



**MİKRO DALGA REAKTÖR SİSTEMİNDE GERÇEKLEŞTİRİLEN
AMONYAK AYRIŞMASI REAKSİYONU İÇİN KARBON DESTEKLİ
DEMİR YÜKLÜ NANOKATALİZÖRLERDE DÜZENLEYİCİ ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Cansu ALTUNTAŞ

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 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.

Cansu ALTUNTAŞ

09/01/2025

MİKRO DALGA REAKTÖR SİSTEMİNDE GERÇEKLEŞTİRİLEN AMONYAK AYRIŞMASI REAKSİYONU İÇİN KARBON DESTEKLİ DEMİR YÜKLÜ NANOKATALİZÖRLERDE DÜZENLEYİCİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Cansu ALTUNTAŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2025

ÖZET

Bu tez kapsamında mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirilen amonyak ayrışması reaksiyonu için karbon destekli demir yüklü nanokatalizörler ve düzenleyici etkisi incelenmiştir. Destek olarak belirlenen karbon malzemeler, yüksek mikrodalga tutucu özellikleriyle mikrodalga reaktör ortamında istenilen sıcaklığa çıkılmasını sağlamaktadır. Islak emdirme metodu kullanılarak kütlece %5-15 aralığında demir içeren katalizörler sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları ile yapısal özellikleri belirlenmiştir. Mikrodalga reaktör sisteminde saf amonyak akışı (36,000 ml/gkat.saat) ve 400 °C ve üzeri reaksiyon sıcaklığında amonyağın ayrışmaya başladığı görülmüştür. Çok tabakalı karbon nanotüp üzerine %15 demir yüklemesine sahip katalizör ile 500 °C’de tam dönüşüme ulaşılmıştır. Katalizörlerin aktivitesi, konvansiyonel sistemde de test edilmiş olup, 600 °C’de aynı katalizör ile ancak %20 dönüşüm değerine ulaşılabilirdiği görülmüştür. Destek maddesi olarak çalışmalarda mezogözenekli karbon ve karbon fiber de kullanılmış ve her üç destek malzemesi için de seçici ve hacimsel ısıtma, sıcak nokta oluşumları gibi avantajlara sahip olan mikrodalga reaktör sisteminde konvansiyonel reaktör sistemine göre yüksek dönüşüm değerleri bulunmuştur. Konvansiyonel sistem ile reaksiyon sonrasında yapının bozulmadığını, mikrodalga sistem ile reaksiyon sonrasında yapıda demir karbit oluşumlarının görüldüğü ve metalik demir kristallerine ait piklerin şiddetinde azalmalar bulunmuştur. Mezogözenekli karbon destekli demir yüklü katalizörlerin konvansiyonel sistemdeki aktivitesini artırmak için yapıya ikinci bir metal olarak seryum eklenmiştir. Sıralı ve eş zamanlı sentezlerde eş zamanlı sentezin amonyak dönüşümünü artırdığı, sıralı sentezde ise önce seryum metalinin eklenmesinin aktivite üzerinde olumlu etkisi bulunmuştur.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Amonyak ayrışması, hidrojen, mikrodalga, demir, karbon, seryum
Sayfa Adedi : 49
Danışman : Prof. Dr. Dilek VARİŞLİ

INVESTIGATION OF THE REGULATORY EFFECT IN CARBON-SUPPORTED
IRON-LOADED NANOCATALYSTS FOR AMMONIA DECOMPOSITION
REACTION IN A MICROWAVE REACTOR SYSTEM

(M. Sc. Thesis)

Cansu ALTUNTAŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2025

ABSTRACT

In this thesis, carbon-supported iron-loaded nanocatalysts and their regulatory effects were investigated for the ammonia decomposition reaction carried out in the microwave reactor system. The carbon materials determined as supports provide the desired temperature in the microwave reactor environment with their high microwave trapping properties. Catalysts containing 5-15% iron by mass were synthesized using the wet impregnation method and their structural properties were determined by characterization studies. It was observed that ammonia started to decompose at pure ammonia flow (36,000 ml/gkat.h) and 400 °C and above reaction temperature in the microwave reactor system. Full conversion was achieved at 500 °C with the catalyst having 15% iron loading on the multilayer carbon nanotube. The activity of the catalysts was also tested in the conventional system and it was seen that only 20% conversion value could be reached with the same catalyst at 600 °C. In the studies, mesoporous carbon and carbon fiber were also used as support material and in the microwave reactor system, which has advantages such as selective and volumetric heating and hot spot formations for all three support materials, high conversion values were found compared to the conventional reactor system. It was found that the structure was not deteriorated after the reaction with the conventional system, iron carbide formations were seen in the structure after the reaction with the microwave system and the intensity of the peaks belonging to metallic iron crystals decreased. In order to increase the activity of mesoporous carbon supported iron loaded catalysts in the conventional system, cerium was added to the structure as a second metal. It was found that simultaneous synthesis increased ammonia conversion in sequential and simultaneous syntheses, and adding cerium metal first in sequential synthesis had a positive effect on the activity.

Science Code : 91209

Key Words : Ammonia decomposition, hydrogen, microwave, iron, carbon, cerium

Page Number : 49

Supervisor : Prof. Dr. Dilek VARIŞLI

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında ve diğer tüm zamanlarda her türlü destekçim ve motivasyon kaynağım olan değerli eşim BEKİR ALTUNTAŞ'a, bugünlere kadar gelmemde katkıları olan aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim. Yüksek lisans tez çalışmam boyunca desteklerini, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof Dr. Dilek VARIŞLI hocama teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana zaman ayıran Prof Dr. Hüseyin ARBAĞ, Prof Dr. Mehmet TAŞDEMİR ve Dr. Öğr. Üyesi Birce PEKMEZCİ KARAMAN hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımı gerçekleştirdiğim süre boyunca her şeye yeniden başladığım için çok fazla yardıma ihtiyacım olduğu anlarla karşılaştım, bu anlarda Can Rukan SEYFELİ, Yekta Mert DOĞAN ve Hale AKANSU desteklerini hiç esirgemedi. Kendilerine özveriyle tüm sorularımı yanıtladıkları ve bana destek oldukları için, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarı'nda birlikte yüksek lisans çalışmalarımızı yürüttüğümüz tüm arkadaşlarıma da yardımları için teşekkürlerimi sunarım. Son olarak bu çalışmaya gösterdikleri destekten ötürü TÜBİTAK'a (Proje No: 214M148) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. DENEYSEL	7
3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları.....	7
3.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları	10
3.2.1. Termal gravimetrik analiz (TGA-DTA)	10
3.2.2. Sıcaklık programlı indirgeme analizi (TPR).....	10
3.2.3. X-Ray ışıını kırınım deseni analizi (XRD)	11
3.2.4. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi	11
3.2.5. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi analizi (ICP-MS)	12
3.3. Katalitik Aktivite Çalışmaları	12
3.3.1. Mikrodalga reaktör sistemi	12
3.3.2. Konvansiyonel reaktör sistemi.....	14
4. SONUÇLAR.....	17
4.1. Mezogözenekli Karbon Destekli Demir İçerikli Katalizörlere Ait Sonuçlar	17
4.2. Karbon Fiber Destekli Demir İçerikli Katalizörlere Ait Sonuçlar	19

Sayfa

4.3. Çok Tabakalı Karbon Nanotüp Destekli Demir İçerikli Katalizörlere Ait Sonuçlar	21
4.3.1. Karakterizasyon sonuçları	22
4.3.2. Katalitik aktivite sonuçları	29
4.4. Mezogözenekli Karbon Destekli Demir ve Seryum İçerikli Katalizörlere Ait Sonuçlar	34
4.4.2. Katalizörlerin konvansiyonel reaktör sisteminde aktivite sonuçları	34
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	39
EKLER	43
EK-1. Karbon destekli demir yüklü katalizörler için örnek kütlece yüzde hesabı	44
EK-2. Demir ve seryum yüklü katalizörler için örnek kütlece yüzde hesabı	45
EK-3. Mikrodalga sistemi deney verilerine örnek	46
EK-4. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması	47
ÖZGEÇMİŞ	48

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Mezogözenekli karbon destekli demir ve seryum içerikli katalizörlere ait bilgiler	9
Çizelge 4.1. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlere ait BET sonuçları	29

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Fe@MWCNT(10) katalizörüne ait TGA/DTA eğrileri.....	22
Şekil 4.2. Fe@MWCNT10 katalizörüne ait TPR sonucu.....	23
Şekil 4.3. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlerin kalsinasyon sonrası XRD sonuçları (★ :C, ● : Fe ₃ O ₄ -γFe ₂ O ₃ , ■ : Fe).....	24
Şekil 4.4. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlerin indirgeme sonrasındaki XRD sonuçları (★ :C, ● : Fe ₃ O ₄ -γFe ₂ O ₃ , ■ : Fe) ..	25
Şekil 4.5. Fe@MWCNT(5) katalizörüne ait, kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikrodalga kullanıma ait XRD sonuçları (★ :C, ● : Fe ₃ O ₄ -γFe ₂ O ₃ , ■ : Fe, ▲ : Fe ₂ C)	26
Şekil 4.6. Fe@MWCNT(15) katalizörüne ait, kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikrodalga kullanıma ait XRD sonuçları (★ :C, ● : Fe ₃ O ₄ -γFe ₂ O ₃ , ■ : Fe, ▲ : Fe ₂ C)	27
Şekil 4.7. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlere ait Azot Adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri.....	28
Şekil 4.8. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrileri	29
Şekil 4.9. Fe@MWCNT(5) katalizörü için her iki sistemde elde edilen aktivitenin karşılaştırması (m _{kat} =0,1g, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika)	30
Şekil 4.10. Fe@MWCNT(15) katalizörü için her iki sistemde elde edilen aktivitenin karşılaştırması (m _{kat} =0,1g, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika)	31
Şekil 4.11. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlerin mikrodalga sisteminde reaksiyon sonuçları (m _{kat} =0,1g, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika).....	32
Şekil 4.12. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktör sistemde karşılaştırmalı reaksiyon sonuçları (m _{kat} =0,1g, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika)	33
Şekil 4.13. Fe@MWCNT(15) katalizörü için zamana bağlı aktivite değişimi (m _{kat} =0,1g, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika)	33
Şekil 4.14. Mezogözenekli karbon destekli sıralı emdirme ile sentezlenmiş demir ve seryum içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktör sistemde karşılaştırmalı reaksiyon sonuçları (m _{kat} =0,1g, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika).....	35

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.15. Mezogözenekli karbon destekli eş zamanlı emdirme ile sentezlenmiş demir ve seryum içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktör sistemde karşılaştırmalı reaksiyon sonuçları ($m_{kat}=0,1$ g, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika).....	36
--	----

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. MWCNT destekli demir yüklü katalizörlerin sentezinin şematik gösterimi..	8
Resim 3.2. Mikrodalga reaktör sistemi	13
Resim 3.3. Konvansiyonel reaktör sistemi	14

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Kısaltmalar

Açıklamalar

CF

Karbon Fiber

ICP-MS

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi

MC

Mezogözenekli Karbon

MWCNT

Çok Tabakalı Karbon Nanotüp

TGA

Termal Gravimetrik Analiz

TPR

Sıcaklık Programlı İndirgeme

XRD

X Işını Kırınım Deseni

1. GİRİŞ

Tükenebilir enerji kaynaklarının sürekli kullanımı, küresel ölçekte ciddi bir enerji ve çevresel kriz doğurmuştur. Enerji tüketiminin büyük bir bölümü fosil yakıtlardan sağlanırken, bu yakıtlar, aşırı hava koşulları ve küresel ısınmanın temel nedenlerini oluşturmaktadır. Fosil yakıtların neden olduğu sera gazı emisyonlarının azaltılması sürdürülebilir ve daha yaşanabilir bir dünya için hızlı ve etkili önlemler alınmasını zorunlu hale getirmektedir.

İklim değişikliğinin yıkıcı etkilerinden kaçınmak için araştırmacılar, fosil yakıtların yerine kullanılabilecek CO_x, SO_x, NO_x gibi çevre kirleticisi gazların yan ürün olarak oluşmadığı alternatif yakıtların arayışındadır. Bu bağlamda, hidrojen (H₂), yenilenebilir enerji kaynağı olarak dikkati çekmekte ve tükenbilir enerji kaynaklarının yerine geçebilecek en güçlü adaylardan biri olmaktadır. Çevre dostu hidrojen, suyun ayrıştırılması, yenilenebilir biyokütlenin katalitik buhar reformlanması, amonyakın parçalanması gibi farklı bileşiklerden farklı yöntemlerle üretilebilmektedir. Son yıllarda, dünya genelinde hidrojen enerji teknolojilerinin ve akademik ölçekli çalışmaların önemli ölçüde ilerlediği görülmekte olup diğer fosil yakıtlı teknolojilerle rekabetçi hale gelmiştir.

En yaygın olarak hidrojen üretiminde metan, metanol, formik asit ve amonyak gibi bileşikler kullanılmaktadır. Hidrojen, amonyak parçalanması sonucu yalnızca azot ve hidrojenin yan ürün olarak salındığı tek karbonsuz bileşiktir. Diğer bileşiklerde çevre kirleticisi özelliği bulunan sera gazları da yan ürün olarak alınmaktadır. Bu özelliği yakıt hücrelerindeki hidrojenin olması gereken saflık yüzdesi de düşünüldüğünde oldukça önem arz etmektedir.

Amonyakın parçalanma reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Hidrojenin üretim maliyetlerini azaltmak amacıyla araştırmacılar tarafından bugüne kadar farklı destek malzemeleri içeren farklı metaller yüklü ve farklı sentez yöntemleri ile hazırlanmış katalizörlerle gerçekleştirilen birçok çalışma yapılmıştır. Bölüm 2 literatür araştırması kısmında bu çalışmalardan örnekler sunulmaktadır. Bu çalışmalarda en yüksek aktivitenin Rutenyum metali ile elde edildiği görülmektedir. Ancak soy bir metal oluşu ve doğada sınırlı bulunması maliyetlerin yüksek olmasına neden olduğundan geçiş metalleri alternatif

olarak görülmüş ve çalışmalar bu alana yöneltilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında da bir geçiş metali olan demir metaline yer verilmiştir.

Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için kullanılan destek malzemelerine bakıldığında da bu çalışmada mikrodalga tutucu özelliğinden yararlanmak amacıyla karbon içerikli malzemeler seçilmiştir.

Yaptığımız çalışmalarda ve literatür araştırmalarından elde ettiğimiz sonuçlara göre konvansiyonel yöntemlerle amonyaktan hidrojen üretiminin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmediğidir. Bu nedenle mikrodalga kullanılarak karbon destek malzemesinin mikrodalga tutucu özelliğinden yararlanılarak geleneksel yöntemlerden daha düşük sıcaklıklarda toplam dönüşüme ulaşılması amaçlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında amonyak parçalanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi için demir içerikli çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörler geliştirilmiş olup gerçekleştirilen mezogözenekli karbon ve karbon fiber destekli katalizörlere ait özet bilgiler sunulmuştur. Katalizörlerin aktiviteleri TÜBİTAK 214M148 nolu proje kapsamında kurulan mikrodalga ısıtmalı reaksiyon sisteminde test edilmiştir. Sonuçları karşılaştırmak adına aynı katalizörler için konvansiyonel reaktör sisteminde de reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin konvansiyonel reaktör sistemindeki katalitik aktivitelerini artırmak amacıyla seryum metali eklenerek sıralı ve eş zamanlı emdirme yöntemleri ile katalizörler sentezlenmiş ve aktivitelerine bakılmıştır. Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için X-ışını Kırınımı, BET, ICP-MS, TPR, TGA-DTA yöntemleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Hidrojen, temiz emisyonu sağıp olması ve 142 MJ/kg'lık yüksek yanma entalpisi ile en umut verici enerji taşıyıcılarından biri olarak dikkati çekmektedir [1]. Ancak, hidrojenin düşük hacimsel enerji yoğunluğuna sağıp olması, sıvılaştırılmasının zor olması, yanıcı ve patlayıcı özelliklere sağıp olması gibi dezavantajları vardır. Bu dezavantajların yanında depolama ve taşımada güvenlik, maliyet ve enerji tüketimi gibi teknik ve mühendislik sorunları hidrojenin enerji kaynağı olarak yaygınlaştırılmasını sınırlamaktadır [2].

Amonyak parçalanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi, etkili bir hidrojen üretim yöntemidir. Amonyak, yüksek hidrojen içeriğı (%17,75), yüksek enerji yoğunluğu (3000 Wh/kg), kolay sıvılaştırılabilir olması ile düşük maliyet ve büyük ölçekte tedarik için bilinen Haber-Bosch sentez süreci ile önemli bir kimyasal hidrojen depolama yöntemidir [3-4]. Amonyak parçalanma reaksiyonu sonucunda ($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ $\Delta H = +46$ kJ/mol) açığa çıkan ürünler yalnızca N_2 ve H_2 gazlarını içerir ve çevreye CO_x , NO_x , SO_x gibi gazların salınımı gerçekleşmez [1].

