



**TUNGSTEN VE NİKEL İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA
KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA AMONYAKTAN HİDROJEN ÜRETİMİ**

Zehra ÖZBEN

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2023

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.

Zehra ÖZBEN

25/01/2023

TUNGSTEN VE NİKEL İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA AMONYAKTA HİDROJEN ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Zehra ÖZBEN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Çalışma kapsamında amonyaktan sürdürülebilir temiz enerji taşıyıcısı hidrojen eldesinde yüksek katalitik aktiviteye sahip tungsten ve nikel içerikli mezogözenekli katalizörler sentezlenmiş ve aktivite çalışmaları yapılmıştır. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen tungsten içerikli monometalik katalizörlere emdirme yöntemi ile farklı oranlarda nikel metali yüklenmiştir. Amonyaktan hidrojen eldesinde; katalizör yapısına yüklenen metal miktarlarının, reaksiyon sıcaklığının ve kullanılan ısıtma sisteminin katalizör aktivitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivite çalışmaları konvensiyonel ve mikrodalga ısıtma sistemlerinde yürütülmüştür. Monometalik katalizörler arasında konvensiyonel ısıtma sisteminde 15W-Al₂O₃ katalizörü 750 °C’de %11 dönüşüm verirken 15Ni@Al₂O₃ katalizöründe 650 °C’de tam dönüşüm elde edilmiştir. Mikrodalga ısıtma sistemi kullanılarak gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde ise reaksiyon için gereken ısının doğrudan katalizöre verilebilmesi ve mikrodalga enerjisi ile sıcak bölgelerin (‘hot spot’) oluşumu sayesinde 350 °C’de 15Ni@5W-Al₂O₃ katalizöründe tam dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca katalizörlerin yapısında oluşan Ni-W intermetalik fazının mikrodalga ısıtma sisteminde katalitik aktivite üzerine olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Katalizörlere ait reaksiyon öncesinde XRD, SEM, XPS ve Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri gerçekleştirilerek malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri analiz edilmiştir.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Amonyak, hidrojen, alümina, tungsten, nikel, mikrodalga

Sayfa Adedi : 92

Danışman : Prof. Dr. Nuray OKTAR

İkinci Danışman : Prof. Dr. Dilek VARİŞLİ

PRODUCTION OF HYDROGEN IN AMMONIA IN THE PRESENCE OF TUNGSTEN
AND NICKEL CONTAINING MESOPOROUS ALUMINA CATALYST

(M. Sc. Thesis)

Zehra ÖZBEN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

ABSTRACT

In this thesis, tungsten and nickel-containing mesoporous catalysts with high catalytic activity were synthesized and their activity tests were carried out of sustainable, clean hydrogen production from ammonia. Tungsten-containing monometallic catalysts synthesized by the sol-gel method and nickel metal at different percentages were loaded into the support structure via impregnation method. In this study, the effect of the support material, the amount of metal loaded on the catalyst structure, the reaction temperature and the heating system used during the catalyst activity tests were investigated. The catalytic activities of the catalysts were carried out in the packed column continuous flow reactor system heated in both conventional and microwave-heated reactor system. Among the monometallic catalysts, 15W-Al₂O₃ catalyst in the conventional heating system achieved 11% conversion at 750 °C, while 15Ni@Al₂O₃ catalyst was obtained %99 conversion at 750 °C. In the catalytic activity tests of microwave heating system, complete conversion was achieved at 350 °C, thanks to the ability to give the heat required for the reaction directly to the catalyst, and the formation of hot spots ('hot spot') with microwave energy. Prior to activity tests, the synthesized catalysts were characterized by XRD, SEM, XPS and Nitrogen adsorption/desorption analyzes to determine the physical and chemical properties of the prepared materials.

Science Code : 91209

Key Words : Ammonia, hydrogen, tungsten, nickel, carbon, alumina, microwave

Page Number : 92

Supervisor : Prof. Dr. Nuray OKTAR

Co-Supervisor : Prof. Dr. Dilek VARISLI

TEŞEKKÜR

Hayatım boyunca maddi ve manevi tüm desteğini esirgemeyen babam Doğan ÖZBEN, annem Emine ÖZBEN ve tez çalışmam süresince yanımda olan ablam Nisa ÖZBEN'e tüm kalbimle teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim süresince benim için çok değerli olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, yanımda olup her konuda bana yardımcı olan tez danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Nuray OKTAR ve Sayın Prof. Dr. Dilek VARIŞLI hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında bana zaman ayıran, önemli katkıları olan ve destekleyen Arş. Gör. Dr. Birce PEKMEZCİ ve Doç. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU hocalarıma, Saleh Ahmat İBRAHİM, Can GÜVENÇ, Enez ALAN, Rukan Can SEYFELİ, Mert Yekta DOĞAN ve Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kinetik Laboratuvarı'nda benimle birlikte yüksek lisans deneylerini yapmakta olan arkadaşlarıma karşılıklı yardımlaşmalarımız ve dayanışmalarımız için teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Geleneksel Isıtma Sistemi ile Yürütülen Çalışmalar	7
2.2. Mikrodalga Isıtma Sistemi ile Yürütülen Çalışmalar.....	11
3. DENEYSEL YÖNTEM	15
3.1. Katalizör Sentezi	15
3.2. Mezogözenekli Alümina Sentezi	18
3.3. Alümina Destekli Tungsten içerikli Katalizörlerin Sentezi	20
3.3.1. Alümina destekli nikel içerikli katalizörlerin sentezi	22
3.3.2. Alümina destekli nikel ve tungsten içerikli katalizörlerin sentez yöntemi	23
3.4. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları	25
3.4.1. X-ışını kırınım difraktometresi analizi (XRD).....	25
3.4.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi.....	26
3.4.3. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) analizi	27
3.4.4. X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS analizi).....	27
3.4.5. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi	28

Sayfa

3.4.6. Amonyak parçalanma reaksiyon deneyleri	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	35
4.1.1. Sentezlenen gama alümina malzemesinin karakterizasyon çalışmaları....	35
4.1.2. Alümina destekli Ni içerikli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları...	39
4.1.3. Alümina destekli tungsten içerikli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları	45
4.1.4. Alümina destekli tungsten ve nikel içerikli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları.....	50
4.2. Aktivite Test Sonuçları ve Amonyaktan Hidrojen Üretimi	60
5. SONUÇLAR.....	73
KAYNAKLAR.....	75
EKLER.....	83
EK-1. Katalizör sentezi için örnek hesaplama	84
EK-2. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması.....	85
EK-3. Hazırlanan monometalik ve bimetalik katalizörlerin reaksiyon öncesi EDX analizi sonuçları	86
EK-4. Bragg eşitliği ile belirlenen kırınım açısı ve scherrer denklemi ile belirlenen kristal boyutu için örnek hesaplama	91
ÖZGEÇMİŞ	92

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Yüksek Lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen ve kullanılan katalizörler	24
Çizelge 3.2. Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesine ait karakterizasyon analizleri	30
Çizelge 3.3. Karbon bazlı malzemeler ve Tungsten için dielektrik sabiti değerleri	33
Çizelge 4.1. Hazırlanan γ -Al ₂ O ₃ destek malzemesinin azot adsorpsiyon desorpsiyon analizile elde edilen fiziksel özellikleri	36
Çizelge 4.2. γ -Al ₂ O ₃ numunesinin X-ışını kırınım analiz sonuçları	38
Çizelge 4.3. Gama Al ₂ O ₃ , 5Ni@Al ₂ O ₃ ve 15Ni@Al ₂ O ₃ katalizörlerinin fiziksel özellikleri	40
Çizelge 4.4. γ -Al ₂ O ₃ destekli Nikel içerikli katalizörlerinin EDS analiz sonuçları	44
Çizelge 4.5. Al ₂ O ₃ , 5W-Al ₂ O ₃ ve 15W-Al ₂ O ₃ katalizörlerinin fiziksel özellikleri	45
Çizelge 4.6. Tungsten içerikli katalizörlere ait EDS analiz sonuçları	49
Çizelge 4.7. Tungsten ve Nikel içerikli katalizörlere ait fiziksel özellikleri	50
Çizelge 4.8. 5Ni@5W-Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD analiz sonuçları	55
Çizelge 4.9. Tungsten ve Nikel içerikli katalizörlere ait EDS analiz sonuçları	57
Çizelge 4.10. Mikrodalga ve geleneksel ısıtma sisteminde amonyak parçalanma reaksiyonunda tam dönüşüm veren katalizörler	70

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Atmosferde biriken karbondioksit konsantrasyonunun yıllara göre değişimi	1
Şekil 2.1. Amonyak Parçalanma reaksiyonuna ait denge eğrisinin Gaseq Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı kullanılarak eldesi.....	6
Şekil 3.1. Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi	16
Şekil 3.2. Sol-jel yöntem ile sentezlenen γ -Al ₂ O ₃ destek malzemesi sentezine ait şematik gösterim	20
Şekil 3.3. Tungsten içerikli alümina katalizör sentezine ait şematik gösterim	21
Şekil 3.4. Alümina destekli nikel içerikli katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezlerinin şematik gösterimi	23
Şekil 3.5. Alümina destekli nikel ve tungsten içerikli katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezlerinin şematik gösterimi	24
Şekil 3.6. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma sisteminde sıcaklık değişim görüntüsü	32
Şekil 3.7. Mikrodalga ısıtmalı reaktör deney sistemi	34
Şekil 4.1. γ -Al ₂ O ₃ destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	37
Şekil 4.2. γ -Al ₂ O ₃ destek malzemesinin gözenek boyut dağılımı.....	37
Şekil 4.3. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan alümina malzemesinin geniş açılı X-Işını kırınım desenleri	38
Şekil 4.4. Nikel içerikli γ -Al ₂ O ₃ destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 4.5. Nikel içerikli γ - Al ₂ O ₃ destekli katalizörlerin gözenek boyut dağılım grafiği.....	41
Şekil 4.6. γ -Al ₂ O ₃ ve Nikel içerikli γ -Al ₂ O ₃ destekli katalizörlerinin (γ - Al ₂ O ₃ , 5Ni@ Al ₂ O ₃ , 15Ni@ Al ₂ O ₃) geniş açı aralığı XRD desenleri	42
Şekil 4.7. Tungsten içerikli γ - Al ₂ O ₃ destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	46
Şekil 4.8. Tungsten içerikli γ - Al ₂ O ₃ destekli katalizörlerin gözenek dağılım grafiği ..	47
Şekil 4.9. γ -Al ₂ O ₃ ve tungsten içerikli katalizörlerinin geniş açı X- ışını kırınım desenleri	48

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. Tungsten ve Nikel içerikli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	51
Şekil 4.11. Tungsten ve Nikel içerikli katalizörlerin gözenek dağılım grafiği.....	52
Şekil 4.12. Tungsten ve Nikel içerikli katalizörlere ait geniş açı X- ışını kırınım desenleri.....	53
Şekil 4.13. 5Ni@15W- Al ₂ O ₃ katalizörüne ait a)W 4f b) Ni 2p XPS analizi sonuçları.	58
Şekil 4.14. 15Ni@5W-Al ₂ O ₃ katalizörüne ait a)W 4f b) Ni 2p XPS analizi sonuçları ..	59
Şekil 4.15. Boş reaktör ile geleneksel ısıtma sisteminde elde edilen aktivite sonuçları.	61
Şekil 4.16. Alümina destek malzemesi ve alümina destekli nikel içerikli katalizörlerle geleneksel sistemde elde edilen aktivite sonuçları	62
Şekil 4.17. Geleneksel sistemde destek malzemesi ve tungsten içerikli katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları	63
Şekil 4.18. Geleneksel ısıtma sistemde %5 Tungsten ve %5-15 Nikel yüklü bimetalik katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları	64
Şekil 4.19. Geleneksel Sistemde %15 Tungsten ve %5-15 Nikel yüklü bimetalik katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları	65
Şekil 4.20. Mikrodalga ısıtma sisteminde a) alümina destekli nikel içerikli katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları b) alümina destekli tungsten içerikli katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları c) Mikrodalga ısıtma sisteminde Mezogözenekli karbon malzemesinin aktivite sonuçları.....	66
Şekil 4.21. Mikrodalga ısıtma sisteminde 5Ni@5W-Al ₂ O ₃ ve 15Ni@5W-Al ₂ O ₃ katalizörünün aktivite sonuçları	68
Şekil 4.22. Mikrodalga ısıtma sisteminde alümina destekli %15 Tungsten ve %5-15 Nikel içerikli mezogözenekli katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları...	69

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Konvansiyonel ısıtmanın kullanıldığı deney sistemi	31
Resim 4.1. γ -Al ₂ O ₃ destek malzemesinin SEM görüntüleri	39
Resim 4.2. 5Ni@ Al ₂ O ₃ (a) ve 15Ni@ Al ₂ O ₃ (b) katalizörlerine ait SEM görüntüleri..	44
Resim 4.3. 5W-Al ₂ O ₃ (a) ve 15W-Al ₂ O ₃ (b) katalizörlerine ait SEM görüntüleri	49
Resim 4.4. 5Ni@5W- Al ₂ O ₃ (a) ve 15Ni@5W- Al ₂ O ₃ (b), 5Ni@15W- Al ₂ O ₃ (c) ve 15Ni@15W- Al ₂ O ₃ (d) katalizörlerine ait SEM görüntüleri	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

d	Malzemenin örgü düzlemleri arasındaki mesafe
L	Kristal parçacık boyutu
Ma	Molekül ağırlığı
n	Kristal şekil faktörü
nm	Nanometre
β	Kalibrasyon sabiti
ΔH_o	Reaksiyon entalpisi
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu

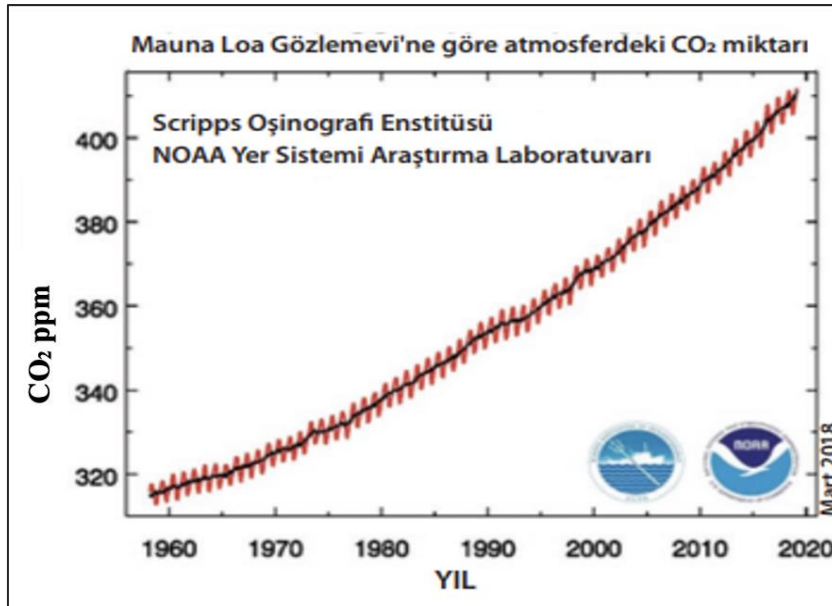
Kısaltmalar

Açıklamalar

AC	Aktif Karbon
BET	Brauner-Emmet-Teller metodu
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MC	Mezogözenekli Karbon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektrometresi
XRD	X - ışını Kırınımı Difraktometresi

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışı ve teknolojinin gelişimi ile birlikte gün geçtikçe enerji gereksinimi de hızla artmaktadır. Enerji talebindeki bu artış birincil enerji kaynağı olarak kullanılan kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtların tüketiminin artmasına neden olmuştur. Dünya enerji ihtiyacının büyük çoğunluğunu karşılayan bu yakıtların rezervleri giderek azalmakla birlikte fosil yakıtların kullanımı küresel ısınmanın en önemli sebebi olan sera gazlarının (CO_2) atmosferdeki konsantrasyonunu arttırmaktadır. Şekil 1.1'e bakıldığında fosil kaynakların kullanımından kaynaklı atmosferde biriken karbondioksit oranının her yıl giderek arttığı görülmektedir [1]. Bu problemler günümüzde ciddi boyutlardadır ve enerji talebini sürdürülebilir bir şekilde karşılamak için kalıcı çözümlerin bulunması gerekmektedir. Bu sebeple enerjide sürdürülebilir bir gelişme rotası oluşturulabilmesi, düşük karbonlu bir enerji sistemine geçişin desteklenmesi ve temiz enerjinin yaygınlaştırılması için dünyanın birçok ülkesinde yenilenebilir enerjiye ve enerji verimliliğine verilen önem giderek artmaktadır. Bu sebeple tükenmeyen, temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilen, karbon içermeyen, ekonomik ve hafif bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, yakıt pillerinde elektrik üretimi için kullanılabilmesi ve fosil yakıt kullanımının çevreye olan etkilerini azaltması nedeniyle bilim insanları tarafından geleceğin enerjisi olarak görülmektedir [2].



Şekil 1.1. Atmosferde biriken karbondioksit konsantrasyonunun yıllara göre değişimi [1]

Hidrojen; hava karışımlarının daha geniş tutuşma sınırına sahiptir ve hidrojen motorlarında karbon monoksit, karbondioksit ve is emisyonları salınımı yoktur. Hidrojen üretme yöntemleri;

- Doğalgaz, kömür, benzin gibi fosil yakıtların termokimyasal yöntemle elde edilmesi,
- Suyun elektroliz edilmesi ile,
- Güneş enerjisinden fotoelektrokimyasal yöntem ile,
- Yeşil yosunlardan doğal fotosentez yani fotobiyolojik yöntem ile,
- Bazı hibrit bileşiklerden kimyasal yöntem ile,
- Biyokütle kaynaklı atıkların farklı yöntemlerle işlenmesi ile elde edilebilmektedir [3].

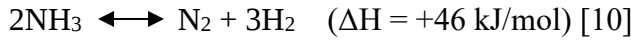
Biyokütleden gazlaştırma, piroliz, hidrotermoliz, fermantasyon gibi prosesler sonucunda formik asit, amonyak, etanol, asetik asit gibi ürünler elde edilmektedir. Gazlaştırma prosesi biyokütleden enerji dönüşümünde gelecek vadeden termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden birisi olup bu proseste amonyak yan ürün olarak oluşmaktadır [4]. Hem biyokütlenin kullanılması hem de yan ürün olarak amonyağı parçalayarak hidrojen eldesi ekonomik açıdan oldukça önemlidir. Biyokütlenin gazlaştırma prosesi sonucunda elde edilen amonyağın hidrojen üretiminde kullanılması yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı açısından da oldukça önemlidir. Amonyak hem kütle hem hacim bazında yüksek hidrojen yoğunluğuna sahip olup kütlece %17,6 hidrojen bulundurmakta birlikte 5,2 kWh/kg ısı değere sahiptir [5-6]. Ayrıca amonyağın parçalanması sonucunda elde edilen ürünün sadece hidrojen ve nitrojen olup COx oluşumuna ve koklaşmaya neden olmadığından dolayı yakıt hücrelerinde hidrojen kaynağı olarak öne çıkmaktadır [7].

Biyokütle kaynaklı amonyağın geleneksel ısıtma sistemi ile parçalanması ekonomik bir süreç olmasına karşın mikrodalga ısıtma sisteminde mikrodalga enerjisinin katalizör hacminde ısıtma gerçekleştirmesi, enerji ekonomisi ve sıcaklık kontrolünün kolay yapılabilmesi açısından önemli bir etkidir. Mikrodalga enerjisi doğrudan katalizörün olduğu noktaya odaklanarak aktif katalizörün ısınmasını sağlamaktadır. Böylece tüp fırının tamamını ısıtan geleneksel ısıtma sistemlerine göre enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Ayrıca mikrodalga ısıtma aşamasında enerji doğrudan katalizöre gönderildiğinden moleküllerin etkileşimi ile sıcaklığın yükselmesi kısa sürede gerçekleşmektedir. Böylece sistemin termal kontrolü daha kolay gerçekleşmektedir. Mikrodalga enerjisi katalizör yatağında

mikroplazma olarak isimlendirilen sıcak noktalar oluşturmakta ve bu sayede katalizörün aktivitesi artmaktadır.

Amonyakın parçalanma reaksiyonu endotermik olup reaksiyon sonucunda ürün olarak nitrojen ve hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Amonyak molekülü polar moleküldür ve mikrodalga enerjisini apolar moleküllere göre polar moleküller daha kolay adsorplamaktadır. Mikrodalga enerjisini yüksek adsorplama özelliği sayesinde polar moleküller mikrodalga ısıtma sisteminde yüksek seçicilikte hidrojen elde edilebilmektedir [8,9].

Reaksiyon sıcaklığı ve uygun katalizör seçimi ile amonyak dönüşüm miktarının artırılması mümkündür.



Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan çalışmada amonyak parçalanma reaksiyonu ile alternatif enerji taşıyıcısı olan hidrojen elde edilmiştir. Tez çalışması kapsamında hidrojen üretimi için yüzey alanı yüksek ve düzenli mezogözenekli yapıya sahip alümina destek malzemesi sol jel metodu ile sentezlenmiştir. Literatürde metanın kuru reformlanma reaksiyonunda ve petrol fraksiyonlarının ototermal parçalanma reaksiyonlarında kok oluşumuna karşı dirençli olduğu belirtilen, termal iletkenliği yüksek (174 W/mK) olan tungsten metali aktif metal olarak kullanılmıştır [11-12]. Destek malzemesinin katalitik aktivitesini arttırmak amacıyla yapısına farklı oranlarda (%5-%15) tungsten metali tek-kap (one-pot) yöntemi ile yüklenerek monometalik katalizörler sentezlenmiştir. Ayrıca amonyak parçalanma reaksiyonunda aktif metal olan ve tungsten içerikli katalizörlere yüklendiğinde destek malzemesinde tungsten dağılımını arttırdığı bilinen nikel metali, tungsten içerikli katalizörlerin yapısına emdirme yöntemi ile yüklenerek bimetalik katalizörler sentezlenmiştir [13-14]. Sentezlenen katalizörlerin kristal yapısının belirlenmesi için X-ışını kırınım deseni (XRD); yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacimlerini belirlemek amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi; makromoleküler malzemelerin yüzeyini görselleştirmek için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM); yapıya ilave edilen metallerin oranları belirlenmesi amacıyla EDS analizi ve malzemelerin yüzeyi ile ilgili atomik ve moleküler bilgi sağlanması amacıyla X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) teknikleri kullanılmıştır. Katalizörlerin amonyak parçalanma reaksiyonunda katalitik

aktivite testleri konvansiyonel sistemle ısıtılan dolgulu kolon akış reaktör ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Dünyada enerji talebine olan ihtiyacın her geçen gün artması, fosil kaynakların çevre sorunlarına sebep olması ve yenilenemeyen enerji kaynak rezervlerinin tükenecek olması yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi giderek arttırmaktadır. Son zamanlarda özellikle gelişmiş ülkelerde rüzgâr, jeotermal, güneş, biyokütle ve dalga enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarının kullanımı artmıştır [15].

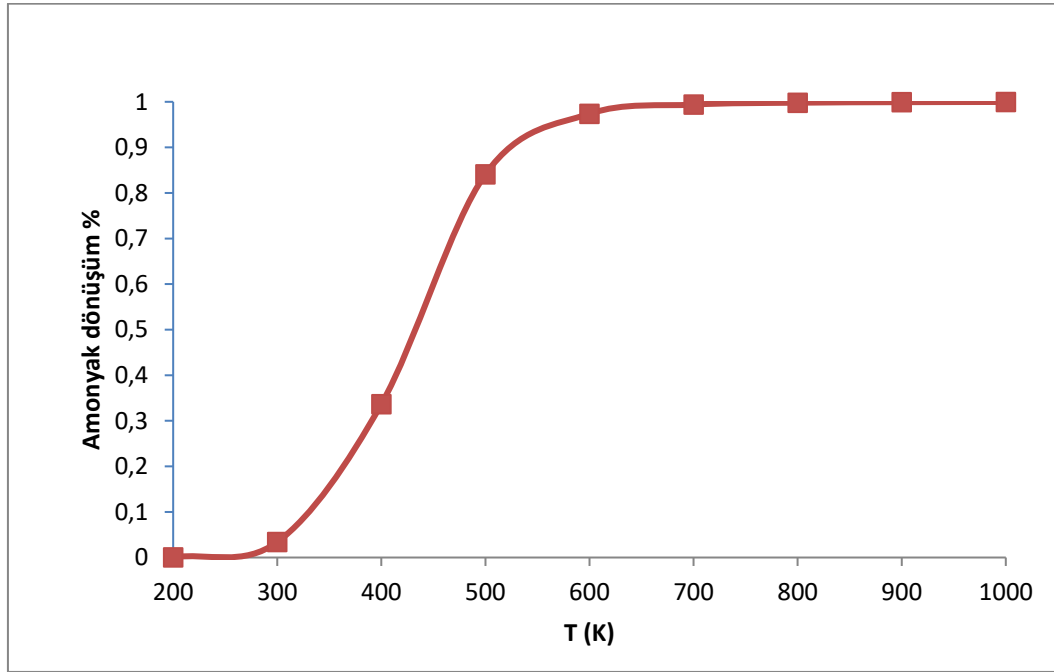
Fosil kaynaklı yakıtların sebep olduğu sera gazı emisyonları ve iklim değişikliği gibi çevresel zararların giderilmesi için temiz enerji kaynaklarına yönelim artmaktadır. İçten yanmalı motorların egzozunda bulunan nitrojen oksit, partikül madde, karbondioksit vb. bileşenler çevre kirliliği ve küresel ısınmaya sebep olduğundan temiz enerji kaynaklarının kullanıldığı yakıt pilleri ile çalışan araçlar geliştirilmiştir.

Bir yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlar yakıt pilleri olarak bilinmektedir. Yakıt pillerinin en önemli avantajı geleneksel yakıtların kullanılması ile oluşan karbon monoksit, azot monoksit ve kükürt dioksit gibi kimyasal maddeleri içermemesidir. Ayrıca yakıt pillerinde alternatif enerji kaynakları kullanılacağından dışa bağımlı olunan petrol ve kömür gibi hidrokarbon içerikli yakıtlara ihtiyaç duyulmayacaktır [16]. Genelde yakıt pillerinde yakıt olarak kolay temin edilebilen metanol veya hidrojen tercih edilmektedir. Metanol kullanılan yakıt pillerinde metanol asit çözeltisi içinde düşük elektrokimyasal aktivite göstermektedir. Hidrojen ise yakıt pillerinde daha yüksek aktivite göstermesiyle son zamanlarda büyük önem kazanmıştır [17]. Yakıt pillerinde hidrojen kaynağı olarak genellikle hidrokarbonlar tercih edilmektedir. Ancak hidrokarbonlardan çıkan karbon monoksit ve karbondioksit katalizörü zehirlemekte ve yakıt pilinin verimliliğini azaltmaktadır. Biyokütleden elde edilen amonyak ise CO_x oluşturmaması, yüksek hidrojen yoğunluğuna sahip olması nedeniyle yakıt pillerinde enerji taşıyıcısı olarak kullanılan hidrojenin kaynağı olarak tercih edilmektedir.

Enerji taşıyıcısı olan hidrojen, biyokütle kaynaklı atıklardan elde edilen amonyanın parçalanması ile nihai ürün olarak elde edilse de hidrojenin yakıt hücresinde depolanması için yüksek hacimli tanklara ihtiyaç vardır. Bu nedenle hidrojen kaynağı olarak amonyanın depolanması ve katalitik ayrışması ile hidrojen üretimi son zamanlarda dikkat çekmektedir.



Amonyak parçalanma reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur (Eşitlik 2.1.). Bu nedenle reaksiyon basıncının düşük ve reaksiyon sıcaklığının yüksek olması reaksiyon dengesi için avantajlı olacaktır. Amonyağın termal bozunması 673 K ve üzerinde gerçekleşmektedir (Şekil 2.1). Bu nedenle katalitik aktiviteyi arttırarak 300 °C gibi daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında hidrojen eldesi için uygun katalizör tercih edilmelidir. Yakıt pillerinde amonyak parçalanma reaksiyonu için literatür çalışmalarına bakıldığında alümina, zirkonya, magnezyum oksit ve titanyum oksit gibi destek malzemeleri kullanıldığı görülmüştür [18].



Şekil 2.1. Amonyak Parçalanma reaksiyonuna ait denge eğrisinin Gaseq Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı kullanılarak eldesi

Amonyak parçalanma reaksiyonunda kullanılan aktif metaller karşılaştırıldığında Rutenyum'un bu reaksiyon için en aktif metal olduğu bilinmektedir [19]. Ganley ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada alümina destek üzerine yüklenen metallerin aktiviteleri kıyaslandığında $\text{Ru} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Co} > \text{Ir} > \text{Fe} > \text{Pt} > \text{Cr} > \text{Pd} > \text{Cu}$ sırasını takip ettiği belirtilmiştir [20]. Nikel metali en yüksek aktiviteyi gösteren Rutenyumdan daha düşük maliyete sahip olduğu için yapılan çalışmalarda ilgi çekmiştir.

Amonyak parçalanma reaksiyonunda yapılan literatür incelemesi iki bölümde verilmiştir. İlk bölümde geleneksel ısıtma sistemi, faklı destek ve farklı metal kullanılan çalışmalara, ikinci bölümde ise mikrodalga ısıtma sistemi ile hidrojen üretimi çalışmalarına yer verilmiştir.

2.1. Geleneksel Isıtma Sistemi ile Yürütülen Çalışmalar

Zheng ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, birlikte çöktürme metodu ile sentezlenen $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üzerine CeO_2 katkısının katalitik performansa olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda CeO_2 ilavesinin katalizör gözenek boyutunu, katalitik aktiviteyi ve Nikel ile destek malzemesi arasındaki etkileşimi arttırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca nikel oksit ve nikel alüminat fazlarının oluşumu ile katalizör yapısında sinterleşmeye neden olan NiO kristallerinin engellendiği görülmüştür. Yapılan çalışmada metal miktarının katalitik aktiviteyi etkilediği ve Ce/Ni oranı artırıldığında amonyak dönüşümünün azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Ce/Ni oranının 0.1 olduğunda $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $30\ 000\text{ ml}/(\text{h gcat})$ akış hızında % 98,3 amonyak dönüşümü elde edilirken CeO_2 eklenmeyen katalizörlerin yapılan stabilite çalışmalarında kararlılık göstermediği görülmüştür [21].

Muroyama ve ark. (2012) destek malzemesinin amonyak parçalanma reaksiyonu üzerine etkisini araştırmak için emdirme, birlikte çöktürme ve/veya piroliz yöntemi ile Nikel içerikli Al_2O_3 , La_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 ve ZrO_2 destekli katalizörler hazırlamıştır. En yüksek amonyak dönüşümünü en yüksek yüzey alanına ($200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) sahip nikel metalinin yapıda en iyi dağılımı gösterirken en düşük katalitik aktiviteyi ise en düşük yüzey alanına ($4,7\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) sahip Ni içerikli lantan katalizöründen elde edilmiştir. Ancak lantan destekli katalizörün yapısındaki nikel miktarı artırıldığında $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de amonyak dönüşümü %78,9'a çıkmıştır. Ayrıca yapılan çalışmada kalsinasyon sıcaklığının katalitik aktivite ve kristal yapı üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı $400\text{ }^\circ\text{C}$ den $800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa çıkarılmasıyla Lantan destekli katalizörün XRD sonuçlarına bakıldığında yüksek sıcaklıkta NiO ve $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ alaşımının gözlenmediği ve yapıda yer alan LaNiO_3 alaşımının kristal boyutunun arttığı görülmüştür. Aktivite test çalışmalarından yapıda oluşan LaNiO_3 fazının, lantan destekli katalizörlerin düşük aktivite vermesine sebep olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, katalizörlerin bazik olması katalitik aktiviteyi etkilemezken sentez yöntemi, yüklenen metal miktarı, yapıda oluşan alaşımlar, kalsinasyon sıcaklığı ve metalik nikelin kristal boyutunun katalitik aktiviteyi etkilediği görülmüştür [22].

Okura ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada, amonyak parçalanma reaksiyonu için Ni/Al₂O₃ katalizörüne çeşitli nadir toprak elementleri emdirme yöntemi ile yüklemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin aktivite test çalışmalarında promoter etkisi, reaksiyon sıcaklığı, kalsinasyon ve indirgeme sıcaklığı gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Nadir toprak elementi olarak Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu ve Gd metallerinden yararlanılmıştır. XRD sonuçlarına göre seryum metali sinterleşmeye sebep olduğu gözlenirken La metali nikel dağılımını arttırmıştır. Yürütülen aktivite test çalışmalarında 550 °C de en yüksek katalitik aktivite gösteren katkı maddesi Lantan metali olmuştur. Ayrıca düşük sıcaklıkta kalsine edilmesi okside edilmiş Nikel yüklerinin sinterlenmesine ve NiO ile Al₂O₃ arasındaki reaksiyonun önlemesine neden olurken düşük sıcaklıkta indirgeme yapılmasının Ni partiküllerinin sinterleşmesine sebep olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle La ilaveli katalizör için optimal kalsinasyon ve indirgeme sıcaklıkları sırasıyla 400 °C ve 600 °C olarak belirlenmiştir [23].

Lucentini ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada farklı destek malzemesi ve bimetalik katalizörlerin amonyak parçalanma reaksiyonundaki katalitik aktivitesini test etmişlerdir. Seryum oksit ve alümina destek malzemeleri üzerine Nikel, Rutenyum ve Ni-Ru metalleri emdirme metodu ile yüklenmiştir. Katalitik aktivite sonucuna göre monometalik ve bimetalik katalizörler arasında en yüksek aktivite sonucunu Rutenyum bazlı CeO₂ katalizörü vermiştir. Rutenyum bazlı katalizörlerin Nikel bazlı katalizörlerden daha aktif olduğu gözlenirken Ru/Al₂O₃ katalizörünün sinterleşmeden dolayı daha hızlı deaktivite olduğu ve kararlı olmadığı belirlenmiştir. Bunun nedeni 450 °C'ye kadar düşük amonyak parçalanma reaksiyon sıcaklığında, nikel metali oksitlenirken 450 °C üzerindeki sıcaklıklarda metalik nikel olarak bulunması ve bu sayede daha aktif olması ile ilişkilendirilmiştir. Sonuç olarak Rutenyumun yüksek maliyeti ve sınırlı mevcudiyeti göz önüne alındığında, Ni/CeO₂ katalizörü, daha iyi katalitik performans göstermesi ve düşük maliyeti nedeniyle amonyak ayrışması için umut verici bir sistem olarak tercih edilmiştir. Literatüre bakıldığında asidik karakterinden dolayı amonyak parçalanma reaksiyonunda alümina bazlı katalizörler tercih edilirken bu çalışmada seryum oksit destek malzemesinin asiditesi alümina destek malzemesinden düşük olmasına rağmen daha iyi performans göstermiştir. Bunun nedeni metallerin yapıya yüklenmesiyle yapıdaki güçlü asit bölgelerinin kaybolarak yerini zayıf-orta asit bölgelerine bırakmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Sonuç olarak amonyağın ayrışmasında seryum bazlı katalizörlerin yüksek katalitik performans göstermesi seryumun

iyi bilinen redoks özelliği ve seryum ile metal arasındaki spesifik bir metal destek etkileşimi ile ilgili olduğu değerlendirilmiştir [24].

