

**KOBALT VE DEMİR İÇERİKLİ SİLİKAT KATALİZÖRLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AMONYAKTAN HİDROJEN
ELDESİ İÇİN KULLANIMI**

Nalan Gülçin KAYKAÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2012

ANKARA

Nalan Gülçin KAYKAÇ tarafından hazırlanan "KOBALT VE DEMİR İÇERİKLİ SİLİKAT KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AMONYAKTAN HİDROJEN ELDESİ İÇİN KULLANIMI" adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Dilek VARIŞLI
Tez Danışmanı, 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

Doç. Dr. Yasemin UDUM
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, GÜ

Tarih: 25/06/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
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 yapıldığını bildiririm.

Nalan Gülçin KAYKAÇ

**KOBALT VE DEMİR İÇERİKLİ SİLİKAT KATALİZÖRLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE AMONYAKTAN HİDROJEN ELDESİ İÇİN
KULLANIMI**

(Yüksek Lisans Tezi)

Nalan Gülçin KAYKAÇ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2012

ÖZET

Çevre dostu alternatif enerji kaynakları arasında büyük önem taşıyan hidrojen özellikle yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Hidrojenin depolanması ve yüksek saflıkta elde edilebilmesi araştırmacıların üzerinde durduğu önemli noktalardır. Yüksek hidrojen kapasitesine sahip olan Amonyakın katalitik parçalanma reaksiyonu, CO_x içermeyen hidrojen üretiminde büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma kapsamında, amonyaktan yüksek dönüşüm oranlarında hidrojen eldesini gerçekleştirebilecek nitelikte, geçiş metali ve silikat temelli nanokompozit yapıda gözenekli katalizörlerin sentez, karakterizasyon ve aktivite çalışmaları yapılmıştır. Ucuz ve yaygın bulunabilen kobalt ve demir metalleri ile, farklı Co/Si ve Fe/Si mol oranlarında hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak bir seri katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri sabit yataklı akış reaktöründe 400-750 °C aralığında test edilmiştir. Kullanılan silikat kaynağının metallerin yapıya girmesi ve aktivitesinde önemli etkisi olduğu görülmüştür. Saf amonyak gazının 250 ml/dak gecirilmesi ile gerçekleştirilen deneylerde tüm katalizörlerin 500 °C üzerinde aktivite gösterdiği, içlerinden en yüksek aktivitenin kobalt esaslı katalizörler için CSAK15, demir esaslı katalizörler için FSAK05 olduğu görülmüştür. Genel olarak 750 °C ve üzerinde tüm katalizörler için toplam dönüşüm görülmüştür. Promoter (güçlendirici) olarak KOH kullanımının

demir ve kobalt katalizörlerin her ikisinde de aktiviteyi arttırıcı nitelikte olduğu belirlenmiştir. Kobalt öncül maddelerinden kobalt asetat kullanarak hazırlanan katalizörlerden diğerlerine göre daha yüksek aktivite elde edildiği belirlenmiştir. Reaksiyon öncesi indirgemeleri gerçekleştirilen katalizörler için İndirgenme süresi ve sıcaklığının aktiviteye olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin 600 °C sıcaklıkta 100 dakika süresince aktivitelerini korudukları görülmüştür.

Bilim Kodu : 912.1.080

Anahtar Kelimeler : COx içermeyen Hidrojen, Amonyak Parçalanması, Co-Silikat Mezogözenekli Katalizörler, Fe-Silikat Mezogözenekli Katalizörler

Sayfa Numarası : 120

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND USAGE OF COBALT AND
IRON BASED SILICATE CATALYSTS FOR PRODUCTION OF
HYDROGEN FROM AMMONIA**

(M. Sc. Thesis)

Nalan Gülçin KAYKAÇ

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

June 2012

ABSTRACT

Hydrogen is an important environmentally friendly alternative energy source which is used in fuel cells especially. The storage and transportation is important points which researchers fell upon it. The catalytic decomposition of ammonia which has high hydrogen capacity is an important reaction cause there is not any CO_x by-products. In my thesis study, transition metal – silicate based nanocomposite porous catalysts to get hydrogen from ammonia with high yield is prepared and related characterization and kinetic studies are carried out. A series of catalysts is prepared by hydrothermal synthesis method with cheap and easy available Co and Fe metals, by using different Co/Si and Fe/Si ratios.

The prepared catalysts are tested in a fixed bed flow reactor, between 400 - 750 °C. It is seen that used silicate sources plays an important role on metals dispersion into the catalyst and the activity. All catalysts gave an activity above 500 °C. The most active catalyst is CSAK15 for cobalt catalysts and FSAK05 for iron catalysts. Both gave a %100 conversion at 700°C and relatively high conversions also at lower temperatures. Generally all catalysts gave total conversion above 750 °C. It is determined that KOH usage as a promoter increased the activity for both cobalt and iron catalysts. Using of cobalt acetate

as a cobalt precursor increased the activity. Hydrogen reduction time and temperature also effected the activity of the catalysts. Prepared catalysts are stable at 600 °C for 100 min.

Science Code : **912.1.080**

Keywords : **CO_x free Hydrogen, ammonia decomposition, Co-Silicate Mesoporous Catalysts, Fe-Silicate Mesoporous Catalyst**

Page Number : **120**

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.

Bugünlere gelmemde yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen annem Nimet KAYKAÇ, babam Remzi KAYKAÇ, kardeşlerim Nazan İlçin KAYKAÇ, Zeynep Burçin KAYKAÇ ve Meltem AYLİN KAYKAÇ'a ve tüm akrabalarım, ayrıca anneannem Cemenur SIĞLAM, rahmetli dedem Cemil SIĞLAM ve dayılarım İSMAİL ve HİKMET SIĞLAM'a teşekkürü bir borç bilirim.

Üç yıldır yürütmekte olduğum yüksek lisans ve tez çalışmalarımda gösterdiği sonsuz sabır, hoşgörü, anlayış ve desteklerinden ötürü öncelikle patronum Ercan TOKDEMİR'e, ayrıca yokluğumda işlerimi sabırla idare eden ağabeylerim Yavuz Selim GÜR ve Mehmet GÜNANA ile arkadaşlarım Miraç Mehmet KARACA ve Dilek YILMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarını kullanarak deneylerimi yürütmeme olanak sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU'ya en içten teşekkürü bir borç bilirim. Kinetik laboratuvarında yürüttüğüm deneysel tez çalışmalarımda bana gösterdikleri sabır, anlayış ve desteklerinden dolayı, Saliha KILIÇARSLAN, Nalan ÖZBAY, Özge AKTAŞ PANTA, Gamze GÜNDÜZ, Gülçin YERLİKAYA, Emine KAYA EKİNCİ, Feride AKYAVAŞOĞLU, Mehmet TAŞDEMİR, Hüseyin ARBAĞ, Ekrem Emre ELVERİŞLİ ve İbrahim Ethem DOĞANAY ve burada yazamadığım tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemizi sağlayan Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Bölümü kurucu ve öğretim üyelerine yüksek lisans çalışmalarımda boyunca gösterdikleri desteklerden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmaya gösterdikleri desteklerden ötürü TÜBİTAK (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 | x |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ | xii |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ | xiii |
| RESİMLERİN LİSTESİ | xvi |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xvii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI | 6 |
| 3. DENEYSEL METOD..... | 16 |
| 3.1. Sentez Çalışmaları | 16 |
| 3.1.1. Kullanılan kimyasallar | 17 |
| 3.1.2. Doğrudan hidrotermal sentez basamakları..... | 18 |
| 3.2. Karakterizasyon Çalışmaları..... | 28 |
| 3.3. Katalizör Aktivasyon Çalışmaları..... | 29 |
| 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ..... | 33 |
| 4.1. Karakterizasyon Sonuçları..... | 33 |
| 4.1.1. TGA/DTA Analizi sonuçları..... | 33 |

Sayfa

| | |
|--|-----|
| 4.1.2. XRD (X-Ray ışını kırınım deseni) sonuçları | 34 |
| 4.1.3. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analizi sonuçları | 42 |
| 4.1.4. SEM-EDX analiz sonuçları | 56 |
| 4.2. Aktivite Sonuçları | 64 |
| 4.2.1. Kobalt -silikat temelli katalizörler için aktivite sonuçları | 64 |
| 4.2.2. Demir - silikat temelli katalizörler için aktivite sonuçları | 73 |
| 5. SONUÇLAR | 79 |
| KAYNAKLAR | 82 |
| EKLER | 87 |
| EK - 1. Kobalt nitrat esaslı katalizörler için EDX analiz sonuçları..... | 88 |
| EK - 2. Demir silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları..... | 94 |
| EK - 3. Farklı kobalt öncüleri ile hazırlanmış katalizörler için EDX sonuçları ... | 101 |
| EK - 4. Kobalt silikat temelli katalizörler için SEM görüntüleri..... | 106 |
| EK - 5. Demir silikat temelli katalizörler için SEM fotoğrafları | 113 |
| EK - 6. Hazırlanmış katalizörler için TGA/DTA analizi grafikleri..... | 116 |
| EK - 7. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması | 118 |
| ÖZGEÇMİŞ | 119 |

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge | Sayfa |
|--|--------------|
| Çizelge 3.1. Kobalt Nitrat kullanılarak hazırlanan katalizörler | 23 |
| Çizelge 3.2. Kobalt öncül maddesi değiştirilerek hazırlanan katalizörler..... | 25 |
| Çizelge 3.3. Demir silikat temelli katalizörler | 27 |
| Çizelge 3.4. Katalizörlere göre çalışılan reaksiyon parametreleri listesi..... | 32 |
| Çizelge 4.1. Kobalt - silikat temelli katalizörlerin fiziksel özellikleri..... | 43 |
| Çizelge 4.2. Demir-Silikat esaslı katalizörlerin fiziksel özellikleri | 56 |

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 3.1. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi şematik gösterimi..... | 17 |
| Şekil 3.2. Reaksiyon Sistemi Şematik Gösterimi..... | 30 |
| Şekil 4.1. Kobalt - Silikat temelli katalizörlerin kalsinasyon öncesi TGA/DTA sonucu | 34 |
| Şekil 4.2. CSA grubu katalizörler için XRD sonuç grafiği | 35 |
| Şekil 4.3. CSB grubu katalizörler için XRD sonuç grafiği | 36 |
| Şekil 4.4. CSAK grubu katalizörler için XRD sonuç grafiği | 37 |
| Şekil 4.5. CSAK05 ve CSA05 katalizörlerin karşılaştırmalı XRD sonuç grafiği | 38 |
| Şekil 4.6. CATSB grubu katalizörler için XRD Sonuç Grafiği | 39 |
| Şekil 4.7. CAASB grubu katalizörleri için XRD Sonuç Grafiği | 39 |
| Şekil 4.8. FSB grubu katalizörler için XRD sonuç grafiği | 41 |
| Şekil 4.9. FSAK grubu katalizörler için XRD sonuç grafikleri | 42 |
| Şekil 4.10. CSA tipi katalizörler için azot adsorpsiyon - desorpsiyon eğrileri | 42 |
| Şekil 4.11. CSA tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri | 44 |
| Şekil 4.12. CSB tipi katalizörler için nitrojen adsorpsiyon - desorpsiyon eğrileri | 45 |

| Şekil | Sayfa |
|---|--------------|
| Şekil 4.13. CSB tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri | 45 |
| Şekil 4.14. CSAK tipi katalizörler için azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri | 47 |
| Şekil 4.15. CSAK tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri | 47 |
| Şekil 4.16. CATSB tipi katalizörler için nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri | 48 |
| Şekil 4.17. CATSB tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri | 49 |
| Şekil 4.18. CAASB tipi katalizörler için nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri | 51 |
| Şekil 4.19. CAASB tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri | 51 |
| Şekil 4.20. FSB tipi katalizörler için azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri | 53 |
| Şekil 4.21. FSB tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri | 53 |
| Şekil 4.22. FSAK tipi katalizörler için azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri | 55 |
| Şekil 4.23. FSAK tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri | 55 |
| Şekil 4.24. CSA grubu katalizörler için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları (amonyak akış hızı 250 ml/dk) | 65 |
| Şekil 4.25. CSB tipi katalizörler için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları | 66 |
| Şekil 4.26. CSAK tipi katalizörler için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları | 67 |
| Şekil 4.27. Farklı indirgenme sürelerinin aktiviteye etkisi | 68 |
| Şekil 4.28. CSB10 katalizörü için 400 ve 500 °C indirgenme sıcaklıklarında aktivitelerin değişimi | 69 |

| Şekil | Sayfa |
|---|--------------|
| Şekil 4.29. Farklı amonyak akış hızlarında amonyak dönüşüm reaksiyonlarının karşılaştırılması | 71 |
| Şekil 4.30. CATSB tipi katalizörler için aktivite sonuçları..... | 72 |
| Şekil 4.31. CAASB tipi katalizörler için aktivite sonuçları | 73 |
| Şekil 4.32. FSB tipi katalizörler için aktivite sonuçları | 74 |
| Şekil 4.33. FSAK tipi katalizörleri için aktivite sonuçları | 75 |
| Şekil 4.34. FSAK15 katalizörü için farklı indirgeme sürelerinde aktivite sonuçları | 76 |
| Şekil 4.35. FSAK05 katalizörü için farklı indirgenme sıcaklıklarında aktivite sonuçları | 77 |
| Şekil 4.36. CSB10 katalizörü için 600 °C sıcaklıkta alınan dönüşüm değerleri..... | 78 |
| Şekil 4.37. FSAK15 katalizörü için 600 °C sıcaklıkta alınan dönüşüm değerleri | 78 |

RESİMLERİN LİSTESİ

| Resim | Sayfa |
|---|--------------|
| Resim 3.1. Katalizör sentez aşaması..... | 19 |
| Resim 3.2. Hidrotermal Sentez için Kullanılan Teflon Kap ve Çelik Otoklav | 20 |
| Resim 3.3. (a) Yıkama, (b) Vakumlu kurutma sistemleri..... | 21 |
| Resim 3.4. Reaksiyon Sistemi Fotoğrafi | 29 |
| Resim 4.1. (a) CSA05, (b) CSA10, (c) CSA15 için SEM Görüntüleri | 57 |
| Resim 4.2 . (a) CSB05, (b) CSB10, (c) CSB15 için SEM Görüntüleri | 58 |
| Resim 4.3. (a) CSAK05, (b) CSAK10 katalizörleri için SEM görüntüleri | 59 |
| Resim 4.4. (a) CATSB05, (b) CATSB10, (c) CATSB15 için SEM görüntüleri..... | 60 |
| Resim 4.5. (a) CAASB05, (b) CAASB10 ve (c) CAASB15 için SEM görüntüleri..... | 61 |
| Resim 4.6. (a) FSB05, (b) FSB10, (c) FSB15, (d)FSB15 katalizörleri için SEM görüntüleri..... | 62 |
| Resim 4.7. (a) FSAK05, (b) FSAK10, (c) FSAK15 katalizörleri için SEM görüntüleri..... | 63 |

SİMGELER ve KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı 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

Dünya nüfusundaki hızlı artış, gelişen teknoloji ve buna bağlı olarak artan enerji ihtiyacı günümüzün en temel sorunları arasında gösterilmektedir. Günümüzde az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde enerji ihtiyacı halen çoğunlukla fosil yakıtların temel enerji kaynağı olarak kullanılması ile sağlanmaktadır. Ancak hem fosil kökenli enerji kaynaklarının sınırlı olması, hem tüketimin hızla artması, hem de fosil enerji kaynaklarının hızla tükenmesi, enerji fiyatlarının sürekli artmasına neden olmaktadır. Ayrıca bilinçsizce kullanılan bu enerjinin oldukça ciddi çevre problemlerine ve hava kirliliğine neden olması alternatif temiz enerji kaynaklarına yönelmeyi gerektirmektedir. Günümüz hızlı tüketim değerleri göz önünde bulundurularak hesaplandığında fosil yakıtlardan petrol için mevcut rezervlerin yaklaşık olarak 40 yıllık, doğal gaz rezervlerinin ise şu anki tüketim hızı düşünüldüğünde 70 yıllık bir süresinin olduğu araştırmacılar tarafından ortaya konulmaktadır [1]. Geçen yüzyıl içerisinde yıllık petrol ve doğalgaz kullanımı 200 kat artmış olup; 100 yıl önce petrol ve doğalgaz toplam enerji tüketiminde %2 ve %1'lik oranı oluştururken günümüzde bu rakamlar sırasıyla %38 ve %23'e yükselmiştir [2]. Bu nedenle ülkelerin gelişmişlik seviyesinin bir göstergesi olan enerjinin tüketimi kontrol altında tutulması gereken önemli bir konu haline gelmiştir. Endüstri ve sanayide enerjiyi etkin bir biçimde kullanabilmek amacıyla, mevcut enerji üretim sistemlerinin verimli bir şekilde kullanılabilmesi, fosil kökenli enerji kaynaklarına alternatif ucuz ve temiz enerji kaynaklarının bulunması, olumsuz çevresel etkilerinin minimize edilmesi ve giderilmesi günümüzde yoğun olarak araştırılan konular arasındadır [3]. Dünyadaki bütün şehirlerde enerji ihtiyacının çoğunun karşılanmasında direkt olarak veya elektrik enerjisine dönüştürülme yoluyla fosil kökenli enerji kaynakları yoğun olarak kullanılmaktadır. Fosil kaynaklı enerji üretim ve kullanımı, insan ve çevre sağlığı üzerinde birçok olumsuz etkiler meydana getirmektedir [4]. Fosil yakıtların ısınma, güç üretimi için, motorlu taşıtlarda, endüstriyel proseslerde ve katı yakıtları yakma yoluyla kullanılması şehirlerde atmosfere verilen hava kirleticilerinin temel kaynaklarıdır. Şehir çevresinde görülen en yaygın hava kirleticileri kükürt dioksit (SO_2), azot oksitler (NO veya NO_2 , genellikle NO_x olarak adlandırılmakta), karbon monoksit (CO), ozon (O_3), partikül madde (PM) ve kurşun (Pb)'dan oluşmaktadır.

Fosil yakıt kullanımının dayandığı yanma teknolojisinin kaçınılmaz ürünü olan CO₂ yayılımı sonucunda da, atmosferdeki CO₂ miktarı son yüzyıl içinde yaklaşık 1,3 kat artmış ve giderek artış göstermektedir [5]. Önümüzdeki 50 yıl içinde bu miktarın, bugüne oranla 1,4 kat daha artma ihtimali vardır. Atmosferdeki CO₂'nin neden olduğu sera etkisi, son yüzyıl içinde dünya ortalama sıcaklığını 0,7 °C yükseltmiştir. Bu da iklim değişikliklerinin habercisi niteliğindedir [6].

İçinde bulunduğumuz bu durum, temiz, çevre dostu, yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmıştır. Alternatif enerji kaynakları içerisinde yüksek enerji verimi ve yanma reaksiyonu sonucu yan ürün olarak sadece H₂O oluşturması özellikleri ile hidrojen önemli bir yer edinmiştir. Hidrojen alevli yanma, katalitik yanma, elektrokimyasal dönüşüm ve hidrürleşme gibi pek çok yöntemle etkin bir şekilde enerji üretiminde kullanılabilir. Hidrojenden enerji üretiminde son ürün sudur. Hidrojen yanması sonucu sadece su ve enerjinin ortaya çıkmasına neden olan bir yakıt olduğu için çok cazip bir enerji kaynağıdır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan hidrojen üretim yöntemleri benzin ya da doğal gazın dönüşümü metotlarıdır. Kullanılabilecek birçok hammaddeye nazaran alkoller, su varlığında kolayca dekompoze olabilmeleri ve nispeten düşük sıcaklıklarda hidrojen zengin karışımlar verebilmeleri açısından oldukça umut vadeden adaylar olmuşlardır [7]. Buhar yapılandırma, ototermal yapılandırma, kısmi oksidasyon işlemleri gibi hidrojen üretimi için bilinen geleneksel proseslerde hammadde olarak metan, metanol, etanol gibi karbon içeren maddeler kullanıldığı için yan ürün olarak CO_x ürünlerin oluşumu kaçınılmazdır. Bu ürünlerse atmosferde sera etkisi yaratarak küresel ısınmaya sebebiyet vermektedir.

PEM yakıt hücrelerinde, hidrojenden yüksek verimle enerji elde edilmesi bu sırada hava kirliliği yaratan ve küresel ısınmaya neden olan emisyonların ortama verilmemesi araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir [8, 9] PEM yakıt hücrelerinin çevre dostu olması ve enerji dönüşümünde yüksek verim göstermesi, bu yakıt hücrelerinin 1960'lardan bu yana hızla gelişmesini sağlamıştır. Son yıllarda, yakıt hücresi endüstrisinde PEM yakıt hücrelerinin boyutlarının küçültülmesi ve ağırlıklarının azaltılması konusunda oldukça etkili ilerlemeler kaydedilmiştir [10].

Fakat kullanılan hidrojenin oldukça saf olması gerekliliği ve hidrojen depolanmasında karşılaşılabilecek potansiyel sorunlar, mobil PEM yakıt hücrelerinin ticarileşmesi, yaygınlaşması için çözülmesi gereken problemler olarak karşımıza çıkmaktadır [11, 12]. PEM yakıt hücrelerinin verimli bir şekilde çalışması ve kullanılan anot katalizörlerin bozunmaması için, beslenen hidrojenin oldukça saf olması, içeriğindeki karbon monoksit miktarının 50 ppm seviyesinden düşük olması gerekmektedir [13]. Oluşan CO miktarını ppm seviyelerine indirmek ise hidrojen üretimini karmaşık ve pahalı bir yöne çekmektedir. CO içermeyen hidrojen elde etmek için basamaklı olarak metan/hidrokarbonların buhar yapılandırılması çalışılmış ancak hidrokarbonların hidrojenin yanısıra CO₂ oluşumunu da gerçekleştirdiği görülmüştür. Alkali yakıt hücrelerinde de (yüksek verimli düşük sıcaklık yakıt hücreleri) yakıt olarak beslenen hidrojenin saf olmaması durumuna yani var olabilecek çok düşük CO₂ miktarlarına dahi tolerans edilmemektedir [14]. Dolayısı ile yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmak üzere CO_x içermeyen saf hidrojen sentezinin sağlanabileceği alternatiflere yoğunlaşmıştır [14].

Hidrojenin depolanması ve kullanım yerine taşınması ile ilgili olarak karşılaşılan problemlerin çözülmesi amacı ile araştırmacılar yoğun bir şekilde çalışmalarını sürdürmektedirler. Konu ile ilgili düşünülen çözüm yollarından biri doğrudan hidrojen depolanmasını sağlayabilen çeşitli malzemelerin kullanımı olup bu yönde araştırmalar devam etmektedir ancak henüz bu malzemelerin ticari olarak yaygın hale getirilebilmesinin zaman gerektirdiği belirtilmektedir [15]. Üzerinde durulan diğer çözüm yolu ise düşük maliyetle, verimli ve çevreci bir şekilde alternatif kaynaklardan hidrojen üretiminin nasıl gerçekleştirilebileceği yönündedir. Bu çözüm yolu, hidrojenin yerine hidrojenin elde edilebileceği hammaddenin depolanması ve gerekli olduğu anda hidrojene dönüşümünün gerçekleştirilmesi yani dolaylı olarak hidrojen depolanması şeklinde de düşünülmekte olup doğrudan hidrojen depolanmasına göre daha çok ilgi çekmektedir. Bu durum depolanmasında ve taşınmasında tehlike arz etmeyen, hidrojen ve enerji yoğunluğu yüksek olan amonyağı ön plana getirmiştir.

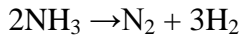
Haber-Bosch-Mittasch Prosesi olarak bilinen yöntemle üretilen amonyak, endüstride uzun bir süre yaygın olarak gübre, temizleyici ve patlayıcı olarak kullanılmış olup son yıllarda, yakıt hücreleri konusundaki hızlı gelişmelerin, güvenli ve hidrojen yoğunluğu fazla olan yakıtlara ilgiyi arttırmasıyla önemli bir hidrojen kaynağı olarak karşımıza çıkmıştır [10]. 293 K sıcaklık ve 8 atm basınç altında sıvılaştırılan ve bilinen, yerleşmiş teknolojilerle sıvı halde kolaylıkla taşınabilen ve depolanabilen amonyak [14, 15] yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve ayrışması ile elde edilen ürünün sadece hidrojen ve çevreye zararsız nitrojen olması ve kesinlikle CO_x oluşumuna neden olmamasından dolayı yakıt hücrelerinde hidrojen kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır [13]. Amonyak yaygın bir şekilde bulunabilmesinin yanısıra hem kütle hem hacim bazında yüksek hidrojen yoğunluğuna sahiptir [15]. Amonyak ağırlıkça %17,6 hidrojen bulundurmakta olup bu oran temiz saf metanol için %12,5'tir [10]. 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 sahip olmaktadır [10].

Amonyanın 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 [14]. Tüm bu özelliklerle gerek alkalın yakıt hücreleri gerek asidik yakıt hücreleri için amonyak hidrojen kaynağı olarak büyük önemi kazanmıştır [14]. Aynı zamanda, metal amin formunda verimli ve tersinir katı amonyak depolarının geliştirilmesi amonyağın dolaylı olarak hidrojen deposu şeklinde düşünülmesini desteklemiştir. Metal aminler buhar basıncının düşürülmesi ile

amonyağın güvenli bir şekilde kullanımını sağlamaktadırlar [15]. Hidrokarbon içeren kaynaklardan hidrojen üretimi karbonmonoksit seviyesini belirli düzeylere indirmek için çok basamaklı entegre sistemler gerektirirken, amonyaktan tek basamaklı olarak COx ieremeyen hidrojen elde edilebilmektedir [13].

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Amonyakın hidrojen eldesinde bu kadar önem kazanması, amonyak dönüşümünün yüksek verimlerde gerçekleştirilmesi konusunda yoğun çalışmaları beraberinde getirmiştir. Amonyakın ayrışma reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olup ($\Delta H = +46 \text{ kJ/mol}$) aşağıda verildiği şekilde gerçekleşmektedir.



Sıcaklığın artması ile Gibbs Free Enerji çok hızlı bir şekilde düşmektedir çünkü entropi değişimi pozitif olup $28,8 \text{ kal/mol.K}$ değerindedir [17]. Reaksiyon için kullanılan katalizör reaksiyon sıcaklığında önemli rol oynamaktadır [18].

Amonyaktan hidrojenin yüksek verimle elde edilmesi amacıyla yapılan katalizör çalışmalarında farklı metaller, soy metaller, alaşımlar test edilmiştir [11-14, 17, 19-29]. Literatürde soy metaller arasında rutenyumun, ucuz metaller arasında ise nikelin yüksek aktivite gösterdiği, ekonomik açıdan düşünüldüğünde nikelin daha ön plana çıktığı belirtilmiştir [30]. Konu ile ilgili yürütülen birçok çalışmada özellikle aktif metalin iyi dağılımını sağlamak ve yüzey alanını arttırmak için farklı destek maddeleri kullanılmıştır [14, 21, 23, 27].

Günümüzde amonyaktan hidrojenin yüksek verimle elde edilmesi amacıyla literatürde bir çok çalışma yapıldığı görülmektedir. Araştırmacılar bu çalışmalarda farklı metaller, soy metaller ve alaşımların aktivitelerini test etmişlerdir [13-15,17, 19-29]. Literatürde soy metaller arasında rutenyumun, ucuz metaller arasında ise nikelin yüksek aktivite gösterdiği, ekonomik açıdan düşünüldüğünde nikelin daha ön plana çıktığı belirtilmiştir [25]. Birçok çalışmada özellikle aktif metalin iyi dağılımını sağlamak ve yüzey alanını arttırmak için farklı destek maddelerinin kullanıldığı görülmektedir [14, 21, 23, 27].

Bielun, Pelka ve Arabczyk'in [31] yaptığı çalışmada, Fe ve Co katalizörlerin amonyak sentezi ve dekompozisyonu reaksiyonlarındaki etkileri incelenmiştir.

Katalitik amonyak dekompozisyonu atmosferik basınç altında, 400 - 550 °C sıcaklık altında, diferansiyel bir reaktör içerisinde ve düşük amonyak kompozisyonunda (<6%) gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda amonyak sentez reaksiyonu için aktivasyon enerjileri Co ve Fe katalizörler için sırasıyla 268 ve 180 kJ/mol olurken, amonyak dekompozisyonu reaksiyonu içinse sırasıyla 111 ve 138 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Çalışmalar göstermiştir ki Fe katalizörler amonyak sentezinde daha yüksek aktivite gösterirken, Co katalizörler amonyak dekompozisyonunda daha yüksek aktivite vermektedir.

Arabczyk ve arkadaşları [20] çalışmalarında demir katalizörlerle amonyak dekompozisyonunu kinetik yönden incelemişlerdir. Demir katalizörler genellikle amonyak sentezi reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Bu çalışmada Ca, Al ve K ile güçlendirilmiş Fe katalizörlerin amonyak ayrışması reaksiyonuna etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda yapılan ölçüm ve hesaplamalara göre, reaksiyon basıncının 10 MPa'dan 100 MPa'a çıkarılmasıyla reaksiyonun aktivasyon enerjisi 150 kJ/mol'den 220 kJ/mol'e yükselmektedir. Normal basınç altında gerçekleştirilen reaksiyonlarda da 150 kJ/mol'den 240 kJ/mol'e kadar değişen aktivasyon enerjilerine ulaşılmıştır. Aynı şekilde 0,01'den 0,49'a kadar değişen atmosfer basıncının altındaki basınçlarda da çalışmalar yürütülmüş ve 162 kJ/mol'lük bir aktivasyon enerjisi tespit edilmiştir. Arabczyk'e göre sonuçlardaki bu geniş dağılım, farklı bir kaç parametrenin etkisiyle ortaya çıkmış olabilir (örneğin farklı katalizör kompozisyonları). Diğer yandan reaksiyon kinetiği ölçümleri hassas olmayan tekniklerle yapılmıştır.

Amonyakın katalitik dekompozisyonu 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. Denemeler 1-1,5 mm boyutlarındaki PS3 INS demir katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. İndirgenme sonrasında katalizör kompozisyonları yaklaşık olarak %3,3 Al_2O_3 , %3,2 CaO ve %0,8 K_2O şeklinde olmaktadır. Bu katalizörlerin yapısında yaklaşık çapı 30 nm olan elementer α - Fe parçacıklarının bulunduğu bilinmektedir.

Katalizörlerin yaklaşık BET yüzey alanı $11 \text{ m}^2/\text{g}$, ve gözeneklilik katsayısı $\epsilon \approx 0,5$ olarak belirlenmiştir. Yıkama sonrasında K_2O miktarının %0,05'e düştüğü gözlenmiştir. Aktivite çalışmaları atmosferik basınç altında, $325 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Aktivite reaksiyonu öncesinde katalizörler $325 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında $\text{N}_2 - \text{H}_2$ gazları akışında politermal olarak indirgenmişlerdir. Bu gaz karışımı Alüminyum oksit destekli nikel katalizör kullanılarak $650 \text{ }^\circ\text{C}$ de gerçekleştirilen amonyak ayrıştırma reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Çalışmalar göstermiştir ki, Alüminyum oksit ve kalsiyum oksit ile güçlendirilmiş potasyum içermeyen katalizörlerde amonyak dekompozisyonu reaksiyonu nispeten daha hızlı gerçekleşmekte ve aktivasyon enerjisi 87 kJ/mol olarak hesaplanmaktadır. Bahsedilen aktivasyon enerjilerinin demir nitritler üzerinde gerçekleşen amonyak ayrışmasına ait olduğunu da belirtmekte fayda vardır. Netice olarak Arabczyk ve arkadaşlarının çalışmaları göstermiştir ki, demir nitrit katalizörler üzerinde katalitik amonyak dekompozisyonu hızı, amonyak konsantrasyonu ve demir nitrit yüzeylerle doğrudan orantılıdır ve potasyum oksitle güçlendirilmiş demir nitrit katalizörlere göre dört kat daha hızlıdır. 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 [20].

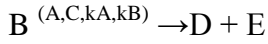
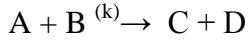
Jedynak ve arkadaşlarının [22] yürüttüğü çalışmada, grafit karbon (yüzey alanı = $440 \text{ m}^2/\text{g}$) destek üzerine K ile güçlendirilmiş Fe katalizörde, 1 bar basınç altında NH_3 dekompozisyonu reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir. Reaksiyon hızına amonyak kısmi basıncı ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Çalışmalar reaksiyonun demir partiküllerin boyut dağılımından etkilendiğini ve küçük partiküllerin daha yüksek hızda gerçekleştiğini göstermiştir. $\text{K}^+-\text{Fe}/\text{C}$ katalizör için aktivasyon enerjisi 166 kJ/mol olarak hesaplanmıştır, bu değer normal demir katalizörde görülen aktivasyon enerjisi ile 167 kJ/mol son derece yakındır. Ancak $\text{K}^+-\text{Ru}/\text{C}$ katalizörüne göre (139 kJ/mol) daha yüksektir. NH_3 sentezi çalışmalarında elde edilen verilere göre $\text{K}^+-\text{Fe}/\text{C}$ katalizöründeki Fe yüzeyleri yüksek basınç altında çalışıldığı takdirde büyük miktarda atomik nitrojen ile kaplanmaktadır. Son zamanlarda sıklıkla yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere saf hidrojen üretimi çalışmaları için amonyağın metal

yüzeylerle etkileşimi metodu incelenmektedir. Genel olarak, bu tip çalışmalar dikkatleri amonyak sentez katalizörleri üzerine çekmektedir. Önceki çalışmalar K^+ -Fe/C şeklindeki grafit karbon destek üzerine K ile güçlendirilmiş Fe katalizörlerin NH_3 sentezinde yüksek aktiviteler verdiğini ve ayrıca aktivitenin Fe iyonlarının dağılımından etkilendiğini göstermektedir. Jedynak ve arkadaşlarının [22] yürüttüğü bu çalışmada ise, K^+ -Fe/C katalizörlerdeki Fe partiküllerinin boyut dağılımının NH_3 ayrışma reaksiyonuna etkileri incelenmiştir. Bunun için farklı miktarlarda Fe içeren aynı grafit karbon destekli ($440 \text{ m}^2/\text{g}$) ve aynı şekilde K ile güçlendirilmiş iki ayrı katalizör hazırlanmıştır. Aktivite sonuçları göstermiştir ki küçük Fe partikülleri içeren katalizörler daha büyük boyutlu Fe partikülleri içeren katalizöre kıyasla neredeyse iki kat daha yüksek TOF göstermektedir. Bu da küçük molekülle Fe kristallerinin katalitik özelliklerinin büyük molekülle Fe kristallerine göre daha avantajlı olduğu anlamına gelmektedir. Bunun nedeni küçük Fe molekülle katalizör üzerindeki NH_3 sentezi reaksiyonunda oldukça aktif olduğu bilinen C-7 aktif sitelerin daha yoğun olmasından ya da K etkisinin iki katalizörde farklı olmuş olmasından kaynaklanabileceğinden bahsedilmiştir [22].

Pelka ve arkadaşlarının [32] yürüttüğü çalışmada ise farklı oranlarda amonyak içeren amonyak - hidrojen gaz karışımı akışında, demir ve demir nitritler üzerinde $400 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında termogravimetrik olarak katalitik amonyak dekompozisyonu reaksiyonu incelenmiştir. Bunun için karıştırmalı tübüler bir diferansiyel reaktör kullanılmıştır. Proses boyunca gaz fazındaki amonyak konsantrasyonu analiz edilmiştir. Giriş ve çıkıştaki amonyak miktarları kullanılarak dönüşüm değerleri belirlenmiştir. Demir ve Demir nitritler üzerinde aktivasyon enerjileri sırasıyla 68 ve 143 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu durum demir katalizörlerin demir nitrit katalizörlere göre daha aktif olduklarını göstermektedir.

Pelka ve Arabczyk'in [33] yürüttüğü çalışmada, paralel olarak yürüyen amonyak dekompozisyonu ve nitritleşme reaksiyonları kinetik açıdan incelenmişlerdir. Buna göre nanokristal yapıdaki demirin(A) amonyakla(B) nitritleşme reaksiyonu sonucunda katı -demir nitrit- (C) ve gaz (D) fazda ürünler oluşmakta, aynı anda da bu nanokristal demir ve oluşan demir nitritlerin katalizörlüğünde, katalitik amonyak

dekompozisyonu gerçekleşmekte ve gaz fazında (D,E) ürünler oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar şematik olarak şu şekildedir;



Bu reaksiyonlarda bir yüzey reaksiyonunun hız belirleyici basamak olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle 623 - 723 K aralığında bir dizi çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada farklı demir nitrit karışımlarının elde edildiği görülmüştür (γ -Fe₄N, ϵ -Fe₃-₂N). Yapılan termogravimetrik ölçümlerle paralel reaksiyonların istenen her noktada hız değerleri belirlenebilmiştir. Katalitik amonyak dekompozisyonu hız ifadesinden elde edilen sonuçlar, nanokristal yapıdaki demir nitritleşme prosesinin hızının da katalitik amonyak ayrışması reaksiyonunda olduğu gibi zamana bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Nitritleşme reaksiyonu α -Fe nitritleşme reaksiyonu esnasında maksimum hıza ulaşmaktadır. Daha sonra görülen nitritleşme reaksiyonları nispeten daha yavaş yürümektedir. Bu durumun nedeni, demir nitrit yüzeyler üzerinde yalnızca demir yüzeylere oranla daha az nitrojen konsantrasyonu olmasıdır [33]. Başka bir çalışmada Grabke ve arkadaşları [34, 35] İnce demir örnekleri ile nitritleşme prosesini incelerken katalizör yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonun sadece reaksiyon başlangıcında hız belirleyici basamak olduğunu, katalizörün iç kısımlarına doğru gerçekleşen difüzyonun ihmal edilebilecek bir düzeyde olduğunu gözlemlemişlerdir. Buna bağlı olarak bu nanokristal demir partiküllerinin üzerinde hiç nitrojen konsantrasyonu tespit edilmediğini belirtmişlerdir. Bunun yanısıra tüm nitritleşme prosesinde amonyak adsorpsiyonu, tüm reaksiyonun hız belirleyici basamağı olmaktadır. Gaz ve katı fazlar arasında reaksiyon dengeye ulaştığında, sadece nitrojen ve/veya demir nitritler üzerindeki katalitik amonyak dekompozisyon reaksiyonunda demirin etkisi ölçülebilmektedir. Bu açıdan, oluşan nitritler üzerindeki nitrojen içeriği sıcaklığa ve gaz fazındaki amonyak konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. Özetle reaksiyon kararlı hale ulaştığında, sistemde hem nitrit oluşumu, hem demir üzerinde amonyak ayrışması hem de demir nitritler üzerinde amonyak ayrışması reaksiyonları oluşmaktadır. Gaz fazındaki reaktanların konsantrasyonu yürüyen kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak

değişmektedir. Bu nedenle, böyle bir sistemin kinetik analizinin yapılabilmesi ve katı madde değişimlerinin incelenebilmesi için, reaksiyona giren gazların kompozisyonlarının belirlenmesi gerekmektedir. Böyle bir analizin yapılması için diferansiyel bir reaktörde termogravimetrik ölçümlerin ve akabinde gaz fazı konsantrasyonu analizi yapabilen cihazların (GC) entegre edilmesi gerekmektedir. Bu sistemin kurulmasıyla reaksiyonun tüm kinetik ölçümlerinin yapılabilmesi mümkün olmaktadır [33]. Pelka ve arkadaşlarının yürüttüğü bu çalışmada, analiz edilen demir; demir-kalsiyum oksit (2,8%) ve alüminyum oksit (3,3 % ile güçlendirilmiş manyetit eritilerek birleştirilmesi (füzyon) ile elde edilmiştir. Daha sonra bu alaşım küçük parçalara ayrılmış ve 1,0 - 1,2 mm aralığında partiküller elde edilmiştir. Alaşım 623 K'de 2 saat, 673 K'de 4 saat, 723 K'de 24 saat ve 773 K'de 24 saat $10 \text{ dm}^3/\text{g.h}$ akış hızındaki saf hidrojen gazı akımında indirgemiştir. Ardından örnekler 1073 K'e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5 saat bekletilmiştir. Bu şekilde malzemenin 42 nm boyutlarında Demir nano kristalleri oluşturması sağlanmıştır. Elde edilen kristallerin BET yüzey alanı $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Katalitik amonyak ayrışması reaksiyonunun incelenmesi sonucunda elde edilen sonuçlar da göstermektedir ki, nanokristal demir nitritleşme prosesi yürürken nitritleşme reaksiyonunun reaksiyon hızı amonyak dekompozisyonu reaksiyonunda olduğu gibi zamana bağlı olarak değişme göstermektedir. Nitritleşme reaksiyonunun en yüksek reaksiyon hızı α -Fe nitritleşme reaksiyonu esnasında görülmektedir. Aynı zamanda amonyak dekompozisyonu reaksiyonunun da en yüksek hızı α -Fe üzerinde görülmektedir ancak bu reaksiyonun hız değeri nitritleşme reaksiyonunun hızıyla kıyaslandığında oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bu durum demir nitrit yüzeyindeki nitrojen konsantrasyonunun saf demir yüzeyleri üzerindeki nitrojen konsantrasyonundan düşük olmasıyla ilgilidir [33].

Ohtsuka ve arkadaşlarının [24] bu çalışmasında, kahverengi kömür karbon destek üzerinde Fe ve Ca katalizörlerle silindirik bir quartz reaktörde amonyaktan hidrojen ve azot elde edilmesi amaçlanmıştır. Katalizör kahverengi kömürün Fe ve Ca iyonları ilavesiyle piroliz edilmesiyle elde edilmiştir. He ile seyreltilmiş 2000 ppm derişimli NH_3 ayrışması reaksiyonunda $750 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve 45,000 l/h akış hızında %2-6 Fe içeren katalizörün %6 Ca ve %8 Fe içeren aktif karbon destekli katalizörlere

göre daha aktif olduğu görülmüştür. TEM görüntülerinden 20 - 50 nm boyutlarındaki demir partiküllerinin daha yüksek performans gösterdiği anlaşılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 850 °C ye çıkarıldığında ise tüm Fe ve Ca katalizörler %100 dönüşüm sağlamaktadır. 2000 ppm derişimli NH₃ gazı H₂ ile karıştırıldığında %2'lik Fe katalizörün 750 °C sıcaklıktaki performansı artmakta, sentez gazı (CO/H₂ = 2) ile karıştırıldığında ise dikkate değer bir miktarda düştüğü görülmektedir. Ancak sentez gazının yanında CO₂ beslemesi yapılması katalizörün normal aktivitesini geri kazanmasını sağlamaktadır. XRD ve TPD ölçümleri Fe ve Ca katalizörlerin önce N içeren öncü maddelerin oluşumu sağladığı ardından N₂'ye dönüşümün gerçekleşmesini sağladığı bir döngüsel mekanizması olduğunu göstermektedir. Aktivite ve karakterizasyon çalışmalarının sonuçları şu şekilde özetlenmektedir; %2 - 6 Fe içeren katalizörlerin 750 °C'de 2000 ppm derişimli NH₃ - He karışımının dekompozisyonunda gösterdiği aktivite %6 Ca ve %8 Fe içeren aktif karbon destekli katalizörlerden yüksek olmaktadır. TEM sonuçları göstermektedir ki, iyi disperse olmuş Fe katalizörler amonyak ayrışmasında etkili rol oynamaktadır. 850 °C sıcaklıkta tüm katalizörler %100 amonyak ayrışması sağlamakta ve stabil performans göstermektedir. 2000 ppm derişimli NH₃ gazı ile H₂, sentez gazı (CO/H₂ = 2) ve CO₂ gazları karıştırılarak da bir dizi aktivite çalışması yapılmıştır. Buna göre, sadece H₂ beslenen sistemde reaksiyon aktivitesi yüksek seyrinde ve daha uzun süre devam etmiştir. Sentez gazı ilavesinde aktivite değerinde gözle görülür bir düşüş yaşanmış, sentez gazına ilaveten CO₂ beslendiğinde ise aktivitenin sadece H₂ beslendiği zamanki değerine geri döndüğü görülmüştür. XRD ve TPD sonuçları göstermiştir ki, %6 Fe ve %6 Ca içeren katalizörlerin dış tabakasında sırasıyla Fe₄N ve CaCN₂ oluşumları gözlenmektedir. Bu bileşenler 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda N₂'ye ayrılmaktadır. Bu durum Fe ve Ca ile katalizlenmiş NH₃ dekompozisyonu reaksiyonlarında bu tip N içeren ara ürünler olduğunu da göstermektedir [24].

Li ve arkadaşlarının yürüttüğü bu çalışmada [11] katalitik amonyak dekompozisyonu reaksiyonu için mikro gözenekli ve makro gözenekli silika kabuk içeren demir nano parçacıkları sentezlenmiştir. Bu şekilde hazırlanan katalizörlerin 650 - 670 °C sıcaklık aralığında %100 amonyak dönüşümü sağladığı görülmüştür. Çekirdek-kabuk yapılı bu katalizörlerin reaksiyon şartlarında son derece stabil olduğu gözlenmiş,

ayrıca silika kabukların demir nano parçacıklarının topaklaşmasına engel olduğu gözlenmiştir. Tersine, çıplak demir nano parçacıklarının 670 °C'de deaktive olduğu ve 63 saat içerisinde amonyak dönüşümünün %18 düştüğü görülmüştür.

