Aktif Karbon Destekli Co-B Katalizörü Kullanılarak Sodyum Borhidrür Hidrolizi ile Hidrojen Üretilmesi

Başak Buse İşçi

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2022

Production of Hydrogen by Sodium Borohyride Hydrolysis Using Activated Carbon Co-B Catalyst

Başak Buse İşçi

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

August 2022

Aktif Karbon Destekli Co-B Katalizörü Kullanılarak Sodyum Borhidrür Hidrolizi ile Hidrojen Üretilmesi

Başak Buse İşçi

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR

Ağustos 2022

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım klavuzuna göre, Prof. Dr. Mine Özdemir danışmanlığında hazırlamış olduğum "Aktif Karbon Destekli Co-B Katalizörü Kullanılarak Sodyum Borhidrür Hidrolizi ile Hidrojen Üretilmesi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilk eve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

12/08/2022

Başak Buse İŞÇİ

ÖZET

Bu çalışma kapsamında katalitik hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretmek için ticari aktif karbon (TAC) destekli % 15 Co içeren Co-B / TAC katalizörü ve *Paulownia* ağacı odunundan üretilen aktif karbon (PAC) destekli %15 Co içeren Co-B / PAC katalizörü emdirme ve sodyum borhidrürle kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez sonrası katalizörlerin XRD, BET ve SEM/EDS ile karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen katalizörlerin sodyum borhidrür hidroliz reaksiyonunda kullanılarak katalitik performansları incelenmiştir. Hidrojen üretim hızı ve verimine sodyum hidroksit ve sodyum borhidrür derişimi, katalizör miktarı ve tepkime sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Co-B / TAC katalizörünün kullanıldığı hidroliz tepkimelerinde 400 devir/dk ve 600 devir/dk olmak üzere iki farklı karıştırma hızı uygulanmıştır. Ayrıca hidroliz tepkimesinin kinetiği ve sentezlenen katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir.

Co-B / TAC katalizörü ile 50 °C tepkime sıcaklığında 400 devir/dk ve 600 devir/dk karıştırma hızlarında sırasıyla en yüksek hidrojen üretim hızları 2798,93 mL / g_{kat}dk ve 2822,68 mL / g_{kat}dk olarak belirlenmiştir. Co-B / PAC katalizörü ile 50 °C tepkime sıcaklığında 600 devir/dk karıştırma hızında en yüksek hidrojen üretim hızı 3398,23 mL / g_{kat}dk bulunmuştur. En uygun hidroliz tepkime koşullarında, Co-B / PAC katalizörünün katalitik aktivitesinin Co-B / TAC'den yüksek olduğu saptanmıştır. Ayrıca Co-B / TAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin daha iyi olduğu da belirlenmiştir. Katalitik hidroliz tepkimesinin kinetik analizi sonucunda, Co-B / TAC katalizörü kullanılan hidroliz reaksiyonunun sıfırıncı mertebe kinetik modele daha uygun olduğu belirlenmiştir. Co-B / PAC katalizörü için hidroliz tepkimesinin hem sıfırıncı mertebe kinetik modele hem de birinci mertebe kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Hidroliz tepkimelerin aktivasyon enerjisi Co-B / TAC ve Co-B / PAC katalizörleri için sırasıyla 46,75 kJ/mol ve 49,46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sodyum borhidrür, hidrojen, katalizör, kobalt borür, aktif karbon

SUMMARY

In this study, Co-B / TAC catalyst containing 15% Co supported by commercial activated carbon (TAC) and Co-B / PAC catalyst containing 15% Co supported by activated carbon produced from *Paulownia* tree wood (PAC) were synthesized using the method of impregnation and chemical reduction with sodium borohydride for produce hydrogen from sodium borohydride by catalytic hydrolysis reaction. After the synthesis, catalysts were characterized by XRD, BET and SEM/EDS. In the second part of the study, the catalytic performances of the synthesized catalysts were investigated by sodium borohydride hydrolysis reaction. The effects of sodium hydroxide and sodium borohydride concentration, catalyst amount and reaction temperature on hydrogen rate and efficiency were investigated. In the hydrolysis reactions using Co-B / TAC catalyst, two different mixing speeds, 400 rpm and 600 rpm, were applied. In addition, the kinetics of the hydrolysis reaction and the reusability of the synthesized catalysts were analyzed.

The highest hydrogen production rates were determined as 2798,93 mL / g_{kat}dk and 2822,68 mL / g_{kat}dk with Co-B / TAC catalyst at 50 °C reaction temperature at 400 rpm and 600 rpm mixing speeds, respectively. With Co-B / PAC catalyst, the highest hydrogen production rate of 3398,23 mL / g_{kat}dk was determined at a reaction temperature of 50 °C at a mixing speed of 600 rpm. It was determined that the catalytic activity of the Co-B / PAC catalyst was higher than that of Co-B / TAC under the optimal hydrolysis reaction conditions. It was determined that the reusability of Co-B / TAC catalyst was better. As a result of the kinetic analysis of the catalytic hydrolysis reaction, it was determined that the hydrolysis reaction using Co-B / TAC catalyst was more suitable for the zero-order kinetic model. For the Co-B / PAC catalyst, the hydrolysis reaction was observed to suit both the zero-order kinetic model and the first-order kinetic model. The activation energy of the hydrolysis reaction was estimated as 46.75 kJ / mol and 49.46 kJ / mol for Co- B/ TAC and Co-B / PAC catalysts, respectively.

Keywords: Sodium brohydride, hydrogen, catalyst, cobalt boride, activated carbon

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**
SUMMARY ..... **vii**
TEŞEKKÜR ..... **viii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiv**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xv**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. HİDROJEN ENERJİSİ **4**
2.1. Hidrojen 4
2.2. Hidrojenin Özellikleri 4
2.3. Hidrojenin Kullanım Alanları 6
2.4. Hidrojen Üretim Teknolojileri 7
2.5. Hidrojenin Depolanması 10
2.5.1. Sıkıştırılmış gaz 11
2.5.2. Kriyojenik depolama: sıvı hidrojen 11
2.5.3. Metal hidrürler 12
2.5.4. Adsorpsiyon materyalleri 12
2.5.5. Kimyasal hidrürler 12
2.6. Sodyum Borhidrür 14

İÇİNDEKİLER (devamı)

Sayfa

3. KATALİZÖRLER VE TEPKİME KİNETİĞİ 17

3.1. Katalizör Çeşitleri 18

3.1.1. Homojen katalizörler 18

3.1.2. Heterojen katalizörler 18

3.1.3. Biyokatalizörler 19

3.2. Aktif Karbon 19

3.3. Katalizör Sentezleme Yöntemleri 21

3.3.1. Emdirme yöntemi 21

3.3.2. Çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemi 22

3.3.3. Sol-jel yöntemi 22

3.4. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri 22

3.5. Tepkime Kinetiği 23

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 26

5. MATERYAL VE YÖNTEM 31

5.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar 31

5.2. Katalizörün Hazırlanması 32

5.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu 32

5.4. Katalitik Aktivite Deneyleri 33

5.4.1. Deney düzeneği 33

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.4.2. Deneylerin yapılışı 34

6. BULGULAR VE TARTIŞMA 37

6.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları 37

6.1.1. XRD analiz sonuçları 37

6.1.2. BET analiz sonuçları 39

6.1.3. SEM-EDS analiz sonuçları 44

6.2. Katalitik Aktivite Çalışmaları 48

6.2.1. Co-B / TAC katalizörü ile 400 devir/dk karıştırma hızında $NaBH_4$'ün katalitik hidroliz sonuçları……..…48

6.2.2. Co-B / TAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızında $NaBH_4$'ün katalitik hidroliz sonuçları……..55

6.2.3. Co-B / PAC katalizörü ile $NaBH_4$'ün katalitik hidroliz sonuçları 64

7. SONUÇ VE ÖNERİLER 76

KAYNAKLAR DİZİNİ 80

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Çalışma sıcaklığına göre yaygın olarak kullanılan malzemelerin hidrojen depolama kapasitesi…….…...10

3.1. Aktif karbonun gözenek sistemi……..…….....20

5.1. Katalik aktivite deney düzeneğinin şeması…….…….....…...33

6.1. Ticari aktif karbon (TAC) X - ışını kırınım deseni……...…….…….....37

6.2. PAC destek maddesinin X - ışını kırınım deseni……..…….....38

6.3. Co-B / TAC katalizörünün X-ışını kırınım deseni…….....38

6.4. Co-B / PAC katalizörünün X - ışını kırınım deseni……...……..…..39

6.5. TAC destek maddesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi……..……..…..40

6.6. Co-B / TAC katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi…….……....40

6.7. Co-B / PAC katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi…..……....41

6.8. TAC destek maddesinin gözenek boyut dağılımı ……...…….....42

6.9. Co-B / TAC katalizörünün gözenek boyut dağılımı…..……...……...…..42

6.10. Co-B / PAC katalizörünün gözenek boyut dağılımı …….……..……...43

6.11. SEM görüntüleri a) TAC b) Co-B / TAC katalizörü c) hidroliz sonrası Co-B / TAC katalizörü ve EDS analiz sonuçları d) TAC e) Co-B/TAC katalizörü f) hidroliz sonrası Co-B / TAC katalizörü……..……...…….45

6.12. SEM görüntüleri a) PAC b) Co-B / PAC katalizörü c) hidroliz sonrası Co-B / PAC katalizörü ve EDS analiz sonuçları d) PAC e) Co-B / PAC katalizörü f) hidroliz sonrası Co-B / PAC katalizörü……..……...…….....46

6.13. Co-B / TAC katalizörüyle farklı NaOH derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi ….....51

6.14. Co-B / TAC katalizörüyle farklı katalizör miktarlarında üretilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi……....……..52

6.15. Co-B / TAC katalizörüyle farklı $NaBH_4$ derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi……....……..…....53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.16. Co-B / TAC katalizörüyle farklı tepkime sıcaklıkta üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi……..…….....54

6.17. Co-B / TAC katalizörüyle farklı NaOH derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi…..…….....57

6.18. Co-B / TAC katalizörüyle farklı katalizör miktarlarında üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi…….……...…..58

6.19. Co-B /TAC katalizörüyle farklı $NaBH_4$ derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi ……..…….....59

6.20. Co-B / TAC katalizörü ile farklı tepkime sıcaklık değerlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi…….……...……...60

6.21. Co-B / TAC katalizörünün sıfırıncı mertebe hız grafiği…….…….....61

6.22. Co-B / TAC katalizörünün birinci mertebe hız grafiği……...…….....61

6.23. Co-B / TAC katalizörünün 1/T' ye karşı ln k grafiği…….……...62

6.24. Co-B / TAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği…….…….....63

6.25. Co-B / PAC katalizörüyle farklı NaOH derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi……...…….....66

6.26. Co-B / PAC katalizörüyle farklı katalizör miktarlarında üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi...……..…….……...67

6.27. Co-B / PAC katalizörünün farklı $NaBH_4$ derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi……..……..…….68

6.28. Co-B / PAC katalizörünün farklı tepkime sıcaklık değerlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi…….……..……..……69

6.29. Co-B / PAC katalizörünün sıfırıncı mertebe hız grafiği.……...……...70

6.30. Co-B / PAC katalizörünün birinci mertebe hız grafiği……..……..…… 71

6.31. Co-B / PAC katalizörünün 1/T'ye karşı ln k grafiği …….……....72

6.32. Co-B / PAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği…..…….……....74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Hidrojenin kimyasal ve fiziksel özellikleri…..……....5

2.2. Hidrojen üretim için sistemler……..9

2.3. Depolama türlerine göre maliyetler…….....11

2.4. Bazı kimyasal hidrürlerin hidrojen depolama özellikleri…….…13

2.5. Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri……...…….…..14

5.1. Deneylerde kullanılan kimyasalların özellikleri ve markası ……..……..31

5.2. Katalitik aktivite deneylerinde kullanılan cihazların marka ve modelleri……...34

6.1. Aktif karbon ve aktif karbon destekli katalizörlere ait yüzey alanı ve gözenek özellikleri…….....43

6.2. 400 devir/dk karıştırma hızında Co-B / TAC katalizörüyle yapılan hidroliz deneyleri sonuçları…….49

6.3. 600 devir/dk karıştırma hızında Co-B / TAC katalizörüyle yapılan hidroliz deneyleri sonuçları…….....56

6.4. Co-B / TAC katalizörü ile yapılan hidroliz tepkimesinin hız sabitleri……..…..62

6.5. Co-B / TAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği…...…….....….63

6.6. Co-B / PAC katalizörüyle gerçekleştirilen hidroliz deneyleri sonuçları.....65

6.7. Co-B / PAC katalizörü ile yapılan hidroliz tepkimesinin hız sabitleri……...71

6.8. Sentezlenen katalizörlerin literatür ile karşılaştırılması…….....73

6.9. Co-B / PAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği……...……..…….....74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
A	Arrhenius sabiti
Å	Angstorm
C_T	Herhangi bir zamandaki derişim (mol/L)
C_0	Tepkime başlangıcındaki derişim (mol/L)
C_{NaBH_4}	Herhangi bir zamandaki sodyum hidroksit derişimi (mol/L)
$C_{NaBH_{40}}$	Tepkime başlangıcında sodyum borhidrür derişimi (mol/L)
Ea	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
k	Tepkime hız sabiti (mol/Ldk)
k_0	Sıfırıncı meertebeden tepkime hız sabiti (mol/Ldk)
k_1	Birinci mertebeden tepkime hız sabiti (1/dk)
n	mol sayısı (mol)
r	Tepkime hızı (mol/Ldk)
$- r_{NaBH_4}$	Sodyum borhidrürün harcanma hızı
S_{BET}	BET yüzey alanı (m^2/g)
t	Zaman (dk)
T	Sıcaklık (K)
V_{mikro}	Mikro gözenek hacmi (cm^3/g)
V_{toplam}	Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)
μ	Mikro

Kısaltmalar	**Açıklama**
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
IUPAC	İnternational Union of Pure and Applied Chemistry
kat.	Katalizör

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
PAC	*Paulownia* ağacı odunundan üretilen aktif karbon
R	Regresyon katsayısı
R	İdeal gaz sabiti
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TAC	Ticari aktif karbon
XRD	X-Işınları Difraktometresi

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Sanayileşmenin başlangıcından itibaren insanoğlu, doğal kaynakları çevresel etkilerini ve bunların tükenmesi sonucu oluşacakları düşünmeden tüketmektedir. Fosil yakıt kullanımının etkisi ile sıcak iklimli ülkelerde yüzlerce ölüme neden olan küresel ısınma, dünya çapında deniz suyu seviyelerinde yükselme ve bu da deniz kıyılarını tehdit etmesi ve sel, kasırga, orman yangınları gibi bir çok doğal afet görülmektedir (Fakioğlu vd., 2004).

Dünya nüfusunun sürekli artması ve yaşam standartlarında meydana gelen artışlar sebebiyle enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Artan bu enerji talebi, enerji üretim kapasitesinde ciddi bir artış, daha güvenli ve farklı enerji kaynakları, sera gazı salınımını azaltmaya yönelik stratejiler gerektirmektedir (Züttel vd., 2008). İnsanlığın varlığını sürdürebilmesi için dünyanın yenilenebilir, sürdürülebilir enerji kaynaklarına ihtiyacı vardır. Günümüzde fosil yakıtlara dayalı ekonomi rezervlerin tükenmesi ve doğaya olan olumsuz etkileri sebebi ile yerini "hidrojene dayalı ekonomiye" bırakmıştır.

Hidrojen; zehirli olmaması, çevre dostu olması, uygun yanma verimi ve enerji yoğunluğunun yüksek olması gibi avantajları sebebi ile bilinen enerji kaynaklarının alternatifi olarak kabul edilmektedir. Fakat hidrojen depolanması ve dağıtım koşulları ticari olarak kullanılmasını kısıtlamaktadır. Hidrojen üretim ve dağıtımı için kimyasal hidrürler, yüksek hacimsel yapısı ve ağırlıkça hidrojen yoğunlukları açısından potansiyel birer aday olarak görülmektedir. Kullanılan kimyasal hidrürler arasında sodyum borhidrür ($NaBH_4$) kararlı oluşu, toksik ve yanıcı olmayan doğal yapısı, kontrol edilebilir ve güvenli oluşu açısından ilgi görmektedir. Sodyum borhidrür çözeltisinin hidroliz reaksyionu aşağıda gösterilmiştir (Ma vd., 2017).

$$NaBH_4 + (2+x)\ H_2O \rightarrow 4H_2 + NaBO_2.xH_2O + \text{ısı} \qquad (1.1)$$

$NaBH_4$ bileşiğinin sulu çözeltisi katalizör varlığında hidrojen gazı ile sodyum metaborat elde edilmektedir. Bu reaksiyon için uygun katalizörlere bakıldığında yüksek verimliliklerin genelde homojen katalizörlerle elde edildiği görülmüştür (Staubitz vd., 2010). Ancak homojen katalizörler sentezinde görülen verim düşüklüğü, uzun süren ve zor sentez basamakları gibi engeller heterojen katalizörleri $NaBH_4$ hidrolizi için geliştirilmesini zorunda kılmıştır (Zahmakıran vd., 2010).

$NaBH_4$ hidroliz tepkimesinde yaygın kullanılan katalizörler Ru, Pt ve Pd gibi değerli metallerdir. Bu katalizörler büyük ölçekteki uygulamalarda maliyetli olmaları ve temininde karşılaşılan zorluklar sorun olmaktadır. Bu sorunları çözmek adına son yıllarda Co ve Ni esaslı daha düşük maliyetli katalizörler geliştirilmeleri yapılmaktadır (Ma vd., 2017). Metal borür bileşikleri alternatif katalizörler olup, tuz çözeltilerinden basit bir şekilde sentezlenebilir ve düşük maliyet özelliklerine sahiptir. Metal borürler mükemmel katalitik aktivitesi, kararlılık, amorf yapı ve birçok doymamış bölgeye sahip olması gibi bir çok özelliğe sahiptir. Kobalt bor bileşiği, üstün katalitik özellikleri, düşük maliyeti ve kolay hazırlanması nedeniyle mevcut metal borürler arasında önde gelen bir adaydır (Zou vd., 2017).

Hidrojen kullanılarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan çevirebilen yakıt hücrelerin gelişmeleriyle beraber hidrojen depolama ve üretim teknolojileri de gelişmiştir. Hidrojen güvenli ve etkili depolama yöntemlerinin geliştirilmesi ile alternatif bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilir. Buna engel olarak hidrojen depolama yöntemlerinin geliştirilmesi zor işlemlerdir. Son zamanlarda hidrojenin karbon nano tüplerde, kararlı metal hidrür bileşiklerinde adsorplanması yöntemleri önem kazanmıştır (Şimşek, 2013).

Kimyasal hidrürler kullanılarak hidrojen üretim çalışmaları hidroliz reaksiyonunun hızını arttırmak için kullanılan katalizörlere yoğunlaşmıştır. Birçok çalışmada katalizör olarak Ru, Pd, Rh, Pt gibi soy metallerin aktivitesinin oldukça iyi olduğunu gösterilmiştir. Bu metallerin kullanılması maliyetleri yükselttiğinden alternatif metal olarak Co metali önem kazanmıştır. Co metal katalizörüne destek maddesi olarak yaygın olarak silika, alümina, zeolitler, aktif karbon gibi maddeler kullanılmaktadır. Katalizör hazırlamada

birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. En yaygın uygulanan katalizör hazırlama yöntemleri emdirme, çöktürme ve sol-jel metodlarıdır. Sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanılan heterojen katalizörler ile en yüksek tepkime hızının elde edildiği koşulları belirlemek amacıyla farklı çalışmalar mevcuttur (Öztürk, 2019).

Aktif karbonun güçlü bazik ve asit ortamlarda çok kararlı yapıda olduğu ve aktif merkezlerin dağılımı için yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğu bilinmektedir (Xu, 2008). Literatürdeki çalışmalarda aktif karbonun yüksek hidrojen depolama kapasitesi, yüksek saflıktaki hidrojen ürünleri ve uygun hidrojen prosesleri gibi özellikleri açısından karbon destekli Co–B katalizörünün alkali çözeltide $NaBH_4$ bileşiğinin hidrolizi için potansiyel bir katalizör olarak kullanılabileceğini belirlenmiştir. Soy metallerin yüksek maliyeti ve sınırlı mevcudiyeti göz önüne alındığında, üstün aktivite ve dayanıklılığa sahip değerli metal içermeyen katalizörler geliştirmek endüstriyel açıdan daha pratiktir. Bu açıdan aktif karbon destekli katalizörlerin kullanılması büyük önem taşımaktadır (Zhang, 2019).

Bu çalışmada sodyum borhidür katalitik hidroliz tepkimesi ile hidrojen elde etmek amacı ile iki tür aktif karbon destek madde kullanılarak Co-B katalizörleri emdirme ve kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Aktif karbon destekli Co-B katalizörlerinin XRD, BET ve SEM/EDS analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Hidrojen üretim hızına, destek maddesi türü, sodyum hidroksit derişimi, katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi, reaksiyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin yeniden kullanım özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca sodyum borhidrür için katalitik tepkime kinetiği belirlenmiştir.

2. HİDROJEN ENERJİSİ

2.1. Hidrojen

Hidrojen sembolü H olan ve 1 atomik numarasına sahip olan kimyasal bir elementtir. Hidrojenin izotop karışımlarına bakıldığında $_{12}C$ aralığında atomik ağırlığı 1,008' dir. İngiliz bilim adamı Henry Cavendish tarafından hidrojen gazı ayrı bir element olarak 1766 yılında yayımlanmıştır. Hidrojen adı, Antoine Lavoisier tarafından 1788 yılında Yunanca su ve doğuş anlamındaki hidro ve gen sözcüklerinden türetilmiştir. Yunancada anlamı su üreten olan 'Hidrojen' kelimesi Lavosier tarafından verilmiştir. 1931 yılında Harold Urey ve meslektaşları tarafından hidrojenin ikinci ve nadir formu olan döteryum keşfedilmiştir (Zohori, 2019). Oliphant, Rutherford ve Harteck 1934'te hızlı dötronlar ve dötrofosforik bombardımanla ilk kez trityum Cavendish Laboratuvarında hazırlanmıştır. Suda doğal oluşum ise ilk kez Libby tarafından Chicago Üniversitesinde bulunmuştur (Othmer, 1967).

2.2. Hidrojenin Özellikleri

Hidrojen (H_2), dünyamızda esas olarak suda ve organik bileşiklerde bulunan, evrende en bol olan elementtir (Kötter vd., 2016). Fakat hidrojen elementi; su, kömür veya metan bileşiminde ağırlıkça % 2 - 6 oranında mevcuttur (Öz, 2010). Bir elektron ve protondan oluşan en hafif ve basit olan elementlerden biri hidrojendir (Kötter vd., 2016). Kaya, su, petrol gibi ortamlar ile tüm hayvansal, bitkisel hayatın temelini oluşturan birçok organik bileşen içinde hidrojen bulundurmaktadır. Hacimsel olarak havada saf halde % 0,00005 miktarında hidrojen bulunur (Acaroğlu, 2013).

Hidrojen geniş yanıcılık oranına ve nispeten düşük tutuşma enerjisine sahip yanıcı bir gazdır (McCarty vd.,1981). Alternatif enerji taşıyıcısı olarak hidrojen 298 K ve 118 MJ/kg enerji değerinde olup bu değer pek çok yakıtınkinden daha yüksek enerjiye sahiptir (Revankar vd., 2010). Hidrojenin yoğunluğu çok düşüktür ve uygulamada yeterli kütleyi sağlamak için yüksek basınçlarda depolanması gerekir. Renksiz ve kokusuz bir elementtir.

Hidrojen elementinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini içeren bilgiler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Hidrojenin kimyasal ve fiziksel özellikleri (Dawood vd., 2020)

Özelliği	**Değeri**	**Birimi**
Molekül ağırlığı	1,00794	g / mol
Buhar basıncı	101.283	kPa
Gazın kaynama noktasında ve 1 atm'deki yoğunluğu	1.331	kg / m^3
Kaynama noktası	20,3	K
Donma noktası	13,9	K
0 °C ve 1 atm'de gazın özgül ağırlığı	0,0696	
21,1 °C ve 1 atm'de gazın özgül hacmi	11,99	m^3 / kg
Sıvının kaynama noktasında ve 1 atm'deki yoğunluğu	67,76	kg / m^3
Kritik sıcaklık	33,2	K
Kritik basınç	1296,212	kPa
Kritik yoğunluk	30,12	kg / m^3
Havada hacimce tutuşma limiti	4%- 75%	
Özgül ısısı	14,34	kJ / kgK
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı/havada	673,15/844,15	K

Hidrojen son derece yanıcı olması ve bunun sonucu çevreye zarar vermemesi için etkili bir şekilde kullanılması önemlidir. Kolay elde edilebilirliği, yüksek ısıl değeri, taşınabilir olması ve hidrojen temelli gelişen teknolojiler ile önemi günümüzde hızla artmaktadır.Hidrojen hava kirliliğini önemli ölçüde azaltan, mevcut enerji ve taşıma sistemlerine çok hızlı bir şekilde uygulanabilme potansiyeline sahip olma özellikleri açısından da umut vericidir (Dawood vd., 2020).

Hidrojen enerji sistemleri birbirine bağlı başlıca dört ana aşamada incelenmektedir. Bunlar hidrojen üretimi, depolanması, güvenliği ve kullanılmasıdır (Dick vd., 2018).

