

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.75>

Volume 5, Number 443 (2020), 14 – 20

UDK 542.973.7; 547.211;662.62/67

T.S. Baizhumanova^{1,2}, X. Zhang², D.Y. Murzin³, S.A. Tungatarova^{1,2}

¹D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

³Åbo Akademi University, Turku, Finland.

E-mail: baizhuma@mail.ru, 97535110@qq.com, dmurzin@abo.fi, tungatarova58@mail.ru

CATALYTIC CONVERSION OF BIOGAS INTO SYNTHESIS GAS ON Ni, Co AND Ni-Co CATALYSTS

Abstract. The world's oil reserves are shrinking every day due to continuous production and processing using the most modern technologies. Scientists around the world are looking for different types of raw materials and ways to use the vast resources of natural gas as a substitute for oil. In this regard, considerable attention is paid to natural and associated gas as an alternative source of raw materials for the petrochemical industry. In this paper, Ni, Co and Ni-Co catalysts carried to θ -Al₂O₃ prepared by the traditional method of air impregnation for moisture capacity are studied. The developed compositions of monometallic and bimetallic compositions of catalysts were studied by the XRD method. The efficiency of the dry methane reforming reaction was investigated in a stationary reactor under the optimal process conditions found experimentally: T = 700 and 900°C, GHSV = 6000 h⁻¹ and CH₄:CO₂: Ar = 1: 1: 1.

Key words: Dry reforming of methane, synthesis-gas, Ni, Co and Ni-Co catalyst, traditional method of air impregnation.

Introduction. After the industrial revolution, the widespread use of fossil fuels and the effects of greenhouse gases caused by massive CO₂ emissions gradually attracted the attention of people around the world. Reducing the impact of the greenhouse effect will be a very important issue. The greenhouse gases in the atmosphere are mainly composed of CO₂, CH₄, N₂O, CFCs and O₃. Two of the most important gases are CO₂ and CH₄. If we can effectively use these two gases, we can turn waste into treasure and realize the recycling of waste. The use of these two gases to synthesize H₂ and CO under the action of a catalyst is currently being studied by many researchers. At present, they are only in the laboratory research stage and have not achieved commercial research results. Mainly because the catalyst does not meet the standard, the activity and stability of the catalyst cannot meet the requirements of large-scale factory operation, and the cost is relatively high. A more important issue was how to use CO₂ efficiently and reduce greenhouse gas emissions. The process of methane reforming with carbon dioxide attracts a lot of attention due to its unique advantages. On the one hand, the process uses methane and carbon dioxide as reaction raw materials, which not only efficiently converts natural gas, but also effectively reduces carbon dioxide emissions. On the other hand, the methane reforming reaction can produce a volume ratio of H₂ to CO close to 1. The resulting synthesis gas can be used for the synthesis of dimethyl ether, oxygenates, Fischer-Tropsch synthesis, etc., and is of great importance for easing the chemical raw material and energy crisis, as well as for easing environmental problems [1-2]. There are two main types of methane reforming catalysts: catalysts based on noble metals and catalysts based on non-precious metals. Numerous catalysts based on noble metals such as Pt, Rh, Pd, Ir have been studied in works [3-8], which have high activity and good stability in the reforming reaction, but are expensive. Catalysts based on non-precious metals contain transition metals such as Ni, Cu, Fe, Co as main active components. Ni based catalysts have better productivity [9-12]. However, Ni-based catalysts deactivate faster and have low carbon accumulation compared to noble metal catalysts. Therefore, increasing the stability of non-precious

metal catalysts and effective inhibiting of carbon deposition have become the main focus of research on methane reforming catalysts using carbon dioxide. Currently, Ni and Co based catalysts [13-19] are the most widely studied among the various types of studied catalysts. Typically, La_2O_3 and CeO_2 are used as additives, and Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO and molecular sieves are used as carriers [20]. This paper describes research of the Ni- and Co-based catalysts for selective synthesis-gas production under the found optimal conditions of the methane reforming process with carbon dioxide.

