



**AMONYAKTAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN SERYUM OKSİT, ALUMİNA
VE SİLİKAT İLE DESTEKLENMİŞ DEMİR, NİKEL VE KOBALT İÇEREN
KATALİZÖRLERİN SENTEZ, KARAKTERİZASYON VE REAKSİYON
ÇALIŞMALARI**

İbrahim Ethem DOĞANAY

**YÜKSEK LİSANS
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2015

İbrahim Ethem DOĞANAY tarafından hazırlanan “AMONYAKTAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN SERYUM OKSİT, ALUMİNA VE SİLİKAT İLE DESTEKLENMİŞ DEMİR, NİKEL VE KOBALT İÇEREN KATALİZÖRLERİN SENTEZ, KARAKTERİZASYON VE REAKSİYON 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 Bölümü,

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: 08/07/2015

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

.....
Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

İbrahim Ethem DOĞANAY

AMONYAKTAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN SERİYUM OKSİT, ALUMİNA VE
SİLİKAT İLE DESTEKLENMİŞ DEMİR, NİKEL VE KOBALT İÇEREN
KATALİZÖRLERİN SENTEZ, KARAKTERİZASYON VE REAKSİYON
ÇALIŞMALARI
(Yüksek Lisans Tezi)

İbrahim Ethem DOĞANAY

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2015

ÖZET

Günümüzde, özellikle PEM yakıt hücreleri için gerekli olan CO_x içermeyen hidrojen üretimi için amonyak önemli bir kaynak olarak ön plana çıkmıştır. Bu tez çalışmasında, amonyaktan yüksek verimle hidrojen üretmek için seryum oksit (CeO₂), alumina (Al₂O₃) ve silikat (SiO₂) olmak üzere farklı destek maddeleri üzerine ıslak emdirmeye yöntemi ile demir, nikel ve kobalt öncül maddeleri ağırlıkça metal öncül/destek maddesi 0,05-1,0 aralığında olmak üzere yüklenerek katalizörler sentezlenmiş, yapısal özellikleri Azot fiziorpsiyon, XRD, SEM-EDS teknikleri ile belirlenmiş ve aktivite testleri sabit yataklı sürekli akış reaktöründe 0,1 g katalizör kullanılarak 60 ml/dak saf amonyak akışında 400-700°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Seryum oksit destek maddesi amonyaktan hidrojen üretiminde 600°C sıcaklıkta %70 dönüşüm verirken, demir yüklü katalizörleri %90 üzerinde dönüşüm vermiştir. Kobalt nitrat kullanılarak hazırlanmış olan Co@CeO₂ tipi katalizörler ve nikel klorit kullanılarak hazırlanan Ni@CeO₂ tipi katalizörler ile aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde toplam dönüşüme ulaşılmıştır. Alumina destek maddesi ile hazırlanan katalizörlerden ağırlıkça metal/alumina oranı 0,4 ve üstü katalizörlerle aynı çalışma şartlarında %90'a yakın amonyak dönüşümü elde edilirken nikel ve kobalt yüklü katalizörlerde en yüksek dönüşümü veren optimum metal yüklemesi olduğu, bu değer üzerinde çıktığında dönüşümde düşüş gerçekleştiği dikkati çekmektedir. Bu bağlamda Ni@Al₂O₃(0,2) ve Co@Al₂O₃(0,4) katalizörleri ile 600°C sıcaklıkta toplam dönüşüme ulaşılmaktadır. Nikel yüklü silikat destekli katalizörlerden Ni@SiO₂(0,4) katalizörü ile ise aynı koşullarda en yüksek dönüşüm vermektedir. Elde edilen sonuçlar metal yükleme miktarı, metal dağılımı, yüzey alanı, metal-destek ilişkisi gibi özelliklerin katalizörlerin hem yapısal hem de amonyaktan hidrojen dönüşümüne büyük etkisi olduğunu göstermektedir.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : Hidrojen, Amonyak seryum oksit, alumina, silikat, kobalt, demir, nikel
Sayfa Adedi : 107
Danışman : Doç. Dr. Dilek VARİŞLİ

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND REACTION STUDIES ON CERIUM
OXIDE, ALUMINA AND SILICATE SUPPORTED IRON, NIKEL AND COBALT
INCORPORATED CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION

(M. Sc. Thesis)

İbrahim Ethem DOĞANAY

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2015

ABSTRACT

Nowadays, ammonia has become an important raw material for the production of CO_x free hydrogen which is especially necessary for PEM fuel cells. In this thesis work, with the aim of producing hydrogen from ammonia at high yield, cerium oxide (CeO₂), alumina (Al₂O₃) and silicate (SiO₂) supported catalysts with the incorporation of different metals, namely, iron, nickel and cobalt, were prepared. Wet impregnation procedure was used in the synthesis of the catalysts and the weight ratio of metal precursor to support material was changed between 0.05 and 1.0. Physical and structural properties of catalysts were determined by different techniques such as Nitrogen Physisorption, XRD, SEM-EDS. The catalytic activities of catalysts on ammonia decomposition reaction to produce hydrogen were tested in a fixed bed flow reactor using 0.1 g of fresh catalyst in a temperature range of 400 to 700 °C under the continuous flow of pure ammonia with a rate of 60 ml/min. While pure cerium oxide which was used as a support material for the synthesized catalysts as well, gave 70 % ammonia conversion at 600°C, iron supported ones gave ammonia conversion over 90%. Under the same reaction conditions overall conversion could be achieved over Co@CeO₂ type catalysts, which were prepared by using cobalt nitrate, and Ni@CeO₂ type catalysts, which were prepared by using nickel chloride. Among the alumina supported catalysts, iron incorporated ones with a loading ratio of 0,4 and above, gave approximately 90 % ammonia conversion. In the case of nickel and cobalt incorporated alumina supported catalysts an optimum value for metal loading was observed to obtain the highest activity. Catalysts namely, Ni@Al₂O₃(0,2) and Co@Al₂O₃(0,4) gave overall conversion at a reaction temperature of 600°C. Among the silicate supported nickel incorporated catalysts Ni@SiO₂(0,4) gave the highest activity under the same reaction condition. Results of the experiments indicated that parameters such as metal loading ratio, metal dispersion, surface area of catalyst and metal-support interaction had great effects on the activities of cerium oxide, alumina and silicate supported metal incorporated catalysts for hydrogen production from ammonia.

Science : 912.1.080

Key Words : Hydrogen, Ammonia, cerium oxide, alumina, silica, cobalt, Iron, nickel

Page : 107

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Dilek VARIŞLI

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tez çalışması olarak öneren, bilgi ve tecrübesiyle çalışmama yön veren, bilgisiyle bana ışık tutan, çalışmamın her basamağında bana çok büyük sabır gösteren ve her daim yanımda olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Dilek VARIŞLI hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde emeklerini, desteklerini ve dualarını esirgemeyen annem Fatma DOĞANAY, babam Selçuk DOĞANAY ve Ayşe Meral CANOĞLU başta olmak üzere ablalarım Cennet AKTAMIŞ, Gönül ESKEMEN, Zeliha ŞAHİN, Meryem DİNÇER ve Esra ŞAHİNE'e ve abim Mehmet CANOĞLU ile tüm eniştelere teşekkürü bir borç bilirim.

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 çalışmalarımda bana gösterdikleri sabır, anlayış ve desteklerinden dolayı, Feride AKYAVAŞOĞLU, Mehmet TAŞDEMİR, Hüseyin ARBAĞ, Ekrem Emre ELVERİŞLİ ve Nalan Gülçin KAYKAÇ, iş arkadaşım Ercan ÖZKAN ve burada yazamadığım tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemizi sağlayan Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine, Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Bölümü kurucu, öğretim üyelerine ve anabilim dalı başkanı Sayın Prof. Dr. Elif ORHAN'a yüksek lisans çalışmalarım boyunca gösterdikleri desteklerden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|--------------|
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| TEŞEKKÜR..... | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ..... | ix |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ | x |
| RESİMLERİN LİSTESİ | xii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | xiii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI | 5 |
| 3. DENEYSEL METOD | 13 |
| 3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları..... | 13 |
| 3.1.1. Kullanılan kimyasallar | 13 |
| 3.1.2. Destek maddesi olarak kullanılacak olan gözenekli silikat malzemenin hazırlanması..... | 13 |
| 3.1.3. Silikat destekli metal yüklü katalizörlerin hazırlanması | 14 |
| 3.1.4. Seryum oksit malzemesinin destek malzemesi olarak hazırlanması | 15 |
| 3.1.5. Seyum destekli metal yüklü katalizörlerin hazırlanması..... | 15 |
| 3.1.6. Alumina (Al ₂ O ₃)malzemesinin destek malzemesi olarak hazırlanması | 16 |
| 3.1.7. Alumina destek malzemesine metalleri ayrı ayrı yükleme işlemi | 17 |
| 3.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları | 18 |
| 3.3. Reaksiyon Çalışmaları | 19 |

| | |
|--|-----|
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR..... | 21 |
| 4.1. Katalizörlere Ait Karakterizasyon Sonuçları | 21 |
| 4.1.1. Katalizörlere aitazot adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri | 21 |
| 4.1.2. Katalizörlere ait XRD sonuçları..... | 32 |
| 4.1.3. Katalizörlere ait SEM-EDS sonuçları..... | 38 |
| 4.2. Katalizörlere Ait ReaksiyonDeney Sonuçları..... | 55 |
| 4.2.1. Seryum oksit destekli katalizörlere ait sonuçlar..... | 55 |
| 4.2.2. Alumina destekli katalizörlere ait sonuçlar..... | 60 |
| 4.2.3. Silikat destekli katalizörlere ait sonuçlar | 65 |
| 5. SONUÇLAR..... | 69 |
| KAYNAKLAR | 77 |
| EKLER | 80 |
| EK - 1. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması | 81 |
| EK - 2. CeO Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörler ait EDS Sonuçları | 82 |
| EK - 3. Al ₂ O ₃ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları | 90 |
| EK - 4. SiO ₂ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları | 100 |
| ÖZGEÇMİŞ | 106 |

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge | Sayfa |
|--|-------|
| Çizelge 3.1. Seryum oksit ile desteklenerek hazırlanan katalizörler | 15 |
| Çizelge 3.2. Alumina ile desteklenerek hazırlanan katalizörler | 16 |
| Çizelge 3.3. Silikat ile desteklenerek hazırlanan katalizörler | 17 |
| Çizelge 4.1. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel özellikleri | 31 |
| Çizelge 4.2. Hazırlanan katalizörlere ait tek nokta yüzey alanı verileri | 31 |
| Çizelge 4.3. Ni@CeO ₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları..... | 40 |
| Çizelge 4.4. Co@CeO ₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları..... | 42 |
| Çizelge 4.5. Fe@CeO ₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları | 44 |
| Çizelge 4.6. Fe@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları..... | 46 |
| Çizelge 4.7. Ni@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları..... | 47 |
| Çizelge 4.8. Co@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları..... | 50 |
| Çizelge 4.9. Ni@SiO ₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları..... | 52 |
| Çizelge 4.10. Fe@SiO ₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları..... | 54 |
| Çizelge 4.11. Co@SiO ₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları..... | 54 |

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 3.1 Islak emdirme yönteminin şematik gösterimi..... | 14 |
| Şekil 4.1. Fe@CeO ₂ (0,1) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi..... | 22 |
| Şekil 4.2. Fe@CeO ₂ (0,1) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı..... | 23 |
| Şekil 4.3. Ni@CeO ₂ (0,1) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi | 24 |
| Şekil 4.4. Ni@CeO ₂ (0,1) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı | 24 |
| Şekil 4.5. Co@CeO ₂ (0,1) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi..... | 25 |
| Şekil 4.6. Co@CeO ₂ (0,1) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı..... | 25 |
| Şekil 4.7. Co@Al ₂ O ₃ (0,1) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi..... | 26 |
| Şekil 4.8. Co@Al ₂ O ₃ (0,1) katalizörüne ait gözenek çap dağılım eğrisi | 27 |
| Şekil 4.9. Fe@SiO ₂ (0,10) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi | 28 |
| Şekil 4.10. Fe@SiO ₂ (0,10) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı | 28 |
| Şekil 4.11. Ni@SiO ₂ (0,10) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi | 29 |
| Şekil 4.12. Ni@SiO ₂ (0,10) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı | 29 |
| Şekil 4.13. Co@SiO ₂ (0,10) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi..... | 30 |
| Şekil 4.14. Co@SiO ₂ (0,10) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı..... | 30 |
| Şekil 4.15. Fe@CeO ₂ (0,10) katalizörüne ait XRD sonuçları | 32 |
| Şekil 4.16. Ni@CeO ₂ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları | 33 |
| Şekil 4.17. Co@CeO ₂ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları..... | 34 |
| Şekil 4.18. Fe@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları..... | 35 |
| Şekil 4.19. Ni@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları | 36 |
| Şekil 4.20. Co@ Al ₂ O ₃ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları | 36 |
| Şekil 4.21. Fe@SiO ₂ (0,10) katalizörüne ait XRD sonucu..... | 37 |
| Şekil 4.22. Ni@SiO ₂ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları..... | 38 |

| Şekil | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 4.23. Co@SiO ₂ (0,10) katalizörüne ait XRD Sonucu..... | 38 |
| Şekil 4.24. Fe@CeO ₂ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları | 56 |
| Şekil 4.25. Ni@CeO ₂ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları | 57 |
| Şekil 4.26. Co@CeO ₂ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları | 58 |
| Şekil 4.27. Seryum destek üzerine %10 metal yüklemesi ile hazırlanan katalizörlerin aktivite sonuçları | 59 |
| Şekil 4.28. Fe@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları | 60 |
| Şekil 4.29. Ni@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları | 62 |
| Şekil 4.30. Co@Al ₂ O ₃ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları | 63 |
| Şekil 4.31. Alumina destekli katalizörlerin aktivitelerinin kıyaslanması | 64 |
| Şekil 4.32. Ni@SiO ₂ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları | 66 |
| Şekil 4.33. Silikat destekli katalizörlerin aktivitelerinin kıyaslanması | 67 |

RESİMLERİN LİSTESİ

| Resim | Sayfa |
|--|--------------|
| Resim 3.1. Reaksiyon deney sistemi..... | 20 |
| Resim 4.1. Saf seryum oksit malzemesinin SEM görüntüsü | 39 |
| Resim 4.2. Ni@CeO ₂ (0,2) malzemesinin SEM görüntüsü | 41 |
| Resim 4.3. Ni@CeO ₂ (0,4) malzemesinin SEM görüntüsü..... | 41 |
| Resim 4.4. Ni@CeO ₂ (1,0) malzemesinin SEM görüntüsü..... | 42 |
| Resim 4.5. Co@CeO ₂ (0,3) malzemesinin SEM görüntüsü | 43 |
| Resim 4.6. Saf Al ₂ O ₃ malzemesinin farklı büyütmede SEM görüntüsü..... | 44 |
| Resim 4.7. Saf Al ₂ O ₃ malzemesinin SEM görüntüsü | 45 |
| Resim 4.8. Fe@Al ₂ O ₃ (0,2) malzemesinin SEM görüntüsü | 46 |
| Resim 4.9. Fe@Al ₂ O ₃ (1,0) malzemesinin SEM görüntüsü | 47 |
| Resim 4.10. Ni@Al ₂ O ₃ (0,1) malzemesinin SEM görüntüsü | 48 |
| Resim 4.11. Ni@Al ₂ O ₃ (0,2) malzemesinin SEM görüntüsü | 49 |
| Resim 4.12. Ni@Al ₂ O ₃ (1,0) malzemesinin SEM görüntüsü | 49 |
| Resim 4.13. Co@Al ₂ O ₃ (0,1) malzemesinin SEM görüntüsü | 50 |
| Resim 4.14. Co@Al ₂ O ₃ (0,2) malzemesinin SEM görüntüsü | 51 |
| Resim 4.15. Ni@SiO ₂ (0,2) malzemesinin SEM görüntüsü | 53 |
| Resim 4.16. Ni@SiO ₂ (0,4) malzemesinin SEM görüntüsü | 53 |
| Resim 4.17. Ni@SiO ₂ (1,0) malzemesinin SEM görüntüsü | 54 |

SİMGELER ve KISALTMALAR

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

| Kısaltmalar | Açıklama |
|--------------------|---|
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| EDS/EDX | Enerji dağılımlı x- ışını spektroskopisi |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| PEM | Proton Değişim Membranı |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskopisi |
| TGA | Termal Gravimetrik Analiz |
| TPD | Sıcaklık Programlı İndirgeme |
| XRD | X - ışını Kırınımı |

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun günden güne artan enerji ihtiyacını farklı kaynaklardan karşılamaya yönelmiştir. Son 100-150 arasında; kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar enerji üretiminde temel kaynak olarak düşünölmeye başlanmıştır. Dünyadaki enerji ihtiyacı; artan nüfus, gelişen sanayi ve teknoloji ile ortaya çıkan yeni ihtiyaçlar doğrultusunda hızla yükselmektedir. Buna karşın fosil kaynak rezervleri, yeni rezervler bulunsa dahi, ihtiyacı karşılanamayacağı seviyelere doğru gitmektedir [1], öngörler fosil kökenli kaynakların 40-50 yıl gibi bir süre biçmektedir [2].

Yerkürenin ortalama sıcaklığının 500 bin yılın en yüksek seviyesine ulaştığı belirlenmiş olup yükselen yer küre ortalama sıcaklığı kutup bölgesindeki buzulların erimesine neden olmaktadır. Yoğun hava kirliliği, asit yağmurları, sel, fırtına ve doğal afetlerin artışı son yıllarda özellikle fosil yakıtların kullanımının artış gösterdiği dönemlerde karşı karıya kaldığımız problemlerdir [1]. Fosil yakıtlar yapıların bulunan karbon dolayısı ile verdikleri kimyasal tepkimeler sonucunda karbonlu bileşiklerin oluşumu örneğin karbondioksit kaçınılmazdır. Karbondioksit ise küresel ısınmanın en önemli nedenlerinden gösterilen sera gazlarının en önemlilerindedir.

Bu nedenlerden dolayı, alternatif enerji kaynaklarına ilgi artmıştır. Alternatif enerji kaynakları arasında son zamanlarda hidrojen gazının (H_2) sahip olduğu özellikler dolayı ilgi çekmiş olup, üretilmesi, depolanması, yakıt olarak kullanılması, enerjiye dönüştürme uygulamaları ile ilgili çalışmaların hız kazandığı bilinmektedir [2].

Hidrojen, evrenin kütesinin %75'ni oluşturan ve evrende en çok bulunan elementtir. Ana hatta bulunan yıldızların çoğunluğu plazma halinde olan hidrojenden oluşur. Elementel hidrojen dünyada az bulunur. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. -252.77 °C'de sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır [3]. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiyi içermektedir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz, metalik olmayan, tatsız, oldukça yanıcı ve H_2 olarak bulunan bir

biatomik gazdır. 1.00794 g/mol'lük atomik kütlesi ile tüm elementler arasında en hafif elementtir [3].

Doğada en çok bulunan element olmasına rağmen hafifliği sebebi ile atmosfere yükselip kaldığından yeryüzünde diğer elementlerle bileşik halde bulunur, hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için hidrojen içeren bileşiklerden hidrojenin mümkün olan en yüksek saflık oranında ayrıştırılmasına ihtiyaç vardır. Hidrojenin diğer önemli bir özelliği ise atık madde olarak hidrojenin yanmasından su buharı oluşması nedeniyle doğal çevreye zarar vermemesi bunun yanında, diğer enerji atıklarının verdiği zararların giderilmesine yardımcı olması ve teknolojinin birçok alanında hidrojen atıklarından etkin bir şekilde geri dönüşümlü olarak yararlanılabilmektedir [4].

Hidrojen üretiminde bilinen yöntemlerin çoğunda fosil hammaddeler kullanılmaktadır. Dünya hidrojen üretiminin %48'i doğal gazın buhar yapılandırma işlemi ile (%90 dan fazlası metandır), %30'u rafineri ürünlerinden, %18'i kömürün gazlaştırılması ve kalan %4'ü de suyun elektroliziyle elde edilmektedir [5]. Bunların dışında geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan yeni hidrojen üretim prosesleri ve projeleri vardır. Yeni geliştirilmekte olan yöntemler de dikkate alındığında hidrojen üretim teknolojileri üç grup altında toplanabilir,

- *Fosil Hammaddelerden:* Kömürün Gazlaştırılması, Buhar Reforming, Ototermal Reforming, Termal Disosiyasyon.
- *Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından:* Suyun Elektrolizi, Fotoelektroliz, Suyun Termal Parçalanması, Biyokütle Gazlaşması
- *Atık Gaz Akımlarından Hidrojen Kazanma:* Rafineriler (buhar veya metanol reforming fabrikaları proses gazı gibi) ve kimyasal madde fabrikaları (amonyak veya metanol sentezi gibi) gibi işletmelerde hidrojen zengin atık gazlardaki hidrojeni arıtma gibi sistemler ile elde edilebilmektedir [5].

Hidrojen rafinerilerde, petrokimya endüstrisinde, metal ve cam sanayinde indirgen bir atmosfer yaratmak için; yağ sanayinde hidrojenasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek için, uzay çalışmalarında ise roket yakıtı olarak kullanılmaktadır. Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanılabildiği gibi katalitik yüzeylerde alevsiz yanma

gerçekleştirebilen bir yakıt türüdür. Ancak hidrojenin yakıt olarak en yaygın uygulaması yakıt pili teknolojisi şeklindedir. Yakıt pillerinin kullanımı NASA tarafından uzay çalışmalarıyla başlamış olup, son yıllarda özellikle ulaştırma sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde de kullanımı giderek artmıştır. 2010 yılı itibariyle, hidrojen enerjisi ile çalışan otomobiller üretilmeye başlanmıştır. Özellikle Avrupa Birliği'nin gelecek dönem vizyonunda; 20-30 yıllık periyotta ulaştırmanın % 5'inin hidrojen enerjisi ile sağlanması belirtilmektedir [6].

Daha önce belirtildiği üzere hidrojen, bilinen yöntemlerle hidrokarbonlardan üretilmesinde açığa çıkan CO_x bileşenleri yakıt hücresinin veriminin ciddi anlamda düşmesine neden olmaktadır. Bu durum saflaştırma işlemlerini zaruri hale getirmektedir. Alternatif çözüm ise hidrojen içeriği yüksek ancak karbon içermeyen bir hammaddeden hidrojenin üretilmesidir. Bu özellikler, gübre sanayi gibi çeşitli kimya endüstrilerinde çok bilindik bir kimyasal olan, rahatlıkla taşınabilen ve depolanabilen Amonyak'ta (NH₃) bulunmaktadır [7].

Amonyak hem kütle hem hacim bazında yüksek hidrojen yoğunluğuna sahiptir [8]. ağırlıkça %17,6 hidrojen bulundurmakta olup, Isıl değeri 5,2 kWh/kg dır [9]. Aynı zamanda CO_x oluşumuna ve koklaşmaya neden olmaz [10].

Ticari olarak kullanılan amonyağın saflığının %99,5 olduğu ve geriye kalan diliminin zararsız bir bileşen olan suyun oluşturduğu bilinmektedir. Buda yakıt hücrelerinin bozunmasına yol açabilecek herhangi bir unsura neden olmamaktadır [11]. Şu anda yaygın olarak (%96) fosil yakıtlardan (hidrokarbonlardan) elde edilen hidrojeni amonyaktan üretmek alternatif, temiz ve uzun vadeli bir seçenektir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Son dönemlerde amonyaktan hidrojen üretimi tepkimesi araştırmacıların yoğun ilgisini çeken bir konu haline gelmiştir. En önemli nedeni ise özellikle proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde yüksek saflıkta hidrojen kullanımı gerekliliğidir. Hidrojen ile birlikte oluşan COx bileşenleri çok küçük miktarlarda olsa dahi yakıt hücresinin çalışma verimini düşürmektedir [12].

Konu ile ilgili literatür taraması yapıldığında amonyaktan hidrojen sentezi reaksiyonu için farklı katalizörler uygulamalarına rastlanılmaktadır. Bunlar arasında Ru, Rh, Pt, Pd, Ni, Fe, Co gibi elementler bulunmaktadır. Bu katalizörlerde genellikle destek madde olarak karbon nano tüpler, aktif karbon, Al₂O₃, MgO, ZrO₃, TiO₂, CeO₂ kullanımına rastlanılmaktadır. Kullanılan bu metaller arasında aktifliği en yüksek olan element Ru olmasına karşın pahalı bir soy metal olması nedeniyle daha ucuz olan alternatiflere yönelinmiştir. Bu tez çalışması kapsamında demir, nikel ve kobalt metalleri katalizörler için aktif bileşen olarak seçilmiş, seryum oksit, alumina ve silikat malzemeleri ise destek maddesi olarak belirlenmiştir.

Bu bölümde literatürde seryum oksit, alumina ve silikat ile desteklenmiş demir, nikel ve kobalt ile yüklenmiş katalizörlerin sentezi ve amonyaktan hidrojen üretiminde uygulamalarına dair dikkati çeken çalışmalar özetlenmektedir.

Destekli nikel katalizörlerin endüstride uygulamalarına sıklıkla rastlanılmaktadır [13]. Bunun en önemli nedeni hidrojenasyon ve dehidrojenasyon tepkimlerinde gösterdikleri yüksek aktivite ve maliyetlerinin düşük olmasıdır [14].

Literatürde Ni/CeO₂ çalışmaları mevcut olmasına rağmen amonyaktan hidrojen üretimi için uygulaması bulunmamıştır. Bu reaksiyon için CeO₂ farklı malzemelere yüklenmiş veya üzerine farklı metaller yüklenmiştir. Yapılan çalışmalarda sol-jel, çöktürme, emdirme gibi çeşitli yöntemlerle elde edilmiştir. Literatürde CeO₂ gas reforming, etanol buhar yapılandırma, gibi yapılandırma proseslerinde ve amonyanın parçalanmasında kullanılmıştır.

Reli ve arkadaşları[15], CeO₂/TiO₂ fotokatalizörleri sol-jel yöntemi ile kütlece % 0,6-1,4 arasında hazırlamış ve yapısal, optik, elektronik gibi özellikleri azot fizisorpsiyon,

XRD, spektroskopik teknikler gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri ile belirlemişlerdir. Yüklenen CeO_2 miktarı kristal büyüklükleri artmış, yüzey alanını yükseltmiştir. Amonyakın fotokatalitik parçalanması reaksiyonu kesikli reaktörde çalışılmış ve seryum iyonlarının kullanımının reaksiyonde önemli rol oynadığı belirlenmiştir [15].

Muroyama ve arkadaşları [16], çalışmalarında, nikel içerikli katalizörleri farklı destek malzemeleriyle hazırlamış ve amonyaktan hidrojen eldesinde bu katalizörlerin aktivitelerini incelenmişlerdir. Destek malzemesi olarak kullanılan La_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 malzemeleri hidrojen verimi açısından kıyaslamış ve en yüksek verimi Al_2O_3 yüksek yüzey alanı ($200\text{m}^2/\text{g}$) oluşturduğundan dolayı Al_2O_3 almıştır. Araştırma konusu olan $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ katalizörünün diğer $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve Ni/SiO_2 katalizörlere göre veriminin düşük olmasının nedeni $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ düşük yüzey alanına ($4,7\text{ m}^2/\text{g}$) sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Deng ve arkadaşları [17], araştırmalarında yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ destek malzemesi ile hazırlanan Nikel katalizörünün amonyaktan hidrojen çevrimindeki aktivitesi araştırmışlardır. Destek malzemesi olarak kullanılan $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ yüzey aktif madde yöntemi, solgel metodu ve birlikte çöktürme yolu olmak üzere 3 farklı şekilde hazırlanmıştır. Destek malzemesine emdirilen Nikel oranının verime etkisini araştırmak için yükleme miktarında değişik miktarlar kullanılmıştır. $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ destek malzemesinin oluşturulmasında kullanılan 3 farklı yöntemin aynı Nikel emdirme miktarında en iyi sonuç alınan yöntemin, yüzey aktif madde yöntemi olduğu anlaşılmıştır. Destek malzemesine emdirilen $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 , $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-SG}$, $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-CP}$ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-SA}$ katalizörlerinde, Nikel miktarının artışı amonyaktan hidrojen dönüşümünde arttırdığı saptanmıştır. Bu koşullarda en yüksek verim %95,7 oranında mezogözenekli yüksek yüzey alanına sahip $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ olduğu gözlemlenmiştir.

Ryosuke ve arkadaşları [18] yürüttüğü çalışmalarında ise Ni/SiO_2 katalizörünün, amonyaktan hidrojen üretiminde aktivitesi ve farklı gözenek çaplarındaki etkisini incelemişlerdir. Katalizörlerin aktivitesi, sabit yataklı reaktörde 773, 823 ve 973 K sıcaklık aralıklarında ve farklı amonyak besleme hızlarında ($1200\text{-}18000\text{h}^{-1}$) incelenmiştir. Destek malzemesi olarak kullanılan SiO_2 nin gözenek çapının etkisini açıklamak için 7,7-34,8 nm aralığında gözenek çapına sahip silis partükülleri kullanılmıştır. Ni/SiO_2 katalizörü en düşük gözenek çapında 7,7 nm 'de 923 K ve aşağısındaki sıcaklıklarda en yüksek aktiviteyi

göstermiş, ama amonyağın Hidrojene tamamen ayrışması açısından değerlendirildiğinde en uygun gözenek çapının 26,7nm sıcaklığın 973 K ve sürükleyici gaz hızının $42.000s^{-1}$ olduğu görülmüştür.

Başka bir çalışmada Zhang ve arkadaşları [19] birlikte çöktürme yöntemi ile Ni/Al₂O₃ ve La₂O₃ katkılı Ni/Al₂O₃ katalizörlerini sentezlemişlerdir. Ni/Al₂O₃ yapısına La katkı maddesinin eklenmesinin aktiviteyi arttırdığı gözlenmiştir. Yürütülen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, H₂-TPR, kemisorpsiyon ve TEM analizlerinden elde edilen verilerde yüksek yüzey alanı görülmüş olup nikel parçacıkların yapı içerisinde iyi bir şekilde dağıldığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, nikel yükleme miktarı %4 ila %63 aralığında değişmiş olmasına rağmen her koşulda Ni parçacıkların ortalama boyutlarının 5nm den düşük olduğu belirlenmiştir. Ni/La-Al₂O₃ katalizörlerin Ni/Al₂O₃ katalizörlere kıyasla daha açık mezogözenekli yapıya ve Nikelin daha iyi dağılımına sahip olduğu bulunmuştur. La katkısının yarı kararlı Ni-Al oksit karışımını kısmi olarak parçaladığı belirlenmiştir. Zhang ve çalışma grubu yaptıkları araştırmada amonyak dönüşümün tepkimesinin nikel üzerinde gerçekleştirilmesinde yapısal hassasiyetin önemli olduğunu belirtmektedirler. Metalik nikelin parçacık boyutunun reaksiyondan elde edilen amonyak dönüşümde etkili olduğu ortaya konulmaktadır. Ni boyutunun 4 nm den 2 nm 'ye düşürülmesi ile TOF (turnover frequency) şeklinde belirtilen dönüşüm miktarının 10 kat arttırılabildiği ifade edilmiştir. Zhang ve arkadaşları geleneksel emdirme yönteminin uygulandığı katalizörlerde nikel atomların yüzey yoğunluğunun yüksek olduğunu ancak indirgenebilen NiO yapılarının az oluştuğunu ifade etmişlerdir. Bu indirgenebilen NiO yapılar desteğe tutunup küçük parçacık boyutlarında Ni yapıların oluşumunu sağlamaktadırlar. Bu şu şekilde de ifade edilebilir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni/Al₂O₃ katalizörlerinde indirgenebilen moleküllerin çoğu NiO yapılar olup bunlar Al ile ya hiç etkileşmezler ya da çok zayıf etkileşime geçebilirler (α -NiO). Bunlar “dissociative” ya da serbest NiO olarak bilinmektedir. Öte yandan Al ile kuvvetli etkileşime geçen NiO yapı (γ -NiO) ise Nikel-aluminat spinel faz olarak bilinmektedir. Kalsinasyon veya indirgeme işlemleri sırasında daha çok indirgenebilme özelliğine sahip olan α -NiO çok kolay bir şekilde büyük parçacıkları oluşturmak üzere topaklanır. Öte yandan γ -NiO ise ancak 1073 K 'den yüksek sıcaklıklarda indirgenebilmektedir ki bu durum aktiviteyi kötü düzeyde etkileyecek şekilde yüzey alanında ani düşüş yaratır. Termal kararlılığın arttırılabilmesi için α -Al₂O₃

kullanılması tercih edilebilir. Fakat zayıf Ni- α - Al_2O_3 bağları aktif fazın sinterleşmesine neden olmaktadır [19]. Zhang ve arkadaşları [19] ürün olarak oluşan hidrojenin yüzeye kuvvetle bağlanmasının özellikle düşük sıcaklıklarda NH_3 adsorpsiyonunda ve dolayısı ile desorpsiyonunda engelleyici rol oynayacağını belirtmektedir. Nikelin Rutenyuma göre daha düşük aktivitesi gözönüne alındığında, uygun boyutlara sahip nikel parçacıkların iyi dağılım gösterdiği yüksek yüzey alanına sahip destek maddelerinin gerekli olduğunu belirtmektedirler. Belirtilen niteliklerde yüksek aktiviteye sahip katalizörleri hazırlamak için birlikte çöktürme yöntemini tercih etmişlerdir. Hazırladıkları Ni/ Al_2O_3 ve Ni/La- Al_2O_3 katalizörlerini sabit yataklı akış reaktöründe 0,1 g katalizör ile 50 ml/dak akış hızında test etmişlerdir. Deneyle öncesinde katalizörler %50 H_2 -He karışımı ile 873 K 'de 3 saat indirgemişlerdir. Zhang ve arkadaşları [19], hazırladıkları Ni/ Al_2O_3 ve Ni/La- Al_2O_3 numunelerinin mezogözenekli yapıya sahip olduğunu, katalizör yapısındaki Ni/Al atomik oranın 0,04'ten 2,81'e yükseltilmesi ile histeris tipinin, heterojen gözenek boyut dağılımına ve tekdüze olmayan parçacık boyutlarına sahip olan katılarda gözlenen H_2 tipinden, homojen gözenek çap dağılımına sahip olan katıların sahip olduğu H1 tipine yöneldiği görülmüştür. Ni-Al sistemine La metalinin eklenmesi ise gözenek boyut dağılımının daha iyi olmasını sağlamıştır. Mezogözenekli Ni/ Al_2O_3 parçacıkların yüzey alanlarının 141-263 m^2/g aralığında olduğu, nikelin yapıya eklenmesinin BET yüzey alanı ve toplam gözenek çapında düşümlere neden olduğu görülmektedir. Ni/ Al_2O_3 numuneleri için mezogözenek boyut dağılımı 6.8 – 10.7 nm aralığında olmuştur. Ni/Al oranının artmasıyla gözenek çap boyutunun küçüldüğü, Ni/Al oranı 1.2 de minimum gözenek çapı olan 6.8 nm nin elde edildiği sonrasında ise tekrar arttığı gözlenmiştir. Ni/Al oranının 0.69dan 2.8e kadar yükseltilmesi sırasında gözenek çapında belirgin bir değişiklik görülmemesi ise Ni/Al oranının 1-3.4 olduğu durumlarda görülen kararlı hidrotalsit benzeri yapılarla açıklanmıştır. La metalinin yapıya eklenmesinin ise BET yüzey alanında ciddi düşümlere neden olurken, örneğin Ni/Al atomik oranı 1.2 iken yüzey alanı 216 m^2/g ölçülmüş olup bu yapıya La eklenmesi ile ekleme miktarına bağlı olarak 175-131 m^2/g değerlerine düşmüştür. Yaptıkları bu çalışmada Zhang ve arkadaşları [19] hazırlanan Ni/ Al_2O_3 ve Ni/La- Al_2O_3 katalizörlerinin XRD analizlerinde çok zayıf şiddette NiO kristallerine rastlamışlardır. Bu kristallerin şiddetinin büyüklüğü yüklenen Ni oranıyla artmakta ve belirlenebilir düzeye ulaşmaktadır. Düşük nikel yüklemelerinde yani Ni/Al oranının 0.48'den az olduğu durumlarda NiO kristallerinin XRD sonuçlarında görülmemesi, ya NiO kristallerinin yapı içinde çok iyi dağılım göstermesi veya yüksek derecede düzensiliğe

sahip olmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Katalizörlerdeki Ni/Al oranı 0,48 den 2,8 'e yükseltilmesi NiO kristallerinin boyutlarının 2,7 ile 5,7 arasında değişmesine neden olmaktadır. Elde edilen bu nanoyapı katalizörde gözlenebilecek sinterleşme durumuna karşı önemli bir karalı yapının sergilenmesine olanak vermektedir. Hazırlanan katalizörlerde spinel yapının oluşumu tam olarak ortaya konulamamıştır, bunun nedeni ile γ -Al₂O₃ ile Ni/Al₂O₃ yansımalarının üstüste binmesiyle açıklanmıştır. Gerçekleştirilen TEM analizlerinde pamuk benzeri görünüme sahip olan γ -Al₂O₃ içerisinde NiO parçacıkların düzenli bir şekilde dağılım gösterdiği görülmüştür. Zhang ve arkadaşları [19] Ni/Al₂O₃ katalizörleri ile yürüttükleri TPR çalışmasında 731-768K aralığında oluşan zayıf piki yüzeydeki amorf parçacıkların veya çok küçük indirgenebilen parçacıkların yani yüzeye çok zayıf bağlarla tutunmuş ya da Al₂O₃ destekten uzakta duran paracıkların varlığı ile açıklamışlardır. Bu α -tipi NiO parçacıkların indirgenmesi büyük Ni parçacıkların oluşumunu sağlamaktadır. Bu çalışmada olduğu üzere küçük boyutlarda ve oldukça tekdüze oluşmuş Niparçacıkların yoğun olması, α -tipi NiO kristallerin az olmasından kaynaklanabilmektedir. Ni yükleme miktarı attıkça da alumina destek ile α -tipi NiO kristallerinin bağlarının zayıfladığını göstermektedir. TPR analizinde daha yüksek sıcaklık bandında (963-980 K aralığı) görülen pik α -tipi NiO kristallerinden daha kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmuş olan β tipi NiO indirgemelerini işaret etmektedir. Bunlar Ni –Al karışım oksitleridir.

Farklı silika kaynakları, SBA15, MCM-41, fumed silika, ile desteklenen Ru ve Ni metalleri ile aktifleştirilmiş katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesine yönelik farklı bir çalışmada ise sıradan silika kaynak yerine mezogözenekli silika yapılarının kullanılmasının aktiviteyi yükselttiğini görülmektedir [20]. Rutenyum metalinin nikelden daha aktif olduğu, destek maddesi olarak kullanılan silka kaynaklarının içinde ise en aktifinin MCM-41 olduğu belirlenmiştir. Düzenleyici olarak KOH kullanımı rutenyum içerikli katalizörlerde iyi sonuç verirken nikel içerikli katalizörlerde belirgin bir etki yaratmamıştır. Bu durum düzenleyici madde etkisinin sadece destek maddeye değil aynı zamanda aktif metale bağlı olarak da değişkenlik gösterdiğini göstermektedir. Template ion exchange metodu ile sentezledikleri Ni/MCM-41 (TIE) katalizöründe nikel parçacıkların çoğunlukta MCM-41 in gözenekleri içine yerleştiğini yaptıkları azot fizisorpsiyon ve TEM analizleri ile belirlemişlerdir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni/MCM-41 (IMP) katalizörüne kıyasla

Ni/MCM-41 (TIE) katalizörünün daha iyi Ni dağılımını ve daha zayıf nikel-destek bağlanması ile daha yüksek katalitik aktivite verdiğini belirtmişlerdir. Katalizörlerin hazırlık yöntemlerini oldukça önemli olduğunu belirten Li ve arkadaşları [20]. TIE metodunun çok küçük ve iyi dağılmış parçacıkların hazırlanması için oldukça iyi olduğunu söylemişlerdir. Yürüttükleri deneylerde katalizör miktarı 0.1 g ve saf amonyak akış hızını 50 ml/dak olarak belirlemişlerdir. Ağırlıkça %5 metal yüklemesi ile hazırladıkları katalizörleri deney öncesi 823 K de 2 saat süresince %25 lik Hidrojen Argon karışımı ile indirgemişlerdir. Ni/MCM-41 (IMP) katalizörü ile bu şartlar altında aldıkları amonyak dönüşüm değeri 600°C de %64 700°Cde ise %95 dir. Ni/MCM-41 (TIE) katalizörü ile 600°C de %71,6 700°C de ise %98 olmuştur.

Daha öncesinde Choudhary ve grubunun [11] silika ile hazırladıkları %10 metal yüklenmesiyle oluşturdukları Ni/SiO₂ katalizörü ile amonyak dönüşüm değeri 600°C %36 'da kalmıştır. Sahip oldukları mezogözenekli yapı, yüksek yüzey alanı ve yüksek ısıl kararlılık MCM-41 tipi silikaların destek olarak kullanımlarında daha yüksek aktivite eldesini sağlamıştır.

Amonyaktan hidrojen eldesinde Elverisli'nin [21], yürüttüğü tez çalışmasında, rutenyumun aktivitesinin yüksek olmasına karşın pahalı olması kullanımını sınırlayabilecek bir faktör olarak düşünülüp daha az miktarda rutenyum kullanarak daha yüksek aktivite almak için doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile silikat destek maddesi için rutenyum metali yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörlerden örneğin Ru/Si mol oranı 0.06 olan katalizör ile 500°C reaksiyon sıcaklığında %86 dönüşüm alınmıştır. Hazırlanan katalizörlere düzenleyicinin eklenmesi aktiviteyi artırıcı özellik taşımaktadır. Düzenleyici içeren katalizörlerden Ru/Si mol oranı 0,010 olan katalizör ile 5ml/dak amonyak akış hızında yapılan deneylerde 400°C %80 dönüşüm elde etmek çok önemli bir aşama olmaktadır.

Varisli ve Elverisli [22], amonyaktan hidrojen eldesinin yaygınlaştırılabilmesi için ucuz metallere kullanımını ise önem taşıyan bir konu olarak gündemdedir.

Kaykaç [23], yaptığı tez çalışmasında doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile başarılı bir şekilde Co-silikat ve Fe-silikat temelli katalizörlerin hazırlamış ve yüksek aktiviteler elde

etmiştir. Tubitak 109M560 kodlu proje tarafından desteklenen bu çalışmalarda çeşitli parametrelerin (farklı silika kaynağı, rutenyum yükleme miktarı, düzenleyici etkisi gibi) fiziksel özelliklere ve katalitik aktiviteye etkisi incelenmiş, katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesinde farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı amonyak akış hızlarında karşılaştırmaları yapılmıştır. Hazırlanan mezogözenekli silikat yapıda kobalt içerikli katalizörlerin sabit yataklı akış reaktöründe yapılan testlerinde 500°C üzerinde oldukça iyi aktiviteye sahip olduğu, yapılarına düzenleyici olarak KOH in eklenmesinin aktiviteyi arttırdığı, kobaltın silikat içerisinde dağılımının yükleme miktarı kadar önemli olduğu bulunmuştur.

Varisli ve Kaykac [24]. Yukarıda kısaca özetlendiği üzere seryum oksit, alumina ve silikat farklı metaller için oldukça uygun destek maddesi olarak kullanılmakta ve literatürde farklı reaksiyonlar için uygulamalarında rastlanılmaktadır. Bu tez çalışmasında amonyaktan hidrojen sentezinde kullanılmak üzere seryum oksit, alumina ve silikat ile desteklenmiş demir, kobalt ve nikel ile emdirme yöntemi uygulanarak aktifleştirilmiş katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmış, böylelikle literatürde bu konuda dikkat çeken eksiklerin giderilmesi, yüksek verimle COx içermeyen temiz hidrojen üretimini düşük maliyet ile gerçekleştirilmesine olanak sağlayarak işlemin yaygınlaşmasına katkıda bulunulması hedeflenmiştir. Emdirme yöntemi uygulanarak hazırlanan katalizörlerin aktivitelerine farklı metal yükleme oranlarının etkileri ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında incelenmiş. Katalizörlerin yapısal özellikleri çeşitli karakterizasyon teknikleri ortaya konulmuştur.

3. DENEYSEL METOD

Bu çalışma kapsamında, amonyaktan yüksek verimle hidrojen üretimi için seryum oksit, alumina ve silikat ile desteklenmiş demir, nikel ve kobalt ile yüklenmiş nanokompozit yapıda katalizörler sentezlendi. Katalizörler ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiş, yapısal özellikleri azot fizisorpsiyon, XRD, SEM-EDS gibi tekniklerle belirlenmiş, sabit yataklı akış reaktöründe aktiviteleri test edilmiştir. Bu kısımda yapılan çalışmalar detaylıca sunulmaktadır.

3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları

Çalışma kapsamında katalizörlerin sentezlenmesi için ıslak emdirme yöntemi uygulandı. Destek maddesi olarak kullanılan seryum nitrat ve alumina ticari olarak temin edilip ön işleme tabi tutulurken, silikat destek maddesi laboratuvarımızda doğrudan hidrotermal sentez yöntemi uygulanarak hazırlandı.

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çalışmamızda destek malzemesi elde etmek için kullanılan öncül kimyasallar; Cerium(III)nitrat hexahidrat $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ (Sigma-Aldrich) ve Aliminyum Oksit(Al_2O_3)(Merck), metallerin öncül maddeleri ise Cobalt(II)nitrat $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (Sigma-Aldrich), Nikel(II)clorit($NiCl_2$) (Sigma-Aldrich) ve Iron(III)nitrat nonahidrat $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ (Sigma-Aldrich)' dir.