Guntida ve ark. (2019) emdirme yöntemi ile alümina ve silika destek üzerine farklı oranlarda tungsten oksit yükleyerek katalizör yüzeyinde tungsten oksidin oktehdral politungsten ve tetrahedral fazlarının Lewis asit dönüşümünde etkili olduğunu vurgulamışlardır. Silika yapıda WO_x asit derecesinden ve WO_x -silika arasındaki zayıf etkileşimden dolayı düşük olduğunu belirtmişlerdir. Yapıya yüklenen WO_x , alümina destekte daha iyi dağılım gösterirken silika destekte aglomera olduğu karakterizasyon sonuçlarında açıklanmıştır [25].

Gu ve ark. (2020) birlikte çöktürme yöntemi ile Fe-Ce nanokompozit katalizörler hazırlayarak amonyak parçalanma reaksiyonundaki katalitik aktivitesini incelemiştir. Metal miktarı arttırıldığında TEM görüntüsüne göre malzemedeki metallerin birikerek gözenekleri tıkarken %10 ve %30 metal yüklü katalizörlerde metallerin homojen dağıldığı görülmüştür. En yüksek katalitik aktivite yüksek demir içeriği ve küçük boyutlu kristal parçacıklar sayesinde %90 demir yüklü katalizörlerde 550 °C 'de %83 olarak elde edilmiştir. Çalışmada referans olarak seçilen demir oksit ise seryum içerikli katalizörler ile kıyaslandığında en düşük aktiviteyi göstermiştir. Sonuç olarak seryum ilavesinin aktif demir yüklerine ait stabilizasyonu etkilerken reaksiyon sırasında demirin yapıda birikmesini önleyebileceği belirtilmiştir. Seryum demir oksit arasındaki etkileşim, seryum oranının azaltılmasıyla arttırılabilirken aktif demir yüklerinin gözeneklerde birikmesini önlediği ve katalitik performansı iyileştirdiği belirtilmiştir [26].

Wu ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada siliyum oksit destek malzemesine birlikte emdirme yöntemi ile Ni, Co ve/veya Ni-Co metalleri yükleyerek monometalik ve bimetalik katalizörler sentezlenmiştir. Ni-Co intermetalik fazındaki metallerin sinerjik etkileşiminden kaynaklı metal-N bağlanma enerjisi sayesinde bimetalik katalizörler daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. En iyi sonuç Ni/Co 5:5 molar oranında 30,000 mL hgkat akış hızında 550 oC'de %76,8 amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca bazik metallerin reaksiyon sonucuna etkisini inleyebilmek için potasyum katkısı yapıya yüklenmiştir. Sonuçta bazik katalizörün amonyak parçalanma reaksiyonunda katalitik aktiviteyi arttırdığı ve yüksek katalitik kararlılığa sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [27].

Pinzon ve ark. (2022) Amonyak parçalanma reaksiyonunda hidrojen elde etmek amacıyla “Improved Hummers” metodu ile sentezlenen grafen oksit (GO) destek malzemesine hidrotermal yöntemle Rutenyum ve ön indirgeyici madde olarak kloroetilamin yükleyerek Ru/C-rGo katalizörü sentezlemişlerdir. Rutenyum miktarının iki kat artırılması 400 °C’de dönüşümün yalnızca %3 artışı ile sonuçlanması metal miktarındaki artışın katalizör aktif bölgelerinin sayısını azaltması ile ilişkilendirilmiştir. [13]. Sonuç olarak ağırlıkça %5 indirgeme ajanı ve %2,5 Ru metali içeren katalizör 400 °C’de %96 amonyak dönüşümü vererek en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir [28].

Lu ve ark. (2022) amonyak hidrojen eldesinde demir içerikli MgO destekli mezogözenekli katalizörün katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada amonyak dehidrojenasyonunda katalizör yapısında bulunan metalin nitrürlenerek Fe₄N aktif fazı oluşturduğunu açıklamışlardır. Yapıda oluşan demir nitrür fazının katalizörün katalitik aktivitesini arttırdığını belirtmişlerdir [29].

Qiu ve ark. (2022) MgAl₂O₄ desteği üzerine emdirme yöntemi ile nikel metali yükleyerek katalizörlerin amonyak parçalanma reaksiyonundaki katalitik aktivitesi üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmada 30 000 ml/saat gkat akış hızında 600 °C’de %88,7 amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre metalik nikelin MgAl₂O₄ desteğinde iyi dağılım gösterdiği ve katalitik aktivite üzerinde önemli bir parametre olduğu belirtilmişlerdir. Katalizörlere yapılan 30 saat süren kararlılık testi sonucunda katalizör yapısının bozulmadığı açıklamışlardır [30].

Finch ve ark. (2022) amonyaktan hidrojen eldesinde düşük sıcaklıkta yüksek hidrojen seçiciliği elde etmek amacıyla LaNiO₃ destek üzerine magnezyum ve seryum metallerini yükleyerek katalizörler sentezlemişlerdir. Metal yüklenmesi ile birlikte La-Ce ve Ni-Mg-La arasındaki etkileşimden dolayı nikel partikül boyutunun küçüldüğü belirtilmiştir. En yüksek katalitik aktivite La_{0.1}Ce_{0.9}NiO₃ ve La_{0.1}Mg_{0.9}NiO₃ katalizörleri ile 400 °C’de sırasıyla %96 ve %98 amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Ayrıca sentezlenen katalizörler 40 saat süren kararlılık testi sonucunda yapılarında bozulma olmadığı gözlenmiştir [31].

Zhang ve ark. (2022) praseodimyum oksit (Pr₂O₃) desteği üzerine soy metal olan ve amonyak sentez ve parçalanma reaksiyonlarında yüksek aktivite gösteren farklı oranlarda rutenyum metalini çöktürme yöntemi ile yükleyerek katalizörler hazırlamışlardır. Kütlece

%5 rutenyum yüklü katalizör en yüksek aktiviteyi göstermiş ve 30 000 ml/saat gkat akış hızında 500 °C’de tam amonyak dönüşümü gösterdiği belirtilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarında Pr_2O_3 destek malzemesinin bazik bölgelerinin yoğun olduğu ve sayıca fazla olan oksijen boşluklarına yapıya yüklenen rutenyum metalinin yerleşerek güçlü bir etkileşim oluşturduğu belirtilmiştir. Karakterizasyon sonuçları amonyak parçalanma reaksiyonu için rutenyum içerikli Pr_2O_3 destekli katalizörlerin neden yüksek aktivite gösterdiğini katalizörün yapısında oluşan aktif bölgelerin belirlenmesiyle ilişkilendirildiği belirtilmiştir [32].

Meng ve ark. (2023) rutenyum içerikli alümina katalizörlerine promoter olarak CeO_2 yükleyerek amonyaktan hidrojen eldesinde katalitik aktivite test çalışmaları yapmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda 1Ru/1Ce–10Al katalizörü yüksek aktivite göstermiş ve 450 °C’de tam dönüşüm elde edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarında rutenyum metalinin katalizör yapısında yüksek dağılım gösterdiği ve Ru yükleri ile kısmen indirgenene CeO_{2-x} arasındaki etkileşim sonucunda elektron yoğunluğunun arttığı belirtilmiştir. Elektron yoğunluğunun katalitik aktivitede önemli bir parametre olduğu açıklanmıştır [33].

Leung ve ark. (2023) amonyak parçalanma reaksiyonunda Zeolit destekli rutenyum içerikli katalizörler iyon değiştirme yöntemi ile sentezlenerek katalizör yapısı ve aktivitesi üzerine deney sırasında azot yüklemenin etkisini incelemişlerdir. Zeolit yapısına azot yüklü katalizörlerin daha yüksek aktivite ve Ru metalinin yüksek dağılım gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada nitridleme reaksiyonun katalitik aktiviteyi arttırdığı ve bu sonucun zeolit yapısına göre değişebileceği belirtilmiştir. Katalitik aktivite sonucunda amonyak parçalanma reaksiyonunda 30 000 ml/saat gkat akış hızında 450 °C’de kütlece %2,4 Ru içeren katalizör ile %35 amonyak dönüşümü elde edildiği görülmüştür [34].

2.2. Mikrodalga Isıtma Sistemi ile Yürütülen Çalışmalar

Varışlı ve ark. (2017) ıslak emdirme yöntemi ile mezogözenekli karbon destek malzemesine demir yükleyerek mikrodalga ısıtma sisteminde amonyak parçalanma reaksiyonunda sentezlenen malzemelerin katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Mikrodalga enerjisini absorplayacak dielektrik sabiti yüksek olan karbon bazlı malzemeler, katalizör ile karıştırılarak mikrodalga ısıtma sisteminde test edilmiştir. Kütlece %7,7 demir içeren katalizör ile 450 °C’de 36 000 ml/saat gkat akış hızında tam dönüşüm elde edilirken geleneksel ısıtma sisteminde ise aynı katalizörden 600 °C’de tam dönüşüm sağlanmışlardır.

Mikrodalga ısıtma sisteminde elde edilen katalitik aktivitenin daha düşük sıcaklıkta daha yüksek sonuç vermesi; katalitik yatak içerisindeki mikroplazmaların oluşumu, mikrodalga enerjisinin doğrudan katalizöre aktarılması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca reaksiyon sonrası katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarına bakıldığında mikrodalga ısıtma sisteminde kullanılan katalizörlerin yapısında demir karbür kristal oluşumu gözlenmiş ve karbür oluşumunun katalitik aktiviteyi arttırdığı belirtilmiştir [35].

Güler ve ark. (2017) molibden içerikli mezogözenekli karbon destekli katalizörler sentezleyerek geleneksel ve mikrodalga ısıtma sisteminde amonyaktan hidrojen eldesinde katalitik aktivite testleri gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada geleneksel ısıtma sisteminde 600 °C’de yaklaşık %49 amonyak dönüşümü elde ederken mikrodalga ısıtma sisteminde 400 °C’de tam amonyak dönüşümü elde etmişlerdir. Bu sonucu mikrodalga enerjisinin katalizör hacmini ısıtması ve mikro-plazmaların oluşumu ile ilişkilendirmişlerdir [36].

Akça ve ark. (2020) ıslak emdirme yöntemiyle alümina destek malzemesine demir ve/veya kobalt metali yüklemiş ve sentezlenen monometalik- bimetalik katalizörler ile amonyaktan hidrojen eldesinde katalitik aktivite testleri yapmışlardır. Kütlece %15 kobalt yüklü katalizörler ve kütlece %5 demir yüklü katalizörlerin mikrodalga ısıtma sisteminde 400 °C’de tam dönüşüm elde edildiği belirtilmiştir. Demir içerikli katalizörlerin geleneksel ısıtma sisteminde yapılan katalitik aktivite test çalışmalarında 700 °C’de tam dönüşüm elde edilirken mikrodalga ısıtma sisteminde 400 °C’de tam dönüşüm elde edilmiştir. Bimetalik katalizörlerde ise mikrodalga ısıtma sisteminde 350 °C’de tam dönüşüm elde edilmiştir. Mikrodalga ısıtma sisteminde mikrodalga enerjisini adsorplayan karbon katalizör ile karıştırılarak aktivite testlerine tabii tutulduğu belirtilmiştir. Katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında karbit oluşumu gözlenmiş ve yapıda oluşan karbitlerin aktivitede önemli rol oynadığı belirtilmiştir [37].

Can ve ark. (2020) emdirme yöntemi ile aktif karbon ve/veya mezogözenekli karbon desteğine kobalt metali yükleyerek hazırladıkları malzemelerin mikrodalga ve geleneksel ısıtma sisteminde amonyak parçalanma reaksiyonundaki katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Amonyak parçalanmasında mikrodalga enerjisinin, bağlı azot atomlarının kobalt aktif bölgelerinden rekombinatif desorpsiyonunu kolaylaştıracağı belirtilmiştir. Sonuç olarak 60 ml/dk amonyak gazı akışı altında 350 °C’de karbon destekli %15 kobalt

yüklü katalizör tam dönüşüm verirken geleneksel ısıtma sisteminde 550 °C’de %51 dönüşüm verdiği belirtilmiştir [38].

Husin ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada su-gliserol ayrışma reaksiyonu ile mikrodalga ısıtma sisteminde hidrojen elde etmek amacıyla NiO/zeolit katalizörü hazırlamışlardır. Çalışmada mikrodalga gücünün, NiO içeriğinin ve besleme akış hızının gliserol dönüşümü ve hidrojen seçiciliği üzerine etkisini incelemişlerdir. Malzemelerin karakterizasyon sonucuna göre nikel oksit zeolit yüzeyinde iyi dağılım gösterdiği belirtilmiştir. Mikrodalga gücü 600 W olarak ayarlandığında %20 NiO/zeolit katalizörü için %96,67 dönüşüm ve %73,5 H₂ seçiciliği elde etmişlerdir. Bunun sebebini ise daha fazla mikrop plazma noktasının oluşması ve böylece moleküler çarpışmanın artmasıyla katalitik aktiviteyi ve reaksiyon hızını arttırdığı şeklinde açıklamışlardır [39].

Yapılan literatür taraması sonucunda elde edilen veriler amonyak parçalanma reaksiyonu sonucu katalizör geliştirmesinde önemli noktanın kararlı ve yüksek aktivitenin yanı sıra bazik özelliğe sahip prometerın katalizör yapısına yüklenmesi veya bimetalik katalizörlerin geliştirilmesinin gerekli olduğunu göstermektedir. Mikrodalga ısıtma sistemlerinde malzemenin ısı iletkenlik özelliklerinin etkili olduğu bilinmektedir. Tungsten metalinin termal iletkenliğinin (174 W/mK) yüksek olması ve soy metallere göre daha ucuz olması nedeniyle bu çalışmada aktif metal olarak kullanılmıştır. Çalışma kapsamında amonyak parçalanma reaksiyonunda yüksek aktiviteye sahip mezogözenekli alümina destekli W, Ni ve Ni@W katalizörleri hazırlanmış ve aktiviteleri geleneksel ısıtma sistemi ile mikrodalga ısıtma sisteminde test edilmiştir. Bu çalışmada sentezlenen alümina destekli tungsten içerikli katalizörlerin amonyak parçalanma reaksiyonunda kullanımının literatürde ilk olacağı söylenebilir.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Yüksek lisans tezi kapsamında biyokütle kaynaklı olan amonyaktan hidrojen eldesinde kullanılacak alümina destekli W, Ni ve Ni@W içerikli katalizörler sentezlenerek katalitik aktivite testleri amonyak parçalanma reaksiyonunda test edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivite testleri mikrodalga ve geleneksel ısıtma sisteminin kullanıldığı reaktör sisteminde yürütülmüştür. Çalışma kapsamında alümina destekli metal içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesi azot adsorpsiyon/desorpsiyon, X-ışını kırınım deseni (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin sentez basamakları, karakterizasyon çalışmaları ve aktivite deneylerini içeren deneysel metot detaylı olarak verilmiştir.

3.1. Katalizör Sentezi

Destek olarak kullanılan alümina malzemesi sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Tungsten içerikli alümina destekli katalizörler doğrudan tek-kap yöntem ile destek malzemesi yapısına farklı oranlarda yüklenmiştir. Sentezlenen bu katalizörler farklı oranlarda emdirme yöntemi ile Nikel metali ile modifiye edilmiştir. Çalışmada bu amaçla doğrudan tek-kap yöntemle sentezlenen katalizör adlandırması “kütlece metal içerik-destek maddesi”; örnek; 15W-Al₂O₃, metal yüklemesi emdirme ile yapıldığı durumda ise adlandırma “molce metal içerik@destek maddesi”; örnek; 5Ni@Al₂O₃ şeklinde ifade edilmiştir.

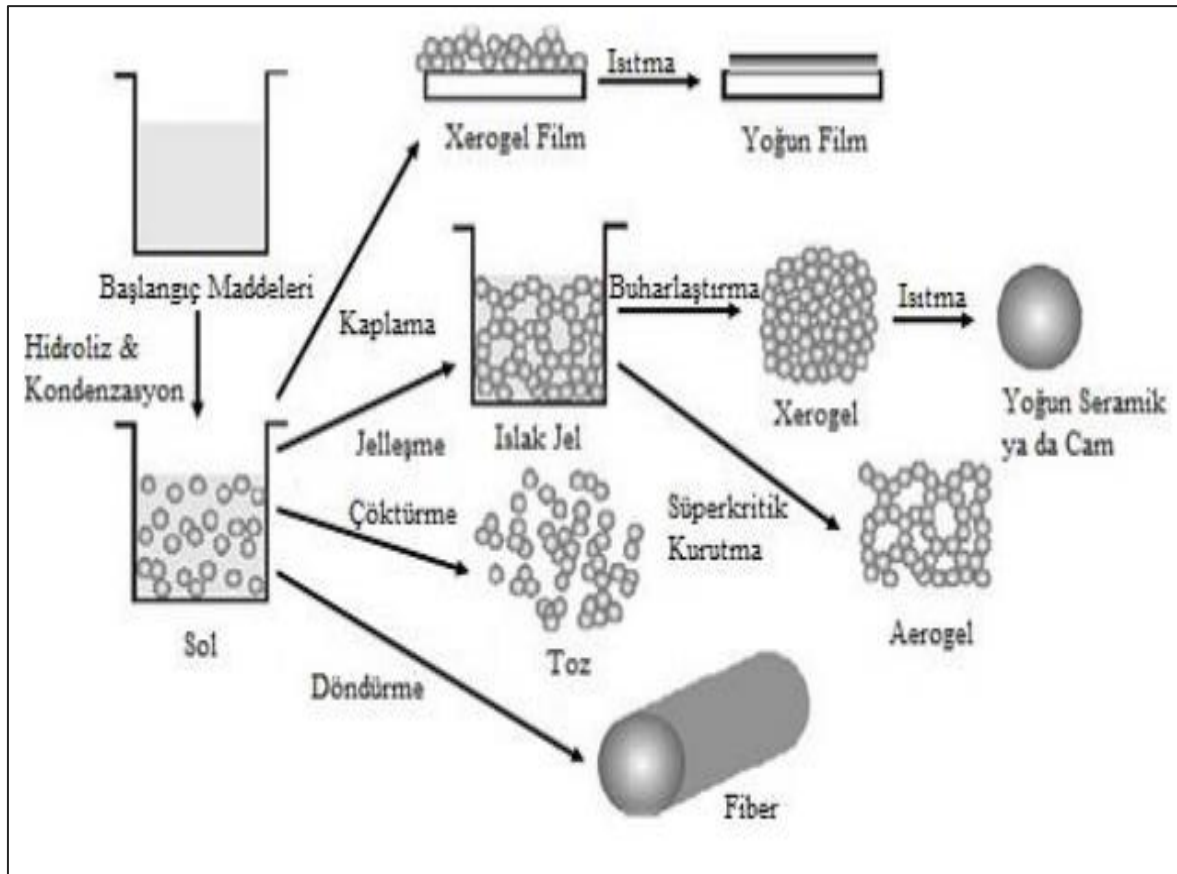
Sol-Jel yöntemi

Bu çalışmada; Sol’dan Jel’e geçiş mekanizmasının kontrol edilebilmesiyle yüksek gözenekli malzeme elde edilmesi ve destek yapısına yüklenen metalin homojen dağılım göstermesi avantajından dolayı gamma alümina ve metal içerikli katalizörlerin sentezi için sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Sol jel prosesi, sıvı fazdaki sol yapının belirli sıcaklıkta yüzeyden buharlaşmanın sağlanmasıyla katı faz olan jele geçiştir. Sol oluşumu; alkoksit başlangıç maddesi, su veya etanol çözücü ve hidroliz reaksiyonunu hızlandırmak için asit ya da baz katalizör karışımı ile oluşturulmaktadır. Su ile kolay reaksiyona girmesi, koloidal parçacıkların oluşumuna yol açması, nem ya da ısı varlığında reaktif olmalarından dolayı ön başlatıcı madde olarak sol jel prosesinde metal alkoksitler kullanılmaktadır [40].

Jel ise yapısında sıvı ve katı dağılımı olan fazdır. Jel oluşumunda moleküller birbirlerine zayıf/kuvvetli bağlarla bağlanır ve iskelet şeklinde doku oluşturur. Jel belirli sıcaklıkta ısıtılarak yapıdaki çözücüler uzaklaştırılır ve daha sonra jelin büzülmesiyle gözenekli malzeme elde edilir. Isıtma işlemi sırasında dikkat edilmesi gereken çatlak oluşumunu önlemektir.

Sol- jel metodu genel olarak aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır:

- 1- Ön başlatıcının hidroliz işlemi
- 2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyon aşaması
- 3- Jelleşme basamağı
- 4- Kurutma

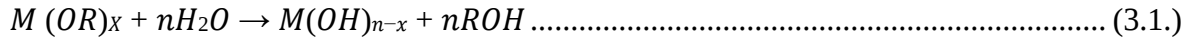


Şekil 3.1. Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi [41]

Sol jel prosesinde meydana gelen reaksiyonlar; ön başlatıcı metalin hidrolizi, polimerleşme ve oluşan oksi- ya da hidroksillerin kondenzasyonu şeklindedir. Proses aşamasında hidroliz hızını; çözücü miktarı, katalizörün tipi, çözücü derişimi ve sıcaklık etkilemektedir. Proseste

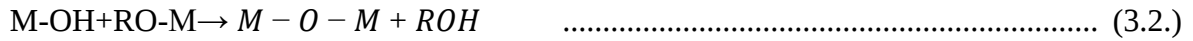
asit kullanılırsa daha zayıf bağlı polimerler oluşurken baz katalizör kullanıldığında daha kuvvetli bağ oluşmaktadır. Sıcaklığın çok düşük olması jelleşme süresini arttırırken çok yüksek olması nanoparçacıkların aglomere olarak aşırı büyümesine ve ağ yapısına oluşturmamadan çökelmelerine sebep olmaktadır. Distile su ile sıcak ortamda ($>80\text{ }^{\circ}\text{C}$) çalışıldığında daha kararlı bir kolloid yapı oluşmaktadır [42].

Hidroliz reaksiyon basamağı:



Kondenzasyon reaksiyon basamakları:

Alkol veren tepkime (alkoliz)



Su veren tepkime (hidroliz)



Sol elde edildikten sonra jelleşme için uygun sıcaklıkta sol jelleşmeye bırakılır. Kurutulan jel ısıt işleminden geçirilir ve ısıt işlem aşamasında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir;

1. Tuzların dekompozisyonu,
2. Karbonizasyon,
3. Kimyasal suyun uzaklaşması,
4. Mikro gözeneklerin kaybolması,
5. Yoğunlaşma.

Jelleşen malzemenin kalsinasyon ve indirgeme işlemleri sonrasında mezogözenekli katalizörler elde edilir.

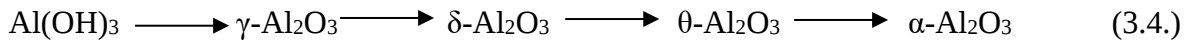
Emdirme yöntemi

Emdirme yöntemi, destek malzemesinin gözeneklerine metal tuzu çözeltisinin yüklendiği ve uygun sıcaklıkta çözücünün uzaklaştırılması ile yüksek yüzey alanına sahip metal içerikli katalizörlerin hazırlanmasına dayanan sentez yöntemidir. Emdirme yöntemi ile yeterli miktarda aktif metal destek malzemesinin destek malzemesine yüklenebilmektedir. Yöntemde; sıcaklık, karıştırma hızı ve çözücü miktarı elde edilen malzemeni fiziksel ve kimyasal yapısını etkileyebilmektedir. Sıcaklık seçiminde malzemenin yapısında meydana gelebilecek bozulmaların önlenmesi için düşük sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Bu çalışmada sol-jel metodu ile hazırlanan alümina destek malzemesi yapısına nikel metalini emdirme yöntemi ile yüklenmiştir [43].

3.2. Mezogözenekli Alümina Sentezi

Alümina malzemeler; termal ve kimyasal kararlılığa sahip olması sert, kimyasal olarak inert, korozyona dirençli, erime noktasının yüksek olması ile katalizör ya da katalitik destek malzemesi, optik uygulamaları ve yalıtım malzemesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Alümina, kristal yapı farklılığından dolayı farklı fazlara (α , χ , η , δ , κ , θ , γ) sahiptir ve tüm geçiş alüminaller gibisinden elde edilmektedir. Eşitlik 3.4'te sıcaklık değişimlerine bağlı olarak elde edilen alümina fazları verilmiştir. Alüminyum hidroksit 500 °C kalsinasyonu ile gamma alümina elde edilebilirken 1000 °C üzerinde ise alfa alümina elde edilmektedir. Alümina, farklı sıcaklıklarda oluşan bozunmadan dolayı faz değişimine uğrayarak yüksek sıcaklıklarda daha kararlı hal almaktadır. Alümina fazları arasında en kararlı faz alfa alümina fazıdır ancak diğer alümina fazlarına kıyasla yüzey alanı ve gözenekliliği düşük olmasından dolayı katalizör destek malzemesi olarak gamma alümina kullanılmaktadır.



Gamma alümina katalizör destek malzemeleri düşük yüzey enerjisine ve yüksek yüzey alanına sahip olmasında dolayı yaygın kullanıma sahiptir. Partikül boyutu 2 ile 6 nm ve BET yüzey alanı 109 ile 367 m²/g'dır. Bu çalışmada, yüksek yüzey alanı, termal ve kimyasal kararlılığı, düzgün gözenek yapısına sahip Al₂O₃ destek malzemesi amonyak parçalanma reaksiyonunda kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasallar

Alkoksit Başlangıç Maddesi; Alüminyum triizopropilat (Al(OPri)_3 , (%97) Merck)

Asit katalizör: Nitrik Asit (HNO_3 , (%99) Merck)

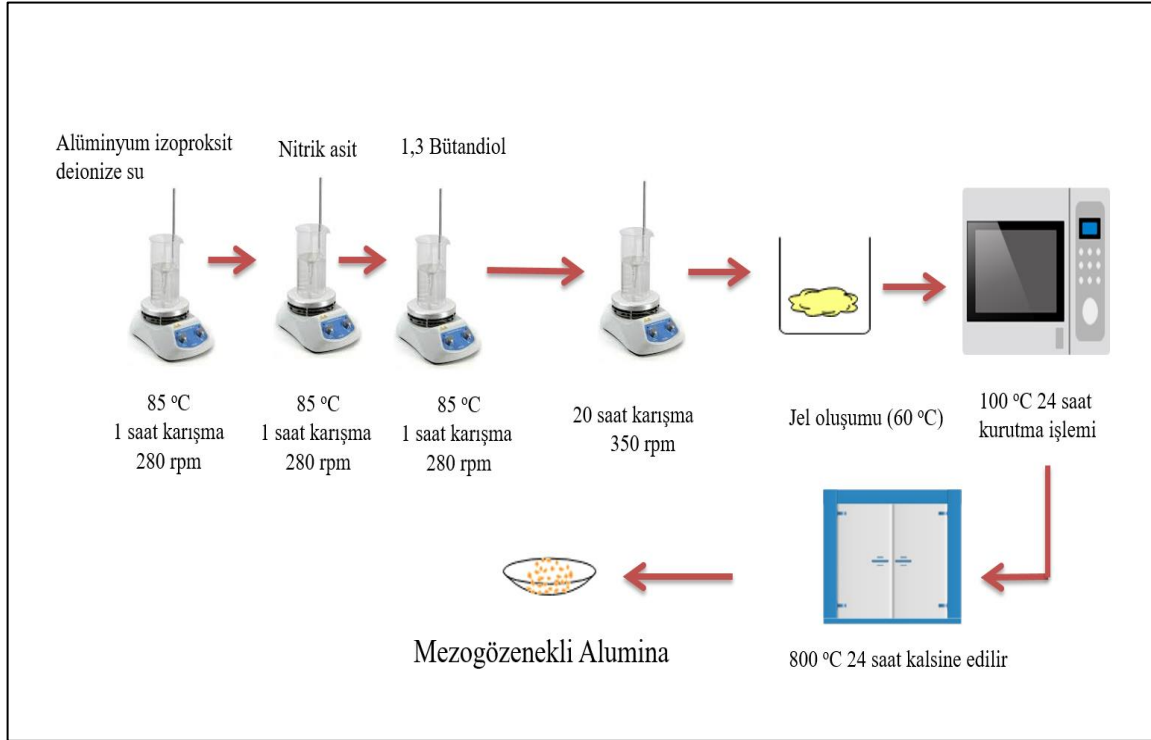
Jelleştirme Maddesi: 1,3 Bütandiol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, Sigma-Aldrich) (%99,5)

Çözücü: Deiyonize Su

Sol-Jel sentez basamakları

- 3,877 g alüminyum triizopropilat 85 °C sıcaklıktaki 38 ml çözücü ile 1 saat boyunca 280 rpm'de karıştırılır. Sol jel prosesinin çalışma sıcaklığı daha kararlı bir yapı elde etmek amacıyla 85 °C belirlenmiştir.
- Karıştırılan çözeltiye 1 saat sonunda jelleşmeyi kolaylaştırmak ve hidroliz reaksiyonunu hızlandırmak için 0,233 ml asit katalizörü olan nitrik asit homojen bir şekilde damlatılarak çözelti 1 saat karıştırılır.
- Jelleştirme ajanı olan bütanediol bir saat sonunda çözeltiye damla damla eklenir ve çözelti 1 saat aynı rpm'de karıştırılmaya devam eder.
- 1 saat sonunda karıştırılan çözeltinin karıştırma hızı 350 rpm ayarlanarak karıştırıcı sıcaklığı kapatılır ve sol oluşumu için çözelti 20 saat boyunca karıştırmaya bırakılır.
- 20 saat sonunda elde edilen sol, jel haline getirebilmek için varyak yardımıyla 60 °C'ye ısıtılır. Jel oluştuğunda çözelti zamanla viskoz bir hal alır, katılaşır ve ısıtıcı kapatılır
- Çözücüsü uzaklaştırılarak elde edilen jel, etüv de 100 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulur.
- Kurutulan malzeme kroze alınıp kül fırında 24 saat 800 °C'de kalsine edilir ve mezogözenekli gamma alümina elde edilir.

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destek malzemesine ait şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Sol-jel yöntem ile sentezlenen γ - Al_2O_3 destek malzemesi sentezine ait şematik gösterim

3.3. Alümina Destekli Tungsten içerikli Katalizörlerin Sentezi

Amonyak parçalanma reaksiyonunda destek malzemesi olarak kullanılan alüminanın sol jel metodu ile sentezlenmesi aşamasında farklı oranlarda (%5-%15) tungsten tuzu doğrudan tek-kap metodu ile yapıya eklenerek alümina destekli tungsten içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizöre ait şematik gösterim Şekil 3.3'te verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

Alkoksit Başlangıç Maddesi; Alüminyum triizopropilat ($\text{Al}(\text{OPri})_3$, (%97) Merck)

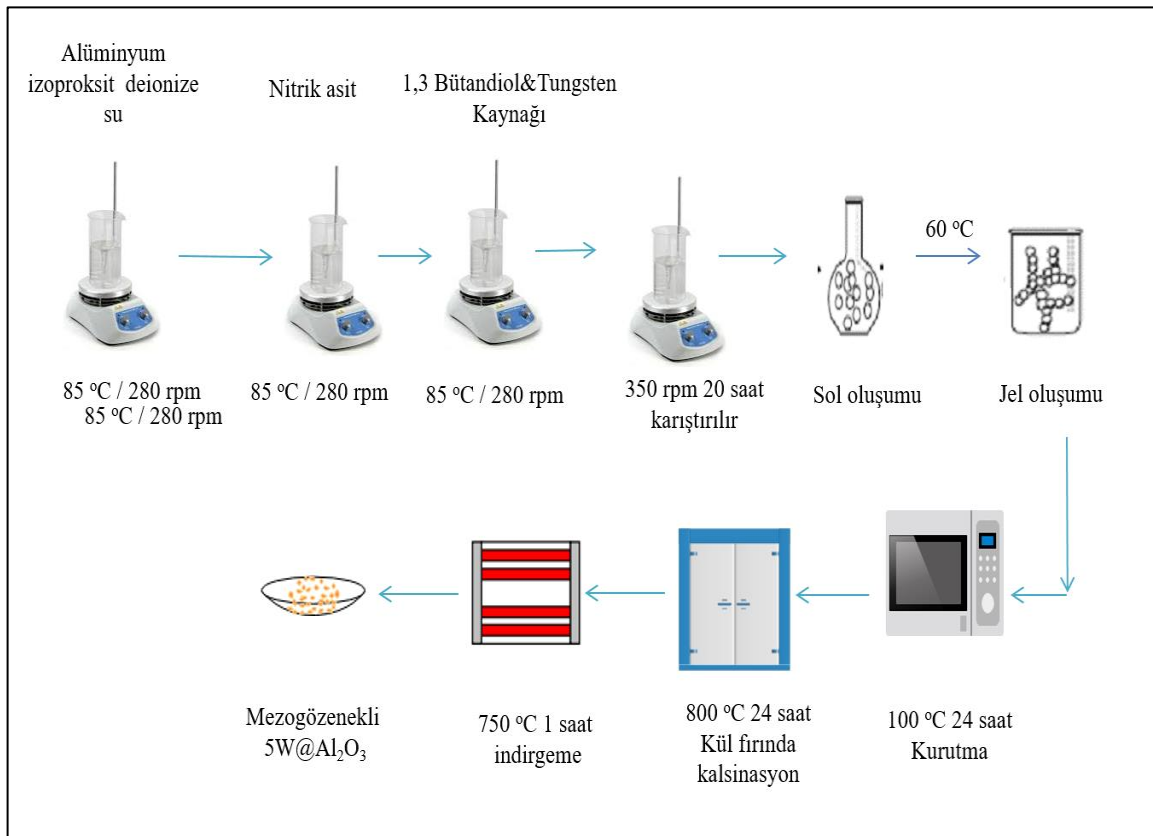
Asit katalizör: Nitrik Asit (HNO_3 , (%99) Merck)

Jelleştirme Maddesi: 1,3 Bütandiol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, (%99,5) Sigma-Aldrich)

Metal Kaynağı: Tungstosilik asit hidrat ($\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck) (%98)

Çözücü: Deiyonize Su

3,877 g alüminyum triizopropilat 85 °C sıcaklıktaki 38 ml çözücü ile 1 saat boyunca 280 rpm'de karıştırılır. Karıştırılan çözeltiye 1 saat sonunda jelleşmeyi kolaylaştırmak ve hidroliz reaksiyonunu hızlandırmak için 0,233 ml nitrik asit damlatılarak çözelti 1 saat karıştırılır. Jelleştirme ajanı olan bütandiol içerisinde tungsten tuzu çözülerek bir saat sonunda çözeltiye damla damla eklenir ve çözelti 1 saat aynı rpm'de karıştırılmaya devam eder. Çözeltinin karıştırma hızı 1 saat sonunda 350 rpm ayarlanarak karıştırıcı sıcaklığı kapatılır ve sol oluşumu için çözelti 20 saat boyunca karıştırmaya bırakılır. Elde edilen sol, jel haline getirebilmek için varyak yardımıyla 60 °C'ye ısıtılır. Jel oluştuğunda çözelti zamanla viskoz bir hal alır, katılaşır ve ısıtıcı kapatılır. Çözücüsü uzaklaştırılarak elde edilen jel, etüv de 100 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulur. Kurutulan jel krozeyle alınarak kül fırında 24 saat 800 °C'de kalsine edilir. Hazırlanan malzemeler hidrojen gaz akışı altında 10°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750 °C'ye kadar 1 saat indirgenir ve tungsten içerikli alümina katalizörler elde edilir.



