T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATALİTİK AMONYAK DEKOMPOZİSYONU İLE HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN DESTEKLİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Ali Turgay ŞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN

Eş Danışman

Doç. Dr. Mehmet ÇAKIR

Kasım, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATALİTİK AMONYAK DEKOMPOZİSYONU İLE HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN DESTEKLİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Ali Turgay ŞAN tarafından hazırlanan tez çalışması **27.11.2024** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Doç. Dr. Mehmet ÇAKIR Yıldız Teknik Üniversitesi Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Alper SARIOĞLAN, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Halit Eren FİGEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Katalitik Amonyak Dekompozisyonu İle Hidrojen Üretimi İçin Destekli Katalizör Geliştirilmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ali Turgay ŞAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde, bilgisini, imkanlarını, zamanını ve ilgisini esirgemeyen başta Doç. Dr. Halit Eren Figen ve eş danışmanım Doç. Dr. Mehmet Çakır hocalarıma destekleri için teşekkürü borç bilirim. Bölümümüzün sahip olduğu çok değerli akademik kadrosuna bana kattıkları için teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca doktora çalışmalarının yanında deneyimlerini ve bilgilerini aktaran üniversite arkadaşlarım Y. Müh. Esra Balkanlı ve Y. Müh. İlke Ilıcak'a yardımları için teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitim hayatım boyunca yanımda olan ve destekleyen Aizada Myrzageldi'ye teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca bugünlere gelmemde maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen annem Suna Şan'a babam Şaban Şan'a ve matematik bilgisiyle bana destek olan teyzem Prof.Dr. Nazmiye Yahnioğlu'na şükranlarımı sunar, teşekkürü borç bilirim.

Ali Turgay ŞAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xi
ÖZET xii
ABSTRACT xiv
1 GİRİŞ 1
2 LİTERATÜR ÖZETİ 3
2.1 Amonyak 3
2.2 Konvansiyonel Amonyak Üretimi (Haber–Bosch Prosesi) 5
2.2.1 Elektrokimyasal Yöntemle Amonyak Sentezi 6
2.2.2 Termokimyasal Yöntemler Amonyak Sentezi 6
2.3 Amonyağın Alternatif Yakıt Olarak Yol Haritası 7
2.4 Amonyağın Doğrudan Kullanımı 8
2.5 Amonyağın Dekompozisyonu 9
2.6 Amonyağın Termal Dekompozisyonu İçin Katalizörler 14
2.7 Amonyak Dekompozisyonunda Katalizör Desteğinin Yeri 15
2.7.1 Karbon Destekler 15
2.7.2 Metal Oksitler 15
2.8 Amonyağın Depolanması 16
2.9 Amonyağın Taşınması 16
2.10 Amonyak Güvenliği 17
2.11 Amonyağın Kimyasal Enerji Taşıyıcı Olarak Uygulamaları 17
2.11.1 Karbonsuz Hidrojen Kaynağı 17
2.11.2 Yakıt Pilinde Doğrudan Kullanımı 18
2.11.3 Yakıt Olarak Kullanımı 18
2.12 Hidrojen (H_2) 19
2.12.1 Hidrojenin Depolanması ve Taşınması 19
2.12.2 Hidrojen Güvenliği 20
2.13 Kaplama Yöntemi 21
2.14 Katalizör Desteği 21
3 DENEYSEL ÇALIŞMA 23

3.1 Malzemeler 23
3.2 Ekipmanlar 23
3.3 Katalizör Hazırlama 25
3.3.1 Akışlı Solüsyon İçerisinde Kaplama 25
3.4 Katalizörlerin Aktifleştirilmesi 27
3.5 Amonyak Dekompozisyonu Testi 28
3.6 Katalizör Enstrümental Analizleri 29
4 SONUÇ **30**
4.1 Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) Analizleri 30
4.2 SEM Analizi 35
4.3 EDS Elementel Analiz ve Yüzey Haritalama 38
4.4 Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi 41
4.5 Amonyak Dekompozisyonu Test Sonuçları 43
4.6 X-Işını Kırınım (XRD) Analizi 45
4.7 Tartışma ve Sonuç 48
KAYNAKÇA **52**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **58**

SİMGE LİSTESİ

$	Amerikan Doları
+	Artı
±	Artı- eksi
P	Basınç
kX	Bin kere
>	Büyüktür
*	Elektriksel Yük
ΔH°	Entalpi Değişimi
γ	Gama
(g)	Gaz
g	Gram
kg	Kilogram
<	Küçüktür
m^2	Metre kare
Mt	Metrik ton
^oC	Santigrat derece
Θ	Teta
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

Al_2O_3	Alüminyum Oksit
AlN	Alüminyum nitrür
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	Karbon
CO	Karbon monoksit
Co	Kobalt
CO_2	Karbon Dioksit
Co_3O_4	Kobalt (II,III) oksit
COP	Taraflar toplantısı
CO_x	Karbon Oksitler
dk	Dakika
EDS	Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi
GGE	Galon- benzin eşdeğeri
H_2	Hidrojen
H_2O	Su
I	Şiddet
kJ	Kilo Joule
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
l	Litre
MFC	Gaz akış kontrolcüsü
MFC	Kütle akış kontrolörü
ml	Mililitre
MPa	Mega Paskal
MPa	Megapaskal
MS	Kütle spektroskopisi
N_2	Azot
NH_3	Amonyak
Ni	Nikel
NO_x	Azot Oksitler
ppm	Milyonda bir birim

Ref	Referans
rpm	Dakika başına devir
Ru	Rutenyum
RuO_2	Rutenyum oksit
T	Sıcaklık
TPR	Sıcaklık Programlı İndirgeme
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Amonyağın sentezinden kullanımına yol haritası **8**

Şekil 2.2 Çeşitli hidrojen taşıyıcıların ağırlıkça yüzde hidrojen bileşimi..... **14**

Şekil 3.1 Kaplama yönteminin şematik gösterimi..... **26**

Şekil 3.2 Amonyak dekompozisyonu test düzeneği şematik gösterimi **28**

Şekil 4.1 R2 numunesi H_2O oluşum eğrisi..... **31**

Şekil 4.2 R3 numunesi H_2O oluşum eğrisi..... **32**

Şekil 4.3 R4 numunesi H_2O oluşum eğrisi..... **33**

Şekil 4.4 R5 numunesi H_2O oluşum eğrisi..... **34**

Şekil 4.5 Ticari numuneye ait H_2O oluşum eğrisi..... **34**

Şekil 4.6 R1-R5 umuneleri, boş pelet için SEM görüntüleri, R1 numunesi için 1.A 20kX, 1.B 10kX, 1.C 1kX yakınlaştırma, R2 numunesi için 2.A 20kX, 2.B 10kX, 2.C 1kX yakınlaştırma, R3 numunesi için 3.A 20kX, 3.B 10kX, 3.C 1kX yakınlaştırma, R4 numunesi için 4.A 20kX, 4.B 10kX, 4C 1kX yakınlaştırma, R5 numunesi için 5.A 20kX, 5.B 10kX, 5.C 1kX yakınlaştırma, Boş Al_2O_3 destek numunesi için 6.A 20kX, 6.B 10kX yakınlaştırma oranları **36**

Şekil 4.7 R1 numunesi ait elementel haritalama görüntüleri A) Numune görüntüsü, B) Rutenyum yüzey dağılım haritası C) Nikel yüzey dağılım haritası**39**

Şekil 4.8 R2 numunesi ait elementel haritalama görüntüleri A) Numune görüntüsü, B) Rutenyum yüzey dağılım haritası **39**

Şekil 4.9 R3 numunesi ait haritalama görüntüleri A) Numune görüntüsü, B) Nikel yüzey dağılım haritası **40**

Şekil 4.10 R4 numunesi ait elementel haritalama görüntüleri A) Numune görüntüsü, B) Kobalt yüzey dağılım haritası **40**

Şekil 4.11 R1 numunesi ait elementel haritalama görüntüleri A) Numune görüntüsü, B) Rutenyum yüzey dağılım haritası C) Nikel yüzey dağılım haritası..... **41**

Şekil 4.12 R1- R5 numuneleri için BET analizi sonuçları a) R1 numunesi adsorpsiyon- desorpsiyon eğrisi, b) R2 numunesi adsorpsiyon- desorpsiyon eğrisi, c) R4 numunesi adsorpsiyon- desorpsiyon eğrisi, d) R1- R5 numuneleri için por hacminin yüzey alanına oranı, e) R4 numunesi adsorpsiyon- desorpsiyon eğrisi, f) R5 numunesi adsorpsiyon- desorpsiyon eğrisi..... **42**

Şekil 4.13 Amonyak dekompozisyonu için hazırlanan katalizörlerin karşılaştırmalı katalitik performansları **45**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Amonyak dekompozisyonu üzerine tarihsel gelişim. **10**

Tablo 2.2 Çeşitli hidrojen sentez metotları **13**

Tablo 3.1 Sarf malzemeler özet çizelgesi **23**

Tablo 3.2 Hazırlanan katalizör numuneleri özet çizelgesi **27**

Tablo 4.1 R1- R5 numuneleri için elementel analiz sonuçları **38**

Tablo 4.2 R1- R5 numuneleri BET analizi yüzey alanı, por çapı, por hacmi BJH adsorpsiyonu- desorpsiyonu analiz sonuçları **43**

Tablo 4.3 XRD analizi kristal fazları ve kristalin sistemleri **46**

Tablo 4.4 Çeşitli amonyak dekompozisyonu reaksiyonu sonuçları ve bu çalışmada daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyon analiz sonuçları **50**

ÖZET

Katalitik Amonyak Dekompozisyonu ile Hidrojen Üretimi İçin Destekli Katalizör Geliştirilmesi

Ali Turgay ŞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Halit Eren FİGEN

Eş-Danışman: Doç. Dr. Mehmet ÇAKIR

Sanayi devrimi ile birlikte hızlı nüfus artışı, tüketim ürünlerine ve ulaştırma faaliyetlerindeki artan talep sebebiyle enerji talebi hızla artmaktadır. Enerji talebi Sanayi Devriminden itibaren karbon temelli fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Bu yakıtların açığa çıkardığı kirlilik sonucu ekolojik denge bozulmuş, iklimler değişmiş ve çevre felaketleri meydana gelmiştir. Çevrenin ve havanın kirlenmesi sadece dünyada olumsuz etkilere sebep olmamakta, aynı zamanda insanoğlunun hayatını, sağlığını ve yaşamını riske atmaktadır. Sürdürülebilir bir yaşam için çeşitli toplantılarla uluslararası kararlar alınmış, bu çerçevede bilimsel çalışmalar yapılmış ve ülkeler tarafından politikalar belirlenmiştir. Enerji depolama potansiyeli yüksek olan kimyasallar yenilenebilir enerji kaynakları yardımıyla sentezlenerek ihtiyaç duyulan bölgelere taşınabilir veya depolanarak ihtiyaç zamanlarında kullanılabilir. Kimyasal enerji depolama yöntemlerinden evrende en çok bulunan ancak saf halde mevcut olmayan hidrojen gazı ön plana çıkmaktadır. Hidrojen gazının taşınması ve depolanması mevcut teknolojide zordur. Bu sebeple karbon içermeyen hidrojen xiii taşıyıcıları ön plana çıkmaktadır. Bunlardan yüksek hidrojen depolama potansiyeli olan ve üretim yöntemi ticarileşmiş olan amonyak kullanılabilir. Bu çalışmada alüminyum oksit paletler literatürde adından sol çokça söz ettiren rutenyum, nikel

ve kobalt metalleri tuzlarından sentezlenen nano metallerin destek üzerine kaplanması ile sürekli akışlı bir gaz reaktöründe amonyak dekompozisyonuna araştırma yapmıştır. Sentezi gerçekleştirilen katalizörler sıcaklık programlı indirgeme (TPR), X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS), BrunauerEmmett-Teller (BET) analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon testleri %2 amonyok gazı ortamında kütle spektroskopisi (MS) ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon denemeleri sonucu elde edilen neticeler, düşük miktarda rutenyum eklenen metalik yapılardan daha iyi sonuçlar alınabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Amonyak dekompozisyonu, alüminyum oksit pellet, hidrojen enerjisi, katalizör.

ABSTRACT

Development of Supported Catalyst for Hydrogen Production by Catalytic Ammonia Decomposition

Ali Turgay SAN

Department of Chemical Engineering
Master of Science

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Halit Eren FİGEN

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet ÇAKIR

With the dawn of industrialization, energy consumption has risen dramatically due to fast population expansion and increased demand for consumer goods and transportation operations. Since the Industrial Revolution, carbon-based fossil fuels have provided energy to meet demand.Pollution from these fuels has offended the biological balance, altered temperatures, and caused environmental disasters. Pollution of the environment and air has a detrimental impact on the planet and jeopardizes human life, health, and survival. For a sustainable living, globally decisions have been made via various meetings, scientific research have been done within this framework, and national policies have been established. Chemicals having high energy storage potential can be manufactured using renewable energy sources, delivered to required locations, or stored and utilized as needed. Among chemical energy storage technologies, hydrogen gas, the most plentiful in the universe but not found in pure form, stands out. It is difficult to transport and store hydrogen gas with present technologies. As a result, carbon-free hydrogen carriers emerge as viable options. Among these, ammonia, which has a large hydrogen storage potential and can be produced commercially, can be employed. In this work, ammonia decomposition was carried out in a continuous flow gas reactor by

covering aluminum oxide pallets with nano metals produced from ruthenium, nickel, and cobalt metal salts, which have been extensively discussed in the literature. Temperature programmed reduction (TPR), X-ray Diffraction XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) analyses were carried out on the produced catalysts. Mass spectrometry (MS) was used to examine reactions in a 2% ammonia gas atmosphere. The findings of the reaction studies revealed that metallic structures with tiny levels of ruthenium can produce superior outcomes

Keywords: Ammonia decomposition, aluminum oxide pellet, catalyst, hydrogen energy.

1
GİRİŞ

Fosil yakıtlar küresel çapta tüketilmekte, rezervlerin sınırlı olması ve küresel ısınmaya sebep olmaktadır. 19. Yüzyılın ortalarından 2010'a kadar toplam sera gazı emisyonlarındaki artışın asıl sorumlusu fosil yakıtların yakılması sonucu açığa çıktığı bilinmektedir. Bu durum atmosferdeki karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunu 75 ppm arttırarak 400 ppm seviyelerine gelmesine ve yaklaşık 0,56 °C'lik küresel sıcaklık artışına sebep olduğu raporlanmıştır. CO_2 emisyonlarını azaltmak ve küresel sıcaklık artışının önüne geçmek zorunluluk haline gelmiştir. Hidrojen enerjisi bu durumda önemli ve temiz bir enerji taşıyıcısı olarak karşımıza çıksa da günümüzde petrol, doğal gaz ve diğer hidrokarbonlardan hidrojen üretilmesi CO_2 salınımına sebep olmaktadır [1]. Fosil yakıtların enerji talebinin kullanılması çevresel tahribatın ana faktörlerinden birini oluşturur. Tahribatın önüne geçmek için yenilebilir enerji kaynakları uygulamaktadır. Ancak yenilebilir enerji güneş enerjisi gibi kaynaklar kesintilidir. Bu sebeple yeşil hidrojen zararlı kirleticiler yaymadığından yenilenebilir enerjinin depolanması için umut vericidir. Ancak depolanması ve taşınması zorlu ve tehlikelidir. Dezavantajların aşılabilmesi için alternatif hidrojen taşıyıcılar üzerinde çalışılmaktadır. Amonyak, hidrokarbonlar ve alkoller dahil olmak üzere çeşitli hidrojen taşıyıcılar üzerinde araştırmaların yapıldı raporlandı [2]. Amonyak geniş çerçeveden bakıldığında fosil yakıtlar veya yenilenebilir enerji kaynakları olarak birincil enerjiye ihtiyaç duyar. Burada hidrojen buhar reformu veya suyun elektrolizi yoluyla sentezlenebilir. Azot ise havanın distilasyonu yoluyla diğer moleküllerden ayrıştırılarak elde edilir. Hammaddeleri elde edilen amonyak bir amonyak sentez tesisinde üretilir. Buradan çıkan son ürün depolanabilir ve taşınabilir. Amonyak kimyasal enerji potansiyelinin kullanılması dekompozisyonu yoluyla hidrojen sentezi ile gerçekleştirilir. Aynı zamanda doğrudan katı oksit yakıt pillerinde, gaz türbinlerinde, pistonlu motorlarda ve elektrikli fırınlarda kullanılır. Elde edilen enerji son kullanıcıya iletirken,

hidrojen ise yakıt pillerinde, içten yanmalı motorlarda veya hidrojen enerjili taşıtlarda kullanılır [3].

2
GİRİŞ

2.1 Amonyak

Dünya çapında yaklaşık olarak 200 Mt/yıl amonyak üretimi mevcuttur. Hidrojen sentez süreçlerinde olduğu gibi amonyak biyokütle, kömür, doğalgaz, güneş, rüzgar, jeotermal, hidro ve nükleer kaynaklar dahil olmak üzere çeşitli birincil enerji kaynaklarından üretilebilir. Amonyak üretim prosesleri mevcuttur. Bunlar aşağıda sıralanmıştır [45].

- Termokimysal yöntemler,
- Elektrokimyasal yöntemler,
- Fotokimyasal yöntemler ve
- Plazam metodu olarak verilebilir.

Sentezi moleküler azot (N_2) ve hidrojenin (H_2) Haber-Bosch yöntemi ile 400- 600 °C aralığında ve 100- 300 bar aralığında gerçekleşir. Artan nüfus artışının sürdürülebilir olmasında amonyak önemli bir yere sahip kimyasal moleküldür. Üretiminin yaklaşık %85'i gübre üretiminde [4] hammadde olarak kullanılmasının yanında, enerji uygulamalarında, patlayıcılarda, farmasötik, elyaf, plastik ve kağıt gibi çeşitli imalat sektörlerinde kullanılmaktadır.

Amonyak yüksek enerji yoğunluğu içermesinin yanında karbon içermez. Mevcut olan ulaşım ağı, esnek koşullarında depolanabilmesi, elektrik üretiminde enerji taşıyıcı olarak kullanılabilir. Yenilenebilir enerjinin sahip olduğu olumsuzlukların üstesinden gelmek ve sera gazı emisyonlarının yasal mevzuatlarca önüne geçebilmek için enerjinin depolanması gereklidir. Redoks hücreler, lityum piller büyük ölçekli enerji depo uygulamalarında yeterli değildir. Uzun süreler ve çok miktarda enerji depolanabilmesi ancak kimyasal enerji ile mümkündür. Hidrojen ve hidrojen taşıyıcılar sürdürülebilir birer yakıt olarak tanımlanabilir. Amonyak düşük depolama maliyeti, yüksek hacimsel enerji yoğunluğu, olgun taşıma ve depolama teknolojileri ile iyi uygulanabilir kimyasal enerji depolayıcıdır. Tamamen karbonsuz şekilde sentezi mümkündür. Ortam koşullarında sıkıştırılarak sıvı hale

getirilmesi mümkündür. Boru hatları, demir yolları, karayolu ve gemi taşımacılığı hali hazırda yapılabilmektedir [5], [6].

Amonyak gazı havadan daha hafif olduğundan hızla çevreye yayılır. Milyarda 5 kadar küçük konsantrasyonlarda kokusu algılanır. Sızıntıların tespit edilebilirliğini kolaylaştırır. Yanıcılık aralığı dardır. Genel güvenlik önlemleri ve prosedürleri uygulandığında yanıcı ve patlayıcı özellik göstermez. Yanma hızları içten yanmalı motorlar için uygun değildir. Amonyak toksit bir gazdır. Depolanması, taşınması doğrudan yakılması gibi sistemlerde korozyonun önüne geçilebilmesi için paslanmaz çelik donanımlar kullanılmalıdır. Doğada bolca bulunan su ve azot gazından sentezlenir [7]. Hidrojen, rüzgar, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynakları ve suyun elektrolizinden üretilen amonyak minimum düzeyde karbon dioksit açığa çıkaracaktır [8].

Tarımsal uygulamalarda nitrojen kaynağı olarak amonyak yaygındır. Geçmişte içten yanmalı motorlarda yüksek oktanlı bir yakıt olarak ve yakıt pili uygulamalarında değerlendirilmiştir [7].

Amonyak molekülü -33.3 °C'de sıvılaşır. Donma noktası -77.7 °C'dir ve beyaz kristal olarak görülür. Tadı ve kokusu yakıcıdır. Gaz formunda yanıcıdır, yanma sonucunda azot, azot(II) ve su açığa çıkarır[9].

Bu sektörlere ek olarak NH_3 karbonsuz enerji uygulamalarında yüksek enerji yoğunluğu, taşıma ve depolama sistemlerinin olgunluğu, yüksek hidrojen yoğunluğu ve doğrudan yakıt olarak kullanılabilmesi sebebiyle ön plana çıkmıştır[10], [11]. Enerji alanında ön plana çıkmasında etkili parametreler:

Amonyak dekompozisyonu üretim sahalarına kolaylıkla taşınabilir ve son kullanıcı sağasında mevcut olan atık ısı kazanımı ile daha verimli H_2 üretimi gerçekleştirilir [12].

Amonyak H_2'nin zorlu koşullar altında depolanmasına karşın kolaylıkla daha yüksek H_2 yoğunluklarında depolanması mümkündür. Çünkü NH_3 daha düşük basınç ve daha yüksek sıcaklıklarda sıvı fazdadır.

Depolama ve taşıma kapları büyük hacimlerde olabilir. Kara yolları, demir yolları, deniz rotaları ve boru hatları ile taşınması mümkündür.

