

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Book of Abstracts

NCC8 - The 8th Catalysis Conference

September 9-12, 2021

Middle East Technical University – Ankara / Turkey

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Table of Contents

Sulfur Recovery in Chemical Processes for Sustainable Environment.....	20
BIOCATALYSIS: Smart BioCatalytic Systems Design.....	21
Catalytic Studies on Decomposition of Ammonia: An Environmentally Friendly Way of Clean Hydrogen Production	22
Process Intensification Applications for Adsorptive Separations, Gas Capture and Storage.....	23
An Alternative Method for Ammonia Synthesis by Electrocatalysis Using Nitride Conducting Solid Electrolytes	25
Electrooxidation of Glycerol on Monometallic and Bimetallic Catalysts-Containing Porous Carbon Cloth Electrodes in Alkaline Medium.....	27
Use of Carbon Nanofiber Produced by Electrolysis of Carbon Dioxide as Catalyst in Hydrogen-Bromine Flow Battery	29
Supercritical CO ₂ Assisted Preparation of Pt Nanoparticles on Polyamide Aerogel Derived N-Doped Carbon Aerogels as Highly Active and Stable Oxygen Reduction Electrocatalysts	31
Theoretical Investigation of The Semiconductor Thin Films and Their Applications as Gas Sensor	33
Effect of Sulfur on Selectivity of Cobalt Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis: Insights from Molecular Modelling.....	35
Effect of Promoter and Synthesis Method on Catalytic Performance of Fe Based FT-Olefin Catalysts	37
Catalytic Upcycling of Single-Use Polyolefins into Lubricants: A Path Forward for Circular Economy.....	39
Alumina Supported Cobalt and Iron Incorporated Catalysts for Clean Hydrogen Production in Microwave Reactor System.....	41
Unraveling the Spectral Fingerprints of Catalytic Sulfur Poisoning with Nanometer Scale Resolution via Near-field Nano-FTIR Spectroscopy	43
Dry Reforming of Methane in the Presence of Sulfur over Nickel-Copper Based Catalysts.....	45
Steam Reforming of Ethanol with Nickel Impregnated Silica Aerogel	47
Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming on a Commercial Water Gas Shift Catalyst	49
Polyol Synthesis by Methanolysis of Epoxidized Soybean Oil over Ti-SBA-15 and Its Sulfated Form Catalysts.....	51
Acrolein production via Glycerol Dehydration with Hexagonal WO ₃ Material	53
Catalytic Conversion of Methane to Methanol over Iron-Exchanged Zeolites	55
Development of Bifunctional Catalyst for Direct Synthesis of Dimethyl Ether; Effect of Synthesis Route	57
Role of Oxygen Species on Formaldehyde Selectivity in Methanol Oxidation Reaction on Silver Catalyst.....	59
Synthesis and Characterization of Chemically Reduced Graphene Oxide Originated Aerogels as Catalyst Support Material.....	61

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance Tests of TiO ₂ Nanomaterials.....	63
On Monitoring Thermal Effects During Photocatalysis.....	65
Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production over [BMIM][BF ₄] Coated and N719 Sensitized Pt/TiO ₂	67
Super Plasticizer Polymer Synthesis	69
Regeneration of Coke on FCC Catalysts with Chemical Looping Combustion	71
A DFT Study of CO ₂ Hydrogenation to Methanol on Ga ₂ O ₃ Surface.....	73
Interplay between Copper Nanoparticle Size and Oxygen Vacancy on Mg-Doped Ceria Controls Partial Hydrogenation Performance and Stability	75
Catalytic Metal Hydroxide Nanostructures: Aerobic C-H Oxidation By Ni _x Mn _(1-x) (OH) ₂	78
Hydrogen Production via Decomposition of Ammonia in the Presence of Alumina-Supported Catalysts	80
Analysis of Photoelectrochemical Water Splitting via Machine Learning	82
Diiminodiphosphine (PNNP) Derivative Palladium Catalysts for Suzuki C-C Coupling Reactions	84
Solid Supported PdHx Nanocatalysts Prepared by ScCO ₂ Deposition Method.....	86
Synthesis of Manyetit Catalysts for Electrocatalytic Ammonia Production	88
Effective Conversion of Gas-phase Dehydration of Glycerol to Acrolein by Mesoporous WO ₃ -Nb ₂ O ₅ Catalysts	90
Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Novel 1,2,4-triazole Based Cu(II) and Zn(II) Phthalocyanines Modified TiO ₂ Nanoparticles	92
The Effect of Synthesis Method on Structural and Thermoelectric Properties of n-type and p-type (BiSb) ₂ Te ₃ Compounds.....	93
Direct Arylation of Heteroarenes via Palladium-PEPPSI-NHC type Complexes.....	94
Enhancement of Formic Acid Dehydrogenation Selectivity of Pd(111) Single Crystal Model Catalyst Surface <i>via</i> Bronsted Bases	96
C-H bond activation of PD-PEPPSI NHC complexes.....	98
Benzimidazol Ru(II) Arene Complexes for the N-alkylation Reaction of Aniline with Alcohols	100
Comparison of Mo and Mg Incorporation Effect on Nickel-Based Catalysts for Dry Reforming of Biogas.....	102
Examination of Postgraduate Thesis in the Field of Catalys In Turkey	104
Investigation of Carbon Supported PdCu Catalyst Activity in Glycerol Electrooxidation	106
Room Temperature Reducibility of Palladium Supported on Titania.....	108
The Role of Stable Bicarbonate Formation on the Loss of Photocatalytic Activity in Grout Media	110
Synthesis of LaFeO ₃ Catalyst for Electrocatalytic Ammonia Production.....	112
Effect of Hydrothermal Synthesis Temperature of NiCe/MgAl on Catalytic Activity at Oxy-Steam Reforming of Biogas	114
Half-sandwich Ru(II) Arene Complexes Bearing Benzimidazole Ligands for the N-alkylation Reaction of Aniline with Alcohols in a Solvent-free Medium	116
Pd(II) Complexes Bearing N-alkyl Benzimidazole Ligands for the C-H Bond Activation	118

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Determination of Damaged Starch Amount Based on Iodine Detection by Graphene Based Electrodes	120
Nitridation and Characterization of Yttria-Stabilized Zirconia Powder for Electrocatalytic Ammonia Production	122
Investigation of Catalytic Activities of Ni-Based Catalysts in Dry Reforming Reaction of H ₂ S-Containing Biogas	124
Performance of Carbon Supported Cobalt Catalysts for COx Free Hydrogen Production Under Microwave Effect	126
Controlling Iridium Aggregation by Adjusting the Electronic Structure of Atomically Dispersed Supported Iridium Catalysts	128
In-Situ Formation of Sub-Nanometer Ir ₄ And Ir ₆ Clusters on Reduced Graphene Aerogel at an Ir Loading of 9.9 wt%	130
Feedstock Recycling of PLA in the Presence of Mesoporous Catalysts	132
Effect of Cobalt Doping and Relative Humidity on Photocatalytic DeNO _x Activity of Lead Titanate	134
Photocatalytic NO Oxidation over TiO ₂	136
Advantageous Effects of Mass Transfer Limitations in Cu-Zeolite Washcoated Monolithic NH ₃ -SCR Reactors	138
Hydrogen Production via Steam Reforming of Glycerol	140
Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol over Cu/GaxOy/γ-Al2O3 Under Ambient Pressure	142
Development of Heterogenous Catalysts for Biolubricant Production	144
Alumina as Catalyst in H ₂ S Selective Oxidation: Effect of Calcination Temperature.....	146
The Effect Of Synthesis Methods On The Activities Of 15% NiO /SAPO-34 Zeolite Supported Catalysts For Carbon Monoxide Methanation Reaction	148
Theoretical and Experimental Investigation of Metal Salt-Ammonia Reactive System	150

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Dear Colleagues of Universal Catalysis Community,

The 8th National Catalysis Conference took place virtually, between September 9, 2021 and September 11, 2021. The NCC-8 was organised under the auspices of Middle East Technical University and Catalysis Society of Turkey. The objective of the conference is to bring together scientists in order to share their new and exciting findings, methods, methodologies and ideas. The three featured plenary talks by Prof. Dr. Jeffrey A. Reimer (University of California Berkeley), Prof. Dr. Johannes A. Lercher (Technical University of Munich) and Prof. Dr. Ümit Özkan (Ohio State University) constitute the general background and enriched the technical program. The nine invited, 26 oral presentations and 38 posters were contributed. We are also very grateful to have the honor of organizing a special session for Gülşen Doğu and Timur Doğu who have great contribution to catalysis world from our country.

To conclude, NCC8 was a successful event and I would like to thank all those who have contributed.

One behalf of the organizing committee,

Prof. Dr. Gürkan Karakaş

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Committees

Organizing Committee

Honorary President

Prof. Dr. Timur Doğu

Middle East Technical University

Regulatory Board

Prof. Dr. Gürkan Karakaş

Middle East Technical University

Asst. Prof. Dr. Berker Fıçıcılar

Ondokuz Mayıs University

Program Committee

Prof. Dr. Deniz Üner

Middle East Technical University

Prof. Dr. Naime Aslı Sezgi

Middle East Technical University

Secretary

Res. Asst. Merve Sarıyer

Middle East Technical University

Res. Asst. M. Candan Karaeyvaz

Middle East Technical University

Science Board

Prof. Dr. Güzide Çalık

Ankara University

Prof. Dr. Zekiye Serpil Takaç

Ankara University

Prof. Dr. Ayşe Bayrakçeken Yurtcan

Atatürk University

Prof. Dr. Taner Tekin

Atatürk University

Doç Dr. Arzu Kanca

Atatürk University

Doç. Dr. Nesrin Ekinci Machin

Atılım University

Dr. Öğr. Üyesi Doruk Doğu

Atılım University

Prof. Dr. Emrah Özensoy

Bilkent University

Dr. Öğr. Üyesi Ferdi Karadaş

Bilkent University

Prof. Dr. Zeynep İlksen Önsan

Boğaziçi University

Prof. Dr. Ramazan Yıldırım

Boğaziçi University

Prof. Dr. Ahmet Kerim Avcı

Boğaziçi University

Prof. Dr. Ahmet Erhan Aksoylu

Boğaziçi University

Doç. Dr. Damla Eroğlu Pala

Boğaziçi University

Prof. Dr. Türkan Kopaç

Bülent Ecevit University

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Prof. Dr. Bilgehan Güzel	Çukurova University
Dr. Öğr. Üyesi Ebru Erünal	Çukurova University
Doç. Dr. Canan Uraz	Ege University
Doç. Dr. Meral Dükkançlı	Ege University
Doç. Dr. Elif Ödeş Akbay	Eskişehir Technical University
Doç. Dr. Yeşim Güçbilmez	Eskişehir Technical University
Prof. Dr. Gülşen Doğu	Gazi Universitu
Prof. Dr. Kıraklı Mürtezaoglu	Gazi University
Prof. Dr. Fatma Suna Balcı	Gazi University
Prof. Dr. Dilek Varışlı	Gazi University
Prof. Dr. Nail Yaşıerli	Gazi University
Prof. Dr. Sena Yaşıerli	Gazi University
Prof. Dr. Niyazi Alper Tapan	Gazi University
Prof. Dr. Nuray Oktar	Gazi University
Doç. Dr. Hacı Mehmet Taşdemir	Gazi University
Doç. Dr. Hüseyin Arbağ	Gazi University
Dr. Öğr. Üyesi Murat Oluş Özbek	Gebze Technical University
Prof. Dr. Zümriye Aksu	Hacettepe University
Prof. Dr. Ali Tuncel	Hacettepe University
Prof. Dr. Çiğdem Sarıcı Özdemir	İnönü University
Prof. Dr. İsmail Özdemir	İnönü University
Doç. Dr. Alper Sarıoglan	İstanbul Technical University
Dr. Öğr. Üyesi Gamze Gümüşlü Gür	İstanbul Technical University
Prof. Dr. Erol Şeker	İzmir Institute of Technology
Prof. Dr. Selahattin Yılmaz	İzmir Institute of Technology
Dr. Öğr. Üyesi A. Can Kızılkaya	İzmir Institute of Technology
Prof. Dr. Can Erkey	Koç University
Doç Dr. Alper Uzun	Koç University
Doç. Dr. Sarp Kaya	Koç University
Prof. Dr. Timur Doğu	Middle East Technical University
Prof. Dr. Deniz Üner	Middle East Technical University
Prof. Dr. Gürkan Karakaş	Middle East Technical University

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Prof. Dr. Naime A. Sezgi

Middle East Technical University

Prof. Dr. Saim Özkar

Middle East Technical University

Dr Öğr. Üyesi Gökhan Çelik

Middle East Technical University

Dr. Öğr. Üyesi Bahar İpek

Middle East Technical University

Prof. Dr. Rafet Kılınçarslan

Pamukkale University

Dr. Öğr. Üyesi Alp Yürüm

Sabancı University

Dr. Öğr. Üyesi Berker Fıçıcılar

Samsun 19 Mayıs University

Prof. Dr. Ayten Ateş

Sivas Cumhuriyet University

Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Obalı Tutumlu

TOBB ETÜ

In Our Memories

Prof. Dr. Yuda Yürüm

Prof. Dr. Erdoğan Alper

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Lectures

Title	Author
Our Changing Atmosphere: Evidence that demands a Verdict	Jeffrey A. Reimer
Sorption and catalysis at the liquid-solid interface	Johannes A. Lercher
High-temperature Co-electrolysis of CO ₂ and H ₂ O on Lanthanum Ferrite-type Perovskite Oxide Cathodes	Umit S. Ozkan

Prof. Dr. Gülşen Doğu- Prof. Dr. Timur Doğu Special Session

Title	Author
Seventy-Five Years of Applied Catalytic Kinetics and Chemical Reaction Engineering	Gülşen Doğu-Timur Doğu
Sürdürülebilir Çevre için Kimyasal Proseslerde Kükürt'ün Geri Kazanımı	Sena Yaşıerli
Biocatalysis: Smart BioCatalytic Systems Design	Tunçer Özdamar
Catalytic Studies on Decomposition of Ammonia: An Environmentally Friendly Way of Clean Hydrogen Production	Dilek Varışlı
Process Intensification Applications for Adsorptive Separations, Gs Capture and Storage	Türkan Kopaç

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Oral Presentations

TITLE	AUTHORS
An Alternative Method For Ammonia Synthesis By Electrocatalysis Using Nitride Conducting Solid Electrolytes	<u>Doruk Doğu</u> , Büşra Eryıldırım, Onur Öztürk ¹ , Merve Çelik, Bora Timurkuluk, Nuray Oktar
Electrooxidation of Glycerol on Monometallic and Bimetallic Catalysts-Containing Porous Carbon Cloth Electrodes in Alkaline Medium	<u>Basar Caglar</u> , Arif Hepbasli
Use of Carbon Nanofiber Produced by Electrolysis of Carbon Dioxide as Catalyst in Hydrogen-Bromine Flow Battery	<u>Nihat Özer UÇAR</u> , Büşranur DUMAN, Berker FİÇİCİLAR
Supercritical CO ₂ Assisted Preparation of Pt Nanoparticles on Polyamide Aerogel Derived N-Doped Carbon Aerogels as Highly Active and Stable Oxygen Reduction Electrocatalysts	<u>Sansim Bengisu Barım</u> , Grigoris Raptopoulos, Sarshad Rommel, Mark Aindow, Patrina Paraskevopoulou, Can Erkey
Theoretical Investigation Of The Semiconductor Thin Films And Their Applications As Gas Sensor	<u>Berkan Atman</u> , Yusuf Uludağ and Gürkan Karakaş
Effect of Sulfur on Selectivity of Cobalt Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis: Insights from Molecular Modelling	<u>Ali Can Kizilkaya</u>
Effect of promoter and synthesis method on catalytic performance of Fe based FT-Olefin catalysts	<u>Gamze Gumuslu-Gur</u> and Ozge Atik
Catalytic Upcycling of Single-Use Polyolefins into Lubricants: A Path Forward for Circular Economy	Celik, Gokhan; Massimiliano Delferro; Ali Erdemir; Amgad Elgowainy
Alumina Supported Cobalt and Iron incorporated Catalysts for Clean Hydrogen Production in Microwave Reactor System	Merve Akca and <u>Dilek Varisli</u>
Unraveling the spectral fingerprints of catalytic sulfur poisoning with nanometer scale resolution via near-field nano-FTIR spectroscopy	Zafer Say, Melike Kaya, Çağıl Kaderoğlu, Yusuf Koçak, Kerem Emre Ercan, Abel Tetteh Sika-Nartey, Christoph Langhammer, and <u>Emrah Ozensoy</u>
Dry Reforming of Methane in the Presence of Sulfur over Nickel-Copper Based Catalysts	<u>Nazlı Kesan</u> , Hüseyin Arbağ, Sena Yaşıerli, H. Mehmet Taşdemir, Nail Yaşıerli
Steam Reforming of Ethanol with Nickel Impregnated Silica Aerogel	<u>Merve SARIYER</u> , Oğuzhan SARIYER, Naime Aslı SEZGİ, Timur DOĞU
Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming on a Commercial Water Gas Shift Catalyst	<u>Orhan Özcan</u> and Ayşe Nilgün Akın
Polyol Synthesis by Methanolysis of Epoxidized Soybean Oil over Ti-SBA-15 and Its Sulfated Form Catalysts	<u>Azime ARIKAYA</u> and Selahattin YILMAZ
Acrolein production via glycerol dehydration with hexagonal WO ₃ material	<u>Yasar ZENGİN</u> , Ismail BOZ and Mehtap S. BOROGLU
Catalytic Conversion of Methane to Methanol over Iron-Exchanged Zeolites	<u>İklim Gökçe</u> , Bahar İpek Torun
Development of Bifunctional Catalyst for Direct Synthesis of Dimethyl Ether; Effect of Synthesis Route	<u>Birce Pekmezci Karaman</u> , Nuray Oktar ¹ , Gülşen Doğu ¹ , Timur Doğu

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Role of Oxygen Species on Formaldehyde Selectivity in Methanol Oxidation Reaction on Silver Catalyst	<u>Mustafa Karatok</u> , Mehmet G. Sensoy, Evgeny I. Vovk, Hande Ustunel, Daniele Toffoli and Emrah Ozensoy
Synthesis and Characterization of Chemically Reduced Graphene Oxide Originated Aerogels as Catalyst Support Material	<u>Meryem Samancı</u> and Ayşe Bayrakçeken Yurtcan
Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance Tests of TiO ₂ Nanomaterials	<u>Aslı Onay</u> , Bilge Bozkurt, Şeniz Özalp Yaman and Nesrin E. Machin
On monitoring thermal effects during photocatalysis	<u>Begum Yilmaz</u> and Deniz Uner
Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production over [BMIM][BF4] Coated and N719 Sensitized Pt/TiO ₂	<u>Elif Can</u> , Betül Uralcan, and Ramazan Yıldırım
Super Plasticizer Polymer Synthesis	<u>Onur Davuça</u> and Canan URAZ
Regeneration of coke on FCC catalysts with chemical looping combustion	<u>Fatih Güleç</u> , Will Meredith, Colin E. Snape
A DFT Study of CO ₂ Hydrogenation to Methanol on Ga ₂ O ₃ Surface	Yasemin Kaya and Işık Önal
Interplay between Copper Nanoparticle Size and Oxygen Vacancy on Mg-Doped Ceria Controls Partial Hydrogenation Performance and Stability	<u>Yuxin Zhao</u> , Ahsan Jalal, and Alper Uzun

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Poster Presentations

TITLE	AUTHORS
Catalytic Metal Hydroxide Nanostructures: Aerobic C-H Oxidation By $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$	<u>Abel Tetteh SIKA-NARTEY</u> , <u>Yesim SAHIN</u> , Kerem Emre ERCAN, Zeynep KAP, Yusuf KOCAK, Ayşe Dilay ERDALI, Yunus Emre TÜRKMEN and Emrah ÖZENSOY
Hydrogen Production via Decomposition of Ammonia in the Presence of Alumina-Supported Catalysts	<u>Birce Pekmezci Karaman</u> , Zehra Özben, Dilek Varioşlu, Nuray Oktar ¹
Analysis of Photoelectrochemical Water Splitting via Machine Learning	<u>Burcu Oral</u> , Elif Can and Ramazan Yıldırım
Diiminodiphosphine (PNNP) Derivative Palladium Catalysts for Suzuki C-C Coupling Reactions	<u>Burcu TEZCAN</u> and Bilgehan GÜZEL
Solid Supported PdHx Nanocatalysts Prepared by ScCO_2 Deposition Method	<u>Burcu TEZCAN</u> , Mahmut HAMİDE, Bilgehan GÜZEL
Synthesis of Mayenite Catalysts for Electrocatalytic Ammonia Production	<u>Büşra Eryıldırım</u> , Merve Çelik Özcan, Onur Öztürk, Nuray Oktar, Doruk Doğu
Effective conversion of gas-phase dehydration of glycerol to acrolein by mesoporous $\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ catalysts	<u>Büşra KAYA</u> , Ismail BOZ and Mehtap S. BOROGLU
Preparation, characterization and photocatalytic activity of novel 1,2,4-triazole based Cu(II) and Zn(II) phthalocyanines modified TiO_2 nanoparticles	<u>Ece Tugba SAKA</u> , Omer Kesmez, Kader TEKINTAS, Olcay BEKIRCAN
The Effect of Synthesis Method on Structural and Thermoelectric Properties of n-type and p-type $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ Compounds	<u>Elaf Abdelillah Ali ELHUSSEIN</u> , Tuğçe MARAS, Sedat BALLIKAYA, Ismail BOZ
Direct arylation of Heteroarenes via Palladium-PEPPSI-NHC type Complexes	<u>Emine Özge Karaca</u> Enes Evren, Nevin Gürbüz, İsmail Özdemir
Enhancement of Formic Acid Dehydrogenation Selectivity of $\text{Pd}(111)$ Single Crystal Model Catalyst Surface via Bronsted Bases	Bartu Karakurt, Yusuf Kocak and <u>Emrah Ozensoy</u>
C-H bond activation of PD-PEPPSI NHC complexes	<u>E.Evren</u> , N.Gurbuz , B. Cetinkaya , I.Ozdemir
Benzimidazol Ru(II) arene complexes for the N-alkylation reaction of aniline with alcohols	<u>Funda Doğan Karabekmez</u> Emine Özge Karaca, Nevin Gürbüz, İsmail Özdemir
Comparison of Mo and Mg Incorporation Effect on Nickel-Based Catalysts for Dry Reforming of Biogas	Hale Akansu, Mert Yekta Dogan, <u>Huseyin Arbag</u> , H. Mehmet Tasdemir, Nail Yasyerli
Examination of Postgraduate Thesis in the Field of Catalys In Turkey	İlayda İnceç

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Investigation of carbon supported PdCu catalyst activity in glycerol electrooxidation	<u>Kübranur Ağtöprak</u> , Merve Doğan Özcan, Ayşe Nilgün Akın, Ramiz Gültekin Akay
Room Temperature Reducibility of Palladium Supported on Titania	<u>Melis Yarar</u> , Deniz Üner
The Role of Stable Bicarbonate Formation on the Loss of Photocatalytic Activity in Grout Media	<u>Mert Mehmet Oymak</u> and Deniz Üner
Synthesis of LaFeO ₃ Catalyst for Electrocatalytic Ammonia Production	<u>Merve Çelik Özcan</u> , Büşra Eryıldırım, Onur Öztürk, Nuray Oktar, Doruk Doğu
Effect of Hydrothermal Synthesis Temperature of NiCe/MgAl on Catalytic Activity at Oxy-Steam Reforming of Biogas	<u>Merve Doğan Özcan</u> and Ayşe Nilgün Akın
Pd(II) complexes bearing N-alkyl benzimidazole ligands for the C-H bond activation	Metin Çiçek, Nevin Gürbüz, Esin İspir, İsmail Özdemir
Half-sandwich Ru(II) arene complexes bearing benzimidazole ligands for the N-alkylation reaction of aniline with alcohols in a solvent-free medium	Metin Çiçek, Nevin Gürbüz, Namık Özdemir, İsmail Özdemir, Esin İspir
Determination of Damaged Starch Amount Based on Iodine Detection by Graphene Based Electrodes	<u>Yıldırım, N.</u> and Tapan, N. A.,
Nitridation and Characterization of Yttria-Stabilized Zirconia Powder for Electrocatalytic Ammonia Production	<u>Onur Öztürk</u> , Büşra Eryıldırım, Merve Çelik Özcan, Bora Timurkutluk, Doruk Doğu
Investigation of Catalytic Activities of Ni-Based Catalysts in Dry Reforming Reaction of H ₂ S-Containing Biogas	<u>Osman Sezer Ozel</u> , Hale Akansu, Huseyin Arba*, H. Mehmet Tasdemir
Performance of Carbon Supported Cobalt Catalysts for CO _x Free Hydrogen Production Under Microwave Effect	<u>Rukan Can SEYFELİ</u> , Dilek VARIŞLI
Controlling Iridium Aggregation by Adjusting the Electronic Structure of Atomically Dispersed Supported Iridium Catalysts	Samira F. Kurtoğlu-Öztulum, Adam S. Hoffman, Deniz Akgül, Melike Babucci, Viktorya Aviyente, Bruce C. Gates, Simon R. Bare, and Alper Uzun
In-Situ Formation of Sub-Nanometer Ir ₄ And Ir ₆ Clusters on Reduced Graphene Aerogel at an Ir Loading of 9.9 wt%	Samira F. Kurtoğlu-Öztulum, Kaan Yalçın, Adam S. Hoffman, Bruce C. Gates, Simon R. Bare, Uğur Ünal, and Alper Uzun
Feedstock Recycling of PLA in the Presence of Mesoporous Catalysts	<u>Seda Sivri</u> , Çerağ Dilek-Hacıhabiboglu and Naime Aslı Sezgi
Effect of Cobalt Doping And Relative Humidity On Photocatalytic DeNO _x Activity Of Lead Titanate	<u>Selda Odabasi</u> , Begum Yilmaz, Orhun Kahraman, Deniz Uner
Photocatalytic NO Oxidation over TiO ₂	<u>Selin Ernam</u> and Deniz Üner
Advantageous Effects of Mass Transfer Limitations in Cu-Zeolite Washcoated Monolithic NH ₃ -SCR Reactors	<u>Selmi Erim Bozbağ</u> , Tarık Bercan Sarı, Gülden Hazal Karadağ, Deniz Şanlı, Barkın Özener, Gökhan Hisar and Can Erkey

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Hydrogen Production via Steam Reforming of Glycerol	<u>Sevil Göktürk</u> , Naime Aslı Sezgi, Timur Doğu
Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol over Cu/Ga _x O _y /γ-Al ₂ O ₃ under Ambient Pressure	<u>Sezer Osmanağā</u> , Bahar İpek Torun
Devolopment of Heterogenous Catalysts for Biolubricant Production	<u>Tuğçe ÖZPERÇİN</u> and Selahattin YILMAZ
Alumina as catalyst in H ₂ S selective oxidation: Effect of calcination temperature	<u>Yavuz Yagizatlı</u> , H. Mehmet Tasdemir, Sena Yasyerli, Nail Yasyerli, Gulsen Dogu
The Effect Of Synthesis Methods On The Activities Of 15% NiO /SAPO-34 Zeolite Supported Catalysts For Carbon Monoxide Methanation Reaction	<u>Yusuf Serkan Kılınç</u> and Filiz Balıkçı Derekaya
Theoretical and Experimental Investigation of Metal Salt-Ammonia Reactive System	<u>Zeynep Karakaş Helvacı</u> , Yusuf Uludağ and Gürkan Karakaş

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Lectures

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Our Changing Atmosphere: Evidence that demands a Verdict

Jeffrey A. Reimer

University of California Berkeley, Dept. of Chem. and Biomolecular Engineering, Berkeley, USA

Many students and colleagues are only aware of climate change by way of public discourse and social media. Drawing on recent scientific papers organized for a course he teaches at Berkeley, Jeffrey Reimer will show how the atmosphere is changing, that humans are the cause, and that there are consequences. These consequences may be viewed in the context of Earth's historical carbon cycles, which demonstrate well what the Earth will look like unless we consider every possible means to decarbonize the atmosphere.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Sorption and catalysis at the liquid-solid interface

Johannes A. Lercher

Institute for Integrated Catalysis, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA

Department of Chemistry Technische Universität München, Garching, Germany

Characterizing, understanding, and controlling the interactions and catalytic transformations at solid-liquid interfaces is complex and experimentally as well conceptually challenging. The lecture will describe potential approaches to characterize the impact of protic and non-protic solvents at that interface and in particular in presence of water. The impact of the solvent on properties of metal oxides, zeolites and supported metal particles as well as on the interacting molecule will be discussed and quantified in terms of the excess chemical potentials. Examples discussed will include adsorption and reactivity of organic molecules, H₂ and CO on oxides, zeolites and metal particles. Opportunities and challenges for acid-base and redox catalysis with oxides and metals with and without external electric potentials will be discussed.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

High-temperature Co-electrolysis of CO₂ and H₂O on Lanthanum Ferrite-type Perovskite Oxide Cathodes

Umit S. Ozkan^{1*}, Dhruba J. Deka¹, Seval Gunduz¹, Jaesung Kim¹, Matt Ferree¹, Taylor Fitzgerald¹, Yingjie Shi¹, Jean-Marc M. Miller², Jeffrey T. Miller³, Anne C. Co⁴

¹William G. Lowrie Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210 (USA)

²Institut de Recherche sur la Catalyse et L'Environnement de Lyon, Villeurbanne Cedex 69626 (France)

³Davidson School of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907 (USA)

⁴Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210 (USA)

[*ozkan.1@osu.edu](mailto:ozkan.1@osu.edu)

High-temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ is a promising way to produce clean syngas which is an important chemical building block. This scheme provides a potential CO₂ mitigation route by converting this greenhouse gas into a valuable product, with pure oxygen being the only by-product. In this study, a high-temperature (700-850°C) solid electrolysis cell (SOEC) is used to co-electrolyze H₂O and CO₂ into syngas.

The SOEC employed in the present work consists of an yttria-stabilized zirconia (YSZ) solid oxide oxygen ion conducting electrolyte, sandwiched between two electrode layers (Fig. 1). The counter electrode (anode) is a commercially available mixture of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ and YSZ (LSM-YSZ), whereas the working electrode (cathode) consists of an in-house developed lanthanum ferrite-type perovskite oxide. H₂O and CO₂ get electrolyzed to H₂ and CO at the cathode producing O²⁻ ions, which travel through the YSZ electrolyte to the anode where they combine to form molecular oxygen.

The A- and B-site doped lanthanum ferrite perovskite materials used in this study as the working electrode were synthesized via EDTA-citric acid complexation method. The synthesized materials were characterized ex-situ, in-situ and operando using X-ray diffraction (XRD), photoelectron (XPS) and absorption (XAS) and Raman spectroscopy, transmission electron microscopy and four probe DC van der Paw techniques to investigate their morphology, bulk and surface structure, electrical conductivity and the changes in these properties during the electrochemical reaction under bias. The electrocatalytic activity tests showed that the H₂/CO ratio in the product stream can be tuned through modifications on the A- and B-site doping as well as other reaction parameters.

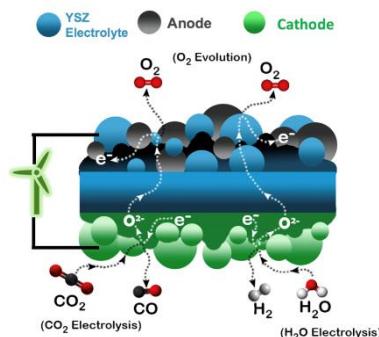


Fig. 1. Schematic of SOEC cell for co-electrolysis

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Prof. Dr. Gülşen Doğu- Prof. Dr. Timur Doğu
Special Session

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Sulfur Recovery in Chemical Processes for Sustainable Environment

Sena Yaşyerli

Gazi University, Chemical Engineering Dept., Ankara, Turkey

*syasyerli@gazi.edu.tr

This abstract is a review of the results of the studies carried out by our Research Group on hot gas desulphurization of H₂S and production of elemental sulfur by selective oxidation of H₂S. Hot gas desulphurization is based on the non-catalytic gas-solid reaction (MeO + H₂S → MeS + H₂O) between the metal oxide sorbent and the H₂S gas. In our studies, Cu and Mn-based sorbents were prepared as single, double, and triple mixed metal oxides containing V, Fe, Ce, Mo, Zn, and their H₂S removal performances were investigated in a packed bed reactor system at high temperatures. Cu-Mn and Mn-Ce sorbents as binary mixed metal oxide are superior to other sorbents and they have high sulfur retention capacity. The 3Mn-1Ce (molar ratio of Mn/Ce:3/1) prepared by the complexation technique and alumina pellet supported 3Mn-1Ce@Al₂O₃ sorbents showed stable activity in successive sulfidation-regeneration cycles. Mn-Ce sorbent saved its sulfur sorption capacity in the successive 10-sulfidation-regeneration cycle. Recovery of 90% of the sulfur in the structure of the sorbent as elemental sulfur during regeneration is very important in terms of environmental pollution. The 3Mn-1Ce@Al₂O₃ sorbent was able to maintain 56% performance of sorption capacity in the successive 6-sulfidation-regeneration cycle. Our studies show that high-temperature desulphurization has the potential to be applied for the removal of H₂S in processes with hot gas streams, such as the purification of biogas or the preparation of hydrogen-rich gas mixtures. The catalytic performances of mixed metal oxides containing Ce, V, Mo, Ti, Fe, Cr, and Zr in the production of elemental sulfur by selective catalytic oxidation of H₂S (H₂S + 1/2O₂ → S + H₂O) were also investigated in our studies. In addition to unsupported catalysts, alumina-supported Ti-Ce catalysts were investigated. The Ti-Fe catalyst, which contains equimolar Ti and Fe in its structure prepared by the sol-gel method, exhibited the highest activity with 100% H₂S conversion and 100% sulfur selectivity at 200°C. The redox property and O₂ mobility of cerium increased the activity of the catalyst in the selective catalytic oxidation reaction. In particular, the presence of equal molar Ce in V, Fe, Ti, and Cr catalysts has an important role in increasing and maintaining their catalytic activity. Our results indicated that the alumina materials prepared by classical and modified sol-gel methods exhibited stable and very high activity as a catalyst in the selective catalytic oxidation of H₂S. As the reaction time progresses, Al-S bonds formed in the structure of alumina and alumina-supported Ti-Ce catalysts cause the activity to decrease. Our Research Group continues to work on the removal of H₂S by high-temperature desulphurization and catalytic selective oxidation of H₂S.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

BIOCATALYSIS: Smart BioCatalytic Systems Design

Pınar Çalık¹, Güzide Çalık², Tunçer H Özdamar²

¹*Department of Chemical Engineering, Biocatalysis and Biochemical Reaction Engineering Lab, Middle East Technical University, 06800 Ankara*

²*Department of Chemical Engineering, Biochemical Reaction Engineering Lab, Ankara University, 06100 Ankara*

thozdamar@ankara.edu.tr

BioCatalysis is the phenomenon aiming to design synthetic bioreaction systems for:

- a) increasing or regulating the rate of specific reaction(s) with a biocatalyst (natural proteins (enzymes) or nucleic acids) *in vitro* (outside cell) (so-called enzyme engineering), and
- b) synthesizing a native or heterologous biomolecule by engineering the gene or promoter or transcription factor expression(s) *in vivo* (in cell), alone or in combination, through directed evolution of the cellular network for production in fermentation processes.

In this presentation, the focus will be on biocatalysis in cells for smart biocatalytic systems design. Conversion of a selected carbon source such as ethanol or glucose or glycerol to biomolecules impacts the green-clean production, including the biopharmaceutical proteins with high yields and productivities. To produce extracellular proteins through metabolic engineering strategies, biocatalysis can be achieved in cells, by:

- (1) Designing synthetic hybrid-gene systems with an appropriate (naturally occurring or synthetic) promoter regulated by carbon sources, mimicking extracellular protein production,
- (2) Promoter engineering: transcription and expression of a gene with hybrid-architected engineered-promoters that allow engineered expression of genes controlled with carbon sources over crosstalk between signalling pathways, and
- (3) Transcriptional engineering: engineering of transcription factor (TF) expressions to engineer the transcription and expression through the engineering of multilayer regulation for directed evolution of the cellular network.

Biocatalysis in cells will be presented by introducing our two recent collaborated works, on engineering a synthetic hybrid-gene system and, design of hybrid-promoter architectures to deregulate expression.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Catalytic Studies on Decomposition of Ammonia:

An Environmentally Friendly Way of Clean Hydrogen Production

Dilek Varisli

Gazi University, Ankara, Turkey

*dilekvarisli@gazi.edu.tr

Global warming and depletion of oil reserves are two challenging problems due to fossil fuel utilization in energy production. For this reason alternative energy sources, such as Hydrogen, have gained great attention. Ammonia has been suggested as an important hydrogen carrier material due to its high hydrogen content and high energy density as well as its ability to provide COx-free hydrogen by decomposition reaction [1]. Ruthenium is known to be the most active metal for this reaction, but its high price and scarcity have triggered researchers on much cheaper and readily available metals, such as cobalt. There have been different studies to improve the performance of these catalysts. Cobalt incorporated silicate structured catalysts were prepared following one-pot hydrothermal synthesis route with different silica sources, namely sodium silicate and TEOS, to see the changes in their structure and catalytic activity. Higher ammonia conversion values over the catalyst with promoter was also presented in this study [1]. Using different metal precursors was investigated and reported that catalysts prepared by using cobalt acetate gave better activity than the one prepared by using cobalt acetonate or cobalt nitrate [2]. Microwave energy has been used as an alternative heating mode to enhance the chemical reactions and it has been used for ammonia decomposition reaction in our laboratory [3-6]. Carbon (mesoporous carbon, activated carbon, MWCNT, carbon fiber) supported iron, molybdenum, nickel and cobalt based catalysts were tested in microwave reactor system and higher conversion values (total conversion) at lower reaction temperatures were easily achieved in comparison to the conventional system, i.e. electrically heating furnace [3-5]. It was also shown that alumina supported catalysts prepared with nickel, iron and cobalt were also good for this reaction when they were used in catalytic bed by mixing with a microwave receptor such as mesoporous carbon [6]. Metal carbide formation in microwave system during reaction period is another advantageous of this system, besides long term better performance and shorter reaction times [3-4].

References

- [1] D.Varisli, N.G.Kaykac, Applied Catalysis B: Environmental, 127 (2012) 389-398.
- [2] D. Varisli, N.G.Kaykac, Int. J.Hydrogen Energy, 41 (2016) 5955-5968
- [3] D.Varisli, C.Korkusuz, T. Dogu, Applied Catalysis B: Environmental,201 (2012) 370-380.
- [4]M. Guler, T. Dogu, D.Varisli, Applied Catalysis B: Environmental, 219 (2017) 173-182.
- [5] R.C. Seyfeli, D.Varisli, Int. J. Hydrogen Energy, 45 (60) (2020) 34867-34878.
- [6]M. Akca, D. Varisli, Molecular Catalysis, 485 (2020) 110823.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Process intensification applications for adsorptive separations, gas capture and storage

Türkan Kopaç

Department of Chemistry, Zonguldak Bülent Ecevit University, 67100 Zonguldak, Turkey

Process intensification (PI) which involves the design of innovative equipment and production methods has been commonly regarded as the most promising and significant tool for Chemical Engineering applications, leading to substantially smaller, cleaner, safer, more energy efficient technologies, combining multiple operations into fewer devices, or a single apparatus [1,2]. This presentation aims to provide an overview of the principles of PI and the discussion of the recent advances in the field of adsorptive separation applications through chemical PI. Selected applications have been identified in terms of the PI techniques, and the significant process enhancements achieved for a variety of adsorption separation systems, including water treatment, gas capture and storage. It has been shown that PI represents a promising technology in the field of adsorption separations. Considerable process improvements can be obtained such as, enhanced heat and mass transfer, separation, recovery, production yield, adsorbent characteristics; and reduced reactor volume, reaction time, pressure drop, energy efficiency together with process costs. Even though the significant progress in the field, there is still considerable need for further studies for the enhancement of the technical and economical aspects of the technologies applied to adsorptive separations [3].

References

- [1] Baldea M, From process integration to process intensification. Comput. Chem. Eng. 81 (2015) 104–114.
- [2] Keil F.J., Process intensification, Rev Chem Eng, 34 (2) (2018) 135–200 <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0085>.
- [3] Kopac T, Emerging applications of process intensification for enhanced separation and energy efficiency, environmentally friendly sustainable adsorptive separations: A Review, Int J Energy Res. 45 (2021) 15839–15856 <https://doi.org/10.1002/er.6944>

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Oral Presentations

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

An Alternative Method For Ammonia Synthesis By Electrocatalysis Using Nitride Conducting Solid Electrolytes

Doruk Doğu^{1,2*}, Büşra Eryıldırım^{1,3}, Onur Öztürk¹, Merve Çelik³, Bora Timurkutluk⁴, Nuray Oktar³

¹Atilim University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Ankara, Turkey

²Atilim University, Metal Forming Center of Excellence, Ankara, Turkey

³Gazi University, Department of Chemical Engineering, Ankara, Turkey

⁴Niğde Ömer Halisdemir University, Department of Mechanical Engineering, Niğde, Turkey

*doruk.dogu@atilim.edu.tr

Ammonia is a chemical that has very high production capacities and it is used in many industrial applications including energy, refrigeration, textile, fertilizers, pharmaceuticals, cleaning products, nitrogen-containing chemicals, and explosives [1, 2]. It is traditionally produced by the Haber-Bosch process. The increase in the ammonia demand, high temperature (450-500 °C) and pressure (up to 300 bar) requirements, thermodynamic limitations, and environmental pollution problems associated with the Haber-Bosch process facilitated the interest in alternative ammonia production methods. One of the most promising alternatives is electrocatalysis using solid-state electrolyte systems [2, 3]. Studies with solid-state electrolytes focus on using proton and oxide conducting electrolytes [4, 5]. Both methods eliminate the thermodynamic limitation, work under atmospheric pressure, increase energy efficiency, and simplify reactor design. On the other hand, for both methods breaking of nitrogen bonds and ammonia production both occur at the cathode side, and due to strong nitrogen triple bonds hydrogen ions often recombine to produce H₂ without reacting with nitrogen and decrease ammonia selectivity. This project focuses on developing an alternative by using nitride-conducting electrolytes. With this aim, both developing nitride-conducting electrolytes and active and selective electrocatalysts are studied. For the development of nitride-conducting electrolytes, two different methods are used; electrochemical nitridation of YSZ electrolytes and nitridation of YSZ powders followed by tape casting. Electrocatalyst development focused on mayenite type catalyst due to its high potential for activity, ionic and electronic conductivity. Mayenite catalysts were synthesized using sol-gel method. The structure and properties of the synthesized materials were determined using XRD, TGA, N₂ adsorption-desorption analysis, and the electrochemical cells produced were tested by voltammetry.

Acknowledgement:

This project is funded by TÜBİTAK-BİDEB 2232 Program (Project no:118C237)

References

- [1] I. A. Amar, R. Lan, C. T. G. Petit, S. Tao, J Solid State Electr, 15 (2011) 1845-60.
- [2] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, Int. J. Hydrg. Energy, 38 (2013) 14576-94.
- [3] S. Gunduz, D. J. Deka, U. S. Ozkan, J Catal, 387 (2020) 207-216.
- [4] G. Marnellos, M. Stoukides, Science, 282 (1998) 98-100.
- [5] A. Skodra, M. Stoukides, Solid State Ionics, 180 (2009) 1332-6.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Amonyak Üretimi İçin Nitrür İletken Katı Elektrolitler Kullanan Alternatif Bir

Elektrokatalistik Yöntem

Doruk Doğu^{1,2}, Büşra Eryıldırım^{1,3}, Onur Öztürk¹, Merve Çelik³, Bora Timurkutluk⁴, Nuray Oktar³*

¹*Atılım Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye*

²*Atılım Üniversitesi, Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi, Ankara, Türkiye*

³*Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye*

⁴*Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye*

*doruk.dogu@atilim.edu.tr

Amonyak çok yüksek miktarlarda üretilen bir kimyasaldır ve enerji, soğutma, tekstil, gübre, ilaç, temizlik ürünlerini, nitrojen içeren kimyasallar ve patlayıcılar gibi birçok endüstride kullanılmaktadır [1, 2]. Amonyak geleneksel olarak Haber-Bosch süreci ile üretilmektedir. Amonyak talebindeki artış, Haber-Bosch sürecinin ihtiyaç duyduğu yüksek sıcaklık (450-500 °C) ve basınç (300 bar'a kadar), termodinamik sınırlamalar ve çevre kirliliği problemleri alternatif amonyak üretim yöntemlerine ilgiyi arttırdı. En çok gelecek vadeden alternatiflerden biri katı hal elektrolitler kullanan elektrokatalistik yöntemlerdir [2, 3]. Katı hal elektrolitler kullanan çalışmalar proton ve oksit iletken elektrolitlere yoğunlaşmaktadır [4, 5]. Bu iki yöntem de termodinamik sınırlamaları kaldırırmakta, atmosferik basınçta çalışmakta, enerji verimliliğini artırmakta ve reaktör tasısını basitleştirmektedir. Öte yandan, her iki yöntemde de nitrojen bağlarının kırılması ve amonyak üretimi katot yüzeyinde gerçekleşmekte ve güçlü nitrojen bağları nedeniyle çoğunlukla hidrojen iyonları nitrojen ile reaksiyona giremeden tekrar birleşerek H₂ oluşturmakta ve amonyak seçiciliğini düşürmektedir. Bu proje nitrür iletken elektrolitler kullanarak bir alternatif yöntem geliştirmeyi hedeflemektedir. Bu amaçla hem nütrür iletken elektrolit hem de aktif ve seçici bir elektrokatalizör geliştirilmesi üzerine çalışılmaktadır. Nitrür iletken elektrolit geliştirilmesi için iki farklı yöntem kullanılmaktadır; YSZ elektrolitlerin elektrokimyasal olarak nitrürlenmesi ve YSZ tozlarının nitrürlenmesi ve ardından şerit döküm yapılması. Elektrokatalizör geliştirme çalışmaları yüksek aktivite, iyonik ve elektronik iletkenlik potansiyelleri nedeniyle mayenit tipi katalizörlere odaklanmıştır. Mayenit katalizörler sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin yapısı ve özellikleri XRD, TGA, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile belirlenmiş, elektrokimyasal hücreler ise voltametri yöntemi ile test edilmiştir.

Acknowledgement:

This project is funded by TÜBİTAK-BİDEB 2232 Program (Project no:118C237)

References

- [1] I. A. Amar, R. Lan, C. T. G. Petit, S. Tao, J Solid State Electr, 15 (2011) 1845-60.
- [2] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, Int. J. Hydrog. Energy, 38 (2013) 14576-94.
- [3] S. Gunduz, D. J. Deka, U. S. Ozkan, J Catal, 387 (2020) 207-216.
- [4] G. Marnellos, M. Stoukides, Science, 282 (1998) 98-100.
- [5] A. Skodra, M. Stoukides, Solid State Ionics, 180 (2009) 1332-6.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Electrooxidation of Glycerol on Monometallic and Bimetallic Catalysts-Containing

Porous Carbon Cloth Electrodes in Alkaline Medium

Basar Caglar^{1,2,}, Arif Hepbasli²*

¹ Izmir Institute of Technology, Faculty of Engineering, Department of Energy Systems Engineering, 35430, Izmir, Turkey.

²Yasar University, Faculty of Engineering, Department of Energy Systems Engineering, Bornova, TR-35100, Izmir, Turkey.

*basarcaglar@iyte.edu.tr

Electrolyzers can be used to store the renewable-based electricity in the form hydrogen, but this process is energy intensive (50 kWh/kg H₂). In order to reduce the energy requirement of the process per kg H₂ produced organic molecules (e.g., ethylene glycol, ethanol, glycerol, etc.) can be employed as (co-)reactants. The electrolysis (or electrooxidation) of organic molecules requires less energy (10-25 kWh/kg H₂ or 1.1-2.2 kWh/m³ H₂) [1-4] and it allows the production of value added chemicals together with hydrogen. Glycerol is one of the interesting candidate reactants for the electrooxidation of organic molecules since it is produced in the biodiesel industry as a byproduct on a large scale and the efficient and practical utilization of this low-value chemical is an important concern from the economic and environmental points of view [5]. In the present study, the electrooxidation of glycerol was investigated on monometallic (Pt/C, Co/C, Ni/C, Cu/C) and bimetallic catalysts (PtCo/C, PtNi/C, PtCu/C) - containing porous carbon cloth electrodes in alkaline medium to gain insight about the potentials of electrodes for simultaneous hydrogen and chemical production. Physical and chemical properties of catalysts were analyzed by using XRD, XPS and TEM while electrochemical characteristics of electrodes were studied by Cyclic Voltammetry, Chronoamperometry and Electrochemical Impedance Spectroscopy. We observed that bimetallic catalysts-containing electrodes have higher glycerol electrooxidation activities and stabilities compared to monometallic catalysts-containing electrodes. The highest activity belongs to the PtCu/C-containing electrode, which is linked to its higher electrochemical active surface area and low kinetic and mass transfer resistance. We also found that the presence of porous carbon cloth had a considerable effect on the glycerol electrooxidation activity.

References

- [1] C. Coutanceau and S. Baranton, Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ., 5 (2016) 388-400.
- [2] B. Guenot, M. Cretin, and C. Lamy, J. Appl. Electrochem., 45 (2015) 973-981.
- [3] B. Guenot, M. Cretin, and C. Lamy, Int. J. Hydrogen Energy, 42 (2017) 28128-28139.
- [4] J. González-Cobos, S. Baranton, and C. Coutanceau, ChemElectroChem, 3, (2016) 1694-1704.
- [5] M. S. E. Houache, K. Hughes, and E. A. Baranova, Sustain. Energy Fuels, 3, (2019) 1892-1915.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Alkali Ortamda Tek ve İki Metalli Katalizör İçeren Gözenekli Karbon Kumaşı

Elektrotu Üzerinde Gliserol Elektrooksitlemesi

Basar Caglar^{1,2,}, Arif Hepbasli²*

¹ Izmir Institute of Technology, Faculty of Engineering, Department of Energy Systems Engineering, 35430, Izmir, Turkey.

²Yasar University, Faculty of Engineering, Department of Energy Systems Engineering, Bornova, TR-35100, Izmir, Turkey.

*basarcaglar@iyte.edu.tr

Elektrolizörler, yenilenebilir kaynaklı elektriği hidrojen olarak depolamak amacıyla kullanılabılır, fakat bu proses enerji tüketimi yüksek (50 kWh/kg H_2) bir prosesidir. Bu prosesin kg hidrojen başına enerji tüketimini azaltmak için organik moleküller tepken veya eştepkelen olarak kullanılabılır. Organik moleküllerin elektrolizi daha az enerjiye ihtiyaç duyar ($10-25 \text{ kWh/kg H}_2$ or $1.1-2.2 \text{ kWh/m}^3 \text{ H}_2$) [1-4] ve yüksek katma değerli kimyasalların üretimini de mümkün kılar. Gliserol organik moleküllerin elektrooksitlemesi için ilgi çekici bir tepken adayıdır, çünkü gliserol biyodizel endüstrisinde yan ürün olarak büyük ölçekte üretilmektedir ve bu düşük katma değerli molekülün verimli ve pratik kullanımı çevresel ve ekonomik açıdan önemlidir [5]. Bu çalışmada, gliserolun oksitlemesi tek metalli (Pt/C, Co/C, Ni/C, Cu/C) and iki metalli (PtCo/C, PtNi/C, PtCu/C) katalizörler içeren gözenekli karbon kumaşı elektrotu üzerinde alkali bir ortamda, bu elektrotların eş zamanlı hidrojen ve kimyasal üretimi potansiyelini tespit etmek için çalışıldı. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, XPS and TEM teknikleri kullanılarak, elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri, empedans spektrometresi ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak analiz edildi. Çalışma sonunda iki metalli katalizörleri içeren elektrotların tek metalli katalizörler içeren elektrotlara göre daha yüksek aktivite ve stabilitet gösterdiğini gözlemedik. En yüksek aktivite PtCu/C katalizörü içeren elektrotta görüldü. Bunun nedenin olarak bu elektrotun yüksek elektrokimyasal aktif alanı ve düşük kinetik ve kütle transferi direnci olduğu belirlendi. Bu gözleme ek olarak, gözenekli karbon kumaşının varlığının gliserol elektrooksitleme aktivitesi üzerinde önemli derecede etkiye sahip olduğunu gözlemedik.

