



Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda indirgeme ve reaksiyon sıcaklıklarının mezogözenekli alümina destekli nikel katalizörlerin aktivitelerine ve karbon oluşumuna etkileri

Hüseyin Arbağ^{1*}, Sena Yaşyerli¹, Nail Yaşyerli¹, Gülşen Doğu¹, Timur Doğu²

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara

²Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06680, Ankara

Ö N E Ç İ K A N L A R

- İndirgenme sıcaklığındaki artış nikel metallerin kristal boyutunu büyütüştür
- Metalin kristal boyutundaki artış karbon birikimini arttırmıştır
- Yüksek sıcaklıklarda yan reaksiyonlar azaltılmıştır

Makale Bilgileri

Geliş: 27.05.2016

Kabul: 24.06.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.406780

Anahtar Kelimeler:

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu, mezogözenekli alümina, indirgeme sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı, nikel

ÖZET

Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon öncesi katalizör hazırlama basamaklarından biri olan indirgeme sıcaklığının katalizörün aktivitesine ve karbon oluşumuna etkisi incelenmiştir. Çalışmada yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli alümina malzemesi sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Farklı oranlarda nikel içerikli (ağırlıkça %16 ve %8) katalizörler tek-kap ve emdirme yöntemiyle hazırlanarak farklı indirgeme sıcaklarında (550°C ve 750°C) indirgenmişlerdir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonları 600°C ve 750°C sıcaklıkta dolgu kolon reaktör sisteminde yürütülmüşlerdir. İndirgeme sıcaklığındaki artışın, katalizör yapısındaki nikelin metalik Ni formuna geçmesine ve nikel metallerin sinterleşmesi nedeniyle kristal boyutunu büyüterek metan dönüşümünü ve hidrojen seçiciliğini artırdığı belirlenmiştir. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında yan reaksiyonlar olarak gerçekleşen ters su gazı ve karbon oluşum reaksiyonları azaltılabilmektedir.

Effect of reduction and reaction temperature on activities of mesoporous alumina supported nickel catalysts and coke formation in dry reforming of methane

H I G H L I G H T S

- The increase in reduction temperature increased the crystal size of nickel metals
- The increase in the crystal size of the metal increased the coke deposition
- Side reactions are minimized at high temperatures

Article Info

Received: 27.05.2016

Accepted: 24.06.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.406780

Keywords:

Dry reforming of methane, mesoporous alumina, reduction temperature, reaction temperature, nickel

ABSTRACT

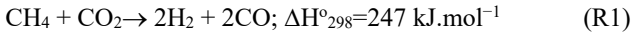
In this study effect of one of preparation steps, reduction temperature, and reaction temperature on activity of catalyst and coke formation were investigated. Mesoporous alumina materials were prepared by following a sol-gel method. The catalysts with different nickel amount (16 wt% and 8 wt%) were synthesized via one-pot and impregnation methods and reduced at different reduction temperatures (550°C and 750°C). Dry reforming of methane reaction was performed at 600°C and 750°C in a packed bed reactor system. It was observed that increase in the reduction temperature led nickel in the structure of the catalyst to form metallic Ni and increased the crystal size of Ni through sintering and changed the fractional methane conversion and selectivity of hydrogen. At high reaction temperature occurrence of reverse water gas shift and coke formation reactions as side reactions of dry reforming of methane could be reduced.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: / harbag@gazi.edu.tr / Tel: +90 312 582 3504

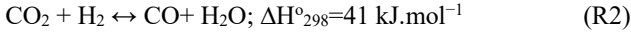
1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Enerji tüketimindeki hızlı artış ve fosil yakıtların yarattığı çevre sorunları araştırmacıları temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönlendirmiştir [1, 2]. Organik atıkların anaerobik dönüşümü ile oluşan biyogaz büyük oranda metan ve karbondioksit gazını içermektedir [3, 4]. Biyogazın sentez gazına dönüştürülmesi, organik atıklardan sıvı yakıtlar ve değerli kimyasallar üretiminin önemli bir basamağı olarak değerlendirilmektedir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu (R1) ile biyogazdan sentez gazı (H_2+CO) ve dolayısıyla hidrojen elde edilebilme potansiyeli bu konudaki katalizör geliştirme çalışmalarına hız kazandırmıştır. Bu reaksiyon, biyogazdan alternatif sıvı yakıt ve değerli kimyasalların sentezi için oldukça önemlidir. Metanın karbondioksit ile reaksiyonu sonucu oluşan sentez gazındaki H_2 ve CO mol yüzdelерinin reaksiyon stokiometrisine göre eşit olması, üretilecek sentez gazının sıvı hidrokarbonların "Fischer-Tropsch" senteziyle üretiminde ve/veya alternatif dizel yakıtı olarak değerlendirilen dimetil eter sentezinde hammadde olarak kullanımına imkan sağlayabilecektir [5, 6]. Ayrıca sentez gazı (H_2+CO) enerji deposu olarak da kullanılmaktadır [7, 8]. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu paralelinde gerçekleşen bazı yan reaksiyonlar (R2, R3, R4) son H_2 konsantrasyonunu ve H_2/CO oranını da etkilemektedirler [9, 10]:

Metanın kuru reformlanması



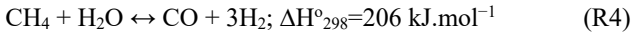
Ters su gazı reaksiyonu



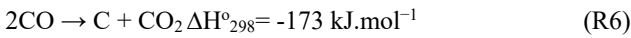
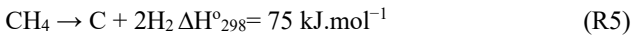
Metanlaşma



Metanın su buharı ile reformlanması



Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında oluşarak katalizörün aktivitesinin düşmesine neden olan elementel karbon, CH_4 parçalanması (R5) ve/veya Boudouard (R6) reaksiyonlarıyla oluşabilmektedir [11, 12]. Bu reaksiyonlardan endotermik bir reaksiyon olan metan parçalanma reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda, ekzotermik bir reaksiyon olan Boudouard reaksiyonu ise daha düşük sıcaklıklarda karbon oluşumuna neden olmaktadır.



Literatürde yapılan son çalışmalarda, araştırmacılar metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek ve kararlı aktiviteye sahip, karbon oluşumuna karşı dirençli

