

**RUTENYUM BAZLI SİLİKA KATALİZÖRLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN SENTEZ ÇALIŞMALARI**

Ekrem Emre ELVERİŞLİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2012
ANKARA**

Ekrem Emre ELVERİŞLİ tarafından hazırlanan " RUTENYUM BAZLI SİLİKA KATALİZÖRLERİN SENTEZİ,KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN SENTEZ ÇALIŞMALARI " adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

Tez DanıŐmanı, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr.Nuray OKTAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, GÜ

Yrd. Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı , GÜ

Yrd. Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı,GÜ

Tarih: 03 /10/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans / Doktora derecesini onamıŐtır.

Prof. Dr. Őeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı bildiririm.

Ekrem Emre ELVERİŞLİ

**RUTENYUM BAZLI SİLİKA KATALİZÖRLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN SENTEZ ÇALIŞMALARI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ekrem Emre ELVERİŞLİ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
EKİM 2012**

ÖZET

Hidrojen sahip olduğu yanma özellikleri nedeniyle önemli bir temiz alternatif enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Bu çalışmada, amonyaktan yüksek verimle hidrojen üretmek için Rutenyum-silikat temelli nanokompozit yapıda gözenekli katalizörlerin doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile sentezi; TGA-DTA, XRD, N₂ Fizisorpsiyon, HRTEM, SEM-EDX teknikleri ile karakterizasyon çalışmaları ve sabit yataklı sürekli akış reaktöründe aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin hazırlanmasında farklı silika kaynağı kullanımı, rutenyum yükleme miktarının değiştirilmesi ve düzenleyici eklenmesi şeklinde çeşitli parametreler incelenmiştir. Aktif metallerin yapı içerisinde dağılımının, yüksek yüzey alanının ve KOH'in düzenleyici olarak kullanımının katalizörlerin amonyak dönüşümündeki aktivitesini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Yüksek amonyak akış hızında (300ml/dak) yapılan deneylerde, Ru/Si mol oranı 0.060 olarak hazırlanan rutenyum-silikat katalizörü ile 500°C reaksiyon sıcaklığında %86 dönüşüm elde edilmiştir. Düzenleyici kullanımının, düşük miktarda rutenyum içeren katalizörlerin aktivitelerinin yükselmesini sağladığı görülmüştür. Ru/Si mol oranı 0.010 olacak şekilde düzenleyici içermeyen katalizör ile 500°C'de ihmal edilebilir bir dönüşüm alınırken, düzenleyici içeren ile 500°C'de %33, 600°C de ise %73 dönüşüm elde edilmiştir. Aktivite deneyleri 60 ml/dak ve 5 ml/dak olmak üzere daha düşük akış hızlarında tekrarlanmış ve Ru/Si mol oranı 0.010 olacak şekilde düzenleyici kullanılarak hazırlanan katalizörün 5ml/dk akış hızında 400°C'de % 80 üzeri

aktiviteye ulaştığı görülmüştür. Nikel ile birlikte hazırlanan düşük yüklemeli rutenyum içerikli katalizörlerin yüksek akış hızında 600°C'de %91 değerinde oldukça yüksek aktivite verdiği belirlenmiştir. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile Rodyum-Silikat temelli katalizörler de hazırlanmış ve yapılan aktivite testleri sonucunda yüksek amonyak akış hızında Rh/si mol oranı 0.015 olan katalizör ile 600°C'de % 70 üzeri dönüşüm elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : Amonyak, CO_x içermeyen hidrojen, rodyum-silikat, rutenyum-silikat, doğrudan hidrotermal sentez.
Sayfa Adedi : 81
Tez Yneticisi : Yrd. Do. Dr. Dilek VARIşLI

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF RUTHENIUM BASED
SILICATE CATALYSTS AND STUDIES ON HYDROGEN SYNTHESIS
(M. Sc. Thesis)**

Ekrem Emre ELVERİŞLİ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
OCTOBER 2012**

ABSTRACT

Hydrogen is considered being a clean alternative energy source due to its superior properties. In this study Ruthenium-silicate based nanocomposite structured catalysts were prepared by direct hydrothermal synthesis procedure, characterized TGA-DTA, XRD, N₂ Physisorption, HRTEM, SEM-EDX techniques and their activities were tested in fixed bed flow reactor. In the preparation of the catalysts, different parameters such as different silicate sources, different ruthenium loading amount and the addition of promoter were investigated. Distribution of active metals throughout the catalysts structure, high surface area and usage of KOH as a promoter enhanced the activities of catalysts for ammonia decomposition reaction. Experiments carried out under the high flow rate of ammonia (300ml/min) presented that 86% ammonia conversion was obtained at 500°C over the catalyst having Ru/Si molar ratio of 0.060. Using promoter in the preparation of catalyst enhanced the activity of the catalyst especially for the one prepared at low ruthenium loading. While the catalyst that was prepared without promoter at a Ru/Si molar ratio of 0.10 gave negligible activity at 500°C, the one prepared with promoter gave 33% conversion at 500°C and 73% at 600°C. Experiments were also repeated with lower feed flow rate values of ammonia such as 60 ml/min and 5 ml/min. It was seen that catalysts prepared with promoter at a Ru/Si molar ratio of 0.010 gave conversion values over 80% at 400°C under the feed flow rate of 5ml/min. Bimetallic catalysts that contained nickel and ruthenium gave 91% conversion at 600°C under the high ammonia feed flow rate (300ml/min). Direct

hydrothermal synthesis procedure was also applied for the synthesis of Rhodium-silicate based catalysts and results of activity studies presented that the catalyst having Rh/Si molar ratio of 0.015 gave conversion over 70% at 600°C under 300ml/min of ammonia flow.

Science Code : 912.1.080

Keywords : Ru-silicate catalysts, ammonia decomposition

Page Number : 81

Advisor : Assist. 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 yanımda olan tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Dilek VARIŞLI hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında desteklerini benden esirgemeyen babam Alaettin ELVERİŞLİ , annem Emine ELVERİŞLİ , kardeşlerim Ayşenur ELVERİŞLİ ve M.Fatih ELVERİŞLİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek Lisansa eğitimimde ve çalışmalarımında maddi ve manevi destekleriyle SUR İnşaat Ltd. Şti'ye teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarına gösterdikleri ilgi desteklerinden dolayı Nalan G. KAYKAÇ, Tuğba RONA ,Mutlu DEMİR ,Caner Emre AKÇAY ,Bilge KILIÇ , Aslı KOPLAY ve diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmaya gösterdikleri desteklerden ötürü TUBİTAK (Proje No: 109M560) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu'na (Proje No: 18/2010-07) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. DENEYSEL METOD.....	11
3.1. Sentez Çalışmaları.....	12
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	20
3.3. Katalizör Aktivite Çalışmaları	22
4. KARAKTERİZASYON SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	25
4.1. Termal Gravimetrik (TGA/DTA) Analiz Sonuçları	25
4.1.1. Rutenyum-Silikat temelli katalizörlere ait TGA/DTA sonuçları.....	25
4.1.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörlere ait TDG/DTA sonuçları.....	25
4.2. XRD (X-Ray ışını kırınım deseni) Sonuçları.....	27
4.2.1. Ru-Silikat temelli katalizörlere ait XRD sonuçları.....	27

4.2.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörler için XRD sonuçları	33
4.3. Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon Analiz Sonuçları	34
4.3.1. Rutenyum-Silikat temelli katalizörlere ait analiz sonuçları.....	34
4.3.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörlere ait analiz sonuçları.....	40
4.4. SEM-EDX Analiz Sonuçları	42
4.4.1. Rutenyum-Silikat temelli katalizörlere ait analiz sonuçları.....	42
4.5. HRTEM Analiz Sonuçları.....	52
4.5.1. Rutenyum-Silikat temelli katalizörlere ait analiz sonuçları.....	52
4.5.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörlere ait analiz sonuçları.....	54
5. REAKSİYON SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	55
5.1. Rutenyum-Silikat Temelli Katalizörler İçin Aktivite Sonuçları	55
5.1.1. Ru-N tipi katalizörler için aktivite sonuçları	55
5.1.2. Ru-T tipi katalizörler için aktivite sonuçları.....	56
5.1.3. Ru-N-K tipi katalizörler için aktivite sonuçları	57
5.1.4. Ru-T-K tipi katalizörler için aktivite sonuçları.....	58
5.1.5. Farklı amonyak akış hızlarında aktivite çalışmaları	59
5.1.6. Ru-Nikel tipi bimetalik katalizörlerle aktivite çalışması	63
5.2. Rodyum-Silikat Temelli Katalizörler İçin Aktivite Sonuçları	64
6. SONUÇ.....	66
KAYNAKLAR	68
EKLER.....	71

ÖZGEÇMİŞ	xi
	81

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Rutenyum (III) Klorid Hidrat kullanılarak hazırlanan katalizörler.....	18
Çizelge 3.2. Rutenyum (III) Klorid Hidrat KOH Düzenleyici kullanılarak hazırlanan katkatalizörler	19
Çizelge 3.3. Rodyum (III) Klorid Hidrat kullanılarak	20
Çizelge 4.1. Rutenyum-Silikat temelli katalizörlerin fiziksel özellikleri.....	40
Çizelge 4.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörlerin fiziksel özellikleri.....	42
Çizelge 8.1. Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması.....	80

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi şematik gösterimi	12
Şekil 4.1. Rutenyum-silikat temelli katalizörlerin kalsinasyon öncesi TGA/DTA sonucu	26
Şekil 4.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörlerin kalsinasyon öncesi TGA/DTA sonucu	26
Şekil 4.3. Ru-N tipi katalizörlere ait yüksek açılı XRD analiz sonuçları	27
Şekil 4.4. Ru-N tipi katalizörlere ait düşük açılı XRD analiz sonuçları	28
Şekil 4.5. Ru-T tipi katalizörlere ait yüksek açılı XRD analiz sonuçları.....	29
Şekil 4.6. Düzenleyici içeren Ru-N tipi katalizörlere ait yüksek açılı XRD analiz sonuçları (Ru/Si mol oranı: 0.005).....	30
Şekil 4.7. Düzenleyici içeren Ru-N tipi katalizörlere ait yüksek açılı XRD analiz sonuçları (Ru/Si mol oranı: 0.010).....	30
Şekil 4.8. Düzenleyici içeren Ru-N tipi katalizörlere ait düşük açılı XRD analiz sonuçları (Ru/Si mol oranı: 0.010).....	32
Şekil 4.9. Düzenleyici içeren Ru-T tipi katalizörlere ait yüksek açılı XRD analiz sonuçları (Ru/Si mol oranı: 0.005).....	32
Şekil 4.10. Düzenleyici içeren Ru-T tipi katalizörlere ait düşük açılı XRD analiz sonuçları (Ru/Si mol oranı: 0.005).....	33
Şekil 4.11. Rodyum-silikat temelli katalizörlere XRD analiz sonuçları.....	34
Şekil 4.12. Ru-N tipi katalizörlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	35
Şekil 4.13. Ru-N tipi katalizörlerine ait gözenek boyut dağılım eğrileri.....	36
Şekil 4.14. Düzenleyici içeren Ru-N-05 tipi katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.....	36
Şekil 4.15. Düzenleyici içeren Ru-N-05 tipi katalizörlere ait gözenek boyut dağılımları	37

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.16. Düzenleyici içeren Ru-N-10 tipi katalizörlere ait gözenek boyut dağılımları	37
Şekil 4.17. Ru-T tipi katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.....	38
Şekil 4.18. Düzenleyici içeren Ru-T tipi katalizörlere ait gözenek boyut dağılımı..	39
Şekil 4.19. Rh-T tipi katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.....	41
Şekil 4.20. Rh-T tipi katalizörlere ait gözenek boyut dağılımı	41
Şekil 5.1. Ru-N tipi katalizörlerinin aktivitelerinin sıcaklıkla değişimi	55
Şekil 5.2. Ru-T tipi katalizörlerinin aktivitelerinin sıcaklıkla değişimi.....	56
Şekil 5.3. Ru-N tipi katalizörlerin aktivitesine düzenleyici kullanımının etkisi	57
Şekil 5.4. Ru-N tipi katalizörlerin aktivitesine düzenleyici kullanımının etkisi	58
Şekil 5.5. Ru-T tipi katalizörlerin aktivitesine düzenleyici kullanımının etkisi	59
Şekil 5.6. Ru-N-60 katalizörünün aktivitesinin amonyak akış hızı ile değişimi.....	60
Şekil 5.7. Farklı miktarlarda Ru-T-60 kullanılarak elde edilen aktivite sonuçları.....	61
Şekil 5.8. Ru-N-K-10-4 katalizörünün aktivitesinin amonyak akış hızı ile değişimi	61
Şekil 5.9. Ru-T-K-05-3 katalizörünün aktivitesinin amonyak akış hızı ile değişimi.	62
Şekil 5.10 Ru-Nikel tipi bimetalik katalizörün aktivitesinin sıcaklıkla değişimi	64
Şekil 5.11. Rh-Silikat esaslı katalizörlerin aktivitesi	65
Şekil 8.1. Ru-T-05 katalizörü için EDX analiz grafiği	72
Şekil 8.2. Ru-N-05 katalizörü için EDX analiz grafiği.....	73
Şekil 8.3. Ru-N-10 katalizörü için EDX analiz grafiği.....	74
Şekil 8.4. Ru-N-15 katalizörü için EDX analiz grafiği.....	75

Şekil**Sayfa**

Şekil 8.5. Ru-N-60 katalizörü için EDX analiz grafiği	76
Şekil 8.6. Ru-T-60 katalizörü için EDX analiz grafiği	77
Şekil 8.7. Ru-N-K-05-8 katalizörü için EDX analiz grafiği	78
Şekil 8.8. Ru-N-K-10-4 katalizörü için EDX analiz grafiği	79

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Sentez çözeltisinin hazırlanma aşaması	14
Resim 3.2. Hidrotermal Sentezin içerisinde gerçekleştirildiği Teflon Kap ve Çelik Otoklav	15
Resim 3.3. Vakumlu kurutma fırını	16
Resim 3.4. Filtreli Yıkama sistemi	16
Resim 3.5. Reaksiyon sistemi	23
Resim 4.1. Ru-T-05 katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM fotoğrafları	43
Resim 4.2. Ru-T-60 katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM fotoğrafları	44
Resim 4.3. (a)Ru-N-10 ve (b)Ru-N-15 katalizörüne ait SEM fotoğrafları	46
Resim 4.4. Ru-N-60 katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM fotoğrafları	47
Resim 4.5. Ru-N-K-05-2 katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM fotoğrafları	49
Resim 4.6. Ru-N-K-05-8 katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM fotoğrafları	50
Resim 4.7. Ru-N-K-10-4 katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM fotoğrafları	51
Resim 4.8. Ru-T-05 katalizörüne ait farklı büyütmelerde HRTEM fotoğrafları	53
Resim 4.9. Ru-T-60 katalizörüne ait farklı büyütmelerde HRTEM fotoğrafları	54
Resim 4.10. Rh-T-05 katalizörüne ait HRTEM fotoğrafı	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
X	Amonyak dönüşümü
Kısaltmalar	Açıklama
BET	“Brunauer-Emmett-Teller”
CTMABr	Setiltrimetil amonyum bromür
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDS/EDX	Enerji dağılımlı x- ışını spektroskopisi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PEM	Proton Değişim Membranı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TOF	Time of Flight
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TPD	Sıcaklık Programlı İndirgeme
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
XRD	X - ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde artan enerji ihtiyacı fosil yakıtlara alternatif olabilecek nitelikte ve temiz enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmış bulunmaktadır. Yüksek enerji verimi ve yanma reaksiyonu sonucu yan ürün olarak sadece H₂O oluşturması özellikleri ile hidrojen temiz alternatif enerji kaynağı olarak büyük önem kazanmıştır. Ancak hidrojenin depolanması ve taşınmasında karşılaşılan problemler için uygun çözüm yollarından birisi hidrojen yerine, hidrojenin elde edilebileceği hammaddenin depolanması, taşınması ve hidrojene verimli bir şekilde dönüştürülmesi olarak gündeme gelmiştir. Hidrojenin geleneksel yöntemlerle içeriğinde karbon bulunduran hammaddelerden üretilmesi sırasında yan ürün olarak çevresel açıdan küresel ısınma gibi olumsuz etkiler yaratan CO_x bileşiklerinin oluşumu gerçekleşmektedir. Bu durum, hidrojen yoğunluğu yüksek, kolaylıkla sıvılaştırılabilen, depolanabilen ve taşınmasında tehlike içermeyen amonyağı hidrojen kaynağı olarak ön plana çıkartmıştır.

Bu tez kapsamında, amonyaktan CO_x içermeyen temiz hidrojen eldesini gerçekleştirmek amacı ile Ru ve Rh ile aktifleştirilmiş silikat temelli nanokompozit yapıda gözenekli katalizörlerin sentez, karakterizasyon ve aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Rutenyum amonyaktan hidrojen eldesinde sıklıkla çalışılan bir metal olmasına karşın pahalı olması kullanımını sınırlayabilecek bir faktördür. Dolayısı ile daha az miktarda rutenyum kullanarak daha yüksek aktivite almak önemli bir konudur. Ayrıca literatürde genelde rutenyum için destek maddesi olarak karbon tercih edilmekte ancak araştırmacılar reaksiyon koşullarının, hidrojen eldesi sırasında istenmeyen bir şekilde metanlaşma işleminin de gerçekleştiğini belirtmektedirler ve bu durum silika içerikli destek maddelerinin kullanımı konusunda çalışmaları ortaya çıkarmaktadır. Çalışma kapsamında Rutenyum-silikat temelli katalizörler hazırlanmış, karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş, çeşitli parametrelerin (farklı silika kaynağı, değişik rutenyum yükleme miktarları, KOH 'in düzenleyici olarak kullanımı, Nikelin rutenyum ile birlikte ikinci metal olarak kullanımı gibi) fiziksel özelliklere ve katalitik aktiviteye etkisi incelenmiş, katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesinde farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı

amonyak akış hızlarında karşılaştırmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar amonyaktan yüksek verimle hidrojen eldesi sağlayabilecek rutenyum ile aktifleştirilmiş silikat temelli katalizörlerin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

Tez kapsamında yapılan diğer bir çalışma ise amonyaktan hidrojen eldesinde uygulamasına çok nadir rastlanılan bir başka geçiş metali, rodyumu, kullanılarak yeni rodyum-silikat temelli nanokompozit katalizörler doğrudan hidrotermal yöntemi ile hazırlanması ve aktivitelerinin test edilmesi olmuştur. Oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiş ve böylelikle literatürde pek rastlamadığımız bu konuyu inceleme fırsatı bulunmuştur.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Çağımızın en önemli problemlerinde bir tanesi giderek artan enerji tüketimi olup, fosil yakıtlarının en temel enerji kaynağı olarak yer almasına karşın giderek tükeniyor olması araştırmacıların alternatif enerji kaynaklarına yönelmesine neden olmuştur. Hidrojen sahip olduğu özellikler nedeniyle önemli bir alternatif enerji kaynağı olarak ön plana çıkmıştır. Ancak hidrojenin depolanması ve kullanım yerine taşınması ile ilgili olarak karşılaşılan problemlerin çözülmesi gerekmektedir. Bu amaç ile uygulanabilecek çözüm yollarından biri doğrudan hidrojen depolanmasını sağlayabilen çeşitli malzemelerin kullanımı olup halen üzerinde araştırmaların devam ettiği bir konudur [12]. Diğer çözüm yolu ise düşük maliyetle, verimli ve çevreci bir şekilde farklı kaynaklardan hidrojen üretiminin gerçekleştirilmesidir. Hidrojenin yerine hidrojenin elde edilebileceği hammaddenin depolanması ve gerekli olduğu anda hidrojene dönüşümünün gerçekleştirilmesi doğrudan hidrojen depolanmasına göre daha çok ilgi çekmektedir.

Hidrojenin farklı kaynaklardan üretilmesinde, buhar yapılandırma, ototermal yapılandırma, kısmi oksidasyon işlemleri gibi bilinen proseslerde hammadde olarak metan, metanol, etanol gibi karbon içeren maddeler kullanmakta olup [13] bu işlemlerde yan ürün olarak küresel ısınmaya sebebiyet veren CO_x oluşumu gerçekleşmektedir. Ancak bu durum özellikle PEM yakıt hücrelerinde istenilmeyen bir durumdur. Bilindiği üzere PEM yakıt hücreleri 1960'lardan bu yana gerek çevre dostu olması gerekse yüksek verimle enerji dönüşümünü sağlaması nedeniyle oldukça hızlı gelişmeler göstermiştir ve yakıt hücresi boyutlarının küçültülmesi ve ağırlıklarının azaltılması konusunda oldukça etkili ilerlemeler kaydedilmiştir [14]. Mobil PEM yakıt hücrelerinin ticarileşmesi ve yaygınlaşması için çözülmesi gereken problemler ise kullanılan hidrojenin oldukça saf olması gerekliliği ve hidrojen depolanmasında karşılaşılabilecek potansiyel sorunlardır [3,15]. PEM yakıt hücrelerinin verimli bir şekilde çalışması, kullanılan anot katalizörlerin bozunmaması için, hücreye beslenen hidrojenin oldukça saf olması ve içeriğindeki karbonmonoksit miktarının 10 ppm seviyesinden düşük olması gerektiği belirtilmektedir [11]. Bilinen yöntemlerle hidrojen üretiminde, oluşan CO miktarını ppm seviyelerine indirmek

hidrojen üretimini karmaşık ve pahalı bir yöne çekmektedir. CO içermeyen hidrojen elde etmek için basamaklı olarak metan/hidrokarbonların buhar yapılandırılması çalışılmış ancak bu durumda da hidrojenin yanısıra CO₂ oluşumu da gerçekleşmiştir. Bu nedenle yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmak üzere CO_x içermeyen saf hidrojen sentezinin sağlanabileceği alternatifler önem kazanmıştır [4].

Amonyak, Haber-Bosch-Mittasch Prosesi olarak bilinen yöntemle üretilmekte olup endüstride uzun bir süre yaygın olarak gübre, temizleyici ve patlayıcı olarak kullanılmıştır. Son yıllarda ise yakıt hücreleri konusundaki hızlı gelişmelerin, güvenli ve hidrojen yoğunluğu fazla olan yakıtlara ilgiyi arttırmasıyla önemli bir hidrojen kaynağı olarak karşımıza çıkmıştır [14]. Amonyak 293 K sıcaklık ve 8 atm basınç altında kolaylıkla sıvılaştırılabilmesinin yanısıra yerleşmiş teknolojilerle sıvı halde kolaylıkla taşınabilmekte ve depolanabilmektedir [4,12]. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve ayrışması ile sadece hidrojen ve çevreye zararsız azot elde edilmesi kesinlikle CO_x oluşumuna neden olmamasından dolayı özellikle yakıt hücreleri için önemli bir hidrojen kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır [11]. Amonyak yaygın bir şekilde bulunabilmesinin yanısıra hem kütle hem hacim bazında yüksek hidrojen yoğunluğuna sahiptir [12]. Amonyak ağırlıkça %17,6 hidrojen bulundurmaktadır olup bu oran temiz saf metanol için %12,5'tir [14]. Isıl değeri 5,2 kWh/kg olup bu değer metanolün değerinden düşüktür (5,5 kWh/kg). Fakat metanol ve diğer hidrokarbonlar, şu an kullanılmakta olan buhar yapılandırma işlemlerine uygun olacak şekilde seyreltilmek durumunda oldukları için, amonyak metanol gibi hidrokarbonlar ile karşılaştırıldığında göreceli olarak daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [14].

Amonyakın hidrojen kaynağı olarak oldukça çekici bir seçenek olmasında CO_x oluşumuna ve koklaşmaya neden olmaması önemli bir rol oynarken, reaksiyon sırasında dönüşümü gerçekleşmeyen NH₃'ün 200 ppb seviyesinin altına uygun tutucular kullanılarak çekilebilmesi ve metanol yapılandırma işlemine göre daha ekonomik olması da büyük önem taşımaktadır [16]. Ayrıca, literatürde vurgulanan diğer bir nokta ticari olarak bulunan amonyağın saflığının % 99,5 olduğu ve geriye kalan dilimi zararsız bir bileşen olan suyun oluşturduğu buna karşın ticari olarak elde

edilen metanol içeriğinde yüksek alkollerin de bulunduğu bunun da yeniden yapılandırma işleminin sonunda yakıt hücrelerinin bozunmasına neden olabilecek maddelerin oluşumuna neden olacağıdır [4]. Tüm bu özelliklerle gerek alkalın yakıt hücreleri gerek asidik yakıt hücreleri için amonyak hidrojen kaynağı olarak büyük önem kazanmıştır [4]. Ayrıca belirtilmemiştir ki hidrokarbon içeren kaynaklardan hidrojen üretimi karbonmonoksit seviyesini belirli düzeylere indirmek için çok basamaklı entegre sistemler gerektirirken, amonyaktan tek basamaklı olarak CO_x içermeyen hidrojen elde edilebilmektedir [11].

Choudhary ve ark. Ni, Ir ve Ru geçiş metalleri kullanarak, ıslak emdirme yöntemi ile hazırladıkları destekli katalizörlerinde H-ZSM5, HY (Na-Y, Si/Al = 100), Al₂O₃, SiO₂ gibi farklı destek maddelerini kullanmışlar ve amonyakın ayrışma işlemindeki aktivitelerini incelemişlerdir [4]. Farklı reaksiyon sıcaklıkları için elde ettikleri sonuçlarda, destek üzerinde aynı nominal miktarlarda olmak üzere kullanılan metaller arasında Ru>Ir>Ni şeklinde bir aktivite farklılığı olduğunu belirtmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinde kullanılan destek maddesinin önemli rol oynadığı ve metal siteler bazında amonyak ayrışma aktivitesinin silika destekli yapılarda alumina desteklilere göre daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, destekli nikel katalizörlerin destekli Ir katalizörlere göre biraz düşük aktivite gösterse de sonuçların belirgin farklılıklar içermemesi nikeli bu işlemler için çekici bir metal konumuna getirdiğini belirtmişlerdir. Destekli nikel katalizörler birçok endüstriyel uygulamada hem aktif olduğu hem de maliyet açısından ucuz olduğu için önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca, Choudhary ve arkadaşları çalışmalarını süresince katalizörlerin bozunmadığını, uzun süre stabil kalabildiğini ve nitrid oluşumunu da beklemediklerini belirtmişlerdir.

Rarog-Pilecka ve ark. karbon destekli rutenyum yüklü katalizörler ile yürütmüş oldukları çalışmada aktivitenin Ru metal kristallerinin büyüklüğü ile yakından ilgisi olduğu görülmüştür [9]. Büyük parçacıkların (8 nm civarında bulunan) ultra-ince parçacıklardan (yaklaşık olarak 1,2 nm) daha yüksek aktivite gösterdiği bu durumun ise metal-destek ilişkisinden kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Rarog-Pilecka ve ark. ayrıca düzenleyici (Ba veya Cs) kullanımı ile hazırlanan karbon destekli rutenyum

katalizörlerin daha verimli olduğunu, düzenleyici olarak alkali metal kullanımında alkaliden aktif metal yüzeye elektron transferini gerçekleştirebileceğini rapor etmişlerdir [9].

Yin ve arkadaşları Ru, Rh, Pt, Pd, Ni, Fe geçiş metalleri ile karbon nanotüp, aktif karbon, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO gibi farklı destek maddeleri kullanarak hazırladıkları katalizörlerini amonyak ayrışması ile hidrojen üretimi için sürekli akış reaktöründe 623-873K sıcaklık aralığında test etmişlerdir [16,17]. Rutenyum ile hazırladıkları katalizörleri için karbon nanotüplerin, kullanılan destek maddeleri arasında en iyi sonucu verdiği ayrıca yüksek baziklik ve iyi elektrik iletkenliği özelliğine sahip olan destek maddelerinin kullanımının yüksek verimli hidrojen eldesini sağladığı sonucuna ulaşmışlardır.

Karbon nanotüp (CNT) destekli rutenyum katalizörlerin $450^\circ C$ seviyelerinde oldukça iyi dönüşüm vermesine rağmen karşı kaşıya kalınan bazı problemler literatürde belirtilmektedir. Oldukça aktif olan Ru/(CNTs) katalizörlerde kullanılan Ru yüklemesinin yüksek olması işletim maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca rutenyuma elektronları iyi iletme özelliği ve dolayısı ile ayrışma işlemini hızlandırma özelliğine sahip olan karbonnanotüpler bu geçiş metali için en uygun destek maddesi olmasına rağmen ticari karbon nanotüplerin yüksek fiyatı işlemin yaygınlaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Ayrıca karbonnanotüplerin hidrojenin bulunduğu ortamda $423^\circ C$ gibi düşük sıcaklıklarda dahi metanlaşma reaksiyonu vermesi daha yüksek sıcaklıklarda kararlılığı istenmeyen yönde etkilemektedir [18].

Arabczyk ve Zamlyny çalışmalarında demir katalizörlerle amonyak ayrışmasını kinetik yönden incelemişlerdir. Demir katalizörler genellikle amonyak sentezi reaksiyonlarında kullanılmakta olup bu çalışmada Ca, Al ve K ile güçlendirilmiş Fe katalizörlerin amonyak ayrışması reaksiyonunda aktiviteleri incelenmiştir [19]. Amonyağın katalitik ayrışması esnasında reaksiyon karışımının kompozisyonuna bağlı olarak katalizörün kimyasal yapısında da değişiklikler oluşabilmektedir. Fe katalizörler kullanıldığı durumlarda basit formülü FeN_x olan (x; 0 - 0,5 arasında değişmektedir) çeşitli demir nitrit yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Arabczyk ve

arkadaşlarının çalışmalarında, demir nitrit katalizörler üzerinde katalitik amonyak ayrışma hızının, amonyak konsantrasyonu ve demir nitrit yüzeylerle doğrudan orantılı olduğunu belirtmişlerdir [19]. Ayrıca temiz demir katalizörlere göre demir nitrit katalizörlerde aktivasyon hızı yarı yarıya düşük bulunmuştur. Bunun yanı sıra potasyumun güçlendirici olarak kullanılmasının reaksiyon aktivasyon hızını olumsuz yönde oldukça değiştirdiği görülmüştür.

Destek maddeleri, gerek kullanılan aktif metalin dağılımını sağlamakta gerekse yüzey alanını arttırmakta önemli bir yere sahiptir [7]. MCM-41, SBA-15 gibi mezogözenekli silika malzemeler düzenli gözenekli yapıda, ısı kararlılığı ve yüksek yüzey alanına sahip malzemeler olup birçok metal için destek maddesi olarak kullanılmakta ve böylelikle yüksek aktivite veren, kararlı yapıda katalizörler hazırlanmaktadır [7,22]. Sahip olduğu bu yapısal özelliklerden dolayı mezogözenekli silika yapılar ile hazırlanan katalizörlerin amonyak ayrışmasında da yüksek aktivite vermesi beklenilmektedir. Ayrıca, karbon-esaslı destek maddelerinin, yüksek sıcaklıklarda ortamdaki hidrojenin etkisiyle metanlaşma reaksiyonuna yönelmesi ve amonyağın ayrışması için kararsız bir hal sergilemesi, silika esaslı destek maddelerine olan ilgiyi artırmaktadır [7].