Son yıllarda benzersiz yapısal ve fizikokimyasal özelliklerinden dolayı çekirdek-kabuk yapıları materyallerle ilgili çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Silika kaplanmış nanopartiküller biyoloji, optik, elektronik, manyetizma vb gibi bir çok alanda yaygın olarak çalışılmaktadır. Bir nano parçacığın bir kabuk ile sarmalanması nano materyalin hem stabilitesinin hem de bağdaşıklığının güçlenmesini sağlamaktadır. Bu durum malzemenin elektron yükünün, reaktivitesinin ve fonksiyonlitesinin değişmesine neden olmaktadır. Bu teknolojiyle hibrid ve çok fonksiyonlu materyallerin elde edilmesi mümkündür. Kendine has yüzey etkileri dolayısıyla nanopartikül uygulamaları heterojen katalizörler alanında da oldukça istenen bir uygulama olmaya başlamıştır. Ancak bu materyallerde ne yazık ki yüksek sıcaklıklarda stabil olamama, topaklaşma gibi sorunlar yaşanmaktadır. Li ve arkadaşlarının [11] yürütmüş olduğu bu çalışmadaysa amaç nanopartiküllerin kullanılabilirliğinin sürekliliğini sağlamak için bu partiküllerin gözenekli ancak stabil silika kabuğuyla çevrenmesini sağlamaktır. Bu amaçla mikro gözenekli ve mezo gözenekli silika kabuklarla çevrenmiş Fe katalizörler hazırlanmıştır. Ve bu şekilde hazırlanmış katalizörlerin hem aktivitesinin hem de stabilitesinin amonyak dekompozisyonu reaksiyonunda çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Li ve arkadaşlarının [29] yürüttüğü bir diğer çalışmadaysa, mikro ve mezo gözenekli silika kabuklar içeren nano katalizörlere başta veya sonda Cs modifiye edilmiş, ve katalizör difüzyon etkinliğinin büyük oranda yükseldiği ve aktiviteyi de olumlu etkilediği gözlenmiştir.

Liu ve arkadaşları [36] emdirme yöntemi ile SiO₂ destek maddesi üzerine çeşitli geçiş metallere (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ru, Ag, vb) kullanarak katalizörler hazırlamışlar ve amonyaktan hidrojen eldesinde aktivitelerini test etmişlerdir. Hazırlanan metal aktif katalizörler arasında, silika destekli rutenyum (Ru/SiO₂) katalizörünün oldukça yüksek aktivite gösterdiğini, farklı destek maddeleriyle yürütülen çalışmalarda da yine rutenyum esaslı katalizörlerle yüksek

aktivite elde edildiğini belirtmişlerdir. Ancak endüstriyel uygulamalarda, rutenyumun pahalı olmasından dolayı daha düşük maliyetli metaller cazip hale gelmiştir. Liu ve ark. çalışmasında destekli Ni ya da Co içeren katalizörlerinin aktivitelerinin oldukça iyi olduğu ortaya konulmaktadır. Hazırlanan katalizörlerin H_2/N_2 karışımının akışı ile gerçekleşen nitrifikasyon işleminden sonra amonyak ayrışmasında aktiviteleri incelendiğinde, Rutenyum esaslı katalizör için bu durumun pek bir fark yaratmadığı buna karşın Fe katalizörlerinin aktivitesinin nitrifikasyondan sonra arttığı görülmüştür. Fe katalizörlerde gözlenen bu aktivite artışının demir nitrit yapıların oluşumuna bağlı olduğu düşünülmektedir. Nitrifikasyon işleminin, SiO_2 destekli Mo katalizörlerinde de $\gamma-Mo_2N$ oluşumu ile aktiviteyi arttırması Liu ve ark. tarafından yaptıkları çalışmada belirtilmiştir. SiO_2 destekli V, Ti ve W aktif metalli katalizörlerin aktivitelerinin ise nitrifikasyon sonucu pek bir değişim göstermediği, çalışılan koşullar altında çok zor nitrit oluşturdıkları görülmüştür. Bu metallerin nitrifikasyona 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 bileşini için test edilmiş ve her ikisi de silika içerikli malzeme olsa da $MoN_x/SBA-15$ katalizörünün MoN_x/SiO_2 ' ye göre daha yüksek NH_3 dönüşümü verdiği, SBA-15 in yüksek yüzey alanına sahip olması ve düzenli gözenek yapısının olması aktiviteyi arttırıcı şekilde metalin dağılımını ve aktif bileşenin parçacık büyüklüğünün çok daha iyi kontrol edilebilmesini sağlamasından kaynaklandığı ortaya konulmuştur. Liu ve ark. elde ettikleri bu sonuçlar ile destekli Ni, Co veya $\gamma-Mo_2N$ katalizörlerin pahalı olan Ru esaslı katalizörlerin yerini almakta oldukça umut verici sonuçlara sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Bu çalışma kapsamında, amonyaktan yüksek verimle hidrojen üretimi için geçiş metali ve silikat temelli nanokompozit yapıda gözenekli katalizörlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Amonyak ayrışması ile CO_x içermeyen temiz çevre dostu hidrojen eldesi işleminin yaygınlaştırılması ve ticari boyutlara taşınabilmesi için, ucuz olan ve yaygın bulunabilen geçiş metallerinden kobalt ve demir üzerinde durulmaktadır. Yüksek aktivite ve iyi metal dağılımını sağlayan düzenli gözenekli silikat yapıya sahip olması beklenen bu yeni katalizörlerin hazırlanmasında ise doğrudan

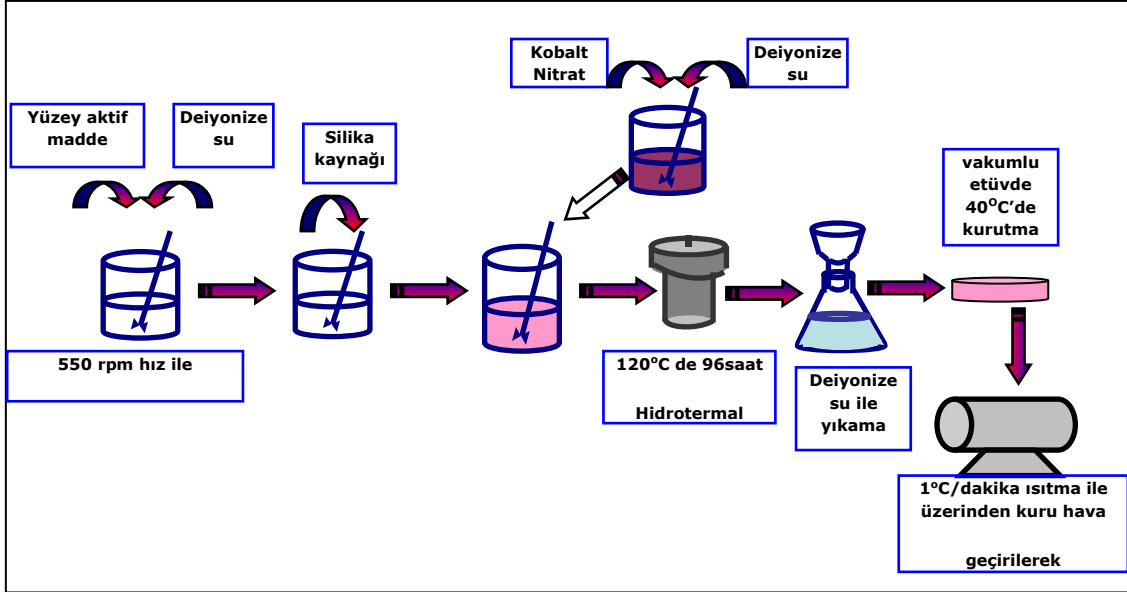
hidrotermal sentez yöntemi seçilmiştir. Sentez aşamasında metal yükleme oranı, farklı metal öncül maddesi, düzenleyici (promoter) katkısı, indirgeme sıcaklığı, indirgeme süresi gibi parametrelerde değişiklikler yapılarak, hazırlanan katalizörlerin özelliklerine ve aktivitelerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca aktivite testleri sırasında, reaksiyon sıcaklığı, amonyak besleme akış hızı gibi işletim parametrelerinde değişiklik yapılarak katalizörlerden en iyi verimin alınabileceği koşullar belirlenmeye çalışılmıştır.

3. DENEYSEL METOD

Çalışma kapsamında, amonyaktan yüksek verimle hidrojen üretimi için geçiş metali ve silikat temelli nanokompozit yapıda gözenekli katalizörler sentezlenmiştir. Geçiş elementlerinden ucuz ve yaygın olarak bulunabilen Co ve Fe metalleri kullanılmış ve katalizörler doğrudan hidrotermal sentez yöntemi uygulanarak hazırlanmışlardır. Hazırlanan katalizörler sabit yataklı akış reaktöründe farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve farklı alıkonuş süresinde test edilmiştir. Katalizörler hazırlanırken metal kaynağı olarak farklı öncül maddesi ve farklı silikat kaynağının kullanılmasının ve sentez çözeltisindeki metal /silika mol oranının değiştirilmesinin, bunun yanı sıra sentez sırasında yapıya eklenen düzenleyici maddenin ve miktarının, katalizörün yapısı ve aktivitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca reaksiyon öncesinde katalizörler indirgenirken uygulanan sıcaklığın ve indirgeme süresinin aktiviteye etkileri araştırılmıştır.

3.1. Sentez Çalışmaları

Katalizörler doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak hazırlanmışlardır. Doğrudan Hidrotermal sentez yöntemi; sentez çözeltisinin hazırlanışı, hidrotermal sentez, yıkama, kurutma ve kalsinasyon aşamalarından oluşmaktadır. Bu aşamaların şematik olarak gösterimi Şekil 3.1' de sunulmaktadır. Bu yöntem ile hazırlanan kobalt içerikli katalizörlerimize ait detaylı bilgiler Çizelge 3.1 ve 3.2 , demir içerikli katalizörlerimize ait bilgi ise Çizelge 3.3'te özetlenmiştir.



Şekil 3.1. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi şematik gösterimi.

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile katalizörlerin hazırlanmasında yüze aktif madde olarak Cetyltrimethylammoniumbromide (CTMABr) $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, (Merck) kullanılmıştır. Silikat kaynağı olarak Tetraethyl orthosilicate (TEOS) ve sodyum silikat (Merck), çözücü olarak ise deiyonize su kullanılmıştır.

Çalışmamız kapsamında aktif metal olarak demir ve kobalt seçilmiş olup kobalt - silikat temelli katalizörlerin hazırlanmasında Cobalt(ous) Nitrate Crystals Reagent, Matheson Coleman & Bell , Kobalt Asetat (Sigma - Aldrich), Kobalt Asetil Asetotat (Sigma - Aldrich) şeklinde farklı kobalt kaynaklarından faydalanırken, demir -silikat temelli katalizörler için öncül madde olarak Fe(III)Nitrat Nanohidrat (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Düzenleyici etkisini incelemek için Potasyum Hidroksit (Sigma - Aldrich) kullanılmıştır.

3.1.2. Doğrudan hidrotermal sentez basamakları

Sentez çözeltisinin hazırlanması

Katalizörlerin hazırlanmasında ilk olarak 13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) 87 ml deiyonize su içinde çözülmüş ve 30°C'de manyetik karıştırıcıda 550-600 rpm hızla berrak bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Bu işlem 15 dakika sürmekte olup, 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, ayrı bir beherde sentez için belirlenen Co/Si ve Fe/si mol oranı sağlayacak şekilde Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3'de belirtilen miktarlarda Kobalt ya da Demir öncül maddesi 5 ml deiyonize suda ya da etanolde çözülmüştür.

Silika kaynağı olarak TEOS kullanılan sentezlerde, silika kaynağının ilavesi tamamlandıktan sonra sentez çözeltisinin pH'ı ölçüldüğünde değer 3,00 - 4,00 düzeylerinde olduğu görülmüştür. Asidik yöntem olarak nitelendirdiğimiz bu yöntemde TEOS'un eklenmesini takiben metal çözeltisi damla damla sentez çözeltisine eklenmiştir. Ardından hidrotermal sentez aşamasına geçilmiştir.

Düzenleyici (promoter) olarak potasyum (K) kullanılan katalizörlerde hazırlanmış TEOS içeren çözeltiye 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.

Silika kaynağı olarak Sodyum Silikat kullanılan sentezlerde, silikat kaynağının tamamen eklenmesinin ardından yapılan pH ölçümü ortalama 11,90 değerini göstermiş olup, 4 N H₂SO₄ kullanılarak pH 11'e ayarlanmış ardından hazırlanan metal çözeltisi damla damla çözeltiye ilave edilmiştir. Metal eklemesi tamamlandıktan sonra sentez çözeltisi yaklaşık 30 dk daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiş, ardından hidrotermal sentez aşamasına geçilmiştir.

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



Resim 3.1. Katalizör Sentez Aşaması

Hidrotermal sentez

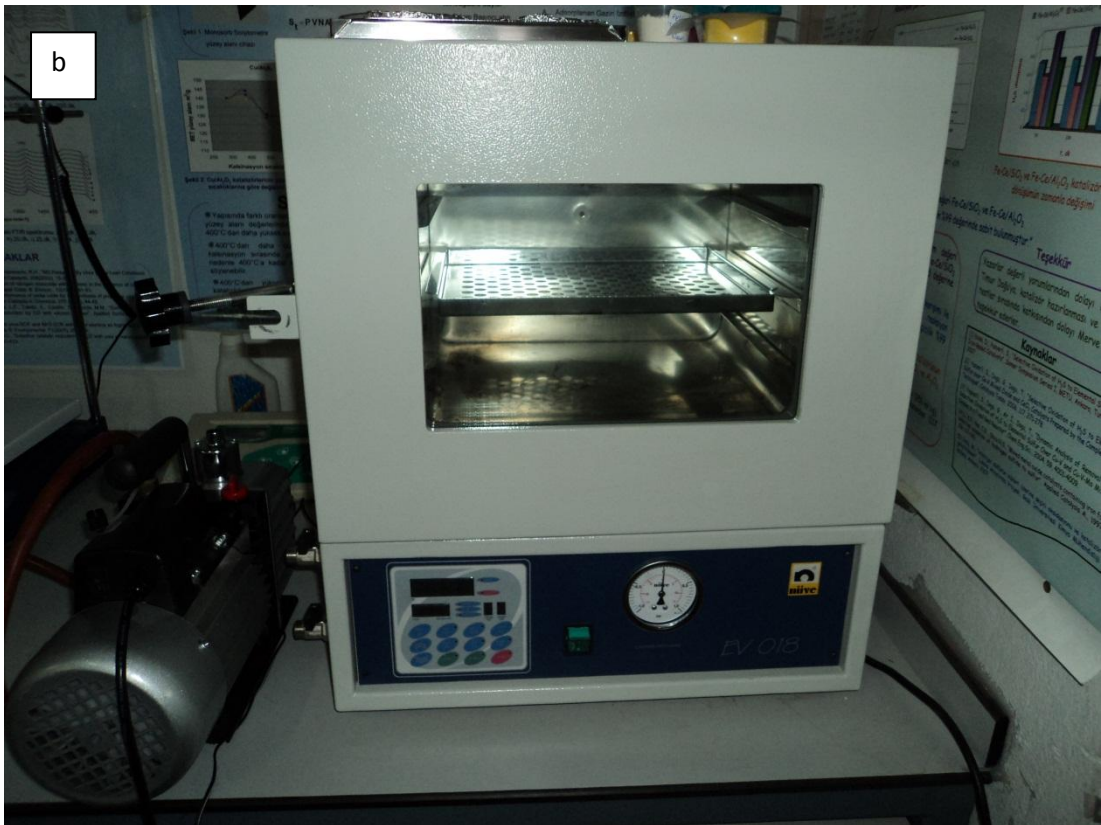
Elde edilen çözelti, Resim 3.2' de sunulan teflon kaba alınmış ve paslanmaz çelikten otoklava yerleştirilip, 96 saat boyunca sıcaklığı 120°C olarak ayarlanan etüvde atmosferik koşullarda hidrotermal sentezi gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.2. Hidrotermal Sentez için Kullanılan Teflon Kap ve Çelik Otoklav

Yıkama ve kurutma

Otoklavdan çıkan malzeme deiyonize su ile karıştırılıp Resim 3.3.a'da gösterilen sistem ile filtrelenecek yapıya girmemiş malzemelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Malzeme 300 ml deiyonize su içine alındıktan sonra 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılıp ardından filtrelenmiştir. Elde edilen atık sıvının pH değeri okunmuş ve bu değer sabitlenene kadar işlem tekrar edilmiştir. Yıkanan malzeme 40°C'de vakumlu etüvde 3-4 gün süresince kurutulmuştur (Resim 3.3.b)



Resim 3.3. (a) Yıkama, (b) Vakumlu kurutma sistemleri

Kalsinasyon

Son basamak olan kalsinasyon işleminin amacı gözeneklerde bulunan yüzey aktif malzemenin belirli sıcaklıkta kuru hava ile reaksiyona girmesi sağlanarak gözeneklerin boşaltılmasını ve ayrıca yapıya girmeyen diğer malzemelerin de yüksek sıcaklıkta yapıdan uzaklaşmalarını sağlamaktır. Kurutulan malzeme havanda dövülerek küçük parçalara ayrıldıktan sonra membran filtreli quartz tüpe alınır ve 1°C/dak ısıtma hızı ile 550°C ye ısıtılıp 6 saat süresince bu sıcaklıkta üzerinden kuru hava geçirilerek kalsine edilmiştir. Kalsinasyonu tamamlanan numunelerin karakterizasyon çalışmalarına geçilmiştir.

Çalışma kapsamında Çizelge 3.1.'de görüldüğü üzere kobalt nitrat öncülü kullanılarak 3 ayrı grupta katalizör sentezlenmiştir. Silika kaynağı olarak TEOS kullanılarak hazırlanan katalizörler CSA grubu olarak CSA05, CSA10 ve CSA15 şeklinde , sodyum silikat kullanılarak hazırlanan katalizörler ise CSB grubu olarak CSB05, CSB10 ve CSB15 şeklinde adlandırılmışlardır. Düzenleyici (KOH) kullanılarak hazırlanan katalizörler ise CSAK05, CSAK10 ve CSAK15 olarak adlandırılmaktadır. Daha önce belirtildiği üzere bu katalizörler silika kaynağı olan TEOS kullanılarak hazırlanmışlardır ancak sentez aşamasında çözeltiye KOH eklenerek pH 11.00'e ayarlanarak ardından metal yüklemesi yapılmıştır. Hazırlanan tüm katalizörler için sentez çözeltisindeki Co/Si mol oranı 0,05, 0,10 ve 0,15 olarak ayarlanmış ve isimlendirmede belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. Kobalt Nitrat kullanılarak hazırlanan katalizörler

| Katalizörler | CSA05 | CSA10 | CSA15 | CSB05 | CSB10 | CSB15 | CSAK05 | CSAK10 | CSAK15 |
|---|------------|------------|------------|--|--|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Kullanılan Kimyasallar | Co/Si=0,05 | Co/Si=0,10 | Co/Si=0,15 | Co/Si=0,05 | Co/Si=0,10 | Co/Si=0,15 | Co/Si=0,05 | Co/Si=0,10 | Co/Si=0,15 |
| TEOS (MERCK) | 15,64 mL | 15,64 mL | 15,64 mL | | | | 15,64 mL | 15,64 mL | 15,64 mL |
| Sodyum Silikat (MERCK) | - | - | - | 11,30 mL | 11,30 mL | 11,30 mL | - | - | - |
| Deiyonize Su | 87,00 mL | 87,00 mL | 87,00 mL | 87,00 mL | 87,00 mL | 87,00 mL | 87,00 mL | 87,00 mL | 87,00 mL |
| Yüzey Aktif Madde (Cetyl trimethyl ammonium bromide - | 13,20 g | 13,20 g | 13,20 g | 13,20 g | 13,20 g | 13,20 g | 13,20 g | 13,20 g | 13,20 g |
| Kobalt Nitrat | 1,0271 g | 2,0542 g | 3,0813 g | 1,0271 g | 2,0542 g | 3,0813 g | 1,0271 g | 2,0542 g | 3,0813 g |
| Silika kaynağı eklendikten sonra pH | 3,90 | 3,75 | 3,80 | 11,90 (4 N H ₂ SO ₄ ile 11,00'e ayarlandı) | 11,95 (4 N H ₂ SO ₄ ile 11,00'e ayarlandı) | 11,85 (4 N H ₂ SO ₄ ile 11,00'e ayarlandı) | 3,90 (KOH ile 11,00'e ayarlandı) | 4,25 (KOH ile 11,00'e ayarlandı) | 4,11 (KOH ile 11,00'e ayarlandı) |
| Metal ilavesinden sonra pH | 3,85 | 3,72 | 3,75 | - | - | - | 8,35 | 7,66 | 8,27 |

Çizelge 3.2.'de kobalt öncüsü olarak kobalt nitrat yerine kobalt asetil asetonat ve kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizörlere ait deneysel veriler bulunmaktadır. Literatürde kobalt kaynağı değiştirilerek hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinde değişiklik olduğu görülmüş bu nedenle farklı kobalt kaynakları kullanılarak da benzer katalizörler hazırlanmıştır [40]. Bu katalizörlerin hazırlanmasında silikat kaynağı olarak sodyum silikat kullanılmış olup, kobalt kaynağı olarak kobalt asetil asetonat kullanılan katalizörler CAASB05, CAASB10 ve CAASB15 olarak; kobalt asetat kullanılan katalizörler ise CATSB05, CATSB10 ve CATSB15 olarak adlandırılmıştır. Co/Si mol oranları diğer katalizörlerde de olduğu gibi sırasıyla 0,05 0,10 ve 0,15 olacak şekilde hazırlanmışlardır.

Çizelge 3.2. Kobalt öncül maddesi değiştirilerek hazırlanan katalizörler

| Katalizörler | CAASB05 | CAASB10 | CAASB15 | CATSBO5 | CATSBO10 | CATSBO15 |
|---|--|--|--|--|---|--|
| Kullanılan Kimyasallar | Co/Si= 0,05 | Co/Si= 0,10 | Co/Si= 0,15 | Co/Si= 0,05 | Co/Si= 0,10 | Co/Si= 0,15 |
| 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 | 11,30 mL | 11,30 mL |
| Yüzey Aktif Madde (Cetyl trimethyl ammonium bromide - | 13,20 g | 13,20 g | 13,20 g | 13,20 g | 13,20 g | 13,20 g |
| Etanol | 15,00 mL | 17,50 mL | 20,00 mL | 15,00 mL | 17,50 mL | 20,00 mL |
| Kobalt Astat | - | - | - | 0,6247 g | 1,2494 g | 1,8741 g |
| Kobalt Asetat Asetonat | 0,9075 g | 1,8150 g | 2,7225 g | - | - | - |
| Silika kaynağı eklendikten sonra pH | 11,88 (4N H ₂ SO ₄) ile pH 11,00 e düşürüldü) | 11,85 (4N H ₂ SO ₄) ile pH 11,00 e düşürüldü) | 11,85 (4N H ₂ SO ₄) ile pH 11,00 e düşürüldü) | 11,85 (4N H ₂ SO ₄) ile pH 11,00 e düşürüldü) | 11,85 (4N H ₂ SO ₄) ile pH 11,00 'e düşürüldü) | 11,85 (4N H ₂ SO ₄) ile pH 11,00 e düşürüldü) |
| Metal ilavesinden sonra pH | 10,85 | 10,78 | 10,70 | 10,40 | 10,00 | 9,65 |

Çizelge 3.3’de demir-silikat temelli katalizörlere ait detaylı bilgilerde görüldüğü üzere tüm katalizörlerde öncül madde olarak Demir III Nitrat Nonahidrat kullanılmıştır. FSB05, FSB10 ve FSB15 katalizörleri silika kaynağı olarak sodyum silikat kullanılarak hazırlanmış katalizörlerdir. Fe/Si mol oranları sırasıyla 0,05 0,10 ve 0,15 olarak ayarlanmıştır. FSAK05, FSAK10 ve FSAK15 katalizörleri ise silika kaynağı olarak TEOS kullanılmış ardından KOH ile pH’ı 11,00’e ayarlanarak hazırlanmış katalizörlerdir. Bu katalizörler için hazırlanan sentez çözeltisinde de Fe/Si mol oranları sırasıyla 0,05 0,10 ve 0,15 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çizelge 3.3. Demir Silikat temelli katalizörler

| Katalizörler | FSB05 | FSB10 | FSB15 | FSAK05 | FSAK10 | FSAK15 |
|--|--|--|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Kullanılan Kimyasallar | Fe/Si= 0,05 | Fe/Si= 0,10 | Fe/Si= 0,15 | Fe/Si= 0,05 | Fe/Si= 0,10 | Fe/Si= 0,15 |
| 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 | - | - | - |
| 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 |
| TEOS (MERCK) | - | - | - | 15,64 mL | 15,64 mL | 15,64 mL |
| Demir III Nitrat Nonahidrat | 1,4257 | 2,8514 | 4,2771 | 1,4257 | 2,8514 | 4,2771 |
| Silika kaynağı eklendikten sonra pH | 11,53 (4N H ₂ SO ₄ ile pH 11,00 e düşürüldü) | 11,42 (4N H ₂ SO ₄ ile pH 11,00 e düşürüldü) | 11,96 (4N H ₂ SO ₄ ile pH 11,00 e düşürüldü) | 4,10 (KOH ile pH 11,00 e ayarlandı) | 4,30 (KOH ile pH 11,00 e ayarlandı) | 4,00 (KOH ile pH 11,00 e ayarlandı) |
| Metal ilavesinden sonra pH | 9,53 | 7,23 | 4,13 | 8,00 | 4,00 | 3,00 |

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında hazırlanmış olan katalizörlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla, TGA/DTA, XRD (X Işını Kırınım Deseni), Azot Adsorpsiyon Desorpsiyonu, SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) ve EDS (Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi) analizleri gerçekleştirilmiştir.

TGA (Termal Gravimetrik Analiz)

Hidrotermal sentezin son basamağı olan kalsinasyon işleminde, hazırlanan katalizörlerde gözenekli yapının elde edilmesi amacıyla, sentez çözeltisine kalıp olarak kullanılmak üzere eklenen yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması amaçlanmakta olup, uygun olan sıcaklığın belirlenmesi amacı TGA-DTA analizleri Dupont 951 Markalı Termal Analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

XRD (X Işını Kırınım Deseni)

Malzemelerin kristal yapılarının belirlenmesi için ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan Rigaku D/MAX2200 difraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde, veriler 2θ Bragg açısında, $1-90^\circ$ arasında kaydedilmiştir.

Azot Adsorpsiyon Desorpsiyonu

Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin belirlenebilmesi ve çap dağılımlarıyla ilgili bilgi edinilebilmesi için azot adsorpsiyon desorpsiyon analizi tekniği kullanılmıştır. Bunun için Quantachrome Autosorb-1-C/MS cihazı kullanılmış ve analiz öncesi numuneler 16 saat süresinde 110°C de degas işlemine tabi tutulmuştur.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu)

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

EDS (Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi)

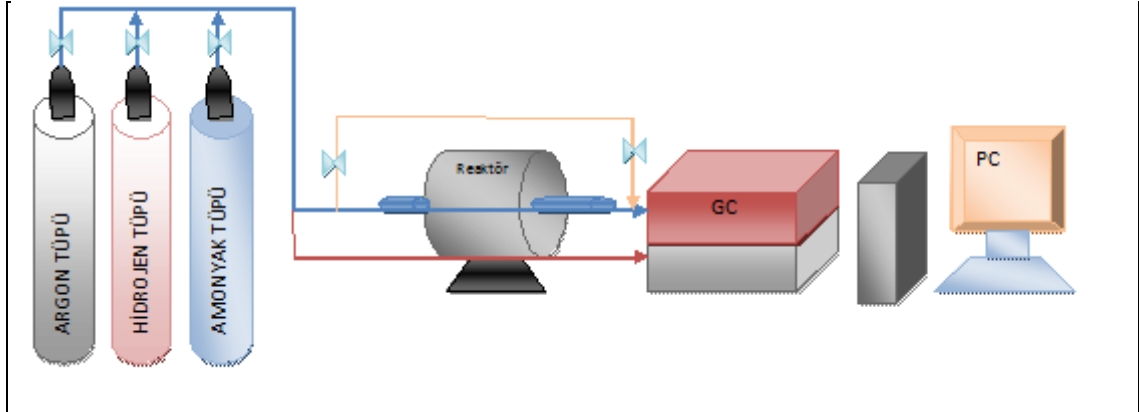
Malzeme içerisindeki metalin konsantrasyonunu belirlemek amacıyla EDS analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Jeol Marka JSM-6400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. Katalizör Aktivite Çalışmaları

Hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri sabit yataklı akış reaktöründe test edilmiştir. Bu çalışma için TUBİTAK 109M560 projesinin desteği ile kurulmuş olan reaksiyon sisteminin fotoğrafı Resim 3.4' de gösterilmiştir. Reaksiyon sisteminin şematik gösterimi ise Şekil 3.2' de görülebilmektedir.



Resim 3.4. Reaksiyon Sistemi Fotoğrafi



Şekil 3.2. Reaksiyon Sistemi Şematik Gösterimi

Şekil 3.2'de şematik bir gösterimi sunulan reaksiyon sisteminde içerisine reaktörün yerleştirildiği bir adet sıcaklık kontrollü yatay tüp fırın (Protherm), ürün analizlerinin eş zamanlı bir şekilde yapılması için online bağlanmış SRI 8610C model gaz kromatografi cihazı ve verilerin alındığı bilgisayar, taşıyıcı gaz olarak kullanılan saf Argon, indirgeme için kullanılan saf Hidrojen (99,99 saflıkta) gazı ve besleme gazı olarak saf amonyak gazı içeren tüpler ve bunların kontrolü sağlayan iğne vana bulunmaktadır. Ayrıca sistemden geçirilecek gazların oda koşullarında akış hızlarının ayarlanması için bir by-pass hattı çekilmiştir. Katalizörler belirlenen miktarda tartılıp paslanmaz çelikten yapılan (1/4 in çap) reaktörün orta bölgesine kenarlardan quartz yün ile desteklenerek yerleştirilmektedir. Reaksiyon çalışmasından hemen önce katalizöre 400 °C sıcaklıkta 60 mL/dk akış hızında 2 saat süreyle saf hidrojen gazı akışında indirgeme işlemi yapılmaktadır. Literatürde, kobalt silikat katalizörlerinin amonyak parçalaması ile hidrojen üretiminde uygulamasına dair çalışmalar nadir olduğu için indirgeme sıcaklığı 400 ile 500 °C olarak çalışılmış, indirgeme süresinin tespiti için ise farklı sürelerde (1,2 ve 3 saat) indirgemeler gerçekleştirilmiş ve bu parametrelerin katalizörlerin aktivitesine etkileri incelenmiştir. Bununla ilgili tartışmalar Bölüm 4.2.1 ve 4.2.2'de detaylıca yapılmaktadır. İndirgeme işleminin ardından Argon gazı ile 300 mL/dk akış hızında 30 dk temizleme (purge) işlemi yapılmıştır. Ardından besleme gazı olarak saf amonyak 250 ml/dak 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 inceleme üzere akış hızı 60ml/dak olarak değiştirilerek deneyler tekrarlanmıştır.

Reaksiyon sırasındaki gelişmeleri online takip etmek için reaktör çıkışına bir hat ile bağlanmış olan Gaz Kromatografi cihazında Porapak Q kullanılmış olup besleme amonyak ve ürün hidrojen ile azotun iyi bir şekilde ayrılmasını sağlamak üzere kolon 35 °C de 5,30 dakika boyunca tutulmaktadır. Bu süreçte sırasıyla hidrojen (0,60 dak), azot (1,1 dak) ve amonyak (4,0 dakika) gözlenmektedir.

Gaz Kromatografi cihazı TCD içermekte olup TCD sıcaklığı 180 °C, taşıyıcı olarak kullanılan argon basıncı ise 18 psi değerindedir. Ürün dönüşümünün sayısal olarak belirlenmesi için mol oranı %30 Hidrojen, %30 amonyak ve %40 azot içeren gaz karışımı ile (Air Products) kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Dönüşüm hesaplamasında, cihazdan alınan alan verileri ile kullanılacak olan kalibrasyon faktörleri azot için 1, hidrojen için 0,1477 ve amonyak için 0,5079 olarak belirlenmiştir.

Dönüşüm değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır.

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

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

Çizelge 3.4'de hazırlanan katalizörler ile gerçekleştirilen aktivite testlerinde kullanılan indirgeme sıcaklıkları, indirgeme süreleri ve amonyak akış hızı değerleri detaylı bir şekilde belirtilmiştir. Standart olarak indirgeme süresi 120 dk, indirgeme sıcaklığı 400 °C ve amonyak akış hızı da 230 – 250 ml/dk olarak çalışılmış olup, bu parametrelerde yapılan değişikliklerin aktiviteye etkisinin belirlenebilmesi amacıyla farklı koşullarda da aktivite testleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.4. Katalizörlere göre çalışılan reaksiyon parametreleri listesi

| KATALİZÖR AKTİVİTE TESTLERİ | İNDİRGEME SÜRESİ (dakika) | İNDİRGEME SICAKLIĞI (°C) | AMONYAK AKIŞ HIZI (mL/dk) |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| CSA05 | 120 | 400 | 230 |
| CSA10 | 120 | 400 | 230 |
| CSA15 | 120 | 400 | 230 |
| CSB05 | 120 | 400 | 250 |
| CSB10 | 120 | 400 | 250 |
| CSB10* | 120 | 500 | 250 |
| CSB10** | 120 | 400 | 60 |
| CSB15 | 120 | 400 | 250 |
| CSB15* | 180 | 400 | 250 |
| CSB15** | 60 | 400 | 250 |
| CSAK05 | 120 | 400 | 250 |
| CSAK10 | 120 | 400 | 250 |
| CSAK15 | 120 | 400 | 250 |
| CSAK15* | 120 | 400 | 60 |
| CAASB05 | 120 | 400 | 250 |
| CAASB10 | 120 | 400 | 250 |
| CAASB15 | 120 | 400 | 250 |
| CATSB05 | 120 | 400 | 250 |
| CATSB10 | 120 | 400 | 250 |
| CATSB15 | 120 | 400 | 250 |
| FSAK05 | 120 | 400 | 250 |
| FSAK05* | 120 | 400 | 61,20 |
| FSAK05** | 120 | 500 | 250 |
| FSAK10 | 120 | 400 | 250 |
| FSAK15 | 120 | 400 | 250 |
| FSAK15* | 140 | 400 | 250 |
| FSAK15** | 180 | 400 | 250 |
| FSB05 | 120 | 400 | 250 |
| FSB10 | 120 | 400 | 250 |
| FSB15 | 120 | 400 | 250 |

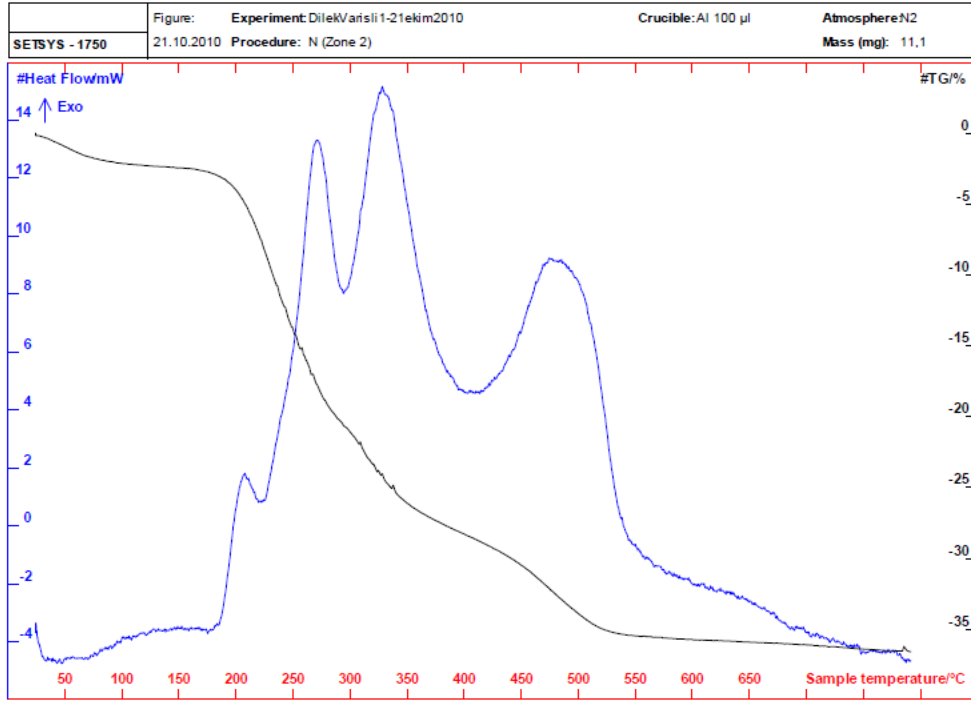
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. TGA/DTA Analizi sonuçları

Kobalt-silikat temelli katalizörler için elde edilen TGA/DTA sonucu Şekil 4.1.'de sunulmaktadır. Elde edilen bu sonuç yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması için 550 °C'nin uygun olduğunu göstermektedir.

Grafikte, 25 - 115 °C'de aralığında oluşan kütle kaybının yapıdan hidrat suyun uzaklaşmasıyla ilgili olduğu görmekteyiz. 200-320 °C ve 350-550 °C arasında gözlenen endotermik pik yapıdan yüzey aktif maddenin uzaklaştığını işaret etmektedir. Sıcaklığın 350-550 °C olduğu aralıkta gözlenen kütle kaybının katalizörde gerçekleşen yapısal değişikliklerden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Girardon ve arkadaşlarının [37, 38] çalışmalarında da belirttikleri gibi, kobalt nitrat anyonlarının parçalanması endotermik bir reaksiyon olup, 150 °C 'de Co_3O_4 kristal yapıları oluşmaya başlamaktadır. 500-850 °C sıcaklık aralığında da Co_3O_4 oluşumu gözlenmektedir. Sıcaklık 940 °C'ye ulaştığıdaysa Co_2SiO_4 oluşumu gözlenmeye başlanmaktadır [39]. Özetle 550 °C yüzey aktif maddenin yapıdan tamamen uzaklaşması ve aktif Co_3O_4 kristalleri oluşması için uygun bir sıcaklık olarak bulunmuştur. Hazırlanan tüm katalizörlerimizde kalsinasyon sıcaklığı olarak 550 °C tercih edilmiştir. Çalışılan tüm katalizör tipleri için TGA/DTA analiz grafikleri EK-6'da sunulmuştur.



Şekil 4.1. Kobalt - Silikat temelli katalizörlerin kalsinasyon öncesi TGA/DTA sonucu

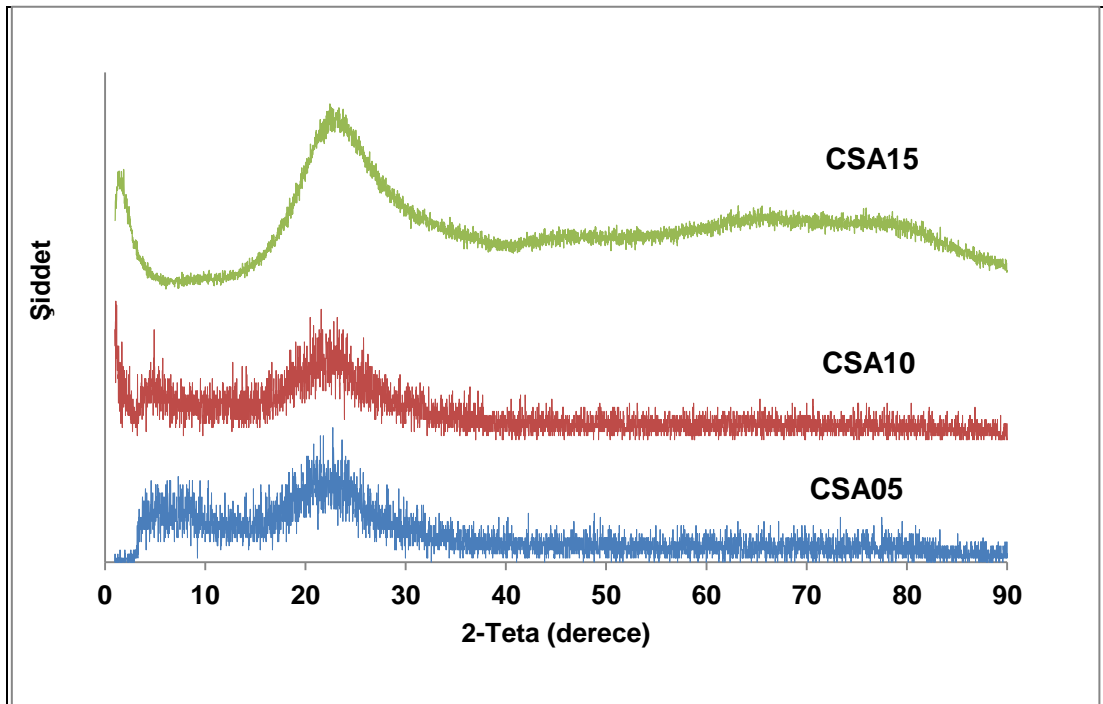
4.1.2. XRD (X-Ray ışını kırınım deseni) sonuçları

Kobalt ve Demir silikat temelli nanokompozit yapıdaki katalizörlerin kalsinasyon işlemi tamamlandıktan sonra X-ışını kırınım analizleri yapılmıştır.

Kobalt - silikat temelli katalizörler için XRD sonuçları

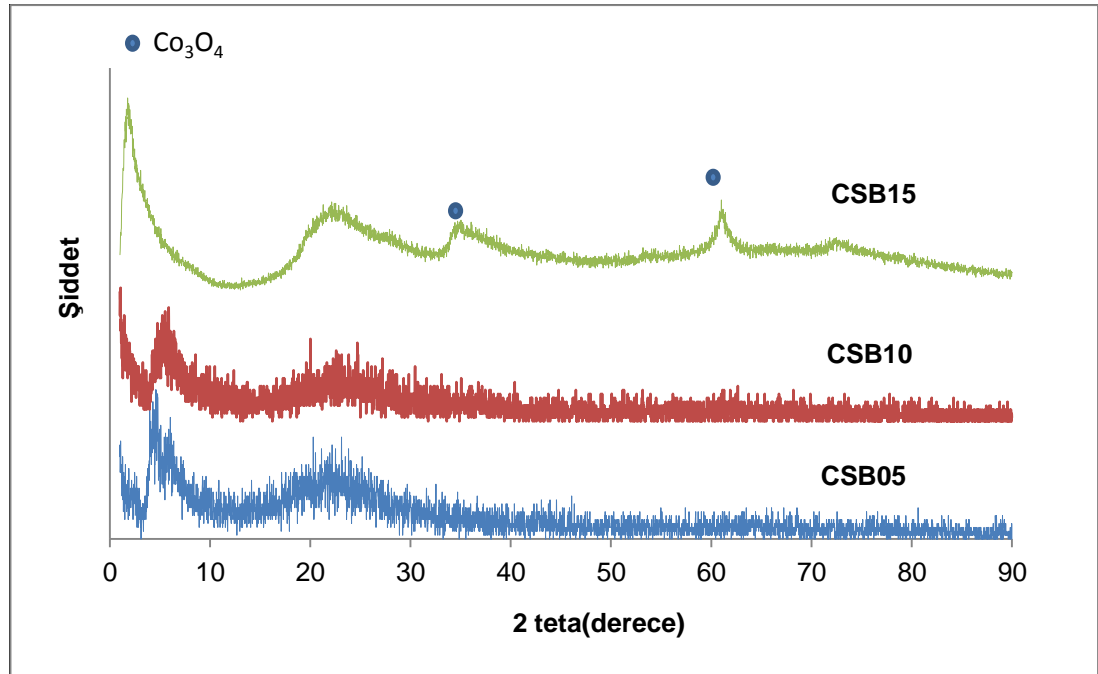
Farklı Co/Si mol oranında asidik yol kullanılarak hazırlanan CSA grubu katalizörlerine ait XRD sonuçları Şekil 4.2’de sunulmaktadır. X Işını kırınım deseninde 1-10° arasında sinyaller 3 katalizörde de gözlenmekte olup bu durum mezogözenekli yapının oluşumu ile açıklanmaktadır. Altıgen şeklinde düzenli bir dizilimi olan mezogözenekli silika yapısına sahip olan MCM-41 malzemesinin X ışını kırınım deseninde 2,30° 3,90° 4,47° ve 5,90°[43] açılarında karakteristik Bragg pikleri bulunmakta olup, sentezlenen katalizörlerde genel olarak 1,90° 2 teta açısında gözlenen pikin bu katalizörlerin yapısında da mezogözeneklerin

bulduğunu ancak yansıma piklerinin görülmemesinin uzun dizilimlerde deformasyonların oluştuğunu işaret etmektedir. Mezogözenekli yapı, Bölüm 4.1.3' de sunulmakta olan azot fizisorpsiyon analizleri ile desteklenmektedir. Tüm katalizörler için 2 teta açısında 20-30° aralığında amorf silika yapısını gösteren geniş bir pik olduğu gözlenmektedir. Kobalt ya da kobalt oksit kristallerini işaret eden pikler bu katalizörler için gözlenmemektedir. Jablonski ve arkadaşları [39] kobalt nitrat öncüsü ile hazırlanmış ve 773 K'de kalsine edilmiş katalizörlerde Co_3O_4 kristallerinin oluştuğunu gözlemiştir. Ayrıca Song ve Özkan'ın [40] yürütmüş olduğu çalışmada 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edilen kobalt nitratın tamamen ayrıştığı ve kübik yapıdaki Co_3O_4 yapısının oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. Santos ve arkadaşlarının [41] yürüttüğü çalışmada ise $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanoparçacıkları kullanılarak hazırlanmış ve 700 °C'de kalsine edilmiş kobalt-silika kompozit katalizörlerin XRD analizlerinde Co_3O_4 spinel fazı ve amorf silika yapısı oluştuğu gözlenmiştir. Bu bilgilere dayanarak 550 °C'de kalsine edilmiş CSA grubu katalizörlerde kobalt oksit yapısının oluşması beklenmiştir fakat Co_3O_4 kristallerine ait pikler gözlenememiştir, bu durum kobaltın amorf silika yapısında çok iyi dağılmış olmasıyla açıklanmaktadır.