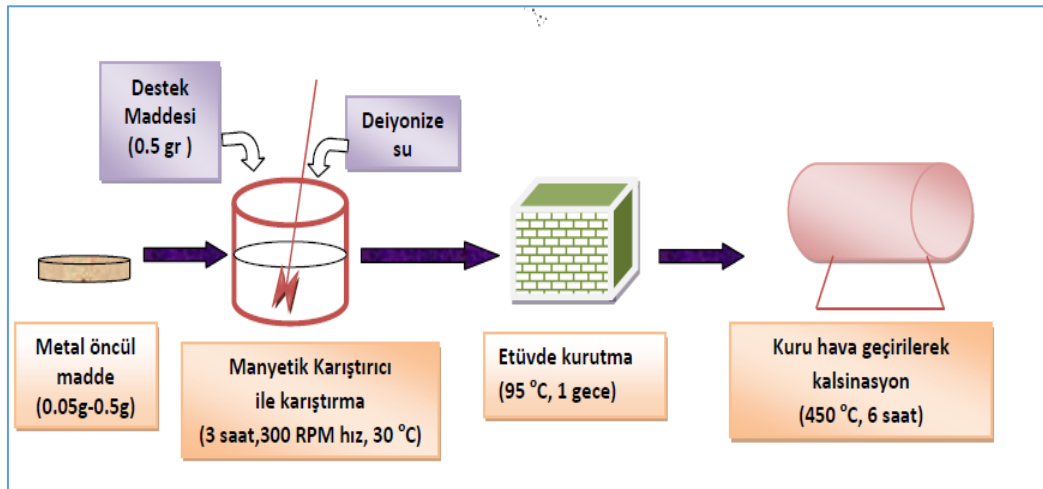
Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile silikat içerikli destek malzemesinin hazırlanmasında yüzey aktif madde olarak Cetyltrimethylammoniumbromide $[C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr]$ (Merck), silikat kaynağı olarak Tetraethyl orthosilicate (TEOS)($C_8H_{20}O_4Si$) (Merck), çözücü olarak ise deiyonize su kullanılmıştır.

3.1.2. Seryum oksit malzemesinin destek malzemesi olarak hazırlanması

Yapılan literatür çalışmalarının ışığında, ticari olarak temin edilen seryum tuzu (Cerium(III)nitrat hexahidrat) 450°C 'de 6 saat boyunca kalsine edilerek sarı renkli seryum oksit malzemesi elde edilmiştir. Yapının seryum oksit olduğu XRD analizleri ile ortaya konulmuştur.

3.1.3. Seryum oksit destekli metal yüklü katalizörlerin hazırlanması

Metallerin destek maddesine yüklemesinde uygulanan ıslak emdirme yöntemi Şekil 3.1 de şematik olarak gösterilmiş olup, şu basamakları içermektedir. Öncelikle kalsine edilen seryum kaynağında 0,5 g yada 1,0 g alınıp ve 5 ml deiyonize suda 15 dk kadar çözülür. Bu çalışma kapsamında kullanılacak metal öncül maddenin destek maddesine ağırlıkça oranı 0,05 ile 1,0 değiştirilmiş olup, bu oran için gerekli olan metal öncül madde miktarları belirlenir ve istenen miktar destek maddesi çözeltisine eklenilerek 3 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılır. Ardından etüvde 95°C sıcaklıkta 1 gece kurutmaya bırakılır. Kurutma işlemi sonunda elde edilen malzeme 450°C 'de 3 saat süresince üzerinden kuru hava geçirilerek kalsine edilir. Hazırlanan katalizörler $M@CeO_2(X)$, M: Metal (Fe, Ni, Co), X: metal/destek ağırlık oranı şeklinde adlandırılır. Çalışma kapsamında sentezlenen tüm seryum oksit destekli katalizörler Çizelge 3.1'de sunulmaktadır. Sentezlerin tamamlanmasının ardından katalizörlere EDS analizleri uygulanarak, metal içerikleri belirlenmiş ve Bölüm 4.1.3'de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Islak emdirme yönteminin şematik gösterimi

Çizelge 3.1. Seryum oksit ile desteklenerek hazırlanan katalizörler

| Katalizör adı | Destek maddesi (CeO ₂) miktarı, (X)gr | Kullanılan metal öncül maddesi, (M)gr | Ağırlıkça metal öncül/destek maddesi oranı,(M/X) |
|----------------------------|---|---------------------------------------|--|
| Fe@CeO ₂ (0,05) | 1,0 | 0,05 | 0,05 |
| Fe@CeO ₂ (0,1) | 0,5 | 0,05 | 0,10 |
| Fe@CeO ₂ (0,2) | 0,5 | 0,10 | 0,20 |
| Fe@CeO ₂ (0,4) | 0,5 | 0,20 | 0,40 |
| Fe@CeO ₂ (1,0) | 0,5 | 0,50 | 1,00 |
| Ni@CeO ₂ (0,1) | 0,5 | 0,05 | 0,10 |
| Ni@CeO ₂ (0,2) | 0,5 | 0,10 | 0,20 |
| Ni@CeO ₂ (0,2) | 0,5 | 0,20 | 0,40 |
| Ni@CeO ₂ (1,0) | 0,5 | 0,50 | 1,00 |
| Co@CeO ₂ (0,05) | 1,0 | 0,05 | 0,05 |
| Co@CeO ₂ (0,1) | 0,5 | 0,05 | 0,10 |
| Co@CeO ₂ (0,2) | 0,5 | 0,10 | 0,20 |
| Co@CeO ₂ (0,3) | 1,0 | 0,30 | 0,30 |
| Co@CeO ₂ (1,0) | 0,5 | 0,50 | 1,00 |

3.1.4. Alumina (Al₂O₃) malzemesinin destek malzemesi olarak hazırlanması

Ticari olarak temin edilen alumina 450°C 'de 6 saat boyunca kalsine edilmiştir. Elde edilen yapının alumina kristalleri içerdiği yapılan XRD analizi ile belirlenmiştir.

3.1.5. Alumina destekli metal yüklü katalizörlerin hazırlanması

Çalışma kapsamında sentezlenen alumina destekli farklı metaller ile yüklenmiş olan katalizörler Çizelge 3.2' de görülmekte olup, sentezleri seryum oksit destekli katalizörlerde uygulanan basamakları aynı şekilde tekrarlanmaktadır. Kalsine edilen alumina kaynağından 0,5 g alınıp, 5 ml deiyonize suda 15 dk süre ile karıştırılmıştır. Kullanılacak olan demir, nikel ve kobalt öncül maddelerin alumina maddesine ağırlıkça oranı 0,05 ile

1,0 aralığında değişecek şekilde metal öncül maddelerden gerekli miktar alınıp hazırlanan destek maddesi çözeltisine eklenilerek 3 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti 95°C sıcaklıktaki etüvde 1 gece kurutmaya bırakılmıştır. Kurutmanın ardından malzemeler 450°C 'de 3 saat boyunca üzerinden kuru hava gecirilerek kalsine edildikten sonra reaktöre yerleştirmeye hazır hale gelmiştir. Sentezlenen katalizörler $M@Al_2O_3(X)$, M: Metal (Fe, Ni, Co), X: metal/destek ağırlık oranı şeklinde adlandırılmaktadır.

Çizelge 3.2. Alumina ile desteklenerek hazırlanan katalizörler

| Katalizör adı | Destek maddesi (CeO ₂) miktarı, (X)gr | Kullanılan metal öncül maddesi, (M)gr | Ağırlıkça metal öncül/destek maddesi oranı, (M/X) |
|---|---|---------------------------------------|---|
| Fe@Al ₂ O ₃ (0,1) | 0,5 | 0,05 | 0,10 |
| Fe@Al ₂ O ₃ (0,2) | 0,5 | 0,10 | 0,20 |
| Fe@Al ₂ O ₃ (0,4) | 0,5 | 0,20 | 0,40 |
| Fe@Al ₂ O ₃ (1,0) | 0,5 | 0,50 | 1,00 |
| Ni@Al ₂ O ₃ (0,1) | 0,5 | 0,05 | 0,10 |
| Ni@Al ₂ O ₃ (0,2) | 0,5 | 0,10 | 0,20 |
| Ni@Al ₂ O ₃ (0,2) | 0,5 | 0,20 | 0,40 |
| Ni@Al ₂ O ₃ (1,0) | 0,5 | 0,50 | 1,00 |
| Co@Al ₂ O ₃ (0,1) | 0,5 | 0,05 | 0,10 |
| Co@Al ₂ O ₃ (0,2) | 0,5 | 0,10 | 0,20 |
| Co@Al ₂ O ₃ (0,4) | 0,5 | 0,20 | 0,40 |
| Co@Al ₂ O ₃ (1,0) | 0,5 | 0,50 | 1,00 |

3.1.6. Destek maddesi olarak kullanılacak olan silikat malzemenin hazırlanması

Çalışma kapsamında kullanılacak olan gözenekli yapıda silikat malzeme doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Yöntem Varisli ve arkadaşları [25], mezogözenekli yapıda MCM-41 tipi malzemelerin sentezinde uyguladığı yöntemin bir uyarlaması olup sentez çözeltisinin hazırlanışı, hidrotermal sentez, yıkama, kurutma ve kalsinasyon aşamalarından oluşmaktadır. İşlem basamakları şu şekildedir: 13,2 g yüzey aktif madde (cethlytriethylammoniumbromide) ile 87 ml deiyonize su, mağnetik

karıştırıcıda 300 rpm 'de sıcaklık 30°C 'de tutularak berrak çözelti elde edilinceye kadar sürdürüldü. Silika kaynağı olarak belirlenen Tetraethylortosilikat (TEOS), hazırlanan yüzey aktif madde çözeltisine damla damla ilave edilip eş zamanlı olarak pH kontrolü yapıldı. Teflon otoklava konulan sentez çözeltisinin hidrotermal sentezi 96 saat 120°C 'de gerçekleşti. Hidrotermal sentezi tamamlanan malzeme etüvden alındıktan sonra deiyonize suyla yıkaması yapıldı. Atık suyun pH değeri sabitlenene kadar bu işleme devam edildi. Elde edilen malzeme etüve yerleştirilerek vakumlu ortamda kurumaya bırakıldı. Kurutulan numune, yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması için 550°C sıcaklıkta 1 °C/dak ısınma hızıyla 6 saat boyunca kalsinasyona tabi tutuldu.

3.1.7. Silikat destekli metal yüklü katalizörlerin hazırlanması

Hazırlanan silikat destek maddesinin üzerine metal yüklemeleri daha önce belirtildiği üzere ıslak emdirme yöntemi uygulandı. Kalsine edilen silikat malzemeden 0,5 g alınıp ve 5 ml deiyonize suda 15 dk kadar çözüldü. Metal öncül maddenin destek maddesine ağırlıkça oranı 0,05 ile 1,0 aralığında değişecek şekilde metal öncül maddenin miktarı belirlendi. Gereken miktarda Co, Fe ve Ni metal kaynaklarından destek maddesi çözeltisine eklenilerek 3 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılıp ve etüvde 95°C'de 1 gece kurutuldu. Kurutmanın ardından malzemeler 450°C 'de 6 saat boyunca metal tuz kaynaklarında istenmeyen nitrat ve klorür gruplarının uzaklaştırılması için tekrar kalsine edilir. Sentezlenen katalizörler M@SiO₂(X), M:Metal (Fe, Ni, Co), X:metal/destek ağırlık oranı şeklinde adlandırılmakta olup, hazırlanan katalizörler Çizelge 3.3'de sunulmaktadır.

Çizelge 3.3. Silikat ile desteklenerek hazırlanan katalizörler

| Katalizör adı | Destek maddesi (CeO ₂) miktarı, gr | Kullanılan metal öncül maddesi, gr | Ağırlıkça metal öncül/destek maddesi oranı |
|----------------------------|--|------------------------------------|--|
| Fe@SiO ₂ (0,1) | 0,5 | 0,05 | 0,10 |
| Ni@ SiO ₂ (0,1) | 0,5 | 0,05 | 0,10 |
| Ni@ SiO ₂ (0,2) | 0,5 | 0,10 | 0,20 |
| Ni@ SiO ₂ (0,2) | 0,5 | 0,20 | 0,40 |
| Ni@ SiO ₂ (1,0) | 0,5 | 0,50 | 1,00 |
| Co@ SiO ₂ (0,1) | 0,5 | 0,05 | 0,10 |

3.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında hazırlanmış olan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla, XRD (X Işını Kırınım Deseni), Azot Fizisorpsiyon, SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) ve EDS (Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi) gerçekleştirilmiştir.

XRD (X Işını Kırınım Deseni) analizi

Malzemelerin kristal yapılarının belirlenmesi için Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan Cu K α radyon kaynağı içeren Rigaku D/MAX2200 difraktometre cihazı kullanılarak analizler yapılmıştır. Kristallerin büyüklükleri Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Azot fizisorpsiyon analizi

Hazırlanan katalizörlerin gözenek çap, hacimlerinin ve yüzey alanlarının belirlenebilmesi için azot fizisorpsiyon analiz tekniği kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin bir kısmı Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar bünyesinde bulunan Quantachrome Autosorb-1-C/MS cihazında analiz edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin bir kısmı ise Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazında analiz edilmiştir. Tüm numuneler analiz öncesinde 110°C de 16 saat boyunca degas işlemine tabi tutulmuştur.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) ve EDS (Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi) analizleri

Hazırlanan malzemelerin morfolojik yapısının belirlenmesi amacıyla, malzemenin çok küçük bir yüzeyine odaklanarak yüksek enerjili elektronlarla taranması esasına dayanan SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Jeol Marka JSM-6400 cihazı ile kullanılmıştır. Malzeme içerisindeki metalin bulk konsantrasyonunu belirlemek için yapılan EDS analizinde yine aynı şekilde Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan

Jeol Marka JSM-6400 cihazı kullanılmıştır. Her iki analiz için malzemeler altın yüzeye üzerine ince bir tabaka şeklinde kaplanmıştır.

3.3. Reaksiyon Çalışmaları

Hazırlanan katalizörlerin amonyaktan hidrojen üretiminde aktiviteleri sabit yataklı akış reaktöründe test edilmiştir. Bu çalışma için, TÜBİTAK 109M560 projesinin desteği ile laboratuvarımızda daha önce kurulmuş olan reaksiyon sistemi kullanılmış olup sisteme ait fotoğraf Resim 3.1.' de gösterilmiştir. Reaksiyon sisteminde yer alan sıcaklık kontrollü yatay tüp fırın (Protherm), içerisine reaktörün yerleştirilmesiyle reaksiyon sıcaklığının istenilen şekilde ayarlanması için kullanılmıştır. Reaktörler paslanmaz çelikten hazırlanmış olup (1/4in çap) katalizörler istenilen oranda tartıldıktan sonra reaktörün orta bölgesine kenarlardan quartz yün ile desteklenerek yerleştirilmektedir. Ürün analizleri reaksiyon sisteminde reaktöre bağlı bulunan SRI 8610C gaz kromatografi cihazı ile eşzamanlı olarak yapılmıştır. Gaz kromatografi cihazında taşıyıcı gaz olarak saf Argon, ayırma kolonu olarak Porapak Q, detektör olarak TCD kullanılmıştır. Ürün dönüşümünün sayısal olarak belirlenmesi için mol oranı %30 Hidrojen, %30 amonyak ve %40 azot içeren kalibrasyon gaz karışımı ile (Air products) çalışmaları yapılmıştır. Dönüşüm hesaplamasında, cihazdan alınan verilerler kullanılacak olan kalibrasyon faktörleri azot için 1, hidrojen için 0,1287 ve amonyak için 0,823 olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanmasına dair çalışma EK-1 de sunulmaktadır. Deney öncesinde, reaktöre yerleştirilen katalizörler saf Hidrojen (99,99 saflıkta) kullanılarak indirgenmiştir. Katalizörlerin indirgenmesi 400 °C sıcaklıkta 60 mL/dk akış hızında 2 saat süreyle yapılmış olup hemen ardından Argon gazı ile 60 mL/dk akış hızında 30 dk temizleme (purge) işlemi yapılmıştır. Kullanılan argon, hidrojen ve amonyağın akış değerleri sistemde yer alan by-pass hattından yapılmıştır. Reaksiyon çalışmaları saf amonyağın 60 ml/dak akış hızında sistemden geçirilmesi ile 400 - 700 °C aralığında yapılmış olup ve her bir sıcaklık için birbirini doğrulayan en az 3 veri alınarak bunların ortalamasına göre amonyak dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Dönüşüm değerlerinin hesaplanmasında aşağıda belirtilen eşitlikten yararlanılmıştır.

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

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



Resim 3.1. Reaksiyon deney sistemi

4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

Amonyaktan hidrojen eldesini ucuz metaller kullanarak yüksek verimle gerçekleştirmek amacı ile seryum oksit, alumina ve silikat ile desteklenmiş demir, nikel ve kobalt metalleri ile yüklenmiş ile katalizörlere ait karakterizasyon ve reaksiyon sonuçları bu bölümde detaylı bir şekilde sunulmakta ve tartışılmaktadır.

4.1. Katalizörlere Ait Karakterizasyon Sonuçları

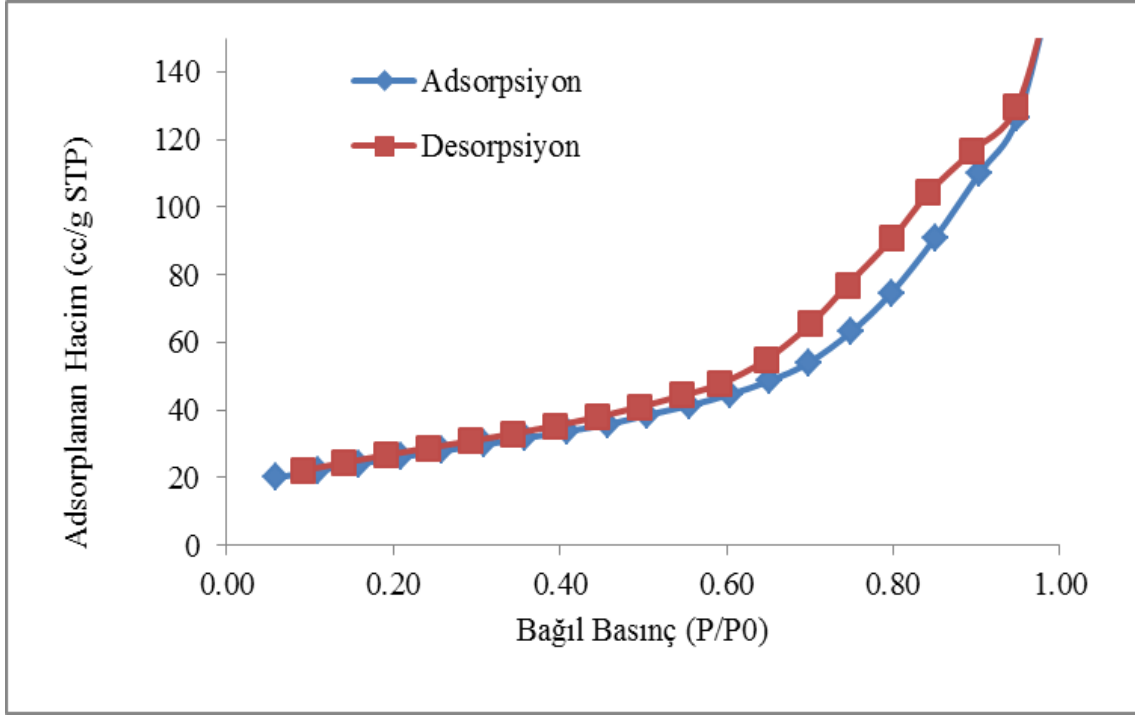
4.1.1. Katalizörlere ait azot fizisorpsiyon sonuçları

Bu kısımda hazırlanan seryum oksit, alumina ve silikat destekli farklı metaller yüklenmiş katalizörlere ait azot fizisorpsiyon çalışması sonucunda elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri ile gözenek çap dağılım eğrileri çizilmiş ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. Ayrıca çok noktalı BET yüzey alanı ve BJH adsorpsiyon gözenek çap ve hacim dataları Çizelge 4.1, tek nokta BET yüzey alanı dataları ise Çizelge 4.2’te sunulmaktadır.

Seryum oksit destekli katalizörlere ait sonuçlar

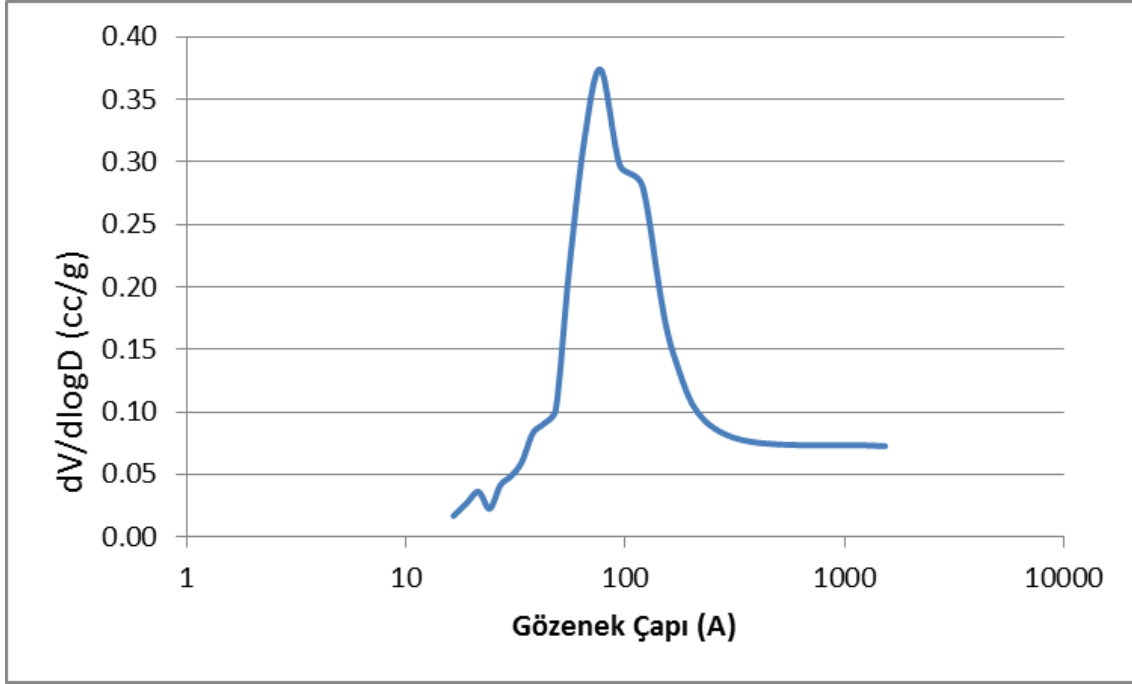
Seryum oksit destekli demir, nikel ve kobalt öncül maddeler yüklenerek hazırlanan katalizörlerden Fe@CeO₂(0,1), Ni@CeO₂(0,1) ve Co@CeO₂(0,1) katalizörlerine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.1 , 4.3 ve 4.5’te, gözenek çap dağılım eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.2 , 4.4 ve 4.6’da sunulmaktadır.

Fe@CeO₂(0,1) katalizöründe gözlenen IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi, mezogözenekli yapıyı işaret etmektedir. Kılcal kondenzasyon ise bağıl basıncın yaklaşık 0,40 olduğu noktada başlamıştır. İzotermelerde dikkati çeken H₂ tipine benzer histerisis oluşumu, yapıda oluşan gözeneklerin dar boyun ve geniş gövde şeklinde tanımlanan mürekkep şişesi “ink bottle” şeklinde de bilinen gözenek tipine benzediğini göstermektedir.



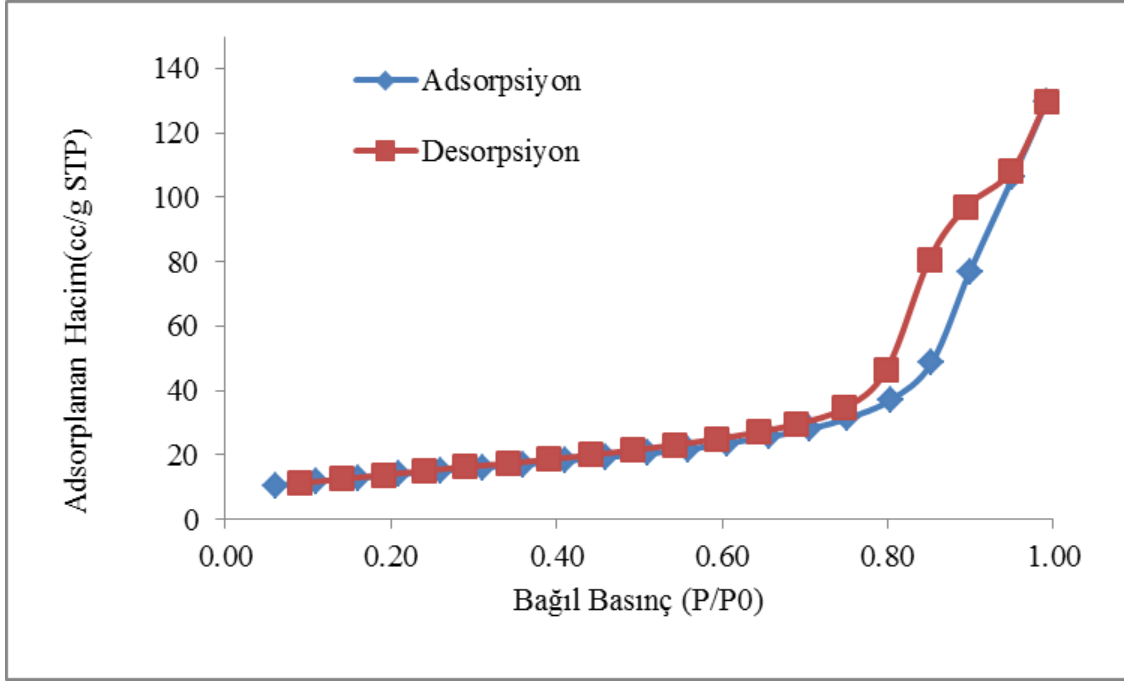
Şekil 4.1. Fe@CeO₂(0,1) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi

Fe@CeO₂(0,1) katalizörünün, ortalama BJH adsorpsiyon gözenek çapı 8 nm olup, gözeneklere ait dar gözenek çap dağılım eğrisi Şekil 4.2.'de görülmektedir. Ayrıca, çok noktalı BET yüzey alanı 92 m²/g, BJH adsorpsiyon gözenek hacmi ise 0.26 cc/g olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.2'den görüleceği üzere saf halde bulunan seryum oksit malzemesinin tek nokta BET yüzey alanı 100 m²/g iken belirli miktarda demir yüklemesi ile bu yüzey alanı değerinin düşmesi, yüklenen metallerin bir kısmının gözeneklere yerleştiğinin bir göstergesidir.

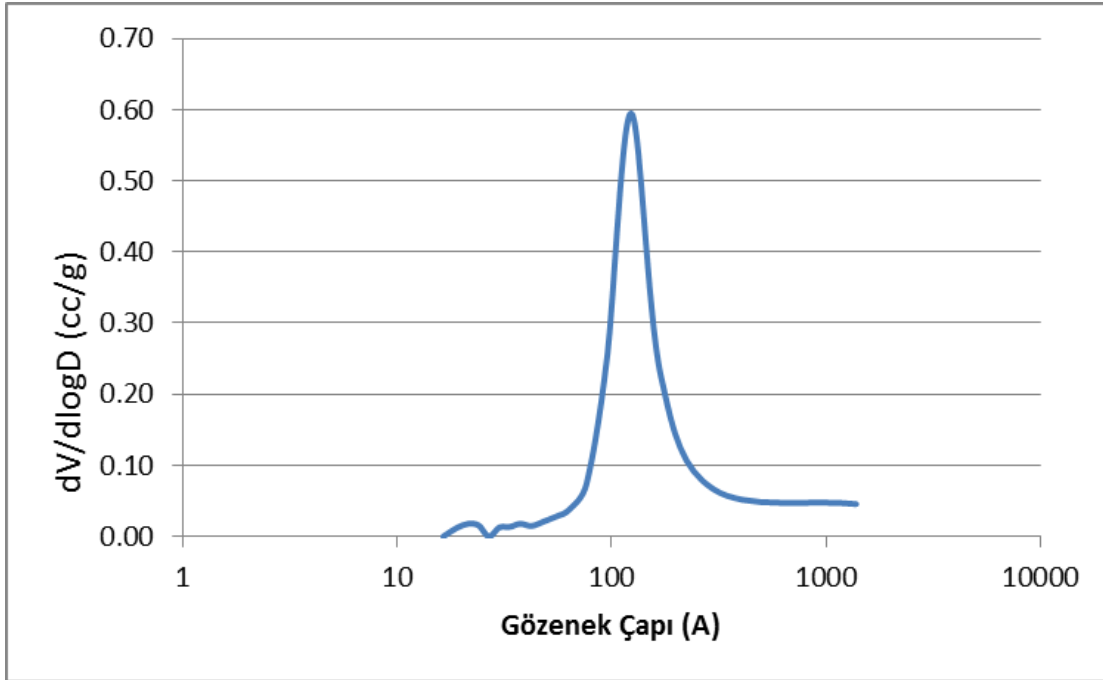


Şekil 4.2. Fe@CeO₂ (0,1) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı

Ni@CeO₂(0,1) katalizörünün azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisinde de IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi gözlenirken, kılcak kondenzasyon bağıl basıncın 0,7 olduğu bölgede oluşmaktadır.(Şekil 4.3). Ni@CeO₂(0,1) katalizöründe ortalama gözenek büyüklükleri demir içerikli katalizörlere kıyasla daha yüksek değerlere kaymış, ortalama BJH adsorpsiyon gözenek çapı 17 nm olarak belirlenmiştir (Şeki 4.4). Ni@CeO₂(0.1) katalizörüne ait çok noktalı BET yüzey alanı 50 m²/g, BJH adsorpsiyon gözenek hacmi ise 0,20 cc/g dir (Çizelge 4.1). Bu durumda nikel öncül maddeni saf seryum oksit malzemesinde yer alan gözeneklere yerleştiği, bu durumun aynı miktarda yüklemesi yapılan demir öncül maddesine kıyasla daha yüksek oranda olduğu söylenilebilir. Çizelge 4.2. incelendiğinde Ni@CeO₂(1,0) katalizörünün yüzey alanının diğerlerine göre daha düşük olduğu, metal yükleme miktarının arttıkça yüzey alanının azaldığı görülmektedir.



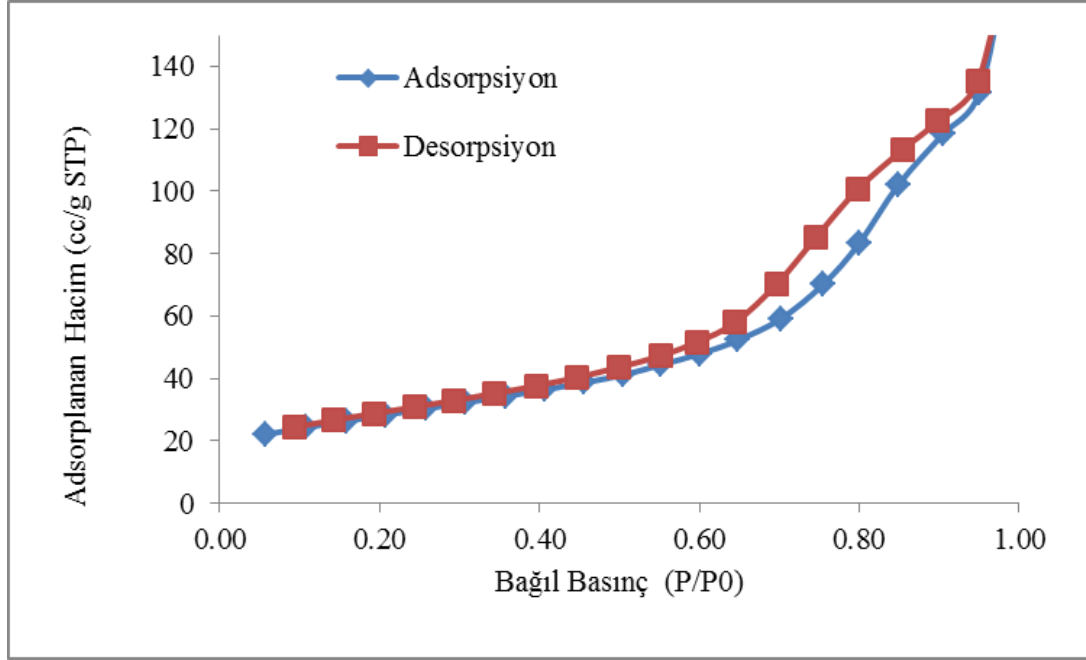
Şekil 4.3. Ni@CeO₂(0,1) katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi



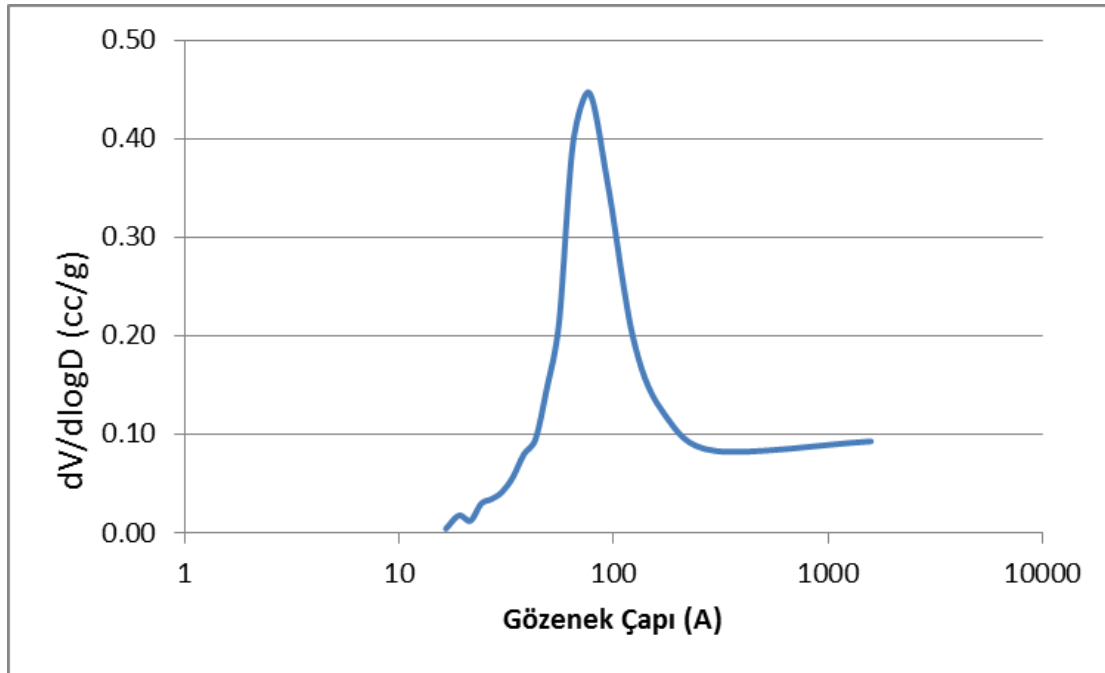
Şekil 4.4. Ni@CeO₂(0,1) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı

Demir ve nikel yüklü seyrum oksit destekli katalizörlerde gözlenen Tip IV izotermi Co@CeO₂(0,1) tipi katalizörlerin yapısında da bulunmaktadır (Şekil 4.5). Bu durum mezogözenekli yapıya sahip olan seyrum oksit, destek maddesi olarak kullanıldığında

yükleme yapılan demir, nikel ya da kobalt mezogözenekli yapıda bir değişiklik yaratmadığını ortaya koymaktadır. Ortalama 8 nm büyüklüğe sahip olan gözenekler, gözenek çap dağılım eğrisinde dar bir dağılım göstermektedir (Şekil 4.6). Çok noktalı BET yüzey alanı $99 \text{ m}^2/\text{g}$, BJJ adsorpsiyon gözenek hacmi ise $0,28 \text{ cc/g}$ dır.



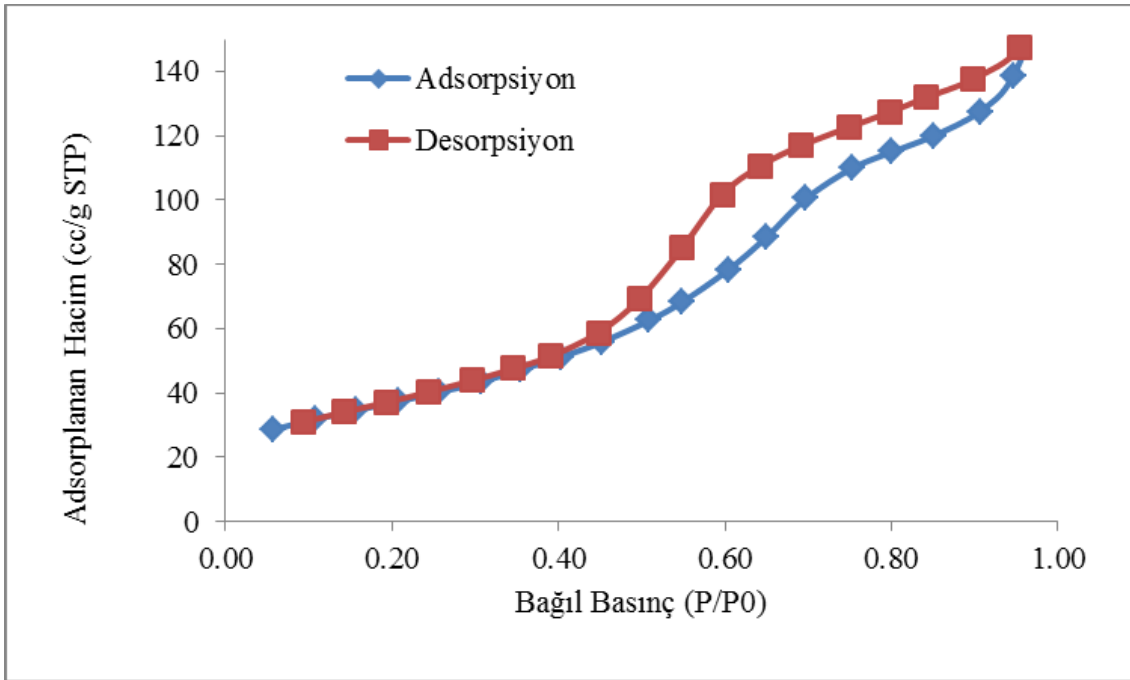
Şekil 4.5. Co@CeO₂(0,1) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi



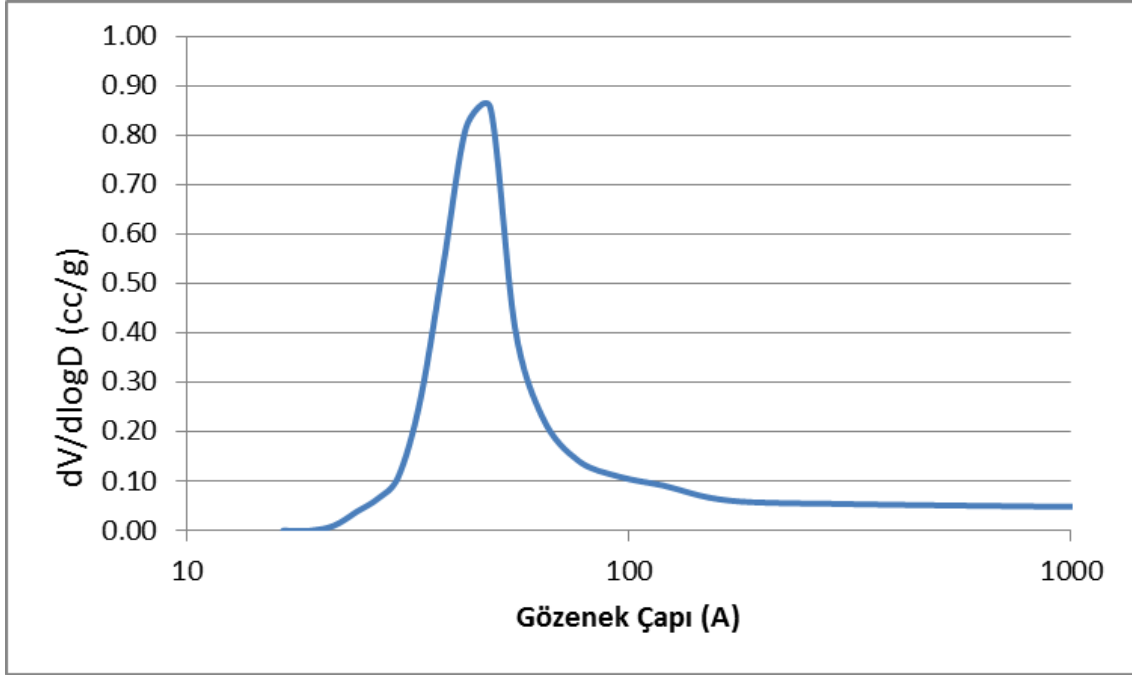
Şekil 4.6. Co@CeO₂(0,1) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı

Alumina Destekli Katalizörlere ait sonuçlar

Alumina destek üzerine kobalt yüklenerek hazırlanan katalizörlerin azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri Şekil 4.7'de, gözenek çap dağılım eğrisi ise Şekil 4.8'de sunulmaktadır. Mezogözenekli yapıyı işaret eden Tip IV izoterminin görüldüğü $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,1)$ katalizörünün gözenek çap dağılımının 10 nm'den daha düşük boyutlarda yer aldığı ortalama gözenek çapının ise 4,9 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.8). Çizelge 4.2 görüleceği üzere saf halde alumina malzemesi $160 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip iken kobalt yüklemesinin yapılması ile yüzey alanında bir düşüş olmuştur. $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,2)$ katalizörünün yüzey alanı $99 \text{ m}^2/\text{g}$ iken $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,4)$ katalizörünün yüzey alanı $91 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tek noktalı BET analizinde belirlenmiştir. Bu durum yüklenen kobalt öncül maddenin destek maddenin gözeneklerine yerleştiği, yükleme miktarının artması ile gözeneklere daha çok yığılma olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,1)$ katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi



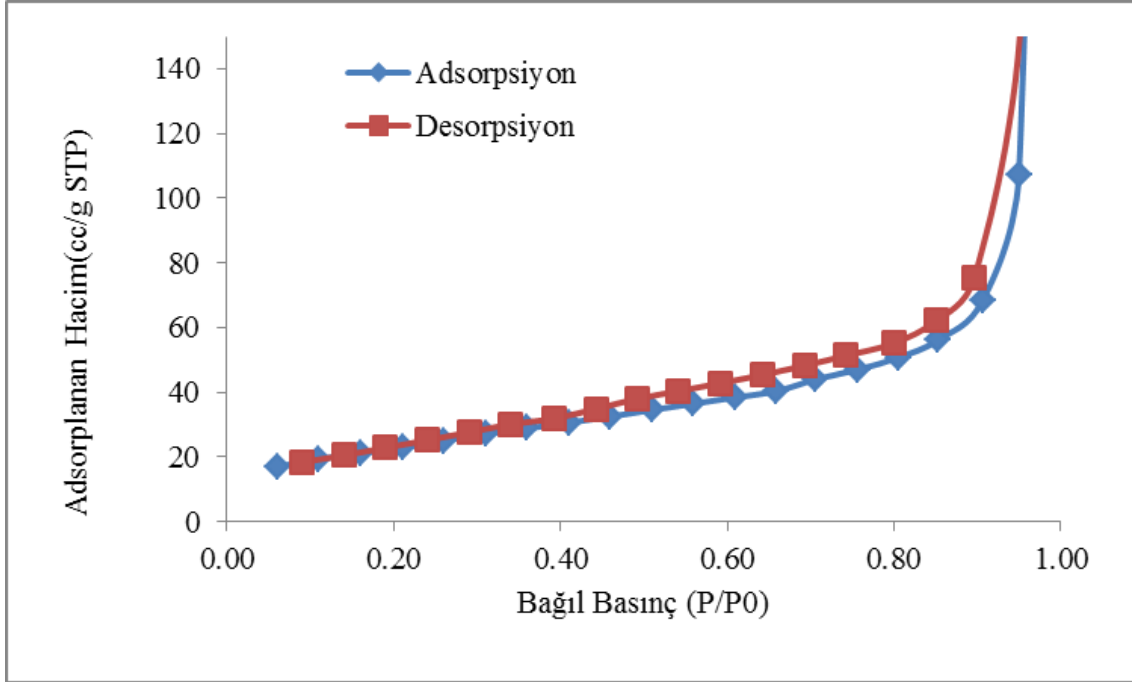
Şekil 4.8. Co@Al₂O₃(0,1) katalizörüne ait gözenek çap dağılım eğrisi

Silikat destekli katalizörlere ait sonuçlar

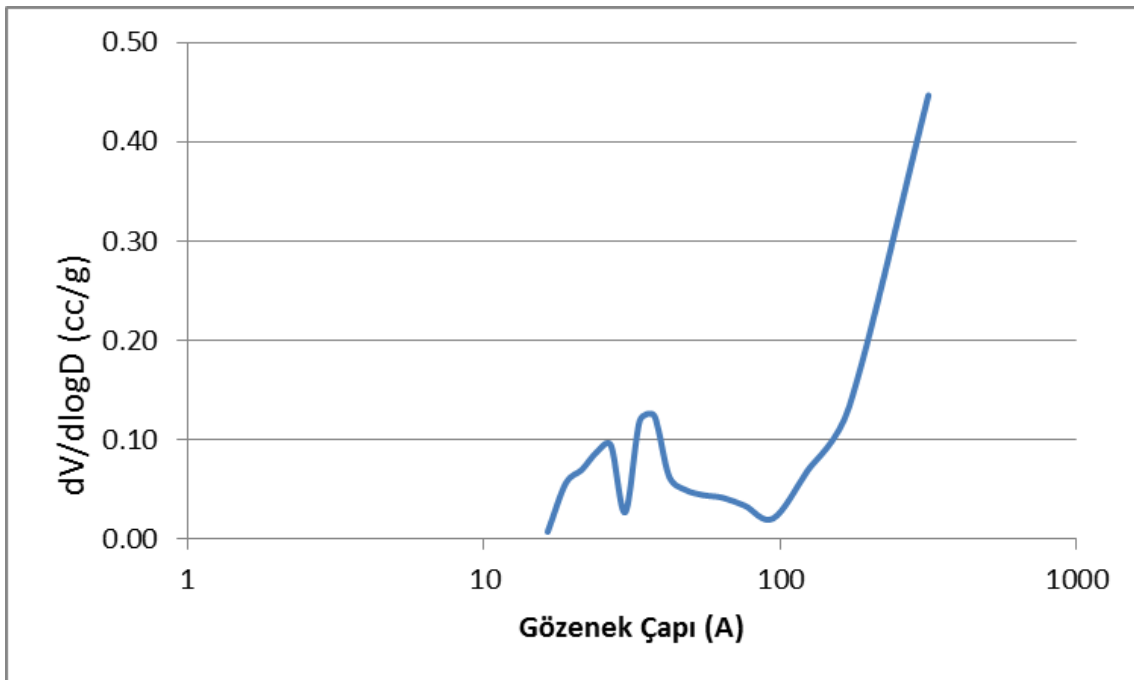
Çalışma kapsamında hazırlanan silikat destekli katalizörlerden Fe@SiO₂(0,1), Ni@SiO₂(0,1) ve Co@SiO₂(0,10) katalizörlerine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri sırasıyla Şekil.4.9, 4.11 ve 4.13'te sunulmaktadır. Bu katalizörlere ait gözenek çap dağılım grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.10, 4.12 ve 4.14'te verilmektedir.