Şekil 3.3. Tungsten içerikli alümina katalizör sentezine ait şematik gösterim

3.3.1. Alümina destekli nikel içerikli katalizörlerin sentezi

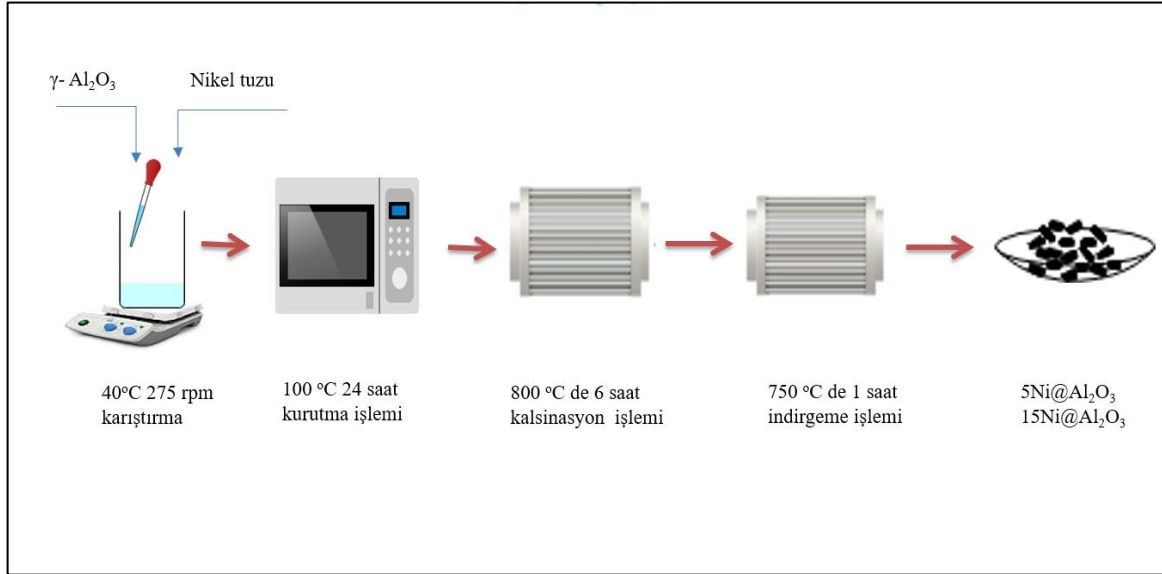
Sol jel metodu ile hazırlanan mezogözenekli alümina destek malzemesine kütlece %5- %15 oranlarında nikel emdirilerek $5\text{Ni@Al}_2\text{O}_3$ ve $15\text{Ni@Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizöre ait şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

- Mezogözenekli Alümina
- Metal Kaynağı: Nikel nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Merck) (%98)
- Çözücü: Deiyonize Su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse-Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez basamakları

- Sentezlenecek katalizör miktarına bağlı olarak alınan sol-jel alümina 25 ml deiyonize su içerisinde sürekli karıştırma altında 275 rpm'de karıştırılır.
- 40 °C sıcaklığa ulaşan çözelti içerisinde bir miktar deiyonize su ile çözülen metal kaynağı damla damla eklenerek karıştırmaya devam edilir.
- Çözelti içerisindeki çözücü uzaklaşana kadar (yaklaşık 20 saat) karıştırma devam eder.
- Çözücüsü uzaklaşan katı numune beherden alınarak 24 saat 100 °C'de kurutulur.
- Elde edilen numune 1 °C/dakika kuru hava akışı altında 6 saat 800 °C'de kalsine edilir.
- Kalsine edilen numune 750 °C de 10°C/ dakika sıcaklık artış hızına ayarlanarak hidrojen akışı altında 1 saat indirgeme işlemi yapılır ve alümina destekli Nikel içerikli mezogözenekli katalizörler elde edilir.



Şekil 3.4. Alümina destekli nikel içerikli katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezlerinin şematik gösterimi

3.3.2. Alümina destekli nikel ve tungsten içerikli katalizörlerin sentez yöntemi

Sol jel yöntemi ile sentezlenen tungsten içerikli katalizörlere kütlece %5-15 oranlarında nikel metali emdirilerek bimetalik katalizörler elde edilmiştir. Sentez sırasında metallerin miktarının yapıya etkisini incelemek için %5Ni@%5W, %5Ni@15W, %15Ni@%5W ve %15Ni@%15W yüklü alümina destekli katalizörler hazırlanmıştır.

Kullanılan kimyasallar

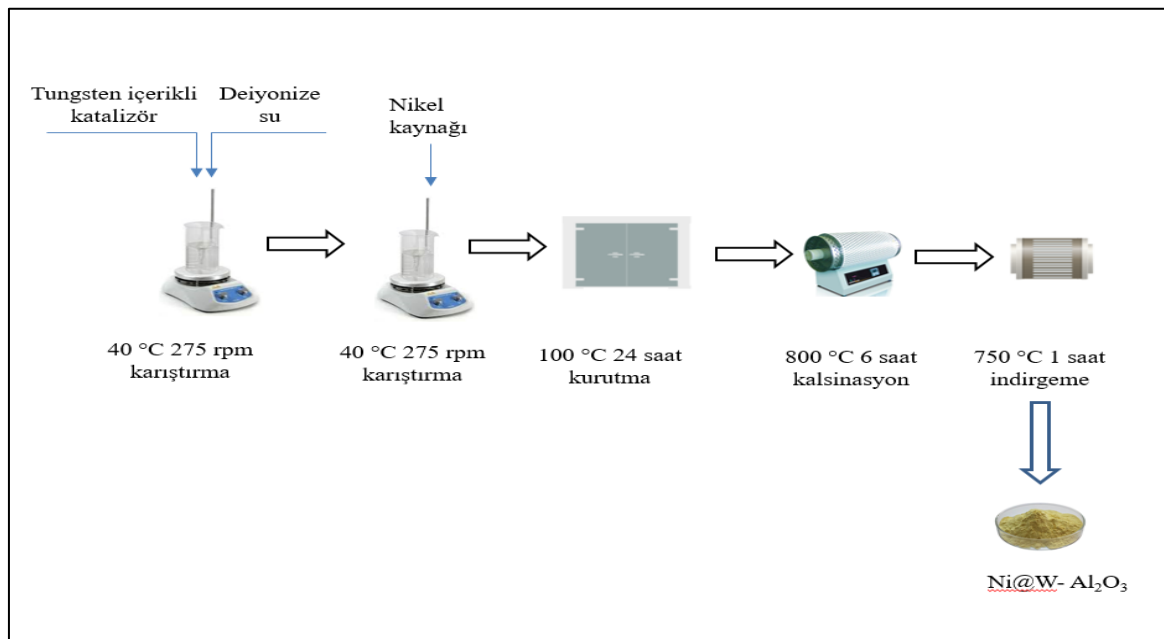
- Mezogözenekli Alümina destekli tungsten içerikli katalizör
- Metal Kaynağı: Nikel nitrat hekzahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Merck) (%98)
- Çözücü: Deiyonize Su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse-Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez basamakları

- Tungsten içerikli katalizörlerden belirlenen miktarda alınarak 25 ml deiyonize su içerisinde çözülerek çözelti hazırlanır ve 40 °C'de 275 rpm'de karıştırılır.
- Nikel kaynağı bir miktar deiyonize su içerisinde çözülerek çözeltiye ilave edilir ve çözelti içerisindeki çözücü buharlaşana dek karıştırma devam eder.

- Yaklaşık 20 saat sonunda çözücüsü uzaklaşan numune beherden alınarak 24 saat 100 °C’de etüvde kurutulur.
- Kurutulan katı numune 800 °C’de 1 °C/dakika sıcaklık artışıyla kuru hava akışı altında 6 saat süreyle kalsine edilir.
- Kalsinasyon sonrası numune 750 °C’de 10 °C/dakika sıcaklık artışıyla 1 saat hidrojen akışı altında oksitlerin uzaklaştırılması için indirgeme işlemi yapılarak ve mezogözenekli nikel-tungsten içerikli katalizörler elde edilir.

Nikel ve Tungsten içerikli Alümina katalizörüne ait sol jel yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.5’te verilmiştir.



Şekil 3.5. Alümina destekli nikel ve tungsten içerikli katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezlerinin şematik gösterimi

Çizelge 3.1. Yüksek Lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen ve kullanılan katalizörler

KATALİZÖR ADI	SENTEZ YÖNTEMİ	METAL MİKTARI (%)
Al ₂ O ₃	Sol-jel	-
5Ni@Al ₂ O ₃	Emdirme	5 Nikel
15Ni@Al ₂ O ₃	Emdirme	15 Nikel
5W-Al ₂ O ₃	Tek-kap	5 Tungsten
15W-Al ₂ O ₃	Tek-kap	15 Tungsten

Çizelge 3.1. (devam) Yüksek Lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen ve kullanılan katalizörler

5Ni@5W-Al ₂ O ₃	TEK-KAP + EMDİRME	5 TUNGSTEN 5 NİKEL
15Ni@5W-Al ₂ O ₃	Tek-kap + Emdirme	5 Tungsten 15 Nikel
5Ni@15W-Al ₂ O ₃	Tek-kap + Emdirme	15 Tungsten 5 Nikel
15Ni@15W-Al ₂ O ₃	Tek-kap + Emdirme	15 Tungsten 15 Nikel

3.4. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen Ni, W veya Ni@W içerikli γ -Al₂O₃ destekli katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyebilmek amacıyla amonyak parçalanma reaksiyonu öncesinde bazı karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan malzemelerin reaksiyon öncesinde X-ışını kırınım deseni (X ray diffraction), azot adsorpsiyon-desorpsiyon, Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz verileri ‘Bulgular ve Tartışma’ bölümünde yer verilmiştir.

3.4.1. X-ışını kırınım difraktometresi analizi (XRD)

Hazırlanan katalizörlerin indirgeme sonrasında reaksiyon öncesi yapılarında yer alan kristal parçacık yapılarını, katmanlar arası mesafelerini ve düzenli gözenek dizilimini belirleyebilmek amacıyla X ışını kırınım difraktometresi analizi Orta Doğu ve Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar’da bulunan 0,15406 nm dalga boyuna sahip, Cu K α radyasyonu içeren Rigaku marka D/MAX 2200 modeli olan X ışını Kırınım Cihazı 2°/dk tarama hızı ve 2 θ açısı 0° ile 10° ve 10° ile 90° aralıklarında olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin Bragg yasasından faydalanılarak kristallerin düzlemler arası uzaklığı hesaplanmıştır. (Eşitlik 3.5.)

$$\text{Bragg Yasası: } d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.5.)$$

n: kırınım mertebesi (Analizde kullanılan cihaza ve çalışılan numuneye göre değişiklik gösterebilen sabit (1,0 olarak kabul edilmiştir.)

λ : X ışını dalga boyu Bakır (Cu) için $\lambda=0,15406$ nm

θ : Bragg Açısı (kırınım açısı)

d: Düzlemler arası uzaklık

Malzemelerin kristal boyutlarını hesaplayabilmek için Scherrer eşitliği (Eşitlik 3.6.) kullanılmıştır.

$$\text{Scherrer eşitliği: } t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.6.)$$

t=ortalama kristal boyutu

λ = X ışını dalga boyu Cu için: $\lambda=0,15406$ nm

θ = Bragg açısı için pikte okunan değerdir

K= Kristal biçimine bağlı sabit bir değer (0,89)

β =FWHM (full width at half max) en yüksek pikin yarısındaki maximum genişlik

3.4.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi

SEM analizi malzemenin çok küçük bir yüzeyine odaklanarak yüksek enerjili elektronlarla taranması ile görüntülenir. Bu analiz hazırlanan malzemelerin morfolojik, kompozisyon ve kristalografik yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla kullanılmaktadır. Analizler Orta

Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez laboratuvarında QUANTA 400 F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılarak yapılmıştır.

SEM cihazı temel olarak optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, numune üzerinde demeti odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte ya da numune üzerine odaklama işlevi görmektedir. Bununla birlikte görüntüyü monitör ekranında görebilmek için, elektron demeti ile numunenin etkileşimi sonucunda yayılan elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyindeki elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler yer almaktadır.

Analize başlamadan önce tüm numuneler öncelikle karbon bantla disk üzerine tutturulmuş olup ardından altın bir metal tabakasıyla kaplanarak iletken hale getirilmiştir. Ardından cihaza yerleştirilerek SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.3. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) analizi

Sentezlenen katalizörlerin yapısına yüklenen metal oranlarını ve yapı içerisinde homojen dağılım sergilediğine dair yorum yapabilmek amacıyla EDS analizi gerçekleştirilmiştir. EDS analizi ODTÜ Merkez Laboratuvarında yer alan QUANTA 400 F Field Emission SEM cihazı ile yapılmıştır. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) analiz verileri “Bulgular ve Tartışma” bölümünde verilmiştir.

3.4.4. X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS analizi)

X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) analizi katalizörlerin yüzeyinin element bileşimini, oksidasyon durumunu ve katalizörün sahip olduğu her bileşenin elektron dağılımını araştırmak için yapılmaktadır. Bu çalışmada gerçekleştirilen XPS analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar’ında bulunan PHI 5000 VersaProbe cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi yüzey analizlerinde kullanılan hassas bir teknik olup numunenin yüzeyinden 50-70 Å derinliklerine kadar ulaşarak ölçümler yapılabilmektedir. Bu analizde katı örnekleri uyaran bir X-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılması sağlanır. X-ışını radyasyonundan yayılan bu fotoelektronların bağ yapma enerjisi, her atomda farklı olmakla birlikte kimyasal olarak bağ yapmış atomların konfigürasyonuna bağlıdır. Yayılan Fotoelektronların kinetik enerjisi, kimyasal analizin malzemenin yüzeyinden ne kadar derinliğe yapılabileceğini belirlemektedir. Elde edilen her bir pik, omuz ve tepe, analizi yapılan numunede yer alan elementlerin bağlanış şekilleri hakkında karakteristik bilgiler vermekte ve numunede yer alan elementlerin bağlanma orbitalleri ve kimyasal durumunu göstermektedir.

3.4.5. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Sentezlenen katalizörlerin gözenek çap dağılımları, yüzey alanları ve gözenek hacimlerini belirleyebilmek amacıyla gaz moleküllerinin katı yüzeyine adsorplanması esasına dayanan Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analiz “Quantochrome Autosorp Fiziksel Adsorpsiyon Cihazı” kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler analiz öncesinde gözeneklerin boşaltılması için 2 saat süreyle 120 °C sıcaklıkta degas işleminden geçirilmiş ve daha sonra 77 K’de sıvı azot gazı altında azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir.

Malzemelerin yüzey alanının belirlenmesinde $0,05 < P/P_0 < 0,35$ bağıl basınç aralığında Brunauer-Emmett-Teller (BET) hesaplama yönteminden yararlanılmış olup gözenek çap dağılım eğrileri desorpsiyon verileri kullanılarak Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile elde edilmiştir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile elde edilen verilere “Bulgular ve Tartışma” bölümünde yer verilmiştir.

BET denklemi:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)\left[1 - \frac{P}{P_0} + c\frac{P}{P_0}\right]}$$

V: P basıncında adsorplanan veya desorplanan hacim (cc/g)

V_m: Tek tabaka oluşması için gerekli gaz hacmi

P/P₀: adsorbant bağıl basıncı

C: BET eşitlik sabiti

Gözenekli malzemelerin yüzey alanlarının hesaplanmasında en çok kullanılan metodlar;

- Tek nokta BET yüzey alan değerinin eldesi için P/P₀: 0,35 bağıl basınç değerinde adsorplanan hacim,
- Çok nokta BET yüzey alanı değerinin eldesi için 0,05 < P/P₀ < 0,35 bağıl basınç değerinde adsorplanan hacim,
- Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yüzey alan değerinin eldesi için, bağıl basınç P/P₀ > 0,35 değerinde adsorplanan hacim verileri kullanılmaktadır.

Mazlemenin gözenek çap dağılımının belirlenebilmesi için BJH metodu kullanılır. BJH metodu gözeneklerin silindirik geometriye sahip olduğunu varsayıp Kelvin eşitliğini baz almaktadır.

Kelvin eşitliği;

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot V_m \cdot \cos \theta}{RT r_k}$$

Burada;

P/P₀: adsorbant bağıl basıncı

R= Gaz sabiti, 8,314x10⁷ erg/(°C mol)

r_k= Kelvin yarıçapı, Å

T= Sıvı azot sıcaklığı, (77 K)

V_m= Sıvı azotun molar hacmi, 34,7 cm³

γ= Kaynama noktasındaki yüzey gerilimi; 8,85 erg/cm²

θ = Azotun değme açısı (Θ), genellikle 0 olarak alınır, cosΘ=1'dir.

Buradaki r_k değeri gözenğin Kelvin yarıçapını göstermektedir. Bu yarıçap değeri desorpsiyon verileri kullanarak hesaplanıldığından adsorpsiyon ile oluşan tabaka kalınlıkları (t) hesaba katılarak gerçek gözenek yarıçapı r_p;

$$r_p = r_k + t$$

formülü ile elde edilir. Buradaki adsorplanmış tabaka kalınlığı(t) değeri ise Halsey denklemi kullanılarak hesaplanabilmektedir.

Çizelge 3.2. Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesine ait karakterizasyon analizleri

	Reaksiyon öncesi karakterizasyon testleri				
Katalizör	XRD	SEM	EDS	BET	XPS
Al ₂ O ₃	+	+	+	+	
5Ni@Al ₂ O ₃	+	+	+	+	
15Ni@Al ₂ O ₃	+	+	+	+	
5W-Al ₂ O ₃	+	+	+	+	
15W-Al ₂ O ₃	+	+	+	+	
5Ni@5W-Al ₂ O ₃	+	+	+	+	
15Ni@5W-Al ₂ O ₃	+	+	+	+	+
5Ni@15W-Al ₂ O ₃	+	+	+	+	+
15Ni@15W-Al ₂ O ₃	+	+	+	+	

3.4.6. Amonyak parçalanma reaksiyon deneyleri

Amonyak parçalanma reaksiyonu için hazırlanan malzemelerin katalitik aktiviteleri üzerine iki farklı ısıtma kaynağının etkisini belirlemek için konvansiyonel ısıtma sistemi ve mikrodalga ısıtma sisteminin kullanıldığı sabit yataklı reaktör düzeneğinde çalışma yapılmıştır.

Sabit yataklı konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi

Çalışma kapsamında sentezlenen gamma alümina destekli Ni, W ve Ni@W katalizörlerinin amonyak parçalanma reaksiyonundaki katalitik aktivite çalışmaları dolgu kolon sürekli akışlı reaktör sisteminde yapılmıştır.

Amonyak parçalanma reaksiyon çalışmaları Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarında yer alan dolgu kolon sürekli akış reaktör sisteminde yürütülmüştür.

Dolgulu kolon sürekli akışlı reaktör sistemi reaktant gaz karışımının olduğu kısım, reaktörün yerleştirildiği sıcaklık kontrollü tüp fırın ve reaksiyon sonucu çıkan ürünlerin analizinin yapıldığı gaz kromatografi cihazı olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır (Resim 3.1.). Sistemde kullanılan gaz kromatografi termal iletkenlik dedektör (TCD) ve Porapak Q kolonu donanımlıdır.



Resim 3.1. Konvansiyonel ısıtmanın kullanıldığı deney sistemi

Gaz kromatografi cihazında reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerin piklerini tanımlayabilmek için her ürün için kalibrasyon faktörü (β) tanımlanmıştır. Kalibrasyon sabitlerini belirleyebilmek için %30 NH_3 , %30 H_2 ve %40 N_2 içeren gaz karışımı ile kalibrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Azot için 1, amonyak için 1,0871 ve hidrojen için 0,1307 olarak kalibrasyon sabiti hesaplanmıştır. Reaktan ve ürünlere ait β sabiti faktörü hesabı Ek-2’de sunulmuştur.

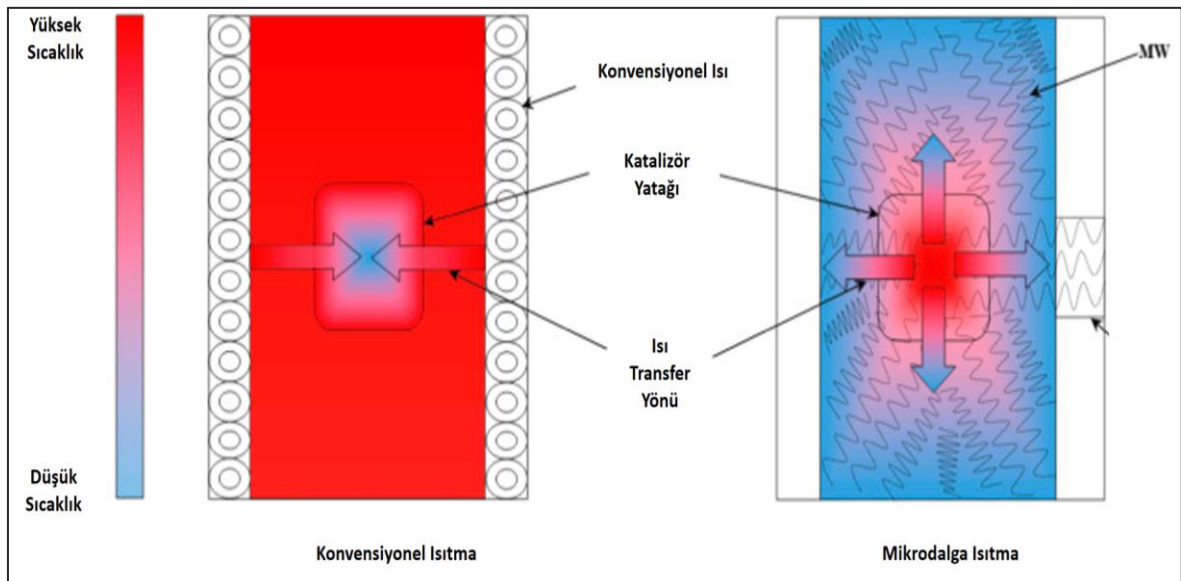
Dolgulu kolon sürekli akışlı reaktör sisteminde yapılan amonyak parçalanma reaksiyon çalışmaları aşağıdaki basamaklara göre yürütülmüştür:

1. İndirgenen katalizörden 0,1 gram tartılarak katalitik yatak yer alan kuvars cam reaktör içerisine eklenir ve cam reaktör yatay tüp fırına yerleştirilir.
2. Gaz kromatografi için taşıyıcı gaz olan Argon gazı açılır. Amonyak gazı sabun ölçer vasıtasıyla dakikada 60 ml olacak şekilde ayarlanır.

3. Reaktörün yerleştirildiği tüp fırın sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına ayarlanır. Düşük sıcaklıklarda amonyak parçalanması verimli olmadığı için konvansiyonel sistemde çalışmaya başlangıç sıcaklığı olarak 400 °C 'de başlanmıştır.
4. Kademeli olarak sıcaklık artırılarak belirli sıcaklıklarda reaksiyon sonucunda her 12 dakikada bir elde edilen gaz ürünler gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmiştir.
5. Deneysel çalışma tamamlandıktan sonra katalitik aktivitenin belirlenebilmesi için elde edilen veriler dönüşüm hesaplamasında kullanılmıştır.

Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi

Mikrodalga ısıtma sisteminde elektromanyetik dalgalar ile ısıtma gerçekleşirken geleneksel ısıtma sisteminde termal veya elektrik kaynakları ile ısıtma gerçekleşmektedir. Mikrodalga ısıtma sistemin geleneksel ısıtma sisteminden en önemli farkı; mikrodalga enerjisi doğrudan katalizörün olduğu noktaya odaklanarak aktif katalizörün ısınmasını sağlamaktadır. Böylece tüp fırının tamamını ısıtan geleneksel ısıtma sistemlerine göre enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Ayrıca mikrodalga ısıtma aşamasında enerji doğrudan katalizöre gönderildiğinden moleküllerin etkileşimi ile sıcaklığın yükselmesi kısa sürede gerçekleşmektedir. Böylece sistemin termal kontrolü daha kolay gerçekleşmektedir. Mikrodalga enerjisi katalizör yatağında mikrop plazma olarak isimlendirilen sıcak noktalar oluşturmakta ve bu sayede katalizörün aktivitesi artmaktadır [44-46].



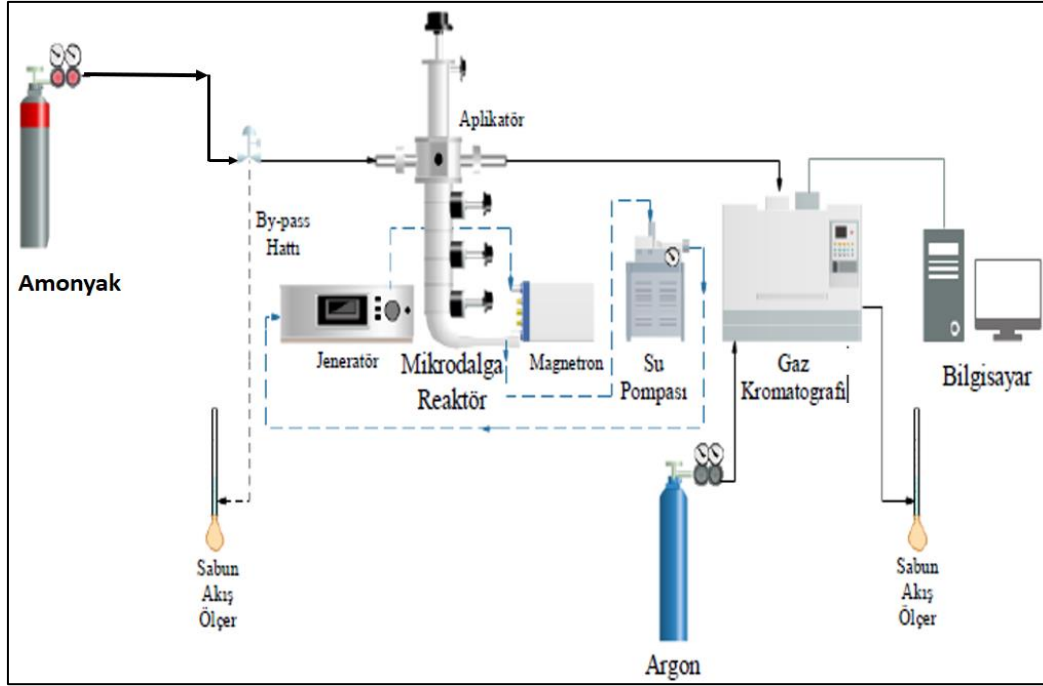
Şekil 3.6. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma sisteminde sıcaklık değişim görüntüsü [47]

Mikrodalga ısıtma sisteminde kullanılan katalizörlerin mikrodalga enerjisini absorplayabilmesi yani dielektrik katsayılarının yüksek olması gerekir. Tez çalışmasında kullanılan alümina destekli katalizörlerin dielektrik sabiti düşük olduğundan reaksiyon öncesinde kullanılacak katalizörlerin yapısına dielektrik katsayısı yüksek olan mezogözenekli karbon eklenmiştir. Her ne kadar tungstenin dielektrik katsayısı karbon bazlı malzemelere yakın olsada yeterince enerji absorplayamamış ve düşük sıcaklıkta kaydadeğer değişiklik gözlenmemiştir.

Çizelge 3.3. Karbon bazlı malzemeler ve Tungsten için dielektrik sabiti değerleri [48]

Malzeme	Dielektrik Sabiti	
	60Hz	1MHz
Karbon Nanotüp	16	11
Mezogözenekli Karbon	17	15
Aktif Karbon	12	10
Karbon Siyahı	19	17
Tungsten	6	22

SAIREM markalı mikrodalga reaktör sisteminde radyasyon ışınlama magnetronu, kuvars reaktörün yerleştirildiği aplikatör, mikrodalga enerjisinin sağlandığı jeneratör olmak üzere 3 ana kısımdan oluşmaktadır. Aplikatörün üzerinde ve aşağısında yer alan mikrodalga ayarlayıcılar sistemin sıcaklığının ayarlanması ve mikrodalga enerjisinin doğrudan katalizör yatağına odaklanmasını sağlamaktadır. Ayrıca hassas filametlerin soğumasını sağlayan su devirdaim cihazı yer almaktadır. Sistemde taşıyıcı gaz olan argon, besleme gazı amonyak ve besleme gazının akış hızının kontrol edildiği elektronik akış ölçer yer almaktadır. Sistemin çalışması sırasında reaksiyon sıcaklığı, Raytek MI3 model kızılötesi pirometre kullanılarak katalizör yatağına bakan oyuktan 2 santimetrelik mesafeden ölçülmektedir. Mikrodalga ısıtma sisteminde 2.45 GHz frekansında 2 KW güce kadar çıkılarak çalışılmıştır. Ölçülen sıcaklık katalizör yatağının ortalama sıcaklığını gösterdiği için sistemdeki sıcaklık ölçülebilen sıcaklıktır. Sıcaklık verilerine göre mikro-plazmaların olduğu bölgelerde yaklaşık ± 70 °C farkın olduğu saptanmıştır. Deney sisteminin şematik görünümü Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Mikrodalga ısıtılmalı reaktör deney sistemi

Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde amonyak parçalanma reaksiyonu aşağıdaki basamaklara göre gerçekleştirilmiştir:

1. Alümina içerikli katalizörler mikrodalga enerjisini adsorplayamadığı için mikrodalga reseptörü olarak dielektrik ktasayısı yüksek olan mezogözenekli karbon kullanılmıştır. Çalışma şartlarına en uygun oranın 1:1 oranda alümina ve karbon karışımı olduğu saptanmıştır. Sıcaklık kontrollü yatay tüp fırında kalsinasyon ve indirgeme işlemi yapılan katalizörler aktivasyon çalışmalarının yapılabilmesi için 0,05 gram alınarak 0,05 mezogözenekli karbon ile karıştırılarak filtreli cam kuvars reaktör içine yerleştirilir ve mikrodalga ısıtma sisteminin aplikatör kısmına pirometre ile ölçüm yapılan nokta olan katalizör yatağına denk gelecek şekilde konumlandırılır.
2. Sistemde bulunan filamentleri korumak için su pompası çalıştırılır.
3. Gaz kromatografisi referans gaz olan argon gazı açılarak kontrol sağlanır.
4. Mikrodalga jeneratöründen katalizöre verilecek güç kW cinsinden ayarlanır ve istenilen sıcaklığın elde edilmesi için filamentler kullanılır.
5. Besleme gazı mikrodalga reaktöre verilerek üç saat boyunca her 12 dakikada bir gaz kromatografisi cihazından kromatogramlar alınır ve alınan verilerden dönüşüm hesabı yapılır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, fosil kaynaklara alternatif olarak temiz enerji kaynağı olan biyokütlenin gazlaştırılması sonucu elde edilen amonyak parçalanma reaksiyonu ile hidrojen üretiminde kullanılan katalizörlerin karakterizasyon sonuçlarına ve katalitik aktivite test çalışmalarına yer verilmiştir. Çalışma kapsamında destek malzemesinin, katalizör içeriğindeki tungsten miktarının, tungsten içerikli katalizörler yapısına yüklenen nikel miktarının, reaksiyon sıcaklığının ve geleneksel-mikrodalga ısıtma sistemlerinin amonyak parçalanma reaksiyonuna ve katalitik aktivitesine etkisi incelenmiştir. Çalışmada reaksiyon sıcaklığı optimize edilerek amonyak dönüşümünün artırılması ve yüksek sıcaklıklara düşük enerji ile çalışarak enerji tasarruflu mikrodalga ısıtmalı sistem kullanılarak hidrojenin üretilmesi amaçlanmıştır.

4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Amonyaktan hidrojen eldesinde yüksek aktiviteye sahip katalizörler elde etmek amacıyla sol jel metodu ile gama alümina destek malzemesi sentezlenmiştir. Alümina destek malzemesine tek-kap yöntemi ile farklı oranlarda tungsten metali ve emdirme yöntemi ile farklı oranlarda nikel metali yüklenerek monometalik katalizörler elde edilmiştir. Ayrıca tek-kap yöntemi ile sentezlenen tungsten içerikli katalizörlerin yapısına emdirme yöntemi ile Nikel metali yüklenerek bimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan monometalik ve bimetalik katalizörlerin karakterizasyon sonuç yer verilmiştir.