Şekil 4.2. CSA grubu katalizörler için XRD sonuç grafiği

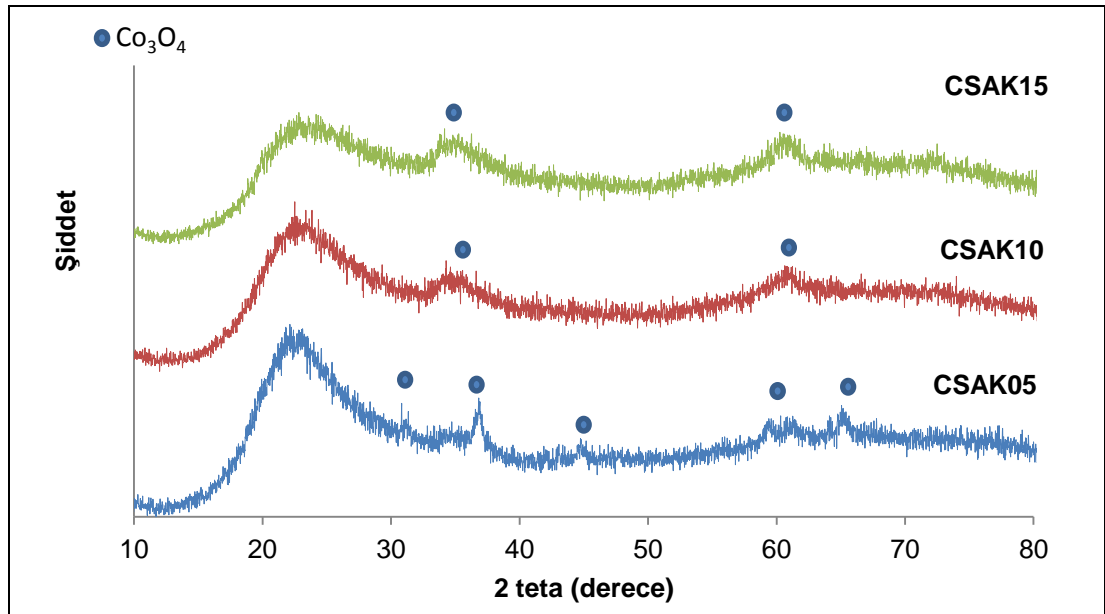
Bazık yolla hazırlanan CSB serisi katalizörlerin X ışını kırınım desenleri Şekil 4.3’de sunulmaktadır. Düşük açı bölgesinde ($2\theta < 10^\circ$) görülen ve oldukça belirgin olan pikler mezogözenekli yapının oluştuğunu işaret etmektedir. Her 3 katalizörde amorf silika yapısı görülmektedir. CSB05 ve CSB10 katalizörlerinde Co ya da Co oksit kristal yapılarına ait pikler görülmemesine karşın CSB15 katalizörünün XRD sonucunda ise 2θ açısının $34,4^\circ$ ve $60,8^\circ$ değerlerinde belirgin pikler 2θ açısının $65,1^\circ$ olduğu yerde ise çok düşük şiddetli bir pik oluşumu gözlenmiştir. Bu pikler Co_3O_4 kristal yapısını işaret etmektedir. Benzer yapı Khodakov ve arkadaşlarının [42] MCM-41, SBA-15 gibi mezogözenekli destek maddesi üzerine kobalt nitrat öncül maddesi kullanarak ıslak emdirme yöntemi ile hazırladıkları ve üzerinden kuru hava geçirerek 500°C de kalsine ettikleri malzemelerde de görülmektedir. Benzer şekilde, Girardon ve arkadaşları [37] 423 K ’de Kobalt nitratın endotermik bozunmaya uğrayarak Co_3O_4 kristallerini oluşturduğu sonucuna varmaktadırlar.



Şekil 4.3. CSB grubu katalizörler için XRD sonuç grafiği

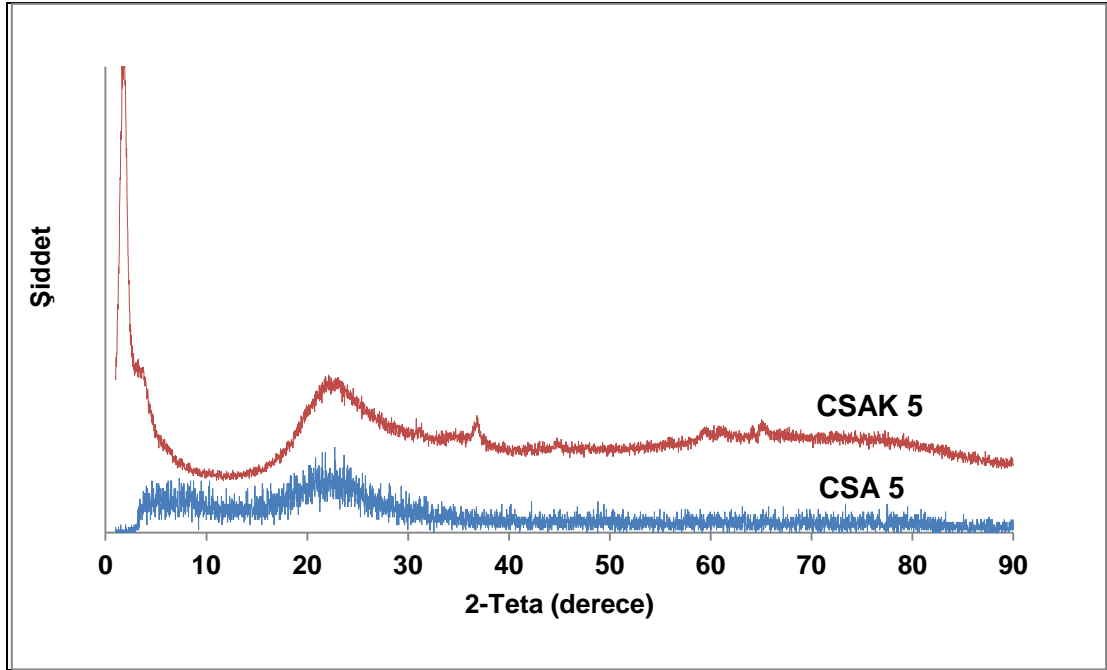
Şekil 4.4’te düzenleyici olarak KOH kullanılarak hazırlanmış CSAK grubu katalizörleri için XRD analizi sonuçları görülmektedir. CSAK05 için 2θ açısı

30,24° (220), 36,44° (311), 43,10° (400), 58,40° (511) ve 64,12° (440) gözlenen pikler Co_3O_4 kristal yapısını göstermektedir. CSAK10 ve CSAK15 katalizörlerinin XRD analizlerinde ise Co_3O_4 yapısını 2 teta açısının 32-38° (311) ve 57-62° (511) aralığında görülen geniş pikler işaret ediyor. (311) difraksiyon eğrisinden faydalanarak Sherrer denklemi kullanılarak Co_3O_4 kristalinin boyutunun 12,6 nm olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. CSAK grubu katalizörler için XRD sonuç grafiği

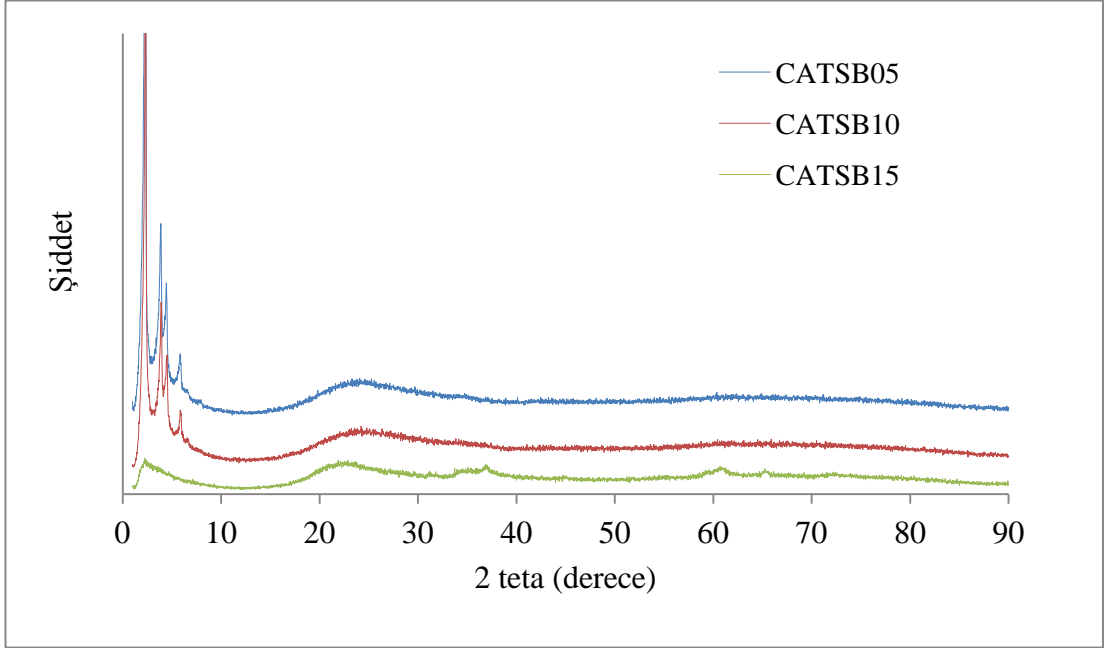
Düzenleyici (promoter) kullanılarak hazırlanan katalizörlerde KOH maddesinin katalizörün yapısında yarattığı etkiyi inceleyebilmek için, aynı Co/Si (0,05) mol oranında, düzenleyici içeren CSAK05 ve içermeyen CSA05 katalizörlerin XRD sonuçları karşılaştırıldığında (Şekil 4.5) CSAK05 katalizörünün yapısında Co_3O_4 kristal yapısı görülürken düzenleyici kullanılmadan hazırlanan CSA05 katalizöründe kobalt oksitinin yapı içinde iyi bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir.



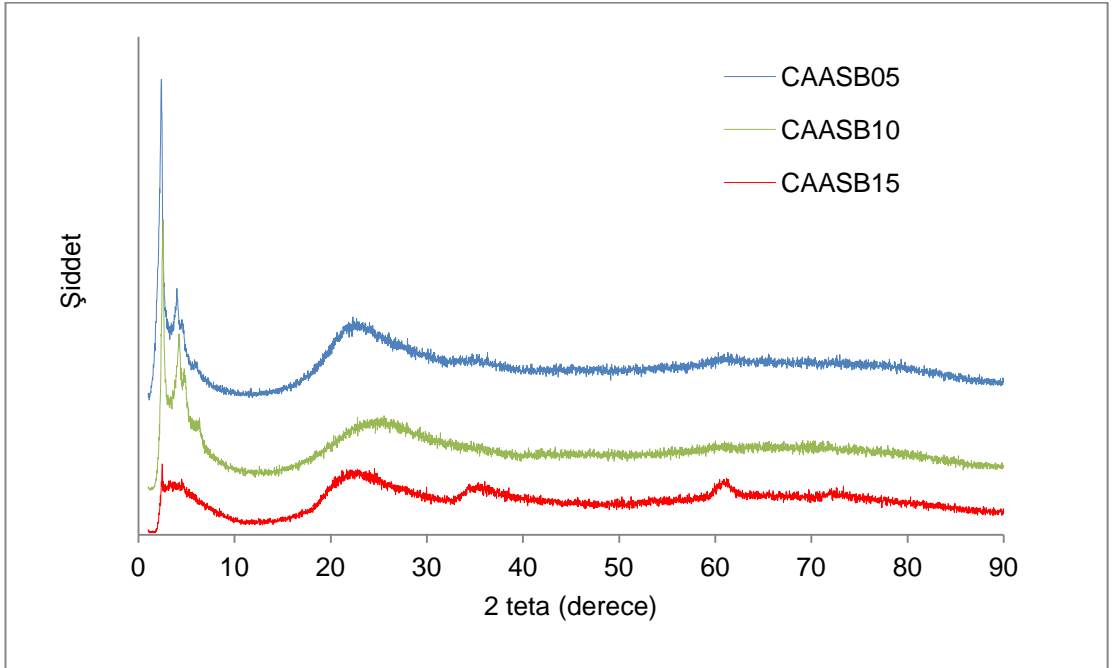
Şekil 4.5. CSAK05 ve CSA05 katalizörlerin karşılaştırmalı XRD sonuç grafiği

Kobalt asetat öncül maddesi kullanılarak hazırlanan kobalt-silikat temelli katalizörlere ait XRD sonuçları Şekil 4.6' da sunulmaktadır. Mezogözenekli yapıya sahip olan CATSB grubundaki katalizörlerde kobalt oksit kristalleri amorf silika yapı içerisinde dağılım göstermektedir.

Kobalt öncül maddesi olarak kobalt asetil asetonat kullanarak hazırlanan kobalt-silikat temelli katalizörlere ait XRD sonuçları Şekil 4.7' de sunulmaktadır. Co/Si mol oranı 0,05 ve 0,10 olan CAASB05 ve CAASB10 katalizörlerinde düzenli gözenek yapısını işaret eden ana pik 2 teta açısının $2,24^{\circ}$ olduğu noktada görülmekte olup yansımaları da oluşmuştur. Daha yüksek kobalt yüklemesinin bir takım deformasyonlara neden olduğu bu nedenle ana pik oluşurken yansımalarının oluşmadığı düşünülmektedir. Amorf silika yapısı hazırlanan tüm katalizörlerde mevcut iken Co_3O_4 kristal yapısı CAASB15 yapısında belirgin olmuş diğerleri içinse amorf silika içinde iyi bir dağılım göstermiştir. Kobalt asetat ve kobalt asetat asetonat kullanılarak hazırlanan katalizörlerde kobalt nitrat ile hazırlanan katalizörlere göre mezogözenekli yapının daha düzenli bir şekilde oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.6. CATSB grubu katalizörler için XRD Sonuç Grafiği

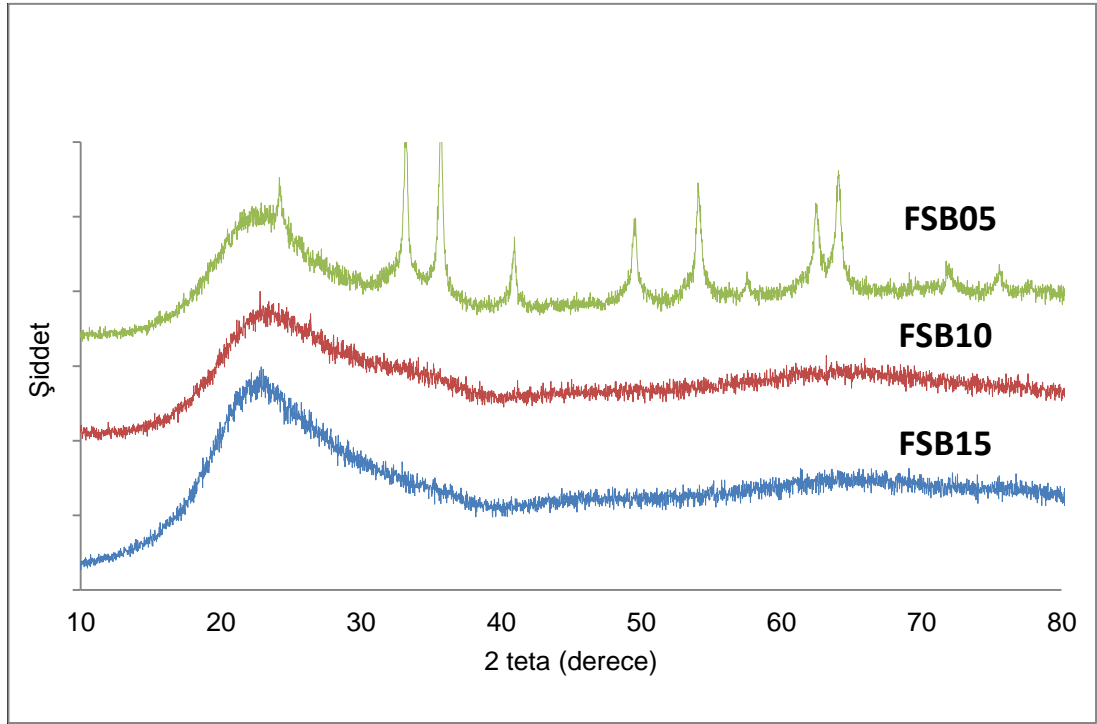


Şekil 4.7. CAASB grubu katalizörleri için XRD Sonuç Grafiği

Demir - silikat temelli katalizörler için XRD sonuçları

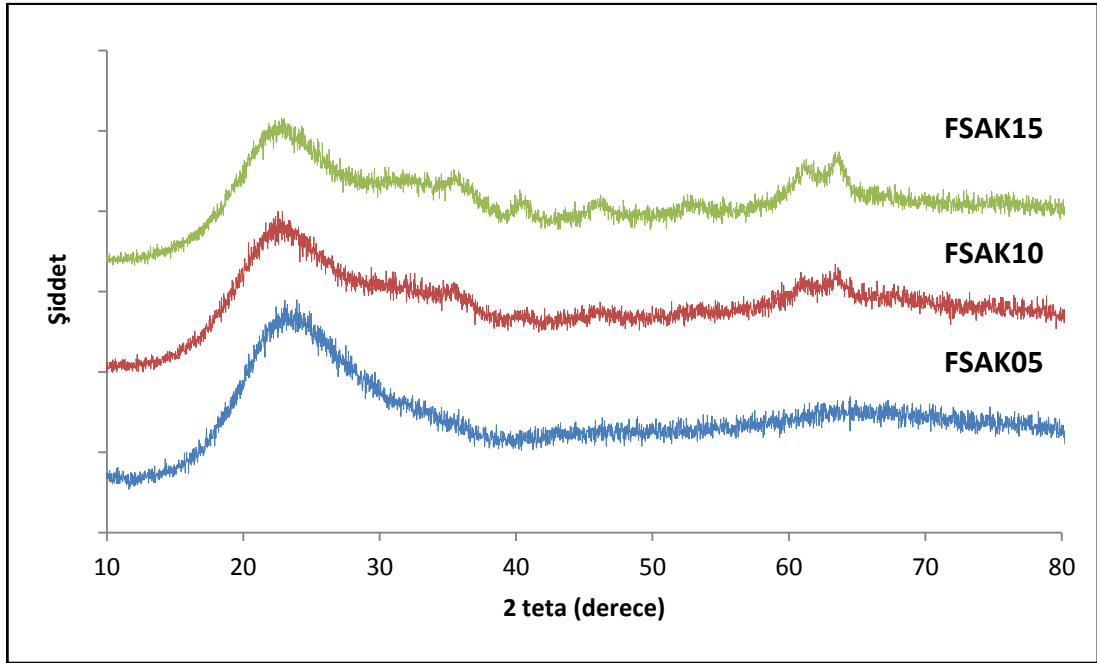
Şekil 4.8’de, farklı Fe/Si mol oranında bazik yol kullanılarak hazırlanan FSB grubu katalizörlerine ait XRD sonuçları sunulmaktadır. Tüm katalizörler için 2 teta açısında 20-30° aralığında amorf silika yapısını gösteren geniş bir pik olduğu gözlenmektedir. FSB15 ve FSB10 katalizörlerinde metalik demir veya demir oksit yapılarına dair herhangi bir pik gözlenmemesi, demirin amorf silika yapısı içerisine çok iyi dağılmış olmasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmüştür. Bu katalizörler için gerçekleştirilen aktivite testleri ve diğer karakterizasyon yöntemlerinde elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde metalin yapıya başarıyla girdiği belirlenmiştir. Kristal piklerin gözlenmemesi demirin yapıya çok iyi dağılmış olmasıyla açıklanmaktadır.

FSB10 ve FSB15’in aksine FSB05 katalizöründe ise 20 – 30° aralığında görülen geniş amorf silika yapısını gösteren pik dışında 2 teta açısının 33,04° 35,64° 41,0° 44,44° 44,36° 53,9° 62,39° ve 63,9° değerlerinde belirgin pikler görülmektedir. Bu piklerin literatürde de belirtilen [11] α -Fe₂O₃ pikleri ile örtüştüğü görülmektedir. FSB05 katalizörü için hemen hemen tüm bu açılarda görülen keskin pikler FSB05 yapısındaki α -Fe₂O₃ kristallerini işaret etmektedir. α -Fe yapısına ait kristal yapısına ise rastlanmamaktadır.



Şekil 4.8. FSB grubu katalizörler için XRD sonuç grafiği

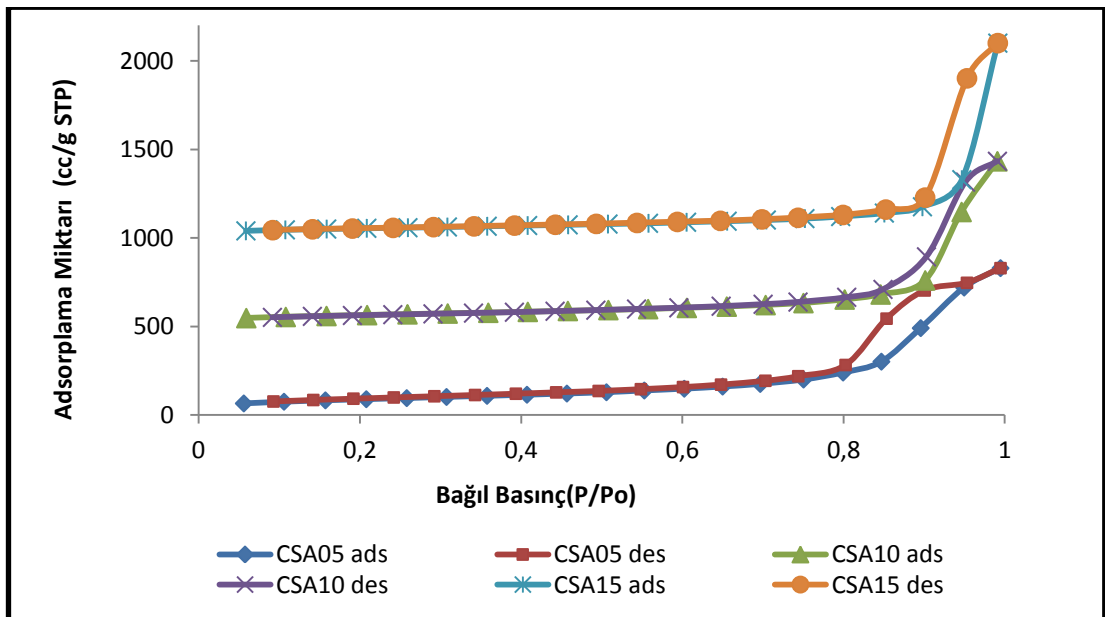
Şekil 4.9’da, farklı Fe/Si mol oranında asidik yol ile, yani silika kaynağı olarak TEOS kullanarak ve K düzenleyicisi ile hazırlanan FSAK tipinde katalizörlere ait XRD sonuçları sunulmaktadır. Amorf silika yapısını gösteren geniş bir pik 2 teta açısında 20-30° aralığında tüm katalizörler için gözlenmektedir. FSAK05 katalizörü demir oksit kristal yapının amorf silika içerisine çok iyi dağılmış olduğu görülmekteyken daha yüksek demir yüklemesi ile hazırlanan FSAK10 ve FSAK15 katalizörlerinde α -Fe₂O₃ kristal yapısına rastlanılmaktadır. FSAK15 katalizöründe de aynı piklerin biraz daha şiddetli olarak bulunduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. FSAK grubu katalizörler için XRD sonuç grafiği

4.1.3. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analizi sonuçları

Kobalt - silikat temelli katalizörler için analiz sonuçları



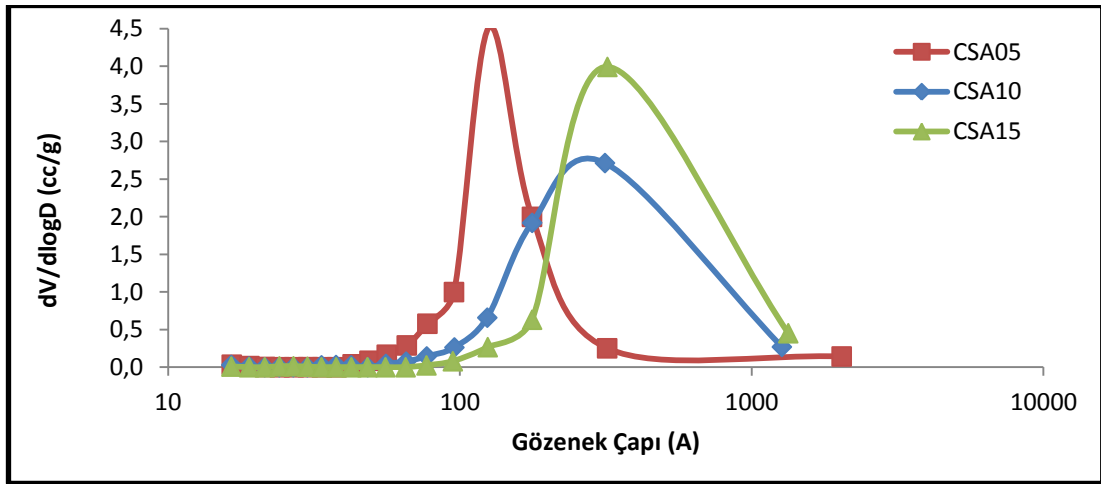
Şekil 4.10. CSA tipi katalizörler için azot adsorpsiyon - desorpsiyon eğrileri

Kalsine edilmiş CSA tipi katalizörler için azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi Şekil 4.10'da görülmektedir. Bu izotermler mezogözenekli katalizörler için IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV olarak belirlenmiştir. CSA05 katalizörü için, gözenek hacmini ifade eden, P/Po değeri 0,80 - 0,85 değerleri arasında kılcal kondenzasyon görülmektedir. Kobalt yüklemesindeki artışla, CSA10 katalizöründe bu değer 0,85-0,99 aralığında CSA15 katalizöründe ise 0,90-0,99 değerlerine çıktığı görülmektedir. Bu izotermlerde görülen histerisler tip H2 olarak belirlenmiştir. Bu histeris modeli "network" modeli şeklinde adlandırılan birbiri ile bağlantılı gözeneklerle açıklanmaktadır [53].

Çizelge 4.1. Kobalt - silikat temelli katalizörlerin fiziksel özellikleri

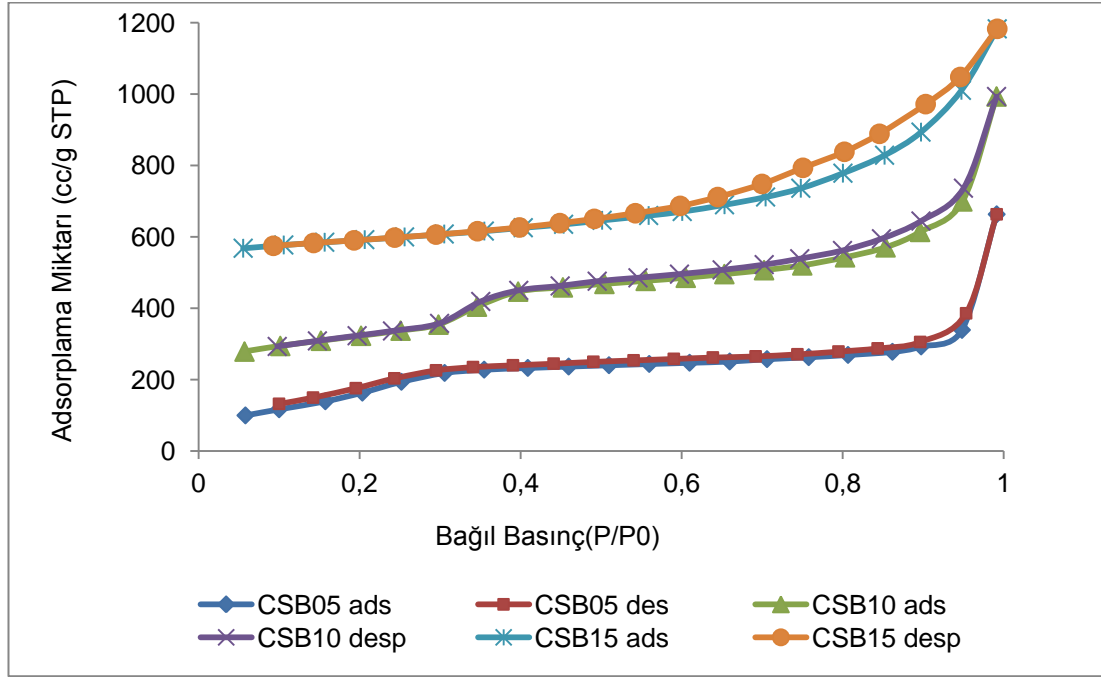
| Katalizör | BET Yüzey Alanı (m ² /g) | BJH Adsorpsiyon Yüzey Alanı (m ² /g) | Por Çapı (nm) (BJH adsorpsiyonu) | Por Hacmi (cm ³ /g) (BJH Adsorpsiyonu) |
|-----------|--|--|--|--|
| CSA05 | 317 | 344 | 16,9 | 1,29 |
| CSA10 | 228 | 241 | 29,5 | 1,45 |
| CSA15 | 192 | 203 | 32,0 | 1,71 |
| CSB05 | 741 | 839 | 2,2 | 1,11 |
| CSB10 | 640 | 780 | 2,7 | 1,34 |
| CSB15 | 335 | 372 | 3,1 | 1,07 |
| CSAK05 | 577 | 699 | 3,1 | 2,39 |
| CSAK10 | 531 | 611 | 3,0 | 2,42 |
| CSAK15 | 533 | 626 | 2,7 | 1,73 |
| CATSB05 | 901 | 1247 | 2,7 | 0,99 |
| CATSB10 | 868 | 1135 | 2,7 | 1,33 |
| CATSB15 | 248 | 366 | 3,5 | 0,82 |
| CAASB05 | 457 | 578 | 2,7 | 0,54 |
| CAASB10 | 1080 | 1384 | 2,7 | 1,37 |
| CAASB15 | 454 | 508 | 2,2 | 0,95 |

CSA05, CSA10 ve CSA15 katalizörleri için çok noktalı BET yüzey alanı sırasıyla 317, 228 ve 192 m²/g olarak bulunmuştur. Kobalt miktarı arttıkça gözenek hacminin de 1,29 cm³/g'dan 1,71 cm³/g'a yükseldiği görülmüştür (Çizelge 4.1). Kobalt partiküllerinin Griboval-Constant [42] ve arkadaşlarının çalışmasında da olduğu gibi mezogözenekli katalizör yapısının içine yerleştiği düşünülmektedir. Bu durumun gözenek yüzey alanının düşmesine, gözenek çapının ise artmasına neden olduğu görülmektedir.

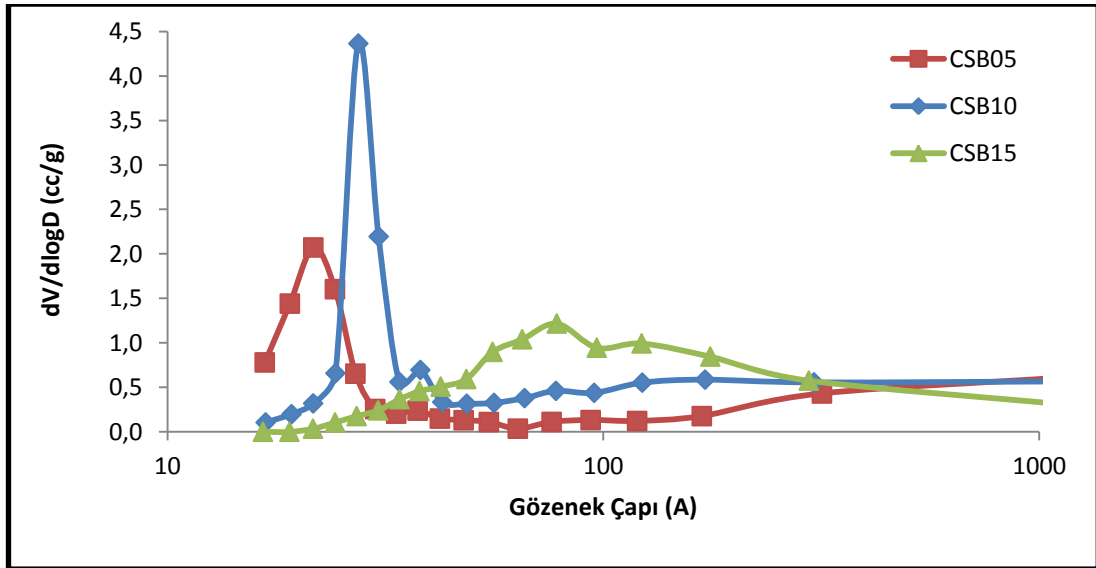


Şekil 4.11. CSA tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri

Şekil 4.11' de CSA tipi katalizörleri için gözenek çap dağılımı grafikleri görülmektedir buna göre, CSA05'in CSA10 ve CSA15'e göre daha dar bir gözenek çap dağılımı gösterdiği görülmektedir. Ortalama gözenek çapları ise sırasıyla 16,9 29,5 ve 32,0 nm olarak hesaplanmaktadır (Çizelge 4.1.). Bu durum kobalt yüklemesinin artmasıyla gözenek boyut dağılımı eğrisinin genişlediğini ve ortalama gözenek çapının arttığını göstermektedir. Kobalt yüklemesinin artması ile daha küçük boyutlarda ki gözeneklerin bloke edildiği bu yüzden gözenek çap dağılımının daha büyük gözeneklere doğru kaydığı düşünülmektedir.



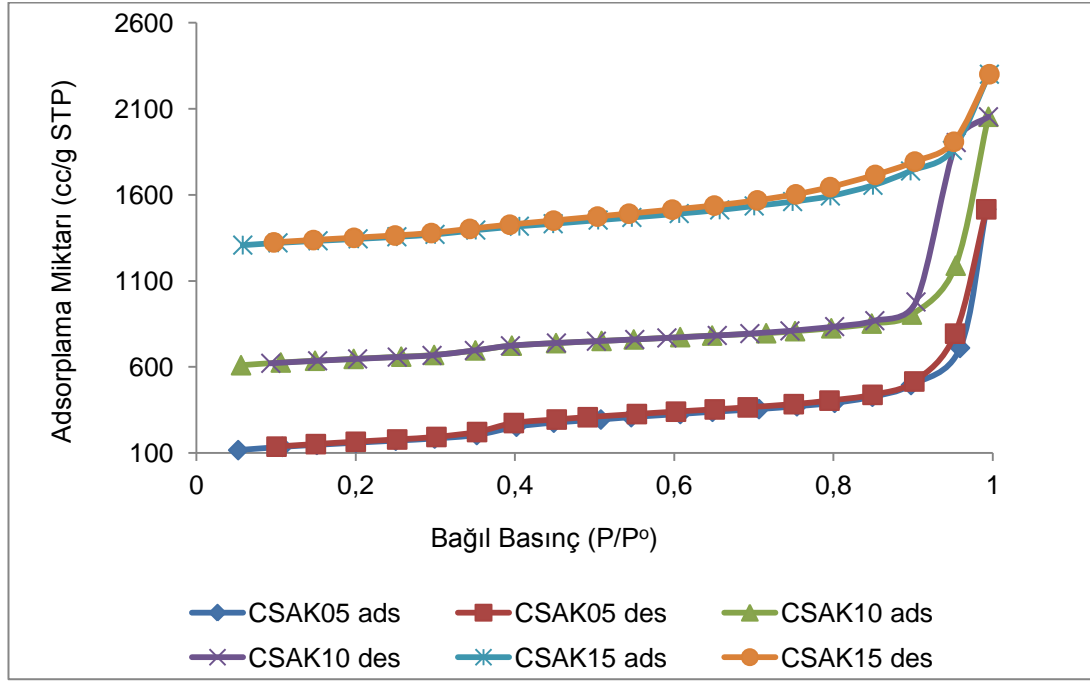
Şekil 4.12. CSB tipi katalizörler için nitrojen adsorpsiyon - desorpsiyon eğrileri



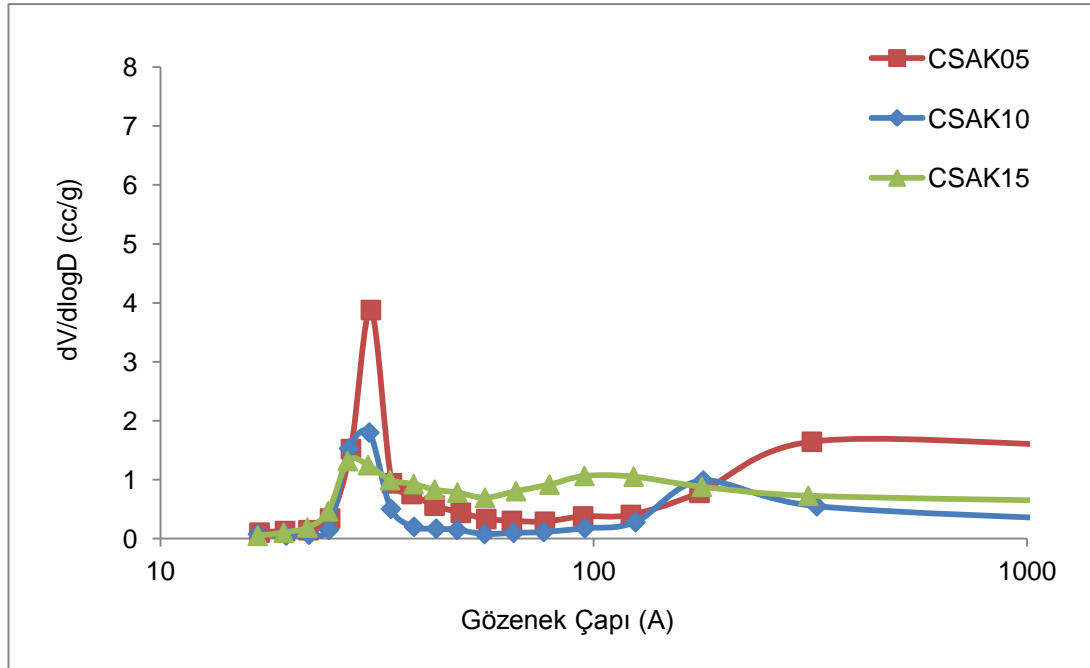
Şekil 4.13. CSB tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri

Şekil 4.12' de CSB tipi katalizörleri için azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri görülmektedir. Buna göre CSB05 katalizörü için IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapıyı işaret eden Tip IV izotermi olduğu görülmektedir. CSB05 katalizörü için kılcal kondenzasyon 0,2-0,35 aralığındaki bağlı basınçlarda görülmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birbirlerine paralel ilerlediği

görülmektedir. CSB05 katalizörünün çok noktalı BET ve BJH adsorpsiyon yüzey alanları sırasıyla 741 ve 839 m²/g olarak ölçülmektedir (Çizelge 4.1.). CSB05 katalizörü için elde edilen azot adsorpsiyon desorpsiyon analiz sonuçları ve XRD analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde kobalt yüklenmesinden kaynaklanan bir takım deformasyonlara rağmen MCM-41 yapısına benzer mezogözenekli bir yapının elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.13'de görülen CSB tipi katalizörleri için gözenek boyut dağılımı grafiğine göre, BJH adsorpsiyonu verileri kullanılarak, CSB05 katalizörünün gözenek boyut dağılımının 1,7 - 4,2 nm aralığında ve ortalama 2,2 nm olarak hesaplandığı ve oldukça dar bir gözenek boyut dağılımına sahip olduğu gözlenmektedir [43]. CSB10 katalizörünün de Tip IV ads-des izoterminde sahip olduğu ve mezogözenekli bir yapısının olduğu anlaşılmaktadır. Bu katalizörde bağıl basınçta (P/Po) 0,3-0,4 civarlarında bir miktar yükselme olduğu da görülmektedir. Şekil 4.13'de CSB10 katalizörünün gözenek boyut dağılımının 1,6-3,7 nm aralığında olduğu, bu değer CSB05 ile kıyaslandığında biraz daha geniş olduğu görülmektedir. CSB10 için sırasıyla ortalama gözenek çapı 2,7 nm, gözenek hacmi ise 1,34 cm³/g olarak bulunmuştur. Çizelge 4.1 de görüldüğü üzere çok noktalı BET ve BJH adsorpsiyonu yüzey alanları ise sırasıyla 640 ve 780 m²/g olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla kobalt yükleme miktarının artmasıyla yüzey alanında bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun kobaltın küçük gözenekler içerisine iyi bir şekilde yerleşerek gözenekleri bloke etmiş ve yüzey alanı verilerinin büyük gözeneklerden alınmış olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. CSB15 katalizörü için azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi de Tip IV, mezogözenekli yapıyı göstermektedir. Ayrıca P/Po 0,6 - 1,0 aralığında da bir histerisis kavisi olduğu gözlenmekte ancak bu kavisin düzgün yatay bir şekilde sonlanmadığı da görülebilmektedir (Şekil 4.12). Bu tip histerisisler IUPAC sınıflandırma sistemine göre Tip H3 olarak sınıflandırılmaktadır ve katalizörde topaklanmalar olduğunu ya da adsorban maddenin uzun dar yapılı gözeneklere sahip olduğunu ifade etmektedir [44, 45]. CSB15 katalizörünün çok noktalı BET yüzey alanı 335 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu değer CSB05 ve CSB10 katalizörlerine göre oldukça düşük olmaktadır. Ayrıca gözenek boyut dağılımı da oldukça geniş olup 2,2 - 29,5 nm aralığında değişmektedir. Ortalama por çapı ise BJH adsorpsiyon verilerine göre 3,1 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.14. CSAK tipi katalizörler için azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

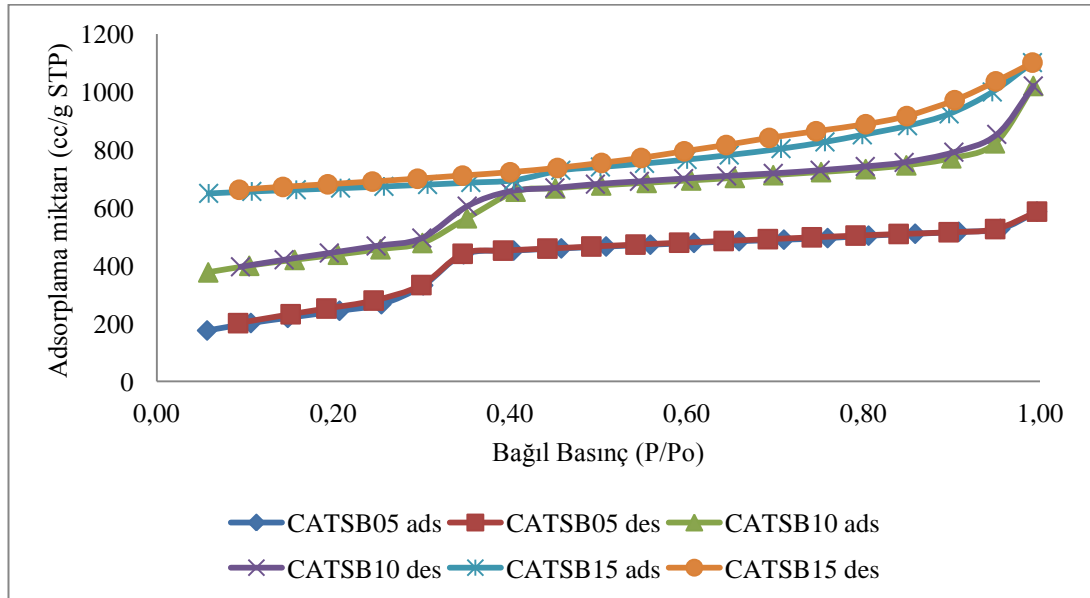


Şekil 4.15. CSAK tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri

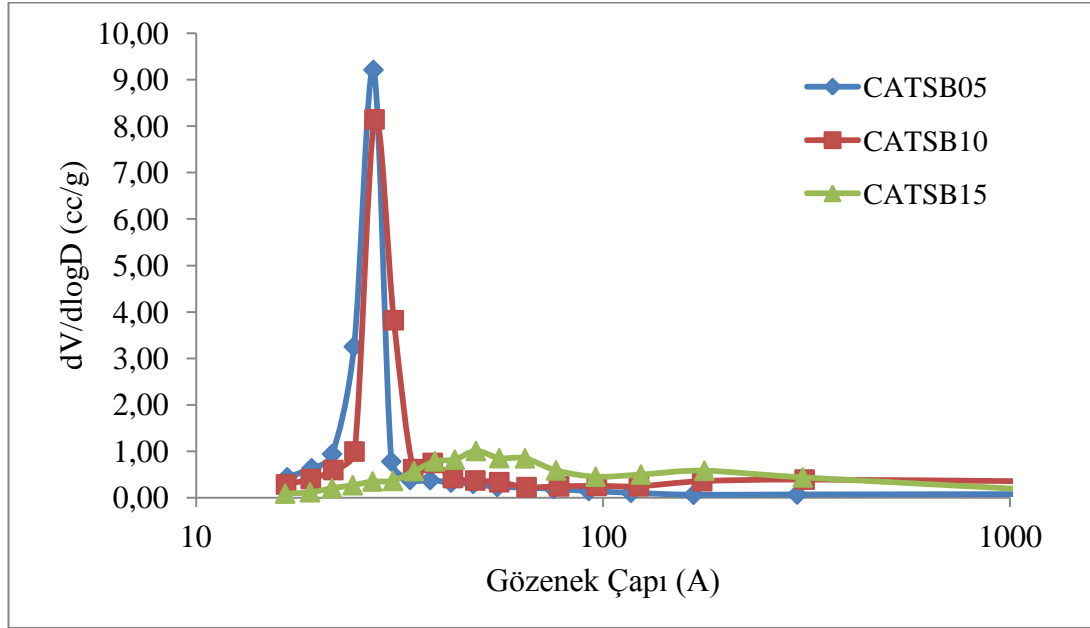
CSAK tipi katalizörleri için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.14'de görülmektedir. Bu katalizörler için de izoterm tipinin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV olduğu yani yapının mezogözenekli yapı olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri oldukça paralel olup bu H1 Tip histerisisi ifade etmektedir. Sing ve arkadaşlarının [44] çalışmasında da belirttiği gibi bu tip histerisiler gözenekli yapıda yer yer topaklanmaların olduğunu ve bu yapıların son derece düzgün bir şekilde dizildiğini göstermektedir. Bu sebepten yapıda 2-6 nm gibi çok dar bir çap aralığında gözenek boyut dağılımının olduğu görülmüştür (Şekil 4.15).