Genel olarak bu çalışma kapsamında hazırlanan Fe@SiO₂(0,1), Ni@SiO₂(0,1) ve Co@SiO₂(0,10) katalizörlerinde gözlenen azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 3 olarak nitelendirilmektedir (Şekil 4.9 ve 4.11). Bu tip izotermi ise makrogözenekli malzemeleri işaret etmekte olup adsorbe edilecek kimyasal ile malzeme arasında zayıf bir etkileşimin olduğunu göstermektedir. Bunun yanısıra çoklu tabakaların oluşumu da düşünülmektedir. Ayrıca, azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrilerinde gözlenen H3 tipi Histeresis döngüsü de makrogözenekli yapıyı işaret etmektedir. Elde edilen eğrilerin her 3 metal için benzerlik göstermesi, makrogözeneklilik özelliğinin destek maddesinin kendisinden kaynaklandığı, bu sentez koşullarında kullanılan demir, nikel ya da kobalt öncül maddenin yapıda belirgin bir değişiklik yaratmadığı şeklinde yorumlanabilir.

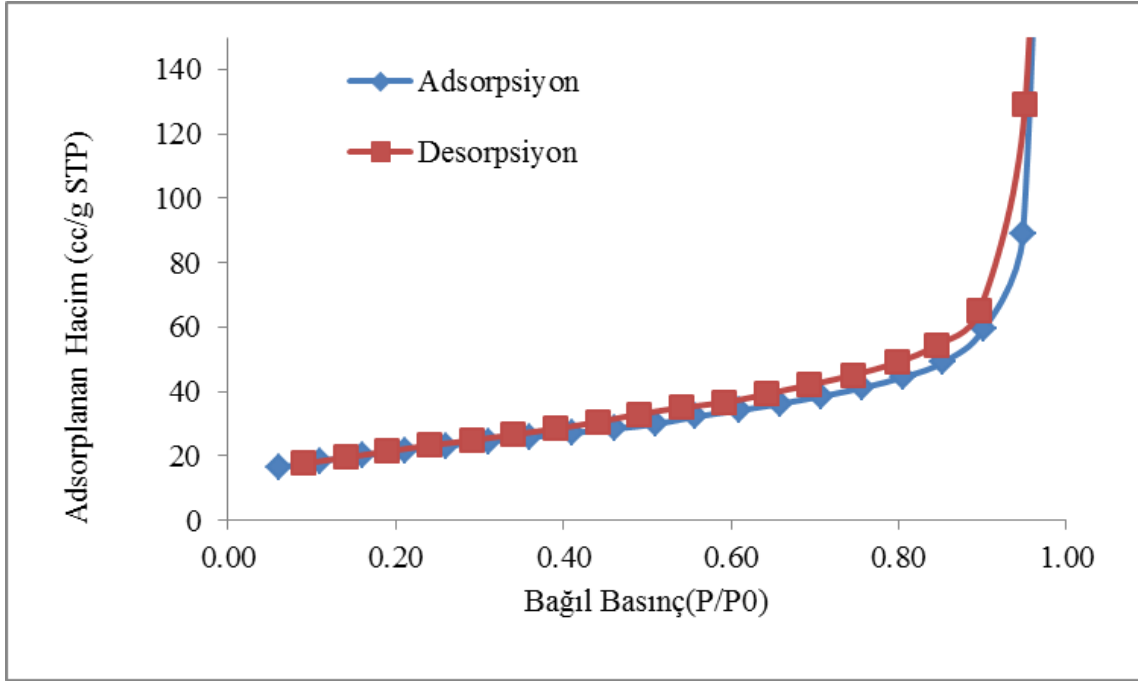
Fe@SiO₂(0,1), Ni@SiO₂(0,1) ve Co@SiO₂(0,10) katalizörlerine ait gözenek çap dağılım eğrileri incelendiğinde elde edilen malzemelerde gözeneklerin bir kısmının 10nm'den daha düşük boyutlara sahip, belirgin bir kısmının 10nm üzerinde gözenek çapı yani makrogözeneklilik sergilediği görülmüştür.



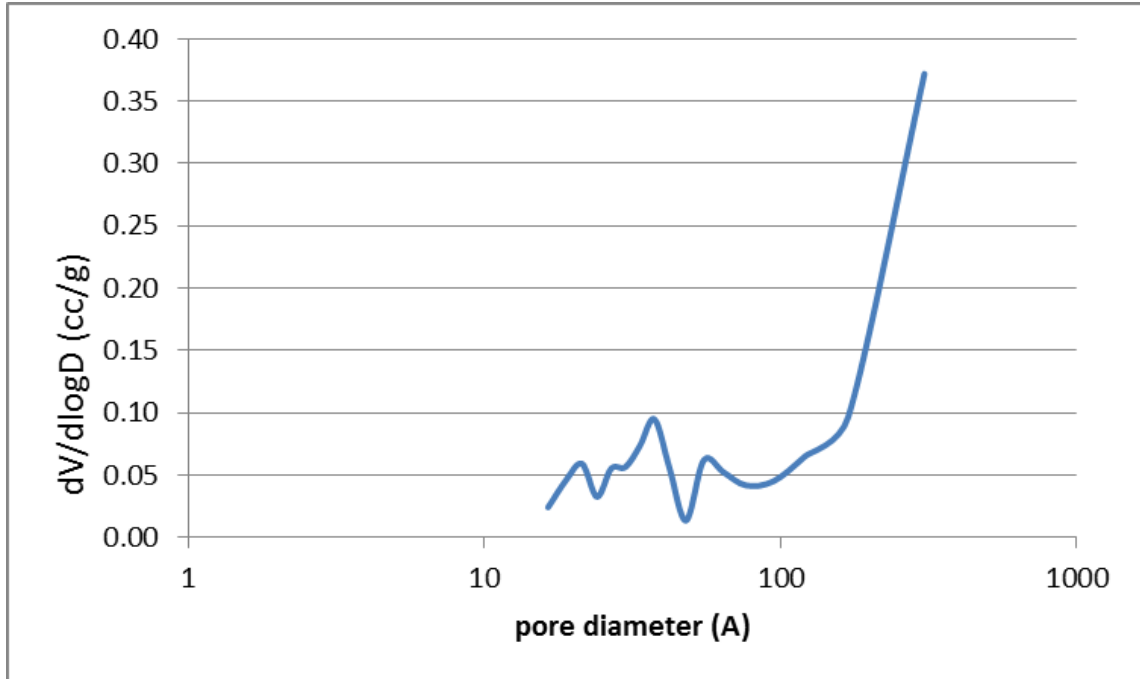
Şekil 4.9. Fe@SiO₂(0,10) katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi



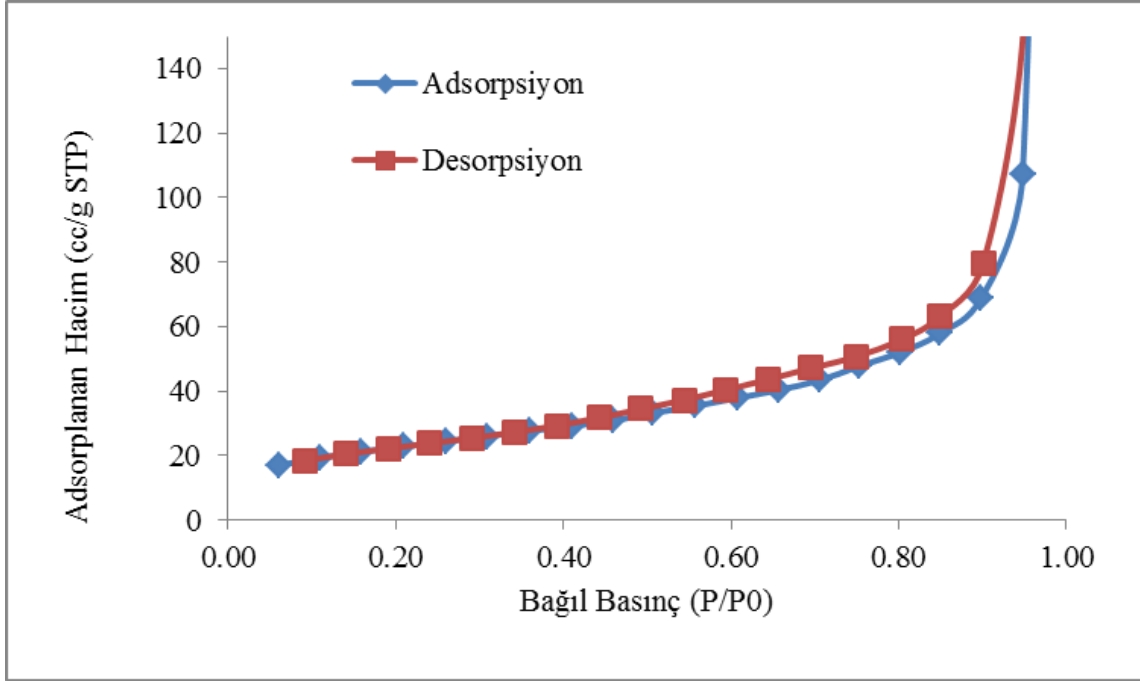
Şekil 4.10. Fe@SiO₂(0,10) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı



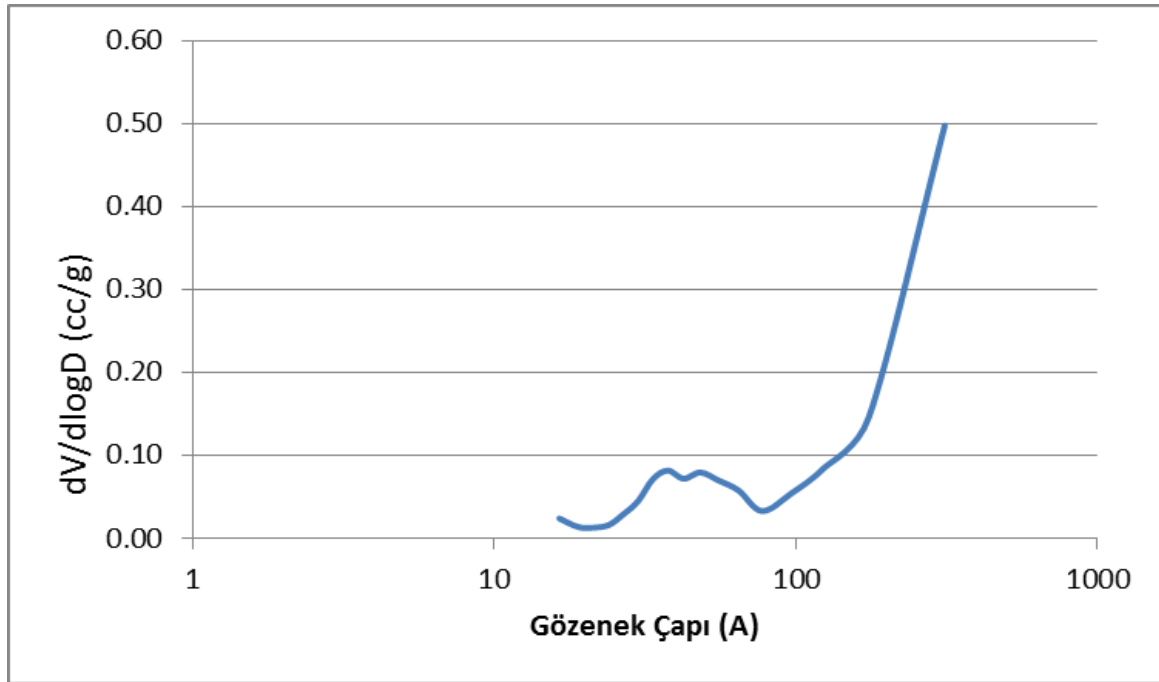
Şekil 4.11. Ni@SiO₂(0,10) katalizörüne ait azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisi



Şekil 4.12. Ni@SiO₂(0,10) katalizörüne ait gözenek çap dağılımı



Şekil 4.13. Co@SiO₂(0,10) katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi



Şekil 4.14. Co@SiO₂(0,10) katalizörüne ait gözenek çapı dağılımı

Çizelge 4.1. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel özellikleri

| Katalizör | Çok noktalı BET (m ² /g) | BJH adsorpsiyon yüzey alanı (m ² /g) | BJH adsorpsiyon gözenek hacmi (cc/g) | BJH adsorpsiyon gözenek çapı (nm) |
|--|---|---|--|---|
| Fe@CeO ₂ (0.10) | 92 | 92 | 0,26 | 7,76 |
| Ni@CeO ₂ (0.10) | 50 | 51 | 0,20 | 17,48 |
| Co@CeO ₂ (0.10) | 99 | 95 | 0,28 | 7,91 |
| Co@Al ₂ O ₃ (0.10) | 134 | 150 | 0,27 | 4,92 |
| Fe@SiO ₂ (0.10) | 84 | 88 | 0,81 | 2,24 |
| Ni@SiO ₂ (0.10) | 75 | 74 | 0,63 | 1,74 |
| Co@SiO ₂ (0.10) | 80 | 83 | 0,85 | 1,73 |

Çizelge 4.2. Hazırlanan katalizörlere ait tek nokta yüzey alanı verileri

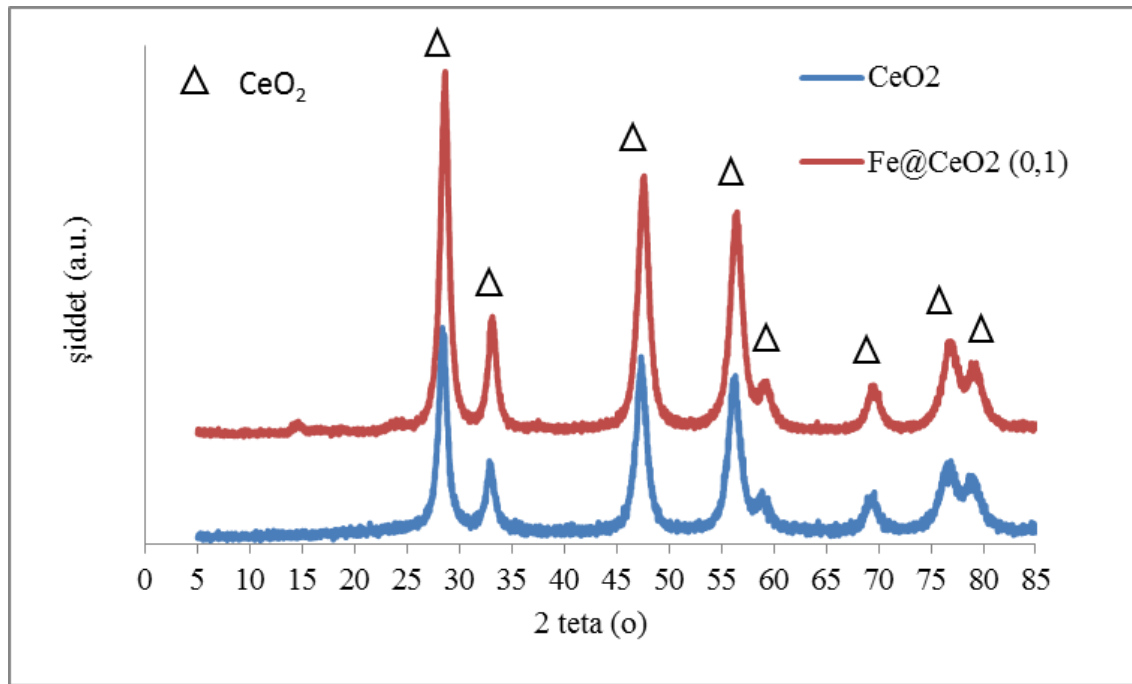
| Katalizör | Tek Nokta BET Yüzey alanı (m ² /g) |
|--|---|
| CeO ₂ | 100 |
| Ni@CeO ₂ (0.2) | 79 |
| Ni@CeO ₂ (0.4) | 58 |
| Ni@CeO ₂ (1) | 29 |
| Al ₂ O ₃ | 160 |
| Fe@ Al ₂ O ₃ (0.2) | 161 |
| Fe@ Al ₂ O ₃ (1) | 149 |
| Ni@ Al ₂ O ₃ (0.2) | 58 |
| Co@Al ₂ O ₃ (0.2) | 99 |
| Co@ Al ₂ O ₃ (0.4) | 91 |
| SiO ₂ | 93 |
| Ni@ SiO ₂ (0.4) | 43 |
| Ni@ SiO ₂ (1) | 44 |

4.1.2. Katalizörlere ait XRD sonuçları

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında hazırlanan seryum oksit, alumina ve silikat destekli demir, nikel ve kobalt yüklenmiş katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri verilerek, bu katalizörlerin yapılarında yer alan kristal yapılar ve boyutları incelenmiştir.

Seryum oksit destekli katalizörlere ait sonuçlar

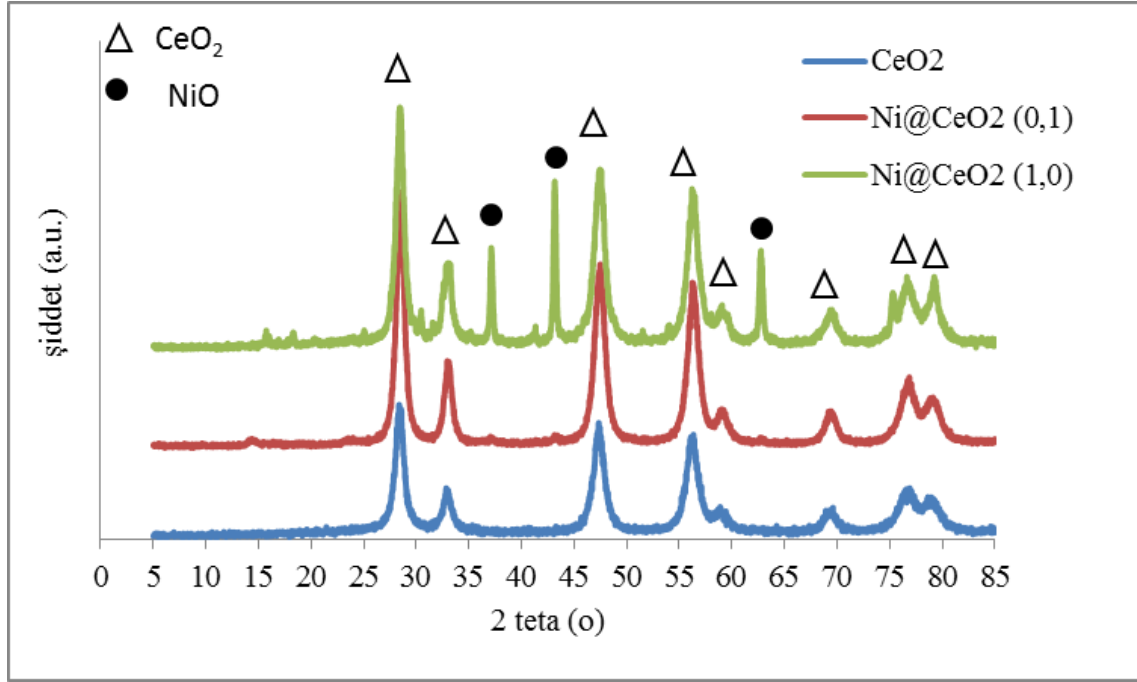
Demir yüklü seryum oksit destekli katalizörlerden Fe@CeO₂(0,1) katalizörüne ait X ışını kırınım deseni saf seryum oksit malzemesi ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.15'te sunulmakta olup, 2 teta açısının 28,6; 33,1; 47,5; 56,4; 69,4; 76,8 ve 79,2° olduğu yerlerde gözlenen pikler CeO₂ kristalinin (111), (200), (220), (311), (400), (331) ve (420) yüzeylerini işaret etmektedir. Ay ve Uner [26]. Demir ile yüklenmiş olan seryum oksit katalizörün yapısında da seryum oksit yapıya ait temel pikler yüksek şiddetle gözlenirken, demir oksit yapılar rastlanılmamıştır. Bu durum, demir oksit bileşiklerin seryum oksit yapı içerisinde iyi bir dağılım göstermesi ile açıklanabilir.



Şekil 4.15. Fe@CeO₂(0,10) katalizörüne ait XRD sonuçları

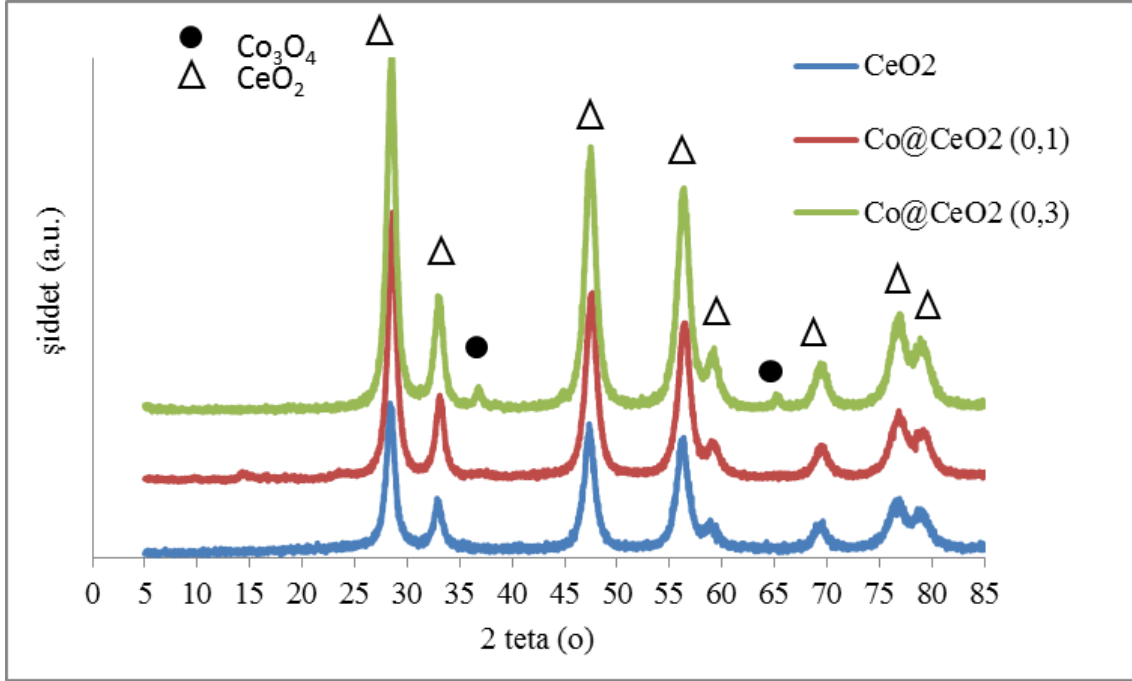
Seryum oksit destekli farklı yükleme oranlarında nikel yüklenmiş katalizörlerin ve saf seryum oksit katalizörün X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.16 da sunulmaktadır. Seryum oksit kristaline ait yüksek şiddetli pikler nikel yüklü seryum oksit katalizörlerde de

gözlenmiştir. Bu şekilden eklenen nikel öncül maddesi destek maddesi olarak kullanılan seryum oksit yapıda bozunmaya neden olmadığı görülmektedir. Ni@CeO₂(0.1) katalizörüne ait X ışını kırınım deseninde, 2 teta açısı 37°, 43° ve 63° de gözlenen çok zayıf şiddetli pikler Ni@CeO₂(1,0) katalizörünün yapısında oldukça belirgin bir şekilde yer almakta olup bu pikler NiO kristallerini işaret etmektedir. Nikel yüklemesinin artması NiO kristallerinin büyüklüğünü arttırırken yapıda yer alan CeO₂ kristallerini etkilememektedir.



Şekil 4.16. Ni@CeO₂ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları

Seryum oksit destek ile hazırlanan katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.17’de sunulmaktadır. CeO₂ kristalinin (111), (200), (220), (311), (400), (331) ve (420) yüzeylerini işaret eden pikler X ışını kırınım deseninde 2 teta açısının 28,6; 33,1; 47,5; 56,4; 69,4; 76,8; 79,2° olduğu yerlerde gözlenen pikler olup seryum oksit destek maddesine kobaltın eklenmesinin seryum oksit kristal yapısında bir bozunmaya neden olmadığı görülmektedir. Hazırlanan katalizörlerden Co@CeO₂(0,3) katalizörüne ait kırınım deseninde 2 teta açısının 37° ve 65° olduğu yerlerde gözlenen pikler Co₃O₄ kristallerin varlığını işaret etmektedir. Ancak bu pikleri daha düşük kobalt yüklemesi ile hazırlanan Co@CeO₂(0,1) katalizöründe görmek daha yüksek kobalt yüklemeli katalizöre kıyasla daha zordur. Bu durumda düşük kobalt yüklemeli katalizörlerde muhtemel Co₃O₄ kristallerinin CeO₂ yapı içerisinde dağılmış olduğunu göstermektedir.



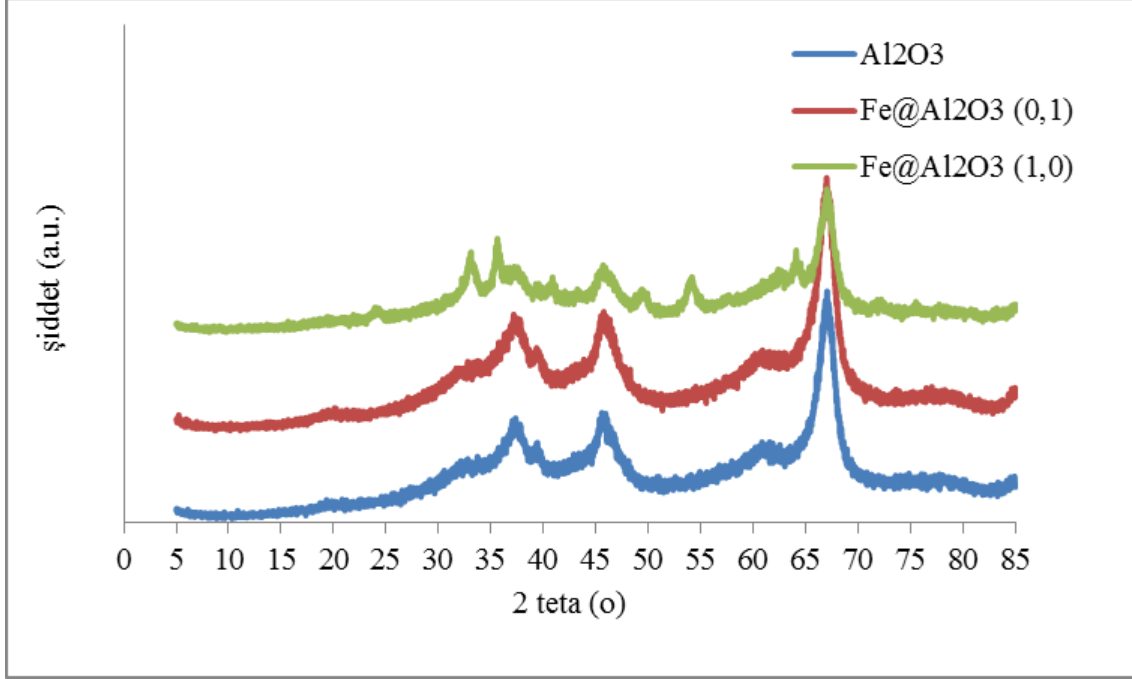
Şekil 4.17. Co@CeO₂ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları

Yapılan bu çalışma ile seryum oksit destek maddesinde metal yüklemesi yapıldıktan sonra bir bozunma olmadığı, pik şiddetlerinin değişmediği yani kristal boyutunun aynı kaldığı, kobalt oksit ve nikel oksit kristallerin varlığı düşük metal yüklemeli katalizörlerde çok zayıf olarak beliren piklerle işaret edilebilirken yüksek metal yüklemeli katalizörlerde daha belirgin duruma gelmektedir. Demir oksit kristallerinin belirlenememesi ise yapı içerisinde dağılmış olabileceğini göstermiştir.

Alumina oksit destekli katalizörlere ait sonuçlar

Alumina destek üzerine farklı metal yüklemesi yapılarak hazırlanan katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.18 ve 4.20 de sunulmaktadır. Saf alumina yapısına ait kırınım deseninde 2 teta açısının 37,5°; 46° ve 67° olduğu yerlerde gözlenen pikler amorf γ -Al₂O₃ fazı işaret etmektedir. Metal yüklemesi sonrasında aluminanın yapısının değişmediği görülmektedir.

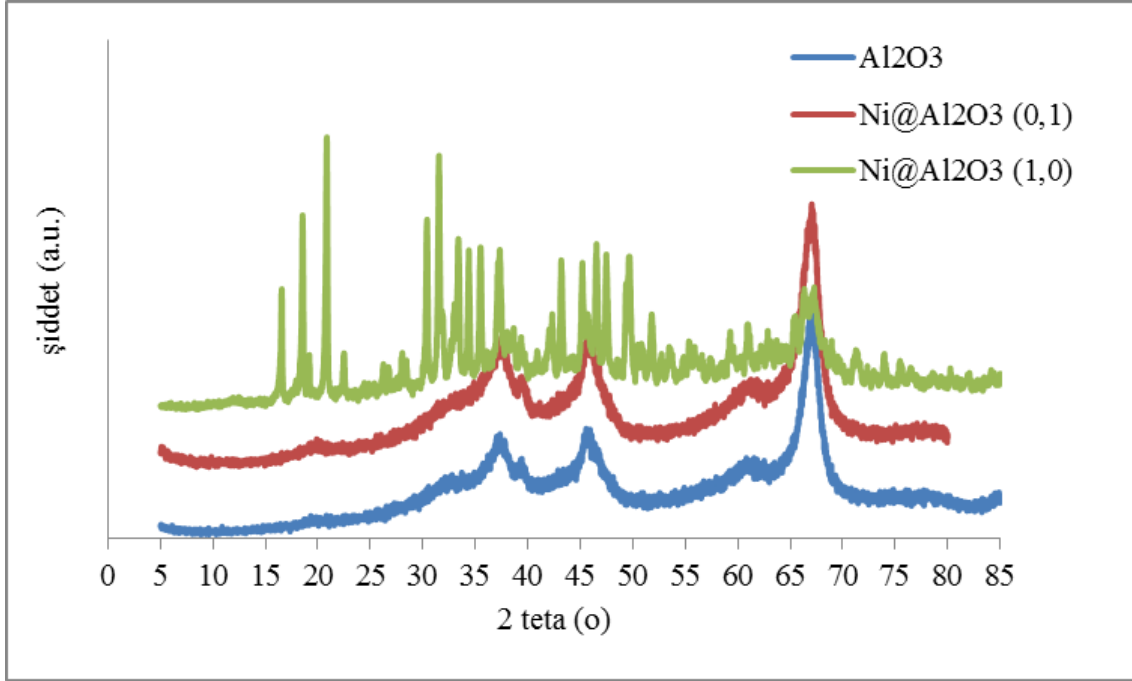
$\text{Fe@Al}_2\text{O}_3$ tipi katalizörlerden düşük miktarda metal yüklemesine sahip olan $\text{Fe@Al}_2\text{O}_3(0,1)$ yapısında demir oksit kristallerine ait piklerin şiddeti oldukça küçükken $\text{Fe@Al}_2\text{O}_3(1,0)$ katalizöründe demir oksit kristallerinin belirgin bir şekilde varlığı görülmektedir(Şekil 4.19).



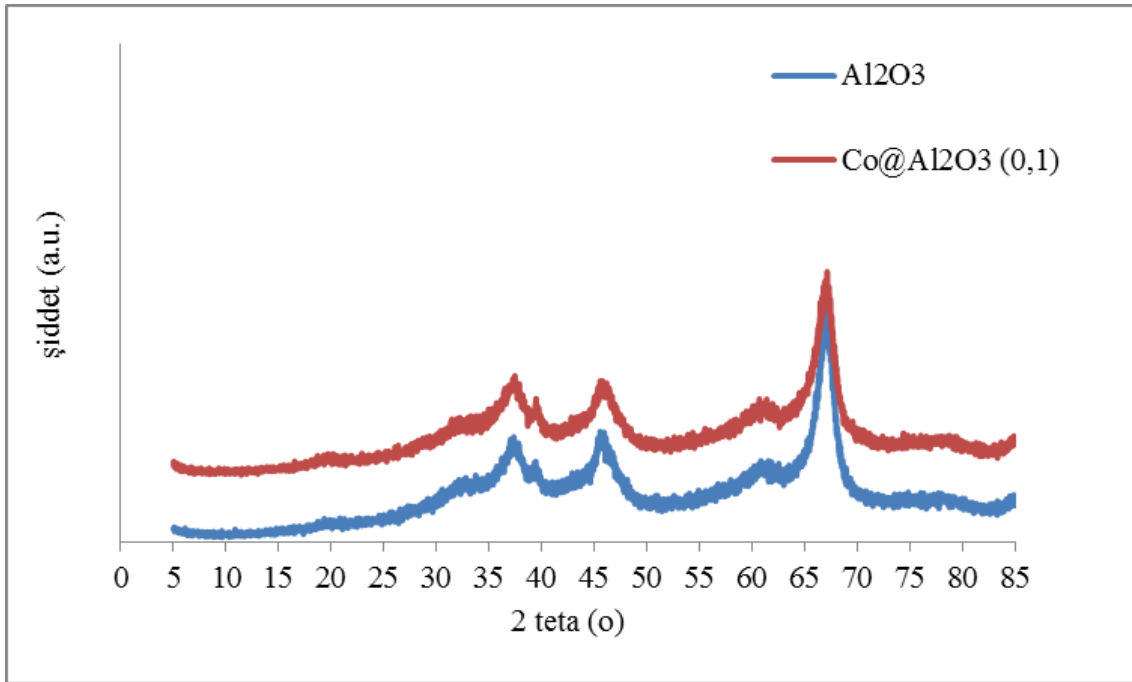
Şekil 4.18. $\text{Fe@Al}_2\text{O}_3$ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları

$\text{Ni@Al}_2\text{O}_3(1,0)$ katalizörüne ait X ışını kırınım deseninde, 2 teta açısı 37° , 43° ve 63° de gözlenen kuvvetli şiddete sahip olan pikler $\text{Ni@Al}_2\text{O}_3(1,0)$ katalizörünün yapısında NiO kristallerini işaret etmektedir (Şekil 4.19). Bu pikler $\text{Ni@Al}_2\text{O}_3(0,1)$ yapısında pek gözlenmemektedir. Bu da NiO kristallerinin alumina içinde iyi dağılım gösterdiğine işaretir.

Şekil 4.20'de sunulan $\text{Co@Al}_2\text{O}_3$ tipi katalizörlerden $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,1)$ katalizörüne ait X ışını kırınım deseninin de kobalt oksit (Co_3O_4) yapısını işaret eden pikler 2 teta açısının 37° , 45° ve 65° olduğu yerlerde çok düşük şiddette görülmektedir.



Şekil 4.19. Ni@Al₂O₃ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları

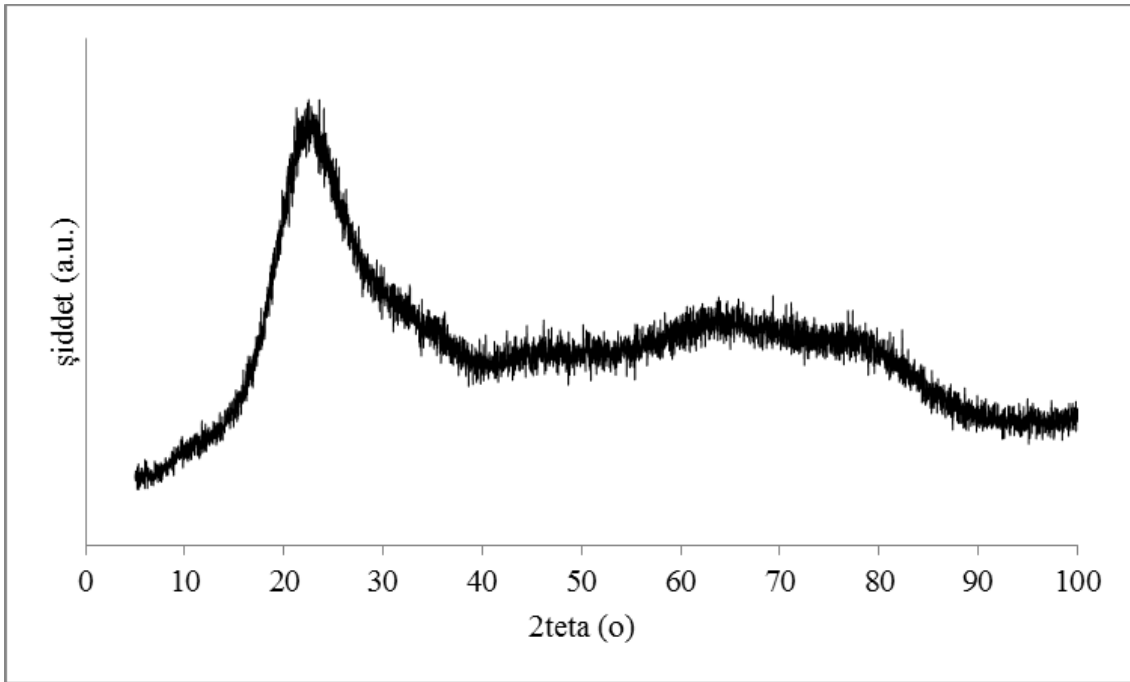


Şekil 4.20. Co@Al₂O₃ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları

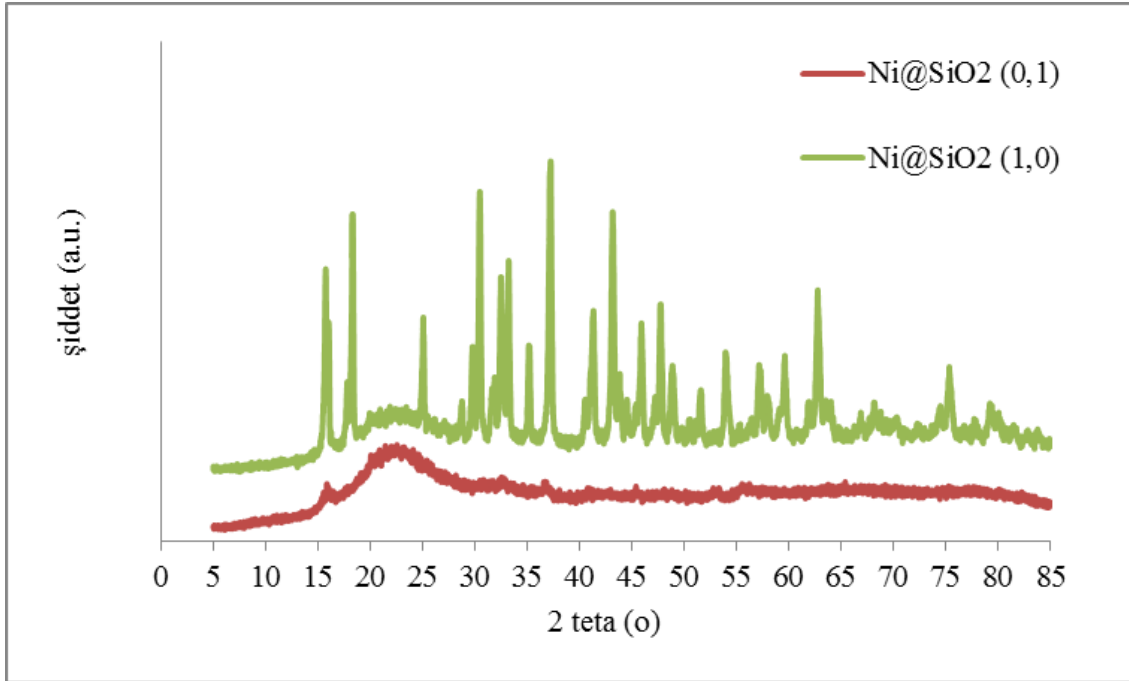
Silikat destekli katalizörlere ait sonuçlar

Tez kapsamında silikat destek kullanılarak hazırlanan katalizörlerin kalsinasyon sonrası gerçekleştirilen analizlerinden elde edilen X-ışını kırınım desenlerinde amorf silika

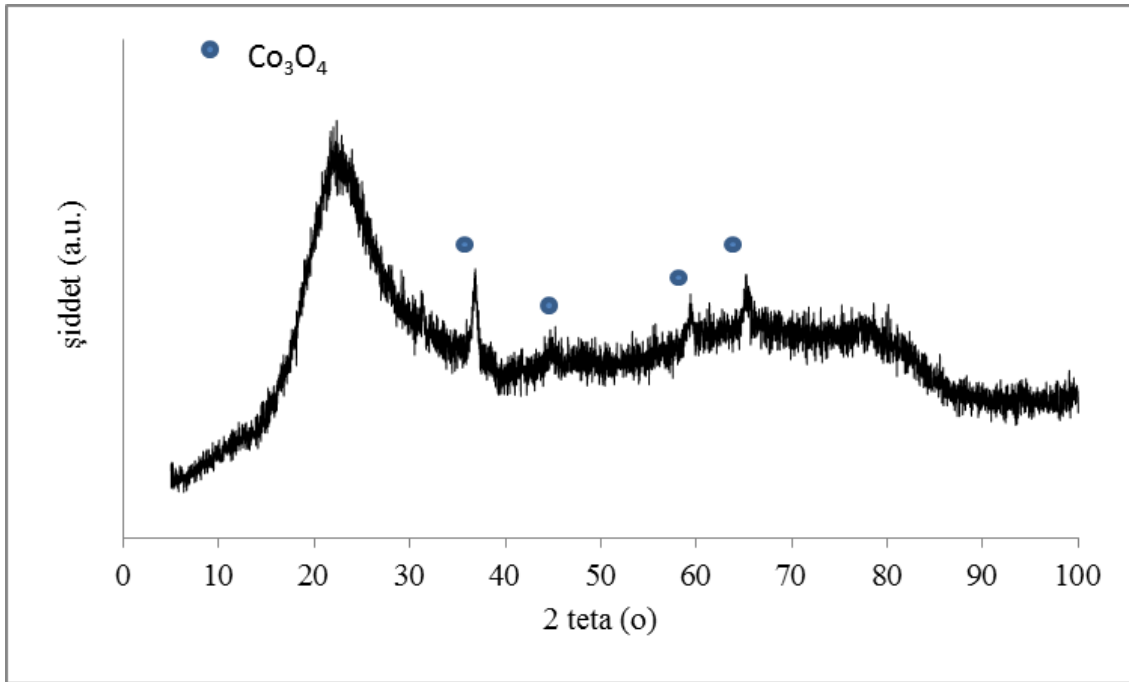
yapısını işaret eden ve 2 teta açısının 20° olduğu bölgede oluşan geniş pikler görülmüştür (Şekil 4.21 ve 4.23). Demir öncül maddesi kullanılarak hazırlanan Fe@SiO_2 tipi katalizörlerden $\text{Fe@SiO}_2(0,1)$ katalizöründe demir bileşiklerine dair herhangi bir pik gözlenmemektedir. Bu durum demirin amorf silika içerisinde çok iyi dağılım yaptığı şeklinde de yorumlanabileceği gibi demir öncül maddenin katalizör yapısına hiç girmediği şeklinde de yorumlanabilir. Buna karşın Şekil 4.22’de görüldüğü üzere hazırlanan $\text{Ni@SiO}_2(0,1)$ katalizörünün yapısında 2 teta açısının 37° , 43° ve 63° olduğu yerlerde gözlenen çok zayıf şiddetteki pikler NiO yapısının (111), (200) ve (220) yüzeylerini işaret etmektedir [19].Co@SiO₂ tipi katalizörlerden metal/destek oranı 0,10 için olan XRD sonucunda 2 teta açısının $36,88^\circ$; $45,24^\circ$ ve $65,18^\circ$ oldu yerlerde görülen pikler Co₃O₄ kristalinin sırasıyla (311), (400), (511) ve (440) yüzeylerini işaret etmektedir [24].Kobalt ve nikel kullanılarak hazırlanan katalizörlerde gözlenen piklerin şiddeti zayıf olduğu için kristal boyut hesaplamasına gidilmemiştir [26].