Referanslar

- [1] C. Coutanceau and S. Baranton, Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ., 5 (2016) 388-400.
- [2] B. Guenot, M. Cretin, and C. Lamy, J. Appl. Electrochem., 45 (2015) 973-981.
- [3] B. Guenot, M. Cretin, and C. Lamy, Int. J. Hydrogen Energy, 42 (2017) 28128-28139.
- [4] J. González-Cobos, S. Baranton, and C. Coutanceau, ChemElectroChem, 3, (2016) 1694-1704.
- [5] M. S. E. Houache, K. Hughes, and E. A. Baranova, Sustain. Energy Fuels, 3, (2019) 1892-1915.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Use of Carbon Nanofiber Produced by Electrolysis of Carbon Dioxide as Catalyst in Hydrogen-Bromine Flow Battery

Nihat Özer UCAR^{1}, Büşra Nur DUMAN¹, Berker FIÇICILAR¹*

¹Ondokuz Mayıs University, Samsun, Turkey

*ozerucar@outlook.com

Increase of global temperature causes many hydrological and meteorological problems, and carbondioxide (CO_2) has the largest share in the formation of greenhouse gases. There is an intense effort to reduce and converse CO_2 emissions. Common strategies include capturing and storing CO_2 . Besides, increasing the use of renewable energy sources is an effective factor for reducing CO_2 emissions. H_2/Br_2 flow batteries are a reversible system that stores the electrical energy produced by natural resources as chemical energy and converts this chemical energy into electrical energy at the time of demand. In this study, the production of carbon nanofiber by the electrolysis of CO_2 and the use of the produced carbon nanofiber as a cathode catalyst in the hydrogen-bromine flow cell system were investigated.

The capture of CO_2 by electrolysis method, although it is not a common method, can be qualified as a cheaper method compared to its alternatives [1]. The electrolysis system takes place in molten carbonate salt. In addition to reducing carbon dioxide emission, carbon nanofiber (CNF) deposits at the cathode electrode, and oxygen is formed at the anode electrode. XRD and SEM analyses of CNF are given below. When the XRD patterns are examined, the peaks at 24.8° and 43.7° correspond to the (0 0 2) and (1 0 0) crystal planes of carbon, respectively. The carbon fiber structure was observed in the SEM analysis.

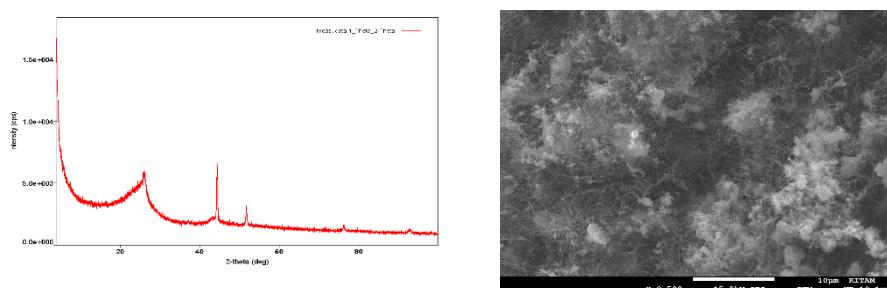


Figure 1. a) XRD analysis, b) SEM analysis of CNF

A three-electrode cyclic voltammetry system was used for electrochemical characterization. Experiments were carried out in $0.005\text{M} \text{ Br}_2 + 0.01\text{M} \text{ HBr}$ between $0.0-1.0\text{V}$. Obtained results will be presented at the congress.

Reference

- [1] Stuart Licht, Jiawen Ren. 2015. "Carbon nanofibers, precious commodities from sunlight & CO_2 to ameliorate global warming", US Provisional Patent.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Karbondioksitin Elektrolizi Sonucu Üretilen Karbon Nanofiberin Hidrojen-Brom

Akış Pilinde Katalizör Olarak Kullanılması

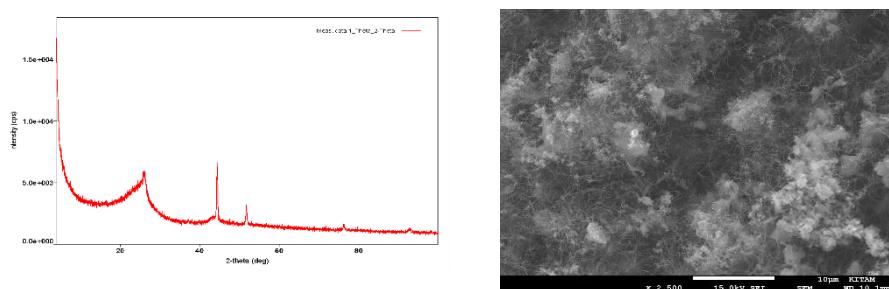
Nihat Özer UCAR^{1}, Büşranur DUMAN¹, Berker FIÇİCİLAR¹*

¹Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Turkey

*ozerucar@outlook.com

Küresel hava sıcaklıklarının artışı bir çok hidrolojik ve meteorolojik sorumlara sebep olmaktadır. Sera gazlarının oluşmasındaki en büyük pay ise CO₂'ye aittir. CO₂ emisyonlarını azaltmak ve dönüştürmek için yoğun bir çaba harcanmaktadır. Yaygın olan stratejiler arasında CO₂'nin yakalanması ve depolanması bulunmaktadır. Bunun yanı sıra yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının arttırılması da CO₂ emisyonunun düşürülmesi için etkin bir faktördür. H₂/Br₂ akış pilleri doğal kaynaklar ile üretilen elektriksel enerjiyi bünyesinde kimyasal enerji olarak depolayan ve talep anında bu kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye dönüştüren tersinir bir sistemdir. Bu çalışmada CO₂'in elektrolizi ile karbon nanofiber üretilmesi ve üretilen karbon nanofiberin hidrojen-brom akış pili sisteminde katot katalizörü olarak kullanımı araştırılmıştır.

CO₂'nin elektroliz yöntemi ile yakalanması, yaygın olmayan bir yöntem olmasına birlikte, alternatiflerine göre daha ucuz bir yöntem olarak nitelendirilebilmektedir [1]. Elektroliz sistemi erimiş karbonat tuzu içerisinde gerçekleştirilmektedir. CO₂ emisyonlarının azaltılmasının yanı sıra katot elektrotunda karbon nanofiber (CNF) birikmekte, anot elektrotunda ise oksijen oluşmaktadır. Elde edilen karbon nanofiberin XRD ve SEM analizleri aşağıda sunulmuştur. XRD desenleri incelendiğinde 24,8° ve 43,7°'de bulunan pikler sırasıyla karbonun (0 0 2) ve (1 0 0) kristal düzleme denk gelmektedir. Karbon fiber yapı da SEM analizinde gözlemlenmiştir.



Şekil 1. a) XRD analysis, b) SEM analysis of CNF

Elektrokimyasal karakterizasyon için üç elektrotlu çevrimisel voltametri sistemi kullanılmıştır. Deneyler 0,005M Br₂+0,01M HBr içerisinde 0,0-1,0V arasında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar kongrede sunulacaktır.

Referanslar

- [1] Stuart Licht, Jiawen Ren. 2015. "Carbon nanofibers, precious commodities from sunlight & CO₂ to ameliorate global warming", US Provisional Patent.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Supercritical CO₂ Assisted Preparation of Pt Nanoparticles on Polyamide Aerogel Derived N-Doped Carbon Aerogels as Highly Active and Stable Oxygen Reduction Electrocatalysts

Sansim Bengisu Barim¹, Grigoris Raptapoulos², Sarshad Rommel³, Mark Aindow³, Patrina Paraskevopoulou², Can Erkey^{1}*

¹*Chemical and Biological Engineering Department, Koç University, 34450, İstanbul, Turkey*

²*Department of Chemistry, National and Kapodistrian University of Athens, 34469, Athens, Greece*

³*Department of Materials Science and Engineering, Institute of Material Science, University of Connecticut, CT 06269-3136 Storrs, USA
cerkey@ku.edu.tr

The oxygen reduction reaction (ORR) is known for its complex and sluggish kinetics which commonly requires Pt-based electrocatalysts. Besides being scarce and expensive, Pt-based electrocatalysts suffer from degradation in acidic media resulting in low stability and durability. Pt-nanoparticle size, shape and dispersion and carbon microstructure (high mesoporosity) have a profound effect on ORR-performance. Heteroatom functionalities, especially N, demonstrated to improve ORR activity and stability of the electrocatalyst [1]. Carbon aerogels (CAs) can be considered as promising support materials due their desirable properties that can be tuned for a targeted application. Polyamide aerogels contains abundant N-containing functional groups can be considered as promising precursors for N-doped CAs. PAs were pyrolyzed at 800 °C (CPA) and some monoliths were subsequently etched with CO₂ at 1000 °C (ECPA). Pt nanoparticles on polyamide aerogel (PA)-derived N-doped CAs were prepared with the supercritical CO₂ deposition (SCD). Highly porous Pt loaded N-doped CAs, Pt-CPA and Pt-ECPA were obtained. N-rich backbone of PAs enabled to obtain homogenously distributed N atoms in CA structure enabling homogenous distribution of Pt nanoparticles and possible ORR-active sites. Highly dispersed Pt nanoparticles with average size of 1.5 and 3.0 nm were obtained on ECPA and CPA, respectively. Both electrocatalysts had only graphitic and pyridinic N-sites with graphitic ones being the dominant species. ORR mass and specific activity of Pt-ECPA were 5 and 2-times of the mass and specific activity of commercial Pt-C, respectively. Pt-CPA showed similar mass and specific activity to that of commercial Pt-C due to lower mesopore volume and higher average Pt nanoparticle size. Accelerated stability tests (AST) revealed superior stability of Pt-CPA electrocatalyst due to favorable initial Pt nanoparticle size enabling successful immobilization Pt nanoparticles on CPA through N-functionalities.

References

- [1] S. Ott, A. Orfanidi, H. Schmies, B. Anke, H. N. Nong, J. Hübner, U. Gernert, M. Gliech, M. Lerch, P. Strasser, *Nature Materials* **2020**, *19*, 77.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Poliamid Aerojellerden Elde Edilen N-İçeren Karbon Aerojel Destekli Pt

Nanoparçacıklarının Süperkritik CO₂ Depozisyon Yöntemi ile Hazırlanması ve Yüksek Performanslı Oksijen İndirgenme Elektrokatalizörü olarak Kullanılması

Sansim Bengisu Barım¹, Grigorios Raptapoulos², Sarshad Rommel³, Mark Aindow³, Patrina Paraskevopoulou², Can Erkey^{1*}

¹*Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, 34450, İstanbul, Turkey*

²*Inorganik Kimya, Atina Üniversitesi, 34469, Atina, Yunanistan*

³*Malzeme Mühendisliği, Malzeme Mühendisliği Enstitüsü, Connectiut Üniversitesi, CT 06269-3136 Storrs, ABD*

*cerkey@ku.edu.tr

Oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) oldukça karışık ve yavaş kinetiği nedeniyle Pt içeren elektrokatalizörlerin kullanılmasını gerektiren bir reaksiyondur. Pt içeren elektrokatalizörler nadir ve pahalı olmalarının yanı sıra, asidik elektrolitte çabuk bozunma göstermektedirler. Pt nanoparçacıklarının boyutu, şekli, dağılımı ve karbon mikro yapısı (yüksek mezo-gözenekli yapı) ORR performansını etkileyen en önemli faktörlerdir. Bunun dışında karbon yapısına katılan heteroatomların (özellikle N) elektrokatalizörlerin ORR performansını geliştirdiği gözlemlenmiştir[1]. Karbon aerojeller (CA) hedef uygulamaya uygun olarak ayarlanabilir kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle destek malzemesi olarak kullanılabilirler. Poliamid aerojeller (PA) ise N- içeren birçok fonksiyonel grup içeren kimyasal yapıları nedeniyle CA eldesi için uygun öncüllerdir. Bu çalışmada, hazırlanan PA'lerin 800 °C pirolizi yapılmış (CPA) ve bir kısım PA'ler piroliz sonrası CO₂ ortamında 1000 °C dağlanmıştır (ECPA). PA'lerden elde edilen CA destekli Pt nanoparçacıkları içeren elektrokatalizörler, süperkritik depozisyon tekniği kullanılarak hazırlanmışlardır. PA'lerin N-zengin yapıları sayesinde CA ağında homojen dağılmış olan N atomlarının, Pt nanoparçacıklarının homojen dağılımını sağlamış olduğu görülmüştür. ECPA ve CPA destekli Pt nanoparçacıklarının ortalama boyutları sırasıyla 1.5 ve 3.0 nm olarak belirlenmiştir. İki elektrokatalizörün yapısında da sadece grafitik ve piridinik N atomları olduğu XPS ile belirlenmiştir. Bu N atomlarının ORR aktif olduğu düşünülmektedir. Pt-ECPA elektrokatalizörünün kütle ve spesifik aktivitelerinin ticari Pt-C elektrokatalizöründen göre sırasıyla 5 ve 2 kat fazla olduğu belirlenmiştir. Daha düşük mezogözenek hacmine sahip ve ortalama Pt nanoparçacık boyutu daha büyük olan Pt-CPA elektrokatalizörünün ise kütle ve spesifik aktivitelerinin ticari Pt-C ile benzer olduğu belirlenmiştir. Öte yandan hızlandırılmış stabilite testleri sonucunda Pt-CPA elektrokatalizörünün asidik elektrolitteki stabilitesinin ticari Pt-C ve Pt-ECPA elektrokatalizörlerinkine oranla çok daha yüksek olduğu görülmüştür.

Referanslar

- [1] S. Ott, A. Orfanidi, H. Schmies, B. Anke, H. N. Nong, J. Hübner, U. Gernert, M. Gliech, M. Lerch, P. Strasser, *Nature Materials* **2020**, *19*, 77.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE SEMICONDUCTOR THIN FILMS

AND THEIR APPLICATIONS AS GAS SENSOR

Berkan Atman¹, Yusuf Uludag^{2} and Gürkan Karakas^{3*}*

¹ Middle East Technical University, Ankara, Turkey

berkana@metu.edu.tr

² Middle East Technical University, Ankara, Turkey

*yuludag@metu.edu.tr

³ Middle East Technical University, Ankara, Turkey

*gkarakas@metu.edu.tr

Unique electronic and optical properties make metal oxide semiconductors one of the extensively studied materials. Their electronic properties can easily be tuned by light, temperature, and chemical interactions with the environment. The latter makes them suitable for the gas sensor applications such as monitoring and detecting VOCs, toxic and hazardous gases such as CO, NO_x, etc. ZnO, WO₃, In₂O₃, and particularly SnO₂ are the most frequently used materials for gas sensor applications. Also, 2D graphene-like materials such as g-C₃N₄ have recently taken attention due to their high specific surface areas and surface activities. Over the past five decades, extensive research has been conducted to understand the true nature of the sensing mechanism to find the most suitable material and optimum operating conditions. Recently studies started to focus on improving the performance of the gas sensors at low temperatures without compromising the selectivity, sensitivity, and stability.

In this work, a comprehensive mathematical model was developed to understand the sensing mechanism and analyze the effects of operating conditions. This mathematical model includes the effects of mass transfer, surface reaction kinetics, and film thickness on the complex dynamic behavior of the n-type semiconductor gas sensors in an air environment. Moreover, it provides an opportunity to analyze response/recovery dynamics in terms of electrical current obtained from current density distribution. The simulations for the 2D transient model were performed by using the commercially available software COMSOL 5.3a. For the simulations, CO and SnO₂ were used as a target gas and sensing material, respectively. It is concluded that increasing the thickness significantly reduces the sensitivity due to the effect of diffusion resistances on the concentration and current density distributions. Elevated temperature resulted in lower response and recovery times of the sensors. The temperature dependence of the response was explained in terms of the competitive effects of surface reaction kinetics and diffusion.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

YARI İLETKEN İNCE FILMLERİN TEORİK İNCELENMESİ VE GAZ

SENSÖRÜ OLARAK UYGULAMALARı

Berkan Atman¹, Yusuf Uludağ^{2} and Gürkan Karakas^{3*}*

¹ Middle East Technical University, Ankara, Turkey

berkana@metu.edu.tr

² Middle East Technical University, Ankara, Turkey

*yuludag@metu.edu.tr

³ Middle East Technical University, Ankara, Turkey

*gkarakas@metu.edu.tr

Eşsiz elektronik ve optik özellikleri, metal oksit yarı iletkenleri en kapsamlı çalışılan malzemelerden biri yapmıştır. Elektronik özellikleri ışık, sıcaklık ve çevre ile kimyasal etkileşimlerle kolayca ayarlanabilir. Sonucusu onları UOB'lerin, CO, NOx vb. gibi zehirli ve tehlikeli gazların izlenmesi ve tespiti gibi gaz sensörü uygulamaları için uygun hale getirir. ZnO, WO₃, In₂O₃ ve özellikle SnO₂, gaz sensörü uygulamalarında en sık kullanılan malzemelerdir. Ayrıca g-C3N4 gibi 2D grafen benzeri malzemeler, yüksek özgül yüzey alanları ve yüzey aktiviteleri nedeniyle son zamanlarda dikkat çekmiştir. Son elli yılda, algılama mekanizmasının gerçek doğasını anlamak, en uygun malzemeyi ve optimum çalışma koşullarını bulmak için kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Son zamanlarda çalışmalar, seçicilik, hassasiyet ve kararlılıktan öden vermeden düşük sıcaklıklarda gaz sensörlerinin performansını iyileştirmeye odaklanmaya başladı.

Bu çalışmada, algılama mekanizmasını anlamak ve çalışma koşullarının etkilerini analiz etmek için kapsamlı bir matematiksel model geliştirilmiştir. Bu matematiksel model, bir hava ortamındaki n-tipi yarı iletken gaz sensörlerinin karmaşık dinamik davranışının üzerindeki kütle transferi, yüzey reaksiyon kinetiği ve film kalınlığının etkilerini içerir. Ayrıca, akım yoğunluğu dağılımından elde edilen elektrik akımı açısından tepki/geri kazanım dinamiklerini analiz etme imkanı sağlar. 2D zamana bağlı model için simülasyonlar, ticari olarak mevcut yazılım COMSOL 5.3a kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Simülasyonlar için hedef gaz ve algılama malzemesi olarak sırasıyla CO ve SnO₂ kullanılmıştır. Difüzyon dirençlerinin konsantrasyon ve akım yoğunluğu dağılımları üzerindeki etkisinden dolayı kalınlığın arttırılmasının hassasiyeti önemli ölçüde azalttığı sonucuna varılmıştır. Artan sıcaklık, sensörlerin daha düşük tepki ve geri kazanım süreleriyle sonuçlandı. Tepkinin sıcaklığa bağımlılığı, yüzey reaksiyon kinetiği ve difüzyonun rekabetçi etkileri açısından açıklanmıştır.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Effect of Sulfur on Selectivity of Cobalt Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis:

Insights from Molecular Modelling

Ali Can Kizilkaya^{1,}*

¹Izmir Institute of Technology, Izmir, Turkey

[*allicantkizilkaya@iyte.edu.tr](mailto:alicantkizilkaya@iyte.edu.tr)

Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) is an applied catalytic process where synthesis gas (a mixture of predominantly CO and H₂) is converted to long-chain hydrocarbons as the main product and water as the main by-product. Cobalt-based catalysts are widely used in industrial FTS due to their high activity and high selectivity to linear paraffins. Various experimental studies have shown contradictory results related to the effect of sulfur on product selectivity of cobalt catalyzed FTS, such as increased selectivity to heavier hydrocarbons [1], methane/lighter hydrocarbons [2] or negligible effect on product selectivity [3]. The issue mainly stems from the difficulty in decoupling reactor type, transport effects and catalyst structure from the nanoscale phenomena occurring at the catalyst surface by experimental studies [1].

We have investigated the effect of sulfur on cobalt FTS catalysts by molecular (computational) modelling of the adsorption of the reactants (CO and H) and intermediates (CH_x, OH_x and C₂H₂), and the elementary reactions of FTS (CO dissociation, C hydrogenation, C-C coupling and water formation) on Co(111) surfaces that are present on fcc-cobalt nanoparticles, using periodic plane-wave Density Functional Theory (DFT) calculations. Our results show that atomic sulfur mainly inhibits the adsorption of CO, OH and C₂H₂ on cobalt surfaces, while the adsorption of H and CH_x are not significantly affected. Furthermore, the activation barriers for OH and CH₄ formation are reduced, while the barriers for C-C coupling and CO-dissociation are increased. These findings indicate that sulfur modifies the selectivity mainly by increasing the surface H/CO ratio and by promoting CH₄ formation while inhibiting C-C coupling. Combining these results, sulfur poisoning on metallic cobalt surfaces is projected to lead to increased selectivity to CH₄ and saturated light hydrocarbons and decreased selectivity to olefins and heavier hydrocarbons, supporting and explaining recent experimental findings [2]. Our study represents the first work that clarifies the effect of sulfur on the selectivity of cobalt-based FTS at the molecular level and exemplifies an efficient methodology which can be used to investigate the selectivity modifications for other catalytic surfaces and reactions.

References

- [1] N. E. Tsakoumis, M. Ronning, O. Borg, E. Rytter, A. Holmen, *Catal. Today*, 154 (2010) 162-182.
- [2] J. Barrientos, V. Montes, M. Boutonnet, S. Jaras, *Catal. Today*, 275 (2016) 119–126.
- [3] B.C. Enger, J. Walmsley, I-H. Svenum, J.R. Tolchard, J. Yang, R. Myrstad, T. Gjervan, A.A. Khan, A. Mutairi-Al, K. Karim, *Catal. Lett.*, 148 (2018) 2980–2991.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Sülfürün Kobalt Katalizli Fischer-Tropsch Sentezi'ne Etkisi: Moleküller

Modellemeden Kavrayışlar

Ali Can Kızılkaya^{1,}*

¹*İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, Türkiye*

*alican.kizilkaya@iyte.edu.tr

Fischer-Tropsch Sentezi (FTS), sentez gazının (ağırıklı olarak CO ve H₂ karışımı) ana ürün olarak uzun zincirli hidrokarbonlara ve ana yan ürün olarak suya dönüştürüldüğü uygulamalı bir katalitik süreçtir. Kobalt bazlı katalizörler, yüksek etkinlikleri ve lineer parafinlere yüksek seçicilikleri nedeniyle endüstriyel FTS'de yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli deneysel çalışmalar, kobalt katalizli FTS'nin ürün seçiciliği üzerinde kükürtün etkisiyle ilgili ağır hidrokarbonlara [1], metan/hafif hidrokarbonlara [2] artan seçicilik veya ürün seçiciliği üzerinde ihmali edilebilir etki [3] gibi çelişkili sonuçlar göstermiştir. Sorun, esas olarak deneysel çalışmalarla, reaktör tipi, taşınım etkileri ve katalizör yapısının, katalizör yüzeyinde meydana gelen nano ölçekli olaylardan ayrıştırılmasındaki zorluktan kaynaklanmaktadır [1].

Sülfürün kobalt FTS katalizörleri üzerindeki etkisini, tepkenlerin (CO ve H) ve ara maddelerin (CH_x, OH_x ve C₂H₂) adsorpsyonlarının ve FTS'nin temel reaksiyonlarının (CO ayrışması, C hidrojenasyonu, C-C eşleşmesi ve su oluşumu) moleküller (hesaplamalı) modellemesi ile, fcc-kobalt nanoparçacıklarında bulunan Co(111) yüzeyleri üzerinde periyodik düzlem-dalga Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) hesaplamaları kullanarak araştırdık. Sonuçlarımız, atomik sülfürün kobalt yüzeylerinde temelde CO, OH ve C₂H₂ adsorpsyonlarını engellediğini, H ve CH_x adsorpsyonlarının ise önemli ölçüde etkilenmediğini göstermektedir. Ayrıca, aktivasyon bariyerleri OH ve CH₄ oluşumu için azalırken, C-C eşleşmesi ve CO ayrışması için artmaktadır. Bu bulgular, kükürtün seçiciliği, esas olarak yüzey H/CO oranını artırarak ve C-C eşleşmesini inhibe ederken CH₄ oluşumunu teşvik ederek değiştirdiğini göstermektedir. Bu sonuçlar birleştirildiğinde, metalik kobalt yüzeylerde kükürt zehirlenmesinin CH₄ ve doymuş hafif hidrokarbonlara seçiciliğin artmasına ve olefinlere ve daha ağır hidrokarbonlara seçiciliğin azalmasına yol açacağı, son deneysel bulguları [2] destekleyip açıklayarak, öngörmektedir. Çalışmamız, sülfürün kobalt bazlı FTS'nin seçiciliği üzerindeki etkisini moleküller düzeyde açıklayan ilk çalışmayı temsil etmekte ve diğer katalitik yüzeyler ve reaksiyonlar için seçicilik modifikasyonlarını araştırmakta kullanılabilen verimli bir metodolojisi örneklemektedir.

Referanslar

- [1] N. E. Tsakoumis, M. Ronning, O. Borg, E. Rytter, A. Holmen, *Catal. Today*, 154 (2010) 162-182.
- [2] J. Barrientos, V. Montes, M. Boutonnet, S. Jaras, *Catal. Today*, 275 (2016) 119–126.
- [3] B.C. Enger, J. Walmsley, I-H. Svenum, J.R. Tolchard, J. Yang, R. Myrstad, T. Gjervan, A.A. Khan, A. Mutairi-Al, K. Karim, *Catal. Lett.*, 148 (2018) 2980–2991.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Effect of promoter and synthesis method on catalytic performance of Fe based FT-Olefin catalysts

Gamze Gümüşlu-Gür^{1,2,*} and Özge Atik¹

¹*Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey*

²*ITU Synthetic Fuels and Chemicals Technology Center, Istanbul, Turkey*

*gamgur@itu.edu.tr

Light olefins (C₂=C₄) are of crucial importance to chemical industry. Yet, there is no commercialized direct production routes of light olefins. Fischer Tropsch (FT) synthesis, a polymerization-like reaction for hydrocarbon (HC) production, stands out as a direct production option. However, FT synthesis has a large product distribution and it is a challenge to restrict FT to produce only olefins. The only viable method is to increase the light olefin selectivity by an efficient catalyst discovery that allows for high CO conversion and olefins selectivity, but low CO₂ and CH₄ selectivity. In this study, we exploit our high-throughput catalyst performance analysis (HT-CPA) system to test several different Fe based catalysts prepared by two different synthesis methods and 4 different promoters with varying compositions to discover a high performance FT-Olefin catalyst. Fe is chosen as our active metal due to its lower cost, higher selectivity to light olefins but lower selectivity to methane. K and Mn has been reported to increase the light olefin selectivity of Fe catalysts. Cu is known to enhance the activity of metal oxide supported catalysts. Although Ni catalyst mostly favors CH₄ production, it is known that Ni is highly active for FT reaction. Therefore, we chose to study effects of Mn, Cu, Ni and K promoters.

We selected our 15Fe0.3Mn/ α -Al₂O₃ catalyst as the base catalyst regarding on our preliminary experiment results. For this catalyst, Fe, loaded as 15 wt.%, is the active metal; Mn, loaded as 0.3 wt.%, is the promoter; and α -Al₂O₃ is the support. We then use Cu, Ni, and K as the second and third promoters. All 3 promoters were added as 0.5, 1, 1.5, 2 and 2.5 wt.% to the catalysts. For each catalyst, synthesis was performed using impregnation method with water or n-pentane (to increase dispersion), followed by calcination at 430°C under dry air. Prior to reaction, catalysts were reduced at 350°C under H₂ flow. Reaction was performed at 310°C with H₂:CO=2. HT-CPA system that operates under atmospheric pressure was used with the purpose of catalyst screening. The results showed that addition of Cu increased CO conversion and olefin selectivity; Ni favored CH₄ production; K led to lower CH₄ and paraffin production, all in agreement with literature. Based on HT-CPA results, 4 catalysts were selected for high-pressure testing: 15Fe0.3Mn0.5Cu/ α -Al₂O₃ and 15Fe0.3Mn0.5K/ α -Al₂O₃ prepared by water and n-pentane. The FT-Olefin reaction performance of these catalysts were analyzed under 10 bar using our conventional reaction system. According to the results, 15Fe0.3Mn0.5K/ α -Al₂O₃ catalysts prepared with n-pentane shows the best overall FT-Olefin performance: CO conversion is 41%, C₂=C₄ selectivity is 17%, CH₄ selectivity is 7.6%, and olefin-to-paraffin ratio is ~6.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Promotör seçiminin ve sentez yönteminin Fe temelli FT-Olefin katalizörlerinde katalitik performans etkileri

Gamze Gümüşlü-Gür^{1,2,} and Özge Atik¹*

¹*İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*

²*İTÜ Sentetik Yakıtlar ve Kimyasallar Teknoloji Merkezi, İstanbul, Türkiye*

*gamgur@itu.edu.tr

Hafif olefinler ($C_2=C_4$) pek çok kimyasalın yapı taşı olduklarından, kimya endüstrisi için büyük önem taşımaktadır. Ancak hafif olefinlerin doğrudan üretimine olanak sağlayan ticari bir süreç mevcut değildir. Hidrokarbonların üretimi için polimerizasyona benzer bir reaksiyon olan Fischer-Tropsch (FT) sentezi, olefinler için doğrudan bir üretim yolu olarak karşımıza çıkmaktadır. Fakat, FT sentezi geniş bir ürün yelpazesine sahip olduğundan, reaksiyonu yalnızca olefin üretecek şekilde kısıtlamak bir hayli zordur. Bunu gerçekleştirebilmek, yüksek CO dönüşümü ve olefin seçiciliği fakat düşük CO_2 ve CH_4 seçiciliği gösterecek etkin bir katalizörün geliştirilmesiyle olabilir. Bu çalışmada, etkin bir katalizör keşfi için yüksek işlem hacimli katalizör performans analiz (HT-CPA) sistemimizi kullanarak, 2 farklı sentez yöntemi ve 4 farklı promotör ile çok sayıda farklı Fe katalizörün testini gerçekleştirdik. Düşük maliyeti ve yüksek hafif olefin/düşük CH_4 seçiciliği dolayısıyla aktif metal olarak Fe seçilmiştir. Literatürdeki çalışmalarında, K ve Mn'in Fe katalizörlerde hafif olefin seçiciliğini artttırdığı; Cu'in metal oksit destekli katalizörlerde aktiviteyi yükselttiği; Ni'in CH_4 üretimini artırsa da, FT reaksiyonu için yüksek aktivite gösterdiği bildirilmiştir. Dolayısıyla çalışmalarımızda promotör olarak Mn, Cu, Ni ve K'un etkileri incelenmiştir.

Hazırlanan $15Fe0.3Mn/\alpha-Al_2O_3$ katalizör yapılan ilk deneyler sonucunda baz katalizör olarak belirlenmiş, diğer katalizörler bu formülasyon temel alınarak hazırlanmıştır. Bu katalizörde Fe ağırlıkça %15 olarak yüklenmiş aktif metal; % 0.3 (ağ) yüklenmiş Mn, promotör; $\alpha-Al_2O_3$ ise destek malzemesi olarak bulunmaktadır. Bu katalizör üzerine Cu, Ni ve K ikincil ve üçüncü promotorlar olarak %0.5, 1, 1.5, 2 ve 2.5 (ağ) oranlarında yüklenmiştir. Her katalizörün sentezi su ve n-pentan ile ayrı olarak hazırlanan metal tuzu solüsyonları ile empregnasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirılmıştır. Hazırlanan katalizörler kuru hava ortamında $430^{\circ}C$ 'de kalsine edilmiş, $350^{\circ}C$ 'de H_2 eşliğinde indirgenmişlerdir. Reaksiyon HT-CPA sistemi kullanılarak atmosferik basınçta, $310^{\circ}C$ 'de, besleme $H_2:CO$ oranı 2 olacak şekilde gerçekleştirılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre literatüre uyumlu olarak Cu'in, CO dönüşümü ve olefin seçiciliğini artttırdığı; Ni'in CH_4 üretimini artttırdığı; K'un CH_4 ve parafin üretimini azalttığı görülmüştür. HT-CPA deney sonuçları tarama amaçlı kullanılmış, bu tarama sonucunda performanslara göre belirlenen 4 katalizör basınçlı test sistemi altında analiz edilmiştir. Bu katalizörler su ve n-pentan ile hazırlanan $15Fe0.3Mn0.5Cu/\alpha-Al_2O_3$ ve $15Fe0.3Mn0.5K/\alpha-Al_2O_3$ katalizörleridir. 10 bar altında FT-Olefin performansları incelen bu katalizörler arasında tüm kriterler açısından en iyi performansın ~%41 CO dönüşümü, ~%17 $C_2=C_4$ seçiciliği, ~%8 CH_4 seçiciliği ve ~6 olefin/parafin oranı sağlayan n-pentan ile hazırlanmış $15Fe0.3Mn0.5K/\alpha-Al_2O_3$ katalizör ile elde edildiği görülmüştür.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Catalytic Upcycling of Single-Use Polyolefins into Lubricants: A Path Forward for Circular Economy

Celik, Gokhan^{1,2}; Massimiliano Delferro²; Ali Erdemir³; Amgad Elgowainy⁴

1 Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, 06800

2 Chemical Sciences and Engineering Division, Argonne National Laboratory, Lemont, IL 60439 (USA)

3 J. Mike Walker'66 Department of Mechanical Engineering, Texas A&M University, College Station, TX 77843 (USA)

4 Systems Assessment Center, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, Lemont, IL 60439 (USA)

Polymers are ubiquitous, critical to the function of modern life, and manufactured in tremendous quantities. The widespread use of polymers has resulted in an enormous amount of polymer waste, which has a long lifetime in the environment and is inefficient to recycle. Current technologies fail to recover or mitigate polymer waste before entering environmental pathway, resulting in one of the world's biggest environmental problems facing humanity. The polymer waste is a threat to the environment; however, it is also an untapped resource of energy-rich hydrocarbons. If the large macromolecules that make polymers could be chemically transformed or "upcycled" into value-added chemicals, the energy and value put into the polymers could be reclaimed and turned into new applications. Here, we focus on developing efficient and innovative catalytic materials for converting waste polymers into more valuable products in a selective manner – catalytic upcycling. More specifically, catalytic upcycling of polyethylene (PE) was studied over a Pt-based catalyst where the active sites are spatially-organized on the well-defined surfaces of SrTiO₃ nanocuboid supports by atomic layer deposition. Pt/SrTiO₃ was shown to be capable of completely converting PE (Mn = 7,700 – 158,000 Da) into hydrocarbon polymers of relatively uniform fragments by hydrogenolysis at 300 °C in the presence of H₂ (170 psi) under solvent-free conditions [1,2]. The product which was obtained by the catalytic conversion of polyolefin waste can be used as high-quality liquid lubricants. By making use of experimental and theoretical approaches (including solid-state NMR and DFT computations) from a broad range of fundamental sciences, we concluded that the selective hydrogenolysis is more likely to take place on well-dispersed active sites and stems from unique interactions of PE with the surface of Pt/SrTiO₃, as evidenced by.

This talk will demonstrate the conversion of discarded plastics to lubricants is not only possible but in fact economically worthwhile, as evidenced by life cycle and techno-economic analyses, resulting in lubricants superior to conventional mineral oils, as evidenced by tribology measurements [3]. This talk will also demonstrate how catalytic upcycling of waste polymers creates an incentive for harvesting discarded plastics from the environment and closes the gap in circular economy.

References

- [1] Celik, G.; Kennedy, R. M.; Hackler, R. A.; Ferrandon, M.; Tennakoon, A.; Patnaik, S.; Lapointe, A. M.; Ammal, S. C.; Heyden, A.; Perras, F. A.; Pruski, M.; Scott, S. L.; Poeppelmeier, K. R.; Sadow, A. D.; Delferro, M. ACS Cent. Sci. 2019, 5 (11).
- [2] Delferro, M.; Ferrandon, M. S.; Kennedy, R. M.; Celik, G.; Hackler, R. A.; Poeppelmeier, K. R.; Sadow, A. D. Catalytic Upcycling of Polymers. WO2021041323A1, 2021.
- [3] Hackler, R. A.; Vyavhare, K.; Kennedy, R. M.; Celik, G.; Kanbur, U.; Griffin, P. J.; Sadow, A. D.; Zang, G.; Elgowainy, A.; Sun, P.; Poeppelmeier, K. R.; Erdemir, A.; Delferro, M. ChemSusChem, 14, 2021, 1-10

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Tek Kullanımlık Poliolefinlerin Yağlayıcı Maddelere Katalitik Olarak İleri

Dönüşümü: Döngüsel Ekonomi için İleriye Doğru Bir Yol

Celik, Gökhan^{1,2}; Massimiliano Delferro²; Ali Erdemir³; Amgad Elgowainy⁴

1 Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, 06800

2 Chemical Sciences and Engineering Division, Argonne National Laboratory, Lemont, IL 60439 (USA)

3 J. Mike Walker'66 Department of Mechanical Engineering, Texas A&M University, College Station, TX 77843 (USA)

4 Systems Assessment Center, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, Lemont, IL 60439 (USA)

Yayın olarak kullanılan polimerler modern yaşamın işlevi için kritiktir ve muazzam miktarlarda üretilir. Polimerlerin yaygın kullanımı çok büyük miktarda polimer atığı ile sonuçlanmıştır. Bu atıkların bozuma süreleri uzun ve geri dönüşümü verimsizdir. Mevcut teknolojilerin plastik atıkları çevreye ulaşmadan önce geri kazanamaması veya azaltamaması insanlığın karşı karşıya olduğu dünyanın en büyük çevre sorunlarından birisidir. Atık polimerler çevre için bir tehdittir, fakat aynı zamanda, enerji açısından zengin hidrokarbon kaynağıdır. Polimerleri oluşturan büyük makromoleküller, katma değeri yüksek olan kimyasallara "ileri dönüştürülebilirse", polimerlere verilen enerji ve değer geri kazanılabilir ve yeni uygulamalarda kullanılabilir. Çalışmalarımızda, atık polimerleri seçici bir şekilde daha değerli ürünler dönüştürmek için verimli ve yenilikçi katalitik malzemeleri, katalitik ileri dönüşüm olarak adlandırdığımız bir yöntemle geliştirmeyi amaçlıyoruz.

Daha ayrıntılı olarak, polietilenin (PE) katalitik ileri dönüşümü, aktif bölgelerin SrTiO₃ nanoküboid destek malzemelerinin iyi tanımlanmış yüzeylerine atomik katman biriktirme yoluyla yüklendiği Pt bazlı bir katalizörle incelenmiştir. Pt/SrTiO₃'ün, çözücü içermeyen koşullar altında, H₂ (170 psi) varlığında ve 300 °C'de hidrojenoliz yoluyla PE'yi (Mn = 7.700 – 158.000 Da) nispeten tek biçimli parçalardan oluşan hidrokarbon polimerlerine tamamen dönüştürmüştür [1,2]. Poliolefin atıklarının katalitik dönüşümü ile elde edilen ürün, yüksek kaliteli sıvı yağlayıcı madde olarak kullanılabilir. Deneysel ve teorik yaklaşımlardan oluşan geniş bir temel bilimler yelpazesinden yararlanılarak, seçici hidrojenolizin iyi dağılmış aktif bölgelerde gerçekleşmesinin daha muhtemel olduğu ve PE'nin Pt/SrTiO₃ yüzeyi ile özgün etkileşimlerinden kaynaklandığı sonucuna vardık.

Bu konușma atık plastiklerin yağlayıcı malzemelere dönüştürülmesinin yalnızca mümkün olmakla kalmayıp ekonomik olarak da değerli olduğunu yaşam döngüsü ve teknico-ekonomi analizleriyle ve üretilen ürünün geleneksel mineral yağlardan daha üstün performans gösterdiğini triboloji ölçümleri ile gösterecektir [3]. Ayrıca, bu konușma atık plastiklerin katalitik ileri dönüşümü çevreye atılan plastiklerin toplanması ve döngüsel ekonomideki boşluğun kapatılması için nasıl bir teşvik oluşturduğunu tartıracaktır.

References

- [1] Celik, G.; Kennedy, R. M.; Hackler, R. A.; Ferrandon, M.; Tennakoon, A.; Patnaik, S.; Lapointe, A. M.; Ammal, S. C.; Heyden, A.; Perras, F. A.; Pruski, M.; Scott, S. L.; Poeppelmeier, K. R.; Sadow, A. D.; Delferro, M. ACS Cent. Sci. 2019, 5 (11).
- [2] Delferro, M.; Ferrandon, M. S.; Kennedy, R. M.; Celik, G.; Hackler, R. A.; Poeppelmeier, K. R.; Sadow, A. D. Catalytic Upcycling of Polymers. WO2021041323A1, 2021.
- [3] Hackler, R. A.; Vyavhare, K.; Kennedy, R. M.; Celik, G.; Kanbur, U.; Griffin, P. J.; Sadow, A. D.; Zang, G.; Elgowainy, A.; Sun, P.; Poeppelmeier, K. R.; Erdemir, A.; Delferro, M. ChemSusChem, 14, 2021, 1-10

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Alumina Supported Cobalt and Iron incorporated Catalysts for Clean Hydrogen

Production in Microwave Reactor System

Merve Akca¹ and Dilek Varisli^{1*}

¹ Gazi University, Ankara, Turkey

*dilekvarisli@gazi.edu.tr

Currently, world energy production mainly relies on the processes which are using fossil fuel sources. Greenhouse gas emission which occurs during these processes and the continuous growth of energy demand are the main motivation of the researches in the field of near future's much cleaner and sustainable energy sources such as Hydrogen and ammonia has been suggested as an important hydrogen carrier material due to its high hydrogen content and high energy density as well as its ability to provide COx-free hydrogen for fuel cell applications [1]. In recent years, alternative energy sources, such as microwave, have been considered to supply necessary heat to chemical reactions, especially for the endothermic ones like ammonia decomposition reaction [1-3]. In the present study, Alumina supported Co and Fe catalysts, with different metal loading and different Co/Fe ratio, were used for decomposition reaction of ammonia to produce COx-free hydrogen in the microwave reactor system where mesoporous carbon was used with catalyst to absorbe microwave energy. The structural and surface properties of the catalysts before and after being exposed to microwave radiation at the catalytic bed were examined by different techniques, such as X-Ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, HRTEM [1].

Catalysts exhibited high catalytic performance in the microwave system, such that total conversion was achieved at 400 °C under the flow of ammonia (GHSV of 36,000 ml/gcat.h), while they showed negligible activity in the conventionally system at which temperature controlled electrically heated tubular furnace was used to adjust the reaction temperature. Microwave exposure causes the formation of cobalt carbide and iron carbide in the structure of monometallic cobalt and monometallic iron catalysts, respectively. Moreover a phase transition from γ -alumina to α -alumina was recognized for both of them. Long term exposure to microwave was also investigated. Comparison of bimetallic with monometallic was further examined and former catalysts showed better activity than monometallic catalysts, especially at temperatures lower than 400 °C [1].

References

- [1] M. Akca, D. Varisli, Molecular Catalysis, 485 (2020) 110823.
- [2] M. Guler, T. Dogu, D.Varisli, Applied Catalysis B: Environmental, 219 (2017) 173-182.
- [3] R.C. Seyfeli, D.Varisli, Int. J. Hydrogen Energy, 45 (60) (2020) 34867-34878.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Mikrodalga Reaktör Sisteminde Temiz Hidrojen Üretimi için Alumina Destekli

Kobalt ve Demir içerkili Katalizörler

Merve Akça¹ and Dilek Varışlı^{1}*

¹ Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye

*dilekvarisli@gazi.edu.tr

Günümüzde, dünya enerji üretimi özellikle fosil yakıtları kullanan proseslere dayanmaktadır. Bu prosesler esnasında ortaya çıkan sera gazı emisyonları ve enerji talebinin sürekli büyümesi, araştırmacıların Hidrojen gibi yakın geleceğin temiz ve sürdürülebilir enerji kaynakları konusundaki çalışmalarının temel motivasyonunu oluşturmaktadır. Amonyak yüksek hidrojen içeriği, yüksek enerji yoğunluğu ve yakıt hücresi uygulamaları için COx içermeyen hidrojen sağlama özellikleri ile önemli bir hidrojen taşıyıcısı olarak önerilmektedir [1]. Son yıllarda, mikrodalga gibi alternatif enerji kaynakları, kimyasal reaksiyonlar için özellikle amonyak parçalanması reaksiyonunda olduğu üzere endotermik reaksiyonlar için gerekli ısının sağlanmasında önem kazanmaya başlamıştır [1-3].

Bu çalışmamızda, farklı metal yüklemeleri ve farklı Co/Fe oranlarında hazırlanmış olan alumina destekli Co ve Fe katalizörler, mikrodalga reaktör sisteminde amonyak parçalanması reaksiyonu ile COx-içermeyen hidrojen üretimini sağlamak üzere kullanıldı. Reaktörde, katalizör ile birlikte mikrodalga enerjiyi absorbe etmesi için mezogözenekli karbon yer aldı. Reaksiyonda öncesi ve mikrodalga sistemde reaksiyon sonrası, katalizörlerin yapısal ve yüzey özelliklerini XRD, XPS, Raman Spektroskopisi, HRTEM gibi farklı teknikler uygulanarak incelendi [1].

Mikrodalga sistemde gerçekleşen deneylerde, katalizörlerin yüksek katalitik performans gösterdiği belirlendi; örneğin bu sistemde 36,000 ml/gkat.s amonyak akış hızında toplam dönüşüm değerine 400°C sıcaklıkta ullaşılırken, sıcaklık kontrollü elektrikli tüp fırın içeren konvansiyonel sistemde aynı koşulda ihmali edilir düzeyde düşük aktivite görüldü. Mikrodalgaya maruz kalınmasının tek metalli kobalt ve tek metalli demir katalizörlerin yapısında kobalt karbit ve demir karbit oluşumuna neden olduğu; ayrıca her ikisinde de γ -aluminadan α -alumina faz geçişinin gerçekleştiği belirlendi. Uzun süreli mikrodalgaya maruz kalmanın etkileri de çalışma kapsamında incelendi. İki metalli ve tek metalli katalizörlerin aktivitelerinin kıyaslanmasında iki metalli katalizörlerin daha iyi sonuç verdiği ve bu durumun özellikle 400°C den düşün sıcaklıklarda ön plana çıktığı görüldü. [1].

Kaynaklar

- [1] M. Akça, D. Varışlı, Molecular Catalysis, 485 (2020) 110823.
- [2] M. Guler, T. Dogu, D.Varışlı, Applied Catalysis B: Environmental, 219 (2017) 173-182.
- [3] R.C. Seyfeli, D.Varışlı, Int. J. Hydrogen Energy, 45 (60) (2020) 34867-34878.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Unraveling the spectral fingerprints of catalytic sulfur poisoning with nanometer scale resolution via near-field nano-FTIR spectroscopy

Zafer Say^{1,2}, Melike Kaya³, Çağıl Kaderoglu³, Yusuf Koçak¹, Kerem Emre Ercan¹, Abel Tetteh Sika-Nartey¹,
Christoph Langhammer², and Emrah Ozensoy^{1,4,*}

¹Department of Chemistry, Bilkent University, 06800, Ankara, Turkey, ²Physics Department Chalmers University of Technology, 41296 Göteborg, Sweden, ³Turkish Accelerator and Radiation Laboratory (TARLA), 06830 Ankara, Turkey, ⁴UNAM - National Nanotechnology Research Center, Bilkent University, 06800, Bilkent, Ankara, Turkey

[*ozensoy@fen.bilkent.edu.tr](mailto:ozensoy@fen.bilkent.edu.tr)

Molecular level understanding of catalytic sulfur poisoning phenomena on platinum group metal (PGM) nanoparticles (NP) supported on metal oxide substrates require dedicated experimental approaches that can deliver morphological information about the underlying catalytic surface as well as the adsorption sites of the overlying adsorbates with high spatial resolution without compromising chemical information associated with surface functional groups and adsorption geometries. However, most of the existing conventional analytical characterization techniques suffer from a trade-off between high spatial resolution and chemical structure/bonding definition. Moreover, they are typically limited to unrealistically low pressures, concentrations and temperatures for molecular-level data acquisition. So far, none of these techniques was able to shed light on the catalytic sulfur poisoning of PGM at the nanometer scale with high spatial resolution along with comprehensive chemical definition.¹⁻²

In the current work³, by utilizing scattering scanning near field optical microscopy (s-SNOM)-based nano-Fourier transform infrared (nano-FTIR) spectroscopy, we demonstrate for the first time in the literature that adsorption site (i.e. Pd nanodiscs vs. Al₂O₃ thin film support), functional group/bonding configuration (i.e. presence of sulfate/SO₄²⁻ species) and model catalyst surface can be simultaneously identified in catalytic sulfur poisoning at ambient temperature and pressure with nanometer-scale resolution (< 20 nm).

References:

1. Niemantsverdriet, J. W. Spectroscopy in Catalysis: An Introduction: Third Edition. Spectroscopy in Catalysis: An Introduction: Third Edition (2007). doi:10.1002/9783527611348.
2. Weckhuysen, B. M. Chemical imaging of spatial heterogeneities in catalytic solids at different length and time scales. Angew. Chemie - Int. Ed. 48, 4910–4943 (2009).
3. Say, Z., Kaya M, Kaderoglu, Ç., Koçak, Y., Ercan, K.E., Sika-Nartey, A. T., Langhammer, C., Varjovi, M. J., Durgun, E., and Ozensoy, E. Unraveling Molecular Fingerprints of Catalytic Sulfur Poisoning at the Nanometer Scale with Near-Field Infrared Spectroscopy, submitted, under revision.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Katalitik Kükürt Zehirlenmesi Spektral Parmak İzlerinin Yakın Alan Nano-FTIR

Spektroskopisiyle Nanometre Ölçekli Çözünürlükte İncelenmesi

Zafer Say^{1,2}, Melike Kaya³, Çağıl Kaderoğlu³, Yusuf Koçak¹, Kerem Emre Ercan¹, Abel Tetteh Sika-Nartey¹,
Christoph Langhammer², ve Emrah Ozensoy^{1,4,*}

¹Kimya Bölümü, Bilkent Üniversitesi, 06800, Ankara, Türkiye, ²Fizik Bölümü, Chalmers Teknoloji
Üniversitesi, 41296 Göteborg, İsveç, ³Türk Hızlandırıcı ve Işınım Laboratuvarı (TARLA), 06830 Ankara,
Türkiye, ⁴UNAM – Ulusal Nanoteknoloji ve Araştırma Merkezi, Bilkent Üniversitesi, 06800, Bilkent, Ankara,
Türkiye

*ozensoy@fen.bilkent.edu.tr

Platin grubu metal (PGM) nanoparçacıkları (NP) ile destekli metal oksit substratlar üzerinde katalitik kükürt zehirlenmesinin moleküller düzeyde anlaşılması özel deneysel yaklaşımlar gereklidir. Bu deneysel yaklaşımlar, altta yatan katalitik yüzey hakkında yüksek uzamsal çözünürlük ile morfolojik bilgi sağlayabilmelidir. Bununla birlikte, adsorbantların üzerinde yer alan adsorpsiyon sitelerinin işlevsel yüzey grupları ve adsorpsiyon geometrileri ile ilişkili kimyasal bilgileri de içermelidir. Buna karşın, mevcut geleneksel analitik karakterizasyon tekniklerinin çoğu, yüksek uzamsal çözünürlük ve kimyasal yapı/bağ tanımı arasındaki dengeyi sağlayamamaktadır. Ayrıca bu yöntemler, moleküller düzeyde veri toplamada çoğunlukla gerçekçi olmayan düşük basınç, konsantrasyon ve sıcaklıklarla sınırlıdır. Bu tekniklerden hiçbir, PGM'nin katalitik kükürt zehirlenmesine nanometre düzeyinde yüksek uzamsal çözünürlük ve kapsamlı kimyasal tanım ile şimdide kadar ışık tutamamıştır.¹⁻²

Mevcut çalışmada³, katalitik kükürt zehirlenmesinde adsorpsiyon sitesi (Pd nanodiskleri ve Al₂O₃ ince film desteği), fonksiyonel grup/bağ düzeni (sülfat/SO₄²⁻ türlerinin varlığı) ve model katalizör yüzeyi, yakın alan optik mikroskopisi (s-SNOM) tabanlı nano-Fourier dönüşümlü kızılıötesi (nano-FTIR) spektroskopisi kullanarak ortam sıcaklığında ve basıncında, nanometre düzeyinde çözünürlükle (< 20 nm) eş zamanlı olarak literatürde ilk kez tanımlanmıştır.