Amonyak dekompozisyonu (buhar ve oksijene ihtiyaç duymaz [13]) ile saf hidrojen üretilerek yakıt pili uygulamalarında veya NH_3'ün doğrudan

karbondioksit (CO_2) emisyonu üretmeden yakıt olarak kullanımı mevcuttur [14]. Amonyak kolaylıkla temin edilebilir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ancak dar patlama sınırına sahiptir [13].

Hidrojen boru hatları ile sürekli olarak taşınamaz, depolanmalıdır veya kullanıldığı yerde doğrudan üretilmelidir. Çok uçucu olması ve enerji yoğunluğunun düşük olması CO_x ve NO_x emisyonsuz uygulamaları için zordur. Hidrojen günümüzde çoğunlukla hidrokarbon yakıtlardan (doğal gaz, benzin… vb.) elde edilir ve zararlı emisyonlara neden olur [15].

2.2 Konvansiyonel Amonyak Üretimi (Haber–Bosch Prosesi)

Büyük ölçekli amonyak üretimi genel olarak Haber-Bosh yöntemiyle gerçekleştirilir. Sentez reaksiyonu eşitlik 2.1'de verilmiştir.

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)} \ \Delta H^o = -92kJ.mol^{-1} \quad (2.1)$$

Termodinamik olarak bu reaksiyon oda sıcaklığında elverişlidir. Ancak reaksiyon azotun güçlü kovalent bağlarından kaynaklı kinetik zorluğa sahiptir. Bu nedenle bir katalizöre ve yüksek sıcaklıklar ve basınç gereklidir. Bu sebeple süreç yüksek enerji maliyetine ve tehlikeye sahiptir. Amonyağı yapıtaşlarına ayırmak demir bazlı bir katalizör ve bu katalizör varlığında 400-500° C sıcaklık ve 10–30 MPa basınç gereklidir. Gerekli enerji fosil kaynaklardan elde edildiğinde doğaya kirleticiler bırakılır [16]. Haber-Bosch yöntemindeki zorlayıcı ortam koşulların giderilmesi amacıyla katalizör türü, katalizör geometrisi, katalizör destekleri üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur [17], [18], [19].

Doğal gazın hidrojen kaynağı olarak kullanılması sürecinde, metanın su buharı ve hava ile reaksiyona girmesi ve ardından açığa çıkacak olan nem ve CO_2(g)'ın uzaklaştırılarak saflaştırma sürecine ihtiyaç duyulur [20].

Günümüz optimize edilmiş ve çağdaşlaştırılmış amonyak tesisleri hammadde kaynağı olarak doğal gaz kullanmaktadır. Karbon bazlı yakıtlara ulaşılabilirlik oldukça yüksektir. Ancak yüksek miktarlarda karbon emisyonu açığa çıkarmaktadır [21].

2.2.1 Elektrokimyasal Yöntemle Amonyak Sentezi

Elektrokimyasal yöntem konvensiyonel metodlara göre %20 oranında daha düşük enerji tüketimiyle gerçekleşir. Uygulaması daha basittir. Yeşil olarak nitelendirilen karbonsuz üretim metodu olarak uygulanması mümkündür. Burada güneş ve rüzgar gibi yenilenebilir enerji harcamaları son yıllarda azalarak cazip hale gelmesi ek fayda sağlamaktadır. Daha verimli ve yatırım- işletme maliyetlerindeki düşüş üretilen yeşil elektrik kaynağının yalnızca konutlar için elektrik değil aynı zamanda amonyak üretimi içinde yönelim olduğu raporlandı. Yenilenebilir enerji kullanılarak hidrojen kaynağı olarak su kullanılır. Azot gazı ise hava ayırma ünitelerinden elde edilir. Günümüz şartlarında yeşil amonyak üretimi tüketiciye ve enerji kaynak potansiyeli yüksek olan bölgelerde rekabetçi bir seçenektir [22]. Elektrolit uygulamaları sıvı, ergimiş tuş, kompozit membranlar ve katı hal elektrolitler olarak sıralanabilir. Sistem verimliliği %50'nin üzerine çıktığı raporlanmıştır [20]. Klor- alkali, elektrot hücreleri tarafından suyun elektrolizi gerçekleştirilir. Ana ürünleri hidrojen ve oksijendir. Burada elde edilen hidrojen kurutulur ve sıkıştırılır. Hava ayırma metoduyla elde edilen azot gazı, elektroliz tekniğiyle elde edilen hidrojen ile amonyak sentezi gerçekleştirilir [23].

2.2.2 Termokimyasal Yöntemler Amonyak Sentezi

Konvensiyonel Haber-Bosch yöntemlerinin aksine atmosferik basınç altında ve katalizör olmadan gerçekleşir. Karbonsuz olarak gereken yüksek sıcaklık çalışma koşullarına yoğunlaştırılmış güneş enerjisi ile ulaşılır [20]. Alüminyum oksit varlığında gerçekleşen reaksiyonlar eşitlik 2.2 ve eşitlik 2.3'de verilmiş ve .detaylı kinetik çalışması raporlanmıştır [24].

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO\ \Delta H^o_{25°C} = 708.1\ kJ/mol \quad (2.2)$$

$$2AlN + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 2NH_3\ \Delta H^o_{25°C} = -274.1\ kJ/mol \quad (2.3)$$

Reaksiyonda görüldüğü üzere saf hidrojene ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu durum toplam enerji ihtiyacının düşük olmasına yol açacağı düşünülebilir ancak ısı kaynaklarının sınırlı olası ve çok yüksek çalışma sıcaklıkları dezavantaj olarak verilebilmektedir [25].

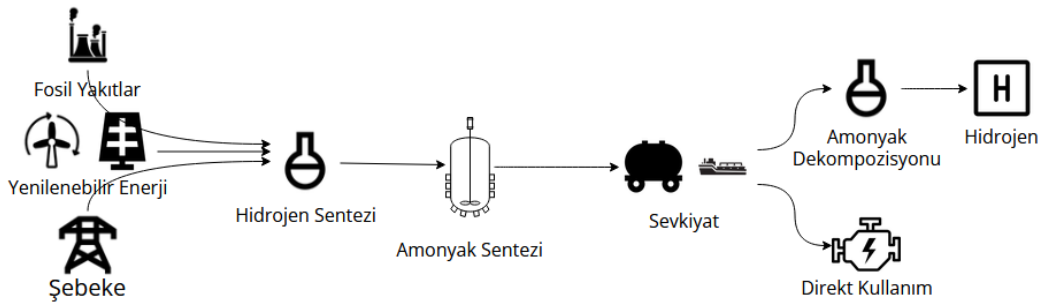
Gelişmiş amonyak sentez yöntemleri olumsuz çevresel etkiler ve ekonomik etkilerin endişeye yol açması sonucu termokimyasal ve elektrokimyasal

yöntemlerin bir arada düşünülmesi ile ortaya çıkmıştır. Burada kombine sistemlerden katı oksit elektrolizörleri ve Haber-Bosch sürüçlerinin bir araya getirilmesi önerilmiştir. Bir başka metotta alglerin amonyak sentezi ve Haber-Bosch yöntemini bir araya getirilmiştir [20], [26].

2.3 Amonyağın Alternatif Yakıt Olarak Yol Haritası

Amonyak, H_2 ve N_2 gazlarının reaksiyona tabii tutularak bir araya gelmesi ile sentezlenir. Amonyak üretim hammaddelerinden H_2, fosil yakıtlardan doğal gazın buhar reformu ile elde edilebilir. Aynı zamanda yenilenebilir enerji kaynakları yardımıyla CO_x'siz suyun elektrolizi ile de mümkündür. Yenilenebilir enerji kaynakları aynı zamanda hava distilasyonu tesislerinde sıvılaştırılmış havadan Azot (N_2) eldesi mümkündür. Hammaddeleri elde edilen amonyak sentezlenerek büyük tanklar içerisinde depolanabilir, tanklar aracılığıyla deniz ve kara yolları ile taşınabilir ve aynı zamanda boru hatları ile aktarım yapılması mümkündür. Amonyak bir hidrojen taşıyıcı olarak doğrudan kullanım alanına taşınabilmesi ile CO_x'siz hidrojen yerinde üretilebilir. Aynı zamanda katı oksit yakıt pillerinde, resiprokal motorlarda, gaz türbinlerinde, elektrikli fırınlarda doğrudan kullanım alanlarına sahiptir. H_2 üretiminde kullanılacaksa daha sonra yakıt pilli otomobillerde, hidrojen türbinlerinde ve katı oksit yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılır. Her iki yöntemle de amonyak son olarak konutlarda, endüstri alanlarında ve taşımacılıkta hem yakıt hem de hidrojen kaynağı olarak kullanılır [46]. Amonyak üretim tesislerinden enerji ihtiyacının olduğu bölgelerde alternatif bir yakıt olarak kullanımının şematik gösterimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir [20]. Amonyak sentezi için şekilde görüldüğü gibi birincil enerji kaynağına ihtiyaç vardır. Birincil enerji kaynaklarından elde edilen ısı veya elektrik enerjisi hidrojen sentezi için gereklidir. Hidrojen çeşitli kaynaklardan elde edilebilir. Hidrojen kaynakları karbon içeren ve içermeyen olarak ikiye ayrılır. Tamamen yeşil amonyak sentezi için yenilenebilir enerji kaynakları ve karbon içermeyen hidrojen kaynakları, su ve amonyak gibi ham maddeler kullanılmalıdır. Daha sonra elde edilen hidrojen havadan elde edilen azot ile günümüzde ticarileşmiş Haber-Bosch yöntemi ile amonyak sentezi gerçekleştirilir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji Haber-Bosch yönteminin ihtiyacı olan enerjiyi karşılayabilir. Burada sentezlenen amonyak halihazırda mevcut teknolojilerle sevk edilebilir, depolanabilir ve hatta ihtiyaç duyulan bölgelerde amonyak dekompozisyonu metoduyla hidrojen enerjisine veya

yakıtına dönüştürülebilir. Bir diğer yol ise amonyağın doğrudan içten yanmalı motorlarda kullanılmasıdır.



Şekil 2.1 Amonyağın sentezinden kullanımına yol haritası

Amonyak ayrışması N_2 ve H_2 oluşturmak üzere dehidrojenasyon yolunu izler. Burada azot ve hidrojenin rekombinasyonu gerçekleşir. Nitrojen atomu yüzeye bağlanma enerjisi bakımından NH_x türlerinin dehidrojenasyonu için yeterince güçlü olmalıdır [27].

Amonyak dekompozisyonu endotermiktir. eşitlik 2.1'de amonyak dekompozisyonu reaksiyonu verilmişti. Oksijen varlığında amonyağın ayrışması farklı bir yol izler ve reaktif akışında bulunan oksijen miktarına bağlı olarak ayrışabilir ve N_2 veya nitrojen oksitler, NO_x üretebilir. Amonyağın ayrışması için katalizör olarak kullanılan asil olmayan metaller arasında nikel, dikkate değer aktivite gösterdiği için en çok çalışılan elementtir [28].

2.4 Amonyağın Doğrudan Kullanımı

Amonyak molekülü öncelikle yakıt vektörü olarak gün geçtikçe ön plana çıkmaktadır. Sektörel bazda enerji taşımacılığında, enerji üretiminde, ısıtma sistemlerinde önemini ortaya koyabilir [29]. Enerji sektöründe amonyak temel olarak iki farklı yoldan kullanılabilir. Bunlardan birisi amonyağın dekompozisyonu yoluyla depolamış olduğu hidrojenin kullanımıdır. Diğer yol ise doğrudan yakılması yoluyla gerçekleştirilir. Bu yöntem yakıt pillerinde alevsiz yanma yoluyla doğrudan elektrik enerjisine, kontrollü yanma reaksiyonuyla ise mekanik enerjinin elektrik veya kinetik enerjiye dönüştürülmesi ile gerçekleştirilir [20]. Doğrudan kullanım incelenirken katı oksit yakıt pilleri (KOYP) incelenmelidir. Çünkü diğer yakıt pilleri türlerine göre KOYP'ler daha yüksek sıcaklıklarda (500 – 1000 °C) hem yüksek verimle hem de amonyak dekompozisyonu için yeterli sıcaklık ortamını sağlayabilmektedir [16].

2.5 Amonyağın Dekompozisyonu

Perman ve Atkinson yaptıkları amonyak dekompozisyon çalışmasında 1100 °C'nin altında ayrışmanın tam olarak gerçekleşemeyeceğini 1904'te raporladır. Bu çalışma aynı zamanda sıcak yüzeyin amonyak ile temasını ve ani basınç değişikliğinin dekompozisyon üzerine nasıl etki oluşturduğunu belirledi. Hiçbir zaman dönüşümün %100'e ulaşamadığı ancak bunun sebebinin kurdukları reaksiyon düzeneğinde soğuk bölgelerin olmasından kaynaklı olduğuna dayandırılmıştır [30]. Kellog ve BP grupları tarafından amonyak dekompozisyonu için karbon temelli Ruthenyum katalizörler geliştirildi ve ticarileştirildiği raporlandı. Buradan itibaren elde edilen deneyim amonyak dekompozisyonu için daha sonra katalizörlerin geliştirilmesinde öncü olmuştur [31]. Alumina (Al_2O_3), metaller; rutenyum, rodyum, platinyum, paladyum, nikel, demir (Ru, Rh, Pt, Pd, Ni, Fe) geçiş metal oksitleri ve bimetalik kombinasyonları; magnezyum(II) oksit, molibden kobalt, titanium(IV) oksit, zirkonyum(IV) oksit, lantan(III) oksit, praseodim(III) oksit, neodimiyum(III) oksit, samaryum(III) oksit, oropiyum(III) oksit (MgO, MoCo,TiO_2, ZrO_2,La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3,$BaCeO_3$ [32], [4]), aktif karbon, karbon nano tüpler veya nano fiberler [12], [33] gibi destekler üzerine çalışmalar mevcuttur. Ancak ZrO_2 destek malzeme olarak amonyağın asidik doğasından dolayı iyi bir destek özellik göstermeyeceği , kolaylıkla rutenyum ile modifiye edilip aktif bir katalizör olabileceği raporlanmıştır [34]. Bimetalik kombinasyonlar rutenyumun yerini alabilecek seviyede aktif olduğu çalışmalar ile kanıtlanmıştır. Yapılan çalışmalarda amonyak dekompozisyonunda NH_3 konsantrasyon etkisi ve hidrojen konsantrasyonu etkisi sınırlayıcı faktörler olarak raporlanmıştır [35].

Amonyak dekompozisyonu 1880'lerden beri araştırıldığı raporlandı. Ramsay ve Young ilk olarak amonyağı cam tüplerde ısıtarak dekompozisyonun 500 °C'ye yaklaşırken başladığını tespit ettiler. Amonyağın ayrışma oranı ısıtma yüzey büyüklüğüne ve işlem sürecine bağlıydı. 1990'lu yıllardan öncesi amonyak dekompozisyonun hakkında fikir edinilmesi ve doğasının öğrenilmesi için önemli role sahip çalışmalara ev sahipliği yapılan yıllardı [36]. Bu yıllardan sonrası mekaniğinin olgunlaşma aşaması geçiş olarak değerlendirilebilir.

Amonyak dekompozisyonu üzerine son yıllarda katalizör geliştirme, katalitik aktivite belirme, katalizör destekleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalara dair özet çalışması Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Amonyak dekompozisyonu üzerine tarihsel gelişim

Kata-lizör	**Destek**	**Kapsam**	**Kay-nak**
Ru	**MgO-Karbon nano tüp**	İki binli yılların başında amonyak dekompozisyonu üzerine geliştirilen katalizör desteği ile yalnız MgO'nun destek olarak kullanılmasına göre daha aktif olduğunu raporlandı.	[37]
Ru	**$MgAl_2O_4$**	Çeşitli oranlarda aktif metal ve destek karşılaştırması yapıldı. Yüzey alanları, aktivasyon enerjileri ve aktivasyonları belirtilen katalizörler için karşılaştırıldı. $MgAl_2O_4$'ün yüksek aktif yüzey alanına sahip olduğu, daha düşük aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğu raporlandı.	[38]
	Karbon		
	Si_3N_4		
Cs-Ru	**MgO**	Cs_2CO_3-Ru/MgO, Ru/MgO empranye ve sol-gel yöntemleri ile hazırlandı. Saatlik ortalama amonyak üretimi, FTIR, XRD, TEM analizleri ile katalizörler analiz edildi. Cs sentezi için çeşitli öncü reaktanlar kullanılarak amonyak dekompozisyonu için en yüksek katilitik aktiviteye sahip reaktan belirlendi.	[39]

Tablo 2. 1 Amonyak dekompozisyonu üzerine tarihsel gelişim(devamı)

K–Ru	**MgO–CNTs, MgO**	Mikrodalga ve ardından empranye yöntemi ile sentez gerçekleştirildi. İndirgenen Ru ve K MgO, CNTs destekleri ile kombinasyonları gerçekleştirildi. XRD, TEM ve katalitik aktivite analizleri gerçekleştirildi. Hazırlanan çeşitli kombinasyonlardaki katalizörler karşılaştırılarak raporlandı.	[40]
Ru	**Grafit karbon, aktif karbon**	Empranye metodu ile hazırlanan Ru/GC, Ru/AC katalizörler N2 adsorpsiyonu, TPR analizleri gerçekleştirilmiştir. Aktivite testleri çeşitli gaz akışlarında gerçekleştirilmiştir. Aktif yüzey alanları aktivasyon öncesi ve sonrası için karşılaştırılmıştır.	[33]
Ru	**Sanayi atıklarından (Kırmızı çamur, uçucu kül)**	Kırmızı çamur Bayer süreci'nin (alüminyum endüstrisi) yan ürünü olarak yüksek alkali özellik gösterir, uçucu kül ise kömürlü termik santrallerden açığa çıkar. Destek malzemeleri yüksek sıcaklık, asidik veya bazik ortamlarda ön işleme tabii tutuldu. Destekler yüksek amonyak absorbe etme kapasitesine sahip olduğu raporlandı.	[41]
Ni, Ir, Ru	**SiO_2, Al_2O_3**	Islak empranye metodu ile %10, %65'lik Ni, %10'luk Ir, %10'luk Ru katalizörleri destek kombinasyonları ile hazırlandı. Katalitik performans testleri gerçekleştirildi. Nikel oranını arttırmak yüksek sıcaklıklarda yüksek dönüşüm	[42]

Tablo 2. 1 Amonyak dekompozisyonu üzerine tarihsel gelişim(devamı)

		oranlarına ulaşılmasına katkı sağlarken %10'luk Ir'den daha iyi, ancak %10'luk Ru katalizöründen daha kötü performans verdiği raporlanmıştır. Aktivite sıralaması	
		Ru>Ir>Ni olduğu testler sonucu kanıtlanmıştır.	

Katalitik amonyak dekompozisyonu yakıt hücre katalizörlerinin düşük CO_x konsantrasyonlarında dahi elektrot zehirlenmesinin önüne geçebilecek ve yüksek kapasiteli H_2 üretimi için ilgi çekici bir yoldur. Yakıt hücresi uygulamalarında amonyak dekompozisyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır [41]. Hidrojen yanma reaksiyonu sonucunda yalnızca su açığa çıkmaktadır. Yüksek enerji dönüşüm verimlilikte bir yakıt türüdür. Hidrojen biyokütle, su ayrıştırma gibi çevre dostu kaynaklardan üretildiğinde temiz bir enerji taşıyıcısı haline gelecektir [12].

Periyodik tablo Amonyak dekompozisyonu çalışmaları incelendiğinde aktif fazın 1A, 2A, B geçiş metalleri ve sınırlı olarak 7A grubu elementlerini görmek mümkündür. Aktif fazın katalizör desteği olarak 1A, 2A grubu metallerin yanı sıra Ti, Mn, Zr, Nb, Zc, Y, La gibi B grubu geçiş metalleri ve geniş kapsamlı olarak Lantanit elementleri gösterilmiştir. Aktifleştirici olarak A grubu elementleri üzerine çalışmalar yapıldığı raporlandı [28].

Hidrojen yeryüzünde en çok bulunan elementtir. Çok yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Doğrudan ve dolaylı yoldan kullanılmak üzere önemli bir enerji taşıyıcısıdır. Son yıllarda piyasaya sürülen hidrojen yakıt pilli araçlar hidrojenin yakıt olarak öneminin kanıtlanmasında önemli rol oynağının ispatıdır. Ancak günümüzde hidrojen daha güvenli ve daha verimli olarak taşınması konusunda teknolojisi yeterli değildir. Birincil hidrojen kaynakları yüksek termal kararlılığa sahip olmasına rağmen düşük hidrojen yoğunluğuna sahiptir. Birincil hidrojen kaynakları doğal gaz, kömür ve kok gazıdır. Hidrojen bu taşıyıcılardan çeşitli süreçlerle elde edilir ve Dünya genelinde üretimin %95'i sağlanmaktadır. Fosil yakıtlardan üretilen hidrojenin büyük bir kısmı şu anda NH_3, CH_3OH ve

sikloalkanlar gibi sentetik kimyasallar ile depolanmaktadır [43]. Kimyasal hidritlerden karbon, nitrojen, veya bor atomuna kovalent bağlı hidrojen taşıyıcılar mevcuttur. Bu yapılardan hidrojenasyon yoluyla ortam koşullarına yakın şekilde zengin hidrojen salınımı meydana gelebilir. Bazı durumlarda endotermik dehidrojenasyon amonyak, metan, dimetil eter, metanol ve formik asitten hidrojen elde edilir [44].

