



**MEZOGÖZENEKLİ ALUMİNA DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN
MİKRODALGA REAKTÖRDE HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN
UYGULAMASI**

Zehra Nur YILDIZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM 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 Nur YILDIZ

24/01/2022

MEZOGÖZENEKLİ ALUMİNA DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN MİKRODALGA REAKTÖRDE HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN UYGULAMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Zehra Nur YILDIZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında amonyak parçalanma reaksiyonu ile karbon emisjonsuz hidrojen üretimi için yüksek aktivite ve kararlılığa sahip katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Destek malzeme olarak ticari alümina, aktif metal olarak molibden tercih edilmiş olup kütlece % 10-40 molibden içeren katalizörler emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu katalizörlerde düzenleyici etkisini incelemek için kütlece %4 olmak üzere La, Ba, Ca, Ce, metalleri emdirme yöntemiyle katalizöre eklenmiştir. Hazırlanan düzenleyici katkılı ve katkısız katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tespit etmek amacıyla, ICP-OES, X-Işını kırınımı, azot fizisorpsiyon yöntemleri kullanılmıştır. Mikrodalga ısıtma sisteminde 36000 ml / gkat.sa saf alümina akışında, 250-500°C sıcaklık aralığında atmosfer basıncında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmaları sonucunda, düzenleyici içermeyen katalizörlerde metal yükleme miktarının kütlece %10'dan %30'a kadar çıkarılması ile aktif molibden parçacıkların artması sonucu amonyak dönüşümünün arttığı; buna karşın molibden yüklemesinin %40'a çıkarılması ile yüzey alanındaki önemli düşüş sonuçlarında dönüşümün azaldığı görülmüştür. Mikrodalga reaktör sisteminde 400 °C sıcaklıkta tüm katalizörler için tam dönüşüm elde edilirken, konvansiyonel reaktörde 550°C düzeylerine kadar ihmal edilebilir düzeyde olan dönüşümün 650°C-700°C sıcaklığında toplam dönüşümlerine ulaşılmaktadır. Alumina destekli katalizörlerin, mikrodalga absorbe etme özelliğinin, hedeflen reaksiyon sıcaklığına ulaşılması için yeterli olmamasından dolayı, katalizörler 1/1 oranında mezogözenekli karbon ile karıştırılarak mikrodalga reaktör sisteminde test edilmiştir. Mikrodalga reaktörün seçici, hacimsel ısıtma sağlaması, sıcak nokta oluşumu gibi özellikleri ile katalizörlerin amonyak dönüşümünde daha yüksek aktivite sergilemesini sağlamıştır. Alumina destekli kütlece %10 molibden içeren katalizörlerde eklenen düzenleyiciler içinde en yüksek etkiyi seryumun yaptığı ve molibden miktarındaki artış ile birlikte lantanyumun önemli etkisi görülmüştür. Optimum düzenleyici miktarı ise %4 olarak belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon sonrasında yapılarını koruduğu karakterizasyon çalışmaları ile ortaya konulurken, 12 saat boyunca aktivitelerini koruduğu belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91211

Anahtar Kelimeler : Amonyak parçalanma reaksiyonu, hidrojen, molibden, alumina, düzenleyici, lantanyum, seryum, baryum, kalsiyum, mikrodalga reaktör

Sayfa Adedi : 69

Danışman : Prof. Dr. Dilek VARIŞLI

APPLICATION OF MESOPOROUS ALUMINA SUPPORTED CATALYST ON MICROWAVE REACTOR FOR HYDROGEN PRODUCTION

(M.Sc. Thesis)

Zehra Nur YILDIZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

ABSTRACT

In this thesis, we aimed to develop catalysts with high activity and stability for carbon emission-free hydrogen production by ammonia decomposition reaction. Commercial alumina was preferred as support material, molybdenum as active metal and catalysts containing 10-40% molybdenum by mass were synthesized by impregnation method. In order to examine the regulating effect in these catalysts, La, Ba, Ca, Ce, 4% by mass, were added to the catalyst by the metal impregnation method. ICP-OES, X-Ray diffraction, nitrogen physisorption methods were used to determine the physical and chemical properties of the prepared catalysts with and without promoters. In the microwave heating system, as a result of the reaction studies carried out at 36000 ml / g.kat.h pure alumina flow at atmospheric pressure in the temperature range of 250-500°C, in catalysts without promoters, increasing the metal loading amount from 10% to 30% by mass and increasing the active molybdenum particles, resulting in ammonia conversion. On the other hand, increasing the molybdenum loading to 40% resulted in a significant decrease in surface area resulting in a decrease in conversion. While full conversion is obtained for all catalysts at 400 °C temperature in the microwave reactor system, the total transformations of the negligible conversion up to 550°C levels are reached at 650°C-700°C in the conventional reactor. The catalysts were mixed with 1/1 mesoporous carbon and tested in the microwave reactor system because microwave absorption of alumina supported catalysts is not sufficient to reach the target reaction temperature. The features of the microwave reactor, such as selective, volumetric heating and hot spot formation, enabled the catalysts to exhibit higher activity in ammonia conversion. In alumina supported catalysts containing 10% molybdenum by mass, cerium had the highest effect among the added promoters, and with the increase in molybdenum amount, lanthanum had a significant effect. The optimum amount of promoter was determined as 4%. While it was demonstrated by characterization studies that the synthesized catalysts preserved their structures after the reaction, it was determined that they retained their activity for 12 hours.

Science Code : 91211

Key Words : Ammonia decomposition reaction, hydrogen, molybdenum, alumina, promoter, lanthanum, cerium, barium, calcium, microwave reactor

Page Number : 69

Supervisor : Prof. Dr. Dilek VARIŞLI

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, tecrübeleri ve bilgisi ile beni yönlendiren, pratik çözümleri ile beni cesaretlendiren çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Dilek VARIŞLI'ya teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım boyunca benden desteklerimi esirgemeyen değerli arkadaşlarım; Saleh AHMAT IBRAHİM, Nisa ÖZBEN, İlkin TUĞ, Can SEYFELİ, Mert Yekta DOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca varlıklarından güç aldığım aileme teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmada mali desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: 06/2019-19) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	11
3.1. Katalizör Sentezi	12
3.1.1. Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	12
3.1.2. Düzenleyici içeren Mo-P@Al ₂ O ₃ (P: Ca, La, Ba, Ce) tipi katalizörler	13
3.2. Katalitik Aktivite Çalışmaları	16
3.2.1. Mikrodalga reaktör sistemi.....	16
3.2.2. Konvansiyonel reaktör sistemi	17
3.3. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları	17
3.3.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)	17
3.3.2. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon (BET).....	18
3.3.3. Endüktif eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) .	18
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	19
4.1. Karakterizasyon Sonuçları	19
4.1.1. (X)Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	19
4.1.2. Düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	23

	Sayfa
4.1.3. Farklı miktarda düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler.....	25
4.1.4. Düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	28
4.1.5. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler.....	29
4.1.6. Düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	32
4.1.7. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler.....	34
4.1.8. Düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	37
4.2. Aktivite Test Sonuçları.....	40
4.2.1. (X)Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	40
4.2.2. Düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	43
4.2.3. Düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	45
4.2.4. Düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	48
4.2.5. Düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	51
5. SONUÇLAR.....	55
KAYNAKLAR	59
EKLER.....	63
EK-1. Katalizörler için örnek hesaplar.....	64
EK-2. Hazırlanan katalizörlere uygulanan karakterizasyon yöntemleri	65
EK-3. XRD verilerinin hesaplanmasına ilişkin denklemler.....	66
EK-4. Mg ve K içeren katalizörlere ilişkin sonuçlar.....	67
ÖZGEÇMİŞ	69

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Sentezlenen katalizörler listesi.....	15
Çizelge 4.1. (X)Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları.....	20
Çizelge 4.2. Düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları	24
Çizelge 4.3. Düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-Işını kırınımı verileri	26
Çizelge 4.4. Farklı miktarda düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları.....	27
Çizelge 4.5. Düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı verileri	29
Çizelge 4.6. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı verileri	30
Çizelge 4.7. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları.....	30
Çizelge 4.8. Düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı verileri	32
Çizelge 4.9. Düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları	33
Çizelge 4.10. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı verileri	35
Çizelge 4.11. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları.....	36
Çizelge 4.12. Düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı verileri	38
Çizelge 4.13. Düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları	39

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Katalizör sentez basamakları.....	12
Şekil 3.2. Deney sistemlerinin şematik gösterimi	16
Şekil 3.3. Düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları.....	68
Şekil 3.4. Düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite test sonuçları.....	68
Şekil 4.2. (X)Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri...	22
Şekil 4.3. (X)Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği.....	22
Şekil 4.4. Düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-Işını kırınımı desenleri.....	23
Şekil 4.5. Düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	24
Şekil 4.6. Düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği	25
Şekil 4.7. Farklı Miktarda Düzenleyici İçeren 10Mo@Al ₂ O ₃ Tipi Katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri.....	26
Şekil 4.8. Farklı miktarda düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon- desorpsiyon eğrileri.....	27
Şekil 4.9. Farklı miktarda düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği	28
Şekil 4.10. Düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri.....	28
Şekil 4.11. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri.....	29
Şekil 4.12. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.....	31
Şekil 4.13. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği	31
Şekil 4.14. Düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri.....	32

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15. Düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	33
Şekil 4.16. Düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafikleri	34
Şekil 4.17. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri	35
Şekil 4.18. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.....	36
Şekil 4.19. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği	37
Şekil 4.20. Düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri.....	38
Şekil 4.21. Düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	39
Şekil 4.22. Düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği4.2.Sentezlenen Katalizörlerin Aktivite Sonuçları	40
Şekil 4.23. (X)Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları	41
Şekil 4.24. (X)Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite test sonuçları	42
Şekil 4.25. Düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları.....	43
Şekil 4.26. Farklı miktarda düzenleyici içeren 10Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları.....	44
Şekil 4.27. 10Mo-4Ce@Al ₂ O ₃ katalizörünün kararlılık test sonucu.....	45
Şekil 4.28. Düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları	46
Şekil 4.29. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları.....	47
Şekil 4.30. 20Mo-2Ba@Al ₂ O ₃ katalizörünün kararlılık test sonuçları	48
Şekil 4.31. Düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	49
Şekil 4.32. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörler	50
Şekil 4.33. 30Mo-2La@Al ₂ O ₃ katalizörünün kararlılık test sonuçları.....	50

Şekil	Sayfa
Şekil 4.34. Düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları.....	51
Şekil 4.35. Düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite test sonuçları.....	52
Şekil 4.36. Farklı miktarda düzenleyici içeren 40Mo@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları.....	53
Şekil 4.37. 40Mo-2La@Al ₂ O ₃ katalizörünün kararlılık test sonucu.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tezde kullanılmış simgeler, kısaltmalar ve açıklamaları burada sunulmuştur.

Simge	Açıklama
ΔH	reaksiyon entalpisi
a	özgü parametresi
d	katmanlar arası mesafe
n	kristal şekil faktörü
nm	nanometre
λ	dalga boyu
L	kristal parçacık boyutu
δ	gözenek duvar kalınlığı
β	kalibrasyon sabiti
θ	kırınım açısı

Kısaltmalar	Açıklama
BET	Barrett-Joynes-Halenda
BJH	Brunauer-Emmet-Teller
GC	Gaz kromatograf
XRD	X-ışını kırınımı
TOF	Katalitik döngü frekansı

1. GİRİŞ

Tüm dünyada artan nüfus ile birlikte enerji talebi de artmaktadır. Bu talebi karşılamak için günümüzde en yaygın kullanılan kaynaklar fosil yakıtlardır. Mevcut enerji sistemlerinin en büyük dezavantajı ise negatif çevre etkileridir [1]. Artan iklim endişeleri enerji sistemlerinde radikal değişikliklere sevk etmektedir. Ülkeler sıfır emisyon hedeflerini açıklamakta, uluslararası antlaşmalar imzalamaktadırlar. Bu hedeflere ulaşmak için yeni stratejiler geliştirilmekte ve bu stratejiler içerisinde en önemlilerinden biri hidrojen teknolojileridir. Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak bahsi çok yeni olmasada son yıllarda hidrojenin çeşitli kaynaklardan üretilmesi, depolanması ve kullanımı gibi pek çok alanda yapılan akademik çalışmalar, teşvikler ve yatırımlar ivme kazanmıştır.

Verimli ve çevreci hidrojen teknolojilerinin yaygınlaşmasının en önemli engelleri yüksek maliyetleri ve hidrojenin depolanması sorunudur. Hidrojen malzeme boyunca yayılma eğilimden ötürü depo malzemesinde gevrekleşme ve zayıflamaya sebep olmaktadır [2]. Günümüzde hidrojen yaygın olarak 700 bar 25 °C'da sıkıştırılarak gaz formunda depolanmaktadır [3]. Buna alternatif olarak 1 bar -253 °C'da sıvılaştırılarak depolanabilir ancak bu işlem de enerji ihtiyacı oldukça fazladır [4]. Bir diğer alternatif ise yüksek yüzey alanına sahip malzeme yüzeyinde adsorpsiyondur [5]. Ancak bu yöntem de taşıma ağırlığında ve hacminde artışa sebep olmaktadır [6]. Ancak kimyasal depolama yöntemlerinden olan amonyak umut vaadedicidir [7].

Amonyak yüksek hidrojen içeriği (kütlece %17,8), düşük basınçta (8,6 bar 20 °C) sıvılaşma, taşıma ve depolanmasının kolaylığı gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır [8]. Ayrıca amonyak dünyada en çok kullanılan kimyasallardan olup üretimi ve taşınması kolay ve yaygındır [9]. Endotermik olan amonyak parçalanma reaksiyonu sırasında yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilmektedir. Hidrojen saflığı günümüzde yaygın kullanılan yakıt pillerinden biri olan PEM için oldukça önemlidir [10].

Amonyak parçalanma reaksiyonu katalizörsüz olarak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon için yapılan katalizör geliştirme çalışmalarında en yüksek aktiviteyi gösteren aktif metalin rutenyum olduğu ortaya konmuştur [11]. Ancak rutenyum doğada nadir bulunan, küresel ısınma potansiyeli daha yüksek ve pahalı bir metaldir. Bu

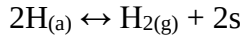
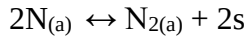
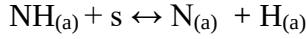
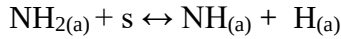
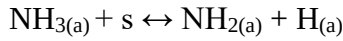
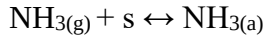
metale alternatif olarak daha ucuz ve küresel ısınma potansiyeli düşük, geçiş metali olan molibden vardır.

Katalitik sistemlerde enerji verimliliği sağlamak adına yeni teknolojiler geliştirilmiştir. Yaygın olarak geleneksel reaktör sistemleri kullanılmakta olup bu sistemler ısıyı iletim ve konveksiyon yolu ile taşımaları dolayısıyla enerji kaybına neden olmaktadır. Ayrıca bu sistemlerde sıcaklık malzeme yüzeyinde daha yüksek merkezde daha düşüktür, homojen olmayan ısı dağılımları katalitik reaksiyonlarda olumsuz etkilere sebep olabilirler. Ancak mikrodalga reaktörler, mikrodalga enerjinin malzemeye gönderilerek malzeme yüzeyinde ısı enerjisine dönüşmeleri dolayısıyla hem enerji tasarrufu hem de homojen bir sıcaklık dağılımı sağlamaktadırlar. Seçici ve hızlı ısıtma geleneksel reaktör sistemlerinden diğer üstünlükleridir.

Bu çalışma kapsamında çevre dostu ve ucuz hidrojen teknolojileri için amonyak parçalanma reaksiyonu tercih edilerek bu reaksiyonu mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirmek için için katalizörler geliştirilmiştir. Amonyak parçalanma reaksiyonu için termal ve katalitik kararlılığı yüksek katalizör elde etmek için yüksek yüzey alanına sahip ticari alümina tercih edilmiş, aktif metal olarak ise molibden kullanılmıştır. Katalizörlerin katalitik aktivitelerine yapılarında yer alacak düzenleyicilerin etkilerini incelemek adına çeşitli toprak alkali, nadir toprak ve geçiş metalleri düzenleyici olarak belirlenmiştir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için X-ışını Kırınımı, BET, ICP-OES yöntemleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen katalizörler mikrodalga reaktörde test edilmişlerdir. Ardından konvansiyonel sistemde bazı deneyler tekrar edilerek, konvansiyonel ve mikrodalga reaktör karşılaştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Son yıllarda CO_x içermeyen hidrojen teknolojileri için amonyak parçalanma reaksiyonu oldukça popülerdir. Bu teknolojiler için amonyak parçalanma reaksiyonu ile enerji tasarruflu, yüksek saflıkta hidrojen eldesi önem taşımaktadır. Amonyak parçalanma reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur ($\Delta H^0 = 46,22$ kJ/mol). Bu reaksiyon tersinirdir ve düşük sıcaklıklarda termodinamik olarak sınırlıdır [12]. Temkin tarafından önerildiği gibi, reaksiyon mekanizmasının amonyak sentezinin tersi olduğu düşünülmektedir[13]. Bu reaksiyon amonyağın katalizör yüzeyine aktif bölgelerde adsorplanması ile başlar. Katalizör yüzeyinde adsorplanan amonyağın dehidrojenasyonu ikinci adımdır. Son adım ise moleküler azot ve hidrojenin desorpsiyonudur. Aşağıda görülen reaksiyon adımlarında s katalizör yüzeyindeki boş alanları, a ise katalizör yüzeyindeki türleri ifade etmektedir.



Literatürde amonyak parçalanma reaksiyonu için yapılan kinetik çalışmalarda, reaksiyonun hız belirleyen adımının yüksek sıcaklıklarda metal içeriğine bağlı olduğu ortaya konmuştur [14]. Örneğin demir ve kobalt metalleri için hız belirleyen adım azot desorpsiyonu iken iridyum, paladyum, platin ve bakır için N-H bağının koptuğu adımdır [14]. Ancak düşük sıcaklıklarda metal farketmeksizin azot desorpsiyonu hız belirleyen adımdır [15]. Bu, katalizör sentezinde düşük sıcaklıklarda azot desorpsiyonunun en önemli adım olduğunu göstermektedir.

Farklı metallerin azot bağlanma entalpileri incelendiğinde en ideal metalin rutenyum olduğu literatürde bildirilmiştir. Bu katalizör geliştirmede oldukça önemli bir yol göstericidir. Literatürde bildirilen amonyak parçalanma reaksiyonu için en iyi performansı gösteren aktif metal rutenyuma alternatif geliştirmek istendiğinde, rutenyumun bağlanma enerjisinin

kararlı bimetalik sistemlerle veya uygun metal, düzenleyici, destek kombinasyonları ile taklit edilebileceği düşünülmektedir [12].

Rutenyuma alternatif katalizör sentez çalışmalarında katalizör yüzeyinin modifikasyonu ve düzenleyici eklemenin amonyak parçalanma reaksiyonu için aktif olmayan metallerin azot adsorpsiyon enerjisinin istenen seviyeye getirdiği ortaya konmuştur [16]. Literatürde bimetalik katalizörlerin rutenyum katalizörler kadar aktif olduğuna ilişkin çalışmalar vardır. Ancak katalizör geliştirmek, malzemelerin özelliklerine bağlı olduğundan sonuçları henüz öngürülebilir olmayan yeni bir çalışma alanıdır.

Zhaohui ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada ıslak emdirme yöntemiyle hazırladıkları karbon nanotüp (CNT_s) destekli Co ve Mo katalizörlerde düzenleyici etkisini (La, Ba, Ce, Zr, K) araştırmak istemişlerdir. Sentezlerde Mo, Co, düzenleyici kütlece yüzdesi sırasıyla %10, %2, %2'dir. Hazırladıkları katalizörlerin katalitik aktiviteleri sürekli akış reaktörde, atmosfer basıncında 723-1023 K' de test etmişlerdir. Testlerde katalizörlerin 500°C altında çok düşük aktivite gösterdiği, 500-650°C'da aktivitede yüksek bir artış olduğu görülmüştür. 600°C'da amonyak dönüşümü sırasıyla La-CoMoN_x/CNT_s> Ba-CoMoN_x/CNT_s> K-CoMoN_x/CNT_s> Ce-CoMoN_x/CNT_s> Zr CoMoN_x/CNT_s> CoMoN_x/CNT_s şeklinde olduğu belirtilmiştir. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için yapılan karakterizasyon çalışmalarında, düzenleyici eklenen katalizörlerin XRD desenleri ile düzenleyici içermeyen katalizörler arasında büyük bir fark olmadığı ancak düzenleyici içermeyen katalizörlerde pik yoğunluğunun daha fazla olduğu bildirilmiştir. Düzenleyici eklenmesi ile azalan pik yoğunluğunun düzenleyicilerin kristal boyutunu azalttığı ve dağılımı artırdığı yönünde yorumlanmıştır. BET sonuçlarına bakıldığında ise düzenleyici eklenmesinin katalizör yüzey alanını artırdığı, en yüksek yüzey alanının lantanyum eklenen katalizörde olduğu bildirilmiştir.

Bu doğrultuda düzenleyici eklenmesinin katalizör yüzey özelliklerini ve aktivitesini olumlu yönde etkilediği, nadir toprak alkali metallerinin alkali metallerden daha etkili olduğu bildirilmiştir [17].

Hu ve arkadaşları (2019) yaptıkları çalışmada MgO destekli Co, Ni, Fe katalizörlerde lantanyumun düzenleyici etkisini çalışmışlardır. Hazırlanan katalizörler sabit yataklı reaktörde 300-550 °C'da test edilmiştir. Aktivite testlerinde lantanyum Co ve Ni

katalizörlerde aktiviteyi artırırken, Fe katalizörlerde azaltmış olduğu için, düzenleyici etkisinin aktif bileşene bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

Çalışmanın sonucunda lantanyum eklenmesinin aktif metal sinterleşmesini engellediği ve yüksek sıcaklıklarda katalizör yapısının stabil kalmasına katkı sağladığını görmüşlerdir [18].

Le ve arkadaşları (2021) yapmış oldukları çalışmada Ru destek üzerine $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$ kompozit katalizörleri sentezlemiş, farklı La:Ce molar oranlarının etkisini çalışmışlardır. Katalitik aktivite testleri için sıcaklık aralığı 300-500°C seçilmiştir. Scherrer denklemi ile hesaplanan kristal boyutlarında ise La miktarının artması ile birlikte kristal boyutunun azalan eğilim gösterdiği tespit edilmiştir. CO kemisorpsiyon sonuçlarına göre en yüksek Ru dağılımı Ru/Ce katalizörde görülürken, La miktarı arttıkça Ru dağılımının azaldığı görülmüştür. Le ve arkadaşları La eklenmesinin lantanyum türevlerinin ($\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, La_2O_3) rutenyum yüzeylerinin kısmen kaplanması ile sonuçlandığı bildirmişlerdir. Destek malzemede yüksek bazlık bu reaksiyon için önemli ve aranan bir özellik olduğu bilinmekte olup, bu çalışmada medyum bazık alan yüzdeleri Ru/Ce ve Ru/La katalizörler için sırasıyla %21,8 ve %28,8; Ru/ $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$ katalizörler için 48,8-65,3% olduğu tespit edilmiştir. En yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörün (Ru/ $\text{La}_{0,33}\text{Ce}_{0,67}$) en yüksek medyum bazık alana sahip katalizör olduğu görülmüştür.

Çalışmalar sonucunda Ru/ $\text{La}_{0,33}\text{Ce}_{0,67}$ katalizörünün yüksek aktivitesinin, yüksek elektron transfer kapasitesinden kaynaklanmış olabileceği yorumu yapılmıştır. Gerçekleştirilen kararlılık testleri sonucunda La eklenmesinin kararlılığı olumlu etkilediği görülmüştür [19].

Yu ve arkadaşları (2016) NH_3 dekompozisyonu reaksiyonunda kullanılmak üzere alkali toprak metal amitlerin (Mg, Ca, Ba) Ru katalizörlerde etkisini çalışmışlardır. Katalitik aktivite testleri, 30 mg katalizör kullanılarak sabit yataklı sürekli akış reaktörde 300-600 °C'da gerçekleştirilmiştir. Aktivite sonuçları alkin toprak metal amitlerin Ru katalizörlerin aktivitesini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Aktivite sonuçları 525 °C'da $\text{Ru}-\text{Ba}(\text{NH}_2)_2 > \text{Ru}-\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 > \text{Ru}-\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ olmuştur. Ayrıca Ru- $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ katalizör için hesaplanan TOF değeri ($1,29 \text{ s}^{-1}$), bu reaksiyon için en yüksek aktiviteye sahip katalizör olan Ru/CNT_s katalizöründen büyük olduğu tespit edilmiştir [20].