Referanslar:

1. Niemantsverdriet, J. W. Spectroscopy in Catalysis: An Introduction: Third Edition. Spectroscopy in Catalysis: An Introduction: Third Edition (2007). doi:10.1002/9783527611348.
2. Weckhuysen, B. M. Chemical imaging of spatial heterogeneities in catalytic solids at different length and time scales. Angew. Chemie - Int. Ed. 48, 4910–4943 (2009).
3. Say, Z., Kaya M, Kaderoğlu, Ç., Koçak, Y., Ercan, K.E., Sika-Nartey, A. T., Langhammer, C., Varjovi, M. J., Durgun, E., and Ozensoy, E. Unraveling Molecular Fingerprints of Catalytic Sulfur Poisoning at the Nanometer Scale with Near-Field Infrared Spectroscopy, teslim edildi,gözden geçiriliyor.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Dry Reforming of Methane in the Presence of Sulfur over Nickel-Copper Based Catalysts

¹*Nazlı Kesan, ^{1*}Hüseyin Arbağ, ¹Sena Yaşıerli, ¹H. Mehmet Taşdemir, ¹Nail Yaşıerli*

¹*Gazi University, Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, Ankara, 06570, Turkey*

* E-mail: harbag@gazi.edu.tr

Since biogas is a renewable energy source and cheap, it has many uses such as heating, transportation, production of electricity or chemicals or synthesis gas [1]. Biogas contains H₂S gas at ppm level together with methane and carbon dioxide [2]. Aim of this study is to investigate the catalytic activity of Ni-Cu based catalysts in dry reforming of methane in the presence of H₂S. In order to see the effect of H₂S in the feed gas, the activity test was started with a CH₄/CO₂/Ar gas mixture at 750°C. At 30 minutes of reaction, H₂S gas (2 ppm) was added to the feed mixture. Within the scope of the study, alumina supported monometallic Ni (8 wt %) and bimetallic Ni-Cu (8 wt %-8 wt %) catalysts were prepared by the impregnation method. Alumina support material was synthesized by the sol-gel method. To explain the relation between catalytic activity and structural properties, carried out characterization studies such as thermogravimetric analysis (TGA/DTA), X-Ray diffraction pattern analysis (XRD), scanning electron microscopy and energy dispersive X-Ray spectroscopy analysis (SEM-EDX), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. At the beginning of the reaction, 78% CH₄ conversion was obtained with Ni catalyst, while CH₄ conversion was reduced up to 64% with Ni-Cu catalyst. During the reaction, the Ni catalyst preserved its catalytic activity better in the presence of H₂S. While the addition of Cu to the catalyst caused a decrease in the activity in the dry reforming reaction, the catalytic activity was expected to be preserved with the formation of the H₂S-CuO reaction. In the XRD analysis of Ni-Cu catalyst after the reaction, it was observed that the characteristic peaks of γ-alumina and metallic Ni were preserved and the peak of the carbon structure was formed. As a result of the XRD and TGA analyses performed after the reaction, it was determined that there is a high amount of carbon in the catalyst structure of the bimetallic Ni-Cu catalyst. The formation and accumulation of carbon also plays an important role in the decrease of the activity in the Ni-Cu catalyst.

Acknowledgment: TÜBİTAK (218M380) grant is gratefully acknowledged.

References:

- [1] Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. International Journal of Hydrogen Energy, 43(13), 6561–6574.
- [2] Chein, R., Yang, Z., (2019). H₂S effect on dry reforming of biogas for syngas production, International Journal of Energy Research, 43:8, 3330-3345.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Nikel - Bakır Bazlı Katalizörler Üzerinde Kükürt Varlığında Metanın Kuru Reformlanması

¹Nazlı Kesan, ^{1*}Hüseyin Arbağ, ¹Sena Yaşyerli, ¹H. Mehmet Taşdemir, ¹Nail Yaşyerli
¹ Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Ankara, 06570, Türkiye

* E-mail: harbag@gazi.edu.tr

Biyogaz, yenilenebilir enerji kaynağı olması ve ucuz olmasından dolayı ısnırma, ulaşım, elektrik üretimi, kimyasal maddelerin üretimi ve sentez gazı üretimi gibi birçok kullanım alanına sahiptir [1]. Biyogaz, metan ve karbondioksit gazlarının yanı sıra ppm düzeyinde H₂S gazı da ihtiva etmektedir [2]. Bu çalışmanın amacı, H₂S varlığında metanın kuru reformasyonunda Ni-Cu bazlı katalizörlerin katalitik aktivitesini araştırmaktır. H₂S'in besleme gazındaki etkisini görmek için aktivite testi 750°C'de CH₄/CO₂/Ar gaz karışımı ile başlatılmıştır. Reaksiyonun 30. dakikasında, H₂S gazı (2 ppm) besleme karışımına ilave edilmiştir. Çalışma kapsamında alümina destekli tek metalli Ni (kütlece %8) ve iki metalli Ni-Cu (kütlece %8-%8) katalizörleri emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Alümina destek malzemesi sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalitik aktivite ile yapısal özellikler arasındaki ilişkiyi açıklamak için termogravimetrik analizi (TGA/DTA), X-Işını kırınım deseni analizi (XRD), taramalı elektron mikroskopu ve enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi analizi (SEM-EDX), Fourier dönüşümü kızılıötesi spektroskopisi (FTIR) analizi gibi karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Reaksiyonun başlangıcında Ni katalizörü ile %78 CH₄ dönüşümü elde edilirken, Ni-Cu katalizörü ile CH₄ dönüşümü %64'e kadar düşmüştür. Reaksiyon sırasında Ni katalizörü, H₂S varlığında katalitik aktivitesini daha iyi korumuştur. Katalizöre Cu ilavesi kuru reformlanma reaksiyonunda aktivitede bir azalmaya neden olurken, katalitik aktivitenin H₂S-CuO reaksiyonunun oluşmasıyla korunması beklenmiştir. Reaksiyon sonrası Ni-Cu katalizörünün XRD analizinde, γ-alümina ve metalik nikelin karakteristik piklerinin korunduğu ve karbon pikinin olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon sonrası yapılan XRD ve TGA analizleri sonucunda bimetalik Ni-Cu katalizörün katalizör yapısında yüksek miktarda karbon olduğu tespit edilmiştir. Ni-Cu katalizöründeki aktivitenin azalmasında karbon oluşumu ve birikimi de önemli rol oynamaktadır.

Teşekkür: TÜBİTAK'a (218M380) proje desteklerinden dolayı teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar:

- [1] Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. International Journal of Hydrogen Energy, 43(13), 6561–6574.
- [2] Chein, R., Yang, Z., (2019). H₂S effect on dry reforming of biogas for syngas production, International Journal of Energy Research, 43:8, 3330-3345.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Steam Reforming of Ethanol with Nickel Impregnated Silica Aerogel

Merve SARIYER, Oğuzhan SARIYER, Naime Aslı SEZGİ, Timur DOĞU*

Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey

**sezgi@metu.edu.tr*

Considering the environmental concerns and rapid depletion of the fossil fuels, quite a number of new studies have been conducted on the production of renewable energy carriers. Hydrogen has high energy content, and it can be produced from hydrocarbons and alcohols via steam reforming. Ethanol produced from the fermentation of biomass has been widely used in steam reforming reaction because of its high hydrogen content, easy availability, safe storage and transportation [1]. Silica aerogel (SA) is a unique highly porous material in the structure of the cross-linked network, and it is a highly attractive catalyst support for the steam reforming reaction, due to its high surface area, large pore volume and pore diameter and high porosity. Nickel based catalysts are preferable over the other metal based materials due to their availability, low cost and high activity in breaking bonds between carbon & carbon, carbon & hydrogen, and oxygen & hydrogen in steam reforming of ethanol reaction. According to our knowledge, there is no study on ethanol steam reforming with nickel loaded silica aerogel.

In this study, silica aerogel was synthesized by a sol-gel method and it is aged at different aging temperatures (45, 55 and 65°C) and at different aging times (8, 16, 24, and 48 hours). The effects of aging time and aging temperature on the properties of silica aerogel were investigated. Nickel was impregnated to the silica aerogels, which were named as SA-65-8 and SA-65-16, using an incipient wet-impregnation method to improve the activity of these materials. Nickel loaded silica aerogels were characterized, and their performances were tested in steam reforming of ethanol reaction at 600°C.

It was observed that with an increase in the aging temperature, pore volume and pore diameter increased due to the efficient exchange of water in the pores with hexane. This efficient exchange prevented the shrinkage of the pores during the drying step. The average pore diameter was increased from 7.87 nm to 13.73 nm with the increase in the aging temperature from 45°C to 65°C. The aging time in the synthesis of silica aerogel did not affect the physical properties of silica aerogel too much. The activity results showed that ethanol conversion was 97% and hydrogen yield was 63.15% with the 10Ni-SA-65-8 catalyst, and ethanol conversion was 94% and hydrogen yield was 72.4% with the 10Ni-SA-65-16 catalyst.

In conclusion, the best catalyst in the steam reforming of ethanol reaction was the 10Ni-SA-65-16 catalyst with the highest hydrogen yield, due to its higher pore volume and pore diameter.

Reference:

- [1] Sarıyer, M., Bozdağ A. A., Sezgi N.A, Doğu T., Chemical Engineering Journal, 2019, 377, 120138

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Nikel Yüklü Silika Aerojel ile Etanolün Buharlı Reformlanması

Merve SARIYER, Oğuzhan SARIYER, Naime Aslı SEZGİ*, Timur DOĞU

Kimya Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

*sezgi@metu.edu.tr

Fosil yakıtların çevresel kaygıları ve hızla tükenmesi göz önüne alındığında, yenilenebilir enerji taşıyıcılarının üretimine yönelik çok sayıda yeni çalışmalar yapılmıştır. Hidrojen yüksek enerji içeriğine sahiptir ve hidrokarbon ve alkollerden buharlı reformlanması yoluyla üretilebilir. Biyokütlenin fermentasyonundan üretilen etanol, yüksek hidrojen içeriği, kolay bulunabilirliği, güvenli depolanması ve taşınması nedeniyle buharlı reformlanması reaksiyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Silika aerojel (SA), çapraz bağlı ağ yapısında, benzersiz gözenekli bir malzemedir ve yüksek yüzey alanı, geniş gözenek hacmi ve gözenek çapı ve yüksek gözenekliliğe sahip olması sebebiyle buharlı reformlanması reaksiyonu için oldukça cazip bir katalizör destegidir. Nikel bazlı katalizörler, mevcudiyetleri, düşük maliyetleri ve etanolün buharlı reformlanması reaksiyonunda karbon ve karbon, karbon ve hidrojen ve oksijen ve hidrojen arasındaki bağları koparmadaki yüksek aktiviteleri nedeniyle diğer metal bazlı malzemelere göre tercih edilir. Bildiğimiz kadarıyla, nikel yüklü silika aerojel ile etanolün buharlı reformlanması üzerine bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, silika aerojel sol jel yöntemi ile sentezlenmiş ve farklı yaşlandırma sıcaklıklarında (45, 55 ve 65°C) ve farklı yaşlandırma sürelerinde (8, 16, 24 ve 48 saat) yaşlandırılmıştır. Yaşlandırma süresi ve yaşlandırma sıcaklığının silika aerojel özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Nikel, SA-65-8 ve SA-65-16 olarak adlandırılan silika aerojellere, bu malzemelerin aktivitelerini iyileştirmek için insipiyent ıslak emdirme yöntemi kullanılarak yüklenmiştir. Nikel yüklü silika aerojeller karakterize edilmiştir ve performansları 600°C'de etanolün buharlı reformlanması reaksiyonunda test edilmiştir.

Yaşlanma sıcaklığının artmasıyla, gözeneklerdeki suyun hekzan ile etkili bir şekilde değiştirilmesi nedeniyle gözenek hacminin ve gözenek çapının arttığı gözlemlenmiştir. Bu etkili değişim, kurutma basamağı sırasında gözeneklerin çökmesini önlemiştir. Yaşlandırma sıcaklığının 45°C'den 65°C'ye artmasıyla ortalama gözenek çapı 7,87 nm'den 13,73 nm'ye yükselmiştir. Silika aerojel sentezindeki yaşlandırma süresi, silika aerojelin fiziksel özelliklerini çok fazla etkilememiştir. Aktivite sonuçları, 10Ni-SA-65-8 katalizörü ile etanol dönüşümünün %97 ve hidrojen veriminin %63,15 olduğunu ve 10Ni-SA-65-16 katalizörü ile etanol dönüşümünün %94 ve hidrojen veriminin %72,4 olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak, etanolün buharlı reformlanması en iyi katalizör, daha yüksek gözenek hacmi ve gözenek çapı nedeniyle en yüksek hidrojen verimine sahip 10Ni-SA-65-16 katalizördür.

Kaynaklar:

- [1] Sarıyer, M., Bozdağ A. A., Sezgi N.A, Doğu T., Chemical Engineering Journal, 2019, 377, 120138

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming on a Commercial Water Gas

Shift Catalyst

Orhan Özcan¹ and Ayşe Nilgün Akin¹*

¹Kocaeli University, Kocaeli, Turkey

*orhan.ozcan@kocaeli.edu.tr

Global energy demand increasing worldwide along with environmental concerns are the major issues of today. The depletion of fossil fuels has driven the focus of research towards renewables that grow rapidly. Hydrogen as a promising and clean energy vector plays an increasingly vital role in the future energy plan [1]. However, the lack of hydrogen distribution infrastructure has moved the researchers to study alternative fuels to produce on-board hydrogen for especially fuel cells. Methanol with the advantage of low reforming temperature, high H/C ratio, and good miscibility with water seems attractive for mobile power generation [2]. Hydrogen-rich reformate is generally produced by methanol steam reforming (MSR) on Cu-based catalysts due to high activity, selectivity, and low cost. Therefore, from the standpoint of a fuel processor, methanol is widely studied in literature when the reformer and a high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFC) integration is considered [3].

In this study, a commercial water gas shift catalyst, CuO/ZnO/Al₂O₃ (HiFUEL®W220), was selected due to its composition which also acts as a successful MSR catalyst. Operational parameters of the MSR process, i.e., water/methanol ratio, space-time ratio (W/F_{A0}), and temperature were optimized to produce HT-PEMFC grade H₂ with minimum CO content. Furthermore, the catalytic activity of the commercial catalyst at optimum conditions was compared and discussed with the in-house prepared CuO/ZrO₂/La-Al₂O₃.

References

- [1] C.S.R. Azenha, C. Mateos-Pedrero, S. Queirós, P. Concepción, A. Mendes, Applied Catalysis B: Environmental, 203 (2017) 400-407.
- [2] G. Kolb, S. Keller, D. Tiemann, K.P. Schelhaas, J. Schürer, O. Wiborg, Chemical Engineering Journal, 207-208 (2012) 388-402.
- [3] G. Kolb, Chemical Engineering and Processing, 65 (2013) 1-44.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Ticari Su-Gaz Değişim Katalizörü Üzerinde Metanol Buhar Reformlama ile

Hidrojen Üretimi

Orhan Özcan¹ ve Ayşe Nilgün Akin¹*

¹Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye

*orhan.ozcan@kocaeli.edu.tr

Çevresel kaygılarla birlikte dünya çapında artan küresel enerji talebi günümüzün en önemli sorunlarıdır. Fosil yakıtların tükenmesi, araştırmaların odağını hızla büyüyen yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmiştir. Gelecek vaat eden ve temiz bir enerji vektörü olarak hidrojen, gelecekteki enerji planında giderek daha hayatı bir rol oynamaktadır [1]. Bununla birlikte, hidrojen dağıtım altyapısının olmaması, araştırmacıları, özellikle yakıt hücreleri için yerleşik hidrojen üretmek amacıyla alternatif yakıtları araştırmaya yöneltmiştir. Düşük tepkime sıcaklığı, yüksek H/C oranı ve su ile iyi karışabilmesi gibi avantajları ile metanol, mobil enerji üretimi için çekici görülmektedir [2]. Hidrojen açısından zengin reformat, genellikle yüksek aktivite, seçicilik ve düşük maliyet nedeniyle Cu temelli katalizörler üzerinde metanol buhar reformlama (MSR) ile üretilir. Bu nedenle, bir yakıt işlemcisi açısından, reformer ve bir yüksek sıcaklık polimer elektrolit membran yakıt hücresi (HT-PEMFC) entegrasyonu düşünüldüğünde metanol literatürde geniş çapta incelenmektedir [3].

Bu çalışmada, ticari bir su-gaz değişim katalizörü olan CuO/ZnO/Al₂O₃ (HiFUEL®W220), aynı zamanda başarılı bir MSR katalizörü görevi gören bileşimi nedeniyle seçilmiştir. MSR işleminin operasyonel parametreleri, yani su/metanol oranı, boşluk-zaman oranı (W/F_{A0}) ve sıcaklık, minimum CO içeriğine sahip HT-PEMFC kalitesinde H₂ üretmek için optimize edilmiştir. Ayrıca, ticari katalizörün optimum koşullardaki katalitik aktivitesi, hazırlanan CuO/ZrO₂/La-Al₂O₃ ile karşılaştırılmış ve tartışılmıştır.

Referanslar

- [1] C.S.R. Azenha, C. Mateos-Pedrero, S. Queirós, P. Concepción, A. Mendes, Applied Catalysis B: Environmental, 203 (2017) 400-407.
- [2] G. Kolb, S. Keller, D. Tiemann, K.P. Schelhaas, J. Schürer, O. Wiborg, Chemical Engineering Journal, 207-208 (2012) 388-402.
- [3] G. Kolb, Chemical Engineering and Processing, 65 (2013) 1-44.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Polyol Synthesis by Methanolysis of Epoxidized Soybean Oil over Ti-SBA-15 and Its Sulfated Form Catalysts

*Azime ARIKAYA and Selahattin YILMAZ**

Izmir Institute of Technology, Izmir, Turkey

*selahattinyilmaz@iyte.edu.tr

Polyols are the raw materials having more than one hydroxyl group and mostly used in polymer industry producing polyurethane. The current production of polyols is petroleum-based which are not environmentally friendly and being depleted. Vegetable oils (VOs) as renewable resources are prominent alternative in production of polyols to replace petroleum feedstocks. VOs have reactive sites including double bonds [1]. One of the most outstanding VOs is soybean oil since it produces in large quantities and has higher double bonds. Epoxidation followed by ring opening reaction is the most preferred methods for synthesizing polyols from VOs [2]. In synthesis of polyol, homogeneous acid catalysts are mostly utilized. However, they are not reusable and harmful to environment. Therefore, the aim of this study is the synthesis of polyol *via* ring opening reaction of epoxidized soybean oil (ESO) with methanol (methanolysis) catalyzed by Ti incorporated SBA-15 (Ti-SBA-15) and sulfated Ti-SBA-15 (SO₄/Ti-SBA-15).

Ti-SBA-15 were synthesized by hydrothermal method with different Si/Ti molar ratio (Si/Ti=10, 20, 40). Afterwards, these catalysts were sulfated with 1 M of (NH₄)₂SO₄ solution. All the catalysts were characterized by XRD, XRF, SEM, FTIR and NH₃-TPD. Surface area and pore size of particles were decided using BET and BJH methods. The results demonstrated that all catalysts had high surface area and mesoporosity. Sulfated Ti-SBA-15 catalysts had higher acidity comparing to Ti-SBA-15. These catalysts were tested in methanolysis of ESO under following conditions: 60°C, ESO/Methanol (n/n)=1:11, catalyst loading=3 wt. % of ESO and 1000 rpm. All the catalysts were active in ESO conversion. However, Ti-SBA-15 catalysts gave lower conversion than the sulfated catalysts. With Ti-SBA15-10, Ti-SBA15-20, and Ti-SBA15-40 catalysts 39.3, 27.7 and 20.96% epoxy conversions were obtained after 6 h reaction time, respectively. Whereas 99, 98.7 and 98% conversions were achieved over SO₄/Ti-SBA15-10, SO₄/Ti-SBA15-20 and SO₄/Ti-SBA15-40 catalysts. These findings were related to their higher acidity and presence of Brønsted acidity of the catalysts.

References

- [1] P.M. Paraskar, M.S. Prabhudesai, V.M. Hatkar, R.D. Kulkarni, Prog. Org. Coatings. 156 (2021) 106267.
- [2] A. Noreen, K.M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, A.F. Zahoor, Prog. Org. Coatings. 91 (2016) 25–32.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Epokside Soya Yağının Ti-SBA-15 ve Sülfatlı Formları Varlığında Metanolizi ile

Poliol Sentezi

*Azime ARIKAYA ve Selahattin YILMAZ**

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, Türkiye

*selahattinyilmaz@iyte.edu.tr

Polioller birden fazla hidroksil grubu içeren ve genellikle polimer endüstrisinde poliüretan sentezinde kullanılan hammaddelerdir. Poliollerin günümüzde çevreci olmayan ve sınırlı petrol ve türevlerinden elde edilmektedir. Bitkisel yağlar (BY), poliol üretiminde petrol temelli bu bileşenlerin yerini alabilecek yenilenebilir kaynaklardan biridir. BY çift bağ gibi reaktif merkezlere sahiptir [1]. Öne çıkan bitkisel yağlardan biri soya yağıdır. Soya yağı yüksek doymamış yağ içeriğine sahip ve çok miktarda üretilmektedir. Bitkisel yağlardan poliol sentezinde epoksidasyon ve halka açılma reaksiyonları en çok tercih edilen yöntemdir [2]. Poliol sentezinde genellikle homojen katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörler çevreye zararlıdır ve yeniden kullanılabilirliği yoktur. Bu nedenle, yapılan çalışmada Ti-SBA-15 ve sülfatlanmış Ti-SBA-15 ($\text{SO}_4/\text{Ti-SBA-15}$) ile katalizörleri varlığında epokside soya yağının (ESY) metanol ile halka açılma reaksiyonu (metanoliz) ile poliol sentezi amaçlanmıştır.

Ti-SBA-15 farklı Si/Ti mol oranlarında ($\text{Si}/\text{Ti}=10, 20, 40$) hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Katalizörler, 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çözeltisi ile sülfatlanmış ve XRD, XRF, SEM, FTIR ve $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ile karakterize edilmiştir. Yüzey alanları ve gözenek çapları BET ve BJH yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Sentezlenen katalizörler yüksek yüzey alanına ve mezogözenekli yapıya sahipken Ti-SBA-15'e kıyasla sülfatlanmış Ti-SBA-15 katalizörlerin daha yüksek asitlige sahip olduğu bulunmuştur. Katalizörler, ESY metanoliz reaksiyonunda sıralanan koşullarda test edilmiştir: 60°C , ESO/Metanol mol oranı 1:11, katalizör miktarı yağın ağırlıkça %3'ü ve 1000 rpm. Katalizörler reaksiyonda aktif bulunmuştur. Ancak, Ti-SBA-15 katalizörleri sülfatlı formlarına kıyasla daha düşük dönüşüm vermiştir. Ti-SBA15-10, Ti-SBA15-20 ve Ti-SBA15-40 katalizörleri ile 6 saat sonunda elde edilen epoksi dönüşümleri sırasıyla %39.3, 27.7 ve 20.9 iken, $\text{SO}_4/\text{Ti-SBA15-10}$, $\text{SO}_4/\text{Ti-SBA15-20}$ ve $\text{SO}_4/\text{Ti-SBA15-40}$ katalizörleri ile sırasıyla %99, 98.7 ve 98 dönüşüme ulaşılmıştır. Sonuçlar, sülfatlanmış Ti-SBA-15 katalizörlerinin yüksek asitliği ve Brønsted asit özelliği ile ilişkilendirilmiştir.

Kaynaklar

- [1] P.M. Paraskar, M.S. Prabhudesai, V.M. Hatkar, R.D. Kulkarni, Prog. Org. Coatings. 156 (2021) 106267.
- [2] A. Noreen, K.M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, A.F. Zahoor, Prog. Org. Coatings. 91 (2016) 25–32.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Acrolein production via glycerol dehydration with hexagonal WO₃ material

Yasar ZENGİN¹, Ismail BOZ and Mehtap S. BOROGLU²*

Istanbul University-Cerrahpasa, Istanbul, TURKEY

**ismailb@iuc.edu.tr*

To synthesis of added-value chemicals, fuels and materials, the catalytic conversion of biomass has attracted a lot of attention considering that petroleum based resources will be depleted in a few decades [1]. Acrolein is the simplest of the unsaturated aldehydes, which is generally used as a building block and a biocide to other chemical compounds. The production of acrolein is currently carried out by a catalytic gas-phase selective oxidation of propylene with the mixed oxide catalysts [2]. In this contents, we aimed to develop the hexagonal WO₃ nanoparticles which are attributed as selective materials for gas-phase glycerol dehydration for an alternative sustainable way to the petroleum-based route.

The experimental setup for gas-phase glycerol dehydration reaction is consisting of in a stainless steel fixed bed reactor (7.5 mm inner diameter) with two gas flow controllers, a syringe pump controlling the reactant flow, a chilled condenser in the effluent line, and two temperature controllers detectors. The characterization of catalysts were performed by using XRD, BET, SEM, NH₃-TPD, and FT-IR techniques. The catalytic results are listed in Table 1. All of the hexagonal WO₃ (HTB) samples showed high glycerol conversion and over 50% acrolein yield except for HTB synthesized with the sodium salt of tungsten. The highest acrolein yield was approximately 70% for the HTB sample synthesized with 2-fold amount of hydrazine. It was observed from XRD diffractograms that the crystal structures of samples were in good agreement with hexagonal tungsten bronze (HTB).

It has been concluded that the catalytic activities for HTB samples showed comparable results with the literature in terms of the glycerol conversion and acrolein selectivity depending on the time. The experimental results reported here prove that the durability of a catalytic system can be achieved in terms of concentration of acid sites and crystallographic structures under optimized experimental conditions.

Table 1. Catalytic activity results in terms of glycerol conversions and acrolein selectivities

Catalyst	Hydrazine Amount	The type of precursor	Glycerol Conv. (%)	Acrolein Selectivity (%)
Na-HTB	0.5	H ₄ Na ₂ O ₆ W	76	56
HW-HTB	0.5	H ₂ WO ₄	94	55
NH ₄ -HTB	0.5		93	67
NH ₄ -HTB (1)	1.0	(NH ₄) ₁₀ (H ₂ W ₁₂ O ₄₂).4H ₂ O	100	48
NH ₄ -HTB (2)	2.0		100	68

*Activity results are listed after 6 hours

References

- [1] B. Ali, X. Lan, M.T. Arslan, S.Z.A. Gilani, H. Wang, T. Wang, J. Ind. Eng. Chem. 88 (2020) 127–136.
- [2] I. Pala-Rosas, J.L. Contreras, J. Salmones, B. Zeifert, R. López-Medina, J. Navarrete-Bolaños, S. Hernández-Ramírez, J. Pérez-Cabrera, A.A. Fragoso-Montes De Oca, Catalysts 11 (2021) 1–26.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Hekzagonal WO_3 ile gliserin dehidrasyonu yoluyla akrolein üretimi

Yaşar ZENGİN¹, İsmail BOZ and Mehtap Ş. BOROĞLU²*

Istanbul University-Cerrahpasa, Istanbul, TURKEY

**ismailb@iuc.edu.tr*

Katma değerli kimyasalların, yakıtların ve malzemelerin sentezine, petrol bazlı kaynakların önumüzdeki yıllarda tükeneceği düşünüldüğünde, biyo-kaynakların katalitik dönüşümü büyük ilgi görmektedir [1]. Akrolein, genellikle diğer kimyasal bileşiklerin sentezinde yapı taşı ve biyosit olarak kullanılan doymamış aldehitlerin en basitidir. Akrolein üretimi şu anda ticari olarak karışık metal oksit katalizörleri ile propilenin katalitik gaz fazında seçici oksidasyonu ile gerçekleştirilmektedir [2]. Bu çalışmada, petrol bazlı rotaya alternatif olarak gaz faz gliserol dehidrasyonda akroleine seçimli olarak atfedilen hekzagonal WO_3 nanoparçacıklarını geliştirmeyi amaçladık.

Gaz fazı gliserol dehidrasyon reaksiyonu için deney düzeneği, iki gaz akışı kontrol edici paslanmaz çelik sabit yataklı bir reaktör (7,5 mm iç çap), reaktan akışını kontrol eden bir şırınga pompası, çıkış hattında bir kondanserden ve sıcaklık kontrol dedektörlerinden oluşur. Katalizörlerin karakterizasyonu XRD, BET, SEM, NH₃-TPD ve FT-IR teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalitik sonuçlar Tablo 1'de listelenmiştir. Hekzagonal WO_3 (HTB) numunelerinin tümü, tungstenin sodyum tuzu ile sentezlenen HTB hariç, yüksek gliserol dönüşümü ve %50'nin üzerinde akrolein verimi gösterdi. En yüksek akrolein verimi, 2 kat hidrazin ile sentezlenen HTB için yaklaşık %70 olmuştur. XRD difraktogramlarından numunelerin kristal yapılarının hekzagonal tungsten bronz (HTB) ile iyi bir uyum içinde olduğu gözlemlendi.

HTB örnekleri zamana bağlı olarak gliserol dönüşümü ve akrolein seçiciliği açısından literatürle karşılaştırılabilir katalitik sonuçlar göstermiştir. Burada elde edilen deneysel sonuçlar, optimize edilmiş deneysel koşullar altında, asit site konsantrasyonu ve kristalografik yapılar açısından bir katalitik sistemin kararlılığının sağlanabileceği kanıtlamaktadır.

Tablo 2. Gliserol dönüşümü ve akrolein seçimliliği açısından katalitik sonuçların değerlendirilmesi

Katalizör	Hidrazin Miktarı	Başlatıcı Türü	Gliserin Dön. (%)	Akrolein Seç. (%)
Na-HTB	0.5	$\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{W}$	76	56
HW-HTB	0.5	H_2WO_4	94	55
NH ₄ -HTB	0.5		93	67
NH ₄ -HTB (1)	1.0	$(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100	48
NH ₄ -HTB (2)	2.0		100	68

*6 saat sonundaki aktivite sonuçları

Referanslar

- [1] B. Ali, X. Lan, M.T. Arslan, S.Z.A. Gilani, H. Wang, T. Wang, *J. Ind. Eng. Chem.* 88 (2020) 127–136.
- [2] I. Pala-Rosas, J.L. Contreras, J. Salmones, B. Zeifert, R. López-Medina, J. Navarrete-Bolaños, S. Hernández-Ramírez, J. Pérez-Cabrera, A.A. Fragoso-Montes De Oca, *Catalysts* 11 (2021) 1–26.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Catalytic Conversion of Methane to Methanol over Iron-Exchanged Zeolites

İklim Gökçe¹, Bahar İpek Torun^{2}*

Chemical Engineering Department, Middle East Technical University, Ankara, Tukey

**bipek@metu.edu.tr*

As shale gas production increased significantly in the recent years, there is an undeniable need for a small-scale economical process to convert methane into easily transportable liquids such as methanol. Achieving high methanol selectivity by catalytic conversion of methane is challenging due to high risk of over oxidation. Iron exchanged zeolites gained importance since it is shown that N₂O decomposition in the presence of ferrous cation (Fe⁺) forms highly reactive alpha oxygen sites (characterized by the absorption feature at 16,900 cm⁻¹ using UV/Visible spectra [1]) that can activate methane even in room temperature. In literature, mostly FeZSM-5 is studied, where water partial pressure increase decreased the coke formation and enhanced the methanol selectivity [2]. In this work, it is aimed to selectively partially oxidize methane to methanol using N₂O at mild conditions, i.e., atmospheric pressure and temperatures 270–330 °C using iron-exchanged zeolites. The effects of framework and mesoporosity are investigated on methanol selectivity and production rate. Micro- and mesoporous zeolites with different frameworks (CHA, AEI, FER, MFI, MOR and MAZ) are tested. MOR framework showed steady state production even when microporous, and with mesoporous addition, methanol production rate is promoted with a significant decrease in coke formation. Further optimization in reaction conditions, temperature and reactant compositions, are also carried out over FeMesoMOR sample that led to 36.5% methanol selectivity and 228.5 μmol/g/h production rate (see Table 1).

Table 1. Methane oxidation results at 300 °C, feed ratio: 30% CH₄, 10% N₂O, 30% H₂O, balance He

Catalyst	$r_{CH_3OH}/\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	$r_{Coke}/\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	$S_{CH_3OH}/\%$	$X_{CH_4}/\%$
Fe-MOR	182.0	170.1	12.5	0.6
Fe-MesoMOR	228.5	6.9	36.5	0.3

References

- [1] B. E. R. Snyder, P. Vanelderen, M. L. Bols, S. D. Hallaert, L. H. Böttger, L. Ungur, K. Pierloot, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels, E. I. Solomon, *Nature*, 536 (2016) 317-321
- [2] M. V. Parfenov, E. V. Starokon, L. V. Pirutko, G. I. Panov, *Journal of Catalysis*, 318 (2014) 14-21

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Metanın Demir Yüklü Zeolitler Üzerinde Metanole Katalitik Dönüşümü

İklim Gökçe¹, Bahar İpek Torun^{2}*

Kimya Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

**bipek@metu.edu.tr*

Kaya gazı üretimi son yıllarda önemli ölçüde arttılarından, metanı metanol gibi kolayca taşınabilir sıvılara dönüştürmek için küçük ölçekli ekonomik bir işleme inkâr edilemez bir ihtiyaç vardır. Metanın katalitik dönüşümü ile yüksek metanol seçiciliği elde etmek, yüksek ileri oksidasyon riski nedeniyle zordur. Demir yüklenmiş zeolitler, demir katyonu (Fe^{+2}) varlığında N_2O ayrışması ile oldukça reaktif alfa oksijen aktif bölgeleri oluşturduğu (UV/Görünür Bölge Spektroskopisi kullanılarak 16.900 cm^{-1} bandında absorpsiyon özelliği ile karakterize edilir [1]) gözlemlendiğinden önem kazanmıştır. Alfa oksijen aktif bölgeleri metanı oda sıcaklığında bile aktive edebilir. Literatürde çoğunlukla FeZSM-5 zeoliti çalışılmış ve su kısmi basınç artışının kok oluşumunu azalttığı ve metanol seçiciliğini artttığı gözlemlenmiştir [2]. Bu çalışmada, demir yüklenmiş zeolitler kullanılarak, atmosferik basınçta ve $270\text{-}330^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda N_2O kullanılarak metanın seçici olarak metanole oksitlenmesi amaçlanmıştır. Zeolit yapısı ve mezo gözenekliliğin metanol seçiciliği ve üretim hızı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Farklı yapılardaki (CHA, AEI, FER, MFI, MOR ve MAZ) mikro ve mezo gözenekli zeolitler test edilmiştir. MOR yapısı, mikro gözenekli olduğunda bile deaktiv olmadan sabit üretim göstermiş ve mezo gözenek ilavesi ile metanol üretim hızında artış ve kok oluşumunda önemli bir düşüş gözlemlenmiştir. FeMesoMOR örneğinde reaksiyon koşulları, sıcaklık ve reaktan bileşimlerinde optimize edilmiş, sonucunda %36,5 metanol seçiciliğine ve $228,5 \mu\text{mol/g/saat}$ üretim hızına ulaşılmıştır (bkz. Tablo 1).

Tablo 1. 300°C sıcaklıkta, reaktan bileşimi: 30% CH_4 , 10% N_2O , 30% H_2O , kalan He, metan oksidasyonu sonuçları

Katalizör	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$ $/\mu\text{mol g}^{-1}$ saat^{-1}	r_{Coke} / μmol g^{-1} saat $^{-1}$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}/ \%$	$X_{\text{CH}_4}/ \%$
Fe-MOR	182.0	170.1	12.5	0.6
Fe-MesoMOR	228.5	6.9	36.5	0.3

Kaynakça

[1] B. E. R. Snyder, P. Vanelderen, M. L. Bols, S. D. Hallaert, L. H. Böttger, L. Ungur, K. Pierloot, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels, E. I. Solomon, *Nature*, 536 (2016) 317-321

[2] M. V. Parfenov, E. V. Starokon, L. V. Pirutko, G. I. Panov, *Journal of Catalysis*, 318 (2014) 14-21

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

DEVELOPMENT OF BIFUNCTIONAL CATALYST FOR DIRECT SYNTHESIS of DIMETHYL ETHER; EFFECT of SYNTHESIS ROUTE

Birce Pekmezci Karaman¹, Nuray Oktar¹, Gülsen Doğu¹, Timur Doğu²

¹Gazi University, Ankara, Turkey

²Middle East Technical University, Ankara, Turkey

*oktarnuray@gmail.com

Dimethyl ether (DME) is a promising energy source as alternate diesel fuel with a high cetane number (55-60) and clean-burning properties [1]. Direct synthesis of the DME process is a combination of methanol production, methanol dehydration, and water gas shift reaction. So, DME production requires bifunctional catalyst combinations; methanol synthesis and methanol dehydration reactions [2]. In the present study, core-shell structure bifunctional catalysts were synthesized in two ways; impregnation and hydrothermal method. Thus, the effect of the synthesis method over DME selectivity and CO conversion was investigated. In the impregnation method, silicotungstic acid (STA) was loaded to methanol synthesis catalysts (CZA) to increase surface acidity. In the hydrothermal method, mesoporous alumina (MA) catalysts were started to prepare to be used as the methanol dehydration. In the synthesis solution of MA catalysts, calcinated copper-based materials were added by 1/1 mass ratio. After that, STA was also impregnated to these (STA@CZA:631-EMA) catalysts. Activity test studies of synthesized catalysts were performed at 50 bar and 275°C. High DME selectivity values of 59.1% and 63.1% were achieved with the new bifunctional catalysts of 25STA@CZA:631 and 25ST@CZA:631-EMA, respectively. Among these materials, the catalysts prepared by the hydrothermal route showed better performance than the STA impregnated Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts. This result is explained by uniformly mixing of the active side of methanol synthesis and dehydration catalysts at STA@CZA:631-EMA. So, active sites of the catalyst being at the proximity of each other for the in-situ conversion of synthesized methanol to DME [1].

Financial support of TÜBİTAK 115M377 and Gazi University BAP 06/2018-23 was gratefully acknowledged.

References

- [1] B. P. Karaman, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, *Catalysis Letters*, 150 (2020) 2744-2761.
- [2] B. P. Karaman, N. Oktar, *International Journal of Hydrogen Energy*, 15 (2020) 11262-11278.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

DİMETİL ETERİN DOĞRUDAN SENTEZİ İÇİN ÇİFT FONKSİYONLU KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ; SENTEZ YÖNTEMİNİN ETKİSİ

Birce Pekmezci Karaman¹, Nuray Oktar¹, Gülşen Doğu¹, Timur Doğu²

¹Gazi University, Ankara, Turkey

²Middle East Technical University, Ankara, Turkey

*oktarnuray@gmail.com

Dimetil eter (DME), yüksek setan sayısı (55-60) ve temiz yanma özelliklerini ile dizel yakıta alternatif bir enerji kaynağıdır. Dimetil eterin doğrudan üretim prosesi; metanol sentez reaksiyonu, metanol dehidrasyon reaksiyonu ve su gazı reaksiyonlarının toplamından oluşmaktadır. Bu nedenle DME üretimi için metal sentez ve dehidrasyon reaksiyonlarında kullanılacak çift fonksiyonlu katalizörler gereklidir. Çalışmada, çekirdek kabuk yapısındaki çift fonksiyonlu katalizörler hem emdirme ve hemde hidrotermal yöntem ile hazırlanmıştır. Böylece, katalizör sentez yönteminin DME seçiciliğine ve CO dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Emdireme yönteminde, silikotungstik asit (STA) katalizörünün yüzey asitliğini artırmak için metanol sentez katalizörüne (CZA) yüklenmiştir. Hidrotermal yöntemde ise ilk olarak mezogözenekli alümina katalizörü (MA) hazırlanmaya başlanmıştır. Daha sonra, sentez çözeltisine kalsine edilmiş bakır içerikli katalizörler kütlece 1/1 oranında eklenmiştir. Ayrıca STA, hidrotermal yöntem ile hazırlanan katalizörlerde (STA@CZA:631-EMA) de yüklemiştir. Katalizörlerin aktivite testleri 50 bar ve 275°C'de gerçekleştirilmiştir. 25STA@CZA:631 ve 25ST@CZA:631-EMA katalizörleri ile sırasıyla 59.1% ve 63.1% olmak üzere yüksek DME seçiciliği elde edilmiştir. Aktivite test çalışmaları sonucunda hidrotermal yöntem ile hazırlanan katalizörler daha yüksek aktivite göstermiştir. Bu sonuç, STA@CZA:631-EMA katalizörünün yapısında metanol sentez ve dehidrasyon katalizörlerinin homojen karışımı ile açıklanmıştır. Ayrıca DME üretimi için gerekli aktif sitelerin birbirine yakın olması da metanolun DME'ye daha hızlı dönüşümünü sağlamıştır.

Çalışma TÜBİTAK 115M377 nolu proje ve Gazi Üniversitesi BAP 06/2018-23 kodlu proje ile destelenmiştir.

Referanslar

- [1] B. P. Karaman, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, *Catalysis Letters*, 150 (2020) 2744-2761.
- [2] B. P. Karaman, N. Oktar, *International Journal of Hydrogen Energy*, 15 (2020) 11262-11278.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Role of Oxygen Species on Formaldehyde Selectivity in Methanol Oxidation Reaction on Silver Catalyst

Mustafa Karatok¹, Mehmet G. Sensoy², Evgeny I. Vovk³, Hande Ustunel⁴, Daniele Toffoli⁵ and Emrah Ozensoy^{6*}

¹*Harvard University, Cambridge, USA.* ²*University of Pennsylvania, Philadelphia, USA.* ³*Shanghai Tech University, Shanghai, China.* ⁴*Middle East Technical University, Ankara, Turkey.* ⁵*University of Trieste, Trieste, Italy.* ⁶*Bilkent University, Ankara, Turkey.*

*ozensoy@fen.bilkent.edu.tr

Formaldehyde is heavily consumed in chemical industry for the mass production of numerous commodity chemicals used in variety of sectors such as construction, automotive, furniture, pharmaceuticals, and cosmetics. [1-3]. Majority of the global formaldehyde manufacture is obtained from methanol partial oxidation (MPO) over polycrystalline silver catalyst [3]. The nature of active oxygen species in this process is still under debate. In this study, to shed light on the nature of active oxygen species, the roles of two dissimilar oxygen species, namely electrophilic chemisorbed oxygen (O_e) and nucleophilic oxidic oxygen (O_n), were investigated in MPO reaction on Ag(111) single-crystal model catalyst surface [4].

Experiments were performed in a multifunctional Ultra-High Vacuum chamber equipped with low-energy electron diffraction (LEED), infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and temperature-programmed reaction spectroscopy (TPRS) capabilities.

TPRS results showed that O_e selectively yields formaldehyde from methanol oxidation while O_n species in the Ag oxide domains catalyzes the reaction to CO_2 formation. IRAS results and density functional theory calculations indicated that multiple adsorption sites for methoxy intermediates are available on the Ag oxide domains, which reduce the activation energy for C-H bond cleavage in methoxy species and promote CO_2 production. These findings indicate that the structural transformations on the catalyst surface play a central role to govern the competing reaction pathways in methanol oxidation.

References

- [1] Franz, A. W.; Kronemayer, H.; Pfeiffer, D.; Pilz, R. D.; Reuss, G.; Disteldorf, W.; Gamer, A. O.; Hilt, A. Formaldehyde. In *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2016; pp 1–34.
- [2] Kowatsch, S. Formaldehyde. In *Phenolic Resins: A Century of Progress*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 26–40
- [3] Millar, G. J.; Collins, M. Industrial Production of Formaldehyde Using Polycrystalline Silver Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017, 56 (33), 9247–9265.
- [4] Karatok, M.; Sensoy, M.G.; Vovk, E.I.; Ustunel H.; Toffoli, D.; Ozensoy, E. Formaldehyde Selectivity in Methanol Partial Oxidation on Silver: Effect of Reactive Oxygen Species, Surface Reconstruction, and Stability of Intermediates. *ACS Catal.*, 2021, 11, 6200-6209.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Gümüş Katalizördeki Oksijen Türlerinin Metanol Oksidasyon Tepkimesinde

Formaldehit Seçiciliğine Etkisi

Mustafa Karatok¹, Mehmet G. Sensoy², Evgeny I. Vovk³, Hande Ustunel⁴, Daniele Toffoli⁵ ve Emrah Ozensoy^{6}*

¹*Harvard Üniversitesi, Cambridge, ABD.* ²*Pennsylvania Üniversitesi, Philadelphia, ABD.* ³*Shanghai Tech Üniversitesi, Şanghay, Çin.* ⁴*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.* ⁵*Trieste Üniversitesi, Trieste, İtalya.* ⁶*Bilkent Üniversitesi, Ankara, Türkiye.*

*ozensoy@fen.bilkent.edu.tr

Formaldehit, kimya endüstrisinde birçok kimyasalın seri üretiminde, yapı, otomotiv, mobilya, ilaç ve kozmetik gibi çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [1-3]. Dünyada formaldehit üretimi çoğunlukla polikristal gümüş katalizörler ile kısmi metanol oksidasyonundan (KMO) sağlanmaktadır. [3]. Aktif oksijen türlerinin bu reaksiyona etkileri günümüzde hala tartışılmaktadır. Bu çalışmada, aktif oksijen türlerinin doğasına ışık tutmak amacıyla Ag(111) tek kristal model katalizör yüzeyinde, kimyasal olarak adsorplanmış elektrofilik oksijen (O_e) ve nükleofilik oksidatif oksijen (O_n) olmak üzere farklı oksijen türlerinin KMO tepkimesine etkisi incelenmiştir [4].

Deneyler düşük enerjili elektron difraksiyonu(LEED), kızılıötesi yansımaya absorpsiyon spektroskopisi (IRAS), X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve sıcaklık programlı reaksiyon spektroskopisi (TPRS) yöntemleri ile incelemeabilen çok amaçlı Ultra-Yüksek Vakum hücresinde yürütülmüştür.

Sıcaklık programlı reaksiyon spektroskopisi sonuçlarına göre, O_e türleri metanol oksidasyonundan seçici olarak formaldehit üretimine katkı sağlarken Ag oksit bulunan O_n türlerinin ise CO_2 oluşumuna neden olduğu görülmüştür. IRAS sonuçlarında ve yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarında, Ag oksit yüzeyinde metoksi ara ürünlerinin adsorpsiyonu için çoklu adsorpsiyon sitelerinin mevcut olduğu saptanmıştır. Bu sitelerin metoksi türlerinde C-H bağıının kırılması için aktivasyon enerjisini düşürdüğü ve CO_2 üretimine katkı sağladığı görülmüştür. Bu veriler sonucunda, katalizör yüzeyindeki yapısal dönüşümlerin metanol oksidasyonunda rekabetçi tepkime adımlarını yönetmede merkezi rol oynadığı görülmüştür.

Referensler

- [1] Franz, A. W.; Kronemayer, H.; Pfeiffer, D.; Pilz, R. D.; Reuss, G.; Disteldorf, W.; Gamer, A. O.; Hilt, A. Formaldehyde. In *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2016; pp 1–34.
- [2] Kowatsch, S. Formaldehyde. In *Phenolic Resins: A Century of Progress*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 26–40
- [3] Millar, G. J.; Collins, M. Industrial Production of Formaldehyde Using Polycrystalline Silver Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017, 56 (33), 9247–9265.
- [4] Karatok, M.; Sensoy, M.G.; Vovk, E.I.; Ustunel H.; Toffoli, D.; Ozensoy, E. Formaldehyde Selectivity in Methanol Partial Oxidation on Silver: Effect of Reactive Oxygen Species, Surface Reconstruction, and Stability of Intermediates. *ACS Catal.*, 2021, 11, 6200-6209.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Synthesis and Characterization of Chemically Reduced Graphene Oxide Originated Aerogels as Catalyst Support Material

Meryem Samancı^{1} and Ayşe Bayrakçeken Yurtcan^{1,2}*

¹ *Atatürk University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Erzurum, 25240, Turkey*

² *Atatürk University, Department of Nanoscience and Nanoengineering, Erzurum, 25240, Turkey*

*meryemsamanci@gmail.com

The supported catalyst consist of two main components. These are; catalysts that contain active sites on the surface of which electrochemical reactions take place, and support materials that increase the electrochemical surface area of the catalyst and enable it to be used more efficiently. It is generally accepted that the catalyst support greatly affects the activity and performance of the catalyst. Therefore, a catalyst support should have large surface area, high electrical conductivity, acceptable chemical stability, as well as low cost [1]. Graphene and graphene-based materials have the desired functionality as catalyst support materials with unique mechanical properties such as high mechanical flexibility, high surface area, chemical stability, superior electrical and thermal conductivity. In this study, graphene oxide (GO) was synthesized by Hummer method [2]. The synthesized GO was chemically reduced using the hydrazine monohydrate agent. Synthesis of graphene aerogels (C-RGOA) was carried out by sol-gel polymerization of resorcinol formaldehyde using chemically reduced graphene oxide (C-RGO) in three different ratios (% wt. 0.25-0.5-1). Brunauer, Emmett and Teller (BET-Micromeritics 3Flex 3-port) method was used for surface area analysis. The BET results of the synthesized C-RGO aerogels are given in Table 1. With the addition of C-RGO to the carbon aerogel, the surface area of the graphene aerogels increased considerably compared to the C-RGO and carbon aerogels. As the amount of C-RGO doping increased, the surface area of the graphene aerogels decreased. The highest surface area of 511.75 m²/g belongs to C-RGOA 0.25 containing 0.25% C-RGO. Graphene aerogels will be used as catalyst support materials in PEM fuel cells.

Table 1. BET results of synthesized materials

Malzeme	BET surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Langmuir surface area (m ² /g)	t-Plot Micro pore area (m ² /g)	Average particle size (nm)	BJH surface area (m ² /g)	D-H surface area (m ² /g)	BJH pore volume (cm ³ /g)	D-H pore volume (cm ³ /g)
Karbon Aerojel	202,86	2,91	427,43	115,72	29,58	90,78	87,97	0,108	0,106
C-RGO	166,92	4,27	1413,52	-	35,95	149,82	202,41	0,205	0,259
C-RGOA 0,25	511,75	3,57	1166,77	174,72	11,72	284,51	279,27	0,341	0,337
C-RGOA 0,5	378,28	3,62	873,41	160,50	15,86	205,03	201,81	0,268	0,265
C-RGOA 1	224,75	2,65	409,00	122,13	26,69	76,78	74,78	0,073	0,072

References

- [1] W. Xing, Catalyst layer composition optimization. In PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. 2008, Springer, 1003-1040.
- [2] W. S. Hummers, R. E. Offeman, J. Am. Chem. Soc, 80 (1958), 1339–1339.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Katalizör Destek Malzemesi Olarak Kimyasal Olarak İndirgenmiş Grafen Oksit

Kaynaklı Aerojellerin Sentezi ve Karakterizasyonu

*Meryem Samancı¹** and *Ayşe Bayrakçeken Yurtcan²*

¹ *Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, 25240, Türkiye*

² *Atatürk Üniversitesi, Nanobilim ve Nanomühendislik Bölümü, Erzurum, 25240, Türkiye*

*meryemsamanci@gmail.com

Destekli katalizörler iki ana bileşenden meydana gelmektedir. Bunlar; yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği aktif merkezleri barındıran katalizör ve katalizörün elektrokimyasal yüzey alanını artırarak daha verimli kullanılmasını sağlayan destek malzemeleridir. Genel olarak, destek malzemenin katalizörün aktivitesini ve performansını büyük ölçüde etkilediği kabul edilmektedir. Bu nedenle, bir katalizör desteği, geniş yüzey alanına, yüksek elektrik iletkenliğine, kabul edilebilir kimyasal kararlılığa ve aynı zamanda düşük maliyete sahip olmalıdır [1]. Grafen ve grafen alt yapıları malzemeler, yüksek mekanik esneklik, yüksek yüzey alanı, kimyasal kararlılık, üstün elektriksel ve termal iletkenlik gibi benzersiz mekanik özelliklere sahip destek malzemeleri olarak istenen işlevselliğe sahiptir. Bu çalışmada, Hummer yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezlenmiştir [2]. Sentezlenen GO'ye, hidrazin monohidrat ajanı kullanılarak kimyasal indirgeme işlemi yapılmıştır. Üç farklı oranda (kütlece % 0,25-0,5-1) kimyasal indirgenmiş grafen oksit (C-RGO) kullanılarak ve resorsinol-formaldehitin sol-jel polimerizasyonu ile grafen aerojellerin (C-RGOA) sentezi gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı analizlerinde Brunauer, Emmett ve Teller (BET-Micromeritics 3Flex 3 portlu) metodu kullanılmıştır. Sentezlenen C-RGO aerojellerin BET sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Karbon aerojele C-RGO eklenmesiyle grafen aerojellerin yüzey alanlarının C-RGO ve karbon aerojele göre oldukça arttığı görülmüştür. C-RGO katkılama miktarı arttıkça grafen aerojellerin yüzey alanı azalmıştır. En yüksek yüzey alanı $511,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ile % 0,25 C-RGO içeren C-RGOA 0,25'e aittir. Grafen aerojeller, PEM yakıt pillerinde katalizör destek malzemesi olarak kullanılacaktır.