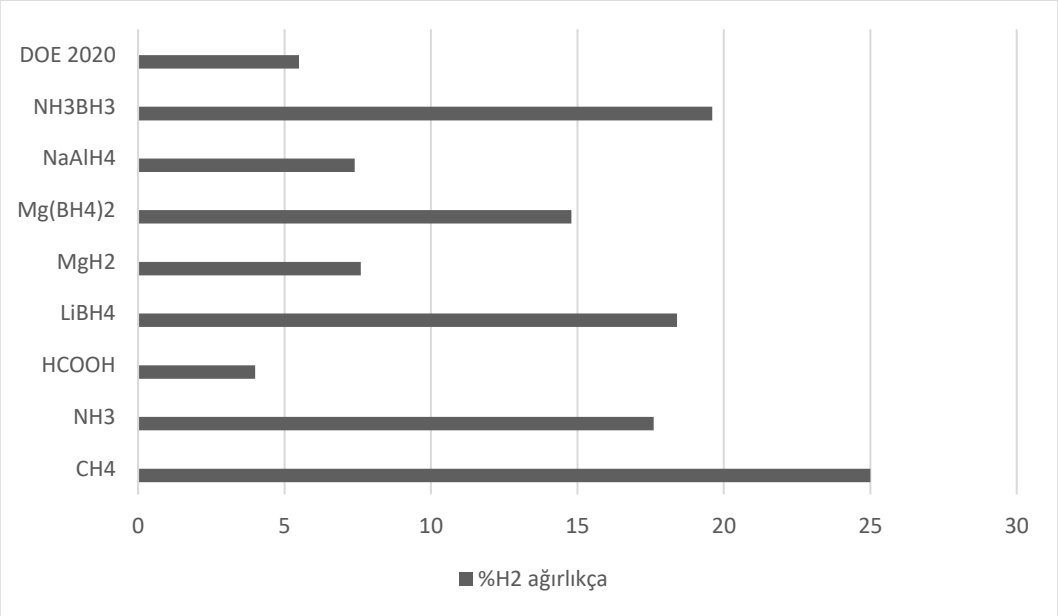
Tablo 2.2 Çeşitli hidrojen sentez metotları

Hidrojen Taşıyıcı	**Molekül**	**Depolama Koşulları**	**% H_2 (ağırlıkça)**	**Yöntem**	**Kaynak**
$NH_{3(s)}$	NH_3	−33,5 °C, 0,1 MPa	17,6	Katalitik	[45]
Reaksiyon 1	$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2 \ \Delta H = +46\ kJ\ mol^{-1}$ $2NH_{3(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \ \Delta H = +92\ kJ\ mol^{-1}$				[46]
Benzen-siklohekzan	C_6H_{12}	Ortam	7,2	Katalitik	[44]
Reaksiyon 2	$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5{}^* + H^* \ \Delta H = +112{,}8\ kJ\ mol^{-1}$				[47]
Metan	CH_4	Ortam		Reforming	[48]
Reaksiyon 3	$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2\ \Delta H = +165\ kJ\ mol^{-1}$				[48]
NaBH4			10,8		[27]
Su	H_2O	Ortam		Elektroliz	[49]
	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2 \quad \Delta H = 285\ kJ\ mol^{-1}$				[49]

Amonyak belirtildiği üzere kolay sıvılaştırılabilen ve yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip CO_x oluşumu gözlemlenmeksizin yerinde H_2 üretimi için ticari olan alternatif bir kaynaktır. Amonyak sentezinin tersi olan amonyak dekompozisyonu endotermik reaksiyon ile eşitlik 1'de gösterilmiştir [46]. Benzen

türevleri katalitik dekompozisyonu eşitlik 2'de verilmiştir. Reform süreci 2 adımdan meydana gelir. Bunlar reforming ve geçiş reaksiyonlarıdır. Doğal gazdan hidrojen üretiminin en yaygın yöntemidir. Toplam reaksiyon eşitlik 3'te verilmiştir [48].

Magnezyum hidritler kimyasal metodla sentezlenebilir. Taşıma ve depolama koşullarında inert ve güvenlidir. Kitlesel yoğunluğunun %20 artışı (tetrogonal yapı) ile yoğunluğu 1,74 g/cm3'e ulaşır. Depolama kapasitesinde artışla birlikte likit hidrojen hacimsel hidrojen yoğunluğundan %50 daha fazla olur. Dönüşlü reaksiyonu 5'te verilmiştir [50].



Şekil 2.2 Çeşitli hidrojen taşıyıcıların ağırlıkça yüzde hidrojen bileşimi

Amonyağın hidrojen taşıyıcı olarak rolü aynı zamanda metanol reformasyonuna nazaran daha ekonomik olan dekompozisyon reaksiyonu verdiği çeşitli çalışmalarda raporlanmıştır [15].

2.6 Amonyağın Termal Dekompozisyonu İçin Katalizörler

Termal ayrışma veya diğer adıyla katalitik parçalanma amonyağın dekompoze edilerek hidrojen elde edilmesinde en yaygın yöntemdir. Katalizör varlığı dekompozisyon sıcaklığını düşüreceğinden gerekli olan enerji sağlandığı taktirde katalizör olmadan da reaksiyon gerçekleşir. Isı enerjisinden tasarruf etmek amacıyla katalizörler, reaktör konfigürasyonları incelemek önemlidir. Amonyak dekompozisyonu Haber-Bosch yönteminin tersi olduğundan ilk olarak ruhtenyum

ve demir katalizörleri incelemek tersinirlik ilkesi gereği düşünülebilir. Ancak reaksiyon parametreleri farklı olduğundan Haber-Bosch yöntemindeki gibi sonuçların mümkün olmadığı çeşitli çalışmalarca raporlanmıştır. Daha sonra Ni, Ir, Mo, Co, Pt, Pd, Cu, T_Rh metal katalizörleri ve bunların gerek destekli gerek desteksiz kombinasyonları incelendi. Günümüzde ticari olarak alümina üzerine destekli nikel katalizörler kullanılmaktadır [28].

2.7 Amonyak Dekompozisyonunda Katalizör Desteğinin Yeri

Destek malzemeler aktif yüzey dağılımını iyileştirme ve aktif yüzey alanını arttırabilir özellikte olmalıdır. Doğası gereği yüksek yüzey alanına sahip ve reaksiyon koşulları altında kimyasal olarak inert ve fiziksel olarak stabil olmalıdır [31]. Destek malzemeleri katalitik aktiviteyi, seçiciliği arttırabilmelerinin yanında katalizör ömrünü uzattığı raporlanmıştır [45].

2.7.1 Karbon Destekler

Karbon nanotüpler, karbon nanofiberler özellikle Ru bazlı katalizörler için yaygın olarak kullanılır. Çok düşük rutenyum katkılarında dahi yüksek dönüşün oranlarına ulaşıldığına dair çalışmalar mevcuttur. Nanotüpler grafitleşme derecesinin yüksekliğine ve boru şekline sahiptirler. Metal- destek etkileşimleri dikkate değerdir. Nanolifler ise grafen tabakasının fiber eksenine eğimli olması ve özellikle rutenyum bazlı katalizörlerde nanofiberlerin özel kenar yapısı sayesinde elektronik özelliğin iyileştirmesine dayanır. Nanofiberlerden daha iyi katalitik destek özelliği gösterir. Grafen desteklerde metal katalizör yükleme kapasitesi yüksektir. Kapasitenin yüksek olması, aşırı yüklemelerde metal katalizörün topaklanması engelleyen faktör olarak düşünülür. Rutenyum/grafen katalizörler yapılan çalışmalara göre nanotüplerden daha iyi katalitik aktivite gösterdiği belirlendi [39].

2.7.2 Metal oksitler

Metal oksitlerin başlıca yüzey özellikleri (i) oksijen boşlukları, (ii) indirgenme-yükseltgenme özelliği, (iii) asidik ve bazik özellikleri sayesinde heterojen katalizör uygulamalarında kendisine geniş uygulama alanı bulmuştur. Destek malzemesinin yüzey özelliği desteklediği katalizör aktivitesine doğrudan etkisi olduğu raporlanmıştır. Özellikle rutenyum katalizör varlığında Al_2O_3, MgO, SiO_2 yaygın olarak araştırmalara konu olmuştur. Alüminyum oksit destek üzerine Rutenyum katalizör çalışmaları detaylı deneysel verilerle araştırılmıştır [13], [51], [52]. Diğer

katalizör destekleri ile ilgili kapsamlı derleme çalışması Chen ve Ark. tarafından çalışılmıştır [36].

2.8 Amonyağın Depolanması

Amonyak molekülü günümüz koşullarında görece ılıman koşullarda sıvı fazda depolanabilmesi mümkündür. Bu özelliği hidrojen depolama ve taşıma uygulamaları için onu ön plana çıkartmaktadır. Hidrojen taşıyıcı olarak amonyak aynı zamanda karbon nötrdür ve enerji uygulamaların kirletici özelliğinden arınmasında faydalıdır [14].

Hidrojen gazının depolanmasındaki ve taşınmasındaki zorluk araştırmacıları hidrojen taşıyıcılar üzerinde araştırma ve geliştirmeye itmiştir. Bunun en büyük kanıtlarından amonyak tank maliyeti 4,50$ GGE^{-1} civarındadır. Birim bazında hidrojenden %31 ve metanolden %18'den daha düşük olduğu raporlanmıştır. Hidrojen gazının üzerindeki en büyük maliyet kalemi sıkıştırma maliyetleri, metanol 'de ise sentezinde yan ürün olarak oluşan karbon dioksitin ayrıştırılmasıdır [25].

2.9 Amonyağın Taşınması

Amonyak hidrojenin kendisinin taşınması ve depolanması karşında önemli ticari avantajlara sahiptir. Amonyak hidrojene göre sıvı faza kolaylıkla geçebilir. Çeşitli parametreler karşılaştırıldığında amonyak 1,1 MPa basınç altında ve -33°C'de [53] sıvılaştırılırken Hidrojen 70 MPa 'da ancak sıkıştırılmış gaz formundadır. Yakıt yoğunlukları karşılaştırıldığında m^3 başına Amonyak 600 kg iken Hidrojen 39,1 kg'da kalır. Sıkıştırılmış hidrojen gazı uzun süreli depolanması yüksek difüzyon katsayısından dolayı mümkün değildir. Ancak sıvı fazda depolanabilir ve kg Hidrojen başına maliyeti neredeyse 15 $'a dayanırken amonyak 0,54 $ olarak raporlandı. Uzun boru hatlarında taşınma maliyetleri karşılaştırıldığında amonyak yaklaşık olarak 14 kat daha ucuza transfer edilir [54]. Fizibilite çalışması daha önce gerçekleştirilen bir çalışmada raporlandı [55]. Taşınma ve depolanma yöntemleri son yıllarda metal amin kompleksleri üzerine yoğunlaşmıştır. Metal amin kompleksleri çok düşük buhar basıncına sahip olmaları sebebiyle oldukça avantajlıdır. Aynı zamanda metal aminlerin taşıdığı gravimetrik hidrojen yüzdesi %9'a ulaşmaktadır [21], [56], [57].

2.10 Amonyak Güvenliği

Amonyak havadaki yanıcılığı oldukça düşük ve patlama limitleri yüksek konsantrasyon gerektirir. Ancak amonyak geleneksel yakıt türlerine (benzin, metanol) birkaç kat daha toksittir. Yüksek toksisitesine rağmen amonyak sentezi, taşınması ve depolanması bir asırdan daha uzun süredir kullanımıyla bilgi birikimi ve olgun teknolojiye sahiptir. Amonyağın tüm kullanım alanları ve aşamalarında sağlık ve güvenlik prosedürleri mevcuttur [46].

2.11 Amonyağın Kimyasal Enerji Taşıyıcı Olarak Uygulamaları

Bu bölümde amonyak molekülünün sahip olduğu kimyasal enerji potansiyelinin ve bünyesinde barındırdığı hidrojenin günümüz uygulamaları anlatılmıştır.

2.11.1 Karbonsuz Hidrojen Kaynağı

Amonyak karbon içermeyen bir moleküldür. Atomik olarak kolaylıkla %75 hidrojen gazı ve %25 azot gazı karışımı açığa çıkarır. Amonyağın dekompozisyonu üç temel adımdan meydana gelir. Amonyak ilk olarak katalizörün aktif bölgelerine adsorpsiyon gerçekleşir. Daha detaylı literatürde belirlenen adımları eşitlik 2.4, eşitlik 2.5, eşitlik 2.6, eşitlik 2.7, eşitlik 2.8 ve eşitlik 2.9'da gösterilmiştir. Adsorbe edilmiş olan Amonyak molekülleri N-H bağlarının kırılarak ayrılma gerçekleşir. Son olarak Hidrojen ve Azot atomları Nitrojen ve Hidrojen moleküllerini meydana getirir. Bu adımlar aşağıda kademeli olarak sıralanmış eşitlik (2.4), eşitlik (2.5), eşitlik (2.5), eşitlik (2.7) ile gösterilmiştir [53].

$$NH_{3+}^{*} \rightarrow NH_3 * + \tag{2.4}$$

$$NH_3^{*} + * \rightarrow NH_2 * + H^{*} \tag{2.5}$$

$$NH_2^{*} + * \rightarrow NH^{*} * + H^{*} \tag{2.6}$$

$$NH^{*} + * \rightarrow N * + H^{*} \tag{2.7}$$

$$N^{*} + N^{*} \rightarrow N_2 \tag{2.8}$$

$$H^{*} + H^{*} \rightarrow H_2 \tag{2.9}$$

2.11.2 Yakıt Pilinde Doğrudan Kullanımı

Amonyak yakıtlı yakıt pilleri amonyağı nerede dekompoze ettiğine bağlı olarak doğrudan veya dolaylı olarak ikiye ayrılır. Doğrudan yakıt pilleri amonyağı hücrelerinde parçalayarak elektrik enerjisi açığa çıkarır. Yerleşik hidrojen depolanmasına ve amonyak dekompozisyonu için reaksiyon tesisine ihtiyaç duymayarak ekonomik avantaj sağlar. Burada katı oksit yakıt pilleri (KOYP) ön plana çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (500-1000°C) daha iyi performans gösterir. Amonyak KOYP'nin içerisinde dekompoze olurken oksijen iyonlarının yavaş hareketinden kaynaklı NO_x oluşumu gözlemlenir. Bu sebeple KOYP'lerin geliştirilmesi gereklidir [16].

Amonyak, doğrudan amonyak yakıt hücreleri (DAYP'ler) veya katalitik termal ayrışma yoluyla hidrojen yakıt pillerinde (YP'lerde) güç sağlamak için kullanılabilir. Amonyak oksidasyonu nitrojene doğru gerçekleşir. Amonyak ayrışmasıyla elde edilen hidrojen, düşük sıcaklıklarda çalışan iyon değişim membranı tabanlı hidrojen yakıt hücreleri için uygundur. Bu, çünkü bu hidrojen, birçok anot katalizörü için zararlı olan COx gibi kirleticiler içermez. Bu nedenle, amonyak, temiz ve etkili bir hidrojen kaynağı olarak potansiyel taşır [58]. Amonyak taşınabilir uygulamalarda da kendisini karbon nötr ve depolama maliyeti açısından ön plana çıkarır. Pillerinde DAYP'ler, KOYP'lere benzer olarak amonyak gazı doğrudan yakıt pili hücrelerine beslenerek elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Ancak polimer elektrotlu olan bu yapılar düşük enerji yoğunluğuyla enerji üretimi sağlar. Bunun yanında düşük sıcaklıklarda daha aktif olan yüksek maliyetli katalizör ihtiyacını açığa çıkarır [25].

2.11.3 Yakıt Olarak Kullanımı

Amonyak, içten yanmalı motorlarda doğrudan beslenerek yakıt olarak kullanılabilir. Ancak amonyağın kalorifik değeri dizel ile karşılaştırıldığında 22,5 MJ/kg'a ulaşabilir ve bu değer dizel yakıtın yarısıdır. Amonyak yüksek oktanlı bir yakıt (120) olarak davranış gösterse dahi dar tutuşma aralığına sahiptir. Düşük alev sıcaklığı sayesinde NO_x üretimi gözlemlenmez. Yanması sonucu kurum ve CO_x meydana getirmez [59].

2.12 Hidrojen (H_2)

Küresel çapta kullanılan fosil enerji ve geride bıraktığı sera, SOx, NOx gazlarının artan düzeyinin etkileri sonucu kullanımlarının azaltılması önceliklidir [60]. Fosil yakıtların kapsamlı kullanımı 2019 yılında 34,2 Gt karbondioksit emisyonuna sebep oldu. Günümüz nüfus artış rakamları ve getiri olarak enerjiye olan ihtiyaç 21. Yüzyılın ortalarında talebin 2 kat daha fazla olacağı öngörülmüştür. Karbondioksit emisyonlarının azaltılarak doğamıza verdiğimiz zararın en aza indirilmesi ancak düşük karbonlu ve karbonsuz yenilenebilir enerjinin küresel çapta dağıtımı gereklidir [61]. Emisyon gazlarının azaltılması yolunda Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi 2021'de (COP21) 2070 yılına kadar net sıfır emisyon anlaşması birçok politika yapıcı tarafından kabul edildi [61].

Hidrojen yanması sonucu yalnızca su açığa çıkardığından [62], güç üretmek için temiz kimyasal enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilir. Hidrojen tüketimi konut uygulamalarında, sanayi ve ulaşım gibi çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanması ile artması beklenmektedir [63]. Hidrojen teknolojisinin aşması gereken uygun maliyetli süreçlerin geliştirilmesi, yüksek depolama performansı ve transferi üzerinde aşılması gerekli konulardır [60]. Bunların yanında hidrojen üretimi için yenilenebilir enerji kaynakları kullanılabilir. Doğada en çok bulunan elementtir ve çeşitli kimyasal bileşimlerden nispeten bağlarını kırmak daha kolaydır [64].

Günümüz koşulları göz önüne alındığında üretim maliyetleri ve yetersiz altyapı sebebiyle hidrojen yerine fosil ve yenilenebilir enerji kaynakları ön plana çıkmaktadır. Ancak Hidrojen altyapı ve teknolojileri her geçen gün ilerlemektedir. Yakın gelecekte hayatımızın her alanında kullanılmaya başlanacağı kesindir. Hava kirliliği sebebiyle meydana gelen çevre felaketleri ve solunum yoluyla hayati risklerin önüne geçilebileceği kesindir [27].

2.12.1 Hidrojenin Depolanması ve Taşınması

Hidrojenin geleceğimiz için bir enerji vektörü olarak düşünülmesi onun önündeki depolama ve taşınması faaliyetlerindeki zorlukların da aşılması gerekliliğini ortaya çıkarır. Hidrojen gazı doğası gereği yaygın olarak geleneksel gaz – likit depolama tanklarında depolanamaz ve boru hatlarından geçirilemez. Difüzyon katsayısı çok yüksektir. Depolanacak olan kabın dikişsiz ve uniform olması gerekliliği vardır. Endüstride taşınması için genellikle basınca dayanıklı küçük (150 L) kaplar

demetler halinde bir araya getirilerek karayollarında taşınır. Bu silindirik depo kapları 18 ila 25 MPa basınca hidrojen gazının sıkıştırılması yoluyla doldurulur. Günümüzde depolama kapları ve yardımcı ekipmanları $34CrMo_4$ çeliği kullanılarak yapılmaktadır.

Hidrojen gazı bir dizi fiziksel işlem ile sıvılaştırılabilir. Çok miktarda yanıcı ve patlayıcı gazı nakliyesi sırasında bir dizi önlem gerektirir. Tank ile dış ortam arasında yüksek sıcaklık farkı vardır, patlaması ve yanması muhtemeldir. Taşınması sırasında nüfus yoğunluğunun olmadığı veya düşük olduğu rotalar tercih edilir. Sıvı haldeki hidrojen depo tankının içerisinde sürekli olarak fizyolojik kaynama olayı meydana getirir. Taşınması ve aktarılması sırasında faydalı yükün %10 ila 20'si kaybolur.

Günümüz koşullarında hidrojen çoğunlukla demiryolları vasıtasıyla taşınmaktadır. Hali hazırda karayolu, deniz yolları ve boru hatları taşımacılığı mevcuttur [65]. Boru hatları çelikten imal edilmiş ve düşük işletme basınçlarında çalışılarak kaybın ve metal borulardaki gevrekleşmenin önüne geçile bilinmektedir [66]. Boru hatları ile sevkiyat bir dizi kompresör istasyonuna, basınçlandırma ve basınç düşürme istasyonlarına ihtiyaç duyar. Bunun yanında borulardan yüksek miktarda difüzyon meydana gelse de taşıma boyunca enerji kayıpları düşüktür [67].

Hidrojen depolama ve taşınması için aşılması gereken zorlukların üstesinden gelebilmek amacıyla katı hal ve likit hal hidrojen taşıyıcıları üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bunlar fiziksel yöntemler ile hidrojenin taşınması ifade etmektedir. Aynı zamanda kimyasalın yapı taşında hidrojenin ağırlıkça yüksek oranlarda olduğu amonyak, metanol gibi bileşenler mevcuttur. Üretilen hidrojenin taşınıp, kullanılması gereken yerde serbest bırakılması için kimyasallar sentezlenir ve kullanılacağı yerlerde dekompoze edilir [65], [68].