Experimental

Catalyst preparation

The catalysts were prepared by the traditional method of air impregnation on moisture capacity. First, the aluminum oxide was dried at 110°C . Then the moisture content of carrier was determined. Titrated solutions of Ni and Co with a concentration of 0.15 g/ml of nitrate salts of $\text{Ni}(\text{NO}_3)\times 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)\times 6\text{H}_2\text{O}$ were prepared. A certain amount of a titrated solution of Ni, Co or a mixture thereof is introduced into a porcelain cup, depending on the percentage of metals in the catalysts. Then a certain amount of distilled water is added, the whole mixture is well mixed and the dried carrier is poured into the solution. The resulting catalyst was stirred in air and dried at 250°C for 1 h, then calcined at 500°C for 2 h. The following catalysts were prepared: 10%Ni/ θ - Al_2O_3 , 9%Ni-1%Co/ θ - Al_2O_3 , 7%Ni-3%Co/ θ - Al_2O_3 , 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3 , 3%Ni-7%Co/ θ - Al_2O_3 , 1%Ni-9%Co/ θ - Al_2O_3 , 10% Co/ θ - Al_2O_3 .

Characterization techniques.

Analysis of the initial mixture and the reaction products was performed using "Chromos GC-1000" (Russia) chromatograph, which was equipped with packed and capillary columns. The packed column is used for the analysis of H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3 - C_4 hydrocarbons, CO and CO_2 .

The crystallinity of catalysts before and after reaction was measured by X-ray powder diffraction (XRD). The XRD was measured with PANalytical Empyrean diffractometer in Bragg-Brentano mode. Physico-chemical research was carried out at Institute of Biomedicine and Wihuri Physical Laboratory (Turku, Finland).

Catalyst activity.

The catalysts were tested in a fixed-bed quartz reactor with a diameter of 10 mm and a length of 40 cm at atmospheric pressure. The catalyst (2 ml) was placed between quartz granules in a tube reactor.

Results and discussion. Figure 1 shows the study of the effect of reaction temperature on the activity of 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3 catalyst during the carbon dioxide conversion of methane into synthesis gas at $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 1:1$ and $\text{GHSV} = 6000 \text{ h}^{-1}$. It was found that the conversion increase from 500°C . The conversion of CH_4 and CO_2 were about 100% at 900°C .

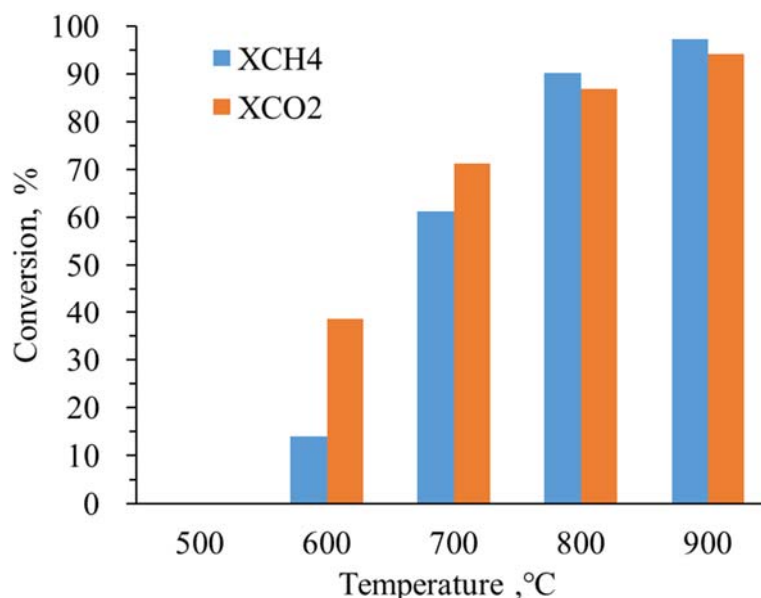


Figure 1 - Effect of the temperature on conversion of methane and CO_2 at $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 1:1:1$ and $\text{GHSV} = 6000 \text{ h}^{-1}$ on the 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3 catalyst