Tablo 1. Sentezlenen malzemelere ait BET sonuçları

Malzeme	BET yüzey alanı (m^2/g)	Ort. por çapı (nm)	Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	t-Plot Micro por alanı (m^2/g)	Ortalama partikül boyutu (nm)	BJH yüzey alanı (m^2/g)	D-H yüzey alanı (m^2/g)	BJH por hacmi (cm^3/g)	D-H por hacmi (cm^3/g)
Karbon Aerojel	202,86	2,91	427,43	115,72	29,58	90,78	87,97	0,108	0,106
C-RGO	166,92	4,27	1413,52	-	35,95	149,82	202,41	0,205	0,259
C-RGOA 0,25	511,75	3,57	1166,77	174,72	11,72	284,51	279,27	0,341	0,337
C-RGOA 0,5	378,28	3,62	873,41	160,50	15,86	205,03	201,81	0,268	0,265
C-RGOA 1	224,75	2,65	409,00	122,13	26,69	76,78	74,78	0,073	0,072

References

- [1] W. Xing, Catalyst layer composition optimization. In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. 2008, Springer, 1003-1040.
- [2] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc*, 80 (1958), 1339–1339.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance Tests of TiO₂

Nanomaterials

Aslı Onay¹, Bilge Bozkurt¹, Seniz Özalp Yaman¹ and Nesrin E. Machin^{1}*

¹Atilim University, Ankara, Turkey

*nesrin.machin@atilim.edu.tr

Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles are one of the most important nanomaterials due to their properties and their resulting application areas. In this study, titanium dioxide nanoparticles were synthesized by using the Flame Spray Pyrolysis (FSP) method, a kind of flame aerosol production technique. Calcination was applied to all of the synthesized products to examine whether the crystal structure had an effect on photocatalytic properties. Photocatalytic activities of the synthesized catalysts were tested for the degradation of methylene blue (MB) using a 250W mercury lamp in a photo-catalytic reactor designed as part of this research. X-ray diffraction analysis (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), N₂ adsorption analysis (BET) and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) were used to characterize the produced nanoparticles and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) was used to measure the photocatalytic activities of them. Characterization results showed that synthesized nanoparticles had polymorphic structure, both amorphous and crystalline structure and high surface area. It has been found that the rutile phase increased and the band gap of titanium dioxide slightly decreased with calcination. Photocatalytic activity test results showed that calcined titanium dioxide was the most photocatalytically active nanomaterial among the synthesized substances for MB degradation. It has also been observed that increasing crystallinity by calcination increased photocatalytic activity.

Keywords: Flame Spray Pyrolysis (FSP), Titanium dioxide, Photocatalyst, Photocatalytic activity, Methylene Blue degradation

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

TiO₂ Nanomalzemelerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Performans

Testleri

Aslı Onay¹, Bilge Bozkurt¹, Şeniz Özalp Yaman¹ ve Nesrin E. Machin^{1}*

¹Atılım Üniversitesi, Ankara, Türkiye

*nesrin.machin@atilim.edu.tr

Titanyum dioksit (TiO_2) nanopartikülleri, özellikleri ve uygulama alanları nedeniyle en önemli nanomalzemelerden birisidir. Bu çalışmada, titanyum dioksit nanopartikülleri, bir tür alev aerosol üretim tekniği olan Alev Sprey Piroliz (ASP) yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Kristal yapının fotokatalitik özellikler üzerinde bir etkisi olup olmadığını incelemek için sentezlenen tüm ürünler kalsinasyon uygulanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri, bu araştırmanın bir parçası olarak tasarlanan bir foto-katalitik reaktörde 250W cıva lambası kullanılarak metilen mavisinin (MB) bozunması için test edilmiştir. Üretilen nanomalzemelerin karakterizasyonu için X-ışını difraktometresi (XRD) analizi, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopu (HRTEM), N₂ adsorpsiyon analizi (BET) ve ultraviyole-görünür ışık dağıtık yansımaya spektroskopisi (UV-Vis DRS) kullanılırken, bu malzemelerin fotokatalitik aktivitelerini ölçmek için ultraviyole-görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis) kullanılmıştır. Karakterizasyon sonuçları, sentezlenen nanopartiküllerin amorf ve kristal yapı karışımından olduğunu, ve yüksek yüzey alanı olan polimorfik bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Kalsinasyon ile rutil fazın arttığı ve titanyum dioksitin bant boşluğunun hafifçe azaldığı bulunmuştur. Fotokatalitik aktivite test sonuçları, kalsine titanyum dioksitin sentezlenen maddeler arasında MB bozunması için fotokatalitik olarak en aktif nanomalzeme olduğunu göstermiştir. Kalsinasyon ile kristalliğin artmasının fotokatalitik aktiviteyi artttığı da gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alev Sprey Piroliz (ASP), Titanyum dioksit, Fotokatalizör, Fotokatalitik aktivite, Metilen mavisinin bozunması

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

On monitoring thermal effects during photocatalysis

Begum Yilmaz and Deniz Uner*

Middle East Technical University, Ankara, Turkey

*uner@metu.edu.tr

During photocatalytic processes, the system can be subject to thermal interactions explicitly, such as warming up provided by a lamp or an exothermic reaction, or implicitly, e.g., through electron hole pair recombination followed by a heat release in indirect band gap semiconductor materials. Charge carrier recombination is a well-known phenomenon yet direct measurement of heat release is challenging [1,2]. In this study, direct measurement of the thermal interactions is targeted using a Tian Calvet (Setaram C80) calorimeter, connected to a gas manifold. An illumination system was designed and constructed using fiber optic cables (Figure 1). With this system recombination processes that can occur in a time scale of femtosecond to second [1,3] could be monitored under thermal equilibrium with isothermal contact with a reference cell, while the pressure of the environment was carefully monitored. As a result, thermal events could be quantitatively and directly determined without a significant effort to measure the temperatures of the hot spots that are not accessible by standard thermal sensors [4]. Using this system, endothermic heat flows over TiO₂ P25 were measured under illumination. They were interpreted as desorption of adsorbed water upon illumination. Over Pd/TiO₂ sample, a time dependent thermal process was observed that can be attributed to either oxidization of the catalyst surface or a reduction process triggered by illumination. Work in progress with controlled gas environments for *in-situ* measurement of thermal events under desired gas conditions.

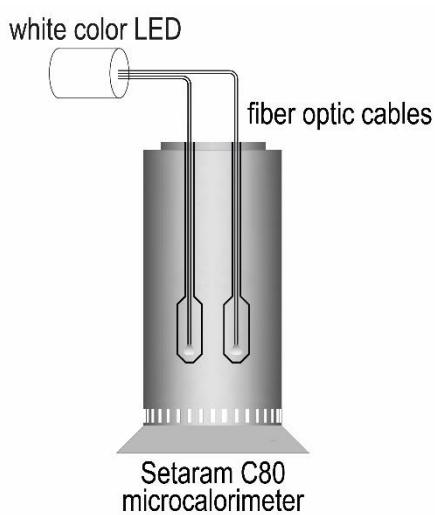


Figure 1. Schematic of the microcalorimeter equipped with fiber optic cables

References

- [1] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 185–297.
- [2] B. Ohtani, *Catalysts* **2013**, *3*, 942–953.
- [3] F. Sieland, J. Schneider, D. W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24282–24291.
- [4] Y. Zhao, W. Gao, S. Li, G. R. Williams, A. H. Mahadi, D. Ma, *Joule* **2019**, *3*, 1–18.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

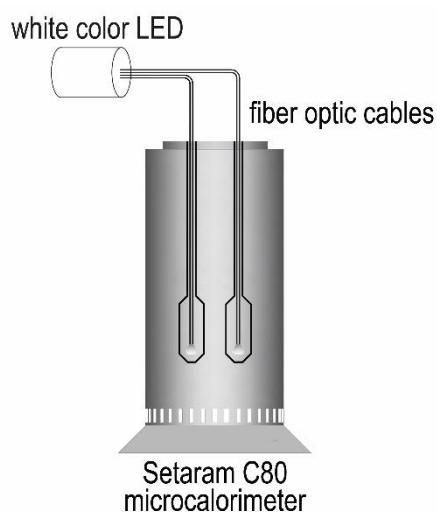
Fotokataliz sırasında termal etkilerin izlenmesi hakkında

*Begum Yilmaz ve Deniz Uner**

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

**uner@metu.edu.tr*

Fotokatalitik işlemler sırasında sistem, bir lamba veya ekzotermik reaksiyon tarafından sağlanan ısınma gibi termal etkileşimlere doğrudan veya elektron deliği çifti rekombinasyonu gibi dolaylı bant aralıklı yarı iletken malzemelerde bir ısı salınımına dolaylı olarak maruz kalabilir. Yük taşıyıcı rekombinasyonu iyi bilinen bir olgudur, ancak ısı salınınının doğrudan ölçümlü zordur [1,2]. Bu çalışmada, bir gaz manifolduna bağlı bir Tian Calvet (Setaram C80) kalorimetresi kullanılarak termal etkileşimlerin doğrudan ölçümlü hedeflenmiştir. Fiber optik kablolar kullanılarak bir aydınlatma sistemi tasarlanmış ve yapılmıştır (Şekil 1). Bu sistem ile femtosaniyeden saniyeye [1,3] bir zaman ölçüğünde meydana gelebilecek rekombinasyon süreçleri, bir referans hücre ile izotermal temas halinde termal denge altında izlenebilirken, ortamın basıncı dikkatle izlenir. Sonuç olarak, standart termal sensörler tarafından erişilemeyen sıcak noktaların sıcaklıklarını [4] ölçmek için önemli bir çaba sarf etmeden termal olaylar nicel ve doğrudan belirlenebilir. Bu sistem kullanılarak, aydınlatma altında TiO_2 P25 üzerinden endotermik ısı akışları ölçülmüştür. Aydınlatma üzerine adsorbe edilen suyun desorpsiyonu olarak yorumlanmıştır. Pd/TiO_2 numunesi üzerinde, ya katalizör yüzeyinin oksitlenmesine ya da aydınlatma tarafından tetiklenen bir indirgenme sürecine atfedilebilecek zamana bağlı bir termal süreç gözlemlendi. İstenen gaz koşulları altında termal olayların yerinde ölçümlü kontrollü gaz ortamlarıyla çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 1. Fiber optik kablolar ile donanmış mikrokalorimetrenin şematiği

Referensler

- [1] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 185–297.
- [2] B. Ohtani, *Catalysts* **2013**, *3*, 942–953.
- [3] F. Sieland, J. Schneider, D. W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24282–24291.
- [4] Y. Zhao, W. Gao, S. Li, G. R. Williams, A. H. Mahadi, D. Ma, *Joule* **2019**, *3*, 1–18.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production over [BMIM][BF₄] Coated and N719

Sensitized Pt/TiO₂

Elif Can¹, Betül Uralcan¹, and Ramazan Yıldırım^{1*}

¹Department of Chemical Engineering, Bogazici University, Bebek 34342, Istanbul, Turkey

*yildirra@boun.edu.tr

Hydrogen production from water over a photocatalyst operating under visible light is one of the cleanest and most sustainable method to produce H₂ with little impact on the environment. However, the efficiency of the process is too low to be commercially feasible. Here, a novel system involving a dye-sensitized Pt/TiO₂ particles encapsulated by an ionic liquid (IL) is proposed to improve visible energy utilization rate and charge separation. The tests were performed over 1 wt% Pt/TiO₂ sensitized with N719 dye and coated by a thin layer of IL ([BMIM][BF₄]). Incipient wetness impregnation was used for Pt loading while dye and ionic liquid were loaded by solvent evaporation method using their respective solutions. The photocatalytic tests were carried out in a semi-batch glass reactor under visible light generated by a solar simulator. The H₂ production rates over Pt/TiO₂, dye-sensitized Pt/TiO₂, IL coated Pt/TiO₂ and IL coated Pt/TiO₂ after dye sensitization were measured by gas chromatography and compared to determine the effects of dye and IL. The H₂ production rate was ~21 μmol/h.gcat on Pt/TiO₂, and increased to ~27 μmol /h.gcat with dye sensitization; however, IL coating alone increased the H₂ production nearly three times (~60 μmol/h.gcat). Coating the dye sensitized Pt/TiO₂ with IL provided another 17% increase in H₂ production (~70 μmol/h.gcat) (see Fig.1a). SEM-EDAX, CTEM (see Fig.1b and 1c), FTIR and UV-Vis characterization of the photocatalysts, and electrochemical analysis of the respective photoelectrodes were also performed. It was concluded that IL coating increased the H₂ production by improving the charge transfer between the photocatalyst and the reaction medium while simultaneously preventing the recombination of photogenerated electron-hole pairs [1,2].

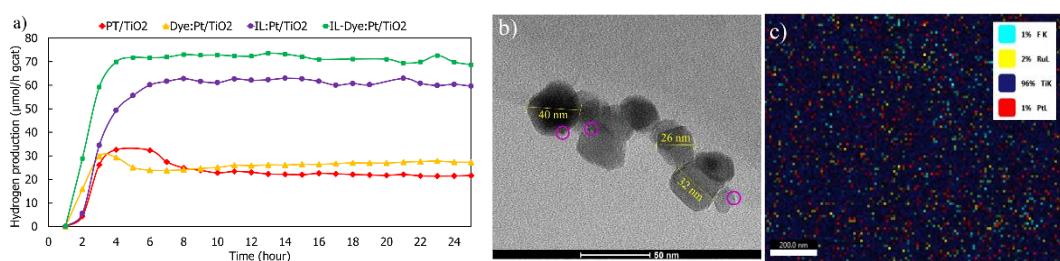


Fig. 1. a) Hydrogen production of Pt/TiO₂, Dye:Pt/TiO₂, IL:Pt/TiO₂, and IL-Dye:Pt/TiO₂ in TEOA solution 10%, b) CTEM of IL-Dye:Pt/TiO₂, (c) SEM-EDAX analysis of IL-Dye:Pt/TiO₂,

[1] R. Gusain, N.Singhal, R.Singh, U. Kumar, O.P. Khatri, Chempluschem, 81,(2016) 489–495.

[2] J.Zwara, M. Paszkiewicz-Gawron, J. Łuczak, A. Pancielejko, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, E. Grabowska, Int. J. Hydrogen Energy, 44, (2019) 26308–26321.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

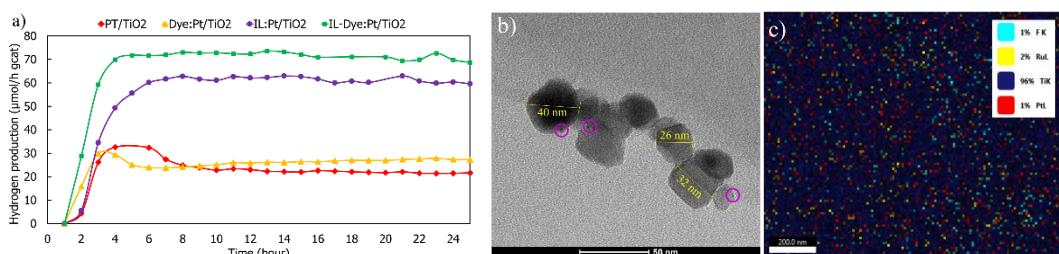
[BMIM][BF4] Kaplamalı ve N719 ile Hassaslaştırılmış Pt/TiO₂ Üzerinde Geliştirilmiş Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Elif Can¹, Betül Uralcan¹, and Ramazan Yıldırım^{1*}

¹Boğaziçi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bebek 34342, İstanbul, Türkiye

*yildirra@boun.edu.tr

Görünür ışık altında çalışan fotokatalizör üzerinde suyu parçalayarak hidrojen üretimi, çevre üzerinde çok az etki ile H₂ üretmek için en temiz ve en sürdürülebilir yöntemlerden biridir. Bununla birlikte, işlemin verimliliği ticari olarak uygulanabilir olamayacak kadar düşüktür. Burada, görünürlük kullanım oranını ve yük ayırmını iyileştirmek için iyonik sıvı (IL) ile kaplanmış ve boyaya ile duyarlılaştırılmış Pt/TiO₂ partiküllerini içeren yeni bir sistem önerilmiştir. Testler, N719 boyası ile hassaslaştırılmış ve ince bir IL tabakası ([BMIM][BF4]) ile kaplanmış ağırlıkça %1 Pt içeren TiO₂ üzerinde gerçekleştirilmiştir. Boya ve iyonik sıvı, fotokatalizörün ilgili çözeltilerine çözgen buharlaştırma yöntemi ile yüklenirken, Pt yüklemesi için ıslak emdirme işlemi kullanılmıştır. Fotokatalitik testler, bir güneş simülatörü tarafından üretilen görünürlük altında yarı kesikli bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Pt/TiO₂, boyaya ile duyarlılaştırılmış Pt/TiO₂, IL kaplı Pt/TiO₂ ve IL kaplı ve boyaya ile duyarlılaştırılmış Pt/TiO₂ üzerindeki H₂ üretim oranları, gaz kromatografisi ile ölçülmüş, boyaya ve IL'nin etkilerini belirlemek için sonuçlar karşılaştırılmıştır. H₂ üretim hızı, Pt/TiO₂ üzerinde ~21 umol/sa.gkat iken, boyaya duyarlılığı ile ~27 umol/sa.gkat'e yükselmiş; bununla birlikte, IL ile kaplama tek başına H₂ üretiminin yaklaşık üç kat arttırmıştır (~60 umol/sa.gkat). Boyaya ile duyarlılaştırılmış Pt/TiO₂'nin IL ile kaplanması, H₂ üretiminde (~70 umol/sa.gkat) bir %17'lik artış daha sağlamıştır (bkz. Şekil 1a). Fotokatalizörlerin SEM-EDAX, CTEM (bkz. Şekil 1b ve 1c), FTIR ve UV-Vis karakterizasyonu ve ilgili fotoelektrotların elektrokimyasal analizi de yapılmıştır. IL kaplamalarının fotokatalizör ile reaksiyon ortamı arasındaki yük transferini iyileştirecek ve aynı zamanda foton yoluya üretilmiş elektron ve desigin rekombinasyonunu önleyerek H₂ üretimini artttırduğu sonucuna varılmıştır [1,2].



Şekil. 1. a) Pt/TiO₂, Boya:Pt/TiO₂, IL:Pt/TiO₂ ve IL-Boya:Pt/TiO₂ ile %10'luk TEOA solüsyonu içerisinde H₂ üretimi b) IL-Boya:Pt/TiO₂ için CTEM ve (c) IL-Boya:Pt/TiO₂ için SEM-EDAX

- [1] R. Gusain, N.Singhal, R.Singh, U. Kumar, O.P. Khatri, Chempluschem, 81,(2016) 489–495.
[2] J.Zwara, M. Paszkiewicz-Gawron, J. Łuczak, A. Pancielejko, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, E. Grabowska, Int. J. Hydrogen Energy, 44, (2019) 26308–26321.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Super Plasticizer Polymer Synthesis

Onur Davuça¹ and Canan URAZ^{2}*

^{1,2}Ege University, Izmir, Turkey

*canan.uraz@ege.edu.tr

In recent years, with the rapid advancement of high performance concrete technology, some high performance components such as chemical additives that can aid concrete have to be developed (1). Today, concrete; it is a material obtained by drying a mixture of cement, sand (aggregate) and water. Although cement mixtures with low water ratio, various additives have been developed in order to maintain their fluidity. These materials are known as plasticizers and super plasticizers. Plasticizers and super plasticizers (SP) are chemical structures that can reduce the water requirement of the mixture by 15% to 30%, respectively, Examples of SPs are sodium salts of lignosulfonates, polycarboxylate esters, phosphate or sulphate-terminated polyethers and derivatives (2). Due to the increasing use of super plasticizer raw materials, its importance is increasing day by day and it is used in many new fields such as construction, agriculture and plastics (3, 4). In this study, it is aimed to synthesize more environmentally friendly and low-cost biopolymer based super plasticizers by using biopolymers (starch, chitosan polysaccharide, floral oils, etc.), acrylic acid, maleic anhydride, sodium vinyl sulphonate and various corn starches and various catalysts. These raw materials have been examined in terms of their water holding capacity, viscosity, bond structures and renewability. For the structure determination of the synthesized products, FT-IR, fluidity and compressive strength tests are performed. Because it is aimed also to meet the local consumption of cement materials additives in Turkey. In this process, it is to protect our environment by making it bio-based as much as we can, away from today's chemicals and petroleum derivatives. Three different types of polymer are synthesized: flower oil, bowine gelatine and mpeg5000. The ratio of sand:cement:water in the cement mixture used in the study is 2:1:0.45. Synthesized SP polymers were added to the cement mixture at a rate of 0.75%. In the experiments by connecting a plurality of parameters when selecting the appropriate optimal values according to the appropriate product and polymerizing bond products it was synthesized. FTIR results match the peaks in each raw material. So detailed generalization of the bond structure is appropriate. It can be said that bio raw material synthesis is encouraging in the future, and it can be found that form the compressive strength test, the flower oil being more resistant. As a result of this study, three types of polymeric additives were successfully synthesized and analysed and performance tests were completed.

References

- [1] Liu X., Guan J. Yunsheng Z., Wang Z., Ren X., 723 (2016) 681-686.
- [2] Arat R. (2010) 1-68.
- [3] Rongguo Z., Qiong L., Anfu Z., Yong L., Jiaheng L., 23 (2008) 6.
- [4] Liu X., Wang Z., Zheng Y., Cui S., Lan M., Li H., Zhu J., Liang X., 7 (2014) 6169-6183.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Süper Plastikleştirici Polimer Sentezleri

Onur Davuça¹ ve Canan URAZ^{2}*

^{1,2}Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye

*canan.uraz@ege.edu.tr

Son yıllarda, yüksek performanslı beton teknolojisinin hızlı ilerlemesiyle birlikte, betona yardımcı olabilecek kimyasal katkı gibi bazı yüksek performanslı bileşenlerin geliştirilmesi gerekmektedir (1). Günümüzde, beton; çimento, kum (agrega) ve su karışımının kurutulması ile elde edilen bir malzemedir. Düşük su oranına sahip olmasına rağmen akışkan olan ve akışkanlığını koruyan çimento karışımıları elde edebilmek için çeşitli katkı malzemeleri geliştirilmiştir. plastikleştirici, süper plastikleştirici (SP) olarak bilinen bu malzemeler çimento karışımının akışkanlığını bozmadan, karışımın su ihtiyacını sırasıyla %15 ile %30 civarında azaltabilen kimyasal yapılardır. Lignosülfonatların sodyum tuzları, polikarboksilat esterleri, fosfat veya sülfat ucu polieterler ve türevleri SP'lere örnek olarak gösterilebilir (2). Süper plastikleştirici hammadde günümüzde gittikçe artan kullanımından dolayı, önemi her geçen gün artmaktadır ve inşaat, tarım, plastik gibi birçok yeni alanlarda kullanılmaktadır (3, 4). Bu çalışmada biyopolimerler (Nişasta, kitosan polisakkarit, çiçek yağları vs.) ile akrilik asit, maleik anhidrit ve sodyum vinil sülfonat kullanılarak daha çevreci ve düşük maliyetli biyopolimer esaslı süper akışkanlaştırıcılar sentezlenmesi hedeflenmektedir. Bu çalışmada akrilik asit, poli(akrilik asit) Polietilen glikol ve çeşitli misir nişastaları ile çeşitli katalizörler yardımıyla yenilenebilir ve süper plastikleştirici hammadde elde edilmeye hedeflenmektedir. Bu oluşturulan hammaddelerin su tutma kapasiteleri, viskoziteleri, oluşturduğu bağ yapıları ve yenilenebilir olması yönünden incelenmiştir. Sentezlenen ürünlerin yapı tayinleri için FT-IR, akışkanlık ve basınç dayanımı testlerinin yapılmıştır. Çünkü çalışmada, Türkiye'de çimento malzemeleri katkı maddelerinin yerel tüketiminin karşılanması da amaçlanmaktadır. Bu çalışmanın diğer bir amacı da, bu alanda günümüz kimyasallarından ve petrol türevlerinden uzak, elimizden geldiğince biyo-tabanlı hale getirerek çevremizi korumaktır. Üç farklı polimer türü sentezlenmiştir: çiçek yağı, sığır jelatini ve mpeg5000. Çalışmada kullanılan çimento karışımındaki kum:çimento:su oranı 2:1:0.45'tir. Sentezlenen SP polimerler çimento karışımına %0,75 oranında eklenmiştir. Deneylerde çok sayıda parametre bağlanarak uygun ürününe göre uygun en uygun değerler seçilirken ve polimerize bağ ürünleri sentezlenmiştir. FTIR sonuçları, her bir ham maddedeki piklerle eşleşmiştir. Bu nedenle bağ yapısının ayrıntılı genelleştirilmesi uygundur. Biyo hammadde sentezinin gelecekte cesaret verici olduğu söylenebilir ve basınç dayanımı testinin sonuçlarına göre, çiçek yağıının daha dirençli olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma sonucunda üç tip polimerik katkı maddesi başarıyla sentezlenmiş ve analiz edilmiş ve performans testleri tamamlanmıştır.

Kaynaklar

- [1] Liu X., Guan J. Yunsheng Z., Wang Z., Ren X., 723 (2016) 681-686.
- [2] Arat R. (2010) 1-68.
- [3] Rongguo Z., Qiong L., Anfu Z., Yong L., Jiaheng L., 23 (2008) 6.
- [4] Liu X., Wang Z., Zheng Y., Cui S., Lan M., Li H., Zhu J., Liang X., 7 (2014) 6169-6183.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Regeneration of coke on FCC catalysts with chemical looping combustion

Fatih Güleç^{1*}, Will Meredith, Colin E. Snape

¹ Low Carbon Energy and Resources Technologies Group, Faculty of Engineering, University of Nottingham, Nottingham NG7 2TU, UK

*Fatih.Gulec1@nottingham.ac.uk, Gulec.Fatih@outlook.com

Heavy industries including oil refining, cement, and iron steel account for ~22 % of the global CO₂ emissions [1]. Oil refineries have contributed 4-6 %, largely because of the regenerator part of the Fluid Catalytic Cracking (FCC) unit [2]. As the FCC unit is the largest single source of CO₂ emissions at a refinery, the capture of this CO₂ would lead to a significant decrease in emissions. High-energy penalty and additional equipment requirements are cited as problems with post-combustion and oxy-combustion technologies to mitigate this CO₂ emission [3]. On the other side, Chemical Looping Combustion (CLC) potentially avoids the high costs and energy penalties inherent in gas separation and CO₂ capture [3]

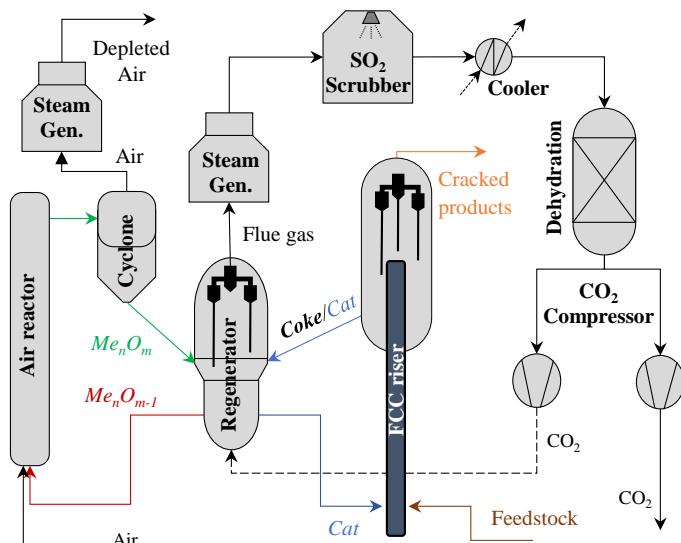


Fig 1. Proposed CLC-FCC process

In this study, the integration of CLC to FCC unit is considered and its potential applicability was demonstrated with the regeneration of three types of cokes, a model coke (a low volatile semi-anthracite coal) and cokes deposited on commercial FCC catalysts by the cracking of n-hexadecane (Coke-C16) and Vacuum Gas Oil (Coke-VGO). The combustion behaviour of these cokes with the stoichiometric amounts of oxygen carriers (CuO, Co₃O₄ and Mn₂O₃) have been investigated in a fixed-bed reactor over a temperature range of 700-850°C. The results demonstrate that a relatively high combustion efficiency was achieved for the Coke-C16 with CuO (98vol.%), Co₃O₄ (91vol.%), and Mn₂O₃ (91vol.%) at 800°C for 30min. Whereas the combustion efficiency was about 59vol.% at 700°C, it reached >93 vol.% for the CLC of Coke-C16 with CuO, the most effective oxygen carrier, at the temperatures >750°C for 45min, which are similar conditions to those used in conventional regenerators in FCC units (750-800°C for 30-60min).

Mn₂O₃) have been investigated in a fixed-bed reactor over a temperature range of 700-850°C. The results demonstrate that a relatively high combustion efficiency was achieved for the Coke-C16 with CuO (98vol.%), Co₃O₄ (91vol.%), and Mn₂O₃ (91vol.%) at 800°C for 30min. Whereas the combustion efficiency was about 59vol.% at 700°C, it reached >93 vol.% for the CLC of Coke-C16 with CuO, the most effective oxygen carrier, at the temperatures >750°C for 45min, which are similar conditions to those used in conventional regenerators in FCC units (750-800°C for 30-60min).

References:

- [1] J.V. Straelen, F. Geuzebroek, N. Goodchild, G. Protopapas, L. Mahony, Int. J. Green. Gas Cont. 2010, 4(2), 316-320.
- [2] F. Güleç, W. Meredith, C.G. Sun, C.E. Snape, Chem. Eng. J. (2020) 389, 124492.
- [3] F. Güleç, W. Meredith, C.E. Snape, Fuel (2019) 244, 140-150.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Kimyasal döngü yakımı (CLC) ile FCC katalizörlerin rejenerasyonu

Fatih Güleç^{1*}, Will Meredith, Colin E. Snape

¹Low Carbon Energy and Resources Technologies Group, Faculty of Engineering, University of Nottingham, Nottingham NG7 2TU, UK

***Fatih.Gulec1@nottingham.ac.uk, Gulec.Fatih@outlook.com**

Küresel CO₂ emisyonlarının ~%22'lik bir kısmı petrol rafineri, çimento ve demir çelik gibi ağır endüstrilerden salınmaktadır [1]. Petrol rafinerilerinden salınan CO₂ miktarı ~% 4-6 olup, rejeneratör kısmında gerçekleşen kok yanması sonucunda ortaya çıkan CO₂, Akişkan Yataklı Katalitik Parçalama (FCC) ünitesini rafinerideki en büyük CO₂ emisyon yapan ünitelerden biri haline getirmektedir [2]. Dolayısıyla bu CO₂'nin tutulması rafinerilerden kaynaklanan emisyonların azaltılmasında önemli bir rol oynayacaktır. Yüksek enerji ve ekipman gereksinimleri, yakma sonrası yakalama ve oksi-yakıt yakma teknolojilerinin uygulanabilirliğini büyük oranda düşürmektedir [3]. Öte yandan, Kimyasal Döngü Yakımı (CLC), doğal bir gaz ayırma ve CO₂ yakalamanın prosesi önermesiyle yüksek maliyetleri ve enerji gereksinimlerini potansiyel olarak ortadan kaldırmaktadır.

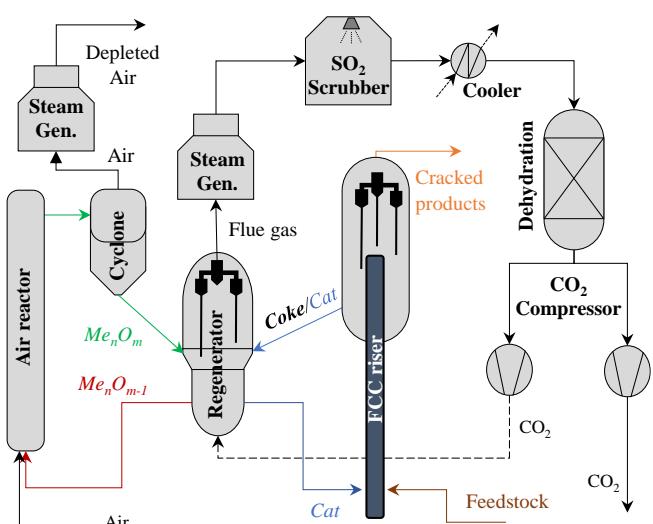


Fig 1. Proposed CLC-FCC process

[3]. Bu çalışmada, CLC'nin FCC ünitesine entegrasyonu ele alınmış ve bu teknolojinin potansiyel uygulanabilirliği, üç tip kok'un rejenerasyonu ile incelenmiştir, model kok (antrasit kömür) ve ticari FCC katalizörlerine çöken koklar (n-heksadekan (Coke-C16) ve Vakum Gaz Yağı (Coke-VGO)). Katalizör üzerine çökmüş kok oksijen taşıyıcılar (CuO , Co_3O_4 ve Mn_2O_3) ile yanma davranışları, sabit yataklı bir reaktörde 700-850°C'de incelenmiştir. Sonuçlar, 800°C'de Coke-C16'un CuO (98vol.%), Co_3O_4 (91 vol.%)

ve Mn₂O₃ (91vol%) ile nispeten yüksek bir yanma (katalizor rejenerasyonu) elde edildiğini göstermektedir. Yanma verimi 700 °C'de hacimce yaklaşık % 59 iken, 750 °C ve üzeri sıcaklıklarda en etkili oksijen taşıyıcısı olan CuO ile hacimce % 93'ün üzerine çıkmıştır. Bu koşullar, FCC ünitesinin geleneksel rejeneratörlerde kullanılan koşullarda (30-60 dakika kalma süresi, 750-800°C) örtüşmekte olup, CLC teknolojisinin FCC ünitesinden salınan CO₂'in yakalanması konusunda teknico-ekonomik bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır.

Referanslar :

- [1] J.V. Straelen, F. Geuzebroek, N. Goodchild, G. Protopapas, L. Mahony, Int. J. Green. Gas Cont. 2010, 4(2), 316-320.
 - [2] F. Güleç, W. Meredith, C.G. Sun, C.E. Snape, Chem. Eng. J. (2020) 389, 124492.
 - [3] F. Güleç, W. Meredith, C.E. Snape, Fuel (2019) 244, 140-150.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

A DFT Study of CO₂ Hydrogenation to Methanol on Ga₂O₃ Surface

Yasemin Kaya* and Işik Önal

Middle East Technical University, Ankara, Turkey

*yaseminkayatr@gmail.com

Methanol is an important feedstock in chemical industries and can be alternative to fossil fuels [1]. Methanol formation by CO₂ hydrogenation occurs over the well-known commercial catalyst Cu-ZnO supported by Al₂O₃ at 50–100 bar and 200–300 °C. The addition of Ga₂O₃ enhances the activity and selectivity [2,3]. To that end, we have carried out a DFT study to investigate the reaction mechanism. All DFT calculations were performed by using VASP [4,5] on the Ga₂O₃(001) surface. The reaction mechanism starts with the adsorption of CO₂ on the surface with an energy of -0.74 eV. Since the oxygen saturated Ga₂O₃(001) surface dissociates H₂ molecule easily, we assume that the pre-adsorbed H atoms are available on the surface at each step of the reaction mechanism. The energy of the first adsorbed H atom near the adsorbed CO₂ molecule is -0.17 eV. Then, the adsorbed CO₂ interacts with this H atom to form carboxyl (HOCO_a*, HOCO_b*) or formate (HCOO*) species with the respective formation energies of 0.20, 0.60, and 1.53 eV, indicating the formation of HOCO_a* species as the most favorable reaction path. The optimized species on the surface are given in Fig. 1.

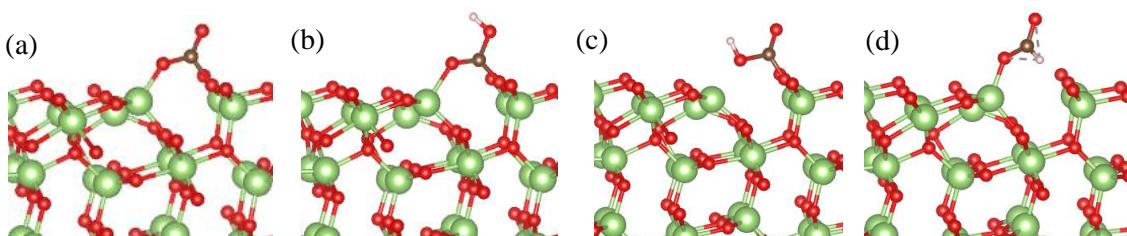


Figure 1. Adsorbed (a) CO₂, (b) HOCO_a, (c) HOCO_b, and (d) COOH species on the Ga₂O₃(001) surface.

Further studies are ongoing to reveal the next elementary steps, the local transition state structures, and the corresponding activation energies of CO₂ hydrogenation mechanism.

References

- [1] S. Dang, H. Yanga, P. Gaoa, H. Wang, X. Lia, W. Weia, Y. Suna, *Catalysis Today*, 330 (2019) 61–75.
- [2] B. Zohour, I. Yilgor, M. A. Gulgun, O. Birer, U. Unal, C. Leidholm, S. Senkan, *ChemCatChem*, 8 (2016) 1464 – 1469.
- [3] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Appl. Catal.*, 138 (1996) 311–318.
- [4] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 1758– 1775.
- [5] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169–11186.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Ga₂O₃ Yüzeyinde CO₂'in Metanole Hidrojenlenmesi Üzerine YFT Çalışması

Yasemin Kaya* and Işık Önal

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

*yaseminkayatr@gmail.com

Metanol, kimya endüstrilerinde önemli bir hammaddedir ve fosil yakıtlara bir alternatif olabilir. [1]. CO₂ hidrojenlenmesi ile metanol oluşumu, 50–100 bar ve 200–300 °C'de iyi bilinen ticari bir katalizör olan Al₂O₃ destekli Cu-ZnO üzerinde gerçekleşir. Ga₂O₃'ün eklenmesi, aktiviteyi ve seçiciliği artırır [2,3]. Bu amaçla, reaksiyon mekanizmasını araştırmak için bir DFT çalışması gerçekleştirdik. DFT hesaplamaları Ga₂O₃(001) yüzeyinde VASP [4,5] kullanılarak yapıldı.

Reaksiyon mekanizması, CO₂'in -0.74 eV'lik bir enerji ile yüzeye adsorpsiyonu ile başlar. Oksijene doymuş Ga₂O₃ (001) yüzeyi H₂ molekülünü kolayca ayırtıldığından, reaksiyon mekanizmasının her adımda yüzeye önceden adsorbe edilmiş H atomlarının mevcut olduğunu varsayıyoruz. Adsorplanan CO₂ molekülünün yakınında adsorbe edilen ilk H atomunun enerjisi -0.17 eV'dir. Daha sonra, adsorbe edilen CO₂, 0.20, 0.60 ve 1.53 eV'lik ilgili oluşum enerjileri ile karboksil (HOCO_a*, HOCO_b*) veya format (HCOO*) türleri oluşturmak üzere bu H atomu ile etkileşime girer. HOCO_a* oluşumu en uygun reaksiyon yolu olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüzeydeki optimize edilmiş türler Şekil 1'de verilmiştir.

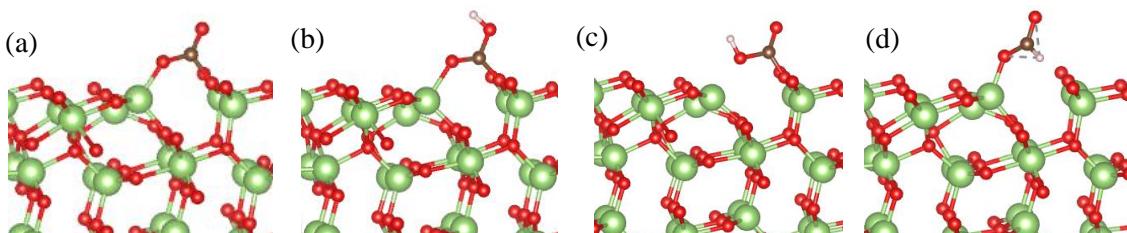


Figure 1. Adsorbed (a) CO₂, (b) HOCO_a, (c) HOCO_b, and (d) COOH species on the Ga₂O₃ (001) surface.

Sonraki temel reaksiyon adımları, yerel geçiş durumu yapıları ve CO₂ hidrojenlenmesi mekanizmasının karşılık gelen aktivasyon enerjilerini ortaya çıkarmak için daha ileri çalışmalar devam etmektedir.

References

- [1] S. Dang, H. Yanga, P. Gaoa, H. Wang, X. Lia, W. Weia, Y. Suna, *Catalysis Today*, 330 (2019) 61–75.
- [2] B. Zohour, I. Yilgor, M. A. Gulgund, O. Birer, U. Unal, C. Leidholm, S. Senkan, *ChemCatChem*, 8 (2016) 1464 – 1469.
- [3] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Appl. Catal.*, 138 (1996) 311–318.
- [4] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 1758– 1775.
- [5] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169–11186.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Interplay between Copper Nanoparticle Size and Oxygen Vacancy on Mg-Doped

Ceria Controls Partial Hydrogenation Performance and Stability

Yuxin Zhao,^{1,2,3} Ahsan Jalal,^{1,2,3} and Alper Uzun^{1,2,3}*

¹*Department of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer 34450, Istanbul, Turkey*

²*Koç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Turkey*

³*Koç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer 34450, Istanbul, Turkey*

**auzun@ku.edu.tr*

Palladium-based catalysts, one type of the most important industrial hydrogenation catalysts, suffer strongly from the increasing price, especially in the last couple of years [1]. Therefore, it is crucial to find a catalyst that has the potential to replace palladium-based catalysts with cost benefit. Here, a series of $\text{Cu}_n\text{CeMgO}_x$ catalysts with various copper nanoparticle sizes and surface defect densities were synthesized by the coprecipitation method and tested for partial hydrogenation of 1,3-butadiene (1,3-BD)[2]. The data demonstrated a reaction pathway involving the dissociation of molecular hydrogen on the peripheral oxygen vacancies ($\text{O}_v\text{-Cu}^+$) before reacting with 1,3-BD adsorbed on the corresponding Cu^+ atoms. Analysis of the performance data indicated that the turnover frequency of these Cu^+ sites is approximately five times higher than those of the surface Cu^0 sites (Fig. 1.). Among the catalysts considered, $\text{Cu}_{0.5}\text{CeMgO}_x$ with the smallest copper nanoparticle size provided a stable performance for at least 15 h time-on-stream, while the others were easily deactivating because of carbon deposition (Fig. 1.). Furthermore, unlike the conventional copper-based catalysts, the $\text{Cu}_{0.5}\text{CeMgO}_x$ catalyst achieved a complete suppression of total hydrogenation even at space velocities offering a complete 1,3-BD conversion. The findings offer a broad potential for the rational design of noble metal-free, highly selective, and stable copper-based partial hydrogenation catalysts for reactions that are prone to coke formation.

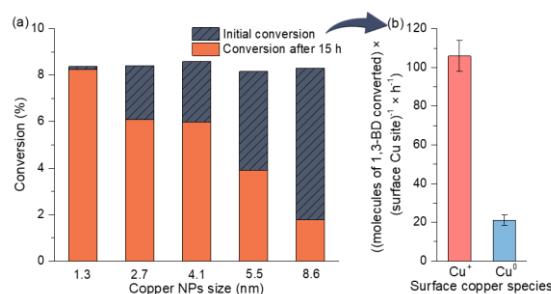


Fig. 1. (a) Stability performance of $\text{Cu}_n\text{CeMgO}_x$ catalysts with different copper nanoparticles sizes in 1,3-BD partial hydrogenation; (b) initial TOFs on different surface copper species.

References

- [1] M. Konsolakis, M. Lykaki, *Catalysts*, 10 (2020), 160.
- [2] Y. Zhao, A. Jalal, A. Uzun, *ACS Catal.*, 11 (2021) 8116-8131.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Bakır Nanoparçacık Boyutu ve Mg Katkılı Seryum Oksit Üzerindeki Oksijen

Boşlukları Arasındaki Etkileşimin Kısmi Hidrojenlenme Performansı ve Kararlılığına Etkisi

Yuxin Zhao,^{1,2,3} Ahsan Jalal,^{1,2,3} and Alper Uzun^{1,2,3}*

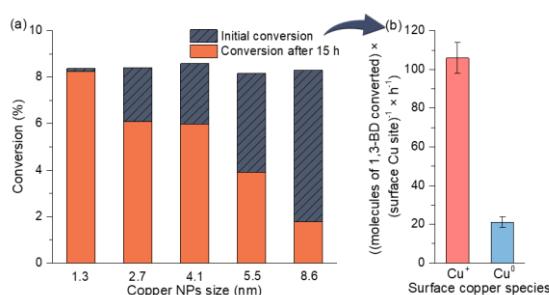
¹*Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer 34450, İstanbul, Türkiye*

²*Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450, İstanbul, Türkiye*

³*Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450, İstanbul, Türkiye*

**auzun@ku.edu.tr*

En önemli endüstriyel hidrojenasyon katalizörlerinden biri olan paladyum bazlı katalizörler, özellikle son birkaç yılda fiyatlarındaki artıştan ciddi bir şekilde zarar görmektedir [1]. Bu nedenle, paladyum bazlı katalizörlerle alternatif, maliyet avantajı sağlayan katalizörler elde etmek çok önemlidir. Burada, çeşitli bakır nanoparçacık boyutlarına ve yüzey kusur yoğunluklarına sahip bir dizi $\text{Cu}_n\text{CeMgO}_x$ katalizörü çökeltme yöntemiyle sentezlenmiş ve 1,3-bütadienin (1,3-BD) kısmi hidrojenasyonu için test edilmiştir [2]. Sonuçlar hidrojenin, 1,3-BD ile reaksiyonu girmeden önce moleküler düzeyde periferik oksijen boşlukları ($\text{O}_v\text{-Cu}^+$) üzerinde ayırtığını göstermiştir. Performans verilerinin analizi göstermiştir ki, bu Cu^+ merkezlerinin turnover frequency (TOF) değerleri, yüzeydeki Cu^0 merkezlerinden yaklaşık beş kat daha yüksektir (Şekil 1). Araştırılan katalizörler arasında, en küçük bakır nanoparçacık boyutuna sahip $\text{Cu}_{0.5}\text{CeMgO}_x$, reaksiyon akışı altında en az 15 saat boyunca stabil bir performans sağlarken, diğerleri karbon birikimi nedeniyle aktifliklerini kaybetmektedirler (Şekil 1.). Ayrıca, geleneksel bakır bazlı katalizörlerin aksine, $\text{Cu}_{0.5}\text{CeMgO}_x$ katalizörü, % 100 1,3-BD dönüşümünde tam hidrojenasyonun tamamen bastırılmasını sağladı. Bulgular, kok oluşumuna eğilimli reaksiyonlar için soy metal içermeyen, oldukça seçici ve kararlı bakır bazlı kısmi hidrojenasyon katalizörlerinin tasarımları için geniş bir potansiyel sunmaktadır.



Şekil 1. (a) 1,3-BD kısmi hidrojenlenmesinde farklı bakır nanoparçacık boyutlarına sahip $\text{Cu}_n\text{CeMgO}_x$ katalizörlerinin kararlılık performansı; (b) farklı bakır yüzey türlerinde ilk TOF'lar.

References

- [1] M. Konsolakis, M. Lykaki, Catalysts, 10 (2020), 160.
- [2] Y. Zhao, A. Jalal, A. Uzun, ACS Catal., 11 (2021) 8116-8131.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Poster Presentations

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Catalytic Metal Hydroxide Nanostructures: Aerobic C-H Oxidation By Ni_xMn_(1-x)(OH)₂

Abel Tetteh SIKA-NARTEY¹, Yesim SAHIN¹, Kerem Emre ERCAN¹, Zeynep KAP¹, Yusuf KOCAK¹, Ayşe Dilay ERDALI¹, Yunus Emre TÜRKMEN¹ and Emrah ÖZENSOY^{1,2 *}

¹Chemistry Department, Bilkent University, Ankara, Turkey

²UNAM-National Nanotechnology Center, Bilkent University, Ankara, Turkey

*ozensoy@fen.bilkent.edu.tr

Metal hydroxides and mixed metal hydroxides have been frequently utilized in diverse applications such as battery technologies, electrocatalysis, electrosynthesis, photocatalysis, supercapacitors, electrochromic devices, and electrochemical sensors.^[1] Yet, precious metal-free hydroxides have not been utilized to their full potential in the field of catalytic aerobic C-H activation. In this work, we demonstrate that upon careful optimization of catalyst synthesis protocols, a novel catalytic architecture is achieved in the form of Ni_{0.6}Mn_{0.4}(OH)₂ revealing remarkable catalytic performance in the aerobic oxidation of alkylarenes and alcohols. In addition, we present an efficient catalytic regeneration protocol, which can redeem the full initial activity of the carbon-poisoned spent catalyst in fluorene oxidation. Catalytic functionality of this novel nanomaterial architecture is also examined in detail in light of comprehensive characterization experiments including ATR-IR, XRD, BET-SSA, TGA, TEM, EDX and XPS measurements.

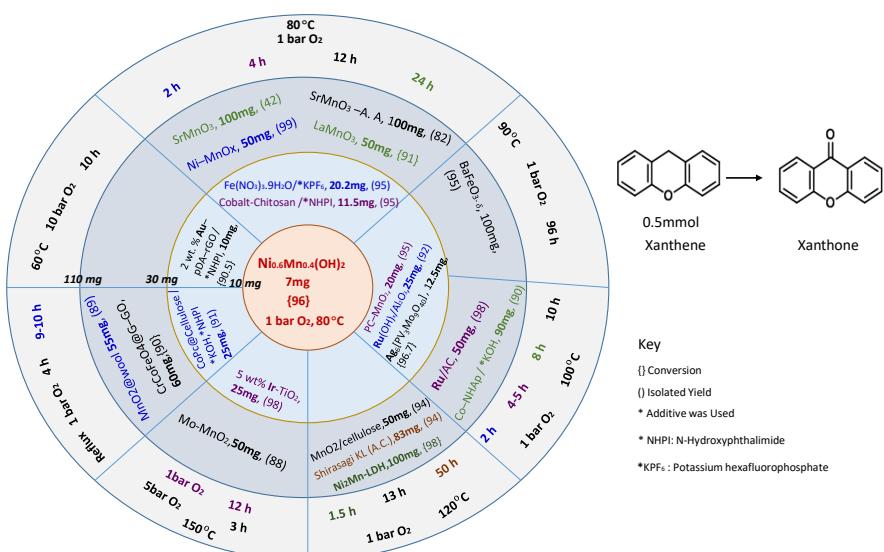


Figure 1. Graphical compilation of the literature data for the heterogeneous catalytic aerobic oxidation of xanthene to xanthone. Note that the catalyst amounts were normalized to 0.5 mmol substrate (i.e., xanthene) amount. Chemicals with (*) correspond to external additives included in the reaction mixture to boost catalytic performance.