2.12.2 Hidrojen Güvenliği

Hidrojen güvenliğinden söz edilirken, gazın sızıntıları, kendiliğinden tutuşma noktası, yanıcı aralığına ve alevin yayılma hızına odaklanmak gereklidir. Hava- H_2 karışım oranının daima %4'ten küçük kalacağı alanlarda depolanmalıdır. Özellikle kapalı alanlarda sızan hidrojen hacmin en üst kısmında toplanarak birikim gerçekleştirir. Doğası gereği hidrojen diğer yakıt türleri ile karşılaştırıldığında en geniş yanıcılık aralığına ve en hızlı alev yayılma hızına sahiptir. Bulunduğu

ortamdaki metal ve çelik yapılara kolaylıkla yayılır ve malzemelerin mukavemetini düşünür, kırılganlaştırır. Bir çalışmada hidrojenin sürekli difüzyon yoluyla malzemeye nüfuz etmesi %59'a ulaşan gevrekleşme oranına ulaşabileceğini raporlandı. Hatta sıvı hidrojenin çok miktarda kaçak oluşturabileceğini, açık havada dahi devasa hidrojen gazı bulutları oluşturduğu raporlandı [69]. İlk sızıntı halinde jet akış meydana getirir ve ardından toplanma noktasına ulaşarak bulut oluşturur. Hava- H_2 karışımı ve minimum enerji sağlandığında parlama ve çok kısa sürede patlama meydana getirir. Yüksek sıcaklık ve basınç ortamı oluşturarak mal ve cana zarar vermesi olasıdır [70]. Hidrojen gazının jet yangını veya gecikmeli yangınları (patlama ile sonuçlanan) anlamak, kazaların sebepleri üzerinde durularak anlaşılacağı kesindir. Depolama, sevkiyat tanklarının, boru hatlarının malzemeleri veya elleçleme ile ilgili yapılan hatalar iki ayrı ana başlık altında hidrojen güvenliği sorununu ele alabilir [71].

2.13 Kaplama Yöntemi

Sıvı faz yöntemleri temel olarak hidrotermal, sol-jel, çökeltme, kolloidal olarak çalışma alanları mevcuttur. Çalışma ortamlarının uygun hale getirilmesi kolaydır. Sentez işlemleri basittir. Katı fazı metotlarının en büyük zorluğu olan parçacık boyutunun ayarlanması sıvı faz yöntemlerinde kontrol edilebilirdir. Sıvı faz yöntemleri daha fazla enerji tüketir. Gaz fazı yöntemleri ile karşılaştırıldığında parçacık boyutu daha büyük materyal sentezi yapılır. Sıvı faz yöntemlerde her ne kadar saflık yüksek olsa da gaz fazı yöntemlerine göre daha düşük uniform yapı ve saflık elde edilir. Ancak gaz fazının aksine yüksek miktarda maliyetli olan solvent ihtiyacı yoktur [72].

2.14 Katalizör Desteği

Ticari olarak üretilen kimyasalların (gıda işlemleri, ince kimyasallar, dökme kimyasallar, enerji işlemleri, çevre) yaklaşık %90'ında katalizörler aktif rol oynar. Yıllardır daha yüksek aktivite ve seçicilik aktivite sağlamak amacıyla çeşitli metal katalizörler geliştirilmiştir. Katalitik reaksiyonlar, katalizörün spesifik bileşimine, morfolojisine, boyutuna, yapısına yüzey atomik düzenine ve koordinasyonuna duyarlıdır. Destekli katalizörlerde, aktif bileşenler alümina, silika, zeolit gibi geniş yüzey alanlı bir inert desteğe bağlanır. Soy netal nano katalizörlerin destek malzemeleri üzerinde yayılması ve yüksek sinterlenmeye karşı stabilizasyonu

sayesinde maliyetlerin düşürülmesine [73] fayda sağlamıştır. Bu şekilde katalizör desteğinin mekanik ve morfolojik özellerinden faydalanmış olur. Aynı zamanda katalizör bifonksiyonel olur [74].

Heterojen katalizörler birkaç elementten meydana gelirler. Aktivitelerini nanoteknoloji, nanobilim gibi yaklaşımlar ile katalizör destek yapılarını değiştirerek veya gözenek yapısını kontrol ederek iyileştirilir. Ancak heterojen katalizörlerde katalizör parçacıklarının yapıdan ayrılması, geri kazanımı sorunlarından mustariptirler. Bu sebeple parçacıkları hareketsiz hale getirmek için katalizör destekleri kullanılır. Bu destekler heterojen katalizörlerin çözelti matrisi içerisinde çözünmesini engelleyen geniş yüzey alanı sağlar [73]. Kataliz üzerindeki etki, metal nanopartiküller ve sahip oldukları destekleyici matrisler arasındaki etkileşim ile gerçekleşir. Metal destek temelinde yük aktarımı, ara yüzey çevresi, nanoparçacık morfolojisi, kimyasal bileşim ve metal- destek etkileşimi ile ilgilidir. Bu temel etkileşimler genellikle birlikte meydana gelir. Katalizörün ve desteğin tipi bu etkilerinden bir veya bir kaçını ön plana çıkarır [75].

Amonyak dekompozisyonunda demir, nikel, rutenyum, iridyum, paladyum, kobalt, rodyum gibi birçok metal, metal alaşımlar, çeşitli indirgenemez metal oksit destekleri, nitrür ve karbür bileşikler amonyak ayrıştırılmasında katalitik aktivite çalışmalarına konu olmuştur. Rutenyum en yüksek katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur ancak bu katalitik aktivite destek türüne ve aktif metalin destek üzerine dağılımı da önemli olduğu raporlanmıştır [76].

MgO, Al_2O_3, SiO_2 indirgenemez oksit destekleridir. Bu destek malzemelerinde kovalent metal- destek ağı yoktur. Ancak tek metal türleri koordineli olarak destek malzemesinin tok olmayan kısımlarında stabilize edilebilirler. Bu destek malzemeleri içerisinde Al_2O_3 γ- ve α formunda kristalografik faza sahiptir. γ-Al_2O_3 yüksek yüzey alanı ve ayarlanabilir yüzey asitliğine sahiptir. Kimya endüstrisinde aktif alümina olarak adlandırılır ve iyi bir katalizör taşıyıcısıdır. Yüksek sıcaklıklarda (>1000 °C) önce θ formuna daha sonra α formuna geçer ve yüzey alanında daralma gerçekleşir [77].

3
DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar; kobalt (II) nitrat hekzahidrat Carlo Erba, nikel (II) nitrat hekzahidrat Carlo Erba, üre (%98+) Alfa Aesar, Sitrik Asit Carlo Erba, , Alüminyum Oksit Pelet, Alfa Aesar, hirojen, azot, amonyak gazı Sarel Gazdan alındı. Kullanılan sarf malzemelerin özet çizelgesi çizelge 3.1'de verilmiştir

Tablo 3.1 Sarf malzemeler özet çizelgesi

Adı	**Formülü**	**Saflık**	**Markası**
Alümina Pelet	Al_2O_3		Alfa Aesar
Ruthenyum(III)klorit hidrat	$RuCI_3.xH_2O$	≥99	Merck
Nikel(II) nitrat hegzahidrat	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	≥99	Carlo Erba
Sitrik asit monohidrat	$C_6H_8O_7.H_2O$	99	Merck
Üre	NH_2CONH_2	+98	Alfa Aesar

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar laboratuvar derecesinde temin edildiğinden ek saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmedi.

3.2 Ekipmanlar

Kimyasal bileşenlerin solüsyonları için hammaddelerin miktarlarının ayarlanması amacıyla AND marka GR-200 model hassas terazi kullanılmıştır. Tartılmış hammaddelerin saf su içerisinde karıştırılması işlemi için VELP scientifica marka

AREX model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Metal tuzu çözeltilerinin pH ayarının gerçekleştirilmesi için HANNA instrument marka HI 2211 model pH metre cihazı kullanılmıştır.

Hazırlanan solüsyonların ham Al_2O_3 pelet kaplanması için COLE-PARMER marka 7518-40 model peristaltik pompa kullanılmıştır.

Kaplanmış olan alümina peletlerin kurutulması için NÜVE marka EV 018 model etüv kullanılmıştır. Kurutulan numunelerin kalsinasyon süreci PROTHERM marka kül fırınında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.2'de verilen akım şeması verilen katalizör test sisteminde test edilecektir. Bu test sistemi aynı zamanda; değişen termal koşullar altında metallerin ve metal oksitlerin yüzey kimyasını incelemek için kataliz çalışmalarında yaygın olarak kullanılan bir malzeme karakterizasyon işlemi olan sıcaklık programlı indirgeme (Temperature Programmed Reduction- TPR) testleri içinde kullanılacaktır.

Hiden Quadrupole Gaz Analizi Cihazı – QGA gaz karışımlarının analizi ve sürekli izlenmesini sağlayan, bilgisayar destekli program ile süre, zaman, ppm cinsinden gaz, % gaz bileşimleri, kütle- yük oranları gibi test sonuçlarının parametrelere bağlı görüntülenmesini sağlar.

Protherm PTF 14/50/150, Dikey tüp fırın amonyak dekompozisyonu ve indirgenme reaksiyonlarının maksimum 1400 ºC'de çalışabilen sistemdir. Dikey tüp fırın içerisinde reaktör için silindirik kanal yer almaktadır. Isıtma birimi uzunluğu 450 mm iken ısı alan uzunluğu 100 mm'dir. Fırın sistemi PID (diferansiyal türevsel kontrol edici ile çeşitlendirilmiş ısıtma aralıklarında proses koşullarını ayarlama özelliğine sahiptir.

Katalizör test sisteminde ASTM A312, TP 310 S malzemeden üretilmiş 14 mm iç çapındaki paslanmaz çelik boru kullanılmaktadır. Dikey tüp fırın sıcak bölgesinde sabit yatağı mevcuttur.

Kütlesel akış kontrol edici vanalar (Mass Flow Controller- MFC) ve Gaz Şartlandırma Üniteleri kütlesel akış kontrol edici vanalar (Mass Flow Controllers, MFC'ler), katalizör test ortamında gaz akışları ve karışınm oranlarının belirlenmesinde bilgisayar destekli yazılım yardımı ile ayar yapılmasını sağladı. Kütlesel kontrol edici vanalar gaz debilerinin ayarlanmasında kullanıldı. Bu sistemler süreç boyunca anlık olarak izlenebilir veriler sağlayarak ve gaz akışında

kesinti olmadan akış parametrelerinin değiştirilmesine olanak sağlamaktadır. Sızdırmaz tesisat ekipmanları ve gaz karışımı odası ile reaksiyon test ortamına tam ve güvenilir gaz akışı sağlanmaktadır. MFC'ler Teledyne Hasting HFC-202 ve Vögtlin red-y model kütlesel akış kontrol edici vanalar kullanılmıştır. Adı geçen akış vanaları tam skalada ± %0.3-1.0 hassasiyet ve ± %0.2- 0.05 tekrarlanabilirlik değerlerine sahiptir. Bu cihazların kalibrasyonu için Sensidyne marka Gilian Gilibrator 2 model kalibratörle kalibre edilmiştir. Söz konusu kalibratörün laboratuvarlaımızda düşük akış hücresi (1-250 ml/dk), ve standart akış hücresi (20 ml/dk- 6 l/dk) ile laboratuvarlarımızda bulunan tüm kütlesel akış kontrol edici vanaların kalibrasyonu ve kullanılacakları set değerlerindeki doğrulamaları yüksek hassasiyetle yapılabilmektedir.

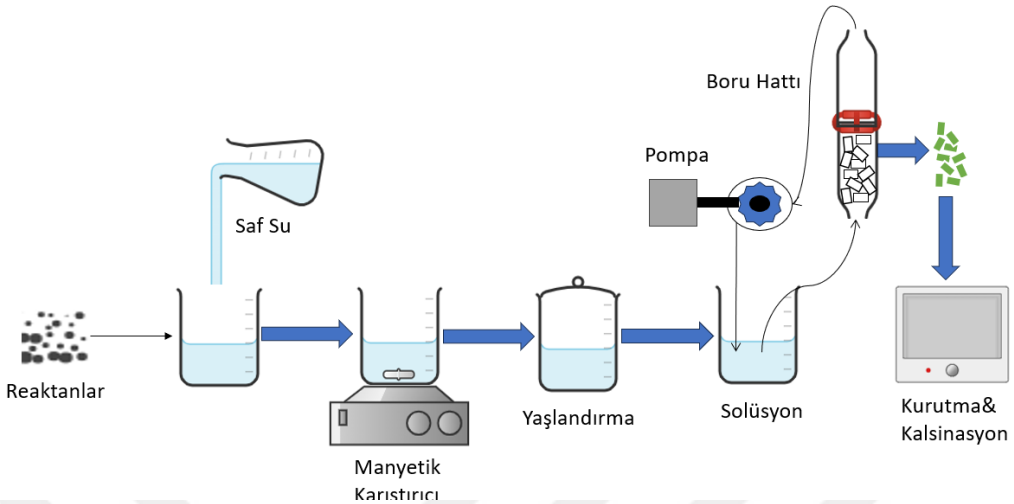
3.3 Katalizör Hazırlama

Deneysel çalışmalarda kullanılan katalizörler solüsyonun sürekli geçirilmesi metodu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler gaz kütle spektroskopisi ile sıcaklık programlı indirgeme (TPR) yöntemi ile aktifleştirme sıcaklıkları belirlenmiştir. Amonyak dekompozisyonu deneyleri TPR yönteminde kullanılan cihaz ile ölçümlenmiştir.

3.3.1 Akışlı Solüsyon İçerisinde Kaplama

Al_2O_3 peletler saf su le defalarca yıkandıktan sonra teknik aseton geçirilerek yıkandı. Daha sonra etüv içerisinde 120 °C'de 2 saat boyunca kurutuldu. Temizlenmiş olan peletler daha sonra desikatör içerisinde soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına ulaşan peletler tartılarak yeterli miktarda alınarak sabit bir yataklı tüp içerisine yerleştirildi. Daha sonra pompa ve boru tesisatı bir araya getirilerek solüsyon içerisine akışın kesintisiz sağlanabilmesi amacıyla devridaim edecek şekilde konumlandırıldı. Solüsyon kaplanması hedeflenen metal tuzları ve indirgeme ajanı ile hazırlanarak 12 saat manyetik karıştırıcı üzerinde yaşlandırıldı. Karıştırma hızı sabit 450 rpm'de gerçekleştirildi. Çözelti akış hızı hem peletleri hareket ettirebilecek 0,30 l/dk hıza sabitlendi. Peletler kaplama işlemi buyunca dönme ve yer değiştirme hareketi yaparak daldırma metodunun aksine yerçekimi etkisinden arındırılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Nikel ve kobalt nitrat tuzları 45 dk boyunca kaplanırken rutenyum klorit çözeltisi 5'er dakikalık kaplama

işlemi gerçekleştirilerek yapılmıştır. Rutenyum kloritin yüksek asidik özelliği nikel üzerine kaplamalarda yer değiştirme yapabileceğinden süresi daha kısa tutuldu.



Şekil 3.1 Kaplama yönteminin şematik gösterimi

Al_2O_3 pelet üzerine 3 kademe nikel nitrat hegzahidrat ve 1 kademe rutenyum klorit kaplama sonucu R1 katalizörü elde edilmiştir Her kaplama işlemi sonrasında yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri tekrarlanmıştır.

Al_2O_3 pelet üzerine 1 kademe rutenyum klorit kaplama sonucu R1 katalizörü elde edilmiştir Kaplama işlemi sonrasında yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri tekrarlanmıştır.

Al_2O_3 pelet üzerine 1 nikel nitrat hegzahidrat kaplama sonucu R1 katalizörü elde edilmiştir Kaplama işlemi sonrasında yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri tekrarlanmıştır.

Al_2O_3 pelet üzerine 1 kobalt nitrat hegzahidrat kaplama sonucu R1 katalizörü elde edilmiştir Kaplama işlemi sonrasında yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri tekrarlanmıştır.

Al_2O_3 pelet üzerine 3 kademe nikel nitrat hegzahidrat ve 2 kademe rutenyum klorit kaplama sonucu R1 katalizörü elde edilmiştir Her kaplama işlemi sonrasında yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri tekrarlanmıştır.

Ticari katalizör yeterli miktarda tartılarak kullanıma hazır hale getirildi. Katalizör numunesi doğrudan katalizör yatağına alınarak test edildi.

Hazırlanan numunelere sırasıyla R1-R2-R3-R4-R5 kodları verildi. Kullanılan metal tuzu kaplama sayısı tekrarı özet olarak Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3. 2 Hazırlanan katalizör numuneleri özet çizelgesi

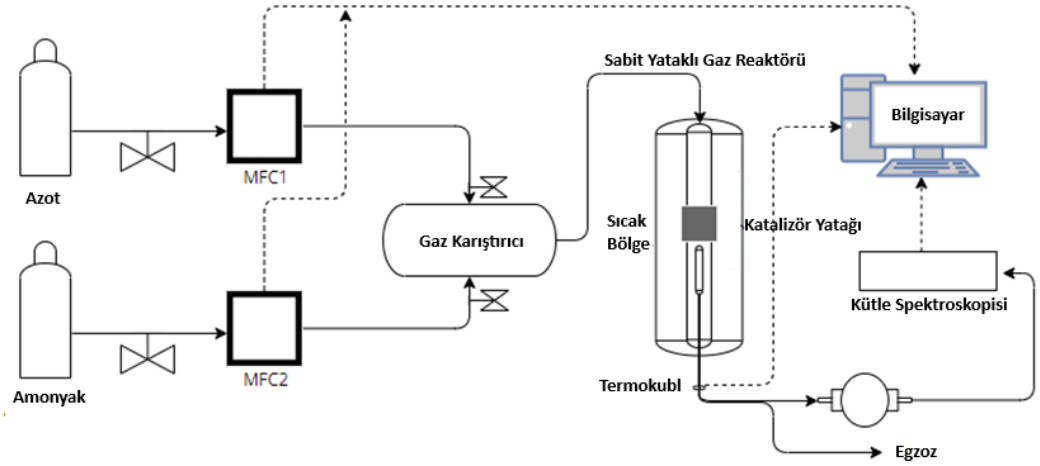
Katalizör	**Kod**	**Kaplama metal tuzu**	**Kaplama tekrarı**
$RuNiAl_2O_3$	R1	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ $RuCl_3$	3:1
$RuAl_2O_3$	R2	$RuCl_3$	1
$NiAl_2O_3$	R3	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	1
$CoAl_2O_3$	R4	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	1
$RuNiAl_2O_3$	R5	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ $RuCl_3$	3 2
$RuAl_2O_3$	Ticari		

3.4 Katalizörlerin Aktifleştirilmesi

Amonyak dekompozisyonu reaksiyon testleri öncesinde TPR sonuçları göz önünde bulundurularak katalitik aktivitenin reaksiyon koşullarında sağlanması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler yeni hazırlanmış katalizörlerin aktif bölgelerinin oluşturulması ve kullanılmış katalizörlerin yeniden aktifleştirilmesi için kullanılmaktadır. TPR analizinde gerçekleştirilen gaz akış parametlerinde %5H_2-%95N_2 ortamında her bir numune için 5 °C/dk ısıtma hızında belirlenen sıcaklıkta 1 saat H_2 indirgeme ile gerçekleştirildi. Reaksiyon testinden önce H_2 gazı akışı durdurularak %100 inert N_2 ortamında reaksiyon test ortamının ortam sıcaklığına soğuması beklenir.

3.5 Amonyak Dekompozisyonu Testi

Deneysel çalışmalarda TPR analizlerine benzer reaktör düzeneği kullanılmıştır. Kullanılan düzeneğin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir. Reaksiyon ortam; dönüşüm oranı ppm cinsinden değişimin toplama oranıyla hesaplanmıştır.



Şekil 3.2 Amonyak dekompozisyonu test düzeneği şematik gösterimi

Şekilde gösterilen deney düzeneğinde, amonyak ve azot gaz tüpleri bilgisayar kontrollü kütle akış kontrollerine bağlanmıştır. Akış kontrollerinden geçen gazlar bir gaz karışma odasına girerek uniform yapı oluşturur. Ardından gazlar boru düzeneğinden geçerek boru tipi gaz reaktörünün üst kısmından test ortamına giriş yapması sağlanmıştır. Reaktörün orta kısmına termokupl bağlantısı kurularak katalizör yatağında gerçek ve anlık sıcaklık verileri kaydedilmiştir. Reaktörün aşağı kısmından bir egzoz ve kütle spektroskopi cihazına akış sağlayan kompresör bağlanmıştır. Veriler bilgisayar ortamında saklanarak sonuçlar kısmında verilmiştir.

Reaksiyon boyunca gaz akış debileri sabit tutulmuştur. Reaksiyon testleri %2 amonyak, %98 azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Kütle akış kontrol edici vanalardan sürekli olarak 450 ml/dk akış hızında testlerin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Reaksiyon sonuçların dengede değerleri her 50 °C'de bir 250-650 °C aralığında gerçekleştirilerek sonuçlar kaydedilmiştir. Isıtma hızı 3 °C/dk'da gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numuneler için sıcaklık, dönüşüm oranı verileri katalitik performans verileri olarak değerlendirilmiştir.

3.6 Katalizör Enstrümental Analizleri

Şekil 3.2'de verilen düzenekte amonyak gazı yerine H_2 gazının sisteme sızdırmaz tesisat aracılığıyla bağlanması ile gerçekleştirildi. Sıcaklık programlı ingirgeme (TPR) metal malzemelerin aktivasyon sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilir. Aktivasyon için indirgeyici bileşen olarak çoğunlukla H_2 veya CO gazı kullanılmaktadır. Isıtma hızı 5 ºC/dk'da 1000 ºC'ye kadar H_2 tüketimi ve H_2O oluşumu anlık gözlenmiştir. Alınan sonuçlar kaplama malzemesinin aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi ve metal- destek ilişkisinin tanımlanmasında kullanılmıştır.

