



**KARBON DESTEK ÜZERİNE MOLİBDEN YÜKLÜ
NANOKATALİZÖRLERLE MİKRODALGA ORTAMINDA CO_x
İÇERMEYEN HİDROJEN ÜRETİMİ**

Melih GÜLER

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2018

Melih GÜLER tarafından hazırlanan “KARBON DESTEK ÜZERİNE MOLİBDEN YÜKLÜ NANOKATALİZÖRLERLE MİKRODALGA ORTAMINDA CO_x İÇERMEYEN HİDROJEN ÜRETİMİ” 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 VARİŞLİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Başkan: Prof. Dr. Nuray OKTAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep OBALI TUTUMLU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 28/09/2018

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 tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dökümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Melih GÜLER

28/09/2018

KARBON DESTEK ÜZERİNE MOLİBDEN YÜKLÜ NANOKATALİZÖRLERLE MİKRODALGA ORTAMINDA CO_x İÇERMEYEN HİDROJEN ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Melih GÜLER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2018

ÖZET

Bu tez kapsamında, karbon destekli molibden içerikli katalizörler sentezlenerek mikrodalga ortamında, amonyaktan CO_x içermeyen yüksek saflıkta hidrojen eldesi çalışılmıştır. Karbon içerikli malzemeler (mezogözenekli karbon, karbon nanotüp ve karbon nanofiber) sahip oldukları yüksek mikrodalga tutucu özellikleri nedeniyle destek maddesi olarak seçilmiş olup, ıslak emdirme yöntemiyle ağırlıkça 4.4-12.5 % Mo içeren katalizörler sentezlenmiştir. Aktivite testleri içerisinde quartz reaktörün yerleştirildiği mikrodalga cihazı içeren reaksiyon sisteminde saf amonyak akısı altında (36,000 ml/gkat.saat) gerçekleştirilmiş, sonuçların kıyaslanması amacıyla aynı deney koşullarında reaktörün sıcaklık kontrollü yatay tüp fırın içerisinde yerleştirildiği konvansiyonel reaksiyon sisteminde deneyler yapılmıştır. Katalizör yapısında kalsinasyon sonrası gözlenen molibden oksit kristalleri, indirgeme işlemi sonrasında metalik molibdene dönüşmüştür. Hazırlanan katalizörlerle konvansiyonel sistemde 500°C sıcaklığın altında amonyak dönüşümü ihmal edilir düzeydeyken, mikrodalga sisteminde 250°C sonrasında amonyak dönüşümü ve sıcaklığın bir miktar artırılması ile toplam dönüşüm rahatlıkla gözlenmiştir, örneğin mezogözenekli karbon destekli kütlece %10 molibden yüklü Mo@MC(10) katalizörü 400°C toplam dönüşüme ulaşmıştır. Mikrodalga sisteminde enerjinin aktif bileşenlere direk gönderilmesi ve reaksiyon için gereken ısının gerektiği bölgelerde oluşturulması, böylelikle ısı transferi sırasındaki kayıpların önlenmesi, hacimsel ve seçici ısıtmanın sağlanması ve mikrop plazma (sıcak nokta) oluşumları mikrodalga sistemlerde düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşüm elde edilmesinin önemli nedenleri arasında görülmektedir. Konvansiyonel sistemden farklı olarak mikrodalga sistemde kullanılan katalizörlerin yapısında Mo₂C oluşumunun gerçekleştiği, bu durumun ise aktivitenin artmasına yol açtığı ortaya konulmuştur.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Hidrojen, Amonyak, Karbon, Mikrodalga, Molibden
Sayfa Numarası : 79
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

MICROWAVE ASSISTED CO_x-FREE HYDROGEN PRODUCTION OVER CARBON
SUPPORTED MOLYBDENUM NANOCATALYSTS

(M. Sc. Thesis)

Melih GÜLER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2018

ABSTRACT

In this thesis, hydrogen production from ammonia was studied in a microwave heating system over the molybdenum incorporated carbon supported catalysts. Carbon-containing materials (mesoporous carbon, multi walled carbon nanotube, carbon nanofiber) have been used as the support material due to its high microwave retention. Molybdenum nitrate tetra hydrate has been used as the metal precursor. Catalysts were synthesized at different metal loading rates by wet impregnation method. All activity tests were performed under fixed bed quartz reactor with a flow rate of 60 ml/min of pure ammonia and using 0,1 g of catalyst in each experiment. While the ammonia conversion in the conventional system with the prepared catalysts below 500°C was negligible, the total conversion was easily observed with the ammonia conversion in the microwave system after 250°C and a slight increase in the temperature. For example, at microwave system, reaction with 10 %wt molybdenum charged Mo@MC(10) catalyst reached total conversion at 400°C temperature. In the microwave system, direct transmission of energy to the active components and formation of the heat required for the reaction in the regions where the heat is required, thus preventing loss during heat transfer, providing volumetric and selective heating, and microplasma (hot spot) occurrences are seen as important reasons for obtaining high transformations at low temperatures in microwave systems. Stability tests studied at microwave system for 10 hours with each different supported material catalysts, there are no catalyst degradation observed and no decrease of ammonia conversion. When the catalysts used after the reaction study are examined, unlike the conventional system, Mo₂C formation is realized in the structure of the catalysts with the effect of microwave usage and this situation leads to an increase in activity.

Science Code : 91209

Keywords : Hydrogen, Ammonia, Carbon, Microwave, Molybdenum

Page Number : 79

Advisor : Assoc. Prof. Dr. Dilek VARIŞLI

TEŞEKKÜR

Bugünlere gelmemde bana büyük emekleri olan, yardımlarını ve desteklerini üzerimden hiç eksik etmeyen annem Fulya GÜLER, babam Mehmet GÜLER, ablam Funda ERGÜLER ve eniştem Barbaros ERGÜLER'e teşekkürü bir borç bilirim. Bu konuyu bana yüksek lisans tez konusu olarak öneren, çalışmalarımı yakından takip eden, bilgi ve tecrübesi ile çalışmama yön veren, beni sabırla dinleyen ve çalışmamın her safhasında beni sabırla destekleyen, tüm bu süreç boyunca yanımda olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Dilek Varışlı hocama büyük bir minnetle teşekkürlerimi sunarım. Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kinetik Laboratuvarı'nda adeta bir aile olarak hissettiğim Hüseyin ARBAĞ, Birce PEKMEZCİ KARAMAN, Emine KAYA EKİNCİ, Dolunay ESLEK KOYUNCU ve Mehmet TAŞDEMİR hocalarıma desteklerinden ötürü teşekkürü bir borç bilirim. Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kinetik Laboratuvarı'ndaki benimle birlikte yüksek lisans deneylerini yapmakta olan arkadaşlarıma karşılıklı yardımlaşmalarımız ve dayanışmalarımız için 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 TÜBİTAK'a (Proje No: 214M148) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
3.DENEYSEL.....	13
3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları.....	13
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	15
3.2.1. TGA/DTA analizi.....	15
3.2.2. TPR (SICAKLIK PROGRAMLI İNDİRGEME) analizi.....	15
3.2.3. XRD (X Işını Kırınım Deseni) analizi.....	16
3.2.4. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi.....	16
3.2.5. ICP-MS analizi	17
3.2.6. HRTEM-EDX analizi.....	17
3.3. Reaksiyon Çalışmaları.....	17
3.3.1. Mikrodalga reaksiyon sistemi.....	17
3.3.2. Konvansiyonel reaksiyon sistemi	20
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	23
4.1. Karakterizasyon Sonuçları	23
4.1.1. TGA/DTA (Termal Gravimetrik Analiz) sonuçları	23
4.1.2. TPR (Sıcaklık Programlı İndirgeme) analiz sonuçları	24
4.1.3. Azot Fiziisorpsiyon analizleri.....	25
4.1.4. XRD Analiz sonuçları	32
4.1.5. HRTEM-EDX sonuçları.....	44
4.2. Aktivite Sonuçları	49
4.2.1. Mo@MC(X) tipi katalizörlere ait sonuçlar	49

	Sayfa
4.2.2. Mo@MWCNT(X) tipi katalizörlere ait sonuçlar	55
4.2.3. Mo@CF(X) Tipi Katalizörlere Ait Sonuçlar.....	58
5. SONUÇLAR.....	63
KAYNAKLAR	67
EKLER.....	73
EK-1. Katalizörler için örnek kütlece yüzde hesabı	74
EK-2. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması.....	75
EK-2. (Devam) Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması.....	76
EK-3. Mikrodalga sistemi deney verilerine örnek	77
ÖZGEÇMİŞ	77

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlere ait Sentez bilgileri.....	14
Çizelge 4.1. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlere ait özellikler.....	26
Çizelge 4.2. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlere ait özellikler.....	29
Çizelge 4.3. Karbon Nanofiber destekli Molibden içerikli katalizörlere ait özellikler.....	31



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Mo@MC(10) katalizörüne ait TGA/DTA analiz sonucu	24
Şekil 4.2. Mo@MC(10) katalizörüne ait TPR sonucu	25
Şekil 4.3. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlere ait Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon eğrileri	26
Şekil 4.4. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrileri	27
Şekil 4.5. Mo@MC(15) katalizörünün reaksiyonda kullanım sonrası azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	27
Şekil 4.6. Mo@MC(15) katalizörünün reaksiyonda kullanım sonrası gözenek çap dağılım eğrileri	28
Şekil 4.7. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	29
Şekil 4.8. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrileri	30
Şekil 4.9. Saf karbon nanofiberin ve Mo@CF katalizörlerinin kalsinasyon sonrası azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	31
Şekil 4.10. Saf karbon nanofiber ve Mo@CF katalizörlerinin kalsinasyon sonrası gözenek çap dağılım eğrileri	32
Şekil 4.11. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin kalsinasyon sonrası XRD sonuçları	33
Şekil 4.12. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin kalsinasyon ve indirgemenin sonrasındaki XRD sonuçları	34
Şekil 4.13. Mo@MC(5) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları	35
Şekil 4.14. Mo@MC(10) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları	35
Şekil 4.15. Mo@MC(15) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları	36
Şekil 4.16. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin kalsinasyon sonrası XRD sonuçları	37
Şekil 4.17. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin indirgeme sonrası XRD sonuçları	37

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. Mo@MWCNT(5) katalizörüne ait, kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikro dalga kullanıma ait XRD sonuçları	38
Şekil 4.19. Mo@MWCNT(10) katalizörüne ait, kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikro dalga kullanıma ait XRD sonuçları	39
Şekil 4.20. Mo@MWCNT(15) katalizörüne ait, kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikro dalga kullanıma ait XRD sonuçları	39
Şekil 4.21. Karbon nanofiber destekli molibden içerikli katalizörlerin kalsinasyon sonrası XRD sonuçları	40
Şekil 4.22. Karbon nanofiber destekli molibden içerikli katalizörlerin indirgeme sonrası XRD sonuçları	41
Şekil 4.23. Mo@CF(5) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları	42
Şekil 4.24. Mo@CF(10) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları	43
Şekil 4.25. Mo@CF(15) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları	43
Şekil 4.26. Mezogözenekli karbon malzemesine ait farklı büyütmelelerde HRTEM görüntüleri	45
Şekil 4.27. Mo@MC(15)Kİ katalizörüne ait farklı büyütmelelerde HRTEM görüntüsü (10 nm)	46
Şekil 4.28. Mo@MC(15)Kİ malzemesine ait farklı büyütmelelerde HRTEM görüntüsü (100-50 nm)	47
Şekil 4.29. Mo@MC(15)M malzemesine ait HRTEM görüntüsü	48
Şekil 4.30. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin konvansiyonel sistemdeki reaksiyon sonuçları	50
Şekil 4.31. Mezogözenekli karbon destekli molibden yüklü katalizörlerin mikrodalga ortamındaki reaksiyon sonuçları	51
Şekil 4.32. Kütlece %5 molibden yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması	52
Şekil 4.33. Kütlece %10 molibden yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması	52
Şekil 4.34. Kütlece %15 molibden yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması	53

Şekil	Sayfa
Şekil 4.35. Mo@MC(15) katalizörünün mikrodalga ortamında 450°C'deki reaksiyonlarının zamana bağlı dönüşüm sonuçları	54
Şekil 4.36. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin konvansiyonel sistemdeki reaksiyon sonuçları	55
Şekil 4.37. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin mikrodalga sistemindeki reaksiyon sonuçları	56
Şekil 4.38. Kütlece %5 molibden yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması	57
Şekil 4.39. Kütlece %10 molibden yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması	57
Şekil 4.40. Kütlece %15 molibden yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması	58
Şekil 4.41. Karbon Nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin konvansiyonel sistemdeki reaksiyon sonuçları	59
Şekil 4.42. Karbon Nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin mikrodalga sistemindeki reaksiyon sonuçları	60
Şekil 4.43. Kütlece %5 molibden yüklü karbon nanofiber destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması	60
Şekil 4.44. Kütlece %10 molibden yüklü karbon nanofiber destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması	61
Şekil 4.45. Kütlece %10 molibden yüklü karbon nanofiber destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması	61

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Mikrodalga ve konvansiyonel reaksiyon sistemi.....	18
Resim 3.2. Mikrodalga reaktör oyuğu, lazerli pirometre ve online bağlı GC cihazı.....	18
Resim 3.3. Mikrodalga Jeneratörü	19
Resim 3.4. Mikrodalga reaksiyon sistemi genel görünümü.....	19
Resim 3.5. Konvansiyonel reaksiyon sisteminin genel görünümü	21



SİMGELER VE KISALTMALAR

Çalışmada kullanılan bazı kısaltmaların açıklamaları aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklamalar
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
XRD	X - ışını Kırınımı
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PEM	Proton Değişim Membranı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
MC	Mezogözenekli Karbon
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
CF	Karbon Nanofiber

1. GİRİŞ

Günümüzde yaygın olarak kullanılan fosil yakıtların gerek petrolün enerji üretimi haricindeki kullanım alanlarının artması (tekstil, plastik vb.) gerekse bu fosil yakıtların tükenme olasılığı göz önünde bulundurulması dolayısıyla bilim insanları temiz ve yenilenebilir alternatif enerji kaynakları arayışına girmişlerdir. Fosil yakıt kullanımının ana ürünü olan CO₂'nin yayılımı sonucunda da, atmosferdeki karbon dioksit miktarı son yüzyıl içinde yaklaşık 1,3 kat artmış ve giderek artış göstermektedir [1]. Önümüzdeki 50 yıl içerisinde bu karbon dioksit yayılımı miktarının bugüne oranla 1,4 kat daha artma ihtimali bulunmaktadır [2]. Atmosferde bulunan karbon dioksitin neden olduğu sera etkisi, son yüz yıl içerisinde dünyadaki ortalama sıcaklığı 0,7°C yükseltmiştir ve bu yükseliş iklim değişikliğinin habercisi olarak nitelendirilebilir [3]. Bu durumlar göz önüne alındığında araştırmacılar enerji üretiminde çevreye zararı bulunan CO_x ve SO_x gazlarının salınımı olmayan yöntemlere yönelmişlerdir.

Son zamanlarda temiz enerji üretimi konusunda en ilgi çeken ve popüler olarak araştırmacılar tarafından incelenen çalışmalar yakıt hücreleri çalışmalarıdır. Alternatif enerji kaynaklarında yüksek enerji verimi ve yanma reaksiyonu sonucu yan ürün olarak sadece su oluşturması özellikleri ile hidrojen önemli bir yer edinmiştir. Hidrojen alevli ve katalitik yanma, elektrokimyasal dönüşüm ve hidrürleşme gibi pek çok yöntemle etkin bir şekilde enerji üretiminde kullanılmaktadır [2]. Hidrojen üretimi genellikle buhar reformu, ototermal reform gibi yöntemlerle gerçekleştirilmektedir ancak bu yöntemlerde hammadde olarak kullanılan metan, metanol, etanol gibi karbon içerikli maddeler olduğu için CO_x salınımı kaçınılmaz bir şekilde oluşmakta ve yine sera etkisine katkıda bulunmaktadır. Bunun yanı sıra PEM yakıt hücrelerinin verimli bir şekilde çalışabilmesi için ve anot katalizörlerde bozunma olmaması için besleme yapılan hidrojenin oldukça saf olması gerekmektedir. Beslenen hidrojenin PEM yakıt hücrelerinde herhangi bir bozunmaya mahal vermemesi için içeriğindeki karbon monoksitin 50 ppm seviyesinden düşük olması gerekmektedir [4].

Yakıt hücrelerinin performansında azalmaya ve zehirlenmeye neden olmamak için, amonyaktan CO_x içermeyen hidrojen üretimi geleneksel ısıtma sistemleriyle donatılmış reaktör sistemleri kullanılarak farklı araştırma grupları tarafından gerçekleştirilmiştir[5-7]. Bilindiği gibi amonyak, endüstriyel alanda genellikle üre, gübre gibi ürünlerin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır [8]. Bu tür proseslerde amonyak atmosfere yayılma

yoluyla ve atık su tahliyesiyle çevreye büyük miktarda salınmaktadır [30]. Bu durumlar göz önünde bulundurulduğunda salınan bu amonyağın çevre kirliliğini önleme açısından giderimi ve iyileştirilmesi önemli bir meseledir [9,10]. Günümüzde atık su içerisindeki amonyağın konsantrasyonunu düşürmek amacıyla amonyağın bozunum reaksiyonu ile hidrojen üretiminde geleneksel yöntemlere alternatif yollar bulmak üzere çalışmalar yapılmaktadır [8,9].

Hidrojen üretiminde amonyağın iyi bir alternatif olarak görülmesinin diğer bir nedeni ise hidrojenin depolanmasındaki riskin büyüklüğüdür. Araştırmacılar hidrojenin taşıma ve depolamasındaki zorlukların aşılması için çeşitli çözüm önerileri üretmeye çalışmaktadırlar. Bu çözüm yolları arasında en yaygın olarak sunulan yöntem çeşitli malzemelerin kullanımıyla doğrudan hidrojenin depolanmasıdır ancak bu malzemelerin henüz ticari olarak yaygın hale gelebilmesi için zaman gerektiği belirtilmektedir [11]. Hidrojenin depolanmasında üzerinde durulmaya başlanmış bir diğer yöntem ise hidrojeni depolamak yerine hidrojenin üretileceği hammaddenin taşınması ve hidrojene gerek duyulduğunda bu hammaddeden dönüştürülmesidir. Amonyağın depolama ve taşımadaki risklerin az olması dolayısıyla bu yöntem oldukça uygun bir hidrojen taşıyıcısı olduğu düşünülebilir.

Katalitik sistemlerde reaksiyonu gerçekleştirebilmek ve dönüşüm değerinin artırılabilmesi için gerekli olan ısı enerjisi genellikle elektriksel ısıtma veya yanma üniteleri ile sağlanmakta ısı aktarımında bu yöntemlerin etkili olduğu bilinmektedir. Günümüzde yapılan çalışmalarda sıcaklığın yapıda homojen olarak bulunması ve ısı kaybının önlenmesi amacıyla mikrodalga sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. Mikrodalga ısıtma sistemlerindeki ısı, iletim ve konveksiyon yoluyla yapılan konvansiyonel ısıtma sistemlerinden farklı olarak ısı iletimi yerine malzemeye doğrudan enerji iletimi yapmakta, mikrodalga enerjisinin malzemede doğrudan ısıya dönüştürülmesiyle elde edilir [12-15]. Son dönemlerde oldukça yaygınlaşan bu mikrodalga ısıtma sistemlerinin farklı hammaddelerden hidrojen üretimi konusunda çalışmalara rastlanılsa da hammadde olarak amonyaktan hidrojen üretimi konusunda çalışmalara rastlanılmamıştır.

Tez çalışması kapsamında mikrodalga sistem kullanılarak amonyaktan CO_x içermeyen hidrojen eldesi çalışmaları amaçlanmış, bu kapsamda elde edilen sonuçlar ile literatüre yeni ve farklı bir katkıda bulunma hedeflenmiştir. Mikrodalga tutucu özellikleri sebebiyle katalizörün destek malzemesi karbon içerikli malzemelerden seçilmiştir. Karbon içerikli malzemeler olarak mezogözenekli karbon, çok duvarlı karbon nanotüp ve karbon nanofiber

kullanılmıştır. Öncül metal olarak molibden kullanılmış, katalizörün sentez yöntemi olarak ıslak emdirme metodu kullanılmıştır. Katalizörün sentezi ile ilgili bilgiler “Katalizör sentez çalışmaları” bölümünde detaylıca sunulmuştur.





2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Sahip olduğu özellikler nedeniyle oldukça önem kazanan hidrojen, önemli bir enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılan hidrojenin, bunun yanı sıra kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren PEM yakıt hücrelerinde de kullanımı oldukça yaygındır [16,10]. PEM yakıt hücrelerinin kullanımında en önemli etken, kullanılan hidrojenin saflığıdır. Hidrojen metan, metanol, etanol gibi kimyasalların buhar yapılandırma, kısmi oksidasyon ve kömürün gazlaştırılması gibi yöntemlerle elde edilebilmektedir [18]. Kısaca hidrojenin fosil yakıtlardan üretimi oldukça yaygındır ancak bu yöntemlerde karbon içerikli yan ürünler oluşmaktadır. PEM yakıt hücrelerinin CO_x tipi bileşenlere karşı toleransı oldukça düşüktür. Bu yüzden bu tip yakıt hücrelerinde hidrojen kullanılmadan önce mutlaka saflaştırma işlemine gerek duymaktadır [4]. PEM yakıt hücrelerine benzer olarak alkali yakıt hücrelerinde de hidrojenin saf olarak kullanılması oldukça önemlidir hatta beslenen hidrojenin içinde çok düşük miktarda CO₂ bulunması dahi bu yakıt hücrelerinin bozunmasına neden olabilir [4]. Beslemedeki hidrojenin içerisinde bulunan CO_x bileşeninin yakıt hücrelerindeki katot katalizörlerin bozunmasına sebep olması, araştırmacıları CO_x içermeyen hidrojen üretim metotları konusunda çalışmalara yöneltmiştir [4,21,22].

Sürdürülebilir hidrojen üretimi ve buna müteakiben hidrojen enerjisine dönüşümünün uygulanması “hidrojen ekonomisi” olarak adlandırılmaktadır. Ne yazık ki hidrojenin fiziksel özellikleri, taşınmasını ve depolanmasını zorlaştırmaktadır. Hidrojen açısından zengin bir molekül olan sıvı amonyak, proton-değişim membranı yakıt hücrelerinde kullanılmak için kolaylıkla depolanabilir, taşınabilir ve CO_x içermeyen hidrojene dönüştürülebilirdir [23].

Haber-Bosch-Mittasch Prosesi olarak bilinen yöntemin kullanılmasıyla üretilen amonyak günümüzde genel olarak temizleyici, gübre ve patlayıcı üretiminde kullanılmış olup hidrojen yoğunluğu fazla olan yakıtlara yönelmesiyle hidrojen kaynağı olarak karşımıza çıkmıştır [24].

Amonyak parçalanması reaksiyonu genel olarak kömür ve biyokütlenin gazlaştırılması sırasında açığa çıkan amonyağın gideriminde kullanılır. Amonyak giderimiyle temiz bir enerji kaynağı olan hidrojenin üretimi; çelik, cam ve kimyasal madde endüstrilerinde

indirgeyici atmosferi oluşturulmak istenmektedir. Son zamanlarda PEM yakıt hücrelerinde CO_x içermeyen hidrojen kaynağı olarak kullanımı ile büyük önem kazanmıştır [25].

Amonyakın parçalanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi prosesinde amonyakın kolay taşınabilir olması, düşük sıcaklık ve basınçta sıvılaştırılabilmesi (293 K, 8 atm), taşınma ve depolanma özelliklerinin yanı sıra bu reaksiyonun gerçekleşebilmesi için tek besleme hattının yeterli olması, gerekli ekipmanın ufak hacim ve ağırlıklarda olabilmesi ve prosesin kolay başlatılabilmesi bu işlemi ön plana çıkartmaktadır [10, 4, 22, 25].

Amonyakın parçalanma reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur ($\Delta H = +46$ kJ/mol) ve $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ şeklinde gerçekleşmektedir. Entropi değişiminin pozitif olması nedeniyle (28.8 kal/mol.K) sıcaklığın artmasıyla Gibbs Serbest Enerjisi hızla düşmektedir [26].

Amonyak bozunma reaksiyonununun 673 K sıcaklıkta toplam dönüşüme oldukça yaklaşması nedeniyle araştırmacılar bu sıcaklıkta istenilen dönüşüme ulaşabilecek katalizör sentezlenmesine yönelmiştir. Bu yüzden literatürde amonyakın parçalanma reaksiyonu üzerinde farklı grupların çalışmalarına sıkça rastlanılmıştır. Amonyakın parçalanma reaksiyonu ile hidrojen üretiminde kullanılan katalizörlerin öncül metallerinden en çok bilineni rutenyumdur [4, 21, 27, 28, 29]. Ancak soy metal olan rutenyum oldukça maliyetli olduğundan dolayı araştırmacılar daha ucuz metallerle de araştırmalarda bulunmuşlardır. Daha ucuz metaller olarak demir (Fe) [22, 47], nikel (Ni) [48, 10], kobalt (Co) [49, 50] gibi metallerin kullanımı yaygınlaşmış, soy metaller arasında rutenyumun, ucuz metaller arasında ise nikelin daha ön planda olduğu görülmüştür [10].

Katalizörde metalin dağılımını iyi sağlamak ve yüzey alanını arttırmak amacıyla çeşitli destek malzemeleri kullanılmıştır. Kullanılan destek malzemelerinde öne çıkanlar genellikle SBA-15 [10], zeolitler [29], karbon nanotüpler [21, 51], aktif karbon [21], karbon [52, 53] gibi destek malzemeleri olmuştur.

Amonyakın bozunması ile hidrojen eldesi reaksiyonunda kullanılan katalizördeki metallerin azot tutucu olması çok önemlidir. Katalizörde kullanılan metalin yüzeyine bağlanan azot atomlarının yüzey bağlanma enerjisi NH_x bileşeninin dehidrejenasyon tepkimesine sokacak kadar güçlü, ancak azot atomlarının bir araya gelerek yüzey desorplanmasını sağlayıp katalitik döngüyü bitirecek kadar zayıf olması gerekmektedir [54]. Amonyak sentezi için

katalizörlerin aktivitesini geçiş metalleri için volkano çizimleri olarak adlandırılan teorik modellerin amonyak parçalanması reaksiyonuna uyarlanabileceği de literatürde yer almaktadır [54,55]. Boisen ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda farklı metaller için azot bağlama enerjisi ile amonyak parçalanma reaktivitesini incelemiş, volkano teoretik modeline bakılarak en uygun metalin rutenyum olduğunu görmüşlerdir [55]. Ancak önceden de belirtildiği gibi rutenyum soy metalinin pahalı olmasından dolayı ucuz metallere yönelim olmuştur. Bu durum göz önünde bulundurularak araştırma grupları farklı metallerin alaşımları veya farklı oranlarda karışımlarıyla katalizörler sentezlemişler ve çalışmalar yürütmüşlerdir. Örneğin; Duan ve arkadaşları (2012b) yüksek azot bağlanma enerjisine sahip olan molibden ve düşük bağlanma enerjisine sahip olan kobalt ile ikili karışımlar hazırlamış ve destek malzemesi olarak MCM-41 malzemesi kullanılarak sentezlenen bu katalizörlerle amonyak parçalanması reaksiyonu deneyleri yapmış ve en uygun Co/Mo oranının 7/3 olarak belirlemişlerdir [56]. Bunun yanı sıra çeşitli metallerden hazırlanan bimetalik katalizörlerle de çalışmalar yapılmıştır. Buna örnek olarak Al_2O_3 destekli Fe-Ni [57], Al_2O_3 destekli Mo-Ni [37], karbon nanotüp üzerine Fe-Co [59] katalizörleri gösterilebilir.

Amonyanın parçalanması reaksiyonu sırasında reaksiyona giren gazlar arasında hidrojenin bulunması reaksiyonu inhibe etmektedir. Amonyanın parçalanması için gerekli aktif bölgelerin hidrojen ile bloke edilmesi, kısmi olarak dehidrejenasyona uğramış bileşiklerin tekrar hidrojenasyona uğraması, hidrojeniin reaksiyonu inhibe etme şekli olarak nitelendirilmektedir [54]. Buradan da anlaşılacağı üzere saf amonyanın inert gazlar ile seyreltilmesi hidrojenin kısmi basıncını azaltıp amonyak dönüşümünde pozitif bir etki yaratabilmektedir. Bu yüzden araştırmacılar tarafından hazırlanan katalizörlerin test edilmesinde amonyanın saf bir şekilde beslenip denemeler yapmasının katalizörün etkisinin incelenmesinde daha uygun olduğu belirtilmiştir [54].