Figure 2 shows that the CH₄ conversion increases from 36.2% to 97.3%. The CO₂ conversion decreases after reaching a CH₄:CO₂:Ar = 1: 1: 1 ratio. Thus, it is determined that only when the ratio of CH₄:CO₂=1:1, the conversion of the two gases reaches its maximum.

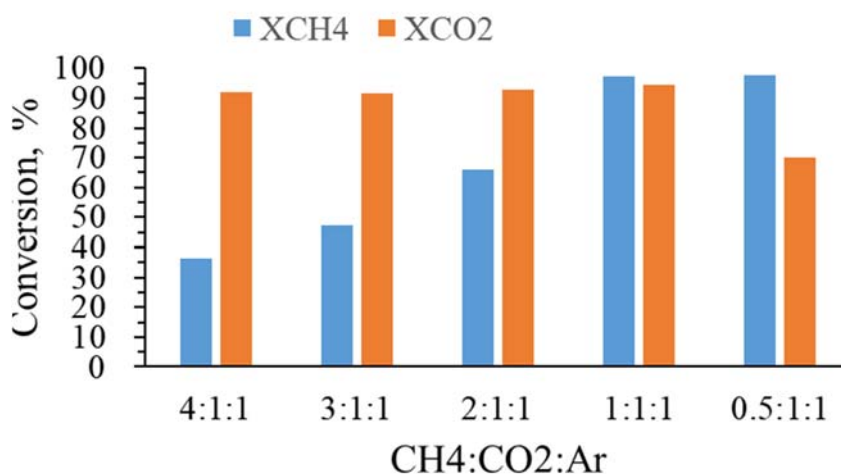


Figure 2 – Effect of the CH₄:CO₂:Ar ratio on conversion of methane and CO₂ at 900°C and GHSV = 6000 h⁻¹ on the 5%Ni-5%Co/θ-Al₂O₃ catalyst

The study of variation of reaction space velocity showed that the conversion of CH₄ and CO₂ increase at rise of space velocity. It reaches the maximum at 6000 h⁻¹ and then the conversion of CH₄ decreased from 97.3% to 93%, and CO₂ conversion decreased from 93% to 87%. Thus, it is determined that 6000 h⁻¹ is optimal space velocity for conversion of CH₄ and CO₂ into synthesis gas, Figure 3.

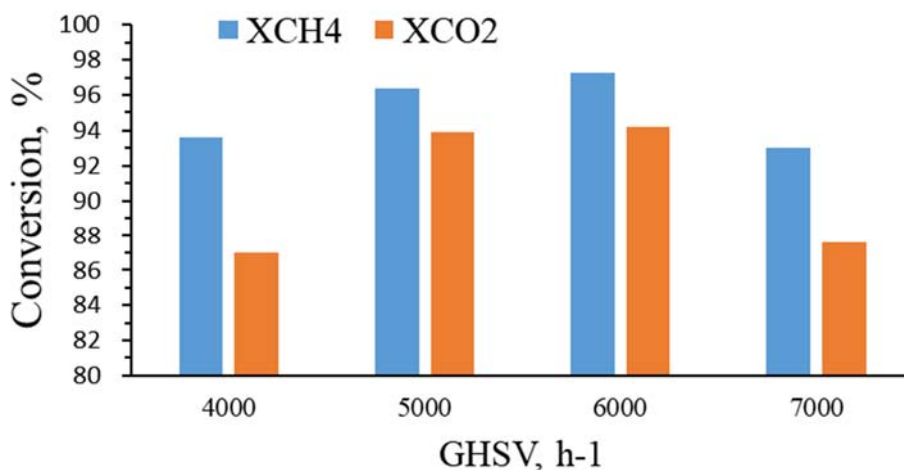


Figure 3 - Effect of the space velocity on conversion of methane and CO₂ at 900°C and CH₄:CO₂:Ar = 1:1:1 ratio on the 5%Ni-5%Co/θ-Al₂O₃ catalyst