Hazırlanan R1-R5 numunelerinin ve destek malzemesinin yüzey morfolojisinin görüntülenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Kaplanan yüzeylerinin karakteristik özelliklerinden porcuk, topaklaşma, porozite gibi fiziki temel yapısı araştırılmıştır.

Hazırlanan numunelerin (R1-R5) için elementel analizi ve kimyasal karakterizasyonlarının tanımlanması amacıyla Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) analizi gerçekleştirilmiştir. Numune yüzeylerine ait elementel haritalama gerçekleştirilmiştir. Kaplama materyallerinin dağılımı gözlenerek kaplamanın hetorejan yapsı incelenmiştir.

Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisi tekniği ile hazırlanan numunelere ait yüzey alanı, adsorpsiyon, desorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

4
SONUÇ

4.1 Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) Analizleri

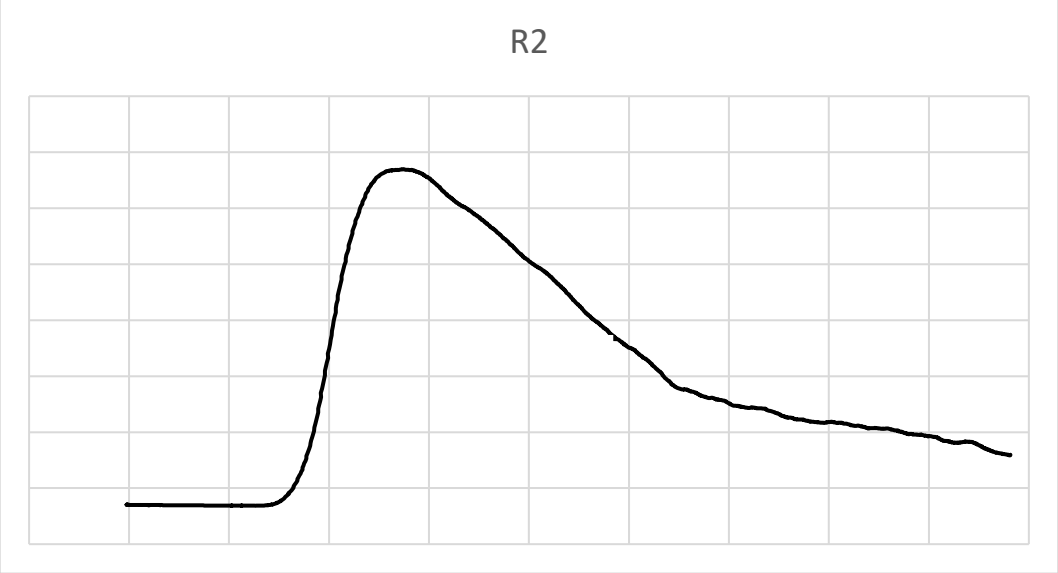
Şekil.3.2'de akış diyagramı verilen sentezlenen katalizör test sisteminde test edilmiştir. Verilmiş olan test sisteminin termal koşulları ayarlanabilir, gaz akış debileri ve karışımlarının ayarlanabildiği bir sistemdir. TPR analizi belirli bir ısıtma hızında ve sabit H_2 gazı akışı altında metal oksitlerin indirgenmesini sağlar. Bu metal oksitlerin indirgenmesi H_2'nin dışında karbon monoksit veya başka bir indirgeme özelliği olan bileşen kullanılarak gerçekleştirilebilir. TPR analizi metal oksitlerin aktifleştirilebilme parametrelerinin belirlenmesi, sinterlenme noktasının belirlenmesinde etkili sonuçlar verir. Elde edilen grafiklerden hazırlanan metal oksit katalizörlerin doğru sıcaklık ve süre ile indirgeyici ile muamele edilmesi sayesinde aktif yüzeylerin elde edilmesini sağlar. Belirlenen koşullar test öncesinde uygulanarak hazırlanan numuneler reaksiyona hazır hale getirilir.

Deneysel çalışmalar sonucunda, kaplanan Alümina oksit (Al_2O_3) peletler sıcaklık programlı indirgeme yoluyla analiz edildi. Analizler amonyak dekompozisyonu için kullanılan reaktör düzeneğinde gerçekleştirildi. Hidrojen ve azot gazları analiz ortamının ayarlanması amacıyla kullanıldı. Hidrojen ve azot oranlarını ayarlanabilmesi için bilgisayar destekli kütle akış kontrollerine (MFC) gazlar bağlandı. MFC'lerden geçen gazlar bir gaz karışım odasına aktarıldıktan sonra sabit yataklı boru tipi reaktöre üst tarafından sızdırmazlık kontrolü yapılarak bağlandı. Reaktörün alt kısmından tam katalizör yatağı hizasına kadar termokupl yerleştirilerek reaksiyon ortamının gerçek zamanlı sıcaklık verileri kaydedildi. Açığa çıkan reaksiyon ürünleri için reaktörün alt kısmından bir kompresöre bağlı kütle spektroskopi cihazına bağlandı. Gaz fazlası için egzoz bağlantısı yapıldı. İndirgeme reaksiyon analizleri 5:95 hidrojen, azot ortamında gerçekleştirildi. Sıcaklık programı 5°C/dk hıza göre ayarlandı. Sisteme verilen ısı enerjisi bir elektrikli fırın kullanılarak gerçekleştirildi. Kütle spektroskopisinden alınan analiz

sonuçları her bir kaplanan katalizör desteği için ayrı ayrı grafikleri analiz edilere anlamlandırıldı.

Hazırlanan kaplanmış Al_2O_3 pelet numuneleri (R1-R5) inert gaz ortamında, %5 H_2 (50000ppm) ve %95 N_2 gazları beslendi. Kütle spektroskopisinde okunan değerler denge durumuna ulaştığında 5 °C/dk'da H_2-TPR testi gerçekleştirildi. Numune yüzeylerindeki metal oksitlerin indirgenerek oksijen atomlarının H_2 molekülleri ile açığa çıkardığı $H_2O_{(g)}$ verileri anlık kayıt altına alındı.

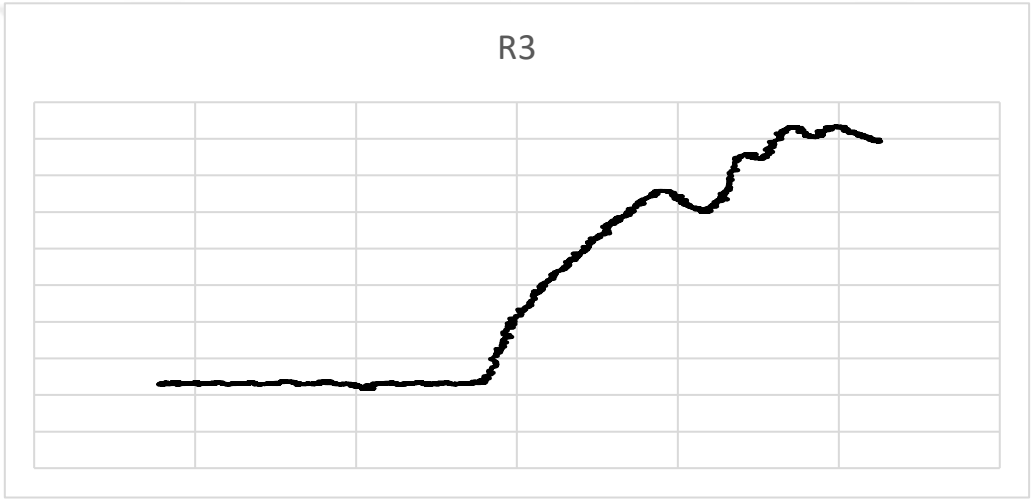
Metal oksidi oluşturan elementleri içeren, birbirine nüfuz etmiş iki fazlı bileşiklerin özellikleri, rutenyum oksit bileşiklerinin anlaşılmasını sağlayabilir. Baskın nikel ve kobalt örneklerinin ayrışma hızları söz konusu olduğunda, yalnızca rutenyum oksit daha düşük sıcaklıklarda (200 °C) başlar. Bu oksidin ikinci fazda indirgendiği ve metal desteğin geciktirici özelliğini sergilediği, yani Al_2O_3'ün geniş bir sıcaklık aralığında çökelmiş fazla birlikte ayrıştığı bulunmuştur. Çift fazlı tepe görünürlüğü, toz halindeki ticari katalizörün TPR analizinde daha net bir şekilde görülebilir. Daha yüksek sıcaklıklarda indirgenme reaksiyonunun devam etmesi katalizör desteği ile metal oksitlerin çoklu fazının aktif oksijen boşluklarına sahip olduğunu göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen pikler amonyak dekompozisyonu reaksiyonu için gerekli sıcaklıklarda açığa çıkan H_2 ile katalizörün sinterlenerek aktivasyonunu kaybetmeyeceğinin göstergesidir.



Şekil 4.1 R2 numunesi H_2O oluşum eğrisi

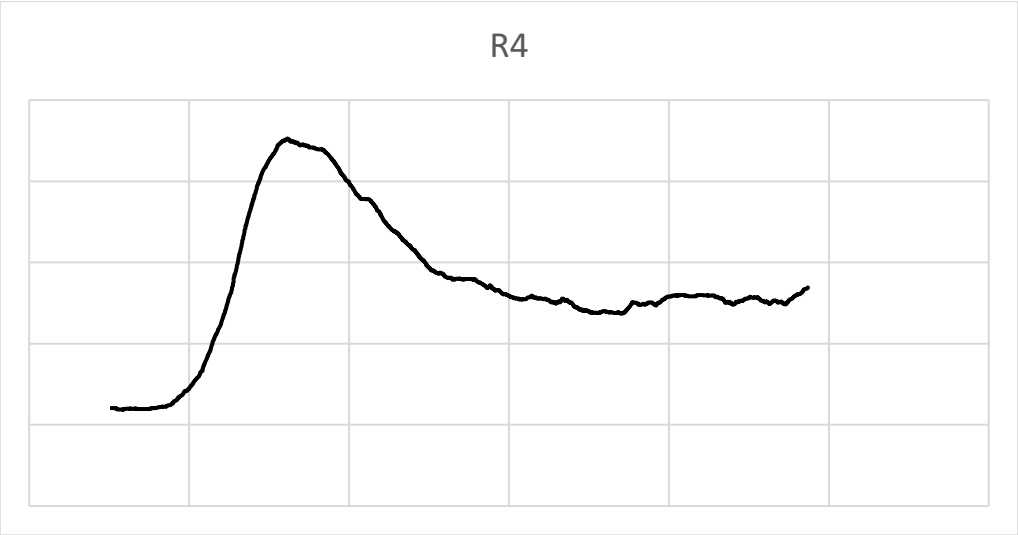
Şekil 4.1'de R2 katalizörü TPR eğrisi verilmiştir. Al_2O_3 üzerine rutenyum kaplama, saf rutenyum oksit metalin ilk indirgeme sıcaklığına göre daha yüksek sıcaklıkta gözlemlendi. Al_2O_3 ve RuO_2'nun meydana getirdiği ikili metal fazı, toz formda %5'lik RuAl2O3 katalizörüne göre farklı TPR profili vermiştir. Ticari katalizörün TPR eğrisi Şekil TPR, E'de verilmiştir. Analizi gerçekleştirilen ticari katalizör indirgenmeye 400 °C'den sonra başlayarak 600 °C civarında pik vermiştir. Pikten sonra daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ikinci pik RuO_2'nin Al_2O_3 ile etkileşime girerek daha geniş sıcaklık aralığında indirgenme reaksiyonu verdiğinin göstergesidir. Eşitlik 4.1'de verilmiştir [78].

$$RuO_2 + 2H_2 \rightarrow Ru + 2H_2O \quad (4.1)$$



Şekil 4.2 R3 numunesi H_2O oluşum eğrisi

R3 numunesi için H_2-TPR eğrisi açığa çıkan $H_2O_{(g)}$ molekülleri için data eğrisi Şekil 4.2'de verilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda indirgenme reaksiyonunun devamlılığı Al-Ni etkileşiminin bir özelliği olarak düşünülebilir. Bu sıcaklıklarda nikel metalinin halen oksijen boşluklarını yitirmeyerek aktif kalabilmesi amonyak dekompozisyonundan açığa çıkan H_2 ile aktivasyonunu kaybetmeyerek yüksek sıcaklıklarda stabil kalabileceğini ifade eder.

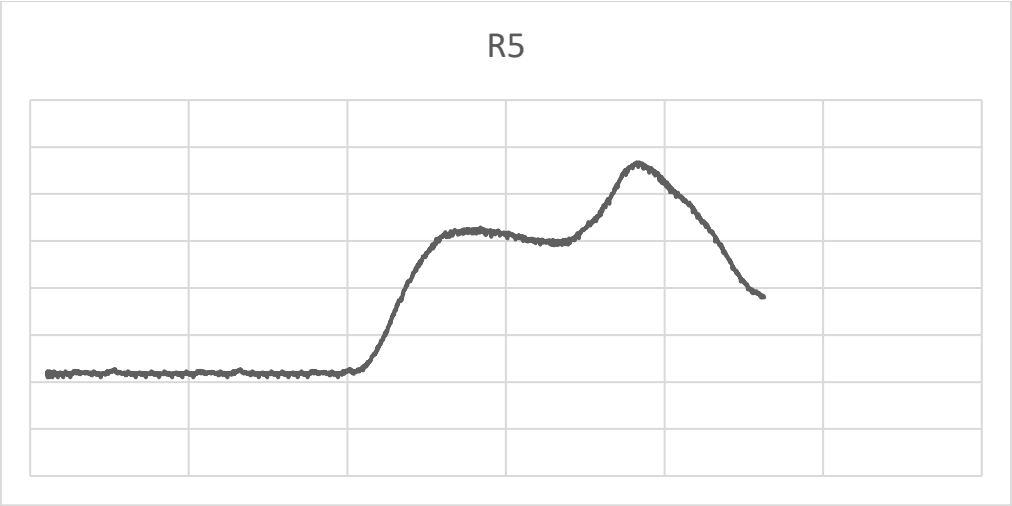


Şekil 4.3 R4 numunesi H_2O oluşum eğrisi

Kobalt indirgeme profil eğrisi çift kademeli reaksiyon gerçekleştirdiğini göstermektedir. 450 ºC civarında Co_3O_4 ($CoO.Co_2O_3$) bileşiminin tamamının CoO'ya dönüştüğü tespit edildi. Daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen pikler, Co-Al etkileşiminin 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda göz ardı edilemeyeceğini göstermektedir. Birinci aşamada gerçekleşen reaksiyon, Reaksiyon 4.2''de gösterilmektedir ve kobalt oksidin müteakip indirgenmesi, Reaksiyon 4.3'te gösterilmektedir. İki kademeli indirgenme reaksiyonu üzerine kapsamlı çalışma gerçekleştirildi [79]. R4 numunesine ait sıcaklık – H_2O ppm eğrisi Şekil 4.3'te verilmiştir.

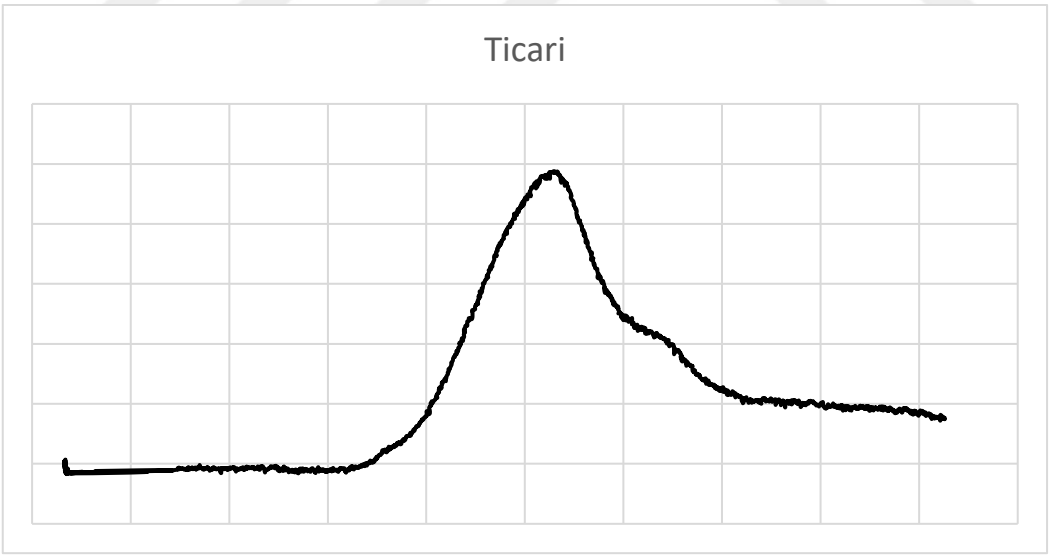
$$Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O \quad (4.2)$$

$$CoO + H_2 \rightarrow Co + H_2O \quad (4.3)$$



Şekil 4.4 R5 numunesi H_2O oluşum eğrisi

Şekil 4.4'te R5 numunesine ait TPR eğrisi verilmiştir. Rutenyum varlığı nikel oksit baskın durumda belirginliğini kaybettiği bulunmuştur. Numune indirgenme profili nikel oksit ve daha yüksek sıcaklıklarda Al-Ni bi metalik oksit yapısının özelliklerini göstermektedir. Bu durum 900 °C civarında görülen zirve ile açıklanabilir. R5 numunesi ait indirgenme reaksiyonu pikleri R3 numunesininkine benzerdir.



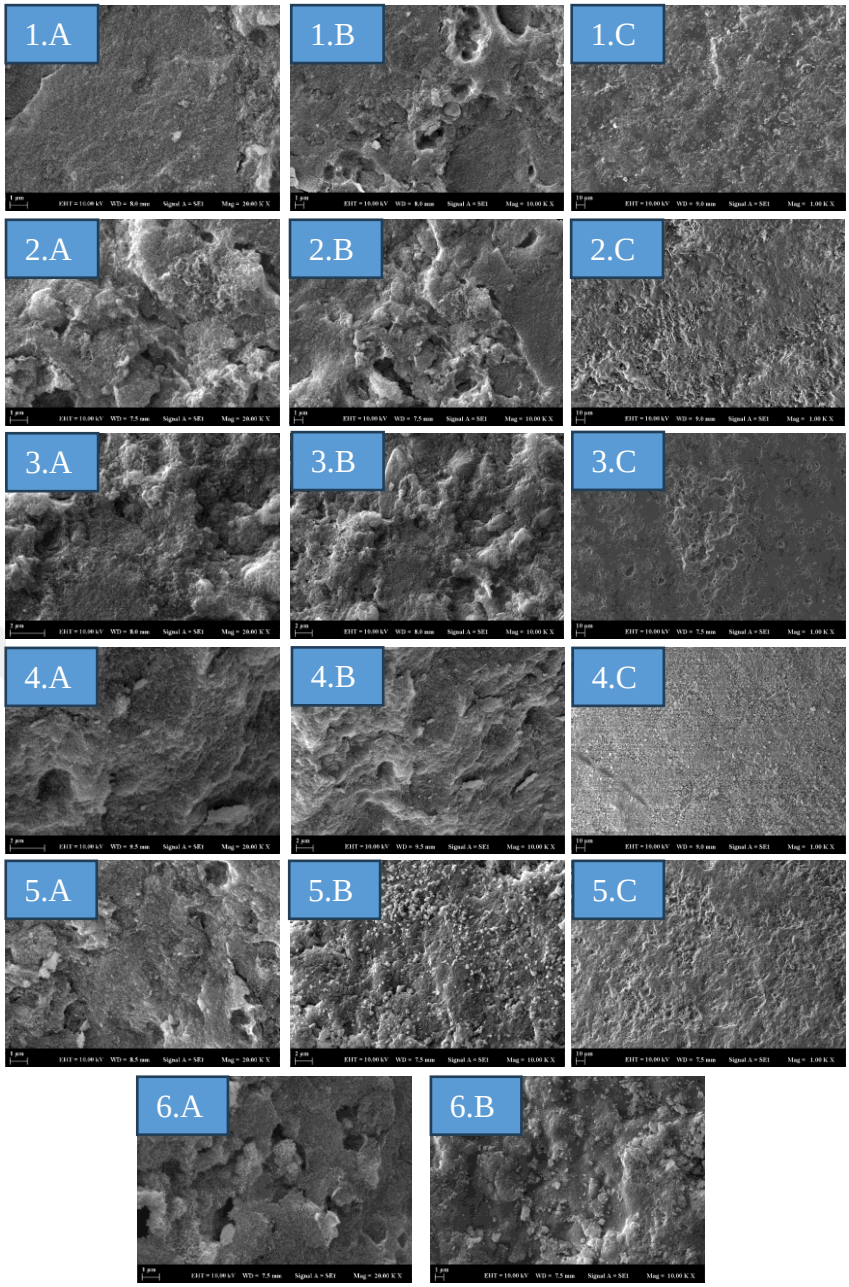
Şekil 4.5 Ticari numuneye ait H_2O oluşum eğrisi

Ticari numuneye ait TPR eğrisi Şekil 4.5'te verilmiştir. Rutenyum oksit metali indirgenmesi kaplama miktarının azlığı dolayısıyla destek metal oksiti ve rutenyum arasında meydana gelen etkileşimin etkisi ile RuO_2 indirgenme 450 °C'de pik

vermiştir. 600 °C civarında meydana gelen dar pik RuO bileşiminden kaynaklı olan indirgenme reaksiyonunu ifade etmektedir.