Katalizörlerde kullanılan metallerde geçiş metallerinin karbit ve nitrit yapıları da dikkat çekmektedir. Örnek olarak yüksek yüzey alanına sahip olan molibdenyum karbit, amonyak parçalanma reaksiyonunda oldukça yüksek hidrojen oluşum hızı göstermektedir[44]. Aynı koşullarda oluşan molibdenyum nitrit katalizörün yüzey alanında düşüş yaratsa da aktivitedeki düşüş yüzey alanındaki düşüşten oldukça azdır. Bu durum molibdenyum nitritin molibdenyum karbitten daha aktif olabileceğinin göstergesi olabilir [44].

Yin ve arkadaşları (2004) amonyak parçalanması reaksiyonu üzerine yaptıkları çalışmalarda karbon nanotüpleri, aktif karbon, Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 ve TiO_2 gibi çeşitli destek malzemeleri üzerine ıslak emdirme yöntemi ile Ru, Rh, Pt, Pd, Ni ve Fe metallerini yükleyip sentezlenen katalizörlerle ayrı ayrı testlerde bulunmuşlardır. Katalizör sentezi sırasında ıslak emdirme yönteminde çözücü olarak aseton kullanılmış, 328 K sıcaklıkta 5 saat kurutmanın ardından 2 saat sürekli argon akışında 823 K sıcaklıkta kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Aktivite testleri quartz cam sürekli akış reaktöründe saf amonyak akış hızı 50 ml/dak ve 250 ml/dak, kullanılan katalizör miktarı 1g (sırasıyla $GHSV_{NH_3} = 30$ litre/saat. g_{kat} ve sırasıyla $GHSV_{NH_3} = 150$ litre/saat. g_{kat}) olacak şekilde gerçekleştirilmiş, aktivite çalışmaları yapılmadan önce katalizörler indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Ürün analizleri sisteme bağlı gaz kromatografi cihazında analiz edilmiştir. Isıl iletkenlik detektörü (TCD) ve Poropak Q kolonu kullanılan gaz kromatografi cihazında taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmıştır. Katalizörler arasında en iyi sonuç 500°C sıcaklıkta hidrojen üretim hızı 28,35 mmol/dak. g_{kat} olan karbon nanotüp (CNT) destekli Ru yüklü katalizör olmuştur [21].

Karbon nanofiberler yüksek kimyasal ve ısıl kararlılık, kuvvetli mekanik dayanıklılık, yüzey karbon atomlarının dizilimleri üzerinde değişiklik yapabilme olasılığı gibi özellikleri nedeniyle katalizör olarak büyük önem kazanmaktadır. Bunun yanı sıra sahip olduğu fiber yapısı, yüm yüzeylerin reaktantlar için ulaşılabilir olmasını sağlayıp difüzyon direncini azaltmaktadır. Katalitik kimyasal buhar çökeltme yöntemiyle yaygın olarak Fe, Ni, Co gibi geçiş metalleri üzerinde karbon nanofiber büyütmesi yapılmaktadır [61].

Varışlı ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada amonyaktan CO_x 'siz hidrojen üretimi üzerinde deneyler yapmışlardır. Katalizör sentezi için "one-pot" hidrotermal yöntemi kullanılmış, kobalt/silikat içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Sentez karışımı teflon kaplı otoklavda hidrotermal sentez için 120 °C 'de 96 saat bekletilmiştir. Sentezlenen numunenin 40°C sıcaklıkta vakumlu kurutucuda kurutulmasından sonra üretilen katalizör 550°C sıcaklıkta kuru hava akışında kalsine edilmiştir. Sentezlenen her bir katalizör aktivite testlerinden önce 400°C sıcaklıkta iki saat boyunca hidrojen akışında (60 ml/dak) indirgeme işlemine tabi tutulmuş, ardından aynı sıcaklıkta 30 dakika boyunca argon gazıyla temizleme (purge) işlemi yapılmıştır. Aktivite testleri ¼ inçlik paslanmaz çelikten yapılmış sabit yataklı reaktörler kullanılarak, 400-750°C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Çalışmalarda 0,1 gram katalizör kullanılmış, katalizör iki taraftan da cam yünü ile desteklenmiştir. Aktivite analizleri için sisteme bağlı gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Kullanılan gaz

kromatografi cihazında sıcaklık iletkenlik detektörü (TCD) ve poropak Q kolonu kullanılmış, taşıyıcı gaz olarak argon gazı kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda kobalt/silikat içerikli katalizörlerin 500°C sıcaklıkta ve üzerinde aktivite gösterdiği görülmüş, 600°C’de %70 amonyak dönüşümüne ulaşılırken, 700°C ‘de toplam dönüşüme yaklaşılmıştır [60].

Varışlı ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada rutenyum yüklü SiO₂ tipi nanokompozit katalizörler ile amonyak parçalanması reaksiyonu üzerinde durmuşlardır. Katalizör sentezinde hidrotermal yöntem kullanılmış, sentez teflon kaplı otoklavda 120°C sıcaklıkta 96 saatte gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen karışım vakumlu kurutucuda 40°C sıcaklık altında kurutulmuş, ardından kuru hava akışı altında 550°C’de kalsine edilmiştir. Aktivite testlerinden önce tüm sentezlenen katalizörler 400°C sıcaklıkta 2 saat boyunca hidrojen akışında indirgenmiş, indirgenme sonrasında aynı sıcaklıkta argon gazıyla temizleme (purge) işlemi yapılmıştır. Reaktör olarak ¼ inçlik paslanmaz çelik reaktör kullanılmış, deneyler 0,1 g katalizörle gerçekleştirilmiş, katalizör her iki yandan cam yünüyle desteklenmiştir. Reaksiyonda yüksek saflıkta amonyak gazı kullanılmış, aktivite sonuçlarını incelemek için TCD detektörlü poropak Q kolonlu gaz kromatografi cihazı kullanılmış, cihaz sisteme direk bağlanmıştır. Gaz kromatografi cihazında taşıyıcı gaz olarak argon gazı kullanılmış, reaksiyonlar 400-750°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Amonyak akış hızı 300 ml/dakika olan aktivite deneylerinde, molar oranı 0,060 olan Ru/Si katalizörüyle yapılan testte %86 amonyak dönüşüm oranına ulaşılmıştır [58].

Alfred ve arkadaşları (2014) çok duvarlı karbon nanotüp destekli sezyum ve rutenyum yüklü katalizörler sentezleyerek amonyağın parçalanması reaksiyonu üzerinde çalışmalar yapmış, sezyumun reaksiyon üzerine etkisini araştırmayı amaç edinmişlerdir. Katalizör sentezi için ıslak emdirme metodu kullanılmış, çözücü olarak su kullanılmıştır. Sentezin ardından katalizörler vakumlu kurutucuda 350 K sıcaklıkta 3 saat boyunca kurutulmuş, daha sonra hidrojen akışında 500 K sıcaklıkta 1,5 saat boyunca indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Aktivite testlerinde Ce/Ru molar yükleme oranı 3 olan katalizörle gerçekleştirilen reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşük sıcaklıklarda 96,7 kJ/mol’den 59,3 kJ/mol’e düşürdüğü gözlemlenmiştir. Hidrojen üretiminin 590 K sıcaklığın üzerinde gerçekleşen reaksiyonlarda gözlemlendiği belirtilmiştir. Ce/Ru molar oranının 3’ten yüksek olması durumunda amonyağın reaksiyon sırasında katalizörün aktif bölgelerine ulaşamadığı sonucuna varılmıştır [34].

Mikrodalga ile ısıtılan sistemlerde, bir katalizörün kendisi veya bir mikrodalga alıcısı olarak seçilen katalizörün yanındaki mikrodalga enerjisini emmek için bir dielektrik malzeme bulunması gerektiği bilinmektedir [33]. Karbonlu malzemeler, güçlü bir mikrodalga emici olarak bilinir ve mikrodalga enerjisini termal enerjiye dönüştürebilir ve sıcaklıkta bir artışa neden olurlar [14, 20, 19].

Czyrkowski ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada mikrodalga plazma reaktörü kullanılarak katalizörsüz bir şekilde atmosferik basınçta CO₂ gazını ayrıştırarak kerosenden hidrojen zengin gaz üretimi yapmayı amaçlamışlardır. Çalışmalar içinde kerosenin ayrıştırılması reaksiyonunda yan ürün olarak CO₂, H₂, asetilen ve etilen oluşumu gözlenmiştir. Sonuç olarak 6 kW gücünde soğurulmuş mikrodalga gücünde 1 litre kerosenden 470 NL hidrojen edilebileceği gözlenmiştir [11].

Varışlı ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada demir yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin amonyak parçalanma reaksiyonu ile hidrojen üretiminde mikrodalga ısıtmanın etkisini incelemişlerdir. Katalizörlerin sentezini ıslak emdirme yöntemiyle yapmış, çözücü olarak 1'e 5 oranında etanol-su karışımı kullanmışlardır. Kurutulup hazırlanan numuneler 450°C sıcaklıkta beş saat boyunca 60 ml/dakika azot akışında kalsine edilmiş, aktivite testlerine başlamadan önce saf hidrojen akışında 2 saat boyunca 500°C'de indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Aktivite testleri quartz cam reaktöre 250-600°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş, sonuçlar TCD detektörlü Poropak Q kolonlu gaz kromatografi cihazında analiz edilmiştir. Araştırmacılar aktivite testleri sonucunda hazırladıkları katalizörlerden en iyi sonucu mikrodalga ortamında kütlece %10 demir yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörde elde etmiş, 450°C sıcaklıkta reaksiyonun toplam dönüşüme ulaştığı sonucuna varmışlardır. Konvansiyonel sistemde aynı katalizörlerle gerçekleştirdikleri deneylerde 400°C sıcaklığın altında gerçekleştirilen testlerde katalizör aktivitesi gözlenmezken, mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirdikleri deneylerde 250°C gibi düşük bir sıcaklıktan itibaren katalizör aktivitesi gözlemlenmiştir. Bunun nedenini mikrodalga ısıtma prensibi dolayısıyla daha fazla aktif bölgenin oluşmasına ve karbon destek malzemesinin iyi bir mikrodalga tutucu olması şeklinde öne sürmüşlerdir [17].

Elde edilen bilgilerin ışığında bu çalışmada amonyaktan CO_x içermeyen yüksek verimde hidrojen elde edilmesi amaçlanmıştır. Mikrodalga ısıtma sistemiyle hidrojen üretimi çalışma

gruplarının yeni yönelmeye başlamasından dolayı literatürde bu konudaki kaynaklar sınırlıdır. Mikrodalga tutucu özellikleri nedeniyle karbon esaslı destek malzemeleri seçilmiş, amonyak bozunması reaksiyonundaki rolü dikkate alınarak öncü metal molibden seçilmiştir. Mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirilen reaksiyonların verimi ne kadar etkilediğini göstermek amacıyla aynı koşullarda konvansiyonel sistemde de reaksiyonlar gerçekleştirilmiş, karşılaştırılması yapılmıştır. Reaksiyonun gerçekleşmesindeki en uygun koşulları belirlemek amacıyla belirli bir sıcaklık aralığında düzenli bir şekilde farklı sıcaklıklar seçilerek aktivite çalışmaları yapılmış, en uygun metal yükleme miktarını belirlemek için kütlece farklı metal miktarlarıyla katalizörler sentezlenmiş, en yüksek verimin alınabileceği koşullar belirlenmeye çalışılmıştır.



3. DENEYSEL

Deneysel kapsamda mikrodalga ortamında amonyaktan hidrojen üretimi için kullanılacak olan karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin sentezlenmesi, karakterizasyon yöntemleri ve aktivite çalışmaları bu başlık altında sunulmaktadır. İlk olarak kullanılmış olan sentez yöntemi ve bu sentez sırasındaki parametreler anlatılmaktadır. İkinci bölümde ise sentezlenmiş olan katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi açısından uygulanan karakterizasyon yöntemleri, son kısımda ise deneylerin gerçekleştirildiği reaksiyon sistemleri anlatılmaktadır. Reaksiyon sistemi kısmında mikrodalga ısıtma sistemi ve konvansiyonel ısıtma sistemi olarak iki ayrı reaksiyon sistemi ile ilgili bilgiler verilir, karşılaştırmalı olarak deney şartları sunulmaktadır.

3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları

Çalışmalarda mikrodalga ortamında gerçekleştirilecek deneyler için karbon destekli molibden katalizörleri ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Karbon destekli malzemeler mikrodalga tutucu özelliklerinden dolayı deneylerde katalizörlerin destek malzemesi olarak seçilmiştir. Bu sayede karbon içerikli malzemeler hem katalizör hem mikrodalga tutucu olarak kullanılacaktır. Emdirme yöntemi ile önce mezogözenekli karbon (MC) ile çalışmalar yapılmış, daha sonra sırasıyla çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve karbon nanofiber (CF) ile çalışmalar yapılmıştır. Islak emdirme yöntemi kullanılarak yapılan tüm sentezlerde seçilen karbon kaynağı hacimce %20 etanol-su karışımında çözülerek içerisine metal öncü tuz eklenmiştir. Katalizör sentezinde ucuz geçiş metallere molibden seçilmiş, molibden kaynağı olarak amonyum molibdat ($H_{24}Mo_7N_6O_{24}$) kullanılmıştır. Katalizörlerin sentezinde molibden miktarı kütlece %5, 10 ve 15 olacak şekilde hazırlanmış olup, gereken madde öncül miktarı EK-1’de verilen örnek hesaplamadaki gibi yapılmıştır. Karbon kaynağı ve metal öncü tuzunu içeren çözelti ısıtma manyetik karıştırıcıda 60°C sıcaklık ve 280 rpm karıştırma hızında 3 saat boyunca karıştırılmış, ardından 80°C’de 10 saat boyunca etüvde bekletilmiştir.

Deneysel kapsamda, sentezlenmiş olan molibden içerikli katalizörler Çizelge 3.1’de sunulmaktadır. Katalizörlerin sentezinde son basamak kalsinasyon işlemidir. Kalsinasyon işlemi sayesinde katalizör gözeneklerinin açılması, metal öncü tuzundan gelen safsızlıkların

uzaklaştırılması sağlanmaktadır. TGA/DTA analizleri ile elde edilen sonuçlar literatürden de yararlanılarak yorumlanmış ve sentezlenecek olan katalizörlerin kalsinasyon işlemleri için gereken sıcaklık ve süreler belirlenmiştir.

Kalsinasyon işlemi, etüvden çıkartılan malzemenin membran filtreli quartz tüp içerisine bir miktar konulması ve tüpün yatay tüp fırın içine yerleştirilerek öncelikle 10°C/dakika ısıtma hızı ile belirlenen sıcaklığa kadar üzerinden 60 ml/dakika akış hızında azot gazı geçirilerek ısıtılması ve bu sıcaklıkta belirlenen süre kadar yine üzerinden azot gazı geçirilerek tutulması şeklinde uygulanmıştır. Sentezlenen katalizörlerden mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörler için kalsinasyon işlemi malzemenin 700°C ye kadar ısıtılması ve bu sıcaklıkta 5 saat tutulması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin adlandırılması Mo@MC(X) şeklinde yapılmıştır. Burada X metalin kütlece yüzdesini ifade etmektedir. Çok duvarlı karbon nanotüp ve karbon nanofiber kullanılarak sentezlenen katalizörler de aynı şekilde 700°C ye kadar ısıtılıp 5 saat aynı sıcaklıkta tutulmuş ve sırasıyla Mo@MWCNT(X) ve Mo@CF(X) şeklinde adlandırılmıştır.

Çizelge 3.1. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlere ait bilgiler

Katalizör Adı	Kütlece Molibden Yüzdesi %	Destek Malzemesi Türü ve Kütlesi (g)		
		Mezogözenekli Karbon (MC)	Karbon Nanofiber (CF)	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT)
Mo@MC(5)	5	0,5	0,5	0,5
Mo@MC(10)	10	0,5	0,5	0,5
Mo@MC(15)	15	0,5	0,5	0,5
Mo@MWCNT(5)	5	0,5	0,5	0,5
Mo@MWCNT(10)	10	0,5	0,5	0,5
Mo@MWCNT(15)	15	0,5	0,5	0,5
Mo@CF(5)	5	0,5	0,5	0,5
Mo@CF(10)	10	0,5	0,5	0,5
Mo@CF(15)	15	0,5	0,5	0,5

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenmiş olan karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin yapısal özelliklerini belirleme TGA/DTA (Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Termal Analiz), TPR (Sıcaklık Programlı İndirgeme), XRD (X Işını kırınım deseni), Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon çalışması, HRTEM/EDX (Yüksek Çözünürlük Transmisyon Elektron Mikroskopu), ICP-MS (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) analizleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Belirtilen karakterizasyon teknikleri, sentezlenmiş olan katalizörlere kalsinasyon öncesi ve sonrası, indirgeme işlemi sonrası, mikrodalga ortamında gerçekleştirilen reaksiyon sonrası, konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon çalışması sonrası gibi farklı durumlarda kullanılıp incelenmiştir.

3.2.1. TGA/DTA (Termal Gravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Analiz) analizi

Karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin sentezlenmesinin ardından kalsinasyon işlemi uygulanarak katalizörün gözeneklerinin açılması ve katalizör üzerindeki türlü safsızlıkların giderilmesi amaçlanmıştır. Kalsinasyon sırasında uygulanacak sıcaklığın belirlenmesi amacıyla TGA/DTA analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Pyris 1 TGA analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında inert olan azot gazı kullanılmış olup sıcaklık 10°C/dakika ısıtma hızı ile 1000°C sıcaklığa kadar yükseltilmiştir. Kalsinasyon işlemleri de azot gazı geçirilerek 10°C/dakika ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. TPR (Sıcaklık Programlı İndirgeme) analizi

Deney kapsamında sentezlenen katalizörlerin metallerinin indirgeme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla TPR analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarı'nda bulunan Chembet-3000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. TPR analizinde ilk olarak, indirgeme işlemi gerçekleştirilecek olan kalsine edilmiş numunenin yüzeyindeki kirliliklerin ve nemin uzaklaştırılması amacıyla temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, bir fırın içerisinde, katalizörün bulunduğu "U" tüpünün oda sıcaklığından 150°C sıcaklığa helyum ortamında sıcaklık artış hızı 10°C/dakika olacak şekilde ısıtılması ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Silindirik

fırının oda sıcaklığına soğumasından sonra numune 10°C/dakika sıcaklık artışıyla 800°C' a kadar %5H₂-%95 N₂ gaz karışımı ile indirgeme işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.3. XRD (X Işını Kırınım Deseni) analizi

Sentezlenen katalizörlerin kalsinasyon öncesi ve sonrası, indirgeme sonrası, mikrodalga ve konvansiyonel ısıtma reaksiyon sisteminde kullanımı sonrası içerdiği kristal yapıları belirlemek amacıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde BRUKER-AXS D8 ADVANCE A25 cihazı kullanılarak XRD analizleri yapılmıştır. JPDC kartları kullanılarak kristal yapılar belirlenmiş ve aşağıda belirtilen Debye-Scherrer denklemi ile kristal boyutları hesaplanmıştır.

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

D= parçacık boyutu (nm)

λ = Kullanılan X ışınının dalga boyu (0,154056 nm)

β = FWHM

θ = Bragg Açısı (derece)

3.2.4. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Sentezlenmiş olan katalizörlerin yüzey alanlarının, gözenek hacimlerinin ve gözenek çap dağılımlarıyla ilgili bilgilerin edinilebilmesi amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Quantachrome Autosorb-6B cihazında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm katalizörler kalsinasyon işlemlerinin ardından bu analize tabi tutulmuşlardır. Her analiz öncesinde numuneler 3 saat süresince 200°C de degaz işleminden geçirilmiştir.

3.2.5. ICP-MS analizi

Sentezlenen katalizörlerin kütlece metal içeriğini belirleme amacıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda yer alan Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı ile ICP-MS analizi yapılmıştır.

3.2.6. HRTEM-EDX analizi

Sentezlenen katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla HRTEM/EDX analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda JEOL JEM 2100F HRTEM cihazı ile yapılmıştır. Katalizörler analiz öncesi alkol içerisinde çözülerek C-film kaplı bakır grid üzerine damlatılmış ve kurutulmuştur.

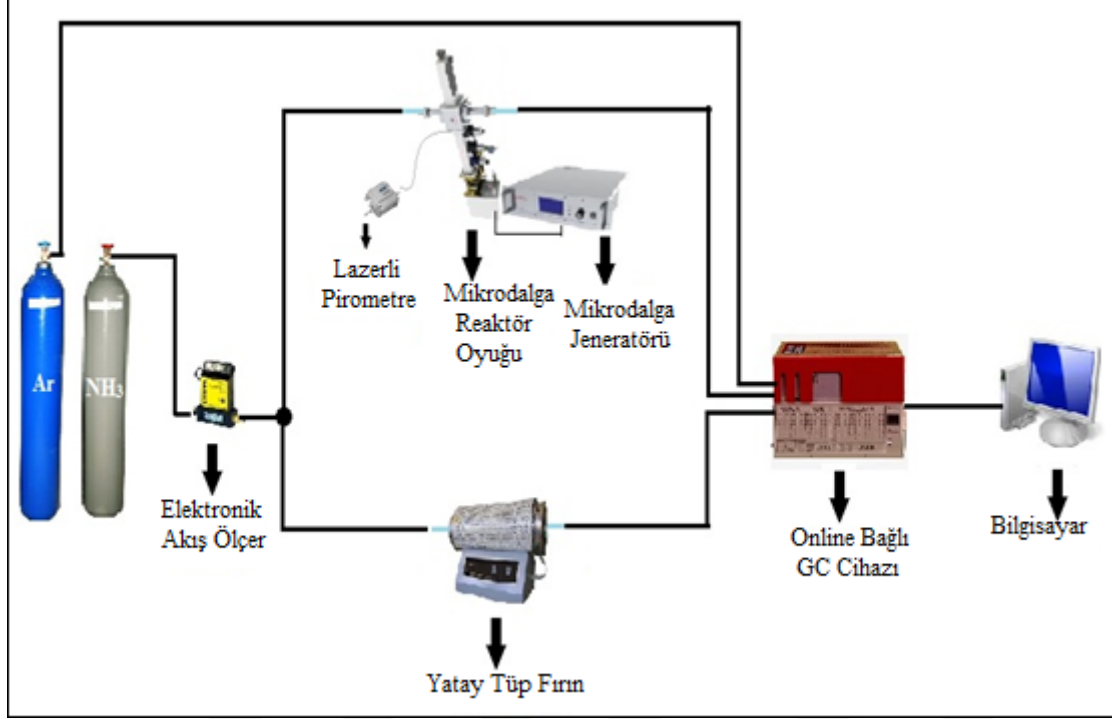
3.3. Reaksiyon Çalışmaları

Deneysel kapsamında yürütülen reaksiyon çalışmalarının yapıldığı reaksiyon sistemleri bu bölümde anlatılmaktadır. Reaksiyon sistemleri daha önceden de belirtildiği gibi mikrodalga ortamı ve konvansiyonel ısıtma sistemli olmak üzere iki şekilde düzenlenmiştir. Bu her iki reaksiyon sistemi aşağıda detaylı olarak sunulmaktadır.

3.3.1. Mikrodalga reaksiyon sistemi

Mikrodalga reaksiyon sistemi olarak adlandırılan, bir adet SAIREM marka mikrodalga jeneratörü (Şekil 3.3), bir adet SAIREM marka iyonize olmayan radyasyon ışınlanma yayım magnetronu, bir adet quartz cam reaktörün yerleştirildiği SAIREM marka mikrodalga ısıtma oyuğu (Şekil 3.2), sıcaklık ölçümü için kullanılan bir adet lazer pirometre (Şekil 3.4), ürün analizlerinin eş zamanlı ve düzenli yapılabilmesi için online bağlanmış bir adet SRI 8610C model gaz kromatografi cihazı (Şekil 3.2), gaz kromatografi cihazından alınan verilerin depolanması ve incelenmesi için kullanılan bir bilgisayar, taşıyıcı gaz olarak kullanılan saf argon gazı, besleme gazı olarak kullanılan amonyak gazı, amonyak gazının akış hızının kontrolü için kullanılan bir adet elektronik akış ölçer ve mikrodalga jeneratörünü soğutma amaçlı su giriş çıkışı hortum bağlantılarından oluşan sistem Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Üçlü vana kullanılarak amonyak gazı akışının yönü değiştirilmesi, mikrodalga ortamında ısıtma yerine yatay tüp fırın ile ısıtmanın kullanıldığı "konvansiyonel ısıtmalı reaksiyon sistemi"

ne (Şekil 3.1) geçiş yapılarak diğer aktivite çalışmalarının devam ettirilmesine olanak sağlanmıştır.



Resim 3.1. Mikrodalga ve konvansiyonel reaksiyon sistemi



Resim 3.2. Mikrodalga reaktör oyuğu, lazerli pirometre ve online bağlı GC cihazı



Resim 3.3. Mikrodalga Jeneratörü



Resim 3.4. Mikrodalga reaksiyon sistemi genel görünümü

Reaksiyon sisteminde gerçekleştirilen deneylerde kullanılan tüm katalizörler indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. İndirgeme işlemi, daha önce kalsinasyon işleminin gerçekleştirildiği aynı sistemde yapılmıştır. İndirgeme işleminin gerçekleştirildiği sistem bir adet sıcaklık kontrollü tüp fırın, 1 adet filtreli quartz cam tüp reaktör, 1 adet sabun akış ölçer, kalsinasyon işlemi için azot, indirgeme işlemi için hidrojen gazının tüpü, quartz tüplerin temizlik işlemleri kuru hava tüpünden oluşmaktadır. Her bir tüpün kontrolü için boru hatlarında iğne vanalar bulunmaktadır.

İndirgeme işlemi tamamlanmış olan katalizörler, aktivasyon çalışmalarını yapmak için 0,1 gram alınarak filtreli quartz tüp reaktör içine konulup mikrodalga oyuğuna yerleştirilmektedir. Katalizörün bulunduğu hazneyi mikrodalgaın odaklanacağı noktaya göre ayarlamak, sıcaklık ölçümünün doğruluğu açısından çok önemlidir. Sistemden geçen amonyağın hacimsel akış hızı 60 ml/dakika olarak ayarlanmıştır. Mikrodalga ortamındaki reaksiyon çalışmaları 300-600°C arasında gerçekleştirilmiş ve bu sıcaklık aralığında belirlenmiş olan her bir sıcaklık için mikrodalga jeneratöründe gerekli ayarlamalar yapıp lazerli pirometre aracılığı ile mikrodalgaın odaklandığı bölgedeki sıcaklığın ölçümü yapılmıştır. Sıcaklığın stabil tutulduğu anlarda birbirini doğrulayan en az üç veri alınıp bu verilerin ortalaması alınarak amonyağın dönüşüm değeri hesaplanmıştır. Tüm bağlantı borular ve bağlantı elemanları paslanmaz çelikten seçilmiş, reaktör çıkışı ise ürünün anında analizin yapılabilmesi için gaz kromatografi cihazına online bağlı durumdadır. Gaz kromatografi cihazının girişinde de olası safsızlıkları önlemek açısından filtre takılmıştır.

3.3.2. Konvansiyonel reaksiyon sistemi

Deneyler kapsamında sentezlenen katalizörler daha önce de belirtildiği gibi kovansiyonel sistemde de aktivasyon çalışmaları yapılmış ve mikrodalga ortamındaki yapılan aktivasyon çalışmalarıyla karşılaştırılması yapılmıştır. Konvansiyonel sistemde 70 cm uzunluğunda filtreli quartz cam reaktör kullanılmış olup, düşük sıcaklıklarda mikrodalga sistemi kadar etkili olmamasından kaynaklı 400°C ve üzeri sıcaklıklarda çalışmalar yürütülmüştür. Sıcaklık aralığı 400-600°C olarak seçilmiş, ısıtma işlemi için sıcaklık kontrollü konvansiyonel yatay tüp fırın (Protherm) kullanılmıştır. Amonyak akışı üç yollu vana yardımıyla mikrodalga reaksiyon sisteminden konvansiyonel reaksiyon sistemine çevirilip, ürün analizlerinin eş zamanlı olarak yapılması amacıyla ürün gaz çıkışı SRI 8610C model gaz kromatografi cihazına online olarak bağlanmıştır. Deneylerden elde edilen verilerin

doğruluğu açısından her belirlenen sıcaklık için en az üç kere veri alınmış, bu verilerin ortalamasına bakılarak amonyak dönüşüm değeri hesaplanmıştır. Mikrodalga reaksiyon sisteminde olduğu gibi her aktivasyon çalışması için 0,1 gram indirgenmiş katalizör kullanılmış, amonyak akış hızı 60 ml/dakika olacak şekilde sabit tutulmuştur. Konvansiyonel reaksiyon sisteminin genel görünümü Şekil 3.5 'te verilmiştir.



