



**KOBALT İÇERİKLİ KARBON NANOMALZEMELER İLE  
AMONYAKTAN HİDROJEN ÜRETİMİ ÇALIŞMALARI**

**Aytak MAMMADLI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2016**

Aytak MAMMADLI tarafından hazırlanan “KOBALT İÇERİKLİ KARBON NANOMALZEMELER İLE AMONYAKTAN HİDROJEN ÜRETİMİ ÇALIŞMALARI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Doç. Dr. Dilek VARIŞLI  
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

**Başkan :** Yrd. Doç. Dr. Zeynep TUTUMLU  
Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği,  
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

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

.....

**Üye :** Doç. Dr. Filiz DEREKAYA  
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 06/05/2016

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

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Bilişim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Aytak MAMMADLI

06/05/2016

# KOBALT İÇERİKLİ KARBON NANOMALZEMELER İLE AMONYAKTAN HİDROJEN ÜRETİMİ ÇALIŞMALARI

(Yüksek Lisans Tezi)

Aytak MAMMADLI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2016

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, amonyaktan yüksek verimle hidrojen üretmek için mezogözenekli karbon ve aktif karbon ile farklı kobalt tuzları kullanılarak nanokatalizörlerin sentez, karakterizasyon ve aktivite çalışmaları yapılmıştır. Katalizörlerin sentezi emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiş olup, kobalt öncül madde olarak kobalt nitrat, kobalt asetat ve kobalt klorür tuzları farklı miktarlarda yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal özellikleri, X-ışını kırın deseni analizi, azot fizisorpsiyon analizi SEM-EDS teknikleri ile belirlenmiştir. Reaksiyon çalışmaları sabit yataklı sürekli akış reaktöründe 0,1 g katalizör kullanılarak 60 ml/dak saf amonyak akışında 400-700°C reaksiyon sıcaklığında test edilmiştir. Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin aktif karbon destekli katalizörlerden daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir örneğin CoAs@MC(0.05) katalizörünün yüzey alanı 218 m<sup>2</sup>/g iken CoAs@AC(0.05) katalizörünün yüzey alanı 23 m<sup>2</sup>/g'dir. Kobalt oksit kristalleri hazırlanan bütün katalizörlerin yapısında gözlenirken, kobalt klorür kullanılan katalizörlerin yapısında ise uygulanan ısı işlemler sonrasında bir miktar klor kaldığı tespit edilmiştir. Sentez koşullarında aynı metal yükleme miktarında hazırlanan katalizörlerden mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin aktif karbon destekli katalizörlere göre daha yüksek kobalt içeriği elde edilen EDS sonuçlarından görülmüştür. Mezogözenekli karbon destekli kobalt nitrat (CoN@MC(0.5)) ve kobalt asetat yüklü katalizörlerle (CoAs@MC(0.05) ve CoAs@MC(0.1)) reaksiyon sıcaklığı 600°C iken toplam dönüşüme ulaşılmıştır. Mezogözenekli karbon destekli kobalt klorür kullanılarak hazırlanan katalizörlerle ise %80 üzeri dönüşüm alınmıştır. Aynı deney koşullarında, mezogözenekli karbon destekli katalizörlerden kobalt asetat yüklü katalizörler amonyaktan hidrojen üretiminde en yüksek aktiviteyi göstermektedir. Aktif karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin aktivitelerinin ise mezogözenekli karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin aktivitesine göre düşük olduğu görülmüştür ve bu durum yapısal farklılıklarla açıklanmıştır.

Bilim Kodu : 91215  
Anahtar Kelimeler : Hidrojen, Amonyak, mezogözenekli karbon, aktif karbon, kobalt, nano katalizör  
Sayfa Adedi : 79  
Danışman : Doç. Dr. Dilek VARİŞLİ

STUDIES ON HYDROGEN PRODUCTION FROM AMMONIA OVER COBALT  
INCORPORATED CARBON NANOMATERIALS

(M. Sc. Thesis)

Aytak MAMMADLI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2016

ABSTRACT

In this thesis, characterization and activity tests of mesoporous carbon and active carbon supported cobalt incorporated nanocatalysts for hydrogen production from ammonia were carried out. Catalysts were synthesized following the impregnation procedure and different cobalt precursors, namely cobalt nitrate, cobalt acetate and cobalt chloride, were incorporated at different loadings. Structural properties of catalysts were determined by XRD, azot physisorption and SEM-EDS techniques. Reaction experiments were carried out in a continuous flow packed bed reactor using 0.1 g of each catalyst under the flow of pure ammonia with 60ml/min at reaction temperatures between 400 and 700°C. Mesoporous carbon supported catalysts have higher surface area than active carbon supported ones. For example, the surface area of CoAs@MC(0.05) was 218 m<sup>2</sup>/g while that of CoAs@AC(0.05) was 23 m<sup>2</sup>/g. Cobalt oxide crystals were observed in the structure of all the synthesized catalysts while some chlorine particles were determined in the structure of catalysts prepared using cobalt chloride in spite of applied thermal steps. Among the catalysts having the same metal loading in their synthesis solution, higher amount of cobalt was determined in the structure of mesoporous carbon supported catalysts in comparison to active carbon supported ones according to EDS results. Total conversion was achieved over mesoporous carbon supported cobalt nitrate incorporated catalysts such as CoN@MC(0.5)) and cobalt acetated incorporated catalysts such as CoAs@MC(0.05) and CoAs@MC(0.1) at 600°C. At the same temperature, ammonia conversion values over 80% were obtained over mesoporous carbon supported cobalt chloride incorporated ones. Under the same reaction conditions, among the mesoporous supported catalysts, cobalt acetate incorporated ones show the highest activity in hydrogen production from ammonia. It was seen that the activities of active carbon supported cobalt catalysts were lower than mesoporous carbon supported cobalt catalysts due to structural differences.

Science Code : 91215

Key Words : Hydrogen, Ammonia, Mesoporous Carbon, Active Carbon, Cobalt, Nanocatalysts

Page Number : 79

Supervisor : Assoc. Prof. Dilek VARIŞLI

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca benden destek ve ilgilerini esirgemeyen, beni yönlendiren, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım, çalışmamın her basamağında bana çok büyük sabır gösteren ve yanımda olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Dilek VARIŞLI hocama en içten teşekkürlerimi sunarım. Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarını kullanarak deneylerimi yürütmeme olanak sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU'ya en içten teşekkürü bir borç bilirim. Kinetik laboratuvarında yürüttüğüm deneysel tez çalışmalarım da engin bilgisi ve tecrübesi ile her zaman yanımda olan beni çalışmalarım konusunda yönlendiren bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocalarım çalışmalarım süresince laboratuvar da içerisinde birlikte çalıştığım sevgili arkadaşlarım ve birlikte aynı laboratuvarı paylaştığım tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Benim bu günlere gelmemde büyük emeği olan, maddi ve manevi desteğini her zaman hissettiğim, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan sevgili babam Natig MAMMADOV ve annem Gulaya HASANOVA'ya en derin sevgi ve şükranlarımı sunarım. Lisans yaptığım Bakü Devlet Üniversitesinde, bana ve diğer öğrencilere hep destek olan, geleceğimize bilimsel yatırım yapmamız için elinden gelen her şeyi yapan ve lisans tezi projemi yürüttüğüm ekibimizin başkanı olan sayın rektörümüz Abel MAHARRAMOVA ve tez sürecinde desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Azam KORBAJRAM'a saygılarımı sunuyorum. Lisans ve Yüksek lisans döneminde manevi desteğiyle hep yanımda olan, değerli hocam Lale ŞAHBAZOVA'ya teşekkür ederim. "Yurtdışında Eğitim Devlet Proqramı " çerçevesinde burs almamı uygun gören Eğitim Bakanımız Sayın Mikayıl CABBAROVA ve eğitim sırasında bana destek olan bütün Eğitim Bakanlığı çalışanlarına saygılarımı sunuyorum. Bugünlere gelmemizi sağlayan Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Bölümü kurucu ve öğretim üyelerine yüksek lisans çalışmalarım boyunca gösterdikleri desteklerden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	x
RESİMLERİN LİSTESİ .....	xii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
3. DENEYSEL METOD .....	9
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	9
3.2. Katalizör Sentez Çalışmaları .....	9
3.2.1. Mezogözenekli Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin hazırlanması .....	10
3.2.2. Aktif Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin hazırlanması.....	11
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	12
3.4. Reaksiyon Çalışmaları.....	13
4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR.....	17
4.1. XRD Analiz Sonuçları.....	17
4.1.1. Mezogözenekli karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	17
4.1.2. Mezogözenekli karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	18
4.1.3. Mezogözenekli karbon destekli kobalt klorür yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	19
4.1.4. Aktif karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar.....	20



**Sayfa**

4.1.5. Aktif karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	21
4.2. Azot Fizisorpsiyon Analiz Sonuçları.....	22
4.2.1. Mezogözenekli karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	23
4.2.2. Mezogözenekli karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	26
4.2.3. Mezogözenekli karbon destekli kobalt klorür yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	29
4.2.4. Aktif karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	30
4.2.5. Aktif karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar.....	32
4.3. SEM-EDS Analiz Sonuçları .....	35
4.3.1. Saf Mezogözenekli Karbon Malzemesine ait sonuçlar.....	35
4.3.2. Mezogözenekli karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	36
4.3.3. Mezogözenekli karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	38
4.3.4. Mezogözenekli karbon destekli kobalt klorür yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	40
4.3.5. Aktif karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	41
4.3.6. Aktif karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar.....	43
4.4. Katalizörlerle Yürütülen Reaksiyon Çalışmalarının Sonuçları .....	45
4.4.1. Mezogözenekli karbon destekli katalizörlere ait sonuçlar.....	46
4.4.2. Aktif karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar .....	51
5. SONUÇLAR.....	55
KAYNAKLAR.....	59
EKLER .....	65
EK-1. CoN@MC(0.05) EDS sonucu.....	66

**Sayfa**

EK-2. CoN@MC(0.5) EDS sonucu.....	67
EK-3. CoAs@MC(0.05) EDS sonucu.....	68
EK-4. CoAs@MC(0.1) EDS sonucu.....	69
EK-5. CoAs@MC(0.5) EDS sonucu.....	70
EK-6. CoCl@MC(0.05) EDS sonucu.....	71
EK-7. CoCl@MC(0.5) EDS sonucu.....	72
EK-8. CoN@AC(0.05) EDS sonucu.....	73
EK-9. CoN@AC(0.1) EDS sonucu.....	74
EK-10. CoN@AC(0.5) EDS sonucu.....	75
EK-11. CoAs@AC(0.05) EDS sonucu.....	76
EK-12. CoAs@AC(0.05) EDS sonucu.....	77
EK-13. CoAs@AC(0.05) EDS sonucu.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	79

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Mezogözenekli Karbon destekli Kobalt Nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçların XRD sonuçları.....	16
Şekil 4.2. Mezogözenekli Karbon destekli Kobalt Asetat yüklü katalizörlere ait XRD sonuçları.....	17
Şekil 4.3. Mezogözenekli Karbon destekli Kobalt Klörür yüklemeli katalizörlere ait XRD sonuçları.....	18
Şekil 4.4. Aktif Karbon destekli Kobalt Nitrat yüklemeli katalizörlere ait XRD sonuçları.....	19
Şekil 4.5. Aktif Karbon destekli Kobalt Asetat yüklemeli katalizörlere ait XRD sonuçları.....	20
Şekil 4.6. CoN@MC(0,05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi.....	22
Şekil 4.7. CoN@MC(0,05) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı.....	22
Şekil 4.8. CoN@MC(0,5) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi.....	23
Şekil 4.9. CoN@MC(0,5) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı.....	24
Şekil 4.10. CoAs@MC(0,05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi.....	25
Şekil 4.11. CoAs@MC(0,05) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı.....	25
Şekil 4.12. CoAs@MC(0,5) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi.....	26
Şekil 4.13. CoAs@MC(0,5) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı.....	27
Şekil 4.14. CoCl@MC(0,05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi.....	28
Şekil 4.15. CoCl@MC(0,05) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı.....	28
Şekil 4.16. CoAs@AC(0,5) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi.....	29
Şekil 4.17. CoAs@AC(0,5) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı.....	30
Şekil 4.18. CoAs@AC(0,05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi.....	31
Şekil 4.19. CoAs@AC(0,05) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı.....	31
Şekil 4.20. CoAs@AC(0,5) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi.....	32
Şekil 4.21. CoAs@AC(0,5) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı.....	32
Şekil 4.22. Farklı sentez yöntemi ile hazırlanan CoN@MC(0,5) katalizörüne ait sonuçlar.....	45
Şekil 4.23. Mezogözenekli karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar.....	46
Şekil 4.24. Mezogözenekli Karbon destekli Kobalt Asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar.....	47

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.25. Mezogözenekli Karbon destekli Kobalt Klorür yüklü katalizörlere ait sonuçlar.....	48
Şekil 4.26. Aktif karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar.....	50



## RESİMLERİN LİSTESİ

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 3.1. Reaksiyon sistemi.....	13
Resim 4.1. Kalsine edilmemiş saf MC malzemesinin SEM görüntüsü .....	34
Resim 4.2. Kalsine edilmiş saf MC malzemesinin SEM görüntüsü .....	35
Resim 4.3. CoN@MC(0.5) malzemesinin SEM görüntüsü.....	35
Resim 4.4. CoN@MC(0.1) malzemesinin SEM görüntüsü .....	36
Resim 4.5. CoN@MC(0.05) malzemesinin SEM görüntüsü.....	37
Resim 4.6. CoN@AC(0.5) malzemesinin SEM görüntüsü .....	37
Resim 4.7. CoN@AC(0.1) malzemesinin SEM görüntüsü .....	38
Resim 4.8. CoN@AC(0.05) malzemesinin SEM görüntüsü.....	39
Resim 4.9. CoAs@MC(0.5) malzemesinin SEM görüntüsü .....	39
Resim 4.10. CoAs@MC(0.1) malzemesinin SEM görüntüsü .....	40
Resim 4.11. CoAs@MC(0.05) malzemesinin SEM görüntüsü .....	41
Resim 4.12. CoAs@AC(0.5) malzemesinin SEM görüntüsü .....	41
Resim 4.13. CoAs@AC(0.1) malzemesinin SEM görüntüsü .....	42
Resim 4.14. CoAs@AC(0.05) malzemesinin SEM görüntüsü .....	43
Resim 4.15. CoCl@MC(0.5) malzemesinin SEM görüntüsü .....	43
Resim 4.16. CoCl@MC(0.05) malzemesinin SEM görüntüsü .....	44

**ÇİZELGELERİN LİSTESİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3.1 Mesopors destekli metal yüklü katalizörler.....	10
Çizelge 3.2 Aktif karbon destekli metal yüklü katalizörler.....	11
Çizelge 4.1 Sentezlenen katalizörlerin özellikleri.....	33



## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
<b>EDS/EDX</b>	Enerji Dağılımlı X- Işını Spektroskopisi
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>PEM</b>	Proton Değişim Membranı
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskopisi
<b>XRD</b>	X - ışını Kırınım

## 1. GİRİŞ

Dünya genelinde, gelişen teknoloji ve hızla artan popülasyon ile birlikte günden güne hızlı bir şekilde artan enerji ihtiyacı, azalan fosil yakıt rezervleri ve fosil yakıt kullanımından kaynaklanan ve sera gazı olarak nitelendirilen CO<sub>2</sub> nin atmosferdeki konsantrasyonunun artması nedeniyle yükselen atmosfer sıcaklığı günümüzde karşı karşıya kaldığımız önemli sorunlar arasındadır. Bu sorunları en aza indirmek ya da tamamen yoketmek amacıyla çevreyi kirletmeyen ve sürdürülebilir alternatif enerji kaynaklarına olan ilgili oldukça artmıştır. Sahip olduğu özelliklerle insan sağlığı ve çevre sağlığı açısından olumsuz etki bir oluşturmayan hidrojen önemli bir enerji kaynağı olarak gündeme gelmiştir. Özellikle yakıt hücrelerinde kullanımı çok yaygın olan hidrojenin yüksek saflıkta olması büyük önem taşımaktadır. Buhar yapılandırma gibi bilinen yöntemler hidrojen üretiminde CO<sub>x</sub> bileşenleri kaçınılmaz olup yakıt hücrelerinin CO<sub>x</sub> toleransı oldukça düşüktür. Bu nedenle hidrokarbon dışında kaynakların örneğin amonyağın hidrojen kaynağı olarak kullanılması son dönemlerde oldukça ilgi çekmektedir. Amonyakın parçalanarak hidrojen üretilmesi şeklinde gerçekleştirilen tepkimede rutenyum soy metalinin oldukça aktif olduğu bilinmektedir. Ancak işlemin yaygınlaştırılabilmesi için maliyetinin daha düşük olması gerekliliğinden dolayı katalizör yapısında ucuz geçiş metallerinin bulunması önemlidir. Bu nedenle bu tez kapsamında kobalt geçiş metali katalizörde aktif bölgeleri oluşturması için seçilmiştir. Katalizörlerin aktivitesini etkileyen diğer bir husus ise kullanılan destek maddesidir. Hidrojenin amonyaktan üretilmesi için çalışılan kobalt içerikli katalizörler için karbon destek maddesi olarak belirlenmiştir. Bu tez kapsamında hidrojenin amonyaktan yüksek verimle üretilebilmesi için karbon destekli kobalt ile aktifleştirilmiş nanokatalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezi gerçekleştirilmiş, karakterizasyon çalışmaları ile özellikleri belirlenmiş ve reaksiyon çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan kobalt öncül maddenin katalizör aktivitesine etkilerinin incelenmesi için kobalt nitrat, kobalt asetat ve kobalt klorür olmak üzere üç farklı kobalt kaynağı seçilmiştir. Benzer şekilde kullanılan karbon malzemenin katalizörün aktivitesine etkilerini araştırabilmek için mezogözenekli karbon ve aktif karbon kullanılmıştır. Tez içeriğinde öncelikle konu ile ilgili literatür taraması, ardından katalizörlerin sentez, karakterizasyon ve deneysel çalışmaları ile ilgili detayları ve takiben elde edilen sonuçlar ile birlikte tartışmalar sunulmaktadır.





## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Günümüzde, fosil yakıt rezervlerinin azaldığı buna karşın enerji ihtiyacının artan nüfus ve gereksinimler ile birlikte hızla artış gösterdiği bilinmektedir. Çok uzun zamandır fosil yakıtlar kullandığımız enerjinin büyük bir kısmını karşılamakta olup, bir yandan da önemli kimyasalların üretiminde hammadde ya da ara madde olarak da kullanılmaktadırlar. Dolayısı ile rezervlerdeki azalma hem enerji konusunda hem de birçok kimyasal maddenin üretimi konusunda problemlere neden olmaktadır. Öte yandan enerji ihtiyacı için fosil yakıtların kullanılması sonucu ortaya çıkan CO<sub>x</sub> bileşenleri ise atmosfere karışmaktadır. Atmosfere verilen karbondioksit gazının ise küresel ısınmaya neden olan sera gazlarının başında geldiği bilinmektedir [1,2]. Yani, fosil maddelerinden elde edilen yakıtların kullanılması iklim dengesini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sebeplerden dolayı, araştırmalar alternatif enerji kaynaklarına yönelmiş olup alternatif olarak kullanılacak olan enerji türlerinde özellikle çevre dostu, yenilenebilir ve temiz yani kullanımı sonucunda CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> NO<sub>x</sub> ya da yanmamış hidrokarbon emisyonunun olmaması ya da en düşük düzeyde olması beklenilmektedir. Birçok ülkede güneş enerjisi, rüzgar enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarının gereksinim duyulan enerjinin karşılanması için kullanımının yaygınlaştığı dikkati çekmektedir.

Son dönemlerde, sahip olduğu özellikler nedeniyle alternatif enerji kaynakları içinde oldukça önemli bir yere sahip olan bir diğer hammadde hidrojen olmuştur. Evrenin kütlesinin %75'ni oluşturan ve evrende en çok bulunan hidrojen elementel olarak dünyada az bulunur. Standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz, metalik olmayan, tatsız, oldukça yanıcı, 1.00794 g/mol'lük atomik kütlesi ile tüm elementler arasında en hafif olan hidrojen doğada H<sub>2</sub> olarak bulunan bir biatomik gazdır. Sıcaklığın -252.77 °C'ye getirlmesi ile sıvı hale getirilebilir ve sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir, şöyle ki 1 kg hidrojenin sahip olduğu enerji 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye eşdeğerdir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Isı gerektiren her alanda temiz ve kolay şekilde kullanılabilen hidrojen yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su buharı olmaktadır ve bu ürünlerin de atmosfere ve doğaya hiçbir şekilde zararı söz konusu değildir [2]. Hidrojen, ulaştırma sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde de geniş bir kullanım potansiyeline

sahip olan kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülme prensibi ile çalışan yakıt hücrelerinde hammadde olarak kullanıldığı gibi, birçok kimyasal maddenin üretiminde de yer almaktadır [3,4]. Bilindiği üzere, yakıt hücreleri, temiz, çevreye ve doğaya hiçbir şekilde zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileri olup içeriklerinde kullanılan elektrolitin cinsine göre çeşitli isimler almaktadır örneğin fosforik asit yakıt pili, katı oksit yakıt pili, erimiş karbonat yakıt pili, polimer elektrolit yakıt pili (PEM) ve alkali yakıt pili gibi. Özellikle PEM yakıt hücrelerinde yüksek saflıkta hidrojen gereksinimi dikkati çekmektedir.

Hidrojen konvansiyonel yöntemlerle hidrokarbonlar kullanılarak elde edilmektedir. Metan, metanol, etanol gibi hidrokarbonların buhar yapılandırma işlemi [5], kısmi oksidasyon işlemi ya da kömürün gazlaştırılması uygulanan yöntemler arasındadır [5,6]. Bunlar arasında özellikle buhar yapılandırma işlemi ön plandadır çünkü karbon içeren maddelerin kullanımı ile hidrojen üretimi sırasında yan ürün olarak karbon monoksit/karbon dioksit oluşumu kaçınılmaz olup diğer iki yönteme göre buhar yapılandırma yöntemiyle daha az karbon içerikli yan ürün oluşumu gerçekleşmektedir. Hidrojen konvansiyonel yöntemlerle fosil kaynaklardan çeşitli üretim yöntemlerinin yanısıra elektroliz işlemi ile sudan da üretilebilmektedir. Bu yöntemde genellikle alternatif enerji kaynakları örneğin güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, elektroliz için gerekli olan enerjiyi sağlayabilmektedir. Ancak bu üretim yöntemi konvansiyonel yöntemlere kıyasla daha pahalıdır. Konvansiyonel yöntemlerle hidrojen üretiminde, yan ürün olarak sentezlenen CO<sub>x</sub> bileşenlerine karşı özellikle PEM yakıt hücrelerinin toleransı birkaç ppm düzeyinde olduğu için bu tip yakıt hücrelerinde kullanımı öncesinde mutlaka bir saflaştırma işlemlerine gerek duyulmaktadır [7]. Dolayısı ile yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmak üzere CO<sub>x</sub> içermeyen saf hidrojen sentezinin sağlanabileceği alternatiflere yoğunlaşmıştır [5].

Son dönemlerde hidrojenin üretimi konusunda günümüzde gittikçe önem kazanan bir diğer hammadde ise amonyak olmaktadır. Haber-Bosch-Mittasch Prosesi olarak bilinen yöntemle üretilen amonyak, endüstride uzun bir süre yaygın olarak gübre, temizleyici ve patlayıcı olarak kullanılmıştır. Son yıllarda, yakıt hücreleri konusunda gerçekleşen hızlı gelişmeler ve güvenli, hidrojen içeriği fazla olan yakıtlara artan ilgi ile önemli bir hidrojen kaynağı olarak karşımıza çıkmıştır [8].

Amonyak, 293 K ve 8 atm basınç altında sıvılaştırılabilir. Bilinen teknolojik yöntemlerle kolaylıkla depolanabilir. Yaygın bir şekilde bulunabilmesinin yanısıra hem kütle hem hacim bazında yüksek hidrojen yoğunluğuna sahiptir [9]. Amonyak içeriğinde ağırlıkça %17.6 hidrojen bulundurmakta olup bu oran temiz saf metanol %12.5 olarak rapor edilmiştir [8]. Isıl değeri ise 5.2 kWh/kg olup bu değer metanolün ısıl değerinden bir miktar düşüktür (5.5 kWh/kg). Fakat metanol ve diğer hidrokarbonlar, şu an kullanılmakta olan buhar yapılandırma işlemlerine uygun olacak şekilde seyreltilmek durumunda oldukları için, amonyak metanol gibi hidrokarbonlar ile karşılaştırıldığında göreceli olarak daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaktadır [8]. Amonyanın hidrojen üretiminde CO<sub>x</sub> oluşumuna ve koklaşmaya neden olmaması ve reaksiyon sırasında dönüşümü gerçekleştiremeyen amonyağın 200 ppb seviyesinin altına uygun adsorberler kullanılarak çekilebilmesi ve metanol yapılandırma işlemine göre daha ekonomik olması , amonyağın hidrojen kaynağı olarak gündeme gelmesinde önemli rol oynamaktadır [10]. Ayrıca, ticari olarak bulunan amonyağın saflığı %99.5 olup, geriye kalan dilimi zararsız bir bileşen olan suyun oluşturduğu bilinmektedir. Öte yandan bilinen en önemli hidrojen kaynaklarından olan metanolün içeriğinde ise yüksek alkollerin de bulunduğu bu durumun yeniden yapılandırma işleminin sonunda yakıt hücrelerinin bozunmasına neden olabilecek maddelerin oluşumuna neden olacağı ifade edilmektedir [5]. Ayrıca hidrokarbon içeren kaynaklardan hidrojen üretimi sonrasında karbonmonoksit seviyesini belirli düzeylere indirmek için çok basamaklı entegre sistemler gerekirken amonyaktan tek basamaklı olarak CO<sub>x</sub> içermeyen hidrojen elde edilebilmektedir [7]. Tüm bu özelliklerle, amonyak yakıt hücreleri için hidrojen kaynağı olarak büyük önem kazanmıştır [5].

Amonyanın ayrışma reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olup ( $\Delta H = +46 \text{ kJ/mol}$ ),  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  şeklinde gerçekleşmektedir. Sıcaklığın artması ile Gibbs Free Enerji çok hızlı bir şekilde düşmektedir çünkü entropi değişimi pozitif olup 28.8 kal/mol.K değerindedir [11]. Amonyanın hidrojen eldesinde bu kadar önem kazanması, amonyak dönüşümünün yüksek verimlerde gerçekleştirilmesi konusunda yoğun çalışmaları beraberinde getirmiştir. Bu amaçla yapılan katalizör çalışmalarında farklı metaller, soy metaller, alaşımlar test edilmiştir. Bunlara demir [12-19], Ru [5, 20-29], Pd [11], Pt [11,30], Co [31-34], Ni [35-38] örnek gösterilebilir. Literatürde soy metaller arasında rutenyumun yüksek aktivite gösterdiği görülmektedir ancak işlemin maliyetinin düşürülmesinin işlemi yaygınlaştıracığı öngörüldüğü için ucuz geçiş metallerine olan eğilim artmıştır.

Konu ile ilgili yürütülen birçok çalışmada özellikle kullanılan aktif metalden en iyi şekilde faydalanmak adına aktif metalin katalizör yapısında iyi dağılımını sağlamak ve yüksek yüzey alanına sahip katalizörler hazırlamak için farklı destek maddeleri kullanılmıştır. Bunlar arasında karbon [24,39] ve karbon nanotüp [40-42] malzemelere sıklıkla rastlanılmakta olup, ayrıca alumina silikat yapıda olan zeolitler [22], alumina [10], silika içerikli malzemeler örneğin  $\text{SiO}_2$  [43], mezogözenekli silikalar MCM41 [44], SBA15 [36] ve  $\text{TiO}_2$  [45] de bulunmaktadır.

Tez çalışmalarınının gerçekleştirildiği laboratuvarımızda Tez Danışmanı Doç.Dr.Dilek Varışlı'nın bu konuda oldukça detaylı çalışmaları olmuştur. Amonyaktan temiz hidrojen eldesini gerçekleştirmek amacı ile 109M560 kodlu bir Tubitak projesi yapılmıştır. Bu projede geçiş metali-silikat temelli nanokompozit yapıda gözenekli katalizörlerin sentez, karakterizasyon ve aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Geçiş metallerinden kobalt ve demir kullanılarak doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile katalizörler hazırlanmış, sodyum silikat ve tetraetil ortasilikat olmak üzere farklı silika kaynağı; kobalt nitrat, kobalt asetat ve kobalt asetil asetat olmak üzere farklı öncül madde kaynağı; farklı metal yükleme oranı; düzenleyici kullanımı gibi parametreler sentez sırasında dikkate alınmış, TGA-DTA, XRD, Azot fizisorpsiyon, SEM/EDX, HRTEM, XPS teknikleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır [29,30,33,34]. Kobalt silikat içerikli katalizörlerin amonyaktan hidrojen üretiminde uygulaması bu proje ile literatüre önemli bir katkı olmuştur. Literatürde bulunan kobalt silikat katalizörlerin genellikle emdirme işlemi hazırlanıp çoğunlukla Fischer-Tropsch tepkimelerinde kullanılmıştı [33]. 109M560 kodlu TÜBİTAK projesinde kobaltın ve demir ile aktifleştirilmiş mezogözenekli silikat yapıda katalizörlerin aktivitelerinin kıyaslanması için doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle rutenyum, rodyum ve platinyum soy metalleri kullanılarak yeni katalizörler hazırlanmış ve aktiviteleri test edilmiş ve yorumlanmıştır [29,30].

Tubitak 109M560 kodlu proje bütçesi kapsamında kurulmuş olan sabit yataklı akış reaktöründe farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı besleme akış hızı gibi çeşitli işletim parametrelerinde saf amonyak kullanılarak kobalt silikat içerikli katalizörler ile gerçekleştirilen deneylerde, reaksiyon sıcaklığı  $500^\circ\text{C}$  üzerindeyken katalizörlerin aktif olduğu, KOH gibi düzenleyici kullanımının aktiviteyi arttırdığı, gibi önemli sonuçlar elde edilmiştir. Boşluk hızının  $36,000\text{saat}^{-1}$ , reaksiyon sıcaklığının ise  $600^\circ\text{C}$  olduğu koşullarda

%74 amonyak dönüşümü elde edildiği; sıcaklığın biraz arttırılması ile toplam dönüşüme ulaşıldığı görülmüştür [33]. Bu sonuçlar kobaltın amonyaktan hidrojen eldesi için oldukça etkin bir metal olduğunun işareti olmuştur.