CSA ve CSAK tipi katalizörleri aynı Co/Si oranında ve aynı sentez yöntemiyle hazırlanmışlardır. Farklı olarak CSAK katalizörlerinde KOH ilavesi olmuştur. Karakterizasyon sonuçlarına bakılarak CSAK katalizörlerinin daha yüksek yüzey alanına ve daha küçük gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. Bu farklılıkların KOH'in düzenleyici etkisinden kaynaklanıyor olduğu düşünülmektedir. Literatürde farklı katalizörlerde kullanılan alkali düzenleyicilerin etkileri araştırılmış ve ulaşılan sonuçlara göre, alkali düzenleyicilerin; dağılımı artırıp kristal yapısının küçülmesini sağladığı [47], destek malzemesinin bazikliğini modifiye ettiği [48] ve aktif metallerin sinterleşmesini önlediği [49] görülmüştür. Bunların dışındaki çalışmalar göstermiştir ki, K düzenleyicilerin etkileri çoğunlukla katalizör hazırlanmasında kullanılan metal ve destek malzemesinin tipine de bağlı olmaktadır [48,49].



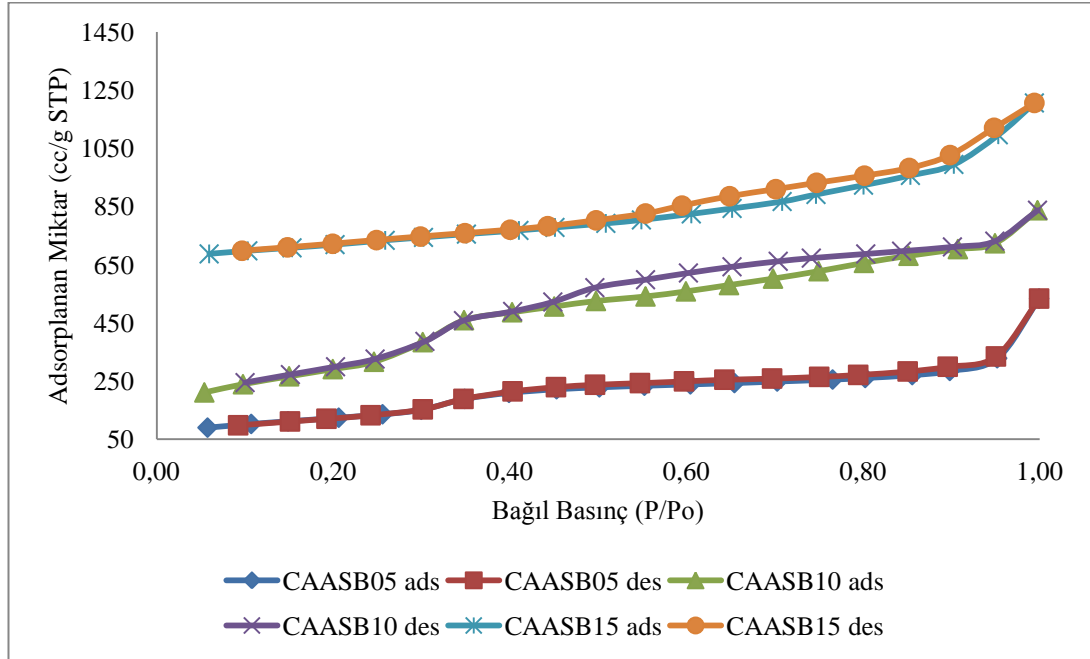
Şekil 4.16. CATSB tipi katalizörler için nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri



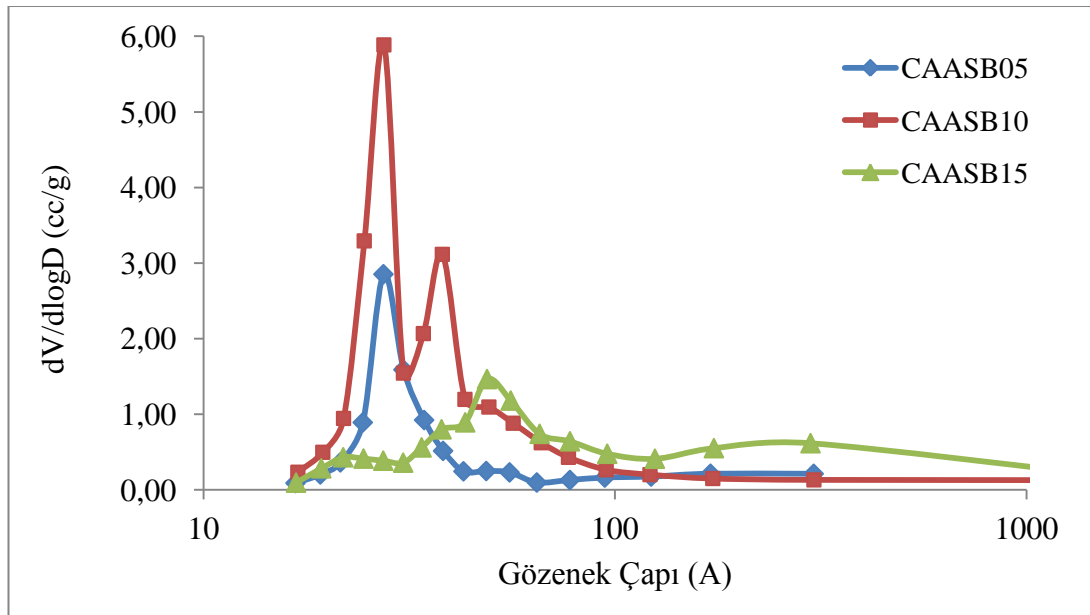
Şekil 4.17. CATSB tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri

Şekil 4.16' da CATSB tipi katalizörleri için azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri görülmektedir. Buna göre CATSB05 katalizörü için IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapıyı işaret eden Tip IV izotermi olduğu görülmektedir. CATSB05 katalizörü için kılcal kondenzasyon 0,25-0,35 aralığındaki bağıl basınçlarda görülmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birbirlerine paralel ilerlediği görülmektedir. CATSB05 katalizörünün çok noktalı BET ve BJH adsorpsiyon yüzey alanları sırasıyla 901 ve 1247 m²/g olarak ölçülmektedir (Çizelge 4.1.). CATSB05 katalizörü için elde edilen azot adsorpsiyon desorpsiyon analiz sonuçları ve XRD analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde CSB tipi katalizörlerde de olduğu gibi kobalt yüklenmesinden kaynaklanan bir takım deformasyonlara rağmen MCM-41 yapısına benzer mezogözenekli bir yapının elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.16'da görülen CATSB tipi katalizörleri için gözenek boyut dağılımı grafiğine göre, BJH adsorpsiyonu verileri kullanılarak, CATSB05 katalizörünün gözenek boyut dağılımının 1,6 - 4,3 nm aralığında ve ortalama 2,7 nm olarak hesaplandığı ve oldukça dar bir gözenek boyut dağılımına sahip olduğu gözlenmektedir. CATSB10 katalizörünün de Tip IV ads-des izotermine sahip olduğu ve mezogözenekli bir yapısının olduğu görülmektedir. Bu katalizörde bağıl basınçta (P/P_o) 0,3-0,35 civarlarında bir miktar yükselme olduğu görülmektedir. Şekil 4.17' de CATSB10

katalizörünün gözenek boyut dağılımının 1,6-4,8 nm aralığında olduğu, ortalama gözenek çapı 2,7 nm, gözenek hacmi ise 1,33 cm³/g olarak bulunmuştur. Çizelge 4.1 de görüldüğü üzere çok noktalı BET ve BJH adsorpsiyonu yüzey alanları ise sırasıyla 868 ve 1135 m²/g olarak hesaplanmıştır. CATSB15 katalizörü için azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi de Tip IV, mezogözenekli yapıyı göstermektedir. Ayrıca P/Po 0,6 - 1,0 aralığında da bir histerisis kavisini oluşturduğu gözlenmektedir ancak bu kavisin düzgün yatay bir şekilde sonlanmadığı da görülebilmektedir (Şekil 4.16). Bu tip histerisisler CSB15 katalizöründe de olduğu gibi, IUPAC sınıflandırma sistemine göre Tip H3 olarak sınıflandırılmaktadır ve katalizörde topaklanmalar olduğunu ya da adsorban maddenin uzun dar yapıya sahip gözeneklere sahip olduğunu ifade etmektedir [44, 45]. CATSB15 katalizörünün çok noktalı BET yüzey alanı 248 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu değer CATSB05 ve CATSB10 katalizörlerine göre oldukça düşük olmaktadır. Ayrıca gözenek boyut dağılımı da oldukça geniş olup 1,6 - 30,9 nm aralığında değişmektedir. Ortalama por çapı ise BJH adsorpsiyon verilerine göre 3,46 nm olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara bakılarak, CATSB katalizörlerinde de diğer katalizörlerde olduğu gibi kobalt yükleme miktarının artmasıyla yüzey alanında bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun kobaltın küçük gözenekler içerisine iyi bir şekilde yerleşerek gözenekleri bloke etmiş ve yüzey alanı verilerinin büyük gözeneklerden alınmış olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.18. CAASB tipi katalizörler için nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

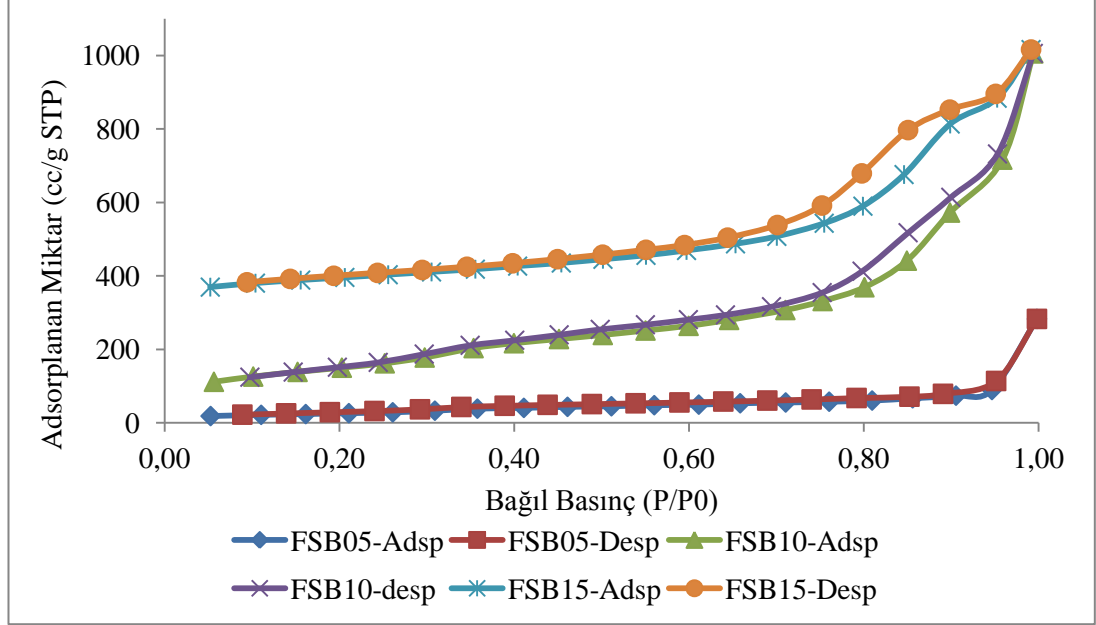


Şekil 4.19. CAASB tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri

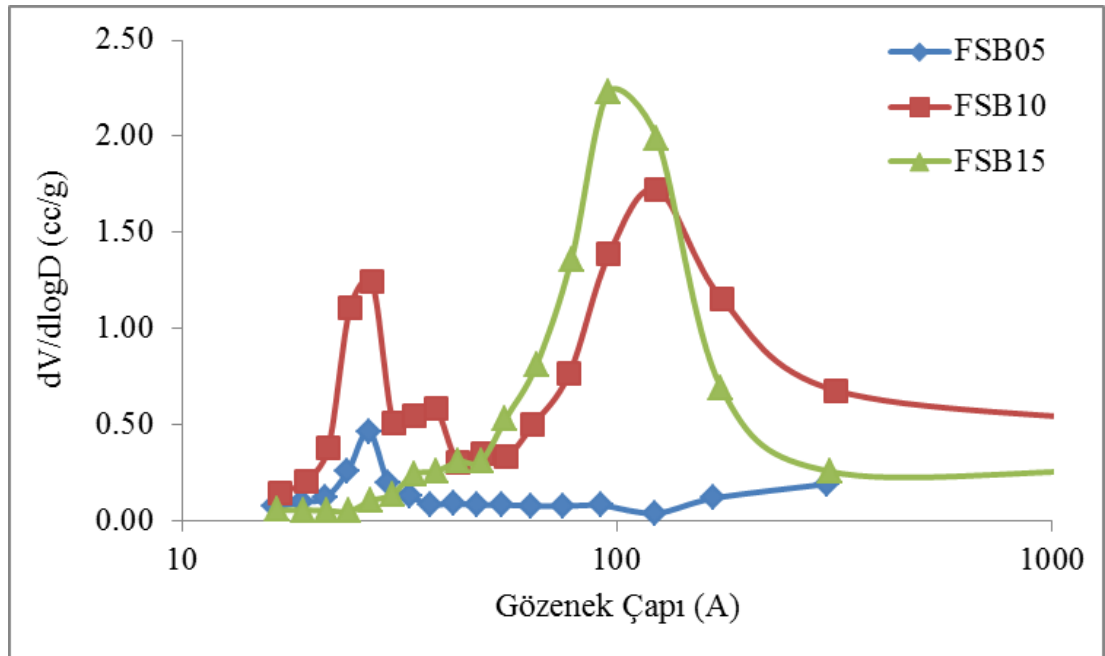
Şekil 4.18' de CAASB tipi katalizörleri için azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri görülmektedir. Bu izotermelerin de CATSB izotermeleri ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Buna göre CAASB katalizörlerinin hepsi için IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapıyı işaret eden Tip IV izotermi olduğu

görülmektedir. CAASB05 katalizörü için kılcal kondenzasyon 0,25-0,35 aralığındaki bağıl basınçlarda görülmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birbirlerine paralel ilerlediği görülmektedir. CAASB05 katalizörünün çok noktalı BET ve BJH adsorpsiyon yüzey alanları sırasıyla 457 ve 578 m²/g olarak ölçülmektedir (Çizelge 4.1.) Şekil 4.19' da görülen CAASB tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı grafiğine göre, BJH adsorpsiyonu verileri kullanılarak, CAASB05 katalizörünün gözenek boyut dağılımının 1,6 - 5,5 nm aralığında ve ortalama 2,7 nm olarak hesaplandığı ve dar bir gözenek boyut dağılımına sahip olduğu gözlenmektedir. CAASB10 katalizöründe bağıl basınçta (P/P_o) 0,25-0,45 civarlarında bir miktar yükselme olduğu görülmektedir. Şekil 4.18'de CAASB10 katalizörünün gözenek boyut dağılımının 1,6-12,5 nm aralığında olduğu, ortalama gözenek çapı 2,7 nm, gözenek hacmi ise 1,37 cm³/g olarak bulunmuştur. Çizelge 4.1 de görüldüğü üzere çok noktalı BET ve BJH adsorpsiyonu yüzey alanları ise sırasıyla 1080 ve 1384 m²/g olarak hesaplanmıştır. CAASB15 katalizörü için azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi de Tip IV, mezogözenekli yapıyı göstermektedir. Ayrıca P/P_o 0,6 - 1,0 aralığında da bir histerisis kavisini oluşturduğu gözlenmektedir ancak bu kavisin CSB, CSAK ve CATSB katalizörlerinde de görüldüğü gibi düzgün yatay bir şekilde sonlanmadığı da görülebilmektedir (Şekil 4.19). Bu tip histerisisler daha önce de belirtildiği gibi IUPAC sınıflandırma sistemine göre Tip H3 olarak sınıflandırılmaktadır ve katalizörde topaklanmalar olduğunu ya da adsorban maddenin uzun dar yapıya sahip gözeneklere sahip olduğunu ifade etmektedir [44, 45]. CAASB15 katalizörünün çok noktalı BET ve BJH yüzey alanları sırasıyla 454 ve 508 m²/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca gözenek boyut dağılımı da oldukça geniş olup 1,6 - 30 nm aralığında değişmektedir. Ortalama por çapı ise BJH adsorpsiyon verilerine göre 2,22 nm olarak hesaplanmıştır.

Demir - silikat temelli katalizörler için analiz sonuçları



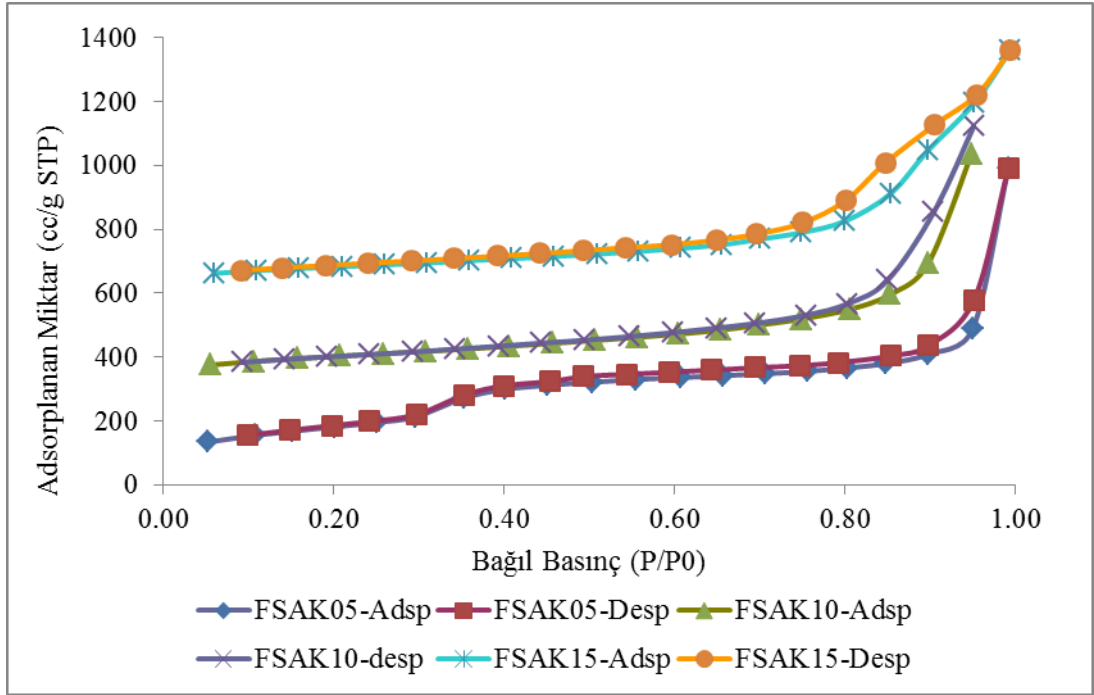
Şekil 4.20. FSB tipi katalizörler için azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri



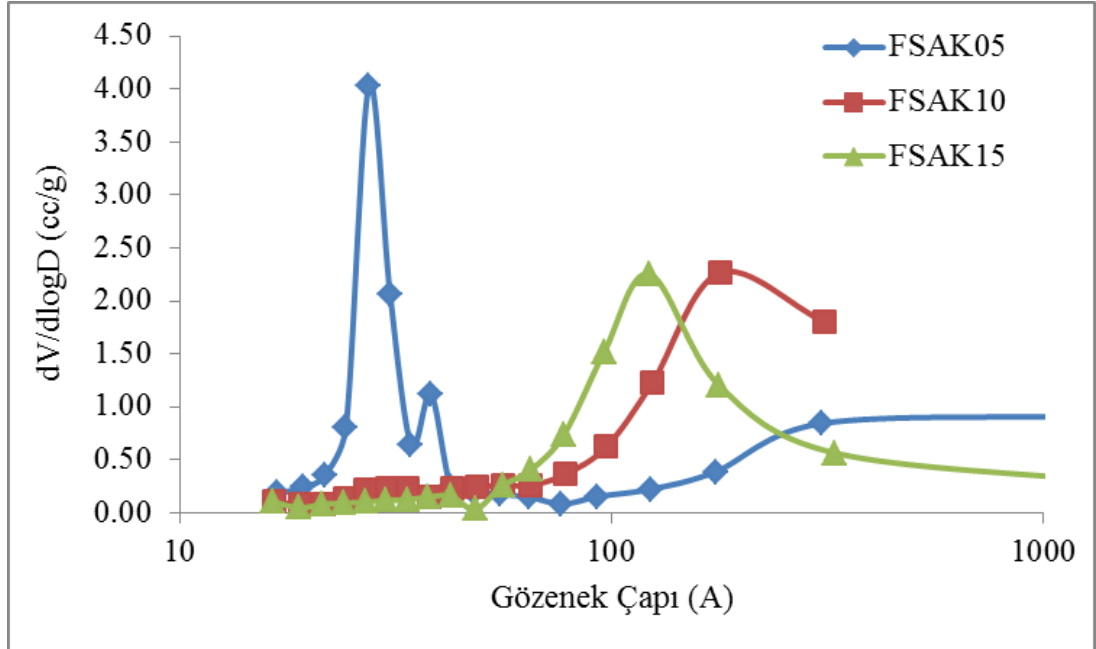
Şekil 4.21. FSB tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri

Demir silikat temelli katalizörlerden bazik yol ile hazırlanan FSB tipi katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Şekil 4.20' de sunulmaktadır. En düşük demir yüklemesine sahip olan FSB05 katalizörünün izotermleri mezogözenekli yapıyı işaret eden Tip IV sınıfında olduğu ve adsorpsiyon ile desorpsiyon eğrilerinin birbirine paralel hareket ettiği yani belirgin bir histerisis oluşturmadığı görülmektedir. Ortalama gözenek çapı 26,86 Å olan bu katalizörün, gözenekleri 16-37 Å aralığında bulunmaktadır (Şekil 4.21). Ortalama gözenek hacmi BJH desorpsiyon datalarından 0,19 cc/g bulunan katalizörün çok noktalı yüzey alanı ise 95,96m²/gr dır.

Daha yüksek miktarda demir yüklemesi ile hazırlanan FSB10 ve FSB15 katalizörlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri mezogözenekli yapıyı işaret eden ve histerisis içeren Tip IV yapısını andırmaktadır. Şekil 4.21' de görüldüğü üzere FSB10 katalizörünün yapısında boyut dağılımı 16-43 Å ve 45-320 Å aralıklarında değişmektedir. İlk aralık FSB05 katalizörüne benzer ancak daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu ve demir miktarının artırılması ile hazırlanan bu katalizörde daha büyük gözenekleri ifade eden ikinci aralık oluştuğu görülmektedir. Daha yüksek demir yüklemesine sahip olan FSB15 katalizörünün yapısında ise 20-300 Å aralığında ortalama değeri 95 Å olan bir gözenek dağılım eğrisi görülmektedir. Çok noktalı BET yüzey alanı FSB10 katalizörü için 555 m²/g iken FSB15 katalizörü için 344m²/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.22. FSAK tipi katalizörler için azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.23. FSAK tipi katalizörler için gözenek boyut dağılımı eğrileri

FSAK tipi katalizörler için gözenek boyut dağılım eğrileri Şekil 4.23' de sunulmaktadır. FSAK10 ve FSAK 15 katalizörlerinin gözenek boyut dağılımlarının FSAK05 katalizörüne göre daha büyük çap değerlerine kaydığı ve daha geniş olduğu görülmektedir. FSAK05 katalizörünün 27,43 A ortalama gözenek çapı bulunurken, FSAK10 katalizörünün 178,2 A, FSAK15 katalizörünün ise 122,4 A olarak belirlenmiştir. Çok noktalı BET yüzey alanı FSAK05, FSAK10 ve FSAK15 katalizörleri için sırasıyla 669 m²/g, 366 m²/g ve 292 m²/g olarak belirlenmiştir. Demir yüklemesinin artmasıyla gözeneklerin bloke edilmiş olabileceğinden dolayı yüzey alanında düşüş gözlenmiştir. Çizelge 4.2'de demir - silikat esaslı katalizörlerin fiziksel özellikleri toplu halde verilmiştir.

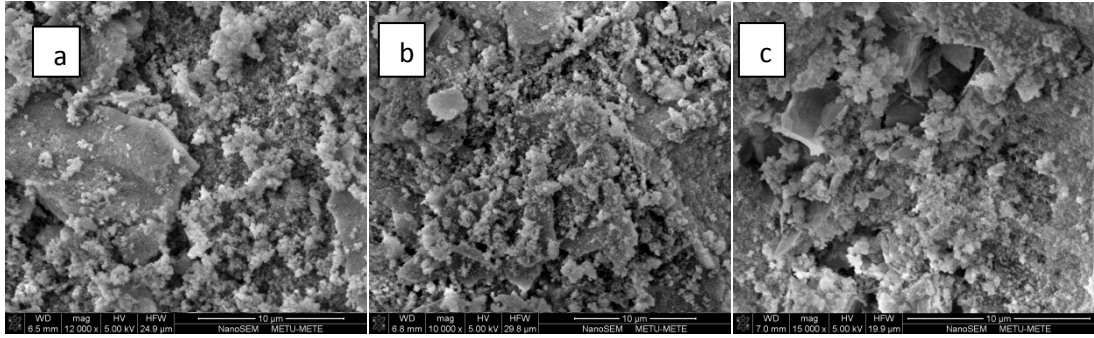
Çizelge 4.2. Demir-Silikat esaslı katalizörlerin fiziksel özellikleri

| Katalizör | Çok noktalı BET yüzey alanı, m ² /g | Yüzey Alanı, m ² /g BJH desp | Gözenek Hacmi, cc/g BJH desp | Gözenek Çapı, A BJH desp |
|-----------|--|---|------------------------------|--------------------------|
| FSB05 | 95,96 | 148,0 | 0,189 | 26,86 |
| FSB10 | 555,7 | 662,4 | 1,586 | 27,32 |
| FSB15 | 344,2 | 422,8 | 1,127 | 95,68 |
| FSAK05 | 668,7 | 797,3 | 1,557 | 27,43 |
| FSAK10 | 365,8 | 387,4 | 1,277 | 178,2 |
| FSAK15 | 292,3 | 361,9 | 1,190 | 122,4 |

4.1.4. SEM-EDX analiz sonuçları

Kobalt - silikat temelli katalizörler için SEM-EDX analiz sonuçları

Resim 4.1'de CSA grubu katalizörler için SEM fotoğrafları görülmektedir. Fotoğraflarda da açıkça görülebileceği gibi CSA05 ve CSA10 morfolojik yapıları birbirlerine benzemekte olup, bu yapı saf MCM 41 yapısını andırmaktadır. CSA15 yapısında ise az miktarda farklılaşmalar olduğu görülmektedir.

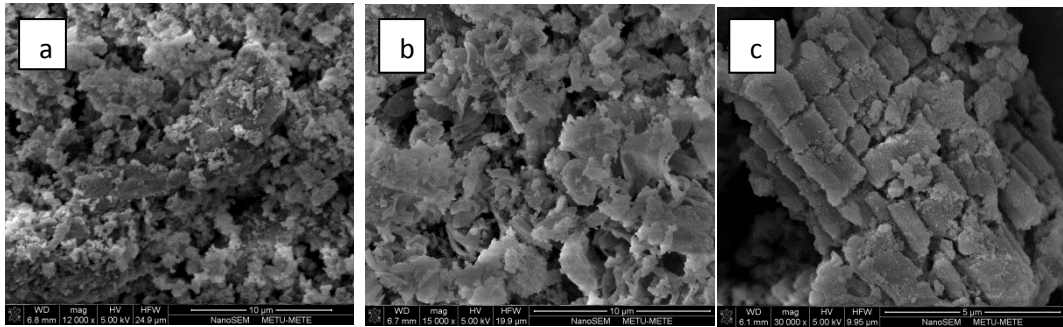


Resim 4.1. (a) CSA05, (b) CSA10, (c) CSA15 için SEM Görüntüleri (Bkz. EK - 4)

CSA tipi katalizörlere ait EDX analizlerinde Co/Si molar oranının sentez çözeltilerinde ayarlanan değerlerden çok düşük olduğu görülmüştür. Örneğin Co/Si molar oranı 0,15 olarak hazırlanan CSA15 katalizöründe 0,018 olarak bulunmuştur. Sentez çözeltisinin pH değerinin gerek mezogözenekli yapının oluşması gerekse kobaltın yapıya girmesinde oldukça etkili olduğu düşünülmektedir. Girardon ve arkadaşları [38] çalışmalarında pH değeri 2-3,5 aralığında olduğunda silikanın sıfır yüklü olduğu belirtilmiştir. Bu pH'ın üzerine çıkıldığında silikanın negatif yükle yüklendiği ve kobalt dağılımının artabileceğinden bahsedilmiştir. CSA tipi katalizörlerinde sentez çözeltisinin metal ilavesinden sonraki pH'ı 3,8 civarında ölçülmüştür. Dolayısıyla pozitif yüklü kobalt iyonlarının negatif yüklenmiş silika iyonlarına adsorplanması beklenmektedir. Liou ve arkadaşlarının [50] çalışmasında ise, düzenli gözenek yapısına sahip mezogözenekli MCM 41 silikat malzemesinin sentezinde, asidik ve bazik ortamlarda yüklenmiş silika partikülleri ile yüzey aktif madde arasında elektrostatik bir çekim kuvveti olduğundan bahsetmişlerdir. Buna göre aşırı asidik ortamlarda negatif yüklenmiş silika pozitif yüklü yüzey aktif madde ile etkileşim göstermekte, aşırı bazik ortamda ise katyonik silika yüzey aktif maddesiyle bağ oluşturmaktadır. Bu durum hegzagonal mezogözenekli yapının oluşması için çok uygundur [46,50]. Bu iki ekstrem pH değeri arasındaki pH'larda mezogözenekli yapıda bazı deformasyonların olduğu görülmektedir. CSA tipi katalizörleri için XRD ve N₂ ads-des analizlerinden elde edilen sonuçların desteklediği gibi sentez çözeltisindeki kobaltın varlığı mezogözenekli yapıda

deformasyonlara neden olmuştur ve çözelti pH'ının uygun olmamasından ötürü sınırlı miktarda kobalt yapıya girebilmiştir.

Resim 4.2'de CSB tipi katalizörlere ait SEM fotoğrafları görülmektedir. Fotoğraflardan kolaylıkla görülebileceği gibi üç yapıda da CSA grubu katalizörlere nazaran ciddi farklılaşmalar söz konusudur. Katalizörler kendi içlerinde de yapı olarak birbirinden farklılıklar göstermektedir. Kobalt yükleme miktarındaki artışla yapıdaki topaklaşmaların boyutları da değişmekte, CSB05 katalizörü için yapı CSA tipi katalizörlere benzerken, CSB10 ve CSB15 için yapılarda kobalt yüklemesinden kaynaklanan bir deformasyon söz konusu olmaktadır. Sentez çözeltisinin bazik olmasının kobaltın yapıya girmesi için daha uygun bir ortam oluşturmasının bu duruma neden olabileceği düşünülmektedir. CSB katalizörlerinin gözenek boyutları CSA katalizörlere göre daha küçük, yüzey alanı ise daha yüksektir.

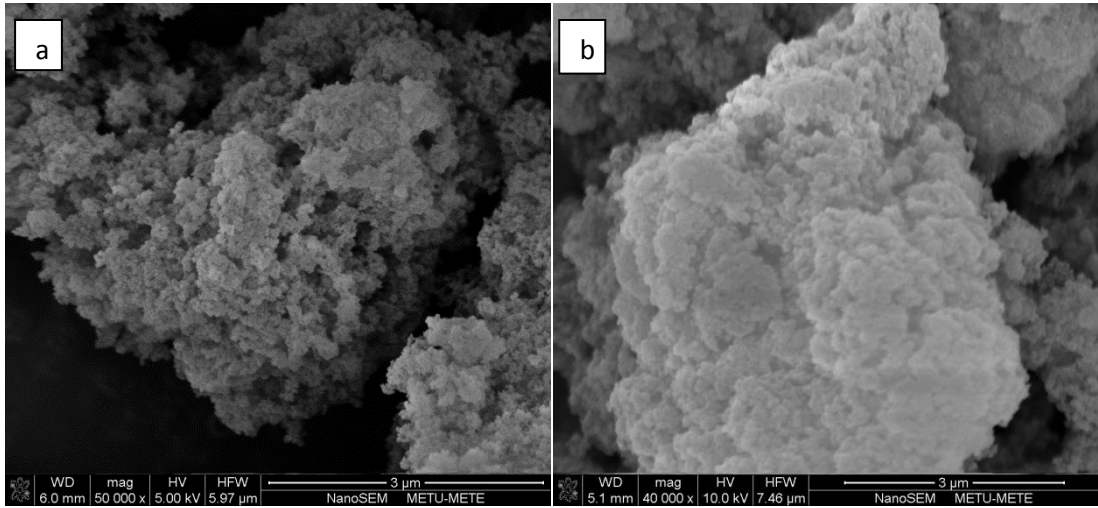


Resim 4.2 . (a) CSB05, (b) CSB10, (c) CSB15 için SEM Görüntüleri (Bkz. EK - 4)

EDX analiz sonuçlarına göre CSB05, CSB10 ve CSB15 katalizörleri için Co/Si molar oranları sırasıyla 0,056 0,093 ve 0,120 olarak bulunmuştur. Bu değerler sentez çözeltisinde ayarlanan değerlere çok yakın olmaktadır. Dolayısıyla EDX sonuçları da kobaltın büyük oranda yapıya girdiğini ve dağılımın homojen olduğunu destekler niteliktedir. Deneysel kısmında belirtildiği gibi sentez çözeltisinin pH'ı H₂SO₄ ile 11'e ayarlanmış ve Kobalt Nitrat ilavesinin pH değerini çok fazla değiştirmedeği gözlenmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki bu pH'ta ilave edilen Kobalt Nitrat yapıya oldukça iyi yerleşmektedir. CSB grubu katalizörlerinin CSA grubu katalizörlere göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu, gözenek boyut dağılımlarının da daha

düşük olduğu görülmüştür (Bkz. Çizelge 4.1). Sentez çözeltisinin oldukça bazik olmasının bu durumun en önemli nedenlerinden biri olduğu düşünülmektedir. CSB05 ve CSB10'un morfolojik farklılıkları da Resim 4.2'de ki SEM görüntülerinde net bir şekilde görülebilmektedir.

CSAK05 ve CSAK10 katalizörleri için SEM görüntüleri de Resim 4.3'te görülmektedir. Düzenleyici kullanımının CSA ve CSB tipi katalizörlere bakılarak yapıda dikkat çekici bir farklılığa neden olduğu görülebilmektedir. Morfolojik olarak CSA ve CSB tipi katalizörlerden farklı olarak yapının yuvarlak hatlara sahip olduğu görülmektedir. Gözenek boyutlarının CSA katalizörlere göre oldukça küçük ancak CSB katalizörleriyle yaklaşık olarak benzer olduğu görülmekte, bu sonuç Çizelge 4.1'deki fiziksel özelliklere bakılarak da doğrulanabilmektedir. CSB ve CSAK katalizörleri için gözenek boyutları CSA katalizörüne göre çok düşük, yüzey alanları ise oldukça yüksektir (Bkz. Çizelge 4.1).

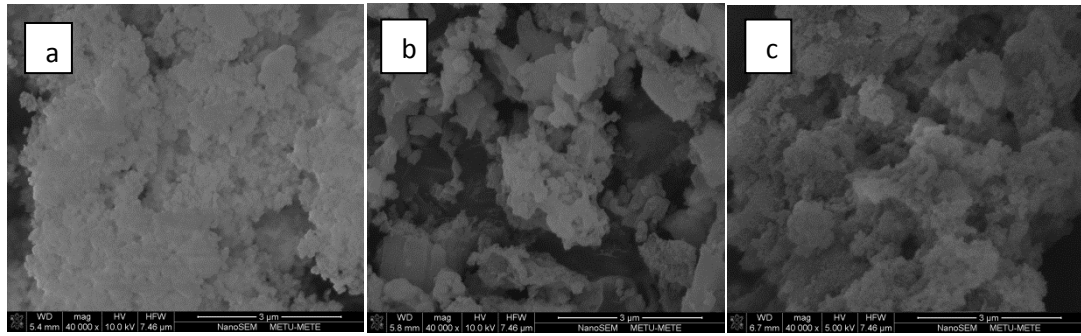


Resim 4.3. (a) CSAK05, (b) CSAK10 katalizörleri için SEM görüntüleri

CSAK tipi katalizörler için sentez çözeltisinin son pH'ı yaklaşık olarak 8 civarında bulunmuştur. Bu değer CSA tipi katalizörlerine göre yüksek, CSB tipi katalizörlerine göre daha düşüktür. Girardon ve arkadaşlarının [38] çalışmalarında da belirttiği üzere bu pH ayrıca mezogözenekli yapının oluşması için de uygun bir pH olmaktadır. Bunun nedeni olarak silikanın negatif yükle yüklenmiş, yüzey aktif maddenin de

pozitif yükle yüklenmiş olmasını düşünmektedirler. Negatif yüklü silikanın daha düşük yoğunlukta olmasından dolayı bu pH'ta bazik olan katalizörlere göre daha düşük yüzey alanı olması beklenmektedir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları da bu düşüncüyü destekler nitelikte olup, CSAK05 katalizörü için BET yüzey alanı $577 \text{ m}^2/\text{g}$ iken CSB05 katalizörü için bu değer $741 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Diğer yandan CSA05 katalizörü için de yüzey alanı $317 \text{ m}^2/\text{g}$ olmaktadır (Çizelge 4.1). EDX analizlerinden elde edilen Co/Si mol oranları CSAK05 için 0,055 olup, bu değer sentez çözeltisiyle (0,05) hemen hemen aynı olmaktadır. Bu yapıda da silika negatif yüklü olduğu için, pozitif yüklü kobalt yapıya kolayca yerleşmiştir. CSA ve CSAK tipi katalizörleri için karakterizasyon sonuçları kıyaslandığında KOH'in güçlendirici etkisi açıkça görülebilmektedir.

Kobalt asetat öncülü kullanılarak hazırlanan katalizörler için SEM fotoğrafları Resim 4.4'de görülmektedir. Bu yapılarda da CSB ve CSAK katalizörlerinde olduğu gibi katalizör yapısında kobalt yüklenmesinden kaynaklanan ciddi farklılıklar olduğu söylenebilmektedir. Görüntüler kobaltın yapıya homojen dağılmış olduğunu düşündürmektedir.

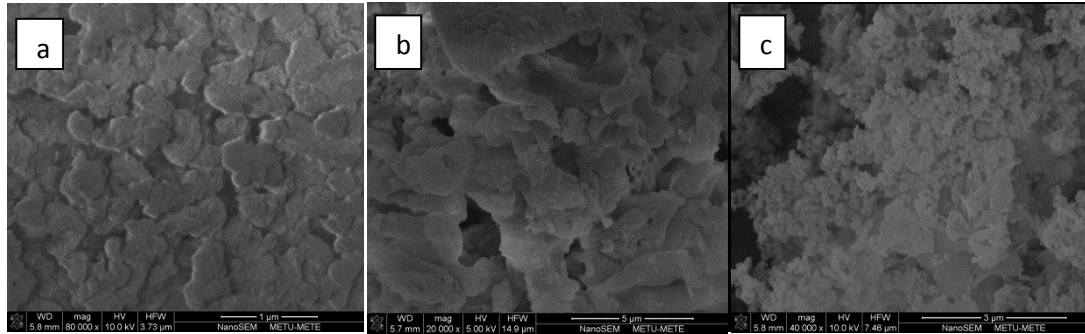


Resim 4.4. (a) CATSB05, (b) CATSB10, (c) CATSB15 için SEM görüntüleri
(Bkz. EK - 4)

EDX analiz sonuçlarına göre CATSB05, CATSB10 ve CATSB15 katalizörleri için Co/Si molar oranları sırasıyla 0,064 0,098 ve 0,033 olarak bulunmuştur. Bu değerler CATSB05 ve CATSB10 katalizörleri için sentez çözeltisinde ayarlanan değerlere çok yakındır ancak CATSB15 katalizörü için yüklenen miktarın çok altında olduğu

görülmektedir. Bu durum kobaltın yapıya çok iyi giremediğini ya da yapıya heterojen olarak dağıldığını düşündürmektedir. Aktivite sonuçlarına bakıldığında da CATSB15 katalizörünün CATSB05 ve CATSB10 katalizörlerine göre daha düşük aktivite gösterdiği görülmekte, bu durum kobaltın yapıya homojen dağılamadığı düşüncesini desteklemektedir. CSB tipi katalizörlerde olduğu gibi sentez çözeltisinin pH'ı H_2SO_4 ile 11'e ayarlanmış ve kobalt asetat ilavesinin pH değerini çok fazla değiştirmedeği gözlenmiştir. Dolayısıyla bu pH'ta ilave edilen kobalt asetatın da yapıya oldukça iyi yerleştiği düşünülebilir.

Kobalt asetatil asetonat öncülü kullanılarak hazırlanan katalizörler için SEM fotoğrafları Resim 4.5' de görülmektedir. Görüntüler sırasıyla, 1, 5 ve 3 mikron ölçeklerde alınmıştır. Buna göre CAASB05 ve CAASB15 katalizörleri için parçacık boyutlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Çizelge 4.1' deki fiziksel özellik tablosuna da bakıldığında CAASB05 ve CAASB15 katalizörleri için yüzey alanlarının hemen hemen aynı olduğu ancak CAASB10 katalizörü için yüzey alanının bu ikisine nazaran çok daha yüksek olduğu görülebilmektedir



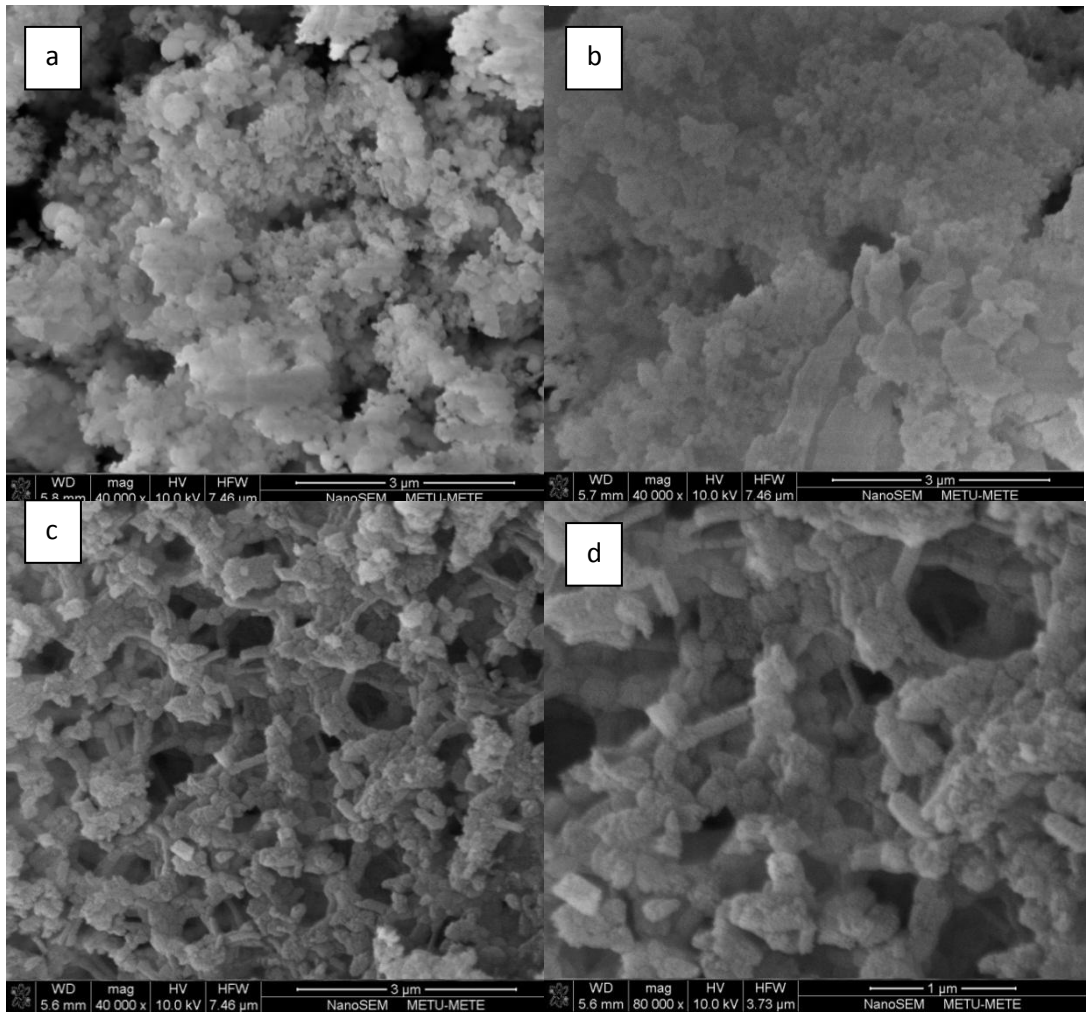
Resim 4.5. (a) CAASB05, (b) CAASB10 ve (c) CAASB15 için SEM görüntüleri
(Bkz. EK - 4)

EDX analiz sonuçlarına göre CAASB05, CAASB10 ve CAASB15 katalizörleri için Co/Si molar oranları sırasıyla 0,050 0,079 ve 0,048 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin CAASB05 ve CAASB10 katalizörleri için sentez çözeltisinde ayarlanan değere çok yakın olduğu ancak CAASB15 katalizöründe, CATSB15 katalizöründe olduğu gibi bulunan Co/Si molar oranının sentez çözeltisinde ayarlanan değerin çok

altında olduğu görülmektedir. Bu duruma kobalt yüklemesindeki artışın yapıda topaklaşmalara neden olduğu, bu nedenle de kobaltın heterojen dağılmasına sebebiyet verdiği düşünülmektedir.