Hidrojen biricil enerji kaynaklarından olan kömür, petrol gibi kaynak olmasından ziyade enerjinin bir taşıyıcısıdır (Acaroğlu, 2013). Enerji taşıyıcısı, birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjiye denmektedir. Enerji taşıyıcıları, enerjiyi kolayca taşımak, depolamak ve iletmek için kullanılmaktadır. Enerji taşıyıcılarının en iyi bilinen örneği elektriktir. Hidrojen yenilenebilir kaynaklardan güvenli bir biçimde üretilebildiğinden ve neredeyse hiç kirletici özelliği olmadığından, elektriğe önemli bir enerji taşıyıcısı olarak katılması beklenmektedir (Zohuri, 2019).

2.3. Hidrojenin Kullanım Alanları

Hidrojenin birçok endüstri uygulamaları vardır. Bunlardan önemli ikisi amonyak üretiminde ve yanma özellikleri sebebi ile petrolün hidrojenlenmesidir. Hidrojen çeşitli endüstrilerde ve uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu uygulamalar aşağıda sıralanmıştır.

- Cam Üretimi

Cam erimiş camın çökeltildiği bir kalay banyosu kullanılarak üretilir. Banyo düz, pürüzsüz bir özelliktedir. Oksidasyonu engellemek için kalay banyosu pozitif basınçta azot ve hidrojen karışımını içeren atmosfer basıncında muhafaza edilir.

- Endüstriyel Isı Transfer Akışkanı

Hidrojen elektrik üretim ekipmanında soğutucu olarak kullanılır.

- Yarı iletken İmalatı

Hidrojen indirgeyici ya da oksijen tutucu özelliklerinden dolayı yarı iletken üretiminde kullanılmaktadır.

- Haber-Bosch Prosesi İle Amonyum Üretimi

Hidrojen amonyak üretim tepkimesinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak üretilen hidrojenin yaklaşık üçte birinden fazlası amonyak üretiminde kullanılmaktadır.

- Petrokimya Endüstrisinde Hidrojen

Hidrojen hidrokarbonlarda çiftli bağları tekli bağlara düşürmektedir. Bu indirgeme işlemi, içten yanmalı motorlarda daha iyi yanma özelliklerine sahip hidrokarbon yakıtlar üretir. Petrokimyasalların hidrojenasyonu hidrojenin en büyük kullanımlarından biridir.

- Yakıt Pillerinde Enerji Olarak

Yakıt hücresi kullanılarak hidrojen elektriğe dönüştürülmektedir (Rivkin vd., 2015).

2.4. Hidrojen Üretim Teknolojileri

Literatürde hızla gelişen yeni teknolojiler ile birlikte hidrojen üretim teknolojilerinde yeni yaklaşımlar yer almaktadır. Hidrojen üretim teknolojileri temelde üç ana başlıkta incelenebilmektedir.

Termal : Termal sisteme örnek olarak enerji kaynağından (örneğin fosil yakıtlar, biyokütle vb.) H_2 dönüşümü olarak düşünebiliriz. Farklı termal yöntemlerle H_2 üretmek için kapalı kimyasal döngülerle birlikte ısıyı kullanır ve termokimyasal sistemler olarak adlandırılır. Bu tür sistemlerin bazı örnekleri, doğal gaz dönüşümü, biyokütle dönüşümü, kömür/biyokütle gazlaştırma, termokimyasal su ayırma olarak sıralanabilir.

Elektrolitik: Elektrik, H_2O'yu H_2 ve O_2'ye ayırmak için kullanılır. Bu hidrojen üretim sistemi, enerji kaynağına bağlı olarak sıfır sera gazı emisyonu ile sonuçlanabilir.

Fotonik: H_2O bileşiği H_2 ve O_2' ne ayırmak için ışık enerjisi kullanılır. Günümüzde öncül araştırma aşamalarında olan bu süreçler, düşük çevresel etkiye sahip sürdürülebilir üretim için uzun vadeli bir potansiyel sunmaktadır.

Hidrojen üretim sistemlerinin türü ne olursa olsun, yenilikçi sistemler benzer özelliklere sahiptir. Aşağıda belirtilen konuların araştırılmaya ve geliştirilmeye ihtiyacı vardır.

- Maliyet azaltma
- Emisyon azaltma
- Boyutunun küçültülmesi
- Geliştirilmiştirilmiş dayanım ve güvenlilirliğinin arttırılması
- En iyi servis, eğitim ve bakım programı
- Güvenlik, sertifikasyonun ve standartların tanıtılması
- Arttrılmış sistem verimliliği
- Gelişmiş kaliteli H_2

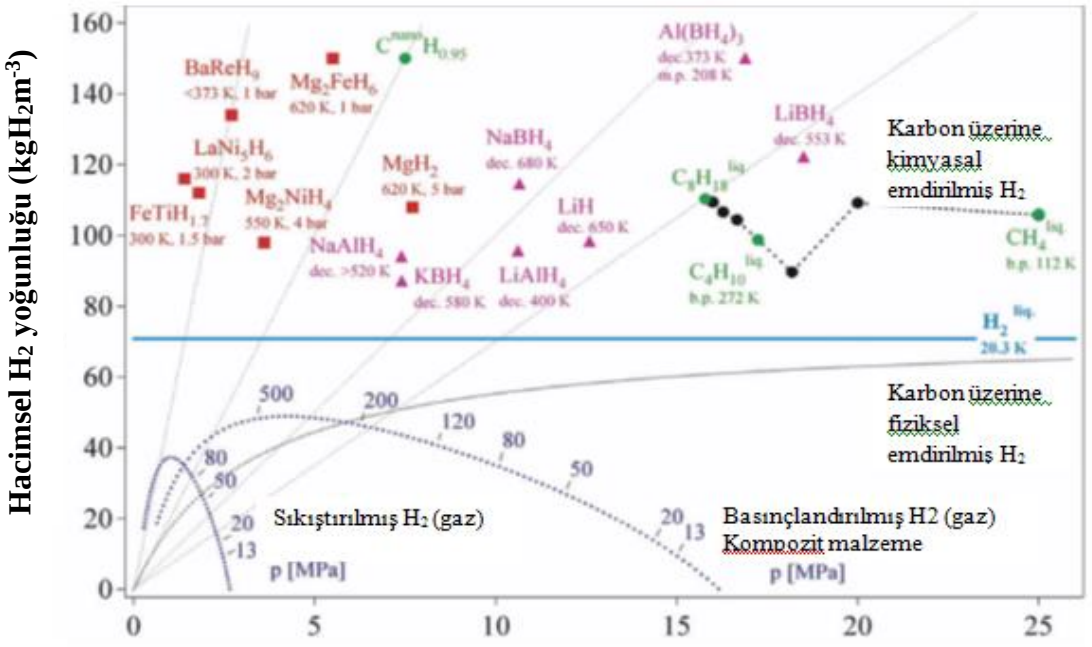
Hidrojen üretim sistemlerinin üç ana başlığın altında farklı yöntemler bulunmaktadır. Bunlar Çizelge 2.2’ de sunulmuştur (Zhang, 2016).

Çizelge 2.2 Hidrojen üretim için sistemler (Zhang., 2016)

Metod	**Açıklama**	**Materyal**	**Enerji**
Suyun elektrolizi	Elektrokimyasal reaksiyonlarda akım ile suyun hidrojen ve oksijene dönüşmesi	Su	Elektrik
Buhar elektrolizi yüksek sıcaklıkta	Su moleküllerini buhara ayrıştırmak için ısıl enerji ve doğru akım kullanımı	Buhar	Elektrik, termal
Fotoelektrokimyasal su ayrıştırma	Su molekülünün elektrolizinde elektrik ve fotonik enerjisinin kullanılması	Su	Fotonik, elektrik
Fotokataliz	Su moleküllerinin parçalanmasında fotonik enerji ve katalizör kullanılması	Su	Fotonik
Biyofotokataliz	Su molekülünden hidrojen elde etmek amacıyla geri dönüşlü ve indirgenebilir kofaktör ve fotometabolik mikroorganizmaların kullanılması	Su	Fotonik, biyokimyasal
Anaerobik çürütme	Biyolojik bozunabilir malzemeler kullanılarak oksijen olmayan ortamda hidrojen elde etmek için mikroorganizmalar kullanılması	Biyokütle	Biyokimyasal
Termoliz	Su moleküllerinin yüksek sıcaklık altında ayrıştırmak amacıyla ısıl enerji kullanılması	Su	Termal
Termokimyasal su ayrıştırma	Termal kontrol edilebilen kimyasal reaksiyonlarla suyun ayrışması	Su	Termal
Termokatalitik kraking	Hidrokarbon yapıların hidrojen ve karbon bağını yıkarak hidrojen elde etmek amacıyla sıl enerji kullanılması	Fosil yakıt	Termal
Gazlaştırma	Katı karbonlu malzemelerin oksijen ve buhar ile reaksiyon vermesi üzerinden karbon monoksit ve hidrojene dönüştürülmesi	Su, fosil yakıt, biyokütle	Termal
Reformasyon	Hidrokarbonlu yakıtların yüksek sıcaklıklarda buharla reaksiyon vermesi ile CO_2 ve H_2 dönüşmesi	Su, fosil yakıt veya bioyakıt	Termal

2.5. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen gazının depolanması düşük enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle çok zordur. Yüzyıllar boyunca gaz halinde ve 1940'lardan beri sıvı olarak depolanmasına rağmen sıkıştırma ya da sıvılaştırma ile fiziksel depolamanın enerji maliyeti yüksektir. Bu sebeple, birçok alternatif depolama yöntemi kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Bunlar, kriyo sıkıştırmanın yanı sıra kimyasal hidrürler içinde depolamayı ve organik ve inorganik gözenekli malzemelere fiziksel absorpsiyonunu içermektedir. Yaygın olarak kullanılan malzemelerin hidrojen depolama kapasitesi Şekil 2.1'de gösterilmektedir (Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013).



Şekil 2.1 Çalışma sıcaklığına göre yaygın olarak kullanılan malzemelerin hidrojen depolama kapasitesi (Aybey, 2014)

Depolama türleri arasında kimyasal hidrürlerde depolama yöntemi maliyetin oldukça düşük olması ve güvenilir olması sebepleri ile dikkat çekmektedir. Depolama türlerine göre maliyetler Çizelge 2.3' de verilmiştir (Muir ve Yao, 2011).

Çizelge 2.3. Depolama türlerine göre maliyetler (Muir ve Yao, 2011)

Depolama malzemesi	Ağırlık (kw / kg)	Hacim (kw / L)	Maliyet ($ / kw)
Kimyasal hidrür	1,6	1,4	8
Metal hidrür	0,8	0,6	16
Sıvı hidrojen	2,0	1,6	6
10,000 - psi gaz	1,9	1,3	16

2.5.1. Sıkıştırılmış gaz

Hidrojen çeşitli gazlarda da olduğu gibi uygun özelliklere sahip tanklarda gaz veya sıvı halde depolanabilme özelliklidir. Yakıtta en yaygın kullanılan hidrojen depolama yöntemi sıkıştırılmış hidrojen tanklarıdır. Yüksek basınçlı depolama uygun bir seçenek haline gelmeden önce birçok değişken dikkate alınmalıdır. Bunlar ağırlık, hacim, maliyet ve güvenliği içerir (Jorgensen, 2011).

2.5.2. Kriyojenik depolama: sıvı hidrojen

Hidrojenin sıvılaştırılması, hacimsel enerjiyi arttırmanın bir yoludur. Sıvılaştırma, hidrojenin 20 K'e soğutulmasıyla gerçekleştirildiğinden kriyojenik depolama olarak da adlandırılır. Kriyojenik hidrojen depolama, 345 atm ve 690 atm'de sıkıştırılmış hidrojenin hacimsel enerji yoğunluğunu 2,5 MJ/L veya 5 MJ/L'den sıvılaştırılmış hidrojen için 8 MJ/L'ye arttırır. Böylelikle depolama için daha az hacim gerekir ve daha küçük, daha hafif bir kap kullanılabilir (Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013).

2.5.3. Metal hidrürler

Metal hidrürler, fiziksel depolama yöntemlerinden genellikle daha yüksek hacimsel ve gravimetrik içeriğe sahip oldukları için son zamanlarda çok ilgi görmüştür. Metal hidrürler basit metal hidrürler, kompleks metal hidrürler olarak ikiye ayrılır (Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013).

2.5.4. Adsorpsiyon materyalleri

Hidrojenin, yüksek yüzey alana sahip gözenekli organik ve inorganik malzemelere fiziksel adsorpsiyon ile depolanması yöntemidir. Zeolitler, aktif karbonlar ve karbon nanotüpler adsorban olarak kullanılmaktadır (Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013). Grafit tabakaların tüp şekline dönüşen yapılarına karbon nanotüpler denir. Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri; nanotüpün cinsine tüplerin kapalı olmasına veya açık olmasına, tüp boyutlarına ve tüplerin yüzeylerinin aktifliğine göre farklılık göstermektedir. Bor nitrür de nanotüp, nanokapsül ve nanokafes şekline dönüştürülerek hidrojen depolamada kullanılabilmektedir (Acaroğlu, 2013).

2.5.5. Kimyasal hidrürler

Kimyasal hidrürler grup I ve II tuzlarının alanatları $[AlH_4]^-$, amidleri $[NH_2]^-$ ve borohidrürleri $[BH_4]^-$ olarak adlandırılır. Metal hidrürlerin aksine, kompleks hidrürler tuzlu malzemelerdir, hidrojen molekülleri kompleks anyonların merkez atomlarına kovalent olarak bağlanır (Boateng ve Chen, 2020). Kimyasal hidrürler büyük miktarlarda hidrojen depolayabilirler ve bu nedenle dikkate alınması gereken depolama yöntemleridir (Li vd., 2003). Çizelge 2.4’ de farklı hidrojen depolama malzemeleri ve bu hidrürlerin hidrojen depolama özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.4**.** Bazı kimyasal hidrürlerin hidrojen depolama özellikleri (Viswanathan, 2017)

Hidrürler	**Molar ağırlığı (g/mol)**	**Gravimetrik hidrojen yoğunluğu (% ağırlık)**	**Hacimsel hidrojen yoğunluğu (kg/m^3)**
Mg_2FeH_6	110,52	5,5	150
$LiAlH_4$	37,95	10,6	72
$NaAlH_4$	54	7,4	92
$Mg(AlH_4)_2$	86,33	9,3	72,3
$Ca(AlH_4)_2$	102,01	7,8	70,4
Na_2LiAlH_6	85,95	6,3	-
$LiMg(AlH_4)_3$	124,28	9,7	-
$LiBH_4$	21,78	18,5	122,5
$NaBH_4$	37,83	10,8	113,1
KBH_4	53,9	7,4	87,1
$Mg(BH_4)_2$	53,99	14,8	146,5
$Ca(BH_4)_2$	69,76	11,5	108
$Zn(BH_4)_2$	95,07	8,4	-
$Al(BH_4)_3$	71,51	16,8	132

2.6. Sodyum Borhidrür

Sodyum borhidrür bileşiği ($NaBH_4$) teorik olarak % 10,8 gravimetrik hidrojen içeriğine sahip olması sebebiyle hidrojence zengin bir tuz olarak bilinmektedir (Selvitepe, 2019). Sodyum borhidrürün sıvı ortamda çözünürlüğü çözeltinin pH'ı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi çoğunlukla oda sıcaklığında veya oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda heterojen ve homojen katalizör varlığında gerçekleştirilmektedir (Baydaroğlu, 2013). Sodyum borhidrüre ait kimyasal ve fiziksel özelliklerini içeren bilgiler Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Sodyum borhidrür bileşiğinin kimyasal ve fiziksel özellikleri (Yinghong, 2008)

Molekül ağırlığı	37,84 g/mol
Renk	Beyaz
Kristal formu (susuz)	Merkezli Kübik a=6,15 A
Erime noktası	505 °C (10 bar H_2) 400 °C'in üzerinde vakumda ayrışır
Termal kararlılık	400 °C'nin üzerinde tutuşmaz Havadaki serbest alevden tutuşur.
Yoğunluk	1,074 g/cm^3
Serbest oluşum enerjisi	-125,82 kJ/mol
Oluşum ısısı	- 190,32 kJ/mol
Entropi	101,41 J/molK
Isı kapasitesi	86,40 J/molK
İyonlaşma serbest enerjisi **$NaBH_{4(s)}=Na^+ + BH4^-$**	- 23,66 kJ/mol

Sodyum borhidrür iyi bir indirgeyici olması sebebiyle birçok endüstriyel kullanım alanına sahiptir. Sodyum bor hidrürün kullanım alanlarından; selüloz ağartma, arıtım kimyasalları, kimyasal süreçlerde arıtıcı olarak karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılmasında, fotoğrafçılık, metal yüzeylerin temizlenmesi ve metal yüzey

işlemlerinde değerli metallerin kazanımı ve atık sulardan ağır metallerin giderilmesi olarak sıralanabilir (İnger vd., 2007). Sodyum borhidrür yakıt pillerinde ve hidrojen kaynağı olarak içten yanmalı motorlar için de kullanılabilmektedir. Sodyum borhidrür anot yakıtı olarak doğrudan yakıt pillerinde kullanılırken aynı zamanda yakıt olarak hidrojeni veren bir ortam olarak da görev alabilmektedir (Baydaroğlu, 2013).

Sodyum borhidrür geleceğin sürdürülebilir olan yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımında hidrojen depolama malzemesi olarak bilinmektedir. Sodyum borhidrürün sulu çözeltisi güvenli, basit ve yüksek saflıkta hidrojen kaynağıdır (Masjedi, 2010). Hidroliz tepkimesi ekzotermiktir ve aşağıdaki denkleme göre gerçekleşmektedir.

$$NaBH_4 + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{katalizör}} 4\,H_2 + NaBO_2 \quad \Delta H = -216{,}7\ \text{kJ/mol} \qquad (2.1)$$

Sodyum borhidrür hidrolizi tepkimesinden yan ürün olarak hidrojen gazı ve suda çözünür sodyum metaborat ($NaBO_2$) üretilmektedir. Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin avantajları: $NaBH_4$ çözeltisi yanmaz ve havada aylarca bozunmadan kalabilir, hidrojen üretimi yalnızca seçilmiş katalizörlerin varlığında gerçekleşir, gaz akımındaki diğer tek ürün su buharıdır, tepkime ürünleri çevre açısından güvenlidir, hidrojen üretim hızı kolayca kontrol edilebilir, gravimetrik ve hacimsel hidrojen depolama verimi yüksektir, tepkime sonunda oluşan ürünler geri dönüştürülebilir ve 0 °C sıcaklıkta bile hidrojen üretilebilir şeklinde sıralanabilir. Ancak bu hidroliz tepkimesinin tepkime hızı düşüktür. Bu nedenle katalizör kullanılması gereklidir (Masjedi, 2010).

Sodyum borhidrürün katalitik hidroliz tepkimesi üzerine ilk çalışma 1953 yılında Schlesinger tarafından katalizör olarak platin ve rodyum tuzları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Schlesinger vd, 1953).

Sodyum borhidrür hidroliz tepkimesinde metaborat iyonların oluşması ile ortamın bazikliği artmakta ve bu sebeple bir zaman sonra hidroliz tepkimesi yavaşlamaktadır. Genellikle hidroliz tepkimesini hızlandırabilmek için farklı asitler ve metal tuzları kullanılmıştır.

$NaBH_4$'ün hidrolizinde katalizör olarak yaygın olarak Ru, Pd ve Pt gibi değerli metaller kullanılmaktadır (Amendola vd., 2000). Bu katalizörlerin maliyetlerinin yüksek olması ve temininin zor olması sebebiyle kullanımları sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle son zamanlarda Co ve Ni gibi geçiş metalleri ve Co-B (Jeong vd, 2007), Ni-B (Hua vd, 2003), Co-Ni-B (Wu vd, 2011) gibi metal borür katalizörler geliştirilmektedir. Co-B katalizörleri, hidroliz tepkimesi için yüksek aktivitesi ve düşük maliyeti nedeniyle iyi bir katalizör seçeneğidir. Ancak, metal borür katalizör parçacıkları yüksek yüzey enerjisi nedeniyle toplanarak birikir. Bu katalizör parçacıklarının birikmesi, katalizörün etkin yüzey alanını azaltır ve böylece katalitik aktivitenin zayıflamasına neden olur (Şahin vd, 2016). Bu nedenle metal borür, yüksek yüzey alanlı bir destek üzerine homojen dağılım gösterecek şekilde yüklenerek katalizör parçacıklarının toplanarak birikmesi engellenir. Destek maddesi olarak silika, alümina, montmorillonit, attapulgite, sepiolit, manyezit, zeolit, aktif karbon kullanılmaktadır (Ye vd, 2007; Zhao vd, 2007; Tian vd, 2010; Yang vd, 2011, Hoşgün, 2018; Kalpazan, 2021).

3. KATALİZÖRLER VE TEPKİME KİNETİĞİ

Katalizör, hidrojen dönüşümünü ve tepkime hızlarını önemli ölçüde etkileyen katalitik sistemlerin temel bileşenleridir. Katalizörler esas olarak soy metal ve metal oksit katalizörleri olarak sınıflandırılır. Katalizörlerin sentez yöntemi, bileşeni ve ısıl işlem dahil olmak üzere çeşitli değişkenler katalizörlerin fizikokimyasal özelliklerini etkilerler. Bu sebeple katalizörler, türlerine göre değişen özellik gösterirler (Kin vd., 2021).

Bir katalizör tersinir bir tepkimede dengeyi etkilemez ancak, tepkimenin kısa sürede dengede olmasını sağlar. Başka bir ifade ile reaksiyonun başlayabilmesi için gerekli aktivasyon enerjisinin değerini düşürerek tepkimenin daha kısa bir zamanda gerçekleşmesini sağlamaktadır. Her katalizör her tepkimeyi katalizlemez. Tepkime için uygun katalizörler farklılık gösterir. Katalizörlerin olması mümkün tepkimelerden sadece birini katalizlemesi durumuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırabilme miktarına ise katalizör aktifliği adı verilmektedir. Bir katalizörün seçiciliği ve aktifliği deneysel olarak belirlenmektedir (Leeuwen, 2004).

Yüksek verim ile yürüyen kimyasal tepkimelerden bazılarının hızının düşük olması sebebiyle ekonomik açıdan uygulanabilirliği yoktur. Bazı tepkimelerde arzu edilen ürün elde edilebillmesi için reaksiyonun hızı yavaşlatmak önemlidir. Böyle bir durumda, reaksiyon ortamında hızı değiştirebilen katalizörler eklenebilmektedir.

Katalizör reaksiyonun hızını farklılaştıran ve reaksiyon sonlandığında değişmeden kalan maddelerdir. Katalizör reaksiyonun hızını arttırarak veya azaltarak istenilen ürünleri elde edecek biçimde reaksiyonu yönlendirip istenilmeyen tepkime oluşumunu engelleyerek tepkimeleri etkileyebilir (Saçak, 2011).

3.1. Katalizör Çeşitleri

3.1.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörler girenler ile birlikte tepkime süresince çözünebilen katalizörlerdir. Bu katalizörler tepkimede girenler ve ürünler ile birlikte çözücü içinde homojen olarak çözünebilen katalizörlerdir (Spessard ve Miessler, 1997). Endüstride seçimliliği yüksek homojen katalizörlerin geliştirilmesine ilgi oldukça artmıştır. Homojen katalizörlerin kullanılması heterojen katalizörlere göre daha kolaydır (Avşar, 2008).

Homojen katalizörlerin ayrılması için sıvı-sıvı özütleme, distilasyon ve iyon değişim gibi zor işlemler kullanılır. Bu nedenle homojen katalizörlerin endüstride kullanımı kısıtlıdır (Mercan, 2012).

3.1.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler tepkimenin mevcut halinden farklı fazdaki katalizörlerdir. Heterojen katalizörin fazı genellikle katıdır ve gaz ve sıvı reaktiflerle temas halindedir. Gaz ya da çözelti fazda bulunan reaktiflerin katalizör yüzeyine tutunması heterojen katalizörlerin önemli bir özelliğidir. Bu katalizörlerin ticari kullanılması uygundur (Hoşgün., 2018).

Heterojen kataliz, uygun katı yüzeyinde gerçekleşebilir. Bu tip tepkimelerde ara ürünler katalizör yüzeylerinde oluşur ve katalizörün fazı tepkimeye giren ve ürünlerin fazından farklıdır. Heterojen kataliz mekanizması tam olarak bilinmese de katıdaki yüzey atomlarının *d* orbitalleri ve *d* elektronlarının önemli işlevlerinin olduğu sanılmaktadır. Heterojen katalizli tepkimelerin en önemli özelliği gaz ya da çözelti fazında bulunan tepkenlerin katalizör yüzeyine tutunmasıdır. Fakat yüzeydeki atomların tümü katalizör görevi görmezler. Bu görevi yapan bölgelere aktif bölgeler adı verilmektedir (Avşar, 2008).

Heterojen katalizörler genel olarak aktif bileşen, destek ve güçlendirici olmak üzere üç farklı bileşenden oluşmaktadır. Heterojen katalizli tepkimenin üzerinde gerçekleştiği ve aktiviteden sorumlu olan bileşen aktif bileşendir. Pt, Ru, Ni, Co, MnO_2, ZrO_2 aktif bileşene örnek olarak verilebilir. Katalizörün etkin yüzey alanının arttırılması, tekrar kullanılabilirliğinin iyileştirilmesi ve sentez maliyetinin düşürülmesi amacıyla aktif bileşenin, üzerine yüklendiği madde destek olarak tanımlanır. Alümina, titanyum oksit, silika, aktif karbon, zeolitler ve killer yaygın olarak kullanılan destek maddeleridir. Güçlendirici, katalizör yapısına çok az miktarda ilave edildiğinde aktivite, seçicilik ve kararlılık gibi katalizör performans ölçütlerinden birini arttıran bileşendir (Levenspiel, 1972).