Karbon yüksek elektron iletkenliği nedeniyle birçok metal için destek maddesi olarak kullanılmış, amonyak dönüşümü için karbon destekli katalizörlerin diğer oksitler ile desteklenmiş katalizörlerden daha yüksek sonuçlar verdiği belirlenmiştir [32]. Karbon içerikli malzemeler arasından örneğin çok katmanlı karbon nanotüplerin (MWCNT) destek maddesi olarak kobalt ve nikel metalleri için kullanıldığı ve amonyaktan hidrojen üretiminde test edildiği literatürde yer almaktadır [32,46-48] Zhang ve ark [32] yürüttükleri çalışmada içeriğinde az miktarda Fe ya da Co içeren karbon nanotüpler ile amonyaktan hidrojen üretimini çalışmışlardır. Karbon nanotüpün sentezinden kalma Fe ya da Co (Fe % 2.8, Co ise % 4.1 oranında) reaksiyon için önem taşıdığını ifade etmişlerdir. Yapılan deneylerde amonyak dönüşümünün sıcaklık yükseldikçe yükseldiği, Co içeren karbon nanotüpler ile 650°C de toplam dönüşüme ulaşıldığı belirlenmiştir ( $GHSV_{NH_3} = 5,000 \text{ ml/g}_{\text{kat}} \cdot \text{h}$ . Reaksiyon sıcaklığı 700°C de tutularak farklı amonyak akış hızlarında yapılan deneylerde ise boşluk hız değeri 20,000 ml/g<sub>kat</sub>h olduğunda dahi amonyağın tamamen hidrojen ve azota dönüştüğü belirlenmiştir. Hızın 36,000 ml/g<sub>kat</sub>h yükseltilmesi ile dönüşümde bir miktar düşüş gözlenmiştir [32]. Zhang ve diğ. (2014) çeşitli karbon destekler kullanılarak hazırladıkları kobalt içerikli katalizörler ile yaptıkları çalışmada indirgenmiş grafen oksit, aktif karbon, tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler arasından, sabit yataklı mikro reaktörde gerçekleştirilen aktivite deneylerinde en yüksek aktiviteyi çok katmanlı karbon nanotüp destekli katalizör ile elde ettiklerini belirtmişlerdir [48]. Katalizörlerin hazırlanmasında ıslak emdirme yöntemi uygulanmış olup, kobalt öncül maddesi olarak kobalt nitrat hacimce %20 etanol-su çözeltisinin içinde çözüldükten sonra yükleme yapılmıştır. Emdirme işlemi sonrasında katalizörler 10 saat süre ile vakumlu etüvde 80°Cde kurutulmuş, ardından üzerinden azot geçirilerek 450°Cde 5 saat süre ile kalsine edilmiştir. Kobalt yükleme miktarı kütlece %5 olarak yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 500°C ve boşluk hızı 24,000ml/g<sub>kat</sub>·saat iken amonyak dönüşüm değerleri çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörle %45, aktif karbon destekli katalizörlerle ise en yüksek % 20 elde edilmiştir [48]. Çeşitli karbon malzemelerle desteklenmiş kobalt içerikli katalizörlerin farklı reaksiyonlar için uygulamasına literatürde sıklıkla karşılaşılsa da [50-56] amonyaktan hidrojen üretiminde uygulaması oldukça kısıtlı olmaktadır [32,46,48,49]. Dolayısıyla bu tez kapsamında

mezogözenekli karbon ve aktif karbon olmak üzere iki farklı özellikte karbon destek maddesi üzerine kobalt yüklenerek katalizörlerin hazırlanması ve amonyaktan hidrojen üretiminde test edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca literatürde kobalt içerikli katalizörlerin sentezinde farklı kobalt öncül maddelerin kullanımının gerek yapısal özellikler gerekse aktivite açısından farklılıklar yarattığı farklı destek maddeleri kullanılarak hazırlanan katalizörler ile ortaya konulmuştur [34,57]. Bu tez kapsamında literatürden farklı olarak karbon destekli kobalt katalizörlerin hazırlanmasında kobalt nitrat, kobalt asetat ve kobalt klorür tuzlarının kullanımının amonyaktan hidrojen üretimine etkileri incelenmiştir.



### 3. DENEYSEL METOD

Bu tez çalışması kapsamında amonyaktan yüksek verimle hidrojen üretimi için kobalt ile aktifleştirilmiş karbon malzemeler ile desteklenmiş nanokatalizörlerin sentez, karakterizasyon ve aktivite çalışmaları yürütülmüştür. Bu aşamalara ait detaylar raporun bu kısmında sunulacaktır.

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada aktif metal olarak Kobalt seçilmiş olup karbon destekli kobalt ile aktifleştirilmiş katalizörlerin hazırlanmasında Kobalt Nitrat Kristal ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Matheson Coleman & Bell, Kobalt Asetat ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (Sigma - Aldrich), Kobalt Klorür ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma - Aldrich ) olmak üzere farklı kobalt kaynaklarından, karbon kaynağı olarak da aktif karbon (Sigma - Aldrich), mezogözenekli karbon (Sigma - Aldrich) malzemelerinden faydalanılmıştır.

#### 3.2. Katalizör Sentez Çalışmaları

Amonyaktan temiz hidrojen üretimi için hazırlanan karbon destekli kobalt ile aktifleştirilmiş nanokatalizörlerin hazırlanmasında emdirme yöntemi uygulanmıştır. Bölüm 3.1'de belirtildiği üzere destek maddesi olarak mezogözenekli karbon ve aktif karbon seçilmiştir. Çalışılan tüm katalizörlerin sentezi sırasında kullanılan karbon destek maddesi sabit olarak tutulmuştur. Bu şekilde farklı karbon kaynaklarının katalizör yapısında kullanımının hazırlanan katalizörlerin amonyaktan hidrojen üretimindeki aktivitesine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma kapsamında ucuz geçiş metallere kobalt aktif madde olarak seçilmiş olup, farklı kobalt tuzlarının katalizörün aktivitesinin araştırılması amacı ile kobalt nitrat, kobalt asetat ve kobalt klorür sentezlerde kullanılmıştır. Daha sonra tekrar ifade edileceği üzere, metal tuz miktarı sentez çözeltisinin 0.05-0.5 g aralığında değiştirilerek metal yükleme miktarının aktivite üzerine etkileri incelenmiştir. Sentezleri tamamlanan katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacı ile XRD, Azot fizisorpsiyon ve SEM-EDS analizleri uygulanmıştır. Tez kapsamında hazırlanan ve aktivite testleri gerçekleştirilen katalizörler karbon destek maddelerine göre sınıflandırılarak sentezlerine dair detaylar aşağıda sunulmuştur.



### 3.2.1. Mezogözenekli Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin hazırlanması

İnce dağılmış yapısal olarak grafitte benzeyen karbon taneciklerine “Karbon Siyahı” veya “Mezogözenekli Karbon” adı verilir. Karbon siyahı günümüzde birçok sanayi kolunda temel hammadde veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin hazırlanmasında, ticari olarak temin edilen karbon kaynağından 0,5 g alınıp önceden belirlenen oranda metal öncül madde ile birlikte 10 ml deiyonize suyun içinde 3-5 saat süresince karıştırıldı. Kobalt nitrat, kobalt asetat ve kobalt klorür tuzları metal öncül madde olarak kullanılan kobalt tuzları olup, sentezler bu tuzlardan 0,05-0,5 g aralığında alınarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözelti 300 rpm hız ile çalıştırılan manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karışmaya bırakılmıştır. Karıştırma sırasında uygulanan sıcaklığa bağlı olarak sentez yöntemi kısa ve uzun olarak ayrıldı. Uzun yöntemde 40 °C den başlayarak her yarım saatte bir 10 °C olmak üzere sıcaklık 120°C'ye yükseltildi. Bu sıcaklıkta kurumunun tamamen gerçekleşti görülmüştür. Kısa yöntemde ise 90°C de başlatılan ısıtma her yarım saatte 10°C olmak üzere 130°C'ye kadar yükseltildi. Her iki durumda da elde edilen numune etüvde 100°C sıcaklıkta 1 gece bırakıldı. Son olarak katalizörler 2 saat süresince 200°C 'de vakumlu etüvde ısıtma işlemi tabii tutuldu. Kalsinasyon olarak tanımlanabilen bu son ısıtma işlemin ardından katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Mezogözenekli karbon destekli katalizörlerden kobalt öncül madde olarak Kobalt Nitrat kullanılarak hazırlanan katalizörler CoN@MC(X) grubu olarak adlandırılmıştır. Burada kullanılan X, sentez çözeltisi içindeki kobalt tuzunun miktarını göstermektedir. Kobalt Asetat kullanılarak hazırlanan katalizörler CoAs@MC(X) grubu olarak ve Kobalt Klorür kullanılanlar ise CoCl@MC(X) grubu olarak adlandırılmıştır. Hazırlanan katalizörlere ait bilgiler Çizelge 3.1.'de sunulmaktadır. Katalizörlerin sentezinde hem uzun hem kısa yöntem uygulanmış olup, yapılan aktivite testleri sonucunda uzun yöntem ile hazırlanan katalizörlerin daha iyi aktivite verdiği belirlenince sentezlere uzun yöntem takip edilerek devam edilmiştir.

Çizelge 3.1. Mezogözenekli karbon destekli kobalt yüklü katalizör

Sentez	Kısaltılmış İsmi	Kobalt Kaynağı	Kobalt Kaynağı Miktarı (g)	Karbon Miktarı (g)	Yöntemi
1.	CoN@MC(0.5)K	Kobalt (II) nitrat	0,5	0.5	K
2.	CoN@MC(0.05)	Kobalt (II) nitrat	0,05	0.5	U
3.	CoN@MC(0.5)	Kobalt (II) nitrat	0,5	0.5	U
4.	CoN@MC(0.1)	Kobalt (II) nitrat	0,1	0.5	U
5.	CoN@MC(0.25)	Kobalt (II) nitrat	0.25	0.5	U
6.	CoAs@MC(0.05)	Kobalt(II) asetat	0,05	0.5	U
7.	CoAs@MC(0.5)	Kobalt(II) asetat	0,5	0.5	U
8.	CoAs@MC(0.1)	Kobalt(II) Asetat	0,1	0.5	U
9.	CoCl@MC(0.05)	Kobalt (II) klorür	0.05	0.5	U
10.	CoCl@MC(0.24)	Kobalt (II) klorür	0.24	0.5	U
12.	CoCl@MC(0.1)	Kobalt (II) klorür	0.1	0.5	U
13.	CoCl@MC(0.5)	Kobalt (II) klorür	0.5	0.5	U

### 3.2.2. Aktif Karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin hazırlanması

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu absorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden absorban (kendine çeken veya emici) olarak adlandırılırlar.

Aktif karbon destekli metal yüklü katalizörlerin hazırlanmasında da mezogözenekli karbon destekli metal yüklü katalizörlerin hazırlanmasında uygulanan yöntem tekrarlanmıştır. Ticari olarak temin edilen aktif karbon kaynağından 0,5 gram, belirlenen miktarda metal öncül madde ile birlikte 10 ml deiyonize suda 3-5 saat kadar çözülür. Kobalt nitrat, kobalt asetat ve kobalt klorür tuzları metal öncül madde olarak kullanılmış olup, sentezler bu tuzlardan 0,05-0,5 g kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözelti 300 rpm hız ile çalıştırılan manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Bu malzemelerin sentezlenmesinde uzun

yöntem takip edilmiştir. Yani 40 °C den başlayarak her yarım saatte bir 10 °C olmak üzere sıcaklık 120°C'ye yükseltilmiş ve malzeme tamamen kurutulmuştur. Ardından etüvde 100°C sıcaklıkta 1 gece tutulup ardında da 200°C'de 2 saat süre ile vakumlu etüvde kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon destekli katalizörlerden kobalt öncül madde olarak Kobalt Nitrat kullanılarak hazırlanan katalizörler CoN@AC(X) grubu olarak adlandırılmıştır. Burada kullanılan X, sentez çözeltisi içindeki kobalt tuzunun miktarını göstermektedir. Kobalt Asetat kullanılarak hazırlanan katalizörler CoAs@AC(X) grubu olarak ve Kobalt Klorür kullanılanlar ise CoCl@AC(X) grubu olarak adlandırılmıştır. Hazırlanan katalizörlere ait bilgiler Çizelge 3.2.'de sunulmaktadır. Kalsinasyon işleminin ardından katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Hazırlanan katalizörlere ait detaylar Çizelge 2.2.'de sunulmaktadır.

Çizelge 3.2. Aktif karbon destekli kobalt yüklü katalizörler

Sentez	Kısaltılmış İsmi	Kobalt Kaynağı	Kobalt Kaynağı Miktarı (g)	Karbon Miktarı (g)	Yöntemi
1.	CoN@AC(0.1)	Kobalt (II) nitrat	0,1	0.5	U
2.	CoN@AC(0.05)	Kobalt (II) nitrat	0,05	0.5	U
3.	CoN@AC(0.5)	Kobalt (II) nitrat	0,5	0.5	U
4.	CoAs@AC(0.05)	Kobalt(II) asetat	0,05	0.5	U
5.	CoAs@AC(0.5)	Kobalt(II) asetat	0,5	0.5	U
6.	CoAs@AC(0.1)	Kobalt(II) Asetat	0,1	0.5	U

### 3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında hazırlanan mezogözenekli karbon destekli kobalt yüklü katalizörler ve aktif karbon destekli kobalt yüklü katalizörün yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacı ile katalizörler kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra XRD (X Işını Kırınım Deseni), Azot Adsorbsiyon Desorpsiyonu, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS (Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi) analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analizlere ait detaylar bu bölümde sunulmaktadır.

### **3.3.1. XRD (X Işını Kırınım Deseni) analizi**

Hazırlanan katalizörlerin yapısında yer alan kristal yapıların belirlenmesi amacı ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde BRUKER-AXS D8 ADVANCE A 25 cihazı kullanılarak analizler yapılmıştır.

### **3.3.2. Azot Fizisorpsiyon analizi**

Gözenek hacimlerinin belirlenebilmesi ve yüzey alanlarının çap dağılımlarıyla ilgili bilgi edinilebilmesi için azot absorpsiyon desorpsiyon analizi tekniği kullanılmıştır. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Quantachrome Autosorb-6B cihazında numuneler 3 saat süresince 200°C de degas işlenimine tabi tutulduktan sonra analizler yapılmıştır.

### **3.3.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi**

Bir malzemenin çok küçük bir yüzeyine odaklanarak yüksek enerjili elektronlarla taranması esasına dayanan bu teknik ile hazırlanan malzemelerin morfolojik yapısının belirlenmesi amaçlanmıştır. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Jeol Marka JSM-6400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.4. EDS (Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi) analizi**

Malzeme içerisindeki metalin konsantrasyonunu belirlemek amacıyla EDS analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Jeol Marka JSM-6400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

## **3.4. Reaksiyon Çalışmaları**

Tez kapsamında hazırlanan mezogözenekli karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin ve aktif karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin aktiviteleri sabit yataklı akış reaktöründe test edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan reaksiyon sistemi, Temmuz 2012 yılında başarılı ile tamamlanmış olan TUBİTAK 109M560 projesinin desteği ile kurulmuş olan reaksiyon sistemi olup, şeklin bir fotoğrafı Resim 3.1' de sunulmaktadır. Bu reaksiyon sisteminde,

içerisine paslanmaz çelikten 1/4in iç çapa sahip reaktörün yerleştirildiği bir adet sıcaklık kontrollü yatay tüp fırın (Protherm) bulunmaktadır. Fırın ısıtma hızı 10°C/dak olup, reaksiyon sıcaklığı 400°C ile 700°C aralığında değiştirilerek aktivite çalışmaları yapılmıştır. Ürün analizlerinin deney çalışması sırasında eşzamanlı yapılabilmesi için SRI 8610C model gaz kromatografi cihazı reaksiyon sistemine doğrudan bağlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan saf Argon, indirgeme için kullanılan saf Hidrojen (99,99 saflıkta olup) gazı ve besleme gazı olarak saf Amonyak gazı içeren tüpler ve bunların kontrolünü sağlayan iğne vana bulunmaktadır.



Resim 3.1. Reaksiyon sisteminin fotoğrafı

Argon, hidrojen ve amonyak olmak üzere sistemden geçirilecek tüm gazların akış hızlarının oda koşullarında ayarlanması için sistemde yer alan by-pass hattı kullanılmıştır. Katalizörler belirlenen miktarda (0.1 gram) tartılıp paslanmaz çelikten yapılan (1/4 in çap) reaktörün orta bölgesine kenarlardan quartz yün ile desteklenerek yerleştirilmiştir. Her reaksiyon çalışması öncesi reaktöre yerleştirilen katalizör 400°C'de üzerinden 60 ml/dak akış hızında argon geçirilerek ısıl işleme tabi tutulmuştur. Ardından aynı sıcaklıkta 60 ml/dak akış hızında 90 dakika süreyle saf hidrojen gazı akışında indirgeme işlemi yapılmıştır. İndirgeme işleminin

ardından da tekrar argon gazı ile 60 ml/dk akış hızında 30 dakika temizleme (Purge) işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerin tamamlanmasını takiben reaksiyon çalışmaları başlamıştır. Tüm deneyler saf amonyak akış hızının 60 ml/dk olarak ayarlanması ile yapılmıştır. Daha önce de belirtildiği üzere sıcaklık 400°C – 700°C aralığında değiştirilmiş ve her bir sıcaklık için birbirini doğrulayan en az 3 veri alınarak ve aşağıdaki bağlantılar kullanılarak amonyak dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

$$X = \frac{F_{\text{NH}_3}^0 - F_{\text{NH}_3}}{F_{\text{NH}_3}^0}$$

$$F_{\text{NH}_3}^0 = F_{\text{NH}_3} + 2F_{\text{N}_2}$$

Reaksiyon sisteminde kullanılan Gaz Kromatografi cihazında Porapak Q kolonu bulunmakta olup, besleme gazı olan saf amonyağı ve ürünler hidrojen ile azotu iyi bir şekilde ayırabilmek için kolon 35 °C de 15 dakika boyunca tutulmuştur. Cihazda TCD detektör kullanılmaktadır. TCD sıcaklığı 180°C, taşıyıcı olarak kullanılan argon basıncı ise 18 psi değerindedir. Ürün dönüşümünün sayısal olarak belirlenmesi için mol oranı %30 Hidrojen, %30 Amonyak ve %40 Azot içeren gaz karışımı ile (Air Products) kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Dönüşüm hesaplamasında, cihazdan alınan alan verileri ile kullanılacak olan kalibrasyon faktörleri azot için 1, hidrojen için 0.1546 ve amonyak için 0.9139 olarak belirlenmiştir.



### 3. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

Tezin bu bölümünde öncelikle katalizörlere uygulanan XRD (X-ışını kırınım deseni), azot fizisorpsiyon ve SEM-EDS analizlerine ait sonuçlar sunulmaktadır. Ardından bu katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesinde göstermiş oldukları aktiviteler detaylı bir şekilde tartışılmaktadır.

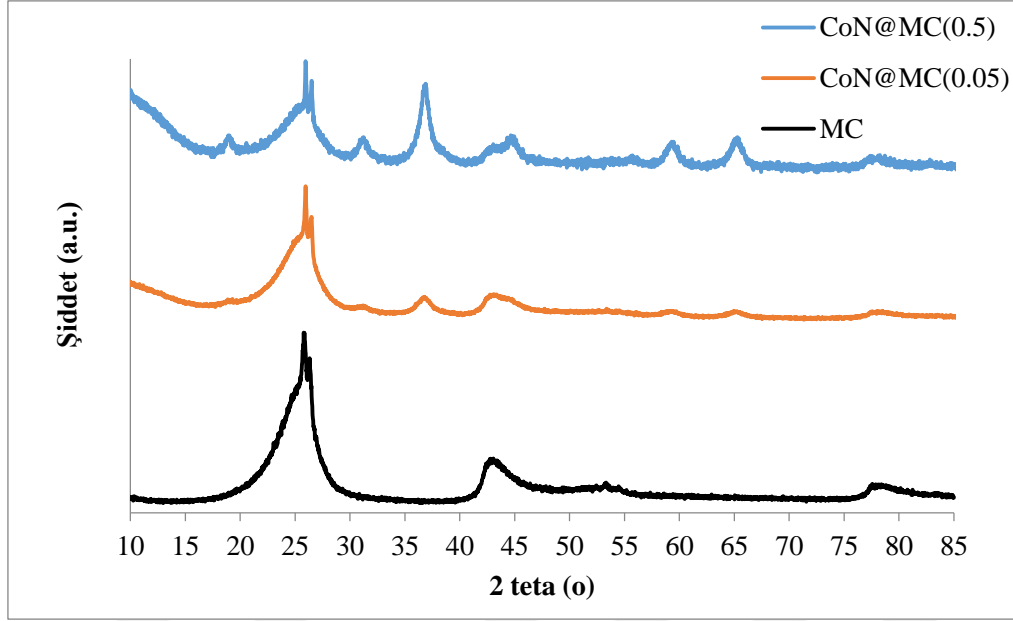
#### 4.1. XRD Analiz Sonuçları

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında hazırlanan mezogözenekli karbon ve aktif karbon destekli kobalt yüklenmiş katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri verilerek, bu katalizörlerin yapılarında yer alan kristal yapılar ve onların boyutları incelenmiştir.

##### 4.1.1. Mezogözenekli karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Mezogözenekli karbon yapısına emdirme yöntemiyle farklı miktarlarda kobalt nitrat öncül maddesi yüklenerek hazırlanan CoN@MC(0.05) ve CoN@MC(0.5) katalizörlerine ait X ışını kırınım desenleri Şekil 4.1’de sunulmaktadır. Aynı şekilde verilen, saf mezogözenekli karbon malzemesine ait X-ışını kırınım deseninde 2 teta açısının 20-30° aralığında yüksek şiddetli geniş bir pik, 41-45° ve 75-80° aralıklarında ise daha düşük şiddetli pikler dikkati çekmektedir. Karbon yapısını işaret eden bu piklere, CoN@MC(0.05) ve CoN@MC(0.5) katalizörlerin X-ışını kırınım desenlerinde rastlıyor olmamız mezogözenekli karbon yapısının üzerine metal yüklendikten sonra da bozunmadığını göstermektedir. Katalizörlerden en düşük metal yüklemesine sahip olan CoN@MC(0.05) katalizörünün yapısında 2 teta açısının 20-30° aralığında görülen pik karbon yapısını işaret etmekte olup 2 teta açısının 31, 36, 59 ve 65° olduğu yerlerde karbona kıyasla daha düşük şiddetli gözlenen pikler ise Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kristal yapısını işaret etmektedir. Bilindiği üzere Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kristal yapısına ait (220), (311), (400), (511) ve (440) yüzeylerine ait pikler 2 teta açısının 30,24° ; 36,44° ; 43,10° ; 58,40° ; 64,12° olduğu yerlerde gözlenmektedir [33]. En yüksek metal yüklemesine sahip olan CoN@MC(0.5) katalizörünün yapısında 2 teta açısının 18,96; 31,2; 36,8; 59,1; ve 65,02° olduğu noktalarda gözlenen pikler yine kobalt oksit yapıyı işaret etmektedir. Bu kristale ait piklerden 2 teta değerinin 43° olduğu yerde olması gereken pik karbona ait şiddeti daha yüksek olan pik ile çakışmaktadır.

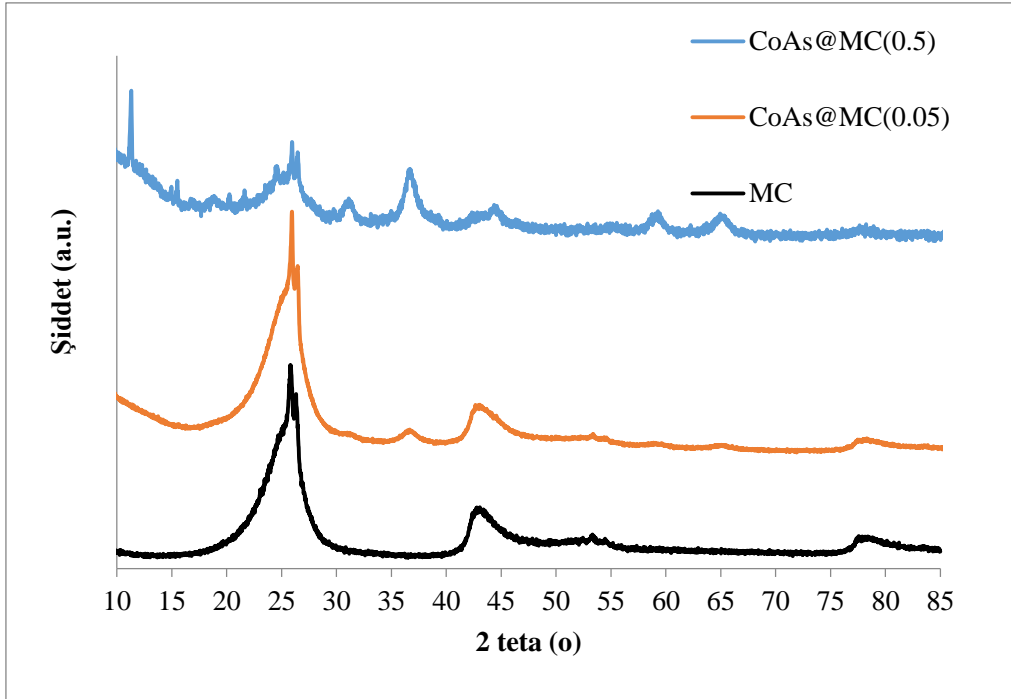




Şekil 4.1. Mezogözenekli Karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait XRD sonuçları

#### 4.1.2. Mezogözenekli karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Kobalt asetat kullanarak hazırlanan mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.2’de ise sunulmuştur. Hazırlanan katalizörlerden CoAs@MC(0.05) ve CoAs@MC(0.5) katalizörlerinin yapısında mezogözenekli karbon yapısına ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir. Kobalt nitrat yüklemesinde olduğu gibi kobalt asetat yüklemesi sonucunda da destek maddesi olarak kullanılan mezogözenekli karbonun yapısında herhangi bir bozunma olduğu ortaya konulmuştur. Kobalt tuzu olarak kobalt asetat kullanımı sonucunda Katalizör yapısında kobalt oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) kristallerinin oluşumu sözkonusu olmuştur. Katalizörlerin X-ışını kırınım desenlerinde 2 teta açısının 31; 36.5; 58.7 ve 64.2°de gözlenen pikler oluşan kobalt oksit pikleri işaret etmektedir.

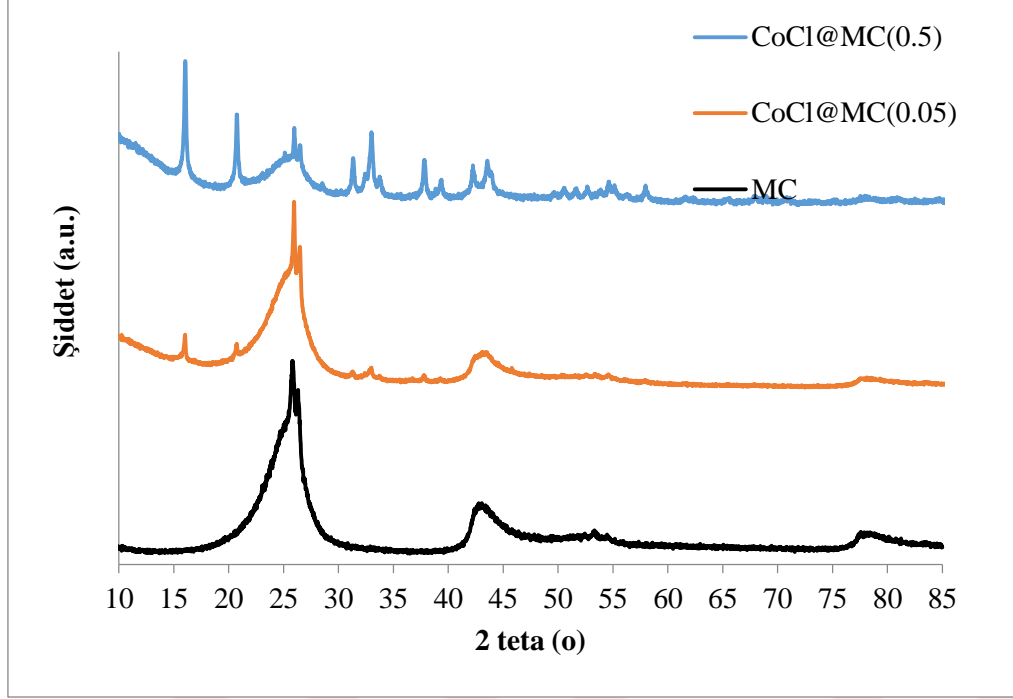


Şekil 4.2. Mezogözenekli Karbon destekli Kobalt Asetat yüklü katalizörlere ait XRD sonuçları

#### 4.1.3. Mezogözenekli karbon destekli kobalt klorür yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Aynı sentez yöntemi takip edilerek mezogözenekli karbon üzerine farklı miktarlarda kobalt klorür yüklenerek hazırlanan  $\text{CoCl}@MC(0.05)$  ve  $\text{CoCl}@MC(0.5)$  katalizörlerinin XRD sonuçları Şekil 4.3 de sunulmaktadır. Diğer mezogözenekli karbon destekli katalizörlerde olduğu üzere kobalt klorür yüklemesi yapıldığında destek maddesinin yapısının bozulmadığı görülmektedir. Her iki katalizörün X-ışını kırınım desenlerinde 2 teta açısının 31; 37; 58 ve 64° olduğu yerlerde görülen zayıf şiddette pikler, katalizörlerin yapısında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kristallerin bulunduğunu göstermektedir. Karbon ve kobalt oksit yapısını işaret eden bu pikler dışında Şekil 4.3 den görüleceği üzere 2 teta açısının 15.90; 32.9; 39° olduğu yerlerde belirgin ve 49-55° aralığında için bir dizi şiddeti çok zayıf pik oluşumları dikkati çekmektedir. Kobalt klorür ( $\text{CoCl}_2$ ) kristalinin 2 teta değerinin 15.26; 52 ve 54° olduğu yerlerde yüksek şiddetli pikler verdiği (kart numarası 00-001-0173);  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  kristalinin ise 24.55; 22,60; 28,78;20,61; 32 ve 39° de şiddetli pikler verdiği (kart numarası: 01-078-0439) bilinmektedir. Mezogözenekli karbon destekli kobalt klorür katalizörlerde bu bölgelerde gözlenen piklerin kobalt klorür kristallerinden kaynaklandığı ve kobalt kaynağı olarak kullanılan kobalt klorürün, uygulanan ısıl işlemlere rağmen yapıdan tam olarak uzaklaştırılmadığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kobalt nitrat ve kobalt asetat

tuzlarında ise bu durumun söz konusu olmadığı, uygulanan termal işlemlerin yani 200°Cde vakumlu etüvde tutulmasının bu tuzlardaki nitrat ve asetat yapının oksit forma dönüştürülmesi için yeterli olduğuna Şekil 4.1 ve 4.2 incelenerek kanaat getirilmiştir.