Li ve arkadaşlarının amonyak ayrışması ile ilgili çalışmalarında Ru ve Ni aktif maddeleri için destek maddesi olarak farklı silika içerikli maddeler, fumed-SiO₂, MCM-41 ve SBA15 kullanmışlardır [7]. İki farklı hazırlama yöntemi kullanılarak, ıslak emdirme ve kalıp iyon-değişimi (TIE), aktif merkezler fumed silika, MCM-41 ve SBA-15 destek maddeleri üzerine tutturulmuştur. Kullanılan destek maddelerinden MCM-41'in hem Ru hem de Ni için en iyi destek maddesi olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca, Ru-destekli katalizörlerin KOH ile işleme tabi tutulduklarında daha yüksek aktivite gösterdikleri belirtilmiştir. Li ve arkadaşları hazırladıkları bu katalizörleri sürekli akışkan reaktörde 623-993 K sıcaklık aralığında test etmişler ve çalışmalarını sürdürdükleri koşullar altında katalizörlerin oldukça kafi olduğu, 700°C üzerinde 20 saatten fazla kararlılık gösterdiği ve aktivitelerinde bir düşüş olmadığı sonucuna varmışlardır. Buna karşın karbon destekli katalizörlerin metanlaşma reaksiyonundan ötürü kararsız yapı sergiledikleri ve metanlaşma

reaksiyonunun NH_3 'ün ayrışması için en uygun sıcaklık olan 427°C de gözardı edilemeyecek hızda seyrettiği belirtilmiştir. Literatürde karbon metanlaşmasına karşın karbon için ön işlem ya da alkali metal tuzları ile işleme tabi tutmak gibi yöntemler üzerinde çalışılsa da karbon destekli katalizörlerin bozunmasının kaçınılmaz olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, MCM-41 ısı olarak oldukça kararlı ve endüstriyel uygulamalarda yerel potansiyelinin çok yüksek olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, katalizörlerin hazırlama yöntemlerinin yapıda metal dağılımını ve dolayısı ile katalizörün performansını etkilediği işaret edilmektedir.

Liu ve arkadaşları emdirme yöntemini kullanarak hazırladıkları SiO_2 destekli metal aktif katalizörler arasından, silika destekli rutenyum (Ru/SiO_2) katalizörünün oldukça yüksek aktivite gösterdiğini, farklı destek maddeleriyle yürütülen çalışmalarda da yine rutenyum esaslı katalizörlerle yüksek aktivite elde edildiğini belirtmişlerdir [21]. Ancak endüstriyel uygulamalarda, rutenyumun pahalı olmasından dolayı daha düşük maliyetli metaller cazip hale gelmiştir. Liu ve arkadaşları çalışmasında destekli Ni ya da Co içeren katalizörlerinde aktivitelerinin oldukça iyi olduğu ortaya konulmaktadır. Nitrikasyon işleminin, SiO_2 destekli demirde demir nitrit oluşumu ile, SiO_2 destekli Mo katalizörlerinde de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ oluşumu ile aktiviteyi artırması Liu ve ark. tarafından yaptıkları çalışmada belirtilmiştir. SiO_2 destekli V, Ti ve W aktif metalli katalizörlerin aktivitelerinin ise nitritleşme işleminden pek etkilenmediği görülmüştür. Bu metallerin nitrikasyona uğramaları için gereken sıcaklığın Mo metali için gereken sıcaklık koşullarının daha üstünde olmasından dolayı çalışmanın yürütüldüğü koşulların bunu sağlamadığı belirtilmiştir. SiO_2 destek maddesinin yanı sıra SBA-15, MoN_x aktif bileşeni için test edilmiş ve her ikisi de silika içerikli malzeme olsa da $\text{MoN}_x/\text{SBA-15}$ katalizörünün $\text{MoN}_x/\text{SiO}_2$ 'ye göre daha yüksek NH_3 dönüşümü verdiği, SBA-15'in yüksek yüzey alanına sahip olması ve düzenli gözenek yapısının olması aktiviteyi artırıcı şekilde metalin dağılımını sağlamasından kaynaklandığı ortaya konulmuştur. Liu ve arkadaşları elde ettikleri bu sonuçlar ile destekli Ni, Co veya $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ katalizörlerin pahalı olan Ru esaslı katalizörlerin yerini almakta oldukça umut verici sonuçlara sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Alkali veya toprak alkali metallerin amonyak ayrışması reaksiyonunda kullanılacak olan Ru ve Fe esaslı katalizörlerde düzenleyici olarak etkili oldukları bilinmektedir [17,18,19]. Ru veya Fe metallerinin yığılmasını önleyip kimi zaman da kullanılan destek maddesinin bazikliğini değiştirerek katalizörün aktivitesini arttırdığı rapor edilmiştir.

Yapılan literatür çalışmasından bazı geçiş metallerinin sentezlenmiş MCM-41, SBA-15 mezogözenekli destek maddesi üzerine tek başına tutturulması ile hazırlanan katalizörlerin amonyak dönüşümünde iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Mezogözenekli silika yapılar ile ilgili çalışmalarımızda [22] doğrudan hidrotermal sentez diye belirttiğimiz yöntemin yeni metal-silikat temelli nanokompozit yapıda katalizörlerin hazırlanmasında oldukça başarılı sonuçlar ortaya koyduğunu görmüş bulunmaktayız. Ancak literatürde bu yöntem ile amonyanın hidrojene dönüşümü için aktif yeni nanokompozit yapıda katalizör sentezine rastlanılmamıştır.

Yapılan literatür araştırmasının ışığında, bu çalışma kapsamında doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak amonyaktan CO_x içermeyen temiz hidrojen eldesini gerçekleştirebilecek nitelikte soy metali-silikat temelli nanokompozit yapıda gözenekli katalizörlerin hazırlanması amaç edinilmiştir. İşlemin en ekonomik şekilde gerçekleşebilmesi için aktifliği sağlayacak olan metaller mümkün olabileceği kadar az miktarda kullanılmak üzere rutenyum ve rodyum olarak belirlenmiştir. Çeşitli sentez parametrelerinin, örneğin metal yükleme miktarı, metal öncül madde çeşitliliği, düzenleyici etkisi, silika kaynağı gibi, ve çeşitli işletme şartlarının, örneğin reaksiyon sıcaklığı, amonyak besleme hızı gibi, hazırlanacak olan katalizörlerin yapısal özelliklerine ve amonyak ayrışmasındaki aktivitesine etkileri incelenmiş ve sonuçlar rapor içerisinde detaylı olarak sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar oldukça başarılı olup, tez kapsamında kurulumunu gerçekleştirdiğimiz reaksiyon sisteminde farklı metallerle aktifleştirilmiş silikat temelli katalizörlerin sentez ve karakterizasyonunu takiben aktivite testleri de gerçekleştirilmiştir. Daha önce belirtildiği üzere rutenyum amonyak ayrışması için oldukça yüksek aktivite gösteren bir metal olmasına karşın pahalı bir metal olup, işlemin ekonomik yönü düşünülerek kullanımının en az düzeyde en yüksek verimde olması gerekmektedir. Bu tez

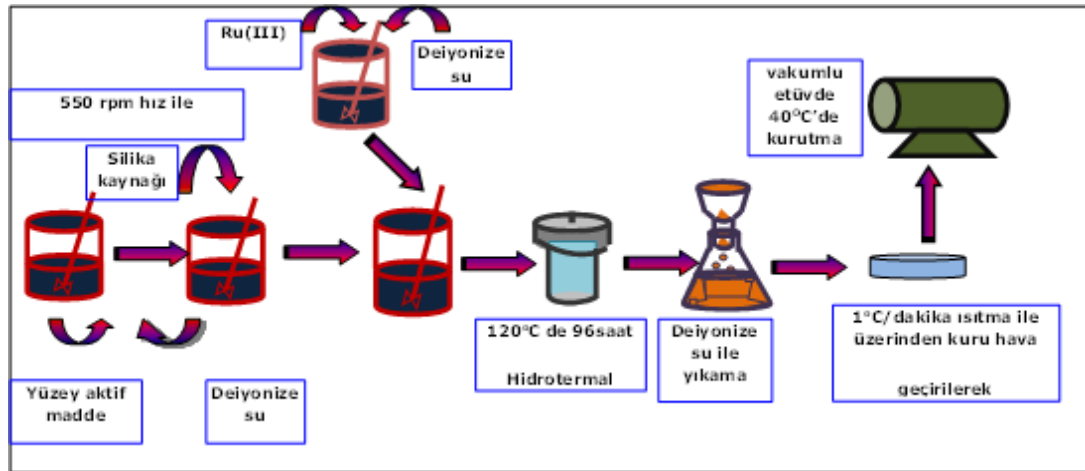
kapsamında rutenyum silikat temelli nanokompozit yapıda katalizörlerin doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanması, çeşitli sentez parametrelerinin ve çalışma koşullarının amonyak dönüşümü üzerine etkisinin incelenmesi de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında belirtilen Ru ve Rh içerikli katalizörlerin yanısıra daha geniş aralıkta farklı destek ve düzenleyicilerle hazırlanmış silikat temelli katalizörlerin amonyak ayrışmasında aktiviteleri değerlendirilmiş olmuştur.

3. DENEYSEL METOD

Bu tez kapsamında yürütülen çalışmalar, amonyaktan yüksek verimle hidrojen üretimi için soy metali ile aktifleştirilmiş silikat temelli nanokompozit yapıda gözenekli katalizörlerin sentez, karakterizasyon ve aktivite testlerini içermektedir. Soy metal elementlerinden, amonyaktan parçalanmasında aktivitesinin iyi olduğu literatürde belirtilen Rutenyum (Ru) ve belirtilen reaksiyonda uygulaması oldukça sınırlı sayıda olan Rodyum (Rh) metalleri kullanılmış ve katalizörler literatürde çalışılan yöntemlerden farklı olarak doğrudan hidrotermal sentez yöntemi uygulanarak hazırlanmışlardır. Laboratuvarımızda amonyaktan hidrojen eldesi konusunda yürütülen çalışmalarda kobalt metali kullanılarak aynı yöntem ile hazırlanan katalizörlerin oldukça yüksek aktivite vermesi sonucunda [1], bu yöntemi uygulayarak pahalı olan soy metal miktarını en düşük düzeylerde tutarak yüksek aktiviteler sunabilecek silikat temelli yeni katalizörlerin sentezi amaçlanmış ve çalışmalar bu amaca yönelik planlanmıştır. Hazırlanan bu katalizörler ile elde edilen diğer bir avantaj ise kullanılan destek malzemesi ile ilgilidir. Rutenyum için literatürde genellikle karbon esaslı destek maddeleri kullanılmış olup, yüksek sıcaklık ve ortamdaki hidrojenin etkisi ile metanlaşma reaksiyonu gerçekleşmekte olup bu durum katalizörün aktivitesini düşürmektedir. Bu çalışmamızda ise destek malzemesi olarak silikat yapının kullanılması ile bu problemin oluşumu engellenmektedir. Farklı silika kaynaklarının kullanılması, farklı miktarlarda metal yüklemesi yapılması, sentez çözeltisine KOH'in düzenleyici madde olarak eklenmesi, ikinci metal olarak Nikelin Rutenyum ile birlikte eklenmesi şeklinde değişik parametrelerin hazırlanan katalizörlerin yapısal özelliklerine ve COx içermeyen temiz hidrojen eldesindeki aktivitelerine etkileri incelenmiştir. Hazırlanan tüm katalizörler, sabit yataklı akış reaktöründe, hidrojen indirgenmelerinin hemen ardından farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve farklı alıkonuş süresinde test edilmişlerdir. Bu bölümde yapılan çalışmalara ait detaylar sunulmaktadır.

3.1. Sentez Çalışmaları

Rutenyum ve rodyum ile aktifleştirilmiş silikat temelli katalizörlerin hazırlanmasında doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır. Varışlı ve ark. çalışmalarında uyguladıkları bu yöntemde sentez çözeltisinin hazırlanışı, hidrotermal sentez, yıkama, kurutma ve kalsinasyon basamakları bulunmaktadır [24] (Şekil 3.1). Bu yöntem ile hazırlanan, sadece Ru içeren katalizörlere ait detaylı bilgiler Çizelge 3.1’de, düzenleyici katılarak hazırlanan Ru içeren katalizörlere ait detaylı bilgiler Çizelge 3.2’de ve Rh içerikli katalizörlere ait bilgiler ise Çizelge 3.3’te özetlenmiştir.



Şekil 3.1. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi şematik gösterimi

Katalizörlerin hazırlanmasında yüzey aktif madde olarak Cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, (Merck), silikat kaynakları olarak Tetraethyl orthosilicate, TEOS, veya sodyum silikat (Merck) ve çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Rutenyum-silikat temelli katalizörlerin hazırlanmasında Ru(III) klorit hidrat öncül maddesi, rodyum-silikat temelli katalizörler için Rh(III)klorit hidrat öncül maddesi seçilmiştir. Düzenleyici etkisini incelemek için Potasyum Hidroksit (Sigma - Aldrich), ikinci metal etkisi içinse Nikel Nitrat (Aldrich) yapıya eklenmiştir.

Sentezlere 13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) 87 ml deiyonize su içinde çözülerek başlanılmıştır, bu çözelti 30°C’de manyetik karıştırıcıda 550-600 rpm hızla berrak

bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. 15 dakika süren bu işlem sonunda, çözelti berraklaştığında belirlenen silika kaynağı (TEOS ya da Sodyum Silikat) Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3'de verilen miktarlarda damla damla ilave edilmiştir.

Bu işlem devam ederken, diğer taraftan metal çözeltileri hazırlanmıştır. Bu amaçla ayrı bir beherde sentez için belirlenen Ru/Si ve Rh/Si mol oranı sağlayacak şekilde Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3'de de belirtilen miktarlarda Rutenyum ya da Rodyum öncül maddeleri 5 ml deiyonize suda çözülmüştür.

Çizelge 3.1-3.3'de de görüldüğü üzere silika kaynağı olarak TEOS kullanıldığında, silika kaynağının ilavesi tamamlandıktan sonra sentez çözeltisinin pH'ı ölçüldüğünde değer 5,80-6,35 aralığında olduğu görülmüş olup bu nedenle asidik yöntem olarak nitelendirilmiştir. Bu yöntemde TEOS'un eklenmesini takiben metal çözeltisi damla damla sentez çözeltisine eklenmiştir. Silika kaynağı olarak Sodyum Silikat kullanılan sentezlerde ise, silikat kaynağının tamamen eklenmesinin ardından yapılan pH ölçümü ortalama 11,47 değerini göstermiş olup, 4 N H₂SO₄ kullanılarak pH 11'e ayarlanmış ardından hazırlanan metal çözeltisi damla damla çözeltilere ilave edilmiştir. Her iki durumda da metal eklemesi tamamlandıktan sonra sentez çözeltisi yaklaşık 30 dk daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiş, ardından hidrotermal sentez aşamasına geçilmiştir.

Rutenyum ile aktifleştirilmiş olan katalizörlerde düzenleyici kullanımının etkisini görmek amacı ile KOH kullanılmış olup, TEOS içeren çözeltilere pH 11'e ayarlanacak şekilde KOH çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Ardından metal ilavesi yapılmış ve 30 dk daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiş, bunun ardından da hidrotermal senteze geçilmiştir.

Resim 3.1.'de manyetik karıştırıcı üzerinde metal ilavesi sonrası bir sentez aşaması görülmektedir.



Resim 3.1. Sentez çözeltisinin hazırlanma aşaması

Hazırlanan sentez çözeltisi teflon kaba alınmış ve paslanmaz çelikten otoklava yerleştirilerek 96 saat süresince 120°C 'de bulunan etüvde atmosferik koşullarda hidrotermal sentezi gerçekleştirmek amacı ile bırakılmıştır (Resim 3.2).



Resim 3.2. Hidrotermal Sentezin içerisinde gerçekleştirildiği Teflon Kap ve Çelik Otoklav

Belirtilen süre sonunda etüvden alınan otoklavdan çıkarılan malzeme deiyonize su ile karıştırılmış ve filtrelili yıkama sistemi kullanılarak yapıya girmemiş malzemelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır (Resim 3.4). Her seferinde 300 ml deiyonize su içine alınıp 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra filtrelenen malzemeden elde edilen atık sıvının pH değeri okunarak bu değer sabitlenene kadar işlem tekrar edilmiştir. Ardından kurutma işlemine geçilmiş olup yıkanan malzeme 40°C’de vakumlu etüvde 3-4 gün süresince kurutulmuştur (Resim 3.3)



Resim 3.3. Vakumlu kurutma fırını



Resim 3.4. Filtreli Yıkama sistemi

Katalizörlerin hazırlanmasında son basamak kalsinasyon işlemidir. Bu işlem ile kalıp olarak kullanılan yüzey aktif malzemenin belirli sıcaklıkta kuru hava ile reaksiyona girmesi sağlanıyor ve böylelikle yapıdan uzaklaştırılarak gözeneklerin boşaltılmasını gerçekleştirilirken, aynı zamanda yapıya girmeyen diğer malzemelerin de yüksek sıcaklıkta yapıdan uzaklaşmalarını sağlamaktır. Kurutulan malzeme havanda dövülerek küçük parçalara ayrıldıktan sonra membran filtreli quartz tüpe alınmakta ve 1°C/dak ısıtma hızı ile 550°C ye ısıtılıp 6 saat süresince bu sıcaklıkta üzerinden kuru hava geçirilerek kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Ardından üzerinden kuru hava gecirilerek soğutmaya bırakılan malzeme karakterizasyon çalışmaları için hazır hale gelmektedir.

Çizelge 3.1’de rutenyum-silikat temelli katalizörlere ait detaylı bilgiler sunulmaktadır. Bu katalizörlerin hazırlanmasında daha önce belirtildiği üzere farklı silika kaynakları kullanılmış olup sodyum silikat kullanılarak hazırlanmış katalizörler Ru-N-5, Ru-N-10, Ru-N-20 ve Ru-N-60 katalizörleri olup Ru/Si mol oranları sırasıyla 0.005, 0.010, 0.020 ve 0.060 olarak ayarlanmıştır. TEOS kullanılarak hazırlanan katalizörler ise Ru-T-05 ve Ru-T-60 şeklinde adlandırılmış olup içeriklerindeki Ru/Si mol oranı 0.005 ve 0.060 olarak hazırlanmıştır. Düzenleyici (KOH) kullanılarak hazırlanan katalizörler Ru-T-K-05-1, Ru-T-K-05-3, Ru-T-K-05-5, Ru-N-K-05-2, Ru-N-K-10-4, Ru-N-K-05-8, Ru-N-Ni-20-1 şeklinde adlandırılmaktadır. Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de yer alan adlandırmada “T” ve “N” sırasıyla silika kaynağı TEOS ve Sodyum silikata karşılık gelmekte olup “05” ve “10” sayıları içeriklerinde Ru/Si mol oranını ifade etmektedir.

Çizelge 3.3’de ise rodyum-silikat temelli katalizörlere ait sentez detayları sunulmaktadır. Silika kaynağı olarak TEOS kullanılarak hazırlanan bu katalizörler Rh-T-05, Rh-T-10 ve Rh-T-15 şeklinde adlandırılmaktadır. İçeriklerindeki Rh/Si mol oranı 0.005-0.015 arasında değiştirilmiştir

Çizelge 3.1. Rutenyum (III) Klorid Hidrat kullanılarak hazırlanan katalizörler

Katalizörler		Ru-T -60	Ru-T-05	Ru-N-60	Ru-N-15	Ru-N-10	Ru-N-05
Kullanılan Kimyasallar		Ru/Si= 0,060	Ru/Si= 0,005	Ru/Si= 0,060	Ru/Si= 0,015	Ru/Si= 0,01	Ru/Si= 0,005
TEOS (MERCK)		15,64 mL	15,64 mL				
Deiyonize Su		87,00 mL	87,00 mL	87,00 mL	87,00 mL	87,00 mL	87,00 mL
Sodyum Silikat (MERCK)				11,30 mL	11,30 mL	11,30 mL	11,30 mL
Yüzey Aktif Madde	(Cetyl trimethyl ammonium bromide - MERCK)	13,20 g	13,20 g	13,20 g	13,20 g	13,20 g	13,20 g
Rutenyum (III) Klorid Hidrat		0,8784 g	0,0732 g	0,8784 g	0,2196 g	0,1464 g	0,0732 g
Silika kaynağı eklendikten sonra pH		5,80	6,35	11,77	11,47	11,49	11,50
Metal ilavesinden sonra pH		1,87	2,58	9,03	10,98	10,92	10,85

Çizelge 3.2. Rutenyum (III) Klorid Hidrat KOH Düzenleyici kullanılarak hazırlanan katkatalizörler

Katalizörler	Ru-N-Ni-20-1	Ru-N-K-05-8	Ru-N-K-10-4	Ru-N-K-05-2	Ru-T-K-05-5	Ru-T-K-05-3	Ru-T-K-05-1
Kullanılan Kimyasallar	Ru/Si= 0,02	Ru/Si= 0,005	Ru/Si= 0,01	Ru/Si= 0,005	Ru/Si= 0,005	Ru/Si= 0,005	Ru/Si= 0,005
TEOS (MERCK)					15,64 mL	15,64 mL	15,64 mL
Deiyonize Su	87,00 mL	87,00 mL	87,00 mL	87,00 mL	87,00 mL	87,00 mL	87,00 mL
Sodyum Silikat (MERCK)	11,30 mL	11,30 mL	11,30 mL	11,30 mL			
Yüzey Aktif Madde	(Cetyl trimethyl ammonium bromide - MERCK) 13,20 g	13,20 g	13,20 g	13,20 g	13,20 g	13,20 g	13,20 g
Rutenyum (III) Klorid Hidrat	0,2928 g	0,0732 g	0,1464 g	0,0732 g	0,0732 g	0,0732 g	0,0732 g
KOH Promoter Miktarı	0,1650 g (Ni Miktarı)	0,6336 g	0,3168 g	0,1584 g	5,35 g	3,971g	1,07 g
Silika kaynağı eklendikten sonra pH	11,87	11,58	11,91	11,88	6,16	5,83	5,89
Metal ilavesinden sonra pH	10,55	11,98	10,8	11,25	11,16	11,84	10,21

Çizelge 3.3. Rodyum (III) Klorid Hidrat kullanılarak

Katalizörler		Rh-T -15	Rh-T -10	Rh-T-05
Kullanılan Kimyasallar		Ru/Si= 0,015	Ru/Si= 0,01	Ru/Si= 0,005
TEOS (MERCK)		15,64 mL	15,64 mL	15,64 mL
Deiyonize Su		87,00 mL	87,00 mL	87,00 mL
Yüzey Aktif Madde	(Cetyl trimethyl ammonium bromide - MERCK)	13,20 g	13,20 g	13,20 g
Rutenyum (III) Klorid Hidrat		0,2196 g	0,1464 g	0,0732 g
Silika kaynağı eklendikten sonra pH		11,47	11,49	11,50
Metal ilavesinden sonra pH		2,42	2,44	2,39

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Bu tez kapsamında hazırlanmış olan rutenyum ve rodyum katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla, TGA/DTA, XRD (X Işını Kırınım Deseni), Azot Adsorpsiyon Desorpsiyonu, SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi), EDX (Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi), HRTEM (Yüksek Çözünürlük Transmision Elektron Mikroskopi), analizleri gerçekleştirilmiştir.

TGA (Termal Gravimetrik Analiz)

Hidrotermal sentezin son basamağı olan kalsinasyon işlemi, sentez çözeltisine kalıp olarak kullanılmak üzere eklenen yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması ve gözeneklerin elde edilmesi amacıyla yapılmış olup uygun olan sıcaklığın belirlenmesi amacı malzemelerin TGA-DTA analizleri Dupont 951 Markalı Termal Analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

XRD (X-Ray Işını Kırınım Deseni)

Rigaku D/MAX2200 difraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde, veriler 2θ Bragg açısında, $1-90^\circ$ arasında kaydedilerek malzemelerin kristal yapıları belirlenmiştir.

Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon Analizi

Kalsinasyonu tamamlanan malzemeler 16 saat süresince 110°C de degas işlenimine tabi tutulduktan sonra yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin belirlenebilmesi ve çap dağılımlarıyla ilgili bilgi edinilebilmesi için Quantachrome Autosorb-1-C/MS cihazında azot adsorpsiyon desorpsiyon analizleri yapılmıştır.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) /EDX (Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi)

Hazırlanan malzemelerin morfolojik yapılarının belirlenmesi için SEM analizleri ve metal konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla EDX analizleri Jeol Marka JSM-6400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

HRTEM

Hazırlanan katalizörlerin yapısının, metal dağılımının ve gözenekliliğin görülerek katalizörlerin dokusal yapısının belirlenebilmesi için HRTEM analizleri JEOL JEM 2100F HRTEM cihazı (maksimum hızlandırıcı voltajı 200kV) ile yapılmıştır. Malzemeler analiz öncesi alkol içerisinde çözülerek C-film kaplı bakır grid üzerine damlatılmış ve kurutulmuştur.

3.3. Katalizör Aktivite Çalışmaları

Hazırlanan soy metal ile aktifleştirilmiş silikat esaslı katalizörlerin amonyaktan hidrojen eldesindeki aktiviteleri sabit yataklı akış reaktöründe test edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan reaksiyon sistemi TÜBİTAK 109M560 proje desteği ile kurulmuş olup sisteminin fotoğrafı Resim 3.5’de gösterilen reaksiyon sisteminde, içerisine reaktörün yerleştirildiği sıcaklık kontrollü yatay tüp fırın (Protherm), ürün analizlerinin reaksiyon ile eş zamanlı bir şekilde yapılması için reaktöre online bağlanmış SRI 8610C model gaz kromatografi cihazı ve verilerin alındığı bir bilgisayar bulunmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak kullanılmak üzere saf Argon gazı, indirgeme işleminde kullanılmak üzere saf Hidrojen (99.99 saflıkta) gazı ve besleme gazı olarak kullanılmak üzere saf amonyak gazı içeren tüpler yer almakta olup, bunların akış hızları herbirine ayrı ayrı bağlanmış olan iğne vanalar yardımıyla yapılmaktadır. Sistemden geçirilecek gazların oda koşullarında akış hızlarının ayarlanması için sistemde ayrıca bir by-pass hattı yer almaktadır.

Her deney başlangıcında, kalsinasyonu tamamlanan yeni katalizör belirlenen miktarda tartılıp paslanmaz çelikten yapılan (1/4 in çap) reaktörün orta bölgesine kenarlardan quartz yün ile desteklenerek yerleştirilmektedir. Reaksiyon deneylerine geçilmeden hemen önce katalizör 400°C sıcaklıkta 60 ml/dk akış hızında 2 saat süreyle saf hidrojen gazı akışında indirgeme işlemine tabi tutulmaktadır. İndirgeme işleminin ardından Argon gazı ile 300 ml/dk akış hızında 30 dk süresince temizleme (purge) işlemi yapılmıştır ve ardından reaksiyon çalışmalarına geçilmiştir. Besleme gazı olarak saf amonyak genel olarak 300 ml/dk akış hızında sistemden geçirilerek reaksiyon deneyleri yapılmıştır. Sıcaklık 400-750°C aralığında değiştirilmiş ve her bir sıcaklık için birbirini doğrulayan en az 3 veri alınarak bunların ortalamasına göre amonyak dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Alıkonuş süresinin dönüşüme etkisini incelemek üzere akış hızı farklı değerlerde de örneğin 60ml/dk ve 5 ml/dk olarak değiştirilerek deneyler tekrarlanmıştır.



Resim 3.5. Reaksiyon sistemi

Reaksiyonda girdilerinin ve ürünlerinin analizlerinin online yapıldığı Gaz Kromatografi cihazında Porapak Q kolonu kullanılmış olup besleme olarak kullanılan saf amonyak ve ürün olarak elde edilen hidrojen ile azotun iyi bir şekilde ayrılmasını sağlamak üzere kolon 35 °C de 5.30 dakika boyunca tutulmaktadır. Yapılan analizde hidrojen (çıkış zamanı başlangıç itibariyle 0.60 dk), azot (çıkış zamanı başlangıç itibariyle 1.1 dk) ve amonyak (çıkış zamanı başlangıç itibariyle 4.0 dk) sırasıyla gözlenmektedir.

Gaz Kromatografi cihazında TCD (Thermal Conductivity Detector) detektörü bulunmakta olup detektör sıcaklığı 180°C, cihazda taşıyıcı gaz olarak kullanılan argon gazının basıncı ise 18 psi değerinde ayarlanmıştır. Ürün dönüşümünün hesaplanması için mol oranı % 30 hidrojen, % 30 amonyak ve % 40 azot içeren gaz karışımı ile (Air Products) kalibrasyon çalışmaları yapılmış ve kalibrasyon faktörleri azot için 1, hidrojen için 0.1477 ve amonyak için 0.5079 olarak belirlenmiştir. Detaylar Ek.2' de sunulmaktadır.

Dönüşüm değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki sunulan eşitlik kullanılmıştır. Sonuçlar kısmın sunulan dönüşüm grafikleri, birbirini tekrarlayan en az 4 ölçümünün datalarının ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

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

Amonyak parçalanması reaksiyonu için 1 atm basınç altında farklı sıcaklıklarda denge dönüşüm değerleri hesaplanmış ve reaksiyon sıcaklığı 400°C için denge dönüşüm değeri % 99 üzerinde bulunmuştur. Bu sonuç, reaksiyon çalışmalarının yapıldığı 400-750°C sıcaklık bölgesinde denge sınırlamasının olmadığını işaret etmektedir.

Hazırlanan katalizörler için, birim katalizör miktarı için toplam hidrojen üretim hızı aşağıda sunulan eşitlik kullanılarak hesaplanmış ve literatürdeki verilerle kıyaslanması sağlanmıştır.

4. KARAKTERİZASYON SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Termal Gravimetrik (TGA/DTA) Analiz Sonuçları

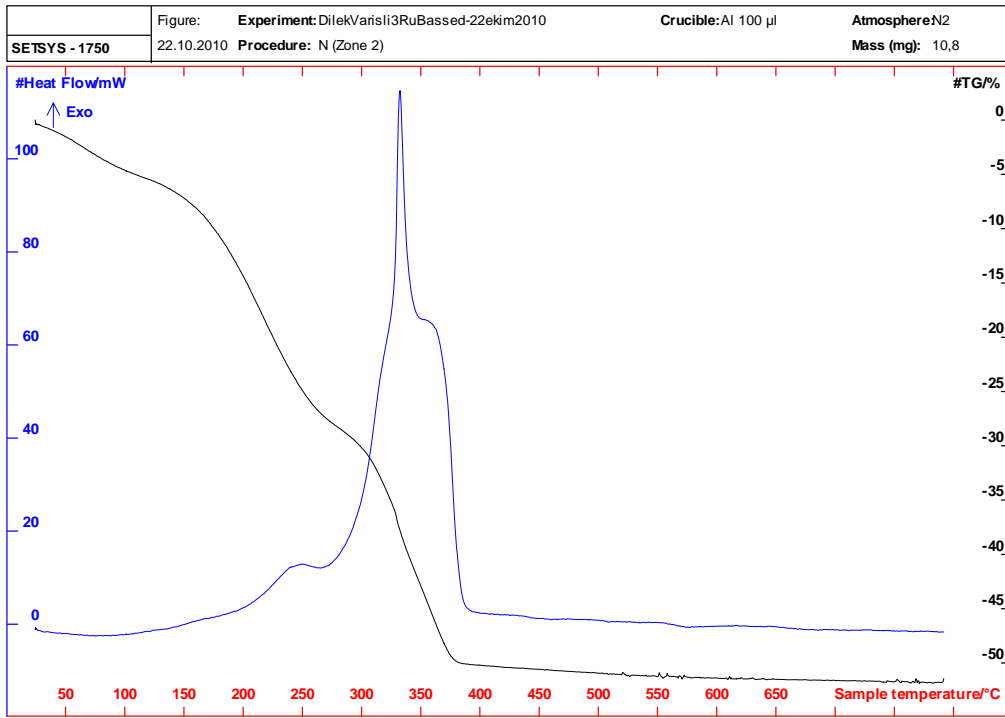
Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış olan Rutenyum-silikat ve Rodyum-Silikat temelli katalizörlerde gözenekli yapıyı elde etmek üzere, kalsinasyon işlemi yapılmış olup, çalışılacak sıcaklık sentezi tamamlanan malzemenin termal gravimetrik analizleri sonucunda belirlenmiştir. Elde edilen TGA/DTA sonuçları ve yorumları bu bölümde anlatılmaktadır.