3.1.3. Biyokatalizörler

Enzimler olarak bilinen biyokatalizörlerin çoğu genellikle protein içeren organik moleküllerden oluşmaktadır. Enzimler canlı organizmalarda bulunan katalizörlerdir. Biyokatalizörler endüstriyel tepkimelerde kullanılan katalizörlerden daha seçici ve daha kompleks yapıya sahiptir (Köse, 2013).

3.2. Aktif Karbon

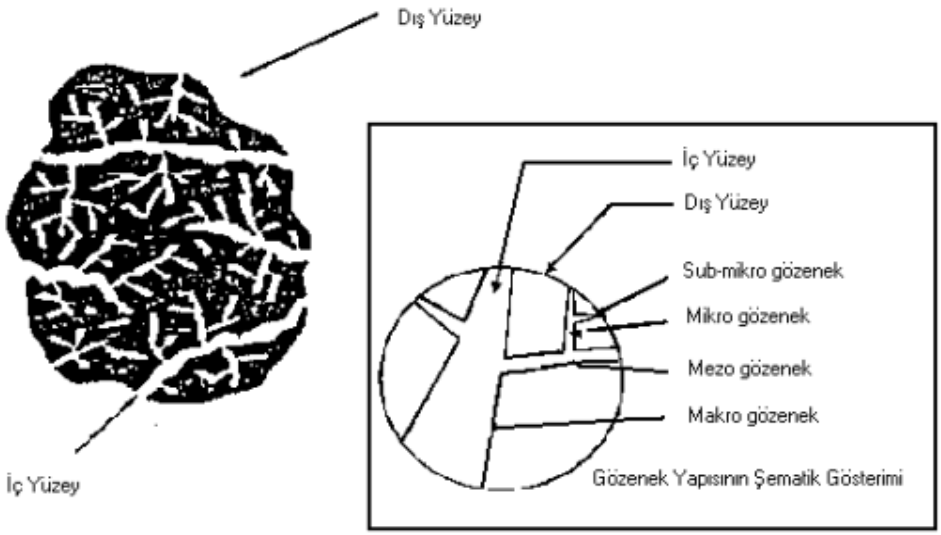
Aktif karbon geniş yüzey alanı, yüksek gözenek yapısı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sebebiyle inorganik kirletici, boya bileşenlerin uzaklaştırılması gibi araştırmacıların ilgisini çeken önemli bir adsorban madde olarak bilinmektedir (Tuli vd., 2020). Aktif karbonlar oldukça gözenekli yapılı grafit olmayan karbon malzemelerdir (Brazil vd., 2022).

Aktif karbon, içeriğinde karbon bulunduran kömür, hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdekleri gibi farklı birçok malzemelerden üretilebilmektedir. Aktif karbon üretiminde hammadde kısıtı olmamakla birlikte düşük inorganik, yüksek karbon içeriği olan ucuz malzemeler tercih edilmektedir. Aktif karbon üretimi iki aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar karbonizasyon ve aktivasyondur. Aktivasyon fiziksel ve kimyasal şeklinde gerçekleşir (Sayın vd., 2016).

Fiziksel süreç organik hammaddelerin pirolizini (inert bir ortamda 700-1000 °C ısıl işlem) takiben CO_2, buhar ve hava gibi oksitleyici ajanların varlığında elde edilen karbon materyalinin aktivasyonunu içerir. Kimyasal aktivasyonda öncü hammaddelerin çinko klorür ($ZnCl_2$), fosforik asit (H_3PO_4), potasyum hidroksit (KOH) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) gibi aktifleştirici maddelerle emdirilmesi ve ardından ısıl işlem yapılması ile gerçekleşmektedir. Emdirme yöntemi biyokütlenin bir aktifleştirici madde çözeltisi içinde karıştırılması ile gerçekleşir (Brazil vd., 2022).

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanını belirlemek için BET yöntemi ile kullanılır. Bu yöntemde genellikle N_2 gazı adsorplanan madde olarak kullanılır. Tipik ticari aktif karbonların yüzey alanı 500-2000 m^2/g aralığındadır. Bununla birlikte 3500-5000 m^2/g yüzey alanına sahip ve sentetik bazlı aktif karbonlar yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı özel kullanımları mevcuttur (Dermanlı, 2006).

Aktif karbonun önemli bir diğer özelliği gözenek yapısının yüksek olmasıdır. Aktif karbonun sahip olduğu gözenekler silindirik şeklinde ve konik şeklinde olabilir. Gözenek yapısı adsorpsiyon için önemli bir parametreir. Aktif karbonun gözenek sistemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir (Üçer, 2002).



Şekil 3.1. Aktif karbonun gözenek sistemi (Üçer, 2002)

Aktif karbonun yapısındaki her bir gözeneğin adsorpsiyon işlemi için farklı görevleri vardır. Mikro ve mezo gözenek yapıları aktif karbona adsorplama kapasitesi sağlamaktadır. Aktif karbonda yer alan makro gözenekler ise mikro gözeneklere doğru iletici olarak görev alır.

Aktif karbonun kimyasal özellikleri göz önüne alındığında su içeriği, kül içeriği, eksrakte edilebilir katyonlar, eksrakte edilebilir anyonlar, pH ve nötürleştirme, kükürt içeriği dikkat çekmektedir (Dermanlı, 2006).

3.3. Katalizör Sentezleme Yöntemleri

Emdirme, çöktürme ve sol-jel yöntemi klasik katalizör hazırlama yöntemleridir.

3.3.1. Emdirme yöntemi

Emdirme yöntemi belirli bir hacimdeki aktif çözeltisi başka bir aktif katı faz/destek ile karıştırılır ve ardından katalizör içeren çözelti destek üzerinden çözücü kullanılarak uzaklaştırılır. Bu yöntemin uygulanmasında aktif bileşeni içeren çözelti ve destek maddesi yaş emdirme ve nem emdirmesi olmak üzere iki şekilde temas ettirilir. Yaş emdirme yönteminde bir difüzyon işlemi kullanılırken, nem emdirmesi yönteminde çözeltinin gözeneklere çekilmesine izin veren kılcal etki söz konusudur (Osazuwa vd., 2021).

3.3.2. Çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi önce iki veya fazla çözeltinin karışımı ile gerçekleştirilir. Çöktürme yöntemi çözünme, çökeltme, süzme, kurutma ve kalsinasyon olmak üzere beş basamaktan oluşur. Çözünme basamağında aktif bileşeni içeren tuz genellikle su içinde çözünür. Sonra, aktif bileşen çözeltisine bir alkali hidroksit çözeltisi ilave edilerek aktif bileşen hidroksit şeklinde çöktrürülür. Daha sonra, aktif bileşen çökeleği süzme ile çözeltiden ayrılır ve kurutulur. En son kalsinasyon basamağında; hidroksit veya tuz şeklindeki malzemeye, oksit bileşimine dönüştürmek için hava ortamında ısıl işlem uygulanır (Osazuwa vd., 2021).

3.3.3. Sol - jel yöntemi

Sol jel yöntemi bir çözeltiden inorganik polimerlerin hazırlanmasını içermektedir. Bu çözelti sıvı formdan sol ve daha sonra jel olarak bilinen yapısal ağlara dönüştürülür. Geleneksel sol hazırlama, metal öncülerinin hidrolizi ve yoğunlaştırılması yoluyladır. Genel anlamda sol, bir dizi sistemden oluşan kolloidlerin bir süspansiyonudur.

3.4. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

Katalizörün katalitik özellikleri yüzeyin yapısı ile ve bileşiminin atomik olarak incelenmesi ile belirlenebilmektedir. Endüstriyel kullanıma uygun yeni katalizörlerin geliştirilmesi amacıyla karakterizasyon teknikleri geliştirilmektedir (Hoşgün, 2018).

X-ışınları difraktometresi (XRD) genellikle ağır elementlerden oluşan, katı kristalin ve anorganik maddeleri belirlemede kullanılan aletli bir yöntem olarak bilinir. Bu aletli yöntem kristal içerisinde atomların düzenli şekilde yerleşimini X-ray ışınları vasıtası ile ölçmeye dayanır. Malzemelerin içerdiği element veya bileşik tayini, inorganik polimerler, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerin araştırılmasına, kristalin veya amorf kompleks bileşiklerin incelenmesi konularında geniş kullanım alanına sahiptir (Köse, 2013).

Gaz adsorpsiyonu, katı gözenekli malzemelerin yüzey alanını ve gözenek boyutlarını belirlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, gözenekli katı malzemeye inert bir gaz olan azot gazının fiziksel adsorpsiyon ile adsorplatılması ile yüzey alanının belirlenmesine dayanır (Hoşgün, 2018).

Taramalı elektron mikroskobu maddelerin yüzey yapılarını karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan analiz yöntemidir. Elektron tabancasından gönderilen yüksek voltajda hızlanmış elektronlar numuneye gelmesi ile yüzeyi taranmış olur. Elektron ışını ve numunenin yüzeyindeki atomlarda oluşan girişimler dedektörler tarafından işlenir. Dedektörlerden gelen sinyaller dijital sinyallere dönüştürülerek bilgisayar ortamında kayıt altına alınır. SEM görüntüleri denen üç boyutlu yüzey görüntüleri elde edilir (Öztürk., 2019).

3.5. Tepkime Kinetiği

Sentezlenen katalizörlerin aktivitesini belirlemek amacıyla yapılan deneylerinde hidrojen üretiminin zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda açığa çıkan hidrojen hacim verileri, hidroliz tepkimesinin sitokiyometrisi kullanılarak tüketilen sodyum borhidrür ve tepkimeye girmeyen sodyum borhidür bileşiğinin zamanla değişim değerlerine dönüştürülmüştür. Hidroliz tepkimesinin kinetiği integral yöntemi ile belirlenmiştir.

Sıfırıncı mertebe kinetik modelde göre tepkime hızı, reaktiflerin derişiminden bağımsız olduğundan birim hacim başına tepkime hızı (r_{NaBH4}, mol/Ldk) aşağıdaki denklemle verilir.

$$-r_{NaBH_4} = \frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = k_0 \tag{3.1}$$

Denklemde C_{NaBH4} herhangi bir t (dk) zamanındaki sodyum borhidrür derişimi (mol/L), k_0 sıfırıncı mertebeden tepkime hız sabitidir (mol/Ldk). Denklem 3.1'in zamana göre integrali alındığında aşağıdaki hız ifadesi elde edilir.

$$C_{NaBH_4 0} - C_{NaBH_4} = k_0\, t \tag{3.2}$$

t'ye karşı $C_{NaBH_4 0} - C_{NaBH_4}$ grafiği bir doğru ise tepkimenin sıfırıncı mertebeden olduğu kabul edilir. Elde edilen doğrunun eğim değerinden hız sabiti hesaplanır.

Birinci mertebe kinetik modelde göre birim hacim başına tepkime hızı, aşağıdaki denklemle verilir.

$$-r_{NaBH_4} = - -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = k_1 C_{NaBH_4} \tag{3.3}$$

k_1 birinci mertebeden hız sabitidir (1/dk). Denklem 3.3'ün zamana göre integrali alındığında aşağıdaki Denklem 3.4 ile gösterilen hız ifadesi elde edilir.

$$-\ln \frac{C_{NaBH_4 0}}{C_{NaBH_4}} = k_1 t \qquad (3.4)$$

t'ye karşı -ln ($C_{NaBH_4 0}$ / C_{NaBH_4}) grafiği bir doğru ise tepkime birinci mertebedendir ve doğrunun eğimi hız sabitini verir.

$NaBH_4$ hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi (Ea, J/mol) değişik sıcaklıklarda bulunan tepkime hız sabitleri kullanılarak Arrhenius denklemi ile hesaplanır.

$$\ln k = \ln A - (Ea/RT) \qquad (3.5)$$

A Arrhenius sabiti, R ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K) ve T mutlak sıcaklıktır (K). -1/T'ye karşı lnk grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde bulunan araştırmalara bakıldığında katalizör hazırlama metodunun katalizör yapısal özelliğine etkisi ve hidrojen üretim hızına metal türü, metal yükleme oranı, katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi, sodyum hidroksit derişimi ve reaksiyon sıcaklık etkisinin ve hidroliz reaksiyon kinetiğinin incelendiği görülmektedir. Bu araştırmalardan örnekler ve özetleri aşağıda verilmiştir.

$NaBH_4$ bileşiğinin hidroliz tepkimesini hızlandırmak için çeşitli sıcaklıklarda muamele edilerek kimyasal indirgeme yöntemi ile Co-B katalizörlerin sentezlendiği çalışmada, 500 °C'de sentezlenen Co – B katalizörü ile 2970 mL / g_{kat}dk hidrojen üretim hızına ulaşıldığı belirlenmiştir (Wu vd., 2005).

$NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretiminde kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenen Co-B katalizörünün kullanıldığı diğer bir çalışmada hidrojen üretim hızının, tepkime sıcaklığının, katalizör yükleme oranının, $NaBH_4$ ve NaOH derişiminin bir fonksiyonu olduğu belirlenmiş ve tepkimenin aktivasyon enerjisi 64,87 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Jeong vd., 2005).

Alkali sodyum borhidrür çözeltisinin katalitik hidrolizinde ɣ-Al_2O_3 destekli Co katalizörünün hazırlandığı ve aktivitesinin araştırıldığı çalışmada, Co/ɣ-Al_2O_3 katalizörünün özel yapısı sebebi ile çok etkin olduğu görülmüş ve ağırlıkça % 9 Co içeren Co/ɣ-Al_2O_3 katatizörü ile 30 ºC'de 220 mL / g_{kat} dk maksimum hidrojen üretim hızı ve % 100 verim ulaşılmıştır (Ye vd., 2007).

Farklı kobalt element yükleme oranlarında kimyasal indirgeme yöntemi ile karbon destekli Co-B katalizörlerinin sentezlendiği çalışmada; katalizörde XRD, SEM, BET analizleri yapılarak katalizörlerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığında hidrojen üretim hızı desteksiz Co-B katalizörü için 1127,2 mL / g_{kat}dk karbon destekli katalizörler için ise ağırlıkça % 30, 15,6, 7,44 oranında sırası ile 1268,1, 1482,1, 2076,1 mL / g_{kat}dk olarak bulunmuştur. Ağırlıkça % 30 Co-B katalizörü ile hidrojen üretim tepkimesinin aktivasyon enerjisi 57,8 kJ/mol olarak ölçülmüştür (Zhao vd., 2007).

$NaBH_4$ çözeltisinin kimyasal indirgeme yönteminde nanotüp destekli Co-B katalizörünün hazırlandığı araştırmada; sentezlenen katalizörün mezo gözenekli yapıda olduğu gözlenmiş ve hidrojen üretim hızının 5,1 L / g_{kat}dk olduğu ve tepkimenin aktivasyon enerjisi ise 40,40 kJ/mol olarak bulunmuştur (Huang vd., 2008).

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan karbon destekli kobalt bor katalizörü kullanılarak yapılan $NaBH_4$ hidrolizinde, katalitik aktivitenin kalsinasyon sıcaklığına oldukça bağımlı olduğu belirlenmiştir. 200-400 °C sıcaklık aralığında kalsinasyon sıcaklığı artışıyla hidrojen üretim hızının da arttığı görülmüştür. 500 °C sıcaklığın üzerindeki kalsinasyon sıcaklıklarında katalizör aktivitesinin azaldığı görüşmüştür. Çalışmada en düşük aktivasyon enerjisi 44 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Xu vd., 2008).

Co-B, Ni-B, Co-Ni-B ikili ve üçlü katalizörlerinin oda sıcaklığında kimyasal indirgenme ile sentezlendiği çalışmada; katalizörlerin yüzey morfolojileri, yapısal özellikleri, yüzey elektronik durumları ve bileşimleri SEM, XRD ve XPS yöntemleriyle incelenmiştir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri belirlenmiş ve Co-Ni-B üçlü katalizörünün aktivasyon enerjisinin Co-B ve Ni-B ikili katalizörleri ile karşılaştırıldığında 45 kJ/mol değerinden 34 kJ/mol değerine düştüğü tespit edilmiştir (Fernandes vd., 2008).

TiO_2 destekli Co-Ni-P katalizörünün kullanıldığı bir çalışmada, $NaBH_4$ hidrojen üretim hızına katalizör miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Tepkimede hidrojenin üretim hızı 20 °C'de 460 mL / g_{kat}dk ve 55 °C'de 3780 mL / g_{kat} dk olarak belirlenmiştir. Ayrıca aktivasyon enerjisi de 57 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Rakap vd., 2011).

Karbon destekli Co-B katalizörünün hidrojen üretim etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada, % 15 Co içeren karbon siyahı destekli Co-B katalizörüyle 40 °C'de hidrojen üretim hızı 957,58 mL / g_{kat}dk ölçülmüştür. Aktivasyon enerjisi 56,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Baydaroğlu vd., 2014).

Attapulgite, titanyum dioksit ve silika jel destekli Co-Ce-B üçlü katalizörlerinin sodyum borhidrür bileşiği hidrolizinin incelendiği çalışmada; TiO_2 katalizör ile en yüksek katalitik aktivite ve desteksiz katalizör ile ise en düşük katalitik aktivite gözlenmiş ve attapulgite destekli Co-Ce-B katalizörü kullanıldığı tepkimenin aktivasyon enerjisi 29,51 kJ/mol olarak belirlenmiştir (Chang vd., 2014).

$NaBH_4$ hidrolizi için emdirme-indirgeme ve indirme-çöktürme yöntemleri ile Co-B/camsı karbon ve Co-B/grafit katalizörlerinin sentezlendiği bi çalışmada; 30 °C'de emdirme-indirgeme yöntemi ile sentezlenen Co-B/grafit katalizörü kullanıldığında 888 mL / g_{kat}dk ve Co-B/camsı karbon katalizöründe 948 mL / g_{kat}dk, indirgeme-çöktürme yöntemi ile sentezlenen Co-B/grafit katalizöründe 1000 mL/g_{kat}dk ve Co-B/camsı karbon katalizöründe 996 mL / g_{kat}dk hidrojen üretim hızlarına ulaşılmıştır (Özdemir, 2015).

Mo ile modifiye edilen Co-B nano parçacıklı katalizörün kimyasal indirgeme yöntemi ile hazırlandığı çalışmada, $NaBH_4$ hidrolizi ile hidrojen üretiminde mikro yapı, katalitik aktivite ve kinetik performans arasındaki ilişki incelenmiştir. Mo modifiye edilmiş Co-B katalizörü ile yapılan hidroliz tepkimesinde maksimum hidrojen üretim hızı 4200 mL / g_{kat}dk ve aktivasyon enerjisi 43,7 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hidroliz tepkimesinin $NaBH_4$ düşük derişimlerinde, derişime göre birinci dereceden ve $NaBH_4$ yüksek derişimlerinde ise sıfırıncı dereceden olduğu tespit edilmiştir (Ke vd., 2015).

Cu levha üzerine kaplama yöntemi ile hazırlanan nano yapılı Co-P katalizörlerinin kullanıldığı $NaBH_4$ hidrolizinde; 30 °C'de 1647,9 mL / g_{kat}dk hidrojen üretim hızı ve 47 kJ/mol aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Hidrojen üretim hızı 11 döngüden sonra başlangıçtaki hidrojen üretim hızının % 61'i olmuştur (Wang vd., 2015).

Tri-metalik nano levha katalizörlerin indirgeyici olarak sodyum borhidrür kullanılarak sentezlendiği bir çalışmada, CuCoNi nano levhaların kullanıldığı $NaBH_4$ katalitik hidrolizi tepkimesinin birinci dereceden olduğu belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi 40,6 kJ/mol olarak ölçülmüştür (Wang vd., 2016).

Nanoyapılı Co-B / Cu katalizörünün ortam sıcaklığında akımsız kaplama yöntemi ile üretildiği diğer bir çalışmada; hidrojen üretim hızı 7935,6 ml / g_{kat}dk ve aktivasyon enerjisi 43,3 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Katalizörün 5 döngüden sonra ilk katalitik aktivitesinin % 80'ini koruduğu bulunmuştur (Wang vd., 2016).

$NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretimi için nanoyapılı Co-Ni-B katalizörlerin hazırlandığı çalışmada; 14778,1 ml / g_{kat}dk hidrojen üretim hızı ve 42,8 kJ/mol aktivasyon enerjisi elde edilmiştir. Hidrojen üretim hızı 5 döngüden sonra başlangıç değerinin yaklaşık % 87,9'unu koruduğu görülmüştür (Wei vd., 2017).

Sodyum borhidrür hidrolizi ile ilgili bir araştırmada, çöktürme yöntemi kullanılarak Co-B-O katalizörü geliştirilmiş ve 7,45 L / g_{kat}dk hidrojen üretim hızı sağlanmıştır. Hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi 26,85 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Wang vd., 2018).

Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenen ve farklı miktarlarda grafen oksit ile modifiye edilen Co-B katalizörlerin kullanıldığı bir $NaBH_4$ hidrolizi çalışmasında, 50 mg GO ile modifiye olmuş Co-B katalizörü kullanımında 14,34 L / g_{kat}dk hidrojen üretim hızı ve 26,2 kJ/mol aktivasyon enerjisi belirlenmiştir (Shi vd., 2019).

Farklı kobalt katalizörleri kullanılarak sodyum borhidrürden hidrojen üretiminin incelendiği çalışmada, bakır üzerine kaplama ile Co/Cu, CoB/Cu ve CoBM (M=Mo, Zn, Fe)/Cu katalizörleri hazırlanmıştır. CoBMo/Cu katalizörü ile 27 kJ/mol en düşük aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve 30 °C'de 15,30 mL/dk hidrojen üretim hızı gözlenmiştir (Balciunaite vd., 2021).

Dört bileşenli bor-kobalt-nikel-itriyum (B-Co-Ni-Y) nanoyapılı ve farklı itriyum içerikleri ile katalizörlerin sentezlendiği bir araştırmada, katalizörler XRD, FESEM-EDX, ICP-AES, TEM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. 1:1:1:2 atomik oranlı katalizörün en iyi aktivite gösterdiği saptanmıştır. Optimum koşullar altında 9700 mL / g_{kat}dk hidrojen üretim hızı ve ve 28,1 kJ/mol aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır (Kord vd., 2022).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Çalışma kapsamında ticari aktif karbon (TAC) ve *Paulownia* ağacı odunundan çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbon (PAC) (Vural, 2007) olmak üzere iki tür katalizör destek maddesi kullanılmıştır. Öğütülerek boyutu küçültülen granül şeklindeki TAC ve toz şeklindeki PAC, ASTM standartlı 200 mesh elek ile elenerek 75 μ altı boyut dağılımında sınıflandırılmıştır. Aktif karbon örnekleri 100 ℃ sıcaklıkta etüvde 12 saat kurutulup, stoklanmıştır.

Sodyum borhidrürün katalitik hidroliz tepkimesini hızlandırmak için katalizör sentezlenmesinde ve deneylerde kullanılan kimyasalların marka ve özelliklerini içeren bilgiler Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Deneylerde kullanılan kimyasalların özellkleri ve markası

Kullanılan Kimyasal	**Markası**
$CoCl_2.6H_2O$	Merck
Sodyum borhidrür (analitik saflıkta, %98,0)	Across
Sodyum hidroksit	Sigma-Aldrich
Etanol	Merck
Ticari aktif karbon (granül 2,36-0,60 mm)	Overwater

5.2. Katalizörün Hazırlanması

Ticari aktif karbon (TAC) ve *Paulownia* ağacı odunundan üretilen aktif karbon (PAC) destekli Co-B katalizörleri emdirme ve sodyum borhidrürle indirgenme metodları ile sentezlenmiştir. Co emdirme işlemi, 5 g destek maddesine ağırlıkça % 15 Co oranına göre tartılan $CoCl_2.6H_2O$ tuzunun 25 mL suda çözülerek eklenmesi ve oda sıcaklığında 400 devir/dk hızda 12 saat süresiyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Karışım 100 °C sıcaklıkta 12 saat süreyle etüvde kurutulmasının ardından damla damla 5:1 BH_4 / Co mol oranında hazırlanan $NaBH_4$ çözeltisi eklenmiştir. İndirgeme işlemi 5 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Siyah çökeleklerin oluşması sırasında gözlemlenen gaz çıkışı sona erdikten sonra, 400 devir/dk hızda 30 dakika karıştırmaya devam edilmiştir. Vakum altında süzülerek 1/1 oranındaki saf su ve etanol karışımı ile birkaç kez yıkanan çökelekler, 12 saat süre ile etüvde 100 °C'de kurutulmasının ardından havan yardımıyla öğütme işlemi yapılmıştır. Ticari aktif karbon (TAC) destekli Co-B katalizörü Co-B/TAC ve *Paulownia* ağacı odunundan üretilen aktif karbon (PAC) destekli Co-B katalizörü Co-B / PAC olarak etiketlenmiştir.

5.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Katalizörün katalitik aktivitesine etki eden yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacı ile karakterizasyon yapılmıştır.

Katalizör desteklerin ve katalizörlerin yapısında bulunan mevcut fazları belirlemek için X-ışını kırılım analizleri (XRD) yapılmıştır. Bruker AXS D8 Advance marka X-ışını difraktometresi kullanılmış CuKα ışınları ile 0,1°/s tarama hızında ve 0° – 100° aralığında X-ışınlarının şiddetleri 2θ olarak ölçülmüştür.