katalizörler geliştirmek üzerine yoğunlaşmıştır [13, 14]. Yapılan çalışmalarda, VIII-B metallerinin (Ni, Co, Rh, Ru, Pt, Ir, vb.) metanın kuru reformlanma reaksiyonuna aktivite gösterdiği belirtilmiştir [15, 16]. Bu katalizörler arasında Ni katalizörü yüksek aktivitesi ve maliyetinin düşük olması nedeniyle araştırmacıların üzerinde çalışmalar yürüttüğü metaller arasındadır [17, 18]. Ni katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite göstermelerine rağmen karbon oluşumuna engel olamamaktadırlar [19, 20]. Bu nedenle araştırmacılar Rh ve Ru gibi soy metaller veya Ni-Co gibi bimetalik katalizörlerle karbon oluşumunun önüne geçmeye çalışmaktadırlar [21, 22]. Katalizör yapısına Ce, Mg, Ca, K gibi yükseltgeyiciler ilave edilerek katalizörün asiditesi veya bazikliğinin artırılarak katalizörlerin aktivitelerinin veya karbon oluşumuna karşı dirençlerinin artırılmaya çalışıldığı çalışmalar da mevcuttur [23, 24]. Literatürde ayrıca indirgeme sıcaklığının katalizörün aktivitesini önemli derecede etkilediği belirtilmiş ve farklı yükseltgeyicilerle veya metallerle metallerin indirgenme sıcaklıkları düşürülmeye çalışılmıştır [25, 26]. Katalizörlere destek malzemesi olarak kullanılan malzemeler de katalizörün aktivitesini ve karbon oluşumuna gösterdiği direnci önemli şekilde etkilemektedirler [27, 28]. Özellikle mezogözenekli malzemeler mikrogözenekli malzemelere göre karbon oluşumuna karşı daha iyi direnç göstermektedirler [29, 30]. Daha önceki çalışmalarımızda mezogözenekli malzemelerden olan MCM-41 ile yürütmüş olduğumuz çalışmalarımızda, Ni katalizörlerin aktivitesi ve karbon oluşumuna karşı direnci, Ru ve Rh ile artırılabilmiştir [19, 21]. Monometalik (Ni) ve bimetalik (Ni-W) içerikli katalizörlerle yürütmüş olduğumuz çalışmalarda tek-kap yöntemiyle hazırlanmış katalizörler, karbon oluşumuna yüksek direnç göstermişlerdir [31, 32]. Literatürde farklı destek malzemeli (ticari alümina, H-ZSM-5, Y-zeolit, aktif karbon ve $PrO_2-Al_2O_3$) ve metal esaslı (Co, Ni) katalizörlerle çalışılarak, indirgeme sıcaklığının ve reaksiyon sıcaklığının, katalizör yapısına ve katalizörün metanın kuru reformlanma reaksiyonunda göstermiş olduğu aktivitesine etkileri incelenmiştir [27, 33, 34]. Bu çalışmada yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli alümina destekli nikel katalizörler tek-kap ve emdirme yöntemleriyle hazırlanmışlardır. Tek-kap yöntemiyle hazırlanan katalizörler farklı indirgenme sıcaklıklarında indirgenmiştir. Emdirme yöntemiyle hazırlanmış katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktiviteleri test edilmiştir. Elde edilen sonuçların bir kısmı NCC kongrelerinde sunulmuştur [35, 36]. Sonuçların detaylı analizleri, indirgenme ve reaksiyon sıcaklıklarının katalizörün aktivitesine ve karbon oluşumuna etkileri bu çalışmada detaylı olarak verilmiştir.

2. DENEYSEL (EXPERIMENTAL)

2.1. Malzemelerin Sentezi (Synthesis of Materials)

Çalışmada alümina malzemesi sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır [37]. Sol-jel yöntemiyle katkısız alümina malzemesinin sentezinde alüminyum izopropoksit ($Al(OPri)_3$, Merck, %98, Almanya), $85C^{\circ}$ 'deki suya kuvvetli bir karıştırma altında ilave edilmiştir. Hidroliz reaksiyonunu

başlatılmak amacıyla nitrik asit (HNO₃, Merck, %65, Almanya) karışıma ilave edilmiştir. Ardından, 1,3-bütandiol (C₄H₁₀O₂, Merck, %99, Almanya) 85°C'de tutulan çözeltiye ilave edilmiştir. Çözelti 24 saat boyunca orta şiddette (300 rpm) karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti sıcaklığı 60-70°C arasında ısıtıcı manteyik karıştırıcı yardımıyla sabit tutularak çözücü buharlaştırılmış ve jel oluşumu gözlenmiştir. Oluşan jel 100°C'de 24 saat etüvde (Nüve FN 400 marka) kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutulan jel kül fırında (Protherm PLF 120/18 marka) 800°C de 24 saat kalsine edilmiştir. Katalizör yapısına nikel ilavesi emdirme ve tek-kap (one-pot) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Emdirme yöntemi işleminde nikel kaynağı olarak kullanılan nikel nitrat heksahidrat (Ni(NO₃)₂.6H₂O, Merck, %99, Almanya) deiyonize suda çözümlenerek katkısız alümina malzemesine ilave edilmiştir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör Ni@SGA olarak adlandırılmıştır. Tek-kap sentez yöntemiyle hazırlanan nikel içerikli katalizörün sentezinde ise nikel kaynağı alümina sentezi esnasında katalizör yapısına eklenmiştir. Hazırlanan katalizör Ni-SGA olarak adlandırılmıştır. Metal yüklemeye işlemlerinden sonra katalizörler 800°C'de kalsine edildikten sonra farklı indirgeme sıcaklıklarında (550°C veya 750°C) hidrojen gazı ile 3 saat indirgenmişlerdir. İndirgenme sıcaklıkları, katalizör yapısında bulunması muhtemel NiO ve NiAl₂O₄ yapılarının indirgenme sıcaklıkları göz önüne alınarak belirlenmiştir [19, 31]. Katalizörler, hazırlama tekniğine, metal içeriğine ve indirgeme sıcaklıklarına göre 8Ni@SGA-750 veya 16Ni-SGA-550 olarak adlandırılmışlardır.

Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesi ve/veya sonrası X-ışını kırınım desenleri (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve termogravimetrik (TGA) analizleri gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım desenleri Cu, K_α radyasyonuna sahip, dalga boyu 1,5406 Å olan Rigaku Ultima-IV modeli ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözenek çap dağılımı değerleri 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemiyle, Quanta Chrome-Autosorb-1C sorptometer cihazıyla belirlenmiştir. Kullanılmış katalizörlerin termo-gravimetrik/diferansiyel termal analizleri (TG/DTA), Setaram Labsys cihazıyla kuru hava ortamında yürütülmüştür. XPS analizleri SPECS EA300 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XPS cihazıyla elde edilen veriler standart bağlanma enerjisi 284,5 eV olan C 1s değerine göre düzeltilmiştir. Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR_DRIFTS analizleri Perkin Elmer Spectrum One cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizde, oda sıcaklığında saf KBr ile referans spektrum alınmıştır. Katalizörün asidik yapısı, KBr ile karıştırılmış piridin adsorplanmış numuneden piridin adsorplanmamış numunenin spektrumunun farklı alınarak belirlenmiştir.

2.2. Katalitik Testler (Catalytic Tests)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu çalışmaları 6 mm çaplı kuvars cam reaktör içerisinde atmosferik basınçta yürütülmüştür. Katalizör tablet haline getirildikten sonra

kırılmış ve 1-2 mm partikül boyutundaki 0,1 g katalizör reaktöre yerleştirilmiştir. Katalitik aktivite testleri 600°C ve 750°C'de yürütülmüştür. Aktivite deneyleri beslemedeki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 ve toplam besleme miktarı 60 mL/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Oluşan ürünler termal iletkenlik detektörü içeren gaz kromatografiyle (Perkin-Elmer Autosystem XL) analiz edilmiştir. Katalitik aktivitenin değerlendirilebilmesi için kuru reformlanma reaksiyonundaki metan ve karbondioksit dönüşümleri (Eş. 1 ve Eş. 2), hidrojen ve karbon monoksit seçicikleri (Eş. 3 ve Eş. 4) kimyasalların molar miktarlarına göre aşağıdaki denklemlerle tanımlanmıştır:

CH₄ dönüşümü:

$$X_{CH_4} = (CH_{4giren} - CH_{4çıkan}) * 100 / CH_{4giren} \quad (1)$$

CO₂ dönüşümü:

$$X_{CO_2} = (CO_{2giren} - CO_{2çıkan}) * 100 / CO_{2giren} \quad (2)$$

$$H_2 \text{ seçiciliği: } S_{H_2} = H_2 / (CH_{4giren} - CH_{4çıkan}) \quad (3)$$

$$CO \text{ seçiciliği: } S_{CO} = CO / (CH_{4giren} - CH_{4çıkan}) \quad (4)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu (Characterization of the Prepared Catalysts)