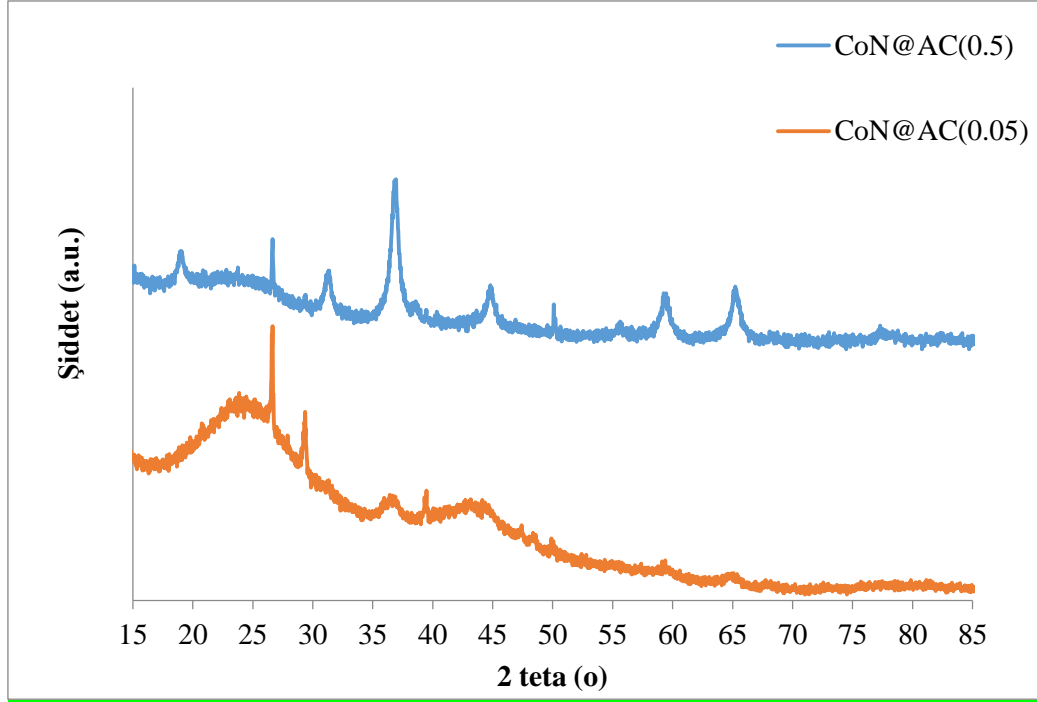
Şekil 4.3. Mezogözenekli Karbon destekli kobalt klorür yüklü katalizörlere ait XRD sonuçları

#### 4.1.4. Aktif karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, destek maddesi olarak farklı bir karbon kaynağı kullanımının hazırlanan katalizörlerin amonyak dönüşümünde etkilerini incelemek üzere aktif karbon destekli katalizörler sentezlenmiş ve bu katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri bölümleri 4.1.4 ve 4.1.5de sunulmaktadır.

Kobalt kaynağı olarak kobalt nitrat kullanılarak hazırlanan katalizörlere ait sonuçlar Şekil 4.4 de bulunmaktadır. Gerek CoN@AC(0.05) gerekse daha yüksek yükleme miktarında hazırlanan CoN@AC(0.5) katalizörünün yapısında 2 teta değerinin 20-30° aralığında görülen geniş pik karbon yapısını işaret etmektedir. 2 teta değerinin 26° olduğu yerdeki pik 00-058-1638 numaralı karta göre karbon yapısını, 43° de görülen pik ise 01-080-5332 kart numarasına göre karbon yapısını göstermektedir. Düşük yüklemede hazırlanan CoN@AC(0.05) katalizöründe 2 teta açısının 29.3; 36.5; 42.7; 58.9 ve 64.7°de gözlenen

pikler katalizör yapısında yer alan kobalt oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) kristallerinin varlığına işaret etmektedir. Daha fazla metal kaynağı kullanılarak hazırlanan  $\text{CoN@AC}(0.5)$  katalizörün yapısında X-ışını kırınım deseninin 2 teta değerinin 18,83; 31,29; 36,81; 44,64; 59,46 ve 65,08° de gözlenen pikleri kobalt oksit kristallerini işaret etmektedir.



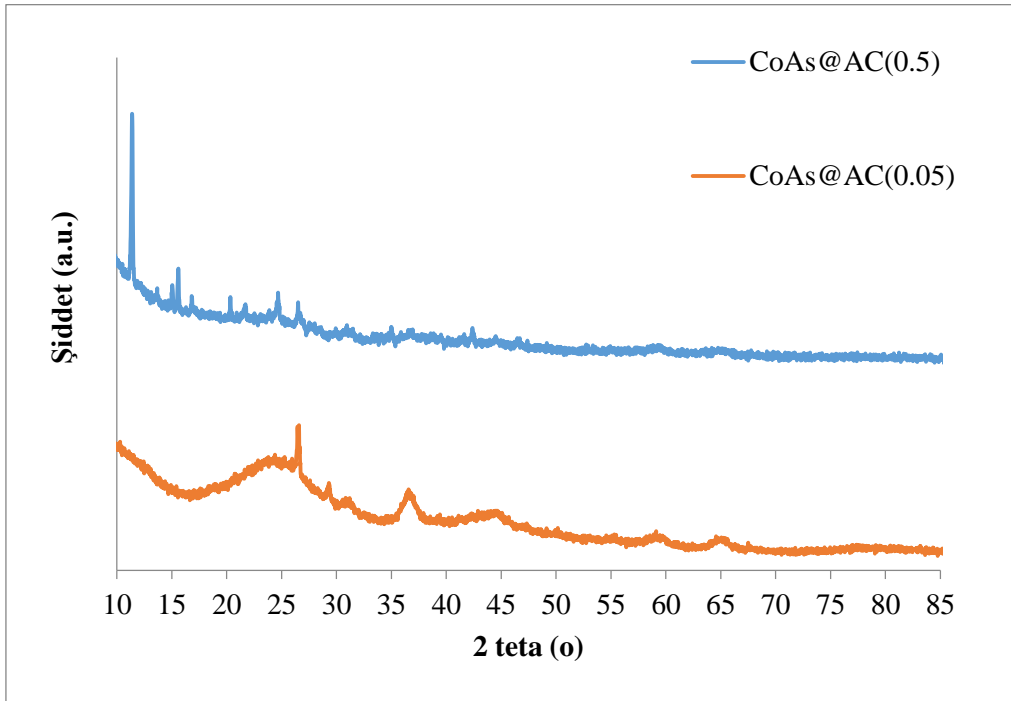
Şekil 4.4. Aktif Karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait XRD sonuçları

#### 4.1.5. Aktif karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Kobalt kaynağı olarak kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizörlerden  $\text{CoAs@AC}(0.05)$  ve  $\text{CoAs@AC}(0.5)$  katalizörlerine ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.5 sunulmaktadır. Düşük yükleme oranında hazırlanan  $\text{CoAs@AC}(0.05)$  katalizörünün yapısında oluşan kobalt oksit kristalleri 2 teta değerinin 36,4; 44 ve 58° olduğu yerlerde görülen pikler ile desteklenmektedir. Ancak yüksek miktarda kobalt yüklemesi ile hazırlanan  $\text{CoAs@AC}(0.5)$  katalizöründe kobalt oksit pikleri çok düşük şiddette bulunmaktadır. Bu durum kobalt oksit kristallerin aktif karbon içinde dağılım gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır.

Elde edilen bu sonuçlara göre, mezogözenekli karbon destek üzerine kobalt nitrat, kobalt asetat ve kobalt klorür kullanılarak hazırlananlar katalizörlerde, destek maddesi olarak kullanılan mezogözenekli karbonun yapısının kobalt tuzunun yüklenmesi ile bozulmadığı,

çalışılan tüm tuzlar için bu durumun geçerli olduğu görülmüştür. Metal yüklemesinin artırılmasının da yapıyı bozucu bir etki yaratmadığı gözlenmiştir. Hazırlanan mezogözenekli karbon destekli tüm katalizörlerde, uygulanan termal işlemler sonrasında kobalt tuzlarından kobalt oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) kristallerinin oluşumu gerçekleşmiştir. Kobalt nitrat ve kobalt asetat tuzlarının kullanımında, yapıda sadece kobalt oksit kristalleri belirlenmiş olup, kullanılan tuzlarda bulunan bileşiklerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Kobalt klorür kullanımında kobalt oksit kristallerinin yanısıra, termal işlem sırasında uzaklaştırılmayan parçacıklar da yapıda belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Aktif Karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait XRD sonuçları

Aktif karbon destekli hazırlanan katalizörlerde gerek kobalt nitrat gerekse kobalt asetat kullanımında düşük metal yüklemelerinde destek maddesi aktif karbonun yapısını koruduğu ve kobalt oksit kristallerinin oluştuğu görülmüştür. Metal yükleme miktarı arttırıldığında kobalt nitrat kullanımında karbon yapısında bir değişim söz konusu olmazken kobalt asetat yapısında değişim gözlenmiştir. Kobalt oksit kristalleri kobalt nitrat kullanılarak hazırlanan katalizörlerde artan metal yükleme oranı ile daha yüksek şiddette oluşurken, kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizörlerde metal yükleme miktarının artması ile aktif karbon içinde dağıldığı görülmüştür.

## 4.2. Azot Fizisorpsiyon Analiz Sonuçları

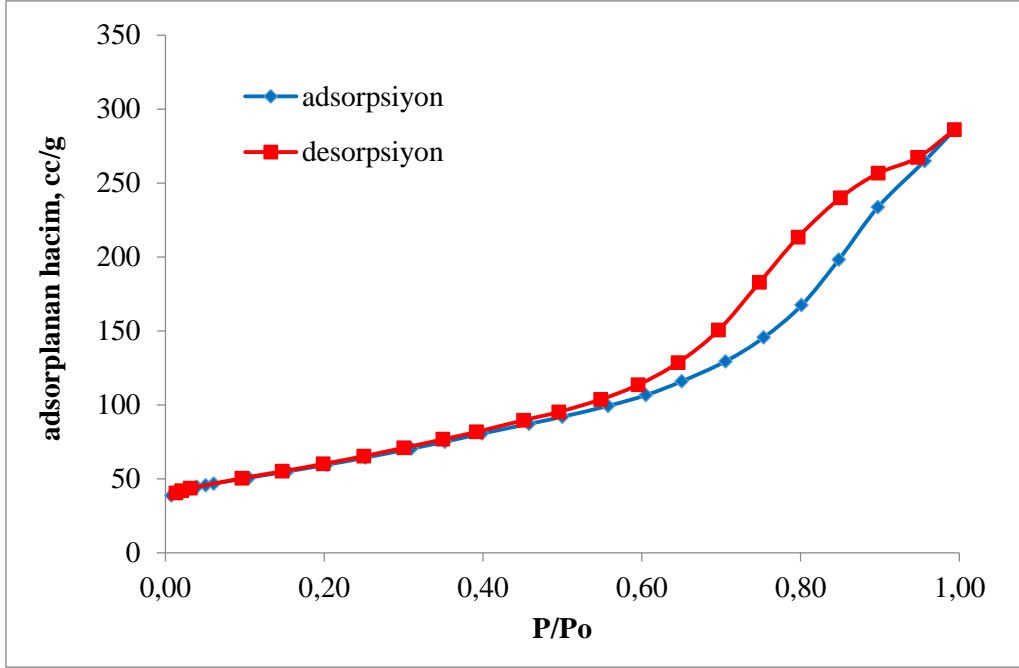
Bu kısımda tez çalışması kapsamında hazırlanan mezogözenekli karbon ve aktif karbon destekli kobalt yüklenmiş katalizörlere ait azot fizisorpsiyon çalışması sonucunda elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri ile gözenek çap dağılım eğrileri çizilmiş ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.

### 4.2.1. Mezogözenekli karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

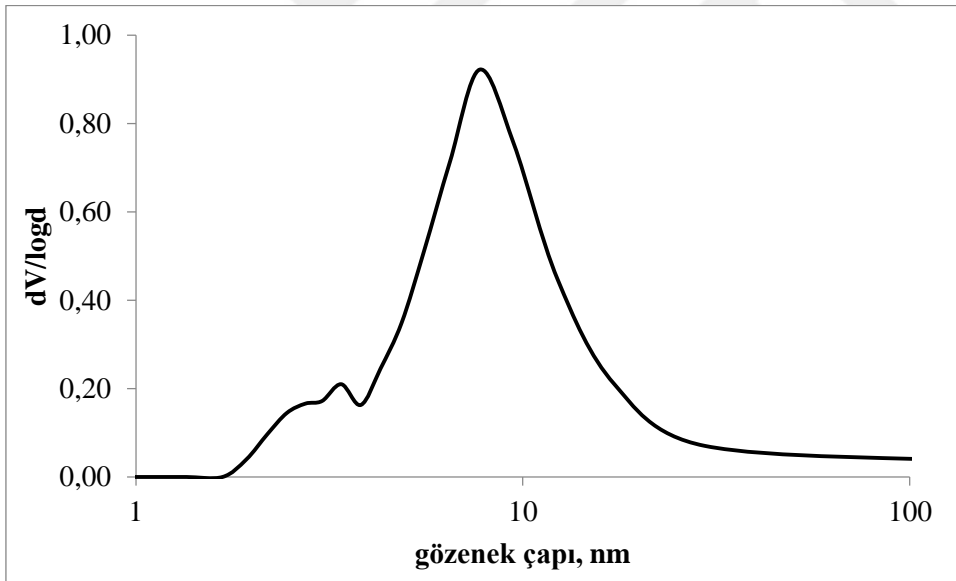
Mezogözenekli karbon destek üzerine kobalt nitrat yüklenerek hazırlanan katalizörlerden CoN@MC(0.05) ve CoN@MC(0.5) katalizörlerine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.6 ve 4.8’de, gözenek çap dağılım eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.7 ve 4.9’da sunulmaktadır.

En düşük metal yüklemesinde hazırlanan CoN@MC(0.05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi olup mezogözenekli yapıyı işaret etmektedir (Şekil 4.6). İzotermlerde gözlenen Tip 2 histerisis oluşumu ise katalizörün yapısında farklı boyutlarda gözeneklerin bulunduğu network ya da mürekkep şişesi modeli olarak nitelendirilen modeli işaret etmektedir. Ayrıca kılcal kondenzasyon bağıl basıncın 0,55 olduğu bölgede oluşmaktadır.

CoN@MC(0.05) katalizörüne ait çok noktalı BET yüzey alanı 215 m<sup>2</sup>/g, BJH desorpsiyon gözenek hacmi ise 0,45 cc/g dir (Çizelge 4.1). Destek maddesi olarak kullanılan saf mezogözenekli karbonun BET yüzey alanı 216,6 m<sup>2</sup>/g’dir. Metal yüklemesi ile az bir miktar yüzey alanında düşüş gerçekleşmesi bir miktar metalin gözeneklerin içine girdiği şeklinde yorumlanabilir. Bu katalizöre ait Şekil 4.7’de sunulan gözenek çap dağılım eğrisinden görüldüğü üzere, gözenekler 2-30 nm aralığında geniş bir dağılım göstermekte olup, gözenek çap aralığının 2-4 nm ve 4-30 nm olmak üzere iki bölgede oluşması “dual” gözenek dağılımı şeklinde nitelendirilebilir. Ortalama BJH (desorpsiyon) gözenek çap değeri ise 7.7 nm’dir (Çizelge 4.1).



Şekil 4.6. CoN@MC(0.05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi

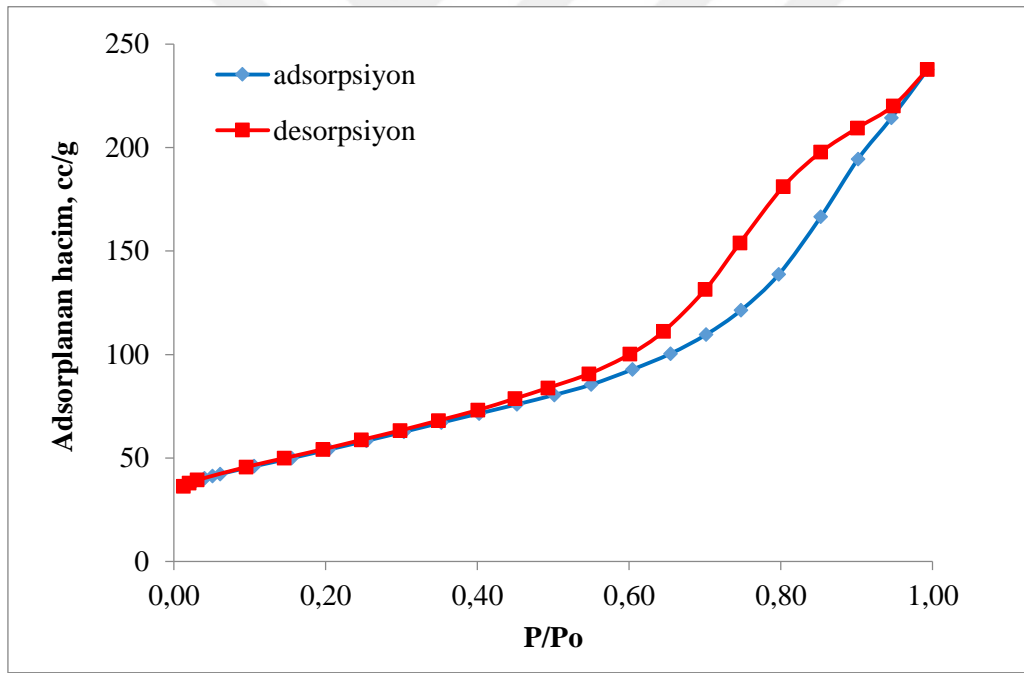


Şekil 4.7. CoN@MC(0.05) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı

Yüksek metal yükleme değerinde hazırlanan CoN@MC(0.5) katalizöründe gözlenen adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 4.8 de sunulmakta olup IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermidir. Metal yüklemesi artırılarak hazırlanan bu katalizörün de mezogözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kılcal kondenzasyon bağıl basıncın yaklaşık 0,50 olduğu noktada başlamıştır. İzotermde gözlenen Tip 2 histerisisi ise CoN@MC(0.05) yapısında olduğu gibi network tipi gözenekliliği işaret etmektedir.

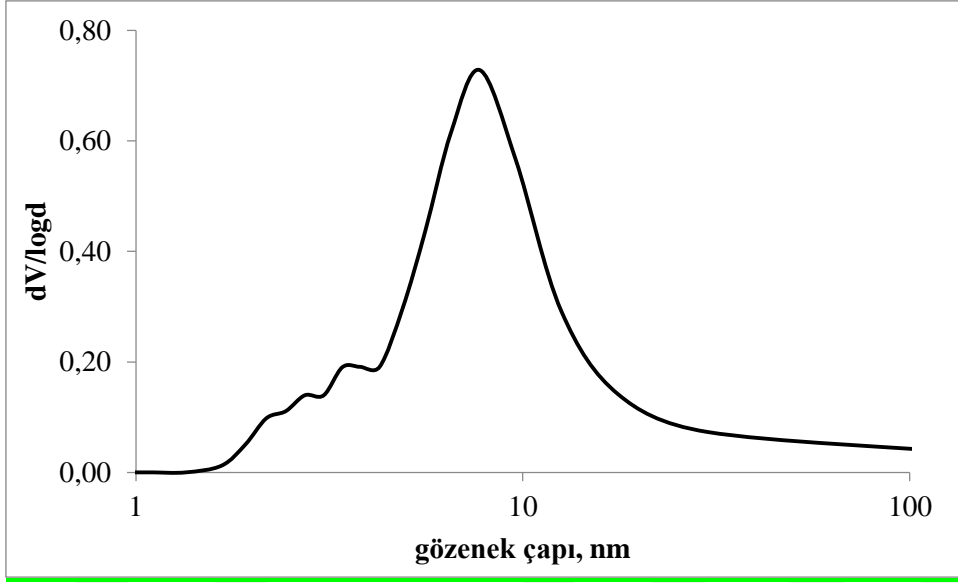
CoN@MC(0.5) katalizörüne ait BJH desorpsiyon dataları kullanılarak çizilen gözeneklere ait gözenek çap dağılım eğrisi Şekil 4.9.'da görülmektedir. Gözeneklerin 2-30 nm aralığında geniş bir dağılım göstermektedir. Çizelge 4.1'de sunulduğu üzere çok noktalı BET yüzey alanı  $193 \text{ m}^2/\text{g}$ , BJH desorpsiyon gözenek hacmi ise  $0.37 \text{ cc/g}$  gözenek çapı ise  $6.5 \text{ nm}$  olarak belirlenmiştir. Saf mezogözenekli karbonun yüzey alanı ile kıyaslandığında CoN@MC(0.5) katalizörünün yapısında kobalt oksit yapıların gözenek içine girmesi ya da gözenekleri bloke edişi daha belirgin durumdadır.

CoN@MC(0.05) katalizörünün yüzey alanı  $215.1 \text{ m}^2/\text{g}$  iken CoN@MC(0.5) katalizörünün yüzey alanının  $193.6 \text{ m}^2/\text{g}$  değerine düşmesi, emdirme yöntemi sırasında metal miktarının artırılması ile bir kısım metallerin gözeneklerin içine girerek gözenekleri bloke etmesi şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.8. CoN@MC(0.5) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi





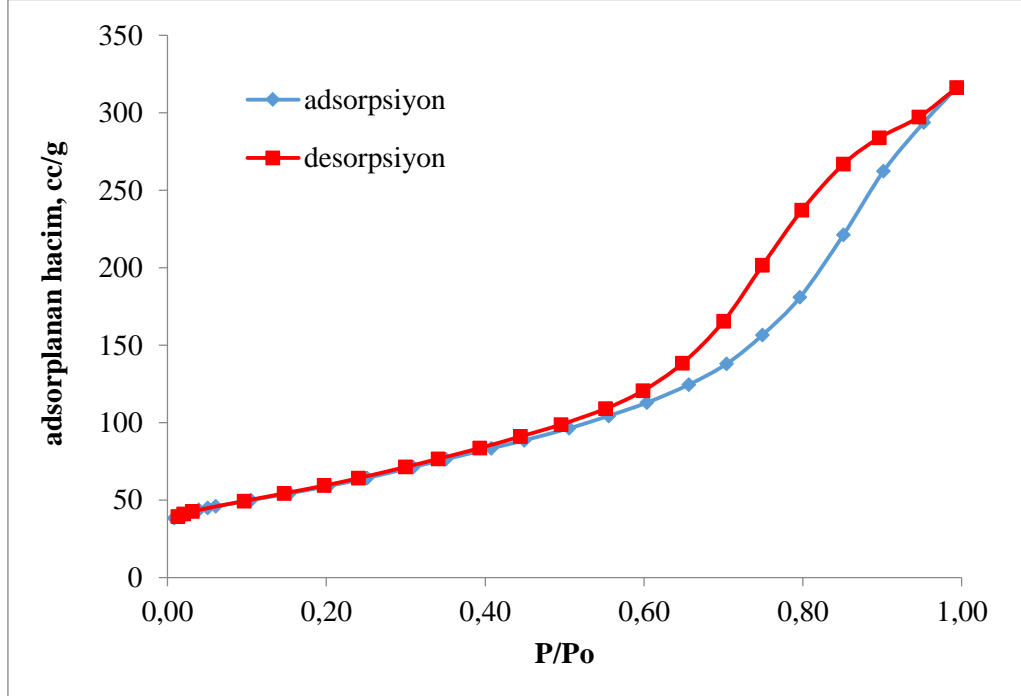
Şekil 4.9. CoN@MC(0.5) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı

#### 4.2.2. Mezogözenekli karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

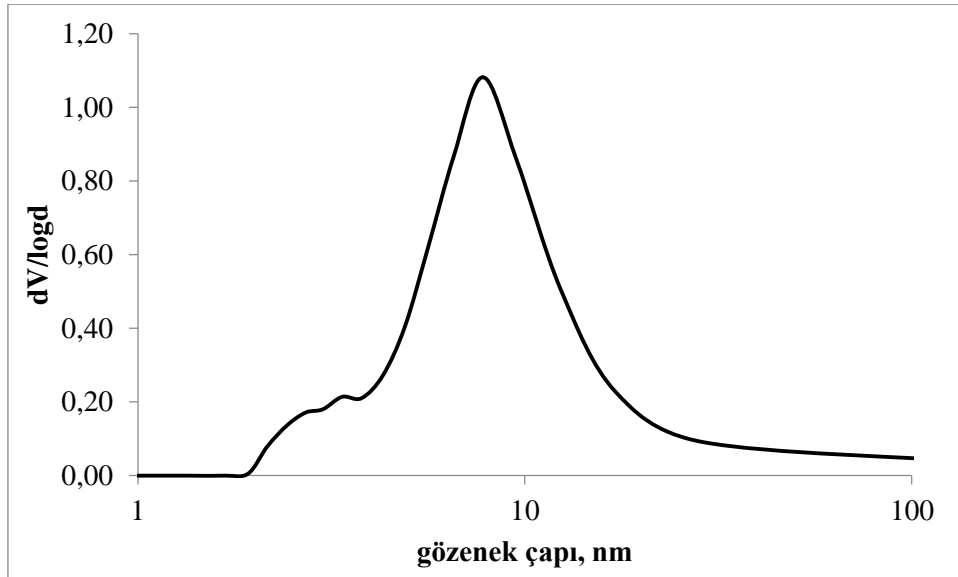
Destek maddesi olarak mezogözenekli karbon yapısına farklı miktarlarda kobalt asetat yüklenerek hazırlanan CoAs@MC(0.05) ve CoAs@MC(0.5) katalizörlere ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri sırası ile Şekil 4.10 ve 4.12 'de sunulmaktadır. Mezogözenekli yapıyı işaret eden IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi CoAs@MC(0.05) katalizörün adsorpsiyon desorpsiyon eğrilerinde görülmektedir (Şekil 4.10). Kılcal kondenzasyonun bağıl basıncın yaklaşık 0,50 olduğu noktada başlamaktadır. Aynı oranda kobalt nitrat yüklenerek hazırlanan katalizörlerin izotermelerinde (Şekil 4.6) olduğu gibi kobalt asetat yüklenerek hazırlanan katalizörlerin izotermelerinde de Tip 2 histerisis oluşumu sözkonusudur.

CoAs@MC(0.05) katalizörüne ait Şekil 4.11'de sunulmakta olan gözenek çap dağılım eğrisinde gözeneklerin 2 nm ile 30 nm arasında değişen boyutlarda olduğu görülmektedir. Ortalama gözenek çapı BJH desorpsiyon dataları kullanılarak hesaplandığında 7.79 nm olarak bulunmuştur. Çizelge1'den görüldüğü üzere mezogözenekli karbon üzerine aynı miktarda yani 0.05 g kobalt tuzu yüklenerek hazırlanan CoN@MC(0.05) ve CoAs@MC(0.05) katalizörlerinin gözenek çaplarının oldukça yakın değerler gösterdiği belirlenmiştir. Aynı şekilde çok noktalı BET yüzey alanları da birbirine çok yakın değerlerdir. Hatırlanacağı üzere CoN@MC(0.05) için çok noktalı BET yüzey alanı 215.1 m<sup>2</sup>/g iken CoAs@MC(0.05) katalizörünün çok noktalı BET yüzey alanı 217.7 m<sup>2</sup>/g olarak

belirlenmiştir. Bu durum kobalt nitrat ya da kobalt asetat tuzunun kullanılmasının mezogözenekli karbon yapısında belirgin bir değişim yaratmadığına işaret etmektedir.



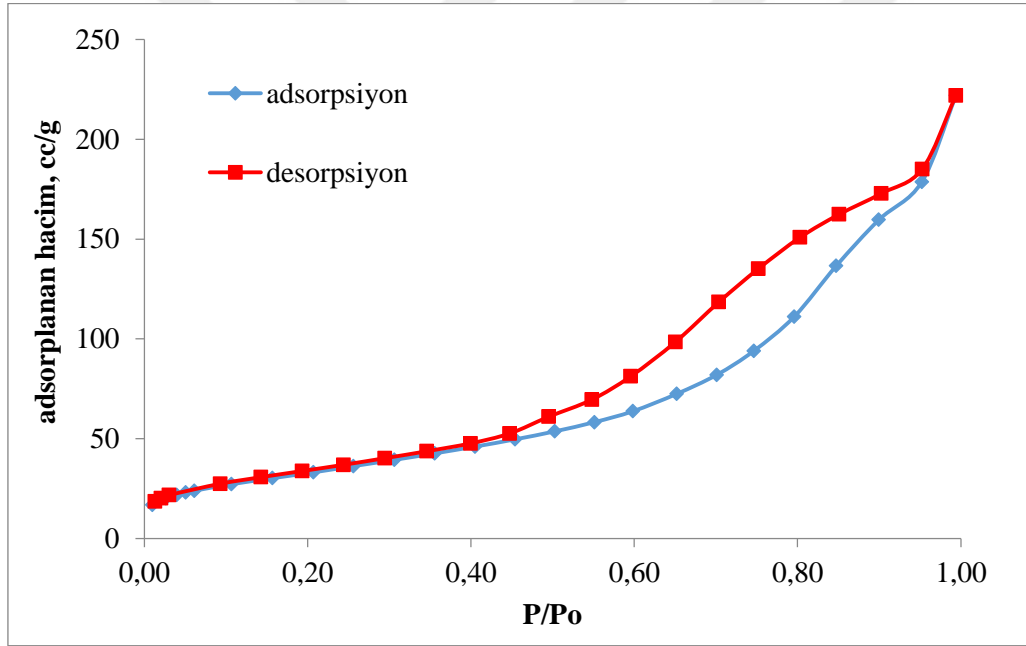
Şekil 4.10. CoAs@MC(0.05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi



Şekil 4.11. CoAs@MC(0.05) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı

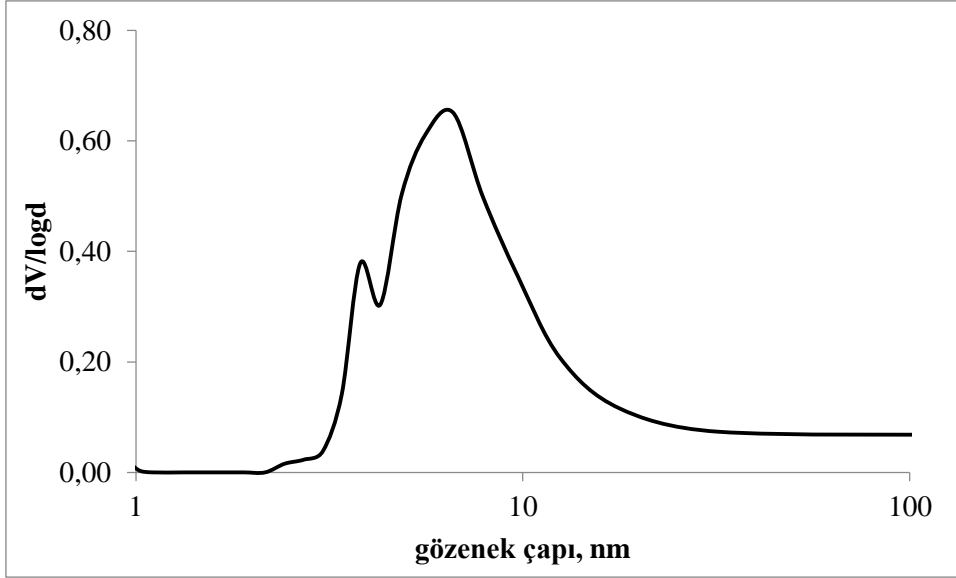
Aynı miktarda mezogözenekli karbon üzerine (0.5 g), kobalt asetat tuzundan 0.5 g kullanılarak hazırlanan CoAs@MC(0.5) katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon

izotermelerinin IUPAC sınıflandırmasında mezogözenekli yapıyı işaret eden TipIV izotermi ve Tip2 histerisisine sahip olduğunu Şekil 4.12’de görmekteyiz. Kılcal kondenzasyon bağıl basıncın 0.4 olduğu yerde başlamaktadır. Metal yüklemesinin artırılması ile kılcal kondenzasyonun daha düşük bağıl basın değerlerinde başladığı dikkati çekmektedir. Şekil 4.10’da görüldüğü üzere CoAs@MC(0.05) katalizöründe kılcal kondenzasyon 0.5 bağıl basınç değerinde başlamıştı. CoAs@MC(0.5) katalizörüne ait gözenek çap dağılım eğrisi ise Şekil 4.13’te sunulmaktadır. Dual gözenek çap dağılım eğrisi bu katalizörün yapısında çok daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Gözenek çaplarının tepe noktası 3.8 nm ve 6.6 nm olmak üzere iki bölgede dağılmaktadır. Çizelge 1’de takip edilebileceği üzere CoAs@MC(0.5) katalizörünün ortalama gözenek çapı BJH desorpsiyon datalarına göre 5.6 nm olarak bulunmuştur. Çok noktalı yüzey alanı  $123.2 \text{ m}^2/\text{g}$  olan bu katalizörün ortalama gözenek hacmi ise  $0.36 \text{ cc/g}$ ’dır.