Resim 3.5. Konvansiyonel reaksiyon sisteminin genel görünümü

Gaz kromatografi cihazı girişi her iki reaksiyon sisteminin de kullanılabilirliği açısından değiştirilebilir olarak ayarlanmıştır ve iki reaksiyon sistemi de gaz kromatografi cihazına online olarak bağlanabilmektedir. GC cihazı TCD içermektedir ve TCD sıcaklığı 180°C, taşıyıcı gaz olarak kullanılan argon gazının basıncı ise 17 psi olarak ayarlanmıştır. Analizler için cihazda Porapak Q kolonu kullanılmış olup, amonyak ve ürün hidrojen ile argon gazının iyi ayrışması açısından kolonda 15 dakika boyunca 30°C sıcaklıkta tutulmaktadır. Bu süre içerisinde analizde sırasıyla hidrojen (0,83 dk), azot (1,053 dk) ve amonyak (6,88 dk) gözlenmektedir. Ürün dönüşümünün belirlenmesi amacıyla molce oranı %30 hidrojen, %30 amonyak ve %40 azot içeren standart gaz karışımı (Air products) ile kalibrasyon çalışmaları yapılmış olup, dönüşüm hesaplaması için cihazdan alınan veriler ile kullanılacak olan

kalibrasyon faktörleri azot için 1, hidrojen için 0,13925 ve amonyak için 1,39495 olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon ile ilgili hesaplamalar EK-2'de sunulmaktadır.

Konvansiyonel ve mikrodalga reaksiyon sistemlerinde sıcaklık ölçümleri birbirinden farklıdır. Mikrodalga reaksiyon sisteminde kullanılan lazer pirometrenin (Raytek M13) sıcaklık ölçümünün konvansiyonel sistemdekiyle eşdeğer olduğunu kanıtlamak amacıyla konvansiyonel sistemde de örnek ölçümler yapılmış ve konvansiyonel sistemdeki sıcaklık ölçüm cihazı olan ısı çifti (Elimko 6000) ile eşdeğer olduğu kanıtlanmıştır. Yapılan ölçümlerin verileri EK-3'de sunulmuştur.



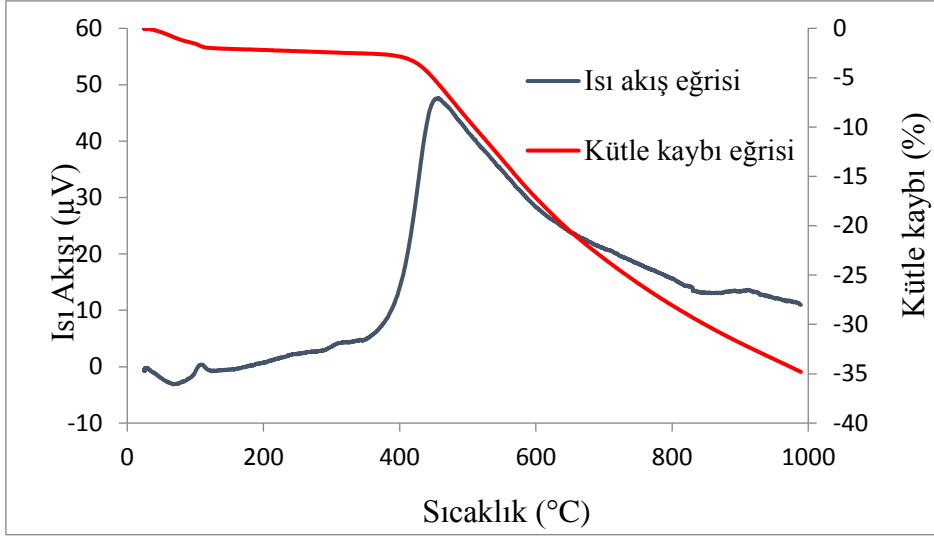
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde, sentez işlemi tamamlanan karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarının sonuçları detaylı bir biçimde sunulmaktadır. Katalizörler inert azot gazı akısında kalsine edilmeden önce, kalsine edildikten sonra, kalsine edilen numunelerin üzerinden hidrojen geçirilerek indirgeme işlemi tamamlandıktan sonra ve reaksiyon çalışmalarının ardından TGA/DTA, TPR, N₂ fizisorpsiyonu, XRD, TEM analizlerine tabi tutulmuş olup, bu işlemler sonunda katalizörün yapısında gerçekleşen değişimler karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur.

4.1.1. TGA/DTA (Termal Gravimetrik Analiz) sonuçları

Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerden mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizöre kalsinasyon öncesi azot akışı altında TGA/DTA analizi uygulanmış ve elde edilen sonuç Şekil 4.1'de sunulmuştur. Bu şekil incelendiğinde 400-800°C arasında bir egzotermik pik oluşumu ve yaklaşık %30'luk bir kütle kaybı olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, Torres ve arkadaşları (2017) molibden ve demir yüklü çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörler üzerinde yaptıkları TGA çalışmalarında kütle kaybının 400-700°C'de gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Elde edilen bu sonuçlar ve aktivite deneylerinin çalışma sıcaklık aralığının 600°C altında olması hedeflenmesi ile birlikte hazırlanan karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin 700°C ortamdaki azot geçirilerek kalsine edilmesinin uygun olduğuna karar verilmiştir.

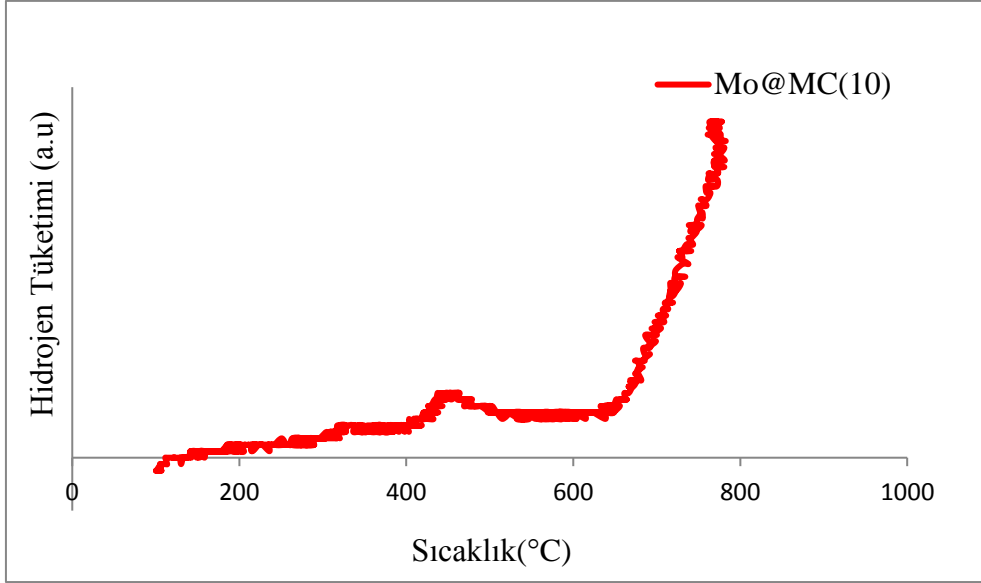


Şekil 4.1. Mo@MC(10) katalizörüne ait TGA/DTA analiz sonucu

4.1.2. TPR (Sıcaklık Programlı İndirgeme) analiz sonuçları

Kalsinasyon işlemi görmüş olan mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörler reaksiyon çalışmalarına başlamadan önce yüksek saflıkta hidrojen kullanılarak indirgeme işlemine tabi tutulmaktadır. İndirgeme işlemi katalizörlerin kalsine edildiği ünite de gerçekleştirilmektedir. İndirgeme sıcaklığına katalizör üzerinde yapılan TPR çalışması sonucu konu ile ilgili literatür çalışmaları değerlendirilerek karar verilmiştir.

Mezogözenekli karbon destek maddesi kullanılarak hazırlanan katalizör üzerinde yapılan TPR çalışması sonucu Şekil 4.2'de sunulmuştur. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde MoO₃ indirgemesinin 2 basamakta gerçekleştiği görülmüştür. İlk basamakta MoO₃, MoO₂ 'ye, 2. basamakta ise MoO₂ metalik molibdene indirgenmektedir. Barbara Lorenzut ve çalışma arkadaşları (2012) hazırladıkları Mo(10%)/YSZ katalizörlerine ait TPR çalışmalarında 400-600°C ve 600-900°C arası olmak üzere 2 ayrı hidrojen tüketim piki gözlemlemişlerdir. Şekil 4.1.de sentezlenen mezogözenekli karbon destekli molibden yüklü katalizöre ait TPR sonuçlarında buna benzer olarak 400-550°C arası ve 700°C olmak üzere iki adet belirgin hidrojen tüketim piki yer aldığı görülmektedir ve bunların MoO₂ ve metalik Mo oluşumuna işaret ettiği düşünülmektedir. Literatür verileri ve katalizör üzerinde yapılan TPR analizi sonucu göz önüne alındığında karbon destekli molibden içerikli katalizörlerdeki indirgeme işlemlerinin 2 saat süre boyunca 600°C 'de gerçekleştirilmesi uygun görülmüştür. Tez kapsamında hazırlanan çok tabakalı karbon nanotup ve karbon fiber destekli katalizörlerin indirgenme işlemleri de aynı koşullar altında yapılmıştır.



Şekil 4.2. Mo@MC(10) katalizörüne ait TPR sonucu

4.1.3. Azot Fizisorpsiyon analizleri

Sentezlenen karbon destekli molibden içerikli katalizörler yüzey alanı, gözenek cap boyutu ve dağılımı özelliklerinin belirlenmesi amacı ile azot fizisorpsiyon çalışmalarına tabi tutulmuş olup bu bölümde elde edilen sonuçlar sunulmaktadır. Metal yükleme miktarındaki değişikliklerin yanısıra konvansiyonel ve mikrodalga ortamında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarının farklı karbon destek maddeleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin yapısal özelliklerine etkisi elde edilen bu sonuçlarla ortaya konulmaktadır.

Mo@MC(X) tipi katalizörlere ait sonuçlar

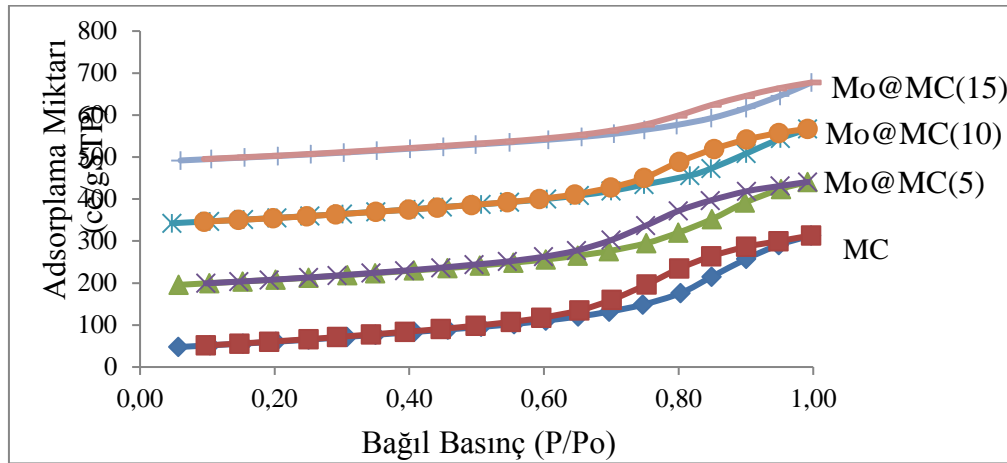
Ticari olarak temin edilmiş ve destek maddesi olarak kullanılan saf mezogözenekli karbon (99.95% saflıkta, Sigma Aldrich) ve kalsine edilmiş mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin N₂ fizisorpsiyon analizi ile belirlenen özellikleri Çizelge 4.1'de özet olarak sunulmaktadır. Sentez çözeltileri molibden yüklemesinin ağırlıkça 5, 10 ve 15 olması hedeflenerek hazırlanan Mo@MC(5), Mo@MC(10) ve Mo@MC(15) katalizörleri üzerinde yapılan ICP analizleri, bu katalizörlerin yapısında ağırlıkça sırasıyla %4, 9,2 ve 12,2 molibden bulunduğunu göstermiştir. Çok noktalı BET analizi sonuçlarına göre, destek malzemesi olarak kullanılan saf mezogözenekli karbonun yüzey alanı 262,4 m²/g iken, metal yüklemesi ile birlikte yüzey alanının 187,1 m²/g'a kadar düştüğü görülmektedir. BJH desorpsiyon gözenek hacimlerine bakıldığında saf mezogözenekli

karbona $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlenirken, Mo@MC(5), Mo@MC(10) ve Mo@MC(15) yapısında bu hacim sırasıyla $0,46$; $0,42$ ve $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1). Bu sonuçlar molibdenin bir miktar gözeneklerin içinde de yer aldığını işaret etmektedir.

Çizelge 4.1. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlere ait özellikler

Katalizör Adı	Mo wt % (sentez çözeltisi)	Mo wt % (ICP sonucuna göre)	Çok Noktalı BET (m^2/g)	BJH Desorp. Gözenek Hacmi (cm^3/g)	BJH Desorp. Gözenek Çapı (nm)
Saf MC	-	-	262,4	0,50	6,59
Mo@MC(5)K	5	4	211,0	0,46	7,82
Mo@MC(10)K	10	9,2	199,7	0,42	9,59
Mo@MC(15)K	15	12,2	187,1	0,35	2,74
Mo@MC(15)C	15	12,2	186,1	0,44	6,53
Mo@MC(15)M	15	12,2	184,6	0,62	7,83

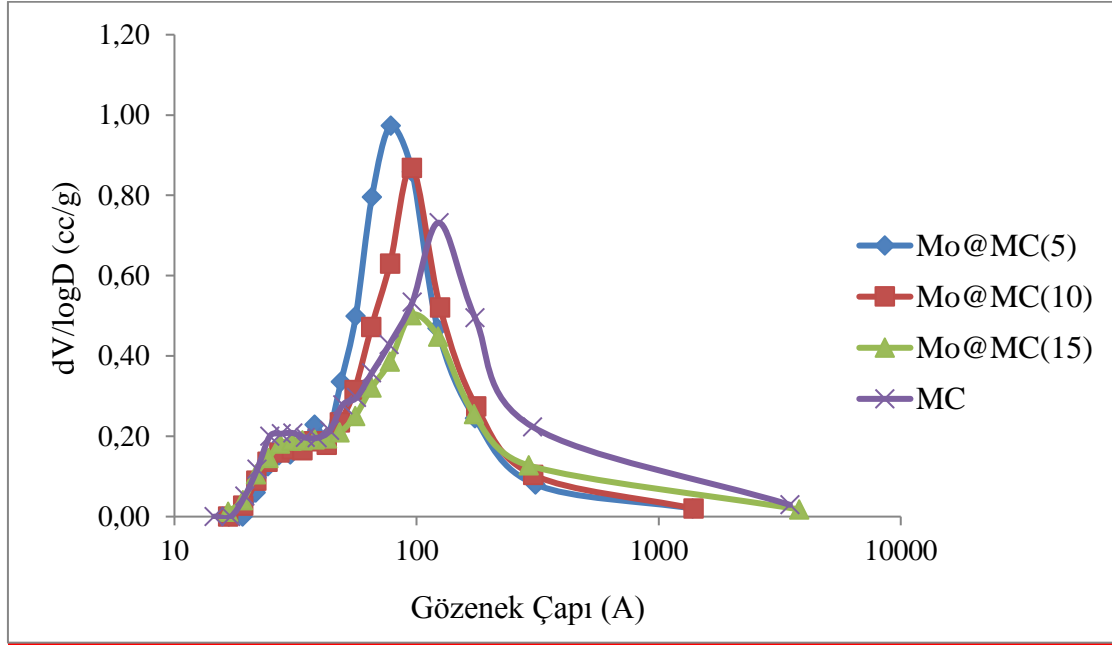
Katalizörlere ait azot adsorpsiyon -desorpsiyon eğrileri Şekil 4.3'de mezogözenekli karbona ait verilerle karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm yapısı H2 histerisis ile birlikte saf mezogözenekli karbona olduğu gibi molibden tuzu kullanılarak hazırlanmış katalizörlerde de belirgin bir şekilde görülmüştür.



Şekil 4.3. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlere ait Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon eğrileri

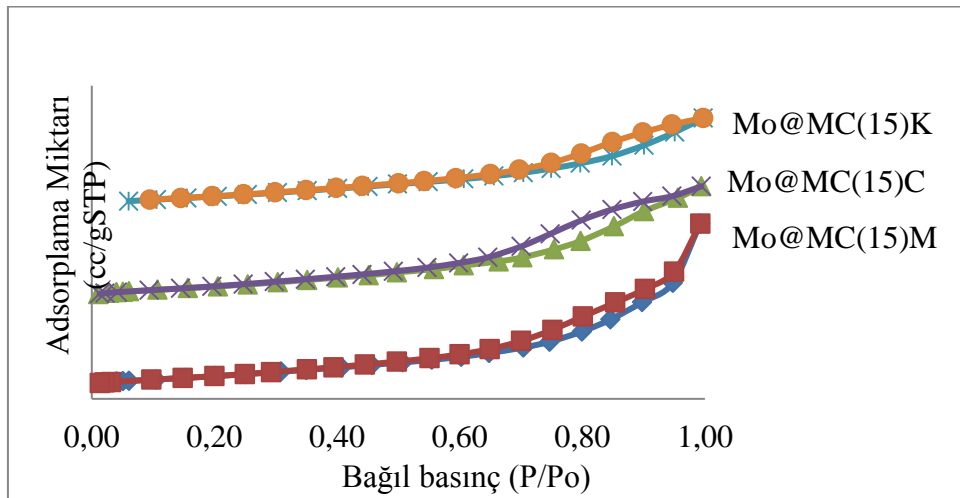
Katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrileri ise Şekil 4.4'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre mezogözenekli karbon üzerine molibden tuzu yüklemesi yapmak, karbonun yapısı

üzerinde belirgin bir değişim yaratmamıştır. Karbon üzerine yapılan metal yüklemesi gözenek hacminde düşüşe neden olurken en yüksek metal yüklemesine sahip katalizörde mikro düzeyde gözeneklerin daha fazla olması bu şekil vasıtası ile yorumlanmıştır.



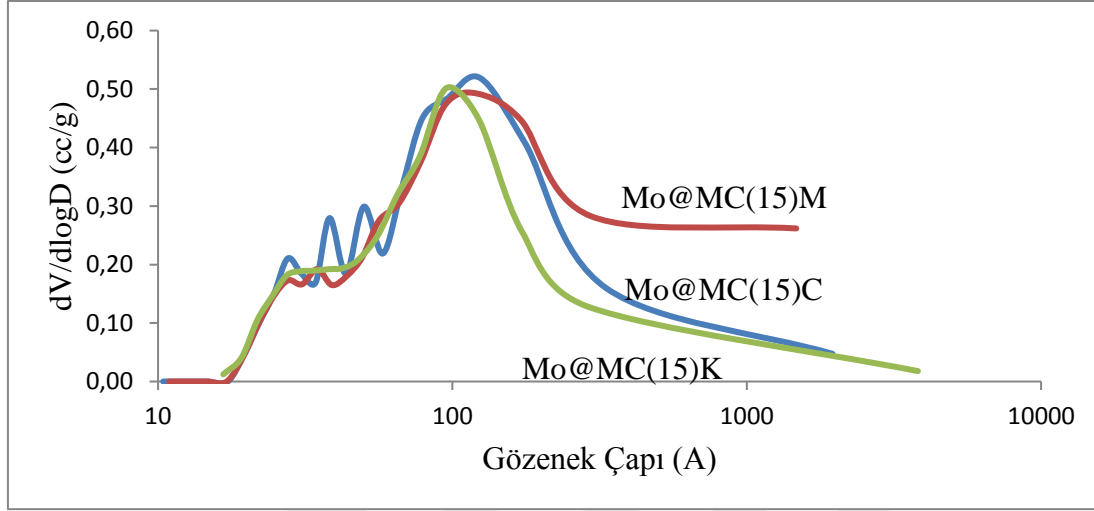
Şekil 4.4. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrileri

Hazırlanan katalizörlerden Mo@MC(15) katalizörü, mikrodalga ortamında (Mo@MC(15)M) ve konvansiyonel sistemde (Mo@MC(15)C) reaksiyon çalışmalarına tabi tutulduktan sonra azot fizisorpsiyon analizleri tekrarlanmıştır.



Şekil 4.5. Mo@MC(15) katalizörünün reaksiyonda kullanım sonrası azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de ve Şekil 4.5-4.6'da detaylı bir şekilde sunulmuştur. Katalizörün gözenek yapısında gerek konvansiyonel sistemde gerekse mikrodalga ortamında olsun reaksiyon çalışmaları sonrasında belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.6. Mo@MC(15) katalizörünün reaksiyonda kullanım sonrası gözenek çap dağılım eğrileri

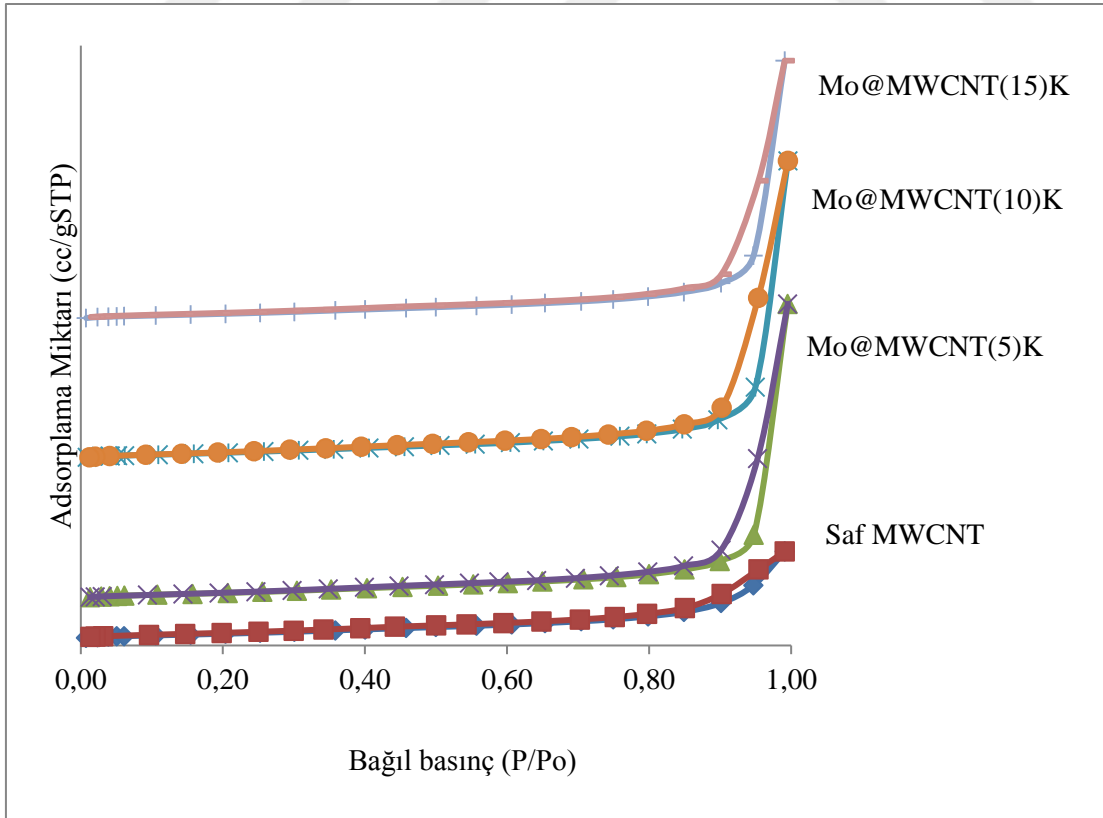
Mo@MWCNT(X) tipi katalizörlere ait sonuçlar

Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Şekil 4.7'de sunulmuştur. Azot fizisorpsiyon eğrilerine bakarak katalizörlerin IUPAC sınıflandırılmasına göre mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu işaret eden tip IV adsorpsiyon eğrilerine sahip olduğu görülmektedir. Histerisis oluşumu gözlenmektedir. Saf haldeki çok duvarlı karbon nanotüp 248 m²/g'lık bir yüzey alanına sahipken metal yüklemesi destek malzeme üzerinde yüzey alanını düşürücü bir etki yaratmıştır. Metal yüklemesi arttıkça bu etki daha belirgin hale gelmiştir. Çizelge 4.2'ye bakıldığında kütlece %5 molibden yüklü olan Mo@MWCNT(5) katalizörünün yüzey alanı 226,5 m²/g; kütlece %15 molibden yüklemesi yapılan Mo@MWCNT(15) katalizörünün yüzey alanı ise 187,1 m²/g olarak ölçülmesi ölçülmüştür. Yapılan ICP analizi sonuçlarına göre Mo@MWCNT(5), Mo@MWCNT(10) ve Mo@MWCNT(15) katalizörlerindeki yüklü molibden miktarı ağırlıkça sırasıyla %3,5; 6,6 ve 12,5 olarak ölçülmüştür.

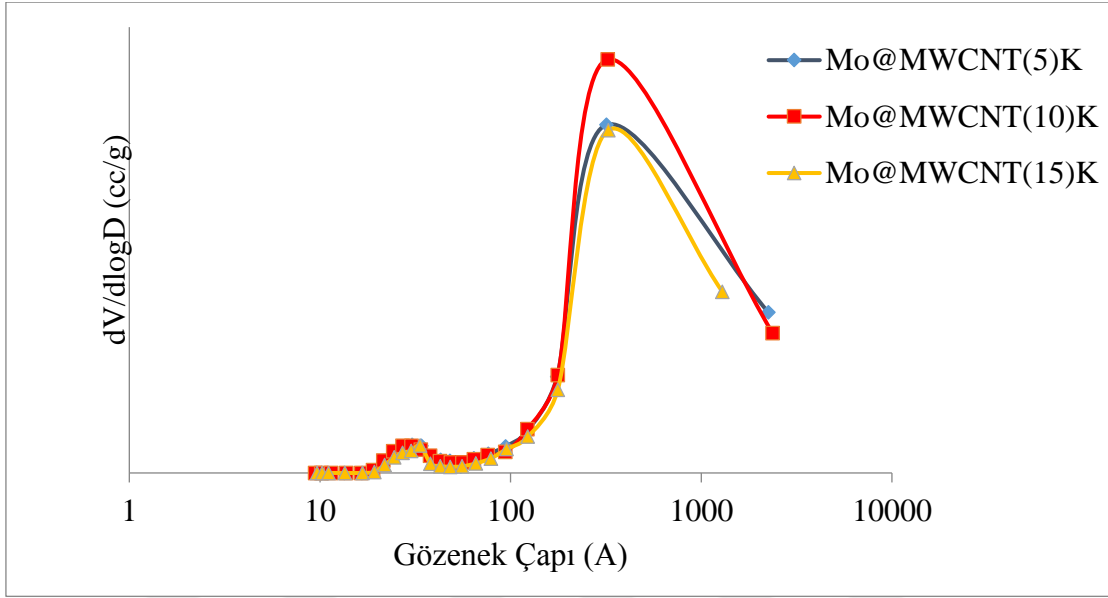
Çizelge 4.2. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlere ait özellikler

Katalizör Adı	Mo wt % (sentez çözeltisi)	Mo wt % (ICP sonucuna göre)	Çok Noktalı BET (m^2/g)	BJH Desorp. Gözenek Hacmi (cm^3/g)	BJH Desorp. Gözenek Çapı (nm)
Saf MWCNT	-	-	247,7	0,7832	2,69
Mo@MWCNT(5)K	5	3,5	226,5	2,353	31,90
Mo@MWCNT(10)K	10	6,6	229,8	2,381	32,38
Mo@MWCNT(15)K	15	12,5	187,1	0,3451	2,736

Şekil 4.8'e bakıldığında katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrilerinin 2-5 nm olan aralıkta dar, 10-100 nm olan aralıkta ise geniş bir tepe oluştuğu görülmektedir. Liao ve arkadaşları (2015) hazırladıkları mezogözenekli yapıda molibden yüklü çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerde de benzer yapıyı görmüşler ve bu durumu küçük çaptaki mezogözeneklerin karbon nanotüpün iç kanallarından, geniş makrogözeneklerin yığınlar arası boşluklardan kaynaklandığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.7. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri



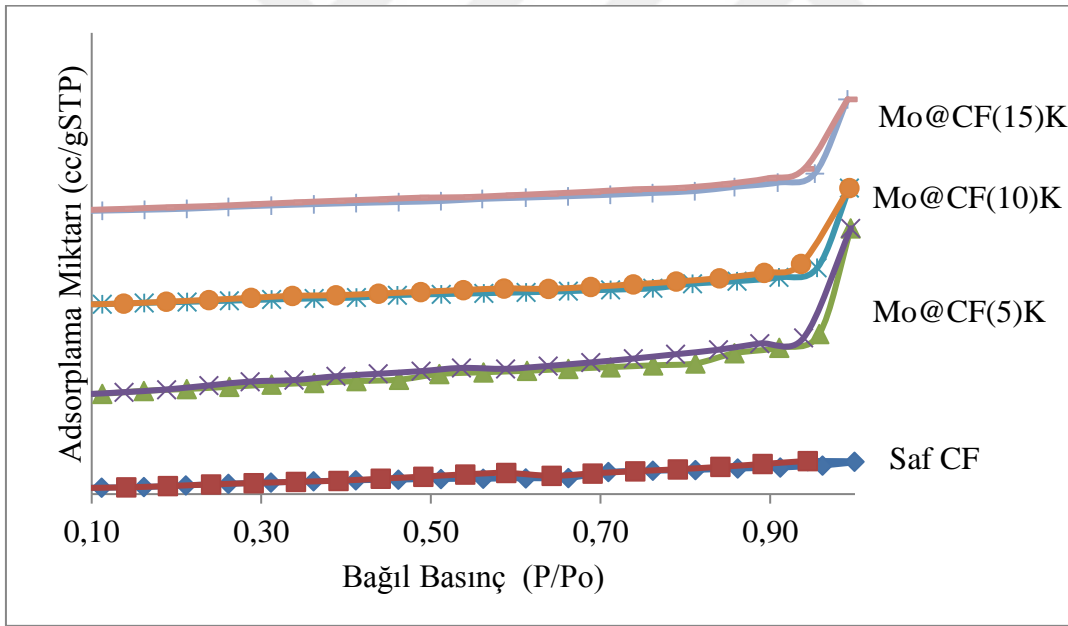
Şekil 4.8. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlere ait gözenek çap dağılım eğrileri