Katalizör desteklerin ve katalizörlerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi yapılarak spesifik yüzey alanını belirlenmiştir. Yüzey alanı, Quantochrome Autosorp marka BET cihazı kullanımı ile 77 K sıvı azot sıcaklığında ve $1x10^{-3}$ – 0,99 P/P_o bağıl basınçta azot adsorpsiyon izoterm verilerinden yararlanılarak analiz edilmiştir.

Spesifik yüzey alanı çok noktalı BET yüzey analizi, mikro gözenek hacimleri, toplam gözenek hacimleri Dubinin Radushkevic (DR) yöntemi ve gözenek boyut dağılımı yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi ile belirlenmiştir.

Katalizör desteklerin ve katalizörlerin hidroliz öncesi ve hidroliz sonrası yüzeyinin morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile 10 kV ve 2-50 µm boyut aralığında görüntülenmiş ve yüzeyde element dağılımları enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizi ile JEOL JSM 5600 marka SEM cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

5.4. Katalitik Aktivite Deneyleri

5.4.1. Deney düzeneği

Sentezlenen katalizörlerin aktifliğini belirlemek için yapılan sodyum borhidrür hidroliz deneylerinin deney düzenek şeması Şekil 5.1'de ve kullanılan cihazların marka ve modellerini içeren bilgiler Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Katalik aktivite deney düzeneğinin şeması (1) sirkülasyonlu su banyosu, (2) manyetik karıştırıcı, (3) reaktör, (4) gaz yıkama şişesi, (5) mezür

Çizelge 5.2 Katalitik aktivite deneylerinde kullanılan cihazların marka ve modelleri

Cihaz	**Marka ve Model**
Sirkülasyonlu su banyosu	Lauda E-200
Cam reaktör	150 mL ceketli İldam
Gaz yıkama şişesi	2000 mL İldam
Manyetik karıştırıcı	Heidolph MR-3001
Hassas terazi	Radwag AS 220/C/2
Süzme düzeneği	Çalışkan Cam
Etüv	Binder

5.4.2. Deneylerin yapılışı

İlk öncelikle bir miktar katalizör, $NaBH_4$'ün hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiği ceketli cam reaktöre eklenmiştir. Sirkülasyonlu su banyosu belirlenen sıcaklığa ulaşmasının ardından bilinen derişimli sodyum borhidrür ve sodyum hidroksit çözeltileri (20 mL) reaktöre beslenmiş ve reaktör kapatılarak manyetik karıştırıcı ile tepkime karışımı karıştırılarak tepkime başlatılmıştır. Manyetik karıştırıcının hızı Co-B / TAC katalizörünün kullanıldığı hidroliz deneylerinde 400 devir/dk ve 600 devir/dk karıştırma hızlarına ve Co-B / PAC katalizöründe ise 600 devir/dk karıştırma hızına ayarlanmıştır. Katalitik hidroliz tepkimesi ile açığa çıkan hidrojen miktarı, hidrojen gazının yer değiştirme prensibi ile gaz yıkama şişesindeki suyu iterek mezurda biriken su hacmi ile belirlenmiştir. Zamana karşı mezurda toplanan su hacmi su akışı duruncaya kadar kaydedilmiştir. Her bir deney iki kez yapılarak sağlaması yapılmış, sapma gösteren deneyler tekrar edilmiştir.

Hidrojen üretim verimi, toplam hidrojen hacminin teorik hidrojen hacmine (V_{teorik}, L) oranı olarak Denklem 5.2'de verilmiştir. Hidrojen üretim hızı toplam hidrojen hacminin katalizör miktarı ve tepkime tamamlanma süresine oranı Denklem 5.1'de gösterildiği şeklinde hesaplanmıştır.

$$\text{Verim} = (\text{Toplanan Hidrojen Hacmi} / \text{Teorik Hidrojen Hacmi}) \times 100 \quad (5.1)$$

$$V_{\text{teorik}} = (n\ R\ T) / P \quad (5.2)$$

Eşitlikte n teorik hidrojen mol sayısı (mol), R ideal gaz sabiti (0,082016 atmL/ molK), T tepkime sıcaklığı (K), P ise ortam basıncıdır (atm).

Sodyum borhidrürden katalitik hidroliz tepkimesi ile elde edilen hidrojenin üretim hızına destek maddesinin türü, sodyum hidroksit derişimi, katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi ve tepkime sıcaklıklarının etkisi incelenmiştir. Aşağıda etkisi incelenen değişkenlerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenlerin de değerleri verilmiştir:

Hidrojen üretim hızına destek maddesi türünün etkisini araştırmak için ticari aktif karbon (TAC) destekli Co-B / TAC ve *Paulownia* ağacı odunundan üretilen aktif karbon (PAC) destekli Co-B / PAC katalizörler ile katalitik aktivite deneyleri yapılmıştır. Co-B / TAC katalizörünün kullanıldığı deneylerde karıştırma hızı ilk öncelikle 400 devir/dk alınmış ancak, düşük verim ve tepkime hızı elde edildiğinden karıştırma hızı 600 devir/dk'ya yükseltilmiştir. Bu deneylerden sonra Co-B / PAC katalizörü ile yapılan çalışmalarda ise 600 devir/dk karıştırma hızı kullanılmıştır.

Hidrojen üretim hızına sodyum hidroksit derişiminin etkisini araştırmak için Co-B / TAC katalizörü ile 400 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler; 0,13 M, 0,25 M, 0,38 M ve 0,50 M NaOH derişimlerinde ve 50 mg katalizör miktarı, 0,66 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C tepkime sıcaklığında yapılmıştır. Co-B/TAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler; 0,25 M, 0,50 M ve 0,90 M NaOH derişimlerinde ve 50 mg katalizör miktarı, 0,93 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C reaksiyon sıcaklığında yapılmıştır. Co-B / PAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler ise 0,25 M, 0,50 M, 0,90 M ve 1,0 M NaOH derişimlerinde ve 50 mg katalizör miktarı, 0,93 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C'de yapılmıştır.

Hidrojen üretim hızına katalizör miktarının etkisini araştırmak için Co-B / TAC katalizörü ile 400 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler; 0,25 M NaOH derişiminde, 10 mg, 20 mg, 30 mg, 40 mg, 50 mg ve 60 mg katalizör miktarlarında, 0,66 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Co-B / TAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler; 0,25 M NaOH derişiminde, 40 mg, 50 mg ve 60 mg katalizör miktarlarında 0,93 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C reaksiyon sıcaklığında yapılmıştır. Co-B / PAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler ise 0,90 M NaOH derişiminde, 20 mg, 40 mg, 50 mg ve 60 mg katalizör miktarlarında, 0,93 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C reaksiyon sıcaklığında yapılmıştır.

Hidrojen üretim hızına sodyum borhidrür derişiminin etkisini araştırmak için Co-B / TAC katalizörü ile 400 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler 0,25 M NaOH derişiminde, 50 mg katalizör miktarında, 0,13 M, 0,26 M, 0,33 M, 0,40 M, 0,53 M, 1 M ve 1,32 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C reaksiyon sıcaklığında yapılmıştır. Co-B/TAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler; 0,25 M NaOH derişiminde, 50 mg katalizör miktarında, 0,13 M, 0,40 M, 0,66 M, 0,93 M ve 1,32 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C reaksiyon sıcaklığında yapılmıştır. Co-B / PAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler ise 0,90 M NaOH derişiminde, 50 mg katalizör miktarında, 0,13 M, 0,40 M, 0,66 M, 0,93 M ve 1,32 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C tepkime sıcaklığında yapılmıştır.

Hidrojen üretim hızına tepkime sıcaklığının etkisini araştırmak için Co-B / TAC katalizörü ile 400 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler; 0,25 M NaOH derişiminde, 50 mg katalizör miktarında, 0,40 M $NaBH_4$ derişimi ve 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C tepkime sıcaklıklarında yapılmıştır. Co-B / TAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler; 0,25 M NaOH derişiminde, 50 mg katalizör miktarında, 0,93 M $NaBH_4$ derişimi ve 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C tepkime sıcaklıklarında yapılmıştır. Co-B / PAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızındaki deneyler ise 0,90 M NaOH derişiminde, 50 mg katalizör miktarında, 0,93 M $NaBH_4$ derişimi ve 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C tepkime sıcaklıklarında yapılmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

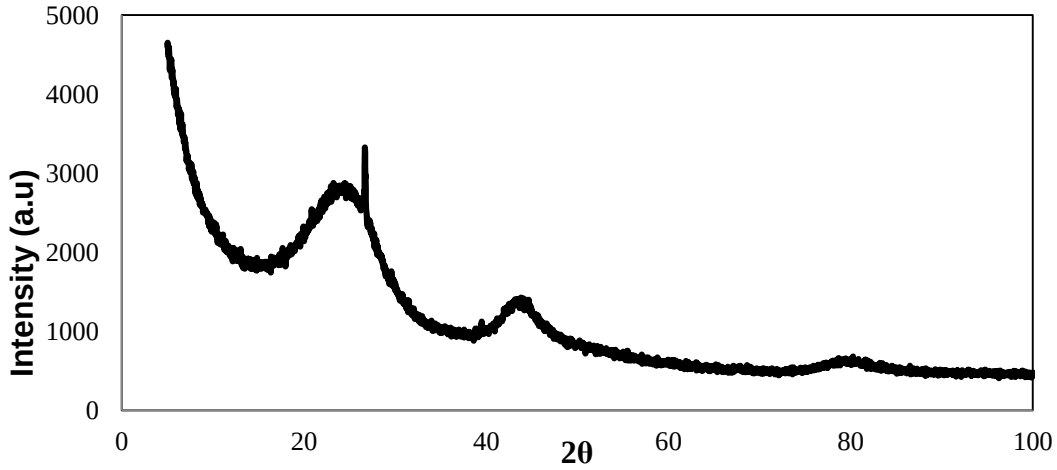
Sodyum borhidrürün katalitik hidrolizinde kullanılmak üzere sentezlenen ticari aktif karbon (TAC) destekli Co-B (Co-B / TAC) ve *Paulownia* ağacı odunundan üretilen aktif karbon (PAC) destekli Co-B (Co-B / PAC) katalizörlerinin yapısını ve katalitik özelliklerini belirlemek için karakterizasyon ve katalitik aktivite çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar bu bölüm içeriğinde verilmiştir.

6.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

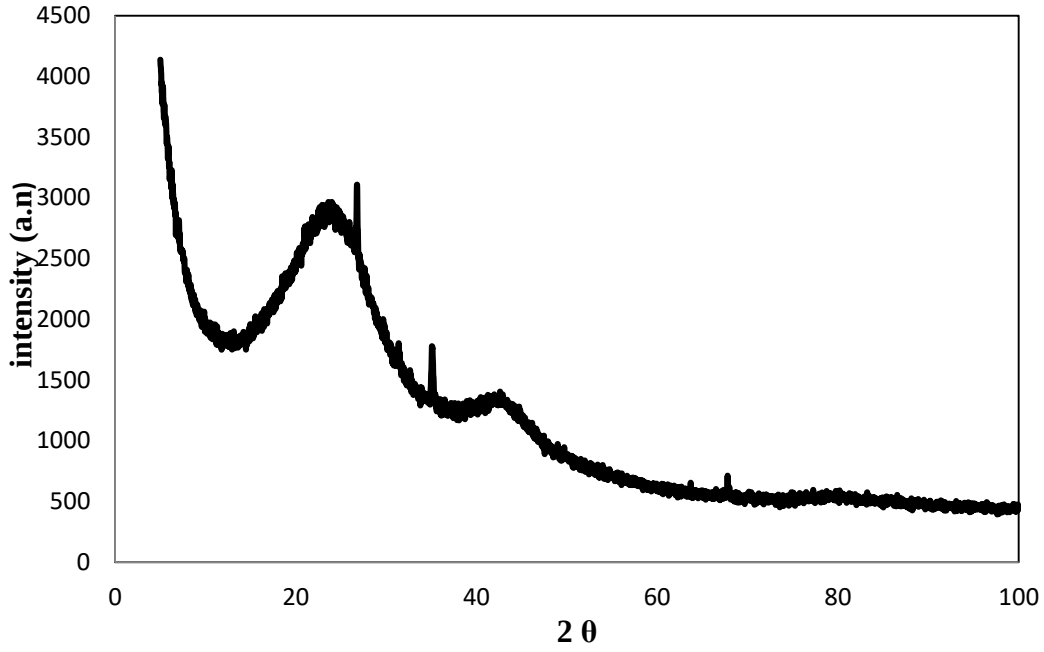
TAC, PAC destek maddelerinin ve Co-B / TAC, Co-B / PAC katalizörlerinin karakterizasyon çalışmalarında XRD, BET ve SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Sonuçları aşağıdaki alt başlıklarda verilmiştir.

6.1.1. XRD analiz sonuçları

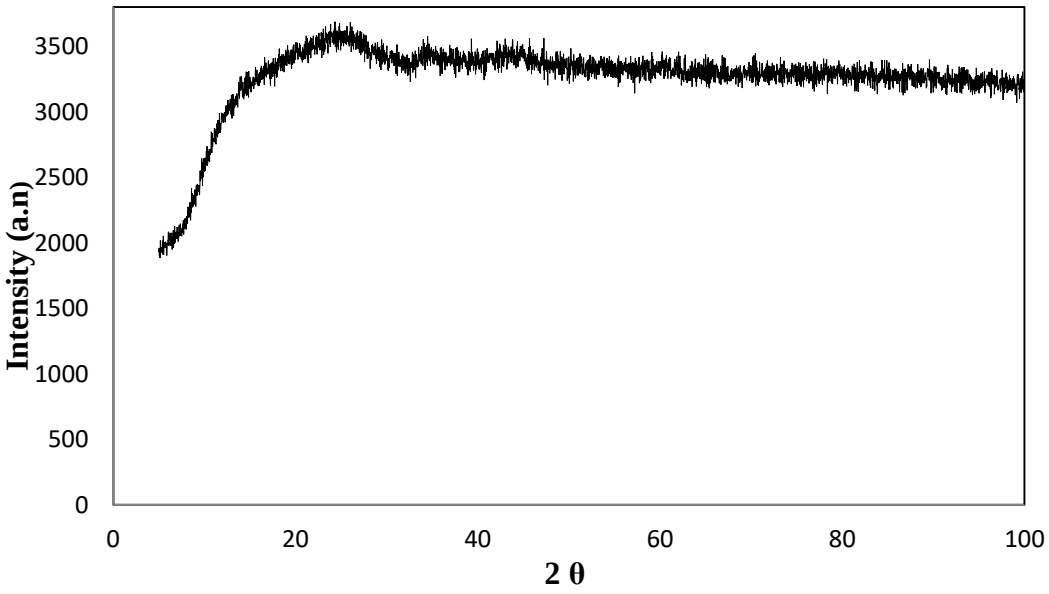
TAC, PAC desteklerinin ve Co-B / TAC, Co-B / PAC katalizörlerinin XRD desenleri Şekil 6.1 - 6.4'de verilmiştir.



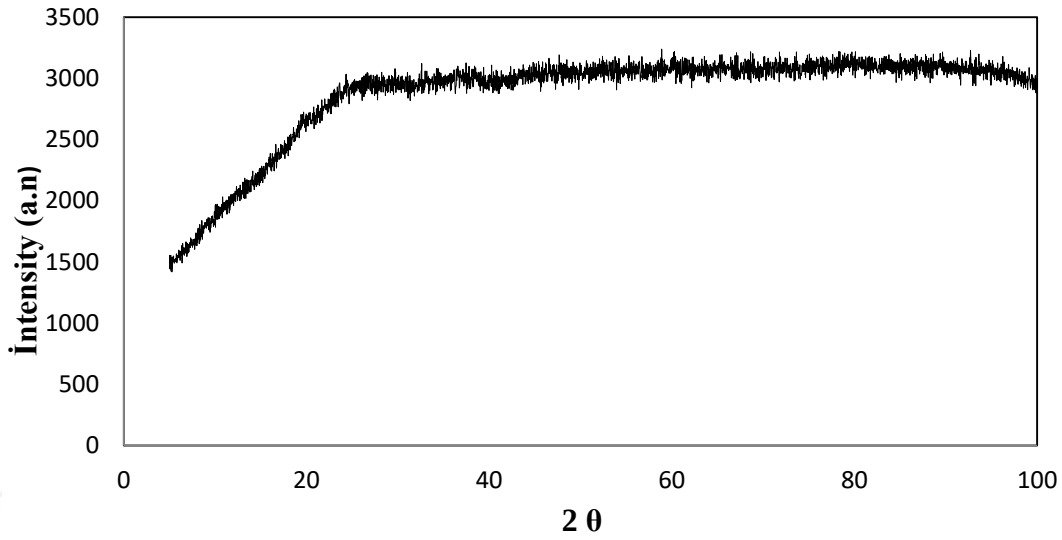
Şekil 6.1. Ticari aktif karbon (TAC) X - ışını kırınım deseni



Şekil 6.2. PAC destek maddesinin X - ışını kırınım deseni



Şekil 6.3. Co-B / TAC katalizörünün X-ışını kırınım deseni



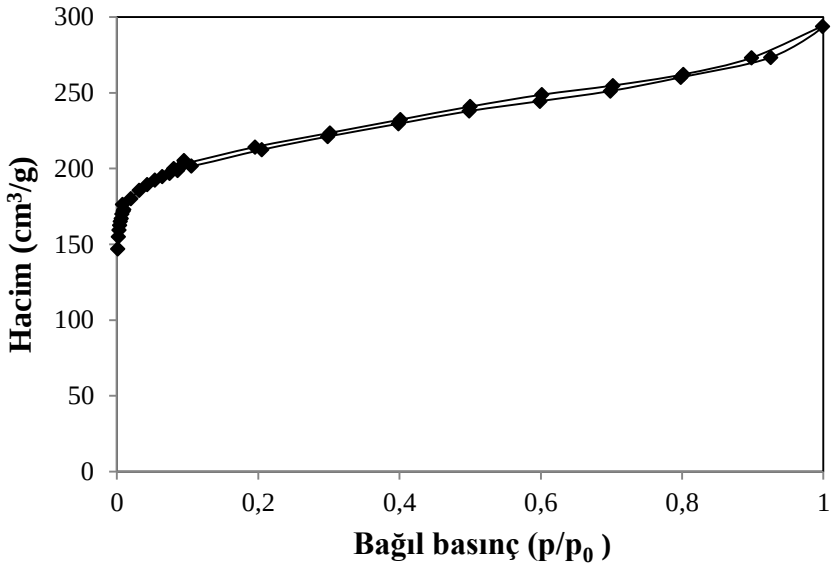
Şekil 6.4. Co-B / PAC katalizörünün X - ışını kırınım deseni

Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de görüldüğü gibi aktif karbon destekli maddelerin yapısındaki karbona ait karakteristik büyük bir pik 2θ'nın yaklaşık 25 ° değerinde gözlemlenmektedir (Wu vd., 2004; Zhao vd, 2007). PAC destek maddesinin X-ışını kırınım deseninde 2θ'nın 26,76 ° değerinde gözlenen küçük keskin pik, karbon yapısındaki silika safsızlığına aittir.

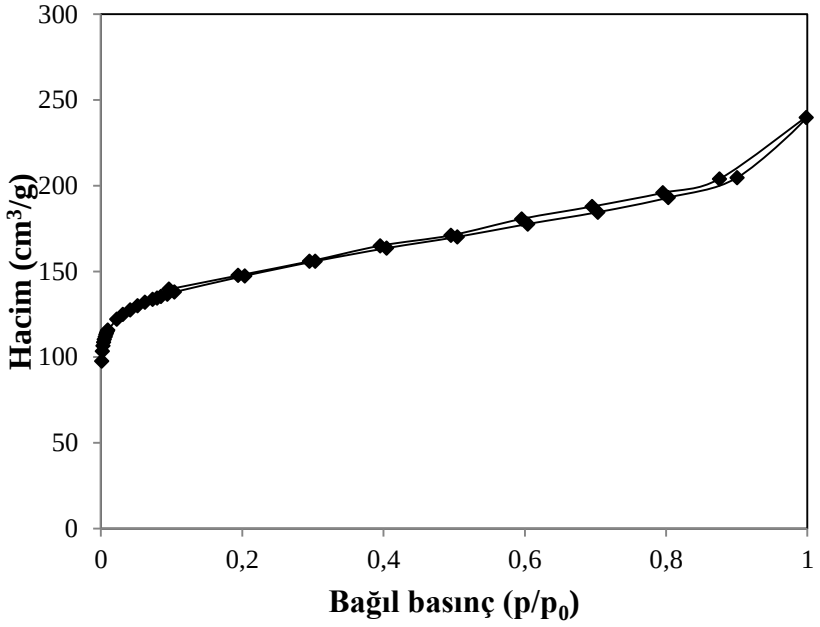
Karbonun karakteristik piki Co-B / TAC katalizöründe daha keskin ve Co-B / PAC katalizöründe ise daha zayıf gözlenmiştir. Her iki katalizörün X-ışını kırınım desenlerinde 2θ'nın diğer değerlerinde belli bir pik gözlenmemiştir (Şekil 6.3 ve Şekil 6.4). Bu sonuç, CoB bileşiğin amorf yapıda oluduğunu ve katalizörlerin aktif merkezini oluşturan CoB parçacıklarının destek maddesine homojen olarak dağıldığını göstermiştir (Li vd., 2012; Baydaroğlu vd., 2014; Özdemir, 2015).

6.1.2. BET analiz sonuçları

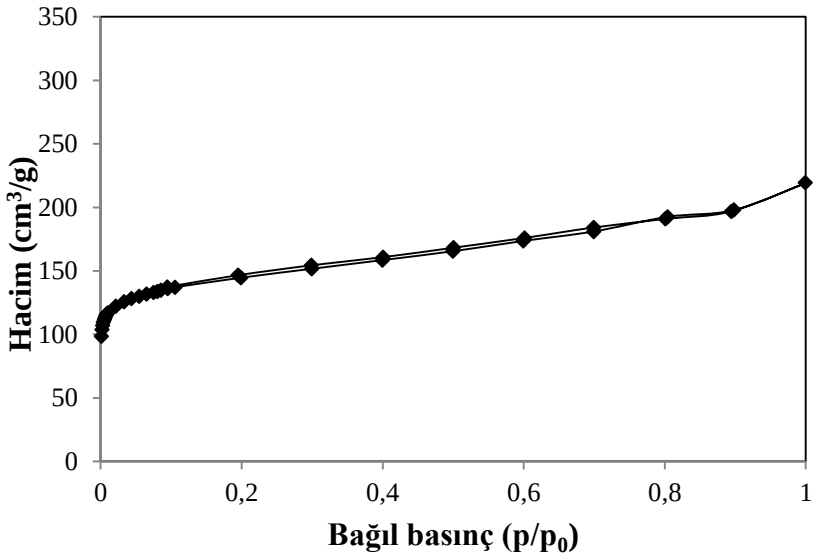
TAC desteğinin ve Co-B / TAC ve Co-B / PAC katalizörlerinin azot adsorpsiyon / desorpsiyon izotermleri ve gözenek karakteristik özelliklerini gösteren izoterm grafikleri Şekil 6.5- 6.7'de gösterilmiştir.



Şekil 6.5. TAC destek maddesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



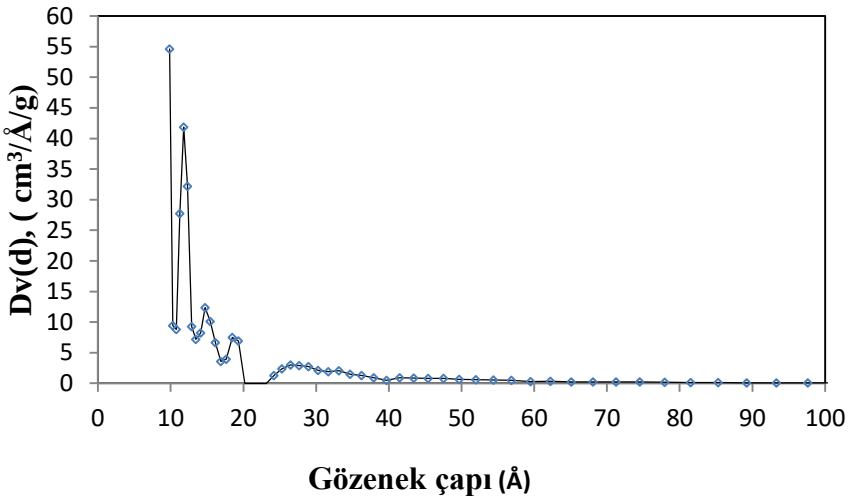
Şekil 6.6. Co-B / TAC katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



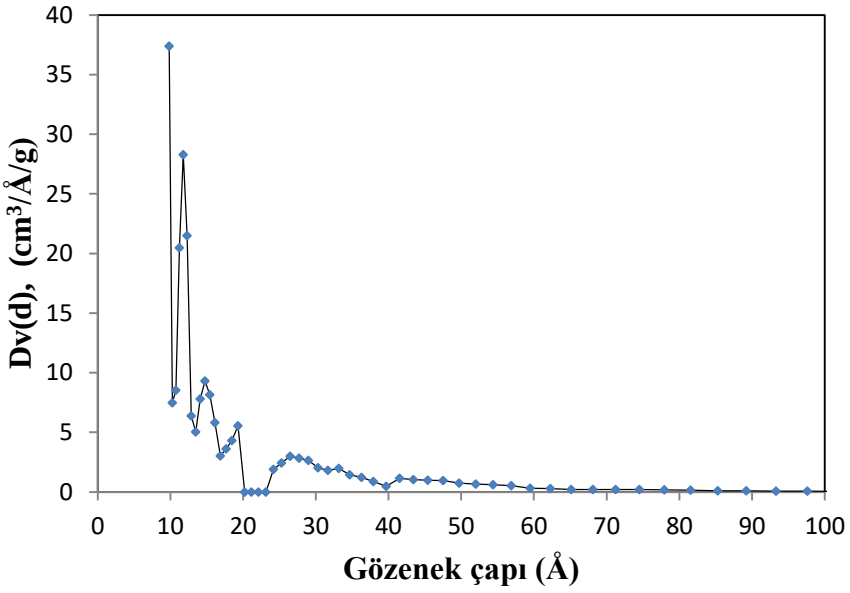
Şekil 6.7. Co-B / PAC katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

TAC katalizör desteğin, Co-B / TAC ve Co-B / PAC katalizörlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, IUPAC sınıflandırmasına göre genel olarak sırasıyla mikro ve mezo gözenekli katı yapılarda gözlenen I. Tip ve IV. Tip izotermlere uymuştur. Tüm izoterm grafiklerinde yaklaşık olarak 0,1 bağıl basınca kadar mikro gözenekler dolmuştur. 0,1 bağıl basınçtan sonra artan eğimle birlikte kapiler yoğunlaşmayı gösteren bir histerisis döngünün varlığı gözlenmiştir. Bu sonuç katıların mezo gözenekler de içerdiğini göstermiştir (Şekil 6.5 – 6.7).