Şekil 4.21. $\text{Fe@SiO}_2(0,10)$ katalizörüne ait XRD sonucu



Şekil 4.22. Ni@SiO₂ tipi katalizörlere ait XRD sonuçları



Şekil 4.23. Co@SiO₂(0,10) katalizörüne ait XRD Sonucu

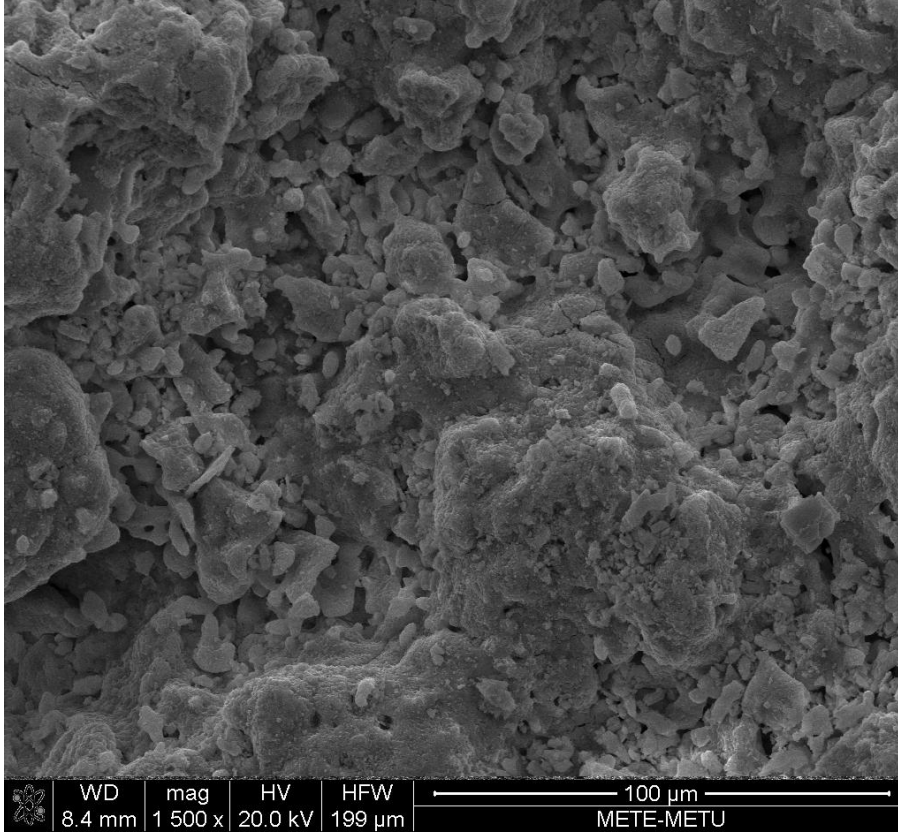
4.1.3. Katalizörlere ait SEM-EDS sonuçları

Amonyaktan CO_x bileşenleri içermeyen temiz hidrojen eldesi için ıslak emdirme yöntemi uygulanarak hazırlanan seryum oksit, alumina ve silikat destekli demir, nikel ve kobalt

yüklenmiş katalizörlerin morfolojik yapıları ve yüklenen metal miktarları SEM-EDS analizleri ile belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar bu bölümde sunulmakta ve tartışılmaktadır. EDS analizine dair detaylı sonuçlar ayrıca EK-2-3-4 kısmında bulunmaktadır.

Seryum oksit destekli katalizörlere ait sonuçlar

Daha önce bahsedildiği üzere seryum oksit, seryum nitrat tuzunun kalsine edilmesi ile elde edilmiş olup EK 2.'de verildiği üzere içeriğinde seryumun bulunduğu herhangi bir safsızlığın bulunmadığı, yapıdaki CeO_2 kristallerinin XRD analizi ile belirlendiği, $100 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olan bir malzeme olup, SEM görüntüsü Resim 4.1'de sunulmaktadır.



Resim 4.1. Saf seryum oksit malzemesinin SEM görüntüsü

Seryum oksit destek üzerine nikel yüklenerek hazırlanan katalizörlerde, kullanılacak olan metal öncül maddenin miktarı metal öncül maddenin ağırlığının destek maddesi olan seryum oksitin ağırlığına oranı 0,1; 0,2; 0,4 ve 1,0 olacak şekilde hazırlanmış olup,

malzemelerin EDS sonuçlarına göre ağırlıkça ve atomik olarak hesaplanan Ni/Ce oranları ve sentez çözeltisinde kullanılan miktarlarına göre hesaplanan atomik Ni/Ce oranı Çizelge 4.3’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.3. Ni@CeO₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları

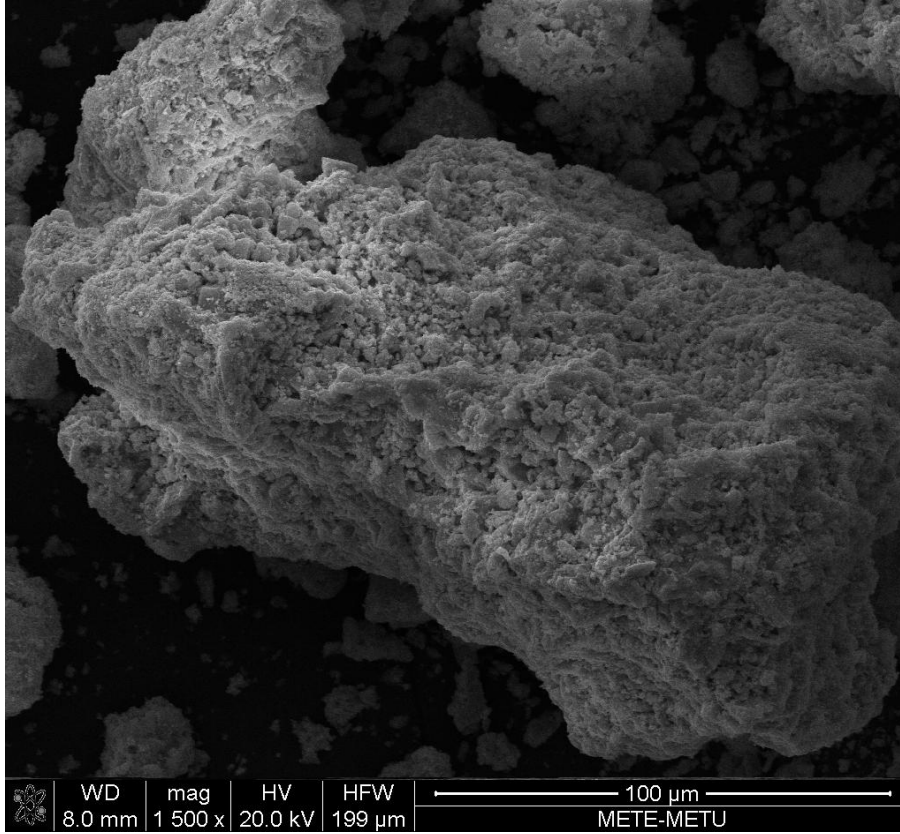
| Katalizör | Ce | | Ni | | Cl | | Ni/Ce (Wt) | Ni/Ce (At) | Ni/Ce (At) Sentez çöz. |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------------|------------|------------------------|
| | Wt % | At % | Wt % | At % | Wt % | At % | | | |
| Ni@CeO ₂ (0,1) | 94,83 | 85,82 | 3,18 | 6,86 | 1,78 | 6,38 | 0,03 | 0,08 | 0,13 |
| Ni@CeO ₂ (0,2) | 86,82 | 68,79 | 9,0 | 17,02 | 3,06 | 9,59 | 0,10 | 0,25 | 0,27 |
| Ni@CeO ₂ (0,4) | 79,27 | 56,63 | 14,50 | 24,72 | 5,02 | 14,18 | 0,18 | 0,44 | 0,54 |
| Ni@CeO ₂ (1,0) | 60,31 | 35,65 | 30,66 | 43,25 | 9,03 | 21,10 | 0,51 | 1,21 | 1,34 |

Ni@CeO₂(0,1) katalizörünün sentez çözeltisinde Ni/Ce atomik oranı 0,13 iken EDS sonucu 0,08 olarak bulunmuştur. Çizelge 4.3’den görüldüğü üzere Ni@CeO₂(0,2), Ni@CeO₂(0,4), Ni@CeO₂(1,0) katalizörlerinin sentez çözeltilerindeki atomik oranları sırasıyla 0,27; 0,54 ve 1,34 iken EDS sonuçlarından hesaplanan oranlar 0,25;0,44 ve 1,21 olarak bulunmuştur. Bu durum uygulanan yöntem ile hedeflenen metal yükleme oranına yaklaşıldığını göstermektedir.

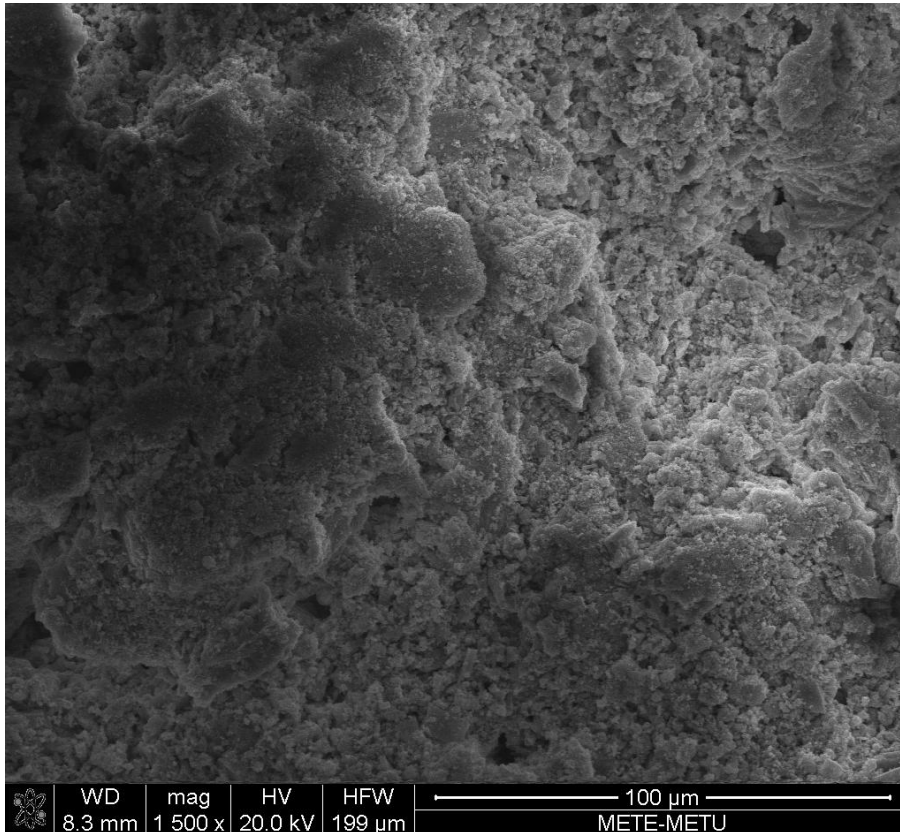
EDS sonuçlarında gözlenen önemli bir husus ise katalizörlerin yapısında belirli miktarda Cl atomlarının bulunması olmuştur. Katalizör hazırlanırken nikel öncül madde olarak NiCl₂ kullanılmış ve bunu uzaklaştırmak için kalsinasyon işlemi yapılmıştı. Ancak elde edilen bu sonuçlar, uygulanan uzaklaştırma işleminin veya çalışma şartlarının, sıcaklık gibi, yeterli olmadığını işaret etmektedir.

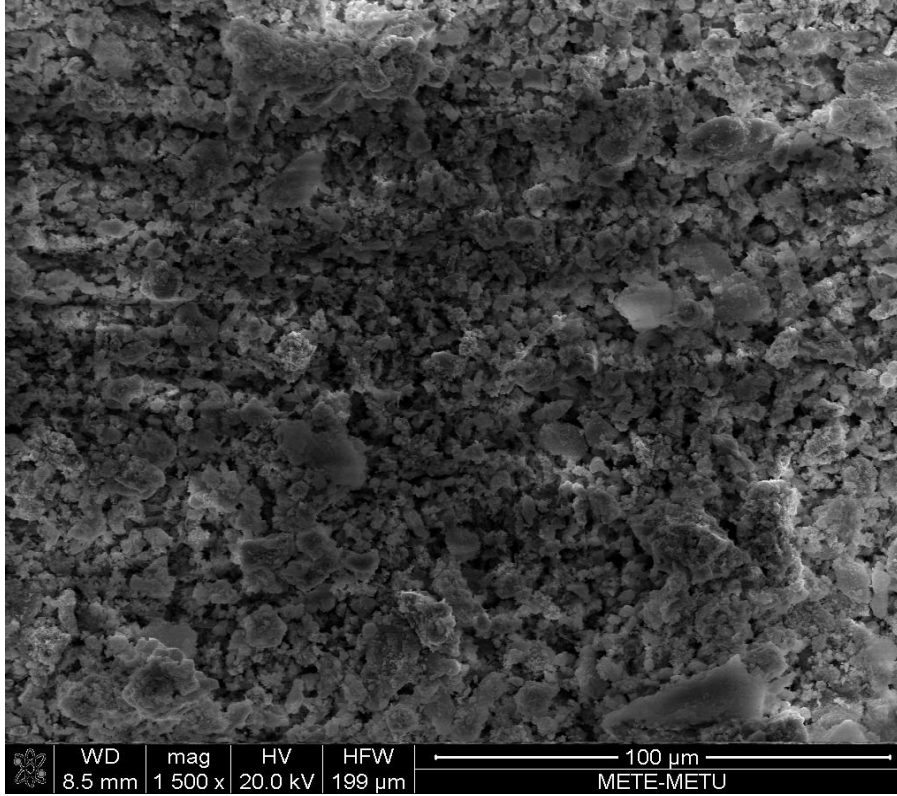
Ni@CeO₂(0,2), Ni@CeO₂(0,4) ve Ni@CeO₂(1,0) katalizörlerin morfolojik yapılarını gösteren SEM görüntüleri Resim 4.2 ve 4.4 de sunulmaktadır. Azot fizisorpsiyon çalışması sonrasında nikel yüklü seryum oksitin yüzey alanının saf seryum oksitten daha düşük çıktığı, ve nikel yükleme miktarının artmasıyla yüzey alanındaki düşüşün devam ettiği görülmüştü. Bu durum yüklenen nikelin katalizörün gözenekleri içine yerleşmiş ve kimi gözenekleri de bloke etmiş olmasından ileri gelmekte olduğu daha önce ifade edilmişti. Malzemelerin morfolojik yapılarına bakıldığında nikel yükleme ile belirgin bir değişikliğe

uğramadığı saf seryum oksit görüntüsü ile kıyaslandığında söylenilebilir.



Resim 4.2. Ni@CeO₂(0,2) malzemesinin SEM görüntüsü



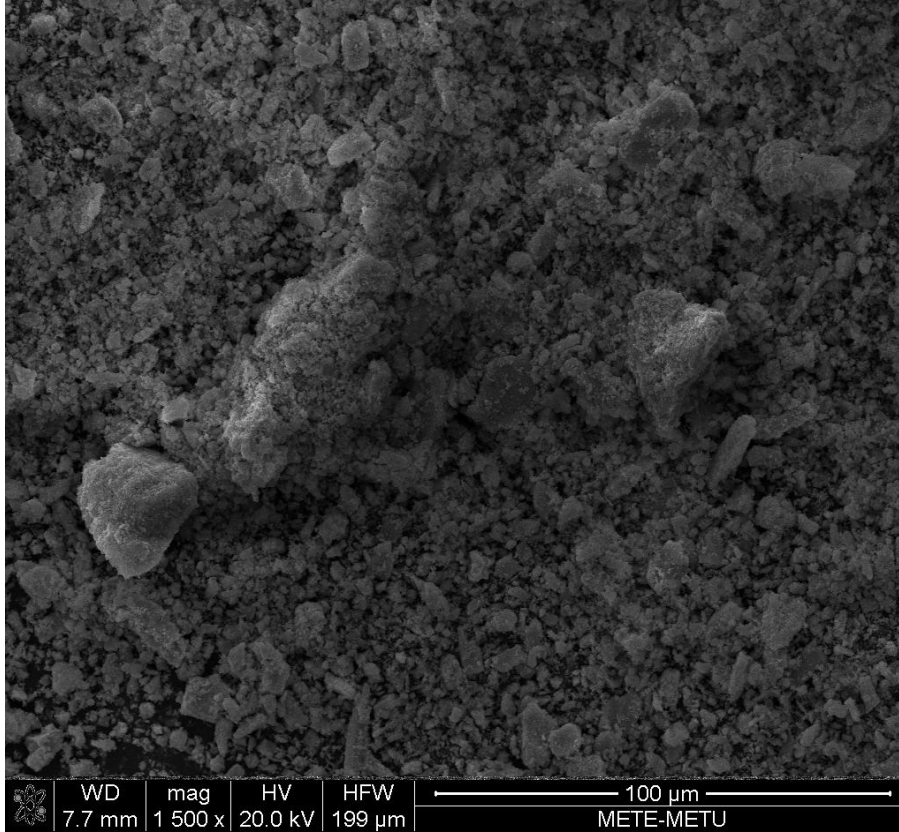
Resim 4.3. Ni@CeO₂(0,4) malzemesinin SEM görüntüsüResim 4.4. Ni@CeO₂(1,0) malzemesinin SEM görüntüsü

Co@CeO₂ tipi katalizörlerin hazırlanması sırasında öncül madde olarak kullanılan kobalt nitrat miktarı ve metal öncül maddenin ağırlığının destek maddesi olan seryum oksitin ağırlığına oranı detaylıca Çizelge 3.1’de sunulmuş olup, sentezlenen Co@CeO₂ tipi katalizörlerden Co@CeO₂(0,1) ve Co@CeO₂(0,3) katalizörlerine ait EDS sonuçları EK 2’de verilmektedir. Bu sonuçlara göre ağırlıkça ve atomik olarak hesaplanan Co/Ce oranları ile sentez çözeltisinde kullanılan miktarlarına göre hesaplanan atomik Co/Ce oranı Çizelge 4.4’ de sunulmaktadır.

Çizelge 4.4. Co@CeO₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları

| Katalizör | Ce | | Co | | Co/Ce (Wt) | Co/Ce (At) | Co/Ce (At) Sentez çöz. |
|---------------------------|-------|-------|------|-------|------------|------------|------------------------|
| | Wt % | At % | Wt % | At % | | | |
| Co@CeO ₂ (0,1) | 98,18 | 95,28 | 1,61 | 3,71 | 0,02 | 0,04 | 0,09 |
| Co@CeO ₂ (0,3) | 92,33 | 83,50 | 7,67 | 16,50 | 0,08 | 0,20 | 0,28 |

Buna göre, belirlenen hedefe yüksek yüklemde daha çok yaklaşıldığı ve bir miktar cobalt kaybının olduğu görülmektedir. Ayrıca metal öncül madde olarak kullanılan nitrat tuzunun kalsinasyon işlemi ile başarıyla uzaklaştığı belirlenmiştir. Resim 4.5’de sunulan SEM görüntüsünde biçimleri farklı şekillerde parçacıkların yapıda yer aldığı ve saf seryum oksit yapısından farklılık sergilediği görülmektedir.



Resim 4.5. Co@CeO₂(0,3) malzemesinin SEM görüntüsü

Fe@CeO₂ tipi katalizörlerin hazırlanması sırasında öncül madde olarak kullanılan demir nitrat miktarı ve takip edilen metal öncül madde/destek maddesi oranı Çizelge 3.1’de verilmektedir. Çizelge 4.5 ve EK.2’de Fe@CeO₂ tipi katalizörlerden Fe@CeO₂(0,1) katalizörüne ait sunulan EDS verilerinden ağırlıkça ve atomik olarak hesaplanan Fe/Ce oranı ile sentez çözeltisinde kullanılan madde miktarlarına göre hesaplanan atomik Fe/Ce oranına kıyaslandığında farkın oldukça büyük olduğu görülmektedir. Katalizörlerin sentezinde uygulanan yöntemin aynı olması ve metal yükleme oranının aynı değerde örneğin 0,1’de olmasına karşın, demir yüklemesi diğer metal yüklemelerine karşın oldukça düşük seviyede gerçekleşmiştir. Uygulanan kalsinasyon işlemi ile kobalt nitrat tuzunda olduğu gibi demir nitrat tuzunda da gerekli uzaklaştırmanın kolaylıkla yapıldığı EDS

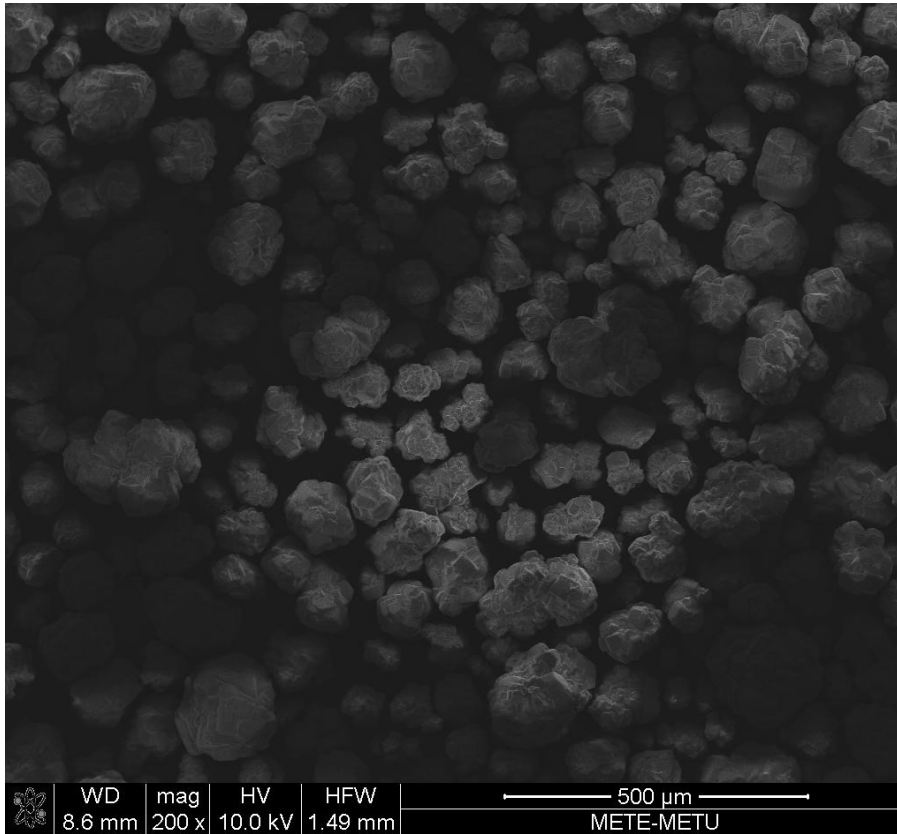
sonucundan görülmektedir.

Çizelge 4.5. Fe@CeO₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları

| Katalizör | Ce | | Fe | | Fe/Ce (Wt) | Fe/Ce (At) | Fe/Ce (At) Sentez çöz. |
|---------------------------|-------|-------|------|------|------------|------------|------------------------|
| | Wt % | At % | Wt % | At % | | | |
| Fe@CeO ₂ (0,1) | 98,50 | 94,83 | 0,89 | 2,14 | 0,01 | 0,02 | 0,09 |

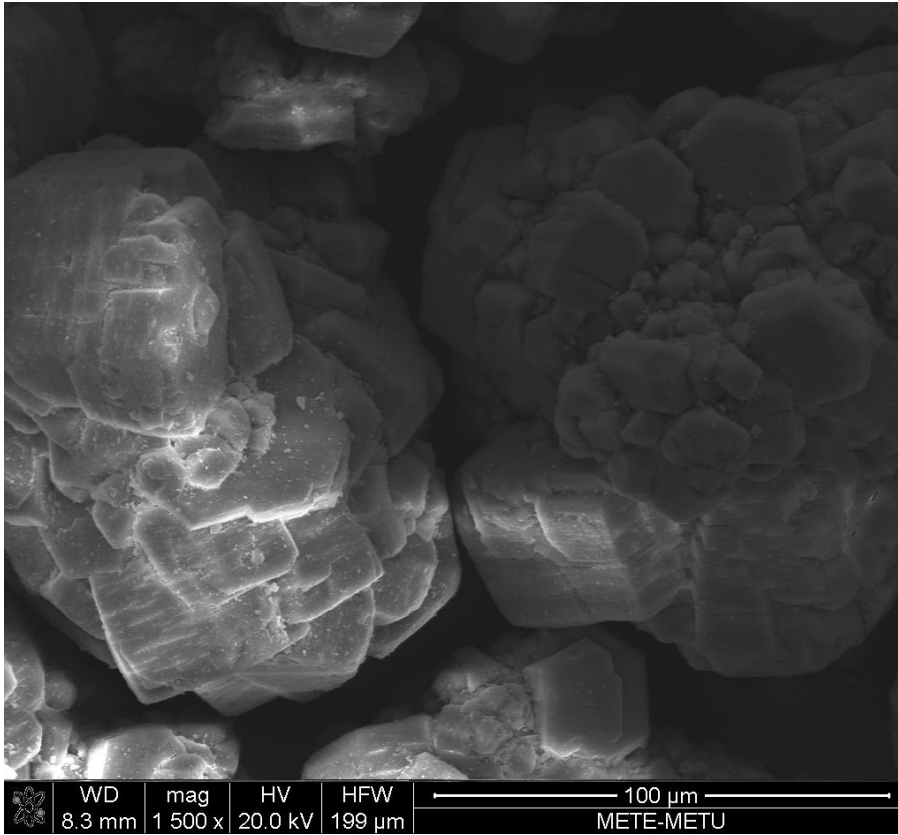
Alumina oksit destekli katalizörlere ait sonuçlar

Ticari olarak temin edilen Al₂O₃ ısıll işleme tabi tutulduktan sonra katalizörler için destek maddesi olarak kullanılmıştır. Resim 4.6 ve 4.7’de alumina malzemesine ait farklı büyütmelelerde SEM görüntüleri sunulmaktadır. Ek.3’ te sunulan EDS sonucunda yapıda herhangi bir safsızlık olmadığı görülürken, malzemedeki Al₂O₃ kristalleri ise XRD sonucu ile desteklenmektedir. Malzemenin ısıll işlem sonrası belirlenen yüzey alanı 160 m²/g şeklindedir.



Resim 4.6. Saf Al₂O₃ malzemesinin farklı büyütmede SEM görüntüsü

Resim 4.6’da sunulan SEM görüntüsünde büyüklükleri 50-80 μm arasında değişen küresel yapıları andıran parçacıklar görülürken, Resim 4.7’de 100 μm boyutunda büyük parçacıkların daha küçük parçaların agglomere olmasıyla birarada bulunduğu dikkati çekmektedir.



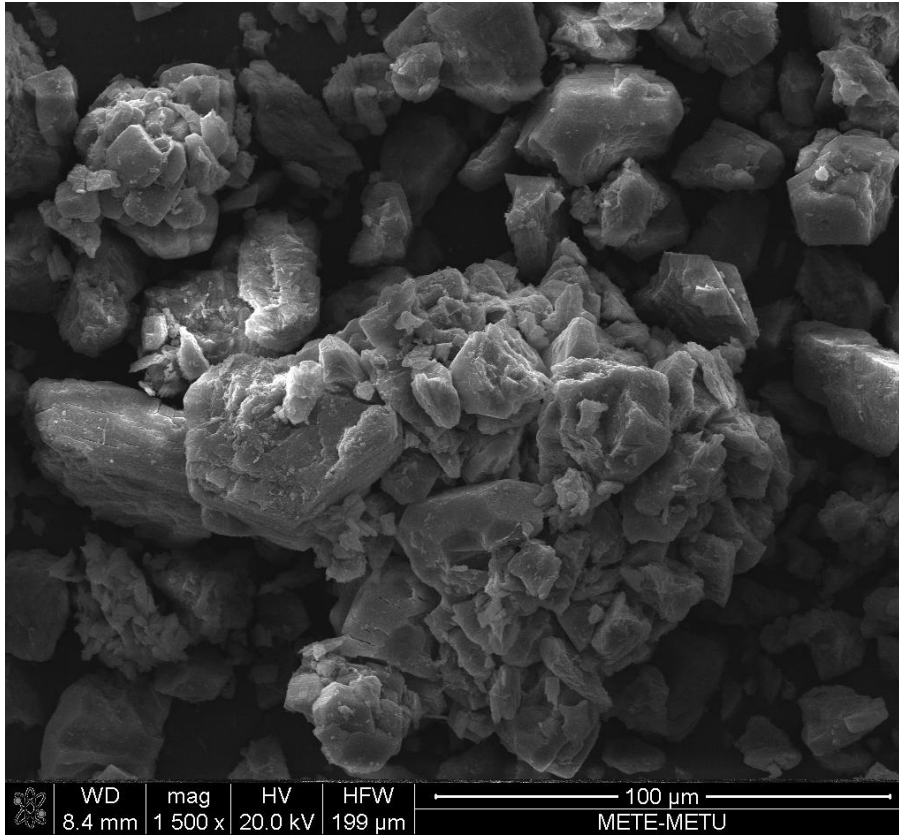
Resim 4.7. Saf Al_2O_3 malzemesinin SEM görüntüsü

Alumina destek maddesi üzerine Çizelge 3.2’de sunulan miktarda metal öncül madde kullanarak ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanan $\text{Fe@Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin EDS sonuçları Çizelge 4.6’da sunulmaktadır. Analizlere ait veriler Ek.3’ te görülebilir. Çizelge 3.2’de verilen demir nitrat ve alumina kütleleri kullanılarak hesaplanan Fe/Al atomik oranı $\text{Fe@Al}_2\text{O}_3(0,1)$, $\text{Fe@Al}_2\text{O}_3(0,2)$ ve $\text{Fe@Al}_2\text{O}_3(1,0)$ için sırası ile 0,03-0,06 ve 0,29 bulunmuştur. EDS sonuçlarına göre hesaplanan değerler ise 0,02; 0,05 ve 0,15 şeklindedir. Bu durumda düşük metal yüklemelerde metal kaybı oldukça az olup, en yüksek yüklemelerde hedeflenen değerin yarısına ulaşılmıştır. Katalizörlere ait SEM görüntülerinde topak

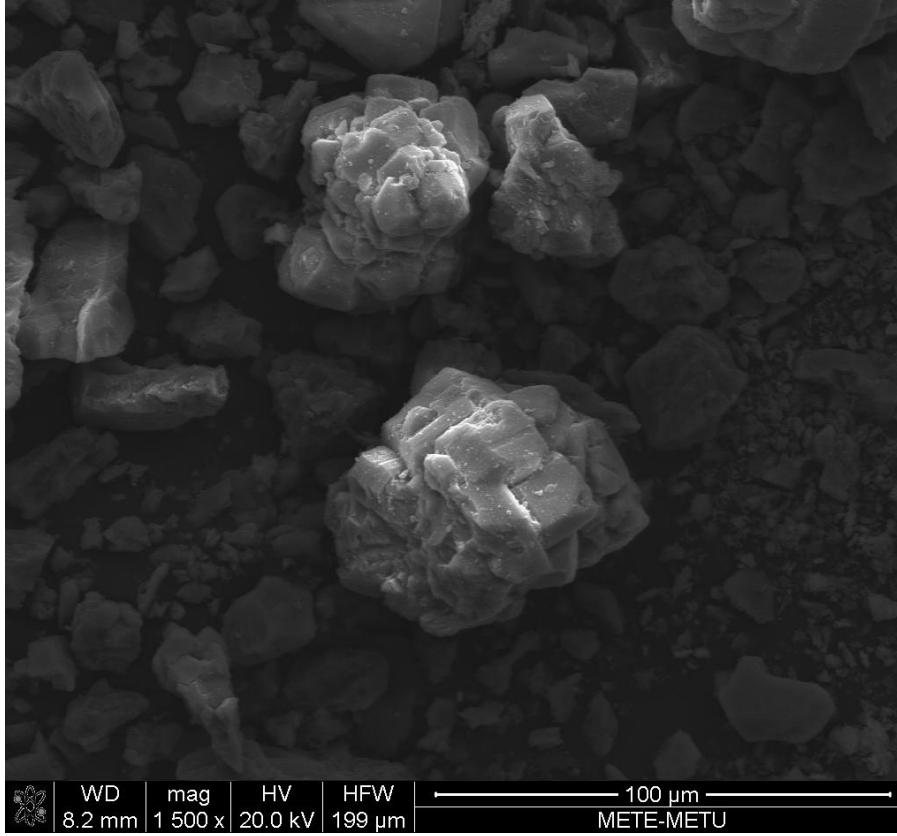
görüntüsündeki yapıların halen var olduğu ancak saf haldeki kadar düzgün ve homojen dağılımda olmadığı görülmektedir (Resim 4.8 ve 4.9).

Çizelge 4.6. Fe@Al₂O₃ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları

| Katalizör | Al | | Fe | | Fe/Al (Wt) | Fe/Al (At) | Fe/Al (At) Sentez çöz. |
|---|-------|-------|-------|-------|------------|------------|------------------------|
| | Wt % | At % | Wt % | At % | | | |
| Fe@Al ₂ O ₃ (0,1) | 96,26 | 98,16 | 3,74 | 1,84 | 0,04 | 0,02 | 0,03 |
| Fe@Al ₂ O ₃ (0,2) | 90,80 | 95,33 | 9,20 | 4,67 | 0,10 | 0,05 | 0,06 |
| Fe@Al ₂ O ₃ (1,0) | 75,99 | 86,76 | 24,01 | 13,24 | 0,32 | 0,15 | 0,29 |



Resim 4.8. Fe@Al₂O₃(0,2) malzemesinin SEM görüntüsü



Resim 4.9. Fe@Al₂O₃(1,0) malzemesinin SEM görüntüsü

Ni@Al₂O₃ tipi katalizörlerle yapılan EDS çalışmasına ait sonuçlar Çizelge 4.7’de ve analiz verileri, Ek.3’de sunulmaktadır. Ni@Al₂O₃(0,1), Ni@Al₂O₃(0,2), Ni@Al₂O₃(1,0) katalizörleri için EDS sonuçlarında elde edilen verilerle hesaplanan Ni/Al atomik oranı 0,05 ;0,09 ;0,43 şeklinde olup, Çizelge 3.2’de verilen sentez çözeltisinde kullanılan kütle miktarlarından başlanarak hesaplanan Ni/Al atomik oranları ise 0,04 ;0,08 ve 0,40’dır.

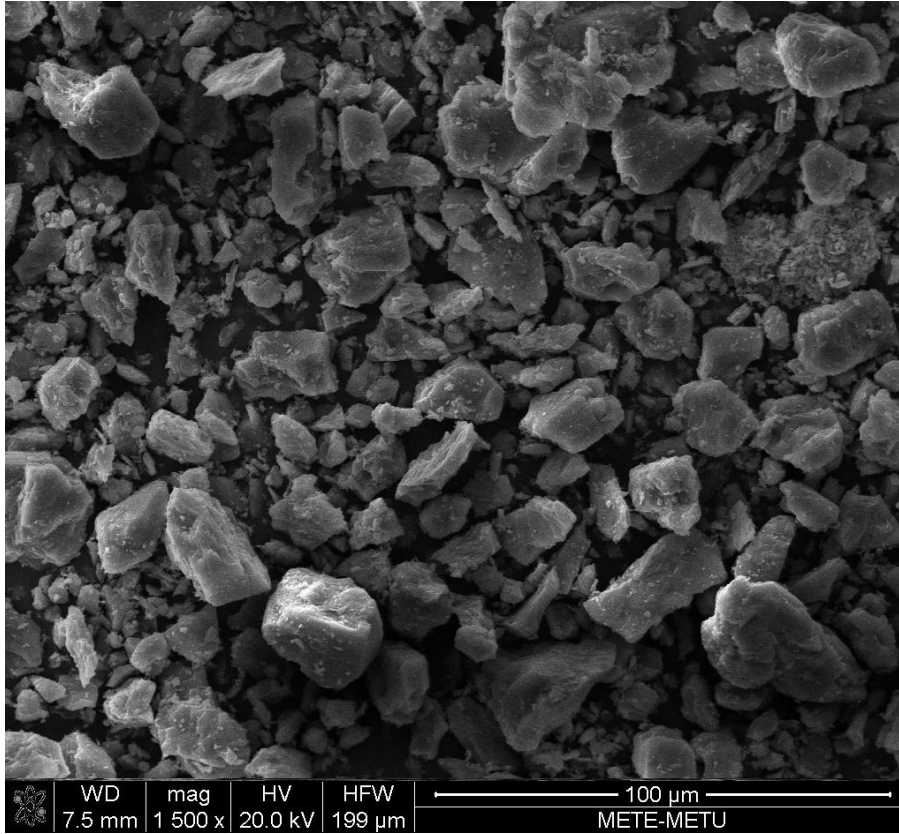
Çizelge 4.7. Ni@Al₂O₃ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları

| Katalizör | Al | | Ni | | Cl | | Ni/Al (Wt) | Ni/Al (At) | Ni/Al (At) Sentez çöz. |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|------------|------------------------|
| | Wt % | At % | Wt % | At % | Wt % | At % | | | |
| Ni@Al ₂ O ₃ (0,1) | 87,67 | 93,02 | 9,30 | 4,53 | 3,03 | 2,45 | 0,11 | 0,05 | 0,04 |
| Ni@Al ₂ O ₃ (0,2) | 77,28 | 86,09 | 15,95 | 8,17 | 6,77 | 5,74 | 0,21 | 0,09 | 0,08 |
| Ni@Al ₂ O ₃ (1,0) | 34,78 | 46,68 | 32,87 | 20,27 | 32,35 | 33,05 | 0,95 | 0,43 | 0,40 |

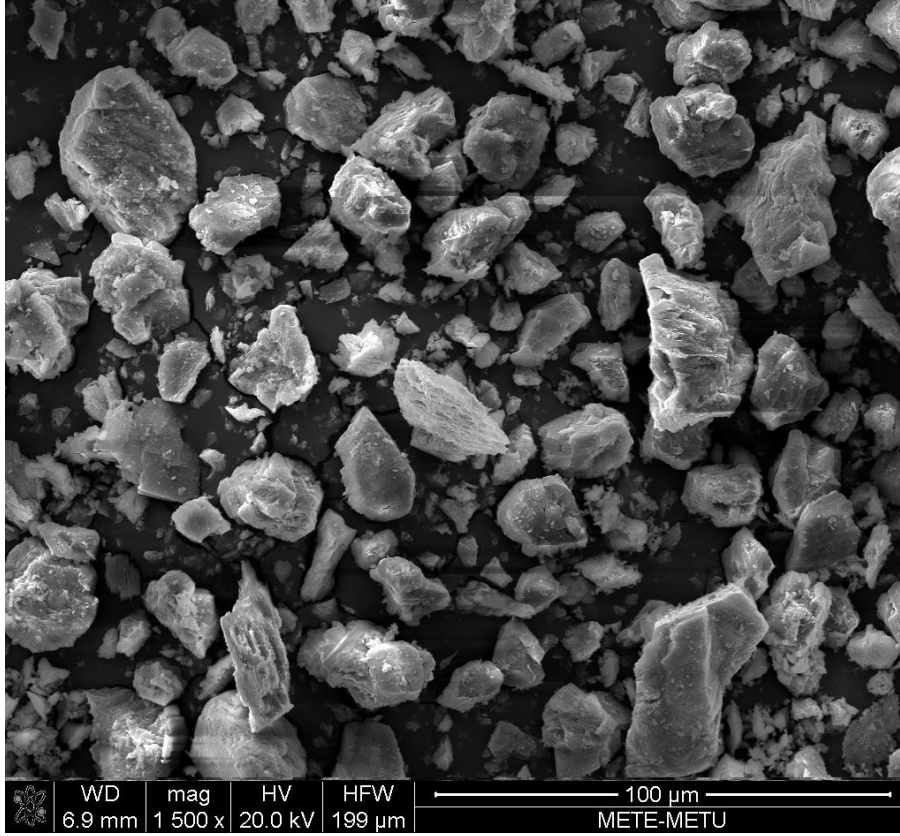
Bu sonuçlar katalizörlerin istenilen yükleme miktarlarında hazırlandığını göstermektedir. EDS sonuçlarında görülen Cl atomları, daha önce de bahsedildiği üzere nikel tuzundan

kaynaklanmakta olup, kalsinasyon işleminin bu atomun uzaklaştırılmasında yetersiz kaldığını işaret etmektedir. Bu katalizörlere ait SEM görüntüleri Resim 4.10 ve 4.12’de sunulmaktadır.

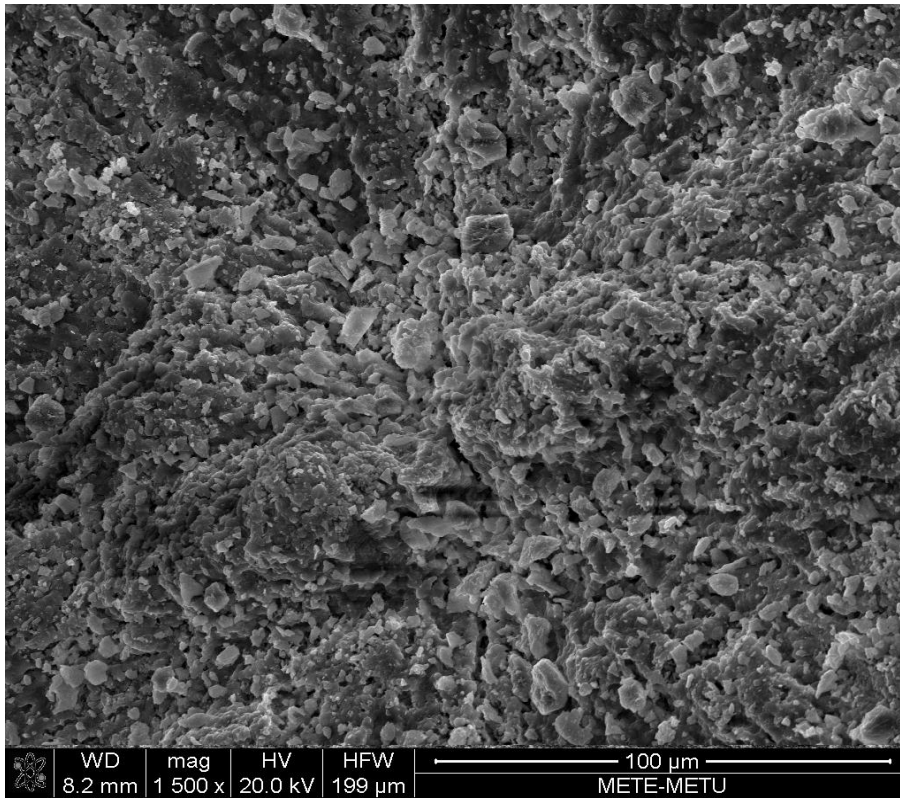
Resim 4.10 ve 4.11’de verilen $Ni@Al_2O_3(0,1)$ ve $Ni@Al_2O_3(0,2)$ katalizörlerine ait SEM görüntülerinde, Resim 4.7’de verilen saf alüminanın yapısında yer alan büyük kümeciklerin yerine daha küçük boyutlarda ve biçimleri değişken parçacıklar yer aldığı görülmektedir. Düşük metal yüklemeli $Ni@Al_2O_3$ tipi katalizörlerin aksine en yüksek metal yüklemesine sahip olan $Ni@Al_2O_3(1,0)$ katalizörünün Resim 4.12’de sunulan SEM görüntüsünde ise küçük kümelerle rastlanılmamaktadır.



Resim 4.10. $Ni@Al_2O_3(0,1)$ malzemesinin SEM görüntüsü



Resim 4.11. Ni@Al₂O₃(0,2) malzemesinin SEM görüntüsü

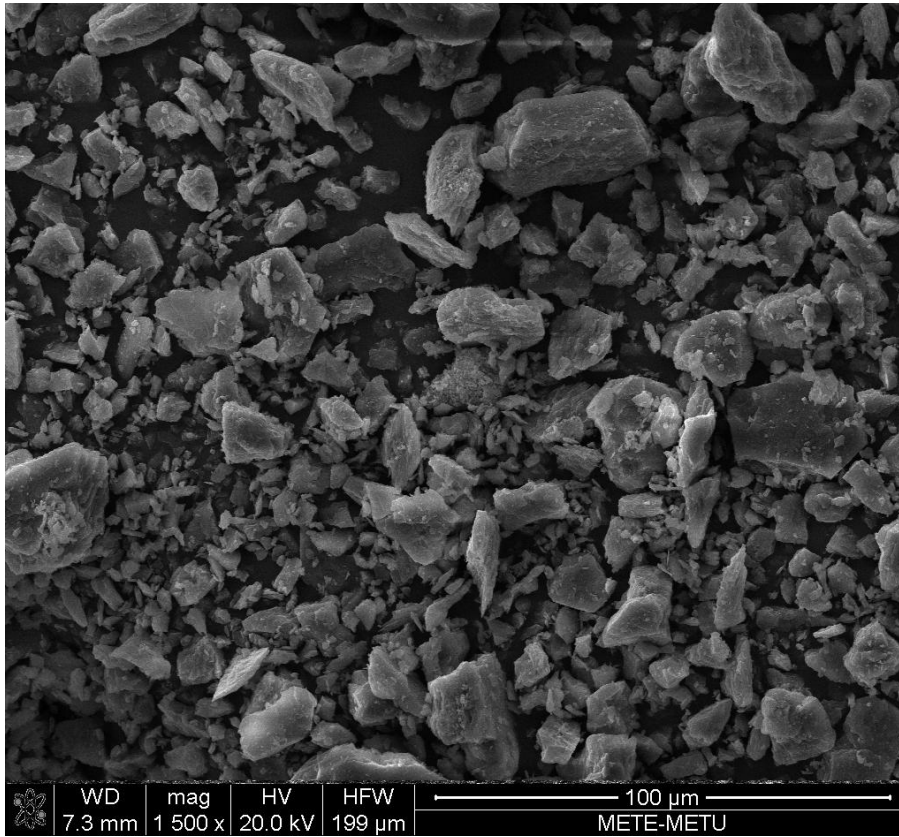


Resim 4.12. Ni@Al₂O₃(1,0) malzemesinin SEM görüntüsü

Alumina destek üzerine kobalt öncül maddenin farklı oranlarda yüklenmesi ile hazırlanan $\text{Co@Al}_2\text{O}_3$ tipi katalizörlerden $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,1)$ ve $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,2)$ 'e ait EDS sonuçları Çizelge 4.8 ve Ek.3'de sunulmakta olup, Resim 4.13 ve 4.14'de ise bu katalizörlerin SEM görüntüleri bulunmaktadır. EDS sonuçları kullanılarak hesaplanan atomik Co/Al oranı ile sentez çözeltisini hazırlamak için kullanılan ve Çizelge 4.2'de verilmiş olan madde miktarları esas alınara hesaplanan Co/Al atomik oranı kıyaslandığında istenilen orana ulaşıldığı görülmektedir.