4.1.1. Sentezlenen gama alümina malzemesinin karakterizasyon çalışmaları

Sol jel yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli γ - Al_2O_3 katalizörünün karakterizasyon analizi sonuçları bu bölümde verilmiştir. Alümina, farklı sıcaklıklarda meydana gelen bozunmalardan dolayı faz değişikliğine uğramakta ve yüksek sıcaklıklara gidildikçe daha kararlı bir hal almaktadır. Kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesinde literatürde yapılan çalışmada 500-800 °C arasındaki sıcaklıklarda gama fazında olduğu bu sıcaklıkların üzerinde ise alfa fazında olduğu bilinmektedir [41]. Gama alümina fazı, α - Al_2O_3 fazına göre daha yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip olduğundan sentezlenen malzeme 800 °C’ de kalsine edilmiştir. Kalsine edilen katalizör yapısal ve fiziksel özelliklerinin

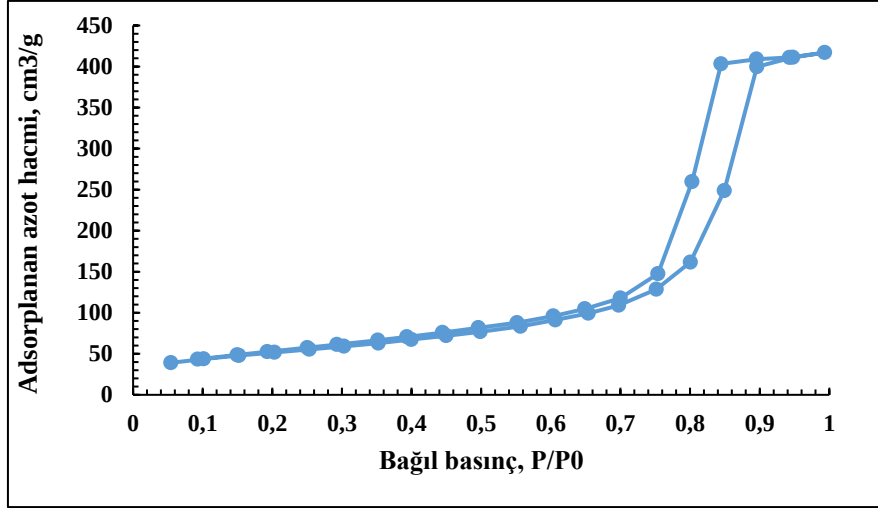
belirlenebilmesi için X-ışını kırınım desenleri (XRD), SEM ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizlerinden faydalanılmıştır.

Hazırlanan γ -alümina malzemesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucuna göre elde edilen fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. BET çok nokta yöntemi ile alümina katalizörünün yüzey alanı 183.2 m²/g olarak bulunmuştur. BJH ("Barrett-Joynes-Halenda") yöntemi ile desorpsiyon ortalama gözenek çapı ve desorpsiyon ortalama gözenek hacmi sırasıyla 9.73 nm ve 0.67 cm³/g belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [49].

Çizelge 4.1. Hazırlanan γ -Al₂O₃ destek malzemesinin azot adsorpsiyon desorpsiyon analizile elde edilen fiziksel özellikleri

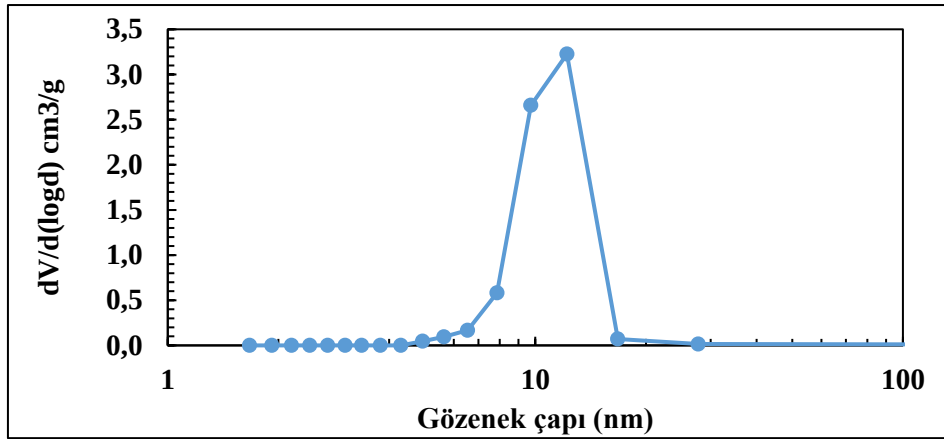
Malzeme adı	Sentez Yöntemi	BET yüzey alanı, m ² /g	BJH Ortalama gözenek çapı, nm	BJH Ortalama gözenek hacmi, cm ³ /g
γ -Al ₂ O ₃	Sol-jel	183,2	9,73	0,67

γ -Al₂O₃ destek malzemesinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izoterm grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. Saf Alümina malzemesi için elde edilen izoterm literatürle uyumlu olarak, IUPAC sınıflandırılmasına göre genellikle mikro ve mezogözeneklerin yapıda yer aldığını gösteren Tip IV izotermi sergilemiştir. Tip IV izotermi birinci tabaka adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın fazla olduğu izoterm tipidir. Hazırlanan katalizör iyi tanımlanmış silindir biçimli gözenek kanalları ya da yaklaşık olarak tekdüze olan kürelerin yoğun bir dağılımını içeren ve bu nedenle dar gözenek boyut dağılımına sahip gözenekli malzemelerle ilişkili olan H1 tipi histerizis sergilemiştir [50]. Şekil 4.1’de verilen izoterm grafiğinde P/P₀ =0,6 bağıl basıncında histerezis oluşması adsorplama hacminin düşük olması da gözeneklerin dar bir boyut dağılımına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. γ - Al_2O_3 destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

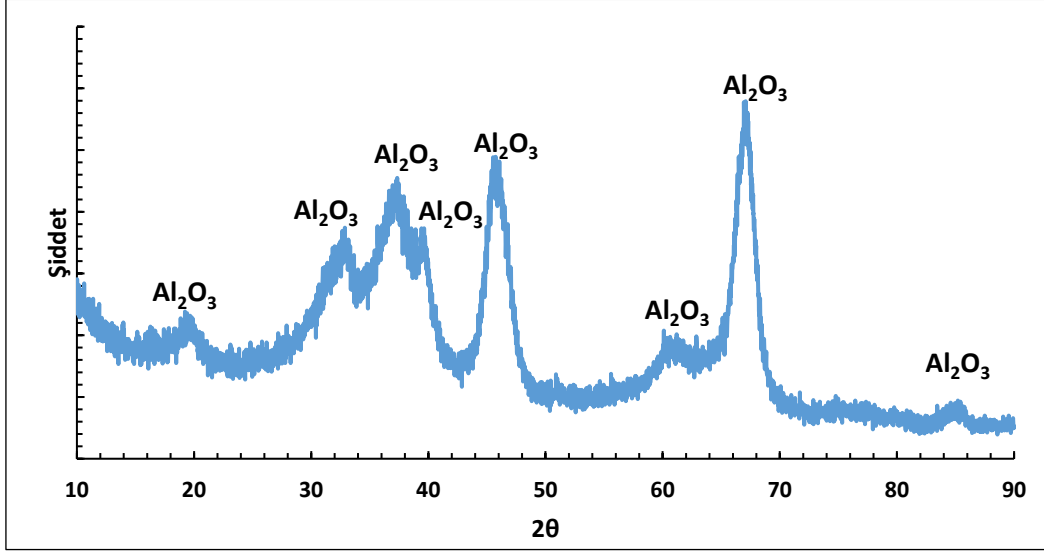
Sentezlenen γ - Al_2O_3 destek malzemesinin BJH verilerine göre çizilen gözenek boyut dağılım grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir. Gözenek çap dağılım grafiği incelendiğinde sentezlenen alümina malzemesinin mezogözenek bölgesinde tek tip ve dar bir gözenek yapısına sahip olduğunu görülmektedir. Bu sonucun alümina malzemesinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden elde edilen sonuçla uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2. γ - Al_2O_3 destek malzemesinin gözenek boyut dağılımı

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen γ - Al_2O_3 malzemesinin kristal yapısını belirlemek için gerçekleştirilen geniş açı XRD analizi sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.3'te verilmiştir. XRD deseninde γ -alümina destek malzemesine ait 2θ :19,52; 32,70; 37,20; 39,65; 45,67; 60,31; 66,98 ve 85,15 bragg açılarında ve sırasıyla (111), (220), (311), (222), (400), (511), (440) ve (220) hkl düzlemlerinde karakteristik pikler görülmektedir. Geniş açı grafiğinde

görülen bu piklerin literatür sonuçlarıyla (γ - Al_2O_3 File No: 01-074-4629) uyumlu olması γ - Al_2O_3 malzemesinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir [51,52].



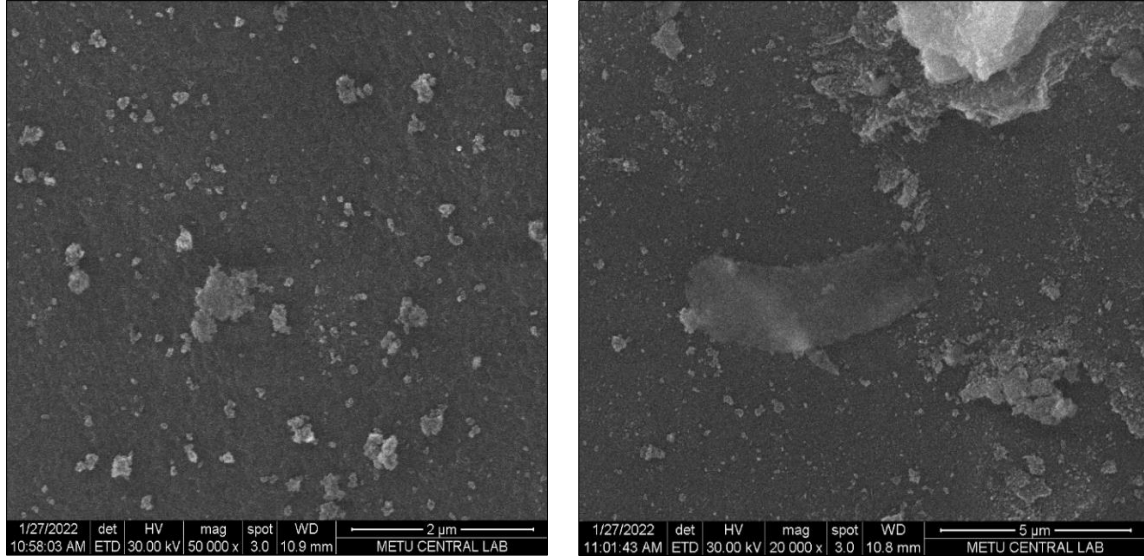
Şekil 4.3. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan alümina malzemesinin geniş açılı X-Işını kırınım desenleri

Sol jel metodu ile sentezlenen mezogözenekli gama alümina katalizörünün XRD desneninde 2θ : $66,9^\circ$ değerinde elde edilen ana pik kullanılarak Scherrer denklemi ile malzemenin kristal boyutu ve Bragg yasası kullanılarak katmanlar arası uzaklık değerleri (d) hesaplanmıştır (Çizelge 4.2.).

Çizelge 4.2. γ - Al_2O_3 numunesinin X-ışını kırınım analiz sonuçları

Numune		γ - Al_2O_3 File No: 01-074-4629 [42]		
2θ	$d(\text{\AA})$	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0
19,52	4,54	19,32	4,59	18
32,70	2,74	31,63	2,83	19
37,20	2,42	37,33	2,41	35,5
39,65	2,27	39,21	2,29	9,5
45,67	1,98	45,35	1,99	10
60,31	1,53	60,44	1,53	2,3
66,98	1,40	66,65	1,40	100
85,15	1,14	84,31	1,15	11,4

Sentezlenen alümina destek malzemesinin morfolojik yapısının belirlenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) analizi kullanılmıştır. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen destek malzemesine ait farklı boyutlarda çekilen SEM görüntüsü Resim 4.1 'de verilmiş olup literatür ile uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir [53]. SEM görüntülerinde destek malzemesinin düzensiz yapıda farklı partikül boyutlarına sahip olduğu görülmektedir.



Resim 4.1. γ -Al₂O₃ destek malzemesinin SEM görüntüleri

4.1.2. Alümina destekli Ni içerikli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen alümina destek malzemesine emdirme yöntemi ile kütlece %5 ve %15 oranlarında nikel metali yüklenmiştir. Katalizörlerin indirgeme sıcaklıkları belirlenirken yapıda bulunması muhtemel NiO ve NiAl₂O₄ fazlarının indirgeme sıcaklıkları göz önüne alınmıştır. Literatüre göre nikel içerikli alümina destekli katalizörler metal destek etkileşiminden dolayı 550 °C-900 °C gibi yüksek sıcaklıklarda indirgendiği belirtilmiştir [54]. Bu nedenle hazırlanan katalizörler 800 °C’de kalsinasyon ve 750 °C’de indirgeme işlemleri yapılmıştır. İndirgeme sonrasında yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için X-ışını kırınım deseni (XRD), Azot adsorpsiyon-desorpsiyon ve SEM (EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Emdirme yöntemiyle sentezlenen kütlece farklı oranlarda nikel içeren γ -alümina destekli katalizörlerin (5Ni@Al₂O₃ ve 15Ni@Al₂O₃) 77 K sıvı azot sıcaklığında gerçekleştirilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri sonucunda elde edilen gözenek boyutu ve dağılımı,

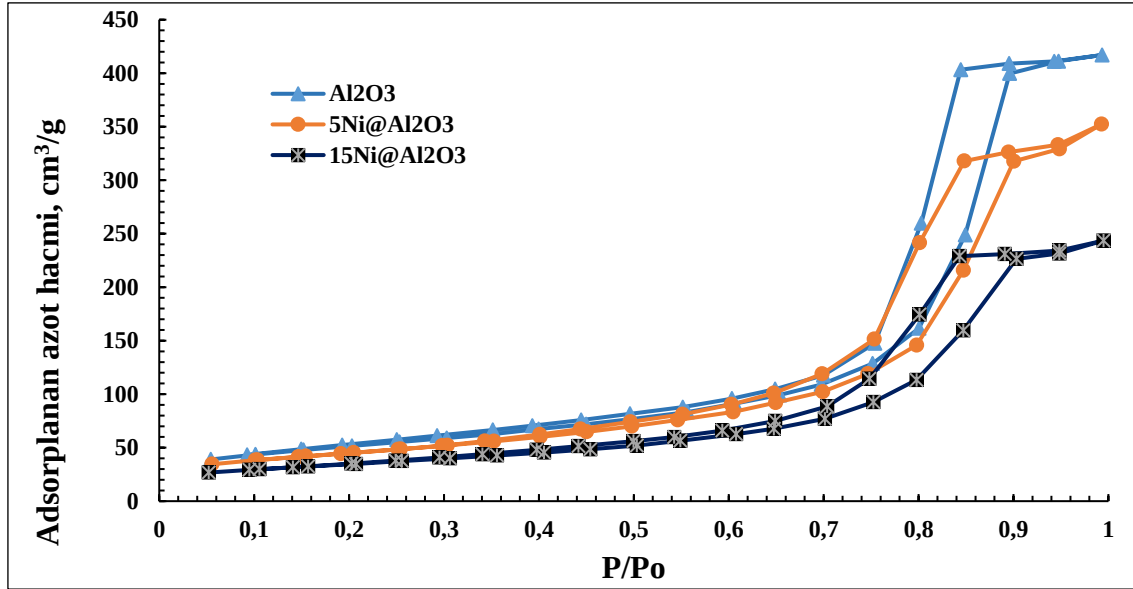
gözenek hacmi ve yüzey alanı değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Mezogözenekli alümina katalizörünün yüzey alanı 183,2 m²/g iken %5 Nikel yüklü katalizörün yüzey alanı 161,2 m²/g ve %15 Nikel yüklü katalizörün yüzey alanı 123 m²/g olarak belirlenmiştir. Ni içerikli katalizörlerin yüzey alanlarının daha küçük olduğu ve metal miktarı arttıkça yüzey alanının azaldığı belirlenmiştir. Nikel içerikli katalizörlerin yüzey alanlarındaki bu düşüş katalizör yapısında bazı gözeneklerin kapanması ile açıklanmış olup katalizörlerin ortalama gözenek hacmindeki düşüş de bu yorumu doğrulamaktadır.

Çizelge 4.3. Gama Al₂O₃, 5Ni@Al₂O₃ ve 15Ni@Al₂O₃ katalizörlerinin fiziksel özellikleri

Malzeme Adı	Sentez Yöntemi	BET yüzey alanı m ² /g	BJH Ortalama gözenek çapı, nm	BJH Ortalama gözenek hacmi cm ³ /g
Al ₂ O ₃	Sol-jel	183	9,73	0,67
5Ni@Al ₂ O ₃	Emdirme	161	9,67	0,58
15Ni@ Al ₂ O ₃	Emdirme	123	9,58	0,39

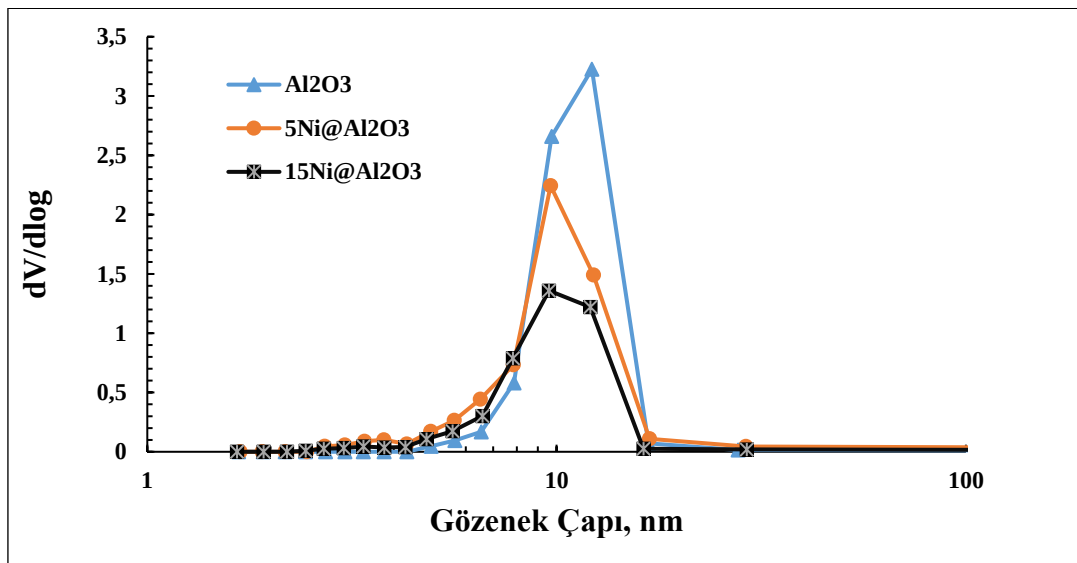
Hazırlanan Nikel içerikli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.4'te verilmiştir. Katalizörlerin IUPAC sınıflandırmasına göre, mezogözenekli yapıya sahip olduğunu gösteren Tip IV izoterm davranışı sergilediği belirlenmiştir [55,56]. Tüm katalizörlerde P/P₀: 0,4 ile 0,95 aralığında iyi tanımlanmış silindirik biçimli gözenek kanalları ya da yaklaşık olarak tekdüze olan kürelerin yoğun bir dağılımını içeren ve bu nedenle dar gözenek boyut dağılımına sahip gözenekli malzemelerle ilişkili olan H1 tipi histerizis sergilemiştir.

Alümina katalizörüne ait izotermi 0,96 olduğu mezogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi saf alümina malzemesinde 400 cm³/g, %5 nikel içerikli katalizörde 330 cm³/g ve %15 nikel içerikli katalizörde 230 cm³/g olarak ölçülmüştür. Adsorplanan gaz hacminde meydana gelen azalma, destek malzemesine yüklenmesi istenen metalin homojen dağılım göstermeyerek gözenekleri tıkamasından kaynaklanmaktadır [11].



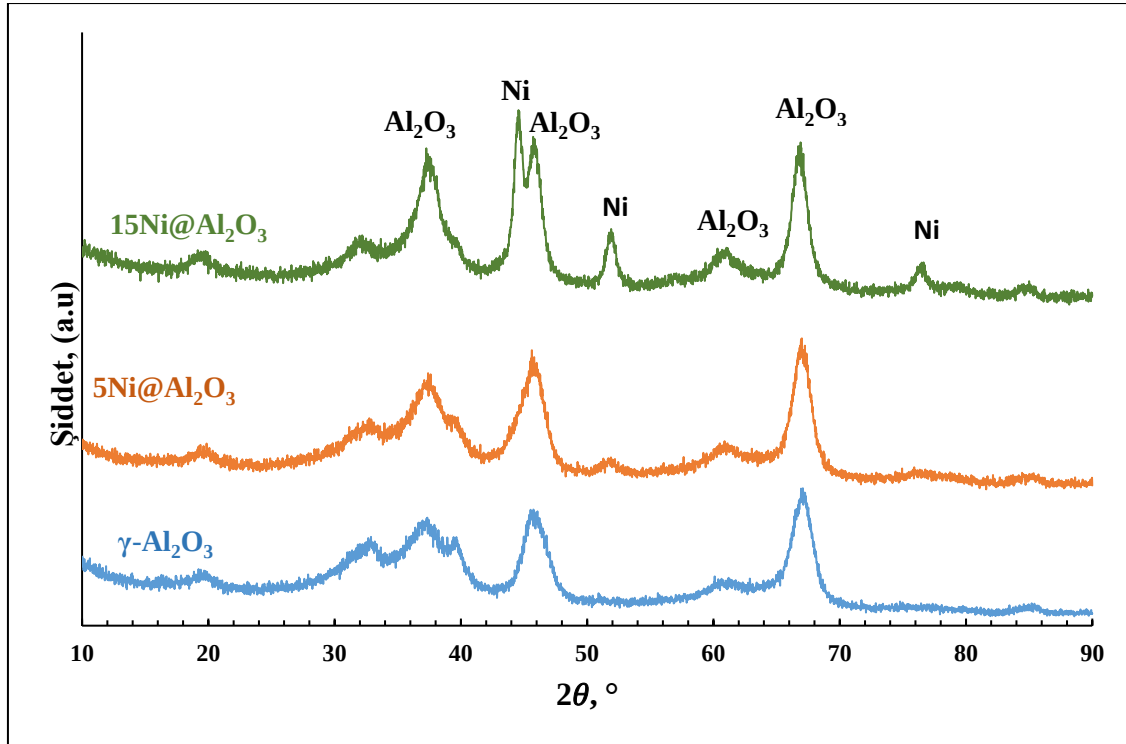
Şekil 4.4. Nikel içerikli γ -Al₂O₃ destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Hazırlanan nikel içerikli katalizörlere ait gözenek boyut dağılım grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir. Gözenek boyut dağılım grafiği incelendiğinde sentezlenen katalizörlerin mezogözenek bölgesinde tek tip gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Yapıya yüklenen metal miktarı arttığında daha yayvan ve düşük şiddetli piklerin elde edilmesi metalin destek malzemesinin yüzeyine yerleşmesi ve gözeneklerin belirli kısımlarının kapanması ile ilişkilendirilmiştir. Bu sonucun katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden elde edilen sonuç ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5. Nikel içerikli γ - Al₂O₃ destekli katalizörlerin gözenek boyut dağılım grafiği

Mezogözenekli alümina ve nikel içerikli alümina katalizörlerine ait XRD desenleri Şekil 4.6 'da verilmiştir. Sentezlenen gama alümina katalizörünün XRD sonucuna göre literatürle uyumlu 2θ : 37,40; 45,81 ve 66,76 (γ - Al_2O_3 File No: 01-074-4629) bragg açılarında üç ana pik gözlenmiş ve katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlenerek destek malzemesinin yapısında bozulma olmadan metalin yapıya yüklendiği görülmüştür. Okura ve ark.'nın yaptığı çalışmada 700 °C ve altındaki sıcaklıkta kalsine edilen katalizörlerin yapısında NiO ve NiAl_2O_4 fazlarına ait pikler gözlenmiştir. Ayrıca 750 °C ve üzerinde indirgenen katalizörlerin yapısında nikel metalinin oksit fazı ya da nikel alüminat piki gözlenmediği belirtilmiştir [23]. Bu çalışmada elde edilen XRD verilerine bakıldığında literatür ile uyumlu ve metalik nikel varlığı izlenmiştir.



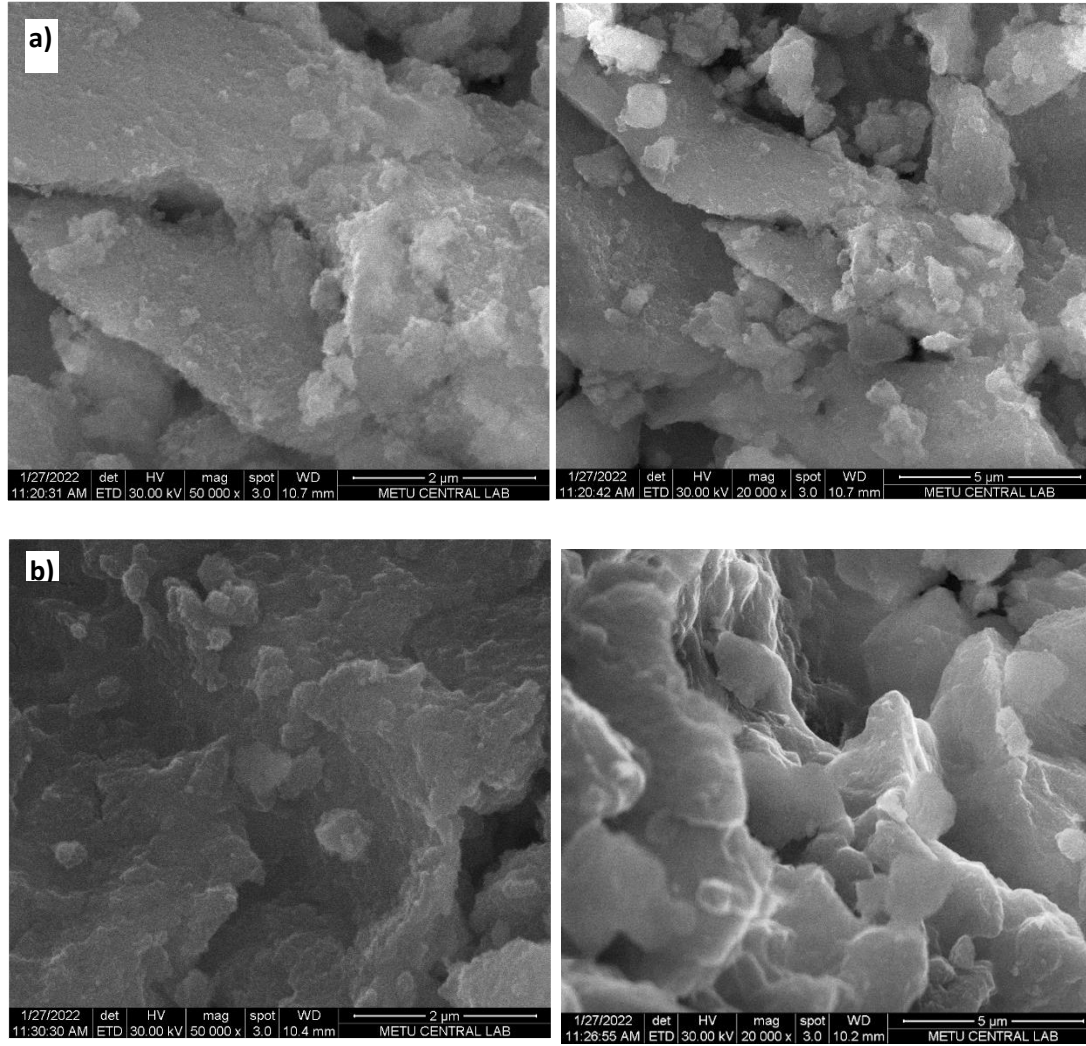
Şekil 4.6. γ - Al_2O_3 ve Nikel içerikli γ - Al_2O_3 destekli katalizörlerinin (γ - Al_2O_3 , 5Ni@ Al_2O_3 , 15Ni@ Al_2O_3) geniş açı aralığı XRD desenleri

Kütlece %5 nikel yüklü katalizör yapısında metalik nikel a ait tek ana pik 2θ : 52,03 (Ni File No: 07-071-4653) bragg açısında gözlenirken kütlece %15 nikel yüklü katalizör yapısında ise 2θ : 44,49; 51,84 ve 76,39 (Ni File No: 07-071-4653) bragg açılarında üç ana pik gözlenmiştir. 5Ni@ Al_2O_3 katalizörünün yapısında tek karakteristik pikin görülmesi metalin katalizör yapısında homojen dağıldığını ve Ni miktarının %15 yükleme oranına göre daha az olmasından kaynaklanan 2. ve 3. piklerin gözlenmediğini göstermektedir. XRD verilerine

bakıldığında alümina katalizörüne ait pik şiddeti nikel metalinin yüklenmesi ve metal miktarının artmasıyla artmaktadır. Metal miktarındaki artış ile birlikte 68° (440) bragg açısındaki pikin $0,2-0,5^\circ$ sola kaymaktadır. Literatürde gama-alümina desteğine ait 440 düzlemindeki pikin yapıya nikel metalinin yüklenmesi ile sola doğru alümina ile nikel arasındaki güçlü etkileşiminden kaynaklanması ile ilişkilendirilmiştir [57].

Katalizörün yapısına yüklenen aktif metalin kristal boyutunu hesaplamak için Scherrer eşitiliğinden faydalanılmıştır. Kütlece %5 nikel yüklü katalizör de kristal boyut hesabında nikel aile ait tek pik olan $2\theta: 52,03$ bragg açısı kullanılmıştır. Kütlece %15 nikel yüklü katalizör aile $2\theta: 44,49$ bragg açısındaki pik daha yüksek pike sahip olmasına rağmen alümina desteğe aile karakteristik pik çakıştığı için nikel aile ait diğer bir karakteristik pik olan $2\theta: 51,84$ bragg açısı kullanılmıştır. $5\text{Ni}@Al_2O_3$ katalizöründe nikel kristal boyutu 7,2 nm iken $15\text{Ni}@Al_2O_3$ katalizöründe nikel kristal boyutu 9,6 nm olarak hesaplanmıştır.

Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş kütlece farklı oranlarda Ni içeren alümina destekli katalizörlerin ($5\text{Ni}@Al_2O_3$ ve $15\text{Ni}@Al_2O_3$) morfolojik yapısının belirlenebilmesi için gerçekleştirilen SEM analizi sonucunda alınan görüntüler Resim 4.2.'de verilmiştir. Katalizörlerin SEM görüntüleri incelendiğinde Ni metal miktarının artmasıyla aglomerasyondan dolayı daha iri yapılar gözlenmiştir [56].



Resim 4.2. 5Ni@ Al₂O₃ (a) ve 15Ni@ Al₂O₃ (b) katalizörlerine ait SEM görüntüleri

Hazırlanan Ni içerikli γ -Al₂O₃ destekli katalizörlerinin yapısına yüklenen metal konsantrasyonlarının belirlenmesi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) tekniğinden yararlanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin (5Ni@Al₂O₃ ve 15Ni@Al₂O₃) EDS analiz sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 15Ni@Al₂O₃ katalizöründe nikel metalinin alümina yapısında kümeleşmeye neden olduğu ve bu yüzden EDS analiz sonucunun yüksek çıktığı yorumu yapılmıştır.

Çizelge 4.4. γ -Al₂O₃ destekli Nikel içerikli katalizörlerinin EDS analiz sonuçları

Malzeme Adı	Sentez Yöntemi	Metal İçeriği %	EDS sonucu %
5Ni@ Al ₂ O ₃	Emdirme	5	6 Ni
15Ni@ Al ₂ O ₃	Emdirme	15	18 Ni

4.1.3. Alümina destekli tungsten içerikli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları

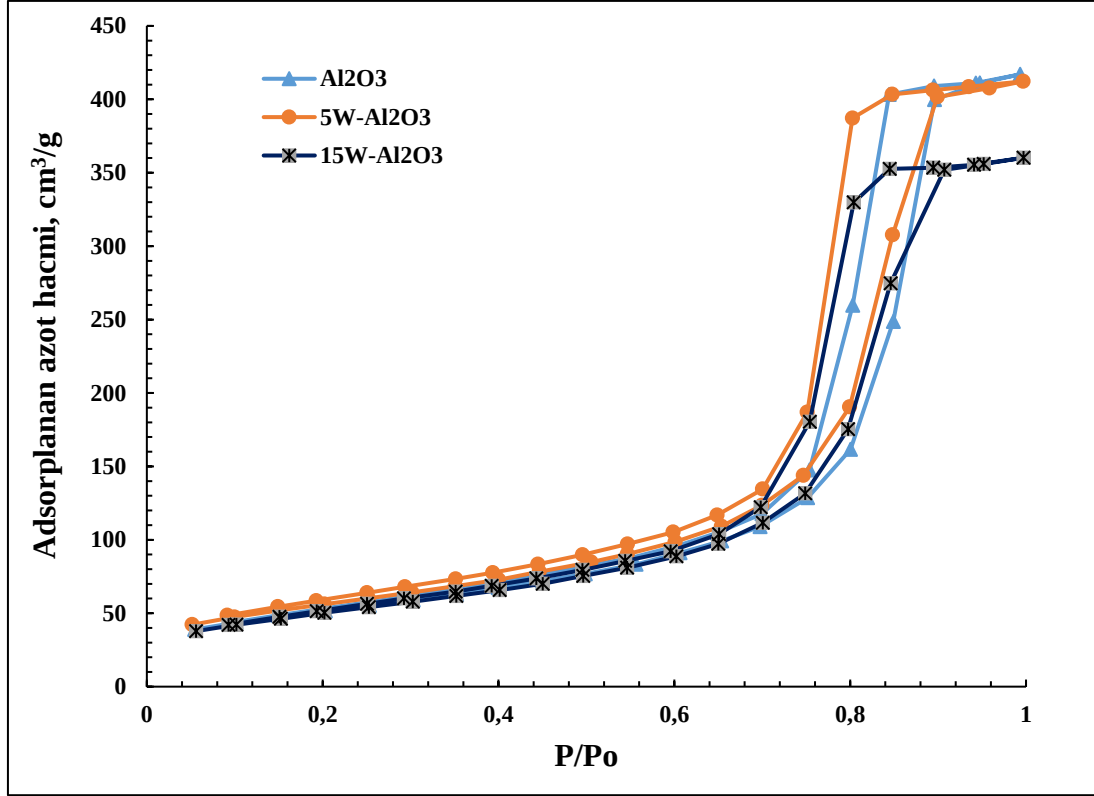
Tek-kap yöntemi ile sentezlenen alümina destekli tungsten içerikli (kütlece %5 ve %15 W) katalizörlerin kalsinasyon ve indirgeme işlemleri sonrasında yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için X-ışını kırınım deseni (XRD), Azot adsorpsiyon-desorpsiyon ve SEM(EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bigey ve ark.'nın yaptığı çalışmada tungstenin WO_x fazlarından metalik tungstene indirgeme sıcaklığının 750 °C ile 900 °C arasında olduğu belirtilmiştir [58]. Bu nedenle bu çalışmada hazırlanan malzemeler 800 °C'de kalsinasyon ve 750 °C'de indirgeme işlemleri yapılmıştır.