4.1.1. Rutenyum-Silikat temelli katalizörlere ait TGA/DTA sonuçları

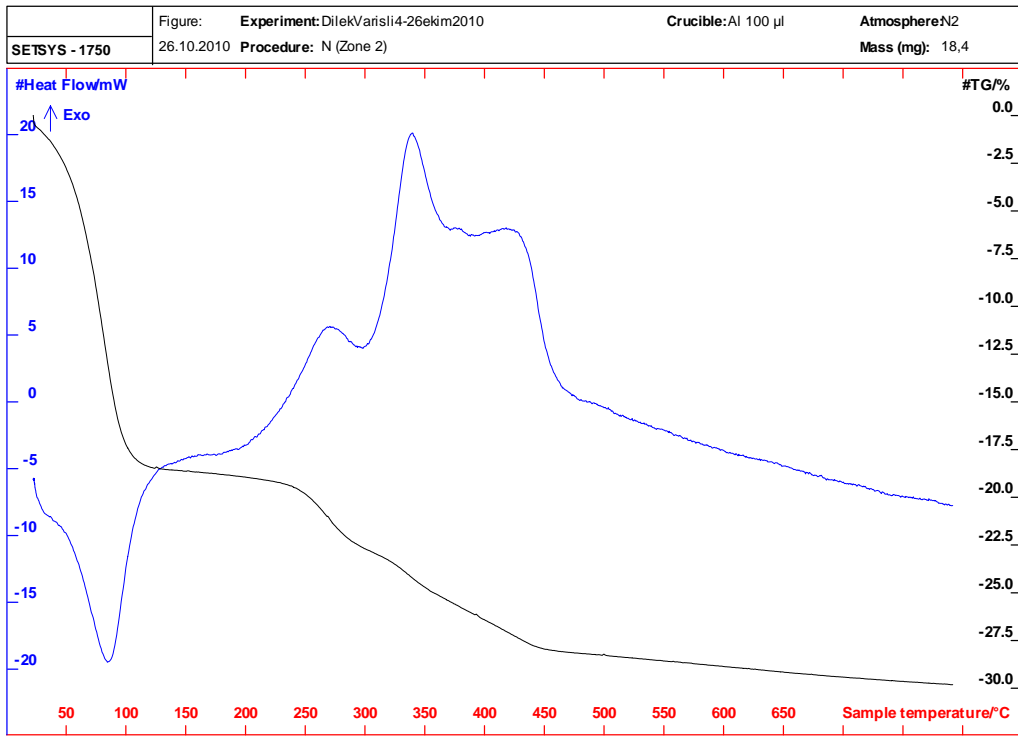
Rutenyum içerikli silikat katalizörlerin Şekil 4.1’de sunulan TGA/DTA sonuçları incelendiğinde, 25-110°C sıcaklık aralığında katalizörün yapısında hidrat suyun uzaklaştığı görülmektedir. Sıcaklığın 250-300°C olduğu aralıkta, endotermik bir pik vererek gözlenen kütle kaybı ise yapıdan yüzey aktif maddenin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 350°C civarında bir exotermik pike rastlanılmakta olup bunun yapıda gerçekleşen bir takım yapısal değişikliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. 400°C ve üzerinde ise herhangi bir kütle kaybı olmamaktadır. Elde edilen TGA-DTA sonuçları, rutenyum-silikat temelli katalizörler için yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması için 550°C’nin uygun olduğunu göstermektedir.

4.1.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörlere ait TDG/DTA sonuçları

Rodyum içerikli silikat katalizörlerin TGA/DTA sonuçları Şekil 4.2’de sunulmaktadır. Bu sonuçlara göre, 20-110°C sıcaklık aralığında yaklaşık % 18 kütle kaybı ile hidrat suyun uzaklaştığı görülmektedir. Sıcaklığın 290-350°C olduğu aralıkta gözlenen endotermik pik % 3 oranında kütle kaybı ile yapıdan yüzey aktif maddenin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. Rutenyum-silikat temelli katalizörlerin kalsinasyon öncesi TGA/DTA sonucu



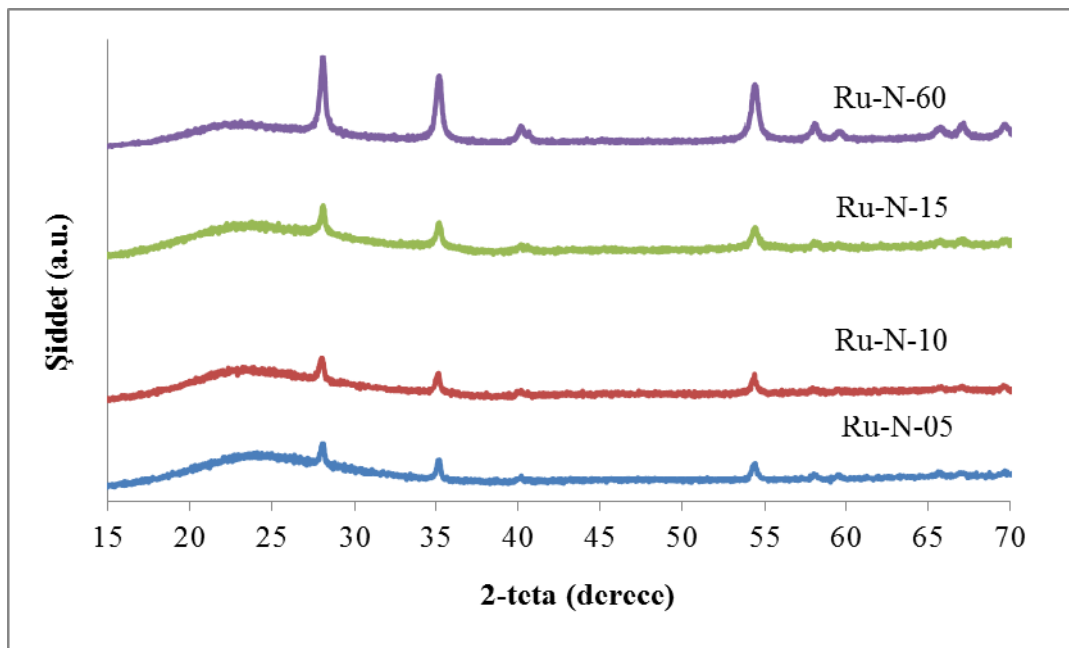
Şekil 4.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörlerin kalsinasyon öncesi TGA/DTA sonucu

450°C civarında gözlenen exotermik pikin ise yapıda gerçekleşen bir takım yapısal değişikliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. 470°C ve üzeri sıcaklıklarda ise herhangi bir kütle kaybı olmamaktadır. Bu sonuçlara göre rodyum-silikat temelli katalizörlerin 550°C’de kalsine edilmeleri uygun bulunmuştur.

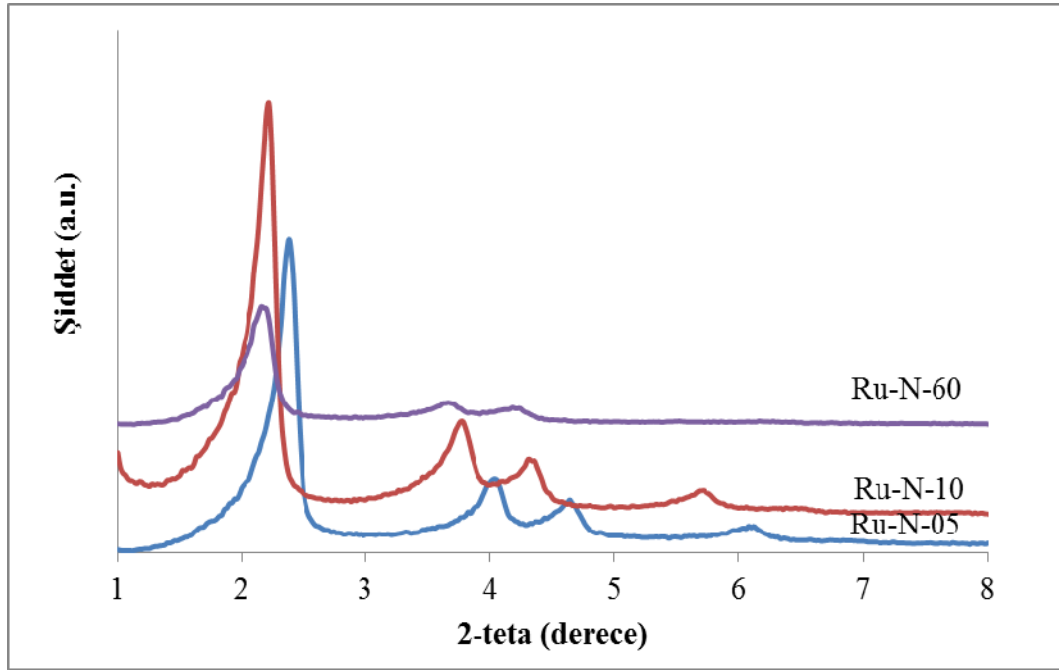
4.2. XRD (X-Ray ışını kırınım deseni) Sonuçları

4.2.1. Ru-Silikat temelli katalizörlere ait XRD sonuçları

Farklı rutenyum yüklemelerinde hazırlanmış olan Ru-N tipi katalizörlerin kalsinasyonları sonrasında yapılan yüksek açılı X ışını kırınım desenlerine ait sonuçlar Şekil 4.3’de sunulmaktadır. 2 teta açısının 28.1°, 35.1° and 54.4° olduğu noktalarda görülen pikler tetragonal RuO₂ kristallerin işaret etmektedir [18]. Tetragonal RuO₂ yapısına ait kırınım desenleri, en yüksek rutenyum yüklemesine sahip olan Ru-N-60 yapısında diğer katalizörlere kıyasla daha yüksek şiddette görülmektedir. Scherrer denklemi kullanılarak bu katalizöre ait kristal boyut 25.30 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.4’de sunulan XRD deseninde 2 teta açısının 20-30° olduğu bölgede görülen geniş pik amorf silika yapısını işaret etmektedir.

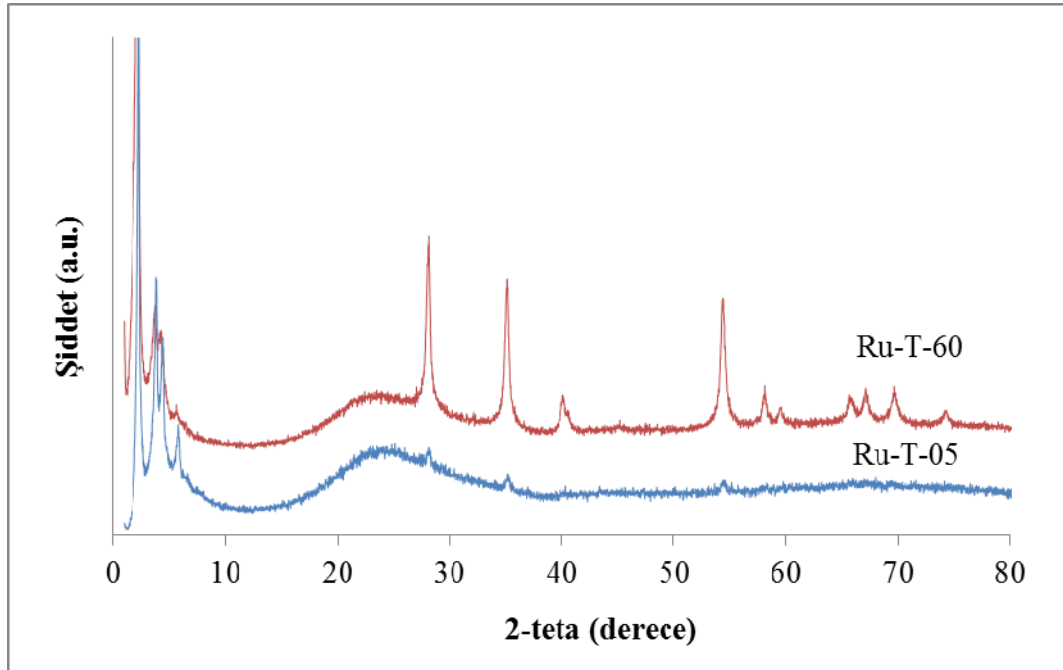


Şekil 4.3. Ru-N tipi katalizörlere ait yüksek açılı XRD analiz sonuçları



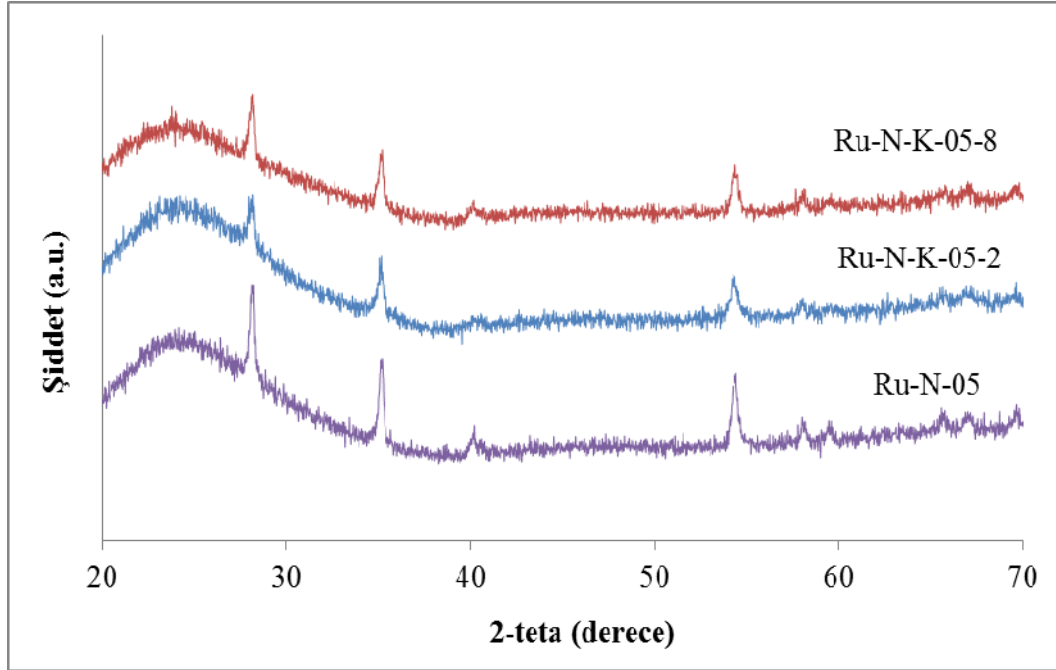
Şekil 4.4. Ru-N tipi katalizörlere ait düşük açılı XRD analiz sonuçları

Ru-N tipi katalizörlerin Şekil 4.4’de sunulan düşük açılı XRD analizleri incelendiğinde, düzenli altıgen yapıya sahip mezogözenekli silika malzeme olan MCM-41 yapısında gözlenene benzer şekilde ana pik ve yansıma pikleri görülmektedir. Kalsinasyon işlemiyle yüzey aktif maddenin yapıdan uzaklaştırılması ile (100) düzlemine ait olan ana pik özellikle düşük rutenyum yüklemesine sahip olan katalizörlerde (Ru/Si mol ratio <0.06) oldukça şiddetli bir şekilde oluşmaktadır. Silika kaynağı olarak sodyum silikat kullanılarak hazırlanan bu malzemelerde sentez çözeltisinin pH değerinin 11’e ayarlanması oldukça düzenli mezogözenekli yapının oluşmasına neden olmaktadır [23].

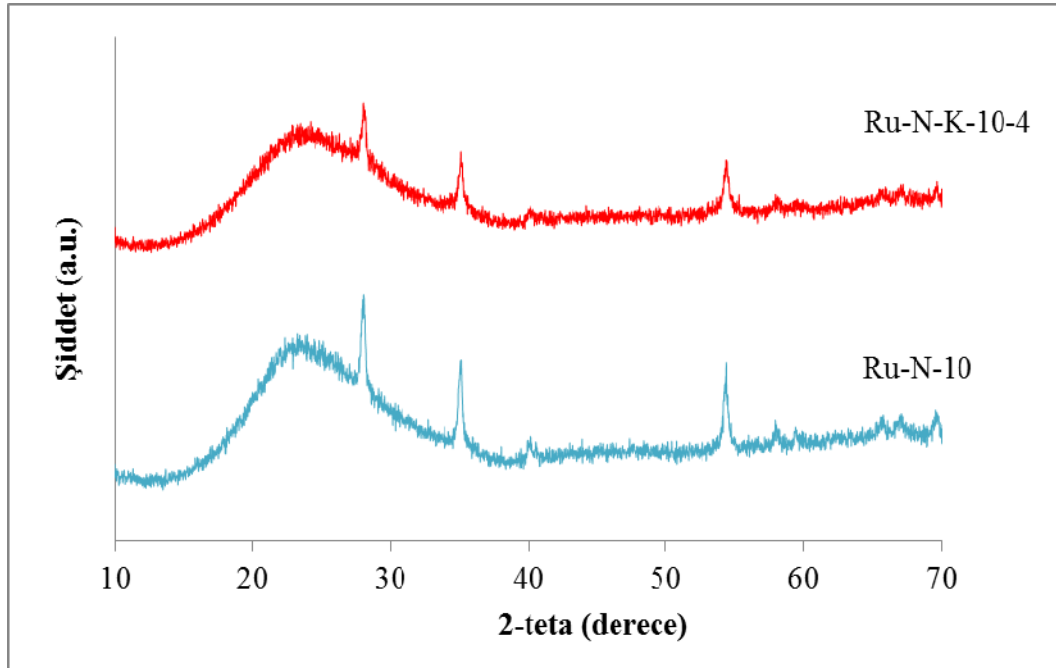


Şekil 4.5. Ru-T tipi katalizörlere ait yüksek açılı XRD analiz sonuçları

Ru-T tipi katalizörlere ait Şekil 4.5’de sunulan XRD analiz sonuçları incelendiğinde 2 teta açısının $1-10^\circ$ aralığında olduğu bölgede gözlemlenen 1 ana pik ve 3 adet yansıma pikleri yüksek şiddete sahip olup silika kaynağı olarak TEOS kullanılarak hazırlanan bu tip katalizörlerde düzenli bir mezogözenekli yapının varlığını işaret etmektedir. RuO_2 yapısını işaret eden pikler Ru-T-05 yapısında zayıf şiddetle oluşmasına rağmen Ru-T-60 da yüksek şiddetle oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum Ru-T-05 için oluşan kristallerin daha çok amorf silika yapı içerisinde dağılım göstermesi ile açıklanmakta olup şiddeti çok düşük olduğu için kristal boyutu belirlenememiştir. Ru-T-60 katalizörünün kristal boyutu ise 23.82 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen kristal boyutunun Ru-N-60 katalizörünün kristal boyutuna yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. Düzenleyici içeren Ru-N tipi katalizörlere ait yüksek açılı XRD analiz sonuçları (Ru/Si mol oranı: 0.005)

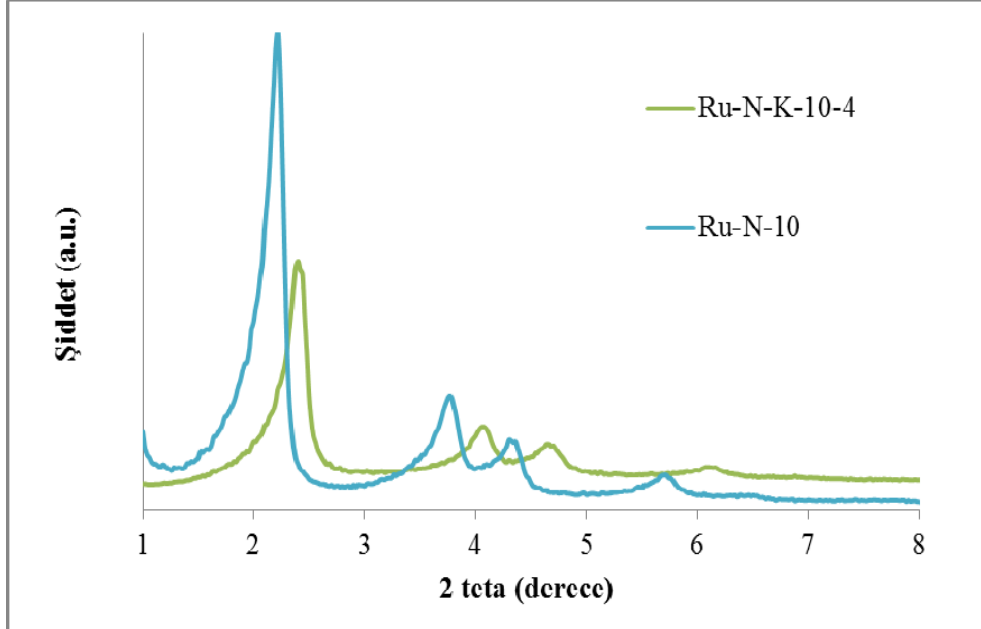


Şekil 4.7. Düzenleyici içeren Ru-N tipi katalizörlere ait yüksek açılı XRD analiz sonuçları (Ru/Si mol oranı: 0.010)

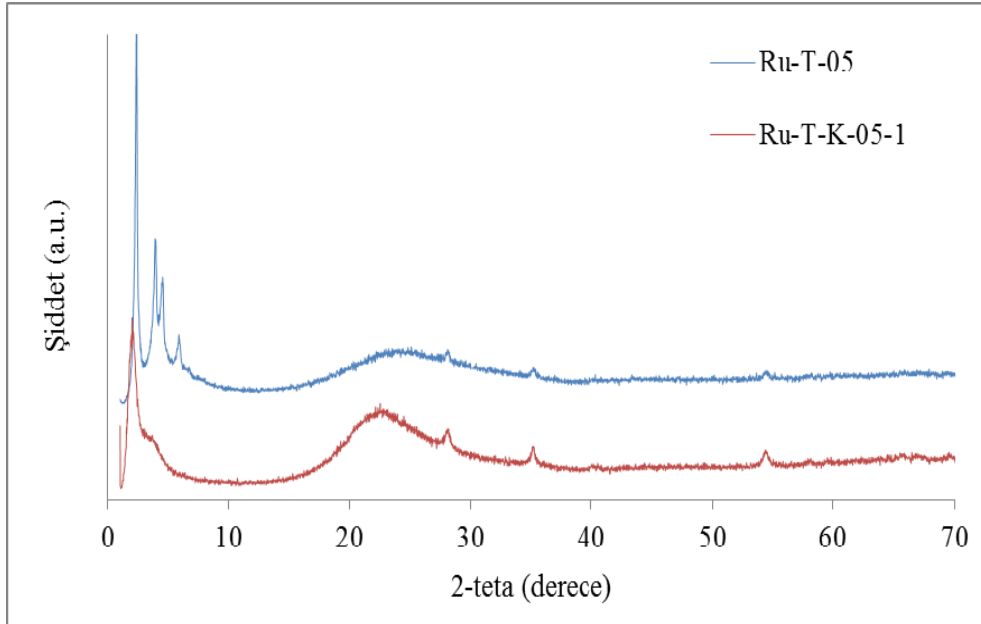
Düzenleyici (KOH) kullanılarak hazırlanan Ru-N tipi katalizörlere ait XRD analiz sonuçları Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de aynı mol oranlarında düzenleyici içermeden hazırlanan katalizörlerin sonuçlarıyla karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Ru/Si mol oranının 0.005 olduğu Ru-N tipi katalizörü için kristal boyutu 21.31 nm olarak belirlenmiş olup, sentez çözeltisine farklı miktarlarda KOH katılması ile hazırlanan Ru-N-K-05-2 ve Ru-N-K-05-8 katalizörlerinde Ru₂O kristal piklerinin şiddetinde bir miktar azalma kaydedilmiş ve kristal boyutunda da çok az düşme görülmüştür, örneğin Ru-N-K-05-2 katalizörünün kristal boyutu 20.25 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.6). Benzer şekilde Ru/Si mol oranı 0.010 olan Ru-N-10 katalizörünün kristal boyut büyüklüğü 23.81 nm iken aynı mol oranında düzenleyici kullanılarak hazırlanan Ru-N-K-10-4 katalizörünün boyut büyüklüğü 22.49 nm olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.7). Bu sonuçlar düzenleyici kullanımının kristal boyutlarında bir miktar düşüşe neden olduğunu yani Ru₂O kristallerinin amorf silika içinde biraz daha fazla dağılmasını sağladıklarını işaret etmektedir.

Düzenleyici içeren katalizörlerin düşük açılı XRD sonuçları incelendiğinde, genel olarak Şekil 4.8’de görülen davranış sergilenmekte olup, oldukça düzenli gözenek yapısını işaret eden ve 2 teta açısının 2.20°, 3.78°, 4.26° ve 5.60° de görülen piklerin yüksek açılı bölgeye kayarak 2.38°, 4.02°, 4.58° ve 5.96°de oluştuğu görülmüştür. Daha önceki çalışmamızda [22] saf silika içerikli MCM-41 malzemesi için düzenli mezogözeneklerin oluşturduğu hücrelerin kafes parametresi (a_0) 3.59 nm olarak bulunmuştur. Belirtilen çalışmada verildiği üzere kafes parametresi a_0 , $2d_{100}/\sqrt{3}$ denkleminde, d_{100} ise $n\lambda=2\cdot d_{100}\cdot\sin\Theta$ denkleminde belirlenmiştir. “ Θ ” açısı değeri ilk kırınım çizgisi olan ana pike aittir. Sentez çözeltisine Ru ekleyerek hazırladığımız Ru-N-10 için bu değer 4.63 nm bulunmuş olup bu durum eklenen rutenyumun silika yapısı içerisine yerleşerek oluşan gözeneklerin genişlemesine neden olduğu yönünde açıklanmış, düzenleyici eklenerek hazırlanan Ru-N-K-10-4 için ise 4.43 nm olup kafes genişliğinin bir miktar azalmasına neden olmuştur. Ru-T tipi katalizörlerin yüksek açılı XRD sonuçlarında düzenleyici eklemenin oluşan Ru₂O kristal yapısını etkilemediği gözlenirken (Şekil 4.9), düşük açılı XRD sonucunda düzenleyici eklendikten sonra sadece 2 teta açısının 1.92° olduğu noktada geniş bir pikin

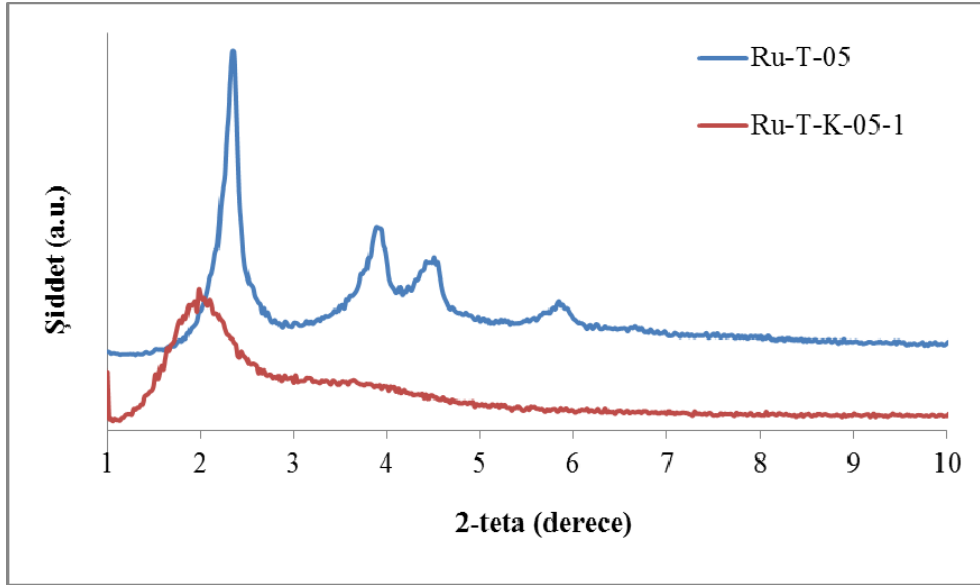
oluşması Ru-T-K-05-3 yapısında mezogözeneklerin oluştuğunu ancak bunun Ru-T-05 de ki kadar uzun dizilimlerde düzen göstermediğini işaret etmektedir (Şekil 4.10).



Şekil 4.8. Düzenleyici içeren Ru-N tipi katalizörlere ait düşük açılı XRD analiz sonuçları (Ru/Si mol oranı: 0.010)



Şekil 4.9. Düzenleyici içeren Ru-T tipi katalizörlere ait yüksek açılı XRD analiz sonuçları (Ru/Si mol oranı: 0.005)



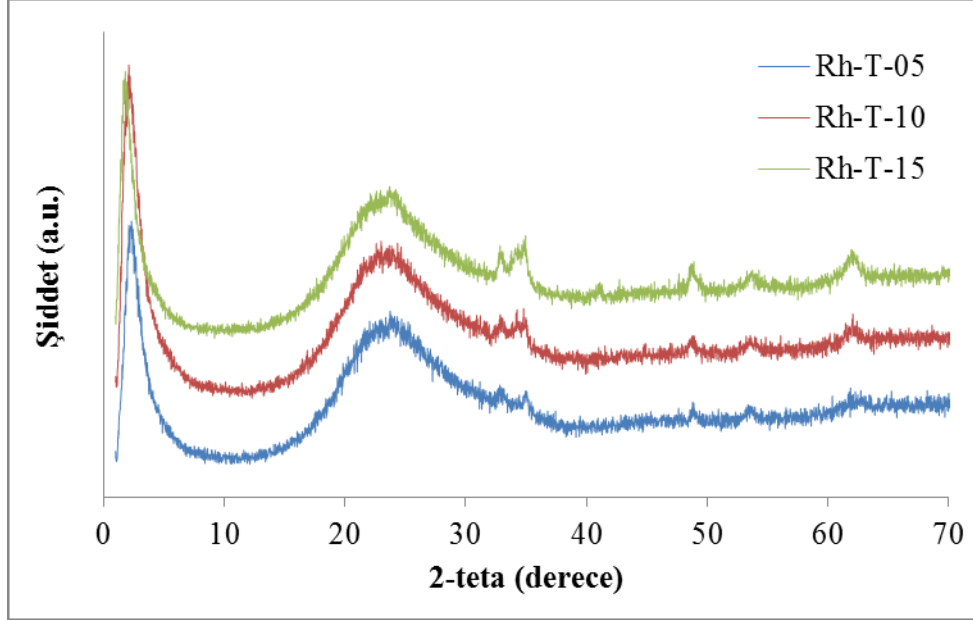
Şekil 4.10. Düzenleyici içeren Ru-T tipi katalizörlere ait düşük açılı XRD analiz sonuçları (Ru/Si mol oranı: 0.005)

Düzenleyici eklenmesi ile ana pikin şiddetinde artış olmakla birlikte daha yüksek 2-teta değerine doğru bir kayma olduğu görülmektedir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da görüldüğü üzere düzenleyici etkisi sodyum silikat kullanılarak hazırlanan katalizörler için mezogözenekli yapıda ciddi farklılıklar yaratmazken, TEOS ile hazırlanan katalizörlerde uzun dizilimlerde bozulmaların olduğu görülmektedir.