Catalytic activity of the developed series of monometallic and bimetallic catalysts was investigated. It was found that the activity of investigated catalysts of the different compositions reached the highest value when the Ni:Co ratio (%) was 5:5. Figure 4 shows the data on activity of catalysts at a reduced temperature equal to 700°C, where it is shown that a decrease the temperature does not reduce the activity of the decomposed compounds in the reaction of the carbon dioxide conversion of methane to synthesis gas.

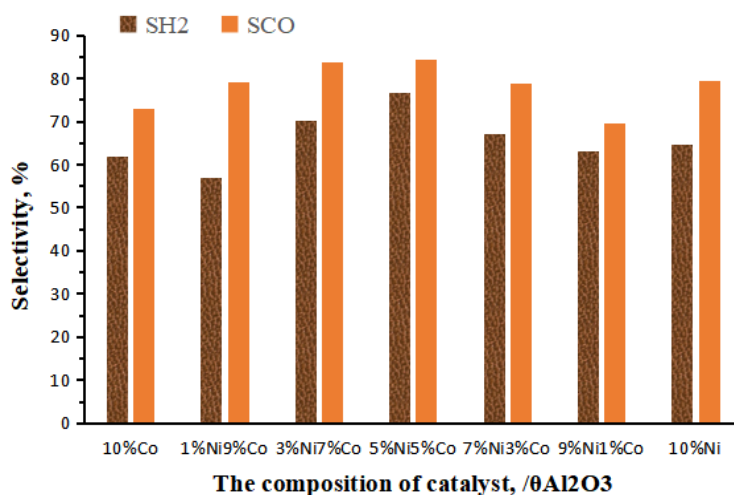


Figure 4 - Effect of the Ni and Co content in Ni-Co catalysts on θ -Al₂O₃ on the selectivity of H₂ and CO at 700°C, CH₄:CO₂:Ar = 1:1:1 ratio and GHSV = 6000h⁻¹

The XRD analysis of the developed catalyst compositions was performed. It was found that the size of catalyst particles varies with the composition of sample. It was determined that the minimum size of both fresh and spent samples was detected only on a bimetallic catalyst of the Ni:Co = 5:5 composition, which is assumed to be responsible for the activation of methane into synthesis gas, Figure 5. The obtained results are consistent with the catalytic activity of the developed catalysts in the reaction of carbon dioxide conversion of methane into synthesis gas. It was found that the bimetallic 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ catalyst is active and selective among the studied compositions.