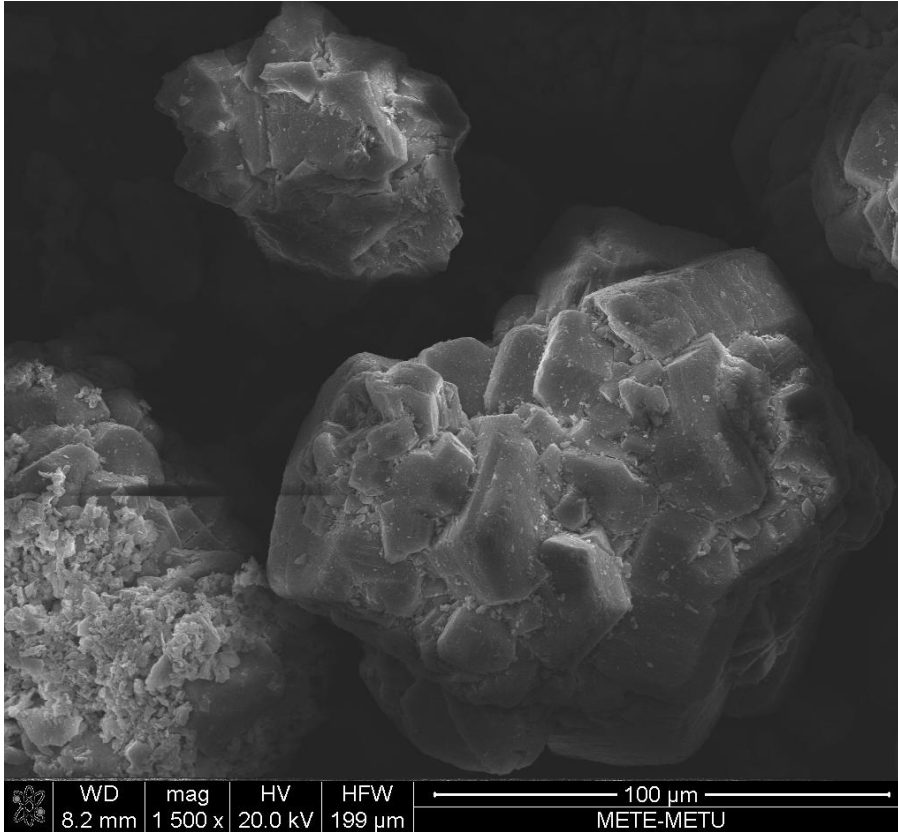
Çizelge 4.8. $\text{Co@Al}_2\text{O}_3$ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları

| Katalizör | Al | | Co | | Co/Al (Wt) | Co/Al (At) | Co/Al (At) Sentez çöz. |
|---------------------------------|-------|-------|-------|------|------------|------------|------------------------|
| | Wt % | At % | Wt % | At % | | | |
| $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,1)$ | 94,40 | 97,36 | 5,60 | 2,64 | 0,06 | 0,03 | 0,03 |
| $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,2)$ | 81,82 | 90,76 | 18,18 | 9,24 | 0,22 | 0,10 | 0,06 |



Resim 4.13. $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,1)$ malzemesinin SEM görüntüsü

Co@Al₂O₃(0,1) katalizöründe farklı biçimlerde ancak boyutları küçük yani dağılmış şekilde bulunan parçalar SEM görüntüsünde dikkati çekerken (Resim 4.13), Co@Al₂O₃(0,2) yapısında saf alumina oksit yapısında gözlenen büyüklükleri 100µm ye ulaşan büyük kümecikler Resim 4.14' de görülmektedir.



Resim 4.14. Co@Al₂O₃(0,2) malzemesinin SEM görüntüsü

Silikat destekli katalizörlere ait sonuçlar

Silikat destek üzerine nikel yüklenerek hazırlanan Ni@SiO₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları, bu sonuçlar ile hesaplanan Ni/Si atomik oranı ve Çizelge 3.3' de sentez çözeltisi hazırlanırken kullanılan madde miktarları esas alınarak hesaplanan Ni/Si atomik oranları Çizelge 4.9'da sunulmaktadır. Düşük metal yüklemesinde hazırlanan katalizörler, yani Ni@SiO₂(0,1) ve Ni@SiO₂(0,2) için, EDS sonuçları ile sentez çözeltisinden elde edilen sonuçların daha uyumlu olduğu görülürken, metal yükleme miktarı arttıkça farkın arttığı görülmektedir, örneğin Ni@SiO₂(0,4) için sentez çözeltisinde Ni/Si atomik oranı 0,19 iken EDS sonucundan 0,14 olarak bulunmaktadır. Yüklemenin en yüksek olduğu Ni@SiO₂(1,0) katalizöründe istenilen oranın ancak yarısına yaklaşıldığı görülmektedir. Bu durumda epey

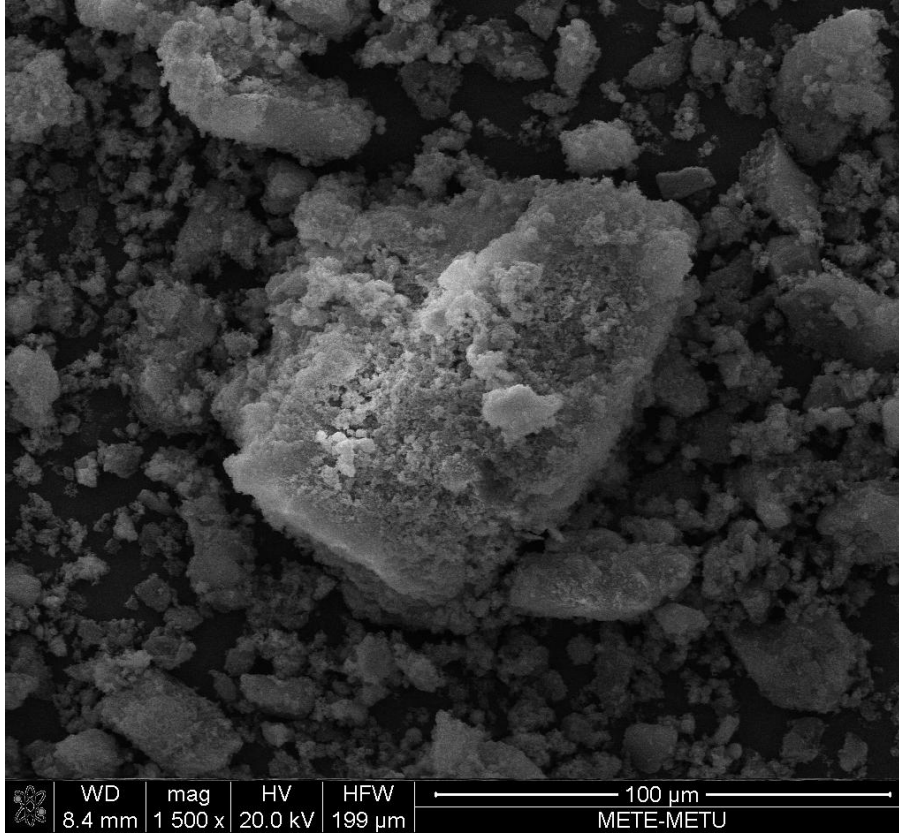
yüksek miktarda nikel kaybını işaret etmektedir. Aynı yöntem takip edilerek ve nikel klorit öncül maddesi kullanılarak hazırlanan seryum oksit ve alumina destekli katalizörlerde de görüldüğü üzere, silikat destekli katalizörlerde de belirli miktar Cl atomlarının kalsinasyon işlemi sonrasında yapıda kaldığı Çizelge 4.9’da farkedilmektedir.

Çizelge 4.9. Ni@SiO₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları

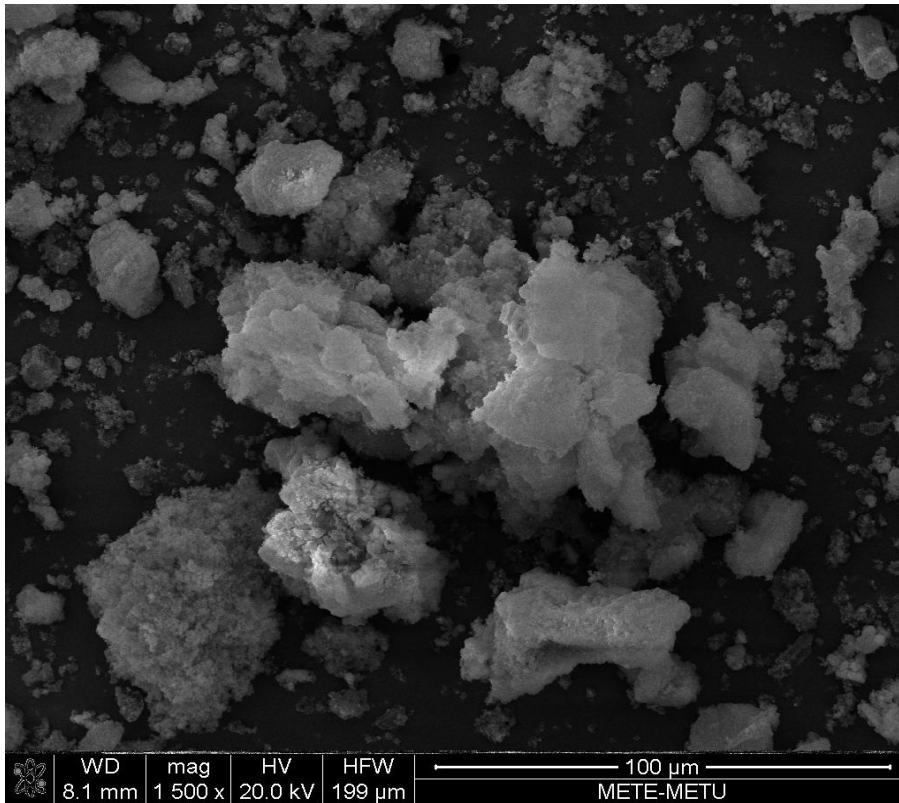
| Katalizör | Si | | Ni | | Cl | | Ni/Si (Wt) | Ni/Si (At) | Ni/Si (At) Sentez çöz. |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|------------|------------------------|
| | Wt % | At % | Wt % | At % | Wt % | At % | | | |
| Ni@SiO ₂ (0,1) | 81,57 | 86,96 | 8,21 | 4,19 | 9,37 | 7,91 | 0,10 | 0,05 | 0,05 |
| Ni@SiO ₂ (0,2) | 77,53 | 84,16 | 10,22 | 5,31 | 12,25 | 10,53 | 0,13 | 0,06 | 0,09 |
| Ni@SiO ₂ (0,4) | 65,20 | 75,22 | 19,41 | 10,72 | 15,39 | 14,06 | 0,30 | 0,14 | 0,19 |
| Ni@SiO ₂ (1,0) | 50,61 | 62,23 | 26,76 | 15,74 | 22,63 | 22,04 | 0,53 | 0,25 | 0,47 |

Ni@SiO₂ tipi katalizörlerden, Ni@SiO₂(0,2), Ni@SiO₂(0,4) ve Ni@SiO₂(1,0) katalizörlerine ait SEM görüntüleri sırasıyla Resim 4.15, 4.16 ve 4.17 da sunulmaktadır. Ni@SiO₂(0,2) yapısında bilinen silika morfolojisine daha çok rastlanırken, Ni@SiO₂(0,4) ve Ni@SiO₂(1,0) yapılarında ise nikel oksit kristallerini içerdiği düşünülen parçacıklar belirginleşmiştir.

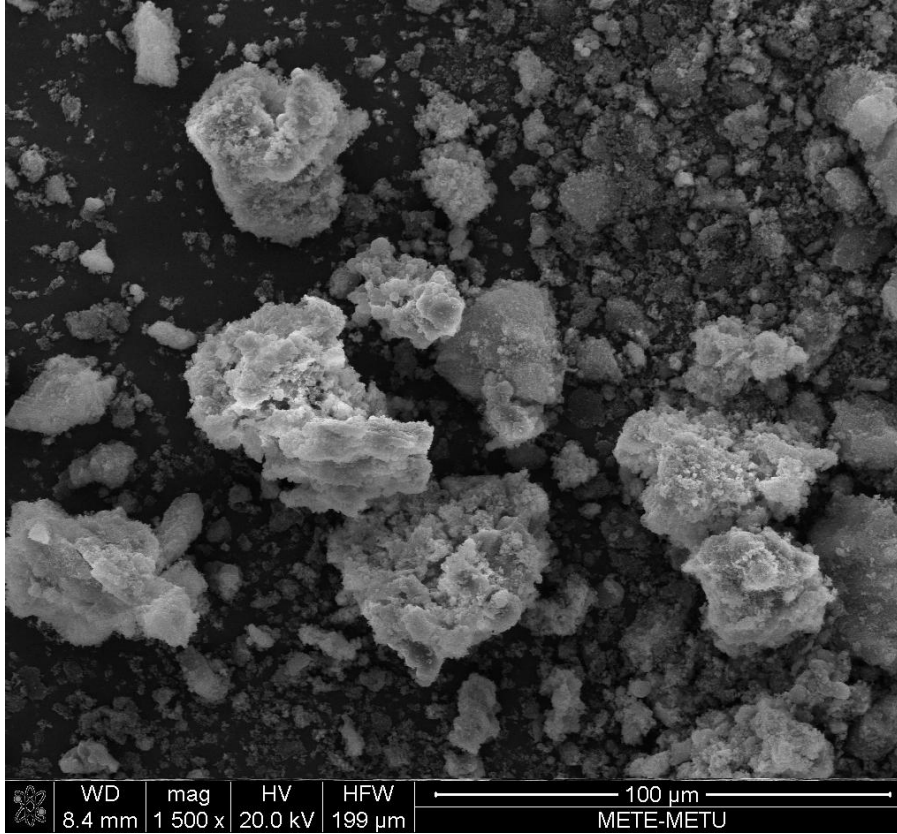
Silikat destek üzerine tek bir metal yükleme oranında hazırlanan Fe@SiO₂(0,1) ve Co@SiO₂(0,1) katalizörlerine ait EDS sonuçları sırasıyla Çizelge 4.10 ve 4.11 de sunulmaktadır. İlgili datarlar EK.4’de verilmektedir. Her iki katalizör için sentez çözeltisinde kullanılan öncül madde ve destek maddesi miktarları esas alınarak hesaplanan Metal (Fe,Co)/Si atomik oranı 0,03 olup EDS analizlerinden elde edilen sonuçlarla hesaplanan oranlar ie 0,02 ve 0,03’tür.



Resim 4.15. Ni@SiO₂(0,2) malzemesinin SEM görüntüsü



Resim 4.16. Ni@SiO₂(0,4) malzemesinin SEM görüntüsü



Resim 4.17. Ni@SiO₂(1,0) malzemesinin SEM görüntüsü

Çizelge 4.10. Fe@SiO₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları

| Katalizör | Si | | Fe | | Fe/Si (Wt) | Fe/Si (At) | Fe/Si (At) Sentez çöz. |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------------|---------------|---------------------------------|
| | Wt % | At % | Wt % | At % | | | |
| Fe@SiO ₂ (0,1) | 96,72 | 98,32 | 3,28 | 1,68 | 0,04 | 0,02 | 0,03 |

Çizelge 4.11. Co@SiO₂ tipi katalizörlere ait EDS sonuçları

| Katalizör | Si | | Co | | Co/Si (Wt) | Co/Si (At) | Co/Si (At) Sentez çöz. |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------------|---------------|---------------------------------|
| | Wt % | At % | Wt % | At % | | | |
| Co@SiO ₂ (0,1) | 89,08 | 96,24 | 4,68 | 2,41 | 0,05 | 0,03 | 0,03 |

4.2. Katalizörlere Ait Reaksiyon Deney Sonuçları

4.2.1. Seryum oksit destekli katalizörlere ait sonuçlar

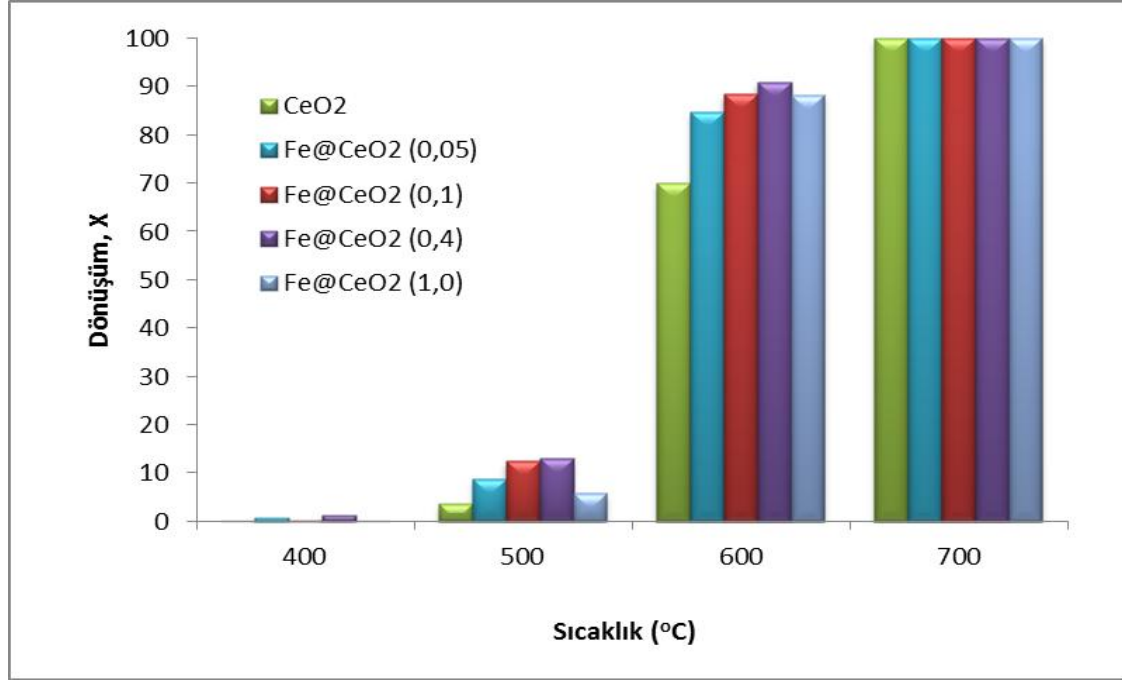
Bu bölümde seryum oksit destek maddesi kullanılarak, farklı metal yükleme oranlarında hazırlanan Fe@CeO₂, Ni@CeO₂ ve Co@CeO₂ tipi katalizörlerin amonyaktan hidrojen üretiminde aktivitesi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerden 0,1 gram kullanılarak 60 ml/dak saf amonyak akışı ve 400-700°C aralığında değişen reaksiyon sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır.

Seryum oksit destekli demir yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Seryum destek üzerine demir nitrat öncül maddesinin ıslak emdirme yöntemi ile yüklenmesi ile hazırlanan Fe@CeO₂ tipi katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesindeki aktivitesi, saf seryum oksit malzemesinin aynı çalışma koşulları altında amonyaktan hidrojen üretimindeki aktivitesi ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.24'te sunulmaktadır.

Bu katalizörler için destek olarak kullanılan seryum oksit malzemesinin aktivitesi, 500°C'de %4 civarında olup daha düşük sıcaklıklarda aktivite göstermemektedir. Sıcaklığın artırılması ile seryum oksitin aktivitesi yükselmiş, 600°C'de amonyağın hidrojene dönüşümü %70'e ulaşmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 500°C iken Fe@CeO₂(0,05) katalizörü ile %9 amonyak dönüşümü elde edilirken, aynı sıcaklıkta Fe@CeO₂(0,1) katalizörü ile %12 değerinde amonyak dönüşüm, Fe@CeO₂(0,4) katalizörüyle ise %13 değerinde dönüşüm elde edilmektedir. Yüklenen metal miktarında artış olsa da bu sıcaklıkta aktivite değerlerinde belirgin bir değişiklik görülmemiştir. En yüksek demir yüklemesine sahip olan Fe@CeO₂(1,0) katalizörünün 500°C reaksiyon sıcaklığında % 6 amonyak dönüşümü göstermiştir. Daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarına çıkıldığında, örneğin 600°C için seryum oksit üzerine demir yüklü katalizörlerde aktivite değerlerinin oldukça yükseldiği Şekil 4.24'ten görülmektedir. Fe@CeO₂(0,05) katalizörü ile % 85'e ulaşan amonyak dönüşümü Fe@CeO₂(0,4) ile %91 olmuştur. En yüksek demir yüklemesi ile hazırlanan Fe@CeO₂(1,0) ile % 88 amonyak dönüşümü alınabilmektedir. Bu durum, seryum oksit destek üzerine demir yüklemesinin ağırlıkça metal öncül/destek maddesi oranı 0,4 olarak yapılmasının en yüksek amonyak dönüşümünü verdiği, bunun üzerine çıkmanın aktiviteyi

arttırma açısından bir katkısının olmadığı aksine fazla metal yüklemesinden kaynaklanan olası gözenek kapanması, metal kümeciklerin oluşumu ve metalin iyi dağılmaması gibi durumlardan ötürü düşüş yarattığı görülmüştür. Sıcaklığın 700°C ye yükseltilmesi ile de tüm katalizörlerde toplam dönüşüm elde edilebilmektedir.

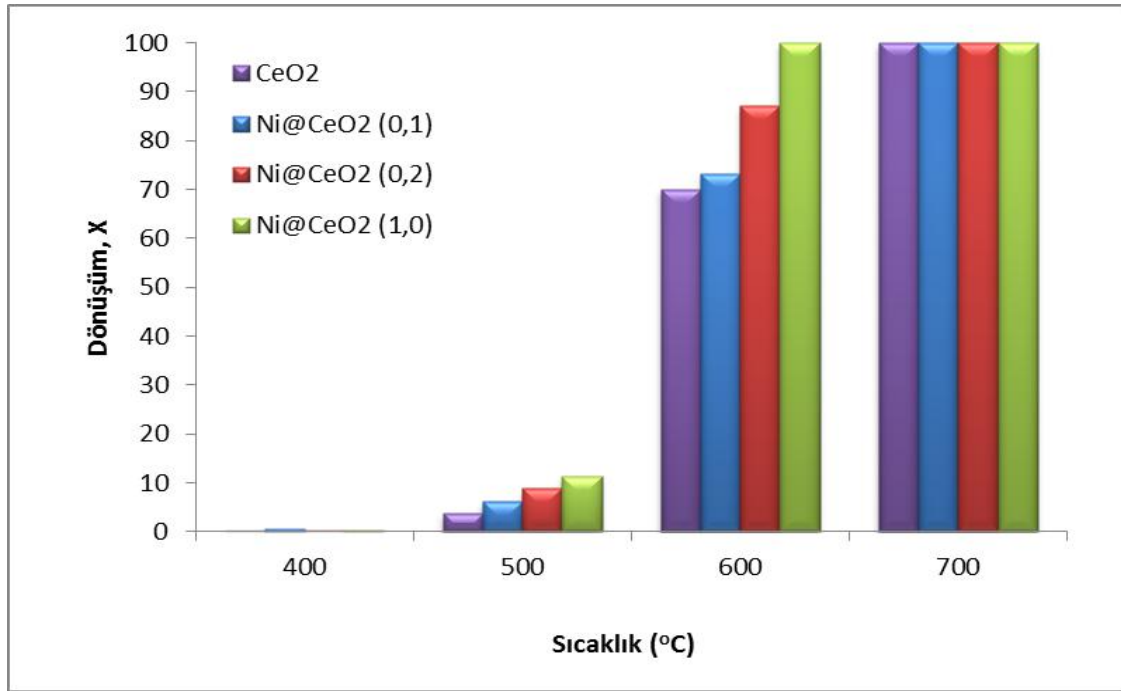


Şekil 4.24. Fe@CeO₂ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları
(katalizör miktarı: 0,1 gram, NH₃ akış hızı: 60ml/dak)

Seryum oksit destekli nikel yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Seryum oksit destek maddesi üzerine nikel öncül madde yüklenerek hazırlanan katalizörler ile yapılan amonyaktan hidrojen üretim deneylerine ait sonuçlar Şekil 4.25'te sunulmaktadır. Mezogözenekli yapıya sahip olan Ni@CeO₂ tipi katalizörlerin yapısında seryum oksit kristallerinin yanısıra NiO kristallerinin oluştuğu, düşük yüklemelerde yapı içinde dağılmış olan NiO kristallerin yüksek metal yüklemeli katalizörlerin yapısında belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Metal yüklemesindeki artış ile birlikte yüzey alanlarındaki düşüş, yüklenen metal öncül maddesinin gözeneklere de yerleştiğini göstermektedir. Şekil 4.25'de reaksiyon sıcaklığı 400°C iken çalışılan katalizörlerin hiçbirinin amonyak dönüşümü sağlamadığı görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 500°C 'ye yükseltildiğinde, daha önce belirtildiği üzere destek maddesi olarak kullanılan saf seryum oksit %3 civarında amonyak dönüşümü gösterirken, Ni@CeO₂(0,1) katalizörü %6,

Ni@CeO₂(0,2) katalizörü %9, en yüksek metal öncül madde yüklemesi ile hazırlanan Ni@CeO₂(1,0) katalizörü ise %11 dönüşüm değeri vermiştir. Reaksiyon sıcaklığı 600°C'ye yükseldiğinde, Ni@CeO₂(0,1) katalizörü ile %73 amonyak dönüşümü elde edilirken, Ni@CeO₂(0,2) katalizörü ile %87 amonyak dönüşümüne, Ni@CeO₂(1,0) katalizörüyle ise toplam dönüşüm değerine ulaşıldığı görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 600°C 'de iken toplam dönüşüm bu katalizör ile elde edilebilmekte olup reaksiyon sıcaklığı 700°C'de iken tüm katalizörler toplam dönüşüme ulaşmaktadırlar. Yapılan literatür çalışmasına göre kalsinasyon işlemi sonrası ortaya çıkan NiO yapılar, reaksiyon öncesi uygulanan indirgeme işlemi ile metalik nikel dönüşmektedir. Zhang ve arkadaşları [19], Nikel yükleme oranı arttıkça dönüşümün artması, reaksiyonda NiO'in indirgenmesi ile oluşması beklenen metalik Ni parçacıkların amonyak dönüşümde büyük rol oynadığı konusuna işaret etmektedir.

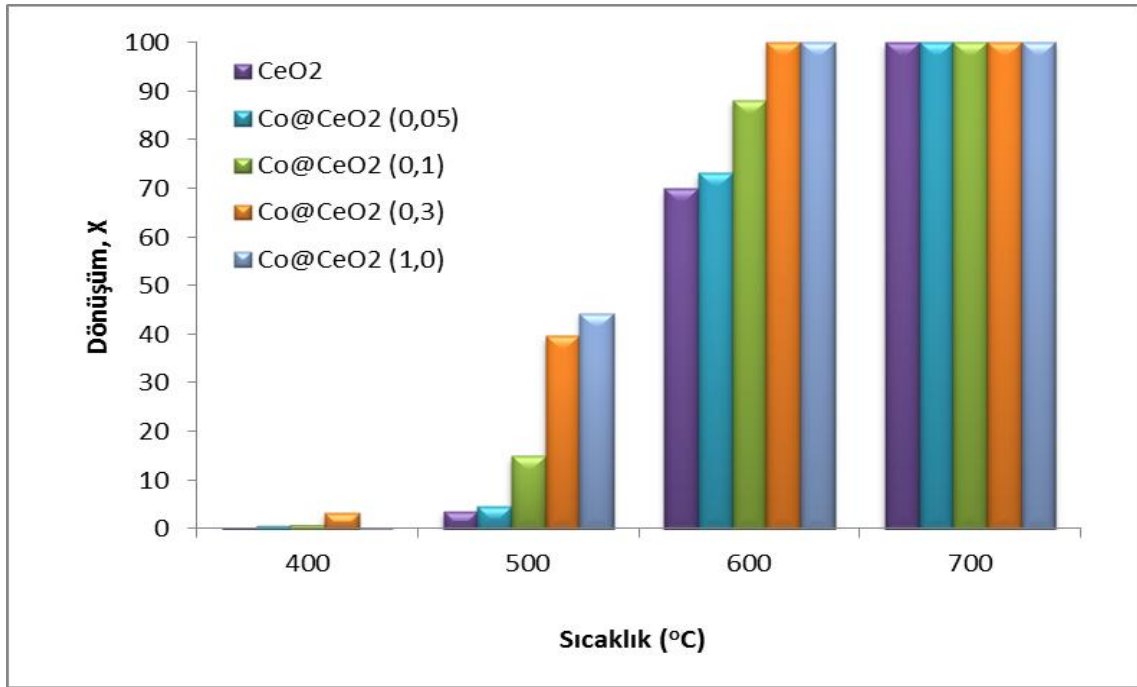


Şekil 4.25. Ni@CeO₂ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları
(katalizör miktarı : 0.1 g Amonyak akış hızı 60ml/dak)

Seryum oksit destekli kobalt yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Co@CeO₂ tipi katalizörlerin aktivitelerine ait sonuçlar metal yüklemesi yapılmamış olan saf seryum oksitin aktivitesi ile kıyaslanarak Şekil 4.26'da sunulmaktadır. Farklı miktarlarda kobalt nitrat öncül maddesi kullanılarak hazırlanan katalizörlerden,

Co@CeO₂(0,05) katalizörünün aktivitesi saf seryum oksit malzemesinin amonyaktan hidrojen eldesindeki aktivitesi ile kıyaslandığında belirgin bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Co@CeO₂(0,1) katalizörü ile amonyak dönüşümünün 500°C 'de %15 iken metal yükleme oranı artırılarak hazırlanan Co@CeO₂(0,3) katalizörü ile aynı sıcaklıkta %40 civarında bir amonyak dönüşümü elde edilmiştir. En yüksek metal yükleme oranında hazırlanan Co@CeO₂(1,0) katalizörünün ise %44 amonyak dönüşü verdiği Şekil 4.26'dan görülmektedir. Sıcaklığın 600 °C'ye yükseltilmesiyle katalizörlerin aktivitelerinde belirgin yükselişler görülmektedir, örneğin Co@CeO₂(0,05) katalizörü % 73, Co@CeO₂(0,1) katalizörü %88 amonyak dönüşümü vermiş olup bu sıcaklıkta Co@CeO₂(0,3) ve Co@CeO₂(1,0) katalizörler kullanımında toplam dönüşümün gözlenmiştir.



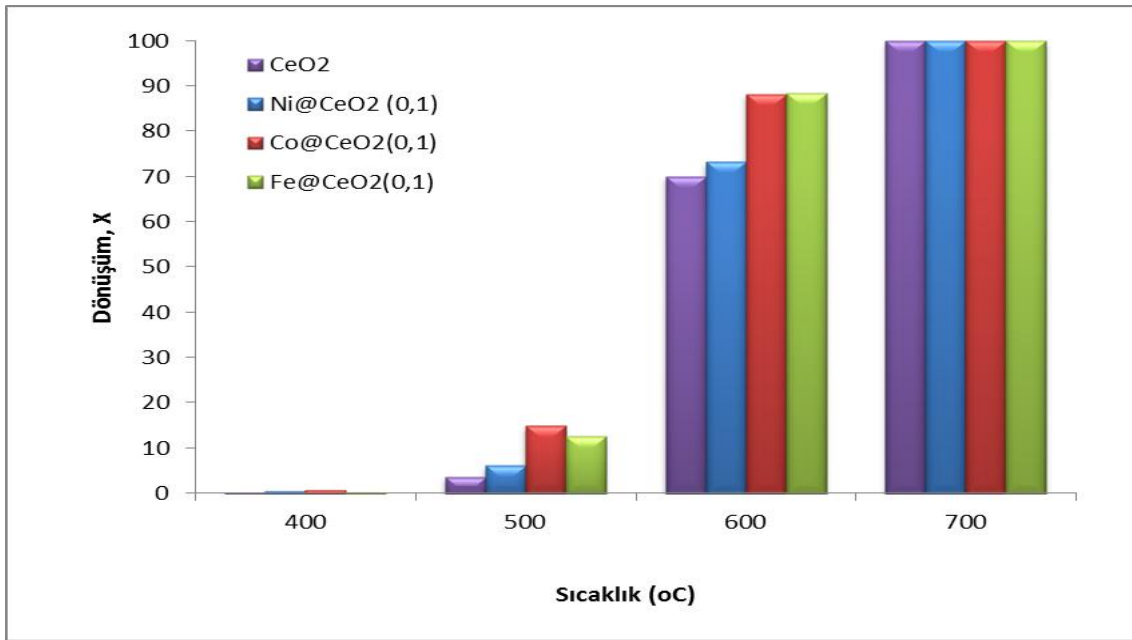
Şekil 4.26. Co@CeO₂ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları
(katalizör miktarı : 0.1 g Amonyak akış hızı 60ml/dak)

Seryum oksit üzerine kobalt öncül maddesi kullanılarak istenilen oranda hazırlanan katalizörlerin yapılarında seryum oksit kristallerin yanısıra kobalt oksit kristallerine de rastlanmıştır. Kullanılan kobalt nitrat tuzu kalsinasyon sonrasında Co₃O₄ yapısına dönüşmüştür. Daha önce belirtildiği üzere Co₃O₄ kristalleri ağırlıkça metal öncül madde /destek maddesi oranı 0,3'den küçük olacak şekilde hazırlanan katalizörlerde yapıya gömülü şekilde bulunurken, büyük olanlarda belirgin bir halde yapıda bulunmakta idi. Literatürden bilindiği üzere Co₃O₄ kristalleri, reaksiyon öncesi yapılan indirgeme işlemi

sonrasında CoO yapısına ve daha yüksek sıcaklıkta yapılan indirgemelerde ise metalik kobalta dönüşmektedir. Elde edilen sonuçlar katalizör yapısında oluşan Co_3O_4 krsitallerinin in-situ indirgeme ile CoO yapısına dönüşerek reaksiyonun oluşumda büyük rol oynadığını göstermektedir.

Seryum oksit destekli katalizörlerin kıyaslanması

Bu çalışma kapsamında farklı metaller değişik yükleme oranlarında seryum oksit destek maddesi üzerine yüklenmiş ve aktiviteleri test edilmiştir. Daha önceki kısımlarda sunulduğu üzere, aktiviteler özellikle 600°C ve üzerinde oldukça yüksek değerlere ulaşmaktadır. Elde edilen önemli sonuçlardan bir tanesi, destek maddesi olarak seçilen seryum oksit saf halde kullanıldığı takdirde amonyak parçalanması tepkimesinde belirli bir aktivite sergilemektedir. Bu durum yapıda yer alan seryum oksit kristallerinin reaksiyon için önemli olduğunu göstermektedir. Üzerine metal yüklemesiyle birlikte dönüşümlerde özellikle de yüksek sıcaklıklarda belirgin bir artış görülmektedir. Çalışmada farklı metal yüklemelerinde çalışılmış ve metal kaynağına bağlı olarak farklı etkiler gözlenmiş olsa da genel gözlenen durum bu yöndedir. Şekil 4.27 'de ise örnek olması açısından ağırlıkça metal öncül madde/destek maddesi oranı 0,10 olan katalizörlerin aynı çalışma şartları altında gerçekleştirilen deneylerinin kıyaslamalı sonucu sunulmaktadır.



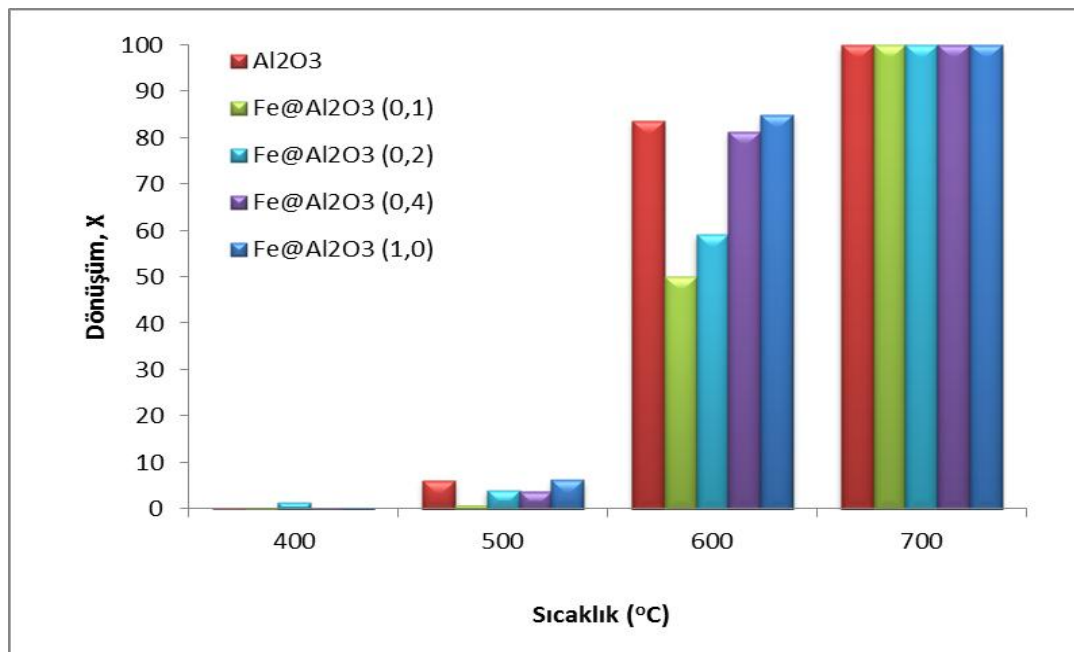
Şekil 4.27. Seryum destek üzerine %10 metal yüklemesi ile hazırlanan katalizörlerin aktivite sonuçları (katalizör miktarı: 0.1 gram, NH_3 akış hızı: 60ml/dak)

4.2.2. Alumina destekli katalizörlere ait sonuçlar

Çalışmanın bu kısmında alumina destek kullanılarak demir, kobalt ve nikel yüklenmiş katalizörlere ait aktivite sonuçları sunulmaktadır. Çizelge 3.2'den görüleceği üzere, hazırlanan katalizörlerin sentez çözeltilerinde ağırlıkça metal öncül maddenin destek maddesine oranı 0,10 ile 1,0 aralığında değiştirilerek emdirme yöntemi uygulanmıştır. Sentezlenen katalizörlerden 0,1 gram kullanılarak 60 ml/dak akış hızında reaksiyon sıcaklığı 400-700°C aralığında olmak üzere reaksiyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın bu kısmında elde edilen aktivite sonuçları detayları ile birlikte sunulmaktadır.

Alumina destekli demir yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Alumina üzerine farklı oranlarda demir yüklemesi ile hazırlanan katalizörlerin aktivitesine dair grafik Şekil 4.28'de sunulmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 400°C iken destek olarak kullanılan alumina ve sentezlenen tüm katalizörlerin aktivitelerinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 500°C yükseltilmesi ile aktivitelerde %5 lik bir artış gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta dikkat çeken nokta saf aluminanın metal yüklü aluminalar ile başa baş bir dönüşüm vermesidir.



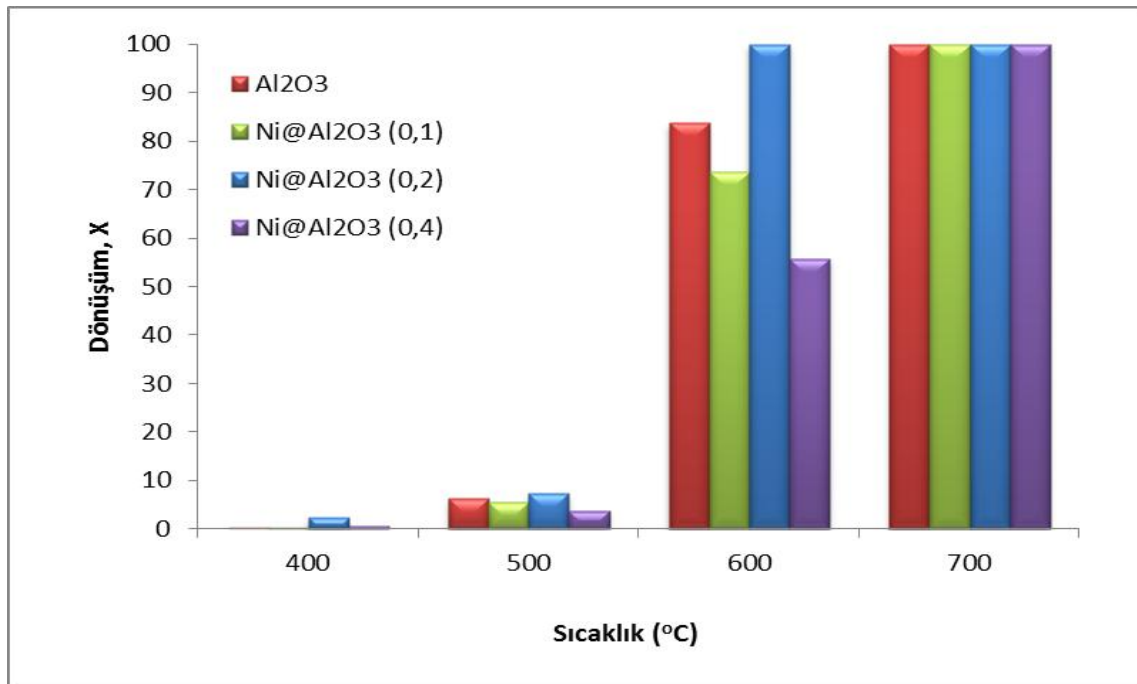
Şekil 4.28. Fe@Al₂O₃ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları (katalizör miktarı: 0.1 gram, NH₃ akış hızı: 60ml/dak)

Şekil 4.28'de reaksiyon sıcaklığı 600°C ike elde edilen deney sonuçları incelendiğinde, saf aluminanın amonyaktan hidrojen eldesindeki aktivitesinin düşük sıcaklıkta da dikkat çektiği üzere demir yüklü alumina katalizörler ile yarışır durumda olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta Fe@Al₂O₃(0,1) ve Fe@Al₂O₃(0,2) katalizörleri kullanıldığında sırasıyla %50 ve %59 amonyak dönüşümü alınabilirken, Fe@Al₂O₃(0,4) ve Fe@Al₂O₃(1,0) katalizörleri ile %85 üzerinde amonyak dönüşümü elde edilebilmektedir. Demir yüklemesi yapmadan alumina saf olarak reaksiyon için kullanıldığında 600°C'de %84 dönüşüm alınmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 700°Cye çıkarıldığında ise metal yüklü ya da saf tüm alumina katalizörler toplam dönüşüme ulaşmaktadır. Çizelge 4.2'de verildiği üzere ön ısıtma işlemi tabii tutulmuş olan aluminanın yüzey alanı ile farklı miktarlarda demir yüklenerek hazırlanan Fe@Al₂O₃(0,2) ve Fe@Al₂O₃(1,0) katalizörlerinin yüzey alanları birbirlerine oldukça yakın çıkmaktadır (160m²/g). Çizelge 4.6'da sunulan EDS analiz sonuçları incelendiğinde ise hazırlanan demir yüklü alumina katalizörlerin yapılarında demir olduğu, sentez çözeltilisinde istenilen oranlara düşük yüklemelerde yaklaşıldığı yüksek yüklemelerde kayıplar olduğu görüldü. Benzer şekilde XRD sonuçlarında özellikle yüksek yüklemelerde demir oksit kristallerine ait piklere rastlanmıştır. Tüm bu sonuçlar, demirin alumina üzerine yüklendiği ancak bunun gözeneklere girmekten daha çok yüzeye tutunma şeklinde olduğunu işaret etmektedir.

