





**ALÜMİNA DESTEKLİ DEMİR, KOBALT YÜKLÜ TEK/İKİ METALLİ  
KATALİZÖRLERİN MİKRODALGA REAKTÖR SİSTEMİNDE YÜKSEK  
SAFLIKTA HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN UYGULAMASI**

**Merve AKCA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2019**



Merve AKCA tarafından hazırlanan “ALÜMİNA DESTEKLİ DEMİR, KOBALT YÜKLÜ TEK/İKİ METALLİ KATALİZÖRLERİN MİKRODALGA REAKTÖR SİSTEMİNDE YÜKSEK SAFLIKTA HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN UYGULAMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Doç. Dr. Dilek VARİŞLİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

**Başkan:** Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

**Üye:** Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TUTUMLU

Malzeme Billimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı,  
TOBB Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 27/12/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Merve AKCA  
16/12/2019



ALÜMİNA DESTEKLİ DEMİR, KOBALT YÜKLÜ TEK/İKİ METALLİ  
KATALİZÖRLERİN MİKRODALGA REAKTÖR SİSTEMİNDE YÜKSEK SAFLIKTA  
HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN UYGULAMASI  
(Yüksek Lisans Tezi)

Merve AKCA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Aralık 2019

ÖZET

Bu tez çalışmasında, alümina destekli demir ve kobalt yüklü tek/iki metalli katalizörler sentezlenerek mikrodalga reaktör sisteminde amonyaktan CO<sub>x</sub> içermeyen hidrojen eldesi gerçekleştirilmiştir. Islak emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler kalsine edilip indigendikten sonra mikrodalga tutucu özelliği yüksek olan mezogözenekli karbon ile karıştırılarak kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörler konvansiyonel sistemde 60 ml/dak saf amonyak akışı altında 600 °C itibariyle amonyak dönüşümü vermeye başlarken mikrodalga reaktörde aynı akış hızında 400 °C’de tam amonyak dönüşümüne ulaşılmıştır. İki metalli katalizörlerin yapısında kobalt miktarının artırılması aktiviteyi daha çok etkilemiştir. Mikrodalga sisteminde enerjinin aktif bileşenlere direk gönderilmesi ile kayıplar önlenerek istenen ısıнын gereken bölgede sağlanması ve sıcak nokta bölgelerinin oluşması, mikrodalga sistemlerde düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşüm elde edilmesini sağlayan önemli nedenlerdendir. Konvansiyonel sistemden farklı olarak mikrodalga sistemde kullanılan katalizörlerin yapısında metal karbit oluşumunun gerçekleşmesi aktiviteye olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Bu nedenle mezogözenekli karbon destekli demir ve molibden içerikli katalizör ile farklı sıcaklık ve farklı sürelerde deneyler yapılmış ve 350-400°C’de 1 saatlik reaksiyon süresinde mikrodalga enerjisi ile metal karbit yapılarının oluştuğu belirlenmiştir.

|                   |                                                         |
|-------------------|---------------------------------------------------------|
| Bilim Kodu        | : 91211                                                 |
| Anahtar Kelimeler | : Hidrojen, amonyak, mikrodalga, alumina, demir, kobalt |
| Sayfa Adedi       | : 78                                                    |
| Danışman          | : Doç. Dr. Dilek VARİŞLİ                                |

APPLICATION OF ALUMINA SUPPORTED IRON, COBALT LOADED  
MONO/BIMETALLIC CATALYSTS FOR HIGH PURITY HYDROGEN  
PRODUCTION IN MICROWAVE REACTOR SYSTEM

(M. Sc. Thesis)

Merve AKCA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2019

ABSTRACT

Within the scope of this thesis, alumina supported iron and cobalt loaded mono/bimetallic catalysts were synthesized and used to obtain CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia in the microwave reactor. Catalysts, prepared by wet impregnation procedure, were subjected to calcination and reduction processes and then they were mixed with mesoporous carbon physically, since mesoporous carbon has high microwave absorbance property. While the prepared catalysts started to give ammonia conversion at 600 °C in the conventional system, full ammonia conversion was reached at 400 °C in microwave reactor, under the flow of pure ammonia with 60 ml/min. For the alumina supported bimetallic Fe-Co catalyst, increasing the cobalt content of catalyst enhanced the activity. Higher conversion values that were obtained in the microwave reactor at relatively lower reaction temperatures could be explained by direct sending of microwave energy to the active components preventing heat losses as well as hot spot formation. Unlike the conventional system, it was observed that the catalysts used in the microwave system had a positive effect on the activity with the formation of carbide in the structure. For this reason, experiments were carried out over mesoporous carbon supported iron and molybdenum catalysts at different temperatures and at different time duration and it was determined that formation of metal carbide took place at about 350-400°C within 1h.

|              |                                                       |
|--------------|-------------------------------------------------------|
| Science Code | : 91211                                               |
| Key Words    | : Hydrogen, ammonia, microwave, alumina, iron, cobalt |
| Page Number  | : 78                                                  |
| Supervisor   | : Assoc. Prof. Dr. Dilek VARIŞLI                      |

## TEŞEKKÜR

Tüm hayatım boyunca bugünlere gelebilmem için maddi ve manevi tüm desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen annem Safiye AKCA, babam Mustafa AKCA ve ablam Gamze AKCA DİNÇ'e tüm kalbimle teşekkür ederim. Yüksek lisans tez konum ve tüm çalışmalarımı yakından takip eden, tüm bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, çalışmalarımın tümünde desteğini ve mükemmel iyiliklerini esirgemeyerek her daim yanımda olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Dilek VARİŞLİ hocama teşekkürü bir borç bilirim. Yüksek lisans yaptığım süre boyunca tüm destek ve tesellileri için sevgili nişanım Sefa Mert HANECİOĞLU'na tüm içtenliğimle teşekkür ederim. Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kinetik Laboratuvarı'nda tüm destekleri için Hüseyin ARBAĞ, Mehmet TAŞDEMİR, Birce PEKMEZCİ KARAMAN ve Dolunay ESLEK KOYUNCU hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kinetik Laboratuvarı'nda benimle birlikte çalışmalarını sürdüren arkadaşlarım, başta çalışma arkadaşım Rukan Can SEYFELİ olmak üzere Pelin YAĞANOĞLU'na, Büşra ERYILDIRIM'a, Merve ÇELİK'e, Pınar ÇİTLİ'ye ve diğer tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Lisans ve Yüksek Lisans eğitim hayatım boyunca üzerimde emeği geçen tüm Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü akademik personellerine teşekkürü bir borç bilirim.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: 06/2018-14) teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                              | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET .....                                                                                   | iv    |
| ABSTRACT.....                                                                                | v     |
| TEŞEKKÜR.....                                                                                | vi    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                            | vii   |
| ÇİZELGELER LİSTESİ.....                                                                      | ix    |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                                                      | x     |
| RESİMLERİN LİSTESİ .....                                                                     | xiii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                                 | xiv   |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                | 1     |
| 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....                                                               | 3     |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....                                                                 | 11    |
| 3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları.....                                                       | 11    |
| 3.2. Karakterizasyon Çalışmaları .....                                                       | 14    |
| 3.3. Reaksiyon Çalışmaları .....                                                             | 16    |
| 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....                                                        | 19    |
| 4.1. Karakterizasyon Sonuçları .....                                                         | 19    |
| 4.1.1. Alümina destekli tek metalli ve iki metalli katalizörler .....                        | 19    |
| 4.1.2. Karbon destekli katalizörler .....                                                    | 31    |
| 4.2. Aktivite Sonuçları .....                                                                | 37    |
| 4.2.1. Alümina destekli tek metalli ve iki metalli katalizörlere ait aktivite sonuçları..... | 37    |
| 4.2.2. Cu-Zn@AC (X) ve Cu-Zn-Al@AC (X) tipi katalizörlere ait sonuçlar....                   | 46    |
| 4.2.3. Fe@MC (X) tipi katalizörlere ait sonuçlar.....                                        | 48    |
| 4.2.4. Mo@MC (X) tipi katalizörlere ait sonuçlar .....                                       | 52    |

|                                                                       | <b>Sayfa</b> |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------|
| 4.2.5. Si içerikli katalizörlere ait sonuçlar.....                    | 58           |
| <b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>                                     | <b>61</b>    |
| KAYNAKLAR .....                                                       | 65           |
| EKLER.....                                                            | 69           |
| EK-1. Sentezlenen katalizörlerin kütlece yüzde hesaplama örneği ..... | 70           |
| EK-2. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması.....                     | 71           |
| EK-3. Mikrodalga sistemi deney verilerine örnek.....                  | 73           |
| EK-4. Amonyaksız ve amonyak akışı altında güç tarama grafikleri ..... | 74           |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                        | 78           |

## ÇİZELGELER LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                 | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 3.1. Sentezlenen alümina destekli kobalt ve demir içerikli katalizör.....                       | 12    |
| Çizelge 3.2. Mezogözenekli karbon destekli katalizör bilgileri .....                                    | 14    |
| Çizelge 4.1. Alümina destekli demir içerikli katalizörlere ait azot fizisorpsiyon analiz sonuçları..... | 20    |
| Çizelge 4.2. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin BET analiz sonuçları .....                 | 22    |
| Çizelge 4.3. Alümina destekli bimetallik Fe-Co katalizörlerine ait BET analiz sonuçları .....           | 24    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                           | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.1. Alümina destekli demir içerikli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri .....                                        | 21    |
| Şekil 4.2. Alümina destekli demir içerikli katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrileri.....                                                  | 21    |
| Şekil 4.3. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri .....                                       | 23    |
| Şekil 4.4. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlere ait gözenek çap dağılımı .....                                                        | 23    |
| Şekil 4.5. Alümina destekli demir kobalt iki metalli katalizörlere ait azot sorpsiyon-desorpsiyon eğrileri .....                                | 25    |
| Şekil 4.6. Alümina destekli demir-kobalt iki metalli katalizörlere ait gözenek çap dağılımı.....                                                | 25    |
| Şekil 4.7. Alümina destekli demir içerikli katalizörlere ait XRD sonuçları .....                                                                | 27    |
| Şekil 4.8. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin XRD sonuçları .....                                                                  | 28    |
| Şekil 4.9. Alümina destekli demir-kobalt ikimetalli katalizörlerin mikrodalga reaktör kullanımı sonrası XRD sonuçları .....                     | 29    |
| Şekil 4.10. Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10) katalizörüne ait farklı büyütmelede HRTEM görüntüsü                                          | 30    |
| Şekil 4.11. Fe@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörüne ait farklı büyütmelede HRTEM görüntüsü .....                                         | 30    |
| Şekil 4.12. Co-Fe@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörüne ait farklı büyütmelede HRTEM görüntüsü ..                                         | 31    |
| Şekil 4.13. Karbon destekli Fe içerikli katalizörlerin farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde kullanımları sonrası XRD sonuçları.....         | 33    |
| Şekil 4.14. MCM41+MC katalizörlerine ait XRD sonuçları.....                                                                                     | 34    |
| Şekil 4.15. Karbon destekli molibden içerikli katalizörlere ait XRD sonuçları .....                                                             | 36    |
| Şekil 4.16. Karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin farklı sıcaklıklarda kullanımı sonrası XRD sonuçları .....                         | 37    |
| Şekil 4.17. Alümina destekli demir içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite test sonuçları.....                                 | 38    |
| Şekil 4.18. Alümina destekli demir içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları .....                                   | 39    |
| Şekil 4.19. Alümina destekli demir içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör sisteminde 30 ml/dk amonyak akış hızında aktivite sonuçları ..... | 40    |

| Şekil                                                                                                                                                 | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.20. Alümina destekli demir içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktörde yapılan uzun süreli aktivite testine ait sonuçları.....               | 41    |
| Şekil 4.21. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite test sonuçları .....                                     | 42    |
| Şekil 4.22. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları .....                                        | 43    |
| Şekil 4.23. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör sisteminde 30 ml/dk amonyak akış hızında aktivite sonuçları .....      | 43    |
| Şekil 4.24. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktörde yapılan uzun süreli aktivite testleri sonuçlar .....                 | 44    |
| Şekil 4.25. Alümina destekli bimetalik Fe-Co içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör sonrası aktivite sonuçları .....                              | 45    |
| Şekil 4.26. Alümina destekli monometalik Fe ve Co içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktörde uzun süreli aktivite testi sonrası XRD sonuçları ..... | 46    |
| Şekil 4.27. Karbon destekli Cu-Zn içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite sonuçları .....                                            | 46    |
| Şekil 4.28. Karbon destekli Cu, Zn, Al içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör aktivite sonuçları .....                                            | 47    |
| Şekil 4.29. Karbon destekli Cu,Zn,Al içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör aktivite sonuçları .....                                              | 48    |
| Şekil 4.30. Karbon destekli demir içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör aktivite sonuçları .....                                                 | 49    |
| Şekil 4.31. Karbon destekli demir içerikli katalizörlerin 3 saatlik mikrodalga reaktör aktivite sonuçları .....                                       | 50    |
| Şekil 4.32. Karbon destekli demir içerikli katalizörün 1 saatlik mikrodalga reaktör aktivite sonuçları .....                                          | 50    |
| Şekil 4.33. Karbon destekli demir içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktör aktivite sonuçları .....                                              | 51    |
| Şekil 4.34. Karbon destekli demir içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktör aktivite sonuçları .....                                              | 51    |
| Şekil 4.35. Karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin 3 saat mikrodalga reaktör aktivite sonuçları .....                                       | 52    |
| Şekil 4.36. Karbon destekli molibden içerikli katalizörün 1 saat mikrodalga reaktör aktivite sonuçları .....                                          | 53    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                     | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.37. Karbon destekli molibden içerikli katalizörünün 3 saat konvansiyonel reaktör aktivite sonuçları .....                                                                                         | 53    |
| Şekil 4.38. Karbon destekli molibden içerikli katalizörünün konvansiyonel reaktör aktivite sonuçları .....                                                                                                | 54    |
| Şekil 4.39. Karbon destekli molibden içerikli katalizörün mikrodalga reaktör aktivite sonuçları .....                                                                                                     | 55    |
| Şekil 4.40. Karbon destekli molibden içerikli katalizörünün 3 saat mikrodalga reaktör aktivite sonuçları .....                                                                                            | 56    |
| Şekil 4.41. Karbon destekli molibden içerikli katalizörünün 1 saat mikrodalga reaktör aktivite sonuçları .....                                                                                            | 56    |
| Şekil 4.42. Karbon destekli molibden içerikli katalizörünün 15 dakika mikrodalga reaktör aktivite sonuçları .....                                                                                         | 57    |
| Şekil 4.43. Karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin 350 °C 3 saat mikrodalga reaktör kullanılan numune ile molibden içerikli katalizörün konvansiyonel reaktörde aktivite karşılaştırmaları..... | 58    |
| Şekil 4.44. Karbon destekli MCM41 içerikli katalizörlerin sıcaklık taraması kullanımı sonrası aktivite sonuçları.....                                                                                     | 59    |
| Şekil 4.45. Karbon destekli kalsine edilmiş MCM41 içerikli katalizörlerin karbit taraması kullanımı sonrası aktivite sonuçları .....                                                                      | 60    |

**RESİMLERİN LİSTESİ**

| <b>Resim</b>                                                               | <b>Sayfa</b> |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Resim 3.1. Alümina destekli katalizörlere ait sentez şeması .....          | 11           |
| Resim 3.2. Karbon destekli katalizörlere ait sentez şeması .....           | 13           |
| Resim 3.3. MCM41 sentez şeması.....                                        | 14           |
| Resim 3.4. Mikrodalga reaktör ve konvansiyonel reaktör deney sistemi ..... | 16           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklamalar

|                |                                                 |
|----------------|-------------------------------------------------|
| °C             | Derece, selsiyus                                |
| B              | Yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM), radyan |
| g              | Gram                                            |
| P              | Adsorpsiyon basıncı, kpa                        |
| P <sub>0</sub> | Adsorbatın yoğunlaşma basıncı, kpa              |
| θ              | Kırınım açısı, derece                           |
| λ              | Dalga boyu, nm                                  |

### Kısaltmalar

### Açıklamalar

|        |                                                   |
|--------|---------------------------------------------------|
| IUPAC  | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| PEM    | Proton Değişim Membranı                           |
| BET    | “Brunauer, Emmett ve Teller”                      |
| BJH    | “Barrett, Joynes, Halenda”                        |
| GC     | Gaz kromatograf                                   |
| ICP-MS | Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi     |
| XRD    | X-Işını Kırınımı                                  |
| MC     | Mezogözenekli Karbon                              |
| MWCNT  | Çok Duvarlı Karbon Nanotüp                        |
| FWHM   | “full width at half maximum”                      |

## 1. GİRİŞ

Hidrojen, günümüzde alternatif enerji kaynakları arasında çevre dostu olması gibi özellikleriyle araştırmacıların ve sanayinin oldukça ilgisi çeker durumdadır. Bilinen geleneksel yöntemlerle hidrojen üretiminde genel olarak hidrokarbonlar kullanılsa da PEM yakıt hücreleri gibi sistemler için yüksek saflıkta hidrojen eldesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle içeriğinde karbon bulundurmeyen, amonyak, yüksek saflıkta CO<sub>x</sub> bileşenleri içermeyen hidrojen eldesi için gündeme gelmiştir. Amonyak parçalanması gibi endotermik tepkimelerde reaksiyon için gereken ısıнын konvansiyonel sistemlerden farklı olarak mikrodalga enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarından sağlanmasının önemli avantajları olduğu yakın dönemde yapılan çalışmalardan takip edilmektedir. Yüksek saflıkta hidrojenin amonyak eldesinde rutenyum soy metalinin aktivitesinin çok yüksek olduğu bilinmekle birlikte bu soy metalin pahalı ve kısıtlı miktarlarda oluşu araştırmaların ucuz geçiş metalli katalizörlerin üzerinde yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Bu tez kapsamında mikrodalga reaktör sistemi kullanılarak amonyaktan yüksek saflıkta hidrojen eldesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla farklı metaller ve destek malzemeleri ile katalizörler sentezlenmiş, yapısal özellikleri çeşitli karakterizasyon çalışmaları ile belirlenmiş ve aktiviteleri mikrodalga reaktör sisteminde ve kıyaslamaların yapılabilmesi için aynı zamanda konvansiyonel reaksiyon sisteminde test edilmiştir.

Tez kapsamında öncelikle, mikrodalga sistemde amonyak reaksiyonu için literatürde yer almayan, alumina destekli demir ve kobalt içerikli tek ve iki metalli katalizörler hazırlanmıştır. Alümina destek malzemesinin mikrodalgayı absorplama kapasitesinin düşük olması sebebiyle mikrodalga reaktör sisteminde karbon ile optimum oranda karıştırılarak kullanılmıştır. Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası yapısal özellikleri belirlenmiştir.

Ardından yine literatürde uygulaması konvansiyonel sistemde olmasına karşın mikrodalga reaktör sisteminde olmayan bakır, çinko, alumina ile karbon destekli katalizörler hazırlanmış, aktiviteleri test edilmiş ancak elde edilen veriler hedeflenen amonyak dönüşümünün altında kalması nedeni ile karakterizasyon çalışmaları yapılmamıştır.

Mikrodalga enerjisinin, reaksiyon esnasında katalizörün yapısında farklı etkileri de sözkonusu olup, mikrodalga reaktörde kullanılan karbon destekli metal ile aktifleştirilmiş katalizörlerde metal karbit yapıların oluştuğu, laboratuvarımızda daha önce yapılmış çalışmalar ile belirlenmiştir. Mikrodalga reaktörde çalışmalarımız detaylandırmak adına, daha önceki çalışmalarda metal karbit yapının oluştuğunu bildiğimiz karbon destekli demir ve molibden katalizörler ve Tekbaşlarına amonyak dönüşümü için kullanıldıklarında aktivitelerinin çok düşük olduğu silisyum içerikli MCM-41 mazlemesi ile mikrodalga ortamında amonyak dönüşümü esnasında metal karbit oluşumlarına sıcaklık ve süre etkisinin incelenmesi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar sadece amonyaktan hidrojen eldesi için önemli olmayıp aynı zamanda metal karbit yapıların alternatif bir enerji kaynağı ile konvansiyonel üretim sistemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde elde edileceğini göstermesi açısından da önem taşımaktadır.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Sera gazı emisyonları ve enerji talebinin sürekli büyümesi nedeniyle iklim değişiklikleri daha temiz ve sürdürülebilir enerji kaynakları arayışını tetiklemekte ve yakıt hücresi teknolojisi ile birlikte hidrojen önemli bir rol oynamaktadır.

Yeni geliştirilmekte olan yöntemler de dikkate alındığında hidrojen üretim teknolojileri üç grup altında toplanabilir:

- Fosil Hammaddelerden; Kömürün Gazlaştırılması, Buhar Reforming, Ototermal Reforming, Termal Disosiyasyon.
- Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından; Suyun Elektrolizi, Fotoelektroliz, Suyun Termal Parçalanması, Biyokütle Gazlaşması.
- Atık Gaz Akımlarından Hidrojen Kazanma; Rafineriler (buhar veya metanol reforming fabrikaları proses gazı gibi) ve kimyasal madde fabrikaları (amonyak veya metanol sentezi gibi) gibi işletmelerde hidrojen zengin atık gazlardaki hidrojeni arıtma [1].

Hidrojen, özellikle düşük sıcaklıklarda çalışan polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMFC'ler) için en cazip yakıt olmuştur [2]. Bu nedenle, formik asit, sulu hidrazin, hidrokarbonlar (metan) gibi yüksek enerjili kimyasallardan hidrojen üretimi veya alkoller (metanol, etanol) alternatif bir çözüm olarak gösterilmiştir [3]. Ancak çok miktarda CO üretilmesi nedeniyle, proton değişim membranı yakıt hücrelerinde (PEMFC) uygulanması, elektrotların CO tarafından bozunması nedeniyle sınırlıdır. CO seviyelerinin, yakıt hücrelerinde kullanım için 100 ppm altına veya tercihen 10 ppm altına düşürülmesi gerekmektedir [2].

Amonyak, verimli depolama ve taşıma için uygun teknolojiye sahip, iyi bir hacimsel enerji yoğunluğuna ve kütleli enerji yoğunluğuna sahip, karbon içermeyen bir hidrojen taşıyıcıdır.  $\text{NH}_3$ 'ün katalitik ayrışması son zamanlarda çok fazla dikkat çekmektedir, çünkü amonyak ayrışma reaksiyonu metanol reformundan daha ekonomiktir ve yakıt hücresi uygulamaları için  $\text{CO}_x$  içermeyen hidrojen üretimini sağlar [4].

Amonyaktan üretilen hidrojen yakıt hücreleri, motorlar ve türbinlerde kullanılır. Bununla birlikte  $H_2$  taşıyıcısı olarak amonyağın, özellikle evlerde ve taşınabilir cihazlarda kullanılması sınırlıdır [5]. Amonyağın ayrışması, hidrojen ve azot veren endotermik bir işlemdir. Alkali yakıt hücreleri için amonyak ayrışması yoluyla hidrojen üretimi, ekonomik açıdan daha ilgi çekici olmuştur [6]. Bu ayrışma işlemi, amonyak sentezinin ters reaksiyonuna karşılık gelmektedir. Amonyak endotermik olarak azot ve hidrojene şu şekilde ayrışır;



Amonyağı ayrıştırarak hidrojen üretmek amacıyla katalizörler geliştirilerek bazı çalışmalar yapılmıştır. Çoğunlukla araştırmalar 8 ve 9 numaralı metaller (Ru, Ir, Co, Fe ve Rh) veya metal nitrürler/karbitler ( $MoN_x$ ,  $VN_x$ ,  $VC_x$ ,  $MoC_x$ , vb.) ile ilgili olmuştur. Amonyak ayrışma reaksiyonu için rutenyumun (Ru) en aktif katalizör olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte Ru, çok yüksek bir fiyata sahip ve az bulunan bir metaldir. Rutenyumun yerini alabilecek metallerin araştırılması için teorik çalışmalar ve deneysel taramalar yapılmış, özellikle alaşımlar aracılığıyla daha ucuz metaller önerilmiştir. Fe, Cu, Co, Zn ve Mo gibi geçiş metalleri bu reaksiyon için aday olmuştur [5].

Son yıllarda geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak, kimya endüstrisinde reaksiyon süresini, enerji tüketimini azaltmak ve reaksiyon verimliliğini arttırmak amacıyla mikrodalga enerjisinin ısıtma özelliğinden faydalanılmaya başlanmıştır. Mikrodalga ışıma alışımlı ısıtma kaynaklarının yerine kullanıldığında reaksiyonların daha hızlı yürüdüğü görülmüştür. Mikrodalga ışıma altında gerçekleştirilen organik sentezlerin klasik ısıtma tekniklerine göre belirli avantajları olduğu tespit edilmiştir. Mikrodalga ışıma oksitler, yağlar ve farmakolojik bileşikler gibi parçalanması zor bileşiklerin parçalanmasını tamamlamaya yardımcı olmuştur. Araştırmacıların önceleri klasik ısıtma metotları ile yapmış oldukları reaksiyonlar mikrodalga ışıma ile gerçekleştirilmiştir. 1992’de Mike Mingos ve David Baghurst, (Oxford Üniversitesi) mikrodalga ısıtmayla çözücülerin normal kaynama noktalarının üstünde kaynadığını keşfetmişlerdir. Mikrodalga destekli çalışmalardaki artış, mikrodalga dielektrik ısınma etkilerine dayanmaktadır.

Mikrodalga dielektrik ısıtması, özel maddelerin mikrodalga enerjisini absorplama ve ısıya dönüştürme yeteneklerine bağlıdır. Belirli bir maddenin uygulanan frekans ve ısıda elektromanyetik enerjiyi ısıya çevirmesi tanjant ( $\tan\delta$ )’daki kayıp yeteneğiyle ilgilidir. Kayıp faktörü  $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$  ile açıklanır.

$\epsilon'' \rightarrow$  dielektrik kaybı (elektromanyetik radyasyonun ısıya dönüştürülme verimliliğinin belirtisi)

$\epsilon' \rightarrow$  dielektrik sabiti (elektrik alanındaki moleküllerin polarize olabilmelerinin sabiti) [7]

MW enerjisi, geleneksel (termal) ısıtmaya göre; reaksiyon karışımının ani ve hızlı ısıtılması, ısıtma seçiciliği ve enerji tasarrufu gibi birçok avantaja sahip olması nedeniyle önemli bir alternatif enerji kaynağıdır [8]. Mikrodalga sistemleri içeren reaksiyon üniteleri son dönemlerde, heterojen ve özellikle endotermik tepkime ısısına sahip reaksiyonlar için önem kazanmaya başlamıştır. Reaksiyon için gereken ısının direkt olarak aktif yüzeye aktarılması, ‘hot spot’ adı verilen sıcak bölge oluşumları, ısı kayıplarının azaltılması mikrodalga sistemi konvansiyonel sistemlerden üstün hale getirmektedir. Elektromagnetik enerjinin ısıya dönüşmesi, yalnız malzemenin kapladığı hacim içinde gerçekleşir ve etrafı soğuk kalır. Başka bir deyişle, ısıya dönüşen elektrik miktarı ancak malzemeyi ısıtmakta harcanmış olur ve böylece, klasik ısıtma işlemleri ile karşılaştırıldığında, elektromagnetik enerjinin kullanılmasının çoğu hallerde enerji tasarrufu sağladığı ortaya çıkmış olur. [9] Geçtiğimiz birkaç yıl boyunca, amonyak ayrışması için verimli katalizörlerden yararlanmak için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Rutenyumun yerini tutabilecek ucuz geçiş metalleri ile ilgili yapılan çalışmalarda Co, Fe, Ni, Pt ve Rh içeren çeşitli metaller ve karışık metal oksitler, amonyak ayrışmasında test edilmiştir. Metal aktivitesi kadar önemli olan iyi bir destek malzemesi, reaksiyon koşulları altında kararlı olma ve yüksek bir spesifik yüzey alanına sahip olma özelliklerine sahip olmalıdır.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , mesogözenekli ve mikrogözenekli materyaller, aktif karbon, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT’ler) vb. gibi çeşitli destekleri içeren farklı metal yüklenmiş katalizörlerle amonyak ayrışması için çalışmalar yapılmıştır [10,11].

Farklı metal yüklü ve farklı metal içerikli katalizörlerle ilgili çalışmalarda, Korkusuz ve arkadaşları (2017) Fe içeren mezogözenekli karbon katalizörü sentezleyerek konvansiyonel sistem ve mikrodalga sistemde aktivitesini gözlemlemişlerdir. Katalizörler konvansiyonel sistemde 600 °C'de %65 amonyak dönüşümü verirken mikrodalga sisteminde 450 °C'de tam amonyak dönüşümü göstermişlerdir [12].

Güler ve arkadaşları (2017), hazırladıkları Mo yüklü mezogözenekli karbon katalizörleri ile konvansiyonel sistemde 600 °C'de %49 amonyak dönüşümü elde etmişler, mikrodalga sistemde ise 400 °C'de tam amonyak dönüşümünü elde etmişlerdir [13].

Podila ve arkadaşları (2017) bir kenetlenme maddesi olan sitrik asit (CA) ile desteksiz yüksek yüzey alanlı molibden nitrit ( $\text{Mo}_2\text{N}$ ) ve kobalt destekli molibden nitrid (% 3 Co- $\text{Mo}_2\text{N}$ ) katalizörlerini kullanarak çalışmalarını yapmışlardır. Katalizörleri CA/Mo = 1, 2, 3 ve 4 oranlarında hazırlamışlardır. CA/Mo oranının 1'den 3'e yükselmesiyle, 6000  $\text{s}^{-1}$  gaz akış hızıyla 550 °C'de amonyak dönüşümünün %75'den %97'ye yükseldiğini gözlemlemişlerdir [14].

Li ve arkadaşları (2017) gözenekli karbon matrisine gömülü Mo bazlı nanopartiküller ( $\text{MoO}_2$  ve  $\text{Mo}_2\text{C}$ ) birbirini takip eden hidrotermal ve termal işlem yöntemleri ile sentezlemişlerdir. 15,000  $\text{s}^{-1}$  gaz akış hızıyla 600 °C'de amonyak dönüşümünü %90 olarak gözlemlemişlerdir [15].

Dasireddy ve arkadaşları (2017) ultrasonik emdirme yöntemiyle hazırlanan Cu/Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü üzerinde 362 mmol/g.dk  $\text{H}_2$  üretim hızı ve 600 °C'de yaklaşık %93 amonyak dönüşümü ile yüksek bir katalitik aktivite elde etmişlerdir. Uygulanan reaksiyon koşulları altında katalizörler 100 saatten fazla bir sürede mükemmel bir stabilite gösterdiğini rapor etmişlerdir [16].