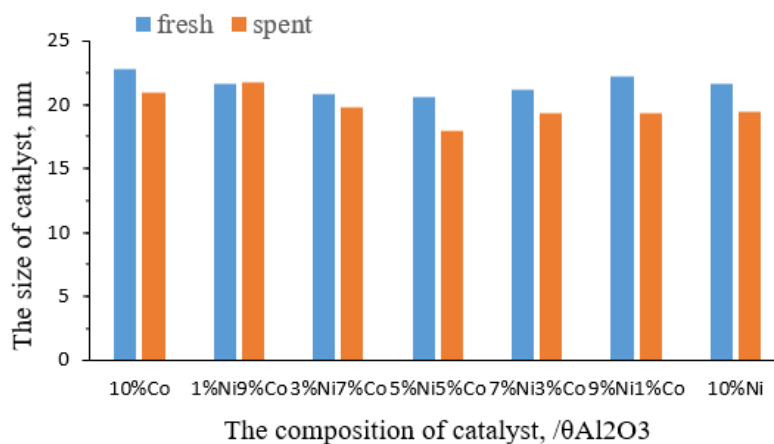


Figure 5 – Effect of the catalyst composition on catalyst particle sizes

Conclusion. Thus, the smallest particles of catalysts were detected on the developed 5%Ni-5%Co catalyst over θ -Al₂O₃ by XRD method. It is assumed that they are responsible for the activity of developed catalytic composition in the reaction of carbon dioxide conversion of methane into synthesis-gas. It was found that a bimetallic catalyst with an equal content of Ni and Co is the most optimal among the developed catalyst compositions for the conversion of methane to synthesis gas. The conversion of CH₄ and CO₂ was 97.3 and 94.2%, respectively. The optimal process conditions were: T = 700 and 900°C, GHSV = 6000 h⁻¹ and CH₄:CO₂:Ar = 1:1:1.

Acknowledgments

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (AP 08052090).

Т.С. Байжуманова^{1,2}, Х. Чжан², Д.Ю. Мурзин³, С.А. Тунгатарова^{1,2}

¹D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

³Abo Akademi University, Turku, Finland

Ni, Co және Ni-Co КАТАЛИЗАТОРЫНДАҒЫ БИОГАЗДЫҢ СИНТЕЗ ГАЗҒА ДЕЙІНГІ КАТАЛИТИКАЛЫҚ КОНВЕРСИЯСЫ

Аннотация. Өнеркәсіптік революциядан кейін қазбалы отынды кеңінен қолдану және CO₂ жаппай шығарындысынан пайда болатын парниктік газдың әсері біртіндеп әлем назарын аударды. Парниктік әсерді азайту – маңызды мәселе. Атмосферадағы парниктік газ негізінен CO₂, CH₄, N₂O, CFC және O₃-тен тұрады. Ең маңызды газдың екеуі – CO₂ және CH₄. Егер біз осы екі газды тиімді пайдалана алсақ, қалдықтарды қазынаға айналдырып, қайта өңдей аламыз. Осы екі газды H₂ және Co синтезіне катализатор әсерін қолдануды қазіргі уақытта көптеген зерттеуші қарастыруда. Қазіргі уақытта олар тек зертханалық зерттеулер сатысында және коммерциялық зерттеу нәтижелеріне қол жеткізе алмады. Негізінен, катализатор стандартқа сәйкес келмейтіндіктен, катализатордың белсенділігі мен тұрақтылығы зауыттың кең ауқымды жұмыс талаптарына сәйкес келмейді, ал құны салыстырмалы түрде жоғары шығады. Неғұрлым маңызды мәселенің бірі – CO₂ тиімді пайдалану және парниктік газ шығарындысын азайту. Көмірқышқыл газы бар метанды қайта құру процесінің ерекше артықшылығы назар аудартады. Бір жағынан, процесс метан мен көмірқышқыл газын реакциялық шикізат ретінде пайдаланады, бұл табиғи газды тиімді түрлендіріп қана қоймай, көмірқышқыл газының шығарылуын тиімді төмендетеді. Екінші жағынан, метан риформинг реакциясы H₂-нің Co-ға 1-ге жақын көлем қатынасына әкелуі мүмкін. Алынған синтез-газды диметил эфирін, оксигенаттарды синтездеу, Фишер-Тропш синтезі және т.б. үшін пайдалануға болады және химиялық шикізат пен энергетикалық дағдарыстарды жұмсарту, сондай-ақ экологиялық проблемаларды жұмсарту үшін үлкен маңызға ие [1-2]. Метан риформинг катализаторларының негізгі екі түрі бар: асыл металдарға негізделген катализатор және қымбат емес металдарға негізделген катализаторлар. Еңбектерде [3-8] Pt, Rh, Pd, Ir сияқты асыл металдарға негізделген көптеген катализаторлар зерттелген, олар жоғары белсенділік пен риформинг реакциясында тұрақты, бірақ қымбат. Қымбат емес металдарға негізделген катализаторлар негізгі белсенді компоненттер ретінде Ni, Cu, Fe, Co сияқты өтпелі металдарды қамтиды. Никель негізіндегі катализаторлар өнімдірек [9-12]. Алайда Ni негізіндегі катализаторлар жылдам ажыратылады және асыл металл катализаторларымен салыстырғанда көміртегі аз жиналады. Сондықтан қымбат емес металдардан жасалған катализаторлардың тұрақтылығын арттыру және көміртектің тұндырылу үдерісін тиімді тежеу көмірқышқыл газын қолдана отырып, метан риформинг катализаторларын зерттеудің негізгі бағытына айналды. Қазіргі уақытта Ni және Co негізіндегі катализаторлар [13-19] зерттелген катализаторлардың алуан түрлері арасында кеңінен зерттелген. Әдетте La₂O₃ және CeO₂ қоспалар ретінде қолданылады, ал тасымалдаушылар ретінде Al₂O₃, ZrO₂, MgO және молекулалық електер қолданылады. Жұмысымызда метанды көміртегі диоксидімен қайта құру үшін оңтайлы жағдайдағы синтездік газды селективті өндіру үшін никель мен кобальт негізіндегі катализаторларды зерттеу жұмыстары сипатталған.

