
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

AMONYAĞIN HİDROJENE DÖNÜŞÜMÜNÜN MİKRODALGA ODAKLI SİSTEMDE KOBALT, NİKEL VE MOLİBDEN İLE AKTİFLEŞTİRİLMİŞ DESTEKLİ KATALİZÖRLER VARLIĞINDA İNCELENMESİ

Rukan Can SEYFELİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2020

Rukan Can SEYFELİ tarafından hazırlanan "AMONYAĞIN HİDROJENE DÖNÜŞÜMÜNÜN MİKRODALGA ODAKLI SİSTEMDE KOBALT, NİKEL VE MOLİBDEN İLE AKTİFLEŞTİRİLMİŞ DESTEKLİ KATALİZÖRLER VARLIĞINDA İNCELENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Başkan: Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TUTUMLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 23/06/2020

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

……..…….

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmasında 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.

Rukan Can SEYFELİ

23/06/2020

AMONYAĞIN HİDROJENE DÖNÜŞÜMÜNÜN MİKRODALGA ODAKLI SİSTEMDE KOBALT, NİKEL VE MOLİBDEN İLE AKTİFLEŞTİRİLMİŞ DESTEKLİ KATALİZÖRLER VARLIĞINDA İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Rukan Can SEYFELİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2020

ÖZET

Bu çalışmada, mikrodalga reaktör sisteminde kobalt, nikel ve molibden içerikli katalizörler kullanılarak amonyak ayrışması reaksiyonuyla COx içermeyen hidrojen üretimi araştırılmıştır. Destek malzemesi olarak iki farklı karbon kaynağı ve ticari alümina kullanılmıştır. Emdirme yöntemi uygulanarak farklı metal yüklemesine sahip katalizörlerin sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin yapısal özelliklerini belirlemek için Endüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD), Azot fizorpsiyon, Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Raman Spektroskopisi gibi farklı karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Saf amonyak akışı altında (36000 ml / g_{kat}.saat $GHSV_{NH3}$), mikrodalga ısıtmalı sistemde 10W güç kullanılarak, yaklaşık 350-400 ° C'de karbon ve alümina destekli kobalt, nikel ve molibden katalizörleriyle toplam amonyak dönüşümü sağlanmıştır. Seçici ısıtmanın ve hacimsel ısıtmanın sağlanması, sıcak bölge oluşumu gibi özellikleri nedeniyle mikrodalga reaktöründe geleneksel reaktöre kıyasla önemli ölçüde yüksek dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Mikrodalga enerjisinin hazırlanan katalizörlerin yapısına uzun süreli (96 saat) kullanımda dahi etki yaratmadığı gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları ile ortaya konulmuştur.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Amonyak, Hidrojen, Kobalt, Molibden, Nikel, Karbon, Alümina, Mikrodalga
Sayfa Adedi : 72
Danışman : Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

INVESTIGATION ON CONVERSION OF AMMONIA TO HYDROGEN IN MICROWAVE FOCUSED SYSTEM IN THE PRESENCE OF COBALT, NICKEL AND MOLYBDENUM ACTIVATED SUPPORTED CATALYSTS

(M. Sc. Thesis)

Rukan Can SEYFELİ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2020

ABSTRACT

In this study, COx-free hydrogen production was investigated by using ammonia decomposition reaction in the microwave reactor system using catalysts containing cobalt, nickel and molybdenum. Two different carbon sources and commercial alumina were used as support materials. By applying the impregnation technique, the synthesis of catalysts with different metal loading was accomplished successfully. Different characterization techniques such as Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), X-Ray Diffraction Diffractometer (XRD), Nitrogen physorption, Transmission Electron Microscopy (TEM), Raman Spectroscopy were applied to determine the structural properties of the catalysts. Under pure ammonia flow (36000 ml / gk.h GHSVNH3), total ammonia conversion was achieved with carbon and alumina supported cobalt, nickel and molybdenum catalysts at approximately 350-400 ° C using 10W power in the microwave heated system. Due to its characteristics such as providing selective heating and volumetric heating, formation of hot zone, significantly higher conversion values were obtained in the microwave reactor compared to conventional reactor. It has been demonstrated by characterization studies that microwave energy does not affect the structure of the prepared catalysts even in prolonged (96 hours) use.

Science Code : 91209
Key Words : Ammonia, Hydrogen, Cobalt, Molybdenum, Nickel, Carbon, Alumina, Microwave
Page Number : 72
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Dilek VARISLI

TEŞEKKÜR

Bugünlere gelmemde üstümde büyük emekleri olan, maddi ve manevi yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen annem Nur Meral SEYFELİ, babam Hasan SEYFELİ ve kardeşim Deniz Fırat SEYFELİ'ye teşekkürü bir borç bilirim. Bu konuyu bana yüksek lisans tez konusu olarak öneren, çalışmalarımı yakından takip eden, bilgi ve tecrübesi ile yol gösteren, destekleyen, geleceğime yön vermemi sağlayan ve tüm bu süreç boyunca yanımda olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Dilek Varışlı'ya teşekkürlerimi sunarım. Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kinetik Laboratuvarı'nda adeta bir aile olarak hissettiğim Arş. Gör. Birce PEKMEZCİ KARAMAN, Arş. Gör. Mert Yekta DOĞAN, Arş. Gör. Hale AKANSU, Arş. Gör. Dr. Dolunay ESLEK KOYUNCU, Arş. Gör. Dr. Mehmet TAŞDEMİR ve Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a ve tüm hocalarıma desteklerinden ötürü teşekkürü bir borç bilirim. Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kinetik Laboratuvarı'nda yine bir aile gibi olduğum, benimle birlikte yüksek lisans ve doktora deneylerini yapmakta olan arkadaşlarıma karşılıklı yardımlaşmalarımız ve dayanışmalarımız için başta yüksek lisans çalışma arkadaşım Merve AKCA olmak üzere hepsine teşekkürlerimi sunarım. Bugünlere gelmemde, farklı bir bakış açısı kazanmamda bana büyük emeği olan tüm Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü akademik personeline minnetlerimi ve teşekkürlerimi sunarım. Son olarak bu çalışmaya gösterdikleri destekten ötürü Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje No: 06/2018-14 ve 06/2019-19) 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

3.3. Katalitik Aktivite Çalışmaları 10

4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ 13

4.1. Karbon Destekli Kobalt Yüklü Katalizörlere Ait Sonuçlar 13

4.1.1. Karakterizasyon sonuçları 13

4.1.2. Katalitik aktivite sonuçları 22

4.2. Karbon Destekli Nikel Yüklü Katalizörlere Ait Sonuçlar 32

4.2.1. Karakterizasyon sonuçları 32

4.2.2. Katalitik aktivite sonuçları 35

4.3. Alümina Destekli Nikel yüklü Katalizörlere Ait Sonuçlar 41

4.3.1. Karakterizasyon sonuçları 41

4.3.2. Katalitik aktivite sonuçları 45

Sayfa

4.4. Alümina Destekli Molibden yüklü Katalizörlere Ait Sonuçlar 48

4.4.1. Karakterizasyon sonuçları 48

4.4.2. Katalitik aktivite sonuçları 51

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 57

KAYNAKLAR 59

EKLER 65

EK-1. Katalizör sentezi için örnek hesaplama 66

EK-2. Stabilite testleri 67

EK-3. Ni metali için ICP-OES analizi sonuçları 70

ÖZGEÇMİŞ 71

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Karbon destekli kobalt ve nikel içerikli katalizörlere ait bilgiler 9

Çizelge 3.2. Alümina destekli molibden ve nikel içerikli katalizörlere ait bilgiler 10

Çizelge 4.1. Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri..... 14

Çizelge 4.2. Karbon destekli nikel yüklü katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri..... 32

Çizelge 4.3. Alumina destekli nikel katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri..... 41

Çizelge 4.4. Alümina destekli molibden yüklü katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri... 48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.1. Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin kalsine edilmemiş formlarının TGA analiz sonuçları 15

Şekil 4.2. a) Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri b) Gözenek boyutu dağılımları 17

Şekil 4.3. Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlere ait raman spektroskopi analiz sonuçları 18

Şekil 4.4. Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin XRD analiz sonuçları..... 20

Şekil 4.5. a) İndirgenmiş Co15@MC numunesine ait TEM görüntüsü b) İndirgenmiş Co15@AC numunesine ait TEM görüntüsü..... 21

Şekil 4.6. a) Aktif karbon destekli kobalt katalizörlerin konvansiyonel deney sistemindeki aktivite sonuçları b. Mezogözenekli karbon destekli kobalt katalizörlerin konvansiyonel deney sistemindeki aktivite sonuçları 24

Şekil 4.7. a) Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin mikrodalga reaktöründeki aktivite sonuçları b) Aktif karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin mikrodalga reaktördeki aktivite sonuçları..... 26

Şekil 4.8. Mikrodalga ortamında farklı akış hızlarının aktivite sonuçları 28

Şekil 4.9. Mikrodalga kullanımı sonrası yapılan XRD analizlerinin sonuçları (●: Karbon Kaynağı, ★: CoO, ◆ : Metalik Co) 29

Şekil 4.10. a) Aktif karbon destekli nikel yüklü katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri b) Gözenek boyutu dağılımı 34

Şekil 4.11. Karbon destekli nikel içerikli katalizörlerin XRD analizleri..... 35

Şekil 4.12. Geleneksel sistemde elde edilen aktivite sonuçları a) mezogözenekli karbon destekli nikel yüklü katalizörlerle b) Aktif karbon destekli nikel yüklü katalizörlerle..... 37

Şekil 4.13. Mikrodalga sistemde elde edilen aktivite sonuçları a) Mezogözenekli karbon destekli nikel yüklü katalizörlerle b) Aktif karbon destekli nikel yüklü katalizörlerle..... 39

Şekil 4.14. Mikrodalga kullanımı sonrası karbon destekli nikel katalizörlerine yapılan XRD analizlerinin sonuçları 40

Şekil 4.15. a) Alümina destekli nikel yüklü katalizöre ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri b) Gözenek boyutu dağılımı 43

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.16. Alümina destekli nikel içerikli katalizörlerin indirgenmiş formlarının XRD analizleri 44

Şekil 4.17. Geleneksel sistemde alümina destekli nikel yüklü katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları 46

Şekil 4.18. Mikrodalga sisteminde alümina destekli nikel yüklü katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları 47

Şekil 4.19. a) Alümina destekli molibden yüklü katalizöre ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri b) Gözenek boyutu dağılımı 50

Şekil 4.20. Alümina destekli molibden içerikli katalizörlerin indirgenmiş formlarının XRD analizleri 51

Şekil 4.21. Alümina destekli molibden katalizörlerin konvansiyonel deney sistemindeki aktivite sonuçları 52

Şekil 4.22. Alümina destekli molibden katalizörlerin mikrodalga deney sistemindeki aktivite sonuçları 53

Şekil 4.23. Alümina destekli molibden yüklü katalizörlerin mikrodalga kullanımı sonrası yapılan XRD analizlerinin sonuçları 54

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. Karbon destekli katalizörlerin şematik gösterimi 8

Resim 3.2. Mikrodalga deney sistemi..... 12

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Kısaltmalar	Açıklamalar
AC	Aktif Karbon
BET	Brauner-Emmet-Teller metodu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
ICP-OES	Endüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MC	Mezogözenekli Karbon
PEM	Proton Değişim Membranı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
XRD	X - ışını Kırınımı Difraktometresi

1. GİRİŞ

Hidrojen sahip olduğu niteliklerle önemli bir çevre dostu yakıt haline gelmiştir. Hidrojen üretimi için en yaygın ve bilinen yöntem hidrokarbonların kullanımı olsa da elde edilen hidrojenin özellikle PEM yakıt hücreleri için yüksek saflıkta olması gerekliliği alternatif hidrojen üretim yöntemlerini gündeme getirmiş olup bu anlamda amonyak önemli avantajlar göstermiştir. Bu tez çalışması kapsamında amonyaktan yüksek saflıkta hidrojen üretimi üzerinde durmaktayız.

Konvansiyonel ısıtma sistemlerinin yanı sıra alternatif enerji kaynakları, özellikle endotermik reaksiyonlar için gerekli olan ısının sağlanmasına yönelik avantajlar sunabildiği görülmüştür. Bu tez kapsamında, amonyağın parçalanması reaksiyonu mikrodalga sistemde gerçekleştirilmişmiş olup elde edilen verilerin kıyaslanması amacı ile aynı çalışmalar elektrikli sıcaklık kontrollü fırın içinde de yapılmıştır.

Literatürde amonyaktan hidrojen eldesine dair birçok çalışmaya rastlanmış olmasına karşın, genel olarak bu çalışmaların konvansiyonel sistemde yapıldığı belirlenmiştir. Buna karşın, yeni bir uygulama olan mikrodalga enerjisinin bazı heterojen tepkimelerde sınırlı sayıda uygulaması bulunmuştur. Bu kapsamda bazı detaylar Bölüm 2'de Literatür araştırması başlığı altında sunulmaktadır. Orada da görüleceği üzere, mikrodalga ortamında gerçekleştirilen deneylerde mikrodalga tutucu bir maddenin katalitik yatakta bulunması önemli bir husus olup çalışmalarımızı planlarken mikrodalga tutucunun direk katalizör yapısında olması ve katalizör yapısına fiziksel olarak eklenmek şartıyla katalitik yatakta bulunması şeklinde ilerlemiş bulunmaktayız.

Katalizörlerin sentezi emdirme yöntemi ile yapılmış, metal yükleme miktarı gibi sentez parametreleri incelenmiş ve katalizörler hem reaksiyon öncesi hem de sonrasında yapısal özelliklerinin incelenmesi için bir takım karakterizasyon testlerine tabi tutulmuştur. Bölüm 3 de bunlar özetlenirken mikrodalga sistemi ve nasıl çalıştığı ve deneysel prosedür detayla sunulmuştur.

Bu tez kapsamında öncelikle çalışmalarımıza karbon destekli katalizörler ile başlamış olup Bölüm 4.1'de kobalt yüklü, bölüm 4.2'de değişen nikel yüklemesi irdelenmiştir. Bu kısımlarda mikrodalga tutucu karbon direkt destek maddesi olarak değerlendirilmişti.

Ardından destek maddesi olarak mikrodalga tutuculuğu az olan ancak yüksek yüzey alanına sahip olan alümina destek ile nikel içerikli katalizör hazırlanmış ve bu malzeme karbon ile karıştırılıp deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bölüm 4.3 ve 4.4'te detayları sunulmaktadır. Son olarak daha önceki çalışmalarımızda karbon destek ile uygulamasına dair önemli sonuçlara vardığımız molibden metali alümina desteği ile çalışılmıştır.

Elde edilen tüm veriler mikrodalga enerjisinin konvansiyonel ısıtma sistemlerine kıyasla reaksiyon koşullarında ne derece etkin olduğunu ortaya koyarken, farklı destek ve metal uygulamaları da bilimsel alanda önemli bir bilgi birikimi oluşturmuştur.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Günümüzde yüksek enerji verimi ve yanma reaksiyonu sonucu sadece H_2O oluşturması özellikleri ile hidrojen enerji kaynağı olarak büyük bir önem kazanmış olup hidrojenden elektrik üretmenin ticari boyutlara ulaştığı ve çeşitli hidrojen yakıt hücrelerinin marketlerde yerini almaya başladığı görülmektedir [1,2]. Metan ıslahı, gazlaştırma vb. farklı yollarla hidrokarbonlardan hidrojen üretilmesine rağmen, bu işlemler CO ve CO_2 gibi sera gazlarını serbest bırakır ve bu da katalizörü zehirleyerek yakıt hücresi performanslarında bir azalmaya neden olur. Amonyak, endüstride uzun bir süre yaygın olarak gübre, temizleyici ve patlayıcı olarak kullanılmış olup son yıllarda güvenli ve hidrojen yoğunluğu fazla olan yakıtlara ilginin artmasıyla önemli bir hidrojen kaynağı olarak karşımıza çıkmıştır [3]. 293 K ve 8 atm basınç altında sıvılaştırılan ve bilinen, yerleşmiş teknolojik yöntemlerle kolaylıkla depolanabilen amonyak [1,2] yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve ayrışması ile elde edilen ürünün sadece hidrojen ve çevreye zararsız azot olması ve kesinlikle COx oluşumuna neden olamamasından dolayı yakıt hücrelerinde hidrojen kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır [4]. Amonyak yaygın bir şekilde bulunabilmesinin yanı sıra hem kütle hem hacim bazında yüksek hidrojen yoğunluğuna da sahiptir [2]. Amonyak ağırlıkça %17,6 hidrojen bulundurmakta olup bu oran temiz saf metanol için %12,5'e düşmektedir [3].

Amonyak ayrışma reaksiyonu için literatürde birçok metalin çalışıldığı görülmektedir. Bunlar arasında soy metal olanlar, örneğin Ru [5-9], Pt [10] ya da geçiş metali olanlar, örneğin Fe [11], Ni [5,11,12], Co [13-17], Mo [18] vb., bulunmakta olup bu metallerin reaksiyondaki etkinlikleri yanardağ eğrisine [19] göre test edilmiştir. Farklı nitelikte destek maddelerinin kullanımı da literatürde görülmektedir bunlara örnek olarak karbon [18,20], silika [13,16], CeO2 [5],mika[12], Ba-katkılı ZrO_2 [8], α-Al_2O_3 [9], La-destekli MgO [21], La_2O_3 [22] ve titanat nanotüpleri [17] gösterilebilir. Choudhary ve ark. [23] Ni, Ir ve Ru geçiş metallerini kullanarak, ıslak emdirme yöntemi ile hazırladıkları destekli katalizörlerinde H- ZSM5, HY (Na-Y, Si/Al = 100), Al_2O_3, SiO_2 gibi farklı destek maddelerini kullanmışlar ve amonyağın ayrışma işlemindeki etkilerini incelemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinde kullanılan destek maddesinin önemli rol oynadığı ve metal siteler bazında amonyak ayrışma aktivitesinin silika destekli yapılarda alümina desteklilere göre daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Amonyak sentezi için önemli olan demir amonyak ayrışmasında da katalizör olarak test edilmiş ve FeNx (x=0-0,5) şeklinde belirtilen farklı nitritlerin oluşumu Arabczyk ve Zamłynny [24] tarafından yürütülen

çalışmada bahsedilmiştir. Arabczyk ve Zamłynny, nitrifikasyonun gerçekleşmediği amonyak konsantrasyonlarında, saf demir katalizörler ile yürütülen amonyak ayrışma reaksiyonunun görünen aktivasyon enerjisinin nitritleşmiş demir katalizörlere göre çok yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Destek maddeleri, gerek kullanılan aktif metalin dağılımını sağlamakta gerekse yüzey alanını arttırmakta önemli bir yere sahip olmaktadır [25]. MCM-41, SBA-15 gibi mezogözenekli silika malzemeler düzenli gözenekli yapıda, ısıl kararlılığa ve yüksek yüzey alanına sahip malzemeler olup birçok metal için destek maddesi olarak kullanılmakta ve böylelikle yüksek aktivite veren, kararlı yapıda katalizörlerle hazırlanmaktadır [25,26]. Fe ve Ni oldukça aktif metaller olup literatürde seryum destekli bir uygulamasının olduğunu görmemekteyiz. Konu ile ilgili mevcut bilgi birikimimiz demir içerikli silikat yapıda mezo gözenekli katalizörlerin oldukça iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir. Lucentini ve ark. [27] yaptıkları çalışmada alümina destekli Ni ve Ru kullanmış olup, karakterizasyonlarını yapmışlardır. Aktivite testleri sonucunda Ni/Al_2O_3 örneklerinin Ru/Al_2O_3 örneklerine göre zayıf kaldığını belirtmişlerdir. Konvansiyonel reaktörde Ru/Al_2O_3 550 °C'de tam dönüşüm verebilirken, Ni/Al_2O_3 550 °C'de ancak %65 dönüşüme ulaşabilmişlerdir. Bu çalışmada aynı zamanda bimetalik tiplerin ve asidik ortamın büyük önem arz etmediğine de değinilmiştir. Tagliazucca ve ark. [28] molibdenin oksitli bileşiklerinden oluşturulan katalizörlerin atomik yapıları üzerinde durmuşlardır. Katalizörler yine ıslak emdirme metoduyla hazırlanmış olup 550 °C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Yapılan aktivite testleri sonucunda da konvansiyonel reaktörde tam dönüşüm, 650 °C'de elde edilebilmiştir.

Görüldüğü üzere, bu reaksiyonların çoğu için geleneksel olarak ısıtılmış reaksiyon sistemleri kullanılmaktadır.

Son yıllarda, katalitik reaksiyonlarda plazma, mikrodalga gibi farklı enerji kaynaklarının kullanılmaya başladığı görülmektedir [1,5,21,29;33]. Sınırlı sayıda çalışma arasında, Ruan'ın grubu amonyağın termal olmayan plazma sentezi üzerinde çalışmış ve katalizördeki kimyasal ve elektronik değişikliklerin, dielektrik deşarjları ile oluşan plazmanın etkisi nedeniyle meydana geldiğini belirtmiştir. Amonyak sentezinin önerilen mekanizması, hız sınırlama adımı olarak N_2 gazının ayrılmasını ve yükseltilmiş katalizöre plazma uygulanmasını ve iyonlaşmasını arttırmak için katalizör içinde daha iyi elektron transferini sağlayabilmesidir [34]. Akiyama ve arkadaşları amonyak ayrışma reaksiyonu için termal olmayan atmosferik basınç plazma kullanmış ve ortam sıcaklığında ve atmosfer basıncında

%100 hidrojen verimi bildirmişlerdir [35]. Hayakawa ve arkadaşları, amonyaktan 120 L / s yüksek saflıkta hidrojen elde etmek için bir katalitik reaktör ve bir plazma membran reaktörü bir arada kullanmışlardır [36].

Homojen reaksiyonlar için daha yaygın olarak kullanılan mikrodalga sistemleri (2.45 GHz ile), son zamanlarda heterojen reaksiyonlar için [32, 37-39] de önem kazanmıştır. Örneğin, Bai ve arkadaşları, metanın nitrojen ile reaksiyonunu mikrodalga destekli katalitik reaktör kullanarak [37] sentezlemiştir. Aktif yüzeye reaksiyon için gerekli olan ısının doğrudan transferi, sıcak bölge oluşumu, ısı kayıplarının azaltılması gibi özellikler mikrodalga sistemini geleneksel sistemlerden daha üstün kılmakta olup; mikrodalga sisteminde gerçekleştirilen reaksiyonlar için daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm değerleri elde edilebilmektedir [32, 37-39].

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda amonyak ayrışma reaksiyonu mikrodalga enerjisi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Plazma veya mikrodalga ışımasının reaksiyon mekanizması veya hız belirleme adımı üzerindeki olası etkileri de farklı gruplar tarafından önerilmiş ve tartışılmıştır [38-40]. Stiegman ve arkadaşları, mikrodalga radyasyonu altında gerçekleştirdikleri Boudouard reaksiyonu içeren çalışmalarında reaksiyonun termodinamiğinde önemli bir değişiklik gözlemlemişler ve geleneksel ısıtma sistemleri kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalara göre daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında CO oluşumunu arttıran görünür aktivasyon enerjisinde önemli bir azalma olduğu bildirdiler [38]. Mikrodalga enerjisinin alternatif enerji kaynağı olarak kullanılmasında katalitik yatağın mikrodalgayı tutucu niteliğe sahip bir malzeme içermesi büyük önem taşımaktadır. Bu malzeme katalizörün yapısal bir parçası olabileceği gibi katalizör ile karıştırılarak katalitik yatak oluşturulmasında birlikte kullanılabilir. Karbon içerikli malzemeler yüksek mikrodalga emme özelliklerine sahip olup bu konuda dikkat çekmektedir [32, 37-39].

Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği laboratuvarında yapmış olduğumuz önceki çalışmalarımız, mezogözenekli karbon destekli demir ve molibden yüklü katalizörler üzerinde amonyağın ayrıştırılması için mikrodalga reaktör sisteminin kullanılmasının öncü çalışmasıydı ve mikrodalga enerjisinin geleneksel sistemlere kıyasla amonyak dönüşümündeki katalizörlerin aktivitesini büyük ölçüde arttırdığını göstermiştir [26, 30, 31]. Korkusuz ve ark. [26] ıslak emdirme yöntemiyle mezogözenekli karbona yükledikleri demir ve mikrodalga reaktör ile, 450 ºC'de tam

dönüşüm aldıklarını belirtmişlerdir. Sonucunda da demir-karbit yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Güler ve ark. [30] yine ıslak emdirme metoduyla mezogözenekli karbona molibden yüklemiş ve konvansiyonel reaktörde 600 ºC'de ancak %49 dönüşüm alınırken, mikrodalga sistemde 400 ºC'de tam dönüşüme ulaşıldığını görmüşlerdir. Bu sayede mikrodalga sisteminin direkt olarak aktif bölgeye ısıtma sağladığını ve daha düşük enerjiyle yüksek dönüşüm elde edilebildiğini göstermişlerdir. Akca ve ark., yapmış olduğu çalışmada [41] yine ıslak emdirme yöntemiyle demir ve kobalt metallerini bimetalik olarak alümina destek malzemesine yüklemiş ve mikrodalga reaktör sisteminde katalitik aktivite testlerine tabi tutmuştur. Bu testlerde monometalik kobaltın demir metaline göre daha yüksek aktivite verdiği belirlenmiştir. Bimetalik çalışmalarda ise aktivitenin monometaliğe göre artışı görülmüş ve konvansiyonelde kayda değer dönüşüm değerleri gözlenemezken mikrodalga sisteminde 400 ºC'nin altında tam dönüşüm değerleri elde edilebilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmalarda karbit yapılarına rastlanmış ve alümina destek malzemesinin faz değişimine uğradığı (γ-Al_2O_3-α-Al_2O_3) belirlenmiştir.

Bütün bu bilgiler ışığında bu tez çalışması kapsamın karbon destekli kobalt, nikel metalleri ve alümina destekli molibden, nikel metalleri ile desteklenmiş katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesinde mikrodalga reaktör ortamında aktiviteleri incelenmiştir. Literatüre bakıldığında bu metaller daha önce amonyak ayrışması reaksiyonunda kullanılmış olsalar da mikrodalga ortamında ve alümina destek malzemesinin kullanıldığı çalışmalara rastlanamamıştır.