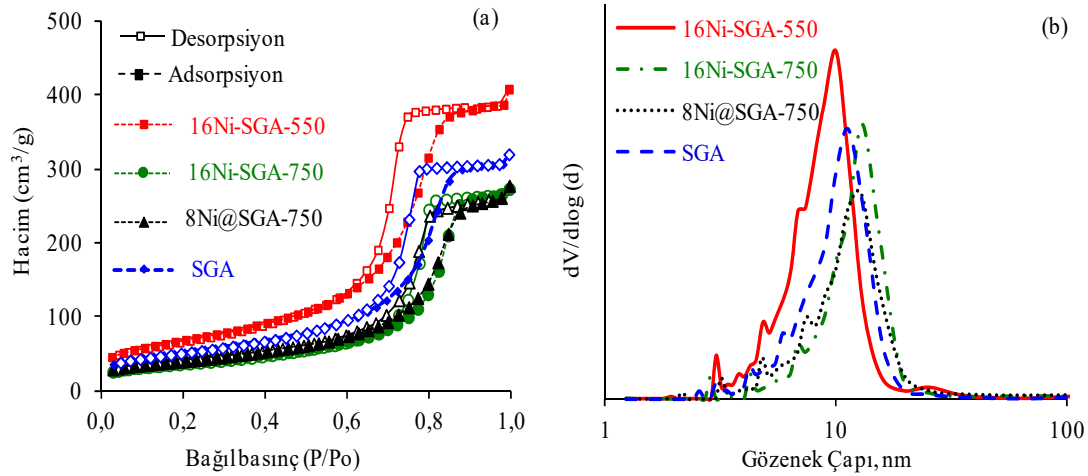
Yapılan bu çalışmada, farklı oranlarda nikel içerikli katalizörler, emdirme ve tek-kap sentez yöntemleriyle hazırlanmışlardır. Çalışmada, indirgeme işleminin nikel içerikli katalizörlerin yapısına olan etkisini inceleyebilmek amacıyla, tek-kap yöntemiyle hazırlanan katalizörler farklı indirgeme sıcaklıklarında (550°C ve 750°C) hidrojen ortamında indirgenmiş ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Sol-jel alümina (SGA) malzemesinin BET yüzey alanı 185 m²/g olarak belirlenmiştir. Emdirme yöntemiyle SGA katalizörünün yapısına nikel ilave edilerek hazırlanan 8Ni@SGA-750 katalizörünün BET yüzey alanı, SGA malzemesinin gözeneklerinin kapanması nedeniyle azalmış ve 145 m²/g olarak belirlenmiştir. Çalışmada, 16Ni-SGA katalizörü tek-kap sentez yöntemiyle hazırlanmış ve indirgeme sıcaklığının katalizör yapısına etkisini inceleyebilmek amacıyla farklı indirgeme sıcaklıklarında (550°C veya 750°C) indirgenmiştir. Tek-kap yöntemiyle hazırlanan ve 550°C sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-550 katalizörünün yüzey alanının (244 m²/g), katkısız SGA malzemesine göre daha yüksek olması, katalizör yapısına sentez esnasında yerleştirilen nikelin, katalizör yapısına iyi bir şekilde dağılmasıyla açıklanabilir. 750°C sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-750 katalizörün yüzey alanı (132 m²/g) 550°C sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-550 katalizörün yüzey alanına (244 m²/g) göre sinterleşme nedeniyle daha düşüktür. İndirgeme sıcaklığının artmasıyla

gerçekleşen bu düşüş yüksek indirgeme sıcaklığının etkisiyle katalizör yapısındaki nikel partiküllerinin birleşerek katalizörün gözeneklerinin kapanmasından kaynaklanabilmektedir. Hazırlanan katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin tip IV ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 1a) [38, 39]. Hazırlanan tüm katalizörler 10-13 nm arasında değişen ortalama gözenek çap dağılımına sahiptirler (Şekil 1b). İndirgeme sıcaklığının artışıyla katalizörlerin ortalama gözenek çapı büyümüştür (Şekil 1b). Katalizörün asiditesi katalizörün reaksiyona gösterdiği aktivitesini ve kok oluşumunu önemli derecede etkilemektedir. Bu nedenle katkısız mezogözenekli alümina malzemesinin yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi amacıyla FTIR kullanılarak piridin adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür (Şekil 2). Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR spektrumunda Lewis asit bölgelerinin 1445-1450 ve 1598 cm^{-1} dalga boylarında pik verdiği ve Bronsted asit bölgelerinin ise 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında pik verdiği literatürde rapor edilmiştir [40]. Şekil 2'de piridin adsorplanmış SGA numunesi için gerçekleştirilen FTIR_DRIFT analizlerinde 1446 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen şiddetli absorpsiyon pikiyle 1595 cm^{-1} 'de gözlenen küçük absorpsiyon piki, bu çalışmada hazırlanan SGA numunesinin, yapısında Lewis asit bölgelerini bulundurduğunu göstermektedir. Hazırlanan mezogözenekli

sol-jel alümina (SGA) malzemesinin 800°C sıcaklıkta kalsinasyon işlemi sonrası ve farklı sıcaklıklarda indirgenmiş olan katalizörlerin indirgeme işlemi sonrası X-ışını kırınım desenleri Şekil 3'te verilmiştir. Katkısız SGA malzemesinin XRD desenlerinde $\gamma-Al_2O_3$ 'ya ait karakteristik pikler ($2\theta:34,4^\circ; 45,9^\circ$ ve $66,2^\circ$) bulunmaktadır [41, 42]. Nikel ilave edilmiş katalizörlerin XRD desenlerinde $\gamma-Al_2O_3$ ait bu karakteristik piklerin şiddetlerinde bir düşüş olsa da yapının korunduğu görülmektedir (Şekil 3). Literatürde elementel nikelin $2\theta:44,6^\circ, 52,1^\circ$ ve $76,6^\circ$ değerlerinde karakteristik piklere sahip olduğu belirtilmektedir [19]. 550°C sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-550 katalizörünün XRD desenlerinde elementel nikel aittir karakteristik piklerin görülmemesi bu katalizör yapısındaki nikelin katalizör yapısına iyi dağıldığının ve XRD cihazının ölçüm yapabileceği kristal boyutundan daha küçük boyutlarda nikel partiküllerinin elde edildiğinin bir göstergesidir. 750°C'de indirgenmiş olan 8Ni@SGA ve 16Ni-SGA-750 katalizörlerinin XRD desenlerinde elementel nikel aittir bu pikler ($2\theta:44,6^\circ, 52,1^\circ$ ve $76,6^\circ$) daha belirgindir (Şekil 3). Bu katalizörlerin XRD deseninde, elementel nikel aittir bu şiddetli piklerin gözlenmesi, nikel metalinin yüksek indirgeme sıcaklığı nedeniyle biraraya gelerek sinterleşmesinden kaynaklanmış olabilir. XRD desenlerinden elde edilen bu sonuç N_2

Tablo 1. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel özellikleri (The physical properties of the prepared catalysts)

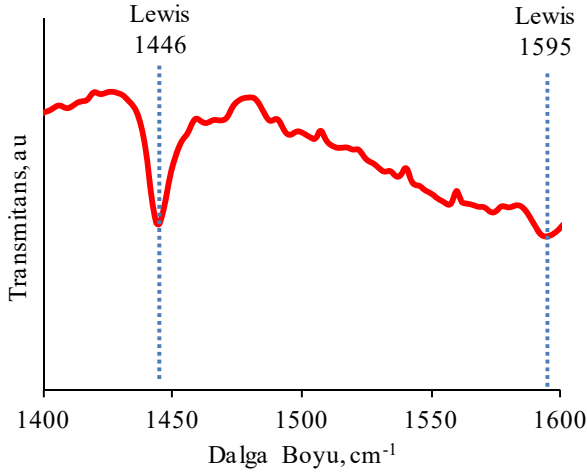
Numune	Sentez Yöntemi	İndirgeme Sıcaklığı, °C	Metal İçeriği, %	BET Yüzey Alanı, m^2/g	BJH Ads. Gözenek Çapı, nm	Gözenek Hacmi, cm^3/g
SGA	Sol-gel	-	-	185	11,3	0,50
8Ni@SGA-750	Sol-gel, emdirme	750	8 Ni	145	11,3	0,43
16Ni-SGA-750	Sol-gel, tek-kap	750	16 Ni	132	12,9	0,43
16Ni-SGA-550	Sol-gel, tek-kap	550	16 Ni	244	10,0	0,65



Şekil 1. Katkısız SGA, 8Ni@SGA-750, 16Ni-SGA-550 ve 16Ni-SGA-750 katalizörlerinin a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve b) gözenek çapları

