



**HİDROJEN SÜLFÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN KARBON ESASLI
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Mert Yekta DOĞAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2025

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.

Mert Yekta DOĞAN

02/06/2025

HİDROJEN SÜLFÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN KARBON ESASLI KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

(Doktora Tezi)

Mert Yekta DOĞAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2025

ÖZET

Doktora tez çalışması kapsamında, H_2S bozunma reaksiyonu ile CO_x içermeyen hidrojen üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (800–1000 °C) ve sabit sürede (45 dakika) talaş bazlı aktif karbon sentezlenmiştir. Aktif karbon ve Fe ve W içerikli aktif karbon destekli katalizörlerin konvansiyonel ve mikrodalga reaktörlerdeki H_2S bozunma reaksiyonundaki performansları incelenmiştir. Metal ve destek etkilerini değerlendirmek amacıyla ticari aktif karbon (CMC1 ve CMC2) destekli Fe-, W- ve Mo-içerikli katalizörler de hazırlanmıştır. Katalizörler; N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM, TEM, ICP-OES, elemental analiz, RAMAN, XPS ve TGA-DTA teknikleri ile karakterize edilmiştir. 800°C’de karbonizasyonu gerçekleştirilen aktif karbonun (AC-T-800-45) amorf yapıya sahip olduğu ve yapısında mikro ve mezogözeneklerin birlikte yer aldığı belirlenmiştir. Katalizörler, 400–1000 °C reaksiyon sıcaklığı aralığında konvansiyonel ve mikrodalga reaktör sistemlerinde test edilmiştir. Konvansiyonel sistemde aktif karbon destekli katalizörler, CMC1 desteklilere kıyasla daha yüksek H_2S dönüşümü sağlamış; XPS analizlerinde W içerenlerde WS_2 , Fe içerenlerde ise elementel kükürt ve sülfat oluşumu gözlenmiştir. Online FTIR testlerinde CS_2 , CO ve düşük miktarda CO_2 oluşumu tespit edilmiştir. Ayrıca Mo katkısının ticari mezogözenekli karbon destekli katalizörlerde aktiviteyi artırdığı saptanmıştır. Farklı sıcaklıklarda karbonize edilen AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 numuneleri her iki reaksiyon sisteminde test edilmiş; artan sıcaklıkla grafitleşme ve mezogözeneklilik artmış, en yüksek sp^2/sp^3 oranı ve $\pi-\pi^*$ geçişleri AC-T-1000-45’te elde edilmiştir. Bu yapı, mikrodalga etkileşimini güçlendirerek hedef sıcaklığa daha düşük enerjiyle ulaşılmasını sağlamıştır. 700 °C’de AC-T-1000-45 katalizörü ile konvansiyonel sistemde %13, mikrodalga sistemde %35 H_2S dönüşümü sağlanmış; aynı sıcaklıkta teorik denge dönüşümünün %16 olduğu belirlenmiştir. Mikrodalga reaktörde daha yüksek dönüşüm değerlerinin elde edilmesi, reaktör yatağında “sıcak noktaların” oluşmasıyla açıklanabilir. Sonuçlar, talaş bazlı, fosforik asitle aktive edilmiş aktif karbonların her iki sistemde de yüksek katalitik performans ve enerji verimliliği sunduğunu göstermiştir.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Aktif karbon, H_2S , mikrodalga reaktör, Hidrojen
Sayfa Adedi : 157
Danışman : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ
İkinci Danışman : Doç. Dr. Hacı Mehmet TAŞDEMİR

DEVELOPMENT OF CARBON-BASED CATALYSTS FOR HYDROGEN
PRODUCTION FROM HYDROGEN SULFIDE

(Ph. D. Thesis)

Mert Yekta DOĞAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2025

ABSTRACT

This doctoral thesis aims to produce CO_x-free hydrogen through the decomposition of H₂S. For this purpose, sawdust-based activated carbons were synthesized at different carbonization temperatures (800–1000 °C) for a fixed duration of 45 minutes. The performance of these activated carbons and their Fe- and W-loaded forms was investigated in both conventional and microwave reactor systems. Fe-, W-, and Mo- impregnated catalysts supported on commercial activated carbons (CMC1 and CMC2) were also prepared to evaluate the effects of metal type and support. The catalysts were characterized using N₂ adsorption-desorption, XRD, SEM, TEM, ICP-OES, elemental analysis, RAMAN, XPS, and TGA-DTA techniques. The AC-T-800-45 sample exhibited an amorphous structure with both micro- and mesopores. Catalytic activity tests were conducted within a reaction temperature range of 400–1000 °C. In the conventional system, activated carbon-supported catalysts achieved higher H₂S conversions compared to those supported on CMC1. XPS analysis showed the formation of WS₂ in W-containing catalysts and elemental sulfur and sulfate in Fe-containing ones. Online FTIR tests revealed the formation of CS₂, CO, and low levels of CO₂. Mo addition was found to enhance the catalytic activity of mesoporous carbon-supported catalysts. The AC-T-800-45, AC-T-900-45, and AC-T-1000-45 samples, carbonized at different temperatures, were tested in both reactor systems. As the temperature increased, graphitization and mesoporosity improved, and the highest sp²/sp³ ratio and π–π* transitions were obtained in AC-T-1000-45. This structure enhanced microwave interaction, enabling the target temperature to be reached with lower energy input. At 700 °C, H₂S conversions of 13% and 35% were achieved with AC-T-1000-45 in the conventional and microwave systems, respectively, while the theoretical equilibrium conversion was 16%. The higher performance in the microwave reactor was attributed to the formation of “hot spots” within the bed. Overall, sawdust-based, phosphoric acid-activated activated carbons demonstrated high catalytic performance and energy efficiency in both systems.

Science Code : 91209

Key Words : Activated carbon, H₂S, microwave reactor, Hydrogen

Page Number : 157

Supervisor : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hacı Mehmet TAŞDEMİR

TEŞEKKÜR

Lisans, yüksek lisans ve doktora öğrenimim süresince değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yol gösteren, birlikte çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum Sayın Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgilerini benimle içtenlikle paylaşan, her konu da sabırla yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen eş danışmanım Sayın Doç. Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR'e ve her zaman engin bilgileriyle yanımda olan kıymetli hocalarım Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ'ye ve Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez izleme komite üyesi olan Sayın Prof. Dr. Süleyman KARACAN'a değerli bilgi ve tecrübelerini paylaştığı için teşekkürlerimi sunarım.

Engin bilgileriyle bana ve proje arkadaşlarıma yol gösteren saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Timur DOĞU ve Prof. Dr. Gülşen DOĞU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan annem Gülşen DOĞAN, babam Kazım DOĞAN ve ablalarım Pınar DOĞAN ve Eylem DOĞAN SUBAŞI'ya tüm desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

Proje arkadaşlarım olan Arş. Gör. Hale AKANSU'ya ve diğer proje arkadaşım Yaren ATASEVEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans hayatım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen hocalarım Doç. Dr. Alpay ŞAHİN, Doç. Dr. Birce PEKMEZCİ KARAMAN, Dr. Pınar DEĞİRMENCİOĞLU ve Arş. Gör. Doğa ŞAHİN'e çok teşekkür ederim. Beraber güzel zamanlar geçirdiğim meslektaşım Arş. Gör. Rukan Can SEYFELİ'ye ve tüm Kinetik Laboratuvarı ailesine teşekkürlerimi sunarım

Bu çalışmaya sağladıkları destekten dolayı TÜBİTAK (Proje No: 122M400) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FDK-2023-8339) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Aktif Karbon	3
2.1.1. Genel tanım ve özellikler	3
2.1.2. Aktif karbon hammaddeleri: Kaynaklar ve çevresel katkılar	3
2.1.3. Aktif karbonun yapısal özellikleri ve kullanım alanları.....	4
2.1.4. Aktif karbon sentezi	6
2.2. H ₂ S Bozunma Reaksiyonu	11
3. DENEYSEL METOD	31
3.1. Aktif Karbon Destek Malzemelerinin Sentezi	31
3.2. Aktif Karbon/Ticari Karbon Desteki Fe-, W- veya Mo- İçerikli Katalizörlerin Sentezi	35
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları	37
3.3.1. X-ışını kırınım analizi (XRD)	38
3.3.2. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi.....	39
3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dispersif x-Işını Spektroskopisi (EDS) analizleri	40

	Sayfa
3.3.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizi	41
3.3.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	41
3.3.6. Diferansiyel termal analiz (DTA)	42
3.3.7. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ...	42
3.3.8. Elementel analiz	43
3.3.9. Raman analizi	43
3.3.10. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi	44
3.4. H ₂ S Bozunma Reaksiyonu Deneyleri	45
3.4.1 Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi	45
3.4.2. Mikrodalga reaktör sistemi	48
3.4.3. Online FTIR test sistemi	51
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMESİ	55
4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları	55
4.1.1. Aktif karbon mazemelerinin karakterizasyon çalışmaları	55
4.1.3. Ticari mezogözenekli karbonların (CMC1, CMC2), ve Fe-, W- ve Mo- içerikli CMC destekli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları	66
4.2. H ₂ S Bozunma Reaksiyonu Aktivite Test Sonuçları (Konvansiyonel Sistem)	75
4.2.1. Aktif karbon (AC-T-800-45) ve ticari mezogözenekli karbon destekli (CMC1) Fe-, W- katalizörlerinin aktivite test çalışmaları ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları	76
4.2.2. Ticari mezogözenekli karbon destekli (CMC1, CMC2) Mo- katalizörlerinin aktivite test çalışmaları ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları	90
4.3. Yeni Talaş Kullanılarak Farklı Karbonizasyon Sıcaklıklarında Sentezlenen Aktif Karbon Mazemelerinin Karakterizasyon Çalışmaları	94
4.4. H ₂ S Bozunma Reaksiyonu Aktivite Test Sonuçları (Mikrodalga-Konvansiyonel Sistem)	105
4.4.1. Yeni talaş kullanılarak farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon katalizörlerinin aktivite test çalışmaları ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları	105

Sayfa

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	127
KAYNAKLAR.....	131
EKLER.....	143
EK-1. Pik alanlarına karşı H ₂ gazı konsantrasyon değerlerinden oluşan kalibrasyon doğrusu.....	144
EK-2. H ₂ S bozunma reaksiyonunda kullanılan katalizörler için yüzde h ₂ s dönüşümünün hesaplanmasına yönelik örnek hesaplama.....	145
EK-3. Termodinamik denge dönüşüm hesaplamaları.....	146
EK-4. AC-T-800-45 katalizörü ile N ₂ akışı altında farklı mikrodalga enerjilerinde gerçekleştirilen ön-deney sonuçlarının çizelgeleri.....	147
EK-5. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45, AC-900-45 ve AC-1000-45 katalizörleriyle farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimleri	149
EK-6. Mikrodalga reaktör sisteminde 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 katalizörleriyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktivite testlerinden elde edilen H ₂ S dönüşümlerinin ve mikrodalga absorpsiyon kapasitelerinin çizelgeleri.....	153
EK-7. Birim enerji başına hidrojen üretim hızının hesaplanmasına ilişkin örnek hesaplama.....	154
ÖZGEÇMİŞ	155

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Çeşitli biyokütle kaynaklarından elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.....	8
Çizelge 2.2. Kimyasal aktivasyon ajanlarının etki mekanizmaları ve uygulama alanları.....	10
Çizelge 2.3. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerinde H ₂ S bozunma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmaların özeti	15
Çizelge 2.4. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde H ₂ S bozunma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmaların özeti	23
Çizelge 2.5. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilen farklı reaksiyonlara ait yapılan çalışmaların özeti	28
Çizelge 3.1. Talaştan, farklı Fosforik asit/Başlangıç malzemesi oranlarında tek basamakta hazırlanan aktif karbon malzemeleri (Aktivasyon Kimyasalı: H ₃ PO ₄ , 800°C, 45 dak.)	34
Çizelge 3.2. Talaştan farklı karbonizasyon sıcaklığında tek basamakta hazırlanan aktif karbon malzemeleri (Aktivasyon Kimyasalı: H ₃ PO ₄ , FA/BM:1,25).	35
Çizelge 3.3. Emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörler ve içerdikleri metal miktarları	37
Çizelge 3.4. Çalışma kapsamında hazırlanan destek ve katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları	44
Çizelge 3.5. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde test edilen katalizörler	53
Çizelge 4.1. Talaştan farklı FA/BM oranlarında hazırlanan aktif karbon malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri (Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi= 800°C, 45 dak).....	57
Çizelge 4.2. Talaş başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan aktif karbon malzemelerinin yüzey alanları (FA/BM=1,25, Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi=800°C, 45 dak).....	58
Çizelge 4.3. Talaş kullanılarak tek basamakta sentezlenen aktif karbon malzemelerinin XRD analizleri.....	60
Çizelge 4.4. Islak emdirme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	63
Çizelge 4.5. 10Fe@AC-T-800-45 katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinin analizi...	64
Çizelge 4.6. 10W@AC-T-800-45 katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinin analizi...	65

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.7. Islak emdirme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	67
Çizelge 4.8. CMC1 malzemesinin X-ışını kırınım desenlerinin analizi.....	69
Çizelge 4.9. 10W@CMC1 katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinin analizi	69
Çizelge 4.10. 10Fe@CMC1 katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinin analizi.....	70
Çizelge 4.11. Islak emdirme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli (CMC2), Mo içerikli katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	71
Çizelge 4.12. Talaş, talaş bazlı aktif karbon ve aktif karbon destekli Fe- ve W- katalizörlerinin elementel analizi	86
Çizelge 4.13. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanan aktif karbon malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	96
Çizelge 4.14. Sentezlenen aktif karbon malzemelerinin RAMAN ters evrişim analiz sonuçları	101
Çizelge 4.15. Sentezlenen aktif karbon malzemelerinin detaylı XPS analiz tablosu (C1S)	103
Çizelge 4.16. Sentezlenen aktif karbon malzemelerinin detaylı XPS analiz tablosu (O1S)	104
Çizelge 4.17. AC-T-800-45 katalizörü ile N ₂ akışı altında farklı mikrodalga enerjilerinde gerçekleştirilen ön-deney (Hedeflenen sıcaklık:400°C)	107
Çizelge 4.18. AC-T-800-45 katalizörleriyle mikrodalga reaktör sisteminde farklı ortalama reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen H ₂ S dönüşümleri (%1H ₂ S-N ₂ ; Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı:100 mL/dak).....	109
Çizelge 4.19. XRD, XPS ve RAMAN teknikleri ile belirlenen aktif karbon katalizörlerinin grafitleşme derecesi	120
Çizelge 4.20. H ₂ S dönüşümünün literatür ile karşılaştırılması (MHR: Mikrodalga ısıtmalı reaktör & CHR: Konvansiyonel ısıtmalı reaktör)	125

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma mekanizmaları.....	2
Şekil 2.1. Literatürde raporlanan çalışmalara göre farklı hammaddelerin aktif karbon üretimindeki kullanım yüzdeleri.....	4
Şekil 2.2. Aktif karbon malzemesinin gözenek yapısının şematik gösterimi	5
Şekil 3.1. Aktif karbon destek malzemesinin hazırlanışının (a) şematik gösterimi ve (b) iş-akış şeması	33
Şekil 3.2. Aktif karbon ve ticari mezogözenekli karbon destekli Fe, W ve Mo içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi	36
Şekil 3.3. Konvansiyonel ve Mikrodalga reaktör sistemlerini içeren deney düzeneğinin şematik gösterimi	48
Şekil 3.4. Mikrodalga reaktör sisteminin şematik gösterimi a) Jeneratör, b) Magnetron, c) Aplikatör, d) Sliding short circuit, e) 3-stub tuner, f) Sıcaklık ölçüm bölgesi, g) Katalitik yatak, h) Kuvars tüp	49
Şekil 3.5. Online FTIR sistemi deney sisteminin şematik gösterimi	53
Şekil 4.1. Başlangıç malzemesi talaş kullanılarak farklı FA/BM oranlarında elde edilen aktif karbon malzemelerinin (Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi= 800°C, 45 dak.) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	56
Şekil 4.2. Talaş başlangıç malzemesi kullanılarak elde edilen aktif karbon malzemelerinin (FA/BM=1,25, Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi=800°C, 45 dak.) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	58
Şekil 4.3. Başlangıç malzemesi talaş kullanılarak elde edilen aktif karbon malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi= 800°C, 45 dak.).....	59
Şekil 4.4. Sentezlenen aktif karbon destekli Fe- ve W- içerikli metal-oksit katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	62
Şekil 4.5. Aktif karbon destekli Fe- ve W- içerikli metal-oksit katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri	64
Şekil 4.6. Ticari mezogözenekli karbon (CMC1) destekli Fe-, W- ve Mo- içerikli katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri.....	67
Şekil 4.7. Ticari mezogözenekli aktif karbon destekli (CMC1) Fe-, W- ve Mo- içerikli katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri	68
Şekil 4.8. Ticari mezogözenekli karbon (CMC2) destekli Mo içerikli katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	71

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. Ticari mezogözenekli aktif karbon destekli (CMC2) Mo- içerikli katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri	72
Şekil 4.10. CMC1, AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 malzemelerinin Raman spektrumları.....	73
Şekil 4.11. AC-T-800-45 ve CMC1 malzemelerinin kuru hava akışı ortamında a) TG ve b) DTA profilleri	74
Şekil 4.12. 800°C’de aktif karbon ve aktif karbon destekli Fe ve W katalizörleri üzerinde H ₂ S bozunma reaksiyonuna ait aktivite test sonuçları (Kullanılan gaz: %1 H ₂ S içeren N ₂ , Katalizör miktarı: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).....	77
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen H ₂ S bozunma reaksiyonuna ait aktivite test sonuçları a) AC-T-800-45, b) 10W@AC-T-800-45, c) 10Fe@AC-T-800-45 katalizörleri kullanılarak (Kullanılan gaz: %1 H ₂ S içeren N ₂ , Katalizör miktarı: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).	78
Şekil 4.14. Termodinamik denge ve termal bozunma ile elde edilen H ₂ S dönüşümleri ile farklı sıcaklıklarda katalizörler kullanılarak elde edilen H ₂ S dönüşümleri (%1 H ₂ S içeren N ₂ ortamında).....	79
Şekil 4.15. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen online FTIR deneylerinde reaktör çıkış akımındaki bileşenlerin zamanla değişimi a) CS ₂ , b) CO, c) CO ₂ (%1 H ₂ S–He, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).	81
Şekil 4.16. 800 °C’de aktif karbon, 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 katalizörleri kullanılarak elde edilen H ₂ üretim hızı değerlerinin zamanla değişimi (%1 H ₂ S–N ₂ , Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)	83
Şekil 4.17. a) Azot (N ₂) akışı altında taze ve kullanılmış aktif karbon (AC), AC destekli Fe- ve W- katalizörlerinin TGA profilleri, b) Hava akışı altında taze ve kullanılmış aktif karbon (AC) katalizörlerinin TGA profilleri.	84
Şekil 4.18. Reaksiyon sonrası katalizörlerin XRD desenleri a) talaş bazlı aktif karbon destekli katalizörler, b) ticari mezogözenekli karbon destekli katalizörler ..	86
Şekil 4.19. 10W@AC-T-800-45'in XPS spektrumu: a,e) W 4f, b,e) P 2p, c,f) S 2p.....	87
Şekil 4.20. 10Fe@AC-T-800-45'in XPS spektrumu: a,e) Fe 2p, b,e) P 2p, c,f) S 2p.....	88
Şekil 4.21. Ticari mezogözenekli karbon ve ticari mezogözenekli karbon destekli Mo- içerikli katalizörlerin aktivite test sonuçları (Kullanılan gaz: %1 H ₂ S içeren N ₂ , Katalizör miktarı: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak, Reaksiyon sıcaklığı: 800 °C).	91

Şekil	Sayfa
Şekil 4.22. 5Mo@CMC2 katalizörü ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktivite test sonuçları (Kullanılan gaz: %1 H ₂ S içeren N ₂ , Katalizör miktarı: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)	92
Şekil 4.23. 5Mo@CMC2 katalizörü ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen H ₂ S dönüşüm değerleri ve termodinamik denge dönüşümlerinin karşılaştırılması (Kullanılan gaz: %1 H ₂ S içeren N ₂ , Katalizör miktarı: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).....	92
Şekil 4.24. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivite test çalışmaları gerçekleştirilen 5Mo@CMC2 katalizörünün reaksiyon sonrası XRD desenleri	93
Şekil 4.25. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanan aktif karbon malzemelerinin a) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyut dağılımları	95
Şekil 4.26. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon malzemelerin a) XRD desenleri, b,c,d) XRD ters evrişim (dekonvolüsyon) analizleri	97
Şekil 4.27. Kristal ve amorf karbon fraksiyonlarının hesaplanma yöntemi	98
Şekil 4.28. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon malzemelerinin a)TGA, b)DTA profilleri	99
Şekil 4.29. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon malzemelerinin a) RAMAN analizleri b,c,d) RAMAN ters evrişim (dekonvölüsyon) analizleri	101
Şekil 4.30. a) AC-T-800-45, b) AC-T-900-45, ve c) AC-T-1000-45 malzemelerinin C1S spektrumları	102
Şekil 4.31. AC-T-800-45, AC-T-900-45, ve AC-T-1000-45 malzemelerinin O1S spektrumları.....	104
Şekil 4.32. Farklı karbonizasyon (800°C, 900°C, 1000°C) sıcaklıklarında hazırlanan aktif karbonlar ile konvansiyonel ısıtmalı sistemde elde edilen H ₂ S dönüşümleri (800°C, %1H ₂ S-N ₂ ; Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı:100 mL/dak)	106
Şekil 4.33. AC-T-800-45 katalizörü ile mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testi (%1H ₂ S-N ₂ ; Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı:100 mL/dak).....	109
Şekil 4.34. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45 katalizörü ile 800 °C’de gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi (1% H ₂ S/N ₂ , Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).....	110

Şekil	Sayfa
Şekil 4.35. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında (mikrodalga reaksiyon sıcaklıkları: 402°C, 503°C, 602°C, 703°C) konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde AC-T-800-45 katalizörü ile elde edilen H ₂ S dönüşüm değerleri (1% H ₂ S/N ₂ , Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)	113
Şekil 4.36. Mikrodalga reaktör sisteminde farklı reaksiyon sıcaklıklarında AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörlerinin aktivite test sonuçları (1% H ₂ S/N ₂ , Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)	115
Şekil 4.37. Farklı katalizörler için mikrodalga reaktör sisteminde reaksiyon süresince sıcaklık değişimleri ve hedef sıcaklığa ulaşmak için ayarlanan mikrodalga jeneratör gücü (S.P.) değerleri (a) AC-T-800-45, (b) AC-T-900-45 ve (c) AC-T-1000-45 katalizörü için.....	116
Şekil 4.38. AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörleri kullanılarak a) 700°C, b) 800°C, c) 900°C reaksiyon sıcaklıklarında mmol/(dak kW) cinsinden elde edilen hidrojen üretim hızları.	119
Şekil 4.39. AC-T-1000-45 katalizörü ile 700°C'de (726°C) mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirilen uzun ömürlülük testi (1% H ₂ S/N ₂ , Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).....	121
Şekil 4.40. 60. ve 530. dakika reaksiyon sürelerinde taze ve kullanılmış AC-T-1000-45 katalizörüne ait XPS spektrumları.....	122
Şekil 4.41. AC-T-1000-45 katalizörünün 530 dakika reaksiyon testi sonrası a) XRD deseni, b) C1s XPS spektrumu, c) TGA/DTA profilleri ve d) 200 dakika boyunca 30 bar basınca maruz bırakılan taze AC-T-1000-45 katalizörüne ait XRD deseni	124

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi	51
Resim 4.1. AC-T-800-45 malzemesinin farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri; (a) 50 nm, (b) 100 nm.....	61
Resim 4.2. Taze ve kullanılmış AC-T-800-45, 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 katalizörlerinin SEM görüntüleri	90



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

$B_{gerçek}$	FWHM (Full width at half maximum), radyan
D	Paralel düzlemler arası mesafe, nm
L	Kristal partikül boyutu, nm
ΔH°	Reaksiyon entalpisi, kJ/kmol
ΔG°	Gibbs serbest enerjisi, kJ/kmol
θ	Kırınım açısı
λ	X-ışını dalga boyu, Å

Kısaltmalar

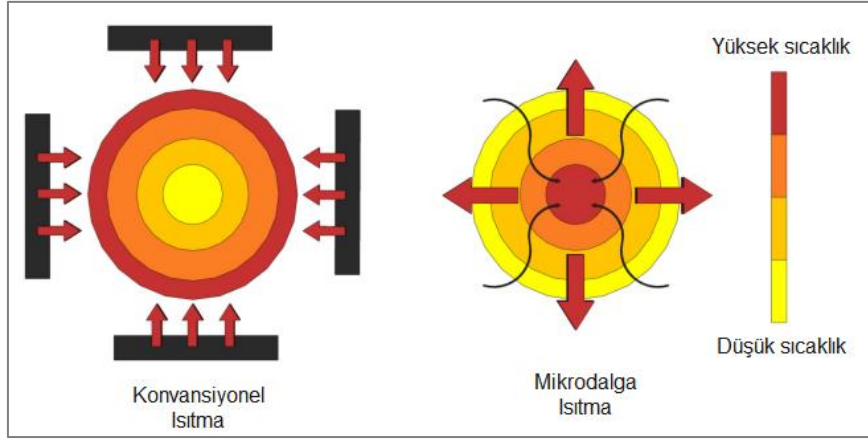
Açıklamalar

BET	Branauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joynes-Halenda
DTA	Diferansiyel Termal analiz
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma-optik spektrometresi
kW	Kilowatt
MW	Mikrodalga
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
XPS	X-ışını fotoelektron spektrometresi
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde artan fosil yakıt tüketiminin yol açtığı çevresel problemler, sürdürülebilir ve alternatif enerji kaynaklarına olan ihtiyacı arttırmıştır. Küresel enerji arzında baskın olan fosil yakıtlar, CO₂ emisyonlarını artırarak iklim değişikliğini hızlandırmaktadır [1]. Bu nedenle, temiz ve yenilenebilir enerji çözümlerinin geliştirilmesi kritik öneme sahiptir. Yüksek gravimetrik enerji yoğunluğu (146 MJ/kg) ve çevre dostu özellikleri sayesinde hidrojen, umut verici bir enerji taşıyıcısıdır [2]. Özellikle yenilenebilir kaynaklardan üretilen yeşil hidrojen, düşük karbonlu bir enerji geleceği için büyük önem taşımaktadır. Endüstriyel süreçlerde yüksek miktarlarda açığa çıkan hidrojen sülfür (H₂S), toksik, korozif ve çevresel riskleri yüksek bir gazdır. Doğal gaz arıtımı, ham petrol rafinasyonu ve kömür gazifikasyonu gibi süreçlerde yılda yaklaşık 7,72 milyon ton H₂S üretilmektedir [3]. H₂S günümüzde rafinerilerde Claus prosesiyle kükürt ve su buharına dönüştürülse de H₂S'in doğrudan hidrojene ve elementel kükürde ayrıştırılması ($H_2S \leftrightarrow H_2 + 1/n S_n$) hem çevresel etkileri azaltmak hem de değerli bir hidrojen kaynağı elde etmek açısından büyük potansiyel taşımaktadır. Ancak, bu reaksiyon endotermik olup yüksek sıcaklık (~1000°C) ve enerji gerektirir [4,5]. Ayrıca, sahip olduğu yüksek aktivasyon enerjisi (495,62 kJ/mol) nedeniyle kinetik olarak sınırlı bir reaksiyondur [6]. Bu zorluklara rağmen, H₂S bozunma reaksiyonuyla, CO_x içermeyen hidrojen üretimi günümüzde oldukça ilgi çekici bir konuma gelmektedir.

Mikrodalga (MW) teknolojisi, biyokütle pirolizi, kimyasal sentez ve heterojen katalitik reaksiyonlar (örneğin, H₂S ve NH₃ bozunması, CH₄'ün kuru reformlanması) gibi birçok alanda hızla gelişmektedir [7–9]. Geleneksel ısıtmadan farklı olarak, MW enerjisi malzemenin içinde doğrudan ısı üretir, böylece ısı transferi partikülden yüzeye doğru gerçekleşir ve yüzey hasarı minimize edilir (Şekil 1.1) [10,11]. Ayrıca, MW ısıtma; sıcak nokta oluşumu, seçici ısıtma ve işlem süresinin kısaltılması gibi avantajlar sunar [12–14]. MW destekli reaktörler, reaksiyon bölgesini doğrudan ısıtarak enerji kayıplarını azaltır ve geleneksel yöntemlere göre %30 daha yüksek enerji verimliliği sağlar [15]. Bu özellikleriyle, endotermik heterojen katalitik reaksiyonlar için yenilikçi ve verimli bir alternatif sunmaktadır.



Şekil 1.1. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma mekanizmaları

Doktora tez çalışması kapsamında H_2S bozunma reaksiyonunda kullanılmak üzere atık odun talaşı malzemesinden elde edilen aktif karbon ve ticari mezogözenekli karbon destekli Fe, W ve Mo içerikli katalizörler sentezlenmiş ve aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Aktivite testleri enerji verimliliğini ve ürün verimini karşılaştırmak amacıyla hem mikrodalga hem de konvansiyonel reaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon, H_3PO_4 aktivasyon ajanı kullanılarak farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (800-900-1000°C), 45 dakika karbonizasyon süresinde sentezlenmiş ve sentezlenen malzemelerin mikrodalga enerjisi absorpsiyonu, grafitleşme derecesi ve CO_x içermeyen H_2 üretimi üzerindeki etkileri detaylı karakterizasyon teknikleri (XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, TGA, XPS, Raman spektroskopisi vb) ile incelenmiştir. Ayrıca, talaş bazlı aktif karbon destekli yeni Fe- ve W-katalizörlerinin H_2S bozunma reaksiyonundaki katalitik aktivitesi farklı reaksiyon sıcaklıklarında (400-1000 °C) değerlendirilmiş ve ticari mezogözenekli karbon destekli katalizörler (CMC1, CMC2) ile karşılaştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Doktora tez çalışması kapsamında yapılan literatür araştırması iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde destek malzemesi olarak kullanılan aktif karbon malzemesiyle ilgili bilgiler, ikinci bölümde ise H_2S bozunma reaksiyonu ile ilgili bilgiler ve literatürde gerçekleştirilen çalışmalar alt başlıklar halinde özetlenmiştir.

2.1. Aktif Karbon

2.1.1. Genel tanım ve özellikler

Aktif karbon, yüksek gözenekliliği ve geniş yüzey alanı sayesinde etkili bir adsorban olarak kullanılan karbon bazlı bir malzemedir. İlk olarak antik Mısır'da su filtrasyonu ve tıbbi amaçlarla kullanılan bu malzeme, 20. yüzyılın başlarında gaz maskeleri ve su arıtma sistemlerinde yaygınlaşarak endüstriyel açıdan önem kazanmıştır [16]. Günümüzde ise gelişmiş katalitik dönüşüm süreçleri, çevre mühendisliği uygulamaları ve gaz arıtımı gibi alanlarda kritik bir rol oynamaktadır. Yüksek sıcaklıklara ve kimyasal reaktiviteli ortamlara dayanıklılığı sayesinde, katalizör destek malzemesi olarak da sıklıkla tercih edilmektedir [17].

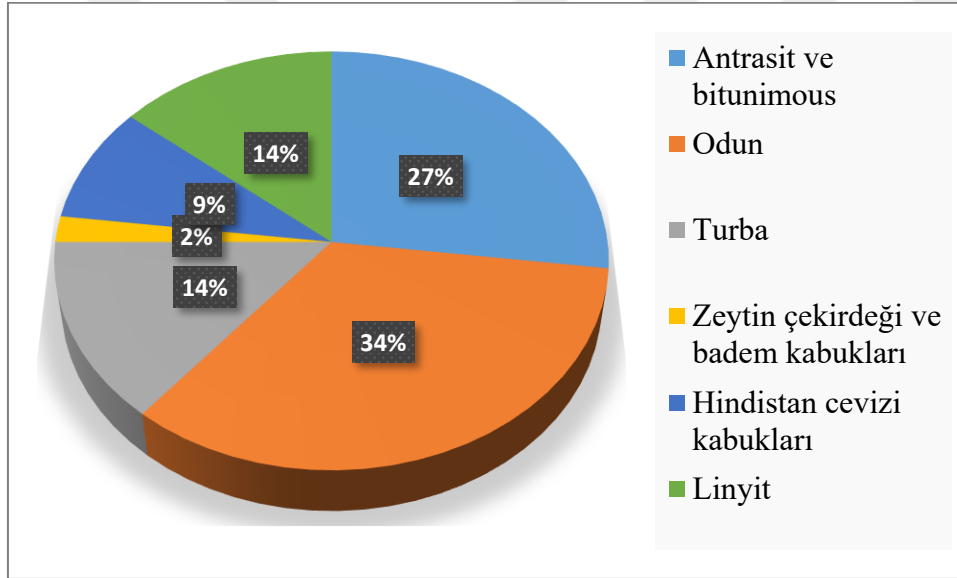
2.1.2. Aktif karbon hammaddeleri: Kaynaklar ve çevresel katkılar

Aktif karbon, genellikle tarımsal atıklar, odun, kömür ve endüstriyel yan ürünlerden üretilmektedir. Özellikle biyokütle bazlı hammaddelerden elde edilen aktif karbon, yenilenebilir kaynaklardan üretildiği için çevre dostu bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Tarımsal atıkların değerlendirilmesi, karbon ayak izinin azaltılması ve atık yönetimi süreçlerine katkı sağlanması, biyokütle bazlı aktif karbon üretiminin önemli avantajlarıdır [18].

Aktif karbon üretiminde en yaygın olarak kullanılan hammaddeler, farklı olgunlaşma aşamalarındaki kömür türleridir. Ancak, biyokütle atıklarının giderek artması ve aktif karbon talebinin sürekli yükselmesi, yeni hammaddelerin kullanımını teşvik etmiştir. Bu eğilim doğrultusunda, aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler çeşitlenmiş ve doğal

kaynaklar arasında fındık, badem, ceviz, hindistancevizi kabukları, ahşap, talaş ve meyve çekirdekleri (kiraz, zeytin, şeftali vb.) yaygın olarak tercih edilmeye başlanmıştır [19].

Bunun yanı sıra, artan üretim maliyetleriyle beraber, sanayi sektörü daha düşük maliyetli alternatif hammaddeler arayışına yönelmiştir. Bu kapsamda, atık su arıtma çamuru [20], otomobil lastikleri [21], deri endüstrisi atıkları [22], Agar-Agar endüstrisi yan ürünleri [23] ve petrol endüstrisi atıkları gibi farklı atık türleri, aktif karbon üretiminde hammadde olarak değerlendirilmeye başlanmıştır. Şekil 2.1’de farklı hammaddelerin aktif karbon üretiminde kullanım yüzdeleri gösterilmektedir. Bu oranlar, literatürde yapılan çeşitli çalışmaların ortalamaları baz alınarak hazırlanmıştır.



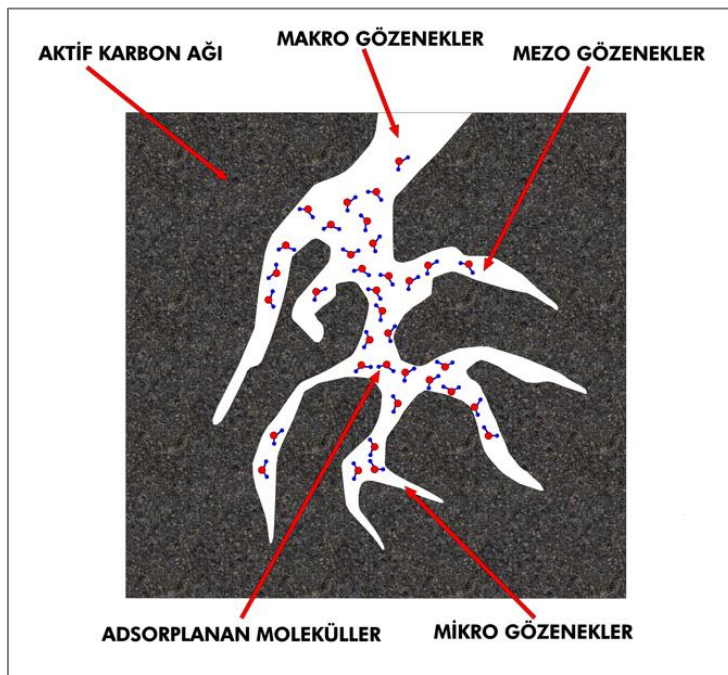
Şekil 2.1. Literatürde raporlanan çalışmalara göre farklı hammaddelerin aktif karbon üretimindeki kullanım yüzdeleri

Çevresel açıdan değerlendirildiğinde, biyokütle bazlı aktif karbonlar, geleneksel kömür bazlı aktif karbonlara kıyasla daha düşük karbon emisyonu ve sürdürülebilir atık yönetimi avantajı sunmaktadır. Endüstriyel atıkların yeniden kullanımı, atık yönetimi süreçlerinin iyileştirilmesi ve düşük enerji tüketimli aktivasyon yöntemlerinin benimsenmesi, sürdürülebilir aktif karbon üretimini teşvik eden temel stratejiler arasında yer almaktadır.

2.1.3. Aktif karbonun yapısal özellikleri ve kullanım alanları

Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısı sayesinde geniş bir kullanım alanına sahip olan karbon bazlı bir malzemedir. Gözenek yapısı, fiziksel ve kimyasal

aktivasyon süreçleriyle belirlenir ve bu yapı, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkiler. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sınıflandırmasına göre aktif karbonun gözenek yapısı üç ana gruba ayrılır: mikro gözenekler (<2 nm), mezo gözenekler (2-50 nm) ve makro gözenekler (>50 nm) [24]. Mikro gözenekler, gaz ve küçük moleküllerin adsorpsiyonunda önemli rol oynarken, mezo gözenekler sıvı faz adsorpsiyonu ve kataliz süreçlerinde avantaj sağlar. Makro gözenekler ise kütle transferini hızlandırarak, içyapıya erişimi kolaylaştırır. Aktif karbon malzemesinin gözenek yapısının şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Aktif karbon malzemesinin gözenek yapısının şematik gösterimi

Aktif karbonun fizikokimyasal özellikleri, üretim sürecine ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişiklik gösterir. Tarımsal atıklar, odunsu malzemeler ve talaş gibi lignoselülozik malzemeler, aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılan hammaddelerdir. H_3PO_4 (fosforik asit) aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar, geniş yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısına sahip olup, $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'nin üzerinde yüzey alanına ulaşabilmektedir [25]. Bu yüksek yüzey alanı, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini artırarak çevresel uygulamalarda kullanımını yaygınlaştırmaktadır. Özellikle odun talaşı bazlı aktif karbon üretimi, sürdürülebilir bir çözüm sunarak atık yönetimini desteklerken, aynı zamanda yüksek gözenekliliğe sahip karbon malzemelerinin üretilmesine olanak tanımaktadır [26].

Katalitik uygulamalarda aktif karbon, genellikle metal destek malzemesi olarak tercih edilir. Platin (Pt), paladyum (Pd), demir (Fe) ve bakır (Cu) gibi metallerle yüklenen H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonlar, hidrojenasyon, oksidasyon ve organik sentez gibi reaksiyonlarda yüksek verimlilik göstermektedir. Fosforik asit ile aktive edilen aktif karbonlar, yüksek mezogözenek oranı ve asidik yüzey grupları sayesinde kataliz reaksiyonlarında metal nanoparçacıklarının daha etkili adsorpsiyonuna ve reaksiyon kinetiğinin iyileştirilmesine olanak tanımaktadır [27]. H_2 üretimi, biyoyakıt dönüşümleri ve endüstriyel hidrokarbon süreçleri için geliştirilen fosforik asitle aktive edilmiş ve metal destekli aktif karbon katalizörler, yüksek dönüşüm oranı, gelişmiş termal stabilite ve yüksek reaktivite sunarak ticari uygulamalar için büyük bir potansiyel taşımaktadır [28]. Örneğin, Mo ve Cu ile desteklenen H_3PO_4 ile aktive edilmiş karbon bazlı katalizörler, biyokütle türevlerinden hidrojen üretimi için etkili sonuçlar vermiştir [29].

2.1.4. Aktif karbon sentezi

Aktif karbon sentezi, karbon bazlı hammaddelerin ısı ve/veya kimyasal işlem görecer gözenekli bir yapıya dönüştürülmesi sürecidir. Sentez sürecinde, hammadde içindeki uçucu bileşiklerin uzaklaştırılması, karbon içeriğinin zenginleştirilmesi ve kontrollü gözenek yapılarının oluşturulması hedeflenir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan yöntemler, uygulama alanına bağılı olarak seçilir. Fiziksel aktivasyon, karbonizasyon sonrası gazlarla işleme dayanırken, kimyasal aktivasyon, karbon kaynağının kimyasal ajanlarla işlem görmesini içerir. Kimyasal aktivasyon, genellikle daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek yüzey alanı sağlayarak kontrollü gözenek yapıları oluşturur. Fiziksel aktivasyon ise daha az kimyasal atık oluşturan ve çevresel açıdan daha sürdürülebilir bir yöntemdir.

Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, karbon bazlı hammaddenin karbonizasyon sonrası gazlarla işlenerek gözenek yapısının oluşturulmasını sağlayan bir yöntemdir. Genellikle CO_2 veya su buharı ile gerçekleştirilen bu süreç, kimyasal aktivasyonun aksine herhangi bir kimyasal madde kullanımını gerektirmez ve çevre dostu bir yöntem olarak öne çıkar. Yüksek sıcaklık

gerektirse de ($\sim 800-1100^{\circ}\text{C}$), üretilen aktif karbonların dayanıklılığı ve stabilitesi nedeniyle endüstriyel uygulamalarda sıkça tercih edilmektedir.

Bu yöntem üzerine yapılan araştırmalar, farklı biyokütle kaynaklarından aktif karbon sentezinin çeşitli uygulama alanlarında oldukça verimli sonuçlar doğurduğunu göstermektedir. Örneğin Khuong ve arkadaşları, bambu ve hidrotermal işlem sonrası oluşan katı kalıntıları kullanarak CO_2 ile fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon sentezlemişlerdir. $800-900^{\circ}\text{C}$ 'de optimize edilen süreç, bambudan elde edilen aktif karbonun $976 \text{ m}^2/\text{g}$, katı kalıntılardan üretilenin ise $1496 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına ulaştığını belirtmişlerdir. CO_2 aktivasyonu, mikrogözenekliliği artırarak $3,4 \text{ mmol/g}$ CO_2 adsorpsiyon kapasitesi sağlamış ve biyokütle bazlı aktif karbonların karbon yakalama sistemleri için umut vadettiğini ortaya koymuştur [30]. CO_2 aktivasyonun tercih edildiği ve talaş başlangıç malzemesi kullanılan başka bir çalışmada $700-1100^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında karbonizasyon işlemine tabi tutulan talaş, CO_2 ile aktive edilmiştir. 1000°C 'de optimum sonuçlar elde edilerek, $1651,34 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı, $0,69 \text{ cm}^3/\text{g}$ gözenek hacmi ve $1,76 \text{ nm}$ gözenek çapına sahip bir malzeme sentezlenmiştir. Bu aktif karbon, $9,2 \text{ mmol/g}$ CO_2 adsorpsiyon kapasitesi sergilemiş ve $40,2 \text{ CO}_2/\text{N}_2$ seçiciliği göstermiştir. Ayrıca, 10 döngü boyunca yüksek adsorpsiyon kapasitesini koruyarak geri dönüştürülebilirliğini kanıtlamıştır. Bu çalışma, biyokütle bazlı aktif karbonların düşük maliyetli ve sürdürülebilir CO_2 yakalama uygulamalarında etkin bir alternatif olduğunu göstermiştir [31].

Fiziksel aktivasyon prosedüründe CO_2 aktivasyonu dışında su buharı aktivasyonu da sıklıkla tercih edilmektedir. Su buharı, karbon malzemeleri üzerinde mikro ve mezo gözeneklerin gelişimini teşvik eden etkili bir aktivasyon ajanı olup, farklı biyokütle kaynaklarından aktif karbon üretiminde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Örneğin, Zhao ve arkadaşları, ceviz kabuğundan su buharı aktivasyonu ile $1228 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip aktif karbon üretmiş ve su buharı adsorpsiyon kapasitesini $0,3824 \text{ gsubuharı/gaktifkarbon}$ olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, 30 dakika içinde malzeme rejenerasyon sağlayarak malzemenin tekrar kullanılabilir olduğunu görmüşlerdir [32]. Benzer şekilde, Rahmawati ve arkadaşları, şeker kamışı posasından su buharı aktivasyonu ile 700°C 'de $592,4 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip aktif karbon sentezlemişlerdir. Bu aktif karbon, mavi metilen boyasının adsorpsiyonunda yüksek performans göstermiş ve adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine uygun olduğunu belirtmişlerdir [33].

Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, karbonizasyon öncesinde veya sırasında kimyasal ajanlarla işlem görerek gözenek yapısının oluşturulmasını içeren bir yöntemdir. Bu yöntemle aktif karbon sentezleri daha düşük sıcaklıkta ($\sim 300-900^{\circ}\text{C}$) gerçekleşebilir ve daha yüksek yüzey alanları elde edilebilir. Aktivasyon ajanı olarak yaygın olarak kullanılan kimyasallar arasında H_3PO_4 (fosforik asit), KOH (potasyum hidroksit), ZnCl_2 (çinko klorür), NaOH (sodyum hidroksit), H_2SO_4 (sülfürik asit), K_2CO_3 (potasyum karbonat), NaCl (sodyum klorür) ve KMnO_4 (potasyum permanganat) gibi kimyasallar bulunur ve her bir kimyasalın etki mekanizması ile uygulama alanı farklılık göstermektedir. Benzer şekilde hammadde seçimi, karbonizasyon sıcaklığı ve süresi gibi değişkenler de aktif karbonların mikrogözenek/mezogözenek dağılımını etkileyerek adsorpsiyon ve katalitik performansları üzerinde belirleyici rol oynar. Çizelge 2.1’de, literatürde farklı sentez çalışmaları kapsamında elde edilen aktif karbonların temel karakterizasyon verileri özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Çeşitli biyokütle kaynaklarından elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

Çalışma Grubu	Aktivasyon Ajanı	Gözeneklilik, Yüzey Alanı, m^2/g	Karbonizasyon Sıcaklığı ve Süresi	Başlangıç Maddesi
Le Van ve ark. [34]	NaOH	Mikro, 2681	800°C , 1 saat	Pirinç Kabuğu
Heo ve ark. [35]	KOH	Mikro, 2682	900°C , 1 saat	Pirinç Kabuğu
Shi ve ark. [36]	NaOH	Mikro, 2669	$600-900^{\circ}\text{C}$, 1 saat	Kerevit Kabuğu
Liu ve ark. [37]	H_3PO_4	Mezo-mikro, 1688-1825	450°C , 1 saat	Bitki Hamuru Lifleri
Njoku ve ark. [38]	H_3PO_4	Mezo-mikro, 483	500°C , 2 saat	Hindistan Cevizi Yaprığı
Elvio ve ark. [39]	Piroliz ve K_2CO_3	Mezo-mikro, 678	500°C , 1 saat	Hindistan Cevizi Yaprığı
Sayın ve ark. [40]	K_2CO_3 +Borik Asit	Mezo-mikro 780	900°C , 1 saat	Fındık Kabuğu

Çizelge 2.1. (devam) Çeşitli biyokütle kaynaklarından elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

Çalışma Grubu	Aktivasyon Ajanı	Gözeneklilik, Yüzey Alanı, m ² /g	Karbonizasyon Sıcaklığı ve Süresi	Başlangıç Maddesi
Elanthamillan ve ark. [41]	KOH	Mezo-mikro, 980	800 °C, 3 saat	Ceviz kabuğu
Gao ve ark. [42]	H ₃ PO ₄	Mezo-mikro, 1549	700 °C, 1 saat	Ceviz Kabuğu
Singh ve ark. [43]	K ₂ CO ₃ +Na ₂ S ₂ O ₃	Mikro, 1270	600 °C, 1 saat	Talaş
Zhang ve ark. [44]	H ₃ PO ₄	Mikro-mezo, 1642	500 °C, 90 dk	Talaş
Liew ve ark. [45]	Mikrodalga piroliz ve NaOH/KOH karışımı	Mezo-mikro, 1035	800-900 °C	Muz Kabuğu
Zhang ve ark. [46]	KMnO ₄	Mezo-mikro 524,36	400 °C, 3saat	Kömür
Ghazou ve ark. [47]	H ₂ SO ₄	Mezo-mikro 992,18	500 °C, 2 saat	Rhus Pentaphylla bitkisi
Dzigbor ve ark. [48]	NaCl	415	500 °C, 4 saat	Mango Tohumu

Çizelge 2.1 incelendiğinde, farklı aktivasyon ajanı kullanımının, sentezlenen aktif karbonlarda farklı yüzey alanları ve gözenek yapıları oluşturduğu görülmektedir. Literatürdeki çalışmalar, kimyasal aktivasyon ajanı seçiminin sentez çalışmalarında önemli bir rol oynadığını ve bu seçimin, sentezlenen aktif karbonların etki mekanizmasını ve nihai uygulama alanlarını doğrudan şekillendirdiğini ortaya koymaktadır. Çizelge 2.2’de çeşitli kimyasal aktivasyon ajanlarının karbon yapısına sağladıkları etkiler ve bu ajanlarla sentezlenen aktif karbonların en yaygın kullanım alanları özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Kimyasal aktivasyon ajanlarının etki mekanizmaları ve uygulama alanları

Kimyasal Ajan	Etki Mekanizması	Uygulama Alanı
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Mikro ve mezo gözenek oluşturur, bazik yüzey grupları kazandırır.	Süperkapasitör, ağır metal giderimi
Potasyum Permanganat (KMnO ₄)	Karbonizasyon sırasında geniş gözenekler oluşturur.	Elektrokimyasal enerji depolama, CO ₂ adsorpsiyonu
Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄)	Karbon yapılarını stabilize eder, yüzey asidik fonksiyon grupları kazandırır.	Katalizör taşıyıcı, süperkapasitör
Sodyum Klorür (NaCl)	Fiziksel şişirme etkisi ile gözenek yapısını kontrol eder.	Biyokütle bazlı karbon üretimi
Potasyum Karbonat (K ₂ CO ₃)	Karbonizasyon sırasında geniş gözenekler oluşturur.	Elektrokimyasal enerji depolama, CO ₂ adsorpsiyonu

Bu kimyasallar arasında fosforik asit (H₃PO₄) kimyasal aktivasyon sürecinde yaygın olarak kullanılan bir ajandır ve aktif karbon sentezinde yüksek verimlilik, gözenek kontrolü ve çevre dostu bir işlem sunmaktadır. Bu aktivasyon yöntemi, karbonun gözenek yapısını düzenleyerek hem adsorpsiyon kapasitesini artırır hem de katalitik uygulamalarda verimli bir destek malzemesi olarak işlev görmesini sağlar. H₃PO₄ ile yapılan aktivasyon süreci, karbonizasyon sırasında biyokütlede bulunan organik bileşenleri parçalayarak geniş ve kontrollü bir gözenek yapısı oluşturur. Bu işlem sırasında, fosforik asit lignoselülozik biyokütle içindeki polisakkaritleri hidrolize eder ve ardından aromatik halkalar oluşturarak karbonun yapısal stabilitesini artırır ve katalizör destek malzemesi olarak kullanılmasını mümkün kılar [49]. Fosforik asit ile aktive edilen aktif karbonların yüzey alanı genellikle oldukça yüksektir. Yapılan çalışmalar, H₃PO₄ ile aktive edilen biyokütle bazlı aktif karbonların yüzey alanlarının 1880 m²/g'a kadar çıkabildiğini ve elde edilen aktif karbonlardaki karbon veriminin %39,56 ile %78,86 arasında değiştiğini ortaya koymuştur [49,50]. Bu yüksek yüzey alanı, aktif karbonun hem adsorban olarak hem de katalitik taşıyıcı olarak daha etkin çalışmasını sağlayan önemli faktörlerden biridir. Ek olarak fosforik asit aktivasyonu sırasında, biyokütledeki selüloz, hemiselüloz ve lignin parçalanarak karbon iskeletinde çapraz bağlanma oluşturur, bu da aktif karbonun mikro ve mezogözenek yapısının gelişmesini sağlar. Bu gözenekli yapı, özellikle su arıtımı, gaz depolama ve katalitik uygulamalar açısından oldukça önemlidir. Yüksek yüzey alanı ve mezogözenekli

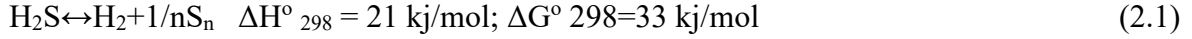
yapı aktif karbon malzemelerinin destek malzemesi olarak kullanılmasına olanak sağlar ve altın (Au), platin (Pt), paladyum (Pd), rutenyum (Ru) gibi pek çok metalin karbon yüzeyine eşit şekilde dağılmasına olanak tanıyarak katalitik performansı artırır [49]. Bu özellikler, özellikle hidrojen üretimi, yakıt hücreleri ve endüstriyel gaz fazı reaksiyonları için önemlidir. Örneğin H_3PO_4 aktivasyonu ile sentezlenen aktif karbonların katalitik ozonasyon reaksiyonlarında etkili olduğu literatürde bildirilmiştir [51]. Chen ve ark. tarafından yapılan bir başka çalışmada, fosforik asit aktivasyonu ile elde edilen karbon destekli $CuFe_2O_4$ malzemelerinin H_2S giderimi için yüksek katalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir [52]. Benzer biçimde H_3PO_4 aktivasyonu tercih edilen başka bir çalışmada, zeytin çekirdeğinden sentezlenen aktif karbonun $1380 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına ulaştığı ve yüksek mezogözenek hacminin ($0,654 \text{ cm}^3/\text{g}$) kütle transfer oranını artırarak katalitik uygulamalar için uygun hale getirdiği rapor edilmiştir [54].

Sonuç olarak, kimyasal ve fiziksel aktivasyon süreçleri ile sentezlenen aktif karbonların yapısal ve yüzey özelliklerinde belirgin farklılıklar bulunmaktadır. Özellikle katalitik reaksiyonlar açısından değerlendirildiğinde, kimyasal aktivasyon yöntemi, kontrollü gözenek yapısı ve yüzey kimyası üzerinde sağladığı avantajlar nedeniyle daha uygun bir seçenek olarak öne çıkmaktadır. Kimyasal aktivasyon ajanlarının etki mekanizmaları karşılaştırıldığında ise, H_3PO_4 'ün güçlü asidik etkileşimleri ve karbon yapısında oluşturduğu stabil fosfat bağları sayesinde yüksek yüzey alanı, gelişmiş gözenek dağılımı ve termal stabilite sunduğu görülmektedir. Bu özellikleriyle H_3PO_4 , özellikle katalitik uygulamalarda aktif karbon destekli sistemlerin performansını artıran en etkili aktivasyon ajanlarından biri olarak öne çıkmaktadır.

2.2. H_2S Bozunma Reaksiyonu

Hidrojen sülfür (H_2S), fosil yakıtlar, biyogaz ve petrol rafinajı gibi birçok endüstriyel proseste yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Çevresel kirleticiliği yüksek olan bu bileşik, asidik özellikleri nedeniyle korozyona yol açmakta ve atmosfere salındığında asit yağmurlarına neden olmaktadır. H_2S 'in arıtılması ve dönüştürülmesi amacıyla çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Geleneksel olarak Claus Prosesi ile elementel kükürt eldesi sağlanırken, son yıllarda H_2S 'ün doğrudan bozunmasıyla hidrojen üretimi üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır [54].

H₂S bozunma reaksiyonu termodinamik olarak endotermik bir süreçtir ve aşağıdaki denklemde verilmektedir (Eş. 2.1).



Reaksiyonun endotermik doğası nedeniyle, yüksek H₂S dönüşümleri yüksek sıcaklıklarda elde edilebilir. Ancak bu durum, yüksek hidrojen verimliliği için gereken enerji miktarını önemli ölçüde artırmaktadır. H₂S bozunma reaksiyonunda oluşan kükürt, reaksiyon koşullarına bağlı olarak S₂, S₄, S₆ ve S₈ gibi farklı allotroplarda bulunabilir. Literatürde, yüksek sıcaklıklarda (>600°C) en olası oluşan kükürt türünün buhar fazındaki S₂ olduğu bildirilmiştir. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak literatürde farklı H₂S termodinamik denge dönüşümleri rapor edilmesine rağmen, 600°C ile 800°C sıcaklık aralığında dönüşüm değerlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu belirtilmektedir [55,56]. Bunun yanı sıra, termal katalizörsüz (homojen) bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin oldukça yüksek olduğu ve 495,6 kJ/mol değerinde olduğu bildirilmektedir [56]. Ancak, bu reaksiyonun aktivasyon enerjisi, aktif bir katalizör kullanılarak düşürülebilir, böylece H₂S dönüşümü artırılabilir ve hidrojen verimi iyileştirilebilir.

H₂S'ün bozunması yoluyla H₂ elde etmek için, literatürde oksit, sülfür veya karbür gibi tek veya çoklu metaller içeren destekli/desteksiz katalizörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Bu kapsamda, Güldal ve arkadaşları, perovskit yapılı katalizörlerin H₂S bozunma reaksiyonundaki performansını araştırmışlardır. İlk çalışmalarında, sol-jel sitrat yöntemi ile sentezledikleri LaSr_{0.5}V_{0.5}O₃ katalizörünü test etmişler ve 950°C'de %37,7 H₂S dönüşümü elde ettiklerini belirtmişlerdir. Ardından, La, Sr, Cr ve Co, Mo, V içeren farklı perovskit katalizörlerini sentezleyerek bunları kuvars borsal reaktörde değerlendirmişlerdir. En iyi sonucu, Cr:Co oranı 0,33 olan La_{0.9}Sr_{0.1}Cr_{0.5}Co_{0.75}O₃ katalizörü ile 950°C'de %36,3 H₂S dönüşümü sağlayarak elde etmişlerdir [57,58].