Заманауи технологияларды қолдана отырып, үздіксіз өндіру мен өңдеу арқылы әлемдік мұнай қоры күн сайын азайып келеді. Әлем ғалымдары шикізаттың алуан түрлерін және табиғи газдың ірі ресурстарын мұнай алмастырғыш ретінде пайдалану тәсілдерін іздейді. Осыған байланысты мұнай-химия өнеркәсібі үшін шикізаттың балама көзі ретінде табиғи және ілеспе газға көбірек көңіл бөлінеді. Бұл жұмыста ылғал сыйымдылығы бойынша ауа сіңірудің дәстүрлі әдісімен алынған θ -Al₂O₃-ке қондырылған Ni, Co және Ni-Co катализаторлары зерттелді.

Түйін сөздер: құрғақ метанды қайта құру, синтез газ, Ni, Co және Ni-Co катализаторлары, дәстүрлі ауа сіңіру әдісі.

Т.С. Байжуманова^{1,2}, Х. Чжан², Д.Ю. Мурзин³, С.А. Тунгатарова^{1,2}

¹D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

³Abo Akademi University, Turku, Finland

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОГАЗА В СИНТЕЗ ГАЗ НА Ni, Co и Ni-Co КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация. После промышленной революции широкое использование ископаемых видов топлива и воздействие парниковых газов, вызванное массовыми выбросами CO₂, постепенно привлекли внимание людей во всем мире. Парниковые газы в атмосфере в основном состоят из CO₂, CH₄, N₂O, CFC и O₃. Двумя