(a) N_2 adsorption/desorption isotherms and b) pore size of pure SGA, 8Ni@SGA-750, 16Ni-SGA-550 and 16Ni-SGA-750 catalysts)

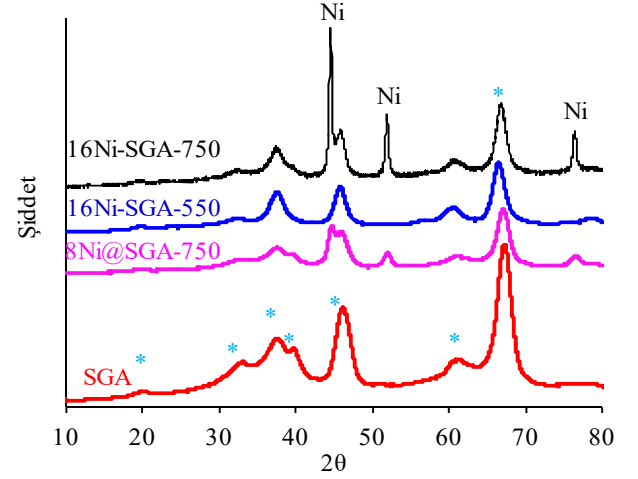
adsorpsiyon/desorpsiyon analizleriyle de uyumludur. Fidalgo vd. [43] ticari aktif karbon destekli Ni katalizörlerinin aktivitesini metanın kuru reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. İndirgeme sıcaklığının artışıyla nikel partiküllerinin sinterleştiğini belirlemişlerdir. 16Ni-SGA-750 katalizörünün BET yüzey alanının, 16Ni-SGA-550 katalizörünün BET yüzey alanından daha düşük olması, yüksek indirgeme sıcaklığının katalizör yapısındaki nikel partiküllerini birleştirmesiyle, katalizörün gözeneklerini kapatmasından kaynaklandığının bir göstergesidir.



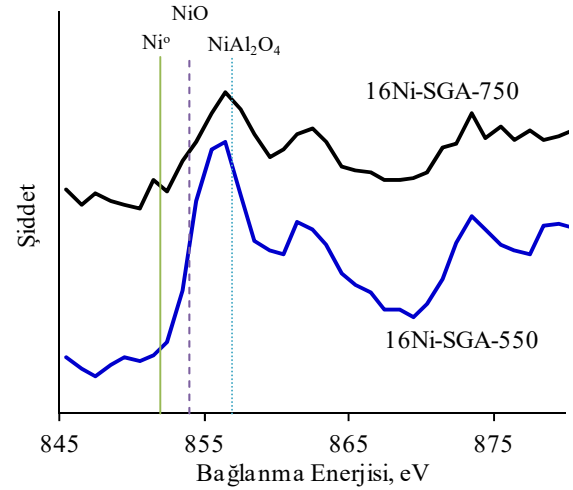
Şekil 2. Piridin adsorplanmış SGA numunesinin FTIR_DRIFT sonuçları (FTIR_DRIFT analysis of pyridine adsorbed SGA material)

Şekil 3'te de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda indirgenmiş olan 8Ni@SGA-750 ve 16Ni-SGA-750 katalizörlerinin XRD desenlerinde elementel nikelin 2θ:44,6°'deki ana pikin alüminaya ait karakteristik pik ile (2θ:45,9°) çakıştığı görülmektedir. Bu nedenle 16Ni-SGA-750 ve 8Ni@SGA katalizörlerinin yapısındaki Ni metalinin kristal boyutu, katalizörün XRD deseninde bulunan 2θ:51,9°'deki nikelin ait karakteristik pik kullanılarak belirlenmiştir. 16Ni-SGA-750 ve 8Ni@SGA-750 katalizörlerinin yapılarına yüklenen metalin Scherrer yasası ile belirlenen kristal boyutları sırasıyla 18,2 nm ve 8,9 nm olarak belirlenmiştir. 16Ni-SGA-550 katalizörünün XRD deseninde elementel nikelin ait karakteristik piklerin (2θ:44,6°, 52,1° ve 76,6°) gözlenememesi nedeniyle Ni metalinin kristal boyutu hesaplanamamıştır. Farklı sıcaklıklarda indirgenmiş olan katalizörlerin yapısında bulunan nikelin doğasını anlayabilmek amacıyla XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 16Ni-SGA-550 ve 16Ni-SGA-750 katalizörlerinin geniş spektrum aralığında O 1s, C 1s ve Ni 2p bölgeleri için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler standart bağlanma enerjisi 284,5 eV olan C 1s verisine göre düzeltilmiştir. Literatürde nikel ve alüminanın farklı birleşikler oluşturduğu belirtilmektedir [44, 45]. Şekil 4'te de görüldüğü gibi 550°C'de indirgenmiş olan 16Ni-SGA-550 katalizöründe nikelin daha çok NiAl₂O₄ bileşiminde olduğu görülmektedir.

İndirgenme sıcaklığı arttıkça, nikelin metalik nikel formuna (Ni⁰) doğru kaydığı görülebilmektedir. Literatürde metalik nikelin daha aktif olduğu belirtilmektedir [45, 46]. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-750 katalizörünün daha yüksek aktivite göstermesi beklenmektedir. Bu sonuçlar aktivite sonuçları bölümünde daha detaylı tartışılacaktır.



Şekil 3. Katkısız SGA, 8Ni@SGA-750, 16Ni-SGA-550 ve 16Ni-SGA-750 katalizörlerinin XRD desenleri (*:γ-Al₂O₃) (XRD patterns of neat SGA, 8Ni@SGA-750, 16Ni-SGA-550 and 16Ni-SGA-750 catalysts (*:γ-Al₂O₃))

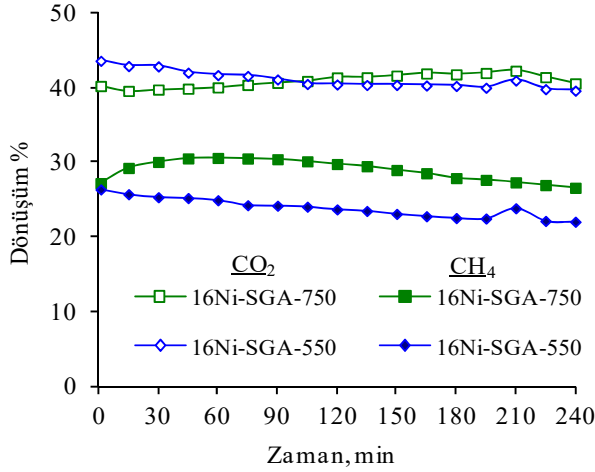


Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda indirgenmiş olan 16Ni-SGA-550 ve 16Ni-SGA-750 katalizörlerinin XPS analizleri (XPS analysis of 16Ni-SGA-550 and 16Ni-SGA-750 reduced at different temperatures)

3.2. Aktivite Test Sonuçları (Results of Activity Tests)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonları 600°C ve/veya 750°C'de 36000 ml/(g_{cat}.h) akış hızında yürütülmüştür. Farklı indirgenme sıcaklıklarında hazırlanan, mezogözenekli alümina destekli 16Ni-SGA-550 ve 16Ni-SGA-750 katalizörleri ile 600°C'de yürütülen metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen metan ve