4.2.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörler için XRD sonuçları

Rodyum-silikat temelli katalizörlerin XRD sonuçları Şekil 4.11'de sunulmaktadır. Rh_2O_3 kristal yapılarına ait pikler görülmekte olup rodyum yüklemesi arttıkça pik şiddetinde artış gözlenirse de kristal boyutunun hesaplanması için oldukça zayıf kalmışlardır bu yüzden kristal boyutu sunulamamıştır. Amorf silika yapısı 2 teta açısının $20-30^\circ$ olduğu bölgede gözlenmekte olup $1-10^\circ$ arasındaki oldukça geniş pik de mezogözenekli yapıyı işaret etmektedir. Rutenyum içerikli malzemelerde görülen düzenli altıgen gözenek dağılımına sahip olan MCM-41 yapısına benzer bir yapıyı işaret eden 1 ana pik ve 3 yansıma pikinden farklı olarak rodyum içerikli katalizörlerde görülen bu geniş pik mezogözenekli yapının oluştuğunu ancak uzun

dizilimlerde rutenyumda görülen yapıdan farklı olarak birtakım deformasyonların oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.11. Rodyum-silikat temelli katalizörlere XRD analiz sonuçları

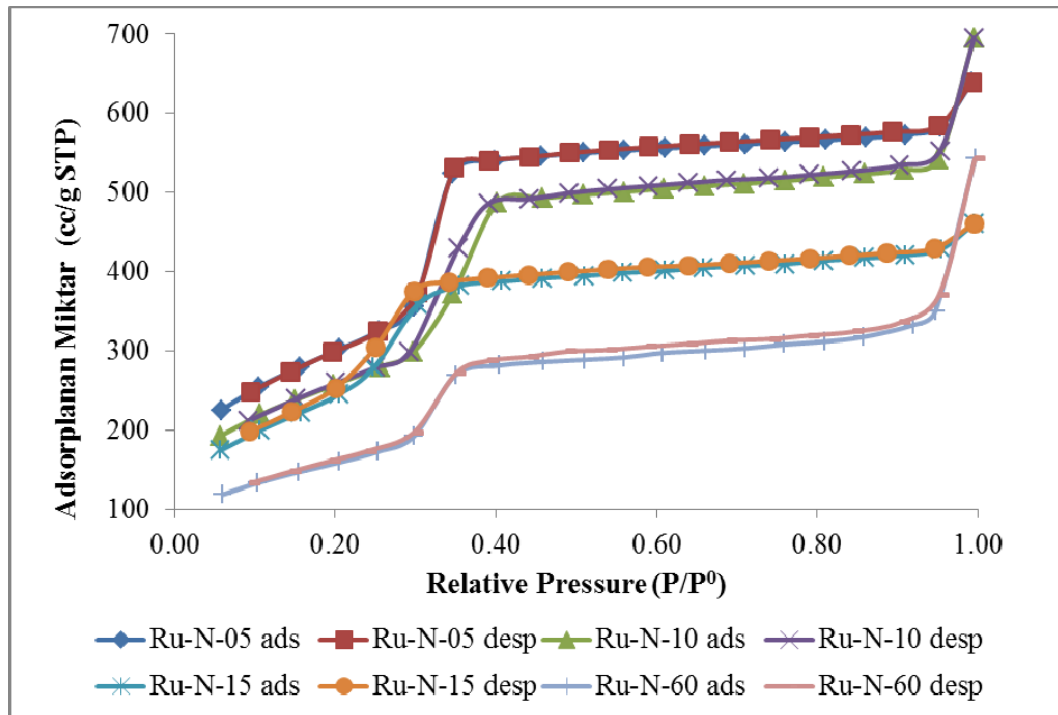
4.3. Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon Analiz Sonuçları

4.3.1. Rutenyum-Silikat temelli katalizörlere ait analiz sonuçları

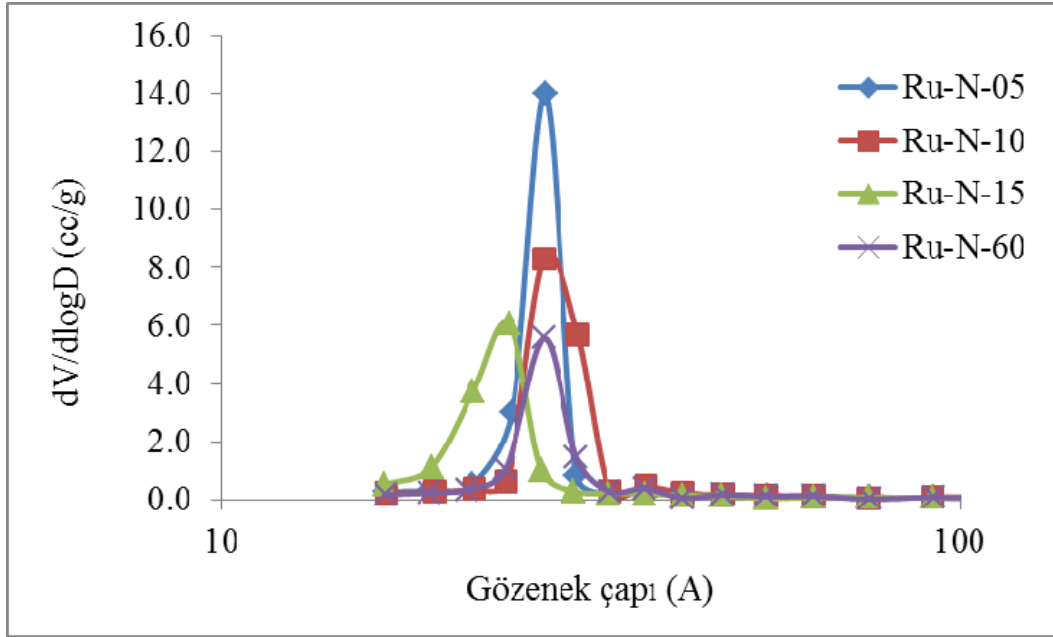
Tez kapsamında hazırlanan Ru-N tipinde katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Şekil 4.12’de sunulmaktadır. Mezogözenekli yapıyı işaret eden IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi tüm katalizörlerin yapısında gözlenmektedir. P/P^0 bağıl basınç değerinin 0.30-0.40 olduğu aralıkta azotun kapiler kondenzasyonu gerçekleşmektedir. Hazırlanan malzemelerin adsorpsiyon eğrisi ile desorpsiyon eğrisinin neredeyse üstüste gelecek çok dar bir histeresis oluşturduğu gözlenmektedir. Saf silikadan hazırlanmış olan MCM-41 malzemesinde kapiler kondenzasyonun P/P^0 bağıl basınç değerinin 0.37 olduğu noktada gerçekleşmektedir. Bu çok dar histeresis oluşumu MCM-41 yapısında da görülmekte olup MCM-41 yapısında bulunan silindirik yapıda mezogözenek dizilimleri işaret etmektedir. Bu durum hazırlanmış olan Ru-N tipi katalizörlerde MCM-41 yapısına benzer düzenli ve Şekil 4.13’de görüldüğü üzere dar gözenek yapısının oluştuğu, sentez çözeltisine eklenen rutenyum öncül maddesinin yapıda bozunmalara neden olmadığını işaret

etmektedir. Öte yandan rutenyum yüklemesinin miktarının artırılması ile gözeneklerde küçülme olduğu görülmektedir.

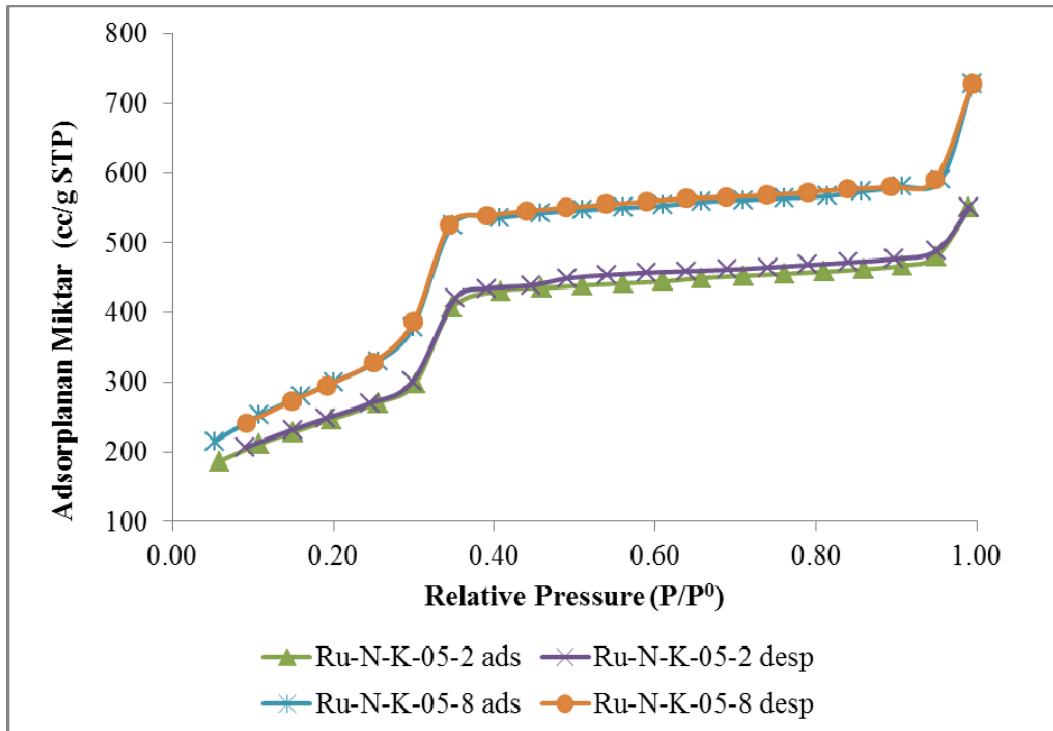
Düzenleyici olarak KOH kullanılarak hazırlanan Ru-N-K-05-2 ve Ru-N-K-05-8 katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin, düzenleyici kullanılmadan hazırlanan Ru-N-05 ile benzer olduğu, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin üstüste gittiği tip I histeresisinin olduğu Tip IV izotermi olduğu görülmektedir (Şekil 4.14). Şekil 4.15’de görüldüğü üzere düzenleyici eklendikten sonra da dar bir aralıkta boyut dağılımı oluşurken düzenleyici eklenmesi ile sadece gözeneklerde bir miktar küçülme gözlenmiştir. İçeriğindeki rutenyum miktarının artmasının bu durumu değiştirmedığı, Şekil 4.16’da sunulan Ru-N-K-10-4 katalizörüne ait gözenek boyut dağılım eğrisinden görülmektedir.



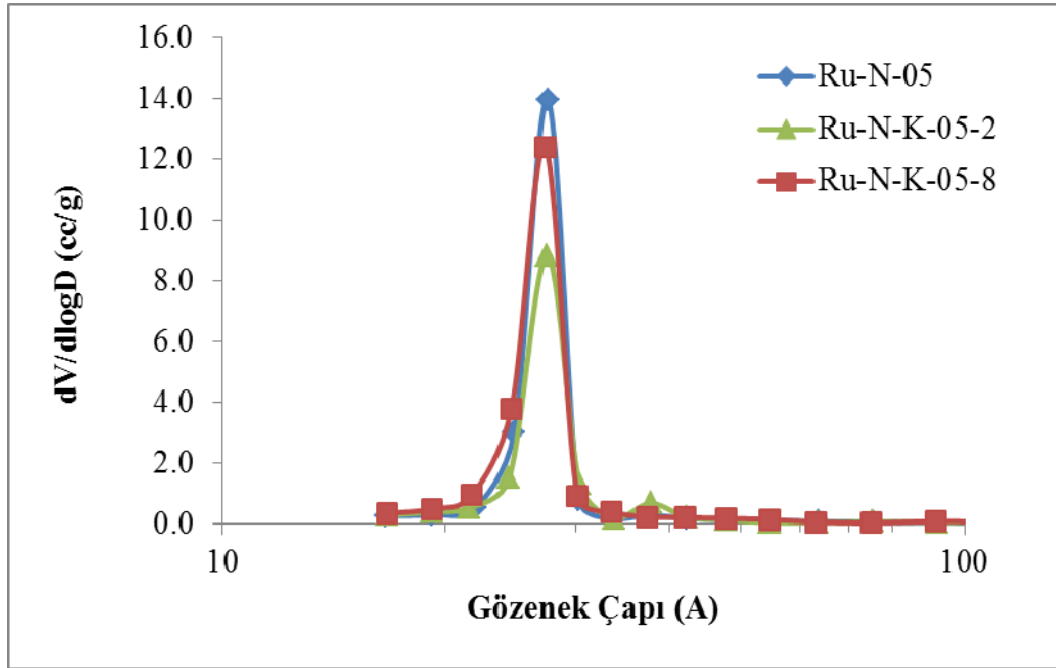
Şekil 4.12. Ru-N tipi katalizörlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri



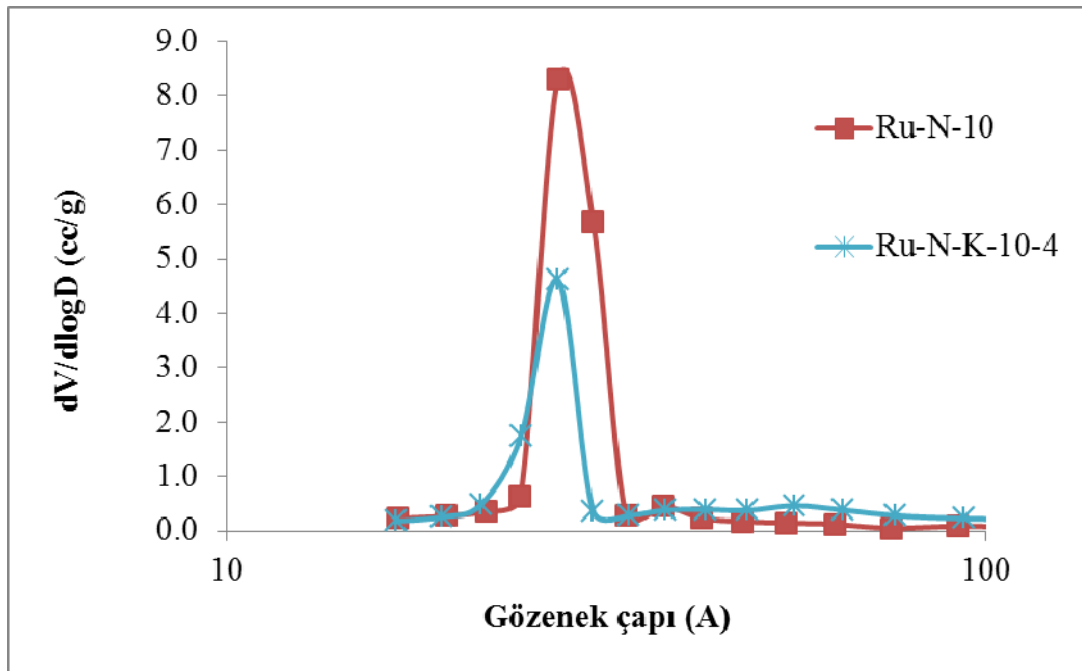
Şekil 4.13. Ru-N tipi katalizörlerine ait gözenek boyut dağılım eğrileri



Şekil 4.14. Düzenleyici içeren Ru-N-05 tipi katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

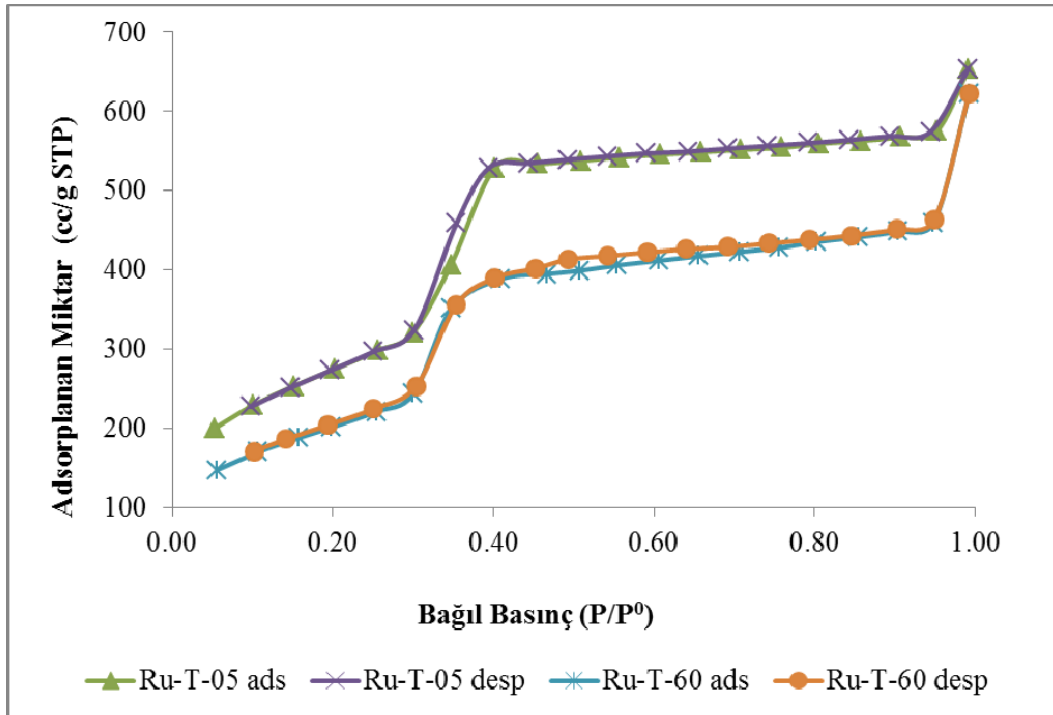


Şekil 4.15. Düzenleyici içeren Ru-N-05 tipi katalizörlere ait gözenek boyut dağılımları

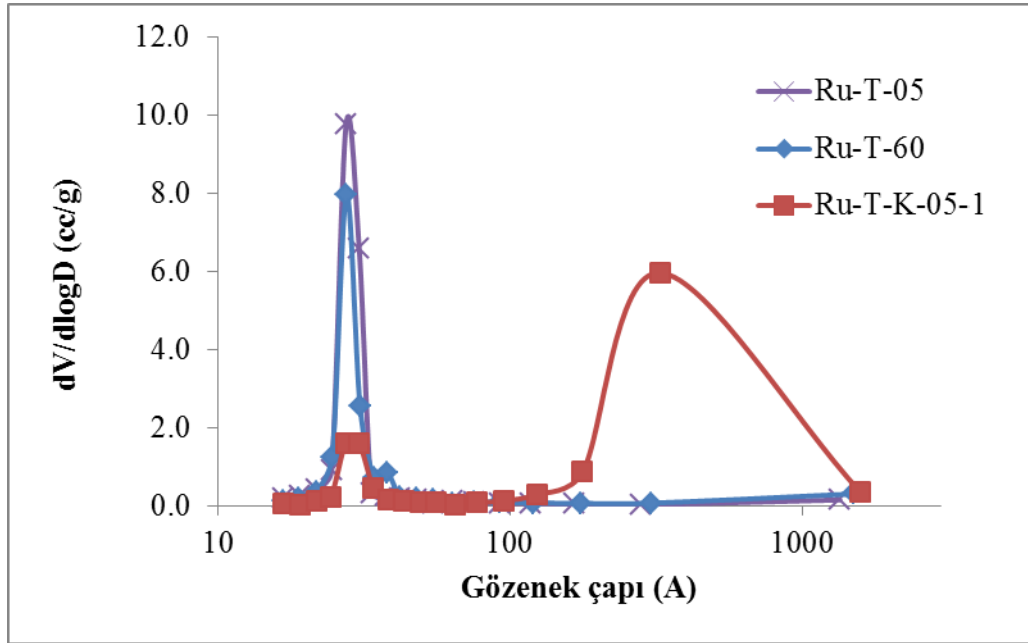


Şekil 4.16. Düzenleyici içeren Ru-N-10 tipi katalizörlere ait gözenek boyut dağılımları

Silika kaynağı olarak TEOS ile hazırlanan Ru-T tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin, silika kaynağı sodyum silikat kullanılarak hazırlanan Ru-N tipi katalizörlerle benzer şekilde olduğu, P/P^0 değerinin 0.30-0.40 aralığında kapiler kondenzasyonun gerçekleştiği, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birbirine paralel olarak ilerlediği, Tip 1 histeresisine sahip mezogözenekli yapıyı işaret eden Tip IV izotermi olduğu görülmektedir (Şekil 4.17). Sentez çözeltisi Ru/Si mol oranı 0.005 olacak şekilde hazırlanan Ru-T-05 katalizöründe gözeneklerin 2-4 nm aralığında, Ru/Si mol oranı 0.060 olacak şekilde hazırlanan Ru-T-60 katalizöründe ise 2-4.2 nm aralığında olduğu; Ru yükleme miktarının artması ile gözenek çaplarında bir miktar düşüş olduğu örneğin Ru-T-05 için ortalama gözenek çapı 1.075 cc/g iken Ru-T-60 için 1.026 cc/g şeklinde görülmüştür (Şekil 4.18) TEOS ile hazırlanan bu katalizörlere KOH düzenleyici maddesinin eklenmesi ise sodyum silikat ile hazırlanan Ru-N tipinin aksine gözenek boyut dağılımında ciddi bir değişiklik yaratmıştır. Şekil 4.18'den de görüleceği üzere, 2-4 nm lik boyutlarda küçük gözeneklerin yanı sıra çapı 9.5 nm den daha büyük makro boylara da kayabilen daha büyük gözeneklerin oluşumu da sözkonusu olmuştur.



Şekil 4.17. Ru-T tipi katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.18. Düzenleyici içeren Ru-T tipi katalizörlere ait gözenek boyut dağılımı

Bu sonuçlar göstermektedir ki doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak yüksek yüzey alanına sahip rutenyum içerikli silikat katalizörler başarı ile hazırlanmıştır. Örneğin sodyum silikat kullanılarak Ru/Si mol oranı 0.005 olarak hazırlanan Ru-N-05 katalizörünün çok noktali BET yüzey alanı $1111 \text{ m}^2/\text{g}$, BJH desorpsiyon yüzey alanı ise $1361 \text{ m}^2/\text{g}$ (Çizelge 4.1). Yüklenen rutenyum miktarının arttırılması, kullanılan silika kaynağından bağımsız olmak üzere, yüzey alanında bir azalmaya neden olmuştur. Örneğin Ru/Si mol oranı 0.015 olan Ru-N-15 katalizörü için çok noktali BET yüzey alanı $956.2 \text{ m}^2/\text{g}$, Ru/Si mol oranı 0.06 olan Ru-N-60 için ise $583 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Düşük rutenyum yüklemelerinde, farklı silika kaynağı kullanılmasının yüzey alanı ya da gözenek boyutu üzerinde bir değişiklik yaratmadığı görülmektedir. Çizelge 4.1'den de görüleceği üzere Ru-N-05 ve Ru-T-05 katalizörlerinin yüzey alanları sırasıyla $1111 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $1004 \text{ m}^2/\text{g}$; gözenek hacimleri sırasıyla 1.033 cc/g ve 1.075 cc/g olarak bulunmuştur. Buna karşın, yüksek rutenyum yükleme miktarlarında, yani Ru-N-60 ve Ru-T-60 için, TEOS kullanılarak hazırlanan Ru-T-60 gerek yüzey alanı gerekse gözenek hacim değerinin Ru-N-60'a ait verilerden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. Rutenyum-Silikat temelli katalizörlerin fiziksel özellikleri

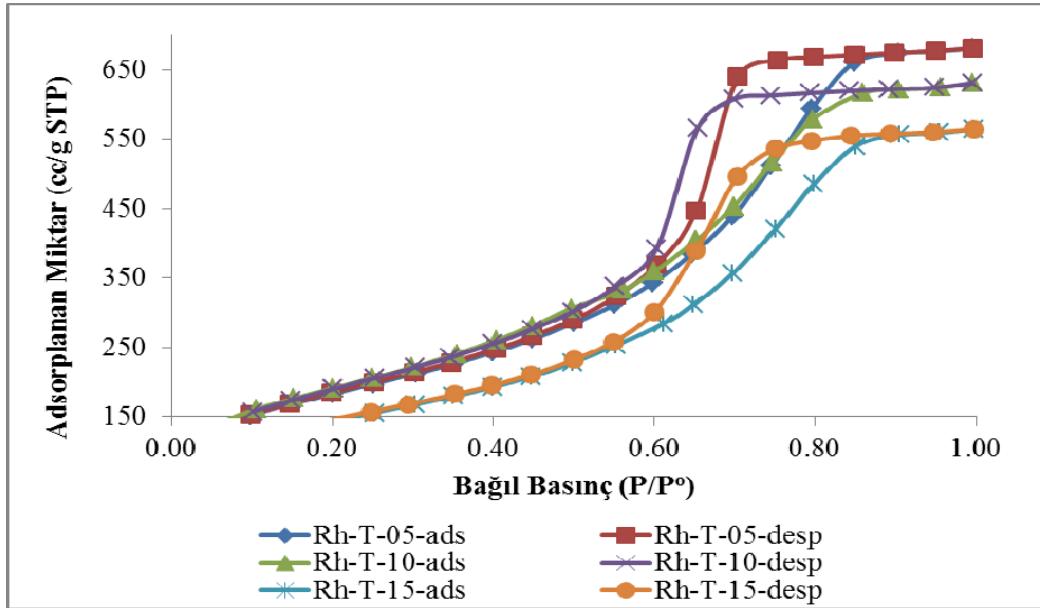
Katalizör	Sentez çözeltilisinde Ru/Si mol oranı	Çok noktalı BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH desp Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı, (nm) (BJH desp)	Gözenek Hacmi, (cc/g) (BJH desp)
Ru-N-05	0.005	1111.0	1361	2.75	1.033
Ru-N-10	0.010	937.1	1211	2.73	1.130
Ru-N-15	0.015	956.2	1168	2.45	0.764
Ru-N-60	0.060	583.0	743.1	2.74	0.869
Ru-T-05	0.005	1004	1302	2.76	1.075
Ru-T-60	0.060	746.8	1018	2.76	1.026
Ru-N-K-05-2	0.05	926.5	1089	2.74	0.8715
Ru-N-K-05-8	0.05	1112	1448	2.72	1.204
Ru-N-K-10-4	0.10	601.7	752.7	2.73	0.8021
Ru-T-K-05-1	0.05	547.6	602.7	2.74	2.603

KOH'in düzenleyici olarak kullanılmasının katalizörlerin yüzey alanında azalmaya neden olduğu belirlenmiştir. Örneğin Ru-N-10 katalizörünün BET yüzey alanı 937 m²/g iken yapsına düzeneleyici katılarak hazırlanan Ru-N-K-10-4 katalizörünün 602 m²/g olmuştur. TEOS kullanılarak hazırlanan Ru-T tipi katalizörlerinde kullanılan KOH miktarı daha fazla olduğu için yüzey alanında görülen düşüş daha belirgindir. Ru-T-05 katalizörü 1004 m²/g değerinde yüzey alanına sahipken, Ru-T-K-05-1 katalizörü 547 m²/g yüzey alanına sahiptir. Daha önce belirttiğimiz üzere TEOS kullanılan malzemelere KOH eklenmesi daha büyük gözeneklerin oluşumuna da neden olmuş bu yüzden ortalama gözenek hacmi daha büyük değer vermiştir.

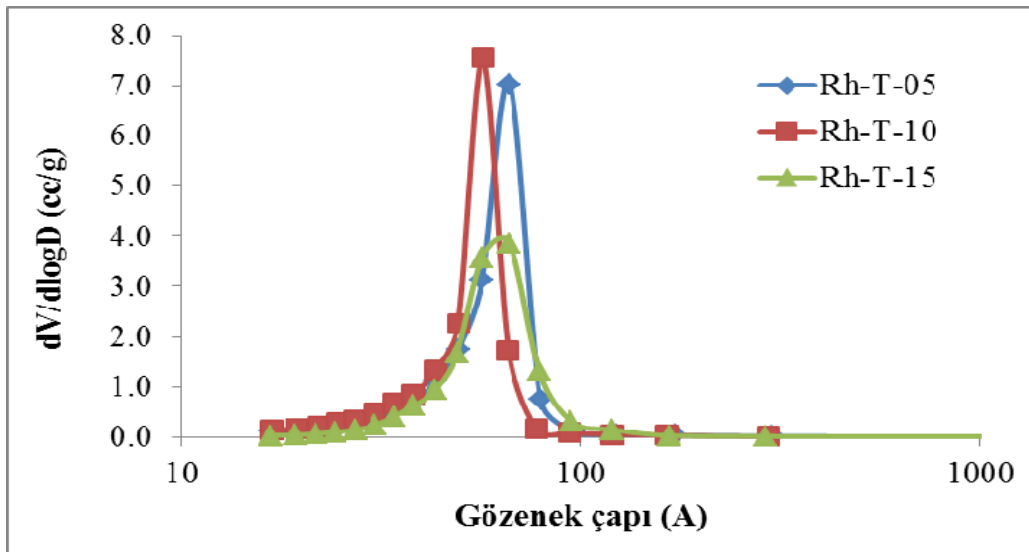
4.3.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörlere ait analiz sonuçları

Tez kapsamında doğrudan hidrotermal sentez yöntemi uygulanarak farklı metal yüklemelerinde hazırlanmış olan rodyum-silikat temelli katalizörlerin Şekil 4.19'da

sunulan azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi olduğu ve Tip 2 histeresisinin olduğu gözlenmektedir. 520-690 m²/g aralığında değişen yüzey alanına sahip olan bu katalizörlerin 2 nm-10 nm aralığında dar bir gözenek boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.20).



Şekil 4.19. Rh-T tipi katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.20. Rh-T tipi katalizörlere ait gözenek boyut dağılımı

Rodyum silikat katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçlarından elde edilen özellikleri Çizelge 4.2’de özetlenmektedir. Rodyum yüklemesinin artmasının gözenek hacminde azalmaya neden olduğu görülmüştür, örneğin Rh/Si oranı 0.005 iken 1.086 cc/g olan ortalama gözenek hacmi rodyum yüklemesinin Rh/Si 0.015 olması ile 0.9031 cc/g olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde ortalama gözenek çap değerlerinde de 6.63 nm den 5.65 nm’ye bir düşüş gözlenmiştir.