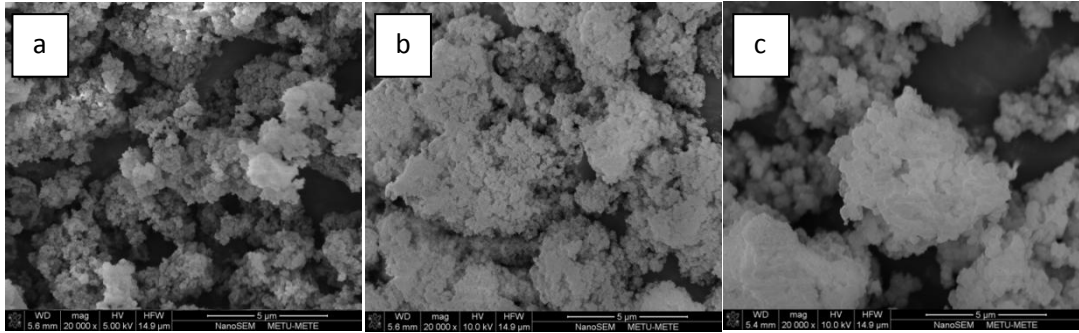
Demir - silikat temelli katalizörler için SEM-EDX analiz sonuçları

Resim 4.6'da FSB tipi katalizörler için SEM görüntüleri bulunmaktadır. Üç katalizörün yapısında da Fe yüklenmesinden kaynaklanan yapısal bir değişikliğin söz konusu olduğu görülebilmektedir. Özellikle FSB15 katalizörü için yapıdaki birbirine bağlanmış görünümdeki çubuklaşmalar dikkat çekici olmaktadır.



Resim 4.6. (a) FSB05, (b) FSB10, (c) FSB15, (d) FSB15 katalizörleri için SEM görüntüleri (Bkz. EK - 5)

FSB tipi katalizörler için EDX sonuçlarına bakıldığında, FSB05, FSB10 ve FSB15 katalizörleri için Fe/Si molar oranları sırasıyla 0,065 0,088 ve 0,047 olarak hesaplanmaktadır. Bu durum Co esaslı katalizörlerimizde de karşılaştığımız gibi, FSB05 ve FSB10 katalizörlerinde demirin yapıya başarılı bir şekilde girdiğini ve homojen olarak dağıldığını gösterirken, FSB15 katalizöründe Fe yüklemesindeki artıştan kaynaklanan bir topaklaşmanın olduğunu düşündürmektedir. Demir iyonları yapıya homojen bir şekilde dağılmayıp, bölge bölge topaklaşmaları söz konusu olmaktadır.



Resim 4.7. (a) FSAK05, (b) FSAK10, (c) FSAK15 katalizörleri için SEM görüntüleri
(Bkz. EK-5)

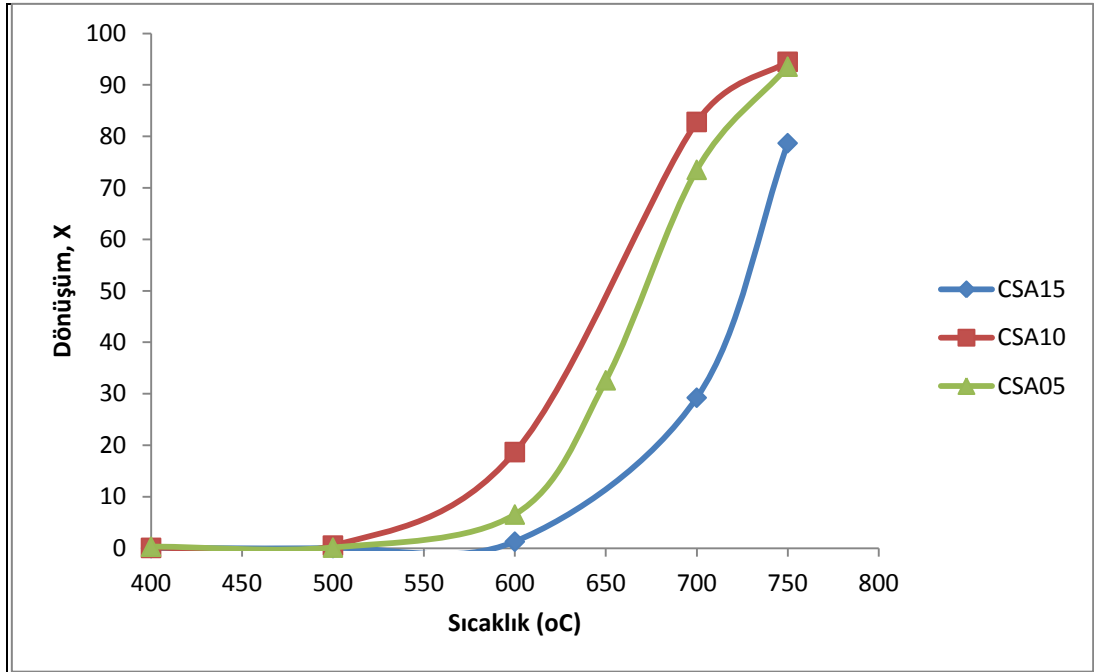
FSAK tipi katalizörler için SEM görüntüleri Resim 4.7'de verilmiştir. EDX analizi sonuçlarına bakıldığında, FSAK05, FSAK10 ve FSAK15 katalizörleri için Fe/Si molar oranları sırasıyla 0,062 0,404 ve 0,112 olarak bulunmuştur. Bu durum düzenleyici olarak kullanılan K iyonlarının yapıda daha yoğun farklılaşmalara neden olduğunu düşündürmektedir. FSB tipi katalizörlerden farklı olarak FSAK tipi katalizörlerde çubuklaşma görülmemekte, aksine CSAK tipi katalizörlerde de olduğu gibi yuvarlak hatlar dikkat çekmektedir. Bu duruma yapıya eklenen K iyonlarının neden olduğu düşünülebilir.

4.2. Aktivite Sonuçları

4.2.1. Kobalt - silikat temelli katalizörler için aktivite sonuçları

CSA tipi katalizörler için aktivite sonuçları

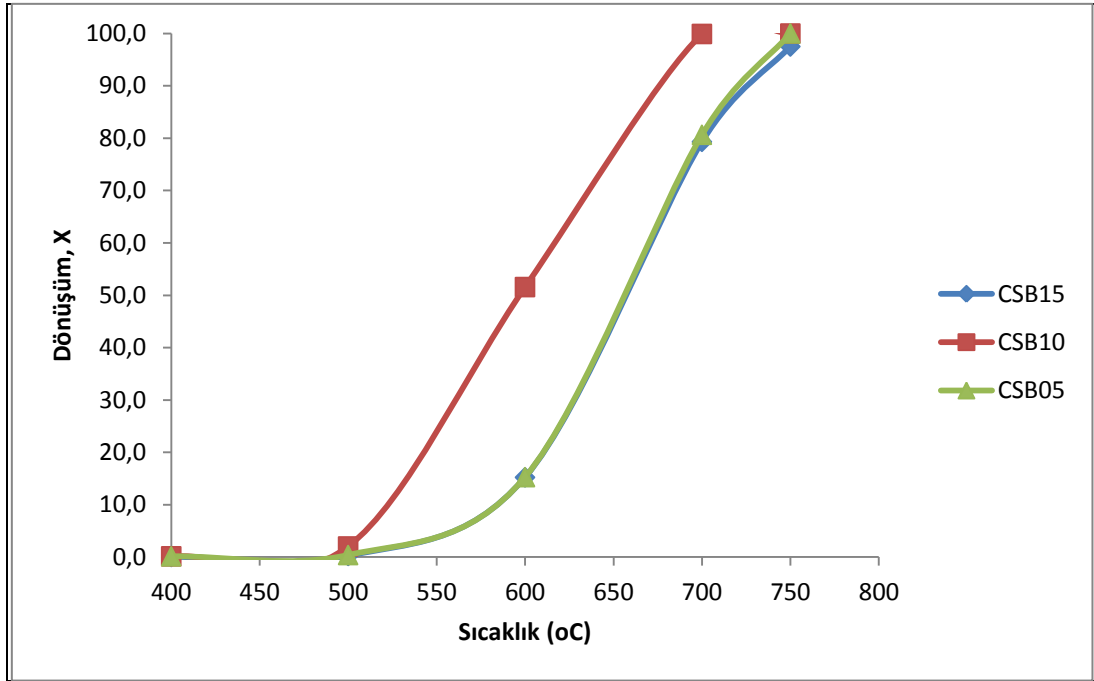
CSA tipi katalizörleri için amonyak parçalanması reaksiyonunun deneysel sonuçları, Şekil 4.24' de sunulmaktadır. Reaksiyon denemeleri için 250 ml/dk akış hızında saf amonyak kullanılmıştır. 600 °C sıcaklığa kadar katalitik aktivitelerin ihmal edilecek düzeyde olduğu görülmektedir. 600 °C sıcaklıkta CSA05 ve CSA15 katalizörleri sırasıyla %6,5 ve %1,3 dönüşüm gösterirken CSA10 katalizörü için dönüşüm değeri %18,7 olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının yükselmesi tüm CSA tipi katalizörlerinin dönüşümünü artırmakta olup, 700 °C sıcaklıkta CSA15 için %29, CSA10 içinse %82 dönüşüme ulaşılmıştır. Dene sıcaklığı 750 °C'ye kadar yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta CSA05 ve CSA10 için yaklaşık %94 dönüşüm değeri elde edilmiştir. Tüm sıcaklıklarda CSA15 katalizörünün aktivitesinin diğerlerinden düşük olduğu görülmüştür. CSA05'te CSA15'e göre daha düşük miktarda kobalt yüklemesi olmasına rağmen, aktivitenin daha yüksek olmuş olması, hem metalin amorf silika yapıya daha iyi şekilde dağılmış olmasına hem de yüzey alanının daha yüksek olmasına bağlanmaktadır. Bu sonuçlar da göstermiştir ki, kobalt esaslı mezo gözenekli silika yapılar hazırlanırken, kobaltın yapıya iyi bir şekilde dağılmasının sağlanması yüklenen metal miktarından çok daha önemli olmaktadır. CSA tipi katalizörleri içerisinde en iyi aktiviteyi tüm sıcaklıklarda CSA10 katalizörü göstermektedir.



Şekil 4.24. CSA grubu katalizörler için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları (NH_3 akış hızı 250 ml/dk)

CSB tipi katalizörler için aktivite sonuçları

CSB tipi katalizörler için farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivite sonuçları Şekil 4.25' te görülmektedir. CSAX katalizörlerinde olduğu gibi, CSBX katalizörlerinde de 600 °C sıcaklığa kadar aktiviteler ihmal edilecek düzeyde olmaktadır. Sıcaklık 600 °C'ye ulaştığımdaysa, CSB05 ve CSB15 katalizörleri aynı şartlarda %15 aktivite gösterirken, CSB10 katalizörü %50 aktivite göstermiştir. Sıcaklık artışı tüm katalizörler için aktivitenin artmasını sağlamıştır. CSB10 katalizöründe 700 °C'de neredeyse %100 dönüşüm yakalanmıştır. Yüzey alanının artması katalitik aktiviteyi yükseltici etki göstermektedir ki CSB10 katalizörü 750 °C dışındaki sıcaklıklarda CSB05'e göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Ancak aynı durum CSB10 ve CSB15 için geçerli olmamaktadır. Bu durumda kobalt oksitin daha iyi dağılımının daha yüksek aktiviteye neden olduğu düşünülmektedir.

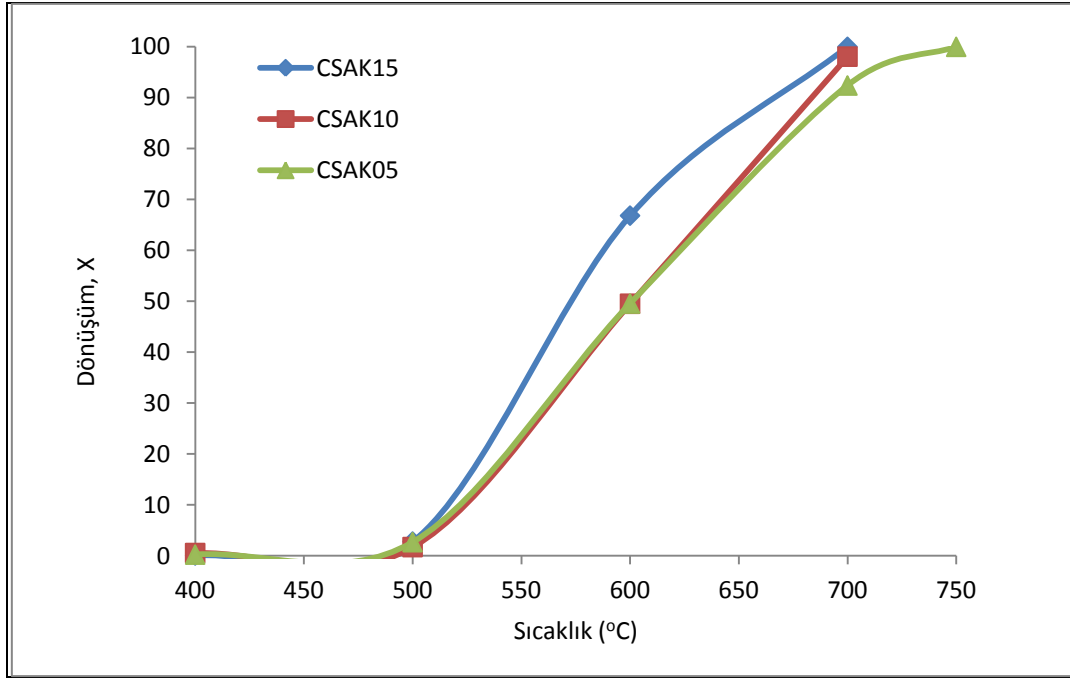


Şekil 4.25. CSB tipi katalizörler için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları (NH_3 akış hızı 250 ml/dk)

Şekil 4.24 ve 4.25' deki sonuçlara bakılarak amonyak parçalanma reaksiyonunda CSB tipi katalizörlerin CSA tipi katalizörlere göre daha iyi aktivite gösterdikleri görülmektedir. CSB tipi katalizöründe sentez şartlarının kobaltın yapıya girmesini olumlu etkilediği ve yüzey alanının yükselmesi gibi önemli özellikleri etkilediği bilinmektedir.

CSAK tipi katalizörleri için aktivite sonuçları

Şekil 4.26'da tüm CSAK tipi katalizörleri için aktivite sonuçları görüldüğü üzere 600 °C sıcaklıkta tüm katalizörler %50'nin üzerinde aktivite göstermektedir. Hatta CSAK15 katalizörünün %70 dönüşüm gösterdiği görülmektedir. Diğer yandan aynı reaksiyon şartlarında CSA tipi katalizörlerinde en yüksek aktivite CSA10 katalizöründe %18 olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 700 °C'ye yükseltildiğinde CSAK05, CSAK10 ve CSAK15 için aktiviteler sırasıyla %92, 98 ve 100 olmaktadır. Bu sonuçlara bakılarak, Yin ve arkadaşlarının [48] çalışmalarında da belirttikleri gibi KOH'in aktiviteye oldukça olumlu etkisi olduğu görülmektedir.

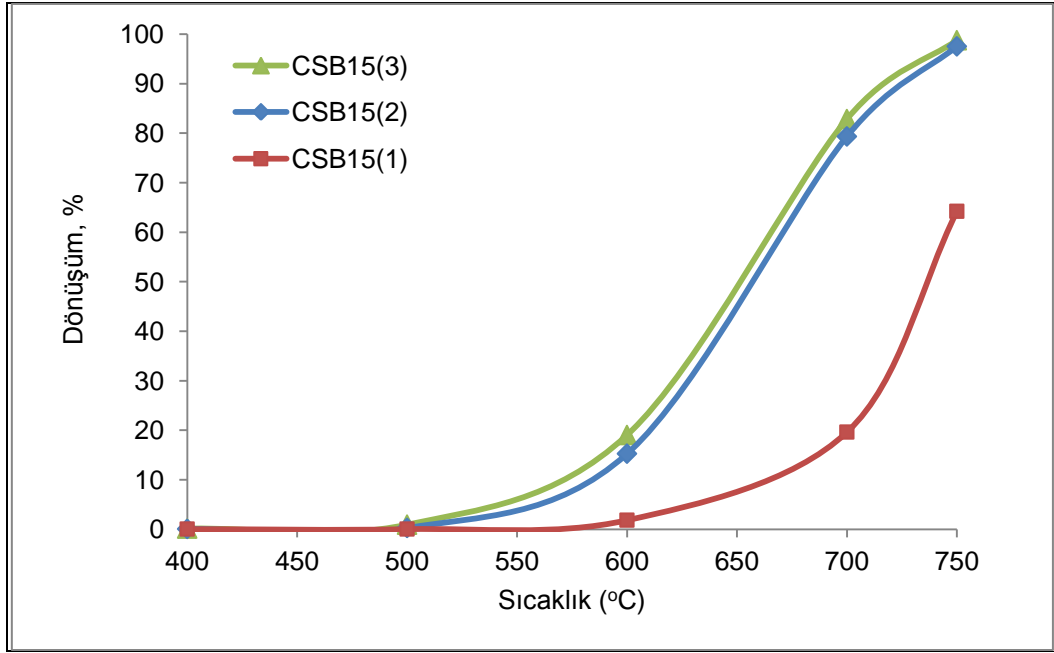


Şekil 4.26. CSAK tipi katalizörler için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları (NH₃ akış hızı 250 ml/dk)

Farklı indirgenme sürelerinin aktiviteye etkisi

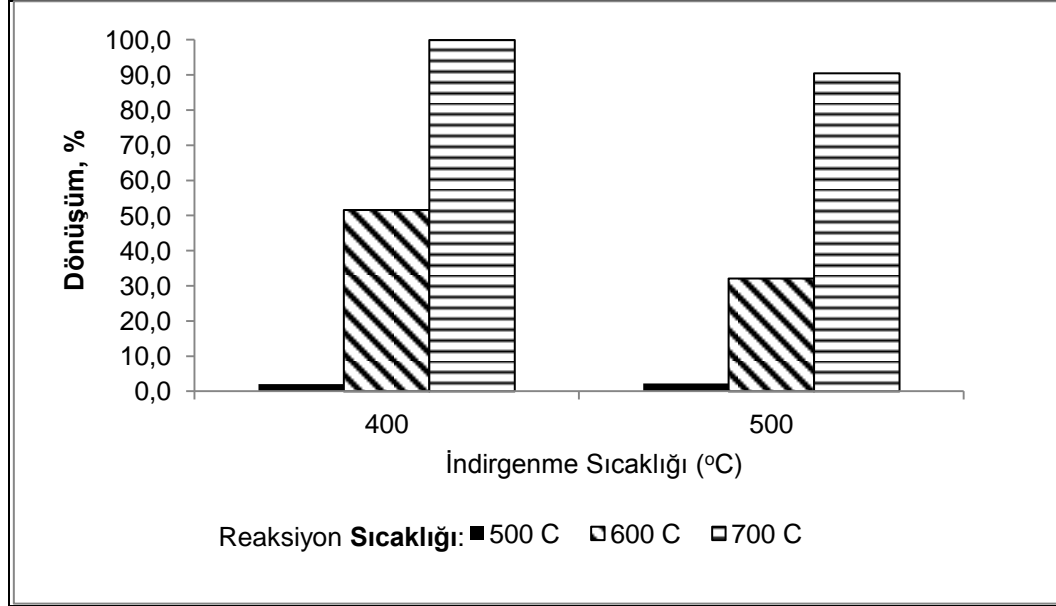
Deneysel kısmında da detaylıca anlatıldığı gibi tüm sentezlenen katalizörler amonyak parçalanması reaksiyonundan önce H₂ gazı akımında indirgenmektedir. Literatürde kobalt esaslı silika katalizörlerle amonyak parçalanması reaksiyonuna rastlanmamaktadır. Bundan dolayı, yüksek aktivite elde edebilmek için en uygun indirgenme süresini bulabilmek için hazırladığımız katalizörlerden CSB15 katalizörü, aynı sıcaklıkta (400°C), saf hidrojen akımında (60 ml/dk) sırasıyla 60, 120 ve 180 dakika boyunca indirgenmiştir. Katalizörler sırasıyla CSB15(1), CSB15(2) ve CSB15(3) olarak adlandırılmıştır. Aktivite testleri tüm katalizörlerde olduğu gibi yine 400-750 °C sıcaklık aralığında ve 250 ml/dk amonyak akış hızı altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.27’ de görülebileceği üzere, reaksiyon sıcaklığı 500 °C üzerindeyken CSB15(2) ve CSB15(3) katalizörleri CSB15(1)’e göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Reaksiyon sıcaklığı 600 ve 700 °C’ye yükseltildiğinde de aynı şekilde CSB15(2) ve (3) benzer şekilde sırasıyla %20 ve %80 aktivite göstermiştir. Ancak CSB15(1) katalizörü 600 °C sıcaklıkta %2, 700 °C sıcaklıktaysa

sadece %20 aktivite gösterebilmiştir. Bu sonuçlara bakılarak 60 dk indirgenme süresinin yeterli olmadığı, 120 ve 180 dk indirgenme sürelerinin yeterli olduğu ve birbirinden farklı olmadığı görülmüştür. Dolayısıyla deneylerimizde 400 °C sıcaklıkta 2 saat indirgenmiş katalizörlerle çalışmaya karar verilmiştir.



Şekil 4.27. Farklı indirgenme sürelerinin aktiviteye etkisi (NH_3 akış hızı 250 ml/dk)

Farklı indirgenme sıcaklıklarının aktiviteye etkisi



Şekil 4.28. CSB10 katalizörü için 400 ve 500 °C indirgenme sıcaklıklarında aktivite değişimi (NH₃ akış hızı 250 ml/dk)

İndirgenme sıcaklığının katalitik aktiviteye etkisinin anlaşılabilmesi için 400 °C de indirgenmesinin ardından gerçekleştirilen aktivite testlerinde oldukça iyi sonuçlar veren CSB10 katalizöründen bir miktarı 500 °C sıcaklıkta da 2 saat boyunca H₂ gazı akımında indirgenmiştir ve aynı şartlarda aktivite testine tabi tutulmuştur. Şekil 4.28’de CSB10 için 400 ve 500 °C sıcaklıklarda indirgenmiş katalizörlerin 500-700°C sıcaklık aralığındaki aktivitelelerinin karşılaştırılması verilmiştir. 500 °C sıcaklıkta her iki katalizör için de katalitik aktivite ihmal edilecek düzeydedir. 600 °C sıcaklıkta 400 °C’de indirgenmiş katalizör için dönüşüm %51 olurken, 500 °C’de indirgenmiş katalizör içinse %32 olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 700°C’ye yükseltildiğindeyse 400 °C’de indirgenmiş katalizör için dönüşüm yaklaşık %100 olurken, 500 °C’de indirgenmiş katalizör içinse %90 civarında olmaktadır.

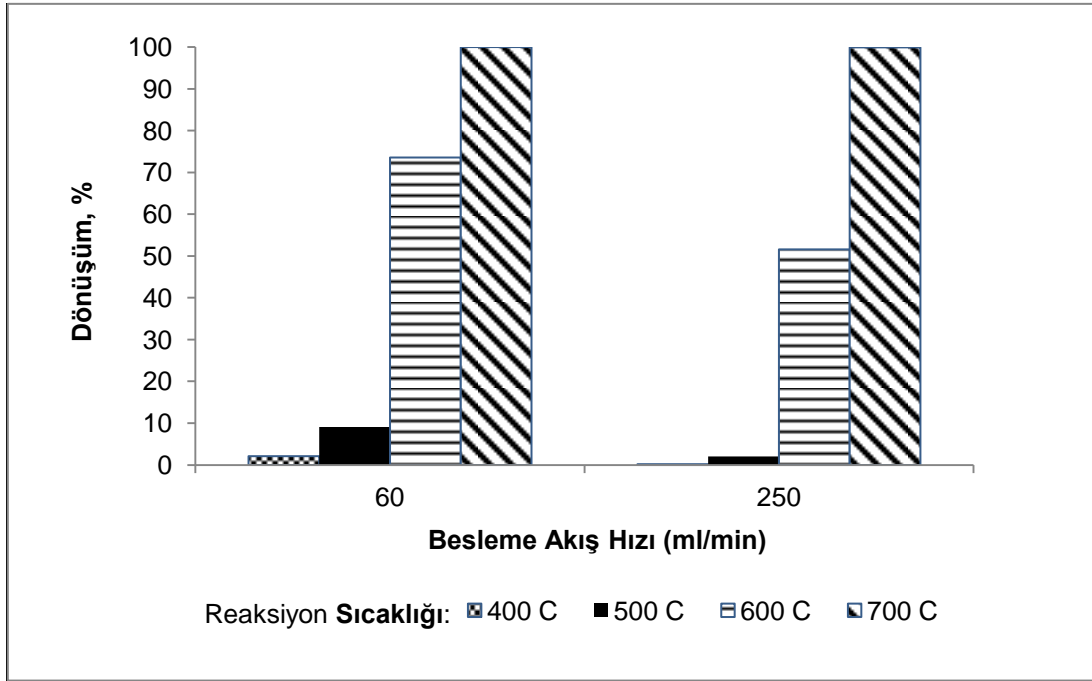
Song ve Özkan’ın [40] yürütmüş oldukları çalışmada standart Co₃O₄ için faz geçişleri araştırılmıştır. Buna göre indirgenme sıcaklığı 350 °C olduğunda Co₃O₄ fazı yok olmakta ve CoO fazı oluşmaktadır. Ayrıca indirgenme sıcaklığının 400 °C’nin

üzerine çıktığıdaysa CoO fazları yok olmaya başlamakta ve 450 °C'ye ulaştığıdaysa metalik kobalt fazı oluşmaya başlamaktadır. Bu çalışmadan daha önce Martinez ve arkadaşları'nın [51] yürüttükleri başka bir çalışmada da 400 °C'nin altındaki sıcaklıklarda Co₃O₄ fazının CoO'e indirgendiği, 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise CoO'nin metalik Co'a indirgendiği rapor edilmiştir.

Çalışmamızda CSB10 katalizörünün 400 °C'de indirgenmesiyle CoO fazının oluştuğu tahmin edilmektedir. İndirgenme sıcaklığı 500 °C'ye yükseltildiğindeyse CoO'in metalik Co yapısına dönüştüğü tahmin edilmektedir. 400 °C sıcaklıkta indirgenmiş katalizörde görülen yüksek aktivite değerinin de CoO'in amonyak ayrışma reaksiyonundaki olumlu etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. CoO'in amonyak sentez ve dekompozisyonundaki aktivitesi Lenzion-Bielun ve arkadaşları [52] tarafından da incelenmiş ve her iki reaksiyonda da aktif bir bileşen olduğu tespit edilmiştir.

Amonyak akış hızının aktiviteye etkisi

Amonyak akış hızının aktiviteye etkisinin anlaşılabilmesi için reaksiyonun 250 ml/dk dışındaki bir akış hızında da çalışılmasına karar verilmiştir. Bunun için 400 °C'de 2 saat indirgenmiş CSB10 katalizörü için 400-700 °C sıcaklık aralığında amonyak akış hızı 60 ml/dk'ya düşürülerek bir dizi reaksiyon gerçekleştirilmiştir. 700 °C sıcaklıkta aktivitelere bir farklılık görülmemiştir. Her iki reaksiyon için de neredeyse %100 dönüşüm yakalanmaktadır. Ancak 400-600 °C sıcaklık aralığında düşük amonyak hızında gerçekleşen reaksiyonun çok daha yüksek verimli olduğu görülebilmektedir. Şekil 4.29' da farklı amonyak akış hızlarında amonyak dönüşüm reaksiyonlarının grafikleri görülmektedir.

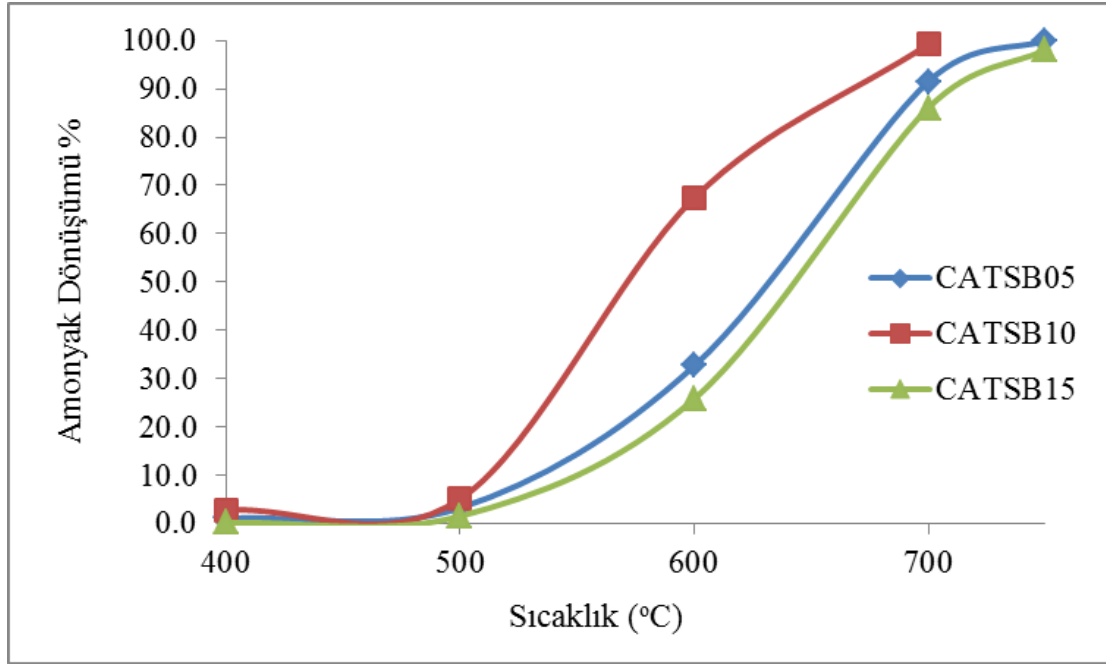


Şekil 4.29. Farklı amonyak akış hızlarında amonyak dönüşüm reaksiyonlarının karşılaştırılması (NH₃ akış hızı 60 ml/dk)

CATSB grubu katalizörler için aktivite sonuçları

Kobalt kaynağı olarak kobalt asetat kullanılarak farklı Co/Si mol oranında hazırlanmış olan CATSB tipi katalizörlerin 250 ml/dak amonyak akışı ile 400-750 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen reaksiyon sonuçları şekil 4.30' da sunulmaktadır. Hazırlanan katalizörler arasından en iyi aktivitenin CATSB10 katalizörü ile elde edildiği görülmektedir. 400-500 °C sıcaklıklarında her 3 katalizörde ihmal edilebilir düzeyde aktivite gösterirken sıcaklığın yükseltilmesi ile aktivite artmış ve 700 °C üzerindeki sıcaklıklarda neredeyse %100'e yakın bir değer elde edilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 600 °C iken CATSB05 ve CATSB15 ile sırasıyla %32 ve %25 amonyak dönüşümü elde edilirken CATSB10 katalizörü %68 dönüşüm vermiştir. Kobalt nitrat öncül maddesi ile silika kaynağı sodyum silikat kullanılarak Co/Si mol oranı aynı şekilde 0,05-0,15 aralığında değiştirilerek hazırlanan CSB tipi katalizörlerin aktivitesi ile kıyaslandığı zaman kobalt asetat öncül maddesi kullanılarak hazırlanan CATSB tipi katalizörlerin 600 °C ve üzerinde daha aktif olduğu görülmektedir. (Bkz. Şekil 4.25, Şekil 4.30). Reaksiyon sıcaklığının 600 °C

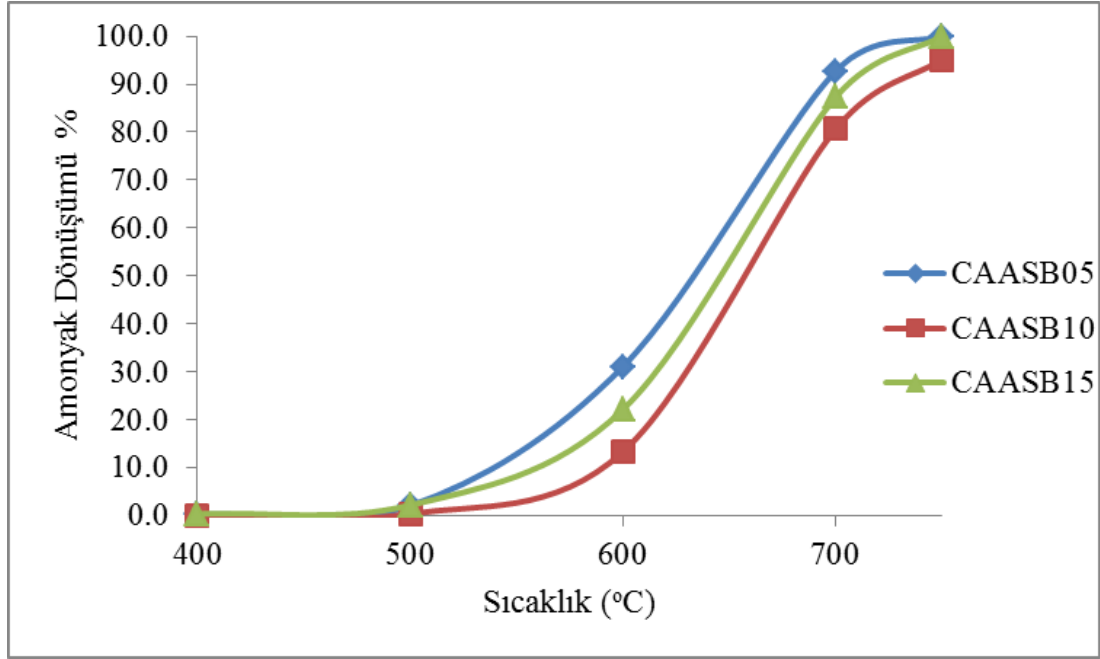
olduğu durumda en aktif CSB tipi katalizörü (CSB10) yaklaşık %52 amonyak dönüşümü gösterirken CATSB10 katalizörü ile %68 değeri elde edilmektedir. 700 °C' de ise CSB tipi katalizörler %80 ve üzeri aktivite verirken CATSB tipi katalizörler %90 ve üzerinde aktivite vermektedir.



Şekil 4.30. CATSB tipi katalizörler için aktivite sonuçları (NH₃ akış hızı 250 ml/dk)

CAASB tipi katalizörler için aktivite sonuçları

Kobalt –silikat esaslı katalizörlerin hazırlanması sırasında farklı bir kobalt kaynağı olarak kobalt asetil asetonat kullanılarak hazırlanan katalizörlerin amonyak parçalanması reaksiyonundaki aktivitelerine ait sonuçlar Şekil 4.31' de sunulmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 500 °C ve altında iken aktiviteler ihmal edilebilir düzeyde olup katalizörlerin aktivitesinin kobalt yükleme miktarından bağımsız görülmektedir. Sıcaklığın yükselmesi ile aktivite değerleri artmakta olup en iyi sonuç CAASB05 katalizörü ile elde edilmektedir. 600 °C sıcaklıkta CAASB10 ve CAASB15 katalizörü sırasıyla %13 ve %22 dönüşüm gösterirken CAASB05 katalizörünün vermiş olduğu dönüşüm %32 ye ulaşmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 700 °C'ye yükseltildiğinde CAASB05 ile %90 üzeri dönüşüm elde edilmektedir.

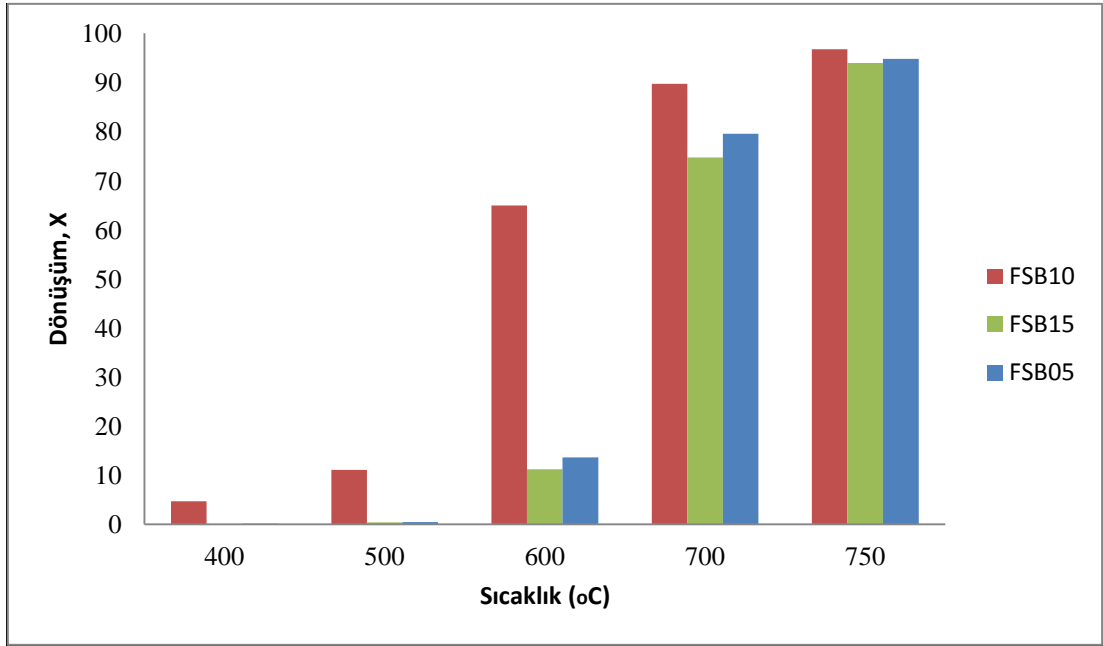


Şekil 4.31. CAASB tipi katalizörler için aktivite sonuçları (NH_3 akış hızı 250 ml/dk)

4.2.2. Demir-silikat temelli katalizörler için aktivite sonuçları

FSB tipi katalizörler için aktivite sonuçları

Sentezlenen demir-silikat nanokompozit malzemelerinden FSB tipi katalizörlerine ait reaksiyon sonuçları Şekil 4.32' de sunulmakta olup en yüksek aktivitenin FSB10 katalizörü ile elde edildiği görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 600 °C'den düşük sıcaklıklarda her üç katalizöründe aktivitesi oldukça düşük görülmekte olup sıcaklık 600 °C olduğunda katalizörlerin aktivitelerinde belirgin bir artış görülmektedir. Bu sıcaklıkta FSB05 ve FSB15 katalizörleri ile yaklaşık olarak %13 dönüşüm elde edilirken FSB10 ile %65 değerinde amonyak dönüşümü elde edilmektedir.

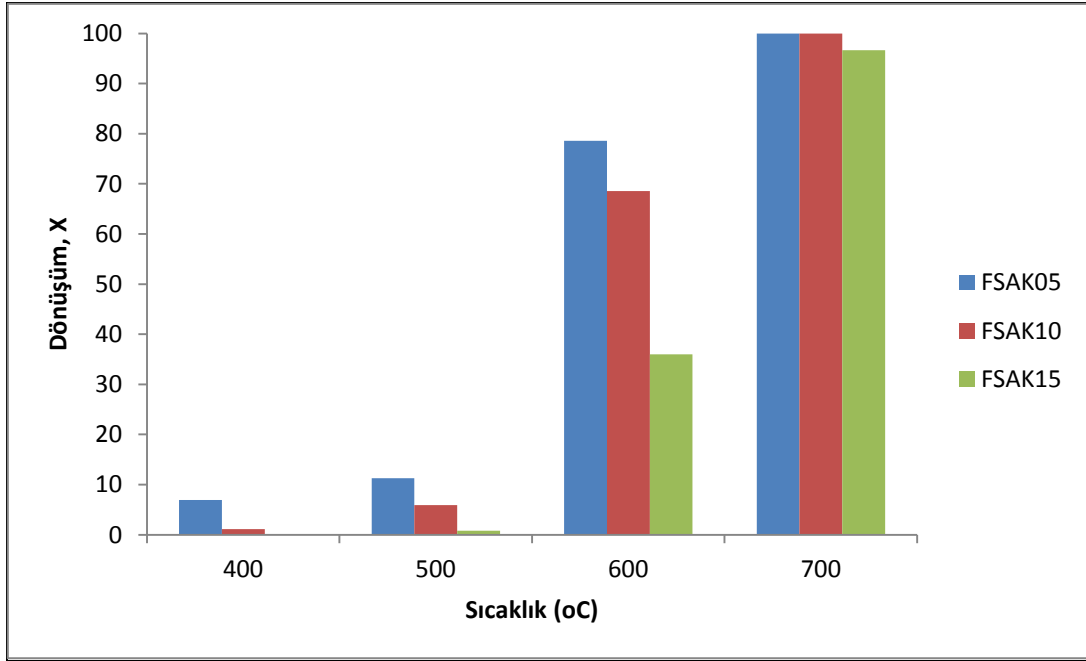


Şekil 4.32. FSB tipi katalizörler için aktivite sonuçları (NH₃ akış hızı 250 ml/dk)

Hazırlanan FSB tipi katalizörler arasında en yüksek yüzey alanına sahip olan FSB10 olup bu durumun aktivitesini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. FSB15 katalizörünün yüzey alanının FSB05 katalizörüne kıyasla daha yüksek olmasına rağmen dönüşüm değerlerinin birbirine yakın olduğu fark edilmektedir. Bu durum ise demir yüklemesinin FSB05 katalizöründe FSB15 e kıyasla daha başarılı olması ile açıklanabilir. 750 °C de ise %100 değerine yakın dönüşüm her üç katalizör ile sağlanabilmektedir.

FSAK tipi katalizörler için aktivite sonuçları

Şekil 4.33' de FSAK tipi katalizörleri için aktivite sonuçları görülmektedir. FSAK05 ve FSAK10 katalizörleri 400 ve 500 °C'de az da olsa aktivite göstermektedirler. Ancak FSAK05 katalizörünün diğer katalizörlere göre çok daha aktif olduğu görülmektedir. FSAK15 katalizörü 600 °C'de sadece %35 dönüşüm gösterebilirken bu değer 700 °C'de %95'i bulmaktadır. FSAK05 ve FSAK10 katalizörleri ise 700 °C'de %100 dönüşüm göstermektedir.



Şekil 4.33. FSAK tipi katalizörleri için aktivite sonuçları (NH_3 akış hızı 250 ml/dk)

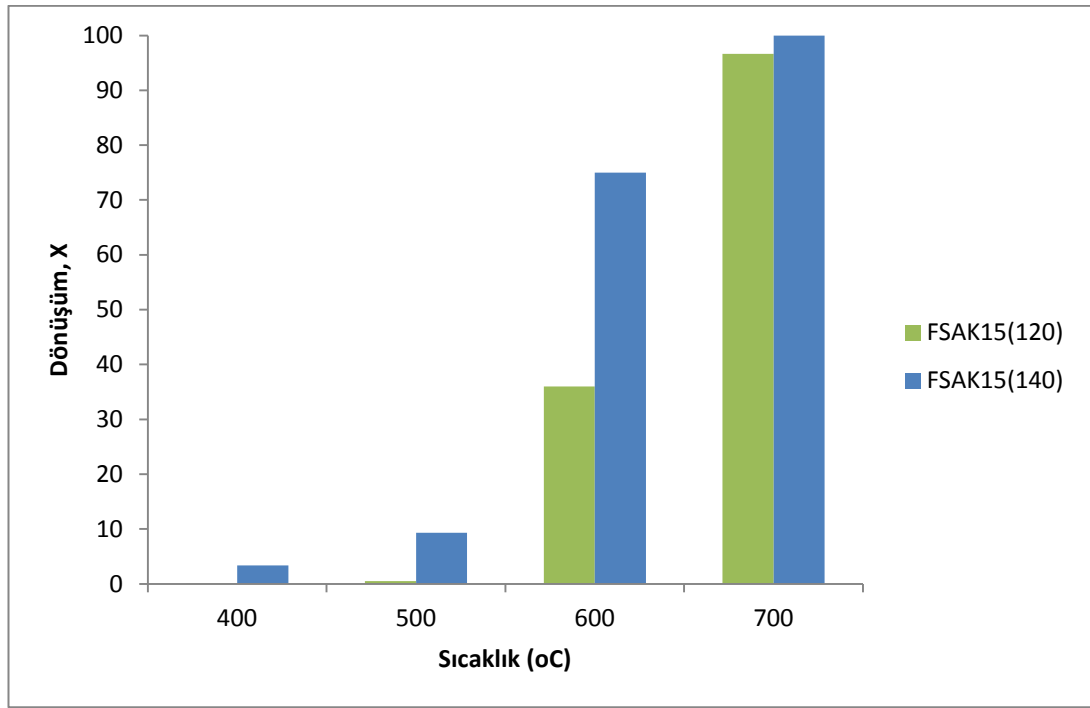
Azot fizisorpsiyon sonuçları incelendiğinde yüklenen demir miktarının artması ile yüzey alanında belirgin bir düşme, örneğin Fe/Si mol oranının 0,05 olduğu FSAK05 için çok noktalı BET yüzey alanı $669 \text{ m}^2/\text{g}$ iken en yüksek demir yüklemesine sahip olan yani Fe/Si mol oranının 0,15 olduğu FSAK15 katalizörünün yüzey alanı $292 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu görülmüştür. Yüzey alanındaki bu düşüş aktivitedeki düşüşün bir açıklaması olarak belirtilebilir.

Aktivite sonuçlarına bakılarak FSAK tipi katalizörlerinin FSB tipi katalizörlerden daha aktif oldukları görülebilmektedir. Bu durum Fe katalizörlerin K ile desteklenmesinin aktiviteye olumlu etkisi olduğunu düşündürmektedir.