Amonyak ayrışması yoluyla hidrojen üretiminin endüstriyel uygulanabilirliği için en önemli nokta, parçalanma reaksiyonu için gerekli olan enerjinin düşük sıcaklıklarda, ucuz ulaşılabilir, yüksek aktiviteye sağıp uygun katalizörler kullanılarak sağılanmasıdır. Amonyakın parçalanma reaksiyonu ile hidrojen üretiminde kullanılan katalizörlerin en önemlilerinden ve literatürde oldukça fazla çalışmaya rastlanılan metal rutenyumdur [5-10]. Ancak değerli bir metal olan rutenyumun maliyeti yüksek ve soy metal olması nedeniyle doğada az bulunması araştırmacıların daha ucuz, doğada daha çok bulunabilen geçiş metallerine yönelimine neden olmuştur. Ni, Fe, Co, Mo, Zn, Cu gibi çeşitli metaller kullanarak amonyak ayrışmasını katalize edecek aktiviteye ulaşabilmektedir [11-14]. Ancak literatürde en geniş çalışma alanına sağıp geçiş metal olarak Fe dikkati çekmektedir [15].

Günümüzde, sıcaklığın yapıda homojen bir şekilde dağılmasını sağılamak ve ısı kayıplarını en aza indirmek amacıyla mikrodalga sistemleri giderek daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Mikrodalga ısıtma sistemleri malzemeye doğrudan enerji aktarımı prensibine dayanmaktadır. Bu sistemlerde, mikrodalga enerjisi malzemenin içinde doğrudan ısıya dönüşerek ısınma sağılanır ve böylece enerji iletimi yerine enerji dönüşümü

gerçekleşmiş olur. Katalitik süreçlerde reaksiyonları gerçekleştirebilmek ve dönüşüm oranını artırabilmek için gerekli olan ısı enerjisi genellikle elektriksel ısıtma ile sağlanmakta ve bu yöntemlerin ısı aktarımındaki etkinliği bilinmektedir. Günümüzde, sıcaklığın yapı içinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak ve ısı kaybını engellemek amacıyla mikrodalga sistemlerinin kullanımı artmıştır. Mikrodalga ısıtma, geleneksel ısıtma yöntemlerinden farklı olarak ısıyı, iletim ve konveksiyon yoluyla dağıtmak yerine doğrudan malzemeye enerji ileterek çalışır. Kısacası mikrodalga enerjisi, malzemeye doğrudan aktarılır ve burada ısıya dönüşür. Bu yöntemle ısınma daha hızlı ve verimli bir şekilde gerçekleşir. Ayrıca mikrodalga sistemleri, ısının malzeme üzerinde daha eşit dağılmasının sağlanması ve ısı kayıplarının en aza indirilmesi gibi avantajlar ile sahiptir [16-19].

Mikrodalga enerjisinin malzemeye doğrudan aktarılması, geleneksel ısıtma yöntemlerine göre daha hızlı bir ısınma sağlar ve bu da reaksiyon hızlarını artırarak dönüşüm oranlarını iyileştirebilir. Bu nedenle, mikrodalga ısıtma teknolojisi, özellikle katalitik süreçlerde verimliliği artırmak ve reaksiyon sürelerini kısaltmak için önemli bir alternatif haline gelmiştir. Yapılan güncel araştırmalar, mikrodalga ısıtma sistemlerinin katalizörlerin daha etkin bir şekilde aktive edilmesini sağladığını ve bunun sonucunda daha düşük enerji tüketimiyle daha yüksek dönüşüm oranlarına ulaşabildiğini ortaya koymaktadır. Bu sebeple mikrodalga sistemlerinin endüstriyel katalitik işlemlerde kullanımı, enerji verimliliği ve süreç optimizasyonu açısından büyük bir potansiyele sahiptir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken ısının doğrudan aktif yüzeye iletilmesi, sıcaklık yoğunlaşmasının sağlanması ve ısı kayıplarının minimize edilmesi gibi avantajlar, mikrodalga sistemlerini geleneksel yöntemlere kıyasla daha üstün kılmaktadır. Mikrodalga sistemlerinde gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlar geleneksel yöntemlerin aksine daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm oranlarına ulaşabilmektedir. Mikrodalga ısıtma yöntemi, daha fazla aktif bölge oluşumuna olanak sağlaması ve karbon bazlı destek malzemelerinin etkili bir mikrodalga emici olarak işlev görmesiyle öne çıkmaktadır [20-23]. Aktif karbon, grafit, grafen gibi karbon içerikli malzemelerin, mikrodalgaların (MW) etkin bir şekilde emilmesiyle yüksek performans gösterdikleri bilinmektedir [24].

Son yıllarda hem konvansiyonel yöntemlerle hem de mikrodalga kullanılarak amonyaktan hidrojen üretimi ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya da devam etmektedir. Yapılan çalışmaların bazıları için aşağıda örnekler sunulmuştur.

Dong ve arkadaşları (2024) amonyaktan hidrojen eldesi için RuCl_3 tuzu ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destek malzemesi ile $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörünü sentezleyerek $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve $18\ 000\text{ mL/gkat/saat}$ akış hızında $\%97\ \text{NH}_3$ dönüşüm değerine ulaşmışlardır. Konvansiyonel sistemde oldukça iyi bir sonuç elde etmişlerdir [25]. Literatürde rutenyum kullanılarak gerçekleştirilen bir çok çalışma bulunmaktadır. Ancak rutenyum soy metal olması doğada az bulunması ve çıkarılması için gerekli enerji ve maliyet göz önünde bulundurulduğunda araştırmacılar farklı metallere yönelmişlerdir [26-27].

Güler ve arkadaşları (2017) mezogözenekli karbon destekli molibden yüklü katalizörlerin amonyak parçalanma reaksiyonundaki aktivitelerini hem konvansiyonel hem mikrodalga reaktör sisteminde test etmişler ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda mikrodalga reaktör sisteminde $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $\%10$ 'un üzerinde amonyak dönüşümü gözlenirken, konvansiyonel reaktör sisteminde $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında ihmal edilebilir bir dönüşüm elde edilebilmiştir [28].

Seyfeli ve arkadaşları (2020) amonyaktan CO_x içermeyen hidrojen eldesi için karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerle mikrodalga ortamında çalışmışlardır. Mikrodalga kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda konvansiyonel ısıtmaya göre çok daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek amonyak dönüşümü elde etmişlerdir. Kobalt metalini hem mezogözenekli karbon desteğine hem de aktif karbon desteğine emdirerek elde ettikleri katalizörlerde mikrodalga reaktör sistemde $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de katalitik aktivite elde ettiği sonuçlarını sunmuşlardır. Konvansiyonel reaktör sisteminde ise $500\text{ }^\circ\text{C}$ ' den sonra dönüşüm alınabilmiştir. Farklı metal yükleme oranına göre aktivitenin değişimini incelemişlerdir [29].

Seyfeli ve arkadaşları (2022) bir başka çalışmalarında nikel metali ile alümina ve aktif karbon destek malzemelerini kullanarak mikrodalga ortamında amonyaktan hidrojen üretimi gerçekleştirmişler ve sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Konvansiyonel sistemde, Ni@AC 'nin katalitik aktivitesi, Ni@Alümina 'nın katalitik aktivitesinden daha yüksektir. Bu sonucu; aktif karbon destekli katalizörlerin daha yüksek yüzey alanına sahip olmasının daha iyi aktivite elde edilmesinin nedeni olarak yorumlamışlardır. Bu sonuçla beraber Ni@Alümina , katalizörleri mikrodalga sisteminde Ni@AC 'den daha iyi performans gösterdiği bulunmuştur.

Mikrodalga reaktör sisteminde sıcak noktaların oluşumu, doğrudan ve seçici ısıtma gibi üstün özellikler nedeniyle sentezlenen her iki katalizörün aktivitesini önemli ölçüde artırmıştır [30].

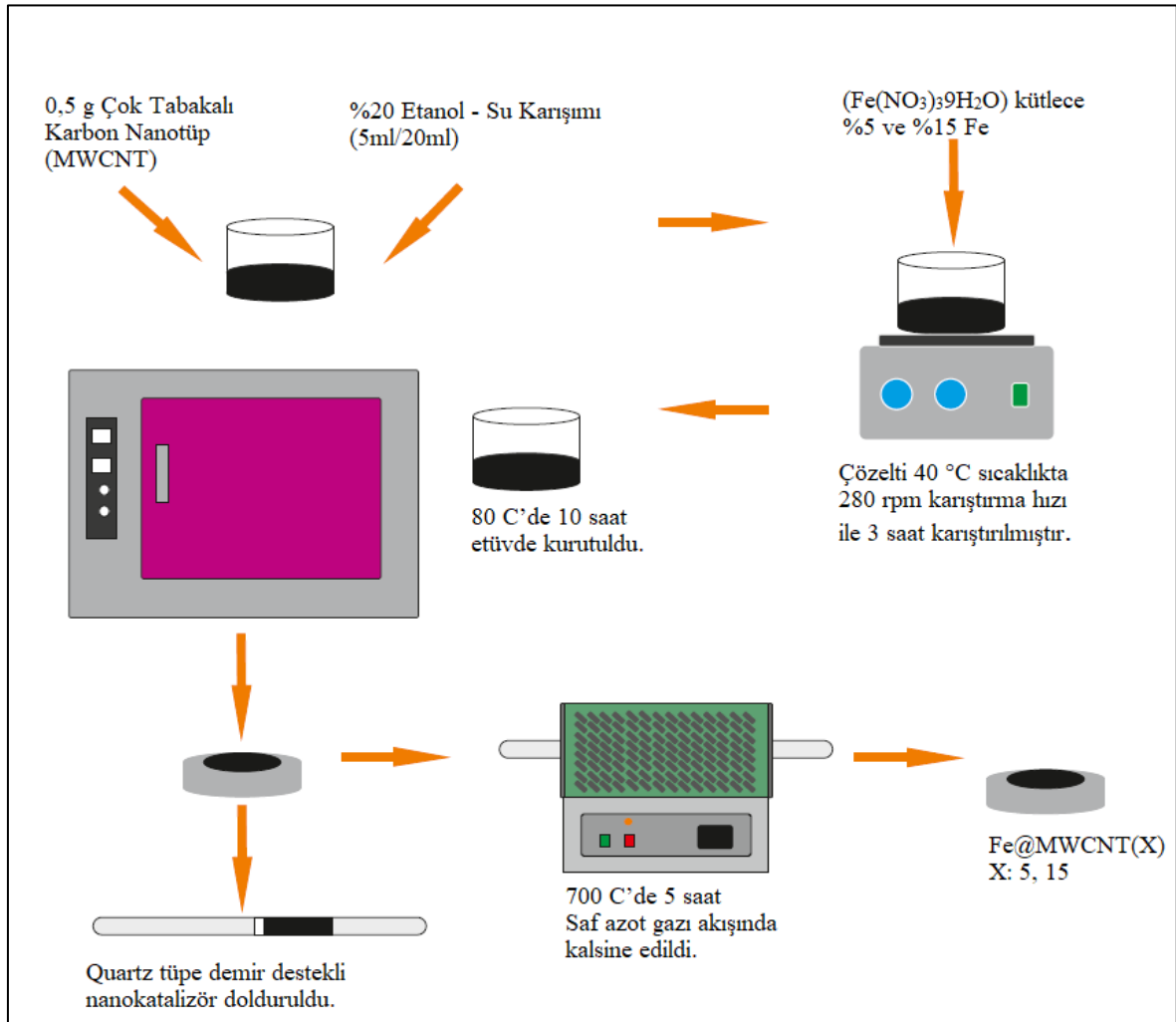
3. DENEYSEL

Bu bölümde, mikrodalga reaktör sisteminde amonyaktan hidrojen üretiminde kullanılacak karbon destekli demir içeren katalizörlerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve aktivite çalışmalarına dair ayrıntılı bilgi sunulmaktadır. İlk kısımda, katalizörlerin sentezleme yöntemleri, ikinci kısımda, katalizörlerin yapısal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan karakterizasyon teknikleri ve üçüncü kısımda ise amonyaktan hidrojen üretimi reaksiyonunun gerçekleştirildiği reaktör sistemlerine ait bilgiler verilmektedir. Konvansiyonel reaktör sisteminde elde edilen aktivite sonuçlarını artırmak için katalizörlere ikinci bir metal eklenerek iki metalin beraber kullanımı ile katalizör aktivitelerinin değişimi incelenmiş elde edilen sonuçlar ayrıca sunulmuştur.

3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları

Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlerin sentezinde literatürde de oldukça fazla kullanıldığı görülen ıslak emdirme yöntemi kullanılmıştır. Katalizörlerin sentez aşamalarına ait bir şematik gösterim Resim 3.1’de sunulmaktadır. Çok tabakalı karbon nanotüp (MWCNT) (CAS Number: 7242769-25G) karbon desteğinden her bir sentez için 0,5 gram alınmış olup, hacimce % 20 etanol-su karışımında çözülerek içerisine demir kaynağı olarak demir nitrat tuzu ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (CAS Number: 254223-50G) eklenmiştir. Katalizörlerin sentez çözeltileri içerisinde demir metali miktarları kütlece yüzde %5, %10 ve %15 olacak şekilde hazırlanmış olup, bu oranlar için gereken metal tuzu miktarları EK 1’de sunulan örnek hesaplamalarda hesaplandığı şekli ile bulunmuştur. Elde edilen sentez çözeltisi manyetik karıştırıcıda 40 °C sıcaklıkta 280 rpm karıştırma hızı ile 3 saat karıştırılmıştır. Çözeltisi buharlaşan katalizör 80 °C’ de 10 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Sentezin tamamlanmasının ardından katalizörler kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi ile gözeneklerin açılması, kullanılan demir metal tuzunda bulunan nitrat ve suyun yapıdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. TGA/DTA analizleri ile elde edilen sonuçlar, literatürde yer alan çalışmalardan da yararlanılarak yorumlanmış ve sentezlenen katalizörlere uygulanacak kalsinasyon işlemi için gereken sıcaklık ve süre belirlenmiştir [27-28]. Kalsinasyon işlemi, etüvde kurutulan katalizörlerin membran filtreli quartz tüp içerisine doldurularak tüpün yatay tüp fırın içine yerleştirilmesinin ardından ilk aşamada 10°C/dakika ısıtma hızı ile belirlenen sıcaklığa kadar ısıtmayla beraber katalizörlerin üzerinden 60ml/dakika akış hızı ile azot gazı geçirilerek ısıtma,

ardından da belirlenen kalsinasyon sıcaklığı ve süre kadar katalizörlerin üzerinden azot gazı geçirilmesi ile sıcaklık kalsinasyon sıcaklığında sabit tutularak uygulanmıştır. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir yüklü katalizörler için kalsinasyon işlemi katalizörlerin 700 °C' ye kadar 10°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılması sonrasında belirlenen bu sıcaklıkta 5 saat tutulması ile gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon sonrası aşamada hazırlanan katalizörlerin adlandırılması Fe@MWCNT(X) şeklinde yapılmıştır (X:Kütlece demir yüzdesi, X:5,10,15).



Resim 3.1. MWCNT destekli demir yüklü katalizörlerin sentezinin şematik gösterimi

Bu bölümde kovansiyonel reaktör sistemde mezogözenekli karbon destekli demir yüklü katalizörlere seryum metali eklemesi ile amonyak dönüşüm oranını artırmak amaçlanmıştır. Katalizörlerin sentezinde tüm karbon destekli katalizörlerle benzer olarak emdirme metodu kullanılmıştır. Katalizörler eş zamanlı ve sıralı emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olup eş zamanlı ve sıralı emdirmenin katalizörün aktivitesine etkisi de

değerlendirilmiştir. Sentezlenen katalizörlere ait özet bilgiler Çizelge 3.1’de sunulmaktadır.

Mezogözenekli karbon (MC) (CAS Number: 699624-25G nanopowder), demir nitrat tuzu ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (CAS Number: 254223-50G) ve seryum nitrat tuzu ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (CAS Number: 392219-100G) kullanılmıştır. İlk sentezlerde sıralı emdirmenin katalizörlerin aktivitesine katkısını gözlemlemek amacıyla kütlece %5 demir ve %1 seryum metali sırayla emdirilmiştir. Bu işlemde mezogözenekli karbon %20 etanol-su karışımında çözülmüş ardından demir metali eklenerek 40 °C’de 480 rpm de manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözücü buharlaştırılmış ve katalizör kurumuştur. Ardından demir içeren karışım tekrar etanol-su karışımında çözülerek %1 seryum metali eklenip aynı işlemler tekrarlanmış ve katalizör 80 °C’de 10 saat etüvde kurutulmuştur. Sentezlenen katalizör $\text{Fe}_5\text{Ce}_1@\text{MC}$ -sıralı olarak adlandırılmıştır. Aynı sentez şekli ile önce %1 seryum sonrasında da %5 demir emdirilerek katalizörler sentezlenmiş ve $\text{Ce}_1\text{Fe}_5@\text{MC}$ -sıralı olarak adlandırılmıştır.