Podila ve arkadaşları (2017) katalizörleri hazırlamak için, emdirme ve birlikte çöktirme (havada ve saf  $\text{O}_2$  atmosferi içinde) olarak iki yöntem kullanmışlardır. Tüm katalizörler içinde aynı Mg/La oranı (2) ve ağırlıkça %5 kobalt içeriği bulunmaktadır. Katalizör performansını, 6000  $\text{s}^{-1}$  gaz akış hızı ve atmosferik basınçta 300-550 °C sıcaklık aralığında değerlendirmişlerdir [17].

Su ve arkadaşları (2016) Mg/Ni ve Mg/Al stokiometrik oranları sırasıyla 0-9 ve 0-3 olan Ni-Mg-Al katmanlı çift hidroksitler sentezlemişler ve  $\text{NH}_3$  dekompozisyon için Ni katalizör öncülleri olarak kullanmışlardır. 500-700 °C sıcaklık aralığında ve 30,000 ml  $\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  gaz akış hızı ile yaklaşık %95 amonyak dönüşümü gözlemlemişlerdir [18].

Leybo ve arkadaşları (2016)  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  fazının yüksek (ağırlıkça %82'ye kadar) içeriğine sahip üçlü  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  sistemleri, farklı kompleks metal içeren hidrojen indirgemesi ile üretmişlerdir. 650 °C'de tam amonyak dönüşümü gözlemlemişlerdir [19].

Czekajło ve arkadaşları (2016) kalsiyum, alüminyum ve potasyum oksitleri ile yönlendirilen kobalt oksit (II ve III) formundaki amonyak ayrışımı için kobalt katalizörünü çökeltme yöntemi ile elde etmişlerdir.

En yüksek aktivite, 525 °C sıcaklıkta yaklaşık %100 amonyak ayrışma derecesine ulaşan kalsiyum, alüminyum ve potasyum oksitleri ile yükseltile ZBAP1-C katalizörü için rapor edilmiştir [20].

Chiuta ve arkadaşları (2016), ticari  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü kullanılarak amonyak ayrışmasından hidrojen üreten bir mikro-kanal reaktörü değerlendirmek için deneysel ve CFD modelleme tekniği kullanmışlardır. Mikro-kanal reaktör performansı ilk olarak atmosfer basıncında reaksiyon sıcaklığını 450-600 °C'de ve amonyak akış hızlarını 100-500 Nml/dk şeklinde değerlendirmişlerdir. 600 °C'de neredeyse tam amonyak dönüşümü gözlemlemişlerdir [21].

Farklı destek malzemeleri ve metallerle yapılan çalışmalar ışığında, bu tez çalışmasında Geçiş metalleri kullanılarak literatürde rapor edilen sıcaklıklarda daha düşük çalışma sıcaklıklarında daha yüksek dönüşümlerin elde edilmesi hedeflenmiştir.

Yapılan literatür çalışmalarında, alümina destek malzemesiyle farklı metaller içeren katalizörlerin konvansiyonel reaktör sistemi kullanılarak amonyak ayrışması reaksiyonunda aktivitelerinin test edildiği görülmektedir. Bajus ve arkadaşları (2016), alkali hidroksitlerle yüzey modifikasyonu ile  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerinin amonyak parçalanmasındaki katalitik aktivitesini büyük ölçüde arttırmak için kolay bir yaklaşım sunmuşlardır. En iyi aktiviteler, Li/Al oranında 1.7 olan lityum hidroksit ile katalizör modifikasyonu ile %85 dönüşüm elde edilmiştir [22].

Ji ve arkadaşları (2014), amonyak ayrışması için katalizör olarak farklı aktif faz öncülleri kullanılarak önceden katılmış iki çeşit Co-Mo bimetalik katalizör (CoMo-I/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve CoMo-II/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kullanmışlardır. Co-Mo bimetalik katalizörleri Co ve Mo arasındaki sinerjik etkiyi gösteren Co ve Mo monometalik katalizörlerinden daha yüksek aktivite gösterdiğini gözlemlemişlerdir. En iyi aktivite CoMo-I/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü ile neredeyse tam amonyak dönüşümü olup 600 °C'de elde edilmiştir [23].

Zheng ve arkadaşları (2008),  $\text{CeO}_2$  ilavesinin, Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerinin katalitik performansı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir.  $\text{CeO}_2$  ilavesinin, amonyağın  $\text{CO}_x$  içermeyen hidrojene ayrışması için Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerinin katalitik aktivitesini ve kararlılığını büyük ölçüde geliştirdiğini belirtmişlerdir.  $\text{CeO}_2$  ilave edilmiş Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü ile 550 °C'de ve 30.000 ml/(h.gcat)  $\text{NH}_3$  hızında %98.3  $\text{NH}_3$  dönüşümü ve 32.9 mmol/(min gcat)  $\text{H}_2$  oluşum hızı, rapor edilmiştir [24].

Carlo ve arkadaşları (2014), hidrojen üretimi için amonyak ayrıştırma işlemini deneysel olarak 15 ml ACTA Hypermec 10010 Ru katalizörü ile doldurulmuş sabit yataklı borulu mikro-reaktörde yapmışlardır. En iyi proses koşullarını belirtmek amacıyla, reaksiyon sıcaklığı 400 ila 500 °C, besleme gazı basıncı 1 ila 10 bar ve GHSV 300 ila 2400  $\text{h}^{-1}$  arasında değişen deneyler yapmışlardır. Amonyak ayrışması 1 bar'da her zaman % 99'dan daha yüksek, 5 bar'da ise 400 °C'de % 96'dan 500 °C'de %99'a kadar değiştiğini gözlemlemişlerdir. 10 bar'da, tüm GHSV'ler için sadece 450 °C ve 500 °C'de kimyasal dengeye ulaşılmış ve % 95.5 ve % 97.2 olarak gözlemlenmiştir. 400 °C'de, kimyasal dengeye yakın bir ayrılma (% 92) sadece 300  $\text{h}^{-1}$ 'lik bir GHSV için elde edilirken, kalan GHSV'ler için amonyak ayrışması 2400  $\text{h}^{-1}$ 'e eşit bir GHSV için %80,8'e düşmüştür [25].

Lucentini ve arkadaşları (2019), yaptıkları çalışmada alümina destekli Ni ve Ru katalizörlerini kullanmış olup, aktivite testleri sonucunda Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  örneklerinin Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  örneklerine göre zayıf kaldığını belirtmişlerdir. Konvansiyonel reaktörde Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  550 °C'de tam dönüşüm verebilirken, Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  550 °C'de ancak %65 dönüşüme ulaşabilmiştir. Bu çalışmada aynı zamanda bimetalik tiplerin ve asidik ortamın büyük önem arzemediğine de değinilmiştir [26].

Literatür çalışmalarında molibden ve demir metallerinin farklı destek malzemeleriyle farklı reaksiyonlarda aktivite çalışmaları da görülmektedir. Tagliazucca ve arkadaşları (2013) molibdenin oksitli bileşiklerinden oluşturulan katalizörlerin atomik yapıları üzerinde durmuşlardır. Katalizörler yine ıslak emdirme metoduyla hazırlanmış olup 550 °C’de 2 saat kalsine edilmiştir. Yapılan aktivite testleri sonucunda da konvansiyonel reaktörde tam dönüşüm, 650 °C’de elde edilebilmiştir [27].

Cui ve arkadaşları (2016), demir temelli kompozit nanoyapılarda CO<sub>x</sub> içermeyen hidrojen üretimi konusunda çalışmışlardır. Destek malzemesi olarak da seryum veya titanyum kullanılmıştır. Saf demir ile karşılaştırıldığında seryum ve titanyum destekli katalizörlerin dönüşüm konusunda bariz üstünlük gösterdiği ve 650 °C’de tam dönüşüme ulaşılabilirdiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada özellikle titanyumun dönüşüm konusunda büyük rol oynadığına değinilmiş olup, katalizörlerin stabilite testlerinin de yüksek olduğu görülmüştür [28].

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda, bu tez kapsamında mikrodalga reaktör sisteminde amonyaktan yüksek verimli CO<sub>x</sub> içermeyen hidrojen üretimini ucuz geçiş metalleri içeren katalizörler ile gerçekleştirmek amaçlanmıştır.

Literatürde mikrodalga reaktör sisteminin amonyaktan hidrojen eldesinde uygulamasının sınırlı düzeyde olması, bu tez kapsamında elde edilen verilerin bu alanda literatürde önemli bir bilgi birikimi olma potansiyeli bulunmaktadır. Tez çalışmasında elde edilen bilgiler mikrodalga sistemin katalizörlerin yapısal özelliklerine etkisi konusunda bundan sonraki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

Belirlenen hedef ve kapsam dahilinde alümine destekli demir ve kobalt içeren tek ve iki metalli katalizörler ile sentez, karakterizasyon ve aktivite testleri yapılmıştır. Mikrodalga ısıtma sistemiyle karşılaştırılmasını yapabilmek amacıyla aynı koşullarda konvansiyonel ısıtma sisteminde de aktivite çalışmaları yapılmıştır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli en uygun koşulları belirlemek için belirli bir sıcaklık aralığında ve düzenli bir şekilde artan sıcaklıklarda aktivite çalışmaları yapılmıştır. En uygun metal yükü oranını belirlemek için farklı oranlarda metal yüklemesi yapılarak optimum değerlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca, mikrodalga etkisini detaylandırmak adına karbon destekli demir ve molibden içeren katalizörler ile çalışmalar devam ettirilmiş ve farklı sıcaklık ve sürelerde katalizör üzerine mikrodalga etkisi tartışılmış. Son olarak, konvansiyonel sistemde uygulaması olan bakır, çinko, alumina içerikli katalizörlerin mikrodalga da uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

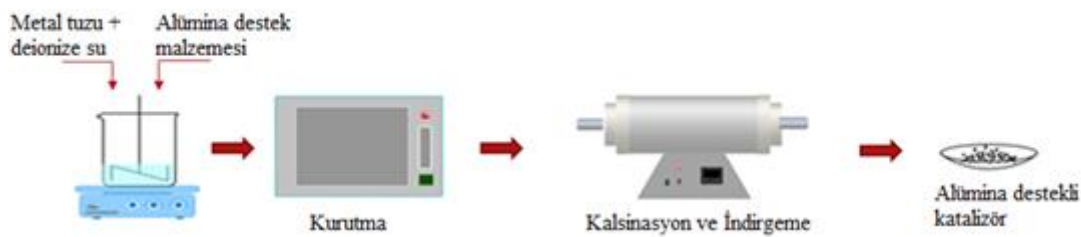
### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar 3 ana başlıkta toplanmaktadır. İlk grupta alümina destekli Fe ve Co metalleri ile aktifleştirilmiş tek ve iki metalli katalizörler ile, ikinci grupta literatürde konvansiyonel reaktör sisteminde uygulaması olmasına karşın mikrodalga reaktörde uygulamasına rastlanılmayan Cu-Zn-Al içerikli katalizörler ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Son olarak, Güler (2018) yapmış olduğu tez çalışmasında, mikrodalga enerjisinin karbon destekli metal yapılarda karbit oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. Bu nedenle üçüncü grupta mikrodalga enerjisinin karbon içerikli malzemeler üzerine etkisine dair çalışmalar karbon destekli katalizörler ile yürütülmüştür. Bu üç grup çalışmada da öncelikle katalizörlerin sentez çalışmaları yapılmış (Bölüm 3.1), ardından yapısal özelliklerinin belirlenmesi için karakterizasyon çalışmaları (Bölüm 3.2) ve son olarak aktivite çalışmaları (Bölüm 3.3) gerçekleştirilmiştir. Aktivite testleri mikrodalga ve konvansiyonel olmak üzere 2 farklı deney sisteminde yapılarak sonuçları birbiri ile kıyaslanmıştır. Yapılan bu çalışmalara ait detaylar bu kısımda sunulmaktadır.

#### 3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları

##### Alümina destekli Fe, Co ile aktifleştirilmiş katalizörler

Bu katalizörlerin sentezinde ıslak emdirme yöntemi kullanılmıştır ve yöntemin ana basamakları Resim 3.1 de şematik olarak sunulmuştur.



Resim 3.1. Alümina destekli katalizörlere ait sentez şeması

Sentez, 125 ml deiyonize su içerisine destek malzemesi olarak 0,5 g alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Merck) ve metal öncü tuzu eklenerek gerçekleştirilmiştir. Metal öncü tuzları olarak  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanılmıştır. Monometalik katalizör sentezinde metaller sentez çözeltisi içerisinde kütlece %5, %10 ve %15 olacak şekilde hazırlanmıştır. Bimetalik katalizör sentezinde ise Fe/Co oranı 1:1, 1:2 ve 2:1 olacak şekilde hazırlanmıştır.

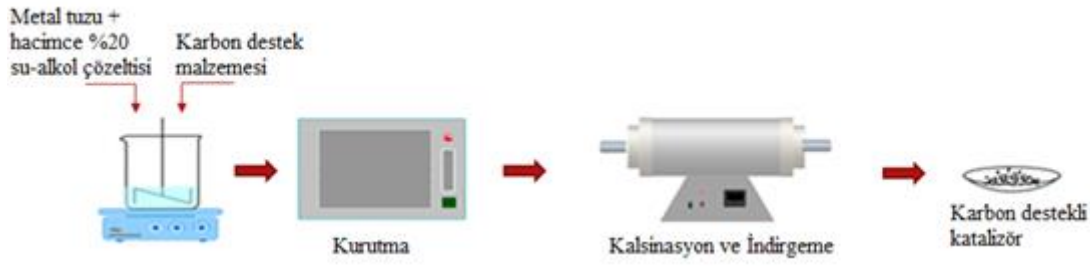
Sentez için gerekli hesaplamalar EK-1’de verilmiştir. Hazırlanan katalizör sentez çözeltileri ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 50 °C’de yaklaşık 24 saat boyunca 280 rpm hızında karıştırılmış, ardından etüvde yine 50 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan katalizörlerin kalsinasyon ve indirgeme işlemleri yapılan literatür çalışmaları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemi yapıya girmemiş olan nitrat ve tuzların uzaklaştırılması ve çeşitli oksit formların oluşmasını sağlarken, indirgeme işlemi ile oksit formların metalik formlara dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Kalsinasyon işlem aşaması katalizörün kayıkçıklara bir miktar koyulup kuvars tüplere yerleştirilmesi ve reaktörün yatay tüp fırın içerisine koyulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemi için kuru hava kullanılmıştır ve iğne vana yardımıyla 60 ml/dk akış hızına ayarlanmıştır. Kalsinasyon işlemine tüp fırın sıcaklığı 10 °C/dk artacak şekilde ayarlanıp kobalt içerikli katalizörler için 700 °C’ye gelip 5 saat kalması ve demir içerikli katalizörlerin 500 °C’ye gelip 5 saat kalması şeklinde devam edilmiştir. Katalizörler Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X) ve Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X) olarak adlandırılmıştır; X metalin kütlece yüzdesini ifade etmektedir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen Alümina destekli kobalt ve demir içerikli katalizör

| Katalizör Adı                              | Sentez çözeltisinde yeralan metal miktarı (kütlece %) |    |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----|
|                                            | Co                                                    | Fe |
| Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)      | 5                                                     | -  |
| Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10)     | 10                                                    | -  |
| Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15)     | 15                                                    | -  |
| Fe@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)      | -                                                     | 5  |
| Fe@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10)     | -                                                     | 10 |
| Fe@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15)     | -                                                     | 15 |
| Fe-Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1) | 5                                                     | 5  |
| Fe-Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:1) | 10                                                    | 5  |
| Fe-Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:2) | 5                                                     | 10 |

#### Karbon destekli katalizörler

Mikrodalga ortamında gerçekleştirilen çalışmalar için karbon destekli Cu, Zn, Fe ve Mo içerikli katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle, destek malzemesi olarak ticari mezogözenekli karbon (MC, Sigma Aldrich) kullanılarak hazırlanmıştır (Resim 3.2). Silisyum içerikli katalizörlerin sentezinde ise hidrotermal sentez yöntemi uygulanarak MCM-41 tipi yapılar elde edilmiş sonrasında fiziksel olarak karbon ile karıştırılarak malzemeler hazır hale getirilmiştir (Resim 3.3).

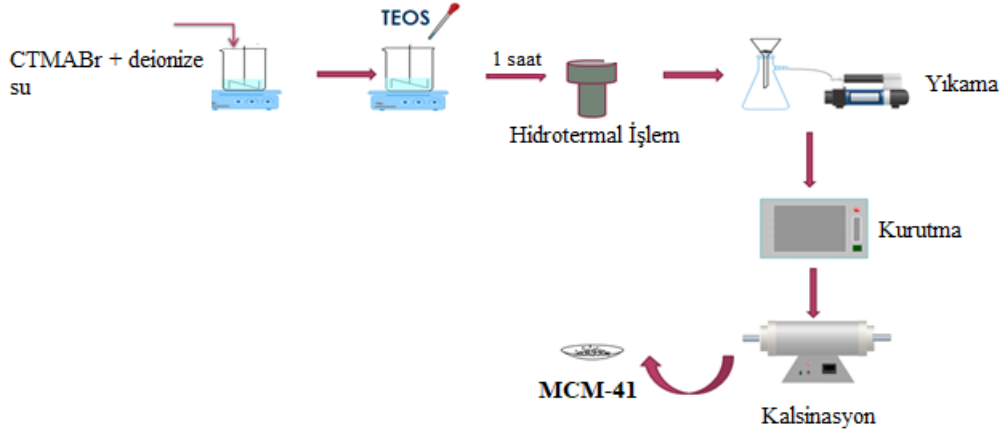


Resim 3.2. Karbon destekli katalizörlere ait sentez şeması

Sentez sırasında takip edilen basamaklar kısaca özetlenirse, karbon kaynağı hacimce %20 etanol-su çözeltisi içerisinde çözülerek metal öncü tuz eklenmiştir. Katalizör sentezinde Cu, Zn, Fe ve Mo metalleri için kaynak madde olarak  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ve  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tuzları kullanılmıştır. Katalizör sentezinde metal kaynağı kütlece %5, %10 ve %15 olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizör sentez çözeltisi ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda  $60\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve 280 rpm hızında 3 saat boyunca karıştırılmış, ardından  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulan katalizörler, literatür çalışmaları dikkate alınarak belirlenen sıcaklıkta kalsine edilmiş ve reaksiyon öncesi indirgenmiştir. Kalsinasyon işlemine tüp fırın sıcaklığı  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$  artacak şekilde ayarlanıp molibden içerikli katalizörler için  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat, demir içerikli katalizörler için  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat ve bakır-çinko içerikli katalizörlerde  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat şeklinde devam edilmiştir. Katalizörler Mo@MC (15), Fe@MC (10) ve Cu-Zn@AC (15) olarak adlandırılmıştır.

Silisyum içerikli malzemelerin hazırlanması için bilinen bir yöntem olan MCM-41 sentez basamakları takip edilmiş olup düzenli gözenek yapısında  $\text{SiO}_2$  malzemesi elde edilmesi amaçlanmıştır. Ana basamakları Resim 3.3 de görülen sentezde, 13.2 g CTMABr ile 87 ml deionize su  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 500 rpm hızında şeffaf çözelti olana kadar karıştırıldı. Bu işlem sonrası pH değeri yaklaşık olarak 6.5 değerinde ölçüldü. Ardından 15.64 ml TEOS damla damla eklenerek 1 saat karıştırıldı. Hidrotermal işlem için teflon otoklav içerisine çözelti koyularak etüvde  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 96 saat bırakıldı. Ardından pH değeri ( $\text{pH}=5.5$ ) sabitlenene kadar yıkama işlemleri gerçekleştirildi. Numune vakumlu etüvde  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurumaya bırakıldı. Son olarak kalsinasyon işlemi  $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat kuru hava ile gerçekleştirildi. Karbit oluşumunu incelemek için yapılan reaksiyon çalışmalarının bir kısmında malzeme kalsine edilmeden kullanıldı, çünkü malzemenin hazırlanmasında kullanılan yüzey aktif maddenin organik kısmında karbon atomları içermektedir.

Diğer kısmında ise kalsinasyon ile bu yüzey aktif madde uzaklaştırılıp gözenekli yapı elde edilip, elde edilen bu malzeme fiziksel olarak mezogözenekli karbon ile karıştırılıp kullanıldı.



Resim 3.3. MCM41 sentez şeması

Çizelge 3.2. Mezogözenekli karbon destekli katalizör bilgileri

| Katalizör Adı                                | Sentez çözeltisinde yeralan metal miktarı (kütlece %) |    |    |    | Destek Malzemesi       |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----|----|----|------------------------|
|                                              | Fe                                                    | Mo | Cu | Zn |                        |
| Mo@MC (15)                                   | -                                                     | 15 | -  | -  | Mezogözenekli Karbon   |
| Mo@MC (25)                                   | -                                                     | 25 | -  | -  | Mezogözenekli Karbon   |
| Fe@MC (10)                                   | 10                                                    | -  | -  | -  | Mezogözenekli Karbon   |
| Cu-Zn@AC (15)-Sıralı                         | -                                                     | -  | 5  | 10 | Aktif Karbon           |
| Zn-Cu@AC (15)-Sıralı                         | -                                                     | -  | 5  | 10 | Aktif Karbon           |
| Cu-Zn@AC (15)-Birlikte                       | -                                                     | -  | 5  | 10 | Aktif Karbon           |
| Cu-Zn@AC+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15) | -                                                     | -  | 5  | 10 | Aktif Karbon + Alümina |

### 3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Destek malzemesi olarak alümina ve mezogözenekli karbon ile farklı metal içerikli hazırlanan katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD (X Işını kırınım deseni), Azot Fizisorpsiyon çalışması, HRTEM/EDX (Yüksek Çözünürlük Transmisyon Elektron Mikroskobu), ICP-MS (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) ve TEM analizleri yapılmıştır.

### ICP-OES (indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi) analizi

Sentezlenen katalizörlerin kütlece metal içeriğini belirleme amacıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda yer alan Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı ile ICP-MS analizi yapılmıştır.

### XRD (X-ışını kırınım deseni) analizi

Sentezlenen katalizörlerin kalsinasyon öncesi ve sonrası, indirgeme sonrası, mikrodalga ve konvansiyonel ısıtma reaksiyon sisteminde kullanımları sonrası yapılarında yeralan kristal parçacıkları belirlemek amacıyla XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'da bulunan Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı (Cu, K $\alpha$  radyasyonuna sahip, dalga boyu 1,5406 Å olan Rigaku marka D/MAX 2200 modeli) ile gerçekleştirilmiştir.

JPDC kartları kullanılarak kristal yapılar belirlenmiş ve Scherrer denklemi ( $D = (0.89 * \lambda) / (\beta * \cos \theta)$ , D=parçacık boyutu (nm),  $\lambda$ = Kullanılan X ışınının dalga boyu (0,154056 nm),  $\beta$ =FWHM,  $\theta$ =Bragg Açısı (derece)) ile kristal boyutları hesaplanmıştır.

### Azot fizisorpsiyon analizi

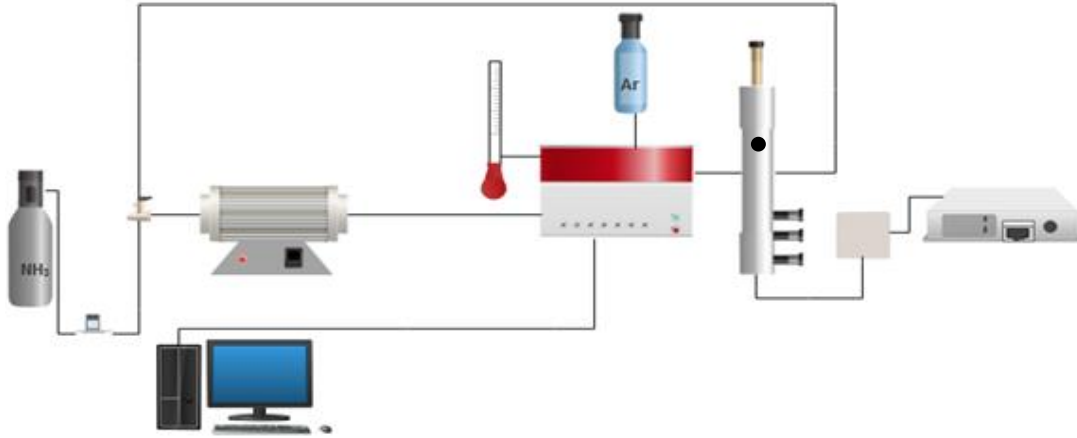
Sentezlenmiş olan katalizörlerin yüzey alanlarının, gözenek hacimlerinin ve gözenek çap dağılımlarıyla ilgili bilgilerin edinilebilmesi amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Quantachrome Autosorb6B cihazında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm katalizörler kalsinasyon işlemlerinin ardından bu analize tabi tutulmuşlardır. Her analiz öncesinde numuneler 3 saat süresince 200°C de degaz işleminden geçirilmiştir.

### HRTEM-EDX analizi

Sentezlenen katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla HRTEM/EDX analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda JEOL JEM 2100F HRTEM cihazı ile yapılmıştır. Katalizörler analiz öncesi alkol içerisinde çözülerek C-film kaplı bakır grid üzerine damlatılmış ve kurutulmuştur.

### 3.3. Reaksiyon Çalışmaları

Gerçekleştirilen reaksiyon aktivite testleri kapsamında kullanılan ve şematik olarak Resim 3.4 te gösterilen mikrodalga reaktör sistemi ve konvansiyonel reaktör sistemi bu bölümde detaylı olarak anlatılmaktadır.



Resim 3.4. Mikrodalga reaktör ve konvansiyonel reaktör deney sistemi

#### Mikrodalga reaksiyon sistemi

Mikrodalga reaktör sistemi SAIREM marka mikrodalga cihazı içermektedir. Bu kısımda radyasyon ışınlama yayım magnetronu, magnetrona bağlı mikrodalga jeneratörü ve jeneratörün soğumasını sağlayan su devirdaim cihazı vardır. İçerisinde katalitik yatağın oluşturulduğu kuvars cam reaktör mikrodalga cihazı içine yerleştirilerek sürekli amonyak akışı altında deneyler yapılmaktadır. Mikrodalga sisteminde sıcaklık değerleri güç değişimi ile ayarlanmakta olup, sıcaklığın ölçümü için lazer pirometre cihazı kullanılmaktadır. Reaksiyon ürünlerinin düzenli analizlerinin yapılabilmesi için reaktör sistemine online bağlı olan bir adet gaz kromatografi cihazı ve gaz kromatografi cihazından alınan verilerin okunması ve saklanması için bir bilgisayar vardır. Gaz kromatografi cihazı için taşıyıcı gaz olarak argon gazı (17 psia basınçta) kullanılmakta olup, cihaz TCD detektörü ve Porapak Q kolonu içermektedir. Kolon sıcaklığı ise 30 °C’de tutulmaktadır. Gaz Kromatografi cihazında, kalibrasyon sabitlerinin hesaplanması için %30 amonyak, %30 hidrojen ve %40 azot içeren gaz karışımıyla (Air Products) kalibrasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon sabitleri azot için 1, amonyak için 1,0871 ve hidrojen için 0,1307 olarak belirlenmiştir.

Kalibrasyon ile ilgili hesaplamalar EK-2’de verilmiştir. Mikrodalga reaksiyon sisteminde yapılan çalışmalarda, kalsinasyon ve indirgeme işlemleri tamamlanmış katalizörler, reaksiyon aktiviteleri test edilmek üzere 0.1 g olacak şekilde membran filtreli kuvars cam reaktörlere yerleştirilerek mikrodalga ısıtma bölgesine yerleştirilmektedir. Hazırlanan katalizörler karbon içerikli ise direk olarak bu miktarda, alumina destekli ise karbon kaynağı ile belirli oranda karıştırılarak elde edilen karışım 0.1 g olacak şekilde kullanılmaktadır. Katalitik yatağın, katalizörün sıcaklığın ölçüldüğü pirometre cihazına karşılık gelmesi, sıcaklığın doğru ölçülmesi açısından çok önemlidir. Reaksiyon için sistemde kullanılan saf amonyak gazının hacimsel akış hızı 60 ml/dk olarak ayarlanmaktadır ve akış hızının kontrolünü sağlamak için elektronik akış ölçer reaktör ünitesinde yer almaktadır. Mikrodalga jeneratörü 0,1 ila 0,2 kW olarak ayarlanmaktadır. Pirometre cihazıyla sıcaklık ölçümü yapılarak mikrodalga sistemde 250-600 °C aralığında reaksiyon aktiviteleri test edilmektedir. Her bir sıcaklık için en az üç veri alınarak, bu verilerin ortalaması hesaplanıp amonyak dönüşüm değerleri belirlenmektedir. Mikrodalga reaktör sisteminde kullanılan farklı destek malzemesine göre ısınma için harcanan güçler farklılık göstermiş bu farklılıklar EK-3’te verilmiştir.

Mikrodalga sisteminde gerçekleştirilen deneylerden alumina destekli malzemelerin ve Si içerikli malzemelerin deneylerinde katalizörler mikrodalga absorblama nitelikleri zayıf oldukları için, mikrodalga absorblama özelliği yüksek olan mezogözenekli karbon ile karıştırılarak kullanıldı. Katalizör ile karbon karışımının hangi oranda hazırlanacağına karar vermek adına amonyak akışı olmadan farklı oranlarda alümina ve karbon karıştırılarak çalışmalar yürütülmüştür. Saf alümina ve 3 farklı oranlarda karbonla karıştırılarak reaktör içerisinde toplamda 0,1 g malzeme olacak şekilde ayarlanmıştır. Karbon ile karıştırılmasının sonucunda ısınmanın daha güçlü olduğu görülmüştür. Amonyaksız ortamda yapılan çalışmalara benzer şekilde mikrodalga absorplayıcı karbon ile alümina farklı oranlarda karıştırılarak amonyak akışı altında çalışmalar yürütülmüştür. Amonyak geçişi ile reaksiyon gerçekleşmesi sonucu düşük oranlarda da olsa sıcaklığı yükselttiği görülmüştür. Yapılan deneyler ışığında çalışma şartlarına en uygun oranın 1:1 oranda alümina ve karbon karışımı olduğu saptanmıştır. Yapılan deneylere ait grafikler EK-4’de verilmiştir.