References:

- [1] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall. *Proc. R. Soc. A*, (2015) 471: 20140792.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Katalitik Metal Hidroksit Nano yapıları: $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ ile Aerobik C-H Oksidasyonu

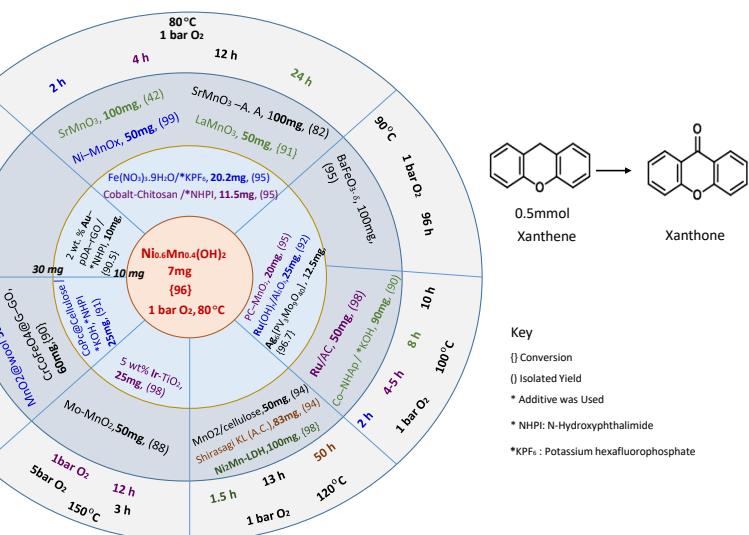
Abel Tetteh SIKA-NARTEY¹, Yesim SAHİN¹, Kerem Emre ERCAN¹, Zeynep KAP¹, Yusuf KOCAK¹, Ayşe Dilay ERDALİ¹, Yunus Emre TÜRKMEN¹ ve Emrah ÖZENSOY^{1,2,*}

¹Kimya Bölümü, Bilkent Üniversitesi, Ankara, Türkiye

²UNAM-Ulusal Nanoteknoloji Merkezi, Bilkent Üniversitesi, Ankara, Türkiye

*ozensoy@fen.bilkent.edu.tr

Metal hidroksit ve metal hidroksit karışımı pil teknolojileri, elektrokataliz, elektrosentez, fotokataliz, süperkapasitör, elektrokromik cihazlar ve elektrokimyasal sensörler gibi çeşitli uygulamalarda yaygınla kullanılmaktadır.^[1] Ancak, katalitik aerobik C-H aktivasyonunda değerli (soy) metal içermeyen hidroksitler henüz tam etkinliği ile kullanılamamıştır. Bu çalışmada, katalizör sentez protokolünün dikkatli bir şekilde optimizasyonu ile alkilarenler ve alkollerin aerobik oksidasyonunda dikkate değer katalitik performans gösteren, $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ şeklinde özgün bir katalitik yapı ortaya konulmuştur. Buna ek olarak, florin oksidasyonunda karbon ile zehirlenmiş katalizörün başlangıç aktivitesine dönmesi için etkili bir katalitik geri kazanım protokolü sunulmuştur. Bu özgün nanomalzeme yapının katalitik işlevi ATR-IR, XRD, BET-SSA, TGA, EDX ve XPS gibi kapsamlı karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir.



Şekil 1. Ksantenin ksantona aerobik heterojen katalitik oksidasyonuna ait literatür verilerinin grafiksel gösterimi. Katalizör miktarı 0,5 mmol substrata(ksanten) göre normalize edilmiştir. (*) ile gösterilmiş kimyasallar, katalitik performansı artırmak amacıyla reaksiyon karışımına dahil edilen harici katkı maddelerine karşılık gelmektedir.

Referanslar

- [1] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall, *Proc. R. Soc. A.* (2015) 471; 20140792.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Hydrogen Production via Decomposition of Ammonia in the Presence of Alumina-Supported Catalysts

Birce Pekmezci Karaman¹, Zehra Özben¹, Dilek Varışlı¹, Nuray Oktar¹

Gazi University, Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, 06570, Ankara, Turkey

**oktarnuray@gmail.com*

To prevent the threats that may occur on the environment and human life due to the greenhouse gases formed during the utilization of petroleum-based fuels necessitated the use of alternative energy sources. Hydrogen, which has the highest energy content per unit mass among all known fuels, has recently come to the fore as an alternative and clean energy carrier. Compared to conventional system, hydrogen will be obtained using less energy and with high ammonia conversion at lower temperatures through microwave reactor system [1]. For this purpose, carbon emission-free hydrogen production studies were carried out in the presence of tungsten and nickel-containing mesoporous catalysts. Tungsten-containing alumina catalysts were synthesized by the sol-gel method. Bimetallic catalysts were synthesized ($5\text{Ni}@\text{15W-Al}_2\text{O}_3$ and $15\text{Ni}@\text{5W-Al}_2\text{O}_3$) by loading nickel (5-15% by mass) onto monometallic catalysts by the wet impregnation method. In addition, $5\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ and $15\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by adding nickel metal at the rate of 5-15% by mass to the alumina support material obtained by the sol-gel method. As a result of the activity test over the $15\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, complete conversion was achieved in the microwave heating system at 450°C , and the formation of Ni_4W crystals in the bimetallic $15\text{Ni}@\text{5W-Al}_2\text{O}_3$ catalyst structure showed 100% conversion at 400°C in the microwave heating system and showed higher activity [2]. Thanks to the high dielectric coefficient of tungsten metal, it provides an advantage in the microwave heating system. In the microwave heated reactor system, the heat required for the reaction can be given directly to the catalyst and the formation of hot spots ('hot spot') with microwave energy has provided higher conversion values at lower temperatures than conventional systems [1]. Within the scope of this study, the production of hydrogen, which is an alternative fuel source with high energy efficiency, has been successfully carried out.

References

- [1] R. C. Seyfeli, & D. Varışlı, International Journal of Hydrogen Energy, 45(60) (2020), 34867-34878.
- [2] A. A. Bozdag, A. D. Kaynar, T. Dogu, & N. A. Sezgi, Chemical Engineering Journal, 377(2019), 120274.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Alümina Destekli Katalizörler Varlığında Amonyak Parçalanma Reaksiyonu İle Hidrojen Üretimi

Birce Pekmezci Karaman¹, Zehra Özben¹, Dilek Varışlı¹, Nuray Oktar¹

Gazi University, Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, 06570, Ankara, Turkey

*oktarnuray@gmail.com

Petrol bazlı yakıtların kullanımı sırasında oluşan sera gazları nedeniyle çevre ve insan yaşamı üzerinde oluşabilecek tehditlerin önlenmesi, alternatif enerji kaynaklarının kullanımını zorunlu kılmıştır. Bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütte başına en yüksek enerji içeriğine sahip olan hidrojen, son zamanlarda alternatif ve temiz bir enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmıştır. Mikrodalga reaktör sistemi ile geleneksel sistemlere kıyasla hidrojen, daha az enerji kullanılarak ve daha düşük sıcaklıklarda yüksek amonyak dönüşümü ile elde edilmiştir [1]. Bu amaçla çalışma kapsamında tungsten ve nikel içerikli mezogözenekli katalizörler varlığında karbon emisyonuz hidrojen üretim çalışmaları gerçekleştirılmıştır. Tungsten içerikli alümina katalizörler sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Monometalik katalizörlerle emdirme yöntemi ile nikel (kütlece %5-15 oranlarında) yüklenerek bimetalik katalizörler sentezlenmiştir ($5\text{Ni}@\text{15W-Al}_2\text{O}_3$ ve $15\text{Ni}@\text{5W-Al}_2\text{O}_3$). Ayrıca Sol-jel yöntemi ile elde edilen alumina destek malzemesine emdirme yöntemi ile kütlece %5-15 oranlarında Nikel metali eklenderek $5\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $15\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri hazırlanmıştır. $15\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü için yapılan aktivite sonucunda mikrodalga ısıtma sisteminde $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de tam dönüşüm elde edilirken bimetalik $15\text{Ni}@\text{5W-Al}_2\text{O}_3$ katalizör yapısında Ni_4W kristallerinin oluşumu sayesinde mikrodalga ısıtma sisteminde $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de tam dönüşüm elde edilerek daha yüksek aktivite göstermiştir [2]. Tungsten metalinin dielektrik katsayısının yüksek olması sayesinde de mikrodalga ısıtma sisteminde avantaj sağlamıştır. Mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde reaksiyon için gereken ısının doğrudan katalizöre verilebilmesi ve mikrodalga enerjisi ile sıcak bölgelerin (‘hot spot’) oluşumu konvansiyonel sistemlere göre daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır [1]. Ayrıca Amonyak parçalanma reaksiyonunda aktif metal olan ve daha ekonomik olan Nikel metalinin kullanımı sayesinde yüksek enerji verimi ile alternatif yakıt kaynağı olan hidrojenin üretimi başarıyla gerçekleştirılmıştır.

Kaynaklar

- [1] R. C. Seyfeli, & D. Varisli, International Journal of Hydrogen Energy, 45(60) (2020), 34867-34878.
- [2] A. A. Bozdag, A. D. Kaynar, T. Dogu, & N. A. Sezgi, Chemical Engineering Journal, 377(2019), 120274.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Analysis of Photoelectrochemical Water Splitting via Machine Learning

*Burcu Oral, Elif Can and Ramazan Yıldırım**

Boğaziçi University Istanbul, Turkey

**yildirra@boun.edu.tr*

There is a need for sustainable and clean energy sources due to increasing environmental problems, and hydrogen is considered as a promising energy carrier [1]. Photoelectrochemical water splitting is a clean way of producing pure hydrogen with theoretical efficiency of 30.7% [2]. Both water and solar energy are abundant and clean resources; therefore, there are large number of studies conducted to improve this important process and make it commercially feasible. Analysing the data available in the literature using machine learning tools can help to understand the effects of key parameters for high performance and contribute to the improvement of this process significantly. This work aimed to construct an extensive dataset from the publications in literature and analyse it using machine learning.

A comprehensive dataset was constructed from 180 experimental papers on photoelectrochemical water splitting. Materials details (type, synthesis method, modifications etc.) and experimental conditions (light, electrolyte, applied bias etc.) were used as input variables in the analysis of photocurrent density. Association rule mining, decision tree and random forest algorithms were applied to analyse the band gap energy and the photocurrent density. In model development, first, the dataset was divided into 75% train and 25% test set and 5-fold cross validation was applied in hyper parameter tuning for decision tree classification and random forest regression. All models were developed using RStudio.

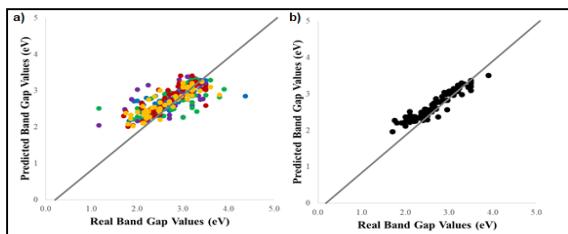


Fig.1 Random Forest for Band gap energy
a)training b)testing sets

The association rule mining showed the effect of material, preparation method, post-treatment and experimental conditions choice on the photocurrent density of the electrode produced. For TiO₂ electrode, doping with carbon, using one layer, calcining between 500 and 600°C, use of

electrodeposition method and KOH electrolyte were some of the choices that leads to high photocurrent density in low bias values. By random forest regression (Fig.1), band gap energy of the electrode is successfully predicted with the testing RMSE and R² values of 0.17, and 0.87, respectively. Photocurrent density was classified using decision tree, the overall accuracy of the model was not very good (54%) but it was possible to use it for deducing some rules that leads to high photocurrent density.

References

- [1] D. Kumar, S. Singh, N. Khare, International journal of hydrogen energy 43 (2018) 8198-8205
- [2] X. Zhang, Y. Liu, S. Lee, S. Yang, Z. Kang, Energy Environ. Sci., 7 (2014) 1409.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara
Makine Öğrenmesi ile Fotoelektrokimyasal Su Ayırma Analizi

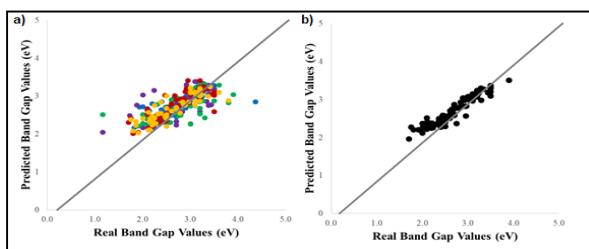
*Burcu Oral, Elif Can and Ramazan Yıldırım**

Boğaziçi Üniversitesi İstanbul, Türkiye

**yildirra@boun.edu.tr*

Artan çevre sorunları nedeniyle sürdürülebilir ve temiz enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmakta ve hidrojen gelecek vaat eden bir enerji taşıyıcısı olarak değerlendirilmektedir [1]. Fotoelektrokimyasal su ayırma, %30,7 teorik verimle saf hidrojen üretmenin temiz bir yoludur [2]. Hem su hem de güneş enerjisi bol ve temiz kaynaklardır; bu nedenle, bu önemli süreci iyileştirmek ve ticari olarak uygulanabilir hale getirmek için yapılan çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Makine öğrenimi araçlarını kullanarak literatürde mevcut verilerin analiz edilmesi, yüksek performans için temel parametrelerin anlaşılmasıına yardımcı olabilir ve sürecin iyileştirilmesine önemli ölçüde katkıda bulunabilir. Bu çalışma, literatürdeki yaynlardan kapsamlı bir veri seti oluşturmayı ve makine öğrenimi kullanarak veri setini analiz etmeyi amaçlamaktadır.

Fotoelektrokimyasal su ayırma üzerine 180 deneysel makaleden kapsamlı bir veri seti oluşturulmuştur. Fotoakım yoğunluğunun analizinde bağımsız değişkenler olarak malzeme detayları (tip, sentez yöntemi, modifikasyonlar vb.) ve deneysel koşullar (ışık, elektrolit, uygulanan gerilim vb.) kullanılmıştır. Bant aralığı enerjisini ve fotoakım yoğunluğunu analiz etmek için birliktelik kuralı analizi, karar aacı ve rastgele orman algoritmaları uygulanmıştır. Model geliştirmede öncelikle veri seti %75 eğitim ve %25 test setine bölünmüşt ve karar aacı sınıflandırması ve rastgele orman regresyonu için parametre ayarlamada 5 katlamalı çapraz doğrulama uygulanmıştır. Tüm modeller RStudio kullanılarak geliştirilmiştir.



Şekil 2 . Bant aralığı enerjisi için rastgele orman sonuçları a)eğitim b)test setleri

Birliktelik kuralı analizi, malzeme, hazırlama yöntemi ve deneysel koşullar seçiminin fotoakım üzerindeki etkisini göstermiştir. TiO_2 elektrot için karbon ile katkılama, tek katman kullanma, 500 ile $600^{\circ}C$ arasında kalsine etme, elektrodepozisyon yöntemi ve KOH elektrolit kullanımı, düşük bias değerlerinde yüksek fotoakım yoğunluğuna yol açan seçeneklerden bazılarıdır. Rastgele orman regresyonu ile (Şekil 1), elektrotun bant aralığı enerjisi, sırasıyla 0.17 ve 0.87'lik test RMSE ve R^2 değerleri ile başarılı bir şekilde tahmin edilmektedir. Fotoakım yoğunluğu karar aacı kullanılarak sınıflandırılmıştır; modelin genel doğruluğu çok iyi çıkmamıştır (%54), ancak yüksek fotoakım yoğunluğuna yol açan bazı kuralları çıkarmak için kullanmak mümkündür.

Kaynaklar

- [1] D. Kumar, S. Singh, N. Khare, International journal of hydrogen energy 43 (2018) 8198-8205
- [2] X. Zhang, Y. Liu, S. Lee, S. Yang, Z. Kang, Energy Environ. Sci., 7 (2014) 1409.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Diiminodiphosphine (PNNP) Derivative Palladium Catalysts for Suzuki C-C Coupling

Reactions

Burcu TEZCAN¹ and Bilgehan GÜZEL²*

¹ Chemistry Department, Çukurova University, Adana, Turkey

*burcudarendeli@gmail.com

Recently, many studies have been carried out to investigate the catalytic activities of metal complexes prepared using semi-labile ligands and to increase the diversity of these catalysts [1]. Phosphorus, which is shown among the soft donor atoms, is the most widely used atom in homogeneous catalysis [2]. In addition to this, phosphorus-nitrogen (PN, PNNP, etc.) type semi-labile ligands are the most preferred donor groups [3].

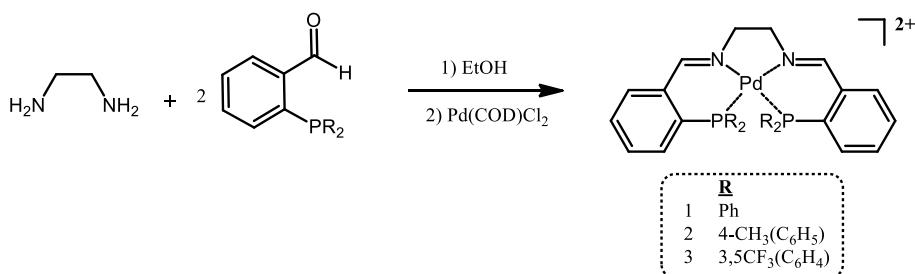


Figure 1. Synthesis scheme of diiminodiphosphine derivative PNNP-type tetradentate ligands and complexes

In this study, diiminodiphosphine derivative PNNP tetradentate ligand derivatives and cationic Palladium complexes formed by reaction of these ligands with Pd(COD)Cl₂ compound were synthesized (Figure 1). Structure characterizations of all synthesized compounds were made by techniques such as FT-IR, HRMS, X-ray diffraction and NMR (¹H, ¹³C, ³¹P ve ¹⁹F). In order to investigate the catalytic activities of Pd(II) metal complexes in Suzuki C-C coupling reactions, firstly; optimization studies were carried out on the model reaction between 4-bromo toluene and phenylboronic acid and the best reaction media was determined. Under these determined conditions, the effect of activating and deactivating groups on Suzuki C-C coupling reaction was investigated by working with different aryl bromide derivatives. When the obtained results are examined; it is seen that the synthesized Palladium catalysts at 1:5000 substrate:catalyst ratio, under mild conditions, give results in the 90%-100% conversion range for the Suzuki C-C coupling reaction.

References

- [1] K. Lee, C.E. Moore, and C. M. Thomas, Organometallics 39 (2020) 2053–2056.
- [2] T. Mahamo, M. M. Mogorosi, J. R. Moss, S. F. Mapolie, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, G. S. Smith, Journal of Organometallic Chemistry 703 (2012) 34-42.
- [3] H. Chiririwa, F. Ntuli, E. Muzenda, A. Muller, Transition Met Chem 38 (2013) 393–399.

This work was supported by the Scientific Research Projects Program (BAP No: FDK-2016-5962), Çukurova University, Turkey.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Suzuki C-C Eşleşme Reaksiyonu İçin Geliştirilen Diiminodifosfin (PNNP) Türevi

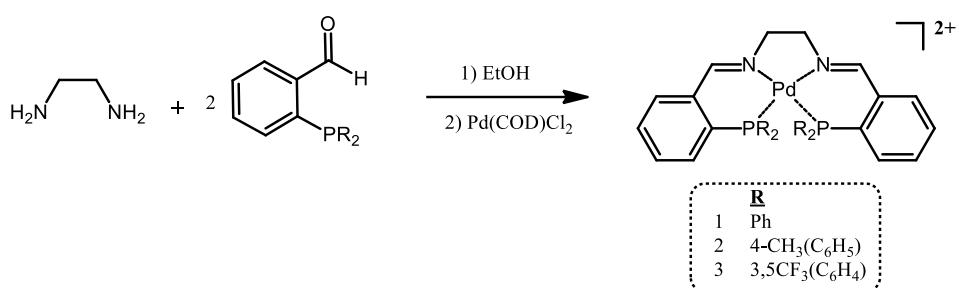
Paladyum Katalizörleri

Burcu TEZCAN* and Bilgehan GÜZEL²

¹Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi Çukurova Üniversitesi Adana, Turkey

*burcudarendeli@gmail.com

Son dönemlerde yarı-labil ligandlar kullanılarak hazırlanan metal komplekslerinin katalitik aktivitelerini araştırmak ve bu katalizörlerin çeşitliliğini artırmak için birçok araştırma yapılmaktadır [1]. Yumuşak donör atomları arasında gösterilen fosfor, homojen katalizde en yaygın olarak kullanılan atomdur [2]. Bununla birlikte fosfor-azot (PN, PNNP, vb) tipi yarı-labil ligandlar en çok tercih edilen donör gruplardır [3].



Şekil 1. Diiminodifosfin türevi PNNP dört dişli ligand ve komplekslerin sentez şeması

Bu çalışmada diiminodifosfin türevi PNNP dört dişli ligand türevleri ve bu ligandların $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ bileşiği ile reaksiyonu sonucu oluşturdukları katyonik Paladyum kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 1). Sentezlenen tüm bileşiklerin yapı karakterizasyonları, FT-IR, HRMS, X-ışını kırınımı ve NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P ve ^{19}F) gibi teknikler ile yapılmıştır. $\text{Pd}(\text{II})$ metal komplekslerinin katalitik aktivitelerinin Suzuki C-C eşleşme reaksiyonlarında incelenmesi amacıyla, ilk olarak; 4-bromo toluen ve fenilboronik asit arasındaki model tepkime üzerinde optimizasyon çalışmaları yapılip en iyi reaksiyon ortamı belirlenmiştir. Belirlenen bu şartlar altında farklı aril bromür türevleri ile de çalışılarak aktive ve deaktive edici grupların Suzuki C-C eşleşme reaksiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; sentezlenen Paladyum katalizörlerinin 1:5000 substrat:katalizör oranında, ılımlı şartlar altında, Suzuki C-C eşleşme reaksiyonu için %90-%100 dönüşüm aralığında sonuçlar verdiği görülmektedir.

Kaynaklar

- [1] K. Lee, C.E. Moore, and C. M. Thomas, *Organometallics* 39 (2020) 2053–2056.
- [2] T. Mahamo, M. M. Mogorosi, J. R. Moss, S. F. Mapolie, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, G. S. Smith, *Journal of Organometallic Chemistry* 703 (2012) 34–42.
- [3] H. Chiririwa, F. Ntuli, E. Muzenda, A. Muller, *Transition Met Chem* 38 (2013) 393–399.

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi tarafından FDK-2016-5962 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Solid Supported PdHx Nanocatalysts Prepared by ScCO₂ Deposition Method

Burcu TEZCAN¹*, Mahmut HAMİDE¹, Bilgehan GÜZEL¹

¹Chemistry Department, Çukurova University, Adana, Turkey

*burcudarendeli@gmail.com

Composite materials prepared by nano-scale deposition of metals on solid support have been used for many years due to their various applications in many fields such as hydrogen gas extraction, sensor preparation, electrochemistry, environmental cleaning, medicine, petroleum purification, fuel cells and heterogeneous catalysts [1]. Palladium transition metal's high activity in many application areas, especially in carbon-carbon coupling reactions, and being more economical than Pt, Ru and Rh metals, which show the same functions, provide great advantages. While palladium hydride is prepared by electrochemical method, which requires costly and special conditions, or under very high pressure hydrogen gas (12000 bar) [2]; in this work, it was synthesized by using the 3-perfluoro vic-dioxime complex as a precursor under low temperature and pressure using the scCO₂ deposition method. In the study in which carbon-based products are used as solid support; the crystal lattices of the obtained PdHx nanocatalysts were investigated by XRD (Figure 1).

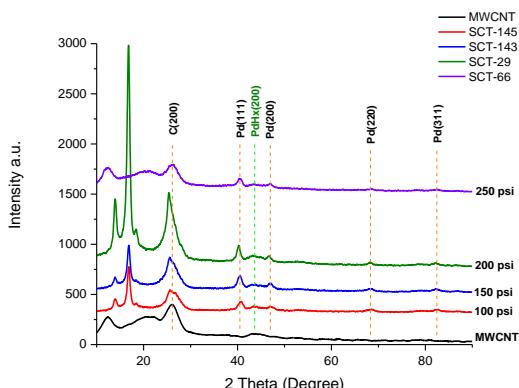


Figure 1. XRD patterns of obtained PdHx nanocatalysts

The activities of the synthesized solid supported PdHx heterogeneous catalysts were investigated in the Suzuki C-C coupling reaction. After optimization studies were carried out on the model reaction, the activities of PdHx nanocatalysts obtained under different deposition conditions were studied under these determined conditions.

References

- [1] Y.Xu, V. Musumeci and C. Aymonier React. Chem. Eng., 4 (2019) 2030-2054.
- [2] M. Johansson, E. Skúlason, G. Nielsen, S. Murphy, R.M. Nielsen, I. Chorkendorff, Surface Science 604 (2010) 718–729.

This work was supported by TÜBİTAK Project (118Z289).

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

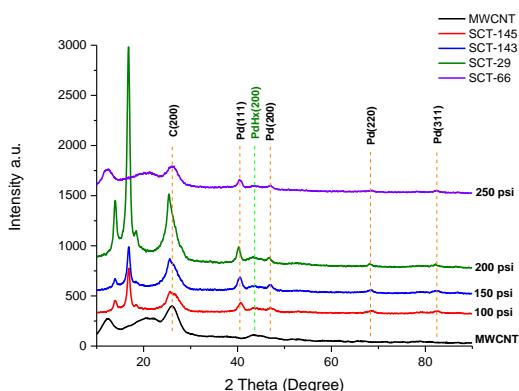
ScCO₂ Depozisyon Yöntemiyle Hazırlanan Katı Destekli PdHx Nanokatalizörler

Burcu TEZCAN¹, Mahmut HAMİDE¹, Bilgehan GÜZEL¹*

¹*Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi Çukurova Üniversitesi Adana, Turkey*

**burcudarendeli@gmail.com*

Metallerin katı destek üzerine nano ölçekli depozisyonu ile oluşturulan kompozit materyaller hidrojen gazı eldesi, sensör hazırlama, elektrokimya, çevre temizliği, ilaç, petrol saflaştırma, yakıt hücreleri ve heterojen katalizör gibi birçok alanda uygulama bulması nedenleriyle konuya duyulan ilgiyi her geçen gün artırmaktadır [1]. Paladyum geçiş metalinin karbon-karbon eşleşme reaksiyonları başta olmak üzere birçok uygulama alanında yüksek aktivite göstermesi ve aynı işlevleri gösteren Pt, Ru ve Rh metallerinden daha ekonomik olması büyük avantaj sağlamaktadır. Paladyum hidrür teknikte, maliyetli ve özel koşullar gerektiren elektrokimyasal yöntemle veya çok yüksek basınçtaki hidrojen gazı altında (12000 bar) hazırlanırken [2]; bu çalışmada, scCO₂ depozisyon yöntemi kullanılarak düşük sıcaklık ve basınçlar altında 3-perfloro vic-dioksim kompleksinin öncül olarak kullanılmasıyla sentezlenmiştir. Katı destek olarak karbon bazlı ürünlerin kullanıldığı çalışmada; elde edilen PdHx nanokatalizörlerinin kristal örgütleri XRD ile araştırılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. PdHx nanokatalizörlerinin XRD grafikleri

Sentezlenen katı destekli PdHx heterojen katalizörlerinin aktiviteleri Suzuki C-C eşleşme reaksiyonunda araştırılmıştır. Model reaksiyon üzerinde optimizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra farklı depozisyon şartlarıyla elde edilen PdHx nanokatalizörlerinin etkinlikleri belirlenen bu şartlar altında çalışılmıştır.

Kaynaklar

- [1] Y.Xu, V. Musumeci and C. Aymonier React. Chem. Eng., 4 (2019) 2030-2054.
- [2] M. Johansson, E. Skúlason, G. Nielsen, S. Murphy, R.M. Nielsen, I. Chorkendorff, Surface Science 604 (2010) 718–729.

Bu çalışma 118Z289 numaralı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Synthesis of Manyetit Catalysts for Electrocatalytic Ammonia Production

Büşra Eryıldırım^{1,2}, Merve Çelik Özcan¹, Onur Öztürk², Nuray Oktar¹, Doruk Doğu^{2,3}*

¹Gazi University, Department of Chemical Engineering, Ankara, Turkey

²Atılım University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Ankara, Turkey

³Atılım University, Metal Forming Center of Excellence, Ankara, Turkey

*doruk.dogu@atilim.edu.tr

Ammonia is the second most produced chemical in the world. The conventional production method of ammonia used in the fields of fertilizer, pharmaceuticals, textiles and energy is the Haber-Bosch process. This process is carried out at high temperature (450-500 °C) and high pressure (200-250 bar) in the presence of active Fe-containing catalysts [1,2]. The fact that the process has thermodynamic limitations has led researchers to alternative ammonia production methods. Among these methods, ammonia production processes using solid-state electrolytes, which provide energy efficiency by operating at atmospheric pressure and simplify reactor design, are promising [3,4]. Membrane electrode assemblies (MEAs) consisting of anode, electrolyte, and cathode to be developed for the efficiency of the processes is of great importance. This study, it is aimed to develop an active catalyst to be used for ammonia production in oxide conducting and nitride conducting electrolyte systems in the presence of yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte. The catalyst to be used in the systems should have high ion conductivity, be stable under operating conditions, and have sufficient electrical conductivity. In addition, the coefficient of thermal expansion should have a value close to the electrolyte to be used in the system. Mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) mineral was chosen as the catalyst with its potential to have all these properties. Fe metal, which is known to be active in ammonia production, was doped to the mayenite structure. Catalysts were synthesized by the sol-gel method. The physical and structural properties of the prepared catalysts were determined by thermogravimetric (TG) and X-ray diffraction (XRD) analyzes.

Acknowledgement:

This project is funded by TÜBİTEK BİDEB-2232 Program (Project no:118C237).

References

- [1] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 14576-14594.
- [2] M. Arif, G. Yasin, L. Luo, W. Ye, M. A. Mushtaq, X. Fang, X. Xiang, S. Ji, D. Yan, Appl. Catal. B Environ. 265 (2020) 118559.
- [3] S. Gunduz, D. J. Deka, U. S. Ozkan. J Catal, 387 (2020) 207-216.
- [4] Duan, Y. Chen, Y. Tang, K. A. M. Gasem, P. Wan, D. Ding, M. Fan. Prog. Energy Combust. Sci. 81 (2020) 100860.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara
Manyenit Katalizörlerin Elektrokatalistik Amonyak Üretimi İçin Sentezi

Büşra Eryıldırım^{1,2}, Merve Çelik Özcan¹, Onur Öztürk², Nuray Oktar¹, Doruk Doğu^{2,3*}

¹Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

²Atılım Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

³Atılım Üniversitesi, Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi, Ankara, Türkiye

*doruk.dogu@atilim.edu.tr

Amonyak dünyada en çok üretimi yapılan ikinci kimyasaldır. Gübre, ilaç, tekstil ve enerji alanlarında kullanılan amonyağın geleneksel üretim yöntemi Haber-Bosch sürecidir. Bu süreç aktif Fe içerikli katalizörler varlığında yüksek sıcaklık (450-500 °C) ve yüksek basınçta (200-250 bar) yürütülmektedir [1,2]. Sürecin termodinamikselli sınırlamalara sahip olması araştırmacıları alternatif amonyak üretim yöntemlerine yöneltmiştir. Bu yöntemler içerisinde atmosferik basınçta çalışarak enerji verimliliği sağlayan ve reaktör tasarımını basitleştiren katı hal elektrolitlerin kullanıldığı amonyak üretim süreçleri umut vadetmektedir [3,4]. Süreçlerin verimliliği için geliştirilecek anot, elektrolit ve katottan oluşan membran elektrot grubu (MEG) büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, elektrolit olarak itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) elektroliti varlığında oksit iletken ve nitrür iletken elektrolit sistemlerinde amonyak üretimi için kullanılmak üzere aktif bir katalizör geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Sistemlerde kullanılacak katalizör yüksek iyon iletkenliğine sahip, çalışma koşullarında kararlı, yeterli düzeyde elektrik iletkenliğine sahip olmalıdır. Ayrıca termal genleşme katsayısının sistemde kullanılacak olan elektrolite yakın bir değere sahip olması gerekmektedir. Mayenit ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) minerali tüm bu özelliklere sahip olma potansiyeli ile katalizör olarak seçilmiştir. Mayenit yapısına amonyak üretiminde aktif olduğu bilinen Fe metali katkılanmıştır. Katalizörler sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerini termogravimetrik (TG) ve X-ışını kırınım (XRD) analizleri ile belirlenmiştir.

Teşekkür:

Bu çalışma TÜBİTAK BİDEB-2232 programı kapsamında desteklenmektedir (Proje no: 118C237).

Kaynaklar

- [1] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 14576-14594.
- [2] M. Arif, G. Yasin, L. Luo, W. Ye, M. A. Mushtaq, X. Fang, X. Xiang, S. Ji, D. Yan, Appl. Catal. B Environ. 265 (2020) 118559.
- [3] S. Gunduz, D. J. Deka, U. S. Ozkan. J Catal, 387 (2020) 207-216.
- [4] Duan, Y. Chen, Y. Tang, K. A. M. Gasem, P. Wan, D. Ding, M. Fan. Prog. Energy Combust. Sci. 81 (2020) 100860.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Effective conversion of gas-phase dehydration of glycerol to acrolein by mesoporous WO₃-Nb₂O₅ catalysts

Büşra KAYA¹, Ismail BOZ* and Mehtap S. BOROGLU²

Istanbul University-Cerrahpasa, Istanbul, TURKEY

*ismailb@iuc.edu.tr

According to current studies, glycerol (or glycerine) is the most extensively utilized sustainable and green source raw material. Important chemicals can be synthesized as a result among several catalytic reactions (oxidation, hydrogenolysis, dehydration etc.) involving glycerol. In the last decades, the dehydration of glycerol, particularly acrolein, has been among the topics of research [1]. Solid acid catalysts such as metal oxides, zeolites and heteropoly acids are used for catalytic glycerol dehydration. Metal oxides, on the other hand, have the disadvantage of being non-porous and having low surface areas [2,3].

In this study, mesoporous WNb catalysts (W/Nb metal molar ratio: 1-0,1-0,5-1-0,25, and 1-1) were prepared by wet impregnation and tested in dehydration reaction of glycerol to produce acrolein. The reactions were performed in a fixed-bed quartz reactor at 300 °C under atmospheric pressure. The aqueous feed stream containing a solution of 10 wt % glycerol-water was fed into the reactor at a rate of 7.2 ml/h. The reactant feed was made up of a mixture of glycerol, water, oxygen, and nitrogen, with the glycerol/oxygen molar ratio adjusted to 1/3. The products of the reactions were investigated using an off-line gas chromatograph (Model 6890N, AGILENT).

XRD, TPD, FTIR and BET technologies were conducted to characterize the catalysts. At 6 hours, the Meso WNb catalyst (1-0,25) demonstrated 100% of glycerol conversion and 55 % of acrolein selectivity (Table 1). As a result of the reactions, the addition of Nb metal to the W structure at low rates resulted in an increase in both glycerol conversion and acrolein selectivity.

Table 1: Glycerol conversion and acrolein selectivity over studied catalysts.

Catalyst W-Nb molar ratio	Conversion (%)	Selectivity (%)
1-0	79	49
1-0,5	100	53
1-0,25	100	55
1-1	100	41

References

- [1] Dalil M (2015) Université De Montréal Dehydration Of Glycerol To Acrolein In Fluidized Bed Reactor Marjan Dalil École Polytechnique De Montréal Thèse Présentée En Vue De L'Obtention Du Diplôme De Philosophiae Doctor (Génie Chimique) Décembre 2015 C Marjan Dalil , 201
- [2] Nadji L, Massó A, Delgado D, et al (2018). RSC Adv 8:13344–13352. <https://doi.org/10.1039/c8ra01575a>
- [3] García-Sancho C, Cecilia JA, Mérida-Robles JM, et al (2018). Appl Catal B Environ 221:158–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.016>

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Mezogözenekli $\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ katalizörleri ile gliserolün gaz fazında dehidrasyonunun akroleine etkin dönüşümü

Büşra KAYA¹, Ismail BOZ and Mehtap S. BOROGLU²*

Istanbul University-Cerrahpasa, Istanbul, TURKEY

**ismailb@iuc.edu.tr*

Çevresel ve ekolojik kaygılar ve fosil yakıt kaynaklarının azalması nedeniyle, yeşil ve sürdürülebilir kimyasal süreçlere olan talep önemli ölçüde artmıştır. Daha temiz bir yaklaşımla kimyasallar üretmek için biyolojik bazlı hammaddelerin kullanılması, son on yılda ilgi görmeye başlamıştır. Gliserolün katalitik reaksiyonu sonucunda elde edilebilen en önemli kimyasallardan bir tanesi akrolein olmaktadır. Akrolein seçimliliği için yapılan çalışmalar sonucunda katalizörün yüzey asitliği ve fizikokimyasal özellikleri önem kazanmaktadır [1]. Gliserolün buhar fazı dehidrasyon reaksiyonu ile akrolein üretimi için zeolitler, heteropoli asitler, metal oksit katalizörler kullanılmaktadır. WO_3 ve Nb_2O_5 gibi yüzey asitliğine sahip metal oksitler hem aktif faz hemde yoğun halde akrolein seçimliliğinin artırmaktadır. Fakat bu metal oksitleri dezavantajı ise gözenekli yapıları olmaması ve dolayısıyla düşük yüzey alanlarına sahip olmalarıdır [2,3]. Bu çalışmada mezoporoz yapılı WNb metal oksit katalizörleri (W/Nb metal mol oranı: (1-0,1-0,5-1-0,25, 1-1)) ıslak emdirme metodu kullanılarak sentezlenmiş ve gliserolün buhar fazı katalitik dehidrasyon reaksiyonu ile akrolein sentezi için kullanılmıştır. Buhar fazı gliserin reaksiyonları atmosfer basıncı altında 300 °C sıcaklıkta bir paslanmaz çelik sabit yataklı reaktörde gerçekleştirildi. Besleme akımı olarak yaklaşık %10'luk gliserol sulu çözeltisi kullanılmıştır. Gliserol çözeltisi besleme akımı hızı 7,2 ml/saat olarak ayarlanmıştır. Sıvı numuneler saatlik olarak toplanmış çevrimdişi gaz kromatografisiyle (Model 6890N, AGILENT) analiz edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu için XRD, BET, TPD ve FTIR cihazları kullanılmıştır. Yapılan reaksiyonlar sonucunda W yapısına Nb metalinin düşük oranlarda ilavesi ile hem gliserol dönüşümünde hemde akrolein seçimliliğinde artış elde edilmiştir. 6. Saat sonunda en iyi sonuçlar (Tablo 1) Meso WNb (1-0,25) katalizöründe %100 gliserin dönüşümü ve %55 akrolein seçimliliği olarak elde edilmiştir.

Tablo 1: Sentezlenen katalizörlerin gliserol dönüşüm ve akrolein seçimlilik sonuçları

W-Nb metal mol oranı	Dönüşüm (%)	Akrolein Seçimlilik (%)
1-0	79	49
1-0,5	100	53
1-0,25	100	55
1-1	100	41

Kaynaklar

- [1] Dalil M (2015) Université De Montréal Dehydration Of Glycerol To Acrolein In Fluidized Bed Reactor Marjan Dalil École Polytechnique De Montréal Thèse Présentée En Vue De L ' Obtention Du Diplôme De Philosophiae Doctor (Génie Chimique) Décembre 2015 C Marjan Dalil , 201
- [2] Nadji L, Massó A, Delgado D, et al (2018). RSC Adv 8:13344–13352. <https://doi.org/10.1039/c8ra01575a>
- [3] García-Sancho C, Cecilia JA, Mérida-Robles JM, et al (2018). Appl Catal B Environ 221:158–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.016>

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Preparation, characterization and photocatalytic activity of novel 1,2,4-triazole based

Cu(II) and Zn(II) phthalocyanines modified TiO₂ nanoparticles

*Ece Tugba SAKA^{*1}, Omer Kesmez², Kader TEKINTAS¹, Olcay BEKIRCAN¹*

Department of Chemistry, Karadeniz Technical University, Trabzon, TURKEY

**ece_t_saka@hotmail.com*

Hybrid organic-inorganic, photocatalytic nanocomposite coatings that containing novel 1,2,4-triazole based Cu(II) and Zn(II) phthalocyanines modified TiO₂ nanoparticles were developed with the sol-gel process. Tetraethyl orthosilicate, 3-(glycidyloxypropyl)triethoxysilane and triethoxymethylsilane were used for hybrid polymer network. The phthalocyanines modified TiO₂ nanoparticles prepared by the sol-gel method were added to the obtained hybrid polymer network at of 10%, 25%, and 50%, and the glass substrates were coated the obtained coating solutions by spray method.

Photocatalytic coatings are one of the most important research areas for self-cleaning properties [1]. Electron-gap pairs are formed when TiO₂ is excited by UV light. These formed electron-gap pairs produce *OH radicals and O₂^{*-} superoxides and oxidize the pollutants adsorbed on the photocatalyst surface to reduce them. Metallophthalocyanines (MPc) offer structural flexibility allowing for tailoring of the ring by substitution with different functionality leading to improved solubility. Many MPcs can be synthesized by altering the central metal cations at the core structure [2].

In this study, firstly we have synthesized and characterized 1,2,4-triazole substituted phthalocyanines and then prepared phthalocyanine doped TiO₂ nanoparticles. The photocatalytical studies of photocatalysts were carried out by the degradation of methylene blue (MB). Additionally, adhesion, mechanical tests and coating thickness studies were carried out.

References

- [1] Ö. Kesmez, Journal of Molecular Structure, 1205 (2020) 1-7.
- [2] E.T. Saka, Y. Caglar, Catalysis Letters, 147 (2017) 1471-1477.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

The Effect of Synthesis Method on Structural and Thermoelectric Properties of n-type and p-type $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ Compounds

Elaf Abdelillah Ali ELHUSSEIN¹, Tuğçe MARAS², Sedat BALLIKAYA¹, Ismail BOZ^{1}*

¹*Istanbul University-Cerrahpaşa, Istanbul, Turkey*

Marmara University, Istanbul, Turkey

**ismailb@iuc.edu.tr*

Today almost 60% of energy use in the world is rejected to the atmosphere as wasted heat. Thermoelectric (TE) materials have attracted great attention recently due to their potential application for capturing a part of this wasted energy and converting it into useful electrical power. TE materials can directly convert heat energy into electrical power or vice versa. Due to their unique properties, they are currently used in the automotive, electronic, medical, military, and space industries as a power generator or cooler. In spite of their many advantages such as no moving part, no maintenance, scalability, low-cost fabrication, and durability, their efficiency still remains relatively lower in comparison to classical power generators and coolers. The efficiency of a TE material is characterized by the dimensionless parameter, ZT, called a thermoelectric figure of merit. This parameter is determined with three physical parameters such as Seebeck coefficient (S), electrical conductivity (σ), and thermal conductivity (k). A good TE material should have a high Seebeck coefficient and electrical conductivity but low thermal conductivity [1-3]. Among the TE materials $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ have been extensively studied due to their higher TE performance at near room temperature.

In this work, we examined the structural and TE properties of n-type and p-type $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ compounds that were prepared by two methods, mechanical alloying followed by cold press and sintering (MACS) and solvothermal followed by cold press and sintering (STCS). The TE transport data were shown that compounds prepared with MACS have higher TE performance than STCS samples. This might be due to the microstructural differences between compounds that were obtained with two different methods. MACS samples have smaller particle size and density which resulted lower electrical conductivity and Seebeck coefficient while STCS samples have larger grain size and higher density. All transport and microstructural properties have shown that the sample preparation process has a significant effect on ZT value. The higher value of ZT (1.258) was achieved from our sample Bi_2Te_3 -MACS (S=163.08 $\mu\text{V/K}$, $\sigma=50.459*10^3 \Omega\cdot\text{m}^{-1}$ and $k=0.35 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) at 328°K.

References

- [1] Liu, B., Liu, W., Li, Z., Li, K., Wu, L., Zhou, J., Song, Z. and Sun, Z., ACS applied materials & interfaces, 12(18), 20672-20679.
- [2] Du, Y., Zhang, B., Zhang, W., Jin, H., Qin, J., Wan, J., Zhang, J. and Chen, G., Energy Storage Materials, 38 (2021), 231-240.
- [3] Fei, F., Wei, Z., Wang, Q., Lu, P., Wang, S., Qin, Y., Pan, D., Zhao, B., Wang, X., Sun, J. and Wang, X., Nano letters, 15(9), 5905-5911.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Direct arylation of Heteroarenes via Palladium-PEPPSI-NHC type Complexes

Emine Özge Karaca^{1*}, Enes Evren^{1,2}, Nevin Gürbüz^{1,2}, İsmail Özdemir^{1,2}

¹Catalysis Research and Application Center, İnönü University, Malatya, Turkey.

²Department of Chemistry, Faculty of Science and Art, İnönü University, Malatya, Turkey.

*emine.ozcan@inonu.edu.tr

The rapidly growing field of C-H activation is among the remarkable issues of recent years. Functionalization processes of C-H bonds; It has started to be used significantly for pharmaceuticals, natural products, agricultural chemicals, polymers and raw material chemicals [1]. In this sense, catalytic C-H bond arylation is of great importance. In C-H activation applications, a new class of NHC called PEPPSI-type complexes has been introduced. These complexes have a thrown-away pyridine ligand that is loosely bound and can easily create space for the incoming substrate. These complexes are simple to make and use in catalytic activity, particularly in the direct arylation of five-member heterocyclic compounds [2,3].

In this work, the four new Pd PEPPSI-type complexes (Fig. 1.) bearing NHC ligands were synthesized and characterized by spectroscopic techniques. All these newly synthesized Pd-carbene complexes were found significantly active as catalysts toward direct arylation of five members heterocyclic compounds.

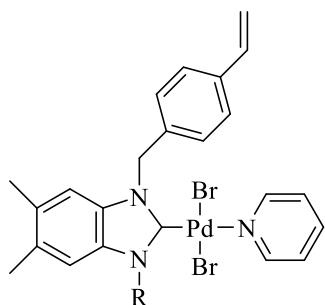


Fig. 1.

The study was supported by İnönü University Scientific Research Project Unit (FCD-2019-1985).

References

- [1] N.A. Romero, K.A. Margrey, N.E. Tay, D.A. Nicewicz, *Science* 349 (2015) 1326-1330.
- [2] A. Mnasri, A. S. Al-Ayed, İ. Özdemir, N. Gürbüz, H. Naceur, *J. Mol. Struc.*, 1234 (2021) 130204.
- [3] Z. Nawaz, N. Gürbüz, M. N. Zafar, M. N. Tahir, M. Ashfaq, H. Karcı, İ. Özdemir, *Polyhedron*, (2021) 115412.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Palladium-PEPSSI-NHC tipi Kompleks Katalizli Heteroarenlerin doğrudan arilasyonu

Emine Özge Karaca^{1*}, Enes Evren^{1,2}, Nevin Gürbüz^{1,2}, İsmail Özdemir^{1,2}

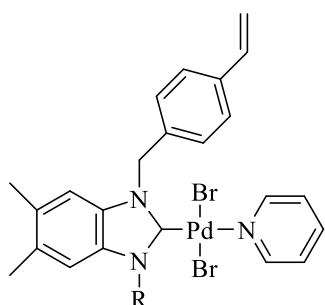
¹Catalysis Research and Application Center, İnönü University, Malatya, Turkey.

²Department of Chemistry, Faculty of Science and Art, İnönü University, Malatya, Turkey.

*emine.ozcan@inonu.edu.tr

Hızla büyüyen C-H aktivasyon alanı, son yılların dikkat çekici konuları arasında yer almaktadır. C-H bağlarının işlevselleştirme işlemleri; ilaçların, doğal ürünlerin, zirai kimyasallar, polimerler ve ham madde kimyasalları için önemli ölçüde kullanılmıştır [1]. Bu anlamda katalitik C-H bağ arilasyonu büyük önem taşımaktadır. C-H aktivasyonu uygulamalarında, PEPSSI tipi kompleksler adı verilen yeni bir NHC sınıfı tanıtıldı. Bu kompleksler, gevşek bir şekilde bağlanmış ve gelen substrat için kolayca yer açabilen piridin ligandına sahiptir. Bu komplekslerin katalitik aktivitede, özellikle beş üyeli heterosiklik bileşiklerin doğrudan arilasyonunda yapılması ve kullanılması basittir [2,3].

Bu çalışmada, NHC ligandları taşıyan dört yeni Pd PEPSSI tipi kompleks (Şekil 1) sentezlendi ve yapıları spektroskopik tekniklerle karakterize edildi. Tüm bu yeni sentezlenmiş Pd-karben komplekslerinin, beş üyeli heterosiklik bileşiklerin doğrudan arilasyonuna yönelik katalizörler olarak önemli ölçüde aktif olduğu bulundu.



Şekil 1.

Çalışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi (FCD-2019-1985) tarafından desteklenmiştir.

References

- [1] N.A. Romero, K.A. Margrey, N.E. Tay, D.A. Nicewicz, *Science* 349 (2015) 1326-1330.
- [2] A. Mnasri, A. S. Al-Ayed, İ. Özdemir, N. Gürbüz, H. Naceur, *J. Mol. Struc.*, 1234 (2021) 130204.
- [3] Z. Nawaz, N. Gürbüz, M. N. Zafar, M. N. Tahir, M. Ashfaq, H. Karcı, İ. Özdemir, *Polyhedron*, (2021) 115412.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Enhancement of Formic Acid Dehydrogenation Selectivity of Pd(111) Single Crystal

Model Catalyst Surface *via* Bronsted Bases

Bartu Karakurt¹, Yusuf Kocak² and Emrah Ozensoy*

¹EPFL, Lausanne, Switzerland

*ozensoy@fen.edu.tr

Introduction

In this study influence of ammonia (NH_3) on doubly-deuterated formic acid (DCOOD, FA) dehydrogenation selectivity on Pd(111) single crystal model catalyst surface was investigated under ultra high vacuum (UHV) conditions using temperature programmed desorption (TPD) and temperature programmed reaction spectroscopy (TPRS) techniques¹.

Experimental

Experiments were conducted in a custom-made UHV chamber which had a base pressure of 3×10^{-10} Torr. A quadrupole mass spectrometer (QMS, Ametek Dycor Dymaxion DM200) and a PID-controlled linear sample heater (Heatwave, Model 101303) were used for the TPD/TPRS experiments. Ammonia TPD was conducted by dosing various NH_3 exposures on the clean Pd(111) surface at 90K whereas the FA TPD was done by dosing 2×10^{-2} L of DCOOD on the clean Pd(111) surface at 123K. TPRS experiments were performed by initially functionalizing the clean Pd(111) surface with various NH_3 coverages at 90K and then dosing a constant exposure of DCOOD ($\varepsilon_{\text{DCOOD}} = 2 \times 10^{-2}$ L) at the same temperature to the previously functionalized Pd(111) surface.

Results and Discussion

Figure 1b shows that functionalization of Pd(111) surface with NH_3 increases (i) the evolution of deuterated hydrogen species and improves the FA dehydrogenation selectivity and (ii) decreases the desorption temperature of all hydrogen species, indicating the catalytic contribution of NH_3 to the FA dehydrogenation on Pd(111) surface. Production of hydrogen species starts to diminish once the 1 MLE threshold is passed since multilayer NH_3 starts to block Pd active sites.

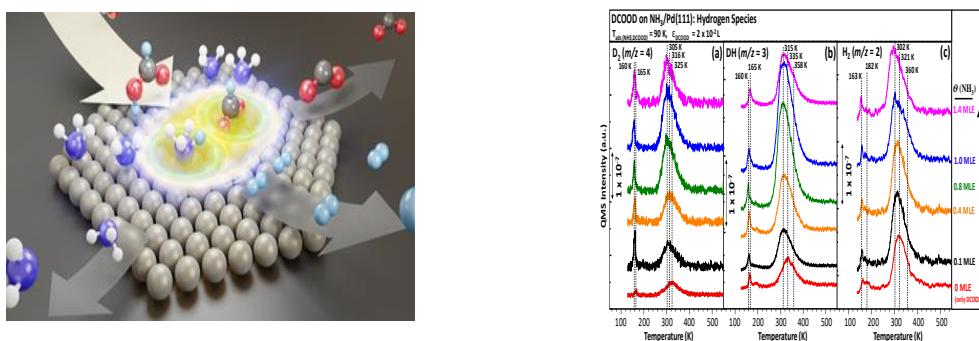


Figure 1. (a) Cover Art, (b) TPRS profiles for DCOOD adsorption on Pd (111) which was initially exposed to various coverages of NH_3 : $m/z =$ (a) 4 (D_2), (b) 3 (DH), (c) 2 (H_2) desorption channels.

