



Development of Zr-SBA-15 supported Ni catalysts reducing carbon formation in dry reforming of methane: Effect of synthesis media

Çiğdem Okutan¹, Hüseyin Arbağ¹, Nail Yaşyerli*¹, Sena Yaşyerli¹

Department of Chemical Engineering, Engineering Faculty, Gazi University, 06570, Maltepe, Ankara, Türkiye

Highlights:

- Zr-containing SBA-15 materials were synthesized with the addition of HCl and NaCl.
- Deteriorations were observed in the SBA-15 structure, which was prepared only by the addition of NaCl.
- Zr-SBA-15 supported catalyst synthesized with HCl showed the best catalytic activity.

Keywords:

- Dry reforming,
- SBA-15,
- Hydrogen,
- Zr,
- One-pot

Article Info:

Research Article
Received: 21.10.2021
Accepted: 19.01.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1011296

Acknowledgement:

This study was supported by Gazi University Scientific Research Projects Coordination Unit (BAP) (Project No: 06/2018-16).

Correspondence:

Author: Nail Yaşyerli
e-mail: yasyerli@gazi.edu.tr
phone: +90 312 582 3511

Graphical/Tabular Abstract

Figure A represents the addition of Zr into the SBA-15 material under three different synthesis media led to a structural change in catalyst, and its catalytic activity in dry reforming of methane as well. SEM photographs of 5Ni@10Zr-S and 5Ni@10Zr-B catalysts showed narrower rod-like structures similar to the structure of the known SBA-15 (rod-like or fiber-structured) material. However, in the case of 5Ni@10Zr-A, hexagonal SBA-15 particles were formed due to the very fast interaction between P123 and TEOS. Regular hexagonal cylindrical pores were observed in the TEM photographs of all synthesized catalysts.

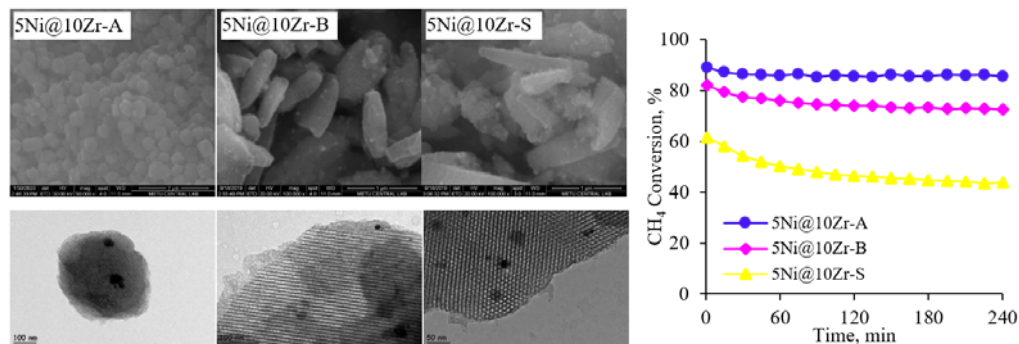


Figure A. The SEM and TEM images of the catalysts and their activities in dry reforming of methane

Purpose:

The effect of synthesis conditions on the physicochemical properties of SBA-15 supported Ni catalysts and their activity were investigated in dry reforming of methane.

Theory and Methods:

Metal incorporation into the structure of SBA-15 may enhance the surface acidity of SBA-15 as well as its thermal stability. The synthesis conditions of the SBA-15 are quite acidic ($\text{pH} \ll 1$); therefore, it is difficult to add metals into its structure by the one-pot hydrothermal synthesis. In this study, Zr-containing SBA-15 materials were synthesized following a one-pot hydrothermal method under three different synthesis conditions using HCl (5Ni@10Zr-A), NaCl (5Ni@10Zr-S), and both HCl and NaCl (5Ni@10Zr-B).

Results:

5Ni@10Zr-A catalyst (5 wt % Ni) showed the highest catalytic activity concerning CH₄ conversion and the lowest carbon deposition among the Zr-containing SBA-15 supported catalysts. During the 4-hour catalytic activity test of the 5Ni@10Zr-A catalyst, which has moderate surface acidity compared to the other two catalysts, CH₄ and CO₂ conversions close to the equilibrium conversion and 2 wt % carbon deposition were observed. The H₂/CO ratio was determined as 0.79. The addition of Zr into the structure of SBA-15 in the HCl media accelerated the interaction between P123 and TEOS, and caused the formation of hexagonal structure with short meso-channels.

Conclusion:

The results showed that the addition of Zr into the SBA-15 material under different conditions using the one-pot hydrothermal synthesis method significantly affects the catalytic activity of the Ni-based catalyst.



Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda karbon oluşumunu azaltan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin geliştirilmesi: Sentez ortamının etkisi

Çiğdem Okutan^{ID}, Hüseyin Arbağ^{ID}, Nail Yaşyerli*^{ID}, Sena Yaşyerli^{ID}

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

Ö N E Ç İ K A N L A R

- HCl ve NaCl ilavesiyle Zr içerikli SBA-15 malzemeleri sentezlenmiştir
- Sadece NaCl ilavesi ile hazırlanan SBA-15 yapısında bozulmalar görülmüştür
- HCl ile sentezlenen Zr-SBA-15 destekli katalizör en iyi katalitik aktiviteyi göstermiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 21.10.2021

Kabul: 19.01.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1011296

Anahtar Kelimeler:

Kuru reformlanma,
SBA-15,
hidrojen,
Zr,
tek-kap

ÖZ

Metanın kuru reformlanması ile sentez gazı üretimi için karbon oluşumunu azaltabilecek Zr içerikli SBA-15 destekli Ni katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada, Zr içerikli SBA-15 destek malzemeleri HCl (A), NaCl (S) ve HCl ile NaCl'ün (B) birlikte ilave edildiği farklı koşullardaki tek-kap hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Zr-SBA-15 malzemelerinin destek olarak kullanıldığı Ni katalizörleri emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin aktiviteleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda sabit yatak reaktör sisteminde 750°C'de test edilmiştir. Katalitik aktivite ve katalizör özellikleri arasındaki ilişkinin açıklanabilmesi amacıyla reaksiyon öncesi ve/veya sonrası XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, ICP-OES, DRIFTS, SEM, TEM ve TG analizleri gerçekleştirilmiştir. HCl varlığında sentezlenen Zr-SBA-15 destekli Ni (5Ni@10Zr-A) katalizörde diğer iki katalizörden (5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-S) farklı olarak kısa ve heksagonal şekilde yapıların oluşumu gözlenmiştir. Farklı morfolojiye sahip olan 5Ni@10Zr-A katalizörünün yapısında bulunan kütlece % 4,5 Zr miktarının katalizörün aktivitesini artırdığı (%85 CH₄ ve %88 CO₂ dönüşümü) ve karbon birikimini önemli derecede azalttığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra en yüksek H₂/CO oranı ve H₂ verimi sırasıyla 0,79 ve 1,37 olarak 5Ni@10Zr-A katalizörü ile elde edilmiştir.

Development of Zr-SBA-15 supported Ni catalysts reducing carbon formation in dry reforming of methane: Effect of synthesis media

H I G H L I G H T S

- Zr-containing SBA-15 materials were synthesized with the addition of HCl and NaCl
- Deteriorations were observed in the SBA-15 structure, which was prepared only by the addition of NaCl
- Zr-SBA-15 supported catalyst synthesized with HCl showed the best catalytic activity

Article Info

Research Article

Received: 21.10.2021

Accepted: 19.01.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1011296

Keywords:

Dry reforming,
SBA-15,
hydrogen,
Zr,
one-pot

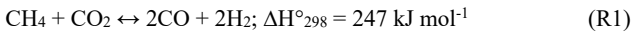
ABSTRACT

It is aimed to develop SBA-15 supported Ni catalysts with Zr incorporation that can reduce carbon formation for synthesis gas production via dry reforming methane. In this study, Zr-containing SBA-15 support materials were synthesized following a one-pot hydrothermal synthesis method in three different synthesis conditions using HCl (A), NaCl (S) and both HCl and NaCl (B). Ni catalysts containing Zr-SBA-15 support materials were prepared by an impregnation method. Zr-SBA-15 prepared under different synthesis conditions supported Ni catalysts were tested in dry reforming of methane at 750°C. All catalysts were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption isotherms, ICP-OES, DRIFTS, SEM, TEM and TG techniques before and/or after reaction tests in order to explain the relationship between catalytic activity and catalyst properties. Unlike the other two catalysts (5Ni@10Zr-B and 5Ni@10Zr-S), the formation of hexagonal platelet and short mesochannels was observed in the Zr-SBA-15 supported Ni (5Ni@10Zr-A) catalyst synthesized in the presence of HCl. It was determined that Zr (4.5% by weight) incorporated into the structure of 5Ni@10Zr-A catalyst improved the catalytic activity (85% CH₄ and 88% CO₂ conversions) and significantly reduced carbon formation. In addition, the highest H₂/CO ratio and H₂ yield were obtained with 5Ni@10Zr-A catalyst as 0.79 and 1.37, respectively.

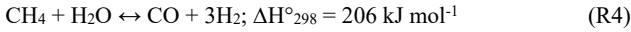
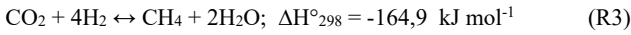
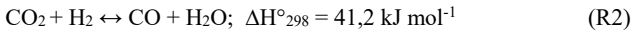
*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : ekmen.cigdem@gmail.com, harbag@gazi.edu.tr, *yasyerli@gazi.edu.tr, syasyerli@gazi.edu.tr / Tel: +90 312 582 3511

1. Giriş (Introduction)

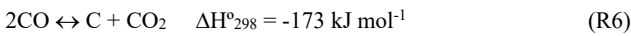
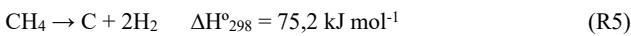
Fosil yakıtların hızla tükenmesi ve sera gazı emisyonlarındaki artış nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır [1-3]. Günümüzde organik atıkların anaerobik dönüşümü ile elde edilen biyogaz, başlıca sera gazına neden olan metan ve karbondioksit gazını içermektedir. Biyogaz içerisindeki metan ve karbondioksitin reformlanma reaksiyonu (R1) sonucu sentez gazına (H_2+CO) dönüşme potansiyeli ve sentez gazından hidrojen üretilmesi nedeniyle bu reaksiyon son zamanlarda araştırmacıların dikkatini çekmektedir [4, 5]. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucu elde edilen sentez gazındaki H_2 ve CO oranı yaklaşık 1'e eşittir [6]. Bu orandaki sentez gazı "Fischer-Tropsch" yöntemiyle üretilen çok sayıda hidrokarbonların sentezinde hammadde olarak kullanılabilirler. Ayrıca elde edilen sentez gazından metanol, dimetil eter, amonyak, etilen glikol gibi değerli kimyasalların üretimi de gerçekleştirilebilmektedir [7, 8].



Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında eş zamanlı ters su gazı reaksiyonu (R2) meydana gelmektedir. Ters su gazının oluşumu ürün gazı bileşiminde CO oranının yükselmesine ve H_2 oranının azalmasına neden olmaktadır [9]. Ters su gazı reaksiyonuna ilave olarak metanlaşma reaksiyonu (R3) ve metanın su buharı ile reformlanma reaksiyonu (R4) da gerçekleşebilmektedir. Söz konusu iki reaksiyon da ürün dağılımını önemli derecede etkileyen reaksiyonlar arasında yer almaktadır.



Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun önemli problemlerinden biri karbon birikimine bağlı olarak katalizörün aktivitesinin düşmesidir. Karbon birikimine neden olan reaksiyonlar CH_4 parçalanması (R5) ve Boudouard (R6) reaksiyonlarıdır. Metanın parçalanması reaksiyonu endotermik reaksiyon olup $500-600^{\circ}C$ 'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, Boudouard reaksiyonu ise ekzotermik reaksiyon olması nedeniyle $650^{\circ}C$ 'den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [10, 11].



Araştırmacılar, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek ve kararlı aktiviteye sahip katalizörün geliştirilmesi çalışmalarını yürütürken karbon oluşumu ile ilgili temel iki probleme çözüm aramaktadır: 1) Reaksiyon sırasında karbon oluşumunu engellenmesi, 2) Reaksiyon sırasında oluşan karbona rağmen aktivitenin korunabilmesi. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yaygın olarak Ni, Co gibi geçiş metalleri veya Ru, Rh, Pt, Ir gibi soy metaller katalizörlerin aktif ana bileşeni olarak kullanılmaktadır [12-14]. Rh ve Ru gibi soy metaller metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite gösteren ve karbon oluşumuna karşı dirençli katalizörler olmalarına rağmen Ni katalizörleri düşük maliyetli olması, doğada bol bulunması ve yüksek katalitik aktiviteye sahip olmasından dolayı daha çok tercih edilmektedir [15]. Ancak, Ni katalizörleri yüksek aktivite göstermelerine rağmen reaksiyon sırasında karbon oluşumu nedeniyle ciddi deaktivasyona uğramaktadırlar. Bu nedenle, Ni katalizörlerini karbon oluşumuna karşı dirençli hale getirmek ve aktivitesini artırmak amacıyla

literatürde birçok çalışma yürütülmüştür. Ni katalizörlerini karbon oluşumuna karşı dirençli hale getirmek amacıyla Rh ve Ru gibi soy metallerin veya La, Ce gibi yükseltgeyicilerin Ni katalizörlerinin yapısına ilave edildiği görülmektedir [16-20]. Ayrıca, Ni-Co veya Ni-W gibi bimetalik katalizörlerin son yıllarda metanın kuru reformlanma reaksiyonu için çalışıldığı literatürde görülmektedir. Araştırma grubumuzdan Arbağ vd. [11] alümina destekli bimetalik Ni-W katalizörleri ile yaptıkları bir çalışmada, tungsten ilavesinin karbon oluşumunu azalttığı ve bimetalik Ni-W katalizörünün 150 saat boyunca kararlı aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Araştırma grubumuzdan Arbağ vd.[9]'in yapmış oldukları bir çalışmada metanın kuru reformlanma reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon öncesi katalizörün indirgeme sıcaklığının Ni esaslı katalizörün aktivitesine ve karbon oluşumuna etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada hazırlanan katalizörler farklı sıcaklıklarda ($550^{\circ}C$ ve $750^{\circ}C$) indirgenmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyon deneyleri ise iki farklı sıcaklıkta ($600^{\circ}C$ ve $750^{\circ}C$) yürütülmüştür. İndirgenme sıcaklığının artmasıyla CH_4 dönüşümünün arttığı belirlenmiştir. $750^{\circ}C$ sıcaklıkta yürütülen deneylerde ise daha yüksek metan ve karbondioksit dönüşümü tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile CH_4 dönüşümü ve H_2 seçiciliği artarken reaksiyon sıcaklık artışının istenmeyen yan reaksiyon olan ters su gazı reaksiyonunun etkisinin azalttığı ifade edilmiştir [9]. Arbağ vd. [21] alümina destekli bimetalik Ni-Co katalizörleriyle yürüttükleri bir başka çalışmada ise Ni-Co alaşım oluşumunun katalizörün aktivitesini geliştirdiğini raporlamışlardır. Ni katalizörlerine destek malzemesi olarak ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 gibi malzemelerin ilave edilmesi de Ni katalizörlerinin aktivitesini ve karbon oluşumuna karşı direncini artırmak için yapılan çalışmalar arasında yer almıştır [22, 23]. Araştırma grubumuzun alümina destekli Ni katalizörleri ile yürüttükleri çalışmasında asidik karakterde olan alüminanın yüksek aktivite gösterdiği bildirilmiştir [24]. MCM-41 ve SBA-15 gibi düzenli gözenek yapısına sahip mezogözenekli malzemeler de Ni katalizörünün destek malzemesi olarak literatürde çalışılmıştır. MCM-41 ve SBA-15 mezogözenekli malzemeler karşılaştırıldığında, SBA-15'in gözenek boyutunun, duvar kalınlığının ve yapısal kararlılığının MCM-41'den daha yüksek olması nedeniyle SBA-15 malzemesi üzerine daha çok yoğunlaşmıştır [25, 26]. Literatürde SBA-15 malzemesi hidrotermal sentez yöntemi ile oldukça asidik ortamda ($pH \ll 1$) sentezlenmektedir. Literatürde yüzey asiditesi nötr olan SBA-15 malzemesinin yüzeyinde asidik bölgeler oluşturmak ve termal kararlılığını artırmak için yapıya Al, Zr, ve Ti gibi aktif metallerin ilave edilmesi üzerine birçok çalışma yürütülmüştür [27, 28]. Literatürde yapılan çalışmalarda bu metallerin SBA-15 yapısına ilave edilmesi için iki yöntem geliştirilmiştir. Birincisi SBA-15 malzemesinin hazırlanması sırasında metal kaynağının doğrudan sentez çözeltisine ilave edilmesi olan tek-kap hidrotermal yöntemi ve diğeri ise SBA-15 malzemesinin sentezi sonrasında metalin yapıya ilave edilmesi olan emdirme yöntemidir. Literatürde yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde sentez sonrasında metalin SBA-15 yapısına emdirme yöntemi ile ilave edilmesinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, SBA-15 malzemesinin oldukça asidik ortamda sentezlenmesi nedeniyle silikat yapısına tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile doğrudan metal ilave edilmesi tam olarak sağlanamamıştır [29, 30]. Literatürde metal iyonlarının yapıya tek kap hidrotermal sentez yöntemi ile istenilen miktarda yerleşmesi amacıyla SBA-15 sentez çözeltisinin asidik özelliği değiştirilerek çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla sentez çözeltisine inorganik tuzlar ($NaCl$, KCl) eklenerek SBA-15 destek malzemesinin yapısına metal iyonları yerleştirilmeye çalışılmıştır [28]. Aktaş vd. [30]'in yaptığı çalışmada V ve Ce içerikli SBA-15 malzemeleri farklı pH değerlerinde hazırlanmıştır. Çalışmada yüksek asidik ($pH \ll 1$) sentez koşullarında yapıya tam olarak ilave edilemeyen V'un sentez çözeltisinin pH değerinin artması ile ($pH=1,5$) SBA-15 yapısına yerleştiği belirlenmiştir. Çakırılmaz vd. [31] Zr-SBA-15 destek malzemesini

tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmeye çalışmıştır. Ancak, Zr metalinin SBA-15 yapısına istenilen oranda yüklenemediği ve sentez basamakları arasında yer alan yıkama esnasında Zr'un yıkama suyuna geçtiği belirlenmiştir. Araştırma grubumuzun en son yaptığı çalışmada ise SBA-15 destekli monometalik Ni ve bimetalik Ni-Co katalizörler sentezlenerek metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir [32]. Çalışmada Ni@SBA-15 katalizörü yüksek aktivite göstermesine rağmen katalizörün yüzeyinde karbon oluşumu tespit edilmiştir. Önceki çalışmalarımızda elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, bu çalışmada literatürden farklı olarak Zr metali SBA-15 destek malzemesine farklı sentez ortamında (HCl ilavesi, NaCl ilavesi, HCl ile NaCl'in birlikte ilavesi) tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile eklenmiştir. Sonrasında, Zr-SBA-15 destek malzemeli Ni katalizörleri emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda önceki çalışmalarımızın sonuçlarına dayanarak 750°C sıcaklıkta aktiviteleri test edilmiştir. Farklı sentez ortamının katalizör yapısına, katalizörün aktivitesine ve karbon oluşumuna etkileri detaylı olarak değerlendirilmiştir.

2. Deneysel Yöntem (Experimental Method)

2.1. Malzemelerin Sentezi (Synthesis of Materials)

Çalışmada üç farklı sentez koşulunda hazırlanan Zr-SBA-15 destek malzemelerinin sentezi tek-kap hidrotermal sentez ile gerçekleştirilmiştir. Tek-kap hidrotermal sentez ile katalizör destek malzemesinin hazırlanmasında, zirkonyum kaynağı SBA-15 malzemesinin hazırlanmasında sırada ilave edilmiştir [33]. HCl (%37, Merck) varlığında sentezlenen Zr-SBA-15 destek malzemesinin sentezinde, yüzey aktif madde Pluronic®123 (Sigma-Aldrich) ile deiyonize su 30°C sıcaklıkta çözünene kadar karıştırılmıştır. Yüzey aktif madde çözüldükten sonra HCl çözeltiye ilave edilmiş ve bir süre karışması beklenmiştir. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 40°C sıcaklığa ayarlandıktan sonra karışan çözeltiye deiyonize su içerisinde çözünen kütlice %10'luk zirkonyum oksiklorür oktahidrat (ZrOCl₂.8H₂O, Merck) damla damla eklenmiş ve yaklaşık 2 saat karıştırmaya bırakılmıştır. Daha sonra silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS, Merck) karışan çözeltiye damla damla eklenmiş ve çözelti 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından çözelti otoklava alınmış ve etüvde 90°C sıcaklıkta 2 gün bekletilmiştir. Etüvden alınan çözelti süzülüş ve toplamda 1600 ml deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra elde edilen süzünü, etüvde 30°C'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulmuş toz malzeme, kuru hava atmosferi altında, tüp fırında 750°C'de 6 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sentezlenen bu destek malzemesine 10Zr-A adı verilmiştir. A harfi, destek malzemesinin HCl asit varlığında sentezlenmiş olduğunu ifade etmektedir. Sodyum klorür (NaCl, Merck) varlığında sentezlenen Zr-SBA-15 destek malzemesinin sentezinde yukarıda belirtilen yöntem izlenmiştir [34] ve numune 10Zr-S olarak adlandırılmıştır. HCl ile NaCl kullanılarak sentezlenen destek malzemesinde ise yüzey aktif malzemesi deiyonize suda çözüldükten sonra HCl ve NaCl birlikte çözeltiye ilave edilmiş ve yukarıda belirtilen tüm basamaklar aynı şekilde takip edilerek destek malzemesi sentezlenmiştir ve numune 10Zr-B olarak adlandırılmıştır.