Alumina destekli nikel yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Alumina destek maddesi üzerine farklı miktarlarda nikel yüklenerek hazırlanan katalizörlere ait aktivite sonuçları Şekil 4.29'da sunulmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 400°C altında ile dönüşüm değerleri ihmal edilebilir düzeydedir. Sıcaklık 500°C çıkarıldığında, elde edilen amonyak dönüşüm değerleri % 4-7 arasında değişmiş olup, aluminanın saf halinde ya da farklı miktarda yüklemeye olması sonuçları çok değiştirmemiştir. Reaksiyon sıcaklığı 600°C'de iken Ni@Al₂O₃(0,2) katalizörü ile toplam dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Diğer yükleme oranlarında hazırlanan Ni@Al₂O₃ tipi katalizörlerin aktivitelerinin saf aluminanın aktivitesinden daha düşük olduğu, kendi içlerinde ise yükleme arttıkça daha çok düştüğü görülmüştür. Emdirme yönteminin istenilen metal miktarını alumina yapıya yüklemeye başarı ile uygulanmasına Çizelge 4.7'de sunulan EDS sonuçları bir işaret olarak gösterilebilir. En yüksek aktiviteyi gösteren Ni@Al₂O₃(0,2)

yapısına bakıldığında yüzey alanının saf alüminanın yüzey alanının üçte biri kadar olduğu yüklenen nikelin alumina yapı içine girdiğinin bir göstergesidir. SEM fotoğraflarında (Resim 4.11 ve 4.13) morfolojik olarak daha küçük parçaların dikkati çektiği Ni@Al₂O₃(0,2) katalizörünün aksine en düşük dönüşümün alındığı Ni@Al₂O₃(1,0) katalizöründe daha küçük parçaların biraraya gelip agglomerate bir yüzey çıkardığını görmekteyiz. Bu durumda meta miktarını Ni@Al₂O₃(0,2) da kullanılan %20 üzerine çıkarıldığında muhtemelen gözeneklerin dolması ile dış yüzeylere taşan bir metal kaplama söz konusu olmaktadır.

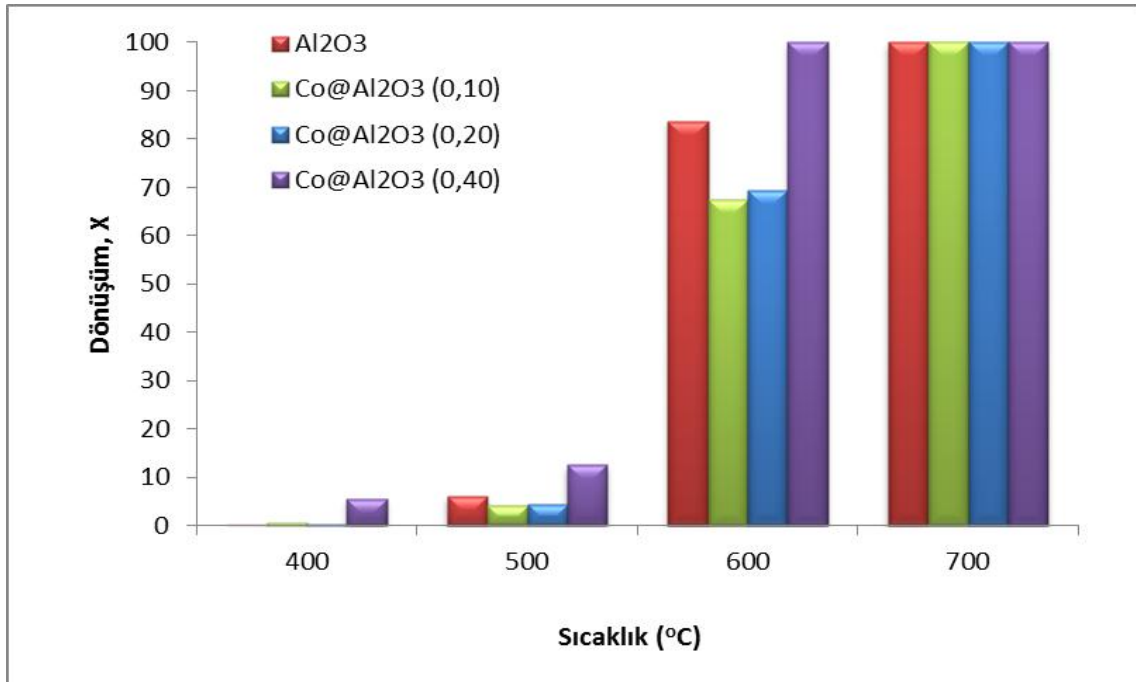


Şekil 4.29. Ni@Al₂O₃ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları
(katalizör miktarı: 0.1 gram, NH₃ akış hızı: 60ml/dak)

Alumina destekli kobalt yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Alumina destek malzemesi üzerine kobalt metali yüklenerek hazırlanan katalizörlerin aktivitelerine ait sonuçlar Şekil 4.30'de sunulmaktadır. Deneylerde 0,1 gram katalizör kullanılmış olup amonyak akış hızı 60 ml/dak olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 400°C iken çalışılan katalizörler arasında en yüksek kobalt yüklemesine sahip olan Co@Al₂O₃(0,4) katalizörü % 6 amonyak dönüşümü göstermiştir. Sıcaklık 500°C olduğu zaman amonyak dönüşümü saf alumina için % 6, Co@Al₂O₃(0,2) ve Co@Al₂O₃(0,2) katalizörleri için %4 olup, Co@Al₂O₃(0,4) katalizörü içinse %13'e yükselmiştir. Saf

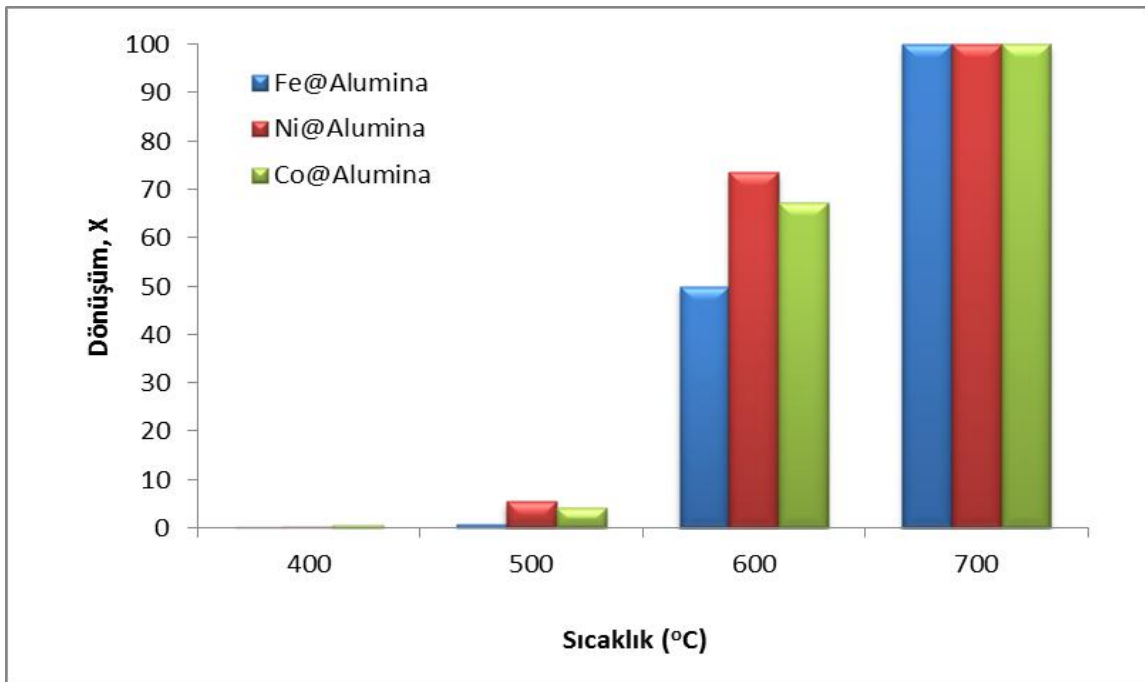
alumina düşük oranda kobalt yüklemeli alumina katalizörlerden daha iyi sonuç verirken, $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,4)$ katalizörü tüm bu katalizörlerden daha iyi dönüşüm değerleri vermektedir. Reaksiyon sıcaklığı 600°C 'ye çıkarıldığında $\text{Co@Al}_2\text{O}_3(0,4)$ katalizörü ile toplam dönüşüme ulaşılmıştır. Sıcaklığın daha fazla yükseltilmesi ise tüm katalizörler ile toplam dönüşüm eldesini sağlamıştır. Çizelge 4.8'de verilen EDS sonuçları yapıya kobaltın istenilen düzeyde eklendiğini göstermiş olup, Çizelge 4.1 ve 4.2'de sunulduğu üzere kobalt yüklemesinin artmasıyla yüzey alanında düşme görülmüştür. Bu durum da yüklenen kobalt öncül maddenin gözeneklere yerleştiği sonucuna ulaşılabilir. Demir ve nikel yüklü alumina katalizörlerde gözlenen davranış benzeri (Şekil 4.28 ve 4.29), kobalt yüklü alumina katalizörler içinde gözlenmiş olup, belirli bir yükleme oranına kadar metal yüklü katalizörün aktivitesi saf aluminadan düşük olmaktadır. Bu durum reaksiyon için aktif olan merkezlerin, metal-destek etkileşiminden etkilendiği düşünülebilir. Yüksek dönüşümün alındığı optimum yükleme koşullarında ise kullanılan metalin etkisinin daha baskın olduğu düşünülmektedir. Öngörülen bu yorumların desteklenmesi için daha detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.



Şekil 4.30. $\text{Co@Al}_2\text{O}_3$ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları (katalizör miktarı: 0.1 gram, NH_3 akış hızı: 60ml/dak)

Alumina destekli katalizörlerin kıyaslanması

Alumina destek ile ağırlıkça metal öncül/destek maddesi oranı 0,1 olacak şekilde demir, nikel ve kobalt öncül madde kullanılarak aynı sentez koşulları altında hazırlanan katalizörlere ait aktivite sonuçları Şekil 4.31’de sunulmaktadır. Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8’de sunulduğu üzere uygulanan ıslak emdirme yöntemi ile sentez çözeltisinde ayarlanan metal/destek atomik oranı istenilen düzeyde elde edilmiştir. Şekil 4.31’de görülen aktivite farklılığı benzer şekilde ağırlıkça metal öncül/destek maddesi oranı 0,2 olan katalizörler (Şekil 4.28 ve 4.30) içinde gözlenmektedir. Aynı çalışma sıcaklığında örneğin 600°C, amonyak dönüşümü $Ni@Al_2O_3(0,2) > Co@Al_2O_3(0,2) > Fe@Al_2O_3(0,2)$ şeklinde olmaktadır. Bu katalizörlerin yüzey alanları kıyaslandığında Çizelge 4.2’den görüleceği üzere en düşük yüzey alanı Ni içerikli en yüksek yüzey alanı ise Fe içerikli malzemeye aittir. Bu durumda destek olarak kullanılan madde ve sentez yöntemi aynı olmasına karşın kullanılan metal, hazırlanan katalizörün aktivitesini ve bazı yapısal özelliklerini etkilemektedir. Burada kullanılan metalin destek üzerinde dağılımının yanısıra metal-destek arası etkileşimde önemli rol oynamaktadır.



Şekil 4.31. Alumina destekli katalizörlerin aktivitelerinin kıyaslanması (Metal yükleme oranı: 0,10; katalizör miktarı: 0.1 gram, NH₃ akış hızı: 60ml/dak)

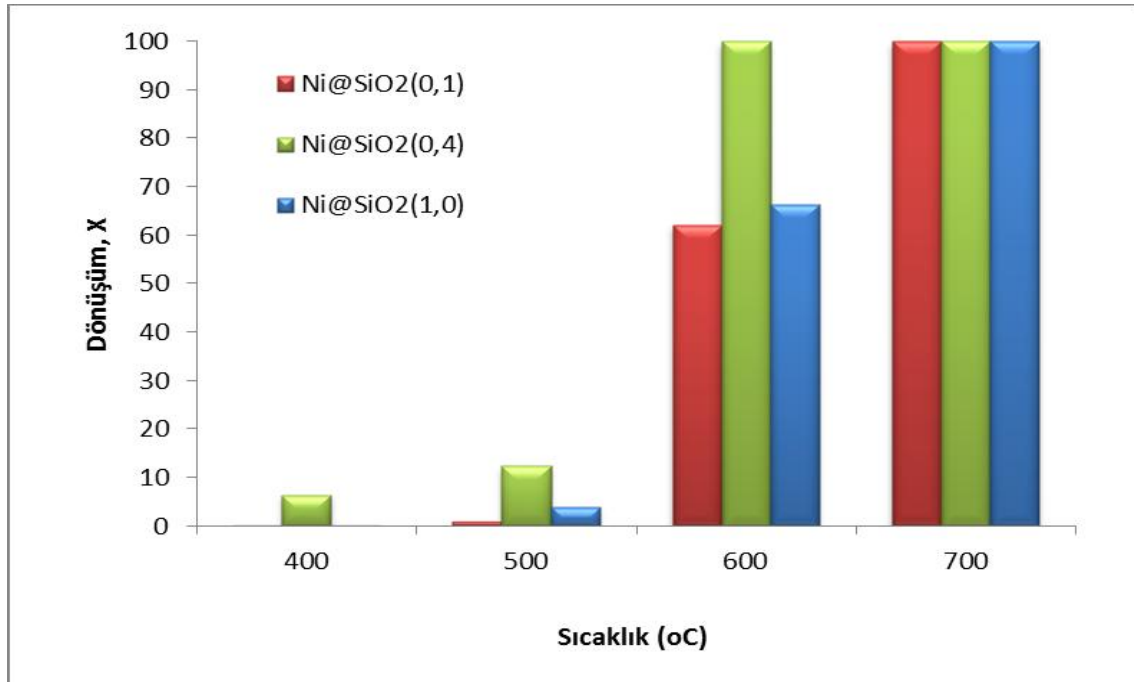
4.2.3. Silikat destekli katalizörlere ait sonuçlar

Hazırlanan silikat destekli farklı metaller ile yüklenmiş olan katalizörler kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra reaksiyon sistemine yerleştirilmek üzere hazır hale getirilmiştir. Amonyak akış hızı 60 ml/dak olacak şekilde çalıştırılan reaksiyon sisteminde 0,1 g katalizör kullanılmış ve her katalizör reaksiyon öncesi insitu olarak 400°C de saf hidrojen akışı altında (60ml/dak) indirgenmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri 400-700°C aralığında test edilmiş olup reaksiyon çıkışında elde edilen ürün ve besleme gaz miktarları gözönünde bulundurularak hesaplanan dönüşüm sonuçları bu kısımda sunulmak ve tartışılmaktadır.

Silikat destekli nikel yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Silikat destek maddesi üzerine ağırlıkça metal öncül/destek maddesi oranı 0,10 ila 1,0 arasında olmak üzere farklı miktarlarda Nikel yüklemesi yapılarak hazırlanan Ni@SiO₂ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları Şekil 4.32'de sunulmaktadır. En düşük yükleme miktarı ile hazırlana Ni@SiO₂(0,1) katalizörünün aktivitesi 400 ve 500°C'de ihmal edilebilir düzeyde iken reaksiyon sıcaklığının 600°C çıkması ile %60 dönüşüme ulaşılmıştır. Sıcaklığın 700°C ye yükseltilmesiyle bu katalizör ile toplam dönüşüme elde edilmiştir. Öte yandan Ni@SiO₂(0,4) katalizörü reaksiyon sıcaklığı 400°C iken %6, 500°C'de iken %12 amonyak dönüşümü verirken 600°C de toplam dönüşüme ulaşmaktadır. Metal yükleme oranının daha yükseltilmesi ise hazırlanan Ni@SiO₂(0,1) katalizörü 600°C' de %70 dönüşüm alınmıştır. Bu durum silikat destekli nikel yüklü katalizörler ile çalışılmak istendiğinde, katalizörlerin en iyi verim verdiği optimum yükleme miktarında hazırlanması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmada ağırlıkça metal öncül madde/destek maddesi 0,40 olarak hazırlanan, atomik Ni/Si oranlarını incelendiğinde sentez çözeltisinde 0,19, EDS sonuçlarında ise 0,14 bulunan katalizör olan Ni@SiO₂(0,4) en yüksek dönüşüm değerlerini vermektedir. Sentez çözeltisine konulan metal öncül madde olan nikel klorit arttıkça, EDS sonuçlarında (Çizelge 4.9) görüleceği üzere nikel de kayıp da artmış istenilen seviyede yükleme yapılamamıştır. Metal kümeciklerin oluşumu, gözeneklerin bloke olması, nikel yüklemesinin artmasına rağmen aktivitede yükselişe neden olmayışına birer sebep olarak gösterilebilir.

Literatürde Ni/Silika katalizörlerinin amonyak dönüşümüne uygulanması ile ilgili olarak Choudhary ve grubunun [11] ve Li ve çalışma grubu [27] çalışmalarına rastlanıldığı daha önce belirtilmişti. Bu çalışmalarda farklı metotların uygulandığını görmekteyiz. Choudhary ve grubu [11],silica jeli destek olarak kullanıp %10 yükleme yaparken, Li ve arkadaşları [27] MCM-41 mezogözenekli silikayı destek olarak kullanıp emdirme yönteminde %5 TIE yönteminde ise yaklaşık olarak %7 metal yüklemesi yapmışlardır. Ni/MCM-41 (IMP) katalizörü ile bu şartlar altında aldıkları amonyak dönüşüm değeri 600°C 'de %64 olurken 700°C 'de ise %95 dir. Ni/MCM-41 (TIE) katalizörüyle ise 600°C 'de %71,6 sıcaklık 700°C 'de iken ise %98 olmuştur. Choudhary ve grubunun [11], silika ile hazırladığı %10 metal yüklenmiş olan Ni/SiO₂ katalizörü ile 600°C ancak %36 da kalmıştır. Bu çalışmamızda ise aynı reaksiyon sıcaklığında nikel yükleme miktarı %10 iken %63 değerinde bir aktivite elde edilmiş olup 700°C 'de toplam dönüşüme ulaşılmıştır.

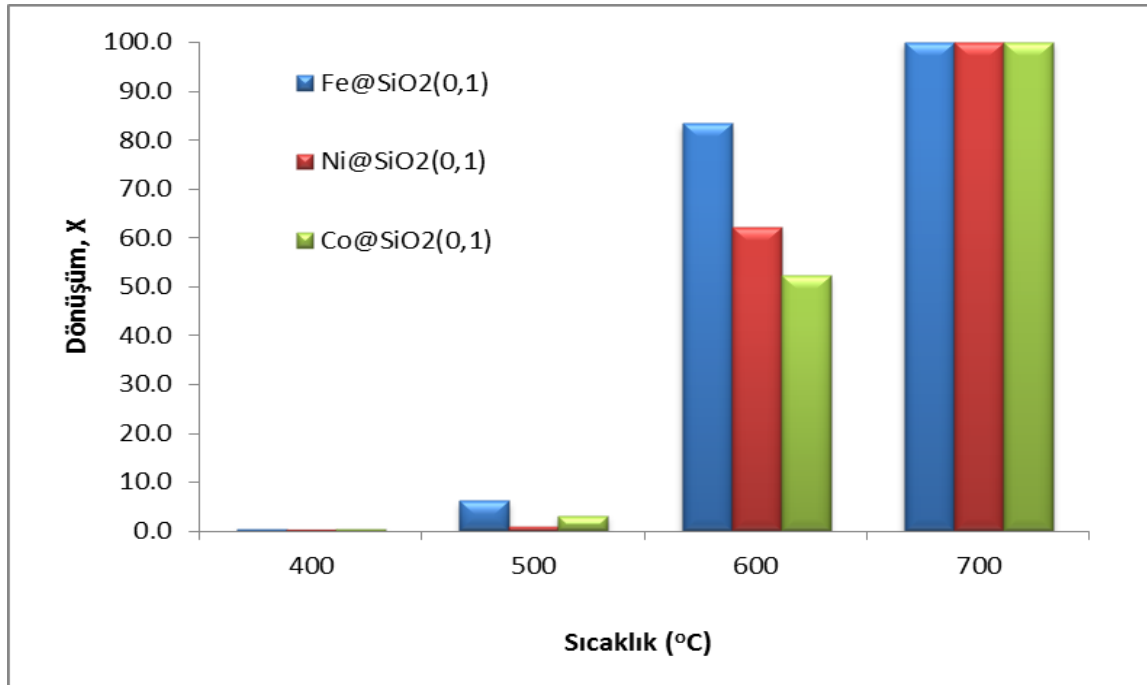


Şekil 4.32. Ni@SiO₂ tipi katalizörlere ait aktivite sonuçları
(katalizör miktarı : 0.1 g Amonyak akış hızı 60ml/dak)

Silikat destekli kobalt ve demir yüklü katalizörlere ait sonuçlar

Tez çalışması kapsamında nikelin yanısıra silikat destekli kobalt ve demir yüklü katalizörler ayrı ayrı hazırlanmışlardır. Herbiri için ağırlıkça metal öncül madde/destek

maddesi oranı 0,10 olarak belirlenmiştir. Elde edilen aktivite sonuçları aynı yüklemeli Ni@SiO₂ tipi katalizör ile kıyaslanarak Şekil 4.33 'de sunulmaktadır. Sentezlenen tüm katalizörlerin 400°C 'de aktivitelerin ihmal edilebilir düzeyde olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 500°C ye yükseltildiğinde, katalizörlerin aktivitelerinin bir miktar arttığı, en yüksek değer Fe@SiO₂(0,1) katalizörü ile %6 amonyak dönüşümü olduğu şekilden de görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 600°C olmasıyla katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesin verdikleri aktivitede belirgin bir yükselme olduğu görülmektedir. Co@SiO₂(0,1) katalizörü bu reaksiyon sıcaklığında %52 amonyak dönüşümü verirken, Ni@SiO₂(0,1) katalizörü %62 amonyak dönüşümünü sağlamaktadır. 600°C'de en yüksek dönüşüm ise Fe@SiO₂(0,1) katalizöründe %83 olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 700°C 'ye yükseltilmesiyle bütün katalizörlerde %100'e yakın dönüşüm alınmaktadır. Yüzey alanlarının çok farklı olmayışı, sentez çözeltisinde hedeflenen yükleme değerine herbirinin yaklaşmış olması, yöntemin silikat destek üzerine farklı metal yüklemede aynı şekilde uygulanabileceğini gösterirken; katalizörlerin aktivitelerindeki bu farklılığın olası sebepleri içinde metallere ait kristal yapıların büyüklükleri ve dağılımları, metal-destek arası oluşan bağlar sıralanabilir.



Şekil 4.33. Silikat destekli katalizörlerin aktivitelerinin kıyaslanması (Metal yükleme oranı: 0,10, katalizör miktarı: 0,1 gram, NH₃ akış hızı: 60ml/dak)

5. SONUÇLAR

Enerji ihtiyacının günden güne artması, fosil yakıtların rezervlerindeki azalma ve fosil yakıtların kullanılması ile açığa çıkan karbon dioksitin küresel ısınmanın nedenlerinden birisi olması temiz, çevre dostu alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmıştır. Hidrojen bu alternatif enerji kaynaklarının en önemlilerinden biri olarak bilinmektedir. Hidrojen üretimi için bilinen yöntemlerde hammadde olarak doğal gaz veya kömür kullanılmakta olup, yan ürün olarak karbon içeren bileşiklerin oluşumu kaçınılmazdır. Hidrojenin kullanıldığı yakıt hücresi uygulamalarında sistem verimini düşürdüğü için bu bileşenler istenilmemektedir. Bu nedenle içeriğinde karbon bulunmayan ve hidrojen içeriği yüksek olan amonyak önemli bir hidrojen kaynağı olarak önem kazanmıştır.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, amonyaktan hidrojen üretmek için ucuz metaller içeren katalizörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Amonyaktan hidrojen üretiminde kullanılan en bilinen katalizör yüksek dönüşüm vermesi nedeniyle rutenyum olmuştur. Ancak rutenyumun soy metal olması işlemin maliyetini yükselttiği için araştırmalar ucuz metaller içeren katalizörlerin geliştirilmesine yönelmiştir. Bu çalışmada demir, nikel ve kobalt metalleri tercih edilmiş olup, seryum oksit, alumina ve silikat olmak üzere farklı destek maddeleri üzerine ıslak emdirme yöntemi uygulanarak katalizörler hazırlanmış, karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve aktiviteleri sabit yataklı akış reaktöründe test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekildedir;

- Seryum destek üzerine ıslak emdirme yöntemi ile metal yüklemesi ile Fe@CeO₂, Ni@CeO₂ ve Co@CeO₂ tipi katalizörler hazırlanmış olup, nikel ve kobalt öncül maddeleri ile hazırlanan katalizörler için sentez çözeltisinde hedeflenen metal/Ce oranına oldukça yaklaşılırken demir öncül madde ile hazırlanan Fe@CeO₂ tipi katalizörlerde bir miktar metal kaybı olmuştur. Hazırlanan tüm seryum oksit destekli katalizörlerin mezogözenekli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Destek maddesi olarak kullanılan ve seryum nitratin ısıtılmasına tabi tutulması ile elde edilen seryum oksit kristalleri metal yüklemesinden sonra da kendisini korumuştur. Fe@CeO₂ tipi katalizörlerde demir oksit yapılarına rastlanılmamıştır. Bu durum, demir oksit bileşiklerin seryum oksit yapı içerisinde iyi bir dağılım göstermesi ile açıklanabilir. Ni@CeO₂ tipi katalizörlerin yapısında seryum oksit kristallerinin

yanısıra NiO kristallerinin oluştuğu, düşük yüklemelerde yapı içinde dağılmış olan NiO kristallerin yüksek metal yüklemeli katalizörlerin yapısında belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Metal yüklemesindeki artış ile birlikte yüzey alanlarındaki düşüş, yüklenen metal öncül maddesinin gözeneklere de yerleştiğini göstermektedir. Benzer şekilde Co@CeO₂ tipi katalizörlerde Co₃O₄ kristalleri ağırlıkça metal öncül madde /destek maddesi oranı 0,3 ten küçük olacak şekilde hazırlanan katalizörlerde yapıya gömülü şekilde bulunurken, büyük olanlarda belirgin bir halde yapıda bulunmakta idi. Literatürden bilindiği üzere Co₃O₄ kristalleri, reaksiyon öncesi yapılan indirgeme işlemi sonrasında CoO yapısına ve daha yüksek sıcaklıkta yapılan indirgemelerde ise metalik kobalta dönüşmektedir. Elde edilen sonuçlar katalizör yapısında oluşan Co₃O₄ kristallerinin in-situ indirgeme ile CoO yapısına dönüşerek reaksiyonun oluşumda büyük rol oynadığını göstermektedir.

- Destek maddesi olarak kullanılan seryum oksit, saf halde amonyaktan hidrojen üretiminde kullanıldığında, 600°C'den düşük sıcaklıklar aktivitesinin düşük olmasına karşın, 600°C ve üzerinde oldukça iyi aktivite vermektedir, örneğin 600°C de %70 'e varan amonyak dönüşümü göstermektedir.
- Fe@CeO₂ tipi katalizörler ile 500°C reaksiyon sıcaklığında % 6-13 aralığında dönüşüm değeri elde edilmiş olup reaksiyon sıcaklığı arttıkça dönüşüm değerlerinde artış görülmüştür örneğin 600°Cde Fe@CeO₂(0,0,5) katalizörü ile %85'e ulaşan amonyak dönüşümü Fe@CeO₂(0,4) ile %91 olmuştur. Katalizör yapısındaki metal yükleme miktarının aktiviteye etkisi incelendiğinde metal yükleme oranı 0,4'e çıkarılana kadar amonyak dönüşümü yükseldiği daha fazla metal yüklendiğinde ise dönüşümde düşüş gerçekleştirdiği görülmüştür, örneğin 600°C'de en yüksek demir yüklemesi ile hazırlanan Fe@CeO₂(1,0) ile % 88 amonyak dönüşümü alınmakta olup bu değer yukarıda Fe@CeO₂(0,4) için belirtilen dönüşüm değerinden azdır. Bu durum, seryum oksit destek üzerine demir yüklemesinin ağırlıkça metal öncül/destek maddesi oranı 0,4 olarak yapılmasının en yüksek amonya dönüşümünü verdiği, bunun üzerine çıkmanın aktiviteyi artırma açısından bir katkısının olmadığı aksine fazla metal yüklemesinden kaynaklanan olası gözenek kapanması, metal kümeciklerin oluşumu ve metalin iyi dağılmaması

gibi durumlardan ötürü düşüş yarattığı görülmüştür. Sıcaklığın 700°C ye yükseltilmesi ile de tüm katalizörlerde toplam dönüşüm elde edilebilmektedir.

- Ni@CeO₂ tipi katalizörler ise reaksiyon sıcaklığı 500°C’de iken metal yükleme oranına bağlı olarak % 6-11 dönüşüm değeri vermiştir. Reaksiyon sıcaklığı 600°C’ye yükseldiğinde, Ni@CeO₂(0,1) katalizörü ile %73, Ni@CeO₂(0,2) katalizörüyle %87 amonyak dönüşü alınırken, Ni@CeO₂(1,0) katalizörüyle toplam dönüşüme ulaşılmıştır. Ucuz metal içeren bir katalizör ile bu sıcaklıkta toplam dönüşüm elde edilmesi önemli bir noktadır. Reaksiyon sıcaklığı 700°C’de iken tüm katalizörler toplam dönüşüme ulaşmaktadırlar. Yapılan literatür çalışmasına göre kalsinasyon işlemi sonrası ortaya çıkan NiO yapılar, reaksiyon öncesi uygulanan indirgeme işlemi ile metalik nikel dönüşmektedir. Nikel yükleme oranı arttıkça dönüşümün artması, reaksiyonda NiO’in indirgenmesi ile oluşması beklenen metalik Ni parçacıkların amonyak dönüşümde büyük rol oynadığı konusuna işaret etmektedir.
- Co@CeO₂ tipi katalizörlerin aktivitelerine ait sonuçlarda 500°C’de Co@CeO₂(0,1) katalizörü ile %15, Co@CeO₂(0,3) katalizörü %40 civarında, En yüksek metal yükleme oranında hazırlanan Co@CeO₂(1,0) katalizörünün ise %44 amonyak dönüşüm vermektedir. Sıcaklığın 600°C’ye yükseltilmesiyle katalizörlerin aktivitelerinde belirgin yükselişler olmuş ve örneğin Co@CeO₂(0,05) katalizörü %73, Co@CeO₂(0,1) katalizörü %88 amonyak dönüşümü vermiş olup bu sıcaklıkta Co@CeO₂(0,3) ve Co@CeO₂(1,0) katalizörler kullanımında toplam dönüşümün gözlenmiştir.
- Alumina destekli katalizörlerin hazırlanması için ticari temin edilen alumina ön ısıtma işlemi tabii tutulmuş olup aluminanın yüzey alanı ile farklı miktarlarda demir yüklenerek hazırlanan Fe@Al₂O₃ tipi katalizörlerinin yüzey alanları birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur. EDS analiz sonuçları hazırlanan demir yüklü alumina katalizörlerin yapılarında demir olduğunu, sentez çözeltisinde istenilen oranlara düşük yüklemelerde yaklaşıldığı yüksek yüklemelerde kayıplar olduğu göstermiştir. Benzer şekilde XRD sonuçlarında özellikle yüksek yüklemelerde demir oksit kristallerine ait piklere rastlanmıştır. Tüm bu sonuçlar, demirin alumina üzerine

yüklendiği ancak bunun gözeneklere girmekten daha çok yüzeye tutunma şeklinde olduğunu işaret etmektedir. Ni@Al₂O₃ katalizörler için emdirme yönteminin istenilen metal miktarını alumina yapıya yüklemeye başarı ile uygulanmasına EDS sonuçları ile belirlenmiştir.

- Fe@Al₂O₃ tipi katalizörlerin aktiviteleri reaksiyon sıcaklığı 400°C iken ihmal edilebilir düzeyde bulunmuş olup sıcaklığın 500°C yükseltilmesi ile aktivitelerde %5 lik küçük bir artış gözlemlenmiştir. Üzerine metal yükleme yapılmaksızın saf alüminanın amonyaktan hidrojen eldesindeki aktivitesinin düşük sıcaklıklarda da olmak üzere demir yüklü alumina katalizörler ile yarışır durumda olduğu görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 600°C iken Fe@Al₂O₃(0,1) ve Fe@Al₂O₃(0,2) katalizörleri ile sırasıyla %50 ve %59 amonyak dönüşümü alınabilirken, Fe@Al₂O₃(0,4) ve Fe@Al₂O₃(1,0) katalizörleri ile %85 üzerinde amonyak dönüşümü elde edilebilmektedir. Demir yüklemesi yapmadan alumina saf olarak reaksiyon için kullanıldığında 600°C’de %84 dönüşüm alınmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 700°C’ye çıkarıldığında ise metal yüklü ya da saf tüm alumina katalizörler toplam dönüşüme ulaşmaktadır.
- Ni@Al₂O₃ tipi katalizörler reaksiyon sıcaklığı 400°C altında iken dönüşüm değerleri ihmal edilebilir düzeydedir. Sıcaklık 500°C çıkarıldığında, elde edilen amonyak dönüşüm değerleri % 4-7 arasında değişmiş olup, alüminanın saf halinde ya da farklı miktarda yüklemeye olması sonuçları çok değiştirmemiştir. Reaksiyon sıcaklığı 600°C’de iken Ni@Al₂O₃(0,2) katalizörü ile toplam dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Diğer yükleme oranlarında hazırlanan Ni@Al₂O₃ tipi katalizörlerin aktivitelerinin saf alüminanın aktivitesinden daha düşük olduğu, kendi içlerinde ise yükleme arttıkça daha çok düştüğü görülmüştür. En yüksek aktiviteyi gösteren Ni@Al₂O₃(0,2) yapısına bakıldığında yüzey alanının saf alüminanın yüzey alanının üçte biri kadar olduğu yüklenen nikelin alumina yapı içine girdiğinin bir göstergesidir. SEM fotoğraflarında morfolojik olarak daha küçük parçaların dikkati çektiği Ni@Al₂O₃(0,2) katalizörünün aksine en düşük dönüşümün alındığı Ni@Al₂O₃(1,0) katalizöründe daha küçük parçaların biraraya gelip agglomer bir yüzey çıkardığını görmekteyiz. Bu durumda metal miktarını Ni@Al₂O₃(0,2) da kullanılan %20 üzerine çıkarıldığında muhtemelen gözeneklerin dolması ile dış

yüzeyle taşan bir metal kaplama söz konusu olmaktadır.

- Co@Al₂O₃ tipi katalizörlerden reaksiyon sıcaklığı 400°C'ken en yüksek kobalt yüklemesine sahip olan Co@Al₂O₃(0,4) katalizörü % 6 amonyak dönüşümü göstermiştir. Sıcaklık 500°C olduğu zaman amonyak dönüşümü saf alumina için %6, Co@Al₂O₃(0,2) ve Co@Al₂O₃(0,2) katalizörleri için %4 olup, Co@Al₂O₃(0,4) katalizörü içinse %13'e yükselmiştir. Saf alumina düşük oranda kobalt yüklemeli alumina katalizörlerden daha iyi sonuç verirken, Co@Al₂O₃(0,4) katalizörü tüm bu katalizörlerden daha iyi dönüşüm değerleri vermektedir. Reaksiyon sıcaklığı 600°C'ye çıkarıldığında Co@Al₂O₃(0,4) katalizörü ile toplam dönüşüme ulaşılmıştır. Sıcaklığın daha fazla yükseltilmesi ise tüm katalizörler ile toplam dönüşüm eldesini sağlamıştır. EDS sonuçları yapıya kobaltın istenilen düzeyde eklendiğini göstermiş olup, kobalt yüklemesinin artmasıyla yüzey alanında düşme görülmüştür. Bu durumdan yüklenen kobalt öncül maddenin gözeneklere yerleştiği sonucuna ulaşılabilir. Demir ve nikel yüklü alumina katalizörlerde gözlenen davranış benzeri kobalt yüklü alumina katalizörler içinde gözlenmiş olup, belirli bir yükleme oranına kadar metal yüklü katalizörün aktivitesi saf aluminadan düşük olmaktadır. Bu durum reaksiyon için aktif olan merkezlerin, metal-destek etkileşiminden etkilendiği düşünülebilir. Yüksek dönüşümün alındığı optimum yükleme koşullarında ise kullanılan metalin etkisinin daha baskın olduğu düşünülmektedir. Öngörülen bu yorumların desteklenmesi için daha detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.
- Silikat destek kullanılarak hazırlanan katalizörlerin kalsinasyon sonrası gerçekleştirilen analizlerinden elde edilen X-ışını kırınım desenlerinde amorf silika yapısı belirlenmiştir. Demir öncül maddesi kullanılarak hazırlanan Fe@SiO₂ tipi katalizörlerden demirin amorf silika içerisinde çok iyi dağılım yaptığı görülmüştür. Ni@SiO₂ tipi katalizörünün yapısında NiO kristallerine rastlanırken, Co@SiO₂ tipi katalizörlerde de Co₃O₄ kristalleri görülmüştür. Hazırlanan Fe@SiO₂(0,1), Ni@SiO₂(0,1) ve Co@SiO₂(0,10) katalizörlerinde IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 3 olarak nitelendirilen azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi görülmüştür. Bu tip izotermi ise makrogözenekli malzemeleri işaret etmekte olup adsorbe edilecek kimyasal ile malzeme arasında zayıf bir etkileşimin olduğunu

göstermektedir. Bunun yanısıra çoklu tabakaların oluşumu da düşünülmektedir. Ayrıca, azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrilerinde gözlenen H3 tipi Histeresis döngüsü de makrogözenekli yapıyı işaret etmektedir. Elde edilen eğrilerin her 3 metal için benzerlik göstermesi, makrogözeneklilik özelliğinin destek maddesinin kendisinden kaynaklandığı, bu sentez koşullarında kullanılan demir, nikel ya da kobalt öncül maddenin yapıda belirgin bir değişiklik yaratmadığı şeklinde yorumlanmıştır.

- Ni@SiO₂ tipi katalizörlerden en düşük yükleme miktarı ile hazırlana Ni@SiO₂(0,1) katalizörünün aktivitesi 400 ve 500°C’de ihmal edilebilir düzeyde iken reaksiyon sıcaklığının 600°C çıkması ile %60 dönüşüme ulaşılmıştır. Sıcaklığın 700°C ye yükseltilmesiyle bu katalizör ile toplam dönüşüme elde edilmiştir. Öte yandan Ni@SiO₂(0,4) katalizörü reaksiyon sıcaklığı 400°C iken %6, 500°C’de iken %12 amonyak dönüşümü verirken 600°C de toplam dönüşüme ulaşmaktadır. Metal yükleme oranının daha yükseltilmesi ise hazırlanan Ni@SiO₂(0,1) katalizörü 600°C’ de %70 dönüşüm alınmıştır. Bu durum silikat destekli nikel yüklü katalizörler ile çalışılmak istendiğinde, katalizörlerin en iyi verim verdiği optimum yükleme miktarında hazırlanması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmada ağırlıkça metal öncül madde/destek maddesi 0,40 olarak hazırlanan, atomik Ni/Si oranlarını incelendiğinde sentez çözeltisinde 0,19, EDS sonuçlarında ise 0,14 bulunan katalizör olan Ni@SiO₂(0,4) en yüksek dönüşüm değerlerini vermektedir. Sentez çözeltisine konulan metal öncül madde olan nikel klorit arttıkça, EDS sonuçlarından belirlendiği üzere istenilen seviyede yükleme yapılamamıştır. Metal kümeciklerin oluşumu, gözeneklerin bloke olması, nikel yüklemesinin artmasına rağmen aktivitede yükselişe neden olmayışına birer sebep olarak gösterilebilir.
- Co@SiO₂ ve Fe@SiO₂ tipi katalizörlerin 400°C 'de aktivitelerin ihmal edilebilir düzeyde olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 500°C ye yükseltildiğinde, katalizörlerin aktivitelerinin bir miktar arttığı, en yüksek değerin Fe@SiO₂(0,1) katalizörü ile %6 amonyak dönüşümü olduğu şekilden de görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 600°C olmasıyla katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesin verdikleri aktivitede belirgin bir yükselme olduğu görülmektedir. Co@SiO₂(0,1) katalizörü bu reaksiyon sıcaklığında %52 amonyak dönüşümü verirken, Ni@SiO₂(0,1) katalizörü %62

amonyak dönüşümünü sağlamaktadır. 600°C en yüksek dönüşüm ise Fe@SiO₂(0,1) katalizöründe %83 olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 700°C'ye yükseltilmesiyle bütün katalizörlerde %100'e yakın dönüşüm alınmaktadır. Yüzey alanlarının çok farklı olmayışı, sentez çözeltisinde hedeflenen yükleme değerine herbirinin yaklaşmış olması, yöntemin silikat destek üzerine farklı metal yüklemeye aynı şekilde uygulanabileceğini gösterirken, katalizörlerin aktivitelerindeki bu farklılığın olası sebepleri içinde metallere ait kristal yapıların büyüklükleri ve dağılımları, metal-destek arası oluşan bağlar sıralanabilir.

KAYNAKLAR

1. Erdoğan, S. (2003). Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye'nin Enerji Potansiyeli, *Electrotech*, (32): 55-59.
2. Bilir, C., Ersoy, E., Özlü, H., Çakar, S. ve Türkoğlu, O. (2009,16 Ekim). Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC) Yapımında Kullanılabilecek Nb₂O₅ Katkılanmış λ -Bi₂O₃ Tabanlı (NSB) Katı Elektrolitin İnce Filmlerinin Üretilmesi, Karakterizasyonları ve Özelliklerinin İyileştirilmesi. *IV. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi ve Sergisi*, Kocaeli.
3. İnternet: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen> adresinden 24 Haziran 2015'te alınmıştır.
4. Fanchi, J.R. (2004). Energy Technology and Directions for the Future, *Elsevier*, Sayfa 17-20.
5. Beşergil, B. (2009). Yakıtlar ve Yağlar, *Ege Üniversitesi Yayını*, İzmir, (207-221).
6. Sherif, S.A., Barbir, F. ve Veziroğlu, T.N. (2005). Towards a Hydrogen Economy, *The Electricity Journal*, (18):62-76.
7. Varisli, D. and Elverisli, E.E. (2014). Synthesizing hydrogen from ammonia over Ru incorporated SiO₂ type nanocomposite catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, (39): 10399 -10408.
8. Klerke, A., Klitgaard, S.K. and Fehrmann, R. (2009). Catalytic Ammonia Decomposition over Ruthenium Nanoparticles Supported on Nano-Titanates", *Catal Lett.*, (130):541–546.
9. Sifer, N. and 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):135-138.
10. Yin, S.F., Xu, B.Q., Zhu, W.X., Ng, C.F., Zhou, X.P. and Au, C.T. (2004). Carbon Nanotubes-Supported Ru Catalyst for the Generation of CO_x-free Hydrogen from Ammonia, *Catalysis Today*, 93-95, 27-38.
11. Choudhary, T.V. , Sivadinarayana, C. and Goodman, D.W. (2001). Catalytic Ammonia Decomposition: CO_x-free Hydrogen Production for Fuel Cell Applications, *Catalysis Letters*, (72):3-4, 197-201.
12. Li, X.-K., Ji, W.-J., Zhao, J., Wang, S.-J. and Au, C.-T. (2005). Ammonia Decomposition over Ru and Ni Catalysts Supported on Fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15, *Journal of Catalysis*, (236):181-189.
13. [13] Zhang, J., Xu, H., Jin, X., Ge, Q. and Li, W. (2005). Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La–Al₂O₃ catalysts for NH₃ decomposition, *Applied Catalysis A: General*, (290): 87–96.

14. Liu, H., Wang, H., Shen, J., Sun, Y. and Liu, Z. (2008). Promotion effect of cerium and lanthanum oxides on Ni/SBA-15 catalyst for ammonia decomposition, *Applied Catalysis A: General*, (337):138-147.
15. Reli M., Kočí, K., Matějová, L., Kozák, O., Čapek, L., Valeš, V., Praus, P., Šafařová, K., Kotarba A. and Obalová, L. (2014). ZnS/MMT nanocomposites: The effect of ZnS loading in MMT on the photocatalytic reduction of carbon dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, (158-159):410-417.
16. Muroyama, H., Saburi, C., Matsui, T., Eguchi, K. (2012). Ammonia decomposition over Ni/La₂O₃ catalyst for on-site generation of hydrogen, *Applied Catalysis A: General*, (443– 444):119-124.
17. Deng, Q.-F., Zhang, H., Hou, X.-X., Ren, T.-Z. and Yuan, Z.-Y. (2012). High-surface-area Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ solid solutions supported Ni catalysts for ammonia decomposition to hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, (37):15901-15907.
18. Atsumi, R., Noda, R., Takagi H., Vecchione L., Di Carlo, A., Del Prete Z. and Kuramoto, K. (2014). Ammonia decomposition activity over Ni/SiO₂ catalysts with different pore diameters, *International Journal of Hydrogen Energy*, (39):13954-13961.
19. Zhang, J., Xu, H., Jin, X., Ge, Q. and Li, W. (2005). Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La–Al₂O₃ catalysts for NH₃ decomposition, *Applied Catalysis A: General*, (290): 87–96.
20. Li, X.-K., Ji, W.-J., Zhao, J., Wang, S.-J. and Au, C.-T. (2005). Ammonia Decomposition over Ru and Ni Catalysts Supported on Fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15, *Journal of Catalysis*, (236):181-189.
21. Elverisli, E.E. (2012). *Rutenyum Bazlı Silika Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Sentez Çalışmaları*. Yüksek Lisans Tezi İleri Teknolojiler, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
22. Varisli, D. ve Elverisli, E.E. (2014). Synthesizing hydrogen from ammonia over Ru incorporated SiO₂ type nanocomposite catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, (39): 10399 -10408.
23. Kaykaç, N. G. (2012). *Kobalt ve Demir İçerikli Silikat Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Amonyaktan Hidrojen Eldesi için Kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi İleri Teknolojiler, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
24. Varisli, D. ve Kaykaç, N.G. (2012). CO_x free hydrogen production over cobalt incorporated silicate structured mesoporous catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* (127): 389– 398.
25. Varisli, D., Dogu, T. ve Dogu, G. (2008). Silicotungstic Acid Impregnated MCM-41-like Mesoporous Solid Acid Catalysts for Dehydration of Ethanol, *Industrial and Engineering Chemistry Research* (47): 4071-4076.