Şekil 4.12. CoAs@MC(0.5) katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

Mezogözenekli karbon destek maddesine kobalt asetat tuzu yüklenerek hazırlanan bu katalizörlerde sentez sırasında metal yükleme miktarının artırılması katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacim ve çap verilerinden düşüşe neden olmuştur. Bu durum yükleme yapılan kobaltın gözeneklerin içine yerleştiğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.13. CoAs@MC(0.5) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı

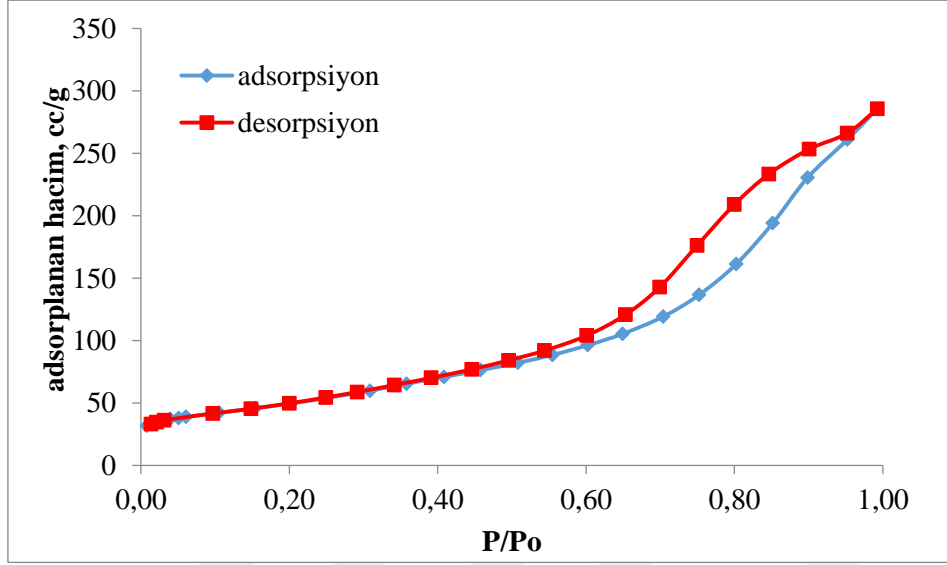
Aynı miktarda kobalt tuzu kullanılarak hazırlanan CoN@MC(0.5) ve CoAs@MC(0.5) katalizörlerini kıyasladığımızda, kobalt nitrat kullanılarak hazırlanan CoN@MC(0.5) katalizörünün CoAs@MC(0.5) katalizörüne kıyasla yüzey alanının daha büyük olduğu, gözenek hacminde bir değişiklik görünmese de gözenek çap değerinin de bir miktar yüksek olduğu Çizelge 1'den görülmektedir. Bu durumun Şekil 4.11 ve Şekil 4.13 te görülen dual gözenekliliğin asetat yüklü katalizörde daha belirgin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu etki ise özellikle yüksek metal yüklemesinde hazırlanan katalizörlerde açığa çıkmıştır. Daha önce ifade edildiği üzere CoN@MC(0.05) ve CoAs@MC(0.05) katalizörlerinin yapısal özellikleri birbirine oldukça yakın olmuştur.

#### 4.2.3. Mezogözenekli karbon destekli kobalt klorür yüklü katalizörlere ait sonuçlar

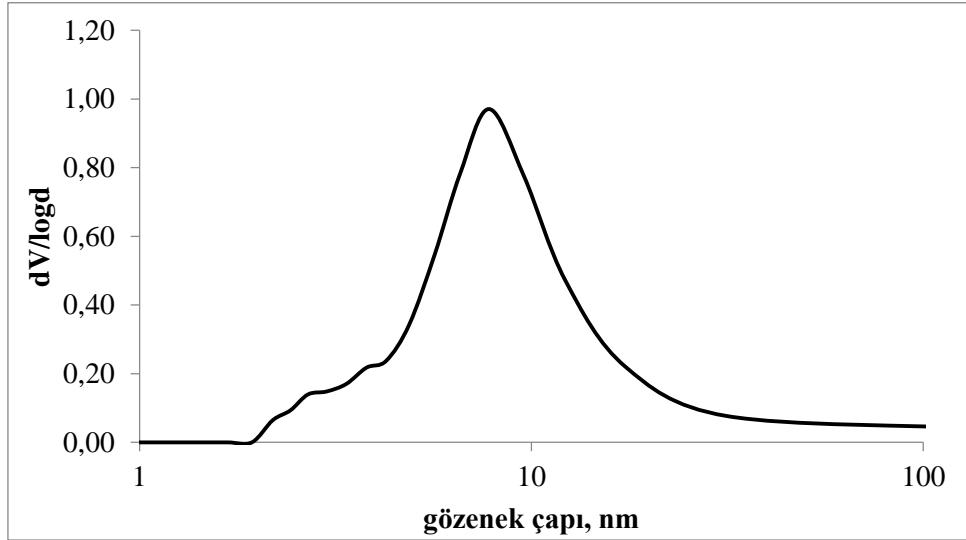
Mezogözenekli karbon destekli ve kobalt klorür yüklü katalizör olan CoCl@MC(0.05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ve Tip2 histerisisine sahiptir (Şekil 4.14). Bu durum katalizörün yapısında mezogözeneklerin bulunduğu ve network modeli yani farklı boyutlarda gözeneklerin oluştuğunu işaret etmektedir. Bu durum Şekil 4.15'te gözlenen boyutları 2-30 nm aralığında geniş bir dağılımda değişen gözeneklerle de desteklenmektedir. Çok noktalı yüzey alanı  $179.5\text{ m}^2/\text{g}$  olan CoCl@MC(0.05) katalizörünün gözenek hacmi  $0.46\text{ cc/g}$ , gözenek çapı  $7.8\text{ nm}$  olarak bulunmuştur (Çizelge 1). Saf mezogözenekli karbonun yüzey alanı ile

kıyaslandığında yüklenen metal oksit yapıların veya yapıdan uzaklaştırılmayan klorlu bileşiklerin katalizörün gözeneklerine yerleştiği sonucuna varılabilir.

Düşük yükleme oranında hazırlanan CoN@MC(0.05) ve CoAs@MC(0.05) ile kıyaslandığında CoCl@MC(0.05) katalizörünün gözenek çap ve hacim verileri açısından oldukça yakın olduğu, çok noktalı BET yüzey alanının bir miktar düşük çıktığı görülmektedir.



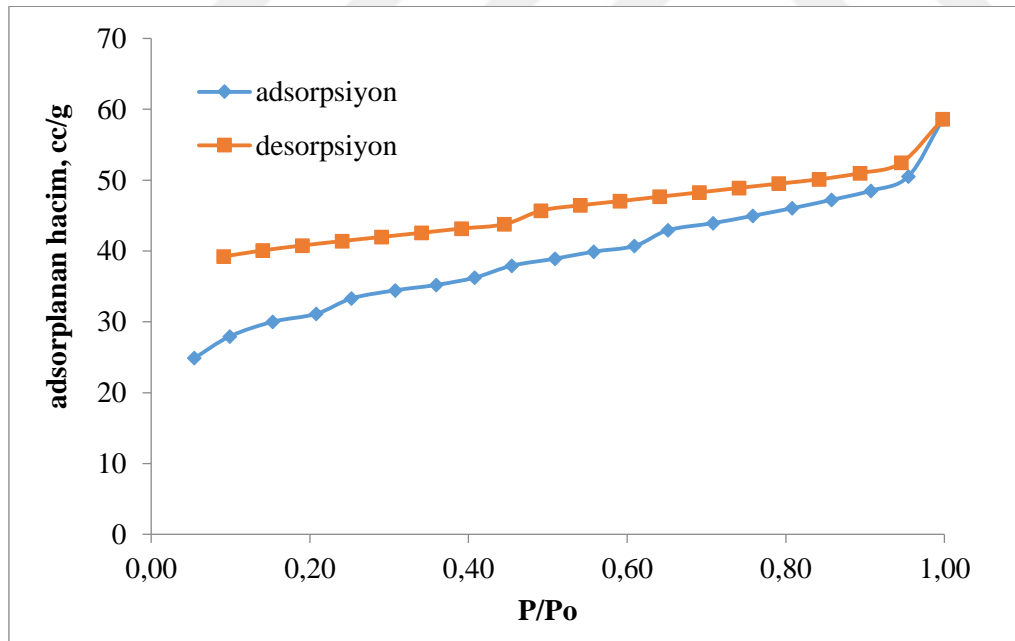
Şekil 4.14. CoCl@MC(0.05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi



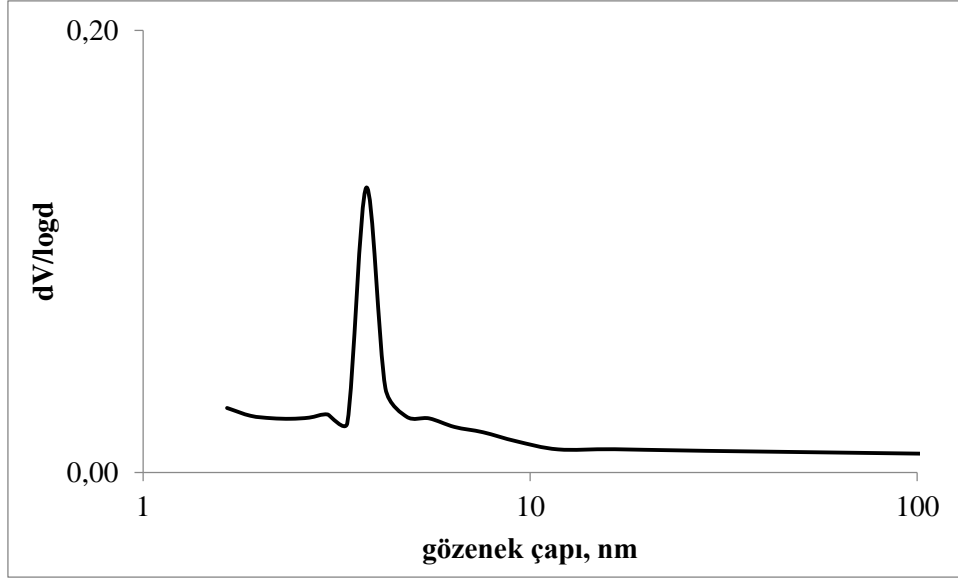
Şekil 4.15. CoCl@MC(0.05) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı

#### 4.2.4. Aktif karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Aktif karbon kullanılarak hazırlanan CoN@AC(0.05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 4.16'da, gözenek çap dağılım eğrisi ise Şekil 4.17'de sunulmaktadır. Bu katalizörlerin adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ise IUPAC sınıflandırmasına göre aktif karbonlar için tipik bir eğri olan Tip 2 olarak düşünülebilir [59]. Çizelge 1'den görüleceği üzere aktif karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörün BJH desorpsiyon yüzey alanı 30,84 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Bu çizelgeden takip edilebileceği üzere, aynı miktarda metal yüklemesinde hazırlanan mezogözenekli karbon destekli kobalt nitrat katalizörler ile kıyaslanırsa yüzey alanının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu izotermde gözlenen histerisis tipi IUPAC sınıflandırmasına göre H3'tür. Bu tip histerisisler verilebilecek en tipik örneğin aktif karbon olduğu bilinmektedir [58]. CoAs@AC(0.05) katalizöründe 3,4 ile 4,7 nm aralığında değişen oldukça dar bir çap dağılımı eğrisi olduğu Şekil 4.17'den görülmekte olup, ortalama gözenek çapı ise 3.8 nm dir.



Şekil 4.16. CoCl@MC(0.05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi

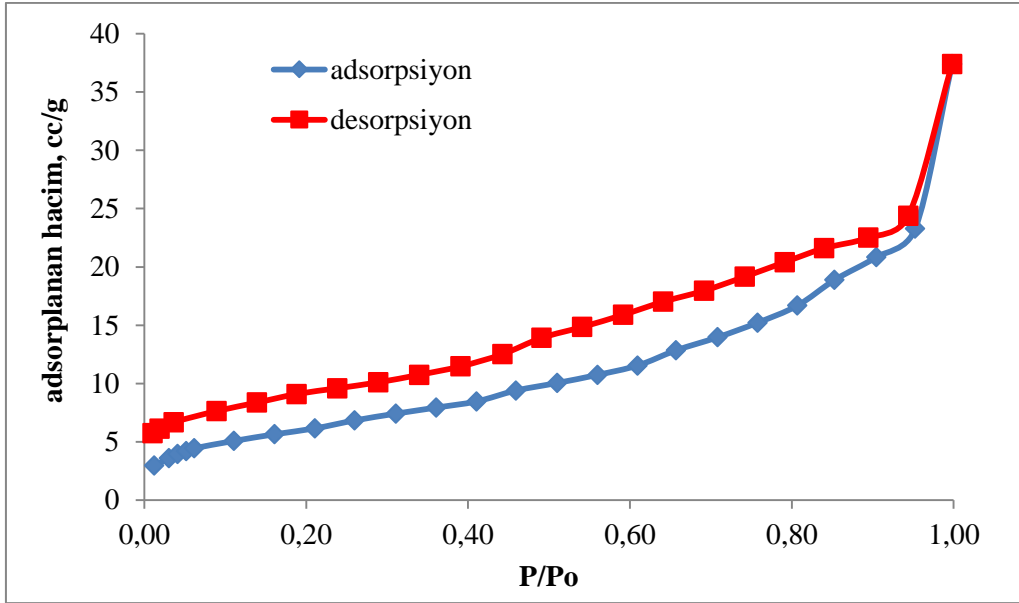


Şekil 4.17. CoN@AC(0.05) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı

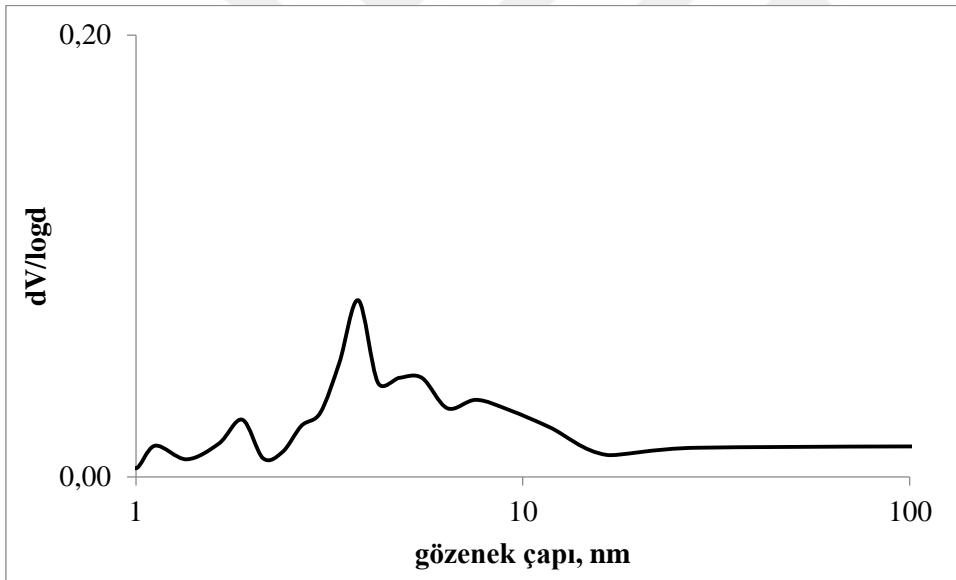
#### 4.2.5. Aktif karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Aktif karbon kullanılarak hazırlanan CoAs@AC(0.05) ve CoAs@AC(0.5) katalizörlerine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 4.18 ve 4.20 de sunulmaktadır. Bu izotermelerde gözlenen histeri tipi IUPAC sınıflandırmasına göre H3'tür. Bu tip histerisler, plaka tarzında gözenekler oluşturan aglomere olmuş parçacıkları içeren katılarda gözlenir ve bu sınıfa verilebilecek en tipik örneklerin aktif karbon ve zeolitler olduğu bilinmektedir [58]. Bu katalizörlerin adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ise IUPAC sınıflandırmasına göre aktif karbonlar için tipik bir eğri olan Tip 2 olarak belirtilebilir [59]. Çizelge 1'den görüleceği üzere aktif karbon destekli hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı mezogözenekli karbon içerikli katalizörlere göre oldukça düşüktür. CoAs@AC(0.05) ve CoAs@AC(0.5) katalizörleri için çok noktalı BET yüzey alanı 23.1 ve 12.8 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur.

CoAs@AC(0.05) ve CoAs@AC(0.5) katalizörlerine ait gözenek çap dağılım eğrileri Şekil 4.19 ve Şekil 4.21 de sunulmaktadır. CoAs@AC(0.05) katalizöründe 1-10 nm aralığında değiştiği ortalama gözenek çapının 3.8 nm olduğu görülmektedir. CoAs@AC(0.5) katalizöründe ise gözenek çaplarının oldukça fazla dağılım gösterdiği, gözeneklerin küçük hacimlere sahip olduğu görülmektedir. Ortalama gözenek çapı 1.9 nm olarak belirlenmiştir.

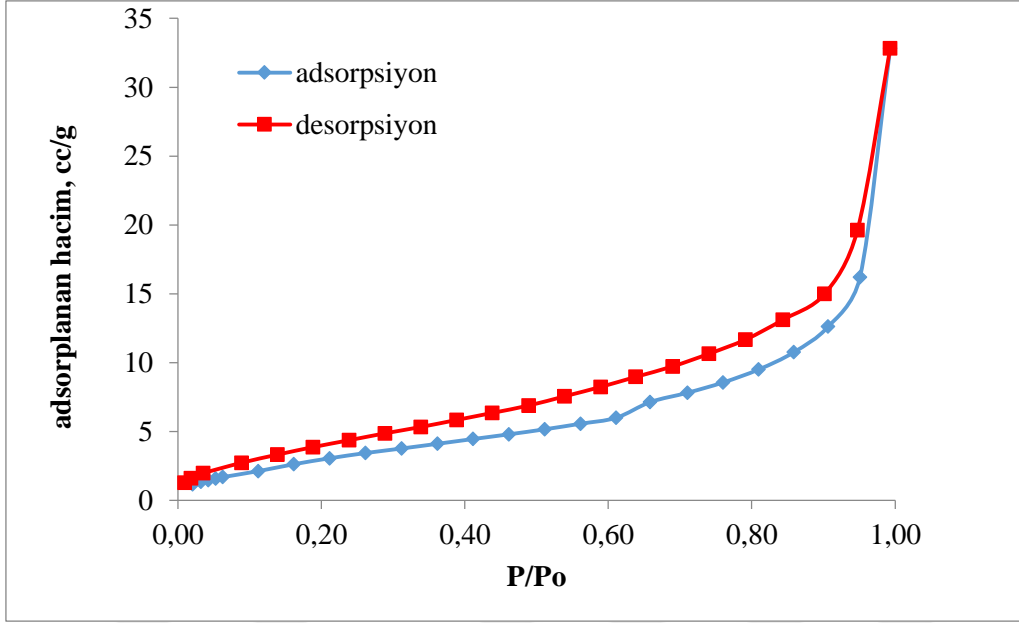


Şekil 4.18. CoAs@AC(0.05) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi

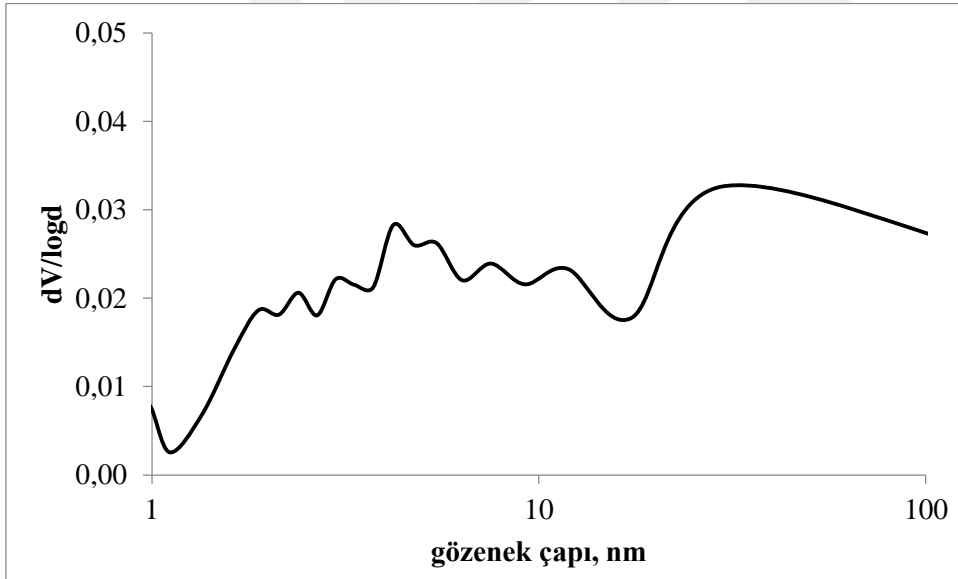


Şekil 4.19. CoAs@AC(0.05) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı





Şekil 4.20. CoAs@AC(0.5) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi



Şekil 4.21. CoAs@AC(0.5) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı

Çizelge 4.1 Sentezlenen katalizörlerin özellikleri

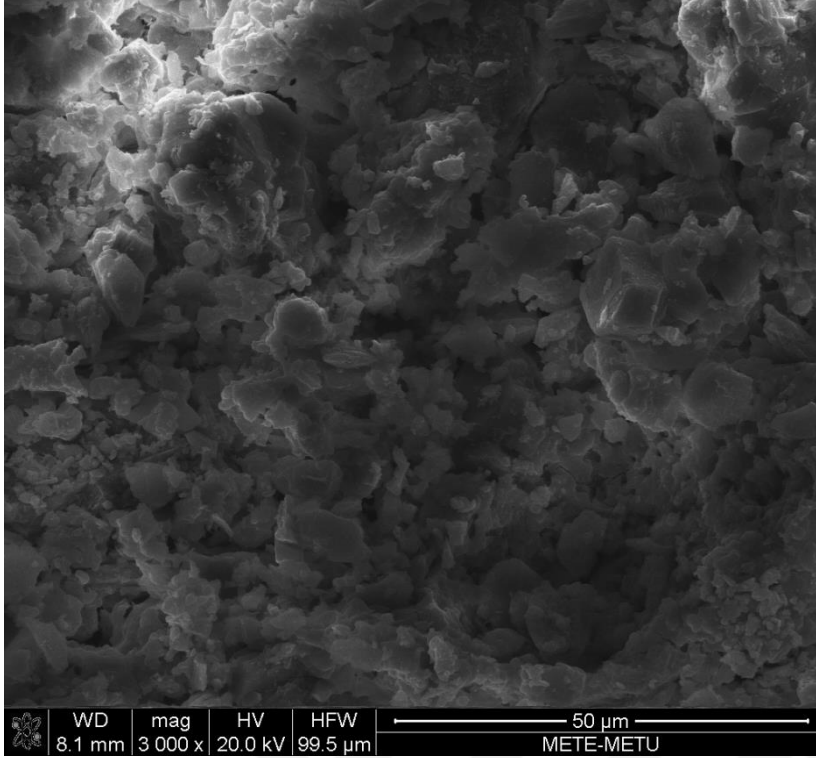
Katalizörün adı	Çok noktalı BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	BJH Desorpsiyon yüzey alanı(m <sup>2</sup> /g)	BJH Desorpsiyon gözenek çapı (nm)	BJH Desorpsiyon gözenek hacmi (cc/g)
MC	216,6	262,4	6,6	0,50
CoN@MC(0.05)	215,1	248,5	7,7	0,45
CoN@MC(0.5)	193,6	209,1	6,5	0,37
CoAs@MC(0.05)	217,7	275	7,8	0,51
CoAs@MC(0.5)	123,2	183,3	5,6	0,36
CoCl@MC(0.05)	179,5	241,3	7,8	0,46
CoN@AC(0.05)	108,8	30,84	3,8	0,04
CoAs@AC(0.05)	23,1	38,18	3,8	0,06
CoAs@AC(0.5)	12,8	28,11	1,9	0,06

### 4.3. SEM-EDS Analiz Sonuçları

Tezin bu bölümünde hazırlanan katalizörlerin ısıtma işlemine tabi tutulmalarının ardından gerçekleştirilen SEM-EDS analizlerinin sonuçları sunulmaktadır.

#### 4.3.1. Saf Mezogözenekli Karbon Malzemesine ait sonuçlar

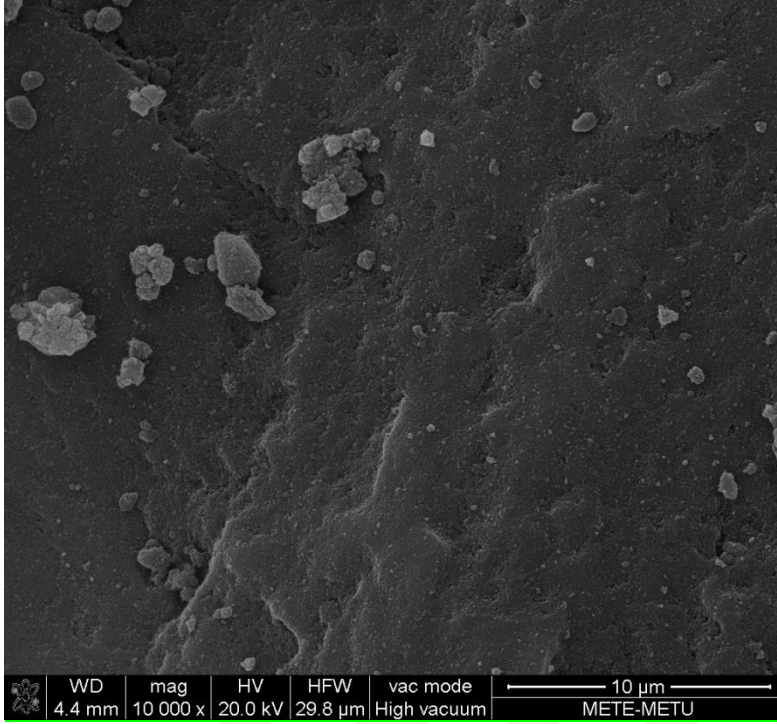
Tez kapsamında destek olarak kullanılan ticari temin edilen mezogözenekli karbon malzemesine ait SEM fotoğrafı malzemenin düzgün bir morfolojisinin olmadığını göstermektedir (Resim 4.1).



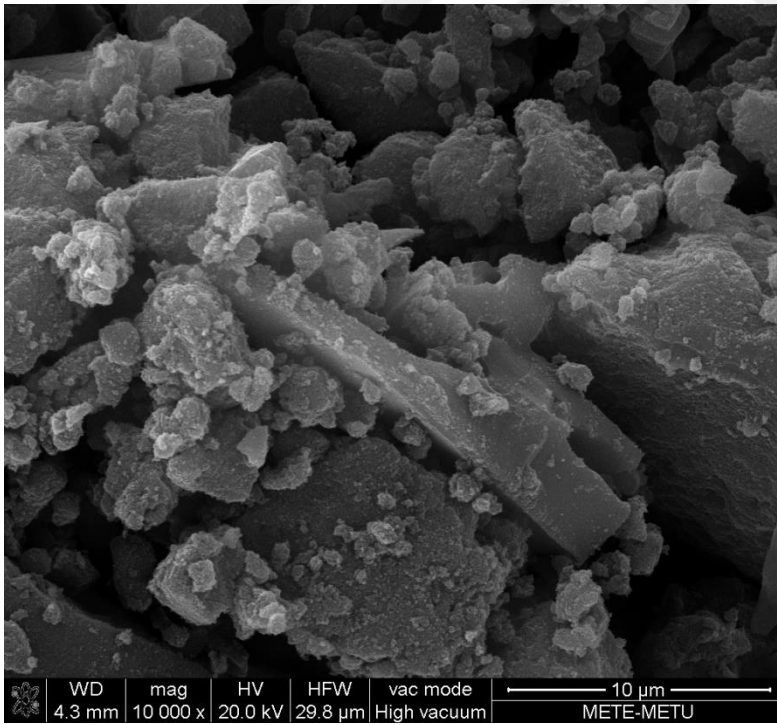
Resim 4.1. Ticari temin edilen Mezogözenekli karbona ait SEM görüntüsü

#### 4.3.2. Mezogözenekli karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

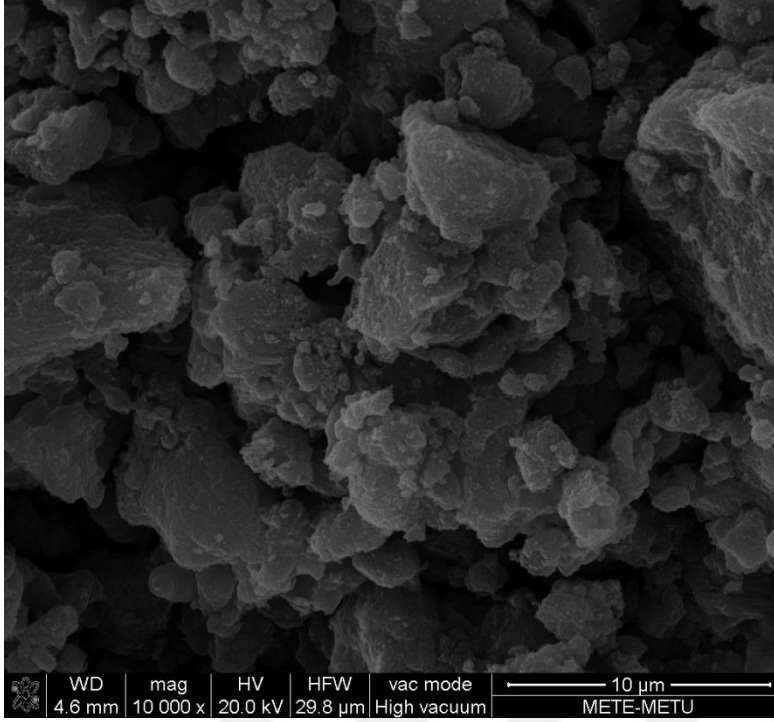
SEM görüntüleri Resim 4.2-4.4 de sunulan farklı miktarlarda kobalt nitrat yüklenerek hazırlanan CoN@MC(0.05), CoN@MC(0.1) ve CoN@MC(0.5) katalizörüne ait EDS analiz sonucu EK 1-2 da sunulmaktadır. Yapılan EDS analizi gereğince, katalizörün karbon dışında kalan içerikleri ile ilgili bilgilerin sunulduğu gözönüne alınırsa, uygulanan termal işlemler sonucunda yapıdan nitratlı bileşiklerin uzaklaştırıldığı ve kobaltın yapıya girdiği söylenilebilir. CoN@MC(0.05) katalizörü için kobaltın atomik yüzdesi %66.33 kütlece yüzdesi 80.52% diğer tarafta CoN@MC(0.5) katalizörü için ise kobaltın atomik yüzdesi %90.15 kütlece yüzdesi ise %95.05 olarak belirlenmiştir.