Lu ve arkadaşları (2007) yapmış oldukları çalışmada CMK-3 destek üzerine Ru katalizörlere alkali ve toprak alkali etkisini çalışmışlardır. Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivite testleri 450-500°C’da gerçekleştirilmiştir. Test sonucunda alkali eklenmesinin katalitik aktiviteyi artırdığı görülmüştür. Aktivite sonuçları: Ru-K/CMK-3> Ru-Na/CMK-3> Ru-Ca/CMK-3> Ru/CMK-3’dir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda destek malzeme üzerine alkali eklenmesinin karbon yapının yüzey alanını küçülttüğü görülmüştür ve bu gözenek blokajı ile açıklanmıştır. Literatürde NH₃ dekompozisyonunun yapı duyarlı bir reaksiyon olmasına istinaden bu çalışmada alkali eklenmesi yüzey alanı ve por yapısının olumlu yönde geliştirmemesine rağmen, katalitik aktiviteyi artırmıştır. Bu yüzden bu reaksiyon için por yapısı ve yüzey alanının temel faktör olmayabileceği yorumu yapılmıştır. Aynı şekilde dağılım katalitik aktiviteyi etkileyen önemli faktörlerden olmasına rağmen bu çalışmada azalan dağılıma karşı aktivitede artış gözlenmiştir. Ancak iyi dağılmış katalizörler destek üzerinde çok küçük metal parçacıklara sebep olabilir ki bu küçük parçacıklar, N-H bağının kopması için yeterli alan sağlayamayabilir.

Bu çalışmada metallerin aktiviteye olan etkisi, alkali metal katalizörlerden desteğe elektron transferi dolayısıyla gerçekleşmiş olabileceği değerlendirilmiştir. Ayrıca ne kadar yüksek elektronegativiteli alkali düzenleyici, o kadar düşük NH₃ dönüşümü sonucuna varılmıştır [21].

Sayas ve arkadaşları (2020) CaO, MgO, NS, MWCNT destek üzerine farklı kütlerde Ru katalizörlerde farklı kütlelerde K düzenleyici etkisini çalışmışlardır. BET sonuçları CaO katalizörlerin oldukça düşük (4-10 m²g⁻¹) yüzey alanına sahip olduğunu, düzenleyici olarak eklenen potasyum ise yüzey alanını azaltıcı etki göstermiştir. Eklenen Ru miktarının artması, dağılımı azalırken, düzenleyici eklendikçe ise artmıştır. Tüm katalizörler arasında ise en fazla aktif yüzey alanına sahip katalizör %3Ru%10K/CaO olmuştur. TEM görüntülerine bakıldığında, düzenleyici içermeyen katalizörlerde rutenyum dağılımının oldukça düzensiz olduğu ve destek üzerinde geniş parçacık boyutu dağılımı (2,5-22,5 nm) gösterdiği tespit edilmiştir. Düzenleyici içeren katalizörlerde ise dağılımın önemli ölçüde farklılık gösterdiği, rutenyumun daha iyi dağıldığı, partikül boyut dağılımının (2-15nm) daha dar olduğu ve daha küçük partikül boyutu (7nm) gözlenmiştir. Katalitik aktivite sonuçlarına bakıldığında en yüksek amonyak dönüşümünü ise 400°C’da Ru-K/CaO katalizörü vermiştir. Bu sonuçlar yüzey alanı bilgileri ile bağlantılı değildir. Bu sonuçlar, desteğin fiziksel özelliklerindense kimyasal özelliklerinin katalizör performansında önemli olduğunu göstermiştir. CaO geniş

sayıda ve güçlü bazik noktaları ile daha bazik bir destektir ve literatürde bildirilen bazik desteğin katalitik performans için daha iyi olduğu bu çalışmada da doğrulanmıştır [22].

Wang ve arkadaşları (2020) yüksek sıcaklıklarda oldukça aktif, düşük sıcaklıklarda aktivitesi düşen Ni/YSZ katalizörüne baryum etkisini çalışmışlardır. Katalitik aktivite sonuçlarına bakıldığında 600°C’da Ba-Ni/YSZ katalizörünün amonyak dönüşümü %100, Ni/YSZ katalizörünün amonyak dönüşümü ise %45 olmuştur. Baryumun katalitik aktiviteyi artırıcı etkisi; metalik nikelin elektronik özelliğini değiştirmesi ve/veya Ni-Ba güçlü etkileşiminden kaynaklanmış olabileceği yorumu yapılmıştır [23].

Zheng ve arkadaşları (2007) yapmış oldukları çalışmada Ni/Al₂O₃ katalizörlerde seryumun düzenleyici etkisini çalışmışlardır. Katalitik aktivite sonuçlarına göre uygun miktarda CeO₂ yüklemek Ni/Al₂O₃ katalizörlerinin aktivitesini artırmıştır. 823 K’de dönüşüm %76.3’den %98.3’e yükselmiştir. Kararlılık testlerinde ise seryumsuz katalizörlerin hızlı deaktive olduğu, 80 saat sonunda stabil kalmadığı, seryum eklenmesinin kararlılığı önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Yaptıkları deneysel çalışmalarda lantanitlerin (Ce, La) katalizör gözeneklerini genişlettiğini, ama belli miktar seryum eklenmesinin gözenek boyutlarını Ni/Al₂O₃ katalizörlerin gözeneklerini küçültme eğiliminde olduğunu görmüşlerdir. Bu durum büyük hacim, küçük çap anlamına gelir. Hidrojen kemisorpsiyon ve XRD sonuçlarına bakıldığında seryum eklenmesinin nikel dağılımı artırdığı görülmüştür. Bu nikel partikül boyutunun azaldığı ve aktivitenin arttığı anlamına gelir. TPR sonuçları ise seryumun alümina ve nikel etkileşimini modere ettiğini göstermiştir [24].

Lucentini ve arkadaşları (2019) bu çalışmada seryum destekli Ru-Ni katalizörleri ve Al₂O₃ destekli Ni-Ru katalizörleri karşılaştırmıştır. Reaksiyon sonuçları, seryum ve alüminanın tek başına aktivitesinin bu reaksiyonda ihmal edilir olduğunu göstermiştir. Ayrıca CeO₂ destekli tüm katalizörlerin Al₂O₃ destekli katalizörlerden daha aktif olduğu görülmüştür. Yapılan TOF hesaplarında CeO₂ destekli katalizörlerin değerlerinin, literatürde bu reaksiyon için en aktif katalizör olarak bildirilen Ru/CNT_s katalizörler aralığında olduğu bulunmuştur [25].

Liu ve arkadaşları (2007) Ni/SBA-15 katalizörlere lantanyum ve seryum etkisini çalışmışlardır. Katalizöre uygulanan karakterizasyon işlemlerinden BET sonuçlarına göre, lantanyum ve seryum eklemek yüzey alanı ve katalizör gözenek hacmini azaltmış, bu da

lantanyum ve seryumun gözenek sistemine yerleştiğini göstermiştir. Ancak gözeneklerde blokaj gözlenmemiştir.

Katalitik aktivite sonuçlarına bakıldığında lantanyum ve seryumun benzer etki yaptığı görülmüştür. Ni/SBA-15 katalizörde amonyak dönüşümü 923 K'de %99,7'ye ulaşırken, CeNi/SBA-15 katalizörlerde %97 dönüşüme 873 K'de ulaşılmıştır. Artan Ce/Ni molar oranı aktiviteyi artırırken belli miktardan sonra azaltan etki göstermiştir [26].

Okura ve arkadaşları (2018) önceki yaptıkları çalışmada lantanyum ve seryumun Ni/SBA-15 katalizörüne etkisini çalışmış, lantanyum ve seryumun nikel dağılımını artırdığını, nikel partikül boyutunu azalttığını görmüşlerdir. Bu çalışmada ise hem lantanyum hem seryumun yüzey alanını, gözenek hacmini, gözenek çapını azalttığını görmüşlerdir. Lantanyum seryumdan farklı olarak dağılımı ve nikel yüzey alanını artırmış, nikel partikül boyutunu azaltmıştır.

Aktivite sonuçlarına bakıldığında ise lantanyum ve seryumun aktiviteyi önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Aktivitedeki bu artış aktif bölgelerin fizikokimyasal özelliklerindeki değişime büyük ölçüde atfedilmiştir [27].

Okura ve arkadaşları (2016) Ni/Y₂O₃ katalizörlerde kalsiyum ve baryum etkisini çalışmışlardır. BET sonuçları düzenleyicilerin yüzey alanını azalttığını göstermiştir. Kalsiyum ve baryum katalizörler ortalama nikel partikül boyutunda ise genişlemeye sebep olmuştur. TEM görüntülerine göre en geniş dağılım ise baryum katalizörlerde görülmüştür. Bu sonuçlar toprak alkali metallerin dağılım için etkili olmadığını göstermiştir.

Aktivite sonuçları, düşük miktarlarda baryumun bile önemli ölçüde aktiviteye katkı sağladığı, kalsiyumun ise bu reaksiyon için uygun olmadığını göstermiştir [28].

Özetlenen literatür çalışmalarında Al₂O₃ destek maddesine sıklıkla rastlanılmakta, reaksiyon için rutenyum soy metalinin yüksek aktivite verdiği, alternatif olarak geçiş metallerinden nikelin sıklıkla kullanıldığı dikkati çekmektedir. Amonyaktan hidrojen üretimini içeren bu çalışmalarda konvansiyonel ısıtma sistemi içeren reaktörlerin kullanıldığı görülmektedir. Katalizörlerin aktiviteleri arttırmak adına toprak alkali ya da nadir toprak elementlerinin düzenleyici olarak katalizör yapısına katkılандığı ve olumlu sonuçlar elde edildiği de tespit

edilmiştir. Çalışmaların işaret ettiği bir nokta ise, katkı maddelerinin birlikte kullanıldığı aktif metal ve destek maddesine göre değişik davranış sergilemesidir.

Son dönemlerde özellikle amonyaktan hidrojen eldesi gibi ısı gerektiren endotermik tepkimelerde alternatif ısıtma yöntemlerinin kullanımı önem kazanmaktadır. Bu alternatif ısıtma yöntemleri arasında mikrodalga ısıtma sisteminin seçici ve hacimsel ısıtma gibi bazı özellikleri ile çeşitli tepkimelerde uygulamaları dikkati çekmektedir.

Mikrodalgalar elektrik ve manyetik alandan oluşan, yüksek frekanslı (300 MHz -300GHz) ve kısa dalga boylu (0,01-1 m) elektromanyetik dalgalarlardır. Mikrodalgalar enerji taşırlar ve yayılırken bu enerjisi cisimlere aktarabilirler. Mikrodalga reaktörlerler ise gücü uygulayan bir jeneratör, elektrik enerjisini mikrodalga enerjisine dönüştüren magnetron, jeneratörden gelen mikrodalgaları fırına gönderen dalga rehberinden oluşan sistemlerdir. Bu sistemlerde malzemeye ulaşan mikrodalga enerjisi dielektrik kayıplarla, malzeme merkezinden dışa doğru hacmi boyunca ısı enerjine dönüşür [29,30]. Bu da enerjiden kaybı azaltmaktadır. Malzemelerin mikrodalga enerjisine maruz kaldıklarında oluşacak etki malzemenin karakteristiğine bağlıdır. Yüksek dielektrik sabitine sahip olan bileşikler mikrodalga enerjisine maruz kaldıklarında hızlı ısınma eğilimi sergilerler [30]. Bu özellik aynı zamanda seçici ısıtma sağlar.

Güler ve arkadaşları (2017) mezogözenekli karbon destekli molibden katalizörlerin amonyak parçalanma reaksiyonunda hem konvansiyonel hem mikrodalga reaktörde test etmişlerdir. Yapılan aktivite testleri sonucunda mikrodalga reaktörde 300 °C’da bile amonyak dönüşümü gözlenirken, konvansiyonel reaktörde 400 °C altında dönüşüm gözlenmemiştir [31].

Seyfeli ve arkadaşları (2020) karbon destekli kobalt katalizörlerde mikrodalga reaktörün etkisini amonyak parçalanma reaksiyonunda çalışmışlardır. Aktivite testleri saf amonyak akışında konvansiyonel reaktörde 400-700 °C’da mikrodalga reaktörde ise 250-600 °C’da gerçekleştirilmiştir. Konvansiyonel reaktörün sonuçları 500 °C’un altında amonyak dönüşüm değerlerinin çok düşük olduğunu göstermiştir. Sıcaklığın artması ile dönüşüm değerleri artış göstermiştir. Mikrodalga reaktörde ise 250 °C’da bile dönüşüm gözlenirken 35-400 °C arası amonyak dönüşümünün tamamlandığı gözlenmiştir [32].

Varışlı ve arkadaşları (2017) mezogözenekli karbon destekli demir katalizörlerde amonyak parçalanmasını mikrodalga reaktörde çalışmışlardır. Hazırlanan katalizörler hem mikrodalga hem konvansiyonel reaktörde test edilmişlerdir. Elde edilen sonuçlar diğer çalışmalar ile benzerlik göstermektedir. 500 °C sıcaklığın altında amonyak dönüşümü konvansiyonel yöntemde ihmal edilebilir düzeyde iken mikrodalga reaktörde 300 °C’da dönüşüm gözlenmeye başlanmıştır ve 450 °C’a gelindiğinde amonyak tamamen dönüşmüştür [33].

Amonyaktan hidrojen eldesinde molibden içerikli katalizörlerin uygulaması literatürde kısıtlı sayıda olmakla birlikte genel olarak karbon destek üzerine çalışılmıştır. Mevcut çalışmalar alüminanın mikrodalga reaktör sisteminde amonyak parçalanması için kullanımı olumlu sonuçlanan başka bir destek maddesi olduğuna işaret etmektedir ancak alumina destekli molibden katalizörlerin düzenleyici içermeksizin ya da düzenleyici katkısıyla mikrodalga reaktör ortamında davranışlarına dair literatürde çalışmaya rastlanılmamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında amonyak parçalanma reaksiyonunda alümina destekli molibden katalizörler ve bunlara eklenen düzenleyicilerin ile farklı reaktörlerde etkisini incelemek hedeflenmiştir. Bu kapsamda, hedeflenen çalışmaya rehberlik etmesi amacıyla literatürde amonyak parçalanma reaksiyonunda düzenleyicilerin farklı destek malzemeleri ve aktif metal kombinasyonları ile yapılan çalışmalar taranmıştır. Bunun sonunca farklı destek malzeme ve aktif metallerde olumlu etkisi bildirilen lantanyum, seryum, baryum ve kalsiyum alümina destekli molibden katalizörlerde henüz çalışılmamış olması dolayısıyla bu tez kapsamında etkisi araştırılacak düzenleyici olarak tercih edilmiştir. Tercih ettiğimiz düzenleyicilerin literatürde bildirilen çeşitli destek malzemeleri ve aktif metallerdeki etkileri kaydedilmiş, alümina destekli molibden katalizörlerimizdeki etkilerini tespit etmek amacıyla yapılan karakterizasyon ve aktivite çalışmalarımızın yorumlanmasına ışık tutmuştur.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada amonyak parçalanma reaksiyonu için alümina destekli molibden katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmış olup, çalışma basamakları; katalizör sentezi, katalitik aktivite testleri, katalizör karakterizasyonundan oluşmaktadır. Amonyak parçalanma reaksiyonu ile hidrojen eldesi için geliştirilen katalizörlerde alümina; yüksek yüzey alanı, homojen gözenek dağılımı ve yüksek termal kararlılığı dolayısıyla destek malzeme olarak seçilmiştir. Ucuz ve doğada bol bulunan molibden aktif metal olarak tercih edilmiş, farklı miktarda aktif bileşen etkisi tespit etmek için çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca potasyum, magnezyum, baryum, kalsiyum, lantanyum, seryum düzenleyici olarak seçilmiş, farklı miktarlarda farklı reaktörlerdeki etkilerini tespit etmek amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında amonyak parçalanma reaksiyonu ile hidrojen eldesi için kütlece %10, 20, 30, 40 molibden içeren Al_2O_3 destekli monometalik katalizörler, kütlece %10, 20, 30, 40 molibden ve kütlece % 4 düzenleyici içeren bimetalik katalizörler emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Ardından her molibden miktarı için en iyi performansı gösteren düzenleyici katalitik aktivite testleri sonucunda tespit edilmiştir. Bu düzenleyicinin farklı miktarlarda etkisinin tespit etmek için ise öncelikle miktarı iki katına çıkarılarak ve ardından yarıya düşürülerek sentezlenmiştir. Sentez aşamasından sonrasında kalsinasyon ve indirgeme işlemleri gerçekleştirilerek katalizörler aktivite testlerine hazır hale getirilmiştir. Katalitik aktivite için iki ayrı reaktörde kullanılmıştır. Konvansiyonel ve mikrodalga reaktör kullanılarak iki reaktörün karşılaştırılması hedeflenmiştir. Bu başlık altında ilk kısmında sentez yöntemleri anlatılmaktadır. İkinci kısımda deney sistemlerine yer verilmiştir. Son bölümde ise sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tespit etmek amacıyla kullanılan karakterizasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir. Bu yöntemler; XRD (X-Işını kırınımı desenleri), BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı, TEM (geçirimli elektron mikroskopisi) ve ICP –OES (endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi) ve XPS (X-Işını fotoelektron spektroskopisi).

3.1. Katalizör Sentezi

Molibden içerikli Al_2O_3 destekli katalizörlerle, düzenleyici ve molibden içerikli Al_2O_3 destekli katalizörlerin sentezi için emdirme yöntemi tercih edilmiştir. Destek malzemesi için ticari olarak Al_2O_3 (MERK) temin edilmiştir.

3.1.1. Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

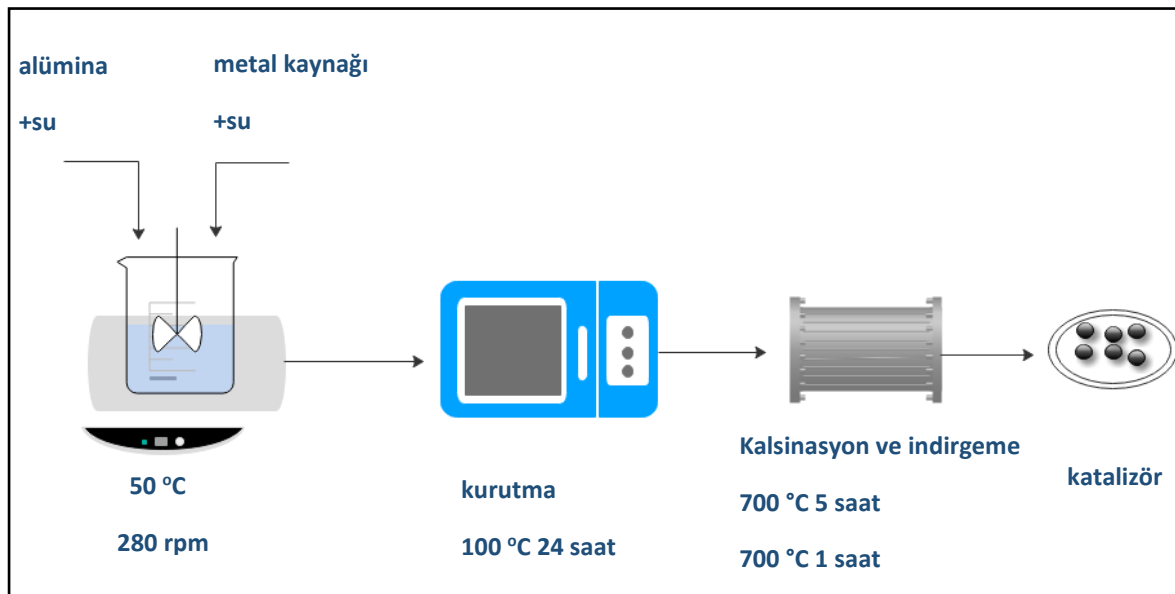
Katalizörlerin sentezinde emdirme yöntemi kullanılmış olup, kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiş, sentez basamakları Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Kullanılan metal miktarının katalizörün aktivitesine etkisini incelemek üzere ticari olarak temin edilen alümina üzerine kütlece %10,20,30,40 olmak üzere molibden eklenmiştir. Katalizör sentezinde gerekli öncül madde miktarına ilişkin hesaplar EK-1’de verilen örnek hesaba uygun yapılmıştır.

Kullanılan kimyasallar

Destek; alümina (TA1451595 807, MERCK)

Metal kaynağı; amonyum molibdat tetrahidrat ($\text{H}_2\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}$, Fluca)

Çözücü; su



Şekil 3.1. Katalizör sentez basamakları

Sentez basamakları

- Gerekli miktarda alümina oda sıcaklığında sürekli karıştırma altında 100 ml suda çözülür.
- Hazırlanan çözeltiye gerekli miktarda metal kaynağı 25 ml suda çözülerek sürekli karıştırma altında eklenir ve 50 °C sıcaklıkta 280 rpm karıştırma hızı ile yaklaşık 1 gece bekletilir.
- Elde edilen numune 100 °C’da 24 saat etüvde bekletilir, çözücü buharlaştırılır.
- Etüvden alınan katı numuneler 10°C/dk ısıtma hızı ile 700 °C ye 60 ml/dk akış hızında kuru hava ile 5 saat kalsine edilir.
- Elde edilen katalizör amonyak parçalanma reaksiyon sisteminde aktivitesi test edilmeden önce 700°C’de hidrojen akışında 1 saat indirgenir.

3.1.2. Düzenleyici içeren Mo-P@Al₂O₃ (P: Ca, La, Ba, Ce) tipi katalizörler

Düzenleyici içeren Mo-P@Al₂O₃ tipi katalizörlerin sentezinde, kalsiyum, lantanyum, baryum, seryum, magnezyum ve potasyum düzenleyici olarak seçilmiş ve öncelikli olarak kütlece %4 olarak katalizör yapısına eklenmiştir. Kullanılan kimyasallar ve uygulanan sentez prosedürü aşağıda sunulmaktadır.

Katalizörlerin katalitik aktivitelerini belirlemek üzere yapılan çalışmaların sonucunda iyi performans gösteren katalizörlerde düzenleyici oranı değiştirilerek (%2 ve %8 olmak üzere) katalizör sentezi tekrarlanmış ve optimum düzenleyici miktarı belirlenmiştir.