References

- [1] Karakurt Bartu, Kocak Yusuf and Emrah Ozensoy, J. Phys. Chem. C, (2019), 123, 47, 28777-28788.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Pd(111) Tek Kristal Model Katalizör Yüzeyindeki Bronsted Bazlarının Formik Asit Dehidrojenasyonunda Seçiciliğe Etkisi

Bartu Karakurt¹, Yusuf Kocak² ve Emrah Ozensoy*

¹EPFL, Lausanne, İsviçre

*ozensoy@fen.edu.tr

Giriş

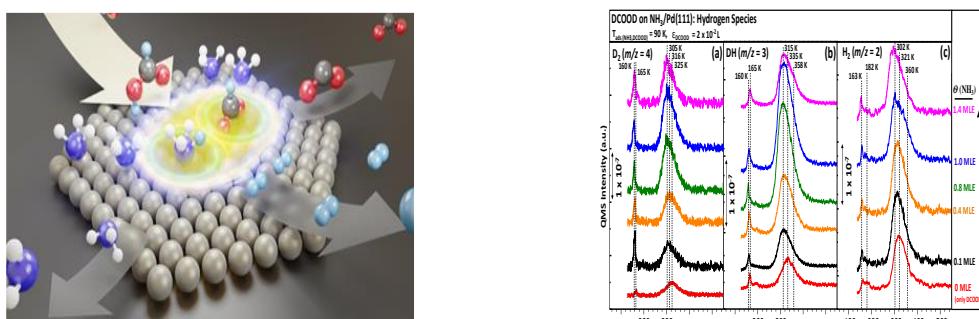
Bu çalışmada, Pd(111) tek kristal model katalizör yüzeyinde amonyağın (NH_3) çift-döteryumlanmış formik asit (DCOOD, FA) dehidrojenasyonu seçiciliğine etkisi, sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) ve sıcaklık programlı reaksiyon spektroskopisi (TPRS) teknikleriyle ultra-yüksek vakum (UHV) şartlarında incelenmiştir.¹

Deneysel

Deneysel özel tasarım bir UHV hücrende, 3×10^{-10} Torr basınçta yürütülmüştür. TPD/TPRS deneyselde bir kuadrupol kütle spektrometresi (QMS, Ametek Dycor Dymaxion DM200) ve PID kontrollü doğrusal numune ısıtıcı (Heatwave, Model 101303) kullanılmıştır. Amonyum TPD deneyselde temiz Pd(111) yüzeyine 90K'de çeşitli dozlarda NH_3 gönderilirken, FA TPD deneyselde temiz Pd(111) yüzeyine 123K'de 2×10^{-2} L DCOOD gönderilerek yürütülmüştür. TPRS deneyselde ilk olarak 90 K'de yüzeye çeşitli miktarlarda NH_3 gönderilerek temiz Pd(111) yüzeyi işlevsel hale getirilmiştir. Bu yüzeye daha sonra aynı sıcaklıkta sabit bir miktarda DCOOD ($\varepsilon_{\text{DCOOD}} = 2 \times 10^{-2}$ L) gönderilmiştir.

Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 1b NH_3 ile Pd(111) yüzeyin işlevselleştirilmesinin (i) döteryumlu hidrojen türlerinin değişimini ve FA dehidrojenasyonunun seçiciliğini artırdığı (ii) tüm hidrojen türlerinin desorpsiyon sıcaklığını azalttığı, Pd(111) yüzeyde gerçekleşen FA dehidrojenasyonunda NH_3 'ün katalitik katkısını göstermektedir. 1 MLE eşiği aşıldığında çok katmanlı NH_3 , Pd aktif sitelerine erişimi engellemeye başladığı için hidrojen türlerinin üretimi azalmaya başlamaktadır.



Şekil 1. (a) Kapak Tasarımı, (b) DCOOD adsorpsiyonu için başlangıçta çeşitli dozlarda NH_3 gönderilmiş Pd(111) yüzeylerin TPRS profilleri: $m/z =$ (a) 4 (D_2), (b) 3 (DH), (c) 2 (H_2) desorpsiyon kanalları.

Refereanslar

- [1] Karakurt Bartu, Kocak Yusuf and Emrah Ozensoy, J. Phys. Chem. C, (2019), 123, 47, 28777-28788.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

C-H bond activation of PD-PEPPSI NHC complexes

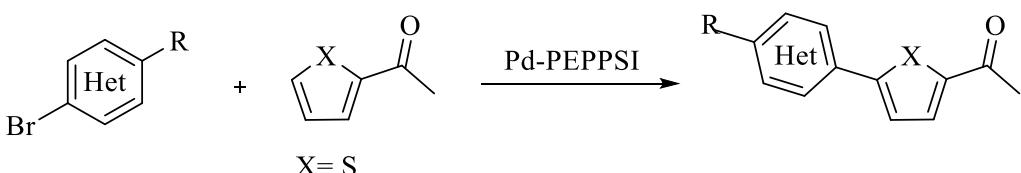
E.Evren^{1,2}, N.Gurbuz^{1,2}, B. Cetinkaya³, I.Ozdemir^{1,2}*

¹ Inönü University Catalysis Research and Application Center 44280 Malatya-Turkey

² Inönü University Faculty of Arts and Sciences Department of Chemistry 44280 Malatya-Turkey

³ Ege University Department of Chemistry 35100, Izmir-Turkey

N-heterocyclic carbenes (NHCS) are among the most intriguing classes of ligands, deconstructing numerous inventions in the field of organometallic chemistry and homogeneous catalysis. In recent years, NHCS have been seen as alternatives to phosphines in many Pd-catalyzed reactions, including carbon-carbon and carbon-heteroatom bond formation reactions. [1]. The first Pd-catalyzed direct arylation of (Hetero)Arenes was reported by Nakamura, Tajima, and Sakai in 1982 [2]. Recently the PD catalyst has been of great importance for aryl-aryl interaction. The advantage of direct arylation is that many steps are reduced in the catalytic cycle. In addition, it provides an atomic economy and creates a byproduct that is more sensitive and harmless to the environment [3]. In this study, various PD-PEPPSI NHC complexes were synthesized and their structures were elucidated. Their catalytic activity with aryl heteroatoms has been studied with aryl bromide.



Scheme 1. C-H bond activation using aryl bromides

References

- [1] D.Borah, B.Saha, B.Sarma, P.Das, Journal of Chemical Sciences, 132 (1), 2020
- [2] I.Slimani, L.Mansour, I.Ozdemir, N.Gurbuz, N.Hamdi, Inorganica Chimica Acta, 515, (2021)
- [3] Z.Nawaz, N.Gurbuz, M.N.Zafar, M.N.Tahir, M.Ashfaq, H.Karci, I.Ozdemir, Polyhedron, 208, (2021).

Thanks to TÜBA for their support

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara
Pd-PEPPI NHC KOMPLESKLERİNİN C-H BAĞ AKTİVASYONU

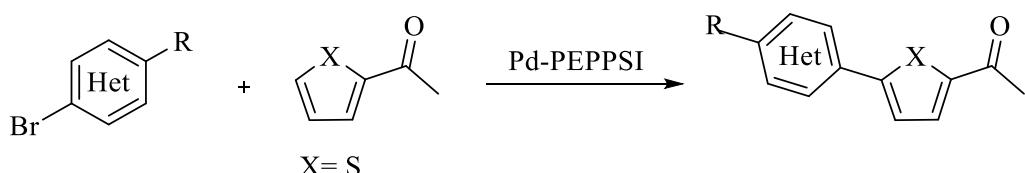
E.Evren^{1,2}, N.Gürbüz^{1,2}, B. Çetinkaya³, İ.Özdemir^{1,2}*

¹ *İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi 44280 Malatya-TÜRKİYE*

² *İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 44280 Malatya-TÜRKİYE*

³ *Ege Üniversitesi Kimya Bölümü 35100, İzmir-TÜRKİYE*

N-heterosiklik karbenler (NHC'ler), organometalik kimya ve homojen kataliz alanında sayısız buluşlar meydana getiren en ilgi çekici ligand sınıfları arasındadır. Son yıllarda, NHC'ler, karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağ oluşum reaksiyonları dahil olmak üzere birçok Pd-katalizli reaksiyonda fosfinlere alternatif olarak görülmüştür. [1]. (Hetero)arenelerin ilk Pd katalizli doğrudan arilasyonu, 1982'de Nakamura, Tajima ve Sakai tarafından bildirilmiştir [2]. Son zamanlarda aril-aril etkileşimi için Pd katalizörü büyük önem taşımaktadır. Doğrudan arilasyonun avantajı, birçok adının katalitik çevrimde azaltılmış olmasıdır. Bunun yanı sıra atom ekonomisi sağlayan ve çevreye karşı daha duyarlı ve zararsız yan ürün oluşturmasıdır [3]. Yapmış olduğumuz bu çalışmada, çeşitli Pd-PEPPI NHC kompleksleri sentezlenmiş olup yapıları aydınlatılmıştır. Aril heteroatomlar ile katalitik aktiviteleri, aril bromür ile incelenmiştir.



Şema 1. Aril bromürler kullanılarak C-H bağ aktivasyonu

Referanslar

- [1] D.Borah, B.Saha, B.Sarma, P.Das, Journal of Chemical Sciences, 132 (1), 2020
- [2] I.Slimani, L.Mansour, İ.Özdemir, N.Gürbüz, N.Hamdi, Inorganica Chimica Acta, 515, (2021)
- [3] Z.Nawaz, N.Gürbüz, M.N.Zafar, M.N.Tahir, M.Ashfaq, H.Karci, İ.Özdemir, Polyhedron, 208, (2021).

Desteklerinden dolayı TÜBA'ya teşekkür ederiz.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Benzimidazol Ru(II) arene complexes for the N-alkylation reaction of aniline with alcohols

Funda Doğan Karabekmez^{1,2*} Emine Özge Karaca¹, Nevin Gürbüz^{1,2}, İsmail Özdemir^{1,2}

¹Catalysis Research and Application Center, Inönü University, Malatya, Turkey.

²Department of Chemistry, Faculty of Science and Art, Inönü University, Malatya, Turkey.¹

*fudogan21@gmail.com

Amines, because of their various biological and pharmacological properties, are an important class of compounds that are commonly present in bioactive molecules, pharmaceuticals and natural products.[1] There is growing interest in developing simple and effective methodologies for the synthesis of *N*-alkylated aliphatic or aromatic amines through the formation of C-N bonds, as they are used in the high-throughput synthesis of potential drug-like compound libraries and as significant intermediates in the pharmaceutical industry. [2, 3] The borrowing hydrogen methodology is a new, effective and alternative technique for alkylamine synthesis. To obtain the alkylated amines, the use of alcohols instead of alkyl halides is an attractive method since it does not create any dangerous and/or wasteful by-products (only H₂O as a by-product).[4]

In the present work, we describe the synthesis and characterization of three novel ruthenium(II) complexes of the general formula [RuCl₂(*N*-alkylbenzimidazole) (η^6 -*p*-cymene)], Fig. 1. These complexes were tested as catalysts for the *N*-alkylation of aniline with arylmethyl alcohols using the hydrogen borrowing strategy in a solvent-free medium.

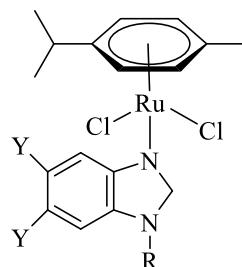


Fig. 1.

References

- [1] B. R. Brown, The Organic Chemistry of Aliphatic Nitrogen Compounds, Cambridge University, Cambridge, 2004.
- [2] J. C. Pelletier, A. Khan and Z. Tang, Org. Lett., 4 (2002) 4611-4613.
- [3] X. Li, S. Li, Q. Li, X. Dong, Y. Li, X. Yu and Q. Xu, Tetrahedron, 72 (2016) 264-272.
- [4] M. Çiçek, N. Gürbüz, N. Özdemir, İ. Özdemir, E. İspir, New J. Chem., 45 (2021) 11075-11085.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Anilinin alkollerle N-alkilasyon reaksiyonu için Benzimidazol Ru(II) aren kompleksleri

Funda Doğan Karabekmez^{1,2*} Emine Özge Karaca¹, Nevin Gürbüz^{1,2}, İsmail Özdemir^{1,2}

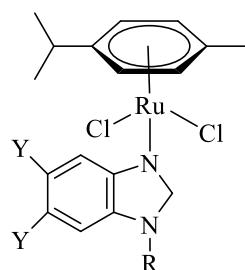
¹Catalysis Research and Application Center, Inönü University, Malatya, Turkey.

²Department of Chemistry, Faculty of Science and Art, Inönü University, Malatya, Turkey.¹

*fudogan21@gmail.com

Aminler, çeşitli biyolojik ve farmakolojik özellikleri nedeniyle, biyoaktif moleküllerde, farmasötiklerde ve doğal ürünlerde yaygın olarak bulunan önemli bir bileşik sınıfıdır. Potansiyel ilaca benzer bileşiklerin yüksek verimli sentezinde ve farmasötik endüstrisinde önemli ara maddeler olarak kullanılıyor olmalarından dolayı C-N bağlarının oluşumu yoluyla *N*-alkillenmiş alifatik veya aromatik aminlerin sentezi için basit ve etkili metodolojiler geliştirmeye artan bir ilgi vardır. [2, 3] Borrowing hidrojen metodolojisi, alkilamin sentezi için yeni, etkili ve alternatif bir tekniktir. Alkillenmiş aminleri elde etmek için alkil halojenürler yerine alkollerin kullanılması, herhangi bir tehlikeli ve/veya atık yan ürün oluşturmadığından ilgi çekici bir yöntemdir (yan ürün olarak sadece H₂O oluşur). [4]

Bu çalışmada [RuCl₂(*N*-alkylbenzimidazole)] (η^6 -*p*-cymene)], Şekil 1. genel formülüne sahip üç yeni rutenum (II) kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu yapıldı. Bu kompleksler, çözücü içermeyen bir ortamda hidrojen borrowing stratejisi kullanılarak anilinin arilmetil alkollerle *N*-alkilasyon için katalizörler olarak test edildi.



Şekil 1.

References

- [1] B. R. Brown, The Organic Chemistry of Aliphatic Nitrogen Compounds, Cambridge University, Cambridge, 2004.
- [2] J. C. Pelletier, A. Khan and Z. Tang, Org. Lett., 4 (2002) 4611-4613.
- [3] X. Li, S. Li, Q. Li, X. Dong, Y. Li, X. Yu and Q. Xu, Tetrahedron, 72 (2016) 264-272.
- [4] M. Çiçek, N. Gürbüz, N. Özdemir, İ. Özdemir, E. İspir, New J. Chem., 45 (2021) 11075-11085.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Comparison of Mo and Mg Incorporation Effect on Nickel-Based Catalysts for Dry Reforming of Biogas

Hale Akansu¹, Mert Yekta Dogan¹, Huseyin Arbag^{1*}, H. Mehmet Tasdemir¹, Nail Yasyerli¹

¹Gazi University, Ankara, Turkey

*harbag@gazi.edu.tr

Syngas is used in many areas such as methanol synthesis, solid-oxide fuel cells, and production of liquid fuels with Fischer-Tropsch synthesis as well. The hydrogen in the syngas is considered an important energy carrier of the near future. Methane and carbon dioxide in biogas can be converted into synthesis gas with the dry reforming reaction. Besides the coke deposition reactions occurring simultaneously with the dry reforming reaction, H₂S in the biogas content can also affect the activity and stability of Ni-based catalysts even at ppb levels [1-4]. In this study, effects of Mo and Mg incorporation on the catalytic activity and stability of nickel-based catalysts in dry reforming of H₂S-containing biogas were investigated. Monometallic Ni (8% Ni by weight) [5] and bimetallic Ni-Mo (1% and 3% Mo by weight) and Ni-Mg (8% Mg by weight) catalysts were synthesized by wet impregnation technique using alumina support which is previously prepared by sol-gel method. The synthesized catalysts were characterized by N₂ adsorption/desorption, XRD, ATR-IR and DRIFTS techniques. N₂ adsorption/desorption and XRD results showed that synthesized catalysts have mesoporous structure with metallic nickel and γ -Al₂O₃ crystalline forms. Catalytic activity tests of the catalysts were performed at 750°C, 1 atm, and in the presence of 2 ppm H₂S. The total flow rate was adjusted to 60 mL/min with equal volumetric flow rates of CH₄, CO₂, and 2 ppm H₂S+Ar. Methane conversion obtained with monometallic Ni catalyst was 77% at the beginning of the activity test. The conversion values decreased to 10% with the addition of 3% Mo, and to 63% with the addition of 8% Mg into the Ni-based catalyst. In the catalytic activity tests performed in the presence of 2 ppm H₂S, the percent decrease in catalytic activities with respect to methane conversion after 4 hours were 15% in monometallic Ni catalyst, 39% in 3% Mo-containing catalyst, and 28% in 8% Mg-containing catalyst.

Acknowledgement: TUBITAK (Grant 218M380) is acknowledged.

References:

- [1] B. Saha, A. Khan, H. Ibrahim, R. Idem, Fuel, 120 (2014) 202-217.
- [2] S. Arora, R. J. R. A. Prasad, The Royal Society of Chemistry Advances, 6:110 (2016) 108668-108688.
- [3] N. Mota, C. Alvarez-Galvan, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, Biofuels, 2:3 (2011) 325-343.
- [4] J. Blanchard, I. Achouri, N. Abatzoglou, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 94:4 (2016) 650-654.
- [5] H. Akansu, H. Arbag, M. Tasdemir, S. Yasyerli, N. Yasyerli, G. Dogu, (2021, February 22-26). Presented at 5th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering, San Francisco, USA.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonu İçin Nikel-Bazlı Katalizöre Mo ve Mg İlavelerinin Etkilerinin Karşılaştırılması

Hale Akansu¹, Mert Yekta Doğan¹, Hüseyin Arbağ^{1*}, H. Mehmet Taşdemir¹, Nail Yaşıyerli¹

¹Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye

*harbag@gazi.edu.tr

Sentez gazı, metanol sentezi, katı oksit yakıt hücreleri, Fischer-Tropsch sentezi ile sıvı yakıtların üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Sentez gazındaki hidrojen, yakın geleceğin önemli bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Biyogazdaki metan ve karbondioksit, kuru reformlanma reaksiyonu ile sentez gazına dönüştürülebilmektedir. Kuru reformlanma reaksiyonu ile aynı anda meydana gelen kok birikimi reaksiyonlarının yanı sıra, biyogaz içeriğindeki H_2S , ppb seviyelerinde bile Ni-bazlı katalizörlerin aktivitesini ve kararlılığını etkilemektedir [1-4]. Bu çalışmada, H_2S içeren biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda nikel-bazlı katalizörlerin katalitik aktivitesi ve kararlılığı üzerine Mo ve Mg ilavesinin etkileri araştırılmıştır. Monometalik Ni (ağırlıkça %8 Ni) [5] ve bimetalik Ni-Mo (ağırlıkça %1 ve %3 Mo) ve Ni-Mg (ağırlıkça %8 Mg) katalizörleri, daha önce sol-jel yöntemiyle hazırlanmış alümina desteği kullanılarak ıslak emdirme tekniği ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon, XRD, ATR-IR ve DRIFTS teknikleri ile karakterize edilmiştir. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon ve XRD sonuçları, sentezlenen katalizörlerin mezogözenekli yapıya ve metalik nikel ve $\gamma-Al_2O_3$ kristal formlarına sahip olduğunu göstermiştir. Katalizörlerin katalitik aktivite testleri $750^{\circ}C$ 'de, 1 atm'de ve 2 ppm H_2S varlığında gerçekleştirilmiştir. Toplam akış hızı, CH_4 , CO_2 ve 2 ppm H_2S+Ar akış hızları eşit olacak şekilde 60 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Aktivite testinin başlangıcında metan dönüşümü monometalik Ni katalizörü ile %77 olarak elde edilmiştir. Dönüşüm değerleri Ni-bazlı katalizöre %3 Mo ilavesiyle %10'a, %8 Mg ilavesiyle %63'e düşmüştür. 2 ppm H_2S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde, 4 saat sonra metan dönüşümüne göre katalitik aktivitedeki yüzde düşüş monometalik Ni katalizörde %15, %3 Mo içeren katalizörde %39 ve %8 Mg içeren katalizörde %28'dir.

Teşekkür: TUBITAK'a (Proje no: 218M380) teşekkür ederiz.

Referanslar:

- [1] B. Saha, A. Khan, H. Ibrahim, R. Idem, Fuel, 120 (2014) 202-217.
- [2] S. Arora, R. J. R. A. Prasad, The Royal Society of Chemistry Advances, 6:110 (2016) 108668-108688.
- [3] N. Mota, C. Alvarez-Galvan, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, Biofuels, 2:3 (2011) 325-343.
- [4] J. Blanchard, I. Achouri, N. Abatzoglou, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 94:4 (2016) 650-654.
- [5] H. Akansu, H. Arbağ, M. Taşdemir, S. Yaşıyerli, N. Yaşıyerli, G. Doğu, (22-26 Şubat 2021). 5th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering'da sunuldu, San Francisco, ABD.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Examination of Postgraduate Thesis in the Field of Catalys In Turkey

İlayda İnceç¹

¹Ankara University, Ankara, Turkey

*incecilayda@gmail.com

The aim of this study is to examine postgraduate theses on catalysis in Turkey and to evaluate them in terms of various variables. This study was carried out using one of the qualitative research methods, the case study design. Data were collected by document analysis technique. The theses to be included in the study were reached as a result of the search made with the terms "catalysis" on the National Thesis Center database of the Council of Higher Education (YÖK), and all the theses reached were included in the research. The number of theses reached in this way is 58 in total, 42 (72.4%) master's and 16 (27.6%) doctoral theses. The postgraduate theses; their types, the language in which the thesis was published, the gender of the author, distribution according to their universities is examined. In the analysis of the data, both, frequency (f) and percentage (%) is used. It has been observed that catalysis studies in graduate theses started in 1993. It has been determined that the studies continue intermittently until 2021, and the frequency varies between 1 and 7 according to years. It was observed that the frequency was highest in 2018 (f=7) and 2012 (f=6). According to the research findings, studies on catalysis were produced in 26 different universities. Most studies were conducted at Istanbul Technical University (f=5) and Middle East Technical University (f=5). 56.3% of doctoral theses are in English, 43.8% are in Turkish; 21.4% of master's theses are in English and 78.6% are in Turkish. 50% male (f=8), 50% female (f=8) of the doctoral students; 50% of graduate students are male (f=21), 50% female (f=21) female. Postgraduate theses on catalysis were conducted 33 in chemistry, 17 in chemical engineering, 3 in physics engineering, 1 in bioengineering, 1 in energy systems engineering, 1 in Molecular Biology-Genetics and Biotechnology, and 1 in Nanoscience and Nanoengineering.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Kataliz Konusunda Türkiye'de Yapılan Lisansüstü Tezler Üzerine Bir Değerlendirme

İlayda İnceç¹

¹Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

*inceciliayda@gmail.com

Bu çalışmanın amacı, Türkiye’de kataliz ile ilgili lisansüstü tezleri inceleyerek çeşitli değişkenler açısından değerlendirmektir. Bu çalışmada nitel araştırma yöntemlerinden, durum çalışması deseni kullanılmıştır. Veriler doküman analizi tekniği ile toplanmıştır. Çalışmaya dâhil edilecek tezlere, Yükseköğretim Kurulu (YÖK) Ulusal Tez Merkezi veri tabanı üzerinden “kataliz” terimleri ile yapılan tarama sonucunda ulaşılmıştır ve ulaşılan tüm tezler araştırmaya dahil edilmiştir. Bu şekilde ulaşılan tez sayısı 42 (%72,4) yüksek lisans ve 16 (%27,6) doktora tezi olmak üzere toplam 58 adettir. Lisansüstü tezler; üniversitelere, tezin yayınlandığı dile, yazarın cinsiyetine ve konularına göre değerlendirilmiştir. Verilerin çözümlenmesinde frekans (f) ve yüzde (%)’den yararlanılmıştır. Lisansüstü tezlerde kataliz çalışmalarının 1993 yılında başladığı görülmüştür. 2021 yılına kadar kesikli olarak çalışmaların devam ettiği, yıllara göre frekansın 1 ile 7 aralığında değiştiği belirlenmiştir. 2018 (f=7) ve 2012 (f=6) yıllarda frekansın en yüksek olduğu görülmüştür. Araştırma bulgularına göre 26 farklı üniversitede kataliz ile ilgili çalışmaların üretilmiştir. En çok çalışmanın İstanbul Teknik Üniversitesi (f=5) ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi (f=5)’nde yapılmıştır. Doktora tezlerinin %56,3’ü İngilizce, %43,8’i Türkçe; yüksek lisans tezlerinin %21,4’ü İngilizce, %78,6’sı Türkçe’dir. Doktora yapanların %50’si erkek (f=8), %50’si kadın(f=8); yüksek lisans yapanların %50’si erkek (f=21), %50’si kadın(f=21) kadındır. Kataliz ile ilgili lisans üstü tezlerin 33’ü kimya, 17’si kimya mühendisliği, 3’ü fizik mühendisliği, 1’, biyomühendislik, 1’i enerji sistemleri mühendisliği, 1’i Moleküller Biyoloji-Genetik ve Biyoteknoloji ve 1’i Nanobilim ve Nanomühendislik’té yürütülmüştür.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Investigation of carbon supported PdCu catalyst activity in glycerol electrooxidation

Kübranur Ağtoprak^{1}, Merve Doğan Özcan¹, Ayşe Nilgün Akin¹, Ramiz Gültekin Akay¹*

¹*Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye*

**kubranuragtoprak@gmail.com*

Fuel cells, as an alternative technology to reduce dependence on fossil fuels, have an important role today for a cleaner environment. The R&D studies in fuel cell technology has been increased over the last 20 years to improve air quality and reduce CO₂ emissions [1]. Glycerol, as a fuel and a by-product of biodiesel production, has the advantages of being cheap, readily available, and non-toxic. Therefore, glycerol fuel cells are of importance to evaluate glycerol as an environmental-friendly fuel. In this regard, the anode catalysts studied in literature on the glycerol electro-oxidation reaction (GOR) are mainly Pt, Pd, Au, Cu, Zn on various supports [2-3]. Also, it was reported that Pd and Cu help to reduce the cost and increase the glycerol activity in GOR.

In this study, PdCu/C (wt.%20 PdCu) and Pd/C (wt.%20 Pd) catalysts were prepared via microwave assisted polyol method and tested for glycerol electro-oxidation reaction. Pd acetate, copper chloride and carbon were dissolved in ethylene glycol prior to NaBH₄ addition. Later, the solution was heated in a microwave oven for 150 seconds at 700 W and aged in an ice-water bath for 24h. The solution was filtered and washed three times and dried in an oven at 80 °C for 18h. Characterization of the catalysts was performed by X-ray diffraction, electrochemical active surface area, cyclic voltammetry, and chronoamperometry. The GOR activity of the catalysts was found to be 27.03 mA/cm² and 7.88 mA/cm² for PdCu/C and Pd/C, respectively.

References

- [1] N.V. Rees, R.G. Compton, J Solid State Electrochem, 15:20 (2011) 95-100.
- [2] D.F.Q. Pulido, M.V.T. Kortenaar, J.L. Hurink, G.J.M. Smit, Trends Green Chem., 3:1 (2017).
- [3] Z. Zhang, L. Xin, J. Qi, D.J. Chadderton, W. Li, Applied Catalysis B: Environmental, 136-137 (2013) 29-39.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Karbon destekli PdCu katalizör aktivitesinin gliserol elektrooksidasyonunda incelenmesi

Kübranur Ağtoprak^{1}, Merve Doğan Özcan¹, Ayşe Nilgün Akin¹, Ramiz Gültekin Akay¹*

¹*Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye*

**kübranuragtoprak@gmail.com*

Fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak için alternatif bir teknoloji olan yakıt pilleri, daha temiz bir çevre için günümüzde önemli bir role sahiptir. Yakıt hücresi teknolojisindeki Ar-Ge çalışmaları, hava kalitesini iyileştirmek ve CO₂ emisyonlarını azaltmak için son 20 yılda artnmıştır [1]. Gliserol, bir yakıt ve biyodizel üretiminin bir yan ürünü olarak, ucuz olması, kolayca bulunabilmesi ve toksik olmaması gibi avantajlara sahiptir. Bu nedenle, gliserol yakıt pilleri, çevre dostu bir yakıt olarak gliserolü değerlendirmek için önemlidir. Literatürde gliserol elektro-oksidasyon tepkimesi (GOR) üzerine çalışılan anot katalizörleri, çeşitli destekler üzerinde başlıca Pt, Pd, Au, Cu ve Zn'dir [2-3]. Ayrıca, literatürde Pd ve Cu'nun GOR'da maliyeti düşürmeye ve gliserol aktivitesini artırmaya yardımcı olduğu bildirilmiştir.

Bu çalışmada, mikrodalga destekli poliol yöntemi ile PdCu/C (ağ.%20 PdCu) ve Pd/C (ağ.%20 Pd) katalizörleri hazırlanmış ve gliserol elektro-oksidasyon tepkimesi için test edilmiştir. Paladyum asetat, bakır klorür ve karbon, NaBH₄ ilavesinden önce etilen glikol içinde çözülmüştür. Daha sonra, çözelti mikrodalga fırında 150 saniye boyunca 700 W'da ısıtıldıktan sonra su-buz banyosunda 24 saat olgunlaştırılmıştır. Çözelti süzülüp üç kez yıkandıktan sonra 18 saat boyunca 80°C'de kurutulmuştur. Katalizörlerin karakterizasyonu, X-ışını kırınımı, elektrokimyasal aktif yüzey alanı, döngüsel voltametri ve kronoamperometri ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin GOR aktivitesinin sırasıyla PdCu/C ve Pd/C için 27.03 mA/cm² ve 7.88 mA/cm² olduğu bulunmuştur.

Referanslar

- [1] N.V. Rees, R.G. Compton, J Solid State Electrochem, 15:20 (2011) 95-100.
- [2] D.F.Q. Pulido, M.V.T. Kortenaar, J.L. Hurink, G.J.M. Smit, Trends Green Chem., 3:1 (2017).
- [3] Z. Zhang, L. Xin, J. Qi, D.J. Chadderton, W. Li, Applied Catalysis B: Environmental, 136-137 (2013) 29-39.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Room Temperature Reducibility of Palladium Supported on Titania

Melis Yarar¹, Deniz Üner¹

¹Middle East Technical University, Chemical Engineering Department, 06531, Ankara, Turkey

*melisy@metu.edu.tr

Due to its versatility, Pd is a widely sought catalyst for industrial and laboratory scale reactions. It is also used as a reduction promoter for oxides that are not amenable to reduction under mild conditions by themselves. In order to establish a fundamental basis for the reduction promotion and clarify the confusion on Pd reduction in the literature the Temperature Programmed Reduction (TPR) characteristics of supported Pd is investigated.

Pd is known to be exist in PdO form and reduced to metallic Pd and Pd hydride phase upon exposure to hydrogen flow. Despite Chou et al. (2001) showed that PdO in pure form reduced at a temperature lower than 300K and hydride phase is formed after the complete bulk reduction [1], many in supported Pd literature assigned a TPR peak that was recorded at a temperature higher than Pd hydride decomposition peak, consequently claiming that hydride can be formed and decomposed without full reduction of bulk species. In this work we carried out a detailed quantitative analysis of 1%Pd/TiO₂ TPR peaks to prove that reduction of PdO and formation of hydride phase are completed at 285K and concluded that all the peaks following hydride decomposition peak must be related to the reduction or a related event over the support. Further quantitative analysis revealed, in fact, nearly 70% of titania surface is reduced at 295K, which proved, Pd can be used as a low temperature reduction promoter to produce black titania equivalents at milder conditions. On the other hand, peaks following hydride decomposition at 595K and 796K were assigned to further surface reduction and 2.74% bulk titania reduction, respectively. The TPR measurements that were substantiated by Raman Spectroscopy measurements as well as in situ EPR (Electron Paramagnetic Resonance) Spectroscopy will be presented.

Reference

- [1] C.W. Chou, S.J. Chu, H.J. Chiang, C.Y. Huang, C.J. Lee, S.R. Sheen, T.P. Perng, C.T. Yeh, Temperature-programmed reduction study on calcination of nano-palladium, J. Phys. Chem. B. 105 (2001) 9113–9117. <https://doi.org/10.1021/jp011170g>.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara
Paladyum Destekli TiO₂'nin Oda Sıcaklığında İndirgenebilirliği

Melis Yarar¹, Deniz Üner¹

¹*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06531, Ankara, Turkey*

**melisy@metu.edu.tr*

Paladyum çok yönlülüği sayesinde birçok endüstriyel ve laboratuvar ölçekli reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır. Paladyum ayrıca, normal şartlarda kendi kendilerine kolayca indirgenemeyen oksitler için indirgenmeyi destekleyici görevde kullanılabilir. Bu görevi temel olarak anlamak ve literatürdeki Pd indirgenmesilarındaki kafa karışıklığını gidermek için Pd destekli oksitlerin karakteristik indirgenme yapıları Sıcaklık Programlı İndirgenme Deneyleri (TPR) ile incelenmiştir.

Pd'un normal koşullarda oksitlenmiş olarak, PdO formunda, bulunduğu ve hidrojen gazına maruz bırakıldığından Pd metali ve Pd hidrit formlarına indirgendiği bilinmektedir. Chou, Chu, Chiang (2001) tarafından saf formunda PdO'in 300K altı sıcaklıklarda tamamen indirgendiği ve hidrit fazının indirgenme sonucu olduğu gösterilmiş olsa da, desteklenmiş Pd literatüründe birçok çalışma Pd hidrit pikinden daha yüksek bir sıcaklıkta kaydedilmiş bir TPR pikini PdO indirgenmesi olarak adlandırmaktadır. Bu şekilde, Pd-H fazlarının mevcut PdO'in tamamen indirgenmeden de oluşabileceğini iddia etmektedirler. Bu çalışmada, 1%Pd/TiO₂ örneğinin TPR piklerinin detaylı bir nicel analizini PdO indirgenmesi ve PdH oluşumunun 289K'de tamamlandığını kanıtlamak için sunuyoruz ve PdH pikinden sonra gelen tüm piklerin destek ile ilgili olayları temsil ettiği sonucuna ulaşıyoruz. Daha ileri nicel analizin gösterdiği üzere 295K'de TiO₂ yüzeyinin yaklaşık %70'lik kısmı indirgenmesini tamamlıyor, bu da Pd'un düşük sıcaklıklarda indirgenme destekleyici olarak kullanılarak daha ılımlı koşullarda "Siyah TiO₂" eşdeğeri örnekler üretilip eğilimini kanıtlamaktadır. Ayrıca, hidrit pikini takip eden, 595K ve 796K sıcaklıklarında maksimuma ulaşan pikler sırasıyla geri kalan yüzeyin indirgenmesi ve TiO₂ iç yapısının %2.74'ünün indirgenmesi olarak atanmıştır. TPR sonuçları Raman Spektroskopisi ve "in-situ" EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) Spektroskopisi ile desteklenerek sunulacaktır.

Referans

- [1] C.W. Chou, S.J. Chu, H.J. Chiang, C.Y. Huang, C.J. Lee, S.R. Sheen, T.P. Perng, C.T. Yeh, Temperature-programmed reduction study on calcination of nano-palladium, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 9113–9117. <https://doi.org/10.1021/jp011170g>.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

The Role of Stable Bicarbonate Formation on the Loss of Photocatalytic Activity in Grout Media

Mert Mehmet Oymak¹ and Deniz Üner^{2}*

¹Üsküdar University, İstanbul, Turkey

²Middle East Technical University, Ankara, Turkey

*e-mail: uner@metu.edu.tr

In this study, we report the photocatalytic activity of TiO₂ monitored by benzene oxidation in the grout medium. The results of the batch reaction tests indicated that the activity of TiO₂ coated on grout was substantially less than TiO₂ coated on a glass substrate. To investigate the reason, CO₂ adsorption on these samples were monitored by DRIFTS. Almost no carbonate-bicarbonate formation was observed on pure grout. TiO₂ facilitates carbonate-bicarbonate formation. However, they are not stable under soft vacuum conditions on pure TiO₂. Grout-TiO₂ usage stabilizes carbonate-bicarbonates under vacuum. Since similar results are observed with TiO₂-coated and in bulk samples, the reason may be high alkaline environment of grout, which stabilizes carbonate-bicarbonates on active sites of TiO₂ and leads to activity loss.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Derz Dolgusu Yapısındaki Fotokatalitik Aktivite Kaybında Kararlı Bikarbonat

Oluşumunun Rolü

Mert Mehmet Oymak¹ and Deniz Üner^{2}*

¹Üsküdar Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

²Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

*e-mail: uner@metu.edu.tr

Bu çalışmada benzen oksidasyonu yoluyla izlenen derz dolgu yapısının içindeki TiO₂ yapılarının fotokatalitik aktivitesi bildirilmektedir. Kesikli reaktör testleri sonuçları Titanyum dioksitin derz yapısındaki fotokatalitik aktivitesinin cam kaplaması ile karşılaşıldığında ciddi oranda azaldığını göstermiştir. Bu durumun anlaşılması için DRIFTS cihazı kullanılarak örnekler CO₂ adsorblama deneyleri yapılmıştır. Saf derzde karbonat-bikarbonat oluşumu yok denecek kadar azdır. TiO₂ karbonat-bikarbonat oluşumunu artırmasına rağmen hafif vakum durumunda saf TiO₂ yüzeyinde oluşan yapıların sabit olmadığı görülmüştür. Derz-TiO₂ yapılarının birlikte kullanımı karbonat-bikarbonat yapılarını vakum altında bile daha stabil kılar. Benzer sonuçlar TiO₂ hem yüzeydeyken hem de yığın içinde iken gözlendiğinden dolayı, aktivite kaybının nedeni derz dolgusunun oluşturduğu alkali ortamının karbonat-bikarbonat yapılarını TiO₂ aktif yüzeylerinde kararlı kılması olabilir.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Synthesis of LaFeO₃ Catalyst for Electrocatalytic Ammonia Production

Merve Çelik Özcan¹, Büşra Eryıldırım^{1,2}, Onur Öztürk², Nuray Oktar¹, Doruk Doğu^{2,3}*

¹*Gazi University, Chemical Engineering Department, Ankara, Turkey*

²*Atılım University, Metallurgical and Materials Engineering Department, Ankara, Turkey*

³*Atılım University, Metal Forming Center of Excellence, Ankara, Turkey*

*doruk.dogu@atilim.edu.tr

Ammonia is a valuable chemical used in the fertilizer, pharmaceutical, textile, food industries, and in the manufacture of explosives, and is also an energy carrier. Ammonia production is traditionally carried out by the Haber-Bosch process from H₂ and N₂ using Fe-based catalysts under temperature range of 400–500 °C and 200–250 bar high pressure reaction conditions [1,2]. Among the alternative technologies in ammonia production, electrocatalytic ammonia production provides high energy efficiency by eliminating thermodynamic limitations and high operating pressures and stands out by simplifying reactor design [2,3]. In the electrocatalytic ammonia production process where solid-state electrolytes are used, it is very important to develop the active catalyst and the membrane electrode assemblies (MEAs) formed as anode/electrolyte/cathode. The catalyst to be used in the electrolyte system must be active for ammonia production, have high ionic and electrical conductivity, and high thermal stability under operating conditions. It is an important parameter that the thermal expansion coefficient of the catalyst is compatible with the electrolyte material. Perovskite structured materials have the potential to have these properties, and their properties can be adjusted by doping various metals to their structure. In this study, it is aimed to develop a cathode catalyst that can be used for ammonia production in the oxide conducting electrolyte system in the presence of yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte. For the production of ammonia using solid oxide electrolyte, perovskite type LaFeO₃ attracts attention as an active and selective cathode catalyst with high ionic and electrical conductivity and being compatible with YSZ electrolyte. TG and XRD analyzes were performed to determine the calcination temperature and crystal structure of the synthesized cathode catalyst, respectively.

Acknowledgement:

This project is funded by Atılım University Research Support Program (Project no: ATÜ-ADP-2021-03).

References

- [1] Duan, Y. Chen, Y. Tang, K. A. M. Gasem, P. Wan, D. Ding, M. Fan. Prog. Energy Combust. Sci. 81 (2020) 100860.
- [2] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 14576-14594.
- [3] S. Gunduz, D. J. Deka, U. S. Ozkan. J Catal, 387 (2020) 207-216.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Elektrokatalitik Amonyak Üretimi İçin LaFeO₃ Katalizörünün Sentezi

Merve Çelik Özcan¹, Büşra Eryıldırım^{1,2}, Onur Öztürk², Nuray Oktar¹, Doruk Doğu^{2,3}*

¹*Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye*

²*Atılım Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye*

³*Atılım Üniversitesi, Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi, Ankara, Türkiye*

*doruk.dogu@atilim.edu.tr

Amonyak gübre, ilaç, tekstil, gıda endüstrilerinde ve patlayıcıların üretiminde değerli bir kimyasal olmanın yanı sıra enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Geleneksel olarak amonyak üretimi Fe içerikli katalizörler varlığında H₂ ve N₂'den 400–500 °C sıcaklık ve 200-250 bar yüksek basınç gerektiren reaksiyon koşullarında Haber-Bosch süreci ile gerçekleştirilmektedir [1,2]. Amonyak üretiminde alternatif teknolojiler arasında yer alan elektrokatalitik amonyak üretimi termodinamik sınırlamaları ve yüksek çalışma basınçlarını ortadan kaldırarak yüksek enerji verimliliği sağlamakta ve reaktör tasarımını basitleştirmesiyle öne çıkmaktadır [2,3]. Katı hal elektrolitlerin kullanıldığı elektrokatalitik amonyak üretim sürecinde aktif katalizörün ve anot/elektrolit/katot şeklinde oluşturulan membran elektrot grubunun (MEG) geliştirilmesi oldukça önemlidir. Elektrolit sisteminde kullanılacak olan katalizörün amonyak üretimi için aktif olması, iyonik ve elektriksel iletkenliğinin yüksek olması ve çalışma şartlarında yüksek termal dayanım ve kararlılığa sahip olması gerekmektedir. Katalizör ile elektrolit malzemesinin termal genleşme katsayısının uyumlu olması da önemlidir. Perovskit yapılı malzemeler bu özelliklere sahip olma potansiyeline sahiptir ve perovskitlerin özellikleri yapısına çeşitli metallerin katkılanması ile ayarlanabilmektedir. Bu çalışmada, itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) elektrolit varlığında oksit iletken elektrolit sisteminde amonyak üretimi için kullanılabilen katot katalizörünün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Katı oksit elektrolit kullanarak amonyak üretimi için perovskit tipi LaFeO₃ yüksek iyonik ve elektrik iletkenliğine sahip, YSZ elektroliti ile uyumlu, aktif ve seçici katot katalizörü olarak dikkat çekmektedir. Çalışma kapsamında, perovskit tipi LaFeO₃ katot katalizörü sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katot katalizörünün kalsinasyon sıcaklığını ve kristal yapısını belirlemek için TG ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Teşekkür:

Bu çalışma Atılım Üniversitesi Araştırma Destek Programı kapsamında desteklenmektedir (Proje no: ATÜ-ADP-2021-03).

Kaynaklar

[1] Duan, Y. Chen, Y. Tang, K. A. M. Gasem, P. Wan, D. Ding, M. Fan. Prog. Energy Combust. Sci. 81 (2020) 100860.

[2] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 14576-14594.

[3] S. Gunduz, D. J. Deka, U. S. Ozkan. J Catal, 387 (2020) 207-216.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Effect of Hydrothermal Synthesis Temperature of NiCe/MgAl on Catalytic Activity at Oxy-Steam Reforming of Biogas

*Merve Doğan Özcan¹** and *Ayşe Nilgün Akgün¹*

¹Kocaeli University, Kocaeli, Turkey

*mervedoganozcan@gmail.com

Biogas, an attractive renewable energy source, is mainly derived by anaerobic fermentation of organic wastes from different resources. Also, biogas is mainly composed of CH₄ and CO₂ that can be reformed on a suitable catalyst to syngas for downstream Fischer–Tropsch synthesis for producing chemicals such as methanol. Among different reforming reactions, oxy-steam reforming (OSR) reduces sintering and carbon deposition on the catalyst and high energy consumption with the inclusion of O₂ and H₂O in the process [1]. From the catalytic point of view, high surface area, coke deposition resistance, thermal stability, and economical catalysts are needed for OSR. Therefore, Nickel-based catalysts have attracted extensive attention in OSR due to their high activity and low cost compared to noble metals [2].

In this work, NiCe/MgAl, wt.% 10 Ni and wt.% 2.5 Ce (Ni₁₀Ce_{2.5}/MgAl), was prepared and tested in oxy-steam reforming of model biogas to syngas. Firstly, MgAl hydrotalcite-like support with Mg:Al molar ratio of 3 was synthesized by hydrothermal method at different temperatures (100 °C - 150 °C - 170 °C - 200 °C). In addition, active metal loadings of Ni and Ce were performed by sequential impregnation technique. All the catalysts were tested in a downflow fixed-bed quartz reactor system at varying reaction temperatures of 600 °C, 700 °C and 800 °C under atmospheric pressure. The feed gas molar ratios of CH₄/CO₂/O₂/H₂O = 1/0.67/0.1/0.3 were selected throughout all runs. Effects of hydrothermal synthesis temperature of MgAl hydrotalcite-like support were discussed based on product distribution. All fresh and spent catalysts were characterized by XRD, BET, ICP-OES and XPS analyses.

References

- [1] X. Zhao, H. T. Ngo, D. M. Walker, D. Weber, D. Maiti, U. Cimenler, A. D. Petrov, B. Joseph, J. N. Kuhn, Chemical Engineering Communications, 205 (2018) 1129-1142.
- [2] A. V. P. Lino, Y. N. C. Calderon, V. R. Mastelaro, E. M. Assaf, J. M. Assaf, Applied Surface Science, 481 (2019) 747-760.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

NiCe/MgAl Katalizörünün Hidrotermal Hazırlama Sıcaklığının Biyogazın Oksi-Buhar Reformlamasındaki Katalitik Aktivitesine Etkisi

Merve Doğan Özcan¹* ve Ayşe Nilgün Akin¹

¹Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye

*mervedoganozcan@gmail.com

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyogaz, temel olarak farklı kaynaklardan oluşan organik atıkların anaerobik fermantasyonu ile elde edilir. Ayrıca, biyogaz çoğunlukla CH₄ ve CO₂'den oluştugundan dolayı, Fischer-Tropsch sentezi ile metanol gibi kimyasallar üretmek için uygun bir katalizör üzerinde sentez gazına dönüştürülebilir. Farklı reformlama tepkimeleri arasında oksi-buhar reformlama (OSR) sisteme O₂ ve H₂O'nun dahil edilmesiyle, sinterleşmeyi, katalizör üzerinde karbon birikimini ve yüksek enerji tüketimini azaltır [1]. Bununla birlikte, OSR için yüksek yüzey alanı, kok birikim direnci ve termal kararlılık özelliklerine sahip ekonomik katalizörler gereklidir. Bu nedenle, nikel temelli katalizörler, değerli metallere kıyasla yüksek aktiviteleri ve düşük maliyetleri nedeniyle OSR'de büyük ilgi görmektedir [2].

Bu çalışmada, NiCe/MgAl, ağı.%10 Ni ve ağı.%2,5 Ce (Ni₁₀Ce_{2,5}/MgAl), katalizörü hazırlanmış ve model biyogazdan OSR ile sentez gazı üretiminde test edilmiştir. İlk olarak Mg:Al mol oranı 3 olan MgAl hidrotalsit benzeri destek hidrotermal yöntemle farklı sıcaklıklarda (100 °C - 150 °C - 170 °C - 200 °C) hazırlanmıştır. Ayrıca sıralı emdirme yöntemi ile Ni ve Ce metal yüklemeleri gerçekleştirılmıştır. Tüm katalizörler, atmosferik basınç altında ve farklı tepkime sıcaklıklarında (600 °C, 700 °C ve 800 °C) aşağı akışlı sabit yataklı bir kuvars reaktör sisteminde test edilmiştir. Tüm aktivite testlerinde, CH₄/CO₂/O₂/H₂O = 1/0,67/0,1/0,3 besleme gazı mol oranları seçilmiştir. Ürün dağılımı dikkate alınarak MgAl hidrotalsit benzeri desteği hidrotermal hazırlama sıcaklığının etkileri tartışılmıştır. Tüm indirgenmiş ve kullanılmış katalizörler XRD, BET, ICP-OES ve XPS analizleri ile karakterize edilmiştir.

Referanslar

- [1] X. Zhao, H. T. Ngo, D. M. Walker, D. Weber, D. Maiti, U. Cimenler, A. D. Petrov, B. Joseph, J. N. Kuhn, Chemical Engineering Communications, 205 (2018) 1129-1142.
- [2] A. V. P. Lino, Y. N. C. Calderon, V. R. Mastelaro, E. M. Assaf, J. M. Assaf, Applied Surface Science, 481 (2019) 747-760.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Half-sandwich Ru(II) arene complexes bearing benzimidazole ligands for the N-alkylation reaction of aniline with alcohols in a solvent-free medium

Metin Çicek^{1,2*}, Nevin Gürbüz^{2,3}, Namık Özdemir⁴, İsmail Özdemir^{2,3}, Esin İspir¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Arts, Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş, Turkey.

²Catalysis Research and Application Center, Inönü University, Malatya, Turkey.

³Department of Chemistry, Faculty of Science and Art, Inönü University, Malatya, Turkey.

⁴Ondokuz Mayıs University, Faculty of Education, Department of Mathematics and Science Education, Samsun, Turkey

*metincicek2763@gmail.com

In organic chemistry, amines are among the most important building blocks because they are essential precursors in the preparation of a wide range of pharmacologically significant therapeutic agents, natural products and agrochemicals.[1,2] There is growing interest in developing simple and effective methodologies for the synthesis of *N*-alkylated aliphatic or aromatic amines through the formation of C-N bonds. The borrowing hydrogen methodology is a new, effective and alternative technique for alkylamine synthesis.

To the best of our knowledge, studies on using ruthenium(II) complexes bearing N-coordinated benzimidazole in the alkylation of amines with alcohols are rare in the literature.[3,4] So, in the present study, we now describe the synthesis and characterization of three novel ruthenium(II) complexes of the general formula [RuCl₂(*N*-alkylbenzimidazole) (η^6 -*p*-cymene)], Fig. 1. These complexes were tested as catalysts for the *N*-alkylation of aniline with arylmethyl alcohols using the hydrogen borrowing strategy in a solvent-free medium.

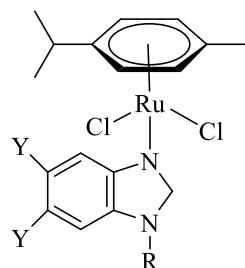


Fig. 1.