Resim 4.2. CoN@MC(0.05) malzemesinin SEM görüntüsü



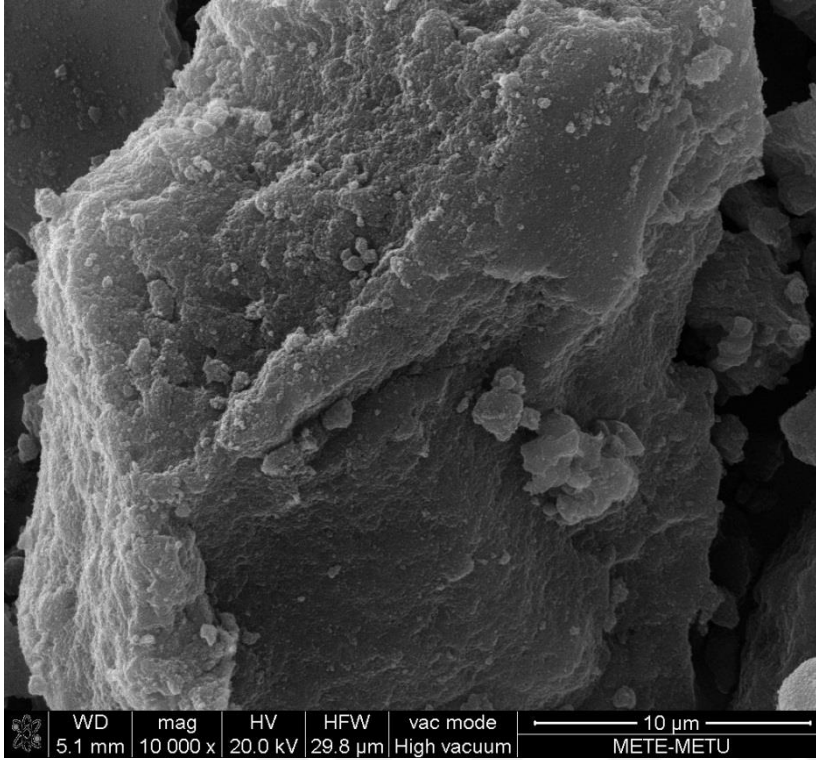
Resim:4.3. CoN@MC(0.1) malzemesinin SEM görüntüsü



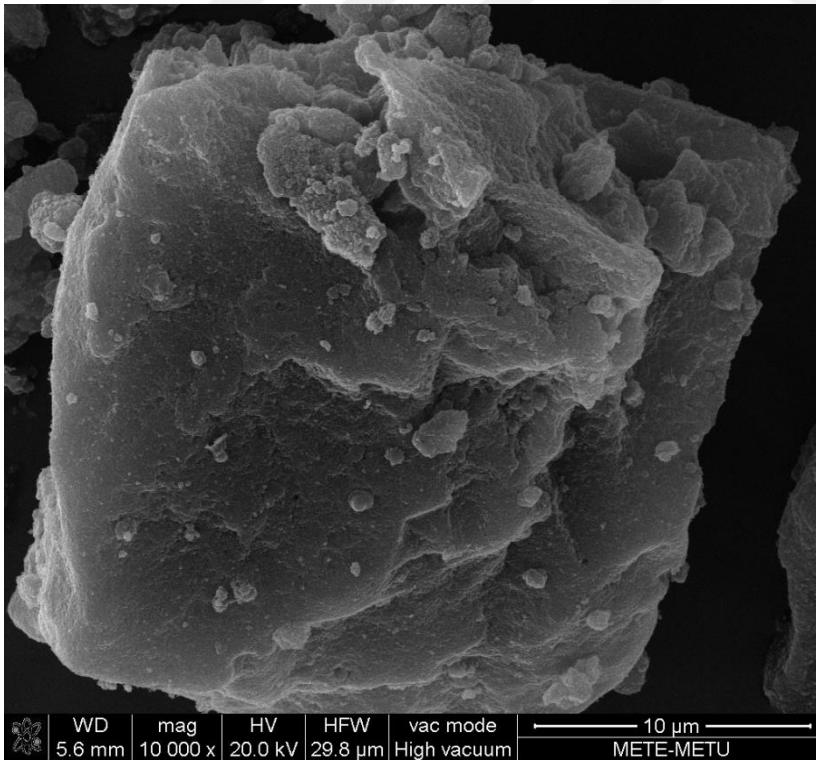
Resim 4.4. CoN@MC(0.5) malzemesinin SEM görüntüsü

#### 4.3.3. Mezogözenekli karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

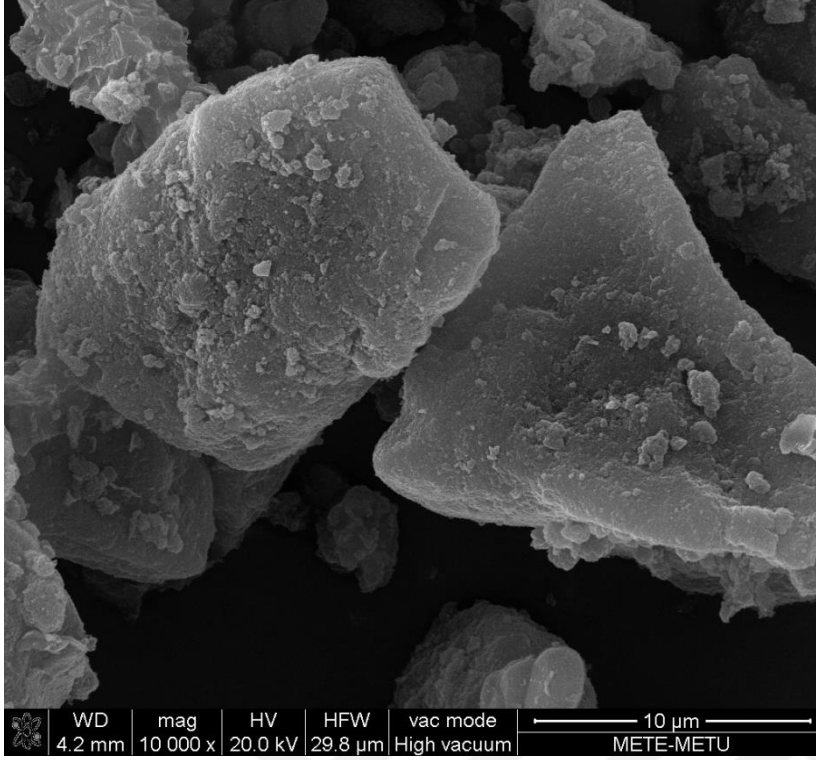
Kobalt asetat öncül maddesi ile üç farklı yükleme değerinde hazırlanan CoAs@MC tipi malzemelere ait aynı büyütme değerlerinde SEM fotoğrafları Resim 4.5-4.7 da sunulmakta olup yapısal olarak metal yükleme miktarının artırılmasının morfolojiyi değiştirmedığı görülmektedir. CoAs@MC(0.05), CoAs@MC(0.05), CoAs@MC(0.05) katalizörlerinin yapılan EDS analiz Sonuçları EK3-5 de sunulmakta olup kobaltın bu katalizörlerde atomik yüzde sırası ile 59.08; 67.45 ve 93.17 olarak belirlenmiştir. Yine bu katalizörlerde kütlece yüzde ise sırası ile 75,18; 81,30 ve 96,63 olarak belirlenmiştir. Emdirme yönteminin kobaltın karbon destek maddesinde oldukça başarılı sonuç verdiği düşünülmektedir.



Resim 4.5. CoAs@MC(0.05) malzemesinin SEM görüntüsü



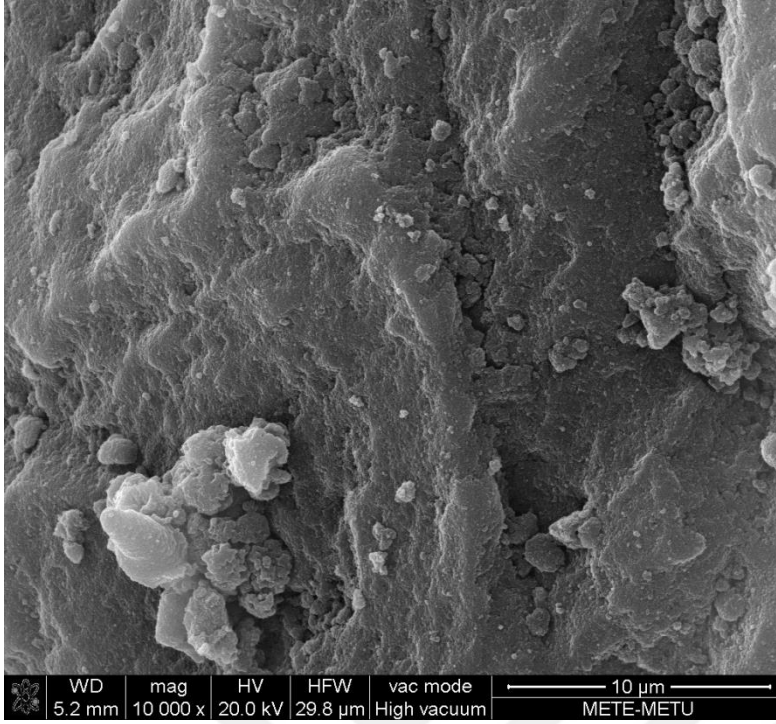
Resim 4.6. CoAs@MC(0.1) malzemesinin SEM görüntüsü



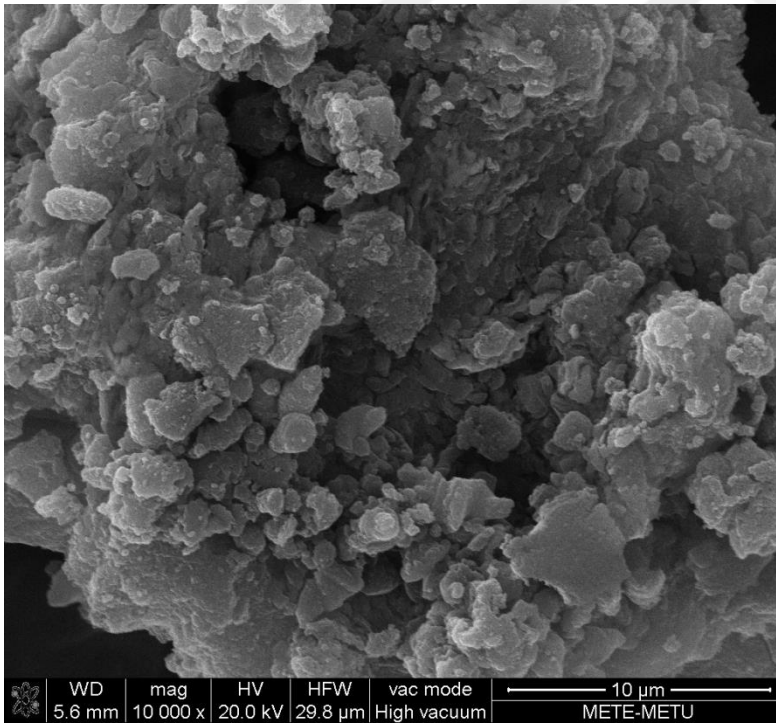
Resim 4.7. CoAs@MC(0.5) malzemesinin SEM görüntüsü

#### 4.3.4. Mezogözenekli karbon destekli kobalt klorür yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Mezogözenekli karbon ile hazırlanan son grup olan kobalt klorür yüklü katalizörlere ait SEM fotoğrafları Resim 4.8 ve 4.9 des sunulmakta olup elde edilen EDS analizleri EK6-7 de sunulmaktadır. CoCl@MC(0.05) ve CoCl@MC(0.5) yapısında uygulanan termal işlemler sonucunda kobalt klorür tuzundan kaynaklanan klor atomlarının bulunduğu EDS analizi sonuçları ile desteklenmektedir.



Resim 4.8. CoCl@MC(0.05) malzemesinin SEM görüntüsü

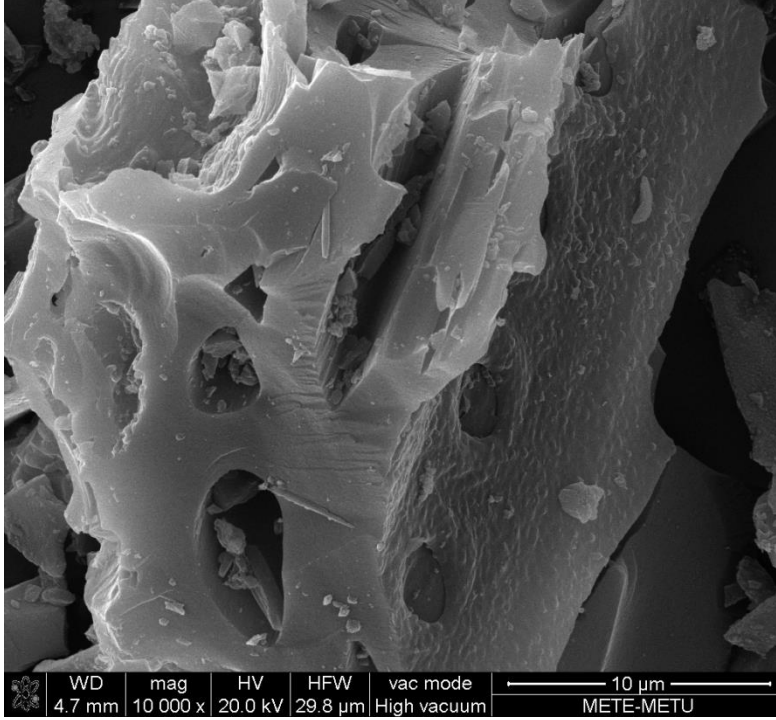


Resim 4.9. CoCl@MC(0.5) malzemesinin SEM görüntüsü

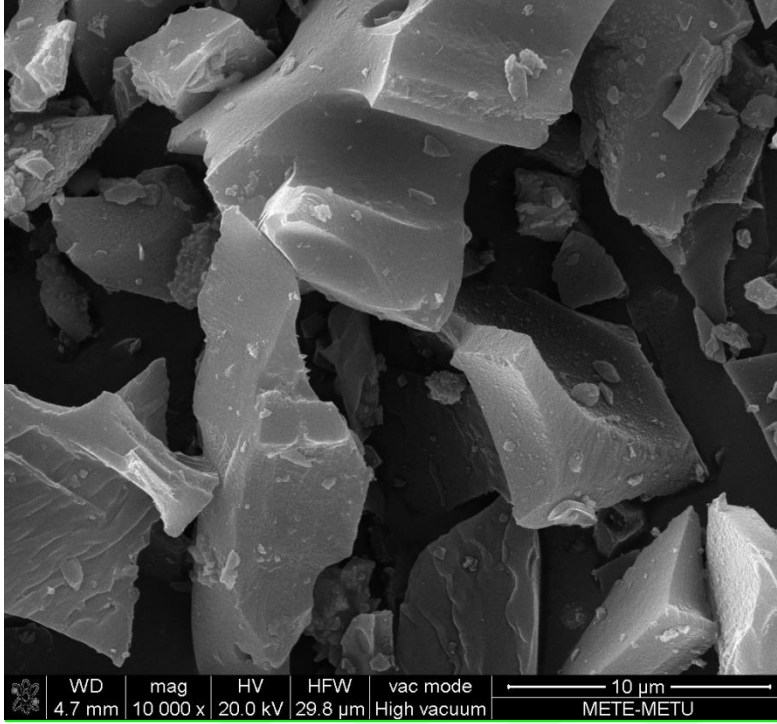


#### 4.3.5. Aktif karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

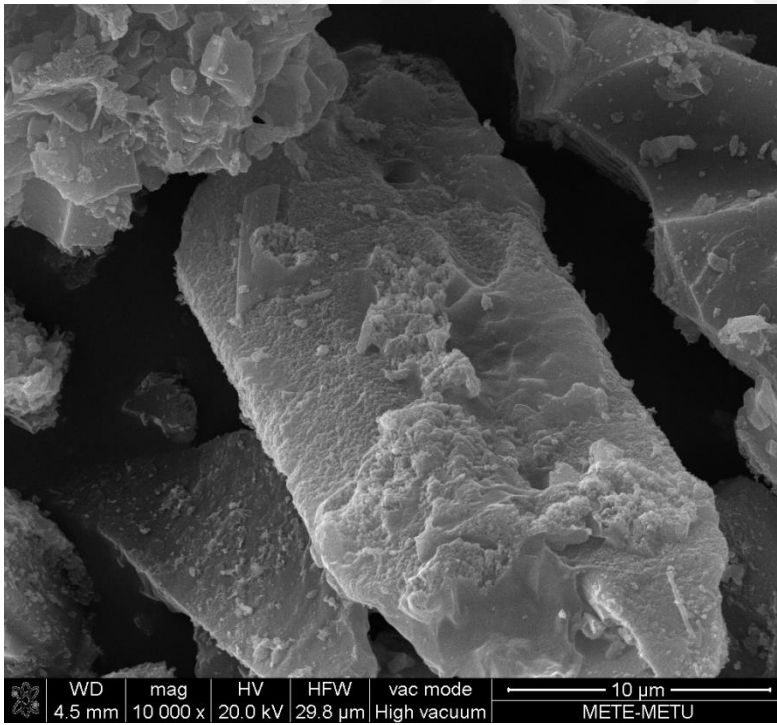
Aktif karbon kullanılarak hazırlanan kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait SEM fotoğrafları Resim 4.10-12 da sunulmakta olup bunların morfolojik olarak mezogözenekli karbon destekli (Resim 4.2-4.4) katalizörlerden farklı morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. EK 8-10 da sunulan EDS analizi sonuçlarına göre kobaltın CoAs@AC(0.05), CoAs@MC(0.1) ve CoAs@AC(0.5) katalizörün yapılarındaki atomik yüzdesi sırası ile 34,71; 44,13 ve 87,01 olarak belirlenmiştir. Katalizör yapısında kobalt dışında kalan metallerin atomik/kütleye yüzdesi belirlenmekte olup bu değer metal yükleme miktarı arttıkça atmış ancak kobalt ile birlikte safsızlık diye nitelendirilebilecek atomlar da analizde çıkmıştır. Bu durumun aktif karbondan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Resim 4.10. CoN@AC(0.05) malzemesinin SEM görüntüsü



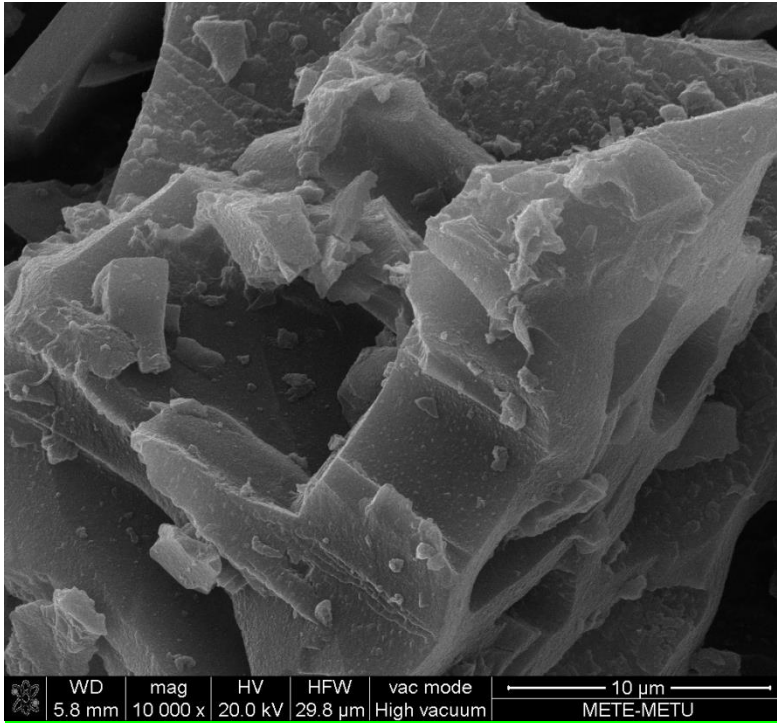
Resim 4.11. CoN@AC(0.1) malzemesinin SEM görüntüsü



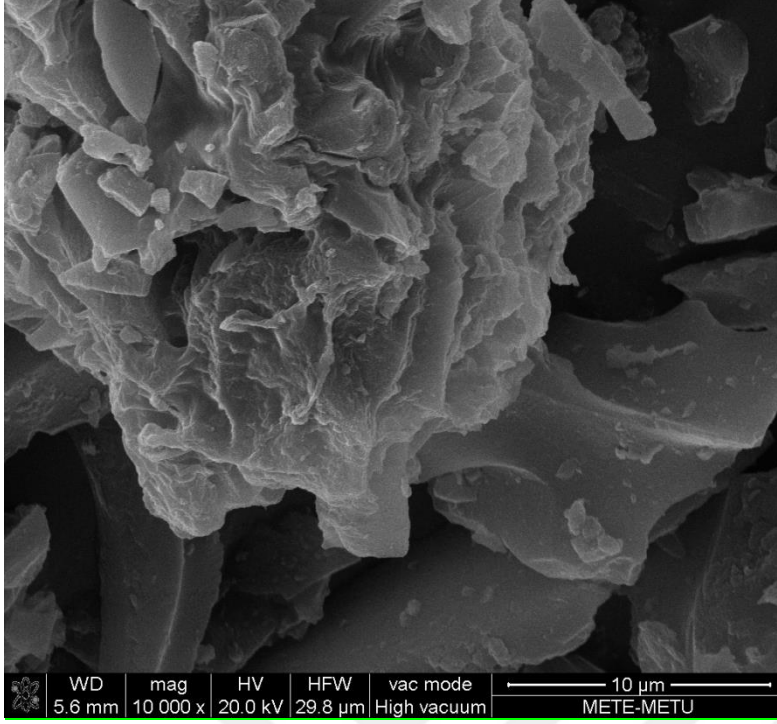
Resim 4.12. CoN@AC(0.5) malzemesinin SEM görüntüsü

#### 4.3.6. Aktif karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

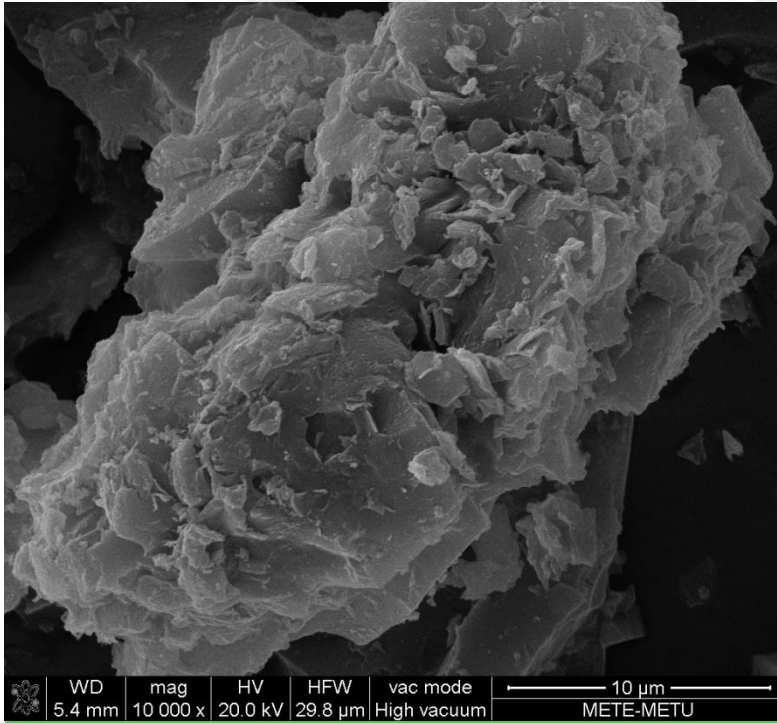
Aktif karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlerin morfolojik özelliklerinin kobalt nitrat yüklü katalizörler ile oldukça benzerlik gösterdiği Resim 4.13-4.15den görülmektedir. Elde edilen EDS analiz sonuçları EK 11-13 de sunulmakta olup katalizörün yapısında karbon dışında kalan malzeme içerisinde kobalt atomik olarak %52.12 ile %90.46 arasında değişmektedir. Kobalt nitrat yüklü katalizörlerde olduğu gibi burada da farklı metallerin görülmesi aktif karbonun bileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Resim 4.13. CoAs@MC(0.05) malzemesinin SEM görüntüsü



Resim 4.14. CoAs@MC(0.1) malzemesinin SEM görüntüsü



Resim 4.15. CoAs@MC(0.05) malzemesinin SEM görüntüsü

#### 4.4. Katalizörlerle Yürütülen Reaksiyon Çalışmalarının Sonuçları

Amonyaktan hidrojen üretimi için hazırlanan karbon destekli kobalt içerikli katalizörlere ait

reaksiyon çalışmalarıdan elde edilen sonuçlar bu bölümde detaylı bir şekilde tartışılmaktadır.

#### 4.4.1. Mezogözenekli karbon destekli katalizörlere ait sonuçlar

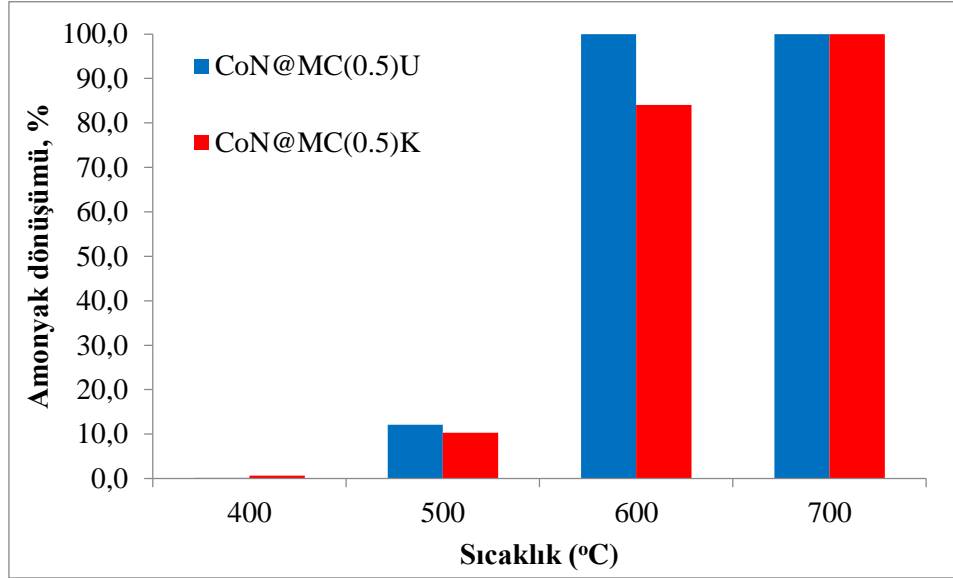
Bu bölümde mezogözenekli karbon destek maddesi kullanılarak, farklı metal yükleme oranlarında hazırlanan CoN@MC, CoAs@MC, CoCl@MC tipi katalizörlerin amonyaktan hidrojen üretiminde aktiviteleri incelenmiştir. Sentez sonucunda elde edilen katalizörlerden 0,1 gram kullanılarak reaktör içerisinde öncelikle argon gazı ile ısıtıl işlem ardından hidrojen ile indirgeme ve son olarak argon gazı geçirilerek hazır hale getirilen katalizörler üzerinde 60 ml/dak saf amonyak akışı altında 400-700 °C aralığında değişen reaksiyon sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır.

##### Mezogözenekli karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Mezogözenekli karbon destek üzerine kobalt nitrat öncül maddesinin ıslak emdirme yöntemi ile yüklenmesi ile hazırlanan CoN@MC tipi katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesindeki aktivitesini tartışmadan önce katalizörlerin sentezi sırasında uygulanan işlemlerin aktiviteye etki ile ilgili elde edilen sonuç verilecektir.

Daha önce ifade edildiği üzere CoN@MC(0.5)U ve CoN@MC(0.5)K katalizörleri hazırlanırken emdirme yöntemi uygulanmıştır. Her iki katalizör için de aynı miktarda karbon destek maddesi ve kobalt nitrat tuzu kullanılmıştır. Bu yöntem kobalt tuzu ve karbon kaynağından hazırlanan çözelti farklı sürelerde karıştırma yapılarak ve karıştırma sıcaklıkları değiştirilerek uygulanmıştır. Karıştırma süresinin ve karıştırma sıcaklığın katalizörün aktivitesine etkisini görmek amacı ile bu değişiklikler yapılmıştır. Şekil 4.22’de bu katalizörlere ait aktivite değerleri sunulmaktadır. Kısa yöntem diye adlandırılan yöntemle hazırlanan CoN@MC(0.5)K katalizörü 400 °C’de %1 gibi aktivite gösterirken, daha düşük sıcaklıklarda aktivite göstermemektedir. 500 °C’de %10 olan amonyakın hidrojene dönüşümü, 600 °C’de %84’e ulaşmıştır. 700 °C’de %100 dönüşüm vermiştir. Öte yandan uzun yöntem diye adlandırılan yöntem ile hazırlanan CoN@MC(0.5)U katalizörü de 400 °C de %1 gibi aktivite gösterirken daha düşük sıcaklıklarda aktivite göstermemektedir. Reaksiyon sıcaklığı 500 °C’ye yükseltildiğinde amonyak dönüşümü %12’ye çıkmış, 600°C’de ise amonyakın hidrojene dönüşümü %100’e ulaşmıştır.