### Konvansiyonel reaksiyon sistemi

Mikrodalga reaktör sisteminde aktiviteleri test edilen katalizörleri karşılaştırmak için kullanılan konvansiyonel reaksiyon sistemi; Protherm marka yatay tüp fırın ve içerisine yerleştirilen, katalizörlerin koyulduğu 70 cm uzunluğunda membran filtreli kuvars cam reaktörden oluşmaktadır. Kalsinasyon ve indirgeme işlemleri tamamlanmış katalizörler, reaksiyon aktiviteleri test edilmek üzere 0.1 g olacak şekilde membran filtreli kuvars cam reaktörlere yerleştirilerek yatay tüp fırına yerleştirilmektedir. Amonyak gaz akış yönünü değiştirmek için kullanılan vana konvansiyonel sistem yönüne çevrilmektedir. Mikrodalga reaksiyon sisteminde benzer şekilde reaksiyon için sistemde kullanılan saf amonyak gazının hacimsel akış hızı 60 ml/dk olarak ayarlanmaktadır. Gaz kromatografi cihazı aynı koşullarda çalıştırılmakta olup, konvansiyonel sistemde çalışılan sıcaklık aralığı 400-800 °C olarak belirlenmiştir.

## 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

### 4.1. Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde, hazırlanan alümina destekli ve karbon destekli farklı metaller içeren katalizörlerin yapısal özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla gerçekleştirilmiş olan karakterizasyon çalışmalarına ait sonuçlar ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları, sentezlenen katalizörlerin kalsinasyon işlemi öncesi, azot gazı veya kuru hava ile kalsinasyon işlemi sonrası, hidrojen gazı ile indirgeme işlemi sonrası ve reaksiyonda kullanımı sonrası formları ile XRD, TEM, N<sub>2</sub> fizisorpsiyon, ICP-OES analizleri yapılmış ve katalizörlerdeki yapısal değişiklikler ayrıntılı olarak verilmiştir.

#### 4.1.1. Alümina destekli tek metalli ve iki metalli katalizörler

Emdirme yöntemi ile sentezlenen tek ve iki metalli katalizörlere uygulanan ICP-OES analizleri, yapı içerisinde bulunan metallerin kütlece yüzdeleri ile sentez çözeltisi içinde bulunanların oldukça yakın değerler verdiği, yani sentezin oldukça başarılı bir şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir (Çizelge 4.1-4.3).

#### Azot fizisorpsiyon analiz sonuçları

Gerçekleştirilen azot fizisorpsiyon çalışmaları herbir katalizör için aşağıda detaylıca tartışılmaktadır.

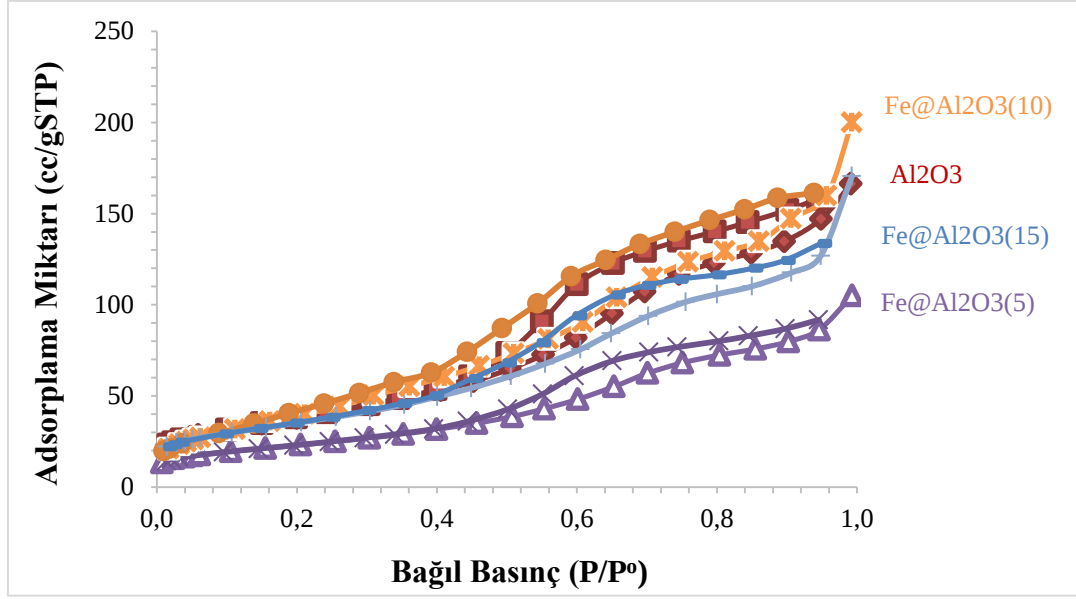
#### *Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X) tipi katalizörlere ait sonuçlar*

Ticari olarak temin edilen destek malzemesi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve farklı metal yüklemeleriyle sentezlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli Fe içerikli katalizörlerin kalsine edilmiş formuna ait azot fizisorpsiyon analiziyle belirlenen özellikler Çizelge 4.1’de verilmektedir. Azot fizisorpsiyon analiz sonuçlarına bakıldığında ticari Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destek malzemesinin yüzey alanı 139,3 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Farklı oranlarda yapılan metal yüklemesi ile yüzey alanı 83,61 m<sup>2</sup>/g’a kadar düşmüştür. Destek malzemesi ve hazırlanan katalizörlerin desorpsiyon gözenek hacimlerine bakıldığında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün 0,28 cm<sup>3</sup>/g iken Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5), Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10) ve Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(15)’in ise sırasıyla 0,17, 0,35, 0,28 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir.

En düşük miktarda yani kütlece %5 metal yüklemesinde yüzey alanının 83,61 m<sup>2</sup>/g'a düşmesi demirin katalizörün gözenek yapıları içine yüklenmiş olabileceğini göstermektedir. Metal miktarının artırılması ile yüzey alanında saf alüminanın yüzey alanına yakın değerlerin eldesine neden olmuştur ki bu durum demir parçacıkların katalizör yüzeyine gözenek içinden daha fazla dağılmış olabileceğine işaret edebilir. Kullanılan destek malzemesi ve hazırlanan katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Şekil 4.1'de görüldüğü gibidir. Destek malzemesinde de olduğu gibi sentezlenen katalizörlerinde IUPAC izotermiyle karşılaştırıldığında Tip IV'e uyduğu mezogözenekli grubuna girdiği belirlenmiş ancak H1 tip histerisis H2 tip histerisise kaymış olduğu görülmüştür. Bu durum demir metal miktarı arttıkça yığılma olmasına bağlanabilir.

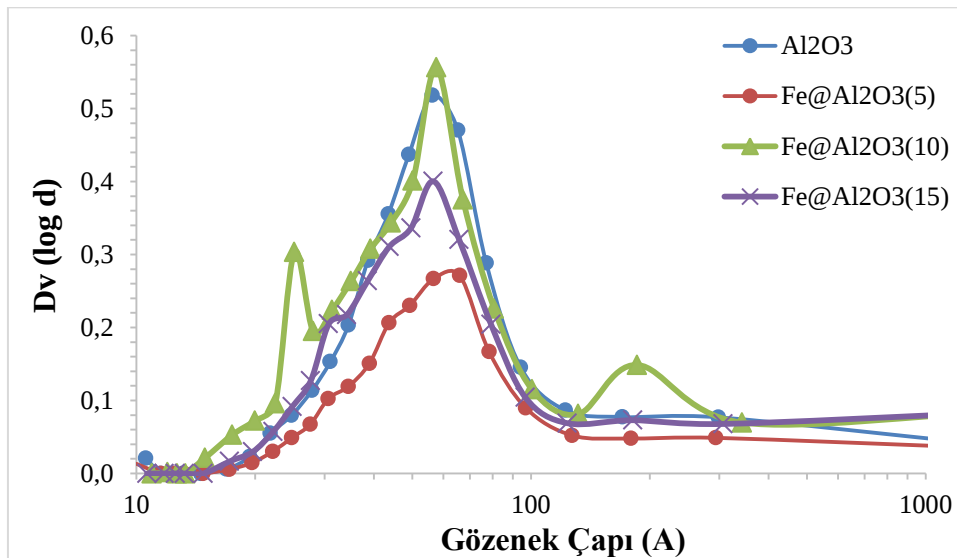
Çizelge 4.1. Alümina destekli demir içerikli katalizörlere ait azot fizisorpsiyon analiz sonuçları

| Katalizör Adı                          | Fe kütlece% (sentez çözeltisi) | Fe kütlece% (ICP-OES verisi) | Çok noktalı BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | BJH Desorpsiyon Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | BJH Desorpsiyon Gözenek Çapı (nm) |
|----------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Saf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | -                              | -                            | 139,90                                          | 0,28                                               | 4,33                              |
| Fe@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)  | 5                              | 5,6                          | 83,61                                           | 0,17                                               | 4,88                              |
| Fe@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10) | 10                             | 9,8                          | 150,70                                          | 0,35                                               | 3,80                              |
| Fe@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15) | 15                             | 13,8                         | 129,10                                          | 0,28                                               | 4,87                              |



Şekil 4.1. Alümina destekli demir içerikli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

Destek malzemesi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve hazırlanan katalizörlerin gözenek çap dağılım grafiği Şekil 4.2’de görüldüğü gibidir. Destek malzemesinin üzerine metal yüklemesi yapılmasının gözenek hacim değerlerini azaltıcı etkisi bu grafikte açık bir şekilde görülmektedir. En düşük metal yüklemesine sahip olan  $\text{Fe@Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün en düşük gözenek hacmine sahip olup, gözenek içindeki metal miktarının diğerlerine göre daha yüksek olduğunu söylenebilir.



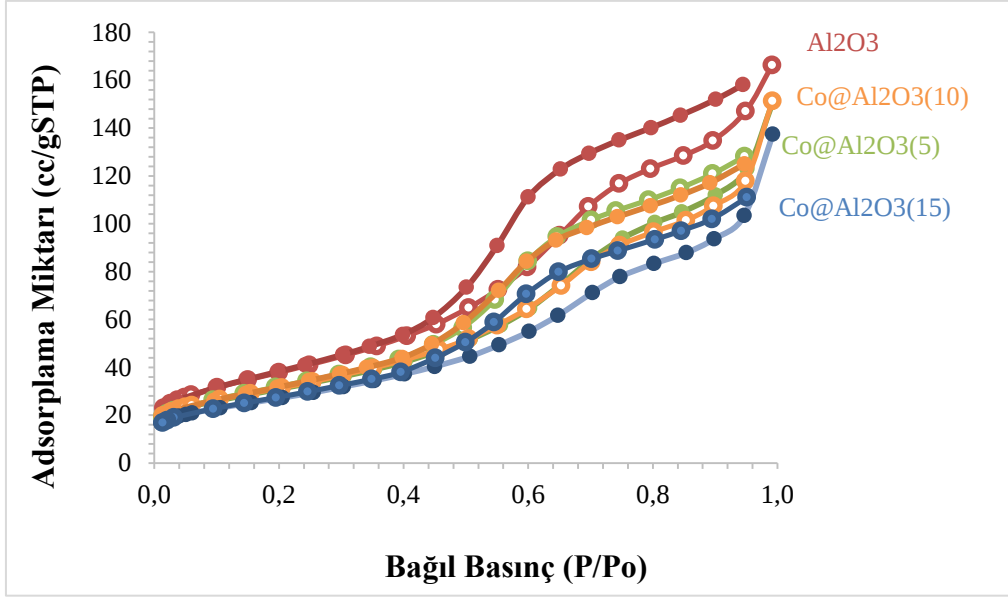
Şekil 4.2. Alümina destekli demir içerikli katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrileri

*Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X) tipi katalizörlere ait sonuçlar*

Ticari olarak temin edilen destek malzemesi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve farklı yükleme oranlarında sentezlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli Co içerikli katalizörlerin kalsine edilmiş formlarına ait azot fizisorpsiyon analiziyle belirlenen özellikleri Çizelge 4.2’de verilmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında ticari Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destek malzemesinin yüzey alanı 139,3 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Farklı oranlarda yapılan metal yüklemesi ile yüzey alanı 98,71 m<sup>2</sup>/g’a kadar düşmüştür. Destek malzemesi ve hazırlanan katalizörlerin desorpsiyon gözenek hacimlerine bakıldığında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün 0,28 cm<sup>3</sup>/g iken Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5), Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10) ve Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(15) için ise sırasıyla 0,25, 0,23, 0,24 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar metal parçacıkların kısmi olarak gözenek içine de yerleştiği ancak büyük kısmının katalizör yüzeyine kaldığına işaret etmektedir. Kullanılan destek malzemesi ve hazırlanan katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Şekil 4.3’de görüldüğü gibidir. Destek malzemesinde de olduğu gibi sentezlenen katalizörlerinde IUPAC izotermiyle karşılaştırıldığında Tip IV’e uyduğu ve H1 tip histerisis göstererek mezogözenekli grubuna girdiği belirlenmiştir.

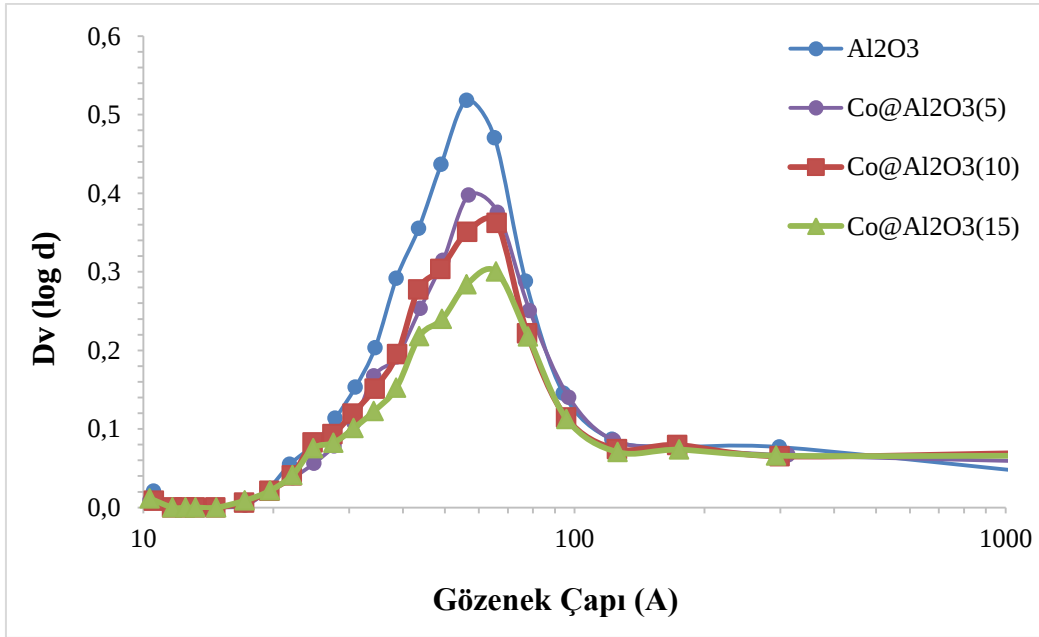
Çizelge 4.2. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin BET analiz sonuçları

| Katalizör Adı                          | Co<br>kütlece%<br>(sentez<br>çözeltisi) | Co<br>kütlece%<br>(ICP-OES<br>verisi) | Çok<br>noktalı<br>BET yüzey<br>alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) | BJH<br>Desorpsiyon<br>Gözenek<br>Hacmi<br>(cm <sup>3</sup> /g) | BJH<br>Desorpsiyon<br>Gözenek<br>Çapı<br>(nm) |
|----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Saf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | -                                       | -                                     | 139,90                                                      | 0,28                                                           | 4,33                                          |
| Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)  | 5                                       | 5,0                                   | 113,90                                                      | 0,25                                                           | 4,32                                          |
| Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10) | 10                                      | 10,2                                  | 98,71                                                       | 0,23                                                           | 4,86                                          |
| Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15) | 15                                      | 14,0                                  | 112,40                                                      | 0,24                                                           | 4,90                                          |



Şekil 4.3. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

Destek malzemesi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve hazırlanan katalizörlerin gözenek çap dağılım grafikleri Şekil 4.4’de görüldüğü gibidir. Metal yüklemesi ile birlikte gözenek hacimlerinde küçülmelerin olduğu ve ortalama gözenek çapında küçük bir miktarda sağ tarafa doğru kayma olduğu yani bir daha geniş gözeneklere doğru kayma olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlere ait gözenek çap dağılımı

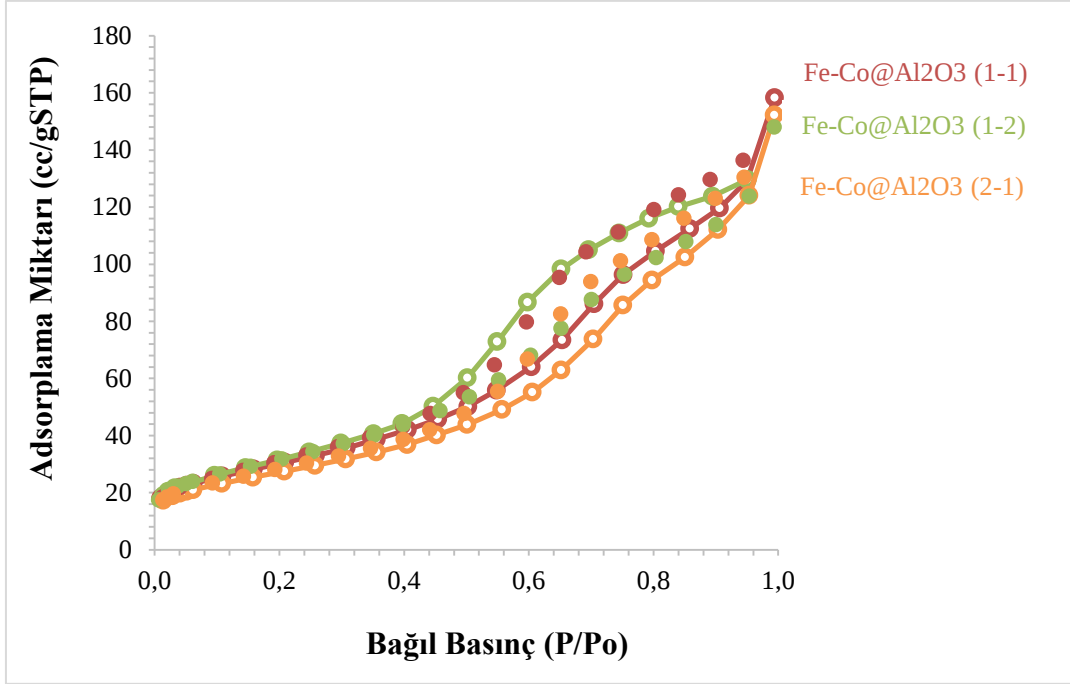
*Fe-Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X:Y) tipi katalizörlere ait sonuçlar*

Tek metalli olarak hazırlanan katalizörler farklı oranlarda olmak üzere iki metalli şekilde de hazırlanmış ve aktiviteleri test edilmiştir. Bu katalizörlere ait azot fizisorpsiyon analiziyle belirlenen özellikleri Çizelge 4.3 de sunulmaktadır. Sentezlenen tüm katalizörlerde yüzey alanının saf alüminaya göre daha düşük olduğu görülmektedir. En düşük yüzey alanı Fe/Co oranı 1/2 oranında hazırlanan katalizörde olmaktadır.

Çizelge 4.3. Alümina destekli bimetallik Fe-Co katalizörlerine ait BET analiz sonuçları

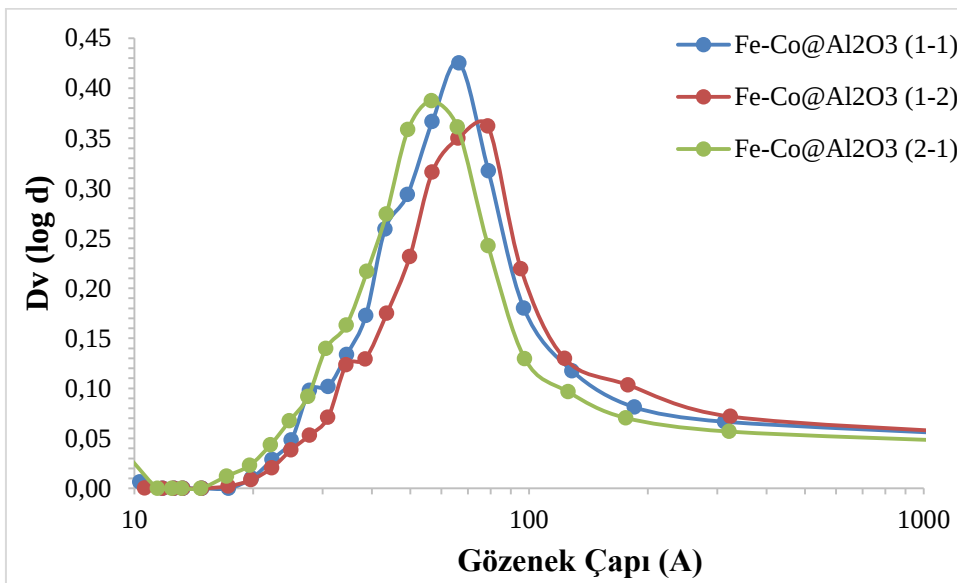
| Katalizör Adı                              | Sentez çözeltisinde kütlece % |    | Fe kütlece % (ICP-OES ) | Co kütlece % (ICP-OES ) | Çok noktalı BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | BJH Desorp. Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | BJH Desorp. Gözenek Çapı (nm) |
|--------------------------------------------|-------------------------------|----|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|
|                                            | Fe                            | Co |                         |                         |                                                 |                                                |                               |
| Saf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | -                             | -  | -                       | -                       | 139,90                                          | 0,28                                           | 4,33                          |
| Fe-Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1) | 5                             | 5  | 4,5                     | 4,5                     | 109,80                                          | 0,26                                           | 4,85                          |
| Fe-Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:2) | 5                             | 10 | 4,6                     | 8,8                     | 97,91                                           | 0,25                                           | 5,62                          |
| Fe-Co@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:1) | 10                            | 5  | 9,1                     | 5,0                     | 115,70                                          | 0,25                                           | 4,32                          |

İkimetalli olarak hazırlanan katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Şekil 4.5’de görüldüğü gibidir. Sentezlenen katalizörlerinde IUPAC izotermliyle karşılaştırıldığında Tip IV’e uyduğu ve H1 tip histerisis göstererek mezogözenekli grubuna girdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Alümina destekli demir kobalt iki metalli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

İkimetalli olarak hazırlanan katalizörlerin gözenek çap dağılım grafiği Şekil 4.6’da görüldüğü gibidir. Fe-Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1-1) katalizörüne göre baktığımızda Fe-Co oranının 1/2 yapılması ile birlikte ortalama gözenek çapında sağa doğru bir kayma yani ortalama gözenek çapında büyüme dikkati çekerken, oranın 2-1 yapılması ile sola doğru kayma yani ortalama gözenek çapların bir miktar küçülme gerçekleşmektedir.



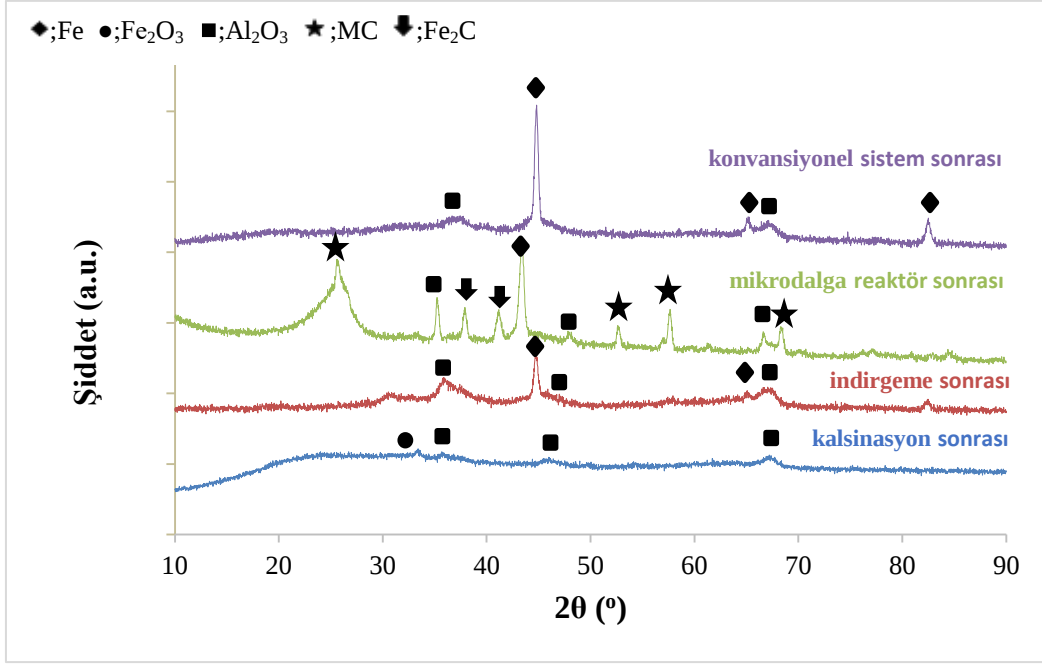
Şekil 4.6. Alümina destekli demir-kobalt iki metalli katalizörlere ait gözenek çap dağılımı

### XRD analiz sonuçları

Bu bölümde, deneyler kapsamında Alümina destek maddesi kullanılarak farklı metal yüklemeleriyle hazırlanmış olan katalizörlere ait kalsinasyon işlemi sonrası, indirgeme işlemi sonrası, konvansiyonel sistem ve mikrodalga ortamında reaksiyon çalışmaları sonrası yapılan XRD analiz sonuçları detaylı bir şekilde verilmektedir.

#### *Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X) tipi katalizörlere ait sonuçlar*

Alümina destekli demir içerikli hazırlanan katalizörlerden seçilen Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10) katalizörünün kalsine edildikten sonra, indirgeme işleminden sonra, konvansiyonel reaktörde kullanımdan sonra ve mikrodalga reaktörde kullanımdan sonraki formlarına ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Alümina destek malzemesinin 2 $\theta$  değerleri 36,44°, 47,56° ve 67,18° olarak gözlemlenmiştir. Hazırlanan katalizörün kalsine edilmesinden sonra yapısında, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kristalleri 2 $\theta$  değeri 33,92° ve 40,4°'de gözlenen pikler ile belirlenmiştir ( JCPDS kart 00-039-1346). İndirgeme işleminden sonra, demir oksit yapılarının kaybolduğu ve yerine metalik demir yapısının oluştuğu görülmüştür. Metalik demirin belirleyici piki 2 $\theta$  değeri 44,88°'dir. Konvansiyonel reaktör sisteminde kullanımı sonrası yapıda benzer şekilde sadece alümina destek malzemesi ve metalik demir görülmüştür. Mikrodalga reaktörde kullanımı sonrası ise mezogözenekli karbonun katalizöre karıştırılması nedeniyle yapıda karbon pikleri gözlenmiştir. Karbona ait 2 $\theta$  değerleri, 00-041-1487 JCPDS kartına göre sırasıyla 25,74°, 52,84°, 57,78° ve 68,5° çıkmıştır. Karbona ek olarak metal ve karbon tarafından oluşturulan demir karbit yapıları gözlenmiş ve JCPDS kartı 00-020-0508 kartına göre yapıya ait 2 $\theta$  değerleri sırasıyla 37,88° ve 41,46°'dir. Yapılardaki kristallerin boyutları Sherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10) katalizörünün indirgenmesinden sonra yapısında görülen metalik demir kristallerinin boyutu 17.34 nm olarak hesaplanmışken, katalizörün konvansiyonel reaktör sistemdeki kullanımı sonrası kristal boyutu 23.03 nm, mikrodalga reaktör sisteminde kullanımı sonrası ise 16.32 nm olarak belirlenmiştir. Mikrodalga reaktör sisteminde kullanımı sonrasında gözlenen Fe<sub>2</sub>C e ait kristal boyutu ise 16.20 nm olarak hesaplanmıştır.

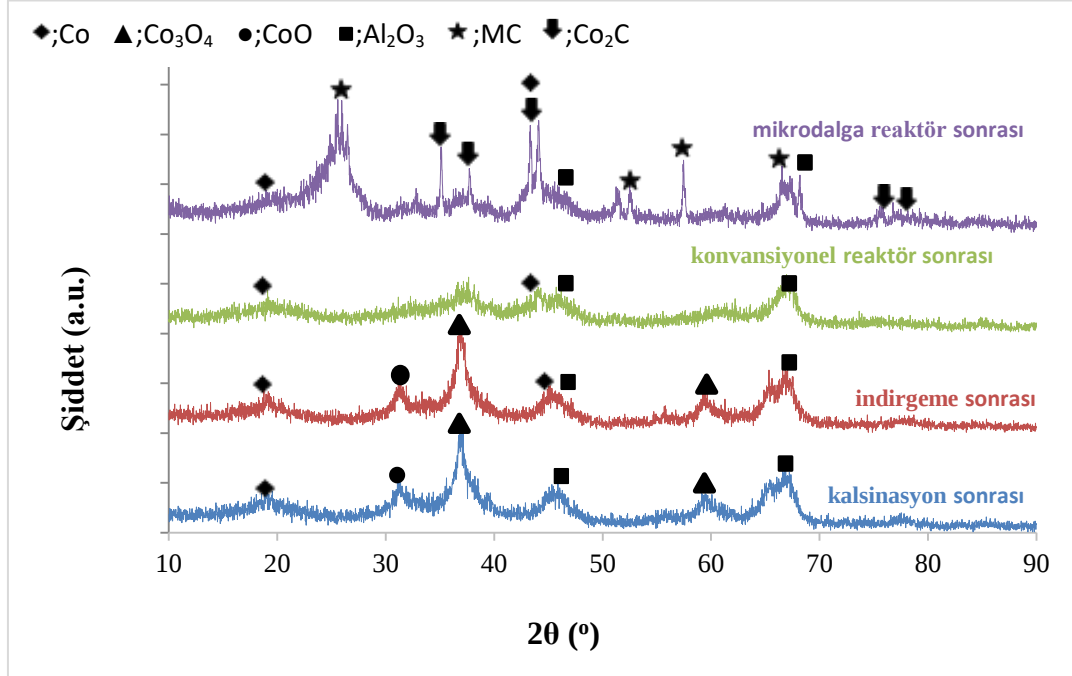


Şekil 4.7. Alümina destekli demir içerikli katalizörlere ait XRD sonuçları

#### *Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10) katalizörüne ait sonuçlar*

Benzer şekilde, alümina destekle hazırlanan Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10) katalizörünün kalsine edilmesinden sonra, indirgemedan sonra, konvansiyonel reaktörde kullanımdan sonra ve mikrodalga reaktörde kullanımdan sonraki formların X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Kalsinasyondan sonra yapıda alümina ve 2 teta açısının 31,42°, 32,12° olduğu yerlerde kobalt oksit pikleri (CoO ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) gözlenmektedir. İndirgeme işleminden sonra, alümina ile kobalt oksit yapılarına ek olarak metalik kobalt kristalleri görülmektedir. 2θ değerlerinin 19,32°, 45,54° olduğu yerlerde görülen pikler metalik kobalta aittir. Buradan da indirgeme işleminin, indirgeme sonrası oksit yapılarının varlığı ile tam olarak gerçekleştirilemediği sonucuna varılabilir. Katalizörün konvansiyonel reaktör sisteminde kullanımdan sonra gerçekleştirilen XRD analizinde alümina ve kobalt meteline ait pikler yine gözlenmiştir. Mikrodalga reaktör sisteminde kullanımdan sonra ise, katalizörler karbon ile karıştırılıp kullanıldığı için, mezogözenekli karbona ait pikler 25,74°, 52,84°, 57,78°, 68,5° 2θ değerlerinde gözlenmiştir. Ayrıca karbon ve kobalt metalinin oluşturduğu kobalt karbit yapılarına ait pikler 2θ değerlerinin 35,08°, 37,88°, 44,16° olduğu yerlerde belirlenmiştir.