Kullanılan kimyasallar

Destek; Alümina (TA1451595 807, MERCK)

Metal kaynakları; Amonyum molibdat tetrahidrat (H₂₄Mo₇N₆O₂₄, Fluca)

Lantanyum klorit (LaCl₃.7H₂O, Sigma Aldrich)

Seryum(3) nitrat heksahidrat (CeN₃O₉.6H₂O, Sigma Aldrich)

Baryum nitrat (Ba(NO₃)₂, Sigma Aldrich)

Kalsiyum nitrat tetrahidrat (CaN₂O₆.4H₂O, Sigma Aldrich)

Çözücü; Su

Sentez basamakları

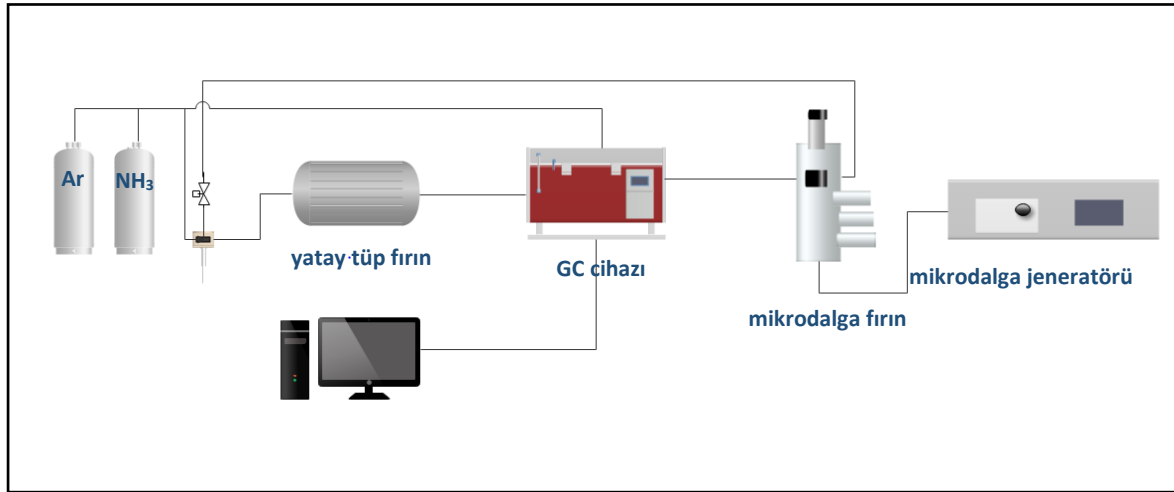
- Gerekli miktarda alümina oda sıcaklığında sürekli karıştırma altında 100 ml suda çözülür.
- Hazırlanan çözeltiye 25 ml suda çözülerek gerekli miktarda metal kaynağı ve aynı şekilde 25 ml suda çözülerek gerekli miktarda düzenleyici kaynağı sürekli karıştırma altında eklenir ve 50 °C sıcaklıkta 280 rpm karıştırma hızı ile yaklaşık 1 gece bekletilir.
- Elde edilen numune 100 °C'da 24 saat etüvde bekletilir, çözücü buharlaştırılır.
- Etüvden alınan katı numuneler 10°C/dk ısıtma hızı ile 700 °C ye 60 ml/dk akış hızında kuru hava ile 5 saat kalsine edilir.
- Elde edilen katalizör amonyak parçalanma reaksiyon sisteminde aktivitesi test edilmeden önce 700°C'de hidrojen akışında 1 saat indirgenir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen katalizörler listesi

Katalizör	Mo miktarı, % kütlece	Düzenleyici miktarı, %kütlece
10Mo@Al ₂ O ₃	10	-
20Mo@Al ₂ O ₃	20	-
30Mo@Al ₂ O ₃	30	-
40Mo@Al ₂ O ₃	40	-
10Mo-2Ce@Al ₂ O ₃	10	2
10Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	10	4
10Mo-8Ce@Al ₂ O ₃	10	8
10Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	10	4
10Mo-4Ca@Al ₂ O ₃	10	4
10Mo-4La@Al ₂ O ₃	10	4
20Mo-2Ba@Al ₂ O ₃	20	2
20Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	20	4
20Mo-8Ba@Al ₂ O ₃	20	8
20Mo-4Ca@Al ₂ O ₃	20	4
20Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	20	4
20Mo-4La@Al ₂ O ₃	20	4
30Mo-2La@Al ₂ O ₃	30	2
30Mo-4La@Al ₂ O ₃	30	4
30Mo-8La@Al ₂ O ₃	30	8
30Mo-4Ca@Al ₂ O ₃	30	4
30Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	30	4
30Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	30	4
40Mo-2La@Al ₂ O ₃	40	2
40Mo-4La@Al ₂ O ₃	40	4
40Mo-8La@Al ₂ O ₃	40	8
40Mo-4Ca@Al ₂ O ₃	40	4
40Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	40	4
40Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	40	4

3.2. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında yürütülen katalitik aktivite çalışmalarına bu bölümde değinilmiştir. Aktivite testleri için daha öncede bahsedildiği gibi iki farklı reaktör sistemi kullanılmıştır. Mikrodalga ve konvansiyonel reaktör sistemleri aşağıda anlatılmaktadır. Deney sistemleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Deney sistemlerinin şematik gösterimi

3.2.1. Mikrodalga reaktör sistemi

Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarında bulunan ve TUBİTAK 214M148 projesi kapsamında kurulumu gerçekleştirilen mikrodalga reaktör çalışmalarda kullanıldı. Mikrodalga reaktör SAIREM marka mikrodalga jeneratör, iyonize olmayan radyasyon ışınlama yayım magnetronu ve mikrodalga ısıtma oyuğundan oluşmaktadır. Mikrodalga reaktörde istenilen sıcaklık için güç değerleri değiştirilmekte olup, sıcaklık ölçümleri için lazerli pirometre kullanılmıştır. Ürün analizleri eş zamanlı olarak SRI 8610C model gaz kromatografisi ile yapılmıştır. Gaz kromatografi cihazı her iki reaksiyon sisteminde de kullanılabilir durumda olup, online olarak bağlanılabilmektedir. Gaz kromatografi cihazı TCD içermektedir ve sıcaklığı 180°C’dir. Taşıyıcı gaz argonun basıncı 17 psi olarak ayarlanmıştır. Cihazda kullanılan kolon Porapak Q kolonudur. Kolonda gazlar 30°C sıcaklıkta 15 dakika tutulurlar. Besleme gazı amonyak 60 ml/dakika hızla sisteme verilmiştir. İndirgeme işlemi gerçekleştirilmiş 0,05 gram katalizör mikrodalga emme özelliğinden ötürü 0,05 gram mezogözenekli karbon ile karıştırılarak kuartz cam tüp reaktöre

yerleştirilmiştir. Katalizörün yerleştirildiği oyuk mikrodalga odaklandığı yere yerleştirilmiştir. Bu sistemde güç 0.10-0.12 kW, sıcaklık 250-500 °C olarak belirlenmiştir. Her ayarlanan sıcaklık değeri için, pirometre farklı açılarda tutulup okunan en yüksek ve en düşük sıcaklık değerleri kaydedilmiştir. Sıcaklık verilerinde muhtemel sıcak noktalardan kaynaklı ± 50 °C sıcaklık farkı olduğu gözlenmiştir.

3.2.2. Konvansiyonel reaktör sistemi

Yapılan çalışmada konvansiyonel reaktörde de bazı katalizörler test edilmiş ve sonuçlar mikrodalga reaktör ile karşılaştırılmıştır. Deneyler Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Yukarıda bahsedilen reaksiyon sisteminde amonyak akışı konvansiyonel fırın içerisine yerleştirilmiş reaktöre vana yardımıyla yönlendirilerek gerçekleştirilmiştir. 70 cm uzunluğunda, 13 mm iç çapında kuvarz filtreli cam reaktör kullanılmış, sıcaklık aralığı 400-700 °C belirlenmiştir. Sıcaklık kontrolü yatay konvansiyonel tüp fırınla (Protherm), ürün analizleri ise eş zamanlı SRI 8610C model gaz kromatografi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında 0,1 gram indirgenmiş katalizör kullanılmış, amonyak akış hızı 60 ml/dakika ayarlanmıştır. Verilerin doğruluğu açısından her sıcaklık değeri için en az 3 veri alınmış ve ortalamaları alınarak dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

3.3. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tespit etmek amacıyla reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Alümina destekli molibden katalizörlerin karakterizasyonlarında X-ışını kırınım desenleri (XRD), N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, Endüktif Eşleştirilmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES), Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

X-ışını kırınım desenleri; katmanlar arası mesafe, kristal boyutu ve yapısı, gözenek dizilimini tespit etmek için kullanılan bir yöntemdir. Sentezlenen katalizörlerin indirgeme sonrası ve reaksiyon sonrası XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Rigaku marka D/MAX 2200 modeli, CuK α ışın kaynaklı cihaz ile

gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin XRD sonuçları Brag ve Sherrer yasaları kullanılarak yorumlanmıştır.

3.3.2. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon (BET)

N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi, gaz moleküllerinin katı yüzeyine adsorplanması esasına dayanarak yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımını tespit etmek amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Quantachrome Autosor-6B cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Endüktif eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)

Endüktif Olarak Birleştirilmiş Plazma Optik Emisyon spektroskopisi (ICP-OES), atomların ve iyonların elektronları temel durumdan uyarılmış bir duruma taşımak için enerjiyi absorbe edebilmesi temeline dayanarak bir numunede belirli elementlerin ne kadar olduğunu tespit etmek için kullanılan bir yöntemdir. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda yer alan Perkin Elmer DRC II modeli ICP-OES cihazında gerçekleştirilmiştir.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon sonuçlarına ve amonyak parçalanma reaksiyonunda mikrodalga ve konvansiyonel reaktör sistemlerinde gerçekleştirilen amonyak parçalanma reaksiyonundaki katalitik aktivite testlerine ilişkin sonuçlara burada yer verilmiştir.

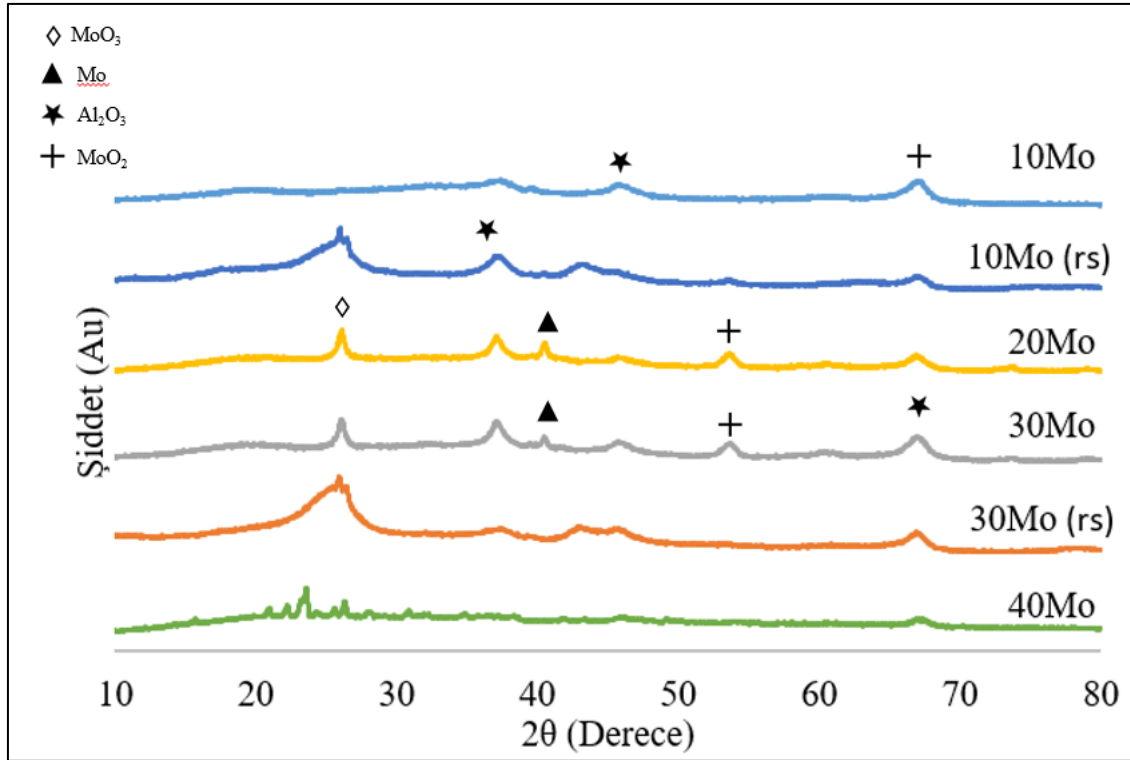
4.1. Karakterizasyon Sonuçları

Sentezlenen alümina destekli, düzenleyici içeren ve içermeyen molibden katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit edilmesi için bir takım karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1.1. (X)Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

Alümina destekli molibden içerikli katalizörlerin; kristal yapılarını belirlemek için X-Işını Kırınımı Desenleri, gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı, gözenek hacmini saptamak amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon, fiziksel ve içerdiği metal miktarını saptamak için ICP-OES yöntemlerinden yararlanılmıştır.

Kütlece yüzde farklı (10, 20, 30, 40) molibden içeren katalizörlerinin reaksiyon öncesinde indirgenmiş ve reaksiyon sonrası halleri için gerçekleştirilen geniş açı XRD sonuçları Şekil 4.1.'de verilmiştir. Katalizörlerin reaksiyon sonrası hallerini ifade etmek için (rs) kısaltması kullanılmıştır. Metalik molibdene ait 2 θ değerleri 40,62; 59,60; 73,97 (JCPDS -00-042-01120) molibden oksite ait 2 θ değerleri 25,99; 36,90; 53,87; 60,87; 67,25 (JCPDS 01-074-4517) gama alüminaya ait 2 θ değerleri 31,9; 37,6; 45,79; 67,3 (JCPDS 29-63) analizden elde edilen sonuçlarda görülmüştür. Mikrodalga reaktörde, mikrodalga enerjisini daha iyi emmesi amacıyla katalizöre karıştırılan mezogözenekli karbona ait 2 θ değeri 25.90'da (JCPDS 00-041-1487) reaksiyon sonrası katalizörlerde gözlenmiştir. Ayrıca MoO₃ bileşiğinin 2 θ 23,27; 25,65; 27,25 değerlerinde pik verdiği bilindiğinden (JCPDS 05-0508) MoO₃ formuna ait pik gözlenmiştir.



Şekil 4.1. (X)Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri

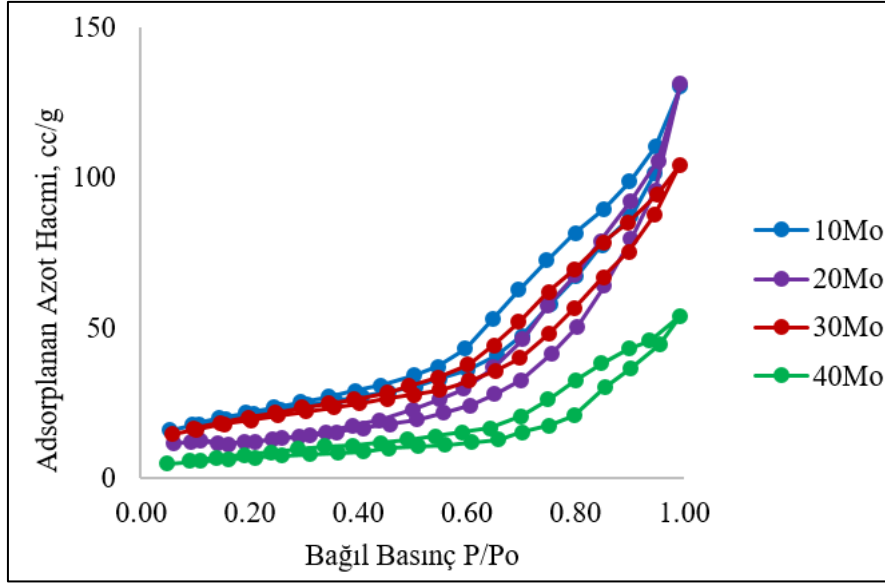
10Mo@Al₂O₃, 20Mo@Al₂O₃, 30Mo@Al₂O₃, 40Mo@Al₂O₃ katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ve ICP-OES sonuçları Çizelge 4.1 'de verilmiştir. Bu sonuçlar sentez işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.1. (X)Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları

Katalizör	Mo wt% (ICP sonucuna göre)	Çok Noktalı BET (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek Hacmi (cc /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek çapı nm
Al ₂ O ₃		155	0,9756	6,800
10Mo@Al ₂ O ₃	9,6±0,2	78,00	0,2011	7,888
20Mo@Al ₂ O ₃	16,6±0,2	57,61	0,2203	7,927
30Mo@Al ₂ O ₃	26±1	71,80	0,1604	7,812
40Mo@Al ₂ O ₃	32±1	27,69	0,08481	3,489

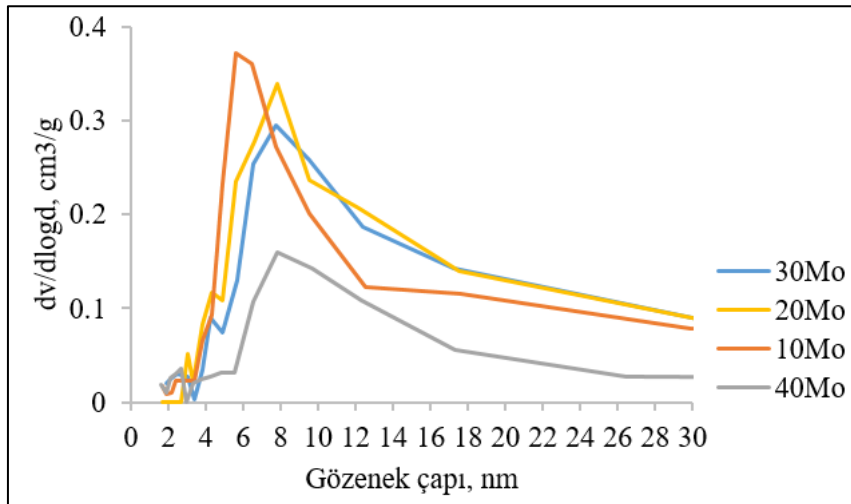
Sentez çözeltilerinde $10\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$, $30\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$, $40\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinde sırasıyla; kütlece molibden miktarları 9.6 ± 0.2 , 16.6 ± 0.2 , 26 ± 1 , 32 ± 1 olduğu ICP-OES sonuçlarında görülmüştür. %10-40 metal yüklemesi hedeflenen numunelerde %10 ila 32 arasında değişen miktarlarda yüklemenin gerçekleştirildiği, metal miktarının artması ile metal kaybının daha fazla olduğu görülmüştür. Sentezlerde kullanılan ticari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ numunesinin yüzey alanını $155\text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destek üzerine kütlece %10 molibden yüklemesi sonucu yüzey alanı $78\text{ m}^2/\text{g}$ olup, artan metal yüklemesi ile yüzey alanı $27,69\text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar düşmüştür. BJH desorpsiyon gözenek hacmine bakıldığında $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nın gözenek hacmi 0.9756 cc/g iken, $10\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$, $30\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$, $40\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin sırasıyla $0,2011$, $0,2203$, $0,1604$, $0,08481\text{ cc/g}$ olarak belirlenmiştir. BJH adsorpsiyon gözenek çapı $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nın $6,80\text{ nm}$ iken, $10\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$, $30\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$, $40\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin sırasıyla $7,888$, $7,927$, $7,812$, $3,489\text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Metal yüklemesi ile azalan gözenek hacmi ve gözenek çap değerleri ve yüzey alanı verileri katalizöre eklenen molibdenlerin gözenek içine yerleştiğine de işaret etmektedir.

Katalizörlere ait azot adsorpsiyon- desorpsiyon eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir. Katalizörlerin azot adsorpsiyon- desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde düşük bağıl basınç bölgesinde dik bir artışın olmadığı görülmüştür. Bu yapıda mikro gözeneklerin olmadığını göstermektedir. Bağıl basınç arttıkça histerisis oluşumu ve adsorpsiyon hacminde artış görülmüştür. Bu artış yapıda makro ve mezogözenek varlığını göstermektedir. İzotermeler mezo gözenekli yapıyı destekleyen, IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV ve yapının homojen, düzenli ve dar gözenek boyutluluğunu destekleyen Histerisis I ile uyumludur.



Şekil 4.2.(X)Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

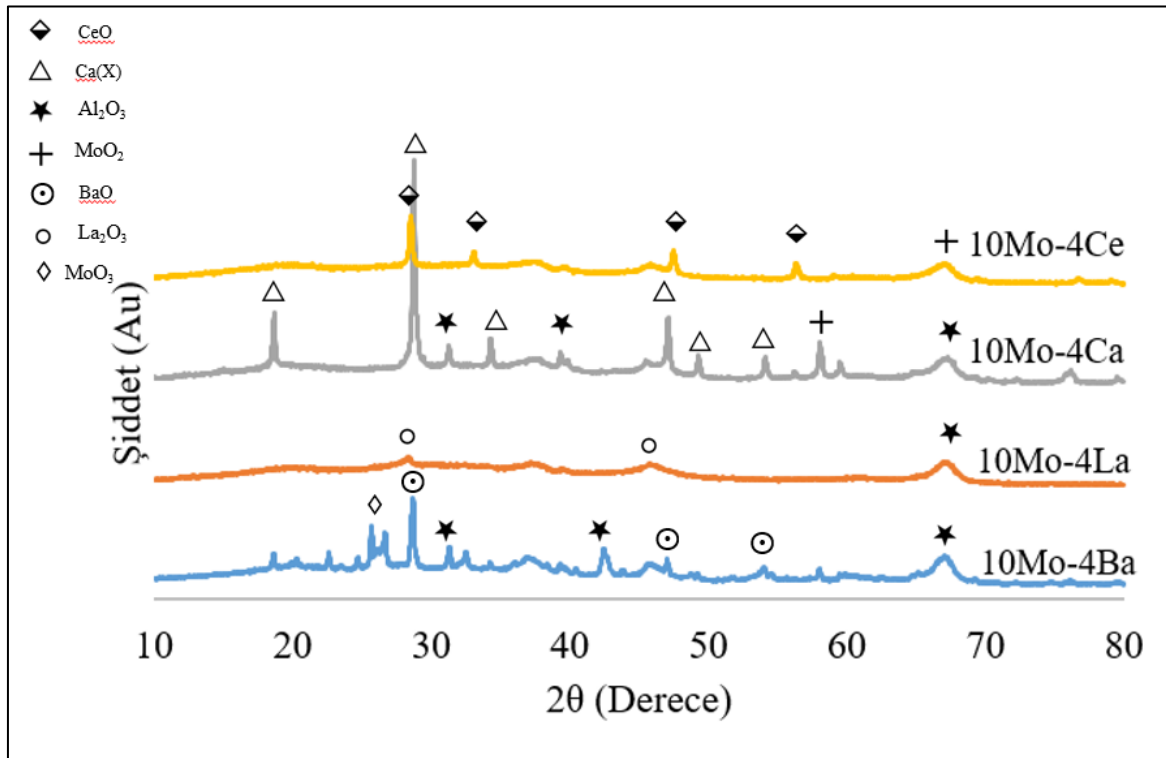
Katalizörlere ait BJH yöntemiyle elde edilen gözenek çap dağılım grafiği Şekil 4.3’de verilmiştir. Tüm molibden içerikli alümina katalizörler, mezo gözenek bölgesinde yoğunlaşan bir dağılım göstermişlerdir. Piklerin daha dar ve keskin oluşu, homojen dağılımlı tek tip gözenek yapısının varlığını ortaya koymaktadır. Ancak artan molibden yüklemesi ile daha geniş, yayvan dağılımlı pikler elde edilmiştir.



Şekil 4.3. (X)Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği

4.1.2. Düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

Kütlece %10 molibden içeren katalizöre kütlece %4 kalsiyum, lantanyum, baryum, seryum eklenmiş ve etkisi araştırılmıştır. Emdirme yöntemiyle hazırlanan 10Mo-4Ca@Al₂O₃, 10Mo-4La@Al₂O₃, 10Mo-4Ba@Al₂O₃ malzemelerine ait geniş açı XRD grafiği Şekil 4.4’de verilmiştir. Bu grafikten elde edilen veriler kalsiyum ve baryum içeren katalizörlerde malzemelerin karakteristik piklerini ortaya koymuştur. Ancak lantanyum içeren katalizörlerde daha az pik görülmektedir. Bu durum katalizör yapısındaki metallerin iyi dağılmış olduğunu göstermektedir. BaO’ye ait 2θ° (JCPDS 26- 0178), La₂O₃ ‘e ait 2θ° değerleri (JCPDS 05-0602), CaO’ye ait 2θ° değerleri (JCPDS 4-777), CaCO₃’e ait 2θ° değerleri (JCPDS 96-900-9668) analiz sonucundan elde edilen verilerde gözlenmektedir.