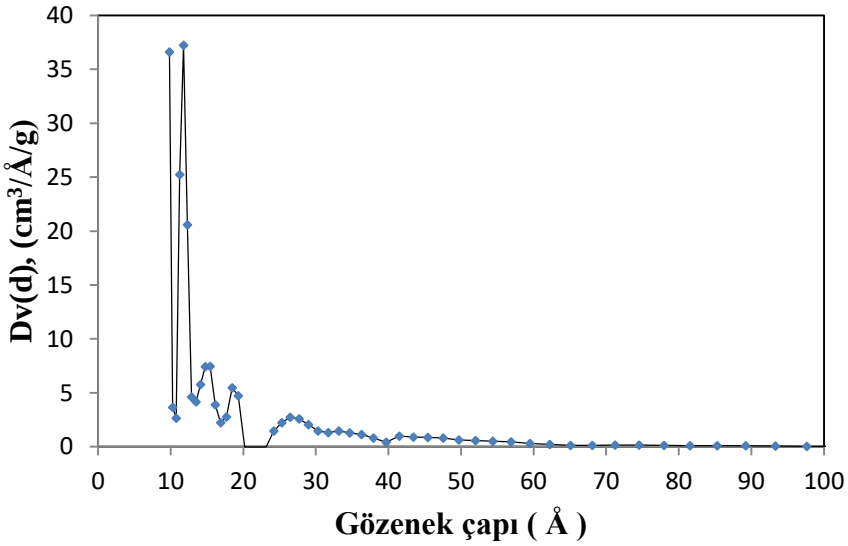
Moleküller arası kuvvet potansiyeli temeline dayanan yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi ile gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 6.8 – 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.8. TAC destek maddesinin gözenek boyut dağılımı



Şekil 6.9. Co-B / TAC katalizörünün gözenek boyut dağılımı



Şekil 6.10. Co-B / PAC katalizörünün gözenek boyut dağılımı

Şekil 6.8 Şekil 6.9 ve Şekil 6.10 incelendiğinde TAC katalizör desteğin, Co-B / TAC ve Co-B / PAC katalizörlerin gözenek boyutlarının 10-20 Å ile 20-60 Å arasında olduğu gözlenmektedir. Aktif karbon ve aktif karbon destekli katalizörlerin daha az oranda mezo gözenek içermekle birlikte mikro gözenek yapıya sahip olduğu saptanmıştır. Aktif karbonların ve aktif karbon destekli katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözenek özellikleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

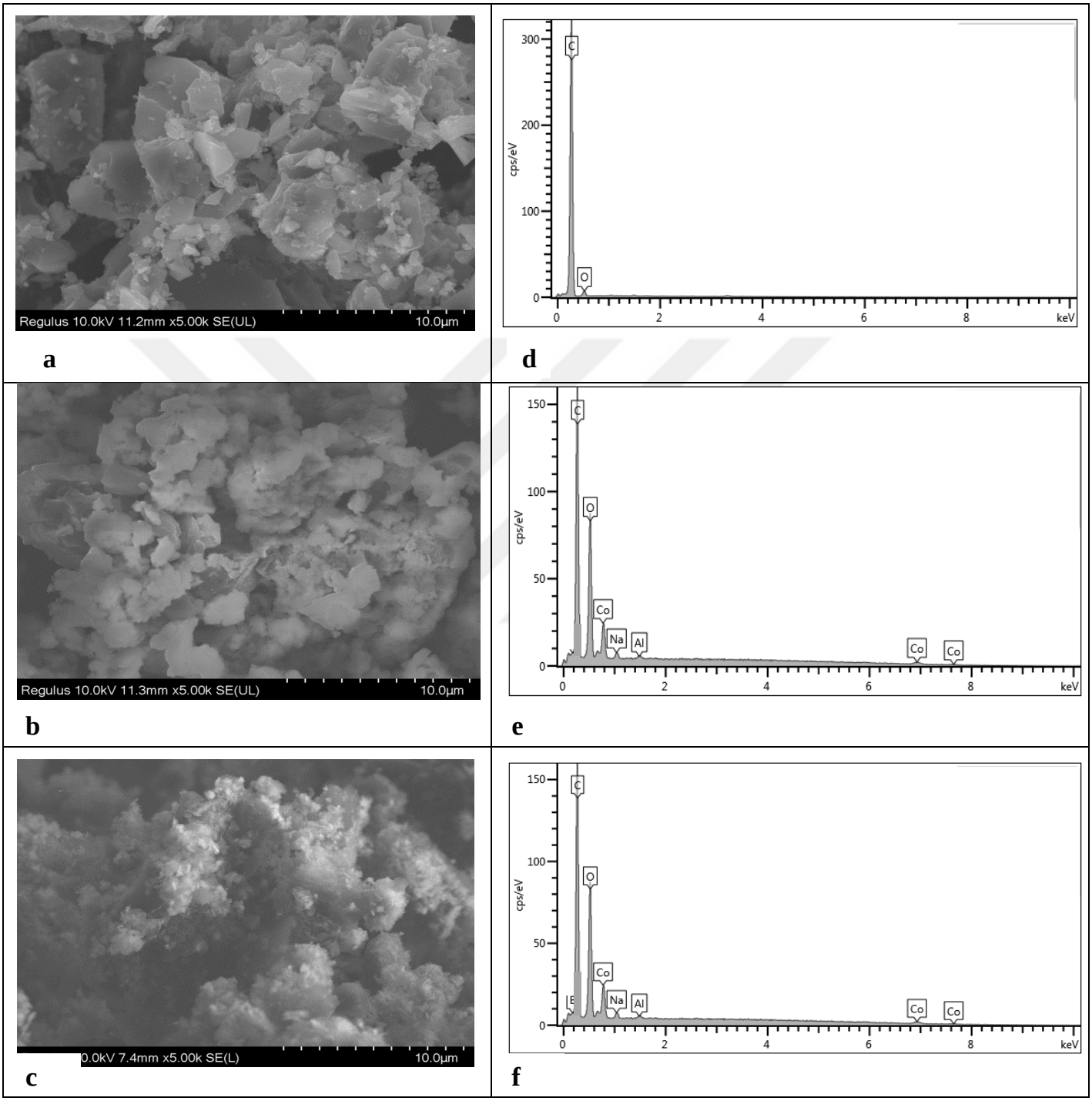
Çizelge 6.1. Aktif karbon ve aktif karbon destekli katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek özellikleri

Örnek	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{mikro} (cm^3/g)**	**V_{toplam} (cm^3/g)**	**Ortalama gözenek çapı (Å)**
TAC	793,15	0,304	0,444	22,44
Co-B/TAC	543,7	0,205	0,334	24,62
PAC	1816	0,50	0,859	18,92
Co-B/PAC	538,5	0,207	0,324	24,07

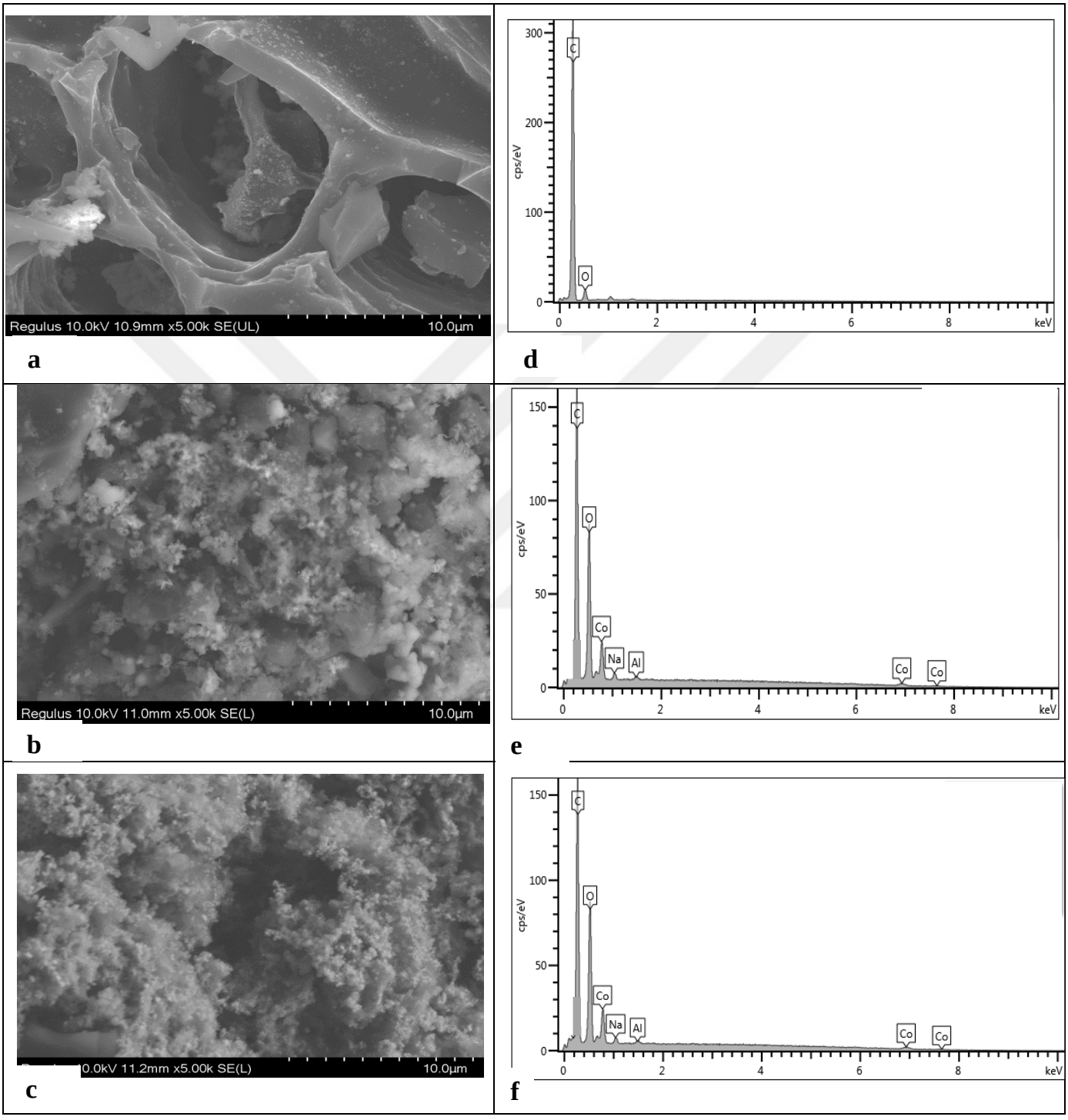
TAC katalizör desteği ve Co-B / TAC katalizörünün BET yüzey alanları sırasıyla 793,15 m^2/g ve 543,7 m^2/g olarak belirlenmiştir. PAC katalizör desteği ve Co-B / PAC katalizörünün BET yüzey alanları sırasıyla 1816 m^2/g (Vural, 2007) ve 538,5 m^2/g olarak saptanmıştır. Her iki aktif karbon destek üzerine Co-B yüklemesi ile katalizörlerin BET ortalama gözenek boyutları artarken, BET yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri azalmıştır. Aktif karbon destekler ve aktif karbon destekli katalizörlerin yaklaşık % 30-40 oranında mezo gözenek içeren mikro gözenek yapıya sahip oldukları gözlenmiştir (Çizelge 6.1). Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Xu vd., 2008; Baydaroğlu vd., 2014).

6.1.3. SEM-EDS analiz sonuçları

TAC, PAC destek maddelerinin ve sentezlenen Co-B / TAC, Co-B / PAC katalizörlerinin hidroliz öncesi ve hidroliz sonrası yapısı ve yüzey bileşimini belirlemek için taramalı elektron mikroskobunda (SEM) ve EDS analizleri yapılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 6.11 ve Şekil 12'de sunulmuştur.



Şekil 6.11. SEM görüntüleri a) TAC b) Co-B / TAC katalizörü c) hidroliz sonrası Co-B / TAC katalizörü ve EDS analiz sonuçları d) TAC e) Co-B / TAC katalizörü f) hidroliz sonrası Co-B / TAC katalizörü



Şekil 6.12.-SEM görüntüleri a) PAC b) Co-B / PAC katalizörü c) hidroliz sonrası Co-B / PAC katalizörü ve EDS analiz sonuçları d) PAC e) Co-B / PAC katalizörü f) hidroliz sonrası Co-B / PAC katalizörü

TAC'nun düzensiz tanecik yapıda olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.11a). TAC destek maddesine Co yüklenmesi ve sodyum borhidrür ile indirgeme işlemi ile elde edilen Co-B / TAC katalizör yapısında ise, destek maddenin bazı açık mikro ve mezo gözeneklerinin Co-B amorf bileşik ile kaplanması ile düzensiz pamuğa benzer kümelerden oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 6.11b). Hidroliz tepkimesi sonrası Co-B / TAC katalizörünün aktif merkezlerini oluşturan Co-B amorf bileşiğin ve kalan açık gözeneklerinin hidroliz tepkimesi yan ürünü olan sodyum metaborat ile kapatılması ile küçük taneciklerden oluşan pamuğa benzer, toparlanmış bir yapı gözlenmiştir (Şekil 6.11c). EDS sonuçlarına göre TAC'nun % 96,30 C ve % 3,7 O'den oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 6.11d). Co-B / TAC katalizörünün bileşimindeki C oranı beklendiği gibi TAC'na göre daha düşük olup, % 57,66'dır. Katalizör bileşimindeki Co oranı ise yüklenen miktar ile uyumlu olup % 16,16 olarak saptanmıştır (Şekil 6.11e). Hidroliz tepkimesi sonucunda, Co-B / TAC katalizörünün Co oranı % 14,16 değerine azalmış, kobalt oranı yaklaşık % 88 oranında korunmuştur (Şekil 6.11f).

PAC'nun bal peteği yapısında olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.12a). Co-B / PAC katalizör yapısının ise; PAC destek maddesine Co yüklenmesi ve sodyum borhidrür ile indirgeme işlemi sonucu oluşan Co-B amorf bileşiğin, bal peteği yapının gözeneklerini doldurması ile düzensiz pamuğa benzer kümelerden oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 6.12b). Hidroliz tepkimesi sonrası Co-B / PAC katalizörünün aktif merkezlerinin sodyum metaborat ile kapatılması ile hidroliz öncesinde görülen pamuğa benzer kümelerin toparlandığı bir yapı gözlenmiştir (Şekil 6.12c). EDS sonuçlarına göre PAC'nun % 92,89 C ve % 7,11 O'den oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 6.12d). Co-B / PAC katalizör bileşiminin C oranı % 59,55'dir. Katalizör bileşimindeki Co oranı ise % 17,09 olarak saptanmıştır (Şekil 6.12e). Hidroliz tepkimesi sonucunda, Co-B / PAC katalizörünün Co oranı % 14,53 değerine azalmış, bu oran başlangıçtaki kobalt oranının yaklaşık % 85'idir (Şekil 6.12f).

6.2. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında sentezlenen Co-B / TAC ve Co-B / PAC katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen hidroliz tepkimeleri ile elde edilen hidrojen üretim miktarına, verimine ve hızına; NaOH derişimi, katalizör miktarı, $NaBH_4$ derişimi ve reaksiyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Ek olarak, Co-B / TAC katalizörünün katalitik aktivitesine karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Katalizörün tekrar kullanımı ile katalizörün kararlılığı araştırılmıştır.

6.2.1. Co-B / TAC katalizörü ile 400 devir/dk karıştırma hızında $NaBH_4$'ün katalitik hidroliz sonuçları

Ticari aktif karbon desteği ile sentezlenen ağırlıkça % 15 Co içeren Co-B katalizörü ile 400 devir/dk karıştırma hızında gerçekleştirilen katalitik hidroliz tepkimesine NaOH derişimi, katalizör miktarı, $NaBH_4$ derişimi ve reaksiyon sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.2, Şekil 6.13 – 6.16.'da verilmiştir.

Çizelge 6.2. 400 devir/dk karıştırma hızında Co-B / TAC katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

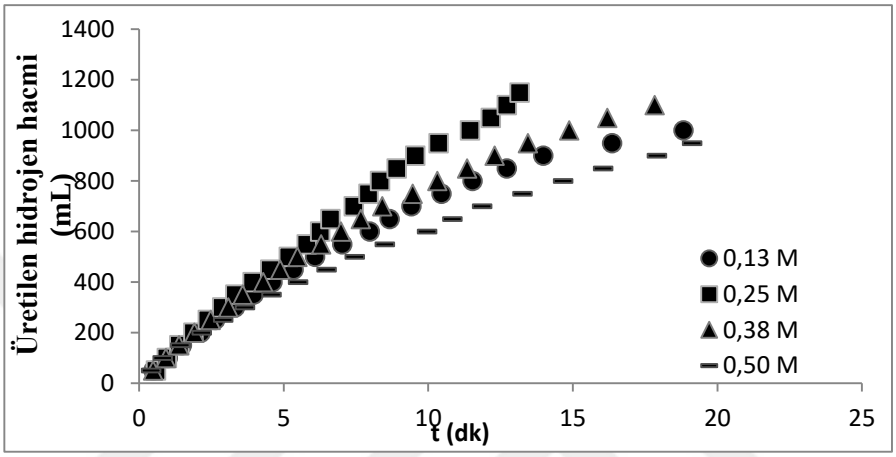
	NaOH derişimi (M)	Katalizör miktarı (mg)	$NaBH_4$ derişimi (M)	Tepkime sıcaklığı (°C)	Tepkime süresi (dk)	Hidrojen hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime hızı (mL / g_{kat}dk)
NaOH derişimi etkisi	0,13	50	0,66	50	20,45	1030	67,63	1007,33
	0,25	50	0,66	50	13,17	1150	75,50	1746,84
	0,38	50	0,66	50	17,83	1100	72,22	1233,64
	0,50	50	0,66	50	19,13	950	62,37	993,03
Katalizör miktarının etkisi	0,25	10	0,66	50	41,17	400	26,26	971,66
	0,25	20	0,66	50	28,55	990	65,00	1733,80
	0,25	30	0,66	50	18,03	940	61,72	1737,52
	0,25	40	0,66	50	14,92	1040	68,28	1743,02
	0,25	50	0,66	50	13,17	1150	75,50	1746,84
	0,25	60	0,66	50	26,08	950	62,37	607,03

Çizelge 6.2. 400 devir/dk karıştırma hızında Co-B/TAC katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları (devam)

	NaOH derişimi (M)	**Katalizör miktarı (mg)**	**$NaBH_4$ derişimi (M)**	**Tepkime sıcaklığı (°C)**	**Tepkime süresi (dk)**	**Hidrojen hacmi (mL)**	**Verim (%)**	**Tepkime hızı (mL / g_{kat}dk)**
$NaBH_4$ derişimi etkisi	0,25	50	0,13	50	2,85	280	91,92	1964,91
	0,25	50	0,26	50	3,5	350	57,45	2000
	0,25	50	0,33	50	5,20	550	72,22	2115,38
	0,25	50	0,40	50	6,22	870	95,20	2798,93
	0,25	50	0,53	50	12,08	880	72,22	1456,55
	0,25	50	0,66	50	13,17	1150	75,50	1746,84
	0,25	50	1,00	50	28,33	1360	59,53	960
	0,25	50	1,32	50	34,38	1660	54,49	965,58
Tepkime sıcaklık etkisi	0,25	50	0,40	20	46,10	600	72,38	260,30
	0,25	50	0,40	30	15,08	460	53,66	609,94
	0,25	50	0,40	40	19,92	615	69,45	617,47
	0,25	50	0,40	50	6,22	870	95,20	2798,93

NaOH derişiminin etkisi

Co-B / TAC katalizörüyle yapılan hidroliz deneylerinde NaOH derişiminin hidrojen üretimine etkisi 0,13 M, 0,25 M, 0,38 M ve 0,50 M NaOH derişimlerinde araştırılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi Şekil 6.13'de verilmiştir.



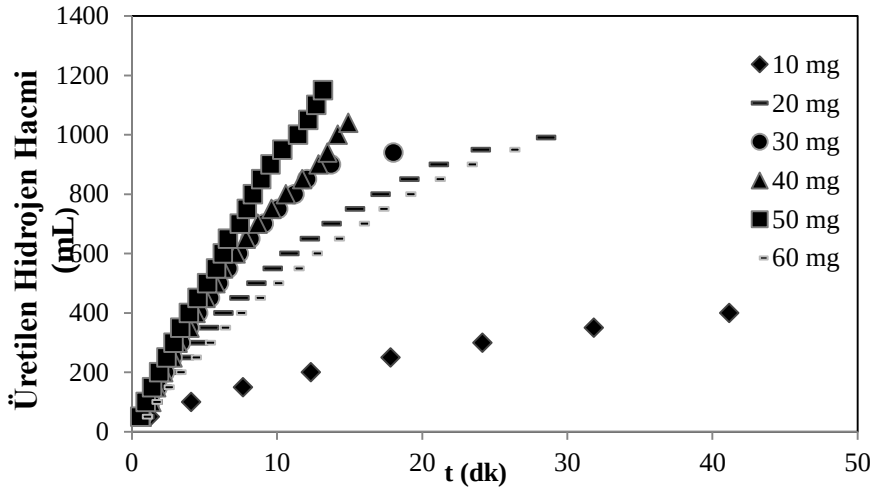
Şekil 6.13. Co-B / TAC katalizörüyle farklı NaOH derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi

NaOH derişiminin 0,13 M'dan 0,25 M'a değişimiyle toplanan hidrojen miktarı artmış ve daha yüksek NaOH derişimlerinde ise azalma gözlenmiştir. 0,25 M NaOH derişiminde 1150 mL ile en yüksek hidrojen üretim miktarına ulaşılmıştır. Yüksek NaOH derişiminde tepkime ortamında artan OH^- iyonları ile katalizördeki aktif merkezlerin kaplanması ve BH_4^- iyonlarının aktif merkezler ile temasının engellenmesinden dolayı üretilen hidrojen hacmi azalmıştır (Tian vd., 2010).

Farklı NaOH derişimlerinin hidrojen üretim hızı üzerine etkisine bakıldığında, NaOH derişiminin 0,13 M'dan 0,25 M'a yükselmesiyle tepkime süresi kısalmış ve bundan sonraki derişimlerde çözelti viskozitesinin artması ile kütle aktarımında engellemeler yaşanmış ve tepkime süresi uzamaya başlamıştır. Üretilen hidrojen miktarında artma ve de tepkime süresinde kısalma ile 0,13 M NaOH ile 1007,53 mL / g_{kat}dk olan tepkime hızı, 0,25 M NaOH derişiminde 1746,84 mL / g_{kat}dk en yüksek tepkime hızına ulaşılmıştır (Çizelge 6.2).

Katalizör miktarının etkisi

Co-B / TAC katalizörüyle yapılan aktivite deneylerinde, katalizör miktarının katalitik aktiviteye etkisi 10 mg, 20 mg, 30 mg, 40 mg, 50 mg ve 60 mg katalizör miktarlarında incelenmiştir. Üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi Şekil 6.14'de verilmiştir.