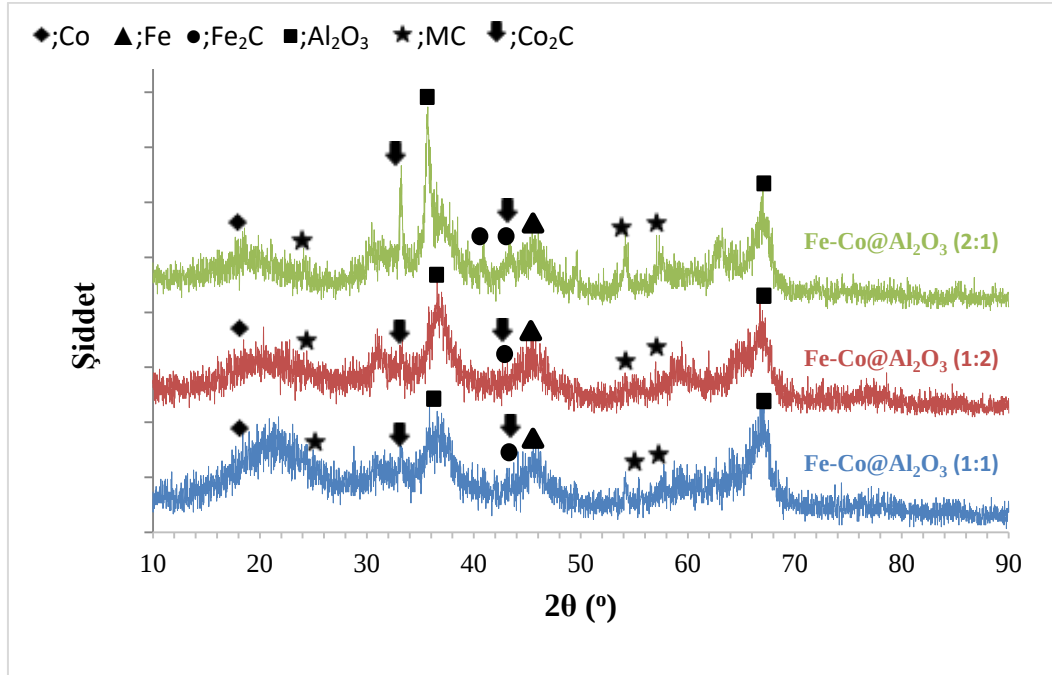
Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(15) katalizörünün indirgenmesi sonucunda metalik kobalt kristalinin boyutu 3.14 nm, katalizörün konvansiyonel reaktör sisteminde kullanılmasından sonra 7.71 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin XRD sonuçları

#### *Fe-Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X:Y) tipi katalizörlere ait sonuçlar*

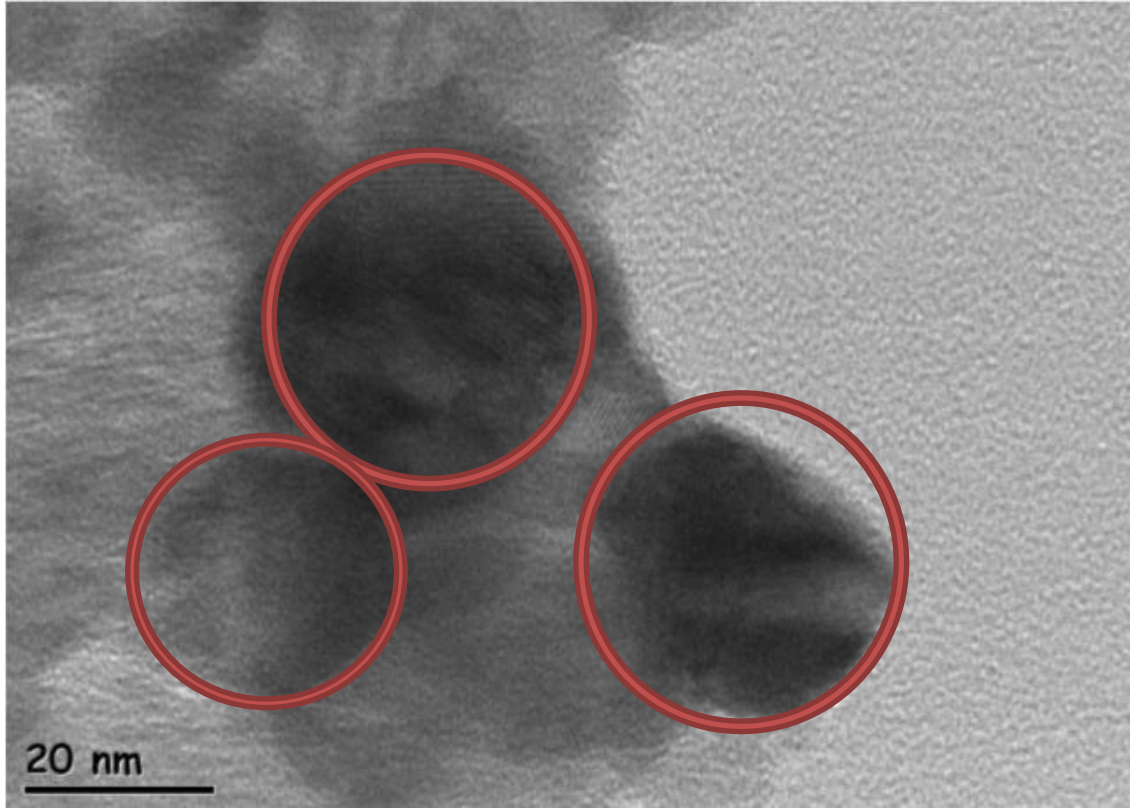
Alümina desteğiyle demir ve kobalt içerikli ikimetalli olarak hazırlanan katalizörlerin mikrodalga reaktör kullanımı sonrası X-ışını kırınım desenleri, Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Benzer şekilde, alümina ve karbon pikleri, kobalt ve demir metallerine ait pikler ve metal karbit yapılarına ait pikler gözlenmiştir. Yapılardaki demir yoğunluğu arttıkça demir karbit piklerinin yoğunluğunun arttığı görülmüştür.



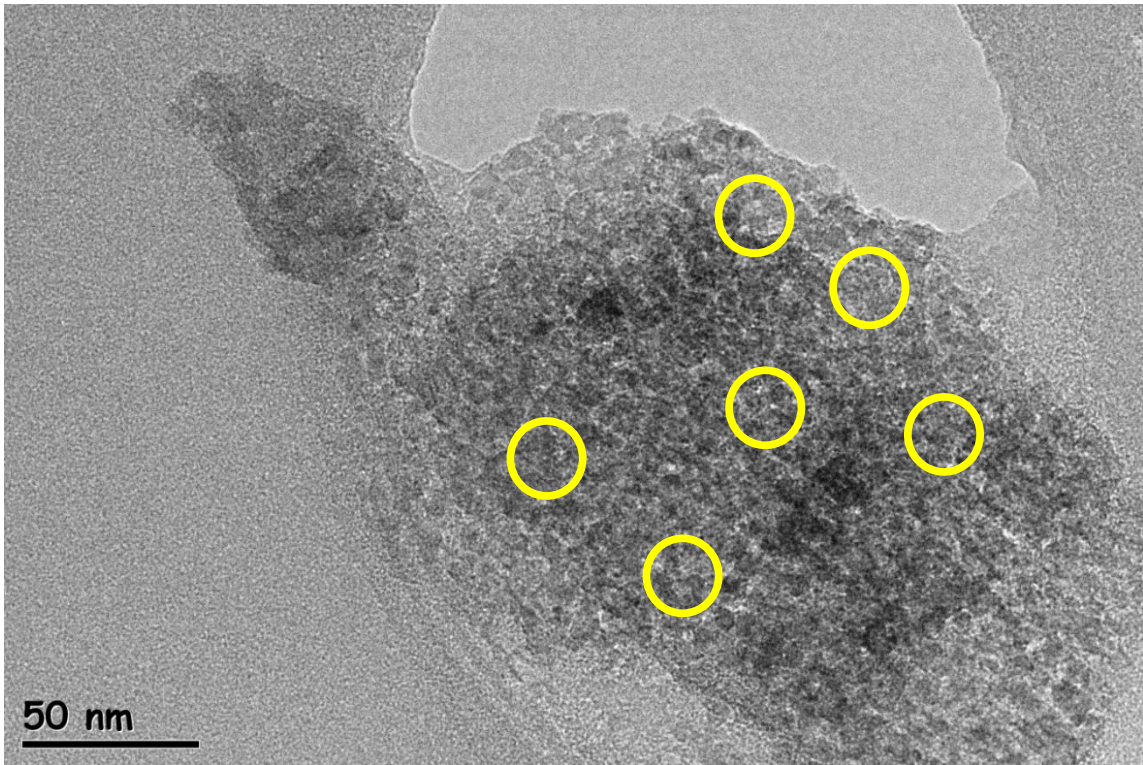
Şekil 4.9. Alümina destekli demir-kobalt ikimetalli katalizörlerin mikrodalga reaktör kullanımı sonrası XRD sonuçları

#### HRTEM-EDX analizleri

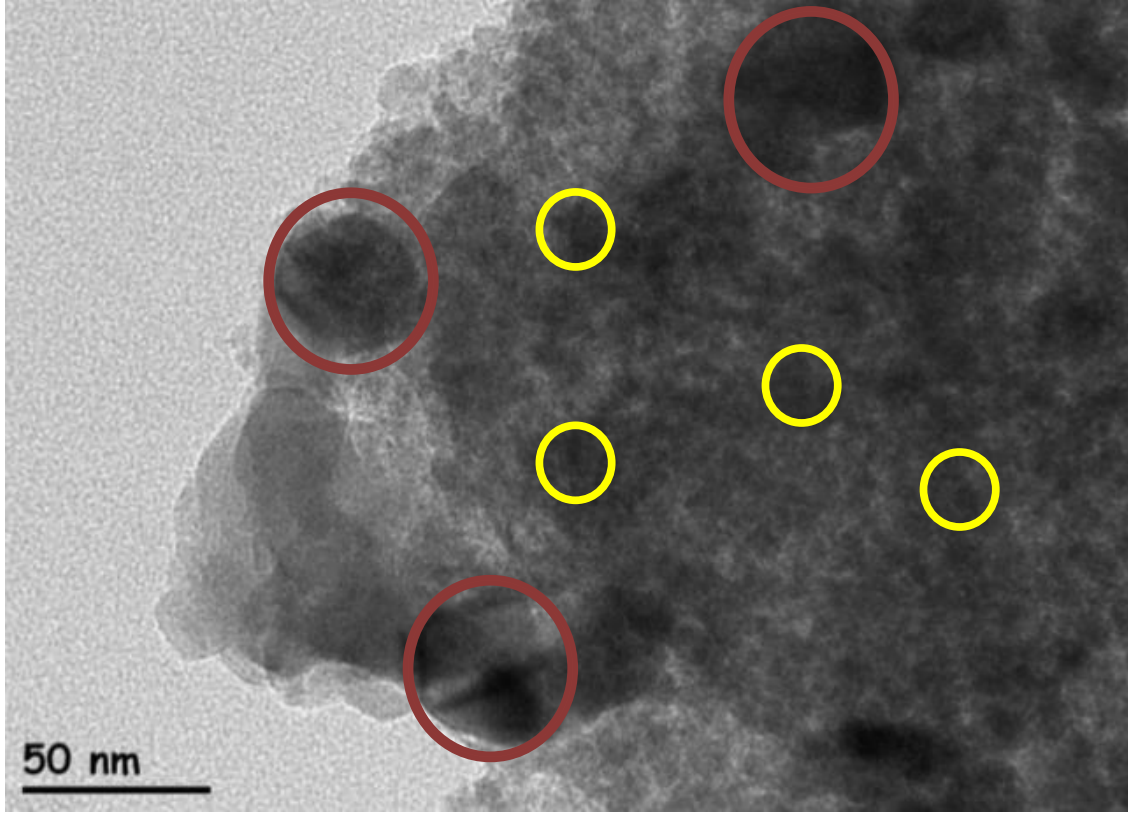
Alümina destekli tek metalli ve iki metalli katalizörlerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla HRTEM-EDX analizleri yapılmış ve sonuçlar bu başlık altında verilmiştir. Tek metalli  $\text{Fe@Al}_2\text{O}_3$  (10) ve  $\text{Co@Al}_2\text{O}_3$  (10) katalizörlerinin Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de, iki metalli olan  $\text{Fe-Co@Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün ise Şekil 4.12’de kristal yapılarının dağılımı görülmektedir. Tek metalli kobalt içerikli katalizörün TEM görüntülerine bakıldığında 20 nm boyutunda siyah büyük partiküllerin kobalt metaline ait olduğu görülmektedir. Tek metalli demir içerikli katalizörün TEM görüntüleri demir metalinin homojen dağılımına işaret gösterilebilir. İki metalli kobalt-demir içerikli katalizörün TEM görüntülerinde kobalt kristalleri yine belirgin şekilde takip edilmektedir.



Şekil 4.10. Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10) katalizörüne ait farklı büyütmelelerde HRTEM görüntüsü



Şekil 4.11. Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait farklı büyütmelelerde HRTEM görüntüsü



Şekil 4.12. Co-Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait farklı büyütmelerde HRTEM görüntüsü

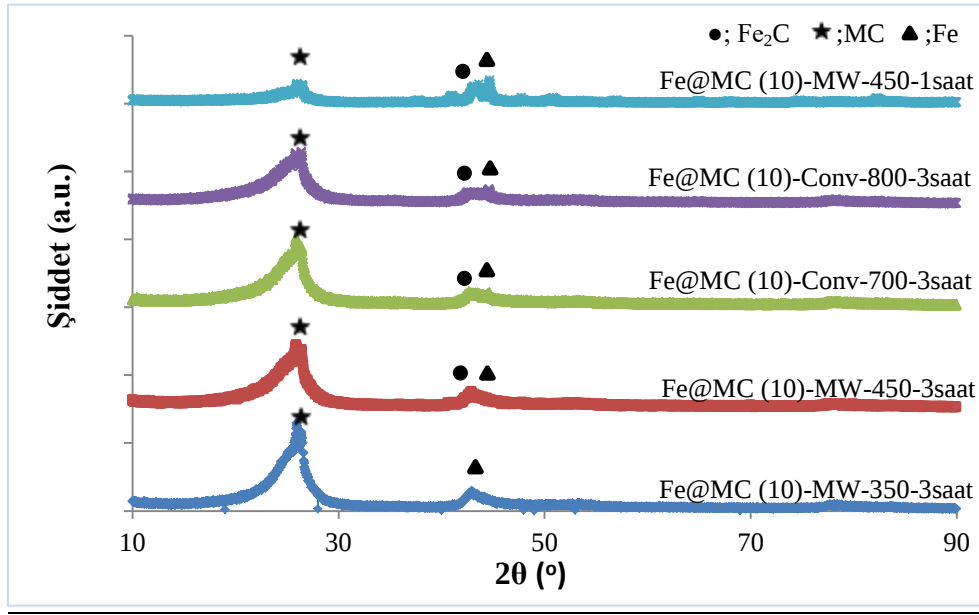
#### 4.1.2. Karbon destekli katalizörler

##### XRD analiz sonuçları

##### *Fe@MC(X) tipi katalizörlere ait sonuçlar*

Mezogözenekli karbon destekli demir içerikli katalizörler ile yapılan çalışmalar [12], katalizörlerin mikrodalga reaktörde yapılan aktivite çalışmaları sonucunda yapılarında demir karbit oluşumunun gerçekleştiğini göstermiştir. Bu çalışmamızda mezogözenekli karbon destekli demir katalizörlerde karbit yapılarının oluşum sıcaklığı ve süresine dair bilgilerin edinilmesine yönelik deneyler tasarlanmıştır. Gerçekleştirilen deneylerin her birinde yeni katalizör kullanılmış olup, deneylerde öncelikle reaksiyon süresi 3 saatte olarak belirlenmiş ve reaksiyon sıcaklığı değiştirilmiştir. Sonrasında karbit oluşumunun gözlemlendiği reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresi azaltılarak deneyler tekrarlanmıştır. Bu deneylerden 350 °C’de 3 saat boyunca reaksiyona tabii tutulan Fe@MC(10) katalizörünün X-ışını kırınım deseni Şekil 4.13’de görülmektedir.

Kullanılan katalizör yapısında metalik demir ( $2\theta$  değeri  $42,92^\circ$ ) ve mezogözenekli karbon (00-041-1487 JCPDS kartına göre  $2\theta$  değeri  $25,94^\circ$ ) belirlenmiştir. Sonrasında Fe@MC(10) katalizörü  $450^\circ\text{C}$ 'de 3 saat boyunca reaksiyona tabii tutulmuş ve X-ışını kırınım deseninde metalik demir ( $2\theta$  değeri  $42,78^\circ$ ),  $\text{Fe}_2\text{C}$  ( $2\theta$  değeri  $40,56^\circ$ ) belirlenmiştir. Mezogözenekli karbon destekli demir içerikli katalizörlerin konvansiyonel sistemde kullanımları sonrasında yapılarında oluşabilecek değişimler XRD analiz ile değerlendirilmiştir. Bu amaçla, reaksiyon deneyleri  $700^\circ\text{C}$  ve  $800^\circ\text{C}$  de 3 saat süresince konvansiyonel sistemde gerçekleştirilmiştir.  $700^\circ\text{C}$ 'de 3 saat boyunca reaksiyona tabii tutulan Fe@MC(10) katalizörünün yapısında metalik demir,  $2\theta$  değeri  $44,38^\circ$  de, demir karbit  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $2\theta$  değeri  $42,86^\circ$  de belirlenmiştir. Konvansiyonel sistemde  $800^\circ\text{C}$ 'de 3 saat boyunca reaksiyona tabii tutulan Fe@MC(10) katalizörünün X-ışını kırınım deseninde ise metalik demir,  $2\theta$  değeri  $44,56^\circ$  de,  $\text{Fe}_2\text{C}$  ise ait  $2\theta$  değeri  $42,5^\circ$  de görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlara göre, konvansiyonel reaktör sistemde kullanılan katalizörlerin yapısında  $700^\circ\text{C}$  ve üzeri sıcaklıklarda metal karbitlerin oluşumunun gerçekleşirken mikrodalga reaktör sistemde çalışıldığında metal karbit oluşumunun  $450^\circ\text{C}$ 'ye kadar düştüğü belirlenmiştir. Bu deneyler 3 saat süresince gerçekleştirmiş olup, sürenin karbit oluşumuna etkisini görmek adına Fe@MC(10) katalizörü mikrodalga reaktör sisteminde  $450^\circ\text{C}$ 'de 1 saat boyunca reaksiyona çalışması yapılmış ve X-ışını kırınım deseni Şekil 4.13'de sunulmuştur. Katalizörün yapısında metalik demir kristali,  $2\theta$  değeri  $44,68^\circ$  de, ve  $\text{Fe}_2\text{C}$  kristali,  $2\theta$  değeri  $43,64^\circ$  de, gözlenmiştir. Bu sonuçlar, mezogözenekli karbon destekli demir katalizör  $450^\circ\text{C}$  de 1 saatlik sürenin mikrodalga etkisi ile karbit oluşumu için yeterli olduğunu göstermiştir.

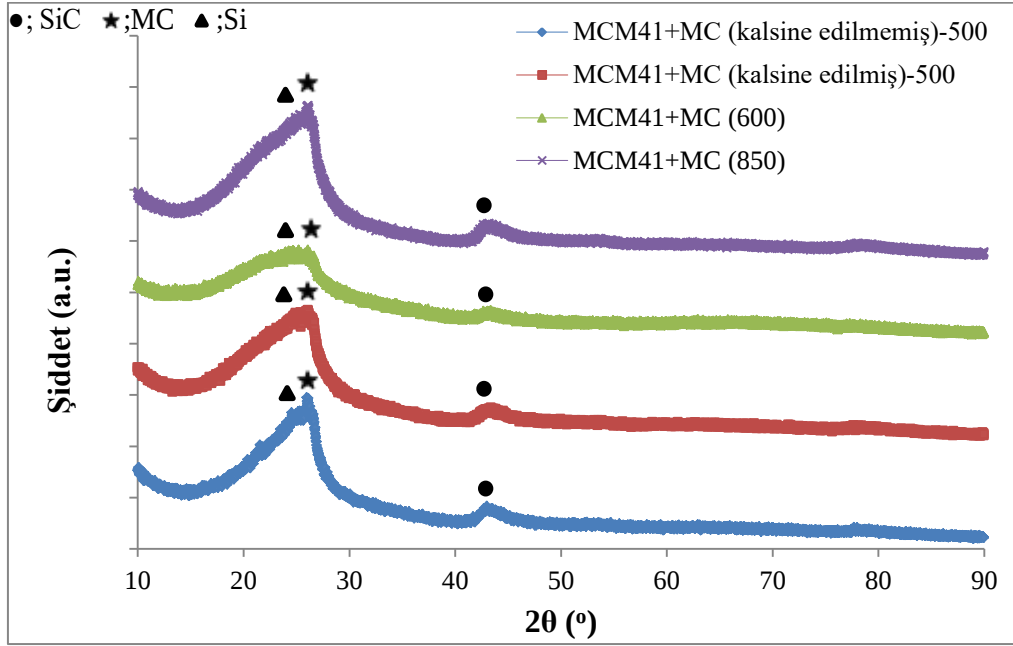


Şekil 4.13. Karbon destekli Fe içerikli katalizörlerin farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde kullanımları sonrası XRD sonuçları

#### *Si içerikli katalizöre ait sonuçlar*

Mikrodalga enerjisinin amonyak parçalanması reaksiyonu sırasında metal karbit yapısının oluşumunu gerçekleştirmesi ve bu oluşumun konvansiyonel sistemlere kıyasla daha düşük sıcaklarda ve daha kısa zaman dilimlerinde gerçekleşmesine olanak sağlaması üzerine, silisyum ve karbon içeren yapılarda amonyak parçalanması reaksiyonu ile olası SiC oluşumu da tez kapsamında incelenmiştir. Sentezlenen MCM41 yapısında SiO içerikli katalizör fiziksel olarak mezogözenekli karbonla karıştırılarak MCM41+MC katalizörü elde edilmiş ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylere ilk olarak, MCM41 yapısında bulunan karbonun (gözenek oluşumu için sentez çözeltisine katılan ve sonrasında kalsinasyon işlemi ile malzeme yapısında uzaklaştırılan içeriğinde organik kısımda bulunan yüzey aktif madde nedeni ile) kullanılabilirliğini görebilmek açısından MCM41'i kalsine etmeden kullanılmış. Bu malzeme 500 °C'de 3 saat boyunca reaksiyona tabii tutulmuş ve katalizöre ait elde edilen X-ışını kırınım deseni Şekil 4.14'de sunulmuştur. Katalizörün yapısında SiC yapısına ait pikler belirlenmiş ve ana pik  $2\theta$  değeri  $42,72^\circ$  de gösterilmiştir. Sonrasında, kalsine edilmiş MCM-41 karbon ile karıştırılmış, 600 ve 500 °C'de 3 saat boyunca reaksiyona tabii tutulmuş ve elde edilen malzemenin X-ışını kırınım desenlerinde SiC kristalleri gözlenmiştir.

Son olarak, mikrodalga reaktör sistemi yerine konvansiyonel reaktör sisteminin kullanımında MCM41+MC malzemesinde SiC oluşumunun 850 °C de 3 saat boyunca reaksiyon sonucu oluştuğu görülmüştür. Bu durum, mikrodalga enerjisi ile SiC oluşumunun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirdiğini göstermektedir.

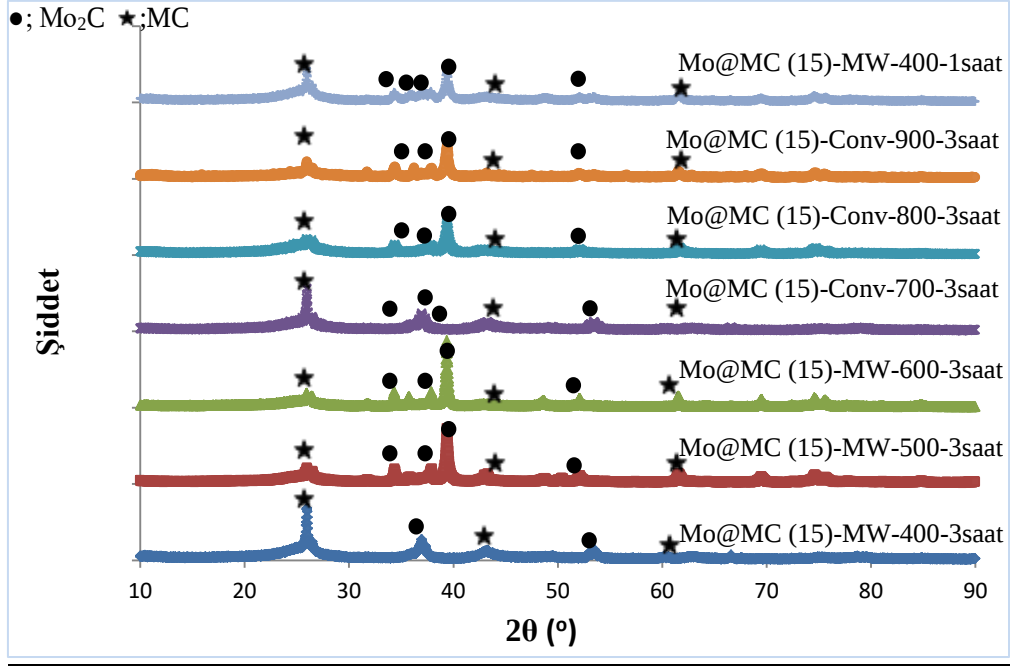


Şekil 4.14. MCM41+MC katalizörlerine ait XRD sonuçları

#### *Mo@MC(X) katalizörüne ait sonuçlar*

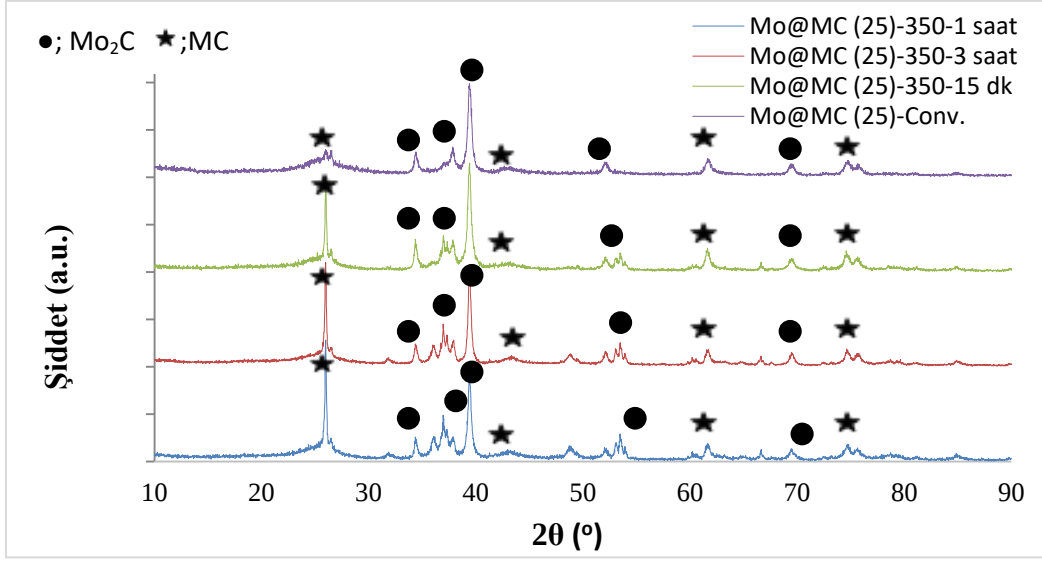
Mezogözenekli karbon destekli demir katalizörler de olduğu üzere mezogözenekli karbon destekli molibden katalizörlerin yapısında da mikrodalga ortamında gerçekleştirilen amonyak dönüştürme reaksiyonlarında metal karbit oluştuğu belirlenmiştir [12-13]. Bu nedenle Mo@MC(15) katalizörü seçilmiş ve iki reaksiyon sisteminde farklı reaksiyon sıcaklıklarında deneyler tasarlanmıştır. Reaksiyon sonunda reaktörden alınan numunelere ait XRD analiz sonuçları Şekil 4.15’de görülmektedir. Mikrodalga reaktör sisteminde 600 °C’de 3 saat boyunca reaksiyona tabii tutulan Mo@MC(15) katalizörünün X-ışını kırınım deseninde, metalik Molibden ( $2\theta$  değeri 39,37°), Mo<sub>2</sub>C ( $2\theta$  değeri 34,3° , 34,46° , 37,86° , 39,38° , 48,56° , 52° , 69,44°) ve karbon ( $2\theta$  değerleri ise 00-041-1487 JCPDS kartına göre 25,92° , 42,36° , 61,46° , 74,46°) yapıları belirlenmiştir. Deney sıcaklığı 500 °C’ye düşürülüp 3 saat boyunca reaksiyona tabii tutulan Mo@MC(15) katalizörünün X-ışını kırınım deseninde metal karbite ait kristal yapıları belirlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı daha da düşürülmüş ve 400 °C’de 3 saat boyunca deney çalışması yapılmış ve elde edilen malzemenin yapısında metalik molibden ile birlikte Mo<sub>2</sub>C (2θ değeri 36,96°, 53,44°, 66,58°) yine gözlenmiştir. Bu sonuçlar, amonyak dönüşüm tepkimesi için de önem arzeden Mo<sub>2</sub>C in mikrodalga enerjisi ile 400 °C’de 3 saat sonucunda oluştuğunu göstermiştir. Bunun üzerine sıcaklık aynı değerde tutulup süre 1 saate indirilmiştir. Elde edilen XRD analizinde Mo<sub>2</sub>C yapısına ait pikler 2θ değeri 34,3° , 36,92° , 39,34° , 48,24° , 53,04° , 68,88° , 3 saatlik sürede elde edilen piklerle kıyasla daha düşük şiddetlerde oluştuğu belirlenmiştir. Bu durum 400 °C ve 3 saat sürenin Mo<sub>2</sub>C oluşumu için optimum olduğunu göstermektedir. Benzer deneyler konvansiyonel sistemde de gerçekleştirilmiştir. Önceki çalışmalar, 600 °C’ye kadar yürütülen deneylerden alınan numunelerin yapısında karbit oluşumuna rastlanılmadığını rapor etmiştir [13]. Bu nedenle, mevcut tez çalışmamızda reaksiyon sıcaklığı 700 °C’ye sabitlenmiş ve Mo@MC(15) katalizörü 3 saat boyunca reaksiyona tabii tutulmuştur. Kullanılan katalizör ile gerçekleştirilen XRD analizi katalizörün yapısında metalik Mo ve çok zayıf şiddetli Mo<sub>2</sub>C (2θ değeri 36,96° , 42,98° , 53,42°) kristal oluşumlarını göstermiştir. Bunun üzerine sıcaklık 800 °C’ye yükseltilmiş ve 3 saat boyunca reaksiyon çalışması yapılmıştır. Ardından yapılan XRD analizinde Mo<sub>2</sub>C yapısına ait pikler 2θ değeri 34,36° , 37,78° , 39,36° , 42,52° , 51,9° , 69,44° olan yerlerde daha yüksek şiddetle gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının daha da yükseltilerek 900 °C’de tekrarlanan deneyler katalizörün yapısında değişiklik yaratmadığını göstermektedir.