Sonraki sentezlerde ise eş zamanlı emdirme ile katalizörler hazırlanmıştır. Demir ve seryum tuzları aynı anda etanol-su karışımında çözülen mezogözenekli karbona eklenmiş ve yukarıda anlatılan işlemler sırasıyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerde kütlece %5 demir oranı sabit tutulmuş olup seryum miktarı %1, %2,5 ve %5 olarak değiştirilmiştir. Belirtilen kütlece yüzde metal miktarları EK 2’de verilen örnek hesaplamalarda hesaplandığı şekli ile bulunmuştur. Katalizörler sırasıyla $\text{Fe}_5\text{Ce}_1@\text{MC}$ -eş, $\text{Fe}_5\text{Ce}_{2,5}@\text{MC}$ -eş ve $\text{Fe}_5\text{Ce}_5@\text{MC}$ -eş olarak adlandırılmıştır. Seryum yüklemesinin demir destekli katalizörlerdeki etkisinin görülebilmesi için kütlece %5 demir içerikli katalizör ayrıca sentezlenmiştir ve Fe_5MC olarak adlandırılmıştır.

Çizelge 3.1. Mezogözenekli karbon destekli demir ve seryum içerikli katalizörlere ait bilgiler

Katalizör Adı	Emdirme Yöntemi	Kütlece Demir Yüzdesi %	Kütlece Seryum Yüzdesi %	Mezogözenekli Karbon Kütlesi g
Fe_5MC	Emdirme	5	-	0,5
$\text{Fe}_5\text{Ce}_1@\text{MC}$ -sıralı	Sıralı Emdirme	5	1	0,5
$\text{Ce}_1\text{Fe}_5@\text{MC}$ -sıralı	Sıralı Emdirme	5	1	0,5

Çizelge 3.1. (devam) Mezogözenekli karbon destekli demir ve seryum içerikli katalizörlere ait bilgiler

Fe ₅ Ce ₁ @MC-eş	Eş Zamanlı Emdirme	5	1	0,5
Fe ₅ Ce _{2,5} @MC-eş	Eş Zamanlı Emdirme	5	2,5	0,5
Fe ₅ Ce ₅ @MC-eş	Eş Zamanlı Emdirme	5	5	0,5

3.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanmış olan katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla, Termogravimetrik Analiz/Diferensiyal Termal Analiz (TGA/DTA), Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR), X Işını Kırınım Deseni (XRD), Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon çalışması, Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Belirtilen bu karakterizasyon teknikleri hazırlanan katalizörlere, karakterizasyon çalışmasına göre değişmekle beraber kalsinasyon işlemi öncesi, kalsinasyon işlemi sonrası, indirgeme işlemi sonrası, mikrodalga reaktör sisteminde reaksiyon çalışması sonrası, konvansiyonel reaktör sisteminde reaksiyon çalışması sonrası olarak farklı aşamalarda yapılmıştır.

3.2.1. Termal gravimetrik analiz (TGA-DTA)

Sentezlenen katalizörlerin ardından kalsinasyon sıcaklığına karar vermek amacıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz Cihazı kullanılarak analizler yapılmıştır. Analizler esnasında ortamdan inert azot gazı geçirilmiş olup sıcaklık 10 °C /dakika ısıtma hızı ile sıcaklık 1000 °C'ye kadar yükseltilerek gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Sıcaklık programlı indirgeme analizi (TPR)

Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin yapısında bulunan metallerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla TPR analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Chembet-3000 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen katalizörler kalsinasyon işleminin ardından indirgeme işlemine tabi tutulmaktadırlar. TPR analizlerinde ilk olarak, indirgeme işlemi gerçekleştirilecek olan

kalsine edilmiş numunenin yüzeyindeki kirliliklerin ve nemin uzaklaştırılması için temizleme işlemi yapılmıştır. Bu işlem, bir fırın içerisinde, katalizörün bulunduğu “U” tüpün oda sıcaklığından 150 °C sıcaklığa kadar helyum ortamında sıcaklık artış hızı 10 °C/dakika olacak şekilde ısıtılması ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fırının oda sıcaklığına soğumasından sonra numune 10 °C/dakika sıcaklık artışıyla 800 °C kadar %5 H₂-%95 N₂ gaz karışımı ile indirgeme işlemi yapılmıştır.

3.2.3. X-Ray ışını kırınım deseni analizi (XRD)

Katalizörlerin farklı fazlardaki (kalsinasyon sonrası, indirgeme sonrası gibi.) kristal yapılarının belirlenmesi amacı ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde BRUKER-AXS D8 ADVANCE A 25 cihazı kullanılarak analizler yapılmıştır. JPDC kartları kullanılarak kristal yapıların belirlenmesi sağlanmış ve aşağıda sunulan Debye-Scherrer denklemi kullanılarak, belirlenen her bir kristal yapı için kristal boyutları hesaplanmıştır.

$$D = (0.89 * \lambda) / (\beta * \cos\theta)$$

$$D=(0.89*\lambda)/ (\beta*\cos\theta)$$

$$D= \text{parçacık boyutu (nm)}$$

$$\lambda= \text{Kullanılan X ışınının dalga boyu (0.154056 nm)}$$

$$\theta= \text{Bragg Açısı (derece)}$$

$$\beta= \text{FWHM}$$

3.2.4. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Katalizörlerin yüzey alanlarını, gözenek hacimlerini ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri uygulanmıştır. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı’nda bulunan Quantachrome Autosorb-6B cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi analizi (ICP-MS)

Hazırlanan katalizörlerdeki kütlece yüzde metal yüklemesini belirlemek amacı ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda yer alan Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı ile analizler gerçekleştirilmiştir.

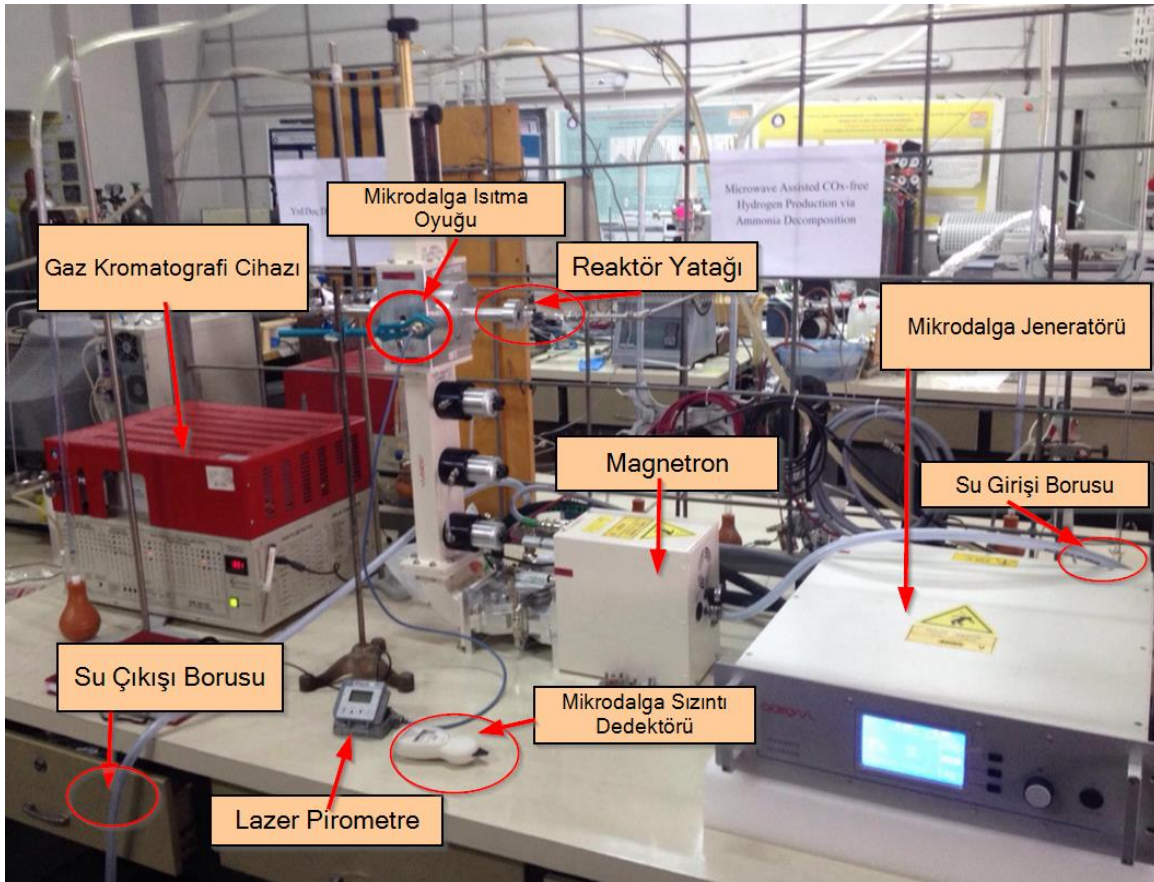
3.3. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Katalitik aktivite deneyleri, katalizörlerin indirgeme işlemine tabi tutulmasının ardından gerçekleştirilmiştir. İndirgeme işlemi kalsinasyon işleminin gerçekleştirildiği üniteye yapılmıştır. Bu ünite genel hatlarıyla bir adet sıcaklık kontrollü tüp fırın, kalsinasyon için gerekli olan saf azot gaz tüpü, indirgeme için gerekli olan saf hidrojen gaz tüpü ile gaz akışlarının kontrolü için her bir tüpe bağlı boru hatlarında yer alan iğne vanalar ile sabun akış ölçerden oluşmaktadır. Kalsinasyon ve indirgeme işlemleri filtreli quartz tüpler kullanılarak yapılmıştır. İndirgeme işlemleri sonrasında elde edilen katalizörler mikrodalga ve konvansiyonel reaktör sistemlerinde ayrı ayrı deneye tabi tutulmuşlardır. Bir sonraki bölümde belirtilen her iki reaktör sistemi için detay bilgiler sunulmuştur.

3.3.1. Mikrodalga reaktör sistemi

Mikrodalga reaktör sistemi olarak adlandırılan sistem Resim 3.2'de sunulmaktadır. Reaksiyon sistemi mikrodalga jeneratörü, iyonize olmayan radyasyon ışınlama yayım magnetronu (SAIREM) içerisine quartz cam reaktörün yerleştirildiği mikrodalga ısıtma oyuğu, mikrodalga jeneratörünü ve magnetronu soğutmak için kullanılan su için bağlı giriş çıkış hortumları ile sıcaklık kontrolü için kullanılan lazer pirometre (Raytek M13), ürün analizlerinin eş zamanlı bir şekilde yapılabilmesi için online olarak bağlanmış SRI 8610C model gaz kromatografi cihazından oluşmaktadır. Sistem genel hatlarıyla bakıldığında taşıyıcı gaz olarak saf argon gazı, besleme gazı olarak amonyak gazı, amonyak gazının akışının kontrolü için kullanılan bir adet elektronik kütle akış ölçer ve amonyak gazının her iki sisteme de beslenmesine olanak sağlamak amacıyla bağlanmış üç yollu vanadan oluşmaktadır. Mikrodalga yayan magnetron bir koruyucu kafes içerisinde olsa da çevre mikrodalga ölçüm cihazı ile her deney öncesinde ve deney sırasında düzenli olarak ortam mikrodalga ölçümü yapılarak kontroller sağlanmıştır. Mikrodalga cihazından, cihaz çalıştığı sürece 4 lt/dakika akış hızı ile soğutma suyu geçirilmektedir. Su akış hızının

herhangi bir nedenle belirlenen dakikada 4 litre değerinin altına düşmesi ile sistem hata vererek kendiliğinden kapanmaktadır. Mikrodalga jeneratörü 2,45 GHz frekansında 2 KW güce kadar çalışabilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı mikrodalga jeneratöründeki güç kaynağı değiştirilerek ayarlanmış ve lazer pirometre (Raytek MI3) kullanılarak ölçülmüştür. Gerçekleştirilen tüm deneyler için katalizör tarafından maksimum 40 W mikrodalga emilmiş ve bu şekilde gerekli sıcaklık değerleri sağlanabilmektedir. Yapılan ölçüm verileri için bir örnek EK-3'de sunulmuştur.



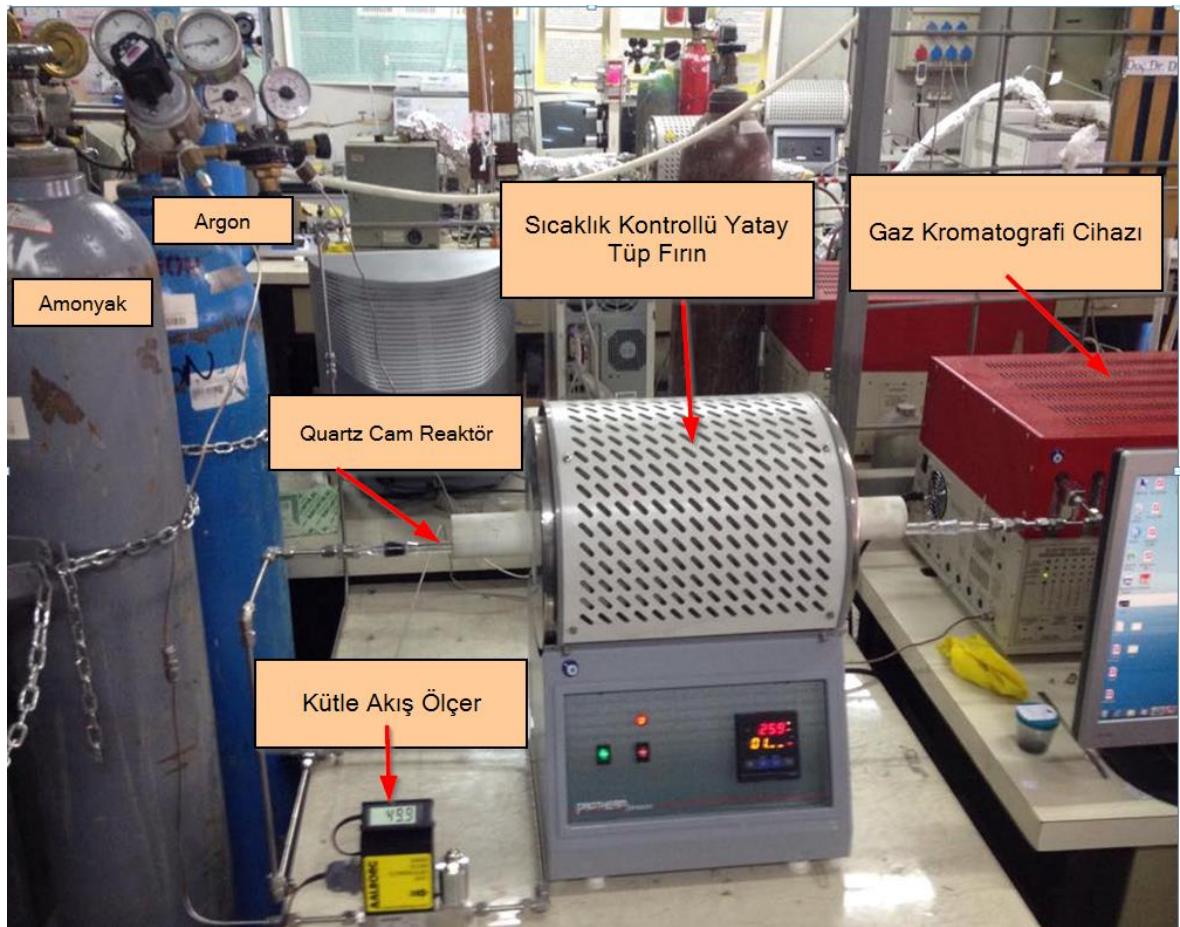
Resim 3.2. Mikrodalga reaktör sistemi

Reaksiyon çalışmalarında indirgemesi tamamlanmış olan katalizörden 0,1 g alınarak quartz tüp reaktöre konulmakta ve ardından reaktör mikrodalga cihazına yerleştirilmektedir. Kütle akış ölçer yardımı ile besleme gazı amonyakın akış hızı 60ml/dakika olarak ayarlanmış olup reaksiyon sıcaklığı 250-600 °C arasında değişecek şekilde her 50 °C'de bir sıcaklık taraması yapılmıştır. Belirlenen her bir sıcaklık için, mikrodalga jeneratöründe istenilen sıcaklığı sağlayacak güç miktarı verildikten ve cihazın stabilitesi sağlandıktan sonra, lazer pirometre ile mikrodalga'nın odaklandığı bölgeden ölçümler alınması

sonrasında birbirini doğrulayan en az 3 verinin gaz kromatografi cihazından okunması ile verilerin ortalamasına göre amonyak dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

3.3.2. Konvansiyonel reaktör sistemi

Konvansiyonel reaktör sistemi olarak adlandırılan sistem Resim 3.3’de sunulmuştur. Reaksiyon sistemi sıcaklık kontrollü yatay tüp fırın (Protherm), SRI 8610C model gaz kromatografi cihazı, filtreli quartz cam reaktör ve kütle akış ölçerden oluşmaktadır.