26. Ay, H. ve Üner, D. (2015). Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni–Cocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, (179):128–138.
27. Li, X.-K., Ji, W.-J., Zhao, J., Wang, S.-J. and Au, C.-T. (2005). Ammonia Decomposition over Ru and Ni Catalysts Supported on Fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15, *Journal of Catalysis*, (236):181-189.

EKLER

EK - 1. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

$$\frac{A_{H_2} \times \beta_{H_2}}{A_{N_2} \times \beta_{N_2}} = \frac{y_{H_2}}{y_{N_2}} = \frac{0,3}{0,4} \rightarrow \frac{A_{H_2} \times \beta_{H_2}}{A_{N_2} \times 1} = \frac{3}{4}$$

$$\frac{A_{NH_3} \times \beta_{NH_3}}{A_{N_2} \times \beta_{N_2}} = \frac{y_{NH_3}}{y_{N_2}} = \frac{0,3}{0,4} \rightarrow \frac{A_{NH_3} \times \beta_{NH_3}}{A_{N_2} \times 1} = \frac{3}{4}$$

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

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

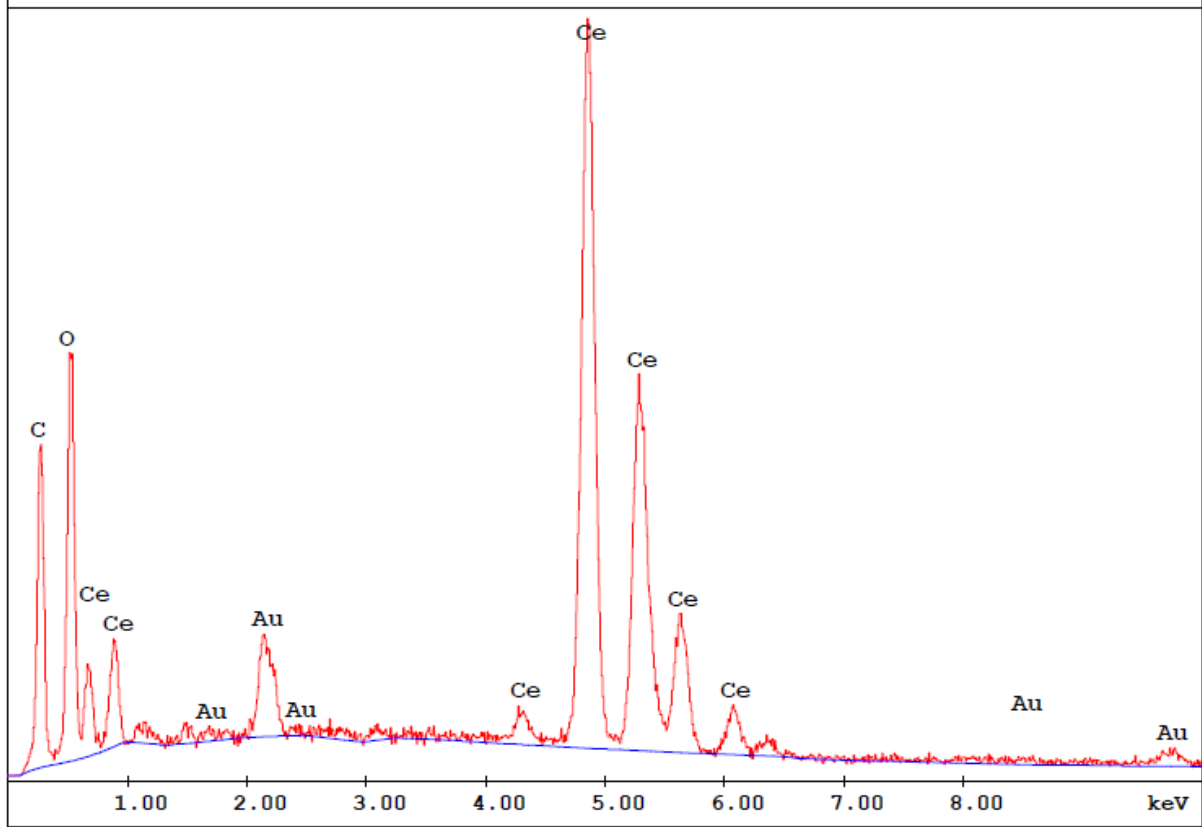
Kalibrasyon Deney sonuçları

Çizelge 7.1. Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması

| | H ₂ | N ₂ | NH ₃ |
|-----------------|--|-------------------------------------|--|
| 1. deney | 3385,6808 | 589,7394 | 439,8804 |
| 2. deney | 3333,3294 | 567,7840 | 467,8020 |
| 3. deney | 3435,3387 | 585,5888 | 556,6322 |
| 1. deney | $\beta_{H_2} = 0,1306$ | $\beta_{N_2} = 1$ | $\beta_{NH_3} = 1,006$ |
| 2. deney | $\beta_{H_2} = 0,1278$ | $\beta_{N_2} = 1$ | $\beta_{NH_3} = 0,750$ |
| 3. deney | $\beta_{H_2} = 0,1278$ | $\beta_{N_2} = 1$ | $\beta_{NH_3} = 0,713$ |
| ortalama | $\beta_{H_2} = 0,1287$ | $\beta_{N_2} = 1$ | $\beta_{NH_3} = 0,823$ |

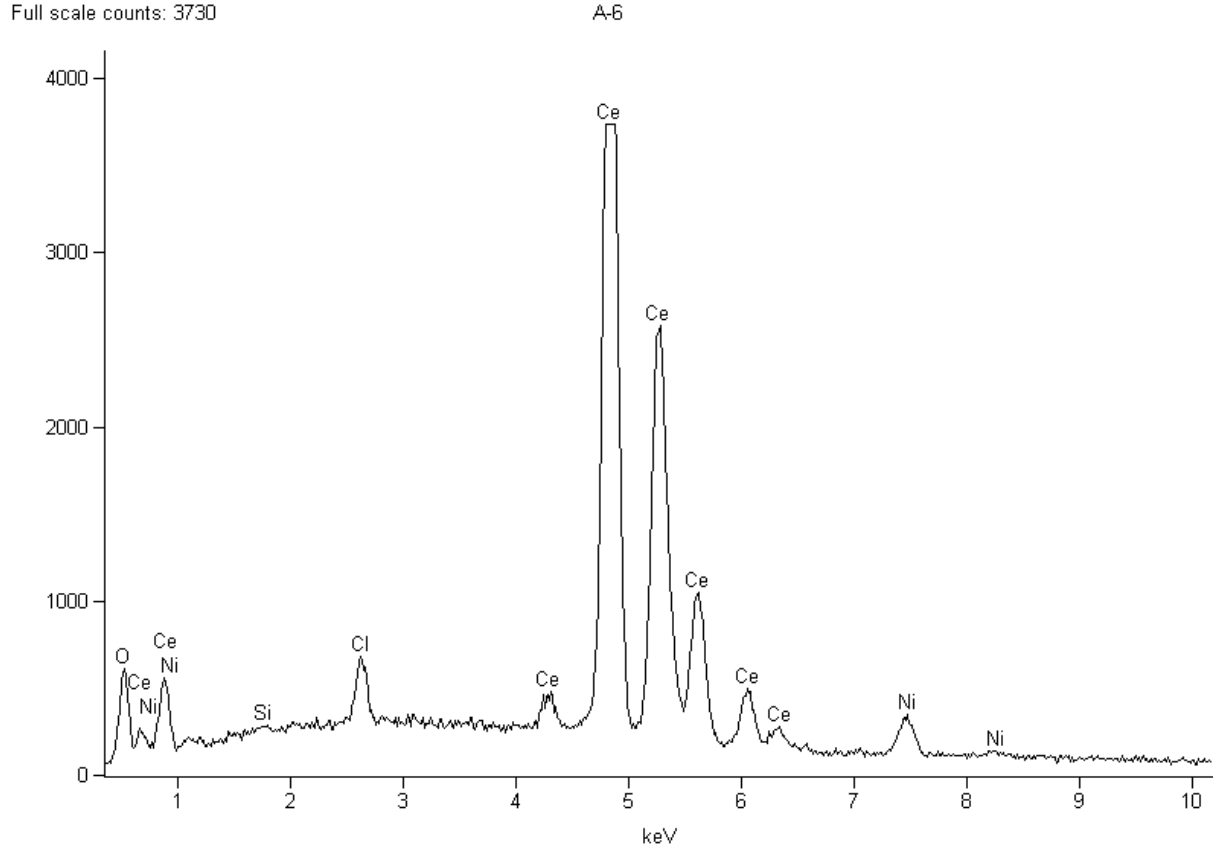
EK-2. CeO Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

E.1. Seryum oksit destek maddesine ait sonuç



| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|-----------|------------|-------------|--------|--------|--------|
| CeL | 100.00 | 100.00 | 1.0000 | 1.0000 | 1.0000 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |
| Element | Net Inte. | Bkqd Inte. | Inte. Error | P/B | | |
| CeL | 465.77 | 23.07 | 0.75 | 20.19 | | |

EK-2 (Devamı). CeO Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

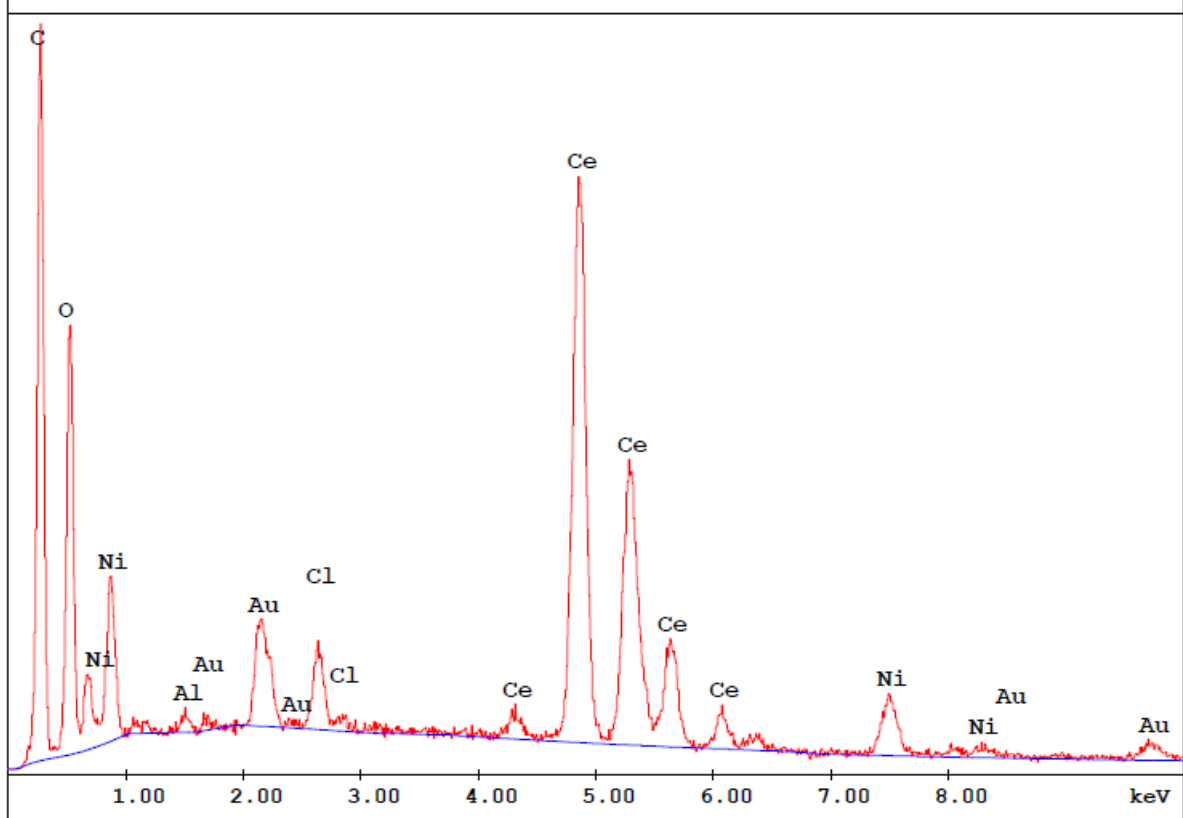
E.2. Ni@CeO₂(0,1) katalizörüne ait sonuç

Ni@Seryum oksit

| <i>Element</i> | <i>Weight Conc %</i> | <i>Atom Conc %</i> |
|----------------|--------------------------|------------------------|
| <i>Si</i> | 0.21 | 0.94 |
| <i>Cl</i> | 1.78 | 6.38 |
| <i>Ni</i> | 3.18 | 6.86 |
| <i>Ce</i> | 94.83 | 85.82 |

EK-2 (Devamı). CeO Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

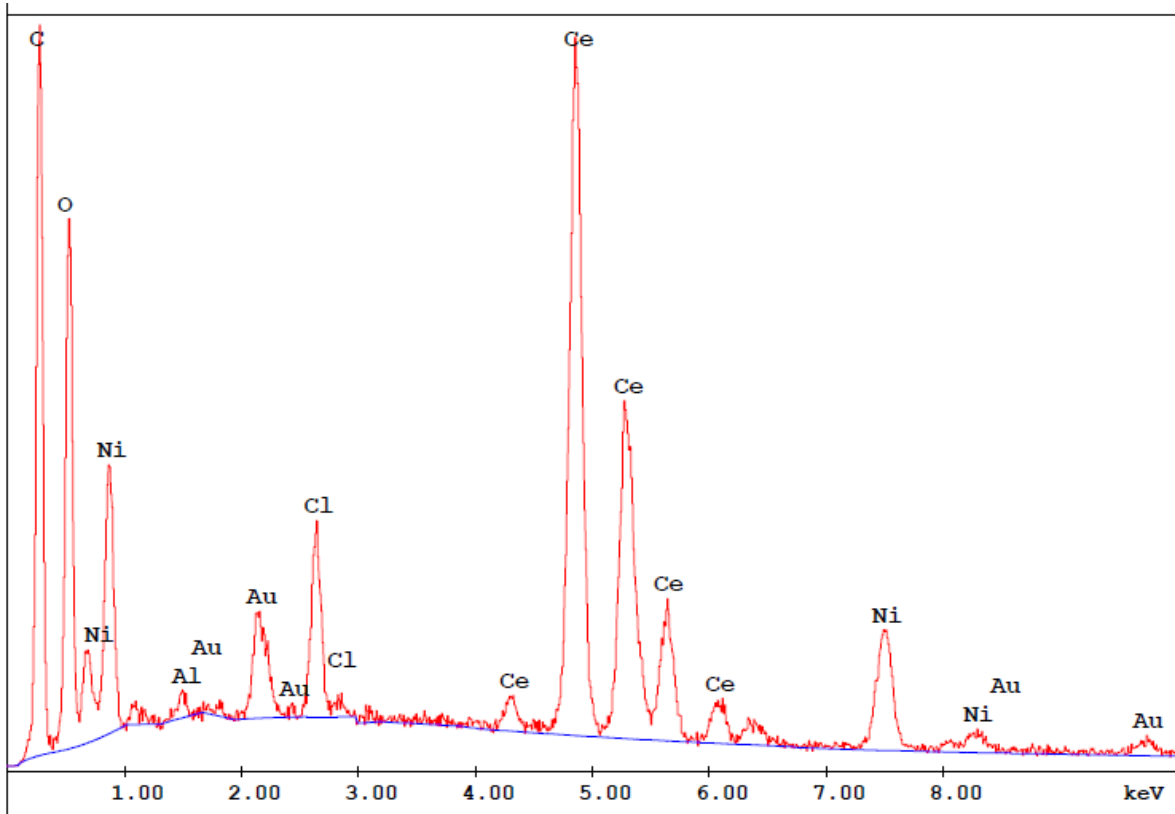
E.3. Ni@CeO₂(0,2) katalizörüne ait sonuç



| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| AlK | 1.12 | 4.60 | 0.0027 | 1.2146 | 0.1995 | 1.0012 |
| ClK | 3.06 | 9.59 | 0.0210 | 1.2362 | 0.5483 | 1.0103 |
| CeL | 86.82 | 68.79 | 0.8464 | 0.9671 | 1.0049 | 1.0032 |
| NiK | 9.00 | 17.02 | 0.0898 | 1.1812 | 0.8443 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkqd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| AlK | 6.10 | 16.33 | 13.18 | 0.37 |
| ClK | 36.20 | 22.00 | 3.19 | 1.65 |
| CeL | 313.20 | 19.28 | 0.77 | 16.24 |
| NiK | 39.15 | 12.02 | 2.62 | 3.26 |

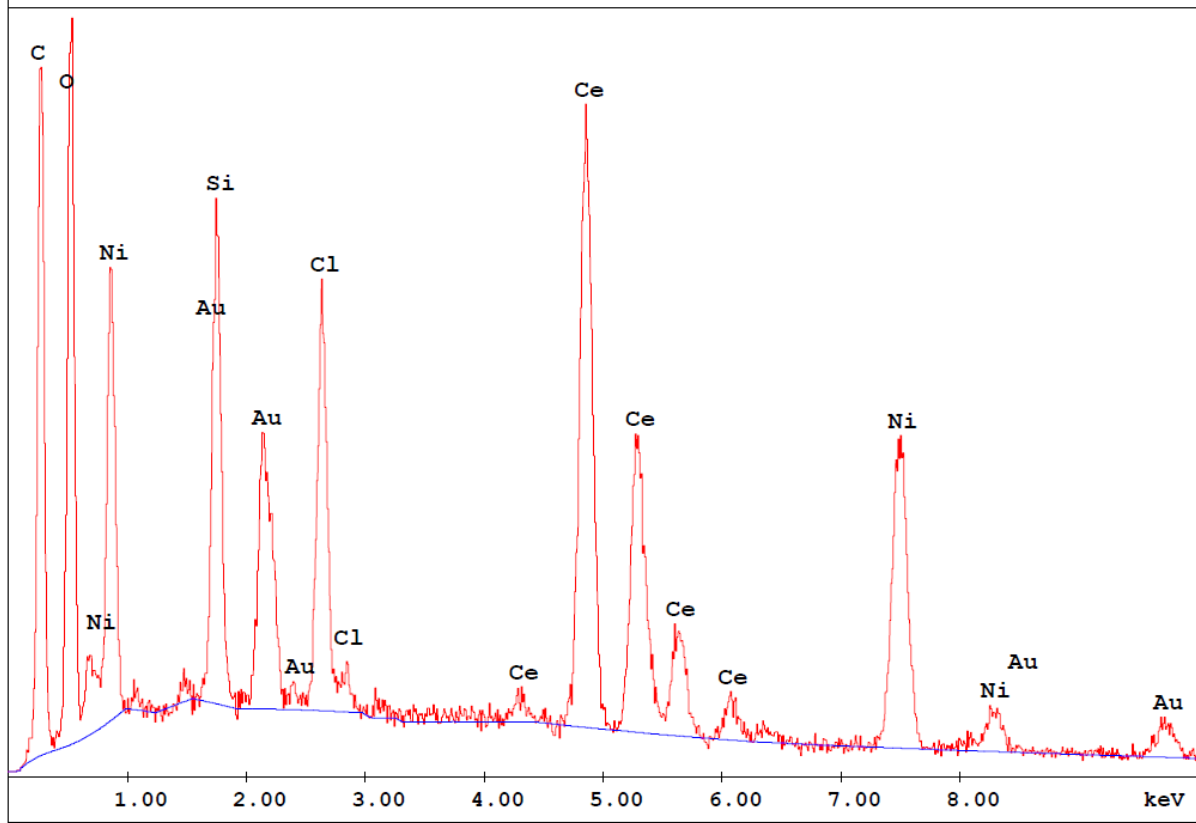
EK-2 (Devamı). CeO Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

E.4. Ni@CeO₂(0,4) katalizörüne ait sonuç

| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| AlK | 1.21 | 4.47 | 0.0030 | 1.1957 | 0.2077 | 1.0012 |
| ClK | 5.02 | 14.18 | 0.0348 | 1.2132 | 0.5652 | 1.0097 |
| CeL | 79.27 | 56.63 | 0.7627 | 0.9503 | 1.0071 | 1.0054 |
| NiK | 14.50 | 24.72 | 0.1442 | 1.1588 | 0.8583 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkqd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| AlK | 7.70 | 18.37 | 11.18 | 0.42 |
| ClK | 68.40 | 23.50 | 2.03 | 2.91 |
| CeL | 321.90 | 19.00 | 0.76 | 16.94 |
| NiK | 71.58 | 12.00 | 1.76 | 5.97 |

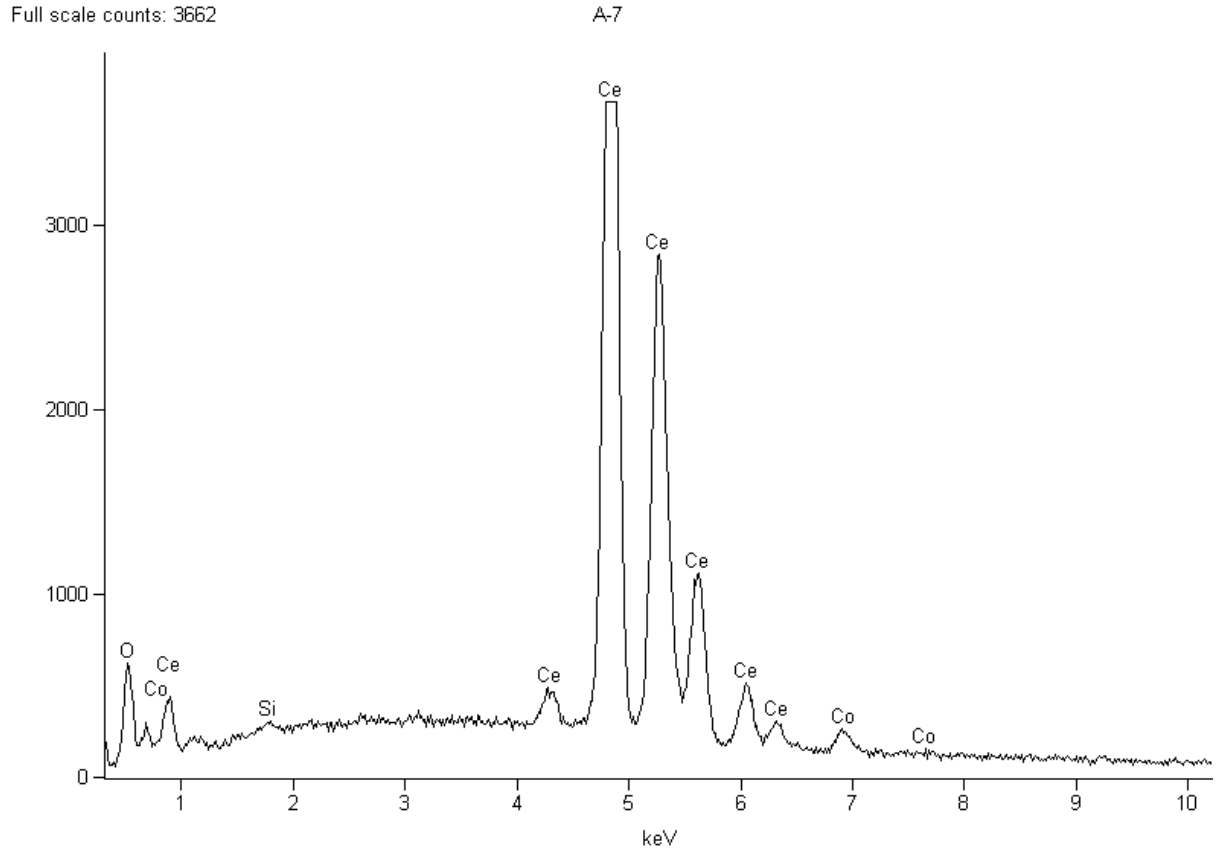
EK-2 (Devamı). CeO Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

E.5. Ni@CeO₂(1,0) katalizörüne ait sonuç

| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| ClK | 9.03 | 21.10 | 0.0634 | 1.1638 | 0.5981 | 1.0082 |
| CeL | 60.31 | 35.65 | 0.5660 | 0.9143 | 1.0134 | 1.0129 |
| NiK | 30.66 | 43.25 | 0.3029 | 1.1105 | 0.8896 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| ClK | 85.33 | 16.64 | 1.76 | 5.13 |
| CeL | 163.55 | 15.74 | 1.18 | 10.39 |
| NiK | 102.84 | 10.27 | 1.49 | 10.01 |

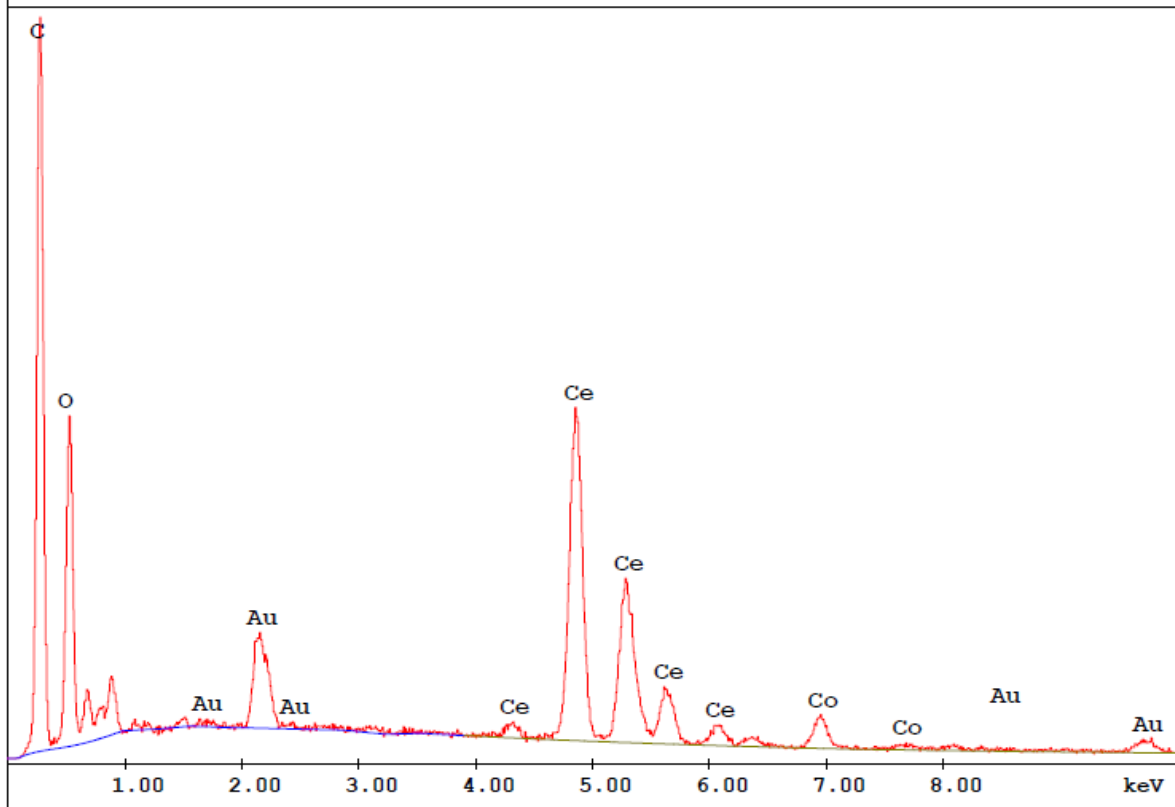
EK-2 (Devamı). CeO Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

E.6. Co@CeO₂(0,1) katalizörüne ait sonuç

Co@seryum oksit

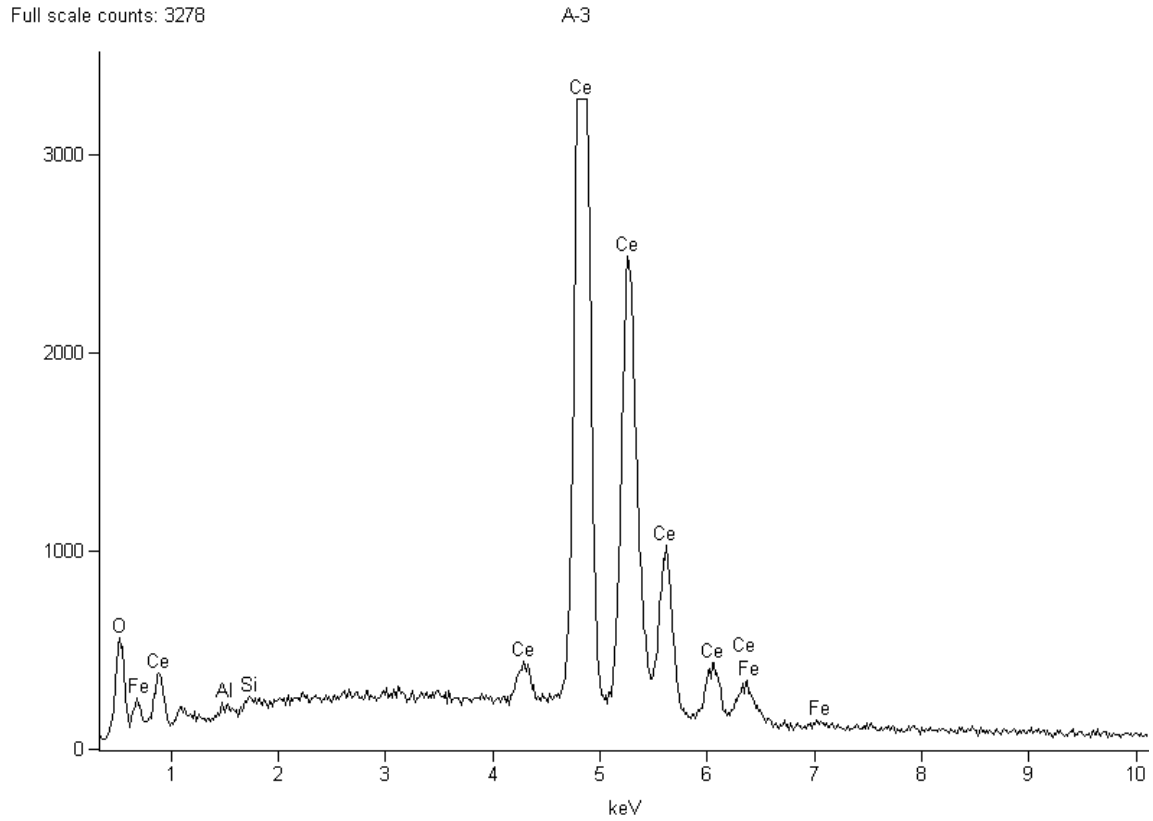
| <i>Element</i> | <i>Weight Conc %</i> | <i>Atom Conc %</i> |
|----------------|--------------------------|------------------------|
| <i>Si</i> | 0.21 | 1.01 |
| <i>Co</i> | 1.61 | 3.71 |
| <i>Ce</i> | 98.18 | 95.28 |

EK-2 (Devamı). CeO Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

E.6. Co@CeO₂(0,3) katalizörüne ait sonuç

| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|-----------|------------|-------------|--------|--------|--------|
| CeL | 92.33 | 83.50 | 0.9189 | 0.9863 | 1.0058 | 1.0032 |
| CoK | 7.67 | 16.50 | 0.0708 | 1.1577 | 0.7966 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |
| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B | | |
| CeL | 368.42 | 25.78 | 0.72 | 14.29 | | |
| CoK | 39.82 | 16.82 | 2.78 | 2.37 | | |

EK-2 (Devamı). CeO Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

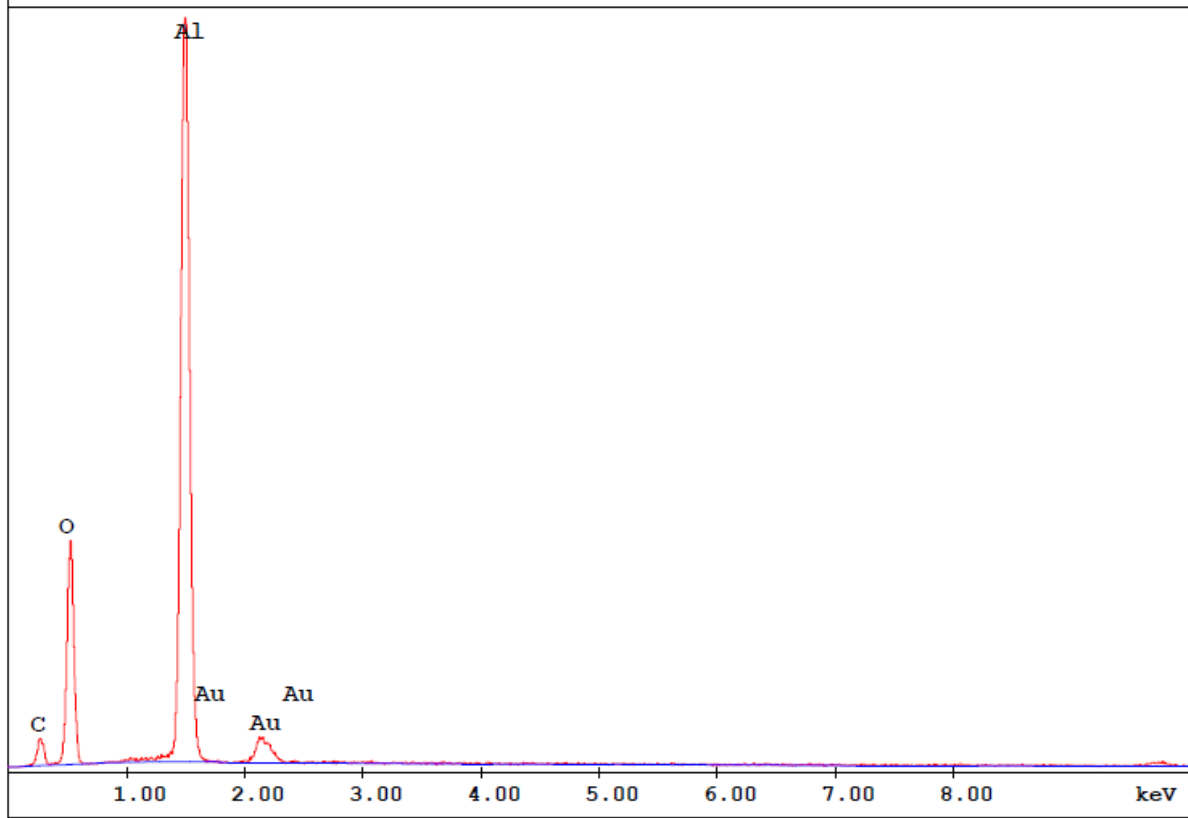
E.7. Fe@CeO₂(0,1) katalizörüne ait sonuç

Fe@Seryum oksit

| <i>Element</i> | <i>Weight Conc %</i> | <i>Atom Conc %</i> |
|----------------|--------------------------|------------------------|
| <i>Al</i> | 0.34 | 1.70 |
| <i>Si</i> | 0.28 | 1.33 |
| <i>Fe</i> | 0.89 | 2.14 |
| <i>Ce</i> | 98.50 | 94.83 |

EK-3. Al₂O₃ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

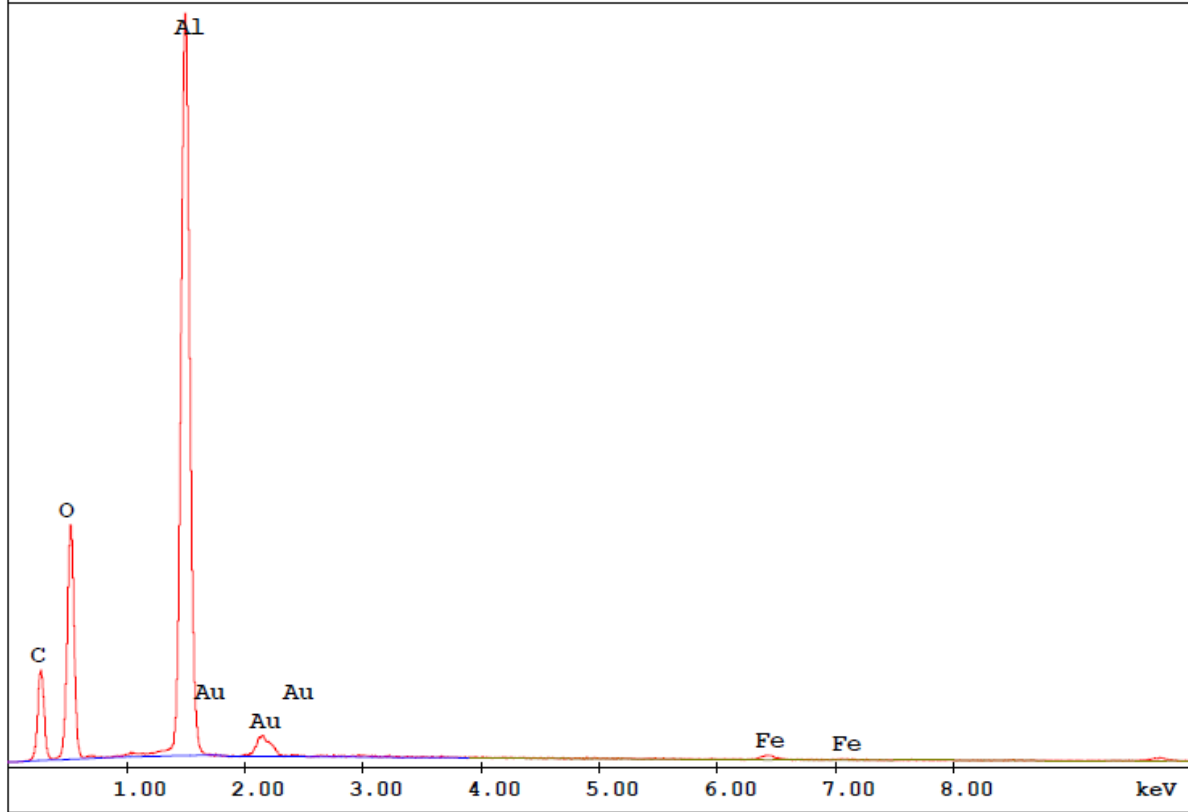
E.1. Destek maddesi olarak kullanılan aluminaya ait sonuç



| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|-----------|------------|-------------|--------|--------|--------|
| AlK | 100.00 | 100.00 | 1.0000 | 1.0000 | 1.0000 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |
| Element | Net Inte. | Bkqd Inte. | Inte. Error | P/B | | |
| AlK | 992.47 | 8.65 | 0.45 | 114.73 | | |

EK-3. (Devamı). Al₂O₃ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

E.2. Fe@Al₂O₃(0,1) katalizörüne ait sonuç

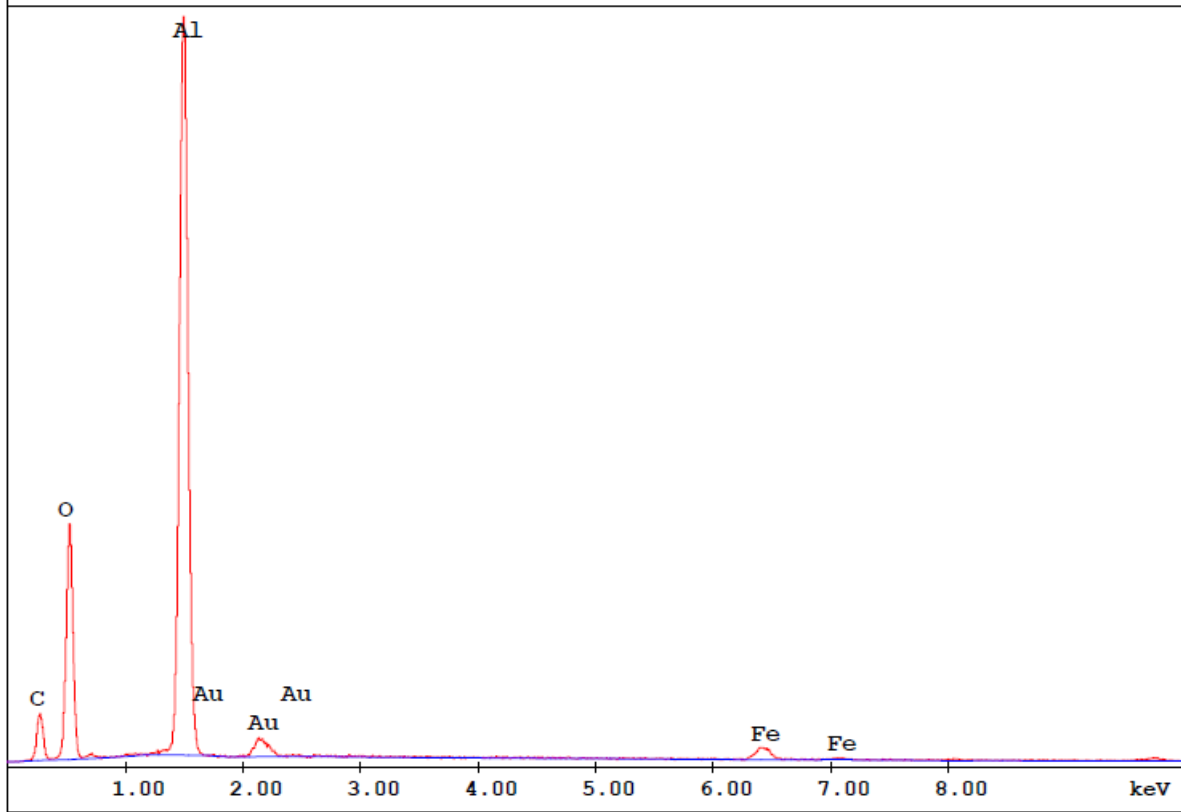


| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| AlK | 96.26 | 98.16 | 0.8927 | 1.0027 | 0.9249 | 1.0000 |
| FeK | 3.74 | 1.84 | 0.0336 | 0.9120 | 0.9845 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| AlK | 2133.35 | 22.83 | 0.28 | 93.43 |
| FeK | 21.90 | 15.32 | 4.27 | 1.43 |

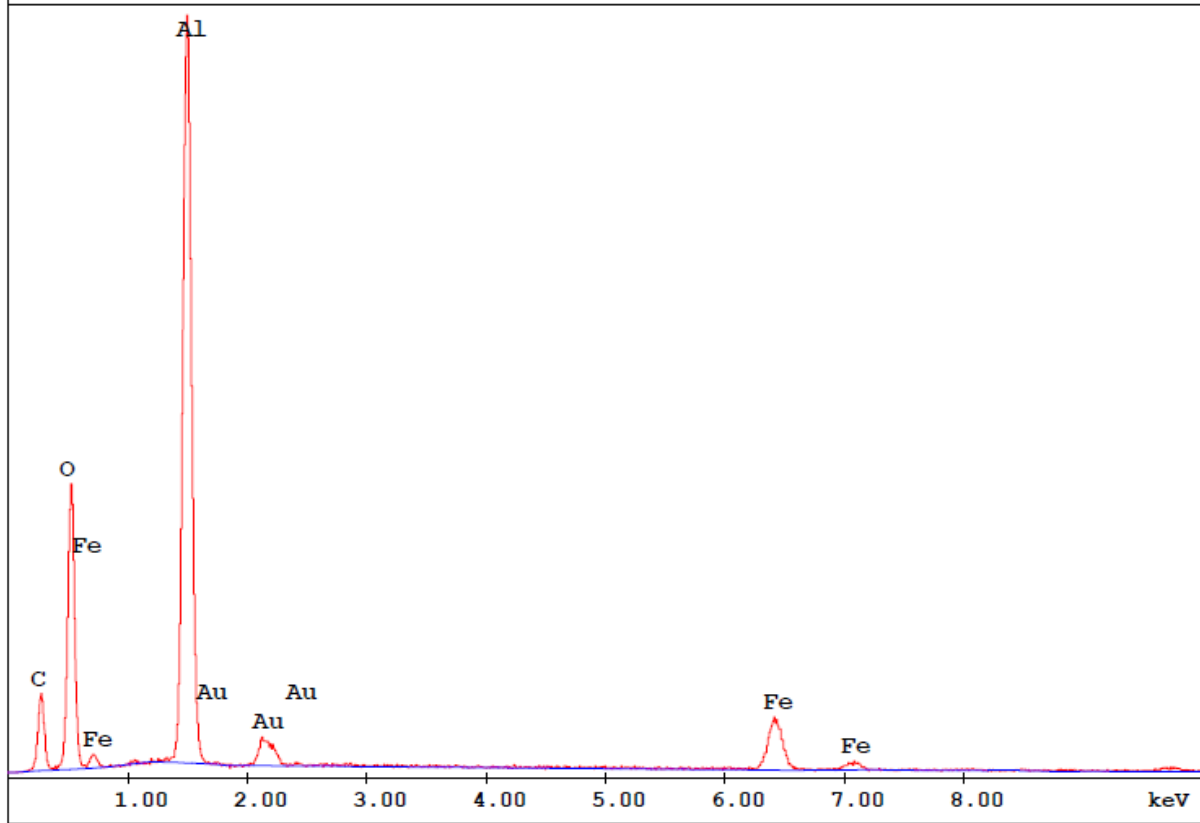
EK-3. (Devamı). Al₂O₃ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

