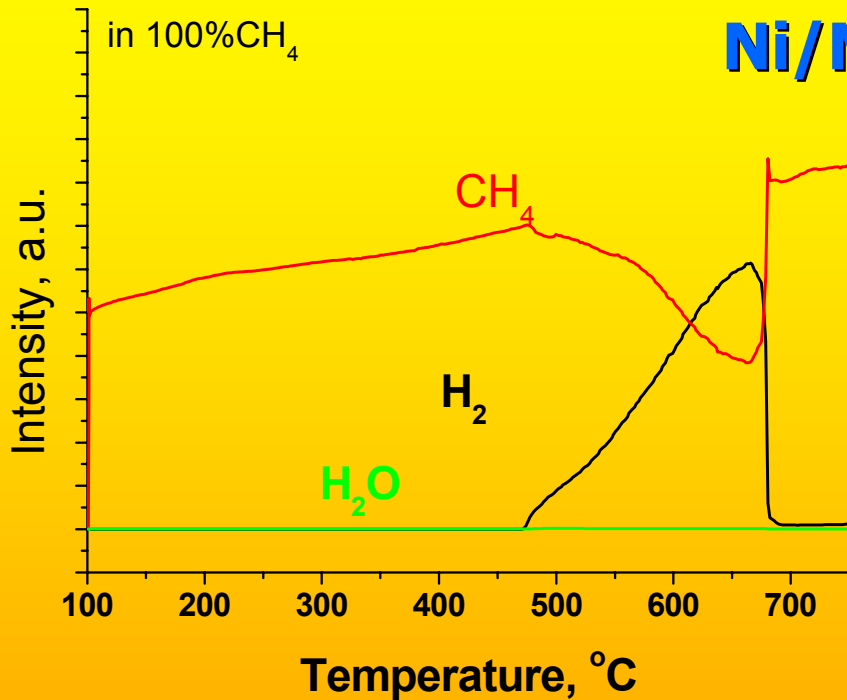
- Az impregnált Ni/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mintán lévő C nem távolítható el 500°C alatt (az oxid itt nem segíti a C eltávolítását)
- nagyfokú Ni szinterelődés figyelhető meg