Resim 3.3. Konvansiyonel reaktör sistemi

Konvansiyonel reaktör sisteminde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda mikrodalga reaktör sistemle benzer olarak sistemden 60ml/dakika akış hızında ($GHSV_{NH_3} = 36\ 000$ ml/saat.g_{kat}) saf amonyak geçirilmiş ve 0,1g indirgenmiş katalizör kullanılmıştır. Deneyler reaksiyon sıcaklığı 400-600 °C aralığında değişecek şekilde gerçekleştirilmiş olup, her bir sıcaklık için birbirini doğrulayan en az 3 veri alınmasının ardından verilerin ortalamasına göre amonyak dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

Her iki sistemde de aynı kromatografi cihazı kullanılmış ve cihazlara bağlantısı değiştirilebilir olarak düzenlemiştir. Gaz kromatografi cihazı TCD dedektör içermekte olup TCD sıcaklığı 180 °C, taşıyıcı olarak kullanılan argon gazının basıncı 17 psi'dir. Analizler için Porapak Q kolon kullanılmış olup amonyak, hidrojen ve azotun iyi bir şekilde ayrılmasını sağlamak amacıyla reaksiyon sonrası çıkan gaz kolonda 30 °C'de 15 dakika boyunca tutulmaktadır. Hidrojen piki 0,83 dakikada azot piki 1,053 dakikada ve amonyak piki 6,88 dakikada gözlenmiştir. Ürün dönüşümünün sayısal olarak belirlenmesi için mol oranı %30 Hidrojen, %30 amonyak ve %40 azot içeren standart gaz karışımı ile (Air Products) kalibrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm hesaplamasında, cihazdan alınan alan verileri ile kullanılacak olan kalibrasyon faktörleri azot için 1, hidrojen için 0,13925 ve amonyak için 1,394954 olarak belirlenmiştir. İlgili hesaplama EK-4'de sunulmaktadır ve deneyler süresince belirtilen kalibrasyon faktörleri kullanılmıştır.

4. SONUÇLAR

4.1. Mezogözenekli Karbon Destekli Demir İçerikli Katalizörlere Ait Sonuçlar

Bu bölüm, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği laboratuvarında TÜBİTAK 214M148 kodlu proje desteği ile gerçekleştirmiş olduğumuz mezogözenekli karbon destekli demir yüklü katalizörlerin mikrodalga ortamında amonyağın ayrışması uygulaması ile ilgilidir. Bu çalışmamız ‘Applied Catalysis B: Environmental’ dergisinde ‘Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts’ başlıklı makale olarak yayınlanmıştır. Alanında öncü bir çalışma olan bu çalışmamızda uyguladığımız deneysel metodlar ve elde ettiğimiz sonuçlara ait bilgiler bu bölümde bir özet halinde sunulmaktadır [14].

Bu çalışmada mezogözenekli karbon (MC) destekli demir içerikli katalizörlerin sentezinde, MWCNT destekli katalizörlerin sentez yöntemi ile aynı yöntem kullanılmıştır. Mezogözenekli karbon (CAS Number: 699640-25G) ve demir nitrat tuzu ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (CAS Number: 254223-50G) kullanılarak katalizörlerin sentez çözeltileri içinde demir metali miktarları kütlece % 5, 10 ve 15 olacak şekilde hazırlanmıştır. Katalizörler $\text{Fe@MC}(X)$ ($X:5-10-15$) olarak adlandırılmıştır. Katalizörlerin kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için TGA/DTA analizi ile literatür beraber değerlendirilmiştir. Elde edilen bu veriler dikkate alındığında yapıda da karbon bulunması kaynaklı olarak katalizörler 450°C ’de 5 saat kalsine edilmesinin ardından indirgenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı için literatür ve TGA/DTA eğrileri beraber değerlendirilmiştir [31].

Katalizörler kalsinasyon sonrası aktivite testlerinden önce indirgeme işlemine tabi tutulmuşlardır. İndirgeme sıcaklığına karar vermek için yine kütlece %10 Fe içeren katalizör TPR analizine tabi tutulmuştur. Katalizörler 500°C ’de 2 saat indirgenmiştir. XRD sonuçlarında da indirgenmenin gerçekleştiği metalik Fe kristallerine ait yapıların varlığı belirlenmiştir.

Kalsine edilmiş $\text{Fe@MC}(5)$, $\text{Fe@MC}(10)$ ve $\text{Fe@MC}(15)$ katalizörleri için; mezogözenekli karbona ve Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 yapılarına ait piklerin olduğu görülmüştür. Fe_3O_4 (magnetite) ve γ - Fe_2O_3 (maghemite) demir oksit yapılarının yapısal olarak oldukça benzer olduğunu ve XRD sonuçlarına göre bu oksitleri ayırt etmenin güç olduğu,

oksitlerden birinin ya da ikisinin birden aynı numunede bulunabileceğini ifade edilmiştir. İndirgenmiş katalizörlerde indirgeme sonrasında metalik kübik demire ait olduğu pikler olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, yapılan indirgeme işlemi sonucunda demir oksit yapılarının metalik demire dönüşümünün gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

Kütlece %5 demir yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin konvansiyonel reaktör sisteminde kullanım sonrasında yapısında herhangi bir bozulma olmadığı ve yapının kendini koruduğu görülmektedir. Mikrodalga reaktör sistemde kullanım sonrasında ise yapıda bazı değişiklikler olduğu gözlemlenmiştir. Konvansiyonel reaktör sistemde kullanımdan farklı olarak mikrodalga reaktör sisteminde kullanım sonrasında Fe_2C kristaline ait pikler belirlenmiştir.

Mezogözenekli karbon destekli katalizörler için azot adsorpsiyon desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Saf halde bulunan mezogözenekli karbon destek malzemesi ve sentezlenen katalizörlerin IUPAC Sınıflandırmasına göre Tip IV izotermine ve H2 tipi histerisise sahip olduğu bulunmuştur. Metal yüklemesinin mezogözenekli karbonun izoterm yapısını ve gözenek çap dağılım eğrilerini bozmadığı ancak metal yüklemesi arttıkça yüzey alanının azaldığı ve gözenek hacminin küçüldüğü görülmektedir. Çok noktalı BET sonuçlarına göre saf mezogözenekli karbonun yüzey alanı $262,4 \text{ m}^2/\text{g}$, metal yükleme oranı %5 olduğunda yüzey alanı $261,5 \text{ m}^2/\text{g}$, %10 olduğunda $225,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ve %15 olduğunda $206,5 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. ICP-MS analizleri demir metalinin katalizörlerin içerisine emdirildiği ve sentez yönteminin başarılı olduğunu kanıtlamıştır.

Mezogözenekli karbon destekli demir yüklü katalizörlerin aktivitesi indirgeme işlemi sonrasında mikrodalga reaktör sistemi ve konvansiyonel reaktör sistemi olmak üzere iki sistemde test edilmiş, sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Reaksiyon çalışmalarında 0,1g katalizör kullanılmış olup $GHSV_{NH_3} = 36\ 000 \text{ ml/saat.g}_{\text{kat}}$ olarak sabit tutulmuştur.

Mezogözenekli karbon destekli demir yüklü katalizörlerin mikrodalga reaktör sisteminde aktivite çalışmalarında, reaksiyon sıcaklıkları mikrodalga cihazda güç değerleri değiştirilerek ayarlanmıştır. Katalizörlerin aktiviteleri reaksiyon sıcaklığı $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ve altındayken ihmal edilir düzeydedir. Sıcaklığın $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilmesi ile $Fe@MC(10)$ katalizöründe %7 oranında bir aktivite belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye

çıkarıldığında Fe@MC(5) ve Fe@MC(15) katalizörlerinde %60-70 arasında dönüşüm alınmakta olup Fe@MC(10) katalizörü için ise toplam dönüşüme ulaşılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 500 °C’de iken Fe@MC(5) katalizörü ile, 550 °C olduğunda ise Fe@MC(15) katalizörü ile toplam dönüşüme ulaşılmıştır. Hazırlanan katalizörler stabilite testleri için 6 saat boyunca mikrodalga ortamında reaksiyon çalışmalarına tabi tutulmuştur. En yüksek aktiviteye sahip olan Fe@MC(10) katalizörü ile toplam dönüşüme ulaşılan 450 °C reaksiyon sıcaklığında, katalizörün aktivitesi 300 dakika çalışma süresince stabilite testine tabi tutulmuş ve aktivitede bir değişiklik olmadığı bulunmuştur.

Benzer şekilde aynı katalizörler için konvansiyonel reaktör sisteminde farklı sıcaklıklardaki aktivitelerine bakılmıştır. Konvansiyonel reaktör sistemde yapılan deneylere ait sonuçlarda katalizörlerin 500 °C reaksiyon sıcaklığı altında ihmal edilebilir bir aktivite gösterdiği görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 500 °C üzerine çıkarılması ile amonyak dönüşümünde artış gözlenmeye başlamıştır. En düşük metal yükleme oranında hazırlanan Fe@MC(5) ile 550 °C’de %8 dönüşüm, Fe@MC(10) ile ise %47 amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Kütlece en yüksek metal yüklemesine sahip olan Fe@MC(15) katalizörüyle ise 550 °C’de ancak %21 dönüşüm elde edilebilmiştir. Sıcaklığın 600 °C’ye yükseltilmesi her bir katalizör için dönüşümü arttırıcı etki yaratmıştır. Fe@MC(10) katalizörü ile belirtilen sıcaklıkta toplam dönüşüme ulaşılabilmiştir. Ayrıca destek malzemesi olarak kullanılan mezogözenekli karbonun aktivitesi de değerlendirilmiştir. Mezogözenekli karbon saf halde kullanıldığında destek malzemesinin ihmal edilebilir aktivite gösterdiği, eklenen demir metali ile de aktivitede artış olduğu görülmektedir.

4.2. Karbon Fiber Destekli Demir İçerikli Katalizörlere Ait Sonuçlar

Bu bölümde Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği laboratuvarında TÜBİTAK 214M148 kodlu proje desteği ile gerçekleştirmiş olduğumuz bir başka çalışmamız için özet bilgi sunulmaktadır. International Journal of Chemical Reactor Engineering dergisinde ‘Catalytic decomposition of ammonia for hydrogen production over carbon nanofiber supported Fe and Mo catalysts in a microwave heated reactor’ başlıklı makalede bu çalışmamızda elde edilen sonuçlara yer verilmiştir [28].

Bu çalışmada karbon fiber (CF) destekli demir içerikli katalizörlerin sentezinde çok tabakalı karbon nanotüp ve mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin sentez yöntemi ile aynı yöntem kullanılmıştır. Karbon desteği olarak karbon fiber (CF) (%99,95 Sigma Aldrich) demir kaynağı olarak demir nitrat tuzu ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (CAS Number: 254223-50G) kullanılmıştır. Katalizörlerin sentez çözeltileri içinde demir metali miktarları kütlece % 5, 10 ve 15 olacak şekilde hazırlanmıştır. Katalizörler $\text{Fe}@\text{CF}(\text{X})$ (X:5-10-15) olarak adlandırılmıştır. 700 °C’de 5 saat kalsine edilmesinin ardından indirgenmiştir.

Kalsine edilmiş katalizörler için grafit karbonun varlığı belirlenmiştir ve kalsinasyon sonrası yapının kendisini koruduğu görülmektedir. Her üç katalizörde de kalsinasyon sonrasında Fe_2O_3 - $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ kristallerine ait karakteristik pikler belirlenmiştir. Scherrer denklemi kullanılarak (311) yüzeyine göre yapılan hesaplamada Fe_2O_3 - $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ kristal boyutu $\text{Fe}@\text{CF}(5)$, $\text{Fe}@\text{CF}(10)$ ve $\text{Fe}@\text{CF}(15)$ katalizörleri için sırasıyla 13,43 nm, 15,48 nm ve 22,36 nm olarak bulunmuştur. İndirgeme sonrasında katalizörlerin her üçünde de Fe_3O_4 - $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ kristallerine dair piklere rastlanılmakta olup hazırlanan tüm katalizörlerde metalik kübik demire ait pikler belirlenmiştir.

Kütlece %5 demir yüklü karbon fiber destekli katalizörlerin, indirgeme işlemi sonrasında görülen kristal formlarının, konvansiyonel reaktör sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında korunduğu, yapıda herhangi bir bozulma olmadığı görülmüştür. Mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında daha önce yapıdan görünmeyen demir karbit kristallerine rastlanılmıştır. İndirgenmiş yapıda görülen demir oksit kristallerine ve metalik kübik demir kristallerine ait piklerin şiddetinde azalma görülmüştür. Kütlece % 10 demir yüklü karbon fiber destekli katalizörlerin, konvansiyonel sistemde kullanım sonrasında %5 demir yüklü katalizörle benzer şekilde bu katalizörün kristal yapısında da yapının kendini koruduğu görülmüştür. Bununla birlikte mikrodalga ortamda gerçekleştirilen reaksiyon Fe_2C kristalini işaret etmektedir. Kütlece % 15 demir yüklü karbon fiber destekli katalizörlerin konvansiyonel reaktör sistemde kullanım ve mikrodalga reaktör sistemde kullanım sonrasında kütlece %5 ve %10 demir yüklü katalizörlerle benzer eğilime sahip olduğu görülmüştür. Bu katalizörde de demir karbit yapısına rastlanılmıştır.

Karbon fiber destekli katalizörler için azot adsorpsiyon desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Saf halde bulunan destek malzemesi ve sentezlenen katalizörlerin

IUPAC Sınıflandırmasına göre Tip IV izotermine ve H2 tipi histerisise sahip olduğu görülmektedir. Saf karbon fiberin yüzey alanı 22,99 m²/g iken Fe@CF(5), Fe@CF(10), Fe@CF(15) katalizörleri için sırasıyla yüzey alanı 19,04 m²/g, 19,60 m²/g ve 21,15 m²/g olarak ölçülmüştür. Gerçekleştirilen ICP-MS analizleri her üç katalizör içinde hedeflenen metal yükleme oranına oldukça yaklaşıldığını göstermektedir.

Karbon fiber destekli demir yüklü katalizörlerin aktivitesi mikrodalga reaktör sistemi ve konvansiyonel reaktör sistemi olmak üzere iki sistemde test edilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Reaksiyon çalışmalarında 0,1g katalizör kullanılmış olup GHSV_{NH3}= 36 000 ml/saat.g_{kat} olarak sabit tutulmuştur. Karbon fiber destekli demir yüklü katalizörlerle mikrodalga reaktör sistemindeki yapılan reaksiyon çalışmalarında 350 °C'den daha düşük sıcaklıklarda aktivite görülmemektedir. Sıcaklığın 400 °C'ye yükseltilmesi ile alınan %5 amonyak dönüşümü sıcaklığın 450 °C'ye yükseltilmesi ile bu değer %45'e ulaşmıştır. Metal yükleme oranının artmasına rağmen Fe@CF(5), Fe@CF(10) ve Fe@CF(15) katalizörleri ile mikrodalga reaktör sisteminde oldukça yakın amonyak dönüşüm değerleri alınmış olup her üç katalizör ile de 500 °C'de toplam dönüşüme ulaşılmıştır.

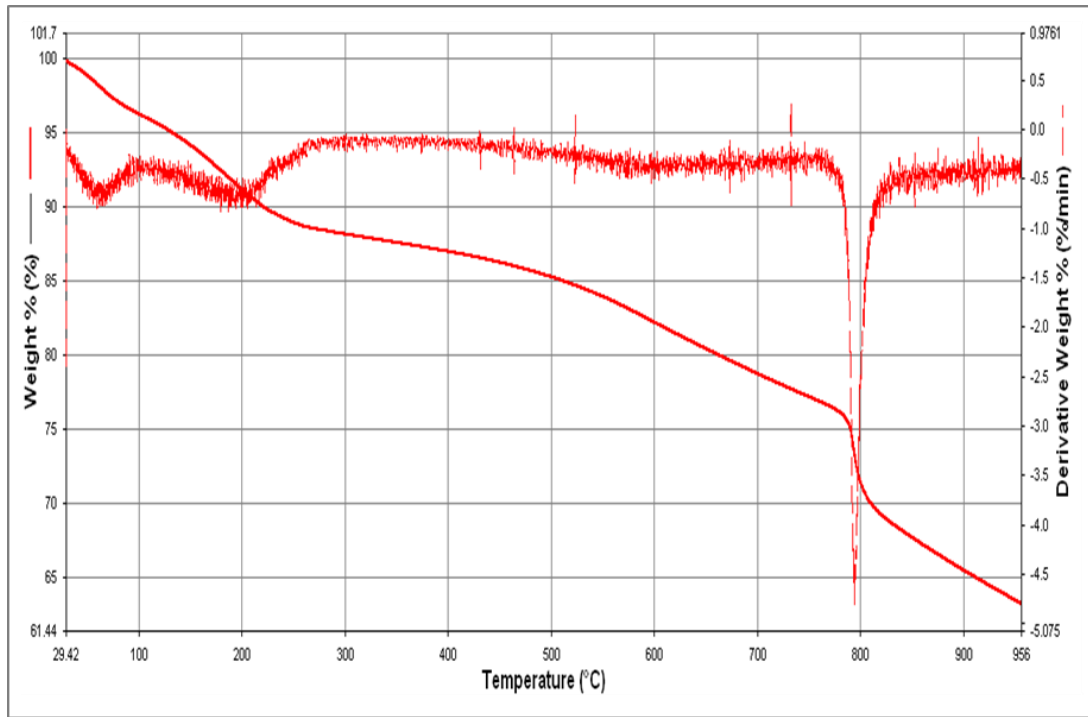
Kovansiyonel reaktör sisteminde karbon fiber destekli demir yüklü katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki aktiviteleri analiz edilmiştir. Destek malzemesi olarak seçilen karbon fiberin tek başına kullanıldığında konvansiyonel reaktör sisteminde bir aktivite alınamamıştır. Sıcaklık 500 °C'ye çıkarıldığında karbon fiber destekli demir içerikli katalizörlerin aktivite göstermeye başladığı görülmektedir. Sıcaklıktaki artış aktivitenin yükselmesini sağlamıştır. 550 °C'de %6-14 aralığında elde edilen amonyak dönüşümü 600 °C'de %50-55 aralığına yükselmiştir. Metal yükleme yüzdesinin artırılması ile aktivitenin yükseldiği gözlenmiş olup Fe@CF(5) katalizörü ile %50 dönüşüm alınırken Fe@CF(15) ile %55 dönüşüm elde edilmektedir. Metal yükleme oranının artmasının katalizörlerin aktivitesinde belirgin bir artışa neden olmadığı görülmektedir.