Şekil 4.4. Düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin X-Işını kırınımı desenleri

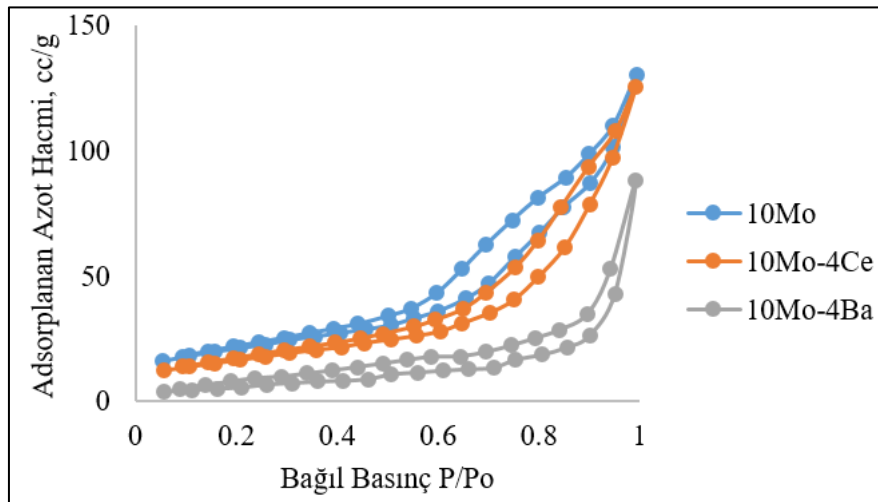
Düzenleyici katkısının malzemenin yüzey alanına ve gözenek hacmine etkilerini görmek adına, hazırlanan düzenleyici içeren katalizörlerden 10Mo-4Ba@Al₂O₃ katalizörü seçilmiş; bu katalizörün gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı, gözenek hacmini saptamak amacıyla azot adsorpsiyon- desorpsiyon, fiziksel ve yapısal özelliklerini saptamak için X ışını kırınımı desenleri, metal miktarını saptamak için ICP-OES, yöntemlerinden yararlanılmıştır. Bahsedilen yöntemlerden elde edilen veriler Çizelge 4.3’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.2. Düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları

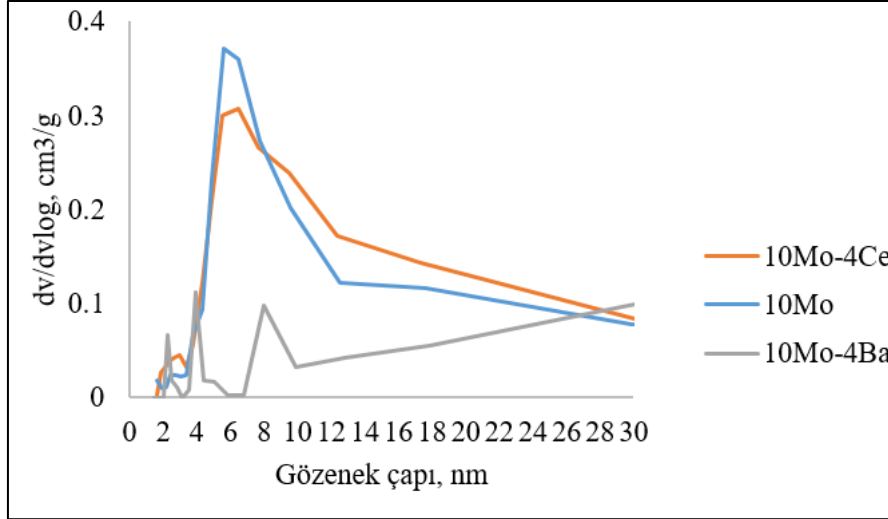
Katalizör	Mo wt% (ICP sonucuna göre)	Düzenleyici wt% (ICP sonucuna göre)	Çok Noktalı BET (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek Hacmi (cc /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek çapı nm
10Mo@Al ₂ O ₃	9,6±0,2		78,00	0,2011	7,888
10Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	8,1±0,1	4,1±0,1	29,73	0,1401	2,245

ICP-OES sonuçları 10Mo-4Ba@Al₂O₃ katalizörünün metal yükleme işlemlerinin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Saf alüminanın yüzey alanı 155 m²/g ölçülürken, kütlece %10 molibden yüklenmiş katalizörde yüzey alanı 78 m²/g ölçülmüştür. 10Mo@Al₂O₃ katalizöre düzenleyici eklediğinde ise yüzey alanının 29,73m²/g'a kadar düştüğü görülmektedir. BJH yöntemiyle ölçülen gözenek hacmi 10Mo@Al₂O₃ katalizörü için 0,2011 cc/g iken düzenleyici eklemek katalizörde gözenek hacmini azaltıcı etki yapmıştır. Gözenek çapına bakıldığında ise 10Mo@Al₂O₃ katalizörde 7,88 nm ölçülen değer, düzenleyici eklendiğinde azalan eğilim göstermiştir.

10Mo-4Ba@Al₂O₃ katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.5'de verilmiştir. İzotermin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV ile uyumlu olduğu, ayrıca adsorpsiyon izotermi ile desorpsiyon izotermi arasında histerisis oluşumu görülmektedir.

Şekil 4.5. Düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

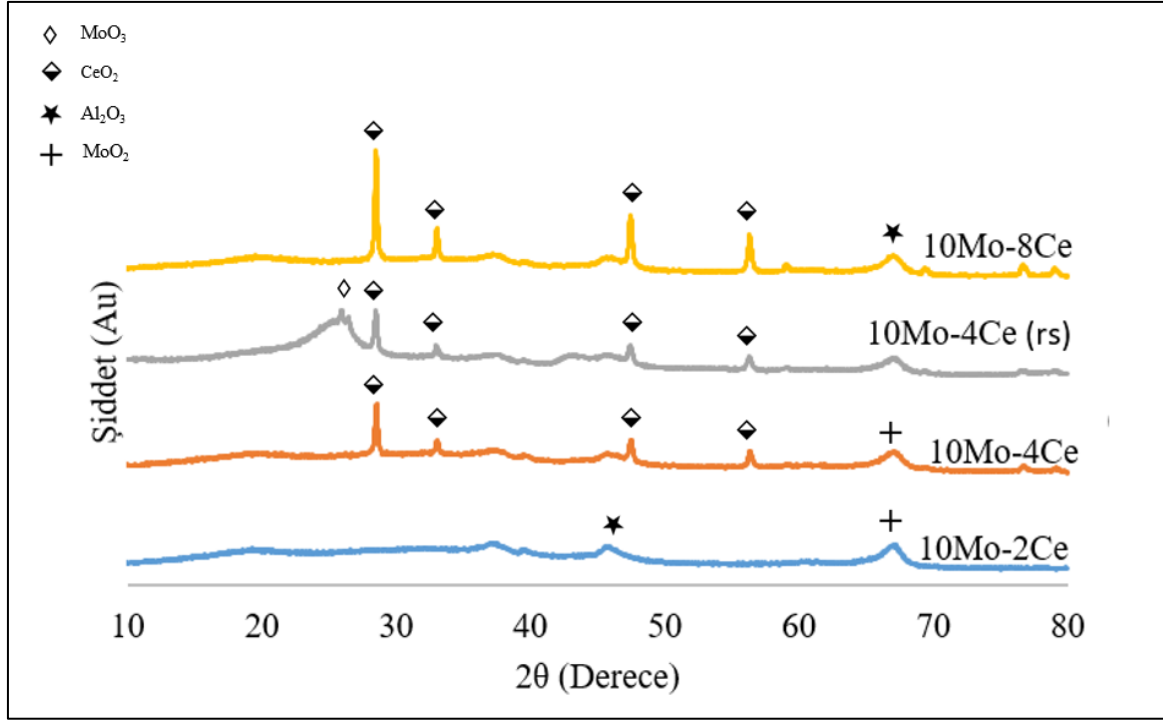
Katalizörlerin gözenek çap dağılım grafikleri Şekil 4.6'de verilmiştir. Grafik; mezogözenekli, tek tip gözenek yapısının varlığını göstermektedir. Düzenleyici içermeyen katalizöre ait pik daha dik iken düzenleyici içeren katalizörlerin piklerinin daha geniş olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. Düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği

4.1.3. Farklı miktarda düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerde aktiviteye en olumlu etki yapan düzenleyicinin seryum olduğu tespit edilmiştir. Buna istinaden düzenleyici miktarının etkisini tespit etmek üzere seryum miktarı iki katına çıkarılarak ve yarıya düşürülmüş yeni katalizörler sentezlenmiştir. Bu katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları Şekil 4.7.'da verilmiştir. CeO₂'ye ait 2θ° değerleri 28,55; 33,08; 47,50; 56,33; 59,26; 69,4 (JCPDS 4-593) analiz sonuçlarından elde edilen verilerde görülmüştür.



Şekil 4.7. Farklı Miktarda Düzenleyici İçeren 10Mo@Al₂O₃ Tipi Katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri

10Mo-4Ca@Al₂O₃, 10Mo-4La@Al₂O₃, 10Mo-4Ba@Al₂O₃ malzemelerinin ana pikleri sırasıyla; 28,96, 28,36, 28,624 olarak tespit edilip Scherrer yasası ile kristal boyut, Bragg yasası ile katmanlar arası mesafe hesaplanmıştır. Malzemelerin kristal boyutu (L), katmanlar arası mesafe (d), özgü parametresi (a), gözenek duvar kalınlığı (δ) Çizelge 4.3 'de verilmiştir. Bu verilerin hesaplanmasına ilişkin örnek hesaplama EK-3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin X-Işını kırınımı verileri

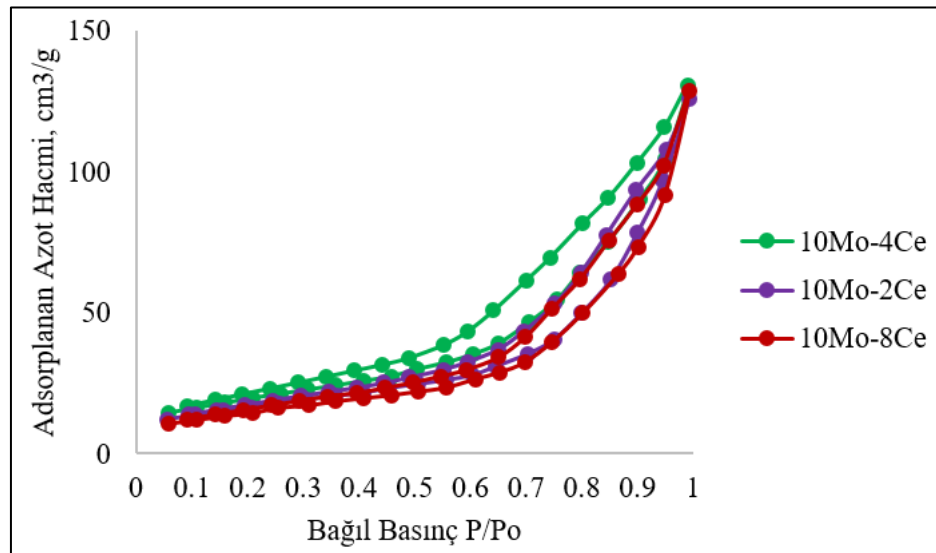
Malzeme	2θ, °	FWHM, °	L, °A	d, °A	a, °A	δ, °A
10Mo-4Ca@Al ₂ O ₃	28,96	0,631	13,003	0,159	0,183	0,1510
10Mo-4La@Al ₂ O ₃	28,36	0,81	10,115	0,162	0,187	0,1539
10Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	28,624	0,251	32,664	0,162	0,187	0,1539

Katalizörlere ait ICP-OES ve BET analiz sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir. ICP-OES sonuçları sentezlerin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer sonuçlar incelendiğinde ise seryum düzenleyicisi eklenen katalizörlerde yüzey alanının azalan, gözenek hacminin artan, gözenek çapının ise azalan bir eğilim sergilediği görülmüştür. Katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği Şekil 4.8 incelendiğinde, izotermilerin IUPAC

sınıflandırmasına göre mezogözenek varlığını bildiren Tip IV ile uyumlu olduğu görülmüştür. Mikrogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacminin sıfır olması yapıda mezogözeneklerin yanısıra mikrogözenek olmadığını göstermektedir. Ayrıca izotermeler belirgin histerisis oluşumunu da göstermektedir. 10Mo-4Ce@Al₂O₃ katalizörünün daha düşük bağıl basınçlarda histerisis oluşumu verdiği görülmüştür.

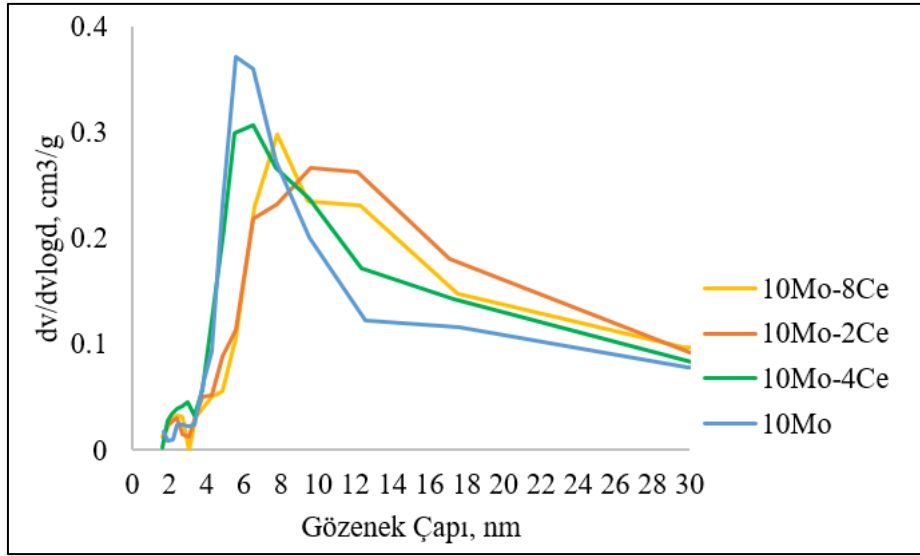
Çizelge 4.4. Farklı miktarda düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları

Katalizör	Mo wt% (ICP sonucuna göre)	Düzenleyici wt% (ICP sonucuna göre)	Çok Noktalı BET (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek Hacmi (cc /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek çapı nm
10Mo-2Ce@Al ₂ O ₃	9,1±0,1	2,07±0,01	63,08	0,1955	9,595
10Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	8,1±0,1	3,1±0,1	77,46	0,2046	6,651
10Mo-8Ce@Al ₂ O ₃	8,4±0,1	7,8±0,1	61,10	0,2024	2,228



Şekil 4.8. Farklı miktarda düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon- desorpsiyon eğrileri

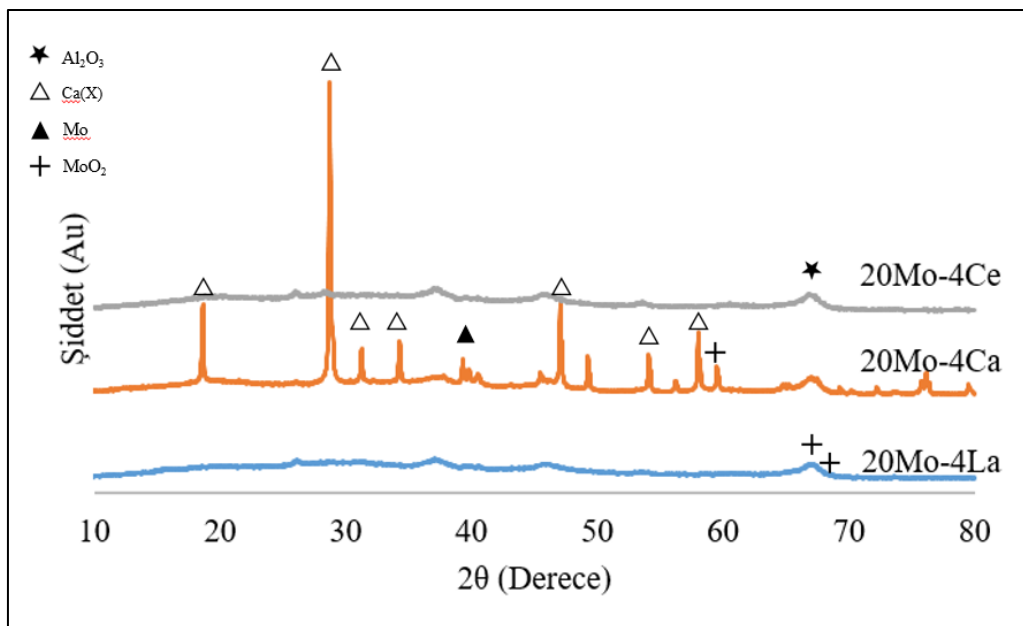
Katalizörlerin gözenek çap dağılımları Şekil 4.9 incelendiğinde ise mezogözenek bölgesinde tek tip pikler görülmektedir. Eklenen düzenleyiciler pikleri daha yayvan hale getirmiştir.



Şekil 4.9. Farklı miktarda düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği

4.1.4. Düzenleyici içeren 20Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

Düzenleyici etkisini farklı miktarda molibden içeren katalizörlerde denemek amaçlanmış olup kütlece %20 molibden içeren katalizörlere lantanyum, baryum, kalsiyum, seryum emdirme yöntemiyle eklenmiştir. Bu katalizörlerden bazılarının X-Işını kırınımı analizi uygulanmıştır. Bu analizden elde edilen sonuçlarla çizilen XRD grafiği Şekil 4.10'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Düzenleyici içeren 20Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri

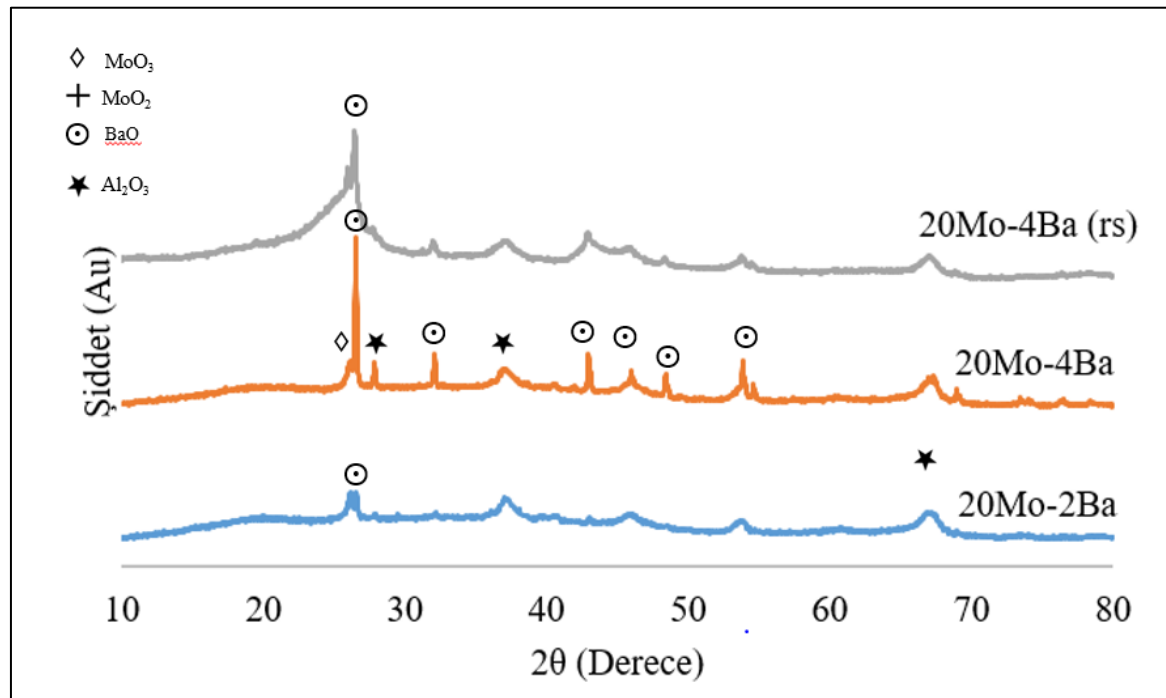
XRD verilerinden $20\text{Mo-4Ce@Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Mo-4Ca@Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Mo-4La@Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin ana pikleri 37,16, 28,72 ve 37,22 olarak tespit edilmiştir. XRD verilerden Scherrer yasası yardımıyla hesaplanan kristal boyutu ve Bragg yasasıyla hesaplanan katmanlar arası uzaklık değeri, özgü parametresi ve gözenek duvar kalınlığı Çizelge 4.5’ de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Düzenleyici içeren $20\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı verileri

Malzeme	2θ , °	FWHM, °	L, °A	d, °A	a, °A	δ , °A
$20\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$	26,081	0,583	1,41	0,175	0,202	0,1662
$20\text{Mo-4Ce@Al}_2\text{O}_3$	37,16	1,56	5,37	0,127	0,146	0,126
$20\text{Mo-4Ca@Al}_2\text{O}_3$	28,72	0,1217	67,38	0,160	0,184	0,152
$20\text{Mo-4La@Al}_2\text{O}_3$	37,22	1,94	4,32	0,127	0,146	0,1206

4.1.5. Farklı miktarda düzenleyici içeren $20\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$ tipi katalizörler

$20\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$ tipi katalizörlerde yapılan aktivite çalışmalarında düzenleyici olarak baryum içeren katalizörün en iyi performansı gösterdiği tespit edilmiştir ve bu yüzden baryum miktarının yarıya düşürüldüğündeki etkisini tespit etmek için XRD, azot adsorpsiyon desorpsiyon, ICP-OES analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.11. Farklı miktarda düzenleyici içeren $20\text{Mo@Al}_2\text{O}_3$ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri

XRD analiz sonuçlarından hesaplanan kristal boyutu, katmalar arası mesafe, özgül parametresi ve gözenek duvar kalınlığı verileri Çizelge 4.6’de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı verileri

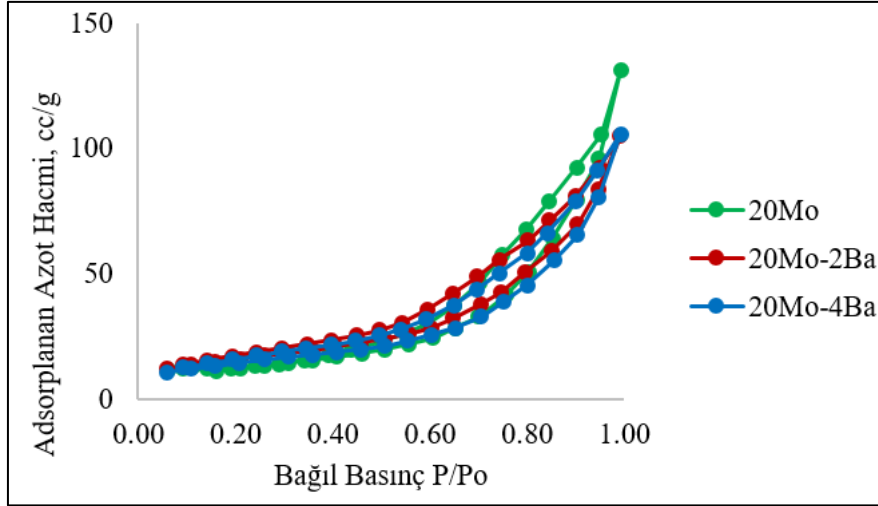
Malzeme	2θ, °	FWHM, °	L, °A	d, °A	a, °A	δ, °A
20Mo@Al ₂ O ₃	26,081	0,583	1,41	0,175	0,202	0,1662
20Mo-2Ba@Al ₂ O ₃	26,576	0,099	82,45	0,172	0,198	0,1634
20Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	26,523	0,125	65,29	0,172	0,198	0,1634

20Mo@Al₂O₃, 20Mo-2Ba@Al₂O₃ ve 20Mo-4Ba@Al₂O₃ katalizörlerine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon analiz sonuçları ve ICP-OES sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları

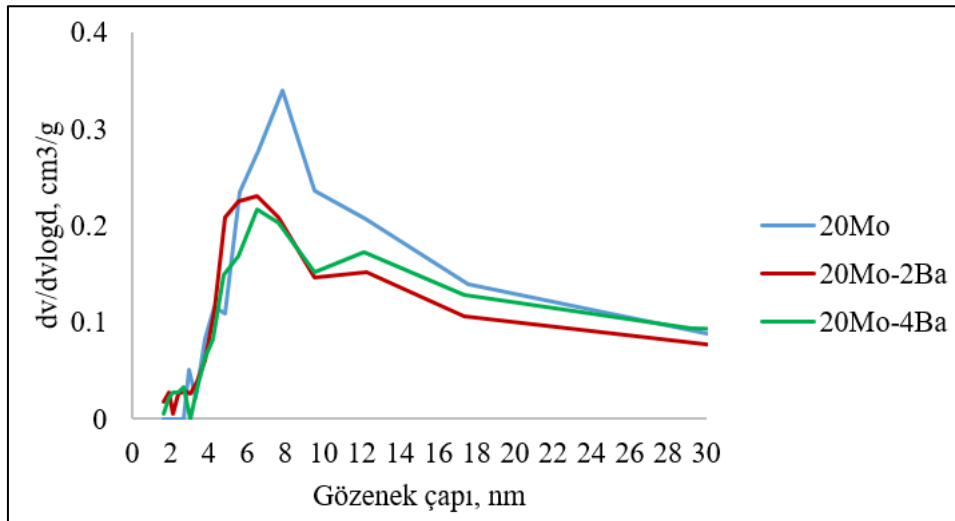
Katalizör	Mo wt% (ICP sonucuna göre)	Düzenleyici wt% (ICP sonucuna göre)	Çok Noktalı BET (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek Hacmi (cc /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek çapı nm
20Mo@Al ₂ O ₃	16,6±0,2	-	57,61	0,2203	7,927
20Mo-2Ba@Al ₂ O ₃	17,3±0,1	2,3±0,1	61,07	0,1632	5,646
20Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	17,5±0,1	4,5±0,1	55,44	0,1647	7,918

20Mo-2Ba@Al₂O₃ ve 20Mo-4Ba@Al₂O₃ katalizörlerin ICP-OES sonuçları metal yüklemesinin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.12. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

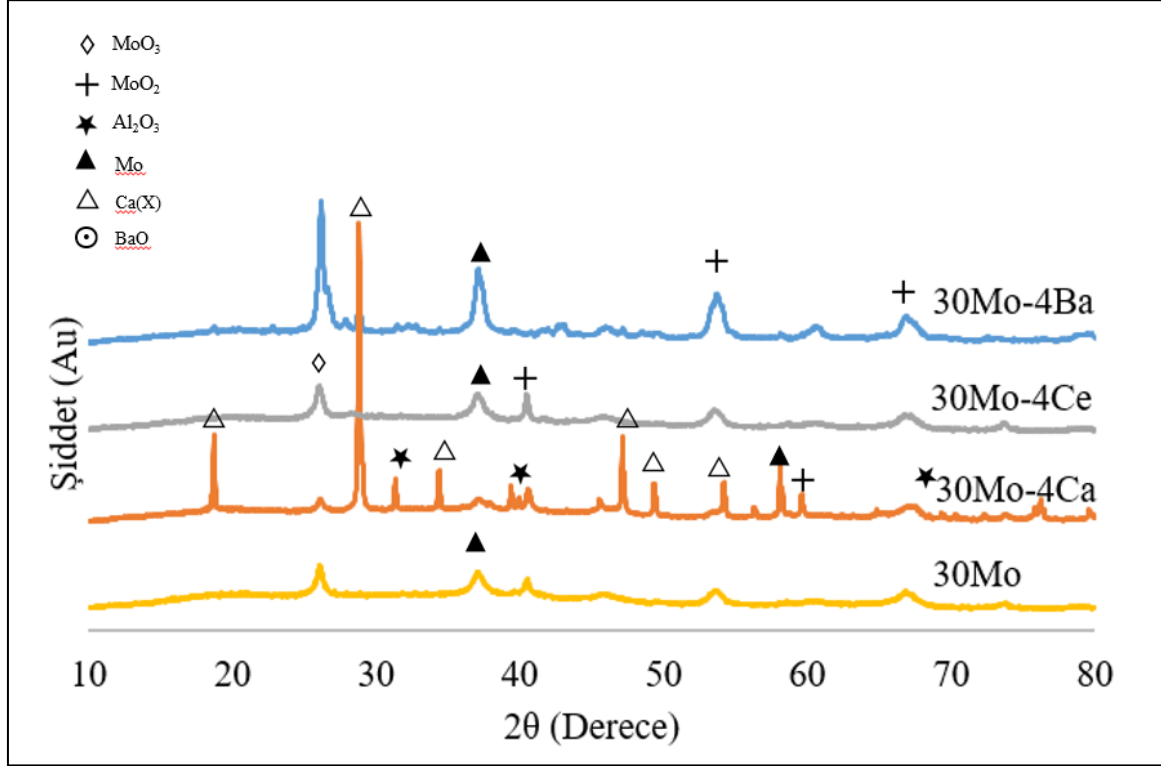
Katalizörlere ait azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri Şekil 4.12’de verilmiştir. İzotermeler yapıdaki mezogözenekliliğin ve buna ek makrogözenekliliğin varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca histerisis oluşumu görülmektedir. Baryum düzenleyici içeren katalizörlerde histerisis oluşumu daha düşük bağıl basınçlarda başlamaktadır. Katalizörlerin gözenek çap dağılımı Şekil 4.13’de verilmiştir. Bu grafik düzenleyici eklenen katalizörlerde ortalama gözenek çapındaki düşüşü göstermektedir.