Demir katalizörler için indirgeme süresinin aktiviteye etkisi

Demir silikat katalizörleri için belirlenen indirgeme süresinin katalizörün aktivitesi üzerine etkisini incelemek üzere seçilen bir tip katalizör daha uzun bir periyot süresince aynı sıcaklıkta indirgenmiş ve amonyak dönüşüm dataları değerlendirilmiştir. Deneyler 120 dakika indirgenmenin ardından aktivite testleri

yapılan ve tüm FSAK tipi katalizörler arasında en düşük aktiviteyi veren FSAK15 katalizörü ile yapılmış, hiç kullanılmamış FSAK15 örneği aynı sıcaklıkta (400 °C) 140 dakika indirgenmiş ve reaksiyon sonuçları bu koşullar altına elde edilen aktivitenin çok olumlu olduğu örneğin 600 °C de %36 olan amonyak dönüşümünün %75 değerine çıktığını göstermiş bulunmaktadır.

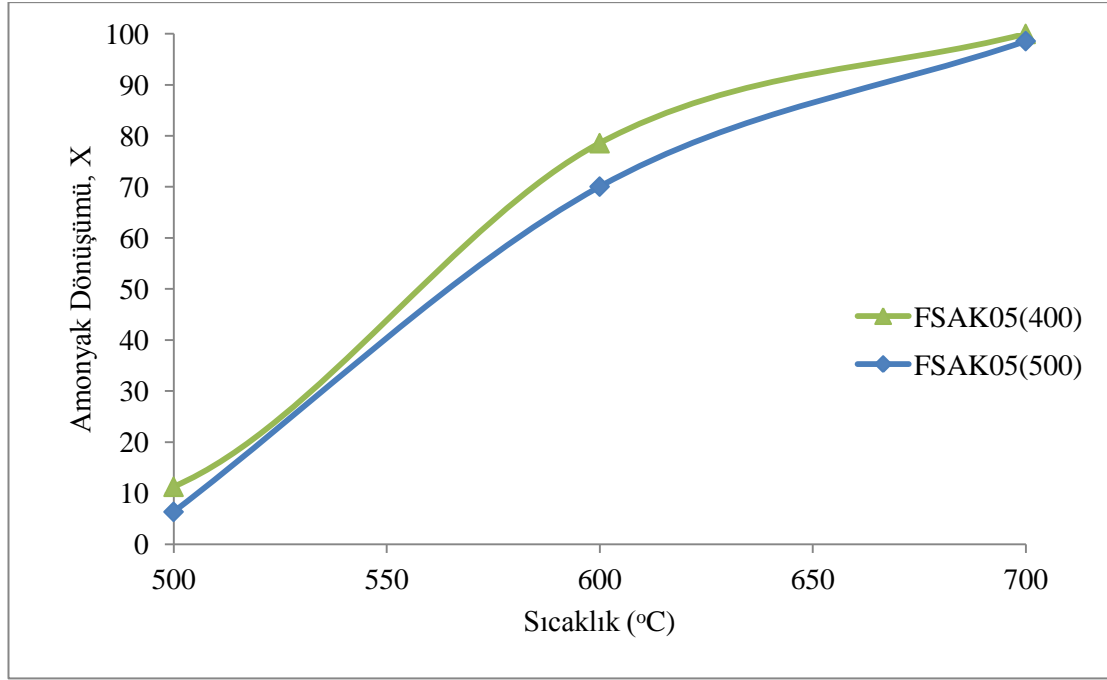


Şekil 4.34. FSAK15 katalizörü için farklı indirgeme sürelerinde aktivite sonuçları (NH₃ akış hızı 250 ml/dk)

Demir katalizörler için indirgeme sıcaklığının aktiviteye etkisi

Hazırlanan demir- silikat temelli katalizörlerin reaksiyon çalışmasının başında 400 °C de indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Kobalt içerikli katalizörlerde uygulandığı üzere, indirgeme sıcaklığının 500 °C'ye yükseltilmesinin demir esaslı katalizörlerin aktivitesine etkisi de çalışma kapsamında incelenmiştir. Bu amaç ile en yüksek aktivite veren FSAK05 katalizörü 500 °C de 120 dakika boyunca indirgenmesinin ardından 500-700 °C sıcaklık aralığında 250 ml/dak akış hızında amonyak geçirilerek

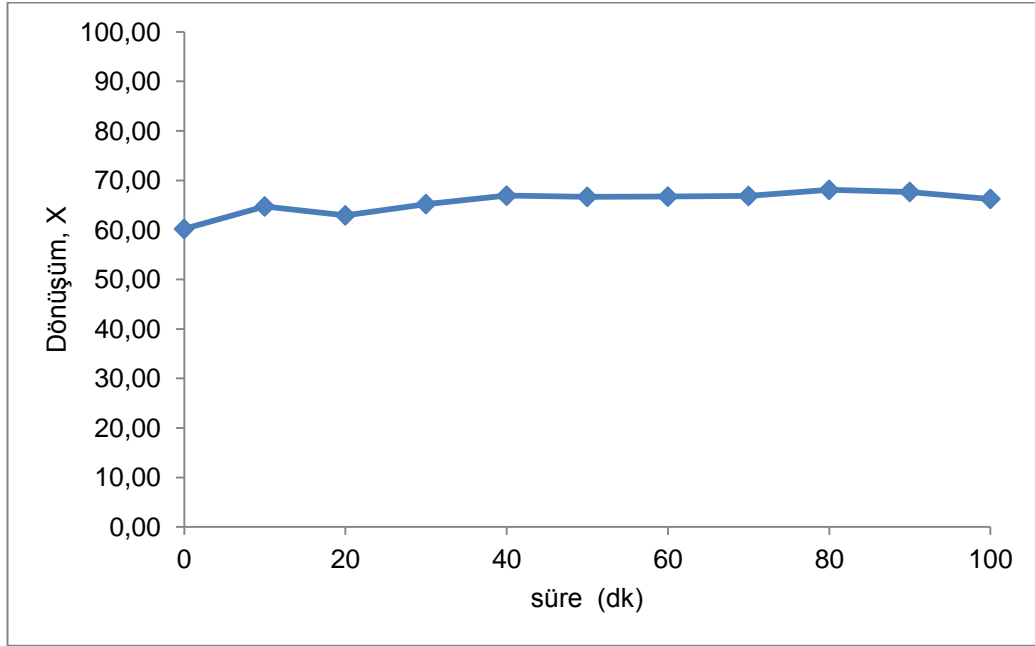
aktivitesi test edilmiş ancak dönüşüm değerlerinde belirgin bir değişiklik görülmemiştir.



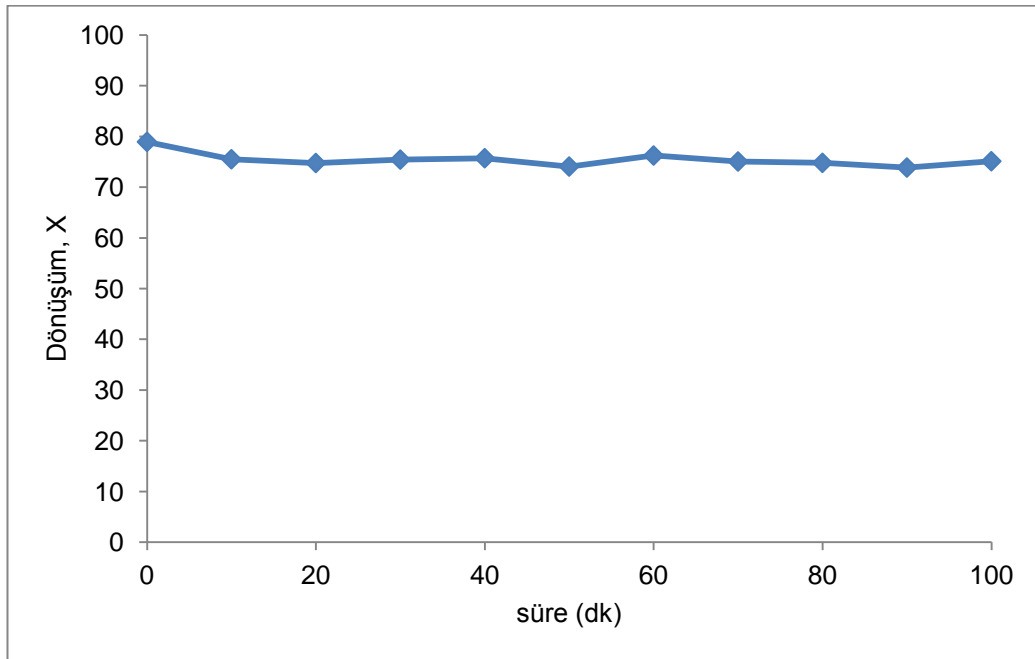
Şekil 4.35. FSAK05 katalizörü için farklı indirgenme sıcaklıklarında aktivite sonuçları (NH_3 akış hızı 250 ml/dk)

Kobalt ve demir silikat temelli katalizörler için stabilite deneyleri

Hazırlanmış kobalt ve demir silikat temelli katalizörlerin aynı sıcaklıkta belli bir süre boyunca kullanıldığında aktivitelerinde düşüş olup olmadığının anlaşılabilmesi için, her iki katalizör grubundan birer katalizörden 100 dk boyunca aynı sıcaklıkta dönüşüm değerleri alınmıştır. Bu katalizörler için stabiliteyi gösteren aktivite grafikleri Şekil 4.36 ve 4.37' de sunulmaktadır.



Şekil 4.36. CSB10 katalizörü için 600 °C sıcaklıkta alınan dönüşüm değerleri



Şekil 4.37. FSAK15 katalizörü için 600 °C sıcaklıkta alınan dönüşüm değerleri

Sonuçlar her iki katalizör için de bu süre zarfında aktivitelerde düşüş olmadığını, katalizörün stabilitesini koruduğunu göstermiştir.

5. SONUÇLAR

Tez kapsamında, amonyaktan hidrojen üretimi reaksiyonunda kullanılmak üzere kobalt ve demir silikat temelli katalizörlerin sentez ve karakterizasyonunu takiben aktivitelerinin test edilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, ucuz ve yaygın olarak bulunan kobalt / demir aktif metalleri ile aktifleştirilmiş silikat yapıda ki bu katalizörlerin amonyaktan yüksek dönüşüm oranlarında hidrojen elde edilmesine dair oldukça umut verici olduğu, CO_x içermeyen hidrojen üretimi ile ilgili literatür çalışmalarına ve bu işlemin yaygınlaşmasına katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Elde edilen önemli sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- Hidrotermal sentez yöntemi ile yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli katalizörler başarı ile sentezlenmişlerdir.
- Silika kaynağı olarak TEOS kullanılarak hazırlanan CSA grubu katalizörlerde, en yüksek aktivite değeri 750 °C sıcaklıkta CSA05 ve CSA10 için %95 olup, CSA15 için %80 civarındadır. Bu değerler silika kaynağı olarak sodyum silikat kullanılan CSB, CAASB ve CATSB katalizörlere göre çok daha düşük olmaktadır. Bu durum belirlenen sentez koşullarında kobalt metalinin yapıya girmesinin daha az olması ile açıklanmaktadır.
- Düzenleyici olarak KOH ilave edilerek hazırlanmış olan CSAK grubu katalizörlerde aktivitenin düzenleyici içermeksizin aynı koşullarda hazırlanmış olan CSA katalizörüne göre çok yükseldiği görülmektedir, örneğin 700°C' de CSA15 katalizörü %30 dönüşüm verirken, CSAK15 katalizörü ile %100 dönüşüm elde edilmiştir. Hatta düzenleyici kullanımında elde edilen aktivitenin sodyum silikat ile hazırlanmış CSB, CAASB ve CATSB katalizörlerinde elde edilen aktiviteden de yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum düzenleyici olarak K kullanılmasının aktiviteyi olumlu etkilediğini açıkça göstermektedir.
- Hazırlanan katalizörler içinde 250 ml/dk amonyak akış hızında CSB10, CSAK15, CSAK10, CATSB10, FSAK05 ve FSAK10 katalizörleri için 700 °C sıcaklıkta %100 amonyak dönüşümü görülmektedir.

- Kobalt - silikat temelli katalizörler için indirgenme süresi 1 saat iken aktivitenin oldukça düşük olduğu görülürken (750 °C'de %70), 2 ve 3 saat indirgenen katalizörlerden ise çok yakın ve yüksek aktivite değerleri (750 °C'de yaklaşık %100) alındığı görülmektedir. Bu durum kobalt - silikat temelli katalizörlerde optimum indirgeme süresinin 2 saat olduğunu göstermektedir.
- Kobalt - silikat temelli katalizörlerde yüksek aktivite alınması için en uygun indirgenme sıcaklığının 400 °C olduğu, bu sıcaklığın üzerine çıkılmasının aktivite düşüşüne neden olduğu belirlenmiştir.
- Kobalt - silikat temelli katalizörlerde, beklenildiği üzere düşük amonyak akış hızlarında daha yüksek aktivite değerlerinin alındığı, katalizörlerin performansının 60 ml/dk akış hızında 600 °C de %50 değerinden %75 değerlerine ulaştığı görülmektedir.
- Kobalt - silikat temelli katalizörlerde kobalt öncül maddesi olarak kobalt nitrat (600 °C'de CSB10 için %50 dönüşüm) yerine kobalt asetat kullanımı aktiviteyi olumlu etkilemektedir. Kobalt - silikat temelli katalizörler içerisinde normal reaksiyon parametrelerinde en yüksek aktivite kobalt öncül maddesi olarak kobalt asetat (600 °C'de CATSB10 için %70 dönüşüm) kullanılarak hazırlanan katalizörlerden elde edilmiştir. Buna karşın kobalt öncül maddesi olarak kobalt asetil asetonat (600 °C'de CAASB10 için %15 dönüşüm) kullanılarak hazırlanan katalizörlerde, kobalt nitrat kullanılarak hazırlanan katalizörlere göre çok daha düşük aktivite elde edilmiştir.
- Demir - silikat temelli katalizörlerde de düzenleyici olarak K kullanımı aktiviteyi son derece olumlu etkilemiştir. Örneğin promoter (düzenleyici) içermeyen FSB05 katalizöründen 600°C'de %15 dönüşüm elde edilirken promoter içeren FSAK05 katalizöründen aynı sıcaklıkta %80 dönüşüm alınmıştır.
- Demir - silikat temelli katalizörler için indirgeme süresindeki artışın katalitik aktiviteyi oldukça olumlu etkilediği görülmüştür. Örneğin 600 °C sıcaklıkta FSAK15 katalizörü için 120 dk indirgenmiş katalizör %35 dönüşüm verirken, 140 dk indirgenmiş katalizör %75 dönüşüm göstermektedir.

- Demir - silikat temelli katalizörler için indirgeme sıcaklığındaki artışın aktivite üzerinde önemli bir etkisi olmamaktadır. Optimum indirgeme sıcaklığı 400 °C olarak belirlenmiştir.
- Hazırlanan katalizörlerden CSB10 ve FSAK15 katalizörlerinin 600 °C'de 100 dk'lık bir zaman diliminde yapılan stabilite testlerinde aktivitelerini korudukları belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Olah, G.A., Goepfert, A., Prakash, G.K.S., "Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.* 422, 423(2006).
2. Song, C.S., "Global Challenges and Strategies for Control, Conversion and Utilization for CO₂ for Sustainable Development, Involving Energy, Catalysis, Adsorption, and Chemical Processing", *Catal.Today*, 115: 2 - 32 (2006).
3. Keçebaş, A., Gedik, E., Kayfeci, M., "Fosil Yakıtların Kullanımından Kaynaklanan Hava Kirliliği Üzerine Jeotermal Enerji ve Doğal Gaz Kullanımının Etkisi: Afyon Örneği", *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(3):23 - 30 (2010).
4. Kecebas, A., "Ustten ve Alt Yandan Beslemeli Komur Sobalarının Hava Kirliliğine Etkilerinin Karşılaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Zonguldak, (2005).
5. Taşkın, H., "Çevre Kirliliği Çeşitleri ve Etkileri", *16. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi*, Kayseri, (2007).
6. Varınca, K., Gonullu, M., "Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Kullanımının Çevresel Olumlu Etkileri", *7. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul, (2008).
7. Bishwas P., Kunzru D., "Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst: Effect of support and metal loading", *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, 32:969 – 980 (2007).
8. 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)
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. 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).

13. 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).
14. 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).
15. Klerke, A., Klitgaard, S.K., Fehrmann, R., “Catalytic Ammonia Decomposition over Ruthenium Nanoparticles Supported on Nano-Titanates”, *Catal Lett.*, 130:541–546 (2009).
16. 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).
17. Papapolymerou, G., Bontozoglou, V., “Decomposition of NH₃ on Pd and Ir Comparison with Pt and Rh”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 120: 165-171 (1997).
18. 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).
19. 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).
20. Arabczyk, W., Zamlynnny, J., “Study of the Ammonia Decomposition over Iron Catalysts”, *Catalysis Letters*, 60: 167–171 (1999).
21. 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).
22. Jedynak, A., Kowalczyk, Z., Szmigiel, D., Rarog, W., Zielinski, J., “Ammonia Decomposition over the Carbon-Based Iron Catalyst Promoted with Potassium”, *Applied Catalysis A: General*, 237:223-226 (2002).
23. 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).
24. Ohtsuka, Y., Xu, C., Kong, D., Tsubouchi, N., “Decomposition of Ammonia with Iron and Calcium Catalysts Supported on Coal Chars”, *Fuel*, 83:685-692 (2004).
25. 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).

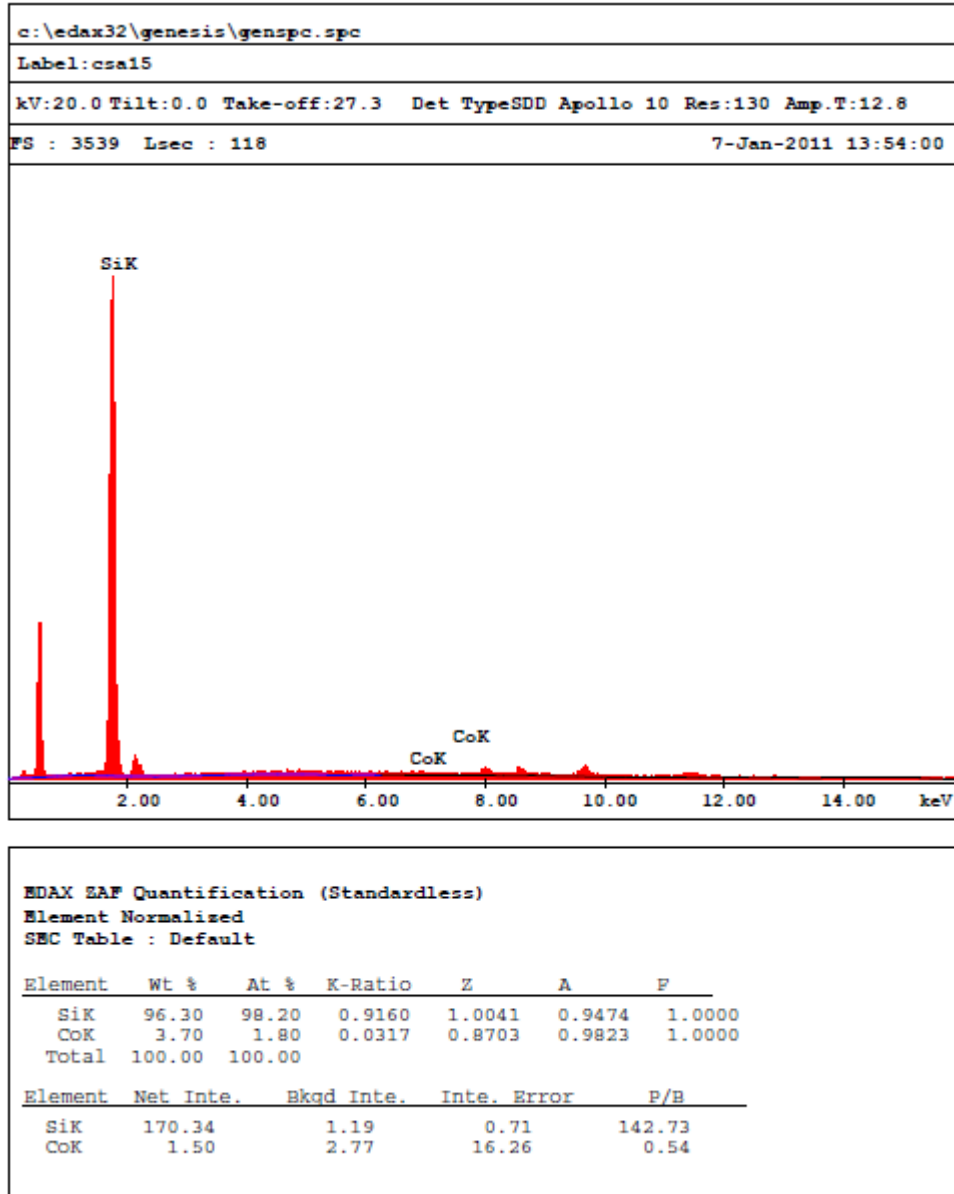
26. Zhang, J., Xu, H., Ge, Q., Li, W., “Highly Efficient Ru/MgO Catalysts for NH₃ Decomposition: Synthesis, Characterization and Promoter Effect”, *Catalysis Communications*, 7:148-152 (2006).
27. Wang, S. J., Yin, S. F., Li, L., Xu, B. Q., Ng, C. F., Au, C. T., “Investigation on Modification of Ru/CNTs Catalyst for the Generation of CO_x-free Hydrogen from Ammonia”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 52:287-299 (2004).
28. 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.*, 93(1):11-17 (2008).
29. 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).
30. 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).
31. Lendzion-Bielun, Z., Pelka, R., Arabczyk, W., “Study of the Kinetics of Ammonia Synthesis and Decomposition on Iron and Cobalt Catalysts”, *Catal Lett*, 129:119–123 DOI 10.1007/s10562-008-9785-x (2009)
32. Pelka, R., Moszyńska, I., Arabczyk, W., “Catalytic Ammonia Decomposition Over Fe/Fe₄N” *Catal Lett* 128:72–76 DOI 10.1007/s10562-008-9758-0 (2009)
33. Pelka, R., Arabczyk, W., “Studies of the Kinetics of Two Parallel Reactions: Ammonia Decomposition and Nitriding of Iron Catalyst”, *J. Phys. Chem. A*, 113:411–416, (2009).
34. Grabke, H. J. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 4:533–543 (1968).
35. Grabke, H. J. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 44(8):603–608, (1973).
36. 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(1):11-17 (2008).
37. Girardon, J. S., Constant-Griboval, A., Gengembre, L., Chernavskii, P. A., Khodakov, A. Y. “Optimization of the Pretreatment Procedure in the Design of Cobalt Silica Supported Fischer-Tropsch”, *Catalysts. Catal. Today*, 106, 161 (2005).
38. Girardon, J. S., Lermontov, A. S., Gengembre, L., Chernavskii, P. A., Griboval-Constant, A., Khodakov, A. Y. “Effect of Cobalt Precursor and Pretreatment Conditions on the Structure and Catalytic Performance of Cobalt Silica-Supported Fischer-Tropsch Catalysts”, *J. Catal.*, 230, 339 (2005).

39. Jablonski, J. M., Wolcyrz, M., Krajczyk, L. On "Cobalt Silicate Formation During High-Temperature Calcination of Impregnated Cobalt/Silica Catalysts.", *J. Catal.*, 173, 530 (1998).
40. 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).
41. Santos, G. A., Santos, C. M. B., da Silva, S. W., Urquieta-Gonzalez, E. A., Confessori Sartoratto, P. P. C. "Sol-gel Synthesis of Silica-Cobalt Composites by Employing Co_3O_4 Colloidal Dispersions.", *Colloid. Surfaces A.*, 395, 217 (2012).
42. Griboval-Constant, A., Khodakov, A. Y., Bechara, R., Zholobenko, V. L. "Support Mesoporosity: A Tool For Better Control of Catalytic Behavior of Cobalt Support Fischer Tropsch Catalysts." *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 144, 609 (2002).
43. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W. "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates.", *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834 (1992).
44. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. IUPAC Recommendations 1984, "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.", *Pure and Appl. Chem.*, 57:603 (1985).
45. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. "Adsorption by Powders and Porous Solids", *Academic Press.*, San Diego, (1999).
46. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., Unger, K. K. IUPAC Technical Report 1994, "Recommendations for the Characterization of Porous Solids.", *Pure & Appl. Chem.*, 66:1739 (1994).
47. Jedynek, A., Kowalczyk, Z., Szmigiel, D., Rarog, W., Zielinski, J. "Ammonia Decomposition Over The Carbon-Based Iron Catalyst Promoted With Potassium.", *Appl. Catal. A-Gen.*, 237, 223 (2002).
48. 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.", *J. Catal.*, 224, 384 (2004).
49. 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).
50. 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).

51. Martinez, A., Lopez, C., Marquez, F., Diaz, I., "Fischer-Tropsch Synthesis of Hydrocarbons over Mesoporous Co/SBA-15 Catalysts: The Influence of Metal Loading, Cobalt Precursor and Promoters.", *J. Catal.*, 220, 486, (2003).
52. Lendzion-Bielun, Z., Pelka, R., Arabczyk, W., "Study of the Kinetics of Ammonia Synthesis and Decomposition on Iron and Cobalt Catalysts.", *Catal.Lett.*, 129, 119 (2009).
53. Thommes M., Köhn, R., Fröba, M., "Characterization of Mesoporous Solids: Pore Condensation and Sorption Hysteresis Phenomena in Mesoporous Molecular Sieves.", *Stud. Surf. Sci.Catal.*, 142, 1695 (2002).

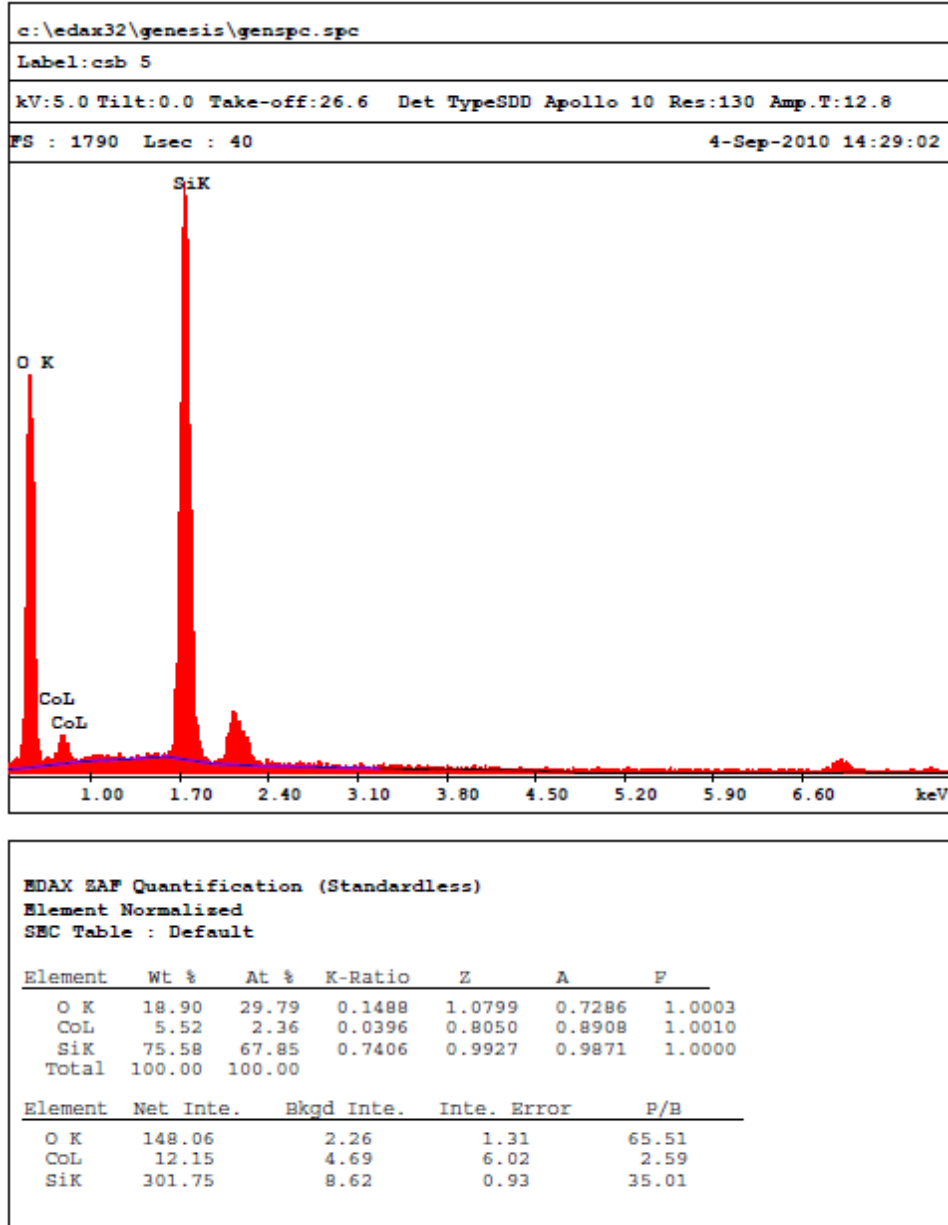
EKLER

EK 1. Kobalt nitrat esaslı katalizörler için EDX analiz sonuçları



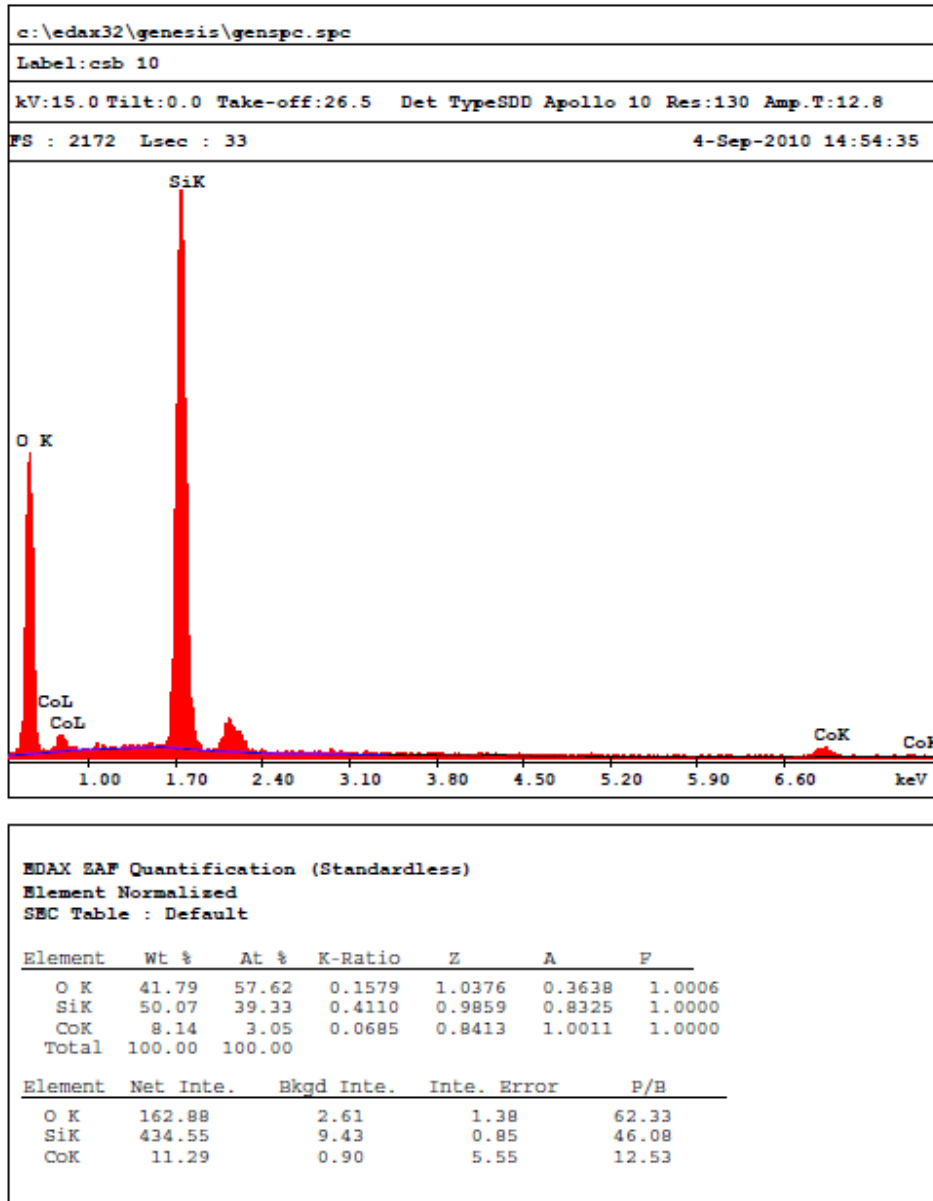
Şekil 1.1. CSA15 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK 1. (Devam) Kobalt Nitrat Esaslı Katalizörler için EDX Analiz Sonuçları



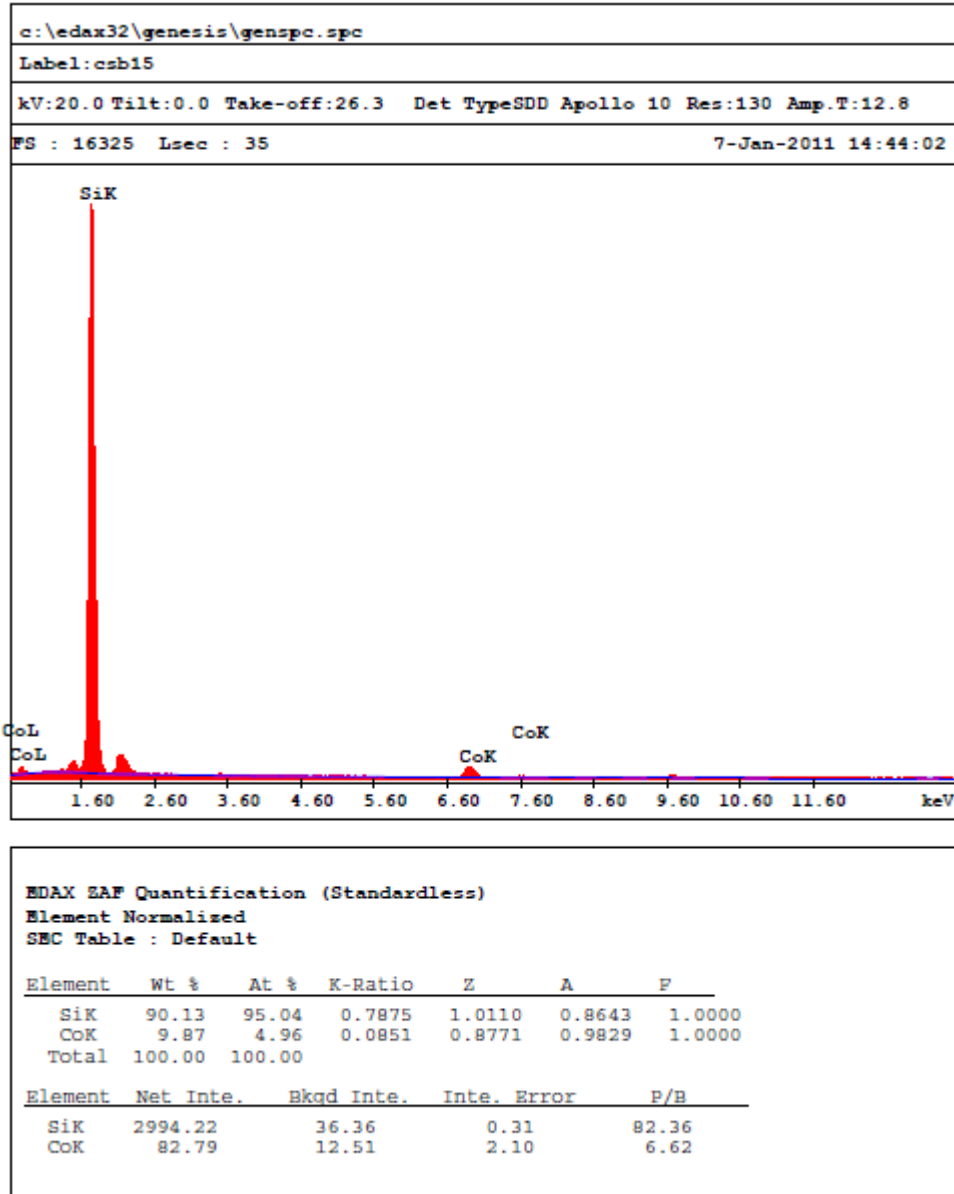
Şekil 1.2. CSB05 katalizörü için EDX analizi grafiği

EK 1. (Devam) Kobalt Nitrat Esaslı Katalizörler için EDX Analiz Sonuçları



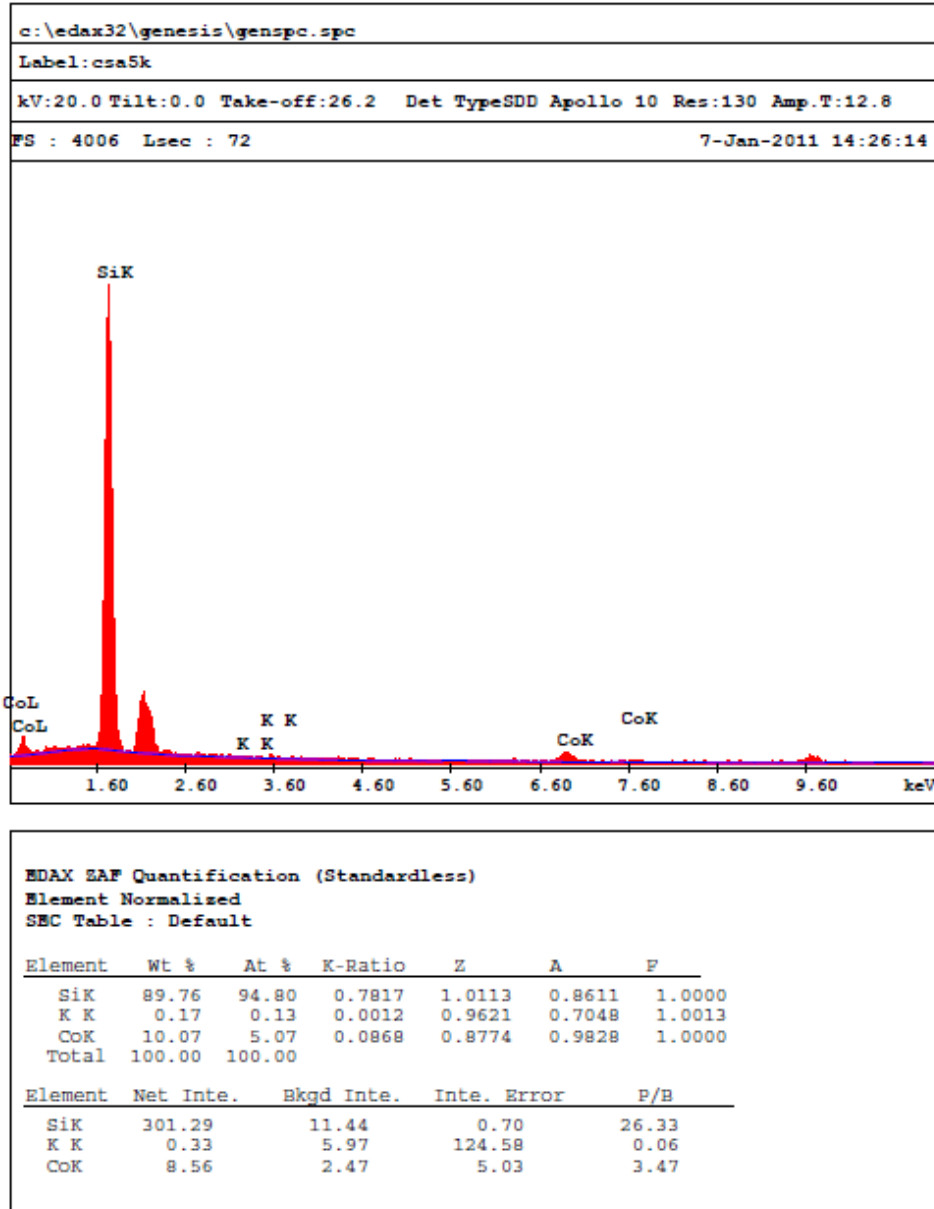
Şekil 1.3. CSB10 katalizörü için EDX analizi grafiği

EK 1. (Devam) Kobalt Nitrat Esaslı Katalizörler için EDX Analiz Sonuçları



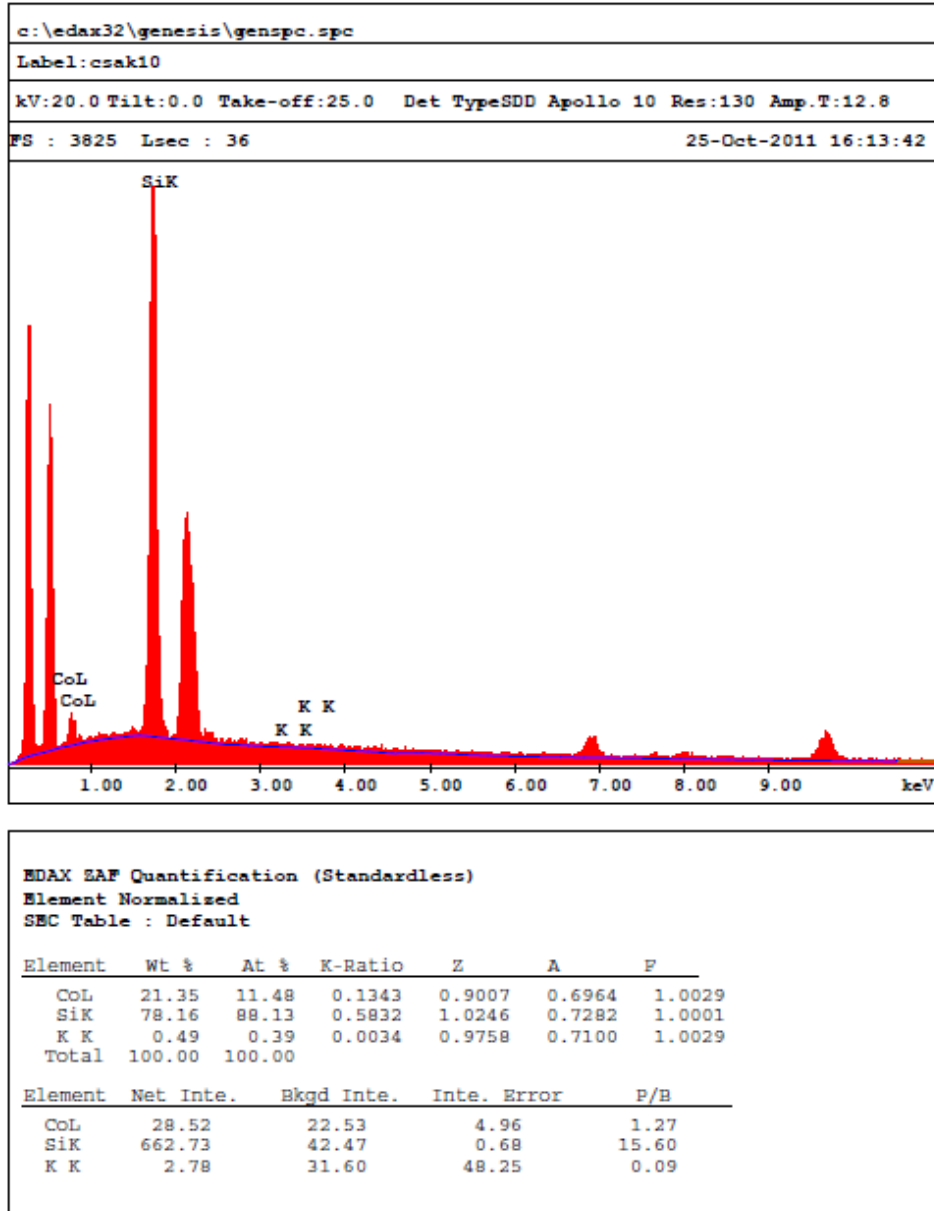
Şekil 1.4. CSB15 katalizörü için EDX analizi grafiği