Şekil 4.15. Karbon destekli molibden içerikli katalizörlere ait XRD sonuçları

Güler (2018) yapmış olduğu tez çalışmasında mezogözenekli karbon destekli molibden katalizörü için en yüksek metal yükleme oranını kütlece %15’de tutmuş ancak elde edilen dönüşüm grafikleri daha yüksek metal yüklemelerinin de aktiviteyi arttırabileceğine işaret etmiştir. Bu nedenle mevcut tez çalışmamızda, metal yükleme oranı %25 değerine yükseltilerek Mo@MC(25) katalizörü sentezlenmiştir. Bu katalizör hem konvansiyonel reaktör sisteminde hem de mikrodalga reaktör sisteminde test edilmiştir. Mikrodalga reaktör sisteminde deneyler 350 °C’de 3 saat, 1 saat ve 15 dakika olarak tekrarlanmıştır. Konvansiyonel reaktör sisteminde ise 600 °C’ye kadar katalizörün aktivitesi taranmış ve ardından numune reaktörden alınarak analiz yapılmıştır. Tüm bu reaksiyon çalışmalarında kullanılmış olan Mo@MC(25) katalizörlerine ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.16’da görülmektedir. Katalizörlerin hepsinin yapısında metalik Mo ve Mo<sub>2</sub>C kristal yapıları ( 2θ değeri 34,32° , 37,82° , 39,36° , 51,86° , 69,28° ) gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlar mikrodalga sisteminde daha yüksek kristal boyutuna sahip karbit yapısının oluştuğu; mikrodalga sistemde Mo<sub>2</sub>C oluşumu için 350 °C’ ve sadece 15 dakikanın yeterli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. Karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin farklı sıcaklıklarda kullanımı sonrası XRD sonuçları

## 4.2. Aktivite Sonuçları

Bu bölümde, farklı metaller içeren karbon ve alümina destekli kütlece %5, %10 ve %15 olacak şekilde sentezlenen katalizörlerin mikrodalga reaktör sisteminde ve konvansiyonel reaktör sisteminde reaksiyon sonuçları verilmiş ve karşılaştırılması yapılmıştır. Reaksiyonun gerçekleştirildiği her iki sistemde de 0,1 g kalsinasyon ve indirgeme işlemleri yapılmış katalizörler kullanılmıştır. Reaksiyon için kullanılan amonyak gazı deney süresi boyunca akış ölçer ile ayarlanarak 60 ml/dakika’da sabit tutulmuştur.

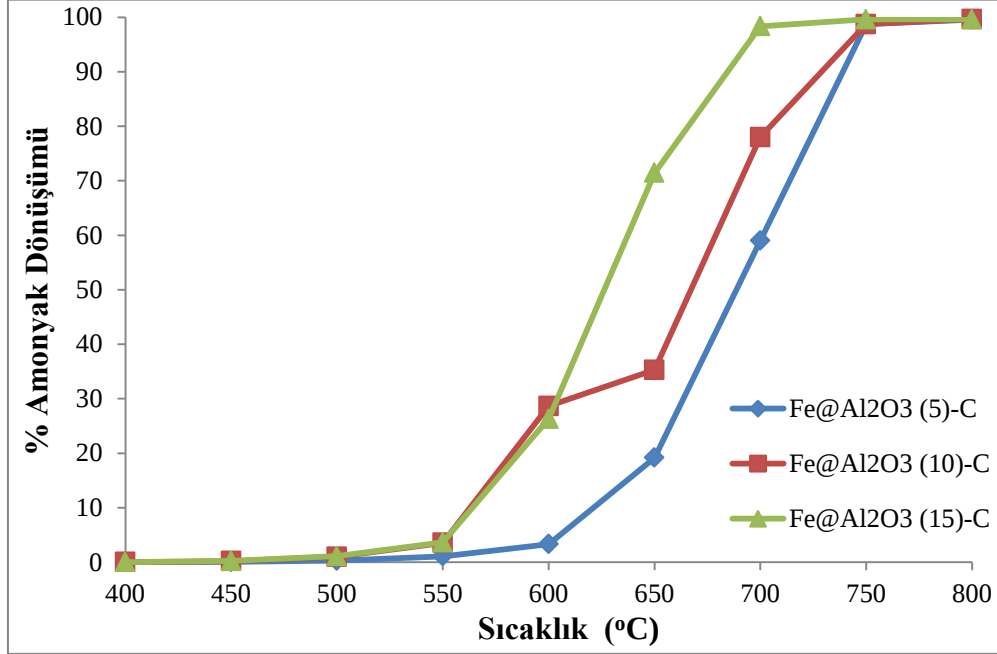
### 4.2.1. Alümina destekli tek metalli ve iki metalli katalizörlere ait aktivite sonuçları

#### Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X) tipi katalizörlere ait sonuçlar

##### *Konvansiyonel reaktör sisteminde elde edilen sonuçlar*

Alümina destekli kütlece %5, %10 ve %15 demir içeren katalizörler konvansiyonel reaktör sisteminde farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivite testlerine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.17de sunulmuştur. 600 °C öncesinde amonyak dönüşümü vermeyen katalizörler 700 °C itibariyle tam amonyak dönüşümü vermeye başlamıştır.

Hazırlanan katalizörler arasında konvansiyonel reaktör sisteminde kütlece %15 demir içeren katalizörün en iyi sonucu verdiği Şekil 4.17’de görülmektedir. Bu sonuçlar konvansiyonel reaktör sisteminde katalizörlerin yapısındaki yüklenen demir miktarı arttıkça aktivitenin de arttığını göstermektedir.

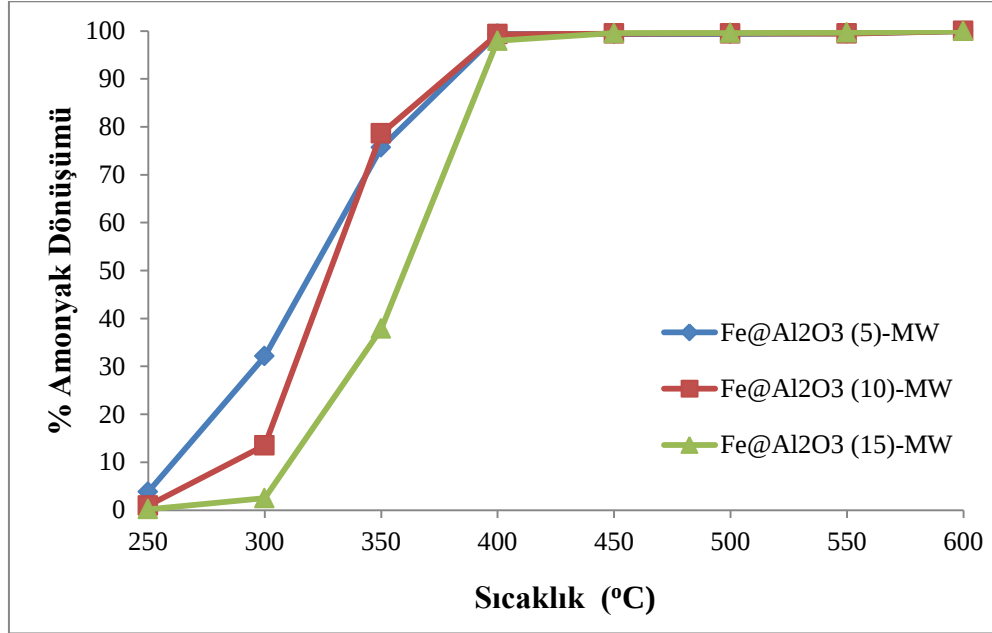


Şekil 4.17. Alümina destekli demir içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite test sonuçları

#### *Mikrodalga reaktör sisteminde elde edilen sonuçlar*

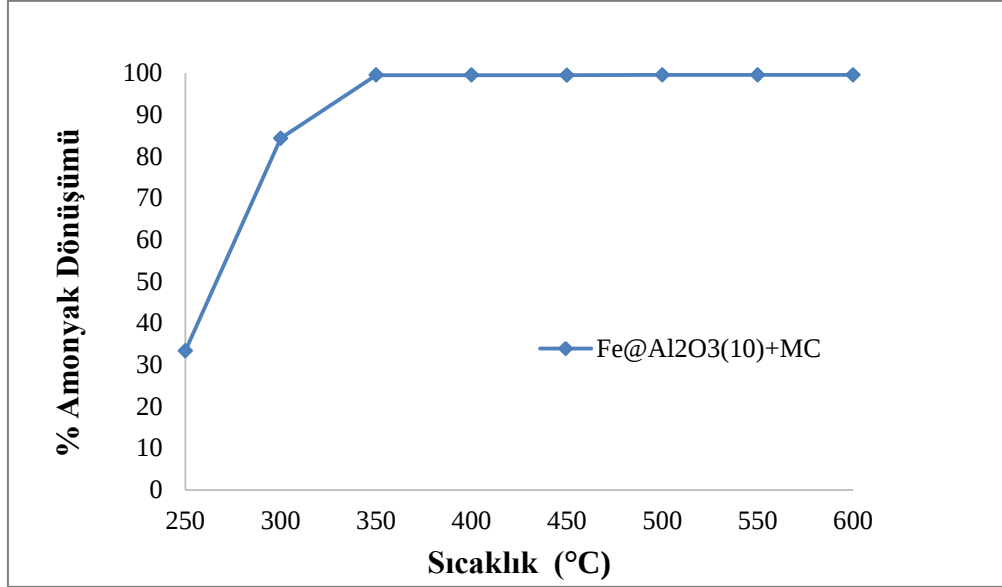
Alümina destekli demir içerikli sentezlenen katalizörlerin mikrodalga reaktör sistemde farklı sıcaklıklarda aktivite testleri Şekil 4.18’de sunulmuştur. Reaksiyon sıcaklığının 350 °C ve üzerinde olduğu deneylerde kütlece %5 demir içerikli katalizör ile kütlece %10 demir içeren katalizör benzer sonuçlar verirken, kütlece %15 demir içeren katalizör 350 °C’de %40 dönüşüm vermiştir. Kütlece %5 ve %10 demir içeren katalizörler de aynı sıcaklıkta yaklaşık %80 amonyak dönüşümü vermiştir. Her üç katalizörün de tam amonyak dönüşümü verdiği sıcaklık aynı olup 400 °C’dir. Konvansiyonel sistemde artan metal miktarı ile birlikte aktivitenin de arttığı görülmüyorken, aynı katalizörler mikrodalga sisteminde aktivite testlerinde farklı bir davranış gözlenmektedir. Bu çalışmada metal miktarı arttıkça aktivitenin düştüğü belirlenmiştir. Öte yandan kütlece %5 demir içeren katalizörün yüzey alanı 83,61 m<sup>2</sup>/g iken kütlece %10 ve %15 demir yüklü katalizörlerin yüzey alanlarının 150,7 m<sup>2</sup>/g ve 129,1 m<sup>2</sup>/g olduğu bilinmektedir.

Bu durum metallerin dağılımının iyi olmasının aktiviteyi arttırıcı, yığılmaların ise aktiviteyi düşürücü etkisi olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.18. Alümina destekli demir içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları

Alümina destekli demir içerikli katalizörün 30 ml/dk amonyak akış hızı altında aktivite grafiği Şekil 4.19 da sunulmaktadır. Aynı katalizör miktarı kullanılarak yapılan deney sonucunda amonyak akış hızı 60 ml/dk iken 300 °C’de yaklaşık %10 amonyak dönüşümü verirken, amonyak akış hızı 30 ml/dk’ya düşürüldüğünde dönüşüm %85’e çıktığı görülmüştür. Akış hızının azalmasıyla aynı miktardaki katalizörün, sisteme gönderilen saf amonyak ile temas süresi arttığından aktiviteyi yükseltmiştir.



Şekil 4.19. Alümina destekli demir içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör sisteminde 30 ml/dk amonyak akış hızında aktivite sonuçları

İki reaktör sistemi kıyaslandığında kütlece %5 demir içerikli alümina destekli katalizörlerin mikrodalga reaktör sistemde 300 °C’de yaklaşık %30 amonyak dönüşümü vermiş ve 400 °C’de tam amonyak dönüşümüne ulaşılmıştır. Buna karşın konvansiyonel reaktör sisteminde 400 °C’de henüz amonyak dönüşümü gözlenmezken 650 °C’de amonyak dönüşümü görülmeye başlanmış ve 750 °C’de tam amonyak dönüşümüne ulaşılmıştır. Kütlece %10 demir içerikli alümina destekli katalizörlerin mikrodalga reaktör sistemde 400 °C’de tam amonyak dönüşümüne ulaşılırken, konvansiyonel reaktör sisteminde ise 400 °C’de henüz amonyak dönüşümü gözlemlenmemiştir. Benzer durum %15 demir içeren katalizör için de gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, mikrodalga reaktör sisteminin konvansiyonel sisteme göre aynı katalizör ile daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşümler elde edilebildiğini göstermektedir. Mikrodalga reaktörde en iyi sonucu kütlece %5 demir içeren katalizör verirken, konvansiyonel reaktörde en iyi sonucu kütlece %15 demir içeren katalizör vermiştir. Alümina destekli demir içerikli katalizörlerin optimum değeri veren kütlece %10 demir içeren katalizör olduğu belirlenmiştir. Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10) katalizörünün mikrodalga reaktör sisteminde uzun süreli aktivite deneyleri yapılmış ve sonuçları Şekil 4.20’de sunulmuştur. Deneyler için reaksiyon sıcaklığı tam amonyak dönüşümünün başladığı 400 °C ile çalışılmıştır. Farklı zaman aralıklarında 8’er saat olmak üzere 5 set olarak reaksiyona tabii tutulmuştur.

Aynı miktarda mikrodalga gücü verilerek aynı sıcaklıklarda gerçekleştirilen bu deneylerin sonucunda katalizörün aktivitesinde ihmal edilebilecek değerlerde değişim olduğu görülmüştür.

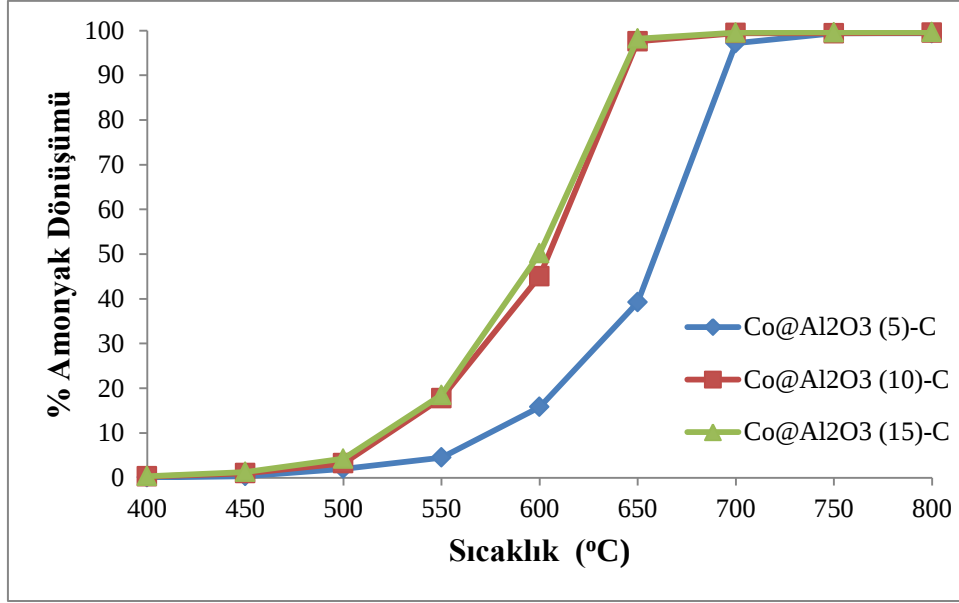


Şekil 4.20. Alümina destekli demir içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktörde yapılan uzun süreli aktivite testine ait sonuçları

#### Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X) tipi katalizörlere ait sonuçlar

##### *Konvansiyonel reaktör sisteminde elde edilen sonuçlar*

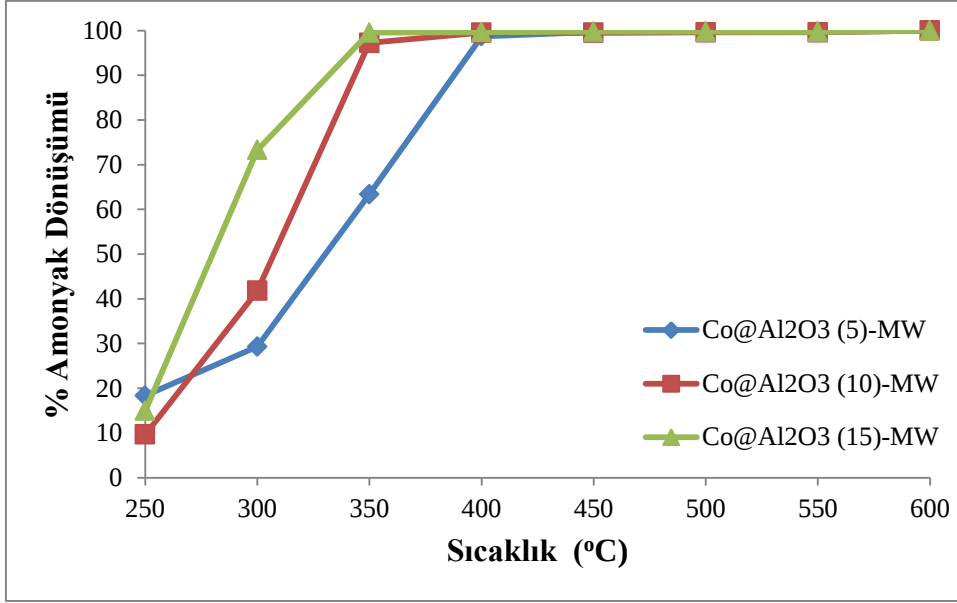
Alümina destekli kütlece %5, %10 ve %15 kobalt içeren katalizörlerin konvansiyonel reaktör sistemde farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivite taramaları yapılmıştır. 600 °C öncesinde amonyak dönüşümü vermeyen katalizörler 650 °C itibariyle tam amonyak dönüşümü vermeye başlamıştır. En düşük metal yüklemede hazırlanan yani kütlece % 5 metal içeren katalizörün aktivitesinin diğer katalizörlere göre yani kütlece %10 ve %15 kobalt içeren katalizörlere göre daha düşük olduğu Şekil 4.21’de görülmektedir. Bu durumda hazırlanan katalizörlerde kütlece kobalt miktarı arttıkça aktivitenin arttığı söylenebilir ancak metal yüklemede optimum bir değer olduğu %10 ve %15 metal yüklü katalizörlerin benzer aktivite vermesine dayanarak belirtilebilir. Kütlece %15 kobalt içerikli katalizör saf alüminaya göre yüzey alanında düşüş olması artan kobalt miktarıyla kobalt dağılımının en iyi olduğu katalizör olduğunu göstermektedir. Aktif metal yüzeyinin artması da amonyak dönüşümünün artmasını sağlamıştır.



Şekil 4.21. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite test sonuçları

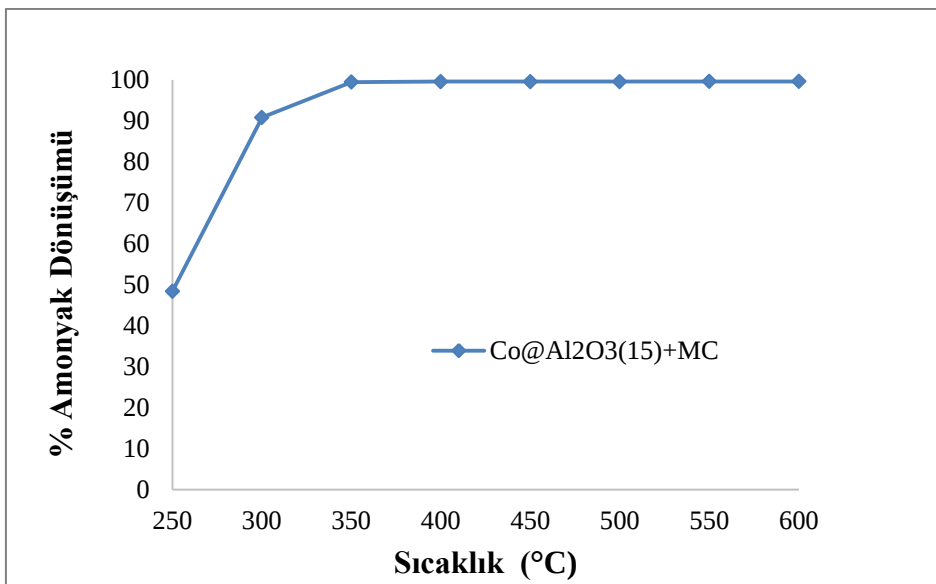
#### *Mikrodalga reaktör sisteminde elde edilen sonuçlar*

Alümina destekli kobalt içerikli sentezlenen katalizörlerle mikrodalga reaktör sistemde sıcaklık taraması yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.22 de sunulmuştur. Katalizörlerin 250 °C’de % 10-18 aralığında aktivite verdiği görülmektedir. Konvansiyonel sistemde 500°C üzerinde amonyak dönüşümü gözlenirken mikrodalga sisteminde bu derece düşük sıcaklıklarda daha iyi aktivite elde edilmesi oldukça önem arz etmektedir. Kütlece %5 kobalt içeren katalizör 350 °C’de %60 dönüşüm vermiştir, kütlece %10 ve %15 kobalt içeren katalizörler de aynı sıcaklıkta yaklaşık olarak tam amonyak dönüşümü vermiştir. Kütlece %5 kobalt içeren katalizörün tam amonyak verdiği sıcaklık ise 400 °C’dir. Hazırlanan katalizörlerde metal miktarı arttıkça aktivenin arttığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar mikrodalga sistemin konvansiyonel sisteme göre dönüşüm açısından daha avantajlı olduğunu görmekteyiz. Alümina destekli kobalt yüklü katalizörlerden her iki sistemde de en iyi sonucu kütlece %15 kobalt içeren katalizörün verdiği görülmüştür.



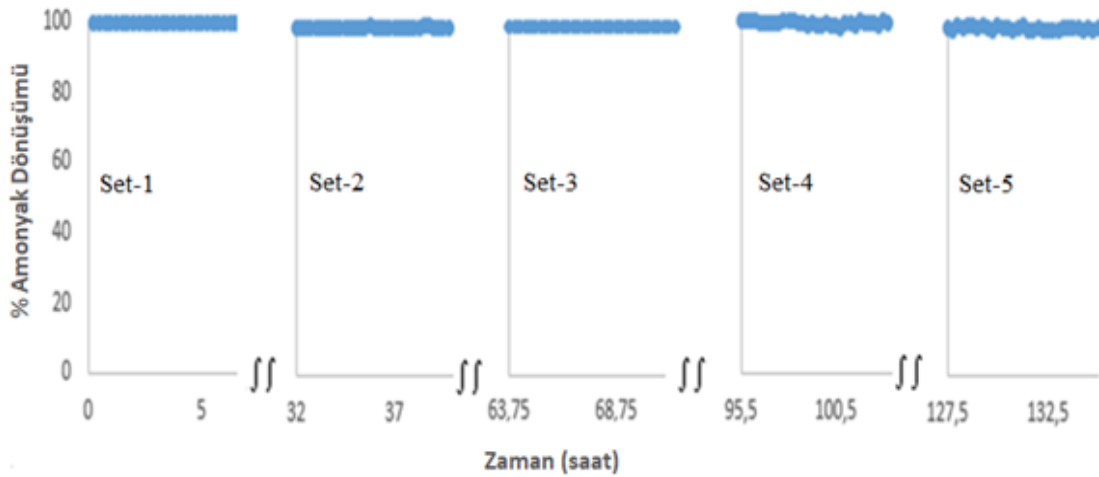
Şekil 4.22. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları

Alümina destekli kobalt içerikli katalizör ile daha düşük amonyak akış hızında deneyler yapılmıştır. 30 ml/dk amonyak akış hızı altında aktivite grafiği Şekil 4.23'te görüldüğü gibidir. Aynı katalizör miktarı kullanılarak yapılan deney sonucunda amonyak akış hızı 60 ml/dk iken 300 °C'de yaklaşık %70 amonyak dönüşümü verirken, amonyak akış hızı 30 ml/dk'ya düşürüldüğünde dönüşüm %90'a çıktığı görülmüştür. Aynı miktarda katalizör kullanılması ile akış hızının azalması temas süresini artırarak aktiviteyi yükseltmiştir.