наиболее важными газами являются CO_2 и CH_4 . Если мы сможем эффективно использовать эти два газа, мы сможем превратить отходы в сокровища и реализовать переработку отходов. Использование этих двух газов для синтеза H_2 и CO под действием катализатора в настоящее время изучается многими исследователями. В настоящее время они находятся только на стадии лабораторных исследований и не достигли результатов коммерческих исследований. В основном из-за того, что катализатор не соответствует стандарту, активность и стабильность катализатора не могут соответствовать требованиям крупномасштабной производственной эксплуатации, а его стоимость относительно высока. Более важным вопросом было то, как эффективно использовать CO_2 и сократить выбросы парниковых газов. Процесс риформинга метана с использованием диоксида углерода привлекает большое внимание благодаря своим уникальным преимуществам. С одной стороны, в этом процессе в качестве сырья для реакции используются метан и диоксид углерода, что не только эффективно преобразует природный газ, но и эффективно снижает выбросы диоксида углерода. С другой стороны, реакция риформинга метана может давать объемное отношение H_2 к CO , близкое к 1. Полученный синтез-газ можно использовать для синтеза диметилового эфира, оксигенатов, синтеза Фишера-Тропша и т.д. И он очень полезен для ослабления химического сырьевого и энергетического кризиса, а также для смягчения экологических проблем. Существует два основных типа катализаторов риформинга метана: катализаторы на основе благородных металлов и катализаторы на основе неблагородных металлов. В работах исследованы многочисленные катализаторы на основе благородных металлов, таких как Pt, Rh, Pd, Ir, которые обладают высокой активностью и хорошей стабильностью в реакции риформинга, но дороги. Катализаторы на основе неблагородных металлов содержат в качестве основных активных компонентов переходные металлы, такие как Ni, Cu, Fe, Co. Катализаторы на основе Ni обладают большей производительностью. Однако катализаторы на основе никеля дезактивируются быстрее и имеют низкое накопление углерода по сравнению с катализаторами из благородных металлов. Таким образом, повышение стабильности катализаторов из неблагородных металлов и эффективное ингибирование осаждения углерода стало основным направлением исследований катализаторов риформинга метана с использованием диоксида углерода. В настоящее время катализаторы на основе Ni и Co являются наиболее изученными среди различных типов катализаторов. Обычно La_2O_3 и CeO_2 используются в качестве добавок, а Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO и молекулярные сита используются в качестве носителей. В данной работе описаны исследования катализаторов на основе никеля и кобальта для селективного получения синтез-газа в найденных оптимальных условиях процесса риформинга метана с диоксидом углерода.

Мировые запасы нефти сокращаются с каждым днем из-за непрерывной добычи и переработки с использованием самых современных технологий. Ученые всего мира ищут различные виды сырья и способы использования огромных ресурсов природного газа в качестве заменителя нефти. В связи с этим значительное внимание уделяется природному и попутному газу как альтернативному источнику сырья для нефтехимической промышленности. В данной работе исследованы Ni, Co и Ni-Co катализаторы, переносимые на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные традиционным методом воздушной пропитки по влагоемкости.

Ключевые слова: сухой риформинг метана, синтез-газ, Ni, Co и Ni-Co катализаторы, традиционный метод воздушной пропитки.

Information about authors:

Baizhumanova T.S., Leading Researcher, Candidate of Chemical Sciences, Laboratory of Organic Catalysis, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan. baizhuma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9851-264>;

Zhang X., PhD Doctoral Student, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan. 97535110@qq.com, <https://orcid.org/0000-0002-2819-1772>;

Murzin D.Y., Doctor of Chemical Sciences, prof. Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, Turku, Finland. dmurzin@abo.fi, <https://orcid.org/0000-0003-0788-2643>;

Tungatarova S.A., Chief Researcher, Doctor of Chemical Sciences, Laboratory of Organic Catalysis, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan. tungatarova58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6005-747X>

REFERENCES

- [1] Dedov G., Loktev A.S., Shmigel A.V., Tikhonov P.A., Lapshin A.E., Arsent M.Y., Mukhin I.E., Ivanov V.K., Moiseev I.I. *Petroleum Chemistry*. 57(3): (2017), 230-235.
- [2] Rahemi N., Haghghi M., Babaluo A.A., Allahyari S., Jafari M.F. *Energy Conversion and Management*. 84: (2014) 50-59. DOI:10.1016/j.enconman.2014.04.016.
- [3] Itkulova S.S., Nurmakonov Y.Y., Kussanova S.K., Boleubayev Y.A. *Catalysis Today*, 299: (2018) 272-279.
- [4] Maestri M., Vlachos D., Beretta A., Groppi G., Tronconi E. *Journal of Catalysis*, 259(2): (2008) 211-222.
- [5] Anil C., Modak J. M., Madras G. (2020). Syngas production via CO_2 reforming of methane over noble metal (Ru, Pt, and Pd) doped LaAlO_3 perovskite catalyst. *Molecular Catalysis*, 484, 110805. doi:10.1016/j.mcat.2020.110805.
- [6] Steinhauer B., Kasireddy M.R., Radnik J., Martin A. *Applied Catalysis A: General*, 366(2): (2009) 333-341.