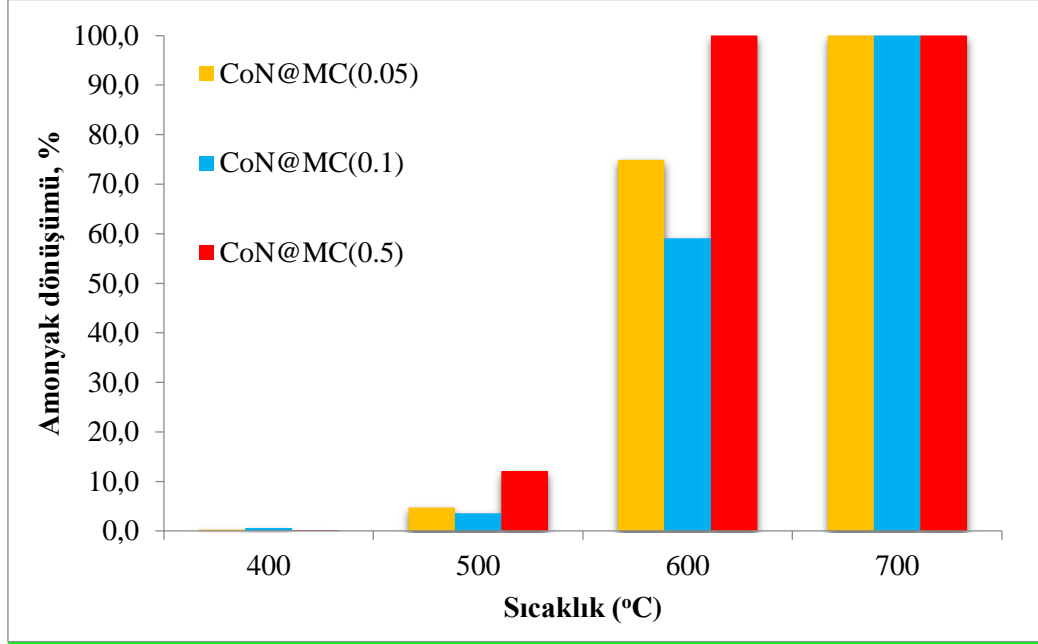
Elde edilen bu aktivite sonuçlarından uzun süre kademeli sıcaklık artışı ile sentezlenen katalizörlerin reaksiyon çalışmalarında daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu nedenle sentezlere uzun yöntem şeklinde adlandırılan prosedür takip edilerek devam edilmiştir.



Şekil 4.22. Farklı Sentez yöntemi ile hazırlanan CoN@MC(0.5) katalizörüne ait sonuçlar

Farklı miktarlarda kobalt nitrat yüklenerek hazırlanan mezogözenekli karbon destekli kobalt içerikli katalizörlerin reaksiyon sonuçları Şekil 4.23de sunulmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 400°C iken %1 aktivite gösteren, daha düşük sıcaklıklarda aktivite göstermeyen CoN@MC(0.1), reaksiyon sıcaklığı 500°C iken %4 dönüşüm vermektedir. CoN@MC(0,05) katalizörü ile %5 amonyak dönüşümü elde edilmektedir. Aynı reaksiyon koşulları altında CoN@MC(0,5) tipi katalizörün %12 dönüşüm verdiği görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 600°Cye yükseltilmesi ile mezogözenekli karbon üzerine kobalt nitrat yüklü katalizörlerde aktivite değerlerinin oldukça yükseldiği Şekil 4.23'den görülmektedir. CoN@MC(0,1) katalizörü ile % 59'a ulaşan amonyak dönüşümü CoN@MC(0,05) ile %75 olmuştur. CoN@MC(0,5) katalizörüyle ise toplam dönüşüm elde edilmektedir. Sıcaklığın 700 °C ye yükseltilmesi ile de tüm katalizörlerde toplam dönüşüm elde edilebilmektedir. Azot fizisorpsiyon ve EDS analizleri CoN@MC(0.5) katalizörünün sentez koşullarında hedeflendiği üzere diğer katalizörlerden daha yüksek metal yüklemesine sahip olmuş ancak yüzey alanı metal yüklemesinin yapıdaki gözeneklere de girmiş olması olasılığı ile diğerlerinden daha düşük çıkmıştır. Elde edilen aktivite sonuçları katalizörlerin reaksiyon

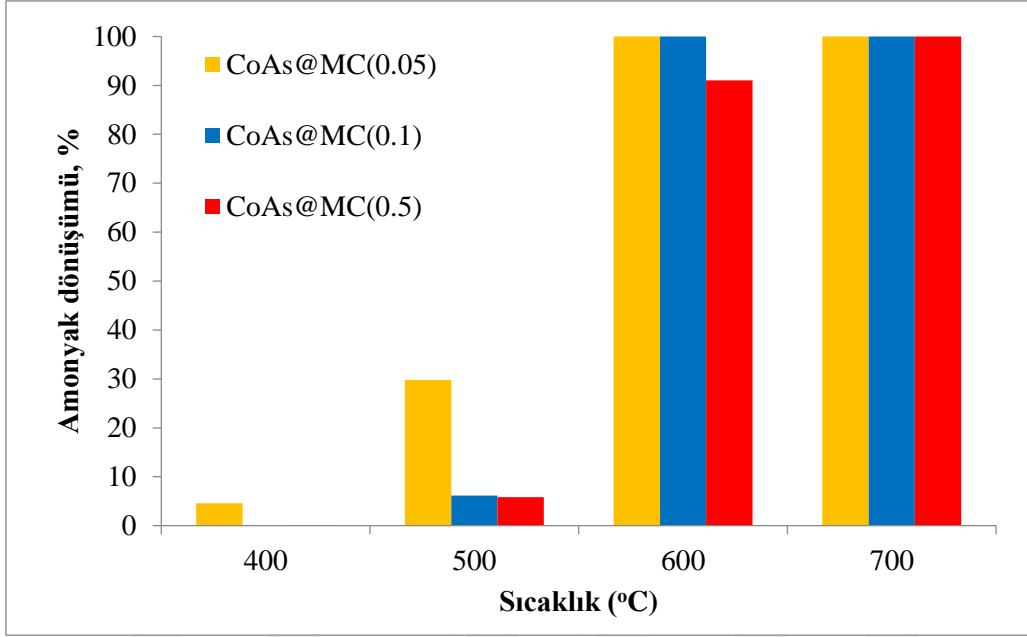
sırasında daha iyi aktivite göstermesi için yüksek yüzey alanı tek başına bir parametre olmayıp metal yüklemesinin de önemli bir rol oynadığını göstermiştir.



Şekil 4.23. Mezogözenekli Karbon destekli Kobalt Nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

#### Mezogözenekli Karbon destekli Kobalt Asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Mezogözenekli karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerde, kullanılan kobalt öncül maddenin katalizörün aktivitesini incelemek amacı ile mezogözenekli karbon destek üzerine kobalt asetat öncül maddesinin ıslak emdirme yöntemi ile yüklenmesi ile hazırlanan CoAs@MC tipi katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesindeki aktivitesi Şekil 4.24'de sunulmaktadır. Hazırlanan katalizörlerden CoAs@MC(0.1) ile reaksiyon sıcaklığı 500 °C iken %6 dönüşüm elde edilirken daha düşük sıcaklıklarda aktivite gözlenmemektedir. CoAs@MC(0,05) katalizörü ile %30 amonyak dönüşümü elde edilirken, aynı sıcaklıkta CoAs@MC(0,5), katalizörü ile %6 değerinde amonyak dönüşümü elde edilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 600 °C için mezogözenekli karbon üzerine kobalt asetat yüklü katalizörlerde aktivite değerlerinin oldukça yükseldiği Şekil 4.3'den görülmektedir. CoAs@MC(0,1) ve CoAs@MC(0,05) katalizörü ile % 100'a ulaşan amonyak dönüşümü CoAs@MC(0,5) ile %91 olmuştur.



Şekil 4.24. Mezogözenekli Karbon destekli Kobalt Asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Kobalt asetat yüklü katalizörlerden elde edilen ve Şekil 4.24 de sunulan sonuçlar, kobalt nitrat yüklü katalizörler ile elde edilen ve Şekil 4.23 de sunulan sonuçlar ile kıyaslandığında reaksiyon kobalt asetat yüklü katalizörlerin aynı deney koşullarında daha iyi aktivite gösterdiği görülmektedir. Benzer durum Varışlı ve Kaykaç'ın (2016) farklı kobalt tuzları ile doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırladıkları silikat yapıları katalizörlerde de gözlenmiştir. Kobalt asetat ile hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri aynı deney koşullarında kobalt nitrat ve kobalt asetil asetonat ile hazırlanan katalizörler ile elde edilen sonuçlardan daha iyi çıkmıştır. Amonyak akışı 250ml/dak ve katalizör miktarı 0.1 g ile gerçekleştirilen deneylerde kobalt asetat içerikli katalizör 600°Cde %71 dönüşüm verirken kobalt nitrat içerikli katalizör %52 dönüşüm vermiştir [34].

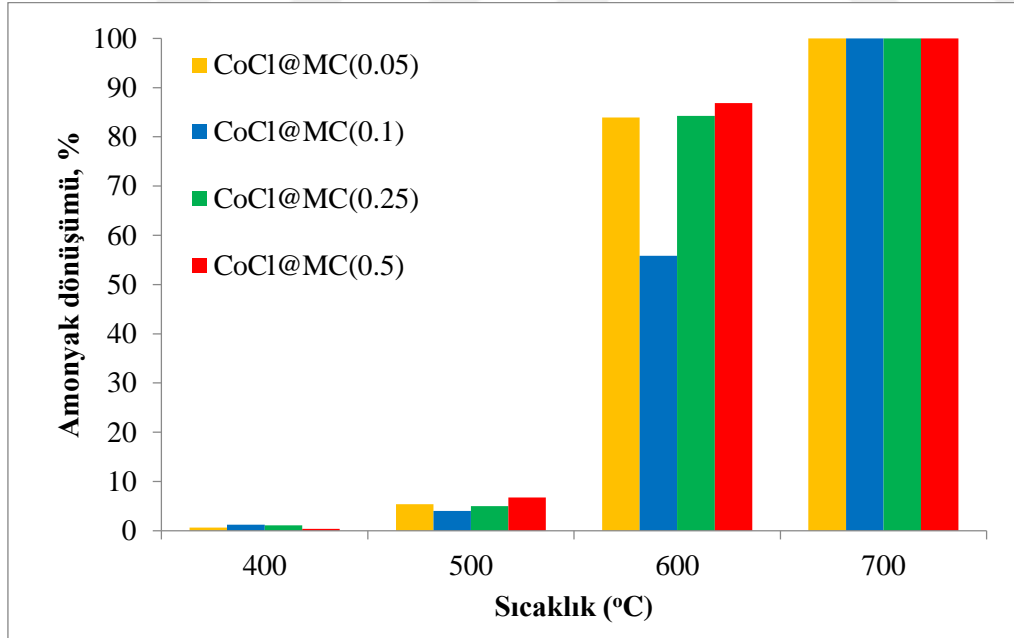
#### Mezogözenekli karbon destekli kobalt klorür yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Mezogözenekli karbon destek üzerine kobalt klorür öncül maddesinin ıslak emdirme yöntemi ile yüklenmesi ile hazırlanan CoCl@MC tipi katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesindeki aktivitesi, kıyaslamalı olarak yapılarak, Şekil 4.25'te sunulmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 400°C ve daha düşük sıcaklıklarda aktivite göstermeyen CoCl@MC(0.1), reaksiyon sıcaklığı 500°C iken %4 dönüşüm veriyor. Daha düşük metal yüklemesinde hazırlanan CoCl@MC(0,05) katalizörü ile %5.4 amonyak dönüşümü elde edilirken, aynı



sıcaklıkta en yüksek metal yüklemesinde hazırlanan  $\text{CoCl@MC}(0,5)$  katalizörü ile %7 değerinde amonyak dönüşümü elde edilmiştir. Bu katalizörlerin yanısıra  $\text{CoCl@MC}(0,25)$ , katalizörü de hazırlanmış olup onunla da %5 değerinde dönüşüm elde edilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseltildiğinde ise hazırlanan tüm mezogözenekli karbon destekli kobalt klorür yüklü katalizörler için aktivite değerlerinin yükseldiği görülmektedir.  $\text{CoCl@MC}(0,1)$  katalizörü ile %56'a ulaşan amonyak dönüşümü  $\text{CoCl@MC}(0,05)$  ile %84 olmuştur.  $\text{CoCl@MC}(0,5)$  ile %87 amonyak dönüşümü alınabilmektedir.  $\text{CoCl@MC}(0,25)$  katalizörüyle ise %84 değerinde dönüşüm elde edilmektedir. Sıcaklığın  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  ye yükseltilmesi ile de tüm katalizörlerde toplam dönüşüm elde edilebilmektedir. Elde edilen bu sonuçlara göre metal yüklemesini fazlaca arttırmanın gerekli olmadığı, aynı miktarda karbon üzerine (0.5g) farklı yüklemelerde hazırlanan  $\text{CoCl@MC}(0.25)$  (0.25 g olmak üzere) ve  $\text{CoCl@MC}(0.50)$  (0.50 g olmak üzere) aynı aktivite sonuçlarını vermesiyle desteklenmektedir. Gerçekleştirilen EDS analiz sonuçları sentez çözeltisi hazırlanırken her ne kadar farklı miktarlar hedeflenmiş olsa da sentez sonrasında  $\text{CoCl@MC}(0.05)$  ve  $\text{CoCl@MC}(0.50)$  katalizörlerinin yapılarında karbon dışında aynı atomik yüzdede kobalt işaret etmiştir.  $\text{CoCl@MC}(0.05)$  ve  $\text{CoCl@MC}(0.50)$  aktivitelerinin birbirine yakın olması içeriklerinde ki kobalt yüklemesinin aynı olmasından kaynaklandığını düşündürmektedir.



Şekil 4.25 Mezogözenekli Karbon destekli Kobalt Klorür yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Hazırlanan mezogözenekli karbon destekli katalizörler arasında kobalt asetat tuzu kullanılarak hazırlanan katalizörler aynı sıcaklıkta gerek kobalt nitrat gerekse kobalt klorür

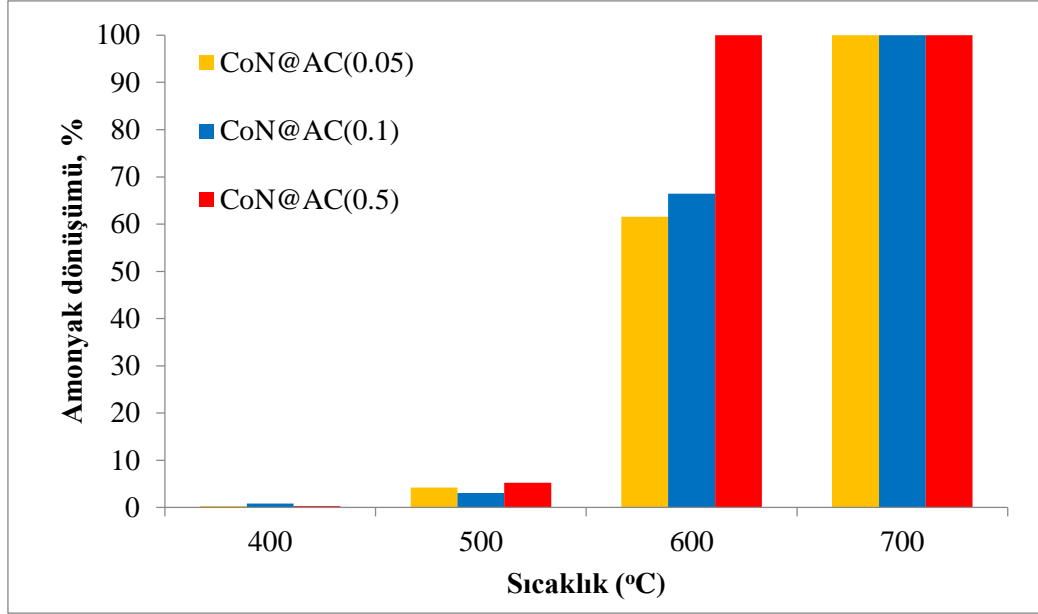
içerikli katalizörlerden daha iyi sonuç vermiştir. Bu durum hem düşük hem de yüksek yüklemeli katalizörler için geçerlidir. Kobalt nitrat ve kobalt klorür tuzları ile hazırlanan katalizörlerden ise düşük metal yüklemesinde kobalt klorürün bir miktar daha iyi sonuç verdiğini göstermiştir. Bu sonuçlar organik kobalt tuzunun inorganik kobalt tuzlarına göre amonyaktan hidrojen eldesinde daha aktif olduğunu göstermiştir. Elde edilen karakterizasyon sonuçları mezogözenekli karbon yapısının farklı tuzlar yüklenmiş olsa da değişmediği, aynı metal yüklemesinde farklı tuzlarla hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı, gözenek çapı özelliklerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Kobalt oksitin bütün katalizörlerin yapısında oluştuğu, ancak kobalt klorür kullanımında klor atomlarının uygulanan sentez koşullarında ortamdan uzaklaştırılmadığı belirlenmiştir.

#### **4.4.2. Aktif karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar**

Bu bölümde aktif karbon destek maddesi kullanılarak, farklı metal yükleme oranlarında hazırlanan CoN@AC ve CoAs@AC tipi katalizörlerin amonyaktan hidrojen üretiminde kullanılması için aktivitesi incelenmiştir. Sentez sonucunda elde edilen katalizörlerden 0,1 gram kullanılarak 60 ml/dak saf amonyak akışı ve 400-700 °C aralığında değişen reaksiyon sıcaklıklarında isinin belli zaman aralığında deneyler yapılmıştır.

#### Aktif karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Aktif karbonun destek olarak kullanıldığı ve kobalt nitrat maddesinin ıslak emdirme yöntemi ile yüklenmesi ile hazırlanan CoN@AC tipi katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesindeki aktivitesinin kıyaslanması Şekil 4.26'da sunulmaktadır. Katalizörlerin 400°C' de çalıştırıldığında aktivite ihmal edilir düzeydedir. Hazırlanan katalizörlerden CoN@AC(0.1) reaksiyon sıcaklığı 500 °C iken %3 dönüşüm vermektedir. CoN@AC(0,05) katalizörü ile %4 amonyak dönüşümü elde edilirken, aynı sıcaklıkta CoN@AC(0,5) katalizörü ile %5 değerinde amonyak dönüşüm yapmıştır 600 °C de ise aktivite değerlerinin %60 üzerine çıktığı görülmektedir. CoN@AC(0,1) katalizörü ile %66'a ulaşan amonyak dönüşümü CoN@AC(0,05) ile %62 olmuştur. CoN@MC(0,5) ile ise toplam dönüşüm alınabilmektedir. Metal miktarının artırılması aktiviteyi artırıcı etki yaratmıştır.

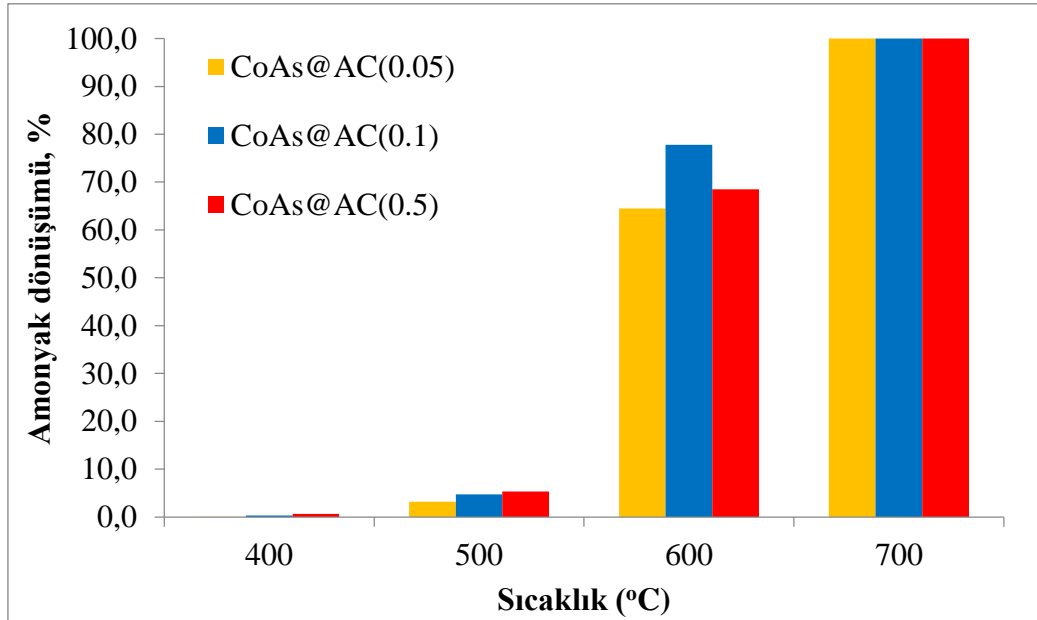


Şekil 4.26. Aktif karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Aktif karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin aktivitelerini (Şekil 4.26) mezogözenekli karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin aktiviteleri ile (Şekil 4.23) karşılaştırdığımızda, mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin daha iyi aktivite verdiği dikkati çekmektedir. Aktif karbon ile hazırlanan katalizörler ile 500°Cde dönüşümler % 5 üzerine çıkamazken meogözenekli karbon ile hazırlanan katalizörler ile % 12ye ulaşmıştır. 600°C de yürütülen deneylerde ise CoN@MC(0.05) katalizörü ile %75, CoN@AC(0.05) katalizörüyle ise %62 dönüşüm alınmıştır. Öte yandan CoN@MC(0.5) ve CoN@AC(0.5) katalizörleri ile ise toplam dönüşüm elde edilmiştir. Gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları sonucunda CoN@MC(0.05) yapısında karbon dışı analizlerde %66 atomik yüzdede kobalt bulunurken CoN@AC(0.05) katalizöründe bu değer %34 olarak belirlenmiştir. BJH (desorpsiyon) datalarından elde edilen verilerde yüzey alanları arasında ciddi bir farklılık olduğunu göstermektedir. İki katalizör arasındaki fark bu sonuçlar ile açıklanabilir. Öte yandan CoN@MC(0.5) ve CoN@AC(0.5) katalizörlerinin yapılarında karbon dışında kalan kısımların %90 civarında kobalt içerdiğini göstermektedir ki bu durum elde edilen aktivite değerlerinin birbirine yakınlığını desteklemektedir.

### Aktif karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Aktif karbon destek üzerine kobalt asetat öncül maddesinin ıslak emdirme yöntemi ile yüklenmesi ile hazırlanan CoAs@AC tipi katalizörlerin amonyaktan hidrojen üretimindeki aktiviteleri Şekil 4.27’de sunulmaktadır. Diğer katalizörlerde de gözlemlendiği üzere reaksiyon sıcaklığı 500°C ve altında ike katalizörlerin aktiviteleri oldukça düşüktür. CoAs@AC(0.1) katalizörü reaksiyon sıcaklığı 500°C iken %5 dönüşüm gösterebiliyorken aynı sıcaklıkta CoAs@AC(0,05) katalizörü %3 ve CoAs@AC(0,5) katalizörü ise %5 değerinde amonyak dönüşümü vermektedir. Reaksiyon sıcaklığı 600 °C olduğunda katalizörlerin aktiviteleri oldukça artmış olup, CoAs@AC(0,1) katalizörü için %78, CoAs@AC(0,05) katalizörü için %65 ve CoAs@AC(0,5) için %69 dönüşüm hesaplanmıştır. 700°C reaksiyon sıcaklığında ise bütün katalizörler için toplam dönüşüm görülmektedir. Elde edilen EDS sonuçları da metal yüklemesinin hedeflendiği gibi arttığını işaret etmiştir. Metal miktarının artması katalizörlerin yüzey alanında düşüşe neden olmuştur. Hatırlanacağı üzere CoAs@AC(0.05) katalizörünün yüzey alanı ise 23m<sup>2</sup>/g iken CoAs@AC(0.5) katalizörünün yüzey alanı 12.76 m<sup>2</sup>/gdir. Dolayısı ile katalizör yapısında ki metal miktarı arttırılmış olsa da yüzey alanının bu derece düşük olması her iki katalizörün aktivitesinin birbirine yakın olmasına neden olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.27. Aktif karbon destekli kobalt asetat yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Aktif karbon destek üzerine kobalt asetat yüklenerek hazırlanan katalizörlerin amonyak dönüşüm değerleri (Şekil 4.27), mezogözenekli karbon destek üzerine kobalt asetat

yüklenerek hazırlanan katalizörler ile karşılaştırılırsa (Şekil 4.24), mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin daha yüksek dönüşüm sağladığı görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 500°C de iken mezogözenekli karbon destekli katalizörler ile %30 dönüşüme ulaşılabilirken aktif karbon destekli katalizörler ile %5 te kalınmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 600°Cye yükseltildiğinde ise aktif karbon destekli katalizörler ile elde edilebilen en iyi değer %78 iken, mezogözenekli karbon destekli katalizörler ile %90 üzeri hatta toplam dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarında bu iki grup katalizör arasında metal yükleme oranlarının birbirinden çok farklılaşmadığı görülse de, örneğin CoAs@MC(0.05) katalizörü için kobaltın atomik yüzdesi 59 iken CoAs@AC(0.05) katalizörü için kobaltın atomik yüzdesi 52'dir, yüzey alanlarının oldukça değiştiği dikkati çekmektedir. CoAs@MC(0.05) katalizörünün yüzey alanı 218 m<sup>2</sup>/g iken CoAs@AC(0.05) katalizörünün yüzey alanı 23 m<sup>2</sup>/g. Bu durum iki katalizör grubu arasındaki aktivitelerde gözlenen farkı açıklamaktadır.

## 5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında mezogözenekli karbon ve aktif karbon destek maddesi üzerine farklı kobalt tuzları yüklenerek hazırlanan katalizörlerin amonyaktan temiz hidrojen eldesinde aktiviteleri test edilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar şu şekilde belirtilebilir;

- Elde edilen aktivite sonuçlarından uzun süre kademeli sıcaklık artışı ile sentezlenen katalizörlerin reaksiyon çalışmalarında daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu nedenle katalizörler detayları deneysel kısımda sunulan uzun yöntem şeklinde adlandırılan prosedür takip edilerek sentezlenmiştir.
- Mezogözenekli karbon destekli kobalt nitrat yüklü katalizörlerin aktiviteleri reaksiyon sıcaklığı 600°C de iken % 60 üzerine çıkmıştır. En yüksek metal yüklemesine sahip olan CoN@MC(0.5) katalizörü ile bu sıcaklıkta toplam dönüşüm elde edilmiştir. Bu grupta hazırlanan tüm katalizörlerin sentez sonrasında yapılarında kobalt oksit belirlenmiş olup, uygulanan termal işlemin nitrat bileşenlerinin uzaklaşmasını sağladığı elde edilen EDS sonuçları ile desteklenmiştir. Metal yükleme miktarının artırılması yüzey alanında düşüşe neden olması eklenen metallerin gözenekler içine de yerleştiğine işaret etmiştir. CoN@MC(0.5) katalizörü en düşük yüzey alanına sahip olsa da en yüksek dönüşümü sergilemiştir. Bu durum yüzey alanının ile birlikte metal yükleme miktarı ve metal dağılımlarının da aktiviteyi etkileyen parametreler olduğunu ortaya koymuştur.
- Mezogözenekli karbon destek maddesi üzerine kobalt asetat yüklenerek hazırlanan katalizörlerin yapısında termak işlemler sonrası kobalt oksit kristalleri belirlenmiş olup, metal yükleme miktarının artırılması ile katalizörlerin yüzey alanlarında belirgin bir düşüş gözlenmesi kobalt oksit yapıların sadece yüzey değil gözenekler içine de yerleştiğini göstermiştir. 0.1 g katalizör kullanılarak 60 ml/dak amonyak akışında gerçekleştirilen aktivite çalışmaları sonucunda reaksiyon sıcaklığı 600°C iken katalizörlerin aktivitelerinin % 90 üzerinde olduğu belirlenmiştir Hatta CoAs@MC(0.05) ve CoAs@MC(0.1) katalizörleri ile toplam dönüşüme ulaşılmıştır.
- Aynı deney koşulları mezogözenekli karbon destekli katalizörlerden kobalt asetat yüklü katalizörler kobalt nitrat yüklü katalizöre göre daha yüksek aktivite vermektedir.
- Kobalt klorür öncül maddesi kullanılarak hazırlanan mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin aktiviteleri de 500°C ve altında düşük olmasına karşın 600°C oldukça iyi olmaktadır. Hazırlanan katalizörlerin %80'e ulaşan dönüşüm değerleri verdiği görülmektedir. Katalizörlerin sentezleri sırasında uygulanan kurutma ve 200°C de

vakumlu etüvde ısıtma işlemi, kobalt klorür tuzundan gelen klor atomlarının yapıdan uzaklaştırılması için yeterli olmadığı elde edilen EDS analizleri ile görülmüştür. Aynı şekilde elde edilen XRD sonuçları kobalt oksit kristallerinin yanısıra kobalt klorürden kaynaklanan safsızlıkları da işaret etmiştir. Tüm karakterizasyon çalışmaları bu ısıtma işlemi sonrası yapılmıştır. Katalizörlerin 400°C argon akışı ve indirgeme işlemleri ise in-situ olarak gerçekleştirilmiş olup malzemelerin yapısal özellikleri bu aşamada belirlenmemiştir. Ancak reaksiyon sonuçları oldukça yüksek aktivite sonuçları sergilemiştir. Gerek CoCl@MC(0.05) gerekse CoCl@MC(0.50) katalizörler ile %80 üzeri dönüşüm alınması, az miktarda kobalt yüklemesinin bu dönüşüm değerlerine ulaşmada kafi olacağını göstermektedir.

- Hazırlanan mezogözenekli karbon destekli katalizörler arasında kobalt asetat tuzu kullanılarak hazırlanan katalizörler aynı sıcaklıkta gerek kobalt nitrat gerekse kobalt klorür içerikli katalizörlerden daha iyi sonuç vermiştir. Bu durum hem düşük hem de yüksek yüklemeli katalizörler için geçerlidir. Kobalt nitrat ve kobalt klorür tuzları ile hazırlanan katalizörlerden ise düşük metal yüklemesinde kobalt klorürün bir miktar daha iyi sonuç verdiğini göstermiştir. Bu sonuçlar organik kobalt tuzunun inorganik kobalt tuzlarına göre amonyaktan hidrojen eldesinde daha aktif olduğunu göstermiştir. Elde edilen karakterizasyon sonuçları mezogözenekli karbon yapısının farklı tuzlar yüklenmiş olsa da değişmediği, aynı metal yüklemesinde farklı tuzlarla hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı, gözenek çapı özelliklerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Kobalt oksitin bütün katalizörlerin yapısında oluştuğu, ancak kobalt klorür kullanımında klor atomlarının uygulanan sentez koşullarında ortamdan uzaklaştırılmadığı belirlenmiştir.
- Aktif karbon destek maddesi üzerine kobalt nitrat yüklenerek hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri 500°C ve altında düşüken, reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi ile aktivitede önemli artışlar gözlenmiştir. CoN@AC(0.05) ve CoN@AC(0.1) katalizörleri ile %60 civarında seyreden dönüşüm en yüksek metal yüklemesinde hazırlanan CoN@MC(0.5) ile toplam dönüşüme ulaşmıştır. Metal miktarının artırılması aktiviteyi artırıcı etki yaratmıştır.
- Aktif karbon destek üzerine kobalt asetat öncül maddesinin ıslak emdirme yöntemi ile yüklenmesi ile hazırlanan CoAs@AC tipi katalizörlerin amonyaktan hidrojen üretimindeki aktiviteleri reaksiyon sıcaklığı 500°C ve altında iken aktiviteleri oldukça düşüktür. Reaksiyon sıcaklığının 600 °C iken hazırlanan tüm katalizörler ile %65 üzerinde dönüşüm alınmaktadır. Bu sıcaklıkta CoAs@AC(0,1) katalizörü ile dönüşüm

değeri %78'e ulaşmıştır. 700°C reaksiyon sıcaklığında ise bütün katalizörler için toplam dönüş görülmektedir. Metal miktarının artırılması katalizörlerin yüzey alanında düşüşe neden olmuştur. En az metal yüklemesinde hazırlanan CoAs@AC(0.05) katalizörünün (yüzey alanı ise 23m<sup>2</sup>/g) aktivitesinin en fazla metal yüklemesinde hazırlanan CoAs@AC(0.5) katalizörünün (yüzey alanı 12.76 m<sup>2</sup>/g) gösterdiği amonyak dönüşüm değerleri birbirine oldukça yakın olup, katalizör yapısında ki metal miktarı artırılmış olsa da yüzey alanının bu derece düşük olması her iki katalizörün aktivitesinin birbirine yakın olmasına neden olduğunu düşündürmektedir.