4.3. Çok Tabakalı Karbon Nanotüp Destekli Demir İçerikli Katalizörlere Ait Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli farklı metal yüklemesine sahip katalizörler mikrodalga reaksiyon sistemi ve konvansiyonel reaksiyon sistemi olmak üzere iki sistemde test edilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak detaylı bir şekilde karakterizasyon sonuçları ile birlikte aşağıda tartışılmıştır.

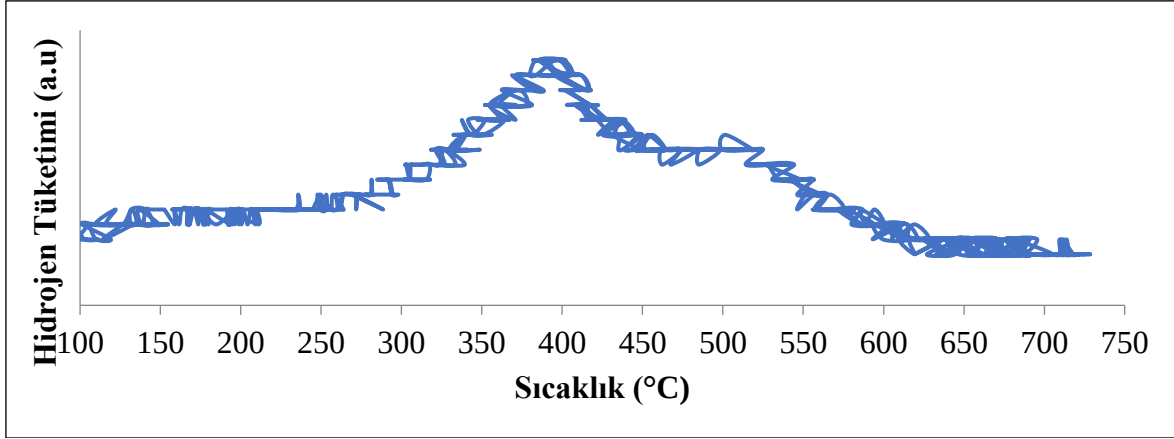
4.3.1. Karakterizasyon sonuçları

Çok tabakalı karbon nanotüp destekli kütlece %10 demir içerikli katalizörün (Fe@MWCNT(10)) TGA/DTA eğrileri Şekil 4.1’de sunulmuştur. Katalizöre ait kütle kaybının 800 °C’ye kadar devam ettiği görülmektedir. Katalizörler için planlanan en yüksek reaksiyon sıcaklığı 600 °C’dir. Deney şartlarında oluşabilecek herhangi bir olumsuzluk da göz önünde bulundurulduğunda katalizörün kalsinasyon işlemi, katalizörlerin 700 °C’ ye kadar ısıtılıp 5 saat bu sıcaklıkta tutulması ile gerçekleştirilmiştir.



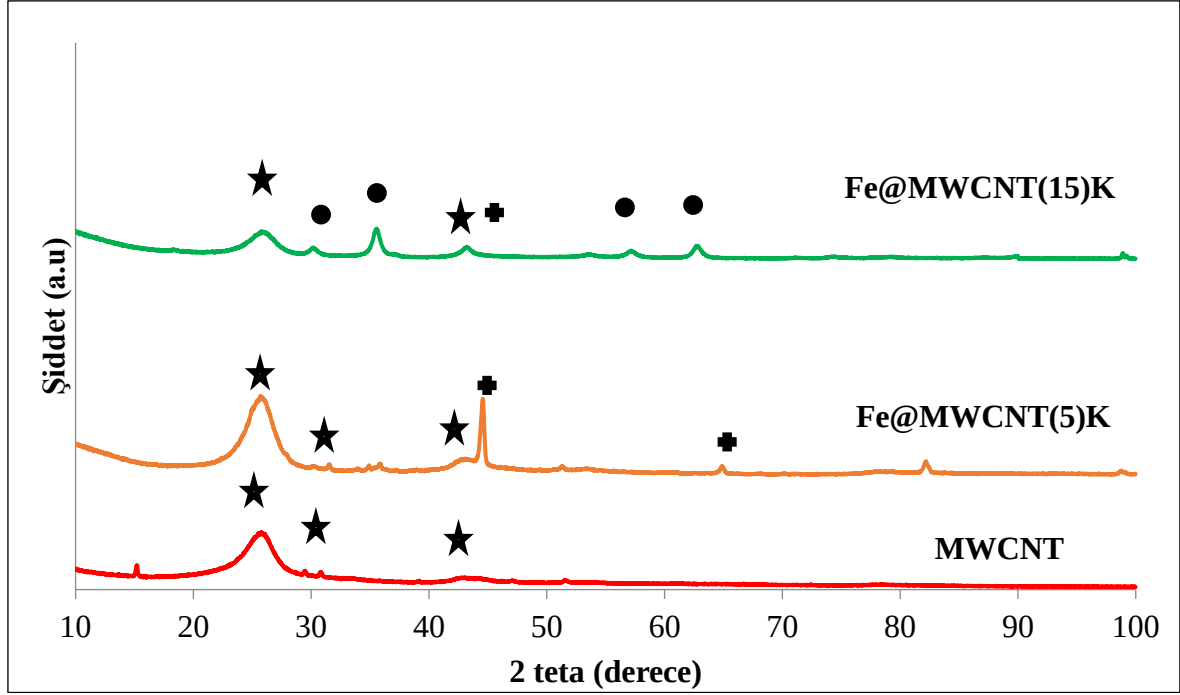
Şekil 4.1. Fe@MWCNT(10) katalizörüne ait TGA/DTA eğrileri

Çok tabakalı karbon nanotüp destekli kütlece %10 demir içeren katalizörün TPR sonucu Şekil 4.2’de sunulmuştur. TPR sonucu ve literatür birlikte değerlendirildiğinde katalizör için indirgenmenin yaklaşık 300 °C’de başladığı görülmektedir. İndirgenme işleminin üç basamakta gerçekleştiği ifade edilebilir. Birinci indirgenme 310 °C, ikinci indirgenme 400 °C ve üçüncü indirgenme ise 545 °C sıcaklıkta gerçekleştiği görülmektedir. İndirgenen bileşiğin Fe_2O_3 olduğu düşünülmektedir. Literatürde Fe_2O_3 ’ün Fe_3O_4 ’e dönüşümünün 300-350 °C aralığında Fe_3O_4 ’ün FeO ’ya ve FeO ’nun da metalik demire indirgenmesi işleminin 250–600 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği belirtilmiştir. Literatür ve TPR sonucundan elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirilerek demir yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörler için 600 °C’de 2 saat indirgeme işlemi yapılmıştır.



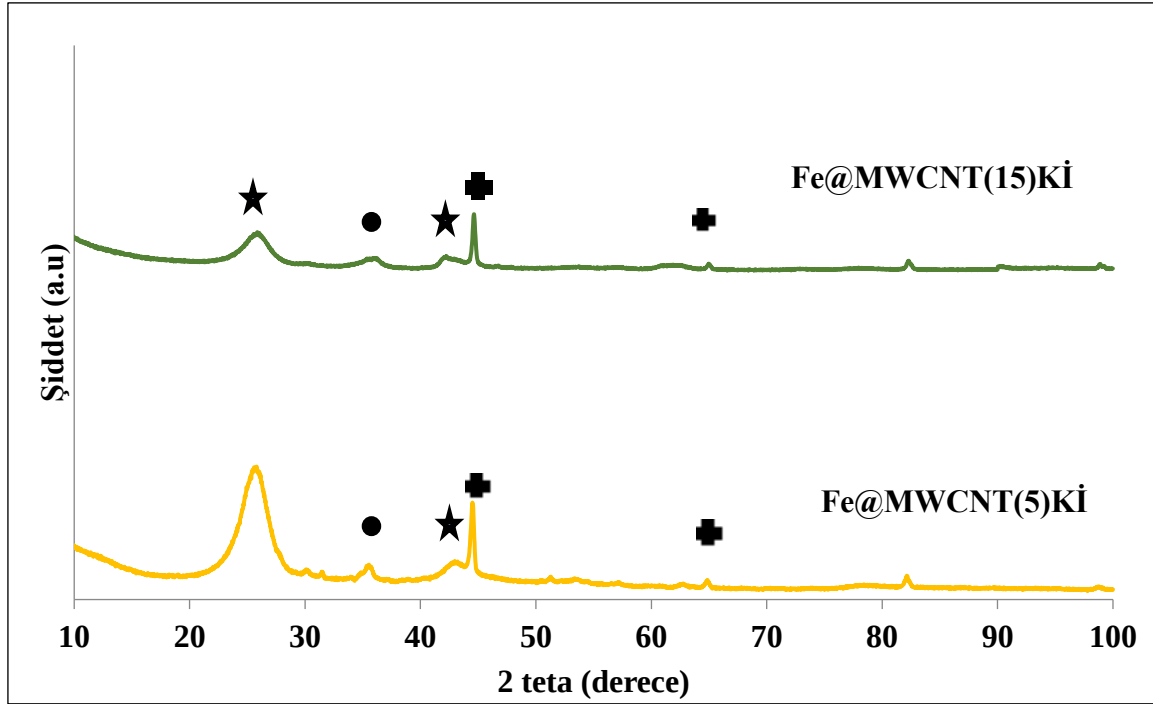
Şekil 4.2. Fe@MWCNT10 katalizörüne ait TPR sonucu

Çok tabakalı karbon nanotüp destekli farklı metal yükleme oranlarına sahip katalizörlerin XRD sonuçları bu bölümde sunulmaktadır. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli farklı metal yükleme oranlarına sahip katalizörlerin kalsinasyon sonrasına ait XRD sonuçları Şekil 4.3’de sunulmaktadır. Kalsinasyon işlemi sonrası analiz edilen katalizörler Fe@MWCNT(X)K olarak (X:Kütlece demir yüzdesi (5,15)) belirtilecektir. Sonuçları karşılaştırmak amacıyla çok tabakalı karbon nanotüp (MWCNT) destek malzemesi için de demir yüklemesi olmadan XRD analiz sonucu değerlendirilmiştir. Şekil 4.3’de görüldüğü üzere 2θ değerinin $25,49^\circ$ ve $43,26^\circ$ olduğu yerlerde gözlenen şiddetli piklerin karbon nanotüpün grafit duvarlarına ait olduğu belirlenmiştir [32]. 2θ değerinin $29,37^\circ$, $35,41^\circ$ ve $62,33^\circ$ olduğu yerlerde görülen piklerin ise Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 yapılarına ait olduğu görülmüştür (JPDC Fe_2O_3 -00-039-1346, JPDC Fe_3O_4 -01-076-0955). Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 piklerine sadece Fe@MWCNT(15)K katalizöründe rastlanılmıştır. Hazırlanan Fe@MWCNT(5)K ve Fe@MWCNT(15)K katalizörlerinde 2θ açısının $44,6^\circ$ ve $65,0^\circ$ olduğu yerlerde gözlenen yüksek şiddetli piklerin metalik kübik demire ait olduğu belirlenmiştir [33]. Fe@MWCNT(5)K ve Fe@MWCNT(15)K katalizörleri için kübik metalik demirin (110) yüzeyine göre kristal boyutu sırasıyla 24,37 nm ve 37,67 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlerin kalsinasyon sonrası XRD sonuçları (★:C, ● : Fe_3O_4 - $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, ■ : Fe)

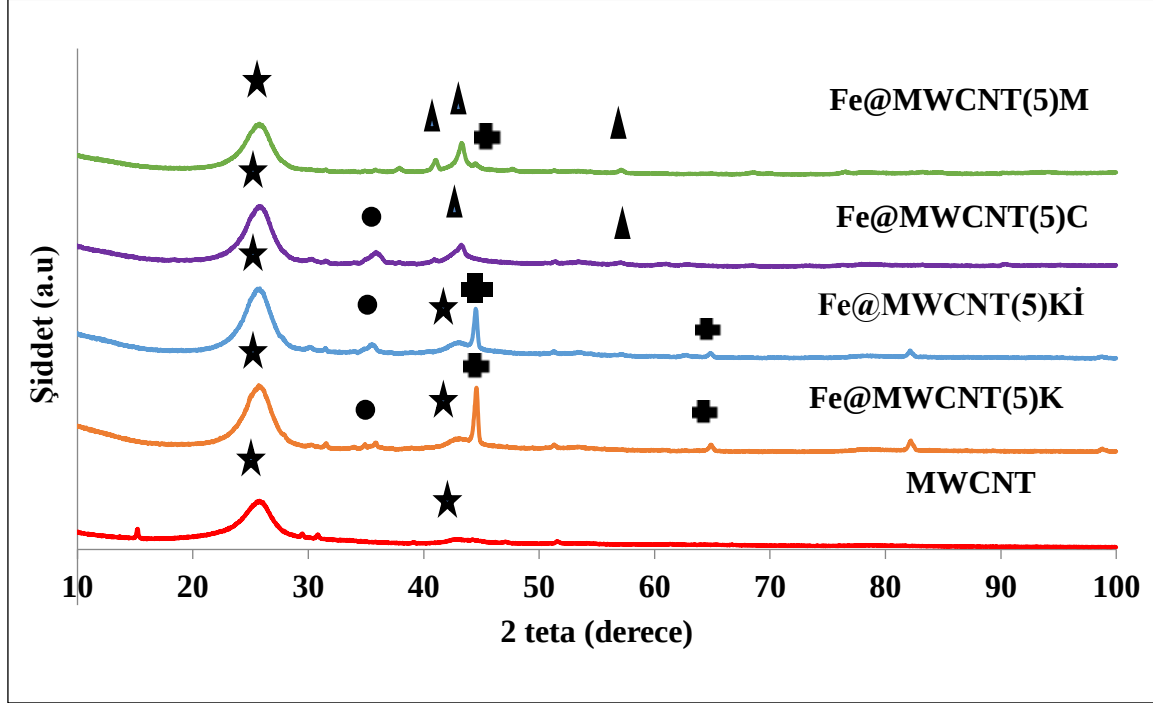
Şekil 4.4’de demir yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörlerin indirgeme sonrasına ait XRD sonuçları sunulmaktadır. İndirgeme işlemi sonrası analiz edilen katalizörler Fe@MWCNT(X)Kİ olarak (X:Kütlece demir yüzdesi (5,15)) belirtilecektir. Elde edilen XRD sonuçlarına göre indirgeme sonrası Fe@MWCNT(5)Kİ ve Fe@MWCNT(15)Kİ katalizörlerinin her ikisinde de Fe_3O_4 - $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ kristallerine ait piklere rastlanılmaktadır. Fe@MWCNT(5)Kİ ve Fe@MWCNT(15)Kİ katalizörlerinde demir oksit piklerine ait pik şiddetleri oldukça düşüktür. Hazırlanan tüm katalizörlerde 2θ açısının $44,6^\circ$ ve 65° olduğu yerlerde gözlenen yüksek şiddetli piklerin ise metalik kübik demire ait olduğu belirlenmiştir [33]. Fe@MWCNT(5)Kİ ve Fe@MWCNT(15)Kİ katalizörleri için Scherrer denklemi kullanılarak (110) yüzeyine göre yapılan hesaplamalarda katalizörler için metalik kübik demirin kristal boyutu sırası ile 25,88 nm ve 29,61 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.4. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlerin indirgeme sonrasındaki XRD sonuçları (★:C, ●: Fe_3O_4 - $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, ■: Fe)

Sentezlenen katalizörler kalsinasyon ve indirgeme işlemlerinin ardından mikrodalga reaktör sisteminde ve konvansiyonel reaktör sisteminde test edilmiştir. Şekil 4.5’de, kütlece %5 demir yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörlerin kalsinasyon sonrası, indirgeme sonrası, konvansiyonel reaktör sisteminde reaksiyon sonrası ve mikrodalga reaktör sisteminde reaksiyon sonrasına ait XRD sonuçları sunulmaktadır. İndirgeme işlemi sonrasında ($\text{Fe@MWCNT}(5)\text{Kİ}$) görülen kristal formları ile konvansiyonel reaktör sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında katalizörün yapısında ($\text{Fe@MWCNT}(5)\text{C}$) görülen kristal formları arasında bazı değişiklikler olduğu belirlenmiştir. İndirgeme işlemi sonrasında yapıda görülen büyük şiddetteki kübik metalik Fe elementine ait piklere oldukça düşük şiddette rastlanılmıştır. 2θ açısının $42,38^\circ$ ve $57,06^\circ$ olduğu yerlerde görülen piklerin karakteristik Fe_2C kristaline ait olduğu belirlenmiştir (JPDC Fe_2C .00-036-1249). Ayrıca $\text{Fe@MWCNT}(5)\text{Kİ}$ yapısında görülen Fe_3O_4 - $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ kristallerine ait piklere düşük şiddete rastlanılmaktadır. Mikrodalga ortamında gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında katalizörün yapısında ($\text{Fe@MWCNT}(5)\text{M}$), konvansiyonel reaktör sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında ($\text{Fe@MWCNT}(5)\text{C}$) görülen değişikliklere benzer değişiklikler gözlenmiştir. $\text{Fe@MWCNT}(5)\text{Kİ}$ yapısında oldukça büyük şiddette görülen kübik metalik Fe elementine $\text{Fe@MWCNT}(5)\text{M}$ yapısında ise düşük şiddette görülmektedir ve 2θ açısının