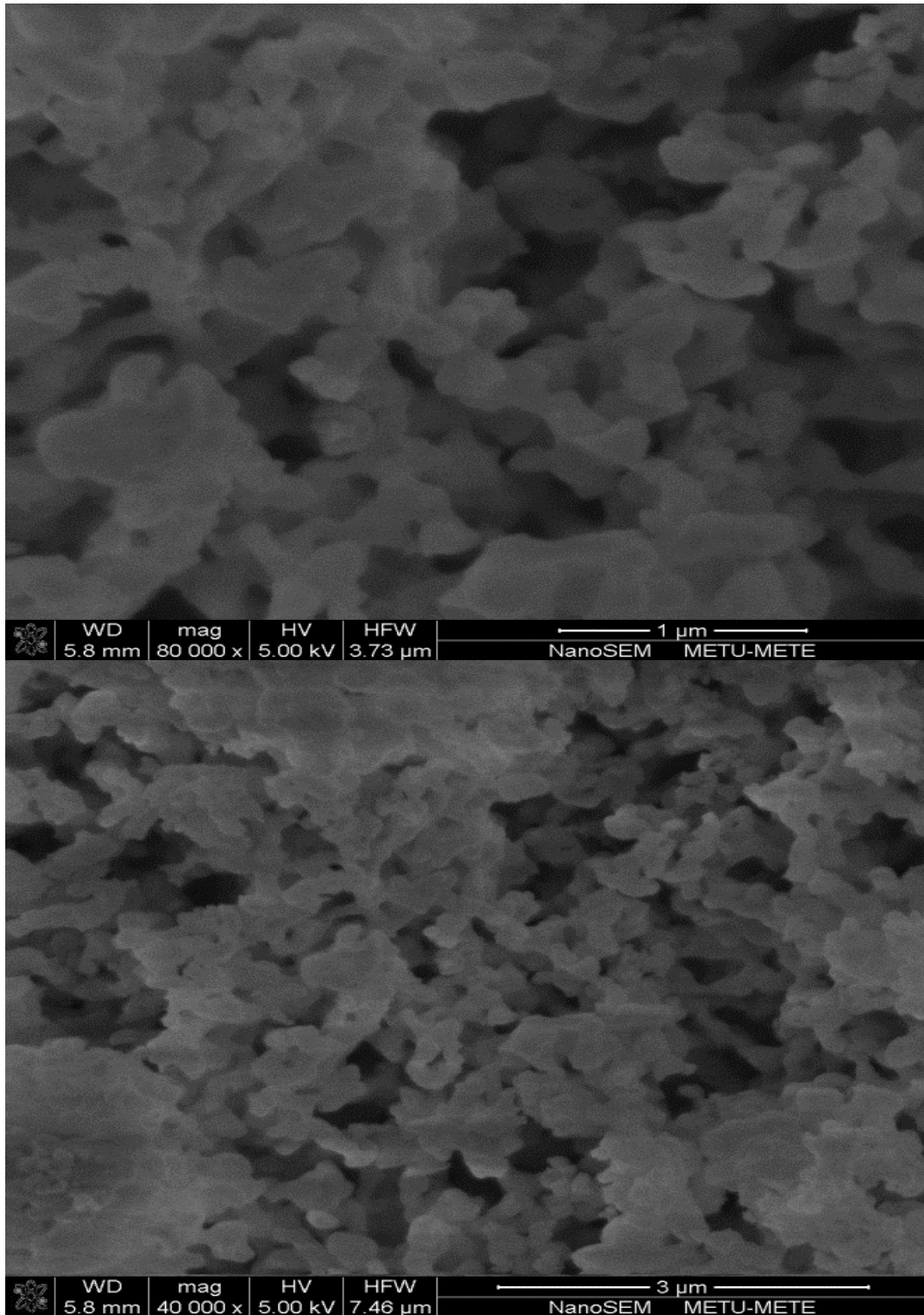
Çizelge 4.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörlerin fiziksel özellikleri

Katalizör	Sentez çözeltisinde Ru/Si mol oranı	Çok noktalı BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH desp Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı, (nm) (BJH desp)	Gözenek Hacmi,(cc/g) (BJH desp)
Rh-T-05	0.005	663.5	789.7	6.63	1.086
Rh-T-10	0.010	696.0	821.5	5.69	1.011
Rh-T-15	0.015	523.9	635.7	5.65	0.9031

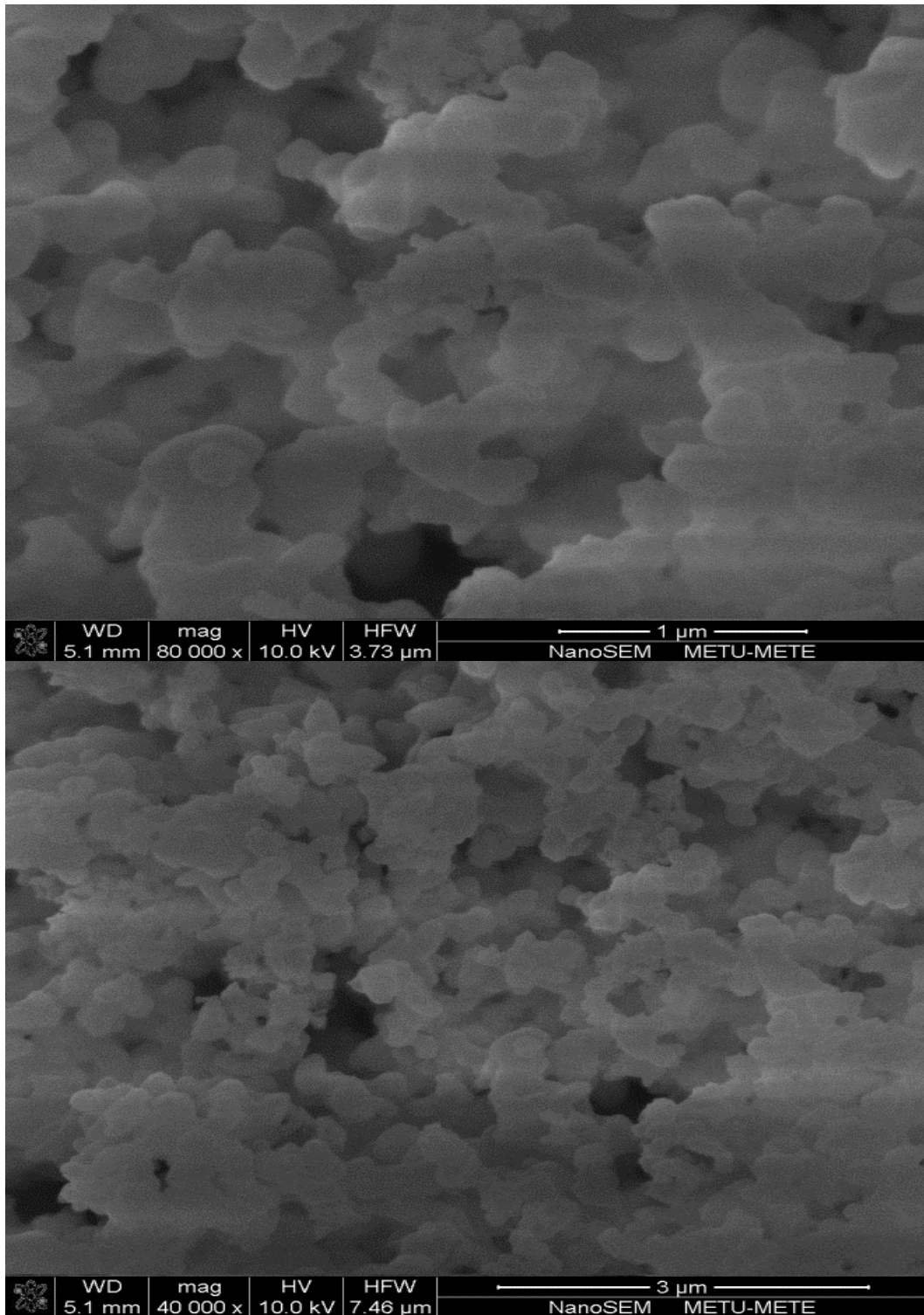
4.4. SEM-EDX Analiz Sonuçları

4.4.1. Rutenyum-Silikat temelli katalizörlere ait analiz sonuçları

Tez çalışması kapsamında doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile silika kaynağı olarak TEOS kullanılarak hazırlanan Ru-T-05 ve Ru-T-60 katalizörlerine ait SEM fotoğrafları sırasıyla Resim 4.1 ve Resim 4.2’de sunulmaktadır. Morfolojik olarak birbirine benzer büyüklükte parçacıkların homojen olarak dağıldığı gözlenirken rutenyum miktarının artması ile agglomer olmuş parçacıkların da varlığı görülmektedir. Hazırlanan katalizörlere ait EDX sonuçları EK 1’ de sunulmaktadır. Bu sonuçlara göre Ru-T-05 için Ru/Si mol oranını 0.0046, Ru-T-60 içinse 0.0866 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin sentez çözeltisinde ayarlanan 0.005 ve 0.06 değerleri ile oldukça uyumlu olması sentez çözeltisine kullanılan rutenyum öncül maddesinin yapıya tamamen katıldığı herhangi bir kaybın yaşanmadığını göstermektedir.



Resim 4.1. Ru-T-05 katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM fotoğrafları

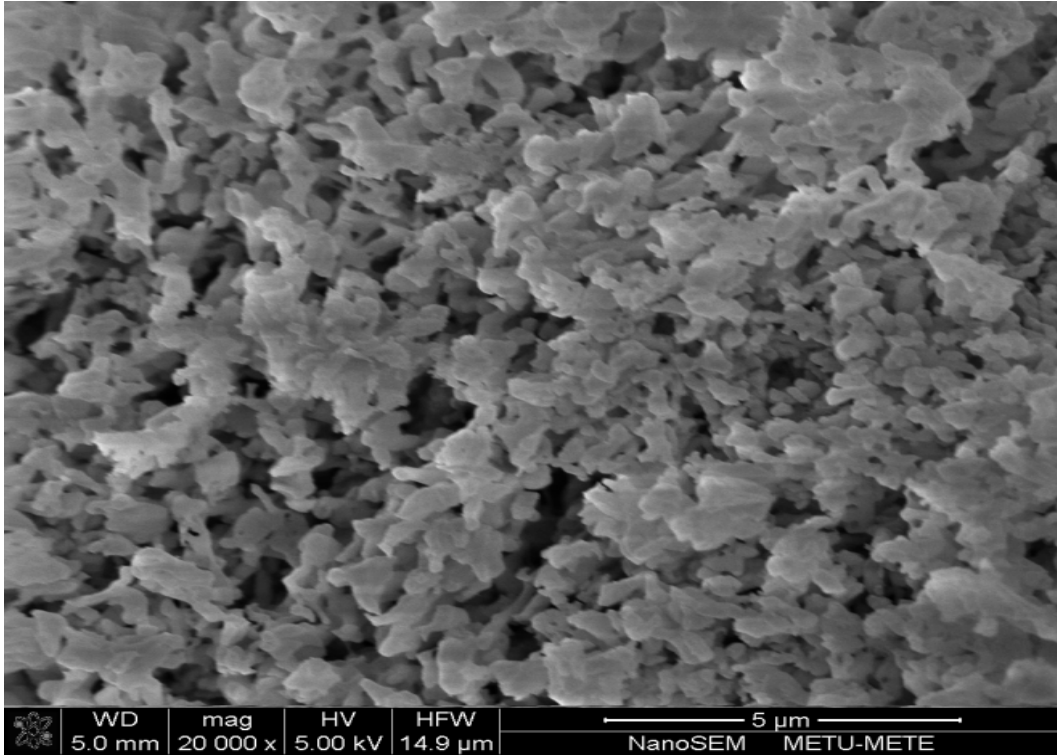


Resim 4.2. Ru-T-60 katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM fotoğrafları

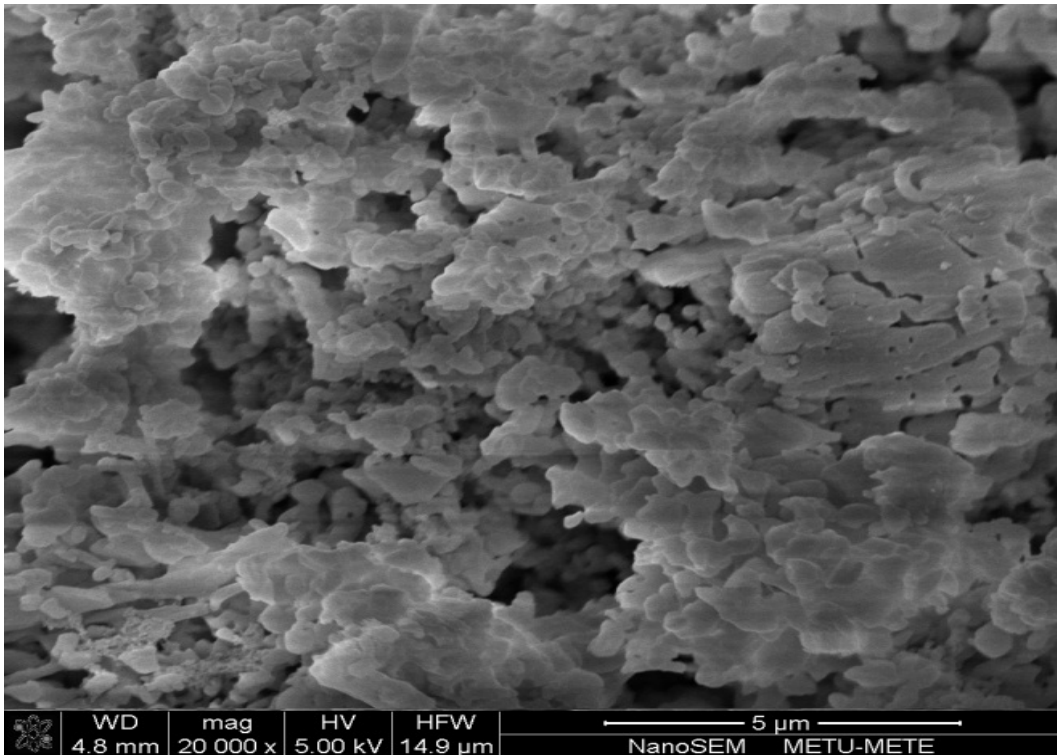
Silikat kaynağı olarak sodyum silikat kullanılarak hazırlanan Ru-N tipinde katalizörlerden Ru-N-10 ve Ru-N-15'e ait SEM görüntüleri Resim 4.3, Ru-N-60'a ait görüntüler ise Resim 4.4'de sunulmaktadır. Resim 4.3'de 400-500 nm boyutlarında küresel olmayan bir geometride parçacıkların homojen bir şekilde dağılımı dikkati çekmektedir. Resim 4.4'de Ru-N-60'a ait SEM fotoğraflarında bu 500 nm yakın büyüklükteki küresel geometriye daha yakın parçacıklar çok daha net görülmektedir. Rutenyum miktarı artmış olan Ru-N-60'da parçacıkların genelde aynı boyutlarda ve düzenli bir şekilde bulunduğu görülmektedir.

Elde edilen EDX analiz sonuçlarında Ru/Si mol oranı Ru-N-05 için 0.0007 (sentez çözeltisinde 0.005), Ru-N-10 için 0.0017 (sentez çözeltisinde 0.010), Ru-N-15 için 0.0051 (sentez çözeltisinde 0.015) ve Ru-N-60 için 0.0627 (sentez çözeltisinde 0.06) olarak belirlenmiştir. Bu durumda düşük Rutenyum yüklemelerinde bir takım kayıplar olabileceği gibi rutenyum parçacıkların gözenekler içinde yerleşmiş olması ve EDX analizi ile tam olarak belirlenememiş olmasında da kaynaklanabilir. Yüksek yükleme miktarında ise kullanılan rutenyum miktarının tamamının yapı içerisinde bulunduğu düşünülmekte olup bu durum sentezin başarı ile gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Bundan dolayı düşük yüklemelerde istenilen değerin altında bulunmasının EDX analizinden kaynaklanma ihtimalini kuvvetlendirmektedir.

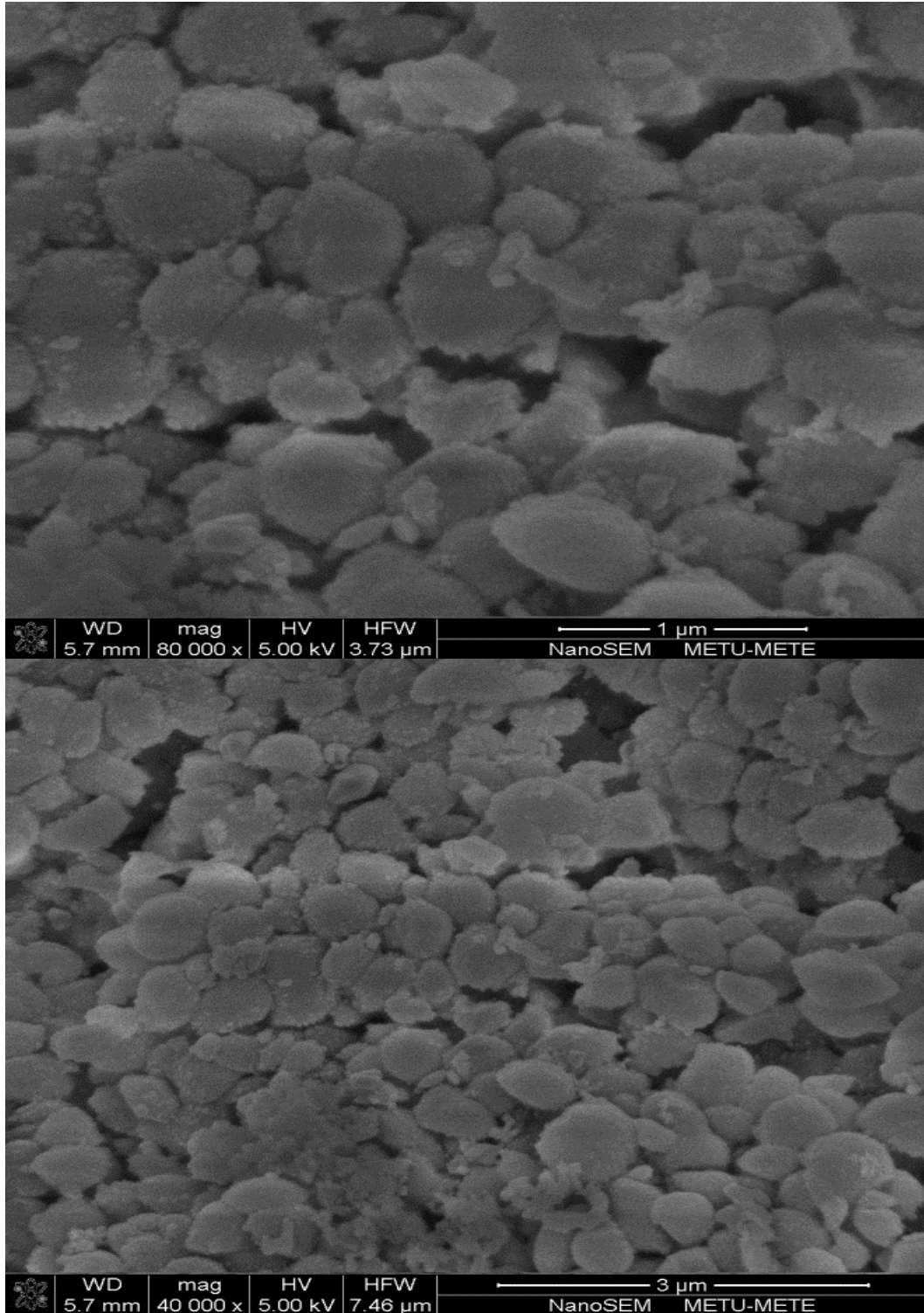
(a)



(b)

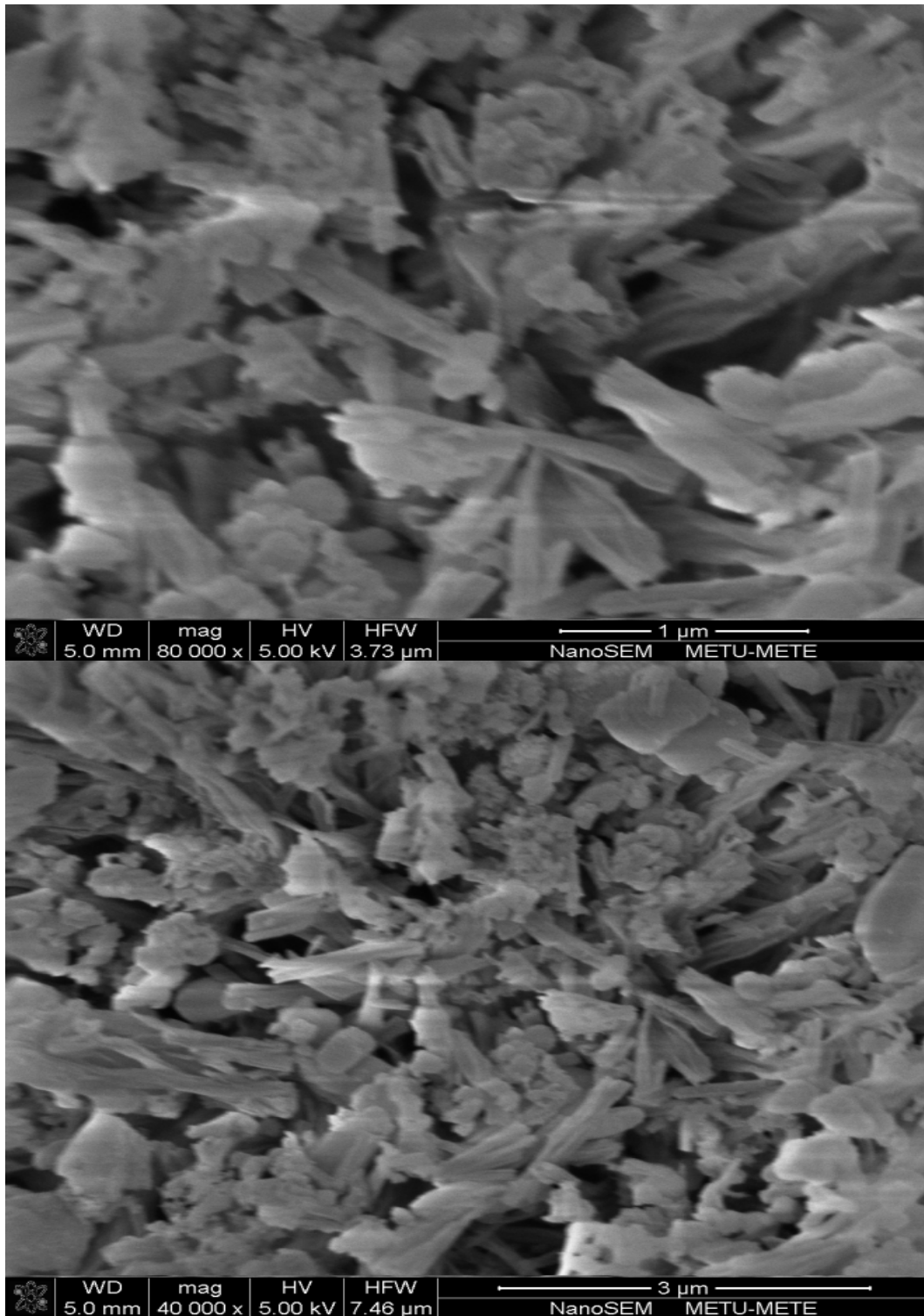


Resim 4.3. (a)Ru-N-10 ve (b)Ru-N-15 katalizörüne ait SEM fotoğrafları

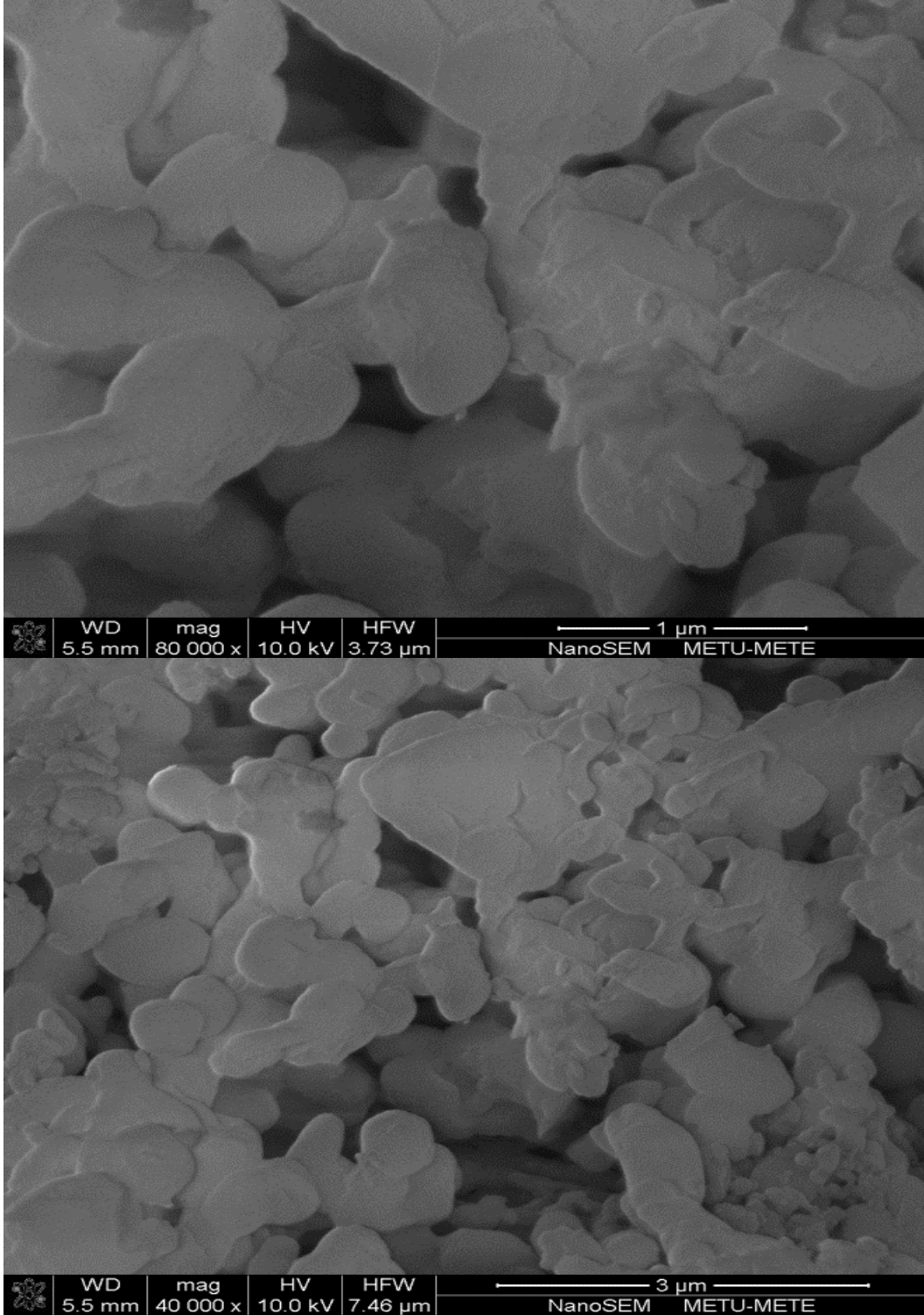


Resim 4.4. Ru-N-60 katalizörüne ait farklı büyütmelede SEM fotoğrafları

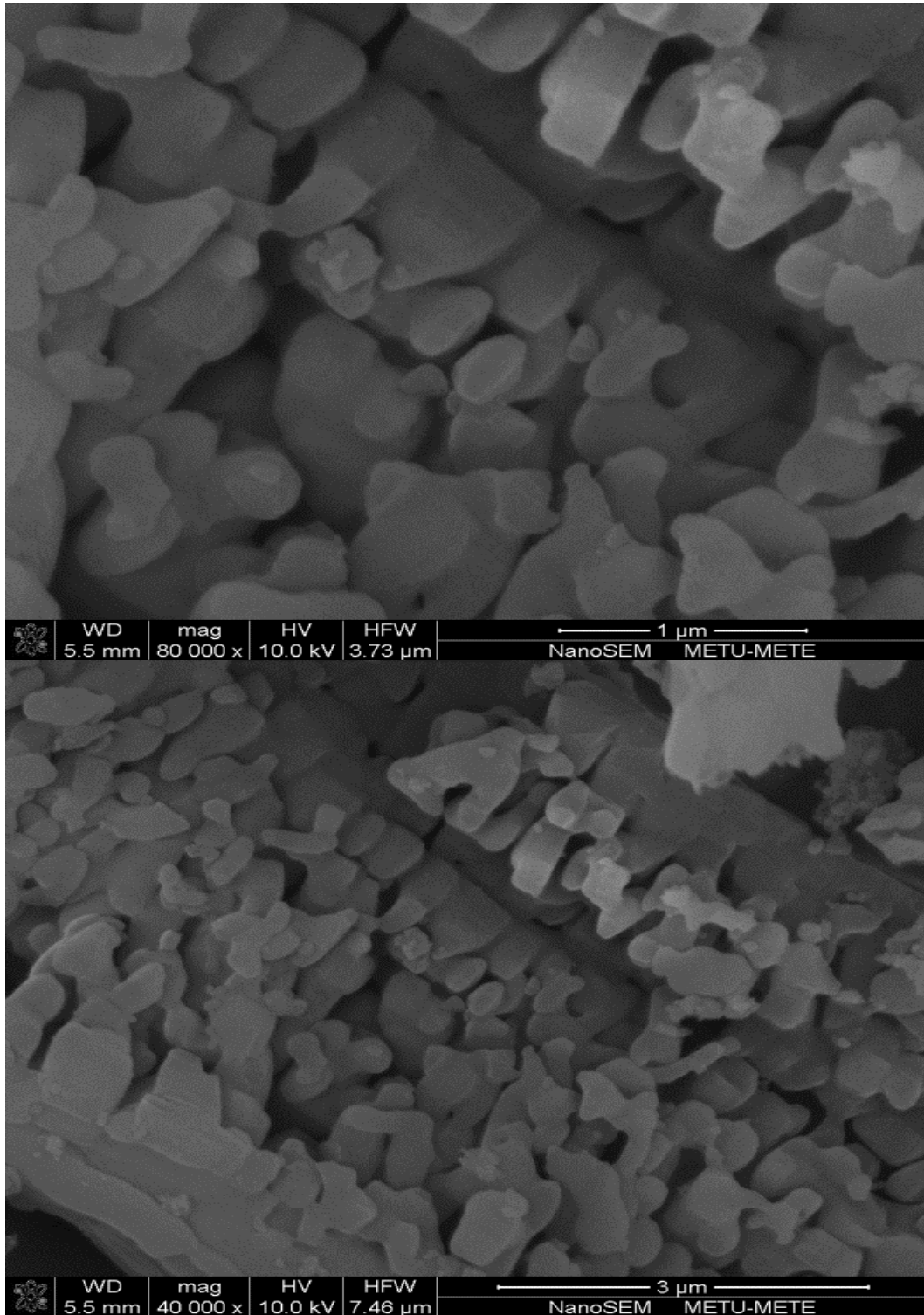
Düzenleyici kullanılarak hazırlanan Ru-N-K-05-2, Ru-N-K-05-8 ve Ru-N-K-10-4 katalizörlerine ait SEM fotoğrafları Resim 4.5, Resim 4.6 ve Resim 4.7'de sunulmaktadır. EDX analizlerinde sentez çözeltisine eklenen KOH'in rutenyumun yapıya girmesinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir. Yukarıda da belirtildiği üzere Ru-N-05 katalizörü Ru/Si mol oranı 0.005 olarak hazırlanmış olmasına karşın EDX analizinde 0.0007 olarak belirlenmişti. Ru-N-K-05-2 katalizöründe bu oran 0.0035'e yükselmiş olup burada yapıya girmiş olan düzenleyici miktarı ise K/Ru mol oranı 0.135 olacak şekildedir. Düzenleyici miktarı arttırılarak hazırlanmış olan Ru-N-K-05-8 katalizör incelendiğindeyse Ru/Si mol oranı 0.0105'ye yükseldiği görülmüştür. Bu durum rutenyumun yapıya girdiğini, aynı zamanda sentez çözeltisindeki değer üstünde olması ise bir miktar silika kaybının olabileceğini işaret etmektedir. Ru-N-K-05-8 için yapıdaki K/Ru mol oranı 0.6117 olarak belirlenmiştir.