- Aktif karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin aktivitelerini mezogözenekli karbon destekli kobalt yüklü katalizörlerin aktiviteleri ile karşılaştırdığımızda, mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin daha iyi aktivite verdiği dikkati çekmektedir. Aktif karbon ile hazırlanan katalizörler ile 500°Cde dönüşümler % 5 üzerine çıkamazken mezogözenekli karbon ile hazırlanan katalizörler ile % 12ye ulaşmıştır. 600°C de yürütülen deneylerde ise CoN@MC(0.05) katalizörü ile %75, CoN@AC(0.05) katalizörüyle ise %62 dönüşüm alınmıştır. Öte yandan CoN@MC(0.5) ve CoN@AC(0.5) katalizörleri ile ise toplam dönüşüm elde edilmiştir. Gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları sonucunda CoN@MC(0.05) yapısında karbon dışı analizlerde %66 atomik yüzdede kobalt bulunurken CoN@AC(0.05) katalizöründe bu değer %34 olarak belirlenmiştir. BJH (desorpsiyon) datalarından elde edilen verilerde yüzey alanları arasında ciddi bir farklılık olduğunu göstermektedir. İki katalizör arasındaki fark bu sonuçlar ile açıklanabilir. Öte yandan CoN@MC(0.5) ve CoN@AC(0.5) katalizörlerinin yapılarında karbon dışında kalan kısımların %90 civarında kobalt içerdiğini göstermektedir ki bu durum elde edilen aktivite değerlerinin birbirine yakınlığını desteklemektedir.
- Aktif karbon destek üzerine kobalt asetat yüklenerek hazırlanan katalizörlerin amonyak dönüşüm değerleri, mezogözenekli karbon destek üzerine kobalt asetat yüklenerek hazırlanan katalizörler ile kıyaslandığında, mezogözenekli karbon destekli katalizörlerin daha yüksek dönüşüm sağladığı görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 500°C de iken mezogözenekli karbon destekli katalizöler ile %30 dönüşüme ulaşılabilirken aktif karbon destekli katalizörler ile %5 te kalınmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 600°Cye yükseltildiğinde ise aktif karbon destekli katalizörler ile elde edilebilen en iyi değer %78 iken, mezogözenekli karbon destekli katalizörler ile %90 üzeri hatta toplam dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarında bu iki grup



katalizör arasında metal yükleme oranlarının birbirinden çok farklılaşmadığı görülse de, örneğin CoAs@MC(0.05) katalizörü için kobaltın atomik yüzdesi 59 iken CoAs@AC(0.05) katalizörü için kobaltın atomik yüzdesi 52'dir, yüzey alanlarının oldukça değiştiği dikkati çekmektedir. CoAs@MC(0.05) katalizörünün yüzey alanı 218 m<sup>2</sup>/g iken CoAs@AC(0.05) katalizörünün yüzey alanı 23 m<sup>2</sup>/g. Bu durum iki katalizör grubu arasındaki aktivitelere gözlenen farkı açıklamaktadır.



**KAYNAKLAR**

1. Olah, G. A., Goeppert, A., Prakash, G. K. S. (2006). *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Germany: Wiley-VCH.
2. Song, C. S. (2006). Global Challenges and Strategies for Control, Conversion and Utilization for CO<sub>2</sub> for Sustainable Development, Involving Energy, Catalysis, Adsorption, and Chemical Processing, *Catalysis Today*, 115, 2-32.
3. Pyrz, W., Vijay, R., Binz, J., Lauterbach, J., Buttrey, D.J. (2008). Characterization of K-Promoted Ru Catalysts for Ammonia Decomposition Discovered Using High-Throughput Experimentation, *Topics in Catalysis*, 50, 180–191.
4. Klerke, A., Klitgaard, S. K., Fehrmann, R. (2009). Catalytic Ammonia Decomposition over Ruthenium Nanoparticles Supported on Nano-Titanates, *Catalysis Letters*, 130, 541–546.
5. Choudhary, T.V., Sivadinarayana, C. and Goodman, D.W. (2001). Catalytic Ammonia Decomposition: CO<sub>x</sub>-free Hydrogen Production for Fuel Cell Applications, *Catalysis Letters*, 72, 3-4, 197-201.
6. 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*, 318, 21-29.
7. Chellappa, A. S., Fischer, C.M., Thomson, W.J. (2002). Ammonia Decomposition Kinetics over Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for PEM Fuel Cell Application, *Applied Catalysis A: General*, 227, 231-40.
8. 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*, 132, 135-8.
9. Klerke, A., Klitgaard, S.K., Fehrmann, R. (2009). Catalytic Ammonia Decomposition over Ruthenium Nanoparticles Supported on Nano-Titanates, *Catalysis Letters*, 130, 541–546.
10. Yin, S. F., Zhang, Q.H., Xu, B.Q., Zhu, W.X., Ng, C.F., Au, C.T. (2004). Investigation on the Catalysis of CO<sub>x</sub>-free Hydrogen Generation from Ammonia, *Journal of Catalysis*, 224, 384-396.

11. Papapolymerou, G., Bontozoglou, V. (1997). Decomposition of NH<sub>3</sub> on Pd and Ir Comparison with Pt and Rh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 120, 165-171.
12. Arabczyk, W., and Zamłynny, J. (1999). Study of the Ammonia Decomposition over Iron Catalysts, *Catalysis Letters*, 60, 167–171.
13. Jedynek, A., Kowalczyk, Z., Szmigiel, D., Rarog, W., Zielinski, J. (2002). Ammonia Decomposition over the Carbon-Based Iron Catalyst Promoted with Potassium, *Applied Catalysis A: General*, 237, 223-226.
14. Ohtsuka, Y., Xu, C., Kong, D., Tsubouchi, N. (2004). Decomposition of Ammonia with Iron and Calcium Catalysts Supported on Coal Chars, *Fuel*, 83, 685-692.
15. Pelka, R., Moszyńska, I., Arabczyk, W. (2009). Catalytic Ammonia Decomposition Over Fe/Fe<sub>4</sub>N, *Catalysis Letters*, 128, 72–76.
16. Li, Y., Liu, S., Yao, L., Ji, W., Au, C. (2010). Core Shell Structured Iron Nanoparticles for the Generation of CO<sub>x</sub>-free Hydrogen via Ammonia Decomposition, *Catalysis Communications*, 11, 368-372.
17. Li, Y., Yao, L., Liu, S., Zhao, J., Ji, W., Au, C.-T. (2011). Cs-modified Iron Nanoparticles Encapsulated in Microporous and Mesoporous SiO<sub>2</sub> for CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> Production via Ammonia Decomposition, *Catalysis Today*, 160, 97-105.
18. Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Sui, Z., Chen, D., Yuan, W. (2011). Tuning the Size and Shape of Fe Nanoparticles on Carbon Nanofibers for Catalytic Ammonia Decomposition, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, 189-196.
19. Lorenzut, B., Montini, T., Bevilacqua, M., Fornasiero, P. (2012). FeMo-based Catalysts for H<sub>2</sub> Production by NH<sub>3</sub> Decomposition, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 409–417.
20. Rizzuto, E., Palange, P., Del Prete, Z. (2014). Characterization of An Ammonia Decomposition Process By Means of A Multifunctional Catalytic Membrane Reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 11403-11410.
21. Bradford, M.C.J., Fanning, P.E., Vannice, M.A. (1997). Kinetics of NH<sub>3</sub> Decomposition over Well Dispersed Ru, *Journal of Catalysis*, 172, 479-484.
22. 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*, 161, 171-178.

23. Rarog-Pilecka, W., Szmigiel, D., Komornicki, A., Zielinski, J., Kowalczyk, Z. (2003). Catalytic Properties of Small Ruthenium Particles Deposited on Carbon Ammonia Decomposition Studies, *Carbon*, 41, 579-625.
24. Rarog-Pilecka, W., Szmigiel, D., Kowalczyk, Z., Jodzis, S., Zielinski, J. (2003). Ammonia Decomposition over the Carbon-Based Ruthenium Catalysts Promoted with Barium or Cesium, *Journal of Catalysis*, 218, 465-469.
25. Wang, S.J., Yin, S.F., Li, L., Xu, B.Q., Ng, C.F., Au, C.T. (2004). Investigation on Modification of Ru/CNTs Catalyst for the Generation of CO<sub>x</sub>-free Hydrogen from Ammonia, *Applied Catalysis B: Environmental*, 52, 287-299.
26. Yin, S.F., Xu, B.Q., Wang, S.J., Au, C.T. (2006). Nanosized Ru on High-Surface-Area Superbasic ZrO<sub>2</sub>-KOH for Efficient Generation of Hydrogen via Ammonia Decomposition, *Applied Catalysis A: General*, 301, 202-210.
27. Zhang, J., Xu, H., Ge, Q., Li, W. (2006). Highly Efficient Ru/MgO Catalysts for NH<sub>3</sub> Decomposition: Synthesis, Characterization and Promoter Effect, *Catalysis Communications*, 7, 148-152.
28. Zheng, W., Zhang, J., Xu, H., Li, W. (2007). NH<sub>3</sub> Decomposition Kinetics on Supported Ru Clusters: Morphology and Particle Size Effect, *Catalysis Letters*, 119, 311-318.
29. Varisli D., Elverisli, E.E. (2014). Synthesizing Hydrogen from Ammonia Over Ru Incorporated SiO<sub>2</sub> Type Nanocomposite Catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 10399-41008.
30. Varisli, D., Rona, T. (2012). CO<sub>x</sub> Free Hydrogen Production From Ammonia Decomposition Over Platinum Based Siliceous Materials, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 10, A56, 1-28.
31. Lendzion-Bielun, Z., Pelka, R., Arabczyk, W. (2009). Study of the Kinetics of Ammonia Synthesis and Decomposition on Iron and Cobalt Catalysts, *Catal Letters*, 129, 119-23.
32. Zhang, J., Comotti, M., Schüth, F., Schlögl, R., Su, D.S. (2007). Commercial Fe- or Co-containing Carbon Nanotubes as catalysts for NH<sub>3</sub> Decomposition, *Chemical Communications*, 19, 1916-8.
33. Varisli, D., Kaykac, N.G. (2012). CO<sub>x</sub> Free Hydrogen Production Over Cobalt Incorporated Silicate Structured Mesoporous Catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 389-98.

34. Varisli, D., Kaykac, N.G. (2016). Hydrogen from ammonia over cobalt incorporated silicate structured catalysts prepared using different cobalt salts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 5955-5968.
35. Mojtahedi, W., Ylitalo, M., Maunula, T., Abbasian, J. (1995). Catalytic Decomposition of Ammonia In Fuel Gas Produced in Pilot-Scale Pressurized Fluidized-Bed Gasifier, *Fuel Processing Technology* 45, 221-236.
36. Li, X.-K., Ji, W.-J., Zhao, J., Wang, S.-J., Au, C.-T. (2005). Ammonia Decomposition over Ru and Ni Catalysts Supported on Fumed SiO<sub>2</sub>, MCM-41, and SBA-15, *Journal of Catalysis*, 236, 181-189.
37. Zhang, J., Xu, H., Jin, X., Ge, Q., Li, W. (2005). Characterization and Activities of the Nano-sized Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for NH<sub>3</sub> Decomposition, *Applied Catalysis A: General*, 290, 87-96.
38. Cao, J.-L., Yan, Z.-L., Deng, Q.-F., Wang, Y., Yuan, Z.-Y., Sun, G., Jia, T.-K., Wang, X.-D., Bala, H., Zhang, Z.-Y. (2014), Mesoporous Modified-Red-Mud Supported Ni Catalysts for Ammonia Decomposition to Hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 5747-5755.
39. Huang, D.-C., Jiang, C.-H., Liu, F.-J., Cheng, Y.-C., Chen, Y.-C., Hsueh, K.-L. (2013). Preparation of Ru-Cs catalyst and its Application on Hydrogen Production by Ammonia Decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 3233-3240.
40. Chen, J., Zhu, Z., H., Ma, Q., Li, L., Rudolph, V., 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, *Catalysis Today* 148, 97-102.
41. Zhang, H., Alhamed, Y.A., Kojima, Y., Al-Zahrani, A.A., Miyaoka, H., Petrov, L.A. (2014). Structure and Catalytic Properties of Ni/MWCNTs and Ni/AC Catalysts for Hydrogen Production via Ammonia Decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 277-287.
42. Hill, A.K., Torrente-Murciano, L. (2014). In-situ H<sub>2</sub> Production via Low Temperature Decomposition of Ammonia: Insights into the Role of Cesium as a Promoter, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 7646-7654.
43. Liu, H., Wang, H., Shen, J., Sun, Y., Liu, Z. (2008). Preparation and Evaluation of Ammonia Decomposition Catalysts by High-throughput Technique, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 93, 1, 11-17.

44. Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Chen, D., Yuan, W. (2012). MCM-41 Supported Co-Mo Bimetallic Catalysts for Enhanced Hydrogen Production by Ammonia Decomposition, *Chemical Engineering Journal*, 207–208, 103–108.
45. Obata, K., Kishishita, K., Okemoto, A., Taniya, K., Ichihashi, Y., Nishiyama, S. (2014). Photocatalytic decomposition of  $\text{NH}_3$  over  $\text{TiO}_2$  catalysts doped with Fe, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161, 200–203.
46. Zhang, H., Alhamed, Y.A., Chu, W., Ye, Z., AlZahrana, A., Petrov, L. (2013). Controlling Co-support interaction in Co/MWCNTs catalysts and catalytic performance for hydrogen production via  $\text{NH}_3$  decomposition, *Applied Catalysis A: General* 464–465, 156–164.
47. Zhang, H., Alhamed, Y.A., Kojima, Y., Al-Zahrani, A.A., Miyaoka, H., Petrov, L.A. (2014). Structure and catalytic properties of Ni/MWCNTs and Ni/AC catalysts for hydrogen production via ammonia decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 277-287.
48. Zhang, H., Alhamed, Y.H., Al-Zahrani, A., Daous, M., Inokawa, H., Kojima, Y., Petrov, L.A. (2014). Tuning catalytic performances of cobalt catalysts for clean hydrogen generation via variation of the type of carbon support and catalyst post-treatment temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 17573-17582.
49. Zhaohui ZHAO, Hanbo ZOU, Weiming LIN, (2013) Effect of rare earth and other cationic promoters on properties of  $\text{CoMoN}_x/\text{CNTs}$  catalysts for ammonia decomposition, *Journal of Rare Earths*, 31, 3, 247-250.
50. Weiwei Sun, Hao Li, Yong Wang, (2015), Graphene-supported nickel chloride and cobalt chloride nanoparticles as highly efficient catalysts for dehydrogenation of ammonia borane, *International journal of hydrogen energy* 40, 15389-15397.
51. Ming Chen, Leng-Leng Shao, Ze-Min Gao, Tie-Zhen Ren, Zhong-Yong Yuan, (2015) Cobalt oxide and nitride particles supported on mesoporous carbons as composite electrocatalysts for dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources* 286, 82-90
52. Lan Yang, Nan Cao, Cheng Du, Hongmei Dai, Kai Hu, Wei Luo, Gongzhen Cheng, (15 January 2014). Graphene supported cobalt (0) nanoparticles for hydrolysis of ammonia borane, *Materials Letters*, 115, 113-116.
53. Baitao Li, Xiaojing Jin, Yanrun Zhu, Li Chen, Zhenjian Zhang, Xiujun Wang, (1 August 2014) Epoxidation of styrene using carbon nanotubes-supported cobalt catalysts, *Inorganica Chimica Acta*, 419, 66-72.

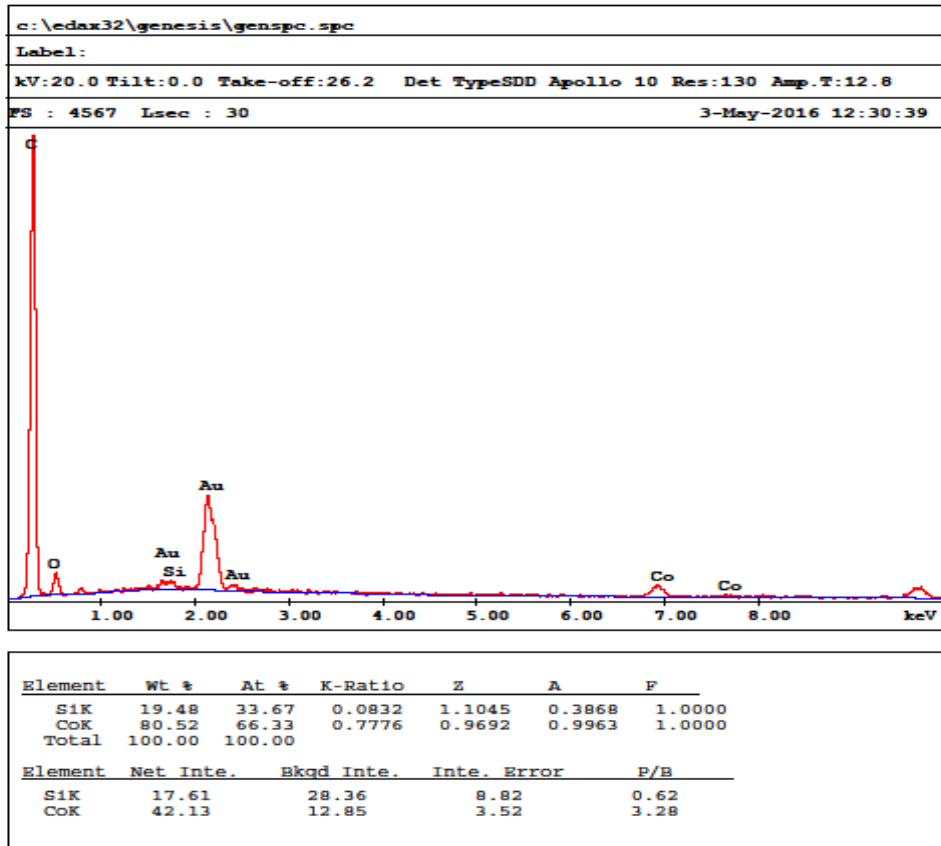
54. Tingjun Fu, Zhenhua Li, (2 October 2015). Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis, *Chemical Engineering Science*, 135, 3-20.
55. Chunxia Zhao, Junshen Li, Wen Chen, Yunxia Yang, Ken Chiang, Nick Burke, (April 2015). Synthesis and electrochemical properties of ordered mesoporous carbon supported well-dispersed cobalt oxide nanoparticles for supercapacitor, *Materials Research Bulletin*, 64, 55-60.
56. László Guzzi, G. Stefler, O. Geszti, Zs. Koppány, Z. Kónya, É. Molnár, M. Urbán, I. Kiricsi, (15 November 2006). CO hydrogenation over cobalt and iron catalysts supported over multiwall carbon nanotubes: Effect of preparation, *Journal of Catalysis*, 244, 1, 24-32.
57. Song H, Mirkelamoglu B, Ozkan US., (2010). Effect of cobalt precursor on the performance of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming. *Appl Catal A.-Gen*; 382:58-64.
58. G. Leofantia, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, (1998) Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today* 41, 207-219.
59. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, (1985) Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 57, 603-619.