Güldal ve arkadaşları, çalışmalarını daha da genişleterek, La(M)O₃ perovskit yapısını oluşturmak için Ce, Co, Cr, Cu, Mo, Sr ve V elementlerini kullanmışlar ve katalizör aktivitelerini karşılaştırmışlardır. Cr içeren LaCrO₃ katalizörünün, 750°C'de %14 dönüşüm ile en yüksek aktiviteyi verdiğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte, en yüksek yüzey alanına

sahip olan La_2SrO_x katalizörünün ($10,05 \text{ m}^2/\text{g}$), 950°C 'de %35,7 dönüşüm vererek en verimli katalizör olduğunu vurgulamışlardır [59].

Bu çalışmalara benzer şekilde, Jiang ve arkadaşları spinel yapıya sahip hekzaaluminat katalizörlerin H_2S bozunma reaksiyonundaki aktivitesini incelemişlerdir. $\text{LaFe}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ katalizörlerini sentezleyerek Fe içeriğinin katalizör performansına etkisini değerlendirmişlerdir. Düşük Fe içeriğine sahip katalizörlerde ($x = 2, 4, 6$), yüksek H_2 verimi ($\sim 50\%$ @ 800°C) elde ederken, Fe oranı arttıkça ($x = 8, 10, 12$) H_2S dönüşümünün arttığını ancak hidrojen veriminin düştüğünü gözlemişlerdir [60].

Bunun yanı sıra, Burra ve arkadaşları, çift tabakalı hidroksit bazlı Zn-Al , Zn-Ni-Al ve Zn-Fe-Al katalizörlerinin metal oksit formlarındaki aktivitelerini test ederek ticari TiO_2 ve MoS_2 katalizörleri ile karşılaştırmışlardır. 900°C 'de Zn içeren karışık metal oksit katalizörleri ile %17 H_2S dönüşümü elde etmişlerdir. Ayrıca, bu katalizörlerin TiO_2 'ye kıyasla aktivasyon enerjisini önemli ölçüde düşürdüğünü rapor etmişlerdir [61].

Oksit bazlı katalizörler üzerinde yapılan bir diğer çalışmada, seryum oksit (CeO_2) bazlı geçiş metali bileşiklerinin (Co , Ni , Fe , Cu) hidrojen üretimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. $650\text{--}850^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilen bu çalışmada, en iyi performansı %20 Co/CeO_2 katalizörünün gösterdiği belirlenmiştir. 850°C 'de %35 H_2S dönüşümü sağlayan bu katalizörde, katalitik aktivitenin $\text{Co}(1-x)\text{Sy}$ ve $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_7$ yapılarına bağlı olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda bu Co/CeO_2 katalizörünün, aktivasyon enerjisini $33,6 \text{ kcal/mol}$ 'den $15,0 \text{ kcal/mol}$ 'e düşürdüğünü belirtirlerken, katalizörün 24 boyunca 700°C ve 850°C reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktivite testlerinde kararlılığını koruduğunu gözlemişlerdir [62]. Metal oksit katalizörlerin incelendiği bir başka çalışmada Reshetenko ve arkadaşları, farklı metal oksitlerin ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, V_2O_5) H_2S bozunma reaksiyonundaki aktivasyon enerjisini ve katalizör yüzeyindeki fonksiyonel grupları incelemişlerdir. Katalizörlerin H_2S 'ye göre reaksiyon mertebelerini $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve V_2O_5 için 2,0, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ için ise 2,6 olarak bulmuşlar ve reaksiyon hızının H_2S konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Katalitik verim açısından etkin aktivasyon enerjilerini ise $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ için 72 kJ/mol , V_2O_5 için 94 kJ/mol ve $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ için 103 kJ/mol olarak belirlemişlerdir. Aynı zamanda H_2S 'ün alümina yüzeyinde adsorplanarak oksijen-kükürt bileşikleri oluşturduğunu ve bu metal oksitlerin sülfidasyonu ile elde edilen metal-sülfür bileşiklerinin H_2S 'in yüksek

reaksiyon sıcaklıklarında etkin bir biçimde parçalanmasında önemli bir rol üstlendiğini belirtmişlerdir [63].

Bu alandaki diğer önemli çalışmalardan biri de Chivers ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Farklı geçiş metal sülfür (Cr_2S_3 , MoS_2 ve WS_2 , CoS , NiS , FeS_2 , Cu-S) katalizörlerinin H_2S bozunma reaksiyonundaki aktivitelerini akış reaktör sistemin 400-800 °C reaksiyon sıcaklığı aralığında test etmişlerdir. Cr_2S_3 , MoS_2 ve WS_2 katalizör gruplarını test ettikleri zaman 600 °C üzerinde reaksiyon sıcaklığında en etkili katalizörün MoS_2 olduğunu görürlerken, 600 °C'nin altında hem Cr_2S_3 'ün hem de WS_2 'nin MoS_2 'ye kıyasla daha yüksek H_2 verimlerine sahip olduğunu görmüşlerdir. Aynı zamanda bakır sülfürlerin (Cu_2S , Cu_9S_5 , CuS) H_2S 'in termal bozunması için etkili katalizörler olmadığını belirtmişlerdir [64].

Özellikle sülfür bazlı katalizörlerin yapısal özelliklerini inceleyen bir başka çalışmada, Kwok ve arkadaşları, MoS_2 bazlı katalizörlerin yapısal özelliklerinin H_2S bozunma reaksiyonundaki performansa etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında, mezogözenekli silika kabuğu içerisinde nano-yaprak formunda sentezledikleri MoS_2 ($\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$) katalizörlerini 500–800°C sıcaklık aralığında test etmişlerdir ve 800°C'de %54,7 H_2S dönüşüme ulaştıklarını rapor etmişlerdir. Ayrıca, MoV, MoVI ve S_2^{2-} türlerinin katalitik aktiviteyle doğrudan ilişkili olduğunu belirlemişlerdir. Katalitik aktiviteyi artırmak amacıyla, Co ve Ni ilaveleri yaparak $\text{MoS}_2\text{-Ni}@\text{SiO}_2$ ve $\text{MoS}_2\text{-Co}@\text{SiO}_2$ katalizörlerini sentezlemişlerdir. Ancak, bu katkıların başlangıçta aktiviteyi artırmasına rağmen, reaksiyon süresince aktivitede düşüş yaşandığını gözlemişlerdir [65]. Benzer biçimde Vaiano ve ark. (2020), Al_2O_3 üzerine desteklenmiş kütlece %5-20 aralığında içeriğe sahip olan MoS_2 fazlarını hazırlamışlardır ve aynı anda kükürt ve H_2 üretimi için H_2S 'in oksidatif bozunmasında test etmişlerdir. Al_2O_3 üzerine MoS_2 yüklemesinin özellikle H_2 verimini etkilediğini gözlerlerken, H_2S dönüşümünde önemli değişiklikler olmadığını saptamışlardır. Kütlece %10 MoS_2 fazı içeren katalizörün en yüksek H_2 verimini verimini verdiğini görmüşlerdir. Sistemde meydana gelen ana reaksiyonları tanımlayarak kütlece %10 MoS_2 içeren katalizör varlığında gerçekleşen H_2S oksidatif bozunma reaksiyonunun öngörücü bir matematiksel modelini geliştirmişlerdir. 1073K-1273K sıcaklık aralığında farklı H_2S giriş konsantrasyonlarıyla gerçekleştirdikleri deneylerin sonucunu değerlendirdiklerinde modelin tahmin yeteneğinin de oldukça tutarlı olduğunu görmüşlerdir [66]. Fukuda ve arkadaşları ise MoS_2 ve WS_2 katalizörlerini sentezlemişler ve 500-800 °C reaksiyon sıcaklığı aralığında test

etmişlerdir. Gerçekleştirdikleri BET analiziyle MoS₂ katalizörünün yüzey alanını 4,1 m²/g olarak tespit ederlerken, WS₂ katalizörünün yüzey alanını 4,4 m²/g olarak tespit etmişlerdir. Deneysel çalışmalarda MoS₂ katalizörünün, kullanılan tüm sıcaklık aralığı boyunca H₂S'i etkili bir biçimde H₂ ve elementel sülfüre ayrıştırdığını ve reaksiyon sistemine beslenen H₂S'in %95'inden fazlasının, kükürdün sürekli olarak uzaklaştırılmasıyla ve reaksiyon gaz karışımından hidrojenin aralıklı olarak ayrılmasıyla hidrojen ve kükürde dönüşümünün mümkün olduğunu gözlemişlerdir [67].

Literatürde, konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilen H₂S bozunma reaksiyonu çalışmalarının özeti Çizelge 2.3'te sunulmuştur.

Çizelge 2.3. Konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sistemlerinde H₂S bozunma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmaların özeti

Araştırmacı	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Önemli Sonuçlar
Güldal ve ark. [57]	La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{1-y} B _y O ₃ (B: Co, Mo, V; y=1, 0.75, 0.5, 0.25)	Sol-jel sitrat yöntemi	1% H ₂ S (hacimsel), 150 mL/dk toplam akış hızı, Reaksiyon sıcaklığı: 600–1000 °C Atmosferik basınç, Kuars tüp reaktör	La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.25} Co _{0.75} O ₃ katalizörü ile %36,3 dönüşüm elde edilmiştir, -@950°C'de; Mo içeren perovskit katalizörle %35,2 dönüşüm elde edilmiştir.
Güldal ve ark. [58]	LaSr _{0.5} V _{0.5} O ₃ , LaSr _{0.5} Mo _{0.5} O ₃ , LaMoO ₃	Sol-jel sitrat yöntemi	1% H ₂ S (hacimsel), 150 mL/dk toplam akış hızı Reaksiyon sıcaklığı: 550–950 °C Atmosferik basınç, Kuars tüp reaktör	-LaSr _{0.5} V _{0.5} O ₃ en yüksek yüzey alanına sahip (7,5 m ² /g) katalizörde kısmi sülfürlenme gözlenmiştir.
Güldal ve ark. [59]	LaMO ₃ (M: Ce, Co, Cr, Cu, Mo, Sr, V)	Sol-jel sitrat yöntemi	1% H ₂ S (hacimsel), 150 mL/dk toplam akış, Reaksiyon sıcaklığı: 600–950 °C Atmosferik basınç, Kuars tüp reaktör	-750°C reaksiyon sıcaklığında; LaCoO ₃ ve LaSrO ₃ katalizörleriyle %35–36 dönüşüm elde edilmiştir.

Çizelge 2.3. (devam) Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerinde H₂S bozunma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmaların özeti

Araştırmacı	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Önemli Sonuçlar
Jiang ve ark. [60]	LaFe _x Al _{12-x} O ₁₉ (x = 2, 4, 6, 8, 10, 12)	Karbonat çöktürme yöntemi	1000 ppm H ₂ S/N ₂ , 200 mL/dk toplam akış hızı, Reaksiyon sıcaklığı: 800 °C Atmosferik basınç, Kuars tüp reaktör	-LaFe ₆ katalizörü ile %50 H ₂ verimi 800 °C’de elde edilmiştir. -LaFe ₆ katalizörü 20 saat boyunca kararlı aktivite sergilemiştir.
Burra ve ark. [61]	Zn/Al, Zn/Ni/Al, Zn/Fe/Al (LDH türevli katalizörler)	Birlikte çöktürme yöntemi	10–50 kPa H ₂ S/He karışımı, toplam akış hızı 50 sccm Reaksiyon sıcaklığı: 923–1123 °C Atmosferik basınç, Kuars tüp reaktör	-Zn/Al, Zn/Ni/Al ve Zn/Fe/Al katalizörleriyle %17 dönüşüm 1173K’de elde edilmiştir. - Reaksiyon düşük aktivasyon enerjisinde gerçekleşmiştir (~50 kJ/mol).
Kraia ve ark. [62]	20 wt. % Co/CeO ₂ , Ni/CeO ₂ , Fe/CeO ₂ , Cu/CeO ₂	Islak emdirme yöntemi	1 vol. % H ₂ S/Ar, 100 cm ³ /dk toplam akış Reaksiyon sıcaklığı: 550–850 °C Atmosferik basınç, Kuars tüp reaktör	-Co/CeO ₂ katalizörüyle 850 °C’de yaklaşık %35 dönüşüm ile termodinamik dengeye yaklaşmıştır. -Co _{1-x} S _y ve Ce ₁₀ S ₁₄ O ₇ fazlarının oluşumu katalitik aktiviteyi ve kararlılığı arttırmıştır.
Reshetenko ve ark. [63]	γ-Al ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃ , V ₂ O ₅	-Ticari katalizör veya temel kimyasal parçalanma	3 vol% H ₂ S/Ar, 30 mL/dk toplam akış Reaksiyon sıcaklığı: 500–900 °C Atmosferik basınç, Kuars tüp reaktör	Fe ₂ O ₃ ve V ₂ O ₅ katalizörleri sülfürlenerek aktif sülfürlü fazlara dönüşmüştür. Al ₂ O ₃ yüzeyinde çeşitli kükürt türleri oluşmuştur (c-S ₈ , c-S ₁₂ vb.)
Chivers ve ark. [64]	MoS ₂ , WS ₂ , Cr ₂ S ₃ , FeS, CoS, NiS, FeS ₂ , CoS ₂ , NiS ₂ , CuS, Cu ₂ S, Cu ₉ S ₅	Özel sentez bilgisi verilmemiş.	Reaksiyon sıcaklığı: 400–800 °C Atmosferik basınç, Kuars tüp reaktör	- MoS ₂ en aktif katalizör olmuştur. - Cr ₂ S ₃ ve WS ₂ ile, <600 °C’de MoS ₂ ’den daha yüksek H ₂ verimi elde edilmiştir.

Çizelge 2.3. (devam) Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerinde H₂S bozunma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmaların özeti

Araştırmacı	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Önemli Sonuçlar
Kwok ve ark. [65]	MoS ₂ @SiO ₂ , MoS ₂	- MoO₃ nanoçekirdeklerinin sentezi - Silika kabuk ile kaplama (Stöber yöntemiyle) - Sonrasında H₂S/S₈ atmosferinde sülfürlenme (400–800 °C)	5 vol% H ₂ S/N ₂ , 40 mL/dk toplam akış hızı Reaksiyon sıcaklığı: 500–800 °C Atmosferik basınç, Kuvars tüp reaktör	- MoS₂@SiO₂ katalizörü MoS₂'ye kıyasla çok daha yüksek kararlılık göstermiştir. - MoS₂ katalizörü, 8 saat içinde ciddi deaktivasyon gösterirken, MoS₂@SiO₂ katalizörü %80 dönüşümünü korumuştur. - Silika kabuk, nano-MoS₂ üzerinde kükürt kaybını ve kristal büyümesini engellemiştir.
Vaiano ve ark. [66]	MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃ (10 wt. % Mo yüklemeli)	Islak emdirmeye yöntemi	10-40% H ₂ S (hacimsel) konsantrasyonu, Reaksiyon sıcaklığı: 1073–1373 K Atmosferik basınç, sabit yatak reaktör	- 10 wt% MoS₂/γ-Al₂O₃ katalizörü, 1273 K'de yaklaşık %50 H₂S dönüşümü ve %8 H₂ verimi sağlayarak optimum performansı göstermiştir; aynı zamanda SO₂ oluşumunu %0,1'e kadar düşürerek çevresel açıdan avantaj sağlamıştır.
Fukuda ve ark. [67]	FeS, CoS, NiS, MoS ₂ , WS ₂	Özel sentez bilgisi verilmemiş.	530–940 mL/dak (STP) H ₂ S akış hızı (manyetik pompa ile sirkülasyon) Reaksiyon sıcaklığı: 500–800 °C 40–135 mmHg basınç	MoS ₂ katalizörü, 800 °C'de sürekli sülfür uzaklaştırılması ve aralıklı hidrojen ayrımı ile beslenen H ₂ S'in %95'inden fazlasını hidrojen ve elementel kükürde dönüştürmeyi başarmıştır.

Konvansiyonel reaktör sistemlerinde katalizör kullanımı aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon verimliliğini artırsa da, yüksek sıcaklık gereksinimi ve enerji tüketimi önemli bir sorun olmaya devam etmektedir. Ayrıca, reaksiyon sürecinde oluşan kükürt birikimi katalizör yüzeyini kaplayarak aktif merkezleri bloke edebilir ve zamanla katalizör performansını düşürebilir. Bunun yanı sıra, reaktörün tamamının ısıtılması enerji kayıplarına neden olmakta ve sürecin ekonomik verimliliğini olumsuz etkilemektedir. Bu sınırlamaları aşmak amacıyla, alternatif bir teknoloji olarak mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemleri giderek daha fazla ilgi görmeye başlamıştır. Mikrodalga ışıması, reaksiyon hızlarını artırma ve enerji verimliliğini iyileştirme potansiyeli nedeniyle birçok kimyasal reaksiyonda yaygın olarak tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir [68,69].

Mikrodalga ısıtmanın en büyük avantajı, enerjinin doğrudan reaktantlar ve katalizöre aktarılmasıdır. Bu sayede konvansiyonel ısıtma yöntemlerinde olduğu gibi enerjinin sistemin geneline yayılması yerine, reaksiyon bölgesinde ısının etkin şekilde üretilmesi sağlanır. Böylelikle enerji kayıpları en aza iner ve reaksiyon süreleri önemli ölçüde kısalmıştır [70]. Mikrodalga enerjisinin katalizöre doğrudan aktarılması, sıcaklığın hızlı yükselmesine yol açar. Anlık açma/kapama özelliği bulunan mikrodalga reaktörler, bu hızlı ısıtma sayesinde reaksiyon sürecini hızlandırırken aynı zamanda ısı kontrolünü de iyileştirir.

Öte yandan, katalizör yatağında meydana gelebilen “sıcak nokta” (hot spot) veya mikro-plazma oluşumu, katalizör aktivitesini artırarak reaksiyon kinetiğini doğrudan etkiler ve dönüşüm verimliliğini optimize eder [71]. Bu lokal sıcaklık artışları, aktivasyon enerjisinin düşmesini sağlayarak reaksiyon hızlarını yükseltir; özellikle hidrojen üretimi ve gaz reformasyon gibi yoğun enerji gerektiren süreçlerde daha verimli ve çevreci bir alternatif sunar [72]. Ayrıca, mikrodalga reaktörlerin konvansiyonel ısıtma sistemlerine kıyasla yaklaşık %30 daha yüksek enerji verimliliği sağladığı bildirilmiştir; çünkü reaksiyon bölgesini doğrudan ısıtarak gereksiz enerji kayıplarını önler [15,73,74]. Son araştırmalar ise mikrodalga ısıtmanın en az %50 daha hızlı reaksiyon sürelerine ve aynı kimyasal dönüşüm seviyesine, daha düşük enerji tüketimiyle ulaşmayı mümkün kıldığını göstermektedir [75]. Tüm bu nedenlerle mikrodalga reaktörler, endüstriyel kimya uygulamalarında hem enerji tasarrufu hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından geleceğin umut vadeden teknolojileri arasında yer almaktadır.

Literatürde, H_2S bozunma reaksiyonunda mikrodalga reaktör sisteminin tercih edildiği çalışmaların oldukça sınırlı olduğu görülmüştür. Bu kapsamda, Zhang ve arkadaşları'nın mikrodalga dielektrik ısıtma yöntemiyle gerçekleştirdikleri H_2S bozunma reaksiyonu çalışması, bu reaksiyonda mikrodalga kullanımına öncülük eden ilk çalışmalardan biri olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada, $\gamma-Al_2O_3$ destekli MoS_2 katalizörünün katalitik performansı incelemişler ve sıcak nokta (hotspot) oluşumunun denge sabitindeki kaymalara etkisini açıklamışlardır. Araştırmacılar, hotspot bölgelerindeki sıcaklıkların prob ile ölçülen sıcaklıklardan yaklaşık 100–200 °C daha yüksek olduğunu bildirmiş ve bu durumun $\gamma-Al_2O_3$ 'ün $\alpha-Al_2O_3$ fazına dönüşümünü kanıtladığını belirtmişlerdir [76].

Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerine benzer olarak, metal-sülfür içeren katalizörlerin mikrodalga reaktör sistemlerinde de araştırıldığı gözlenmiştir. Bu kapsamda Xu ve arkadaşları, H_2S bozunması için Ni ve Co içeren sülfür bazlı (MeS ; $Me = Ni, Co$) katalizörlerin mikrodalga reaktör sisteminde oluşturduğu sıcak noktalar ve bunların katalitik aktiviteye etkilerini araştırmışlardır. Sentezledikleri katalizörlerin, geleneksel koşullarda ulaşılması güç olan yüksek H_2S dönüşüm oranları sergilediğini belirtmişlerdir. Özellikle $CoS/\gamma-Al_2O_3/BaMn_{0.2}Cu_{0.8}O_3$ katalizörüyle 788 °C'de %80,33, $NiS/\gamma-Al_2O_3/BaMn_{0.2}Cu_{0.8}O_3$ katalizörüyle ise 650 °C'de %44,98 H_2S dönüşümü elde etmişlerdir. Bu çalışma, mikrodalga ışıının MeS bazlı katalizörler üzerinde seçici katalitik etki göstererek H_2S bozunma reaksiyonunun kimyasal dengesini kırabileceğini ortaya koymuştur [77]. Aynı araştırma grubu, benzer bir çalışmada $CoS-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$ ve $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizörlerini sentezleyerek gene mikrodalga reaktör sisteminde, H_2S bozunma performanslarını incelemişlerdir. Mikrodalga ışıını altında $CoS-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizörünün 750 °C'de %66,9 H_2S dönüşümüne ulaştığını, $MoS_2/c-Al_2O_3$ katalizörünün ise %36,2 dönüşümüne ulaştığını belirtmişlerdir. Bu değerler, geleneksel termal koşullarda beklenen denge dönüşümlerinin oldukça üzerindedir. Ayrıca, bu sistemde gözlenen görünür aktivasyon enerjilerinin mikrodalga etkisiyle önemli ölçüde azalarak sırasıyla 17,46 ve 20,74 kJ/mol seviyelerine düştüğünü belirtmişlerdir. Bu sonuçlar, mikrodalga katalizinin yalnızca yüksek dönüşüm sağlamakla kalmayıp aynı zamanda reaksiyon kinetiği üzerinde de belirgin bir hızlandırıcı etkiye sahip olduğunu göstermiştir [56].

Mikrodalga ile ısıtılan reaktör sistemlerinde anlamlı bir dönüşüm elde edilebilmesi için, kullanılan katalizör veya katalizör yatağının iyi mikrodalga soğurma özelliklerine ve yüksek dielektrik sabitine sahip olması gerekmektedir. Bu tür malzemeler, mikrodalga

radasyonunu absorbe ederek ısıya dönüştürmek suretiyle reaksiyonun gerçekleşmesini sağlar. Literatürde, grafen (2 boyutlu yapı), MXene ve aktif karbon gibi karbon bazlı malzemelerin mikrodalga soğuruculuğu açısından uygun özellikler gösterdiği bildirilmektedir [78]. Karbon bazlı katalizörler, yüksek mikrodalga absorpsiyon kapasiteleri sayesinde ısının doğrudan ve hızlı bir şekilde katalizör yüzeyinde oluşmasını sağlar. Bu özellik, lokal sıcak nokta (hotspot) oluşumunu teşvik ederek reaksiyon hızını ve dönüşüm oranlarını artırmada önemli rol oynar.

Bu kapsamda H_2S 'ün bozunarak hidrojen üretimi için metal-oksit ve metal-sülfür katalizörlerin yanı sıra, metal-karbür bazlı katalizörlerin mikrodalga reaktör sistemlerindeki katalitik aktiviteleri de literatürde araştırılmıştır. Bu kapsamda, Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, mikrodalga destekli reaktörlerde metal-karbür bazlı katalizörlerin performansını değerlendirerek, farklı katalizör yapılarının H_2S dönüşümüne etkisini incelemişlerdir. Gerçekleştirdikleri çalışmaların birinde $Mo_2C-Co_2C/SiC@C$ kompozit katalizörünü in-situ mikrodalga karbonizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. $750^{\circ}C$ 'de %90,3 H_2S dönüşümüne ulaşarak konvansiyonel reaktör sistemlerinde gözlemlenen dönüşüm oranlarını önemli ölçüde aşmışlardır. Araştırmacılar, mikrodalga ışınlamasının kimyasal dengeyi kırarak reaksiyon hızını artırdığını ve seçici katalitik etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, karbon kapsülleme tekniğinin katalizör stabilitesini artırarak uzun süreli kullanımda etkinlik kaybını azalttığını rapor etmişlerdir. [6]. Aynı araştırma grubu, TiO_2 ile modifiye edilmiş Mo_xC katalizör ailesini sentezleyerek mikrodalga katalizörlerin performansını artırmayı hedeflemişlerdir. Mo_2C , Mo_2C-TiO_2 ve $MoC@TiO_2$ katalizörleriyle yaptıkları testlerde, $MoC@TiO_2$ 'nin $700^{\circ}C$ 'de %99,9 gibi neredeyse tam dönüşüm sağladığını rapor etmişlerdir. Bu katalizörlerde TiO_2 katkısının sadece katalitik aktiviteyi artırmakla kalmadığını, aynı zamanda aktivasyon enerjisini de önemli ölçüde düşürdüğünü belirtmişlerdir. Mo_2C 'nin aktivasyon enerjisini 18,2 kJ/mol, Mo_2C-TiO_2 'nin 16,8 kJ/mol ve $MoC@TiO_2$ 'nin 15,6 kJ/mol'e kadar düşürdüğünü gözlemişlerdir. Bu bulgular, mikrodalga katalizörlerinde malzeme modifikasyonlarının büyük bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur [8]. Çekirdek-kabuk yapıları $Mo_2N-MoC@SiO_2$ katalizörünü geliştirdikleri başka bir çalışmalarında ise $750^{\circ}C$ 'de %96,5 H_2S dönüşümüne ulaşmışlar ve katalizörün uzun süreli kararlılığını test etmişlerdir. $Mo_2N-MoC@SiO_2$ 'nin, konvansiyonel termal dengeyi aşarak daha yüksek dönüşüm sağladığını ve mikrodalga ışınlamasının seçici katalitik etkisinin belirgin olduğunu göstermişlerdir. Mezogözenekli

silika (SiO_2) kabuğunun katalizör yüzeyinde fiziksel koruma sağladığını ve sinterleşmeyi önlediğini belirlemişlerdir [69]. Bu araştırma grubunun yaptıkları çalışmalar sonucunda genel olarak karbon bazlı kapsülleme teknikleri ve TiO_2 modifikasyonu ile mikrodalga katalizörlerin performansının daha da artabileceği ve enerji verimliliğinin iyileştirilebileceği görülmüştür.

Benzer şekilde Zhu ve arkadaşları metal-karbür bazlı katalizörlerin mikrodalga reaktörlerdeki performansını daha iyi anlamak amacıyla çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Hazırladıkları bor nitrür destekli Mo_2C katalizörlerini ($\text{Mo}_2\text{C}@\text{BN}$) farklı sıcaklıklarda (800 , 900 ve 1000°C) kalsinasyon işlemiyle hazırlayarak mikrodalga reaktör sistemindeki aktivitelerini araştırmışlardır. Çalışmalarında, kalsinasyon sıcaklığının katalitik aktivite üzerindeki etkisinin belirgin olduğunu ve 1000°C 'de kalsine edilen katalizör ile %99,9 H_2S dönüşümü elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Mikrodalga ışıının H_2S moleküllerini doğrudan uyarak bozunma reaksiyonunu hızlandırdığı ve karbür bazlı katalizörlerin mikrodalga enerjisini etkin bir şekilde absorbe ederek sıcak bölge oluşumunu sağladığını belirtmişlerdir [79]. Aynı çalışma grubu başka bir çalışmalarında MoC ve Mo_2C bazlı katalizörlerin mikrodalga ısıtma performanslarını analiz ederek farklı ZrO_2 içeriğine sahip $\text{MoC}-\text{Mo}_2\text{C}@\text{ZrO}_2$ katalizörlerini karşılaştırmışlardır. Elde ettikleri veriler, karbon içeriğinin katalizörlerin mikrodalga absorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde artırdığını ve daha hızlı ısınma sağladığını ortaya koymuştur. Mikrodalga ışınlaması altında, $\text{MoC}-\text{Mo}_2\text{C}@\text{ZrO}_2(2)$ katalizörünün en yüksek mikrodalga absorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve 800 W gücünde yaklaşık 17 dakika içinde 650°C 'ye ulaştığını belirtmişlerdir. Buna karşın, $\text{MoC}-\text{Mo}_2\text{C}@\text{ZrO}_2(3)$ katalizörünün 650°C 'ye ulaşmasının yaklaşık 90 dakika sürdüğünü, $\text{MoC}-\text{Mo}_2\text{C}@\text{ZrO}_2(4)$ katalizörünün ise yetersiz mikrodalga absorpsiyonu nedeniyle 900W 'lık bir güç uygulanmasına rağmen 300°C 'ye dahi ulaşamadığını tespit etmişlerdir. Bu durum, karbon içeren bileşiklerin mikrodalga enerjisini daha iyi absorbe ettiğini ve reaktör içinde daha homojen bir sıcaklık dağılımı sağladığını göstermiştir. Araştırmacılar, saf ZrO_2 'nin mikrodalga absorpsiyon performansını test ederek, 900W gücünde bile 100°C 'ye ulaşamadığını tespit etmişlerdir, bu da mikrodalga enerjisinin etkin bir şekilde kullanılabilmesi için karbon içeriğinin kritik bir faktör olduğunu ortaya koymuştur [80].

Literatürde mikrodalga destekli piroliz ile biyokömür elde edilerek (grafitleşme modifikasyonu), H_2S bozunma reaksiyonunda denendiği çalışmalar mevcuttur. Bu

kapsamda Zhang ve arkadaşları, mikrodalga destekli piroliz ile orman atıklarından biyokömür sentezlemiş ve bu biyokömürü, demir katkısı varlığında mikrodalga ışınlaması yoluyla grafitleştirme modifikasyonuna tabi tutmuşlardır. Grafitleşme derecesi üzerinde demir yüklemesi ve mikrodalga ışınlama süresinin etkilerini detaylı biçimde inceleyen araştırmacılar, en yüksek grafitleşme derecesinin 6 mmol/g Fe yüklemesi ve 60 dakikalık mikrodalga ışınlaması ile elde edildiğini rapor etmişlerdir. Grafitleştirilen biyokömürü küresel forma getirerek (SGBP) mikrodalga kaynaklı deşarjı tetikleyici bir ortam olarak kullanılmışlar ve bu parçacıkları hem mikrodalga ısı etkisinden hem de plazma etkisinden faydalanarak H_2S 'nin doğrudan bozunma reaksiyonunda test etmişlerdir. Deneysel bulgulara göre, grafitleşme derecesindeki artışın mikrodalga deşarj şiddetini anlamlı ölçüde artırdığını ve buna bağlı olarak reaktör yatağının sıcaklığının yükseldiği gözlemişlerdir. En iyi performansı 800 W mikrodalga gücünde test ettikleri SGBP örneğiyle elde etmişler ve iki saatlik testi boyunca başlangıçta %97,4'e kadar çıkan H_2S dönüşümünün test sonunda %83,2 seviyesinde sabit kaldığını belirtmişlerdir [81]. Benzer şekilde Zhao ve arkadaşları, yüksek kükürt içeriğine sahip petrol kokunu mikrodalga destekli desülfürizasyon ve metal (Fe/Co) katalizli grafitleştirme ile modifiye ederek, bu malzemeyi H_2S 'nin mikrodalga deşarj kataliziyle bozunmasında kullanmışlardır. İlk olarak, petrol kokunu Na_2CO_3 ile işleyerek mikrodalga ortamında kükürten arındırmışlar; ardından $Fe(NO_3)_3$ ve $Co(NO_3)_2$ ile birlikte 800 W gücünde mikrodalga altında 30 dakika grafitleştirme işlemi uygulamışlardır. En iyi grafitleşme derecesini, Fe:Co oranı 1:2 olan örnekte elde etmişlerdir ($I_D/I_G = 1.027$) ve bu örnek aynı zamanda en yüksek deşarj şiddetini (4.08 V) ve kararlılığını (%67) göstermiştir. Elde ettikleri grafitlenmiş kok parçacıklarını (SGPC), mikrodalga altında yüksek deşarj yoğunluğu ve plazma oluşumu sayesinde H_2S 'ün doğrudan bozunmasında kullanmışlardır. Yaptıkları testlerde, SGPC4 numunesiyle 60 dakikalık deney süresince %95,6 H_2S dönüşümü ve %98,1 H_2 verimi sağlamışlar, ayrıca bu süreçte elde edilen aktivasyon enerjisinin yalnızca 14,96 kJ/mol olduğunu rapor etmişlerdir [82].

Literatürde, mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilen H_2S bozunma reaksiyonu çalışmalarının özeti Çizelge 2.4'te sunulmuştur.

Çizelge 2.4. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde H₂S bozunma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmaların özeti

Araştırmacı	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Önemli Sonuçlar
Zhang ve ark. [76]	γ -Al ₂ O ₃ destekli MoS ₂ (MoS ₂ / γ -Al ₂ O ₃)	Ticari γ -Al ₂ O ₃ üzerine Mo yüklenerek hazırlanmış (detay sentez bilgisi verilmemiş)	Mikrodalga ısıtmalı reaktör, 2,45 GHz mikrodalga frekansı, Net debi verilmemiş. Reaksiyon sıcaklığı: 500–800 °C Atmosferik basınç, Kuvars tüp reaktör	MoS ₂ + γ -Al ₂ O ₃ katalizörü, mikrodalga ısıtma altında 800 °C’de %21 H ₂ S dönüşümü sağlayarak, aynı sıcaklıkta konvansiyonel sistemde elde edilen %6,5 dönüşüme kıyasla yaklaşık 3 kat daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir.
Xu ve ark. [77]	NiS, CoS ve destekli versiyonları (NiS/ γ -Al ₂ O ₃ , CoS/ γ -Al ₂ O ₃)	Çöktürme yöntemiyle (precipitation), ardından H ₂ S akışı altında sülfürleme (yaklaşık 400 °C)	Mikrodalga ısıtmalı reaktör, 2,45 GHz mikrodalga frekansı %15 H ₂ S + %85 N ₂ (hacimsel) 60 mL/dk toplam akış hızı Reaksiyon sıcaklığı: 500–788 °C Atmosferik basınç, Kuvars tüp reaktör	MoS ₂ / γ -Al ₂ O ₃ katalizörü, mikrodalga ısıtmalı reaktörde 788 °C’de yaklaşık %70 H ₂ S dönüşümü sağlamıştır. Aynı sıcaklıkta konvansiyonel ısıtma ile yalnızca %35 dönüşüm gözlenmiş, böylece mikrodalga sistemin yaklaşık iki kat daha yüksek performans sağladığı görülmüştür.
Xu ve ark. [56]	CoS-MoS ₂ / γ -Al ₂ O ₃	Islak emdirmeye yöntemi	Mikrodalga ısıtmalı reaktör, 2,45 GHz mikrodalga frekansı %15 H ₂ S + %85 N ₂ (hacimsel) 60 mL/dk toplam akış hızı Reaksiyon sıcaklığı: 550–750 °C Atmosferik basınç, Kuvars tüp reaktör	Bu koşullar altında en yüksek H ₂ S dönüşümü 750 °C’de %66,9 olarak elde edilmiştir (CoS–MoS ₂ / γ -Al ₂ O ₃ katalizörü ile).
Chen ve ark. [6]	C@Mo ₂ C–Co ₂ C/SiC kompozit katalizörü (karbon kaplı Mo ₂ C ve Co ₂ C parçacıkları, SiC destekli)	Sprey kurutma yöntemi	Mikrodalga ısıtmalı reaktör, 2,45 GHz mikrodalga frekansı %15 H ₂ S + %85 N ₂ (hacimsel) 60 mL/dk toplam akış hızı Reaksiyon sıcaklığı: 550–750 °C Atmosferik basınç, Kuvars tüp reaktör	-Mo ₂ C-Co ₂ C/SiC@C katalizörü, mikrodalga reaktör sisteminde 750 °C’de %90,3 H ₂ S dönüşümü sağlamış ve bu dönüşüm, konvansiyonel sistemdeki denge dönüşümünün yaklaşık 7 katı olmuştur. - Karbon kapsülasyonu, Mo ₂ C ve Co ₂ C partiküllerinin sinterleşmesini önleyerek uzun süreli kararlılık sağlamıştır.

Çizelge 2.4. (devam) Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde H₂S bozunma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmaların özeti

Araştırmacı	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Önemli Sonuçlar
Chen ve ark. [8]	TiO ₂ ile modifiye edilmiş Mo _x C mikrodalga katalizörleri (TiO ₂ -Mo ₂ C, TiO ₂ -MoC)	Sprey kurutma yöntemi	Mikrodalga ısıtmalı reaktör, 2,45 GHz mikrodalga frekansı %15 H ₂ S + %85 N ₂ (hacimsel) 60 mL/dk toplam akış hızı Reaksiyon sıcaklığı: 550–750 °C Atmosferik basınç, Kuvars tüp reaktör	- TiO ₂ ile modifiye edilen Mo _x C katalizörleri saf Mo ₂ C'ye göre daha yüksek mikrodalga absorpsiyonu ve daha iyi katalitik performans sergilemiştir. - TiO ₂ -Mo ₂ C katalizörüyle 750 °C'de %91,4 H ₂ S dönüşümü elde edilmiştir.
Chen ve ark. [69]	Mo ₂ N-MoC@SiO ₂ (çekirdek-kabuk yapılı mikrodalga katalizörü)	Sprey kurutma yöntemi	Mikrodalga ısıtmalı reaktör, 2,45 GHz mikrodalga frekansı %15 H ₂ S + %85 N ₂ (hacimsel) 60 mL/dk toplam akış hızı Reaksiyon sıcaklığı: 550–750 °C Atmosferik basınç, Kuvars tüp reaktör	- Mo ₂ N-MoC@SiO ₂ katalizörü ile 750 °C'de %88,4 H ₂ S dönüşümü sağlanmıştır. - Çekirdek-kabuk yapısı mikrodalga absorpsiyonunu artırmış ve katalizör kararlılığını iyileştirmiştir. - Karbür ve nitrür fazlarının sinerjik etkisi, H ₂ üretim verimliliğini önemli ölçüde yükseltmiştir.
Zhu ve ark. [79]	Mo ₂ C@BN (çekirdek-kabuk yapılı, bor nitrür kaplı Mo ₂ C mikrodalga katalizörü)	- Önce Mo ₂ C partikülleri hazırlanmıştır. - Daha sonra BN (bor nitrür) kaplama işlemi yapılmıştır (CVD benzeri kaplama yöntemi). - Mo ₂ C çekirdek, BN kabuk yapısında kompozit katalizör elde edilmiştir.	Mikrodalga ısıtmalı reaktör, 2,45 GHz mikrodalga frekansı %15 H ₂ S + %85 N ₂ (hacimsel) 60 mL/dk toplam akış hızı Reaksiyon sıcaklığı: 450–650 °C Atmosferik basınç, Kuvars tüp reaktör	- Mo ₂ C@BN katalizörü ile 650 °C'de %99,9 H ₂ S dönüşümü sağlanmıştır. - Özellikle düşük sıcaklıklarda (600 °C civarında) dahi yüksek dönüşüm (>%80) korunmuştur. - BN kabuk, Mo ₂ C çekirdeğini oksidatif ve sülfidatif bozunmaya karşı koruyarak yüksek kararlılık sağlamıştır.
Zhu ve ark. [80]	Mo _x C@ZrO ₂ (çekirdek-kabuk yapılı Mo karbür-zirkonya mikrodalga katalizörü)	Sprey kurutma yöntemi	Mikrodalga ısıtmalı reaktör, 2,45 GHz mikrodalga frekansı %15 H ₂ S + %85 N ₂ (hacimsel) 60 mL/dk toplam akış hızı Reaksiyon sıcaklığı: 450–650 °C Atmosferik basınç, Kuvars tüp reaktör	- Mo _x C@ZrO ₂ katalizörü ile 750 °C'de %95,2 H ₂ S dönüşümü elde edilmiştir. - Düşük sıcaklıklarda (600 °C'de bile) yüksek dönüşüm (>80%) korunmuştur.

Çizelge 2.4. (devam) Mikrodalga ısıtımli reaktör sistemlerinde H₂S bozunma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmaların özeti

Araştırmacı	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Önemli Sonuçlar
Zhang ve ark. [81]	Grafikleşmiş biyo-char (grafitik yapı kazandırılmış biyokömür)	- Atık biyokütleden hidrotermal karbonizasyon ile biyo-char üretilmiştir. - Sonrasında yüksek sıcaklıkta (1000 °C) grafitizasyon işlemi yapılmıştır.	Mikrodalga indüklemeli deşarj reaktörü, 2,45 GHz mikrodalga frekansı, %5 H₂S + %95 N₂ (hacimsel) 50 mL/dk toplam akış hızı Güç: 160–800 W Atmosferik basınç	- Grafikleşmiş biyo-char üzerinde H₂S dönüşümü 900 °C’de %98,7’ye ulaşmıştır. - Mikrodalga ile grafitik biyo-char’da plazma benzeri "mikro-deşarj" oluştu, bu da moleküler H₂S’nin doğrudan parçalanmasını hızlandırmıştır. - Yüksek iletkenlik ve düşük dielektrik kayıp sayesinde hızlı ısınma ve etkin mikrodalga absorpsiyonu sağlanmıştır.
Zhao ve ark. [82]	Grafikleşmiş petrol kok kökenli karbon malzeme	- Ham petrol koku yüksek sıcaklıkta (>2500 °C) grafitleştirme işlemi ile işlenmiştir - Grafik yapı ve yüksek iletkenlik kazandırılmıştır.	Mikrodalga deşarj reaktörü, 2,45 GHz frekans, mikrodalga gücü ≈ 800–1200 W, H₂S/Ar karışımı (%5–10 H₂S), toplam akış hızı 100 mL/dk, Reaksiyon sıcaklığı: 656–975 °C Atmosferik basınç	Fe₁/Co₂ ile modifiye edilmiş grafitlenmiş petrol koku (SGPC4), 60 dakikalık reaksiyon sonunda %95,58 H₂S dönüşümü ve %98,1 H₂ verimi elde etmiştir. Bu katalizör aynı zamanda en düşük aktivasyon enerjisini (14.96 kJ/mol) göstermiştir.

Literatürde, H₂S bozunma reaksiyonu dışında etanın katalitik dehidrojenasyonu, amonyak parçalanması ve metanın kuru reformlanması reaksiyonu gibi pek çok reaksiyonda da mikrodalga ısıtımli reaktör sistemlerinin tercih edildiği çalışmalar mevcuttur. Çalışmaların bazılarında mikrodalga ve konvansiyonel sistemler karşılaştırılmış, bazı çalışmalarda ise özellikle karbon içerikli katalizörler üzerine yoğunlaşmıştır. Mikrodalga reaktörlerde karbon bazlı katalizörlerin kullanıldığı çalışmalar, karbonun yüksek mikrodalga soğurma kapasitesi ve hızlı ısı transferi sağlaması nedeniyle oldukça verimli olduğunu göstermektedir. Geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla daha hızlı ve homojen ısıtma sağlayan mikrodalga sistemleri, karbon bazlı katalizörlerin mikrodalga enerjisini doğrudan absorbe edebilme özellikleri sayesinde daha etkili bir katalitik dönüşüm sunmaktadır.

Amonyak parçalanma reaksiyonunda mikrodalga reaktör sisteminin kullanıldığı çalışmalardan birinde Seyfeli ve arkadaşları, nikel bazlı katalizörlerin mikrodalga

reaktörlerde amonyak bozunması üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında Ni/Al₂O₃ ve Ni/C katalizörlerini sentezleyerek mikrodalga sisteminde test etmişlerdir. Sonuç olarak, karbon destekli katalizörlerin geleneksel alümina destekli katalizörlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek hidrojen üretim verimi sağladığını belirlemişlerdir. Mikrodalga ısıtım sistemlerinde katalizör yüzeyinin daha hızlı ısınmasıyla reaksiyon kinetiğinin geliştiğini ve aktif bölgelerde daha yüksek dönüşüm sağlandığını tespit etmişlerdir [83]. Farklı bir çalışmada ise kobalt bazlı katalizörleri kullanarak CO_x içermeyen hidrojen üretimi üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında Co/Al₂O₃ ve Co/C katalizörlerini sentezleyerek mikrodalga reaktör sisteminde test etmişlerdir. Karbon destekli katalizörlerin, kobalt parçacıklarının daha iyi dağılmasını sağlayarak aktif bölgeleri artırdığını ve böylece daha yüksek hidrojen verimi elde edildiğini belirlemişlerdir [7]. Kobalt ve demir bazlı katalizörlerin amonyak bozunma reaksiyonundaki etkinliğini inceledikleri başka bir çalışmada ise çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) destekli molibden katalizörlerini sentezleyerek amonyak bozunması reaksiyonunda incelemişlerdir. Karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanı sayesinde katalizör performansını artırdığını ve molibden parçacıklarının yüzeyde daha aktif hale gelmesini sağladığını belirlemişlerdir. Ayrıca, karbon nanotüplerin mikrodalga enerjisini daha etkin şekilde absorbe etmesi sayesinde, katalizör yüzeyinin konvansiyonel sistemlere göre daha hızlı ve homojen şekilde ısındığını ve böylece reaksiyon kinetiğinin geliştiğini tespit etmişlerdir [84].

Literatürde, mikrodalga sisteminin kullanıldığı etanın katalitik dehidrojenasyonunun incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır. Bu kapsamda Eryıldırım ve arkadaşları, etanın katalitik dehidrojenasyonunu mikrodalga ısıtım bir reaktörde inceleyerek Cr ve Mo bazlı SBA-15 destekli katalizörleri kullanmışlardır. Çalışmalarında, bu katalizörleri mikrodalga (MWHRS) ve konvansiyonel ısıtım (CHRS) reaktör sistemlerinde karşılaştırmışlardır. Bulgularına göre, Cr bazlı katalizörlerin etilen seçiciliği açısından daha iyi bir performans sergilediğini belirtmişler ve mikrodalga sisteminde %49,9 etan dönüşümü elde etmişlerdir. Mikrodalga sisteminin konvansiyonel yöntemle kıyasla 20 kat daha enerji verimli olduğunu ortaya koymuşlardır [68]. Karaman ve arkadaşları ise, etanın oksidatif olmayan katalitik dehidrojenasyonunu mikrodalga ile ısıtılan bir reaktörde incelemiş ve bu amaçla MgO ile MgO-C destekli, krom (Cr) ve molibden (Mo) içeren katalizörler sentezlemişlerdir. Çalışmada, reaksiyon sıcaklığı, aktif metal türü ve katalizör hazırlama yöntemi (fiziksel karışım veya core-shell yapı) gibi değişkenlerin etan dönüşümü ve hidrojen seçiciliği üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Sonuçlar, 450 °C'nin en uygun reaksiyon sıcaklığı

olduğunu; daha yüksek sıcaklıklarda ise istenmeyen yan ürün oluşumunun arttığını göstermiştir. Molibden içeren katalizörlerin, etan dönüşümünü arttırdığını; MgO–C destekli katalizörlerin, yalnızca MgO destekli olanlara kıyasla daha yüksek performans ortaya koyduğunu gözlemişlerdir. Ayrıca çekirdek-kabuk yapısındaki katalizörlerin, daha yüksek katalitik aktivite sağladığını; en yüksek etan dönüşümünün ise %72 ile 5Mo@MgO–C katalizörüyle elde edildiğini belirtmişlerdir [85].

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda mikrodalga reaktör sisteminin kullanıldığı bir çalışmada, Olowoyo ve arkadaşları, NiFe/MgAl₂O₄ alaşımlı katalizör sentezleyerek, katalizörlerin etkinliklerini mikrodalga ve konvansiyonel reaktör sistemlerinde incelemişlerdir. Mikrodalga destekli sistemin daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm sağladığını, reaksiyon bölgesinde homojen sıcaklık dağılımı oluşturduğunu ve karbon çökmesini azalttığını belirlemişlerdir. Ayrıca, katalizör deaktivasyonunun gecikmesiyle katalizör ömrünün uzadığını ve enerji tüketiminin azaldığını gözlemişlerdir. Sonuç olarak, mikrodalga reaktörlerin metanın kuru reformlanması için daha verimli ve sürdürülebilir bir alternatif sunduğunu ortaya koymuşlardır [86]. Başka bir çalışmada Zhang ve arkadaşları, mikrodalga ısıtmalı sistemlerde metanın kuru reformlanmasını Fe bazlı katalizörler kullanarak incelemişlerdir. Çalışmalarında, SiC–SiO₂ ve Al₂O₃–SiC destekli Fe katalizörleri sentezleyerek taşıyıcı malzemenin, mikrodalga gücünün ve aktif metal oranının reaksiyon üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Fe/(SiC–SiO₂) katalizörünün mikrodalga enerjisini daha verimli absorbe ettiğini, daha hızlı ısındığını ve %95'e varan metan ve CO₂ dönüşüm verimi sağladığını belirlemişlerdir. SiC bazlı taşıyıcının daha yüksek mikrodalga absorpsiyonu ve homojen sıcaklık dağılımı sayesinde daha yüksek aktivite gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Mikrodalga sistemlerinde karbon çökmesinin azaldığını, katalizör deaktivasyonunun geciktiğini ve reaktör içinde homojen bir sıcaklık dağılımı sağladığını gözlemişlerdir. Sonuç olarak, mikrodalga destekli Fe bazlı katalizörlerin geleneksel sistemlere kıyasla daha verimli olduğunu, enerji tasarrufu sağladığını ve endüstriyel uygulamalar için güçlü bir alternatif sunduğunu ortaya koymuşlardır [87, 88].

Literatürde, mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemleri kullanılarak farklı reaksiyonlar üzerinde gerçekleştirilen çalışmaların özeti Çizelge 2.5'te sunulmuştur.

Çizelge 2.5. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilen farklı reaksiyonlara ait yapılan çalışmaların özeti

Araştırmacı	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Gerçekleştirilen Reaksiyon	Önemli Sonuçlar
Seyfeli ve ark. [83]	Ni/Al ₂ O ₃ , Ni/SiC, Ni/ZrO ₂ , Ni/AC	Islak emdirme yöntemi	Amonyak (NH ₃) bozunma reaksiyonu	- Mikrodalga ısıtmalı sistemde Ni/AC katalizörü çok daha hızlı ısınmış ve düşük sıcaklıkta aktivasyon sağlamıştır. - Karbon destekli katalizörler (AC) mikrodalga absorpsiyonunu belirgin şekilde artırmıştır. - Ni/AC katalizörü ile geleneksel ısıtmaya göre daha düşük sıcaklıklarda reaksiyon başlayarak enerji tasarrufu sağlanmıştır.
Seyfeli ve ark. [7]	Co/aktif karbon (AC), Co/mezogöz enekli karbon (MC)	Islak emdirme yöntemi	Amonyak (NH ₃) bozunma reaksiyonu	- Mikrodalga reaktör sisteminde karbon destekli Co katalizörleri hızlı ve etkin ısınma sağlamıştır. - Aktif karbon destekli katalizörlerde mikrodalga absorpsiyonu çok daha güçlü olmuştur.
Eryıldırım ve ark. [84]	5Cr@SBA-15, 5Mo@SBA-15, 25Mo@SBA-15	Hidrotermal yöntem	Etan (C ₂ H ₆) dehidrojenasyonu	- Konvansiyonel sistemde 650°C’de elde edilen dönüşümler mikrodalga sisteminde 450°C’de sağlanmıştır. - Mikrodalga sistemi ile enerji tüketimi azaltılmıştır.
Karaman ve ark. [68]	5Cr@MgO, 5Mo@MgO, 5Cr@MgO-C, 5Mo@MgO-C	Hidrotermal yöntem ve emdirme yöntemi	Etan (C ₂ H ₆) dehidrojenasyonu	- Core-shell yapıli MgO-C destekli katalizörler (özellikle 5Mo@MgO-C) mikrodalga absorpsiyonunu belirgin şekilde artırmıştır.

Çizelge 2.5. (devam) Mikrodalga ısıtılmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilen farklı reaksiyonlara ait yapılan çalışmaların özeti

Araştırmacı	Katalizörler	Sentez Yöntemi	Gerçekleştirilen Reaksiyon	Önemli Sonuçlar
Olowoyo ve ark. [85]	NiFe/MgAl ₂ O ₄ alaşım katalizörleri	Çökeltme yöntemi	Metanın kuru reformlanması	- Yüksek Fe içeriği, mikrodalga absorpsiyonu güçlendirdi ve daha düşük mikrodalga gücüyle yüksek sıcaklıklara ulaşılmıştır. - Ni-Fe alaşımı hem mikrodalga absorpsiyonu artırdı hem de katalizör stabilitesini geliştirmiştir.
Zhang ve ark. [86]	Fe/seramik köpük destekli katalizör	Emdirme yöntemi	Metanın kuru reformlanması	- Mikrodalga ısıtılmalı reaktörde seramik köpük destekli Fe katalizörü doğrudan ve hızlı ısınarak geleneksel ısıtılmalı sisteme göre çok daha düşük enerji tüketimi sağlamıştır. - Mikrodalga ile köpük yapısı içindeki Fe partikülleri hotspot (sıcak nokta) oluşturdu ve lokal ısı yoğunlaşması sağlamıştır.

Yapılan çalışmalar, mikrodalga reaktör sistemlerinin H₂S bozunması, amonyak parçalanması, etanın katalitik dehidrojenasyonu ve metanın kuru reformlanması gibi birçok reaksiyonda başarıyla kullanıldığını göstermiştir. Konvansiyonel sistemlerle karşılaştırıldığında, mikrodalga reaktörlerinin daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm sağladığı, reaksiyon bölgesinde homojen sıcaklık dağılımı oluşturduğu ve enerji verimliliğini artırdığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, mikrodalga ısıtılmalı reaktörlerin farklı kimyasal dönüşümler için enerji verimli, çevre dostu ve sürdürülebilir bir alternatif sunduğu, özellikle karbon bazlı katalizörlerle bu etkinin daha da güçlendiği ortaya konmuştur. Bu bulgular, mikrodalga sistemlerinin gelecekte endüstriyel ölçekli kimyasal üretim süreçlerinde daha yaygın olarak kullanılabileceğine işaret etmektedir.



3. DENEYSEL METOD

Doktora tez çalışması kapsamında farklı reaktör sistemlerinde H_2S bozunma reaksiyonu ile hidrojen üretimi için aktif karbon (AC) ve ticari mezogözenekli karbon malzemeleri (CMC1, CMC2) destekli Fe-, W- ve Mo- içerikli katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivite test çalışmaları konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve/veya sonrası fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını Kırınım Deseni (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES), Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), Elementel Analiz ve Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bu doktora tezi kapsamında, hidrojen üretimine yönelik H_2S bozunma reaksiyonu için konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinin kurulumu başarılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında geliştirilen katalizör sentezi, karakterizasyon analizleri ve aktivite testleri, sistematik bir yaklaşımla ele alınmış ve detaylı bir şekilde incelenmiştir.

3.1. Aktif Karbon Destek Malzemelerinin Sentezi

Çalışma kapsamında aktif karbonun mezogözenek içerecek şekilde hazırlanması ve katalizör destek malzemesi olarak kullanılması amaçlanmıştır. Aktif karbon hazırlanmasında başlangıç malzemesi olarak odun talaşı tercih edilirken aktivasyon kimyasalı olarak fosforik asit (H_3PO_4 , FA) kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasallar:

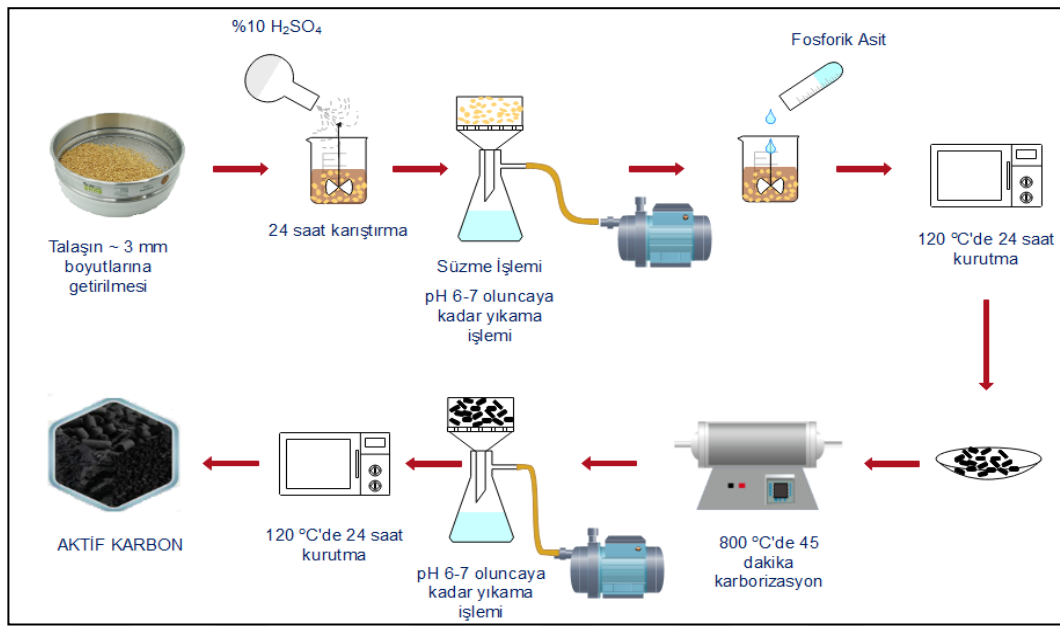
1. Odun talaşı başlangıç malzemesi
2. Sülfürik asit (H_2SO_4 , CAS No: 555-31-7, 7664-93-9, %98, Merck)
3. Hidroklorik asit (HCl , CAS No: 7647-01-0, %37, Merck)
4. Orto Forforik asit (H_3PO_4 , CAS No: 7664-38-2, %85, Merck)

5. Deiyonize su (Dream Plus I modeli, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems cihazı kullanılarak elde edilmiştir.)