Kütlece farklı oranlarda tungsten içeren γ -alümina destekli katalizörlerin (5W-Al₂O₃ ve 15W-Al₂O₃) 77 K sıvı azot sıcaklığında gerçekleştirilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri sonucunda elde edilen gözenek boyutu ve dağılımı, gözenek hacmi ve yüzey alanı değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Literatürde yapılan sol-jel ve emdirme yöntemi ile katalizörler sentezlenmiş ve hazırlanan katalizörlerin sentez yöntemi sonucunda fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. Sol-jel metodu ile sentezlenen katalizörlerde metallerin destek malzemesinde emdirme yöntemine göre homojen dağılım gösterdiği ve metal yüklü katalizörlerin daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada tek-kap yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerden daha yüksek yüzey alanına sahip olması sentez yöntemi ile ilişkilendirilmiştir [43].

Çizelge 4.5. Al₂O₃, 5W-Al₂O₃ ve 15W-Al₂O₃ katalizörlerinin fiziksel özellikleri

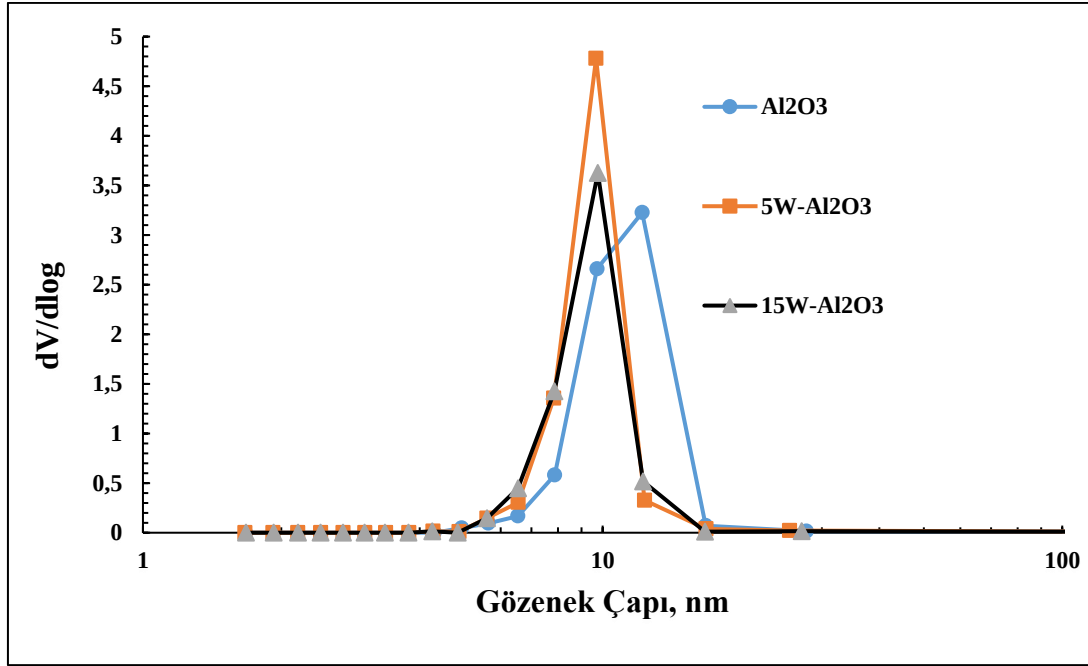
Malzeme Adı	Sentez Yöntemi	BET yüzey alanı m ² /g	BJH Ortalama gözenek çapı, nm	BJH Ortalama gözenek hacmi cm ³ /g
Al ₂ O ₃	Sol-jel	183	9,73	0,67
5W- Al ₂ O ₃	Tek-kap	199	9,68	0,67
15W- Al ₂ O ₃	Tek-kap	181	9,76	0,59

Hazırlanan tungsten içerikli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.7'de verilmiştir. Katalizörlerin IUPAC sınıflandırmasına göre, mezogözenekli yapıya sahip olduğunu gösteren Tip IV izoterm davranışı ile birlikte H1 tipi histerezis sergilediği belirlenmiştir [11].



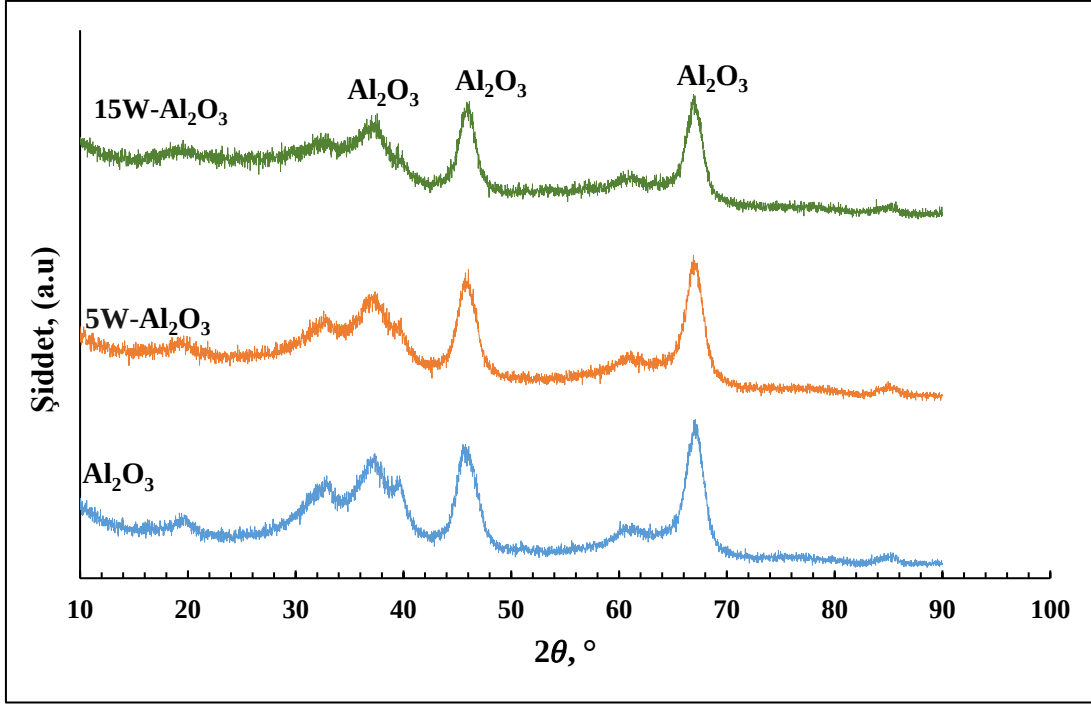
Şekil 4.7. Tungsten içerikli γ - Al_2O_3 destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

Tek-kap yöntemiyle hazırlanan tungsten içerikli katalizörlere ait gözenek boyut dağılım grafiği Şekil 4.8’ de verilmiştir. Gözenek boyut dağılım grafiği incelendiğinde sentezlenen katalizörlerin mezogözenek bölgesinde tek tip gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Tungsten yüklü katalizörlerin yaklaşık 10 nm ortalama gözenek çap değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Tungsten ilave edilen katalizörlerin piklerinin destek malzemesine göre daha dar ve dik oluşu homojen gözenek boyutlarının elde edildiğini göstermektedir. Bu sonucun katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden elde edilen sonuç ile uyumlu olduğu görülmüştür.



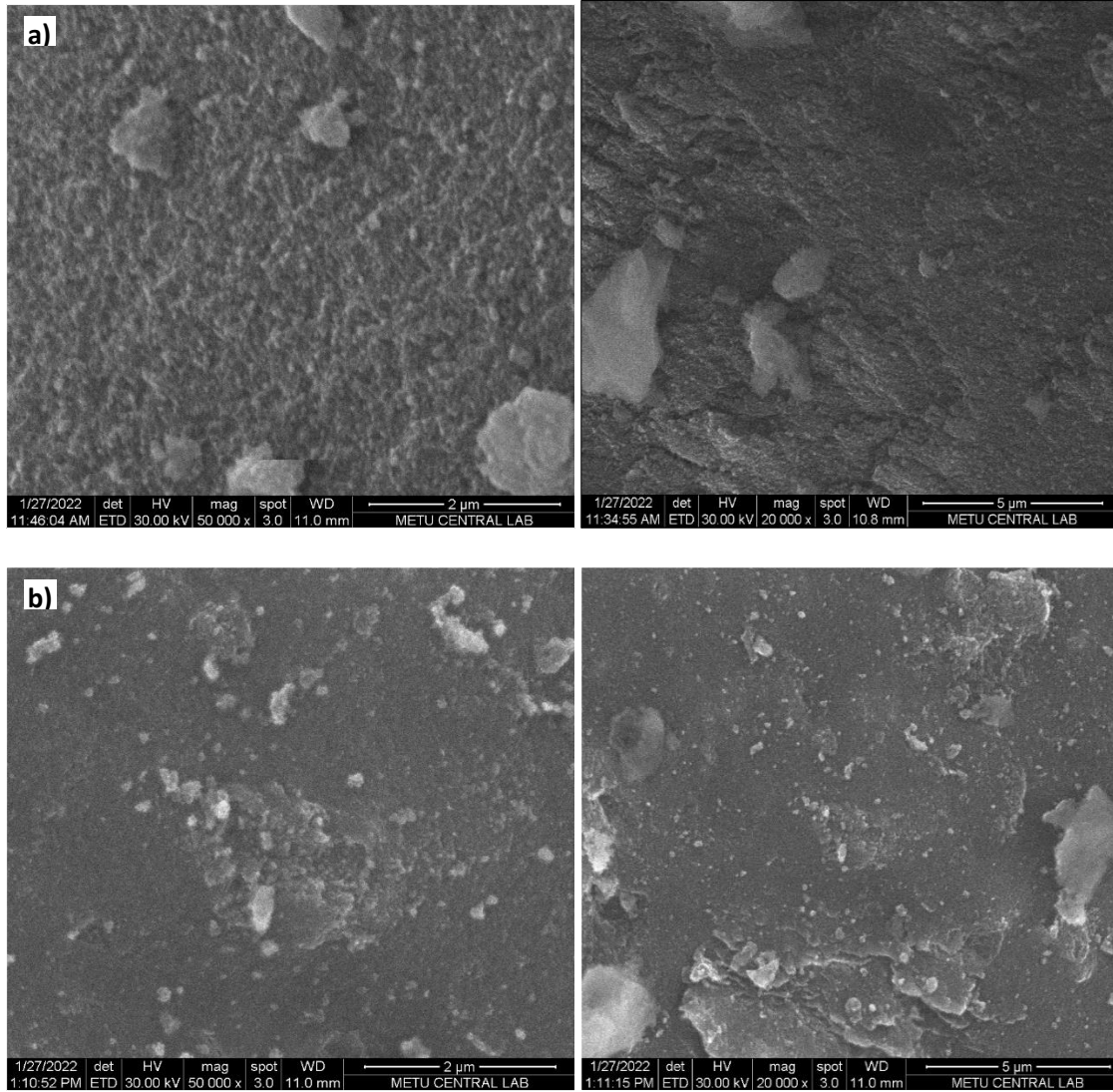
Şekil 4.8. Tungsten içerikli γ - Al_2O_3 destekli katalizörlerin gözenek dağılım grafiği

Sentezlenen katalizörlerin X ışını kırınım desenleri Şekil 4.9’da gösterilmiştir. XRD sonucuna göre destek malzemesine ait 3 ana karakteristik pik 2θ : 37,20; 45,77 ve 66,93 (γ - Al_2O_3 File No: 01-074-4629) bragg açılarında görülmüştür. Kütlece %5 ve %15 tungsten yüklü alümina katalizörlerin XRD sonuçlarına bakıldığında tungsten meteline ait 2θ : 40,23; 58,22; 73,18 ve 87,02 (JCPDS 040806) pikler gözlenmezken yapıya yüklenen metal miktarı arttırıldığında destek malzemesine ait karakteristik pik şiddetinin azaldığı görülmüştür. Literatür çalışmalarına bakıldığında bu durumun, tungstenin gama alümina katalizörü yapısında çok iyi dağılmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. [59].



Şekil 4.9. $\gamma-Al_2O_3$ ve tungsten içerikli katalizörlerinin geniş açı X- ışını kırınım desenleri

Tek-kap sol jel yöntemi ile sentezlenmiş kütlece farklı oranlarda W içeren alümina destekli katalizörlerin ($5W-Al_2O_3$ ve $15W-Al_2O_3$) morfolojik yapısının belirlenebilmesi için gerçekleştirilen SEM analizi sonucunda alınan görüntüler Resim 4.3.' te verilmiştir. Katalizörlerin SEM görüntüleri incelendiğinde tungsten metalinin katalizör yüzeyinde düzgün dağılım sergilediği görülmüş ve bu durum azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları ile desteklenmiştir.



Resim 4.3. 5W-Al₂O₃ (a) ve 15W-Al₂O₃ (b) katalizörlerine ait SEM görüntüleri

Tek-kap yöntemiyle sentezlenen W içerikli alümina destekli katalizörlerin yapısına yüklenen metal konsantrasyonlarının belirlenmesi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) tekniğinden yararlanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerinin (5W-Al₂O₃ ve 15W-Al₂O₃) EDS analiz sonuçları Çizelge 4.6’ de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde tungsten metalinin destek yapısına istenilen oranda başarılı şekilde yüklendiği görülmüştür.

Çizelge 4.6. Tungsten içerikli katalizörlere ait EDS analiz sonuçları

Malzeme Adı	Sentez Yöntemi	Metal İçeriği %	EDS sonucu %
5W- Al ₂ O ₃	Tek-kap	5	5 W
15W- Al ₂ O ₃	Tek-kap	15	14 W

4.1.4. Alümina destekli tungsten ve nikel içerikli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları

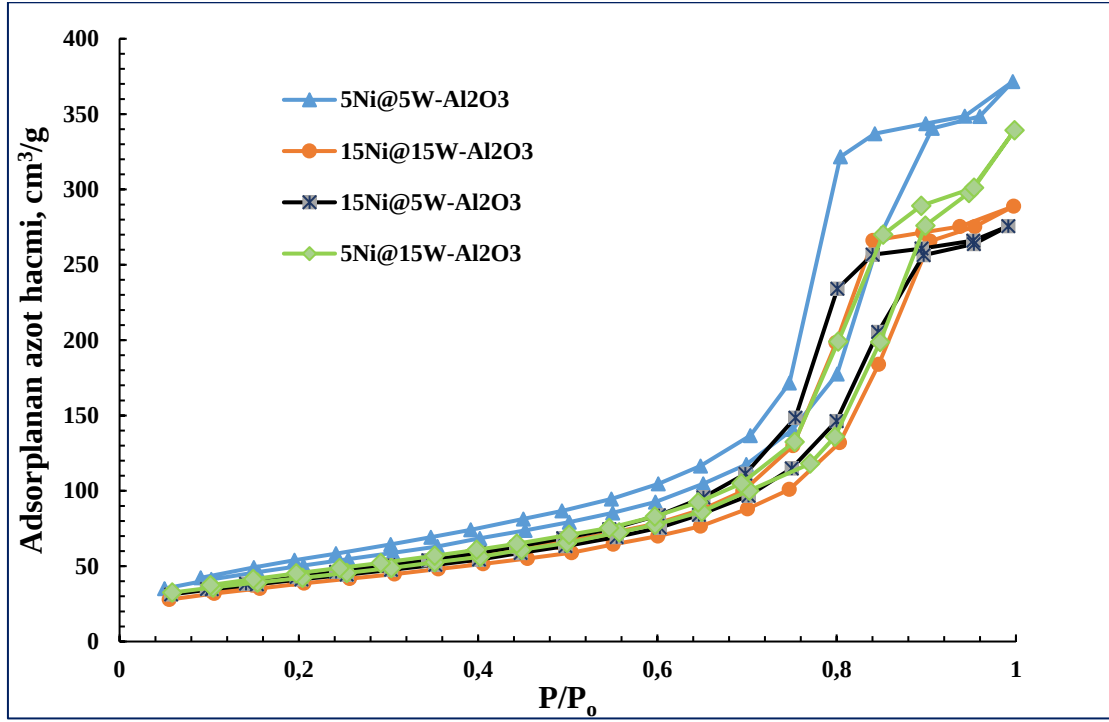
Sol jel metodu ile sentezlenen destek malzemesine tek-kap yöntemi ile tungsten yüklenerek kalsinasyon ve indirgeme işlemleri yapılmıştır. Sentezlenen 5W- Al_2O_3 ve 15W- Al_2O_3 katalizörlerine %5 ve %15 oranlarında nikel metali emdirilerek 5Ni@5W- Al_2O_3 , 5Ni@15W- Al_2O_3 , 15Ni@5W- Al_2O_3 ve 15Ni@15W- Al_2O_3 bimetalik katalizörler elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin 800 $^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon ve 750 $^\circ\text{C}$ 'de indirgeme işlemleri sonrasında yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için X-ışını kırınım deseni (XRD), Azot adsorpsiyon-desorpsiyon ve SEM(EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bimetalik katalizörlerin (5Ni@5W- Al_2O_3 , 5Ni@15W- Al_2O_3 , 15Ni@5W- Al_2O_3 ve 15Ni@15W- Al_2O_3) 77 K sıvı azot sıcaklığında gerçekleştirilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri sonucunda elde edilen ortalama gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yüzey alanı değerleri Çizelge 4.7' de verilmiştir. Tek-kap yöntemiyle sentezlenen tungsten içerikli katalizörlerin sonuçları saf destek malzemesi ile karşılaştırıldığında yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacminde belirgin bir değişiklik gözlenmezken bimetalik katalizörlerin yüzey alanlarının kısmen düşük olduğu görülmektedir. Bimetalik katalizörlerde ise yapıya yüklenen metal miktarları kütlece %5 iken belirgin bir fark olmamasına rağmen metal miktarı kütlece %15 çıkarılmasıyla yüzey alanı ve ortalama gözenek hacmindeki azalma artmıştır. Bu durumun metal miktarı arttığında katalizör yapısındaki bazı gözeneklerin kapanmasından kaynaklandığı sonucunu desteklemektedir.

Çizelge 4.7. Tungsten ve Nikel içerikli katalizörlere ait fiziksel özellikleri

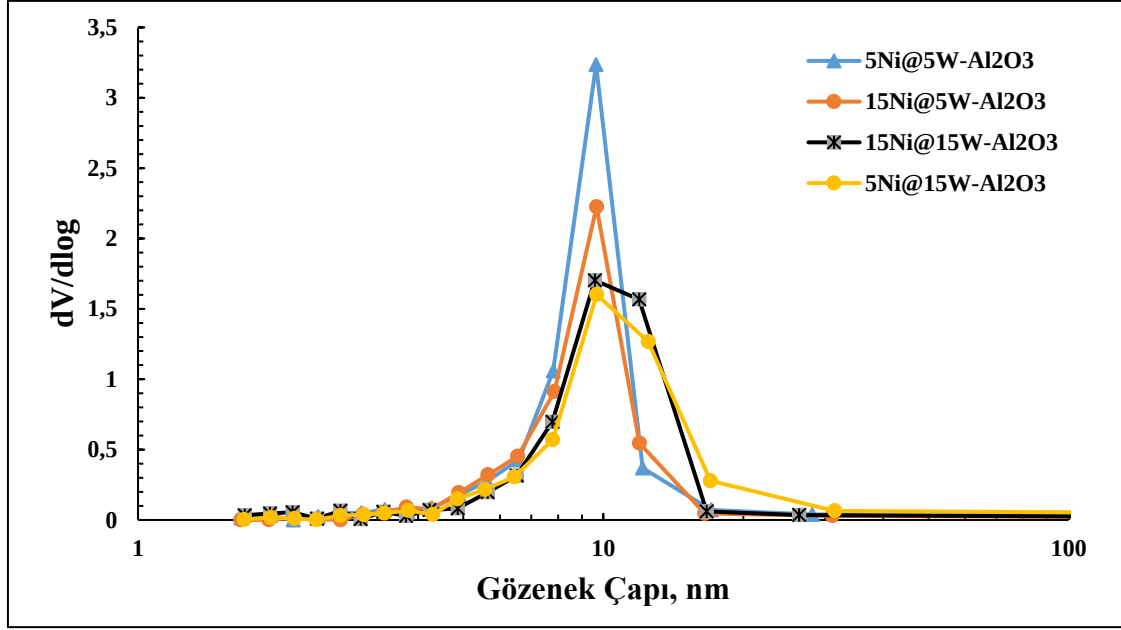
Malzeme Adı	Sentez Yöntemi	BET yüzey alanı m^2/g	BJH Ortalama gözenek çapı, nm	BJH Ortalama gözenek hacmi cm^3/g
Al_2O_3	Sol-jel	183	9,73	0,67
5W- Al_2O_3	Tek-kap	199	9,68	0,67
15W- Al_2O_3	Tek-kap	181	9,76	0,59
5Ni@5W- Al_2O_3	Emdirme	184	9,65	0,60
5Ni@15W- Al_2O_3	Emdirme	151	9,8	0,53
15Ni@5W- Al_2O_3	Emdirme	148	9,67	0,44
15Ni@15W- Al_2O_3	Emdirme	140	9,59	0,47

Hazırlanan Nikel ve Tungsten içerikli katalizörlere ait Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.10'da verilmiştir. Katalizörlerin IUPAC sınıflandırmasına göre, mezogözenekli yapıya sahip olduğunu gösteren Tip IV izoterm davranışı ile birlikte H1 tipi histerezis sergilediği belirlenmiştir [55]. Bimetalik katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine göre 5Ni@5W-Al₂O₃ katalizördeki gözenek hacminin diğer bimetalik katalizörlere göre daha yüksek olduğu ve daha yüksek bağıl basınç değerlerinde histerezis oluştuğu görülmektedir. P/P₀: 0,9 bağıl basıncında 5Ni@5W-Al₂O₃ katalizörünün adsorpalama hacmi 330 cm³/g iken 15Ni@15W-Al₂O₃ katalizörünün aynı bağıl basınç değerinde adsorpalama hacminin 230 cm³/g'e düştüğü görülmektedir. Yüklenen metal miktarı arttığında gözeneklerdeki tıkanmadan dolayı adsorplanan azot hacminde azalma olduğu düşünülmektedir



Şekil 4.10. Tungsten ve Nikel içerikli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

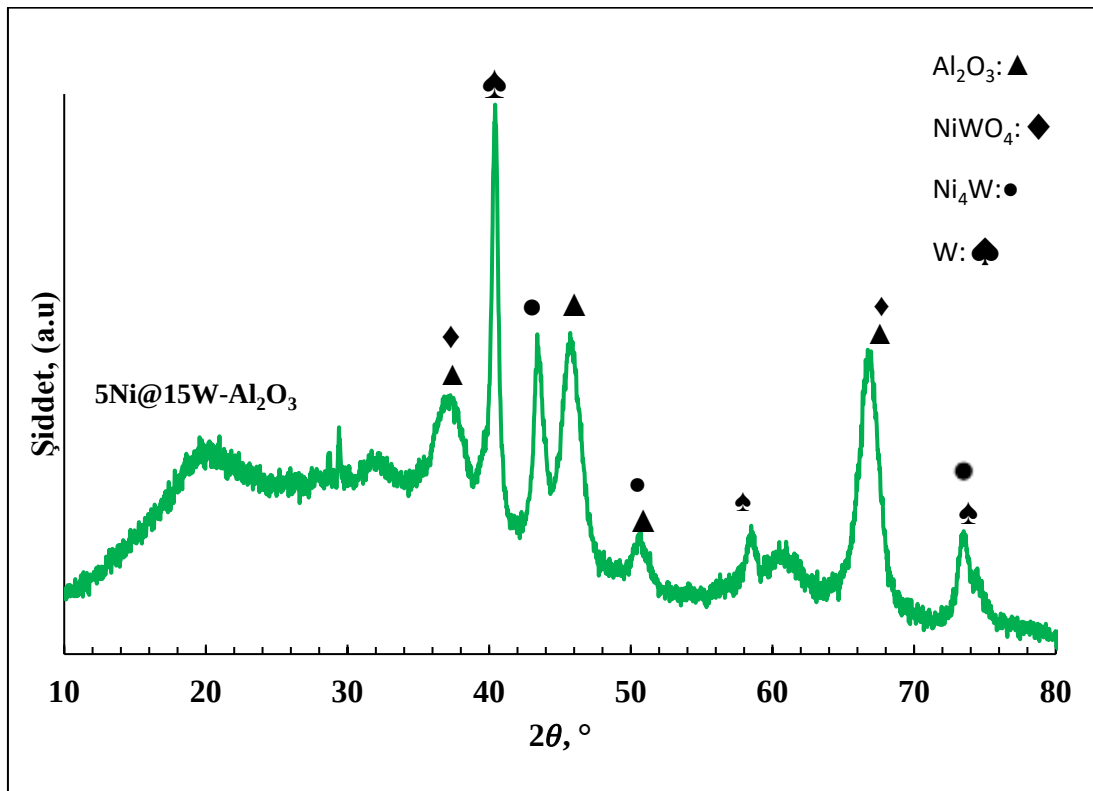
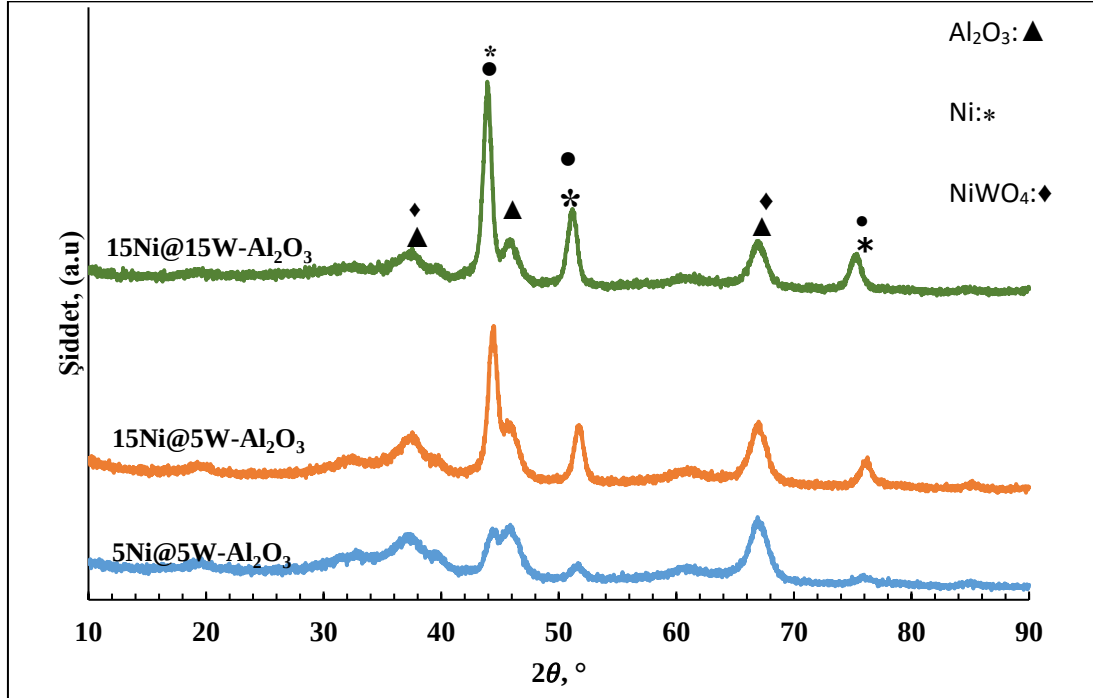
Hazırlanan bimetalik katalizörlere ait gözenek boyut dağılım grafiği Şekil 4.11' de verilmiştir. Gözenek boyut dağılım grafiği incelendiğinde katalizörlerin mezogözenek bölgesinde tek tip gözenek yapısına sahip olduğu görülmekle birlikte ortalama gözenek boyut değerinin yaklaşık 9,8 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Tungsten ve Nikel içerikli katalizörlerin gözenek dağılım grafiği

Tek-kap yöntemi ile sentezlenen kütlece farklı oranlarda W içeren alümina destekli katalizörlerin yapısına nikel emdirilmesiyle elde edilen Ni@W içerikli Al_2O_3 katalizörlerinin kristal yapısını belirlemek için yapılan XRD analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçları Şekil 4.12’de verilmiştir. Çizelge 4.8’de verilen 5Ni@5W- Al_2O_3 katalizörüne ait XRD analiz sonuçlarına bakıldığında metalik nikel aitt 2θ : 44,3; 51,60 ve 75,74 bragg açılarında geniş ve oldukça düşük yoğunlukta karakteristik pikler gözlenmiştir. Ancak metalik tungstene aitt 2θ : 40,23; 58,22; 73,18 ve 87,02 (JCPDS 040806) bragg açılarında karakteristik pik gözlenmemiştir. Papadopoulos ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada nikel ve tungsten içerikli katalizörlerde nikel metaline aitt pik gözlenirken alümina yapısında homojen dağılım göstermesinden dolayı Tungstene aitt pik gözlenmemiştir [59]. Bu çalışmada da katalizörün XRD deseninde Tungsten metaline aitt pik görülmemesi metalin katalizör yapısında iyi dağıldığını göstermektedir. Nikel ve tungsten içerikli katalizörlerin XRD deseninde 2θ : 44,34; 51,60 ve 75,74 bragg açılarında gözlenen pikler yapıda Ni-W intermetalik fazının oluştuğunu göstermektedir. JCPDS standart veri kartlarında yer alan bilgilere göre bu kırınım pikinin Ni_4W intermetalik fazına aitt ana piki ile uyumlu olduğu doğrulanmıştır (Ni_4W File No: 01-072-2650). Scherrer eşitliğinden elementel nikel aitt kristal boyutu hesaplanmıştır. Destek malzemesi ve nikel aitt karakteristik piklerin çakışmasından dolayı hesaplama da nikel aitt diğer pik olan 2θ : 75,74 bragg açısı kullanılmış ve kristal boyutu 4,7 nm olarak belirlenmiştir. Ancak Ni-W ve Nikel metaline

ait karakteristik pik çakıştığından Ni-W intermetalik fazı için kristal boyutu hesabı yapılamamıştır.



Şekil 4.12. Tungsten ve Nikel içerikli katalizörlere ait geniş açı X- ışını kırınım desenleri

5Ni@15W-Al₂O₃ katalizörüne ait XRD desenine bakıldığında 2 θ : 37,30; 45,71; 50,56 ve 66,76 bragg açılarında destek malzemesine ait pikler görülmüştür. 2 θ : 40,39; 58,43 ve 73,37 açılarında ise tungsten metaline ait karakteristik pikler izlenirken nikel metaline ait karakteristik pik görülmemiştir. Ayrıca 2 θ : 43,36; 50,56 ve 73,37 bragg açılarında Ni-W intermetalik fazına ait pikler görülmüştür. Yapıda metal yükleme miktarı ile ilişkili olarak nikel metalinin tungsten metaline göre daha iyi dağıldığı görülmektedir.

15Ni@5W-Al₂O₃ katalizörüne ait XRD desenine bakıldığında destek malzemesine ait 2 θ : 37,41; 45,75 ve 66,88 bragg açılarında pikler görülmektedir. 2 θ : 44,4; 51,8 ve 76,12 Bragg açılarında nikel metaline ve Ni-W intermetalik fazına ait pik görülürken homojen dağılım göstermesinden dolayı tungsten metaline ait karakteristik pik görülmemiştir [59].

15Ni@15W-Al₂O₃ katalizörüne ait XRD desenine bakıldığında ise 2 θ : 37,63; 45,83; 60,63 ve 66,84 bragg açılarında destek malzemesine ait pikler gözlenirken 2 θ : 43,9; 51,14 ve 75,22 Bragg açılarında nikel metaline ait karakteristik pikler görülmüştür. Ayrıca 2 θ : 43,90; 51,14 ve 75,22 bragg açılarında Ni-W intermetalik fazına ait pik görülürken tungsten metaline ait karakteristik pik görülmemiştir.

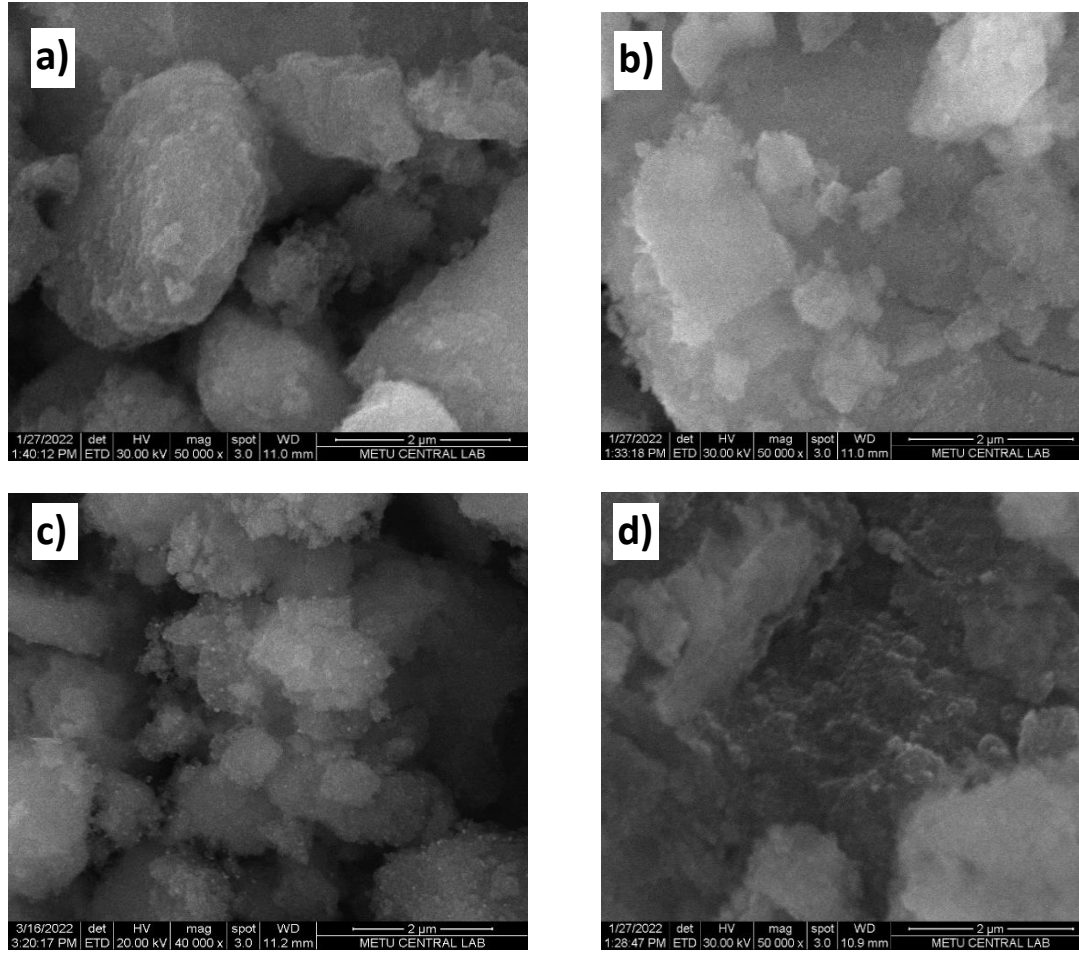
Bimetalik katalizörlerin XRD desenine bakıldığında 2 θ : 37,2 ve 66,9 Bragg açılarında alümina destek malzemesine ait karakteristik pik ile çakışan NiWO₄ bileşenine ait iki adet pik görülmektedir [59]. Nikel ve tungsten içerikli bimetalik katalizörlerin XRD sonuçlarına göre %15 tungsten yüklü katalizörlerde nikel pik şiddetinde artış görülmüştür. Bu durum tungstenin katalizör yüzeyinde nikel dağılımını arttırdığını göstermektedir [13]. Ancak yapıda Ni₄W intermetalik fazının oluşması tungsten miktarının artışı ile bağlantılıdır ve metal miktarı arttıkça alümina ve nikel-tungsten metal etkileşimi artmış tungsten kristal boyutunun artmasına sebep olmuştur [11,60]. Sentezlenen katalizörlerde NiO fazına ait (2 θ =37,8 (111); 43 (200); 62,4 (220); 74,9 (222) ve 78,8 (322) bragg açılarında keskin pikler görülmemiştir.