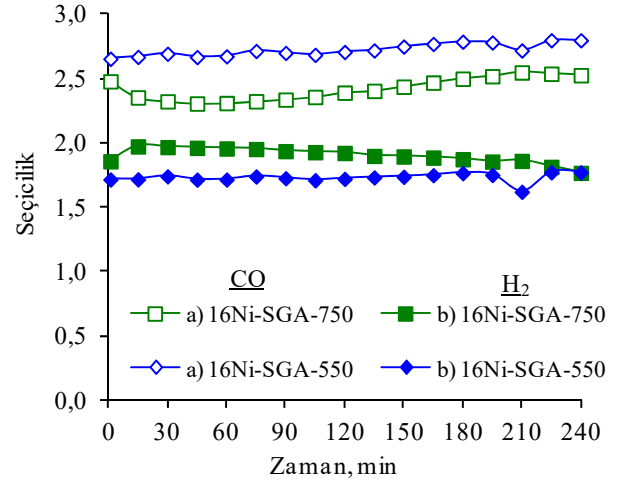
karbondioksit dönüşümleri Şekil 5'te verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, her iki katalizörde de CO₂ dönüşümü CH₄ dönüşümüne göre daha yüksektir. Daha yüksek CO₂ dönüşümü metanın kuru reformlanma reaksiyonuyla beraber ters su gazı (RWGS) reaksiyonunun da gerçekleştiğinin bir göstergesidir. İndirgenme sıcaklığı arttıkça CH₄ dönüşümü artarken CO₂ dönüşümünün sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 5). Bu sonuç indirgenme sıcaklığının artmasıyla katalizör yapısındaki indirgenmiş olan nikel miktarının artmasından kaynaklanabilmektedir. Bu sonuç Nagaoka vd [47] 'in çalışmalarıyla da uyumludur. Bu çalışmada metanın kuru reformlanma reaksiyonunda Co/TiO₂ katalizörünün aktivitesini incelenmiş olup indirgenme sıcaklığının katalizörün kararlılığını etkilediği belirlenmiştir. 850°C'nin altında indirgenmiş olan Co/TiO₂ katalizörünün reaksiyon süresince aktivitesini kaybettiği gözlemlenirken, 850°C'nin üstünde indirgenmiş olan katalizörün 24 saatlik reaksiyon süresince kararlı aktivite gösterdiği belirlenmiştir. XPS analiz sonuçlarının yüksek sıcaklıklarda indirgenmiş olan katalizörün yapısında daha fazla oranda Ni⁰ olduğunu göstermesi bu sonucu desteklemektedir. Katalizör yapısında daha yüksek miktarda olan Ni⁰, katalizörün aktivitesini arttırmaktadır. 16Ni-SGA katalizörleriyle elde edilen H₂ ve CO seçicilikleri Şekil 6'da verilmiştir. İndirgeme sıcaklığının artmasıyla H₂ seçiciliği artarken CO seçiciliğinin düştüğü belirlenmiştir. Seçicilik değerlerindeki bu değişim indirgeme sıcaklığının artmasıyla RWGS reaksiyonunun önüne geçilebildiğinin bir göstergesi olabilir.



Şekil 5. 550°C ve 750°C'de indirgenmiş 16Ni-SGA katalizöründe a) CO₂ ve b) CH₄ dönüşümleri (Reaksiyon şartları: 600°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1) (Fractional conversions of a) CO₂ and b) CH₄ over 16Ni-SGA catalyst reduced at 550°C and 750°C (Reaction conditions: 600°C; 0.1 g catalyst; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1))

Reaksiyon sıcaklığının mezogözenekli alümina destekli katalizörün aktivitesine etkisi 750°C'de indirgenmiş olan ve daha düşük oranda nikel içeren, emdirme yöntemiyle hazırlanan 8Ni@SGA-750 katalizörü kullanılarak incelenmiştir. Bu katalizör ile yürütülen aktivite testleri 600°C ve 750°C'de gerçekleştirilmiştir. Bu katalitik deneyler sonucunda belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümleri

Şekil 7' de verilmiştir. Hem 600°C'de hem de 750°C'de yürütülen aktivite deneylerinde 8Ni@SGA-750 katalizörü kararlı bir aktivite göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta yürütülen katalitik aktivite deneylerinde, termodinamik olarak beklenildiği gibi, daha yüksek metan ve karbondioksit dönüşümü elde edilmiştir. 600°C'de yürütülen aktivite deneylerinde CH₄/CO₂ molar oranı 0,72 iken 750°C'de bu oranın 0,89 olduğu belirlenmiştir. CO₂ dönüşümünün CH₄ dönüşümünden daha yüksek olması RWGS reaksiyonunun metanın kuru reformlanma reaksiyonuyla beraber etkin olduğunu göstermektedir. Reaksiyon sıcaklığındaki artışla birlikte CH₄/CO₂ oranındaki artış, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla RWGS reaksiyonunun azaltılabildiğini göstermektedir. Reaksiyon sıcaklığının H₂ ve CO seçicilik değerlerine etkisi Şekil 8'de verilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte hidrojen seçiciliğinde bir artış gözlemlenirken, CO seçiciliğinin düşmesi de RWGS reaksiyonunun etkisinin azaldığını doğrulamaktadır.

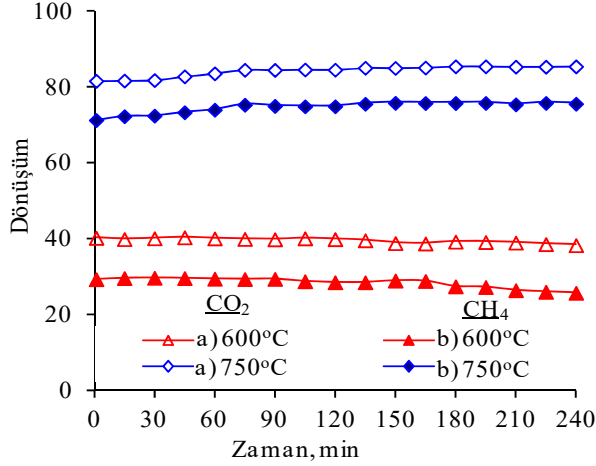


Şekil 6. 550°C ve 750°C'de indirgenmiş 16Ni-SGA katalizöründe a) CO ve b) H₂ seçicilikleri (Reaksiyon şartları 600°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1) (a) CO and (b) H₂ selectivities with respect to converted CH₄ over 16Ni-SGA catalysts reduced at 750°C and 550°C (Reaction Conditions: 600°C, 0.1 g catalyst, CH₄/CO₂/Ar=1/1/1))

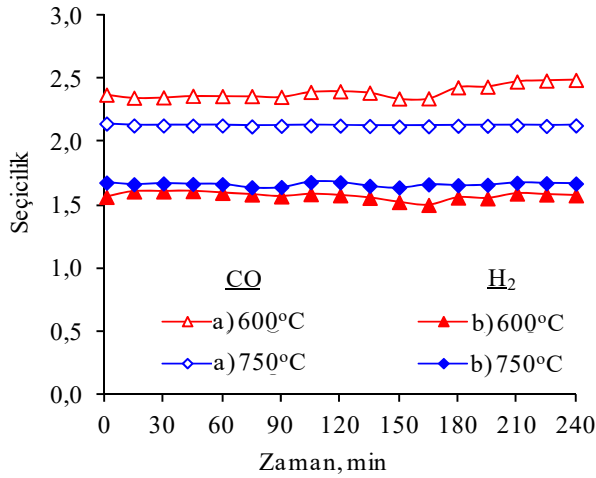
3.3. Karbon Oluşumu (Coke Formation)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu paralelinde metanın parçalanması (CH₄ → C + 2H₂) ve Boudouard (2CO → C + CO₂) yan reaksiyonları oluşabilmektedir. Bu yan reaksiyonlar sonucunda oluşan karbon, katalizör yüzeyinde birikebilmekte ve aktivitesinin düşmesine neden olabilmektedir. Reaksiyon sonrasında katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek amacıyla reaksiyonda 4 saat süresince denenen katalizörlerin hava ortamında oda sıcaklığından 900°C' a kadar 10°C/dakikalık sıcaklık artışıyla termogravimetrik (TGA) analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İndirgeme sıcaklığının karbon oluşumuna etkisini inceleyebilmek amacıyla 600°C' de 4 saat süreyle katalitik aktiviteleri denenen 750°C ve 550°C' de indirgenmiş 16Ni-SGA katalizörünün TGA analiz sonuçları Şekil 9a'da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi 750°C

sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-750 katalizörünün üzerinde biriken karbon miktarı (%59), 550°C'de indirgenmiş olan 16Ni-SGA-550 katalizörüne (%3) göre daha yüksektir.