4.2 SEM Analizi

SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi hazırlanan numunelerin (R1-R5, Al_2O_3 boş pelet) yüzey topografisinin görüntülenmesi amacıyla gerçekleştirildi. SEM analizi gri ölçekli detaylı görüntüleme sağlar. SEM analizi tekniğinde yüksek yüksek enerjili elektronların malzeme yüzeyinden saçılması ve saçılan elektronların dedektörler aracılığıyla anlamlı görüntüleme sağlayarak morfolojik özellikleri verir. Hazırlanan numuneler aynı sıcaklık koşullarında kalsine edilmesine rağmen her kaplama sonrası gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi ve ısıl işlem etkilerinin doğrudan yüzey özelliklerinde etkili olduğu çalışıldı [80].



Şekil 4.6 R1- R5 umuneleri ve boş pelet için SEM görüntüleri, R1 numunesi için 1.A 20kX, 1.B 10kX, 1.C 1kX yakınlaştırma, R2 numunesi için 2.A 20kX, 2.B 10kX, 2.C 1kX yakınlaştırma, R3 numunesi için 3.A 20kX, 3.B 10kX, 3.C 1kX yakınlaştırma, R4 numunesi için 4.A 20kX, 4.B 10kX, 4C 1kX yakınlaştırma, R5umunesi için 5.A 20kX, 5.B 10kX, 5.C 1kX yakınlaştırma, Boş Al_2O_3 destek numunesi için 6.A 20kX, 6.B 10kX yakınlaştırma oranları.

R1- R5 numuneleri 1000, 10000, 20000 yakınlaştırma magnifikasynda ve boş katalizör destek numunesi 10000, 20000 fiziksel büyütme katsayıları ile SEM görüntülemeleri Şekil 4.6'de verilmiştir. Şekil 6.6-1A.B.C'de R1 numunesine ait sırasıyla 20kX, 10kX, 1kX büyütme oranlarında görüntüleri verilmiştir. Kaplama sonrası boş pelet numunesi ile karşılaştırıldığında yüzey porozitesini kaybettiği görülmektedir. Ancak boş pelet numunesinin içerdiği geniş oksijen boşluklarının korunarak metal kaplama yüzeyinde çapı 1-5 nanometrede olan porlar görüntülendi. R1 ve R5 yüzey özellikleri tekrarlı kalsinasyon etkisi ile yüzey porozitesinde diğer numunelerle karşılaştırıldığında daha düşük olduğu bulundu. Ancak çapları 1 μm'den daha küçük agromerat oluşumu gözlendi. Şekil 6.6.5.B'de sözü edilen agromeratlar gözlemlenmektedir.

Elde edilen SEM görüntülemesinden porcuk çaplarının 2 ila 50 nm aralığında oluştuğu görüntülenmektedir. Bu tip gözeneklere mezo gözenek olarak adlandırılır.

R2 numunesine ait Şekil 4.6-2A.2B.2C'de 20kX, 10kX ,1kX sırasıyla fiziksel büyütme oranlarında SEM görüntüleri verilmiştir. Numune yüzey porozitesinin pelet yüzeyinde iyi dağıldığı ve sık porcukların oluştuğu gözlenmiştir.

R3 numunesine ait ekil 4.6-3A.3B.3C'de R1 sırasıyla 20kX, 10kX, 1kX fiziksel büyütme oranlarında SEM görüntüleri verilmiştir. Numune yüzeyinde geniş düzlüklerin meydana geldiği ve rastgele ve sık olmayan porozite oluşumu gözlemlendi.

R4 numunesine ait Şekil 4.6-4A.4B.4C'de sırasıyla 20kX,10kX,1kX fiziksel büyütme oranlarında SEM görüntüleri verilmiştir. Numune yüzeyinde özellikle 1kX fiziksel büyütme gözlemlendiğinde uzun çatlak oluşumu ve genel anlamda homojen düzlük ile karşılaşılmıştır. Numune 10kX ve 20kX SEM görüntüleri incelenildiğinde diğer numunelerin aksine por oluşumu gözlemlenmedi ve boş katalizör numunesinin sahip olduğu porların metal oksit ile doldurularak düzleştiği bulundu.

R5 numunesine ait Şekil 4.6-5A.5B.5C'de sırasıyla 20kX,10kX,1kX fiziksel büyütme oranlarında SEM görüntüleri verilmiştir. Numune yüzeyinde özellikle 1kX magnitüt gözlemlendiğinde rastgele porların oluştuğu bulundu.10kX fiziksel büyütmede SEM görüntüsü incelenildiğinde diğer numunelerin aksine agromerat

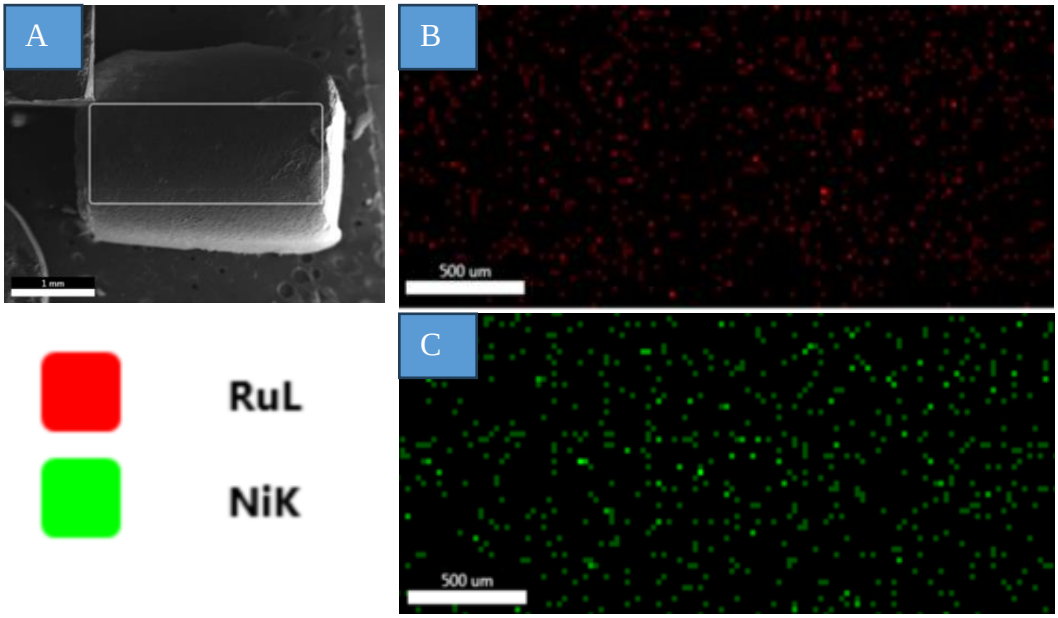
oluşumu gözlemlenmedi ve boş katalizör numunesinin sahip olduğu porların korunduğu bulundu.

4.3 EDS Elementel Analiz ve Yüzey Haritalama

EDS analizi ile X-ışınları numune yüzeyinde yoğunlaşarak yüzeydeki elektronların foton saçmasını sağlayacaktır. Numune yüzeyinden alınan X-ışınları farklı spektrumlarda dedektörde toplanarak anlamlı ve kantitatif analiz yapılmasını sağlar: Numune yüzeyi düz olacak şekilde kuru bir ortamda hazırlandı. Cihaz 1µm'ye kadar destek ve metal oksit bileşimlerini vermiştir. Al_2O_3 peletler üzerine kaplanan metal tuzları (R1-R5) numuneleri elementel analizleri Tablo 4.1'de verilmiştir. R1 numunesi kaplama metal yüzdesi %2,3 Nikel, %0,43 rutenyum olarak belirlenmiştir. R-5 numunesi 'de 3 kez nikel tuzu ile kaplandığından bu iki numune için lokal olarak % nikel bileşimi %2-6 aralığında bulundu. R2 numunesi rutenyum metali ile 1 kez geçirilerek kaplandı. % Rutenyum bileşimi miktarı %1,21 olarak bulundu. Bu sonuç rutenyum metalinin Al_2O_3 yüzeyinde daha iyi tutunurken, nikel yüzeyi üzerinde aynı etkiyi göstermediği söylenebilir. R3 numunesi nikel tuzu ile bir kez kaplanarak test elementel analizi gerçekleştirildi. R3 numunesi yüzeyinin nikel kaplanma oranı %1,46 olarak bulundu. R4 numunesi kobalt tuzu ile bir kez muamele edilerek Al_2O_3 pelet destekleri kaplandı. Numune yüzeyi % kobalt bileşimi 2,26 olarak bulundu.

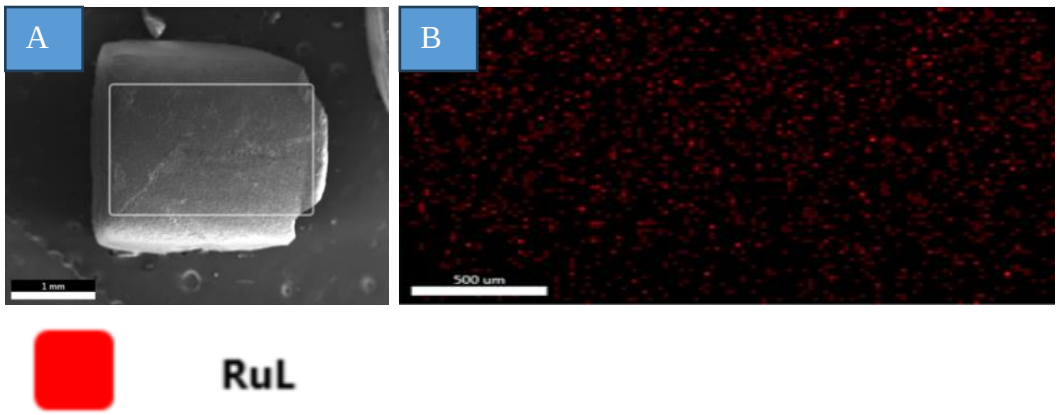
Tablo 4.1 R1- R5 numuneleri için elementel analiz sonuçları

R1		R2		R3		R4		R5	
Bileşen	%	Bileşen	%	Bileşen	%	Bileşen	%	Bileşen	%
O	37.04	O	43.06	O	40.16	O	47.29	O	37.37
Al	60.24	Al	55.73	Al	58.38	Al	50.45	Al	55.72
Ru	0.43	Ru	1.21	Ni	1.46	Co	2.26	Ru	0.69
Ni	2.30							Ni	6.22



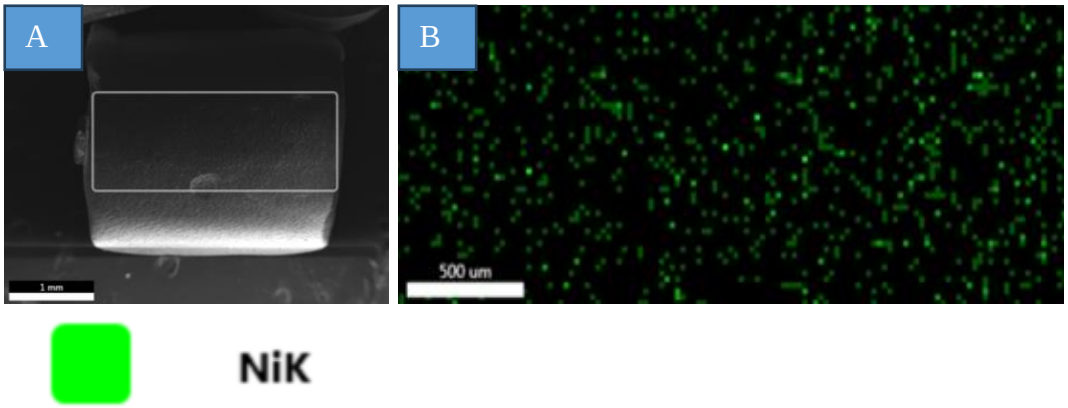
Şekil 4.7 R1 numunesi ait elementel haritalama görüntüleri A) Numune görüntüsü, B) Rutenyum yüzey dağılım haritası C) Nikel yüzey dağılım haritası

Şekil 4.7'de R1 numunesi ait EDS haritalama yöntemi ile kaplanmış Al2O3 pelet yüzeyi rutenyum ve nikel aktif bölgelerinin dağılımı gösternektedir. Numune gri tonlamalı görüntüsü Şekil 4.7 A'da, kırmızı tonlamalı ruthenium dağılımını ifade eden görüntüsü Şekil 4.7.B'de, yeşil tonlamalı nikel dağılımı haritalama görüntüsü Şekil 4.7.C'de verilmiştir. Haritalama görüntülerinden nikel ve rutenyum nanopartikülleri pelet yüzeyi boyunca iyi dağıldığı bulunmuştur.



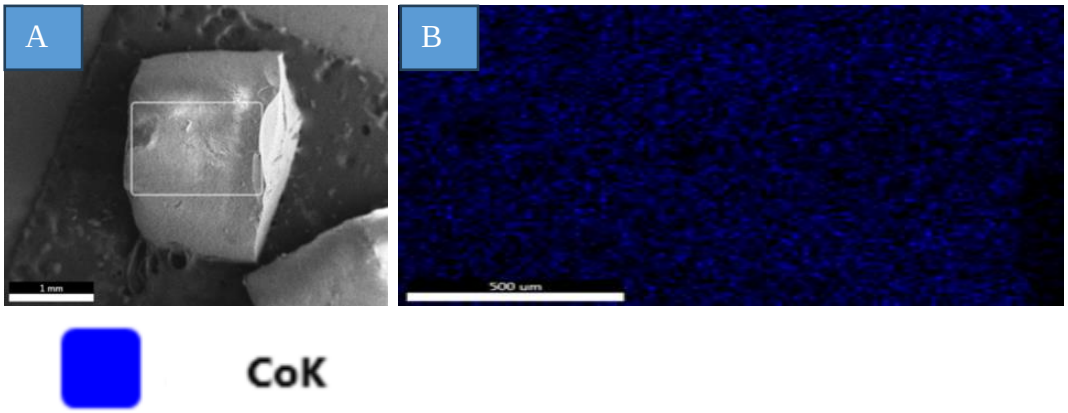
Şekil 4.8 R2 numunesi ait elementel haritalama görüntüleri A) Numune görüntüsü, B) Rutenyum yüzey dağılım haritası

R2 numunesine ait EDS haritalama görüntüsü Şekil 4.8'de verilmitir. Al_2O_3 pelet yüzeyine rutenyum nano partiküllerin dağılımının gerçekleştirildiği Şekil 4.8.B'de görüntülenerek bulunmuştur.



Şekil 4. 9 R3 numunesi ait elementel haritalama görüntüleri A) Numune görüntüsü, B) Nikel yüzey dağılım haritası

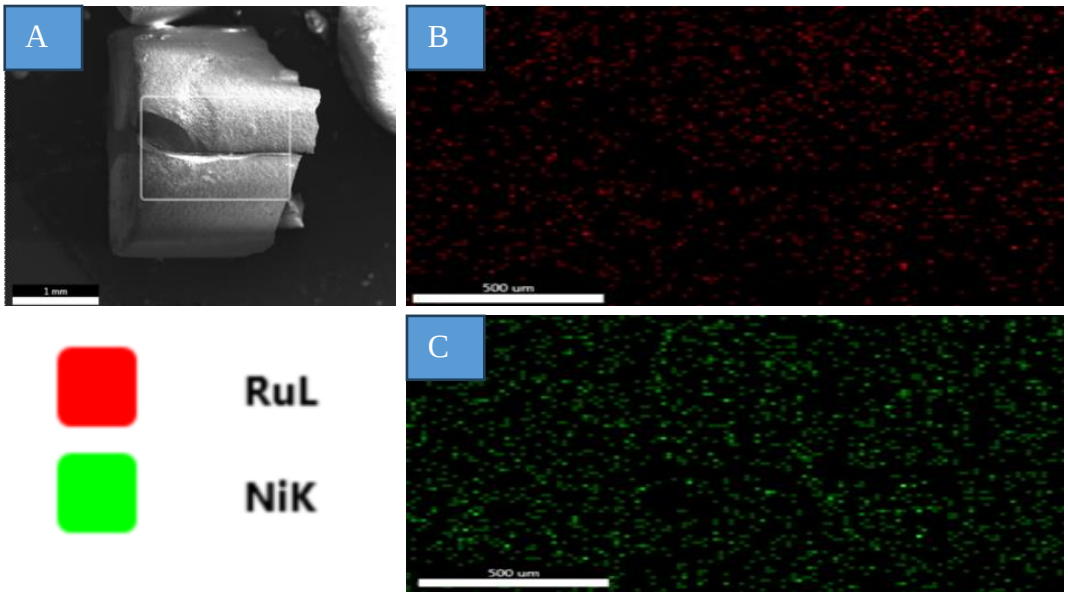
Şekil 4.8'de R3 numunesi ait yüzey haritalama görüntüsü verilmiştir. Gri tonlamalı numune yüzey görüntüsü Şekil 4.8.A'da verilmiştir. Nikel nano partiküllerinin numune yüzeyi boyunca dağılımı ifade eden yeşil tonlamalı haritalama görüntüsü Şekil 4.8.B'de gösterilmiştir. Nikel metalinin destek yüzeyi boyunca topaklandığı görülmüştür.



Şekil 4.10 R4 numunesi ait elementel haritalama görüntüleri A) Numune görüntüsü, B) Kobalt yüzey dağılım haritası

R4 numunesine ait EDS görüntülemesi Şekil 4.10'da verilmiştir. Al_2O_3 pelet yüzeyi gri ölçekli numune görüntüsü Şekil 4.10.A'da verilmiştir. Numuneye ait kobalt

metali dağılımı Şekil 4.10.B'de verilmiştir. Kaplama metali pelet yüzeyi boyunca kesintisiz olarak dağıldığı bulundu. Metal taneciklerinin kaplama yönteminde, görüntülemede verilen uzunluk skalasında göz önünde bulundurulduğunda nikele göre daha sık ve daha küçük nano partikül dağılımına sahip olduğu gözlendi.



Şekil 4.11 R1 numunesi ait elementel haritalama görüntüleri A) Numune görüntüsü, B) Rutenyum yüzey dağılım haritası C) Nikel yüzey dağılım haritası

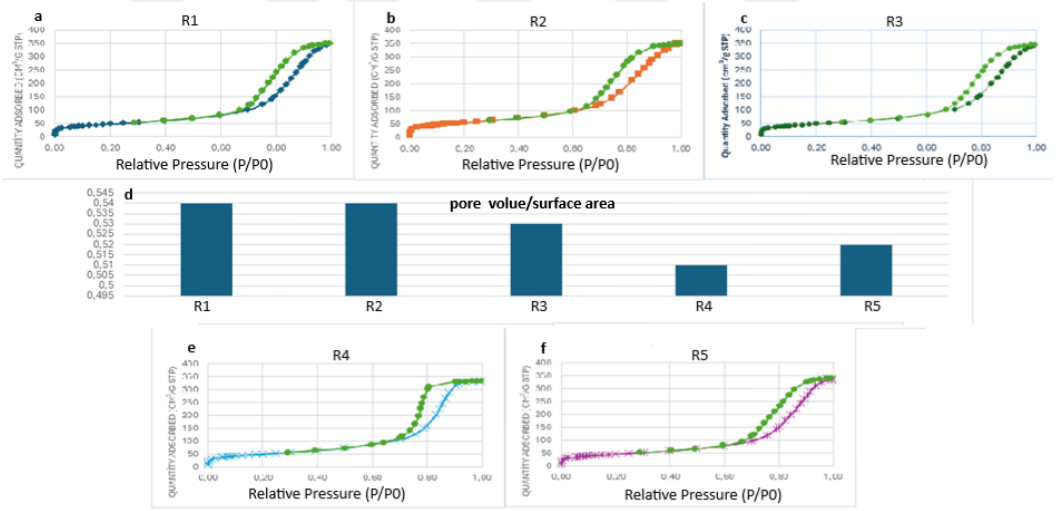
Şekil X'de EDS görüntülemesi R5 numunesi için verilmiştir. Gri ölçekli hazırlanan kaplanmış Al_2O_3 pelet numunesi görüntüsü Şekil 4.11.A'da verilmiştir. Rutenyum nano partiküllerin dağılımı kırmızı ölçekli olarak Şekil 4.11.B'de, nikel nano partiküllerin dağılımı Şekil 4.11.C'de verilmiştir. Metal dispersiyonun pelet numunesi yüzeyi boyunca iyi dağıldığı görüntülenmiştir.

R1-R5 numuneleri için EDS haritalama görüntülerinden peristaltik pompa destekli kaplanan Al_2O_3 pelet desteklerinin dış yüzeylerinin tutarlı olarak kaplandığı bulunmuştur. Rutenyum, nikel ve kobalt metallerinin nano partikülleri yüzey boyunca Al_2O_3 peletin pürüzlü yüzeyinde başarı ile kaplanarak aktif olmayan bölge bulunmamaktadır.

4.4 Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi

Yüzey morfolojisi porlu olan metrelerde N_2 adsorpsiyon tekniği ile yüzey alanının deneysel yaklaşımı gerçekleştirilmiştir. Fiziki adsorpsiyon teoremleri 1985 yılında IUPAC önerilerine göre değerlendirilip, materyallerin por yapısı ile ilgili

değerlendirme yapılmasını sağlar. IUPAC'a göre hazırlananan R1-R5 numunleri Tip IV olarak sınıflandırılmıştır. Bu türdeki malzemeler mezogözenekli adsorbanlar olarak sınıflandırılabilir. Grafiklerde adsorpsiyon doyma uzunluklarının değişken olduğu gözlenmiştir. Materyal içerisinde 4nm'den daha geniş gözeneklerin meydana geldiği SEM analizlerinden görüntülenmişti. Tip IV eğrileri bu porların daha geniş meydana geldiği materyallerde silindirik porların oluştuğu anlamına gelerek adsorpsiyonda sıcaklık aralığına bağlı gecikmenin meydana geldiğini göstermektedir. Şekil XX'te adsorpsiyon- desorpsiyon izoterm eğriler R1-R5 numuneleri için verilmiştir. Şekil XX.d'de por hacimin, BET yüzey alanına oranı R1-R5 numuneleri için verilmiştir. Bu oranın hazırlanan numuneler için sıralaması R2 > R1 > R3 > R5 > R4 olarak bulunmuştur. Bulunan bu oran 0,54 ile 0,515 aralığındadır. Kobalt için oran minumumda kalırken Ruthenyum ve ruthenyum katkılı numuneler için daha yüksektir.