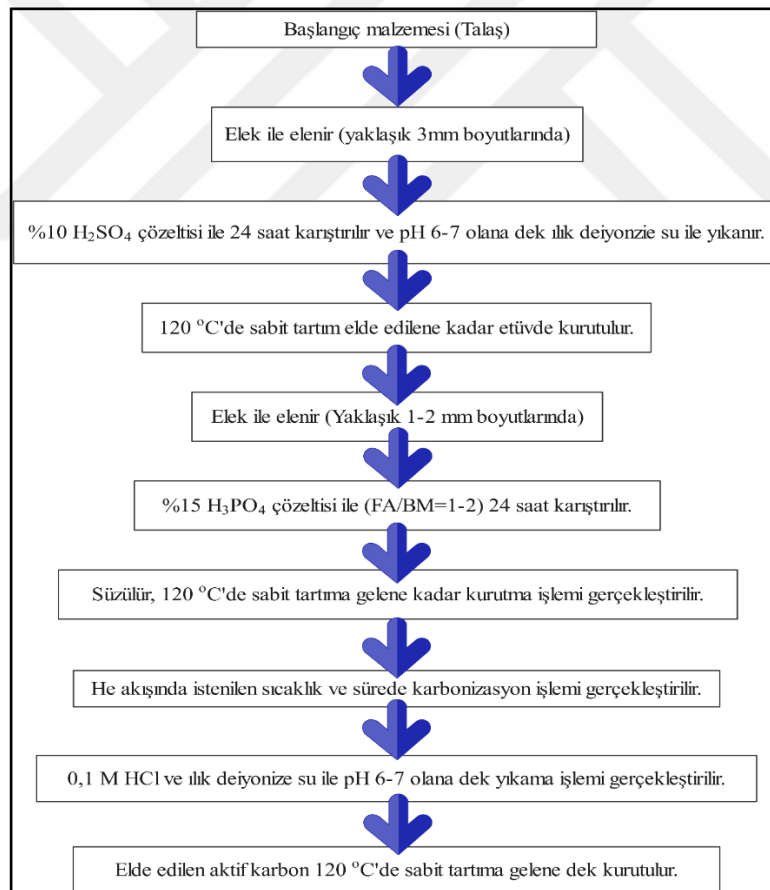
Yöntem basamakları:

1. Başlangıç malzemesi (BM: talaş) elenerek yaklaşık 3mm boyutlarında elde edilir.
2. Safsızlıkların giderilmesi amacıyla başlangıç malzemesi %10'luk H_2SO_4 çözeltisi ile 24 saat boyunca karıştırılır ve deiyonize su ile pH değeri 6-7 elde edilinceye kadar yıkanır.
3. Süzme işleminin ardından başlangıç malzemesi 120°C sabit sıcaklıkta sabit tartıma gelene kadar kurutulur.
4. Elek analiziyle talaş malzemesi 1-2 mm boyutlarında hazırlanır.
5. Fosforik asit/Başlangıç malzemesi kütleli oranı (FA/BM=0,8;1,25; 1,50; 2,0) ayarlanır ve başlangıç malzemesi kütlece %15 fosforik asit çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca karıştırılır.
6. Süspansiyon süzülür ve kalan malzeme 120°C sabit sıcaklıkta sabit tartım elde edilinceye kadar kurutulur
7. Malzeme yüksek saflıkta helyum gazı akışında 10°C/dak ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda (800-900-1000°C) ve 45 dakika boyunca karbonizasyon işlemine tabi tutulur.
8. 0,1 M HCl ve sıcak distile su ile pH= 6-7 elde edilinceye kadar yıkanır,
9. Elde edilen aktif karbon 120°C sıcaklıkta sabit tartım elde edilinceye kadar kurutulur.

Aktif karbon sentezinin şematik gösterimi ve iş akış şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



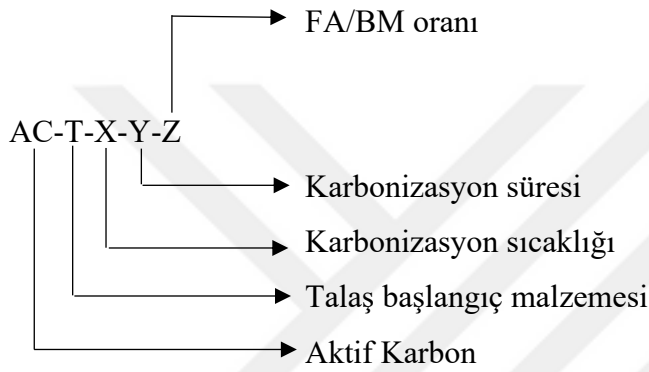
(a)



(b)

Şekil 3.1. Aktif karbon destek malzemesinin hazırlanışının (a) şematik gösterimi ve (b) iş-akış şeması

Talaş bazlı aktif karbon malzemelerinin hazırlanmasında ilk olarak Fosforik asit/Başlangıç malzemesi oranları: 0,8, 1,25, 1,5, 2,0; karbonizasyon sıcaklığı 800 °C ve karbonizasyon süresi 45 dakika alınarak sentez çalışmaları gerçekleştirilmiş, böylece optimum F.A/B.M oranı bulunmuştur. Bu oran belirlendikten sonra karbonizasyon sıcaklığının etkisi gözlemek amacıyla karbonizasyon süresi sabit tutularak (45 dakika), 900°C ve 1000°C karbonizasyon sıcaklıklarında sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yöntem ve aktivasyon ajanı gibi parametrelerin değişiminde isimlendirmenin basit olması amacıyla sonuna ekleme yapılmıştır ve örnek isimlendirme aşağıda verilmiştir.



Hazırlanan aktif karbon malzemeleri destek malzemeleri çalışılan sentez parametrelerine göre Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de özetlenmiştir. Aktif karbon hazırlama prosedürünün tekrarlanabilirliğinin gözlenmesi amacıyla aynı şartlarda talaş kullanılarak sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Talaştan, farklı Fosforik asit/Başlangıç malzemesi oranlarında tek basamakta hazırlanan aktif karbon malzemeleri (Aktivasyon Kimyasalı: H_3PO_4 , 800°C, 45 dak.)

Aktif Karbon	FA/BM
AC-T-800-45-a	0,8
AC-T-800-45-b	1,25
AC-T-800-45-c	1,5
AC-T-800-45-d	2,0

FA=Fosforik asit, BM=Başlangıç malzemesi

Çizelge 3.2. Talaştan farklı karbonizasyon sıcaklığında tek basamakta hazırlanan aktif karbon malzemeleri (Aktivasyon Kimyasalı: H_3PO_4 , FA/BM:1,25)

Aktif Karbon	Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	Karbonizasyon süresi (dak)
AC-T-800-45-a	800	45
AC-T-900-45-a	900	45
AC-T-1000-45-a	1000	45

FA=Fosforik asit, BM=Başlangıç malzemesi

3.2. Aktif Karbon/Ticari Karbon Desteki Fe-, W- veya Mo- İçerikli Katalizörlerin Sentezi

H_2S bozunma reaksiyonunda aktiviteleri incelenecek katalizörlerin destek malzemesi olarak, atık talaş bazlı aktif karbon malzemeleri H_3PO_4 aktivasyonu ile tek basamakta sentezlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla, ticari mezogözenekli karbon destek malzemeleri (CMC1, CMC2) temin edilerek katalizör sentezinde destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu destek malzemelerine Fe, W veya Mo ilavesi ıslak emdirme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, Fe ve W içeren katalizörler kütlece %10, Mo içeren katalizörler ise kütlece %5, %10 ve %20 olacak şekilde hazırlanmıştır. Metal kaynağının deiyonize su içinde çözünmesi ve ardından destek malzemesine ilave edilmesine dayanan emdirme yöntemi ile gerçekleştirilen sentez basamakları ve kullanılan kimyasallar aşağıda sunulmuştur.

Kullanılan kimyasallar:

- Destek malzemesi;
 - Aktif karbon (AC),
 - Ticari mezogözenekli karbon-1 (CMC1, CAS No:1333-86-4, Source No: MKC02865, Merck),
 - Ticari mezogözenekli karbon-2 (CMC2, CAS No:1333-86-4, Source No: MKCQ2866, Merck)
- Fe kaynağı; demir nitrat nonahidrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, CAS No: 7782-61-8, Merck)
- W kaynağı; amonyum metatungstat hidrat ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, CAS No: 12333-11-8, Merck)
- Mo kaynağı: amonyum heptamolibdat tetrahidrat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, CAS No: 12054-85-2, Merck)

5. Deiyonize su (Dream Plus I modeli, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems cihazı kullanılarak elde edilmiştir.)

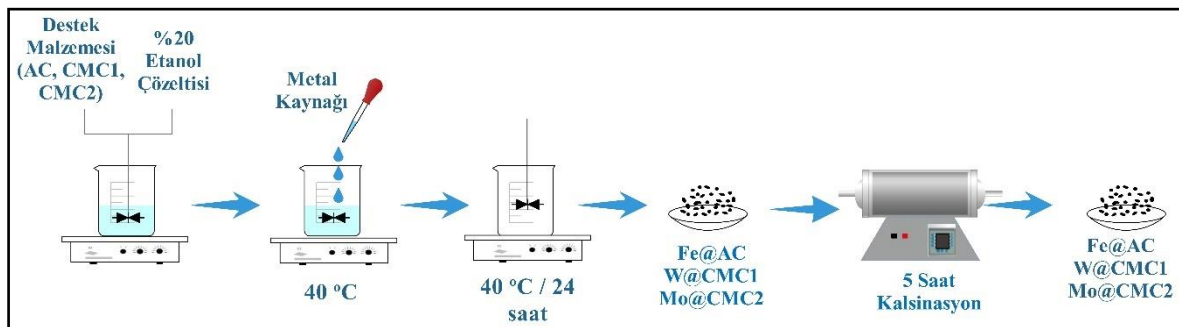
Destek malzemesi / Deiyonize su = 0,1 g / 5 mL

Kütlece metal yüzdesi (Fe veya W) = %10, (Mo) = %5-10-20

Emdirme yöntemi sentez basamakları

1. Destek malzemesi, belirli bir hacimde kütlece %20'lik etanol çözeltisi ile birlikte bir behere alınarak manyetik karıştırıcıda 40°C'ye ulaşana kadar karıştırılır.
2. Katalizörde bulunması gereken kütlece yüzdesine göre belirlenen metal tuzları hassas terazi ile tartılır ve bir miktar deiyonize su içerisinde çözündürülür.
3. Elde edilen metal tuzu çözeltisi, 40°C'de karıştırılan destek malzemesi süspansiyonuna damla damla eklenir. Süspansiyon, suyun tamamen uzaklaşmasına kadar belirlenen sıcaklık ve süre boyunca kurumaya bırakılır.
4. Kurutulan karbon destekli katalizörler, kalsinasyon tüpüne alınarak yüksek saflıkta He gazı ortamında, 10°C/dakikalık ısıtma hızıyla 800°C'ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta 5 saat boyunca kalsinasyona tabi tutulur.

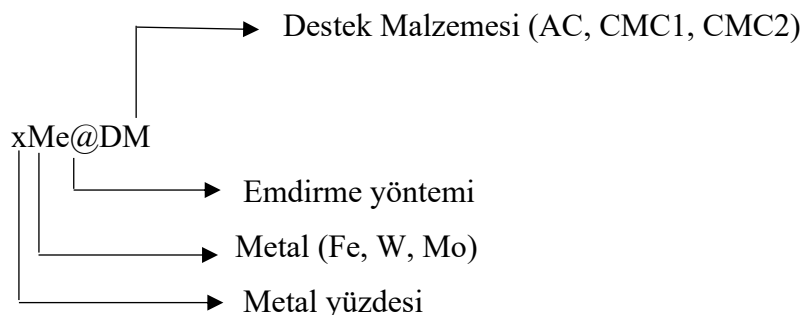
Metal içerikli karbon destekli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Aktif karbon ve ticari mezogözenekli karbon destekli Fe, W ve Mo içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

Emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörler için örnek isimlendirme aşağıda verilmiştir. İsimlendirmede “Me” katalizör yapısına ilave edilen metali (Fe, W, Mo), “x” yapıdaki metal

yüzdesini, “@” emdirme yöntemini temsil ederken, “DM” ise destek malzemesini (AC; aktif karbon, CMC; ticari mezogözenekli karbon) temsil etmektedir.



Çalışma kapsamında emdirme yöntemiyle sentezlenen Fe-, W- veya Mo- içerikli karbon destekli katalizörler ve içerdikleri metal miktarları Çizelge 3.3’te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörler ve içerdikleri metal miktarları

Katalizör	Destek Malzemesi	Metal İçeriği, %
10Fe@AC-T-800-45	Aktif Karbon	10 Fe
10W@AC-T-800-45	Aktif Karbon	10 W
10Fe@CMC1	Ticari mezogözenekli karbon-1	10 Fe
10W@CMC1	Ticari mezogözenekli karbon-1	10 W
10Mo@CMC1	Ticari mezogözenekli karbon-1	10 Mo
5Mo@CMC2	Ticari mezogözenekli karbon-2	5 Mo
10Mo@CMC2	Ticari mezogözenekli karbon-2	10 Mo
20Mo@CMC2	Ticari mezogözenekli karbon-2	20 Mo

3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Bu çalışmada, destek malzemesi olarak sentezlenen aktif karbon ve ticari olarak temin edilen mezogözenekli karbon kullanılarak Fe-, W- ve Mo- içeren katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası yapısal ve fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla çeşitli karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, katalizörlerin karakterizasyonunda N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını Kırınımı (XRD),

Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES), Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), Elementel Analiz ve Raman spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır.

3.3.1. X-ışını kırınım analizi (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi, sentezlenen malzemelerin kristalografik yapısını belirlemek ve mevcut fazları tespit etmek için kullanılan önemli bir analiz tekniğidir. Bu yöntem, çok kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardan oluşan X-ışınlarının incelenen numune üzerine yönlendirilmesi ve kristal yapı içerisindeki atomik düzlemlerden saçılarak yansımaları prensibine dayanmaktadır. Her kristal örgü için karakteristik olan ve d -değeri olarak adlandırılan kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklıklar), Bragg yasası kullanılarak hesaplanabilir (Eş. 3.1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Bragg yasası}) \quad (3.1)$$

Burada;

λ : Dalga boyu, nm

n : Analizde kullanılan cihaz özelliklerine ve incelenen numunenin yapısına bağlı olarak değişen bir sabittir. (XRD desenlerinin yorumlanması sırasında bu değer 1,0 olarak kabul edilmiştir).

d : Malzemenin örgü düzlemleri arasındaki mesafe, nm

θ : Kırınım açısıdır.

Sentezlenen katalizörlerin kristal boyutları, Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Eş. 3.2).

$$L = \frac{n\lambda}{B_{\text{gerçek}} \cos \theta} \quad (\text{Scherrer yasası}) \quad (3.2)$$

Burada;

L : Kristal boyutu, nm

n : Analizin gerçekleştirildiği cihaza ve incelenen numunelere bağlı olarak değişebilen bir sabit bulunmaktadır (Yapılan hesaplamalarda bu değer 0,89 olarak kabul edilmiştir).

λ : Dalga boyu, nm

$B_{\text{gerçek}}$: XRD desenlerinde incelenen metale ait en yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliğidir.

Hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku D/MAX 2200 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler, 10-90° geniş açı tarama aralığında ve 2°/dakika tarama hızıyla yapılmıştır.

3.3.2. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, sentezlenen gözenekli malzemelerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımını belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Bu analizde, malzeme düşük sıcaklıklarda (genellikle 77 K, sıvı azot sıcaklığında) azot gazına maruz bırakılarak adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi elde edilir. Adsorpsiyon sırasında gaz molekülleri malzeme yüzeyine ve gözeneklerin iç kısımlarına fiziksel olarak bağlanırken, desorpsiyon aşamasında bu moleküller tekrar serbest hale geçer. Elde edilen izoterm eğrileri, malzemenin BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı, BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemiyle gözenek boyut dağılımı ve toplam gözenek hacmi gibi önemli parametrelerinin hesaplanmasını sağlar.

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi, malzemelerin mikro, mezo ve makro gözeneklilik özelliklerini değerlendirmek için oldukça önemlidir. IUPAC sınıflandırmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi farklı gözenek yapılarının tanımlanmasına yardımcı olur.

Örneğin,

Tip I izotermi mikrogözenekli malzemeleri, Tip IV izotermi ise mezogözenekli yapıları temsil etmektedir. Ayrıca, analiz sonuçları katalizör destek malzemeleri, adsorbanlar ve

enerji depolama malzemeleri gibi geniş bir uygulama alanında malzemelerin performansını değerlendirmek için önemli bilgiler sağlar.

Bu çalışmada, azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Quantachrome Autosorb-6 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde, numunelerin yüzeyindeki adsorplanmış gaz ve nemin uzaklaştırılması amacıyla 250°C'de 3 saat boyunca degas işlemi uygulanmıştır. Bu işlem, malzemenin gerçek yüzey alanının doğru bir şekilde belirlenmesini sağlamak için kritik bir adımdır.

3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dispersif x-Işını Spektroskopisi (EDS) analizleri

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) analizleri, sentezlenen malzemelerin yüzey morfolojisini, parçacık boyutunu ve elementel bileşimini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. SEM analizi, numune yüzeyine odaklanmış bir elektron demeti göndererek yüzey topografisi ve mikroyapısal özellikler hakkında yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilmesini sağlar. Bu teknik, katalizörlerin gözenek yapısını, partikül dağılımını ve morfolojik değişimlerini incelemek için oldukça önemlidir.

SEM ile birlikte kullanılan EDS analizi, numuneden yayılan karakteristik X-ışınlarını tespit ederek yüzeyin kimyasal bileşimini belirlemeye olanak tanır. Bu yöntem sayesinde incelenen malzemede bulunan elementlerin nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) analizi yapılabilir. EDS haritalama tekniği ile belirli elementlerin yüzeydeki dağılımı görselleştirilerek heterojenlik ve faz ayrışmaları değerlendirilebilir.

Bu analizler, sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojisinin ve elementel bileşiminin incelenmesi açısından kritik öneme sahiptir. Özellikle, reaksiyon öncesi ve sonrası yapılan SEM-EDS analizleri, katalizörlerde meydana gelen yapısal değişimlerin ve olası aktif faz kayıplarının anlaşılmasına yardımcı olur. Böylece, katalizör performansını ve stabilitesini etkileyen faktörler detaylı bir şekilde değerlendirilebilir.

SEM-EDS analizleri. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek Çözünürlüklü Taramalı Elektron Mikroskobu Cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizi

TEM analizleri, özellikle yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) kullanılarak kristal örgü düzlemlerinin doğrudan gözlemlenmesine ve kafes parametrelerinin belirlenmesine olanak tanır. Ayrıca, Seçimli Alan Elektron Difraksiyonu (SAED) yöntemi ile kristal yapı hakkında faz bilgisi elde edilebilir. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) ve Tarama Geçirimli Elektron Mikroskobu (STEM) teknikleri ile birlikte kullanıldığında, malzemenin elementel bileşimi ve atomik düzeydeki yapısal homojenliği hakkında kapsamlı bilgiler sağlanabilir.

Bu analiz, sentezlenen katalizörlerin nanoyapısal özelliklerini belirlemek ve aktif fazların dağılımını incelemek açısından büyük önem taşımaktadır. TEM sayesinde katalizörlerin partikül boyutu, şekli ve morfolojik özellikleri detaylı bir şekilde analiz edilerek katalizör performansını etkileyen temel parametreler değerlendirilebilir.

TEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı'nda bulunan FEI Tecnai G² Spirit BioTwin CTEM Mikroskop ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), belirli bir zaman aralığında sıcaklığın doğrusal olarak artırılmasıyla analiz edilen malzemede meydana gelen kütle değişimlerini ölçmeye dayanan bir karakterizasyon yöntemidir. Bu teknik, malzemenin ısıl kararlılığını, bozunma davranışını ve yanma özelliklerini belirlemek için yaygın olarak kullanılır.

Bu çalışmada, katalizörlerin TGA analizleri 25-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ve hava atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz Cihazı ve Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi kullanılarak yapılmıştır.

3.3.6. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA), malzemelerde meydana gelen faz geçişleri, kimyasal reaksiyonlar ve ısıl bozunma süreçleri sırasında ortaya çıkan enerji değişimlerini belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir termal analiz yöntemidir. Bu yöntem, ısıtma veya soğutma işlemi sırasında numune ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkının ölçülmesine dayanır. DTA analizi sayesinde, endotermik ve ekzotermik olaylar tespit edilerek malzemenin ısıl davranışı detaylı bir şekilde incelenebilir.

Bu çalışmada, DTA analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz Cihazı ve Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.7. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

İndüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES), katı ve sıvı numunelerde bulunan elementlerin hassas ve doğru bir şekilde nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) olarak belirlenmesini sağlayan ileri seviye bir analiz tekniğidir. Bu yöntem, yüksek sıcaklıktaki plazma ortamında elementlerin uyarılması ve yayılan karakteristik emisyon ışınlarının analiz edilmesi prensibine dayanır.

Analiz sürecinde, önceden hazırlanan numune çözeltisi emici bir boru yardımıyla plazma alevine yönlendirilir. Plazma ortamında uygulanan yüksek sıcaklık etkisiyle, çözelti içerisindeki element atomları enerji seviyelerini yükseltir. Kararsız hale gelen elektronlar, kısa bir süre (yaklaşık 10-15 saniye) sonra temel enerji seviyelerine geri dönerken karakteristik emisyon ışınları yayarlar. Her element için farklı dalga boylarına sahip olan bu ışınlar, mercek yardımıyla vakumlu spektrometre ünitesine yönlendirilerek analiz edilir. Spektrometreye giren ışınlar dalga boylarına göre ayrıştırılır ve bu veriler bilgisayar ortamında sayısal değerlere dönüştürülerek elementel bileşim belirlenir.

Bu çalışmada, ICP-OES analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Optima 4300DV model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu

yöntem, malzemelerin iz element analizleri, metal içeriğinin belirlenmesi ve katalizörlerde aktif faz yükünün hesaplanması açısından kritik öneme sahiptir.

3.3.8. Elementel analiz

Elementel analiz, katı, sıvı veya gaz numunelerde bulunan organik ve inorganik bileşiklerin temel element bileşimini belirlemek için kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Bu analiz yöntemi, numunenin içeriğindeki karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) elementlerinin aynı anda kantitatif olarak tespit edilmesini sağlar.

Analiz sürecinde, numune yüksek sıcaklıkta tamamen yakılarak bileşimindeki elementlerin oksitlenmesi sağlanır. Yanma sonucu oluşan gazlar, belirli dedektörler kullanılarak analiz edilir ve elementlerin yüzdesel dağılımı belirlenir. Bu yöntem, özellikle organik bileşiklerin yapısal karakterizasyonu, biyokütle bazlı malzemelerin elemental bileşiminin belirlenmesi ve katalizör destek malzemelerinin analiz edilmesi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, elementel analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan LECO CHNS-932 model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, sentezlenen malzemelerin kimyasal bileşimlerinin hassas bir şekilde belirlenmesine olanak tanımaktadır.

3.3.9. Raman analizi

Raman spektroskopisi, bir molekül ile etkileşen ışığın saçılması sonucunda oluşan dalga boyu değişimlerini inceleyen güçlü bir karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntemin temel prensibi, numuneye yönlendirilen monokromatik ışığın moleküllerle etkileşime girerek enerjisinin bir kısmını kaybetmesi veya kazanması ve bu süreçte Raman kayması olarak adlandırılan dalga boyu değişikliklerinin ölçülmesine dayanır. Raman saçılması sayesinde moleküllerin titreşim modları belirlenebilir ve bu sayede malzemelerin kimyasal yapısı, bağ türleri ve kristal yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilebilir.

Bu çalışmada, Raman analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan, 532 nm lazer kaynağına sahip Bruker FRA 106/S spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.10. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), katı numunelerin yüzey kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla kullanılan yüksek hassasiyetli bir yüzey analiz tekniğidir. XPS, bir malzemenin yüzeyine X-ışınları yönlendirilerek fotoelektronların uyarılması ve yayılan elektronların enerji seviyelerinin ölçülmesi prensibine dayanır. Bu yöntem, yüzey katmanlarının elementel bileşimini, kimyasal bağ yapılarını ve oksidasyon durumlarını belirlemek için oldukça etkili bir tekniktir.

XPS, metallerin oksidasyon seviyelerinin tespit edilmesi, polimerlerin yüzey özelliklerinin analiz edilmesi, organik ve inorganik malzemelerin kimyasal bileşiminin incelenmesi ve ince filmler ile kaplamaların nicel ve nitel karakterizasyonunun yapılması gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Yüzeye duyarlı bir teknik olması nedeniyle, özellikle katalizörlerdeki aktif merkezlerin kimyasal durumlarının belirlenmesi açısından kritik bir rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, XPS analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan SPECS EA300 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlere uygulanan reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Çalışma kapsamında hazırlanan destek ve katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları

Katalizör	Destek Malzemesi	XRD	BET	TGA	DTA	SEM	XPS	Elemental Analiz	ICP-OES	Raman	TEM
AC-T-800-45	-	✓*	✓	✓	✓	✓*	✓*	✓	✓	✓	✓
AC-T-900-45	-	✓*	✓	✓	✓		✓*			✓	
AC-T-1000-45	-	✓*	✓	✓*	✓*		✓*			✓	
10Fe-O@AC-T-800-45	Aktif Karbon	✓*	✓	✓		✓*	✓*	✓	✓		
10W-O@AC-T-800-45	Aktif Karbon	✓*	✓	✓		✓*	✓*	✓	✓	✓	
CMC1	-	✓*	✓		✓					✓	
10Fe-O@CMC1*	Ticari Mezogözenekli Aktif Karbon-1	✓*	✓					✓	✓		
10W-O@CMC1	Ticari Mezogözenekli Aktif Karbon-1	✓*	✓					✓	✓		

Çizelge 3.4. (devam) Çalışma kapsamında hazırlanan destek ve katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları

Katalizör	Destek Malzemesi	XRD	BET	TGA	DTA	SEM	XPS	Elemental Analiz	ICP-OES	Raman	TEM
CMC2	-	√*	√								
5Mo@CMC2	Ticari Mezogözenekli Aktif Karbon-2	√*	√								
10Mo@CMC2	Ticari Mezogözenekli Aktif Karbon-2	√*	√								
20Mo@CMC2	Ticari Mezogözenekli Aktif Karbon-2	√*	√*								

*Katalizörlerin hem reaksiyon öncesi hem de reaksiyon sonrası ilgili analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4. H₂S Bozunma Reaksiyonu Deneyleri

Bu çalışma kapsamında, H₂S bozunma reaksiyonu ($H_2S \leftrightarrow H_2 + 1/n S_n$) iki farklı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir: konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi. Reaksiyon sırasında oluşan ürünlerin detaylı analizini yapmak amacıyla, sıcaklık kontrollü gaz hücreli online FTIR test sistemi kullanılmış ve bu sayede H₂O, SO₂ gibi gaz ürünlerin tespiti gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bu iki farklı reaktör sisteminin tasarımı ve kurulumu, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın özgün yönü, H₂S bozunma reaksiyonunun öncelikle konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde, ardından mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde uygulanarak enerji tüketiminin optimize edilmesidir. Bu kapsamda, her iki reaktör sisteminin reaksiyon verimi üzerindeki etkileri karşılaştırılmış ve sistemlerin katalitik performansa katkıları detaylı olarak incelenmiştir. Reaksiyon sistemlerine ilişkin ayrıntılı açıklamalar, ilgili alt başlıklarda sunulmuştur.

3.4.1 Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi

Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi, reaktör ortamına harici bir ısı kaynağı (örneğin elektrikli ısıtıcı veya fırın) uygulanarak sıcaklığın kontrol edildiği bir sistemdir. Bu yöntemde, ısı transferi genellikle iletim ve taşınım yoluyla gerçekleşir, bu da reaksiyonun homojen bir sıcaklık dağılımına ulaşmasını gerektirir. Ancak, ısı kaynağının dışarıdan

sağlanması nedeniyle enerji verimliliği düşük olabilir ve yüksek sıcaklıklara ulaşmak için uzun süreli ısıtma gerekebilir.

Konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sistemi, üç ana bölümden oluşmaktadır: (i) besleme gaz karışımının hazırlandığı ve akış hızlarının kontrol edildiği bölüm, (ii) cam kuvars reaktörün yerleştirildiği ve reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlayan elektriksel ısıtılmalı tüp fırın bölümü, (iii) çıkan ürünlerin analiz edildiği gaz kromatografi cihazının bulunduğu analiz bölümü. Deney sisteminin şematik gösterimi, Şekil 3.3'de mikrodalga sistem ile birlikte sunulmuştur. Sistemde, besleme gazlarının akış hızlarını hassas bir şekilde ayarlamak için kütle akış ölçerler kullanılmış ve olası güvenlik risklerine karşı by-pass hattı ile önlem alınmıştır.

Konvansiyonel ısıtılmalı reaktörde gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde, ürün gaz bileşiminin gaz kromatografi cihazı (GC) ile analizine yönelik uygulanan prosedür aşağıda verilmiştir:

1. Boş kuvars cam reaktör, konvansiyonel ısıtılmalı tüp fırın sistemine uygun şekilde yerleştirilir.
2. SRI marka 8610C model gaz kromatografi cihazında taşıyıcı gaz olarak kullanılan yüksek saflıkta N₂ tüpü açılır, dış basınç göstergesi 4 bar olarak ayarlanır ve gaz akış hızı 20 mL/dak seviyesine getirilir.
3. Gaz kromatografi cihazı açılır, ardından bilgisayar açılarak "PeakSimple-Peak 3.56" programı çalıştırılır.
4. GC kolonu temizlenmek amacıyla 2-3 kez şartlama işlemine tabi tutulur. Bu süreçte, "COLUMN OVEN 1 TEMPERATURE" değeri 65°C olarak ayarlanır ve işlem 1 saat boyunca sürdürülür.
5. By-pass hattında yüksek saflıkta N₂ gazının tüpü açılır, dış basınç göstergesi 3 bar olarak ayarlanır ve akış hızı kütle akış ölçer yardımıyla 100 mL/dak olarak ayarlanır.
6. Katalizör, 6 mm iç çap ve 8 mm dış çapa sahip kuvars cam reaktöre yerleştirilir ve katalizörün her iki tarafı cam yünü ile desteklenir.

7. Kuvars cam reaktör tüp fırına yerleştirildikten sonra, by-pass hattındaki yüksek saflıkta N₂ gazı katalizör üzerinden geçirilerek sistemde kaçak kontrolü yapılır.
8. Tüp fırın, deneyin gerçekleştirileceği sıcaklığa kadar ısıtılır ve bu süreçte katalizör üzerinden yaklaşık 15-20 dakika boyunca yüksek saflıkta N₂ gazı geçirilir. Ardından N₂ gazı bypass hattına alınır.
9. H₂S karışım gazının tüpü açılır, dış basınç göstergesi 5 bar olarak ayarlanır ve bypass hattında H₂S ve yüksek saflıkta N₂ içeren gaz karışımı belirlenen oran ve akış hızında hazırlanır.
10. Hazırlanan gaz karışımı, deney sıcaklığına ulaşıldığında doğrudan reaktöre beslenir ve GC cihazı kullanılarak ölü zaman dikkate alınarak analiz başlatılır.
11. H₂ kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen kromatogramlar, reaksiyonla oluşan H₂'nin yüzdesini belirlemek ve dönüşüm hesaplamalarını yapmak için kullanılır. H₂S dönüşümü, üretilen H₂ miktarı esas alınarak aşağıdaki eşitlik 3.3 ile hesaplanmaktadır. Laboratuvar ortamında H₂ gazının kalibrasyonu amacıyla, %5 H₂ içeren ve yüksek saflıkta N₂ ile seyreltme gazı olarak hazırlanmış 50 litrelik karışım kullanılmıştır. H₂ konsantrasyonlarına karşılık gelen pik alanlarına göre elde edilen kalibrasyon eğrisi EK-1'de sunulurken, H₂ gazı kalibrasyon değerlerine dayalı örnek H₂S dönüşümü hesabı, EK-2'de detaylı olarak sunulmuştur.

$$H_2S \text{ Dönüşüm (\%)} = 100 * \frac{F_{H_{2,\text{çıkış}}}}{F_{H_{2S,\text{giriş}}}} \quad (3.3)$$

Reaktör çıkış akımındaki gaz bileşiminin analizi, termal iletkenlik dedektörü (TCD) ve Chromosil-310 kolonu içeren gaz kromatografi cihazı (SRI marka, 8610C model) ile gerçekleştirilmektedir. Analizlerde, taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta N₂ gazı kullanılmaktadır. Çalışma kapsamında, %20 H₂S içeren yüksek saflıkta N₂ ile dengelenmiş gaz karışımı (10 litre) temin edilmiştir.

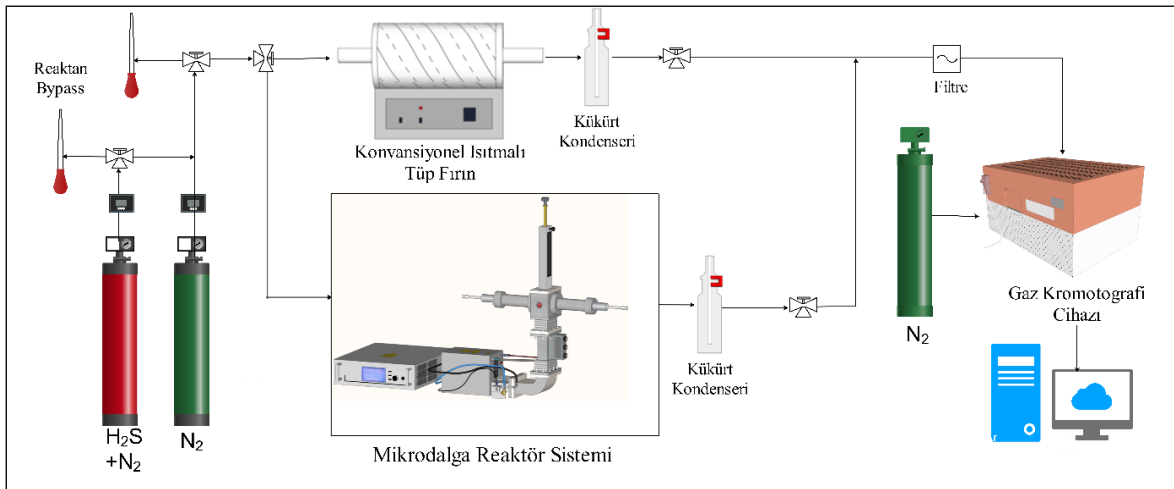
Kalibrasyon öncesinde gerçekleştirilen deneme amaçlı gaz analizlerin, H₂ pikinin H₂S pikine kıyasla daha yüksek hassasiyetle okunduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, katalizörlerin

katalitik aktiviteleri, H_2S bozunma reaksiyonu ürünü olan H_2 gazı üzerinden değerlendirilmiştir. Ayrıca, katalitik aktivite testlerinden önce, H_2 gazı konsantrasyonunun doğru şekilde belirlenmesi amacıyla kalibrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.4.2. Mikrodalga reaktör sistemi

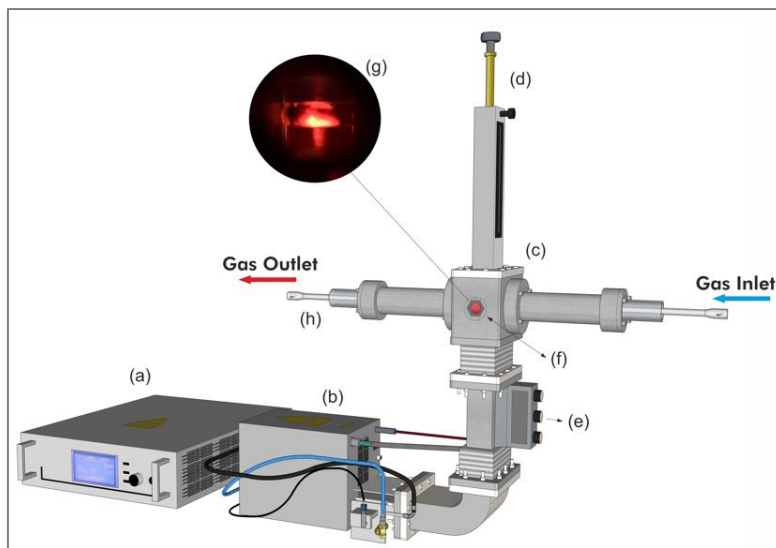
Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi, geleneksel ısıtma yöntemlerinden farklı olarak, reaktör ortamına doğrudan enerji aktararak hızlı ve verimli bir ısıtma sağlayan yenilikçi bir sistemdir. Bu sistemde, mikrodalga enerjisi dielektrik özellik gösteren malzemeler tarafından doğrudan absorbe edilerek ısıya dönüştürülür ve böylece homojen bir sıcaklık dağılımı elde edilir. Konvansiyonel ısıtma sistemlerinde görülen ısı kayıplarının büyük ölçüde önüne geçen bu yöntem, daha düşük enerji tüketimi ve hızlı sıcaklık kontrolü gibi avantajlar sunmaktadır. Ayrıca, ısıtma işleminin doğrudan katalizör yüzeyinde gerçekleşmesi, reaksiyon verimini artırarak istenmeyen yan ürün oluşumunu minimize edebilir. Bu özellikleri sayesinde mikrodalga ısıtmalı sistemler, katalitik reaksiyonların daha etkin bir şekilde yürütülmesine olanak tanımaktadır.

Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi, üç ana bölümden oluşmaktadır: (i) besleme gaz karışımının hazırlandığı bölüm, (ii) cam kuvars reaktörün yerleştirildiği ve mikrodalga enerjisi ile ısıtmanın sağlandığı mikrodalga reaktör bölümü, (iii) reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin analiz edildiği gaz kromatografi cihazının bulunduğu analiz bölümü. Deney sisteminin şematik gösterimi, konvansiyonel sistem ile birlikte Şekil 3.3’de sunulmuştur.



Şekil 3.3. Konvansiyonel ve Mikrodalga reaktör sistemlerini içeren deney düzeneğinin şematik gösterimi

Mikrodalga reaktör sisteminde kullanılan tüm ekipmanlar konvansiyonel reaktör sistemiyle aynıdır sadece kullanılan reaktör farklıdır. Mikrodalga sistemi (Sairem Co.), maksimum 2 kW güç ve 2,45 GHz frekansında çalışmaktadır. Bu reaktör sistemi, üç ana bileşenden oluşmaktadır: jeneratör (Şekil 3.4a), magnetron (Şekil 3.4b) ve aplikatör (Şekil 3.4c). Kuvars reaktör tüpü, bu aplikatörün içinde konumlandırılmıştır. Mikrodalga gücü jeneratör aracılığıyla ayarlanabilir ve maksimum 2 kW çıkış gücüne sahiptir. Jeneratörde, ayar noktası (S.P.), kW cinsinden önceden belirlenmiş enerjiyi ifade ederken, iletilen güç (F.P.), aktarılan enerjiye karşılık gelmektedir. Yansıtılan güç (R.P.) ise katalizör tarafından emilmeyen ve geri yansıyan enerji miktarını göstermektedir. F.P. ve R.P. arasındaki fark, katalizör tarafından emilen mikrodalga enerjisini ifade etmektedir. Magnetron, jeneratörden gelen doğru akımı mikrodalga enerjisine dönüştürmektedir. Aplikatör, kuvars reaktör tüpünün yerleştirildiği bileşen olup (Şekil 3.4h), üst ve alt kısmında bulunan ayarlayıcılar (üç çubuklu tuner (Şekil 3.4e) ve kayar kısa devre ayarlayıcısı (Şekil 3.4d)) sayesinde mikrodalga enerjisinin katalizör yüzeyine daha iyi odaklanmasını sağlayarak sıcaklığın hassas bir şekilde ayarlanmasına imkan tanımaktadır. Mikrodalga sistemindeki filamentleri korumak amacıyla bir su giriş hattı eklenmiştir. Böylece katalizör tarafından soğurulmayan fazla enerji, soğutma suyu tarafından absorbe edilmektedir. Katalizör yatağının sıcaklığı, kızılötesi bir piroMetre (Raytek MI3) kullanılarak ölçülmektedir. Bu cihaz, katalizör yatağının ortalama sıcaklığını belirlemektedir (Şekil 3.4f). Şekil 3.4g’de gösterilen görüntü, yaklaşık 700°C’de gerçekleştirilen reaksiyon deneyi sırasında katalitik yataktan alınmıştır.



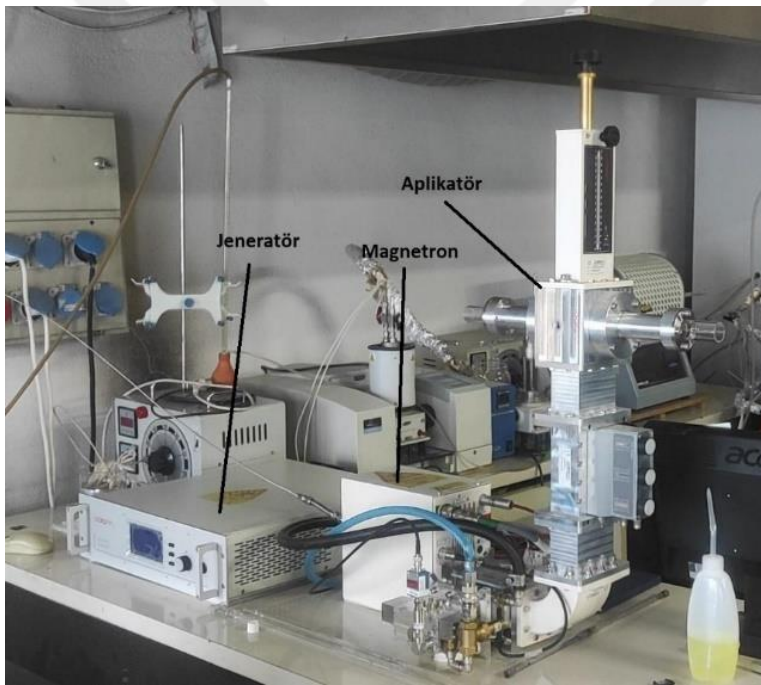
Şekil 3.4. Mikrodalga reaktör sisteminin şematik gösterimi a) Jeneratör, b) Magnetron, c) Aplikatör, d) Sliding short circuit, e) 3-stub tuner, f) Sıcaklık ölçüm bölgesi, g) Katalitik yatak, h) Kuvars tüp

Mikrodalga ısıtılmalı reaktörde gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde, ürün gaz bileşiminin gaz kromatografi cihazı ile analizine yönelik uygulanan prosedür aşağıda verilmiştir:

1. Boş kuvars cam reaktör, konvansiyonel ısıtılmalı tüp fırın sistemine uygun şekilde yerleştirilir.
2. SRI marka 8610C model gaz kromatografi cihazında taşıyıcı gaz olarak kullanılan yüksek saflıkta N₂ tüpü açılır, dış basınç göstergesi 4 bar olarak ayarlanır ve gaz akış hızı 20 mL/dak seviyesine getirilir.
3. Gaz kromatografi cihazı açılır, ardından bilgisayar açılarak "PeakSimple-Peak 3.56" programı çalıştırılır.
4. GC kolonu temizlenmek amacıyla 2-3 kez şartlama işlemine tabi tutulur. Bu süreçte, "COLUMN OVEN 1 TEMPERATURE" değeri 65°C olarak ayarlanır ve işlem 1 saat boyunca sürdürülür.
5. By-pass hattında yüksek saflıkta N₂ gazının tüpü açılır, dış basınç göstergesi 3 bar olarak ayarlanır ve akış hızı kütle akış ölçer yardımıyla 100 mL/dak olarak ayarlanır.
6. Katalizör, 6 mm iç çap ve 8 mm dış çapa sahip filtreli kuvars cam reaktöre yerleştirilir.
7. Kuvars cam reaktör tüp mikrodalga reaktör sistemine yerleştirildikten sonra, by-pass hattındaki yüksek saflıkta N₂ gazı katalizör üzerinden geçirilerek sistemde kaçak kontrolü yapılır.
8. Magnetronun içindeki hassas filamentleri koruyabilmek için soğutma suyu sisteme verilerek gerekli ayarlamalar yapılır. Mikrodalga reaktörün jeneratörü çalıştırıldıktan sonra, katalizöre iletilecek mikrodalga enerjisi kW cinsinden ayarlanır. Reaktörün hedef sıcaklığa ulaşmasını sağlamak amacıyla "sliding short circuit (Şekil 3.4d)" ve "3-stub tuner (Şekil 3.4e)" adı verilen ayarlayıcılar kullanılarak optimizasyon yapılır. Katalizör yatağındaki ortalama sıcaklık, Raytek MI3 kızılötesi pirometre yardımıyla hassas bir şekilde ölçülür. Reaksiyon sıcaklığı ayarlandıktan sonra sistem üzerinden 15 dakika boyunca yüksek saflıkta N₂ gazı geçirilir.

9. Katalizör üzerinden N_2 gazı geçerken ürün by-pass hattındaki sabun akış ölçer ile 95 mL/dak'ya ayarlanır. Reaktant by-pass hattındaki %20 H_2S-N_2 gaz karışımı 5 mL/dak olarak ayarlanır ve reaktöre gönderilir ve GC cihazı kullanılarak ölçü zaman dikkate alınarak analiz başlatılır.
10. H_2 kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen kromatogramlar, reaksiyonla oluşan H_2 'nin yüzdesini belirlemek ve dönüşüm hesaplamalarını yapmak için kullanılır.

Mikrodalga reaktör sisteminin laboratuvar ortamında çekilmiş resmi Resim 3.1'de verilmiştir.



Resim 3.1. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi

3.4.3. Online FTIR test sistemi

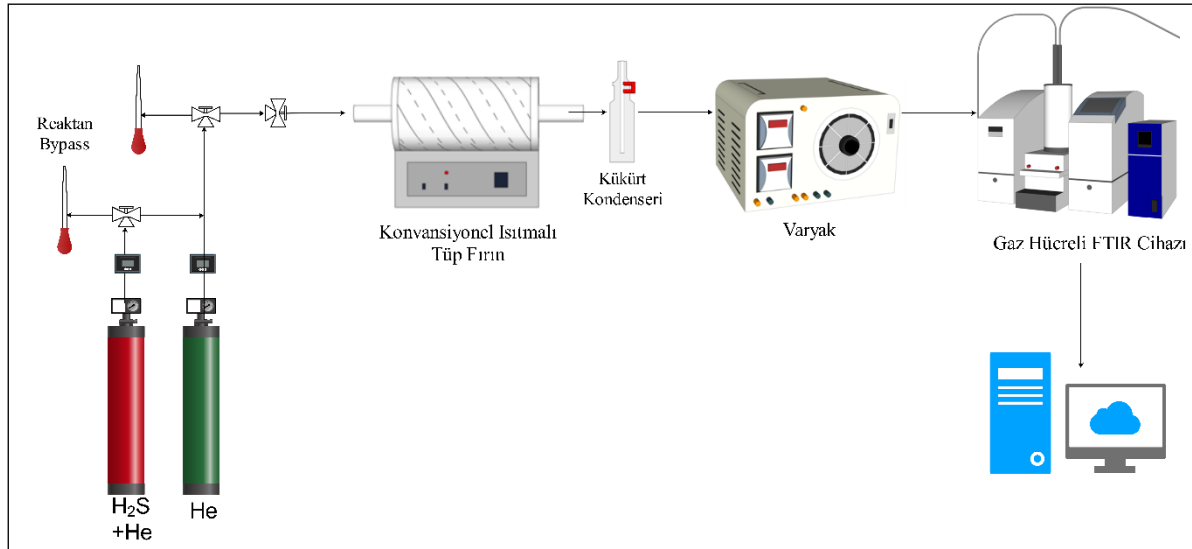
Katalizörlerin özellikle reaksiyonun başlangıç aşamalarındaki davranışlarını incelemek amacıyla, konvansiyonel ısıtmalı ve ürün analizi FTIR cihazı ile gerçekleştirilen bir sistemde reaksiyon testleri uygulanmıştır. Bu sistem, üç ana bölümden oluşmaktadır: (i) besleme gaz karışımının hazırlandığı bölüm, (ii) izotermal sıcaklık kontrollü tüp fırının yer aldığı reaktör bölümü ve (iii) çıkan ürünlerin eş zamanlı analizinin yapıldığı gaz hücresi ekipmanına sahip

FTIR (Perkin-Elmer Spectrum One) cihazının bulunduğu bölüm. Reaksiyon testleri, GC cihazının kullanıldığı aktivite testleriyle aynı deneysel koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Tipik IR absorpsiyon bantları; H₂S için 2614-2772 cm⁻¹, CS₂ için 1490-1555 cm⁻¹, CO için 2000-2240 cm⁻¹ ve CO₂ için 2281-2400 cm⁻¹ aralığında belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalara dayanarak, boş kolon kullanılarak %1 H₂S içeren H₂S+He gaz karışımı sistem çıkışındaki H₂S alanı kontrol edilerek analiz edilmiştir. Ayrıca, hesaplamalarda kullanılacak kalibrasyon eğrisinin eğimi 0,3177 olarak belirlenmiştir. FTIR cihazının bulunduğu sistemde gerçekleştirilen reaksiyon testlerinde aşağıdaki basamaklar takip edilmiştir:

1. FTIR cihazına bağlı bilgisayar açılır ve “Spectrum One” yazılımı başlatılır. Program çalıştırıldıktan sonra, “Monitor” sekmesi kullanılarak hücre enerjisi kontrol edilir.
2. Gaz hücresinin sıcaklığı 40°C'ye ayarlanır ve bir süre inert gaz (He) geçirilerek hücre temizlenir. Hücrenin tamamen temizlendiğinden emin olmak için, He gazı bypass konumundayken referans "background" spektrumu kaydedilir.
3. Toz katalizör, her iki ucu cam yünü ile desteklenecek şekilde quartz cam reaktöre yerleştirilir ve ardından reaktör tüp fırına konumlandırılır.
4. Tüp fırın, hedef reaksiyon sıcaklığına getirilir. Kükürt yoğunlaştırıcısının ısıtıcısı açılır ve kükürt yoğunlaştırıcısı ile FTIR gaz hücresi arasındaki bölgedeki sıcaklığın yaklaşık 100°C'ye ulaşması sağlanır.
5. Reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında, katalizör yüzeyindeki nem ve olası kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla, dolgu kolon üzerinden belirli bir süre inert gaz (He) geçirilir.
6. Sistem bypass hattına alınır ve besleme gazlarının akış hızları kütle akış ölçerler yardımıyla ayarlanır.
7. Hazırlanan gaz karışımı sisteme verilir ve ölü hacim etkisi göz önünde bulundurularak zamanla değişen spektrum verileri kaydedilir.

Online FTIR testlerinin gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Online FTIR sistemi deney sisteminin şematik gösterimi

Çalışma kapsamında konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde test edilen katalizörler Çizelge 3.5’te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemi ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde test edilen katalizörler

Katalizör	Konvansiyonel Isıtmalı Sistem	Mikrodalga Isıtmalı Sistem
AC-T-800-45	✓	✓
10Fe@AC-T-800-45	✓	✓
10W@AC-T-800-45	✓	✓
AC-T-900-45	✓	✓
AC-T-1000-45	✓	✓
CMC1	✓	-
10Fe@CMC1	✓	-
10W@CMC1	✓	-
10Mo@CMC1	✓	-
CMC2	✓	-
5Mo@CMC2	✓	-
10Mo@CMC2	✓	-
20Mo@CMC2	✓	-



4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMESİ

Bu bölümde, sentezlenen aktif karbon ve ticari mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları ile H_2S bozunma reaksiyonundaki performansları detaylandırılmıştır. Bilindiği üzere, aynı tür ağaçlardan elde edilen çam talaşı kullanılsa dahi, bu ağaçların yetiştiği bölgedeki çevresel koşullar (toprak yapısı, iklim, vb.) odunun fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyerek elde edilen aktif karbonun karakteristik özelliklerini şekillendirebilir. Bu çalışmada, iki farklı çam talaşı kullanılmıştır. Dolayısıyla, analiz ve deney sonuçları da bu farklı kaynaklardan elde edilen talaşlar baz alınarak şekillendirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, başlangıç malzemesi olarak çam talaşından sentezlenen aktif karbon ve ticari mezogözenekli karbon malzemelerinin yanı sıra, bu malzemeler kullanılarak hazırlanan Fe-, W- ve Mo- içeren katalizörlerin karakterizasyon analizleri sunulmuştur. Ardından, bu katalizörlerin konvansiyonel ısıtmalı sistemlerinde gerçekleştirilen aktivite test sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, gene çam talaşı seti kullanılarak çeşitli sentez parametreleriyle (farklı karbonizasyon sıcaklıkları) elde edilen aktif karbon malzemelerinin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve ardından bu malzemelerle hazırlanan katalizörlerin konvansiyonel ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde test edilerek aktivite sonuçları karşılaştırılmıştır.

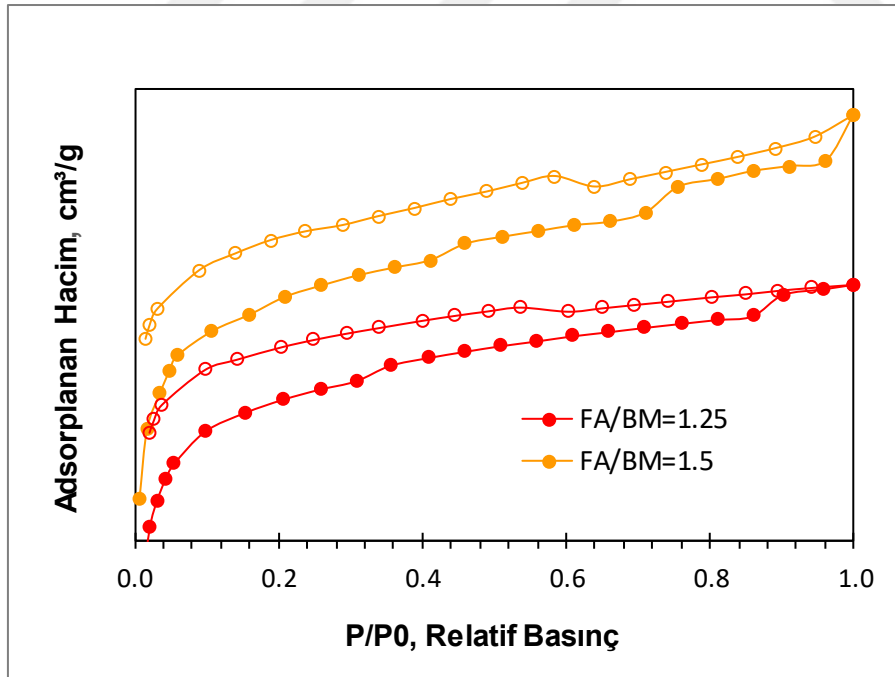
4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. Aktif karbon malzemelerinin karakterizasyon çalışmaları

Bu bölümde talaş başlangıç malzemesi kullanılarak H_3PO_4 aktivasyonu tek basamakta sentezlenen aktif karbon malzemelerinin karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Aktif karbon sentez çalışmalarında ilk olarak aktif karbon sentezinde, mezogözenekliliğin oluşumunda kimyasal aktivasyon ajanının etkisini belirlemek amacıyla, farklı Fosforik Asit/Başlangıç Malzemesi (FA/BM) oranları aynı set için incelenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi sabit tutulmuş ($T = 800^\circ C$, $t = 45$ dakika) ve FA/BM oranları 0,8; 1,25; 1,5 ve 2,0 olarak belirlenmiştir. Bu oranlarla sentezlenen aktif karbon malzemeleri için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de, FA/BM oranları 1,25 ve 1,5

olan aktif karbonların izoterm verileri sunulmaktadır. Her iki FA/BM oranında hazırlanan aktif karbonlarda, düşük bağıl basınç (P/P_0) bölgesinde gözlenen N_2 adsorpsiyon davranışı, mikrogözenek yapısının varlığını göstermektedir. FA/BM=1,25 ve FA/BM=1,5 oranlarında sentezlenen aktif karbonların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde gözlenen histerezis eğrisi, gözenek kondenzasyonunu ve dolayısıyla mezogözenekli yapı oluşumunu doğrulamaktadır. Bununla birlikte, FA/BM=0,8 oranında hazırlanan aktif karbon için analiz gerçekleştirilememiştir. Çalışılan en yüksek FA/BM oranı olan 2,0 değerinde ise yüzey alanının düşük olması nedeniyle izoterm verileri sunulmamıştır.