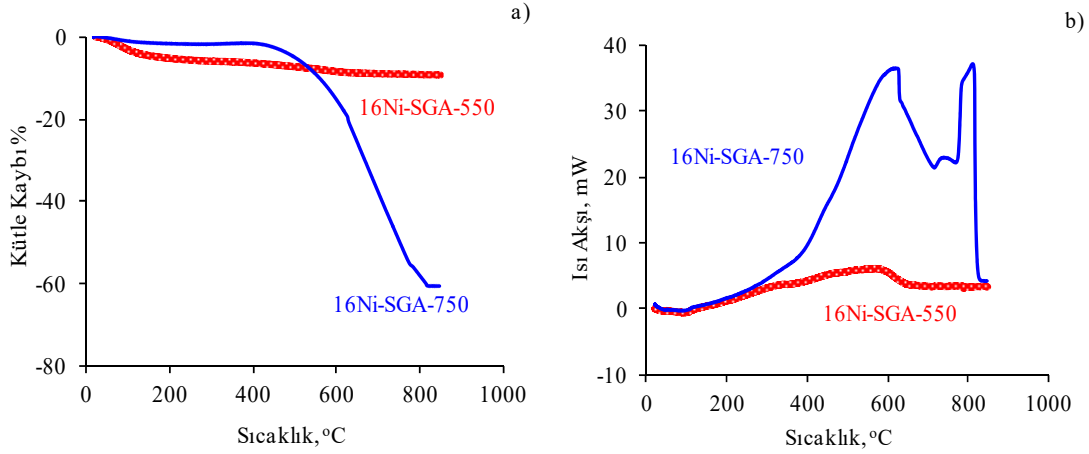
Şekil 7. 600°C ve 750°C reaksiyon sıcaklıklarında 8Ni@SGA katalizörü ile elde edilen a) CO₂ ve b) CH₄ dönüşümleri (Fractional conversions of a) CO₂ and b) CH₄ over 8Ni@SGA-750 catalysts at different reaction temperatures of 600°C and 750°C)



Şekil 8. 600°C ve 750°C reaksiyon sıcaklıklarında 8Ni@SGA katalizörü ile elde edilen a) CO and b) H₂ seçicilikleri (a) CO and b) H₂ selectivities with respect to converted CH₄ over 8Ni@SGA-750 catalysts at different reaction temperatures of 600°C and 750°C)

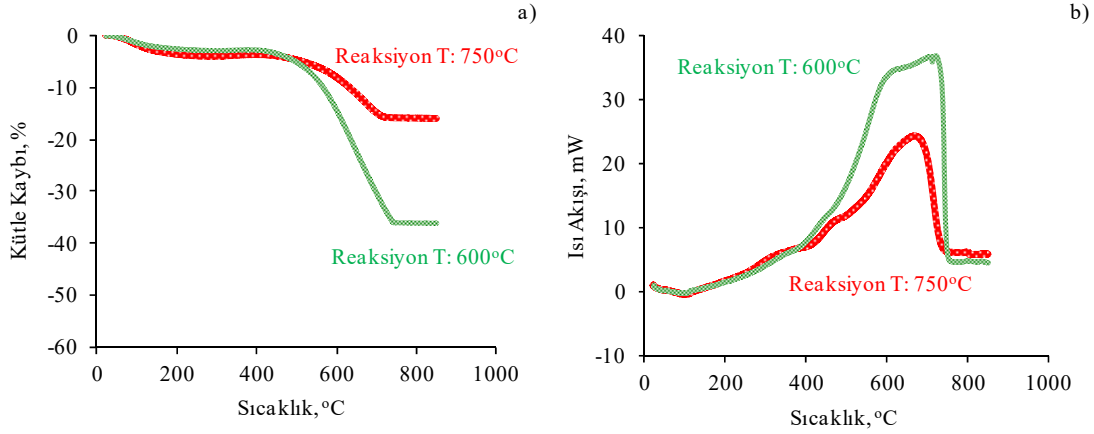
Katalitik aktivite deneyi esnasında 16Ni-SGA-750 katalizörünün, 16Ni-SGA-550 katalizöründen daha yüksek aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Şekil 5). Yüksek sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-750 ve düşük sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-550 katalizörlerinin XRD desenleri daha önce verilmiştir (Şekil 3). Şekil 3' te görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda indirgenmiş olan 16Ni-SGA-750 katalizöründe elementel nikel ait karakteristik pikler gözlenirken, 16Ni-SGA-550 katalizöründe elementel nikel ait karakteristik pikler gözlenmemiştir. Bu da

indirgeme sıcaklığının artışıyla nikel metallere bir araya gelerek sinterleşmesinden kaynaklanmaktadır. Sinterleşen bu nikel katalizörün metan dönüşümünü artırırken daha yüksek karbon birikimine yol açmaktadır. Metan dönüşümündeki ve karbon miktarındaki bu artış metanın parçalanma reaksiyonuyla açıklanabilir. Lucrédio vd. [48] de Mg-Al hidrotalsit destekli nikel katalizörlerinin metanın kuru reformlanma reaksiyonuna gösterdikleri performanslarını inceledikleri çalışmada Rh ve La ilavesinin indirgenbilir nikel partiküllerinin miktarını artırdığı ve daha yüksek karbon birikimine yol açtığını belirlemişlerdir. Katalizörlerin DT analizlerinde 400°C'nin üzerinde 16Ni-SGA-550 katalizöründe bir oksidasyon piki gözlenirken, 16Ni-SGA-750 katalizöründe iki oksidasyon piki görülmektedir (Şekil 9b). İki ayrı ekzotermik pik, iki farklı karbon oluşumunun göstergesidir. Amorf karbonların oksidasyonu 650°C'in altında gerçekleşirken, daha kararlı kristal yapıdaki grafit karbonun oksidasyonu 700°C'in üzerinde gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonrasında katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek amacıyla reaksiyonda 4 saat süresince denenen katalizörlerin termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları farklı reaksiyon sıcaklıklarında (600°C ve 750°C) yürütülen aktivite deneyleri sonrası 8Ni@SGA katalizörü için de gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıkta yürütülen aktivite testlerinde katalizör yüzeyinde daha düşük karbon birikimini olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç yüksek sıcaklıklarda oluşan kokun CO₂ ve/veya H₂O ile buharlaşması şeklinde açıklanabilir. Şekil 9a ve Şekil 10a karşılaştırıldığında, 600°C'de yürütülen aktivite testlerinde daha yüksek oranda nikel içeren 16Ni-SGA-750 katalizörü yüzeyinde biriken karbon miktarının (%59), aynı sıcaklıkta aktivite testi gerçekleştirilen 8Ni@SGA-750 katalizörüne göre daha yüksek miktarda karbon birikiminin olduğu görülmektedir. Nikel miktarındaki artış ile karbon birikimindeki bu artış, yüksek oranda nikel içeren katalizörlerin yapısındaki nikelin kristal boyutunun düşük oranda nikel içeren katalizörlerden daha büyük kristal boyutuna sahip olmasından kaynaklanabilmektedir. 16Ni-SGA-750 ve 8Ni@SGA-750 katalizörlerinin XRD desenlerinde 16Ni-SGA-750 katalizörünün daha büyük kristal boyutlarında nikel partiküllerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3). 16Ni-SGA-750 ve 8Ni@SGA-750 katalizörlerinin yapılarında bulunan nikelin kristal boyutlarının sırasıyla 18,2 nm ve 8,9 nm olarak belirlendiği daha önceki bölümde belirtilmiştir. 8Ni@SGA-750 katalizörünün 600°C'de yürütülen aktivite testi sonrası yapılan DTA analizlerinde 400°C'nin üzerinde katalizörde daha geniş ve yüksek iki oksidasyon piki gözlenirken, 750°C'de yürütülen aktivite testi sonrasında daha düşük bir oksidasyon piki gözlenmektedir (Şekil 10b). 750°C'de özellikle amorf yapıdaki kokun azalması gazlaştırma reaksiyonunun önem kazandığının bir göstergesidir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA analizi sonuçlarını, katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD desenleri de doğrulamaktadır. 750°C'de indirgenmiş olan 16Ni-SGA-750 katalizörünün XRD deseninden 2θ: 26° gözüken pik elementel karbona ait karakteristik piktir (Şekil 11) [49, 50]. Yüksek sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-750 katalizöründe karbona ait olan bu pik gözlemlenirken, daha düşük sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-550 katalizöründe bu pik gözlemlenmemiştir (Şekil 11).