Şekil 4.13. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği

4.1.6. Düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlere öncelikle kütlece %4 düzenleyici eklenmiş ve bu düzenleyici eklenen katalizörlere XRD, ICP-OES ve azot adsorpsiyon desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere ilişkin sonuçlar bu bölümde sunulmaktadır.



Şekil 4.14. Düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri

Kütlece %30 molibden içeren katalizörlerin XRD analiz verileri ile hesaplanan kristal boyutu, katmanlar arası mesafe, özgül parametresi ve gözenek duvar kalınlığı Çizelge 4.8’da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı verileri

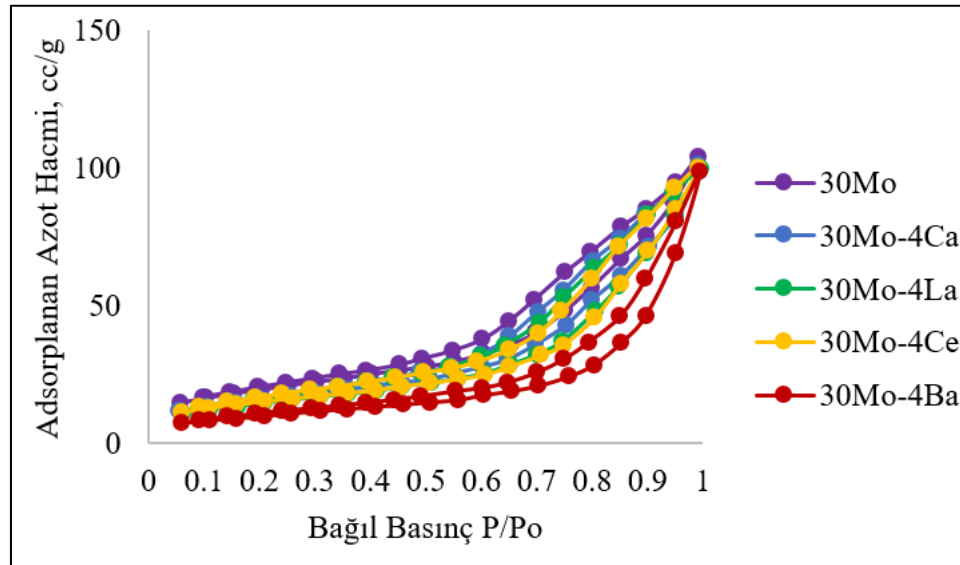
Malzeme	2θ, °	FWHM, °	L, °A	d, °A	a, °A	δ, °A
30Mo@Al ₂ O ₃	26,076	0,528	1,55	0,175	0,202	0,1662
30Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	26,183	0,341	23,91	0,174	0,2	0,1653
30Mo-4Ca@Al ₂ O ₃	28,808	0,1217	67,39	0,159	0,183	0,1510
30Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	26,027	0,575	14,18	0,175	0,202	0,166

Çizelge 4.9’de katalizörlere ilişkin ICP-OES ve BET sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar katalizörlere istenilen metallerin başarılı bir şekilde eklendiğini göstermektedir. Ayrıca düzenleyici eklemek katalizörün yüzey alanını ve gözenek hacmini azaltmıştır.

Çizelge 4.9. Düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları

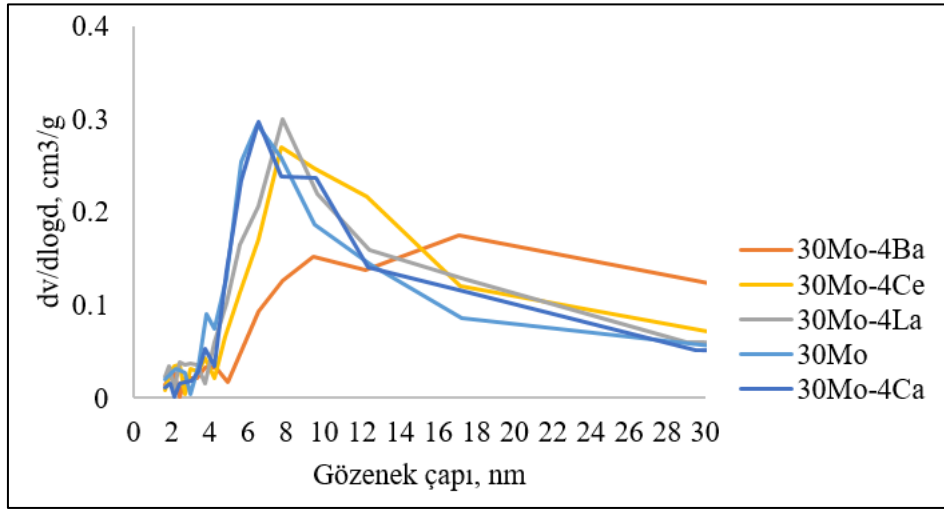
Katalizör	Mo wt% (ICP sonucuna göre)	Düzenleyici wt% (ICP sonucuna göre)	Çok Noktalı BET (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek Hacmi (cc /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek çapı nm
30Mo@Al ₂ O ₃	26±1	-	71,80	0,1604	7,812
30Mo-4La@Al ₂ O ₃	23±1	5,5±0,1	56,35	0,1552	9,696
30Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	25±1	4,6±0,1	38,56	0,1538	2,236
30Mo-4Ca@Al ₂ O ₃	24±1	5,8±0,1	60,75	0,1572	6,512
30Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	26±1	4,5±0,1	55,91	0,1551	9,690

Katalizörlerin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.15. Düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

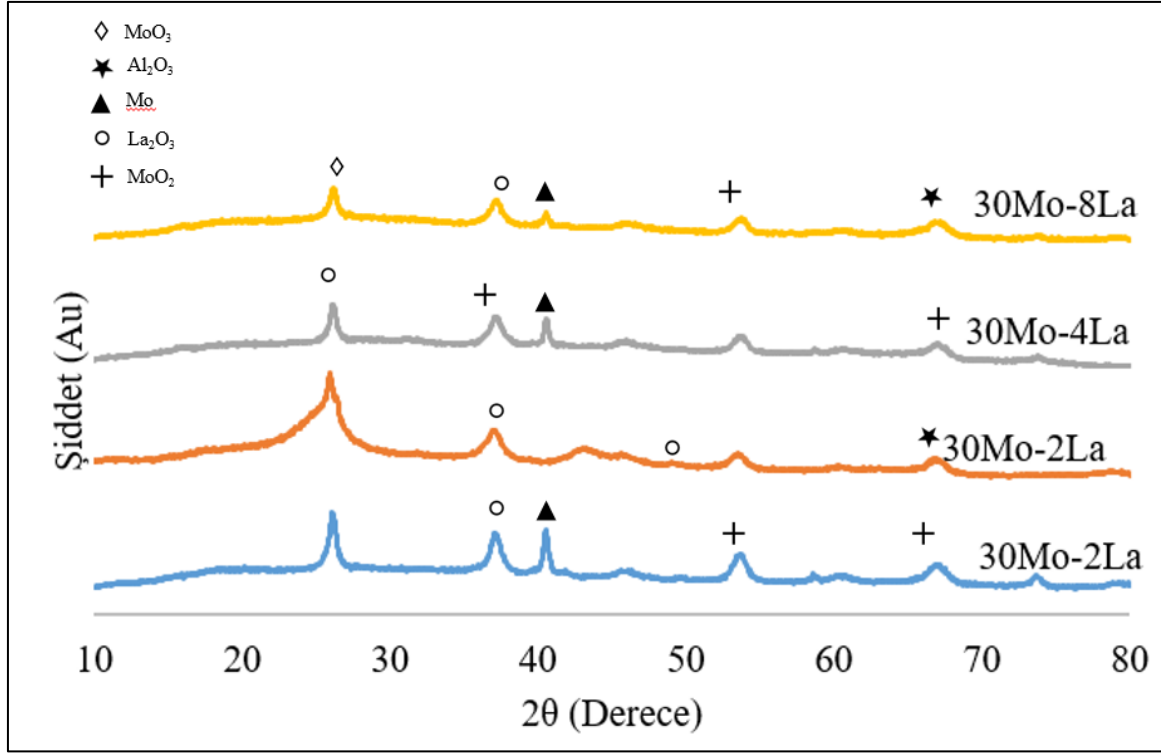
Azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, katalizörlerin mezogözenek ve makrogözenek bölgesinde adsorpladıkları gaz hacimleri yapıda mezogözeneklere ek makrogözenek varlığını göstermektedir. Ayrıca histeresis oluşumu vardır. Düzenleyici olarak eklenen lantanyum ve seryum içeren katalizörlerde histeresis açıklığı daha düşük bağıl basınçta başlamaktadır. Katalizörlerin gözenek çap dağılımına bakıldığında Şekil 4.16’de verilmiştir.



Şekil 4.16. Düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafikleri

4.1.7. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlere kütlece %4 düzenleyici ekleyerek yapılan aktivite çalışmalarında en iyi performansı gösterdiği görülen lantanyum içerikli katalizörlerde, düzenleyici miktarını araştırmak için lantanyum miktarının yarıya düşürüldüğü katalizörde de karakterizasyon yapılmıştır. Malzemelerin X-Işını Kırınımı deseni analiz sonuçlarından elde edilen XRD grafiği Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri

XRD sonuçlarından hesaplanan kristal boyutu, katmanlar arası mesafe, özgü parametresi ve gözenek duvar kalınlığı değerleri Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı verileri

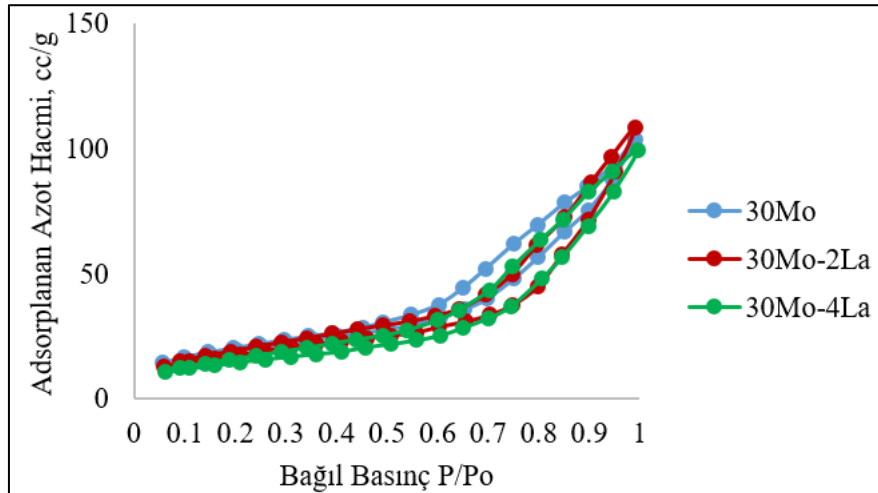
Malzeme	2θ, °	FWHM, °	L, °A	d, °A	a, °A	δ, °A
30Mo-2La@Al ₂ O ₃	26,106	0,579	14,08	0,175	0,202	0,1662
30Mo-4La@Al ₂ O ₃	26,124	0,535	15,24	0,174	0,200	0,1653
30Mo-8La@Al ₂ O ₃	26,137	0,586	13,91	0,174	0,200	0,1653

Bu katalizörlere ilişkin ICP-OES ve BET sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Kütlece %30 molibden içeren katalizörün yüzey alanı 78,80 m²/g iken eklenen düzenleyicinin yüzey alanını azalttığı ve artan düzenleyici miktarı ile yüzey alanı azalışının da arttığı bu sonuçlardan görülmüştür.

Çizelge 4.11. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları

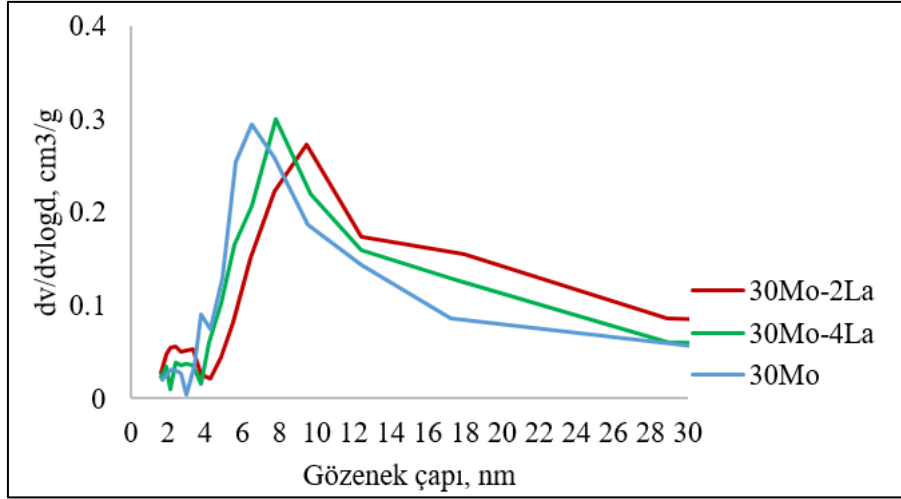
Katalizör	Mo wt% (ICP sonucuna göre)	Düzenleyici wt% (ICP sonucuna göre)	Çok Noktalı BET (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek Hacmi (cc /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek çapı nm
30Mo@Al ₂ O ₃	26±1	-	71,80	0,1604	7,812
30Mo-2La@Al ₂ O ₃	25±1	0,80±0,01	66,76	0,1682	2,234
30Mo-4La@Al ₂ O ₃	23±1	5,5±0,1	56,35	0,1552	9,696

Katalizörlere ait azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde Şekil 4.18 mezogözenek varlığını doğrular IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV ile uyumlu olduğu, malzemenin yapısında mezogözeneklerin yanısıra makrogözeneklerin de olduğu görülmüştür. Ayrıca histeresis oluşumu ve düzenleyici içeren katalizörlerde histeresis başlangıcının daha düşük bağıl basınçlara kaydığı görülmüştür.



Şekil 4.18. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

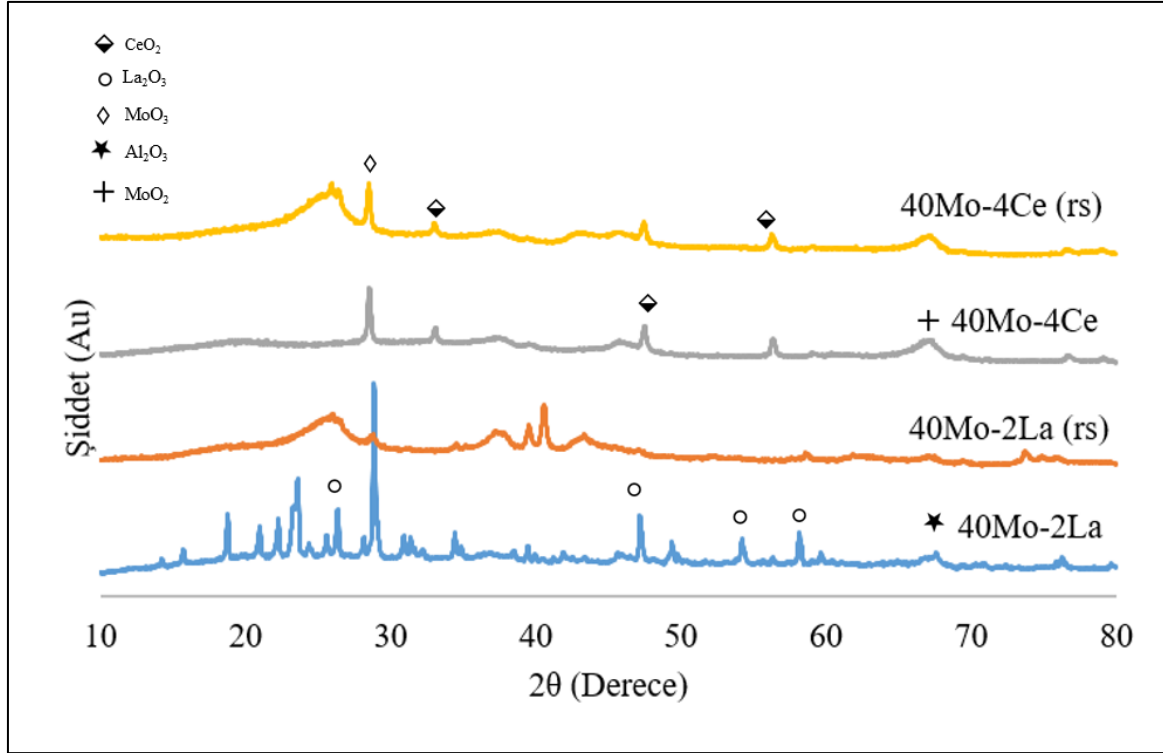
Katalizörlere ait gözenek çap dağılımı Şekil 4.19’de verilmiştir. Gözenek çap dağılım pikleri mezogözeneklerin yanında mikrogözeneklerin olmadığını göstermektedir. Ayrıca eklenen düzenleyicinin ortalama gözenek çapını artırdığı görülmektedir.



Şekil 4.19. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği

4.1.8. Düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

Yapılan aktivite testleri molibden miktarında artışla birlikte aktivitedeki artışı göstermiş, ancak 40 molibden katalizörlerde aktivitede düşüş görülmüştür. Bu katalizörlerde düzenleyici etkisini görmek amacıyla kütlece % baryum ve seryum eklenerek katalizörler hazırlanmıştır. Ayrıca molibden katalizörlerde en yüksek aktiviteyi gösteren 30Mo katalizörlere eklenen düzenleyicilerden aktiviteyi artıran yalnızca 30Mo-2La katalizörler olmuştur. Aktivitedeki bu artış dolayısıyla 40Mo katalizörlere de 2La eklenmiş ve etkisi araştırılmıştır. Tüm bu katalizörlere ilişkin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Katalizörlere uygulanan XRD analiz sonuçlarından elde edilen grafik Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20. Düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı desenleri

XRD verilerinden Scherrer ve Brag yasaları ile hesaplanan kristal boyutu, katmanlar arası mesafe, özgü parametresi ve gözenek duvar kalınlığı Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin X-ışını kırınımı verileri

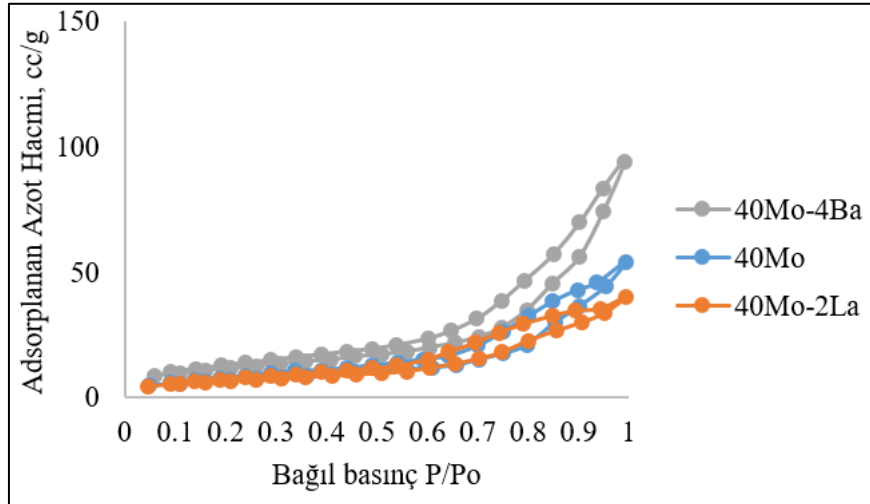
Malzeme	2θ, °	FWHM, °	L, °A	d, °A	a, °A	δ, °A
40Mo-2La@Al ₂ O ₃	28,850	0,141	58,17	0,159	0,183	0,151
40Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	23,579	0,179	47,73	0,192	0,221	0,182

Katalizörlere uygulanan ICP-OES ve BET analizlerinin sonuçları Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin ICP-OES ve BET sonuçları

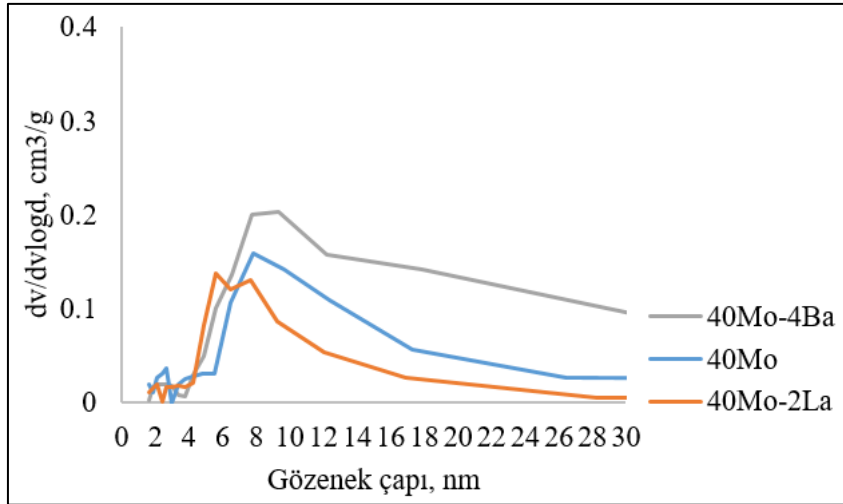
Katalizör	Mo wt% (ICP sonucuna göre)	Düzenleyici wt% (ICP sonucuna göre)	Çok Noktalı BET (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek Hacmi (cc /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek çapı nm
40Mo@Al ₂ O ₃	32±1	-	27,69	0,08481	3,489
40Mo-2La@Al ₂ O ₃	33±1	2,1±0,1	26,31	0,06339	2,801
40Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	24±1	4,6±0,1	45,14	0,1468	9,469
40Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	31±1	3,5±0,1	-	-	-

Katalizörlerin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 4.21’de verilmiştir. İzotermi incelendiğinde IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV ile uyumlu olduğu ve histeresis oluşumu görülmektedir. Lantanyum eklenmiş katalizörlerin histeresis açıklığı daha yüksek bağıl basınçlarda başlamaktadır.