E.3. Fe@Al₂O₃(0,2) katalizörüne ait sonuç



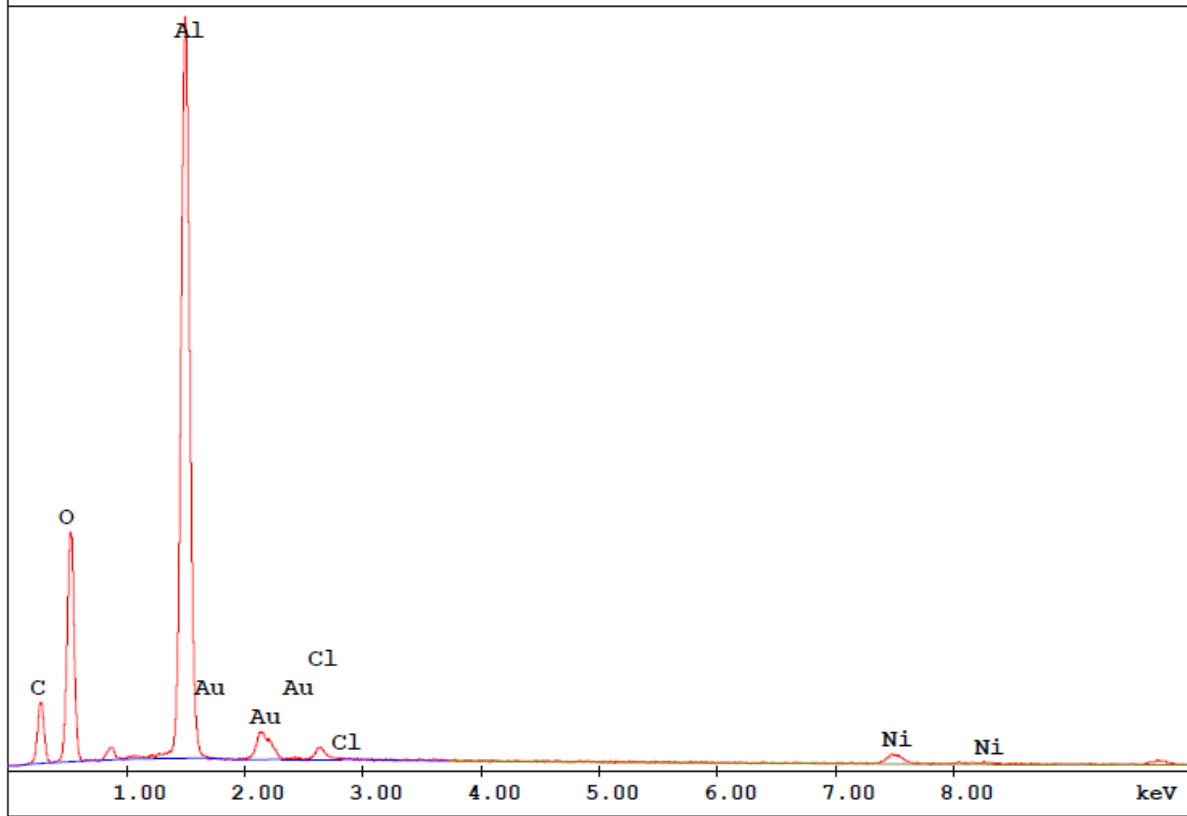
| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| AlK | 90.80 | 95.33 | 0.7629 | 1.0066 | 0.8345 | 1.0001 |
| FeK | 9.20 | 4.67 | 0.0831 | 0.9163 | 0.9859 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| AlK | 1245.07 | 13.68 | 0.37 | 90.99 |
| FeK | 36.70 | 8.25 | 2.57 | 4.45 |

EK-3. (Devamı). Al₂O₃ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS SonuçlarıE.4. Fe@Al₂O₃(1,0) katalizörüne ait sonuç

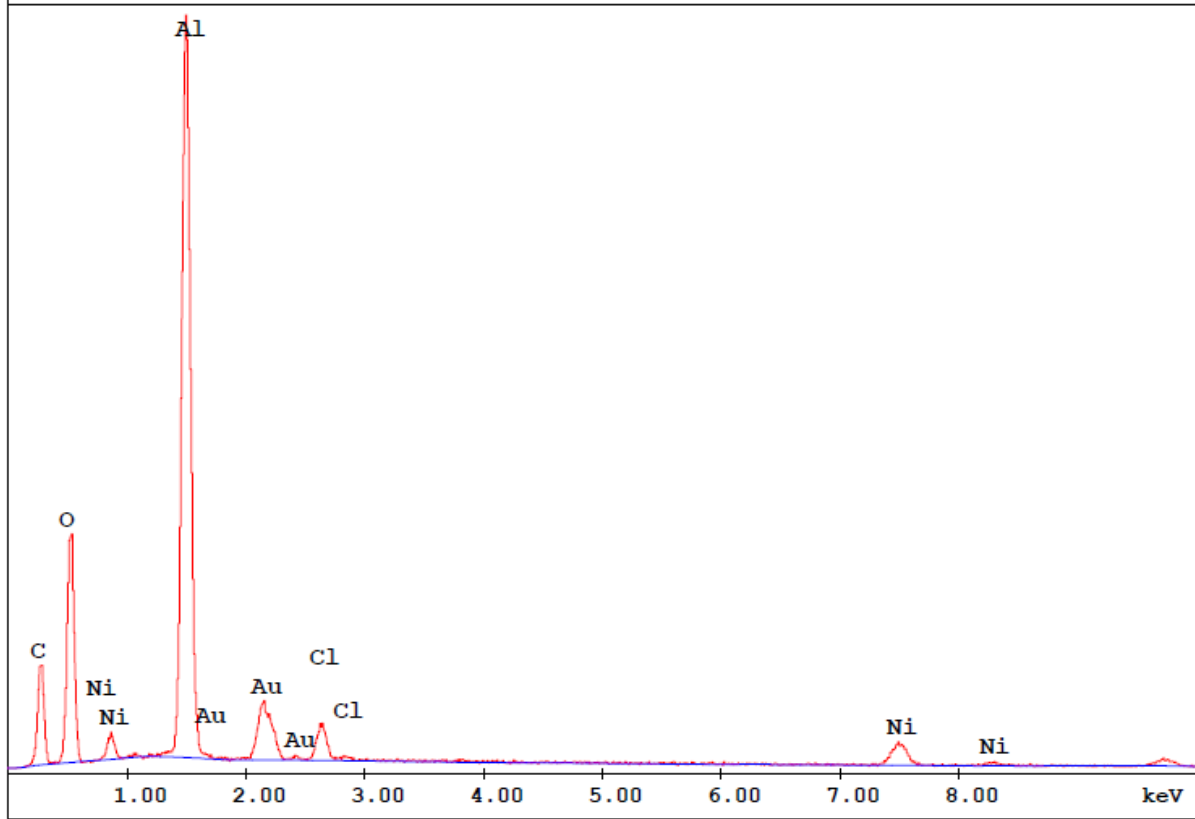
| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| AlK | 75.99 | 86.76 | 0.4973 | 1.0177 | 0.6428 | 1.0002 |
| FeK | 24.01 | 13.24 | 0.2202 | 0.9283 | 0.9882 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| AlK | 722.92 | 11.54 | 0.52 | 62.67 |
| FeK | 86.78 | 5.32 | 1.56 | 16.32 |

EK-3. (Devamı). Al₂O₃ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS SonuçlarıE.5. Ni@Al₂O₃(0,1) katalizörüne ait sonuç

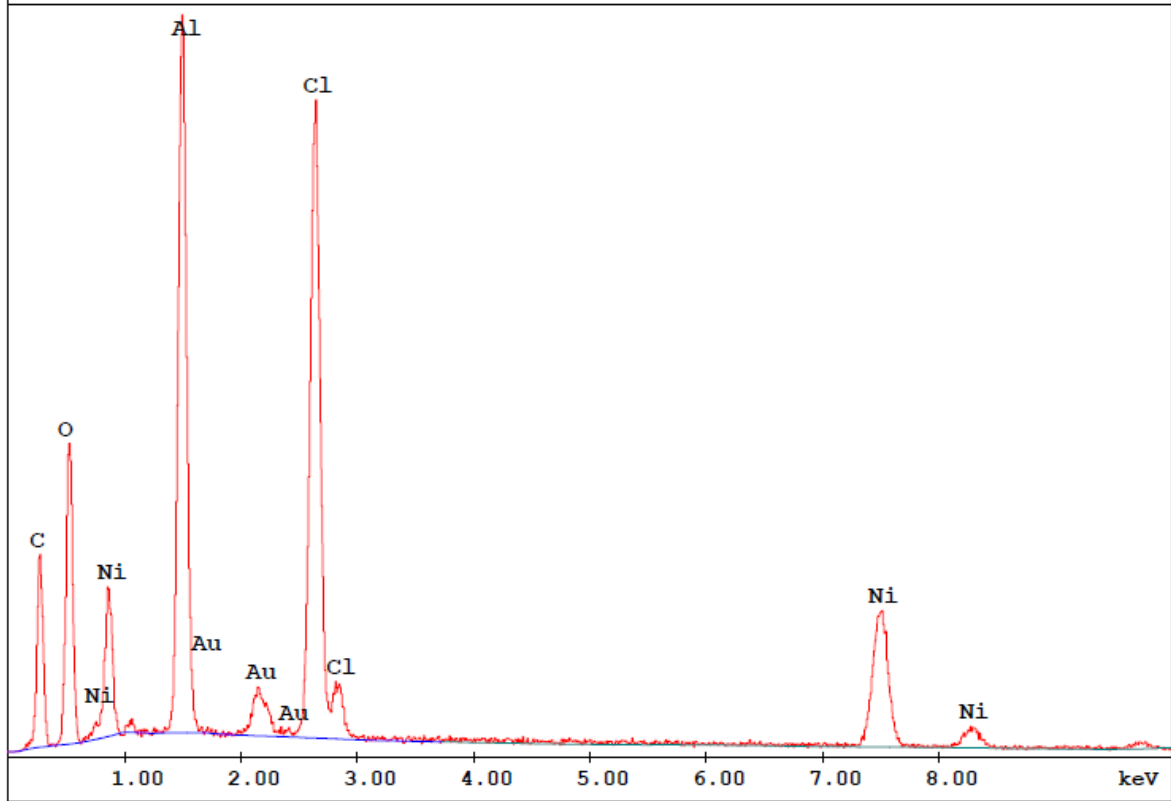
| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| AlK | 87.67 | 93.02 | 0.6877 | 1.0058 | 0.7797 | 1.0003 |
| ClK | 3.03 | 2.45 | 0.0174 | 0.9785 | 0.5862 | 1.0004 |
| NiK | 9.30 | 4.53 | 0.0861 | 0.9293 | 0.9961 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkqd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| AlK | 1078.05 | 13.50 | 0.40 | 79.86 |
| ClK | 20.98 | 14.00 | 4.31 | 1.50 |
| NiK | 26.28 | 6.33 | 3.07 | 4.15 |

EK-3. (Devamı). Al₂O₃ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS SonuçlarıE.6. Ni@Al₂O₃(0,2) katalizörüne ait sonuç

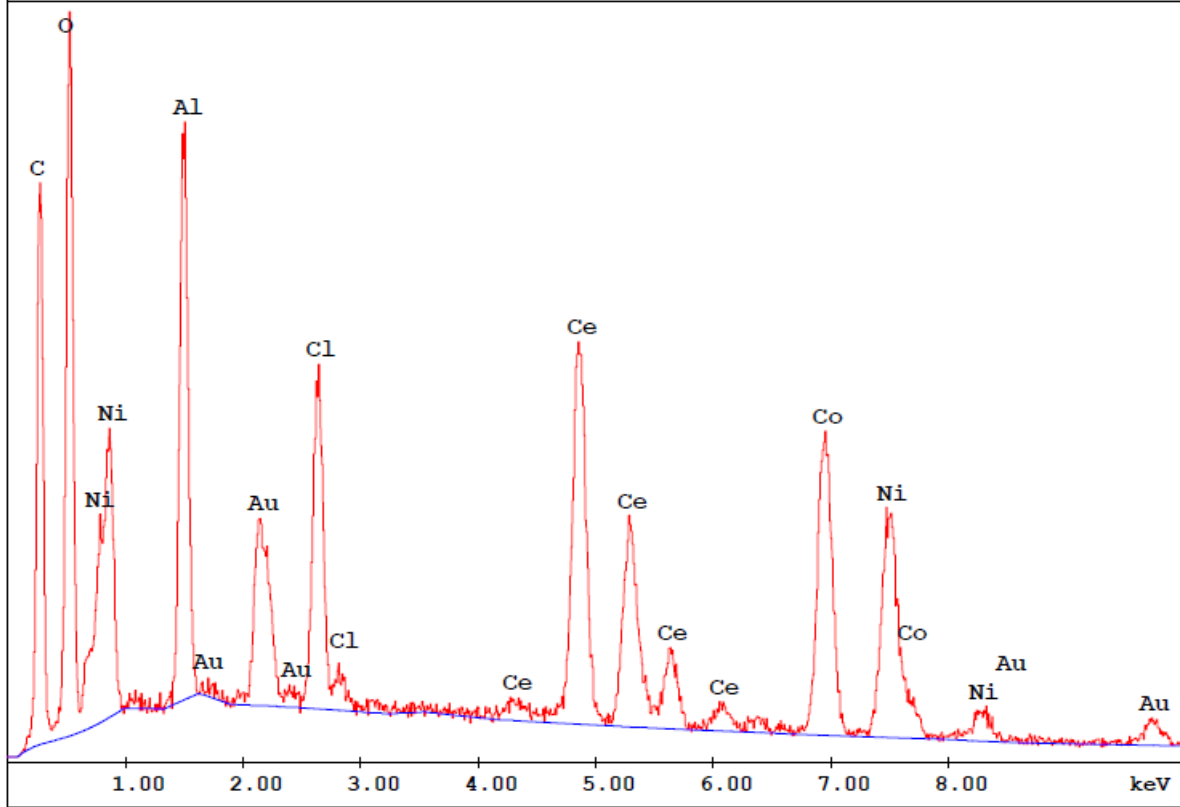
| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| AlK | 77.28 | 86.09 | 0.5143 | 1.0104 | 0.6582 | 1.0007 |
| ClK | 6.77 | 5.74 | 0.0398 | 0.9844 | 0.5974 | 1.0006 |
| NiK | 15.95 | 8.17 | 0.1484 | 0.9349 | 0.9949 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkqd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| AlK | 897.28 | 15.96 | 0.46 | 56.23 |
| ClK | 53.57 | 14.45 | 2.31 | 3.71 |
| NiK | 50.63 | 8.17 | 2.20 | 6.20 |

EK-3. (Devamı). Al₂O₃ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS SonuçlarıE.7. Ni@Al₂O₃(1,0) katalizörüne ait sonuç

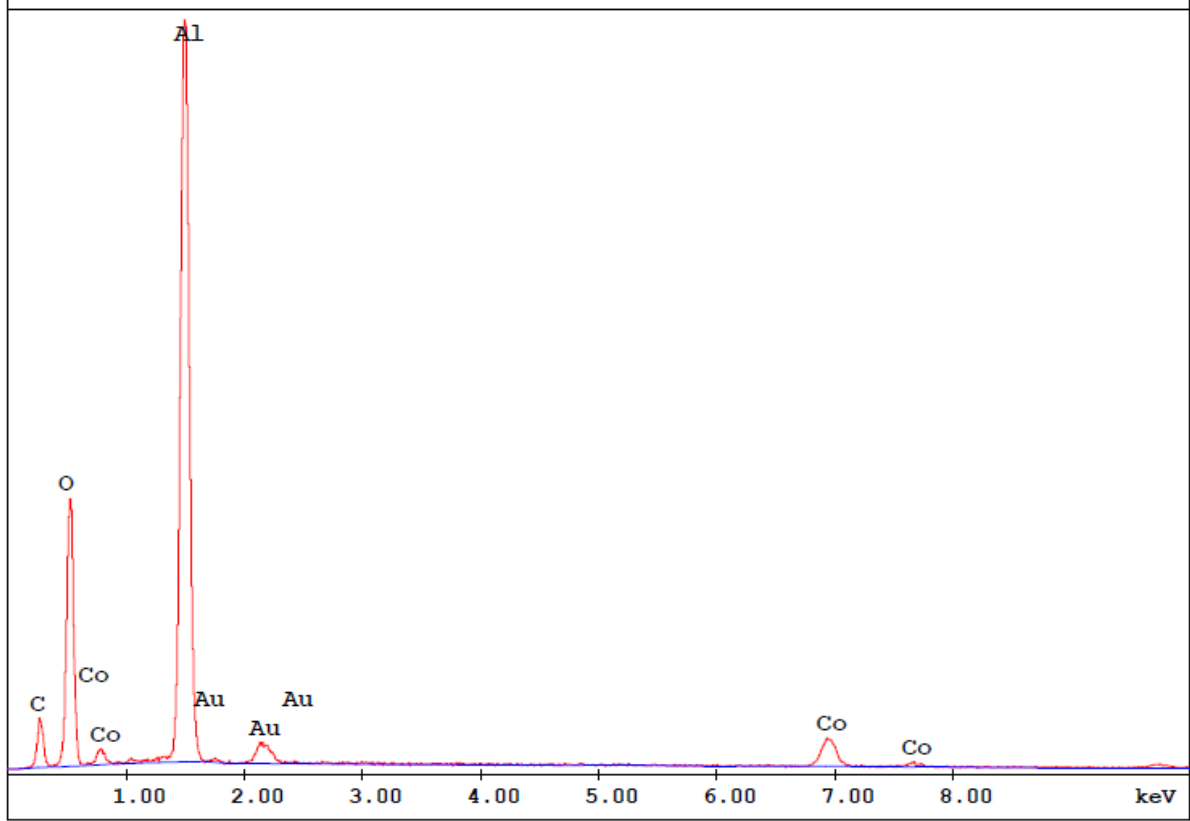
| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| AlK | 34.78 | 46.68 | 0.1632 | 1.0268 | 0.4553 | 1.0034 |
| ClK | 32.35 | 33.05 | 0.2295 | 1.0049 | 0.7048 | 1.0014 |
| NiK | 32.87 | 20.27 | 0.3095 | 0.9545 | 0.9866 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkqd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| AlK | 326.67 | 10.93 | 0.74 | 29.88 |
| ClK | 352.15 | 9.82 | 0.71 | 35.87 |
| NiK | 120.00 | 5.57 | 1.23 | 21.56 |

EK-3. (Devamı). Al₂O₃ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDX SonuçlarıE.8. Co@Al₂O₃(0,4) katalizörüne ait sonuç

| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| AlK | 16.81 | 35.21 | 0.0494 | 1.1064 | 0.2653 | 1.0010 |
| ClK | 6.89 | 10.99 | 0.0470 | 1.1013 | 0.6156 | 1.0060 |
| CeL | 35.00 | 14.12 | 0.3211 | 0.8693 | 1.0297 | 1.0251 |
| CoK | 22.03 | 21.13 | 0.2031 | 1.0100 | 0.9126 | 1.0000 |
| NiK | 19.27 | 18.55 | 0.1884 | 1.0492 | 0.9318 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

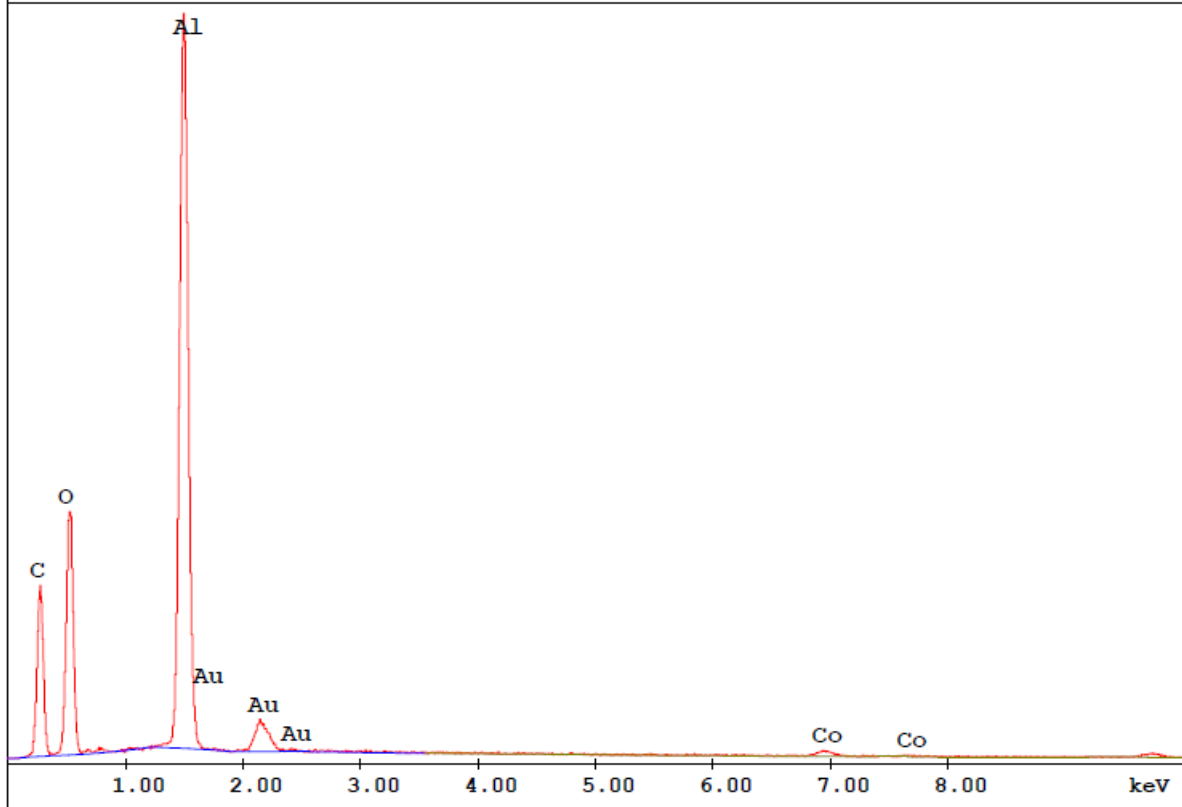
| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| AlK | 143.12 | 17.73 | 1.21 | 8.07 |
| ClK | 104.33 | 18.82 | 1.47 | 5.54 |
| CeL | 152.90 | 16.67 | 1.15 | 9.17 |
| CoK | 135.30 | 12.75 | 1.21 | 10.61 |
| NiK | 105.60 | 12.13 | 1.39 | 8.70 |

EK-3. (Devamı). Al₂O₃ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS SonuçlarıE.9. Co@Al₂O₃(0,2) katalizörüne ait sonuç

| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|-----------|------------|-------------|--------|--------|--------|
| AlK | 81.82 | 90.76 | 0.5686 | 1.0161 | 0.6839 | 1.0000 |
| CoK | 18.18 | 9.24 | 0.1639 | 0.9074 | 0.9933 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |
| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B | | |
| AlK | 1040.25 | 12.14 | 0.45 | 85.67 | | |
| CoK | 69.07 | 8.32 | 1.94 | 8.30 | | |

EK-3. (Devamı). Al₂O₃ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

E.10. Co@Al₂O₃(0,1) katalizörüne ait sonuç



| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| AlK | 94.40 | 97.36 | 0.8352 | 1.0048 | 0.8804 | 1.0000 |
| CoK | 5.60 | 2.64 | 0.0497 | 0.8955 | 0.9921 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

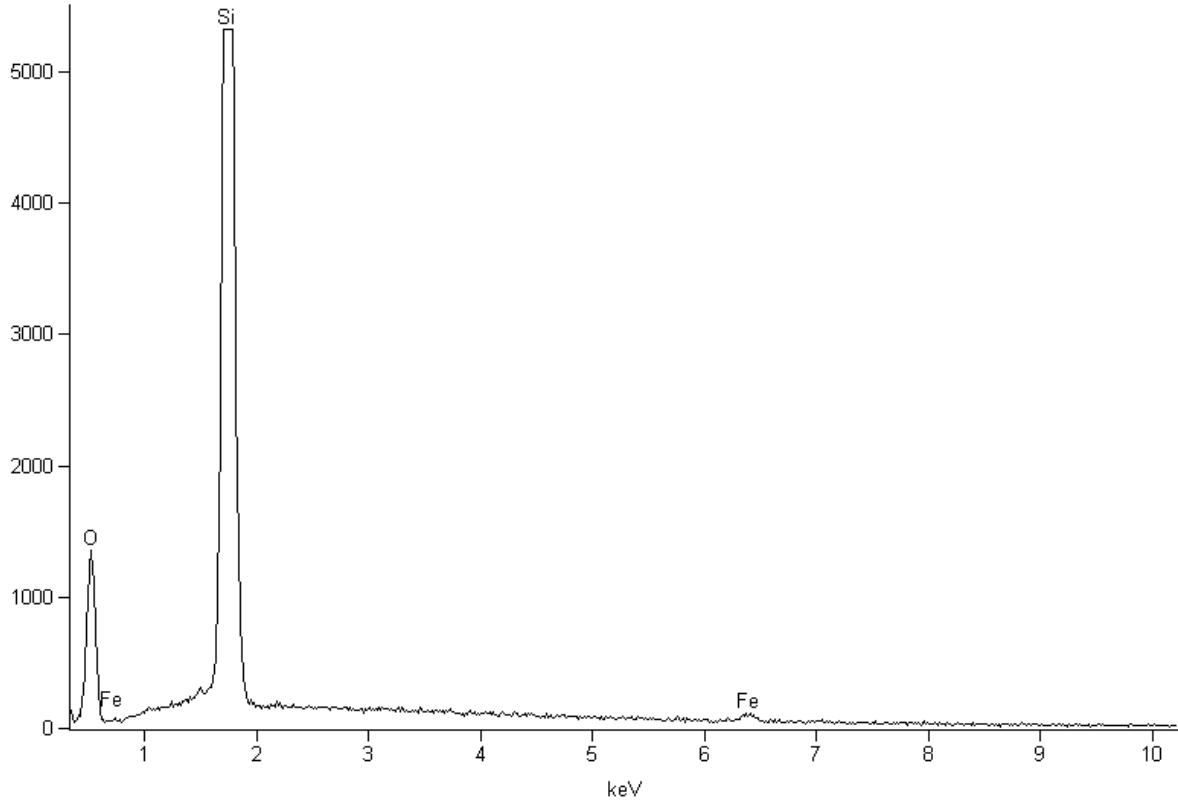
| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| AlK | 1439.67 | 24.60 | 0.35 | 58.52 |
| CoK | 19.83 | 8.98 | 4.00 | 2.21 |

EK - 4. SiO₂ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS Sonuçları

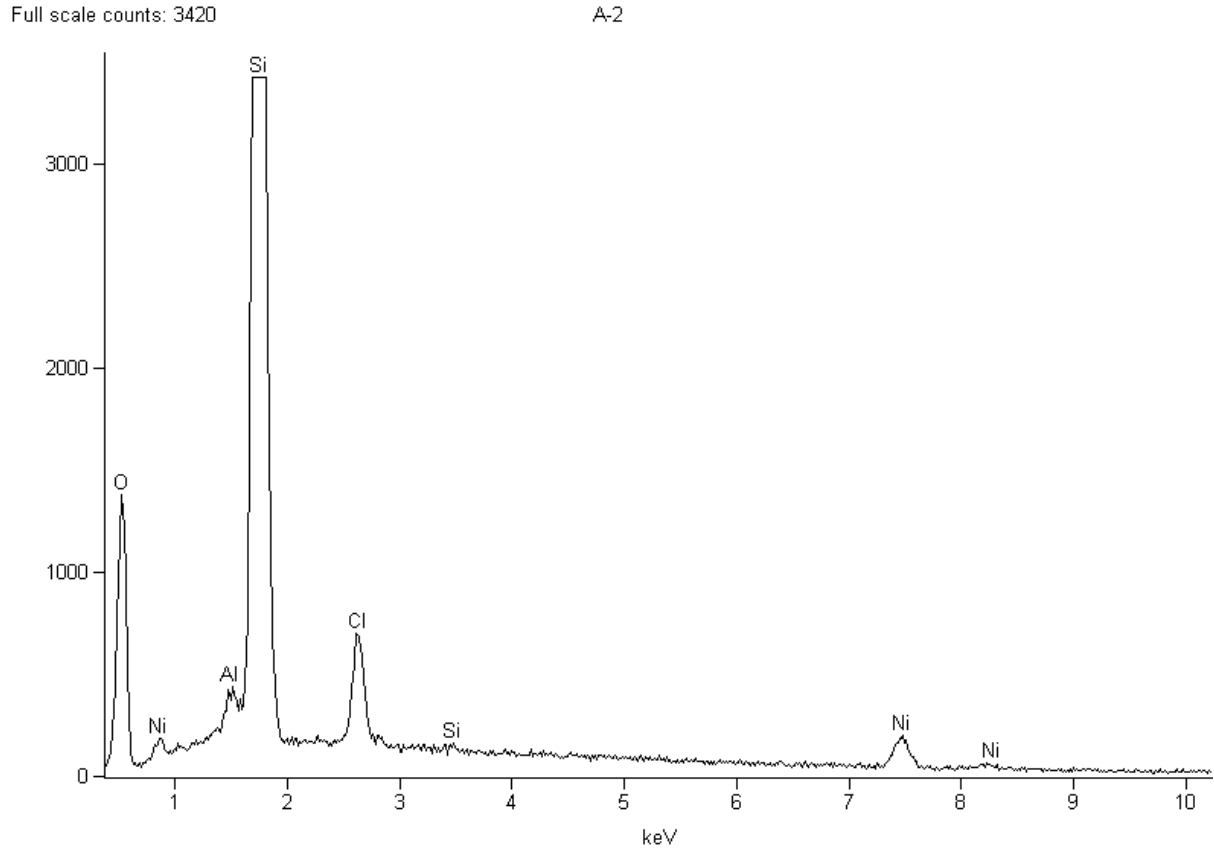
E.1. Fe@SiO₂(0,1) katalizörüne ait sonuçlar

Full scale counts: 5314

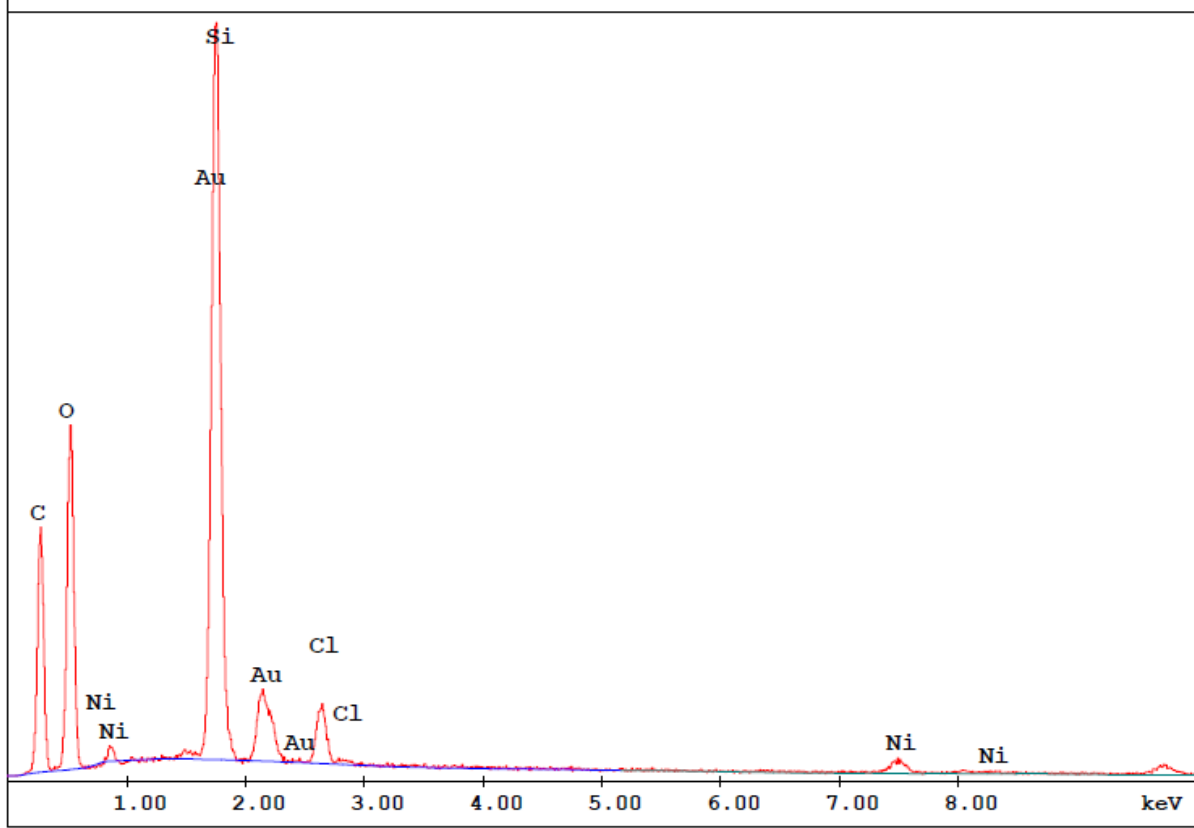
A-1

Fe@SiO₂

| <i>Element</i> | <i>Weight Conc %</i> | <i>Atom Conc %</i> |
|----------------|--------------------------|------------------------|
| <i>Si</i> | 96.72 | 98.32 |
| <i>Fe</i> | 3.28 | 1.68 |

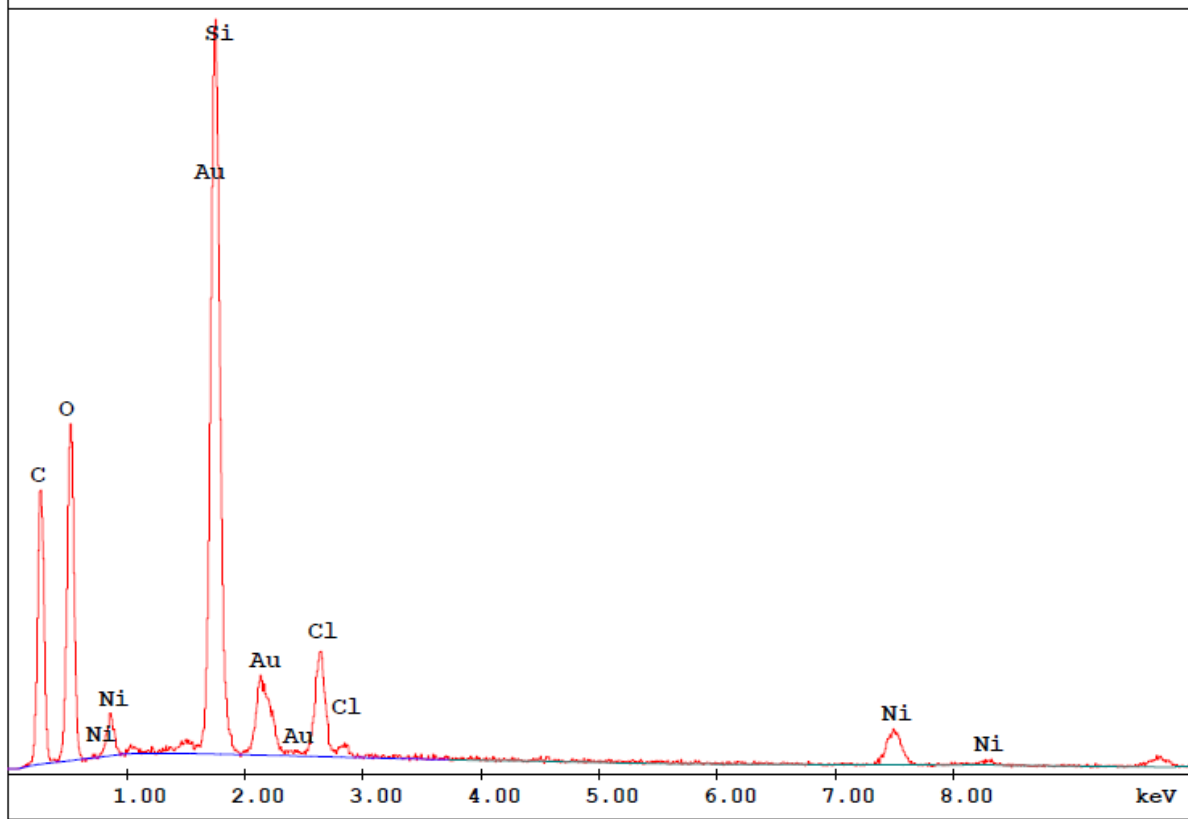
EK-4. (Devamı). SiO₂ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS SonuçlarıE.2. Ni@SiO₂(0,1) katalizörüne ait sonuçlarNi@SiO₂

| <i>Element</i> | <i>Weight Conc %</i> | <i>Atom Conc %</i> |
|----------------|--------------------------|------------------------|
| <i>Al</i> | 0.85 | 0.94 |
| <i>Si</i> | 81.57 | 86.96 |
| <i>Cl</i> | 9.37 | 7.91 |
| <i>Ni</i> | 8.21 | 4.19 |

EK-4. (Devamı). SiO₂ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS SonuçlarıE.3. Ni@SiO₂(0,2) katalizörüne ait sonuçlar

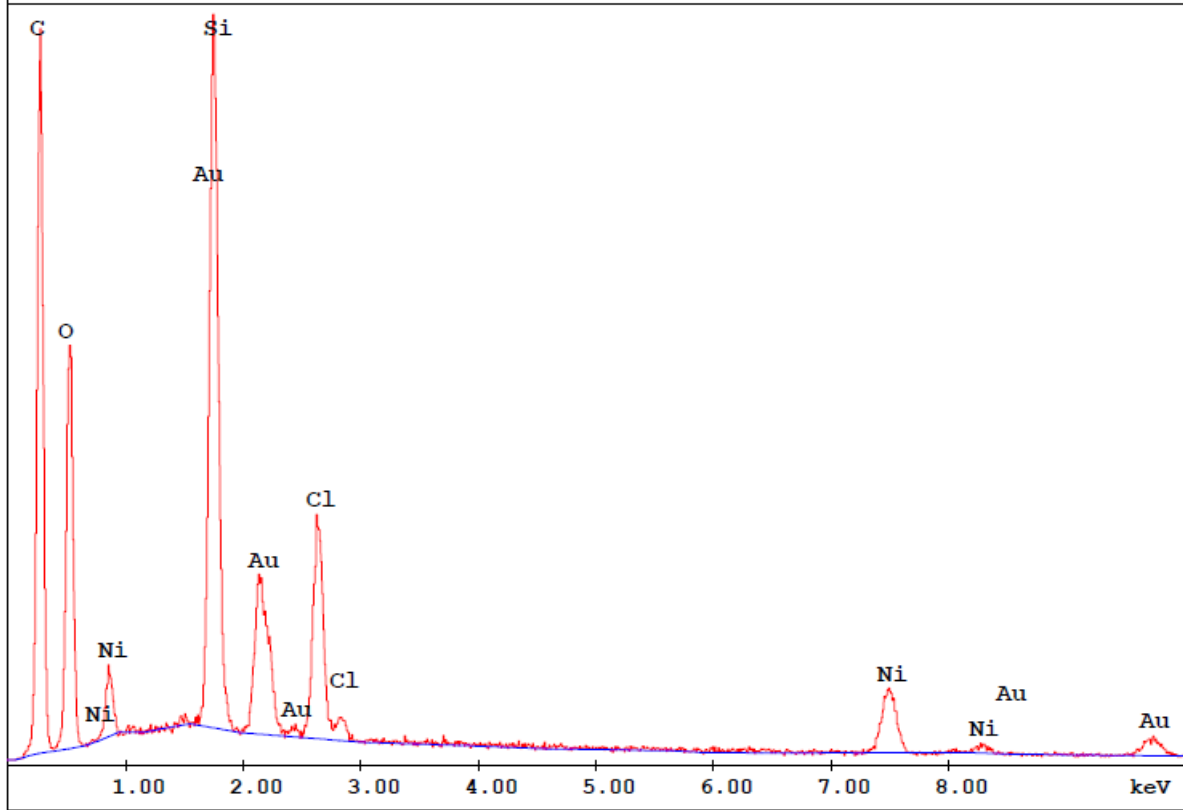
| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| SiK | 77.53 | 84.16 | 0.6541 | 1.0144 | 0.8299 | 1.0022 |
| ClK | 12.25 | 10.53 | 0.0675 | 0.9608 | 0.5733 | 1.0004 |
| NiK | 10.22 | 5.31 | 0.0921 | 0.9124 | 0.9873 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| SiK | 711.02 | 19.75 | 0.52 | 36.00 |
| ClK | 61.78 | 16.64 | 2.12 | 3.71 |
| NiK | 21.27 | 5.21 | 3.56 | 4.08 |

EK-4. (Devamı). SiO₂ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS SonuçlarıE.4. Ni@SiO₂(0,4) katalizörüne ait sonuçlar

| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| SiK | 65.20 | 75.22 | 0.4807 | 1.0238 | 0.7183 | 1.0026 |
| ClK | 15.39 | 14.06 | 0.0885 | 0.9713 | 0.5918 | 1.0007 |
| NiK | 19.41 | 10.72 | 0.1768 | 0.9226 | 0.9873 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkqd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| SiK | 485.21 | 12.37 | 0.60 | 39.24 |
| ClK | 75.32 | 11.40 | 1.70 | 6.61 |
| NiK | 38.02 | 5.87 | 2.40 | 6.48 |

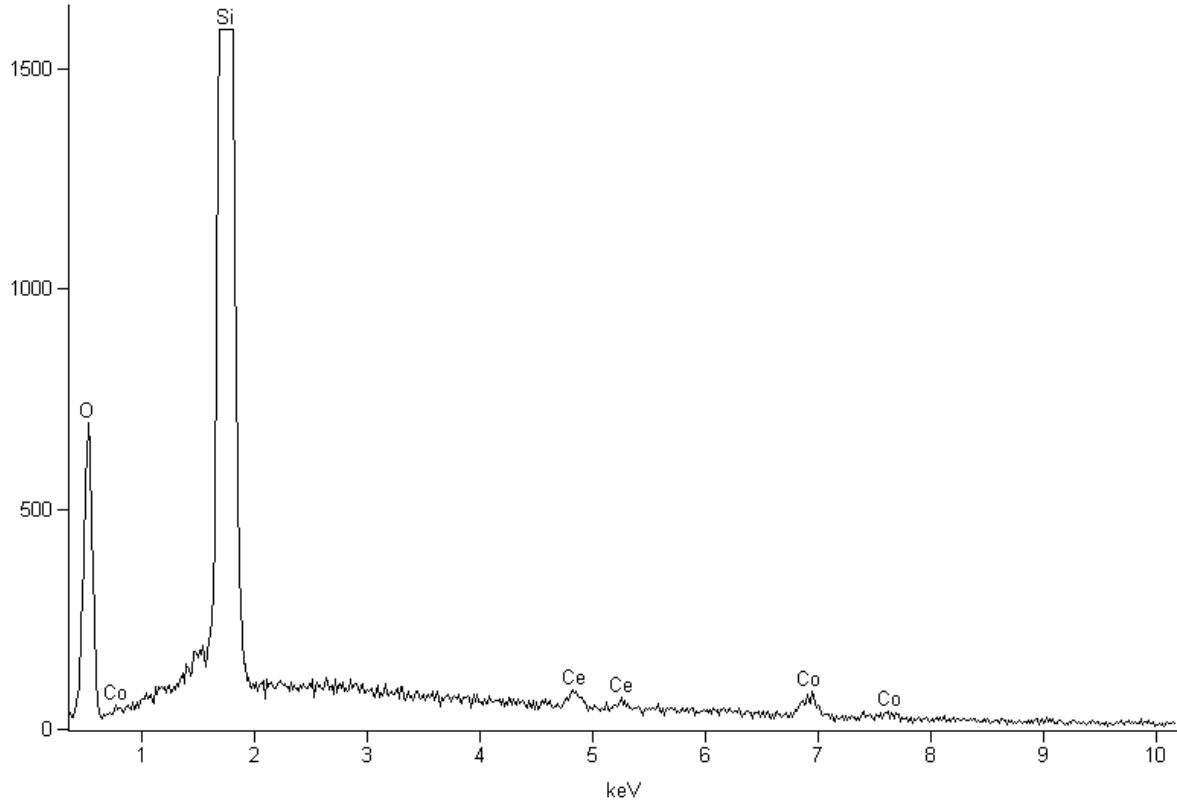
EK-4. (Devamı). SiO₂ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS SonuçlarıE.5. Ni@SiO₂(1,0) katalizörüne ait sonuçlar

| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|-----------|------------|-------------|--------|--------|--------|
| SiK | 50.61 | 62.23 | 0.3383 | 1.0342 | 0.6438 | 1.0040 |
| ClK | 22.63 | 22.04 | 0.1404 | 0.9827 | 0.6307 | 1.0010 |
| NiK | 26.76 | 15.74 | 0.2463 | 0.9335 | 0.9863 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |
| Element | Net Inte. | Bkqd Inte. | Inte. Error | P/B | | |
| SiK | 347.56 | 20.33 | 0.73 | 17.09 | | |
| ClK | 121.47 | 14.87 | 1.31 | 8.17 | | |
| NiK | 53.78 | 8.00 | 2.01 | 6.72 | | |

EK-4. (Devamı). SiO₂ Destek Maddesi ile Hazırlanan Katalizörlere ait EDS SonuçlarıE.6. Co@SiO₂(0,1) katalizörüne ait sonuçlar

Full scale counts: 1588

A-4

Co@SiO₂

| <i>Element</i> | <i>Weight Conc %</i> | <i>Atom Conc %</i> |
|----------------|--------------------------|------------------------|
| <i>Si</i> | 89.08 | 96.24 |
| <i>Co</i> | 4.68 | 2.41 |
| <i>Ce</i> | 6.24 | 1.35 |

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DOĞANAY İbrahim Ethem
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 10.04.1986 ADANA
Medeni Hali : Bekar
Telefon : (0312) 4166423
e-posta : iedoganay@tse.org.tr



Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet Tarihi |
|----------------|---|------------------|
| Yüksek Lisans: | Gazi Üniversitesi/İleri Tekn. Anabilim D. | 2015 |
| Lisans : | Pamukkale Üniversitesi/KimyaBölümü | 2010 |
| Lise : | Enver Kurttepedi Lisesi | 2004 |

İş Deneyimi

2013 - ... : Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı/TSE
Uzman Yardımcısı

Yabancı Dil

İngilizce