Şekil 4.23. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör sisteminde 30 ml/dk amonyak akış hızında aktivite sonuçları

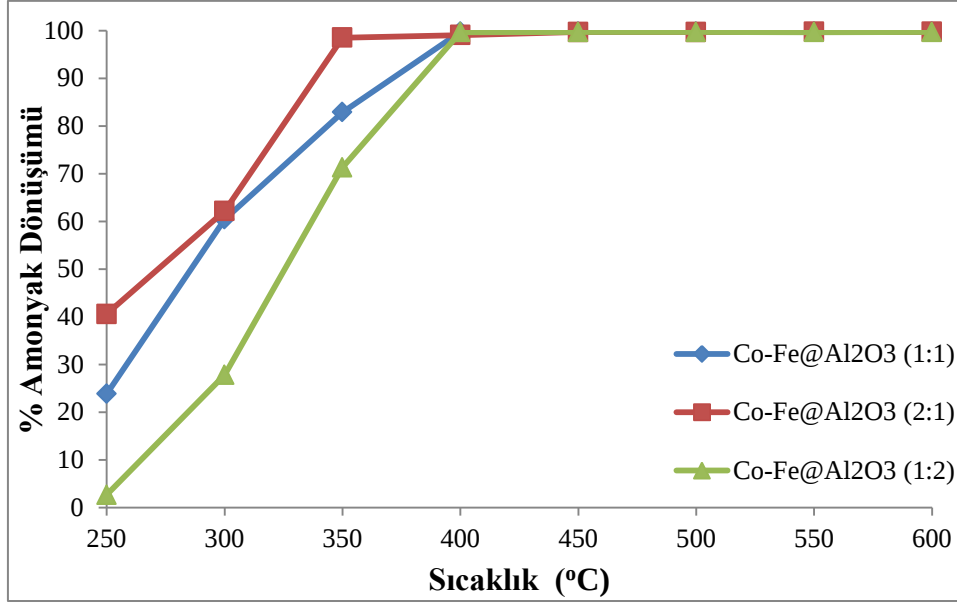
Alümina destekli kobalt içerikli katalizörler arasında en yüksek dönüşümü gösteren kütleye %15 demir içeren katalizörle, yani  $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(15)$  ile uzun süreli aktivite testleri yapılmıştır. Elde edilen veriler Şekil 4.24 te sunulmuştur. Tam amonyak dönüşümü vermeye başladığı  $350^\circ\text{C}$  ile farklı zaman aralıklarında 8'er saat olmak üzere 5 set olarak deney yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar katalizörün aktivitesinin bu süreçte korunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.24. Alümina destekli kobalt içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktörde yapılan uzun süreli aktivite testleri sonuçları

#### Co-Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X:Y) tipi katalizörlere ait sonuçlar

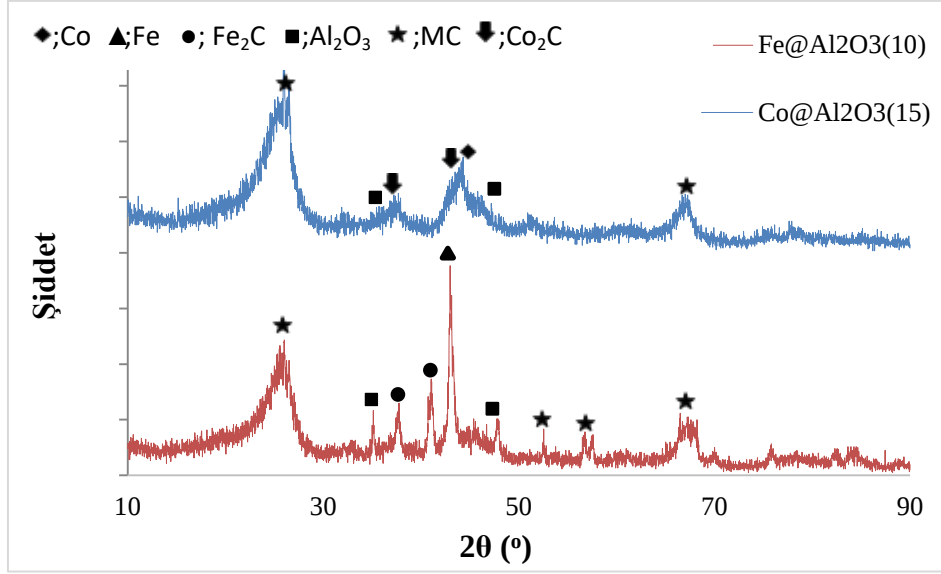
Alümina destekli ikimetalli Co-Fe katalizörleri 1:1, 2:1 ve 1:2 oranda olacak şekilde hazırlanmış  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3$  (1:1),  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3$  (2:1) ve  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3$  (1:2) olarak adlandırılmıştır. Bu katalizörler 60 ml/dak amonyak akış hızında mikrodalga reaktörde aktiviteleri test edilerek Şekil 4.25'te sunulmuştur.  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3$  (1:1) katalizörünün aktivitesini incelediğimizde  $250^\circ\text{C}$  de % 20 üzerinde aktivite verdiği ve sıcaklığın artmasıyla aktivitenin arttığı görülmüştür.  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3$  (1:2) katalizörü  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3$  (1:1) ile aynı miktarda kobalt içermesine rağmen iki katı demir içermektedir. Bu katalizörün aktivitesinin  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3$  (1:1) katalizörünün aktivitesinden daha düşük olduğu görülmüştür. Buna karşın  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3$  (2:1) katalizörünün aktivitesi ise  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3$  (1:1) katalizörünün aktivitesinden daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu durumda hazırlanan katalizörün içeriğinde daha fazla kobalt olması aktivitenin yükselmesinde daha önemli rol oynamakta olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.25. Alümina destekli bimetalik Fe-Co içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör sonrası aktivite sonuçları

#### Uzun süreli aktivite testi yapılan katalizörlere ait XRD sonuçları

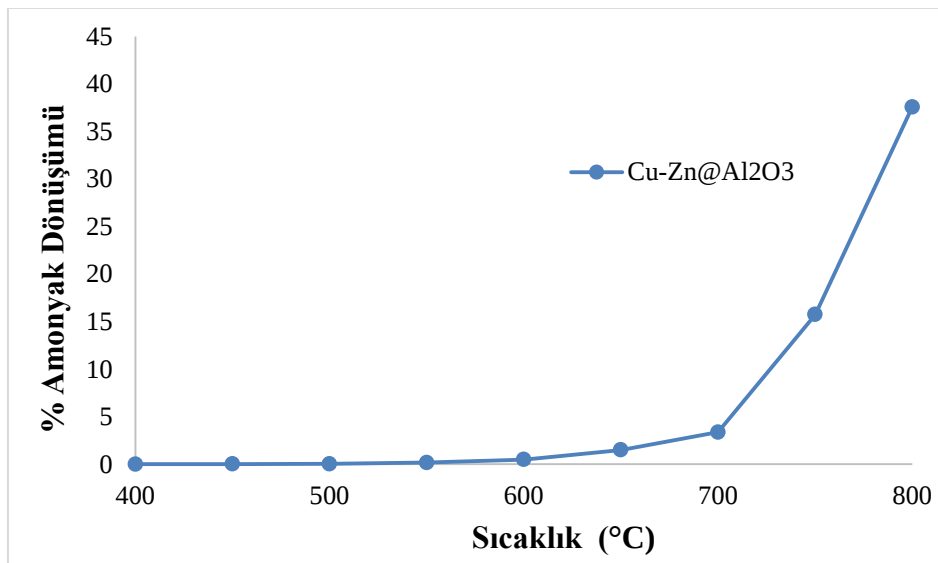
Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10) ve Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(15) katalizörleri ile yapılan uzun süreli aktivite testlerinin ardından numunelerin yapısı XRD analizi ile incelendi ve sonuçlar Şekil 4.26'da gösterildi. Çalışılan Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10) yapısında, daha önce de belirtildiği gibi, alümina destek malzemesinin diffraksiyon pikleri 2θ değeri 36,44° 47,56° ve 67,18° ve demir metale ait ana pik ise 2θ değeri 44,88°'de gözlenmiştir. Uzun süreli aktivite testleri sonrasında da katalizörlerin yapısında karbon ve demir metalinin oluşturduğu demir karbit yapısı gözlenmiştir. Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(15) katalizörlerinin yapısında da benzer şekilde kobalt karbit yapısına 35,08° , 37,88° , 44,16° gözlenen pikler ile rastlanmıştır. Kısa süreli aktivite testlerinde kullanılan katalizörler ile elde edilen XRD sonuçları ile uzun süreli aktivite testlerinde kullanılan katalizörler ile elde edilen XRD sonuçları kıyaslandığında şu bulgulara rastlanmıştır; Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10) katalizörü için metalik demir ve demir karbit kristallerinin oluşumunun mikrodalgaya maruz kalan süre ile bir değişim göstermediği ve halen demir karbit yapıların kendini koruduğu gözlemlendi. Fakat, Co@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(15) yapısında uzun süreli mikrodalgaya maruz kalma ile kobalt karbit kristallerine ait piklerin zayıfladığı belirlendi.



Şekil 4.26. Alümina destekli monometalik Fe ve Co içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktörde uzun süreli aktivite testi sonrası XRD sonuçları

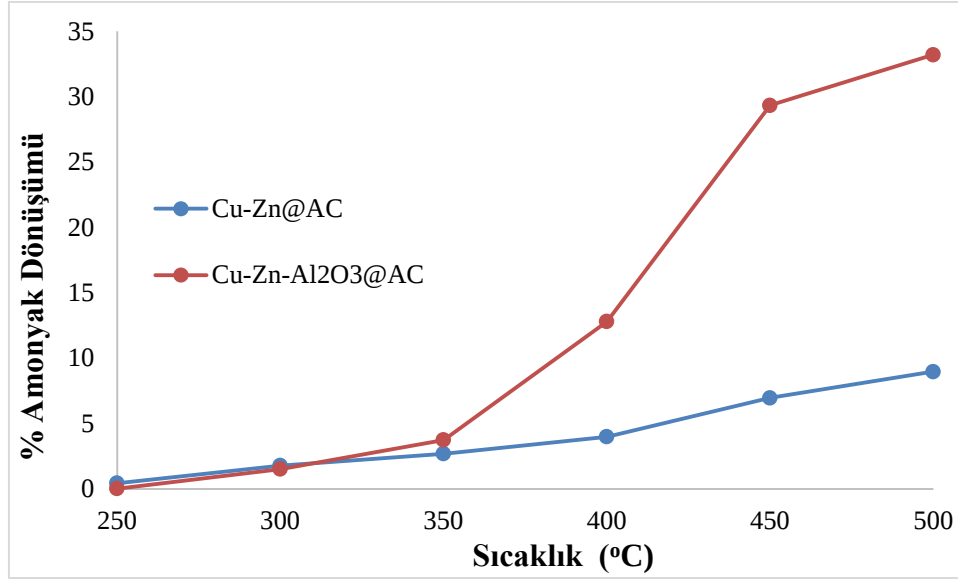
#### 4.2.2. Cu-Zn@AC (X) ve Cu-Zn-Al@AC (X) tipi katalizörlere ait sonuçlar

Alümina destekli bakır ve çinko içerikli ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörün konvansiyonel reaktör sistemindeki aktivite sonuçları Şekil 4.27’de verilmektedir. Katalizörün aktivitesinin 800 °C’de %37’ye çıktığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar Cu ve Zn metalinin gerçekleşen reaksiyon için uygun olmadığı ve farklı sentez yöntemleri denenebileceğı düşünülmüştür.



Şekil 4.27. Karbon destekli Cu-Zn içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite sonuçları

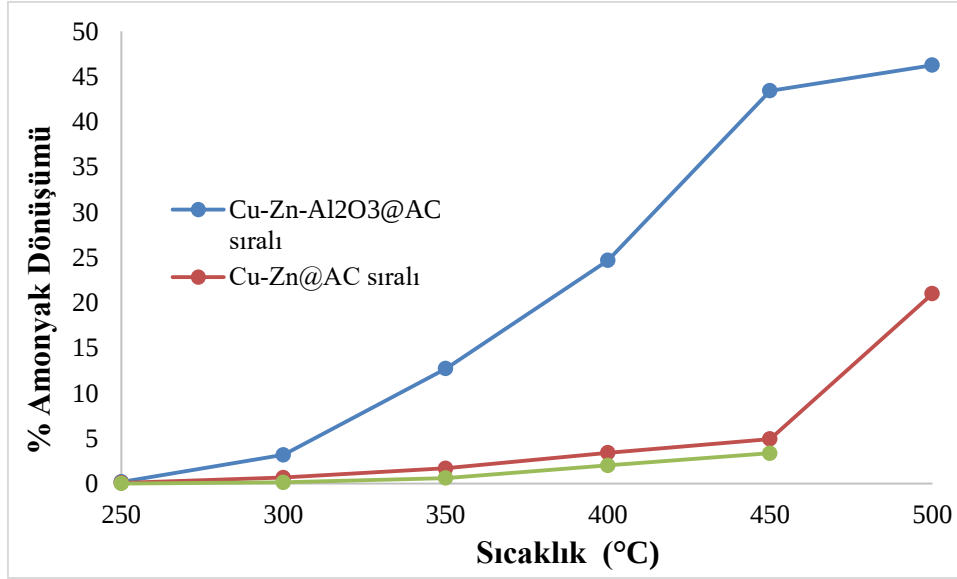
Konvansiyonel sistemde gözlenen düşük aktiviteler, mikrodalga sisteminin alternatif olup olmayacağı sorusunu gündeme getirmiş ve bu nedenle aktif karbon destekli bakır, çinko içerikli ve aktif karbon destekli bakır, çinko ve alümina içerikli birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin mikrodalga reaktör sistemindeki test edilmiş ve sonuçları Şekil 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.28. Karbon destekli Cu, Zn, Al içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör aktivite sonuçları

Şekilde de görüldüğü üzere alümina içeren ve içermeyen her iki katalizör tipi de amonyak dönüşümü için belirgin bir aktivite vermemiştir. Cu-Zn@AC (15) katalizörü sıcaklık taramasında %5-10 arasında bir aktivite verirken Cu-Zn-Alümina@AC katalizörü 500 °C’de aktivitenin yaklaşık %35’e kadar çıktığı görülmüştür. Buradan Cu-Zn (15) katalizörüne alümina eklenmesi aktiviteye olumlu yönde etki ettiği görülmektedir. Ancak ulaşılan aktivite sonuçları hedeflenen sonuçlarla uyuşmamaktadır. Aktif karbon destekli bakır, çinko ve alümina içerikli sıralı emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin mikrodalga reaktör sistemindeki aktivite sonuçları Şekil 4.29’da verilmektedir. Cu metalinin üzerine Zn metali eklenerek yapılan sıralı emdirme katalizörü Cu-Zn@AC’nin aktivitesinin 500 °C’de %8 olduğu görülmüştür. Zn metali üzerine eklenerek sıralı emdirmeye hazırlanan Zn-Cu@AC katalizöründe ise aktivitenin 500 °C’de %20’ye kadar çıktığı gözlemlenmiştir. Zn metalinin üzerine Cu metali eklenmesinin aktiviteyi arttırması sebebiyle alümina içeren katalizör de Zn metali üzerine Cu metali eklenerek sıralı emdirmeye hazırlanmış ve alümina içermektedir. Şekilde görüldüğü üzere Cu-Zn-Alümina@AC katalizörünün aktiviteyi 500 °C’de %46’ya kadar çıkardığı gözlemlenmiştir.

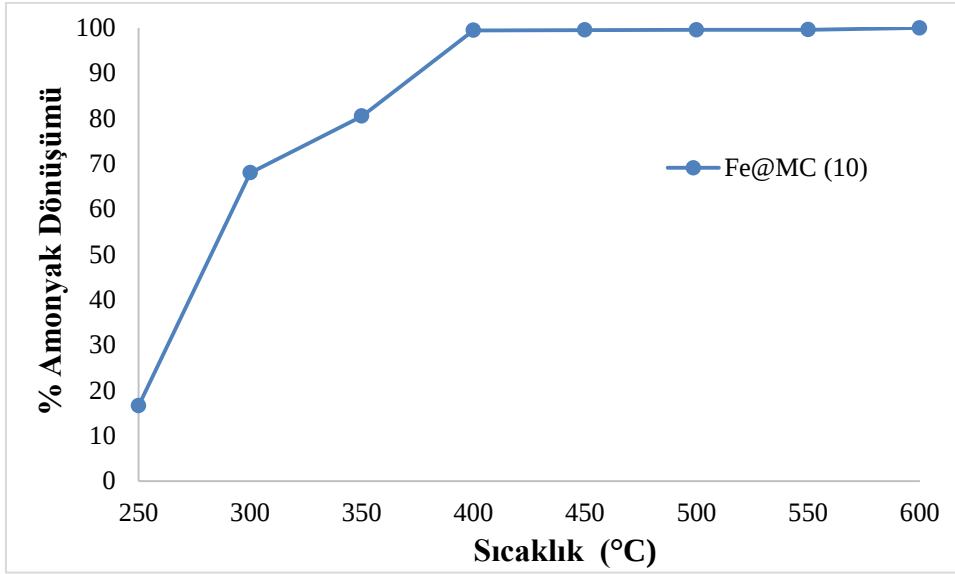
Burada Zn metalinin üzerine Cu eklenmesi, metallerin destek malzemesinde daha iyi dağılım göstermesini sağlayarak aktiviteyi artırmış, alümina eklenmesinin de aktiviteye olumlu etkisi olduğunu görülmektedir. Bakır ve çinko ile yapılan çalışmalarda en yüksek %46 amonyak dönüşümü elde edilmiş, bu sonuç da hedeflenen aktivite sonucundan düşük olduğu için çalışmalar durdurulmuştur.



Şekil 4.29. Karbon destekli Cu,Zn,Al içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör aktivite sonuçları

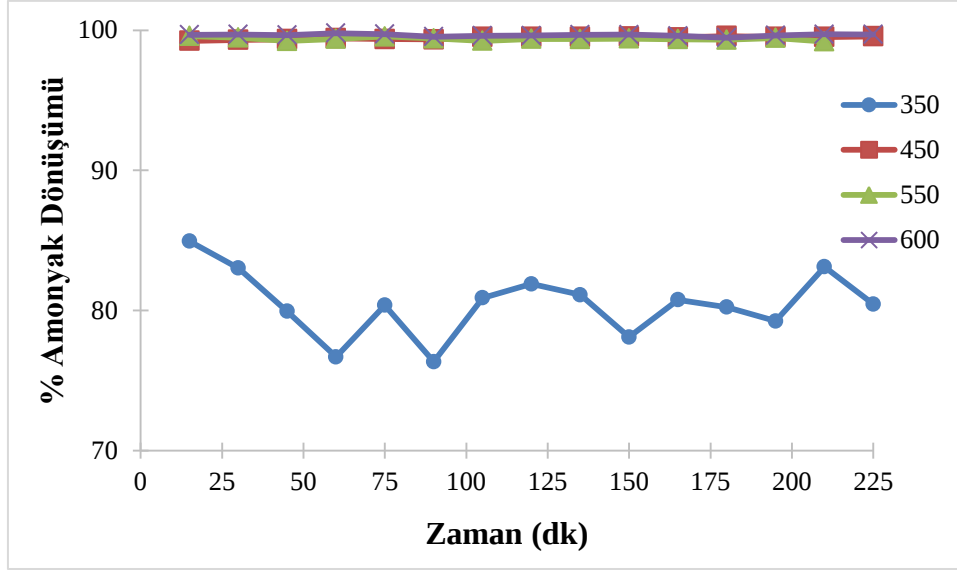
#### 4.2.3. Fe@MC (X) tipi katalizörlere ait sonuçlar

Daha önce ifade edildiği üzere mezogözenekli karbon destekli demir ve molibden içerikli katalizör ile mikrodalga ve konvansiyonel reaktör sisteminde amonyak dönüşüm çalışmaları yapılmış ve reaksiyon sonrası numuneler XRD analizleri ile incelenerek yapılarında metal karbit oluşumlarına dair bilgiler elde edilmiştir. Gerek reaksiyon sıcaklığının gerekse deney süresinin metal karbit oluşumunu nasıl etkilediği incelenmiştir. Daha önceki bölümde elde edilen XRD sonuçları tartışılmıştı, bu bölümde ise yapılan bu deneylerde gözlenen aktivite değişimleri sunulmaktadır. Kütlece %10'luk olarak hazırlanan mezogözenekli karbon destekli demir içerikli katalizörün mikrodalga reaktör sistemindeki aktivitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.30'da görüldüğü gibi olup Fe@MC(10) katalizörü mikrodalga reaktör sisteminde 400 °C'de tam dönüşüm vermiştir.

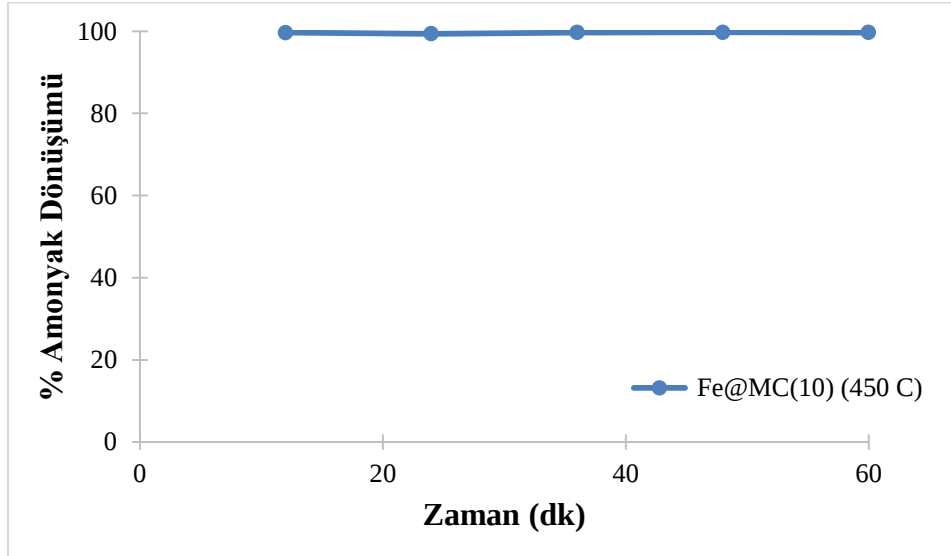


Şekil 4.30. Karbon destekli demir içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktör aktivite sonuçları

Şekil 4.31’de görüldüğü üzere Fe@MC (10) katalizörü ile 350-600 °C sıcaklıkları arasında 3 saat süren deneyler yapılmış ve ardından numunelerin XRD analiz yapılmıştır. 350 °C’de amonyak dönüşümü %80 dolaylarında olduğu ve salınım yaptığı görülmüştür. Tam dönüşüm sıcaklığı olarak belirlenen 400 °C sonrası sıcaklıklarda yapılan deneylerde dönüşüm tam amonyak dönüşümüne ulaşmış ve deney süresi boyunca sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.10 da sunulan XRD sonuçları ile birleştirilip değerlendirildiğinde 350 °C’de tam amonyak dönüşümü olmadığı aynı zamanda metal karbit yapılarının da olmadığı görülmekte, ancak tam amonyak dönüşümü verdiği diğer sıcaklıklarda metal karbit yapılarının oluştuğu görülmektedir. Karbit yapılarının yüksek amonyak dönüşümüne etkisi çok açıktır. Bu deneylerin ardından reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. 450°C de yapılan bu deneyin sonuçları Şekil 4.32 de sunulmuş olup aktivitesinin toplam dönüşüm değerinde olduğu belirlenmiştir. Oluşan karbit yapının yüksek aktivitenin korunmasında etkisi olduğu düşünülmektedir.

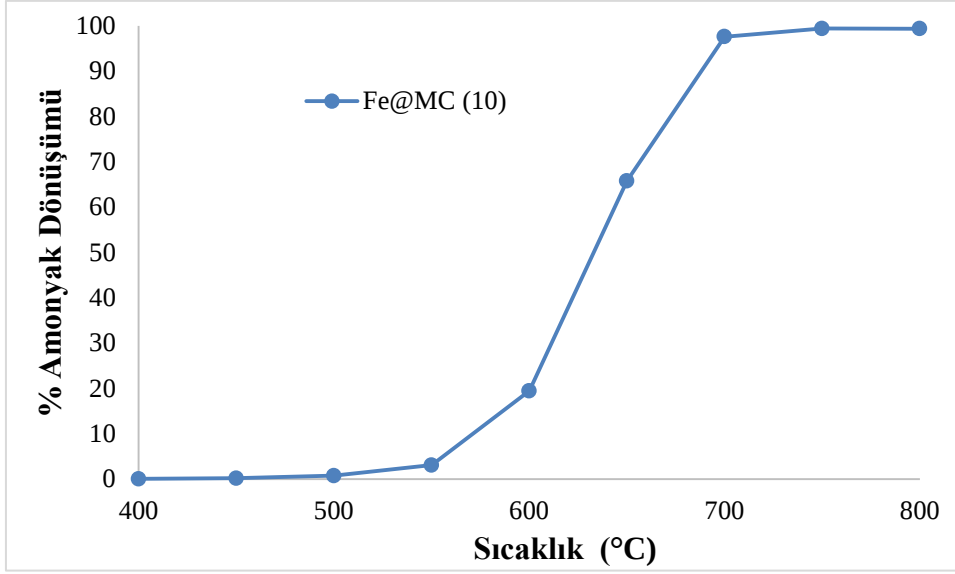


Şekil 4.31. Karbon destekli demir içerikli katalizörlerin 3 saatlik mikrodalga reaktör aktivite sonuçları



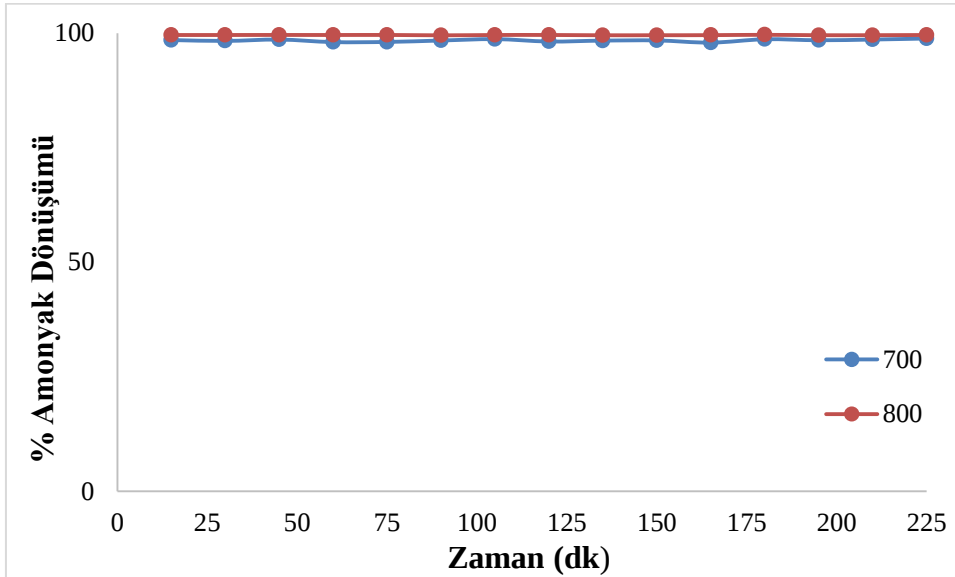
Şekil 4.32. Karbon destekli demir içerikli katalizörün 1 saatlik mikrodalga reaktör aktivite sonuçları

Mezogözenekli karbon destekli kütlece %10 demir içeren Fe@MC (10) katalizörünün konvansiyonel sistem sonucu Şekil 4.33’de görülmektedir. Tam amonyak dönüşümüne 700 °C’de ulaşılmıştır.



Şekil 4.33. Karbon destekli demir içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktör aktivite sonuçları

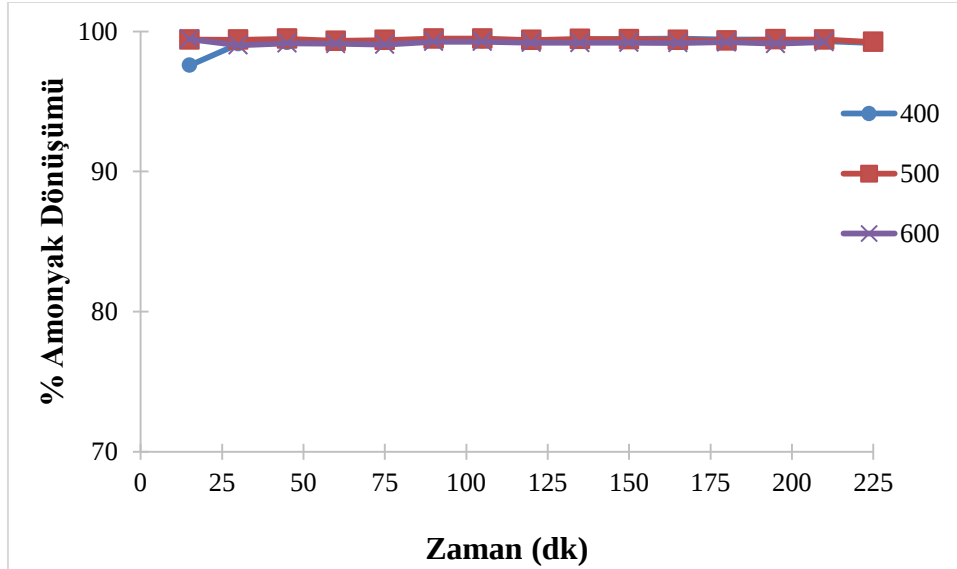
Demir karbit oluşumun değerlendirildiği çalışmalar konvansiyonel sistemde de yapılmıştır. Tam dönüşüm sıcaklığı olarak belirlenen 700 °C’de ve üzeri sıcaklıkta yapılmış ve deney süresince aktivitenin sabit kaldığı görülmüştür (Şekil 4.34). Her iki sıcaklık için de XRD sonuçlarında metal karbit oluşumu görülmüştür. Bu durumda, metal karbitlerin aktiviteyi destekler nitelikte olduğuna işaret gösterilebilir.



Şekil 4.34. Karbon destekli demir içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktör aktivite sonuçları

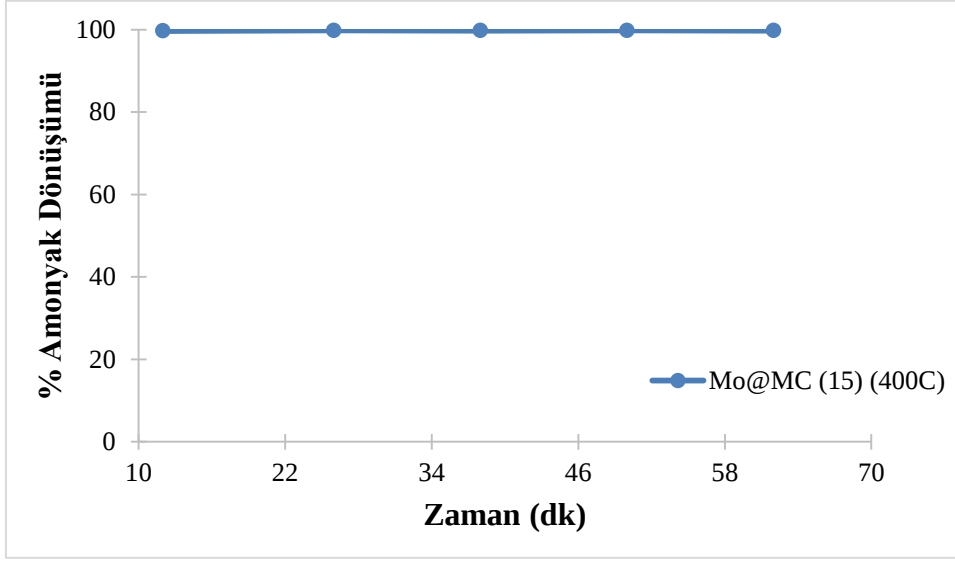
#### 4.2.4. Mo@MC (X) tipi katalizörlere ait sonuçlar

Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli kütlece %5, %10 ve %15'lik katalizörlerle daha önce çalışmalar yapılmış ve optimum kütlece değerin %15'lik olduğu belirlenmiştir [13]. Optimum değer seçilen kütlece %15'lik olan Mo@MC (15) katalizörü ile molibden karbit oluşumunun incelendiği çalışmalar yapılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda Mo@MC (15) katalizörünün mikrodalga reaktör sisteminde tam amonyak dönüşümü verdiği sıcaklık 400 °C olarak belirlenmiştir. Dolayısı ile deneysel çalışmalar 400 °C ve üzeri sıcaklıklarda 3 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.35'de görüldüğü üzere deney süreci boyunca aktivite sabit kalmıştır. Bu katalizörlerin Şekil 4.12'de sunulan XRD sonuçları çalışılan tüm sıcaklıklarda molibden karbit oluşumunu göstermiştir.



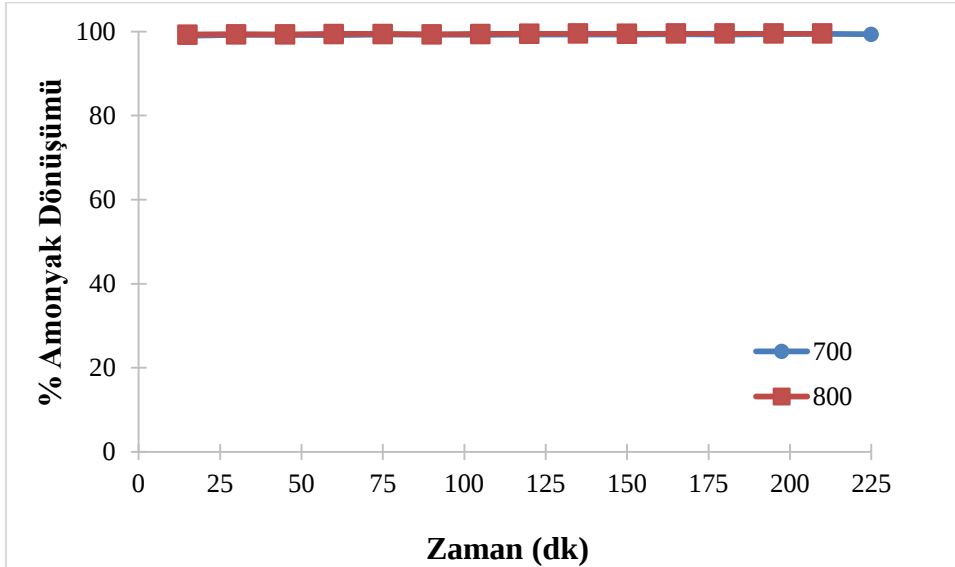
Şekil 4.35. Karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin 3 saat mikrodalga reaktör aktivite sonuçları

Daha sonrasında aynı deneyin daha kısa sürede tekrarlandığı ve Şekil 4.36'da görüldüğü üzere Mo@MC (15) katalizörünün 1 saatlik deney süresince sabit tam amonyak dönüşümü verdiği ve XRD analiz sonuçlarından yapıda molibden karbit yapıları oluştuğu belirlendi.