N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm analizleri, FA/BM=1,25 oranı ile hazırlanan aktif karbonun mezogözenek yüzey alanı oranının %17, FA/BM=1,5 oranı ile sentezlenen aktif karbonun ise %12 olduğunu ortaya koymuştur. Aktif karbon yapısındaki mezogözenek yüzey alanı oranları dikkate alındığında, FA/BM=1,25 oranı ile sentezlenen aktif karbon malzemesinde en yüksek mezogözenek yüzey alanı elde edilmiştir. Malzemelerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları Şekil 4.1’de, yüzey alanı değerleri ise Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Başlangıç malzemesi talaş kullanılarak farklı FA/BM oranlarında elde edilen aktif karbon malzemelerinin (Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi= 800°C, 45 dak.) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

Çizelge 4.1. Talaştan farklı FA/BM oranlarında hazırlanan aktif karbon malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri (Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi= 800°C, 45 dak)

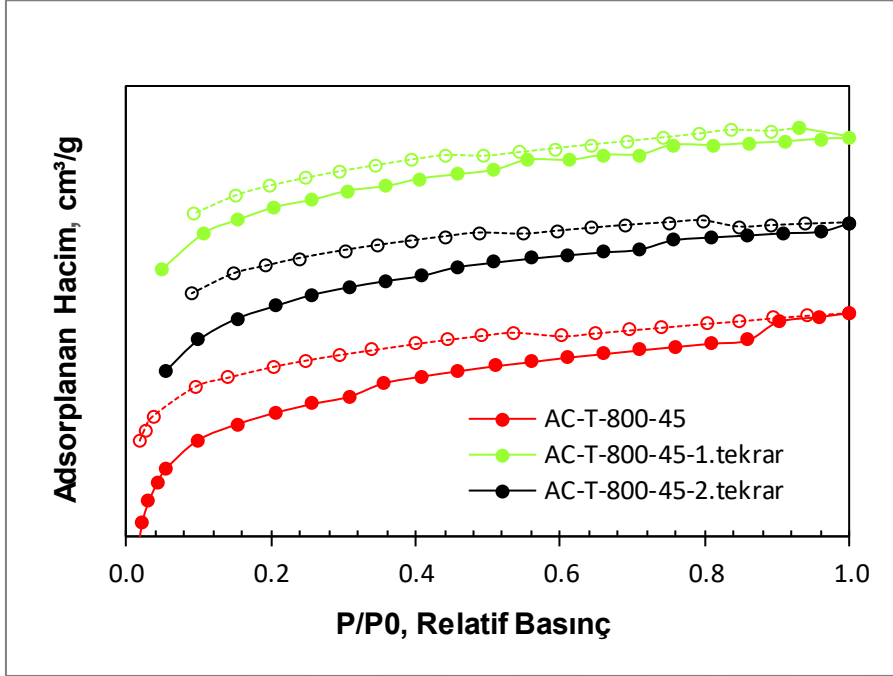
Aktif Karbon	FA/BM	BET Çok Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	Mezogözenek Yüzey Alanı, m ² /g
AC-T-800-45-0	0,8	Ölçülemedi	-
AC-T-800-45-1	1,25	462	78
AC-T-800-45-2	1,5	525	65
AC-T-800-45-3	2	10	-

Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, talaş bazlı aktif karbon sentezinde optimum Fosforik Asit/Başlangıç Malzemesi (FA/BM) oranının 1,25 olduğu belirlenmiş, karbonizasyon sıcaklığı ve süresi ise sırasıyla 800°C ve 45 dakika olarak seçilmiştir. Çalışma kapsamında, farklı karbonizasyon sıcaklıklarının (900°C-1000°C) aktif karbonun yapısal ve yüzey özellikleri üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Bu analizler ve elde edilen sonuçlar, çalışmanın ilerleyen bölümlerinde detaylı olarak sunulmaktadır.

Aktif karbon sentezinde, sentez yönteminin tekrarlanabilirliğini görmek amacıyla talaş başlangıç malzemesi ile farklı setlerde 800°C’de 45 dakika karbonizasyon sıcaklığı ve süresinde aktif karbon malzemeleri hazırlanmıştır. Sentezlenen malzemelerin BET, XRD, Elementel Analiz, SEM, TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda hazırlanan aktif karbonların N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.2’de verilmiştir. Talaş başlangıç malzemesi kullanılarak sentezlenen aktif karbonların izotermilerindeki düşük bağıl basınç bölgesinde gözlenen adsorpsiyon eğrisi artışı, mikrogözenekli yapının varlığını göstermektedir. Ayrıca, adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinde gözlenen histerezis davranışı, gözenek kondenzasyonunun meydana geldiğini ve malzemede mezogözenekliliğin oluştuğunu desteklemektedir.

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları, talaş kaynaklı aktif karbon malzemelerinin yüzey alanlarının değişkenlik gösterebileceğini ortaya koymaktadır (Çizelge 4.2). Atık talaşın güvenilir bir şekilde değerlendirilmesi amacıyla, daha düşük maliyetli ve hızlı bir yöntem olan “single-point” yüzey alanı ölçümü tercih edilmiştir. Yapılan analizler

sonucunda, yüzey alanı $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'den büyük olan aktif karbonlar destek malzemesi olarak seçilmiştir.



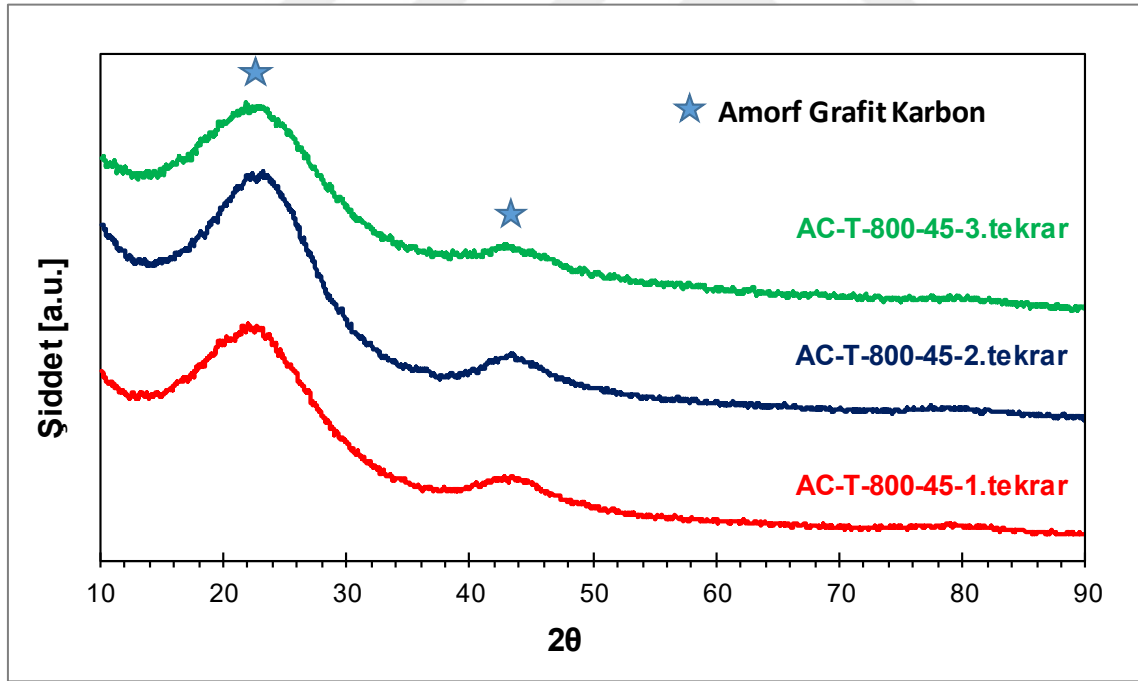
Şekil 4.2. Talaş başlangıç malzemesi kullanılarak elde edilen aktif karbon malzemelerinin (FA/BM=1,25, Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi=800°C, 45 dak.) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Çizelge 4.2. Talaş başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan aktif karbon malzemelerinin yüzey alanları (FA/BM=1,25, Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi=800°C, 45 dak)

Aktif Karbon	BET Çok Nokta Yüzey Alanı, m^2/g	BET Tek Nokta Yüzey Alanı, m^2/g	Gözenek Hacmi, cm^3/g
AC-T-800-45-1	462		0,08
AC-T-800-45-1-1.Tekrar	524		0,16
AC-T-800-45-1-2.Tekrar	669		0,07
AC-T-800-45-1-3.Tekrar	-	484	-
AC-T-800-45-1-4.Tekrar	790	-	0,07
AC-T-800-45-1-5.Tekrar	-	210	-
AC-T-800-45-1-6.Tekrar	-	170	-
AC-T-800-45-1-7.Tekrar	-	450	-
AC-T-800-45-1-8.Tekrar	480	-	-
AC-T-800-45-1-9.Tekrar	489	-	-
AC-T-800-45-1-10.Tekrar	422	-	-
AC-T-800-45-1-11.Tekrar	370		

Sentezlenen aktif karbon malzemelerinin (AC-T-800-45) kristal yapılarını incelemek amacıyla X-ışını kırınım (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğini değerlendirmek için, aynı karbonizasyon sıcaklığı (800°C) ve süresinde (45 dakika) sentezlenen üç farklı numunenin XRD desenleri analiz edilmiştir (Şekil 4.3).

Çalışmada elde edilen aktif karbon malzemelerinin XRD desenlerinde, geniş açı aralığında ($2\theta = 10-90^\circ$) karbona ait karakteristik piklerin düşük şiddette ve yayvan olarak ($2\theta \approx 23^\circ$ ve 44°) gözlemlendiği belirlenmiştir. XRD sonuçları literatürde amorf grafit karbon olarak tanımlanan desenlerle benzerlik göstermektedir [88]. Yapılan XRD araştırmasında farklı karbon yapılar bulunmuş ve malzemeye en yakın değerlere sahip karbon (ICSD Card No.: 617290) Çizelge 4.3'te verilmiştir. Talaş kullanılarak sentezlenen aktif karbon malzemelerinin geniş açılı X-ışını kırınım desenleri, Bragg yasası kullanılarak yorumlanmış ve elde edilen d-değerleri ile literatürde karbona ait XRD verileri karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.3'de sunulmuştur.

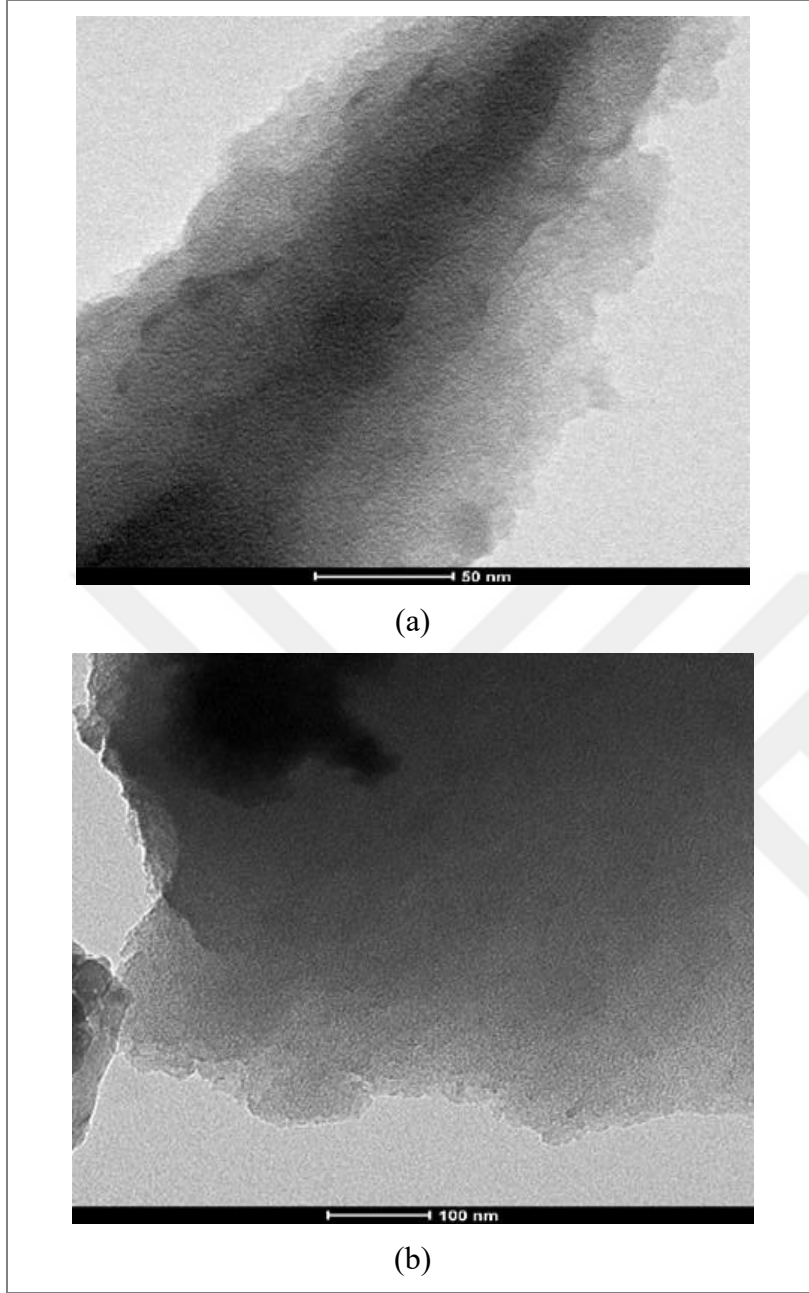


Şekil 4.3. Başlangıç malzemesi talaş kullanılarak elde edilen aktif karbon malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (Karbonizasyon sıcaklığı ve süresi= 800°C, 45 dak.)

Çizelge 4.3. Talaş kullanılarak tek basamakta sentezlenen aktif karbon malzemelerinin XRD analizleri

Grafit Karbon			AC-T-800-45-1.Tekrar		AC-T-800-45-2.Tekrar		AC-T-800-45-3.Tekrar	
ICSD Card No.: 617290								
2Θ	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
25,6	3,47	100	3,705	100	3,872	100	3,821	100
44,2	2,04	16	2,123	15	2,111	22	2,097	15
50,0	1,82	3						
52,8	1,73	7						
58,8	1,57	5						
69,8	1,34	1						
77,1	1,23	5						
82,9	1,16	8						
83,6	1,15	1						

Sentezlenen aktif karbon malzemesinin (AC-T-800-45) nanoyapısal özelliklerini belirlemek için TEM analizi gerçekleştirilmiştir. Şekilde verilen TEM görüntülerinde (Resim 4.1a, Resim 4.1b) aktif karbon malzemesinin düzensiz ve amorf karakterli bir yapı sergilediği görülmektedir. Yapının bazı bölgelerinde daha yoğun kontrastlı (koyu renkli) alanlar dikkat çekmekte olup, bu bölgeler kısmi grafitik nanoyapıların veya lokal kristalize olmuş karbon bölgelerinin varlığına işaret etmektedir. Özellikle aktif karbonlarda görülen bu kısmi nanoyapılar, karbonizasyon ve aktivasyon koşullarına bağlı olarak oluşabilmektedir (örneğin yüksek sıcaklık karbonizasyonu veya kimyasal aktivasyon). Bu lokalize düzenli bölgeler, literatürde aktif karbonların elektriksel iletkenlik, mikrodalga absorpsiyonu veya kimyasal reaktivite gibi özelliklerini artırabildiği için önemli kabul edilmektedir [89]. Ayrıca malzeme genelinde görülen düzensiz ve çok gözenekli yapı, aktif karbonun yüksek yüzey alanı özellikleri ile uyumludur.



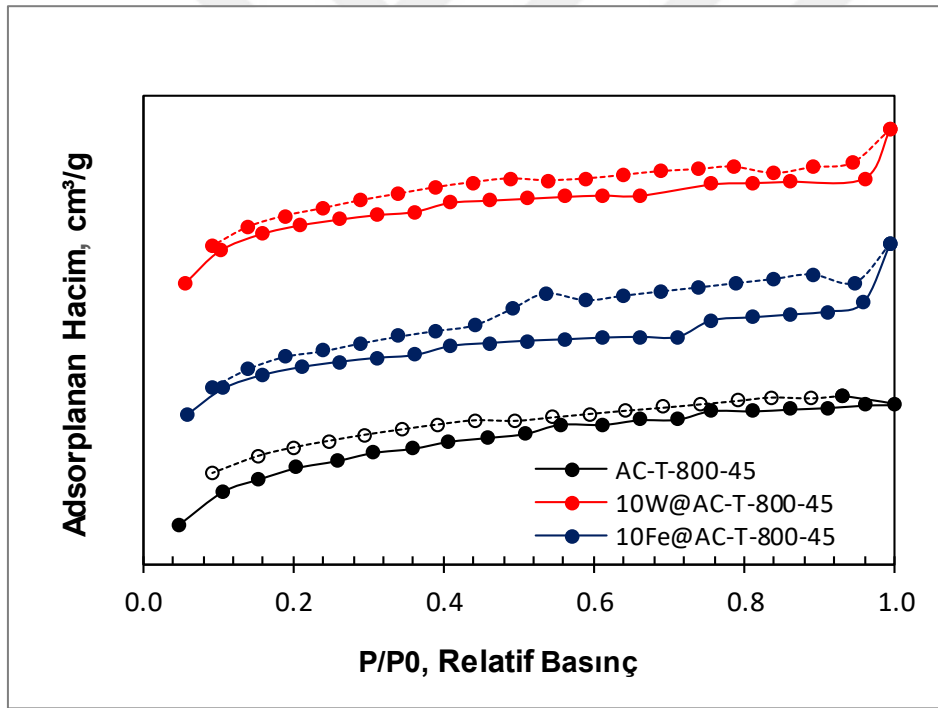
Resim 4.1. AC-T-800-45 malzemesinin farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri; (a) 50 nm, (b) 100 nm

4.1.2. Aktif karbon destekli Fe- ve W- içerikli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları

Çalışma kapsamında sentezlenen aktif karbon (AC-T-800-45) destek malzemesine, Fe ve W metalleri ıslak emdirme yöntemiyle kütlece %10 olacak şekilde ilave edilerek metal oksit katalizörler hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, ICP-OES, SEM, Elementel analiz, RAMAN, XPS ve TG analizleri gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon öncesi ve sonrası numunelerin SEM, Elementel Analiz, XPS ve TG analizleri karşılaştırma yapmak amacıyla, aktivite testleri bölümünden sonra verilmiştir.

Sentezlenen aktif karbon destekli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları, aktif karbon destek malzemesinin sonucuyla karşılaştırmalı olacak şekilde Şekil 4.4'te, yapısal ve fiziksel özellikleri ise Çizelge 4.4'te sunulmuştur. W içeren katalizörlerin hazırlanması sırasında, yüzey alanı sırasıyla $669 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $790 \text{ m}^2/\text{g}$ olan iki farklı aktif karbon malzemesi karıştırılarak destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde gözlenen histerezis davranışı, gözenek kondenzasyonunun meydana geldiğini ve mezogözenek oluşumunu doğrulamaktadır. Buna ek olarak, düşük bağıl basınç bölgesinde adsorpsiyon eğrisindeki artış, katalizörlerin mikrogözenek içeriğine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. Sentezlenen aktif karbon destekli Fe- ve W- içerikli metal-oksit katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

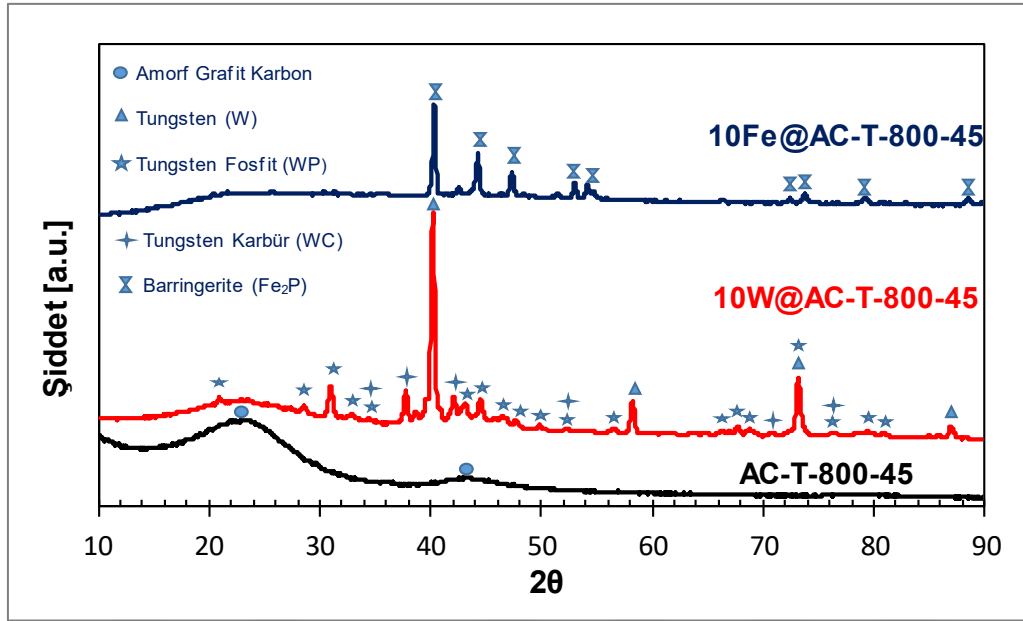
Çizelge 4.4. Islak emdirme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Katalizör	Destek Malzemesi	% Fe (Kütle) ICP-OES analizi	% W (Kütle) ICP-OES analizi	% P (Kütle) ICP-OES analizi	Çok nokta BET yüzey alanı, m ² /g	BJH kümülatif adsorpsiyon gözenek hacmi, cc/g
AC-T-800-45	-	-	-	5,5	669	0,08
AC-T-800-45-4.tekrar	-	-	-		790	0,08
10W@AC-T-800-45	Aktif karbon	-	11	5,6	750	0,08
10Fe@AC-T-800-45	Aktif karbon	10	-	7,4	592	0,08

Emdirme yöntemiyle sentezlenen aktif karbon destekli katalizörlerden kütlece %10 W içeren (10W@AC-T-800-45) ve %10 Fe içeren (10Fe@AC-T-800-45) numunelerin XRD desenleri Şekil 4.5'te sunulmuştur. 10Fe@AC-T-800-45 katalizörünün XRD deseni incelendiğinde, destek malzemesine kıyasla farklı piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, 10Fe@AC-T-800-45 katalizöründeki XRD piklerinin demir fosfit (Barringerite) fazına karşılık geldiği belirlenmiştir (ICDD Kart No: 00-033-0670). Bu faza ait karakteristik pikler $2\theta = 40,3^\circ; 44,2^\circ; 47,3^\circ; 53^\circ; 54,1^\circ; 54,6^\circ; 66,2^\circ; 72,3^\circ; 73,7^\circ; 79^\circ; 88,4^\circ$ ve $89,6^\circ$ konumlarında tespit edilmiştir.

10W@AC-T-800-45 katalizörünün XRD deseni incelendiğinde ise, kristal yapının daha kompleks olduğu gözlemlenmiştir. Bu numunede, tungsten fosfit (WP) (ICDD Kart No: 00-029-1364), tungsten karbür (WC) (ICDD Kart No: 00-020-1316) ve tungsten (ICSD Kart No: 41521) fazlarına ait karakteristik piklerin bulunduğu belirlenmiştir. WP fazına ait XRD pikleri $2\theta = 20,8^\circ; 30,9^\circ; 32,8^\circ; 34,2^\circ; 41,9^\circ; 42,6^\circ; 43,1^\circ; 44,3^\circ; 46,3^\circ; 49,7^\circ; 54,1^\circ; 56,5^\circ; 57,5^\circ; 66,2^\circ; 66,8^\circ; 67,6^\circ; 68,6^\circ; 72,3^\circ; 76^\circ; 78,7^\circ$ konumlarında belirlenmiştir. WC fazına ait pikler $38,5^\circ; 39,5^\circ; 70,6^\circ$ konumlarında tespit edilirken, tungsten fazına ait pikler ise $40,1^\circ; 58,1^\circ; 73,1^\circ$ konumlarında gözlenmiştir.

Her iki katalizör için gerçekleştirilen geniş açılı X-ışını kırınım desenlerinin, Bragg yasası ile değerlendirilmesi sonucu elde edilen d-değerleri, sırasıyla Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.5. Aktif karbon destekli Fe- ve W- içerikli metal-oksit katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.5. 10Fe@AC-T-800-45 katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinin analizi

10Fe@AC-T-800-45			Fe ₂ P (Barringerite)	
			ICDD Card No.: 00-033-0670	
2θ	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
40,3	2,24	100	2,23	100
44,2	2,04	42	2,04	51
52,9	1,72	18	1,73	16
54,1	1,69	21	1,69	22
54,5	1,68	10	1,68	12
66,2	1,41	3	1,41	6
72,3	1,30	8	1,30	8
73,6	1,28	13	1,28	14
79,0	1,21	8	1,21	7
88,4	1,10	15	1,10	8
89,6	1,09	4	1,09	5

Çizelge 4.6. 10W@AC-T-800-45 katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinin analizi

10W@AC-T-800-45			WP (Tungsten Fosfit)		W		WC (Tungsten Karbür)	
			ICDD Card No.: 00-029-1364		ICSD Card No.: 41521		ICDD Card No.: 00-020-1316	
2 θ	d (Å)	I/I0	d (Å)	I/I0	d (Å)	I/I0	d (Å)	I/I0
20,8	4,25	3	4,22	32				
30,9	2,89	14	2,88	100				
32,8	2,72	3	2,73	4			2,70	50
34,2	2,61	1	2,60	1				
39,6	2,27	8					2,27	100
40,1	2,25	100			2,24	100		
41,9	2,15	7	2,14	6				
42,6	2,12	10	2,11	36				
43,1	2,10	5	2,09	63				
44,3	2,04	10	2,03	95				
46,3	1,95	4	1,95	46				
49,7	1,83	2	1,82	10				
54,1	1,69	1	1,68	1			1,68	54
56,5	1,63	1	1,62	1				
57,5	1,60	1	1,59	1				
58,2	1,59	17			1,58	20		
66,2	1,41	12	1,41	12				
66,8	1,40	2	1,39	3				
67,6	1,38	3	1,37	1				
68,6	1,36	3	1,36	24				
70,6	1,33	20					1,34	70
72,4	1,30	2	1,30	6				
73,1	1,29	32	1,29	1	1,29	20		
76,0	1,25	8	1,24	18			1,25	50
78,7	1,21	9	1,21	9				

XRD analizleri sonucunda, sentezlenen malzemelerin yapısında fosfat içeren bileşenlerin bulunduğu açıkça tespit edilmiştir. Katalizörlerdeki metal (Fe ve W) ve fosfat yüzdelерinin belirlenmesi amacıyla ICP-OES analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler, Fe ve W metallerinin hedeflenen yüzdelerde katalizör yapısına başarıyla ilave edildiğini göstermiştir.

Ayrıca, katalizörlerin yapısında belirli oranlarda fosfat içeriğinin mevcut olduğu da doğrulanmıştır (Çizelge 4.4).

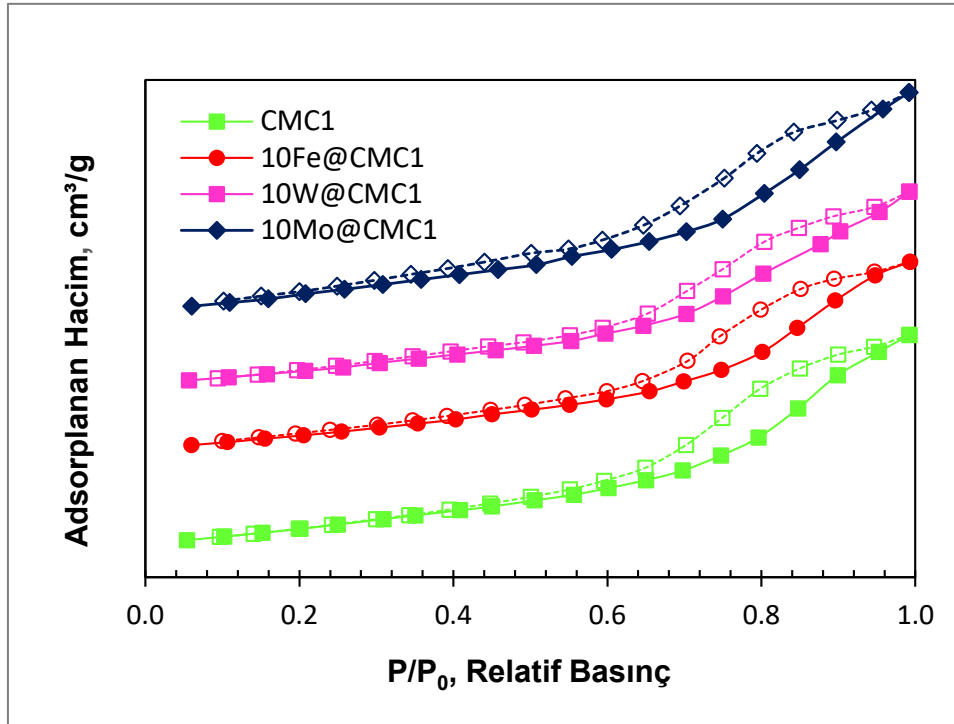
4.1.3. Ticari mezogözenekli karbonların (CMC1, CMC2), ve Fe-, W- ve Mo- içerikli CMC destekli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları

Bu bölümde, ticari mezogözenekli karbon (CMC1, CMC2) destekli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları sunulmuştur. Çalışmanın temel amaçlarından biri, atık talaştan sentezlenen aktif karbon destekli katalizörler ile, bu aktif karbonlara kıyasla oldukça yüksek maliyetli olan ticari mezogözenekli karbon bazlı katalizörlerin yapısal ve kimyasal özelliklerini karşılaştırmaktır. Bu doğrultuda, ilk olarak kütlece %10 Fe, %10 W ve %10Mo içeren CMC1 destekli katalizörler, ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Destek malzemesinin katalitik aktivite üzerindeki etkisini daha kapsamlı değerlendirebilmek için, farklı bir ticari mezogözenekli karbon da (CMC2) kullanılarak farklı Mo yüklemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, kütlece %5, %10 ve %20 Mo içeren CMC2 destekli katalizörler sentezlenmiştir.

Bu bölümde, sentezlenen tüm katalizörlerin karakterizasyon analizleri detaylandırılmış ve destek malzemesi ile metal içeriğinin katalizörlerin yapısal ve yüzey özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

CMC1 destekli Fe-, W- ve Mo- içerikli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları

Sentezlenen ticari mezogözenekli karbon (CMC1) destekli katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 4.6’de yapısal ve fiziksel özellikleri ise Çizelge 4.7’de verilmiştir. Malzemelerin mezogözenekli yapının varlığını destekleyen Tip IV-histerisis H1 tipi izotermle uyumlu olduğu görülmektedir [90]. Ticari mezogözenekli karbon malzemesine Fe-, W- ve Mo- ilavesi sonucunda elde edilen katalizörlerin BET yüzey alanı değerlerinde azalma gözlenmiştir. BET yüzey alanındaki ve gözenek hacmindeki bu azalma tungsten ve demir ilavesi ile metallerin bir kısmının gözeneklere yerleşmesi ve gözeneklerin tıkanmasıyla açıklanabilir.



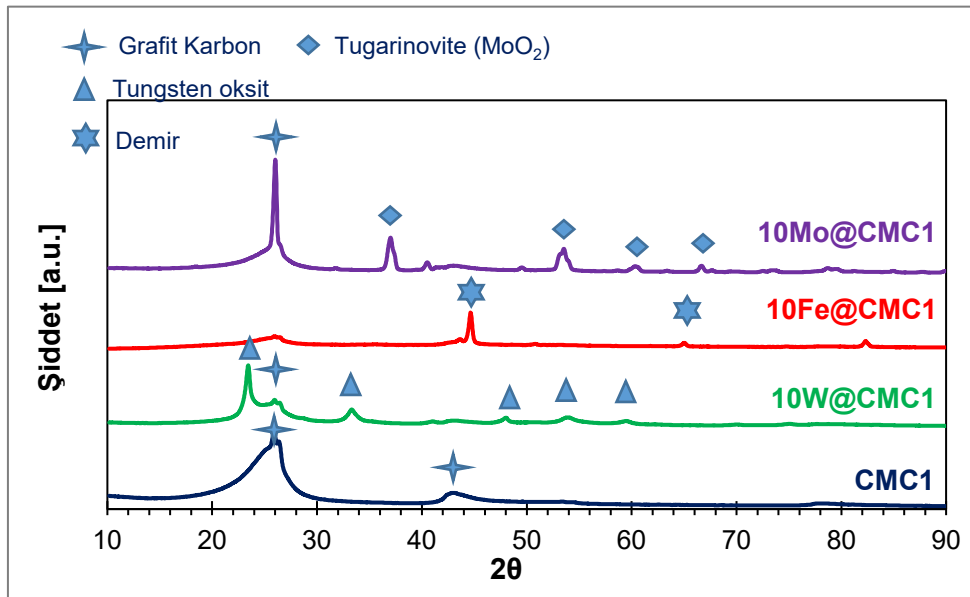
Şekil 4.6. Ticari mezogözenekli karbon (CMC1) destekli Fe-, W- ve Mo- içerikli katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri

Çizelge 4.7. Islak emdirme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Katalizör	Destek Malzemesi	% Fe (Kütle) ICP-OES analizi	% W (Kütle) ICP-OES analizi	Çok nokta BET yüzey alanı, m ² /g	BJH kümülatif adsorpsiyon gözenek hacmi, cc/g
CMC1	Ticari mezogözenekli karbon	-	-	251	0,53
10W@CMC1	Ticari mezogözenekli karbon	-	8,2	220	0,48
10Fe@CMC1	Ticari mezogözenekli karbon	9,2	-	218	0,48
10Mo@CMC1	Ticari mezogözenekli karbon	-	-	241	0,53

Emdirme yöntemiyle sentezlenen ticari mezogözenekli karbon (CMC1) destekli %10 W (10W@CMC1), %10 Fe (10Fe@CMC1) ve %10 Mo (10Mo@CMC1) içeren katalizörlerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri Şekil 4.7’de verilmiştir. CMC1 malzemesinin XRD analizinde, grafit karbon yapısına ait karakteristik pikler ($2\theta = 25,8^\circ$ ve $42,6^\circ$) (ICSD Kart No: 617290) tespit edilmiştir. W ilavesi ile elde edilen 10W@CMC1 katalizöründe ise tungsten oksit fazına ait karakteristik piklerin ($2\theta = 23,4^\circ$; $28,2^\circ$; $33,1^\circ$; $47,9^\circ$; $53,8^\circ$; $59,4^\circ$) (ICDD Kart No: 01-083-0950) olduğu gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, 10Fe@CMC1 katalizörünün yapısında metalik demire ait karakteristik pikler ($2\theta = 44,5^\circ$; $64,9^\circ$; $82,2^\circ$) (ICSD Kart No: 52258) ve grafit karbona ait pikler ($2\theta = 26,3^\circ$; $42,5^\circ$) tespit edilmiştir. 10Mo@CMC1 malzemesi incelendiği zaman grafit karbon yapısına ek olarak $2\theta \approx 36,9^\circ$, $53,4^\circ$, $60,6^\circ$ ve $66,6^\circ$ ’da Tugarinovite (MoO_2)’ye ait pikler gözlenmiştir (ICSD Kart No: 01-073-1249). CMC1, 10Fe@CMC1 ve 10W@CMC1 katalizörlerinin geniş açılı X-ışını kırınım desenleri, Bragg yasası kullanılarak yorumlanmış ve elde edilen d-değerleri sırasıyla Çizelge 4.8, Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10’da sunulmuştur.

XRD analizlerinden elde edilen önemli bir bulgu olarak, talaş başlangıç malzemesi kullanılarak sentezlenen AC-T-800-45 malzemesinde amorf grafit karbon yapısı gözlenirken, ticari mezogözenekli karbon (CMC1) malzemesinde doğrudan grafit karbon yapısının mevcut olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Ticari mezogözenekli aktif karbon destekli (CMC1) Fe-, W- ve Mo- içerikli katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.8. CMC1 malzemesinin X-ışını kırınım desenlerinin analizi

CMC1			Grafit Karbon	
			ICSD Card No.: 617290	
2 θ	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
26,2	3,39	100	3,47	100
42,6	2,10	24	2,04	16
			1,82	3
			1,73	7
			1,57	5
			1,34	1
			1,23	5
			1,16	8

Çizelge 4.9. 10W@CMC1 katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinin analizi

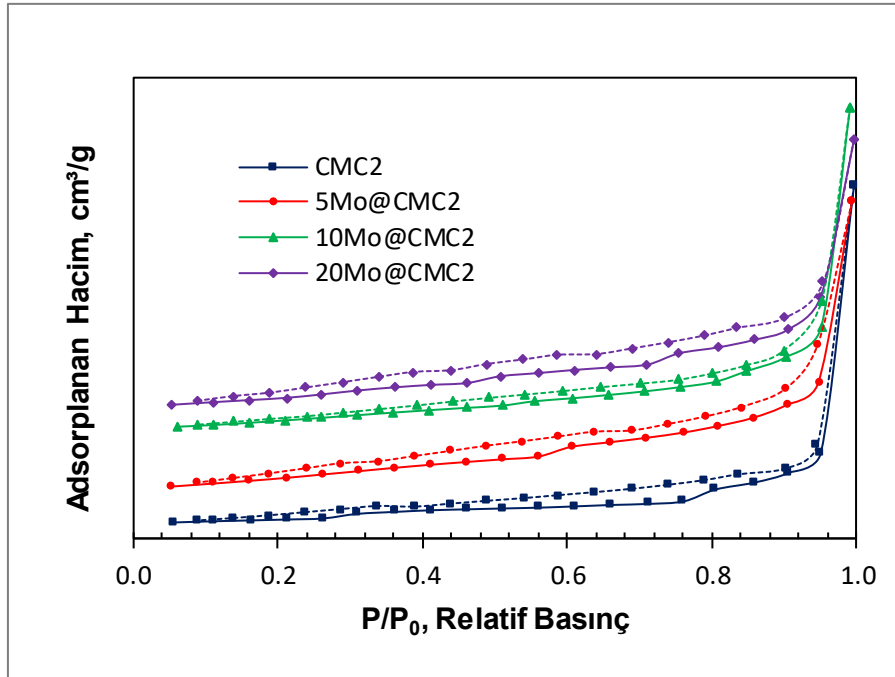
10W@CMC1			Tungsten Oksit		Grafit Karbon	
			ICDD Card No.: 01-083-0950		ICSD Card No.: 617290	
2 θ	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
23,4	3,8	100	3,8	100		
25,8	3,45	34			3,47	100
28,2	3,1	10	3,09	20		
33,1	2,7	31	2,68	65		
					2,04	16
47,9	1,9	11	1,88	8		
					1,82	3
					1,73	7
53,8	1,7	13	1,70	10		
					1,57	5
59,5	1,5	7	1,54	7		
					1,34	1

Çizelge 4.10. 10Fe@CMC1 katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinin analizi

10FeO@CMC1			Fe		Grafit Karbon	
			ICSD Card No.: 52258		ICSD Card No.: 617290	
2 θ	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
26,2	3,53	17			3,47	100
43,5	2,07	10			2,04	16
44,5	2,03	100	2,02	100		
					1,82	3
					1,73	7
					1,57	5
64,9	1,43	13	1,43	14		
					1,34	1
					1,23	5
82,2	1,17	19	1,17	24		
					1,16	8
					1,15	1

CMC2 destekli Mo içerikli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları

Hem destek malzemesinin hem de yapıdaki molibden (Mo) miktarının katalizör özellikleri üzerindeki etkisini ve katalitik aktivite testlerindeki performansını incelemek amacıyla, yeni bir ticari mezogözenekli karbon (CMC2) destekli katalizörler sentezlenmiştir. Bu doğrultuda, kütlece %5, %10 ve %20 Mo içeren CMC2 destekli katalizörler, ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri incelendiğinde izotermilerin mezogözenekli yapının varlığını destekleyen tip IV izotermle uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 4.8). Bu destek malzemesinin CMC1 malzemesine kıyasla daha düşük yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Yapıya Mo ilavesiyle birlikte katalizörlerin yüzey alanında bir artış gözlenmiştir. Burada Mo ilavesinin yeni gözenekler oluşturduğu ve yüzey alanında bir artışa yol açtığı düşünülmektedir. Sentezlenen Mo içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri ise Çizelge 4.11’de verilmiştir.



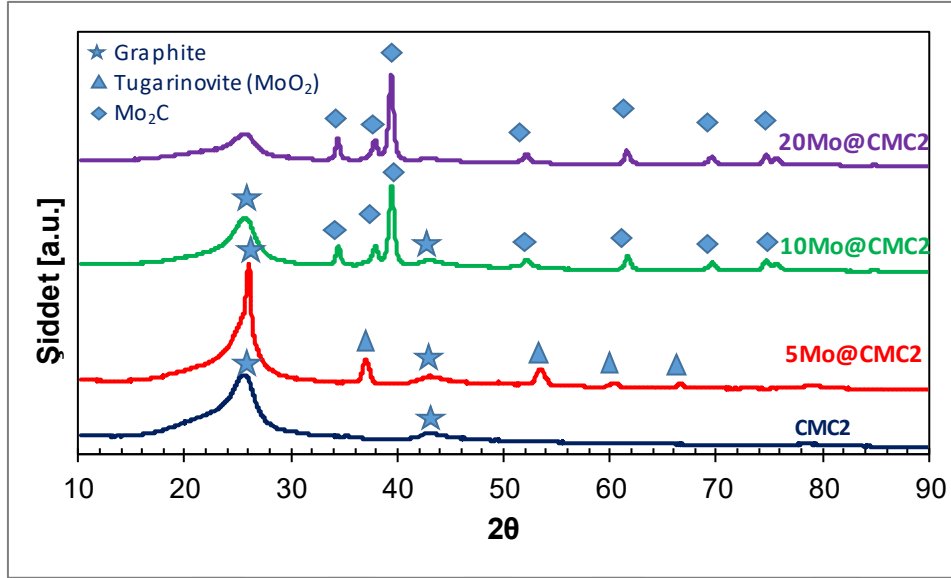
Şekil 4.8. Ticari mezogözenekli karbon (CMC2) destekli Mo içerikli katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Çizelge 4.11. Islak emdirme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli (CMC2), Mo içerikli katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Katalizör	Destek Malzemesi	Çok nokta BET yüzey alanı, m ² /g	BJH kümülatif adsorpsiyon gözenek hacmi, cc/g
CMC2	Ticari mezogözenekli karbon-2	45	0,35
5Mo@CMC2	Ticari mezogözenekli karbon-2	75	0,31
10Mo@CMC2	Ticari mezogözenekli karbon-2	71	0,34
20Mo@CMC2	Ticari mezogözenekli karbon-2	63	0,29

Sentezlenen katalizörlerin kristal yapıları hakkında bilgi sahibi olmak için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9 incelendiği zaman CMC2 malzemesinde de CMC1 malzemesine benzer olarak 20°~26° ve 43°'de grafit karbona ait 2 adet pik gözlenmiştir. 5Mo@CMC2 malzemesi incelendiği zaman grafit karbon yapısına ek olarak 20°~36,8°,

53,4°, 60,5° ve 66,6°'da Tugarinovite (MoO_2)'ye ait pikler gözlenmiştir (ICSD Kart No: 01-073-1249). 10Mo@CMC2 ve 20Mo@CMC2 katalizörlerinin XRD desenlerinde ise $2\theta \approx 34,3^\circ, 39,0^\circ, 39,4^\circ, 52,1^\circ, 61,5^\circ, 69,5^\circ$ ve $74,5^\circ$ 'de Mo_2C 'ye ait pikler gözlenmiştir (ICSD Kart No: 00-035-0787). 5Mo@CMC2 katalizöründe MoO_2 pikleri gözlenirken, artan Mo miktarıyla birlikte yapıda Mo_2C pikleri gözlenmiştir.



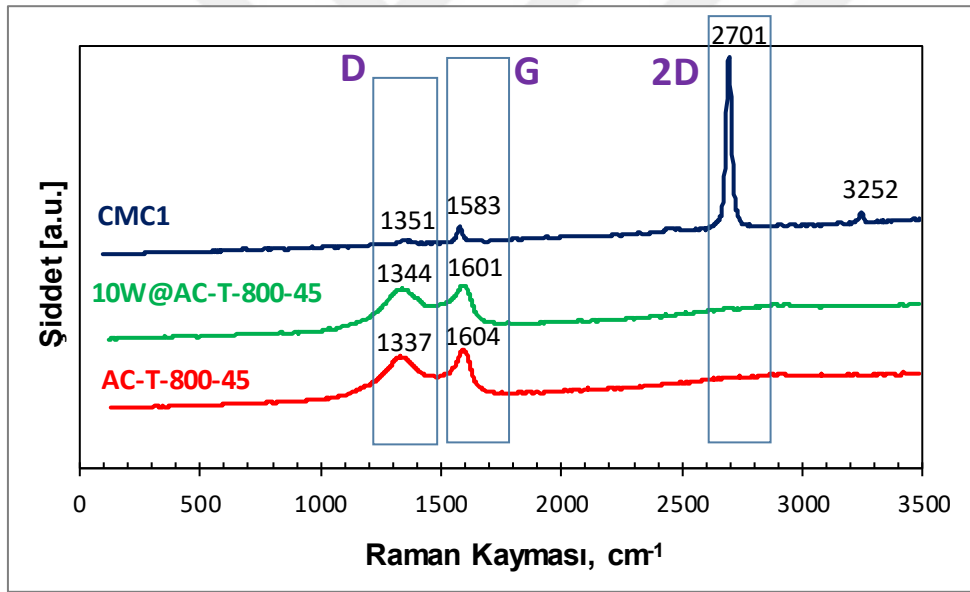
Şekil 4.9. Ticari mezogözenekli aktif karbon destekli (CMC2) Mo- içerikli katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

Atık talaş malzemesinden sentezlenen aktif karbon ile ticari mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin başarıyla hazırlandığı görülmüştür. XRD analizleri, önemli bir bulgu olarak, talaş kaynaklı aktif karbonun amorf yapıda olduğunu; buna karşılık, daha yüksek maliyetli olan ticari mezogözenekli karbon malzemelerinin ise grafitik yapıda olduğunu ortaya koymuştur. Bu iki farklı karbon malzemesinin yapısal özelliklerini daha kapsamlı biçimde karşılaştırmak amacıyla, Raman spektroskopisi ve TG-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, karbon malzemelerinin kristal yapılarındaki farklılıkların, termal kararlılıklarının ve oksidasyona karşı dirençlerinin daha ayrıntılı şekilde değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır.

Destek malzemelerinin karbon yapılarının belirlenmesi amacıyla, katalizörlerde kullanılan AC-T-800-45 ve CMC1 numunelerine Raman spektroskopisi uygulanmıştır. Ayrıca, metal ilavesinin yapı üzerindeki etkisini değerlendirebilmek için 10W@AC-T-800-45 numunesi de Raman analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.10). CMC1 malzemesine ait Raman spektrumu

incelendiğinde, grafitik yapıya özgü karakteristik özelliklere atfedilen üç baskın pik gözlenmiştir: 1351 cm^{-1} 'de D bandı, 1583 cm^{-1} 'de G bandı ve 2701 cm^{-1} 'de 2D bandı. G bandı, grafit yapının kristal yapısını temsil ederken; D bandı, kafes kusurları ve düşük simetriye sahip karbon yapısından kaynaklanmaktadır [91]. Numunelerin grafitleşme derecesi hakkında bilgi veren D ve G bantlarının pik şiddeti oranı (I_D/I_G), sırasıyla AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 malzemeleri için 0,94 ve 1,02 olarak hesaplanmıştır. Ticari mezogözenekli karbon (CMC1) malzemesi için bu oran 0,84 olarak belirlenmiştir.

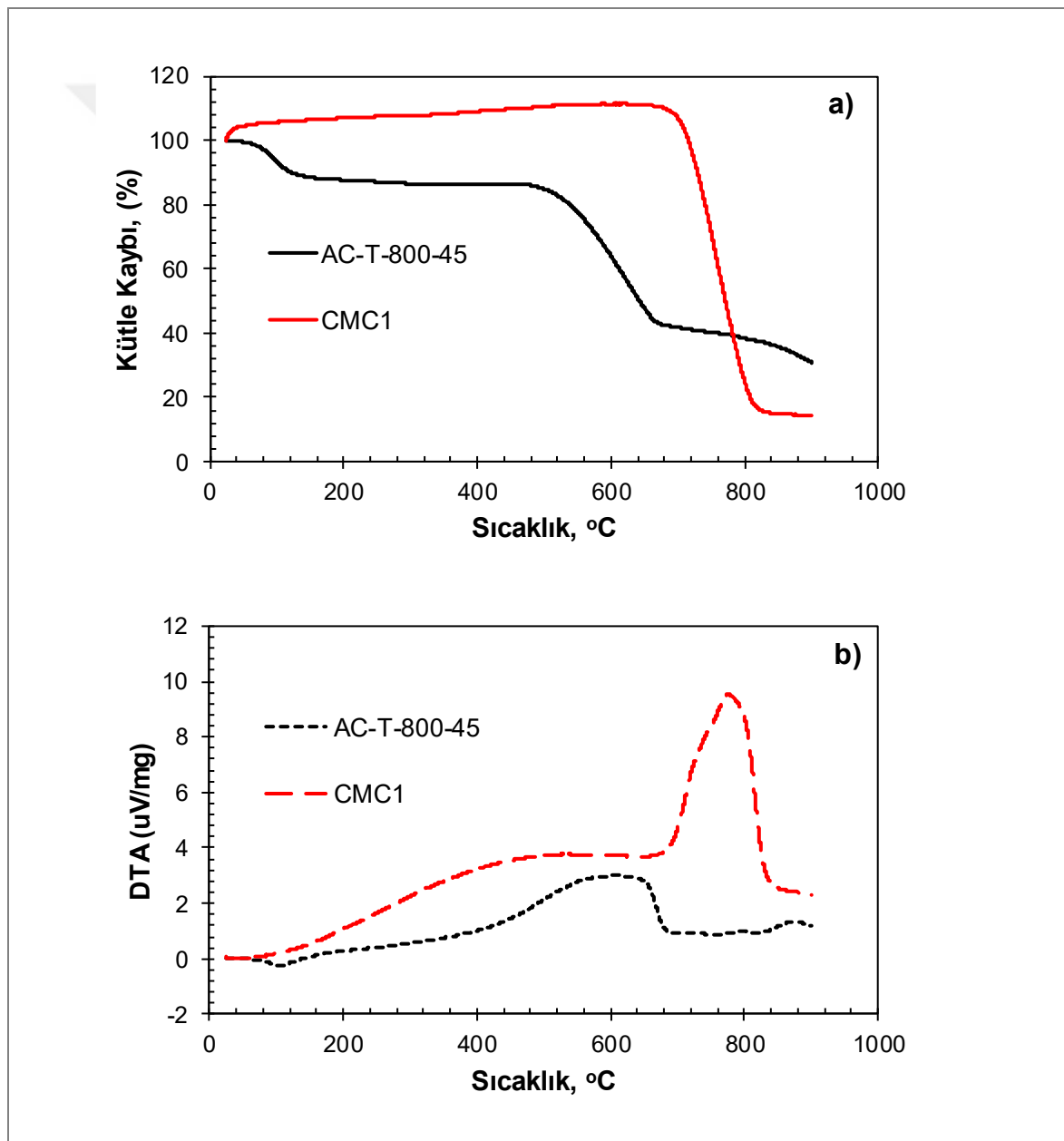
Raman spektroskopisi bulguları, XRD analizleriyle uyumlu olup, CMC1 malzemesinin AC-T-800-45'e kıyasla daha yüksek bir grafitleşme derecesine sahip olduğunu ortaya koymaktadır [91,92]. Ayrıca, aktif karbon yapısına W ilavesinin, karbon iskeletinde belirgin bir yapısal değişime neden olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.10. CMC1, AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 malzemelerinin Raman spektrumları

Aktif karbon (AC-T-800-45) ve ticari mezogözenekli karbon (CMC1) malzemelerinin türlerini doğrulamak, önceki analizleri desteklemek ve termal davranışlarını incelemek amacıyla TG-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11). Analizler, $25\text{--}950\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ve kuru hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. CMC1 numunesinin yaklaşık %85'i $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yanarken, AC-T-800-45 numunesinde benzer koşullar altında %70 civarında daha düşük bir kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 4.11a). Bu farkın, AC-T-800-45 yapısında bulunan ve ICP-OES analizi ile de doğrulanan fosfor içeriğinden kaynaklandığı

düşünülmektedir (Çizelge 4.4). Literatürde, kuru hava koşullarında 600 °C'ye kadar amorf karbonun uzaklaştığı, bu sıcaklığın üzerinde ise grafit karbonun oksitlendiği bildirilmektedir [93]. Şekil 4.11b'de görüldüğü üzere, AC-T-800-45 numunesinde en yüksek ekzotermik pik 600 °C civarında gözlemlenirken, CMC1 numunesinde bu pik 760 °C'de ortaya çıkmıştır. Yüksek sıcaklıklarda gözlenen bu pikler, CMC1 malzemesinin grafitik karbon yapısına sahip olduğunu göstermektedir. DTA analizleri, AC-T-800-45'in amorf karbon yapısında olduğunu, CMC1'in ise belirgin grafit içeriğine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen bu bulgular, XRD ve Raman spektroskopisi sonuçlarıyla tutarlılık göstermektedir.



Şekil 4.11. AC-T-800-45 ve CMC1 malzemelerinin kuru hava akışı ortamında a) TG ve b) DTA profilleri

4.2. H₂S Bozunma Reaksiyonu Aktivite Test Sonuçları (Konvansiyonel Sistem)

Doktora çalışmasında, H₂S'ün katalitik bozunmasıyla CO_x içermeyen hidrojen üretimine yönelik yeni ve aktif katalizörler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu süreç, çevreye zararlı H₂S gazının katma değeri yüksek, saf hidrojen formuna dönüştürülmesi açısından büyük önem taşımaktadır. H₂S bozunma reaksiyonu ($H_2S \rightleftharpoons 1/nS_n + H_2$), yüksek enerji gereksinimi nedeniyle termodinamik olarak zorlayıcı ve oldukça endotermik bir süreçtir. Bu reaksiyon için termodinamik denge dönüşüm grafiği EK-3'te verilmiştir.

Çalışmada H₂S bozunma reaksiyonuna yönelik katalitik aktivite testleri hem konvansiyonel hem de mikrodalga destekli reaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın özgün yönü, mikrodalga reaktör sisteminin kullanılmasıyla enerji ihtiyacının azaltılarak sürecin daha verimli hale getirilmesidir. Bu yaklaşım, yalnızca reaksiyonun enerji maliyetlerini düşürmekle kalmayıp, aynı zamanda sürdürülebilir hidrojen üretimi için alternatif bir yöntem sunmaktadır.

Bu kapsamda, öncelikle aktif karbon (AC-T-800-45) ve ticari mezogözenekli karbon (CMC1) destekli, Fe- ve W- içeren katalizörler sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin konvansiyonel reaktör sisteminde farklı sıcaklıklarda (600, 700, 800, 900 ve 1000 °C) katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, atık talaştan elde edilen aktif karbon destekli katalizörler ile ticari mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin performansları, konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde karşılaştırılmıştır.

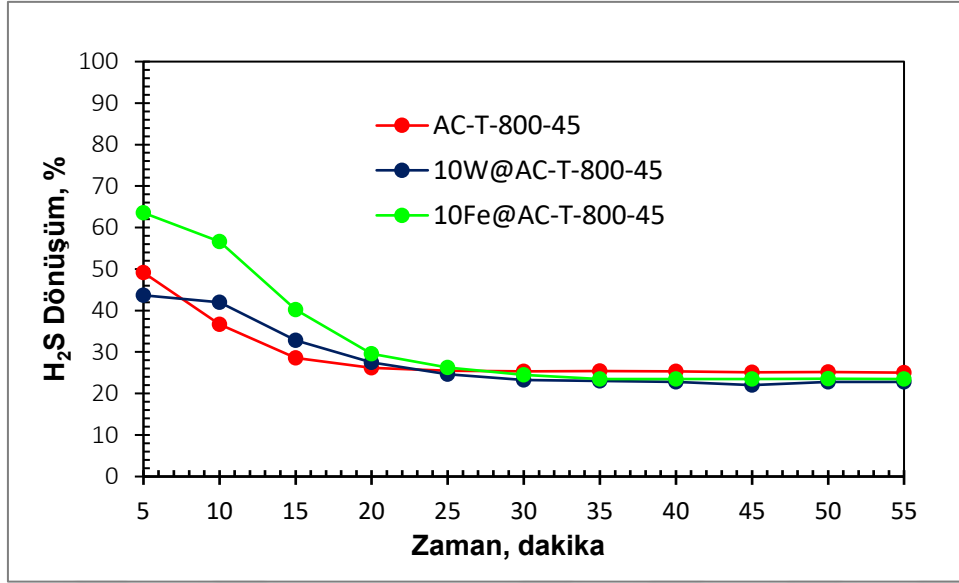
Çalışmanın ikinci aşamasında, molibden metalinin H₂S bozunma reaksiyonundaki etkisini incelemek amacıyla, ticari mezogözenekli karbon destekli bir katalizör (10Mo@CMC1) sentezlenmiştir. Katalitik performans üzerindeki destek malzemesi türü ve molibden oranının etkisini değerlendirmek amacıyla, farklı destek malzemesi kullanılarak çeşitli Mo içeriğine sahip katalizörler (5Mo@CMC2, 10Mo@CMC2, 20Mo@CMC2) hazırlanmış ve konvansiyonel reaktör sisteminde aktivite testleri gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde, yukarıda belirtilen aktivite testlerine ait bulgular başlıklar halinde sunulmakta; ardından, reaksiyon sonrası gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri detaylı biçimde yorumlanmaktadır.