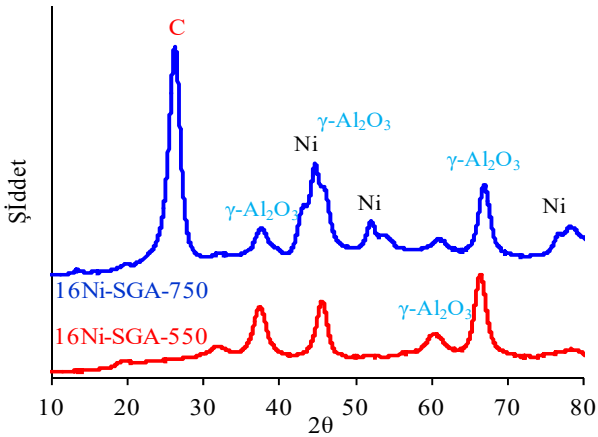


Şekil 9. 550°C ve 750°C farklı sıcaklıklarda indirgenmiş olan 16Ni-SGA katalizörlerinin 600°C' de 4 saat süreli katalitik aktivite deneyleri sonrası a) TGA b) DTA analizleri

(a) TGA b) DTA analysis of used 16Ni-SGA catalyst reduced at 550°C and 750°C after 4 h of reaction tests at 600°C

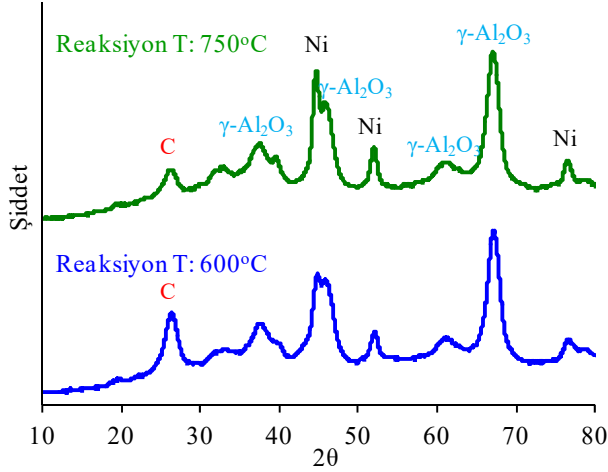


Şekil 10. 600°C ve 750°C'de 4 saat katalitik aktivite deneyi gerçekleştirilen 8Ni@SGA-750 katalizörünün a) TG b) DT analizleri (a) TG b) DT analysis of used 8Ni@SGA-750 catalysts after 4 h reaction activity tests at 600°C and 750°C



Şekil 11. 550°C ve 750°C'de indirgenmiş olan 16Ni-SGA katalizörünün 600°C'de 4 saatlik reaksiyon testi sonrası XRD desenleri (XRD patterns of used 16Ni-SGA catalysts reduced at 550°C and 750°C after 4 h reaction test at 600°C)

Nikel kristallerin, kristal boyutunun büyük olması, karbon birikimini de arttırmaktadır. Reaksiyon sonrası XRD desenleri incelendiğinde, yüksek sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-750 katalizörünün nikel kristal boyutunun daha düşük sıcaklıkta indirgenmiş olan 16Ni-SGA-550 katalizörlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. 16Ni-SGA-550 katalizörünün reaksiyon sonrası TGA analizinde de çok düşük miktarda karbon oluştuğu belirtilmiştir (Şekil 9a). Farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivite testleri yürütülen 8Ni@SGA katalizörünün XRD desenleri de TGA analizleriyle uyumaktadır. TGA analizinde daha yüksek karbon oluşumu elde edilen ve 600°C'de aktivitesi test edilmiş olan 8Ni@SGA katalizörünün XRD deseninde 2θ: 26° gözükürken karbon pikinin, 750°C'de aktivitesi test edilmiş olan 8Ni@SGA katalizörüne göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 12). XRD desenlerinde görülen elementel karbona ait pikin şiddetinin daha düşük olması TGA analiziyle uyumlu olarak yüksek sıcaklıkta daha az karbon birikiminin olduğunu göstermektedir.



Şekil 12. 600°C ve 750°C'de 4 saat reaksiyon testi sonrası 8Ni@SGA katalizörünün XRD desenleri (XRD patterns of used 8Ni@SGA catalysts after 4 h reaction test at 600°C and 750°C)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Sonuçlar, indirgenme sıcaklığının mezogözenekli alümina yapısındaki nikelin kristal boyutunu önemli derecede etkilediğini göstermektedir. NiO daha düşük sıcaklıklarda indirgenebilirken alümina destekli nikel katalizörlerinde destek ile metal arasındaki etkileşim nedeniyle indirgeme işlemi güçleşmektedir. Yüksek kristal boyutuna sahip olan katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite gösterirken, metal partiküllerinin birleşmesi karbon oluşumunu arttırmaktadır. Reaksiyon sıcaklığındaki artış RWGS reaksiyonunu engelleyerek CO/H₂ oranını bire yaklaştırmaktadır. Reaksiyon sıcaklığındaki artış katalizör yüzeyinde biriken karbon miktarının düşmesine yol açmaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmaya yaptıkları destekten dolayı TÜBİTAK'a (Proje No: 111M449) teşekkür edilir.

KAYNAKLAR (References)

1. Elcık H., Çakmakçı M., Microalgae production and biofuel from microalgae, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (3), 795-820, 2017.
2. Sibisi N.T., Green J.M., A floating dome biogas digester: perceptions of energising a rural school in maphetheni, Kwazulu-Natal, *Journal of Energy in Southern Africa*, 16 (3), 45-52, 2005.
3. Yılmaz İ.T., Gümüş M., A research on biogas-diesel dual fuel diesel engine, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (3), 919-927, 2017.
4. Lapp H.M., Schulte D.D., Sparling, A.B., Buchanan, L.C., Methane production from animal wastes. I. Fundamental considerations, *Canadian Agricultural Engineering*, 17 (2), 97-102, 1975.

5. Luyben W.L., Control of parallel dry methane and steam methane reforming processes for Fischer-Tropsch syngas, *Journal of Process Control*, 39, 77-87, 2016.
6. Zonetti P.C., Gaspar A.B., Mendes F.M.T., Sobrinho E.V., Sousa-Aguiar E.F., Appel L.G., Fischer-Tropsch synthesis and the generation of DME in situ, *Fuel Processing Technology*, 91, 469-475, 2010.
7. Usman M., Wan Daud W.M.A., Abbas H.F., Dry reforming of methane: influence of process parameters-a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 710-744, 2015.
8. Ancona M. A., Antonioni G., Branchini L., De Pascale A., Melino F., Orlandini V., Antonucci V., Ferraro M., Renewable energy storage system based on a Power-to-Gas conversion process, *Energy Procedia* 101, 854-861, 2016.
9. Meric G.G., Arbag H., Degirmenci L., Coke minimization via sic formation in dry reforming of methane conducted in the presence of ni-based core shell microsphere catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (26), 16579-16588, 2017.
10. Jafarbegloo M., Tarlani A., Mesbah A.W., Sahebdehfar S., Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane and its practical relevance, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 2445-2451, 2015.
11. Alipour Z., Rezaei M., Meshkani F., Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2858-2863, 2014.
12. Yu M., Zhu Y.A., Lu Y., Tong G., Zhu K., Zhou X., The promoting role of Ag in Ni-CeO₂ catalyzed CH₄-CO₂ dry reforming reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 43-56, 2015.
13. Arora S., Prasad R., An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts, *RSC Advances*, 6, 108668-108688, 2016.
14. Djinovic P., Batista J., Pintar A., Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: methane reforming with CO₂ using a novel and thermally stable Rh-CeO₂ catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 2699-2707, 2012.
15. Hou Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T., Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 555-561, 2006.
16. Coelho D.C., Oliveira A.C., Filho J.M., Oliveira A.C., Lucedio A.F., Assaf E.M., Rodríguez-Castellón E., Effect of the active metal on the catalytic activity of the titanate nanotubes for dry reforming of methane, *Chemical Engineering Journal*, 290, 438-453, 2016.
17. Wolfbeisser A., Sophiphun O., Bernardi J., Wittayakun J., Föttinger K., Rupprechter G., Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts, *Catalysis Today*, 277 (2), 234-245, 2016.
18. Alotaibi R., Alenazey F., Alotaibi F., Wei N., Al-Fatesh A., Fakeeha A., Ni catalysts with different promoters