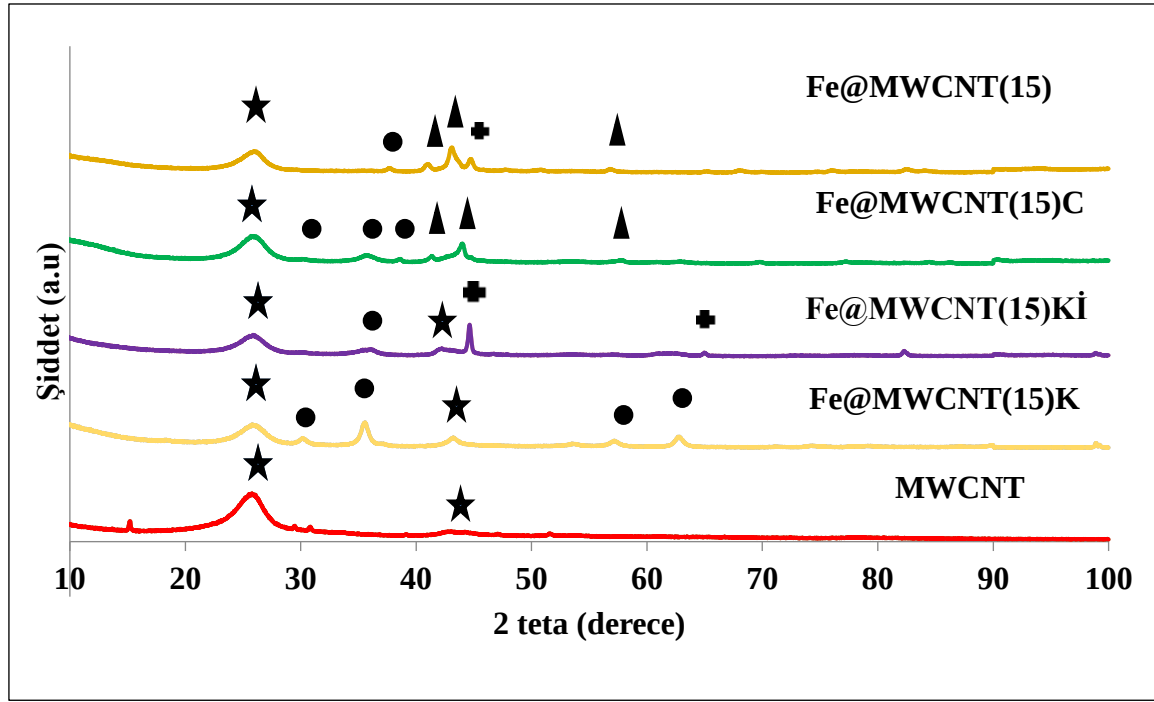
40,29 ° , 43,18 ° ve 56,96 ° olduğu yerlerde görülen piklerin karakteristik Fe₂C kristaline ait olduğu belirlenmiştir (JPDC Fe₂C-00-036-1249).



Şekil 4.5. Fe@MWCNT(5) katalizörüne ait, kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikrodalga kullanıma ait XRD sonuçları (★ :C, ●: Fe₃O₄-γFe₂O₃, ■ : Fe, ▲: Fe₂C)

Şekil 4.6’da, kütlece %15 demir yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörlerin kalsinasyon sonrası, indirgeme sonrası, konvansiyonel reaktör sisteminde reaksiyon sonrası ve mikrodalga reaktör sisteminde reaksiyon sonrasına ait XRD sonuçları sunulmaktadır. İndirgeme işlemi sonrasında (Fe@MWCNT(15)Kİ) görülen kristal formları ile konvansiyonel reaktör sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında katalizörün yapısında (Fe@MWCNT(15)C) görülen kristal formları arasında bazı değişiklikler olduğu görülmüştür. İndirgeme işlemi sonrasında yapıda görülen büyük şiddetteki kübik metalik Fe elementine ait piklere oldukça düşük şiddette rastlanılmıştır. 2θ açısının 40,75 ° , 43,93 ° ve 57,64 ° olduğu yerlerde görülen piklerin karakteristik Fe₂C kristaline ait olduğu belirlenmiştir (JPDC Fe₂C-00-036-1249). 2θ açısının 30,27 ° , 35,89 ° ve 38,67 ° olduğu yerlerde karakteristik Fe₃O₄-γFe₂O₃ kristallerine dair piklere rastlanılmıştır (JPDC Fe₂O₃-00-039-1346, JPDC Fe₃O₄-01-076-0955). Mikrodalga ortamında gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında da katalizörün yapısında (Fe@MWCNT(15)M), konvansiyonel reaktör sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında katalizörün yapısında görülen

değişikliklere benzer değişiklikler gözlenmiştir. Fe@MWCNT(15)Kİ yapısında oldukça büyük şiddette görülen kübik metalik Fe elementine Fe@MWCNT(15)M yapısında ise düşük şiddette rastlanılmıştır ve 2θ açısının $41,07^\circ$, $42,98^\circ$ ve $56,82^\circ$ olduğu yerlerde görülen piklerin karakteristik Fe₂C kristaline ait olduğu belirlenmiştir (JPDC Fe₂C.00-036-1249). Ayrıca Fe₃O₄- γ -Fe₂O₃ kristallerine dair piklere düşük şiddette de olsa rastlanılmıştır.

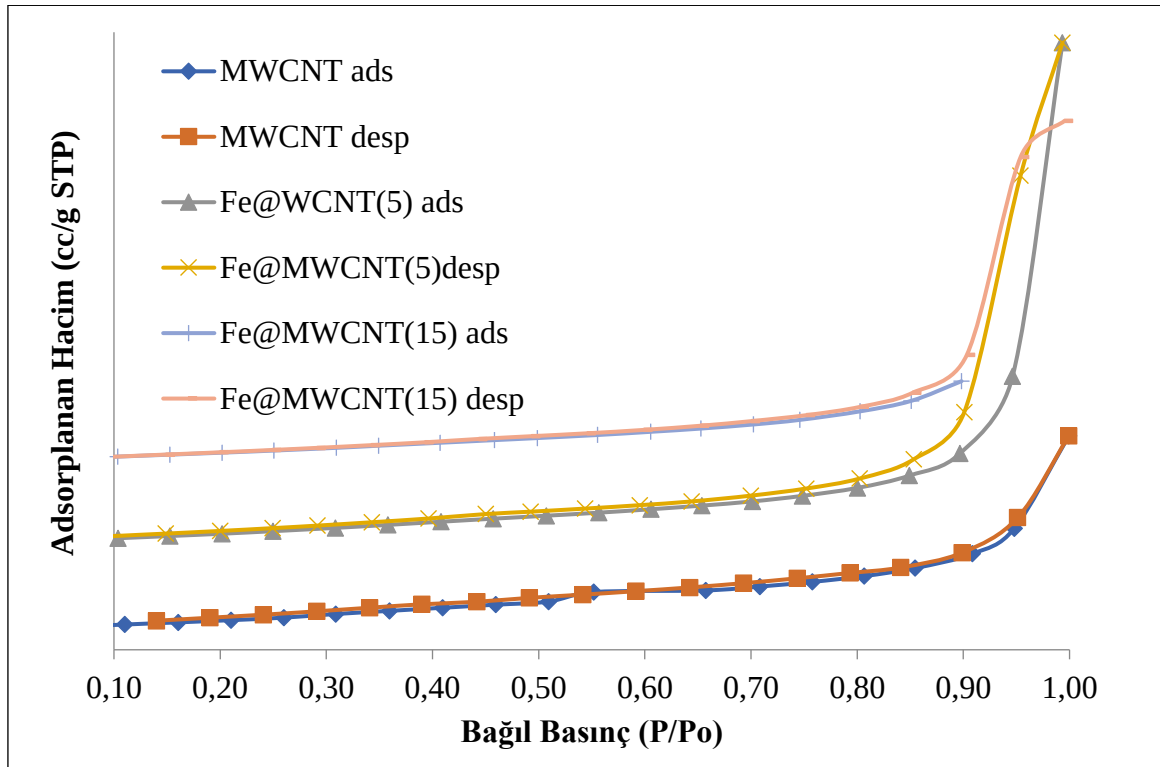


Şekil 4.6. Fe@MWCNT(15) katalizörüne ait, kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikrodalga kullanıma ait XRD sonuçları (★:C, ●: Fe₃O₄- γ -Fe₂O₃, ■: Fe, ▲: Fe₂C)

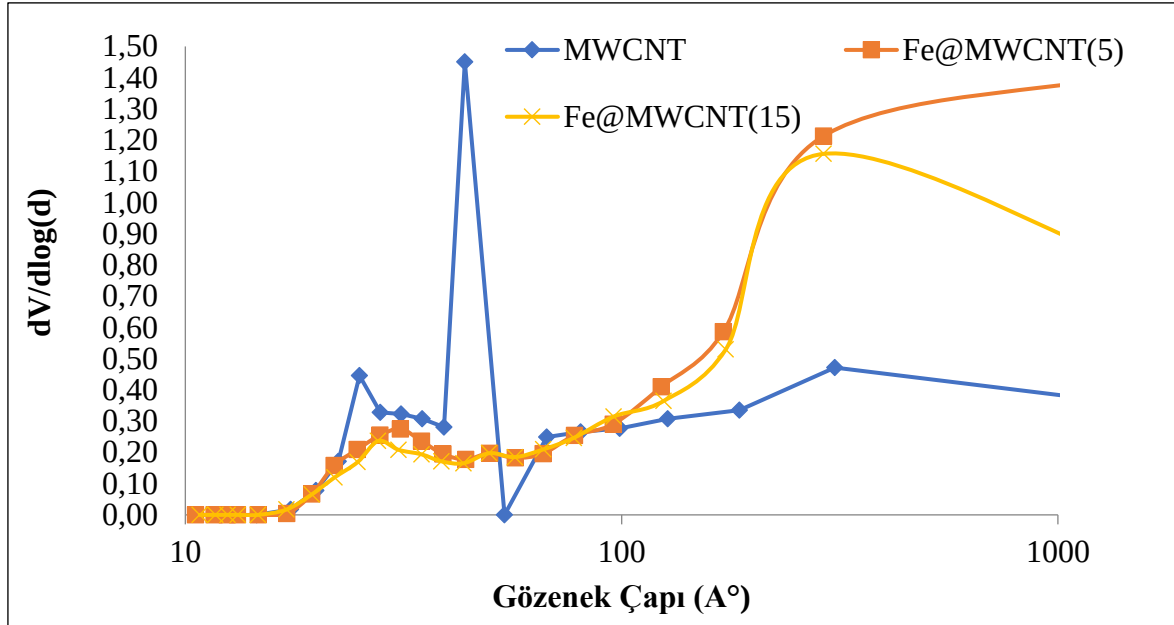
Kalsine edilmiş demir yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri destek olarak kullanılan ve ticari olarak temin edilen çok tabakalı karbon nanotüpe ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri ile birlikte Şekil 4.7’de sunulmaktadır. Saf halde bulunan destek maddesi ve sentezlenen katalizörlerin IUPAC Sınıflandırmasına göre Tip IV izotermine ve H2 tipi histerisise sahip olduğu görülmektedir.

Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri, saf halde çok tabakalı karbon nanotüp ile birlikte hazırlanan katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrileri Şekil 4.8’de sunulmaktadır. Saf halde çok tabakalı karbon nanotübün tepe noktaları 2,5 nm ve 4,4 nm’de bulunan iki dağılımlı az gözenekli bir malzeme olduğu görülmektedir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 birlikte

değerlendirildiğinde metal yüklemesinin çok katlı karbon nanotüpün izoterm yapısını ve gözenek çap dağılım eğrilerini bozmadığı görülmektedir. Çizelge 4.1’de sunulduğu üzere demir yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörlere ait çok noktalı BET sonuçlarına göre saf halde bulunan çok tabakalı karbon nanotüpün yüzey alanı $247,7 \text{ m}^2/\text{g}$ iken metal yükleme oranı %5 olduğunda yüzey alanı $263,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ve %15 demir yüklemesi ile yüzey alanı $226,7 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Saf çok tabakalı karbon nanotüp destek malzemesinde BJH desorpsiyon ortalama gözenek hacmi $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$ iken %5 Fe yüklemesi ile bu değer $1,91 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve %15 Fe yüklemesi ile $1,31 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Saf çok tabakalı karbon nanotüp destek malzemesinde BJH desorpsiyon gözenek çapı $2,69 \text{ nm}$ iken %5 Fe yüklemesi ile bu değer $32,35 \text{ nm}$ ve %15 Fe yüklemesi ile $32,65 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.7. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlere ait Azot Adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.8. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrileri

Çizelge 4.1. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlere ait BET sonuçları

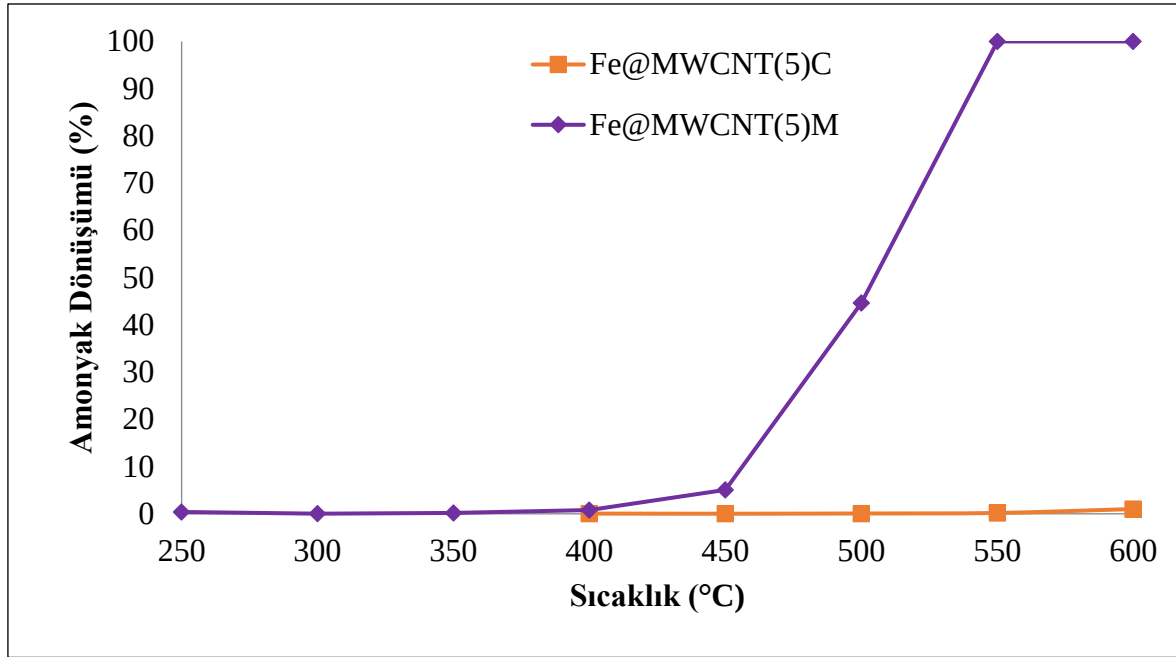
Katalizör Adı	Çok Noktalı BET (m ² /g)	BJH desorp. Gözenek hacmi (cm ³ /g)	BJH desorp. Gözenek çapı (nm)
Saf MWCNT	247,7	0,78	2,69
Fe@MWCNT(5)K	263,4	1,91	32,35
Fe@MWCNT(15)K	226,7	1,31	32,65

Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir yüklü katalizörler için yapılan ICP-MS analizleri ile Fe@MWCNT(5) katalizörü için kütlece yüzde %3,4 ve Fe@MWCNT(15) katalizörü için kütlece yüzde %12,6 demir olduğu bulunmuştur. Analizlerden elde edilen sonuçlar ıslak emdirme sentez yöntemi ile metal yüklemesinin başarılı olduğu görülmektedir.