4.2.1. Aktif karbon (AC-T-800-45) ve ticari mezogözenekli karbon destekli (CMC1) Fe-, W- katalizörlerinin aktivite test çalışmaları ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

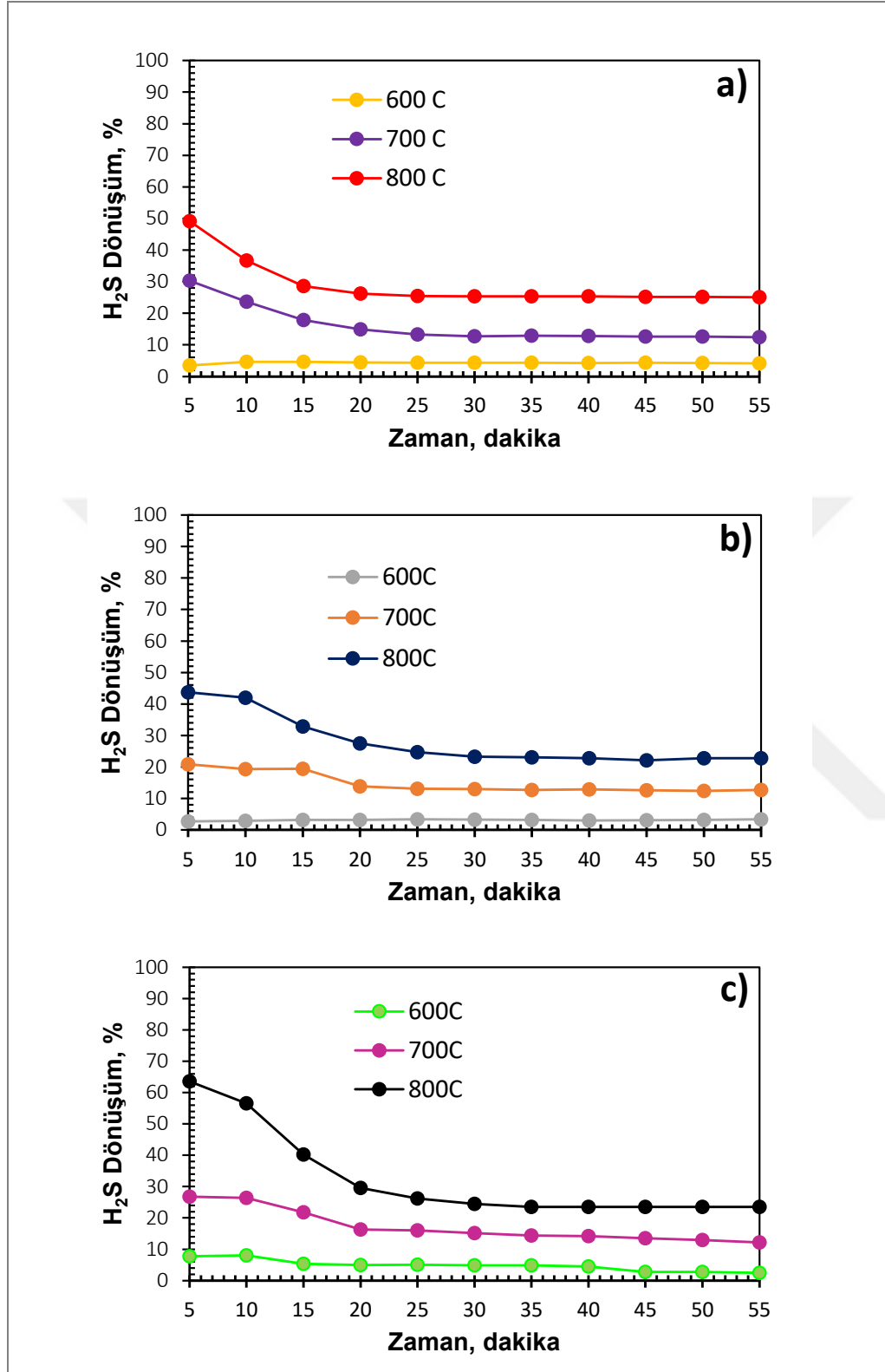
Çalışma kapsamında sentezlenen aktif karbon (AC-T-800-45), 10W@AC-T-800-45 ve 10Fe@AC-T-800-45 katalizörlerinin aktivite testleri, konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde ilk olarak 800 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12). Şekil 4.12 incelendiğinde, testin başlangıcında 10Fe@AC-T-800-45 katalizörünün en yüksek H₂S dönüşümünü verdiği görülmektedir. Reaksiyon süresinin ilerlemesiyle, yaklaşık 25. dakikadan itibaren hem aktif karbon hem de Fe- ve W- katkılı aktif karbon destekli katalizörlerle elde edilen dönüşüm değerlerinin birbirine yaklaştığı ve yaklaşık %25 seviyesine düştüğü gözlenmiştir. Aktif karbon destekli tüm katalizörlerle elde edilen dönüşüm oranlarının, 800 °C'deki teorik termodinamik denge dönüşüm değeri olan %28'e oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, aktif karbonun ve bu destek üzerine yüklenen Fe- ve W- içerikli katalizörlerin, H₂S bozunma reaksiyonunda yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmanın dikkat çekici sonuçlarından biri, fosforik asit ile hazırlanan aktif karbonun da bu reaksiyonda aktivite göstermesidir. Literatürde, fosforik asit ve lignoselülozik başlangıç malzemeleri ile hazırlanan aktif karbonlarda yüzey fonksiyonel gruplarının varlığına dair çalışmalar bulunmaktadır. Valero-Romero ve arkadaşları, fosforik asit aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbon yapısında C–O–P ve C–P yüzey fonksiyonel gruplarının oluşabileceğini belirtmiştir [94]. Yüksek sıcaklıklarda, oksijen içeriği daha düşük olan fosfor grupları, C–O–P tipi yüzey gruplarının bozunmasıyla yüzeyde CO (ve CO₂) oluşumuna yol açabilmektedir. Bu oksijenli fosfor bileşiklerinin, alkol dehidrasyonu ve metanolden olefin sentezi gibi reaksiyonlarda katalizör aktivitesini artırdığı bildirilmektedir [94,95]. Ancak, bazı çalışmalarda C–P–O bileşiklerinin çok kararlı olmadığı da belirtilmiştir [96]. Fosforik asit ile hazırlanan aktif karbonun yüksek aktivitesine dair makul bir açıklama, yüzeyinde C–O–P bileşiklerinin varlığı olabilir. ICP-OES analizleri, AC ve AC destekli katalizörlerde fosfor varlığını göstermektedir (Çizelge 4.4). AC'nin katalitik aktivitesi ile ilişkili yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen XPS analizleri, ilerleyen kısımlarda detaylı olarak tartışılmıştır.



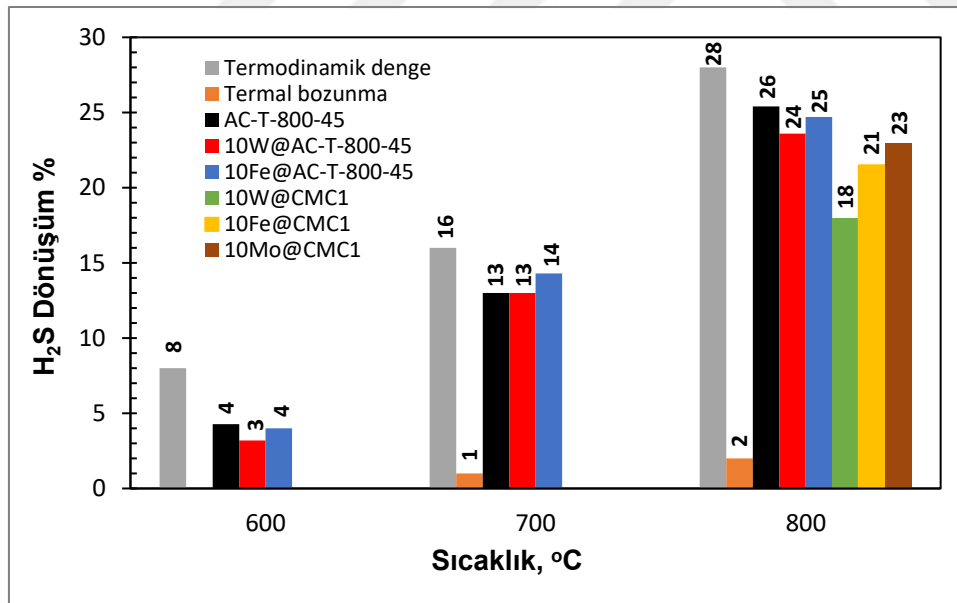
Şekil 4.12. 800°C’de aktif karbon ve aktif karbon destekli Fe ve W katalizörleri üzerinde H₂S bozunma reaksiyonuna ait aktivite test sonuçları (Kullanılan gaz: %1 H₂S içeren N₂, Katalizör miktarı: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)

AC-T-800-45, 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 katalizörleriyle 800°C’de umut verici dönüşümler elde edilmesi sonucunda, enerji tasarrufu göz önünde bulundurularak tüm katalizörler için daha düşük sıcaklıklarda katalitik aktivite testleri tekrarlanmıştır (Şekil 4.13). H₂S bozunma reaksiyonunun endotermik doğası nedeniyle, sıcaklık azaldıkça H₂S dönüşüm değerleri de düşmüştür. Ancak, 800°C’de aktivite testinin başlangıcında gözlenen keskin dönüşüm düşüşü, 700°C ve 600°C’de görülmemiştir. Aktivite testinin 20. ve 55. dakikaları arasında elde edilen H₂S dönüşüm değerleri, 700°C’de tüm katalizörler için birbirine çok yakın olup yaklaşık %13 seviyesindedir. Bu sıcaklıkta elde edilen dönüşüm, H₂S’in termodinamik denge dönüşümüne %81 oranında yaklaşmaktadır. 600°C’de önemli bir H₂S dönüşümü beklenmemesine rağmen, AC-T-800-45, 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 katalizörleriyle elde edilen dönüşüm değerleri, denge dönüşümünün yaklaşık %50’sine ulaşmıştır.



Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen H_2S bozunma reaksiyonuna ait aktivite test sonuçları a) AC-T-800-45, b) 10W@AC-T-800-45, c) 10Fe@AC-T-800-45 katalizörleri kullanılarak (Kullanılan gaz: %1 H_2S içeren N_2 , Katalizör miktarı: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).

Karşılaştırma yapmak amacıyla, ticari mezogözenekli karbon (CMC1) destekli Fe- ve W- içeren katalizörlerin aktivite testleri, konvansiyonel sistemde 800°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.14'te ticari mezogözenekli karbon (CMC1) ve aktif karbon (AC-T-800-45) destekli Fe ve W katalizörleri ile elde edilen H₂S dönüşüm oranları, katalizör kullanılmadan gerçekleşen doğrudan termal H₂S dönüşümleri (20–55. dakikalar arasındaki ortalama değerler) ve farklı sıcaklıklara ait termodinamik denge dönüşüm değerleriyle birlikte sunulmuştur. Aktivite test sonuçları, AC-T-800-45, 10Fe@AC-800-45 ve 10W@AC-800-45 katalizörlerinin benzer aktivite ve stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. 800°C'de, 10Fe@CMC1, 10W@CMC1 ve 10Mo@CMC1 katalizörleri ile elde edilen ortalama H₂S dönüşüm oranlarının sırasıyla %21, %18 ve %23 olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar talaş atığından elde edilen aktif karbon destekli katalizörlerin, ticari olarak temin edilen mezogözenekli karbon malzemesine kıyasla H₂S bozunma reaksiyonunda daha yüksek dönüşüm sergilediğini göstermiştir. Bu sonuç, atık bazlı malzemelerin sadece ekonomik ve çevresel avantajlar sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda katalitik performans açısından da rekabetçi olabileceğini göstermektedir.



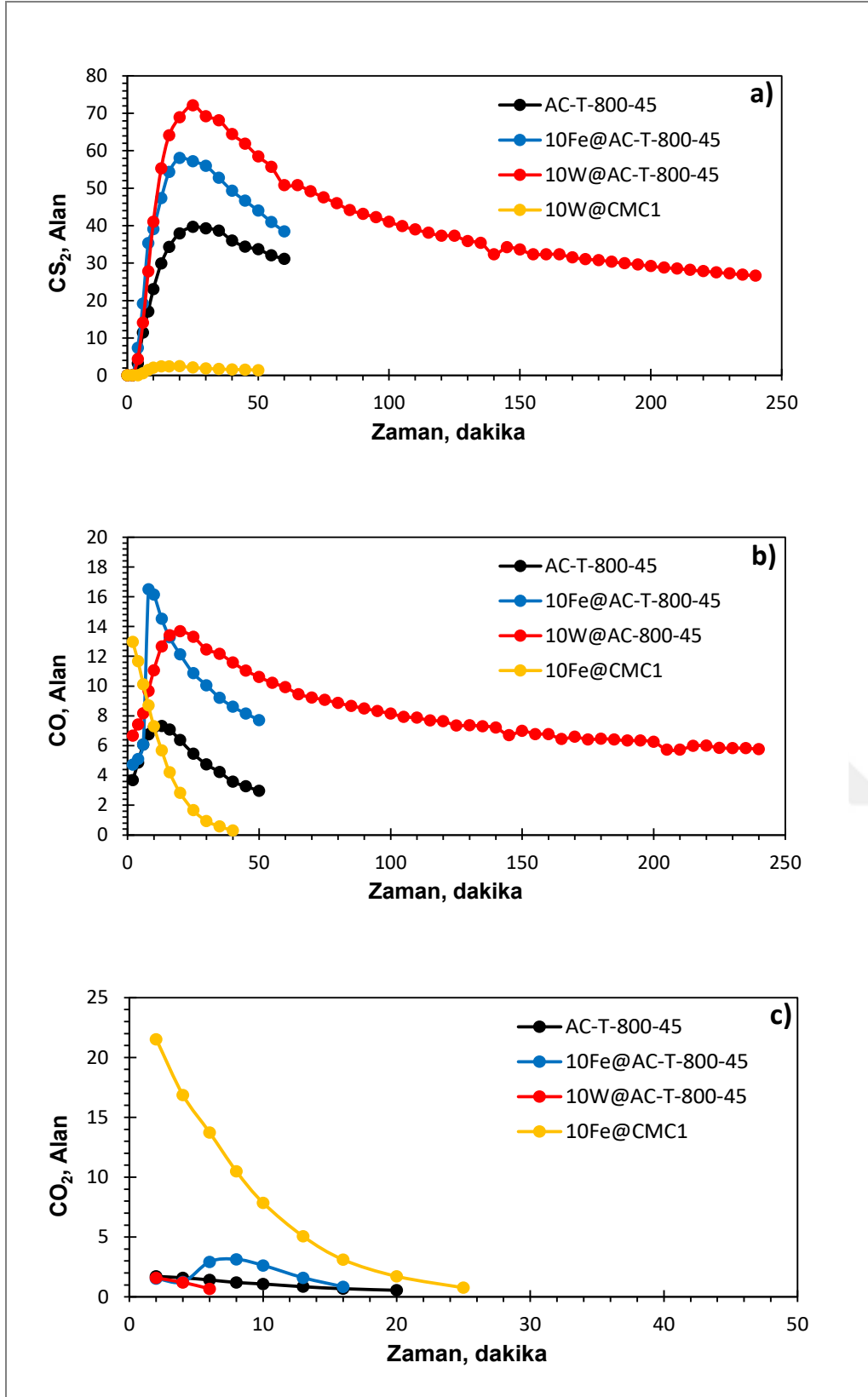
Şekil 4.14. Termodinamik denge ve termal bozunma ile elde edilen H₂S dönüşümleri ile farklı sıcaklıklarda katalizörler kullanılarak elde edilen H₂S dönüşümleri (%1 H₂S içeren N₂ ortamında)

Literatürde yapılan çalışmalar, H₂S'ün hidrojene ve elementel kükürde dönüşümü için farklı yollar bildirmiştir: termal olarak geri dönüşümlü bozunma, metal oksit katalizörler üzerinde bozunma ve metal sülfür katalizörler üzerinde bozunma [63, 64, 97]. Termal geri dönüşümlü

H₂S bozunması sırasında, metastabil teklik durumundaki diatomik kükürt ve hidrojen oluşur ($H_2S \leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2} S_2$ (gaz)). Metal oksit katalizörler kullanıldığında, geçiş metali oksitleri metal sülfürlere dönüşür ($MxOy + yH_2S \rightarrow MxSy + yH_2O$) ve oluşan metal sülfürler H₂S bozunması için aktif hale gelir. Metal sülfür katalizörleri kullanıldığında ise iki aşamalı bir süreç gerçekleşir; metal sülfürler H₂S ile etkileşime girerek hidrojen ve daha yüksek metal sülfürleri oluşturur ($MxSy + zH_2S \rightarrow MxSy+z + zH_2$) ve ardından bu sülfürler daha düşük oksidasyonlu sülfürlere ve elementel kükürde dönüşür ($MxSy+z \rightarrow MxSy + zS^0$) [63, 64, 97]. Bu çalışmada, reaksiyon sonrası katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları kullanılarak elementel kükürt ve metal sülfür gibi kükürt bileşikleri belirlenmiştir. Kullanılan katalizörlerin yapısındaki değişimler çalışmanın ilerleyen kısımlarında incelenmiştir.

Katalitik aktivite testlerinin başlangıcında gözlenen yüksek H₂S dönüşümlerini açıklamak amacıyla, aktivite testleri AC-T-800-45, 10Fe@AC-T-800-45, 10W@AC-T-800-45, 10Fe@CMC1 katalizörleri kullanılarak online FTIR sisteminde tekrar edilmiştir. Reaksiyon ürünleri, gaz hücresi ile bağlantılı çevrimiçi bir FTIR spektrometresi ile analiz edilmiştir. Katalitik H₂S bozunması sonucunda, reaktör çıkış akımında CS₂, CO ve bir miktar CO₂ oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.15). Bu bileşenlerin zaman içindeki oluşumundaki değişim, ilgili dalga boylarındaki piklerin altındaki alanlar üzerinden değerlendirilmiştir. En yüksek CS₂ oluşumu 10W@AC-T-800-45 katalizörü ile gözlemlenirken, en düşük CS₂ oluşumu ise 10Fe@CMC1 katalizörü ile elde edilmiştir (Şekil 4.15a). Bilindiği üzere, CS₂ oluşumu yüksek sıcaklıklarda (830 °C <) H₂S'ün metan reformlanması sonucu meydana gelebilir. Bu reaksiyon, CO₂ içermeyen hidrojen üretimi için temiz enerji kaynağı olarak araştırmacıların ilgisini çekmektedir [98]. Ancak, bu çalışmada reaktör çıkış akımında CH₄ tespit edilmemiştir. CS₂ oluşumuna yol açabilecek diğer olası reaksiyonlar, karbonun H₂S ile reaksiyonu (4.1) ve S₂ ile reaksiyonu (4.2) olarak belirtilmiştir.



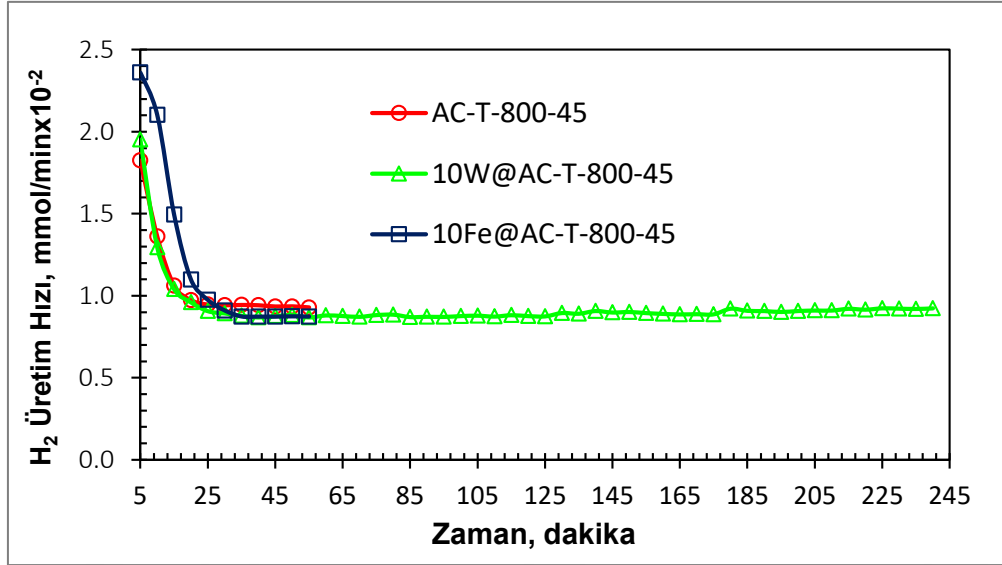


Şekil 4.15. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen online FTIR deneylerinde reaktör çıkış akımındaki bileşenlerin zamanla değişimi a) CS₂, b) CO, c) CO₂ (%1 H₂S–He, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).

Literatürde, katı karbonun H_2S ile reaksiyonu sonucu CS_2 ve H_2 oluşumunun bu çalışma koşulları altında termodinamik olarak mümkün olmadığı bildirilmiştir [99,100]. Buna karşın, karbonun S_2 ile reaksiyonu (Eşitlik 4.2) yoluyla CS_2 oluşumu, daha olası görünmekte ve termodinamik açıdan daha avantajlı kabul edilmektedir [100]. Bu durumda, aktivite testinin başlangıç aşamalarında yalnızca H_2S bozunma reaksiyonunun gerçekleşmediği sonucuna varılmaktadır. En olası açıklama, H_2S bozunma reaksiyonu ile açığa çıkan S_2 'nin katı karbon ile reaksiyona girerek CS_2 oluşturmasıdır.

S_2 'nin 4.2 reaksiyonu ile tüketilmesi, H_2S bozunma reaksiyonunun ileri yönde ilerlemesini sağlayabilir. Böylece, S_2 'nin farklı bir reaksiyon ile tüketilmesi yüksek H_2 verimine ve dolayısıyla yüksek H_2S dönüşümüne neden olmaktadır. Şekil 4.15a'da görüldüğü üzere, CS_2 oluşumundaki değişim zamanla bir maksimum noktasına ulaşmaktadır. Bu durum, katalizör yapısının da zamanla değiştiğini göstermektedir. Reaktör çıkış akımında CS_2 oluşumuna benzer bir eğilim gösteren CO da tespit edilmiştir. Ancak, CO oluşumu $10Fe@CMC1$ katalizöründe en erken sona ermiştir. CO_2 ise yalnızca $10Fe@CMC1$ katalizöründe gözlemlenirken, diğer katalizörlerde neredeyse hiç oluşmamıştır. CS_2 oluşumuna göre katalizörler büyükten küçüğe $10W@AC-T-800-45 > 10Fe@AC-T-800-45 > AC-T-800-45 > 10Fe@CMC1$ şeklinde sıralanmıştır.

800 °C'de test edilen aktif karbon ($AC-T-800-45$, $10Fe@AC-T-800-45$ ve $10W@AC-T-800-45$ katalizörleri ile elde edilen H_2 üretim hızları Şekil 4.16' da sunulmuştur. Katalitik aktivite testinin başlangıcında en yüksek H_2 üretim hızı $10Fe@AC-T-800-45$ katalizörü ile elde edilmiş olsa da test süresinin ilerleyen aşamalarında tüm katalizörlerin benzer bir aktivite profili sergilediği gözlenmiştir. $10W@AC-T-800-45$ katalizörü ile gerçekleştirilen 240 dakikalık uzun süreli aktivite testi, bu katalizörün reaksiyon koşulları altında yüksek kararlılık gösterdiğini ortaya koymuştur.



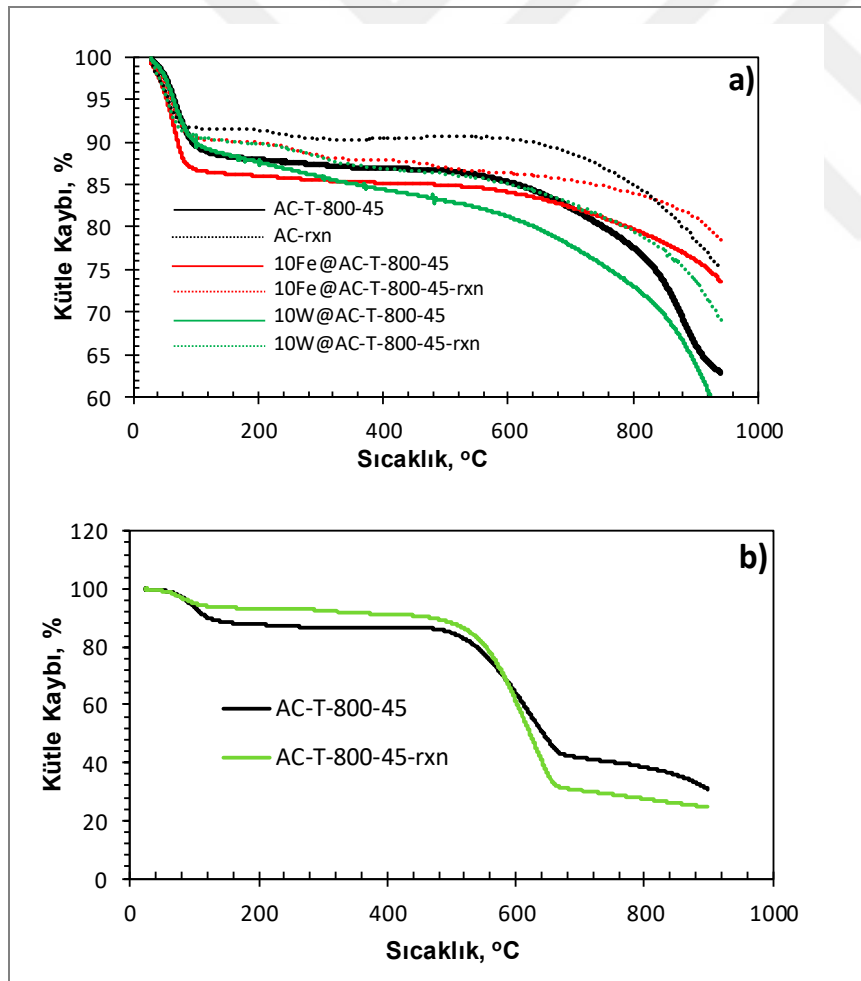
Şekil 4.16. 800 °C'de aktif karbon, 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 katalizörleri kullanılarak elde edilen H₂ üretim hızı değerlerinin zamanla değişimi (%1 H₂S–N₂, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)

Reaksiyon sonrası katalizörlerin karakterizasyon test çalışmaları

Reaksiyon sonrası katalizörlerin fizikokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla XRD, TGA, SEM ve XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Termal kararlılıklarını ve ısı etkisi altındaki yapısal değişimlerini incelemek üzere, aktif karbon ve aktif karbon destekli Fe- ve W- katalizörlerinin TG analizleri N₂ gazı akışı (Şekil 4.17a) ve kuru hava gazı akışı (Şekil 4.17b) altında yapılmıştır. Karşılaştırmalı değerlendirme yapmak amacıyla, taze ve kullanılan katalizörlere ait TGA profilleri birlikte Şekil 4.17a'da sunulmuştur. N₂ atmosferi altında gerçekleştirilen analizde, 100 °C'ye kadar gözlemlenen kütle kaybı, katalizör yüzeyine adsorplanmış suyun uzaklaştırılmasıyla ilişkilendirilmiştir. Sentez prosedürü sırasında tüm numuneler, N₂ akışı altında 800 °C'de kalsine/karbonize edilmiştir. Bu nedenle, 10W@AC-T-800-45 hariç olmak üzere, taze AC ve AC destekli katalizörlerde 600 °C'ye kadar neredeyse hiç kütle kaybı gözlenmemiştir. Ancak, 600 °C sonrasında kademeli bir azalma görülmüştür. Beklendiği üzere, bozulma 800 °C'den sonra başlamıştır (Şekil 4.17a).

N₂ ortamında gerçekleştirilen TGA analiz sonuçlarına göre, 25–900 °C sıcaklık aralığında taze AC-T-800-45, 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 numuneleri için sırasıyla %37,08, %26,00 ve %42,42 oranlarında toplam kütle kaybı belirlenmiştir. 200–315 °C arasındaki sıcaklık aralığında gözlemlenen azalma, literatürde kükürdün süblimleşmesine

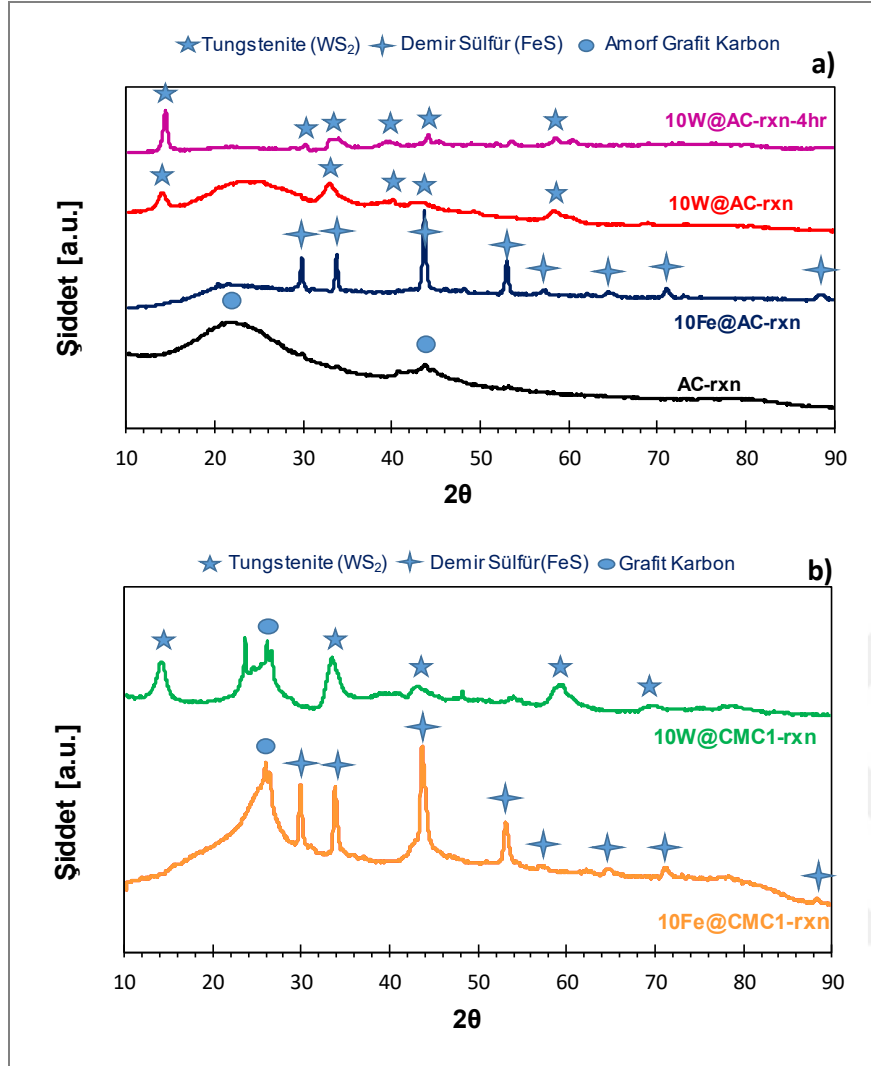
bağlanmaktadır. Kullanılmış AC-T-800-45 katalizörünün kütle kaybı (%24,30), N₂ akışı altında taze AC-T-800-45 katalizörüne göre (%37,08) daha düşük olmuştur (Şekil 4.17a). Kütle kaybındaki bu farkın, H₂S bozunma reaksiyonuyla birlikte gerçekleşen CS₂ ve CO oluşum reaksiyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer bir durum 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 katalizörleri için de geçerlidir. Taze 10Fe@AC-T-800-45 katalizöründe TGA analizi sonucunda %26,00 kütle kaybı belirlenmişken, aktivite testi sonrası bu değer %21,40 olarak tespit edilmiştir. 10W@AC-T-800-45 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası kütle kayıpları ise sırasıyla %42,42 ve %31,17 olarak bulunmuştur. Kullanılmış AC-T-800-45 katalizörünün hava akışı altında kütle kaybı (%75), taze AC-T-800-45 katalizörüne göre (%70) daha yüksek olmuştur. Bu durumun, kükürt türlerinin karbonla birlikte uzaklaştırılmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Kuru hava akışı altında taze ve kullanılmış AC katalizörlerinin TGA profilleri Şekil 4.17b’de verilmiştir.



Şekil 4.17. a) Azot (N₂) akışı altında taze ve kullanılmış aktif karbon (AC), AC destekli Fe- ve W- katalizörlerinin TGA profilleri, b) Hava akışı altında taze ve kullanılmış aktif karbon (AC) katalizörlerinin TGA profilleri.

Katalizörlerde meydana gelen yapısal değişiklikleri incelemek amacıyla, aktivite testleri sonrasında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18’de aktif karbon, aktif karbon destekli ve CMC1 destekli katalizörlerin XRD analizleri sunulmuştur. Fosforik asit aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonun, 800°C karbonizasyon sıcaklığında amorf C yapısına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.18a). Reaksiyon sonrasında AC-T-800-45 numunesinin XRD desenlerinde belirgin bir yapısal değişiklik gözlenmemiştir. Buna karşın, 10Fe@AC-T-800-45 katalizöründe önemli bir yapısal dönüşüm tespit edilmiştir. Reaksiyon öncesinde Fe₂P kristal yapısına sahip olan bu katalizör, reaksiyon sonrasında FeS (demir sülfür) kristal yapısına dönüşmüştür. Benzer şekilde, 10W@AC-T-800-45 katalizöründe de dikkat çekici yapısal değişiklikler gözlenmiştir. Taze katalizörde bulunan tungsten fosfit (WP) ve tungsten karbür (WC) fazlarına ait XRD pikleri, reaksiyon sonrasında ortadan kaybolmuş ve yerini WS₂ (tungstenit) yapısına ait karakteristik pikler almıştır. Westmoreland ve arkadaşları, metal oksitlerin H₂S ile reaksiyonlarını termodinamik olarak incelemiş ve WS₂ yapısının 200–1200 °C, FeS yapısının ise yaklaşık 350–1200 °C sıcaklık aralığında oluşabileceğini rapor etmişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen Fe ve W içeren katalizörlerin XRD desenlerinde, reaksiyon sonrası metal oksit fazlarına ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Ancak, FeS ve WS₂ gibi metal sülfür yapılarına ait karakteristik piklerin varlığı, bu dönüşümlerin açık göstergesi olmuştur [101]. Ayrıca, Çizelge 4.12’de sunulan elementel analiz sonuçları, reaksiyon sonrası hem saf AC hem de AC destekli Fe ve W katalizörlerinde sülfür varlığını doğrulamaktadır.

10W@AC-T-800-45 katalizöründe farklı reaksiyon sürelerinde oluşan kükürt miktarında hafif bir artış gözlenmiş olup, bu oran 55. dakikada %7,54 ve 240. dakikada %9,42 olarak belirlenmiştir. Bu hafif kükürt birikimine rağmen, 10W@AC-T-800-45 katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon süresince katalitik aktivitesinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Benzer yapısal değişimler, ticari mezogözenekli karbon destekli katalizörlerde de tespit edilmiştir (Şekil 4.18b). Reaksiyon sonrası XRD analizlerinde, taze 10Fe@CMC1 ve 10W@CMC1 katalizörlerine ait kristal fazların (sırasıyla Fe ve WO₃) karakteristik piklerinin kaybolduğu görülmüştür. XRD analizleri doğrultusunda, reaksiyon sonrası 10Fe@CMC1 katalizöründe FeS, 10W@CMC1 katalizöründe ise WS₂ fazlarının oluştuğu belirlenmiştir.



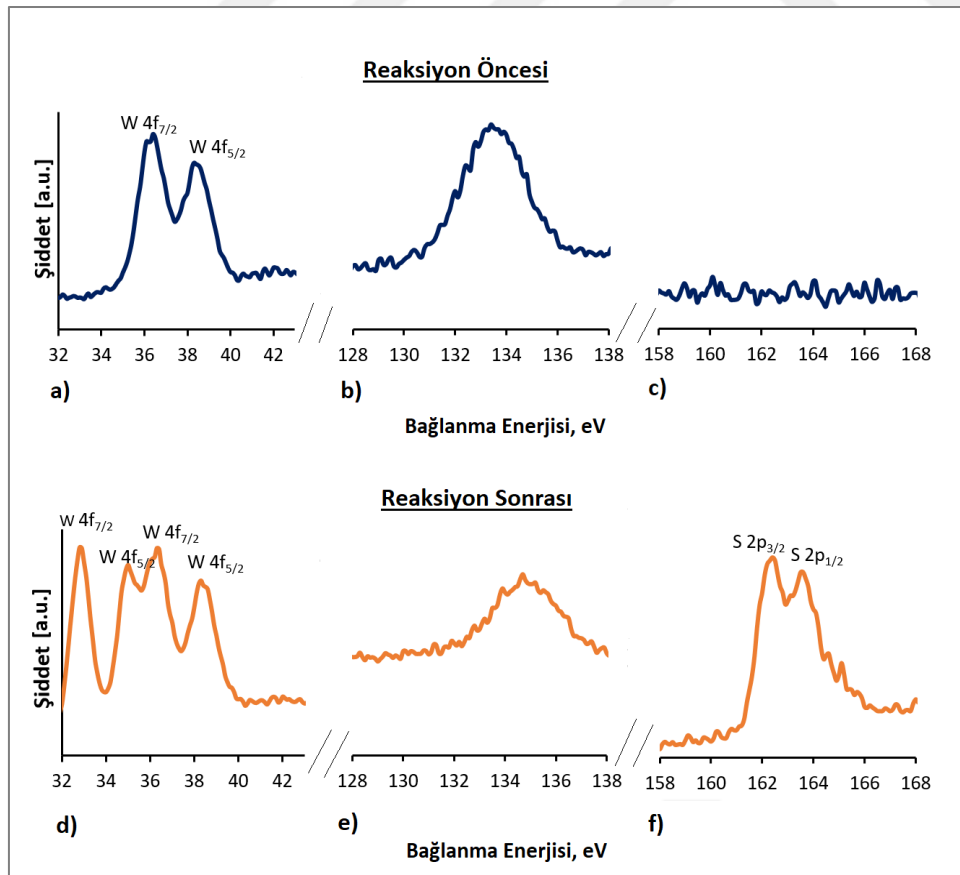
Şekil 4.18. Reaksiyon sonrası katalizörlerin XRD desenleri a) talaş bazlı aktif karbon destekli katalizörler, b) ticari mezogözenekli karbon destekli katalizörler

Çizelge 4.12. Talaş, talaş bazlı aktif karbon ve aktif karbon destekli Fe- ve W-katalizörlerinin elementel analizi

Katalizör	Element (wt%)				
	C	H	N	S	O*
Talaş	47,00	5,61	0,33	---	47,06
AC-T-800-45	52,60	1,73	0,49	0,22	44,96
Aktivite testi sonrası					
AC-T-800-45	53,80	1,26	0,49	6,00	38,45
10Fe@AC-T-800-45	46,80	1,51	0,79	6,23	44,67
10W@AC-T-800-45	54,60	0,73	0,61	7,54	36,52
10W@AC-T-800-45-4saat rxn	57,10	0,60	0,68	9,42	32,20

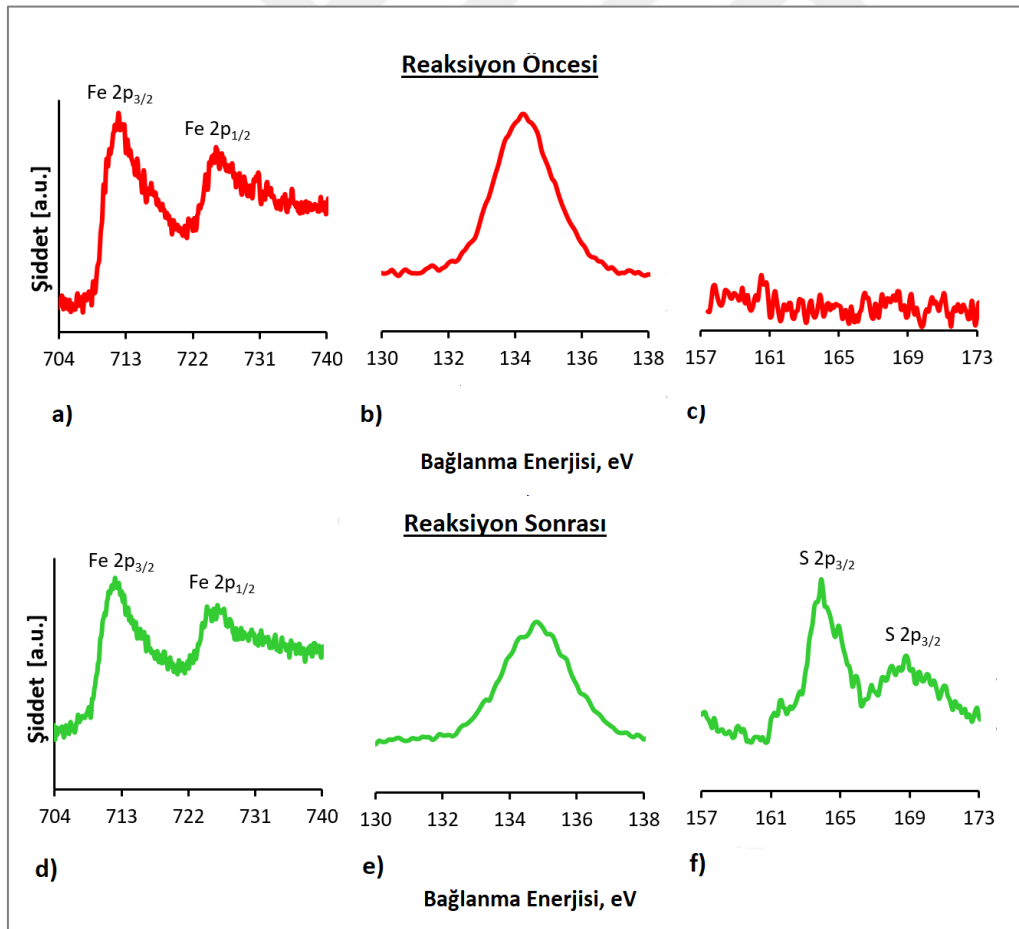
*Fark alınarak belirlenmiştir.

Reaksiyon öncesi ve sonrası 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 katalizörlerinin yüzey değişimlerini belirlemek amacıyla XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. C 1s düzeltmesi, 284,7 eV'lik standart sinyal dikkate alınarak yapılmıştır. Şekil 4.19, reaksiyon öncesinde 10W@AC-T-800-45 katalizörüne ait W, S ve P bölgelerinin sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.19a'da verilen W 4f spektrumunda, 36,2 eV (W 4f_{7/2}) ve 38,3 eV (W 4f_{5/2}) bağlanma enerjisi yakınındaki piklerin, WO₃ içindeki W'un +6 oksidasyon durumuna karşılık geldiği kabul edilmektedir [102]. Şekil 4.19b'deki P 2p spektrumu, 132 ile 136 eV arasında geniş bir pik göstermektedir. Literatürde, bu bağlanma enerjilerinde P–O (~134 eV) ve P–C (~133 eV) türlerinin bulunduğu belirtilmiştir [103]. XPS analizi, reaksiyon öncesinde katalizörün yüzey özelliklerinin yığın fazına kıyasla farklı olduğunu ortaya koymuştur. Reaksiyon sonrası katalizörün kükürt bölgesine ait sonuçlar, tungsten bölgesi ile uyumludur. 162,3 eV (2p_{3/2}) ve 163,5 eV (2p_{1/2}) konumundaki iki pik, WS₂ içindeki S²⁻ türüne aittir [104]. Reaksiyon sonrasında, katalizörün P 2p spektrumunda P–O bileşiği bölgesine doğru bir kayma gözlenmiştir. Reaksiyon sonrası XRD analizinde WS₂ kristal fazının oluştuğu belirlenmiştir.



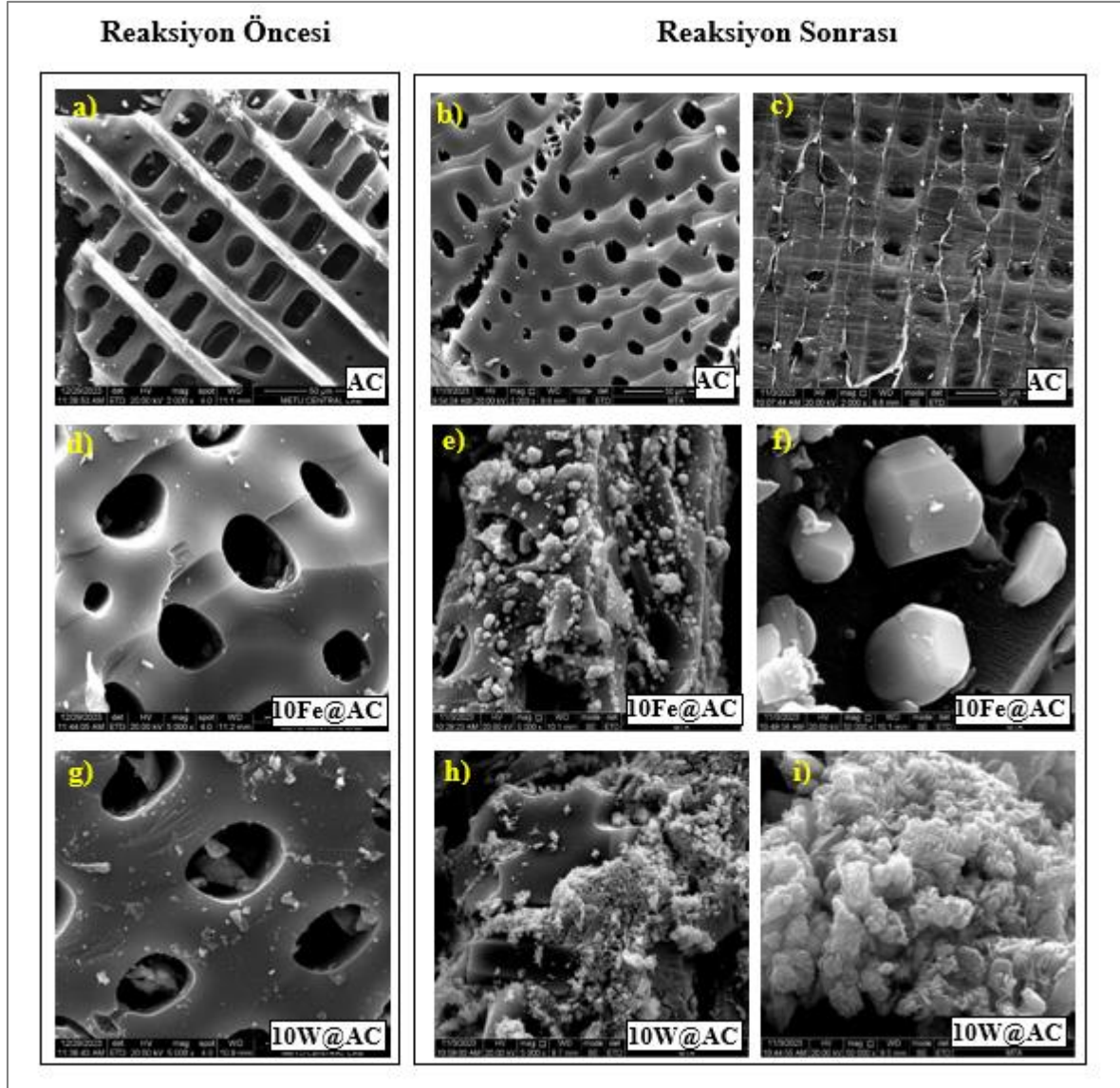
Şekil 4.19. 10W@AC-T-800-45'in XPS spektrumu: a,e) W 4f, b,e) P 2p, c,f) S 2p.

Şekil 4.20’de, 10Fe@AC-T-800-45 katalizörüne ait XPS analizi sunulmuştur. Yaklaşık 712 eV ve 725 eV bağlanma enerjilerinde gözlenen pikler, Fe₂O₃ bileşiğindeki Fe³⁺’ün Fe 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} seviyelerine karşılık gelmektedir [105]. Reaksiyon öncesinde 10Fe@AC-T-800-45’in P bölgesi, 10W@AC-T-800-45’in analiz sonuçlarına benzer bir yapı göstermiştir. Ancak, 10Fe@AC-T-800-45 katalizöründe, P–O bileşiklerinin yoğun olarak bulunduğu yaklaşık 134 eV bağlanma enerjisine doğru bir pik kayması gözlenmiştir. Reaksiyon sonrası 10Fe@AC-T-800-45’in Fe 2p bölgesinde herhangi bir değişiklik tespit edilmemiştir. Kükürt bölgesinde yaklaşık 164,0 eV (2p_{3/2}) ve 168,8 eV (2p_{3/2}) bağlanma enerjilerinde iki pik gözlemlenmiş olup, bunlar sülfat bileşiği ve elementel kükürte karşılık gelmektedir [106]. Sonuç olarak, literatürde de belirtildiği gibi, reaksiyon sonrası oluşan oksijenli fosfor (P–O) bileşiklerinin H₂S bozunmasında önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Ayrıca, metal içeren katalizörlerde reaksiyon sonrası yüzeyde ve yığın fazında oluşan metal-sülfür yapılarının da katalitik aktiviteye önemli ölçüde katkı sağladığı düşünülmektedir.



Şekil 4.20. 10Fe@AC-T-800-45'in XPS spektrumu: a,e) Fe 2p, b,e) P 2p, c,f) S 2p.

Resim 4.2’de, farklı büyütme seviyelerinde elde edilen taze ve kullanılmış AC-T-800-45, 10W@AC-T-800-45 ve 10Fe@AC-T-800-45 katalizörlerinin SEM görüntüleri sunulmuştur. AC katalizörleri, tünel şeklinde uzun silindirik kanallar sergilemiştir (Resim 4.2a). Benzer şekilde, Gao ve ark. fosforik asit ile aktive edilmiş çam talaşı için tünel şeklinde delikler ve genel olarak petek yapısına sahip bir morfoloji rapor etmiştir [107]. Ayrıca, 10W@AC-T-800-45 ve 10Fe@AC-T-800-45 katalizörleri durumunda, AC’ye W ve Fe eklenmesinden sonra belirgin bir morfolojik değişiklik gözlenmemiştir (Resim 4.2d ve g). Tüm taze katalizörler için ortalama delik çapı 9,6 μm olarak belirlenmiştir. Kullanılmış AC katalizörünün SEM görüntülerinde, AC katalizörlerindeki deliklerin bazı bölgelerde ince bir film tabakasıyla kaplandığı gözlenmiştir (Resim 4.2b ve c). Ancak, özellikle yüksek büyütmede ($\times 50.000$, Resim 4.2f–i) kullanılmış 10Fe@AC-T-800-45 (Resim 4.2e ve f) ve 10W@AC-T-800-45 (Resim 4.2h ve i) katalizörlerinde belirgin yapısal değişiklikler açıkça görülmektedir. Tripathi ve ark., SEM görüntülerinde gözlenen partikül yapısının demir sülfüre benzediğini belirtmiştir. Bu yapıların küresel bir şekle sahip olduğunu ve ortalama çaplarının 2–3 μm arasında olduğunu ifade etmişlerdir [108]. Bu çalışmada ise bu yapıların ortalama çapı yaklaşık 1,5 μm olarak bulunmuştur (Resim 4.2f). Reaksiyon sonrası 10W@AC-T-800-45 katalizöründe, bazı pulcuk yapılarla birlikte brokoli benzeri bir morfoloji gözlenmiştir (Resim 4.2i). Li ve çalışma arkadaşları, WS_2 malzemelerinde nanoflake yapılar içeren çiçek benzeri morfolojiler rapor etmişlerdir [109]. Bu çalışmada elde edilen SEM görüntüleri ile XRD analizleri birlikte değerlendirildiğinde, reaksiyon sonrası 10W@AC-T-800-45 ve 10Fe@AC-T-800-45 katalizörleri üzerinde sırasıyla WS_2 ve FeS fazlarının oluştuğu doğrulanmıştır.



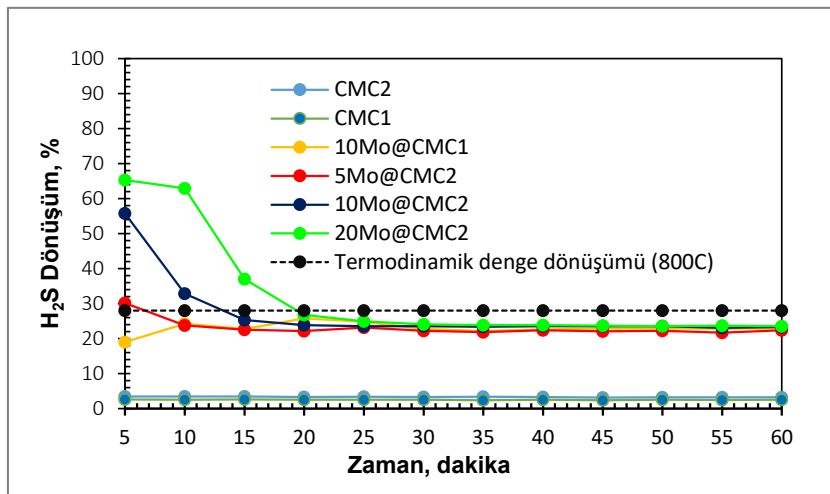
Resim 4.2. Taze ve kullanılmış AC-T-800-45, 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 katalizörlerinin SEM görüntüleri

4.2.2. Ticari mezogözenekli karbon destekli (CMC1, CMC2) Mo- katalizörlerinin aktivite test çalışmaları ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Bir önceki bölümde, ticari CMC1 destekli Fe-, W- ve Mo içeren katalizörler arasında, 10Mo@CMC1 katalizörünün diğerlerine kıyasla daha yüksek dönüşüm sağladığı görülmüştür. Bu doğrultuda, molibdenin katalizör performansı üzerindeki etkisini daha net değerlendirebilmek ve destek malzemesinin katalitik aktiviteye katkısını daha kapsamlı analiz edebilmek amacıyla, farklı bir ticari mezogözenekli karbon (CMC2) kullanılarak çeşitli Mo yüklemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, %5, %10 ve %20 (kütlece) Mo içeren CMC2 destekli katalizörler sentezlenmiş ve konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde

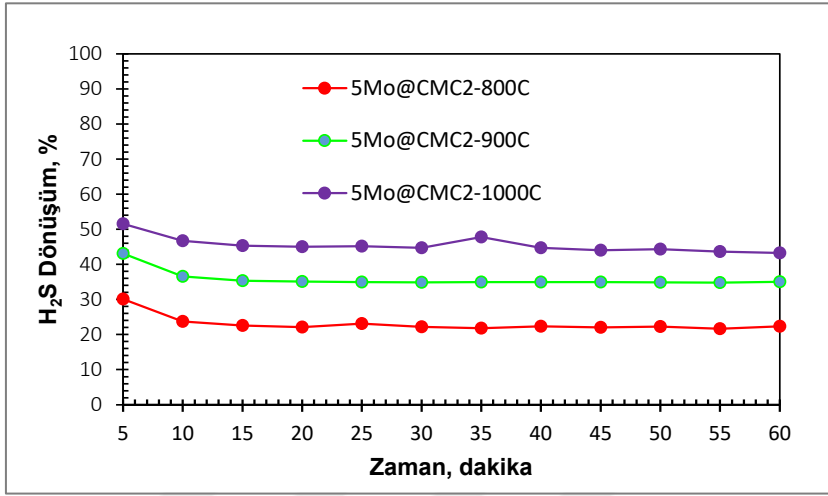
aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, %10 Mo içeren CMC1 ve CMC2 destekli katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla, bu katalizörler ile birlikte metal içermeyen CMC1 ve CMC2 destek malzemelerinin aktivite testleri de 800 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, saf CMC1 ve CMC2 destek malzemeleri H₂S bozunma reaksiyonunda oldukça düşük bir aktivite göstermiş (~%3), ancak Mo ilavesiyle sentezlenen 10Mo@CMC1 ve 10Mo@CMC2 katalizörleriyle ortalama %23 ve %24 oranında H₂S dönüşümü elde edilmiştir. Aktivite testlerinin başlangıç aşamalarında gözlenen yüksek dönüşüm değerlerinin, önceki bölümlerde detaylı olarak tartışılan CS₂ oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle, ortalama dönüşüm değerleri hesaplanırken 20. ve 60. dakikalar arasındaki verilerin ortalaması alınmıştır.

Bunun ardından, Mo içeriğinin katalitik aktivite üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla, kütlece %5 ve %20 Mo içeren CMC2 destekli katalizörler sentezlenmiş ve benzer şekilde 800 °C reaksiyon sıcaklığında, konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.21’de görüldüğü üzere, Mo içeren tüm katalizörlerle termodinamik denge dönüşümüne oldukça yakın H₂S dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Mo içeriği arttıkça reaksiyonun başlangıç aşamasındaki dönüşüm değerlerinin yükseldiği gözlenmiş olsa da 20–55. dakikalar arasında tüm katalizörlerin benzer dönüşüm seviyelerine ulaştığı görülmüştür.

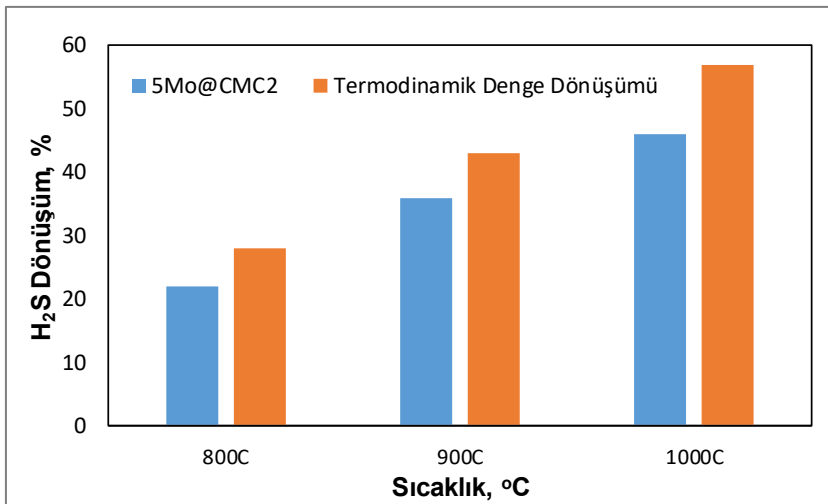


Şekil 4.21. Ticari mezogözenekli karbon ve ticari mezogözenekli karbon destekli Mo-içerikli katalizörlerin aktivite test sonuçları (Kullanılan gaz: %1 H₂S içeren N₂, Katalizör miktarı: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak, Reaksiyon sıcaklığı: 800 °C).