Mo@CF(X) tipi katalizörlere ait sonuçlar

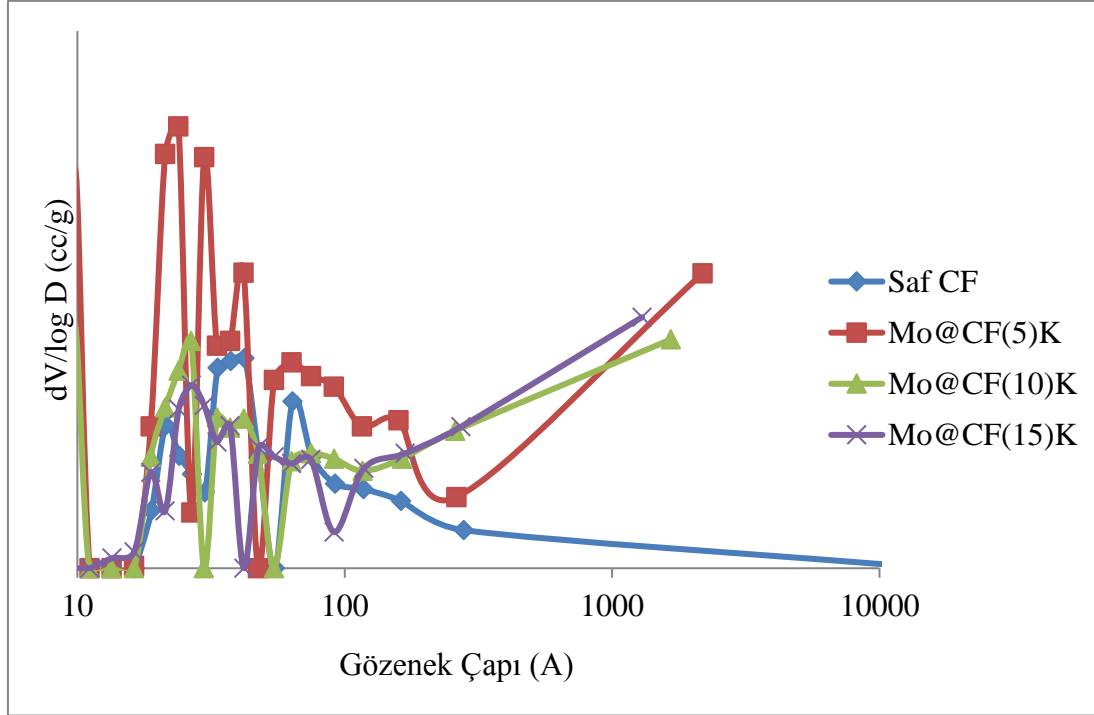
Saf karbon nanofiber ve molibden yüklü karbon nanofiber destekli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ve gözenek çap dağılım eğrileri sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm yapısı ve H2 tipi histerisisi işaret etmektedir (Şekil 4.9). Destek maddesi olarak kullanılan saf karbon nanofiberin yüzey alanı 22,99 m²/g olarak belirlenmiş olup (Çizelge 4.3), bu değer karbon nanotüp ve mezogözenekli karbonla kıyaslandığında belirgin bir fark olduğu görülmektedir. Metal yüklemesi ile yüzey alanı verilerinde gerçekleşen değişiklikler çizelgede dikkati çekmektedir. Şekil 4.10'a bakıldığında saf karbon nanofiber ve Mo@CF katalizörüne ait gözenek çap dağılım eğrileri verilmiştir. Saf karbon nanofiberin BJH desorpsiyon gözenek çapı 2,14 nm olarak bulunurken, kütlece %5,10 ve 15 molibden yüklü katalizörlerde bu değerler sırasıyla 0,986; 0,982; 2,674 nm olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.3. Karbon Nanofiber destekli Molibden içerikli katalizörlere ait özellikler

Katalizör Adı	Mo wt % (sentez çözeltisi)	Mo wt % (ICP sonucuna göre)	ÇokNoktalı BET (m ² /g)	BJH desorp. Gözenek hacmi (cm ³ /g)	BJH desorp. Gözenek çapı (nm)
Saf CF	-	-	22,9	0,0355	2,14
Mo@CF(5)K	5	6	36,64	0,168	0,9864
Mo@CF(10)K	10	7	19,74	0,114	0,982
Mo@CF(15)K	15	12,5	22,76	0,1043	2,674



Şekil 4.9. Saf karbon nanofiberin ve Mo@CF katalizörlerinin kalsinasyon sonrası azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.10. Saf karbon nanofiber ve Mo@CF katalizörlerinin kalsinasyon sonrası gözenek çap dağılım eğrileri

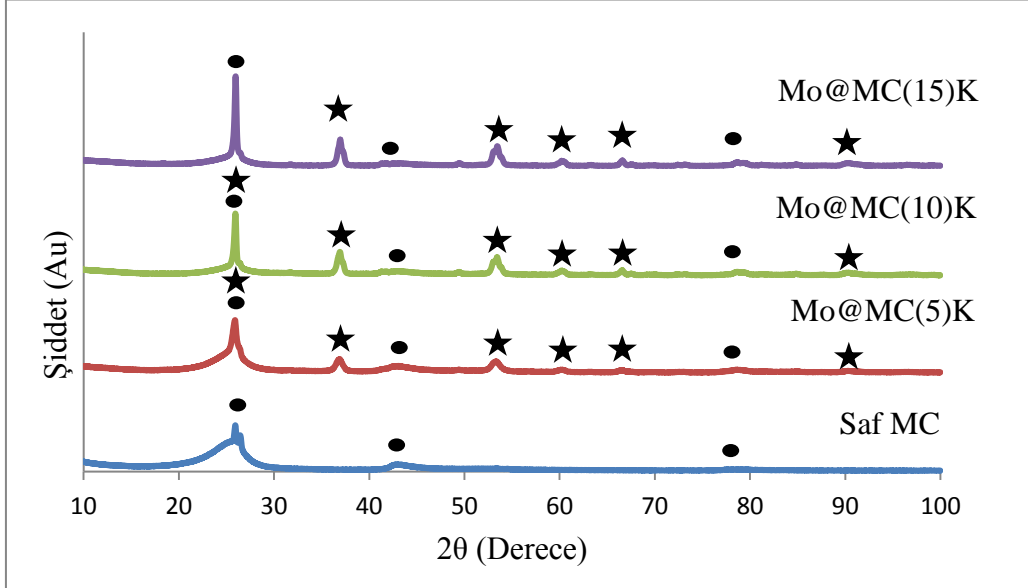
4.1.4. XRD Analiz sonuçları

Bu bölümde, deneyler kapsamında farklı karbon destek maddeleri kullanılarak hazırlanmış olan katalizörlere ait, kalsinasyon işlemi sonrası, indirgeme işlemi sonrası, konvansiyonel sistem ve mikrodalga ortamında reaksiyon çalışmaları sonrası yapılan XRD analiz sonuçları detaylı bir şekilde sunulmaktadır.

Mo@MC(X) katalizörüne ait sonuçlar

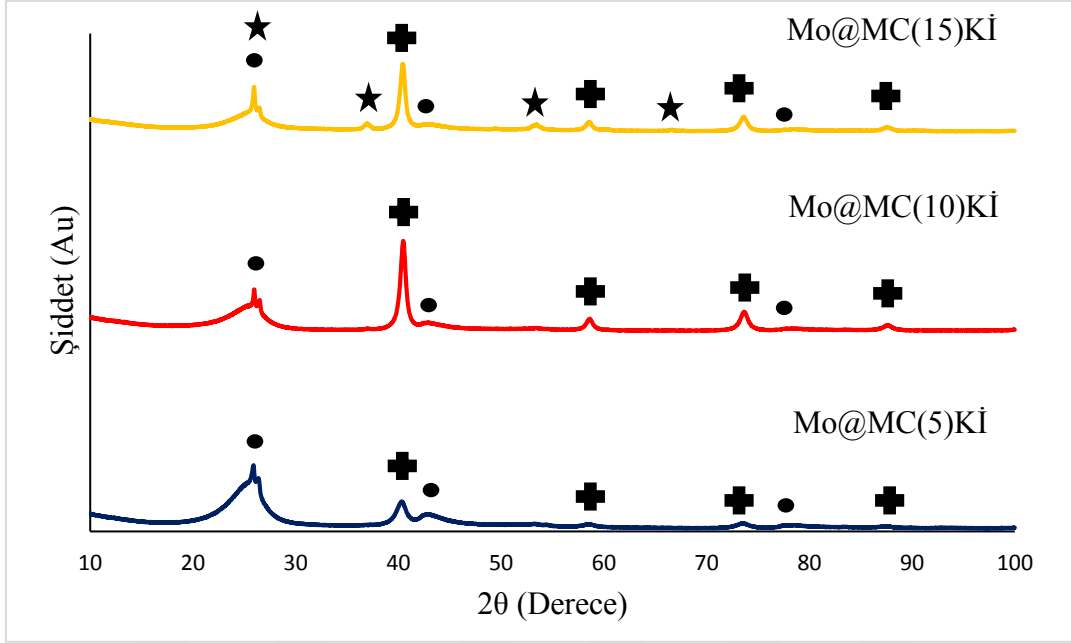
Mezogözenekli karbon destekli molibden destekli katalizörlerin kalsinasyon sonrası XRD analizi sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir. XRD sonuçlarında 2θ değerinin $25,90$; $43,09$ ve $78,03^\circ$ olduğu yerlerde görülen pikler JPDC-00-041-1487 ve JPDC -01-080-5332 kartlarına göre karbona ait olduğu belirlenmiştir. Bu verilere dayanarak, molibden tuzunun yükleme yapılmasının destek maddesi olan mezogözenekli karbonun yapısını bozulmadığı söylenebilir. Aynı grafikte 2θ değerinin $25,99$; $36,90$; $53,87$; $60,87$; $67,25$ ve $90,56$ derece olduğu yerlerde oluşan piklerin MoO_2 'ye ait olduğu (JPDC-01-074-4517) ve bu kristalin

boyutunun Scherrer denklemi kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda Mo@MC(5), Mo@MC(10) ve Mo@MC(15) katalizörleri için 9,8; 27,8 ve 29,9 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.11. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin kalsinasyon sonrası XRD sonuçları (● : C, ★ : MoO₂)

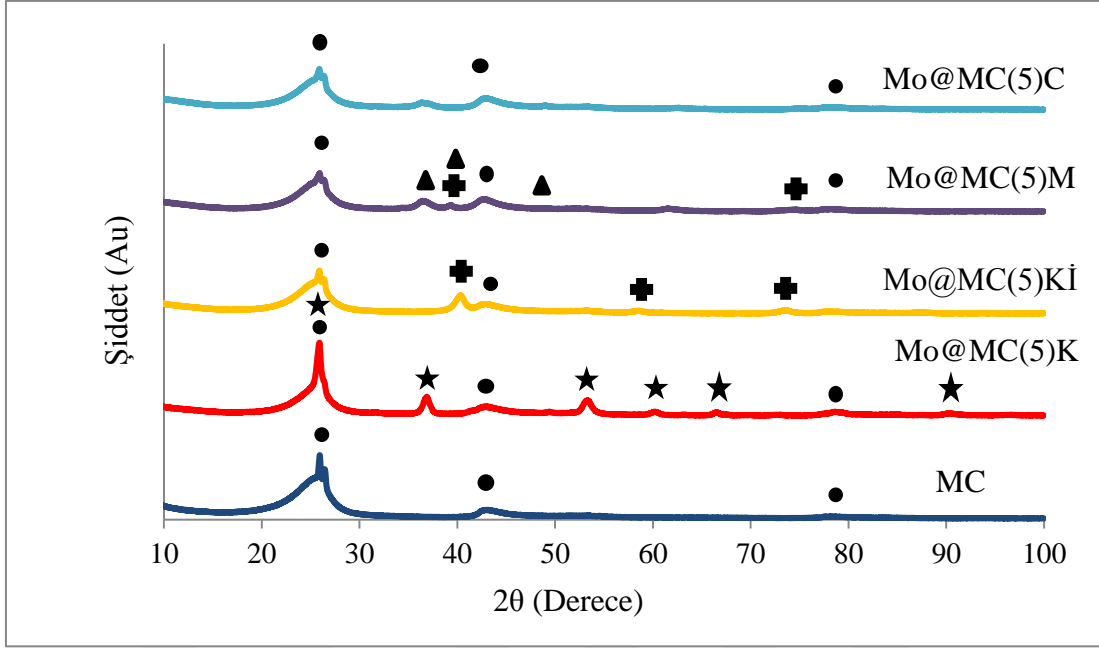
Kalsinasyon işlemi sonrasında katalizörler saf hidrojen akışı altında indirgeme işlemine tabi tutulmuştur ve ardından yapılan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 4.12’de verilmiştir. Numunelerin indirgeme işlemi sonrasında olduğunu belirtmek amacıyla Mo@MC(X)Kİ kısaltması kullanılmıştır. Karbon yapısını gösteren pikler, 2θ değerinin 25,90; 43,09 ve 78,03° olduğu yerlerde görülürken (JPDC-00-041-1487, JPDC -01-080-5332); 2θ değerinin 40,62; 59,6; 73,97 ve 87,54 derece olduğu yerlerde dikkati çeken şiddetli pikler iste metalik molibdenin varlığını göstermektedir (JPDC-00-042-1120). Mo@MC(5)Kİ, Mo@MC(10)Kİ ve Mo@MC(15)Kİ katalizörleri için metalik molibden kristal boyutu 7,7 nm; 13,5nm ve 14,3 nm olarak bulunmuştur. En yüksek metal yüklemesine sahip olan Mo@MC(15)Kİ yapısında MoO₂’e ait piklerin zayıf şiddette görülmesi, bu katalizörün yapısında az da olsa bir oksit yapının kendini koruduğu metalik molibdene dönüşmediği göstermiştir.



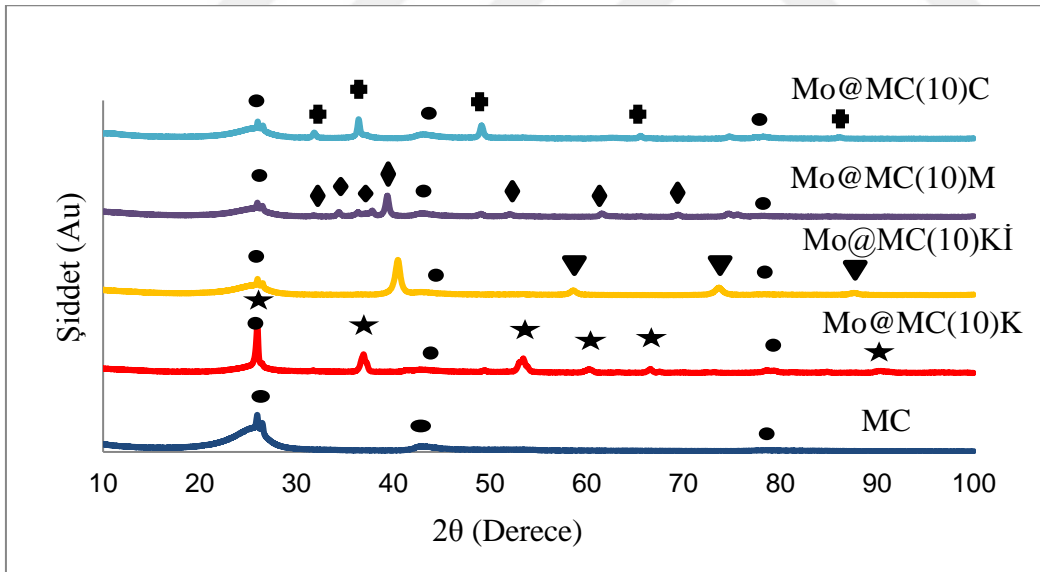
Şekil 4.12. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin kalsinasyon ve indirgemenin sonrasındaki XRD sonuçları (● : C , ■ : Mo, ★ : MoO₂)

Reaksiyon koşullarının katalizörün kristal yapısına olası etkilerini incelemek için, reaktörden deney sonrası geri alınan numuneler analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.13-15 de her bir katalizör için ayrı ayrı sunulmuştur. Şekil 4.13’de Mo@MC(5) katalizörünün yapısında indirgeme işlemi sonrasında gözlenen metalik molibden piklerine, reaksiyon sonrasında rastlanmamış, mikrodalga ortamında kullanılan numunede daha belirgin olmak üzere reaksiyon sonrası numunelerde molibden karbit oluşumu gerçekleşmiştir.

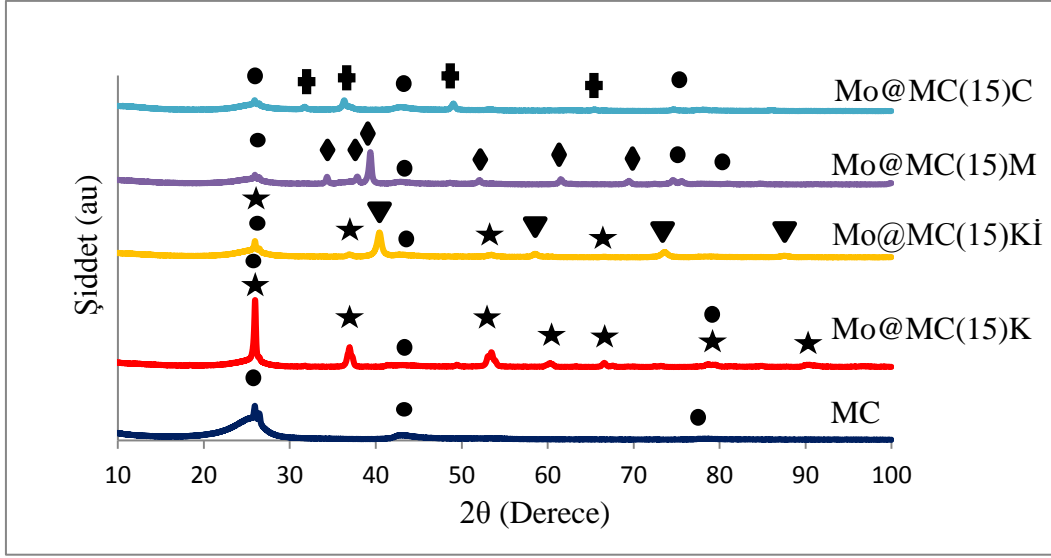
Mo@MC(5) katalizörü için gözlemlenen durumlar benzer şekilde daha yüksek metal yüklemesinde hazırlanan diğer mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerde de görülmüştür(Şekil 4.14-15). Farklı olarak yüksek yüklemeli katalizörlerde yani Mo@MC(10) ve Mo@MC(15)de, mikrodalga ortamında gerçekleştirilen reaksiyon deneyleri sonrasında molibden karbit yapısı oluşurken konvansiyonel sistemde kullanım sonrası molibden nitrit (Mo₅N₆) oluşumu dikkati çekmektedir.



Şekil 4.13. Mo@MC(5) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları (● : C, ★ : MoO₂, + : Mo, ▲ : Mo₂C)



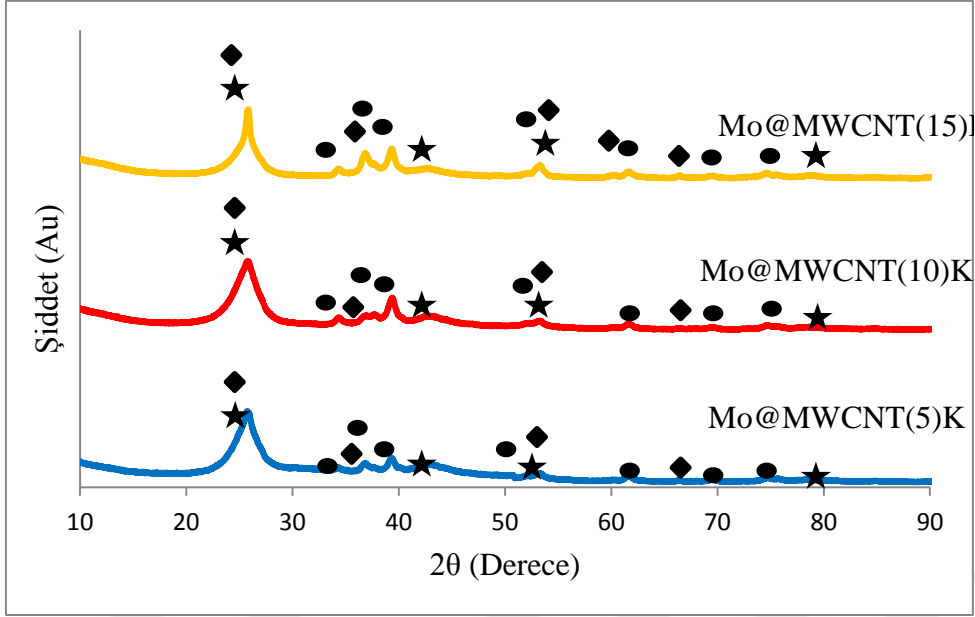
Şekil 4.14. Mo@MC(10) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları (● : C, ★ : MoO₂, ▼ : Mo, ◆ : Mo₂C, + : Mo₅N₆)



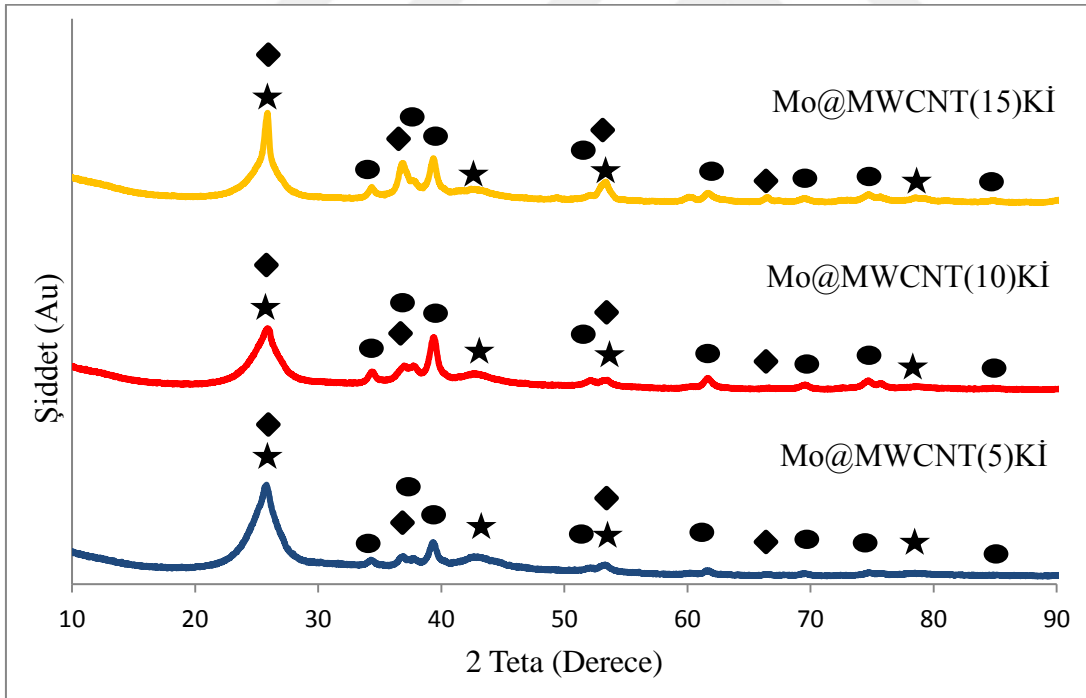
Şekil 4.15. Mo@MC(15) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları (● : C, ★ : MoO₂, ▼ : Mo, ◆ : Mo₂C, ■ : Mo₅N₆)

Mo@MWCNT(X) katalizörüne ait sonuçlar

Kalsine edilen çok tabakalı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlere ait XRD sonuçları şekil 4.16'da sunulmuştur. Karbona ait pikler 2θ değerinin 25,9; 42,9; 53,2 ve 78,72 derecelerinde gözlenirken (JPDC -00-058-1638); 2θ açısının 34,64; 37,8; 39,51; 52,5; 61,9 ve 69 derecedeki şiddetli pikler ise katalizördeki α -Mo₂C varlığını temsil etmektedir (JPDC 00-031-0871). Bunun yanı sıra 2θ değerinin 25,97; 36,9; 37,32; 53,5 ve 66 derece olduğu yerlerdeki şiddetli pikler ise MoO₂ varlığını göstermektedir. Scherrer denklemi kullanılarak Mo@MWCNT(5), Mo@MWCNT(10) ve Mo@MWCNT(15) için α -Mo₂C kristal boyutları sırasıyla 1,72; 11,63 ve 13,87 nm, MoO₂ kristal boyutları ise sırasıyla 2,89; 3,28 ve 8,23 nm olarak hesaplanmıştır.