References

- [1] S. Hu, D. Tat, C. A. Martinez, D. R. Yazbeck and J. Tao, Org. Lett., 7 (2005) 4329-4331.
- [2] A. Zhu, W. Zhan, Z. Liang, Y. Yoon, H. Yang, H. E. Grossniklaus, J. Xu, M. Rojas, M. Lockwood, J. P. Snyder, D. C. Liotta and H. Shim, J. Med. Chem., 53 (2010) 8556-8568.
- [3] O. Dayan, M. Tercan, N. Özdemir, J. Mol. Struct., 1123 (2016) 35-43.
- [4] E. Sindhuja and R. Ramesh, Tetrahedron Lett., 55 (2014) 5504-5507.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Benzimidazol ligandı içeren Half-sandwich Ru(II) aren kompleks katalizörlüğünde çözucusuz ortamda anilinin N-alkilasyon reaksiyonu

Metin Çiçek^{1,2*}, Nevin Gürbüz^{2,3}, Namık Özdemir⁴, İsmail Özdemir^{2,3}, Esin İspir¹

¹*Department of Chemistry, Faculty of Science and Arts, Kahramanmaraş Sütçü İmam University,
Kahramanmaraş, Turkey.*

²*Catalysis Research and Application Center, Inönü University, Malatya, Turkey.*

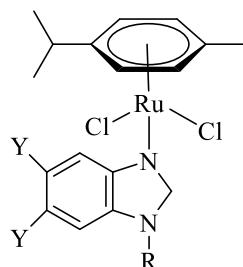
³*Department of Chemistry, Faculty of Science and Art, Inönü University, Malatya, Turkey.*

⁴*Ondokuz Mayıs University, Faculty of Education, Department of Mathematics and Science Education, Samsun,
Turkey*

*metincicek2763@gmail.com

Organik kimyada, aminler çeşitli farmakolojik açıdan önemli terapötik ajanların, doğal ürünlerin ve zirai kimyasalların hazırlanmasında temel öncüler oldukları için önemli yapı taşları arasındadırlar.[1,2] Bu nedenle C-N bağlarının oluşumu yoluyla *N*-alkillenmiş alifatik veya aromatik aminlerin sentezi için basit ve etkili yöntemler geliştirmeye artan bir ilgi vardır. Borrowing hidrojen metodolojisi, alkilaminlerin sentezi için yeni, etkili ve alternatif bir tekniktir.

Bildiğimiz kadariyla, literatürde aminlerin alkollerle alkilasyonunda *N*-koordine benzimidazol içeren rutenum(II) komplekslerinin kullanımına ilişkin çalışmalar nadirdir.[3,4] Bu nedenle, bu çalışmada, genel formülü [RuCl₂(*N*-alkilbenzimidazol) (η^6 -*p*-simen)] olan Şekil 1. üç yeni rutenum(II) kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu yapıldı. Sentezlenen kompleksler, çözücü içermeyen bir ortamda Borrowing hidrojen yöntemi kullanılarak anilinin arilmetyl alkollerle *N*-alkilasyonunda aktif katalizörler olduğu görüldü.



Şekil 1.

Referanslar

- [1] S. Hu, D. Tat, C. A. Martinez, D. R. Yazbeck and J. Tao, Org. Lett., 7 (2005) 4329-4331.
- [2] A. Zhu, W. Zhan, Z. Liang, Y. Yoon, H. Yang, H. E. Grossniklaus, J. Xu, M. Rojas, M. Lockwood, J. P. Snyder, D. C. Liotta and H. Shim, J. Med. Chem., 53 (2010) 8556-8568.
- [3] O. Dayan, M. Tercan, N. Özdemir, J. Mol. Struct., 1123 (2016) 35-43.
- [4] E. Sindhuja and R. Ramesh, Tetrahedron Lett., 55 (2014) 5504-5507.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Pd(II) complexes bearing N-alkyl benzimidazole ligands for the C-H bond activation

Metin Çiçek^{1,2*}, Nevin Gürbüz^{2,3}, Esin İspir¹, İsmail Özdemir^{2,3}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Arts, Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş, Turkey.

²Catalysis Research and Application Center, İnönü University, Malatya, Turkey.

³Department of Chemistry, Faculty of Science and Art, İnönü University, Malatya, Turkey.

[*metincicek2763@gmail.com](mailto:metincicek2763@gmail.com)

The formation of aryl-aryl (Ar-Ar^l) bonds and heteroaryl (Ar-Het and Het-Het^l) analogues is an important transformation in organic synthesis due to number of compounds containing these moieties in the pharmaceutical and other industries. Traditional methods for the introduction of the Ar- Ar^l bond (e.g., Suzuki- Miyaura, Stille, Negishi and other named reactions) suffer from drawbacks as they require the installation of activating groups on both coupling partners. The associated waste (B, Sn, Zn-based) is also a major problem for the pharmaceutical and other industries. A modern, efficient and environmentally friendly alternative is termed Direct Arylation (DA). Through catalytic C-H activation, DA avoids the preactivation steps, establishing a convenient pathway to arylated compounds in terms of atom economy and environmental impact [1-2]. Transition metal catalysts, in particular palladium, have become a powerful strategy to directly access complex molecules [3-4]. Hence, in the present study, we describe the synthesis and characterization of novel palladium(II) complexes of the general formula [PdCl₂(N-alkylbenzimidazole)] (Fig. 1). These complexes were tested as catalysts for C-H bond activation reactions of heteroaromatic compounds.

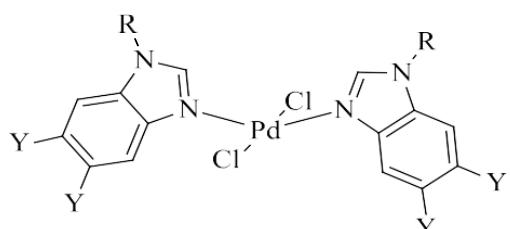


Fig. 1.

References

- [1] R. Cano, J. M. Pérez, D. J. Ramón, and G. P. McGlacken, Tetrahedron, 72 (2016) 1043–1050.
- [2] W. Hong, Y. Qiu, Z. Yao, Z. Wang, and S. Jiang, Tetrahedron Lett., 52 (2011) 4916–4919.
- [3] J. Chen, C. Bai, H. Ma, D. Liu, and Y. S. Bao, Chinese Chem. Lett., 32 (2021) 465469.
- [4] S. Lasmari, N. Gürbüz, R. Boulcina, N. Özdemir, İ. Özdemir, Polyhedron, 199 (2021) 115091–115099.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

C-H bağ aktivasyonu için N-alkil benzimidazol ligandları içeren Pd(II) kompleksleri

Metin Çicek^{1,2*}, Nevin Gürbüz^{2,3}, Esin İspir¹, İsmail Özdemir^{2,3}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Arts, Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş, Turkey.

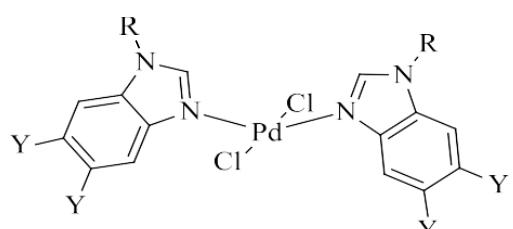
²Catalysis Research and Application Center, Inönü University, Malatya, Turkey.

³Department of Chemistry, Faculty of Science and Art, Inönü University, Malatya, Turkey.

[*metincicek2763@gmail.com](mailto:metincicek2763@gmail.com)

Farmakolojik ve diğer endüstrilerde, Aril-Aril (Ar-Ar¹) bağları ve bunların analogu olan heteroaril (Ar-Het and Het-Het¹) oluşumu fazla bulunmasından dolayı organik sentezlerde önemli bir dönüşümdür. Ar-Ar¹ bağ oluşumu için geleneksel metodlarda (Suzuki- Miyaura, Stille, Negishi ve diğer adlı tepkimeler) bağlanması rol alan her iki türün aktiflenme gerektirmesi bir dezavantajdır. Bu eşleşmelerde oluşan atıklar (B, Sn, Zn-esaslı) ilaç ve diğer endüstriler için başlıca problemdir. Modern, etkili ve çevre dostu bir alternatif yöntem Direkt Arilasyon (DA) olarak adlandırılır.

Katalitik C-H aktivasyonu ile arilenmiş bileşikler atom ekonomi ve çevre dostu yöntemle öaktivasyon basamakları gerektirmeden gerçekleştirilmektedir.[1-2]. Geçiş metal katalizörleri, özellikle palladyum kompleks moleküllerin sentezi için önemli bir strateji haline gelmiştir.[3-4]. Bundan dolayı, bu çalışmada, genel formülü [PdCl₂(N-alkilbenzimidazol)] olan yeni palladyum(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonunu tanımladı (Şekil 1). Bu kompleksler heteroaromatik bileşiklerin C-H bağ aktivasyon tepkimelerinde katalizör olarak test edildi.



Şekil 1.

References

- [1] R. Cano, J. M. Pérez, D. J. Ramón, and G. P. McGlacken, Tetrahedron, 72 (2016) 1043–1050.
- [2] W. Hong, Y. Qiu, Z. Yao, Z. Wang, and S. Jiang, Tetrahedron Lett., 52 (2011) 4916–4919.
- [3] J. Chen, C. Bai, H. Ma, D. Liu, and Y. S. Bao, Chinese Chem. Lett., 32 (2021) 465469.
- [4] S. Lasmari, N. Gürbüz, R. Boulcina, N. Özdemir, İ. Özdemir, Polyhedron, 199 (2021) 115091–115099.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Determination of Damaged Starch Amount Based on Iodine Detection by Graphene Based Electrodes

Yildirim, N^{1}, and Tapan, N. A²,*

Gazi University, Chemical Engineering Department, Ankara, Turkey

**nilufer.yildirim@gazi.edu.tr*

Damaged starch ratio determines the amylolytic activity in the flour which dominates the physical quality standard of the final product like color, strength etc.[1,2,3]. In the food industry, amperometric method which is based on the amount of iodine absorbed by starch granules is used for determination of damaged starch ratio. Besides longer analysis time, amperometric technique also brings a cost of about 1-2% of the profit in the food industry [4]. Therefore these issues give birth to this study for the purpose damaged starch analysis by using less amount of chemicals, at shorter analysis times. In this study, as a preliminary step for a screen printed electrode system, platinum, glassy carbon (GC) electrodes and synthesized catalysts were tested in a three-electrode system with electrolytes mixed with flours at different damaged starch ratios (at 16.5, 25 and 30 UCD values). For the electrochemical tests related with iodine absorption, electrolyte solutions were prepared according to Medcalf and Gilles principle [4]; cyclic voltammetry experiments were performed at five different sweep rates, 50-150 mV/s in the range of 0-1 V vs. SCE; and chronoamperometry experiments were carried out at a potential of 1 V vs. SCE.

Electrochemical tests indicate that platinum electrode was more sensitive than GC electrode. In addition, when graphenes synthesized by three different electrochemical exfoliation techniques [5,6] used as an electrode material, it was seen that electrode materials synthesized in an electrolyte mixture of dimethyl carbonate (DMC) and ethylene carbonate (EC) , LiClO₄ and tetraethylammonium tetrafluoroborate exhibit highest sensitivity to iodine absorbtion and ; for the three different electrode materials, initial FTIR results indicate a peak related with C=C bond at a wavelength of about 1600 cm⁻¹. Further electrochemical and spectroscopic results will also be presented to compare the electrochemical sensitivity and chemical structure of synthesized electrode materials.

In addition to experimental work, iodine oxidation mechanism were also studied by simulation of cyclic voltammetric experiments at different scan rates . It was seen that on GC electrode, iodine oxidation follows EC mechanism. Further simulation works will be performed for the determination of electrochemical mechanisms on other electrode materials.

References

- [1] Zhu, F. (2016). Trends in Food Science & Technology, 49, 121-135.
- [2] Zivancev, D. et al. (2012). Level. Ratar. Povrt. 49:3, 282-287.
- [3] McAllister, J.T. et al. (2008). Starch damage content determination: Amperometric method vs enzymatic method.
- [4] Dhotel, C. L. (2012). Damaged starch in the flour mill: how to reduce the electricity bill (Doctoral dissertation, Kansas State University).
- [5] Ejigu, A. et al. (2018). Carbon, 128, 257-266.
- [6] Chen, K. et al. (2017). Journal of Colloid and Interface Science, 487, 156–16.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Grafen Temelli Elektrotlar ile İyot Tayinine Dayalı Zedelenmiş Nişasta Miktarının Belirlenmesi

Yıldırım, N^{1*} ve Tapan, N. A¹,

¹Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

*nilufer.yildirim@gazi.edu.tr

Undaki zedelenmiş nişasta oranı son ürünün renk, mukavemet vb. fiziksel kalite standartlarına hakim olan amilolitik aktiviteyi belirler [1,2,3]. Gıda endüstrisinde, zedelenmiş nişasta oranının belirlenmesi için nişasta granülleri tarafından sağlanan iyot miktarına dayalı amperometrik yöntem kullanılmaktadır. Ancak amperometrik teknik, uzun yanıt süresinin yanı sıra gıda endüstrisinde kârin yaklaşık %1-2'si kadar maliyete yük getirmektedir [4]. Dolayısıyla bu sorunlar, zedelenmiş nişasta analizini daha az kimyasal kullanarak daha kısa yanıt sürelerinde yapmak amacıyla bu çalışmayı doğurmuştur. Bu çalışmada, bir baskı devre elektrot sisteminin ilk aşaması olarak, platin elektrot, cam karbon (GC) elektrot ve sentezlenen katalizörler, farklı zedelenmiş nişasta oranlarında (16.5, 25 ve 30 UCD değerlerinde) unlarla karıştırılmış elektrolitler ile üç elektrotlu sistemde test edilmiştir. İyot absorpsiyonu ile ilgili elektrokimyasal testler için, elektrolit çözeltileri Medcalf ve Gilles presibine göre hazırlanmıştır [4]; döngülü voltametri deneyleri, 0-1 V vs. SCE aralığında 50-150 mV/s olmak üzere beş farklı tarama hızında ve kronoamperometri deneyleri ise 1 V vs. SCE potansiyelde gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal analizler, platin elektrotun GC elektrotundan daha hassas olduğunu göstermektedir. Ayrıca, elektrot malzemesi olarak kullanılan ve üç farklı elektrokimyasal eksfoliyasyon tekniği [5,6] ile sentezlenen grafenlerden, dimetil karbonat (DMC) ve etilen karbonat (EC), LiClO₄ ve tetraethylamonium tetrafluoroboratın bir elektrolit karışımında sentezlenen elektrot malzemelerinin iyot absorpsiyonuna karşı en yüksek hassasiyet gösterdiği görülmüştür. İlk FTIR sonuçları, yaklaşık 1600 cm⁻¹ dalga boyunda C=C bağı ile ilgili bir tepe noktası göstermiştir. Sentezlenen elektrot malzemelerinin elektrokimyasal duyarlığını ve kimyasal yapısını karşılaştırmak için daha fazla elektrokimyasal ve spektroskopik sonuçlar da sunulacaktır.

Deneysel çalışmalar ek olarak, farklı tarama hızlarında döngülü voltametri deneylerin simülasyonu ile iyot oksidasyon mekanizması da incelenmiştir. Bunun sonucunda iyot oksidasyonunun GC elektrotu üzerinde EC mekanizması ile uyumlu olduğu görülmüştür. Diğer elektrot malzemeleri üzerinde elektrokimyasal mekanizmaların belirlenmesi için daha fazla simülasyon çalışması yapılacaktır.

Kaynaklar

- [1] Zhu, F. (2016). Trends in Food Science & Technology, 49, 121-135.
- [2] Zivancev, D. et al. (2012). Level. Ratar. Povrt. 49:3, 282-287.
- [3] McAllister, J.T. et al. (2008). Starch damage content determination: Amperometric method vs enzymatic method.
- [4] Dhotel, C. L. (2012). Damaged starch in the flour mill: how to reduce the electricity bill (Doctoral dissertation, Kansas State University).
- [5] Ejigu, A. et al. (2018). Carbon, 128, 257-266.
- [6] Chen, K. et al. (2017). Journal of Colloid and Interface Science, 487, 156–16.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Nitridation and Characterization of Yttria-Stabilized Zirconia Powder for Electrocatalytic Ammonia Production

Onur Öztürk¹, Büşra Eryıldırım^{1,2}, Merve Çelik Özcan², Bora Timurkutluk³, Doruk Doğu^{1,4}*

¹*Atılım University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Ankara, Turkey*

²*Gazi University, Department of Chemical Engineering, Ankara, Turkey*

³*Niğde Ömer Halisdemir University, Department of Mechanical Engineering, Niğde, Turkey*

⁴*Atılım University, Metal Forming Center of Excellence, Ankara, Turkey*

*doruk.dogu@atilim.edu.tr

Ammonia is one of the most important and widely produced chemicals for humanity. Today, the main route of ammonia synthesis is the Haber-Bosch process. This process is carried out using H₂ and N₂ gases as reactants and Fe-based catalysts and requires high temperature and pressure. The need for high temperature (450-500 °C) and pressure (200-250 bar) has led to the search for alternative ways for ammonia production [1]. Electrocatalytic ammonia production is one of these ways, eliminating the thermodynamic limitation and the need for high operating pressures. Current research on electrocatalytic ammonia production focus on oxide and proton conducting electrolytes. In both methods, ammonia is produced at the cathode by the reaction between nitrogen atoms and hydrogen ions. However, due to strong N-N triple bonds, hydrogen ions often recombine to produce H₂ without reacting with nitrogen, leading to low ammonia production yields [2]. It is thought that nitrite conductive electrolytes can increase the efficiency of ammonia production by eliminating this problem. YSZ, which is an electrolyte currently used in solid oxide fuel cells (SOFC), has been preferred as base material for electrolyte because of its high stability and low electronic conductivity under operating conditions. To make YSZ nitride conducting nitride ions should be introduced in its structure. For this purpose, nitridation studies of commercial YSZ powder were carried out in a high temperature furnace in a nitrogen gas environment. XRD and SEM/EDS analyzes of electrolyte materials nitrided in nitrogen environment were performed.

Acknowledgement:

This project is funded by TÜBİTEK-BİDEB 2232 Program (Project no:118C237).

References

- [1] Kyriakou, V., Garagounis, I., Vasileiou, E., Vourros, A., & Stoukides, M. (2017). Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia. *Catalysis Today*, 286, 2–13.
- [2] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, Review of electrochemical ammonia production technologies and materials, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 14576-14594.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Elektrokatalitik Amonyak Üretimi İçin İtriya ile Stabilize Edilmiş Zirkonya Tozunun

Nitritlenmesi ve Karakterizasyonu

Onur Öztürk¹, Büşra Eryıldırım^{1,2}, Merve Çelik Özcan², Bora Timurkutluk³, Doruk Doğu^{1,4}*

¹*Atılım Üniversitesi, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara, Turkey*

²*Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Turkey*

³*Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye*

⁴*Atılım Üniversitesi, Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi, Ankara, Turkey*

*doruk.dogu@atilim.edu.tr

Amonyak, insanlık için en önemli ve yaygın olarak üretilen kimyasallardan biridir. Günümüzde amonyak sentezinin ana yolu Haber-Bosch prosesidir. Yüksek sıcaklık (450-500 °C) ve basınç (200-250 bar) gerektiren bu proseste reaktan olarak H₂ ve N₂ gazları Fe bazlı katalizörlerle birlikte kullanılır [1]. Yüksek sıcaklık ve basınç gereksinimi amonyak üretimi için alternatif yollar aranmasına sebep olmuştur. Elektrokatalitik olarak amonyak üretimi bu yollardan biridir ve termodinamik sınırlamaları ve yüksek çalışma basınçlarına olan ihtiyacı ortadan kaldırır. Elektrokatalitik amonyak üretimi üzerine mevcut araştırmalar oksit ve proton iletken elektrolitlere odaklanmaktadır. Her iki yöntemde de amonyak üretimi katot tarafında, azot atomları ve hidrojen iyonları arasındaki reaksiyonla gerçekleşir. Bununla birlikte, güçlü N-N üçlü bağları nedeniyle, hidrojen iyonları genellikle azot ile reaksiyona girmeden H₂ üretmek için yeniden birleşir ve bu durum düşük amonyak üretim verimlerine yol açar [2]. Nitrür iletken elektrolitlerin bu problemi ortadan kaldırarak amonyak üretiminin verimini artırabileceği düşünülmektedir. Halihazırda katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) kullanılan bir elektrolit olan YSZ'nin çalışma koşullarında yüksek kararlılığı ve düşük elektronik iletkenliğine sahip olması nedeniyle bu çalışmada elektrolit ana maddesi olarak tercih edilmiştir. YSZ'nin nitrür iletken yapılmamak için yapısına nitrür iyonları katkılmalıdır. Bu amaçla ticari YSZ tozunun yüksek sıcaklık fırınlarında azot gazı ortamında nititleme çalışmaları yürütülmüştür. Azot ortamında nitritlenen elektrolit malzemelerinin XRD ve SEM/EDS analizleri yapılmıştır.

Teşekkür:

Bu çalışma TÜBİTAK BİDEB-2232 programı kapsamında desteklenmektedir (Proje no: 118C237).

Kaynaklar

- [1] Kyriakou, V., Garagounis, I., Vasileiou, E., Vourros, A., & Stoukides, M. (2017). Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia. *Catalysis Today*, 286, 2–13.
- [2] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, Review of electrochemical ammonia production technologies and materials, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 14576-14594.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Investigation of Catalytic Activities of Ni-Based Catalysts in Dry Reforming Reaction of H₂S-Containing Biogas

Osman Sezer Ozel¹, Hale Akansu¹, Huseyin Arbag^{1}, H. Mehmet Tasdemir¹*

¹Gazi University, Ankara, Turkey

*harbag@gazi.edu.tr

Synthesis gas (H₂ + CO) is used as a building block for valuable liquid fuels synthesis with Fischer-Tropsch and the production of various chemicals like methanol and dimethyl ether [1]. Also, hydrogen in syngas is one of the most valuable energy sources. Syngas can be obtained by the dry reforming reaction of biogas. The dry reforming reaction of biogas is a chemical process that consists of converting methane and carbon dioxide to syngas [2]. Some side reactions occur simultaneously with the dry reforming reaction. These reactions have a negative effect on the reforming catalyst. Hydrogen sulfide in the biogas is also one of the factors that cause the catalyst to be deactivated. Ni metal is known to be particularly sensitive to H₂S [3]. In this study, catalytic activities of Ni-based catalysts in dry reforming reaction of H₂S-containing biogas were investigated. 5% and 8% by weight Ni-containing commercial alumina-supported catalysts were synthesized by wet impregnation technique. Catalytic activity tests of the catalysts were performed at 750°C, 1 atm, and in the presence of 50 ppm H₂S in a continuous flow tubular reactor. The total flow rate was adjusted at 60 mL/min with equal volumetric flow rates of CH₄, CO₂ and 50 ppm H₂S+Ar. 8Ni@Al₂O₃ showed higher methane conversion (67%) than 5Ni@Al₂O₃ catalyst at the beginning of the catalytic activity test. After H₂S was fed into the reaction media at the 29th minute, there was a significant decrease in the activities of the catalysts. With Ni-based catalysts, higher CO₂ conversion values and CO selectivities were obtained than CH₄ conversion values and H₂ selectivities. In the catalytic activity tests performed in the presence of 50 ppm H₂S, 8Ni@Al₂O₃ catalyst, which has the highest nickel metal content among the prepared catalysts, showed the best sulfur resistance.

Acknowledgment: TUBITAK (Grant 218M380) is acknowledged.

References:

- [1] M. Usman, W.W. Daud, H.F. Abbas, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 45 (2015) 710-744.
- [2] N.A.K. Aramouni, J.G. Touma, B.A. Tarboush, J. Zeaiter, N.M. Ahmad, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82 (2018) 2570-2585.
- [3] M. Gaillard, M. Virginie, A.Y. Khodakov, Catalysis Today, 289 (2017) 143-150.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

H₂S İçeren Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Ni-Bazlı Katalizörlerin Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Osman Sezer Ozel¹, Hale Akansu¹, Huseyin Arbag^{1}, H. Mehmet Tasdemir¹*

¹Gazi University, Ankara, Turkey

*harbag@gazi.edu.tr

Sentez gazı ($H_2 + CO$), Fischer-Tropsch ile değerli sıvı yakıtların sentezi ve metanol ve dimetil eter gibi çeşitli kimyasalların üretimi için bir yapı taşı olarak kullanılmaktadır [1]. Ayrıca sentez gazındaki hidrojen en değerli enerji kaynaklarından biridir. Sentez gazı, biyogazın kuru reformlanma reaksiyonuyla elde edilebilmektedir. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu, metan ve karbon dioksitin sentez gazına dönüştürülmesinden oluşan kimyasal bir süreçtir [2]. Bazı yan reaksiyonlar, kuru reformlanma reaksiyonu ile aynı anda meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar, reformlanma katalizörü üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Biyogazdaki hidrojen sülfür de katalizörün deaktive olmasına neden olan etkenlerden biridir. Ni metalinin özellikle H_2S 'e duyarlı olduğu bilinmektedir [3]. Bu çalışmada, H_2S içeren biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda Ni-bazlı katalizörlerin katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Kütlece %5 ve %8 Ni içeren ticari alümina-destekli katalizörler ıslak emdirme tekniği ile sentezlenmiştir. Katalizörlerin katalitik aktivite testleri, 750°C'de, 1 atm'de ve 50 ppm H_2S varlığında sürekli akışlı borusal bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Toplam akış hızı, eşit hacimsel CH_4 , CO_2 ve 50 ppm H_2S+Ar akış hızları olacak şekilde 60 mL/dak olarak ayarlanmıştır. $8Ni@Al_2O_3$, katalitik aktivite testinin başlangıcında $5Ni@Al_2O_3$ katalizöründen daha yüksek metan dönüşümü (%67) göstermiştir. 29. dakikada reaksiyon ortamına H_2S verildikten sonra katalizörlerin aktivitelerinde önemli bir azalma olmuştur. Ni-bazlı katalizörler ile, CH_4 dönüşüm değerleri ve H_2 seçiciliklerinden daha yüksek CO_2 dönüşüm değerleri ve CO seçicilikleri elde edilmiştir. 50 ppm H_2S varlığında yapılan katalitik aktivite testlerinde, hazırlanan katalizörler arasında en yüksek nikel metal içeriğine sahip olan $8Ni@Al_2O_3$ katalizörü en iyi küküt direncini göstermiştir.

Teşekkür: TUBITAK'a (Proje no: 218M380) teşekkür ederiz.

Referanslar:

- [1] M. Usman, W.W. Daud, H.F. Abbas, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 45 (2015) 710-744.
- [2] N.A.K. Aramouni, J.G. Touma, B.A. Tarboush, J. Zeaiter, N.M. Ahmad, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82 (2018) 2570-2585.
- [3] M. Gaillard, M. Virginie, A.Y. Khodakov, Catalysis Today, 289 (2017) 143-150.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Performance of Carbon Supported Cobalt Catalysts for COx Free Hydrogen Production

Under Microwave Effect

Rukan Can SEYFELİ^{1,2} Dilek VARIŞLI^{1}*

¹ Department of Chemical Engineering, Gazi University, Ankara, Turkey

²Department of Chemical Engineering, Ondokuz Mayıs University, Samsun, Turkey

*dilekvarisli@gazi.edu.tr

Hydrogen energy is one of the most powerful candidates to solve the world's growing energy problem [1]. This scope of work is to produce hydrogen from ammonia without COx components by using microwave heated reaction system and carbon supported cobalt catalysts.

As metal, cobalt is selected because of its cost, activity and microwave absorption properties. As support material, carbon-containing materials such as activated carbon and mesoporous carbon are chosen because of their high dielectric constant and high microwave absorption properties as well. The amount of loaded metal in carbon source is defined between 5-15%. To prepare catalyst, impregnation method is chosen, and the support material solved in 20% (by volume) ethanol solution before metal is added. Then, the mixture is stirred at 280 rpm, 60°C and dried at 80 °C 10 hours. Then it is calcinated with N₂ at 700 °C, 5 hours and reduced with H₂ at 400 °C, 3 hours.

The synthesized catalysts were subjected to activity tests in microwave reactor at temperatures between 250 to 600°C. The flow rate of ammonia is defined as 60 ml/min and the amount of catalyst is determined as 0.1g. As a result of these tests, the highest activity was observed on 15% cobalt loaded catalyst in mesoporous carbon which gave complete conversion at 350 °C. The activity tests were done for conventional reactor system as well. In these tests, the highest activity was observed on 15% cobalt added catalyst in active carbon, that gave complete conversion at 600°C.

The reason of this difference can be explained as the heating principle of microwave reactor. Microwave reactor system directly transfers the heat required for the reaction to the active surface, create hot zone formations called hot spots and reduce heat loss unlike a conventional system. To sum up, higher conversion values can be obtained at lower temperatures in reactions operated in the microwave system than in conventional systems [2-4].

References

- [1] A.S. Chellappa, C.M. Fischer, W.J. Thomson, Applied Catalysis A, (2002).
- [2] D.Varisli, C.Korkusuz, T.Dogu, Applied Catalysis B: Environmental, (2017).
- [3] M.Guler, C.Korkusuz, D.Varisli, Int. J. of Chemical Reactor Engineering, (2019).
- [4] Seyfeli, R.C., Varisli, D., International Journal of Hydrogen Energy (2020).

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Mikrodalga Etkisi Altında COx Serbest Hidrojen Üretilimi için Karbon Destekli Kobalt Katalizörlerinin Performansı

Rukan Can SEYFELİ^{1,2} Dilek VARIŞLI^{1}*

¹ Kimya Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye

² Kimya Mühendisliği Bölümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

*dilekvarisli@gazi.edu.tr

Hidrojen enerjisi, dünyanın artan enerji sorununu çözmek için en güçlü adaylardan biridir [1]. Bu çalışma kapsamında, mikrodalga ısıtmalı reaksiyon sistemi ve karbon destekli kobalt katalizörler kullanılarak COx bileşenleri olmadan amonyaktan hidrojen üretilmiştir.

Metal olarak maliyeti, aktivitesi ve mikrodalga absorpsiyon özellikleri nedeniyle kobalt, seçilmiştir. Destek malzemesi olarak, aktif karbon ve mezogözenekli karbon gibi karbon içeren malzemeler, yüksek dielektrik sabiti ve yüksek mikrodalga absorpsiyon özellikleri nedeniyle seçilmiştir. Karbon kaynağında yüklü metal miktarı %5-15 arasında tanımlanmaktadır. Sentez yöntemi olarak ıslak emdirme metodu seçilmiş ve destek malzemesi, metal eklenmeden önce hacimce %20 etanol çözeltisi içinde çözüldükten sonra karışım 280 rpm, 60°C'de karıştırılmış etüvde 10 saat 80 °C'de kurulmuştur. Son olarak 700 °C 5 saatte N₂ akışı altında kalsine edilmiş ve 400 °C'de 3 saat H₂ ile indirgenmiştir.

Sentezlenen katalizörler, mikrodalga reaktörde 250 ila 600°C arasındaki sıcaklıklarda aktivite testlerine tabi tutulmuştur. Amonyak akış hızı 60 ml/dk olarak tanımlanmış ve katalizör miktarı 0.1g olarak belirlenmiştir. Bu testler sonucunda en yüksek aktivite, 350 °C'de tam dönüşüm sağlayan mezogözenekli karbona kütlece %15 kobalt yüklü katalizörde gözlenmiştir. Aktivite testleri aynı zamanda konvansiyonel reaktör sistemi için de yapılmıştır. Bu testlerde ise en yüksek aktivite, 600°C'de tam dönüşüm sağlayan aktif karbona kütlece %15 kobalt ilaveli katalizörde gözlenmiştir.

Bu farkın nedeni mikrodalga reaktörün ısıtma prensibi olarak açıklanabilir. Mikrodalga reaktör sistemi, reaksiyon için gereken ısını doğrudan aktif yüzeye aktarmış, sıcak nokta adı verilen sıcak bölge oluşumları oluşturmuş ve geleneksel bir sistemden farklı olarak ısı kaybını azaltmıştır. Özette mikrodalga sisteminde yürütülen reaksiyonlarda geleneksel sistemlere göre daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm değerleri elde edilebilir [2-4].

Kaynaklar

- [1] A.S. Chellappa, C.M. Fischer, W.J. Thomson, Applied Catalysis A, (2002).
- [2] D.Varisli, C.Korkusuz, T.Dogu, Applied Catalysis B: Environmental, (2017).
- [3] M.Guler, C.Korkusuz, D.Varisli, Int. J. of Chemical Reactor Engineering, (2019).
- [4] Seyfeli, R.C., Varisli, D., International Journal of Hydrogen Energy (2020).

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Controlling Iridium Aggregation by Adjusting the Electronic Structure of Atomically Dispersed Supported Iridium Catalysts

Samira F. Kurtoğlu-Öztulum,^{1,2} Adam S. Hoffman,³ Deniz Akgül,⁴ Melike Babucci,⁵ Viktorya Aviyente,⁴ Bruce C. Gates,⁵ Simon R. Bare,³ and Alper Uzun^{1,2,6*}

¹Department of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer 34450, Istanbul, Turkey

²Koç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450, Istanbul, Turkey

³SSRL, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA 94025, United States

⁴Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Boğaziçi University, Bebek, 34342, İstanbul, Turkey

⁵Department of Chemical Engineering, University of California, Davis, CA 95616, United States

⁶Koç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450, İstanbul, Turkey

*auzun@ku.edu.tr

Atomically dispersed supported metal catalysts offer maximum utilization of scarce and expensive metals. However, maintaining their atomic dispersion in reducing environment sets one of the main challenges related with these novel catalysts [1]. Here, we investigated the synergistic ligand effect of supports and ionic liquids (ILs) on atomically dispersed supported Ir complexes, to understand the factors affecting the resistance of Ir to aggregation. $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ species were grafted on SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and MgO by the reaction of $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})$ with supports by air-exclusion techniques, resulting in an Ir loading of 1.0 wt%. The resistance to sintering of each sample was assessed by time resolved extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) during a ramp in pure H_2 up to 120 °C (Fig.1). $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ bonded to weak (SiO_2) and intermediate ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) electron donating supports formed nanoparticles and small clusters, respectively, pointing out aggregation (Fig.1 a and b). When Ir(C_2H_4)₂ was supported on the strong-electron-donor MgO , Ir remained atomically dispersed (Fig.1 c). When the most severely aggregating SiO_2 -supported Ir complexes were coated with an electron donating IL (1-n-ethyl-3-methylimidazolium acetate) aggregation of Ir could be hindered. Findings were confirmed by density functional theory calculations, which evidenced the variation of iridium–support bond strength with the electron donation tendency of the support. These results are first in demonstrating how to control the stability of atomically dispersed supported metal catalysts in reducing conditions by choosing the desired support/IL combination.

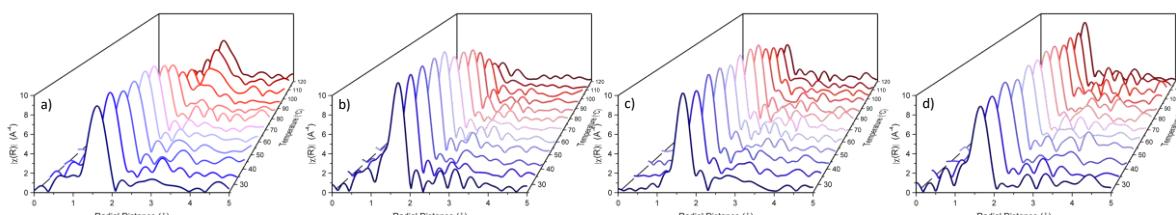


Fig. 1. Fourier-transformed EXAFS spectra (uncorrected) measured at Ir L_{III} edge during a ramp to 120 °C under H_2 flow measured on a) SiO_2 -, b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) MgO -supported $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ complexes, and d) 1-n-ethyl-3-methylimidazolium acetate-coated SiO_2 -supported $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ complexes.

References

- [1] S. F. Kurtoğlu et al. ACS Catalysis, 10 (2020) 12354-12358.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Tek Atom Merkezli Destekli İridyum Katalizörlerinin Kararlılığının İridyumun Elektronik Yapısının Ayarlanarak Kontrol Edilmesi

Samira F. Kurtoğlu-Öztulum,^{1,2} Adam S. Hoffman,³ Deniz Akgül,⁴ Melike Babucci,⁵ Viktoriya Aviyente,⁴ Bruce C. Gates,⁵ Simon R. Bare,³ and Alper Uzun^{1,2,6}*

¹*Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer 34450, İstanbul, Türkiye*

²*Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450, İstanbul, Türkiye*

³*SSRL, SLAC Ulusal Hızlandırıcı Laboratuvarı, Menlo Park, CA, Amerika Birleşik Devletleri*

⁴*Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Boğaziçi Üniversitesi, Bebek, 34342, İstanbul, Türkiye*

⁵*Kimya Mühendisliği, Kaliforniya Üniversitesi, Davis, CA, Amerika Birleşik Devletleri*

⁶*Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450, İstanbul, Türkiye*

*auzun@ku.edu.tr

Tek atom merkezli destekli metal katalizörler, pahali metallerin maksimum veriminde kullanımını sağlayan yenilikçi katalizörlerdir. Fakat bu katalizörlerin önündeki en büyük engel, hidrojen gibi indirgeyici ortamlarda atomik dağılımlarını koruyamamaları ve nanoparçacık oluşturmalarıdır [1]. Bu çalışmada, tek atom merkezli destekli Ir komplekslerinde kümelenmeye karşı direnci etkileyen faktörler, iyonik sıvı (İS) ve destek malzemelerinin sinerjik ligand etkisi göz önünde bulundurularak ortaya konmuştur. %1 metal yüklemeye sahip SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve MgO destekli $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ kompleksleri, hava ortamına maruz bırakılmadan $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})$ yapıtaşının destek malzemeleri ile reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Her bir numunenin sinterlenmeye (kümelenmeye) direnci, saf hidrojen akışı altında dakikada 3 °C artış ile 120 °C sıcaklığa ulaşılırken *in-situ* şeklinde alınan genişletilmiş X-ışını absorpsiyon ince yapısı (EXAFS) ile değerlendirilmiştir (Şekil 1). $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ merkezleri için az (SiO_2) ve orta ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) derecede elektron verici destek malzemeleri kullanıldığında sırasıyla nanoparçacık ve küçük küme oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 1a ve b). $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, güçlü elektron verici olan MgO üzerinde desteklendiğinde ise, Ir merkezlerinin atomik olarak dağılmış yapısı korunmuştur (Şekil 1c). En çok kümelenme gösteren ve nanoparçacık oluşumu gözlenen SiO_2 destekli Ir kompleksleri, elektron verici bir İS (1-n-etil-3-metil-imidazolyum asetat) ile kaplandığında ise, Ir'un kümelenmesi engellenebilmiştir. Bu bulgular, desteği elektron verme eğilimi ile iridyum-destek bağ kuvvetinin değişimini kanıtlayan yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları ile de doğrulanmıştır. Bu sonuçlarla ilk kez, istenen destek/İS kombinasyonunun seçilerek indirgenme koşullarında atomik olarak dağılmış destekli metal katalizörlerin kararlılığının nasıl kontrol edilebildiği gösterilmiştir.

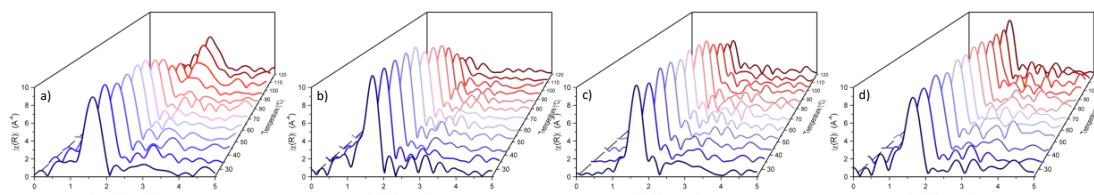


Fig. 1. Dakikada 3 °C artış ile 120 °C sıcaklığa ulaşılırken Fourier-dönüştürülmüş Ir L_{III} edge EXAFS ölçümleri: a) SiO_2 , b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) MgO destekli $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ kompleksleri ve İS kaplı SiO_2 -destekli $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ kompleksi.

Referanslar

- [1] S. F. Kurtoğlu et al. ACS Catalysis, 10 (2020) 12354-12358.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

In-Situ Formation of Sub-Nanometer Ir₄ And Ir₆ Clusters on Reduced Graphene

Aerogel at an Ir Loading of 9.9 wt%

Samira F. Kurtoğlu-Öztulum,^{1,2} Kaan Yalçın,^{1,2} Adam S. Hoffman,³ Bruce C. Gates,⁴ Simon R. Bare,³ Uğur Ünal,^{2,5,6} and Alper Uzun^{1,2,6*}

¹Department of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer 34450, Istanbul, Turkey

²Koç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450, Istanbul, Turkey

³SSRL, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA 94025, United States

⁴Department of Chemical Engineering, University of California, Davis, CA 95616, United States

⁵Department of Chemistry, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Turkey

⁶Koç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450, İstanbul, Turkey

*auzun@ku.edu.tr

Atomically dispersed supported metal catalysts received significant attention in the last decade thanks to the efficient utilization of expensive noble metals and new catalytic properties they offer. This class of catalyst also includes the sub-nanometer sized clusters consisting of only a few metal atoms. These neighboring active metal sites in sub-nanometer clusters generally offer advantages, such as a higher performance in hydrogenation reactions because of the eased H₂ dissociation, compared to their site-isolated analogues [1]. However, synthesis of such well-defined metal clusters uniformly dispersed on supports with high surface area is challenging, particularly at high metal loadings. Furthermore, these metal clusters tend to aggregate quickly into large nanoparticles under reducing/reaction conditions. In this study, we used reduced graphene aerogel (rGA) as a support for Ir complexes, as it offers many surface oxygen atoms for Ir to bind and a high surface area reaching 1000 m²/g [2]. Ir complexes having reactive ethylene ligands (Ir(C₂H₄)₂) were grafted on rGA at an exceptionally high loading of 9.9 wt% by standard air-exclusion techniqueakabins. Fourier-transformed extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) data of the as-prepared rGA-supported Ir(C₂H₄)₂ complexes confirmed the presence of site-isolated Ir at such a high metal loading. *In-situ* EXAFS data collected on this sample during a ramp from 25 to 100 °C under ethylene hydrogenation conditions which was followed by an isothermal period for 30 min revealed that Ir₄ clusters formed on rGA. Thereafter, the feed was changed to a H₂-rich mixture (H₂:C₂H₄ = 2:1) which was followed by a pure H₂ treatment, which led to the formation of slightly larger clusters characterized as Ir₆ clusters. Catalytic performance measurements showed that the ethylene hydrogenation activity at room temperature changes with nuclearity and follows the order: Ir(C₂H₄)₂/rGA < Ir₄/rGA < Ir₆/rGA. The present study paves the way for opportunities for enhancing and controlling the stability of sub-nanometer sized clusters consisting of only a few atoms, still offering atomic dispersion which enhances their catalytic performance significantly compared to their supported mononuclear counterparts in hydrogenation reactions.

References

- [1] E. Guan et al. ACS Catalysis, 10 (2020) 9065-9085.
- [2] M. Babucci et al. ACS Catalysis, 9 (2019) 9905-9913.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Kütlece % 9,9 Ir Yüklemesinde İndirgenmiş Grafen Aerojel Destekli Ir₄ ve Ir₆ Kümelerinin *In-Situ* Olarak Sentezlenmesi

Samira F. Kurtoğlu-Öztulum,^{1,2} Kaan Yalçın,^{1,2} Adam S. Hoffman,³ Bruce C. Gates,⁴ Simon R. Bare,³ Uğur Ünal,^{2,5,6} and Alper Uzun^{1,2,6}*

¹*Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer 34450, İstanbul, Türkiye*

²*Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450, İstanbul, Türkiye*

³*SSRL, SLAC Ulusal Hızlandırıcı Laboratuvarı, Menlo Park, CA, Amerika Birleşik Devletleri*

⁴*Kimya Mühendisliği, Kaliforniya Üniversitesi, Davis, CA, Amerika Birleşik Devletleri*

⁵*Kimya Bölümü, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer 34450, İstanbul, Türkiye*

⁶*Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450, İstanbul, Türkiye*

*auzun@ku.edu.tr

Tek atom merkezli destekli metal katalizörler, pahalı soy metallerin verimli kullanımı ve özgün katalitik özellikler sağlamaları nedeniyle son on yılda büyük ilgi görmüşlerdir. Bu model katalizörler ayrıca sadece birkaç metal atomundan oluşan nanometre altı boyutlu kümeleri de içerir. Bu kümelerdeki komşu aktif metal merkezler, H₂'nin daha kolay ayrışmasını sağlamaları nedeniyle, izole edilmiş aktif merkezleri olan benzerlerine kıyasla, hidrojenasyon reaksiyonlarında daha yüksek performans vermeleri gibi avantajlar sunarlar [1]. Bununla birlikte, özellikle kütlece yüksek metal yüklemelerinde, yüksek yüzey alanına sahip destekler üzerinde düzgün bir şekilde dağılmış bu tür metal kümelerinin sentezi oldukça zordur. Ayrıca, bu metal kümeler, indirgenme/reaksiyon koşulları altında hızla büyük nanoparçacıklar oluşturma eğilimindedirler. Bu çalışmada, Ir'un bağlanması için sayıca fazla yüzey oksijen atomları içeren ve 1000 m²/g'ye ulaşan yüksek bir yüzey alanına sahip olan indirgenmiş grafen aerojel, Ir kompleksleri için bir destek malzemesi olarak kullanılmıştır [2]. rGA destekli Ir(C₂H₄)₂ kompleksleri, kütlece %9,9'luk olağanüstü yüksek bir kütlece yüklemede hava ile temas ettilmeden rGA'nın Ir(C₂H₄)₂(acac) yapıtaşıyla reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Hazırlanan rGA destekli Ir(C₂H₄)₂ komplekslerinin Fourier-dönüştürülmüş genişletilmiş X-ışını absorpsiyon ince yapısı (EXAFS) verileri, böyle yüksek bir metal yüklemesinde rGA üzerinde izole edilmiş Ir komplekslerinin varlığını doğrulamıştır. Etilen hidrojenasyonu koşulları altında dakikada 3 °C artış ile 100 °C sıcaklığa ulaşılırken ve ardından 30 dakikalık bir izotermal periyot sonrasında bu numune üzerinde *in-situ* şekilde EXAFS ölçümleri yapılmış ve rGA üzerinde Ir₄ kümelerinin oluştuğu saptanmıştır. Hemen akabinde, etilen hidrojenasyonu koşulları H₂'den zengin bir karışma (H₂:C₂H₄ = 2:1) değiştirilmiş, ardından ise saf H₂ muamelesi yapılmıştır ve EXAFS sonuçları kümelerin biraz daha büyüterek Ir₆ kümelerine dönüştüğünü göstermiştir. Katalitik performans ölçümleri, etilen hidrojenasyonu aktivitesinin nükleerlik ile değiştigini göstermiştir: Ir(C₂H₄)₂/rGA < Ir₄/rGA < Ir₆/rGA. Bu çalışma, destekli izole edilmiş aktif merkezlere kıyasla hidrojenasyon reaksiyonları için çok daha yüksek performans veren birkaç metal atomundan oluşan ve hala atomik dağılım sağlayan bu kümelerin kararlılıklarını artırma ve kontrol etme fırsatlarını göstermektedir.

Referanslar

[1] E. Guan et al. ACS Katalizi, 10 (2020) 9065-9085.

[2] M. Babucci et al. ACS Kataliz, 9 (2019) 9905-9913.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Feedstock Recycling of PLA in the Presence of Mesoporous Catalysts

*Seda Sivri, Çerağ Dilek-Hacıhabiboglu and Naime Aslı Sezgi**

Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey

**sezgi@metu.edu.tr*

Biodegradable plastics have been promoted in recent years as a solution to the global polymer waste problem. In this context, during the last decade, there has been a significant increase in the production rate of polylactic acid (PLA) due to its favorable mechanical and thermal properties, and biocompatibility. Yet, it is known that PLA does not biodegrade in a conventional landfill or oceans naturally. The biological degradation of the polymer requires a medium with certain types of bacteria and to be at a specific temperature. Therefore, it can be carried out only in a few number of compost facilities, which makes biological recycling of PLA not a sufficient method for elimination of polymeric waste from the environment.

Focusing on this rapidly emerging problem, the main target of this study is to develop a method for degradation of PLA with novel silica aerogel-based catalysts that ensure reduction of the degradation time and temperature by enhancing the reaction kinetics. With this method PLA can be transformed into value-added chemicals, enabling waste reduction.

Silica aerogel-based catalysts were prepared by loading an iron precursor (15 w/w %) into a silica aerogel support using the wet impregnation method. The catalyst exhibited Type IV isotherm with a H1 hysteresis, which is an indication of mesoporosity. Its surface area, pore volume, and pore diameter were found to be 633 m²/g, 0.73 cm³/g, and 2.98 nm, respectively.

The degradation of PLA was carried out at 250 °C with a nitrogen flow rate of 50 ml/min for an hour with or without the iron loaded silica aerogel catalyst. The weight ratio of PLA to catalyst was selected as 2. One of the main degradation products was lactide, while the other condensable and noncondensable products were lactic acid, lactide isomers, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, and hydrogen. The yield of the solid residue was reduced from 30% to 6% and the yield of the condensable products was increased from 28% to 48% with the iron loaded catalyst for the experiment performed at 250 °C for an hour. Thus, it has been seen that iron-loaded silica aerogel-based catalysts are promising catalysts for the degradation of PLA.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

PLA'nın Mezo Gözenekli Katalizörlerin Varlığında Hammadde Geri Dönüşümü

Seda Sivri, Çerağ Dilek-Hacıhabiboğlu and Naime Aslı Sezgi*

Kimya Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

*sezgi@metu.edu.tr

Biyobozunur plastikler, son yıllarda küresel polimer atık sorununa bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Bu bağlamda, son on yılda, polilaktik asidin (PLA) uygun mekanik, termal özellikleri ve biyoyumluluğu nedeniyle üretim hızında, önemli bir artış olmuştur. Ancak, PLA'nın geleneksel bir depolama sahasında veya okyanuslarda doğal bir şekilde biyolojik bozunmadığı bilinmektedir. Polimerin biyolojik bozunması, belirli bakteri türlerinin bulunduğu ortamı ve bu ortamın belirli bir sıcaklıkta olmasını gerektirmektedir. Bu nedenle, PLA'nın biyolojik geri dönüşümü yalnızca az sayıda bulunan kompost tesislerinde gerçekleştirilebilmektedir. Böylece, PLA'nın biyolojik geri dönüşümü, polimerik atıkların ortamdan uzaklaştırılması için yeterli bir yöntem değildir.

Hızla ortaya çıkan bu soruna odaklanarak, bu çalışmanın ana hedefi, reaksiyon kinetiğini artırarak bozunma süresinin ve sıcaklığın azaltılmasını sağlayan yenilikçi silika aerojel bazlı katalizörlerle PLA'nın bozunması için bir yöntem geliştirmektir. Bu yöntemle PLA, katma değerli kimyasallara dönüştürülebilirken, atıkların azaltılması sağlanabilmektedir.

Silika aerojel bazlı katalizörler, ıslak emdirme yöntemi kullanılarak demir öncülünün (ağırlıkça %15) silika aerojel destegine yüklenmesiyle hazırlanmıştır. Katalizör, mezoporozitenin bir göstergesi olan H1 histerezisi ile Tip IV izotermi sergilemiştir. Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı sırasıyla $633 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve 2.98 nm olarak bulunmuştur.

PLA'nın bozunması, katalizörsüz ve demir yüklü silika aerojel katalizör ile bir saat boyunca, 50 ml/dakika azot akış hızıyla, 250°C 'de gerçekleştirilmiştir. PLA'nın katalizöre ağırlık oranı 2 olarak seçilmiştir. Ana bozunma ürünlerinden biri laktit iken, yoğunlaşabilen ve yoğunlaşamayan diğer ürünler laktik asit, laktit izomerleri, karbon monoksit, karbon dioksit, metan ve hidrojendir. 250°C 'de bir saat süreyle gerçekleştirilen deneyde demir yüklü katalizör ile katı kalıntıının verimi %30'dan %6'ya düşürülmüş ve yoğunlaşabilir ürünlerin verimi %28'den %48'e çıkarılmıştır. Böylece, demir yüklü silika aerojel bazlı katalizörlerin PLA'nın parçalanması için umut verici katalizörler oldukları görülmüştür.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Effect of Cobalt Doping And Relative Humidity On Photocatalytic DeNO_x Activity Of Lead Titanate

*Selda Odabasi, Begum Yilmaz, Orhun Kahraman, Deniz Uner**

Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Çankaya 06800, Ankara, Turkey

** uner@metu.edu.tr*

Nitrogen oxides (NO_x) are toxic gaseous pollutants which are harmful for human health and environment [1]. Therefore, photocatalytic NO_x removal is one of the important areas of scientific research. For this purpose, PbTiO₃ (PTO) and Pb_xCO_{1-x}TiO₃ (PCTO) photocatalysts were synthesized by a sol-gel method ($x=0.875, 0.75, 0.5$) and tested in NO photo-oxidation reactions. XRD Analysis proved the formation of perovskite structures in PTO and double perovskite structures in PCTO samples [2]. BET analysis showed that Co-doping increased the surface area and UV-DRS analysis showed that Co-doping increased absorption in visible spectrum [2]. DeNO_x reactions took place in a flow reactor system constructed in accordance to ISO-22197:2007(E). The effects of Co-doping, feed flow rate and relative humidity on DeNO_x activity were investigated under UV-light irradiation. As the feed flow rate increased, NO_x conversion decreased, indicating a kinetically controlled regime. Co addition had a detrimental effect in water adsorption, measured by the adsorption calorimetry. The decrease in NO_x conversion upon Co addition is attributed to the role of surface water states.