- supported on zeolite for dry reforming of methane, *Applied Petrochemical Research*, 5(4), 329–337, 2015.
19. Arbag H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G., Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 6, 2296-2304, 2010.
 20. Kim W.Y., Lee Y.H., Park H. Choi Y.H., Lee M.H., Lee J.S., Coke tolerance of Ni/Al₂O₃ nanosheet catalyst for dry reforming of methane, *Catalysis Science & Technology*, 6, 2060-2064, 2016.
 21. Yasyerli S., Filizgok S., Arbag H., Yasyerli N., Dogu G., Ru Incorporated Ni-MCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: effects of Mg addition, feed composition and temperature, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 4863-4874, 2011.
 22. Zhang X., Yang C., Zhang Y., Xu Y., Shang S., Yin Y., Ni-Co catalyst derived from layered double hydroxides for dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 16115-16126, 2015.
 23. Ozkara-Aydinoglu S., Aksoylu E., Carbon dioxide reforming of methane over Co- X/ZrO₂ catalysts (X=La, Ce, Mn, Mg, K), *Catalysis Communications*, 11, 1165-1170, 2010.
 24. Masiran N., Vo D.N., Salam Md.A., Abdullah B., Improvement on coke formation of CaO-Ni/Al₂O₃ catalysts in ethylene production via dehydration of ethanol, *In Procedia Engineering*, 148, 1289-1294, 2016.
 25. Ghods B., Meshkani F., Rezaei M., Effects of alkaline earth promoters on the catalytic performance of the nickel catalysts supported on high surface area mesoporous magnesium silicate in dry reforming reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (48), 22913-22921, 2016.
 26. Estephane J., Ayoub M., Safieh K., Kaydouh M., Casale S., Zakhem H.E., CO₂ reforming of CH₄ over highly active and stable γ RhNix/NaY catalysts, *In Comptes Rendus Chimie*, 18 (3), 277-282, 2015.
 27. Tankov I., Arishtirova K., Bueno J.M.C., Damyanova S., Surface and structural features of Pt/PrO₂-Al₂O₃ catalysts for dry methane reforming, *Applied Catalysis A: General*, 474, 135–148, 2014.
 28. Nair M.M., Kaliaguine S., Structured catalysts for dry reforming of methane, *New Journal of Chemistry*, 40, 4049-4060, 2016.
 29. Sokolov S., Kondrotenko V.E., Pohl M., Barkschat A., Rodemerck U., Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalyst, *Applied Catalysis B*, 113-114, 19-30, 2012.
 30. Liu D., Lau R., Borgna B., Yang Y., Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 358 110-118, 2009.
 31. Arbag H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G., Dogu T., Črnivec I.G.O., Pintar A., Coke Minimization during conversion of biogas to syngas by bimetallic tungsten–nickel incorporated mesoporous alumina synthesized by the one-pot route, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 2290–2301, 2015.
 32. Arbag H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu T., Dogu G., Coke minimization in dry reforming of methane by ni based mesoporous alumina catalysts synthesized following different routes: effects of W and Mg, *Topics in Catalysis*, 56, 1695-1707, 2013.
 33. Fakeeha A.H., Khan W.U., Al-Fatesh A.S., Abasaed A.E., Stabilities of zeolite-supported Ni catalysts for dry reforming of methane, *Chinese Journal of Catalysis*, 34, 764–768, 2013.
 34. Tsygano A., Inaba M., Tsunoda T., Uchida K., Rational design of Mg–Al mixed oxide-supported bimetallic catalysts for dry reforming of methane, *Applied Catalysis A*, 292, 328-343, 2005.
 35. Arbag H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G., Dogu T., Effects of reduction temperature on activity and coke resistance of mesoporous alumina supported Ni catalysts for dry reforming of methane, *5th National Catalysis Conference, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 23-26 Nisan 2014.*
 36. Arbag H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G., Dogu T., Effect of reaction temperature on coke formation in dry reforming of methane, *6th National Catalysis Conference, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa, Türkiye, 27-30 Nisan 2016.*
 37. Taşdemir H.M., Yaşyerli N., The investigation of urea decomposition over Ag/Alumina catalysts, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (3), 523-532, 2013.
 38. Arslan A., Gunduz S., Dogu T., Steam reforming of ethanol with zirconia incorporated mesoporous silicate supported catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 18264-18272, 2014.
 39. Karaman B.P., Cakiryilmaz N., Arbag H., Oktar N., Dogu G., Dogu T., Performance comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (42), 26257-26269, 2017.
 40. Yaşyerli S., Aktaş Ö., MCF supported V-MO-NB catalysts prepared by direct hydrothermal synthesis and impregnation methods for oxidative dehydrogenation of propane, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 27 (1), 49-58, 2012.
 41. Yuan Q., Yin A., Luo C., Sun L., Zhang Y., Duan W., Liu H., Yan C., Facile synthesis for ordered mesoporous γ -aluminas with high thermal stability, *Journal of American Chemical Society*, 130, 3465-3472, 2008.
 42. Niesz K., Yang P., Somorjai G.A., Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina, *Chem. Commun.*, 15, 1986-87, 2005.
 43. Fidalgo B., Zubizarreta L., Bermúdez J.M., Arenillas A., Menéndez J.A., Synthesis of carbon-supported nickel catalysts for the dry reforming of CH₄, *Fuel Processing Technology*, 91, 765–769, 2010.
 44. Kim P., Kim Y., Kim H., Song I.K., Yi J., Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane

- into synthesis gas, *Applied Catalysis A: General*, 272, 157–166, 2004.
45. Hou Z., Yokota O., Tanaka T., Yashima T., Characterization of Ca-promoted Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for ch₄ reforming with CO₂, *Applied Catalysis A: General*, 253, 381–387, 2003.
 46. Loviat F., Czekaj I., Wambach J., Wokaun A., Nickel deposition on γ -al₂o₃ model catalysts: an experimental and theoretical investigation, *Surface Science*, 603, 2210–2217, 2009.
 47. Nagaoka K., Takanahe K., Aika K., Influence of the reduction temperature on catalytic activity of Co/TiO₂ (anatase-type) for high pressure dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 255, 13–21, 2003.
 48. Lucrédio A.F., Assaf J.M., Assaf E.M., Reforming of a model sulfur-free biogas on Ni catalysts supported on Mg(Al)O derived from hydrotalcite precursors: effect of La and Rh addition, *Biomass and Bioenergy*, 60, 8-17, 2014.
 49. Li W., Zhao Z., Jiao Y., Dry reforming of methane towards CO-rich hydrogen production over robust supported Ni catalyst on hierarchically structured monoclinic zirconia nanosheets, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (40), 17907-17921, 2016.
 50. Cai W., Ye L., Zhang L., Ren Y., Yue B., Chen X., He H., Highly dispersed nickel-containing mesoporous silica with superior stability in carbon dioxide reforming of methane: the effect of anchoring, *Materials*, 7 (3), 2340–2355, 2014.