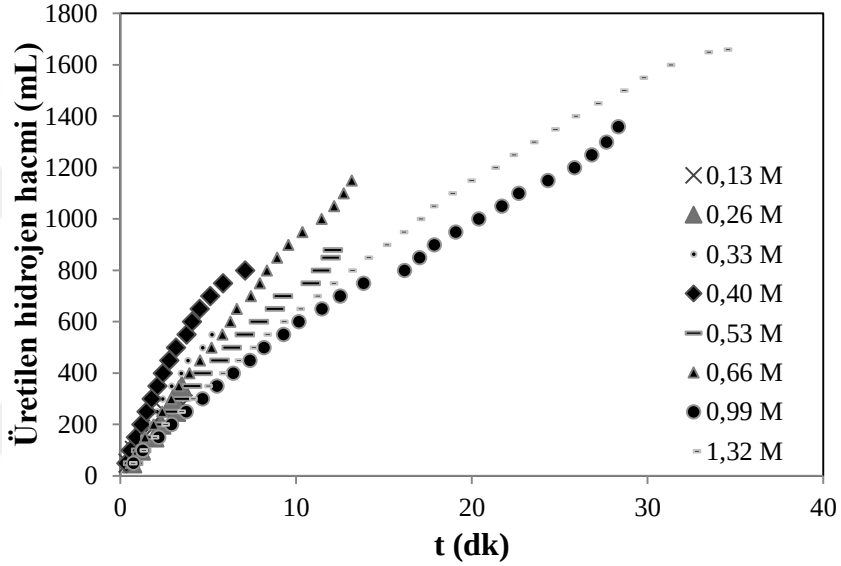


Şekil 6.14. Co-B / TAC katalizörüyle farklı katalizör miktarlarında üretilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi

Co-B / TAC katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz tepkimesine katalizör miktarının hidrojen üretim hızına etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerin sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 6.2 ve Şekil 6.14), katalizör miktarının 10 mg'dan 50 mg'a çıkması ile üretilen hidrojen hacmi 400 mL'den 1150 mL'ye hidrojen üretim verimi % 26,6'dan % 75,50'ye ve hidrojen üretim hızı da 971,66 mL / g_{kat}dk'dan 1746,84 mL / g_{kat}dk'ya artmıştır. Bu durum, katalizör miktarının artması ile aktif merkez sayısının çoğalması ve böylece katalitik aktiviteyi yükseltmesi ile açıklanabilir. Katalizör miktarının 50 mg'dan 60 mg'a çıkması ile katalizör taneciklerinin birikmesi ve böylece kütle aktarımının zorlaşması nedeni ile üretilen hidrojen hacmi 1150 mL'den 950 mL'ye, verim % 75,50'den % 62,37'ye ve hidrojen üretim hızı da 1746,84 mL / g_{kat}dk' dan 607,03 mL / g_{kat}dk'ya düşmüştür.

$NaBH_4$ derişiminin etkisi

Hidrojen üretim hızına $NaBH_4$ derişiminin etkisini incelemek amacıyla 0,13 M, 0,26 M, 0,33 M, 0,40 M, 0,53 M, 0,66 M, 1,00 M ve 1,32 M değerlerinde deneyler yapılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi Şekil 6.15' de verilmiştir.

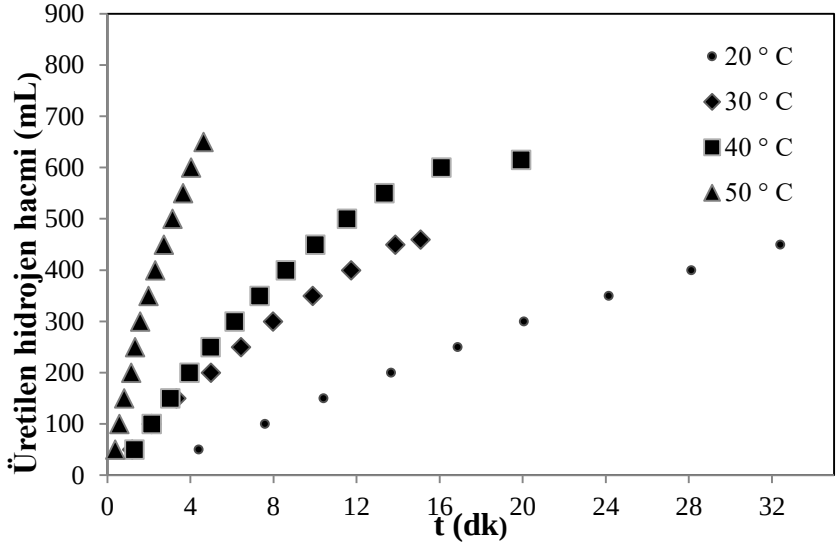


Şekil 6.15. Co-B / TAC katalizörüyle farklı $NaBH_4$ derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi

Co-B / TAC katalizörüyle $NaBH_4$ derişiminin hidrojen üretim hızına etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylere bakıldığında (Çizelge 6.2. ve Şekil 6.15.), $NaBH_4$ derişiminin 0,13 M'den 1,32 M'e artmasıyla üretilen hidrojen hacmi artmaktadır. Ancak, reaktif derişiminin artması ile elde edilmesi gereken teorik hidrojen hacmi de arttığından verim değerlerinde düzenli bir değişim görülmemiştir. $NaBH_4$ derişiminin yükselmesiyle tepkime süresi uzamakta ve toplanan hidrojen hacmi, süre ve katalizör miktarına göre en yüksek hidrojen üretim hızı 0,40 M $NaBH_4$ derişiminde 2798,93 mL / g_{kat}dk olarak belirlenmiştir.

Tepkime sıcaklığının etkisi

Co-B / TAC katalizörüyle $NaBH_4$'ün katalitik hidrolizinde reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretimi üzerine etkisi 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C reaksiyon sıcaklıklarında araştırılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi Şekil 6.16'da verilmiştir.



Şekil 6.16. Co-B / TAC katalizörüyle farklı tepkime sıcaklıkta üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi

Çizelge 6.2. ve Şekil 6.16 incelendiğinde tepkime sıcaklık değerlerinin 20 °C değerinden 50 °C' ye yükselmesi ile tepkime süresi kısalması ve hidrojen hacminin artması sonucu hidrojen üretim hızı 260,30 mL / g_{kat}dk'dan 2798,93 mL / g_{kat}dk'ya yükselmiştir.

Co-B / TAC katalizörü ile 400 devir/dk karıştırma hızında yapılan hidroliz reaksiyonları sonucunda; 0,25 M NaOH derişimi, 50 mg katalizör miktarı, 0,40 M $NaBH_4$ ve 50 °C reaksiyon sıcaklık değerinde en yüksek hidrojen üretim hızı ve en yüksek hidrojen üretim verimi gözlemlenmiştir.

6.2.2. Co-B / TAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızında $NaBH_4$'ün katalitik hidroliz sonuçları

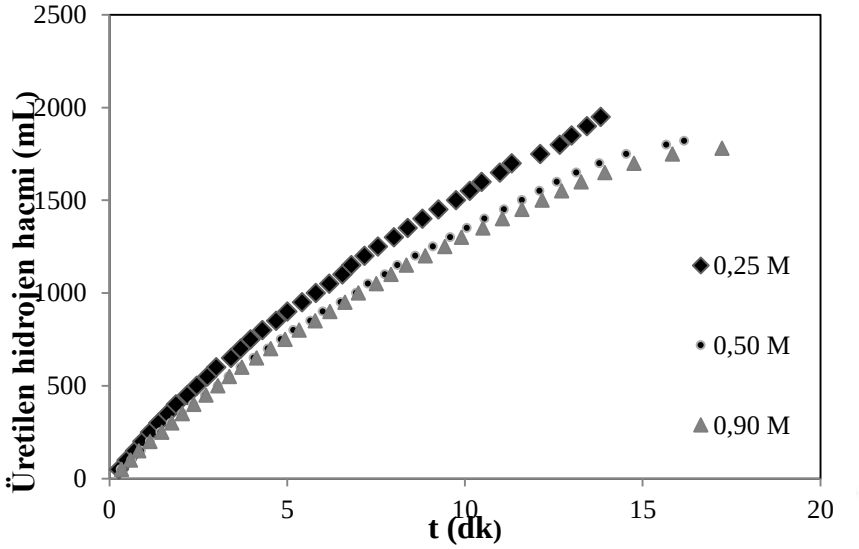
Aktif karbon desteği ile sentezlenen ağırlıkça % 15 Co içeren Co-B katalizörüyle 600 devir/dk karıştırma hızında $NaBH_4$'ün katalitik hidroliz reaksiyonunda NaOH derişimi, katalizör miktarı, $NaBH_4$ derişimi ve tepkime sıcaklık etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.3, Şekil 6.17. – 6.20'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. 600 devir/dk karıştırma hızında Co-B / TAC katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

	NaOH derişimi (M)	**Katalizör miktarı (mg)**	**$NaBH_4$ derişimi (M)**	**Tepkime sıcaklığı (°C)**	**Tepkime süresi (dk)**	**Hidrojen hacmi (mL)**	**Verim (%)**	**Tepkime hızı (mL / g_{kat}dk)**
NaOH derişimi etkisi	0,25	50	0,93	50	13,82	1950	91,45	2822,68
	0,50	50	0,93	50	16,17	1820	85,35	2251,55
	0,90	50	0,93	50	17,23	1780	83,48	2065,76
Katalizör miktarı etkisi	0,25	40	0,93	50	22,52	1830	85,82	2031,83
	0,25	50	0,93	50	13,82	1950	91,45	2822,68
	0,25	60	0,93	50	16,58	1820	85,35	1829,15
$NaBH_4$ derişimi etkisi	0,25	50	0,13	50	3,57	280	91,92	1570,09
	0,25	50	0,40	50	7,1	800	87,54	2253,52
	0,25	50	0,66	50	12,03	1360	89,29	2260,39
	0,25	50	0,93	50	13,82	1950	91,45	2822,68
	0,25	50	1,32	50	23,45	2200	72,22	1876,33
Tepkime sıcaklık etkisi	0,25	50	0,93	20	66,80	1635	84,53	489,52
	0,25	50	0,93	30	55,70	1710	85,50	614,00
	0,25	50	0,93	40	23,70	1840	89,05	1552,74
	0,25	50	0,93	50	13,82	1950	91,45	2822,68

NaOH derişiminin etkisi

Co-B / TAC katalizörü ile yapılan deneylerde NaOH derişiminin hidrojen üretim hızına etkisi 0,25 M; 0,50 M ve 0,90 M NaOH derişimlerinde araştırılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi Şekil 6.17'de verilmiştir.

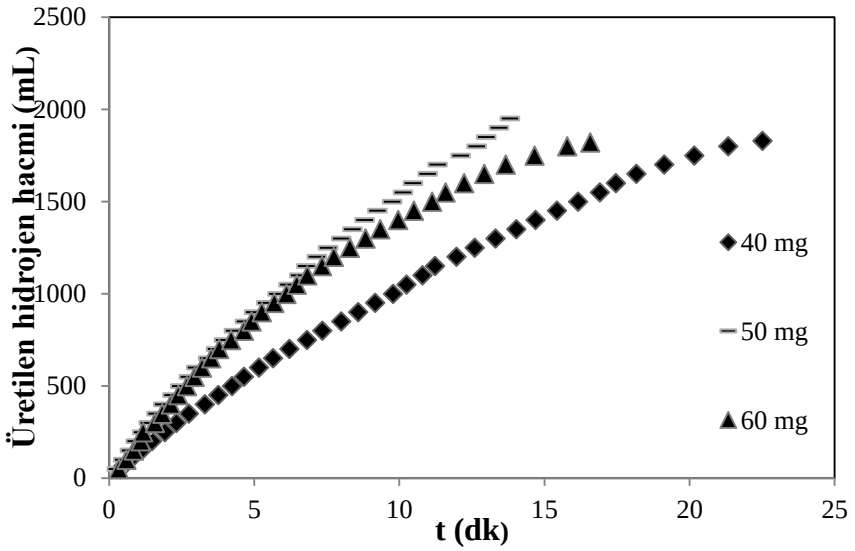


Şekil 6.17. Co-B / TAC katalizörüyle farklı NaOH derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi

Farklı NaOH derişimlerinin hidrojen üretim hızına etkisine bakıldığında (Şekil 6.17), NaOH derişiminin artmasıyla üretilen hidrojen hacminin azalması ve de tepkime süresinin uzamasına bağlı olarak tepkime hızı azalmıştır. NaOH derişiminin 0,25 M'dan 0,90 M'a artışıyla tepkime hızı 2822,68 mL / g_{kat}dk'dan 2065,76 mL / g_{kat}dk tepkime hızı değerine azalmıştır (Çizelge 6.3).

Katalizör miktarının etkisi

Co-B / TAC katalizörü ile yapılan aktivite deneylerinde, katalizör miktarının katalitik aktiviteye etkisi 40 mg, 50 mg ve 60 mg katalizör miktarlarında incelenmiştir. Üretilen hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 6.18 ’de verilmiştir.

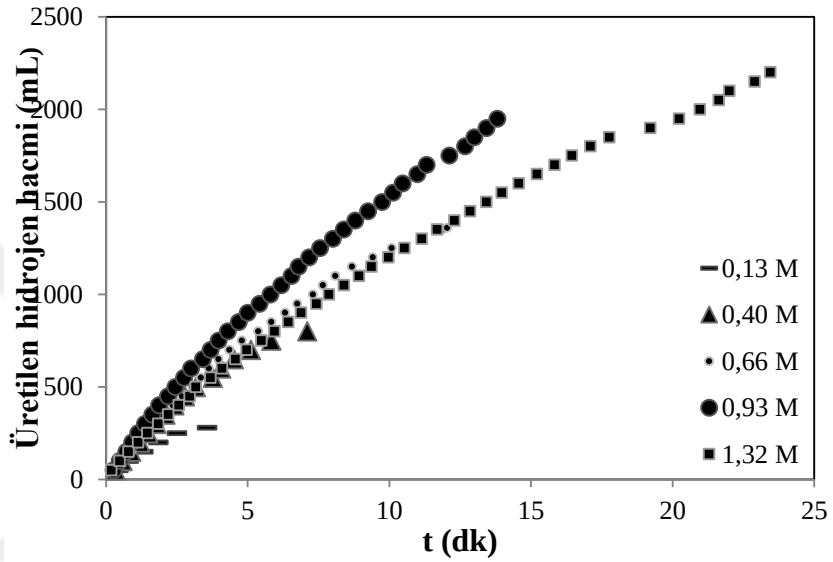


Şekil 6.18. Co-B / TAC katalizörüyle farklı katalizör miktarlarında üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi

Katalizörün 40 mg’dan 50 mg değerine artmasıyla toplanan hidrojen hacmi artmış ve tepkime süresi kısalmıştır. Böylece tepkime hızı 2031,83 mL / g_{kat}dk’dan 2822,68 mL / g_{kat}dk’ya artmıştır. Katalizör miktarının 60 mg’ a artması açığa çıkan hidrojen hacmini azaltış ve süreyi uzattığından tepkime hızını da 1829,15 mL / g_{kat}dk’ya düşürmüştür (Çizelge 6.3 ve Şekil 6.18).

NaBH$_4$ derişiminin etkisi

Co-B / TAC katalizörüyle yapılan deneylerde $NaBH_4$ derişiminin hidrojen üretim hızına etkisi 0,13 M, 0,40 M, 0,66 M, 0,93 M ve 1,32 M derişimlerinde araştırılmıştır. Üretilen hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 6.19'da verilmiştir.

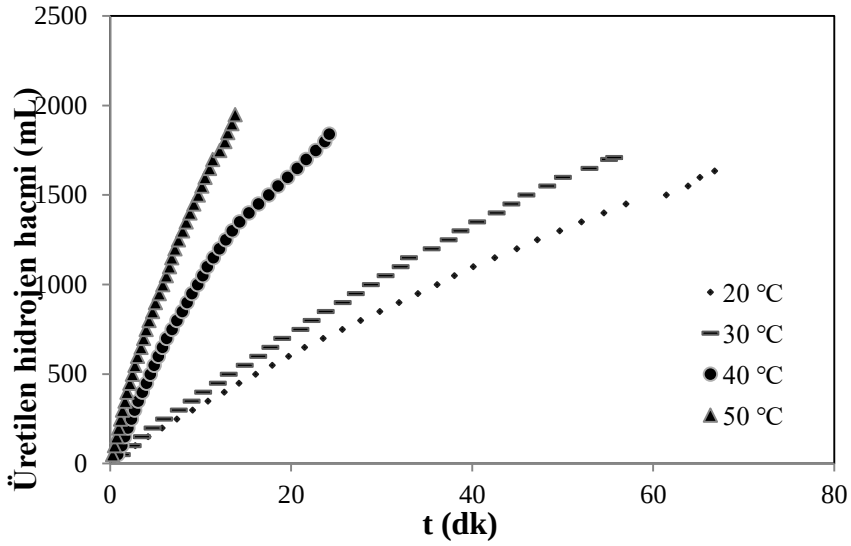


Şekil 6.19. Co-B / TAC katalizörüyle farklı $NaBH_4$ derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi

$NaBH_4$ derişiminin 0,13 M'den 1,32 M'e yükselmesiyle elde edilmesi gereken teorik hidrojen miktarı da artacağından üretilen hidrojen hacminin 280'den 2200 mL'ye artmıştır. Ancak, hidrojen üretim hızı toplanan hidrojen hacmi ve tepkime süresine göre 0,13 M'den 0,93 M'a kadar artarken 1,32 M $NaBH_4$ derişiminde düşmüştür (Çizelge 6.3. ve Şekil 6.19.). Bunun nedeni, yüksek $NaBH_4$ derişiminde düşük çözünürlüğü nedeniyle aktif merkezleri örtebilecek sodyum metaborat oluşumunun artması ve böylece hidrojen üretimini geciktirmesidir.

Tepkime sıcaklığının etkisi

Co-B / TAC katalizörüyle $NaBH_4$'ün katalitik hidrolizinde reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretimi üzerine etkisi 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C reaksiyon sıcaklıklarında araştırılmıştır. Üretilen hidrojen hacim miktarının zamanla değişimi Şekil 6.20'de görülmektedir.

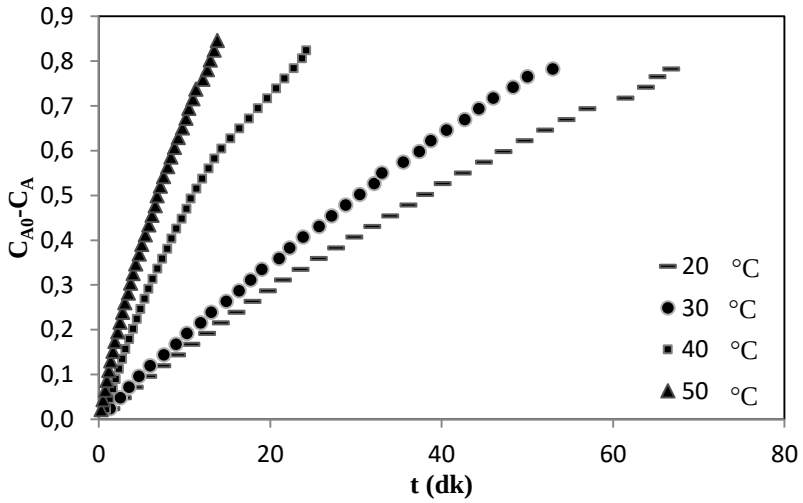


Şekil 6.20. Co-B / TAC katalizörüyle farklı tepkime sıcaklık değerlerinde üretilen hidrojen miktarlarının zaman ile değişimi

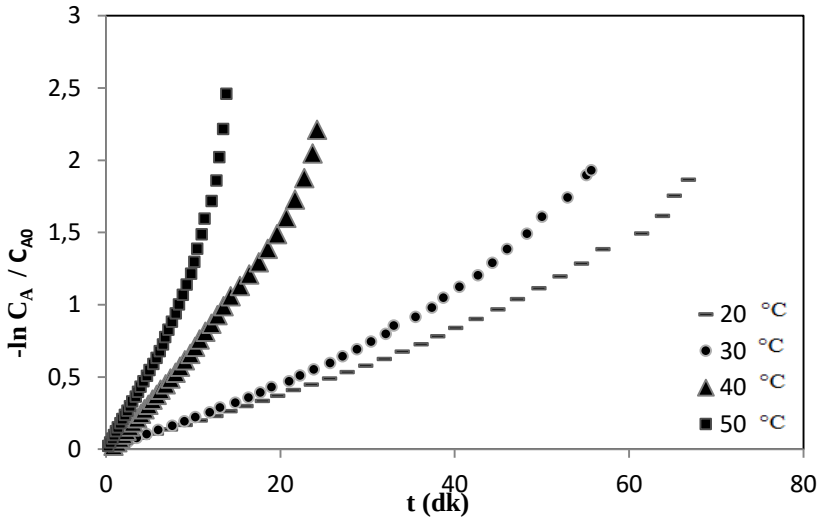
Çizelge 6.3 ve Şekil 6.20 birlikte incelendiğinde hidroliz tepkime sıcaklık değeri 20 °C'den 50 °C' ye yükselmesi ile hidrojen üretim hızı 489,52 mL / g_{kat}dk'dan 2822,68 mL / g_{kat}dk'ya artmıştır. 400 devir/dk karıştırma hızında ise tepkime hızları 20 °C 260,30 mL / g_{kat}dk ve 50 °C' de 2798,93 mL / g_{kat}dk olarak belirlenmiştir (Çizelge 6.2 ve Şekil 6.16). Karıştırma hızının 400 devir/dk'dan 600 devir/dk'ya yükseltilmesinde katalizör akışkan sınır katman kalınlığı azaltmış ve bunun sonucunda hidrojen üretim hızında 20 °C'de yaklaşık % 88 ve 50 °C'de yaklaşık % 1,0 artış sağlanmıştır. Karıştırma hızının hidrojen üretimine etkisi düşük sıcaklıklarda daha büyük olmuştur.

Co-B / TAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızında yapılan hidroliz tepkimeleri optimum koşullar olarak; 0,25 M NaOH, 50 mg katalizörü, 0,93 M $NaBH_4$ ve 50 °C tepkime sıcaklığında hidrojen üretim hızının ve veriminin en yüksek değeri elde edilmiştir.

Co-B / TAC katalizörüyle $NaBH_4$'ün hidroliz reaksiyonunun sıfırıncı mertebeden kinetik modele ve birinci mertebeden kinetik modele uygun olup olmadığı da araştırılmıştır. Sıfırıncı mertebe kinetik modelde t'ye karşı C_{A0} - C_A (Denklem 3.2) ve birinci mertebe kinetik modelde t'ye karşı -ln C_A/C_{A0} (Denklem 3.4) grafikleri Şekil 6.21 ve 6.22'de verilmiştir. Bulunan doğruların eğimlerinden sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve regresyon katsayıları belirlenmiş ve Çizelge 6.4'de sunulmuştur. Co-B / TAC katalizörü için sıfırıncı mertebe kinetik modele göre belirlenen regresyon katsayıları, birinci mertebe kinetik modele göre belirlenen regresyon katsayılarının değerlerinden biraz daha yüksektir. Bu durum, Co-B / TAC katalizörü üzerinde gerçekleşen $NaBH_4$'ün hidroliz tepkimesinin sıfırıncı mertebe kinetik modele uygun olduğunu göstermiştir.



Şekil 6.21. Co-B / TAC katalizörünün sıfırıncı mertebe hız grafiği

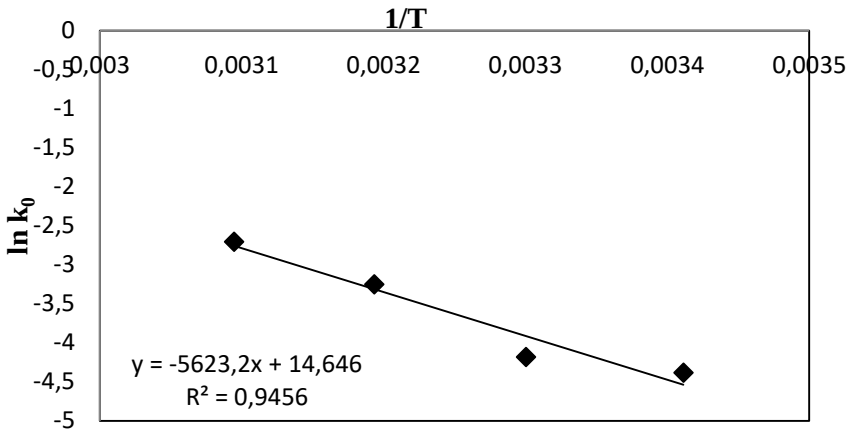


Şekil 6.22. Co-B / TAC katalizörünün birinci mertebe hız grafiği

Çizelge 6.4. Co-B / TAC katalizörü ile yapılan hidroliz tepkimesinin hız sabitleri

T (°C)	Sıfırıncı mertebe		Birinci mertebe	
	k_0 (mol/Ldk)	R^2	k_1(1/dk)	R^2
20	0,0125	0,9797	0,0233	0,9613
30	0,0153	0,9871	0,029	0,9479
40	0,0388	0,934	0,0775	0,9765
50	0,0669	0,9665	0,1369	0,9414

Co-B / TAC katalizörü ile yapılan $NaBH_4$'ün hidroliz tepkimesi için aktivasyon enerjisi, çeşitli sıcaklık değerlerinde belirlenen sıfırıncı mertebe tepkime hız sabiti değerleri kullanılarak Arrhenius denkleminden hesaplanmıştır (Denklem 3.5). 1/T'ye karşı $\ln k_0$ grafiği çizilmiştir (Şekil 6.23).



Şekil 6.23. Co-B / TAC katalizörünün 1/T' ye karşı ln k grafiği

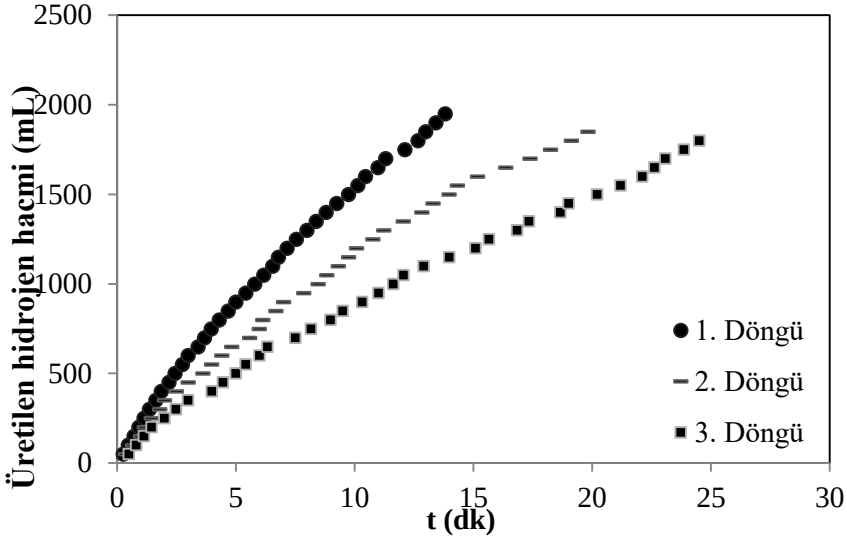
Co-B / TAC katalizörü için 1/T'ye karşı lnk doğru eğiminden aktivasyon enerjisi 46,75 kJ / mol olarak hesaplanmıştır.