5Mo@CMC2 katalizörü ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen H_2S dönüşüm oranları Şekil 4.22’de sunulmuştur. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte dönüşüm değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşüm değerlerinin, ilgili sıcaklıklara ait termodinamik denge dönüşüm değerlerine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.23). Bu sonuçlar, ticari mezogözenekli karbon destekli Mo içeren katalizörlerin H_2S bozunma reaksiyonunda yüksek aktiviteye sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



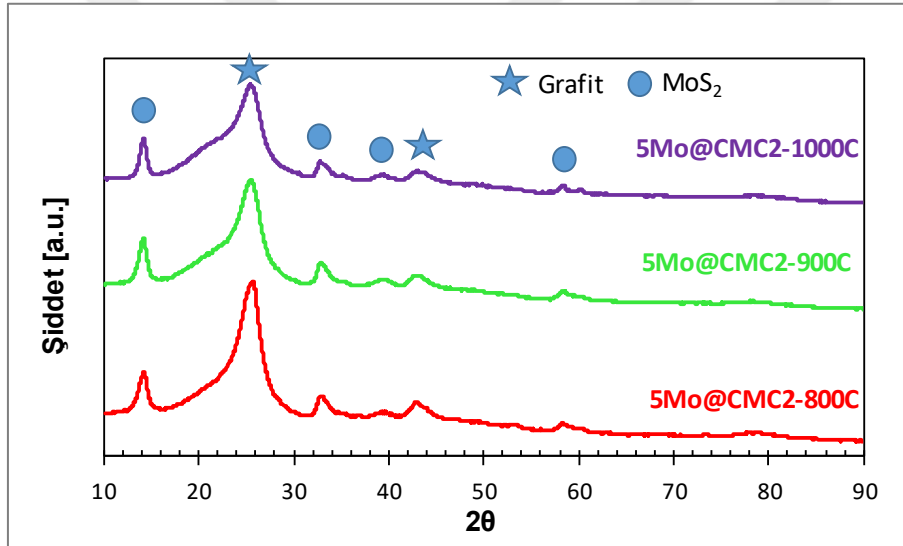
Şekil 4.22. 5Mo@CMC2 katalizörü ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktivite test sonuçları (Kullanılan gaz: %1 H_2S içeren N_2 , Katalizör miktarı: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)



Şekil 4.23. 5Mo@CMC2 katalizörü ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen H_2S dönüşüm değerleri ve termodinamik denge dönüşümlerinin karşılaştırılması (Kullanılan gaz: %1 H_2S içeren N_2 , Katalizör miktarı: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)

Reaksiyon sonrası katalizörlerin karakterizasyon test çalışmaları

Çalışma kapsamında sentezlenen ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivite testlerine tabi tutulan 5Mo@CMC2 katalizörünün yapısal değişimlerini incelemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.24 incelendiğinde, katalizör yapısında $2\theta \approx 26^\circ$ ve 43° 'de grafit karbon fazına ait iki karakteristik pik gözlenmiştir. Bu durum, reaksiyon sonrasında grafit yapının korunduğunu göstermektedir. $2\theta \approx 14^\circ$; $32,6^\circ$; $39,2^\circ$ ve $58,2^\circ$ 'de gözlenen piklerin ise MoS_2 yapısına ait olduğu belirlenmiştir [110]. MoS_2 'ün H_2S bozunma reaksiyonunda aktif faz olarak görev aldığı literatürde bildirildiğinden, bu sonuçlar istenen fazın başarıyla oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.24. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivite test çalışmaları gerçekleştirilen 5Mo@CMC2 katalizörünün reaksiyon sonrası XRD desenleri

Çalışmanın bu aşamasına kadar H_2S bozunma reaksiyonu ile CO_x içermeden H_2 elde etmek için talaş bazlı aktif karbon ve aktif karbon destekli Fe- ve W- içerikli katalizörler hazırlanmıştır. Atık malzeme kullanımı açısından, mezogözenekli yapıya sahip aktif karbon, talaşın fosforik asit ile aktive edilmesiyle sentezlenmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla ticari mezogözenekli karbon destekli (CMC1, CMC2) destekli Fe-, W- ve Mo- içerikli katalizörlerde hazırlanmıştır. Çalışmanın bu kısmında katalizörlerin aktivite test çalışmaları konvansiyonel ısıtılmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, atık talaş kullanılarak hazırlanan aktif karbon malzemesinin H_2S bozunma reaksiyonunda aktif ve kararlı bir performans sergilediğini göstermiştir.

Gerçekleştirilen online FTIR analizleri, aktif karbon destekli katalizörlerde reaksiyonun başlangıç aşamasında önemli miktarda CS₂ oluştuğunu; buna karşın, ticari mezogözenekli karbon destekli katalizörlerde CS₂ oluşumunun oldukça düşük seviyelerde gerçekleştiğini göstermiştir. Bu bulgular doğrultusunda, daha grafitik yapıya sahip aktif karbon malzemeleri elde etmek amacıyla yeni bir talaş öncül seti kullanılarak ve farklı karbonizasyon sıcaklıkları (800 °C, 900 °C ve 1000 °C) uygulanarak, sabit karbonizasyon süresinde (45 dakika) sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde, aktif karbon sentez parametrelerinin malzemenin yapısal özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemeye yönelik karakterizasyon çalışmaları ve mikrodalga ısıtımli reaktör sistemi testlerine odaklanılmış; elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde sunulmuştur.

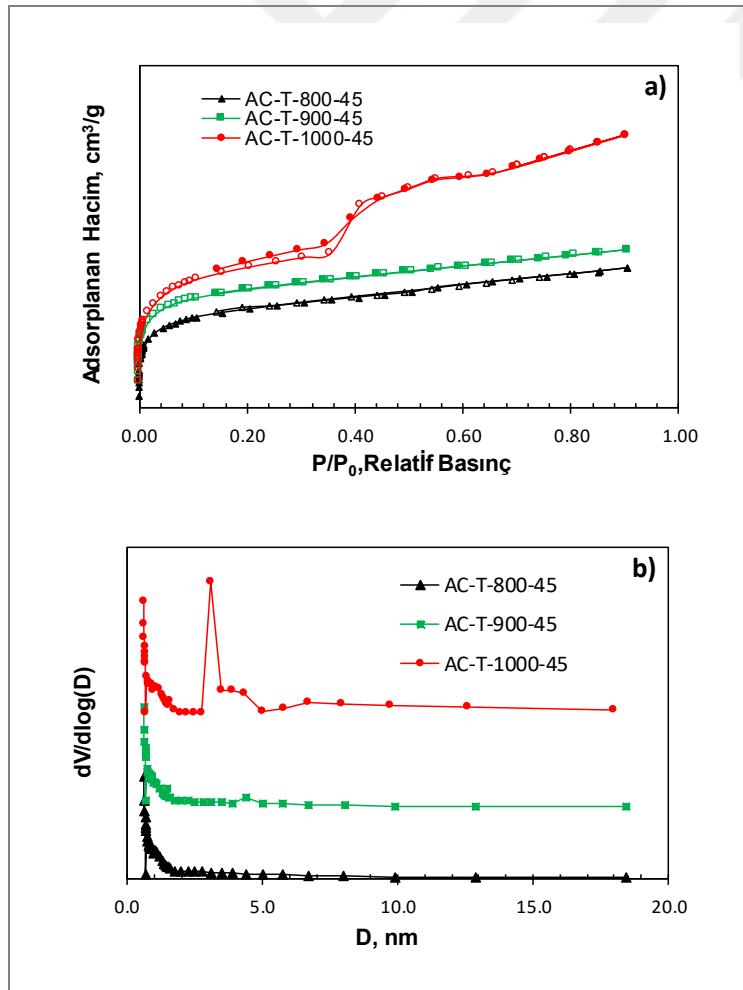
4.3. Yeni Talaş Kullanılarak Farklı Karbonizasyon Sıcaklıklarında Sentezlenen Aktif Karbon Mazemelerinin Karakterizasyon Çalışmaları

Daha grafitik ve düzenli bir yapıya sahip aktif karbon elde etmek amacıyla, yeni bir talaş öncül seti kullanılarak 800 °C, 900 °C ve 1000 °C karbonizasyon sıcaklıklarında aktif karbon malzemeleri sentezlenmiştir. Bu kapsamda, elde edilen malzemelerin yapısal ve yüzey özelliklerini belirlemek üzere çeşitli karakterizasyon çalışmaları (N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, XPS ve TG-DTA) gerçekleştirilmiştir.

Yeni set talaş malzemesi kullanılarak farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon malzemelerinin fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.25). Fiziksel yöntemlerle sentezlenen aktif karbon için özgül yüzey alanı (S_{BET}), t-plot yöntemi ile belirlenen mikrogözenek alanı ve hacmi Çizelge 4.13'te sunulmuştur. Sentezlenen aktif karbon malzemelerinin yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.13). Ayrıca, karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla yüzey alanında ve mezogözeneklilikte bir artış gözlenmiştir. Bu bulgular, literatürdeki çeşitli çalışmalarla da uyum göstermektedir. Zhang ve ark., poliakrilonitril (PAN) türevli sert karbon nanolifleri 650°C ile 2800°C arasındaki sıcaklıklarda sentezleyerek karbonizasyon sıcaklığının yapısal özelliklere etkisini incelemiştir. Çalışmalarında, daha düşük sıcaklıklarda sentezlenen sert karbonların mikrogözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve zayıf organize olmuş C–C aromatik yapılar sergilediğini gözlemişlerdir. Buna karşılık, daha yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında grafen katmanlarının büyümesini teşvik ederek yapısal düzenin arttığını tespit etmişlerdir.

Aynı zamanda, ultramikrogözeneklerin ve heteroatomların kademeli olarak uzaklaştırıldığını ve mezogözenekli yapıların artış gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu çalışma, karbonun grafitlenme derecesinin yüksek karbonizasyon sıcaklıklarından güçlü bir şekilde etkilendiğini ortaya koymuştur [111]. Benzer şekilde, Zhang ve ark., lotus sapından türetilmiş sert karbonlar sentezleyerek karbonizasyon sıcaklığının gözenek yapısına etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarında, karbonizasyon sıcaklığı arttıkça gözenek boyutu dağılımının 2–4 nm aralığında yoğunlaştığını ve bunun da sıcaklık artışıyla birlikte daha düzenli bir karbon yapısının oluştuğunu gösterdiğini ifade etmişlerdir [112].

Bu çalışmalar doğrultusunda, aktif karbonun yapısal düzeni ve gözenek yapısının karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değiştiği açıkça ortaya konmuştur. Bu çalışmada da benzer şekilde, karbonizasyon sıcaklığı arttıkça sentezlenen aktif karbon malzemelerinin özgül yüzey alanının yükseldiği ve mezogözenek içeriğinin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.25. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanan aktif karbon malzemelerinin a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyut dağılımları

Çizelge 4.13. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanan aktif karbon malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Katalizör	Karbonizasyon Sıcaklığı, °C	Çoknokta BET Yüzey Alanı, m ² /g	Mikrogözenek Yüzey Alanı, m ² /g	Mezogözenek Yüzey Alanı, m ² /g	BJH adsorpsiyon Gözenek Hacmi, cc/g	Mikrogözenek Hacmi, cc/g	Mezogözenek Hacmi, cc/g
AC-T-800-45	800	1219	981	238	0,81	0,39	0,42
AC-T-900-45	900	1280	1010	270	0,84	0,40	0,44
AC-T-1000-45	1000	1487	562	925	1,21	0,21	1,00

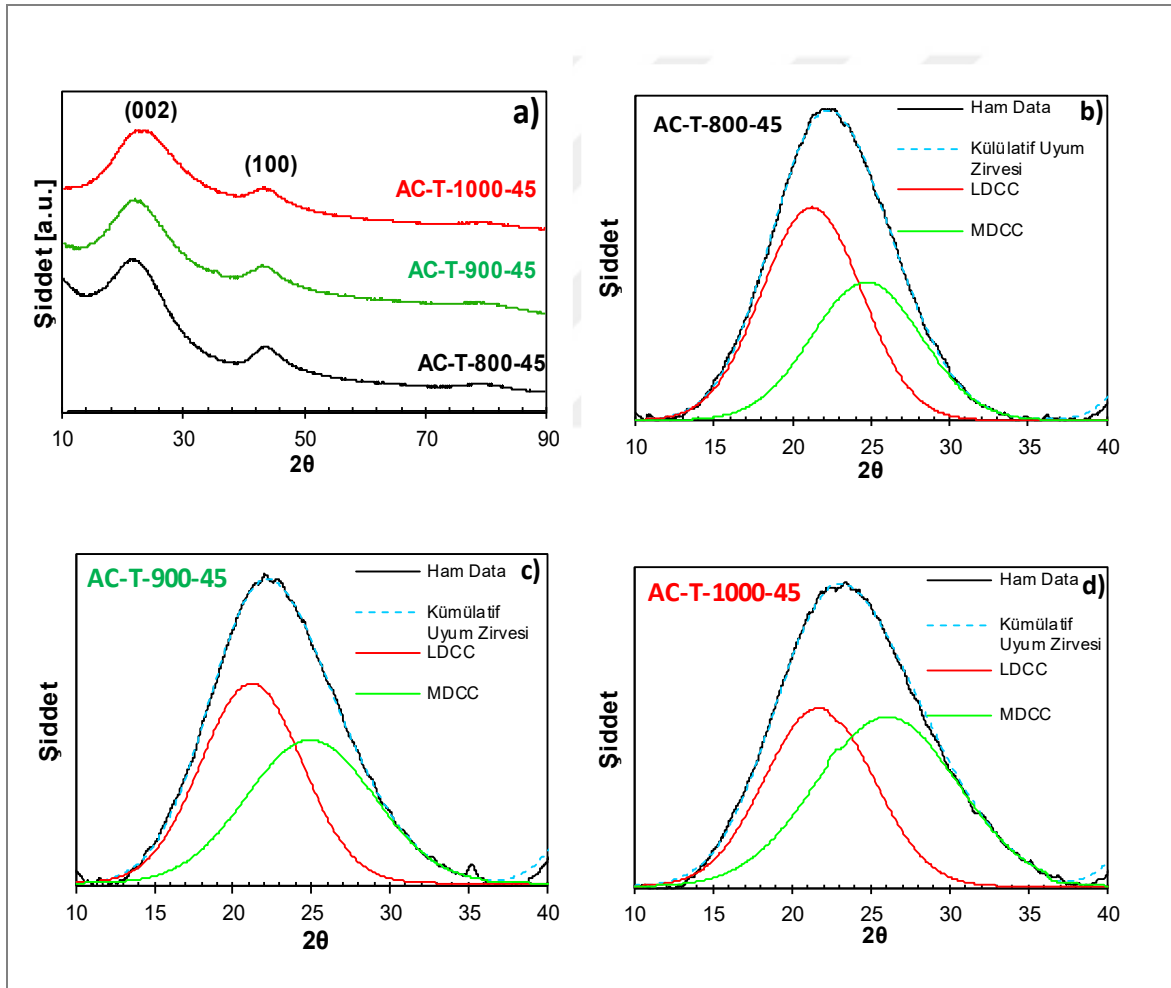
Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon malzemelerinin XRD desenleri incelendiğinde, 1. set talaş malzemesiyle sentezlenen aktif karbon malzemelerinde olduğu gibi amorf karbon yapısına ait pikler gözlenmiştir (Şekil 4.26). Numuneler, iki geniş pik sergilemektedir: Yaklaşık 23°'de yoğunlaşan pik, grafit nanokristalin örgüsünün (002) düzlemini temsil ederken, 43° civarındaki pik ise (100/101) düzlemlerine karşılık gelmektedir [113,114]. Bu geniş pikler, malzemenin yüksek oranda amorf karbon içeren sert karbon yapısında olduğunu da göstermektedir [115]. Bununla birlikte literatürde bazı karbon malzemelerinin hem kristal hem de amorf bir yapı sergilediği bildirilmiştir [115-117]. Lu ve ark., X-ışını ile analiz edilen kömür numunelerinde gözlemlenen (002) pikinin, kristal ve amorf karbon bileşenlerinin toplamı olduğunu ifade etmişlerdir [118]. Benzer şekilde, Lee ve ark., çalışmalarında kullanılan karbon siyahının kristal kısmının, (002) pikinin oluşumuna katkıda bulunan daha fazla kusurlu kristal bölgeler ve daha az kusurlu kristal bölgelerin bir kombinasyonu olduğunu öne sürmüşlerdir [117]. Bu bölgeleri, daha az gelişmiş kristal karbon (LDCC) ve daha fazla gelişmiş kristal karbon (MDCC) bölgeleri olarak sınıflandırmışlardır [115-117].

Bu çalışmada, sentezlenen aktif karbon malzemelerinin LDCC ve MDCC bölgelerini belirlemek amacıyla XRD ters evrişim (dekonvolüsyon) analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.26-b,c,d). Gaussian eğrisi kullanılarak yapılan analizde, tüm durumlarda korelasyon katsayısının 0,99'un üzerinde olduğu belirlenmiştir. LDCC ve MDCC bölgelerinin bağlı alan bazlı fraksiyonları aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$LDCC \text{ fraksiyonu} (\%) = (Alan_{LDCC} / Alan_{TOPLAM}) \times 100 \quad (4.3)$$

$$MDCC \text{ fraksiyonu} (\%) = (Alan_{MDCC} / Alan_{TOPLAM}) \times 100 \quad (4.4)$$

Analiz sonuçları, AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörleri için MDCC oranlarının (%) sırasıyla 44, 48 ve 56 olduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgular, karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla düzenli yapıya sahip kristal oranının arttığını göstermektedir.



Şekil 4.26. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon malzemelerin a) XRD desenleri, b,c,d) XRD ters evrişim (dekonvolüsyon) analizleri

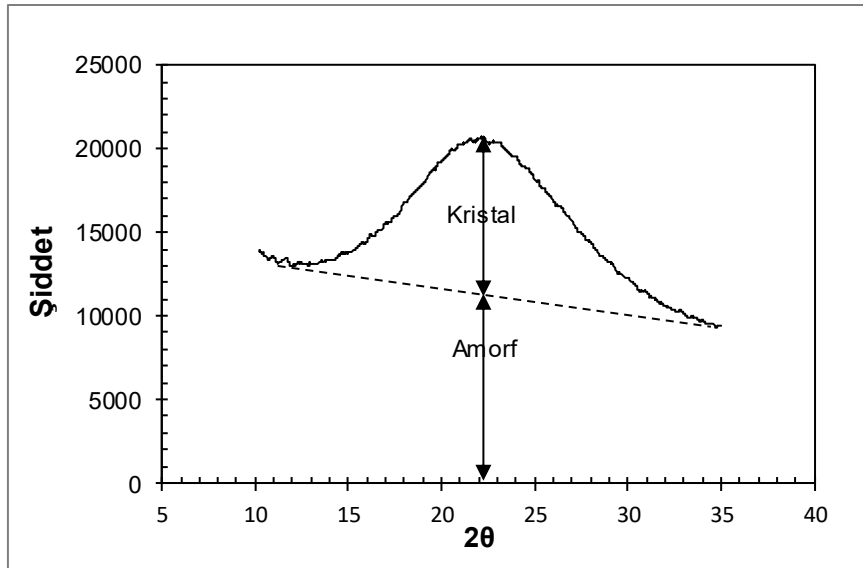
Karşılaştırma yapmak amacıyla kristallik derecesi, XRD desenleri kullanılarak farklı bir yöntemle hesaplanmıştır. Bu yöntemde, kırınım yoğunluğu oranı ($I_{kristal}/I_{amorf}$) ile kristal ve amorf bileşenlerin kütle oranları arasında doğrusal bir ilişki olduğu varsayılmıştır, çünkü her

iki bileşenin de kimyasal bileşiminin aynı olduğu kabul edilmiştir. Kristal ve amorf karbon nano-kümlerinin bağıl oranları, (002) pikinin maksimum yoğunluğu değerlendirilerek belirlenmiştir (Şekil 4.27). Kristal ve amorf fraksiyonların hesaplamaları ise aşağıdaki denklemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir:

$$\text{Kristal karbon fraksiyonu (\%)} = (I_{\text{kristal}} / I_{\text{total}}) \times 100 \quad (4.5)$$

$$\text{Amorf karbon fraksiyonu (\%)} = (I_{\text{amorf}} / I_{\text{total}}) \times 100 \quad (4.6)$$

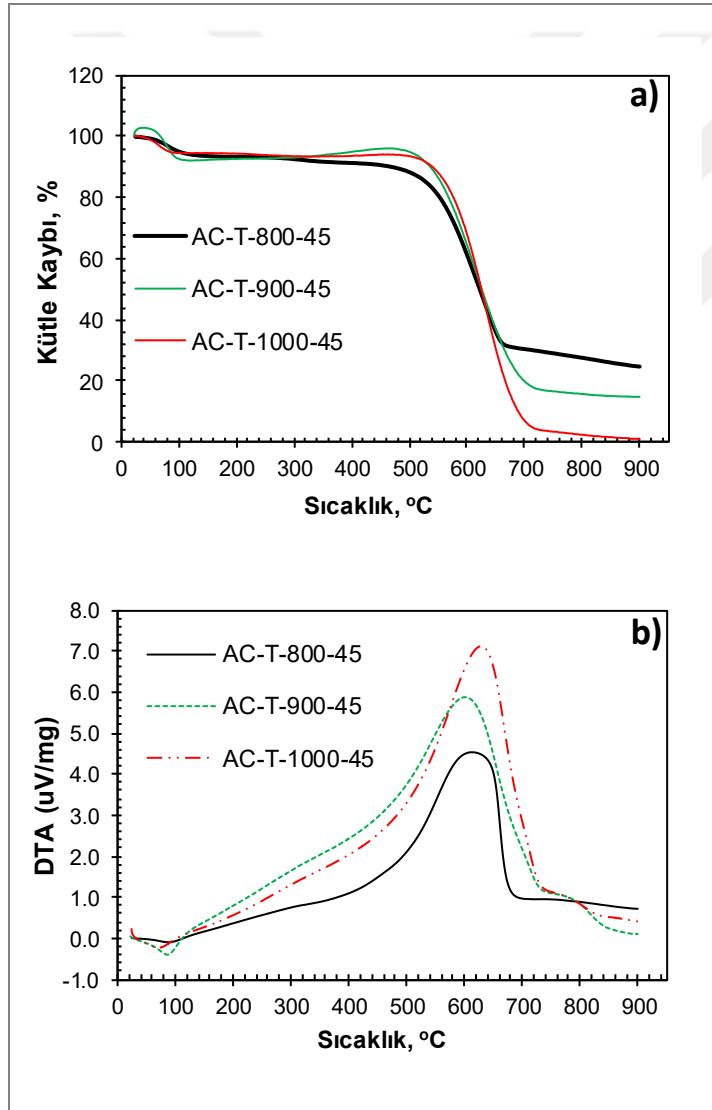
(002) pik yoğunluk oranları, AC1, AC2 ve AC3 malzemelerindeki kristal karbon fraksiyonunun (%) sırasıyla 42, 48 ve 58 olarak hesaplandığını göstermiştir. Bu sonuç, artan karbonizasyon sıcaklığının amorf yapıları azalttığını ve daha düzenli karbon yapılarının oluşumunu teşvik ettiğini desteklemektedir. XRD analizlerinde artan karbonizasyon sıcaklığı ile inter-planar mesafenin azalması (Şekil 4.27a, $d_{0,02}$: AC-T-800-45 için 0,395 nm, AC-T-900-45 için 0,393 nm, AC-T-1000-45 için 0,376 nm) yapıda grafitizasyon bileşiminin arttığını gösteren bir diğer önemli kanıttır.



Şekil 4.27. Kristal ve amorf karbon fraksiyonlarının hesaplanma yöntemi

Çalışmanın ilk aşamasında, AC-T-800-45 malzemesinin TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmişti. Karbonizasyon sıcaklığının etkisini değerlendirmek amacıyla, yeni bir talaş öncül seti kullanılarak farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon malzemelerinin TGA-DTA analizleri yapılmıştır (Şekil 4.28). TGA sonuçlarına göre, yeni

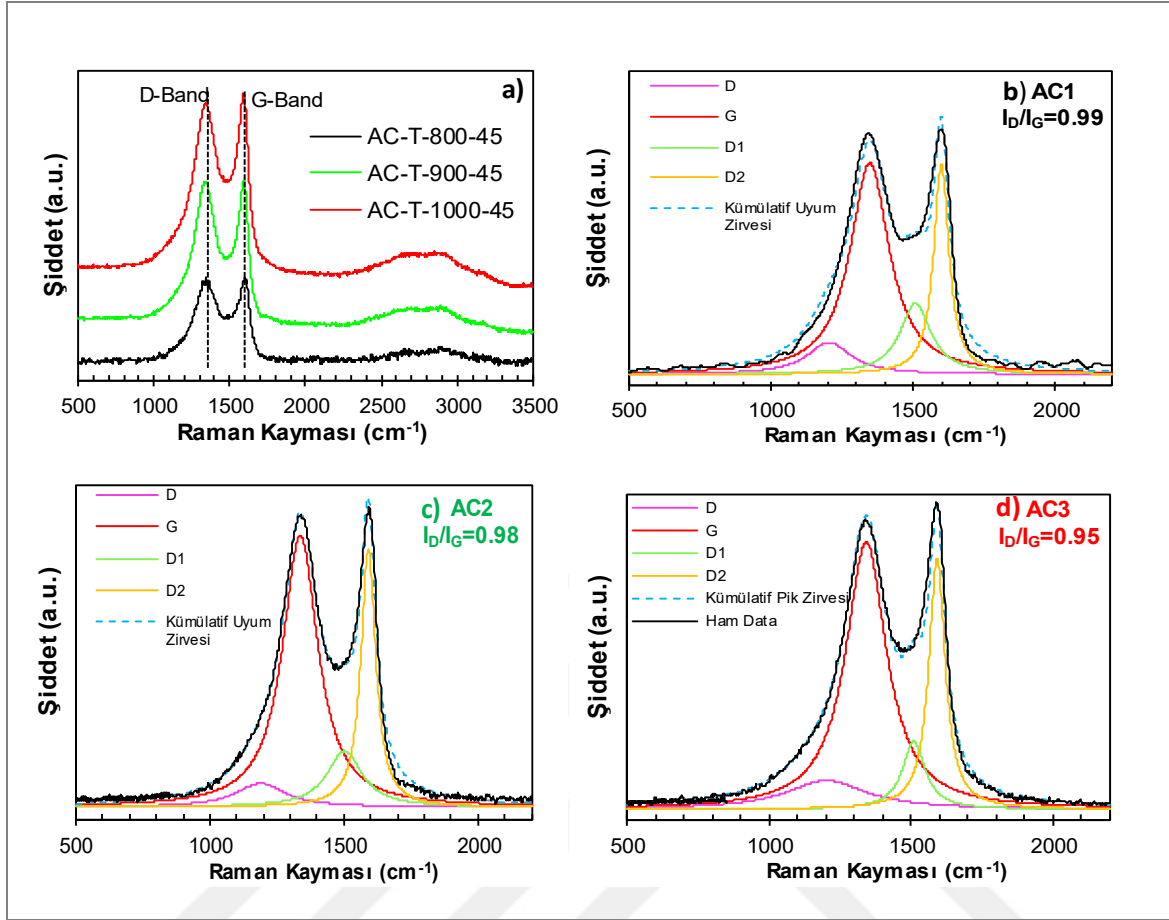
set talaş malzemesiyle sentezlenen AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 numunelerinde sırasıyla %69, %85 ve %99 oranında kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 4.28a). DTA analizlerinde, her üç numunede de amorf karbon yapısına ait karakteristik pikler belirlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte DTA pik alanlarının da arttığı görülmüştür (Şekil 4.28b). Bu artış, daha yüksek sıcaklıklarda oluşan, daha düzenli ve grafitik yapıya sahip karbon türlerinin varlığına bağlanmaktadır. Bu türler, daha güçlü bağlar ve yüksek termal aktivite göstererek daha yoğun termal olayların gerçekleşmesine neden olmaktadır [111-112]. Daha yüksek DTA pik alanlarının, büyük olasılıkla bu daha düzenli yapılarının uzaklaştırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.28. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon malzemelerinin a)TGA, b)DTA profilleri

Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen bu aktif karbon malzemelerinin grafitleşme derecesini belirlemek ve karbonizasyon sıcaklığının grafitleşme üzerindeki etkilerini gözlemek amacıyla Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon malzemelerine ait Raman spektrumları Şekil 4.29a'da sunulmuştur. Raman spektrumlarında yaklaşık 1600 cm^{-1} civarında gözlemlenen G bandı (grafitik, sp^2) ile yaklaşık 1350 cm^{-1} civarında gözlemlenen D bandı (kusurlar, kenar düzlemleri, sp^3), sırasıyla C–C bağlarının tabakalar arası gerilme titreşimleri ile yapısal kusurlar, kenar etkileri veya düzensizliklerle ilişkilendirilmektedir. D ve G tepe noktaları arasındaki yoğunluk oranı (I_D/I_G), grafitleşme derecesi hakkında bilgi verir; daha yüksek I_D/I_G değerleri, daha düşük grafitleşmeyi işaret eder. Bu çalışmada, AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 numuneleri için sırasıyla 0,99; 0,98 ve 0,95 I_D/I_G değerleri gözlenmiştir. Bu durum, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karbonize edilen aktif karbon numunesinde daha grafitik bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Raman spektroskopisi analizleri, XRD dekonvolüsyon analizleri ve TGA/DTA profilleriyle uyumlu sonuçlar vermiştir; böylece grafitleşme düzeyi hakkındaki bulgular birbirini desteklemiştir.

Farklı karbon türlerini belirlemek amacıyla, D ve G tepelerinin Raman analizi kapsamında ters evrişim analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.29b-c-d). Ham veriler işlendiğinde, pik konumları Lorentzian fonksiyonlar kullanılarak uyumlandırılmıştır. Elde edilen Lorentzian eğrileri, D, D1, D2 ve G olarak adlandırılmıştır. Literatüre göre, D1 pik noktası grafit kenarlarına atfedilirken, yaklaşık 1510 cm^{-1} 'de merkezlenen D2 piki, olefinik sp^2 gruplarının C–C titreşim modlarıyla ilişkilidir. Ters evrişim (dekonvölüsyon) sonuçları Çizelge 4.14'de sunulmaktadır. Çizelge 4.14'de, karbonizasyon sıcaklığının artışıyla birlikte grafit kenarlarını temsil eden D2 pikinin ve düzenli grafitik yapıyı ifade eden G pikinin alanlarında bir artış olduğu gözlenmiştir.

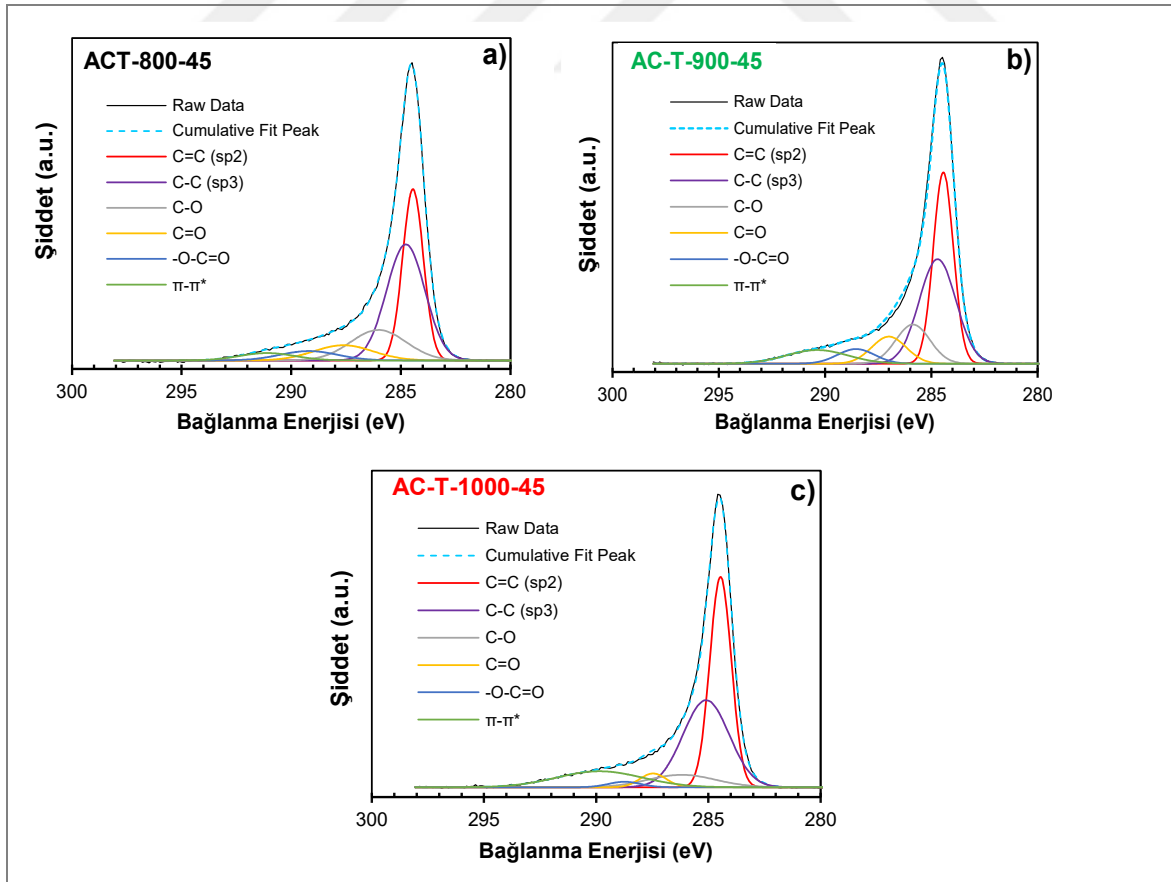


Şekil 4.29. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon malzemelerinin a) RAMAN analizleri b,c,d) RAMAN ters evrişim (dekonvölüsyon) analizleri

Çizelge 4.14. Sentezlenen aktif karbon malzemelerinin RAMAN ters evrişim analiz sonuçları

Katalizör	Yapı	Merkez	Alan	Relatif Alan, %
AC-T-800-45	D	1347,5	953425	54,7
	G	1599,8	373964	21,5
	D1	1204,0	153641	8,8
	D2	1508,5	258912	14,8
AC-T-900-45	D	1337,0	1640713	56,9
	G	1590,9	669033	23,2
	D1	1189,0	213719	7,4
	D2	1502,7	358522	12,4
AC-T-1000-45	D	1341,8	2362713	58,7
	G	1592,1	853842	21,2
	D1	1201,7	486842	13
	D2	1509,9	318575	8

Aktif karbonların kimyasal bileşimi, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile daha ayrıntılı olarak incelenmiştir (Şekil 4.30). Grafit ve amorf karbonun farklı C1s bileşenleri literatürde belirtilmiştir. Bu bileşenler ve ilgili bağlanma enerji aralıkları şu şekildedir: C=C (284,1–284,6 eV), C–C (284,4–285,4 eV), C–O (286,0–287,0 eV), C=O (286,8–288,9 eV), O–C=O (288,5–289,2 eV) ve π - π^* (290,8–291,3 eV) [119,120]. Bu çalışmada, aktif karbonların C (1s) zirvesi altı farklı bileşene ayrılmıştır (dekonvolüsyon yapılmıştır). Bileşenlerin zirve pozisyonları, alanları ve göreceli yüzdeleri Çizelge 4.15’te sunulmuştur. Analizlerde tespit edilen ana pik, sp^2 hibritleşmiş karbon yapısını temsil eden C=C (sp^2) yapısı olup, grafit benzeri özellikler göstermektedir. C–C piki ise sp^3 hibritleşmiş karbonu ifade ederek, grafit katmanları içindeki düzensizlikleri ve yapısal kusurları işaret etmektedir [121]. Bunlara ek olarak, C–O, C=O, -O–C=O yapıları ile π - π^* geçişlerine karşılık gelen zirveler de malzemelerde gözlenmiştir. XPS analizleri, AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörleri için sp^2/sp^3 oranlarının sırasıyla 0,79; 1,00 ve 1,16 olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, karbonizasyon sıcaklığının artmasının daha grafitik ve yapısal olarak daha düzenli malzemelerin oluşumunu teşvik ettiğini göstermektedir.

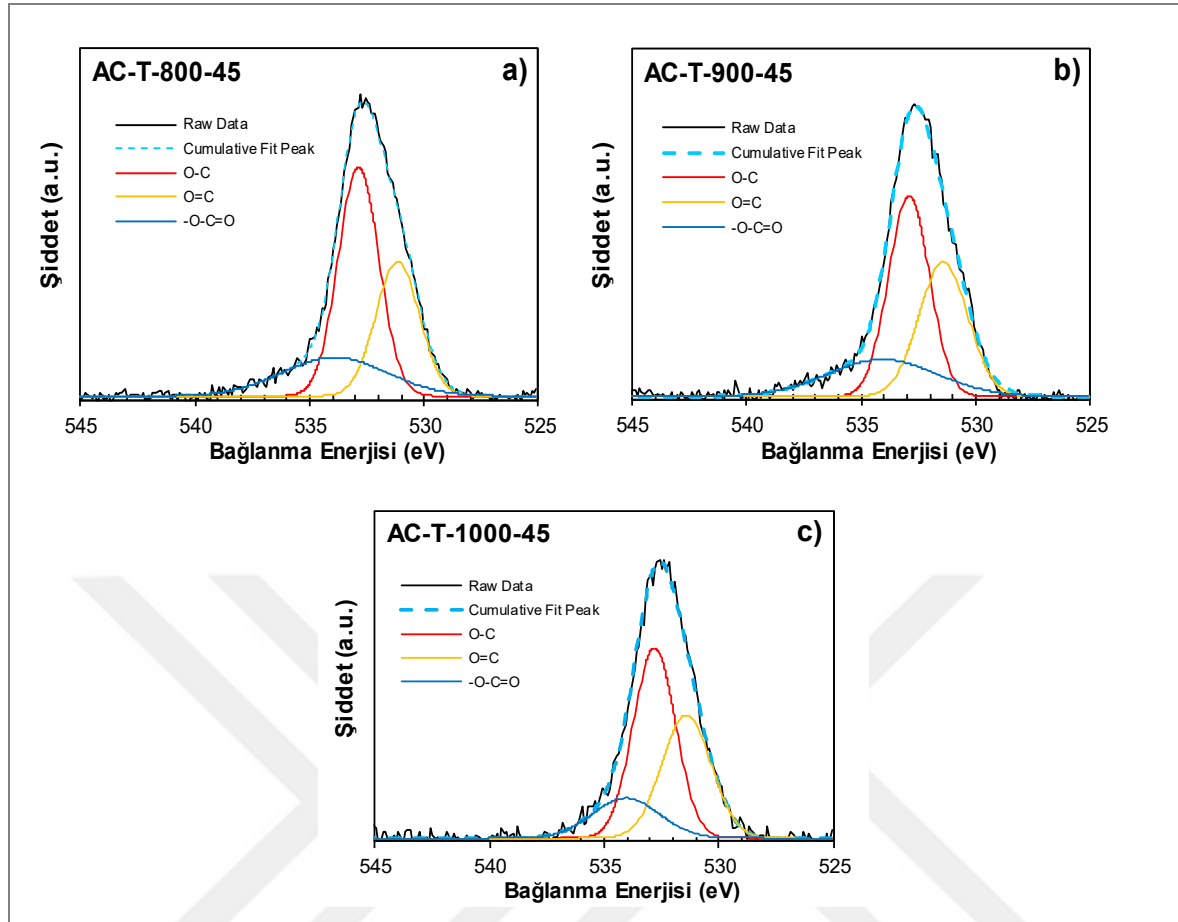


Şekil 4.30. a) AC-T-800-45, b) AC-T-900-45, ve c) AC-T-1000-45 malzemelerinin C1s spektrumları

Çizelge 4.15. Sentezlenen aktif karbon malzemelerinin detaylı XPS analiz tablosu (C1S)

Katalizör	Yapı	Merkez(eV)	Alan	Relatif alan, %
AC-T-800-45	C=C (sp ²)	284,4	24497	30,7
	C-C (sp ³)	284,8	30736	38,6
	C-O	286,1	11656	14,6
	C=O	287,6	6205	7,8
	-O-C=O	289,1	3708	4,6
	π - π^*	291,1	2810	3,5
AC-T-900-45	C=C (sp ²)	284,4	27548	33,9
	C-C (sp ³)	284,7	27435	33,7
	C-O	286,0	9575	11,8
	C=O	287,0	6715	8,2
	-O-C=O	288,5	3898	4,8
	π - π^*	290,3	6031	7,4
AC-T-1000-45	C=C (sp ²)	284,4	31229	48,9
	C-C (sp ³)	285,4	15243	23,8
	C-O	286,0	7392	11,6
	C=O	287,5	2247	3,5
	-O-C=O	288,9	2690	4,2
	π - π^*	290,6	5006	11,1

Sentezlenen aktif karbon malzemelerinin O1s XPS spektrumları Şekil 4.31’de verilmiştir. Bağlanma enerjileri yaklaşık 535; 533,5 ve 531,5 eV olan üç ana pik sergilemiştir. Bu pikler sırasıyla C–O, C=O ve O–C=O fonksiyonel gruplarına karşılık gelmektedir. Piklerin denk geldikleri merkezler ve bağlanma enerjileriyle beraber Çizelge 4.16’da verilmiştir. Artan karbonizasyon sıcaklığıyla beraber bu yapıların pik alan değerlerinde düşüş meydana geldiği gözlenmiştir.



Şekil 4.31. AC-T-800-45, AC-T-900-45, ve AC-T-1000-45 malzemelerinin O1S spektrumları

Çizelge 4.16. Sentezlenen aktif karbon malzemelerinin detaylı XPS analiz tablosu (O1S)

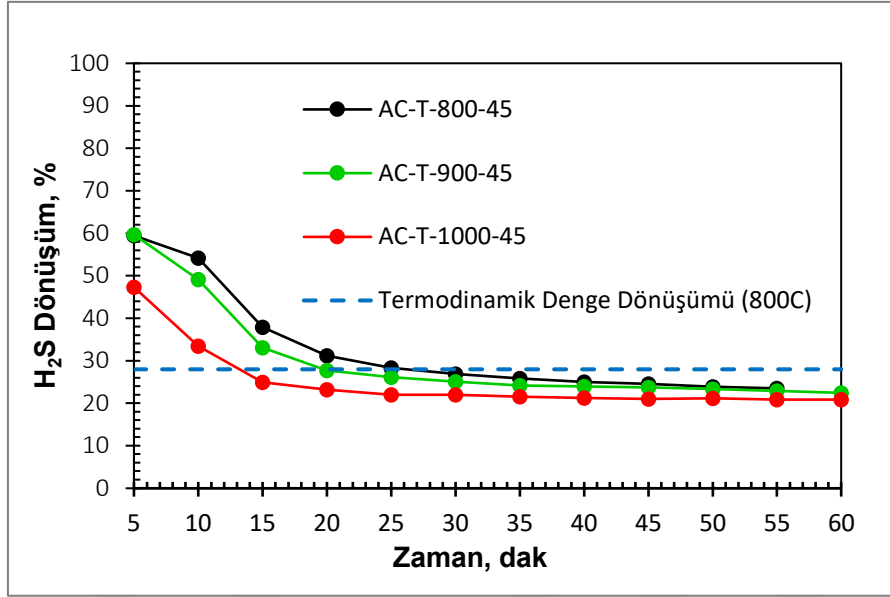
Katalizör	Yapı	Merkez(eV)	Alan	Relatif alan, %
AC-T-800-45	O-C	532,9	10184	48
	O=C	531,2	6382	30
	-O-C=O	533,9	4406	21
AC-T-900-45	O-C	532,9	7667	43
	O=C	531,4	6129	34
	-O-C=O	534,0	3768	21
AC-T-1000-45	O-C	532,8	5307	47
	O=C	531,4	4011	36
	-O-C=O	534,0	1764	15

Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbonlar için, artan karbonizasyon sıcaklığıyla beraber beklenildiği gibi daha düzenli grafit yapıların oluştuğu yapılan analizlerle tespit edilmiştir.

4.4. H₂S Bozunma Reaksiyonu Aktivite Test Sonuçları (Mikrodalga-Konvansiyonel Sistem)

4.4.1. Yeni talaş kullanılarak farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon katalizörlerinin aktivite test çalışmaları ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Çalışmanın ilk aşamalarında hazırlanan aktif karbon ve ticari mezogözenekli karbon destekli katalizörler ile gerçekleştirilen online FTIR testleri sonucunda, aktivite testlerinin başlangıcında FTIR gaz hücresi ile belirgin bir CS₂ oluşumu tespit edilmişti. Yüksek CS₂ oluşum miktarı W@AC> Fe@AC> AC> Fe@CMC şeklinde sıralanmıştı. Yeni set talaş malzemesi kullanılarak farklı karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri öncelikle konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde 800 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörleri üzerinde zamana bağlı olarak elde edilen H₂S dönüşümleri Şekil 4.32’de verilmiştir. Bu çalışma kapsamında daha yüksek karbonizasyon sıcaklıklarının tercih edilmesindeki temel amaç, CS₂ oluşumunu azaltmak/önlemek ve yapısal kararlılığı arttırmaktır. Nitekim Şekil 4.32 incelendiğinde, en düşük CS₂ oluşumunun 1000°C karbonizasyon sıcaklığında hazırlanan AC-T-1000-45 katalizörü ile gerçekleştiği görülmektedir. XRD ve Raman analiz sonuçları, en yüksek grafit oluşumunun AC-T-1000-45 numunesinde gerçekleştiğini göstermiştir. Bu bulgular, aktif karbon yapısında grafit bileşiminin artmasının CS₂ oluşumunun azalmasına katkı sağladığını ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, tüm katalizörlerde H₂S dönüşümlerinin zaman içinde birbirine oldukça yakın ve dengeli şekilde seyretmesi, test süresince katalizörlerin kararlı bir performans sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.32. Farklı karbonizasyon (800°C, 900°C, 1000°C) sıcaklıklarında hazırlanan aktif karbonlar ile konvansiyonel ısıtmalı sistemde elde edilen H₂S dönüşümleri (800°C, %1H₂S-N₂; Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)

Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi, konvansiyonel sistemlerden temel olarak ısıtma yönteminin farklılığı ile ayrılmaktadır. Bu sistemde, mikrodalga enerjisi doğrudan katalizörün bulunduğu bölgeye yönlendirilerek katalizörün hızlı ve etkin bir şekilde ısınması sağlanır. Buna karşın, konvansiyonel reaktörlerde ısıtma, tüp fırının tüm iç hacmini kapsayacak şekilde gerçekleştirilir. Mikrodalga reaktör sisteminde sadece katalizörün hedeflenmesi sayesinde önemli ölçüde enerji tasarrufu elde edilir. Ayrıca, bu sistem, istenilen reaksiyon sıcaklıklarına çok daha kısa sürede ulaşarak işlem süresini kısaltmakta ve zamandan tasarruf sağlamaktadır.

Mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirilen ön deneylerde, öncelikle AC-T-800-45 malzemesinin mikrodalga enerjisini absorbe etme kapasitesi herhangi bir gaz akışı olmadan incelenmiştir. Sonuçlar, aktif karbon malzemesinin farklı kW seviyelerinde mikrodalga enerjisini başarıyla absorbe edebildiğini göstermektedir. Ayrıca, mikrodalga reaktör sisteminde sıcaklık kararlılığını değerlendirmek amacıyla AC-T-800-45 katalizörü kullanılarak ön deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, 0,1 g numune, 100 mL/dak N₂ akışı altında test edilmiştir. Çizelge 4.17 incelendiğinde, düşük kW değerlerinde 400°C sıcaklığına ulaştığı görülmüştür. 500°C, 600°C, 700°C ve 800°C reaksiyon sıcaklıkları için çizelgeler EK-4'te verilmiştir. Aynı zamanda AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörleri için aynı test çalışmaları 800 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir ve bu

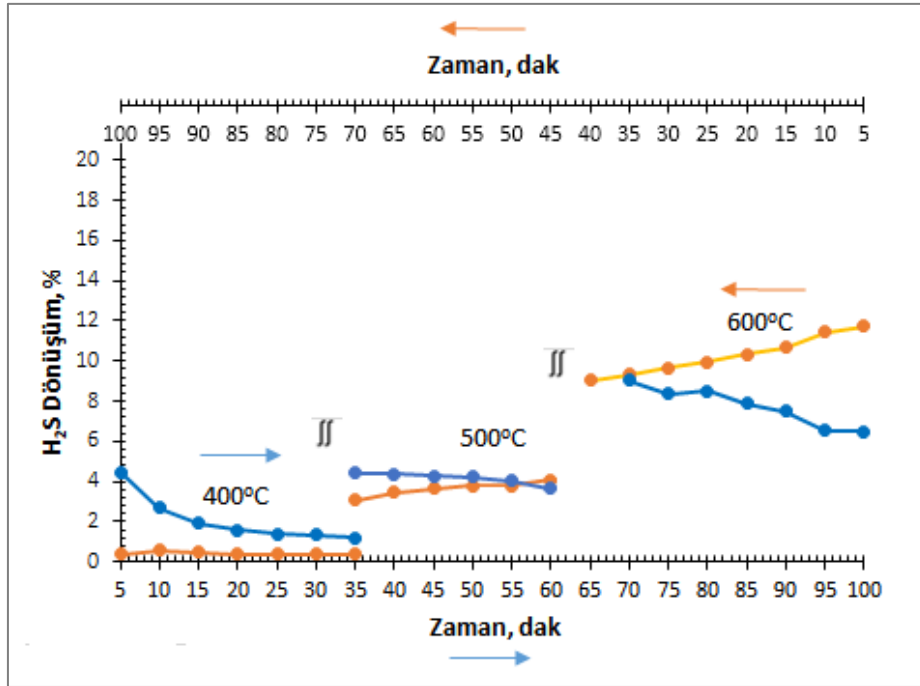
katalizörlerden ortalama 808°C ve 811 °C sıcaklık değerleri elde edilmiştir. Tüm sıcaklık değerlerine oldukça kısa bir sürede ulaşıldığı ve sıcaklık değerlerinin 60 dakika boyunca sabit kaldığı gözlenmiştir. Çizelgelerde yer alan S.P (set point) parametresi ayarlanan enerji seviyesini (kW cinsinden), F.P (forwarded power) gönderilen enerjiyi, R.P (reflected power) ise katalizör tarafından absorbe edilmeyen ve geri yansıyan enerjiyi ifade etmektedir. Yapılan ön çalışmalar neticesinde, aktif karbon katalizörünün istenilen reaksiyon sıcaklıklarına ulaşmasını sağlamak için gerekli set point (S.P) değerleri yaklaşık olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.17. AC-T-800-45 katalizörü ile N₂ akışı altında farklı mikrodalga enerjilerinde gerçekleştirilen ön-deney (Hedeflenen sıcaklık:400°C)

S.P	F.P	R.P	Sıcaklık, °C
0,02	0	0	-
0,04	0,02	0,02	-
5 dakika bekleme			
0,05	0,03	0,03	-
5 dakika bekleme			
0,06	0,04	0,04	-
5 dakika bekleme			
0,07	0,05	0,04-0,05	480
0,05	0,04	0,03	396
İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra zamana karşı ölçümler alınmaya başlanmıştır.			
Süre, dakika		Sıcaklık, °C	
1		397	
3		397	
5		399	
10		398	
15		398	
20		398	
25		396	
30		397	
35		396	
40		397	
45		396	
50		397	
55		397	
60		396	

Çalışma kapsamında konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinin her birinde, yeni katalizör yatağı hazırlanarak reaktöre yerleştirilmiştir. Mikrodalga reaktör sisteminde, katalizör yatağı değiştirilmeden, tek bir katalizör numunesi ile farklı sıcaklıklarda art arda aktivite testlerinin yapılıp yapılamayacağını değerlendirmek amacıyla iki farklı aktivite testi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.33). Birinci aktivite testinde, AC-T-800-45 katalizörü ile sıcaklık artış yönünde sırasıyla 400°C, 500°C ve 600°C'de reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen H₂S dönüşüm değerleri Şekil 4.31'de mavi renkte verilmiştir. Beklendiği üzere reaksiyon sıcaklığının yükselmesi ile H₂S dönüşüm oranları artmıştır. Her sıcaklık kademesinde 30 dakika süren testlerin sonunda H₂S dönüşümleri sırasıyla 400°C'de %1, 500°C'de %4 ve 600°C'de %6 olarak ölçülmüştür (Çizelge 4.18). İkinci aktivite testinde ise yine yeni hazırlanmış bir AC-T-800-45 katalizörü kullanılarak, bu kez sıcaklık azalış yönünde (600°C-500°C-400°C) testler yapılmıştır. Bu testte ölçülen H₂S dönüşümleri Şekil 4.31'de turuncu renkle gösterilmiş olup, sırasıyla 600°C'de %9, 500°C'de %4 ve 400°C'de yaklaşık %0,4 civarında değerler elde edilmiştir. Her iki testin sonuçları karşılaştırıldığında; 500°C sıcaklığındaki H₂S dönüşüm oranlarının birbirine yakın olduğu, ancak 400°C ve 600°C sıcaklıklarında belirgin farklılıkların olduğu gözlenmiştir. Karbonizasyonu 800°C'de yapılan aktif karbon yapısında, aktivite testlerinin gerçekleştirildiği sıcaklıklarda (400-600°C aralığında) yapısal anlamda önemli bir değişim beklenmediğinden, bu dönüşüm farklarının katalizör yüzeyinde biriken kükürt tabakasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Elde edilen bu bulgular, her aktivite testi için mutlaka yeni bir katalizör yatağı kullanılmasının gerekliliğini göstermektedir. Bu nedenle, mikrodalga reaktör sisteminde yapılan sonraki aktivite testlerinde her sıcaklık değeri için yeni hazırlanmış (taze) katalizör kullanılmasına karar verilmiştir. Bu sıcaklık taraması çalışmasından elde edilen tüm dönüşüm değerleri Çizelge 4.18'de sunulmuştur.



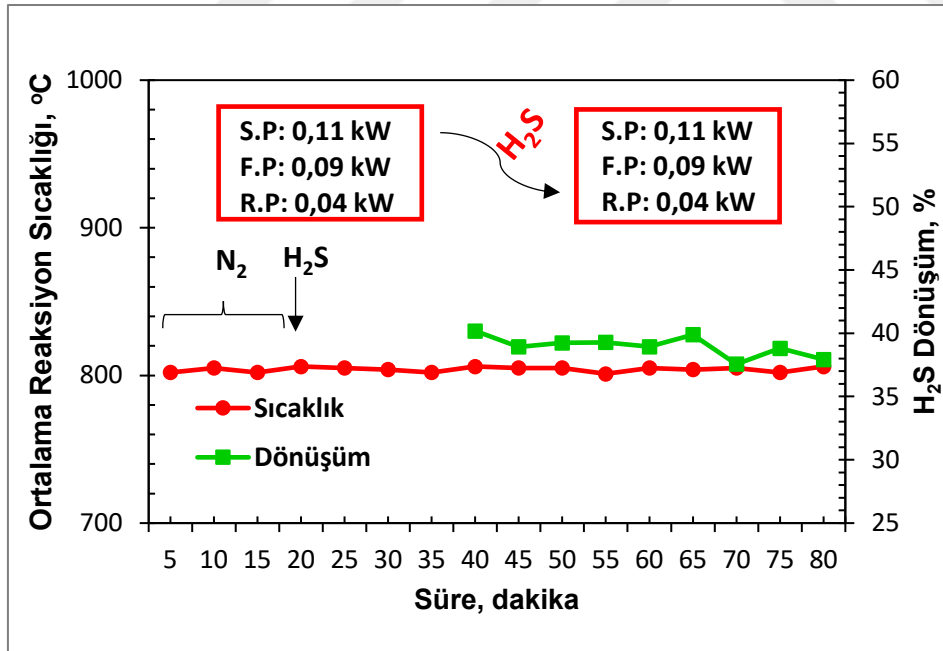
Şekil 4.33. AC-T-800-45 katalizörü ile mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testi (%1H₂S-N₂; Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı:100 mL/dak)

Çizelge 4.18. AC-T-800-45 katalizörleriyle mikrodalga reaktör sisteminde farklı ortalama reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen H₂S dönüşümleri (%1H₂S-N₂; Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı:100 mL/dak)

Ortalama Sıcaklık	% H ₂ S Dönüşümleri	
	Test#1 Yükselen Sıcaklık	Test# 2 Azalan Sıcaklık
400 °C	%1	% ~0,4
500 °C	%4	%4
600 °C	%6	%9

AC-T-800-45 malzemesiyle mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirilen ön deneylerden sonra farklı karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanan (AC-T-800-45, AC-T-900-45, AC-T-1000-45) aktif karbon malzemeleri ile mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde, konvansiyonel reaktör sistemiyle aynı şartlarda aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.34, mikrodalga reaktör sisteminde 800 °C reaksiyon sıcaklığında AC-T-800-45 katalizörü için elde edilen H₂S dönüşüm değerlerinin ve ölçülen ortalama sıcaklıkların zamana bağlı değişimini göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, sıcaklık ölçümleri ilk 15 dakika boyunca N₂ atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Değerlerin kararlı olduğu doğrulandıktan

sonra sisteme H_2S gazı beslenmiştir. Reaksiyonun başlangıcında yüksek miktarda CS_2 oluşma olasılığı nedeniyle gaz kromatografında tıkanmalara yol açma riskine karşı, kromatogramlardan pik alımı gazın sisteme beslenmesinden 20 dakika sonra başlatılmıştır. Şekil 4.34'te görüldüğü üzere, H_2S beslenmeden önce ve sonra sıcaklık yaklaşık $800\text{ }^{\circ}C$ civarında sabit kalmıştır. Ayrıca, sisteme H_2S beslenmesinin ardından mikrodalga soğurmasında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Reaksiyonun başlangıcında dönüşümde hafif bir azalma gözlenmiş, ardından değerler neredeyse sabit bir eğilim izlemiştir. Reaksiyonun sonunda, yaklaşık %39'luk bir ortalama H_2S dönüşümü elde edilmiştir. Aynı sıcaklıkta termodinamik denge dönüşümü ise %28'dir. Bu sonuç, mikrodalga reaktör koşullarında elde edilen H_2S dönüşümünün termodinamik denge dönüşümünü aştığını göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.34'te verildiği gibi, H_2S gazı beslenmeden önce ve sonraki süreçlerde ayarlanan güç (S.P.), gönderilen güç (F.P.) ve yansıyan güç (R.P.) değerlerinin aynı kaldığı görülmüştür. Katalizörler ile farklı sıcaklık değerleri için gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişim grafikleri EK-5'te verilmiştir.