4.3.2. Katalitik aktivite sonuçları

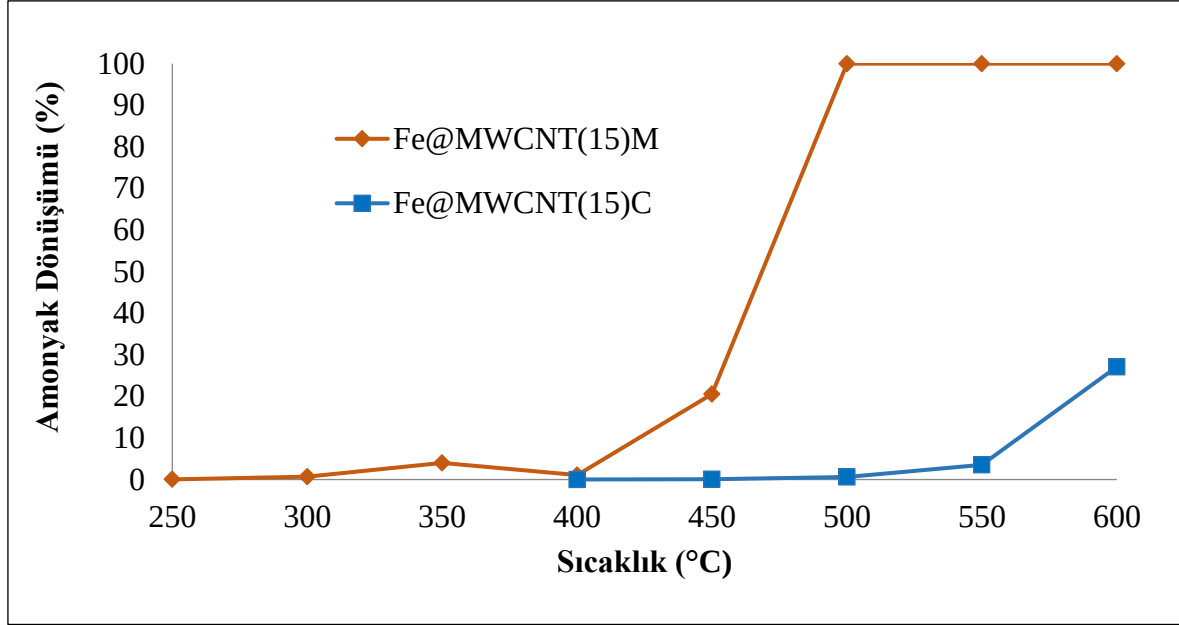
Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir yüklü katalizörler için reaksiyon sonuçları mikrodalga reaktör ve konvansiyonel reaktör sistemleri ile ayrı ayrı gerçekleştirilmiş olup sonuçlar karşılaştırmalı olarak bu bölümde sunulmuştur.

Kütlece %5 demir ile aktifleştirilmiş katalizörlerin mikrodalga ve konvansiyonel reaktör sistemlerindeki aktiviteleri Şekil 4.9'da sunulmaktadır. Katalizörün mikrodalga reaktör sisteminde 400 °C üzerinde amonyak dönüşümü göstermesi dikkati çekmektedir. 550 °C'de tam dönüşüme ulaşılmıştır. Öte yandan aynı katalizör için konvansiyonel ısıtma sisteminde 600 °C'de dahi katalitik aktivite gözlemlenememiştir.



Şekil 4.9. Fe@MWCNT(5) katalizörü için her iki sistemde elde edilen aktivitenin karşılaştırması ($m_{kat}=0,1g$, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika)

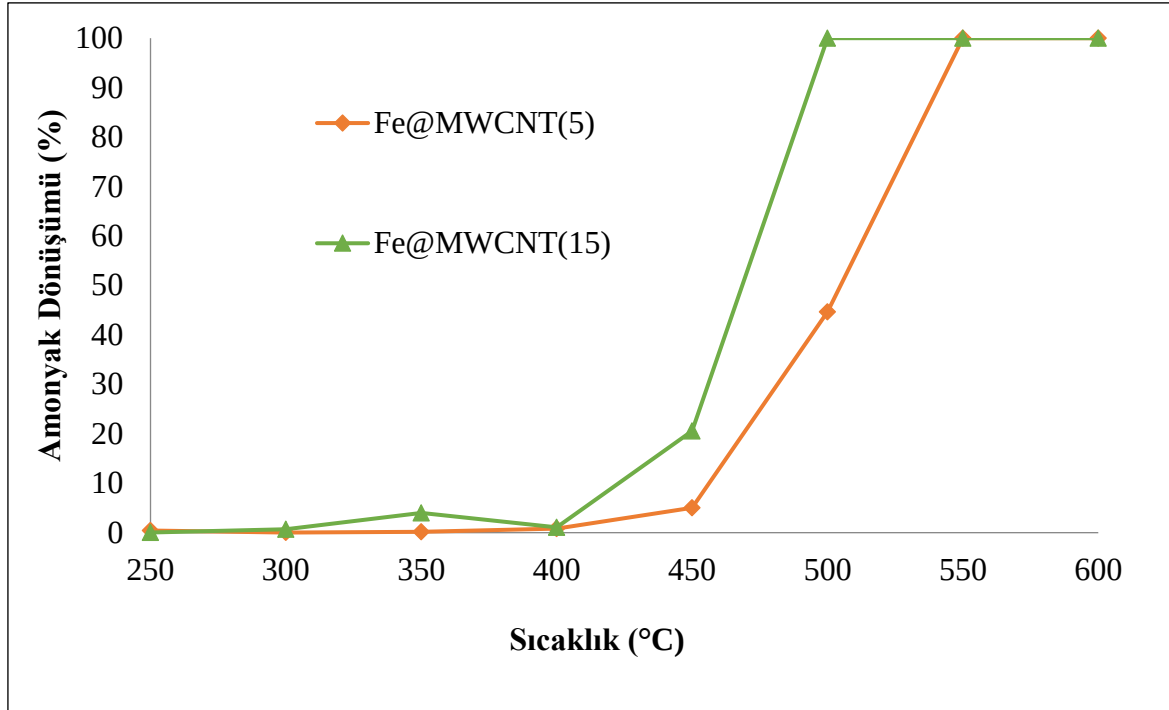
Kütlece %15 demir ile aktifleştirilmiş katalizörlerin mikrodalga ve konvansiyonel reaktör sistemlerindeki aktiviteleri Şekil 4.10'da sunulmaktadır. Katalizörün mikrodalga reaktör sisteminde 400 °C üzerinde amonyak dönüşümü göstermesi dikkati çekmektedir. 450 °C'de %20'nin üzerinde amonyak dönüşümü gözlemlenirken 500 °C'de tam dönüşüme ulaşılmıştır. Konvansiyonel ısıtma sisteminde %20 dönüşüm değerine ancak 600 °C'de ulaşılabilmiştir.



Şekil 4.10. Fe@MWCNT(15) katalizörü için her iki sistemde elde edilen aktivitenin karşılaştırması ($m_{kat}=0,1g$, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika)

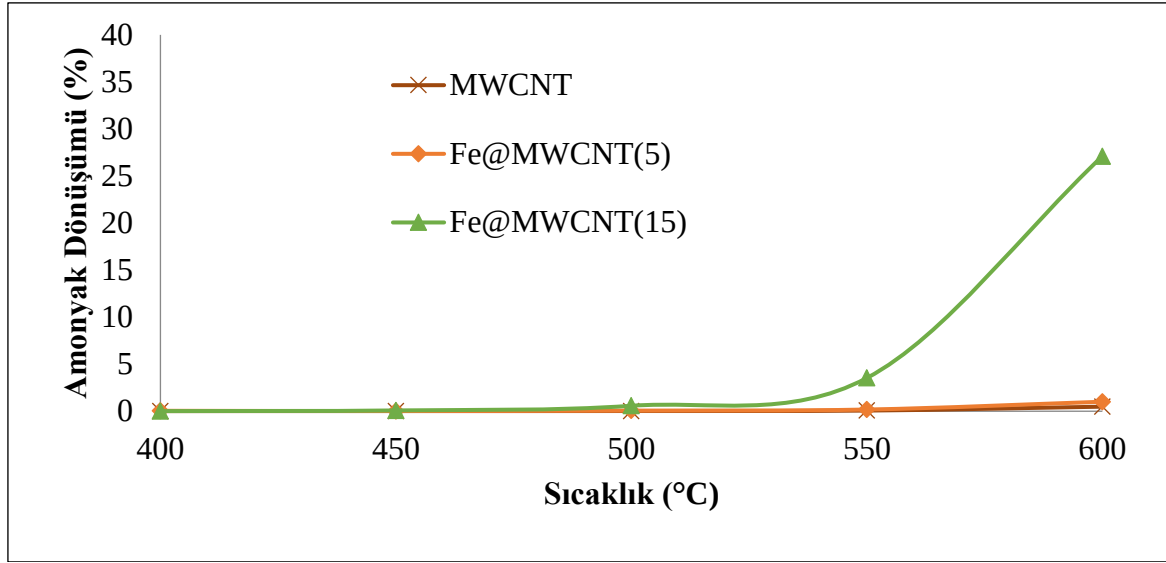
Farklı metal yüklemesine sahip olan bu katalizörlerin mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirilen deneylerine ait kıyaslama Şekil 4.11’de sunulmaktadır. Her iki katalizörler için de 400 °C üzerinde amonyak dönüşümü göstermesi dikkati çekmektedir. Sıcaklığın 450 °C yükseltilmesi ile kütlece %15 demir yüklemesi yapılan katalizörün aktivitesini %45’in üzerine çıktığı belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 500 °C’ye yükseltilmesi ile Fe@MWCNT(15) katalizörü ile yapılan deneylerde toplam dönüşüme ulaşıldığı, Fe@MWCNT(5) katalizörüyle ise toplam dönüşüme 550 °C’de ulaşıldığı görülmektedir.

Mikrodalga enerjisinin direk olarak aktif bölgelerde reaksiyon için gereken sıcaklığın oluşturulmasını sağlaması, reaktör sistemi içinde ısı kaybının olmaması, seçici ve hacimsel ısınmanın sağlanması, sıcak nokta adı verilen mikrop plazmaların oluşması ve bu mikrop plazmaların ortalama yatak sıcaklığının üstünde sıcak noktaları oluşturması, mikrodalga sistemde konvansiyonel sisteme kıyasla çok daha yüksek dönüşüm değerlerinin alınmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, gerçekleşen reaksiyonun mikrodalga enerjisi altında farklı mekanizmalar ile yürüyerek aktivite ve seçicilikte avantajlar ortaya koyabileceği de literatürde belirtilen hususlar arasında bulunmaktadır. Elektrikli tüp fırın içerisinde gerçekleştirilen konvansiyonel sisteme kıyasla birkaç saniye içerisinde istenilen reaksiyon sıcaklığına erişilebilir olması da mikrodalga reaktör sistemini ön plana çıkarmaktadır.



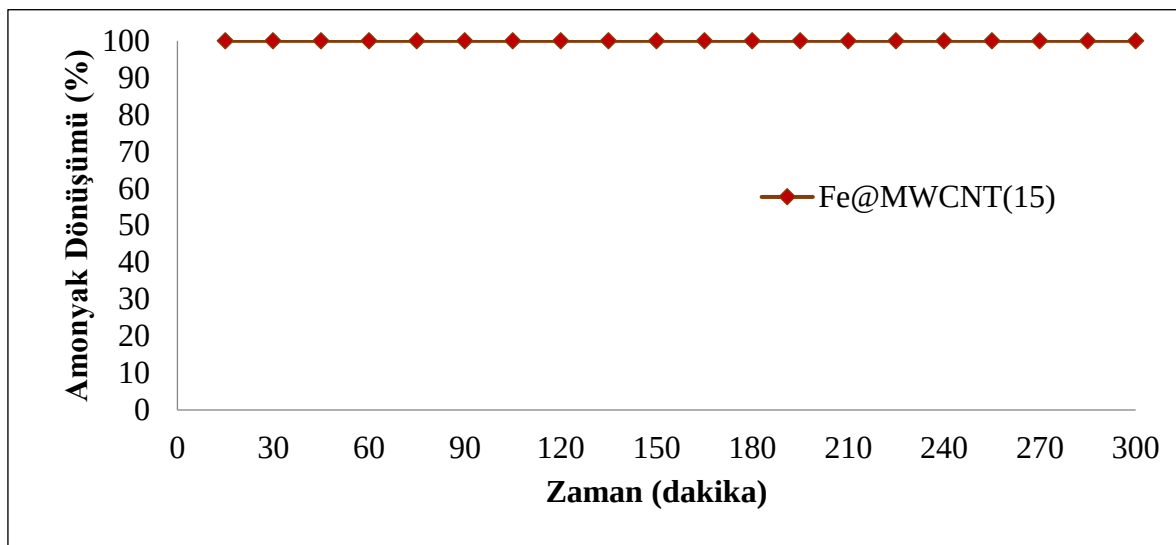
Şekil 4.11. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlerin mikrodalga sisteminde reaksiyon sonuçları ($m_{kat}=0,1g$, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika)

Çok tabakalı karbon nanotüp (MWCNT) destekli demir yüklü katalizörlerden 0,1g kullanılarak 60 ml/dakika saf amonyak akış hızında konvansiyonel reaktör sisteminde gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil. 4.12’de karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Saf MWCNT kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçları da aynı şekilde gösterilmiş olup çalışılan reaksiyon sıcaklıklarında bu malzemenin ihmal edilir düzeyde aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Katalizörlerin 550 °C’den düşük sıcaklıklarda amonyak dönüşümünün ihmal edilebilir düzeyde olduğu, sıcaklığın 600 °C’ye çıkarılması ile %15 metal yüklemesine sahip katalizörde %30’a yaklaşan dönüşüm elde edilirken, kütlece %5 metal yüklü katalizör için bu değerin ihmal edilebilir düzeyde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktör sistemde karşılaştırmalı reaksiyon sonuçları ($m_{kat}=0,1g$, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika)

Hazırlanan katalizörler stabilite testleri için 6 saat boyunca mikrodalga ortamında tutularak reaksiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalardan, en yüksek aktiviteye sahip olan Fe@MCWNT(15) katalizörü ile 500 °C reaksiyon sıcaklığında yapılan stabilite çalışması Şekil 4.13’de sunulmaktadır. Fe@MCWNT(15) katalizörü 500 °C’de toplam dönüşüme ulaşmaktadır. Katalizörün aktivitesinin zamana bağlı değişimi katalizörün aktivitesinin 300 dakika çalışma süresi boyunca değişikliğe uğramadığını göstermektedir.

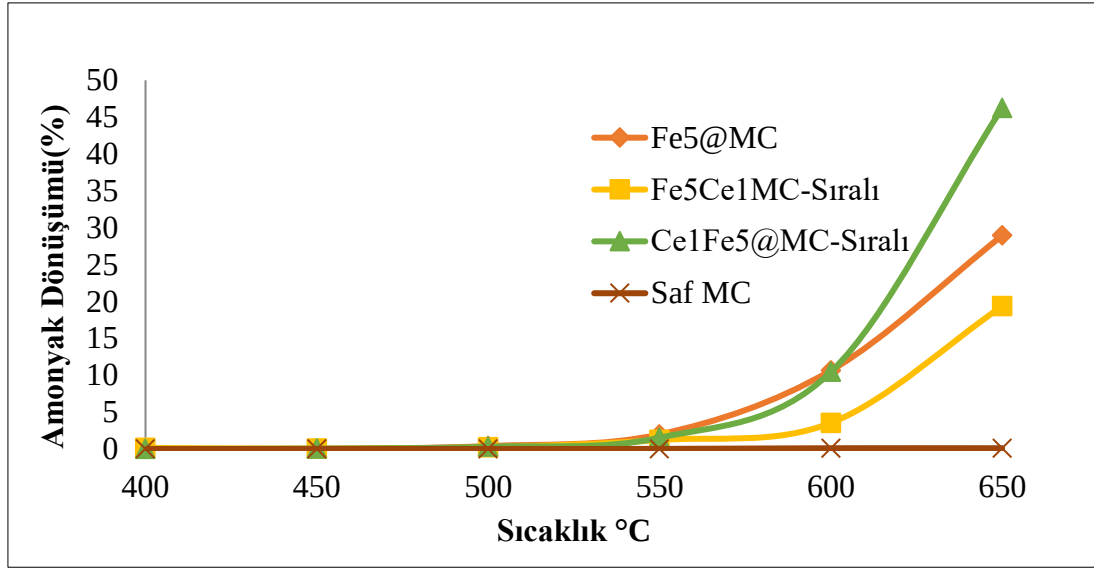


Şekil 4.13. Fe@MWCNT(15) katalizörü için zamana bağlı aktivite değişimi ($m_{kat}=0,1g$, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika)

4.4. Mezogözenekli Karbon Destekli Demir ve Seryum İçerikli Katalizörlere Ait Sonuçlar

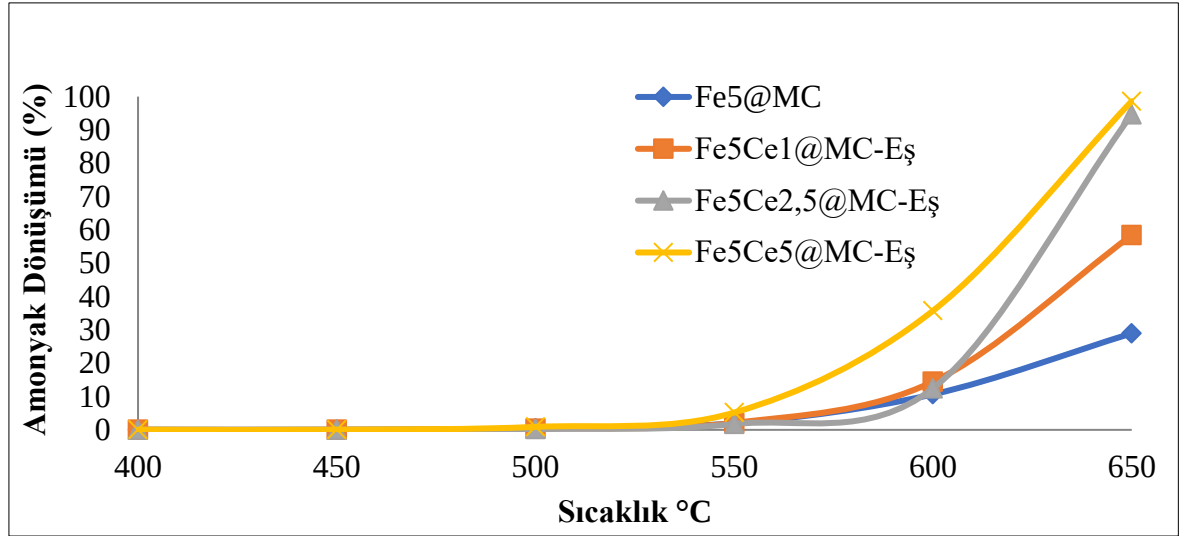
4.4.2. Katalizörlerin konvansiyonel reaktör sisteminde aktivite sonuçları

Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin konvansiyonel sistemde aktiviteleri detaylı olarak incelenmiş ve aktivitenin artırılmasına yönelik olarak katalizör yapısında düzenleyici etkisinin incelenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek adına sadece demir yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörler de deneye tabi tutulmuştur. Deneyler 0,1g katalizör alınarak 60ml/dakika saf amonyak akışında gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada $\text{Fe}_5\text{@MC}$, $\text{Fe}_5\text{Ce}_1\text{@MC}$ -sıralı ve $\text{Ce}_1\text{Fe}_5\text{@MC}$ -sıralı katalizörlerinin aktivitesi ile saf mezogözenekli karbon aktivitesine bakılmış olup sonuçlar Şekil 4.14’de sunulmuştur. Konvansiyonel sistemde sıcaklık artışı ile reaksiyonun endotermik olması nedeniyle amonyak dönüşümünün artacağı beklendiğinden 400 °C-650 °C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Deneylerin gerçekleştirildiği sıcaklıklarda saf MC için bir aktivite görülememiştir. Sentezlenen katalizörler için ise sıcaklık 550 °C’ye çıkarıldığında dönüşüm alınmaya başlanmış olup, $\text{Fe}_5\text{@MC}$ ve $\text{Ce}_1\text{Fe}_5\text{@MC}$ -sıralı katalizörlerinde %10 dönüşüm alınabilmişken $\text{Fe}_5\text{Ce}_1\text{@MC}$ -sıralı katalizöründe daha düşük dönüşüm değerleri alınmıştır. Sıcaklığın 650 °C’ye çıkarılması ile $\text{Ce}_1\text{Fe}_5\text{@MC}$ -sıralı katalizöründe %50’ye yakın amonyak dönüşümü elde edilebilmişken diğer katalizörler için ancak %20’ye yakın dönüşüm elde edilebilmiştir.



Şekil 4.14. Mezogözenekli karbon destekli sıralı emdirme ile sentezlenmiş demir ve seryum içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktör sistemde karşılaştırmalı reaksiyon sonuçları ($m_{kat}=0,1g$, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika)

İkinci aşamada ise metallerin eş zamanlı emdirme yapılarak sentezlenmesi ile elde edilen katalizörlerin aktivitesine bakılmış olup sonuçlar Şekil 4.15’de sunulmuştur. Sıralı emdirme ve sadece demir yüklü katalizörlerle benzer şekilde sıcaklık 550 °C’ye çıkarıldığında dönüşüm alınmaya başlanmıştır. 600 °C’de $Fe_5Ce_1@MC$ -eş ve $Fe_5Ce_{2,5}@MC$ -eş katalizörleri için %10 civarında dönüşüm alınırken $Fe_5Ce_5@MC$ -eş katalizöründe %35 dönüşüm değerine ulaşılmıştır. $Fe_5Ce_1@MC$ -eş katalizöründe 650 °C’de %58 dönüşüm değeri alınırken seryum yükleme oranının kütlece 2,5 ve 5 olduğunda toplam dönüşüme yakın dönüşüm değerleri elde edilebilmiştir. Hem katalizörlere seryum eklenmesi hem de eş zamanlı emdirme yapılması amonyak dönüşüm değerinin artırılmasında önemli bir rol oynadığı görülmektedir.



Şekil 4.15. Mezogözenekli karbon destekli eş zamanlı emdirme ile sentezlenmiş demir ve seryum içerikli katalizörlerin konvansiyonel reaktör sistemde karşılaştırmalı reaksiyon sonuçları ($m_{kat}=0,1g$, Amonyak akış hızı: 60ml/dakika)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, amonyaktan CO_x içermeyen temiz hidrojen eldesinde mikrodalga reaktör teknolojisinin önemini ortaya koymaktadır. Mikrodalga absorplama yeteneği bulunan çeşitli karbon malzemelerin (mezogözenekli karbon, karbon nanotüp ve karbon fiber) destek maddesi olarak seçilmesi ile hazırlanan katalizörler, konvansiyonel reaktör sistemine kıyasla mikrodalga reaktör sisteminde daha düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşüm değerleri ortaya koymuştur. Çok tabakalı karbon nanotüp destekli demir yüklü katalizörler ile konvansiyonel sistemde yapılan çalışmalar 550 °C'den düşük sıcaklıklarda amonyak dönüşümünün ihmal edilebilir düzeyde olduğu ancak sıcaklığın 600 °C'ye yükseltilmesi ile %15 demir yüklemesine sahip katalizörde %30'a yakın dönüşüm elde edilmiştir. Bu katalizörlerin mikrodalga reaktör sisteminde 350 °C üzerinde amonyak dönüşümü göstermesi oldukça ilgi çekicidir. Reaksiyon sıcaklığının 500 °C'ye yükseltilmesi ile Fe@MWCNT(15) katalizörleri ile yapılan deneylerde toplam dönüşüme ulaşılmış, Fe@MWCNT(5) katalizörüyle ise toplam dönüşüme 550 °C'de ulaşılabilmiştir.

Demir içerikli farklı karbon destekleri ile hazırlanmış olan katalizörler arasında konvansiyonel reaktör sisteminde yapılan deneylerde mezogözenekli karbon desteği ile sentezlenen katalizörlerin en iyi aktiviteyi verdiği ardından karbon fiber ve en son olarak çok tabakalı karbon nanotüp desteği ile sentezlenen katalizörler olduğu belirlenmiştir. Metal yükleme miktarına da bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda konvansiyonel reaktör sistemde mezogözenekli karbon destekli katalizörler ile %70 üzeri dönüşümlere ulaşılabilceği görülmüştür. Mikrodalga reaktör sistemde deneye tabi tutulan bütün katalizörlerin aktivitesinin oldukça iyi sonuçlar verdiği ve özellikle 400 °C'de yüksek amonyak dönüşümü alındığı belirlenmiş olup, mezogözenekli karbon destekli katalizörler karbon fiber ve karbon nanotüp ile sentezlenen katalizörlere göre daha yüksek aktivite değerlerine ulaşabilmiştir. Kullanılan destek malzemesinin yapısal özelliğinin, yüklenen metal miktarının ve reaksiyon esnasında oluşan karbit yapılarının aktiviteye etkisi incelenmiştir.

Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin konvansiyonel reaktör sistemde aktivitesini artırmak için demir yanında düzenleyici olarak seryum metali eklenmiş ve sıralı emdirmede sıcaklığın 650 °C'ye çıkarılması ile Ce₁Fe₅@MC-sıralı %50'ye yakın amonyak

dönüşümü elde edilebilmişken diğer katalizörler için ancak %20'ye yakın dönüşüm elde edilebilmiştir. $\text{Fe}_5\text{Ce}_1\text{@MC}$ -eş katalizöründe 650 °C'de %58 dönüşüm değeri alınırken seryum yükleme oranının kütlece 2,5 ve 5 olduğunda toplam dönüşüme yakın dönüşüm değerleri elde edilebilmiştir. Hem katalizörlere seryum eklenmesi hem de eş zamanlı emdirme yapılması amonyak dönüşüm değerinin artırılmasında önemli bir rol oynadığı görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Staffell, I., Scamman, D., Abad, A. V., Balcombe, P., Dodds, P. E., Ekins, P., Shahd, N., and Ward, K. R. (2019). The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy & Environmental Science*, 12(2), 463-491.
2. Su, Z., Guan, J., Liu, Y., Shi, D., Wu, Q., Chen, K., Zhang, Y., and Li, H. (2024). Research progress of ruthenium-based catalysts for hydrogen production from ammonia decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 1019-1043.
3. Klerke, A., Christensen, C. H., Nørskov, J. K., and Vegge, T. (2008). Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 18(20), 2304-2310.
4. Sun, S., Jiang, Q., Zhao, D., Cao, T., Sha, H., Zhang, C., Song, H., and Da, Z. (2022). Ammonia as hydrogen carrier: Advances in ammonia decomposition catalysts for promising hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46(63), 32284-32317.
5. Dong, Y., Yang, S., Jiang, W., Zhang, H., Liu, J., Li, H., and Yang, J. (2024). Highly dispersed Ru nanoparticles induced by the atmosphere for hydrogen production from ammonia decomposition. *Applied Energy*, 358, 122605.
6. Chellapa, A.S., Fischer, C.M. and Thomson, W.J. (2002). Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al₂O₃ for PEM fuel cell application. *Applied Catalysis A: General*, 227(1-2), 231-240.
7. Yin, S-F., Zhang, Q-H., Xu B-Q., Zhu, W-X., Ng, C-F and Au, C-T. (2004). Investigation of the catalysis of COx-free hydrogen generation from ammonia. *Journal of Catalysis*, 224(2), 384-396.
8. Rizzuto, E., Palange, P., Del Prete, Z. (2014). Characterization of an ammonia decomposition process by means of a multifunctional catalytic membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(22), 11403-11410.
9. Bradford, M.C.J., Fanning, P.E., Vannice, M.A. (1997). Kinetics of NH₃ decomposition over well dispersed Ru. *Journal of Catalysis*, 172(2), 479-484.
10. Hashimoto, K., Toukai, N. (2000). Decomposition of ammonia over a catalyst consisting of ruthenium metal and cerium oxides supported on Y-from zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161(1-2), 171-178.
11. Güler, M., Doğu, T., and Varışlı, D. (2017). Hydrogen production over molybdenum loaded mesoporous carbon catalysts in microwave heated reactor system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 173-182.
12. Seyfeli, R. C., and Varışlı, D. (2020). Ammonia decomposition reaction to produce COx-free hydrogen using carbon supported cobalt catalysts in microwave heated reactor system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34867-34878.

13. Seyfeli, R. C., and Varışlı, 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.
14. Varışlı, D., Korkusuz, C., and Doğu, T. (2017). Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 370-380.
15. Solanki, B. S., Lim, H., Yoon, S. J., Ham, H. C., Park, H. S., Lee, H. E., and Lee, S. H. (2025). Recent advancement of non-noble metal catalysts for hydrogen production by NH_3 decomposition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 207, 114974.
16. Dominguez, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Pis, J.J., Menéndez, J.A. (2007). Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO_2 -free hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4792-4799.
17. Bermúdez, J.M., Beneroso, D., Rey-Raap, N., Arenillas, A., Menéndez, J.A. (2015). Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating process, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 95, 1-8.
18. Menéndez, J.A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E.G., Bermúdez, J.M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91(1), 1-8.
19. Motasemi, F., Afzal, M.T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317-330.
20. Domínguez, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Pis, J. J., and Menéndez, J. A. (2007). Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO_2 -free hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4792-4799.
21. 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.
22. Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., and Bermúdez, J. M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91(1), 1-8.
23. Motasemi, F., and Afzal, M. T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317-330.
24. Dubey, A., and Dube, C. L. (2024). Microwave processing of carbon-based materials: A review. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 38, 101136.
25. Dong, Y., Yang, S., Jiang, W., Zhang, H., Liu, J., Li, H., and Yang, J. (2024). Highly dispersed Ru nanoparticles induced by the atmosphere for hydrogen production from ammonia decomposition. *Applied Energy*, 358, 122605.

26. Bell, T. E., and Torrente-Murciano, L. (2016). H₂ production via ammonia decomposition using non-noble metal catalysts: A review. *Topics in Catalysis*, 59, 1438-1457.
27. Lucentini, I., Garcia, X., Vendrell, X., and Llorca, J. (2021). Review of the decomposition of ammonia to generate hydrogen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(51), 18560-18611.
28. Güler, M., Doğu, T., and Varışlı, D. (2017). Hydrogen production over molybdenum loaded mesoporous carbon catalysts in microwave heated reactor system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 173-182.
29. Seyfeli, R. C., and Varışlı, 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.
30. Seyfeli, R. C., and Varışlı, 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.
31. Qin, Z. Z., Su, T. M., Jiang, Y. X., Ji, H. B., and Qin, W. G. (2014). Preparation of W-modified FeMo catalyst and its applications in the selective oxidization of p-xylene to terephthalaldehyde. *Chemical Engineering Journal*, 242, 414-421.
32. Xiong, H., Motchelaho, M. A., Moyo, M., Jewell, L. L., and Coville, N. J. (2015). Effect of Group I alkali metal promoters on Fe/CNT catalysts in Fischer–Tropsch synthesis. *Fuel*, 150, 687-696.
33. Snovski, R., Grinblat, J., Sougrati, M. T., Jumas, J. C., and Margel, S. (2014). Synthesis and characterization of iron, iron oxide and iron carbide nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 349, 35-44.

EKLER

EK-1. Karbon destekli demir yüklü katalizörler için örnek kütlece yüzde hesabı

MWCNT destek malzemesinin kütlesi 0,5 g alınarak sentezlenen katalizörlerde kütlece %5, %10, %15 demir metali içermesi için demir nitrat tuzundan alınması gereken metal tuzu miktarı hesaplanmıştır. Her bir katalizör için kütlece %10 metal içermesi halinde alınması gereken metal tuzunun kütlesine ait örnek hesap aşağıda verilmiştir.

Kütlece %10 Fe içermesi için

Kullanılan tuz : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (MW: 404 g/mol)

Fe (MW: 55,845 g/mol)

$$\frac{x}{x + 0.5} = \frac{10}{100}$$

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

$$x = 0,0555g \text{ Fe olmalı}$$

$0,0555g \text{ Fe} * \frac{1mol \text{ Fe}}{55,845g \text{ Fe}} * \frac{1mol \text{ Fe tuzu}}{1mol \text{ Fe}} * \frac{404g}{1mol \text{ Fe tuzu}} = 0,4015 g \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzundan alınmalıdır.

EK-2. Demir ve seryum yüklü katalizörler için örnek kütlece yüzde hesabı

Kütlece %5 Fe ve %5 Ce içermesi için

Kullanılan demir metal tuzu: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (MW: 404 g/mol)

Kullanılan seryum metal tuzu : $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (MW: 434,22 g/mol)

Fe (MW: 55,845 g/mol)

Ce (MW: 140,116 g/mol)

$$\frac{x}{x + 0.5} = \frac{5}{100}$$

$$x = 0.1x + 0.05$$

$$x = 0.0263g \text{ Fe olmalı}$$

$0,0263g \text{ Fe} * \frac{1mol \text{ Fe}}{55,845g \text{ Fe}} * \frac{1mol \text{ Fe tuzu}}{1mol \text{ Fe}} * \frac{404g}{1mol \text{ Fe tuzu}} = 0,19 g \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzundan alınmalıdır.

$0,0263g \text{ Ce} * \frac{1mol \text{ Ce}}{140,116g \text{ Ce}} * \frac{1mol \text{ Ce tuzu}}{1mol \text{ Ce}} * \frac{434,22 g}{1mol \text{ Ce tuzu}} = 0,081 g \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan alınmalıdır.

EK-3. Mikrodalga sistemi deney verilerine örnek

Çizelge 3.1. Fe@MWCNT(15) katalizörü için mikrodalga sisteminde gerçekleştirilen deneye ait jeneratör verileri

Sıcaklık (°C)	Set Point (kW)	FP (kW)	RP (kW)
250	0,06	0,04	0,04
300	0,06	0,04	0,04
350	0,06	0,04	0,04
400	0,06	0,04	0,04
250	0,06	0,04	0,04
500	0,06	0,04	0,05
550	0,08	0,06	0,05
600	0,08	0,06	0,04

EK-4. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Dönüşüm değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır.

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

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

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

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

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

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

$$\frac{A_{NH3} \times \beta_{NH3}}{A_{N2} \times 1} = \frac{3}{4}$$

Çizelge 4.1. Kalibrasyon deneyine ait sonuçlar ve elde edilen kalibrasyon faktörleri

	H ₂ alan	N ₂ alan	NH ₃ alan
1.deney	1112,76	210,4701	107,2656
2.deney	1108,89	204,19	111,6714
3.deney	1109,28	203,7953	113,904
1.deney	$\beta_{H2}=0,1419$	$\beta_{N2}= 1$	$\beta_{NH3}=1,4716$
2.deney	$\beta_{H2}=0,1381$	$\beta_{N2}= 1$	$\beta_{NH3}=1,3713$
3.deney	$\beta_{H2}=0,1378$	$\beta_{N2}= 1$	$\beta_{NH3}=1,3419$
Ortalama	$\beta_{H2}=0,13925$	$\beta_{N2}= 1$	$\beta_{NH3}=1,394954$



Gazili olmak ayrıcalıktır