- [7] Wang F., Wang Y., Zhang L., Zhu J., Han B., Fan W., ... Shi W. (2019). Performance enhancement of methane dry reforming reaction for syngas production over Ir/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-nanorods catalysts. *Catalysis Today*. doi:10.1016/j.cattod.2019.06.067.
- [8] Wang F., Xu L., Yang J., Zhang J., Zhang L., Li H., Chen W. *Catalysis Today*, 281: (2017) 295-303.
- [9] Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdehfar S., Bai P., Liu X., Yan Z.F. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77(3-4): (2008) 346-354.
- [10] Jalali R., Rezaei M., Nematollahi B., Baghalha M. (2019). Preparation of Ni/MeAl₂O₄-MgAl₂O₄ (Me=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) nanocatalysts for the syngas production via combined dry reforming and partial oxidation of methane. *Renewable Energy*. doi:10.1016/j.renene.2019.10.111.
- [11] Xu B.Q., Wei J.M., Wang H.Y., Sun K.Q., Zhu Q.M. *Catalysis Today*, 68(1-3): (2001) 217-225.
- [12] Jiao Y., Zhang J., Du Y., Sun D., Wang J., Chen Y., Lu J. (2016). Steam reforming of hydrocarbon fuels over M (Fe, Co, Ni, Cu, Zn)-Ce bimetal catalysts supported on Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(24), 10473–10482. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.09.151.
- [13] Movasati A., Alavi S. M., Mazloom G. (2019). Dry reforming of methane over CeO₂-ZnAl₂O₄ supported Ni and Ni-Co nano-catalysts. *Fuel*, 236, 1254–1262. doi:10.1016/j.fuel.2018.09.069
- [14] Aramouni, N. A. K., Zeaiter, J., Kwapinski, W., Leahy, J. J., & Ahmad, M. N. (2020). Eclectic trimetallic Ni–Co–Ru catalyst for the dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.04.261
- [15] Turap Y., Wang I., Fu T., Wu Y., Wang Y., Wang W. (2020). Co–Ni alloy supported on CeO₂ as a bimetallic catalyst for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.12.223
- [16] Khalighi R., Bahadoran F., Panjeshahi M. H., Zamaniyan A., Tahouni N. (2020). High catalytic activity and stability of X/CoAl₂O₄ (X = Ni, Co, Rh, Ru) catalysts with no observable coke formation applied in the autothermal dry reforming of methane lined on cordierite monolith reactors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110371. doi:10.1016/j.micromeso.2020.110371
- [17] Jalali R., Rezaei M., Nematollahi B., Baghalha M. (2019). Preparation of Ni/MeAl₂O₄-MgAl₂O₄ (Me=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) nanocatalysts for the syngas production via combined dry reforming and partial oxidation of methane. *Renewable Energy*. doi:10.1016/j.renene.2019.10.111
- [18] Zhu Y., Jin N., Liu R., Sun X., Bai L., Tian H., ... Wang X. (2020). Bimetallic BaFe₂MA₁₉O₁₉ (M = Mn, Ni, and Co) hexaaluminates as oxygen carriers for chemical looping dry reforming of methane. *Applied Energy*, 258, 114070. doi:10.1016/j.apenergy.2019.114070
- [19] Horlyck J., Lawrey C., Lovell E. C., Amal R., Scott J. (2018). Elucidating the impact of Ni and Co loading on the selectivity of bimetallic NiCo catalysts for dry reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 352, 572–580. doi:10.1016/j.cej.2018.07.009
- [20] Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdehfar S., Yan Z.F. *Materials Letters*, 61(13): (2007) 2628-2631.