Katalizör yapısına nikel ilavesi emdirme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Nikel kaynağı olarak kullanılan nikel nitrat heksahidrat (Ni(NO₃)₂.6H₂O, Merck) deiyonize suda çözülmüştür. Zr-SBA-15 destek malzemesi süspansiyonu 40°C sıcaklıkta karıştırılırken kütlice %5'lik Ni damla damla eklenmiş ve karıştırmaya devam edilmiştir. Devamında, 24 saat 40°C sıcaklığında sürekli karıştırılarak suyun büyük bir kısmının uzaklaşması sağlanmıştır. Elde edilen katının kuru hava atmosferinde tüp fırında 750°C'de 6 saat süreyle kalsinasyonu yapılmıştır. Hazırlanan

katalizörler 750°C'de H₂ ile 1 saat süreyle indirgenmiştir. Katalizörler 5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-S ve 5Ni@10Zr-B olarak adlandırılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesi ve/veya sonrası X-ışını kırınım deseni (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri (FTIR_DRIFTS), termogravimetrik (TG) analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözenek çap dağılım değerleri 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemiyle, Quanta Chrome-Autosorb-1C sorptometer cihazı kullanılarak belirlenmiştir. XRD desenleri Rigaku marka D/MAX 2200 cihazı (X-ışını kaynağı Cu K α) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı ile gerçekleştirilmiştir. TEM analizleri yüksek çözünürlüğe sahip Jem Jeol 2100F 200kV HRTEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. ICP-OES analizleri Perkin Elmer Optima 4300DV cihazı ile gerçekleştirilmiştir. FTIR_DRIFTS analizleri ise Jasco FT-IR 4700 cihazı ile yapılmıştır. Reaksiyon sonrası katalizörlerin TG analizleri Setaram Labsys cihazıyla kuru hava ortamında yürütülmüştür.

2.2. Katalitik Testler (Catalytic Tests)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu çalışmaları sabit yatak reaksiyon sisteminde atmosferik basınç altında yürütülmüştür. İndirgenen katalizörler tablet haline getirildikten sonra kırılmış ve 1-2 mm çapa sahip partiküllerden 0,1 g alınarak 6 mm çaplı kuvars cam reaktöre yerleştirilmiştir. Katalitik aktivite testleri 750°C'de yürütülmüştür. Aktivite deneyleri, CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 olan ve 60 mL/dakika hızındaki toplam besleme gazı ile gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürünler gaz kromatografiyla (Perkin Elmer marka autosystem XL) analiz edilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktivitelerinin değerlendirilebilmesi için metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki metan ve karbon dioksit dönüşümleri (Eş. 1 ve Eş. 2), hidrojen ve karbon monoksit seçicilikleri (Eş. 3 ve Eş. 4), hidrojen ve karbon monoksit verimleri (Eş. 5 ve Eş. 6) gaz akımındaki bileşenlerin molar miktarlarına göre aşağıda verilen denklemler ile tanımlanmıştır:

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü (\%)} = (\text{CH}_{4\text{giren}} - \text{CH}_{4\text{çıkan}}) * 100 / \text{CH}_{4\text{giren}} \quad (1)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü (\%)} = (\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}}) * 100 / \text{CO}_{2\text{giren}} \quad (2)$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği} = S_{\text{H}_2} = \text{H}_2 / (\text{CH}_{4\text{giren}} - \text{CH}_{4\text{çıkan}}) \quad (3)$$

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

$$\text{H}_2 \text{ verimi} = \text{H}_2 / \text{CH}_{4\text{giren}} \quad (5)$$

$$\text{CO verimi} = \text{CO} / \text{CH}_{4\text{giren}} \quad (6)$$

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

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

Çalışma kapsamında, SBA-15 yapısına Zr ilavesi tek-kap hidrotermal sentez yöntemiyle farklı sentez koşullarında gerçekleştirilmiştir. SBA-15 malzemesi oldukça asidik ortamda (pH<<1) hazırlanabilmektedir. Yüksek asidite ortamında metal tuzlarının hidrotermal tek-kap yöntemi ile yapıya ilave edilmesi güçtür. Bu çalışmada zirkonyumun SBA-15 yapısına ilave edilebilmesi amacıyla üç farklı ortamda sentez gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. SBA-15 destek

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

Katalizör	Sentez Yöntemi	Sentez Ortamı	Kütlece Metal içeriği, % ^a	BET YüzeY Alanı, m ² /g	BJH Ads. Gözenek çapı, nm	Gözenek Hacmi, cm ³ /g	Ni kristal boyutu, nm ^b
5Ni@10Zr-B	Ni Emdirme, Zr tek-kap hidrotermal	HCl+NaCl	4,7 Ni, 4,9 Zr	708	8,9	1,60	15,7
5Ni@10Zr-S	Ni Emdirme, Zr tek-kap hidrotermal	NaCl	5,2 Ni, 9,3 Zr	634	7,3	1,0	15,9
5Ni@10Zr-A	Ni emdirme, Zr tek-kap hidrotermal	HCl	4,1 Ni, 4,5 Zr	664	10,0	1,50	16,5

^aICP-OES analizinden elde edilmiştir.

^bScherrer yasası ile elde edilmiştir.

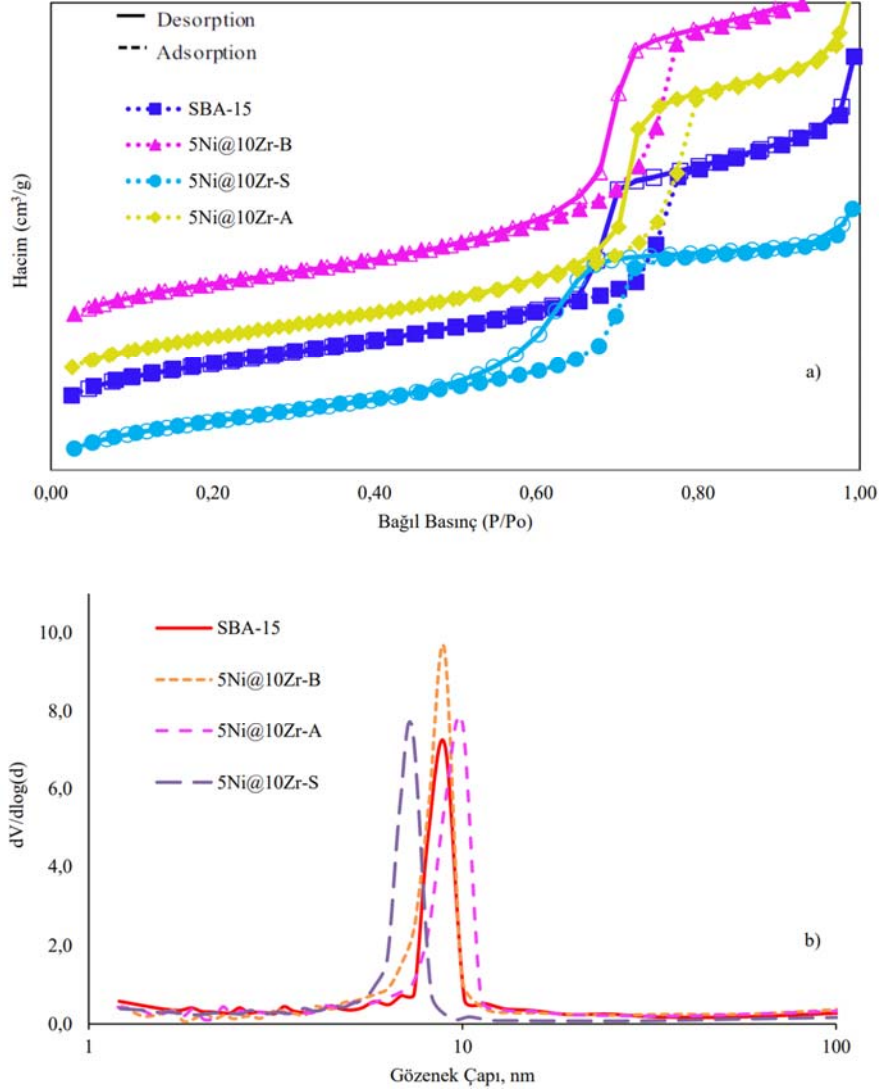
malzemesinin BET yüzey alanı 719 m²/g olarak belirlenmiştir [35]. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr içeren SBA-15 destek malzemeli Ni katalizörlerin (5Ni@10Zr) yüzey alanı değerlerinde SBA-15 malzemesine göre bir azalma gözlenmiştir. Bu katalizörler arasında SBA-15 sentez ortamında NaCl ve HCl kullanıldığında en yüksek yüzey alanına (708 m²/g) ulaşılmıştır. Bununla beraber, yapısında sadece Ni bulunduran (5Ni@SBA-15) katalizörün yüzey alanı en düşük değere (503 m²/g) sahiptir [35].

Hazırlanan bütün katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin tip IV ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 1a). SBA-15 malzemesine Ni ve Zr ilavelerinin mezogözenekli yapıyı değiştirmeden koruduğu gözlenmektedir. Hazırlanan tüm katalizörler 7-10 nm arasında değişen ortalama gözenek çap dağılımına sahiptirler (Şekil 1b). HCl kullanılan sentezde gözenek çapı SBA-15 malzemesine göre 9 nm'den 10 nm'e ve gözenek hacmi de 1,35'ten 1,50 cm³/g'a hafif bir yükseliş gösterirken, NaCl kullanıldığında gözenek hacminde düşüş gözlenmiştir.

Sentez sırasında kullanılan metal oranlarının, katalizör yapısındaki oranlar ile uyumunun görülebilmesi amacıyla ICP-OES analizi yapılmıştır (Tablo 1). Katalizör destek yapısına kütlece %10 Zr ilave edilmek üzere deneysel çalışma yürütülmüştür. NaCl varlığında hazırlanmış SBA-15 destek malzemesi haricinde, diğer sentez koşullarında yaklaşık kütlece %5 değerlerinde Zr'un SBA-15 malzemesine yerleştirilebildiği ICP-OES analizi ile belirlenmiştir. Tek-kap hidrotermal sentezde ilave edilen Zr'un yapıya literatür dikkate alındığında sentez ortamının asiditesine bağlı olduğu bilinmektedir. Bağ [36], ZrOCl₂.8H₂O kullanarak hidrojen bağlı çok-katmanlı filmlerin pH-kararlılığı ve çözünme kinetiklerini araştırmıştır. Clearfield vd. [37] tarafından ZrOCl₂.8H₂O yapısındaki Zr iyonunun 4 OH ve 4 H₂O gruplarıyla bağlantılı olduğu rapor edilmiştir. Dört Zr⁴⁺ iyonu, bir karenin köşelerinde bulunan 2 OH grupları aracılığıyla birbirine bağlanmıştır ve her bir Zr⁴⁺, dört su ligandıyla koordinat bağları oluşturmuştur. Bu oluşum, döngüsel tetrametrik yapı ([Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺) olarak tanımlanmıştır. Muha vd. [38] tarafından aynı döngüsel tetrametrik türlerin zirkonyum oksiklorürün suda çözünmesi ile de oluştuğu belirtilmiştir. Aynı Araştırmacılar, artan pH ile [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺ birimleri arasındaki polimerizasyon reaksiyonu artarak daha büyük türlerin oluştuğunu belirtmişlerdir. Bağ [36] yaptığı çalışmada artan pH ile komplekslerin hidrodinamik boyutundaki artışın, tetrametrik [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺ birimlerin birleşmesinin sonucu olabileceğini belirtmiştir. Rijntjen vd. [39] tetrametrik birimlerin hidrolizi ile zirkonyum oksiklorürün sulu çözeltilerinde polimerizasyon mekanizmasını önermişlerdir. Aktas vd. [30] yaptıkları çalışmada hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesinin çözeltinin pH değerinden oldukça etkilendiğini bildirmiştir. ICP-OES sonucu, NaCl varlığında