Şekil 4.34. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45 katalizörü ile $800\text{ }^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi ($1\% H_2S/N_2$, Katalizör: $0,1\text{ g}$; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)

Mikrodalga ve konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerinin performanslarının karşılaştırılması amacıyla, $400^{\circ}C$ - $1000^{\circ}C$ sıcaklık aralığında, her bir sıcaklık için yeni

hazırlanmış (taze) AC-T-800-45 katalizörleri kullanılarak aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel olarak elde edilen H_2S dönüşüm değerleri ve termodinamik denge dönüşüm değerleri Şekil 4.35'te verilmiştir. $800^\circ C$ karbonizasyon sıcaklığında hazırlanan AC-T-800-45 katalizörü ile her iki sistemde de elde edilen H_2S dönüşümleri, reaksiyonun endotermik doğasına uygun olarak artan sıcaklıkla birlikte artış göstermiştir. Konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde $600-1000^\circ C$ reaksiyon sıcaklık aralığında elde edilen H_2S dönüşümlerinin termodinamik denge dönüşüm değerlerine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, önceki bölümlerde de ifade edildiği üzere, talaştan hazırlanan AC-T-800-45 katalizörünün oldukça iyi bir katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirilen aktivite testlerinde ise $400-900^\circ C$ sıcaklık aralığında ($900^\circ C$ hariç) elde edilen H_2S dönüşümlerinin termodinamik denge dönüşüm değerlerinin üzerinde olduğu görülmüştür. Ayrıca mikrodalga sistemi ile elde edilen H_2S dönüşümleri, özellikle $600^\circ C$, $700^\circ C$ ve $800^\circ C$ reaksiyon sıcaklıklarında, konvansiyonel sisteme kıyasla önemli ölçüde daha yüksek çıkmıştır. Örneğin, $700^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde %13 H_2S dönüşümü elde edilirken, aynı sıcaklıkta mikrodalga reaktör sisteminde bu değer %34 olarak ölçülmüştür.

Bilindiği üzere, mikrodalga ısıtma ile konvansiyonel/elektrikli fırın ısıtmasının mekanizmaları birbirinden oldukça farklıdır. Mikrodalga ısıtma, hacimsel bir ısıtma şekli olup, partikül içerisinden dışarıya doğru gerçekleşen ısı transferi, radyasyon, konveksiyon ve/veya iletim (kondüksiyon) mekanizmalarıyla sağlanmaktadır [11]. Katalizör yatağında ölçülen ortalama sıcaklık değerlerinin yanı sıra, mikrodalga ile gerçekleştirilen çalışmalarda yerel olarak daha yüksek sıcaklık bölgelerinin, diğer bir ifadeyle sıcak nokta (hotspot) oluşumunun mümkün olduğuna dair hipotezler ileri sürülmüştür. Hotspot modeline göre, yerel sıcak noktaların sıcaklık değerleri, çevresindeki ortalama sıcaklıklardan yaklaşık olarak $100-200^\circ C$ daha yüksektir [13,15]. Sun ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, hotspot oluşumlarının elektrik arkları veya kıvılcımlar olarak bilinen deşarjlar şeklinde gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu kısa süreli ve şiddetli deşarj sırasında büyük miktarda ısı açığa çıkmakta ve sonuç olarak yüksek sıcaklık değerlerine sahip sıcak noktalar oluşmaktadır [11]. Yongxin Hu ve arkadaşları, mikrodalga hotspot'ları üzerine yaptıkları çalışmada, hotspot sıcaklıklarının yüksek olmasının, mikrodalga enerjisinin absorplanmasının, iletim ve termal radyasyon ile gerçekleşen enerji kaybından daha yüksek olduğuna işaret ettiğini ifade etmişlerdir [13]. Hotspot varlığı, Gangurde ve arkadaşları tarafından deneysel olarak doğrulanmıştır. Araştırmacılar, katalitik yataktaki sıcaklık değişimlerini termal kamera ile

iki boyutlu olarak izleyerek, yatak içerisinde yaklaşık 77–177°C'lik sıcaklık farklılıkları tespit etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, termoçift veya optik fiberlerin yalnızca sınırlı bölgelerdeki sıcaklık ölçümlerini sağladığını, ancak termal görüntüleme yönteminin daha geniş bir alan içerisindeki hotspot dağılımını ortaya koyabildiğini göstermektedir. Mikrodalga destekli metanın kuru reformlanması reaksiyonunda, sıcaklığı 813–942°C'ye ulaşan sıcak noktaların varlığı sayesinde, konvansiyonel reaktörlere göre oldukça düşük (500°C) yatak sıcaklıklarında bile yüksek CH₄ (%99,5) ve CO₂ (%94,0) dönüşümlerine ulaşılmıştır. Ayrıca araştırmacılar, katalitik yatakta karbon esaslı malzemelerin bulunmasının, sıcak noktaların oluşumunda önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. Bu bulgular, mikrodalga ışıınımı altında katalitik performans artışının yalnızca ortalama yatak sıcaklığıyla değil, esas olarak bölgesel ısınma etkileriyle ilişkili olduğunu göstermektedir [122]. Bir başka deyişle, mikrodalga sistemlerinde gaz fazının doğrudan mikrodalga ışıını ile ısıtılmaması ve katalizör yatağından çevreye gerçekleşen konvektif ısı transferinin yoğun faz reaksiyonlarına kıyasla düşük olması nedeniyle, katalizör sıcaklığı ortam sıcaklığından çok daha yüksek değerlere ulaşmaktadır ($T_{kat} \gg T_{ortam}$). Bu durum mikrodalga sistemlerinin yüksek seçiciliğe sahip ısıtma sağladığını ortaya koymaktadır [12]. Dolayısıyla, mikrodalga ışıınımı altındaki reaksiyonlarda katalitik aktivitenin artışında hacimsel ortalama sıcaklıktan çok, lokal sıcaklık etkilerinin büyük önem taşıdığı vurgulanmaktadır [10]. Bu durumda, mikrodalga ısıtmanın oldukça seçici olduğu ve katalizör yatağına hedeflenen bölgelerde yoğunlaştığı sonucuna varılmaktadır. Ancak literatürde, mikrodalga sistemlerinde katalizör yatağına oluşan sıcak noktaların, katalizörün yapısına etkileri konusunda halen belirsizlik bulunmakta olup, katalizör performansına zarar verici etkilerinin olabileceği yönündeki tartışmalar sürmektedir.

Mikrodalga ışıınının H₂S dönüşümüne etkisi, literatürde moleküllerin polar özellikleri üzerinden de açıklanmıştır. Bazı çalışmalarda, mikrodalga ışıınının iki temel etkisi olduğu belirtilmiştir: termal ve termal olmayan (ya da atermal) etkilerdir. Termal etkiler, dielektrik ısınma sonucunda meydana gelen aşırı ısınma ya da sıcak nokta (hot spot) oluşumundan kaynaklanmaktadır. Öte yandan, termal olmayan etki sıcaklık artışı olmadan yalnızca mikrodalga ışıınıyla gerçekleşir. Bu durum, makromoleküllerin polar kısımlarının mikrodalga alanının yönüyle hizalanması sonucu H–H bağlarının kırılmasına yol açabilecek bir etkileşim olarak tanımlanmıştır [123]. Başka bir deyişle, termal olmayan etkiler, dipol momenti olan moleküller ile mikrodalga alanındaki elektrik yükü arasında meydana gelen dipol-dipol benzeri etkileşimlerle ilişkilidir [15]. H₂S bozunma reaksiyonunda, reaktan olan

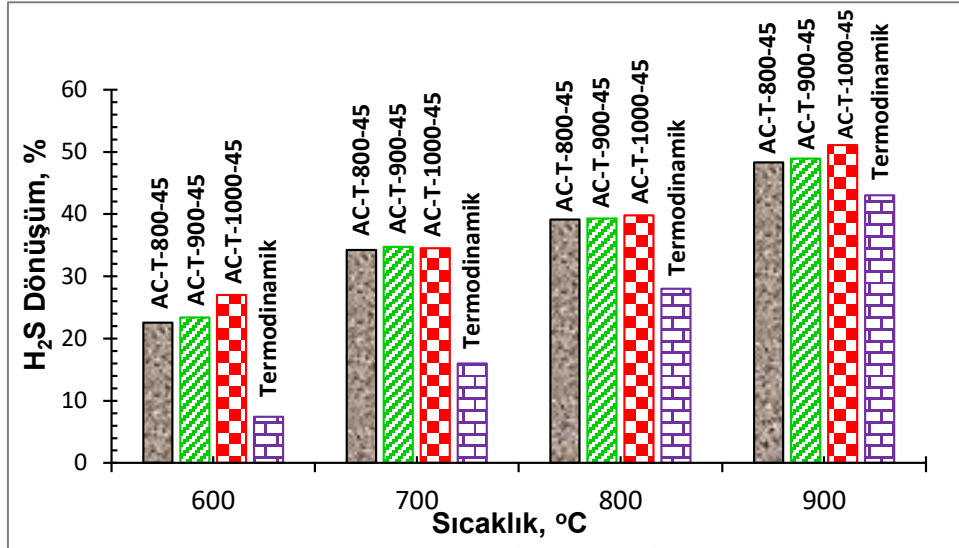
karşılaştırıldığında, sıcak nokta oluşumlarının yatak sıcaklığını en az 100°C artırdığı görülmüştür. Literatürde bahsedilen elektrik arkları ve kıvılcım deşarjları, bu çalışmada gerçekleştirilen tüm katalitik aktivite testlerinde, özellikle yüksek reaksiyon sıcaklıklarında tespit edilmiştir. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında yapılan testler, aktif karbonun mikrodalga ortamında yüksek katalitik aktivite gösterdiğini ve konvansiyonel ısıtmaya kıyasla daha yüksek dönüşümler sağladığını ortaya koymuştur.

Aktif karbon katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları, yalnızca karbonizasyon sıcaklığının değiştirilmesiyle (800°C→900°C→1000°C) grafitleşme derecesinin artırılabilirliğini ortaya koymuştur. Grafitleşme derecesinin katalitik aktivite ve mikrodalga absorpsiyon davranışı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C reaksiyon sıcaklıklarında AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörleri ile aktivite testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.36). Her bir reaksiyon sıcaklığı için ölçülen ortalama yatak sıcaklıkları şu şekilde belirlenmiştir: 600°C hedef sıcaklıkta, ölçülen sıcaklık değerleri AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 için sırasıyla 602°C, 604°C ve 601°C olarak kaydedilmiştir. 700°C sıcaklıkta bu değerler 703°C, 704°C ve 702°C, 800°C sıcaklıkta 804°C, 802°C ve 802°C, 900°C sıcaklıkta ise 896°C, 903°C ve 902°C olarak ölçülmüştür.

600°C’de, AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörleri ile elde edilen H₂S dönüşümü, %7 olan termodinamik denge dönüşümünün yaklaşık iki katı olarak belirlenmiştir. 700°C’de benzer bir eğilim gözlenirken, 800°C ve 900°C’de deneysel olarak elde edilen H₂S dönüşümleri ile termodinamik denge dönüşümleri arasındaki farkın nispeten azaldığı görülmüştür. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanan aktif karbon katalizörleri ile 700, 800 ve 900°C’de elde edilen H₂S dönüşümlerinin termodinamik denge dönüşümlerinin üzerinde olduğu gözlenmiştir. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında, grafitleşme derecesi en yüksek olan AC-T-1000-45 katalizörü ile elde edilen H₂S dönüşümlerinin nispeten daha yüksek olduğu belirlenmiş olmakla birlikte, karbonizasyon sıcaklığının H₂S dönüşümü üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

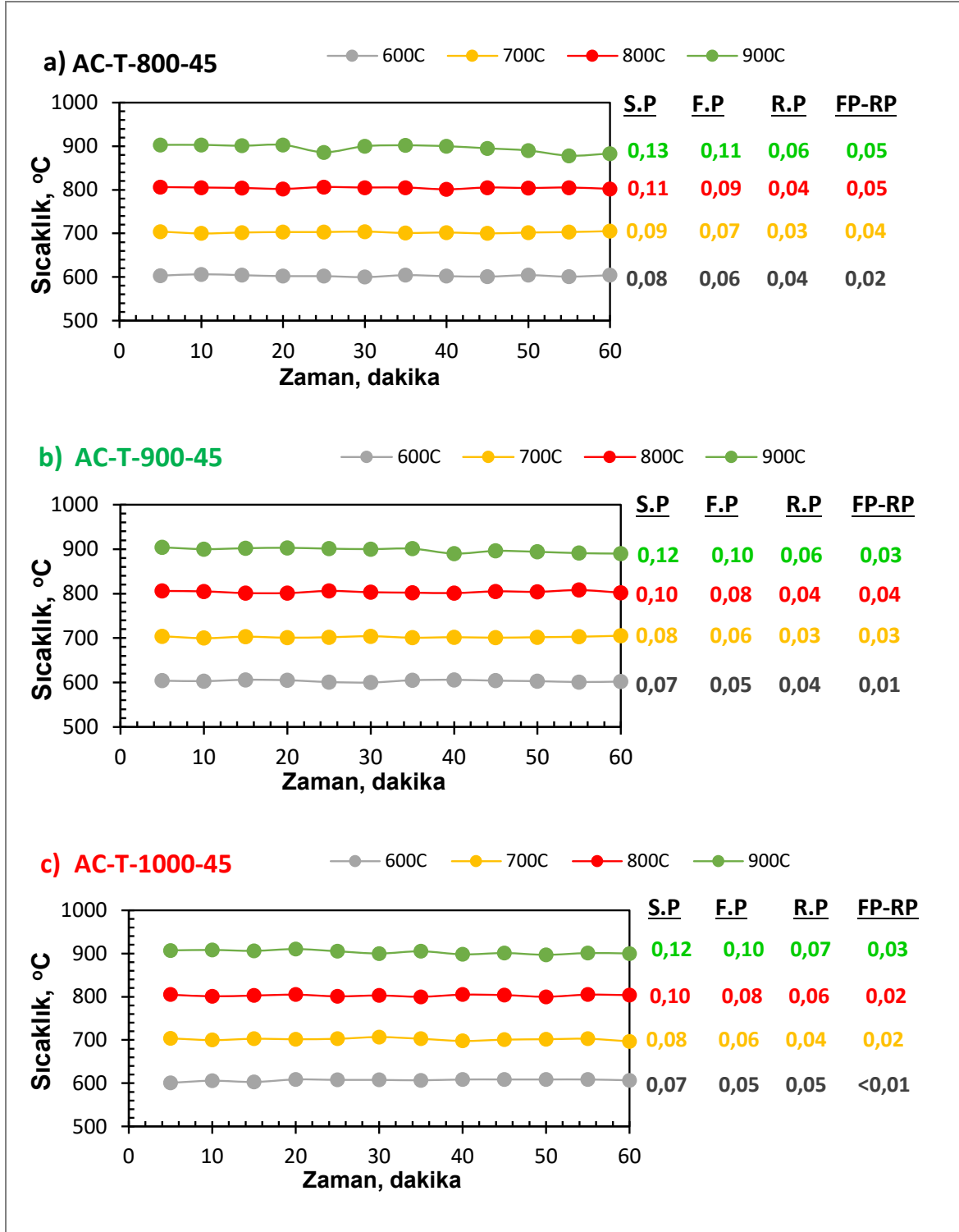
Aynı zamanda, farklı metallerin mikrodalga absorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 katalizörleri 600–800 °C sıcaklık aralığında mikrodalga reaktör sisteminde aktivite testlerine tabi tutulmuştur. Yapılan testler, metal türünün mikrodalga absorpsiyonu ve H₂S dönüşüm oranları üzerinde belirgin bir etki oluşturmadığını göstermiştir. Bu katalizörlerle mikrodalga

reaktör sisteminde gerçekleştirilen altmış dakikalık deneyler sonucunda elde edilen ortalama H_2S dönüşüm değerleri ve mikrodalga absorplama kapasiteleri EK-6'da sunulmuştur.



Şekil 4.36. Mikrodalga reaktör sisteminde farklı reaksiyon sıcaklıklarında AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörlerinin aktivite test sonuçları (1% H_2S/N_2 , Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)

Her bir katalizör için mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirilen aktivite testlerinde, zamanla sıcaklık değişimi ve hedeflenen reaksiyon sıcaklıklarına ulaşırken jeneratörde ayarlanan S.P. (set point) değerleri Şekil 4.37’de sunulmuştur. Deney süresince reaksiyon sıcaklıklarının sabit kaldığı ve sistemin kararlı bir sıcaklık profili sağladığı gözlemlenmiştir. Özellikle karbonizasyon sıcaklığının artırılmasıyla elde edilen AC-T-1000-45 katalizöründe (Şekil 4.387c), daha düşük S.P. değerleriyle ve dolayısıyla daha düşük mikrodalga enerji absorpsiyonu ile hedeflenen reaksiyon sıcaklıklarına ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu durum, AC-T-1000-45 katalizörünün mikrodalga enerjisini daha verimli bir şekilde absorplayabildiğini ve yüksek karbonizasyon sıcaklığının mikrodalga etkileşimine olan katkısını açıkça göstermektedir.



Şekil 4.37. Farklı katalizörler için mikrodalga reaktör sisteminde reaksiyon süresince sıcaklık değişimleri ve hedef sıcaklığa ulaşmak için ayarlanan mikrodalga jeneratör gücü (S.P.) değerleri (a) AC-T-800-45, (b) AC-T-900-45 ve (c) AC-T-1000-45 katalizörü için

Mikrodalga ısıtma mekanizması, mikrodalgaların elektrik alan bileşeni ile dipoller ve/veya yüklü parçacıklar arasındaki etkileşime dayanmaktadır [126]. Literatürde, karbon bazlı

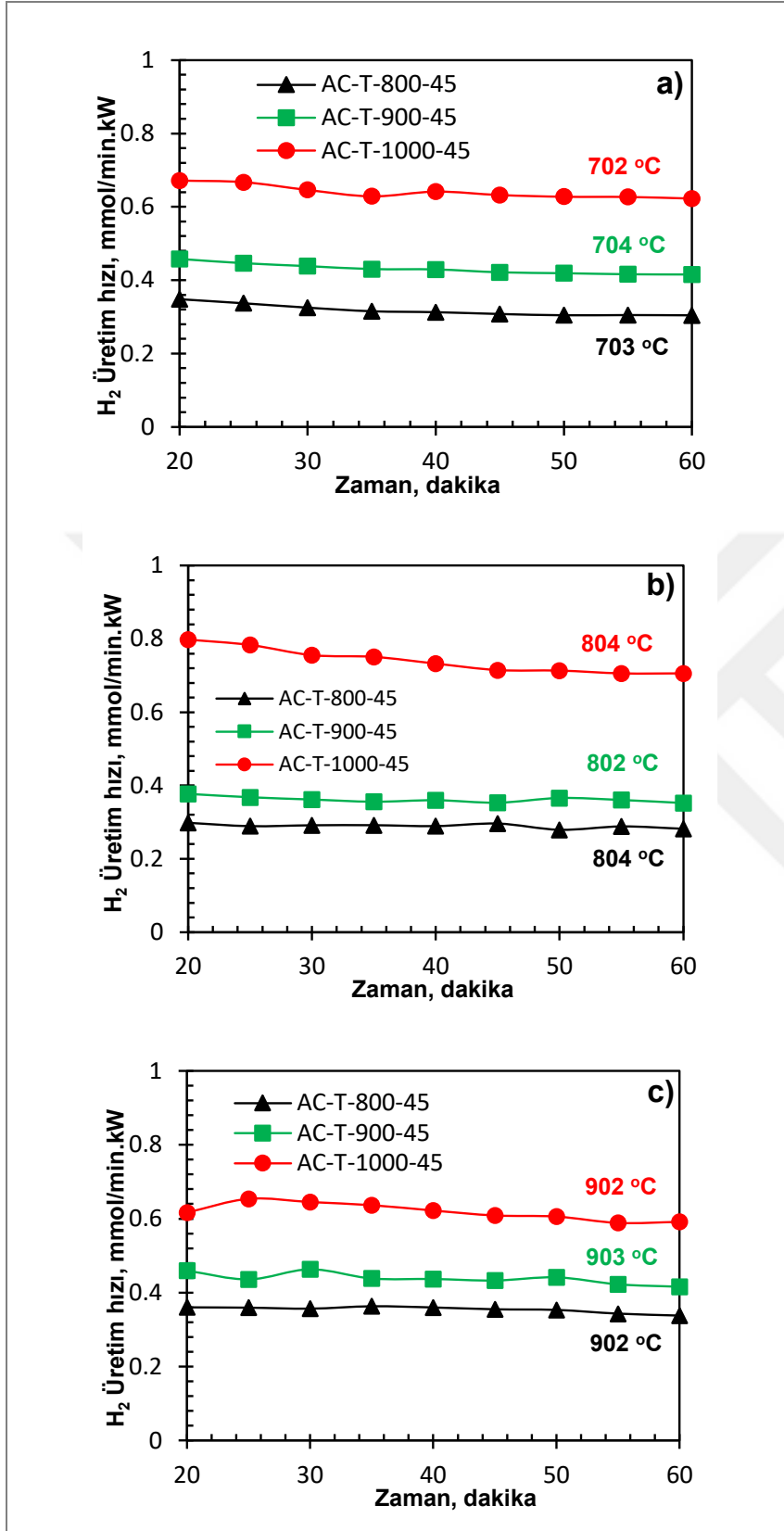
malzemelerin, grafitik bölgelerdeki delokalize π -elektronları nedeniyle yarı iletken, dielektrik ve polarizasyon özellikleri gösterdiği belirtilmektedir [126-128]. Bu nedenle, mikrodalga ışıınımlı altında karbon bazlı malzeme içerisindeki π -elektronları ile etkileşim yoluyla ısı üretilebileceği ifade edilmektedir. Özellikle biyokütle bazlı atıklardan karbon bazlı malzemelerin sentezi ve rejenerasyonu amacıyla mikrodalgaların kullanıldığı çalışmalarda, π -elektronlarının varlığı ve hareketliliği önemli bir faktör olarak vurgulanmıştır [128,129]. Choudhaery ve arkadaşları, mikrodalga ışıınımlı altında bazal düzlemde yer alan sp^2 -hibritleşmiş karbonun sağladığı π -elektronlarının, elektriksel iletkenlik, dielektrik kayıplar ve polarizasyon üzerindeki etkilerinin kritik bir rol oynadığını belirtmişlerdir [130]. Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yüksek grafitleşme derecesine sahip dielektrik malzemelerin, elektronların taşınması ve birikmesi açısından mikrodalga deşarj şiddeti üzerinde kritik bir rol oynadığı ve mikrodalga deşarj performansını artırdığı rapor edilmiştir [131]. Yapılan araştırmalar, özellikle X-bandı (8–12 GHz) frekans aralığında, aktif karbon bazlı kompozitlerin yüksek mikrodalga absorpsiyon performansı sergilediğini ortaya koymuştur [132]. Negi ve arkadaşları, kobalt ferrit ($CoFe_2O_4$) destekli aktif karbon nanokompozitlerinin, geniş bir frekans aralığında güçlü mikrodalga absorpsiyon yeteneği gösterdiğini belirtmişlerdir [133]. Bu bağlamda, karbon bazlı malzemeler, sp^2 -hibritleşmiş karbon ağlarında bulunan delokalize π -elektronları ile mikrodalgalar arasındaki etkileşim sayesinde oldukça verimli mikrodalga absorplayıcılar olarak kabul edilmektedir. Bu etkileşim, mikrodalga enerjisinin ısıya dönüştürülmesini sağlayarak, karbon bazlı malzemelerin mikrodalga ısıtma sistemlerinde yüksek etkinlik göstermesine olanak tanımaktadır [126].

Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanan AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörleri ile gerçekleştirilen farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki aktivite testlerinde, elde edilen H_2S dönüşümlerinin birbirine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.36). Ancak, mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörleri tarafından absorbe edilen mikrodalga enerjisi dikkate alındığında, karbonizasyon sıcaklığının etkisinin belirgin hale geldiği görülmüştür. Şekil 4.38' de farklı reaksiyon sıcaklıklarında 800°C, 900°C ve 1000°C'de karbonize edilen aktif karbon katalizörleri tarafından absorbe edilen enerji başına (F.P.-R.P. [kW]) elde edilen CO_x içermeyen H_2 üretim hızları verilmiştir. Aktif karbonların karakterizasyon çalışmaları, karbonizasyon sıcaklığının yapısındaki grafitleşme bileşimine etkisini ortaya koymuştur. Yüksek karbonizasyon sıcaklığının, aktif karbonun grafitleşme oranını artırdığı

belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen bazı önemli sonuçlar Çizelge 4.19’da sunulmuştur.

Malzemelerin 002 pikinin ters evrişim (dekonvolüsyon) analizi, XPS ile belirlenen sp^2 ve sp^3 hibritleşme oranları, π - π geçişlerinin varlığı/oranı* ve Raman spektrumundaki D ve G bantlarının pik oranları belirlenmiştir. Diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında, AC-T-1000-45 katalizörü, en yüksek grafitleşme bileşimine sahip olması nedeniyle daha fazla sp^2 bölgesi içermekte ve mikrodalgalar ile etkileşime girebilecek yüksek oranda delokalize π -elektronlarına sahiptir. Bu nedenle, AC-T-1000-45 katalizörü, daha yüksek mikrodalga absorpsiyon kapasitesine sahip olması sayesinde daha düşük mikrodalga enerjisi ile istenilen reaksiyon sıcaklıklarına ulaşabilmektedir. Zhang ve arkadaşları, karbon bazlı dielektrik malzemelerde grafitleşme derecesinin artırılmasının deşarj performansı üzerindeki önemini vurgulamışlardır [131]. Ayrıca, Duran-Jimenez ve arkadaşları, karbon yapısındaki π -elektron hareketliliği nedeniyle yüksek elektriksel iletkenlik gösteren kömürleşmiş malzemelerin (char) güçlü mikrodalga absorpsiyon özelliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir [129].

Şekil 4.38’de görüldüğü üzere, tüm katalizörler için elde edilen H_2S dönüşüm değerleri benzer olmasına rağmen, reaksiyon sıcaklığına ulaşmak için absorbe edilen enerji miktarı önemli ölçüde farklılık göstermiştir. Özellikle AC-T-1000-45 katalizörü, hedef reaksiyon sıcaklığına daha düşük mikrodalga enerjisi ile ulaşarak, birim enerji başına daha yüksek hidrojen üretim hızı elde edilmesini sağlamıştır. Birim enerji başına hidrojen üretim hızının hesaplanmasına ilişkin örnek hesaplama EK-7’de verilmiştir.



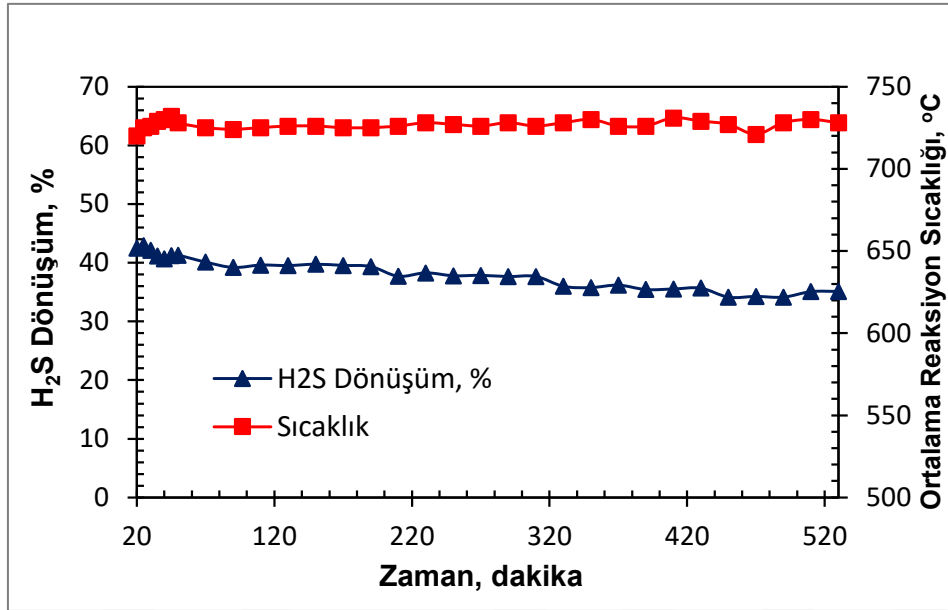
Şekil 4.38. AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 katalizörleri kullanılarak a) 700°C, b) 800°C, c) 900°C reaksiyon sıcaklıklarında mmol/(dak kW) cinsinden elde edilen hidrojen üretim hızları.

Çizelge 4.19. XRD, XPS ve RAMAN teknikleri ile belirlenen aktif karbon katalizörlerinin grafitleşme derecesi

Katalizör	%MDCC (C(002),XRD)	sp ² /sp ³ (XPS)	π - π^* Relatif Alan (XPS)	I _D /I _G RAMAN
AC-T-800-45	42	0,79	3,5	0,99
AC-T-900-45	48	1,00	7,4	0,98
AC-T-1000-45	58	1,16	11,1	0,95

Termal kararlılık, yapısal kararlılık ve mekanik dayanım, katalizörlerin aktivitesinin değerlendirilmesinde önemli parametreler arasındadır. Karbonizasyon sıcaklığının mikrodalga absorpsiyonu ve enerji tasarrufu üzerindeki olumlu etkisinin açıkça ortaya konmasının ardından, uzun süreli (time-on-stream) aktivite testi 726°C reaksiyon sıcaklığında AC-T-1000-45 katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. 800°C’de yapılan aktivite testlerinde enerji tasarrufu sağlanması ve H₂S dönüşümlerinde hafif bir azalma gözlenmesi nedeniyle, uzun süreli test yaklaşık 700°C’de (726°C) gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.39). 530 dakika süren aktivite testi boyunca, H₂S dönüşümünde yalnızca küçük değişimler gözlenmiş, katalizör aktivitesinde belirgin bir azalma tespit edilmemiştir. Uzun süreli test sırasında reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak önemli sıcaklık dalgalanmaları oluşmamış ve ortalama sıcaklık 726°C olarak ölçülmüştür. Reaksiyonun 20. dakikasında %42, reaksiyon sonunda ise %38 H₂S dönüşümü elde edilmiştir. Bu sonuçlar, AC-T-1000-45 katalizörünün test süresi boyunca stabil bir aktivite sergilediğini ortaya koymaktadır.

Uzun süreli stabilite testinin karşılaştırmalı değerlendirilmesi amacıyla yapılan literatür araştırmaları kapsamında, Mo₂C-Co₂C/SiC@C katalizörünün mikrodalga ısıtılmalı reaktör sisteminde 300 dakika boyunca aktivitesinin incelendiği bir çalışma dikkate alınmıştır [6]. Bu çalışmada, 2 g katalizör kullanılmış ve %15 H₂S içeren gaz karışımı ile 650°C’de test gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, Mo₂C-Co₂C/SiC@C katalizörü 300 dakika boyunca aktivitesini korumuş ve %57,3 H₂S dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 4.39. AC-T-1000-45 katalizörü ile 700°C'de (726°C) mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirilen uzun ömürlülük testi (1% H₂S/N₂, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak)

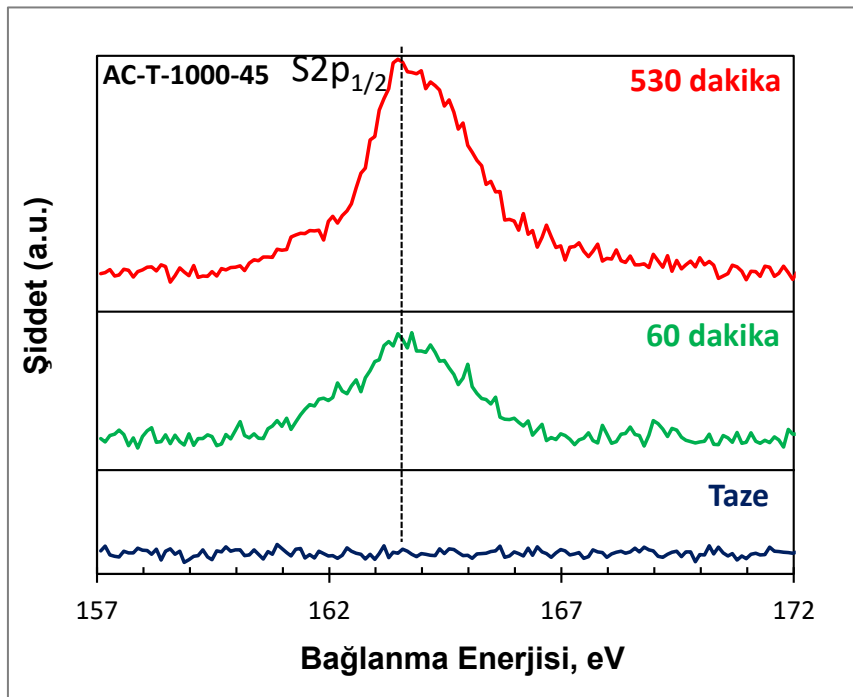
Reaksiyon sonrası katalizörlerin karakterizasyon test çalışmaları

Özellikle mikrodalga reaktör sistemlerinde, katalizörün yapısal kararlılığı, aktivite açısından kritik bir öneme sahiptir. Sıcak nokta (hotspot) oluşum hipotezine göre, katalizör yüzeyinde, ölçülen ortalama sıcaklıktan 100–200°C daha yüksek sıcaklık bölgelerinin oluşması, yapısal bozulmalara neden olabileceği yönünde literatürde bazı bulgular bulunmaktadır. Bununla birlikte, sıcak nokta yoğunluğunun da katalizör kararlılığı üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Buna karşılık bazı çalışmalar, mikrodalga ile hacimsel ve içeriden dışarıya doğru gerçekleşen ısı transferi sayesinde katalizör yüzeyinin korunabileceğini öne sürmektedir.

Bu tartışmalar çerçevesinde, AC-T-1000-45 katalizörü kullanılarak mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirilen 530 dakikalık uzun süreli aktivite test çalışması büyük önem taşımaktadır. Uzun süreli aktivite testinin ardından AC-T-1000-45 katalizörünün yapısal ve yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla XRD, XPS ve TGA/DTA karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{S}_2$ reaksiyonu sırasında oluşan elementel kükürt, katalizör zehirlenmesine yol açarak aktivitede azalmaya neden olabilmektedir. Bu nedenle, reaksiyonun 60. ve 530. dakikalarında katalizör yüzeyinde birikmiş olabilecek kükürt varlığını belirlemek amacıyla XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Taze ve kullanılmış

AC-T-1000-45 katalizörüne ait XPS spektrumları Şekil 4.40'ta verilmiştir. Taze AC-T-1000-45 katalizörünün XPS spektrumunda kükürt bölgesine ait herhangi bir pik gözlenmezken, mikrodalga reaktör sisteminde 726°C'de gerçekleştirilen 60. ve 530. dakika reaksiyonlarının ardından 163.6 eV ve 163.7 eV enerjilerinde belirlenen pikler, S 2p_{1/2} orbitali ile eşleşmiş ve elementel kükürt varlığını doğrulamıştır [134]. Bu sonuçlar, aktif karbon malzemesinin yüzeyinde kükürt tutulduğunu göstermektedir. Ayrıca, reaksiyon süresi uzadıkça, kükürt bölgesine karşılık gelen pik alanlarında belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, yüzeyde biriken elementel kükürt miktarındaki artışa rağmen, AC-T-1000-45 katalizörü ile elde edilen H₂S dönüşümünde yalnızca minimum düzeyde bir azalma tespit edilmiştir.

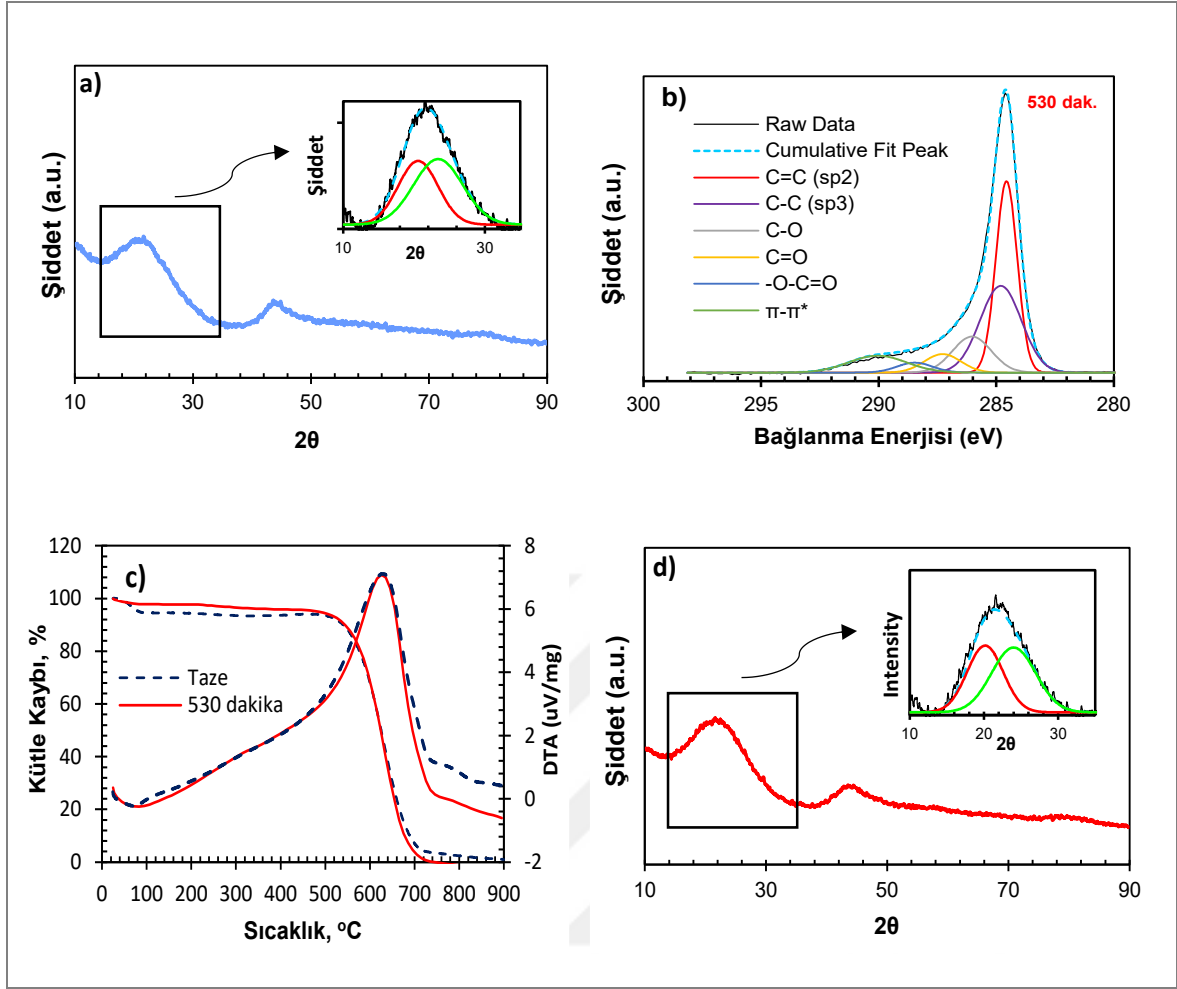
N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri sonucunda, aktif karbon yapısındaki mezogözenekliliğin, karbonizasyon sıcaklığının artışıyla birlikte belirgin şekilde arttığı belirlenmiştir. Çizelge 4.14'te gösterildiği üzere, 1000°C'de karbonize edilen AC-T-1000-45 katalizörü, en yüksek yüzey alanına ve 2 nm<dp<50 nm aralığında en yüksek mezogözenek hacmine sahiptir. Reaksiyon sırasında yüzeyde artan kükürt miktarına rağmen aktivitenin korunmasında etkili olan önemli bir faktörün, gözenek difüzyon direncini azaltan mezogözenekli yapı olabileceği değerlendirilmektedir.



Şekil 4.40. 60. ve 530. dakika reaksiyon sürelerinde taze ve kullanılmış AC-T-1000-45 katalizörüne ait XPS spektrumları

AC-T-1000-45 katalizörünün reaksiyon sonrası yığın fazında ve yüzeyinde meydana gelen değişimleri değerlendirmek amacıyla, XRD ve C1s XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. 530 dakikalık katalitik aktivite testi sonrası kaydedilen XRD deseni, katalizörün grafit nanokristalin yapısındaki (002) düzlemini ve 100/101 düzlemlerini koruduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, yığın fazda önemli bir değişiklik meydana gelmediğini ve %54 MDCC oranına sahip aktif karbon katalizörünün yapısal kararlılığını koruduğunu doğrulamaktadır. Uzun süreli mikrodalga ışıının aktif karbon yapısında indüklediği olası grafitleşmeyi değerlendirmek amacıyla, TGA/DTA profili Şekil 4.41b’de sunulmuştur. Karşılaştırma amacıyla, taze ve kullanılmış katalizörler birlikte analiz edilmiştir. Taze ve kullanılmış katalizörlerin TGA profilleri güçlü bir benzerlik gösterirken, DTA profili maksimum ekzotermik pik sıcaklığının değişmediğini ortaya koymuştur. TGA/DTA ve XRD bulguları birlikte değerlendirildiğinde, katalizörün reaksiyon koşulları altında yapısal kararlılığını koruduğu ve mekanik dayanımını sürdürdüğü tespit edilmiştir.

530 dakikalık aktivite testi sonrası, katalizör yüzeyinde meydana gelen değişimler XPS analizi ile karbon bölgesi (C1s) için değerlendirilmiştir. 1000°C karbonizasyon sıcaklığında hazırlanmış taze AC-T-1000-45 katalizörünün, reaksiyon öncesinde mikrodalga radyasyonu ile etkileşime girebilecek en yüksek π - π^* geçişlerini içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca, π - π^* geçişlerini sağlayan C=C sp^2 grafitik yapısının en yüksek oranda olduğu görülmüştür. Uzun süreli aktivite testi sonrası yapılan XPS analizleri, katalizör yüzey özelliklerinde önemli bir değişiklik meydana gelmediğini göstermiştir. Ters evrişim (dekonvolüsyon) analizi sonucunda, sp^2/sp^3 oranı 1,14 ve π - π^* bağıl alanı %9 olarak belirlenmiştir. Bu bulgular, uzun süreli katalitik aktivite testi boyunca yapının korunduğunu ve katalizörün yüksek aktivitesine katkı sağladığını göstermektedir. Ayrıca, basınca maruz bırakılan taze AC-T-1000-45 katalizörüne ait XRD analizi, yapıda belirgin bir değişiklik olmadığını ortaya koymuştur. Bu sonuç, %56 MDCC oranına sahip katalizörün bu koşullar altında mekanik dayanımını koruduğunu göstermektedir (Şekil 4.41d).



Şekil 4.41. AC-T-1000-45 katalizörünün 530 dakika reaksiyon testi sonrası a) XRD deseni, b) C1s XPS spektrumu, c) TGA/DTA profilleri ve d) 200 dakika boyunca 30 bar basınca maruz bırakılan taze AC-T-1000-45 katalizörüne ait XRD deseni

Çalışmamızda elde edilen aktivite test sonuçları literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.20). Konvansiyonel ısıtmalı/elektrik fırın reaktörü kullanıldığında elde edilen H₂S dönüşüm değerleri de Çizelge 4.20’de sunulmuştur. Atık bir malzemeden tek adımlı bir yöntemle katalizör olarak hazırlanan aktif karbonun, H₂S bozunma reaksiyonu ve H₂ üretimi açısından iyi bir aktivite gösterdiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.20. H₂S dönüştürümünün literatür ile karşılaştırılması (MHR: Mikrodalga ısıtmalı reaktör & CHR: Konvansiyonel ısıtmalı reaktör)

Katalizör	H ₂ S Konsantrasyonu (%) & Toplam Akış Hızı & Katalizör Miktarı	% H ₂ S Dönüştürümü & Sıcaklık & kW (Mikrodalga Isıtmalı Reaktör- MWHR)		% H ₂ S Dönüştürümü & Sıcaklık (Konvansiyonel Isıtmalı Reaktör- CHR)		Ref
CoS-MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	15,0 vol% H ₂ S-N ₂ , 60 mL/dak, 2 g	80,33	788°C, >800W	26,3	890 °C	[56]
Mo ₂ C-Co ₂ C/SiC@C	15,0 vol% H ₂ S-N ₂ , 60 mL/dak, 2 g	90,3	750°C, 800W	34,1	950°C	[6]
Mo ₂ C-TiO ₂	15,0 vol% H ₂ S-N ₂ , 60 mL/dak, 2 g	99,9	750°C, 800W	34,1	950°C	[8]
Mo ₂ N-MoC@SiO ₂	15,0 vol% H ₂ S-N ₂ , 60 mL/dak, 2 g	96,5	750°C, >800W	12,4	750°C	[69]
MoC-Mo ₂ C@ZrO ₂	15,0 vol% H ₂ S-N ₂ , 60 mL/dak, 2 g	99,9	650°C, 800W	21,6	850°C	[80]
CoMoS _{3.13} /CNTs	15,0 vol% H ₂ S-N ₂ , 60 mL/dak, 2 g	76,8	758°C, 700W	-	-	[125]
Mo ₂ C@BN-1000	15,0 vol% H ₂ S-N ₂ , 60 mL/dak, 2 g	99,9	650°C, 850W	6,1	650°C	[4]
CoS/Al ₂ O ₃ /BaMn _{0.2} Cu _{0.8} O ₃	15,0 vol% H ₂ S-N ₂ , 60 mL/dak, 2 g	80,33	788°C, 800W	42,72	1010°C	[77]
La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.25} Co _{0.75} O ₃	1% H ₂ S in N ₂ , 150 mL/dak	-	-	36,3	900°C	[58]
LaCrO ₃	1% H ₂ S in N ₂ , 150 mL/dak	-	-	14,0	750°C	[59]
La ₂ SrO _x				35,7	950°C	
LaSr _{0.5} V _{0.5} O ₃	1% H ₂ S in N ₂ , 150 mL/dak	-	-	37,7	950°C	[57]
Co/CeO ₂	1 v/v% H ₂ S in Ar, 100 cm ³ /dak	-	-	35,7	850°C	[62]
MoS ₂ @SiO ₂	2500 ppm of H ₂ S in N ₂ , 40 mL/dak	-	-	54,7	800°C	[65]
AC-T-1000-45	1% H ₂ S-N ₂ , 100 mL/dak, 0,1 g	35	700°C, 200W	13	700°C	Bu çalış ma



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doktora tez çalışması, atık talaş ve toksik H_2S gazını katma değeri yüksek ürünlere dönüştürmeye yönelik çevresel açıdan sürdürülebilir bir yaklaşım sunmaktadır. Bu kapsamda, CO_x içermeyen hidrojen üretimini hedefleyen H_2S bozunma reaksiyonunda, talaş bazlı aktif karbon ile Fe- ve W- içerikli aktif karbon destekli katalizörler hem konvansiyonel hem de mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde test edilmiştir. Bu yaklaşım, farklı ısıtma mekanizmalarının katalitik performans üzerindeki etkisini karşılaştırmak ve mikrodalga sisteminin potansiyel avantajlarını ortaya koymak amacıyla tercih edilmiştir. Ayrıca metal ve destek malzemesinin etkisini incelemek için ticari mezogözenekli karbon (CMC1, CMC2) destekli Fe-, W- ve Mo- içeren katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla reaksiyon öncesi ve/veya sonrası bazı karakterizasyon analizleri (XRD, SEM, TEM, ICP-OES, elemental analiz, RAMAN, XPS, TGA-DTA) gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında destek malzemesinin, katalizör yapısındaki metal içeriğinin ve aktif karbon sentezinde karbonizasyon sıcaklığının yapı üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca katalizörlerin uzun ömürlülük aktivite testleri gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonrası yapısal değişiklikler kapsamlı bir biçimde değerlendirilmiştir. Bu tez kapsamında elde edilen temel bulgular aşağıda özetlenmiştir:

- Üç farklı sıcaklıkta karbonize edilen aktif karbon numunelerinin (AC-T-800-45, AC-T-900-45, AC-T-1000-45) BET analizleri sonucunda malzemelerin yüksek yüzey alanlarına sahip olduğu ($400-1487 \text{ m}^2/\text{g}$) ve artan karbonizasyon sıcaklığıyla birlikte mezogözenekliliğin arttığı belirlenmiştir.
- XRD analizleri sonucunda sentezlenen aktif karbon malzemelerinin amorf yapıda, ticari mezogözenekli karbonların (CMC1, CMC2) ise belirgin grafitik yapıda olduğu görülmüştür.
- Artan karbonizasyon sıcaklığı ile aktif karbon numunelerinin termal kararlılıkları artmıştır. DTA analizinde, 1000°C 'de karbonize edilen numunenin endotermik tepe alanı en yüksek bulunmuştur.

- Raman analizleriyle elde edilen D ve G bantlarının oranı (I_D/I_G), karbonizasyon sıcaklığı arttıkça azalmış ve grafit yapının artışı desteklemiştir
- XRD, XPS ve Raman analizleri, karbonizasyon sıcaklığının artırılmasının aktif karbon yapısında grafitleşmeyi, sp^2/sp^3 oranını ve $\pi-\pi^*$ geçişlerini artırdığını göstermiştir.
- Tüm aktif karbon katalizörleri hem mikrodalga ısıtmalı reaktör hem de konvansiyonel reaktör sistemlerinde yüksek aktivite ve H_2S dönüşümü sergilemiştir.
- Aktif karbon ve aktif karbon destekli Fe-, W- katalizörleri ile elde edilen H_2S dönüşüm oranları, CMC1 destekli Fe ve W katalizörlerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur.
- 800 °C’de yapılan deneylerde, AC ile Fe ve W katkılı AC destekli katalizörler ile elde edilen H_2S dönüşüm oranları, termodinamik denge dönüşüm değerinin yaklaşık %89’una ulaşmıştır.
- Online FTIR gaz analizleri sonucunda, aktivite testleri esnasında CS_2 , CO ve bir miktar CO_2 oluşumu da gözlemlenmiştir. CS_2 oluşumunun en olası nedeni, H_2S bozunması sırasında karbon ile oluşan S_2 türlerinin tepkimesidir. CS_2 oluşum miktarı sıralandığında en yüksekten en düşüğe doğru: $10W@AC-T-800-45 > 10Fe@ AC-T-800-45 > AC-T-800-45 > Fe@CMC1$ şeklindedir.
- Karbonizasyon sıcaklıklarındaki farklılıklara rağmen, AC-T-800-45, AC-T-900-45 ve AC-T-1000-45 numuneleri mikrodalga reaktör sisteminde benzer H_2S dönüşüm değerleri göstermiştir.
- Artan karbonizasyon sıcaklığı ile grafitleşmenin, sp^2/sp^3 oranının ve $\pi-\pi^*$ geçişlerinin artması sonucu mikrodalga soğurma özellikleri iyileşmiş ve bu durum mikrodalga ışıınımları ile daha güçlü etkileşimleri mümkün kılmıştır.
- AC-T-100-45 katalizörü, 530 dakikalık aktivite testi boyunca yalnızca hafif bir düşüşle H_2S dönüşümünü büyük ölçüde koruyarak kararlı bir performans sergilemiştir. Reaksiyon sonrası yapılan XRD, TGA/DTA ve XPS analizleri, katalizörün grafitleşme derecesinin ve $\pi-\pi^*$ geçişlerinin korunduğunu doğrulamıştır.

- Reaksiyon sonrası yapılan XPS ve XRD analizleri, aktif karbon destekli Fe- ve W-katalizörlerinde yüzeyde ve kütle fazında önemli yapısal değişimler meydana geldiğini göstermiştir.
- XPS analizleri sonucunda, 10W@AC-T-800-45 üzerinde W-O-S ve/veya P-O türlerinin; 10Fe@AC-T-800-45 üzerinde Fe-O-S ve/veya P-O türlerinin; talaş bazlı AC üzerinde ise olası P-O türlerinin reaksiyon sonrası belirlenmiş olması, bu yapıların H₂S bozunması mekanizmasında önemli rol oynadığını göstermektedir. Reaksiyon sonrası SEM görüntüleri sonucunda WS₂ ve FeS yapılarının oluştuğu görülmüştür.
- Talaştan sentezlenen ve 1000 °C’de karbonize edilen aktif karbon, üstün mikrodalga soğurma özellikleri sayesinde CO_x içermeyen H₂ üretimi için aktif ve kararlı bir mikrodalga katalizörü olarak öne çıkmıştır.

Öneriler

- Karbonizasyon süresinin değiştirilerek aktif karbon malzemelerin grafitleşme derecesine ve mikrodalga absorpsiyon kapasitesine etkisinin araştırılması önerilmektedir. Bu sayede karbonizasyon parametrelerinin yüzey özellikleri üzerindeki etkileri daha detaylı anlaşılabilir.
- Mikrodalga reaktör sisteminde reaktör çapı ve hacminin büyütülerek, daha yüksek miktarda katalizör kullanımına imkan sağlanması ve bu sayede sistemin endüstriyel ölçekte verimliliğinin ve uygulanabilirliğinin araştırılması önerilmektedir. Bu çalışmalar, mikrodalga ısıtmalı reaktörlerin ölçeklenebilirliğini ve proses verimliliğini değerlendirmek açısından önemlidir.
- Mikrodalga reaktör sisteminde, farklı gaz akış hızlarının ve farklı H₂S konsantrasyonlarının etkilerinin detaylı olarak incelenmesi önerilmektedir.
- Mikrodalga reaktör sisteminde sıcaklık dağılımı ve sıcak nokta (hotspot) oluşumunun sayısal simülasyon yöntemleriyle (örneğin COMSOL Multiphysics kullanarak) modellenmesi önerilmektedir. Böylece deneysel sonuçlar ile teorik sıcaklık profilleri karşılaştırılabilir.

- Mikrodalga sisteminde işlem verimliliğini artırmak amacıyla farklı katalizör şekillerinin (granül, pellet, köpük yapı vb.) kullanımını üzerine çalışmalar yapılması önerilmektedir. Böylece reaktör içi mikrodalga dağılımı ve ısı transferi optimize edilebilir.
- Sentezlenen aktif karbon malzemelerin elektriksel iletkenliklerinin ölçülerek, iletkenlik-mikrodalga absorpsiyon ilişkisi üzerine korelasyon çalışması yapılması önerilmektedir. Çünkü mikrodalga absorpsiyon sadece gözeneklilik değil, aynı zamanda elektriksel özelliklere de bağlıdır.



KAYNAKLAR

1. Hassan, Q., Viktor, P., Al-Musawi, T. J., Ali, B. M., Algburi, S., Alzoubi, H. M., Al-Jiboory, A. K., Sameen, A. Z., Salman, H. M., and Jaszczur, M. (2024). The renewable energy role in the global energy Transformations. *Renewable Energy Focus*, 48, 100545.
2. Bae, S. Y., Mahmood, J., Jeon, I. Y., and Baek, J. B. (2020). Recent advances in ruthenium-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale Horizons*, 5(1), 43-56.
3. Fadhilla, P., Harmoko, U., and Christwardana, M. (2023). Thermodynamic analysis of hydrogen production from hydrogen sulfide in geothermal power plant by using fe-cl hybrid indirect electrolysis. *Rekayasa Energi Manufaktur Jurnal*, 8(2), 69-80.
4. Zheng, X., Lei, G., Wang, S., Shen, L., Zhan, Y., and Jiang, L. (2023). Advances in resources recovery of H₂S: a review of desulfurization processes and catalysts. *American Chemical Society Catalysis Journal*, 13(17), 11723-11752.
5. Dogan, M. Y., Tasdemir, H. M., Arbag, H., Yasyerli, N., and Yasyerli, S. (2024). H₂ production via H₂S decomposition over activated carbon supported Fe-and W-catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 75, 483-495.
6. Chen, J., Xu, W., Zhu, J., Wang, X., and Zhou, J. (2019). Highly effective microwave catalytic direct decomposition of H₂S over carbon encapsulated Mo₂C–Co₂C/SiC composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(47), 25680-25694.
7. Seyfeli, R. C., and Varisli, D. (2020). Ammonia decomposition reaction to produce CO_x-free hydrogen using carbon supported cobalt catalysts in microwave heated reactor system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34867-34878.
8. Chen, J., Zhu, J., Xu, W., Chen, Y., and Zhou, J. (2022). Highly efficient H₂ and S production from H₂S decomposition via microwave catalysis over a family of TiO₂ modified Mo_xC microwave catalysts. *Fuel Processing Technology*, 226, 107069.
9. Li, L., Yang, Z., Chen, J., Qin, X., Jiang, X., Wang, F., Song, Z., and Ma, C. (2018). Performance of bio-char and energy analysis on CH₄ combined reforming by CO₂ and H₂O into syngas production with assistance of microwave. *Fuel*, 215, 655-664.
10. Dubey, A., and Dube, C. L. (2024). Microwave processing of carbon-based materials: A review. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 38, 101136.
11. Sun, J., Wang, W., Yue, Q., Ma, C., Zhang, J., Zhao, X., and Song, Z. (2016). Review on microwave–metal discharges and their applications in energy and industrial processes. *Applied Energy*, 175, 141-157.
12. Palma, V., Barba, D., Cortese, M., Martino, M., Renda, S., and Meloni, E. (2020). Microwaves and heterogeneous catalysis: A review on selected catalytic processes. *Catalysts*, 10(2), 246.