**SZÉNLERAKÓDÁS TISZTA CH<sub>4</sub>  
ÁRAMBAN**

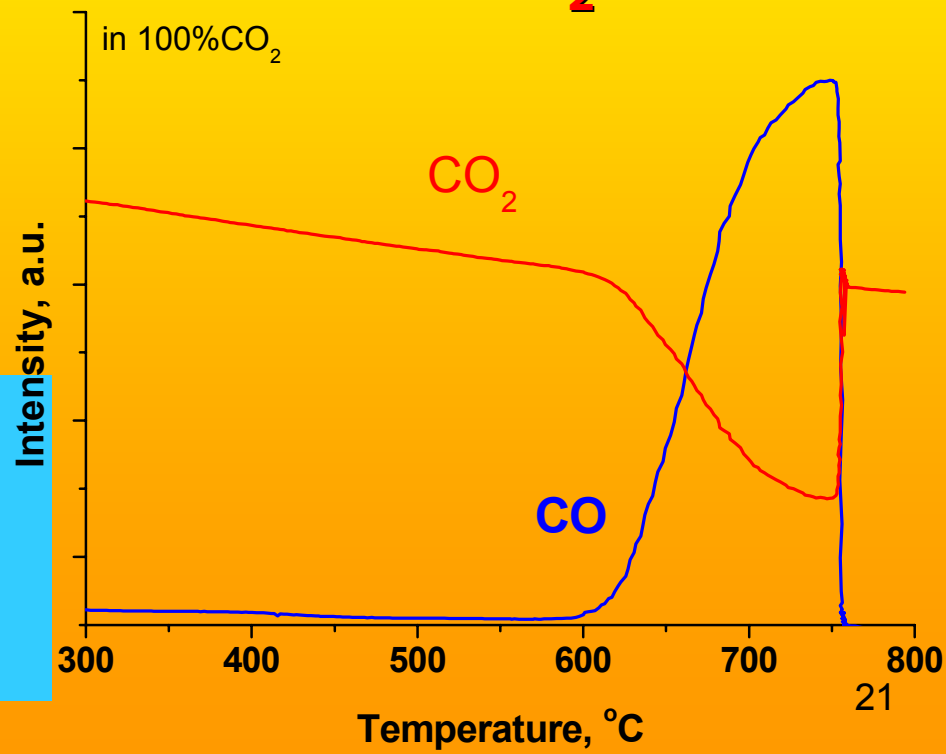
**MAJD A SZÉN ELTÁVOLÍTÁSA  
FORDÍTOTT BOUDOUARD  
REAKCIÓVAL**



# CH<sub>4</sub> BOMLÁSA ÉS A FELÜLETI C ELTÁVOLÍTÁSA CO<sub>2</sub>-DAL



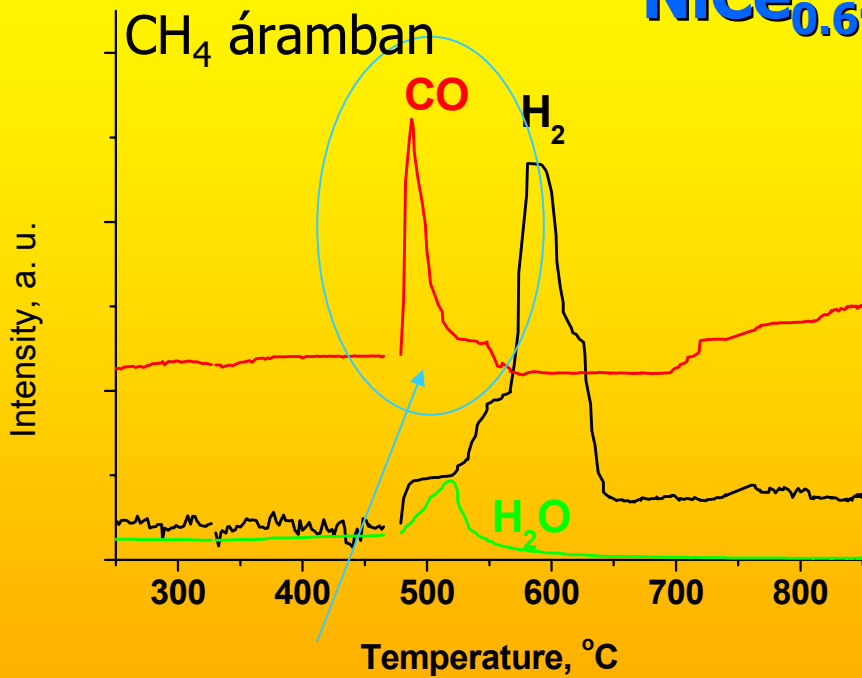
CO<sub>2</sub>



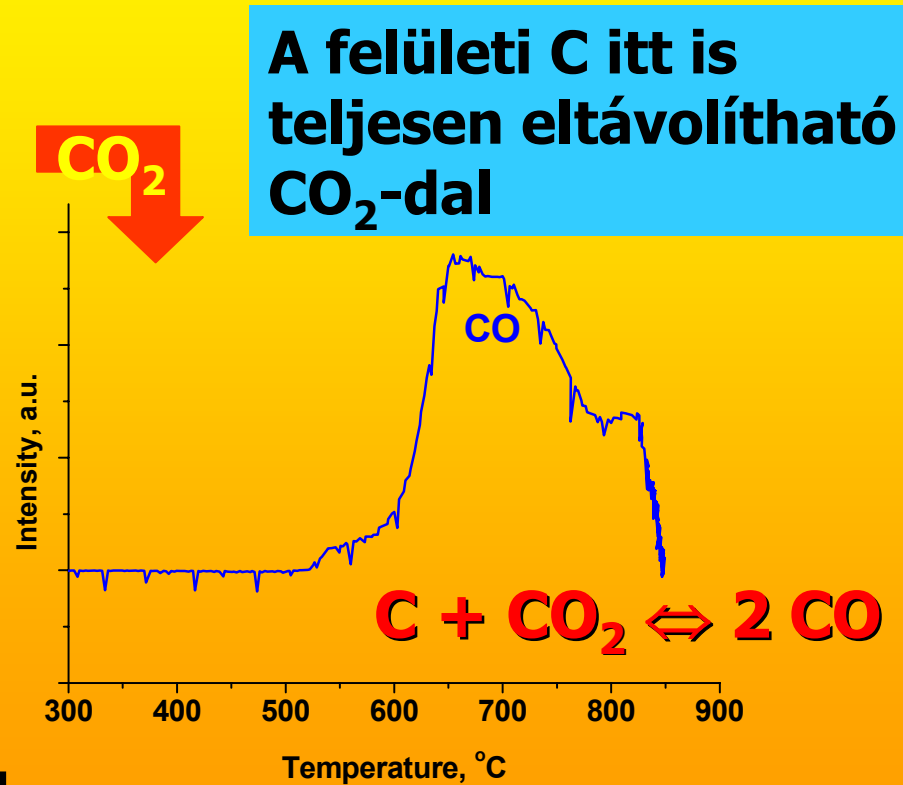
- A metán bomlásakor felületi C és H<sub>2</sub> keletkezik
- A felületi C teljesen eltávolítható CO<sub>2</sub>-dal