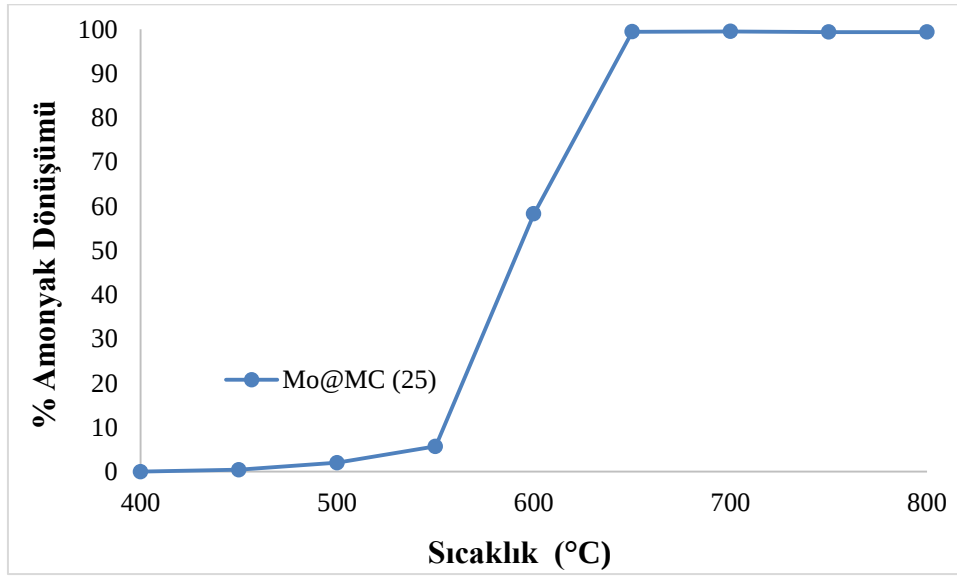
Şekil 4.36. Karbon destekli molibden içerikli katalizörün 1 saat mikrodalga reaktör aktivite sonuçları

Konvansiyonel sistemde kobalt karbit yapının oluşumunu incelemek adına Mo@MC (15) katalizörünün konvansiyonel reaktör sistemde tam amonyak dönüşümü verdiği sıcaklık olan 700 °C ve üzeri sıcaklıklarda 3 saat süresince deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.37’de görüldüğü üzere deney süreci boyunca aktivite sabit kalmıştır. Her iki sıcaklıkta da yüksek dönüşüme etkisi olan molibden karbit oluşmuştur.



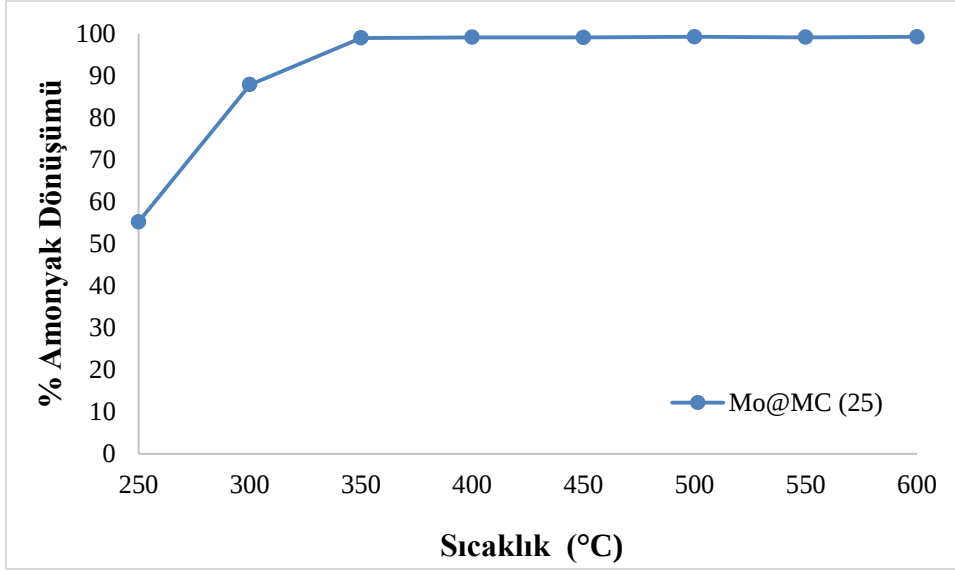
Şekil 4.37. Karbon destekli molibden içerikli katalizörünün 3 saat konvansiyonel reaktör aktivite sonuçları

Daha önce mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerle yapılan çalışmalarda kütlece molibden değeri arttıkça tam amonyak dönüşümü gözlemlenen sıcaklığın düştüğü gözlemlenmiştir [14]. Buradan yola çıkarak mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlere kütlece %25'lik olarak hazırlanmasıyla devam edilmiştir. Kütlece %25'lik olarak hazırlanan mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizör Mo@MC (25) konvansiyonel sistemde aktivite çalışması yapılmış ve tam amonyak dönüşüm sıcaklığı 650 °C olduğu görülmüştür (Şekil 4.38).



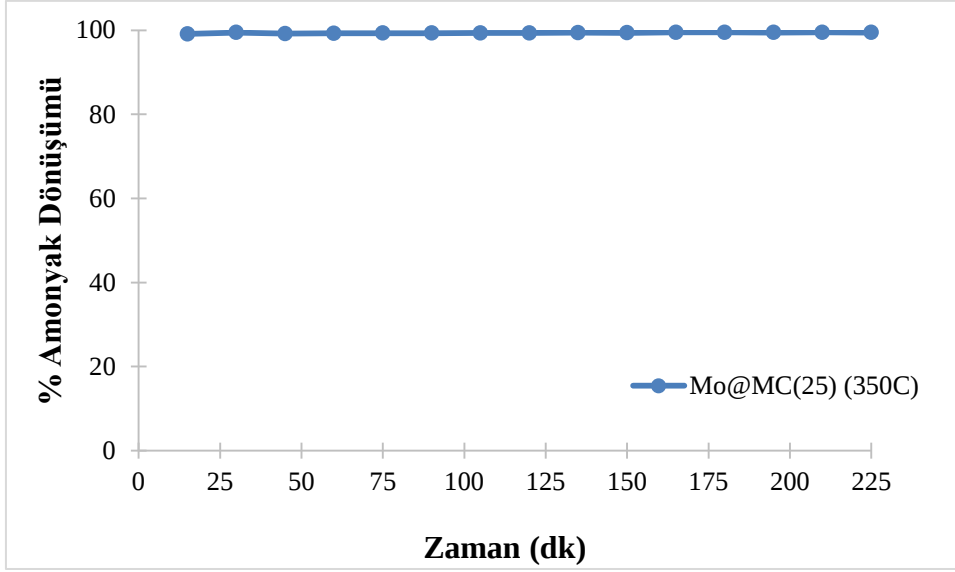
Şekil 4.38. Karbon destekli molibden içerikli katalizörünün konvansiyonel reaktör aktivite sonuçları

Mo@MC (25) katalizörü ile çalışmalara mikrodalga reaktör sisteminde devam edildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.39 da sunuldu. Tam amonyak dönüşüm sıcaklığının 350-400 °C'ye kadar düştüğü belirlendir. Mo@MC(15) katalizörüne ait aktivite sonuçları ile kıyaslandığında, kütlece molibdenin artmasının aktiviteyi arttığı desteklenmektedir.

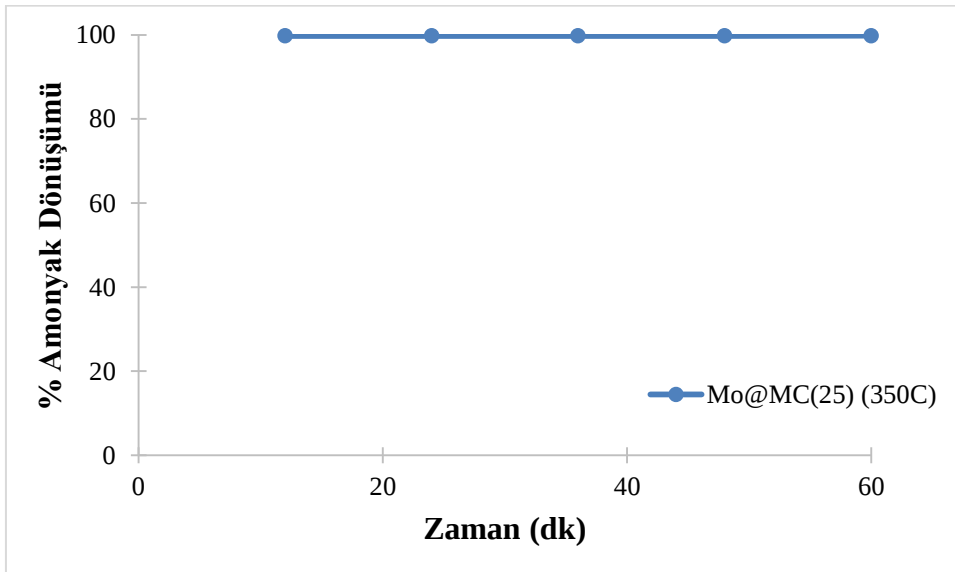


Şekil 4.39. Karbon destekli molibden içerikli katalizörün mikrodalga reaktör aktivite sonuçları

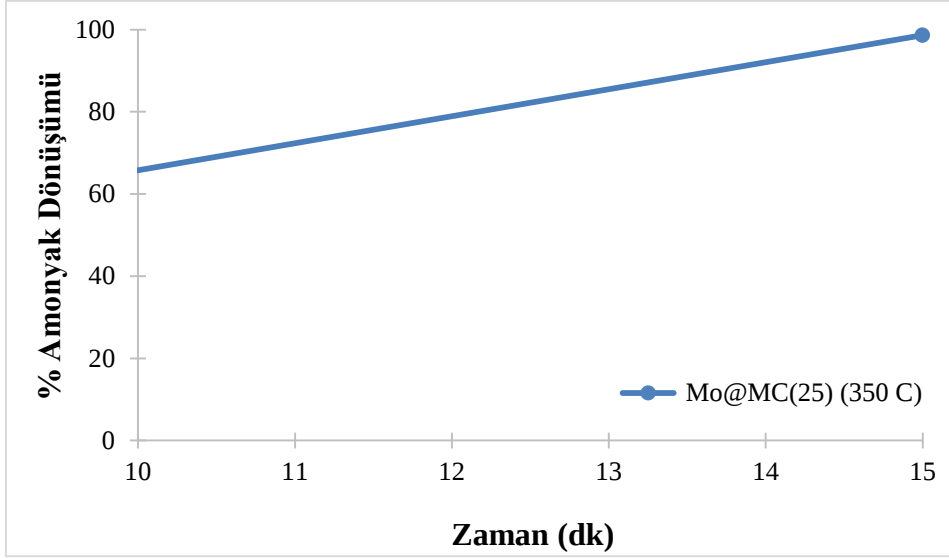
Sonrasında Mo@MC (25) katalizörüyle mikrodalga reaktör sisteminde 3 saat, 1 saat ve 15 dakika olmak farklı sürelerde üzere 350 °C’de amonyak parçalanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler mikrodalga etkisiyle metal karbit oluşum potansiyelinin değerlendirilmesi için gerçekleştirildi. Şekil 4.40’da 3 saatlik deney süresince, Şekil 4.41’de ise 1 saat boyunca Mo@MC (25) katalizörün aktivite değişim grafikleri yer almaktadır. Her iki şekilde de tam amonyak dönüşümünün elde edildiği ve deney süresince sabit kaldığı görülmektedir. Şekil 4.42’de ise katalizörün 15 dakika boyunca aktivitesi görülmektedir. Bu çalışmalar sonucu malzemelerin XRD analizleri yapılmış, daha önce Şekil 4.13 te sunulduğu üzere gerçekleştirilen bu 3 deney sonucunda katalizör yapısında molibden karbit yapıları tayin edilmiştir.



Şekil 4.40. Karbon destekli molibden içerikli katalizörünün 3 saat mikrodalga reaktör aktivite sonuçları

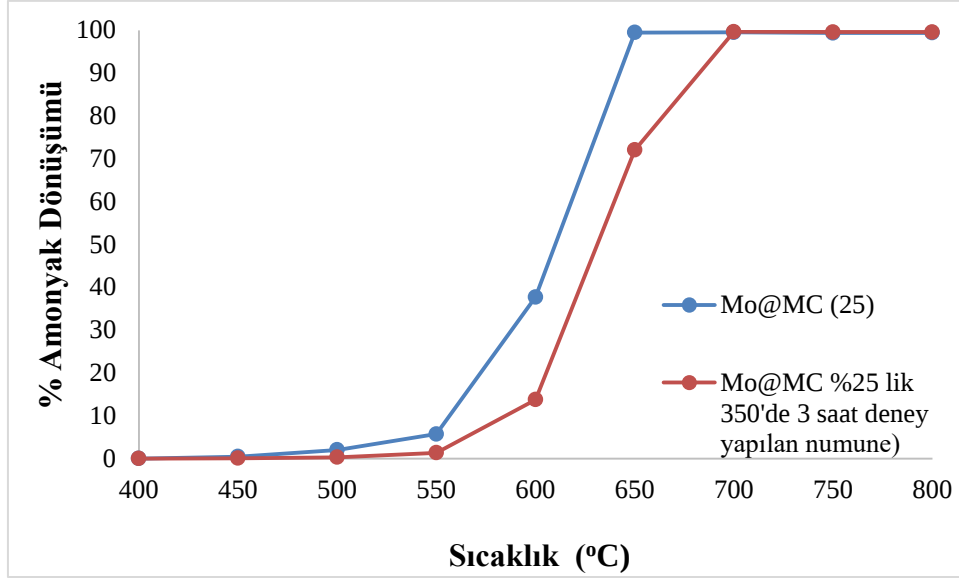


Şekil 4.41. Karbon destekli molibden içerikli katalizörünün 1 saat mikrodalga reaktör aktivite sonuçları



Şekil 4.42. Karbon destekli molibden içerikli katalizörünün 15 dakika mikrodalga reaktör aktivite sonuçları

Mikrodalga reaktörde yüksek dönüşüm elde edilmesini sağlayan nedenlerden birisi olarak molibden karbit yapılarının oluşumu düşünülmektedir. Molibden karbit yapısının amonyak dönüşümünde ki aktivitesini belirlemek için, mikrodalga reaktör sisteminde kullanılmış ve yapısında XRD analizi ile metal karbit oluşumu tayin edilmiş olan Mo@MC (25) katalizörüyle konvansiyonel reaktör sisteminde aktivite taraması yapılmıştır. Mo@MC (25) katalizörü mikrodalga reaktörde 3 saat boyunca tutularak yapısında molibden karbit oluşumu sağlanmıştır. Katalizör sonrasında herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan konvansiyonel reaktör sisteminde kullanılmıştır. Şekil 4.43'te kullanılmamış Mo@MC (25) katalizörü ile konvansiyonel sistemde elde edilen aktivite sonuçları ile birlikte mikrodalgada kullanılıp sonrasında konvansiyonel sistemde kullanılan katalizörün aktivitesi birlikte sunulmaktadır. Elde edilen sonuçlar kullanılmamış olan katalizörün yaklaşık olarak %30 gibi bir farkla daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Bu durum metalik molibdenin reaksiyon için aktif parçacık olduğu ancak molibden karbitin aktivitesinin de kayda değer olduğunu göstermektedir.

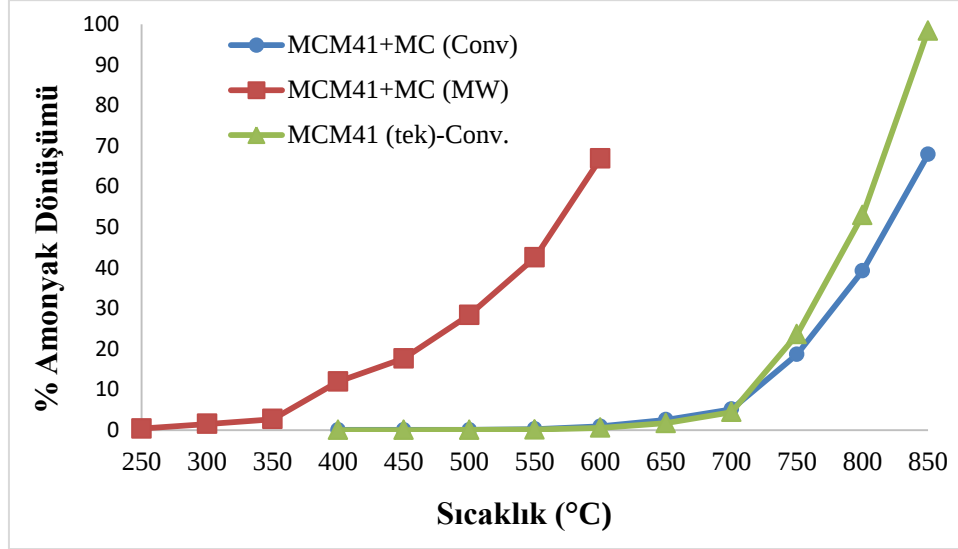


Şekil 4.43. Karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin 350 oC 3 saat mikrodalga reaktör kullanılan numune ile molibden içerikli katalizörün konvansiyonel reaktörde aktivite karşılaştırmaları

#### 4.2.5. Si içerikli katalizörlere ait sonuçlar

Önceki bölümlerde ifade edildiği üzere Si içerikli malzeme olarak SiO<sub>2</sub> içeren MCM-41 tipi malzeme sentezlenmiş ve amonyak dönüşümünde içeriğine herhangi bir metal katılmaksızın kullanılmıştır. Sentezlenen MCM41'in mezogözenekli karbonla fiziksel olarak 1:1 oranda karıştırılmasıyla elde edilen katalizör MCM41+MC olarak adlandırılmıştır ve bu katalizörler ile yapılan deneylere ait sonuçlar Şekil 4.44 de sunulmaktadır. Bu şekilde mikrodalga reaktör sistem verileri MCM41+MC (MW) olarak adlandırılmış ve konvansiyonel reaktör sistem verileri ise MCM41+MC (Conv) olarak adlandırılmıştır. Her iki reaktörde de sıcaklığın artmasıyla aktivitenin de arttığı görülmektedir. Mikrodalga sistemde 400 °C'den itibaren aktivite görülmeye başlamış ve 600 °C'de yaklaşık %70 amonyak dönüşümüne ulaşmıştır. Kalsine edilmiş MCM41 ile 1:1 oranda mezogözenekli karbonla karıştırılarak konvansiyonel reaktör sisteminde sıcaklık taraması yapılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi 750 °C'de amonyak dönüşümü gözlenmeye başlanmıştır. En yüksek dönüşümü 850 °C'de %70 olarak görülmüştür. Sentezlenen MCM41 konvansiyonel reaktör sistemde mezogözenekli karbon ile karıştırılmadan sıcaklık taraması yapılmıştır.

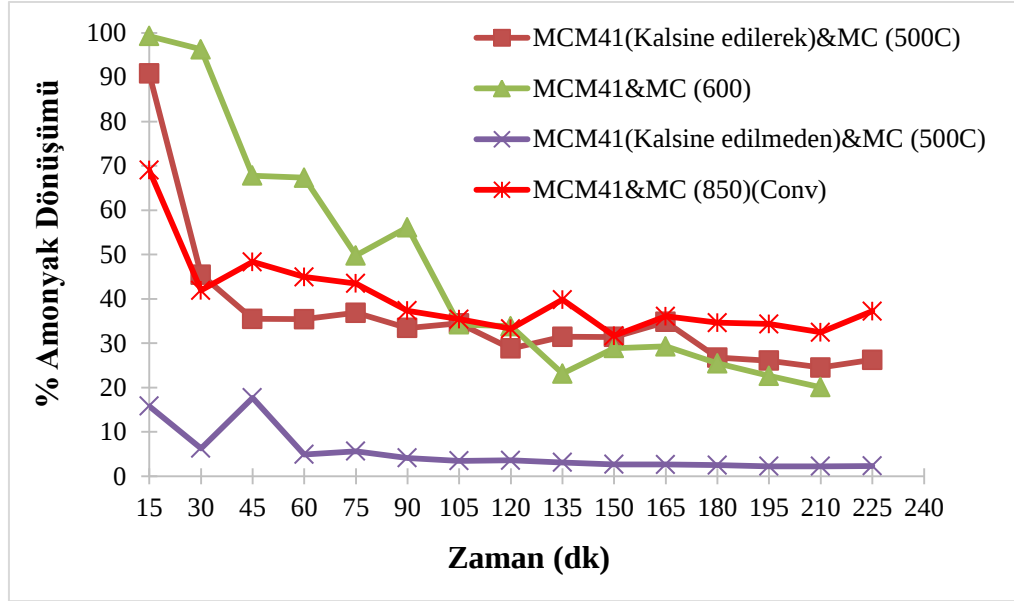
750 °C'ye kadar bir dönüşüm görülmemiştir ancak 850 °C'ye çıkıldığında mezogözenekli karbonla karıştırıldığı formundan daha yüksek dönüşüm vererek neredeyse tam amonyak dönüşümüne ulaşmıştır.



Şekil 4.44. Karbon destekli MCM41 içerikli katalizörlerin sıcaklık taraması kullanımı sonrası aktivite sonuçları

Yapısında başka bir metal bulundurmamasına karşın MCM-41 tipi bir malzemenin amonyak dönüşümde mikrodalga ortamında aktivite vermesi oldukça ilgili çekmiştir. Bu nedenle mikrodalga enerjisi ile katalizör yapısında değişimler incelenmek istenmiş ve çalışmalara MCM-41 yapısında SiC oluşumunun araştırmasıyla devam edilmiştir. MCM41'i kalsinasyon işlemine tabii tutmadan mezogözenekli karbon ile fiziksel olarak karıştırılarak 3 saat boyunca 500 °C altında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Deneye yaklaşık %20 aktivite ile başlanmış ancak zamanla aktivitenin düşerek sabitlendiği Şekil 4.45'de görülmektedir. MCM41 kalsinasyon işlemi sonrası mezogözenekli karbon ile fiziksel olarak karıştırılarak yine 500 °C'de 3 saatlik reaksiyona tabii tutulmuştur. Deney başlangıcında yaklaşık %90 amonyak dönüşümü görülmüş ancak aktivite zamanla %20'ye düşerek sabitlenmiştir. Kalsinasyon işleminin aktiviteyi olumlu etkilediği görülerek deneylere kalsine edilmiş MCM41 ile devam edilmiştir. Mezogözenekli karbonla fiziksel olarak 1:1 oranda karıştırılan kalsine edilmiş MCM41 mikrodalga reaktörde 600 °C'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde deney başlangıcında yaklaşık tam amonyak dönüşümüyle başlayarak zaman içinde aktivite %20'ye kadar düşmüş ve sabitlenmiştir. Konvansiyonel reaktörde yapılan çalışmada 850 °C'de %70 amonyak dönüşümüyle başlamış ve zamanla dönüşüm %40 olacak şekilde sabitlenmiştir.

Aktivite zamanla düşmüş olsa da çalışmaların yapıldığı tüm sıcaklıklarda yapıda düşük şiddetli silisyum karbit yapısına rastlanmıştır.



Şekil 4.45. Karbon destekli kalsine edilmiş MCM41 içerikli katalizörlerin karbit taraması kullanımı sonrası aktivite sonuçları

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Mikrodalga reaktör sisteminde amonyaktan yüksek verimli CO<sub>x</sub> içermeyen hidrojen üretimi için katalizör geliştirilmesi amaçlanan bu tez kapsamında alümina ve mezogözenekli karbon malzemeleri üzerine bakır, çinko, demir, molibden, kobalt gibi farklı metaller kullanılarak emdirme yöntemiyle katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, ICP, N<sub>2</sub> fizisorpsiyon, TEM gibi analizleri yapılmıştır. Katalizör aktiviteleri TUBİTAK 214M148 nolu proje kapsamında kurulmuş olan mikrodalga reaktör sisteminde test edilmiştir. Mikrodalga reaktör sistemi ile karşılaştırılmasının yapılması amacıyla aynı katalizörler TUBİTAK 109M560 nolu proje kapsamında kurulmuş olan konvansiyonel reaktör sisteminde aktiviteleri test edilmiştir. Bu kısımda elde edilen önemli sonuçlar verilmektedir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- Alümina destekli demir ve kobalt içerikli tek ve iki metalli katalizörler ıslak emdirme yöntemi ile başarı ile sentezlenmişlerdir.

» Alümina destekli demir içerikli katalizörlerin mikrodalga reaktörde 400 °C’de tam amonyak dönüşümü verdiği belirlenirken, konvansiyonel reaktörde tam amonyak dönüşümü 700 °C itibariyle elde edilmeye başlamıştır. Mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında kütlece %5 demir içeren Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5) katalizörü, konvansiyonel reaktör sisteminde ise kütlece %15 demir içeren Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(15) katalizörü en iyi aktiviteyi vermektedir. Reaksiyon öncesi indirgeme işlemleri yapılan katalizörlerin yapısında metalik demir oluşumu söz konusu olup reaksiyon için aktif parçacık olarak düşünülmektedir. Metal yüklemesiyle birlikte saf destek maddesinin hem yüzey alanında hem de gözenek hacminde küçülme görülmesi metal parçacıkların alumina destek maddesinin dış yüzeyinin yanı sıra gözenek içlerini de yerleştiğine işaret etmektedir. Konvansiyonel reaktör sisteminde metal yüklemesinin artmasıyla aktivite artarken mikrodalga reaktör sisteminde demir parçacıklarının dağılımı aktivite açısından önem taşımaktadır.

» Alümina destekli kobalt içerikli katalizörler ile mikrodalga reaktör sisteminde tam amonyak dönüşümü 400 °C olurken konvansiyonel reaktör sisteminde aktivite elde edilebilmesi için reaksiyon sıcaklığının 600°C’ye çıkarılması gerekmektedir.

Hazırlanan katalizörlerden kütlece %15 kobalt içeren  $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(15)$  katalizörünün hem konvansiyonel hem de mikrodalga reaktör sisteminde en iyi aktiviteyi gösterdiği görülmüştür.

» Alümina destekli Co ve Fe içeren iki metalli katalizörlerin başarı ile sentezlendiği ICP-OES analizleri ile belirlenmiştir. Mikrodalga reaktör sisteminde yapılan reaksiyon çalışmaları sonucunda  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3(2:1)$  katalizörünün  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3(1:1)$  katalizörüne göre daha yüksek aktivite vermiş olması ve  $\text{Co-Fe@Al}_2\text{O}_3(1:2)$  katalizörünün her ikisinde de düşük aktivite göstermiş olması iki metalli katalizörlerde kobalt içeriğinin yüksek tutulmasının amonyak dönüşümü için önemli olduğuna işaret etmektedir.

» Gerçekleştirilen uzun süreli aktivite testleri katalizörlerin yapısının oldukça kararlı olduğuna işaret etmektedir.

- Mikrodalga sistemde ısıtmanın, mikrodalga enerjisinin aktif bölgelere direk olarak aktarımı; reaksiyon için gerekli olan ısının aktif bölge üzerinde gerektiği zaman üretilmesi; katalitik yatakta oluşma potansiyeli olan mikrop plazmalar (sıcak noktaların); seçici ve hacimsel ısıtma gibi özellikleri nedeniyle mikrodalga reaktör sisteminde daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek amonyak dönüşüm değerleri elde edilmektedir.

- Mikrodalga reaktör sisteminde yüksek aktivite eldesinde bir diğer etken faktör ise reaksiyon esnasında metal karbit yapıların oluşması olup metal karbitlerin amonyak dönüşüm tepkimesi için aktif olduğu bilinmektedir. Alumina destekli karbon ve demir içerikli katalizörler mikrodalga reaktör de karbon ile karıştırılarak kullanıldıkları için, reaksiyon sonrasında yapılarında metal karbit parçacıklara rastlanılmış olup, uzun süreli aktivite testlerinde aktivitenin korunmasında bu yapıların da önemli rol oynadığı düşünülmektedir.

- Mikrodalga reaktör sisteminde aktivitesi test edilen birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanmış  $\text{Cu-Zn@AC (15)}$  katalizörü %5-10 arasında bir aktivite verirken,  $\text{Cu-Zn-Alümina@AC}$  katalizörü ile  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de aktivitenin yaklaşık %35'e kadar çıktığı görülmüştür. Konvansiyonel reaktör sistemde aktivitesi test edilen alümina destekli bakır ve çinko içerikli  $\text{Cu-Zn@Al}_2\text{O}_3 (15)$  katalizörünün aktivitesinin  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %37'ye kadar çıktığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar hedeflenen  $400\text{ }^\circ\text{C}$  gibi düşük sıcaklıklarda tam amonyak dönüşümü elde etme hedefinden uzak kaldığı için bu malzemeler ile çalışmalar sonlandırılmıştır.

- Metal karbit parçacıkların mikrodalga reaktörde amonyak dönüşüü esnasında oluşumlarının sözkonusu olması nedeniyle, tez kapsamında bu yapıların oluşumun sıcaklık ve süre etkisini incelemek üzere gerçekleştirilen deneylerde;
  - » Mezogözenekli karbon destekli demir içerikli katalizörler ile mikrodalga reaktör sisteminde yapılan çalışmalar reaksiyon gerçekleşirken demir karbit oluşumunu ve bu oluşumun için 450 °C ve 1 saatlik sürenin yeterli olduğunu göstermiştir.
  - » Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin yapısında ise 400 °C’de 1 saatlik çalışması sonucunda molibden karbit oluştuğu, molibden miktarının kütlece %25 seviyesine çıkarılmasının sıcaklık ve sürenin düşmesini sağladığını ortaya çıkarmış olup, 350°C ve 15 dakika süre molibden karbit kristallerinin oluşumu için en düşük seviyeler olarak belirlenmiştir.
  - » Benzer olarak, SiO yapılar içeren MCM-41malzemenisin karbon ile karıştırılıp mikrodalga reaktör sistemde kullanıldığı deneylerle de SiC yapısının oluşmaya başladığı belirlenmiştir.

#### *Öneriler;*

Mikrodalga reaktör sisteminde konvansiyonel sisteme kıyasla daha yüksek aktivite elde edilmesinde olası nedenlerden bir tanesi de reaksiyon mekanizmasında mikrodalga enerjisinin uygulanması sonucu gerçekleşebilecek değişiklikler olarak düşünülmektedir. Bu nedenle amonyak dönüşüm tepkimesinin mikrodalga reaktörde kinetik çalışmaları tasarlanıp elde edilen veriler ile hız belirleyici basamakta oluşabilecek değişiklikler değerlendirilebilir.