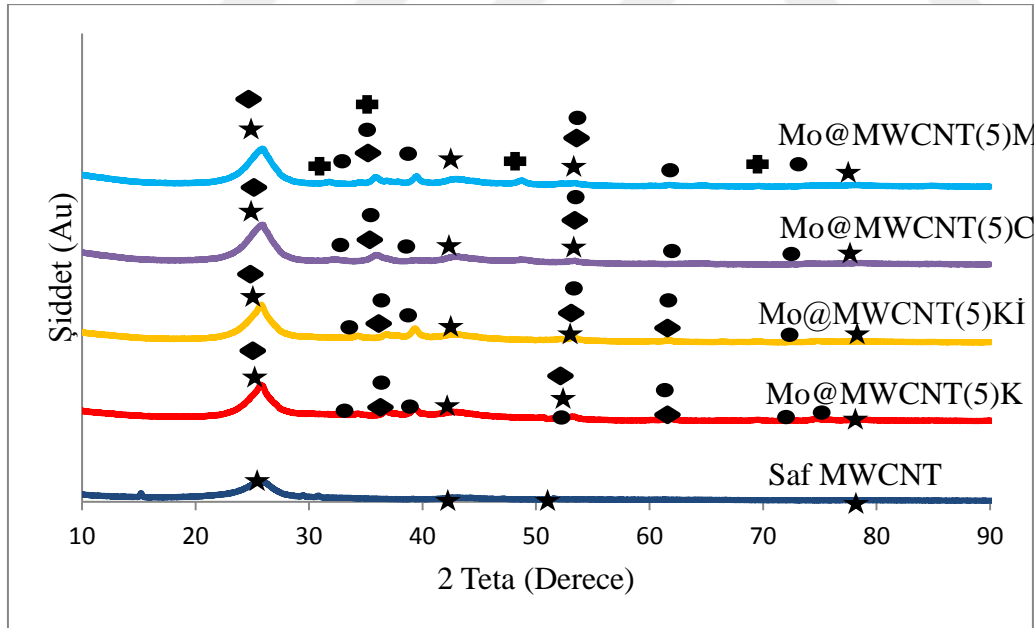
Şekil 4.16. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin kalsinasyon sonrası XRD sonuçları (★ : Karbon Nanotüp, ● : α - Mo_2C , ◆ : MoO_2)



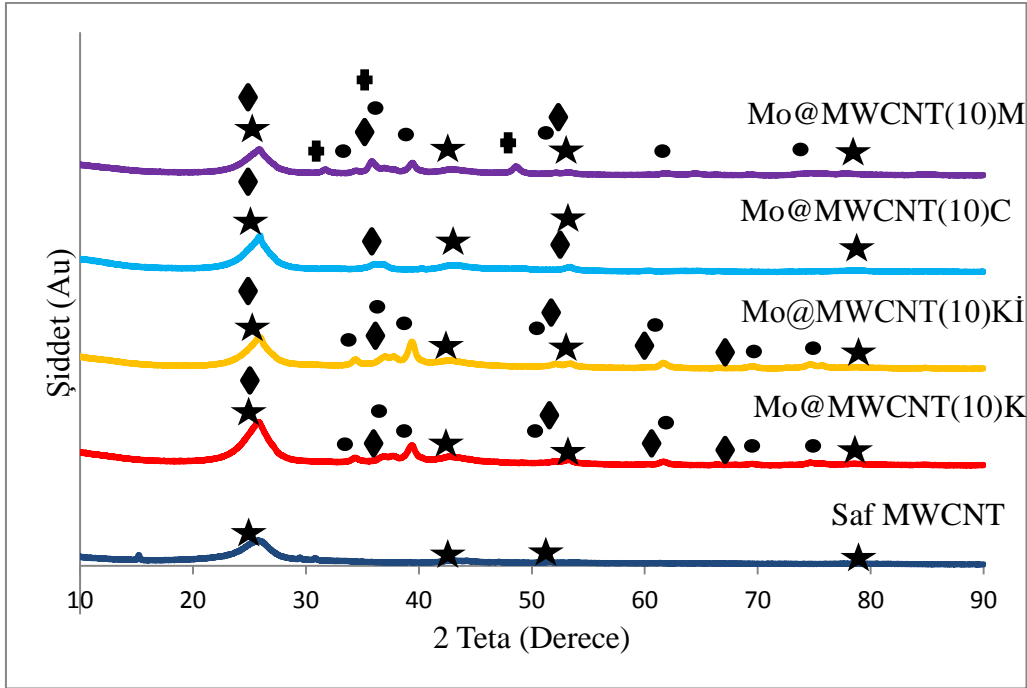
Şekil 4.17. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin indirgeme sonrası XRD sonuçları (★ : Karbon Nanotüp, ● : α - Mo_2C , ◆ : MoO_2)

Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlere ait indirgeme sonrası XRD grafikleri ise Şekil 4.17’de sunulmuştur. Scherrer denklemi kullanılarak yapılan

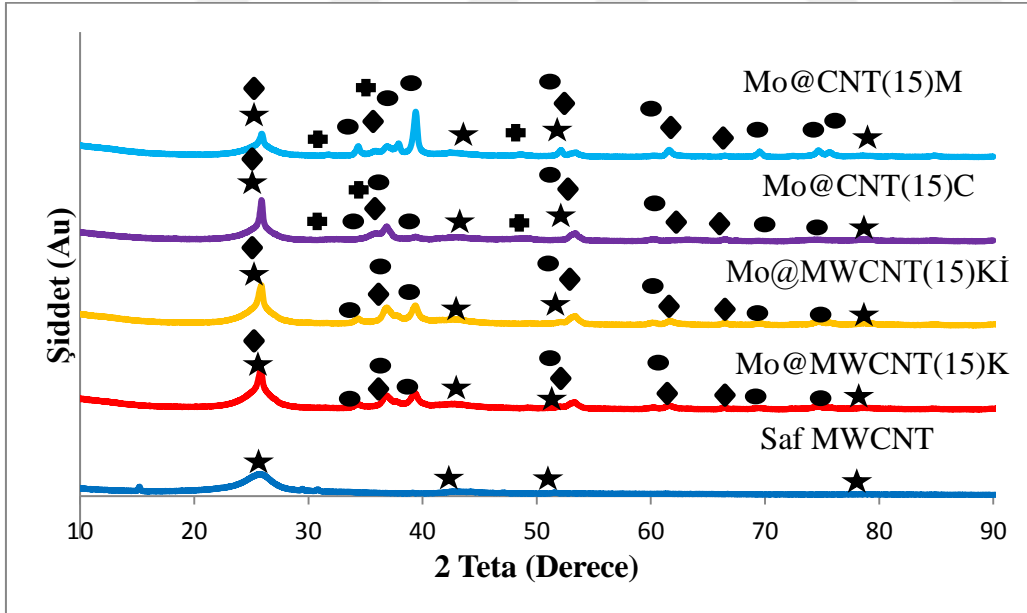
hesaplamalarda Mo@MWCNT(5), Mo@MWCNT(10) ve Mo@MWCNT(15) için α -Mo₂C boyutları sırasıyla 13,48; 14,01 ve 14,05 nm olarak hesaplanmıştır. MoO₂ kristal boyutlarına bakıldığında bu katalizörler için sırasıyla 2,91; 3,87 ve 10,83 nm olarak hesaplanmıştır. Katalizörlerin reaksiyon sonrasında yapılan XRD analizleri Şekil 4.18-20 de reaksiyon öncesi analizleri ile kıyaslamalı olarak sunulmaktadır. Konvansiyonel ısıtmalı reaksiyon ortamında kullanılmış olan katalizörlerin XRD sonuçlarında molibdenin farklı bir forma dönüştüğü gözlenmezken, mikrodalga ortamında kullanımından sonra incelenmiş numunelerin XRD sonuçlarında 2 teta açısının 32,32; 36,7 ve 49,7 derecelerinde şiddetli pikler görülmüştür. Bu pikler molibdenin Mo₅N₆ formuna aittir (JPDC-00-051-1326). Mo@MWCNT(5), Mo@MWCNT(10) ve Mo@MWCNT(15) katalizörlerinde konvansiyonel sistemdeki reaksiyon sonrasında oluşan α -Mo₂C kristal boyutları sırası ile 4,99; 8,99; 15,49 nm, MoO₂ kristal boyutları ise sırasıyla 2,90; 4,31; 20.67 nm olarak belirlenmiştir. Mikrodalga ortamında kullanımı sonrası oluşan α -Mo₂C kristal boyutları sırasıyla 6,33; 8,32 ve 22,75 nm iken MoO₂ kristal boyutları ise 12,22; 13,11 ve 24,31 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.18. Mo@MWCNT(5) katalizörüne ait, kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikro dalga kullanıma ait XRD sonuçları (★: Karbon Nanotüp, ◆: MoO₂ , ● : α -Mo₂C , + : Mo₅N₆)



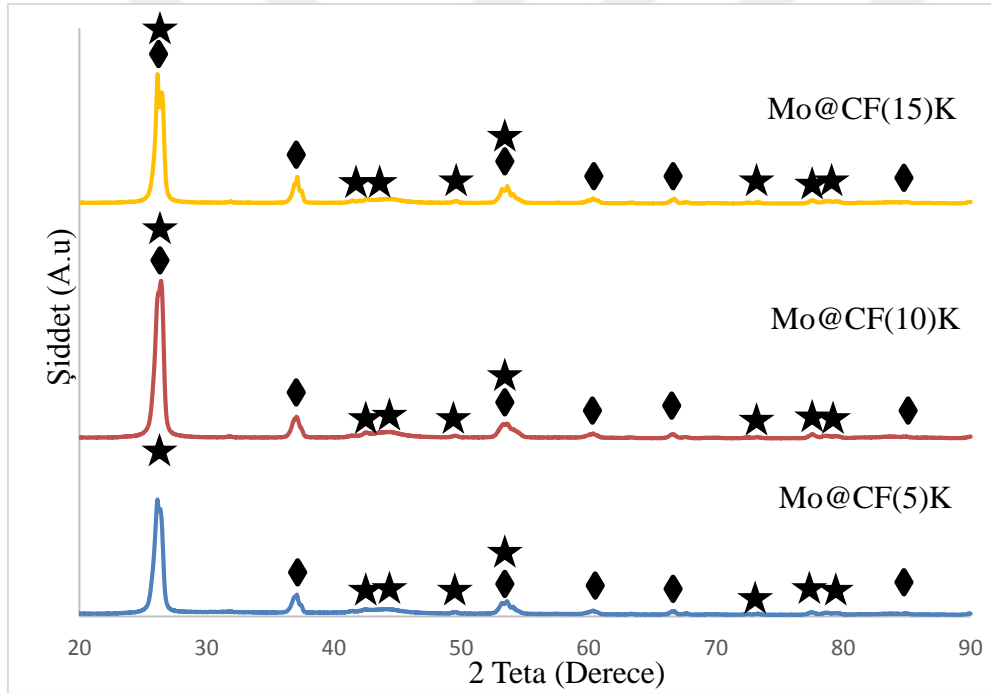
Şekil 4.19. Mo@MWCNT(10) katalizörüne ait, kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikro dalga kullanıma ait XRD sonuçları (★ :Karbon Nanotüp, ◆ : MoO₂ , ● : α-Mo₂C, ✚ : Mo₅N₆)



Şekil 4.20. Mo@MWCNT(15) katalizörüne ait, kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikro dalga kullanıma ait XRD sonuçları (★ :Karbon Nanotüp, ◆ : MoO₂ , ● : α-Mo₂C)

Mo@CF(X) katalizörüne ait sonuçlar

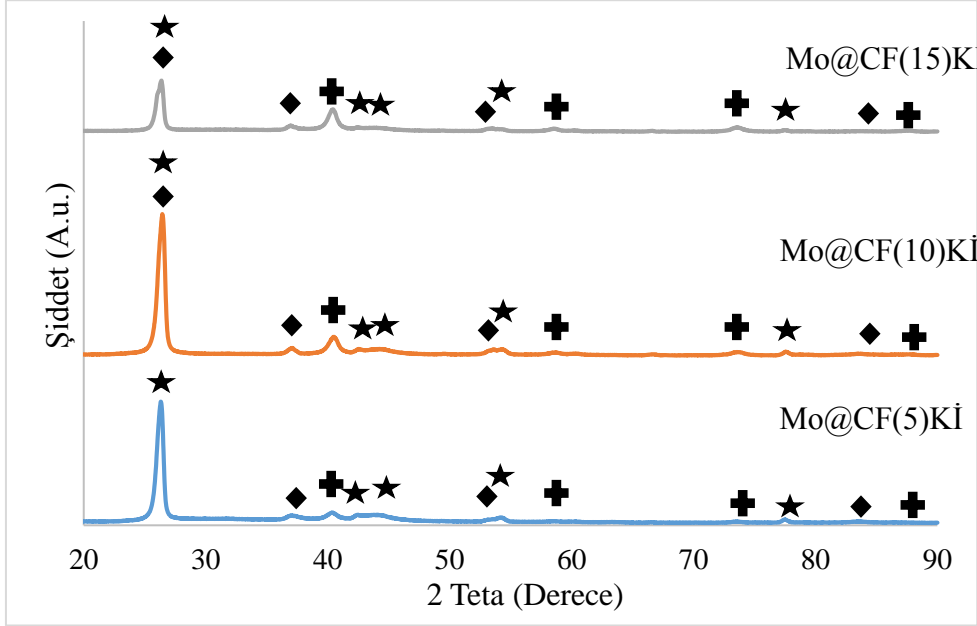
Karbon nanofiber destekli molibden yüklü katalizörlerin kalsinasyon işlemi sonrası gerçekleştirilen XRD çalışmasına ait sonuçlar şekil 4.21’de sunulmuş olup 2 teta değerinin 26,3; 42,22; 44,39; 54,54 ve 77,3° olduğu yerlerde bulunan piklerin karbon (grafit 2H) yapısına ait olduğu belirlenmiştir (JPDC -00-041-1487). Katalizörlerin yapısında bulunan MoO₂ kristalinin varlığı 2 teta değerinin 25,97; 36,9; 53,3° olduğu yerlerde görülen pikler ile desteklenmiştir (JPDC -01-074-4517). Hazırlanan Mo@CF(5), Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörünün yapısında bulunan MoO₂ kristal boyutları sırası ile 10,38; 10,83 ve 11,29 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.21. Karbon nanofiber destekli molibden içerikli katalizörlerin kalsinasyon sonrası XRD sonuçları (★ : Karbon Nanotüp, ◆ : MoO₂)

Karbon nanofiber destekli molibden içerikli katalizörlerin indirgeme işlemi sonrası XRD grafikleri Şekil 4.22’de verilmiştir. Karbon (Grafit 2H) yapısı indirgeme işlemi öncesinde olduğu gibi indirgeme işlemi sonrasında katalizörlerin yapısında 2 teta değerinin 26,3; 42,2; 44,39; 54,54 ve 77,3° ‘de görülen piklerle belirlenmiştir (JPDC -00-041-1487). Uygulanan indirgeme işleminin sonrasında yapıda metalik molibden oluşumu belirlenmiş olsa da halen oksit formda kristaller yer almaktadır. 2 teta değerinin 25,97; 36,90; 53,30 derece olduğu yerlerde görülen şiddetli pikler yapıdaki MoO₂ varlığını (JPDC -01-074-4517); 2 teta

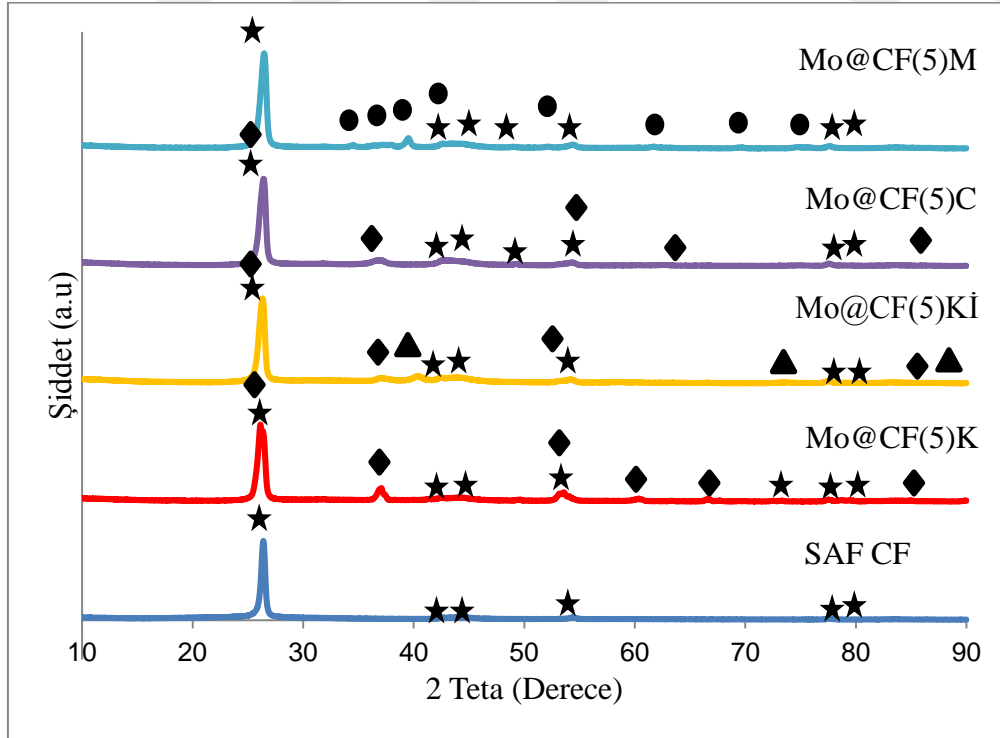
değerinin 40,51; 58,60; 37,60 ve 87,50 derece olduğu yerlerde görülen pikler ise yapıdaki metalik Molibden'i göstermektedir (JPDC -00-042-1120). Hazırlanan Mo@CF(5), Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörlerinin içerdiği bu MoO₂ kristal boyutları Scherrer Denklemi kullanılarak sırası ile 9,18; 13,38 ve 9,99 nm; metalik Mo kristal boyutları ise sırasıyla 9,61; 9,94 ve 10,72 nm olarak belirlenmiştir.



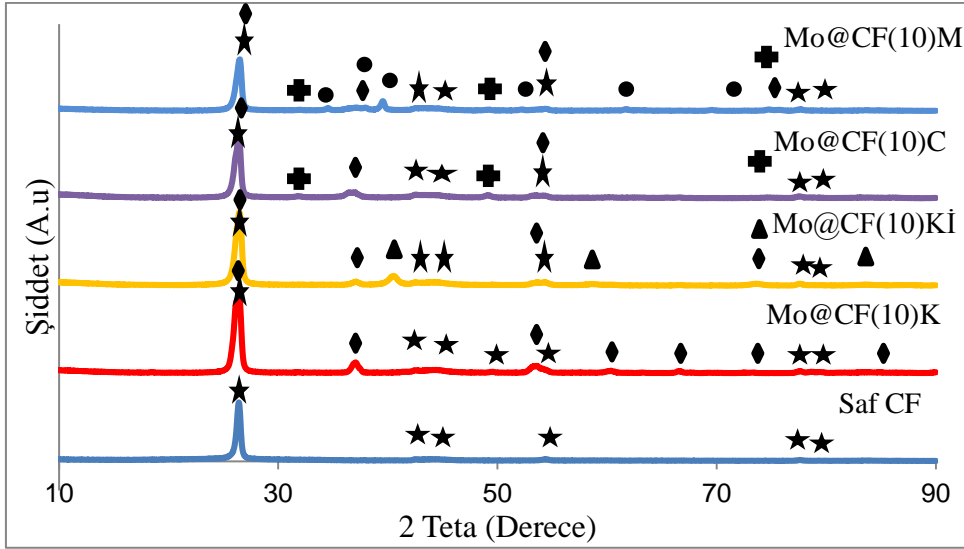
Şekil 4.22. Karbon nanofiber destekli molibden içerikli katalizörlerin indirgeme sonrası XRD sonuçları (★ : Karbon Nanotüp, ◆ : MoO₂, ✚ :Metalik Mo)

Karbon nanofiber destekli molibden içerikli katalizörlerin konvansiyonel ısıtmalı ve mikrodalga ısıtmalı ortamlarda kullanılmalarının ardından yapılan XRD analizlerine ait sonuçlar her bir metal yüklemesi için önceki halleri ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.23-25'de sunulmuştur. Konvansiyonel ısıtma ile gerçekleştirilen reaksiyon sonrası katalizörlerin XRD sonuçlarında 25,97; 36,9; 37,32; 53,5 ve 66 derecedeki şiddetli pikler katalizörlerde MoO₂ olduğunu göstermektedir (JPDC -01-074-4517). MoO₂ kristal boyut büyüklüğü %5, 10 ve 15 Mo yüklü katalizörler için sırasıyla 7,67; 12,61 ve 19,25 nm olarak değiştiği görülmüştür. Mo@CF(5) katalizörü harici konvansiyonel ısıtma ile gerçekleştirilen reaksiyon sonrası katalizörlerin XRD sonuçlarında 2 teta açısının 32,32; 36,7; 49,7 ve 75,6 derecelerindeki şiddetli pikler katalizörlerdeki Mo₅N₆ kristali varlığını göstermektedir. Kütlece %10 ve 15 Mo yüklü katalizörler için bu kristalin boyutları sırasıyla 14,33 ve 13,08 nm olarak hesaplanmıştır.

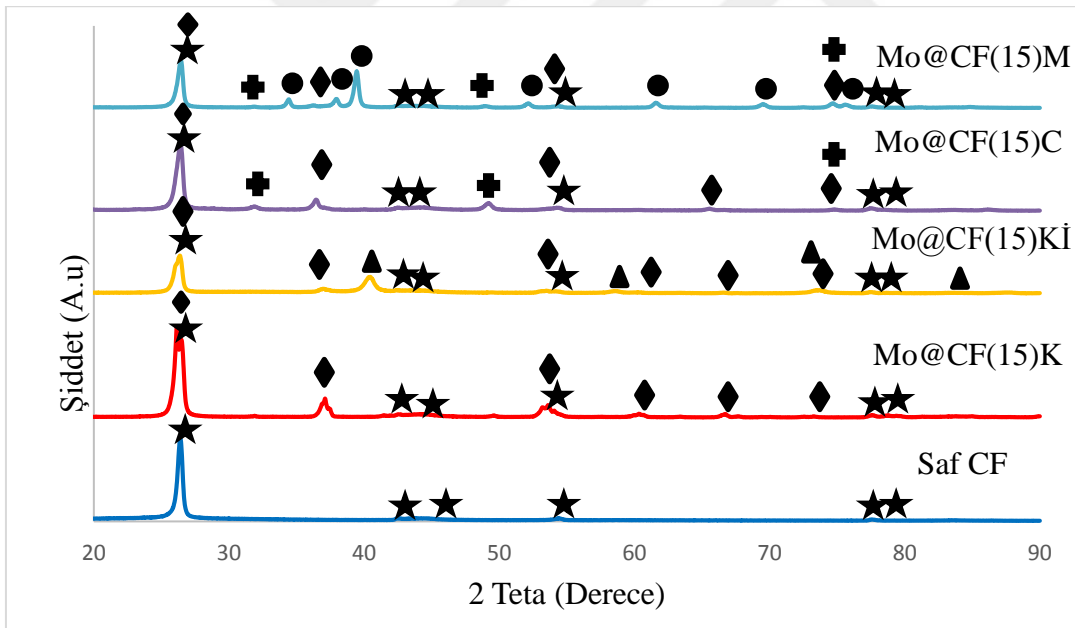
Katalizörlerin mikrodalga kullanımında bir takım farklılıklar dikkati çekmektedir. Mikrodalga ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlarda en düşük Mo yüklemesinde hazırlanan Mo@CF(5) yapısında MoO₂ kristaline rastlanmazken daha yüksek yüklemelerde hazırlanan Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörlerinde bu kristallerin varlığı görülmektedir. Bu iki örnekteki MoO₂ kristal boyutları sırasıyla 14,81 ve 17,93 nm olarak hesaplanmıştır (JPDC -01-074-4517). Mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrası numunelerde konvansiyonel sistemde gerçekleştirilen reaksiyon sonrası örneklerden farklı olarak α -Mo₂C kristaline rastlanmıştır. 2 teta açısının 36,64; 37,80; 39,51; 61,90 ve 69 derece olduğu yerlerde gözlenen pikler α -Mo₂C kristaline ait olduğu JPDC 00-031-0871 kartı ile belirlenmiştir. Mo@CF(5), Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörleri için α -Mo₂C kristal boyutları sırasıyla 17,03; 20,08 ve 24,90 nm olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra mikrodalga ortamında gerçekleşen reaksiyon sonrası katalizörlerin XRD sonuçlarında da 2 teta açısının 32,32; 36,7; 49,7 ve 75,6 derecelerindeki şiddetli pikleri Mo₅N₆ kristal yapısına rastlanılmış (JPDC -00-051-1326), ancak %5 molibden içeren katalizörün XRD sonuçlarında görülmemiştir. Kütlece %10 ve 15 molibden yüklü katalizörlerde Mo₅N₆ kristal boyutları sırasıyla 7,98 ve 8,25 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23. Mo@CF(5) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları (★ : Grafit karbon, ◆ : MoO₂, ● : α -Mo₂C, ▲ : Mo)



Şekil 4.24. Mo@CF(10) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları (★ : Grafit karbon, ◆ : MoO₂, ● : α-Mo₂C, ▲ : Mo, ⊕ : Mo₅N₆)

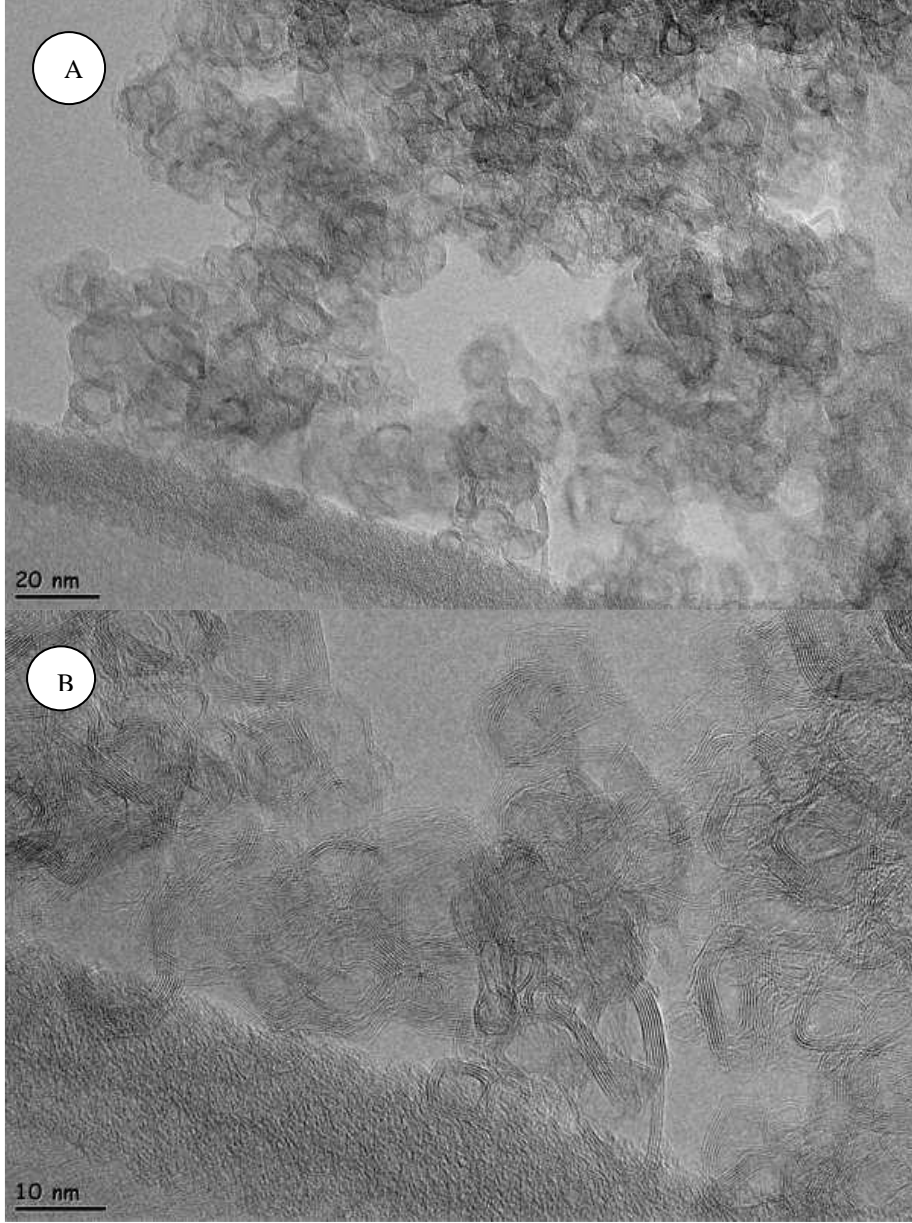


Şekil 4.25. Mo@CF(15) katalizörüne ait kalsinasyon, indirgeme, konvansiyonel kullanım ve mikrodalga kullanımına ait XRD sonuçları (★ : Grafit karbon, ◆ : MoO₂, ● : α-Mo₂C, ▲ : Mo, ⊕ : Mo₅N₆)

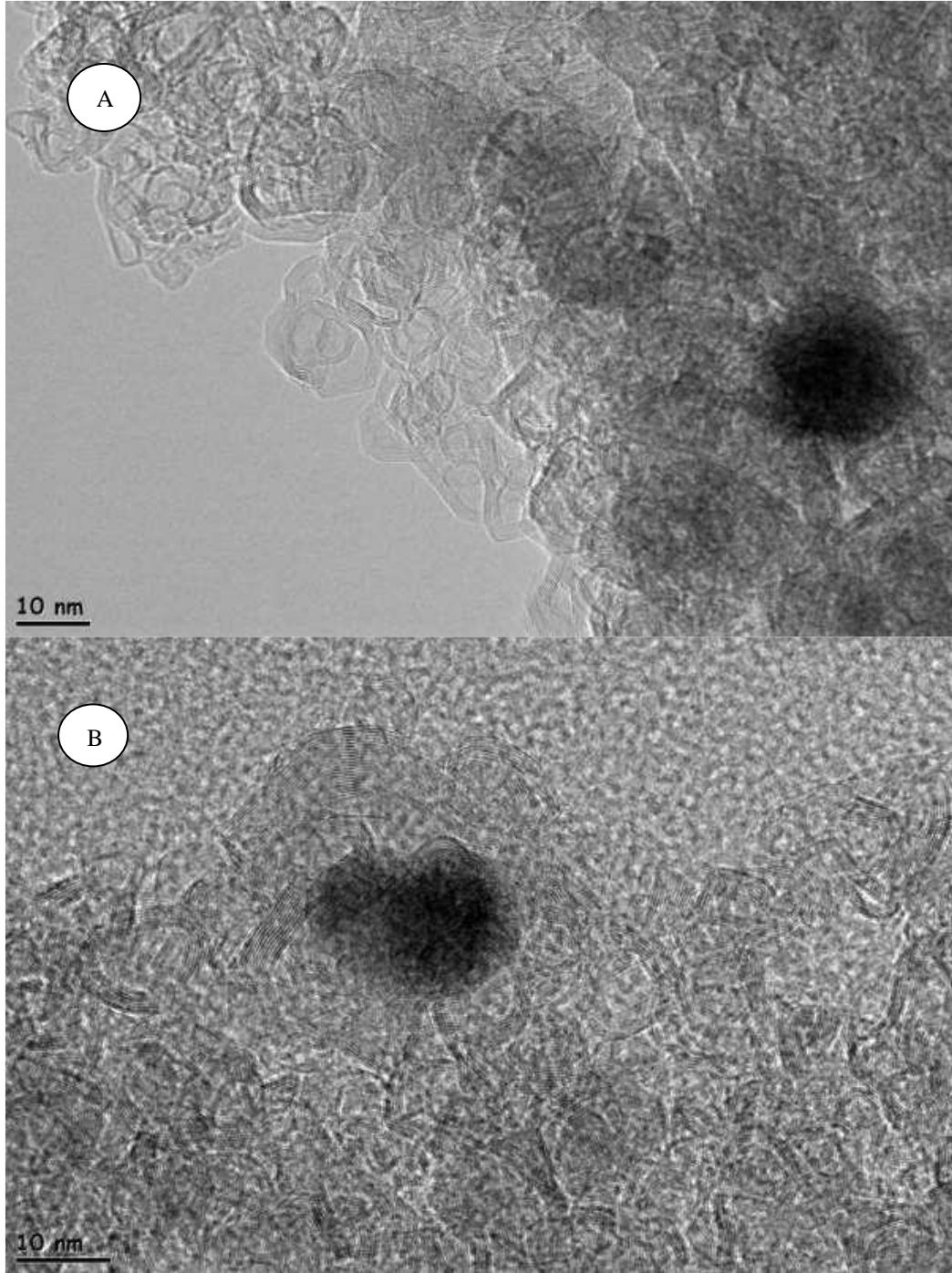
4.1.5. HRTEM-EDX sonuçları

Katalizörün yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen HRTEM-EDX analizlerine ait sonuçlar bu bölümde sunulmaktadır. Metal yüklemesinin yaratacağı etkileri daha net görmek amacı ile öncelikle saf mezogözenekli karbona ait görüntülemeler yapılmış ve Şekil 4.26 da sunulmuştur. Bu destek maddesi kullanılarak hazırlanan katalizörlerden Mo@MC(15) katalizörünün indirgeme işlemi sonrası (Şekil 4.27-4.28) ve mikrodalga reaksiyon ortamlarında kullanımının ardından alınan numune ile gerçekleştirilen analiz sonuçları ise Şekil 4.29 da sunulmuştur.