sentezde zirkonyum oksiklorürün hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi için daha etkin bir ortam oluştuğu, bunun sonucunda silika türleri ile zirkonyum hidroksi komplekslerinin etkileşime geçebildiğini ve SBA-15 yapısına yerleşebildiğini göstermektedir. Böylece, 5Ni@10Zr-S katalizörünün yapısındaki zirkonyum oranı (%9,3) sentez sırasında kullanılan oran (%10) ile uyumlu bulunmuştur. Ancak, HCl+NaCl ve HCl ortamında sentezlenen SBA-15 destekli katalizörlerin (5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-A) yapısındaki zirkonyum oranı sentez sırasında kullanılan orandan farklı bulunmuştur. 5Ni@10Zr-A ve 5Ni@10Zr-B katalizörlerinde yüklenmek istenilen miktarın yaklaşık yarısı kadar Zr'un SBA-15 yapısına ilave edilebildiği belirlenmiştir. Çakıryılmaz vd. [31] yaptıkları çalışmada molce %25 Zr içerecek şekilde hazırlanan Zr-SBA-15 katalizörünün yapısında molce % 6 Zr'un olduğu bildirilmiştir. Bunun nedeni olarak katalizör sentezinde son basamak olan yıkama sırasında Zr'un SBA-15 yapısına girmediği ve Zr'un yıkama suyuna geçtiği belirtilmiştir. Bir önceki çalışmamızda HCl+NaCl ortamında sentezlenen Al-SBA-15 destekli Ni katalizöründe SBA-15 yapısına Al kütlece %0,11 oranında yüklenirken, HCl ortamında sentezlenen Al-SBA-15 destekli Ni katalizöründe ise Al katalizör yapısında saptanamamıştır [35]. Bu çalışmamızda ise SBA-15 yapısına Zr'un önceki çalışmamıza (Al içerikli SBA-15 malzemeleri) nispeten daha yüksek oranda yüklendiği ve XRD analiz sonuçlarına göre tüm katalizörlerimizde SBA-15 yapısının oluştuğu gözlenmiştir. Bu sonuç sentez ortamında HCl, NaCl veya HCl+NaCl bulunmasının yanı sıra metal kaynağının da SBA-15 yapısına yüklenmek istenilen metal miktarını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir.

Hazırlanan mezogözenekli SBA-15 destek malzemesinin kalsinasyon işlemi sonrası ve indirgenmiş olan katalizörlerin dar açı aralığında (0,5°-10°) XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda mezogözenekli ve hegzagonal yapıdaki SBA-15 malzemesinin 2θ'da 10°den daha düşük kırınım açısı değerlerinde üç karakteristik pikinin olduğu raporlanmıştır [40]. Bu piklerden d₁₀₀'e karşılık gelen karakteristik pikinin belirgin ve şiddetli olduğu, d₁₁₀ ve d₂₀₀'de görülen karakteristik piklerinin daha düşük şiddete sahip oldukları literatürde belirtilmiştir [41]. Saf SBA-15 malzemesinin XRD deseninde, mezogözenekli SBA-15 yapısına ait d₁₀₀'e karşılık gelen 2θ=1,01°'de belirgin ve şiddetli bir pik olduğu, 2θ=1,64° ve 1,88°'de sırasıyla d₁₁₀ ve d₂₀₀'a karşılık gelen iki yansımanın olduğu gözlenmiştir (Şekil 2a). SBA-15 malzemesinin mezogözenekli ve hegzagonal kanallara sahip olduğunu gösteren üç karakteristik pikin, tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan Zr içerikli katalizörlerinin XRD desenlerinde mevcut olduğu gözlenmiştir (Şekil 2a). Şekil 2a'dan da görüldüğü üzere Zr ilavesi ile söz konusu karakteristik piklerin şiddetlerinde bir azalma meydana gelmiştir. Özellikle, sentez ortamında NaCl olması durumunda Zr içerikli



Şekil 1. Saf SBA-15, 5Ni@10Zr-B, 5Ni@10Zr-S ve 5Ni@10Zr-A katalizörlerinin a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve b) gözenek çapı dağılımları

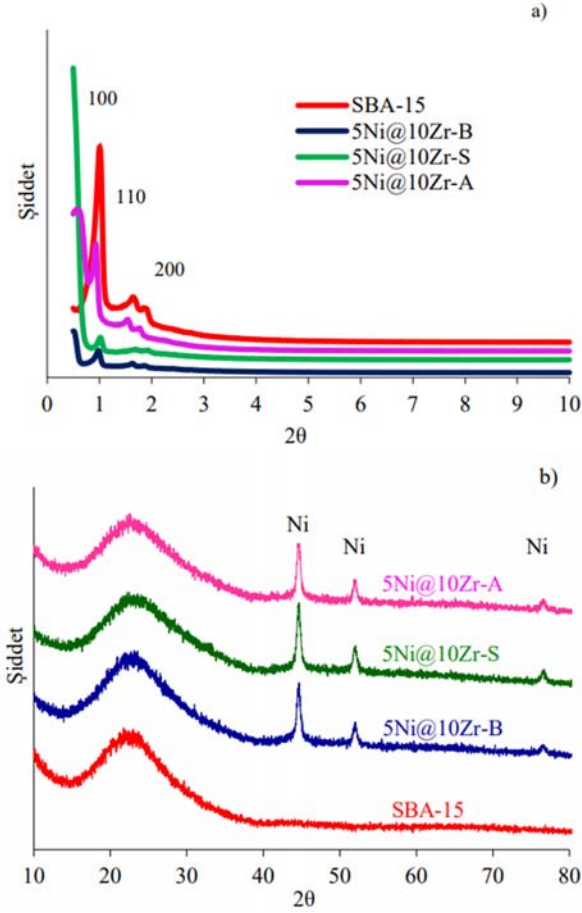
(a) N₂ adsorption-desorption isotherms and b) pore size of pure SBA-15, 5Ni@10Zr-B, 5Ni@10Zr-S, and 5Ni@10Zr-A catalysts)

(5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-S) katalizörlerin XRD desenlerinde bu azalmanın daha fazla olduğu gözlenmiştir. Ancak, piklerin şiddetlerinde meydana gelen azalmalara rağmen bu katalizörlerde SBA-15 yapısının korunduğu gözlenmiştir. Thunyaratchanon vd. [42], Zr içerikli SBA-15 malzemelerini NaCl ortamında ve zirkonyum kaynağı olarak zirkonyum oksiklorür kullanarak sentezlemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin XRD desenlerinde Zr ilavesi ile piklerin şiddetlerinde bir azalma meydana geldiğini, ancak bu düşüşe rağmen SBA-15 yapısının oluştuğunu ve zirkonyum kaynağının (zirkonyum oksiklorür) SBA-15 yapısının oluşabilmesi için yeterli asiditeyi sağladığını bildirmişlerdir. Daha önceki çalışmamızda NaCl ortamında sentezlenen Al içerikli SBA-15 destek malzemesinde alüminyum kaynağı yeterli asiditeyi sağlayamadığı için SBA-15 malzemesine ait söz konusu piklerin XRD deseninde mevcut olmadığı tespit edilmiştir [35]. Böylece tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan Zr içerikli SBA-15 destek malzemelerinin NaCl ortamında bile SBA-15 yapısını oluşturabilecek şekilde sentezlendiği görülmüştür. Diğer taraftan 5Ni@10Zr-A katalizörünün dar açılı XRD deseninde d₁₀₀'e karşılık gelen pikinin sola doğru kaydığı gözlenmiştir. Literatüre bakıldığında bu sonuç katalizörün daha büyük

gözenek çapına sahip olduğunun göstergesi olarak belirtilmiştir [43]. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonucuna göre 5Ni@10Zr-A katalizörü en yüksek gözenek çapına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca bu katalizör, diğerlerinden farklı olarak 2θ=1,64° ve 1,88° açılarından daha belirgin XRD piklerine sahiptir. Bu kapsamda, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi XRD analiz sonuçlarını destekler niteliktedir.

SBA-15 destek malzemesi amorf yapıda olduğundan geniş açı (2θ=10–90°) aralığında kırınım piki beklenmemektedir. Literatürde SBA-15 malzemesinin XRD kırınım deseninde gözlenen 20–30° aralığındaki geniş pikin amorf silika yapısına ait olduğu bildirilmektedir [30]. Hazırlanan saf SBA-15 malzemesinin geniş açı aralığındaki XRD deseninde 2θ=21,80°'de geniş yayvan bir pik gözlenmiştir (Şekil 2b). Tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan indirgenmiş Zr içerikli katalizörlerin geniş açılı XRD deseninde metal yüklemesi sonucu aynı aralıkta yayvan pik gözlenmiştir. Üç farklı sentez koşulunda hazırlanan katalizörlerin XRD deseninde 2θ=44.6°, 52.1° ve 76.6°'deki görülen piklerin elementel nikel aine karakteristik pikler olduğu bilinmektedir.

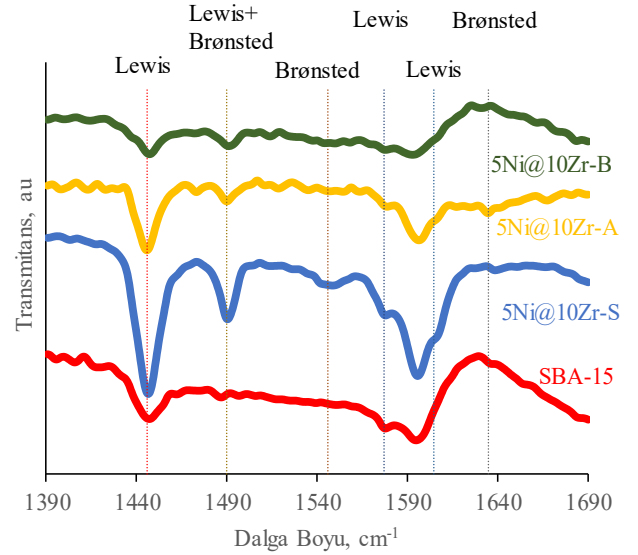
Hazırlanan katalizörlerin geniş açılı XRD deseninde NiO'ya karşılık gelen karakteristik pikler ($2\theta = 37.2^\circ$, 43.2° ve 62.8°) gözlenmemiştir. Benzer biçimde, Zr metaline ve ZrO₂ yapısına ait karakteristik pikler de gözlenmemiştir. Katalizörlerin XRD desenleri, NiO, Zr ve/veya ZrO₂ fazlarının bulunmadığını veya XRD ile analiz edilemeyecek kadar küçük kristal boyutunda olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiği değerlendirilmiştir. Tablo 1'de verilen katalizörlerin yapıdaki Ni metalinin kristal boyutları, katalizörlerin $2\theta = 44.6^\circ$ 'deki nikel ait karakteristik pikleri kullanılarak Scherrer yasası ile belirlenmiştir.