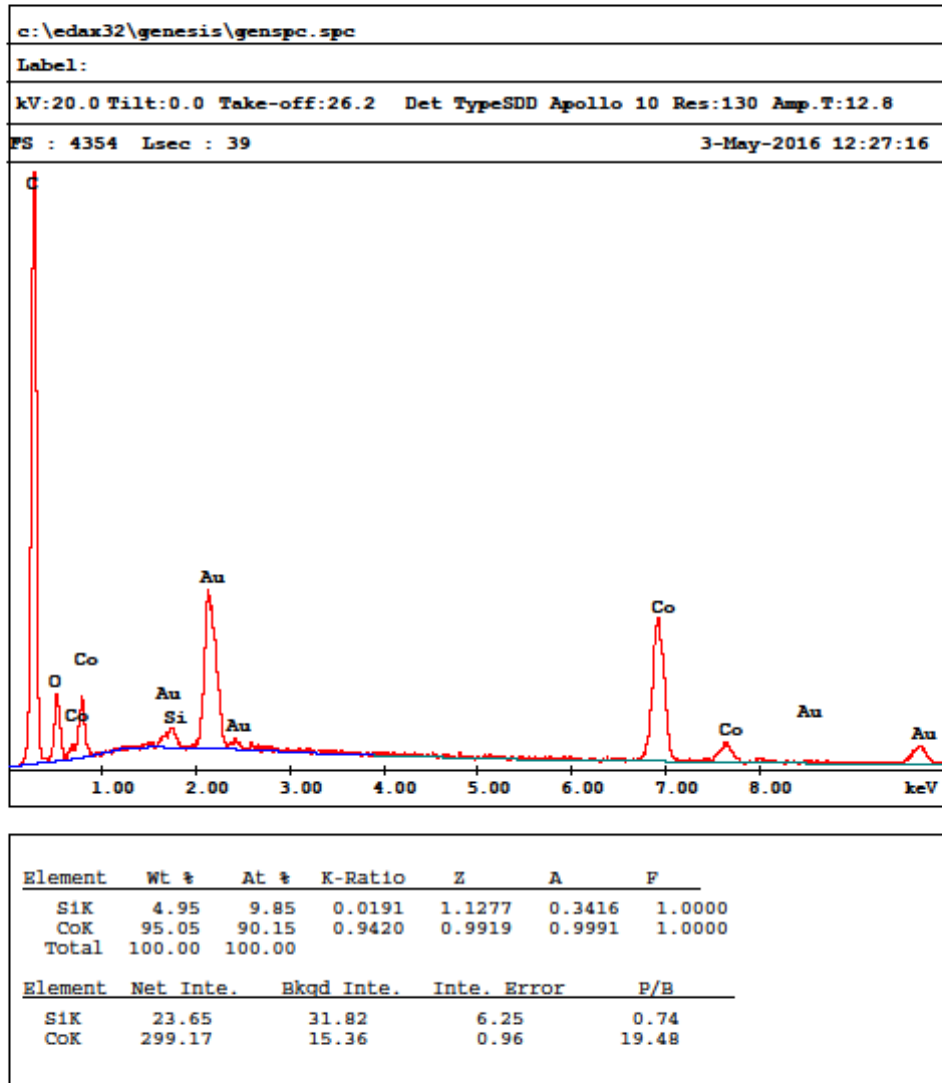
**EKLER**



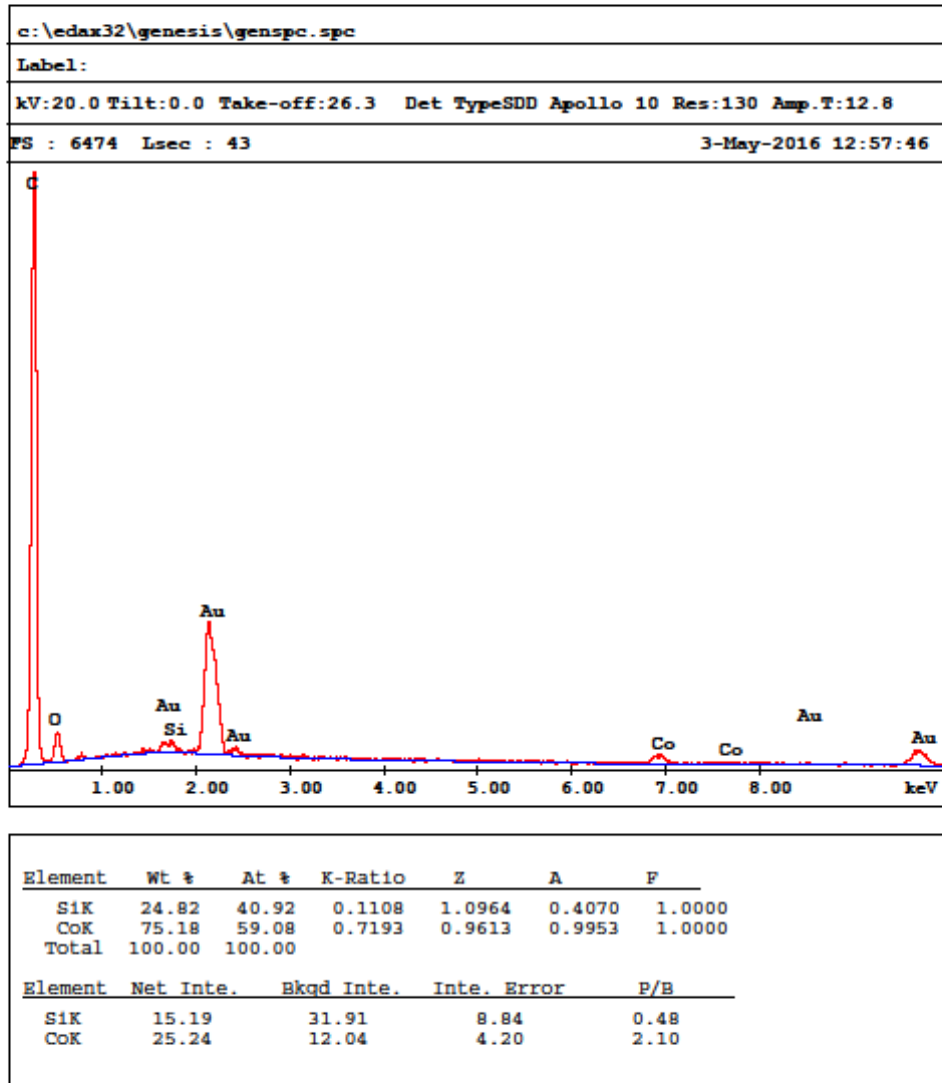
## EK-1. CoN@MC(0.05) EDS sonucu



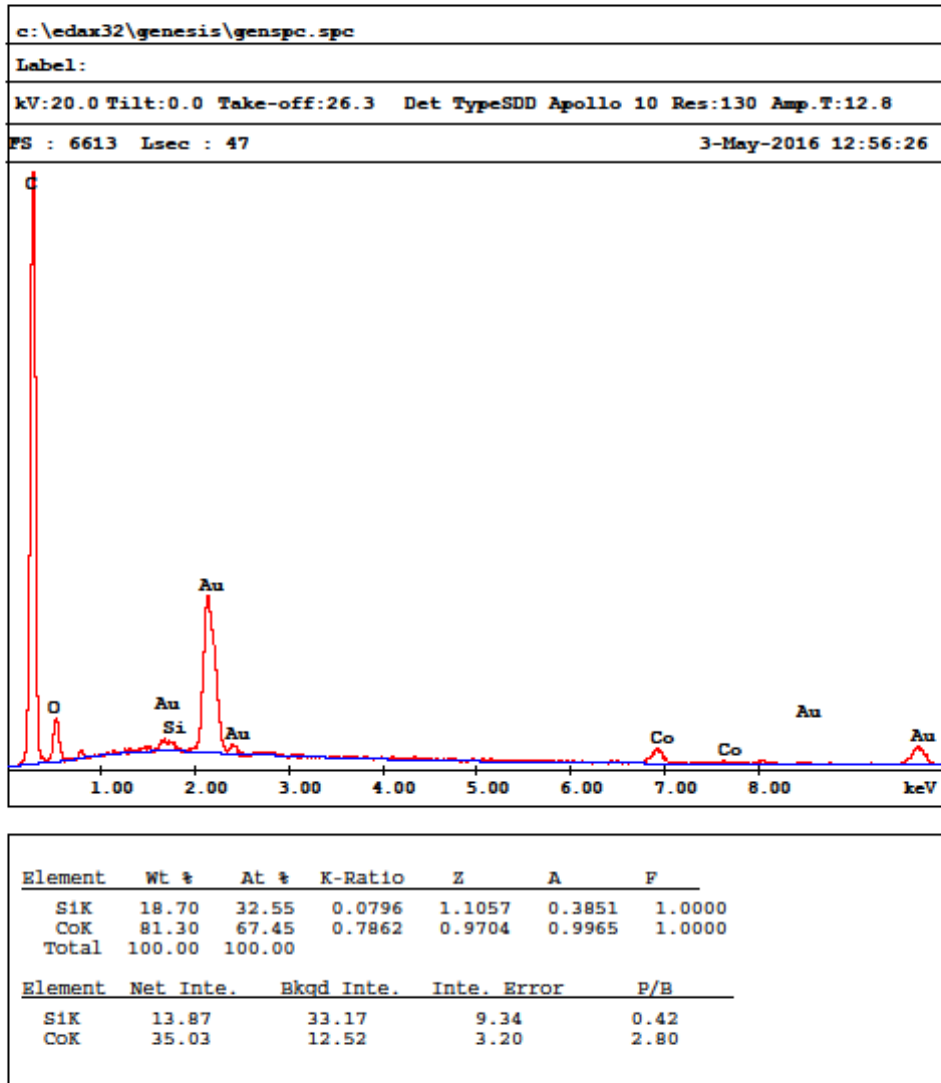
## EK-2. CoN@MC(0.5) EDS sonucu



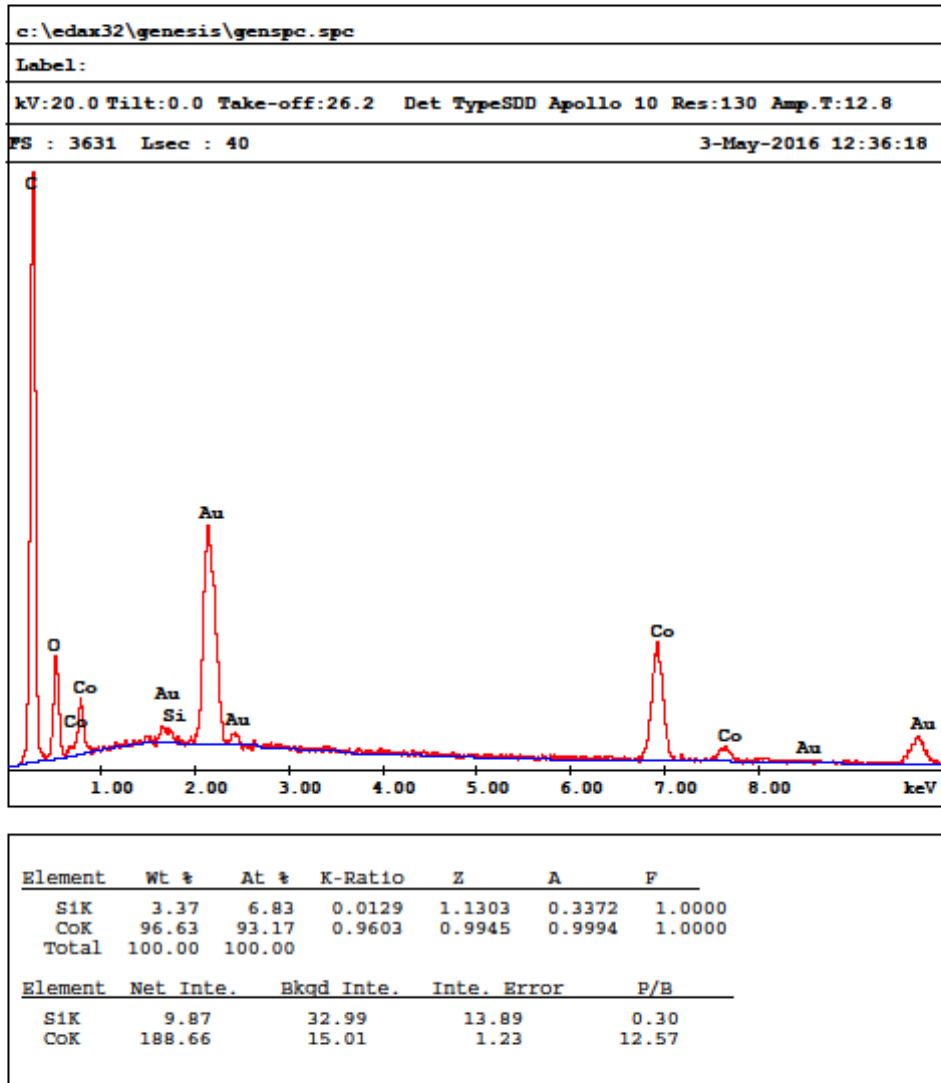
## EK-3. CoAs@MC(0.05) EDS sonucu



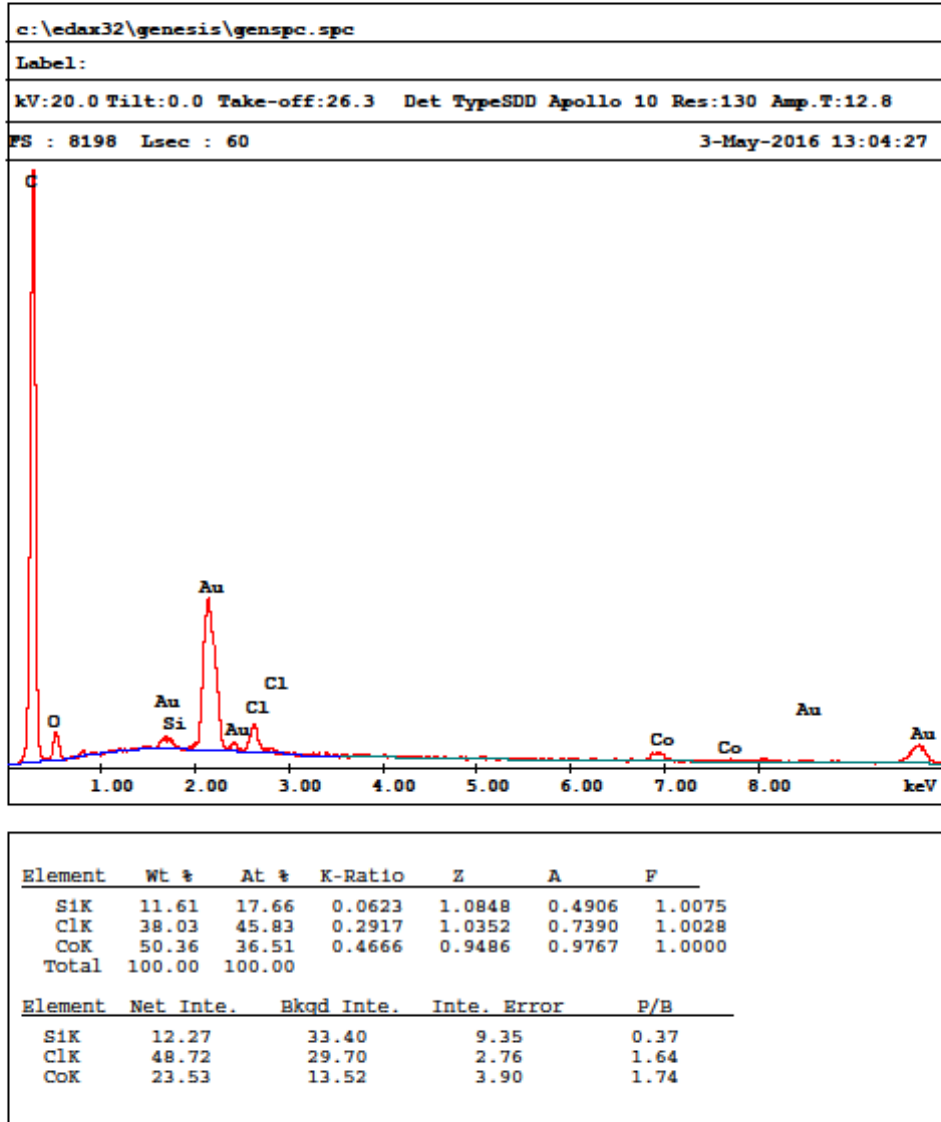
## EK-4. CoAs@MC(0.1) EDS sonucu



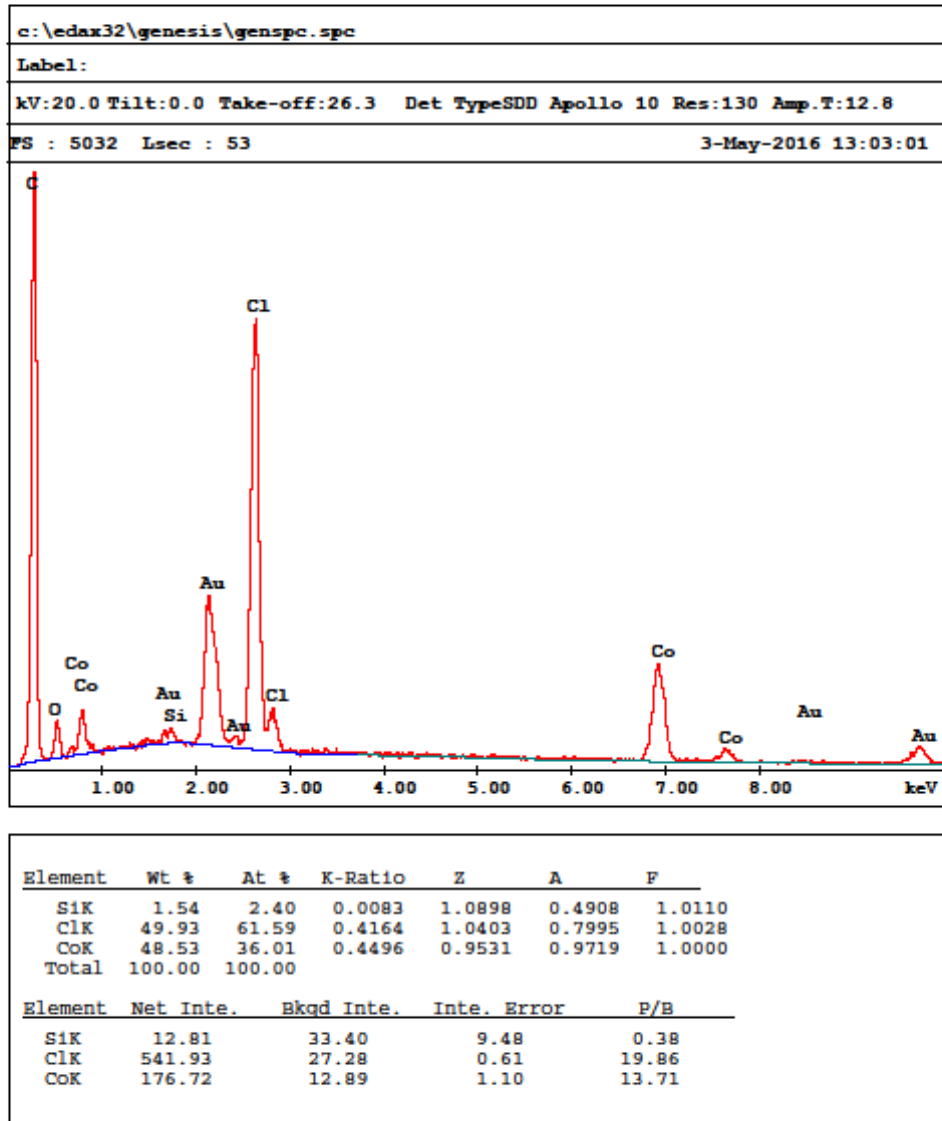
## EK-5. CoAs@MC(0.5) EDS sonucu



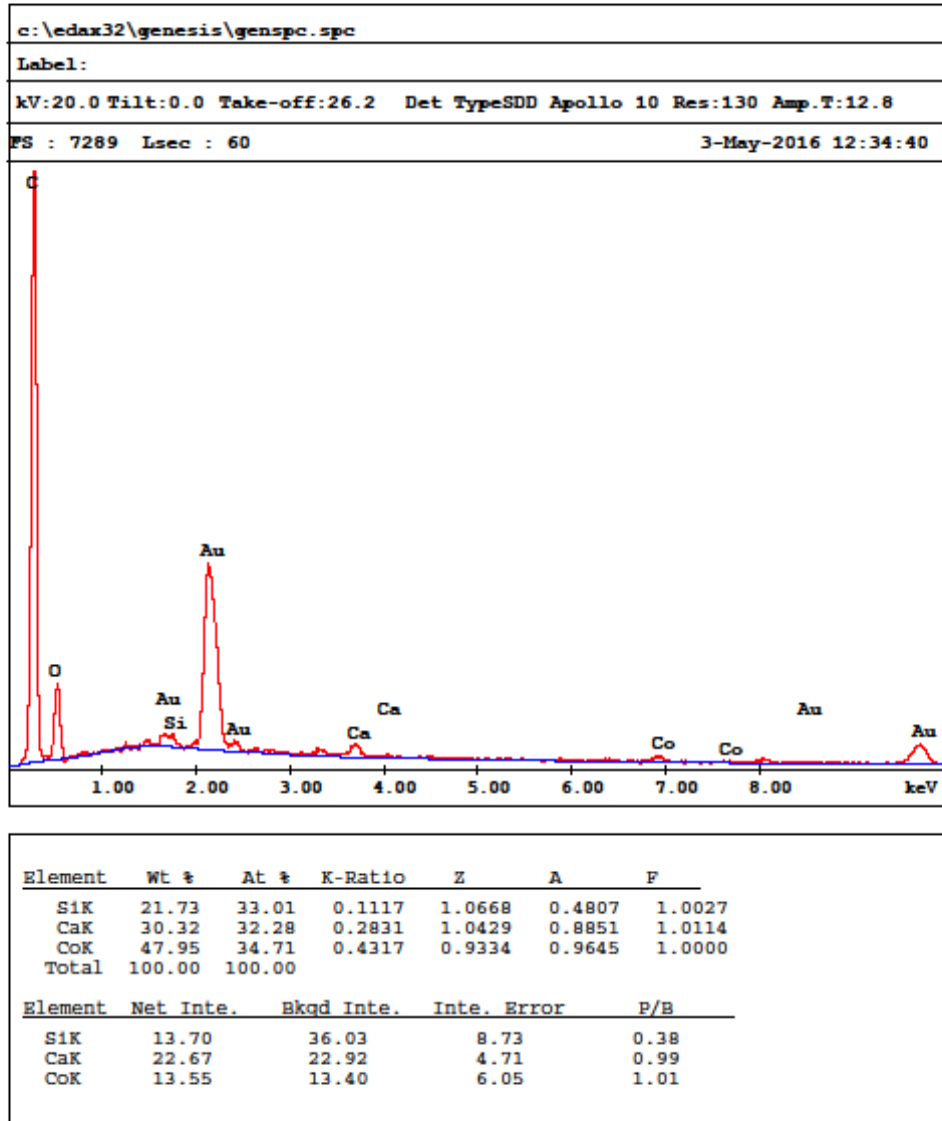
## EK-6. CoCl@MC(0.05) EDS sonucu



## EK-7. CoCl@MC(0.5) EDS sonucu

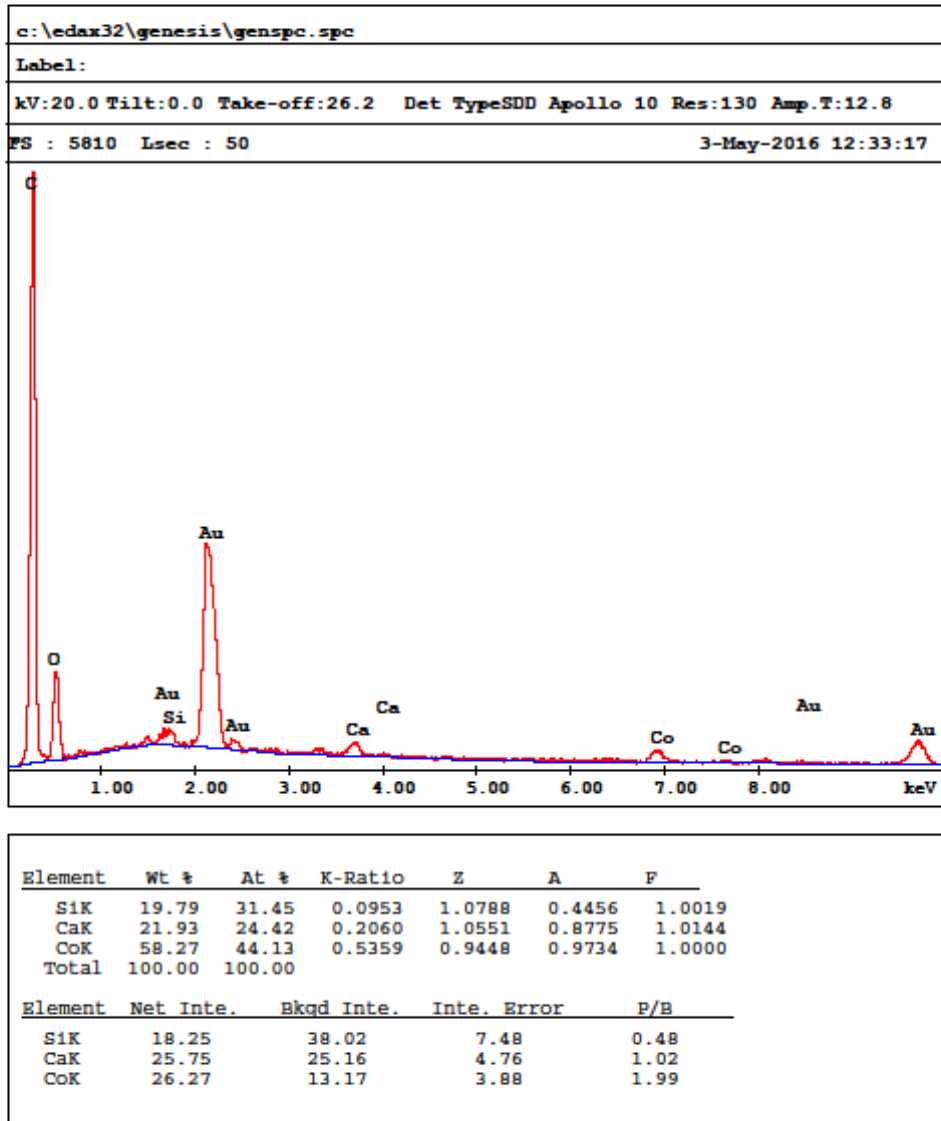


## EK-8. CoN@AC(0.05) EDS sonucu

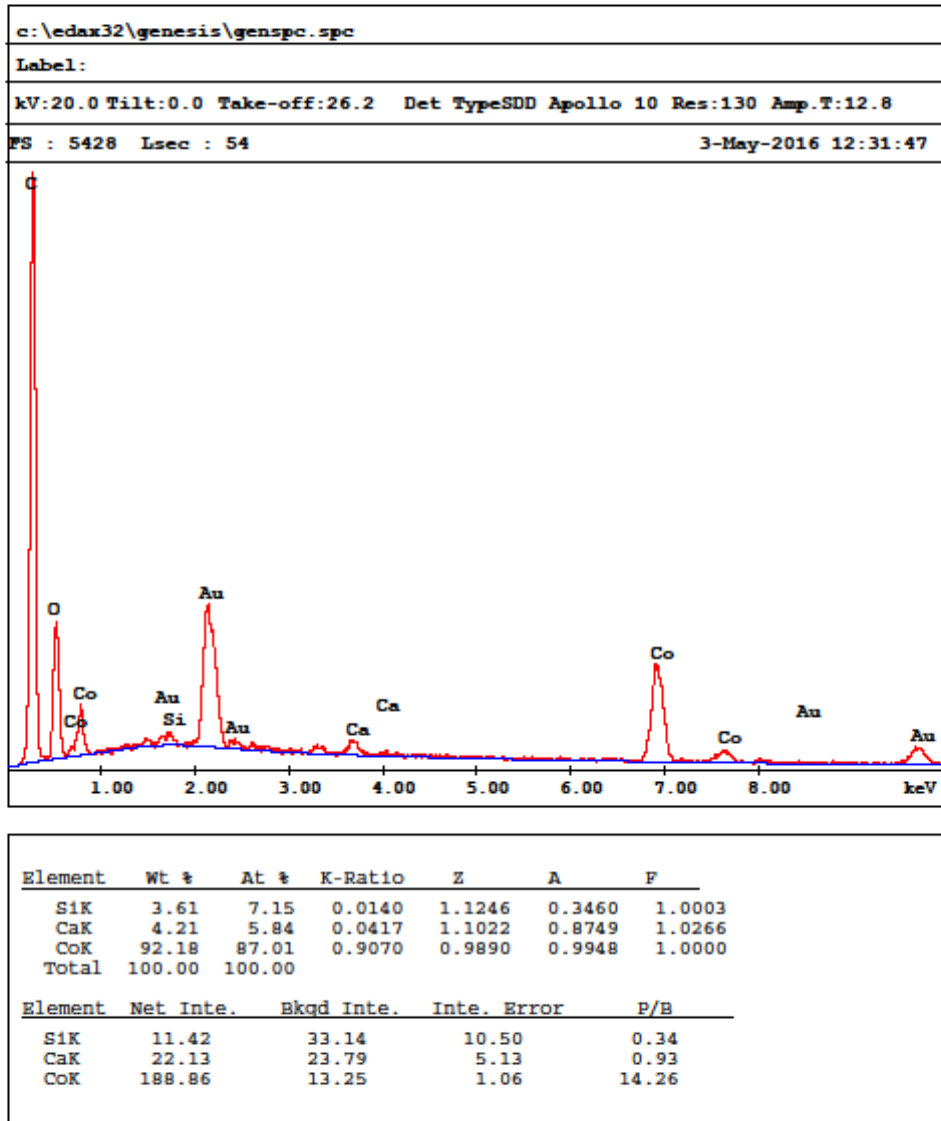




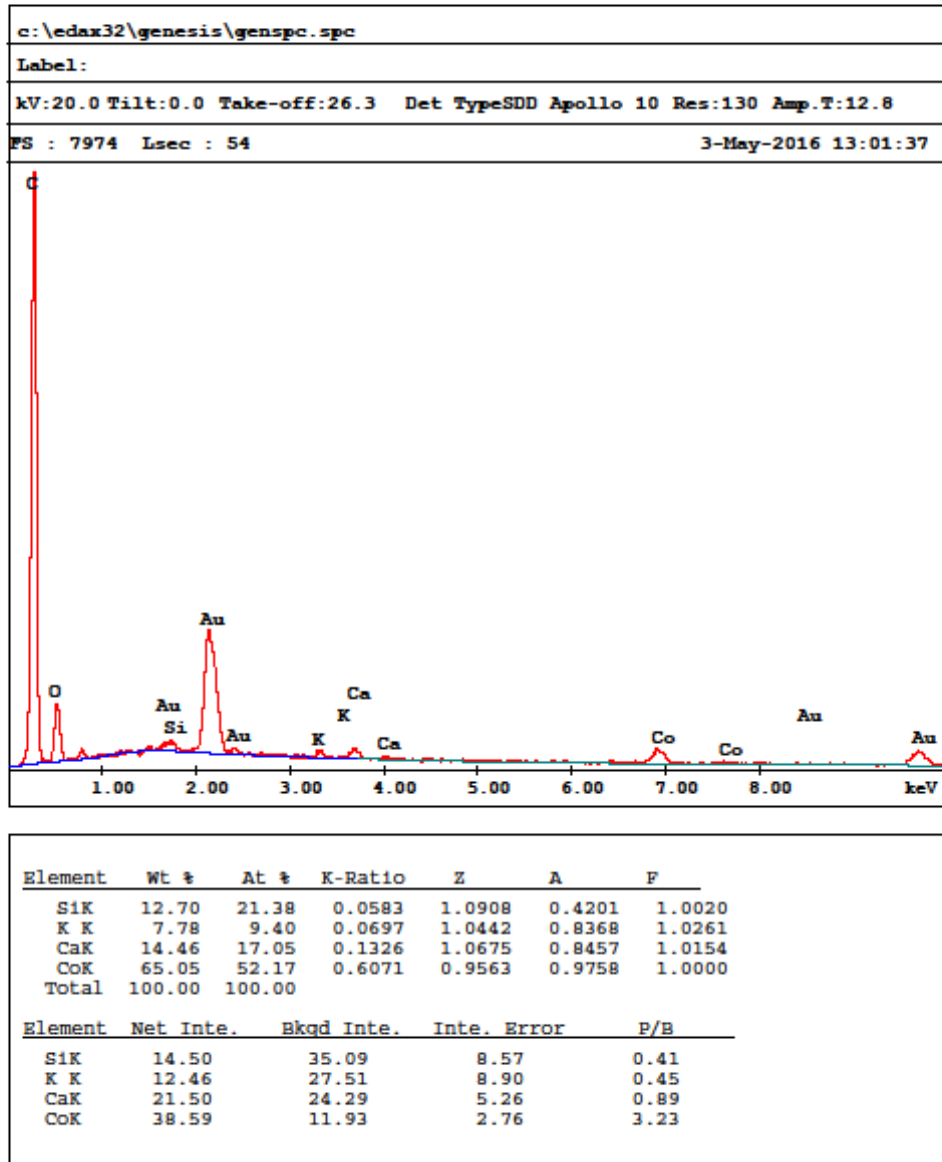
## EK-9. CoN@AC(0.1) EDS sonucu



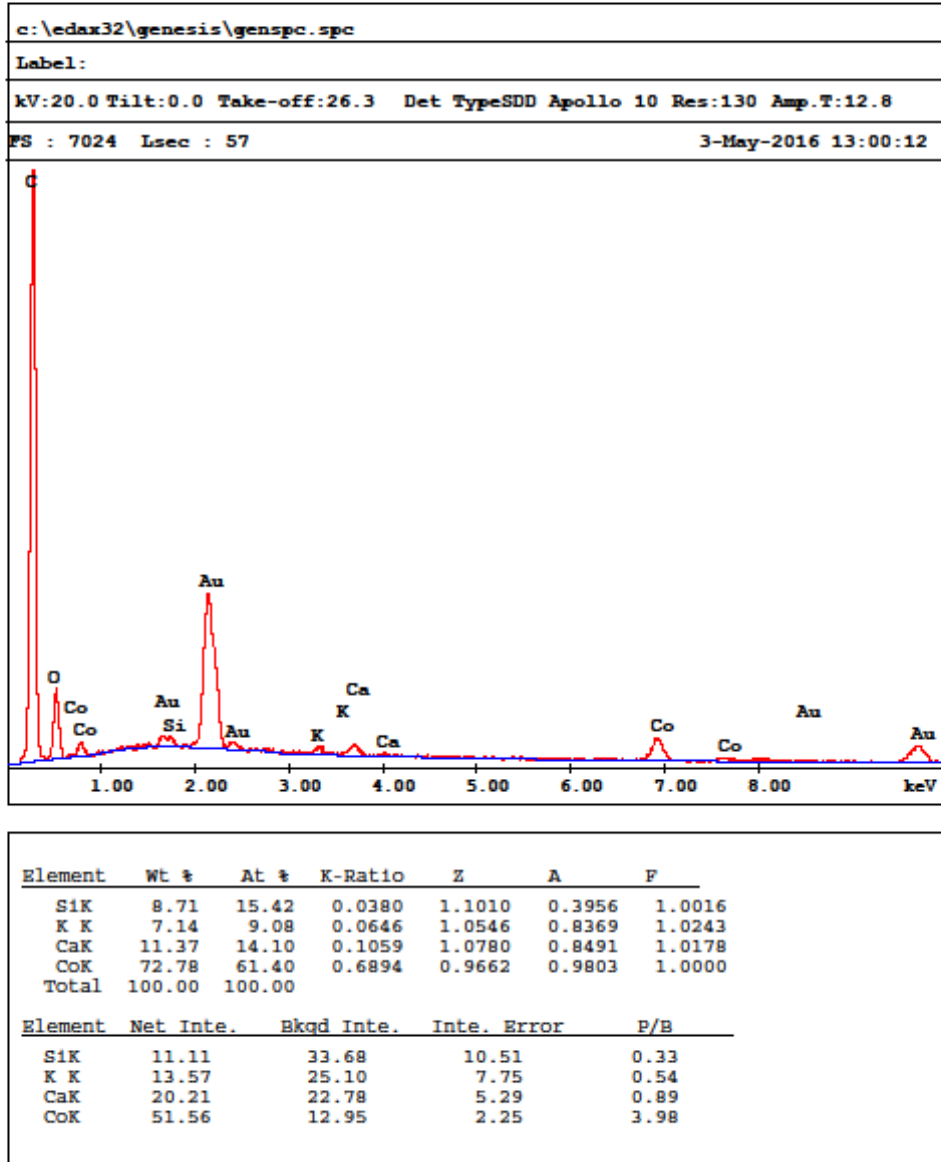
## EK-10. CoN@AC(0.5) EDS sonucu



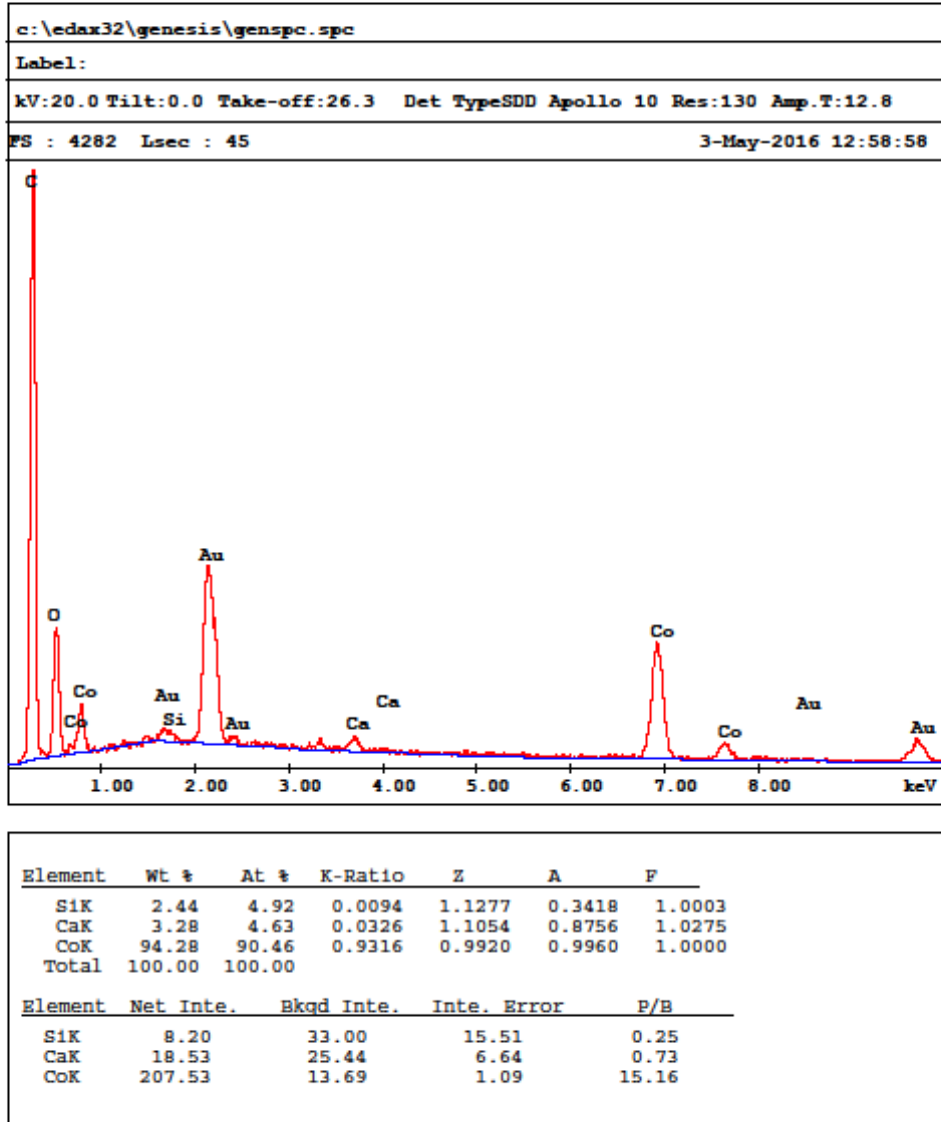
## EK-11. CoAs@AC(0.05) EDS sonucu



## EK-12. CoAs@AC(0.05) EDS sonucu



## EK-13. CoAs@AC(0.05) EDS sonucu



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : MAMMADLI, Aytak  
 Uyuğu : Azerbaycan  
 Doğum tarihi ve yeri : 02/09/1991 Bakü  
 Medeni hali : Bekâr  
 Telefon : 0553/583 93 03  
 e-posta : aytek.memmedli@gmail.com



Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet yılı
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/İleri Teknolojiler Bölüm	2016
Lisans	Bakü Devlet Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2013
Lise	Khazah İl Lisesi	2009

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015	Bakü Devlet Üniversitesi	Rektörlük (Birim Başkanı)

### Yabancı Dili

Azerbaycan dili (Ana dili), İngilizce, Rusça, Türkçe, Makendoca (orta düzey)

### Konferanslar

- Memmedli A., Varışlı D. (2016). CO<sub>x</sub> Free Hydrogen Production For Fuel Cell Applications Using Cobalt Incorporated Carbon Supported Material, Fuel Cells Science and Technology, Glasgow, United Kingdom.
- Memmedli A., Varışlı D. (2015). Cobalt Incorporated Carbon Based Catalysts for Amonnia Decomposition Reaction, International Porous Powder Materials Symposium & Exebition, İzmir, Turkey.



*GAZİ GELECEKTİR...*