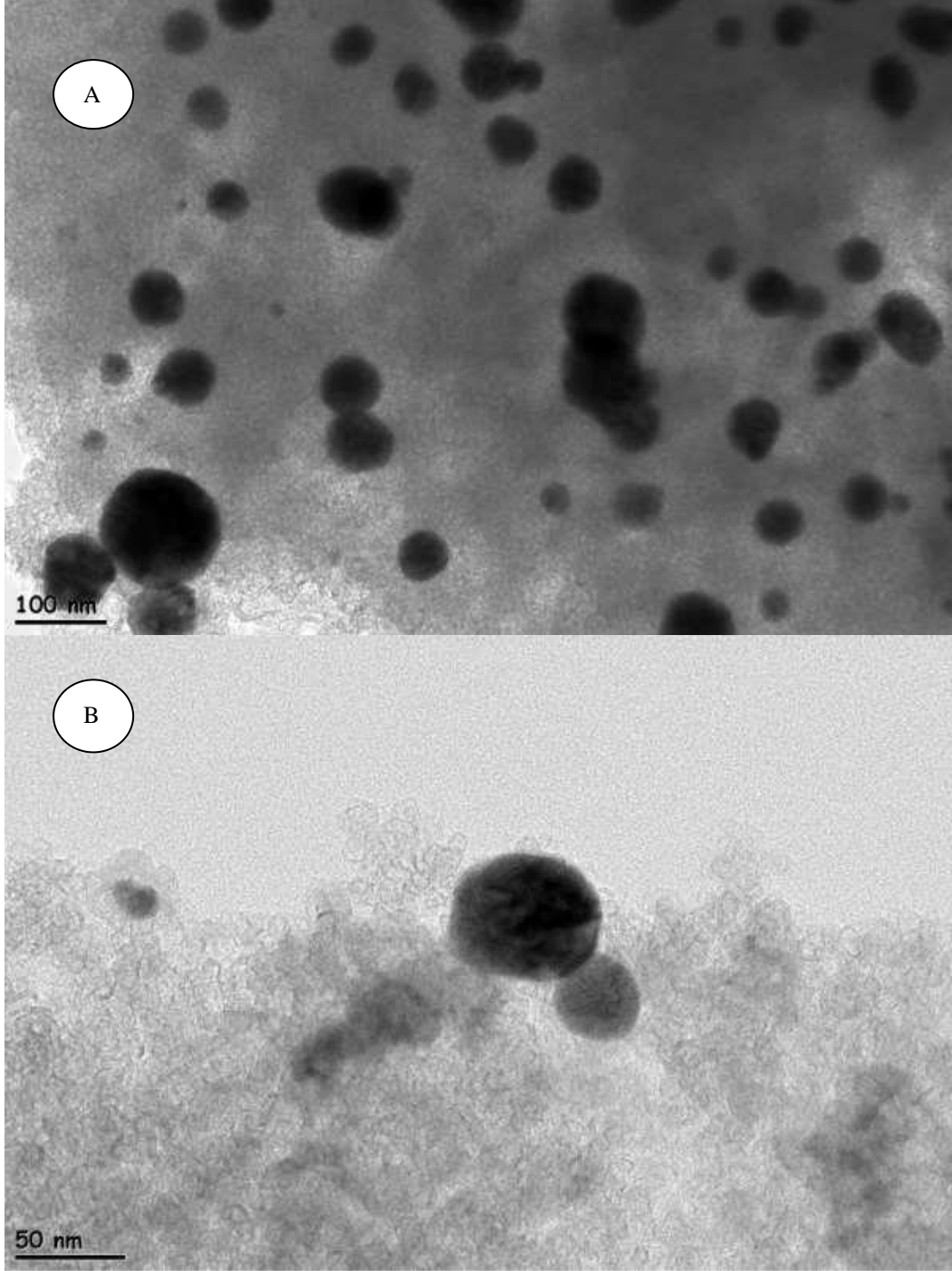
Bu sonuçlara göre, indirgeme ve kalsinasyon gibi ısı işlemlerin katalizörün yapısını pek etkilemediği görülmektedir. İndirgeme işlemi sonrasında XRD analizlerinin sonucunda ortaya konulan (Şekil 4.27) molibden kristallerinin varlığı HRTEM görüntülemesi ile de desteklenmiş ve boyutları yaklaşık olarak 10 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.28 incelendiğinde boyutları 50-100 nm aralığında değişen parçacıkların dağılımı görülmektedir. Bu parçacıkların bir araya gelmiş olan metalik molibden ve molibden oksit kristalleri olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan mikrodalga ortamında testlerde kullanılan Mo@MC(15) katalizörünün HRTEM görüntüsü incelendiğinde, indirgeme sonrası katalizörün yapısında dikkati çeken küresel geometride parçacıkların sonunda bir takım deformasyonlara uğradığı görülmüştür (Şekil 4.29). Daha önce Şekil 4.15'de de sunulduğu üzere mikrodalga ortamında bulundurulmuş katalizörün yapısında Mo₂C oluşumu gerçekleşmektedir.



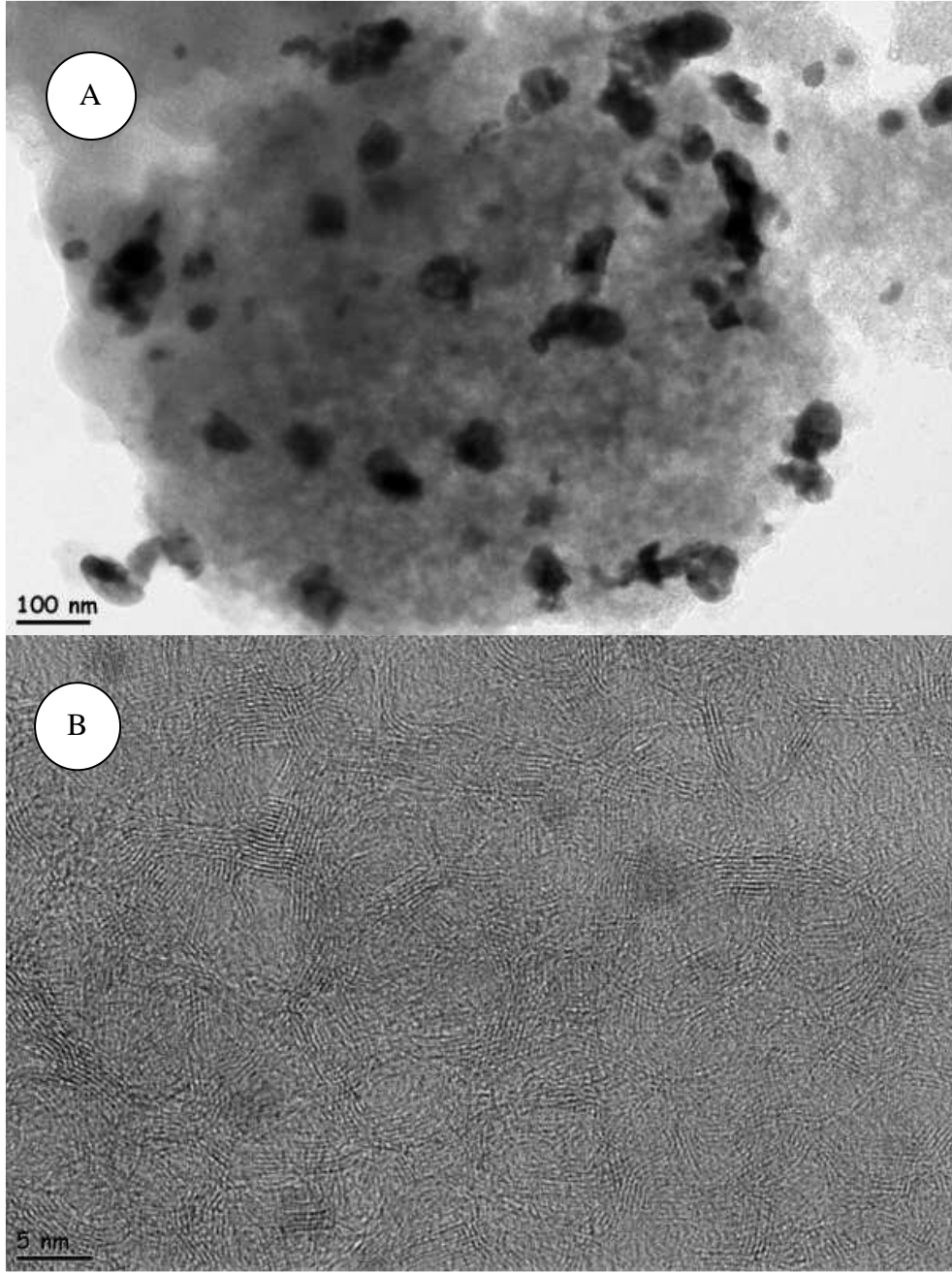
Şekil 4.26. Mezogözenekli karbon malzemesine ait farklı büyütmelerde HRTEM görüntüleri



Şekil 4.27. Mo@MC(15)KI katalizörüne ait farklı büyütmelerde HRTEM görüntüsü (10 nm)



Şekil 4.28. Mo@MC(15)Kİ malzemesine ait farklı büyütmelerde HRTEM görüntüsü (100-50 nm)



Şekil 4.29. Mo@MC(15)M malzemesine ait farklı büyütmelerde HRTEM görüntüsü

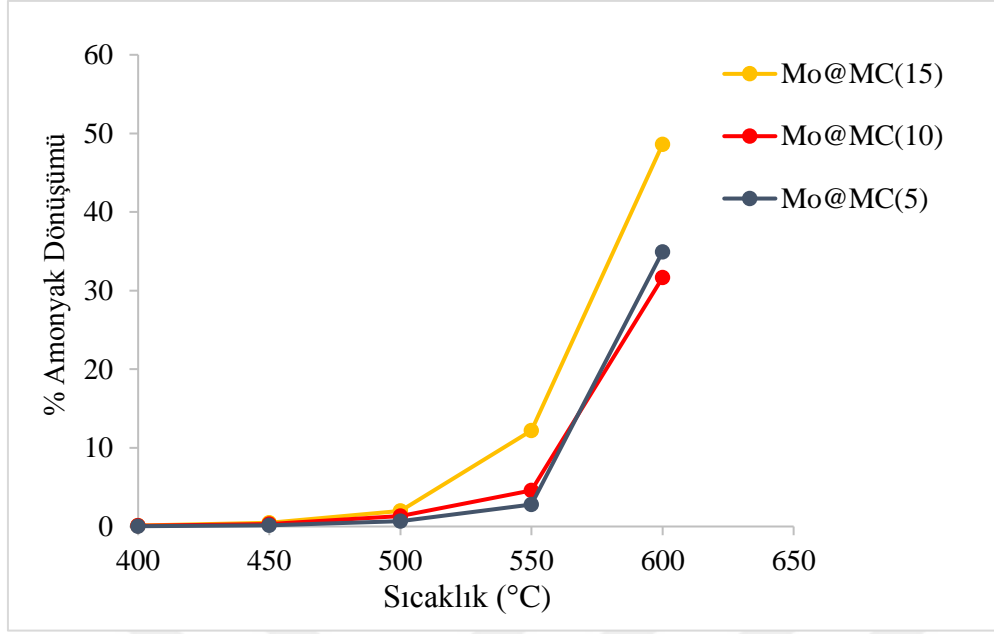
4.2. Aktivite Sonuçları

Bu bölümde destek malzemesi olarak mezogözenekli karbon, çok duvarlı karbon nanotüp ve karbon nanofiber kullanılmış kütlece %5, 10 ve 15 Mo yüklü katalizörlerin mikrodalga ve konvansiyonel sistemdeki reaksiyon sonuçları sunulmuş, karşılaştırmaları yapılmıştır. Her iki sistem için de reaktörler 0,1 g indirgemesi yapılmış ve hiç kullanılmamış katalizörler ile yüklenmiştir. Sistemde kullanılan amonyağın hacimsel akış hızı elektronik akış ölçer vasıtası ile deney süresince 60 ml/dakika'da sabit tutulmuştur.

4.2.1. Mo@MC(X) tipi katalizörlere ait sonuçlar

Konvansiyonel sisteme ait sonuçlar

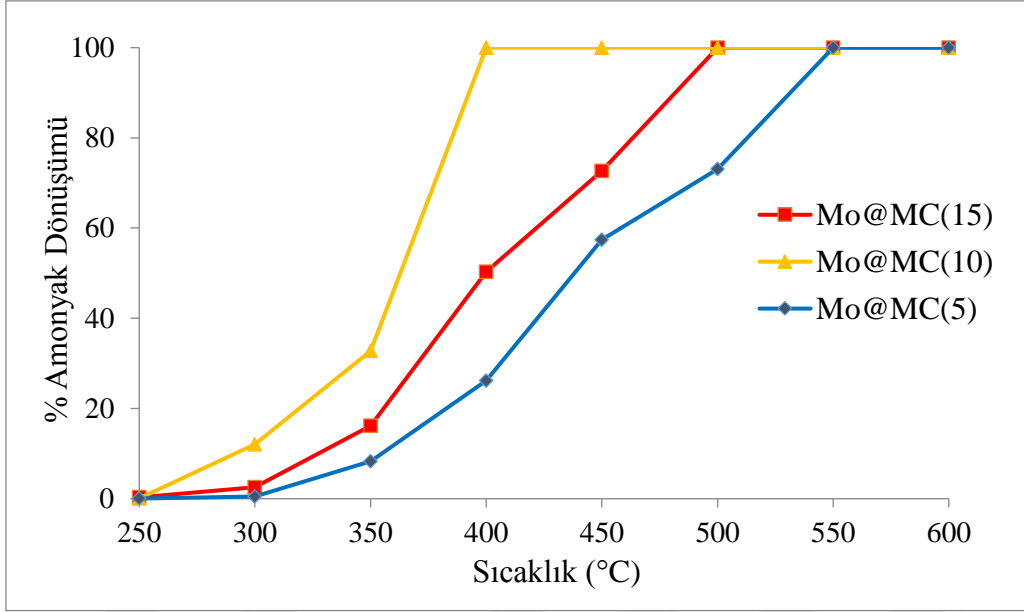
Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin konvansiyonel sistemdeki aktivite sonuçları şekil 4.30'da sunulmuştur. Bu şekilden de görüldüğü üzere, 500°C' sıcaklığın altında katalizörler belirgin bir aktivite gösteremezken, 500°C'den sonra sıcaklık arttıkça aktivitenin arttığı görülmüştür. Şekil 4.30'a bakıldığında %5 ve %10 molibden içerikli katalizörlerle yani Mo@MC(5) ve Mo@MC(10) ile yapılan reaksiyon deneylerinde 500°C sıcaklık sonrasında amonyak dönüşümünün birbirine yakın seyrettiği, %15 molibden yüklü Mo@MC(15) katalizörün ise aktivite yönünden daha etkili olduğu görülmüştür. Kütlece %5 molibden yüklü katalizörde 600 °C'de yapılan deneylerde amonyak dönüşümü %35 civarında iken %15 molibden yüklü numuneyle yapılan deneylerde bu değer %48 civarındadır. Aktivite değerlerinden de anlaşıldığı gibi dönüşüm değerleri molibdenin yükleme miktarıyla doğru orantılı olarak değişmiştir.



Şekil 4.30. Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerin konvansiyonel sistemdeki reaksiyon sonuçları

Mikrodalga sisteminde elde edilen sonuçlar

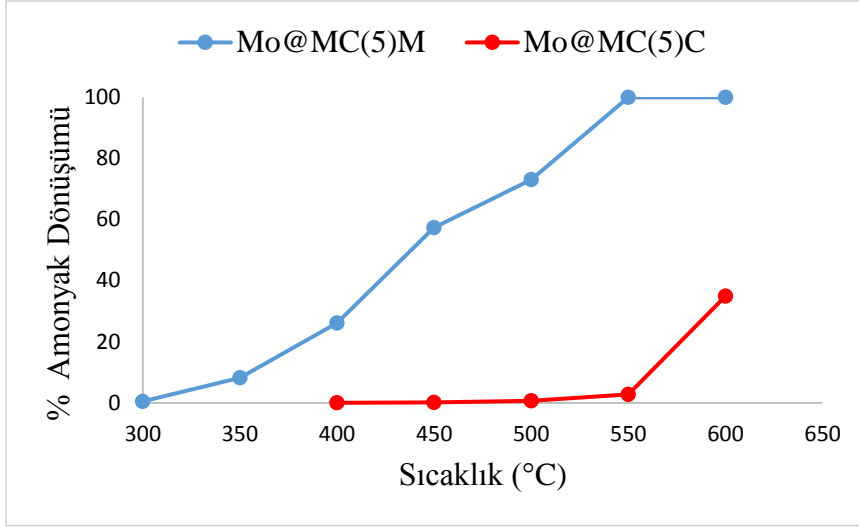
Bir önceki bölümde konvansiyonel sistemde aktiviteleri test edilen katalizörlerin mikrodalga ortamında gerçekleştirilen reaksiyon deneylerine ait sonuçlar Şekil 4.31’ de sunulmuştur. Konvansiyonel sistemdeki ısı aktarımı elektrik direncinden fırın duvarlarına ve boşluğuna daha sonra sıralı iletim ve konveksiyon mekanizmaları aracılığıyla aktarılır [30]. Bunun bir sonucu olarak Durka ve arkadaşlarının çalışmalarında da görüldüğü gibi böyle bir endotermik reaksiyon için radyal yönde sıcaklıkta bir düşüş beklenebilir [31]. Bu çalışmalar ısı iletim mekanizması nedeniyle duvardaki sıcaklığın merkezdeki sıcaklıktan daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ancak mikrodalga enerjisi iletim mekanizması nedeniyle katalizöre aktarılır ve gerektiğinde burada ısı üretilir. Bu nedenle sistemdeki en sıcak alanın katalitik yatağın ortasında meydana gelmesi gerekir [31,32]. Bu durum hacimsel ısıtma olarak bilinmektedir ve Durka ve arkadaşlarının deneysel çalışması tarafından desteklenen ters sıcaklık profilinin oluşmasıyla sonuçlanır [31]. Yakın duvar sıcaklığına kıyasla, duvar boşluğunda ve duvardan sıcaklığın iletimindeki ısı kayıplarının yaşanmaması mikrodalga ısıtmalı sistemlerde daha iyi aktivite elde etmenin nedenlerinden olabilir [33,13].



Şekil 4.31. Mezogözenekli karbon destekli molibden yüklü katalizörlerin mikrodalga ortamındaki reaksiyon sonuçları ($m_{kat}=0,1g$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)

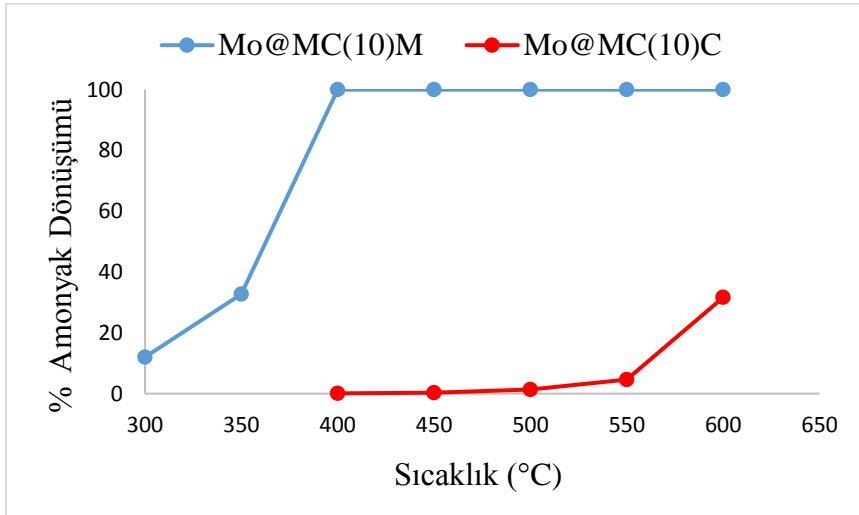
Mikrodalga ve konvansiyonel sistemin karşılaştırılması

Mikrodalga sistem ile konvansiyonel sistemin amonyak dönüşüm reaksiyonunda ortaya çıkardığı farklılığı daha net olarak gösterebilmek için Şekil 4.32-34’de hazırlanan farklı metal yüklemelerindeki her katalizör için karşılaştırma grafikleri sunulmuştur. Mikrodalga sisteminden elde edilmiş olan veriler Mo@MC(X)M, konvansiyonel sistemden elde edilmiş veriler ise Mo@MC(X)C şeklinde gösterilmiştir. En düşük metal yüklemesine sahip olan Mo@MC(5) katalizörünün mikrodalga ortamında aktivitesi 300°C’de başlayıp sıcaklık artışıyla 550°C sıcaklıkta toplam dönüşüme ulaşmıştır (Şekil 4.31). Aynı sıcaklık aralığında konvansiyonel sistemde yapılan deneylerde ihmal edilebilir düzeyde aktivite görülmektedir. Mo@MC(10) katalizörü ile mikrodalga ortamında yapılan deneylerde 300°C sıcaklıkta %3 amonyak dönüşümüne ulaşırken, 500°C’de toplam dönüşüme ulaşmıştır (Şekil 4.33). Benzer şekilde, mikrodalga ortamında çalıştırılan Mo@MC(10) katalizörüne ait sonuçlarda 300°C sıcaklıkta %12 dönüşüme ulaşırken bu değer 400°C’de toplam dönüşüme ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.34). Hazırlanan katalizörlerde metal yükleme miktarındaki artışın, dönüşümün düşük sıcaklıklara doğru kaymasına pozitif bir etki yarattığı görülmektedir.



Şekil 4.32. Kütlece %5 molibden yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması ($m_{kat}=0,1g$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)

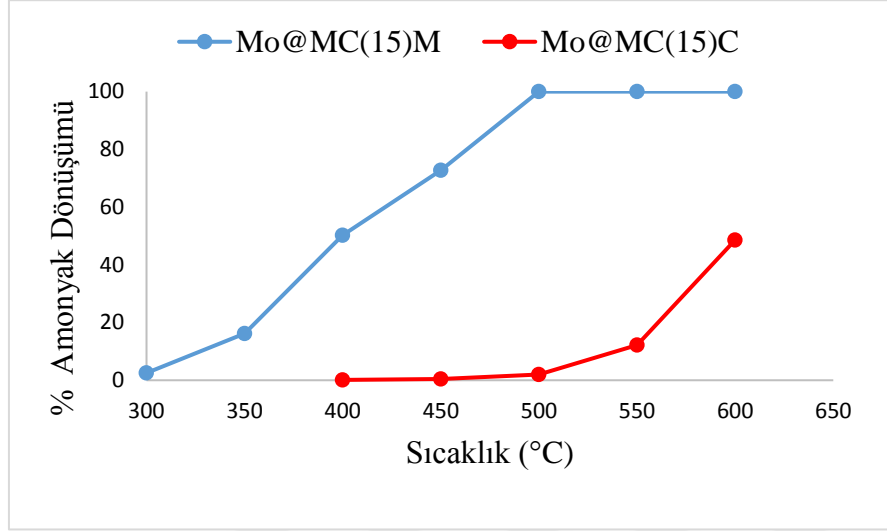
Şekil 4.13-15'e bakıldığında konvansiyonel sistemde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrası mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli bu katalizörlerin XRD sonuçlarında Mo_5N_6 fazına rastlanmıştır. Mo_5N_6 konvansiyonel ısıtma sisteminde reaksiyon gerçekleştirildiğinde molibden içeren katalizörlerin ana fazıdır.



Şekil 4.33. Kütlece %10 molibden yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması ($m_{kat}=0,1g$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)

Altıgen molibden nitritler yani δ - MoN en az üç farklı formda kristalleştiği bilinmektedir. Ganin ve arkadaşları bu formları birikme yapılarına bakarak δ_1 - MoN , δ_2 - MoN , δ_3 - MoN

formları olarak açıklamıştır [40]. Bu çalışmada meydana gelen Mo_5N_6 formu WC ve NiAs tipi yapı bloklarının bir araya gelmesiyle oluşmuş, Mo bölgelerindeki boşluklar ile birliktelik oluşturmuştur [40]. Konvansiyonel ısıtma sistemlerinde gerçekleştirilen amonyak ayrıştırma reaksiyonları sırasında bu tür katalizörlerde molibden oksitten başlayarak molibden nitrit fazına kadar olan değişimler farklı gruplar tarafından incelenmiştir [37,41,42].

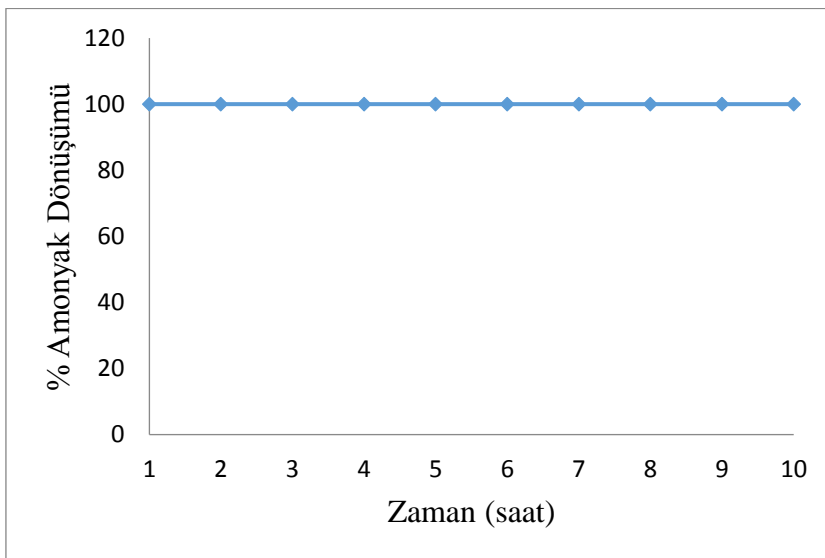


Şekil 4.34. Kütlece %15 molibden yüklü mezogözenekli karbon destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması ($m_{\text{kat}}=0,1\text{g}$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)

Katalizörlerin mikrodalga ısıtma sisteminde kullanımı sonrasında katalizör yapısında Mo_2C yapısına rastlanılmıştır. XRD analizi sonucunda 2 teta açısının 39,3; 52,1 ve 61,6 derecelerindeki pikler Mo_2C fazını temsil etmektedir (JPDC 00-031-0871). Sıcaklık programlı indirgeme-karbürizasyon yönteminin, hidrojen ve metan akışı altında oksit öncülünden yüksek yüzey alanlı molibden karbürün sentezlenmesi için en basit geleneksel yöntemlerden biri olduğu bilinmektedir [43,44]. Kısa sentez süresi ve düşük sentez sıcaklığının yanı sıra tek adımlı proses olarak, molibden karbür sentezi için mikrodalga uygulaması da kullanılmıştır [45,46]. Vallance ve arkadaşları metalik molibden veya molibden trioksit ile karbon kullanarak 90 watt güçte mikrodalga fırın kullanarak 90 saniyede molibden karbür sentezlemişlerdir [45]. Yacob ve arkadaşları amonyum heptamolibdat çözeltisi ve siyah karbon tozu karışımına 800 watt güç ile mikrodalga ışınımı uygulamış ve iki dakika sonra molibden karbür elde etmiş, karbonun bir indirgeyici ajan olarak hareket ettiğini ve molibden oksidi Mo_2C 'nin oluşturduğu molibdene indirgediğini belirtmişlerdir [46]. Tez kapsamında yaptığımız bu çalışmada mezogözenekli karbon

destekli molibden içerikli katalizörler reaksiyondan önce indirgenmiş ve 50 watt'dan daha az bir güce sahip olan mikrodalga ışınması yardımıyla yapılan reaksiyon çalışmalarında metalik molibden ve karbon destek arasında karbür kristalleri oluşmuştur. Zheng ve arkadaşları amonyak ayrıştırma reaksiyonu için molibden karbür ve molibden nitrit türleri üzerinde yaptıkları deneysel ve teorik çalışmada kullanılmamış Mo_2C katalizörünün, 4 saat konvansiyonel olarak ısıtılmış amonyak ayrıştırma reaksiyonundan sonra 600°C 'de ve sadece molibden nitrit fazından 100 saat sonra daha küçük karbür ve nitrid kristalleri göstermeye başladığı belirtilmiştir [44]. Metal türlerinin havaya duyarlılığı olduğu bilinmektedir, bu nedenle molibden oksit oluşumuyla sonuçlanan molibden nitrit kristallerinin oksidasyonu olasılığı vardır [39]. Bununla birlikte mikrodalga sisteminde kullanılmış numunelere uygulanan XRD analizlerinde ne oksit ne de nitrit forma rastlanılmıştır.