Şekil 4.21. Düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

Katalizörlere ilişkin gözenek dağılım izotermi Şekil 4.22’de verilmektedir. İzotermi incelendiğinde yapıda mezogözenek bulunmadığı, mezogözeneklere ek makrogözenek varlığı görülmektedir.



Şekil 4.22. Düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin gözenek çap dağılımı grafiği

4.2. Aktivite Test Sonuçları

Amonyak parçalanma reaksiyonunda alümina destekli molibden katalizörlerde düzenleyici etkisini ve düzenleyici miktarının etkisini araştırmak için sentezlenen katalizörlerin tamamı mikrodalga ısıtma sisteminde, bazıları konvansiyonel sistemde test edilmiştir. Elde edilen verilerden hesaplanan amonyak dönüşüm değerleri bu başlık altında verilmektedir.

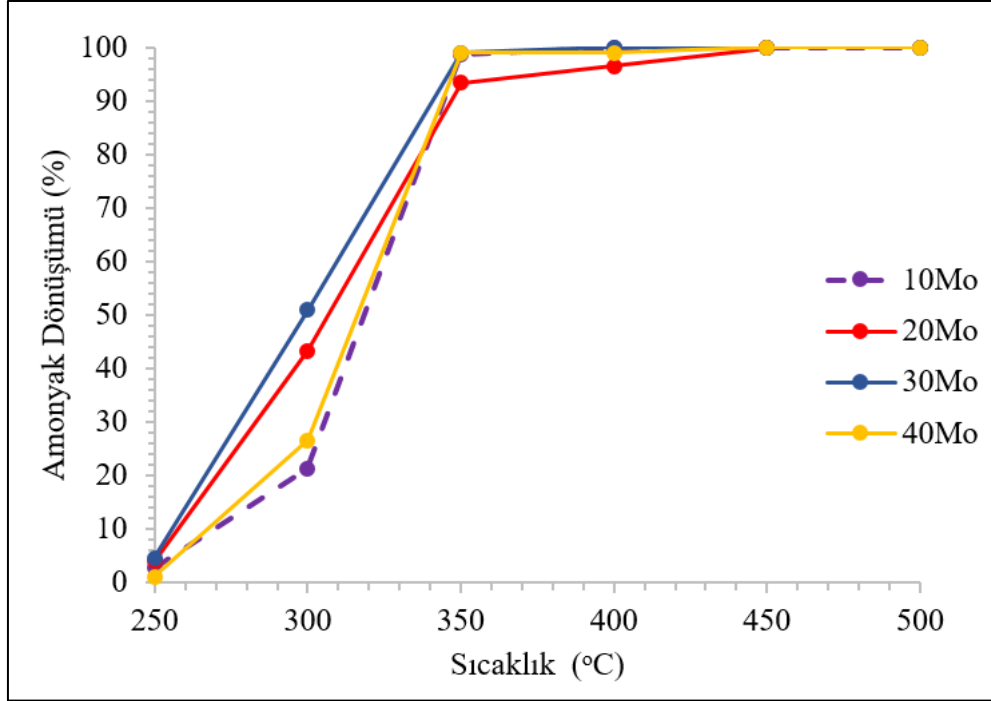
Hazırlanan indirgenmiş alümina destekli molibden katalizörlerden toz halinde 0,05 gram alınıp 0,05 g mezogözenekli karbon ile karıştırıldıktan sonra sabit yataklı reaktöre yerleştirilerek, mikrodalga ısıtma sisteminde 36000 ml / gkat.sa saf alümina akışında, 250-500 °C sıcaklık aralığında atmosfer basıncında test edilmiştir. Her 50°C sıcaklık artışında minimum üç tutarlı veri alınmış, alınan verilerden dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

Konvansiyonel ısıtma sisteminde ise 70 cm uzunluğunda filtreli kuartz reaktör kullanılmıştır. 0,1 gram indirgenmiş katalizör reaktöre yerleştirilmiş, 60 ml/dk saf amonyak akışında 400- 700 °C sıcaklık aralığında her 50°C sıcaklık artışında minimum üç tutarlı veri alınarak aktivite testi gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. (X)Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

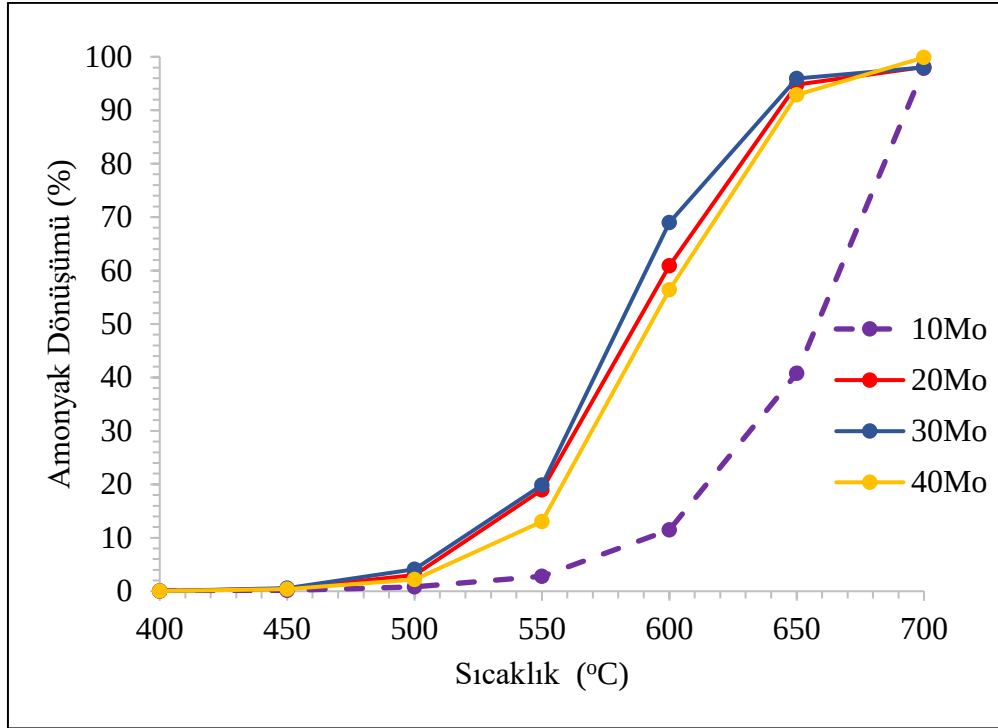
Farklı miktarlarda -kütlece %10,20,30,40- molibden yüklenmiş alümina destekli katalizörlerde mikrodalga sisteminde yapılan aktivite testlerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.23’de

verilmiştir. Sonuçlar sıcaklık artışı ile amonyak dönüşümünün arttığını göstermiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte molibden miktarındaki artış amonyak dönüşümünde artış ile sonuçlanmıştır. Ancak kütlece yüzde 40 molibden katalizöründe amonyak dönüşümünde düşüş görülmüştür. Buna rağmen en düşük aktivite gösteren katalizör 10 molibden katalizörü olmuştur.



Şekil 4.23. (X)Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları

Bu katalizörler aynı akış hızı ve basınç koşullarında, farklı sıcaklık aralığında, mikrodalga ve konvansiyonel sistemin karşılaştırılması bakımından konvansiyonel ısıtma sisteminde de test edilmiştir. Bu sistemden elde edilen sonuçlarla hesaplanan dönüşüm değerlerine ilişkin verilerle hazırlanan grafik Şekil 4.24'de verilmiştir. Mikrodalga reaktörde yaklaşık 350 °C sıcaklıkta tüm katalizörler için tam dönüşüm elde edilirken, konvansiyonel reaktörde bu değerlere 650 °C sıcaklığında ulaşılmaktadır.



Şekil 4.24. (X)Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite test sonuçları

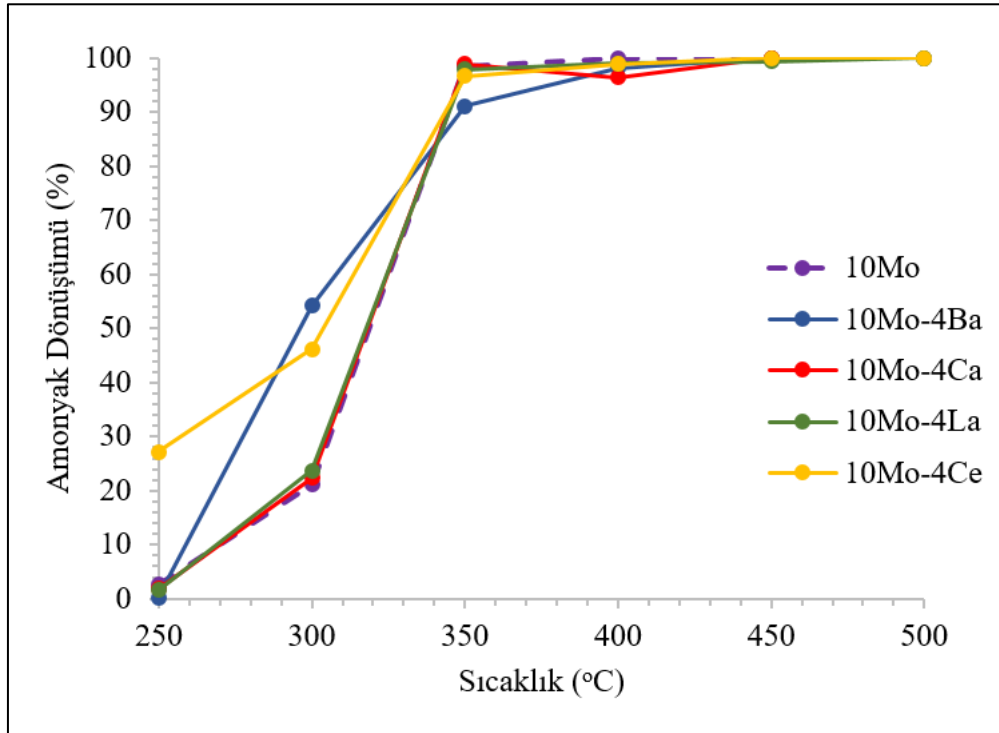
Konvansiyonel reaktörde yapılan çalışmada da molibden miktarı arttıkça aktivite artmış ancak kütleye % 40 yükleme ile aktivitede düşüş görülmüştür. Metal yüklemesi katalizör yüzeyinde aktif bölgelerinin artmasını sağlayarak aktiviteyi artırıcı etki yapmıştır, ancak belirli miktarın üzerinde metal yüklemesi sonucunda aktivitede düşüş gözlenmiştir. BET sonuçlarından elde edilen veriler metal yüklemesi arttıkça yüzey alanının ve gözenek hacminin azaldığını göstermişti. Belirli bir miktar metal yüklemesinden sonra azalan yüzey alanı ve gözenek hacmi, eklenen metallerin katalizör yüzeyinde topaklanmaya ve gözeneklerin tıkanmasına neden olarak aktiviteyi düşürmüş olabileceğini göstermektedir.

Konvansiyonel reaktör ve mikrodalga reaktörde yapılan aktivite testlerine ait sonuçlar iki sistem arasında büyük bir fark olduğunu göstermektedir. Konvansiyonel reaktörlerin ısıtma mekanizmasında ısı kaynaktan katalitik yatağa doğru konveksiyon ve kondüksiyon yolu ile iletilmektedir [34,35]. Dolayısıyla ısıdan kayıp söz konusudur ve katalitik yatakta ölçülen sıcaklık daha düşüktür [36,37]. Ancak mikrodalga reaktörde ısıtma sistemi mikrodalga enerjisinin malzemeye gönderilmesi ve orada ısıya dönüşmesi yoluyla [38]. Burada ısıyı iletimi olmadığından kayıp söz konusu değildir ve katalitik yatakta ölçülen sıcaklık daha yüksektir [39]. Ayrıca literatürde mikrodalga sistemlerde sıcak notların oluşumundan

bahsedilmektedir [34]. Tüm bu farklılıklar mikrodalga reaktörden elde edilen yüksek amonyak dönüştürme değerlerinin nedeni olabilir.

4.2.2. Düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

Farklı miktarlarda molibden içeren katalizörlerde, en düşük aktiviteyi 10Mo@Al₂O₃ katalizörler göstermiştir. Bu katalizörlerde düzenleyicilerin ne etki yapacağını incelemek amacıyla sırasıyla kütlece %4 seryum, lantanyum, kalsiyum ve baryum emdirme yoluyla eklenmiştir. Hazırlanan katalizörler mikrodalga ısıtma sisteminde test edilmişlerdir. Elde edilen verilerden hesaplanan dönüştürme değerleri Şekil 4.25’de verilmiştir.



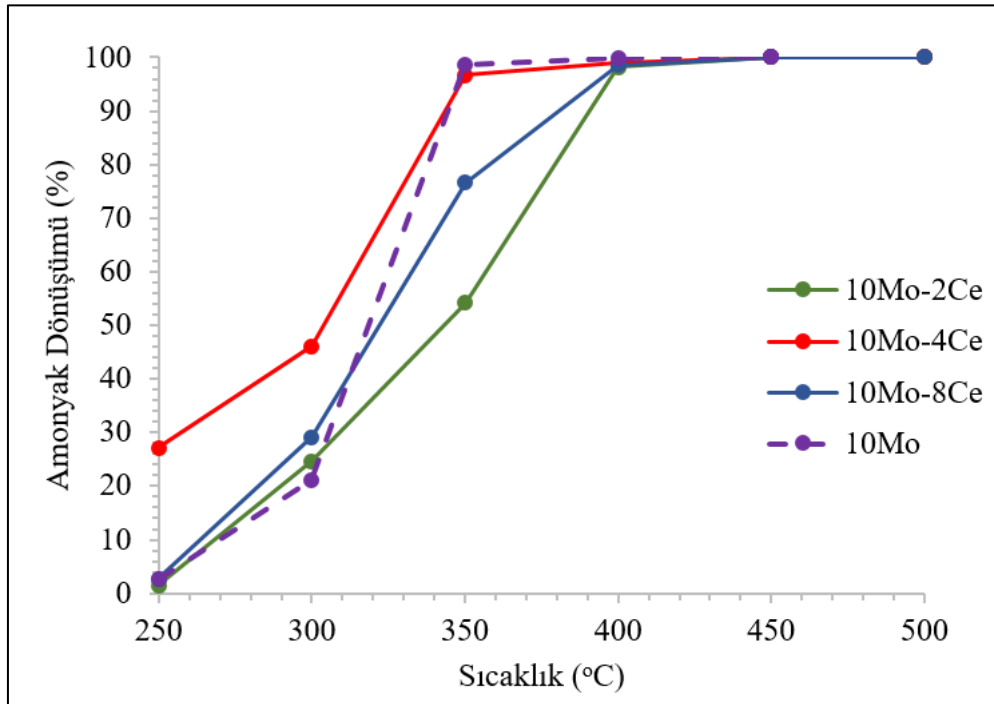
Şekil 4.25. Düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları

Şekil incelendiğinde, kalsiyum ve lantanyum eklenen katalizörlerin aktiviteyi önemli ölçüde değiştirmedikleri, düzenleyici içermeyen katalizörle benzer sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak seryum ve baryum eklenmiş katalizörler aktiviteyi önemli ölçüde artırmışlardır. BET analizleri baryumlu katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapından düşüşe neden olduğunu, seryumun ise belirgin bir değişime sebep olmadığını göstermektedir. Ayrıca XRD analiz verileri de baryum ve kalsiyum kristallerine ait belirgin pikler

içermektedir. Bu veriler metallerin gözenek sistemine yerleştiğini göstermektedir. Ayrıca toprak alkali metallerin dağılım açısından efektif olmadığı bilinmektedir (Okura, 2016). Ancak baryum katalizörlerde görülen aktivitedeki artış, baryum kristallerinin molibden dağılımını modere ettiğini düşündürmektedir.

Kütlece %10 molibden, %4 düzenleyici içeren katalizörler içerisinde en iyi aktivite gösterdiği tespit edilen 10Mo-4Ce@Al₂O₃ katalizörüdür. Yapılan XRD analizlerinin sonuçlarına bakıldığında seryum içeren katalizörlerde molibdene ait piklerde azalma görülmüştür. Bu sonuçlar ideal miktardaki seryumun yüzeyde molibdene ait büyük kristal formlarını engelleyerek, aktif bölgeleri artırmak suretiyle aktiviteyi artırmış olabilir.

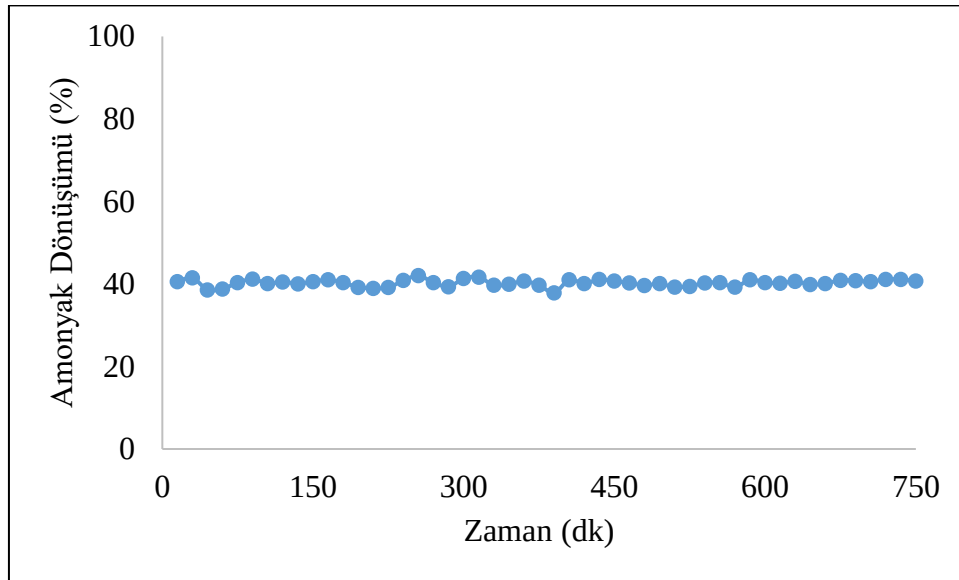
Seryum miktarını yarıya düşürerek ve iki katına çıkararak, düzenleyici miktarının katalizör aktivitesine etkisini araştırmak amacıyla yeniden sentezlenen katalizörlere aynı koşullarda aktivite testi yapılmış, düzenleyici miktarının etkisini araştırmak amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlardan hesaplanan dönüşüm değerleri Şekil 4.26’de verilmiştir.



Şekil 4.26. Farklı miktarda düzenleyici içeren 10Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları

Tek başına bu reaksiyon için aktivitesinin ihmal edilebilir olduğu bilinen (Lucentini, 2019) seryumunun düşük miktarda (%2) katalizörde olması, aktiviteyi artırmak için yeterli

olmamıştır. Bunun yanı sıra seryum miktarındaki artış aktiviteyi artırıcı etki yapmış ve düzenleyici içermeyen katalizörlerden daha aktiftir. Yapılan BET analizleri sonuçları artan seryum miktarına bağlı olarak katalizör yüzey alanı ve gözenek çapında azalmaları göstermiştir. Belli bir miktarın üstündeki seryum aktivitede gözle görülür düşüşe sebep olması bu azalmanın sonucunda gözenek blokajı ve aktif bölgelerin azalması sonucu olmuş olabilir.



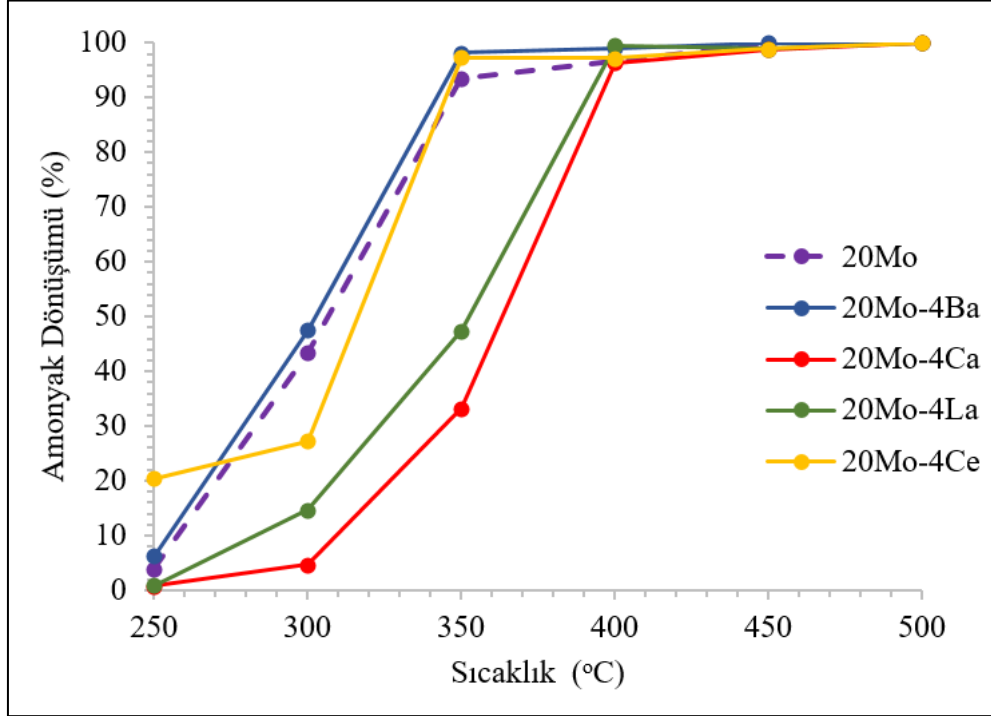
Şekil 4.27. 10Mo-4Ce@Al₂O₃ katalizörünün kararlılık test sonucu

Bu katalizörler içinde amonyak parçalanma reaksiyonunda en iyi performansı gösteren 10Mo-4Ce@Al₂O₃ için 12 saat süreyle kararlılık gerçekleştirilmiştir. 300 °C’da mikrodalga ısıtma sisteminde gerçekleştirilen test sonucundan elde edilen amonyak dönüşüm grafiği Şekil 4.27’de verilmiştir. Bu sonuçlar katalizörün yüksek termal ve kinetik kararlılık gösterdiğini ortaya koymaktadır.

4.2.3. Düzenleyici içeren 20Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

Yapılan aktivite sonuçları, molibden miktarının %20’ye çıkarıldığında aktivitede artış olduğunu göstermiştir. Kütlece %20 molibden içeren katalizörlerde düzenleyici etkisini çalışmak amacıyla kütlece %4 lantanyum, seryum, baryum ve kalsiyum emdirme yöntemiyle eklenmiştir. Düzenleyici miktarının sabit tutulduğu, molibden miktarının artırıldığı bu katalizörlere ilişkin katalitik aktivite testleri 250-500 °C sıcaklık aralığında her

50 °C artış için numuneler alınarak yapılmıştır. Aktivite testi süresince alınan verilerden hesaplanan amonyak dönüşüm değerleri Şekil 4.28’da verilmiştir.



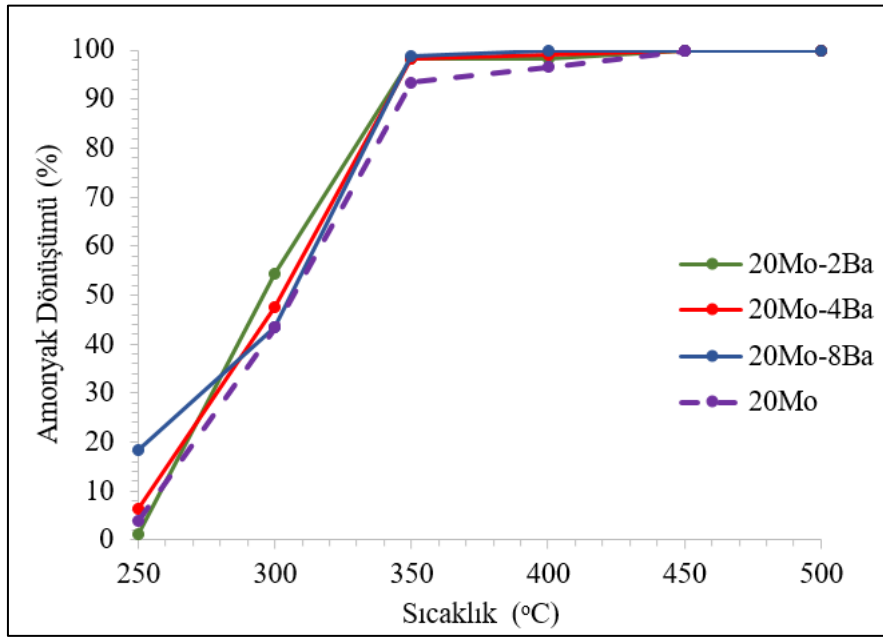
Şekil 4.28. Düzenleyici içeren 20Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları

Buradan elde edilen sonuçlar lantanyum, seryum ve kalsiyumun aktiviteyi artırıcı etki göstermediğini, buradan elde edilen amonyak dönüşümlerinin düzenleyici içermeyen katalizörlerden düşük olduğunu göstermiştir. Ancak baryumun içeren katalizörler, 10Mo@Al₂O₃ katalizörlerde olduğu gibi amonyak dönüşümünü artırmıştır. BET analizlerinden elde edilen sonuçlar, baryum eklenmesinin katalizörün yüzey alanı ve gözenek yapısından belirgin bir değişime sebep olmadığını göstermektedir. XRD sonuçlarında ise, belirgin molibden ve baryum pikleri gözlenmektedir. Bu sonuçlar baryumun aktiviteye olan etkisinin katalizörün fiziksel özelliklerini değiştirmesinden kaynaklanmadığına işaret etmektedir. Alkali metallerin elektron sağlama yoluyla katalizörlerin hidrojenasyon yeteneğini artırdığı düşünülmektedir (Sayas, 2020).