Şekil 4.12 R1- R5 numuneleri için BET analizi sonuçları a) R1 numunesi adsorpsiyon- desorpsiyon eğrisi, b) R2 numunesi adsorpsiyon- desorpsiyon eğrisi, c) R4 numunesi adsorpsiyon- desorpsiyon eğrisi, d) R1- R5 numuneleri için por hacminin yüzey alanına oranı, e) R4 numunesi adsorpsiyon- desorpsiyon eğrisi, f) R5 numunesi adsorpsiyon- desorpsiyon eğrisi,

Tablo 4.2'ye göre BET analizi sonuçlarında elde edilen gram katalizör başına yüzey alanı (m^2) sıralaması Boş pelet > R2 > R4 > R3 > R1 > R5 olarak sıralanabilir. R2 katalizöründe soy metal varlığıyla yüksek yüzey alanına sahip alümina pelet destek yüzey alanında minimum yüzey alanı kaybı yaşandığı gözlemlenmektedir. R1 ve R5'te tekrarlı gerçekleştirilen kalsinasyon işlemlerinin mezo gözenekli porlar

üzerinde ve meydana gelen dışarı yönlü yapılarda düzleşme ve toparlanma meydana getirdiğinden yüzey alanında daralma meydana geldiği öne sürülebilir.

Tablo 4.2 R1- R5 numuneleri BET analizi yüzey alanı, por çapı, por hacmi BJH adsorpsiyonu- desorpsiyonu analiz sonuçları

	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	Boş Pellet
BET Yüzey Alanı (m^2/g)	175.45	201.25	175.59	182.64	170.03	219
Por çapı(nm)	12,36	10,79	12,16	11,34	12,36	-
Por hacmi (cm^3/g)	0,54	0,54	0,53	0,51	0,52	-
BJH Adsorpsiyon por hacmi (cm^3/g)	0,53	0,53	0,53	0,51	0,51	-
BJH Desorpsiyon por hacmi (cm^3/g)	0,55	0,55	0,54	0,52	0,53	-

Adsorpsiyon desorpsiyon N_2 ile yapıldı. Test cihazı soğuk boşluk ortamı -195.5 °C'de tutuldu. Por çapları, por hacimleri ve BJH (Barrett, Joyner ve Halenda) mezo gözenekli yapıların boyut dağılımlarını analizi için gerçekleştirildi.

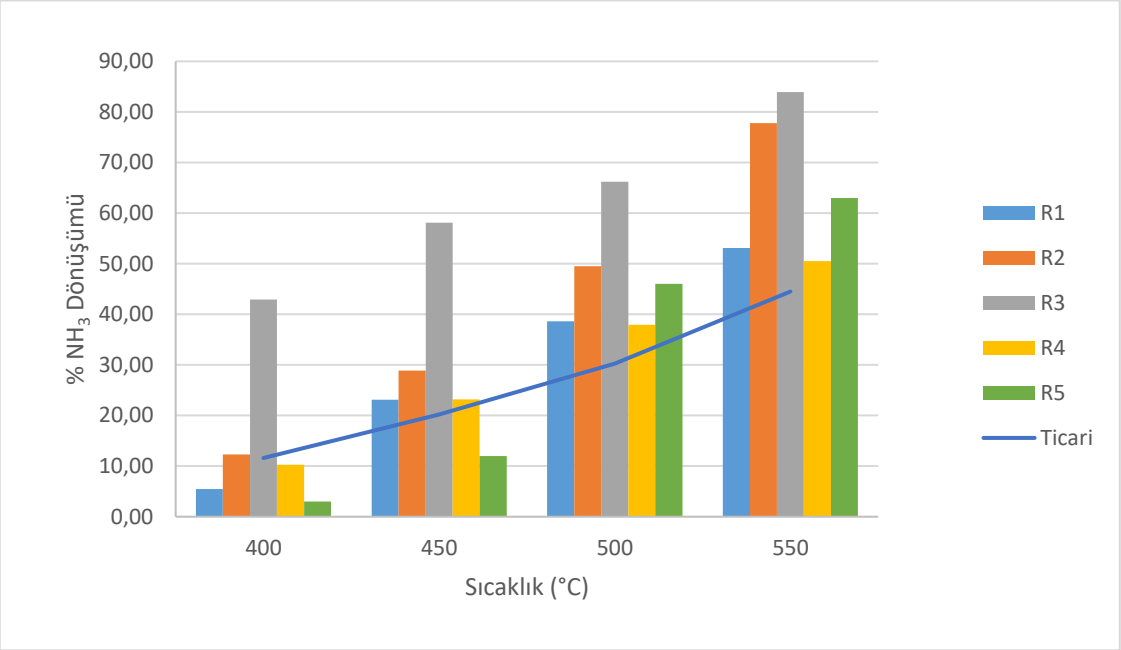
4.5 Amonyak Dekompozisyonu Test Sonuçları

R1 ($NiAl_2O_3$), R2 ($RuAl_2O_3$), R3 (2:Ru/3:$NiAl_2O_3$), R4 (1:Ru/3:$NiAl_2O_3$), R5 ($CoAl_2O_3$) katalizörleri deneysel çalışmalarda ifade edilmiş olan Şekil 3.2'de ifade edilmiş sistemde aynı koşullarda test edilmiştir.

R1 katalizörü 400°C'de R5'ten daha iyi performans göstermesine rağmen rutenyum katkılı katalizörlerin yanında dikkate değer düşük dönüşüm oranında kaldı. Burada kaplama metodu ve R1'in belirlenen TPR sonucunu doğrular şekilde zayıf aktifleşme ve bunun sonucunda düşük aktivite gösterdi. R5 ise düşük sıcaklıkta aktivasyonunda güçlü karakterizasyon göstermesine rağmen çeşitli çalışmaları doğrular nitelikte nikelden çok daha düşük katalitik aktivite gösterdi. 400°C en iyi katalitik performansı gösterdiği ve rutenyum kaplama sayısının artışı ile performansının doğru orantılı olacağını gösterdi. 400 °C'de katalitik performans sıralaması R3>R2>R4>Ticari>R1>R5 şeklinde gerçekleşmiştir. 450 °C'de R1, R2, R4 ve R5 katalizörleri 50°C'lik bir sıcaklık artışına rağmen 2 kattan daha fazla katalitik performans artışı göstermiştir. Ancak R3 katalizörü %35'lik bir katalizör performansı göstermelidir. 400°C'de görece yüksek performansın üzerine gelen artış diğer tüm test katalizörlerinin üzerinde katalitik performansını korumasını sağladı. 450 °C'de R3>R2>R4>Ticari>R1>R5 performans sıralaması gözlemlendi. 500°C'de R5 katalizörü kritik bir katalitik performans artışı gösterdi. Neredeyse amonyak üzerine yapılan çalışmaların aksine nikel metali ile rekabet edebilecek bir yüzde dönüşüm oranı yakalandı. Bu sıcaklıkta R3>R2>R1>R5> R4>Ticari katalitik amonyak dekompozisyonu performansı sıralandı. Bu sıcaklıkta katalizör formu yüksek rutenyum içeriğine rağmen performansında beklenen artış gözlemlenmedi. Amonyak dekompozisyonu testlerinin son aşaması olan 550°C düzeyi R3 ve R2 katalizörlerinin yüksek dönüşüm oranları ile sonuçlandı. Burada R3 katalizörü %84, R2 katalizörü ise %78'lik amonyak dönüşüm oranlarında çalıştı. R2 ve R4 katalizörleri karşılaştırıldığında Tablo 4.1'de sonuçlar yorumlandığında, nikel üzerine rutenyum kaplamanın performansı olumlu yönde etkilemediği gözlemlendi. Ancak yalnız rutenyum TPR analizine de bakıldığında daha yüksek sıcaklıklarda amonyak dekompozisyonu ana ürünü olan hidrojen ile sinterleneceği düşünülebilir.

Tüm amonyak dekompozisyonu test sonuçları ele alındığında RuNi>Ru>>Ni>Co aktif metal kaplama performans sıralaması gözlemlendi. Kobalt metal katalitik performansı asıl hedef olan düşük sıcaklıklarda zayıf kalması sebebiyle Nikel metalinin performansından daha düşük olduğu yorumuna ulaşılır. Nikel metali üzerine ekstra kaplanmış ve her kademesinde yüksek sıcaklıkta kalsine edilen rutenyum metalinin, nikel olmayan senaryosuna göre daha güçlü katalitik performans gösterdi. Bu sebeple çok kademeli kalsinasyon ve kaplama Al_2O_3 pelet

yüzeyinde daha fazla kimyasal adsorpsiyon gerçekleşebileceğini gösterdi. Şekil 4.13'de sonuçların grafiksel gösterimi ve ticari katalizör katalitik performansına göre karşılaştırılması verilmiştir. Burada görüldüğü üzere ticari katalizör performansı hazırlanan katalizörlere göre daha düşük performans gösterdiği bulunmuştur. Ancak grafik eğimin değerindeki artış yüksek sıcaklıklarda daha güçlü katalitik performans göstereceği düşünülebilir.



Şekil 4.13 Amonyak dekompozisyonu için hazırlanan katalizörlerin karşılaştırmalı katalitik performansları

4.6 X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

Kristalin fazların analizi hazırlanan R1-R5 katalizörleri ve boş Al_2O_3 peletler için X-Işını kırını yöntemi ile gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen analizler 2θ'da 20°- 80° aralığında sonuçlandırıldı. Empyrean (Malvern Panalytical) Multicore difraktometre CuKα (λ=0,15418 nm) radyasyon demeti üreten cihaz kullanıldı. Analiz sonuçları kristal fazlar ve kristal sistemleri Tablo 4.3'te verilmiştir. XRD pozisyon/ şiddet eğrileri ve kristal fazlar Şekil 4.14'te verilmiştir.

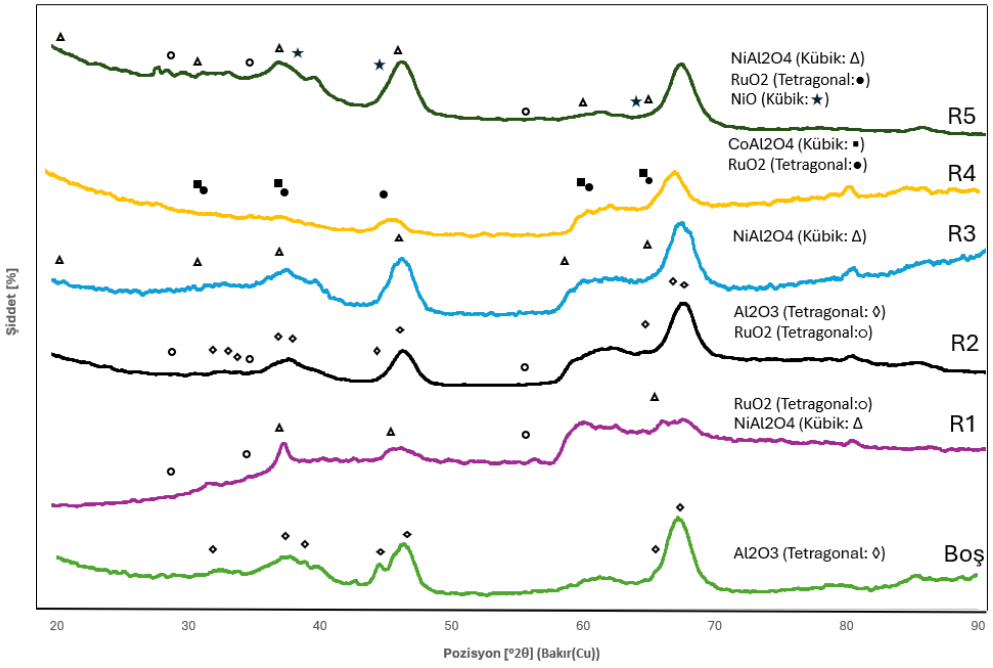
Tablo 4.3 XRD analizi kristal fazları ve kristalin sistemleri

Katalizör	Kristal Fazlar	Kristal Sistem	Kimyasal Formülü
Al2O3 (Boş)	00-016-0394	Tetragonal	Al_2O_4[a]
	00-047-1770	Tetragonal	Al_2O_4[b]
R1	01-078-6954	Kübik	$NiAl_2O_4$
	00-021-1172	Tetragonal	RuO_2
R2	04-005-4419	Tetragonal	RuO_2
	00-016-0394	Tetragonal	Al_2O_3
R3	01-078-6964	Kübik	$NiAl_2O_4$
R4	04-022-8734	Kübik	$CoAl_2O_4$
	01-071-4921	Kübik	Co_3O_4
R5	01-078-6958	Kübik	RuO_2
	04-002-4459	Tetragonal	Al_2O_3
	04-007-8202	Kübik	$NiAl_2O_4$

R1 numunesinde kübik yapılı $NiAl_2O_4$ ve tetragonal yapılı RuO_2 fazlarına ait yüksek yüzdeli şiddette, (%Intensity) baskın XRD pikleri gözlemlendi. Elde edilen fazlara ait 2θ konum ve düzlemlerinden $NiAl_2O_4$ 37,116° [3,1,1], 65,754° [4,4,0] ve 45,144° [4,0,0] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 47,2 ve 44,3 olarak bulundu. RuO_2'ye ait 2θ konum ve düzlemlerinden 28,127° [1,1,0] 35,165° [1,0,1] 54.407° [2,1,1] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 50,0 ve 30,0 olarak bulundu. Fazlar içerisinde en yüksek pik yüksekliğine sahip $NiAl_2O_4$ konumlarından 65,754°'dır.

R2 numunesinde kübik yapılı $NiAl_2O_4$ ve Al_2O_3 fazlarına ait yüksek yüzdeli şiddette, (%Intensity) baskın XRD pikleri gözlemlendi. Elde edilen fazlara ait 2θ konum ve düzlemlerinden RuO_2 28,076° [1,1,0], 35,092° [1,0,1] ve 54,347° [2,1,1] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 79,0 ve 51,5 olarak bulundu. Al_2O_3'ye ait 2θ konum ve düzlemlerinden 66,980° [3,1,14] 45,643° [4,0,0] 36,496° [3,1,2] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 75,0 ve 60,0 olarak bulundu. Fazlar içerisinde en yüksek pik yüksekliğine sahip Al_2O_4 konumlarından 66,980°'dır.

R3 numunesinde tetragonal yapılı $NiAl_2O_4$ fazına ait yüksek yüzdeli şiddette, (%Intensity) baskın XRD pikleri gözlemlendi. Elde edilen fazlara ait 2θ konum ve düzlemlerinden $NiAl_2O_4$ 37.087° [3,1,1], 65.698° [4,4,0] ve 45.108° [4,0,0] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 47,0 ve 42,5 olarak bulundu. Fazlar içerisinde en yüksek pik yüksekliğine sahip $NiAl_2O_4$ konumu 65.698° 'dır.



Şekil 4.14 R1- R5 numuneleri ve boş pellet numunesi için XRD grafikleri

R4 numunesinde kübik yapılı $CoAl_2O_4$ ve Co_3O_4 fazlarına ait yüksek yüzdeli şiddette, (%Intensity) baskın XRD pikleri gözlemlendi. Elde edilen fazlara ait 2θ konum ve düzlemlerinden $CoAl_2O_4$'e ait 2θ konum ve düzlemlerinden 37,151°, [3,1,1], 31,526° [2,2,0] ve 65,821° [4,4,0] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 65,7 ve 38,6 olarak bulundu. Co_3O_4'e ait 2θ konum ve düzlemlerinden 36,984°

[3,1,1] 65,498° [4,4,0] 31,386° [2,2,0] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 32,7 ve 30,7 olarak bulundu.

R5 numunesinde kübik yapılı $NiAl_2O_4$, tetragonal yapılı Al_2O_3 ve kübik yapılı NiO_2 fazlarına ait yüksek yüzdeli şiddette (%Intensity) XRD pikleri gözlemlendi. Elde edilen fazlara ait 2θ konum ve düzlemlerinden $NiAl_2O_4$ 37,053° [3,1,1], 65,632° [4,4,0] ve 45,065° [4,0,0] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 45,9 ve 41,5 olarak bulundu. RuO_2'e ait 2θ konum ve düzlemlerinden 28.191° [1,1,0] 35.211° [2,1,0] 54.565° [2,1,1] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 77,3 ve 50,4 olarak bulundu. NiO_2'e ait 2θ konum ve düzlemlerinden 43,950° [1,1,1] 37.819° [2,2,0] 63,903° [3,2,2] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 68,0 ve 43,4 olarak bulundu.

Al_2O_3 Boş pelet desteğine ait iki fazlı tetragonal Al_2O3 için yüksek yüzdeli şiddette (%Intensity) XRD pikleri gözlemlendi. Elde edilen fazlara ait 2θ konum ve düzlemlerinden Al_2O_3[a] 66,980° [3,1,14], 45,643° [4,0,0] ve 36,496° [3,1,2] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 75,0 ve 60,0 olarak bulundu. Elde edilen fazlara ait 2θ konum ve düzlemlerinden Al_2O_3[b] 67,307° [9,4, 4], 36,963° [2,1,7] ve 45,068° [3,1,7] ve sırasıyla şiddet yüzdeleri [I%]= 100, 30,0 ve 30,0 olarak bulundu.

Hazırlanan R1- R5 numunelerinde baskın faz pik 2θ konumu 67° civarında bulunmuştur. Kaplı tüm numuneler yüzeyinde Al_2O_3'e bağlı bu konumdaki tetragonal yapının en yüksek belirgin pik olan tetragonal yapıya sahip olduğu bulundu.

4.7 Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada doğrudan karbon emisyonu açığa çıkartmayan bir yöntem olan katalitik amonyak dekompozisyonu gerçekleştirilmiştir. Amonyak dekompozisyonu 700 °C'de kendiliğinden gerçekleşir. Amonyağın dekompozisyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi, reaksiyon ısısının iyileştirilmesi kritik öneme sahiptir. Enerji sektöründe düşük maliyetli geleneksel yakıtlar ile rekabet edebilecek akaryakıt hidrojendir. Reaksiyon parametrelerinin düşük sıcaklıklarda yüksek verimliliklerde gerçekleştirilerek hali hazırda küresel çapta milyonlarca ton üretilen amonyak molekülünden gerçekleştirilerek küresel enerji taleplerine ulaşmak mümkün olabilir.

Amonyaktan düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşüm oranlarının yakalanabilmesi için katalizörler geliştirildi. Geliştirilen katalizörlerde düşük maliyetle minimum proses rota süresi göz önüne alınarak, yenilikçi bir yöntem olan pompa destekli alüminyum oksit pelet kaplama yöntemi geliştirildi. Kaplama yöntemlerinden ıslak empranye (incipient wetness impregnation) metodu sanayi uygulamaları için en uygun yöntem olduğu yorumlandı. Ancak katalizör yüzeyindeki porların içerisindeki havanın çıkarılarak (vakum, CO, NH_3 ortamında) empranye uygulanmalıdır. Ancak kapiler etki de porlar içerisinde sıkışmış havanın çıkarılabilmesi için mümkündür ve tekrarlı kaplamalar başarı şansını arttırabilir [81]. Pompa destekli kaplama yöntemi de ıslak empranye metoduna benzemektedir. Ancak çözeltinin sürekli akışı ve katalizör desteklerinin uzayda her yönde yer değiştirme hareketi yapması porların ön işleme gerek duyulmadan metal tuzları ile kaplanmasına yardımcı olması hedeflendi. Büyük çapta üretimi kısa sürelerde, ön işlemlere gerek duyulmadan gerçekleştirebilecek bu yöntemle sanayinin ihtiyaç duyabileceği miktarda katalizör sentezinin gerçekleştirilebileceği düşünülebilir.

Sanayi uygulamalarında gaz fazı reaksiyonlar için basınç düşüşü aşılması gereken önemli bir zorluktur. Bu sebeple katalizörlerin reaktör içerisindeki uygulamalarında fiziki şekli oldukça önemlidir. Silindirik peletlerin seçimi yüksek yüzey alanı morfolojisinin yanında gaz akışının basınç düşüşü olmadan korunmasına yardımcı olacak kavisli yüzeye sahiptir.

Pompa destekli Al_2O_3 pelet desteği kaplaması ile, pelet yüzeylerinin minimum metal kullanılarak iyi yayılmış heterojen katalizörler geliştirildi. R1-R5 numunelerinin yüzeyinde mezo porlar oluştu. Porların $P_0/P=1$ değerinde 350 cm^3/g STP'lik yüksek adsorpsiyon ve adsorpsiyon hacimlerine ulaşıldı. TPR analizi sonuçlarına dayanılarak daha yüksek sıcaklıklarda stabil kalarak oksijen boşluklarını kaybetmeyeceği bulundu. TPR analizleri kalsinasyonun sıcaklık etkisine bağlı katı hal reaksiyonlarının sonucu oksit tabakalarda çeşitlilik meydana getirdiği bulundu. Bu yapılar kararsız oksijen bağlarının sürekli yer değiştirerek katalizör yüzeyinde fazladan aktif bölge ve farklı negatif değerlikte aktif metal yüzeyler sağlayarak geniş sıcaklık aralıklarında efektif dönüşüm oranlarının yakalanmasına olanak sağladığı şeklinde yorumlanabilir.