Şekil 2. Saf SBA-15, 5Ni@10Zr-B, 5Ni@10Zr-S ve 5Ni@10Zr-A katalizörlerinin XRD desenleri a) dar açı aralığı ve b) geniş açı aralığı
(a) Low angle and b) wide angle XRD patterns of pure SBA-15, 5Ni@10Zr-B, 5Ni@10Zr-S, and 5Ni@10Zr-A catalysts)

Katalizörün yüzey asitliği, katalizörün aktivitesini ve reaksiyon sırasında kok oluşumunu etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Bu nedenle, Zr içerikli SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi amacıyla piridin adsorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). Literatürde, Lewis asitliğinin $1445-1450 \text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında ve Brønsted asitliğinin ise yaklaşık 1546 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında pikler verdiği rapor edilmiştir [30, 44-45]. Piridin adsorplanmış 5Ni@10Zr-S katalizörünün FTIR spektrumu incelendiğinde 1446 cm^{-1} dalga boyunda şiddetli bir pik gözlenmiştir. 5Ni@10Zr-S katalizörünün ICP-OES analizi sonucunda Zr metalinin yapıya kütlece %9,3 oranında yüklendiği belirlenmişti. Bu oran diğer katalizörlere göre en yüksek değerdir. Böylece, 5Ni@10Zr-S katalizörünün yüzeyinde Lewis asitliğinin artmasına neden olarak

yapıda bulunan zirkonyum gösterilebilir. Aynı katalizörün FTIR spektrumunda 1546 cm^{-1} dalga boyunda görülen geniş yayvan pikin yüzeyde Brønsted asit bölgelerini de bulundurduğunu göstermektedir. Diğer taraftan 1490 cm^{-1} bandında görülen pikin hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerine ait olduğu literatürde belirtilmiştir [35]. 5Ni@10Zr-S katalizörünün yapısında bu pikin diğer katalizörlere göre daha şiddetli olması Zr ilavesinin katalizörün yapısında Brønsted asit bölgelerini de oluşturduğunu göstermektedir. 5Ni@10Zr-A katalizörünün piridin adsorplanmış analizinde zirkonyum miktarı 5Ni@10Zr-B katalizörüne nispeten daha az olsa da Lewis asiditesinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. SBA-15 yapısına tek-kap hidrotermal yöntem ile ilave edilen zirkonyumun katalizörün yapısal özelliklerine ve yüzey asitliğine önemli etkisinin olduğunu göstermektedir. 5Ni@10Zr-S katalizörünün FTIR spektrumunda gözlenen 1595 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikin adsorplanmış piridine ait pik olduğu literatürde raporlanmıştır [44]. Şekil 3'de 5Ni@10Zr-A katalizörünün, NaCl ortamında hazırlanan katalizöre göre daha az ve NaCl+HCl ortamında hazırlanan katalizöre göre daha çok yüzey asitliğine sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3. Piridin adsorplanmış saf SBA-15, 5Ni@10Zr-B, 5Ni@10Zr-S ve 5Ni@10Zr-A katalizörlerinin FTIR spektrumları
(FTIR spectra of pyridine adsorbed on pure SBA-15, 5Ni@10Zr-B, 5Ni@10Zr-S, and 5Ni@10Zr-A catalysts)

Katalizörlerin morfolojilerinin belirlenebilmesi amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir ve Şekil 4a, Şekil 4c'de verilmiştir. Literatürde belirtildiği gibi saf SBA-15 malzemesinin morfolojisi çubuksu (rod-like) veya fiber şeklindedir [46]. Tek-kap hidrotermal sentez yönteminde ortamda HCl bulunduğu durumda katalizörün $350-500 \text{ nm}$ arasında değişen partikül boyutlarındaki hegzagonal yapılardan oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 4a). Chen vd. [33], HCl ortamında Zr (IV) içerikli SBA-15 malzemesini tek-kap sentez yöntemiyle sentezlemişlerdir. Çalışmada Zr içerikli SBA-15 malzemesinin yapısı bilinen SBA-15 (çubuksu veya fiber yapı) malzemesinin yapısına göre farklı oluştuğunu, yeni malzemenin hegzagonal yapıda olduğunu raporlamışlardır. Bunun nedeni olarak HCl ortamındaki sentez çözeltisine Zr (IV) ilavesinin P123 etrafındaki TEOS konsantrasyonunu artırdığını ve böylelikle Zr'un P123 üzerindeki TEOS'un hidrolizini ve yoğunlaşmasını hızlandırdığını belirtmişlerdir. Sonuç olarak P123 ve TEOS arasında çok hızlı etkileşim olması sebebiyle bilinen çubuksu veya fiber yapı SBA-15 malzemesi yerine hegzagonal SBA-15 partiküllerinin oluştuğunu raporlamışlardır.



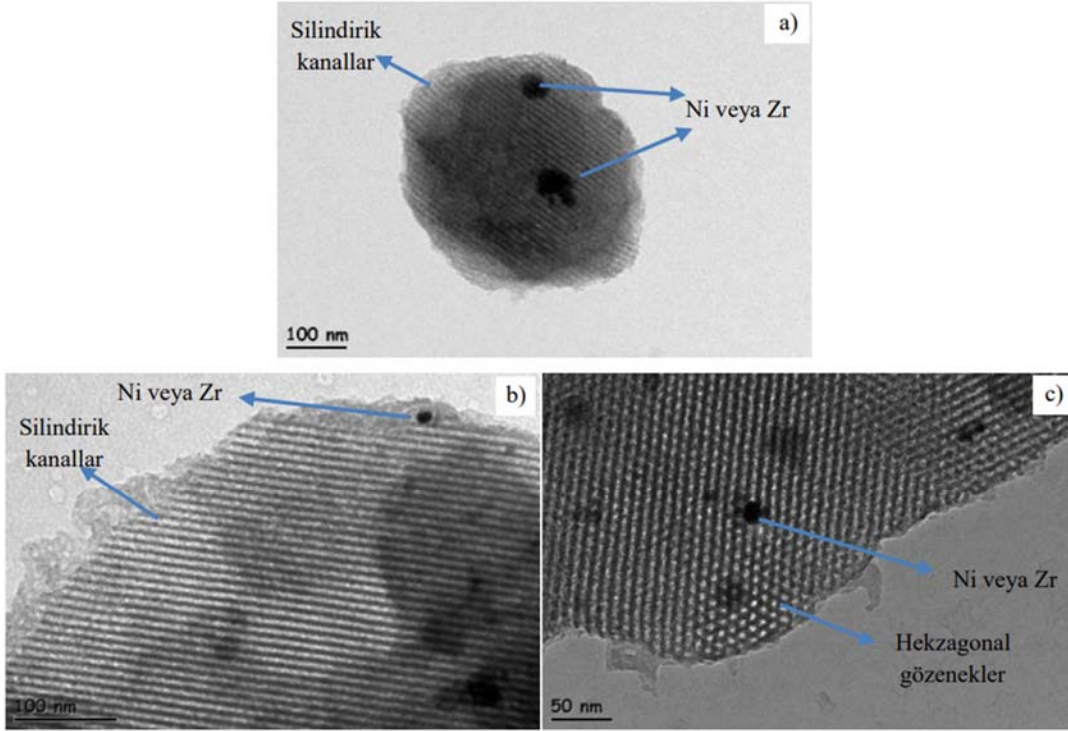
Şekil 4. İndirgenmiş a) 5Ni@10Zr-A, b) 5Ni@10Zr-B ve c) 5Ni@10Zr-S katalizörlerinin SEM fotoğrafları (The SEM images of reduced a) 5Ni@10Zr-A, b) 5Ni@10Zr-B ve c) 5Ni@10Zr-S catalysts)

Wisniewska vd. [43] 'in çalışmasında ise HCl ve ZrOCl₂ kullanarak sentezlediği Zr içerikli SBA-15 katalizörünün, saf SBA-15 katalizörüne nispeten daha kısa kanallı olduğu ve geniş gözenek boyutuna sahip olduğunu raporlamıştır. Bunun nedeni olarak SBA-15 sentezi sırasında zirkonyum ilavesinin sentez çözeltisinin asitliğini değiştirdiği ve asitliğin SBA-15 morfolojisi üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada hazırlanan katalizörlerin SEM fotoğraflarında benzer gözlem yapılmaktadır. NaCl ve HCl+NaCl ortamında hazırlanan 5Ni@10Zr-S ve 5Ni@10Zr-B katalizörlerinin SEM fotoğraflarında daha dar çubuksu yapılar görülmüştür. Bu sonuç Chen vd. [27]'in çalışmalarıyla da uyumlu olup HCl ortamında sentezlenen Zr-SBA-15 katalizörlerinin ortamın asitliğine göre heksagonal ve geniş yapıda katalizörler olduğunu, NaCl ortamında sentezlenen Zr-SBA-15 katalizörlerinde ise daha çubuksu ve dar yapıda katalizörlerin oluştuğunu raporlamışlardır. Ayrıca, katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları SEM fotoğraflarını destekler nitelikte olduğu görülmektedir. 5Ni@10Zr-B katalizörünün SEM fotoğrafındaki partiküllerin boyutları 250-1000 nm arasında olduğu belirlenirken, 5Ni@10Zr-S katalizörünün yapısındaki partiküllerinin boyutları 250-1700 nm olarak belirlenmiştir.

SBA-15 malzemelerinin TEM fotoğraflarında bu malzemeye ait karakteristik heksagonal gözenek yapısı ve silindirik kanalları literatürde görülmektedir [31, 32]. Farklı sentez ortamında hazırlanan katalizörlerin bu heksagonal gözenek yapısını ve silindirik kanalları koruyup koruyamadığını belirleyebilmek amacıyla TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'de hazırlanan katalizörlere ait TEM fotoğraflarında düzenli heksagonal gözenekler ve silindirik kanalların varlığı gözlenmiştir. TEM fotoğraflarında görülen koyu renkteki parçacıkların SBA-15 yapısına eklenen metal ilavelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. TEM fotoğrafları ve düşük açı XRD desenleri Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin düzenli gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir.