3. DENEYSEL

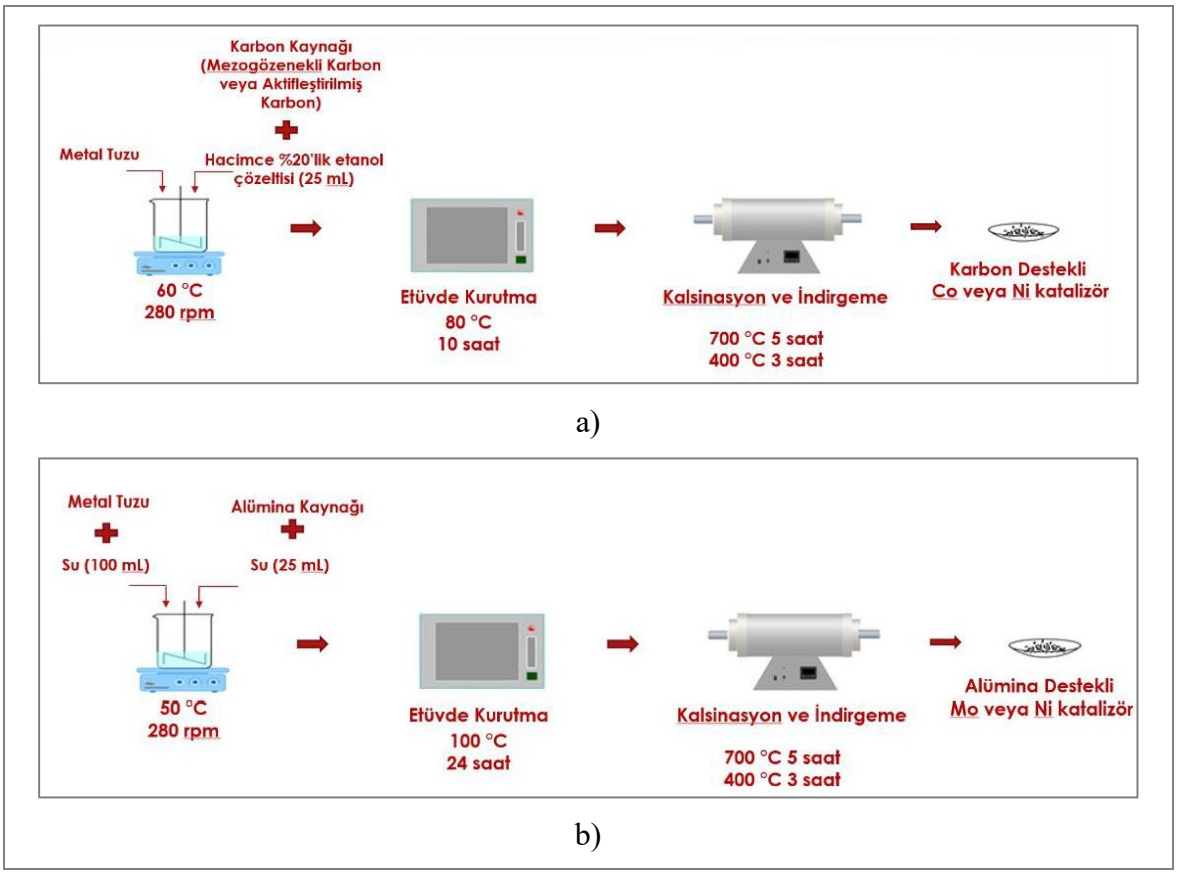
Bu başlıkta, amonyaktan hidrojen eldesi için katalizörlerin sentez yöntemi, karakterizasyon ve aktivite sonuçları bulunmaktadır. Öncelikli olarak sentez metodu ve parametreleri incelenmiştir. Daha sonra ise sentezlenen katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için yapılan karakterizasyon yöntemleri, son olarak da reaksiyon sistemleri anlatılmaktadır. Reaksiyon sistemi bölümünde konvansiyonel ve mikrodalga tipli ısıtma sistemleri için bilgiler verilmiş olup, deney şartları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları

Bu çalışmada konvansiyonel ve mikrodalga ortamında yapılacak deneyler için hem karbon destekli kobalt ve nikel katalizörlerinin, hem de alümina destekli molibden ve nikel katalizörlerinin sentezi için ıslak emdirme metodu seçilmiştir. Destek malzemesi olarak karbon, mikrodalga ışınını absorplama özelliğinden dolayı seçilmiştir. Alümina ise yüksek ve düzenli gözenek yapısı nedeniyle seçilmiş olup, mikrodalga ışınını absorplamadığı için bu deneylerin 1:1 oranında karbonla karıştırmak suretiyle yapılması kararlaştırılmıştır. Islak emdirme metoduyla ticari olarak alınmış mezogözenekli karbon (99.95% saflıkta, Sigma Aldrich), aktif karbon (434454, Carlo Erba) ve alümina (TA1451595 807, MERCK) kullanılmış olup, karbon için hacimce %20 etanol-su karışımıyla (toplam 25ml) çözdürülüp belirlenen miktarda metal tuz eklenmiştir. Alümina içinse belirlenen miktarda metal tuzu 100 ml suda çözdürülüp, 25ml su eklenmiş alümina ile karıştırılmıştır. Karbon destekli katalizör sentezi için kobalt ve nikel gibi daha ucuz geçiş metalleri tercih edilmiş olup kaynak olarak kobalt nitrat hekzahidrat ve nikel nitrat hekzahidrat ($Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$ ve $Ni(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$)(399973, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Alümina destekli katalizör sentezi için molibden ve nikel metalleri tercih edilmiş olup kaynak olarak amonyum molibdat tetrahidrat (09880, Fluka) ve nikel nitrat hekzahidrat ($H_{24}Mo_7N_6O_{24} \bullet 4H_2O$ ve $Ni(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$) (244074, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Belirlenen kobalt miktarı mezogözenekli karbonda kütlece %5- %15 arasında, aktif karbonda %5 ila %35 arasında olup; nikel miktarı ise mezo gözenekli karbonda kütlece %3- ila %25 arasında, aktif karbonda ise kütlece %8 ila arasında %12 olacak şekilde hazırlanmıştır. Alümina destekli katalizörlerde ise hem molibden hem de nikel miktarları kütlece %5, %10 ve %15 olarak belirlenmiştir. Hazırlanan maddeler EK-1' de verilen örnek hesaplamadaki gibi yapılmıştır. Daha sonra bu metal tuzu ile karbon kaynağı çözeltisi ısıl manyetik karıştırıcıda 60°C

sıcaklık ve 280 rpm karıştırma hızında 3,5 saat boyunca karıştırılıp 80 °C' de 10 saat boyunca etüvde bekletilmiştir. Alümina destekli katalizörlerde de alümina-metal çözeltisi yine manyetik karıştırıcıda 50 °C sıcaklık ve 280 rpm karıştırma hızında yaklaşık 20 saat boyunca karıştırılıp 100 °C' de 24 saat boyunca etüvde bekletilmiştir. Katalizör sentezi için uygulanan prosedür, Resim 3.1'de verilmiştir.

Deneyler kapsamında sentezlenmiş olan karbon destekli kobalt ve nikel içerikli katalizörler Çizelge 1'de, alümina destekli nikel ve molibden içerikli katalizörler ise Çizelge 3.2'de sunulmaktadır. Sentez aşamasında son basamak kalsinasyon ve indirgeme işlemidir. Kalsinasyon işlemi katalizör gözeneklerini açıp, metal tuzlarından gelen safsızlıkların uzaklaştırmasını sağlamaktadır. İndirgeme işlemi ise metal tuzlarındaki oksit yapıları indirgeyip metalik olarak yer almasını sağlar.



Resim 3.1. Karbon destekli katalizörlerin şematik gösterimi

TGA/DTA analizleri ve literatürden yararlanılarak katalizörlerin kalsinasyon ve indirgeme sıcaklığı ile süreleri belirlenmiştir [30]. Kalsinasyon işlemi, membran filtreli quartz cam tüp içerisine etüvden çıkarılan numunenin konulup yatay tüp fırın içerisine yerleştirildikten

sonra karbon destekli katalizörler için 60 ml/dakika akış hızında azot gazı altında 10°C/dakika ısıtma hızı ile 700 °C ye ısıtılıp 5 saat bekletilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Alümina destekli katalizörler içinse 60 ml/dakika akış hızında ve bu sefer kuru hava altında yine 10°C/dakika ısıtma hızı ile 700 °C'de 5 saat tutularak yapılmıştır. İndirgeme işlemi ise tüpün aynı fırın içerisinde 60ml/dakika akış hızında hidrojen gazı ile yine 10 °C/dakika ısıtma hızında 400 °C'ye çıkılarak 3 saat bekletilmesi ile yapılmıştır. Katalizörler M(X)@(Y) şeklinde adlandırılmıştır. Burada X metalin kütlece yüzdesini ifade etmekte, Y ise destek malzeme türünü temsil etmektedir. (Mezogözenekli karbon: MC, Aktif karbon:AC ve Alümina: Al_2O_3)

Çizelge 3.1. Karbon destekli kobalt ve nikel içerikli katalizörlere ait bilgiler

Katalizör Adı	Kütlece Co Yüzdesi %	Kütlece Ni Yüzdesi %	Destek Malzemesi Türü ve Kütlesi (g)	
			Mezogözenekli Karbon (MC)	Aktif Karbon (AC)
Co5@MC	5	-	0,5	-
Co10@MC	10	-	0,5	-
Co15@MC	15	-	0,5	-
Co5@AC	5	-	-	0,5
Co8@AC	8	-	-	0,5
Co10@AC	10	-	-	0,5
Co12@AC	12	-	-	0,5
Co25@AC	25	-	-	0,5
Co35@AC	35	-	-	0,5
Ni3@MC	-	3	0,5	-
Ni5@MC	-	5	0,5	-
Ni25@MC	-	25	0,5	-
Ni8@AC	-	8	-	0,5
Ni10@AC	-	10	-	0,5
Ni12@AC	-	12	-	0,5

Çizelge 3.2. Alümina destekli molibden ve nikel içerikli katalizörlere ait bilgiler

Katalizör Adı	Kütlece Mo Yüzdesi %	Kütlece Ni Yüzdesi %	Al_2O_3 kütlesi (g)
Mo5@ Al_2O_3	5	-	0,5
Mo10@ Al_2O_3	10	-	0,5
Mo15@ Al_2O_3	15	-	0,5
Ni5@ Al_2O_3	-	5	0,5
Ni10@ Al_2O_3	-	10	0,5
Ni15@ Al_2O_3	-	15	0,5

3.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve yapısal özellikleri farklı tekniklerle belirlenmiştir. TGA analizi, azot akışında 20 °C / dakika ısıtma hızına sahip Dupont 951 Termal Analiz ekipmanı kullanılarak gerçekleştirildi. Endüktif eşleşmiş plazma (ICP) analizleri için Perkin Elmer DRC II modeli ICP-OES ekipmanı kullanılmıştır. Quantakrom Autosorb-6B cihazı, 77K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri için kullanıldı. Yüzey alanının hesaplanmasında Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemi kullanılmış ve desorpsiyon izotermlerine BJH yöntemi uygulanarak gözenek boyutu dağılımları hesaplanmıştır. BRUKER-AXS D8 ADVANCE X-Işını kırınımı (XRD) analizleri için CuKa radyasyon kaynağı olan bir 25 difraktometre kullanılmış ve 40 kV voltaj ile 40 mA akımda çalıştırılmıştır. Difraktogramlar 0,02°'lik adımlarla 10-90 ° aralığında kaydedildi. Ortalama kristal boyutları Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır. TEM analizi için maksimum 200kV ivme gerilimine sahip JEOL JEM 2100F yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) kullanıldı. Numune, etanol içinde dağıtılarak hazırlandı ve bu süspansiyonun bir damlası, C-filmi ile kaplı bir ızgara üzerine bırakıldı. Raman spektrumu, 532 nm'de bir lazer kaynağı olan Renishaw Raman mikroprobuyla elde edilmiştir.

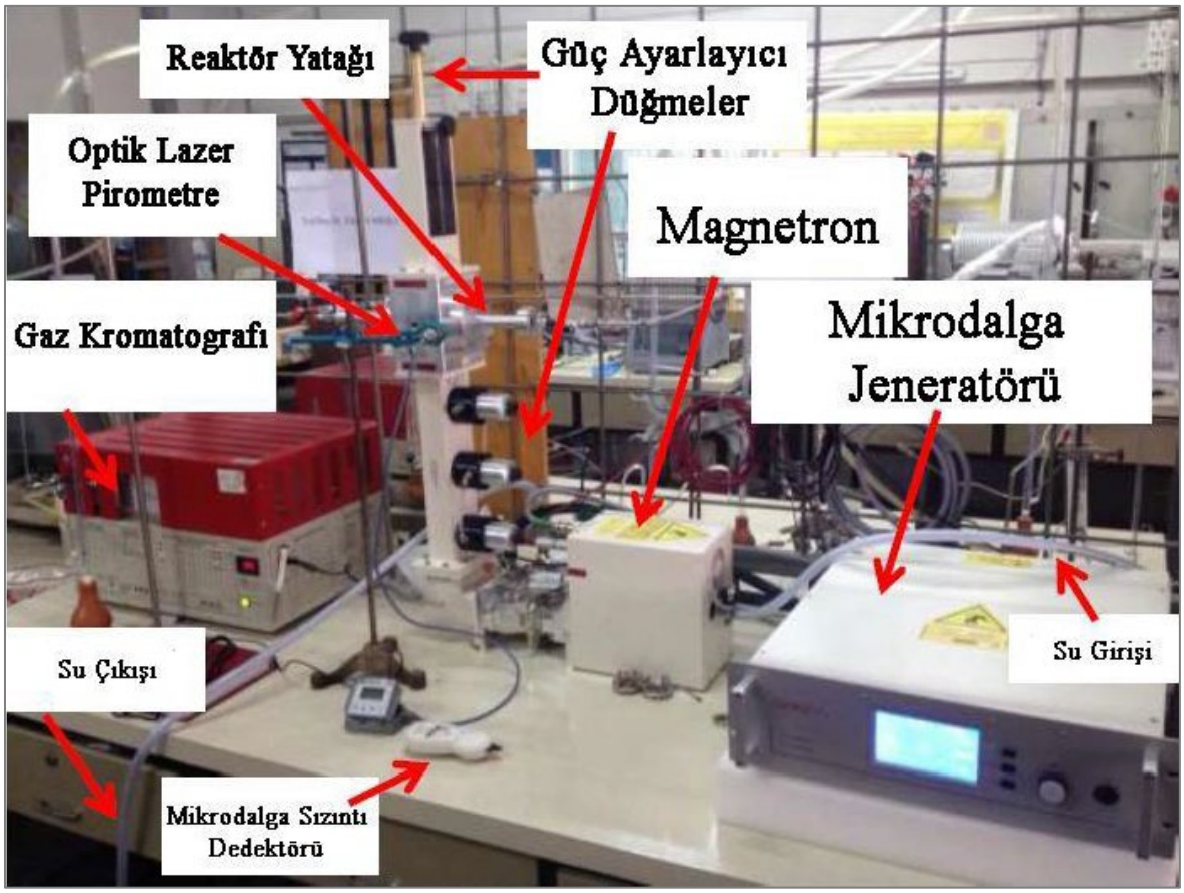
3.3. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivitelerini belirlemek için kullanılan mikrodalga reaktör sistemi Resim 3.2'de gösterilmektedir. İki farklı ısıtma kaynağının katalitik aktivite üzerindeki etkilerini karşılaştırmak için aynı testte sunulan konvansiyonel sistemde aktivite testleri de tekrarlanmıştır. Amonyak ayrıştırma reaksiyonu için sentezlenmiş katalizörlerin

mikrodalga reaktör sistemi (MW), deneyler boyunca sürekli akış altında çalışan SAIREM tarafından sağlanan mikrodalga jeneratörü ile yapılmış olup 2.45 GHz frekansında 2 KW güce kadar çalışabilmektedir (Resim 3.2). Mikrodalga sisteminde, reaksiyon sıcaklığı mikrodalga jeneratöründeki güç kaynağı değiştirilerek ayarlanmış ve bir kızılötesi pirometre (Raytek MI3) kullanılarak ölçülmüştür. Sıcaklık verilerinde bulk (yığın) sıcaklıkta noktasal olarak farkın düşük olması ancak bazı muhtemel hot spot noktalarının olduğu bölgelerde ± 50°C farkın oluştuğu saptanmıştır. Jeneratöre 0.10-0.12 kW güç ayarlanmış olmasına rağmen, tüm deneyler için katalizör tarafından maksimum 30 W emilmiş ve bu şekilde gerekli sıcaklık değişikliği yaratılmıştır.

Geleneksel sistem (C) elektrik ile reaksiyon için gerekli ısıyı üreten bir fırındır ve reaksiyon sıcaklığı 400 ve 700 °C aralığında değiştirilmektedir.

Her iki sistem için 13 mm iç çapa sahip filtreli kuvars silindirik bir reaktör kullanılmıştır. Bunun sebebi ise kuvarsın mikrodalga ışınlarını absorplamamasıdır. İndirgenmiş katalizör, kuvars reaktörünün merkezine yerleştirilmiş ve katalizör miktarı, 0.1g olarak tanımlanmıştır. 60 ml / dakika akış hızına sahip her iki sistem için de beslenen gaz halinde amonyak (%99,95 saflık) kullanılmıştır. Reaktant ve ürünler, Termal İletkenlik Dedektörü (TCD) ile donatılmış bir Gaz Kromatografisi cihazı ile analiz edilmiştir. Amonyağın hidrojene dönüşümü, gaz kromatografisiyle sağlanan atık akışından alınan verilere dayanılarak değerlendirilmiştir. Kararlı durum koşulu altında en az üç ardışık ölçüm yapılmış ve bunların ortalaması ±%5 hata sınırları içinde dönüşüm profillerinde kullanılmıştır.



Resim 3.2. Mikrodalga deney sistemi

4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde, sentezlenen katalizörlere uygulanan karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar ve gerçekleştirilen reaksiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar detaylı olarak alt başlıklar halinde sunulmaktadır.

4.1. Karbon Destekli Kobalt Yüklü Katalizörlere Ait Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında, farklı nitelikte karbon destek maddesi (mezogözenekli karbon ve aktif karbon) kullanılarak hazırlanan kobalt yüklü katalizörler (farklı metal yüklemelerinde) mikrodalga reaksiyon sistemi ve konvansiyonel reaksiyon sistemi olmak üzere her iki sistemde test edilmiş ve elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde aşağıda tartışılmıştır.

4.1.1. Karakterizasyon sonuçları

Mezogözenekli karbon ve aktif karbon destekli kobalt katalizörlerinin ve bu desteklerin saf hallerine ait fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de sunulmaktadır [42]. Özellikle seçilen destek maddesinin gerek hazırlanan katalizör yapısına etkisi gerekse kullanılacak olan mikrodalga enerjisinin bu yapılara olası etkilerinin incelenebilmesi için yüzey alanı ve gözenek dağılımı farklı nitelikteki iki karbon kaynağı seçilmiştir.

Katalizörlerin aktivitelerine yüklenilen metal miktarının etkilerinin incelenebilmesi için sentez çözeltisi farklı miktarlarda metal tuzu kullanarak hazırlandı.

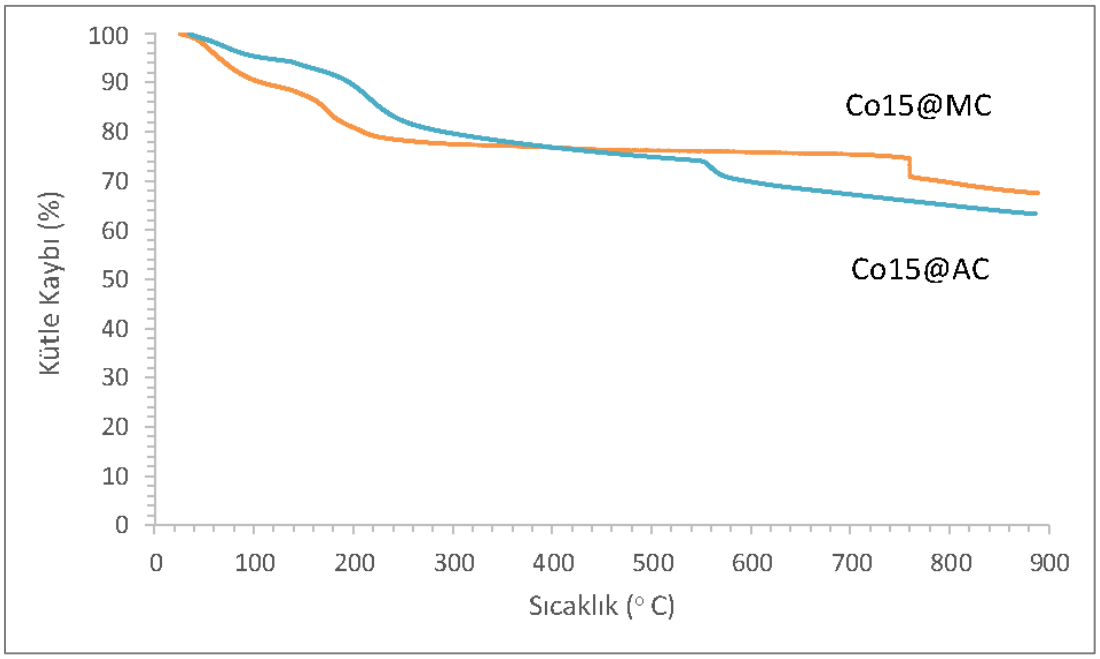
ICP- OES analizlerinden elde edilen verilere göre emdirme işlemi ile metal yüklemesinin başarılı bir şekilde yapıldığı görülmektedir. Hazırlanan tüm karbon destekli kobalt içerikli katalizörlerde benzer sonuçlar gözlenmiştir. Örneğin, Co5@MC katalizörü ve Co10@MC katalizörü, sırasıyla ağırlıkça %5 ve ağırlıkça %10 metal yüküne sahip sentez çözeltileri kullanılarak hazırlanmış ve bu katalizörlerin kobalt içeriği ağırlıkça %5,1 ± 0,1 ve %9,6 ± 0,1 olarak bulunmuştur. Aktifleştirilmiş karbon destekli katalizörler için de sırasıyla ağırlıkça %5 ve ağırlıkça %10 metal yüküne sahip katalizörlerin kobalt içeriği ağırlıkça %4,6± 0,1 ve %9,8± 0,1 olarak bulunmuştur.

Karbon destekli kobalt katalizörlerinin kalsinasyon sıcaklığı, kalsine edilmemiş formlarının termal analizine (TGA) göre belirlenmiş ve Co15@MC ile Co15@AC için elde edilen

sonuçlar Şekil 4.1'de gösterilmiştir [42]. 120 °C'ye kadar gözlemlenen ağırlık kaybı kimyasal olarak bağlanmış su moleküllerinin (hidratların) uzaklaştırılması ile açıklanabilir. Bu bölgede kütle kaybı Co15@AC ve Co15@ MC için sırasıyla %5 ve %10 olarak saptanmıştır. Her iki katalizör için 350 °C'ye kadar kütle kaybı devam etmekte olup bunun kobaltın nitratlı bileşiklerinin ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Girardon ve arkadaşları [43], hava akışı altında 150-250 °C sıcaklık aralığında kobalt nitratın ayrışarak Co_3O_4 oluşumuna sebep olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, Mansour [44] kobalt nitrat hekzahidratın 400 ° C'de havada kalsine edildikten sonra gerçekleştirilen XRD analizinde Co_3O_4'ün gözlemlenebilen tek ürün olduğunu belirtmiştir. Yine, Karimi ve ark. [45], %15 metal yükü olan Co / CNT ve Co / Grafen örneklerinin yapısında hava akışı altında 350-450 °C aralığında çok hızlı bir kütle kaybı rapor etmiştir. Çalışmamızda sentezlenen karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerden Co15@AC için 125 ile 400 °C arasında gözlenen yaklaşık %17 lik kütle kaybı ve Co15@MC için 130 ile 350°C aralığında gözlenen yaklaşık %12 kütle kaybı yukarıda belirtildiği üzere Co_3O_4 yapısının oluşumunu işaret etmektedir. Şekil 4.1'de görüldüğü üzere Co15@AC ve Co15@MC katalizörleri için gözlenen kütle kaybının 400 °C'nin üzerinde de devam ettiği dikkati çekmiştir. Xiong ve arkadaşları, inert bir atmosferde azot katkılı karbon küre destekli kobalt oksit katalizörünün kendiliğinden indirgenme olayını incelemişlerdir [46]. 480 °C'den daha düşük bir sıcaklıkta karbon desteğin etkisiyle kobalt oksitin metalik kobalta indirgenmiş olduğunu belirlemişlerdir. Bu durum 400-900 °C sıcaklık aralığında çalışılan numunede bir kütle kaybıyla CO_2 oluşumuna neden olmuştur. Bu davranışın, hidrojen akışı altında kobalt oksidin metalik kobalta indirgenmesine benzer olduğu düşünülmektedir. Co15@MC ve Co15@AC katalizörlerinin TGA sonuçlarında 670 ve 560 °C'den sonra gözlenen düşük seyirde gözlenen ve 800 °C'ye kadar devam eden kütle kayıpları, Xiong ve arkadaşları tarafından belirtilen kendiliğinden indirgenme işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir [42]. Bu etkiler göz önüne alındığında, numuneler azot atmosferinde 700 °C'de kalsine edilmiş ve 400 °C'de hidrojen akışı altında indirgenmiştir.

Çizelge 4.1. Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri

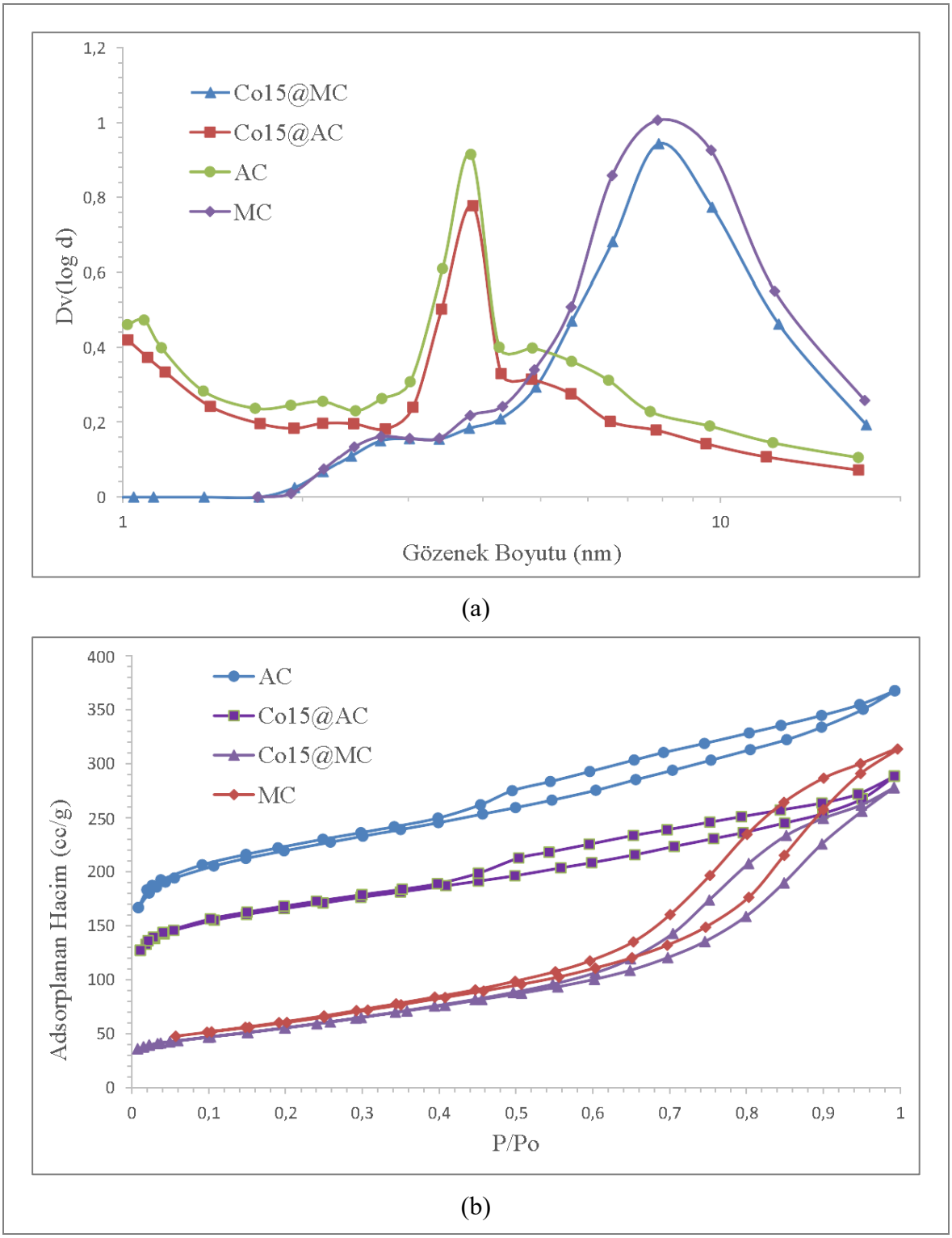
Katalizör	Kütlece % Co (ICP-OES verilerine göre)	Çok Noktalı BET Yüzey Alanı (m^2/g)	BJH Ads Gözenek Hacmi (cc/g)	BJH Ads Gözenek Boyutu (nm)
Co15@MC	14,7±0,2	202,1	0,4285	2,475
Co15@AC	14,9±0,1	53,8	0,3584	1,001
MC	0	216,0	0,5000	10
AC	0	724,0	0,4546	1,001



Şekil 4.1. Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin kalsine edilmemiş formlarının TGA analiz sonuçları

Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin gözenek yapılarını incelemek için azot fizorpsiyon analizleri yapılmış ve Co15@AC ve Co15@MC katalizörlerine ait N_2 adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri Şekil 4.2a'da gözenek çap dağılım grafikleri ise Şekil 4.2b'de sunulmaktadır [42]. İlgili şekillerde kıyaslamaların yapılabilmesi için destek maddelerinin saf hallerine ait verilerde sunulmuştur. Tablo l'de görüldüğü gibi, aktif karbon mezogözenekli karbondan daha büyük bir yüzey alanına sahiptir. Saf haldeki mezogözenekli karbon, Şekil 4.2a'da görüldüğü gibi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermine ve H2 tipi histerezis döngüsüne sahiptir. Bu tür histerezis döngüsü, birbirine bağlı olan bir Ağ Modeli ile açıklanabilir [28,29]. Aynı zamanda, saf haliyle aktif karbon da Tip IV izotermi göstermekte olup ve kapiler yoğuşma değeri 0.39 P / P°'de gerçekleşmiştir. Yine saf haldeki aktif karbonda da Tip IV izotermi görülmesine karşın bu döngünün bir düzlükte sonlanmadığı dikkati çekmiştir. Histerezis tipi IUPAC sınıflandırmasına göre tip H3 olarak sınıflandırılmakta ve yarık şekilli gözeneklere sahip platy partiküllerinin veya adsorbanların agregatları ile açıklanmaktadır [28,29]. Kapiler yoğuşma değeri ve 0,1'in altındaki düşük basınçlarda azot alımı, Torrente-Murciano ve ark. [20] tarafından desteklenen AC bazlı örneklerle bazı mikrogözenekleri de göstermiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere desorpsiyon verileri kullanılarak çizilen gözenek boyut dağılım eğrilerinde her iki karbon içinde çift model gözeneklilik belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon verileri kullanılarak da gözenek boyut dağılım eğrileri çizilerek, çift model gözeneklilik desteklenmiştir. Mezogözenekli karbon

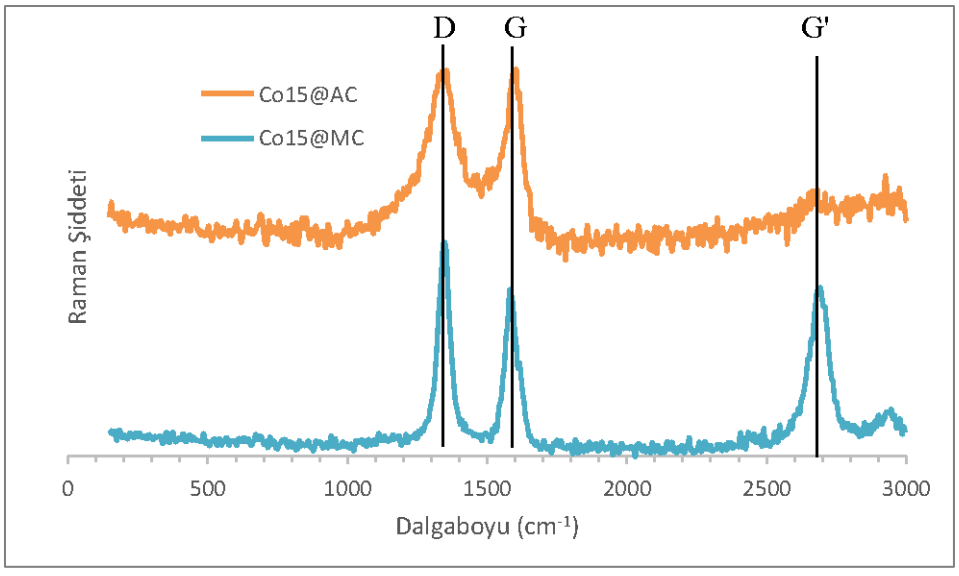
yapısında tepe noktaları 2,7 nm ve 7,9 nm'de olmak üzere gözenek dağılımları görülmektedir. AC gözenek boyutu dağılım eğrilerinde, bu katalizörlerin daha yüksek yüzey alanını açıklayan 3,8 nm tepe pozisyonuna sahip mikro gözenekler ve mezogözenekler görülmüştür. Emdirme işlemi ile metal yüklendikten sonra, aktif karbonun çok noktalı yüzey alanının 724 m^2 / g'dan 533 m^2 / g'a düştüğü görülmektedir. Aynı tür davranışlar daha az yoğun olan mezogözenekli karbon destekli numunede de tanınmıştır (Çizelge 4.1). Metal yüklemesi izotermleri deforme etmese de, ya gözenekli bölümlerin metal oksitlerle bloke edilmesine ya da gözenekler içindeki metal türlerinin yerleşmesine neden olabilecek yüzey alanını ve gözenek hacimlerini etkilemiştir.



Şekil 4.2. a) Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri b) Gözenek boyutu dağılımları [42]

Mezogözenekli ve aktif karbon destekli katalizörlerin grafitizasyon derecesini tanımlamak ve karşılaştırmak için, gerçekleştirilen Raman spektroskopi analizlerinin sonuçları Şekil 4.3'te gösterilmiştir [42]. Her iki katalizör için 1350 cm^{-1} dalga boyunda ilk pik görülmüş

olup bu pik D bandı olarak adlandırılmaktadır. D bandı karbon yapısındaki bozukluk derecesinin bir göstergesi olarak görülmekte olup, karbonun yapısındaki kusurlar veya bozukluklar nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Grafitik sıralamayı gösteren G bandı, Co15@MC ve Co15@AC katalizörü için sırasıyla 1584 cm^{-1} ve 1597 cm^{-1}'de gözlenmiştir [20,25,45]. Öte yandan, G' bandı (bazen D pikinin ikinci sırası olduğu düşünülen 2D bandı olarak adlandırılmaktadır [47]) sadece Co15@MC katalizörü yapısında yüksek yoğunlukta 2686 cm^{-1} de oluşmuştur. Grafenin yapısında G bandına kıyasla dört kat daha yüksek yoğunlukta oluşan keskin 2D bandın gözlendiği ve bu bandın grafen katman sayısını belirlemek için kullanıldığı bilinmektedir [48,49]. 2D ve G bantlarının yoğunlukları arasındaki oran 2 ve altında ise tek tabakalı grafen oluşumu, daha düşük oranlar ise tabakalı grafen yapısını göstermektedir [49]. D ve G bantlarının yoğunluk oranı, I_D / I_G, grafit yapısının düzenliliğini göstermektedir ve Co15@MC ve Co15@AC katalizörleri için sırasıyla 1,26 ve 1,01 olarak bulunmuştur. Literatürde, yüksek derecede pirolitik grafit için I_D/I_G, oranının sıfıra yaklaştığı bildirilmiştir [45]. Bu nedenle, Co15@AC'nin grafitizasyon derecesi Co15@ MC'ninkinden daha yüksektir [42].

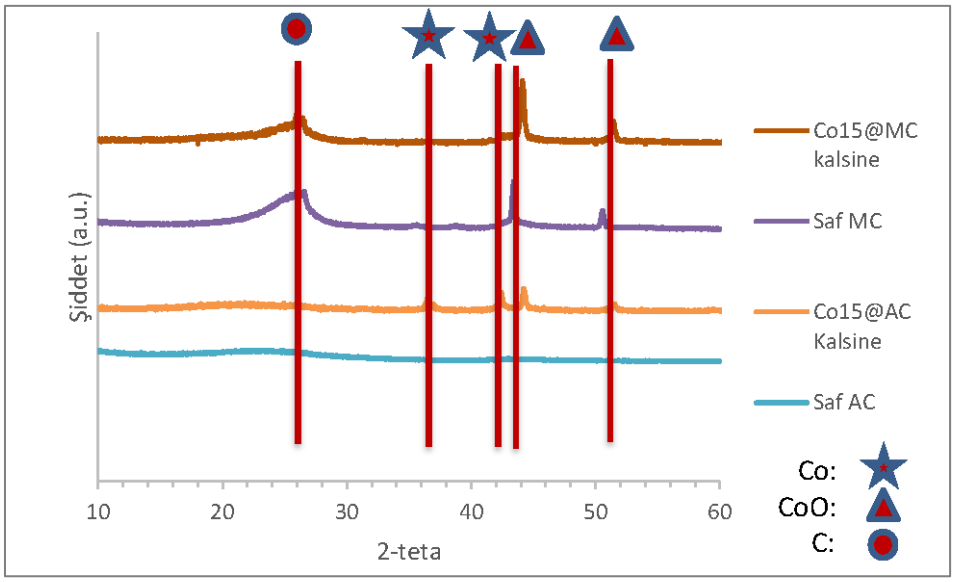


Şekil 4.3. Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlere ait raman spektroskopi analiz sonuçları [42]

Co15 @ MC ve Co15 @ AC katalizörlerinin kalsine edilmiş formuna karşılık gelen X-ışını kırınım analizlerinin sonuçları Şekil 4.4'te sunulmaktadır [42]. Saf aktif karbonun amorf karbon yapısı, bu grafikte 20 ve 30 ° arasında geniş bir pik ile görülebilir. Saf mezogözenekli karbonun (MC) yapısında 2 teta değeri 26,4 °, 43,6 ° ve 50,6 ° de yüksek yoğunlukta bulunan

pikler, JCPDS 00-041-1487'ye göre grafit benzeri karbon yapısını göstermektedir. Co15 @ AC'nin X-Işını kırınım modellerinde yine amorf karbon yapısı gözlenmektedir. Bu katalizörde 36,48 ve 42,26 ° değerlerinde gözlenen pikler metalik kobaltı (JCPDS kart no. 43-1004); 44,3 ° ve 51,6 ° 'lik 2 teta değerlerindeki karakteristik pikler (JCPDS 15-0806) ise kobalt oksit oluşumuna işaret etmektedir. Co15@MC'nin X ışını kırınım modelinde, karbona ait piklerden sadece 2 teta değeri 25-26 ° de dikkati çekerken; metalik kobalt oluşumu da 2 teta değeri 44,1 ° ve 51,5 ° gözlenen pikler ile ortaya çıkmaktadır. Scherer denklemi kullanılarak ortalama metalik kobalt kristalit boyutu Co15@AC ve Co15@MC katalizörü için sırasıyla 4.9 nm ve 8.5 nm olarak bulunmuştur.

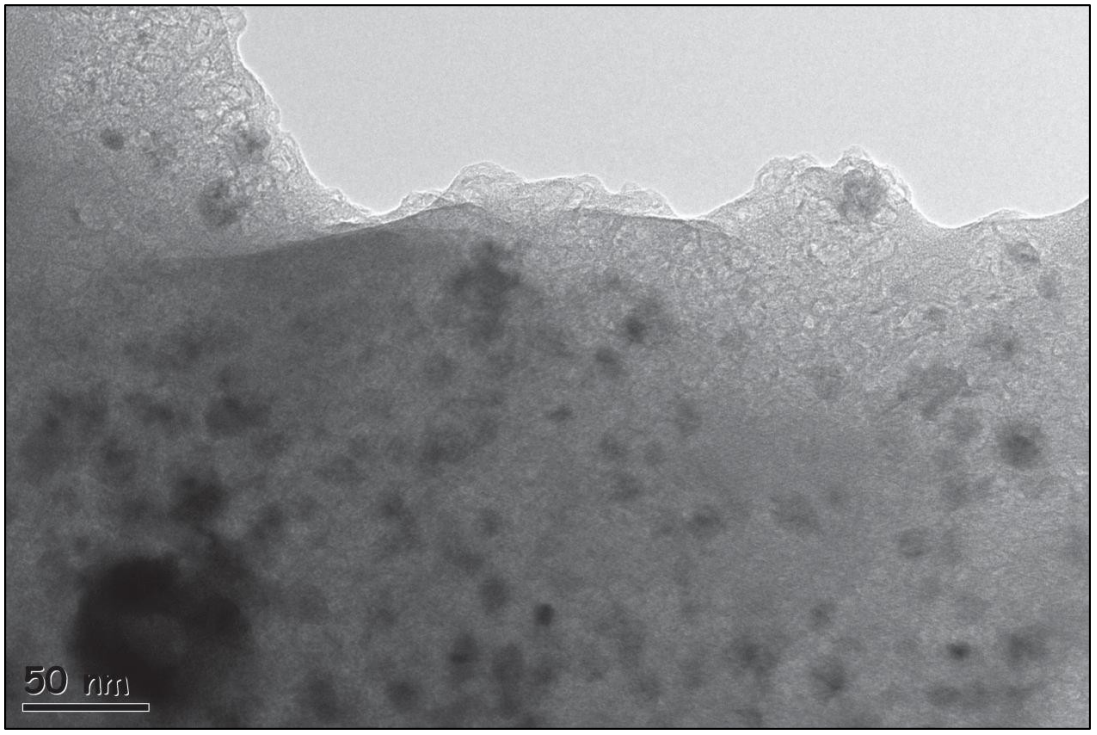
Karimi ve ark.'nın çalışmasında saf grafenin I_D / I_G oranı 1,18 olmasına rağmen, kobalt yüklü grafen için bu yoğunluk oranının 1,23'e yükseldiği; orandaki bu yükselmenin karbondaki yapısal kusurların artışını gösterdiği belirtilmiş ve bu artışın nedeni ise kobalt yüklemesine bağlanmıştır [45]. Bu nedenle, Co15@MC katalizörünün kırınım çizgilerinde karbona karşılık gelen piklerin bir kısmının kaybolması, oluşan kobalt kristallerinin karbon yapısında yarattığı etki ile açıklanabilir. TGA ve XRD analizlerinin sonuçlarını birlikte değerlendirdiğimizde, 700 ℃'de azot atmosferinde ısıl işlem sırasında karbon destekli kobalt içerikli katalizörlerin yapısında gözlenen kobalt oksit ve metalik kobalt türlerinin oluşumunda kendiliğinden indirgenmenin etkili olduğu sonucuna varılmıştır [27-30]. Co15@MC'nin TGA sonucunda 400 °C'den sonra gözlenen ağırlık kaybı, Co15@AC'nin TGA sonuçlarında 400 °C'den sonra gözlenen ağırlık kaybından az olsa da, Co15 @ MC'nin yapısında sadece metalik kobalt türü gözlenmiştir. Ölçümden önce metalik kobaltın oksidasyonuna havaya maruz kalmanın katkısı göz ardı edilmemekle beraber etkisinin biraz düşük olması beklenir. Metalik kobalt kristal boyutu göz önüne alındığında, bu durum, mezogözenekli karbon destekli katalizörlerde oluşan daha büyük kobalt türlerinin, aktif karbon destekli katalizörde oluşturulan daha küçük kobalt türlerine kıyasla kolayca indirgenmesi ile açıklanabilir [45].



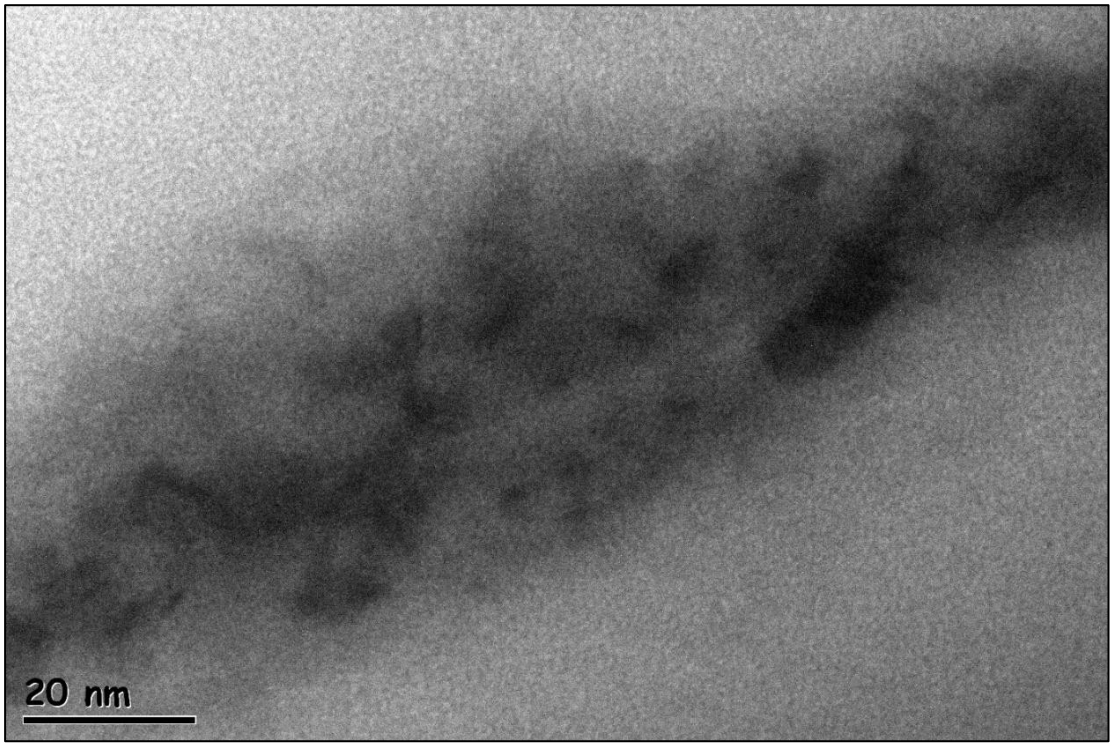
Şekil 4.4. Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin XRD analiz sonuçları [42]

Kalsine edildikten sonra, katalizörler saf hidrojen akışı altında indirgenmiş ve reaksiyon deneylerinde kullanılmıştır. Co15@MC katalizöründen indirgenmiş TEM görüntüleri Şekil 4.5 'te gösterilmiştir. Co15@MC katalizörlerinde metalik kobalt kristallerinin yapıda düzenli dağıldığı gözlenmiştir ve ortalama boyutları ise 10 nm olarak bulunmuştur. XRD analizinde scherer denkliği kullanılarak ise 8,5 nm bulunmuştu. Göstermektedir ki XRD'den elde edilen verilerle TEM analizi verileri tutarlıdır [42].

Co15@MC katalizörünün azot fizorpsiyon analiziyle, katalizörün yapısında 1,7 nm ile 30 nm arasında değişen ve ortalama değeri 7.9 nm olan gözenekler olduğu görülmüştür. Bu nedenle ortalama 10 nm boyutunda kobalt parçacıklarının, yapıdaki gözeneklerin girişini tıkaması ve gözenek içinden ziyade katalizörün dış yüzeyine yerleşmesi muhtemeldir. Co15@AC numunesi için ise gözenek ortalama çapı 3,85 nm, parçacık boyutu ise TEM analizlerine göre 20 nm dolaylarında olup malzemenin gözeneklerini tıkması olasılığı mezogözenekli karbona kıyasla daha yüksektir. Tablo 1 de sunulan yüzey alanları değerleri de bunu desteklemektedir [42].



(a)



(b)

Şekil 4.5. a) İndirgenmiş Co15@MC numunesine ait TEM görüntüsü b) İndirgenmiş Co15@AC numunesine ait TEM görüntüsü [42]

4.1.2. Katalitik aktivite sonuçları

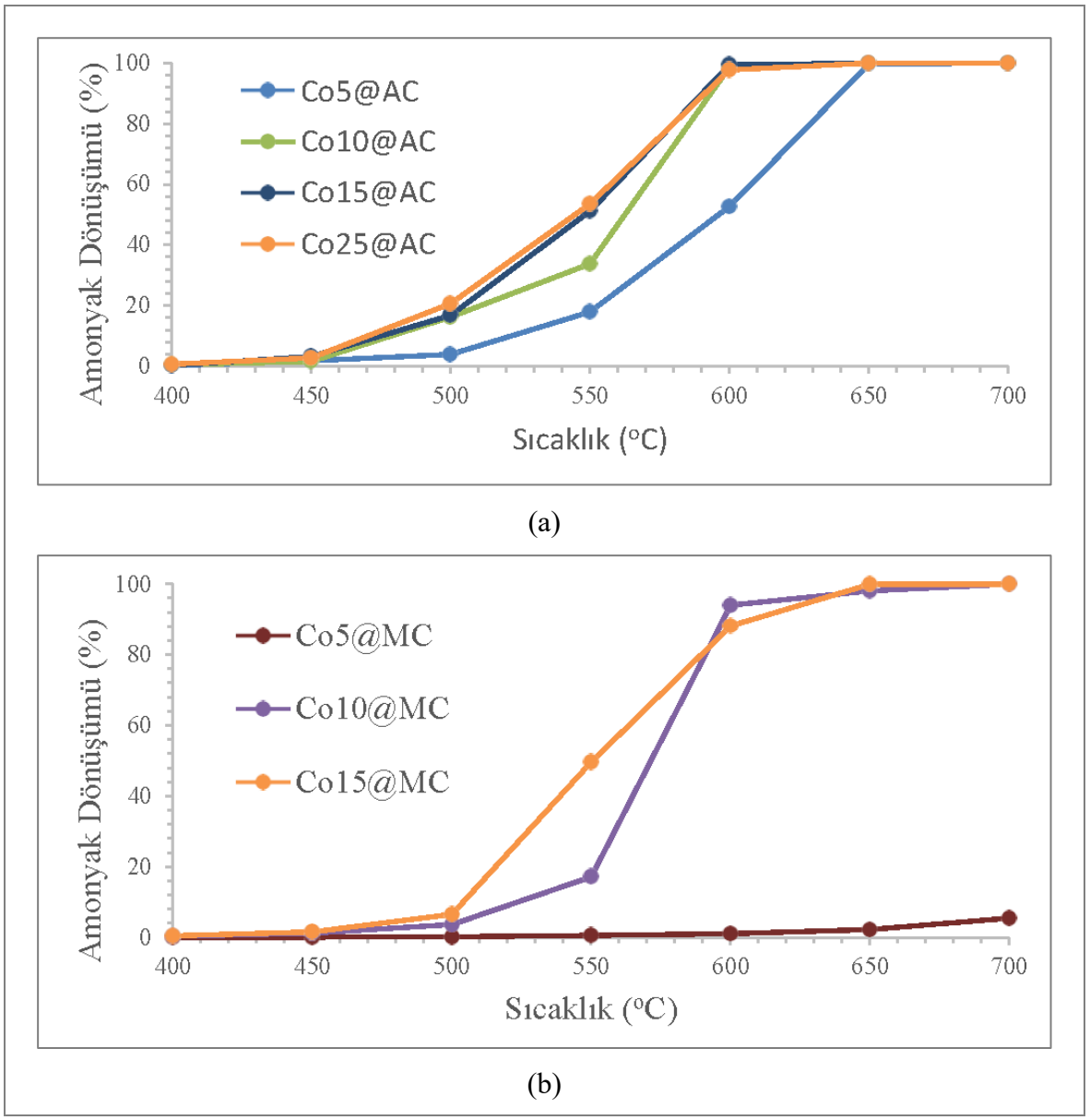
Ağırlıkça %5-25 metal yüküne sahip aktif karbon destekli kobalt katalizörlerinin ve ağırlıkça %5-15 metal yükü mezogözenekli karbon destekli kobalt katalizörlerinin katalitik aktiviteleri, iki farklı reaksiyon sisteminde, yani mikrodalga ısıtmalı ve geleneksel ısıtmalı reaktörde COx içermeyen hidrojen üretiminde 36000 ml / g_{kat}.s' lik bir GHSVNH3 ile saf amonyak akışı altında test edilmiştir [42].

Geleneksel ısıtmalı reaktör sistemden elde edilen sonuçlar Şekil.6 da sunulmaktadır. Gerek mezogözenekli karbon gerekse aktif karbon destekli kobalt katalizörleri 500 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çok düşük amonyak dönüşüm değerleri vermiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki ve katalizörün yapısındaki metal yükündeki artış, daha yüksek dönüşüm değerlerinin eldesine yol açmıştır. Co15@AC katalizörü için, 550 °C'de %51 amonyak dönüşümü elde edilirken reaksiyon sıcaklığı artışı ile 600 °C' de tam dönüşüme ulaşılmıştır. Mezogözenekli karbon destekli kobalt katalizörleri arasında Co15@MC örneği ile 550 °C' de %50 amonyak dönüşümü alınırken 600 °C'de yaklaşık %90 amonyak dönüşümü sağlanmıştır. Sonuçlar, geleneksel sistemde aktif karbon destekli katalizörlerin özellikle düşük reaksiyon sıcaklıklarında (550 °C) çalıştırıldıklarında, mezogözenekli karbon destekli katalizörlerden biraz daha iyi amonyak dönüşüm değerleri verdiğini ortaya koymuştur. Örneğin %5 metal yüklü katalizörler kıyaslanacak olursa aktif karbon destekli kobalt katalizörleri arasında Co5@AC en düşük aktiviteyi gösterse de 600 °C' de %53 amonyak dönüşümü verebilirken, aynı metal yüküne sahip mezo gözenekli karbon destekli katalizör, yani Co5@MC 700 °C' ye kadar ihmal edilebilir amonyak dönüşümü göstermiştir [42].

Aktif karbon destekli katalizörlerin, mezogözenekli karbon destekli katalizörlerden daha yüksek yüzey alanına sahip oldukları tespit edilmiştir. Yüzey alanının yüksek olması aktif bölgelerin daha iyi dağılmasını olanak sağlayan bir özellik olarak bilinmektedir. Her iki desteğe aynı miktarda metal yüklenmiş olmasına rağmen, aktif karbon destekli katalizörlerin yapısında metalik kobalt türlerinin daha küçük kristalitler oluşturduğu XRD kırınım analizinde belirlemiştir. Torrente-Murciano ve ark. [20], mikro gözenekli karbon desteklerin, küçük kobalt kristalitlerini yaklaşık 2 nm ile stabilize etme yeteneğine sahip olduğunu ve daha büyük nanoparçacıklara kıyasla amonyak ayrışma reaksiyonunda daha yüksek aktiviteye yol açtığını bildirmişlerdir. Dolayısı ile sahip olduğu yüksek yüzey alanı

ve düşük kristal boyutu, aktif karbon destekli katalizörin daha yüksek aktivite vermesine olanak sağlamaktadır [42]

Raman analizine göre, aktifleştirilmiş karbon destekli katalizörün grafitizasyon derecesinin, mezogözenekli karbon destekli katalizördekinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Torrente-Murciano ve ark., [20] mezogözenekli karbon, çok duvarlı karbon nanotüp, aktif karbon ve çok yüksek yüzey alanına sahip bazı ticari karbonlar ile kobaltın katalitik aktiviteleri arasındaki grafitizasyon derecesi farkı ile korelasyonu arasında dolaylı bir ilişki rapor etmişlerdir. Raman analizinde, incelenen karbonlar arasında I_D / I_G oranı 1,6 olan aktif kömürün ve I_D / I_G oranı 2,6 olan CNT'nin, I_D / I_G oranı 0,8 olan mezogözenekli karbona kıyasla daha az grafitlenme derecesine sahip olduğunu göstermişlerdir, bununla beraber mezogözenekli karbon destekli kobalt katalizörü de aktif karbona göre daha düşük aktivite göstermiştir. Ayrıca, çok yüksek yüzey alanına sahip fakat grafitlenme derecesi düşük ticari karbonlar (3.2 I_D / I_G) 550 °C'den düşük sıcaklıklarda 5200 $GHSV_{NH3}$ akış altında en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Başka bir çalışmada, Zhang ve arkadaşları [50], grafit ve tek duvarlı CNT'lerin desteklediği katalizörün yüksek grafitlenme derecelerine rağmen düşük amonyak ayrışma dönüşümü gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu sonuçlar, geleneksel sistemde düşük reaksiyon sıcaklıklarında aktif karbon destekli katalizörlerin daha yüksek aktivitesini elde etmek için daha düşük derecede grafitlenmenin faydalı olacağını göstermiştir. [42].