# CH<sub>4</sub> BOMLÁSA ÉS A FELÜLETI C ELTÁVOLÍTÁSA CO<sub>2</sub>-DAL

NiCe<sub>0.6</sub>Zr<sub>2.97</sub> (sg)



a Ce-Zr oxid mobilis  
oxigénje miatt CO  
képződés figyelhető meg  
(felületi C egy része eltávozik)



# ÖSSZEFOGLALÁS

- ✓ **A szol-gél módszerrel készített mintákban a Ni egy része az oxidmátrixban kötött.**
- ✓ **A Ce-Zr oxid mobilis oxigénje hatékonyan segíti a szénlerakódás oxidációját.**
- ✓ **Az aktívabb katalizátor több, főként nanocsöves szenet termel.**
- ✓ **A széles méreteloszlású katalizátor hosszútávon kevésbé dezaktiválódik.**
- ✓ **A dezaktiválódás a szénmérgezés és a fém oxidációjának következménye.**
- ✓ **A dezaktiválódás reverzibilis, kalc/red kezeléssel visszaszorítható, a minta regenerálható.**

# TERVEK A JÖVŐRE

- **Jelzett  $^{13}\text{C}$ -dal mechanizmus vizsgálatok egy új kiépítendő cirkulációs rendszerben**
- **A  $\text{CO}_2$  koncentráció növelésének hatása**
- **Au-Ni kétfémes rendszerek további fejlesztése és vizsgálata**



# Köszönet a munkatársaknak!

## **Guczi László (projektvezető)**

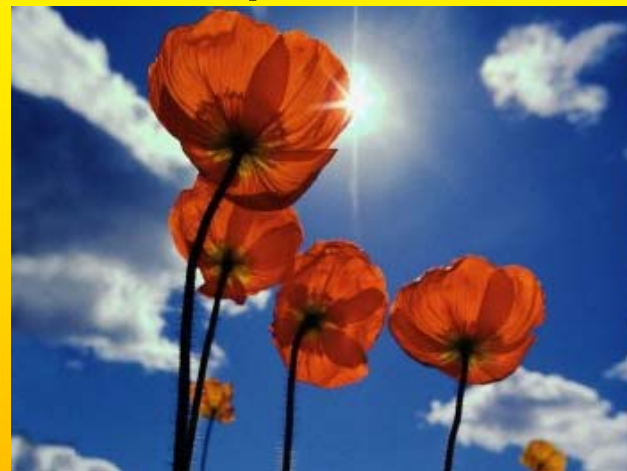
Stefler Györgyi (szintézis, katalitikus mérések)

Geszti Olga (TEM, MFA)

Schay Zoltán (XPS)

Sajó István (XRD, KK)

Tompos András (programozás, KK)