Scherrer eşitliğinden faydalanılarak 5Ni@15W-Al₂O₃ katalizörüne ait 2 θ : 40,39, 15Ni@5W-Al₂O₃ katalizörüne ait 2 θ : 76,12, 15Ni@15W-Al₂O₃ 2 θ : 75,22 bragg açısında kristal boyutları sırasıyla 16,4 nm, 9 nm ve 8,9 nm olarak hesaplanmıştır

Çizelge 4.8. 5Ni@5W-Al₂O₃ katalizörünün XRD analiz sonuçları

Numune		γ - Al ₂ O ₃ File No: 01-074-4629		W File No: 01- 089-3728		Ni File No: 07- 071-4653		Ni ₄ W File No: 01-072-2650	
2 θ , °	d(Å)	2 θ , °	d(Å)	2 θ , °	d(A)	2 θ , °	d(A)	2 θ , °	d(Å)
19,17	4,6	19,3	4,6	-	-	-	-	-	
32,50	2,7	31,9	2,8	-	-	-	-	-	-
37,28	2,4	37,3	2,4	-	-	-	-	-	-
39,57	2,3	39,2	2,3	-	-	-	-	-	-
44,34	2	-	-	-	-	44,3	2,0	44,7	2,0
45,84	2	45,3	2	-	-	-	-	-	-
51,60	1,8	-	-	-	-	51,6	1,8	51,4	1,8
60,50	1,5	60,4	1,5	-	-	-	-	-	-
66,87	1,4	66,6	1,4	-	-	-	-	-	-
75,74	1,2	-	-	-	-	75,97	1,2	74,8	1,3
84,84	1,1	84,3	1,1	-	-	-	-	83,2	1,1

Tungsten içerikli katalizöre nikel yüklenerek hazırlanan bimetalik katalizörlerinin malzeme morfolojisine nikel metalinin etkisinin incelenebilmesi amacıyla SEM analizinden faydalanılmıştır. Tungsten ve nikel içerikli katalizörlere ait SEM görüntüleri Resim 4.4'te verilmiştir. SEM görüntülerine göre 5Ni@5W-Al₂O₃, 15Ni@5W-Al₂O₃ ve 5Ni@15W-Al₂O₃ katalizörüne göre 15Ni@15W-Al₂O₃ katalizöründe metal miktarlarındaki artış ile birlikte kümeleşmelerin arttığı görülmüş ve EDS analizi ile bu sonuç doğrulanmıştır.



Resim 4.4. 5Ni@5W- Al₂O₃ (a) ve 15Ni@5W- Al₂O₃ (b), 5Ni@15W- Al₂O₃(c) ve 15Ni@15W- Al₂O₃ (d) katalizörlerine ait SEM görüntüleri

Sentez sırasında yüklenen nikel ve tungsten oranının sentez sonrasında elde edilen metal oranıyla uyumlu olup olmadığını belirlemek amacıyla EDS analizi yapılmıştır. Çizelge 4.9’de elde edilen verilere göre nikel ve tungsten metallerinin yapıya istenen oranda başarılı şekilde yüklendiği belirlenmiştir.

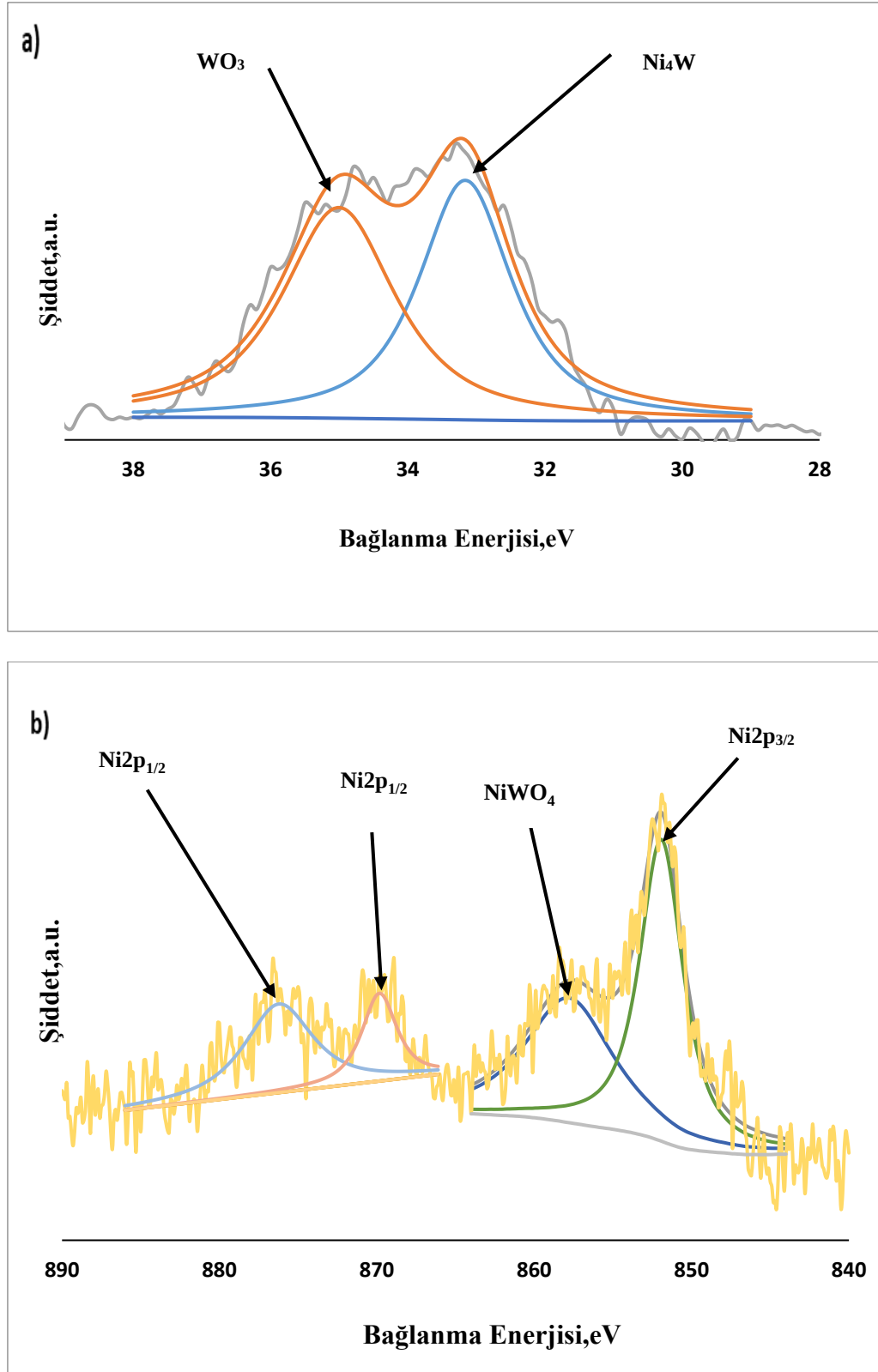
Tek-kap yöntemiyle sentezlenen W içerikli alümina destekli malzemenin yapısına Ni metalinin emdirme yöntemiyle yüklenmesiyle hazırlanan bimetalik katalizörlerdeki metal konsantrasyonlarının belirlenmesi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) tekniğinden yararlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerinin (5Ni@5W-Al₂O₃, 5Ni@15W-Al₂O₃, 15Ni@5W-Al₂O₃, 15Ni@15W-Al₂O₃) EDS analiz sonuçları Çizelge 4.9’ de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 15Ni@15W-Al₂O₃ katalizörü hariç nikel ve tungsten metalinin destek yapısına istenilen oranda başarılı şekilde yüklendiği görülmüştür. 15Ni@15W-Al₂O₃ katalizörünün EDS analiz sonucunda ise Ni metali alümina yapısına homojen dağılmadığı ve metallerin belli bir alanda kümeleştiği yorumu yapılmıştır.

Çizelge 4.9. Tungsten ve Nikel içerikli katalizörlere ait EDS analiz sonuçları

Malzeme Adı	Sentez Yöntemi	Metal İçeriği %	EDS sonucu %
5Ni@5W-Al ₂ O ₃	Emdirme	5 Ni 5W	5 Ni 5 W
5Ni@15W-Al ₂ O ₃	Emdirme	5 Ni 15W	5 Ni 14 W
15Ni@5W-Al ₂ O ₃	Emdirme	15 Ni 5W	15 Ni 5 W
15Ni@15W-Al ₂ O ₃	Emdirme	15 Ni 15W	20 Ni 16 W

Tek-kap yöntemi ile sentezlenen tungsten içerikli katalizörlerin yapısına emdirme yöntemi ile Nikel metali yüklenerek bimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler 800 °C’de kalsinasyon ve 750 °C’de indirgeme işlemleri yapılmıştır. Literatürde yapılan petrol fraksiyonlarının ototermal parçalanması reaksiyonunda Ni₄W intermetalik fazının katalitik aktiviteyi arttırdığı belirtilmiştir [9]. Bu amaçla bimetalik katalizörlerin yapısında nikel ve tungsten intermetalik fazı ya da metallerin fazları ile ilgili bilgi sağlamak amacıyla reaksiyon öncesi XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. 5Ni@15W-Al₂O₃ ve 15Ni@5W-Al₂O₃ katalizörlerinin geniş spektrum aralığında O 1s, C 1s, Ni 2p ve W4f bölgeleri için XPS analizi gerçekleştirilmiştir.

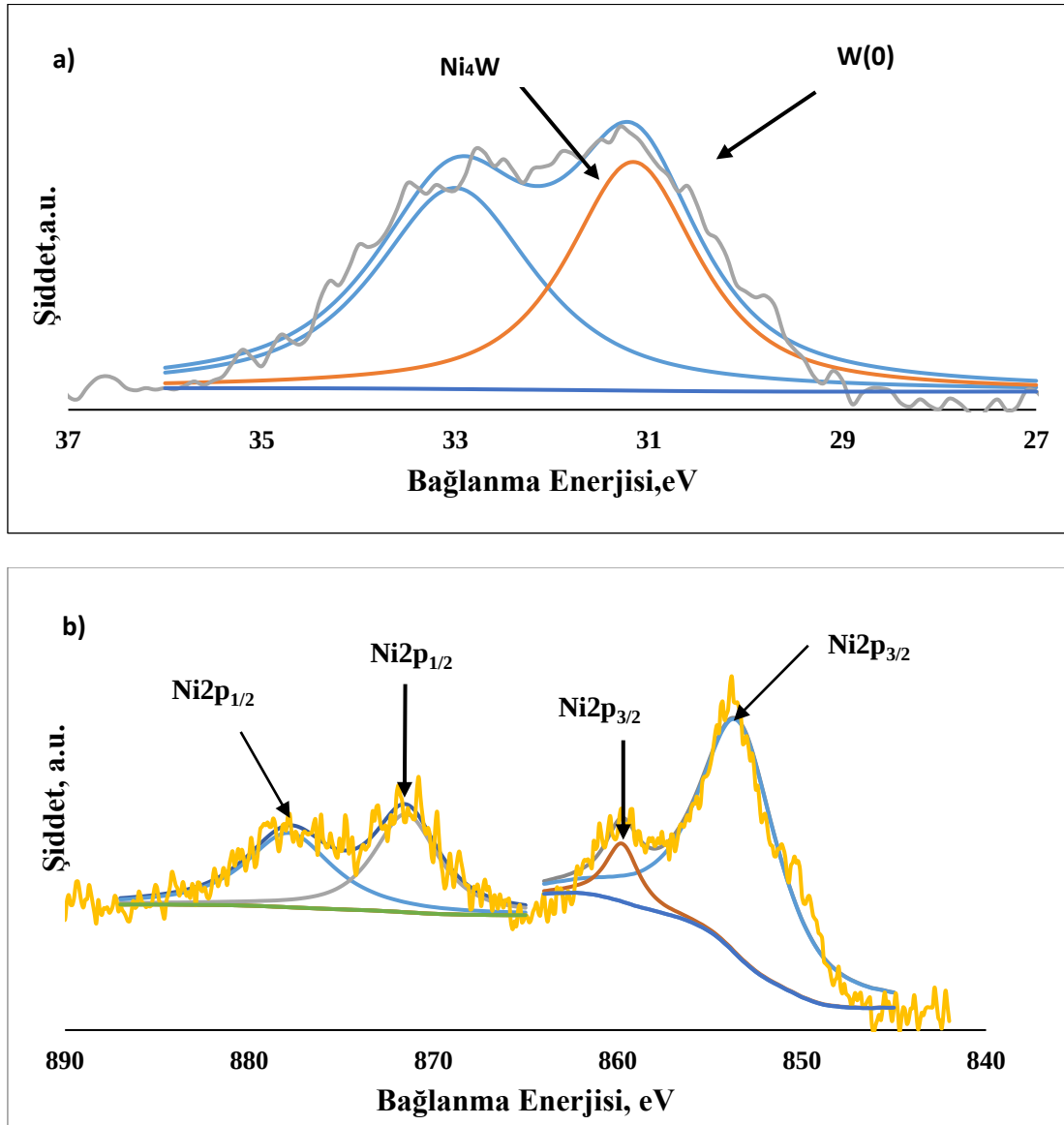
Şekil 4.13 (a)’da verilen 5Ni@15W- Al₂O₃ katalizörüne ait XPS verilerine bakıldığında yüksek yoğunluklu 33,1 eV ve 35 eV tepe noktalarında literatürle uyumlu sırasıyla tungstenin çeşitli oluşumlarına karşılık gelen Ni₄W (W4f_{7/2}) ve WO₃ (W4f_{7/2}) fazları gözlenmiştir [66]. WO₃ (W4f_{7/2}) oksit oluşumu katalizör yapısındaki tungstenin indirgenmemesinden kaynaklıdır. Yapıda 33,1 piki tungstenden nikel verile elektron transferinin sonucu olarak Ni₄W intermetalik fazı gözlenmektedir. Yapıda oluşan Ni-W intermetalik fazı XRD sonuçları ile de desteklenmiştir. Şekil 4.14 (b) XPS sonuçlarına bakıldığında nikelin Ni2p formuna ait dört farklı pik görülmektedir. Analiz sonucunda 852,3 eV(Ni2p_{3/2}); 870 eV (Ni2p_{1/2}) ve 877 eV (Ni2p_{1/2}) bağlanma enerjilerinde görülen pikler metalik nikel ve 857 eV bağlanma enerjisinde görülen pik ise NiWO₄ (Ni2p_{3/2}) fazına aittir [61-65].



Şekil 4.13. 5Ni@15W- Al_2O_3 katalizörüne ait a)W 4f b) Ni 2p XPS analizi sonuçları

Şekil 4.14 (a)'da verilen 15Ni@5W- Al_2O_3 katalizörüne ait XPS verilerine bakıldığında tungstene ait 31 eV ($\text{W}4f_{7/2}$) ve 33 eV ($\text{W}4f_{5/2}$) bağlanma enerjilerinde iki adet yüksek

yoğunluklu pik gözlenmiştir. Bağlanma enerjisi 31 eV olan keskin pikin görülmesi W^{+4} fazının metalik tungsten $W(0)$ fazına indirgenmesi ve yapıda tungstene ait oksit formun olmadığını göstermektedir [64]. $W4f_{7/2}$ fazında gözlenen pik ise Ni-W intermetalik fazına aittir ve elde edilen veriler XRD sonuçları ile uyumludur. Şekil 4.15 (b)'de verilen $15Ni@5W-Al_2O_3$ katalizörüne ait verilen XPS sonucuna göre nikel için dört pik görülmektedir. Literatür ile uyumlu metalik nikel fazına ait 854,1 eV ($Ni2p_{3/2}$); 860,9 eV ($Ni2p_{3/2}$); 870 eV ($Ni2p_{1/2}$) ve 878 eV ($Ni2p_{1/2}$) dört pik görülmüştür [67-69].



Şekil 4.14. $15Ni@5W-Al_2O_3$ katalizörüne ait a) W 4f b) Ni 2p XPS analizi sonuçları

Bimetalik katalizörlere ait XPS sonuçlarına bakıldığında yapıya yüklenen nikel ve tungsten miktarı arttıkça daha düşük bağlanma enerjileri görülmüştür. W4f piklerinin bağlanma

enerjileri nikel ve tungsten içeriğinin azalmasıyla düşmüştür. Bu durum nikel ile tungsten arasındaki bağlanmada elektron orbitalin yeniden düzenlenmesiyle kimyasal kaymalar üzerinde Ni-W intermetalik fazı etkisidir ve nikelden tungstene yük transferini ortaya çıkarmaktadır [68-78]. Tungsten ve nikel içerikli bimetalik katalizörlerin XRD analiz sonucu ile yapıda belirlenen Ni-W intermetalik fazının varlığı XPS analizi ile de desteklenmiştir.

4.2. Aktivite Test Sonuçları ve Amonyaktan Hidrojen Üretimi

Çalışma kapsamında alternatif yakıt kaynağı olan hidrojenin katalitik ortamda elde edilmesi planlanmaktadır. Bu amaçla hidrojen kaynağı olarak enerji yoğunluğunun ve hidrojen depolama kapasitesinin yüksek olmasından dolayı amonyak tercih edilmiştir. Amonyakın parçalanma reaksiyonu bir denge reaksiyonudur ve oluşan hidrojenin reaksiyon sonrasında ortamdan uzaklaştırılması dengeyi Le Chatelier prensibi gereği ürünler yönüne kaydıracaktır. Böylece saf olarak hidrojen elde edilirken ürün verimi de artacaktır. Amonyakın parçalanma reaksiyonu ($2\text{NH}_3 \longleftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$) endotermik olup reaksiyon sonucunda ürün olarak nitrojen ve hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı ve uygun katalizör seçimi ile amonyak dönüşüm miktarının artırılması mümkündür.

Yüksek lisans tez çalışmasında amonyak parçalanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi için yüksek hidrojen seçiciliği olan kararlı ve yüksek aktivite gösteren Ni ve/veya W içerikli monometalik ve bimetalik katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler 800 °C'de kalsine ve 750 °C'de indirgenmiştir. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan alümina destekli W, Ni ve Ni@W içerikli katalizörlerin amonyak parçalanması ile hidrojen üretimi reaksiyonunda katalitik aktivitelerinin incelenebilmesi amacıyla 60 ml/dk saf amonyak akışı altında mikrodalga ısıtma sisteminde 250-550 °C sıcaklık aralığında ve geleneksel ısıtma sisteminde 400-750 °C arasındaki sıcaklıkta yürütülmüştür. Katalizörler 0.05 g toz partikül halinde hazırlanmış ve mikrodalga enerjisini adsorplayarak katalizörün ısınmasını sağlayan 0.05 g mezogözenekli karbon ile karıştırılarak mikrodalga ısıtma sisteminde katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Ayrıca katalizörler 0.1 g toz partikül halinde hazırlanarak konvansiyonel sistemle ısıtılan dolgulu kolon reaktörde reaksiyon testleri gerçekleştirilmiştir.

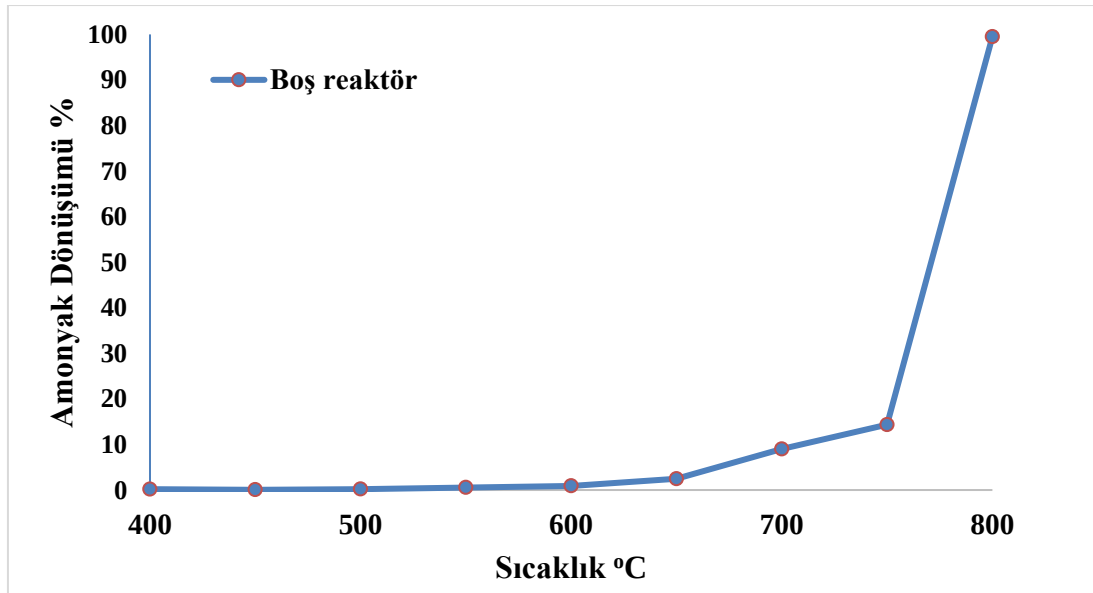
Hazırlanan katalizörlerin amonyak parçalanma reaksiyonu ile aktivite testleri sonucunda elde edilen verilen değerlendirilmesinde reaksiyonda ana reaktant olan amonyak için dönüşüm hesaplamaları Eşitlik 3.9’da verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Amonyak Dönüşümü: } X = \frac{(F_{NH_3}^0 - F_{NH_3})}{F_{NH_3}^0} \quad (3.9)$$

F_{NH_3} : Amonyak çıkış molar akış hızı (mol/saat)

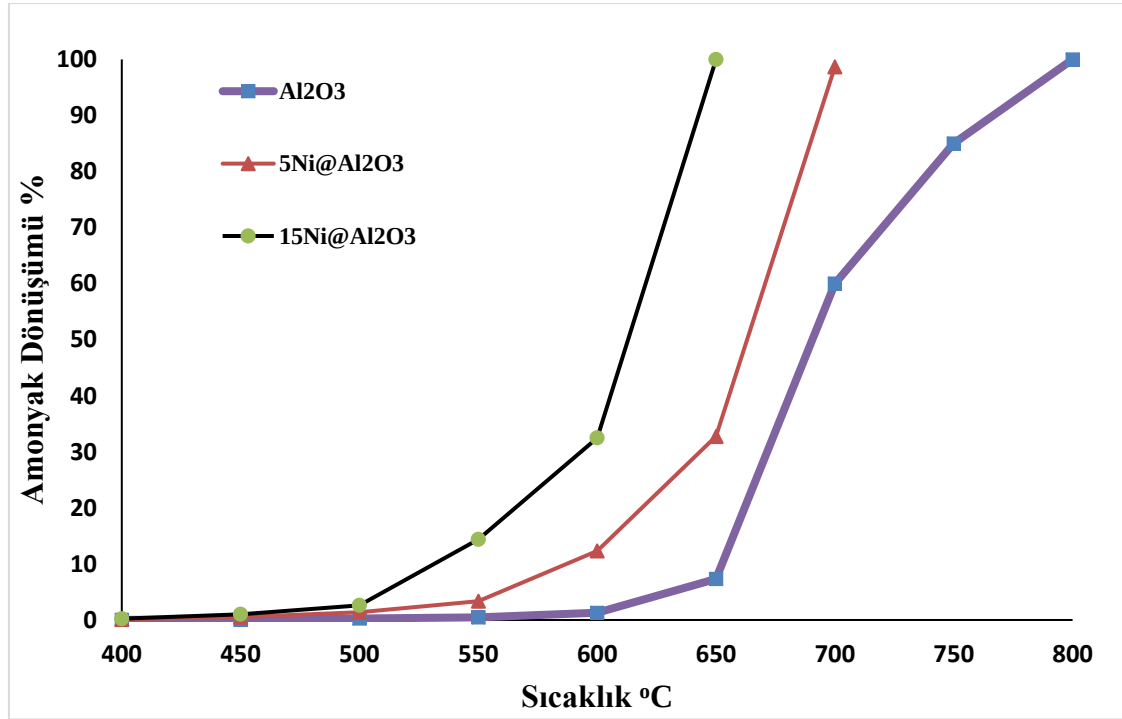
$F_{NH_3}^0$: Amonyak giriş molar akış hızı (mol/saat)

Geleneksel ısıtma sisteminde amonyak parçalanma reaksiyonu test edilmiş ve 600 °C’de yaklaşık %0,9 dönüşüm elde edilirken 800 °C’de tam dönüşüm elde edilmiştir (Şekil 4.16). Bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin varlığında amonyak parçalanma reaksiyonuna ısıtma sisteminin, reaksiyon sıcaklığının, katalizör yapısındaki nikel ve tungsten yüzdesinin etkileri incelenmiştir. Mikrodalga ve geleneksel ısıtma sisteminde yürütülen katalizörlerin katalitik aktivite test sonuçları 2 alt bölümde verilmiştir.



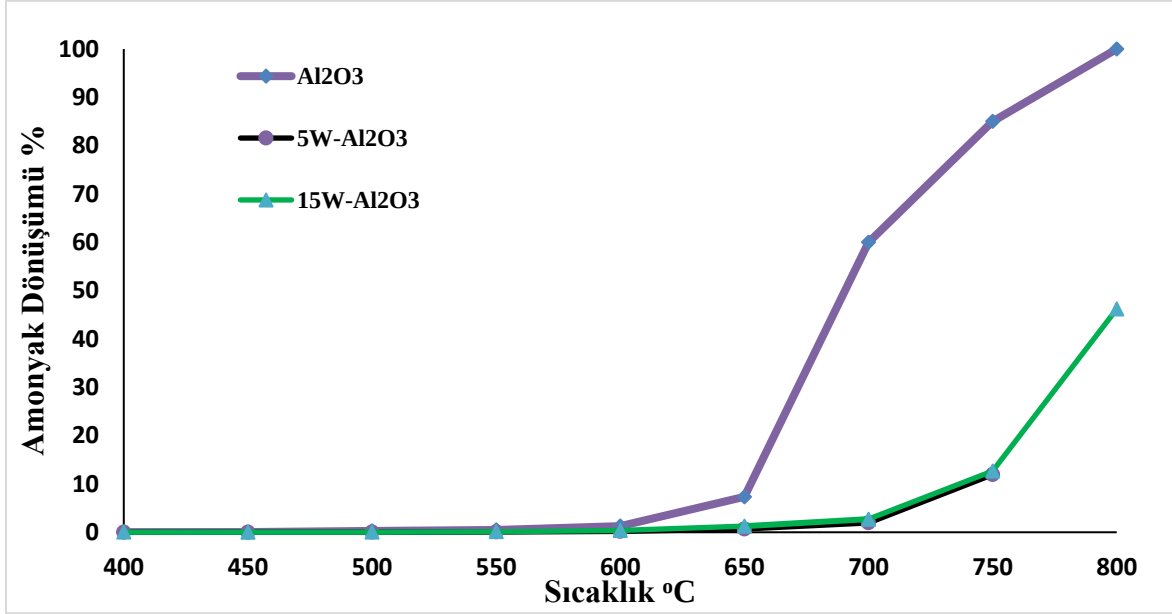
Şekil 4.15. Boş reaktör ile geleneksel ısıtma sisteminde elde edilen aktivite sonuçları

Geleneksel ısıtma sisteminde elde edilen sonuçlar



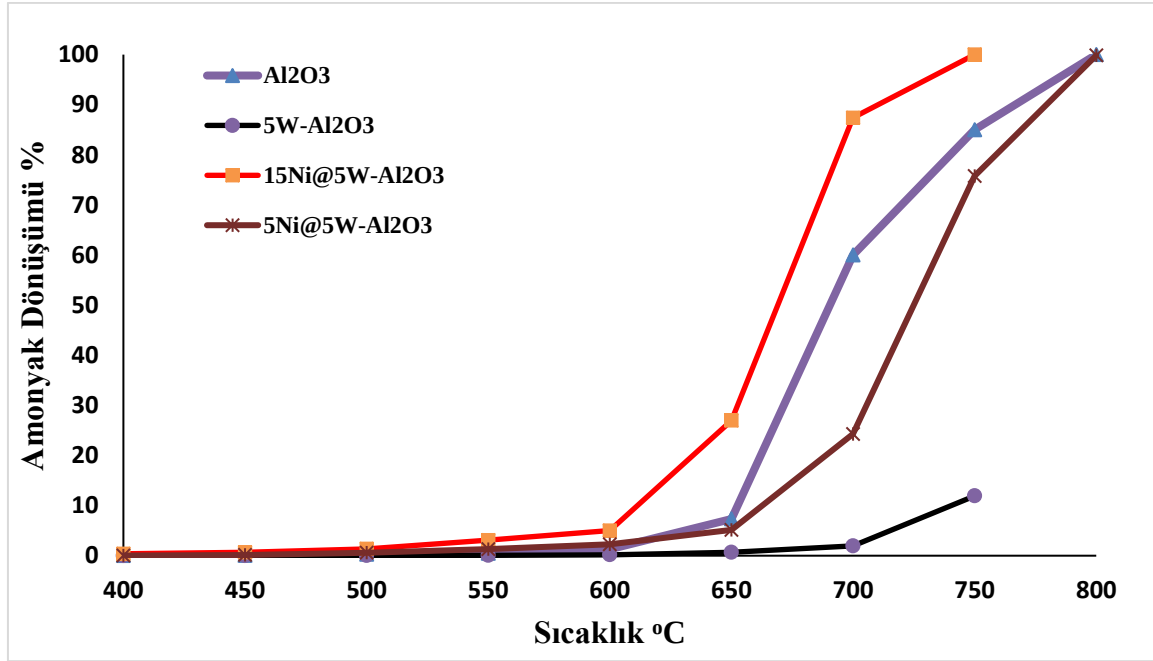
Şekil 4.16. Alümina destek malzemesi ve alümina destekli nikel içerikli karalızörlerle geleneksel sistemde elde edilen aktivite sonuçları

Mezogözenekli alümina destek malzemesi ve nikel içerikli mezogözenekli alümina katalizörlerine ait geleneksel ısıtma sisteminde elde edilen sonuçlar Şekil 4.16’da verilmiştir. Alümina katalizörü ile 700 °C’ye kadar düşük dönüşüm elde edilmiştir. Kütlece %5 Ni yüklü katalizör ile 700 °C’de tam dönüşüm elde edilmiştir. %15 Ni içerikli katalizörden ise daha düşük sıcaklıkta (650 °C) tam dönüşüm elde edilmiştir. Katalizör yapısına yüklenen metal miktarındaki artış ile birlikte reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli aktif bölgelerin artışıyla birlikte daha düşük sıcaklıkta tam dönüşüm eldesini sağlamıştır.