13. Hu, Y., Ma, D., and Ma, J. (2021). Microwave hotspots: thermal nonequilibrium dynamics from the perspective of quantum states. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(12), 2690-2696.
14. Zhang, X., Lee, C. S. M., Mingos, D. M. P., and Hayward, D. O. (2003). Carbon dioxide reforming of methane with Pt catalysts using microwave dielectric heating. *Catalysis Letters*, 88, 129-139.
15. Priecel, P., and Lopez-Sanchez, J. A. (2018). Advantages and limitations of microwave reactors: from chemical synthesis to the catalytic valorization of biobased chemicals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(1), 3-21.
16. Vishnyakov, A. (2025). Machine Learning in Computational Design and Optimization of Disordered Nanoporous Materials. *Materials*, 18(3), 534.
17. Bansal, R. C., and Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. Şehir: New York, CRC press, 66.
18. Waluyo, J., Purba, I. T., Linanggeng, Z. A., Maulana, M. L., Kanchanatip, E., Yan, M., and Hantoko, D. (2024). Biomass pyrolysis: A comprehensive review of production methods, derived products, and sustainable applications in advanced materials. *Applied Science and Engineering Progress*, 18(2), 7645.
19. Smith, K. M., Fowler, G. D., Pullket, S., and Graham, N. D. (2009). Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, 43(10), 2569-2594.
20. Lladó, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M., and Dorado, A. D. (2015). Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 51-59.
21. Acevedo, B., Rocha, R. P., Pereira, M. F., Figueiredo, J. L., and Barriocanal, C. (2015). Adsorption of dyes by ACs prepared from waste tyre reinforcing fibre. Effect of texture, surface chemistry and pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 459, 189-198.
22. Lopez-Anton, M. A., Ferrera-Lorenzo, N., Fuente, E., Díaz-Somoano, M., Suarez-Ruiz, I., Martínez-Tarazona, M. R., and Ruiz, B. (2015). Impact of oxy-fuel combustion gases on mercury retention in activated carbons from a macroalgae waste: Effect of water. *Chemosphere*, 125, 191-197.
23. Ferrera-Lorenzo, N., Fuente, E., Bermúdez, J. M., Suárez-Ruiz, I., and Ruiz, B. (2014). Conventional and microwave pyrolysis of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry. Prospects for bio-fuel production. *Bioresource Technology*, 151, 199-206.
24. Kumar, A., Verma, C. J., Singh, M. K., and Prakash, R. (2022). Porous carbon from conducting polymers for electrochemical applications. In V. Kumar, K. Sharma, R. Sehgal, and S. Kalia (Eds.), *Conjugated polymers for next-generation applications*. Şehir: Varanasi, Woodhead Publishing, pp. 147-180.
25. Ismail, I. S., Rashidi, N. A., and Yusup, S. (2022). Production and characterization of bamboo-based activated carbon through single-step H₃PO₄ activation for CO₂ capture. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(9), 12434-12440.

26. Chikri, R., Elhadiri, N., Benchanaa, M., and El Maguana, Y. (2024). Two-step optimization of the preparation conditions of a high-quality activated carbon derived from sawdust. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(15), 18151-18164.
27. Jawad, A. H., Mohd Firdaus Hum, N. N., Abdulhameed, A. S., and Mohd Ishak, M. A. (2022). Mesoporous activated carbon from grass waste via H₃PO₄-activation for methylene blue dye removal: modelling, optimisation, and mechanism study. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(17), 6061-6077.
28. García-Rollán, M., Rivas-Márquez, M. N., Bertran-Llorens, S., Deuss, P. J., Ruiz-Rosas, R., Rosas, J. M., Rodríguez-Mirasol, J., and Cordero, T. (2024). Biobased vanillin production by oxidative depolymerization of kraft lignin on a nitrogen-and phosphorus-functionalized activated carbon catalyst. *Energy & Fuels*, 38(8), 7018-7032.
29. Gamal, M. S., Asikin-Mijan, N., Khalit, W. N. A. W., Arumugam, M., Izham, S. M., and Taufiq-Yap, Y. H. (2020). Effective catalytic deoxygenation of palm fatty acid distillate for green diesel production under hydrogen-free atmosphere over bimetallic catalyst CoMo supported on activated carbon. *Fuel Processing Technology*, 208, 106519.s
30. Khuong, D. A., Nguyen, H. N., and Tsubota, T. (2021). Activated carbon produced from bamboo and solid residue by CO₂ activation utilized as CO₂ adsorbents. *Biomass and Bioenergy*, 148, 106039.
31. Foorginezhad, S., Zerafat, M. M., Asadnia, M., and Rezvannasab, G. (2024). Activated porous carbon derived from sawdust for CO₂ capture. *Materials Chemistry and Physics*, 317, 129177.
32. Zhao, H., Yu, Q., Li, M., and Sun, S. (2020). Preparation and water vapor adsorption of “green” walnut-shell activated carbon by CO₂ physical activation. *Adsorption Science & Technology*, 38(1-2), 60-76.
33. Rahmawati, F., Ridassepri, A. F., Chairunnisa, Wijayanta, A. T., Nakabayashi, K., Miyawaki, J., and Miyazaki, T. (2021). Carbon from bagasse activated with water vapor and its adsorption performance for methylene blue. *Applied Sciences*, 11(2), 678.
34. Le Van, K., and Thi, T. T. L. (2014). Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(3), 191-198.
35. Heo, Y. J., and Park, S. J. (2015). Synthesis of activated carbon derived from rice husks for improving hydrogen storage capacity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 330-334.
36. Shi, G., He, S., Chen, G., Ruan, C., Ma, Y., Chen, Q., Jin, X., Liu, X., He, C., Du, C., Dai, H., and Yang, X. (2022). Crayfish shell-based micro-mesoporous activated carbon: Insight into preparation and gaseous benzene adsorption mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131148.

37. Liu, B., Du, C., Chen, J. J., Zhai, J. Y., Wang, Y., and Li, H. L. (2021). Preparation of well-developed mesoporous activated carbon fibers from plant pulp fibers and its adsorption of methylene blue from solution. *Chemical Physics Letters*, 771, 138535.
38. Njoku, V. O., Islam, M. A., Asif, M., and Hameed, B. H. (2014). Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 172-180.
39. Oliveira, E. N., Meneses, A. T., de Melo, S. F., Dias, F. M., Perazzini, M. T., Perazzini, H., Perazzini, H., Meili, L., Soletti, J. I., Carvalho, S. H. V., and Bispo, M. D. (2022). Highly effective adsorption of caffeine by a novel activated carbon prepared from coconut leaf. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(33), 50661-50674.
40. Sayın, Z. E., Kumaş, C., and Ergül, B. (2016). Activated carbon production from hazelnut shells. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 16, 025805.
41. Elanthamilan, E., Meena, B. C., Renuka, N., Santhiya, M., George, J., Kanimozhi, E. P., Ezhilarasi, C., and Merlin, J. P. (2021). Walnut shell derived mesoporous activated carbon for high performance electrical double layer capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 901, 115762.
42. Gao, X., Wu, L., Wan, W., Xu, Q., and Li, Z. (2018). Preparation of activated carbons from walnut shell by fast activation with H_3PO_4 : influence of fluidization of particles. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(2), 20170074.
43. Singh, J., and Mishra, V. (2021). Synthesis and characterization of activated carbon derived from *Tectona grandis* sawdust via green route. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 40(2), e13525.
44. Zhang, H., Yan, Y., and Yang, L. (2008). Preparation of activated carbons from sawdust by chemical activation. *Adsorption Science & Technology*, 26(7), 533-543.
45. Liew, R. K., Azwar, E., Yek, P. N. Y., Lim, X. Y., Cheng, C. K., Ng, J. H., Jusoh, A., Lam, W. H., Ibrahim, M. D., Ma, N. L., and Lam, S. S. (2018). Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: a new approach to produce micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption. *Bioresource Technology*, 266, 1-10.
46. Zhang, G., Sun, Y., Zhao, P., Xu, Y., Su, A., and Qu, J. (2017). Characteristics of activated carbon modified with alkaline $KMnO_4$ and its performance in catalytic reforming of greenhouse gases CO_2/CH_4 . *Journal of CO_2 Utilization*, 20, 129-140.
47. Ghazoui, M., Boudouch, O., Miyah, Y., Benjelloun, M., Sidigh Sylla, A., Moulakhnif, K., Fikri-Benbrahim, K., Touzani, I., and Elkacmi, R. (2025). Assessment of *Rhus Pentaphylla*-sulfuric acid activated carbon performance for cadmium ions adsorption: mechanism, response surface methodology optimisation, and cost estimation. *Indian Chemical Engineer*, 1-22.
48. Dzigbor, A., and Chimphango, A. (2019). Production and optimization of NaCl-activated carbon from mango seed using response surface methodology. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9, 421-431.

49. Neme, I., Gonfa, G., and Masi, C. (2022). Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. *Heliyon*, 8(12), 1-12.
50. El Hadrami, A., Ojala, S., and Brahmi, R. (2022). Production of activated carbon with tunable porosity and surface chemistry via chemical activation of hydrochar with phosphoric acid under oxidizing atmosphere. *Surfaces and Interfaces*, 30, 101849.
51. Yang, J., Fu, L., Wu, F., Chen, X., Wu, C., and Wang, Q. (2022). Recent developments in activated carbon catalysts based on pore size regulation in the application of catalytic ozonation. *Catalysts*, 12(10), 1085.
52. Chen, S., Guo, Y., Zhang, J., Guo, Y., and Liang, X. (2022). CuFe₂O₄/activated carbon adsorbents enhance H₂S adsorption and catalytic oxidation from humidified air at room temperature. *Chemical Engineering Journal*, 431, 134097.
53. Oginni, O., Singh, K., Oporto, G., Dawson-Andoh, B., McDonald, L., and Sabolsky, E. (2019). Effect of one-step and two-step H₃PO₄ activation on activated carbon characteristics. *Bioresource Technology Reports*, 8, 100307.
54. Mehmet Tasdemir, H., Yagizatli, Y., Yasyerli, S., and Yasyerli, N. (2019). The catalytic performance of sol-gel alumina supported Ti-Ce catalysts for H₂S selective oxidation to elemental sulfur. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(5), 20180157.
55. Zaman, J., and Chakma, A. (1995). Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide. *Fuel Processing Technology*, 41(2), 159-198.
56. Xu, W., Hu, X., Xiang, M., Luo, M., Peng, R., Lan, L., and Zhou, J. (2017). Highly effective direct decomposition of H₂S into H₂ and S by microwave catalysis over CoS-MoS₂/γ-Al₂O₃ microwave catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 326, 1020-1029.
57. Guldal, N. O., Figen, H. E., and Baykara, S. Z. (2015). New catalysts for hydrogen production from H₂S: preliminary results. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(24), 7452-7458.
58. Guldal, N. O., Figen, H. E., and Baykara, S. Z. (2018). Perovskite catalysts for hydrogen production from hydrogen sulfide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(2), 1038-1046.
59. Guldal, N. O., Figen, H. E., and Baykara, S. Z. (2017). Production of hydrogen from hydrogen sulfide with perovskite type catalysts: LaMO₃. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1354-1363.
60. Jiang, G., Zhang, X., Zhang, F., Liu, Z., Wang, Z., Hao, Z., and Lin, C. (2020). Efficient recovery of hydrogen and sulfur resources over non-sulfide based LaFe_xAl_{12-x}O₁₉ hexaaluminate catalysts by H₂S catalytic decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 263, 118354.
61. Burra, K. R. G., Bassioni, G., and Gupta, A. K. (2018). Catalytic transformation of H₂S for H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(51), 22852-22860.

62. Kraia, T., Kaklidis, N., Konsolakis, M., and Marnellos, G. E. (2019). Hydrogen production by H₂S decomposition over ceria supported transition metal (Co, Ni, Fe and Cu) catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(20), 9753-9762.
63. Reshetenko, T. V., Khairulin, S. R., Ismagilov, Z. R., and Kuznetsov, V. V. (2002). Study of the reaction of high-temperature H₂S decomposition on metal oxides (γ -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, V₂O₅). *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(4), 387-394.
64. Chivers, T., Hyne, J. B., and Lau, C. (1980). The thermal decomposition of hydrogen sulfide over transition metal sulfides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 5(5), 499-506.
65. Kwok, K. M., Ong, S. W. D., Chen, L., and Zeng, H. C. (2018). Constrained growth of MoS₂ nanosheets within a mesoporous silica shell and its effects on defect sites and catalyst stability for H₂S decomposition. *ACS Catalysis*, 8(1), 714-724.
66. Vaiano, V., Barba, D., Palma, V., Colozzi, M., Palo, E., Barbato, L., Cortese, S., and Miccio, M. (2020). Catalytic oxidative decomposition of H₂S over MoS₂/ γ -Al₂O₃. *Fuel*, 279, 118538.
67. Fukuda, K., Dokiya, M., Kameyama, T., and Kotera, Y. (1978). Catalytic decomposition of hydrogen sulfide. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 17(4), 243-248.
68. Eryildirim, B., Arbag, H., Oktar, N., and Dogu, G. (2021). Comparison of microwave and conventionally heated reactor performances in catalytic dehydrogenation of ethane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(7), 5296-5310.
69. Chen, J., Xu, W., Zhu, J., Wang, X., and Zhou, J. (2020). Highly effective direct decomposition of H₂S by microwave catalysis on core-shell Mo₂N-MoC@SiO₂ microwave catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 268, 118454.
70. Muccioli, O., Ruocco, C., and Palma, V. (2024). Bimetallic and Trimetallic Catalysts Advancements in the Conventional and MW-Assisted Propane Dehydrogenation Process. *Catalysts*, 14(12), 950.
71. Bermúdez, J. M., Beneroso, D., Rey-Raap, N., Arenillas, A., and Menéndez, J. A. (2015). Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 95, 1-8.
72. Gharpure, A. P. (2024). *Graphitization synergies between coal tar pitch, waste plastics and graphene forms: A study of mixture compositions, process conditions and chemical compatibility*. Şehir: Pennsylvania, The Pennsylvania State University, 20-24.
73. Nguyen, H. M., Pham, G. H., Tade, M., Phan, C., Vagnoni, R., and Liu, S. (2020). Microwave-assisted dry and bi-reforming of methane over M-Mo/TiO₂ (M= Co, Cu) bimetallic catalysts. *Energy & Fuels*, 34(6), 7284-7294.
74. Zhao, J., Wang, D., Zhang, L., He, M., Ma, W., and Zhao, S. (2023). Microwave-enhanced hydrogen production: a review. *Royal Society of Chemistry Advances*, 13(22), 15261-15273.

75. Muccioli, O., Ruocco, C., and Palma, V. (2024). Bimetallic and trimetallic catalysts advancements in the conventional and mw-assisted propane dehydrogenation process. *Catalysts*, 14(12), 950.
76. Zhang, X., Hayward, D. O., and Mingos D. M. (1999). Apparent equilibrium shifts and hot-spot formation for catalytic reactions induced by microwave dielectric heating. *Chemical Communications*, (11), 975-976.
77. Xu, W., Luo, M., Peng, R., Xiang, M., Hu, X., Lan, L., and Zhou, J. (2017). Highly effective microwave catalytic direct decomposition of H₂S into H₂ and S over MeS-based (Me= Ni, Co) microwave catalysts. *Energy Conversion and Management*, 149, 219-227.
78. Babu, D. R. (2025). Study of microwave absorption properties of strontium hexaferrite (SrFe₁₂O₁₉) and impure activated carbon composite in X-band range (8.2–12.4 GHz). *Results in Physics*, 68, 108094.
79. Zhu, J., Xu, W., Chen, J., Gan, Z., Wang, X., and Zhou, J. (2020). Development of core-shell structured Mo₂C@ BN as novel microwave catalysts for highly effective direct decomposition of H₂S into H₂ and S at low temperature. *Catalysis Science & Technology*, 10(20), 6769-6779.
80. Zhu, J., Chen, J., Chen, J., Zhou, J., and Xu, W. (2024). Highly effective direct conversion of H₂S into CO_x-free H₂ and S at low temperature over novel Mo_xC@ ZrO₂ microwave catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 87, 515-525.
81. Zhang, Z., Yang, Z., Liu, H., Zhang, Q., Zou, G., Wang, C., and Li, L. (2024). Direct decomposition of hydrogen sulfide through microwave-induced discharge of graphitized bio-char. *Fuel*, 356, 129486.
82. Zhao, Z., Cai, D., Liu, J., Zou, G., Zhang, Q., Song, Z., Wang, C., and Li, L. (2023). H₂S cracking to produce H₂ through microwave discharge catalysis of graphitized petroleum coke. *Chemical Engineering Journal*, 476, 146711.
83. Seyfeli, R. C., and Varisli, D. (2022). Performance of microwave reactor system in decomposition of ammonia using nickel based catalysts with different supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(34), 15175-15188.
84. Güler, M., and Varişli, D. (2020). Multiwall carbon nanotube-supported molybdenum catalysts for ammonia decomposition reaction under microwave effect. *Turkish Journal of Chemistry*, 44(2), 309-324.
85. Karaman, B. P., and Ekinici, E. K. (2024). Non-oxidative ethane dehydrogenation reaction over molybdenum and chromium incorporated MgO encapsulated carbon-core catalysts in microwave reactor. *Research on Chemical Intermediates*, 50(7), 3197-3222.
86. Olowoyo, J. O., Sharifvaghefi, S., and Zheng, Y. (2024). Syngas production via microwave-assisted Dry Reforming of Methane over NiFe/MgAl₂O₄ alloy catalyst. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 203, 109899.

87. Zhang, F., Song, Z., Zhu, J., Sun, J., Zhao, X., Mao, Y., Liu, L., and Wang, W. (2018). Factors influencing CH_4CO_2 reforming reaction over Fe catalyst supported on foam ceramics under microwave irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(20), 9495-9502.
88. Zhang, Y., Liu, L., Zhang, P., Wang, J., Xu, M., Deng, Q., Zeng, Z., and Deng, S. (2019). Ultra-high surface area and nitrogen-rich porous carbons prepared by a low-temperature activation method with superior gas selective adsorption and outstanding supercapacitance performance. *Chemical Engineering Journal*, 355, 309-319.
89. Moseenkov, S. I., Kuznetsov, V. L., Zolotarev, N. A., Kolesov, B. A., Prosvirin, I. P., Ishchenko, A. V., and Zavorin, A. V. (2023). Investigation of amorphous carbon in nanostructured carbon materials (a comparative study by TEM, XPS, Raman spectroscopy and XRD). *Materials*, 16(3), 1112.
90. Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
91. Liu, Y., Liu, X., Dong, W., Zhang, L., Kong, Q., and Wang, W. (2017). Efficient adsorption of sulfamethazine onto modified activated carbon: a plausible adsorption mechanism. *Scientific Reports*, 7(1), 12437.
92. Yerdauletov, M. S., Nazarov, K., Mukhametuly, B., Yeleuov, M. A., Daulbayev, C., Abdulkarimova, R., Yskakov, A., Napolskiy, F., and Krivchenko, V. (2023). Characterization of activated carbon from rice husk for enhanced energy storage devices. *Molecules*, 28(15), 5818.
93. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6561-6574.
94. Valero-Romero, M. J., García-Mateos, F. J., Rodríguez-Mirasol, J., and Cordero, T. (2017). Role of surface phosphorus complexes on the oxidation of porous carbons. *Fuel Processing Technology*, 157, 116-126.
95. Degirmencioglu, P., and Arbag, H. (2023). Acid treatment to improve total light olefins selectivity of HZSM-5 catalyst in methanol to olefins (MTO) reaction. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48(12), 16123-16136.
96. McKee, D. W., Spiro, C. L., and Lamby, E. J. (1984). The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives. *Carbon*, 22(3), 285-290.
97. Startsev, A. N. (2017). The reaction mechanisms of H_2S decomposition into hydrogen and sulfur: application of classical and biological thermodynamics. *Journal of Thermodynamics and Catalysis*, 8(02), 2-10.
98. Chan, Y. H., Loy, A. C. M., Cheah, K. W., Chai, S. Y. W., Ngu, L. H., How, B. S., Li, C., Lock, S. S. M., Wong, M. K., Yiin, C. L., Chin, B. L. F., Chan, Z. P., and Lam, S. S. (2023). Hydrogen sulfide (H_2S) conversion to hydrogen (H_2) and value-added chemicals: Progress, challenges and outlook. *Chemical Engineering Journal*, 458, 141398.

99. Barin, I., and Platzki, G. (1989). *Thermochemical data of pure substances* (Vol. 304, No. 334). Weinheim: VCh, 1117.
100. Tollini, F., Sponchioni, M., Calemme, V., and Moscatelli, D. (2023). Methane reforming with H₂S and sulfur for hydrogen production: thermodynamic assessment. *Energy and Fuels*, 37(15), 11197-11208.
101. Westmoreland, P. R., and Harrison, D. P. (1976). Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases. *Environmental Science & Technology*, 10(7), 659-661.
102. Cai, G., Zhu, R., Liu, S., Wang, J., Wei, C., Griffith, K. J., Jia, Y., and Lee, P. S. (2022). Tunable intracrystal cavity in tungsten bronze-like bimetallic oxides for electrochromic energy storage. *Advanced Energy Materials*, 12(5), 2103106.
103. Huo, D., Sun, Z., Liu, Y., Yu, Z., Wang, Y., and Wang, A. (2021). Synthesis of Co-doped tungsten phosphide nanoparticles supported on carbon supports as high-efficiency HER catalysts. *American Chemical Society Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(36), 12311-12322.
104. Martin-Litas, I., Vinatier, P., Levasseur, A., Dupin, J. C., Gonbeau, D., and Weill, F. (2002). Characterisation of rf sputtered tungsten disulfide and oxysulfide thin films. *Thin Solid Films*, 416(1-2), 1-9.
105. Rini, E. G., Gupta, M. K., Mittal, R., Mekki, A., Al Saeed, M. H., and Sen, S. (2021). Structural change from Pbnm to R3c phase with varying Fe/Mn content in (1-x) LaFeO_{3,x}LaMnO₃ solid solution leading to modifications in octahedral tilt and valence states. *Journal of Alloys and Compounds*, 883, 160761.
106. Chanturiya, V. A., Bunin, I. Z., and Ryazantseva, M. (2019). XPS study of sulfide minerals surface oxidation under high-voltage nanosecond pulses. *Minerals Engineering*, 143, 105939.
107. Gao, X., Wu, L., Xu, Q., Tian, W., Li, Z., and Kobayashi, N. (2018). Adsorption kinetics and mechanisms of copper ions on activated carbons derived from pinewood sawdust by fast H₃PO₄ activation. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 7907-7915.
108. Tripathi, J., Chandrawat, G. S., Singh, J., Tripathi, S., and Sharma, Y. A. (2021). Correlation among local structure, magnetic, structural and electronic properties in polyol synthesized iron sulfide (FeS₂) nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 157977.
109. Li, G., Wang, Y., Bi, J., Huang, X., Mao, Y., Luo, L., and Hao, H. (2020). Partial oxidation strategy to synthesize WS₂/WO₃ heterostructure with enhanced adsorption performance for organic dyes: Synthesis, modelling, and mechanism. *Nanomaterials*, 10(2), 278.
110. Zhang, J., Han, D., Wang, Y., Wang, L., Chen, X., Qiao, X., and Yu, X. (2020). Synergy between nanozymes and natural enzymes on the hybrid MoS₂ nanosheets/graphite microfiber for enhanced voltammetric determination of hydrogen peroxide. *Microchimica Acta*, 187, 1-10.

111. Zhang, B., Ghimbeu, C. M., Laberty, C., Vix-Guterl, C., and Tarascon, J. M. (2016). Correlation between microstructure and Na storage behavior in hard carbon. *Advanced Energy Materials*, 6(1), 1501588.
112. Zhang, N., Liu, Q., Chen, W., Wan, M., Li, X., Wang, L., Xue, L., and Zhang, W. (2018). High capacity hard carbon derived from lotus stem as anode for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 378, 331-337.
113. Ghosh, A., da Silva Santos, A. M., Cunha, J. R., Dasgupta, A., Fujisawa, K., Ferreira, O. P., Lobo, A. O., Terrones, M., Terrones, H., and Viana, B. C. (2018). CO₂ Sensing by in-situ Raman spectroscopy using activated carbon generated from mesocarp of babassu coconut. *Vibrational Spectroscopy*, 98, 111-118.
114. Lei, H., Wang, Y., and Huo, J. (2015). Porous graphitic carbon materials prepared from cornstarch with the assistance of microwave irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 210, 39-45.
115. Lee, S. H., Kang, D. S., Lee, S. M., and Roh, J. S. (2018). X-ray diffraction analysis of the effect of ball milling time on crystallinity of milled polyacrylonitrile-based carbon fiber. *Carbon Letters*, 26, 11-17.
116. Kang, D. S., Lee, S. M., Lee, S. H., and Roh, J. S. (2018). X-ray diffraction analysis of the crystallinity of phenolic resin-derived carbon as a function of the heating rate during the carbonization process. *Carbon Letters*, 27, 108-111.
117. Lee, S. M., Lee, S. H., and Roh, J. S. (2021). Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis. *Crystals*, 11(2), 153.
118. Lu, L., Sahajwalla, V., Kong, C., and Harris, D. (2001). Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. *Carbon*, 39(12), 1821-1833.
119. Chen, X., Wang, X., and Fang, D. (2020). A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(12), 1048-1058.
120. Kim, J., Chun, J., Kim, S. G., Ahn, H., and Roh, K. C. (2017). Nitrogen and fluorine co-doped activated carbon for supercapacitors. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 8(4), 338-343.
121. Jeong, N., Jwa, E., Kim, C., Choi, J. Y., Nam, J. Y., Hwang, K. S., Han, J. H., Kim, H. K., Park, S. C., Seo, Y. S., and Jang, M. S. (2017). One-pot large-area synthesis of graphitic filamentous nanocarbon-aligned carbon thin layer/carbon nanotube forest hybrid thin films and their corrosion behaviors in simulated seawater condition. *Chemical Engineering Journal*, 314, 69-79.
122. Gangurde, L. S., Sturm, G. S., Valero-Romero, M. J., Mallada, R., Santamaria, J., Stankiewicz, A. I., and Stefanidis, G. D. (2018). Synthesis, characterization, and application of ruthenium-doped SrTiO₃ perovskite catalysts for microwave-assisted methane dry reforming. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 127, 178-190.

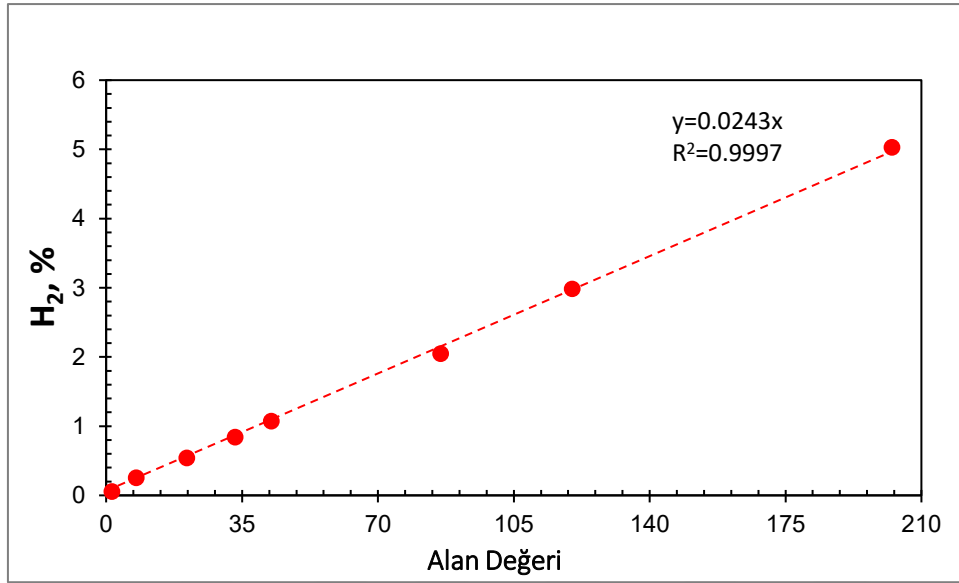
123. Falciglia, P. P., Roccaro, P., Bonanno, L., De Guidi, G., Vagliasindi, F. G., and Romano, S. (2018). A review on the microwave heating as a sustainable technique for environmental remediation/detoxification applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 95, 147-170.
124. Lodi, L., Yurchenko, S. N., and Tennyson, J. (2015). The dipole moment surface for hydrogen sulfide H₂S. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 161, 41-49.
125. Luo, M., Zhou, J., Xu, W., Chen, J., Xiang, M., and Peng, K. (2020). Development of composite microwave catalysts (ABSx/CNTs, A= Co, B= Ni, Mo) for the highly effective direct decomposition of H₂S into H₂ and S. *Fuel*, 281, 118729.
126. Çalışkan, E., Bermúdez, J. M., Parra, J. B., Menéndez, J. A., Mahramanlioğlu, M., and Ania, C. O. (2012). Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: Revising conventional wisdom. *Journal of environmental management*, 102, 134-140.
127. Švábová, M., Šváb, M., and Vorokhta, M. (2024). Comparison of microwave and thermal reactivation of spent activated carbons: A pilot scale demonstration. *Journal of Water Process Engineering*, 67, 106189.
128. Peymanfar, R., and Mirkhan, A. (2022). Biomass-derived materials: Promising, affordable, capable, simple, and lightweight microwave absorbing structures. *Chemical Engineering Journal*, 446, 136903.
129. Duran-Jimenez, G., Rodriguez, J., Stevens, L., Altarawneh, S., Batchelor, A., Jiang, L., and Dodds, C. (2024). Single-step preparation of activated carbons from pine wood, olive stones and nutshells by KOH and microwaves: Influence of ultra-microporous for high CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, 499, 156135.
130. Choudhary, M., Wang, W., Mensah, K., Mukhopadhyay, S. M., and Apul, O. G. (2024). Disruption of the Conjugated π -Electron System of Graphene Oxides Diminishes Their Microwave Reactivity. *Langmuir*, 40(51), 26824-26834.
131. Zhang, Y., Yu, M., Li, L., Zhang, L., Zhao, Z., Zhang, Z., Sun, J., Cai, D., and Zou, G. (2023). Analysis of energy utilization for microwave-induced discharge of spherical biomass-derived char with graphite addition. *Fuel Processing Technology*, 239, 107541.
132. Jamuluddin, A., Chitriningrum N., Subyakto S., Ayu Widyaningrum, B., Septiani A., Sulistyaningsih, S., Desvasary, W., Darwis, F., Fudholi, A., Sudarmanto, S., Saputra, N. A., Widodo, E., and Hata, T. (2024). The x-band microwave absorption characteristics of porous activated carbon from natural resources. *Wood Research*, 69(3), 456-468.
133. Negi, P., Joshi, S. K., Baskey, H. B., Kumar, S., Mishra, A. K., and Kumar, A. (2022). Excellent microwave absorbing performance of biomass-derived activated carbon decorated with in situ-grown CoFe₂O₄ nanoparticles. *Materials Advances*, 3(5), 2533-2545.

134. Takahashi, T., Yamagata, M., and Ishikawa, M. (2015). A sulfur–microporous carbon composite positive electrode for lithium/sulfur and silicon/sulfur rechargeable batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(6), 612-621.





EK-1. Pik alanlarına karşı H₂ gazı konsantrasyon değerlerinden oluşan kalibrasyon doğrusu



Şekil 1.1. Pik alanlarına karşı H₂ gazı konsantrasyon değerlerinden oluşan kalibrasyon grafiği

EK-2. H₂S bozunma reaksiyonunda kullanılan katalizörler için yüzde h₂s dönüşümünün hesaplanmasına yönelik örnek hesaplama

Aşağıda H₂S bozunma reaksiyonunda test edilen AC-T-800-45 katalizörü ile 800 °C sıcaklık ve atmosferik basınç koşullarında, %1 H₂S içeren ve N₂ ile dengelenmiş bir gaz karışımı altında gerçekleştirilen deneyin 60. dakikasında elde edilen hidrojen verisi esas alınarak yapılan örnek hesaplama sunulmuştur. Bu çalışmada gerçekleştirilen tüm katalitik aktivite testlerinin değerlendirilmesinde, burada belirtilen hesaplama yöntemi temel alınmıştır. 60. dakikasında elde edilen H₂ alan değeri 10,7435 olarak okunmuştur. Bu alan değeri, ürün H₂ gazına ait kalibrasyon eğrileri için elde edilen denklemde (0,0243*H₂ piki alanı=%H₂ konsantrasyonu) yerine konularak reaktör çıkışındaki gaz harışımındaki hacimce yüzdesi hesaplanmıştır.

H₂S giriş konsantrasyonu (C_{H₂Sgiriş}, mol/L)

$$C_T = P / (R * T)$$

$$P = 0,9079 \text{ atm (690 mmHg)}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 0,082 \text{ L.atm/mol.K}$$

$$C_T = 0,037 \text{ mol/L} = 3,71 * 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$Q = 100 \text{ mL/dak} = 100 \text{ cm}^3/\text{dak}$$

$$C_{H_2Sgiriş} = C_T * (\%H_2Sgiriş) = C_T * (1/100) = 3,71 * 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

$$F_{H_2S, giriş} = Q * (C_{H_2S, giriş}) = 3,71 * 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$C_{H_2, çıkış} = C_T * (\%H_2, çıkış) = C_T * (0,2503 / 100) = 9,2861 * 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$$

$$F_{H_2, çıkış} = Q * (C_{H_2, çıkış}) = 9,2861 * 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

$$F_{H_2S, harcanan} = F_{H_2, çıkış}$$

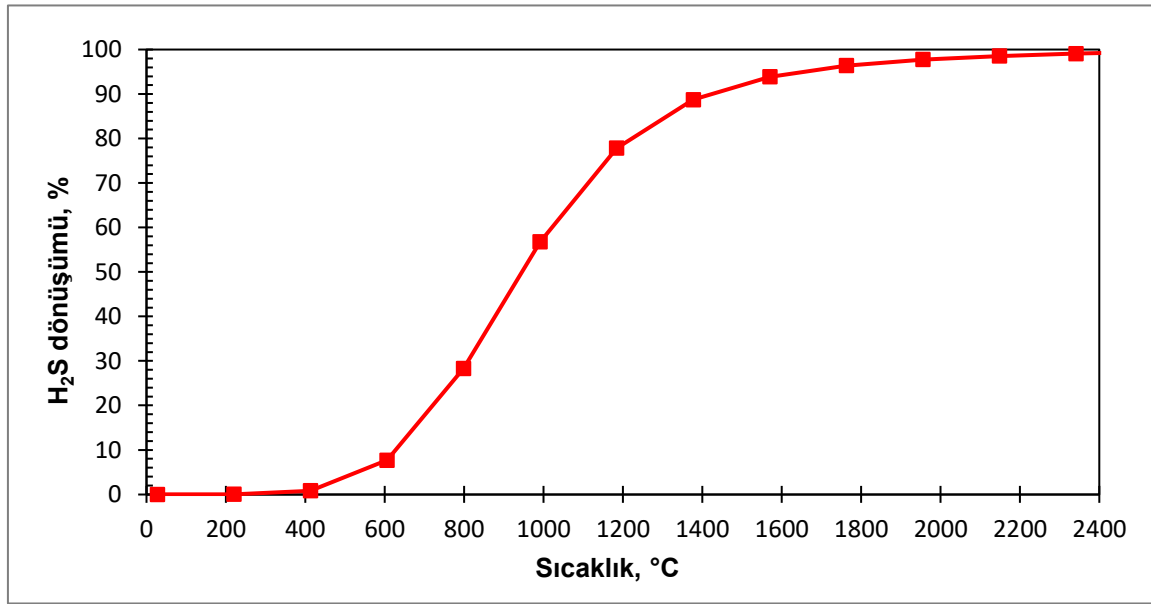
$$F_{H_2S, çıkış} = F_{H_2S, giriş} - F_{H_2S, harcanan} = 3,71 * 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 - 9,2861 * 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 = 2,78 * 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$H_2S \text{ Dönüşüm (\%)} = 100 * \frac{F_{H_2, çıkış}}{F_{H_2S, giriş}} \text{ Denklemi kullanılarak;}$$

H₂S dönüşümü %25,03 olarak hesaplanmıştır.

EK-3. Termodinamik denge dönüşüm hesaplamaları

Bu çalışmada, termodinamik denge dönüşümleri Gaseq Chemical Equilibrium Programı kullanılarak hesaplanmıştır. Program, kullanıcıdan reaksiyona giren ve çıkan bileşenlerin tanımlanmasını takiben, farklı sıcaklık ve basınç koşulları altında denge dönüşümlerini hesaplayabilmektedir. 1 bar sabit basınç ve %1 H₂S – %99 N₂ besleme oranı için elde edilen termodinamik denge dönüşümleri Şekil 3.1’de sunulmuştur.



Şekil 3.1. H₂S bozunma reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi grafiği (%1 H₂S-99%N₂)

EK-4. AC-T-800-45 katalizörü ile N₂ akışı altında farklı mikrodalga enerjilerinde gerçekleştirilen ön-deney sonuçlarının çizelgeleri

Çizelge 4.1. AC-T-800-45 katalizörü ile N₂ akışı altında farklı mikrodalga enerjilerinde gerçekleştirilen ön-deney (Hedeflenen sıcaklık:500°C)

S.P	F.P	R.P	Sıcaklık, °C
0,06	0,04	0,03-0,04	487
Tuner ile ufak ayarlama yapılarak sıcaklık 500 °C'ye ayarlanmıştır.			
Süre, dakika		Sıcaklık, °C	
1		494	
3		495	
5		494	
10		492	
15		493	
20		495	
25		497	
30		499	
35		499	
40		498	
45		498	
50		495	
55		497	
60		497	

Çizelge 4.2. AC-T-800-45 katalizörü ile N₂ akışı altında farklı mikrodalga enerjilerinde gerçekleştirilen ön-deney (Hedeflenen sıcaklık:600°C)

S.P	F.P	R.P	Sıcaklık, °C
0,07	0,05	0,04	560
0,08	0,06	0,04-0,05	630
Tuner ile ufak ayarlama yapılarak sıcaklık 600 °C'ye düşürülmüştür.			
Süre, dakika		Sıcaklık, °C	
1		604	
3		606	
5		605	
10		606	
15		605	
20		608	
25		610	
30		612	
35		616	
40		610	
45		610	
50		612	
55		609	
60		612	

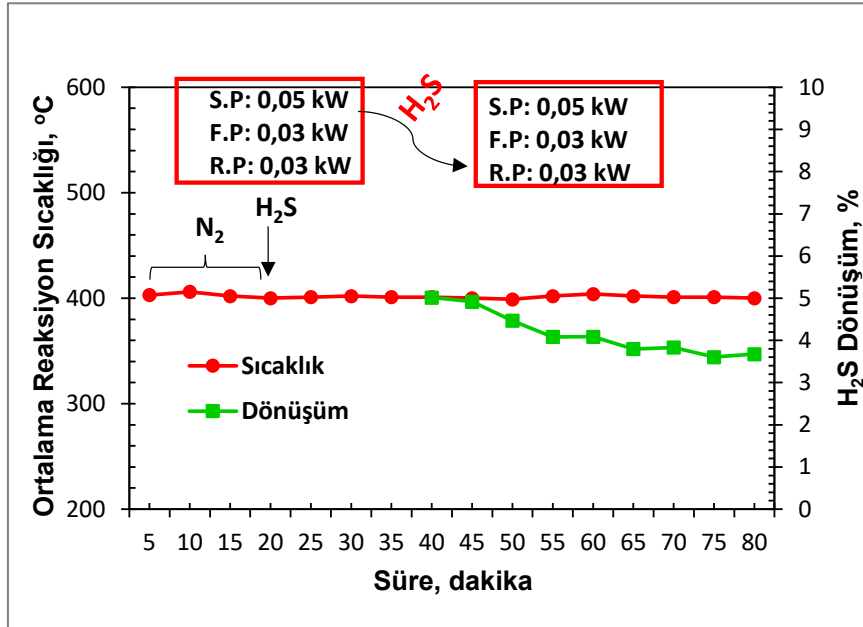
Çizelge 4.3. AC-T-800-45 katalizörü ile N₂ akışı altında farklı mikrodalga enerjilerinde gerçekleştirilen ön-deney (Hedeflenen sıcaklık:700°C)

S.P	F.P	R.P	Sıcaklık, °C
0,09	0,07	0,03	705
Süre, dakika		Sıcaklık, °C	
1		703	
3		706	
5		704	
10		702	
15		708	
20		704	
25		701	
30		705	
35		707	
40		706	
45		706	
50		704	
55		702	
60		703	

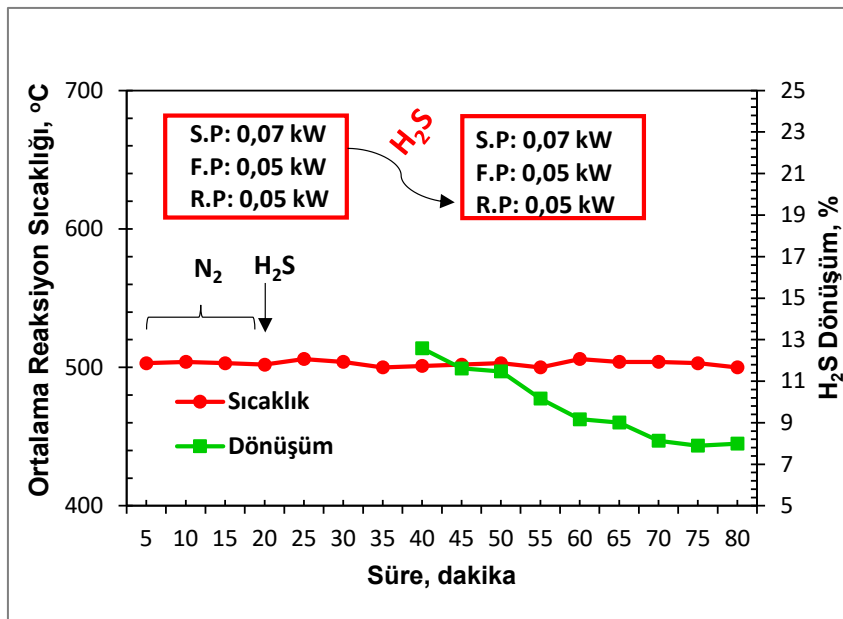
Çizelge 4.4. AC-T-800-45 katalizörü ile N₂ akışı altında farklı mikrodalga enerjilerinde gerçekleştirilen ön-deney (Hedeflenen sıcaklık:800°C)

S.P	F.P	R.P	Sıcaklık, °C
0,11	0,09	0,05	807
Süre, dakika		Sıcaklık, °C	
1		808	
3		801	
5		806	
10		804	
15		804	
20		807	
25		806	
30		804	
35		805	
40		800	
45		805	
50		806	
55		804	
60		802	

EK-5. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45, AC-900-45 ve AC-1000-45 katalizörleriyle farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimleri

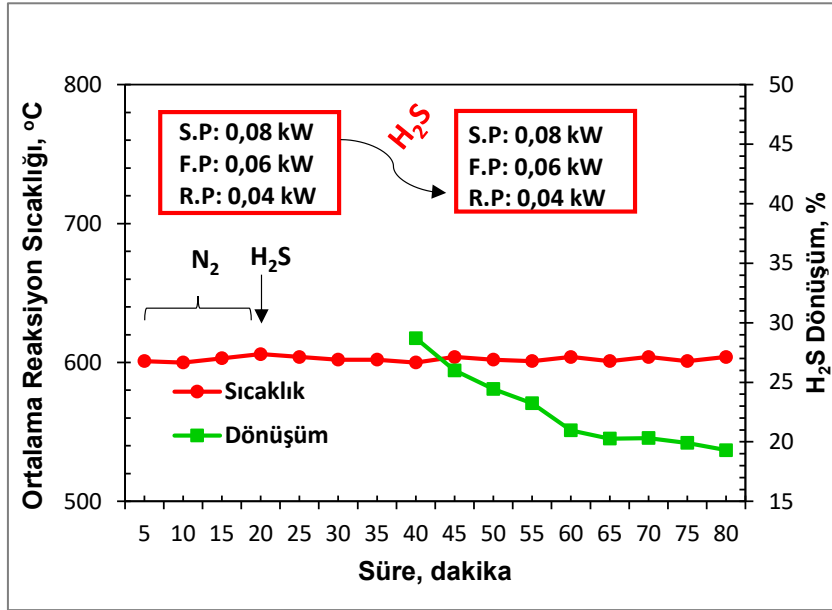


Şekil 5.1. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45 katalizörü ile 400 °C'de gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi (1% H₂S/N₂, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).

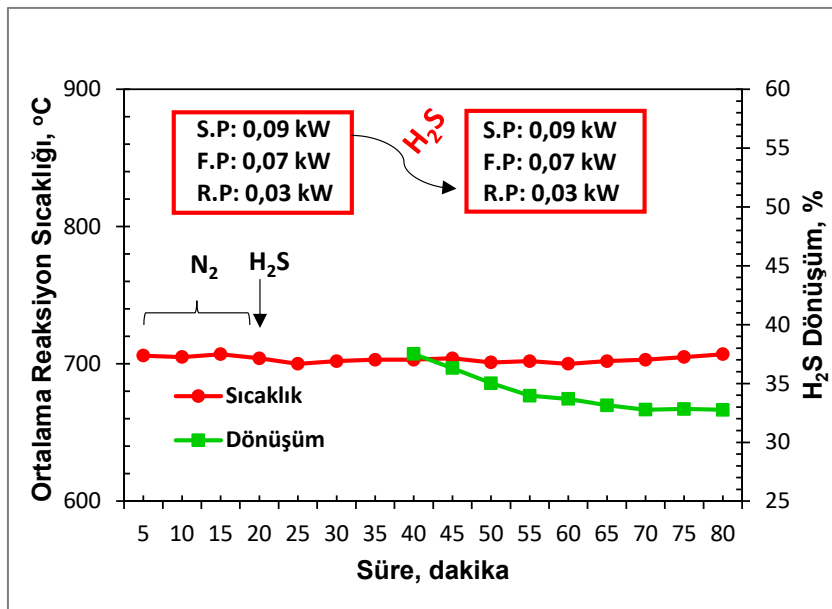


Şekil 5.2. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45 katalizörü ile 500 °C'de gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi (1% H₂S/N₂, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).

EK-5. (devam) Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45, AC-900-45 ve AC-1000-45 katalizörleriyle farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimleri

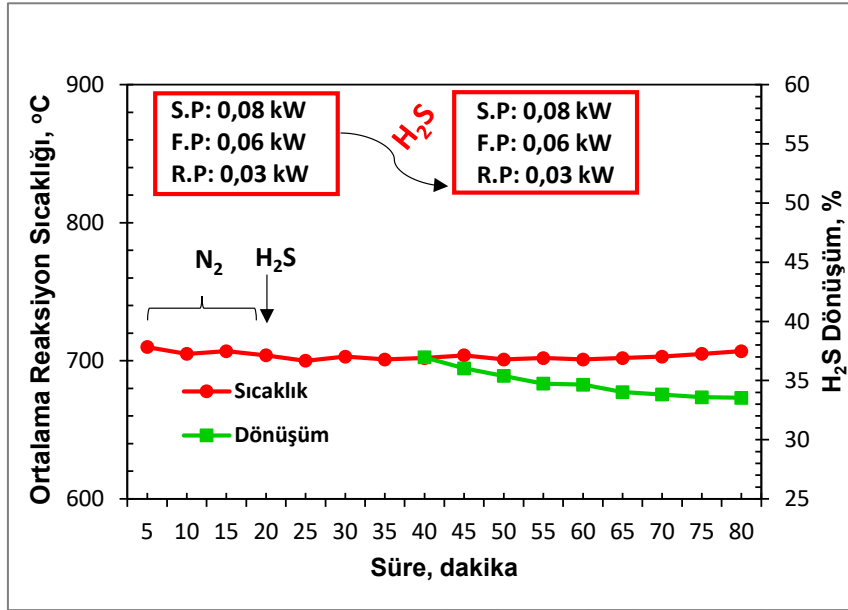


Şekil 5.3. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45 katalizörü ile 600 °C’de gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi (1% H₂S/N₂, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).

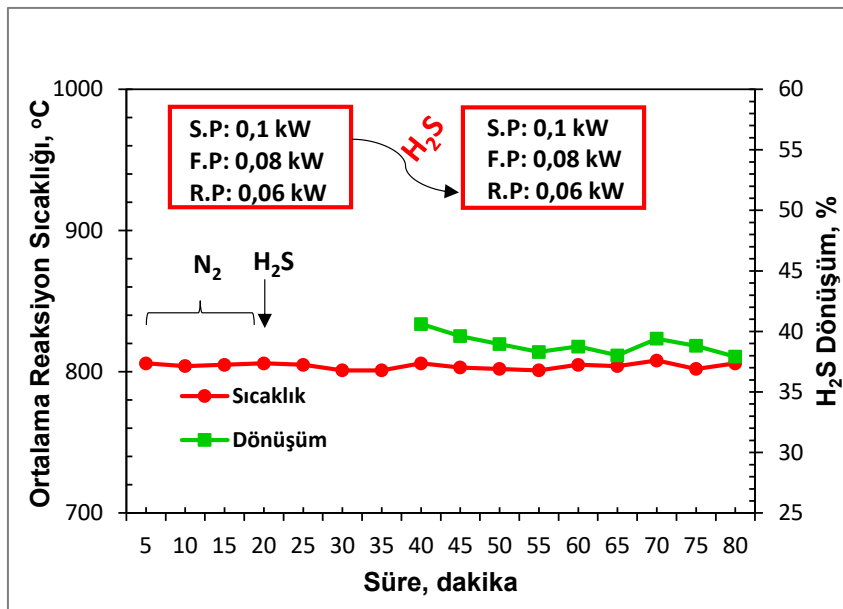


Şekil 5.4. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45 katalizörü ile 700 °C’de gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi (1% H₂S/N₂, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).

EK-5. (devam) Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45, AC-900-45 ve AC-1000-45 katalizörleriyle farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimleri

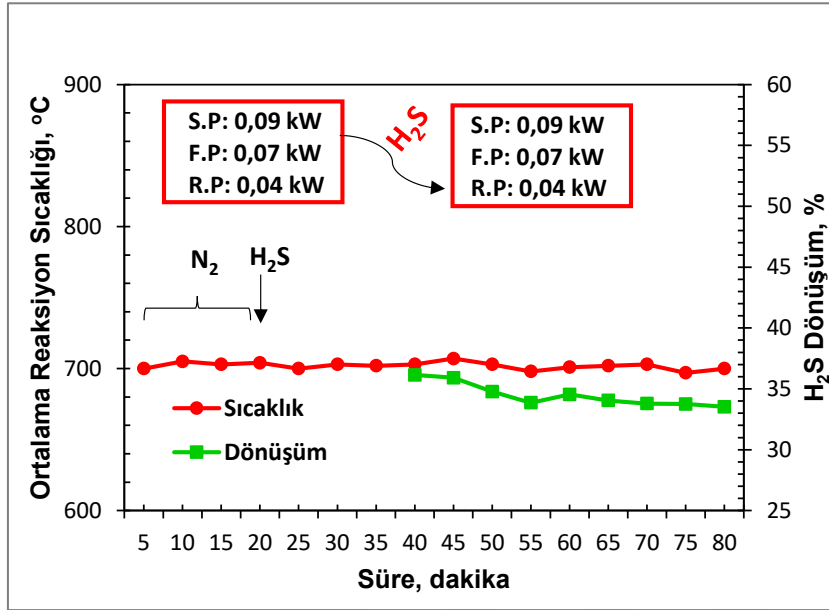


Şekil 5.5. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-900-45 katalizörü ile 700 °C'de gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi (1% H₂S/N₂, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).

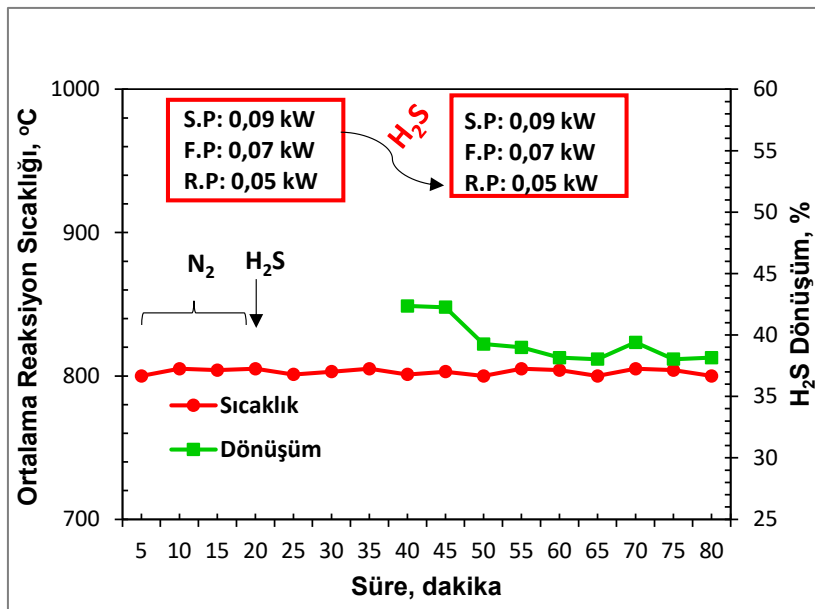


Şekil 5.6. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-900-45 katalizörü ile 800 °C'de gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi (1% H₂S/N₂, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).

EK-5. (devam) Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-800-45, AC-900-45 ve AC-1000-45 katalizörleriyle farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimleri



Şekil 5.7. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-1000-45 katalizörü ile 700 °C'de gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi (1% H₂S/N₂, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).



Şekil 5.8. Mikrodalga reaktör sisteminde AC-T-1000-45 katalizörü ile 800 °C'de gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarının ve ortalama reaksiyon sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi (1% H₂S/N₂, Katalizör: 0,1 g; Toplam gaz akış hızı: 100 mL/dak).

EK-6. Mikrodalga reaktör sisteminde 10Fe@AC-T-800-45 ve 10W@AC-T-800-45 katalizörleriyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktivite testlerinden elde edilen H₂S dönüşümlerinin ve mikrodalga absorpsiyon kapasitelerinin çizelgeleri

Çizelge 6.1. Mikrodalga reaktör sisteminde 10Fe@AC-T-800-45 katalizörü ile 600-800 °C sıcaklıklarında elde edilen dönüşüm değerleri ve mikrodalga absorpsiyon kapasiteleri

10Fe@AC-T-800-45	Reaksiyon sıcaklığı, °C	H ₂ S Dönüşümü, %	S.P	F.P	R.P
	600	21	0,08	0,06	0,04
	700	32	0,09	0,07	0,03
	800	37	0,11	0,09	0,05

Çizelge 6.2. Mikrodalga reaktör sisteminde 10W@AC-T-800-45 katalizörü ile 600-800 °C sıcaklıklarında elde edilen dönüşüm değerleri ve mikrodalga absorpsiyon kapasiteleri

10W@AC-T-800-45	Reaksiyon sıcaklığı, °C	H ₂ S Dönüşümü, %	S.P	F.P	R.P
	600	21	0,08	0,06	0,04
	700	33	0,09	0,07	0,03
	800	38	0,11	0,09	0,05

EK-7. Birim enerji başına hidrojen üretim hızının hesaplanmasına ilişkin örnek hesaplama

Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen aktif karbon numuneleri, mikrodalga reaktör sisteminde farklı seviyelerde mikrodalga enerjisi absorplamaktadır. Bu doğrultuda, AC-T-1000-45 katalizörü için mikrodalga reaktörde 700 °C reaksiyon sıcaklığında ve 60. dakikada elde edilen birim enerji başına hidrojen üretim hızına ilişkin örnek bir hesaplama aşağıda sunulmuştur:

H₂S giriş konsantrasyonu (C_{H₂Sgiriş}, mol/L)

$$CT= P/(R*T)$$

$$P= 0,9079 \text{ atm (690 mmHg)}$$

$$T=298 \text{ K}$$

$$R=0.082 \left(\frac{L*atm}{mol*K} \right)$$

$$C_T= 0,037 \text{ mol/L} = 3,71*10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$Q= 100 \text{ mL/dak} = 100 \text{ cm}^3/\text{dak}$$

$$C_{H_2Sgiriş} = C_T*(\%H_2Sgiriş) = C_T*(1/100) = 3,71*10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

$$F_{H_2S, giriş} = Q*(C_{H_2S, giriş}) = 3,71*10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$C_{H_2, çıkış} = C_T*(\%H_2, çıkış) = C_T*(0,3353 /100) = 1,2457*10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

$$H_2 \text{ Üretim Hızı} = C_{H_2, çıkış} * Q = 1,2457*10^{-7}*100 = 1,2456*10^{-5} \text{ mol/min} = 0,012456 \text{ mmol/min}$$

AC3 katalizörünün 700 °C reaksiyon sıcaklığına ulaşması için katalizörün absorbladığı mikrodalga enerjisi: 0,02 kW

Birim Enerji Başına H₂ Üretim Hızı:

$$(0,012456 \text{ mmol/min}) / (0,02 \text{ kW}) = 0,62284 \text{ mmol/min*kW}$$



Gazili olmak ayrıcalıktır