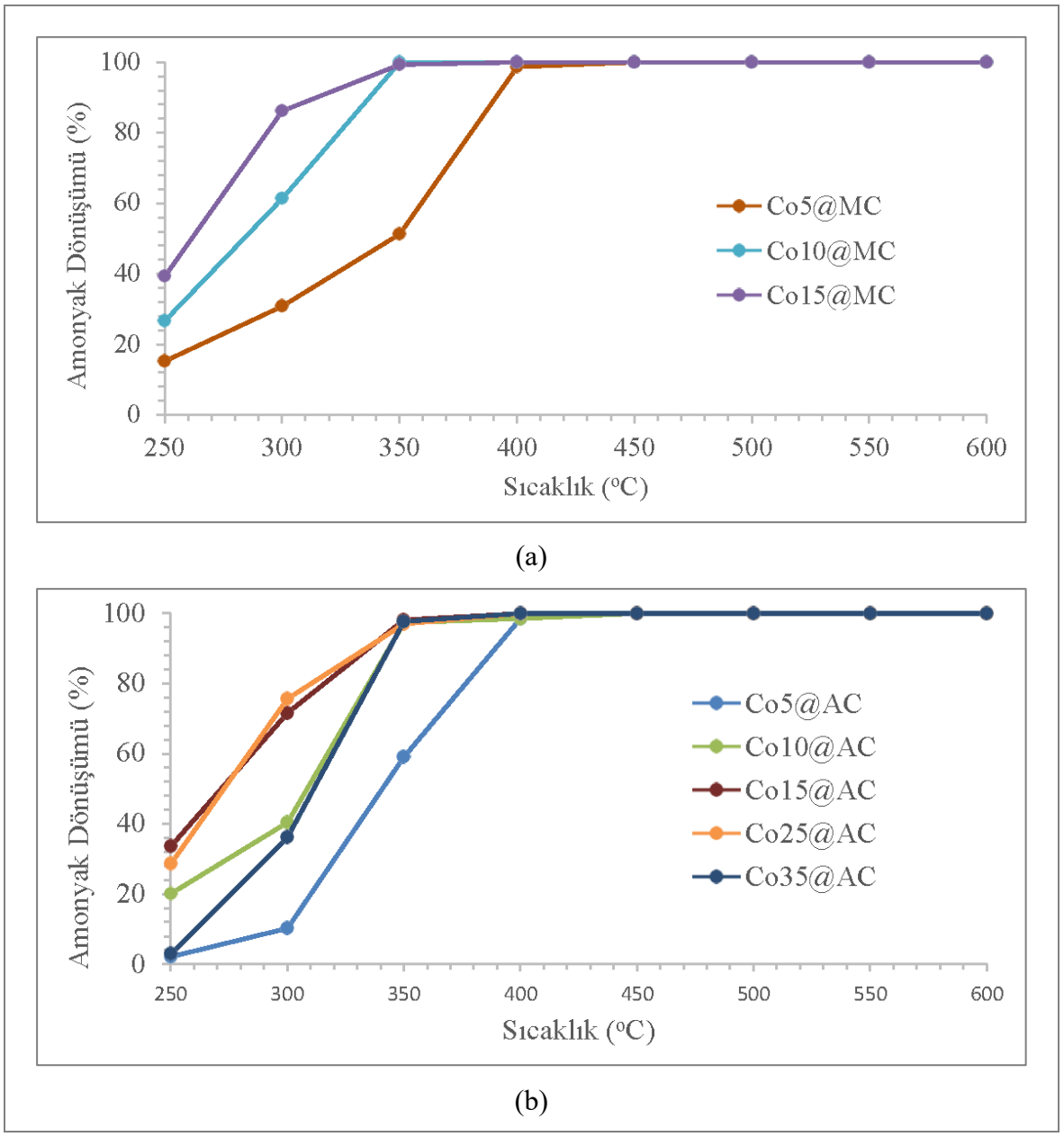
Şekil 4.6. a) Aktif karbon destekli kobalt katalizörlerin konvansiyonel deney sistemindeki aktivite sonuçları b. Mezogözenekli karbon destekli kobalt katalizörlerin konvansiyonel deney sistemindeki aktivite sonuçları [42]

Mikrodalga ısıtmalı sistem, Şekil 4.7'de görüldüğü gibi karbon destekli kobalt katalizörlerinin aktivitesini büyük ölçüde arttırmıştır. Sentezlenen katalizörlerin tümü, geleneksel sistemden farklı olarak 250 °C'de bile amonyak dönüşümü sağlamıştır. Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerden %5 yüklemeli katalizörle ile 300 °C'de %30 dönüşüm elde edilmiş, 350 °C'de %51 ve 400 °C'de tam dönüşüme ulaşılmıştır. %10 metal yüklü katalizörlerde 300 °C'de %61 dönüşüm elde edilmiş olup 350 °C'de tam dönüşüm alınmıştır. %15 yüklü katalizörlerde ise 300 °C'de %86 gibi yüksek bir dönüşüme ulaşılıp

%86 gibi yüksek bir dönüşüme ulaşılıp yine 400 °C'de tam dönüşüme ulaşılmıştır. Görülmektedir ki metal yükünün artışı, doğru orantılı olarak dönüşümü de arttırmıştır.

Aktif karbon destekli katalizörlere bakıldığında %5 yüklü katalizör sırasıyla %3, %10 ve %59 dönüşüm verdikten sonra 400 °C'de tam dönüşüme ulaşmıştır. %10 yüklü katalizör sırasıyla %20, %40 ve sonrasında tam dönüşüme ulaşmakta, %15 yüklü katalizör sırasıyla %28, %75 ve tam dönüşüm verirken, %25 yüklü katalizör de yine sırasıyla %33, %71 ve tam dönüşüme ulaşmıştır. Bu sonuçlar yine metal yüklemesinin artmasıyla doğru orantılı olarak dönüşümün de artmasını desteklemekteydi. Ancak, %35 yüklü katalizöre bakıldığında sırasıyla %3, %36 ve yine 350 °C'de tam dönüşüme ulaşarak %10 yüklü katalizöre benzer çizgide, daha düşük dönüşüm vermiştir. Bunun sebebinin ise metal yüklemesinin çok fazla arttırılıp topaklaşmaya, aglomerizasyona uğraması ve buna binaen yeterli temas yüzeyinin kullanılamaması olduğu düşünülmektedir.

İki destek malzemesi, aktif karbon ve mezogözenekli karbon kıyaslanacak olursa, 250 °C'de Co15@AC ve Co15@MC üzerinde sırasıyla %33 ve %39 amonyak dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Mikrodalga jeneratör gücünün değiştirilmesi ile sıcaklık, bir dakika içinde 300 °C gibi daha yüksek sıcaklıklara yükseltilmiş ve bu katalizörler üzerinde önemli ölçüde daha yüksek aktiviteler elde edilmiştir. Örneğin amonyak dönüşümü Co15@AC ve Co15@MC üzerinde sırasıyla %72 ve %86' ya ulaşmıştır. Sonuçlar, mikrodalga reaktöründeki sentezlenmiş karbon destekli tüm kobalt katalizörlerine göre yaklaşık 350-400 °C'de toplam amonyak dönüşümünün sağlandığını göstermiştir. Bununla birlikte, mezogözenekli karbon destekli katalizörler, daha düşük reaksiyon sıcaklığında (≤350 °C) aktif karbon katalizörlerinden biraz daha iyi aktiviteler göstermiştir [43].



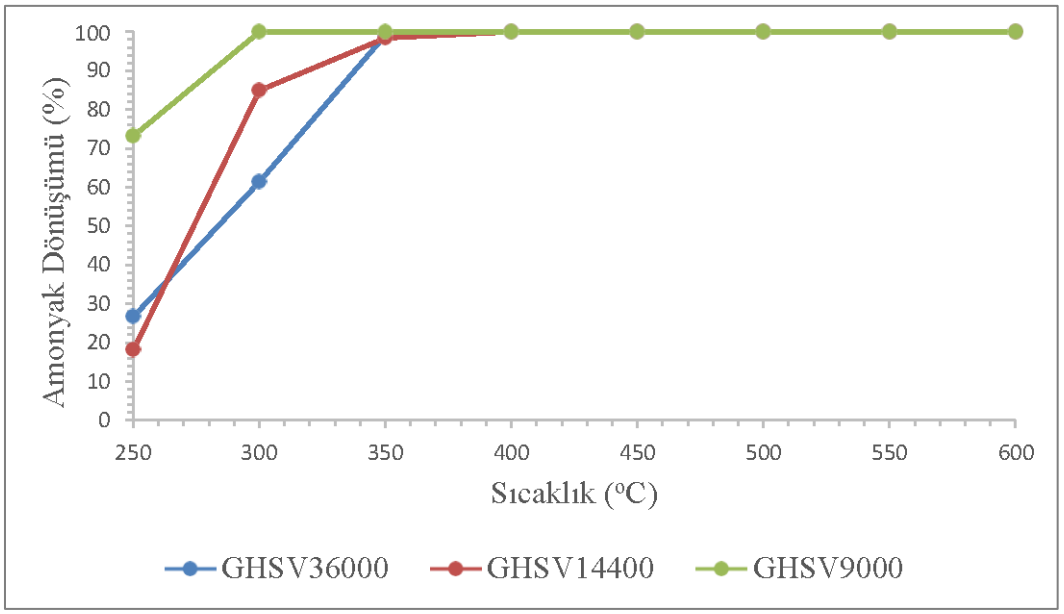
Şekil 4.7. a) Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin mikrodalga reaktöründeki aktivite sonuçları b) Aktif karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin mikrodalga reaktördeki aktivite sonuçları [42]

Kobalt katalizörünün amonyak ayrışma reaksiyonunda etkili olduğu bilinmektedir [33] ve karbon destekli kobalt katalizörlerinin literatürdeki farklı gruplar tarafından amonyak ayrışma reaksiyonunda kullanıldığı, örneğin Torrente-Murciano ve ark. [20] mezogözenekli karbon destekli kobalt katalizörü (ağırlıkça %7 Co) üzerinde 5200 $GHSV_{NH3}$ akışı altında yaklaşık 525 °C'de yaklaşık %50 amonyak dönüşümü bildirmiştir. Li ve çalışma arkadaşları

[25], 500 °C'de mezogözenekli Co karbon nanotüpler üzerinde 6000 $GHSV_{NH3}$ akış hızında yaklaşık %60 amonyak dönüşümü sunmuşlardır. Zhang ve ark. [50] 500 °C'de 6000 $GHSV_{NH3}$ akış hızında yaklaşık %35 amonyak dönüşümü rapor etmişlerdir. Bu çalışmaların tümü geleneksel olarak ısıtılmış reaksiyon sisteminde yapılmıştır. Mevcut çalışmada sentezlenen karbon destekli kobalt katalizörlerin aktivitesi, geleneksel reaktör sistemi kullanıldığında literatürdeki verilerle karşılaştırılabilir niteliktedir. Buna karşılık, mikrodalga reaktör sisteminde çalışıldığında, bu katalizörlere göre daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında önemli ölçüde daha iyi dönüşüm değerleri elde edilmiştir.

Hazırlanan karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin mikrodalga reaksiyon sisteminde uzun süreli reaksiyon çalışmaları yapılarak hem katalizör aktivitesinde ki değişiklikler takip edilmiş hem de uzun süre mikrodalgaya maruz kalmanın katalizör yapısında olası bir etkisi incelenmesine olanak sağlanmıştır. Bu deneylerde kullanılmak üzere sırasıyla mezogözenekli karbon destekli ve aktif karbon destekli katalizörler arasından Co5@MC ve Co5@AC seçilmiştir. Seçilen katalizör, daha önce reaksiyon çalışmalarında da takip edildiği üzere indirgenmiş formunda 0.1 g olmak üzere katalitik yatak oluşturulmuş ve sıcaklık olarak toplam donuşum değerinin elde edildiği sıcaklık ve bunu sağlayacak güç değeri set edilmiştir. Reaksiyon çalışmaları 4gün boyunca her gün 12 saat süreyle mikrodalga jeneratörünün çalıştırılması ile yapılmıştır. Bu süreçte katalizörün içinde bulunduğu quartz reaktör mikrodalga sistemden çıkarılmamış, katalizörlere herhangi bir temizleme, indirgeme gibi öncül işlem uygulanmamıştır. Mikrodalga reaktöründe Co5@AC ve Co5@MC katalizörleri ile elde edilen sonuçlar EK-2 de sunulmaktadır. Stabilite testleri, bu zaman aralığı boyunca dönüşümün %90'ın altına düşmediğini hem mezogözenekli karbonun hem de aktif karbon destekli kobalt katalizörlerinin oldukça kararlı olduğunu göstermiştir [42].

Mikrodalga reaktör sistemindeki deneyler, katalizör miktarını 0.1 g olarak tutan farklı akış hızlarında da tekrarlanmış ve sonuçlar Şekil 4.8'de sunulmuştur. Farklı akış hızlarının denenmesindeki amaç, amonyağın katalizördeki temas süresini ve dolaylı olarak reaksiyon dönüşümünü arttırmaktır. Beklendiği gibi, 14400 ml / g_{kat}.s $GHSV_{NH3}$'te 300 °C'de %85 amonyak dönüşümü gibi büyük ölçüde geliştirilmiş sonuç elde edilmiştir [42].

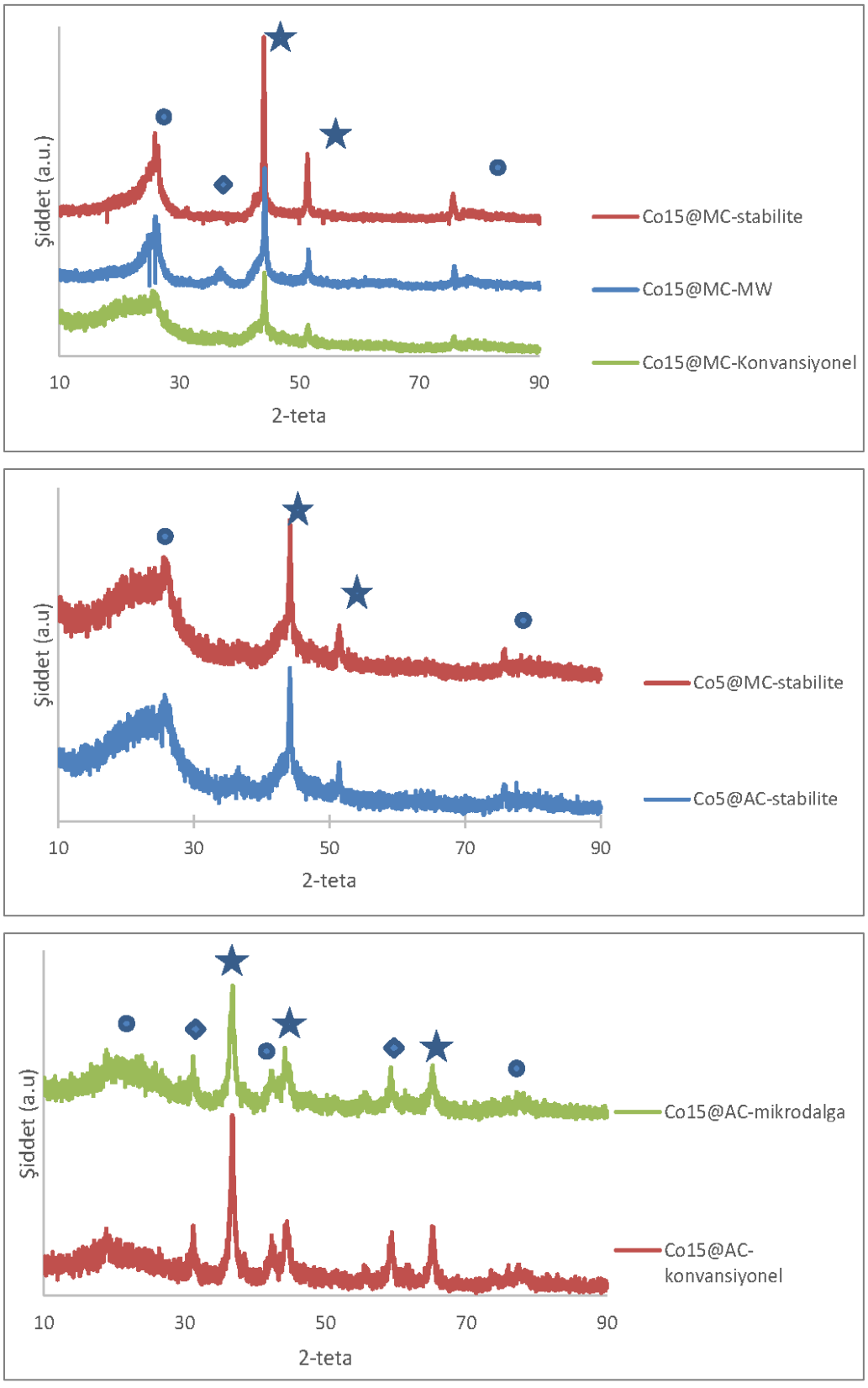


Şekil 4.8. Mikrodalga ortamında farklı akış hızlarının aktivite sonuçları [42]

Katalizörlerin Mikrodalga reaktöründe ve geleneksel reaktörde kullanımlarının sonrasında yapılarında oluşabilecek değişimleri görmek adına XRD analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Aynı zamanda stabilite testlerinde kullanılan örneklerin XRD sonucu da aynı şekilde sunulmuştur.

Şekil 4.9'da mikrodalga sisteminde 250--600 °C sıcaklıklar arasında çalışılmış katalizörlere ait XRD analiz sonucu Co15@MC-MW ile gösterilmiştir. 96 saat süre ile stabilite testine tabi tutulan katalizörlerin XRD analiz sonucu Co5@AC-stabilite, Co5@MC-stabilite ve Co15@MC-stabilite ile gösterilmiştir. Konvansiyonel sistemde testlere tabi tutulan katalizörler ise Co15@MC-konvansiyonel ve Co15@AC-konvansiyonel isimleri ile gösterilmiştir.

Metalik kobalt fazı, kullanılan tüm katalizörlerin yapısında gözlenmektedir. Yoğunluğu, kararlılık testinde kullanılan katalizörler için, yani uzun süreli mikrodalgada maruz kalma altında, katalitik ölçüm için mikrodalgada kullanılan katalizöre kıyasla çok daha yüksektir. Bazı kobalt oksit türlerini gözlemlemek, ölçümlerden önce kullanılmış katalizörlerin havaya maruz kalması nedeniyle çok muhtemel olacaktır.



Şekil 4.9. Mikrodalga kullanımı sonrası yapılan XRD analizlerinin sonuçları (●: Karbon Kaynağı, ★: CoO, ◆ : Metalik Co) [42]

Mikrodalga reaktörünün ve geleneksel reaktörün ısıtma mekanizmalarında önemli farklılıklar vardır ve bu farklılıklar, aynı katalizörün kullanılmasına rağmen, geleneksel reaktöre kıyasla mikrodalga reaktöründe daha iyi aktivite elde edilmesinde büyük ölçüde etkilidir. Bu farklılıklar şu şekilde belirtilebilir:

- Geleneksel ısıtmalı reaktör sistemde, elektrik dirençli tüp fırın kullanılmaktadır ve ısı, ısı transfer mekanizmalarından kondüksiyon ve konveksiyon tipi yoluyla kaynaktan katalitik yatağa aktarılmaktadır. Bu nedenle, reaktörün duvarlarında ısı kaybı olmaktadır. Mikrodalga reaktör sisteminde ise mikrodalga enerjisi katalizörün aktif bileşenine direk olarak gönderilmekte ve reaksiyon için gerekli ısı burada üretilmektedir. Dolayısı ile ısı kaybı önlenmektedir.
- Bir başka önemli nokta ise geleneksel sistemlerde, katalitik yatağın merkezindeki sıcaklığın yatağın dış tarafındaki sıcaklığından daha düşük olması beklenir. Öte yandan, mikrodalga sisteminde, doğrudan katalitik yatak içinde ısı üretilmektedir. Bu nedenle ısıtma, katalitik yatağın iç kısmından başlar [32]. Bu nedenle, en yüksek sıcaklığın, mikrodalga reaktördeki yüksek amonyak dönüşüm değerinin olası nedenlerinden biri olarak kabul edilen katalitik yatağın merkezinde ölçülmesi gerekiyordu.
- Mikrodalga reaksiyon sistemlerinde katalitik yatak içerisinde kullanılan karbonun yüksek dielektrik katsayısı değeri nedeniyle mikro plazmalar olarak da bilinen sıcak noktanın oluşumu, daha düşük sıcaklıklarda elde edilen daha yüksek dönüşüm değerleri için başka bir neden olacaktır [32].

Aktivite sonuçlarını karakterizasyon sonuçları ile birleştirerek, mikro gözeneklilik, grafitizasyon derecesi, kobalt nanopartiküllerinin büyüklüğü ve metal yükleme miktarının, özellikle düşük reaksiyon sıcaklıklarında geleneksel sistemde daha yüksek aktivite için anahtar faktörler olduğu; öte yandan metal yüklemesinin ve grafitizasyon derecesinin mikrodalga sisteminde daha önemli olabileceği düşünülmektedir.

Metal yükünün arttırılması reaksiyon için daha aktif bölge sağlar. Aktif karbon destekli katalizörler, ağırlıkça %25'e kadar bir metal yüklemesi ile sentezlendi ve her iki reaktör sisteminde de Co15@AC ve Co25@AC üzerinde elde edilen dönüşüm değerleri çok benzer bulundu. Bu nedenle, mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin hazırlanmasında maksimum metal yüklemesi %15 olarak belirlenmiştir. Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin yüzey alanı, aktif karbon destekli katalizörlerin yüzeyinden daha düşük

olmasına rağmen, 300 ºC'nin altındaki reaksiyon sıcaklıklarında mezogözenekli karbon destekli katalizörler üzerinde biraz daha iyi aktivite elde edilmiştir. Bu nedenle, yüzey alanı veya gözenek hacminin etkisi mikrodalga reaktör sistemi için etkili bir parametre olmadığı düşünülmektedir. Du ve ark.nın [52] çalışmasında, grafitizasyon derecesinin karbon malzemelerin mikrodalga emici özelliklerini etkileyen birincil faktör olduğu bildirilmiştir. Her iki malzemenin Raman spektrumu, bu malzemeleri mükemmel mikrodalga emiciler olarak yapan grafitizasyon derecesini göstermiştir. Bu, mikrodalga reaktör sisteminde daha iyi aktivite almanın nedenlerinden biridir.

Amonyak ayrışma reaksiyonunun hız sınırlayıcı adımı, adsorbe edilmiş N atomlarının kobalt gibi ucuz geçiş metali katalizörleri üzerine rekombinatif desorpsiyonudur [19,20,51]. Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [40], farklı malzemelerle desteklenen kobalt katalizörleri kullanarak dielektrik bariyer deşarjı ile üretilen plazma ortamında amonyak ayrışması reaksiyonu gerçekleştirdiler. Bu çalışmada destekleyici malzeme olarak farklı zeolitler, ɣ-Al_2O_3 ve TiO_2 kullanılmış ve reaksiyon 40 ml / dakikalık amonyak akışı ile 450°C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, plazma ve katalizör arasındaki sinerjinin, bu kobalt katkılı katalizörler üzerindeki amonyak ayrışma reaksiyonunda daha yüksek dönüşüm değerleri elde etmede etkili olduğunu göstermiştir. FTIR cihazı kullanılarak amonyak adsorpsiyonu için SiO_2 destekli Fe, Co, Ni, Cu katalizörleri üzerindeki çalışmaları, NH_3'ün ayrışımlı adsorpsiyonunun gerçekleştiğini ve reaksiyon sırasında çevrimiçi kütle spektroskopisinin H2 desorpsiyonunun gerçekleşmesinin kolay olduğunu, N atomlarının çoğunun ortaya çıktığını göstermiştir. Bu metaller kullanılarak güçlü metal-azot bağı oluşturulup amonyak katalizör yüzeyine adsorbe edilmiş ve böylece N_2 desorpsiyonu plazma kullanılmadan daha zor olmuştur. Bakır (Cu) bazlı katalizörler durumunda olan çok zayıf metal-azot bağı tercih edilmemiştir çünkü NH_3'ün ayrıştırıcı adsorpsiyonu zor olup ara türlerin tam reaksiyondan önce kolayca desorbe edilebilmiştir. Bu nedenle bakır bazlı katalizörler üzerinde daha düşük katalitik aktivite bildirilmiştir. Öte yandan, çok güçlü metal-azot bağı azotun kolay ayrıştırma adsorpsiyonuna neden olur, ancak N atomlarının katalizör yüzeyinden desorpsiyonunda zorluk oluşur. Kobalt esaslı katalizörler orta mukavemetli metal-azot bağı sağlamasına rağmen, bu hız sınırlama aşaması nedeniyle düşük reaksiyon sıcaklıklarında faaliyetleri düşüktür. Wang ve çalışma arkadaşları, katalizörlerle plazma kullanımının N reaksiyonlarının düşük reaksiyon sıcaklıklarında bile rekombinatif desorpsiyonunu arttırdığını göstermişlerdir [40]. Mikrodalga sistemlerinde, mikrodalga ışıması nedeniyle dielektrik kutuplaşma meydana gelebilir ve aktif türlere elektromanyetik

enerji verilir. Bu, geleneksel olarak ısıtılan reaktörlere kıyasla katalitik reaksiyonlarda daha düşük aktivasyon enerjisi ile sonuçlanabilir. Ayrıca, reaktiflerin iç enerjisi mikrodalga ışıması nedeniyle arttırılabilir [28,37,53]. Stiegman ve çalışma arkadaşları da mikrodalga etkisi altında karbon- karbondioksit reaksiyonunun termodinamik ve kinetiğindeki değişiklikleri kanıtladılar [38]. Dolayısıyla, mikrodalga enerjisinin muhtemelen amonyak ayrıştırma reaksiyonu sırasında bağlı N atomlarının kobalt aktif türlerden rekombinatif desorpsiyonunu kolaylaştırabileceğini önerebiliriz.

4.2. Karbon Destekli Nikel Yüklü Katalizörlere Ait Sonuçlar

Nikel amonyaktan hidrojen eldesinde aktivitesi volkan eğrisine göre yüksek olduğu belirtilmiştir [18]. Mevcut literatürde uygulamaların genel olarak konvansiyonel sistemde reaksiyon çalışmaları olduğu görülmüştür. Bu tez kapsamında literatürde ilk olarak mikrodalga ortamında amonyak dönüşümünde kullanılacaktır. Bu kısımda hazırlanan katalizörlerin yapısal özellikleri ve yapılan aktivite testlerine dair detaylar sunulacaktır. Katalizörler iki farklı karbon kaynağı kullanılarak farklı metal yükleme oranlarında hazırlanmış olup her iki malzeme hem mikrodalga reaksiyon sisteminde hem de konvansiyonel sistemde çalışılmıştır.

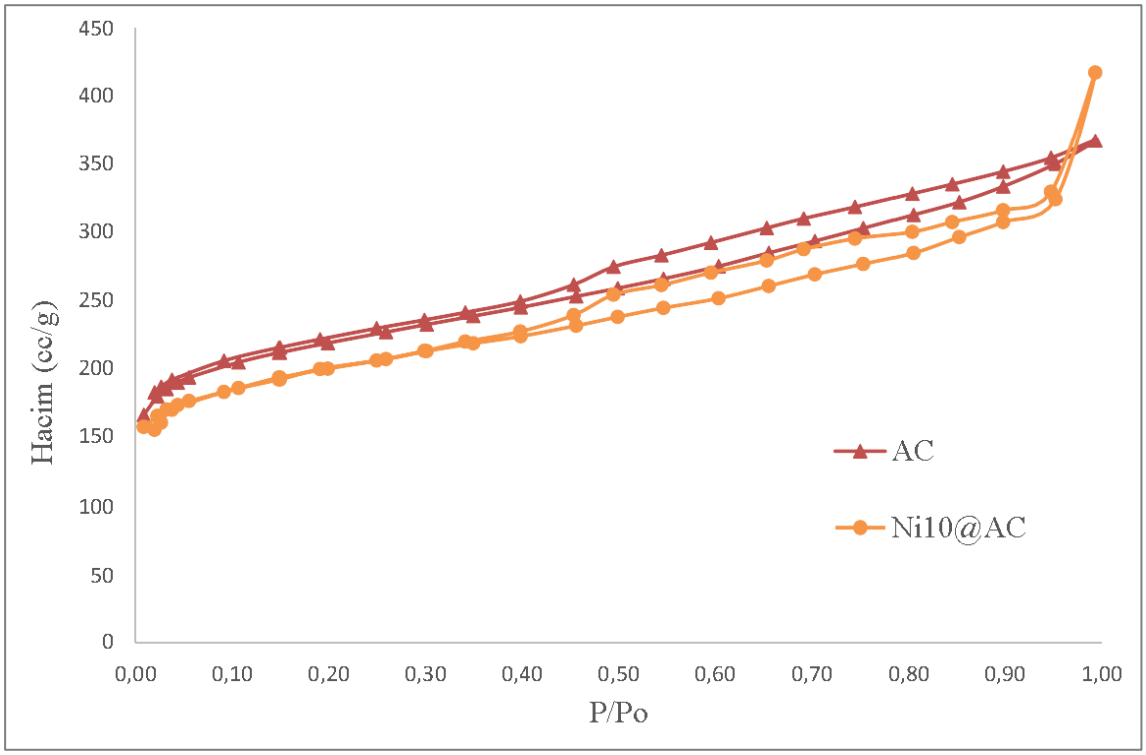
4.2.1. Karakterizasyon sonuçları

Aktif karbon destekli nikel katalizörlere ve saf mezogözenekli karbona ait fiziksel özellikler Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Emdirme işlemi ile metal yüklemesinin başarılı bir şekilde yapıldığı ICP- OES analizlerinden anlaşılmaktadır. Örnek olarak, Ni5@MC katalizörü ve Ni10@MC katalizörü, sırasıyla ağırlıkça %5 ve %10 metal yüküne sahip olacak şekilde hazırlanmış ve ICP-OES analizi sonucu nikel miktarı, EK-3'te gösterilmiştir.