Amonyak dekompozisyonunda katalizör aktif bölgesi ile azot bağlanma (binding) enerjisi için en uygun metalin rutenyum olduğu bilinmektedir çünkü Ru-N

bağlanma enerjisi diğer aktif metallere göre daha uygundur [36], [82]. Ancak rutenyum soy metaldir ve ticari değeri çok yüksektir. Yüksek maliyetlerden kaçınmak amacıyla soy olmayan metaller ve düşük katkılı rutenyum- soy olmayan metal alaşımı denenerek sorunun üstesinden gelindi. Bi- metalik rutenyum katalizör hedeflenen düşük sıcaklıklarda dikkate değer dönüşüm oranları yakalandı. Daha yüksek sıcaklıklarda nikel ve kobaltın rutenyum metalinin yerini alabilecek yüksek katalitik aktiviteye sahip olabileceği bulundu. Daha yüksek sıcaklıklarda amonyak dekompozisyonu dünmüşüm yüzde değerleri ve reaksiyon parametreleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4 Çeşitli amonyak dekompozisyonu reaksiyonu sonuçları ve bu çalışmada daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyon analiz sonuçları

	Yöntem		% Dönüşüm	T (°C)	GHSV ($ml.g.kat^{-1}.sa^{-1}$)	Referans
Ru/Al_2O_3	Empranye	%4,8	27,2	450	60000	[37]
Ru/MgO	Çökelme	3,5	56,5	450	36000	[83]
Ru/γ-Al_2O_3	Çökelme	5	73,7	550	30000	[84]
Co/Al_2O_3	precipitation	7,6	55	500	6000	[85]
Fe–Ni/Al_2O	incipient wetness impregnation	8.3Fe–1.7Ni	99,8	650	3	[86]
Co–Ni/Al_2O_3	Islak empranye	5-5	90	650	30000	[87]

Tablo 4.4 Çeşitli amonyak dekompozisyonu reaksiyonu sonuçları ve bu çalışmada daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyon analiz sonuçları(devamı)

Ni–Pt/Al_2O_3	Commercial	1–5Ni, < 1 Pt	78,1	600	6000	[88]
R1	Pompa destekli ıslak empranye		50,5	550	60000	Bu çalışmada
R2			93,5 99,1	600 650	60000 60000	
R3			91,8	600	30000	
R4			97,8	650	30000	
R5			95,5	600	60000	
Ticari	-		44,5	550	60000	

Amonyak dekompozisyonda gazın saatlik uzay hızı (GHSV) değerindeki artışın dönüşüm oranları ile ters orantılı davranış gösterir. Paylaşılan sonuçlarda gerçekleştirilen reaksiyon verimlilikleri göz önüne alınarak; soy olmayan metal destekli katalizör testlerinde yüksek dönüşüm oranları 30000 $ml.g.kat^{-1}.sa^{-1}$'de sağlanabilmiştir. Ancak rutenyum kaplı katalizörler benzer hatta daha iyi katalitik performansa 60000 ml $ml.g.kat^{-1}.sa^{-1}$'de sağladı. Hidrojen piyasasının günümüzde 7-13 $/kg olduğu ve gelecekte 2 $/kg civarında piyasada alıcı bulunabileceği raporlandı[89]. Geleneksel amonyağın hammadde (400 $/ton) [90] olarak kullanımı kg-H_2 başına 2,26 $ civarındadır. Amonyak dekompozisyonu reaksiyon ürünü olarak N_2 gazının da maddi değeri vardır. Günümüz koşullarında düşük servis maliyetlerine hitap eden düşük sıcaklık yüksek katalitik aktivite sağlayan R5 katalizörü sanayi uygulamaları için karlı olabileceği düşünülebilir.

KAYNAKÇA

[1] Z. Zhang, S. Liguori, T. F. Fuerst, J. D. Way, ve C. A. Wolden, "Efficient Ammonia Decomposition in a Catalytic Membrane Reactor to Enable Hydrogen Storage and Utilization", ACS Sustainable Chem. Eng., 2019, pp. 5975-5985.

[2] O. Siddiqui ve I. Dincer, "A review and comparative assessment of direct ammonia fuel cells", Thermal Science and Engineering Progress, 2018, pp. 568-578.

[3] A. Abánades, C. Rubbia, ve D. Salmieri, "Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO_2-free utilization of natural gas", International Journal of Hydrogen Energy, 2013, pp. 8491-8496.

[4] R. Javaid ve T. Nanba, "Effect of texture and physical properties of catalysts on ammonia synthesis", Catalysis Today, 2022, pp. 592-597.

[5] A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W. I. F. David, ve P. J. Bowen, "Ammonia for power", Progress in Energy and Combustion Science, 2018, pp. 63-102.

[6] E. Morgan, J. Manwell, ve J. McGowan, "Wind-powered ammonia fuel production for remote islands: A case study", Renewable Energy, 2014, pp. 51-61.

[7] C. Zamfirescu ve I. Dincer, "Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications", Fuel Processing Technology, 2019, pp. 729-737.

[8] Y. Bicer ve I. Dincer, "Life cycle assessment of ammonia utilization in city transportation and power generation", Journal of Cleaner Production, 2018, pp. 1594-1601.

[9] A. G. Olabi vd., "Recent progress in Green Ammonia: Production, applications, assessment; barriers, and its role in achieving the sustainable development goals", Energy Conversion and Management, 2023, s. 116594.

[10] D.-A. Chisalita, L. Petrescu, ve C.-C. Cormos, "Environmental evaluation of european ammonia production considering various hydrogen supply chains", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, pp. 109964.

[11] W. A. Saidi, W. Shadid, ve G. Veser, "Optimization of High-Entropy Alloy Catalyst for Ammonia Decomposition and Ammonia Synthesis", J. Phys. Chem. Lett., 2021, pp. 5185-5192.

[12] T. Furusawa, M. Shirasu, K. Sugiyama, T. Sato, N. Itoh, ve N. Suzuki, "Preparation of Ru/ZrO_2 Catalysts by $NaBH_4$ Reduction and Their Catalytic Activity for NH_3 Decomposition To Produce H_2", Ind. Eng. Chem. Res., 2016, pp. 12742-12749.

[13] J. C. Ganley, F. S. Thomas, E. G. Seebauer, ve R. I. Masel, "A Priori Catalytic Activity Correlations: The Difficult Case of Hydrogen Production from Ammonia", Catalysis Letters, 2004, pp. 117-122.

[14] K. E. Lamb, M. D. Dolan, ve D. F. Kennedy, "Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation

and purification", International Journal of Hydrogen Energy, 2019, pp. 3580-3593.

[15] S. Mukherjee, S. V. Devaguptapu, A. Sviripa, C. R. F. Lund, ve G. Wu, "Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation", Applied Catalysis B: Environmental, 2018, pp. 162-181.

[16] G. Jeerh, M. Zhang, ve S. Tao, "Recent progress in ammonia fuel cells and their potential applications", J. Mater. Chem. A, c. 9, sy 2, pp. 727-752.chi, "Synthesis of ammonia using sodium melt", Sci Rep, 2017, pp. 11578.

[18] H. Bielawa, O. Hinrichsen, A. Birkner, ve M. Muhler, "The Ammonia-Synthesis Catalyst of the Next Generation: Barium-Promoted Oxide-Supported Ruthenium", Angew. Chem. Int. Ed., 2001, pp. 1061-1063.

[19] D. E. Brown, T. Edmonds, R. W. Joyner, J. J. McCarroll, ve S. R. Tennison, "The Genesis and Development of the Commercial BP Doubly Promoted Catalyst for Ammonia Synthesis", Catal Lett, 2014, pp. 545-552.

[20] M. Aziz, A. T. Wijayanta, ve A. B. D. Nandiyanto, "Ammonia as Effective Hydrogen Storage: A Review on Production, Storage and Utilization", Energies,2020, pp. 3062.

[21] C. H. Christensen, T. Johannessen, R. Z. Sørensen, ve J. K. Nørskov, "Towards an ammonia-mediated hydrogen economy?", Catalysis Today, 2006 pp. 140-144.

[22] G. Chehade ve I. Dincer, "Progress in green ammonia production as potential carbon-free fuel",2021, pp. 120845.

[23] A. I. Amhamed vd., "Ammonia Production Plants—A Review", Fuels, 2022, pp. 408-435.

[24] M. E. Gálvez, A. Frei, M. Halmann, ve A. Steinfeld, "Ammonia Production via a Two-Step Al_2O_3/AlN Thermochemical Cycle. 2. Kinetic Analysis", Ind. Eng. Chem. Res., 2007, pp. 2047-2053.

[25] Y. Zhao vd., "An Efficient Direct Ammonia Fuel Cell for Affordable Carbon-Neutral Transportation", 2019, pp. 2472-2484.

[26] A. T. Wijayanta ve M. Aziz, "Ammonia production from algae via integrated hydrothermal gasification, chemical looping, N2 production, and NH3 synthesis", Energy, 2019, pp. 331-338.

[27] C. Tarhan ve M. A. Çil, "A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods", Journal of Energy Storage, 2021, pp. 102676.

[28] I. Lucentini, X. Garcia, X. Vendrell, ve J. Llorca, "Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen", Ind. Eng. Chem. Res., 2021, pp. 18560-18611.

[29] A. Valera-Medina vd., "Review on Ammonia as a Potential Fuel: From Synthesis to Economics", Energy Fuels, 2021, pp. 6964-7029.

[30] E. P. Perman, G. A. S. Atkinson, ve W. Ramsay, "The decomposition of ammonia by heat.", Proc. R. Soc. Lond., 1905, pp. 110-117.

[31] S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou, ve C. T. Au, “A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications”, Applied Catalysis A: General, 2004, pp. 1-9.

[32] X.-L. Yang, W.-Q. Zhang, C.-G. Xia, X.-M. Xiong, X.-Y. Mu, ve B. Hu, “Low temperature ruthenium catalyst for ammonia synthesis supported on BaCeO3 nanocrystals”, Catalysis Communications, 2010, pp. 867-870.

[33] I. Rossetti, F. Mangiarini, ve L. Forni, “Promoters state and catalyst activation during ammonia synthesis over Ru/C”, Applied Catalysis A: General,2007, pp. 219-225.

[34] Z. Wang, Y. Qu, X. Shen, ve Z. Cai, “Ruthenium catalyst supported on Ba modified ZrO_2 for ammonia decomposition to CO_x-free hydrogen”, International Journal of Hydrogen Energy, 2019, pp. 7300-7307.

[35] S. Armenise, F. Cazaña, A. Monzón, ve E. García-Bordejé, “In situ generation of CO_x-free H_2 by catalytic ammonia decomposition over Ru-Al-monoliths”, Fuel, 2018, pp. 851-859.

[36] C. Chen vd., “Ru-Based Catalysts for Ammonia Decomposition: A Mini-Review”, Energy Fuels, 2021, pp. 11693-11706.

[37] S. F. Yin, B. Q. Xu, S. J. Wang, C. F. Ng, ve C. T. Au, “Magnesia–Carbon Nanotubes (MgO–CNTs) Nanocomposite: Novel Support of Ru Catalyst for the Generation of CO_x -Free Hydrogen from Ammonia”, Catalysis Letters, 2004, pp. 113-116.

[38] C. J. H. Jacobsen vd., “Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, pp. 19-26.

[39] P. Moggi, G. Predieri, ve A. Maione, “Ru/MgO Sol-Gel Prepared Catalysts for Ammonia Synthesis”, Catalysis Letters, 2002, pp. 7-15.

[40] Q.-C. Xu, J.-D. Lin, J. Li, X.-Z. Fu, Y. Liang, ve D.-W. Liao, “Microwave-assisted synthesis of MgO–CNTs supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis”, Catalysis Communications, 2007, pp. 1881-1885.

[41] P. F. Ng, Li, S. Wang, Z. Zhu, G. Lu, ve Z. Yan, “Catalytic Ammonia Decomposition over Industrial-Waste-Supported Ru Catalysts”, Environ. Sci. Technol., 2007, pp. 3758-3762.

[42] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, ve D. W. Goodman, “Catalytic ammonia decomposition: COx-free hydrogen production for fuel cell applications”, Catalysis Letters, 2001, pp. 197-201.

[43] T. He, P. Pachfule, H. Wu, Q. Xu, ve P. Chen, “Hydrogen carriers”, Nat Rev Mater, 2016, pp. 16059.

[44] E. Pawelczyk, N. Łukasik, I. Wysocka, A. Rogala, ve J. Gębicki, “Recent Progress on Hydrogen Storage and Production Using Chemical Hydrogen Carriers”, Energies, 2022, pp. 4964.

[45] S. Sun vd., “Ammonia as hydrogen carrier: Advances in ammonia decomposition catalysts for promising hydrogen production”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, pp. 112918.

[46] H. Muroyama, C. Saburi, T. Matsui, ve K. Eguchi, “Ammonia decomposition over Ni/La_2O_3 catalyst for on-site generation of hydrogen”, Applied Catalysis A: General, 2012, pp. 119-124.

[47] A. Laskin ve A. Lifshit, “Thermal decomposition of benene. Single-pulse shock-tube investigation”, Symposium (International) on Combustion, 1996, pp. 669-675.

[48] V. Madadi Avargani, S. Zendehboudi, N. M. Cata Saady, ve M. B. Dusseault, “A comprehensive review on hydrogen production and utilization in North America: Prospects and challenges”, Energy Conversion and Management, 2022, pp. 115927.

[49] A. G. Olabi vd., “Large-vscale hydrogen production and storage technologies: Current status and future directions”, International Journal of Hydrogen Energy, 2021, pp. 23498-23528.

[50] V. A. Yartys vd., “Magnesium based materials for hydrogen-based energy storage: Past, present and future”, International Journal of Hydrogen Energy, c. 2019, pp. 7809-7859.

[51] S. Bajus, F. Agel, M. Kusche, N. Ní Bhriain, ve P. Wasserscheid, “Alkali hydroxide-modified Ru/γ-Al2O3 catalysts for ammonia decomposition”, Applied Catalysis A: General, c. 510, pp. 189-195.

[52] D. B. Chung vd., “Enhanced ammonia dehydrogenation over Ru/La(x)-Al2O3 (x=0–50 mol%): Structural and electronic effects of La doping”, International Journal of Hydrogen Energy, 2017, pp. 1639-1647

[53] Z. Wan, Y. Tao, J. Shao, Y. Zhang, ve H. You, “Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells”, Energy Conversion and Management, 2021, pp. 113729

[54] J. W. Makepeace vd., “Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage: Recent progress”, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, pp. 7746-7767.

[56] M. H. Hasan vd., “A Comprehensive Review on the Recent Development of Ammonia as a Renewable Energy Carrier”, Energies, 2021, pp. 3732.

[57] C. H. Christensen vd., “Metal ammine complexes for hydrogen storage”, J. Mater. Chem., 2005, pp. 4106.

[58] F. Jiao ve B. Xu, “Electrochemical Ammonia Synthesis and Ammonia Fuel Cells”, Advanced Materials, 2019, pp. 1805173.

[59] A. Afif, N. Radenahmad, Q. Cheok, S. Shams, J. H. Kim, ve A. K. Azad, “Ammonia-fed fuel cells: a comprehensive review”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, pp. 822-835.

[60] M. Zarezadeh Mehrizi, J. Abdi, M. Rezakazemi, ve E. Salehi, “A review on recent advances in hollow spheres for hydrogen storage”, International Journal of Hydrogen Energy, 2020, pp. 17583-17604.

[61] S. Chatterjee, R. K. Parsapur, ve K.-W. Huang, “Limitations of Ammonia as a Hydrogen Energy Carrier for the Transportation Sector”, ACS Energy Lett., 2021, pp. 4390-4394.

[62] Z. Yu, Y. Duan, X. Feng, X. Yu, M. Gao, ve S. Yu, "Clean and Affordable Hydrogen Fuel from Alkaline Water Splitting: Past, Recent Progress, and Future Prospects", Advanced Materials, 2021, pp. 2007100.

[63] S. Andraos vd., "Production of hydrogen by methane dry reforming over ruthenium-nickel based catalysts deposited on Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, and YSZ", International Journal of Hydrogen Energy, 2019, pp. 25706-25716.

[64] M. K. Singla, P. Nijhawan, ve A. S. Oberoi, "Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review", Environ Sci Pollut Res, 2021, pp. 15607-15626.

[65] O. Faye, J. Szpunar, ve U. Eduok, "A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen", International Journal of Hydrogen Energy, 2022, pp. 13771-13802.

[66] R. Gerboni, "Introduction to hydrogen transportation", içinde Compendium of Hydrogen Energy, Elsevier, 2016, pp. 283-299.

[67] I. A. Gondal, "Hydrogen transportation by pipelines", içinde Compendium of Hydrogen Energy, Elsevier, 2016, pp. 301-322.

[68] M. Niermann, S. Timmerberg, S. Drünert, ve M. Kaltschmitt, "Liquid Organic Hydrogen Carriers and alternatives for international transport of renewable hydrogen", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, pp. 110171.

[69] H. Li vd., "Safety of hydrogen storage and transportation: An overview on mechanisms, techniques, and challenges", Energy Reports, 2022, pp. 6258-6269.

[70] F. Yang vd., "Review on hydrogen safety issues: Incident statistics, hydrogen diffusion, and detonation process", International Journal of Hydrogen Energy, 2021, pp. 31467-31488.

[71] E. Abohamzeh, F. Salehi, M. Sheikholeslami, R. Abbassi, ve F. Khan, "Review of hydrogen safety during storage, transmission, and applications processes", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2021, s. 104569.

[72] G. Yang ve S.-J. Park, "Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review", Materials, 2019 pp. 1177.

[73] S. Bagheri, N. Muhd Julkapli, ve S. Bee Abd Hamid, "Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis", The Scientific World Journal, 2014, pp. 1-21.

[74] N. M. Julkapli ve S. Bagheri, "Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview", International Journal of Hydrogen Energy, 2015, pp. 948-979.

[75] T. W. van Deelen, C. Hernández Mejía, ve K. P. de Jong, "Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity", Nat Catal, 2019, pp. 955-970.

[76] L. Li, Z. H. Zhu, Z. F. Yan, G. Q. Lu, ve L. Rintoul, "Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of the structure of carbon support", Applied Catalysis A: General, 2007, pp. 166-172.

[77] R. Lang vd., “Single-Atom Catalysts Based on the Metal–Oxide Interaction”, Chem. Rev., 2020, pp. 11986-12043.

[78] D. Ugur, A. J. Storm, R. Verberk, J. C. Brouwer, ve W. G. Sloof, “Kinetics of Reduction of a RuO_2 (110) Film on Ru(0001) by H_2”, J. Phys. Chem. C, 2012, pp. 26822-26828.

[79] O. A. Bulavchenko, S. V. Cherepanova, V. V. Malakhov, L. S. Dovlitova, A. V. Ishchenko, ve S. V. Tsybulya, “In situ XRD study of nanocrystalline cobalt oxide reduction”, Kinet Catal, 2009, pp. 192-198.

[80] H. Ma, C. Liu, J. Liao, Y. Su, X. Xue, ve W. Xing, “Study of ruthenium oxide catalyst for electrocatalytic performance in oxygen evolution”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, pp. 7-13.

[81] P. M. Maitlis ve A. de Klerk, Ed., Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

[82] Z. Su vd., “Research progress of ruthenium-based catalysts for hydrogen production from ammonia decomposition”, International Journal of Hydrogen Energy, 2024, pp. 1019-1043.

[83] X. Ju vd., “Mesoporous Ru/MgO prepared by a deposition-precipitation method as highly active catalyst for producing CO_x-free hydrogen from ammonia decomposition”, Applied Catalysis B: Environmental, 2017, pp. 167-175.

[84] S.-F. Yin, B.-Q. Xu, C.-F. Ng, ve C.-T. Au, “Nano Ru/CNTs: a highly active and stable catalyst for the generation of CO -free hydrogen in ammonia decomposition”, Applied Catalysis B: Environmental, 2004. 237-241.

[85] T. E. Bell, H. Ménard, J.-M. González Carballo, R. Tooze, ve L. Torrente-Murciano, “Hydrogen production from ammonia decomposition using Co/γ-Al_2O_3 catalysts – Insights into the effect of synthetic method”, International Journal of Hydrogen Energy, 2020, pp. 27210-27220.

[86] Y. Yi, L. Wang, Y. Guo, S. Sun, ve H. Guo, “Plasma-assisted ammonia decomposition over Fe–Ni alloy catalysts for CO_x -Free hydrogen”, AIChE Journal, 2019, pp. 691-701.

[87] E. Fu vd., “Enhanced NH_3 decomposition for H_2 production over bimetallic M (M=Co, Fe, Cu)Ni/Al_2O_3”, Fuel Processing Technology, 2021, pp. 106945.

[88] A. S. Chellappa, C. M. Fischer, ve W. J. Thomson, “Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al_2O_3 for PEM fuel cell applications”, Applied Catalysis A: General, 2002, pp. 231-240.

[89] M. Tostado-Véliz, A. Rezaee Jordehi, S. A. Mansouri, Y. Zhou, ve F. Jurado, “A local electricity-hydrogen market model for industrial parks”, Applied Energy, 2024, pp. 122760.

[90] H. Wang, N. Lin, ve M. Arzumanyan, “The Market for Low-Carbon-Intensity Ammonia”, Gases, 2024, pp. 224-235.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. A.T. San, M. Cakir, H.E. Figen, “Catalytic ammonia decomposition over nickel and ruthenium supported on Al_2O_3 pellets for hydrogen production,” Proceedings of *the Eighth International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2024),* Diyarbakır, Türkiye, 12- 15 Mayıs 2024, s. 237-239.