3.2. Aktivite Test Sonuçları (Results of Activity Tests)

Hazırlanan katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonu için sabit yatak reaktör sisteminde 750°C'de test edilmiştir. Üç farklı sentez koşulunda tek-kap hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan Zr-SBA-15 destekli 5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-S katalizörleri ile yürütülen metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 6'da verilmiştir. Tüm katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümü CH₄ dönüşümüne göre daha yüksek çıkmıştır. Daha yüksek CO₂ dönüşümü metanın kuru reformlanma reaksiyonuyla beraber ters su gazı reaksiyonunun (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O) da gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 6'da görüldüğü gibi, HCl ortamında sentezlenen 5Ni@10Zr-A katalizörü kararlı bir aktivite göstermiştir. Dört saatlik aktivite testi sonunda 5Ni@10Zr-A katalizörü ile %85 CH₄ ve %88 CO₂ dönüşümleri elde edilmiştir. Arbağ vd. [47] bu çalışmamızla aynı katalitik aktivite test şartlarında metan ve karbondioksit termodinamik denge dönüşüm değerlerinin sırasıyla %86 ve %92 olduğunu raporlamışlardır. İki muhtemel reaksiyon olan metanın kuru reformlanma ve ters su gazı reaksiyonları göz önüne alınarak çizilen termodinamik denge dönüşüm eğrileri Şekil 6'da verilmiştir. Buna göre 5Ni@10Zr-A katalizörü ile elde edilen dönüşüm değerleri denge değerlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. HCl+NaCl ortamında hazırlanan 5Ni@10Zr-B katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyonunda zamana göre hafif bir şekilde azalan aktivite göstermiştir (Şekil 6). Bu katalizör ile 4 saatlik test sonrasında elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşüm değerleri sırasıyla %72 ve %80 olarak belirlenmiştir. NaCl ortamında hazırlanan 5Ni@10Zr-S katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyonunda zamana göre ise ciddi azalan bir aktivite göstermiştir. Ayrıca, reaksiyon başlangıcında elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri diğer diğer iki katalizöre göre düşük bulunmuştur. 4 saatlik test sonrasında, bu katalizör ile elde



Şekil 5. İndirgenmiş a) 5Ni@10Zr-A, b) 5Ni@10Zr-B ve c) 5Ni@10Zr-S katalizörlerinin TEM fotoğrafları
(The TEM images of reduced a) 5Ni@10Zr-A, b) 5Ni@10Zr-B ve c) 5Ni@10Zr-S catalysts)

edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri sırasıyla %44 ve %55'tir. Reaksiyon çalışmaları, HCl ortamında sentezlenen 5Ni@10Zr-A katalizörünün hem daha kararlı hem de daha yüksek aktivite gösteren bir katalizör olduğunu göstermiştir. Chen vd. [33]'in sentezledikleri saf SBA-15 ile mezokanallı ve hegzagonal yapıdaki Zr içerikli SBA-15 malzemelerinin aminopropilinin SBA-15 üzerine adsorpsiyon hızını karşılaştırdıkları çalışmada Zr içerikli SBA-15 malzemesinin moleküler difüzyonu hızlandırdığını ve daha az gözenek tıkanmasına yol açtığını belirlemiştir. Böylece, Zr içerikli SBA-15 malzemesinin, saf SBA-15 malzemesine göre daha üstün olduğunu raporlamışlardır. 5Ni@10Zr-A katalizörünün içeriğinde hedeflenen miktardan daha az oranda Zr (%4,5) ilave edilmiş olsa bile ilave edilen Zr miktarının katalizörün aktivitesini geliştirdiği görülmektedir. 5Ni@10Zr-S ve 5Ni@10Zr-B katalizörlerinin düşük açılı XRD analizi sonuçları ve SEM fotoğrafları SBA-15 yapısında bozulmaların daha fazla meydana geldiğini göstermiştir.

Bu çalışmada elde edilen metan dönüşümleri literatürde yer alan bazı çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Tablo 2). Literatüre bakıldığında 5Ni@10Zr-A katalizöründen elde edilen metan dönüşümü oldukça umut vericidir.

Hazırlanan katalizörlerin dört saatlik reaksiyon çalışması sonunda elde edilen H₂ ve CO seçicilikleri Şekil 7'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tüm katalizörler için CO seçiciliği H₂ seçiciliğinden ters su gazı reaksiyonu sebebiyle daha yüksek çıkmıştır. Erdogan vd. [32]'in çalışmasında, bu çalışmamızla aynı katalitik aktivite test şartlarında CO ve H₂ termodinamik denge seçicilik değerlerinin sırasıyla 2,07 ve 1,93 olarak belirtilmiştir. İki muhtemel reaksiyon olan metanın kuru reformlanma ve ters su gazı reaksiyonları göz önüne alınarak çizilen termodinamik denge seçicilik değerleri Şekil 7'de verilmiştir. Buna göre 5Ni@10Zr-A katalizörü ile elde edilen CO ve H₂ seçicilikleri sırasıyla 2,03 ve 1,60 olarak bulunmuştur. Bu katalizörün seçicilik değerleri termodinamik denge değerlerine

oldukça yakın olduğu görülmektedir. En yüksek H₂/CO oranı HCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Zr-A katalizöründen 0,79 olarak elde edilmiştir (Tablo 3). Buna ilave olarak H₂ ve CO verim değerleri de Tablo 3'te verilmiştir.

3.3. Karbon Oluşumu (Coke Formation)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında karbon oluşumuna neden olan metanın parçalanması ve Boudouard reaksiyonu gerçekleşebilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan karbon, katalizörün gözeneklerinin tıkanmasına yol açmakta ve aktivitesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu çalışmada, karbon oluşumunun önlenmesi amacıyla katalizör desteği olarak SBA-15 malzemesine Zr ilavesi farklı hidrotermal sentez şartlarında gerçekleştirilmiştir. Dört saatlik reaksiyon sonrasında katalizörün yüzeyinde oluşan karbon birikimini tayin edilebilmesi amacıyla katalizörlerin hava ortamında termogravimetrik (TG) analiz çalışmaları yürütülmüştür. Tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan Zr içerikli SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin TG analiz sonuçları Şekil 8'de verilmiştir. Oda sıcaklığından 900°C'a kadar yürütülen TG analiz çalışmasında katalizörlerin kütle kaybı genellikle farklı karbon türlerinden meydana gelmektedir. 400°C'den başlayan ve 900°C'a kadar devam eden kütle kayıplarının reaksiyon sırasında meydana gelen karbonun yanmasından kaynaklandığı literatürde belirtilmiştir [47]. Bu doğrultuda 400-900°C aralığında hesaplanan kütle kaybı değerleri sırasıyla 5Ni@10Zr-S (% 0,69) << 5Ni@10Zr-A (% 2,05) < 5Ni@10Zr-B (% 7,65) olarak bulunmuştur. NaCl ortamında sentezlenen 5Ni@10Zr-S katalizöründe en düşük karbon birikimi gözlenmiştir. Ancak, bu katalizörün aktivitesi diğer katalizörlere göre çok düşük bulunmuştur. En yüksek karbon birikimini HCl+NaCl ortamında sentezlenen 5Ni@10Zr-B katalizöründe belirlenmiştir. HCl ortamında sentezlenen ve kütle kaybının % 2,05 olan 5Ni@10Zr-A katalizörü, termodinamik denge dönüşümlerine yakın değerlerde yüksek katalitik aktivite (%85 CH₄

Tablo 2. Metan dönüşümünün literatür ile karşılaştırılması (Comparison of methane conversion with the literature)

Araştırmacı	Kullanılan Katalizör	Reaksiyon Koşulları	Metan Dönüşümü (%)
Erdogan vd. [32]	4Ni-1Co@SBA-15	T: 750°C P: 1 atm CH ₄ /CO ₂ = 1/1	73
Xin vd. [48]	Ni-Co/SBA-15	T: 800°C P: 1 atm CH ₄ /CO ₂ = 1/1	90
Chen vd. [49]	Ni/SBA-15	T: 800°C P: 1 atm CH ₄ /CO ₂ = 1/1	85
Abdullah vd. [50]	1Zr/5Ni/SBA-15	T: 800°C P: 1 atm CH ₄ /CO ₂ = 1/1	87,07
Chotirach vd. [51]	10Ni/SBA-15	T: 700°C	65,4
	7.5Ni/10TiN-SBA-15	P: 1 atm	69,9
	10Ni/5TiN-SBA-15	CH ₄ /CO ₂ = 1/1	70,4
Omoregbe vd. [52]	%10Ni/SBA-15	T: 750°C P: 1 atm	91
		CH ₄ /CO ₂ = 1/1	
El Hassan vd. [53]	Rh-Co/SBA-15	T: 550°C P: 1 atm	50
		CH ₄ /CO ₂ = 1/1	
Setiabudi vd. [54]	Ni-Ce/SBA-15	T: 800°C P: 1 atm	96,3
		CH ₄ /CO ₂ = 1/1	
Okutan vd. [35]	Ni-Zr@SBA-15	T: 750°C P: 1 atm	50
		CH ₄ /CO ₂ = 1/1	
Bu çalışma	5Ni@10Zr-A	T: 750°C P: 1 atm	85
		CH ₄ /CO ₂ = 1/1	
Bu çalışma	5Ni@10Zr-B	T: 750°C P: 1 atm	72
		CH ₄ /CO ₂ = 1/1	
Bu çalışma	5Ni@10Zr-S	T: 750°C P: 1 atm	44
		CH ₄ /CO ₂ = 1/1	

T: Sıcaklık

P: Basınç

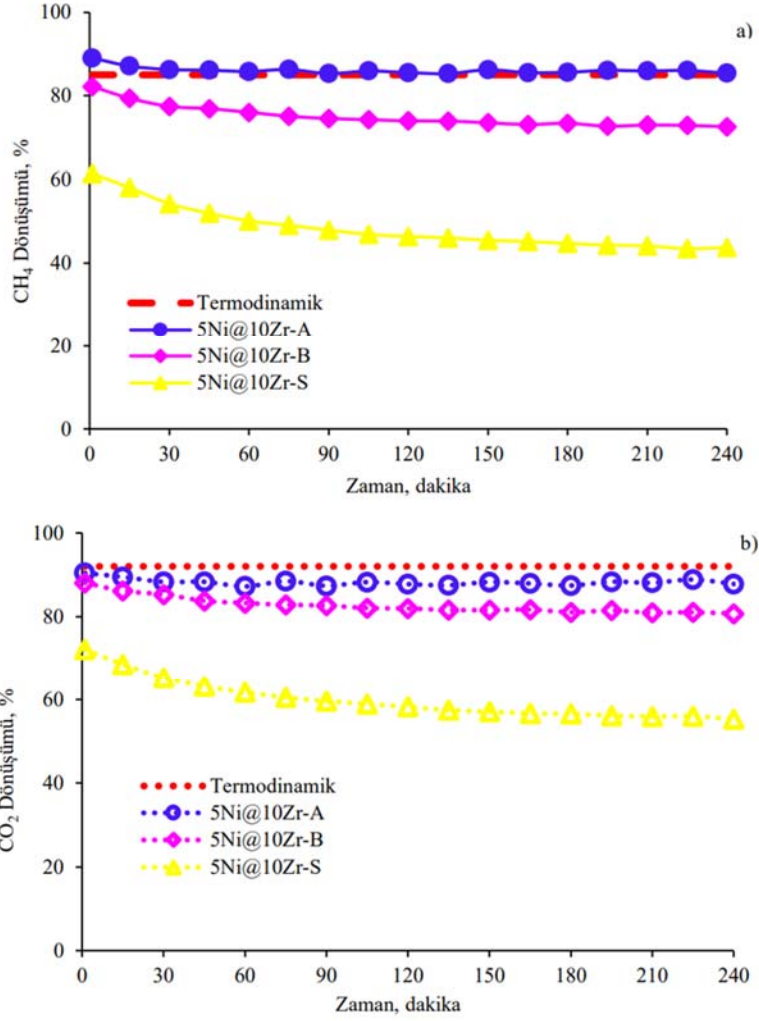
Tablo 3. Hazırlanan katalizörlerin aktivite test sonuçları (Activity test results of the prepared catalysts)