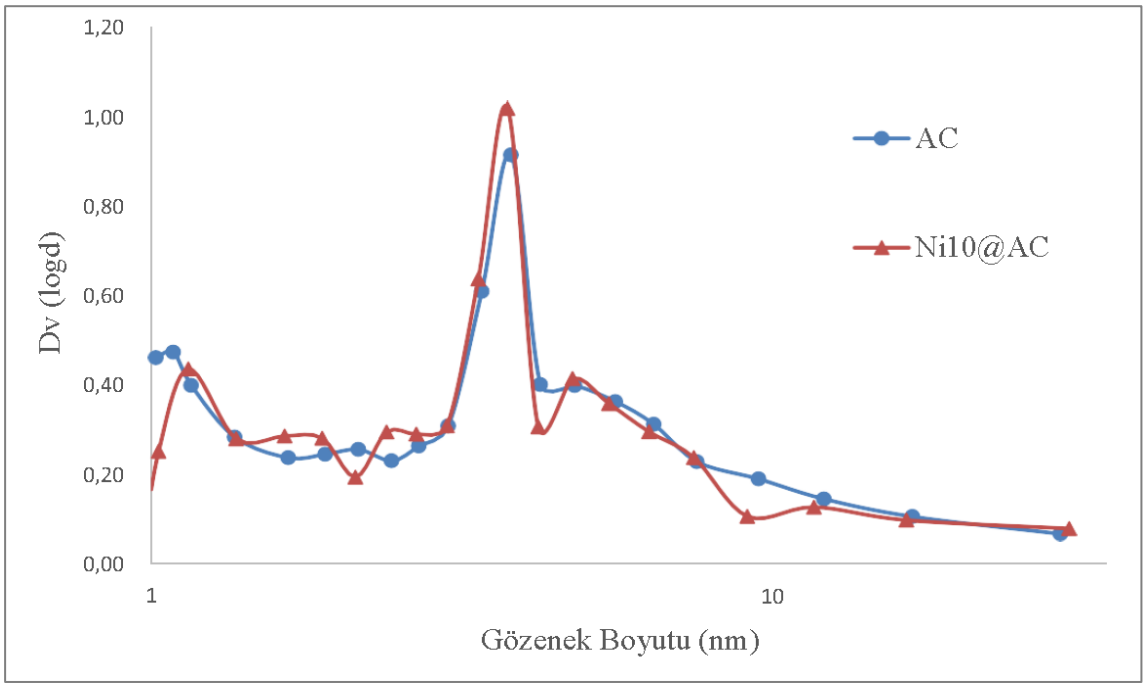
Çizelge 4.2. Karbon destekli nikel yüklü katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri

Numune	Ni(kütlece %) Sentez Çözeltisi	Çok Noktalı BET Yüzey Alanı (m^2/g)	BJH Ads Gözenek Hacmi (cc/g)	BJH Ads Gözenek Boyutu (nm)
Ni15@AC	13,1±0,1	641,8	0,3021	1,080
MC	0	216,0	0,5000	10
AC	0	724,0	0,4546	1,001

Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri, karbon destekli nikel içerikli katalizörlerin gözenek yapıları incelemek için yapılmış ve Ni10@AC katalizörüne ait N_2 fizisorpsiyon izotermleri Şekil 4.10a'da ve gözenek boyut dağılım grafikleri ise Şekil 4.10b'de sunulmuştur. Bu şekillerde kıyaslama yapabilmek için aktif karbonun saf halline ait veriler de sunulmuştur. Daha önce belirtildiği üzere, aktif karbon, Tip IV izotermi göstermiş olup IUPAC sınıflandırmasına göre H3 tipi histerezis olarak sınıflandırılmış ve yarık şekilli gözeneklere sahip platy partiküllerinin veya adsorbanların agregatları ile açıklanmıştır [29,39]. Şekil 4.10b' de görüldüğü üzere desorpsiyon verileri kullanılarak çizilen gözenek boyut dağılım eğrilerinde çift model gözeneklilik belirlenmiştir. Aktif karbonun gözenek boyut dağılım eğrilerinde, yüksek yüzey alanını açıklayan 3,7 nm tepe pozisyonuna sahip mikro gözenekler ve bunun haricinde mezo gözenekler de görülmüştür. Islak emdirme metodu ile metal yüklendikten sonra, aktif karbonun çok noktalı yüzey alanının 724 m^2 / g'dan 533 m^2/ g'a düştüğü görülmektedir (Çizelge 4.2). Metal yüklemesi, izotermleri deforme etmese de, ya gözenekli yapıların metal oksitlerle bloke edilmesine ya da gözenekler içindeki metal türlerinin yerleşmesine neden olabilecek yüzey alanını ve gözenek hacimlerini etkilemiştir.



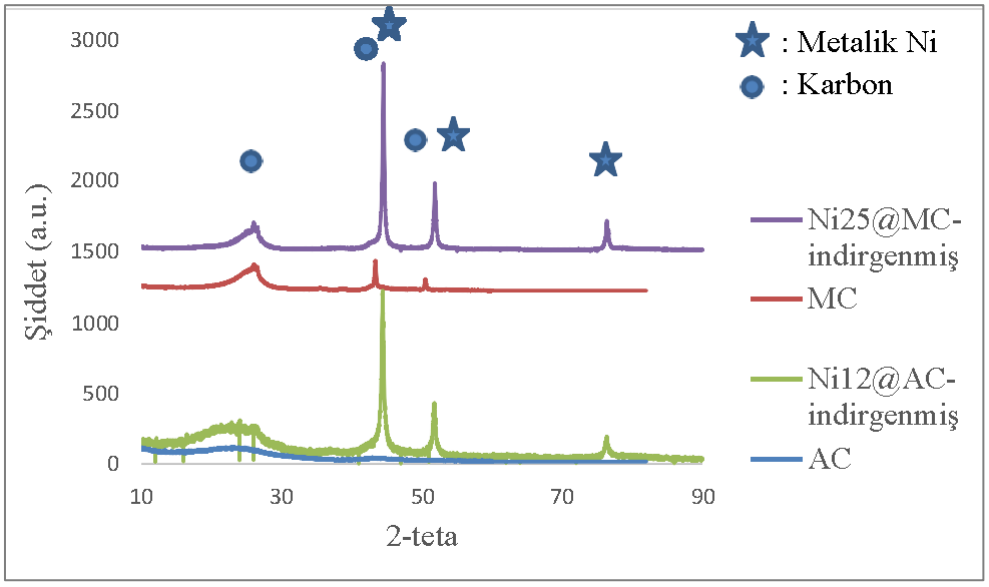
(a)



(b)

Şekil 4.10. a) Aktif karbon destekli nikel yüklü katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri b) Gözenek boyutu dağılımı

Ni25@MC ve Ni12@ AC katalizörlerinin kalsine edilip indirgenmiş formuna karşılık gelen X-ışını kırınım analizlerinin sonuçları Şekil 4.11'de sunulmaktadır. 2 teta değeri 27,44 °, 43,46° ve 50,6 °'lerde görülen pikler, JCPDS 00-041-1487'ye göre saf mezogözenekli karbonun (MC) grafit benzeri karbon yapısına işaret etmektedir. Saf aktif karbonun amorf karbon yapısı ise bu grafikte 20 ve 30 ° arasında geniş bir pik ile gözlemlenmiştir. Ni12@AC 'nin X-Işını kırınım modellerinde yine amorf karbon yapısı gözlenmektedir. 44,42 ve 52,06 ° değerlerinde metalik nikel (JCPDS kart no. 71-4655) ile tanınmıştır. Ni25@MC 'nin X ışını kırınım modelinde, piklerin bir kısmı karbon yapısına karşılık gelmekte fakat sadece 2 teta değeri 26,3 °'de bulunan pik farklılık göstermektedir. Metalik nikel, Ni25@MC'nin yapısında, 2 teta değeri 44,52 ° ve 51,8 ° ve 76,34 ° olan piklerle gözlemlenmiştir. Ni12@ AC'nin yapısında da metalik nikel pikler, yine aynı değerlerde görülmüştür.



Şekil 4.11. Karbon destekli nikel içerikli katalizörlerin XRD analizleri

4.2.2. Katalitik aktivite sonuçları

Ağırlıkça %8-12 metal yüküne sahip aktif karbon destekli kobalt katalizörlerinin ve ağırlıkça %3-25 metal yükü mezogözenekli karbon destekli kobalt katalizörlerinin katalitik aktiviteleri, mikrodalga ısıtmalı ve geleneksel ısıtmalı reaktörde 36000 ml / g_{kat}.s' lik bir $GHSV_{NH3}$ ile saf amonyak akışı altında test edilmiştir.

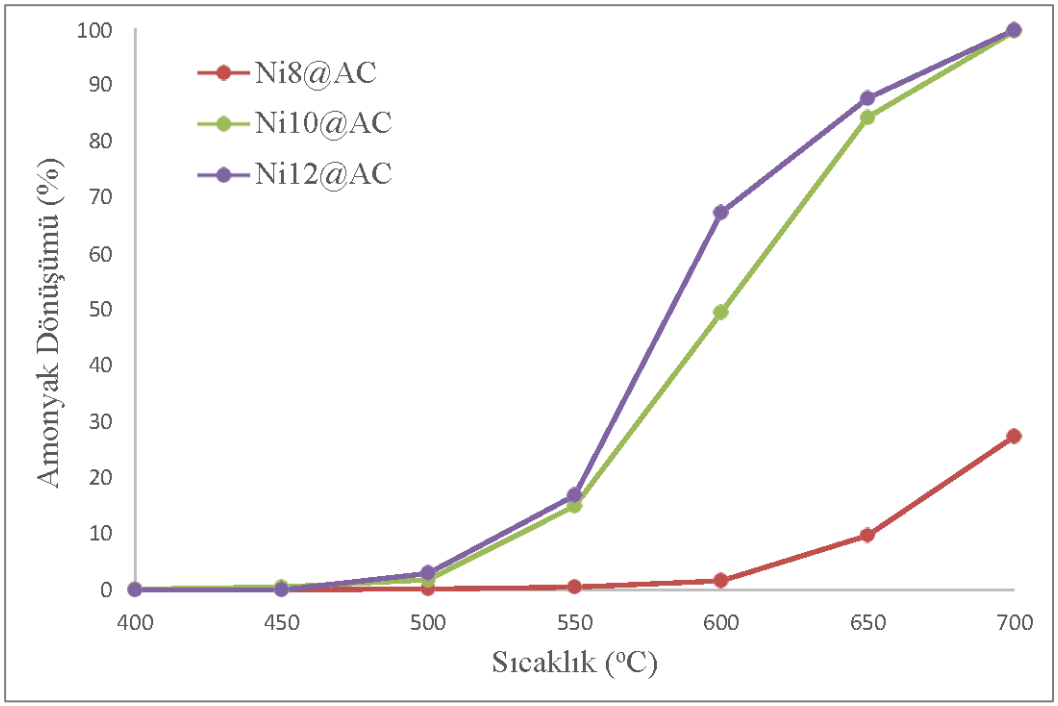
Geleneksel ısıtmalı reaktör sistemden elde edilen sonuçlar Şekil 4.12'de sunulmuştur. Aktif karbon destekli katalizörler 600 °C, mezogözenekli karbon destekli katalizörlerde ise 700

°C'nin üstünde kayda değer dönüşümler gözlenmiştir. Aktif karbon destekli ağırlıkça %10 ve %12 metal içerikli katalizörler 700 °C'de tam dönüşüme ulaşırken, mezogözenekli karbon destekli katalizörler 700 °C'de %91 dönüşüme ulaşabilmiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki ve katalizörün yapısındaki metal yükündeki artış, daha yüksek dönüşüm değerlerinin eldesine yol açmıştır.

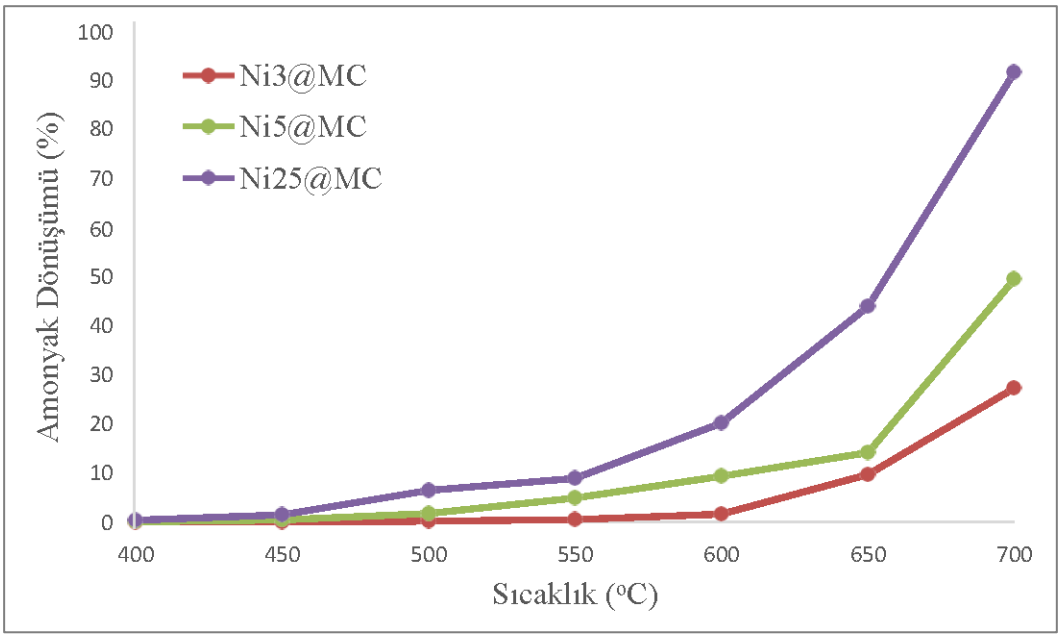
Aktif karbon destekli katalizörler incelendiğinde %8 metal yüklü katalizör, sırasıyla 600 °C' de %1, 650 °C' de %10 ve 700 °C'de %27 dönüşüm vermiştir. Ağırlıkça %10 nikel içerikli katalizörde ise metal yüklemesinin artmasıyla birlikte dönüşüm de artmış ve sırasıyla 550 °C' de %15, 600 °C' de %50, 650 °C' de %84 ve 700 °C'de ise tam dönüşüme ulaşmıştır. Ni12@AC katalizörü için, 550 °C'de %16 amonyak dönüşümü elde edilirken reaksiyon sıcaklığı artışı ile 600 °C' de %67, 650 °C' de %87 ve 700 °C'de tam dönüşüme ulaşılmıştır.

Mezogözenekli karbon destekli katalizörler incelendiğinde %3 metal yüklü katalizör, sırasıyla 600 °C' de %1, 650 °C' de %10 ve 700 °C'de %27 dönüşüm vermiştir. Bu katalizör incelendiğinde aktif karbon destekli %8 nikel içerikli katalizör Ni8@AC ile aynı değerleri verdiği görülmüştür. Bu sonuç da aktif karbon desteğinin mezogözenekli karbona göre geleneksel sistemde biraz daha iyi dönüşüm sağladığını desteklemektedir. Ağırlıkça %5 nikel içerikli katalizör ise sırasıyla 550 °C' de %5, 600 °C' de %10, 650 °C' de %14 ve 700 °C'de ise yaklaşık olarak %50 dönüşüm vermiştir. Mezogözenekli karbon destekli nikel katalizörleri arasında Ni25@MC örneği ile 550 °C' de %9 amonyak dönüşümü alınırken 600 °C' de %20, 650 °C' de %44 ve 700 °C'de yaklaşık %91 amonyak dönüşümü sağlanmıştır.

Sonuçlar, geleneksel sistemde aktif karbon destekli katalizörlerin, kobalt yüklü karbon destekli katalizörlerde olduğu gibi, mezogözenekli karbon destekli katalizörlerden aynı çalışma koşulları altında daha yüksek amonyak dönüşüm değerleri verdiğini ortaya koymuştur.



(a)



(b)

Şekil 4.12. Geleneksel sistemde elde edilen aktivite sonuçları a) mezogözenekli karbon destekli nikel yüklü katalizörlerle b) Aktif karbon destekli nikel yüklü katalizörlerle

Mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemi, Şekil 4.13'te görüldüğü gibi karbon destekli nikel içerikli katalizörlerinin aktivitesini büyük ölçüde arttırmıştır. Sentezlenen katalizörlerin tümü, geleneksel sistemden farklı olarak bu sistemde 300 °C'de bile amonyak dönüşümü

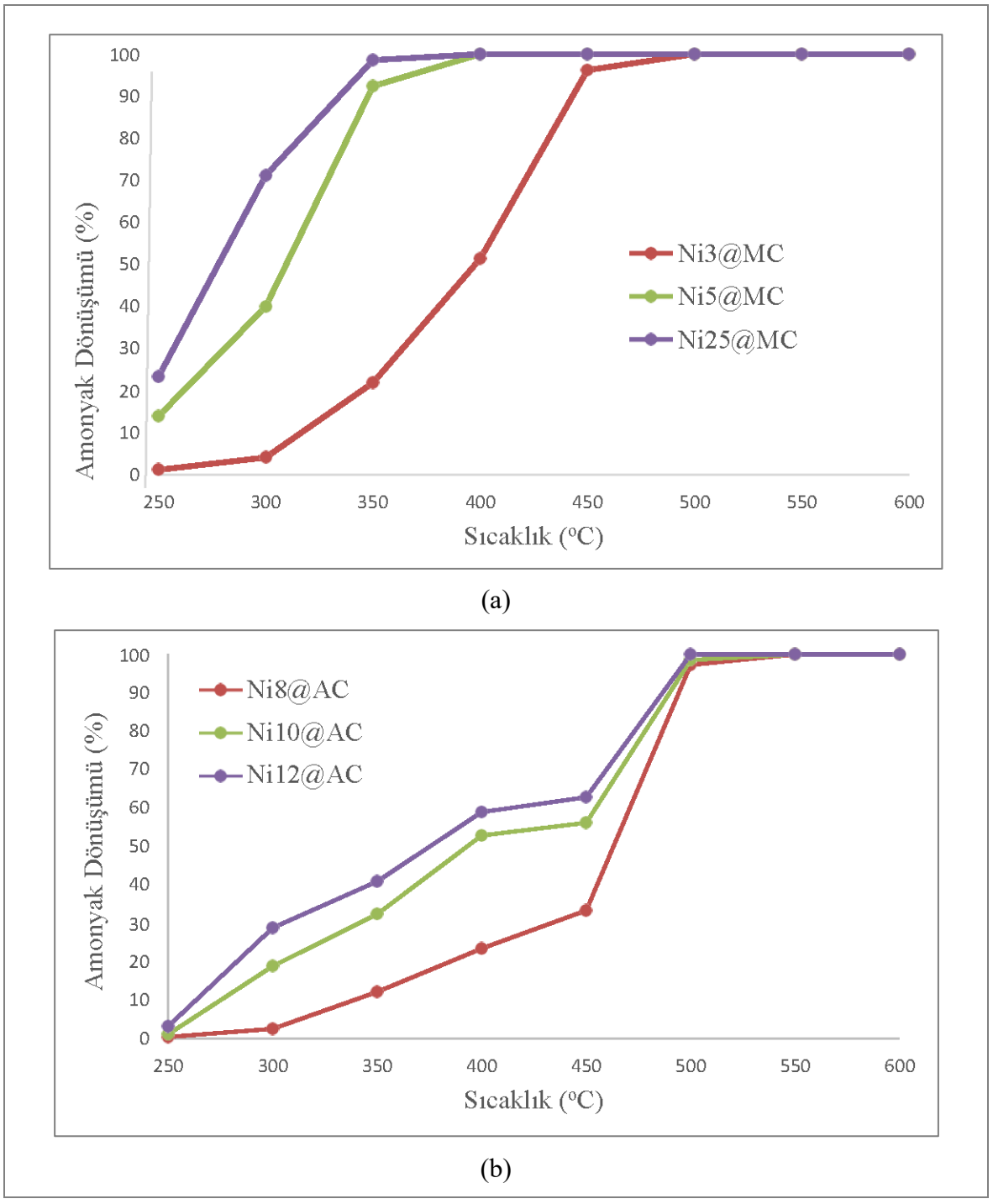
sağlamıştır. Bu sıcaklıkta Ni12@AC ve Ni25@MC üzerinde sırasıyla %28 ve %71 amonyak dönüşüm değerleri elde edilmiştir

Mezogözenekli karbon destekli katalizörler incelendiğinde ağırlıkça %3 nikel içerikli Ni3@MC, sırasıyla 300 °C' de %4, 350 °C' de %22, 400 °C' de %51, 450 °C'de %96, ve 500 °C'de tam dönüşüme ulaşmıştır. Ağırlıkça %5 nikel içerikli Ni5@MC ise, sırasıyla 250 °C' de %14, 300 °C' de %40, 350 °C' de %92 ve 400 °C'de tam dönüşüme ulaşmıştır. Ni25@MC için ise sırasıyla 250 °C' de %23, 300 °C' de %71, ve 350 °C'de tam dönüşüme ulaşmıştır.

Aktif karbon destekli katalizörler incelendiğinde ağırlıkça %8 nikel içerikli Ni8@AC, sırasıyla 300 °C' de %2, 350 °C' de %12, 400 °C' de %23, 450 °C'de %33, ve 500 °C'de tam dönüşüme yaklaşmıştır. Ağırlıkça %10 nikel içerikli Ni10@AC ise, sırasıyla 300 °C' de %19, 350 °C' de %32, 400 °C' de %52, 450 °C'de %56, ve 500 °C'de tam dönüşüme yaklaşmıştır.

Ağırlıkça %12 nikel içerikli katalizörden farklı olarak Ni8@AC ve Ni10@AC katalizörlerinden 250°C' de kayda değer bir dönüşüm değeri elde edilememiştir. Örneğin amonyak dönüşümü Ni12@AC için, sırasıyla 250 °C' de %3, 300 °C' de %29, 350 °C' de %40, 400 °C' de %59, 450 °C'de %63, ve 500 °C'de tam dönüşüme ulaşmıştır.

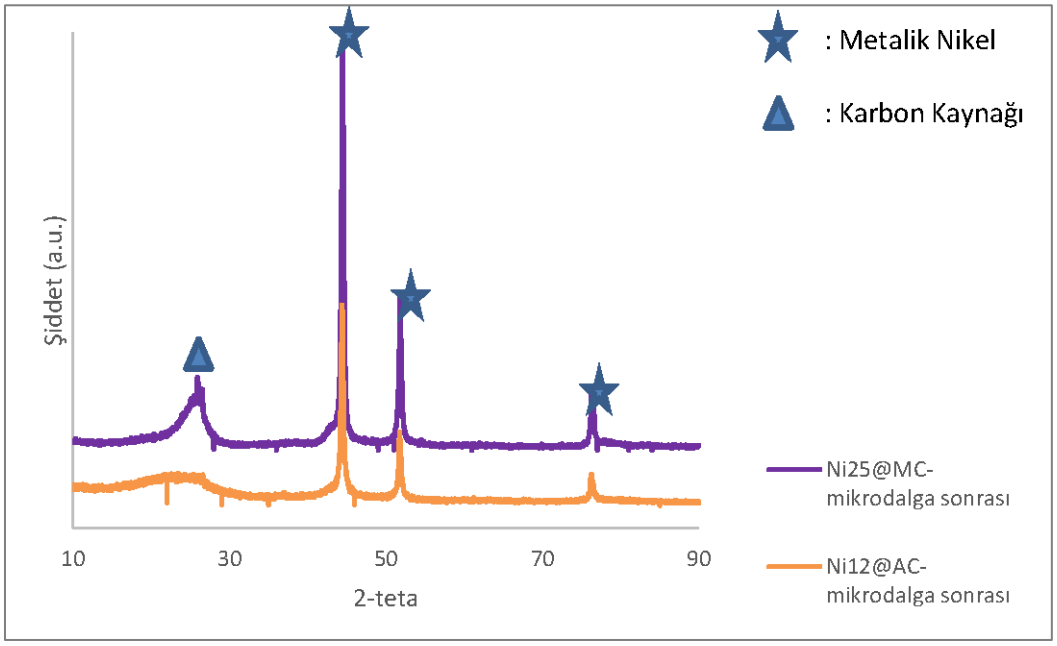
Sonuçlar, mikrodalga reaktöründeki sentezlenmiş karbon destekli tüm nikel katalizörlerine göre yaklaşık 350-400 °C'de toplam amonyak dönüşümünün sağlandığını göstermiştir. Bununla birlikte, mezogözenekli karbon destekli katalizörler, daha düşük reaksiyon sıcaklığında (≤350 °C) aktif karbon katalizörlerinden biraz daha iyi aktiviteler göstermiştir.



Şekil 4.13. Mikrodalga sistemde elde edilen aktivite sonuçları a) Mezogözenekli karbon destekli nikel yüklü katalizörlerle b) Aktif karbon destekli nikel yüklü katalizörlerle

Katalitik ölçümler için mikrodalga reaktöründe ve geleneksel reaktörde kullanılan mezogözenekli karbon destekli ve aktif karbon destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD analizi sonuçları Şekil 14'te gösterilmiştir. Metalik nikel fazı, XRD ölçümlerinden tüm

bu katalizörlerin kullanılmış haliyle gözlenmiştir. Reaksiyon öncesi yapılmış olan XRD analizi sonuçlarıyla kıyaslandığında, katalizörün yapısında farklılık gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.14. Mikrodalga kullanımı sonrası karbon destekli nikel katalizörlerine yapılan XRD analizlerinin sonuçları

Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin yüzey alanı, aktif karbon destekli katalizörlerin yüzey alanından daha düşük olmasına rağmen, 350 °C'nin altındaki reaksiyon sıcaklıklarında mezogözenekli karbon destekli katalizörler üzerinde biraz daha iyi aktivite elde edilmiştir. Bu nedenle, yüzey alanı veya gözenek hacminin etkisi mikrodalga reaktör sistemi için etkili bir parametre olmadığı düşünülmektedir.

Mezogözenekli karbon ve aktif karbon destekli katalizörlerde kobalt ve nikel metalleri karşılaştırıldığında, kobalt metalinin nikel metaline göre daha aktif olduğu görülmüştür. Örneğin mikrodalga ısıtmalı reaksiyon sisteminde ağırlıkça %25 nikel içerikli Ni25@MC katalizörü 350 °C'de tam dönüşüme ulaşırken kobalt metali içerikli katalizörlerde, ağırlıkça %5 metal içerikli Co5@MC ve Co5@AC katalizörleri hariç tüm katalizörler 350 °C'de tam dönüşüme ulaşmıştır. Mikrodalga ısıtmalı reaksiyon sisteminde nikel metalinin, ağırlıkça %10 kobalt içerikli katalizörle aynı dönüşümü verebilmesi için %25 metal eklenmesi gerekmiştir.