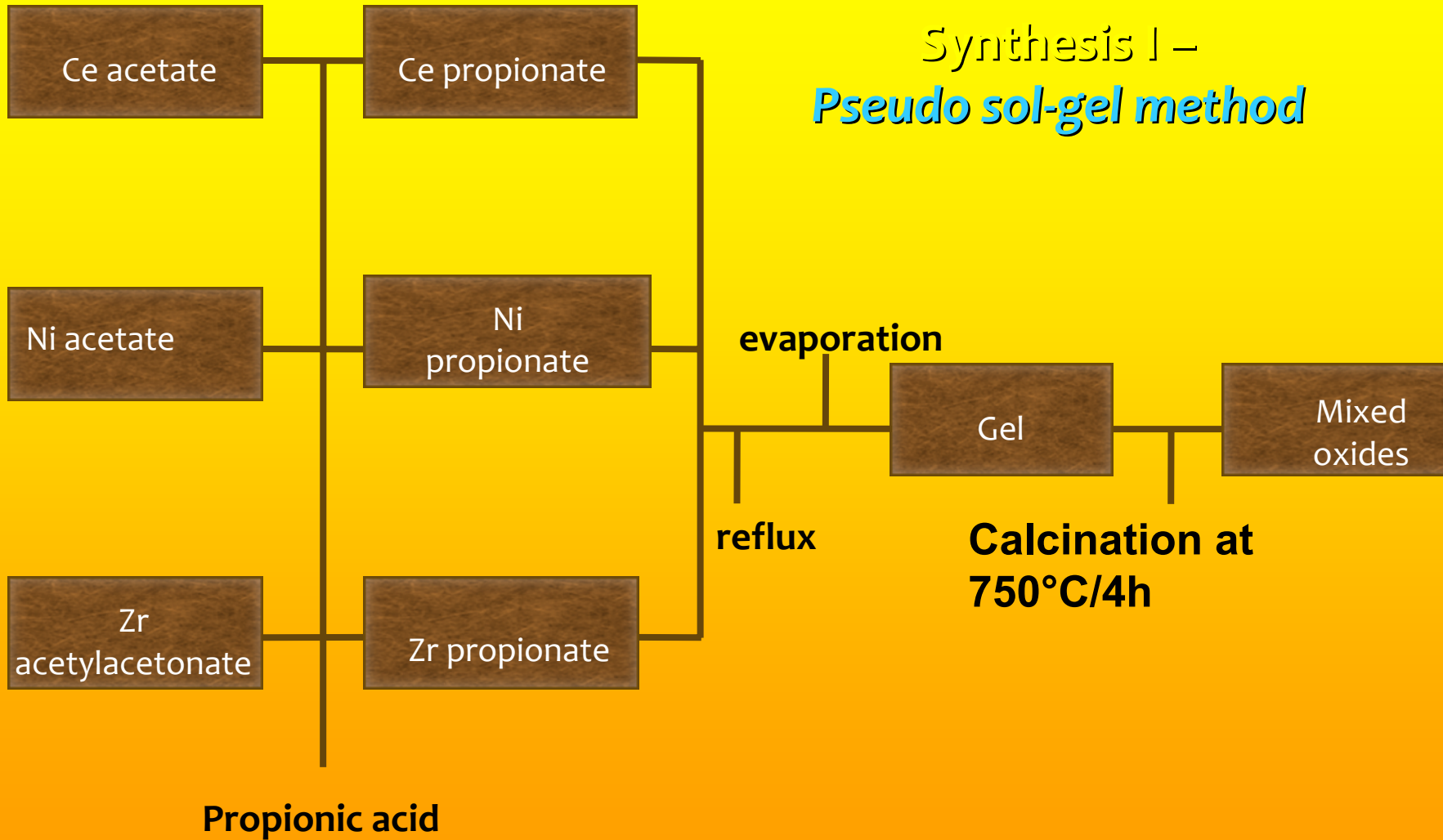


Alain Kiennemann (Strasbourg, témavezető)

Agnieszka Pietraszek (Strasbourg, szol-gél minták)

## **És Önöknek a figyelmükért!**

# Synthesis I – *Pseudo sol-gel method*



# XRD: Ni on Ce-Zr oxides

as prepared, only calcined state

† NiO species

\* fcc fluorite structure