Katalizör	Ni kristal boyutu, nm (Kullanılmış katalizör, nm) ^a	Karbon birikimi, küttele, % ^b	H ₂ verimi ^c	CO verimi ^c	H ₂ /CO oranı ^c
5Ni@10Zr-B	14,4	7,65	1,18	1,53	0,77
5Ni@10Zr-S	16,5	0,69	0,69	0,99	0,70
5Ni@10Zr-A	16,6	2,05	1,37	1,73	0,79

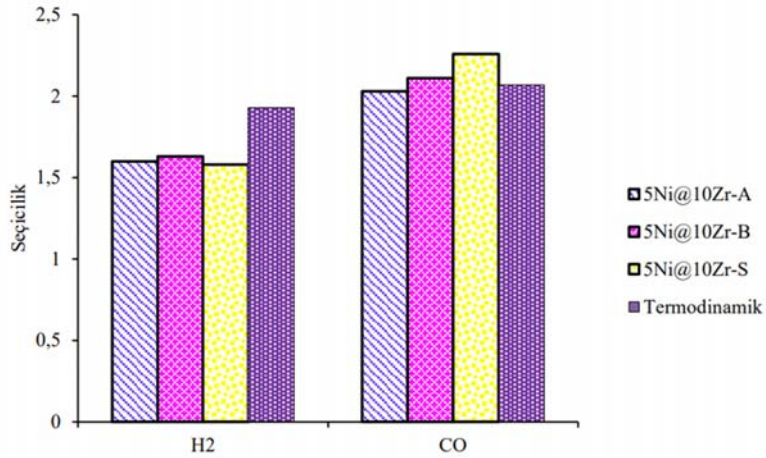
^aXRD analizinden elde edilmiştir.^bTG analizinden elde edilmiştir.^c4 saatlik aktivite sonrası.

ve %88 CO₂ dönüşümü) göstermiştir. Bu katalizör ile elde edilen yüksek aktivite ile karbon birikiminin düşük çıkması karbon oluşumunu azaltabilecek yapısal özelliklerin geliştirildiğini göstermektedir. Sonuç olarak, HCl ile SBA-15-Zr destek malzemesinin hazırlanması katalizör aktivitesini yükseltmek ile beraber karbon oluşumunu da önemli ölçüde azaltmıştır. Bir önceki çalışmamızda Ni@SBA-15 için 400-900°C aralığında hesaplanan kütle kaybı değeri %2,38 bulunmuştur [35]. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD kırınım desenleri Şekil 9'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi test edilmiş 5Ni@10Zr-B katalizörünün XRD deseninde 2θ: 26,1°'de gözükten karbon pikinin, 5Ni@10Zr-A katalizörüne göre daha şiddetli ve belirgin olduğu görülmektedir. XRD analiz sonuçları TG analiz sonuçlarını destekler nitelikte olup

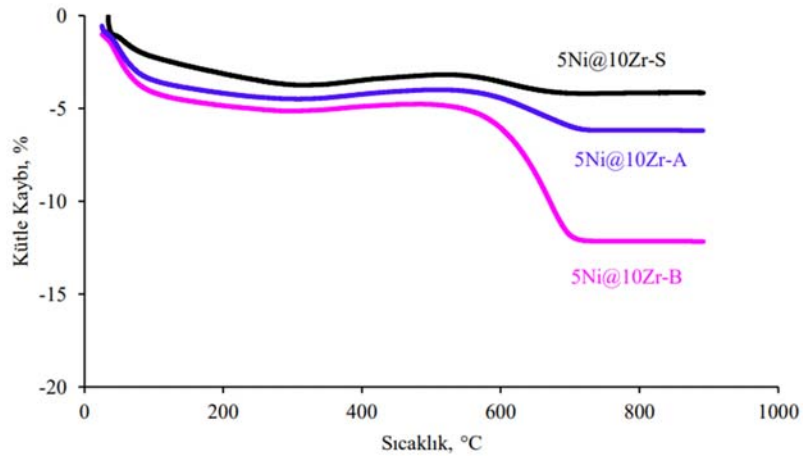
en yüksek karbon birikimi 5Ni@10Zr-B katalizöründe tespit edilmiştir. 5Ni@10Zr-S katalizöründe ise karbon piki görülmemiştir. Ancak, bu katalizörün katalitik aktivitesi diğer katalizörlere göre daha düşük olduğu önceki bölümlerde belirtilmişti. 5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-A katalizörlerinin 4 saatlik reaksiyon testi sonrası SEM fotoğrafları Şekil 10'da verilmiştir. 5Ni@10Zr-B katalizörünün yüzeyinde karbon filamentleri yoğun bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 10a). Reaksiyon sonrası XRD ve TG analizlerinde daha düşük karbon birikimi tespit edilen 5Ni@10Zr-A katalizörünün SEM fotoğraflarında karbon filamentleri bölgesel ve daha az olarak gözlenmektedir (Şekil 10b). Katalizörlerin aktivite değerleri karşılaştırıldığında daha yüksek aktivite kaybına gözlemlenen 5Ni@10Zr-B katalizöründe daha yüksek karbon filamentler görülmektedir.



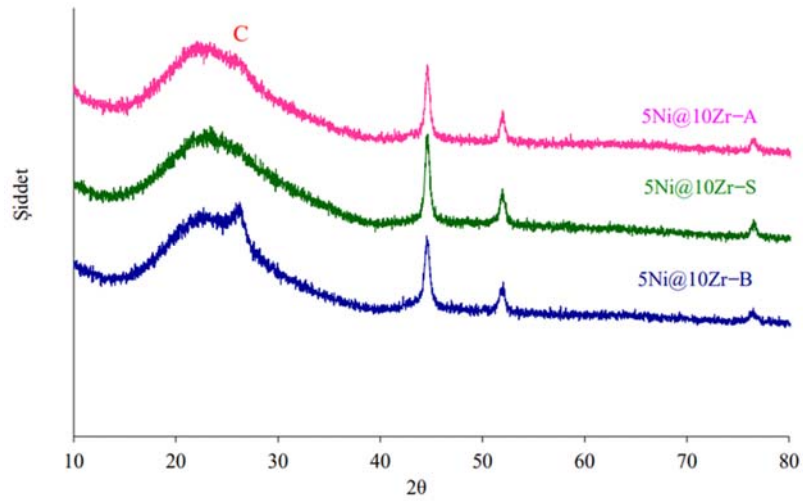
Şekil 6. 5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-S katalizörlerinde a) CH₄ ve b) CO₂ dönüşümleri (Reaksiyon şartları: 750°C; 0.1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1) (Fractional conversion of a) CH₄ and b) CO₂ over 5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-S catalysts (Reaction conditions: 750°C; 0.1 g catalyst; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1))



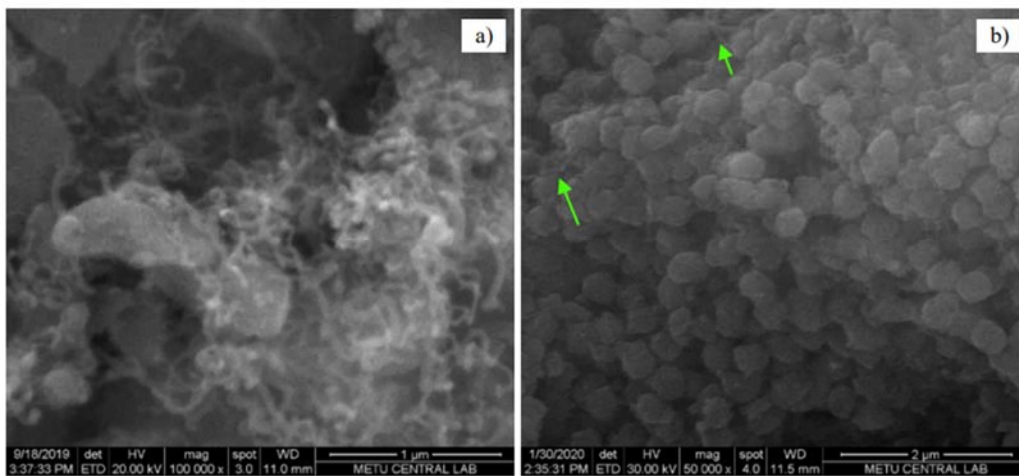
Şekil 7. 5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-S katalizörlerinde a) H₂ ve b) CO seçicilikleri (Reaksiyon şartları: 750°C; 0.1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1) (a) H₂ and b) CO selectivities over 5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-B, and 5Ni@10Zr-S catalysts ((Reaction conditions: 750°C; 0.1 g catalyst; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1))



Şekil 8. 5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-S katalizörlerinin 750°C'da 4 saatlik katalitik aktivite deneyleri sonrası TG analizleri (TG analysis of spent 5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-B, and 5Ni@10Zr-S catalysts after 4 h reaction activity tests at 750°C)



Şekil 9. 5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-S katalizörlerinin 750°C'da 4 saatlik katalitik aktivite deneyleri sonrası XRD desenleri (XRD patterns of spent 5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-B, and 5Ni@10Zr-S catalysts after 4 h reaction activity tests at 750°C)



Şekil 10. a) 5Ni@10Zr-B ve b) 5Ni@10Zr-A katalizörlerinin 750°C'da 4 saatlik katalitik aktivite deneyleri sonrası SEM fotoğrafları (SEM images of spent a) 5Ni@10Zr-B and b) 5Ni@10Zr-A catalysts after 4 h reaction activity tests at 750°C)