Resim 4.5. Ru-N-K-05-2 katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM fotoğrafları



Resim 4.6. Ru-N-K-05-8 katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM fotoğrafları



Resim 4.7. Ru-N-K-10-4 katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM fotoğrafları

Ru-N-10 katalizörünün EDX analizinde Ru/Si mol oranı sadece 0.0017 bulunurken sentez çözeltisine KOH katılarak hazırlanan Ru-N-K-10-4 katalizörünün yapısında Ru/Si mol oranı 0.014'e ulaşmıştır. Her ikisi içinde sentez çözeltisindeki Ru/Si mol oranı 0.010 olacak şekilde ayarlanmış olması düzenleyici katılmasının rutenyumun yapıya girmesinde ne kadar etkin olduğunu işaret etmektedir. Bu amaç ile eklenen düzenleyici miktarı ise EDX analizlerinde K/Ru mol oranı 0.2174 şeklinde belirlenmiştir.

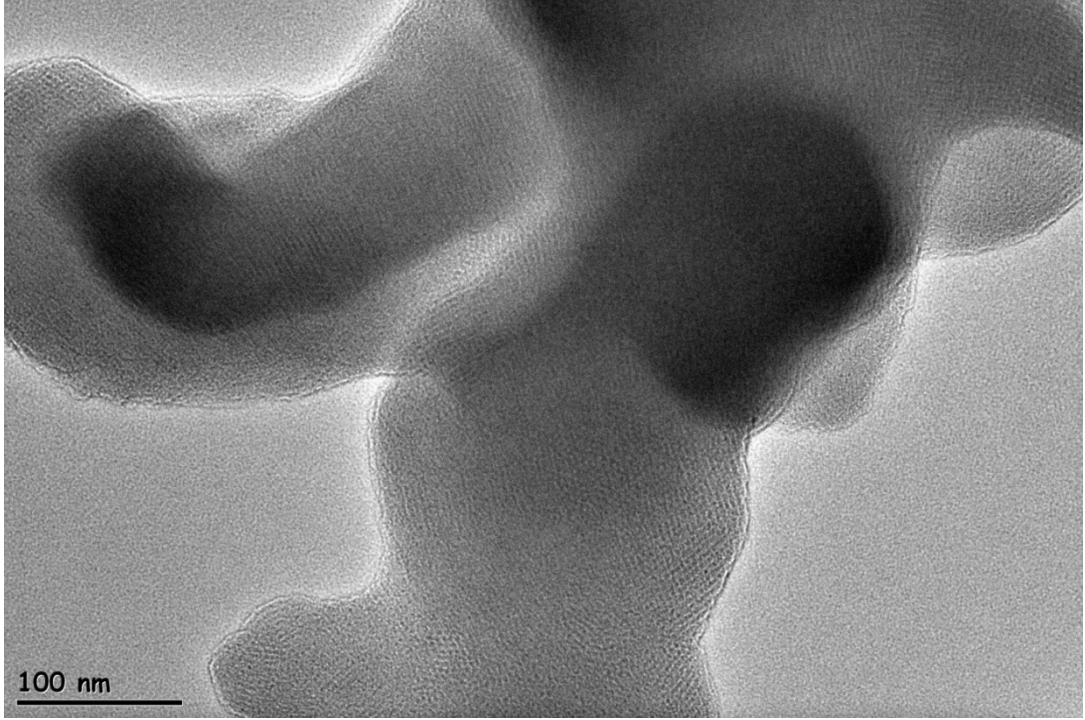
4.5. HRTEM Analiz Sonuçları

4.5.1. Rutenyum-Silikat temelli katalizörlere ait analiz sonuçları

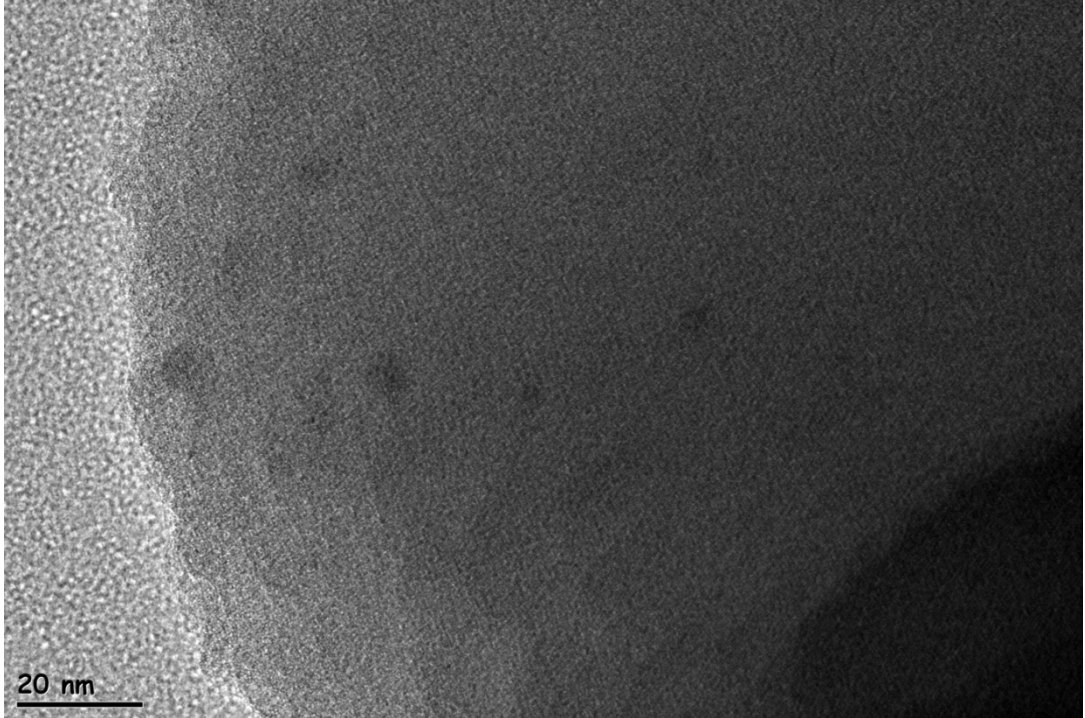
Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan Rutenyum-silikat temelli katalizörlerin Bölüm 4.2.1'de sunulan XRD ve Bölüm 4.3.1' de sunulan azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçlarında oldukça düzenli mezogözenekli yapıların oluştuğu belirtilmiş olup, elde edilen HRTEM görüntüleri de bunu durumu destekler niteliktedir. Resim 4.8'de sunulan Ru-T-05 katalizörüne ait HRTEM görüntülerinden, üste sunulan Resim 4.8 (a) görüntüsünde oluşan gözenekler çok net bir şekilde takip edilebilmektedir. Altta sunulan Resim 4.8 (b) görüntüsünde ise yapı içinde dağılmış rutenyum oksit kristalleri görülmekte olup kristal boyutunun yaklaşık olarak 5-6 nm civarında ve daha küçük boyutlarda da olduğu belirlenmiştir.

Daha yüksek miktarda rutenyum yüklemesine sahip olan Ru-T-60 katalizörüne ait HRTEM görüntüleri Resim 4.9'da sunulmaktadır. Daha düşük yüklemedeki katalizörlerin yapısına benzer şekilde bu katalizörde de düzenli gözenek yapısı gözlenmektedir. Yapı içerisinde dağılmış halde ve boyutları 10nm den daha küçük kristal yapılar bulunmakta olup bu boyut büyüklüğü beklenildiği üzere XRD analizlerinden bulunan değerden küçüktür. Rutenyum yüklemesinin artması ile agglomerate olmuş parçacıklar da dikkati çekmektedir.

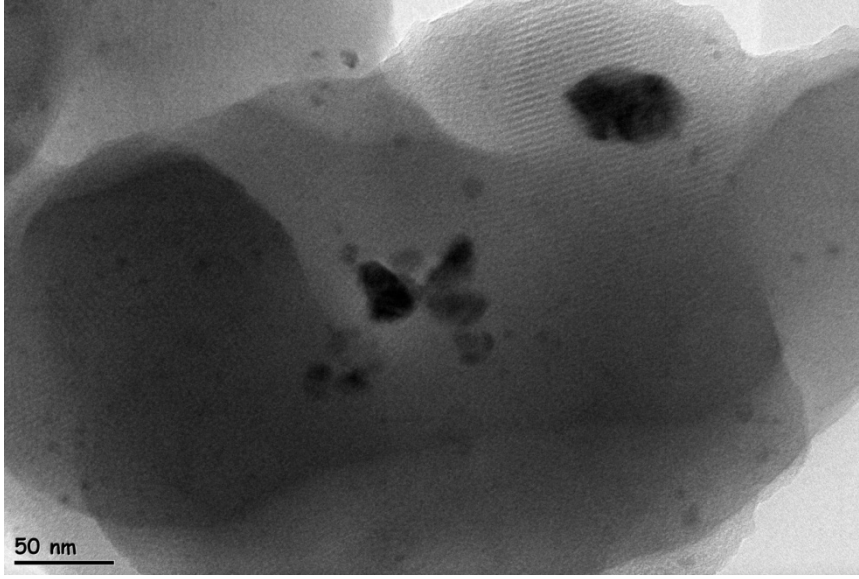
(a)



(b)



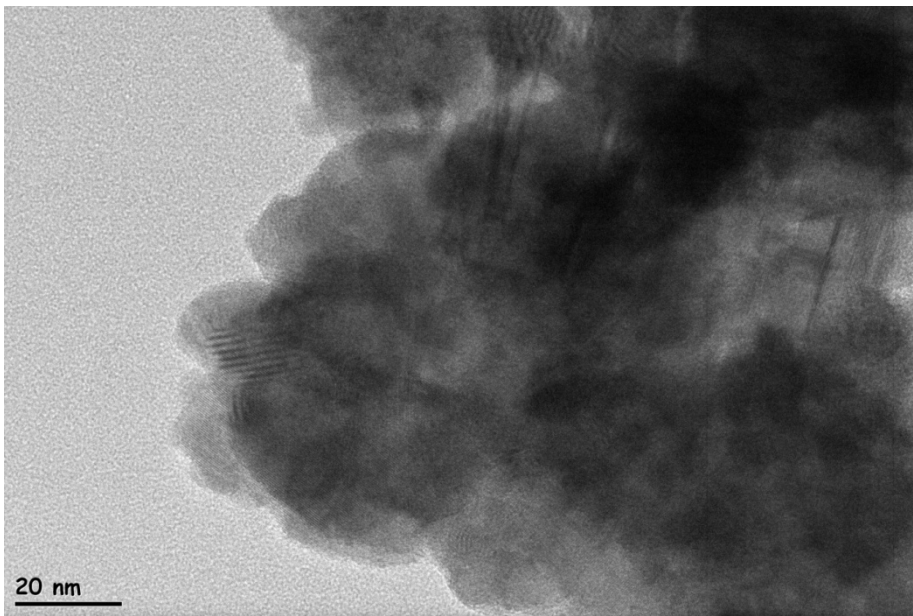
Resim 4.8. Ru-T-05 katalizörüne ait farklı büyütme ölçeklerinde HRTEM fotoğrafları



Resim 4.9. Ru-T-60 katalizörüne ait farklı büyütmelede HRTEM fotoğrafları

4.5.2. Rodyum-Silikat temelli katalizörlere ait analiz sonuçları

Resim 4.10’da sunulmakta olan HRTEM görüntüsü Rodyum içerikli katalizörler için elde edilen ve mezogözenekli yapının oluşmasına rağmen Rutenyum içerikli malzemelerde oluşan ve Resim 4.10’da sunulan yapıdan bir takım deformasyonlarla farklılaşmanın olduğunu işaret eden XRD ve azot fizisorpsiyon analiz sonuçlarını destekler niteliktedir.



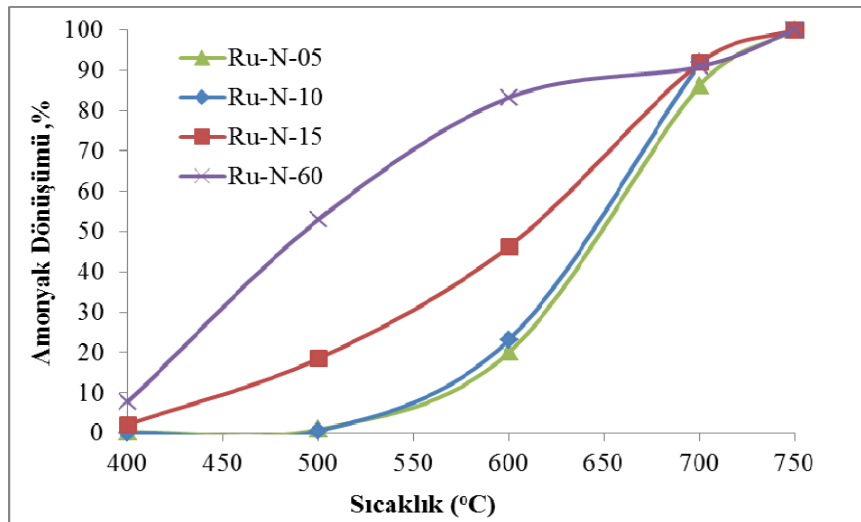
Resim 4.10. Rh-T-05 katalizörüne ait HRTEM fotoğrafı

5. REAKSİYON SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Rutenyum-Silikat Temelli Katalizörler İçin Aktivite Sonuçları

5.1.1. Ru-N tipi katalizörler için aktivite sonuçları

Tez kapsamında doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile silika kaynağı olarak sodyum silikat kullanılarak farklı rutenyum yüklemelerinde hazırlanan Ru-N serisi katalizörlerin aktiviteleri Şekil 5.1’de sunulmaktadır. Deneyler 300 ml/dk amonyak akış hızında 0.05 g katalizör kullanılarak 400-750°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

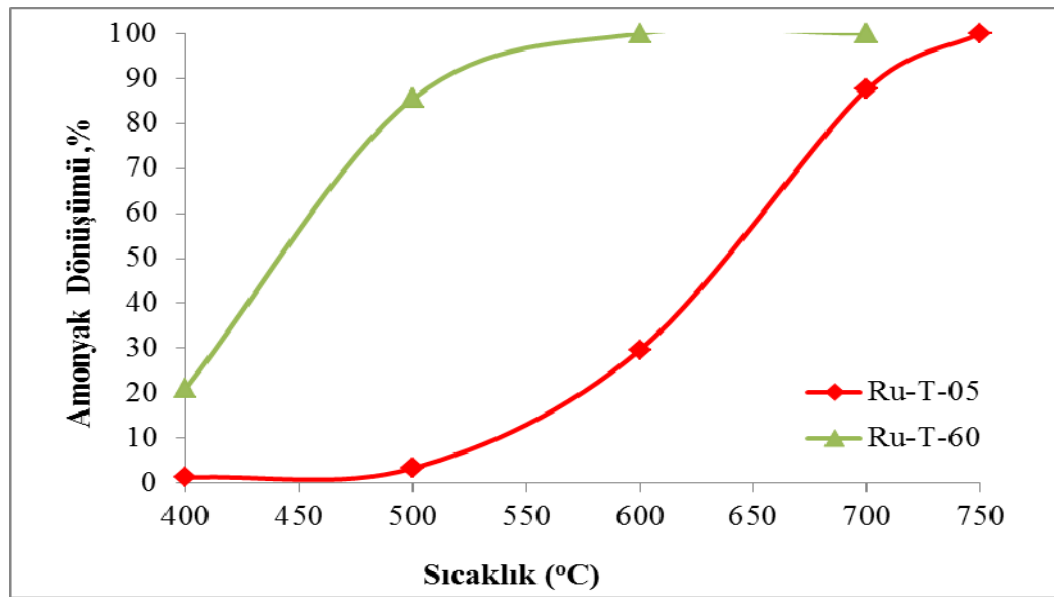


Şekil 5.1. Ru-N tipi katalizörlerinin aktivitelerinin sıcaklıkla değişimi

Ru-N-05 ve Ru-N-10 katalizörlerinin birbirine yakın aktivite sergilediği, her ikisinin de 500°C de ihmal edilebilir düzeyde dönüşüm verdiği görülmektedir. Buna karşın daha fazla rutenyum yüklemelerinde hazırlanan Ru-N-15 ve Ru-N-60 katalizörlerinden, reaksiyon sıcaklığı 500°C iken, Ru-N-15 katalizörünün % 19, Ru-N-60 katalizörünün ise % 50 üzerinde dönüşüm verdiği görülmektedir. Beklenildiği üzere rutenyum yükleme miktarının artırılması ile yüzey alanı düşmesine karşın aktivite artmaktadır. Sıcaklığın artması ile tüm katalizörlerden daha yüksek dönüşüm değerleri elde edilmektedir. Örneğin 700°C de % 90 üzerinde amonyak dönüşümü görülmektedir.

5.1.2. Ru-T tipi katalizörler için aktivite sonuçları

Rutenyum-silikat temelli katalizörlerden silika kaynağı olarak TEOS kullanılarak Ru/Si oranı 0.005 ve 0.06 olarak hazırlanan Ru-T-05 ve Ru-T-60 katalizörlerine ait aktivite sonuçları Şekil 5.2’de sunulmaktadır. Ru-T-05 katalizörü 500°C’ye kadar ihmal edilebilir düzeyde aktivite göstermekte olup 600°C aktivitesinin % 30’a, 700°C’de ise % 88’e ulaştığı görülmektedir. Ru-T-60 katalizörü ile 400°C’de dahi % 20 üzeri dönüşüm alınabilmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 500°C’ye yükseltilmesiyle dönüşüm değeri % 85’e ulaşmıştır. Yüklenen rutenyum miktarının artırılması ile aktivitenin arttığı görülmektedir.

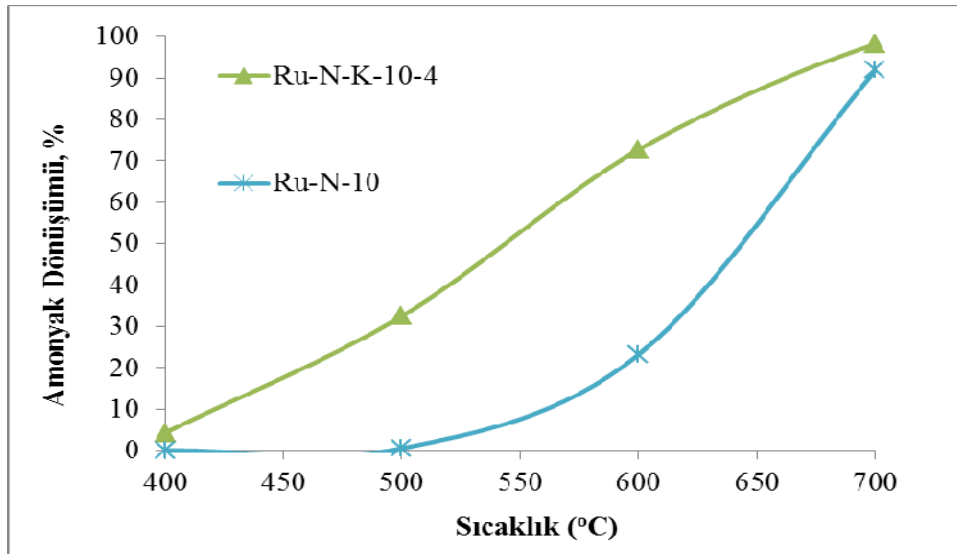


Şekil 5.2. Ru-T tipi katalizörlerinin aktivite sıcaklığıyla değişimi

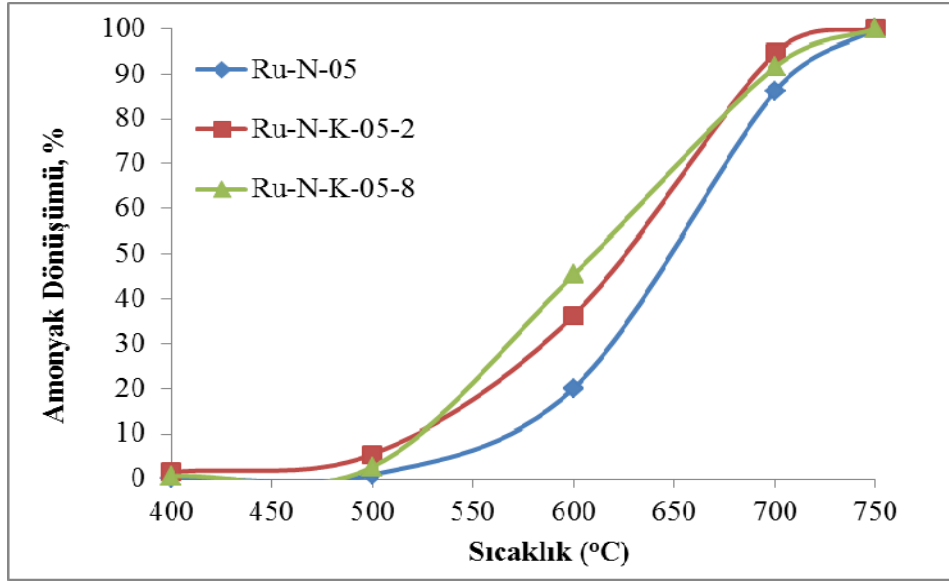
Farklı silika kaynakları kullanılarak hazırlanmış olan Ru-N ve Ru-T tipi katalizörlerin Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 sunulan aktiviteleri kıyaslandığında düşük yükleme oranında yani Ru-N-05 ve Ru-T-05 için birbirlerine yakın değerler verdiği görülmektedir. Yüksek yükleme durumunda ise yani Ru-N-60 ve Ru-T-60 için, özellikle 400-500°C aralığında Ru-T-60 katalizörünün daha iyi aktivite verdiği görülmüştür.

5.1.3. Ru-N-K tipi katalizörler için aktivite sonuçları

Rutenyum içerikli silikat katalizörlerde düzenleyici etkisini incelemek üzere, farklı Ru/Si mol oranlarında hazırlanmış olan Ru-N tipi katalizörlere KOH düzenleyici olarak ilave edilmiş ve hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri 300 ml/dk amonyak akış hızı ile test edilmiştir. Ru-N-10 ve aynı rutenyum yüklemesinde düzenleyici ile birlikte hazırlan Ru-N-K-10-4 katalizörlerine ait aktivite sonuçları Şekil 5.3; Ru-N-05 ve aynı rutenyum yüklemesinde farklı miktarlarda düzenleyici ile hazırlanan Ru-N-K-05-2 ve Ru-N-K-05-8 katalizörlerine ait sonuçlar ise Şekil 5.4'de sunulmaktadır. Düzenleyici içeren Ru-N-K-10-4 katalizörünün Ru-N-10 katalizöründen daha yüksek aktivite gösterdiği görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 500°C iken düzenleyici kullanılmadan hazırlanan katalizörle ihmal edilebilir miktarda amonyak dönüşümü söz konusu iken düzenleyici içeren katalizörle ile dönüşüm %33'e yükselmiştir. Sıcaklığın 600°C ye çıkarılması ile %73 değerinde amonyak dönüşümü elde edilmektedir ki KOH kullanılmadan hazırlandığında dönüşüm sadece %23 olmaktadır. Sonuçlar yapıya düzenleyici olarak KOH katılmasının katalizör yapısında olumlu etkiler yaratarak aktiviteyi artırıcı yönde etkisi olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 5.3. Ru-N tipi katalizörlerin aktivitesine düzenleyici kullanımının etkisi

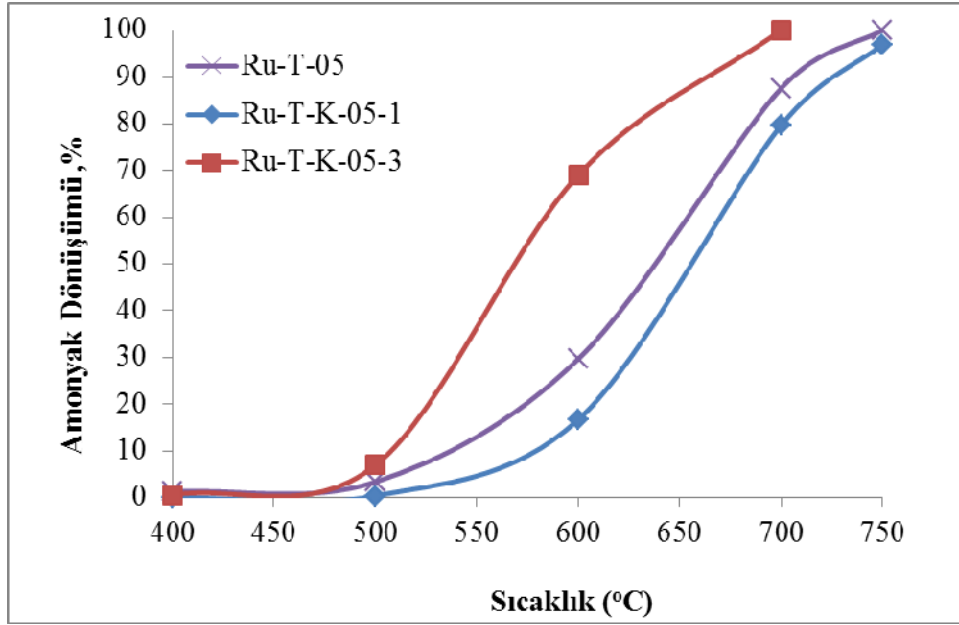


Şekil 5.4. Ru-N tipi katalizörlerin aktivitesine düzenleyici kullanımının etkisi

Benzer şekilde Şekil 5.4'de görüleceği üzere Ru-N-K-05-2 ve Ru-N-K-05-8 katalizörlerinin aktiviteleri Ru-N-05 den yüksektir. Örneğin reaksiyon sıcaklığı 600°C iken Ru-N-05, %20 amonyak dönüşümü verirken Ru-N-K-05-2 katalizörü % 36, Ru-N-K-05-8 katalizörü ise %45 amonyak dönüşümü vermektedir.

5.1.4. Ru-T-K tipi katalizörler için aktivite sonuçları

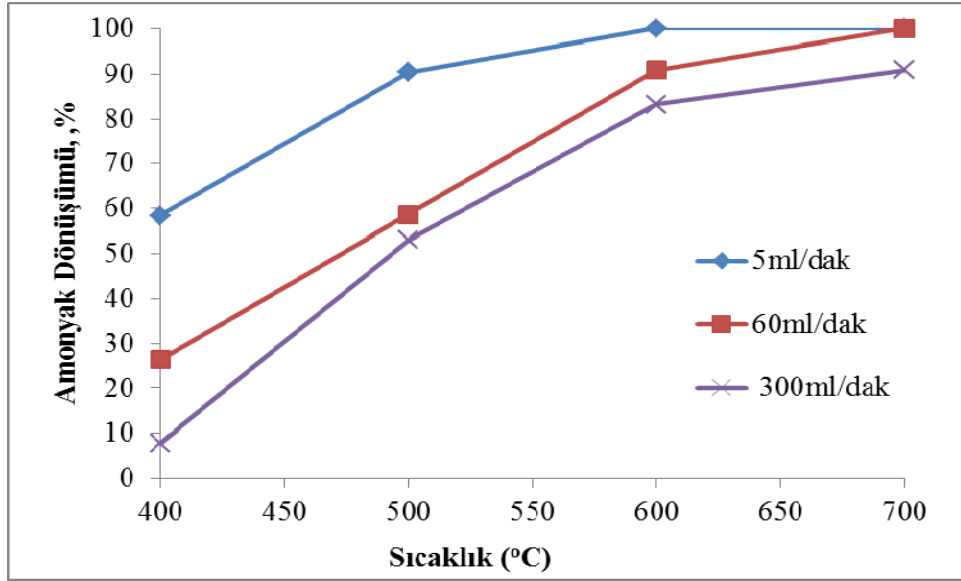
Düzenleyici kullanılarak hazırlanan Ru-T-K tipi katalizörlerin aktivitesi 300 ml/dk amonyak akış hızında test edilmiştir ve elde edilen sonuçların iki önemli noktayı işaret ettiği görülmüştür. Bunlardan ilki yüzey alanının metal dağılımına ve aktiviteye etkisi olmuştur. Karakterizasyon sonuçlarından görüldüğü üzere Ru-T-05 katalizörünün yüzey alanı 1004m²/g iken Ru-T-K-05-1 katalizörünün yüzey alanı 547 m²/g olarak belirlenmiştir. Yüksek yüzey alanına sahip olmak reaksiyon için aktif olan metallerin daha iyi dağılımını sağlamak açısından önemli bir kriter olup, Ru-T-K-05-1 katalizörünün sahip olduğu düşük yüzey alanı aktivitesini de etkilemiştir. Şekil 5.5'de dikkati çeken ikinci nokta daha fazla düzenleyici kullanılarak hazırlanan Ru-T-K-05-3 katalizörünün aktivitesinin Ru-T-05'den daha yüksek olduğudur. Bu da düzenleyici eklemenin aktiviteyi arttırdığı sonucumuzu desteklemektedir.