## KAYNAKLAR

1. Öztürk, M., Elbir, A., Özek, N., Yakut, A. (2011). *Güneş Hidrojen Üretim Metotlarının İncelenmesi*. 6 th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 231-237.
2. Jing, J., Li, L., Chu, W., Wei, Y., Jiang, C. (2018). Microwave-assisted synthesis of high performance copper-based catalysts for hydrogen production from methanol decomposition. *International journal of hydrogen energy*, 43, 12059-12068.
3. Silva, H., Nielsen, M., Fiordaliso, E., Damsgaard, C., Gundlach, C., Kasama, T., Chorkendorff, I., Chakraborty, D. (2015). Synthesis and characterization of Fe–Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> egg-shell catalyst for H<sub>2</sub> generation by ammonia decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 505, 548-556.
4. Hu, Z., Weng, C., Chena, C., Yuana, Z. (2018). Two-dimensional mica nanosheets supported Fe nanoparticles for NH<sub>3</sub> decomposition to hydrogen. *Molecular Catalysis*, 448, 162-170.
5. Hajduk, S., D.B.C. Dasireddy, V., Likozar, B., Draz'ic', G., Crnjak Orel, Z. (2017). CO<sub>x</sub>-free hydrogen production via decomposition of ammonia over Cu–Zn-based heterogeneous catalysts and their activity/stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 211, 57-67.
6. Dasireddy, V., Likozar, B. (2017). CO<sub>x</sub>-free hydrogen generation via decomposition of ammonia over copper and zinc-based catalysts. *Fuel*, 196, 325-335.
7. Şahin E., Fenolün mikrodalga reaktörde nitrolanma kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, (2009).
8. Yılmaz Ş., Sodyum perborat tetrahidratın mikrodalga reaktörde bozunma kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, (2015).
9. Okay H., Selülozik atıkların ultrasonik ön işleme ve mikrodalga reaktörde hidrolizi, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, (2007).
10. Armenisea, S., Cazañab, F., Monzónb, A., García-Bordejéc, E. (2018). In situ generation of CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> by catalytic ammonia decomposition over Ru-Al-monoliths. *Fuel*, 233, 851-859.
11. Okura, K., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T., Eguchi, K. (2015). Promotion effect of rare-earth elements on the catalytic decomposition of ammonia over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 505, 77-85.
12. Varışlı, D., Korkusuz, C., Doğu, T. (2017). Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 370-380.

13. Güler, M., Doğu, T., Varışlı, D. (2017). Hydrogen production over molybdenum loaded mesoporous carbon catalysts in microwave heated reactor system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 173-182.
14. Podila, S., Zaman, S., Driss, H., Al-Zahrani, A., Daous, M., Petrov, L. (2017). High performance of bulk  $\text{Mo}_2\text{N}$  and  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  catalysts for hydrogen production from ammonia: Role of citric acid to Mo molar ratio in preparation of high surface area nitride catalysts. *International journal of hydrogen energy*, 42, 8006-8020.
15. Li, L., Chu, W., Ding, C., Xi, X., Jiang, R., Yan, J. (2017). Embedded  $\text{MoN@C}$  nanocomposites as an advanced catalyst for ammonia decomposition to  $\text{CO}_x$ -free hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 42, 30630-30638.
16. D.B.C. Dasireddy, V., Likozar, B. (2017).  $\text{CO}_x$ -free hydrogen generation via decomposition of ammonia over copper and zinc-based catalysts. *Fuel*, 196, 325–335.
17. Podila, S., Driss, H., Zaman, S., Ali, A., Al-Zahrani, A., Daous, M., Petrov, L., (2017). Effect of preparation methods on the catalyst performance of  $\text{Co/MgLa}$  mixed oxide catalyst for  $\text{CO}_x$ -free hydrogen production by ammonia decomposition. *International journal of hydrogen energy*, 42, 24213-24221.
18. Su, Q., Gu, L., Yao, Y., Zhao, J., Ji, W., Ding, W., Au, C. (2016). Layered double hydroxides derived  $\text{Ni}_x(\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_n)$  catalysts: Enhanced ammonia decomposition by hydrogen spillover effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 451–460.
19. Leybo, D., Baiguzhina, A., Muratov, D., Arkhipov, D., Kolesnikov, E., Levina, V., Kosova, N., Kuznetsov, D. (2016). Effects of composition and production route on structure and catalytic activity for ammonia decomposition reaction of ternary  $\text{NiMo}$  nitride catalysts. *International journal of hydrogen energy*, 41, 3854-3860.
20. Czekajło, Ł., Lendzion-Bielun, Z. (2016). Effect of preparation conditions and promoters on the structure and activity of the ammonia decomposition reaction catalyst based on nanocrystalline cobalt. *Chemical Engineering Journal*, 289, 254–260.
21. Chiuta, S., Everson, R., Neomagus, H., Bessarabov, D. (2016). Hydrogen production from ammonia decomposition over a commercial  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  catalyst in a microchannel reactor: Experimental validation and CFD simulation. *International journal of hydrogen energy*, 41, 3774-3785.
22. Bajus, S., Agel, F., Kusche, M., Bhriain, N., Wasserscheid, P. (2016). Alkali hydroxide-modified  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  catalysts for ammonia decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 510, 189-195.
23. Ji, J., Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Tong, G., Yuan, W. (2014). Towards an efficient  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  catalyst using metal amine metallate as an active phase precursor: Enhanced hydrogen production by ammonia decomposition. *International journal of hydrogen energy*, 39, 12490-12498.
24. Zheng, W., Zhang, J., Ge, Q., Xu, H., Li, W. (2008). Effects of  $\text{CeO}_2$  addition on  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  catalysts for the reaction of ammonia decomposition to hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 80, 98-105.

25. Carlo, A., Vecchione, L., Prete, Z. (2014). Ammonia decomposition over commercial Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: An experimental evaluation at different operative pressures and temperatures. *International journal of hydrogen energy*, 39, 808-814.
26. Lucentini, I., Casanovas, A., Llorca, J. (2019). Catalytic ammonia decomposition for hydrogen production on Ni, Ru and Ni-Ru supported on CeO<sub>2</sub>. *International journal of hydrogen energy*.
27. Tagliazucca, V., Schlichte, K., Schüth, F., Weidenthaler, C. (2013). Molybdenum-based catalysts for the decomposition of ammonia: In situ X-ray diffraction studies, microstructure, and catalytic properties. *Journal of Catalysis*, 305, 277-289.
28. Cui, H., Gu, Y., He, X., Wei, S., Jin, Z., Jia, C., Song, Q. (2016). Iron-based composite nanostructure catalysts used to produce CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia. *Science Bulletin.*, 61(3), 220-226.



## **EKLER**

### EK-1. Sentezlenen katalizörlerin kütlece yüzde hesaplama örneği

Destek malzemeleri 0,5 g olarak kullanılmıştır. Kütlece yüzde hesabı destek malzemesinden 0,5 g alınarak katalizörlerde kütlece %5,10,15 ve 25 metal içermesi için gereken metal tuzu miktarı hesaplanmıştır. Aşağıda 0,5 g destek malzemesi kullanılarak %10 metal içeren Fe@MC (10) katalizörü için gereken demir tuzu miktarının hesabı verilmiştir;

Kullanılan tuz: %99 saflıkta  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  → MW: 403,95 g/mol

Fe meteline ait MW: 55,845 g/mol

$$\frac{x}{x+0,5} = \frac{10}{100}$$

$$x = 0,1x + 0,05$$

$x = 0,0555$  g olmalıdır.

$$0,0555 \text{ g Fe} \times \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,84 \text{ g Fe}} \times \frac{1 \text{ mol Fe tuzu}}{1 \text{ mol Fe}} \times \frac{403,96 \text{ g}}{1 \text{ mol Fe tuzu}} \times \frac{100}{99} = 0,0407 \text{ g}$$

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  olmalıdır.

## EK-2. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Dönüşüm değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır.

$$X = \frac{F_{NH3}^0 - F_{NH3}}{F_{NH3}^0}$$

$$F_{NH3}^0 = F_{NH3} + 2F_{N2}$$

$$\frac{\frac{A_{H2} \times \beta_{H2}}{A_{NH3} \times \beta_{NH3} + A_{H2} \times \beta_{H2} + A_{N2} \times \beta_{N2}} = y_{H2}}{\frac{A_{N2} \times \beta_{N2}}{A_{NH3} \times \beta_{NH3} + A_{H2} \times \beta_{H2} + A_{N2} \times \beta_{N2}} = y_{N2}} = \frac{A_{H2} \times \beta_{H2}}{A_{N2} \times \beta_{N2}} = \frac{y_{H2}}{y_{N2}}$$

$$\frac{\frac{A_{NH3} \times \beta_{NH3}}{A_{NH3} \times \beta_{NH3} + A_{H2} \times \beta_{H2} + A_{N2} \times \beta_{N2}} = y_{NH3}}{\frac{A_{N2} \times \beta_{N2}}{A_{NH3} \times \beta_{NH3} + A_{H2} \times \beta_{H2} + A_{N2} \times \beta_{N2}} = y_{N2}} = \frac{A_{NH3} \times \beta_{NH3}}{A_{N2} \times \beta_{N2}} = \frac{y_{NH3}}{y_{N2}}$$

$$\frac{A_{H2} \times \beta_{H2}}{A_{N2} \times \beta_{N2}} = \frac{y_{H2}}{y_{N2}} = \frac{0,3}{0,4}$$

$$\frac{A_{H2} \times \beta_{H2}}{A_{N2} \times 1} = \frac{3}{4}$$

$$\frac{A_{NH3} \times \beta_{NH3}}{A_{N2} \times \beta_{N2}} = \frac{y_{NH3}}{y_{N2}} = \frac{0,3}{0,4}$$

$$\frac{A_{NH3} \times \beta_{NH3}}{A_{N2} \times \beta_{N2}} = \frac{3}{4}$$

## EK-2. (devam) Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Çizelge 2.1. Kalibrasyon deneyine ait sonuçlar ve elde edilen kalibrasyon faktörleri

|          | H <sub>2</sub> Alan    | N <sub>2</sub> Alan | NH <sub>3</sub> Alan    |
|----------|------------------------|---------------------|-------------------------|
| 1.Deney  | 970,6722               | 169,3608            | 114,7928                |
| 2.Deney  | 967,6278               | 169,1488            | 115,1756                |
| 3.Deney  | 966,1325               | 168,8380            | 117,2839                |
| 4.Deney  | 969,2457               | 167,9811            | 118,6368                |
| 1.Deney  | $\beta_{H_2} = 0,1308$ | $\beta_{N_2} = 1$   | $\beta_{NH_3} = 1,1065$ |
| 2.Deney  | $\beta_{H_2} = 0,1311$ | $\beta_{N_2} = 1$   | $\beta_{NH_3} = 1,1014$ |
| 3.Deney  | $\beta_{H_2} = 0,1310$ | $\beta_{N_2} = 1$   | $\beta_{NH_3} = 1,0796$ |
| 4.Deney  | $\beta_{H_2} = 0,1299$ | $\beta_{N_2} = 1$   | $\beta_{NH_3} = 1,061$  |
| Ortalama | $\beta_{H_2} = 0,1307$ | $\beta_{N_2} = 1$   | $\beta_{NH_3} = 1,0871$ |

## EK-3. Mikrodalga sistemi deney verilerine örnek

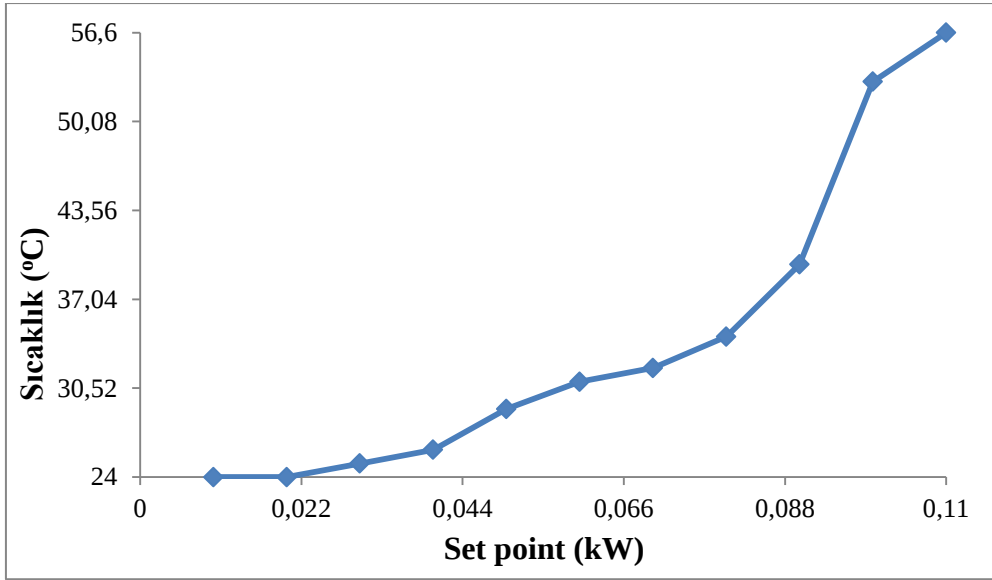
Çizelge 3.2. Mikrodalga sisteminde Fe@MC (10) için jeneratör verilerine örnek

|               | Fe@MC (10) katalizörüne ait jeneratör verileri |         |         |
|---------------|------------------------------------------------|---------|---------|
| Sıcaklık (°C) | Set Point (kW)                                 | FP (kW) | RP (kW) |
| 250           | 0,1                                            | 0,08    | 0,08    |
| 300           | 0,1                                            | 0,08    | 0,08    |
| 350           | 0,1                                            | 0,08    | 0,08    |
| 400           | 0,1                                            | 0,08    | 0,08    |
| 450           | 0,1                                            | 0,08    | 0,07    |
| 500           | 0,11                                           | 0,09    | 0,05    |
| 550           | 0,11                                           | 0,09    | 0,03    |
| 600           | 0,13                                           | 0,11    | 0,02    |

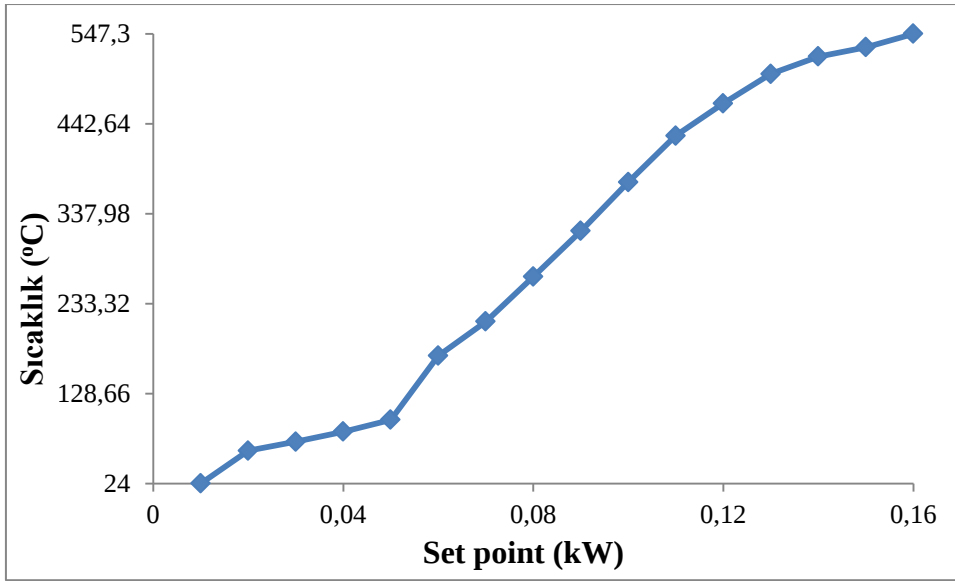
Çizelge 3.3. Mikrodalga sisteminde Fe@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10) için jeneratör verilerine örnek

|               | Fe@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10) katalizörüne ait jeneratör verileri |         |         |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------|---------|---------|
| Sıcaklık (°C) | Set Point (kW)                                                             | FP (kW) | RP (kW) |
| 250           | 0,2                                                                        | 0,18    | 0,18    |
| 300           | 0,2                                                                        | 0,18    | 0,18    |
| 350           | 0,2                                                                        | 0,18    | 0,18    |
| 400           | 0,2                                                                        | 0,18    | 0,17    |
| 450           | 0,2                                                                        | 0,18    | 0,15    |
| 500           | 0,2                                                                        | 0,18    | 0,12    |
| 550           | 0,2                                                                        | 0,18    | 0,08    |
| 600           | 0,2                                                                        | 0,18    | 0,05    |

EK-4. Amonyaksız ve amonyak akışı altında güç tarama grafikleri

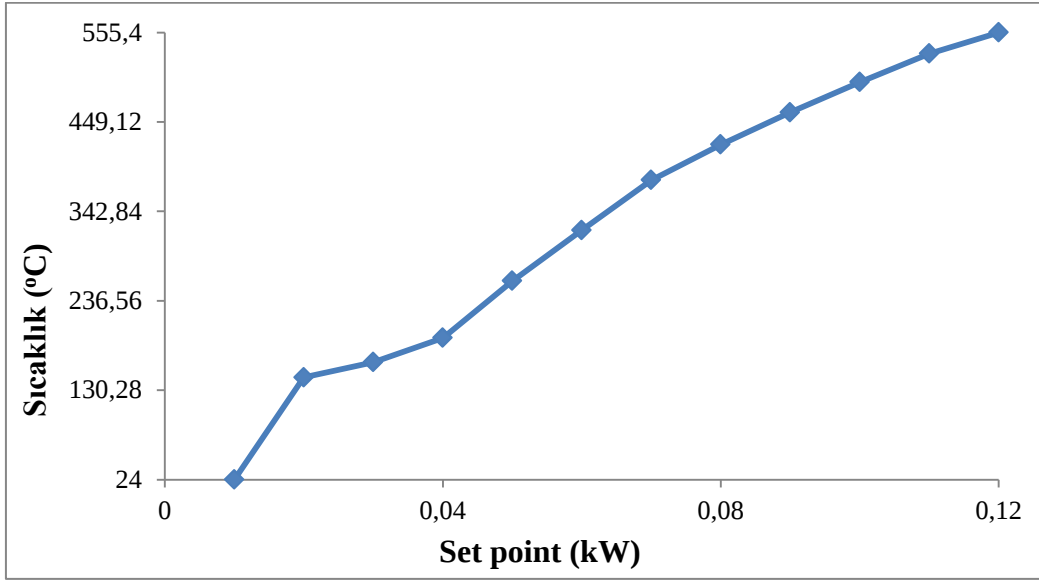


Şekil 4.1. Saf alümina kullanılarak yapılan deneye ait sonuçlar ( $\text{NH}_3$  ile)

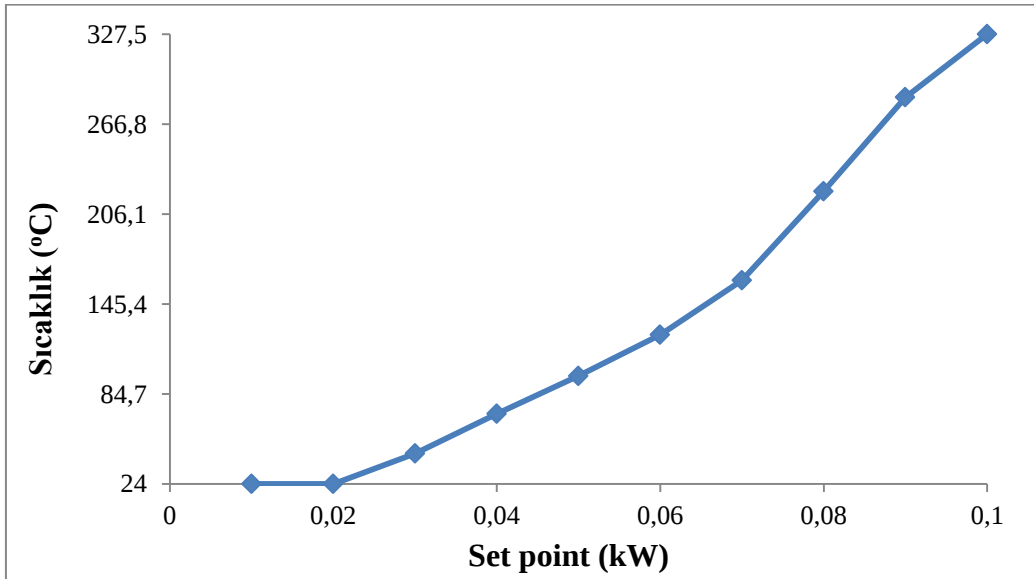


Şekil 4.2. Alümina+MC (1:1) kullanılarak yapılan deneye ait sonuçlar ( $\text{NH}_3$  ile)

EK-4. (devam) Amonyaksız ve amonyak akışı altında güç tarama grafikleri

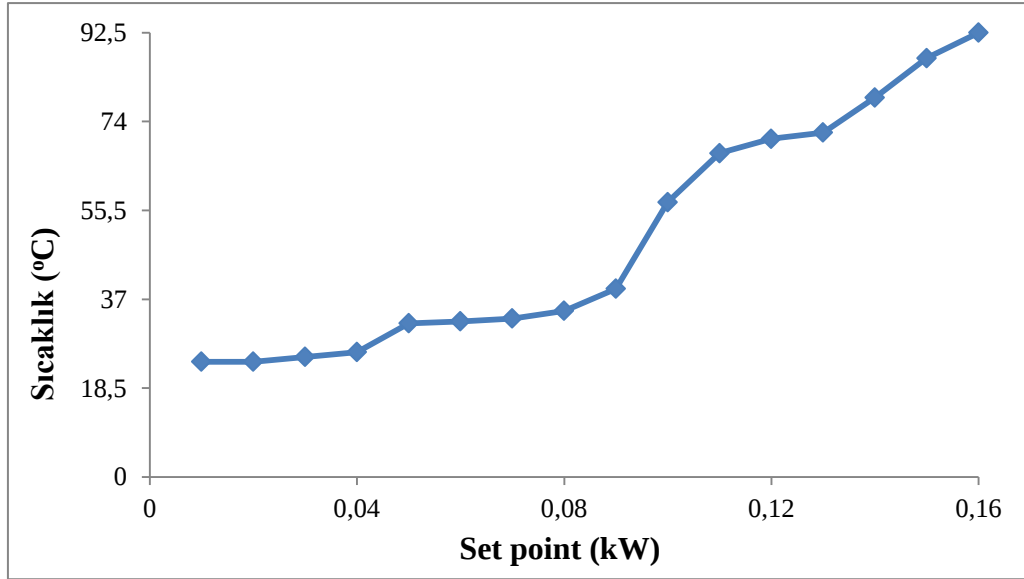


Şekil 4.3. Alümina+MC (1:3) kullanılarak yapılan deneye ait sonuçlar (NH<sub>3</sub> ile)

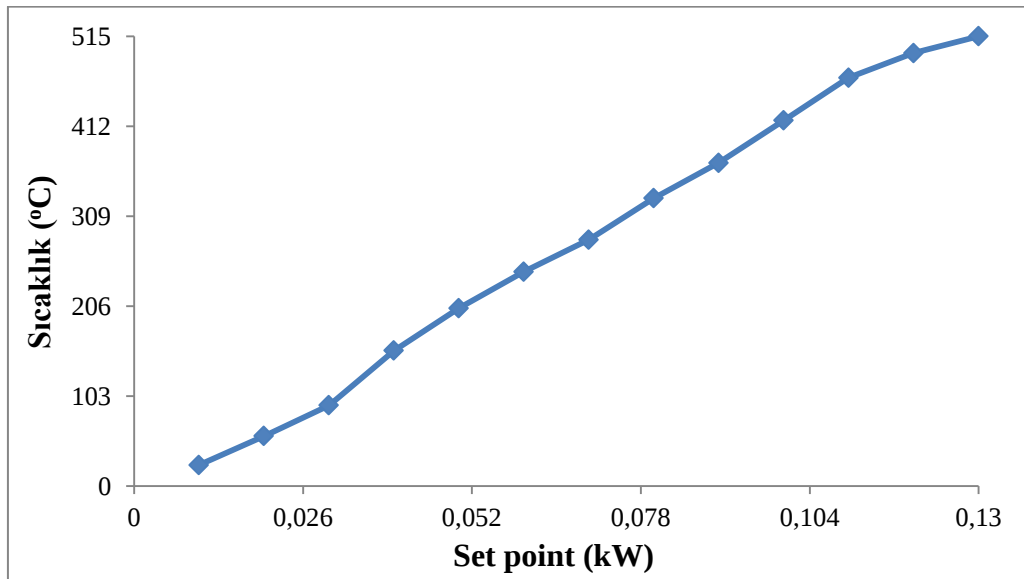


Şekil 4.4. Alümina+MC (3:1) kullanılarak yapılan deneye ait sonuçlar (NH<sub>3</sub> ile)

EK-4. (devam) Amonyaksız ve amonyak akışı altında güç tarama grafikleri

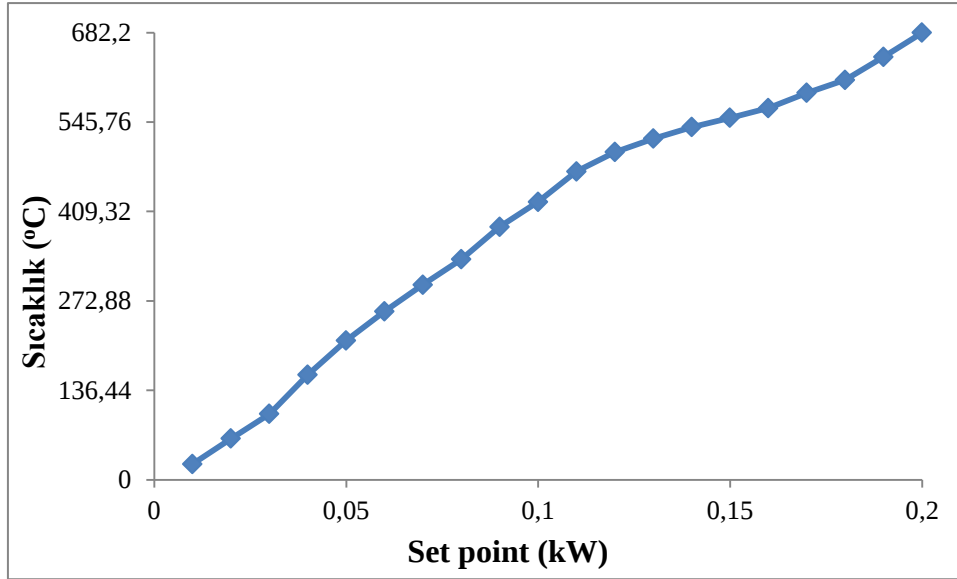


Şekil 4.5. Saf alümina kullanılarak yapılan deneye ait sonuçlar ( $\text{NH}_3$  olmadan)

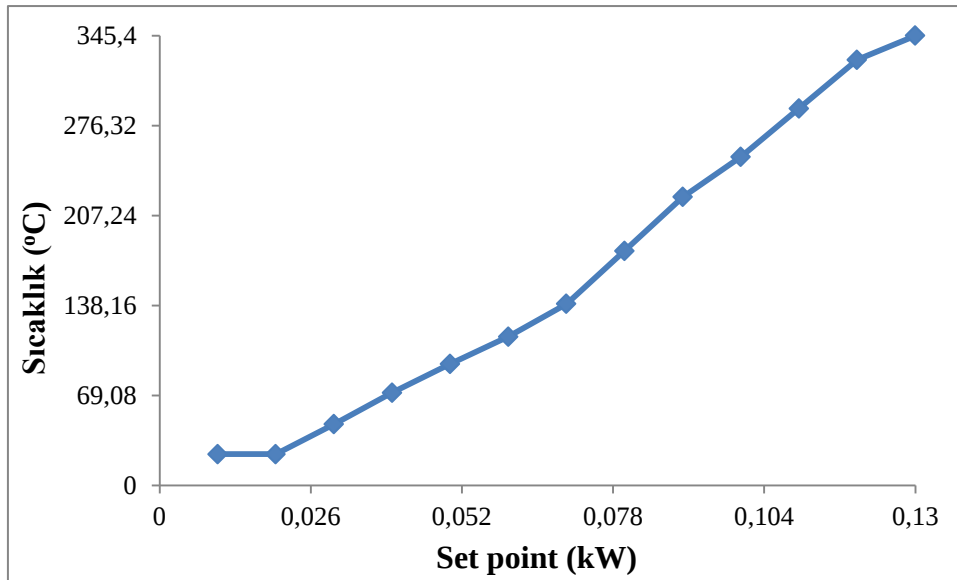


Şekil 4.6. Alümina+MC (1:1) kullanılarak yapılan deneye ait sonuçlar ( $\text{NH}_3$  olmadan)

EK-4. (devam) Amonyaksız ve amonyak akışı altında güç tarama grafikleri



Şekil 4.7. Alümina+MC (1:3) kullanılarak yapılan deneye ait sonuçlar ( $\text{NH}_3$  olmadan)



Şekil 4.8. Alümina+MC (3:1) kullanılarak yapılan deneye ait sonuçlar ( $\text{NH}_3$  olmadan)

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKCA, Merve  
 Uyruğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 23.09.1992, Balıkesir  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0 (312) 491 39 43  
 e-mail : merveakcaa92@gmail.com



### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi                        | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|--------------------------------------|------------------|
| Yüksek Lisans | Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği | Devam ediyor     |
| Lisans        | Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği | 2016             |
| Lise          | Tuzluca Yır Anadolu Lisesi           | 2010             |

### İş Deneyimi

| Yıl  | Yer               | Görev               |
|------|-------------------|---------------------|
| 2019 | Gazi Üniversitesi | Öğrenci Asistanlığı |

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

Akca, M., Varışlı, D. (2018-2019). Amonyaktan CO<sub>x</sub> içermeyen hidrojen üretimi için bakır-çinko yüklü karbon esaslı katalizörlerin mikrodalga reaktör sisteminde uygulaması. Gazi Üniversitesi BAP 06/2018-14.  
 Akca, M., Varışlı, D. *Amonyaktan CO<sub>x</sub> İçermeyen Hidrojen Üretimi İçin Bakır-Çinko Yüklü Karbon Esaslı Katalizörlerin Mikrodalga Reaktör Sisteminde Uygulaması*, 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK), 3-6 Eylül, Van.

### Hobiler

Yüzme, Kitap okuma, Film izleme, Tiyatro



*GAZİ GELECEKTİR..*