Kütlece %20 molibden içeren katalizörler ve %10 molibden içeren katalizörlerde kalsiyum için yapılan XRD analizleri her iki katalizörde de belirgin kalsiyum pikleri içermektedir. 10Mo katalizörlerde kalsiyum aktiviteyi etkilemezken, 20Mo katalizörlerde belirgin bir

düşüşe sebep olmuştur. Bu sonuçlar kalsiyumun bu reaksiyon için etkili olmadığını düşündürmektedir.

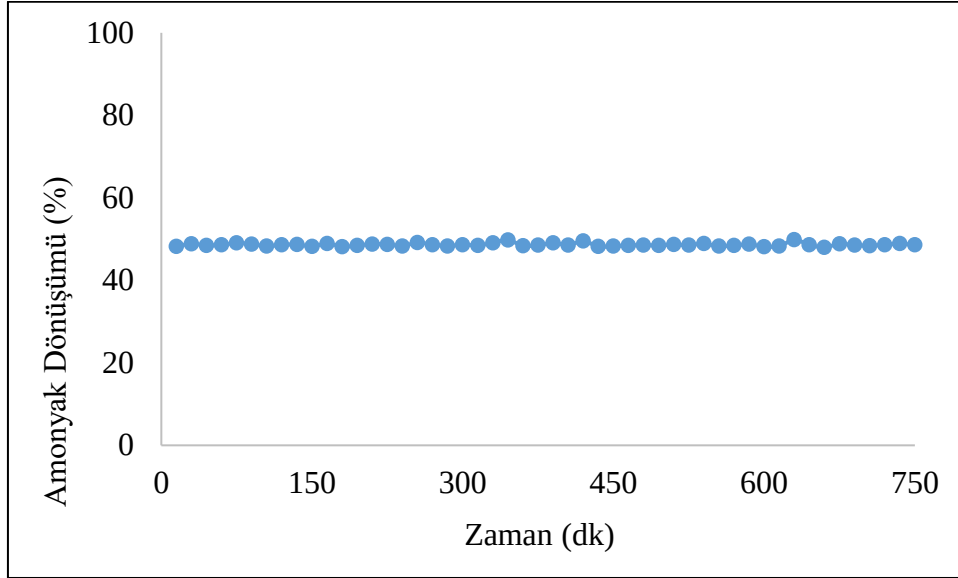
Kütlece %20 molibden içeren katalizörlerde en iyi performansı gösteren düzenleyici baryumdur. Baryumun kütlesi yarıya düşürülerek ve iki katına çıkarılarak, kütle etkisi araştırılmıştır. Bunun için gerçekleştirilen aktivite testlerinin sonuçları Şekil 4.29 'de sunulmuştur.



Şekil 4.29. Farklı miktarda düzenleyici içeren 20Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları

Buradan elde edilen sonuçlar tüm düzenleyici miktarlarının aktiviteyi artırdığını, düzenleyici içermeyen katalizörden daha fazla amonyak dönüşümü verdiğini göstermiştir. BET analiz sonuçlarında, kütlece %2 baryum içeren katalizörlerde yüzey alanında artış görülmüş, XRD verilerinde baryum kristallerine rastlanmamıştır. Ancak artan baryum miktarı ile yüzey alanı ve gözenek hacmi azalmış ve baryum kristalleri belirgin hale gelmiştir. Buna rağmen aktivitede düşmemiştir. Bu veriler, düşük miktarda baryumun katalizörün fiziksel özelliklerini iyileştirerek aktiviteyi artırdığını ancak baryum miktarı arttıkça azalan yüzey alanı, gözenek hacmi ve tespit edilebilir kristaller toprak alkalilerin katalizörün fiziksel özelliklerinden daha çok katalizöre elektron sağlama yoluyla aktiviteyi artırdığı fikrini desteklemektedir.

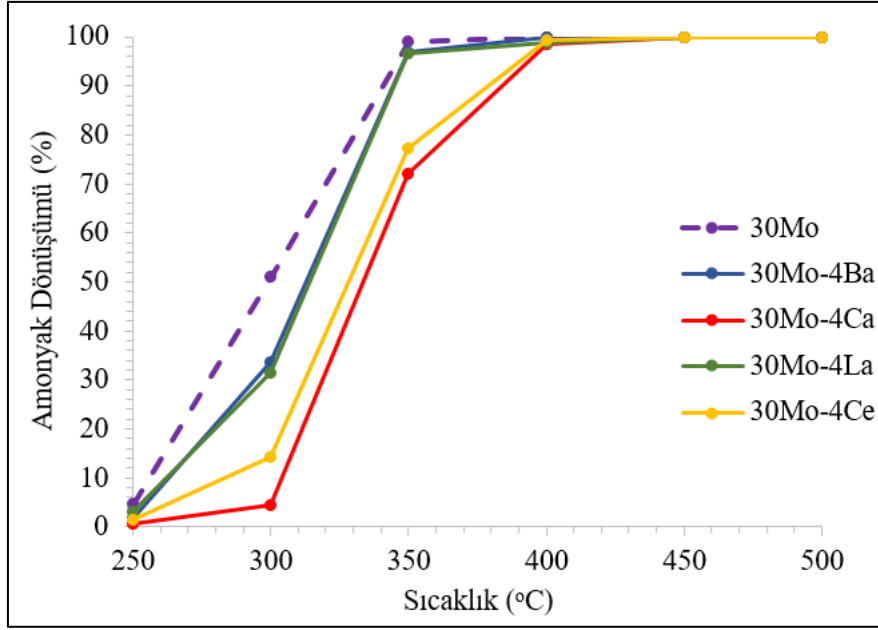
Bu katalizörler içinde en iyi performansı gösteren 20Mo-2Ba@Al₂O₃ katalizörüne mikrodalga ısıtma sisteminde 12 saat kararlılık testi yapılmıştır. Bu testin sonuçları Şekil 4.30'de verilmiştir. Bunun sonucunda katalizörün termal ve katalitik kararlılığı görülmüştür.



Şekil 4.30. 20Mo-2Ba@Al₂O₃ katalizörünün kararlılık test sonuçları

4.2.4. Düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

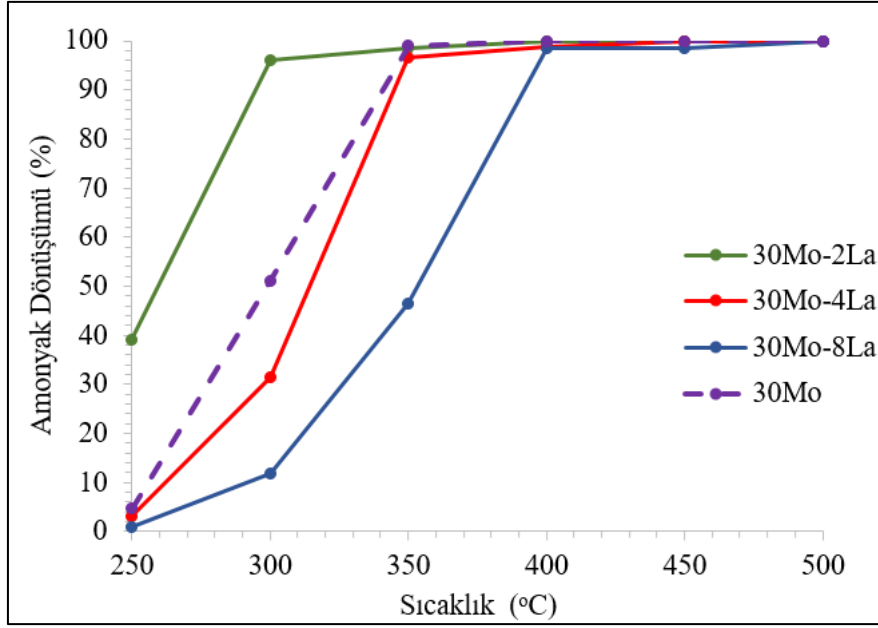
Molibden katalizörlerde yapılan aktivite test sonuçları 30Mo katalizörlerin en yüksek aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Bu katalizörlerde düzenleyici etkisini çalışmak üzere kütlece %4 lantanyum, seryum, kalsiyum ve baryum içeren katalizörler sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin katalitik aktivite testleri 250-500 °C'da 50 °C sıcaklık artışı ile gerçekleştirilmiştir. Alınan numunelerden hesaplanan amonyak dönüşüm değerleri Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31. Düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

Bu sonuçlar, 30Mo katalizörün tüm düzenleyici içeren katalizörlerden daha yüksek amonyak dönüşümü verdiğini göstermiştir. Ancak 20Mo katalizörlerle kıyaslandığında, 30Mo-4Ca ve 30Mo-4La katalizörlerin; 20Mo-4Ca ve 20Mo-La katalizörlere kıyasla aktivitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Seryum ve baryum katalizörler için ise tersi söz konusudur. Katalizörlerin BET sonuçlarına bakıldığında, tüm düzenleyicilerin yüzey alanını ve gözenek hacmini azalttığı görülmüştür. XRD analizlerinde ise düzenleyici eklenmesiyle birlikte kalsiyum ve baryum katalizörlerde pik yoğunluğu artarken, seryum katalizörler 30Mo katalizörlerin XRD desenlerinde belirgin bir farklılığa sebep olmamıştır.

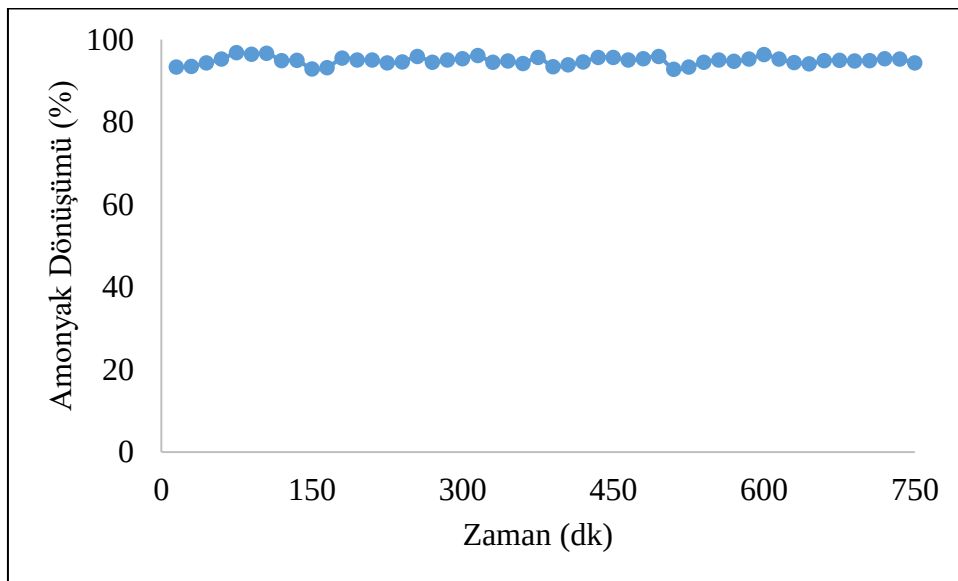
Kütlece %30 molibden içeren katalizörlerde düzenleyicilerden lantanyum öne çıkmaktadır. Lantanyum miktarı iki katına çıkarılarak ve yarıya düşürülerek katalizörler sentezlenmiş ve aynı koşullarda aktiviteleri test edilmiştir. Aktivite sonuçları Şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.32. Farklı miktarda düzenleyici içeren 30Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

Buradan elde edilen sonuçlar az miktarda eklenen lantanyumun aktiviteyi artırdığını göstermiştir. Ancak lantanyum miktarındaki artış ile birlikte aktivitede düşüş görülmüştür.

Bu katalizörler arasında en iyi aktiviteyi gösteren 30Mo-2La@Al₂O₃ katalizörüne 12 saat mikrodalga sisteminde aktivite testi yapılmıştır. Bu test sonucu Şekil 4.33'de verilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar termal ve katalitik kararlılığı göstermektedir.

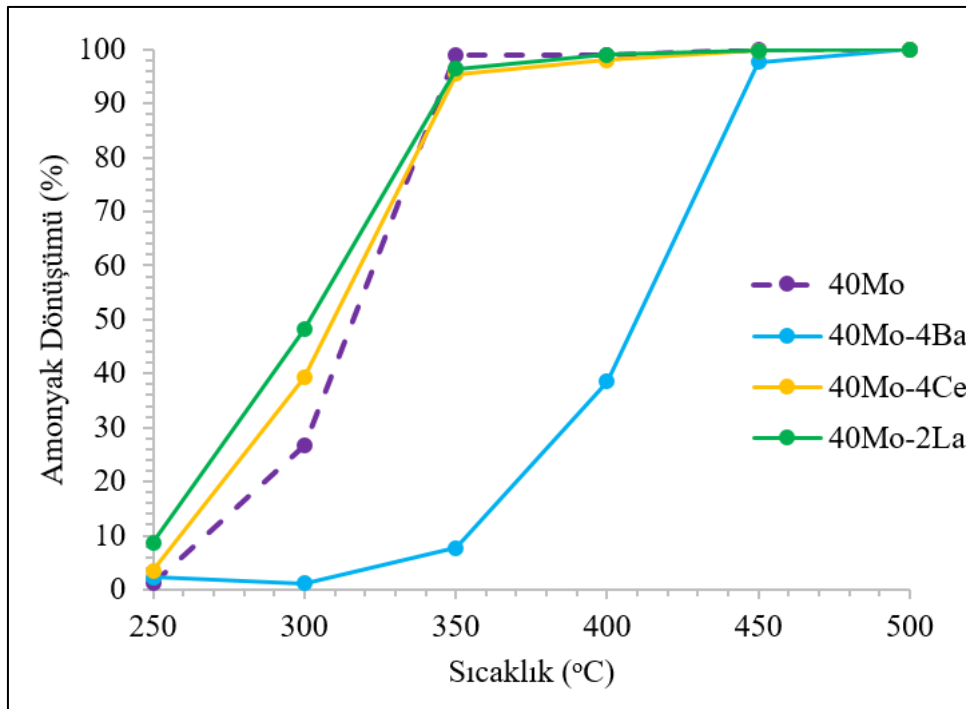


Şekil 4.33. 30Mo-2La@Al₂O₃ katalizörünün kararlılık test sonuçları

4.2.5. Düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörler

Kütlece %40 molibden içeren katalizörler molibden miktarında artışa bağlı olarak belirli bir miktardan sonra aktivitede düşüşe sebep olduklarını göstermişlerdir. Bu katalizörlerde bazı düzenleyiciler denenmek istenmiş ve kütlece %4 seryum ve baryum düzenleyicileri eklenmiş ve aktiviteleri mikrodalga ısıtma sisteminde test edilmiştir. Ayrıca molibden katalizörlerde en yüksek aktiviteyi gösteren 30Mo katalizörlerde 2La eklenmesi aktiviteyi önemli ölçüde artırmıştır, bu sebeple 40Mo katalizörlere de eklenen 2La katalizörüne de aktivite testleri yapılmıştır. Buradan elde edilen verilerle hesaplanan dönüşüm değerleri Şekil 4.34’de verilmiştir.

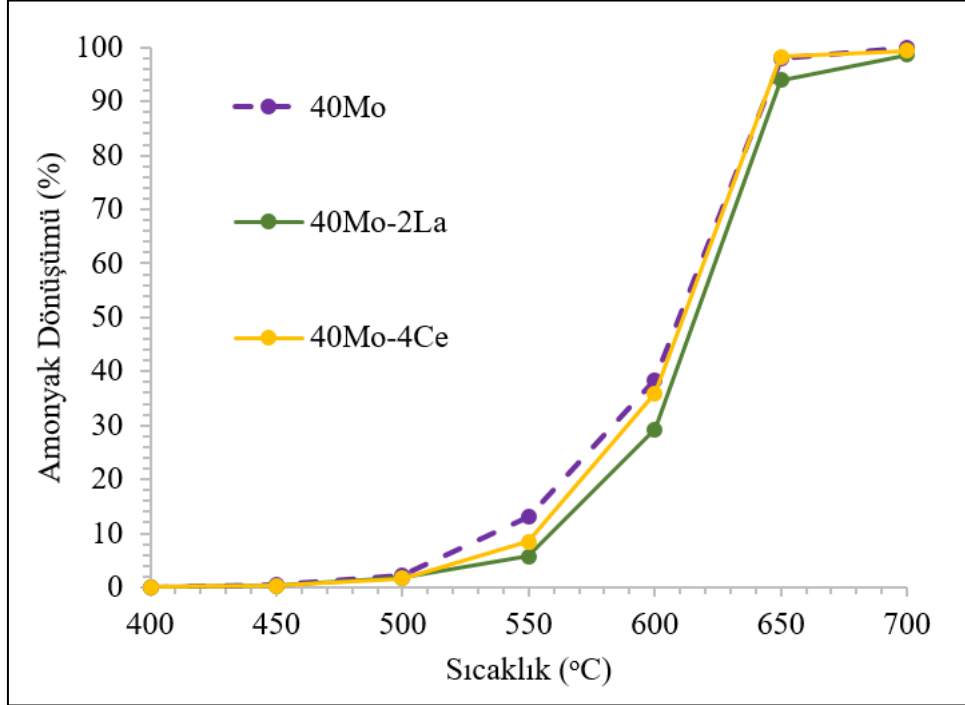
Ayrıca bu katalizör tiplerinde Mg ve K katalizörlerin de aktivitesi test edilmiş, buna ilişkin veriler EK-4’de sunulmuştur.



Şekil 4.34. Düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları

Buradan elde edilen sonuçlar, baryum eklenen katalizörün aktiviteyi düşürücü etki gösterdiği, diğer tüm düzenleyicilerin aktiviteyi artırdığını göstermektedir. Mikrodalga ve konvansiyonel ısıtma sistemlerini karşılaştırmak için 40Mo-4Ce ve 40Mo-2La katalizörlerine konvansiyonel ısıtma sisteminde saf amonyak akışında, 400-700 °C

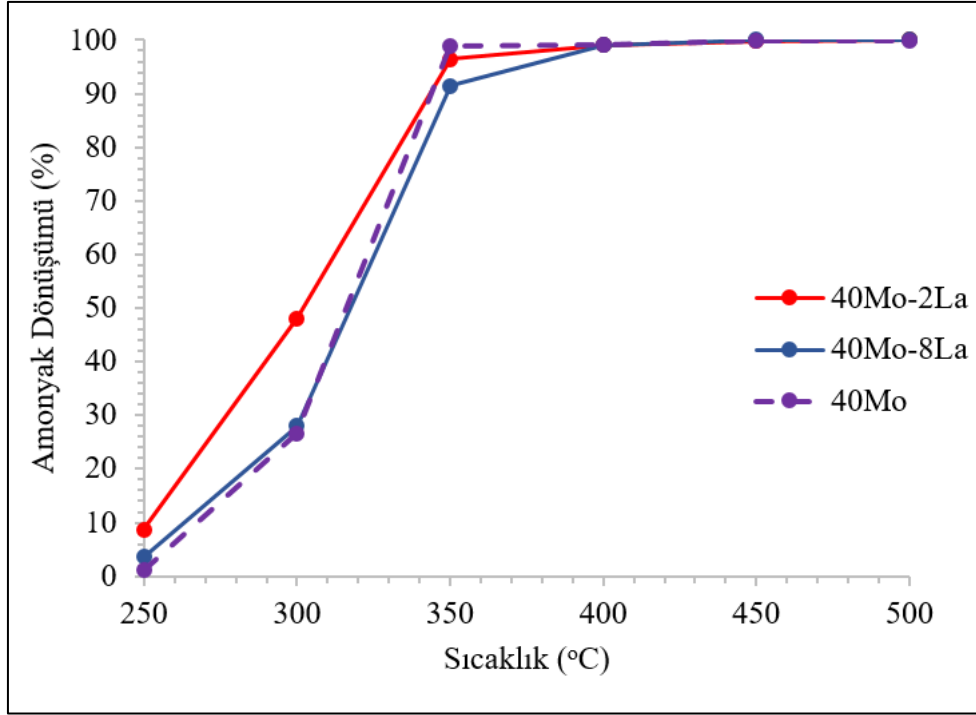
sıcaklıklarında aktivite testi yapılmıştır. Elde edilen verilerden hesaplanan dönüşüm değerleri Şekil 4.35’de verilmiştir.



Şekil 4.35. Düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite test sonuçları

Bu veriler, mikrodalga ısıtma sisteminde yaklaşık 350 °C’da tam dönüşümlere ulaşılırken, konvansiyonel ısıtma sisteminde 500°C sıcaklığın altında amonyak dönüşümü olmadığını ve yaklaşık 650 °C’da tam dönüşüm değerlerine ulaşıldığını göstermektedir. Ayrıca mikrodalga reaktörde aktiviteyi artıran katalizörler, konvansiyonel reaktörde aktiviteyi azaltmışlardır.

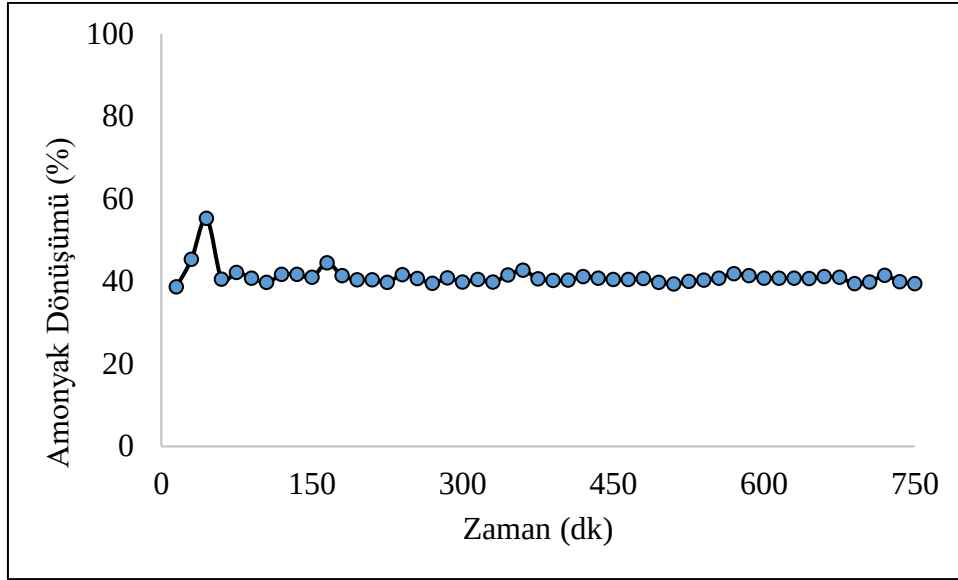
Literatürde lantanyumun sinterleşmeyi engellediği bildirildiğinden, bu çalışmada lantanyum miktarı artırarak (%8) yeniden sentezlenen katalizörlere mikrodalga ısıtma sisteminde aynı koşullarda aktivite testleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerden hesaplanan dönüşüm değerleri Şekil 4.36’de verilmiştir.



Şekil 4.36. Farklı miktarda düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları

Sonuçlar değerlendirildiğinde, tüm miktarlarda lantanyum içeren katalizörlerin aktiviteyi artırdığı görülmektedir. Hu ve arkadaşları (2019) yaptıkları çalışmada, lantanyum içeren katalizörlerin sinterleşmeyi engellediğini bildirmişlerdir. Bizim çalışmamızda yüksek miktarlarda molibden içeren katalizörlere eklenen lantanyumun aktiviteyi artırıcı etkisi, literatürde bildirilen bu etkiden kaynaklanmış olabilir.