References

- [1] Atinkson,R., (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 34(12-14), 2063-2101. 10.1016/s1352-2310(99)00460-4
- [2] Mete, E., Odabaşı, S., Mao, H., Chung, T., Ellialtıoğlu, Ş., Reimer, J. A., Gülseren, O., & Uner, D. (2019). Double perovskite structure induced by co addition To PbTiO₃: Insights From DFT and experimental Solid-state NMR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(44), 27132–27139.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06396>

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Kurşun Titanat Yapısına Kobalt ilavesinin ve Bağlı Nemin Fotokatalitik DeNO_x Aktivitesine Etkisi

*Selda Odabasi, Begum Yilmaz, Orhun Kahraman, Deniz Uner**

Kimya Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çankaya 06800, Ankara, Türkiye

**uner@metu.edu.tr*

Nitrojen oksitler (NO_x), gaz fazında bulunan zehirli kirleticilerdir, insan sağlığına ve çevreye zararlı etkileri vardır [1]. Bu nedenle fotokatalitik yöntemlerle NO_x'ların ortadan kaldırılması önemli bir bilimsel araştırma konusudur. Bu amaçla, PbTiO₃ (PTO) ve Pb_xCO_{1-x}TiO₃ (PCTO) fotokatalizörleri ince asıltılı pelte (sol-jel) metoduyla sentezlenmiştir ($x=0.875, 0.75, 0.5$) ve NO foto-oksidasyon reaksiyonlarında test edilmişlerdir. XRD analiz sonuçlarıyla PTO örneğinde tekli perovskit yapısı ve PCTO örneklerindeki ikili perovskit yapılarının oluşumu teyit edilmiştir [2]. BET analizi Co ilavesinin örneklerin BET yüzey alanlarını artttığını ve UV-DRS analizi Co ilavesinin görünebilir ışık spektrumunda ışık emilimini artttığını göstermiştir [2]. DeNO_x tepkimeleri, ISO-22197:2007(E) belgesi olan akışlı bir tepkime kabında gerçekleştirılmıştır. Co ilavesinin, besleme akış hızının ve bağlı nem oranının DeNO_x aktivitesine etkileri UV-ışığı altında gözlemlenmiştir. Artan besleme akış hızının NO_x dönüşümünü azalttığı görülmüştür ve bunun nedeni reaksiyonun kinetik olarak kontrol edilen bir rejimde olmasıdır. Co ilavesinin, örneklerin yüzeyinde su tutunmasına kötü bir etkisi olmuştur ve bu etki yüzeye tutunma kalorimetresiyle ölçülmüştür. Co ilavesi sonucu NO_x dönüşümündeki azalma yüzeyde tutulan suyun rolüne dayandırılmıştır.

References

- [1] Atinkson,R., (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*, 34(12-14), 2063-2101. 10.1016/s1352-2310(99)00460-4
- [2] Mete, E., Odabaşı, S., Mao, H., Chung, T., Ellialtıoğlu, Ş., Reimer, J. A., Gülsen, O., & Uner, D. (2019). Double perovskite structure induced by co addition To PbTiO₃: Insights From DFT and experimental Solid-state NMR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(44), 27132–27139. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06396>

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Photocatalytic NO Oxidation over TiO₂

Selin Ernam¹ and Deniz Üner^{1}*

¹Middle East Technical University, Ankara, Turkey

*uner@metu.edu.tr

Concept of using solar energy for chemical conversions has been around for over 100 years [1], though research towards photocatalysis gained momentum with Fujishima and Honda's 1972 article describing photolysis of water on TiO₂ [2],[3]. Many other photocatalytic reactions are studied extensively, however, the mechanisms are not yet clear, and there is much to discover.

NO oxidation is used as a diagnostic tool for photocatalytic activity. The procedure has well defined protocols described by the ISO Standard (22197—1-2007). The measurement requires three transient processes. The first is for the preparation of the gases and calibration of the measurement. The second is for establishing adsorption desorption equilibrium with the gas phase and the test piece. The third is for the photocatalytic reaction. Unless well controlled, these transient processes may lead to erroneous conclusions of the photocatalytic activity.

NO conversion decreases throughout the reaction before reaching steady state. The nature of this behavior depends strongly on certain parameters. The objective of this study is to reveal the relationship between the dynamic behavior and the inputs to the system, especially, the illumination intensity. Experiments with higher light intensities start with a very high conversion and need longer times to reach steady state, at a lower conversion value. In contrast, experiments with low light intensities reach this steady conversion level almost immediately after the reaction starts. (Fig. 1) Thermal effects due to excess photons and subsequent processes are thought to be the major underlying issue and needs to be investigated.

In this presentation, the role of parameters such as the space time, illumination power and intensity, reactant concentrations on the bottlenecks of the process will be discussed.

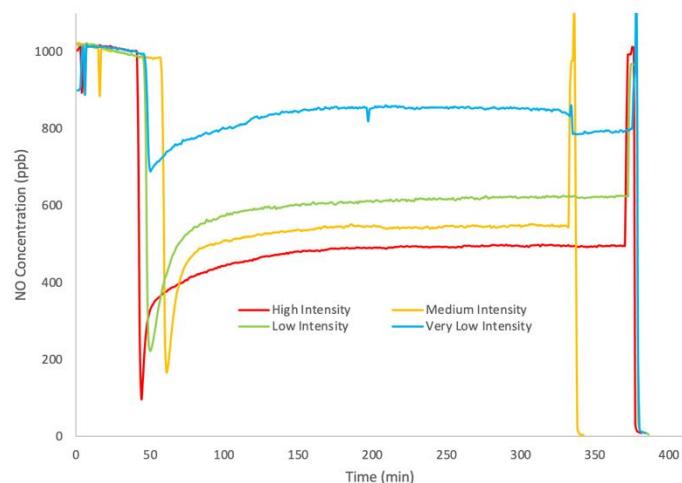


Fig. 1: Effect of light intensity on NO oxidation.

References

- [1] N. Serpone, A. V. Emeline, S. Horikoshi, V.N. Kuznetsov, V.K. Ryabchuk, Photochem. Photobiol. Sci., 11 (2012) 1121–1150.
- [2] N. Serpone, A. V. Emeline, J. Phys. Chem. Lett., 3 (2012) 673–677.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, Nature. 238 (1972) 37.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara
TiO₂ Üzerinde Fotokatalitik NO Oksidasyonu

Selin Ernam¹ ve Deniz Üner^{1}*

¹Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

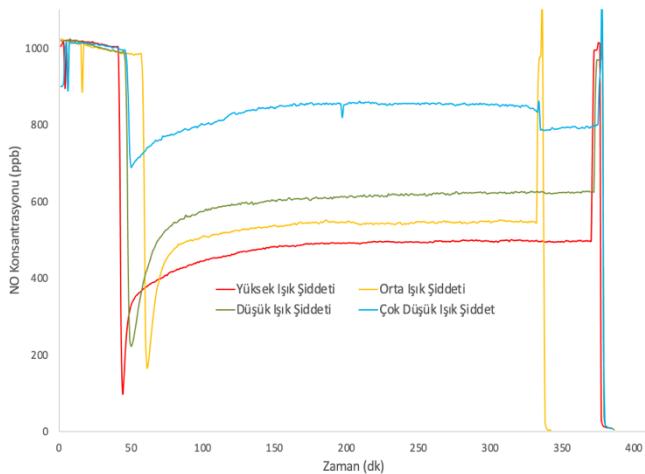
*uner@metu.edu.tr

Kimyasal reaksiyonlar için güneş ışığı kullanmak yaklaşık 100 yıldır bilinen bir kavram [1], ancak fotokatalize yönelik araştırmalar Fujishima ve Honda'nın 1972 yılında yayınladığı "TiO₂ üzerinde su fotolizi" çalışmasından sonra hız kazandı [2],[3]. Ancak diğer birçok fotokatalitik reaksiyonun da incelenmesine rağmen fotokatalitik mekanizmalar henüz tam olarak anlaşılamadı.

Bu bağlamda, NO oksidasyonu fotokatalitik aktiviteleri takip etmek ve incelemek için de kullanılıyor. Ölçümün ISO (22197—1-2007) standardına göre uygulanması gerekiyor. Ölçüm, üç farklı süreçten oluşuyor. İlk süreçte gazlar hazırlanıyor ve gerekli kalibrasyonlar yapılıyor. İkincisinde, gazlar ile katalizör arasında adsorpsiyon desorpsiyon dengesinin kurulması için bekleniyor. Son süreçte ise fotokatalitik reaksiyon başlatılıyor. Bu süreçlerin iyi kontrol edilmesi gerekiyor, aksi takdirde hatalı sonuçlara yol açıyor.

NO dönüşümü, reaksiyon başladığı andan itibaren azalmaya başlıyor ancak bir süre sonra kararlı duruma geçiyor, bu noktadan sonra zamana bağlı bir değişim gözlenmiyor. Bu davranış belli deneyel parametrelere bağlı olarak değişimliyor. Bu çalışmanın amacı da bu dinamik davranışla sistemin girdileri, özellikle de ışık şiddeti arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak. Yüksek ışık şiddetiyle yapılan deneyler yüksek NO dönüşümüyle başlıyor ancak zamanla daha düşük bir seviyede sabitleniyor. Fakat düşük ışık şiddetiyle yapılan deneylerde reaksiyon başladıkten sonra NO dönüşümünde zamana bağlı daha az ya da sıfır değişim gözlemleniyor. Sabit hale gelmesi için yüksek ışık şiddetine olduğu gibi uzun bir zamana ihtiyaç duyulmuyor. (Şekil 1) Bu davranışın altındaki sebebin fazladan gelen fotonların ve sonrasında proseslerden kaynaklanan ısı etkilerinin olduğu düşünülmekte.

Bu sunumda alı konuș süresi, aydınlatma gücü ve yoğunluğu, reaktant konsantrasyonları gibi parametrelerin prosesin darboğazlarındaki rolü tartışılacaktır.



Şekil 1: Işık şiddeti NO oksidasyonu üzerindeki etkisi

Kaynakça

- [1] N. Serpone, A. V. Emeline, S. Horikoshi, V.N. Kuznetsov, V.K. Ryabchuk, Photochem. Photobiol. Sci., 11 (2012) 1121–1150.
- [2] N. Serpone, A. V. Emeline, J. Phys. Chem. Lett., 3 (2012) 673–677.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, Nature. 238 (1972) 37.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Advantageous Effects of Mass Transfer Limitations in Cu-Zeolite Washcoated

Monolithic NH₃-SCR Reactors

Selmi Erim Bozbağ¹, Tarık Bercan Sarı¹, Gülden Hazal Karadağ¹, Deniz Şanlı², Barkın Özener², Gökhan Hisar² and Can Erkey^{1*}

¹Koç University, Department of Chemical and Biological Engineering, Istanbul, Turkey

²Ford Otosan R&D Center, Istanbul, Turkey

*cerkey@ku.edu.tr

Selective Catalytic Reduction of NOx using NH₃ (NH₃-SCR) over Cu-Zeolite catalyst washcoated monoliths is currently being used for NOx abatement in diesel engine aftertreatment systems. One of the important reactions in the NH₃-SCR process is the Standard SCR. An interesting feature of the Standard SCR is the bi-modal (or sea-gull) shaped NO conversion behavior with respect to temperature. There have been numerous spectroscopic, computational and transient kinetic studies to uncover the origins of this peculiar behavior which showed that the SCR of NO occurred via redox mechanisms during high NH₃ storage over two different Cu²⁺ active sites [1,2]. However, no unambiguous agreement in the literature was achieved for the origins of the sea-gull shaped conversion. One way to tackle the understanding of this problem could be to develop a realistic and detailed transient kinetic model and analyze all of its components in terms of all occurring surface reactions and mass transfer limitations (MTL). For this purpose, in this study, a multi-site, multi-reaction transient kinetic model is developed based on laboratory tests in a synthetic gas bench and validated using NH₃ adsorption, NH₃ oxidation, NO oxidation and Standard SCR experiments in the 120-550 °C and 30000-80000 h⁻¹ range. Model was then used with or without MTL to uncover the overall limiting regions within the monolithic Cu-Zeolite washcoated reactor for the first time in literature. The results were supported via evaluating the characteristic times for reactions on two active sites and for external/internal mass transfer. The effects of NH₃ desorption and oxidation reactions on the sea-gull shape of the NO conversion with respect to temperature was shown to be due to the presence of two active sites with different NH₃ adsorption and desorption rate constants which are also significantly different than those of the Standard SCR. The bi-modal conversion was masked in the presence of MTL due to the slowing down of NH₃ desorption resulting in increased NO conversion in the 250-350 °C range.

References

- [1] S.Y. Joshi, A. Kumar, J. Luo, K. Kammasamudram, N.W. Currier, A. Yezerets, Applied Catalysis B: Environmental 226 (2018) 565–574.
- [2] S.E. Bozbag, D. Şanlı, B. Özener, G. Hisar, C. Erkey, Catalysts, 10 (2020) 411-429.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Cu-Zeolit Kaplı Monolit NH₃-SCR Reaktörlerindeki

Kütle Aktarım Sınırlamalarının Avantajlı Etkileri

Selmi Erim Bozbağ¹, Tarık Bercan Sarı¹, Gülden Hazal Karadağ¹, Deniz Şanlı², Barkın Özener²,

Gökhan Hisar² ve Can Erkey^{1}*

¹*Koç Üniversitesi, Kimya ve Biyoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye*

²*Ford Otosan Ar-Ge Merkezi, İstanbul, Türkiye*

**cerkey@ku.edu.tr*

Günümüzde dizel motor sonrası işlemlerde NOx giderimi için Cu-Zeolit kaplı monolitler ile NH₃ Seçici Katalitik İndirgeme (NH₃-SCR) teknolojisi sıkça kullanılmaktadır. NH₃-SCR sürecindeki önemli reaksiyonlardan biri Standart SCR reaksiyonudur. Bu reaksiyonun önemli bir özelliği, sıcaklığa bağlı iki-tepeli (martı şeklinde) NO dönüşüm davranışıdır. Bu davranışın nedenlerinin anlaşılması için pek çok spektroskopik, hesaplamalı ve yatkın olmayan hal kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve NO'nun SCR'sinin, iki farklı Cu²⁺ aktif sitesi üzerinde ve yoğun NH₃ birikimi sırasında gerçekleşen redoks mekanizmaları ile meydana geldiği anlaşılmıştır. [1,2]. Ancak, iki-tepeli dönüşüm davranışının nedenleri ile ilgili literatürde kesin bir anlaşma bulunmamaktadır. Bu problemin anlaşılmasına yardım edebilecek bir yol, detaylı, gerçekçi ve yatkın olmayan hal kinetik model oluşturulması ve bu modeli oluşturan yüzey reaksiyonları ve kütle aktarım sınırlamaları (KAS) gibi bileşenlerinin analizi olabilir. Bu nedenle, bu çalışmada, laboratuvar ölçekli testler kullanılarak, çoklu-site, çoklu-reaksiyon yatkın olmayan hal kinetik model geliştirilmiştir. Model, 120-550 °C ve 30000-80000 h⁻¹ koşullarında gerçekleştirilen NH₃ adsorpsiyon, NH₃ oksidasyon, NO oksidasyon ve Standart SCR deneyleri ile doğrulanmıştır. Bu model, literatürde ilk defa, KAS varlığında ve yokluğunda koşularak, Cu-Zeolit kaplı monolit reaktörlerin genel KAS bölgelerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Bu sonuçlar, yüzey reaksiyonları ve iç/dış kütle aktarım olaylarına ait karakteristik sürelerin hesaplanması yolu ile de desteklenmiştir. NO dönüşümündeki iki-tepeli davranışının nedeni, NH₃ desorpsiyon ve oksidasyon reaksiyonlarının, iki farklı aktif site üzerindeki kinetik katsayılarının hem birbirlerinden, hem de Standart SCR reaksiyonlarından farklı değerlere sahip olmasına bağlanmıştır. KAS'ın olduğu koşullarda, NH₃ desorpsiyonun yavaşlaması ile iki-tepeli dönüşüm davranışının oluşmadığı ve bunun sonucu olarak da 250-350 °C aralığında daha yüksek NO dönüşümünün elde edildiği belirlenmiştir.

Kaynaklar

[1] S.Y. Joshi, A. Kumar, J. Luo, K. Kamasamudram, N.W. Currier, A. Yezerets, Applied Catalysis B: Environmental 226 (2018) 565–574.

[2] S.E. Bozbag, D. Şanlı, B. Özener, G. Hisar, C. Erkey, Catalysts, 10 (2020) 411-429.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Hydrogen Production via Steam Reforming of Glycerol

Sevil Göktürk, Naime Aslı Sezgi, Timur Doğu*

Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey

**sezgi@metu.edu.tr*

Hydrogen, which is a clean and renewable energy carrier, is considered as an alternative energy source to fossil fuels. Fossil fuels have been rapidly depleted and are not environmentally friendly. One of the most critical applications of hydrogen is its use in fuel cell-derived vehicles. However, the difficulty in storing hydrogen, the lack of infrastructure for its distribution, and safety concerns due to its extremely flammability make on-board hydrogen production a promising solution, with the hydrogen fed directly into the fuel cell without itself being stored. In particular, the production of hydrogen from biomass-derived renewable resources is a more environmentally friendly approach. In this context, bio-glycerol, which is produced as a by-product of biodiesel synthesis as 10% by weight, provides a solution to alleviate the concerns of the impending energy crisis by providing high hydrogen yield through the steam reforming process.

Hydrogen production by steam reforming of glycerol was carried out in a conventional fixed bed quartz reactor over silica aerogel supported mesoporous catalysts, which was used for the first time in the glycerol steam reforming process. Within the scope of this study, the effect of 10% by weight Ni catalyst synthesized by co-precipitation method on the H₂ yield was investigated in the temperature range of 470-895°C at the water/glycerol molar ratio of 1-9 under atmospheric pressure. Ni based catalysts were promoted by co-precipitation technique with ruthenium metal. The physical and chemical properties of the synthesized catalysts were analysed using characterization techniques.

According to the results, as the temperature increased, the H₂ yield first increased, then decreased slightly, and the increase in the water content in the glycerol-water feed mixture resulted in a higher H₂ yield. Among the parameter studies, the highest H₂ yield was attained as 82.1% at 550°C with the water/glycerol molar ratio of 9 in the presence of 10% by weight Ni loaded on silica aerogel. In addition, the amount of coke deposited under these conditions was 0.24 g_{Carbon}/g_{cat}h⁻¹. However, the addition of 2% by weight Ru onto 10% by weight Ni loaded silica aerogel increased the H₂ yield to 84.5% and reduced the coke deposition to 0.06 g_{Carbon}/g_{cat}h⁻¹.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Gliserolün Buharlı Reformlanması ile Hidrojen Üretimi

Sevil Göktürk, Naime Aslı Sezgi, Timur Doğu*

Kimya Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

**sezgi@metu.edu.tr*

Temiz ve yenilenebilir bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, fosil yakıtlara alternatif bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Fosil yakıtlar hızla tükenmektedir ve çevre dostu değildir. Hidrojenin en kritik uygulamalarından biri, yakıt hücresinden türetilen araçlarda kullanılmasıdır. Bununla birlikte, hidrojenin depolanmasındaki zorluk, dağıtım için altyapı eksikliği ve aşırı yanıcılığı nedeniyle güvenlik endişeleri, hidrojenin depolanmadan doğrudan yakıt hücresine beslendiği yerleşik hidrojen üretimini umut verici bir çözüm haline getirmektedir. Özellikle biyokütleden türetilen yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretimi daha çevre dostu bir yaklaşımdır. Bu bağlamda ağırlıkça %10 oranında biyodizel sentezinin yan ürünü olarak üretilen biyoglisrol, buharlı reformlanma işlemi ile yüksek hidrojen verimi sağlayarak yaklaşan enerji krizi endişelerini hafifletmek için bir çözüm sunmaktadır.

Gliserolün buharlı reformlanması ile hidrojen üretimi, gliserolün buharlı reformlanması işleminde ilk kez kullanılan silika aerojel destekli mezo gözenekli katalizörlerle geleneksel sabit yataklı kuvars reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında, 470-895°C sıcaklık aralığında, 1-9 su/glisrol molar oranında, atmosferik basınç altında birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen ağırlıkça %10 Ni katalizörün H₂ verimine etkisi incelenmiştir. Ni bazlı katalizörler, rutenum metali ile birlikte çöktürme tekniği ile desteklenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, karakterizasyon teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık arttıkça H₂ verimi önce artmış, daha sonra biraz azalmış ve glisrol su besleme karışımındaki su içeriğindeki artış daha yüksek H₂ verimi ile sonuçlanmıştır. Parametre çalışmaları arasında en yüksek H₂ verimi, silika aerojel üzerine yüklenen ağırlıkça %10 Ni varlığında su/glisrol molar oranı 9 ile 550°C'de %82,1 olarak elde edilmiştir. Ek olarak, bu koşullar altında biriken kok miktarı 0,24 g_{Karbon/g_{kat}h⁻¹} olmuştur. Bununla birlikte, ağırlıkça %10 Ni yüklü silika aerojele ağırlıkça %2 Ru ilavesi, H₂ verimini %84,5'e yükselmiş ve kok birikimini 0,06 g_{Karbon/g_{kat}h⁻¹}'e düşürmüştür.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol over Cu/Ga_xO_y/γ-Al₂O₃ Under Ambient Pressure

Sezer Osmanağ¹, Bahar İpek Torun^{2*}

Chemical Engineering Department, Middle East Technical University, Ankara, Turkey

[*bipek@metu.edu.tr](mailto:bipek@metu.edu.tr)

The ever-growing CO₂ emissions have been negatively impacting the environment by contributing to the global warming, requiring CO₂ valorization techniques to be implemented more efficiently. One possible technique is the hydrogenation of CO₂ into methanol and dimethyl ether (DME), which is carried out in the industry at temperatures of 200–300 °C and elevated pressures of 50–100 bar [1]. However, due to the high cost of supplying high pressures, it is desired to carry out the process under ambient pressure. Furthermore, considering the reverse water gas shift (rWGS) reaction takes place parallel to methanol formation, kinetic solutions are necessary to obtain high yield and selectivity for methanol and DME, especially that rWGS reaction is favored at ambient pressure. In addition to the main methanol production catalyst, copper, additional metals such as gallium, were found to increase the catalytic activity under ambient pressure [2]. In this study, catalysts consisting of 10 wt.% copper and 5–10 wt.% gallium supported on γ-Al₂O₃ were synthesized using impregnation. The reduction of the catalysts was carried out at 250 °C prior to the reaction. Various reaction condition parameters were optimized, including temperature (200 °C, 220 °C, 240 °C), feed ratio (9H₂:1CO₂, 6H₂:1CO₂, 3H₂:1CO₂) and space velocity (7,000 h⁻¹, 10,000 h⁻¹, 16,000 h⁻¹, 25,000 h⁻¹). Optimal operating conditions were found to be at 220 °C reaction temperature, 9H₂:1CO₂ feed ratio and 25,000 h⁻¹ GHSV that show high activity and selectivity on 10Cu5Ga/γ-Al₂O₃ catalyst. With different gallium loadings, the maximum methanol + DME selectivity was found close to 15% at 220 °C (see Table 1).

Table 1. CO₂ hydrogenation results on different Ga loaded Cu/γ-Al₂O₃ samples at 220 °C, 9H₂:1CO₂ feed ratio and 25,000 h⁻¹ GHSV.

Catalyst	r _{CH3OH} (μmol/g/h)	r _{DME} (μmol/g/h)	r _{CO} (μmol/g/h)	S _{CH3OH} (%)	S _{DME} (%)	S _{CO} (%)	X _{CO2} (%)
10Cu-5Ga /γ-Al ₂ O ₃	41.6±0.1	42.3±0.2	927±5	4.0	8.0	88.0	0.66
10Cu-7.5Ga /γ-Al ₂ O ₃	50.6±0.5	34.1±0.3	693±2	6.2	8.4	85.4	0.49
10Cu-10Ga /γ-Al ₂ O ₃	50.8±0.5	41.8±0.4	788±6	5.5	9.1	85.4	0.57

References

- [1] J. B. Hansen and P. E. Højlund Nielsen, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [2] B. Zohour, I. Yilgor, M. A. Gulgun, O. Birer, U. Unal, C. Leidholm, S. Senkan, *ChemCatChem* 8 (2016), 1464–1469.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Atmosferik Basınçta Cu/GaxOy/ γ -Al₂O₃ Üzerinde Karbon Dioksitin Metanole Hidrojenlenmesi

Sezer Osmanoğlu¹, Bahar İpek Torun^{2*}

Kimya Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

*bipek@metu.edu.tr

Sürekli artan CO₂ emisyonlarının, küresel ısınmaya katkıda bulunarak çevreyi olumsuz etkilemesi, CO₂ değerlendirme tekniklerinin daha verimli uygulanmasını gerektirmektedir. Olası bir yöntem olan CO₂'nin metanol ve dimetil etere (DME) hidrojenlenmesi, endüstride 200-300 °C sıcaklıklarda ve 50-100 bar gibi yüksek basınçlarda gerçekleşir [1]. Ancak yüksek basınçlarda çalışmak yüksek maliyetli olduğu için işlemin atmosferik basınçta yapılması istenmektedir. Ayrıca, paralel tepkime olan ters su gazı (rWGS) reaksiyonunun özellikle atmosferik basınçta daha çok gerçekleştiği göz önünde bulundurulduğunda, metanol ve DME için yüksek verim ve seçicilik elde etmek için kinetik çözümler gereklidir. Ana metanol üretim katalizörü olan bakır ek olarak, galyum gibi ilave metallerin atmosferik basınçta katalitik aktiviteyi artırdığı bulunmuştur [2]. Bu çalışmada, γ -Al₂O₃ destekli ağırlıkça %10 bakır ve ağırlıkça %5-10 galyumdan oluşan katalizörler emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalizörlerin indirgenmesi, reaksiyondan önce 250 °C'de gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık (200 °C, 220 °C, 240 °C), besleme oranı (9H₂:1CO₂, 6H₂:1CO₂, 3H₂:1CO₂) ve boşluk hızı (7.000 h⁻¹, 10.000 h⁻¹, 16.000 h⁻¹, 25.000 h⁻¹) dahil olmak üzere çeşitli reaksiyon koşulu parametreleri optimize edilmiştir. Yüksek aktivite ve seçicilik gösteren optimum çalışma koşulları 10Cu5Ga/ γ -Al₂O₃ katalizörü üzerinde 220 °C reaksiyon sıcaklığı, 9H₂:1CO₂ besleme oranı ve 25.000 h⁻¹ boşluk hızı olarak bulunmuştur. Farklı galyum yüklemeleriyle, maksimum metanol + DME seçiciliği 220 °C'de %15'e yakın bulunmuştur (bkz. Tablo 1).

Tablo 1. Ga yüklü farklı Cu/ γ -Al₂O₃ örneklerinde 220 °C'de, 9H₂:1CO₂ besleme oranında ve 25.000 h⁻¹ boşluk hızında CO₂ hidrojenlenmesi sonuçları

Katalizör	r _{CH₃OH} (μ mol/g/h)	r _{DME} (μ mol/g/h)	r _{CO} (μ mol/g/h)	S _{CH₃OH} (%)	S _{DME} (%)	S _{CO} (%)	X _{CO₂} (%)
10Cu-5Ga / γ -Al ₂ O ₃	41.6±0.1	42.3±0.2	927±5	4.0	8.0	88.0	0.66
10Cu-7.5Ga / γ -Al ₂ O ₃	50.6±0.5	34.1±0.3	693±2	6.2	8.4	85.4	0.49
10Cu-10Ga / γ -Al ₂ O ₃	50.8±0.5	41.8±0.4	788±6	5.5	9.1	85.4	0.57

Kaynakça

- [1] J. B. Hansen and P. E. Højlund Nielsen, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
[2] B. Zohour, I. Yilgor, M. A. Gulgun, O. Birer, U. Unal, C. Leidholm, S. Senkan, *ChemCatChem* 8 (2016), 1464–1469.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Development of Heterogenous Catalysts for Biolubricant Production

*Tuğçe ÖZPERÇİN and Selahattin YILMAZ**

İzmir Institute of Technology, Izmir, Turkey

*selahattinyilmaz@iyte.edu.tr

Lubricants are widely used in industries for many purposes such as reduce friction between surfaces and protect machines from corrosion. However, they are petroleum derived products which cause environmental problems because of their poor biodegradability. In this context, sustainable and green lubricants based on renewable sources has gained much interest to overcome these problems. Although, vegetable oils are promising feedstocks they should be chemically modified because of their poor oxidative stability and high pour point. Epoxidation and then ring opening reactions can be carried out in the presence of homogenous or heterogenous catalyst for chemical modification. The heterogeneous catalyst is preferred over a homogeneous catalyst due to their inherent features which are ease of separation, non-corrosive, reusable and ecofriendly. In the literature, various short and long-branched chain alcohols such as 2-propanol, tert-butanol and 2-ethylhexanol are used for ring opening reactions and it is found that branching and chain length of alcohol is an important parameter for lubricant characteristics [1-3]. On the other hand, limited literature is available on epoxy ring opening reaction with heterogenous catalysts and innovative efforts shoul be made to design of a new catalyst system with high catalytic activity and stability.

Objective of this study is development of mesoporous solid acid catalysts for ring opening reaction of epoxidized soybean oil. Sulfated La incorporated titania-silica ($\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2-\text{SiO}_2$), sulfated Ti-SBA 15 ($\text{SO}_4/\text{Ti-SBA-15}$), and sulfated mesoporous carbon ($\text{SO}_4/\text{CMK-3}$) catalysts were prepared for this purpose. The catalysts were determined to have mesoporous structure, high acidity and high surface area. Ring opening reactions were carried out in 100 ml round bottom flasks with two side neck, equipped with a condenser. 2-ethylhexanol and 2-propanol were compared in the reactions. Experiments were performed in the presence of $\text{SO}_4/\text{Ti-SBA-15}$ catalyst until now. It showed good catalytic activity and 87% conversion was obtained with 2-ethylhexanol. However, viscosity of product was found quite low compared to desired lubricant properties. On the other hand, 2-propanol provided better viscosity but showed lower conversion (59%). Consequently, further studies are performed to obtain complete epoxide conversion and improve psychochemical properties of product.

References

- [1] Madankar, C., Dalai, A., & Naik, S. (2013). Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. *Industrial Crops And Products*, 44, 139-144.
- [2] Borugadda, V., Somidi, A., & Dalai, A. (2017). Chemical/Structural Modification of Canola Oil and Canola Biodiesel: Kinetic Studies and Biodegradability of the Alkoxides. *Lubricants*, 5(2), 11.
- [3] Turco, R., Tesser, R., Vitiello, R., Russo, V., Andini, S., & Serio, M. (2017). Synthesis of Biolubricant Basestocks from Epoxidized Soybean Oil. *Catalysts*, 7(10), 309.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara
Biyoğlayıcı Üretimi için Heterojen Katalizörlerin Geliştirilmesi

*Tuğçe ÖZPERÇİN and Selahattin YILMAZ**
İzmir Institute of Technology, Izmir, Turkey
*selahattinyilmaz@iyte.edu.tr

Yağlayıcılar, yüzeyler arasındaki sürtünmeyi azaltmak ve makineleri korozyondan korumak gibi birçok amaç için sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır.. Ancak, yağlayıcılar petrol türevi ürünlerdir ve biyobozunurluklarının düşük olması nedeniyle çevre sorunlarına neden olurlar. Bu bağlamda, bu sorunların üstesinden gelmek için yenilenebilir kaynaklara dayalı sürdürülebilir ve yeşil süreçlerle yağlayıcıların üretilmesi büyük ilgi görmektedir. Bitkisel yağılar umut verici hammadde olmasına rağmen, zayıf oksidatif stabiliteleri ve yüksek akma noktaları nedeniyle kimyasal olarak modifiye edilmelidir. Epoksidasyon ve ardından halka açma reaksiyonları ile heterojen katalizörler veya homojen katalizörler eşliğinde bitkisel yağılar modifiye edilebilir. Heterojen katalizör ayırma kolaylığı, katalizörün yeniden kullanımını ve çevre güvenliği açısından homojen bir katalizöre göre tercih edilir. Literatürde halka açma reaksiyonlarında 2-propanol, tert-butanol ve 2-etylheksanol gibi çeşitli kısa ve uzun-dallı zincirli alkoller kullanılmıştır. Alkolün dallı yapısının ve zincir uzunluğunun yağlayıcı özellikleri için önemli bir parametre olduğu bulunmuştur^[1-3]. Öte yandan, heterojen katalizörlerle epoksi halka açma reaksiyonu hakkında sınırlı literatür mevcuttur ve yüksek katalitik aktivite ve stabiliteye sahip yeni bir katalizör sisteminin tasarımları için yenilikçi çabalar gösterilmelidir.

Bu çalışmanın amacı, epoksitlenmiş soya yağıının halka açma reaksiyonu için mezogözenekli katı asit katalizörlerinin geliştirilmesidir. Bu amaçla, sülfatlı La katkılı titanya-silikat ($\text{SO}_4/\text{La-TiO}_2-\text{SiO}_2$), sülfatlı Ti-SBA 15 ($\text{SO}_4/\text{Ti-SBA-15}$) ve sülfatlı mezo-gözenekli karbon ($\text{SO}_4/\text{CMK-3}$) katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizörlerin mezogözenekli yapıya, yüksek asitlige ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Halka açma reaksiyonları, bir yoğunlaştırıcı ile donatılmış iki yan boyunlu 100 ml'lik yuvarlak tabanlı cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda 2-etylheksanol ve 2-propanol karşılaştırılmıştır. Şimdiye kadar deneyler $\text{SO}_4/\text{Ti-SBA-15}$ katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Bu katalizör yüksek katalitik aktivite göstermiştir ve 2-etylheksanol ile 87 % dönüşüm elde edilmiştir. Fakat, ürünün viskozitesi istenilen yağlayıcı özelliklerine kıyasla oldukça düşük bulunmuştur.

Bunun yanı sıra, 2-propanol daha iyi viskozite sağlamıştır ancak daha düşük dönüşüm (%59) göstermiştir. Sonuç olarak, tam epoksit dönüşümü elde etmek ve ürünün fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek için daha ileri çalışmalar yapılmalıdır.

Referanslar

- [1] Madankar, C., Dalai, A., & Naik, S. (2013). Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. *Industrial Crops And Products*, 44, 139-144.
- [2] Borugadda, V., Somidi, A., & Dalai, A. (2017). Chemical/Structural Modification of Canola Oil and Canola Biodiesel: Kinetic Studies and Biodegradability of the Alkoxides. *Lubricants*, 5(2), 11.
- [3] Turco, R., Tesser, R., Vitiello, R., Russo, V., Andini, S., & Serio, M. (2017). Synthesis of Biolubricant Basestocks from Epoxidized Soybean Oil. *Catalysts*, 7(10), 309.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Alumina as catalyst in H₂S selective oxidation: Effect of calcination temperature

Yavuz Yagizatlı¹, H. Mehmet Tasdemir^{1}, Sena Yasyerli¹, Nail Yasyerli¹, Gulsen Dogu¹*

¹Gazi University, Ankara, TURKEY

*mtasdemir@gazi.edu.tr.

Selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur (H₂S+1/2O₂→1/n S_n+H₂O) is a single step reaction and it does not have any thermodynamic equilibrium limitation. Development of active, stable, and highly selective catalysts such as iron, titanium and cerium etc. are the necessity of this reaction to obtain elemental sulfur as a main product in high yield [1-3]. In this study, alumina synthesized by the modified sol-gel method was calcined at 600°C (Al-600) and 900°C (Al-900) to determine the effect of calcination temperature on the catalytic activity. Catalysts calcined at different temperatures were characterized by N₂ adsorption desorption, XRD, FTIR analyses. Both catalysts showed Type IV isotherm, indicating mesoporous structure. Increase in the calcination temperature caused a serious decrease in the surface area of the catalyst (300 m²/g @600°C and 177 m²/g @900°C). In addition, the average pore diameter of the catalyst increased from 8.2 nm to 17 nm after increasing the calcination temperature. Both catalysts showed γ-Al₂O₃ phase in the XRD patterns despite the different calcination temperature. Catalytic activity tests were carried out in a fixed-bed flow reactor at 250°C using stoichiometric ratio of O₂/H₂S in the feed stream. Alumina calcined at 600°C showed complete H₂S conversion at the end of the reaction time (150 minutes) with a high sulfur selectivity, while 69% of H₂S conversion were obtained with alumina calcined at 900°C as shown in Fig. 1.

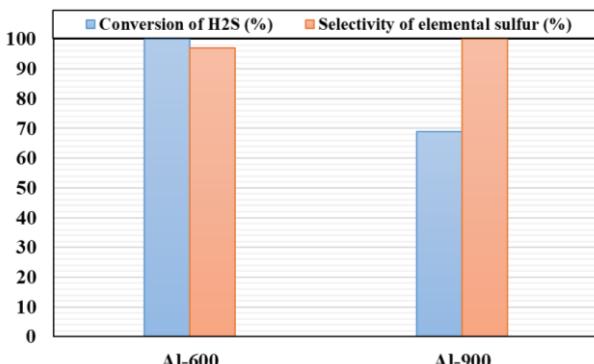


Fig.1. H₂S conversion and elemental sulfur selectivities over alumina catalysts

Acknowledgments: TUBITAK (Grant 114M185) is gratefully acknowledged.

References

- [1] D.D. Eslek Koyuncu, S. Yasyerli, Ind. Eng. Chem. Res., 48 (2009), 5223-5229.
- [2] H.M.Tasdemir, S.Yasyerli, N. Yasyerli, Int. J. of Hydrogen Energy, 40 (2015), 9989-10001.
- [3] H.M. Tasdemir, Catalysis Letters, 149 (2019), 473-485.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

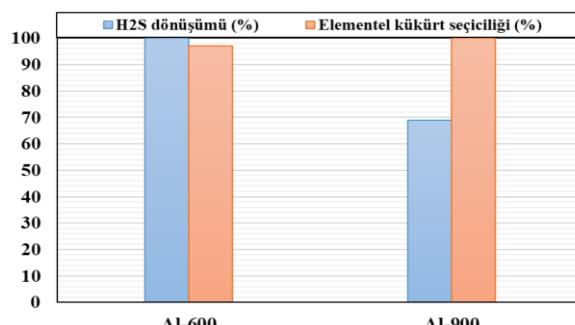
H₂S'ün seçici oksidasyonunda katalizör olarak alümina: Kalsinasyon sıcaklığının etkisi

Yavuz Yagizatlı¹, H. Mehmet Tasdemir^{1*}, Sena Yasyerli¹, Nail Yasyerli¹, Gulsen Dogu¹

¹Gazi Üniversitesi, Ankara, TÜRKİYE

*mtasdemir@gazi.edu.tr

H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonu (H₂S+1/2O₂ → 1/n Sn+H₂O) tek basamaklı bir reaksiyondur ve termodinamik denge sınırlaması yoktur. Bu reaksiyonda, demir, titanyum ve seryum vb. gibi aktif, kararlı ve yüksek seçiciliğe sahip katalizörlerin geliştirilmesi, yüksek verimle elementel kükürt eldesi için gereklidir [1-3]. Bu çalışmada, kalsinasyon sıcaklığının katalitik aktivite üzerindeki etkisinin belirlenmesi için modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen alümina 600°C (Al-600) ve 900°C'de (Al-900) sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen katalizörler, N₂ adsorpsiyon desorpsiyon, XRD, FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. Her iki katalizör de mezogözenekli yapıyı gösteren Tip IV izotermi sergilemiştir. Kalsinasyon sıcaklığındaki artış, katalizörün yüzey alanında ciddi bir azalmaya neden olmuştur (300 m²/g @600°C ve 177 m²/g @900°C). Ayrıca, yüksek kalsinasyon sıcaklığında (900°C) katalizörün ortalama göznenek çapı 8,2 nm'den 17 nm'ye yükselmiştir. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarına rağmen her iki katalizörün XRD desenlerinde γ-Al₂O₃ fazı gözlenmiştir. Stokiyometrik O₂ ve H₂S gaz karışımı ile 250°C sıcaklıkta sabit yataklı bir akış reaktöründe katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi, 600°C'de kalsine edilen alümina, reaksiyon süresi sonunda (150 dakika) yüksek kükürt seçiciliği ve %100 H₂S dönüşümü sergilerken, 900°C'de kalsine edilen alümina ile %69 H₂S dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 1. Alümina katalizörleri ile elde edilen H₂S dönüşüm ve elementel kükürt seçicilikleri

Teşekkür: TÜBİTAK'a (114M185 no'lu proje) katkılarından dolayı teşekkür edilir.

Kaynaklar

- [1] D.D. Eslek Koyuncu, S. Yasyerli, Ind. Eng. Chem. Res., 48 (2009), 5223-5229.
- [2] H.M.Tasdemir, S.Yasyerli, N. Yasyerli, Int. J. of Hydrogen Energy, 40 (2015), 9989-10001.
- [3] H.M. Tasdemir, Catalysis Letters, 149 (2019), 473-485.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

The Effect Of Synthesis Methods On The Activities Of 15% NiO /SAPO-34 Zeolite

Supported Catalysts For Carbon Monoxide Methanation Reaction

Yusuf Serkan Kilinç¹ and Filiz Balıkçı Derekaya ^{2}*

¹Gazi University, Graduate School Of Natural and Applied Sciences, Advanced Technologies Department, Ankara, Turkey

²Gazi University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Ankara, Turkey

¹yusufserkanklnc@gmail.com , ²filizb@gazi.edu.tr

In this study, the synthesis, characterization, and activity studies for carbon monoxide methanation were done over the 15% NiO / SAPO-34 supported catalysts. Catalysts were prepared by the impregnation method and the surfactant-assisted impregnation method with different solvents. Water, 1 propanol, ethanol and acetone were used as solvents. The Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), X-Ray diffraction (XRD) and N₂ physisorption measurements were used to specify the crystal phases present in catalyst structure, average crystal sizes, surface areas, average pore diameters and pore volumes of the catalysts. Carbon monoxide methanation reaction studies were done by using the 1% CO, 50% H₂ and the remainder He feed condition between the 125 °C and 375 °C temperatures. Before the activiy studies all catalysts were in-situ reduced by using the pure H₂ at 500 °C. When the multi-point surface area results are examined, the highest value belongs to the catalyst prepared with the surfactant-assisted impregnation method prepared with water. The surface area of the catalyst is 107.5 m²/g. As a result of X-Ray diffraction analyzes performed with SAPO-34, values of 9.5 °, 12.8 °, 16.0 °, 20.5 ° and 30.5° 2θ were observed. As a result of the literature studies, it has been observed that it fully complies with the characteristic SAPO-34 peaks. When the FTIR analysis results of the SAPO-34 zeolite support were examined, peaks were observed at wave numbers of 491, 676, 1085, 1633 and 3400 cm⁻¹. The wave numbers of the observed bond voltage peaks were observed in the ranges defined in the literature. When the catalytic activity results were examined, the highest activity value was obtained with a 21% CO conversion value for the 1-propanol catalyst, which was prepared by the surfactant assisted impregnation method. The activity results of all catalysts prepared by the surfactant assisted impregnation method showed higher performance than the catalysts prepared by the other method.

Keywords: SAPO-34, CO methanation, Zeolites

Yusuf Serkan KILINÇ; yusufserkanklnc@gmail.com, Tel: (0553) 2335235 , orcid.org/0000-0002-7470-6888

^{2*}orcid.org/0000-0001-5985-6872

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

CO Metanlaşma Reaksiyonu İçin Sentez Metodunun 15% NiO /SAPO-34 Zeolit Destekli Katalizörlerin Aktiviteleri Üzerindeki Etkisi

Yusuf Serkan Kılınç¹ and Filiz Balıkçı Derekaya^{2}*

¹Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilimdalı, Ankara, Türkiye ²Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

¹yusufserkankln@gmail.com , ²filizb@gazi.edu.tr

Bu çalışmada karbonmonoksit metanlaşma reaksiyonu için kütlece % 15 NiO eklenmiş SAPO-34 destekli katalizörler sentezlenmiş, karakterizasyon ve katalitik aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörler dört farklı çözücü kullanılarak hem emdirme yöntemi hem de yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Çözücü olarak su, etanol, aseton ve 1-propanol kullanılmıştır. Katalizörlerdeki kristal yapılardaki fazların, ortalama kristal boyutlarının, yüzey alanının, ortalama gözenek çaplarının ve gözenek hacimlerinin tespit edilmesi için dönüşümlü kızılıötesi FTIIR, X-ışını krınlım deseni analizi (XRD), N₂ fizijsrsiyon analizleri yapılmıştır. CO metanlaşması çalışmaları 125 °C ve 375 °C sıcaklıklarında 1% CO, 50% ve besleme gazlarından oluşan gaz karışımı kullanılarak tamamlanmıştır. Katalizörler aktivite çalışmalarından önce katalizörler önce °C’ de H₂ ile indirgeme işlemeye tabi tutulmuştur. Çok noktalı yüzey alanı (BET) sonucu 107.5 m²/g yüzey alanı ile çözucusu su olan yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış katalizöre aittir. SAPO-34’e ait katalizörün XRD analizleri incelendiğinde ait 2θ değerlerine of 9.5 °, 12.8 °, 16.0 °, 20.5 ° ve 30.5° derecelerinde ulaşılmıştır. Elde edilen 2θ değerlerinin literatürde yer alan SAPO-34’e ait spesifik 2θ değerleri ile birebir örtüşlüğü tespit edilmiştir. FTIR analiz sonuçları incelendiğinde 491, 676, 1085, 1633 ve 3400 cm⁻¹ dalga sayılarında pikler gözlenmiştir. Gözlenen bağ gerilim piklerinin dalga sayıları literatürde tanımlanan aralıklarda gözlenmiştir. Katalitik aktivite sonuçları incelendiğinde en yüksek dönüşüm

%21’ lik CO dönüşümüyle 1-propanolde çözdirilmiş, yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış katalizöryle ulaşılmıştır. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin tamamının dönüşüm değerleri diğer metotla hazırlanan katalizlere göre daha yüksek performans göstermiştir.

Anahtar Terimler: SAPO-34, CO metanlaşması, Zeolit

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Theoretical and Experimental Investigation of Metal Salt-Ammonia Reactive System

Zeynep Karakas Helvacı¹, Yusuf Uludağ^{2} and Gürkan Karakas^{3*}*

¹Middle East Technical University, Ankara, Turkey

*yuludag@metu.edu.tr, *gkarakas@metu.edu.tr

Energy inefficiency is mainly caused by the generation of waste heat especially low-grade heat ranging from ambient temperature to 523 K. This inefficiency can be overcome using mechanical or chemical heat pumps. Mechanical heat pumps are convenient for utilization of waste heat due to their high coefficient of performance (COP) when economical benefits are concerned, however, these systems play an important role in global warming and ozone depletion. On the other hand, chemical heat pumps are more environmentally friendly than mechanical heat pumps despite their lower COP. Chemical heat pumps reach these goals by using adsorption/desorption working pairs. When necessities of working pairs are focused, metal salt-ammonia working pair is favored in behalf of having high storage capacity (1 mol of CaCl₂ can adsorb up to 8 moles of NH₃). Two main drawbacks have emerged when this working pair is considered, metal salts having low thermal conductivity, which can be solved with the addition of high thermal conductivity binders such as graphite, and structural changes occur during adsorption/desorption reactions, which still is not fully understood. It is believed that during adsorption reaction metal salt expands due to differences in molar volumes of reactants and products. Besides, the void fraction of the pellet may change depending on the initial value. Both of these changes lead to heat and mass transport restrictions. In addition to these structural changes, reaction kinetics should also be well defined by considering reversible reaction rate expression.

In the scope of theoretical studies, a model for the slab pellet is developed for the MgCl₂-NH₃ reactive system on MATLAB considering heat and mass transport equations coupled with theoretical reversible reaction rate expression, which is obtained using adsorption reaction rate constants from the literature and thermodynamic relations. Because of complexity, differential equations are solved numerically and the “Finite Difference Method” is used. Since void fraction has a significant impact on the reactive system, an experimental setup is installed for studying void fraction change during adsorption/desorption reactions which is then going to be integrated into the model. Also this setup will be used to obtain reversible reaction kinetics expression and transport experiments.

NCC-8 National Catalysis Congress

Sep 9-12, 2021, Middle East Technical University, Ankara

Metal Tuzu-Amonyak Reaksiyon Sisteminin Teorik ve Deneyel Olarak İncelenmesi

Zeynep Karakaş Helvacı¹, Yusuf Uludağ^{2} and Gürkan Karakaş^{3*}*

¹*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye*

^{*}*yuludag@metu.edu.tr, gkarakas@metu.edu.tr*

Enerji verimsizliği, esas olarak, ortam sıcaklığından 523 K'ye kadar değişiklik göstererek çürük ısı olarak tanımlanan düşük dereceli ısı oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu enerji verimsizliğinin mekanik ve kimyasal ısı pompaları kullanımı ile üstesinden gelinebilir. Mekanik ısı pompaları, yüksek performans katsayıları (COP) nedeniyle çürükisinin değerlendirilmesi için uygundur, ancak bu sistemler küresel ısınma ve ozon tabakasının incelmesinde önemli rol oynamaktadır. Öte yandan, kimyasal ısı pompaları, düşük COP değerlerine rağmen mekanik ısı pompalarına göre daha çevre dostudur. Kimyasal ısı pompaları bu amaçlar adına adsorpsiyon/desorpsiyon çalışma çiftleri ile ulaşmaktadır. Yüksek depolama kapasitesine sahip olması nedeniyle (1 mol CaCl₂, 8 mol NH₃ adsorbe edebilir) metal tuzu-amonyak çalışma çifti tercih edilmektedir. Bu çalışma çiftinin iki ana dezavantajı vardır; metal tuzlarının ıslı iletkenliğinin az olması, bu sorun grafit gibi ıslı iletkenliği yüksek bağlayıcıların eklenmesiyle çözülebilmektedir ve henüz tam anlaşılmayan adsorpsiyon/desorpsiyon reaksiyonları sırasında meydana gelen yapısal değişikliklerdir. Reaksiyona giren ve çıkan maddelerin molar hacimlerinin farklı olmasından dolayı, tepkime esnasında katı malzemenin hacmi değişmektedir. Ayrıca reaksiyon esnasında peletin boşluk oranı başlangıç değerine bağlı olarak değişimdir. Bu değişikliklerin her ikisi de ısı ve kütle transferinde kısıtlamalara yol açmaktadır. Bu yapısal değişikliklere ek olarak, reaksiyon kinetiğinin de tersinir reaksiyon ifadesi şeklinde iyi tanımlanması gerekmektedir.

Teorik çalışmalar kapsamında, MATLAB üzerinde MgCl₂-NH₃ reaktif sistemi için, ısı ve kütle transferi ile birleştirilmiş teorik tersinir reaksiyon hız ifadesi levha pelet modeli için oluşturulmuştur. Teorik tersinir hız ifadesi literatürden alınan adsorpsiyon reaksiyonu hız sabitleri ve termodinamik denklemler kullanılarak elde edilmiştir. Diferansiyel denklemler numerik olarak çözülmüş ve “Sonlu Fark Metod”u kullanılmıştır. Boşluk oranının sistem üzerine çok önemli bir etkisi olmasından dolayı, daha sonra modelde de kullanılmak üzere, adsorpsiyon/desorpsiyon reaksiyonları esnasında boşluk oranı değişiminin çalışılması için bir deney düzeneği kurulmuştur. Bu deney düzeneği ayrıca tersinir reaksiyon hız denklemi ve ısı/kütle transferleri deneyleri için de kullanılacaktır.