Konvansiyonel sistemdeki sonuçlar karşılaştırıldığında ise yine kobalt metalinin nikel metaline olan üstünlüğü göze çarpmaktadır. Kobalt içerikli karbon destekli katalizörlerden sadece ağırlıkça %5 kobalt yüklü Co5@AC katalizörü 600 °C'de tam dönüşüme ulaşamamışken, nikel içerikli katalizörlerden sadece Ni10@AC, Ni12@AC ve Ni25@MC ancak 700 °C'de tam dönüşüme ulaşabilmiştir. Bu farklılığın sebebinin ise yanardağ eğrisinde [19] bahsedildiği gibi reaksiyondaki farklı metallerin aktiviteye etkisi olduğu düşünülmektedir.

4.3. Alümina Destekli Nikel yüklü Katalizörlere Ait Sonuçlar

Mikrodalga reaktör sisteminde, katalitik yatağın hazırlanmasında mikrodalga absorplama özelliği olan malzemelerin kullanımı sistemin çalışması için önem içermektedir. Tez kapsamında bu bölüme kadar yapılan çalışmalarda karbon malzemeler, aktif karbon/mezogözenekli karbon katalizör destek maddesi olarak kullanılırken aynı zamanda sahip olduğu yüksek mikrodalga absorplama niteliği ile katalitik yatağın ısınmasını da sağlamıştı. Çalışmanın bu kısmında destek maddesi olarak alumina seçilmiş, elde edilen sonuçlar detaylı olarak aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur. Alüminanın mikrodalga absorplama niteliği düşük olduğundan bu deneyler 1:1 oranında mezogözenekli karbon ile karıştırılarak testlere tabi tutulmuştur.

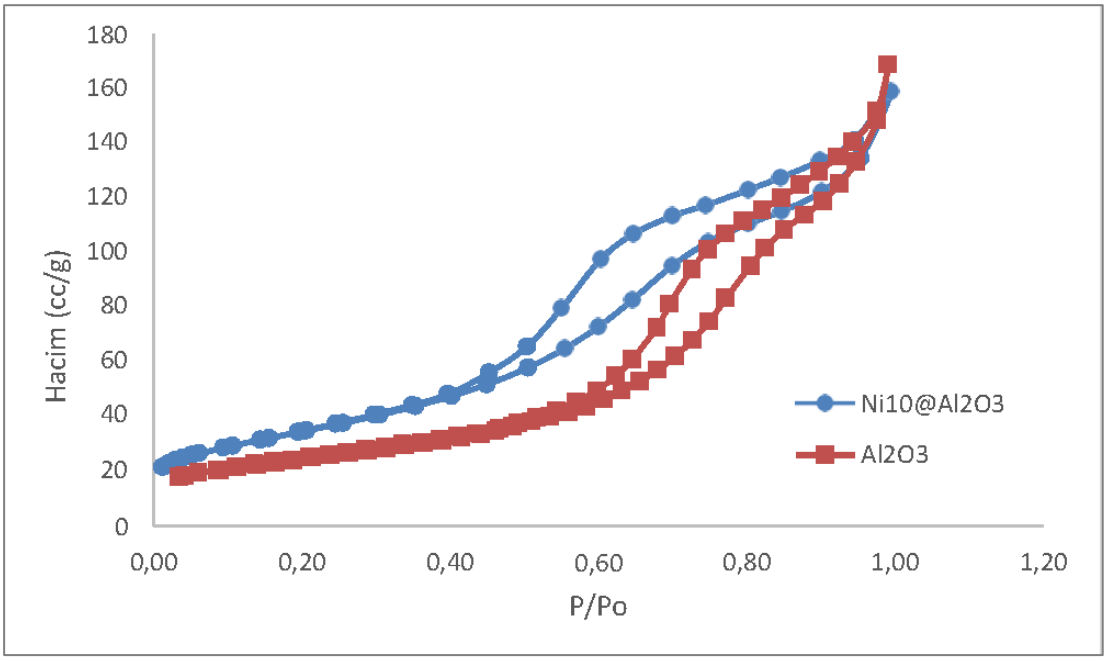
4.3.1. Karakterizasyon sonuçları

Alümina üzerine emdirilmiş nikel katalizörlerin fiziksel özelliklerinin bir kısmı Çizelge 4.3'te sunulmuştur. Emdirme işlemi ile metal yüklemesinin başarılı bir şekilde yapıldığı, ICP-OES analizlerinden elde edilen verilere göre söylenebilir. Örneğin, Ni5@Al_2O_3 katalizörü ağırlıkça %5 ve Ni15@Al_2O_3 katalizörü, ağırlıkça %15 metal yüküne sahip sentez çözeltileri kullanılarak hazırlanmış ve bu katalizörlerin nikel içeriği EK-3'te gösterilmiştir.

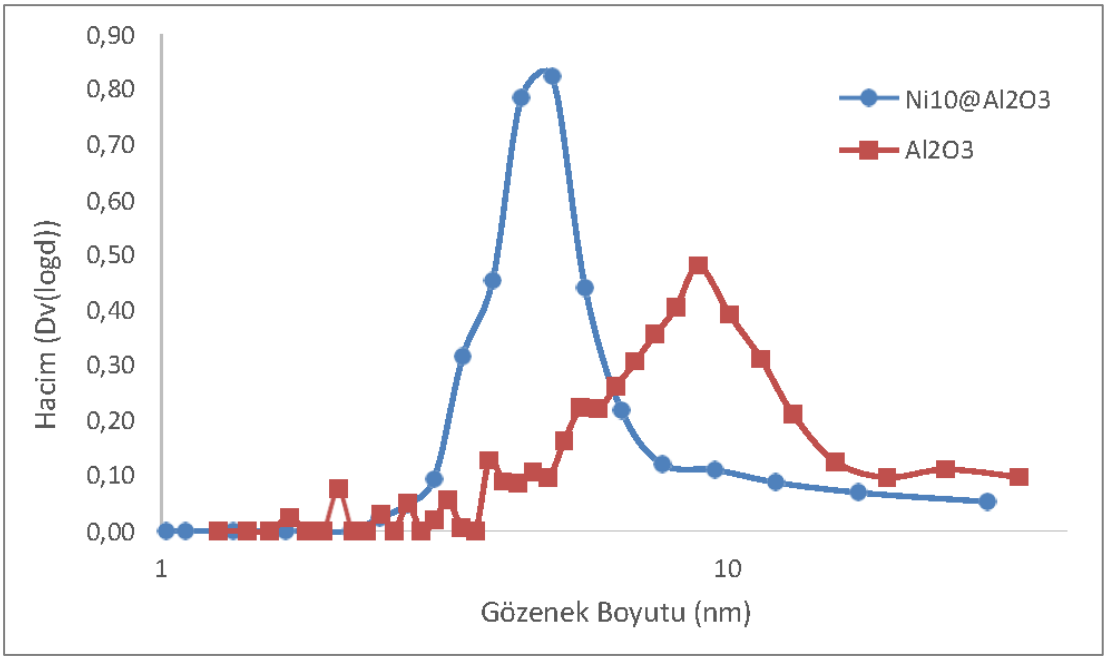
Çizelge 4.3. Alümina destekli nikel katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri

Numune	Ni (kütlece %) Sentez Çözeltisi	Çok Noktalı BET Yüzey Alanı (m^2/g)	BJH Ads Gözenek Hacmi (cc/g)	BJH Ads Gözenek Boyutu (nm)
Ni10@Al_2O_3	8,6±0,1	125,7	0,2501	5,591
Al_2O_3	0	155,0	0,9756	6,800

Sentezlenen katalizörlerin gözenek yapısını incelemek için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yapılmış olup Ni10@Al_2O_3 katalizörüne ait adosprsiyon-desorpsiyon izotermleri 've gözenek boyutu dağılım eğrileri ile saf Al_2O_3'e karşılık gelen eğriler ile birlikte Şekil 4.15'te sunulmaktadır. Saf alümina, Şekil 4.15a'da görüldüğü gibi IUPAC sınıflandırmasına göre H2 tipi histerezis döngüsüne sahip Tip IV izotermine sahiptir ve bu tür histerezis döngüsü, birbirine bağlı gözenekli ağa bağlı olan Ağ Modeli ile açıklanabilir [28,29]. 0,2'in altındaki düşük basınçlarda görülen azot adsorpsiyon- desorpsiyon verileri, 2.bölümde de bahsedildiği üzere yine bazı mikrogözenekleri de göstermiştir. Desorpsiyon verileri kullanılarak çizilen gözenek boyutu dağılım eğrilerinde (Şekil 4.15b) görülmüştür ki saf Al_2O_3 ortalama 10 nm gözenek boyutuna sahipken, ağırlıkça %10 nikel yüklü Ni10@Al_2O_3 katalizörü, yaklaşık 5 nm civarında ortalama gözenek çapına sahiptir. Emdirme işlemi ile metal yüklendikten sonra, alüminanın çok noktalı yüzey alanının 155 m^2 / g'dan 125,7 m^2 / g'a düştüğü görülmektedir. Dolayısıyla anlaşılmaktadır ki, metal yüklemesi gözeneklere dağılmış durumda ve izotermleri deforme etmemiştir. Bununla beraber gözeneklerin metal parçacıklarla engellenmesine veya gözenekler içindeki metal türlerinin yerleşmesine neden olabilecek yüzey alanını ve gözenek hacimlerini etkilemiştir.



(a)

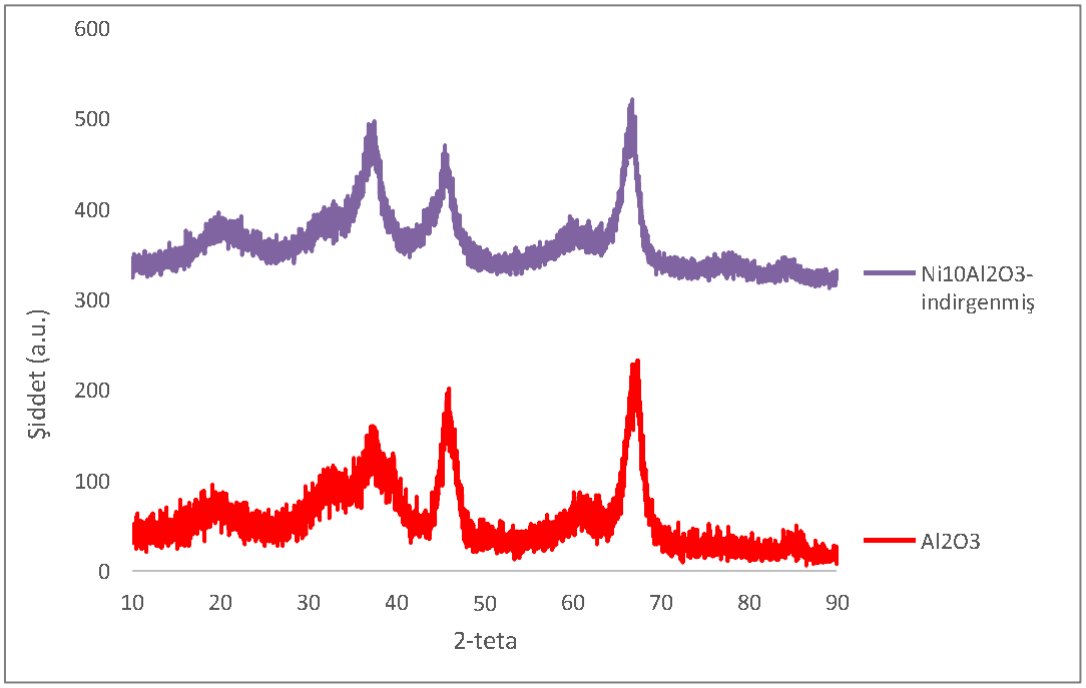


(b)

Şekil 4.15. a) Alümina destekli nikel yüklü katalizöre ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri b) Gözenek boyutu dağılımı

Saf Al_2O_3 ve Ni10@Al_2O_3 katalizörünün indirgeme sonrası formlarının X-ışını kırınım analizlerinin sonuçları Şekil 4.16'da sunulmuştur. Saf alüminanın kırınım deseninde, gama alümina fazı (ɣ-Al_2O_3) 2 teta açısının 37,5°, 45° ve 66° 'lik değerindeki pikler (JCPDS 00-041-1487) ile göstermektedir. Ni10@Al_2O_3 yani metal yüklü katalizörün X-Işını kırınım

analizinde yine (ɣ-Al_2O_3) yapısı gözlenmiştir. İndirgeme işlemi sonrasında Ni10@Al_2O_3 katalizörün yapısında metalik nikel oluşumu beklenmesine karşın, (JCPDS kart no. 43- 1004) nikele ait pikler belirlenememiştir. Bu da nikel metalinin alümina destek malzemesinin gözenekleri içerisinde dispers bir dağılım gösterdiğine işaret etmektedir.

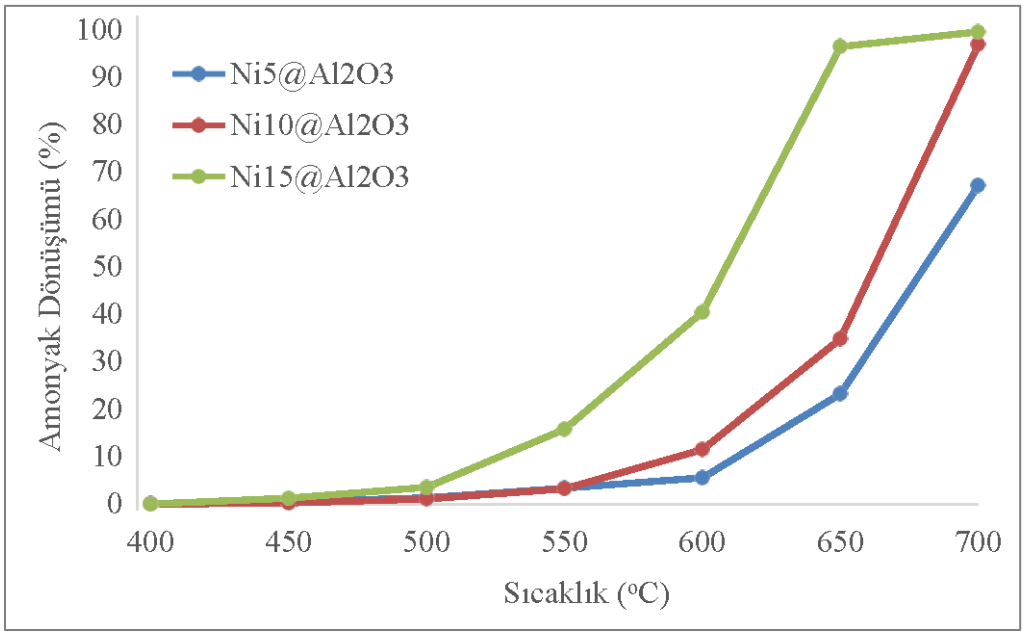


Şekil 4.16. Alümina destekli nikel içerikli katalizörlerin indirgenmiş formlarının XRD analizleri

Analiz sonuçları göz önüne alındığında azot fizisorpsiyon analiz sonucu saf alüminanın yüzey alanının 155 m^2 / g, %10 nikel yüklü Ni10@Al_2O_3 katalizörünün yüzey alanının ise 125,7 m^2 / g olduğu belirlenmişti. Dolayısıyla nikel metal parçacıklarının yüzeyde sadece 30 m^2 / g'lık bir alanı kapladıkları belirlenmiş olup katalizör yüzeyinde kayda değer bir varlık gösteremediği anlaşılmıştır. Hatırlanacağı üzere 2.bölümde belirtildiği gibi karbon üzerine emdirilmiş nikel, 100 m^2 / g'lık yüksek miktarda yüzey alanında yer edinmişti. Ancak gözenek hacimleri ve çaplar göz önüne alındığında gözenek hacminde 3 kat, gözenek çapında ise %18'lik bir azalma göstermiştir. Bu sonuçlar X-Işını kırınım analizi sonucu ile birleştirildiğinde metal parçacıklarının katalizör yüzeyinden daha çok gözenek içlerine düzenli bir şekilde yayıldığı kanısına varılabilir.

4.3.2. Katalitik aktivite sonuçları

Ağırlıkça %5-15 metal yüküne sahip alümina destekli nikel katalizörlerinin katalitik aktiviteleri mikrodalga ısıtmalı ve geleneksel ısıtmalı reaktörde COx içermeyen hidrojen üretiminde 36000 ml / $g_{kat.}$ saat' lik bir $GHSV_{NH3}$ ile saf amonyak akışı altında test edilmiştir. Şekil 4.17'de sunulan sonuçlar geleneksel sistemden elde edilmiştir. Alümina destekli nikel katalizörleri, 550 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çok düşük amonyak dönüşüm değerleri vermiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki ve metal yükündeki artış, daha yüksek dönüşüm değerlerine yol açmıştır. $Ni15@Al_2O_3$ katalizörü, 550 °C'de %15 ile en yüksek amonyak dönüşümünü vermiş ve daha düşük metal yüküne sahip katalizörler ($Ni5@Al_2O_3$, $Ni10@Al_2O_3$) bu sıcaklıkta kayda değer dönüşüm göstermemiştir. Yine $Ni15@Al_2O_3$ katalizörü, metal yüklemesine de bağlı olarak en yüksek performansı göstermiş ve 600 °C' de %40, 650 °C' de %96 ve 700 °C'de tam dönüşüm elde edilmiştir. Bununla birlikte $Ni10@Al_2O_3$ katalizörü yine 700 °C'de tam dönüşüme ulaşırken, %15 metal yüklü katalizöre göre daha düşük (600 °C' de %11, 650 °C' de %35) dönüşüm değerleri izlenmiştir. %5 nikel yüklü $Ni10@Al_2O_3$ katalizörü ise metal yüklemesiyle doğru orantılı olarak en düşük performansı göstermiş olup, 600 °C' de %5, 650 °C' de %23 ve 700 °C'de %67 dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Bu konuda nikel yüklü katalizörler iki farklı destek malzeme için kıyaslanacak olursa; alümina destekli katalizörlerin karbon destekli katalizörlere göre bir miktar avantajı olduğu görülmüştür. Destek malzemelerin ortalama gözenek boyut dağılımı ve metal parçacıkların aktiviteye etkisinde bölüm 1 ve bölüm 2'de değinildiği üzere alümina desteğinin daha düzenli bir gözenek yapısına sahip olduğu ve yüzeyden ziyade gözenekler içinde eşit bir biçimde dağıldığı bilindiğinden, iki destek malzemesi arasındaki aktivite farkının sebebinin de bu olduğu düşünülmektedir.

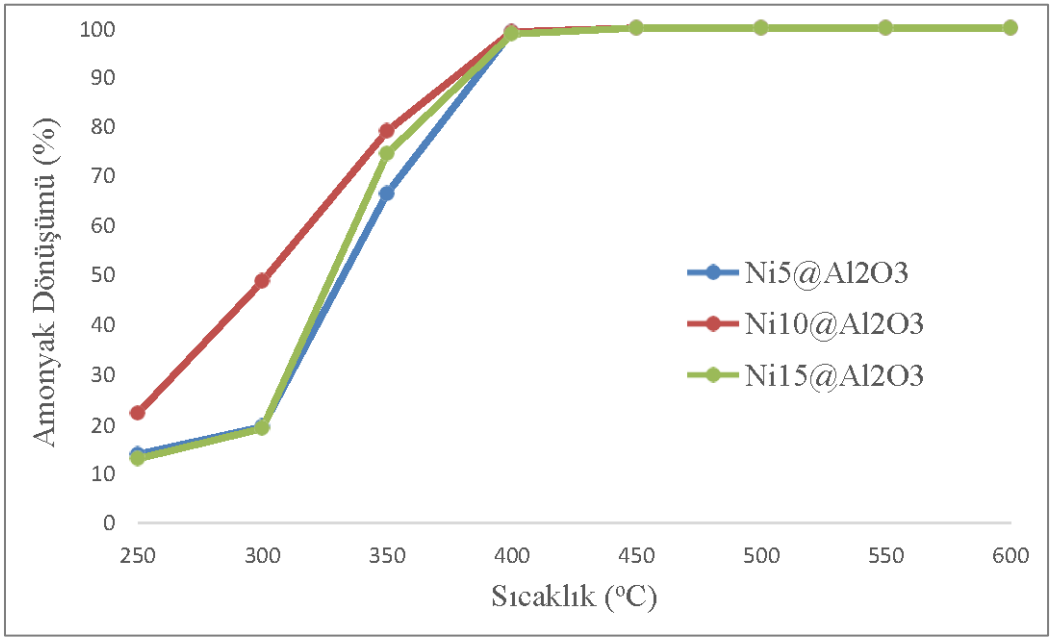


Şekil 4.17. Geleneksel sistemde alümina destekli nikel yüklü katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları

Mikrodalga ısıtmalı sistem, Şekil 4.17'de görüldüğü gibi alümina destekli nikel katalizörlerinin aktivitesini, yine bölüm 1 ve bölüm 2'de olduğu gibi, büyük ölçüde arttırmıştır. Sentezlenen katalizörlerin tümü, geleneksel sistemden farklı olarak bu sistemde 250 °C'de bile amonyak dönüşümü sağlamıştır. Bu sıcaklıkta Ni10@Al_2O_3 üzerinde %22 amonyak dönüşüm değeri elde edilmiştir. Mikrodalga jeneratör gücünün değiştirilmesi ile sıcaklık, bir dakika içinde 300 °C gibi daha yüksek sıcaklıklara yükseltilmiş ve bu katalizörler üzerinde önemli ölçüde daha yüksek aktiviteler elde edilmiş, amonyak dönüşümü Ni10@Al_2O_3 %48' e ulaşmıştır. Ni5@Al_2O_3 ve Ni15@Al_2O_3 katalizörleri için %10 metal yüklü katalizörlere göre bir miktar daha düşük dönüşümler elde edilmiş olup, önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi sebebinin fazla metal yüklemesinden gerçekleşen aglomerizasyonlar olduğu saptanmıştır. Yine de bu katalizörlerin hepsi, 400 °C'de tam dönüşüme ulaşmıştır. 250 °C ve 300 °C'de %5 ve %15 metal yüklü katalizörler sırasıyla %14 ve %20 gibi benzer dönüşümler vermiş fakat 350 °C'de farklılık göstererek %66 (Ni5@Al_2O_3) ve %74 (Ni15@Al_2O_3) dönüşüm değerlerine ulaşmıştır.

Sonuçlar yine karbon destekli nikel katalizörler ile kıyaslandığında, mikrodalga ortamında karbon destek malzemelerinin alüminaya göre avantajlı olduğu görülmüştür. Karbon temelli malzemelerin dielektrik katsayısından kaynaklı mikrodalga ışınını emme özelliği bilinmektedir. Ayrıca alümina mikrodalga ışınını emmediği için bu testler süresince 1:1

oranında karbonla karıştırılıp aktivite testlerine tabi tutulduğundan, reaksiyona giren madde miktarı, karbon destekli katalizörlere göre de daha azdır. Bu nedenle, mikrodalga ortamında nikel yüklü karbon temelli katalizörlerin alümina temelli katalizörlere göre olan avantajı, olası karşılanmaktadır.



Şekil 4.18. Mikrodalga sisteminde alümina destekli nikel yüklü katalizörlerle elde edilen aktivite sonuçları

Literatür araştırmasında alümina destekli nikel içerikli katalizör ile ilgili olarak Liu ve arkadaşlarının mikrofiber nikel yükledikleri alümina destek malzemesi dikkat çekmekte olup, geleneksel reaktör sisteminde gerçekleştirdikleri bu çalışmalarında 650 ºC'de tam dönüşüm değerlerini rapor etmişlerdir [53]. Liu ve ark., 150ml/dk amonyak akışı altında ve 0.9g katalizör kullanarak yaptıkları deneylerde (9000 ml / g_{kat}saat) hacimce %15 mikrofiber nikel yüklü alümina destekli katalizör ile 650 ºC'de tam dönüşüme ulaşmışlardır. Laboratuvarımızda yapılan çalışmalarda ise daha yüksek bir akış hızında (36000 ml/g_{kat}saat), en fazla kütlece %25 nikel yüklü katalizör kullanılarak aynı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca Liu ve ark. da geleneksel sistem üzerinden amonyak ayrıştırması deneylerini gerçekleştirmişlerdir [53].

4.4. Alümina Destekli Molibden yüklü Katalizörlere Ait Sonuçlar

Laboratuvarımızda yapılan önceki çalışmalarda, Güler ve ark. Mezogözenekli karbon, karbon nanotüp ve karbon fiber destekli molibden yüklü katalizörler hazırlayıp geleneksel ve mikrodalga reaksiyon sisteminde amonyak ayrışması reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdi [31]. Bu çalışmada Güler ve ark. geleneksel sistemde en yüksek dönüşümü 600 ^{o}C'de %49 değerinde elde ederken, mikrodalga sistemde 400 ^{o}C'de %15 molibden yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörde tam dönüşüm elde etmişlerdir [31]. Molibden ile iyi sonuçlar elde edildiğinden, tezin bu bölümünde molibdenin diğer bir destek malzemesi olan alüminada elde edilen sonuçları yer almaktadır. Yine alümina destek malzemesinin mikrodalga ışınını absorplama yeteneği düşük olduğundan mikrodalga deneyleri 1:1 oranında mezogözenekli karbon ile karıştırılarak yapılmıştır.

4.4.1. Karakterizasyon sonuçları

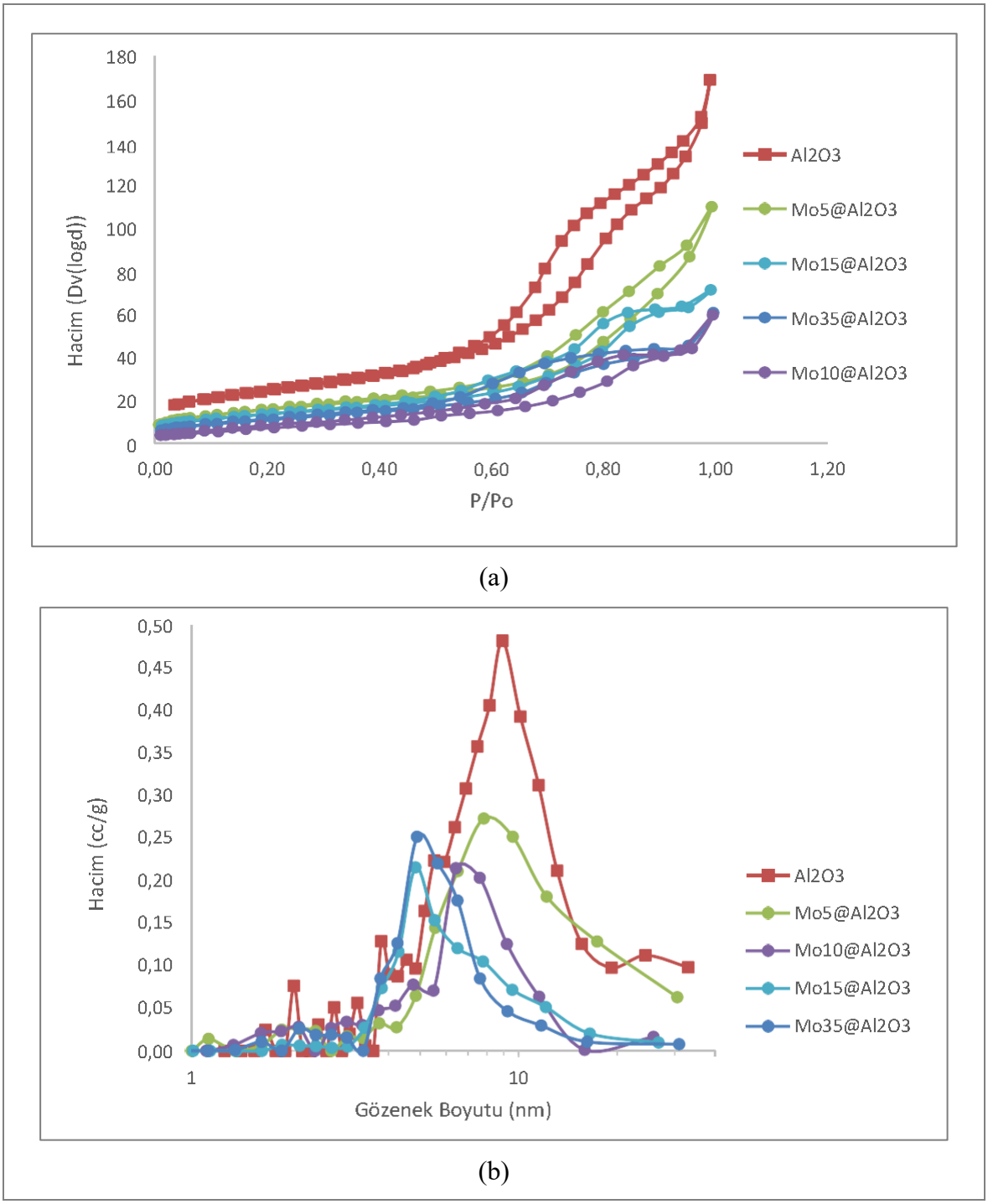
Alümina destekli molibden katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.4'te sunulmaktadır. ICP- OES analizlerinden elde edilen veriler, Emdirme işlemi ile metal yüklemesinin başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.