Co-B / TAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

600 devir/dk karıştırma hızında Co-B / TAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği üç döngü ile araştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.5'de ve Şekil 6.24'de sunulmuştur.

Çizelge 6.5. Co-B / TAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

Döngü sayısı	**Tepkime süresi (dk)**	**Hidrojen hacmi (mL)**	**Verim (%)**	**Tepkime hızı (mL / g_{kat}dk)**
1	13,82	1950	91,45	2822,68
2	20,25	1920	90,04	1896,30
3	24,98	1895	88,87	1517,01



Şekil 6.24. Co-B / TAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

Çizelge 6.5'e ve Şekil 6.24'e birlikte bakıldığında katalizörün döngü sayısı arttıkça tepkime süresinin uzadığı görülmektedir. İlk döngüde tepkime süresi 13,82 dk iken üçüncü döngüde 24,98 dk'dır. Toplam hidrojen hacmi, katalizör miktarı ve tepkime süresine göre hidrojen üretim hızı hesaplandığında ikinci döngüde 1896,30 mL / g_{kat}dk üçüncü döngüde 1517,01 mL / g_{kat}dk'dır. İkinci ve üçüncü döngü sonunda sırasıyla, katalizörün ilk döngüdeki katalitik aktivitesinin % 67 ve % 54'üne sahip olduğu saptanmıştır. Ayrıca, hidrojen üretim veriminin ilk döngüde % 91,45, ikinci döngüde % 90,04 ve üçüncü döngüde % 88,87 olduğu belirlenmiştir.

6.2.3. Co-B / PAC katalizörü ile $NaBH_4$'ün katalitik hidroliz sonuçları

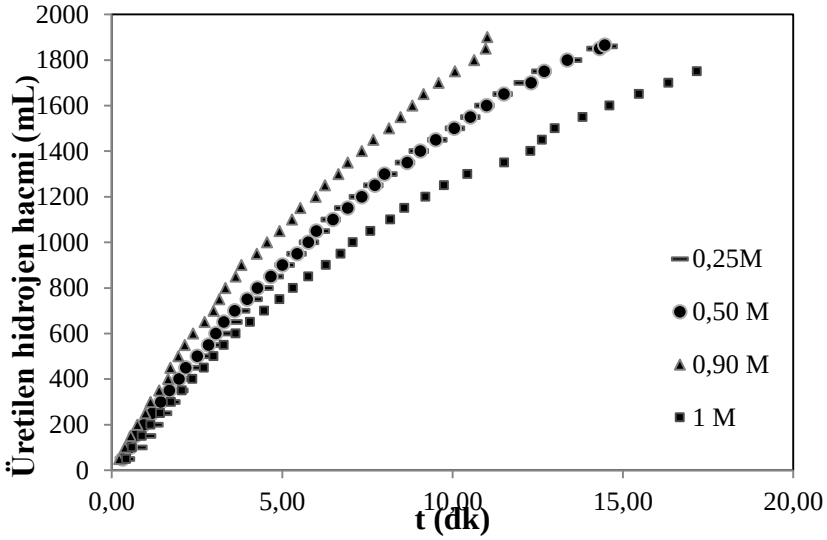
Paulownia ağacı odunundan üretilen aktif karbon desteği ile sentezlenen ağırlıkça % 15 Co içeren Co-B katalizörüyle 600 devir/dk karıştırma hızında gerçekleştirilen $NaBH_4$'ün katalitik hidroliz reaksiyonunda NaOH derişimi, katalizör miktarı, $NaBH_4$ derişimi ve tepkime sıcaklık değişkenlerinin etkileri incelenmiştir. Sonuçlar sırasıyla Çizelge 6.6. ve Şekil 6.25. – 6.28' de verilmiştir.

Çizelge 6.6. Co-B / PAC katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

	NaOH derişimi (M)	**Katalizör miktarı (mg)**	**$NaBH_4$ derişimi (M)**	**Tepkime sıcaklığı (°C)**	**Tepkime süresi (dk)**	**Hidrojen hacmi (mL)**	**Verim (%)**	**Tepkime hızı ($mL/gk_{at}dk$)**
NaOH derişimi etkisi	0,25	50	0,93	50	14,55	1860	87,23	2556,70
	0,50	50	0,93	50	14,47	1865	87,46	2578,34
	0,90	50	0,93	50	11,30	1920	90,04	3398,23
	1,0	50	0,93	50	17,17	1750	82,07	2038,83
Katalizör miktarı etkisi	0,90	20	0,93	50	39,28	1810	84,88	921,51
	0,90	40	0,93	50	14,88	1840	86,29	2060,47
	0,90	50	0,93	50	11,30	1920	90,04	3398,23
	0,90	60	0,93	50	9,50	1760	82,54	3087,72
$NaBH_4$ derişimi etkisi	0,90	50	0,13	50	3,18	300	98,48	1884,82
	0,90	50	0,40	50	8,70	850	93,01	1954,02
	0,90	50	0,66	50	11,03	1280	84,04	2320,24
	0,90	50	0,93	50	11,30	1920	90,04	3398,23
	0,90	50	1,32	50	14,98	2500	82,07	3337,04
Tepkime sıcaklık etkisi	0,90	50	0,93	20	64,60	1580	81,68	489,16
	0,90	50	0,93	30	45,48	1640	81,99	721,14
	0,90	50	0,93	40	26,30	1730	83,72	1315,59
	0,90	50	0,93	50	11,30	1920	90,04	3398,23

NaOH derişiminin etkisi

Co-B / PAC katalizörü ile gerçekleştirilen deneylerde NaOH derişiminin etkisi incelemek amacıyla 0,25 M, 0,50 M, 0,90 M ve 1,0 M NaOH derişimlerinde araştırılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi Şekil 6.25'de verilmiştir.

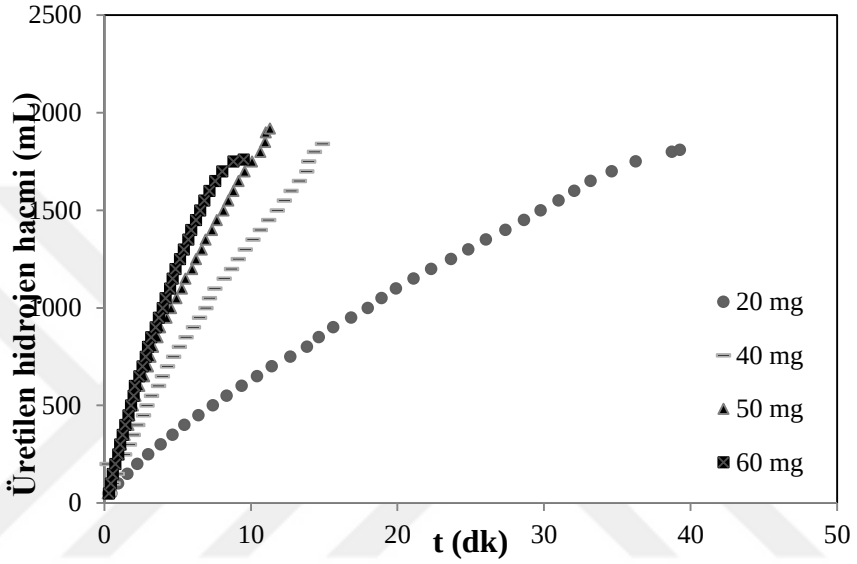


Şekil 6.25. Co-B / PAC katalizörüyle farklı NaOH derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi

Co-B / PAC katalizörü ile gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde NaOH derişiminin hidrojen üretim hızına etkisine bakıldığında (Şekil 6.25), NaOH derişiminin 0,25 M'den 0,90 M'a artmasıyla üretilen hidrojen miktarı düzenli olarak artmış ve tepkime süresi kısalmıştır. NaOH derişiminin 0,90 M'den 1,0 M'ye yükselmesi ile üretilen hidrojen miktarı azalmış ve tepkime süresi uzamıştır. 0,90 M NaOH derişiminde 3398,23 mL / g_{kat}dk ile en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşılmıştır (Çizelge 6.6).

Katalizör miktarının etkisi

Co-B / PAC katalizörüyle gerçekleştirilen aktivite testlerinde, katalizör miktarının katalitik aktiviteye etkisi 20 mg, 40 mg, 50 mg ve 60 mg katalizör miktarlarında incelenmiştir. Deneyler 0,93 M $NaBH_4$ derişiminde ve 50 °C'de yapılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının zaman ile değişimi Şekil 6.26'da verilmiştir.

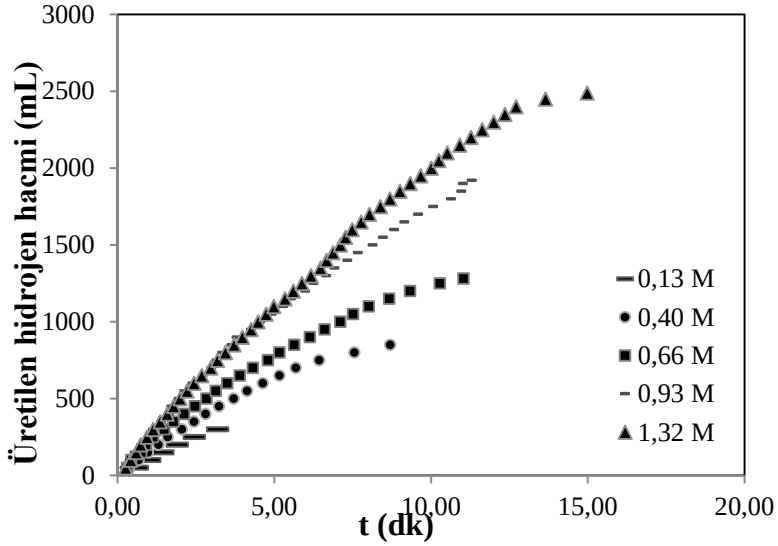


Şekil 6.26. Co-B / PAC katalizörüyle farklı katalizör miktarlarında üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi

Katalizör miktarının 20 mg'dan 50 mg değerine artması ile hidrojen hacmi artmış ve böylece tepkime hızı 921,51 mL / g_{kat}dk'dan 3398,23 mL / g_{kat}dk'ya artmıştır. Katalizör miktarının 60 mg'a artışı ise hidrojen hacmini düşürdüğünden tepkime hızını 3087,72 mL / g_{kat}dk'ya azalmıştır (Çizelge 6.6 ve Şekil 6.26).

$NaBH_4$ derişiminin etkisi

Co-B / PAC katalizörü ile yapılan deneylerde $NaBH_4$ derişiminin hidrojen üretimine etkisi 0,13 M, 0,40 M, 0,66 M, 0,93 M ve 1,32 M derişimlerinde araştırılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi Şekil 6.27'de verilmiştir.

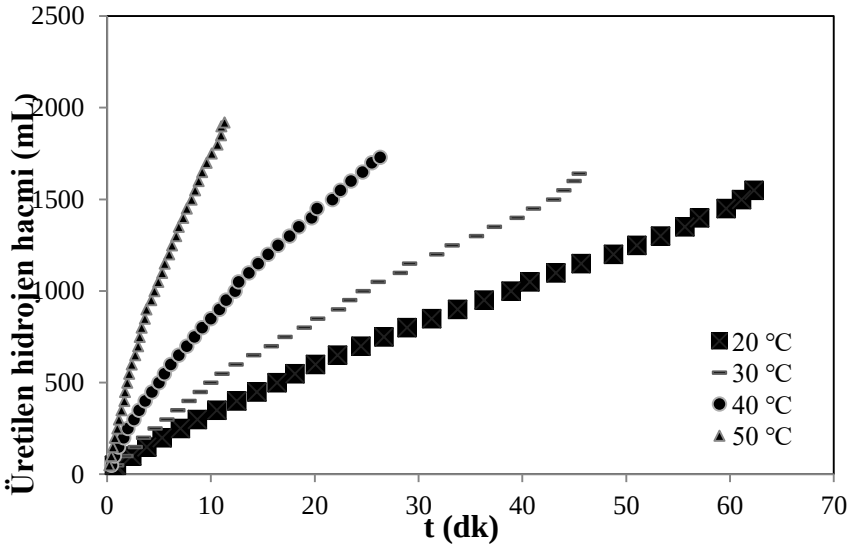


Şekil 6.27. Co-B / PAC katalizörünün farklı $NaBH_4$ derişimlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi

$NaBH_4$ derişiminin 0,13 M'den 1,32 M'e arttırılmasıyla elde edilmesi gereken teorik hidrojen miktarı da artacağından üretilen hidrojen miktarı 300 mL'den 2500 mL'ye artmıştır. Ancak, hidrojen üretim hızı toplanan hidrojen hacmi ve tepkime süresine göre 0,13 M değerinden 93 M değerine kadar artarken 1,32 M $NaBH_4$ derişiminde düşmüştür (Çizelge 6.6 ve Şekil 6.27).

Tepkime sıcaklığının etkisi

Co-B / PAC katalizörüyle $NaBH_4$'ün katalitik hidrolizinde reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretimi üzerine etkisi 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C tepkime sıcaklığında araştırılmıştır. Üretilen hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 6.28' de sunulmuştur.

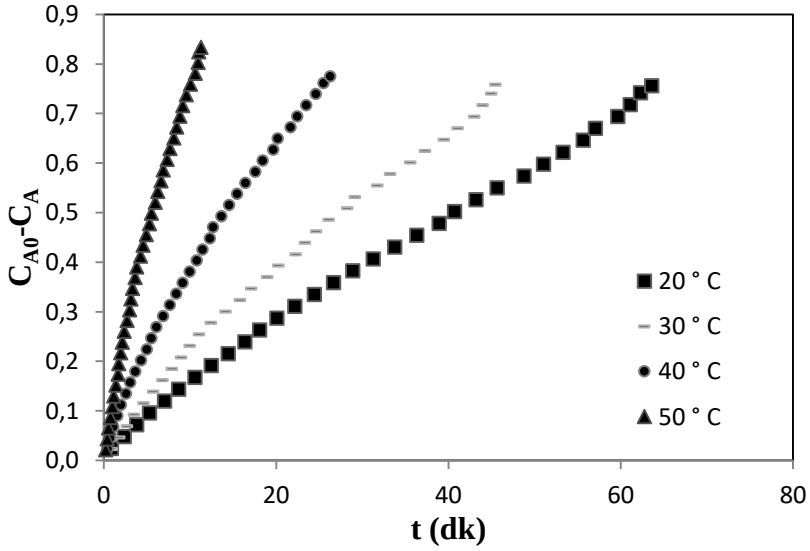


Şekil 6.28. Co-B / PAC katalizörünün farklı tepkime sıcaklık değerlerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zaman ile değişimi

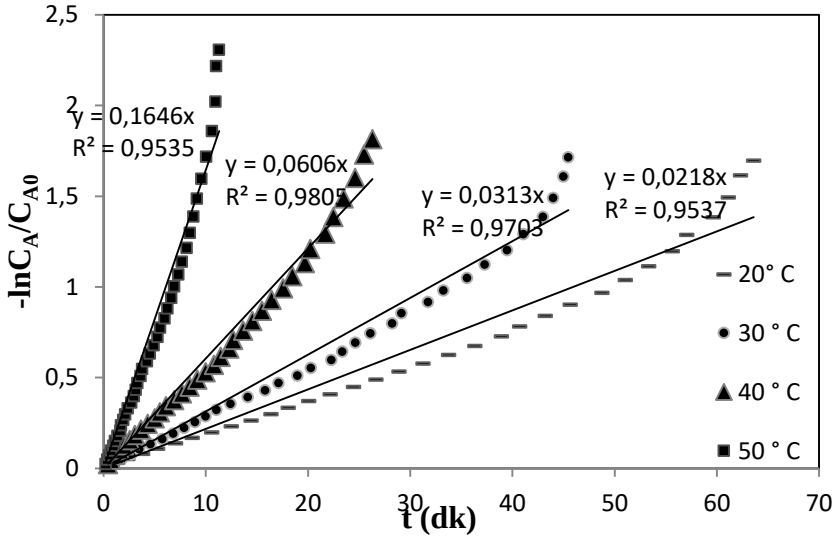
Paulownia ağacı odunundan üretilen aktif karbon desteği ile sentezlenen Co-B / PAC katalizörü kullanıldığı hidroliz deneylerinde tepkime sıcaklığının 20 °C değerinden 50 °C' ye yükselmesi ile tepkime süresi 64,60 dk'dan 11,30 dk'ya azalmış ve hidrojen üretim hızı 489,16 mL / g_{kat}dk'dan 3398,23 mL / g_{kat}dk'ya artmıştır (Çizelge 6.6 ve Şekil 6.28). Ticari aktif karbon desteği ile sentezlenen Co-B / TAC katalizörü kullanımında ise tepkime hızları 20 °C'de 489,52 mL / g_{kat}dk ve 50 °C'de 2822,68 mL / g_{kat}dk olarak belirlenmiştir (Çizelge 6.3 ve Şekil 6.20). Aktif karbon türünün tepkime hızı üzerindeki etkisi, yüksek tepkime sıcaklıklarında önemli olmuştur. SEM (Şekil 6.12a) ve BET (Çizelge 6.1) analizlerinden görüleceği gibi PAC'nin yapısı bal peteği şeklinde ve yüzey alanı TAC'ye göre daha yüksektir. Bu morfolojik yapı, Co'ın PAC üzerine yüklenmesini ve sodyum borhidrür ile indirgenerek hidroliz tepkimesi için aktif merkez olan CoB amorf bileşiğin oluşmasını daha iyi sağlamış olabilir. Ayrıca, TAC ve PAC desteklerinin XRD analizinde 2Ɵ=25° değerinde gözlenen karbonun karakteristik pikinin Co-B / TAC katalizöründe daha keskin ve Co-B / PAC katalizöründe ise daha zayıf olması, PAC desteğinin CoB amorf bileşiği ile daha iyi kaplandığını göstermektedir (Şekil 6.2 ve Şekil 6.4).

Co-B / PAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızında yapılan hidroliz tepkimeleri sonucunda; 0,90 M NaOH, 50 mg katalizörü, 0,93 M $NaBH_4$ ve 50 °C tepkime sıcaklık değerinde maksimum hidrojen üretim hızı ve maksimum hidrojen üretim verimi gözlenmiştir.

Co-B / PAC katalizörü varlığında $NaBH_4$'ün hidroliz tepkimesinin sıfırıncı mertebeden kinetik modele ve birinci mertebeden kinetik modele uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Sıfırıncı mertebe model için t'ye karşı C_{A0} - C_A ve birinci mertebe model için t'ye karşı -ln C_A / C_{A0} grafikleri Şekil 6.29 ve 6.30'da verilmiştir. Bulunan doğruların eğimlerinden sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve regresyon katsayısı bulunmuş ve Çizelge 6.7'de verilmiştir. Co-B / PAC katalizörü için sıfırıncı mertebe kinetik model ile birinci mertebe kinetik modele göre belirlenen regresyon katsayılarının değerleri hemen hemen aynı olduğundan, Co-B / PAC katalizörü üzerinde gerçekleşen $NaBH_4$'ün hidroliz tepkimesinin hem sıfırıncı mertebeden hem de birinci mertebeden kinetik modele uygun olduğu ifade edilebilir.



Şekil 6.29. Co-B / PAC katalizörünün sıfırıncı mertebe hız grafiği



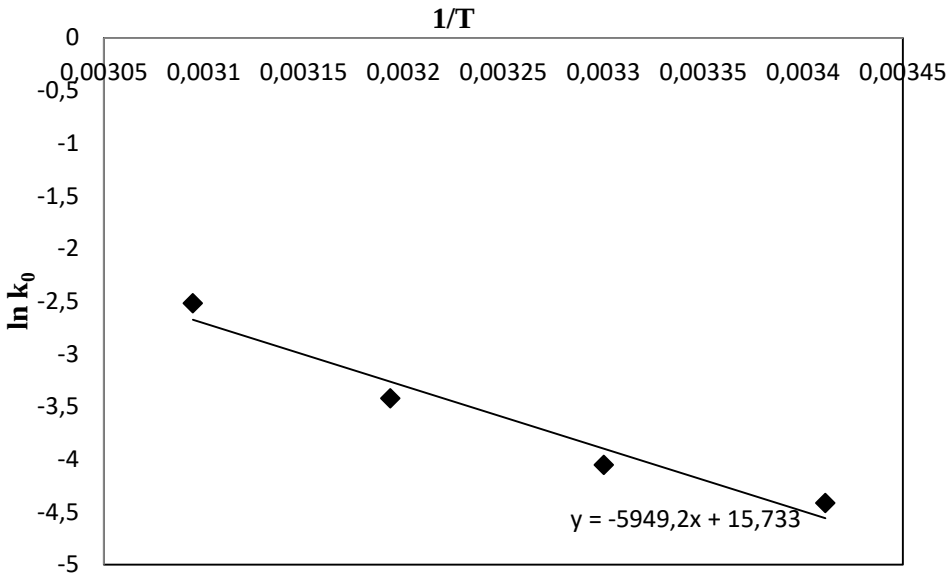
Şekil 6.30. Co-B / PAC katalizörünün birinci mertebe hız grafiği

Çizelge 6.7. Co-B / PAC katalizörünün hidroliz tepkimesinin sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve regresyon katsayıları

T (°C)	Sıfırıncı mertebe		Birinci mertebe	
	k_0 (mol/Ldk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0121	0,9829	0,0218	0,9537
30	0,0174	0,9682	0,0313	0,9703
40	0,0327	0,9517	0,0606	0,9805
50	0,0807	0,09544	0,1646	0,9535

Co-B / PAC katalizörüyle gerçekleştirilen $NaBH_4$'ün hidroliz reaksiyonu için aktivasyon enerjisi, çeşitli sıcaklık değerlerinde belirlenen sıfırıncı mertebe tepkime hız sabiti değerleri kullanılarak Arrhenius denkleminden bulunmuştur. 1/T'ye karşı $\ln k_0$ grafiği çizilmiştir (Şekil 6.31).

.