Şekil 5.5. Ru-T tipi katalizörlerin aktivitesine düzenleyici kullanımının etkisi

5.1.5. Farklı amonyak akış hızlarında aktivite çalışmaları

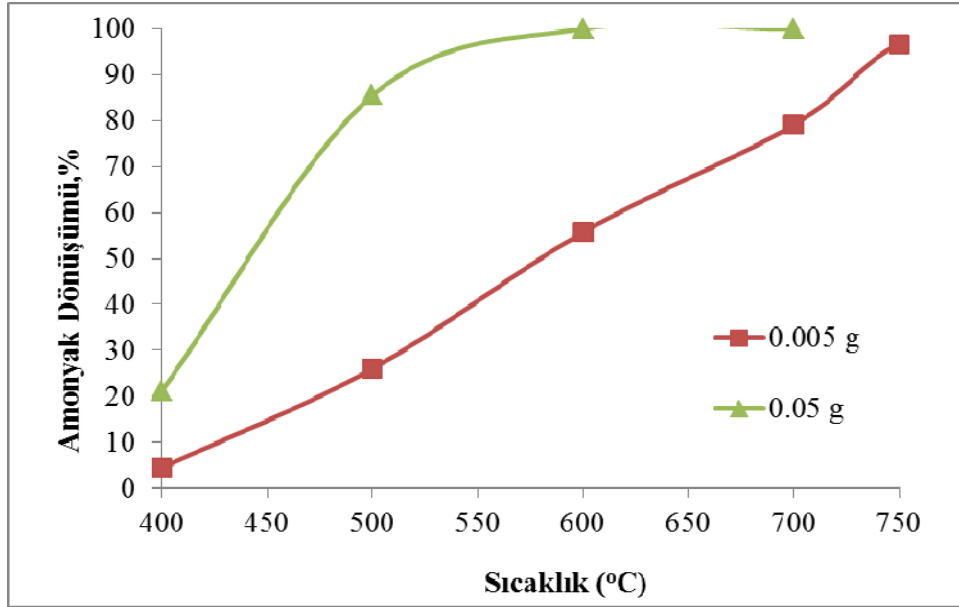
Reaktör içerisinde alıkonuş süresinin aktiviteye etkisini incelemek amacı ile Ru-N tipi katalizörler içerisinde en yüksek amonyak dönüşümünü gösteren Ru-N-60 katalizörleri ile kullanılan katalizör miktarı 0.05 g da sabit tutulmak kaydı ile amonyak akış hızı 5 ml/dk, 60 ml/dk ve 300 ml/dk olarak değiştirilmiştir ve elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 5.6'da sunulmuştur. Literatür dataları ile kıyaslama yapmak için amonyak boşluk hızları belirtilen amonyak akış hızları için 6,000 saat⁻¹, 72,000 saat⁻¹ ve 360,000 saat⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Amonyak akış hızının 300 ml/dk'dan 5 ml/dk'ya indirilmesi ile elde edilen amonyak dönüşümü % 8'den % 60'a yükseldiği görülmüştür. Düşük akış hızında 500°C reaksiyon sıcaklığında % 90 dönüşüm elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.6. Ru-N-60 katalizörünün aktivitesinin amonyak akış hızı ile değişimi

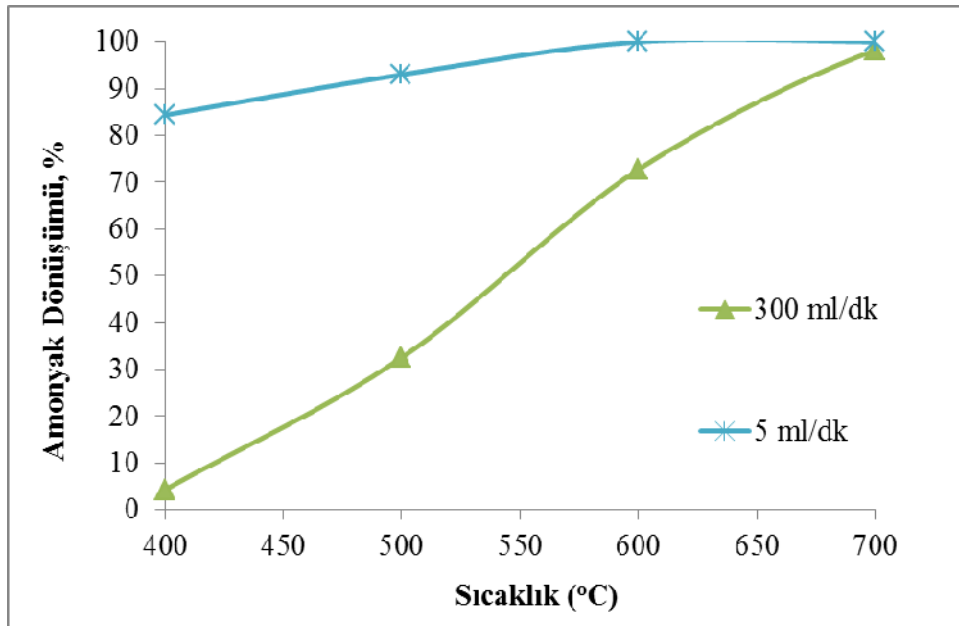
Ru-T-60 katalizörünün özellikle 400-500°C gibi düşük olarak nitelendirilebilecek sıcaklıklarda yüksek aktivite verdiği görülmüş ve amonyak akış hızı 300 ml/dk'da sabit tutularak 0.005 g katalizör kullanılarak deneyler tekrar edilmiştir. Bu şekilde amonyak boşluk hızı 3,600,000 saat⁻¹ değerine yükseltilmiştir. Elde edilen sonuçlar, 0.05 g katalizör ile (amonyak boşluk hızı 360,000 saat⁻¹) elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Şekil 5.7'de sunulmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 400°C iken % 4.0, 500°C'de ise % 26 değerinde dönüşüm hesaplanmıştır. Reaksiyon sıcaklığının 600°C'ye çıkarılması ile dönüşüm % 56'ya yükselmiştir. Bu derecede hızlı bir amonyak akış hızında dahi katalizörün 600°C'de % 50 üzerinde dönüşüm vermesi oldukça umut verici bir sonuçtur.

Düzenleyeci kullanılarak hazırlanan katalizörler de farklı amonyak akış hızlarında test edilmişlerdir. Ru-N-K tipi katalizörlerden Ru-N-K-10-4 kullanılarak 5 ml/dk amonyak akış hızında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar 300 ml/dak amonyak akış hızında elde edilen sonuçlarla birlikte karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.8'de sunulmuştur. Yüksek amonyak akış hızında 400°C'de dönüşüm oldukça düşükken (% 4), 5ml/dk amonyak akış hızında aynı sıcaklıkta % 84 dönüşümü elde edilmiştir. Sıcaklığın 500°C'ye yükseltilmesiyle dönüşüm %93'e ulaşmaktadır.

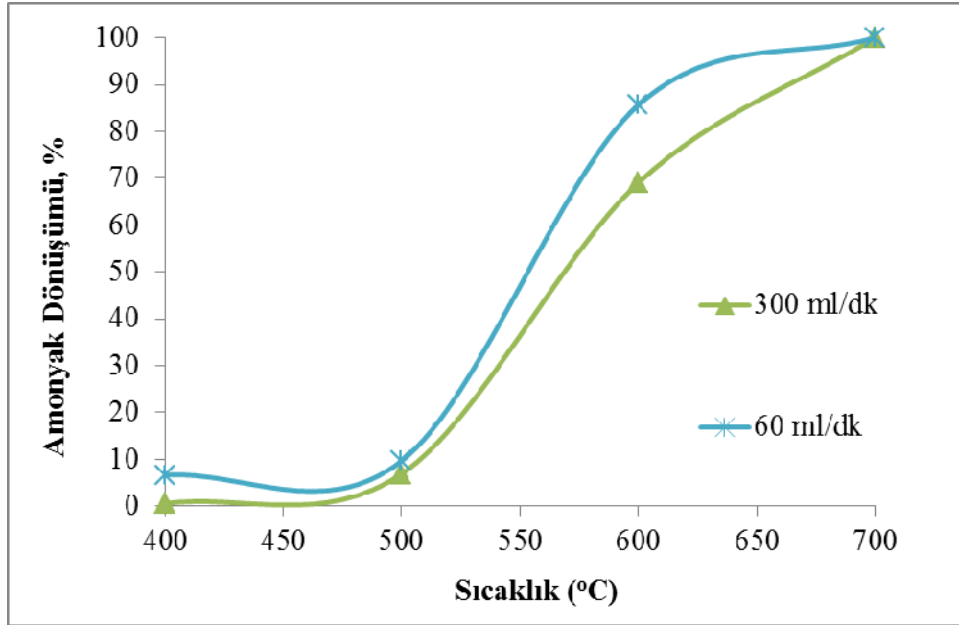


Şekil 5.7. Farklı miktarlarda Ru-T-60 kullanılarak elde edilen aktivite sonuçları

Ru-T-K tipi katalizörler içinde daha düşük akış hızında deneyler yapılmış ve Ru-T-K-05-3 katalizörüyle 60 ml/dk amonyak akış hızında yapılan deneylerde 600°C'de % 86 amonyak dönüşümü elde edilmiştir (Şekil 5.9).



Şekil 5.8. Ru-N-K-10-4 katalizörünün aktivitesinin amonyak akış hızı ile değişimi



Şekil 5.9. Ru-T-K-05-3 katalizörünün aktivitesinin amonyak akış hızı ile değişimi

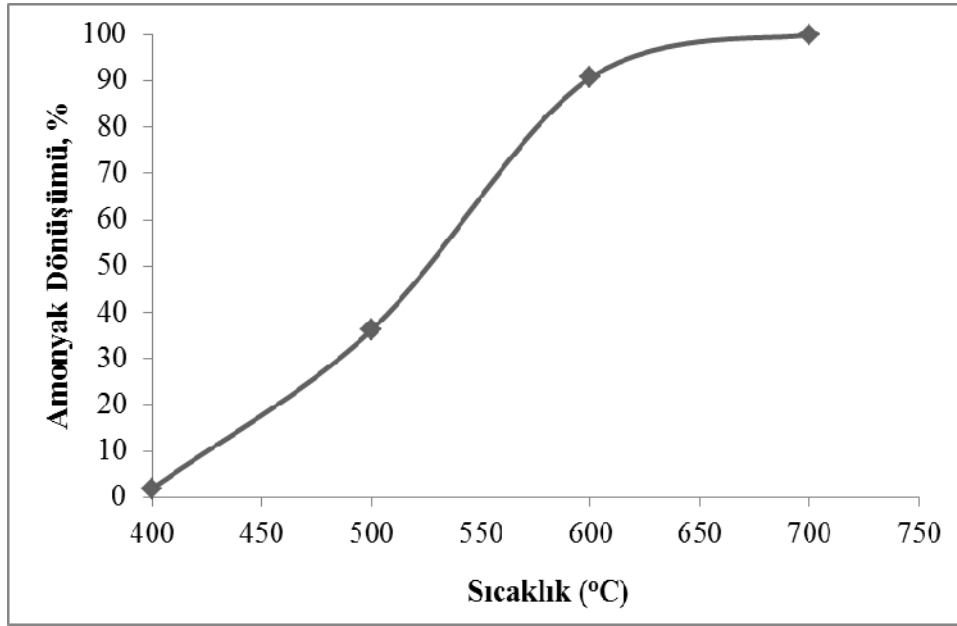
Choudhary ve arkadaşları ticari silika üzerine emdirme yöntemi ile %10 değerinde Ni, Ir ve Ru metallerini yüklemişler ve hazırladıkları katalizörlerden 0.1 g kullanarak 50 ml/dk akış hızıyla amonyak geçirilen reaktörde aktivite test etmişlerdir [4]. Reaksiyon sıcaklığının 600°C olduğu koşul için rapor ettikleri amonyak dönüşüm değerleri Ni-SiO₂ için % 70, Ir/SiO₂ için % 56 ve RuSiO₂ için % 97 olmaktadır. Yin ve arkadaşları (2004) farklı destek maddeleri kullanarak ağırlıkça % 4.8 Ru içerikli katalizörler ile 30,000 ml/g_{katalizör}.saat boşluk hızında amonyak geçirerek yaptıkları deneylerde 550°C'de Ru/CNT için % 40.6, Ru/AC için % 14.4, Ru/Al₂O₃ için % 35.9, Ru/MgO için % 19.5 ve Ru/TiO₂ için % 21.6 olarak rapor etmişlerdir. Li ve arkadaşları (2005) hazırladıkları MCM-41 ve SBA-15 destekli Ru destekli katalizörlerini 30,000 ml/g_{katalizör}.saat hızında geçirilen amonyak ile test etmişler ve 550°C'de MCM-41 destekli katalizör için %94.6 ve SBA-15 destekli için %93.3 dönüşüm değerlerini rapor etmişlerdir. Ayrıca, potasyumun düzenleyici olarak kullanıldığı katalizörlerin özellikle 400-500°C aralığında gerçekleştirilen testlerde daha yüksek aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Mezogözenekli silika yapılar ile hazırlanan katalizörlerin sıradan silika yapılarla hazırlanan katalizörlerden daha yüksek aktivite sergilediği literatürdeki çalışmalarda görülmektedir. Choudhary ve

arkadaşlarının hazırladığı Ru/SiO₂ katalizörü 500°C'de % 64 amonyak dönüşümü verirken, Li ve arkadaşlarının (2005) hazırladıkları MCM-41 destekli Ru katalizörü % 71.3, potasyum düzenleyicisi eklenmiş MCM-41 destekli Ru katalizörü ise % 87.8 amonyak dönüşümü verdiği görülmektedir [4]. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan rutenyum-silikat temelli katalizörlere ait Şekil 5.1- Şekil 5.9 arasında sunulan aktivite değerleri literatürde mevcut olan rutenyum katkılı katalizörlere ait datalarla kıyaslandığında hazırlanan katalizörlerin oldukça başarılı olduğu görülmektedir. Literatürde genelde destek madde üzerine emdirilerek hazırlanan katalizörlerden farklı olarak bu çalışmada rutenyum öncül maddesi sentez sırasında çözeltiye katılmıştır. Sadece rutenyum içeren katalizörlerden yüksek yüklemelerde, örneğin Ru/Si mol oranı 0.060, hazırlanmış örneklerin yüksek akış hızlarında dahi verdikleri yüksek aktivite değerlerinin yanısıra (Şekil 5.1, Şekil 5.2) KOH ekleyerek daha düşük Ru/Si mol oranında örneğin 0.005 veya 0.010 hazırlanan katalizörlerin 5ml/dak veya 60 ml/dak akış hızlarında % 90 üzerinde dönüşüm vermesi (Şekil 5.8, Şekil 5.9), bu çalışmadan elde edilen önemli sonuçlardandır.

5.1.6. Ru-Nikel tipi bimetallik katalizörlerle aktivite çalışması

Literatürde amonyak ayrışmasında nikelin aktif metal olarak kullanıldığına dair çalışmalara rastlanılmaktadır. Örneğin Li ve arkadaşları MCM-41 destekli farklı yöntemlerle hazırlanmış katalizörlerini bu reaksiyonda test etmişler ve 600°C'de % 64- 72 aralığında dönüşüm değerlerine ulaşmışlardır [20]. Bu çalışmada Nikel ikinci metal olarak kullanılarak rutenyum silikat temelli katalizörün hazırlanmasında kullanılmış ve bu katalizör ile elde edilen sonuçlar Şekil 5.10'da sunulmuştur. 300 ml/dk amonyak akış hızında 0.05g katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde Ru-N-Ni-20-1 şeklinde adlandırılan katalizörün 600°C'de % 90 değerlerinde dönüşüm verdiği görülmüştür. Bu katalizörde kullanılan rutenyum miktarı, sonuçları sunulan katalizörler arasında Ru-N-15 katalizörüne yakın olup, Ru-N-15 katalizörü ile 300 ml/dk amonyak akış hızında 600°C'de %46 dönüşüm alınırken nikel ile birlikte hazırlanmış katalizörde %90 dönüşümün alınması nikelin ikinci metal olarak olumlu etkisini sergilemektedir. Ayrıca %90 ve üzeri dönüşüm değerlerine 600°C'de daha yüksek rutenyum yüklemelerinde, örneğin Ru/Si mol oranı 0.060 gibi,

rastlanıyor olması, nikel ile birlikte daha düşük miktarlarda rutenyumun kullanmasının işlemin maliyeti açısından önemli olduğu düşünülmüştür.

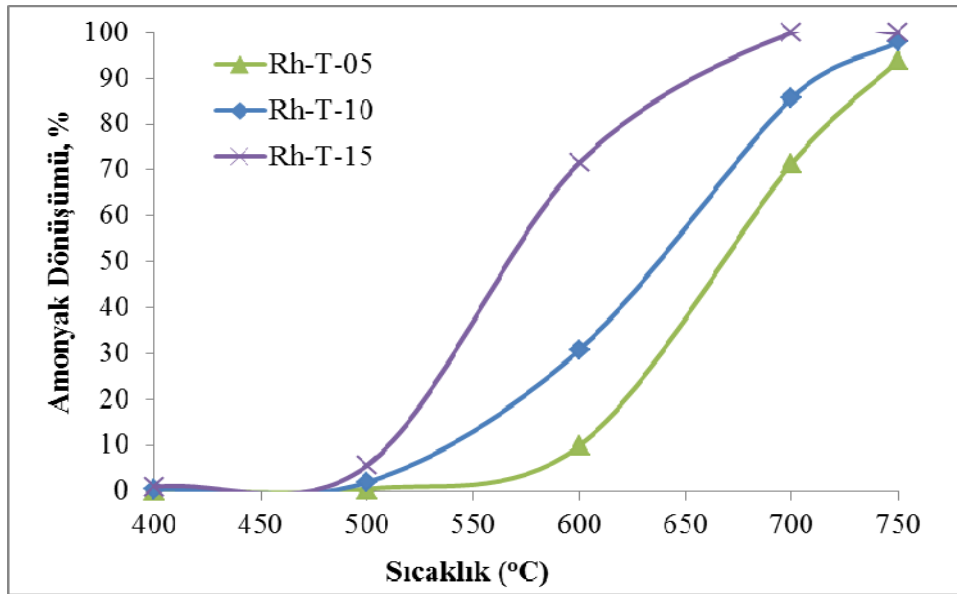


Şekil 5.10 Ru-Nikel tipi bimetalik katalizörün aktivitesinin sıcaklıkla değişimi

5.2. Rodyum-Silikat Temelli Katalizörler İçin Aktivite Sonuçları

Tez kapsamında doğrudan hidrotermal sentez yöntemini uygulayarak amonyaktan hidrojen elde etmek için oldukça aktif katalizörler hazırlanmıştır. Literatürde bu reaksiyon için uygulamasına sınırlı miktarlarda rastlanılan Rodyum soy metalini kullanarak aynı yöntem ile katalizörler sentezlemiş ve özellikleri birtakım karakterizasyon yöntemleri ile belirlenmiştir. Katalitik aktivitenin incelenmesi amacı ile sabit yataklı akış reaktöründe 0.05 g katalizör ile 300 ml/dk akış hızında amonyak geçirilerek yapılan deneylerin sonuçları Şekil 5.11’de sunulmaktadır. Rh-T-05 katalizörü en düşük Rh yüklemesine sahip olup 600°C sıcaklıkta %10 civarında dönüşüm vermektedir. Sıcaklığın 700°C’ye yükseltilmesi ile dönüşüm değeri % 71’ e yükselmiştir. Rh-T-10 katalizörü 600°C ve 700°C reaksiyon sıcaklığında sırasıyla %31 ve %86 amonyak dönüşüm değerleri ile Rh-T-05’e göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Sentezlenen Rh esaslı katalizörler arasında en yüksek yüklemeye sahip

olan Rh-T-15 en yüksek dönüşümü de göstermektedir. 500°C'de % 8 değerinde dönüşüm vermekte olup 600°C'de %72 dönüşüm vermesi oldukça iyi bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 700°C'ye yükseldiğinde ise toplam dönüşüme çok yakın bir değer verdiği görülmüştür. Yin ve arkadaşları (2004) hazırladıkları CNT destekli Rh katalizörleri ile 30,000ml/g_{katalizör}.saat amonyak akış hızında yaptıkları çalışmada 500°C için %10 civarında bir dönüşüm ve bu sıcaklıktaki hidrojen oluşum hızını 4.19 mmol/dk.g_{katalizör} olarak rapor etmişlerdir. Bu çalışmamızda, literatürden farklı olarak CNT yerine silika destekli bir yapı içerisine metal dağılımını sağlayarak hazırladığımız rodyum-silikat temelli katalizörümüz ile, yaklaşık olarak 12 kat daha hızla amonyak akış hızında, Rh-T-05 ile 1.47 mmol/dk.g_{katalizör} olmasına karşın Rh-T-10 ile 6.91 mmol/dk.g_{katalizör}, Rh-T-15 ile ise 20.51 mmol/dk.g_{katalizör} toplam hidrojen oluşum hızı bulunmuştur. Bu sonuçlar hazırlanan katalizörlerin oldukça umut verici olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.11. Rh-Silikat esaslı katalizörlerin aktivitesi

6. SONUÇ

Tez kapsamında amonyaktan hidrojen üretimi için soy metali-silikat (rutenyum ve rodyum) temelli nanokompozit yapıda gözenekli katalizörlerin sentez, karakterizasyon ve aktivitelerine dair çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen önemli sonuçlar aşağıda özetlenmiştir

1. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli ve aktif metal parçacıklarının yapı içerisinde iyi bir dağılım gösterdiği katalizörler başarı ile sentezlenmişlerdir. Yapılan aktivite testleri bu özelliklerin aktiviteyi olumlu yönde etkilediğini ortaya koymuştur.
2. Rutenyum-silikat temelli katalizörler doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış ve yapılan aktivite deneylerinde Ru/Si mol oranı 0.060 olan katalizörler ile 300ml/dk akış hızında 500°C'de % 86 dönüşüm değeri elde edildiği görülmektedir. Daha düşük yükleme miktarında örneğin Ru/Si mol oranı 0.015 iken aynı koşullarda %18.5 dönüşüm alınmıştır.
3. Katalizör yapısına KOH'in düzenleyici olarak eklenmesi katalizörün aktivitesini arttırmıştır. Ru/Si mol oranı 0.010 olan katalizörün 500°C'de verdiği dönüşüm ihmal edilir düzeyde iken aynı mol oranında KOH ile birlikte hazırlanan katalizör %33 dönüşüm göstermiş ve bu katalizörün aktivitesi 600°C'de %73'e yükselmiştir. Benzer aktivite artışları daha düşük rutenyum yüklemelerinde de dikkati çekmiştir.
4. Hazırlanan katalizörler katalizör miktarı sabit tutulmak kaydıyla 300ml/dk'dan daha düşük amonyak akış hızlarında da test edilmiş, düşük rutenyum yüklemelerinde dahi oldukça yüksek aktiviteler elde edilmiştir. Ru/Si mol oranı 0.060 olan katalizör ile 500°C'de 60 ml/dk akış hızında %59, 5 ml/dk akış hızında ise %90 dönüşüm vermiştir. Düzenleyici olarak KOH kullanarak Ru/Si mol oranı 0.010 olacak şekilde hazırlanan katalizör ise 400°C'de % 85 dönüşüm sunmaktadır.

5. Nikelin rutenyumun yanında ikinci metal olarak kullanılması aktivite açısından oldukça olumlu sonuçlar sunmuştur. Ru-Nikel bimetalik katalizör ile yüksek akış hızında (300ml/dk) 600°C'de %91 dönüşüm alınmıştır. Böyle yüksek bir dönüşüm değeri sadece rutenyum ile hazırlanan katalizörlerde daha fazla metal yüklemesi ile elde edilmiştir.
6. Hazırlanan katalizörler literatürde yer alan verilerle kıyaslandığında oldukça başarılı sonuçlar ortaya konulduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, amonyaktan hidrojen eldesinde aktivitesi bilinen ancak pahalı olduğu için kullanımı sınırlı olan rutenyum metali ile çok düşük yüklemelerde, işletim açısından düşük sıcaklıklarda 400-500°C gibi yüksek aktivite elde edilebileceğini, elde edilen bilgi birikiminin gerek rutenyum yükleme miktarının azaltılması gerekse daha düşük sıcaklıklarda yüksek aktivite alınmasına yönelik çalışmalara katkıda bulunacağı düşünülmektedir.
7. Literatürde amonyaktan hidrojen eldesinde uygulaması sınırlı sayıda olan ve yapılan çalışmada karbon nanotüp üzerine desteklenerek test edilen rodyum metalini kullanarak hazırlanan rodyum-silikat katalizörlerin yüksek aktivite değerleri verdiği görülmüştür. Örneğin 600°C'de 300ml/dk akış hızında yapılan testlerde Rh/Si mol oranı 0.015 olan katalizörü ile %72 dönüşüm elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

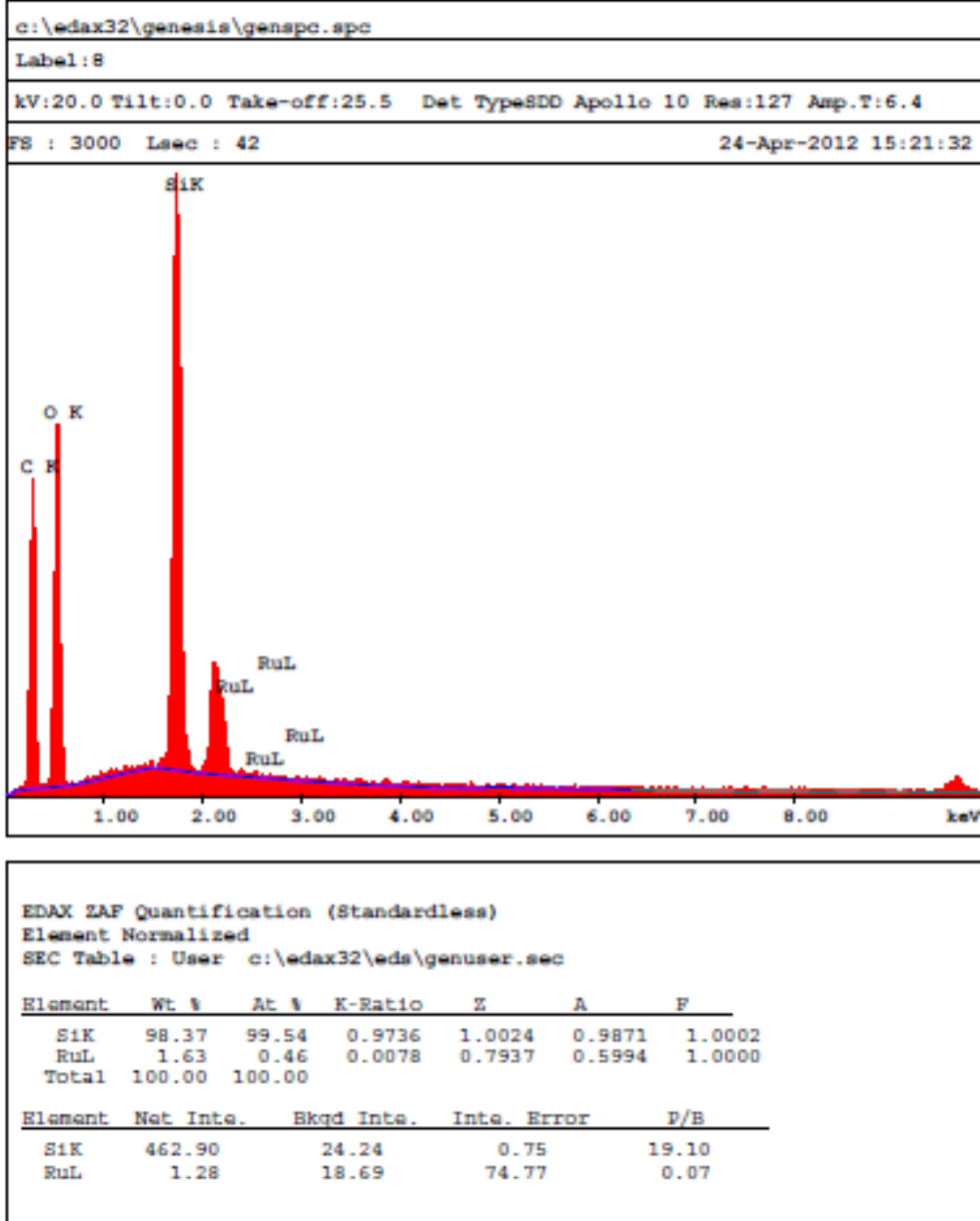
1. Kaykaç, N. “Kobalt ve Demir İçerikli Silikat Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Amonyaktan Hidrojenin Eldesi İçin Kullanımı”, *Gazi Üniversitesi*, (2012)
2. Pyrz, W., Vijay, R., Binz, J., Lauterbach, J., Buttrey, D.,J., “Characterization of K-Promoted Ru Catalysts for Ammonia Decomposition Discovered Using High-Throughput Experimentation”, *Top Catal*, 50:180–191 (2008).
3. Li, Y., Liu, S., Yao, L., Ji, W., Au, C., "Core Shell Structured Iron Nanoparticles for the Generation of CO_x - free Hydrogen via Ammonia Decomposition" , *Catalysis Communications*, 11: 368 - 372 (2010).
4. Choudhary, T.V. , Sivadinarayana, C. , Goodman, D.W., “Catalytic Ammonia Decomposition: CO_x-free Hydrogen Production for Fuel Cell Applications”, *Catalysis Letters*, 72, (3-4): 197-201 (2001).
5. Bradford, M.C.J., Fanning, P.E., Vannice, M.A., “Kinetics of NH₃ Decomposition over Well Dispersed Ru”, *Journal of Catalysis* , 172: 479-484 (1997).
6. Li, Y., Yao, L., Liu, S., Zhao, J., Ji, W., Au, C.-T., “Cs-modified Iron Nanoparticles Encapsulated in Microporous and Mesoporous SiO₂ for CO_x-free H₂ Production via Ammonia Decomposition”, *Catalysis Today*, doi: 10.1016/j.cattod.2010.02.066 (2010).
7. Li, X.-K., Ji, W.-J., Zhao, J., Wang, S.-J., Au, C.-T., “Ammonia Decomposition over Ru and Ni Catalysts Supported on Fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15” *Journal of Catalysis*, 236: 181-189 (2005).
8. Hashimoto, K., Toukai, N., “Decomposition of Ammonia over A Catalyst Consisting of Ruthenium Metal and Cerium Oxides Supported on Y-form Zeolite”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161, 171-178 (2000).
9. Rarog-Pilecka, W., Szmigiel, D., Komornicki, A., Zielinski, J., Kowalczyk, Z “Catalytic Properties of Small Ruthenium Particles Deposited on Carbon Ammonia Decomposition Studies”, *Carbon*, 41: 579-625 (2003,b).
10. Wang, S. J., Yin, S. F., Li, L., Xu, B. Q., Ng, C. F., Au, C. T.,”Investigation on Modification of Ru/CNTs Catalyst for the Generation of CO_x-free Hydrogen from Ammonia”, *Applied Catalysis B: Environmental* , 52: 287-299 (2004).
11. Chellappa, A.S., Fischer, C.M., Thomson, W.J., “Ammonia Decomposition Kinetics over Ni-Pt/Al₂O₃ for PEM Fuel Cell Application”, *Applied Catalysis A: General*, 227: 231-240 (2002).