Çizelge 4.4. Alümina destekli molibden yüklü katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri

Numune	Mo(kütlece %) Sentez Çözeltisi	Çok Noktalı BET Yüzey Alanı (m^2/g)	BJH Ads Gözenek Hacmi (cc/g)	BJH Ads Gözenek Boyutu (nm)
Mo5@Al_2O_3	4±1	56,69	0,1722	6,582
Mo10@Al_2O_3	10±1	51,72	0,1378	6,577
Mo15@Al_2O_3	13,5±1	48,62	0,115	6,535
Mo35@Al_2O_3	36±1	41.18	0.0973	6.509
Al_2O_3	0	155.0	0.9756	6.800

Katalizörlerin gözenekli yapısını incelemek için, azot fizorpsiyon analizleri yapılmış ve Mo5@Al_2O_3, Mo10@Al_2O_3, Mo15@Al_2O_3 ve Mo35@Al_2O_3 katalizörlerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerini ve gözenek boyutu dağılım eğrileri Sekil 19'da sunulmuştur. Aynı grafikte saf Al_2O_3'e karşılık gelenler verilerde sunulmaktadır. Tablo l'de görüldüğü gibi, metal yüklemesi arttıkça yüzey alanında, gözenek hacimlerinde ve çaplarında azalma meydana gelmiş ve molibden metalinin gözenekler içerisinde yer ettiği

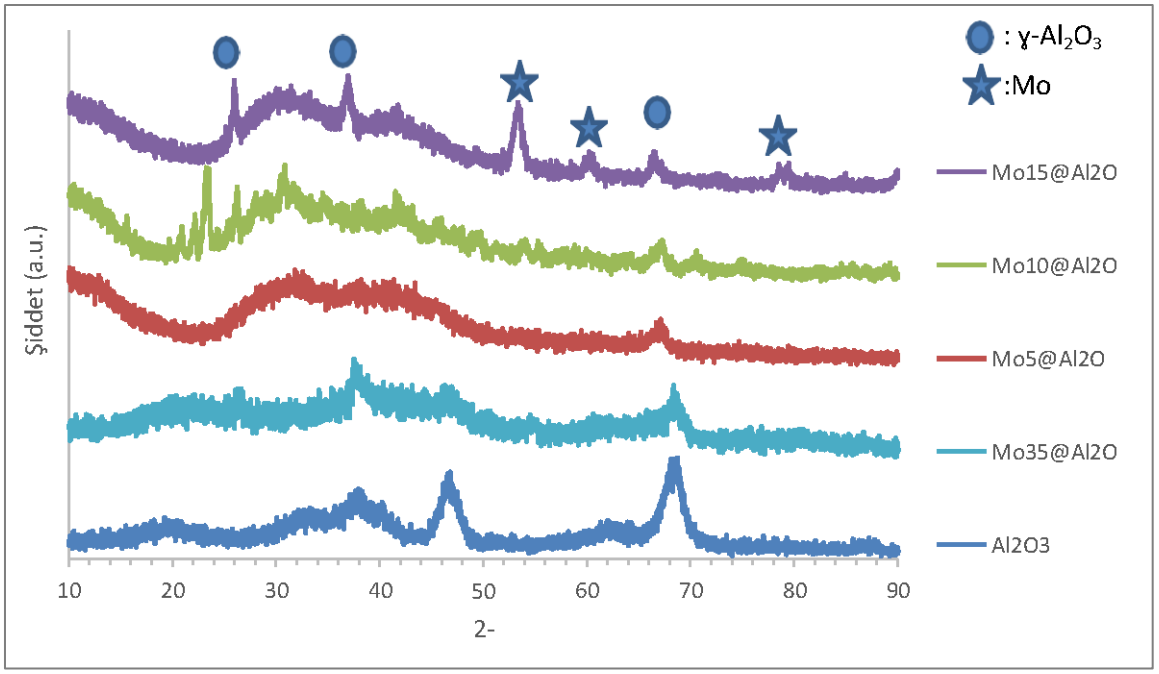
belirlenmiştir. N2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerine bakıldığında ticari alümina destek malzemesi, Şekil 4.19a'da görüldüğü gibi IUPAC sınıflandırmasına göre H2 tipi histerezis döngüsüne sahip Tip IV izotermine sahip olup bu tür histerezis döngüsü, önceki ölçümlerde de bahsedildiği gibi birbirine bağlı gözenekli ağa bağlı olan Ağ Modeli ile açıklanabilir [28,29]. Saf alümina, 6-12 nm arasında, yaklaşık 9 nm'de tepe noktası olan gözenekler göstermiştir. Metal yüklemesi arttıkça, önceki bölümlerden farklı olarak, izotermlerde kayma gözlenmiş ve daha küçük ortalama gözenek çapı belirlenmiştir. Örneğin Mo5@Al_2O_3 örneği yaklaşık 6-11 nm arasında, 7,8 nm'de tepe noktası gösterirken, Mo35@ Al_2O_3 örneği daha da gerileyip yaklaşık 4-7 nm arasında, 4,9 nm'de tepe noktası göstermiştir. Bu ortalama gözenek boyutları, BJH metoduyla yapılan analizlerdeki sonuçlarla da uyumludur (Çizelge 4.4). Dolayısıyla, metal yüklemesi izotermleri deforme edip, gözenekli bentlerin metal oksitlerle bloke edilmesine ya da gözenekler içindeki metal türlerinin yerleşmesine neden olabilecek yüzey alanını ve gözenek hacimlerini etkilediği söylenebilir.



Şekil 4.19. a) Alümina destekli molibden yüklü katalizöre ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri b) Gözenek boyutu dağılımı

$Mo5@Al_2O_3$, $Mo10@Al_2O_3$, $Mo15@Al_2O_3$ ve $Mo35@Al_2O_3$ katalizörlerinin kalsine edilip indirgenmiş formlarına karşılık gelen X-ışını kırınım analizlerinin sonuçları Şekil 4.20'de sunulmaktadır. Saf alüminanın ɣ- Al_2O_3 fazı, bu grafikte 2 teta değeri 25,85 °, 37,02 ° ve 67,17°'lik yüksek yoğunlukta bulunan pikler, JCPDS 00-010-0425'e göre saf alüminanın gama (ɣ) fazını göstermektedir. Molibden ile yüklenmiş katalizörlerde aynı

noktalarda ɣ- Al_2O_3 fazı görülmekle birlikte 2-teta değeri 53,03 °, 60,98° ve 79,07°'lik düşük yoğunluklu pikler görülmüş ve bu piklerin metalik molibden piklerine ait olduğu belirlenmiştir (JCPDS 01-1208). X-Işını kırınım modellerinde görülmektedir ki metal yüklemesi artmasına rağmen metalik molibden fazlarının şiddetleri düşük yoğunlukta seyretmiş ve alümina piklerinin de şiddeti düşmüştür. Bunun muhtemel sebebi ise metalik molibden parçacıklarının alüminanın üzerini bloke etmesi ve X-ışınının alüminaya çarpıp kırılmasını engellemesidir.

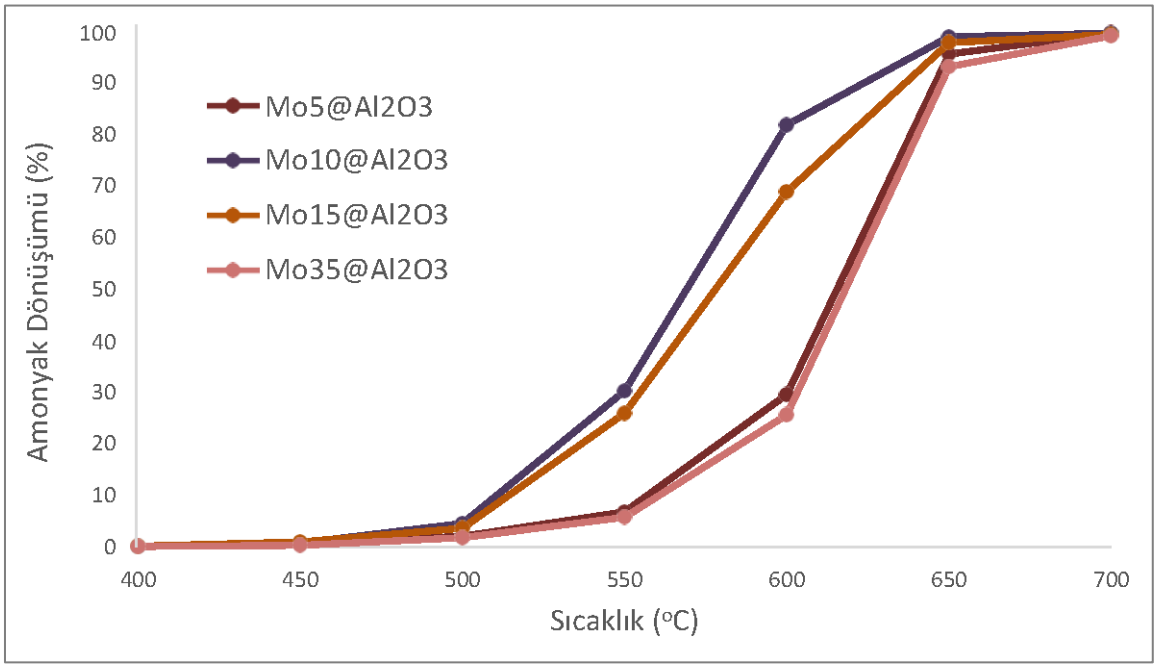


Şekil 4.20. Alümina destekli molibden içerikli katalizörlerin indirgenmiş formlarının XRD analizleri

4.4.2. Katalitik aktivite sonuçları

Alümina destekli molibden katalizörler, %5-35 metal yüküne sahip olarak belirlenmiş ve bu katalizörlerin katalitik aktiviteleri hem mikrodalga ısıtmalı hem de geleneksel ısıtmalı sistemde yine önceki bölümlerde olduğu gibi 36000 ml / g_{kat}.sa' lik saf amonyak akışı altında test edilmiştir. Geleneksel sistemden elde edilen sonuçlar Şekil 4.21'de sunulmuştur. Alümina destekli molibden yüklü katalizörler, 550 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çok düşük amonyak dönüşüm değerleri vermiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve metal yükündeki artış ile daha yüksek dönüşümler elde edilebilmiştir. Ancak bu artış %10 metal yüklemesinde tepe noktasına ulaşmış ve daha yüksek metal yüklemelerinde dönüşüm değerlerinin düşmeye başladığı görülmüştür. Bunun sebebi, önceki bölümlerde belirtildiği üzere belli bir miktar metal

yüklemesinden sonra metal parçacıklarının bir araya gelip topaklaşarak aglomerizasyona neden olması ve aktif bölge miktarını azaltmasıdır. Mo10@ Al_2O_3 katalizörü, en yüksek amonyak dönüşümünü vermiş ve 550 °C' de %81 ve 700 °C'de tam dönüşüm elde edilmiştir. Bununla birlikte Mo5@Al_2O_3 katalizörü yine 650 °C'de hemen hemen tam dönüşüme ulaşırken, %15 metal yüklü katalizöre göre daha düşük (550 °C' de %26, 600 °C' de %69, 650 °C' de tam dönüşüm) dönüşüm değerleri izlenmiştir. %35 molibden yüklü Mo35@ Al_2O_3 katalizörü ise aglomerizasyondan dolayı en düşük performansı göstermiş olup, 600 °C' de %25, 650 °C' de %93 ve 700 °C'de tam dönüşüm değerleri elde edilmiştir.

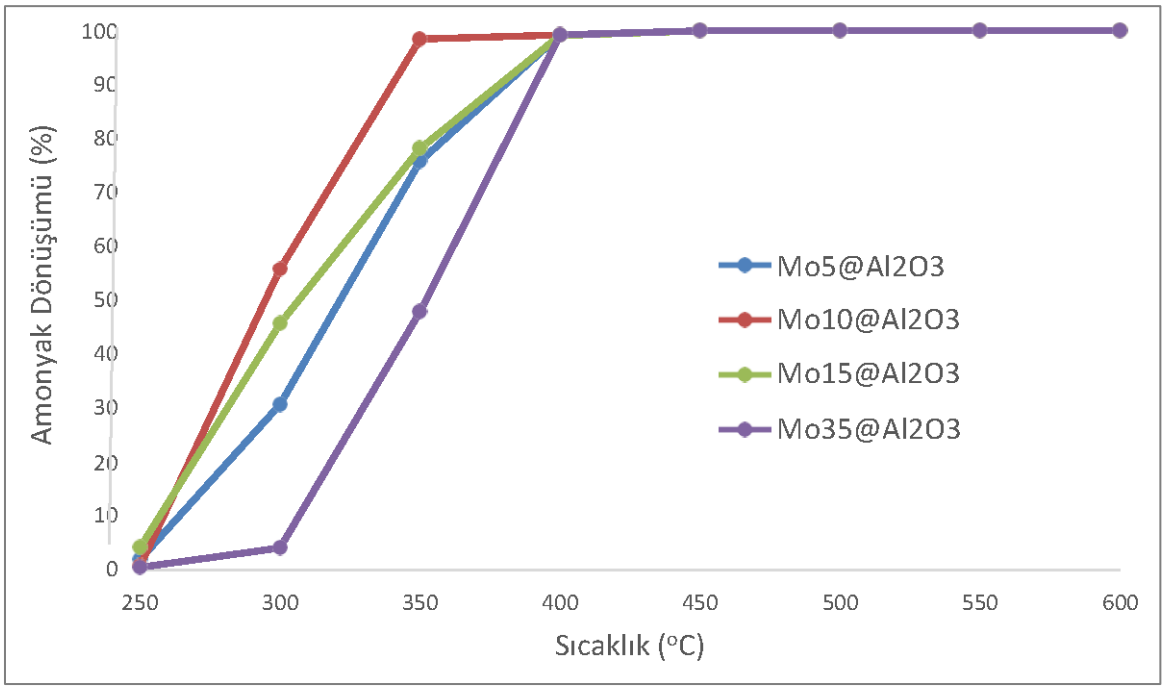


Şekil 4.21. Alümina destekli molibden katalizörlerin konvansiyonel deney sistemindeki aktivite sonuçları

Mikrodalga ısıtmalı sistem, Şekil 4.22'de görüldüğü gibi alümina destekli molibden katalizörlerinin aktivitesini önceki bölümlerde olduğu gibi büyük ölçüde arttırmıştır. Sentezlenen katalizörler, geleneksel sistemden farklı olarak bu sistemde 300 °C'de bile amonyak dönüşümü sağlamıştır. Bu sıcaklıkta Mo10@Al_2O_3 üzerinde %56 amonyak dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Sonuçlar, mikrodalga reaktöründeki sentezlenmiş alümina destekli tüm molibden katalizörlere göre 400 °C'de tam dönüşümün sağlandığını göstermiştir. Aglomerizasyon, mikrodalga ıstmalı sistemde de devam etmektedir. %10 yüklü katalizör en yüksek dönüşümü gösterirken metal yüklemesinin artmasıyla dönüşüm değerlerinde azalma gözlenmiştir. Öyle ki, ağırlıkça %35 molibden yüklü katalizör, %5 yüklü katalizörden (300 °C' de %30, 350 °C' de %75 ve 400 °C'de tam dönüşüm) bile daha

düşük dönüşüm değerleri göstermiştir (300 °C' de %4, 350 °C' de %48 ve 400 °C'de tam dönüşüm). Mikrodalga ısıtmalı sistemin önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi aglomerizasyona engel olabileceği bilinmektedir. Ancak bu belirli ölçülerde olmaktadır.

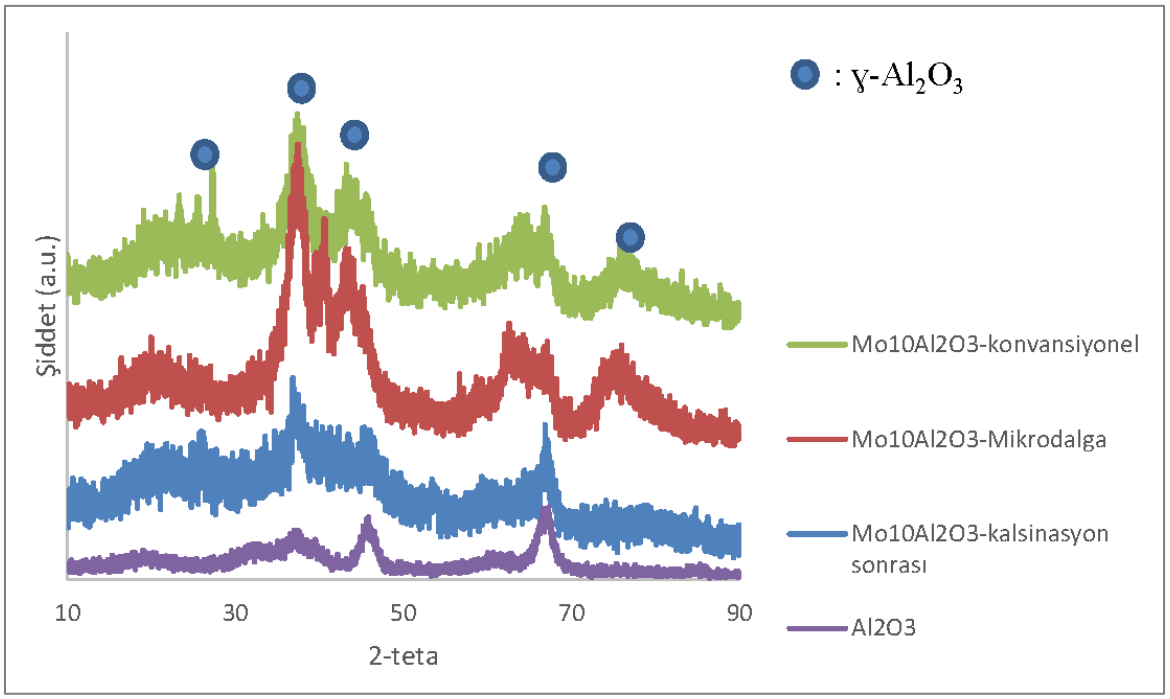
%35 metal yüklemesi, mikrodalga sistemin engel olabileceği miktardan çok daha fazladır. Bu yüzden de %35'lik katalizör, yüksek metal yüklemesine ve mikrodalga ısıtmalı sisteme rağmen %5 yüklü katalizörden daha düşük dönüşüm değerleri vermiştir.



Şekil 4.22. Alümina destekli molibden katalizörlerin mikrodalga deney sistemindeki aktivite sonuçları

XRD analizleri, katalizörlerin Mikrodalga reaktöründe ve geleneksel reaktörde kullanımlarının sonrasında yapılarında oluşabilecek değişimleri görmek için de yapılmış ve sonuçları Şekil 4.23 'de gösterilmiştir.

Alümina (ɣ) fazı, kullanılan tüm katalizörlerin yapısında gözlenmektedir. Sonuçlar, reaksiyon öncesi yapılan XRD analizi sonucu ile benzerlikte olup, mikrodalga ısıtmalı sistem ve geleneksel ısıtmalı sistemlerde yapılan reaksiyonlar sonucu katalizörlerin yapısında bir farklılık göstermemiştir.



Şekil 4.23. Alümina destekli molibden yüklü katalizörlerin mikrodalga kullanımı sonrası yapılan XRD analizlerinin sonuçları

Daha önce laboratuvarımızda yapılan çalışmalarda Güler ve ark. mezogözenekli karbon destekli molibden yüklü katalizörlerle, geleneksel sistemde en iyi sonucu 600 °C' de %15 molibden yüklü katalizörde %49 dönüşüm değeri ile almışlardı [31]. Alümina destekli molibden yüklü katalizörler incelendiğinde, geleneksel sistemde %15 molibden yüklü katalizör 600 °C' de %70 civarında bir dönüşüm değeri elde edilmiştir. Ancak alümina destekli %10 molibden yüklü katalizör incelendiğinde, yine 600 °C' de %80 civarında bir dönüşüm değeri ile öne çıkmıştır. %10 molibden yüklü katalizörün daha fazla metal içerikli yani %15 molibden yüklü katalizöre göre daha iyi sonuç vermesinin sebebi olarak katalizörün aglomerizasyona uğraması söylenebilir. Mikrodalga sistem deneyleri karşılaştırıldığında ise Güler ve ark. mezogözenekli karbon destekli sadece %15 molibden yüklü katalizörü 400 °C' de tam dönüşüme ulaşırken [31], alümina destekli molibden yüklü katalizörlerin hepsi 400 °C' de tam dönüşüme ulaşmıştır. Ancak kütlece %10 molibden içerikli alümina destekli katalizör, geleneksel sistemde olduğu gibi mikrodalga sistemde de daha iyi sonuç vererek 350 °C' de tam dönüşüme ulaşmıştır. XRD grafikleri incelendiğinde, molibden metalinin alümina destek malzemesinin gözeneklerine, mezogözenekli karbon desteğinin gözeneklerine göre daha iyi yerleştiği görülmüştür. Ayrıca mezogözenekli karbon kullanılan deneylerde molibden içerikli mezogözenekli karbondan 0,1g katalizör kullanılmış ancak yine de daha az metal içerikli 0,05g mezogözenekli karbon ile 0,05g molibden içerikli

alümina destekli katalizörler ile daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Bu veriler ışığında molibden metali için alümina destek malzemesinin karbon desteğine göre daha yüksek dönüşüm verdiği görülmüştür.

Alümina destekli metal içerikli katalizörlerde, nikel ve molibden metalleri arasında karşılaştırma yapıldığında molibdenin nikele göre daha aktif olduğu anlaşılmaktadır. Molibden metali ile yapılan mikrodalga çalışmalarında 350 °C' de tam dönüşüm ile en yüksek dönüşüm değerine kütlece %10 molibden içerikli Mo10@Al_2O_3 katalizörü ile ulaşılırken nikel içerikli katalizörlerde yine 350 °C sıcaklıkta %80 ile en yüksek dönüşüm değerine kütlece %10 nikel içerikli Ni10@Al_2O_3 katalizörü ile ulaşıldığı görülmüştür. Geleneksel sistemdeki aktiviteler karşılaştırıldığında ise iki metal için de tam dönüşüm değerleri 650 °C'de gözlenmiştir. Ancak daha düşük sıcaklıklar ele alındığında molibden içerikli alümina destekli katalizörler 600 °C'de %80 gibi yüksek bir dönüşüm değerine ulaşabilmişken, alümina destekli nikel içerikli katalizörlerde 600 °C'de en yüksek dönüşüm değerinin %40 civarında olduğu saptanmıştır. Volkan eğrisine bakıldığında molibden metalinin amonyak ayrışma reaksiyonu için nikel metalinden daha aktif olduğu görülmüş ve bu çalışmada elde edilen sonuçları desteklemiştir [13].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Amonyaktan COx içermeyen hidrojen üretimi, karbon ve alümina destek malzemesinde kobalt, nikel ve molibden katalizörleri kullanılarak mikrodalga reaktör sisteminde gerçekleştirildi. Bildiğimiz kadarıyla, bu, mikrodalga enerjisinin amonyak ayrışması reaksiyonu için karbon destekli kobalt ve nikel katalizörleri üzerine ve alümina destek malzemesi üzerine nikel ve molibden katalizörleri üzerine ilk uygulanışıdır ve mikrodalga enerjisinin farklı katalitik reaksiyonlar için karbon ve alümina destekli katalizöre uygulanması ile ilgili daha fazla çalışma için veri sağlayacaktır.

Katalitik aktivite sonuçlarına bakıldığında karbon destekli kobalt katalizörler arasında en yüksek değeri %15 kobalt yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizör 350 °C' de tam dönüşüme ulaşmıştır. Karbon destekli nikel katalizörler arasında en yüksek değeri %25 nikel yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizör 350 °C' de tam dönüşüme ulaşmıştır. Alümina destekli nikel katalizörler arasında en yüksek değeri %10 nikel yüklü alümina destekli katalizör 350 °C' de %80 dönüşüme ulaşmıştır. Alümina destekli molibden katalizörler arasında en yüksek değeri %10 molibden yüklü alümina destekli katalizör 350 °C' de tam dönüşüme ulaşmıştır.

Sonuçlar, geleneksel olarak ısıtılan reaktör sistemine kıyasla, mikrodalga reaktör sistemindeki daha düşük reaksiyon sıcaklığında daha uzun sürede bile toplam dönüşüme ulaşan daha yüksek dönüşüm değerlerine ulaşıldığını kanıtladı. Bununla birlikte, mikrogözeneklilik, grafitizasyon derecesi, nanopartiküllerin boyutu ve metal miktarı farklılıkları nedeniyle, geleneksel reaktör sisteminde 550 °C'den daha düşük bir reaksiyon sıcaklığında katalizörlerin aktivitelerinde bir fark oluşmuştur. Bu sebeple de mikrodalga enerjisinin amonyak ayrışma reaksiyonunun hız belirleme aşamasını kolaylaştırması beklenir.

KAYNAKLAR

1. Kunkes, E. L., Simonetti, D. A., Dumesic, J. A., Pyrz, W. D., Murillo, L. E., Chen, J. G. and Buttrey, D. J. (2008). The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum–rhenium catalysts. *Journal of Catalysis*, 260(1), 164-177.

2. Duan, X., Zhou, J., Qıan, G., Lı, P., Zhou, X. and Chen, D. (2010). Carbon nanofiber-supported Ru catalysts for hydrogen evolution by ammonia decomposition. *Chinese Journal of Catalysis*, 31(8), 979-986.

3. Sifer, N. and Gardner, K. (2004). An analysis of hydrogen production from ammonia hydride hydrogen generators for use in military fuel cell environments. *Journal of power sources*, *132*(1-2), 135-138.

4. Chellappa, A. S., Fischer, C. M. and Thomson, W. J. (2002). Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al2O3 for PEM fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, 227(1-2), 231-240.

5. Lucentini, I., Casanovas, A. and Llorca, J. (2019). Catalytic ammonia decomposition for hydrogen production on Ni, Ru and NiRu supported on CeO2. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25), 12693-12707.

6. Varisli, D. and Elverisli, E. E. (2014). Synthesizing hydrogen from ammonia over Ru incorporated SiO2 type nanocomposite catalysts. *International journal of Hydrogen Energy*, 39(20), 10399-10408.

7. Wang, Z., Qu, Y., Shen, X. and Cai, Z. (2019). Ruthenium catalyst supported on Ba modified ZrO2 for ammonia decomposition to COx-free hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(14), 7300-7307.

8. Lamb, K. and Dolan, M. (2019). Ammonia decomposition kinetics over LiOH-promoted, α-Al2O3-supported Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(7), 3726-3736.

9. Varisli, D. and Rona, T. (2012). COx free hydrogen production from ammonia decomposition over platinum based siliceous materials. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, *10*(1), 10-56

10. Hu, Z. P., Weng, C. C., Yuan, G. G., Lv, X. W. and Yuan, Z. Y. (2018). Ni nanoparticles supported on mica for efficient decomposition of ammonia to COx-free hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(20), 9663-9676.

11. Bell, T. E. and Torrente-Murciano, L. (2016). H_2 production via ammonia decomposition using non-noble metal catalysts: A review. *Topics in Catalysis*, 59(15-16), 1438-1457.