4. Sonuçlar (Conclusions)

Metanın kuru reformlanması ile sentez gazı eldesinde karbon oluşumunu azaltabilecek ve aktif bir katalizör geliştirilebilmesi amacıyla Zr katkılı SBA-15 destekli Ni katalizörleri hazırlanmıştır. Üç farklı koşulda (HCl ilavesi, NaCl ilavesi, HCl + NaCl ilavesi) tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan Zr içerikli SBA-15 destekli katalizörler arasında en yüksek aktiviteyi ve aktiviteye göre en düşük karbon oluşumunu HCl ortamında sentezlenen 5Ni@10Zr-A katalizörü göstermiştir. 5Ni@10Zr-A katalizörünün aktivite testlerinde elde edilen ürün dağılımındaki H₂/CO oranı 0,79 ve en yüksek ve H₂ verimi 1,37 olarak belirlenmiştir. SBA-15 sentezi sırasında Zr ilavesinin HCl ortamında yapılması, P123 ile TEOS arasındaki etkileşimi hızlandırarak ve fiber yapı yerine hegzagonal SBA-15 partiküllerinin oluşmasına neden olduğu gözlenmiştir. 5Ni@10Zr-A katalizörü kısa mezokanallı hegzagonal bir yapı sergilemektedir ve morfolojisi oldukça farklıdır. Ayrıca, diğer iki katalizöre göre orta derecede yüzey asitliğine sahip 5Ni@10Zr-A katalizörü ile 4-saat süren aktivite testinde termodinamik denge dönüşümlerine yakın CH₄ ve CO₂ dönüşümleri ve %2,05 karbon oluşumu gözlenmiştir. NaCl ilavesi ile SBA-15 yapısına yüklenen Zr miktarında artış meydana gelmesine rağmen yapısal bozulmaların katalitik aktivitede düşmeye neden olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar, Zr'un SBA-15 malzemesine tek-kap hidrotermal sentez yönteminde farklı şartlarda ilave edilmesinin metanın kuru reformlanması reaksiyonunda katalitik aktiviteyi önemli derecede etkilediğini göstermektedir. HCl ortamında Zr ilavesi ile hazırlanan SBA-15 malzemesinin metanın kuru reformlanmasında katalitik aktivitenin yükseltilmesine ve karbon oluşumunun azaltılmasına yardımcı olabilecek katalizör destek maddesi olarak umut verici olduğu düşünülmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimi (BAP) tarafından (Proje No: 06/2018-16) desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- Mustu H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G., Dogu T., Djinić P., Pintar A., Effect of synthesis route of mesoporous zirconia based Ni catalysts on coke minimization in conversion of biogas to synthesis gas, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 3217–3228, 2015.
- Özdemir O. K., Analysis of kinetic properties for the hydrolysis reaction of NaBH₄ and environmental effects in the hydrogen production of activated Co-Ti (II) -B alloy catalysts, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (3), 1585-1594, 2019.
- Kaya M.F., Modelling of a solid oxide water electrolyzer and investigation of the cell performance on different working conditions, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (4), 2109-2119, 2021.
- Durán P., Sanz-Martínez A., Soler J., Menéndez M., Herguido J., Pure hydrogen from biogas: Intensified methane dry reforming in a two-zone fluidized bed reactor using permselective membranes, *Chem. Eng. J.*, 370, 772–781, 2019.
- Izquierdo-Colorado, A., Dębek, R., Da Costa, P., Gálvez, M. E., Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 11981–11989, 2018.
- Özcan M.D., Özcan O., Kibar M.E., Akın A.N., Preparation of Ni-CeO₂/MgAl hydrotalcite-like catalyst for biogas oxidative steam reforming, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (3), 1127-1141, 2019.
- Özdemir H., Öksüzömer M.A.F., Gürkaynak M.A., O., Investigation of the influence of reaction parameters on Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for the oxidative coupling of methane, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (1), 495-506, 2020.
- Abdulrasheed A., Jalil A. A., Gambo Y., Ibrahim M., Hambali H. U., Shahul Hamid M. Y., A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 108, 175–193, 2019.
- Arbağ H., Yasyerli S., Yasyerli N., Doğu G., Doğu T., Effect of reduction and reaction temperature on activities of mesoporous alumina supported nickel catalysts and coke formation in dry reforming of methane, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (1), 63–73, 2018.
- Cai W. J., Qian L. P., Yue B., He H. Y., Rh doping effect on coking resistance of Ni/SBA-15 catalysts in dry reforming of methane, *Chinese Chem. Lett.*, 25, 1411–1415, 2014.
- Arbag H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G., Dogu T., Osojnik yrmivec I. G., 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.
- El Hassan N., Kaydouh M. N., Geagea H., El Zein H., Jabbour K., Casale S., El Zakhem H., Massiani, P., Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15, *Appl. Catal. A Gen.*, 520, 114–121, 2016.
- Wang F., Xu L., Yang J., Zhang J., Zhang L., Li H., Enhanced catalytic performance of Ir catalysts supported on ceria-based solid solutions for methane dry reforming reaction, *Catal. Today*, 281, 295–303, 2017.
- Chein R. Y., Fung W. Y., Syngas production via dry reforming of methane over CeO₂ modified Ni/Al₂O₃ catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44, 14303–14315, 2019.
- Gao Y., Jiang J., Meng Y., Aihemaiti A., Ju T., Chen X., Yan F., A novel nickel catalyst supported on activated coal fly ash for syngas production via biogas dry reforming, *Renew. Energy*, 149, 786–793, 2020.
- Rosset M., Féris L. A., Perez-Lopez O. W., Biogas dry reforming over Ni-Al catalyst: Suppression of carbon deposition by catalyst preparation and activation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 6549–6562, 2020.
- Serrano-Lotina A., Rodríguez L., Muñoz G., Daza L., Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors, *J. Power Sources*, 196, 4404–4410, 2011.
- Gao N., Cheng M., Quan C., Zheng Y., Syngas production via combined dry and steam reforming of methane over Ni-Ce/ZSM-5 catalyst, *Fuel*, 273, 117702, 2020.
- 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, 2296–2304, 2010.
- 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.
- Arbag H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G., Dogu T., Enhancement of catalytic performance of Ni based mesoporous alumina by Co incorporation in conversion of biogas to synthesis gas, *Appl. Catal. B Environ.*, 198, 254–265, 2016.
- Zhang M., Zhang J., Wu Y., Pan J., Zhang Q., Tan Y., Han Y., Insight into the effects of the oxygen species over Ni/ZrO₂ catalyst surface on methane reforming with carbon dioxide, *Appl. Catal. B Environ.*, 244, 427–437, 2019.
- Zhang Q., Tang T., Wang J., Sun M., Wang H., Sun H., Ning P., Facile template-free synthesis of Ni-SiO₂ catalyst with excellent sintering- and coking-resistance for dry reforming of methane, *Catal. Commun.*, 131, 105782, 2019.
- 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, *Top. Catal.*, 56, 1695–1707, 2013.

25. Pirez C., Morin J. C., Manayil J. C., Lee A. F., Wilson K., Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry, *Microporous Mesoporous Mater.*, 271, 196–202, 2018.
26. Aktas O., Yasyerli S., Dogu G., Dogu T., Structural variations of MCF and SBA-15-like mesoporous materials as a result of differences in synthesis solution pH, *Mater. Chem. Phys.*, 131, 151–159, 2011.
27. Chen, S. Y., Jang L. Y., Cheng S., Synthesis of Zr-incorporated SBA-15 mesoporous materials in a self-generated acidic environment, *Chem. Mater.*, 16, 4174–4180, 2004.
28. Li C., Wang Y., Guo Y., Liu X., Guo Y., Zhang Z., Wang Y., Lu G., Synthesis of highly ordered, extremely hydrothermal stable SBA-15/Al-SBA-15 under the assistance of sodium chloride, *Chem. Mater.*, 19, 173–178, 2007.
29. Dragoi B., Dumitriu E., Guimon C., Auroux A., Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 121, 7-17, 2009.
30. Aktas O., Yasyerli S., Dogu G., Dogu T., Effect of synthesis conditions on the structure and catalytic performance of V- and Ce-incorporated SBA-15-like materials in propane selective oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 6790–6802, 2010.
31. Cakiryilmaz N., Arbag H., Oktar N., Dogu G., Dogu T., Effect of W incorporation on the product distribution in steam reforming of bio-oil derived acetic acid over Ni based Zr-SBA-15 catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 3629–3642, 2018.
32. Erdogan B., Arbag H., Yasyerli N., SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 1396–1405, 2018.
33. Chen S. Y., Tang C. Y., Chuang W. T., Lee J. J., Tsai Y. L., Chan J. C., Lin C. Y., Liu Y. C., Cheng S., A facile route to synthesizing functionalized mesoporous SBA-15 materials with platelet morphology and short mesochannels, *Chem. Mater.*, 20, 3906–3916, 2008.
34. Dai L., Zhao Q., Fang M., Liu R., Dong M., Jiang T., Catalytic activity comparison of Zr-SBA-15 immobilized by a Brønsted-Lewis acidic ionic liquid in different esterifications, *RSC Adv.*, 7, 32427–32435, 2017.
35. Okutan C., Arbag H., Yasyerli N., Yasyerli S., Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH₄ dry reforming: Effect of Al, Zr, and Ti co-impregnation and Al incorporation to SBA-15, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020.
36. Bağ E., Zirconium oxchloride octahydrate containing hydrogen-bonded polymer multilayer films, Master Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014.
37. Clearfield A., Vaughan P.A., The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate, *Acta Cryst.*, 9, 555–558, 1956.
38. Muha J.M., Vaughan P.A., Structure of the complex ion in aqueous solutions of zirconyl and hafnily oxyhalides, *J. Chem. Phys.*, 33, 194–199, 1960.
39. Rijntjen H. T., Zirconia, Ph.D Thesis, Technische Hogeschool Delft, 1971.
40. Fuxiang L., Feng Y., Yongli L., Ruifeng L., Kechang X., Direct synthesis of Zr-SBA-15 mesoporous molecular sieves with high zirconium loading: Characterization and catalytic performance after sulfated, *Microporous Mesoporous Mater.*, 101, 250–255, 2007.
41. Wang N., Yu X., Shen K., Chu W., Qian W., Synthesis, characterization and catalytic performance of MgO-coated Ni/SBA-15 catalysts for methane dry reforming to syngas and hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 9718–9731, 2013.
42. Thunyaratchatanon C., Luengnaruemitchai A., Chaisuwan T., Chollacoop N., Chen S. Y., Yoshimura Y., Synthesis and characterization of Zr incorporation into highly ordered mesostructured SBA-15 material and its performance for CO₂ adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.*, 253, 18–28, 2017.
43. Wisniewska J., Grzelak K., Huang S. P., Sobczak I., Yang C. M., Ziolk M., The influence of Zr presence in short channel SBA-15 on state and activity of metallic modifiers (Ag, Au, Cu, Fe), *Catal. Today*, 2019.
44. Klimova T., Reyes J., Gutiérrez O., Lizama L., Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio, *Appl. Catal. A Gen.*, 335, 159–171, 2008.
45. Kilos B., Aouine M., Nowak I., Ziolk M., Volta J. C., The role of niobium in the gas- and liquid-phase oxidation on metallosilicate MCM-41-type materials, *J. Catal.*, 224, 314–325, 2004.
46. Chem J. M., Chen S., Huang C., Yokoi T., Tang C., Huang S., Lee J., Synthesis and catalytic activity of amino-functionalized SBA-15 materials with controllable channel lengths and amino loadings, *J. Mater. Chem.*, 22, 2233–2243, 2012.
47. Arbag H., Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 6561–6574, 2018.
48. Xin J., Cui H., Cheng Z., Zhou Z., Bimetallic Ni-Co/SBA-15 catalysts prepared by urea co-precipitation for dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 554, 95–104, 2018.
49. Chen X., Yin L., Long K., Sun H., Sun M., Wang H., Zhang Q., Ning P., The reconstruction of Ni particles on SBA-15 by thermal activation for dry reforming of methane with excellent resistant to carbon deposition, *Journal of the Energy Institute*, 93, 2020.
50. Abdullah N., Ainirazali N., Ellapan H., Structural effect of Ni/SBA-15 by Zr promoter for H₂ production via methane dry reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 24806–24813, 2021.
51. Chotirach M., Tungasmita S., Tungasmita D. N., Tantayanon S., Titanium nitride promoted Ni-based SBA-15 catalyst for dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 21322–21332, 2018.
52. Omoregbe O., Danh H. T., Nguyen-Huy C., Setiabudia H.D., Abidin S.Z., Truong Q. D., Vo N. D., Syngas production from methane dry reforming over Ni/SBA-15 catalyst: Effect of operating parameters, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 11283–11294, 2017.
53. El Hassan N., Kaydouh M. N., Geagea H., El Zein H., Jabbour K., Casale S., Massiani P., Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15. *Applied Catalysis A: General*, 520, 114–121, 2016.
54. Setiabudi H.D., Chong C.C., Abed S.M., Teh L.P., Chin S.Y., Comparative study of Ni-Ce loading method: Beneficial effect of ultrasonic-assisted impregnation method in CO₂ reforming of CH₄ over Ni-Ce/SBA-15, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 745–753, 2018.