12. Klerke, A., Klitgaard, S.K., Fehrmann, R., “Catalytic Ammonia Decomposition over Ruthenium Nanoparticles Supported on Nano-Titanates”, *Catal Lett.*, 130: 541–546 (2009).
13. Song, H., Ozkan, U. S. “The Role of Impregnation Medium On the Activity of Ceria-Supported Cobalt Catalysts for Ethanol Steam Reforming”. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 318: 21 (2010).
14. Sifer, N., Gardner, K., “An Analysis of Hydrogen Production from Ammonia Hydride Hydrogen Generators for Use in Military Fuel Cell Environment”, *Journal of Power Sources*, 132: 135-138 (2004).
15. Yin, S.F., Xu, B.Q., Wang, S.J., Au, C.T., “Nanosized Ru on High-Surface-Area Superbasic ZrO₂-KOH for Efficient Generation of Hydrogen via Ammonia Decomposition”, *Applied Catalysis A: General*, 301: 202-210 (2006).
16. Yin, S.F., Zhang, Q.H., Xu, B.Q., Zhu, W.X., Ng, C.F., Au, C.T., “Investigation on the Catalysis of CO_x-free Hydrogen Generation from Ammonia”, *Journal of Catalysis*, 224: 384-396 (2004,a)
17. Yin, S.F., Xu, B.Q., Zhu, W.X., Ng, C.F., Zhou, X.P., Au, C.T., “ Carbon Nanotubes-Supported Ru Catalyst for the Generation of CO_x-free Hydrogen from Ammonia”, *Catalysis Today*, 93-95, 27-38 (2004,b).
18. Zhang, J., Xu, H., Ge, Q., Li, W., “ Higly Efficient Ru/MgO Catalysts for NH₃ Decomposition: Synthesis, Characterization and Promoter Effect”, *Catalysis Communications*, 7: 148-152 (2006).
19. Arabczyk, W., and Zamłynny, J., “Study of the Ammonia Decomposition over Iron Catalysts”, *Catalysis Letters*, 60: 167–171 (1999).
20. Li, X. K., Ji, W. J., Zhao, J., Wang, S. J., Au, C. T. “Ammonia Decomposition Over Ru and Ni Catalysts Supported On Fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15.” , *J. Catal.*, 236: 181 (2005).
21. Liu,H., Wang, H., Shen, J., Sun,Y., Liu,Z., “Preparation and Evaluation of Ammonia Decomposition Catalysts by High-throughput Technique”, *React.Kinet.Catal.Lett.*, Vol. 93, No. 1, 11-17 (2008).
22. Varioğlu, D., Dogu, T., Dogu, G.,” Petrochemicals from Ethanol over a W–Si-based Nanocomposite Bidisperse Solid Acid Catalyst”. , *Chem. Eng. Science*, 65: 153-9, (2010).
23. Liou, T.-H. “A Green Route to Preparation of MCM-41 Silicas With Well-Ordered Mesostructure Controlled in Acidic and Alkaline Environments.” *Chem.Eng.J.*, 171: 1458, (2011).

24. Varışlı, D., Dogu, T., Dogu, G., Novel Mesoporous Nanocomposite Wox-Silicate Acidic Catalysts: Ethylene And DEE From Ethanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48: 9394-9401, (2009).
25. Varışlı, D., Dogu, T., Dogu, G., Petrochemicals from Ethanol over a W–Si-based Nanocomposite Bidisperse Solid Acid Catalyst, *Chem. Eng. Science*, 65: 153-9, (2010).
26. Varışlı, D., Dogu, T., Dogu, G., Silicotungstic acid impregnated MCM-41-like mesoporous solid acid catalysts for dehydration of ethanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 4071-6, (2008).

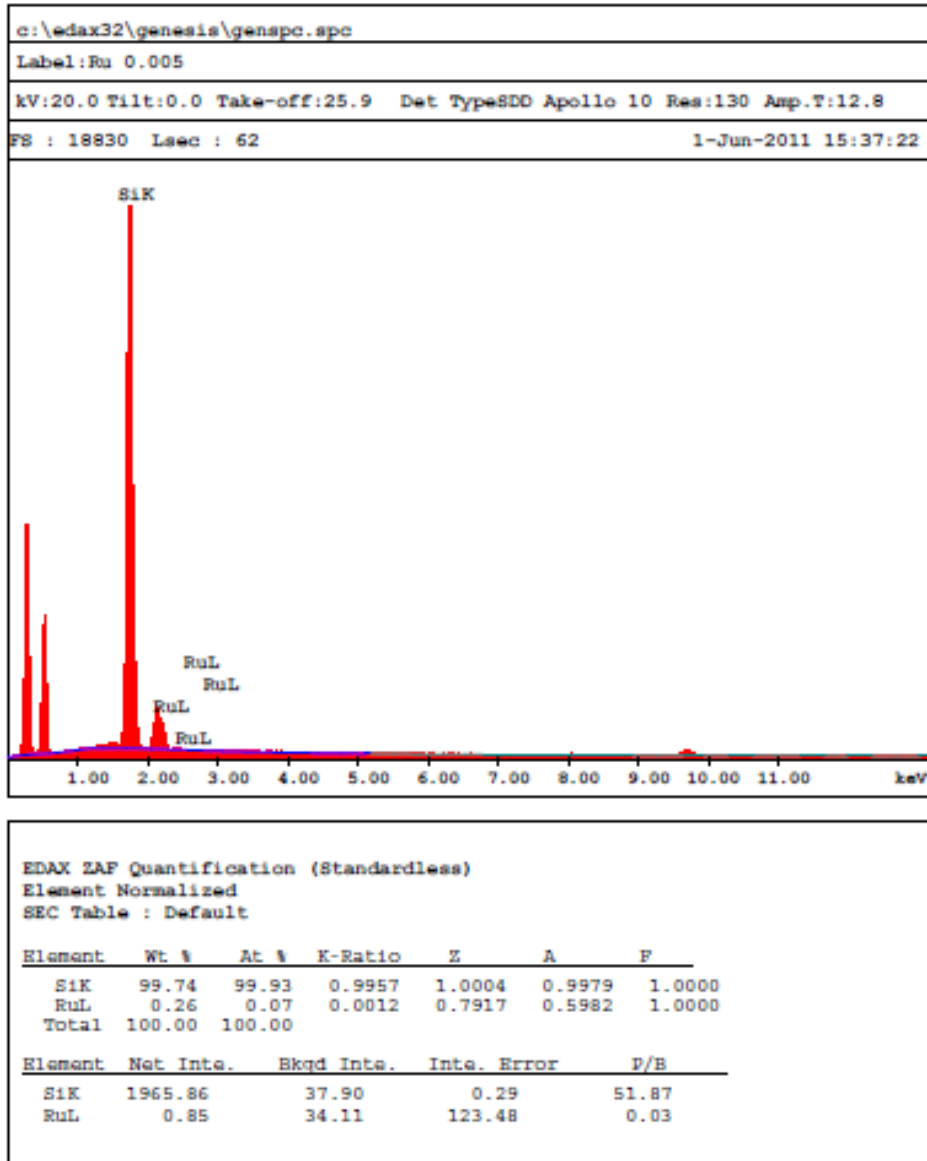
EKLER

EK 1. Rutenyum-Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



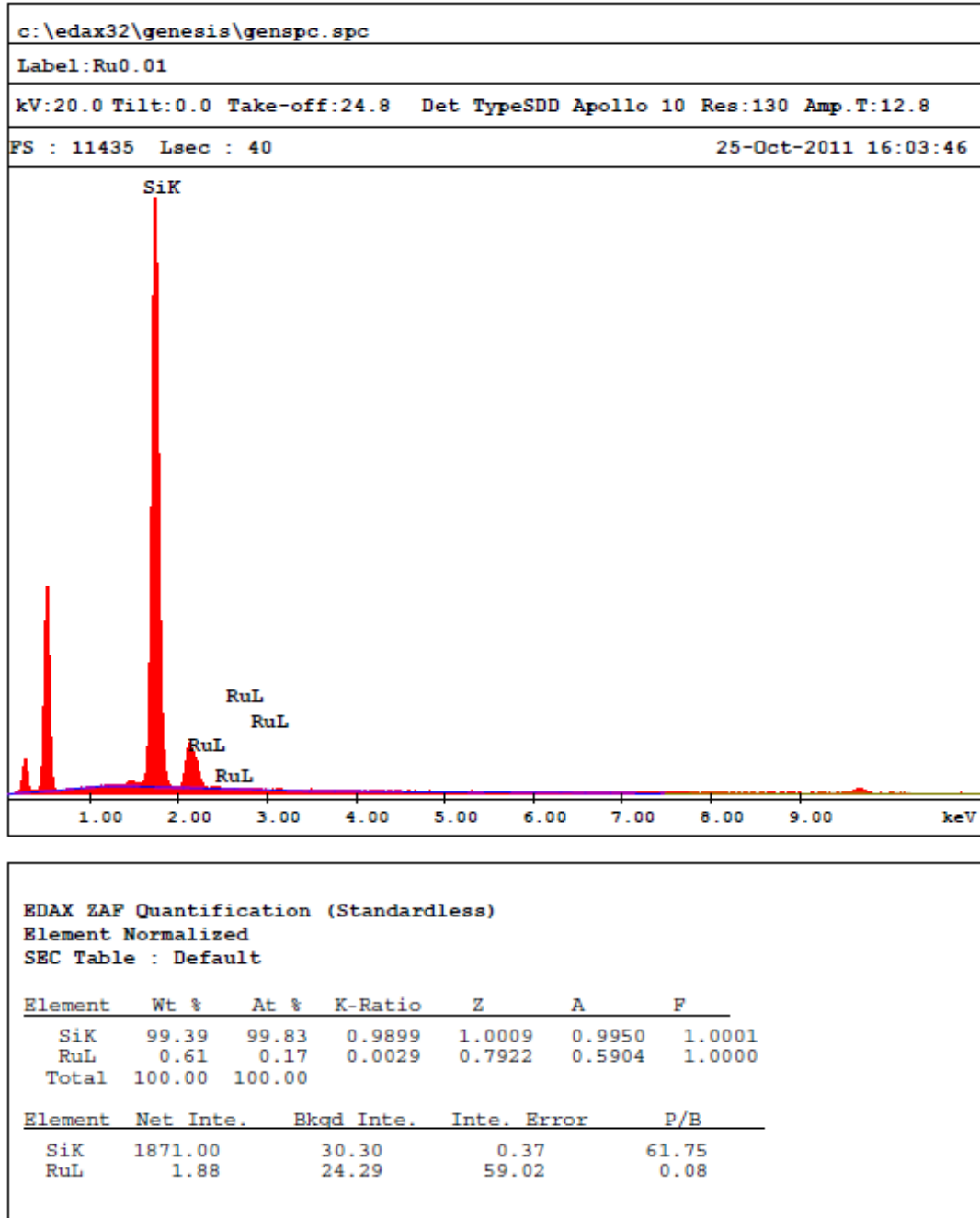
Şekil 8.1. Ru-T-05 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK 1.(Devam) Rutenyum-Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



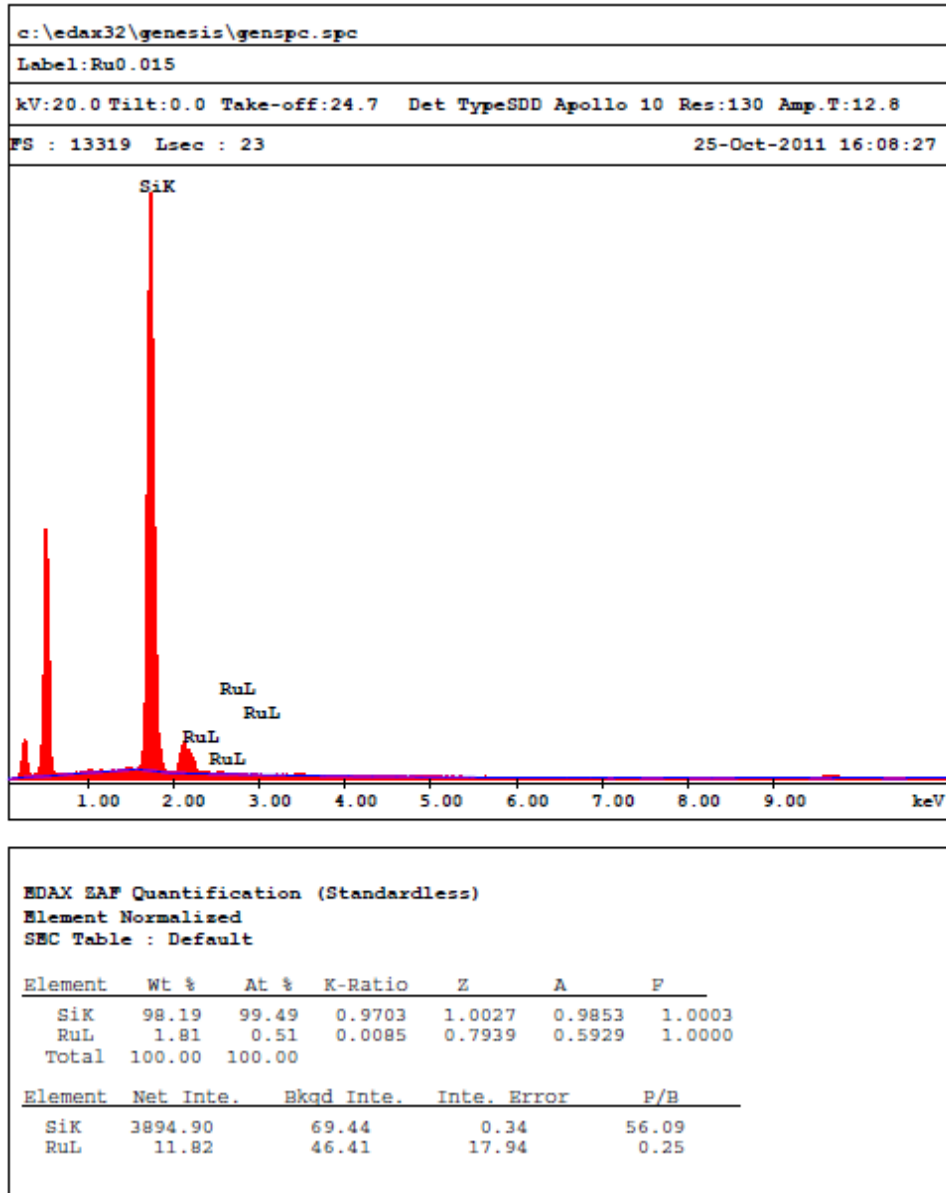
Şekil 8.2. Ru-N-05 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK 1.(Devam) Rutenyum-Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



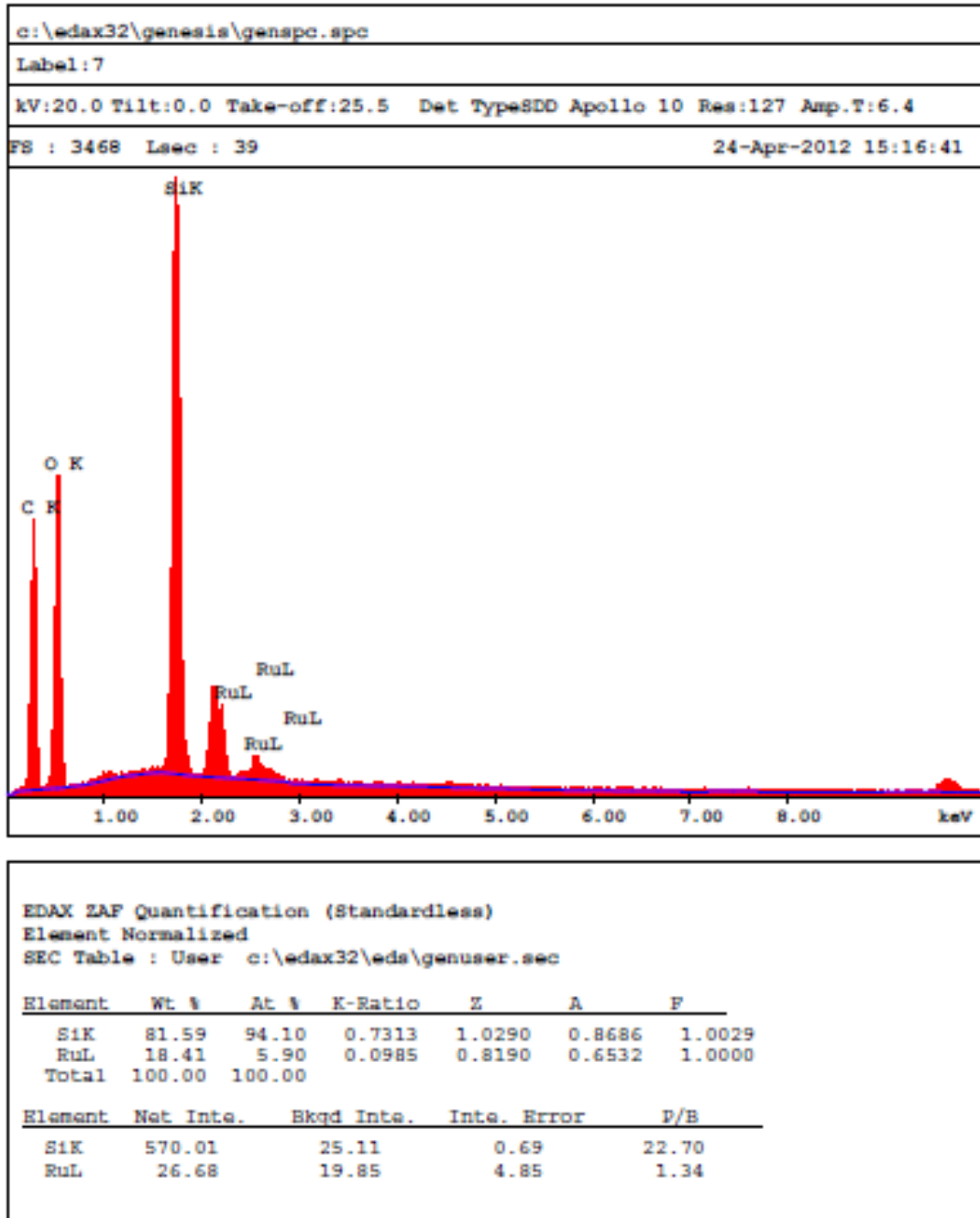
Şekil 8.3. Ru-N-10 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK 1.(Devam) Rutenyum-Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



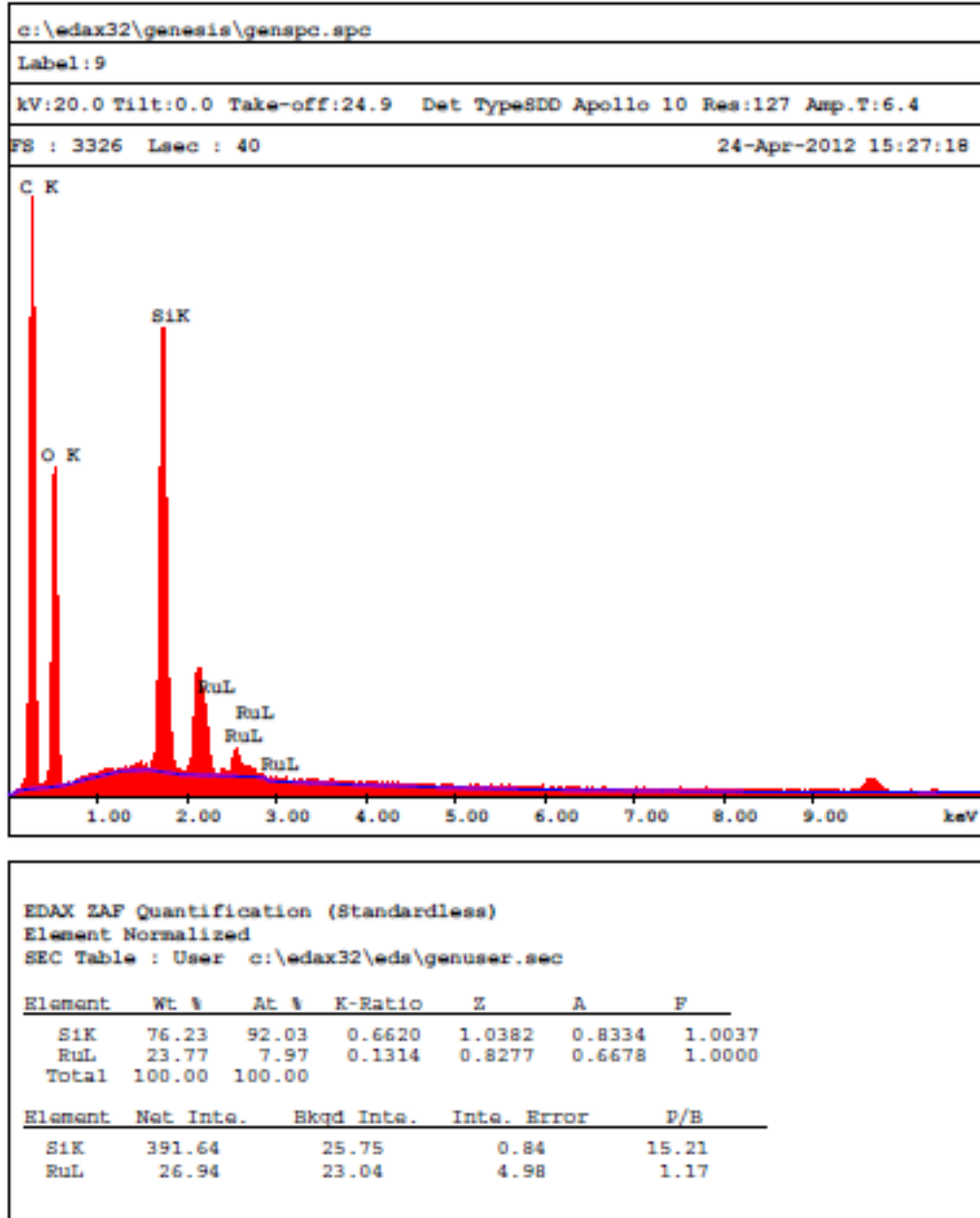
Şekil 8.4. Ru-N-15 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK 1.(Devam) Rutenyum-Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



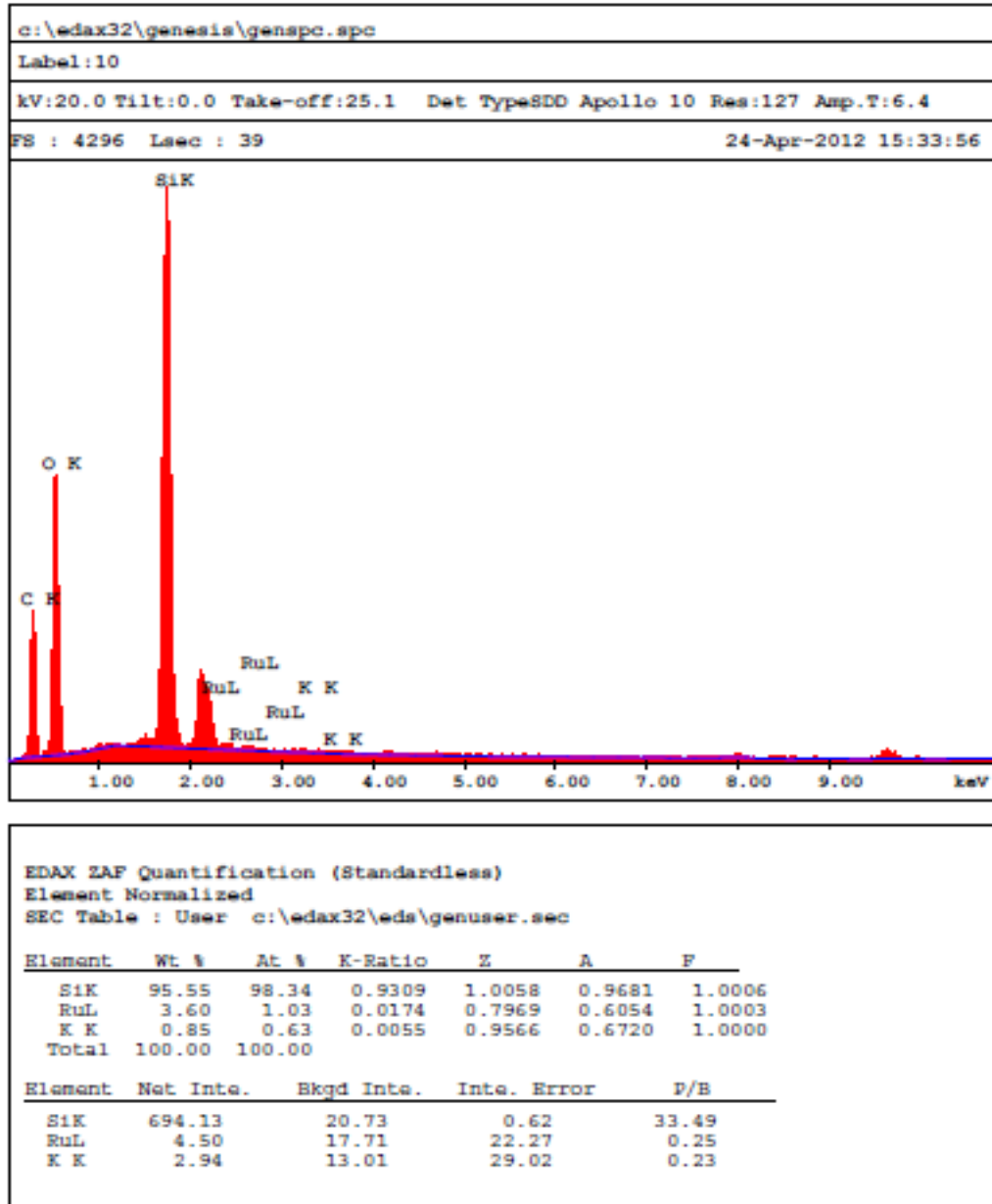
Şekil 8.5. Ru-N-60 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK 1.(Devam) Rutenyum-Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



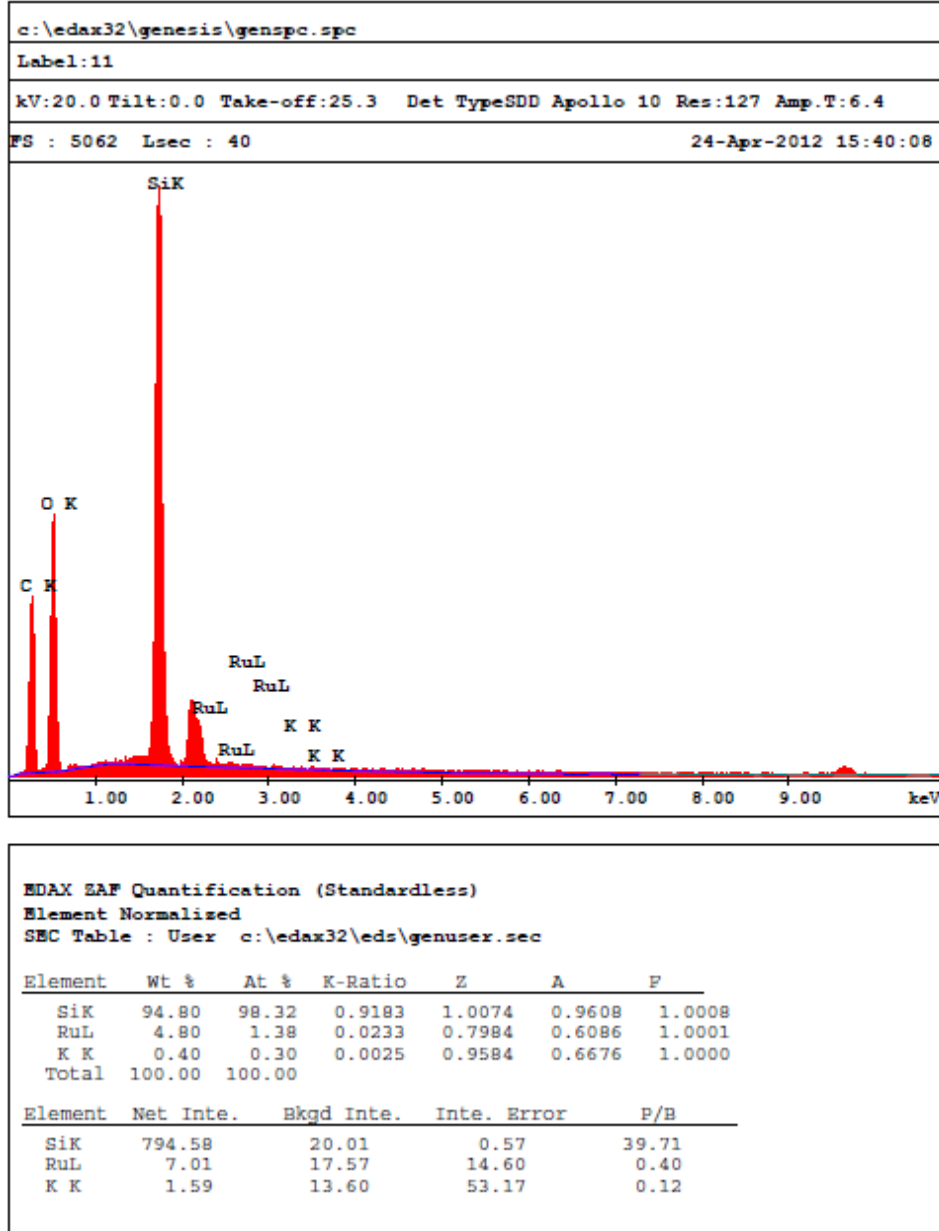
Şekil 8.6. Ru-T-60 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK 1.(Devam) Rutenyum-Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



Şekil 8.7. Ru-N-K-05-8 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK 1.(Devam) Rutenyum-Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



Şekil 8.8. Ru-N-K-10-4 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK - 2. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

$$\frac{A_{NH_3} \times \beta_{NH_3}}{A_{N_2} \times \beta_{N_2}} = \frac{Y_{NH_3}}{Y_{N_2}} = 0, \frac{3}{0,4}$$

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

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

Kalibrasyon Deney sonuçları

Çizelge 8.1. Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması

	H ₂	N ₂	NH ₃
1. deney	1067,9437	207,2216	289,6366
2. deney	1073,8478	214,8984	315,9579
3. deney	1111,0527	218,4075	343,5115
1. deney	$\beta_{H_2}=0,1455$	$\beta_{N_2}=1$	$\beta_{NH_3}=0,5366$
2. deney	$\beta_{H_2}=0,1501$	$\beta_{N_2}=1$	$\beta_{NH_3}=0,5101$
3. deney	$\beta_{H_2}=0,1474$	$\beta_{N_2}=1$	$\beta_{NH_3}=0,4769$
ortalama	$\beta_{H_2}=0,1477$	$\beta_{N_2}=1$	$\beta_{NH_3}=0,5079$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ELVERİŞLİ, Ekrem Emre
 Uyuğu : T.C.
 Doğum Tarihi ve Yeri : 05.12.1983 Ankara
 Medeni Hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 394 52 58-59-60
 e-posta : ekrem.emre@yahoo.com.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/İleri Tekn. Anabilim D.	2012
Lisans	Gazi Üniversitesi/Makine Müh. Bölümü	2007
Lise	Samanyolu A.Lisesi	2001

İş Deneyimi

2005 - ... : SUR İNŞ. TİC. VE SAN. LTD. ŞTİ.
Makine Mühendisi / Satış Mühendisi

Yabancı Dil : İngilizce

Kongre

Dilek Varisli, Ekrem Emre Elverişli. *COx free Hydrogen From Ammonia Over Ruthenium Incorporated Mesoporous Silicate Catalysts*, 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering Barcelona, Spain, 2011.

Dilek Varışlı, Ekrem Emre Elverişli, *Ruthenium Incorporated Mesoporous Silicate Catalysts for COx free Hydrogen Production*, NCC4, 2012 4th National Catalyst Congress, 21-24 March, Kocaeli, Türkiye, 2012.