12. Varisli, D. and Kaykac, N. G. (2012). COx free hydrogen production over cobalt incorporated silicate structured mesoporous catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 389-398.

13. Mukherjee, S., Devaguptapu, S. V., Sviripa, A., Lund, C. R., & Wu, G. (2018). Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 162-181.

14. Srifa, A., Okura, K., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T. and Eguchi, K. (2017). Hydrogen production by ammonia decomposition over Cs-modified Co3Mo3N catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 218, 1-8.

15. Varisli, D. and Kaykac, N. G. (2016). Hydrogen from ammonia over cobalt incorporated silicate structured catalysts prepared using different cobalt salts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(14), 5955-5968.

16. Lara-García, H. A., Mendoza-Nieto, J. A., Pfeiffer, H. and Torrente-Murciano, L. (2019). COx-free hydrogen production from ammonia on novel cobalt catalysts supported on 1D titanate nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(57), 30062-30074.

17. Li, L., Chu, W., Ding, C., Xi, X., Jiang, R., & Yan, J. (2017). Embedded MoN@ C nanocomposites as an advanced catalyst for ammonia decomposition to COx-free hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(52), 30630-30638.

18. Boisen, A., Dahl, S., Nørskov, J. K. and Christensen, C. H. (2005). Why the optimal ammonia synthesis catalyst is not the optimal ammonia decomposition catalyst. *Journal of Catalysis*, 230(2), 309-312.

19. Torrente-Murciano, L., Hill, A. K. and Bell, T. E. (2017). Ammonia decomposition over cobalt/carbon catalysts—Effect of carbon support and electron donating promoter on activity. *Catalysis Today*, 286, 131-140.

20. Hu, X. C., Wang, W. W., Jin, Z., Wang, X., Si, R. and Jia, C. J. (2019). Transition metal nanoparticles supported La-promoted MgO as catalysts for hydrogen production via catalytic decomposition of ammonia. *Journal of Energy Chemistry*, 38, 41-49.

21. Huang, C., Yu, Y., Yang, J., Yan, Y., Wang, D., Hu, F., Wang, X., Zhang, R. and Feng, G. (2019). Ru/La2O3 catalyst for ammonia decomposition to hydrogen. *Applied Surface Science*, 476, 928-936.

22. Peng, P., Chen, P., Schiappacasse, C., Zhou, N., Anderson, E., Chen, D., Ruan, R. and Zhang, Y. (2018). A review on the non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis technologies. *Journal of Cleaner Production*, 177, 597-609.

23. Choudhary, T. V., Sivadinarayana, C. and Goodman, D. W. (2001). Catalytic ammonia decomposition: COx-free hydrogen production for fuel cell applications. *Catalysis Letters*, 72(3-4), 197-201.

24. Arabczyk, W., Moszyński, D. and Narkiewicz, U. (1999). The comparison of the different adsorption states of non-metals on the iron surface. *Vacuum*, 54(1-4), 3-7.

25. Li, L., Sun, L., Cang, H., Chu, W., Shao, J. And Yan, J. (2018). Silica-assisted mesoporous Co@ Carbon nanoplates derived from ZIF-67 crystals and their enhanced catalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*, 267, 134-139.

26. Varisli, D., Korkusuz, C. and Dogu, T. (2017). Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts. *Applied catalysis B: environmental*, 201, 370-380.

27. Ganley, J. C., Thomas, F. S., Seebauer, E. G. and Masel, R. I. (2004). A priori catalytic activity correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia. *Catalysis Letters*, 96(3-4), 117-122.

28. Tagliazucca, V., Schlichte, K., Schüth, F. and Weidenthaler, C. (2013). Molybdenum-based catalysts for the decomposition of ammonia: in situ X-ray diffraction studies, microstructure, and catalytic properties. *Journal of Catalysis*, 305, 277-289.

29. 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.

30. Guler, M., Dogu, T. and Varisli, D. (2017). Hydrogen production over molybdenum loaded mesoporous carbon catalysts in microwave heated reactor system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 173-182.

31. Guler, M., Korkusuz, C. and Varisli, D. (2019). Catalytic decomposition of ammonia for hydrogen production over carbon nanofiber supported Fe and Mo catalysts in a microwave heated reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(6), 20180162.

32. Sarıyer, M., Bozdağ, A. A., Sezgi, N. A. and Doğu, T. (2019). Performance comparison of microwave and conventionally heated reactors for sorption enhanced reforming of ethanol over Ni impregnated SBA-15. *Chemical Engineering Journal*, 377, 120138.

33. Lendzion-Bieluń, Z., Pelka, R. and Arabczyk, W. (2009). Study of the kinetics of ammonia synthesis and decomposition on iron and cobalt catalysts. *Catalysis Letters*, 129(1-2), 119-123.

34. Peng, P., Cheng, Y., Hatzenbeller, R., Addy, M., Zhou, N., Schiappacasse, C., Chen, D., Zhang, Y., Anderson, E., Liu, Y., Chen, P. and Ruan, R. (2017). Ru-based multifunctional mesoporous catalyst for low-pressure and non-thermal plasma synthesis of ammonia. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(30), 19056-19066.

35. Akiyama, M., Aihara, K., Sawaguchi, T., Matsukata, M., & Iwamoto, M. (2018). Ammonia decomposition to clean hydrogen using non-thermal atmospheric-pressure plasma. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31), 14493-14497.

36. Hayakawa, Y., Miura, T., Shizuya, K., Wakazono, S., Tokunaga, K. and Kambara, S. (2019). Hydrogen production system combined with a catalytic reactor and a plasma membrane reactor from ammonia. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(20), 9987-9993.

37. Bai, X., Tiwari, S., Robinson, B., Killmer, C., Li, L. and Hu, J. (2018). Microwave catalytic synthesis of ammonia from methane and nitrogen. *Catalysis Science & Technology*, 8(24), 6302-6305.

38. Hunt J, Ferrari A, Lita A, Crosswhite M, Ashley B ve Stiegman AE. (2013), Microwave-specific enhancement of the carbon-carbon dioxide (boudouard) reaction. *Journal of Physical Chemistry C* 117:871-880.

39. Domínguez, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Pis, J. J. and Menéndez, J. A. (2007). Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO2-free hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4792-4799.

40. Wang, L., Yi, Y., Zhao, Y., Zhang, R., Zhang, J. and Guo, H. (2015). NH_3 decomposition for H_2 generation: effects of cheap metals and supports on plasma–catalyst synergy. *Acs Catalysis*, 5(7), 4167-4174.

41. Akca, M. and Varisli, D. (2020). Performance of Co-Fe@ Alumina catalysts in comparison to monometallic Co@ Alumina and Fe@ Alumina catalysts for microwave assisted COx-free hydrogen production. *Molecular Catalysis*, 485, 110823.

42. Seyfeli, R. C. and Varisli, 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*

43. Girardon, J. S., Lermontov, A. S., Gengembre, L., Chernavskii, P. A., Griboval-Constant, A. and Khodakov, A. Y. (2005). Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica-supported Fischer–Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*, 230(2), 339-352.

44. Mansour, S. A. (1994). Spectrothermal studies on the decomposition course of cobalt oxysalts Part II. Cobalt nitrate hexahydrate. *Materials Chemistry and Physics*, 36(3-4), 317-323.

45. Karimi, S., Tavasoli, A., Mortazavi, Y. and Karimi, A. (2015). Cobalt supported on Graphene–A promising novel Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 499, 188-196.

46. Xiong, H., Moyo, M., Rayner, M. K., Jewell, L. L., Billing, D. G. and Coville, N. J. (2010). Autoreduction and Catalytic Performance of a Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst Supported on Nitrogen-Doped Carbon Spheres. *Chemical Catalyst Chemistry*, *2*(5), 514-518.

47. Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S. and Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 187401.

48. Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), 47-57.

49. Escobar-Alarcón, L., Espinosa-Pesqueira, M. E., Solis-Casados, D. A., Gonzalo, J., Solis, J., Martinez-Orts, M. and Haro-Poniatowski, E. (2018). Two-dimensional carbon nanostructures obtained by laser ablation in liquid: effect of an ultrasonic field. *Applied Physics A*, 124(2), 141.

50. Zhang, H., Alhamed, Y. A., Al-Zahrani, A., Daous, M., Inokawa, H., Kojima, Y. and Petrov, L. A. (2014). Tuning catalytic performances of cobalt catalysts for clean hydrogen generation via variation of the type of carbon support and catalyst post-treatment temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(31), 17573-17582.

51. Czekajło, Ł. and Lendzion-Bieluń, Z. (2016). Effect of preparation conditions and promoters on the structure and activity of the ammonia decomposition reaction catalyst based on nanocrystalline cobalt. *Chemical Engineering Journal*, 289, 254-260.

52. Du, Y., Liu, T., Yu, B., Gao, H., Xu, P., Wang, J., Wang, X. and Han, X. (2012). The electromagnetic properties and microwave absorption of mesoporous carbon. *Materials Chemistry and Physics*, 135(2-3), 884-891.

53. Liu, Y., Wang, H., Li, J., Lu, Y., Wu, H., Xue, Q. and Chen, L. (2007). Monolithic microfibrous nickel catalyst co-modified with ceria and alumina for miniature hydrogen production via ammonia decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 328(1), 77-82.

EKLER

EK-1. Katalizör sentezi için örnek hesaplama

$$\frac{x}{0{,}1 + x} = \frac{N}{100}$$

$$x \times \frac{1}{Ma\ metal} \times \frac{1\ mol\ metal\ tuzu}{1\ mol\ metal} \times Ma\ metal\ tuzu \times \frac{98}{100} = M\ metal\ tuzu$$

x: İstenilen metal miktarı (g)

N: İstenilen metal miktarı (%)

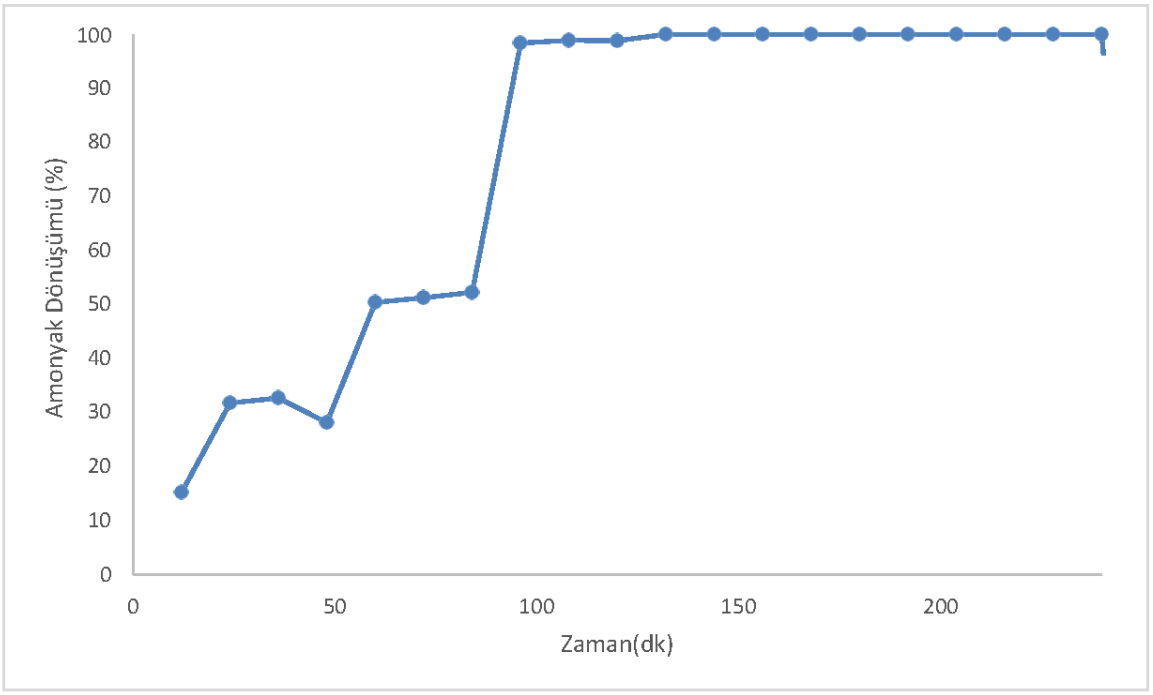
Ma metal: Eklenecek metalin molar kütlesi (g/mol)

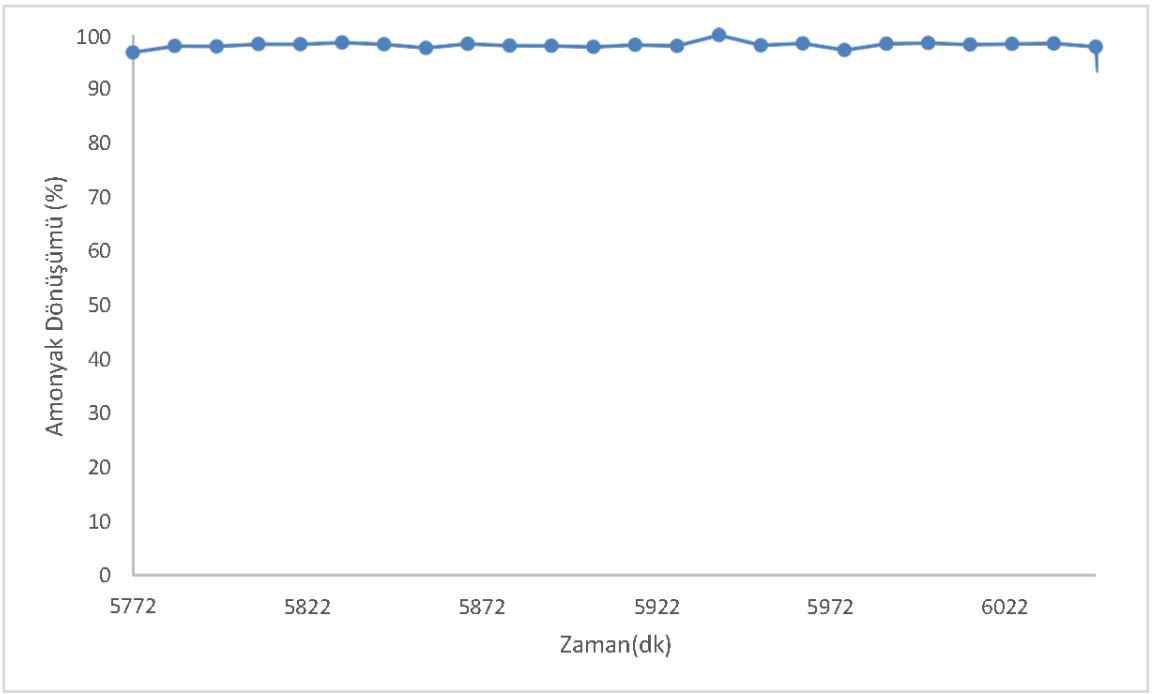
Ma metal tuzu: Eklenecek metal tuzunun molar kütlesi (g/mol)

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

EK-2. Stabilite testleri

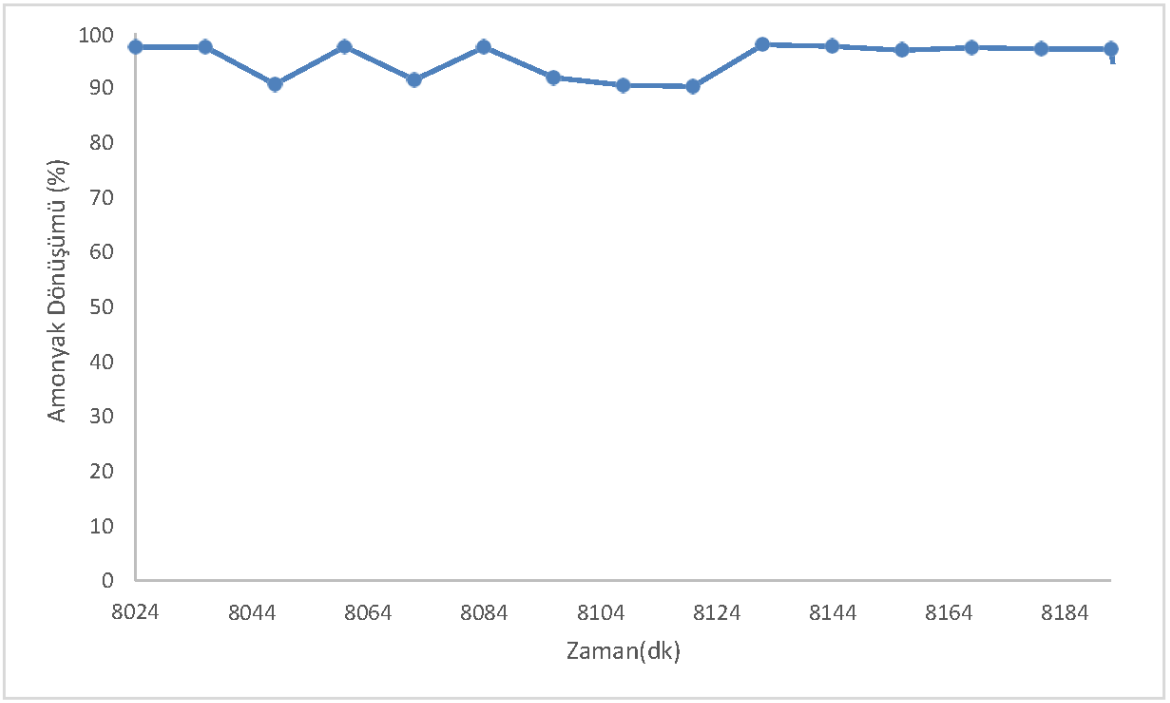
Co5@MC Katalizörü için Stabilite Testi

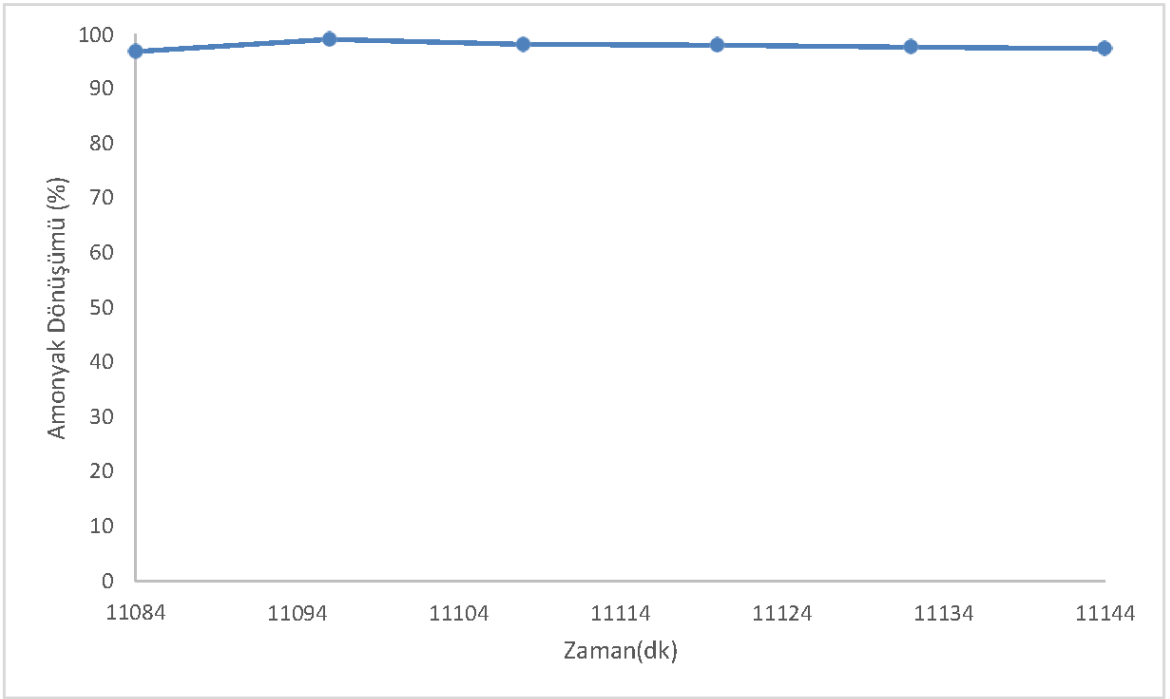




EK-2. (devam) Stabilite testleri

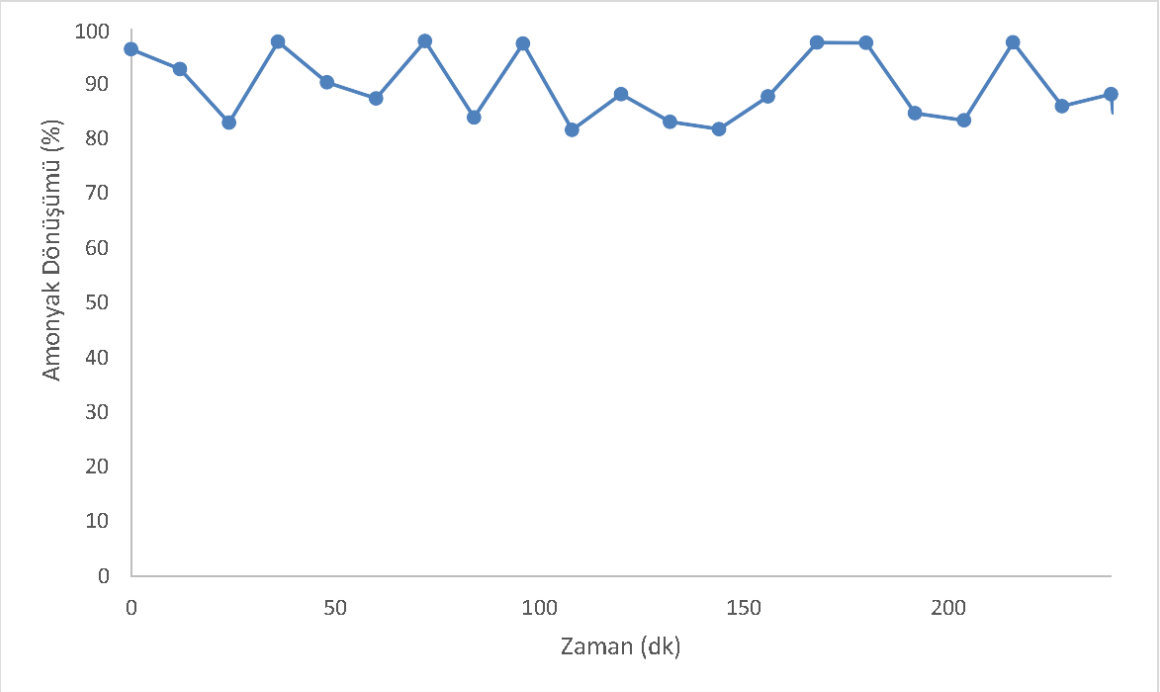
Co5@MC Katalizörü için Stabilite Testi

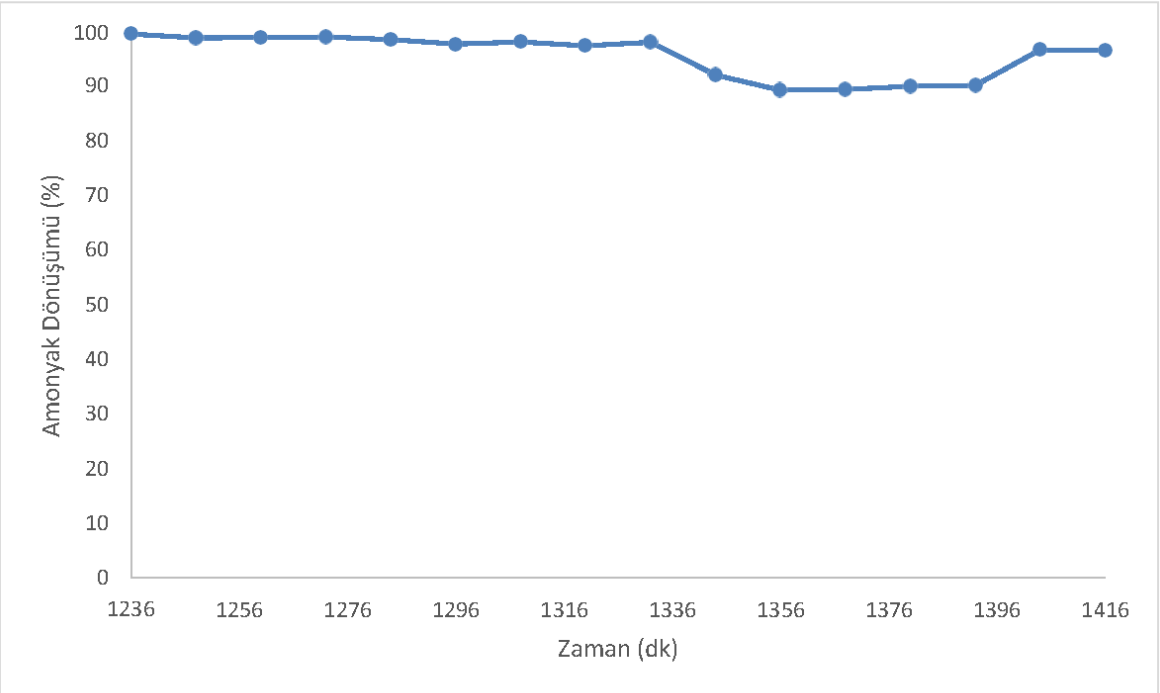




EK-2. (devam) Stabilite testleri

Co5@AC Katalizörü için Stabilite Testi





EK-3. Ni metali için ICP-OES analizi sonuçları

	Metal Tuzu	Kütlece Metal Yüzdesi	ICP-OES
Ni5@AC	$Ni(NO_3)_2•6H_2O$	%5	%5,1 ± 0,1
Ni10@AC	$Ni(NO_3)_2•6H_2O$	%10	%9,6 ± 0,1
Ni5@ Al2O3	$Ni(NO_3)_2•6H_2O$	%5	%5,1 ± 0,1
Ni15@ Al2O3	$Ni(NO_3)_2•6H_2O$	%15	%14,6 ± 0,1

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SEYFELİ, Rukan Can

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 03.04.1993, Ankara

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 (505) 319 01 42

E-mail : canseyfeli@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2017-Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2016
Lise	Alparslan Anadolu Lisesi	2011

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2020-Halen	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2019-2019	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanı
2019-2019	BİEM İlaç Sanayii A.Ş.	İş Geliştirme Uzmanı
2016-2016	Phytopharma İlaç Tic. Ltd. Şti.	Kimya Mühendisi
2015-2015	Limak Ankara Çimento	Stajyer Mühendis
2013-2013	Novagenix Biyoanalitik İlaç Ar-Ge A.Ş.	Stajyer Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Yayınlar

1. Seyfeli, R. C., and Varisli, 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*

2. Seyfeli, R. C. and Varisli, D. (2019, 8-11 September) *Activities of mesoporous carbon supported nickel catalysts for COx free hydrogen production in microwave focused reactor system,* 5th Anatolian School of Catalysis (ASC-5), İzmir, Turkey.

3. Seyfeli, R. C. and Varisli, D. (2019, 20-23 June), *Ammonıa decomposıtıon reactıon to produce Cox-free hydrogen using carbon supported cobalt catalysts in microwave heated reactor system,* 4th International Hydrogen Technologies Congress*,* Edirne, Turkey.

4. Seyfeli, R. C. ve Varisli, D. (2018, 6-9 Eylül) *Kobalt yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörler ile Mikrodalga Isıtmalı Reaksiyon Sisteminde Amonyaktan Hidrojen Üretimi,* 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Van, Türkiye.

5. Seyfeli, R.C., Yener, O., Gunduz, U. ve Sahin, A. (2016, 20-24 Ağustos) *Bentonitin CMC ve Na_2CO_3-MgO ile aktifleştirilmesi ve karakterizasyonu,* 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, Türkiye.

6. Seyfeli, R.C., Gunduz, U. and Sahin, A. (2016, 12-16 June) *Bentonite: Treatment of bentonite with Na_2CO_3 and MgO*, 4th Eurochemistry Congress, Rome, Italy.

Hobiler

Tiyatro, Gitar, Fotoğrafçılık



GAZİ GELECEKTİR...