Şekil 6.31. Co-B / PAC katalizörünün 1/T'ye karşı ln k grafiği

Co-B / PAC katalizörü için 1/T değerlerine karşı lnk doğru eğiminden aktivasyon enerjisi 49,46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Hazırlanan Co-B / TAC ve Co-B / PAC katalizörlerin sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesindeki katalitik özelliklerinin literatürdeki benzer katalizörler ile karşılaştırılması Çizelge 6.8'de verilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen aktif karbon destekli Co-B katalizörler ile daha önce rapor edilmiş benzer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılabilir hidrojen üretim hızları ve aktivasyon enerji değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 6.8. Sentezlenen katalizörlerin ve literatür ile karşılaştırılması

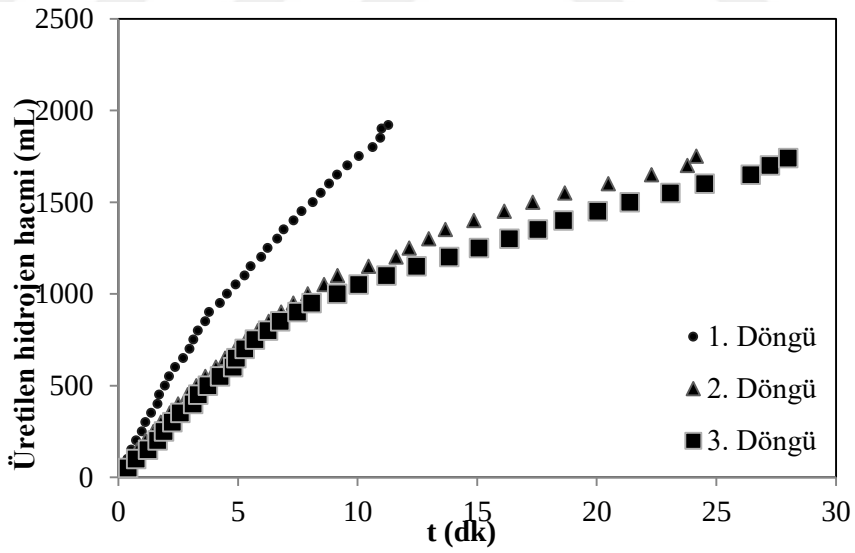
Katalizör	**Sıcaklık (°C)**	**Tepkime hızı (mL / g_{kat}dk)**	**Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)**	**Kaynak**
Co-B	20	875	64,87	(Jeong vd., 2005)
Co-B / C	25	1482,10	57,80	(Zhao vd., 2007)
Co-B / attapulgit	25	1420	56,32	(Tian vd., 2010)
Co-B / TiO_2	40	1202,85	51,00	(Lu vd., 2012)
Co-B / Al_2O_3	40	1106,60	56,80	(Lu vd., 2012)
Co-B / CeO_2	40	979,55	55,30	(Lu vd., 2012)
Co-B / C	25	3041	44,43	(Li, 2012)
Co-Ce-B / TiO_2	25	450	29,51	(Chang vd., 2014)
Co / zeolit	50	200	48,00	(Manna vd.,2014)
Co / şabazit	50	480	30,70	(Manna vd.,2014)
Co-B / C	25	321,35	56,70	(Baydaroğlu, 2014)
Co-B / C	30	948	49,50	(Özdemir, 2015)
Co-B / Grafit	30	888	51,30	(Özdemir, 2015)
Co-B / PAC	20 30 40 50	489,16 721,14 1315,59 3398,23	49,46	Bu çalışma
Co-B / TAC	20 30 40 50	489,52 614 1552,74 2822,68	46,75	Bu çalışma

Co-B / PAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

Co-B / PAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği üç döngü ile araştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.9'da verilmiştir. Üç döngü için üretilen hidrojen hacminin zamanla değişimi de Şekil 6.32'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.9. Co-B / PAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

Döngü sayısı	**Tepkime süresi (dk)**	**Hidrojen hacmi (mL)**	**Verim (%)**	**Tepkime hızı (mL / g_{kat}dk)**
1	11,30	1920	90,04	3398,23
2	24,17	1750	82,07	1448,28
3	28,02	1740	81,60	1242,12



Şekil 6.32. Co-B / PAC katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

Çizelge 6.9 ve Şekil 6.32'ye bakıldığında katalizörün döngü sayısı arttıkça tepkime süresinin arttığı görülmektedir. İlk döngüde tepkime süresi 11,30 dk iken üçüncü döngüde 28,02 dk'dır. Toplam hidrojenin hacmi, katalizör miktarı ve tepkime süresine göre hidrojen

üretim hız değerleri hesaplandığında ikinci döngüde 1448,28 mL / g_{kat}dk, üçüncü döngüde 1242,12 mL / g_{kat}dk'dır. İkinci ve üçüncü döngü sonunda sırasıyla, katalizörün ilk döngüdeki katalitik aktivitesinin yaklaşık % 43 ve % 37'sine sahip olduğu saptanmıştır. Ayrıca, hidrojen üretim veriminin ilk döngüde % 90,04, ikinci döngüde % 82,07 ve üçüncü döngüde % 81,60 olduğu belirlenmiştir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sodyum borhidrür bileşiğinden katalitik hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretmek amacı ile ticari aktif karbon (TAC) destekli ağırlıkça % 15 Co içeren Co-B ve *Paulownia* ağacı odunundan üretilen aktif karbon (PAC) destekli ağırlıkça % 15 Co içeren Co-B katalizörleri emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. XRD, BET, SEM yöntemleri ile katalizörlerin karakterizasyonları yapılmıştır. Hidrojen üretim hızına; destek maddesi türü, NaOH derişimi, katalizör miktarı, $NaBH_4$ derişimi ve reaksiyon sıcaklığının etkileri de incelendi. Ayrıca hidroliz tepkimesinin kinetiği ve katalizörlerin tekrar kullanılabilirlikleri de irdelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında Co-B / TAC katalizörü ile NaOH derişiminin hidrojen üretim hızına etkisi incelendiğinde, maksimum hidrojen üretim hızı 0,25 M NaOH derişim değerinde belirlendi. Katalizör miktarının 40 mg'dan 50 mg değerine artması ile toplanan hidrojen hacmi arttı ve tepkime süresi kısaldı. Böylece tepkime hızı 2031,83 mL / g_{kat}dk'dan 2822,68 mL / g_{kat}dk'ya arttı. Katalizör miktarının 60 mg'a artması ise hidrojen hacmini azaltıp, süreyi uzattığından tepkime hızını 1829,15 mL / g_{kat}dk'ya düşürdü. $NaBH_4$ derişiminin 0,13 M'den 1,32 M'e artmasıyla elde edilmesi gereken teorik hidrojen miktarı da artacağından üretilen hidrojen miktarı 280 mL'den 2200 mL'ye yükseldi. Ancak hidrojen üretim hızı toplanan hidrojen hacmi ve tepkime süresine bağlı olarak 0,13 M'den 0,93 M'a kadar artarken bu derişim değerinden sonra düştü. Tepkime sıcaklığının etkisi araştırıldığında, 600 devir/dk karıştırma hızında tepkime sıcaklık değerlerinin 20 °C değerinden 50 °C'ye yükselmesi ile hidrojen üretim hızı 489,52 mL / g_{kat}dk'dan 2822,68 mL / g_{kat}dk'ya arttı. 400 devir/dk karıştırma hızında ise tepkime hızları 20 °C 1735,36 mL/g_{kat}dk ve 50 °C' de 2798,93 mL / g_{kat}dk olarak belirlendi. Karıştırma hızının 400 devir/dk'dan 600 devir/dk'ya yükseltilmesi, katalizör akışkan sınır katman kalınlığının azalttı ve bu nedenle hidrojen üretim hızında 20 °C'de yaklaşık % 88 ve 50 °C'de yaklaşık %1 artış sağlandı. Karıştırma hızının etkisi düşük sıcaklıklarda daha büyük oldu.

% 15 Co içeren Co-B / TAC katalizörü ile 400 devir/dk karıştırma hızında en uygun hidroliz reaksiyon koşulları; 0,25 M NaOH derişimi, 50 mg katalizör miktarı, 0,40 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlendi. En uygun reaksiyon koşullarında 2798,93 mL / g_{kat}dk hidrojen üretim hızı ve % 95,20 hidrojen üretim verimi gözlendi.

% 15 Co içeren Co-B / TAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızında en uygun hidroliz reaksiyon koşulları; 0,25 M NaOH derişimi, 50 mg katalizör miktarı, 0,93 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C tepkime sıcaklığı olarak belirlendi. En uygun hidroliz reaksiyon koşullarında 2822,68 mL / g_{kat}dk hidrojen üretim hızı ve % 91,45 hidrojen üretim verimi gözlendi.

Çalışmanın ikinci aşamasında Co-B / PAC katalizörü ile NaOH derişiminin hidrojen üretim hızına etkisi incelendiğinde, en yüksek hidrojen üretim hızı 0,90 M NaOH derişiminde belirlendi. Katalizör miktarının 20 mg'dan 50 mg değerine yükselmesi ile toplanan hidrojen hacmi arttı ve böylece hidrojen üretim hızı 921,51 mL / g_{kat}dk'dan 3398,23 mL / g_{kat}dk'ya yükseldi. Katalizör miktarının 60 mg'a artışı ise hidrojen hacmini düşürdüğünde hidrojen üretim hızı 3087,72 mL / g_{kat}dk'ya azaldı. $NaBH_4$ derişiminin derişiminin 0,13 M'den 1,32 M'e arttırılmasıyla elde edilmesi gereken teorik hidrojen miktarı da artacağından üretilen hidrojen miktarı 300 mL'den 2500 mL'ye yükseldi. Ancak, hidrojen üretim hızı üretilen hidrojen hacmi ve tepkime süresine bağlı olarak 0,13 M'den 0,93 M'a kadar artarken bu derişim değerinden sonra düştü. Co-B / PAC katalizörü kullanıldığında, tepkime sıcaklığının 20 °C değerinden 50 °C' ye yükselmesi ile tepkime süresi 64,60 dk'dan 11,30 dk'ya azaldı ve hidrojen üretim hızı 489,16 mL / g_{kat}dk'dan 3398,23 mL / g_{kat}dk'ya arttı.

% 15 Co içeren Co-B / PAC katalizörü ile 600 devir/dk karıştırma hızında en uygun hidroliz tepkime koşulları; 0,90 M NaOH derişimi, 50 mg katalizör miktarı, 0,93 M $NaBH_4$ derişimi ve 50 °C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlendi. En uygun hidroliz tepkime koşullarında 3398,23 mL / g_{kat}dk hidrojen üretim hızı ve % 90,04 hidrojen üretim verim elde edilmiştir.

En uygun hidroliz tepkime koşullarında, Co-B / PAC katalizörünün katalitik aktivitesinin Co-B / TAC'den yüksek olduğu saptandı. SEM ve BET analizleri ile PAC desteğinin yapısının bal peteği şeklinde ve 1816 m^2/g spesifik yüzey alanına ve TAC desteğinin ise düzensiz tanecik yapıda ve 793,15 m^2/g spesifik yüzey alanına sahip olduğu belirlendi. Bu morfolojik yapı, Co'ın PAC üzerine yüklenmesini ve sodyum borhidrür ile indirgenerek hidroliz tepkimesi için aktif merkez olan CoB amorf bileşiğin oluşmasını daha iyi sağlamış olabilir. Ayrıca, TAC ve PAC desteklerinin XRD analizinde $2\Theta=25^o$ değerinde gözlenen karbonun karakteristik pikinin Co-B / TAC katalizöründe daha keskin ve Co-B / PAC katalizöründe ise daha zayıf olması, PAC desteğinin CoB amorf bileşiği ile daha iyi kaplandığını gösterdi. PAC destek maddesinin morfolojik yapısı ve büyük spesifik yüzey alana sahip olması Co-B / PAC katalizörünün katalitik aktivitesinin daha yüksek olmasına neden olmuştur.

Çalışmanın üçüncü aşamasında katalitik hidroliz reaksiyonunun kinetik analizi sıfırıncı ve birinci mertebe kinetik model için araştırıldı. Co-B / TAC katalizörü için hidroliz tepkimesinin sıfırıncı mertebe kinetik modele daha uygun olduğu belirlendi. Co-B / PAC katalizörü için ise hidroliz tepkimesinin hem sıfırıncı mertebe kinetik modele hem de birinci mertebe kinetik modele uyduğu gözlendi. Hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi Co-B / TAC ve Co-B / PAC katalizörleri için sırasıyla 46,75 kJ/mol ve 49,46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği üç döngü ile araştırılmıştır. Co-B / TAC katalizörün ilk döngüdeki katalitik aktivitesini ikinci döngüde yaklaşık % 67 ve üçüncü döngüde yaklaşık % 54'ünü koruduğu ve hidrojen üretim veriminin ilk döngüde % 91,45, ikinci döngüde % 90,04 ve üçüncü döngüde % 88,87 olduğu belirlenmiştir. Co-B / PAC katalizörün ise ilk döngüdeki katalitik aktivitesini ikinci döngüde yaklaşık % 43 ve üçüncü döngüde yaklaşık % 37'sini koruduğu ve hidrojen üretim veriminin ilk döngüde % 90,04, ikinci döngüde % 82,07 ve üçüncü döngüde % 81,60 olduğu belirlenmiştir.

Sodyum borhidrür bileşiği hidrojen üretimi tepkimelerinde geri dönüşüm özelliği çevre dostu olması, güvenirliği ve kararlılığı gibi avantajları sayesinde önemli yere sahiptir. Sodyum borhidrür hidroliz tepkimelerinde kullanılan katalizörün önemi büyüktür.

Destekli katalizörler ile sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinden hidrojen üretimi ile ilgili çalışmalara öneriler aşağıda verilmiştir.

Farklı borat kobalt elementi oranlarında indirgeme işlemi yapılabilir. Sentezlenen katalizörün daha fazla kullanılabilirliğini artırmak için farklı sıcaklık ve sürelerde kalsinasyon işlemi uygulanabilir. Hidroliz tepkimesi sonucunda oluşan hidrojenin gaz yıkama şişesinden geçirildikten sonra PEM gibi bir yakıt hücresine bağlanarak yakıt hücresi performans deneyleri yapılabilir. Bu sayede oluşabilecek güç miktarları saptanabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Acaroğlu, M., 2013, Yenilenebilir enerji kaynakları, Nobel Yayın Dağıtım, 3. baskı, s.270.

Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., 2000, A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 25, 969-975.

Avşar, G., 2008, Orijinal nitelikte florlanmış fosfin ve rodyum (I) komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbondioksit ortamında hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanımı, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, s.231.

Aybey E., 2014, First-principles crystal structure prediction:A method development and its application to Hydrogen storage materials, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Hesaplamalı Bilim ve Mühendislik Anabilim Dalı, s.91.

Balciunaite, A., Sukackiene, Z., Antanaviciute, K., Vaiciuniene, J., Naujokaitis, A., Tamasauskaite, L., Norkus, E., 2021, İnvestigation of hydrogen generation from sodium borohydride using different cobalt catalysts, İnternational Journal Hydrogen Energy, 46, 1989-1996.

Baydaroğlu, F.O., 2013, Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen eldesi için etkin katalizörlerin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversiteesi, Kimya Anabilim Dalı, s.64.

Baydaroğlu, F., Ozdemir, E., Haşimoğlu, A., 2014, An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of $NaBH_4$, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 1516-1522.

Boateng, E., Chen, A., 2020, Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage, materials today advances 6, 100022.

Brazil, T., Gonçalves, M., Junior, M., Rezende, M., 2022, Sustainable process to produce activated carbon from kraft lignin impregnated with H_3PO_4 using microwave prolysis, Biomass and Bioenergy, 156, 106333.

Chang, J., Tian, H., Du, F., 2014, İnvestigation into hydrolysis and alcoholysis of sodium borohyride in ethanol-water solutions in the presence of supported Co-Ce-B catalyst, İnternational Journal of Hydrogen Energy, 39, 13087-13097.

Dawood, F., Anda, M., Shafiullah, G.M., 2020, Hydrogen production for nergy: An overview, İnternational Journal of Hydrogen Energy, 45, 3847-3869.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dermanlı Y., 2006, Gıda fabrikasyon atıklarından aktif karbon üretimi ve soya yağını ağartma performansının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, s.52.

Dick, A.L., Rand, D.A.J., 2018, Fuel cell systems explained, 3.Eddition Volume, p.427.

Durbin, D.J., Malardier-Jugroot, C., 2013, Review of Hidrogen Storage Techniques for on Board Vehicle Applications, İnternational Journal of Hydrogen Energy , 38, 14595-14617.

Fakioglu, E., Yürüm, Y.; Veziroğlu, T.N., 2004, A Review Of Hydrogen Storage Systems Based on Boron And İts Compounds, Faculty, International Journal of Hydrogen Energy, 29, 1371-1376.

Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., Filippi, M., 2008, Studies on catalytic behavior of Co-Ni-B in hydrogen production by hydrolysis of $NaBH_4$, Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 298, 1-6.

Hoşgün, S., 2018, Kobalt ve nikel içerikli destekli katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve sodyum borhidrürden didroliz tepkimesi ile hidrojen üretiminde kullanılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, s.333.

Hua, D., Chuansin, A., 2003, Hydrogen production from sodium borohydride solution using nickel boride catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 406-413.

Huang, Y., Wang, Y., Zhao, R., Shen, P.K., Wei, Z., 2008, Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co-B catalysts, İnternational Journal of Hydrogen Energy, 33, 7110-7115.

İnger, E., Tırıs, M., Özdemir, Z., Yaşar, İ., Bahar, T., San, F.G., 2007, Sodyum borhidrür üretimi ve doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili üretimi ve entegrasyonu, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü & TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü Raporu, 17-21.

Jeong, S.U., Kim, R.K., Cho, E.A., Kim, H.J., Nam, S.W., Oh, I.H., Hong, S.A., Kim, S.H., 2005, A study on hydrogen generation from $NaBH_4$ solution using the high-performance Co-B catalyst, Journal of Power Sources, 144, 129-134.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Jeong, S.U., Cho, E., Nam, S.W., Oh, I.H., Jung, U.H., Kim, S.H., 2007, Effect of preparation method on Co-B catalytic activity for hydrogen generation from alkali $NaBH_4$ solution, İnternational Journal of Hydrogen Energy, 1749-1754.

Jorgensen, S.W., 2011, Hydrogen Storage Tanks For Vehicles: Recent progress and current Status,15, 39-43.

Kalpazan, E., 2021, Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi için bentonit ve zeolit destekli metal borür katalizörlerin sentezi ve karakterizasyou, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilm Dalı, s.177.

Ke, D., Tao, Y., Li, Y., Zhao, X., Zhang, L., Wang, J., Han, S., 2015, Kinetics study on hydrolytic dehydrogeneration of alkaline sodium borohydride catalyzed by Mo-modified Co-B nanoparticles, International Journal of Hydrogen Energy, 40, 7308-7317.

Kin, J., Jianglong, Y., Lee, S., Tahmasebi, A., Jeon, C., Lucas, J., 2021, Advances in catalytic hydrogen combustion: Catalysts, mechanism, kinetics and reactor designs, İnternational Journal of Hydrogen Energy, 46, 40073-40104.

Kord, S., Fathirad, F., Afzali, D., Fayazi, M., 2022, Boron-Cobalt-Nickel-Ittrium nanocatalyst for hydrogen production from the hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, İnorganic Chemistry Communications, 136, 109130.

Köse, D., 2013, Manyetik nanopartikül destekli katalizör sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, s.103.

Kötter, E., Schneider, L., Sehnke, F., Ohnmeiss, K., Schröer, R., 2016, The future electric power system: ımpact of power-to-gas by interacting with other renewable energy components, Journal of Energy Storage, 113-119.

Leeuwen, V., 2004, Homogenous catalysis, Kluwer Academic Publishers, p.403.

Levenspiel, O., 1972, Chemical reaction engineering, Oregon State University Press, p. 684.

Li, Z.P., Liu, B.H., Arai, K., Morigazaki, N., Suda, S., 2003, Protide compound compounds in hydrogen storage systems, Journal of Alloys and Compounds, 469 474.

Li, F., Li, Q., Kim, H., 2012, CoB/open-CNTs catalysts for hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution, Chemical Engineering Journal, 210, 316-324.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lu, Y.C., Chen, M.S., Chen, Y.W., 2012, Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO_2, Al_2O_3 and CeO_2, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 4254-4258.

Ma, B., Wang, X., Lin, K., Li, J., Liu, Y., Zhan, H., Liu, W., 2017, A novel ultraefficient non-noble metal composite cocatalyst Mo2N/Mo2C/Graphene for enhanced photocatalytic H_2 evolution, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 18977-18984.

Manna, J., Roy, B., Sharma, P., 2014, Zeolite supported cobalt catalysts for sodium borohydride hydrolysis, Applied Mechanics and Materials, 490-491, 213-217.

Masjedi, M., 2010, Homogeneous catalysts for the hydrolysis of sodium borohydride: Synthesis, characterization and catalytic use, Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, s.143.

McCarty, R.D., Hord, J., Roder, H.M., 1981, Selected properties of hydrogen (Engineering Design Data), U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards.

Mercan, D., 2012, Manganoksit, kobaltoksit, gümüş ve nikel içeren farklı destekli Katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, s.136.

Muir, S.S., Yao, X., 2011, Review: Progres in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 5983-5997.

Osazuwa, O., Abidin, S., Fan, X., Amenaghawon, A., Azizan, M., 2021, An insight into the effect of synthesis methods on catalysts properties for methane reforming, Journal of Environmental Chemical Engineering, 105052.

Othmer, K., 1967, John Wiley and Sons, 2. Eddition, Volume.11, p.1023.

Öz, P.H., 2010, Sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için katalizör geliştirilmesi ve reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, s.181.

Özdemir, E., 2015, Enhanced catalytic activity of Co-B/glassy carbon and Co-B/graphite catalysts for hydrolysis of sodium borohydride, İnternational Journal of Hydrogen Energy, 40, 14045-14051.

Öztürk, E., 2019, Sodyum borhidrürden hidrojen eldesinde farklı destek malzemeleri ile sentezlenmiş metalik katalizörlerin kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, s.79.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Rakap, M. Kalu, E.E., Ozkar, S., 2011, Cobalt-nickel phosphorus supported on Pd-Activated TiO_2 cost effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, Journal of Alloys and Compounds, 509, 7016-7021.

Revankar, S. T., Brown, N. R., Kane, C., Oh, S., 2010, Development of efficient flowsheet and transient modeling for nuclear eeat coupled sulfur iodine cycle for hydrogen production, U. S. Department of Energy Project No.06-060, p.11.

Rivkin, C., Burgess, R., Buttner, W., 2015, Hydrogen Technologies Safety Guide, National Renewable Energy Laboratory, 8-10.

Saçak, M., 2011, Kimyasal Kinetik, Gazi Yayınevi, s.372.

Sayın, E.Z., Kumaş, C., Ergül, B., 2016, Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 409-419.

Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J., R., Hoekstra, H. R., Hyde, E. K., 1953, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent andin the generation of hydrogen, American Chemical Society Journal, 75, 215-219.

Selvitepe, N.,. 2019, Effects of different clay-based catalysts on hydrogen productionn in a sodium boron hydride hydrogen production system, Yüksek Lisans Tezi, Siirt Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, s.110.

Shi, L., Xie, W.,Jian, Z.,Liao, X., Wang, Y., 2019, Graphene modified Co-B catalyst for rapid hydrogen production from $NaBH_4$ hydrolysis, International Journal Of Hydrogen Energy, 44, 17954-17962

Spessard, G.O., Miessler, G.L., 1997, Organometallic chemistry, Prentice-Hall, p.752.

Staubitz, A., Robertson, A. P. M., Sloan, M. E., Manners, I., 2010, Amine and phosphine-Borane adducts: New interest in olde molecules, Chemical Society, 110, 4023-4078.

Şahin, Ö., Kılınç, D., Saka, C., 2016, Hdrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride with a novel palladium metal complex catalyst, Journal of the Energy Institute 89, 182-189.

Şimşek, T., 2013, Amonyum borandan sıvı fazda hidrojen üretimi için stiren divinil benzen ve alümina destekli katalizör geliştirilmesi, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, s.203.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tuli, F., Hossain, A., Kibria, F., Tareq, A., Mamum, S., Ullah, A., 2020, Removal of Methylene blue from water by low-cost activated carbon prepared from tea waste:a study of adsorption isotherm and kinetics, Environmental Nanotechnology, 14, 100354.

Tian, H., Guo, Q., Xu, D., 2010, Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst, Journal of Power Sources, 2136-2142.

Üçer, A., 2002, Aktif karbon üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tanik asidin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, s.74.

Viswanathan, B., 2017, Chapter 10-Hydrogen Storage, Energy Sources, s.763.

Vural, N., 2007, Paulownia ağacı odunundan $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktifleştirilmiş karbon üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, s.112.

Wang, Y., Qi, K., Wu, S., Cao, Z., Zhang, K., Lu, Y., Liu, H., 2015, Preparation, characterization and catalytic sodium borohydride hydrolysis of nanostructured cobalt-phosphorous catalysts, Journal of Power Sources, 284, 130-137.

Wang, X., Zhao, Y., Peng, X., Jing, C., Hu, W., 2016, İn situ synthesis of cobalt-based tri-metallic nanosheets as highly efficient catalysts for sodium borohydride hydrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 219-226.

Wang, Y., Li, T., Bai, S., Qi, K., Cao, Z., Zhang, K., Wu, S., Wang, D., 2016, Catalytic Hydrolysis of sodium borohydride via nanostructured cobalt-boron catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 276-284.

Wang, L., Zhong, M., Li, J., Zhao, X., Hao, W., Guo, Y., 2018, Highly efficient ferromagnetic Co-B-O catalyst for hydrogen generation, International Journal of Hydrogen Energy, 43, 17164-17171.

Wei, Y., Meng, W., Wang, Y., Gao, Y., Qi, K., Zhang, K., 2017, Fast hydrogen generation from $NaBH_4$ hdrolysiscatalyzed by nanostructured Co-Ni-B catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 6072-6079.

Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B., Zhang, H., 2005, Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution, Materials Letters, 59, 1748-1751.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wu, C., Bai, Y., Liu, D.X., Wu, F., Pang, M.L. Yi, B.L., 2011, Ni-Co-B catalyst-promoted hydrogen generation by hydrolyzing $NaBH_4$ solution for in situ hydrogen supply of portable fuel cells, Catalysis Today, 170, 33-39.

Xu, D., Dai, P., Liu, X., Cao, C., Guo, Q., 2008, Carbon-supported cobalt catalyst for Hydrogen generation from alkaline sodium borodyride solution, Journal of Power Sources, 182, 616-620.

Yang, C.C., Chen, M.S., Chen, Y.W., 2011, Hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride on Co-B / $SİO_2$ catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 1418-1423.

Ye, Wei., Zhang, H., Xu, D., Ma, L., Yi, B., 2007, Hydrogen generation utilizing alkaline Sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst, Journal of Power Sources, 164, 544-548.

Yinghong, S., 2008, Thermodynamic and kinetic study on hydrolysis of concentrated sodium borohydride solution, Doktora Tezi, Longhborugh Üniversitesi, s.340.

Zahmakıran, M., Ozkar, S., 2010, Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals, Journal Nanoscale, 3, 3462-3481.

Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J., 2016, Review: The survey key of technologies in hydrogen energy storage, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 14535-14552.

Zhang, X., Li, C., Qu, J., Guo, Q., Huang, K., 2019, Cotton stalk activated carbon-supported Co-Ce-B nanoparticles es efficient catalysts for hydrogen generation through hydrolysis of sodium borohydride, Carbon Resources Conversion, 2, 225-232.

Zhao, J., Ma, H., Chen, J., 2007, Improved hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution using carbon-supported Co-B as catalysts, İnternational Journal of Hydrogen Energy, 32, 4711-4716.

Zohuri, B., 2019, Hydrogen energy: Challenges and solutions for a cleaner future, 1. Eddition Volume, Springer, p.301.

Zou, Y., Gao, Y., Huang, P., Xiang, C., Chu, H., Qiu, S., Yan, E., Xu, F., Sun, L., 2017, Effects of the Preparation Solvent on the Catalytic Properties of Cobalt–Boron Alloy f or the Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride, Metallurgy Journal 7, 365 – 376.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Züttel, A., Borgschulte, L., Schlapbach, W., 2008, Hydrogen as a Future Energy Carrier, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., p.427.