Mikrodalga ortamında kullanılan katalizörlerin kararlılığının incelemesi amacıyla hazırlanan katalizörlerden en yüksek amonyak dönüşümünü veren $\text{Mo@MC}(15)$ ile 450°C sıcaklıkta 10 saat süren bir stabilite deneyi yapılmıştır. Elde edilen ve Şekil 4.35'de sunulan sonuçların, bu çalışma süreci içinde katalizörün aktivitesini koruduğunu göstermektedir. Zheng ve arkadaşları yaptıkları katalizör yapısındaki değişikliklere bağlı olarak 600°C 'deki ilk 20 saat reaksiyon deneylerinde amonyak dönüşümünün %85'ten %71'e kadar düştüğünü belirtmişlerdir [44].

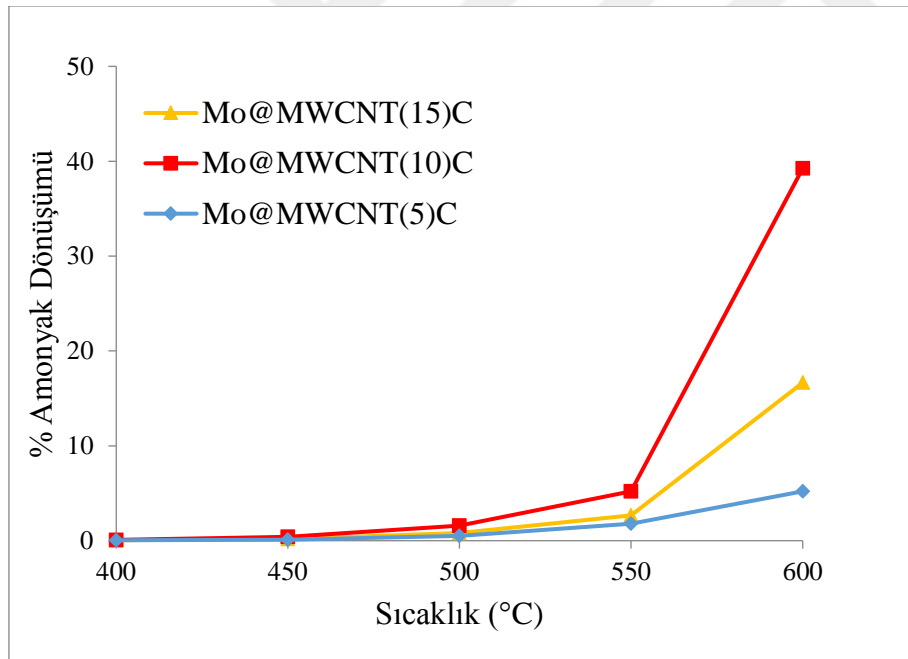


Şekil 4.35. $\text{Mo@MC}(15)$ katalizörünün mikrodalga ortamında 450°C 'deki reaksiyonlarının zamana bağlı dönüşüm sonuçları ($m_{\text{kat}}=0,1\text{g}$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dak)

4.2.2. Mo@MWCNT(X) tipi katalizörlere ait sonuçlar

Konvansiyonel sistemde elde edilen sonuçlar

Çok duvarlı karbon nanotüp destekli farklı miktarlarda molibden yüklü katalizörler ile 60 ml/dakika saf amonyak akış hızında konvansiyonel sistemde aktivite çalışmaları yapılmıştır. Reaksiyon sonuçları incelendiğinde Şekil 4.36'da da görüldüğü gibi 550°C sıcaklığın altında yapılan deneylerde amonyak dönüşümü ihmal edilecek kadar azdır. Sıcaklık 600°C'ye yükseltildiğinde amonyak dönüşümünde bir miktar artış görülmüştür. Mo@MWCNT(5) katalizörüyle yapılan deneyde 600°C sıcaklıkta %5 amonyak dönüşümü gözlenirken, Mo@MWCNT(15) katalizöründe %17 dönüşüm gözlenmiştir. Bu üç farklı katalizör içerisinde en yüksek dönüşümü Mo@MWCNT(10) katalizörü göstermiş olup bu dönüşüm değeri %40'tır.

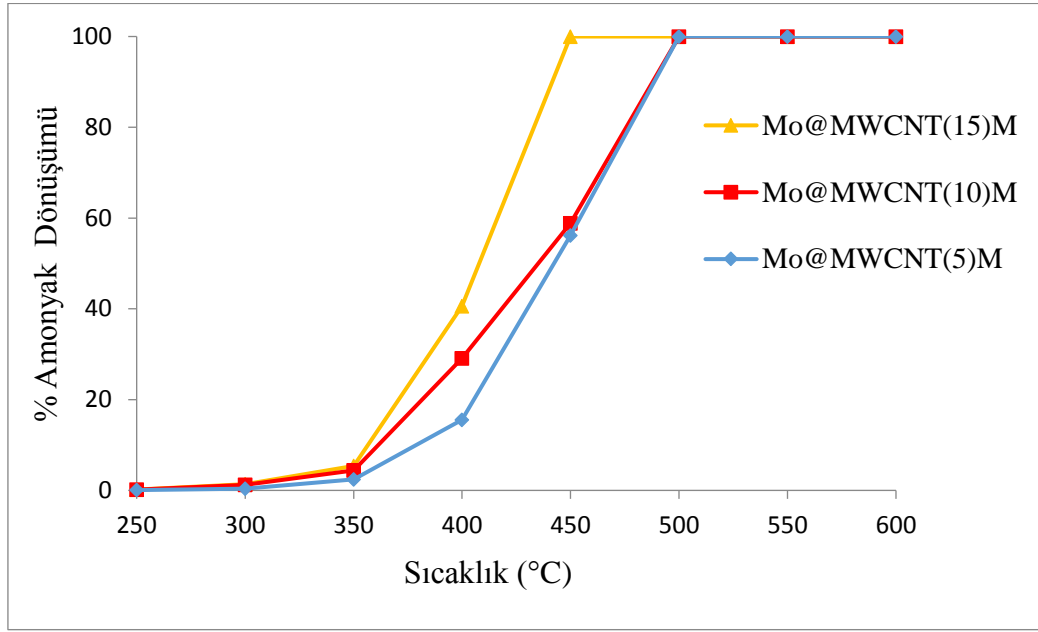


Şekil 4.36. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin konvansiyonel sistemdeki reaksiyon sonuçları ($m_{kat}=0,1g$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dak)

Mikrodalga reaksiyon sisteminde elde edilen sonuçlar

Bu katalizörlerin mikrodalga ortamında yapılan reaksiyon sonuçları Şekil 4.37'de sunulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 350°C iken hazırlanan tüm katalizörler %5 civarında

seyreden amonyak dönüşümü gösterirken, sıcaklığın 400°C'ye yükseltilmesiyle birlikte Mo@MWCNT(5), Mo@MWCNT(10) ve Mo@MWCNT(15) katalizörleriyle amonyak dönüşümü sırası ile %15, %30 ve %40 seviyelerine yükselmiştir. Sıcaklık 450°C iken Mo@MWCNT(5) ve Mo@MWCNT(10) katalizörleri %60 dönüşüm verirken, Mo@MWCNT(15) katalizörü ile toplam dönüşüme ulaşılmıştır. 500°C sıcaklıkta ise bütün katalizörlerin toplam dönüşüme ulaştığı görülmüştür.

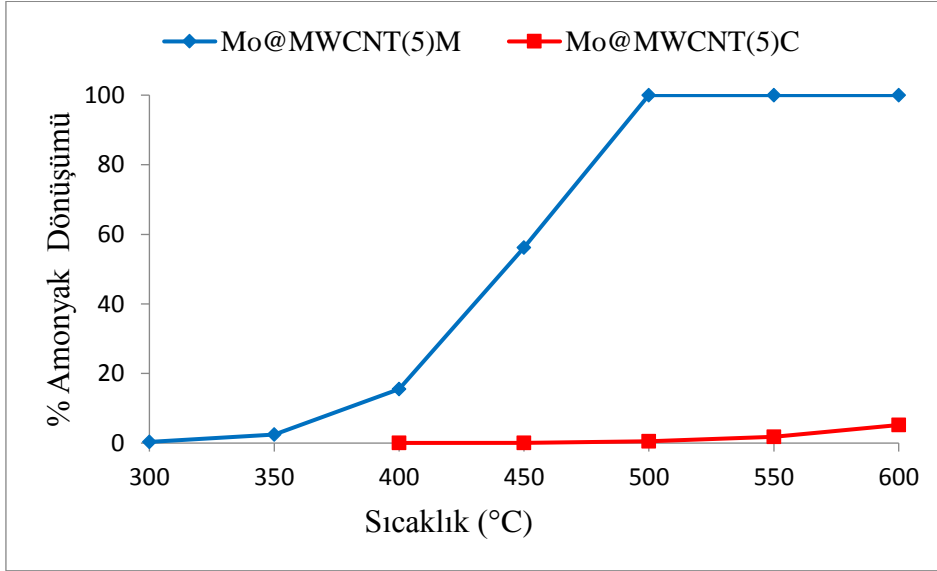


Şekil 4.37. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin mikrodalga sistemindeki reaksiyon sonuçları ($m_{kat}=0,1g$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)

Mikrodalga ile konvansiyonel sistemin karşılaştırılması

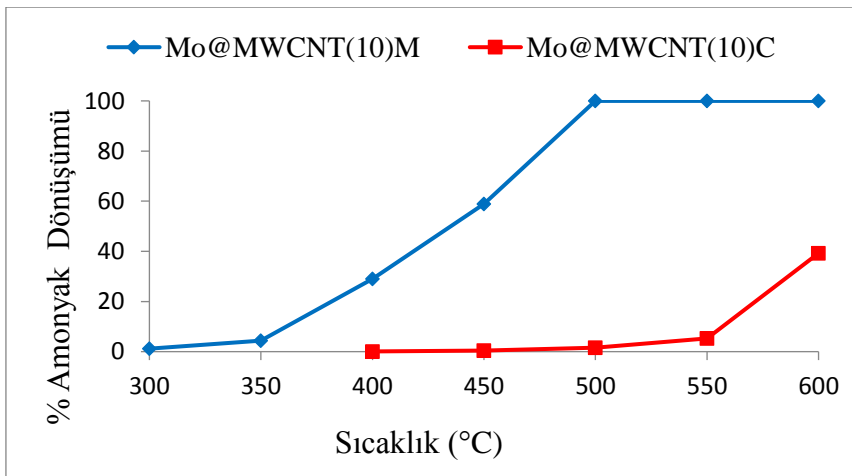
Farklı miktarlarda molibden yüklü çok tabakalı karbon nanotüp katalizörlere ait mikrodalga ve konvansiyonel sistemde yapılan çalışmaların karşılaştırılması Şekil 4.38-40'da sunulmuştur. Daha önceki bölümde belirtildiği üzere, mikrodalga sistemindeki deney sonuçlarını ifade etmek için Mo@MWCNT(X)M, konvansiyonel sistemdeki deney sonuçlarını ifade etmek için Mo@MWCNT(X)C gösterimi kullanılmıştır. Şekil 4.38 incelendiğinde kütlece %5 molibden yüklü katalizör kullanılarak konvansiyonel ortamda yapılan deneylerde 600°C sıcaklıkta %5 civarı dönüşüm elde edilebilirken, aynı katalizör mikrodalga sisteminde 500°C'de toplam dönüşüme ulaşmıştır. Mo@MWCNT(10) katalizörü ile yapılan çalışmalar incelendiğinde 600°C'de konvansiyonel sistemde %40

dönüşüme ulaşılırken mikrodalga sistemiyle yapılmış olan deneylerde 500°C de toplam dönüşüm elde edilmiştir (Şekil 4.39).

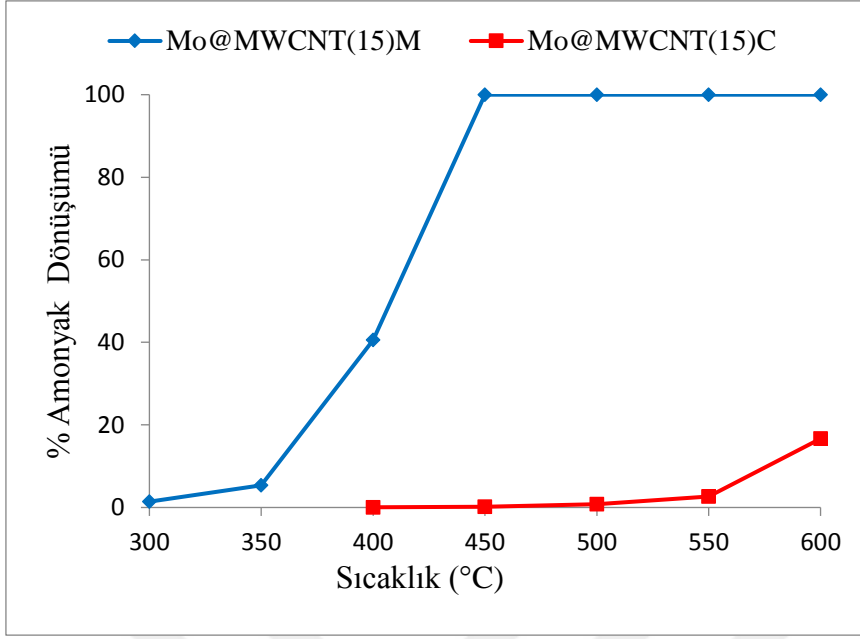


Şekil 4.38. Kütlece %5 molibden yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması ($m_{kat}=0,1g$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)

İki reaksiyon sistemi arasında fark belirgin bir şekilde kütlece en yüksek molibden yüzdesine sahip Mo@MWCNT(15) katalizörüne ait sonuçlarda da açıkça görülmektedir. Mikrodalga ortamında yapılan deneylerde 450°C sıcaklıkta toplam dönüşüme ulaşarak en düşük sıcaklıkta en yüksek dönüşüme sahip olmuştur (Şekil 4.40).



Şekil 4.39. Kütlece %10 molibden yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması ($m_{kat}=0,1g$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)

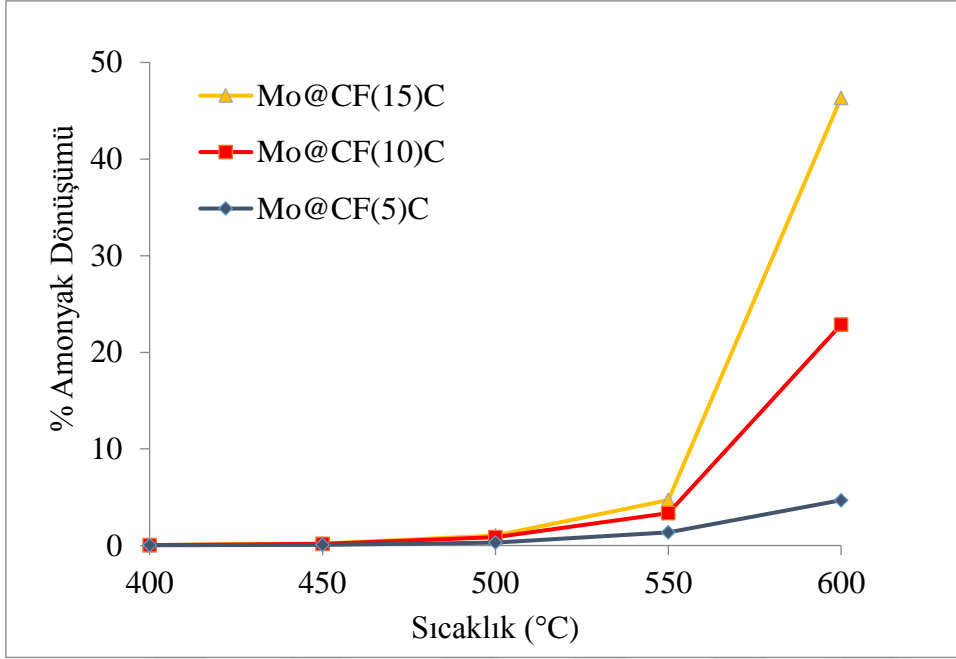


Şekil 4.40. Kütlece %15 molibden yüklü çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması ($m_{kat}=0,1g$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)

4.2.3. Mo@CF(X) Tipi Katalizörlere Ait Sonuçlar

Konvansiyonel sistemde elde edilen sonuçlar

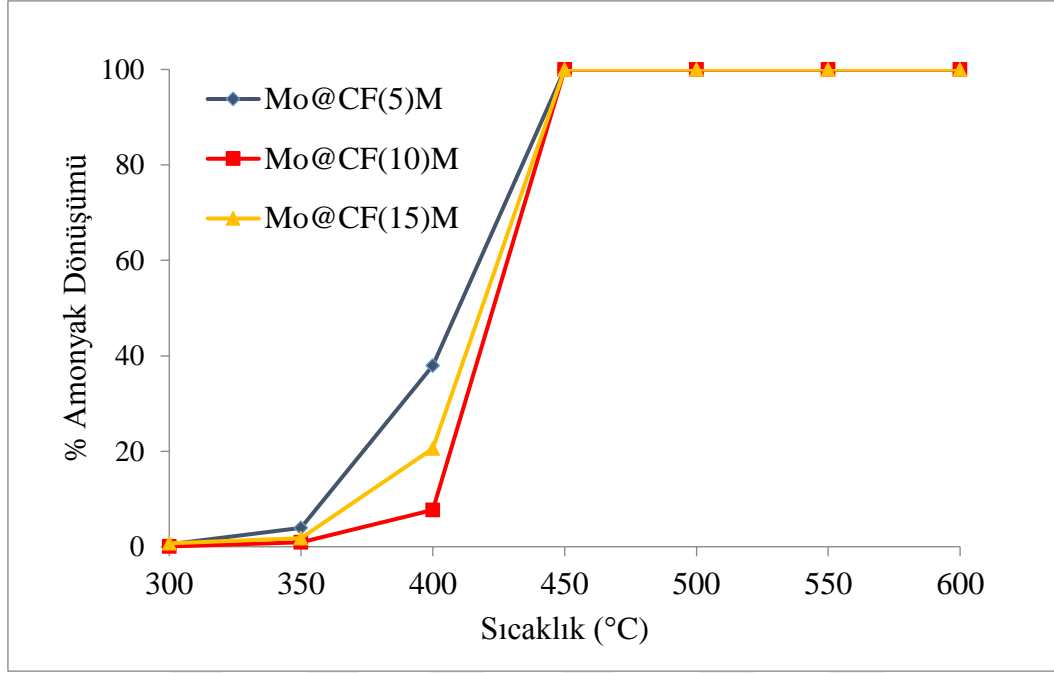
Tez kapsamında hazırlanan karbon nanofiber destekli molibden içerikli katalizörler ile konvansiyonel sistemde yapılan reaksiyon çalışmalarına ait sonuçlar Şekil 4.41’de sunulmuştur. Buna göre katalizörler 550°C’nin altında yapılan deneylerde aktivite göstermezken reaksiyon sıcaklığının 600°C’ye yükseltilmesi aktivitede belirgin bir etki yaratmıştır. Mo@CF(5), Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörlerinin konvansiyonel sistemde 600°C sıcaklıktaki amonyak dönüşüm yüzdeleri sırasıyla %5, 23 ve 46 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.41).



Şekil 4.41. Karbon Nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin konvansiyonel sistemdeki reaksiyon sonuçları ($m_{kat}=0,1g$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)

Mikrodalga sisteminde elde edilen sonuçlar

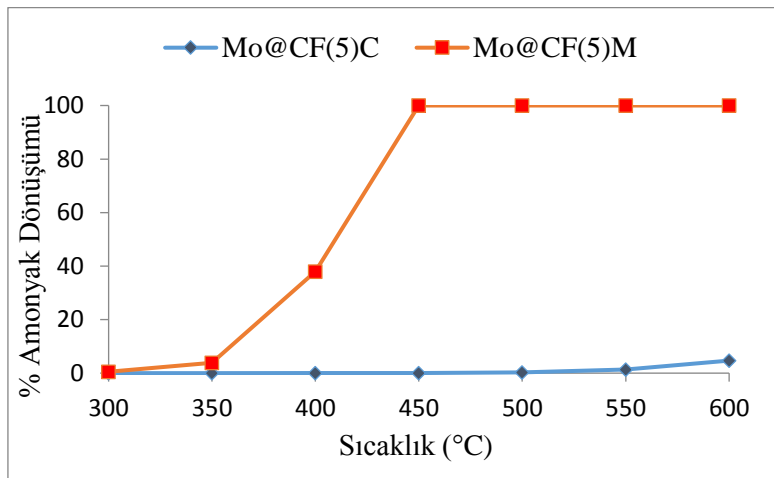
Karbon nanofiber destekli molibden içerikli katalizörlerin mikrodalga ortamında yapılan reaksiyon deneyler, bu katalizörler ile 350-400°C dolaylarında dahi amonyak dönüşümü verdiğini göstermiştir (Şekil 4.42). Reaksiyon sıcaklığı 400°C iken Mo@CF(10) katalizörüyle %7, Mo@CF(15) katalizörüyle %21, Mo@CF(5) katalizörüyle ise %38 amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 450°C 'ye yükseltildiğinde ise bütün katalizörlerin toplam dönüşüme ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 4.42. Karbon Nanotüp destekli molibden içerikli katalizörlerin mikrodalga sistemindeki reaksiyon sonuçları ($m_{kat}=0,1g$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)

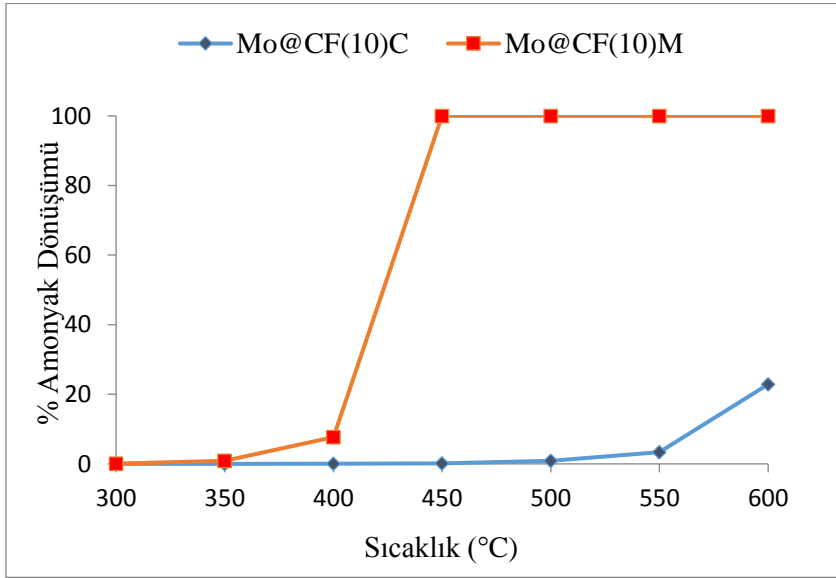
Mikrodalga ve konvansiyonel sistemin karşılaştırılması

Karbon nanofiber destekli molibden içerikli katalizörler ile elde edilen sonuçlar, konvansiyonel sistemde kullanılmış katalizörler Mo@CF(X)C, mikrodalga sisteminde kullanılanlar ise Mo@CF(X)M şeklinde ifade edilerek karşılaştırmalı olarak Şekil 4.43’de sunulmuştur.

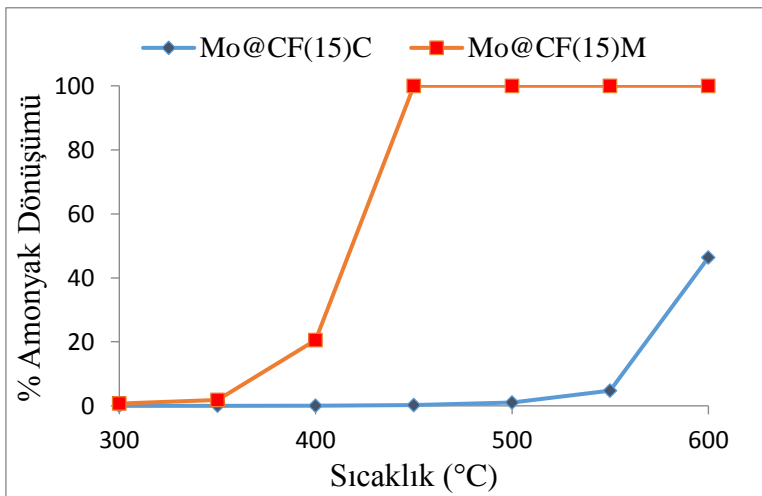


Şekil 4.43. Kütlece %5 molibden yüklü karbon nanofiber destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması ($m_{kat}=0,1g$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)

Mo@CF(5) katalizörü mikrodalga sisteminde yapılan deneylerde 300-450°C sıcaklıkları arasında artan sıcaklıkla yükselen dönüşüm eğrisi çizerken, konvansiyonel sistemde bu aralıkta ihmal edilir bir dönüşüm göstermektedir. (Şekil 4.43). İki reaksiyon sistemi arasında ki belirgin farklı Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) e ait sonuçlarda da belirgin şekilde görülmektedir (Şekil 4.44-45).



Şekil 4.44. Kütlece %10 molibden yüklü karbon nanofiber destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması ($m_{\text{kat}}=0,1\text{g}$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)



Şekil 4.45. Kütlece %10 molibden yüklü karbon nanofiber destekli katalizörün her iki sistemde elde edilen reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması ($m_{\text{kat}}=0,1\text{g}$; Amonyak hacimsel akış hızı: 60 ml/dk)



5. SONUÇLAR

Amonyaktan yüksek verim ile hidrojen üretebilmek için mikrodalga reaksiyon sisteminin geliştirilmesini amaçlayan bu tez kapsamında mezogözenekli karbon, çok duvarlı karbon nanotüp ve karbon fiber destek maddeleri üzerine emdirme yöntemi ile molibden yüklemesi yapılarak katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yapısal özellikleri ICP, TPR, TGA, azot fizisorpsiyon, XRD, HRTEM-EDX teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri TÜBİTAK 214M148 nolu proje kapsamında kurulan mikrodalga ısıtmalı reaksiyon sisteminin test edilmiştir. Mikrodalga sisteminin konvansiyonel sistem ile kıyaslamasını daha net ortaya koyabilmek için, hazırlanan katalizörler ayrıca TÜBİTAK 109M560 kapsamında kurulan reaksiyon sisteminde test edilmiştir. Bu bölümde elde edilen önemli sonuçlar özetlenmiştir.