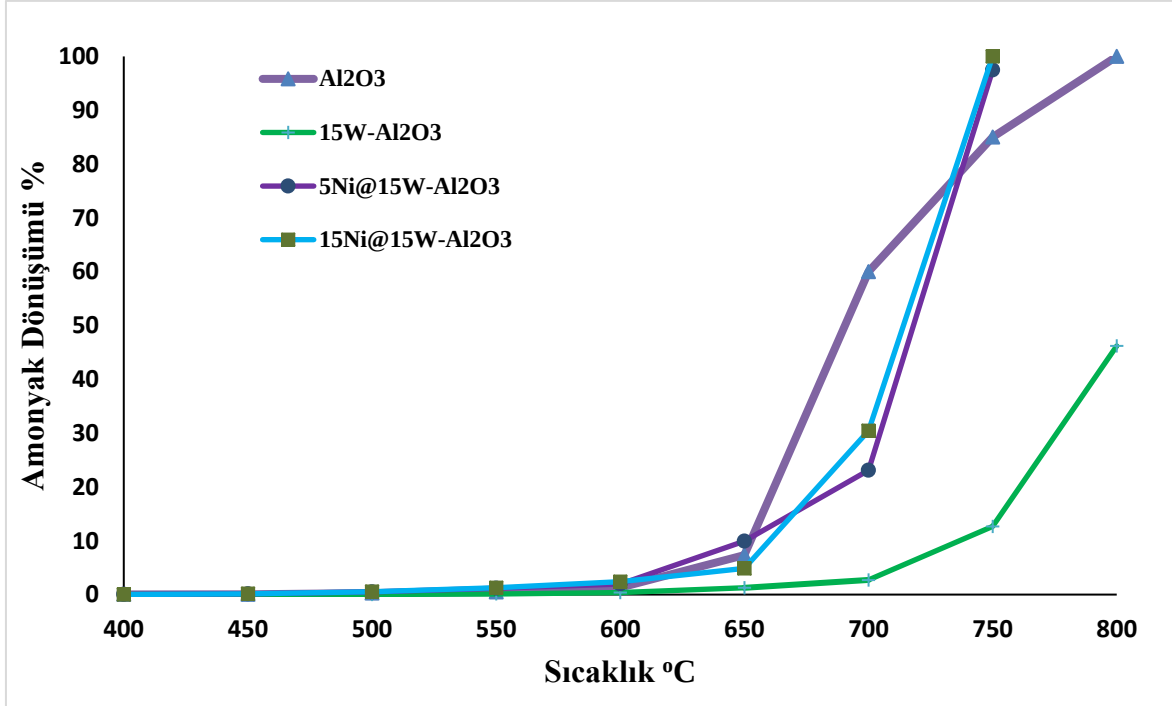
Şekil 4.17. Geleneksel sistemde destek malzemesi ve tungsten içerikli katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları

Tungsten içerikli mezogözenekli alümina katalizörlerin geleneksel ısıtma sisteminde elde edilen aktivite test sonuçları Şekil 4.17’de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 700 °C’de %5 ve %15 tungsten yüklü katalizörlerde kayda değer bir dönüşüm elde edilemediği için daha yüksek sıcaklıklarda test edilmemiş ve çalışma sonlandırılmıştır. Bu çalışma sonucunda geleneksel ısıtma sisteminde amonyanın parçalanma reaksiyonunda tungsten içerikli monometalik katalizörlerin aktif olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.18. Geleneksel ısıtma sistemde %5 Tungsten ve %5-15 Nikel yüklü bimetalik katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları

Kütlece %5 tungsten içerikli katalizörlerin yapısına %5-15 oranlarında yüklenen nikel yüklenmesi ile elde edilen Ni@W içerikli alümina katalizörlerin katalitik aktivite test sonuçları Şekil 4.18’de verilmiştir. Monometalik %5 tungsten yüklü katalizör 700 °C’de dahi düşük dönüşüm verirken 5Ni@5W-Al₂O₃ bimetalik katalizör ile 700 °C’de %25 dönüşüm elde edilmiştir. 15Ni@5W-Al₂O₃ bimetalik katalizörü ise 700 °C’de % 85 dönüşüm vermiştir. Bu sonuç, tungstenin geleneksel ısıtma sisteminde tek başına amonyak parçalanma reaksiyonunda aktif olmadığı ve amonyak parçalanma reaksiyonunda aktif olan nikel metalinin miktarının katalitik aktivite üzerine etkili olduğu şeklinde açıklanmıştır.



Şekil 4.19. Geleneksel Sistemde %15 Tungsten ve %5-15 Nikel yüklü bimetalik katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları

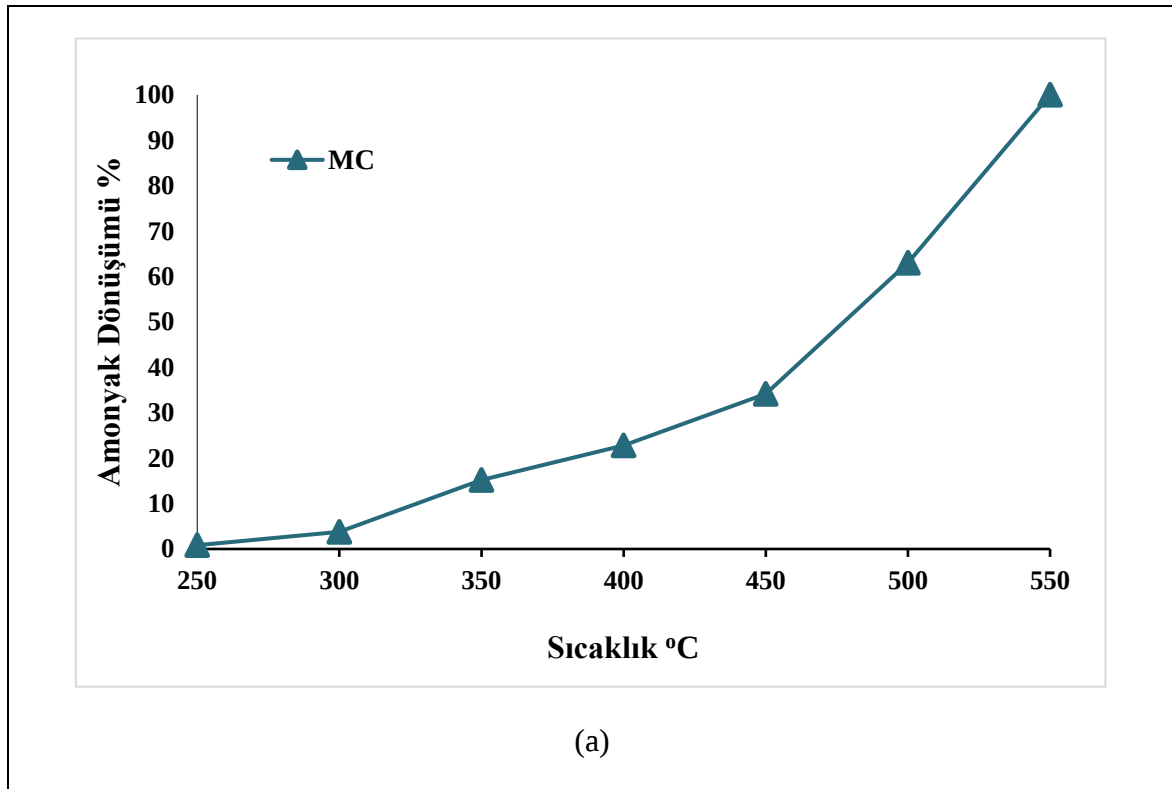
15W-Al₂O₃ katalizörüne %5-15 oranlarında nikel yüklenmesi ile elde edilen Ni@W içerikli mezogözenekli alümina katalizörlerin geleneksel ısıtma sisteminde amonyak parçalanma reaksiyonunda aktivite test sonuçları Şekil 4.19’de verilmiştir. 5Ni@15W-Al₂O₃ katalizörü ile 700 °C’de %23, 750 °C’de ise neredeyse tam dönüşüm elde edilmiştir. Kütlece %15 nikel yüklü 15Ni@15W-Al₂O₃ katalizörün aktivite test sonucunda ise 700 °C’de %30, 750 °C’de ise tam dönüşüm elde edilmiştir. Bu durumda katalitik aktivite üzerine hem bimetalik katalizörlerin etkisini hem de endotermik bir reaksiyon olan amonyak parçalanma reaksiyonuna yüksek sıcaklığın olumlu etkisini göstermektedir.

Geleneksel ısıtma sisteminde amonyak parçalanma reaksiyonunda tungsten içerikli alümina destekli katalizörlerin aktif olmadığı görülmüştür. Literatür çalışmalarında mezogözenekli alümina destek malzemesi üzerinde nikel partiküllerinin iyi dağılım gösterdiği ve katalitik aktiviteyi arttırdığı bilinmektedir [14]. Amonyak parçalanma reaksiyonunda aktif özellik gösterdiği bilinen nikel içerikli katalizörlerden ise tam dönüşüm 15Ni@Al₂O₃ katalizörü ile 650 °C’de elde edilmiştir. Bimetalik katalizörler amonyak parçalanma reaksiyonunda tungsten içerikli katalizörlere göre daha yüksek aktivite göstermiş ve en yüksek aktivite 15Ni@5W- Al₂O₃ katalizörü ile 750 °C’de tam dönüşüm elde edilmiştir. Bu sonuca göre bimetalik katalizörlerin yapıda kümeleşmeye neden olarak reaksiyonun gerçekleşmesi için

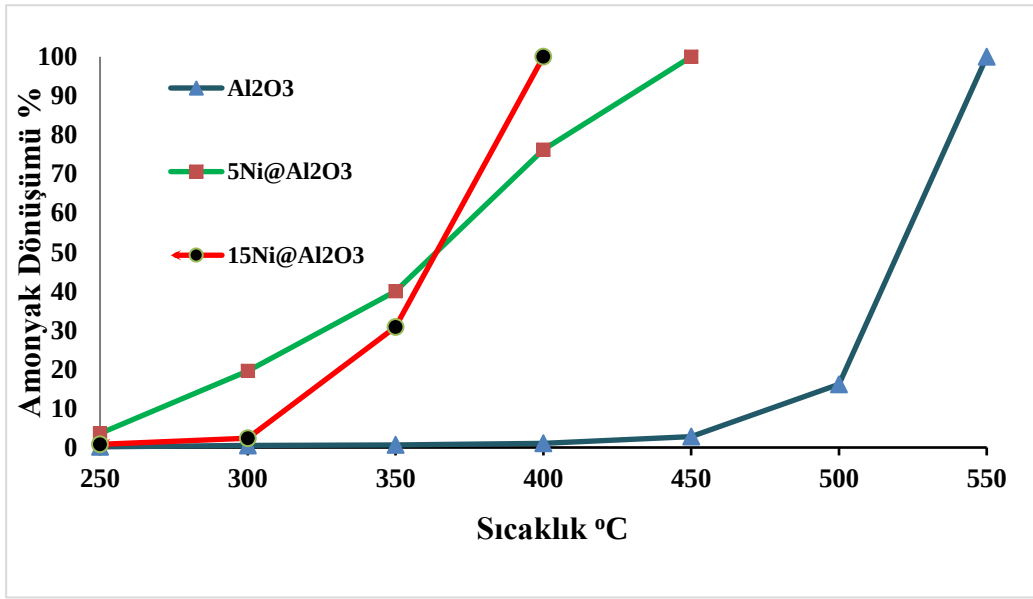
gerekli olan aktif bölgelerin sayısını düşürmesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bimetalik katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda elde edilen veriler bu sonucu doğrulamaktadır.

Mikrodalga ısıtma sisteminde elde edilen sonuçlar

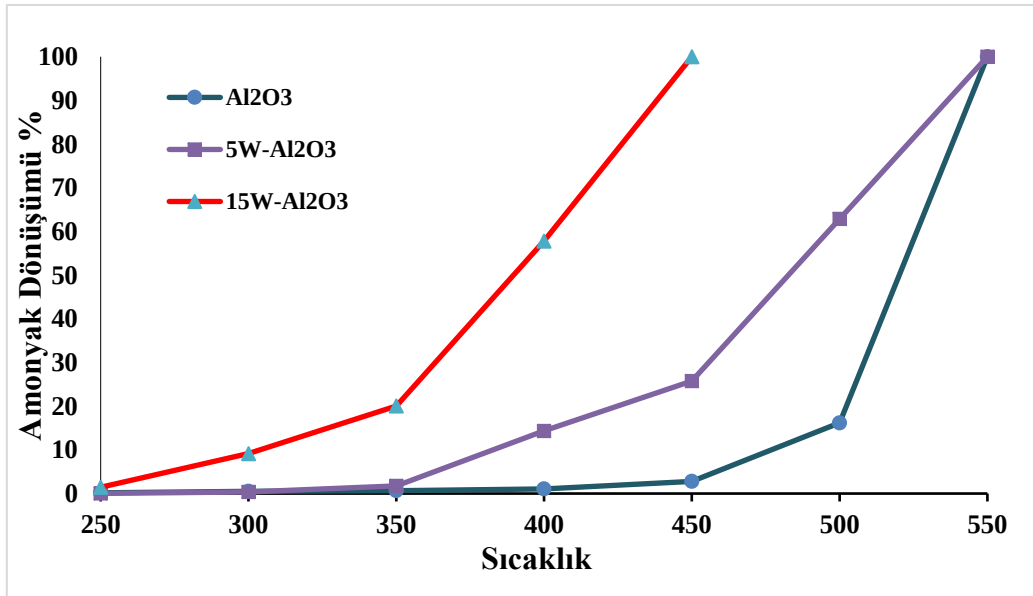
Mikrodalga enerjisini adsorplayarak katalizörün ısınmasını sağlayan mezogözenekli karbonun mikrodalga ısıtma sisteminde amonyaktan hidrojen eldesinde aktivite sonucuna bakıldığında 500 °C’de %63 amonyak dönüşümü elde edilirken 550 °C’de tam dönüşüm elde edilmiştir (Şekil 4.20.a). Literatürde geleneksel ısıtma sisteminde mezogözenekli karbon ile yapılan çalışmada ise 600 °C’de dahi amonyak dönüşümü elde edilemediği belirtilmiştir [35].



Şekil 4.20. Mikrodalga ısıtma sisteminde a) alümina destekli nikel içerikli katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları b) alümina destekli tungsten içerikli katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları c) Mikrodalga ısıtma sisteminde Mezogözenekli karbon malzemesinin aktivite sonuçları



(b)

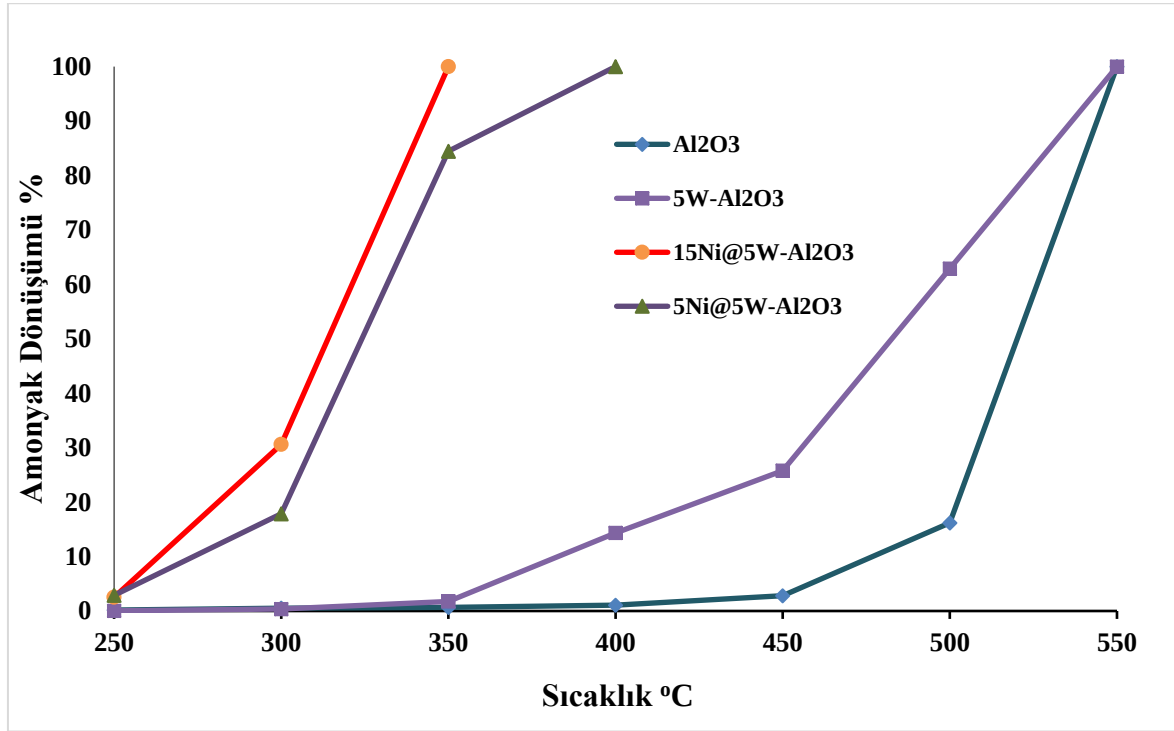


(c)

Şekil 4.20. (devam) Mikrodalga ısıtma sisteminde a) alümina destekli nikel içerikli katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları b) alümina destekli tungsten içerikli katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları c) Mikrodalga ısıtma sisteminde Mezogözenekli karbon malzemesinin aktivite sonuçları

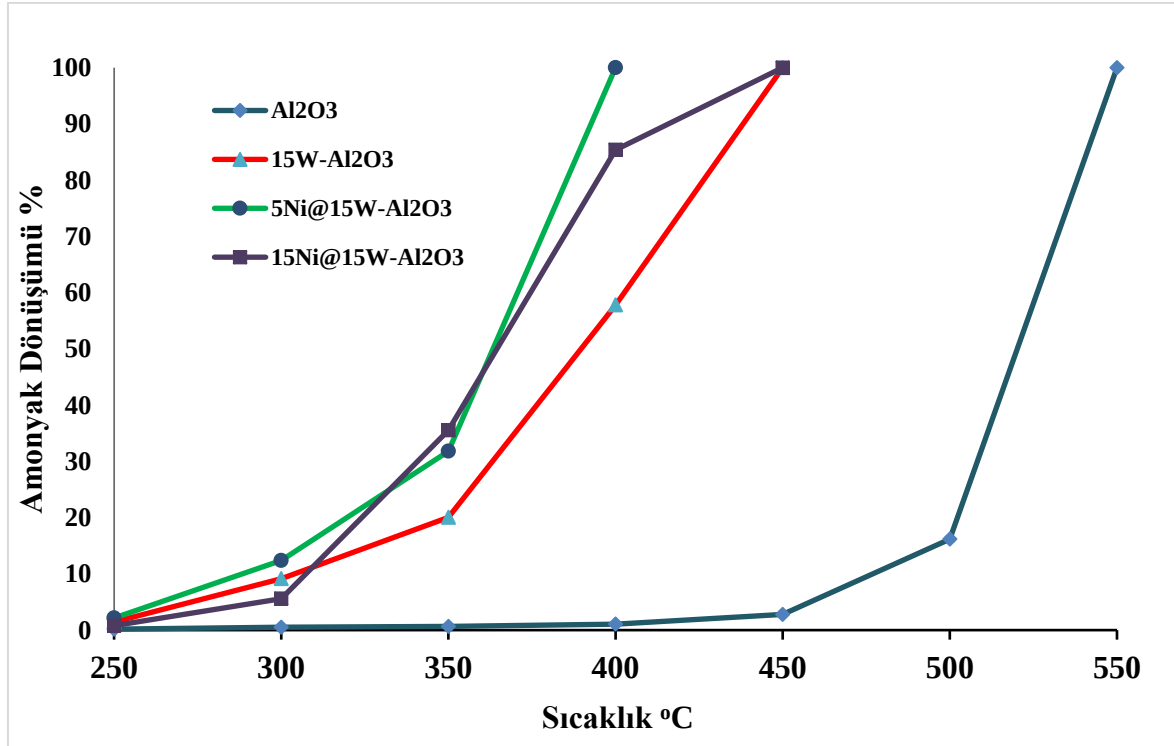
Nikel yüklü katalizörlere ait mikrodalga ısıtma sisteminde yapılan katalitik aktivite test çalışmaları Şekil 4.20 (b)' de verilmiştir. Kütlece %5 nikel yüklü katalizör 400 °C'de %76 amonyak dönüşümü verirken %15 Nikel yüklü katalizörden 400 °C'de tam dönüşüm elde

edilmiştir. Şekil 4.20 (c)' de verilen Tungsten içerikli katalizörlerin aktivite sonuçlarına bakıldığında kütlece %5 tungsten içerikli katalizör varlığında 450 °C'de %25 amonyak dönüşümü gözlenirken kütlece %15 tungsten yüklü katalizör ise 450 °C'de tam dönüşüm vermiştir. Hem nikel hem de tungsten içerikli katalizörlere bakıldığında metal miktarı arttığında dönüşüm artmıştır. Destek malzemesinde yapılan test sonuçlarında ise nikel içerikli katalizörlere göre yüksek sıcaklıkta (550 °C) tam dönüşüm elde edilebilmiştir.



Şekil 4.21. Mikrodalga ısıtma sisteminde 5Ni@5W-Al₂O₃ ve 15Ni@5W-Al₂O₃ katalizörünün aktivite sonuçları

Mezogözenekli bimetalik katalizöre ait katalitik aktivite sonuçları Şekil 4.21'de verilmiştir. Kütlece %5 tungsten ve %5 nikel içerikli katalizör 350 °C'de %84 dönüşüm verirken % 15 nikel - %5 tungsten yüklü katalizör ile 350 °C'de tam dönüşüm elde edilmiştir. Yapılan çalışmalara bakıldığında nikel miktarının artışıyla mikrodalga ısıtma sisteminde daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Zhou ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada tungsten içerikli katalizörlere nikel metalinin eklenmesiyle tungstenin bağlı yoğunluğunun artmasına ve termal iletkenliğinin artmasıyla mekanik özelliğinin iyileştiğinden bahsetmişlerdir [79]. Mikrodalga ısıtma sistemlerinde malzemenin ısı iletkenlik özelliklerinde etkili olduğu bilinmektedir. Bu çalışma kapsamında da tungsten içerikli katalizörlere nikel metali eklenmesi ile tungstenin ısı iletkenliği arttığı ve bunun sonucunda yüksek aktivite elde edildiği düşünülmektedir.



Şekil 4.22. Mikrodalga ısıtma sisteminde alümina destekli %15 Tungsten ve %5-15 Nikel içerikli mezogözenekli katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları

Kütlece %15 tungsten yüklü katalizörlere farklı oranlarda (%5-15) nikel metali yüklenerek metal miktarındaki artışın katalitik aktivite sonucuna etkisi incelenmiştir (Şekil 4.22). Kütlece %5 Nikel-%15 Tungsten yüklü katalizörden 400⁰C’de tam dönüşüm elde edilirken %15 Tungsten ve %15 Nikel içerikli katalizörlerden 400 ⁰C’de %85 dönüşüm elde edilmiş ve 450 ⁰C’de tam dönüşüm elde edilmiştir. 15Ni@15W-Al₂O₃ katalizöründen 5Ni@15W-Al₂O₃ katalizörüne göre daha düşük dönüşüm elde edilmiştir. Bu durum, yapıya yüklenen metal oranı arttığında yüzey alanındaki azalış ve bunun sonucunda aktif bölgelerin sayısındaki azalmadan kaynaklanmaktadır.

Geleneksel ısıtma ve mikrodalga ısıtma sistemlerinde tam dönüşüm veren katalizörler Çizelge 4.10’de verilmiştir. Geleneksel ısıtma sisteminde alümina destekli nikel içerikli monometalik katalizörlerin tungsten içerikli katalizörlere göre daha aktif olduğu anlaşılmaktadır. Nikel ile yapılan çalışmada 650 ⁰C’de 15Ni@Al₂O₃ katalizörü ile tam dönüşüme ulaşıldığı görülmüştür. Geleneksel ısıtma sisteminde yapılan aktivite testleri sonucunda tungsten içerikli monometalik katalizörler amonyak parçalanma reaksiyonunda katalitik aktivite göstermemiştir. Mikrodalga ısıtma sisteminde yapılan çalışmada monometalik ve bimetalik katalizörler kıyaslandığında monometalik katalizörler;

15Ni@Al₂O₃ katalizör ile 400 °C’de tam dönüşüm elde edilirken bimetalik katalizörler içerisinde tam dönüşüm 15Ni@5W-Al₂O₃ katalizöründen 350 °C’de elde edilmiştir.

Yapılan aktivite çalışmaları sonucunda alümina destekli tungsten içerikli katalizörlerin geleneksel ısıtma sisteminde aktif olmadığı görülmüştür. Mikrodalga ısıtma sisteminde ise geleneksel ısıtma sistemine göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Guo ve arkadaşları geleneksel ısıtma sistemi ile mikrodalga ısıtma sisteminin tungsten üzerine etkisini inceledikleri çalışma yapmışlardır. Buna göre tungsten içerikli malzemenin geleneksel ısıtma sisteminde sıcaklık artışı daha uzun sürede olurken mikrodalga ısıtma sisteminde daha kısa sürede daha yüksek sıcaklığa çıkabildiği açıklanmıştır [80]. Bu çalışmada da mikrodalga ısıtma sisteminde katalitik yatakta oluşan mikroplazmaların (sıcak noktaların) oluşumu ve hacimsel ısıtma özelliği sayesinde tungsten metalinin daha hızlı ısındığı böylece yüksek aktivite gösterdiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.10. Mikrodalga ve geleneksel ısıtma sisteminde amonyak parçalanma reaksiyonunda tam dönüşüm veren katalizörler

Katalizör	Reaksiyon sistemi	Sıcaklık
15Ni@Al ₂ O ₃	Geleneksel	650 °C
15Ni@Al ₂ O ₃	Mikrodalga	400 °C
15Ni@5W- Al ₂ O ₃	Geleneksel	750 °C
15Ni@5W- Al ₂ O ₃	Mikrodalga	350 °C

Mikrodalga ısıtma sisteminde enerji verimi açısından 15Ni@Al₂O₃ katalizörü için değerlendirildiğinde; mikrodalga ısıtma sisteminde farklı sıcaklıklarda harcanan güç değişmekte olup 500 °C sıcaklığa ulaşmak için 0,05 kW güç gerekmektedir. Enerji atlasında belirtilen verilere göre sanayi tipi elektrik birim fiyatı 1 kWh için 2,83 TL’dir. Mikrodalga ısıtma sisteminde 3 saat süren deney için harcanan güce göre hesaplanan elektrik maliyeti aşağıda verilmiştir.

$$2,83 \frac{TL}{kWh} \times 3 h \times 0,05 kW = 0,4 TL$$

Geleneksel ısıtma sisteminde her sıcaklık için harcamnan güç sabit olup 0,8 kW’tır. Geleneksel ısıtma sisteminde 3 saat süren deney için harcanan güce göre hesaplanan elektrik maliyeti aşağıda verilmiştir.

$$2,83 \frac{TL}{kWh} \times 3 h \times 0,8 kW = 7 TL$$

Yapılan maliyet hesaplarına göre mikrodalga ısıtma sistemi kullanıldığında 17 kat daha fazla enerji tasarrufu yapılmaktadır. Mikrodalga ısıtma sisteminde yapılan çalışmada reaksiyon için en fazla 550 °C sıcaklığa ulaşmak için harcanan güç 0,06 kW 'tır. Geleneksel ısıtma sistemi ile kıyaslandığında 550 °C sıcaklığa ulaşmak için 13 kat enerji tasarrufu yapıldığı görülmektedir. Mikrodalga ısıtma sisteminin ekonomik olarak geleneksel ısıtma sistemine göre daha avantajlı olduğu görülmektedir.

5. SONUÇLAR

Fosil kaynakların çevreye olan etkisi ve artan dünya nüfusu ile birlikte rezervlerinin gün geçtikçe azalması alternatif enerji kaynaklarını zorunlu kılmaktadır. Yüksek lisans tez çalışması alternatif enerji kaynağı olan biyokütlenin gazlaştırılması sonucunda elde edilen amonyağın katalitik parçalanması ile CO_x içermeyen enerji taşıyıcı ve yüksek enerji değerine sahip olan hidrojen eldesi üzerinedir. Çalışma kapsamında amonyağın katalitik parçalanma reaksiyonunda kullanılmak üzere termal ve kimyasal kararlılığa sahip olan gama alümina destek malzemesi sol-jel metodu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen destek malzemesi üzerine katalitik aktivitenin artırılması amacıyla tungsten metali yüklenmiştir. Bununla birlikte bimetalik katalizörlerin katalitik aktivite üzerine olan olumlu etkisinden dolayı tungsten içerikli katalizörlerin yapısına emdirme yöntemi ile nikel metali yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için sırası ile kalsinasyon ve indirgeme işlemlerinden sonra N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM (EDS) ve XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin mikrodalga ve geleneksel ısıtma sisteminde aktivite deneyleri yapılarak iki sistemin amonyak dönüşümü üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca katalizör içeriğindeki tungsten metal miktarının, tungsten içerikli katalizör yapısına Ni ilavesinin, içeriğindeki Ni metal miktarının ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametlerin amonyak parçalanma reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- Saf alümina malzemesinin ve metal yüklü katalizörlerin farklı bağıl basınçlarda belirlenen azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri sonucunda elde edilen veriler başarılı bir şekilde düzgün mezogözenekli yapıya sahip katalizörlerin sentezlendiğini göstermiştir.
- Destek malzemesi ve katalizörlerin kristal yapısını tayin etmek için gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda alümina desteğinin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısına sahip olduğu ve tungsten ve/veya nikel ilavesinden sonra da yapının korunduğu gözlenmiştir.
- Hazırlanan bimetalik katalizörler arasında $5\text{Ni}@15\text{W-Al}_2\text{O}_3$ ve $15\text{Ni}@5\text{W-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin XRD analizleri sonucunda metalik nikel ve Ni-W intermetalik fazına ait pik görülmüş olup bu sonuçlar XPS analizi ile de doğrulanmıştır.
- Mikrodalga ısıtma sisteminde monometalik katalizörlerle yapılan katalitik aktivite çalışmalarında amonyak parçalanma reaksiyonunda tam dönüşüm $15\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, $15\text{W-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de elde edilmiştir. Bu sonuç

katalizörlerin karakterizasyon sonuçları ile açıklanmıştır. Alümina destek malzemesine nikel yüklenmesi ile yüzey alanında düşüş gözlenmiş olup bu durumun metal partiküllerinin destek malzemesi dış yüzeyinin yanı sıra gözeneklere de yüklenmesinden kaynaklandığı yorumu yapılmıştır. Alümina destek malzemesine tungsten yüklendiğinde ise yüzey alanlarında ve gözenek hacimlerinde büyük fark gözlenmemesi tungsten partiküllerinin gözenek içine girmedğini ve katalizör yüzeyinde kümeleştiğini göstermektedir. Bu nedenle monometalik nikel yüklü katalizörler, monometalik tungsten içerikli katalizörlere göre daha düşük sıcaklıkta daha iyi aktivite göstermiştir.

- Geleneksel ısıtma sisteminde monometalik katalizörlerle yapılan çalışmalarda 15Ni@Al₂O₃ katalizörü 650 °C’de tam dönüşüm verirken 15W-Al₂O₃ katalizörü ile 700 °C’de kayda değer bir dönüşüm elde edilemediği için daha yüksek sıcaklıklarda test edilmemiş ve çalışma sonlandırılmıştır. Geleneksel ısıtma sisteminde bimetalik katalizörler ile yapılan katalitik aktivite test çalışmalarında ise 750 °C’de 15Ni@5W-Al₂O₃ katalizörü ile tam dönüşüm elde edilmiştir.
- Bimetalik katalizörlerin mikrodalga ısıtma sisteminde amonyak parçalanma reaksiyonundaki katalitik aktivite test sonuçlarına bakıldığında en iyi aktivite 15Ni@5W-Al₂O₃ katalizöründe 350 °C’de tam dönüşüm olarak elde edilmiştir. Tungsten içerikli katalizörlere nikel metalinin eklenmesi tungstenin bağl yoğunluğunun ve termal iletkenliğini arttırarak mekanik özelliğini iyileştirdiğinden nikel ve tungsten içerikli bimetalik katalizörler yüksek aktivite göstermiştir. Ayrıca literatürde yapılan çalışmalarda bimetalik katalizörlerin yapısında belirlenen Ni-W intermetalik fazının katalitik aktiviteyi arttırdığı belirtilmiştir. Yapılan bu çalışmada 15Ni@5W-Al₂O₃ katalizörleriyle iyi sonuç elde edilmesi nikel-tungsten intermetalik fazı ve nikel metalinin yüklenmesiyle tungstenin ısı iletkenliğinin arttığı ve bunun sonucunda yüksek aktivite elde edildiği düşünülmektedir.
- Sonuç olarak yapılan çalışma kapsamında mikrodalga ısıtma sisteminde, geleneksel ısıtma sistemine kıyasla 17 kat enerji verimliliği sağlanarak daha ekonomik olduğu belirlenmiştir. Ayrıca metal miktarı ve sıcaklık etkisi dışında yapıda oluşan Ni-W intermetalik fazının da katalitik aktiviteyi etkilediği görülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda 15Ni@5W-Al₂O₃ katalizörünün mikrodalga ısıtma sisteminde yürütülen aktivite testi sonucunda düşük sıcaklıklarda amonyak parçalanma reaksiyonundan hidrojen eldesinde dönüşüm açısından daha iyi aktivite gösterdiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Ertan, S. (2021). Ekolojik uygarlıkta enerji-çevre kesişimi. *Kuşak ve Yol Girişimi Dergisi*, 2(3). 48-60.
2. Ali, K. O. Ç., Yağlı, H., Yıldız, K. O. Ç., ve Uğurlu, İ. (2018). Dünyada ve Türkiye’de enerji görünümünün genel değerlendirilmesi. *Mühendis ve Makina*, 59(692), 86-114.
3. Tutar, F., and Eren, M. V. (2011). Geleceğin enerjisi: Hidrojen ekonomisi ve Türkiye. *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi*, (6), 1-26.
4. Al-Rahbi, A. S., Onwudili, J. A., and Williams, P. T. (2016). Thermal decomposition and gasification of biomass pyrolysis gases using a hot bed of waste derived pyrolysis char. *Bioresource Technology*, 204, 71-79.
5. Yin, S. F., Zhang, Q. H., Xu, B. Q., Zhu, W. X., Ng, C. F., and Au, C. T. (2004). Investigation on the catalysis of COx-free hydrogen generation from ammonia. *Journal of Catalysis*, 224(2), 384-396.
6. Pyrz, W., Vijay, R., Binz, J., Lauterbach, J., and Buttrey, D. J. (2008). Characterization of K-promoted Ru catalysts for ammonia decomposition discovered using high-throughput experimentation. *Topics in Catalysis*, 50, 180-191.
7. Sifer, N., and Gardner, K. (2004). An analysis of hydrogen production from ammonia hydride hydrogen generators for use in military fuel cell environments. *Journal of Power Sources*, 132(1-2), 135-138.
8. Seyfeli, R. C., and Varisli, D. (2022). Performance of microwave reactor system in decomposition of ammonia using nickel based catalysts with different supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(34), 15175-15188.
9. Conner, W. C., and Tompsett, G. A. (2008). How could and do microwaves influence chemistry at interfaces? *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(7), 2110-2118.
10. Papapolymerou, G., and Bontozoglou, V. (1997). Decomposition of NH₃ on Pd and Ir comparison with Pt and Rh. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 120(1-3), 165-171.
11. Arslan Bozdağ, A. (2019). *Autothermal Reforming of Petroleum Fractions*. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği, Ankara, 84-100.
12. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T., and Dogu, G. (2013). Coke minimization in dry reforming of methane by Ni based mesoporous alumina catalysts synthesized following different routes: effects of W and Mg. *Topics in Catalysis*, 56(18), 1695-1707.
13. Soghrati, E., Kok Poh, C., Du, Y., Gao, F., Kawi, S., and Borgna, A. (2018). C–O Hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol over bi functional nickel-tungsten catalysts. *ChemCatChem*, 10(20), 4652-4664.