EK 1. (Devam) Kobalt Nitrat Esaslı Katalizörler için EDX Analiz Sonuçları



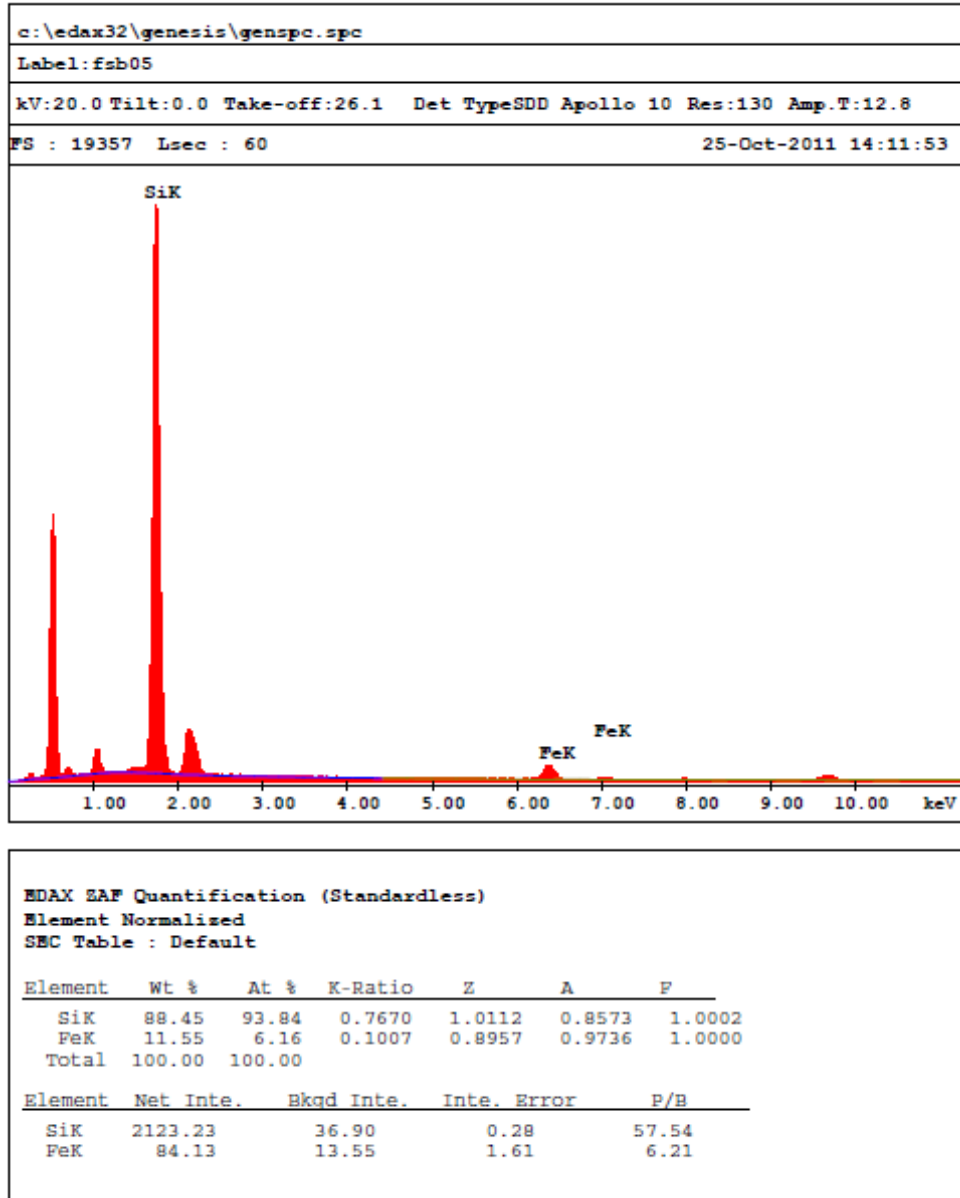
Şekil 1.5. CSAK05 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK 1. (Devam) Kobalt Nitrat Esaslı Katalizörler için EDX Analiz Sonuçları



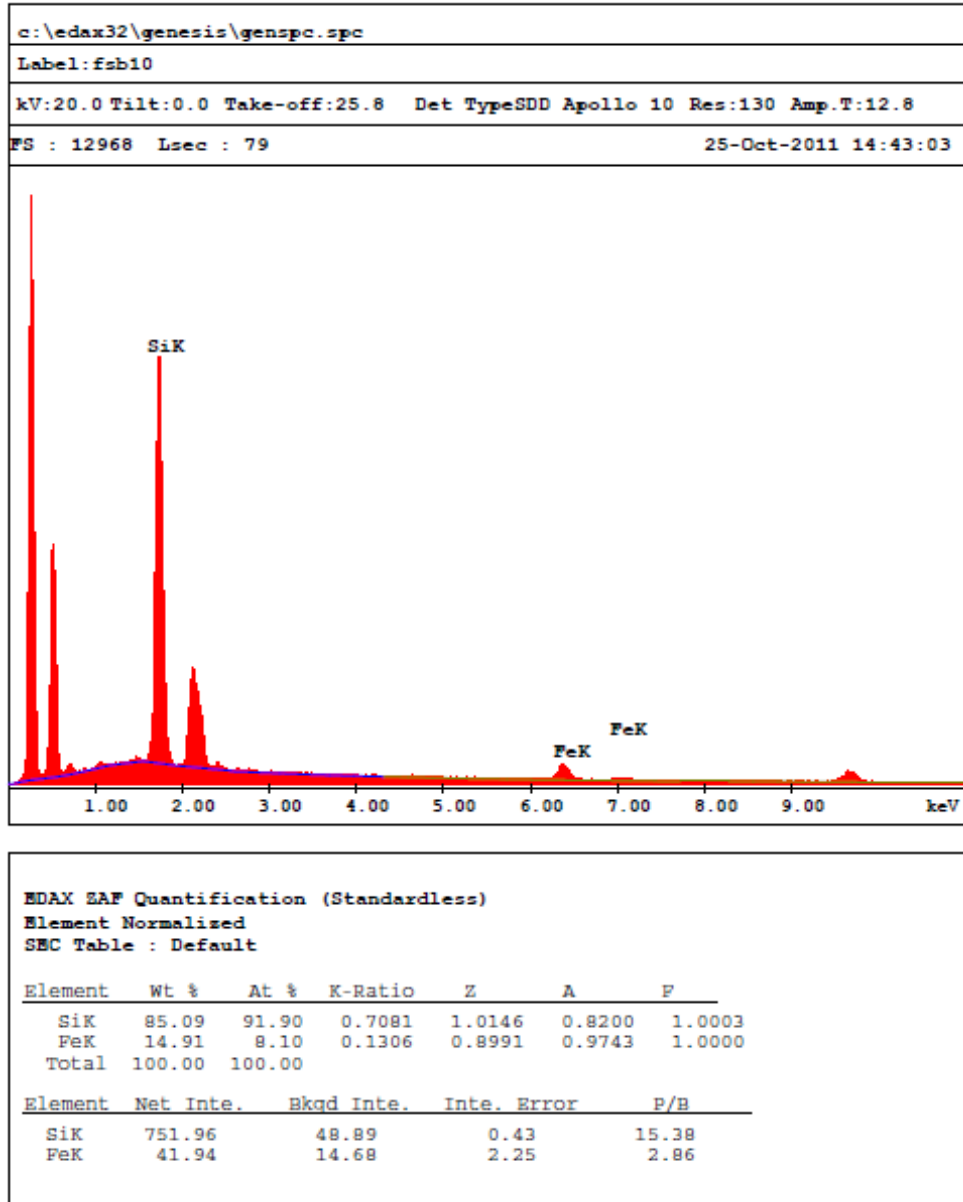
Şekil 1.6. CSAK10 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK - 2. Demir Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



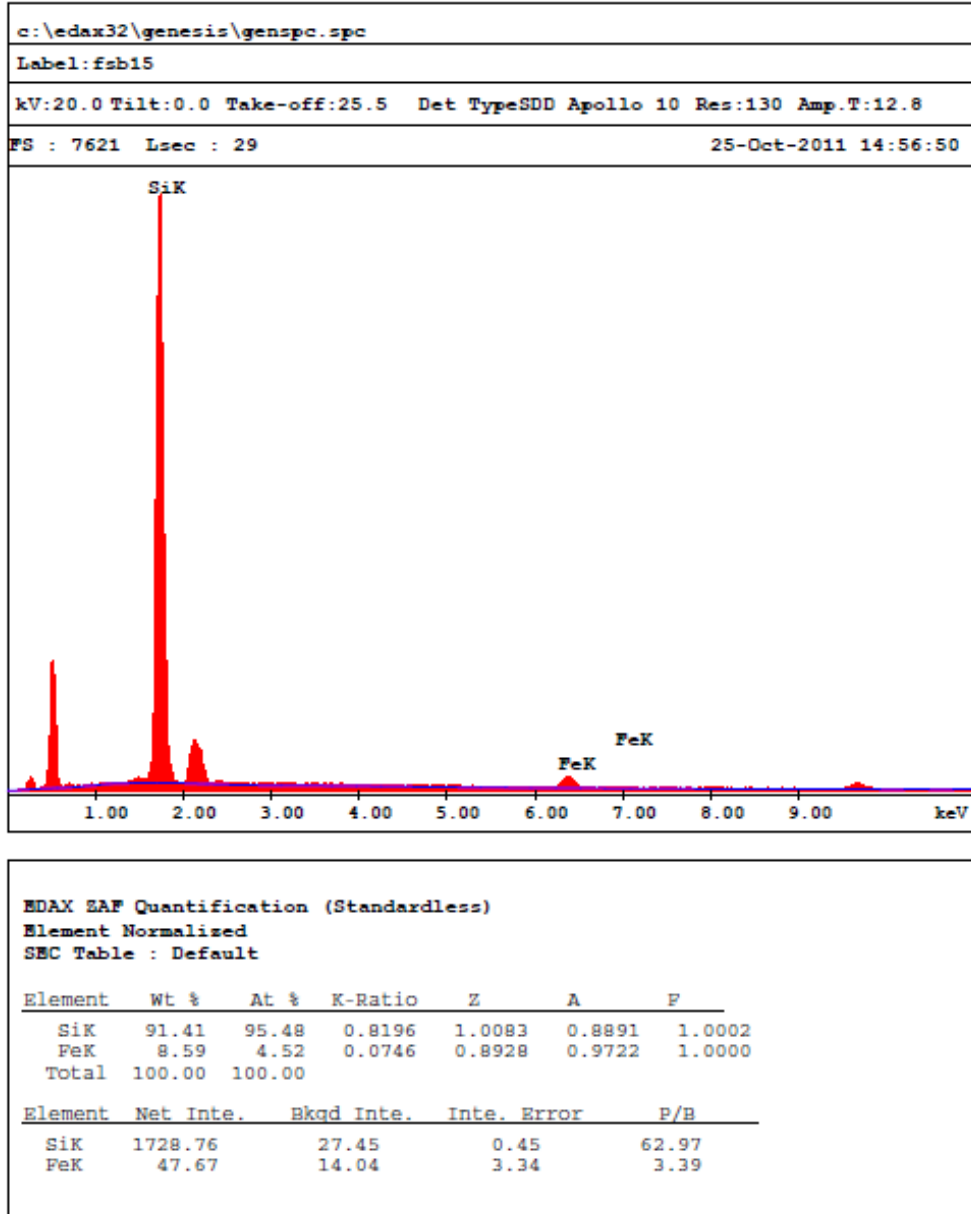
Şekil 2.1. FSB05 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK - 2. (Devam) Demir Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



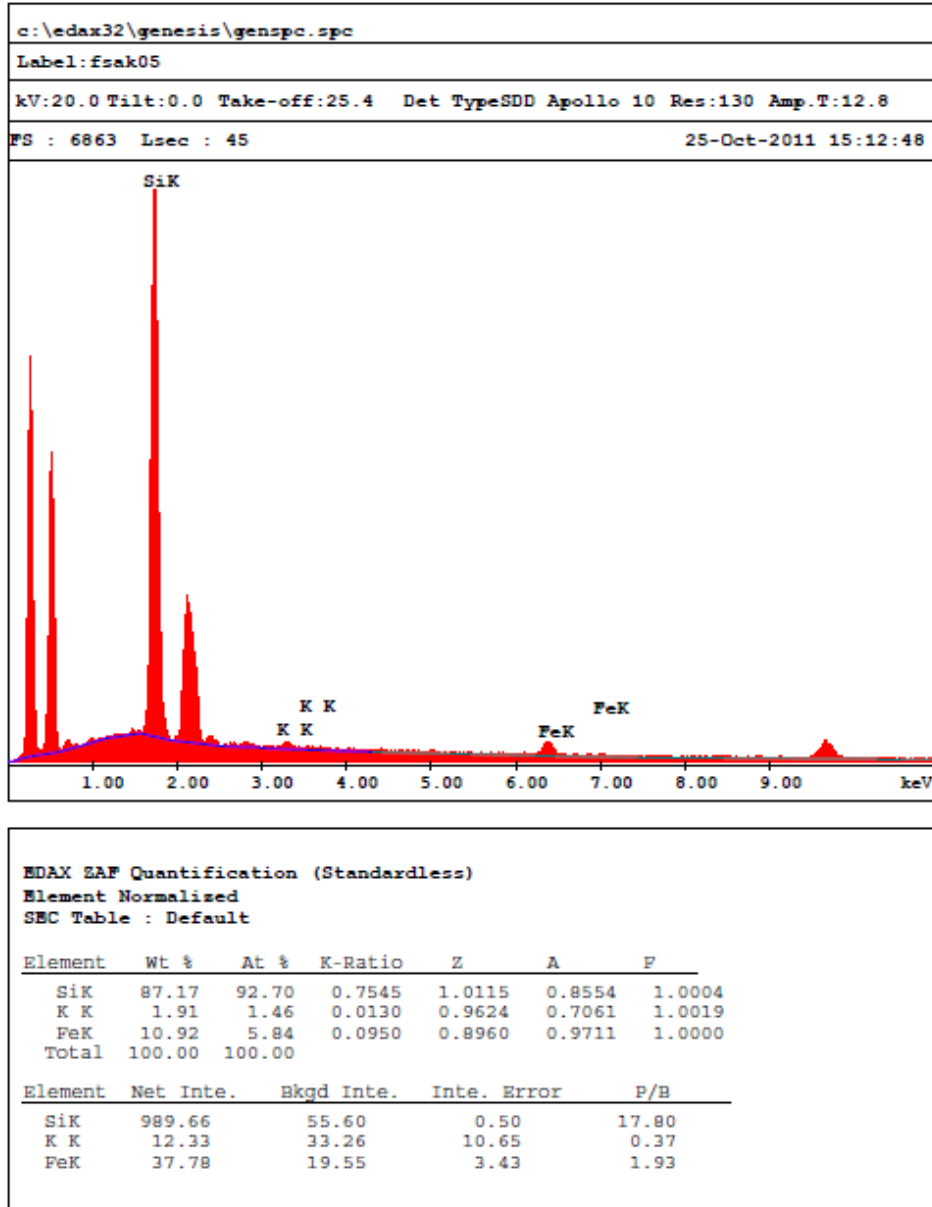
Şekil 2.2. FSB10 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK - 2. (Devam) Demir Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



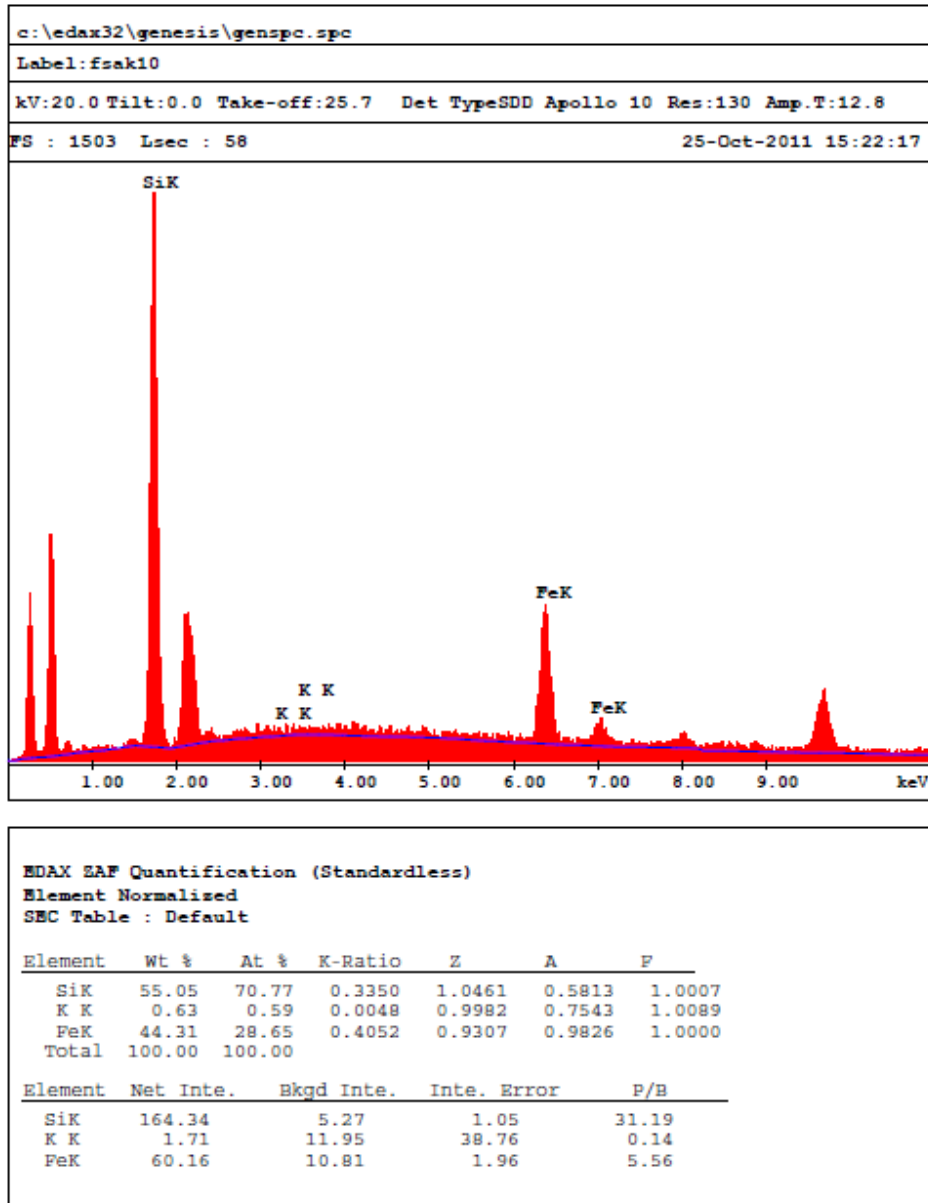
Şekil 2.3. FSB15 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK - 2. (Devam) Demir Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



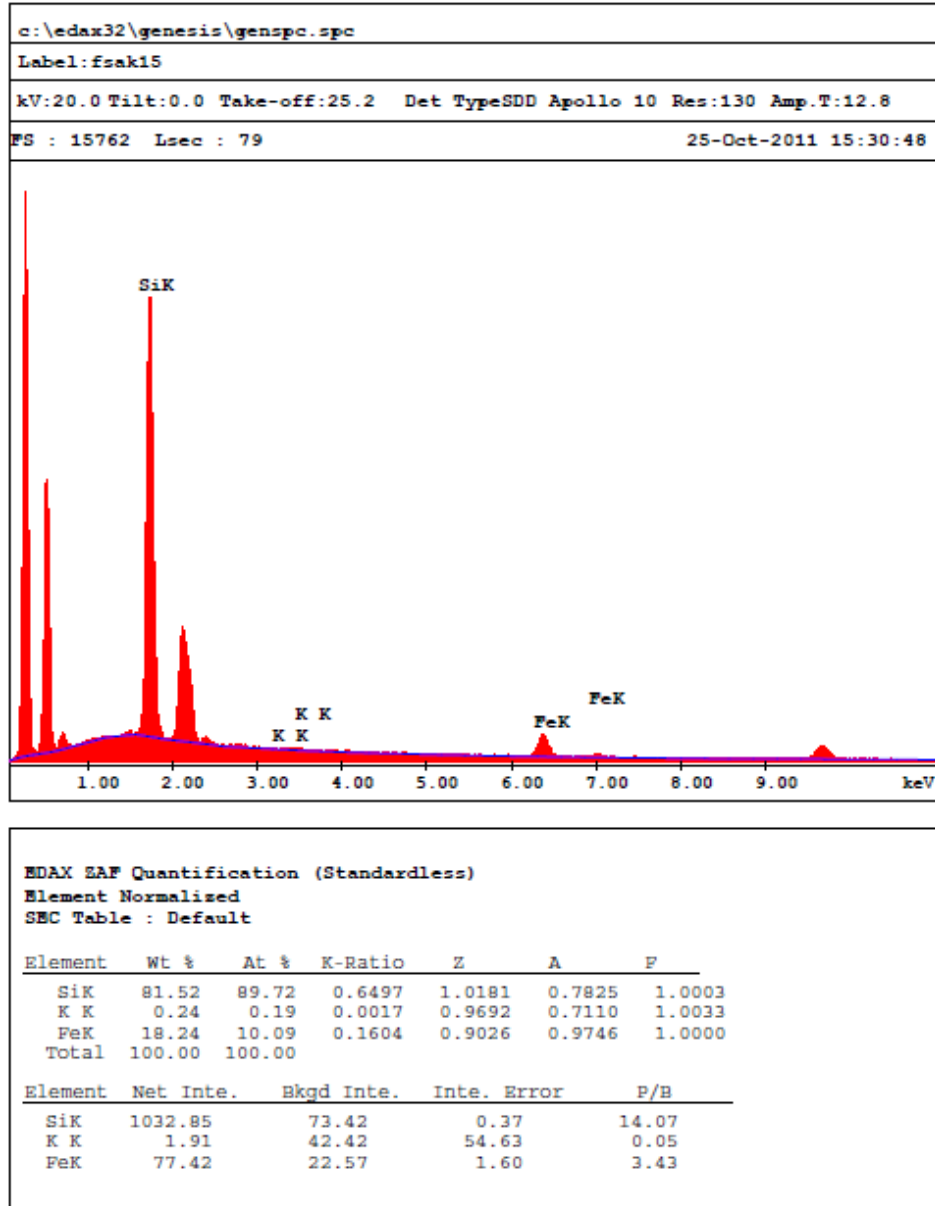
Şekil 2.4. FSAK05 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK - 2. (Devam) Demir Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



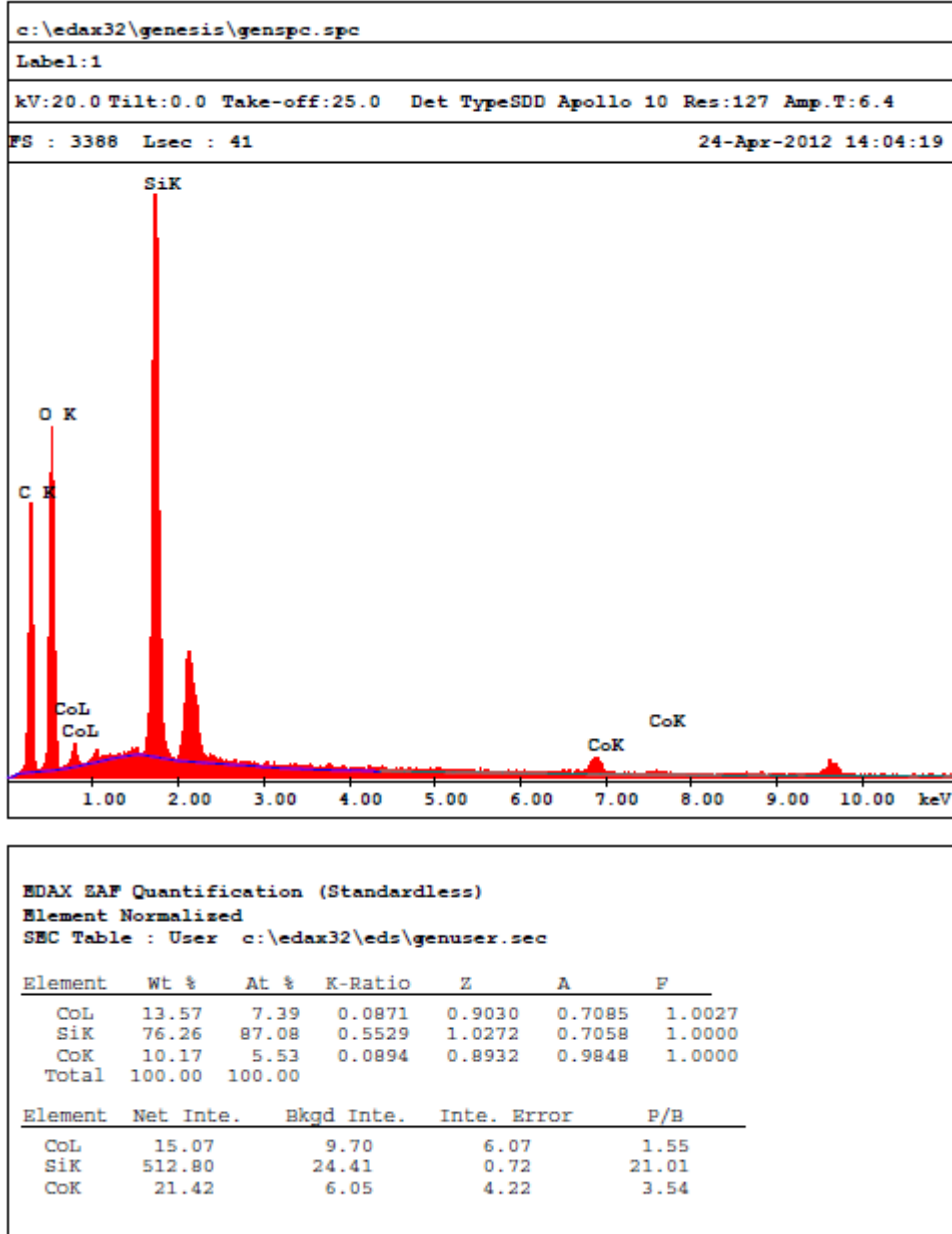
Şekil 2.5. FSAK10 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK - 2. (Devam) Demir Silikat temelli katalizörler için EDX analiz sonuçları



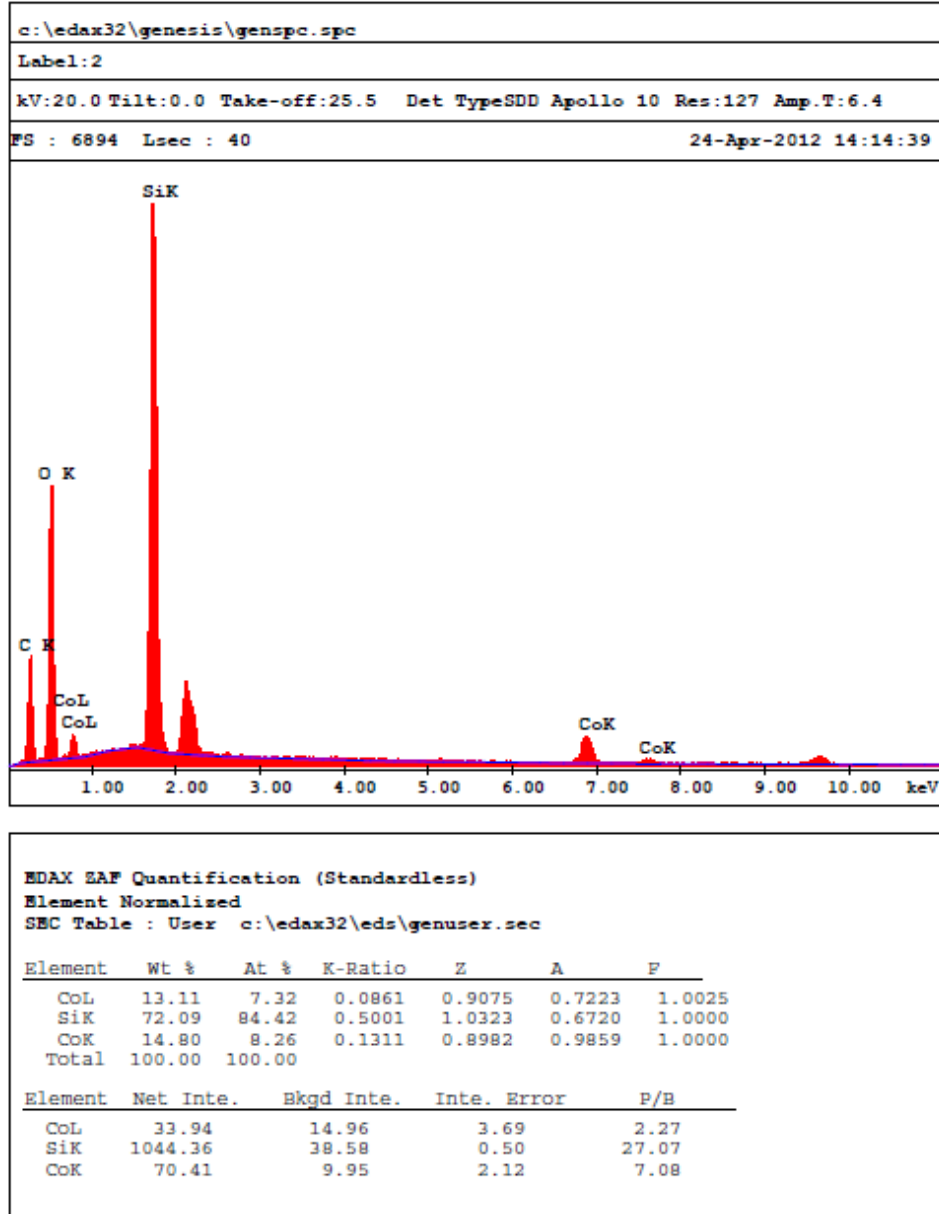
Şekil 2.6. FSAK15 katalizörü için EDX analiz grafiği

EK - 3. Farklı kobalt öncülleri ile hazırlanmış katalizörler için EDX analiz grafikleri



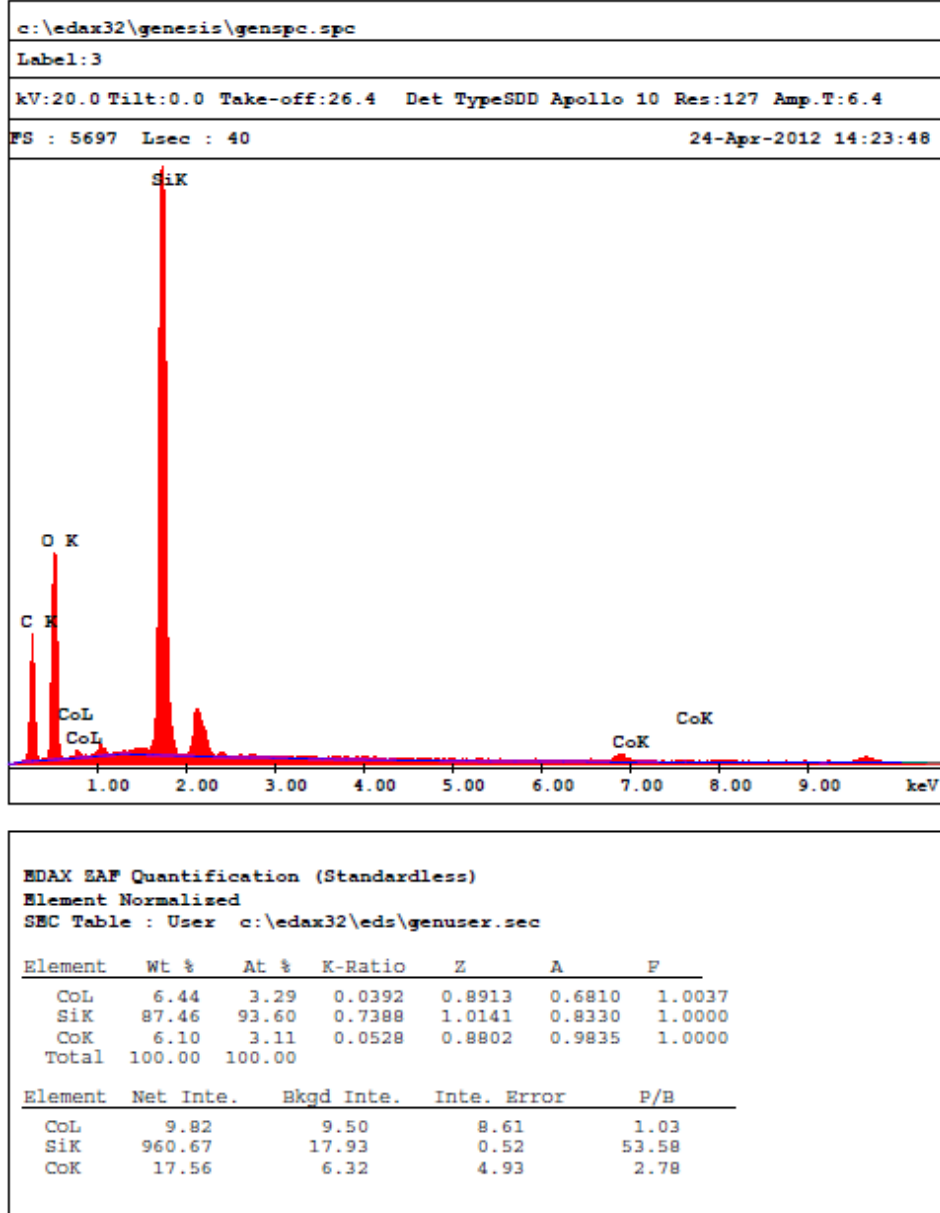
Şekil 3.1. CATSB05 katalizörü için EDX analizi grafiği

EK - 3. (Devam) Farklı kobalt öncülleri ile hazırlanmış katalizörler için EDX analiz grafikleri



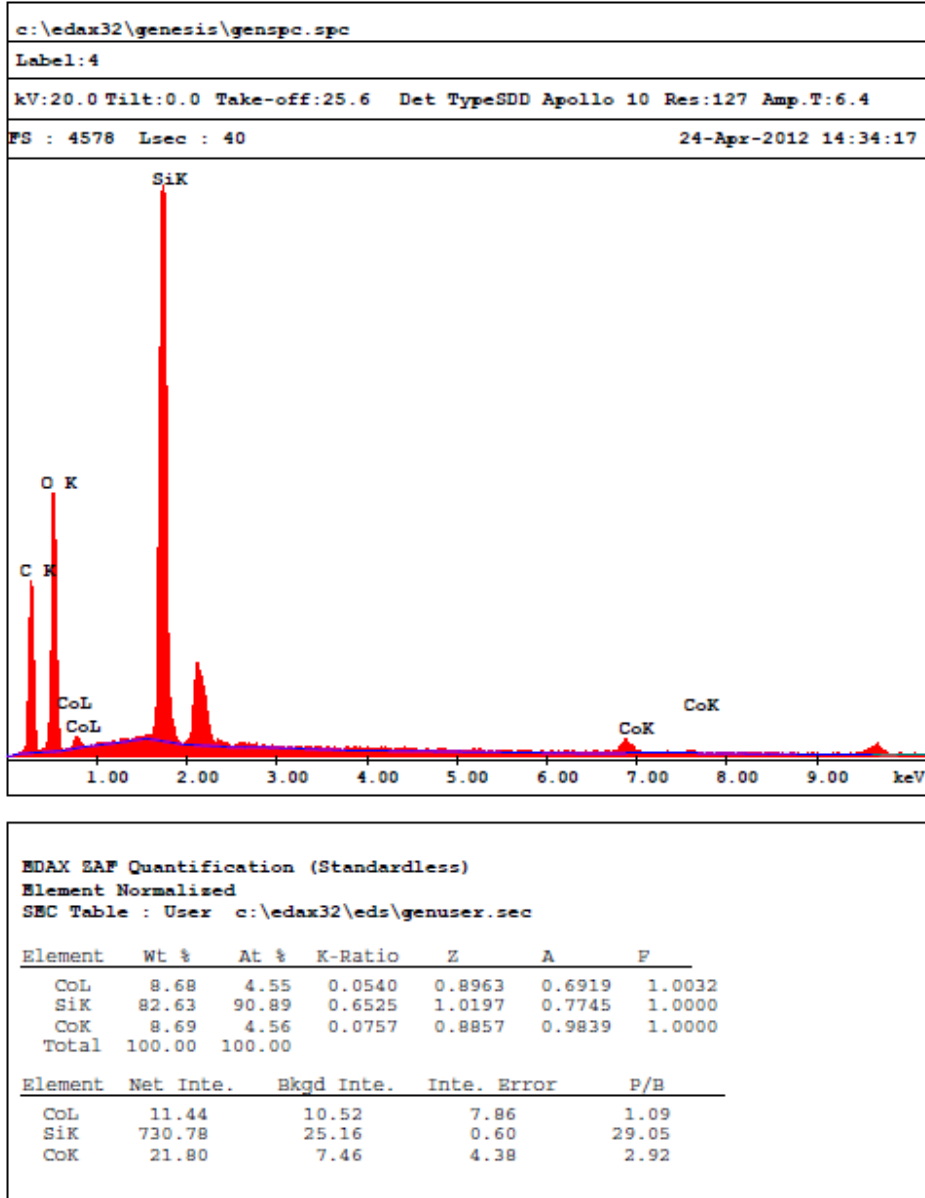
Şekil 3.2. CATSB10 katalizörü için EDX analizi grafiği

EK - 3. (Devam) Farklı kobalt öncülleri ile hazırlanmış katalizörler için EDX analiz grafikleri



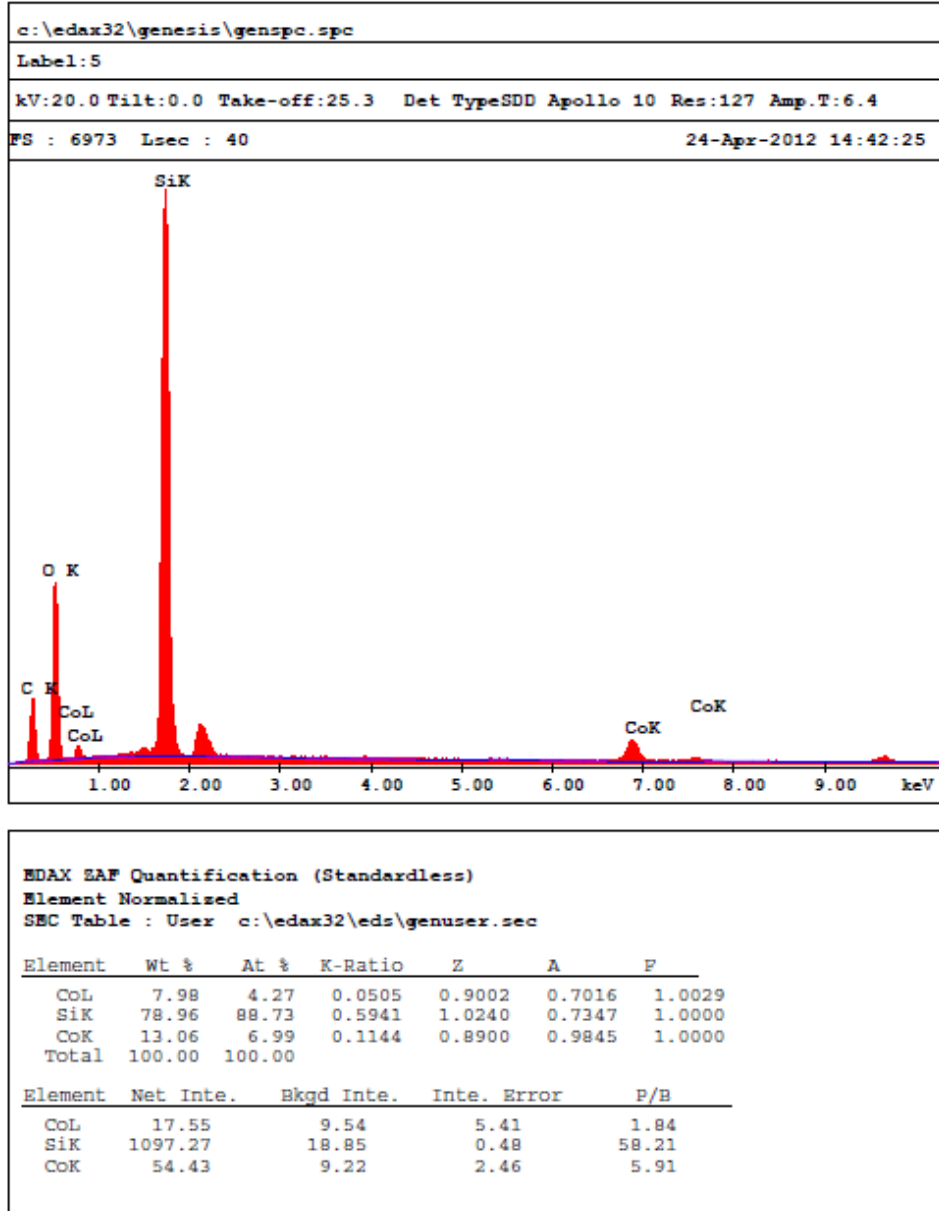
Şekil 3.3. CATSB15 katalizörü için EDX analizi grafiği

EK - 3. (Devam) Farklı kobalt öncülleri ile hazırlanmış katalizörler için EDX analiz grafikleri



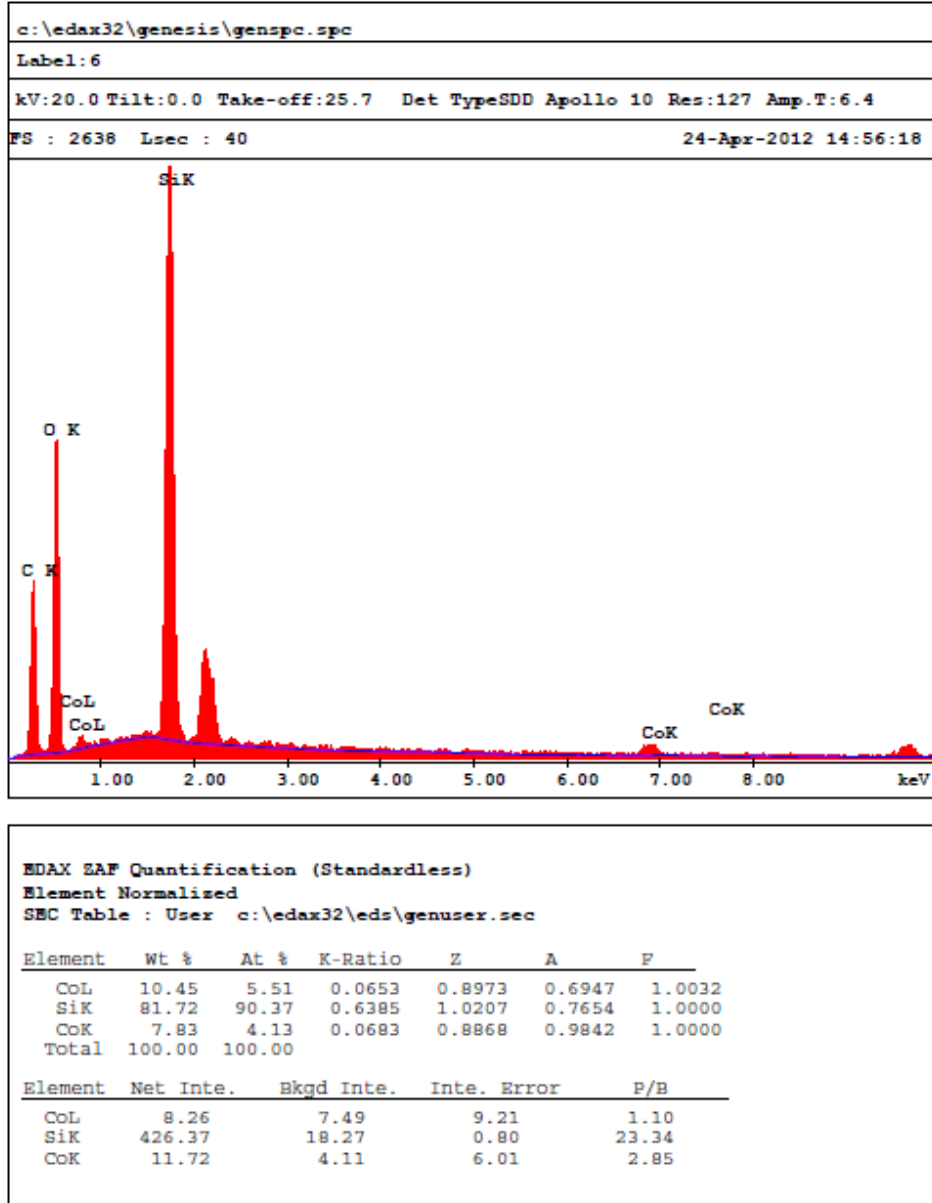
Şekil 3.4. CAASB05 katalizörü için EDX analizi grafiği

EK - 3. (Devam) Farklı kobalt öncülleri ile hazırlanmış katalizörler için EDX analiz grafikleri



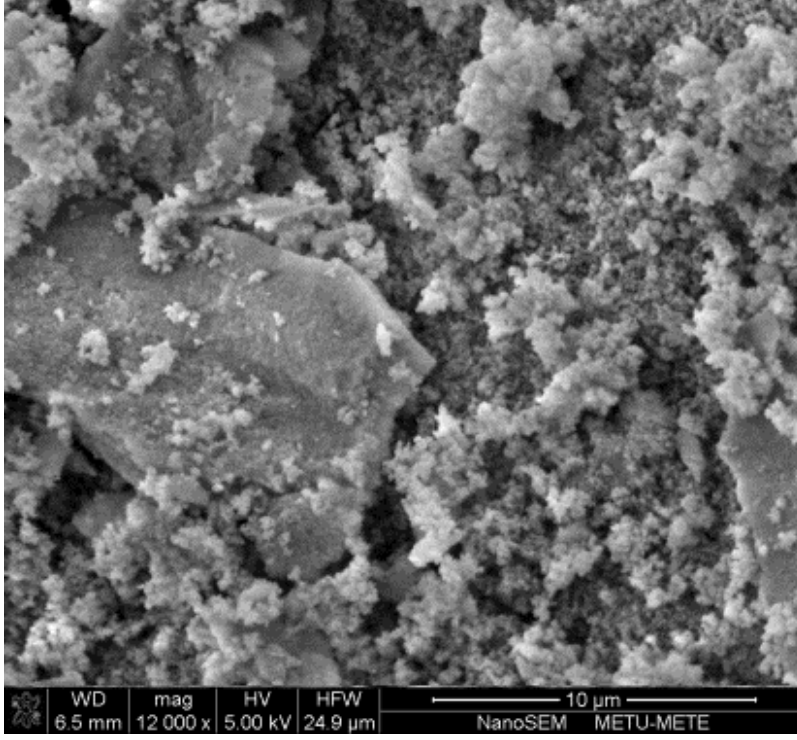
Şekil 3.5. CAASB10 katalizörü için EDX analizi grafiği

EK - 3. (Devam) Farklı kobalt öncülleri ile hazırlanmış katalizörler için EDX analiz grafikleri