Mezogözenekli karbon destekli molibden içerikli katalizörlerde, metal yüklemesinin destek malzemesinin yapısında bozulmaya yol açmadığı görülmüştür. Azot fizisorpsiyon analizleri gerek saf halde ki destek maddesinde gerekse metal yüklü katalizörün yapısında benzer mezogözenek yapıyı göstermiştir. Sentez çözeltisi kütlece %5, 10 ve 15 molibden olmak üzere hazırlanmış olan katalizörlerden Mo@MC(5) katalizöründe kütlece %4, Mo@MC(10) katalizöründe %9,2 ve Mo@MC(15) katalizöründe ise %12,2 molibden olduğu ICP analizleri ile belirlenmiştir. Bu sonuç uygulanan sentez yönteminin başarılı olduğunu göstermektedir. Saf mezogözenekli karbonun yüzey alanı 262,4 m²/g olarak bulunurken, Mo@MC(5), Mo@MC(10) ve Mo@MC(15) katalizörlerinin yüzey alanları sırasıyla 211; 199,7 ve 187,1 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu durum molibdenin belirli bir miktarda gözeneklerin içinde de olduğunu göstermiştir. Kalsine edilmiş olan katalizörlerin yapısında MoO₂ kristalinin bulunduğu ve kristal boyutunun Mo@MC(5) katalizöründe 9,8nm; Mo@MC(10) katalizöründe 27,8nm ve Mo@MC(15) katalizöründe ise 29,9 nm olduğu belirlenmiştir. Saf hidrojen gazı ile gerçekleştirilen indirgeme işlemi yapıda metalik molibdenin oluşumuna neden olmuş; Mo@MC(5), Mo@MC(10) ve Mo@MC(15) için kristal boyutları sırasıyla 7,7; 13,5 ve 14,3 nm olarak hesaplanmıştır. Katalizörlerin reaksiyon çalışmaları sonrasında metalik molibden kristallerinin varlığına rastlanılmazken, α-Mo₂C varlığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra yüksek molibden yüklemelerinde hazırlanan Mo@MC(10) ve Mo@MC(15) katalizöründe Mo₅N₆ kristalleri görülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin konvansiyonel sistemde gerçekleştirilen reaksiyon deneylerinde 500°C

sıcaklığa ulaşılan dek ihmal edilebilir düzeyde amonyak dönüşümü verdiği, sıcaklık artışı ile aktivitenin yükseldiği, 600°C sıcaklıkta Mo@MC(5) ve Mo@MC(10) katalizörleri ile yaklaşık %35 civarında, Mo@MC(15) katalizörüyle ise %50 amonyak dönüşümüne ulaşıldığı görülmüştür. Buna karşın, mikrodalga sisteminde yapılan deneylerde düşük reaksiyon sıcaklıklarında dahi oldukça iyi dönüşümler elde edilmiştir. Mo@MC(10) katalizörü 300°C'de %12, 350°C'de %32 ve 400°C'de ise toplam amonyak dönüşümüne ulaşarak mezogözenekli karbon destekli molibden yüklü katalizörler arasında en iyi sonuca ulaşmıştır. 400°C'de Mo@MC(5) katalizöründe %26, Mo@MC(15) katalizöründe ise %50 amonyak dönüşümüne ulaşılmıştır. Destek malzemesi olarak çok tabakalı karbon nanotüp kullanılmış katalizörler incelendiğinde metal yüklemesinin, mezogözenekli karbon destek maddesinde olduğu gibi, destek malzemesi üzerinde yapıyı bozucu bir etki yaratmadığı gözlenmiştir. Saf haldeki çok tabakalı karbon nanotüpün yüzey alanı 248 m²/g ike, molibden yüklemesi ile yüzey alanında düşüş olduğu gözlenmiştir. Yapılan ICP analizi sonuçlarına göre kütlece %3,5 molibden içeren Mo@MWCNT(5) katalizörünün yüzey alanı 227 m²/g iken, kütlece %12,5 molibden içeren Mo@MWCNT(15) katalizörünün yüzey alanı ise 187 m²/g olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin çap dağılım eğrileri incelendiğinde 2-5 nm aralığında dar, 10-100 nm aralığında ise geniş olmak üzere 2 tepe gözlenmiş, bunların küçük olanları küçük çaptaki mezogözeneklerin karbon nanotüpün iç kanallarından, geniş makrogözeneklerin ise yığınlar arası boşluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kalsine edilen katalizörlerin yapılarında MoO₂ ve α-Mo₂C kristallerine rastlanmıştır. Mo@MWCNT(5), Mo@MWCNT(10) ve Mo@MWCNT(15) katalizörlerindeki MoO₂ kristal boyutları sırasıyla 2,89; 3,28 ve 8,23 nm olarak belirlenirken, α-Mo₂C kristal boyutları ise 1,72; 11,63 ve 13,87 nm olarak hesaplanmıştır. Katalizörlere yapılan indirgeme işlemleri sonrası α-Mo₂C ve MoO₂ kristallerinin varlığının değişmediği kristal boyutlarının ise α-Mo₂C için sırasıyla 13,48; 4,01 ve 14,05 nm olarak artarken, MoO₂ kristallerinin boyutlarında pek bir değişiklik görülmemiş ve sırasıyla 2,91; 3,87 ve 10,83 nm olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin mikrodalga ve konvansiyonel sistemde reaksiyon çalışmalarında kullanılması sonrası α-Mo₂C ve MoO₂ kristallerinin dışında molibdenin Mo₅N₆ formunda rastlanılmıştır. Bu serideki katalizörlerin konvansiyonel sistemde 550°C sıcaklığa varana kadar ihmal edilebilir düzeyde amonyak dönüşümü olmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 600°C'ye yükseltildiğinde ise aralarında en fazla amonyak dönüşümü kütlece %10 molibden içeren Mo@MWCNT(10) katalizörüyle gerçekleştirilen reaksiyonda görülmüştür ve bu amonyak dönüşüm değeri %40'a kadar ulaşabilmiştir. Bu katalizörlerin mikrodalga sistemindeki reaksiyon çalışmalarına bakıldığında ise reaksiyon sıcaklığının 350°C dahi

aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Mo@MWCNT(15) katalizörü ile 450°C reaksiyon sıcaklığında toplam dönüşüm rapor edilmiştir. Destek malzemesi olarak karbon nanofiber kullanılan molibden yüklü Mo@CF(5), Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörlerinde kalsinasyon sonrası MoO₂ kristalleri belirlenmiş, boyutları sırasıyla 10,32; 10,90 ve 11,00 nm olarak hesaplanmıştır. ICP analizi sonuçlarına bakıldığında kütlece %5 molibden yüklü Mo@CF(5) katalizöründeki molibden varlığı kütlece %6, Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörlerindeki molibden varlığının ise sırasıyla %7 ve %12,5 olduğu belirlenmiştir. Destek maddesi olarak kullanılan saf karbon nanofiberin yüzey alanı 22,9 m²/g iken Mo@CF(5), Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörleri için bu değer sırasıyla 36,64; 19,74 ve 22,76 m²/g olarak ölçülmüştür. İndirgeme işlemi boyutları ortalama 10 nm civarında olan metalik molibden oluşumuna neden olurken, yapıda halen MoO₂ kristal varlıkları tespit edilmiştir. . Katalizörler konvansiyonel sistemde kullanıldıklarında yapılarındaki MoO₂ kristalleri gözlenirken; mikrodalga ortamında kullanıldıklarında en düşük molibden yüklenmiş olan katalizörün yapısında MoO₂ yapısına rastlanılmazken Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörlerinde bu kristale rastlanılmıştır. Konvansiyonel sistemin aksine katalizörler mikrodalga ısıtmada kullanıldıklarında α-Mo₂C oluşmaktadır. Mo@CF(5), Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörlerindeki α-Mo₂C kristal boyutları sırasıyla 17,71; 23,18 ve 23,81 nm olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte hem konvansiyonel sistemde hem de mikrodalga sisteminde kullanılan karbon nanofiber destekli kütlece %10 ve 15 molibden içerikli katalizörlerde Mo₅N₆ kristaline rastlanılmıştır ve bu kristallerin boyutu sırasıyla konvansiyonel sistemde 14,33 ve 13,08; mikrodalga ısıtmalı sistemde 7,98 ve 8,25 nm olarak hesaplanmıştır. Bu katalizörler de, çok tabakalı karbon nanotüp destekli katalizörlerde olduğu gibi konvansiyonel sistemde yapılan reaksiyon çalışmalarında 550°C sıcaklığa kadar aktivite göstermemiş, sıcaklık 600°C'ye yükseltildiğinde amonyak dönüşümünün belirgin bir hal aldığı görülmüştür. 600°C'de gerçekleşen reaksiyonların amonyak dönüşümlerine bakıldığında; Mo@CF(5) katalizörüyle yapılan deneyde %5, Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörüyle yapılan deneylerde ise sırasıyla %23 ve %46 amonyak dönüşümü görülmüştür. Anlaşıldığı üzere molibdenin yükleme miktarı dönüşümü etkileyen bir faktör olmuştur. Karbon nanofiber destekli bu katalizörlerin mikrodalga sisteminde kullanımında ise diğer katalizörlerde de olduğu üzere daha düşük sıcaklıklarda aktivite gözlenmiştir. 400°C reaksiyon sıcaklığında Mo@CF(5) katalizörüyle yapılan deneyde %7, Mo@CF(10) ve Mo@CF(15) katalizörlerinde ise sırasıyla %38 ve %23 amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 450°C'ye yükseltildiğinde ise tüm katalizörlerde toplam dönüşüme ulaşılmıştır.

Mikrodalga sisteminde konvansiyonel sistemden farklı olarak ısı transferi yerine enerji transferi gerçekleşmesi, bu sayede katalizör üzerindeki aktif bölgelerin direk ısıtılabilmesi sebebiyle ve ısı dağılımının daha homojen sağlanabilmesi nedeniyle daha yüksek amonyak dönüşümüne ulaşım sağlanmıştır.

Farklı ucuz geçiş metalleri kullanılarak veya bu metallerin bimetalik olarak karbon destek üzerine yüklenerek yeni katalizörlerin geliştirilmesi ve bu katalizörlerin mikrodalga sisteminde kullanılması bu tarz çalışmalar için yeni öneriler olarak gösterilebilir. Bunun yanı sıra bu deneylerde kullanılan amonyak yüksek saflıkta olduğundan yeni çalışmalar daha düşük saflıkta amonyak kullanılarak gerçekleştirilebilir, mikrodalga sisteminde daha düşük saflıkta amonyak kullanımı incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Taşkın, H. (2007). *Çevre Kirliliği Çeşitleri ve Etkileri*, 16. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, Kayseri.
2. Kaykaç, N. (2012). Kobalt ve Demir İçerikli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Amonyaktan Hidrojen Eldesi için Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
3. Varınca, K., Gonullu, M. (2008). *Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Kullanımının Çevresel Olumlu Etkileri*, 7. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul.
4. Chellapa, A.S., Fischer, C.M. and Thomson, W.J. (2002). Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al₂O₃ for PEM fuel cell application, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 227, Issues 1-2, 231-240.
5. Choudhary, T.V., Sivadinarayana, C., Goodman, D.W. (2001). Catalytic ammonia decomposition: CO_x-free hydrogen production for fuel cell applications, *Catalysis Letters*, Vol. 72, Issues 3-4, 197-201.
6. Li, X.-K., Ji, W.-J., Zhao, J., Wang, S.-J., Au, C.-T. (2005). Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysis supported on fumed SiO₂, MCM-41 and SBA-15, *Journal of Catalysis*, Vol. 236, Issue 2, 181-189.
7. Schüth, F., Palkovits, R., Schögl, R., Su, D.S. (2012). Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition, *Energy and Environmental Science*, Vol. 5, Issue 4, 6278-6289.
8. Reli, M., Ambrozova, N., Sihor, M., Matejova, L., Capek, L., Obalova, L., Matej, Z., Kotarba, A., Koci, K. (2015). Novel cerium doped titania catalysts for photocatalytic decomposition of ammonia, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 178, 108-116.
9. Rahimpour, M.R., Mottaghi, H.R., Barmaki, M.M. (2010). Hydrogen production from urea wastewater using a combination of urea thermal hydrolyser-desorber loop and a hydrogen-permselective membrane reactor, *Fuel Processing Technology*, Vol. 91, Issue 6, 600-612.
10. Klerke, A., Klitgaard, S.K., Fehrmann, R. (2009). Catalytic ammonia decomposition over ruthenium nanoparticles supported on nano-titanates, *Catalysis Letters*, Vol. 130, Issue 3-4, 541-546.
11. Czyilkowski, D., Hrycak, B., Miotk, R., Jasinski, M., Dors, M., Mizeraczyk, J. (2018). Hydrogen enriched gas production from kerosene using an atmospheric pressure Microwave Plasma System, *Fuel*, Vol. 215, 686-694.
12. Dominguez, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Pis, J.J., Menéndez, J.A. (2007). Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, Issue 18, 4792-4799.
13. Bermúdez, J.M., Beneroso, D., Rey-Raap, N., Arenillas, A., Menéndez, J.A. (2015). Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating process, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Volume 95, 1-8.

14. Menéndez, J.A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E.G., Bermúdez, J.M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials, *Fuel Processing Technology*, Vol. 91, Issue 1, 1-8.
15. Motasemi, F., Afzal, M.T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 28, 317-330.
16. Pyrz, W., Vijay, R., Binz, J., Lauterbach, J., Buttery, D.J. (2008). Characterization of K-promoted Ru catalysts for ammonia decomposition discovered using high-throughput Experimentation, *Topics in Catalysis*, Vol. 50, Issues 1-4, 180-191.
17. Varisli, D., Korkusuz, C., Doğu, T. (2017). Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 201, 370-380.
18. Song, H., Ozkan, U.S. (2010). The role of impregnation medium on the activity of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 318, Issues 1-2, 21-29.
19. Mushtaq, F., Mat, R., Ani, F.N. (2016). Fuel production from microwave assisted pyrolysis of coal with carbon surfaces, *Energy Conversion and Management*, Vol. 110, 142-153.
20. Fidalgo, B., Domínguez, A., Pis, J.J., Menéndez, J.A. (2008). Microwave-assisted dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, Issue 16, 4337-4344(a).
21. Yin, S-F., Zhang, Q-H., Xu B-Q., Zhu, W-X., Ng, C-F and Au, C-T. (2004). Investigation of the catalysis of CO_x-free hydrogen generation from ammonia, *Journal of Catalysis*, Vol. 224, Issue 2, 384-396.
22. Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Sui, Z., Chen, D., Youan, W. (2011). Tuning the size and shape of Fe nanoparticles on carbon nanofibers for catalytic ammonia decomposition, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 101, Issues 3-4, 189-196.
23. Li, L., Meng, Q., Ji, W., Shao, J., Xu, Q., Yan, J. (2017). Embedded iron nanoparticles by graphitized carbon as highly active yet stable catalyst for ammonia decomposition, *Molecular Catalysis*, Vol. 442, 147-153.
24. Sifer, N., Gardner, K. (2004). An analysis of hydrogen production from ammonia hydride hydrogen generators for use in military fuel cell environment, *Journal of Power Sources*, Vol. 132, Issues 1-2, 135-138.
25. Duan, X., Zhou, X. And Chen, D. (2013). Structural manipulation of the catalysts for ammonia decomposition, *Catalysis*, Vol. 25, 118-140.
26. Papapolymerou, G., Bontozoglou, V. (1997). Decomposition of NH₃ on Pd and Ir comparison with Pt and Rh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 120, Issues 1-3, 165-171.
27. Rizzuto, E., Palange, P., Del Prete, Z. (2014). Characterization of an ammonia decomposition process by means of a multifunctional catalytic membrane reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, Issue 22, 11403-11410.

28. Bradford, M.C.J., Fanning, P.E., Vannice, M.A. (1997). Kinetics of NH_3 decomposition over well dispersed Ru, *Journal of Catalysis*, Vol. 172, Issue 2, 479-484.
29. Hashimoto, K., Toukai, N. (2000). Decomposition of ammonia over a catalyst consisting of ruthenium metal and cerium oxides supported on Y-form zeolite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 161, Issues 1-2, 171-178.
30. Guler, M., Doğu, T., Varisli, D. (2017). Hydrogen production over molybdenum loaded mesoporous carbon catalysts in microwave heated reactor system, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 219, 173-182.
31. Durka, T., Stefanidis, G.D., Gerven, T.V., Stankiewicz, A.I. (2011). Microwave-activated methanol steam reforming for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, Issue 20, 12843-12852.
32. Krech, T., Krippendorf, R., Jäger, M., Präger, M., Scholz, P., Ondruschka, B. (2013). Microwave radiation as a tool for process intensification in exhaust gas treatment, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 71, 31-36.
33. Bonnet, C., Estel, L., Ledoux A., Mazari, B. and Louis, A. (2004). Study of the thermal repartition in a microwave reactor: application to the nitro benzene hydrogenation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 43, Issue 11, 1435-1440.
34. Hill, A.K., Torrente-Murciano L. (2014). In-situ H_2 production via low temperature decomposition of ammonia: insights into the role of cesium as a promoter, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, Issue 15, 7646-7654.
35. Gunduz, S., Doğu, T. (2015). Hydrogen by steam reforming of ethanol over Co-Mg incorporated novel mesoporous alumina catalysts in tubular and microwave reactors, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. 168-169, 497-508.
36. Fidalgo, B., Fernández, Y., Domínguez, J.J., Menéndez, J.A. (2008). Microwave-assisted pyrolysis of CH_4/N_2 mixtures over activated carbon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 82, Issue 1, 158-162 (b).
37. Liang, C., Li, W., Wei, Z., Xin, Q., Li, C. (2000). Catalytic decomposition of ammonia over nitrated $\text{MoN}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, Issue 10, 3694-3697.
38. Jian, J., Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Tong, G., Yuan, W. (2014). Towards an efficient $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst using metal amine metallate as an active phase precursor: Enhanced Hydrogen Production by Ammonia Decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, Issue 24, 12490-12498.
39. Podila, S., Zaman, S.F., Driss, H., Alhamed, Y.A., Al-Zahrani, A.A and Petroy, L.A. (2016). Hydrogen production by ammonia decomposition using high surface area Mo_2N and $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ catalysts, *Catalysis Science and Technology*, Vol. 6, Issue 5, 1496-1506.
40. Ganin, A., Kienle, L. And Vajenine, V.G. (2006). Synthesis and characterisation of hexagonal molybdenum nitrides, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 179, Issue 8, 2339-2348.

41. Tagliazucca, V., Schlichte, K., Schülth, F., Weidenthaler, C. (2013). Molybdenum-based catalysts for the decomposition of ammonia: in situ X-ray diffraction studies, Microstructure and Catalytic Properties, *Journal of Catalysis*, Vol. 305, 277-289.
42. Jauberteau, I., Bessaudou, A., Mayet, R., Cornette, J., Jauberteau, J.L., Carles, P. and Merle-Méjean, T. (2015). Molybdenum nitride films: crystal structures, synthesis, mechanical, electrical and some other properties, *Coatings*, Vol. 5, Issue 4, 656-687.
43. Lee, J.S., Oyama, S.T. and Boudart, M. (1987). Molybdenum carbide catalysts: 1. synthesis of unsupported powders, *Journal of Catalysis*, Vol. 106, Issue 1, 125-133.
44. Zheng, W., Cotter, T.P., Kaghazchi, P., Jacop, T., Frank, B., Schlichte, K., Zhang, W., Su, D.S., Schuth, F. And Schlogl, R. (2013). Experimental and theoretical investigation of molybdenum carbide and nitride as catalysts for ammonia decomposition, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 135, Issue 9, 3458-3464.
45. Vallance, S.R., Kingman, S. And Gregory, D.H. (2012). Ultra-rapid processing of refractory carbides; 20s synthesis of molybdenum carbide, *Chemical Communications*, Vol. 0, Issue 7, 742-744.
46. Yacob, A.R., Mustajab, M.K.A.A. and Suhaimi N.H. (2012). The effect of carbon on molybdenum in the preparation of microwave induced molybdenum carbide, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, Vol. 6, Issue 11, 1036-1039.
47. Arabczyk, W. And Zamlynny, J. (1991). Study of the ammonia decomposition over iron catalysts, *Catalysis Letters*, Vol.60, Issue 3, 167-171.
48. Mojtahedi, W. YLitalo, M., Maunula, T. and Abbasian, J. (1995). Catalytic decomposition of ammonia in fuel gas produced in pilot-scale pressurized-bed gasifier, *Fuel Processing Technology*, Vol. 45, Issue 3, 221-236.
49. Lendzion- Bielun, Z., Pelka, R. and Arabczyk, W. (2009). Study of the kinetics of ammonia synthesis and decomposition on iron and cobalt catalysts, *Catalyst Letters*, Vol.129, Issue 1-2, 119-123.
50. Zhang, J., Comotti, M., Schüth, F., Schlögl, R. and Su, D.S. (2007). Commercial Fe- of cocontaining carbon nanotubes as catalysts for NH₃ decomposition, *Chemical Communications*, Vol. 0, Issue 19, 1916-1918.
51. Chen, J., Zhu, Z.H., Ma, Q., Li, L., Rudolph, V. and Lu, G.Q. (2009). Effects of pre-treatment in air microwave plasma on the structure of CNTs and the activity of Ru/CNTs catalysts for ammonia decomposition, *Catalyst Today*, Vol. 148, Issues 1-2, 97-102.
52. Rarog-Pilecka, W., Szmigiel, D., Kowalczyk, Z., Jodzis, S. and Zielinski, J. (2003). Ammonia decomposition over the carbon-based ruthenium catalysts promoted with barium and cesium, *Journal of Catalysis*, Vol. 218, Issue 2, 465-469.
53. Huangi D.-C., Jiang, C.-H., Liu, F.-J., Cheng, Y.-C., Chen, Y.-C. and Hsueh, K.-L. (2013). Preparation of Ru-Cs catalysts and its application on hydrogen production by ammonia decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, Issue 8, 3233-3240.

54. García-Bordejé, E., Armenise, S. and Roldán, L. (2014). Toward practical application of H₂ generation from ammonia decomposition guided by rational catalyst design, *Catalysis Reviews*, Vol. 56, Issue 2, 220-237.
55. 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*, Vol. 230, Issue 2, 309-312.
56. Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Chen, D. and Yuan, W. (2012). MCM-41 Supported Co-Mo bimetallic catalysts for enhanced hydrogen production by ammonia decomposition, *Chemical Engineering Journal*, Vols. 207-208, 103-108 (a).
57. Simonsen, S.B., Chakraborty, D., Chorkendorfa, I. and Dahl, S. (2012). Alloyed Ni-Fe nanoparticles as catalysts for NH₃ decomposition, *Applied Catalysis A: General*, Vols. 447-448, 22-31.
58. Varisli, D. and Elverisli, E.E. (2014). Synthesizing hydrogen from ammonia over Ru incorporated SiO₂ type nanocomposite catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, Issue 20, 10399-10408.
59. Zhang, J., Müller, J.O., Zheng, W., Wang, D., Su, D. and Schögl, R. (2008). Individual Fe-Co alloy nanoparticles on carbon nanotubes: structural and catalytic properties, *Nano Letters*, Vol. 8, Issue 9, 2738-2743.
60. Varisli, D. and Kaykac, N.G. (2012). CO_x free hydrogen production over cobalt incorporated silicate structured mesoporous catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 127, 389-398.
61. Duan, X., Qian, G., Zhou, J., Zhou, X., Chen, D. and Yuan, W. (2012). Flat interface mediated synthesis of platelet carbon nanofibers on Fe nanoparticles, *Catalysis Today*, Vol. 186, Issue 1, 48-53 (b).



EKLER

EK-1. Katalizörler için örnek kütlece yüzde hesabı

Destek olarak kullanılan malzemelerden 0,5 g alınarak hazırlanan katalizörlerde kütlece %5, 10 ve 15 Molibden içermesi için metal tuzundan alınması gereken kütleler hesaplanmıştır. Her bir destek malzemesi için kütlece %10 molibden içeren katalizör oluşturmada alınması gereken metal tuzu miktarının hesaplanması örneği aşağıda verilmiştir.

Kullanılan tuz : %99'luk $H_{24}Mo_7N_6O_{24}$ (MW:1235.86 g/mol)

Mo (MW: 95.94 g/mol)

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

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

$$x = 0,0555 \text{ g olmalı}$$

$$0,0555 \text{ g Mo} * \frac{1 \text{ mol Mo}}{95,94 \text{ g Mo}} * \frac{1 \text{ mol Mo tuzu}}{7 \text{ mol Mo}} * \frac{1235,86 \text{ g}}{1 \text{ mol Mo tuzu}} * \frac{100}{99} = 0,103 \text{ g } H_{24}Mo_7N_6O_{24}$$

tuzundan alınmalıdır.

EK-2. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Dönüşüm değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır

$$X = \frac{F_{NH_3}^0 - F_{NH_3}}{F_{NH_3}^0}$$

$$F_{NH_3}^0 = F_{NH_3} + 2F_{N_2}$$

$$\frac{\frac{A_{H_2} x \beta_{H_2}}{A_{NH_3} x \beta_{NH_3} + A_{H_2} x \beta_{H_2} + A_{N_2} x \beta_{N_2}}}{\frac{A_{N_2} x \beta_{N_2}}{A_{NH_3} x \beta_{NH_3} + A_{H_2} x \beta_{H_2} + A_{N_2} x \beta_{N_2}}} = y_{H_2} = \frac{A_{H_2} x \beta_{H_2}}{A_{N_2} x \beta_{N_2}} = \frac{y_{H_2}}{y_{N_2}}$$

$$\frac{\frac{A_{NH_3} x \beta_{NH_3}}{A_{NH_3} x \beta_{NH_3} + A_{H_2} x \beta_{H_2} + A_{N_2} x \beta_{N_2}}}{\frac{A_{N_2} x \beta_{N_2}}{A_{NH_3} x \beta_{NH_3} + A_{H_2} x \beta_{H_2} + A_{N_2} x \beta_{N_2}}} = y_{NH_3} = \frac{A_{NH_3} x \beta_{NH_3}}{A_{N_2} x \beta_{N_2}} = \frac{y_{NH_3}}{y_{N_2}}$$

$$\frac{A_{H_2} x \beta_{H_2}}{A_{N_2} x \beta_{N_2}} = \frac{y_{H_2}}{y_{N_2}} = \frac{0,3}{0,4}$$

$$\frac{A_{H_2} x \beta_{H_2}}{A_{N_2} x 1} = \frac{3}{4}$$

$$\frac{A_{NH_3} x \beta_{NH_3}}{A_{N_2} x \beta_{N_2}} = \frac{y_{NH_3}}{y_{N_2}} = \frac{0,3}{0,4}$$

$$\frac{A_{NH_3} x \beta_{NH_3}}{A_{N_2} x 1} = \frac{3}{4}$$

EK-2. (devam) Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

Çizelge 2.1. Kalibrasyon deneyine ait sonuçlar ve elde edilen kalibrasyon faktörleri

	H ₂ Alan	N ₂ Alan	NH ₃ Alan
1. Deney	1112,76	210,47	107,27
2. Deney	1108,89	204,19	111,67
3. Deney	1109,28	203,79	113,90
1. Deney	$\beta_{H_2} = 0,1419$	$\beta_{N_2} = 1$	$\beta_{NH_3} = 1,4716$
2. Deney	$\beta_{H_2} = 0,1381$	$\beta_{N_2} = 1$	$\beta_{NH_3} = 1,3713$
3. Deney	$\beta_{H_2} = 0,1378$	$\beta_{N_2} = 1$	$\beta_{NH_3} = 1,3419$
Ortalama	$\beta_{H_2} = 0,13925$	$\beta_{N_2} = 1$	$\beta_{NH_3} = 1,39496$

EK-3. Mikrodalga sistemi deney verilerine örnek

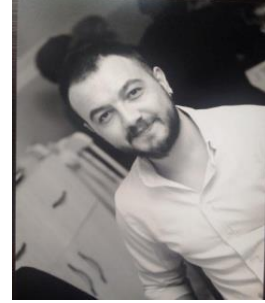
Çizelge 3.2. Mikrodalga sisteminde jeneratör verilerine örnek

Mo@MC(15) Katalizörü için Jeneratör Verileri			
Sıcaklık (°C)	Set Point (kW)	FP (kW)	RP (kW)
250	0,08	0,06	0,06
300	0,08	0,06	0,06
350	0,08	0,06	0,06
400	0,08	0,06	0,06
450	0,08	0,06	0,06
500	0,08	0,06	0,06
550	0,08	0,06	0,05
600	0,08	0,06	0,01

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜLER, Melih
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 17.03.1991, Bursa
 Medenî hâli : Bekâr
 Telefon : +90 (537) 815 76 32
 e-posta : mlh.glr77@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Fen Bilimleri ABD	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	2015
Lise	Şehit Osman Altinkuyu Anadolu Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-2016	Erpek Mühendislik Ltd.Şti	Ar-Ge Mühendisi
2016-2018	Tria Spine Medikal Ltd. Şti	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- Melih Güler, Dilek Varışlı, Timur Doğu. (27-30 April 2016). *Hydrogen Production over Mesoporous Carbon Supported Mo Nanocatalysts Using Microwave Reactor System*, NCC6, 6th Catalysis Conference, Bursa.
- Melih Güler, Dilek Varışlı, Timur Doğu. (23-26 Ağustos 2016). *Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Destek Üzerine Molibden Nanokatalizörlerle Mikrodalga Ortamında COx İçermeyen Hidrojen Üretimi*, UKMK 2016, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir.
- Guler, M., Doğu, T., Varisli, D. (2017). Hydrogen production over molybdenum loaded mesoporous carbon catalyts in microwave heated reactor system, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 219, 173-182.

4. Guler, M., Korkusuz, C., Dogu, T., Varisli, D. (April 26-27 2018). *Hydrogen Production via Ammonia Decomposition Reaction over Fe, Mo Incorporated Bimetallic Catalysts in Microwave Assisted Reactor System*, Eurasian BioChem 2018, 1st International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Abstract Book. P.895, Ankara.
5. Guler, M., Korkusuz, C., Dogu, T., Varisli, D. (August 31-September 2 2018). *Microwave Assisted Ammonia Decomposition Reaction for Clean Hydrogen Production*, Plenary Presentation 6, 9th Eastern Mediterranean Chemical Engineering Conference, EMCC9, Ankara.

Hobiler

Tarih kitapları okuma, tempolu yürüyüş ve koşu yapma, kamp yapma, bilgisayar oyunları incelemeleri yapma ve oynama.





GAZİ GELECEKTİR...