14. Ganley, J. C., Thomas, F. S., Seebauer, E. G., and Masel, R. I. (2004). A priori catalytic activity correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia. *Catalysis Letters*, 96(3), 117-122.
15. Yılmaz, M. (2012). Türkiye'nin enerji potansiyeli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik enerjisi üretimi açısından önemi. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 4(2), 33-54.
16. Kothari, R., Buddhi, D. and Sawhney, R. L. (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 553-563.
17. Gil, M., Feroso, J., Pevida, C., Chen, D. and Rubiera, F. (2016). Production of fuelcell grade H₂ by sorption enhanced steam reforming of acetic acid as a model compound of biomass-derived bio-oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 64- 76.
18. Jolaoso, L., and Zaman, S. F. (2020). Catalytic ammonia decomposition for hydrogen production: utilization of ammonia in a fuel cell. *Sustainable ammonia production*. Cham: Springer, 81-105.
19. García-Bordejé, E., Armenise, S., and Roldán, L. (2014). Toward practical application of H₂ generation from ammonia decomposition guided by rational catalyst design. *Catalysis Reviews*, 56(2), 220-237.
20. Ganley, J. C., Thomas, F. S., Seebauer, E. G., and Masel, R. I. (2004). A priori catalytic activity correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia. *Catalysis Letters*, 96(3), 117-122.
21. Zheng, W., Zhang, J., Ge, Q., Xu, H., and Li, W. (2008). Effects of CeO₂ addition on Ni/ Al₂O₃ catalysts for the reaction of ammonia decomposition to hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 80(1-2), 98-105.
22. Muroyama, H., Saburi, C., Matsui, T., and Eguchi, K. (2012). Ammonia decomposition over Ni/La₂O₃ catalyst for on-site generation of hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 443, 119-124.
23. Okura, K., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T., and Eguchi, K. (2015). Promotion effect of rare-earth elements on the catalytic decomposition of ammonia over Ni/ Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 505, 77-85.
24. Lucentini, I., Casanovas, A., and Llorca, J. (2019). Catalytic ammonia decomposition for hydrogen production on Ni, Ru and NiRu supported on CeO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25), 12693-12707.
25. Guntida, A., Suriye, K., Panpranot, J., and Praserttham, P. (2020). Lewis acid transformation to Bronsted acid sites over supported tungsten oxide catalysts containing different surface WO_x structures. *Catalysis Today*, 358, 354-369.
26. Gu, Y., Chen, X., Zhao, S., and Zhang, Y. (2020). FeCe nanocomposite with high iron content as efficient catalyst for generation of CO_x-free hydrogen via ammonia decomposition. *Journal of Rare Earths*, 38(10), 1053-1059.

27. Wu, Z. W., Li, X., Qin, Y. H., Deng, L., Wang, C. W., and Jiang, X. (2020). Ammonia decomposition over SiO₂-supported Ni–Co bimetallic catalyst for CO_x-free hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(30), 15263-15269.
28. Pinzón, M., Avilés-García, O., de la Osa, A. R., de Lucas-Consuegra, A., Sánchez, P., and Romero, A. (2022). New catalysts based on reduced graphene oxide for hydrogen production from ammonia decomposition. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 25, 100615.
29. Lu, B., Li, L., Ren, M., Liu, Y., Zhang, Y., Xu, X., Wang, X., and Qiu, H. (2022). Ammonia decomposition over iron-based catalyst: Exploring the hidden active phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 314, 121475
30. Qiu, Y., Fu, E., Gong, F., and Xiao, R. (2022). Catalyst support effect on ammonia decomposition over Ni/MgAl₂O₄ towards hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(8), 5044-5052.
31. Pinzón, M., Sánchez-Sánchez, A., Romero, A., de la Osa, A. R., and Sánchez, P. (2022). Self-combustion Ni and Co-based perovskites as catalyst precursors for ammonia decomposition. Effect of Ce and Mg doping. *Fuel*, 323, 124384.
32. Zhang, X., Liu, L., Feng, J., Ju, X., Wang, J., He, T., and Chen, P. (2022). Ru nanoparticles on Pr₂O₃ as an efficient catalyst for hydrogen production from ammonia decomposition. *Catalysis Letters*, 152(4), 1170-1181
33. Zhao, C., Li, Y., Zhang, Z., Tan, H., Yuan, F., and Zhu, Y. (2022). Influence of CePO₄ with different crystalline phase on selective catalytic reduction of NO_x with ammonia. *Journal of Rare Earths*, 40(8), 1219-1231.
34. Leung, K. C., Tan, E., Li, G., Ng, B. K. Y., Ho, B., Lebedev, K., and Tsang, E. (2023). Metal-Loaded Zeolites in Ammonia Decomposition Catalysis. *Faraday Discussions*, 50, 8511-8595.
35. Varisli, D., Korkusuz, C., and Dogu, T. (2017). Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 370-380.
36. Guler, M., Dogu, T. and Varisli, D. (2017). Hydrogen production over molybdenum loaded mesoporous carbon catalysts in microwave heated reactor system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 173-182.
37. Akca, M. and Varisli, D. (2020). Performance of Co-Fe@ Alumina catalysts in comparison to monometallic Co@ Alumina and Fe@ Alumina catalysts for microwave assisted CO_x-free hydrogen production. *Molecular Catalysis*, 485, 110823
38. Seyfeli, R. C., and Varisli, D. (2020). Ammonia decomposition reaction to produce CO_x-free hydrogen using carbon supported cobalt catalysts in microwave heated reactor system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34867-34878.

39. Husin, H., Mahidin, M., Pontas, K., Ahmadi, A., Ridho, M., Erdiwansyah, E., Nasution, F., Hasfita, F., and Hussin, M. H. (2021). Microwave-assisted catalysis of water-glycerol solutions for hydrogen production over NiO/zeolite catalyst. *Heliyon*, 7(7), 7557.
40. Livage, J., Beteille, F., Roux, C., Chatry, M., and Davidson, P. (1998). Sol-gel synthesis of oxide materials. *Acta Materialia*, 46(3), 743-750.
41. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., and Kalpaklı, Y. (2013). General principles of sol-gel. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 31(4), 456-476.
42. Mackenzie, J. D., and Bescher, E. P. (2007). Chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol-gel process. *Accounts of Chemical Research*, 40(9), 810-818.
43. Arbag, H., Tasdemir, H. M., Yagizatli, Y., Kucuker, M., and Yasyerli, S. (2020). Effect of preparation technique on the performance of Ni and Ce incorporated modified Alumina catalysts in CO₂ reforming of Methane. *Catalysis Letters*, 150, 3256-3268.
44. Bermúdez, J. M., Beneroso, D., Rey-Raap, N., Arenillas, A., and Menéndez, J. A. (2015). Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 95, 1-8.
45. Domínguez, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Pis, J. J., and Menéndez, J. A. (2007). Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4792-4799.
46. Durka, T., Stefanidis, G. D., Van Gerven, T., and Stankiewicz, A. I. (2011). Microwave-activated methanol steam reforming for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(20), 12843-12852.
47. Mushtaq, F., Mat, R., and Ani, F. N. (2014). A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 555-574.
48. Chorkendorff, I., and Niemantsverdriet, J. W. (2017). *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Denmark: John Wiley and Sons, 3-48.
49. Arbağ, H., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N., Doğu, G., and Doğu, T. (2018). Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda indirgeme ve reaksiyon sıcaklıklarının mezogözenekli alümina destekli nikel katalizörlerin aktivitelerine ve karbon oluşumuna etkileri. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(1), 63-73.
50. Xu, B., Long, J., Tian, H., Zhu, Y., and Sun, X. (2009). Synthesis and characterization of mesoporous γ -alumina templated by saccharide molecules. *Catalysis Today*, 147, S46-S50.
51. Munhoz, A. H., de Paiva, H., de Miranda, L. F., De Oliveira, E. C., Andrades, R. C., and Neto, A. C. (2015). Synthesis and characterization of pseudoboehmite and gamma-alumina. *Materials Science Forum* 820, 131-136.

52. Yuan, Q., Yin, A. X., Luo, C., Sun, L. D., Zhang, Y. W., Duan, W. T., Liu, H. C., and Yan, C. H. (2008). Facile synthesis for ordered mesoporous γ -aluminas with high thermal stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11), 3465-3472.
53. Mirjalili, F., Hasmaliza, M., and Chuah, L. (2011). Preparation of nano scale γ - Al_2O_3 powder by the sol-gel method. *Journal Ceramics-Silikáty*, 55(4), 378-383.
54. Kim, P., Kim, Y., Kim, H., Song, I. K., and Yi, J. (2004). Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas. *Applied Catalysis A: General*, 272(1-2), 157-166.
55. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., and Thommes, M. (2006). *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*. Boynton Beach: Springer Science and Business Media, 16,94-100.
56. Kiadehi, A. D., and Taghizadeh, M. (2018). Evaluation of a micro-channel reactor for steam reforming of ethylene glycol: a comparative study of catalytic activity of Pt or/and Ni supported γ -alumina catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(10), 4826-4838.
57. Garbarino, G., Wang, C., Valsamakis, I., Chitsazan, S., Riani, P., Finocchio, E., Flytzani-Stephanopoulos, M., and Busca, G. (2015). A study of Ni/ Al_2O_3 and Ni-La/ Al_2O_3 catalysts for the steam reforming of ethanol and phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 21-34.
58. Bigey, C., Hilaire, L., and Maire, G. (1999). Catalysis on Pd/ WO_3 and Pd/ WO_2 : effect of the modifications of the surface states due to redox treatments on the skeletal rearrangement of hydrocarbons: Part I. physical and chemical characterizations of catalysts by BET, TPR, XRD, XAS, and XPS. *Journal of Catalysis*, 184(2), 406-420
59. Papadopoulos, C., Kordouli, E., Sygellou, L., Bourikas, K., Kordulis, C., and Lycourghiotis, A. (2021). W promoted Ni- Al_2O_3 co-precipitated catalysts for green diesel production. *Fuel Processing Technology*, 217, 106820.
60. Shi, Q., Zhang, D. X., Yin, H., Qiu, Y. P., Zhou, L. L., Chen, C., ... and Wang, P. (2020). Noble-metal-free Ni-W-O-derived catalysts for high-capacity hydrogen production from hydrazine monohydrate. *ACS (American Chemical Society) Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(14), 5595-5603.
61. Huang, L., Dong, J. X., Yang, F. Z., Xu, S. K., and Zhou, S. M. (1999). Studies on the mechanism, structure and microhardness of Ni-W alloy electrodeposits. *Transactions of the IMF (Institute of Metal Finishing)*, 77(5), 185-187.
62. Juškėnas, R., Valsiūnas, I., Pakštas, V., Selskis, A., Jasulaitienė, V., Karpavičienė, V., and Kapočius, V. (2006). XRD, XPS and AFM studies of the unknown phase formed on the surface during electrodeposition of Ni-W alloy. *Applied Surface Science*, 253(3), 1435-1442.
63. Na, H., Park, J. W., Choi, H., and Cho, Y. S. (2020). Radio frequency thermal plasma-processed Ni-W nanostructures for printable microcircuit electrodes. *Materials and Design*, 191, 108590.

64. Thi, T. V., Rai, A. K., Gim, J., and Kim, J. (2015). High performance of Co-doped NiO nanoparticle anode material for rechargeable lithium ion batteries. *Journal of power Sources*, 292, 23-30.
65. Sheena, P. A., Hitha, H., Sreedevi, A., and Varghese, T. (2019). Microstructural characterization and modified spectral response of cobalt doped NiO nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 229, 412-420.
66. Salvati Jr, L., Makovsky, L. E., Stencel, J. M., Brown, F. R., and Hercules, D. M. (1981). Surface spectroscopic study of tungsten-alumina catalysts using X-ray photoelectron, ion scattering, and Raman spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(24), 3700-3707.
67. Li, B., Li, D., Chen, W., Liu, Y., Zhang, J., Wei, Y., ... and Jia, W. (2019). Effect of current density and deposition time on microstructure and corrosion resistance of Ni-W/TiN nanocomposite coating. *Ceramics International*, 45(4), 4870-4879.
68. Pramod Kumar, U., Liang, T., Kennady, C. J., Nandha Kumar, R., and Prabhu, J. (2020). Influence of Positional Isomeric Spacers of Naphthalene Derivatives on Ni-W Alloy Electrodeposition: Electrochemical and Microstructural Properties. *American Chemical Society Omega*, 5(7), 3376-3388.
69. Jasulaitienė, V., Kondrotas, R., Pakštas, V., and Miečinskis, P. (2010). An XPS and AFM study of Ar⁺-ion-etched Ni-W alloy surfaces prepared by DC magnetron sputtering. *Chemija*, 21(2-4), 73-79.
70. Meguro, S., Sasaki, T., Katagiri, H., Habazaki, H., Kawashima, A., Sakaki, T., Asami, K., and Hashimoto, K. (2000). Electrodeposited Ni-Fe-C Cathodes for Hydrogen Evolution. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(8), 3003.
71. Erat, N., Bozkurt, G., and Özer, A. (2022). Co/CuO-NiO-Al₂O₃ catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(58), 24255-24267.
72. Vroulias, D., Gkoulemani, N., Papadopoulou, C., and Matralis, H. (2020). W-modified Ni/ Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: Effect of W loading. *Catalysis Today*, 355, 704-715.
73. Sun, M., Bürgi, T., Cattaneo, R., Van Langeveld, D., and Prins, R. (2001). TPS, XPS, QEXAFS, and XANES investigation of the sulfidation of NiW/ Al₂O₃-F catalysts. *Journal of Catalysis*, 201(2), 258-269.
74. Reinhoudt, H. R., Crezee, E., Van Langeveld, A. D., Kooyman, P. J., Van Veen, J. A. R., and Moulijn, J. A. (2000). Characterization of the active phase in NiW/ γ - Al₂O₃ catalysts in various stages of sulfidation with FTIR (NO) and XPS. *Journal of Catalysis*, 196(2), 315-329.
75. Kukushkin, R. G., Yeletsky, P. M., Grassin, C. T., Chen, B. H., Bulavchenko, O. A., Saraev, A. A., and Yakovlev, V. A. (2020). Deoxygenation of esters over sulfur-free Ni-W/ Al₂O₃ catalysts for production of biofuel components. *Chemical Engineering Journal*, 396, 125202.

76. Echeandia, S., Arias, P. L., Barrio, V. L., Pawelec, B., and Fierro, J. L. G. (2010). Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(1-2), 1-12.
77. Mancheva, M. N., Iordanova, R. S., Klissurski, D. G., Tyuliev, G. T., and Kunev, B. N. (2007). Direct mechanochemical synthesis of nanocrystalline NiWO₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(3), 1101-1104.
78. Woodcock, T. G., Cheung, Y. L., Grenfell, J. R. A., and Abell, J. S. (2005). Formation of NiWO₄ during high temperature oxidation of cube textured Ni–3 at.% W substrates. *Superconductor Science and Technology*, 18(5), 721.
79. Zhou, Y., Wang, K., Liu, R., Wang, X. P., Liu, C. S., and Fang, Q. F. (2012). High performance tungsten synthesized by microwave sintering method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 34, 13-17.
80. Sheng-hui, G., Fang, C., Jin-hui, P., and Lie-xing, Z. (2015). The temperature behavior and microwave thermo gravimetric analysis characteristic of ammonium paratungstate in a microwave field. In *Drying, roasting, and calcining of minerals*. Cham: Springer, 153-160.

EKLER

EK-1. Katalizör sentezi için örnek hesaplama

$$\frac{x}{x+1} = \frac{N}{100}$$

$$x \text{ g metal} \times \frac{1}{Ma \text{ metal}} \times \frac{1 \text{ mol metal tuzu}}{1 \text{ mol metal}} \times \frac{Ma \text{ g metal tuzu}}{1 \text{ mol metal tuzu}} \times \frac{99}{100} \\ = M \text{ metal tuzu}$$

x: istenilen metal miktarı (gram)

N: İstenilen metal yüzdesi

Ma metal tuzu: Eklenecek metal molar kütlesi (gram/mol)

Ma metal tuzu: Eklenmesi gereken metal tuzu miktarı (gram)

M metal tuzu: Eklenmesi gereken metal tuzu miktarı (gram)

1 gram gama alümina destek malzemesine %5 tungsten metali yüklemek için;

$$\frac{x}{x+1} = \frac{5}{100} = X = 0,053 \text{ g W}$$

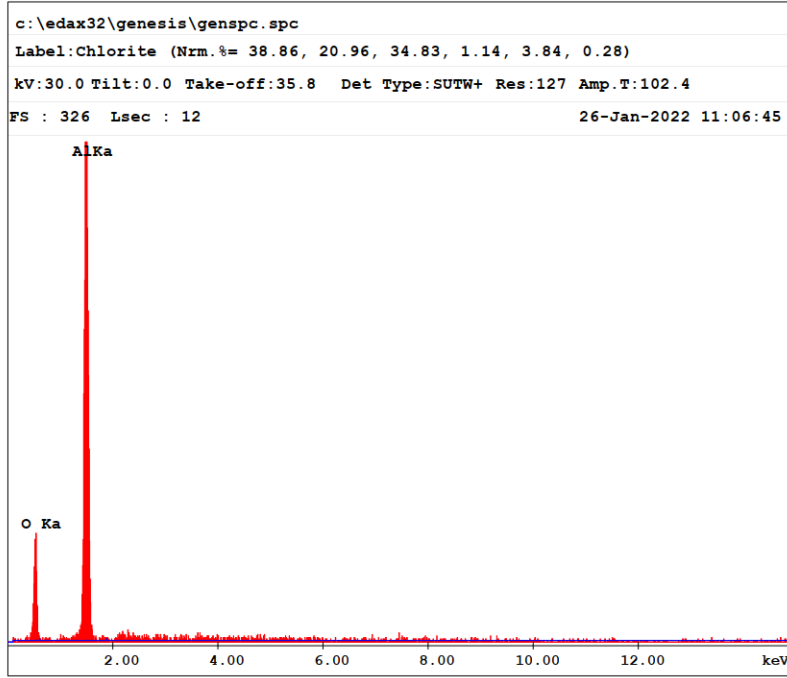
$$0,053 \text{ g W} \times \frac{1 \text{ mol W}}{183,84 \text{ g W}} \times \frac{2878,179 \text{ g W tuzu}}{1 \text{ mol WSAH}} \times \frac{99}{100} = 0,830 \text{ g WSAH}$$

EK-2. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

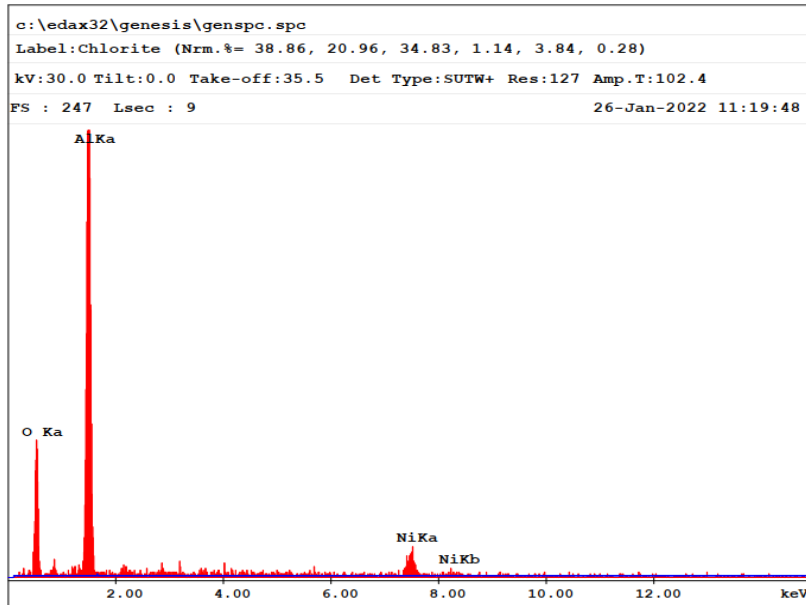
Kalibrasyon faktörü hesaplamasına ait sonuçlar

	H ₂ Alan	N ₂ Alan	NH ₃ Alan
1.Deney	970	169	115
2.Deney	968	169	115
3.Deney	966	168	117
4.Deney	969	165	118
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	$\beta_{H_2} = 0,1299$	$\beta_{N_2} = 1$	$\beta_{NH_3} = 1,061$

EK-3. Hazırlanan monometalik ve bimetalik katalizörlerin reaksiyon öncesi EDX analizi sonuçları

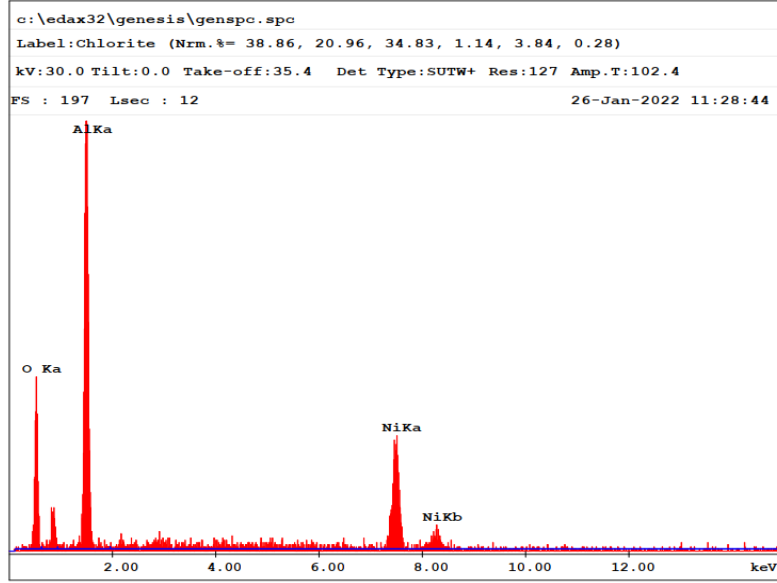


Şekil 3.1 Gama alümina katalizörüne ait EDX grafiği

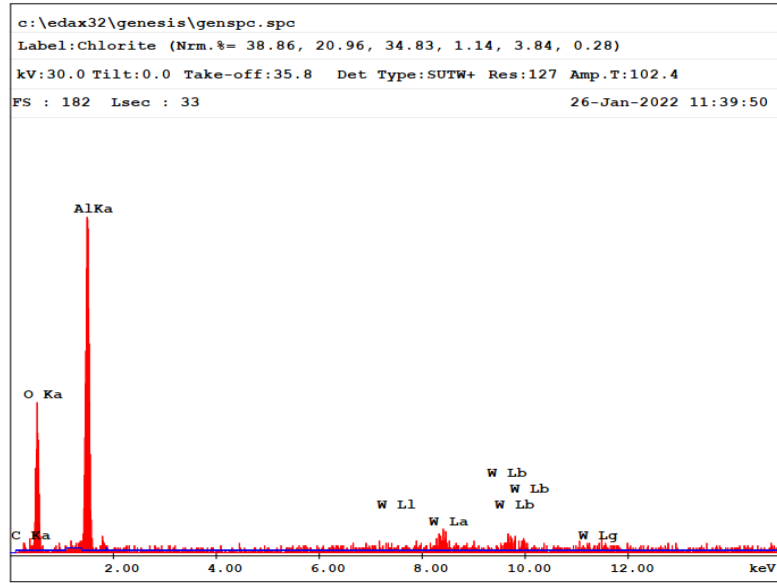


Şekil 3.2 5Ni@ Al₂O₃ katalizörüne ait EDX grafiği

EK-3. (devam) Hazırlanan Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDX Analizi Sonuçları

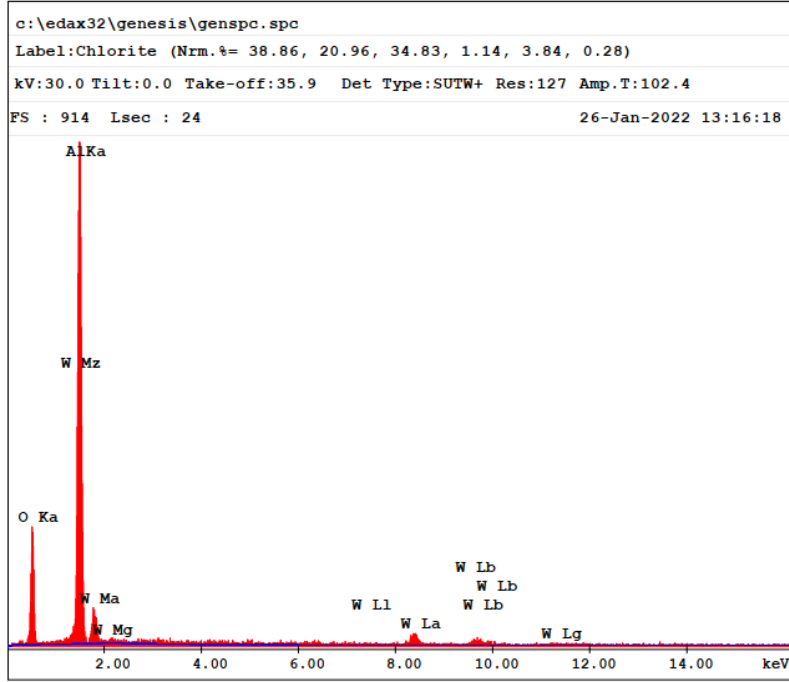


Şekil 3.4 15Ni@ Al_2O_3 katalizörüne ait EDX grafiği

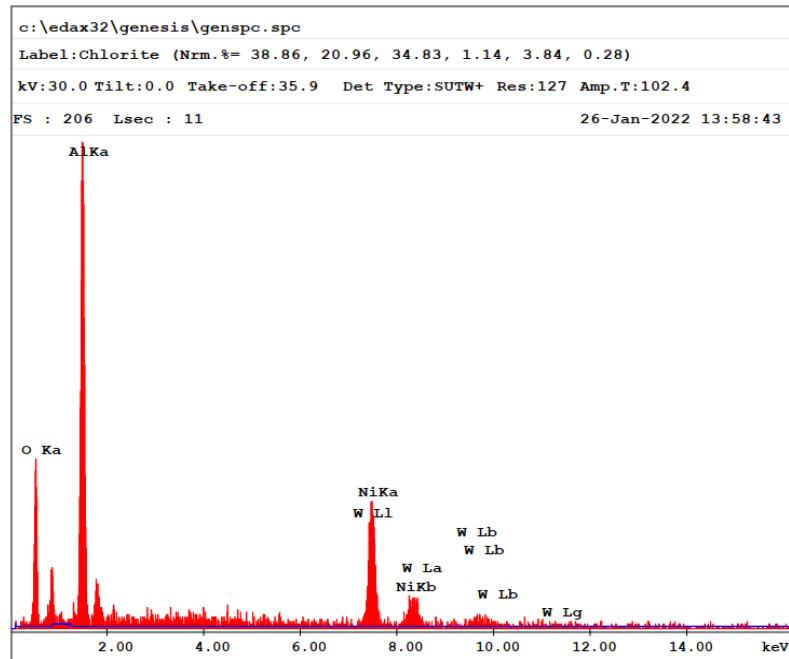


Şekil 3. 4 5W- Al_2O_3 katalizörüne ait EDX grafiği

EK-3. (devam) Hazırlanan Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDX Analizi Sonuçları

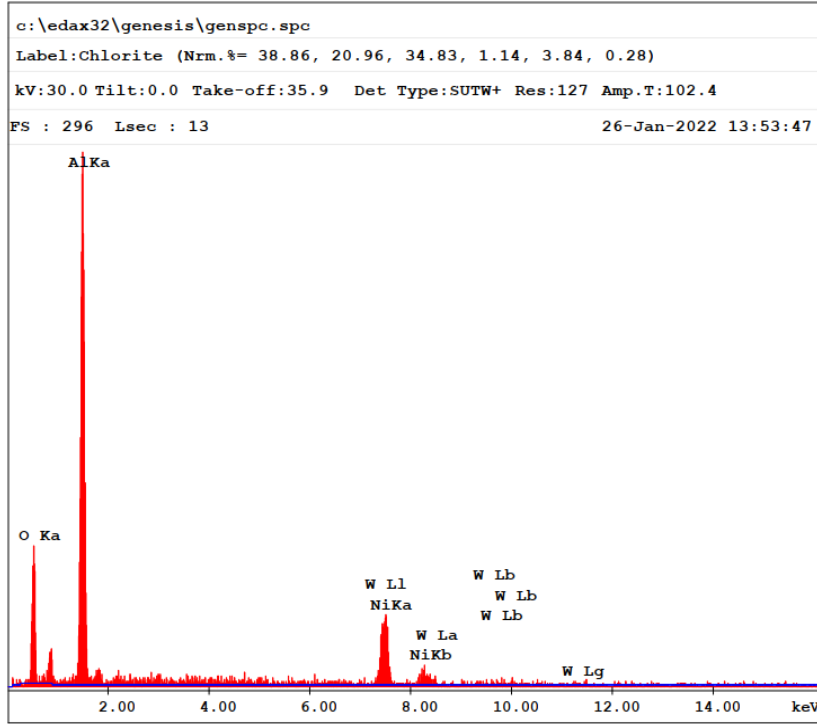


Şekil 3.6 15W- Al_2O_3 katalizörüne ait EDX grafiği

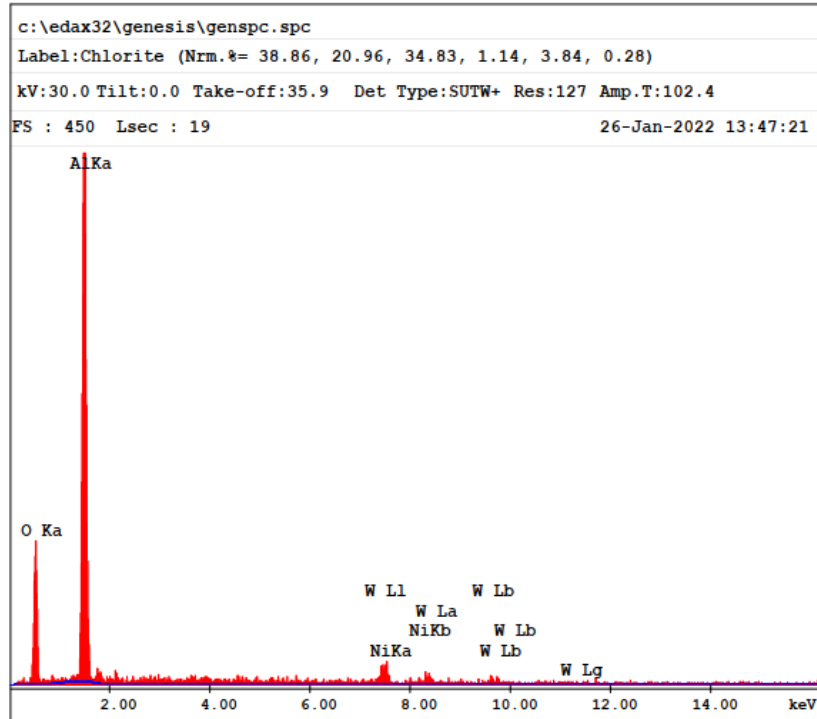


Şekil 3.7 15Ni@15W- Al_2O_3 katalizörüne ait EDX grafiği

EK-3. (devam) Hazırlanan Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDX Analizi Sonuçları

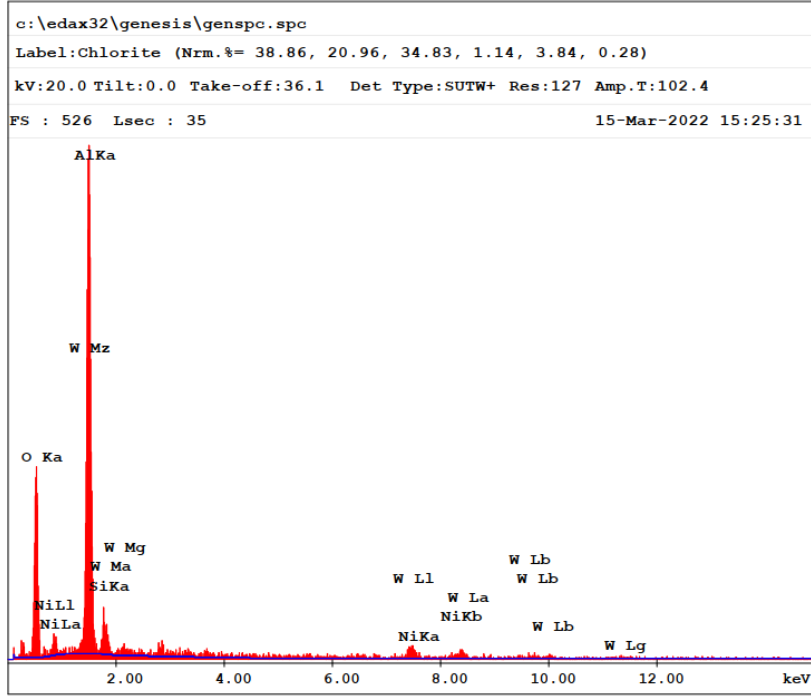


Şekil 3.8 15Ni@5W- Al_2O_3 katalizörüne ait EDX grafiği



Şekil 3.9 5Ni@5W- Al_2O_3 katalizörüne ait EDX grafiği

EK-3. (devam) Hazırlanan Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDX Analizi Sonuçları



Şekil 3.10 5Ni@15W- Al₂O₃ katalizörüne ait EDX grafiği

EK-4. Bragg eşitliği ile belirlenen kırınım açısı ve scherrer denklemi ile belirlenen kristal boyutu için örnek hesaplama

Reaksiyon öncesi indirgenmiş 5Ni@ Al₂O₃ katalizörü için örnek hesaplama;

• Bragg eşitliği kullanarak düzlemler arası mesafe hesabı;

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{Bragg eşitliği})$$

n: Yansıma derecesi (1,0)

d: Paralel düzlemler arası mesafe

λ : X ışını dalga boyu

θ : Kırınım açısı

Scherrer denklemi kullanılarak kristal boyutu hesabı;

$$t = \frac{n * \lambda}{B * \cos\theta} \quad (\text{Scherrer Denklemi})$$

Burada;

K: Boyutsuz kristal şekil faktörü = 0,89

λ : Dalga boyu (Cu K α) ; 0,15406 nm

Bgerçek: XRD desenindeki metale ait en yüksek pikin yarısının genişliği

(“Full width at half maximum”, FWHM)

θ : Kırınım açısı

%15 Nikel yüklü 5Ni@Al₂O₃ katalizörü için 2 θ : 51,84 için kristal boyut hesabı;

B: en yüksek pik olan 2 θ :52,03 değerinin yüksekliği ölçülerek yarısı alınmıştır.

$$t = \frac{0,89 * 0,15406}{(1,31 \times \frac{\pi}{180}) * \cos(\frac{51,84}{2})} = 9,6 \text{ nm}$$



Gazili olmak ayrıcalıktır