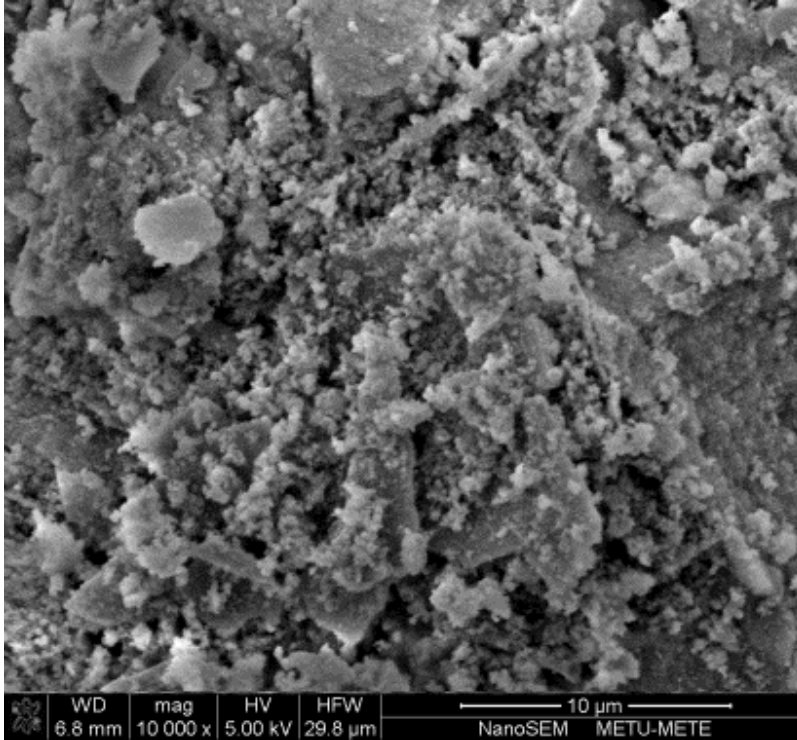


Şekil 3.6. CAASB15 katalizörü için EDX analizi grafiği

EK - 4. Kobalt silikat temelli katalizörler için SEM görüntüleri

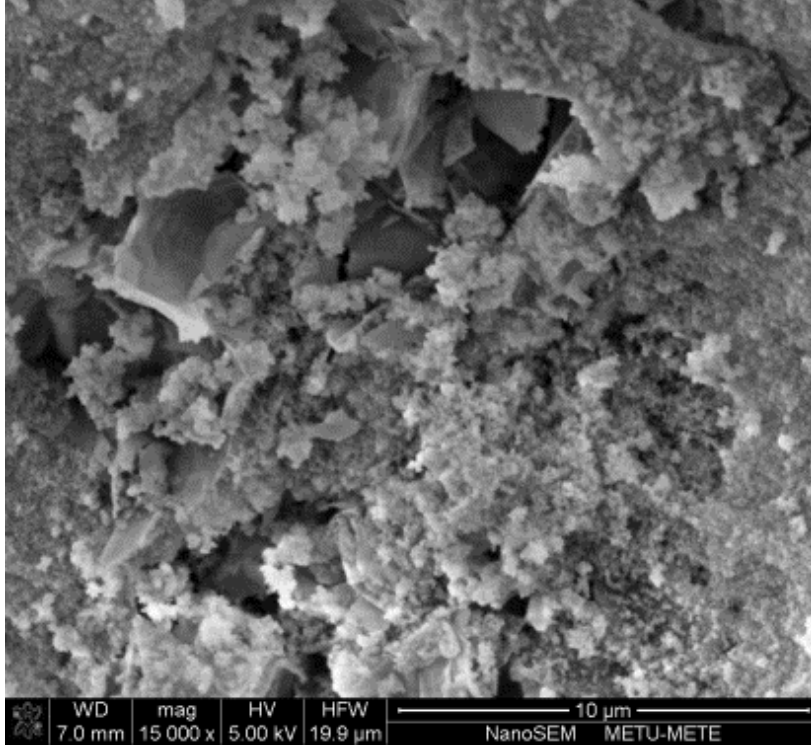


Resim 4.1. CSA05 katalizörü için SEM fotoğrafı

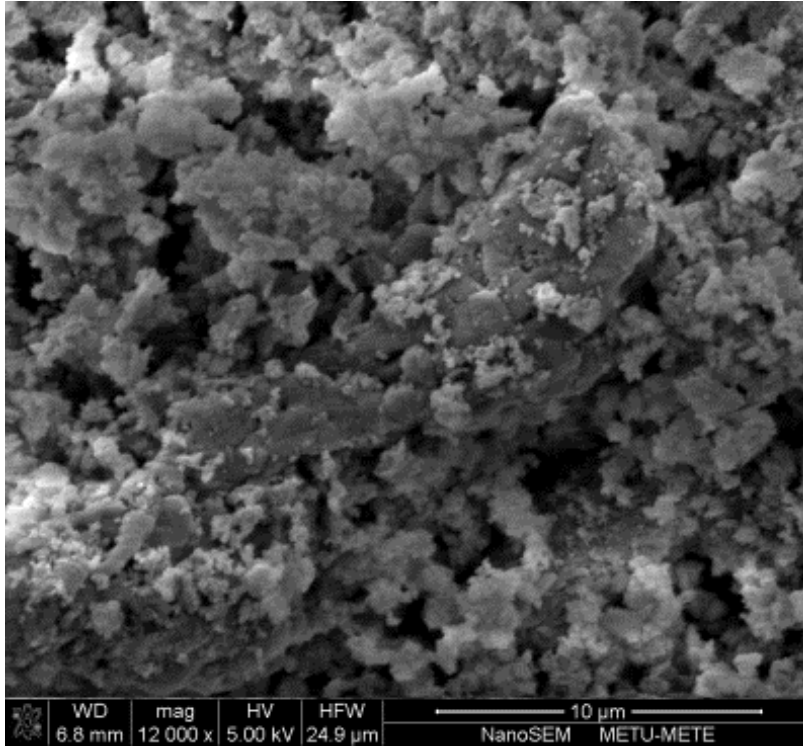


Resim 4.2. CSA10 katalizörü için SEM fotoğrafı

EK - 4. (Devam) Kobalt silikat temelli katalizörler için SEM görüntüleri

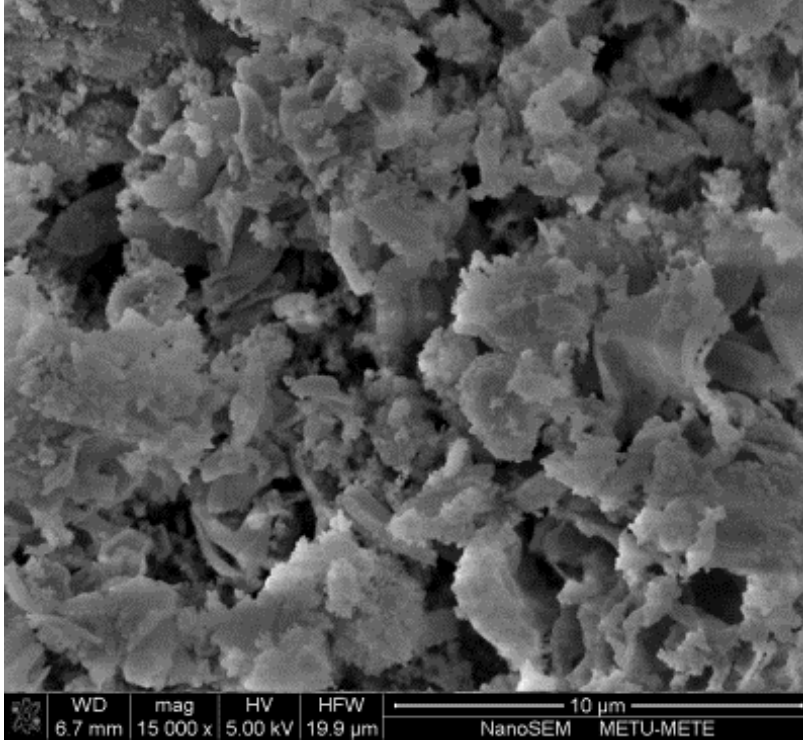


Resim 4.3. CSA15 katalizörü için SEM fotoğrafı

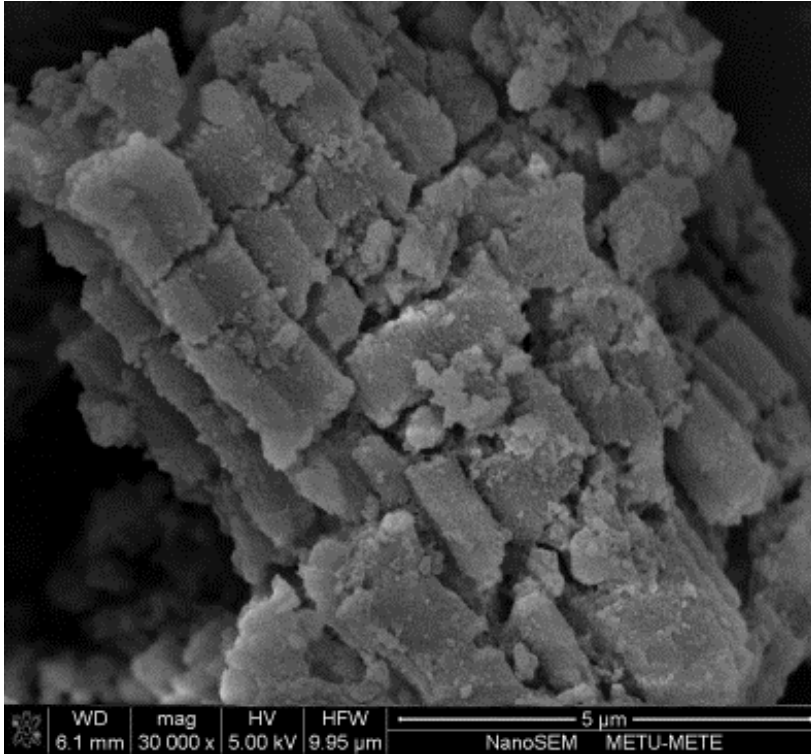


Resim 4.4. CSB05 katalizörü için SEM fotoğrafı

EK - 4. (Devam) Kobalt silikat temelli katalizörler için SEM görüntüleri

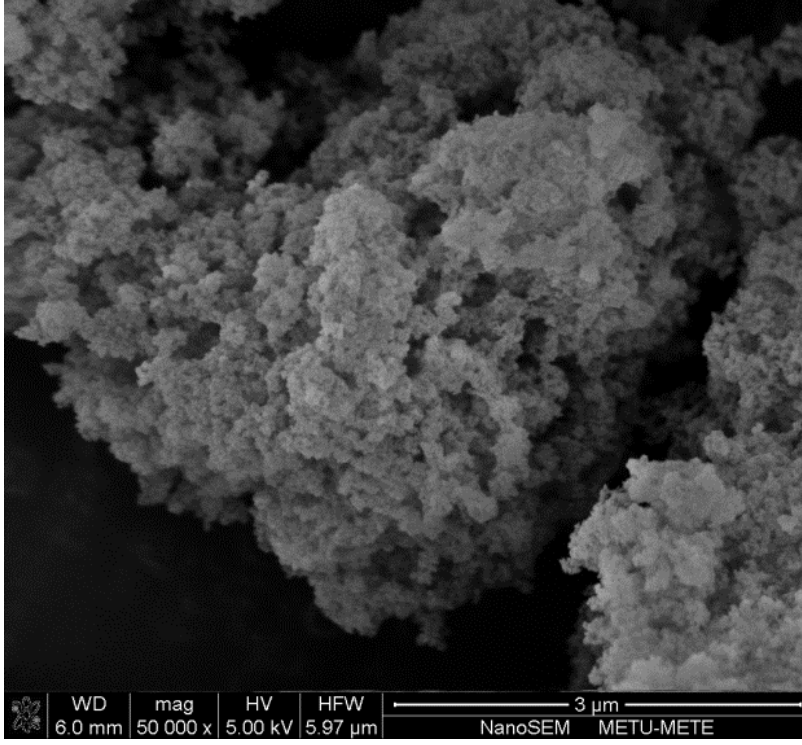


Resim 4.5. CSB10 katalizörü için SEM fotoğrafı

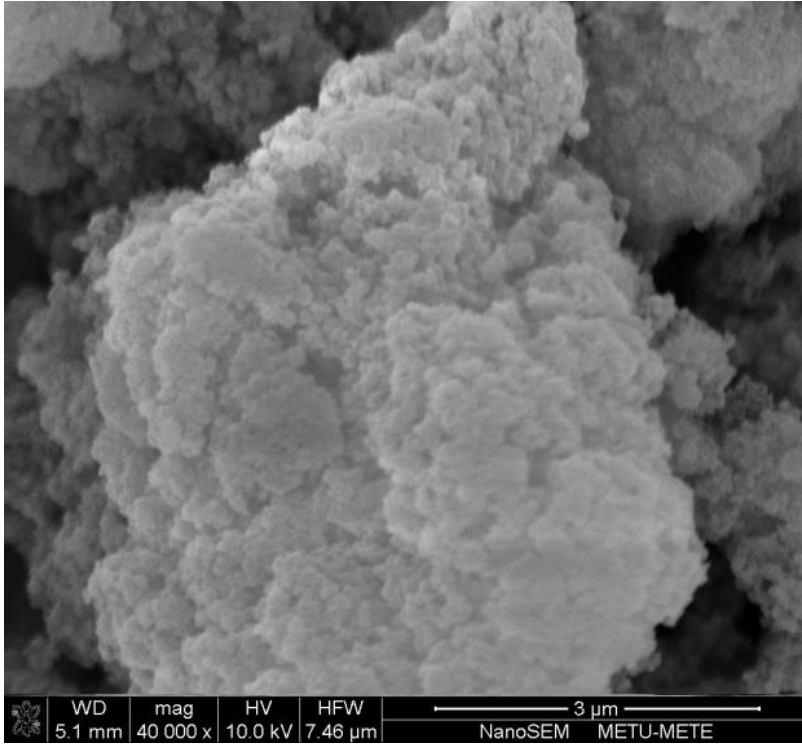


Resim 4.6. CSB15 katalizörü için SEM fotoğrafı

EK - 4. (Devam) Kobalt silikat temelli katalizörler için SEM görüntüleri

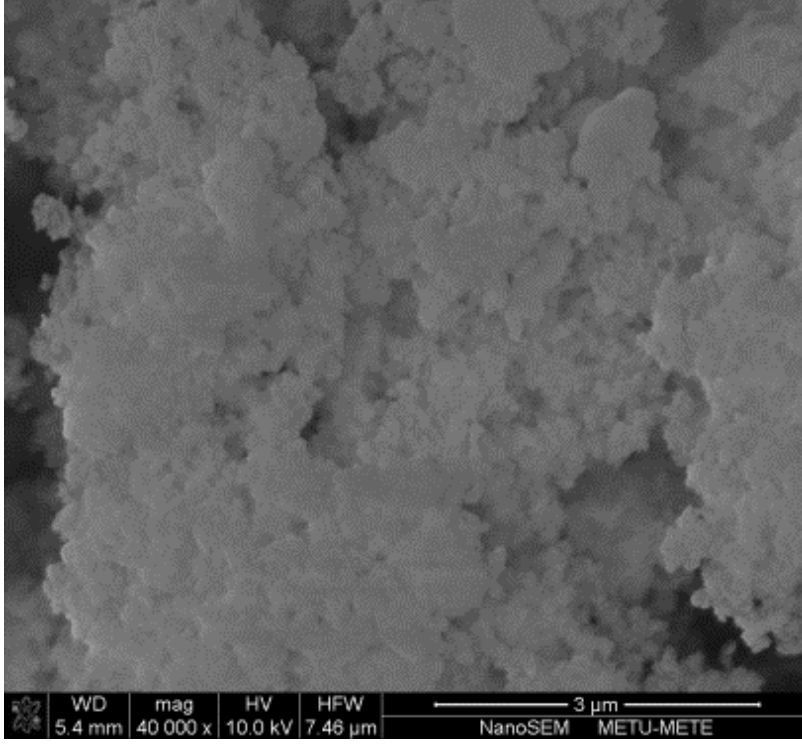


Resim 4.7. CSAK05 katalizörü için SEM fotoğrafı

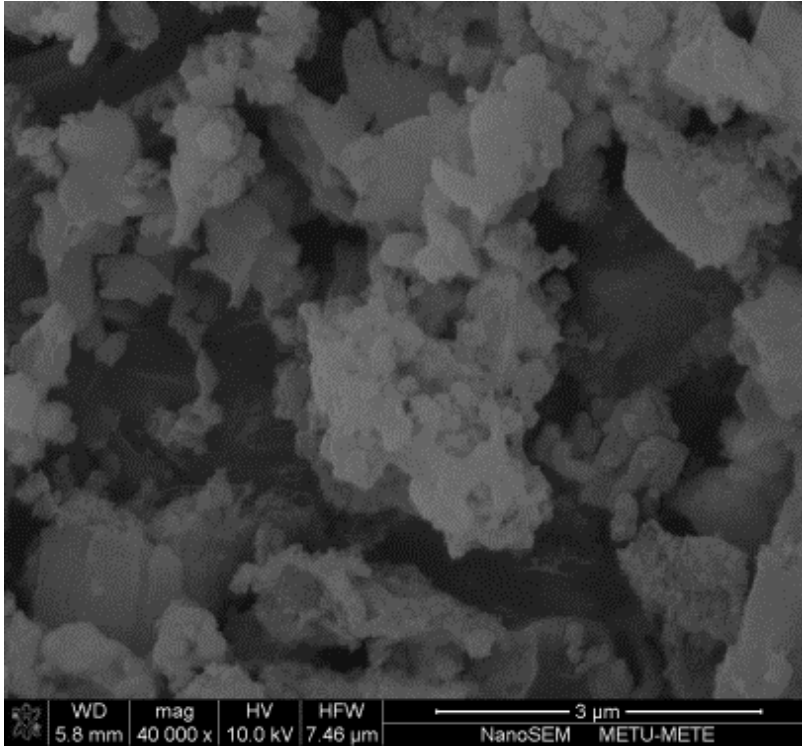


Resim 4.8. CSAK10 katalizörü için SEM fotoğrafı

EK - 4. (Devam) Kobalt silikat temelli katalizörler için SEM görüntüleri

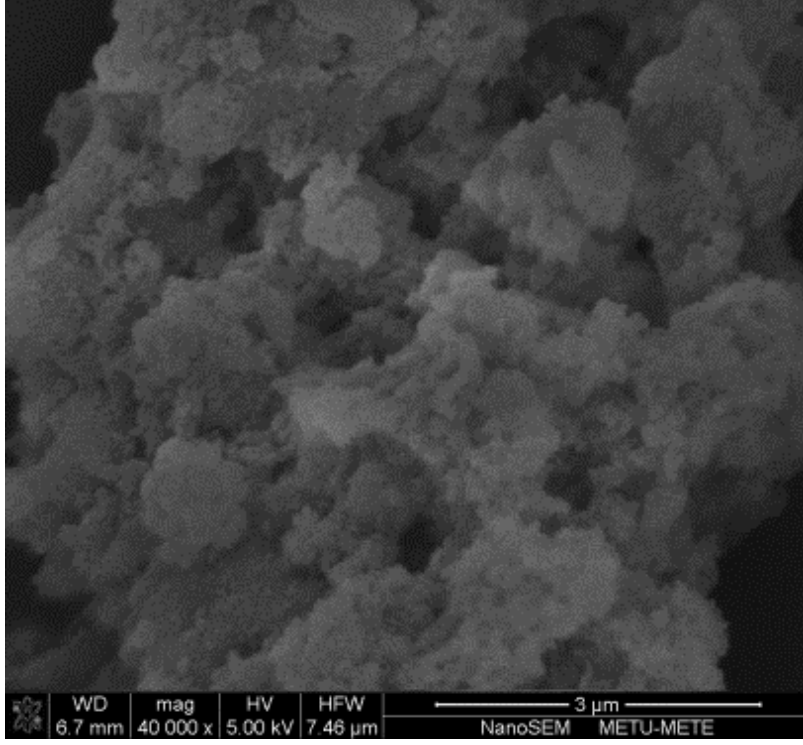


Resim 4.9. CATSB05 katalizörü için SEM fotoğrafı

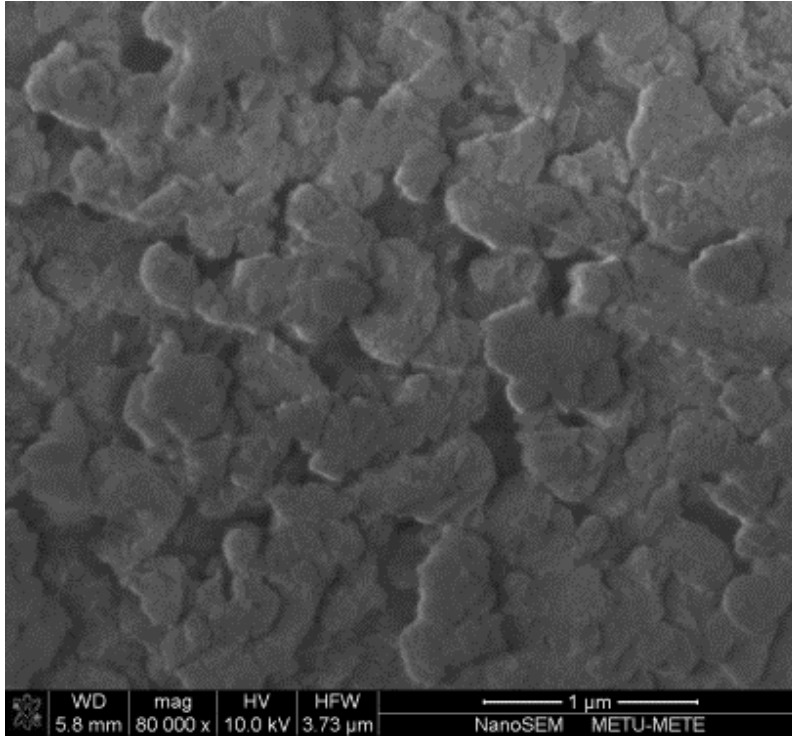


Resim 4.10. CATSB10 katalizörü için SEM fotoğrafı

EK - 4. (Devam) Kobalt silikat temelli katalizörler için SEM görüntüleri

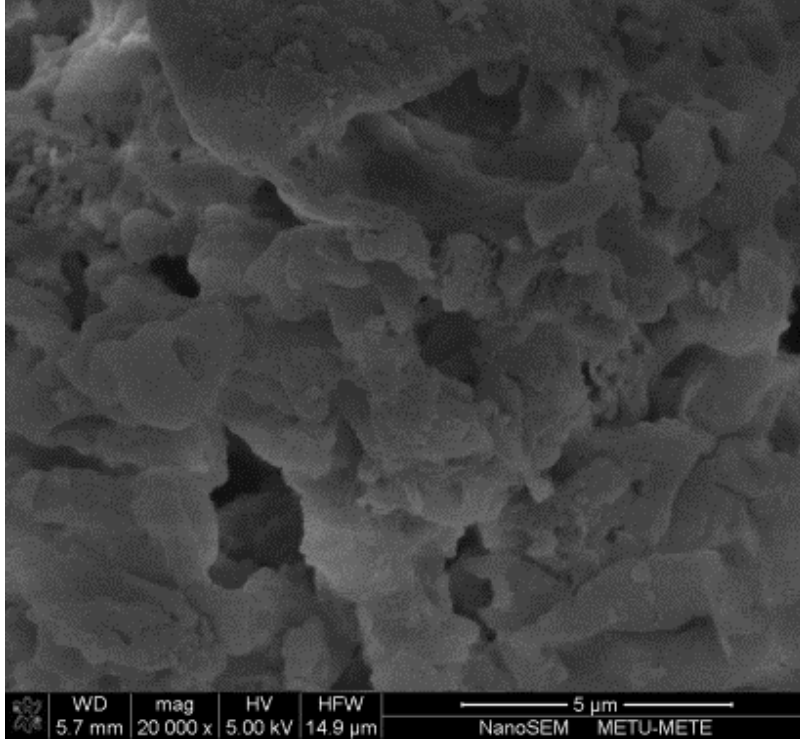


Resim 4.11. CATSB15 katalizörü için SEM fotoğrafı

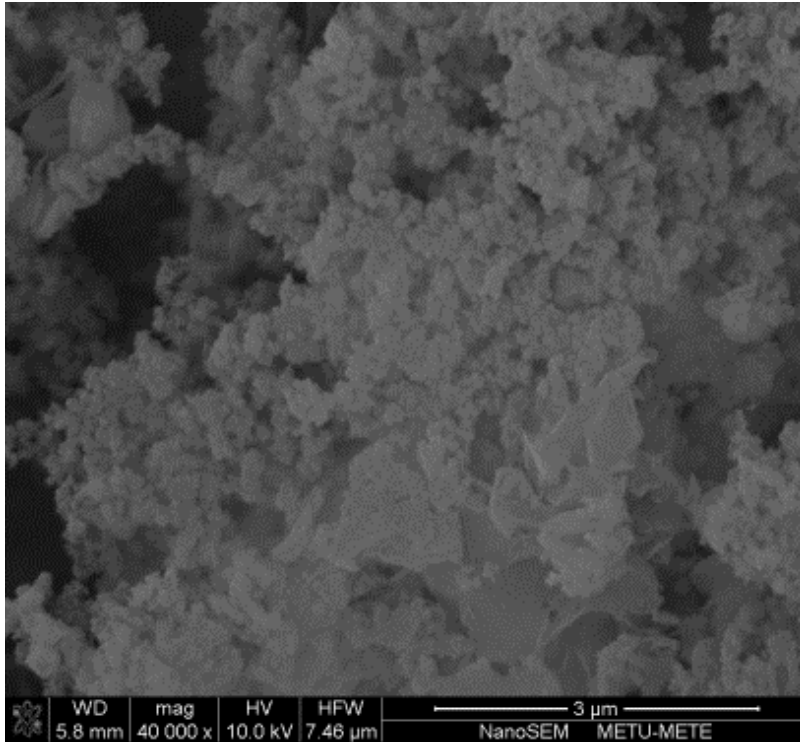


Resim 4.12. CAASB05 katalizörü için SEM fotoğrafı

EK - 4. (Devam) Kobalt silikat temelli katalizörler için SEM görüntüleri

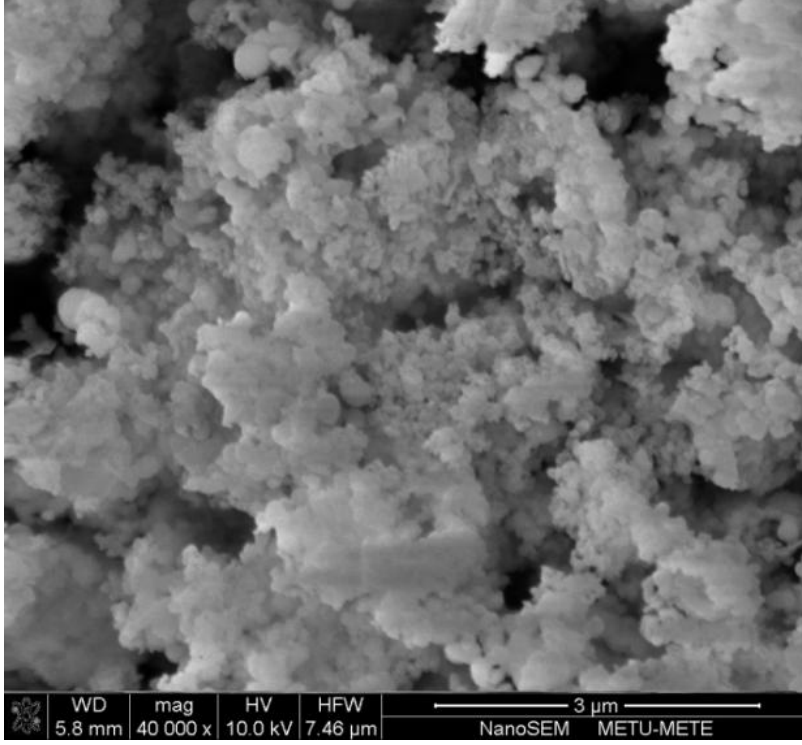


Resim 4.13. CAASB10 katalizörü için SEM fotoğrafı

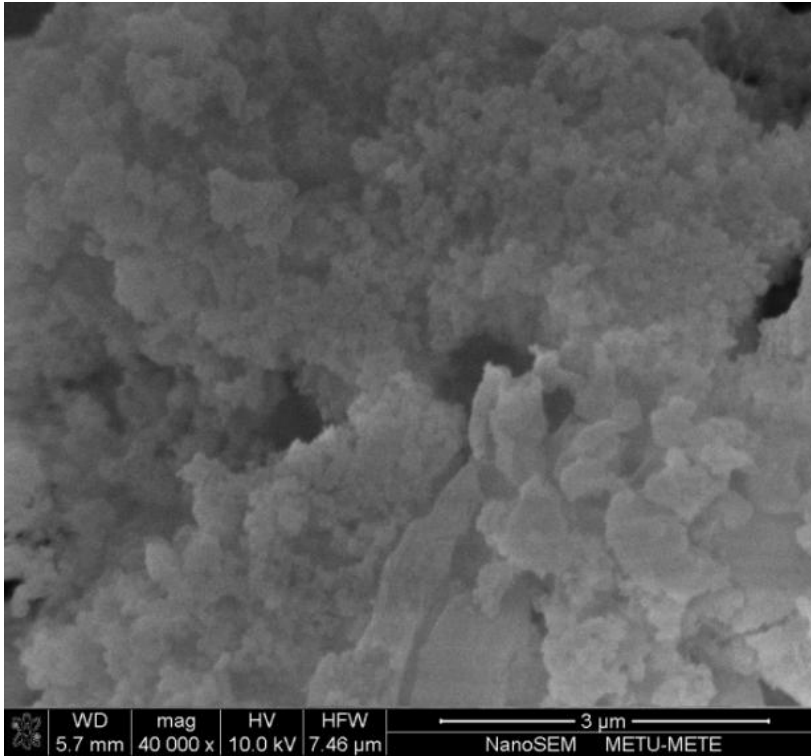


Resim 4.14. CAASB15 katalizörü için SEM fotoğrafı

EK - 5. Demir silikat temelli katalizörler için SEM fotoğrafları

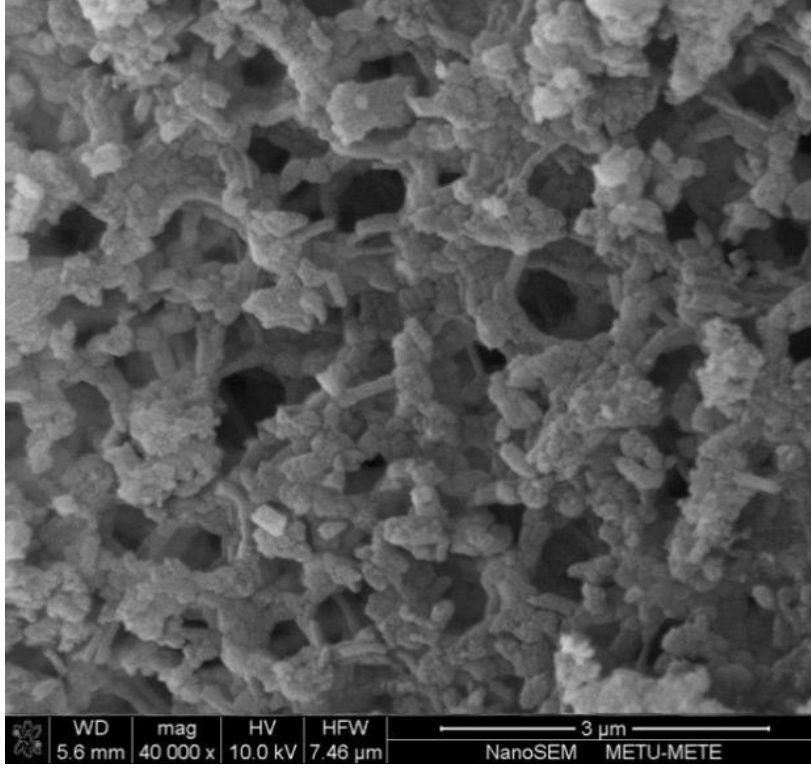


Resim 5.1. FSB05 katalizörü için SEM fotoğrafı

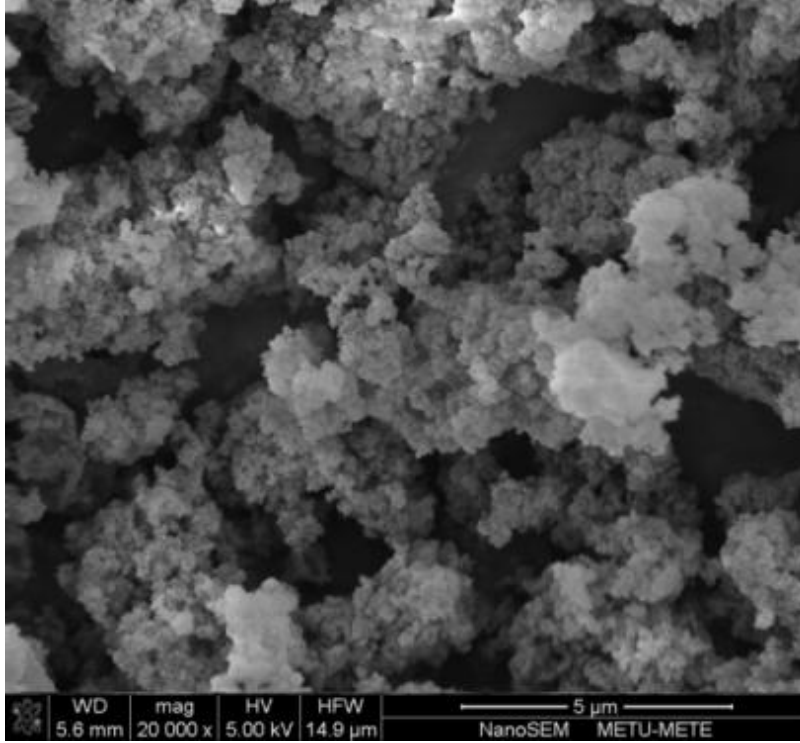


Resim 5.2. FSB10 katalizörü için SEM fotoğrafı

EK - 5. (Devam) Demir silikat temelli katalizörler için SEM fotoğrafları

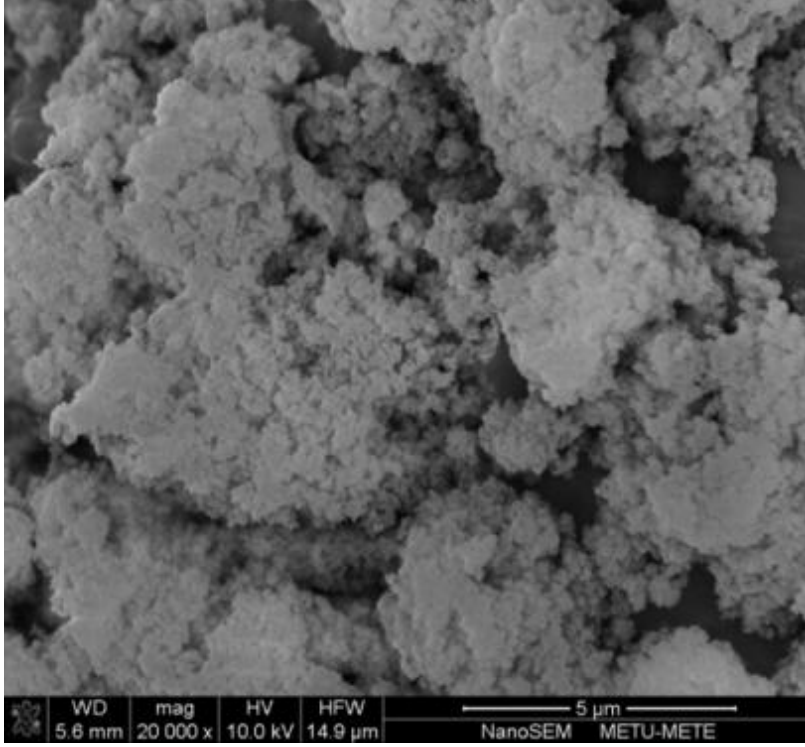


Resim 5.3. FSB15 katalizörü için SEM fotoğrafı

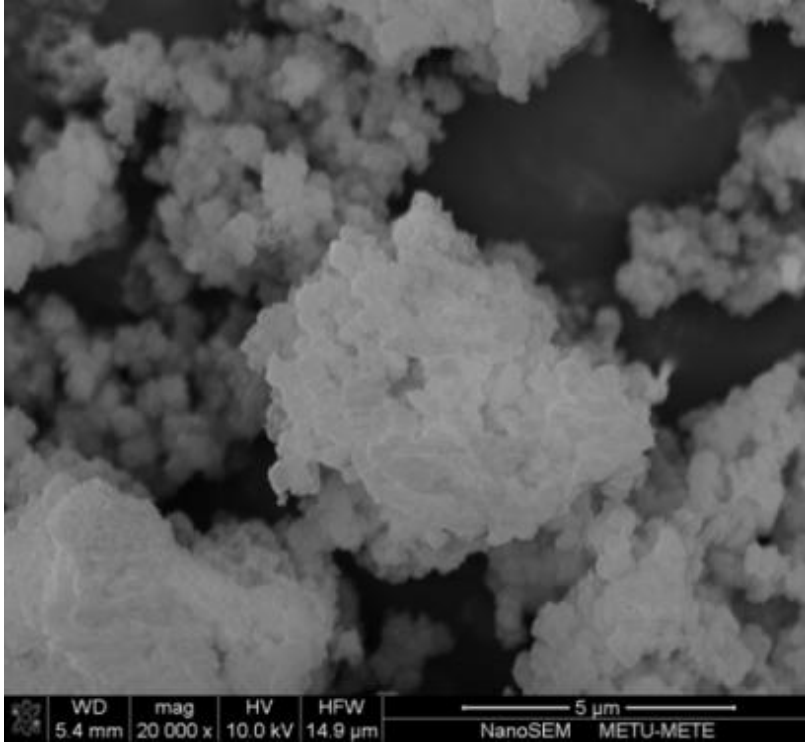


Resim 5.4. FSAK05 katalizörü için SEM fotoğrafı

EK - 5. (Devam) Demir silikat temelli katalizörler için SEM fotoğrafları

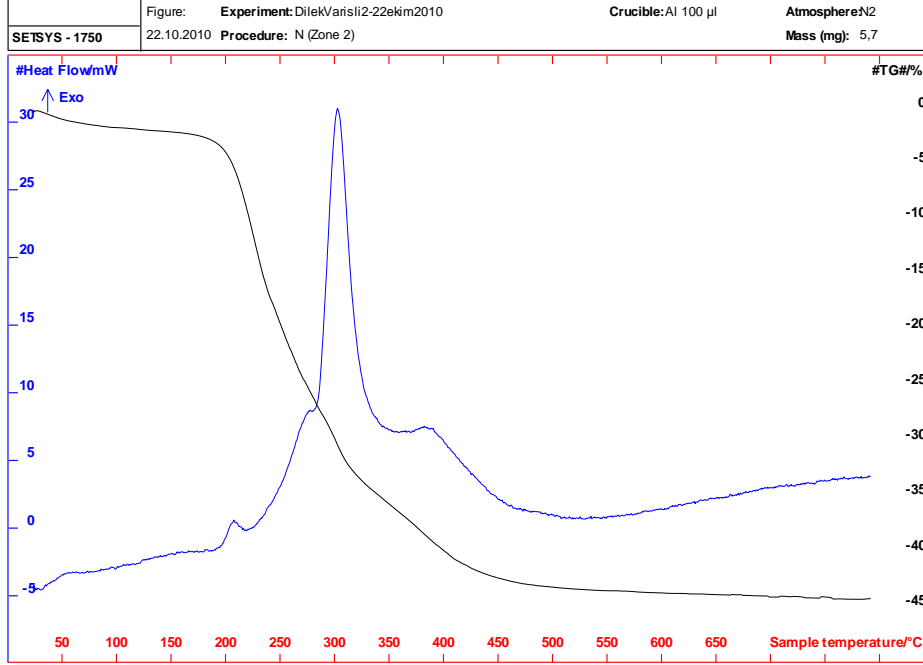


Resim 5.5. FSAK10 katalizörü için SEM fotoğrafı

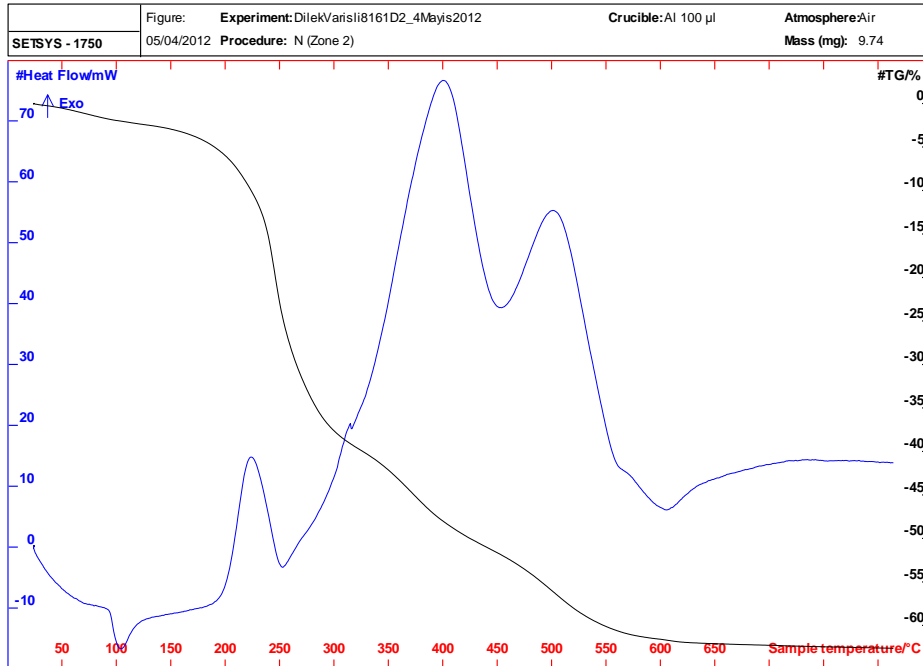


Resim 5.6. FSAK15 katalizörü için SEM fotoğrafı

EK - 6. Hazırlanmış katalizörler için TGA/DTA analizi grafikleri

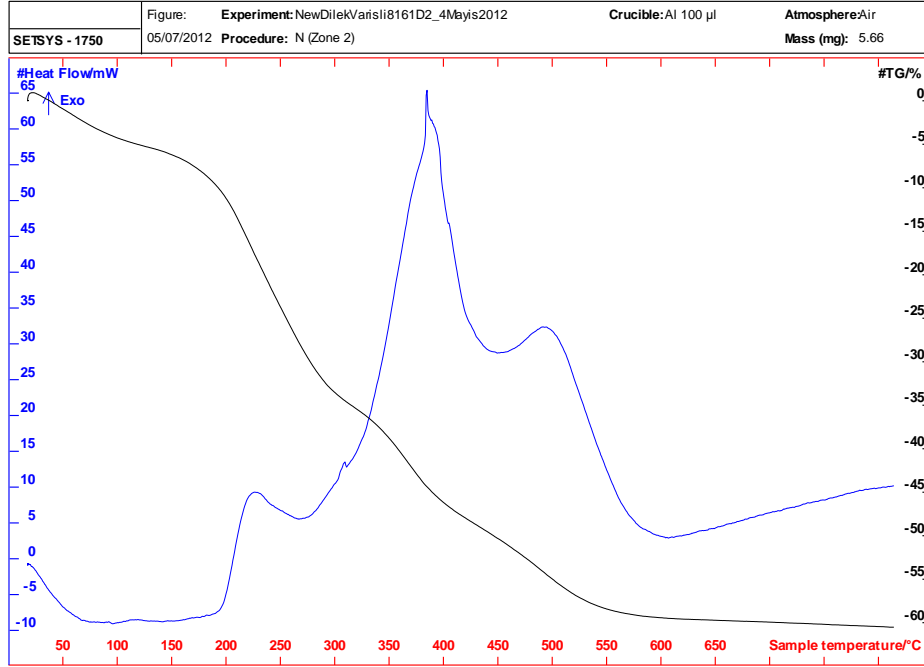


Şekil 6.1. Demir silikat temelli katalizörler için kalsinasyon öncesi TGA/DTA sonuç grafiği



Şekil 6.2. Kobalt asetat öncül maddesi kullanılarak hazırlanan katalizörler için kalsinasyon öncesi TGA/DTA sonuç grafiği

EK - 6. (Devam) Hazırlanmış katalizör için TGA/DTA analizi grafikleri



Şekil 6.3. Kobalt asetil asetonat kullanılarak hazırlanmış katalizörler için kalsinasyon öncesi TGA/DTA sonuç grafiği

EK - 7. Kalibrasyon faktörlerinin hesaplanması

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

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

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

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

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

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

Kalibrasyon Deney sonuçları

Çizelge 7.1. 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 : KAYKAÇ, Nalan Gülçin
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 04.10.1987 Keçiören
Medeni Hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 8662527/16
e-posta : nalan@tacboya.com.tr

Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|---|------------------|
| Yüksek Lisans | Gazi Üniversitesi/İleri Tekn. Anabilim D. | 2012 |
| Lisans | Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü | 2009 |
| Lise | Ankara Kurtuluş Y. D. A. Lisesi | 2005 |

İş Deneyimi

2009 - ... : TAÇ BOYA SAN. TİC. LTD. ŞTİ.
Kimya Mühendisi / Ar-Ge Sorumlusu

Yabancı Dil : İngilizce

Kongre

Dilek Varışlı, Nalan Gülçin Kaykaç. *Co-silicate based nanocomposite materials for production of CO_x free hydrogen from ammonia*, 8th ECCE, 2011 8th European Congress of Chemical Engineering together with ProcessNet-Annual Meeting, 25-29 September, Berlin-Germany, 2011.

Dilek Varisli, Nalan Gulcin Kaykac. *The Effects of the Promoter in Cobalt Based mesoporous Silicate Catalysts for Ammonia Decomposition*, 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering Barcelona, Spain, 2011.

Dilek Varışlı, Nalan Gülçin Kaykaç, *Co-silicate based nanocomposite materials for production of CO_x free hydrogen from ammonia*, NCC4, 2012 4th National Catalyst Congress, 21-24 March, Kocaeli, Türkiye, 2012.