Bu katalizörler içinde en iyi aktiviteyi gösteren 40Mo-2La@Al₂O₃ katalizörüne 12 saat mikrodalga sisteminde kararlılık testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.37’de verilmiştir. Bu sonuçlar katalizörün termal ve katalitik kararlılığını göstermektedir.



Şekil 4.37. 40Mo-2La@Al₂O₃ katalizörünün kararlılık test sonucu

5. SONUÇLAR

Tüm dünyada artan enerji taleplerini karşılamak için yaygın olarak kullanılan fosil yakıtların çevreye olumsuz etkileri ve artan iklim endişeleri alternatif enerji arayışına ivme kazandırmıştır. Alternatif enerji teknolojileri içinde olumlu özellikleri ile öne çıkan hidrojenin yaygın kullanılması amacıyla yapılan akademik çalışmalar ve teşvikler her geçen gün artmaktadır. Hidrojenin yaygın kullanımının önündeki en önemli engeller olarak görülen yüksek maliyet ve uygun olmayan depolanma koşullarıdır. Yapılan araştırmalar ve akademik çalışmalar bu engellerin aşılması yönünde yoğunlaşmaktadır. Bu amaçla bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında, enerji teknolojileri için oldukça önemli yere sahip olan hidrojenin depolanma sorununu çözmek adına amonyaktan elde edilmesi, amonyak parçalanma reaksiyonunda yüksek verimli ucuz katalizörler sentezlenmesi ve reaksiyon sisteminde enerji tasarrufu sağlanması hedeflenmiştir. bu hedef doğrultusunda alümina destekli molibden katalizörler farklı molibden yüklemeleri ile (kütlece %10, 20, 30, 40) sentezlenmiştir. Ardından her farklı kütlede molibden içeren katalizörlere, kütlece %4 düzenleyici (lantanyum, seryum, baryum, kalsiyum) eklenmiştir. Hazırlanan katalizörler için aktivite testleri yapılmıştır. Aktivite testleri sonucun her molibden miktarında en iyi aktiviteyi gösteren düzenleyici tespit edilmiş, bu katalizörde düzenleyici miktarı iki katına çıkarılarak ve yarıya düşürülerek testler tekrar edilmiştir. Ayrıca katalizörlerin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası yapısal, fiziksel özelliklerini tespit etmek amacıyla ICP-OES, XRD ve BET analizleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özet olarak verilmiştir.

- Al_2O_3 destek üzerine Mo eklemesi ile 40,62; 59,6; 73,97 açılarında elde edilen karakteristik pikler, molibdenin yapıya yerleştiğini göstermektedir.
- Al_2O_3 destekli Mo katalizörler ve Al_2O_3 destekli düzenleyici içeren Mo katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden mezogözenekli yapıda olduğu belirlenmiştir.
- Katalitik aktivite test sonuçlarında (X)Mo@ Al_2O_3 tipi katalizörlerde metal yüklemesi ile katalizör yüzeyinde aktif alanların artmasına bağlı olarak aktivitenin arttığı, en yüksek aktivitenin 30Mo@ Al_2O_3 katalizörlerde görüldüğü, ancak molibden miktarı kütlece %40 olduğunda ise katalizör yüzey alanı ve gözenek çapında azalmalar gözlenerek katalizörün yüzeyinde topaklanma ve gözenek blokajı sonucu aktivitede düşüş başladığı görülmüştür.

- Mikrodalga ve konvansiyonel reaktörde yapılan karşılaştırmalar neticesinde, mikrodalga reaktörde yaklaşık 350 °C sıcaklıkta tüm katalizörler için tam dönüşüm elde edilirken, konvansiyonel reaktörde bu değerlere 650 °C sıcaklığında ulaşılmaktadır.
- 10Mo@Al₂O₃ katalizörlere %4 düzenleyici (lantanyum, seryum, kalsiyum, baryum) eklenip mikrodalga reaktörde test edildiğinde içlerinde en iyi performansı seryumun gösterdiği görülmüştür. Seryum eklenen katalizörlerin XRD verilerinde gözlenmeyen ancak varlığı ICP-OES ile onaylanan molibden pikleri, seryumun katalizörde molibden dağılımına olumlu etkisi sonucu aktiviteyi artırdığını düşündürmektedir. Seryum miktarı iki katına çıkarılıp ve yarıya düşürülerek yeni katalizörler sentezlenmiş olup bu katalizörler içinde seryum miktarının artmasına bağlı olarak gözenek çapı ve yüzey alanı azalmıştır. Katalizörlere uygulanan aktivite testlerinde ise en iyi performansı 10Mo-4Ce@Al₂O₃ katalizörü göstermiştir. Bu katalizöre 12 saat süreyle uygulanan kararlılık testi sonucunda, 12 saat boyunca aktif olduğu görülmüştür.
- 20Mo@Al₂O₃ katalizörlere %4 düzenleyici (lantanyum, seryum, kalsiyum, baryum) eklenip mikrodalga reaktörde aktivite testine tabi tutulduğunda 20Mo-4Ba@Al₂O₃ katalizörünün en iyi performansı gösterdiği görülmüştür. Baryum miktarının yarıya düşürülmesi ve iki katına çıkarılması ile yapılan sentez çalışmaları sonucunda tekrar aktivite testi yapılan katalizörlerde en iyi aktiviteyi 20Mo-2Ba@Al₂O₃ katalizörünün gösterdiği görülmüştür. Baryum içeren katalizörlerin karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında, düşük miktarda baryumun katalizörün fiziksel özelliklerini iyileştirerek aktiviteyi artırdığı ve ancak artan baryum miktarında fiziksel özelliklerinden daha çok elektron sağlama yoluyla aktiviteyi artırdığı düşünülmektedir. En iyi aktiviteyi gösteren 20Mo-2Ba@Al₂O₃ katalizöre 12 saat süreyle uygulanan kararlılık testi boyunca aktif olduğu tespit edilmiştir.
- Molibden katalizörler içerisinde en yüksek aktiviteyi gösterdiği tespit edilen 30Mo@Al₂O₃ katalizörlere %4 düzenleyici (lantanyum, seryum, kalsiyum, baryum) eklenip mikrodalga reaktörde test edildiğinde en iyi aktiviteyi 30Mo-4La@Al₂O₃ katalizörünün gösterdiği görülmüştür. Lantanyum miktarının yarıya düşürülmesi ve iki katına çıkarılması ile yapılan aktivite testleri sonucunda ise 30Mo-2La@Al₂O₃ katalizörünün en iyi aktiviteyi gösterdiği görülmüştür. Bu katalizör kararlılık testine tabi tutulmuş ve 12 saat boyunca aktif kaldığı görülmüştür.
- 40Mo@Al₂O₃ katalizörlerde %4 düzenleyici (seryum, baryum) eklenip mikrodalga reaktörde aktivite testleri yapılmıştır. Ayrıca 30Mo katalizörlerde çok yüksek aktivite

gösteren 2La katalizörlerin 40Mo katalizörlerdeki etkisini araştırmak için hazırlanan katalizörler ve lantanyum miktarını artırarak (%8) hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar 2La katalizörlerin aktivitesinin yüksek olduğunu göstermiştir. Bu katalizöre uygulanan 12 saatlik kararlılık testleri sonuçlarında katalizörün aktif kaldığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. York, R., Bel, S.E. (2019). Energy Transitions Or Additions?: Why A Transition From Fossil Fuels Requires More Than The Growth Of Renewable Energy. *Energy Research & Social Science*, 51, 40-43.
2. Robertson I.M., Sofronis P., Nagao A., Martin M.L., Wang S., Gross D.W., Nygren K.E. (2015). Hydrogen Embrittlement Understood. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(6), 1085-1103.
3. Zheng, J., Liu, X., Xu, P., Zhao, Y., Yang, J. (2012). Development Of High Pressure Gaseous Hydrogen Storage Technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 1048-1057.
4. Züttel, A. (2004). Hydrogen Storage Methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157-172.
5. Subrahmanyam K.S., Kumar P., Maitra U., Govindaraj A., Hembram K.P.S.S., Waghmare U.V., Rao C.N.R. (2011). Chemical Storage Of Hydrogen In Few-Layer Graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 108(7), 2674-2677.
6. Murray, L., Dinca, M., Long, J.R. (2009). Hydrogen Storage in Metal- Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1294.
7. Eberle, U., Felderhoff, M., Schüth, F. (2009). Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(36), 6608-6630.
8. Mukherjee, S., Devaguptapu. S.V., Sviripa. A., Lund. C.R.F., Wu. G. (2018). Low-Temperature Ammonia Decomposition Catalysts For Hydrogen Generation. *Applied Catalysis B: Environmental* 226, 162-181.
9. Sun S., Jiang Q., Zhao D., Cao T., Sha H., Zhang C., Song H., Da Z. (2022). Ammonia As Hydrogen Carrier: Advances In Ammonia Decomposition Catalysts For Promising Hydrogen Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 169, 112918.
10. Lamb, K.E., Dolan, M.D., Kennedy, D.F. (2019). Ammonia For Hydrogen Storage; A Review Of Catalytic Ammonia Decomposition And Hydrogen Separation And Purification. *International Journal of Hydrogen Energy* 44, 3580-3593
11. Yin, S.F., Xub, B.Q., Zhou, X.P., Au. C.T. (2004). A Mini-Review On Ammonia Decomposition Catalysts For On-Site Generation Of Hydrogen For Fuel Cell Applications. *Applied Catalysis A: General* 277, 1-9.
12. Bel, T.E., Torrente- Murciano, L. (2016). H₂ Production via Ammonia Decomposition Using Non-Noble Metal Catalysts: A Review. *Topics in Catalysis*, 59, 15.
13. Wang, Y., Kunz, M.R., Fang, Z., Yablonsky, G., Fushimi, R. (2019). Accumulation Dynamics as a New Tool for Catalyst Discrimination: An Example from Ammonia Decomposition. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 58 (24), 10238-10248.

14. Ganley, J.C., Thomas, F.S., Seebauer, E.G., Masel, R.I. (2004). A Priori Catalytic Activity Correlations: The Difficult Case Of Hydrogen Production From Ammonia. *Catalysis Letter*, 96, 117-122.
15. Wang, L., Zhao, Y., Liu, C., Gong, W., Guo, H., (2013). Plasma Driven Ammonia Decomposition On A Fe-Catalyst: Eliminating Surface Nitrogen Poisoning. *Chemical Communications*, 49, 3787–3789.
16. Bligaarda T., Nørskova J.K., Dahl S., Matthiesen J., Christensen C.H., Sehested J. (2004). The Brønsted–Evans–Polanyi Relation And The Volcano Curve In Heterogeneous Catalysis. *Journal of Catalysis*, 224, 206-217.
17. Zhaohui Z., Hanbo Z., Weiming L., (2013). Effect of rare earth and other cationic promoters on properties of CoMoNX/CNTSS catalyst for ammonia decomposition. *Journal of Rare Earths*, 31, 247.
18. Hu X., Wang W., Jin Z., Wang X., Si R., Jia C., (2019) Transition Metal Nanoparticles Supported La- Promoted MgO As Catalyst For Hydrogen Production Via Catalytic Decomposition Of Ammonia. *Journal of Energy Chemistry* 38, 41-49.
19. Le T.A., Kim Y., Kim H.W., Lee S., Kim J., Kim T., Lee Y., Chae H., (2021) Ru-Supported Lanthania-Ceria Composite As An Efficient Catalyst For COx Free H₂ Production From Ammonia decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* 285, 119831.
20. Yu P., Guo J., Liu L., Wang P., Chang, Wang H., Ju X., Chen P., (2016) Effects Of Alkaline Earth Metal Amides on Ru in Catalytic Ammonia Decomposition, *The Journal Of Physical Chemistry*, 120, 2822-2828.
21. Li L, Zhu Z.H., Lu G.Q, Yan Z.F., Qiao S.Z., (2007) Catalytic Ammonia Decomposition Over CMK-3 Supported Ru Catalysts: Effects of Surface Treatments Of Supports. *Carbon* 45, 11-20.
22. Sayas S., Morlanes N., Katikaneni S.P., Harale A., Solami B., Gascon J., (2020). High Pressure Ammonia Decomposition on Ru-K/CaO Catalyst. *Royal Society of Chemistry*, 10, 5027-5035.
23. Wang Y., Yang J., Wang J., Guan W., Chi B., Jia L., Chen J., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K., (2020). Low-Temperature Ammonia Decomposition Catalyst for Direct Ammonia Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 167.
24. Zheng W., Zhang J., Ge Q., Xu H., Li W. (2007). Effects of CeO₂ Addition on Ni/Al₂O₃ Catalyst for the Reaction of Ammonia Decomposition to Hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental* 80, 98-105.
25. Lucentini I., Casanovas A., Llorca J. (2019). Catalytic Ammonia Decomposition for Hydrogen Production on Ni, Ru and Ni-Ru Supported on CeO₂. *International Journal of Hydrogen Energy* 44 , 12693-12707.
26. Liu H., Wang H., Shen J., Sun Y., Liu Z. (2007). Promotion Effect of Cerium and Lanthanum Oxides on Ni/SBA-15 Catalyst for Ammonia Decomposition. *Catalysis Today* 131, 444-449.

27. Okura K., Okanishi T., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K. (2015). Promotion Effect of Rare- Earth Elements on the Catalytic Decomposition of Ammonia Over Ni/Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General* 505, 77-85.
28. Okura K., Okanishi T., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K. (2016). Additive Effect of Alkaline Earth Metals on Ammonia Decomposition Reaction Over Ni/Y₂O₃ Catalyst. *The Royal Society of Chemistry* 6, 85142-85148.
29. Jacop J., Chia L.H.L., Boey F.C. (1995). Review Thermal And Non-Thermal Interaction Of Microwave Radiation With Materials. *Journal of Material Science*. 30, 5321-5327.
30. Strauss C.R., Trainor R.W. (1995). Invited Review Developments in Microwave Assisted Organic Chemistry. *Australian Journal of Chemistry* 48, 1665-1692.
31. M. Güler, Doğu T., Varışlı D. (2017). Hydrogen Production Over Molybdenum Loaded Mesoporous Carbon Catalysts in Microwave Heated Reactor System. *Applied Catalysis B: Environmental* 219, 173-182.
32. Seyfeli R. C., Varışlı D. (2020). Ammonia Decomposition Reaction To Produce Cox-Free Hydrogen Using Carbon Supported Cobalt Catalysts in Microwave Heated Reactor System. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(60), 34867-34878.
33. Varışlı D., Korkusuz C., Doğu T. (2017). Microwave-Assisted Ammonia Decomposition Reaction Over Iron Incorporated Mesoporous Carbon Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 201, 370-380.
34. Zhang X, Hayward D.O. (2006). Applications of Microwave Dielectric Heating in Environment-Related Heterogeneous Gas-Phase Catalytic Systems. *Inorganica Chimica Acta* 359, 3421-3433.
35. Wei W., Shao Z., Zhang Y., Qiao R., Gao J. (2019). Fundamentals and Applications of Microwave Energy in Rock and Concrete. *Applied Thermal Engineering* 157, 113751.
36. Stefanidis, G.D., Gerven, T.V., Stankiewicz, A.I. (2011). Microwaveactivated methanol steam reforming for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (20), 12843-12852.
37. Krech, T., Krippendorf, R., Jäger, M., Präger, M., Scholz, P., Ondruschka, B. (2013). Microwave radiation as a tool for process intensification in exhaust gas treatment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 71, 31-36.
38. Bonnet, C., Estel, L., Ledoux A., Mazari, B. and Louis, A. (2004). Study of the thermal repartition in a microwave reactor: application to the nitro benzene hydrogenation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43 (11), 1435- 1440.
39. Bermúdez, J.M., Beneroso, D., Rey-Raap, N., Arenillas, A., Menéndez, J.A. (2015). Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 95, 1-8.

EKLER

EK-1. Katalizörler için örnek hesaplar

Destek malzeme ticari alüminadan 0,5 g alındığı takdirde kütlece %10 molibden içeren katalizör sentezine ilişkin hesap aşağıda verilmiştir.

Tuz: Amonyum molibdat tetrahidrat ($\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}$, Fluka)

Safılık: %99

MW: 1235,86 g/mol

Molibden MW: 95,94 g/mol

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

$$x = 0,0555g$$

$$0,0555g \text{ Mo} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{95,94 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol Mo tuzu}}{7 \text{ mol Mo}} \times \frac{1235,86g}{1 \text{ mol Mo tuzu}} \times \frac{100}{99} = 0,103 \text{ g } \text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}$$

EK-2. Hazırlanan katalizörlere uygulanan karakterizasyon yöntemleri

Katalizör	Reaksiyon öncesi			Reaksiyon sonrası
	XRD	ICP-OES	BET	XRD
10Mo@Al ₂ O ₃	+	+	+	+
20Mo@Al ₂ O ₃	+	+	+	
30Mo@Al ₂ O ₃	+	+	+	+
40Mo@Al ₂ O ₃	+	+	+	
10Mo-2Ce@Al ₂ O ₃	+	+	+	
10Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	+	+	+	+
10Mo-8Ce@Al ₂ O ₃	+	+	+	
10Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	+	+	+	
10Mo-4Ca@Al ₂ O ₃	+	+		
10Mo-4La@Al ₂ O ₃	+	+		
20Mo-2Ba@Al ₂ O ₃	+	+	+	
20Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	+	+	+	+
20Mo-8Ba@Al ₂ O ₃		+		
20Mo-4Ca@Al ₂ O ₃	+	+		
20Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	+	+		
20Mo-4La@Al ₂ O ₃	+	+		
30Mo-2La@Al ₂ O ₃	+	+	+	+
30Mo-4La@Al ₂ O ₃	+	+	+	
30Mo-8La@Al ₂ O ₃	+	+		
30Mo-4Ca@Al ₂ O ₃	+	+	+	
30Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	+	+	+	
30Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	+	+	+	
40Mo-2La@Al ₂ O ₃				
40Mo-4La@Al ₂ O ₃	+	+	+	+
40Mo-8La@Al ₂ O ₃				
40Mo-4Ca@Al ₂ O ₃	+	+		
40Mo-4Ba@Al ₂ O ₃	+	+		
40Mo-4Ce@Al ₂ O ₃	+	+		

EK-3. XRD verilerinin hesaplanmasına ilişkin denklemler

Scherrer kanunu:

$$L = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta}$$

L: kristal boyutu

n: kristal şekil faktörü

β : ana pikin genişliği (FWHM)

θ : kırınım açısı

Bragg yasası:

$$\lambda n = 2d \sin \theta$$

λ : dalga boyu

n: karakterizasyonda kullanılan cihazlara ve numuneye bağlı sabit (bir kabul edilmiştir)

d: katmanlar arası mesafe

θ : kırınım açısı

$$a = \frac{2d}{\sqrt{3}}$$

a: özgül parametresi

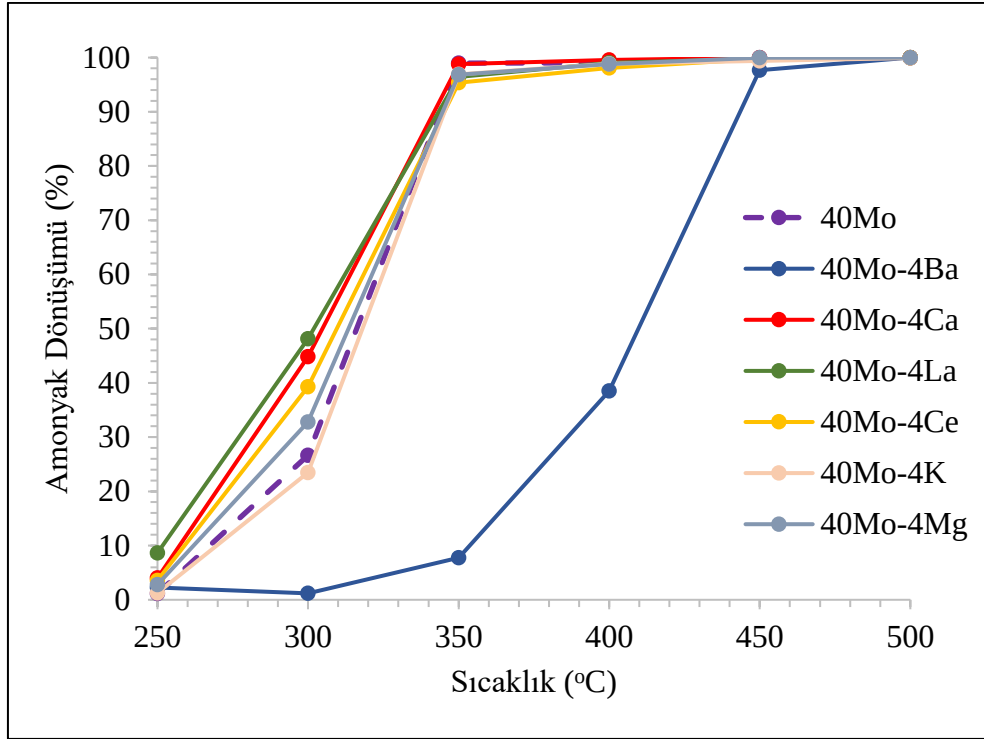
$$\delta = 0,95 \times dp$$

δ : gözenek duvar kalınlığı

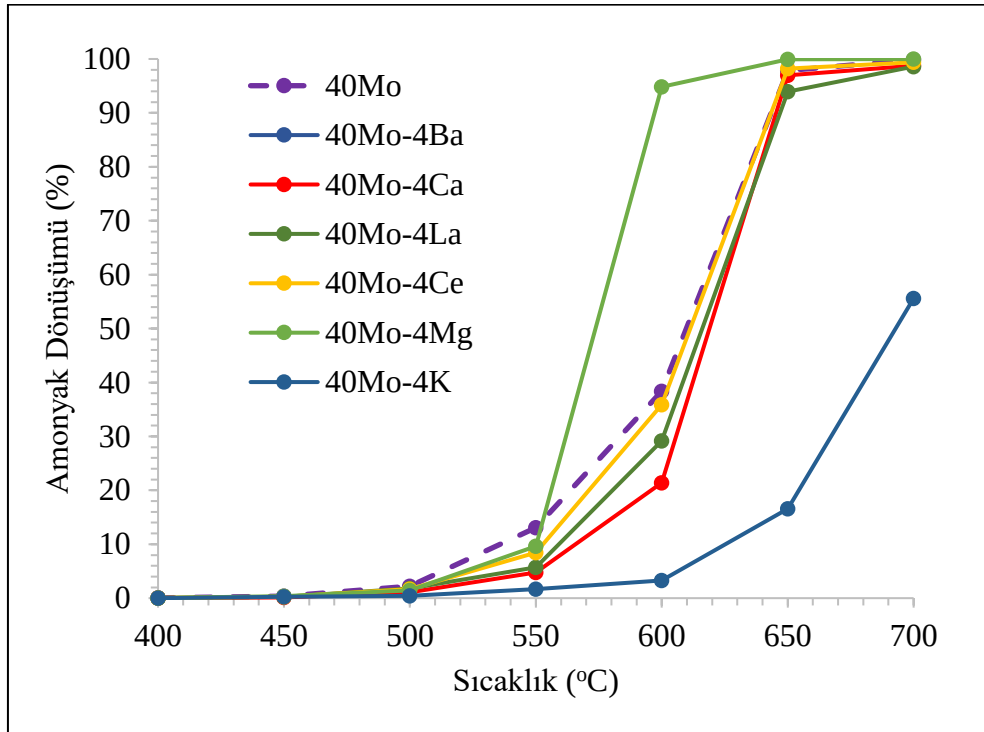
d_p : ortalama gözenek çapı

EK-4. Mg ve K içeren katalizörlere ilişkin sonuçlar

Mg ve K düzenleyicilerini içeren katalizörler diğer katalizörler ile aynı şekilde sentezlenmiş olup, kütlece %40 molibden, kütlece %4 düzenleyici içermektedirler. Magnezyum kaynağı olarak; magnezyum nitrat hekzahidrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merk), potasyum kaynağı olarak potasyum hidroksit (KOH, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Aktivite testleri hem konvansiyonel hem de mikrodalga reaktörde gerçekleştirilmiştir. Konvansiyonel reaktörde 400-700 °C'da mikrodalga reaktörde 250-500 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Elde edilen verilerden hesaplanan amonyak dönüşüm değerleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.1. Düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin mikrodalga reaktörde aktivite test sonuçları



Şekil 4.2. Düzenleyici içeren 40Mo@Al₂O₃ tipi katalizörlerin konvansiyonel reaktörde aktivite test sonuçları



Gazili olmak ayrıcalıktır