Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi İçin Tarımsal Atıklardan Katalizör Sentezi

Petek Badem Beceren

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2023

Catalyst Synthesis from Agricultural Wastes for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride

Petek Badem Beceren

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

May 2023

Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi İçin Tarımsal Atıklardan Katalizör Sentezi

Petek Badem Beceren

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 Özdemir

Bu tez ESOGÜ BAP komisyonu tarafından “2022-2469” numaralı proje kapsamında desteklenmiştir

Mayıs 2023

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Petek Badem Beceren'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi İçin Tarımsal Atıklardan Katalizör Sentezi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Mine Özdemir

İkinci Danışman **:** -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Mine Özdemir

Üye : Prof. Dr. Süleyman Kaytakoğlu

Üye : Prof. Dr. Neşe Öztürk

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım klavuzuna göre, Prof. Dr. Mine Özdemir danışmanlığında hazırlamış olduğum "Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi İçin Tarımsal Atıklardan Katalizör Sentezi" 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.

11/05/2023

Petek Badem Beceren

İmza

ÖZET

Hidrojen; doğal gaz, petrol ve kömür gibi fosil yakıtların hem giderek azalması hem de çevreye vermiş oldukları zararlı emisyon gazları nedeniyle fosil yakıtlara alternatif çevre dostu temiz bir enerji kaynağıdır. Sodyum borhidrür yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip önemli bir kimyasal hidrürdür. Hidrojen üretmek amacıyla sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesini hızlandırmak için bir katalizöre gereksinim vardır. Bu çalışmada, emdirme ve arkasından sodyum borhidrür ile indirgeme ile mısır atık destekli CoB katalizörü, emdirme ve kalsinasyon yöntemleri kullanılarak mısır atık destekli CoO katalizörü sentezlendi. Ayrıca mısır atıkları fosforik asit, çinko klorür, asetik asit ve sülfürik asit kimyasalları ile aktive edildikten ve fırında yanma işleminden sonra metalsiz katalizör olarak da hazırlandı. Sentezlenen katalizörler XRD, ICP-MS, FTIR, SEM/EDS, BET ve XPS analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinde sentezlenen katalizörler kullanılarak, bu katalizörlerin hidrojen üretim hızına etkileri araştırıldı. Katalizör hazırlama koşullarının, NaOH derişiminin, katalizör miktarının, NaBH4 derişiminin ve tepkime sıcaklığının hidrojen üretim hızı üzerindeki etkileri incelendi. Ayrıca hidroliz tepkimesinin kinetiği ve sentezlenen katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Sodyum borhidrür, hidrojen, kobalt borür, kobalt oksit, mısır atık

SUMMARY

Hydrogen is an environmentally friendly clean energy source, which is an alternative to fossil fuels, due to both the gradual decrease of fossil fuels sources such as natural gas, oil and coal, and the harmful emission gases they release to the atmosphere. Sodium borohydride is an important chemical hydride with high hydrogen storage capacity. A catalyst is needed to accelerate the hydrolysis reaction of sodium borohydride to produce hydrogen. In this study, the corn waste supported CoB catalyst was synthesized by impregnation and then reduction with sodium borohydride, and the corn waste supported CoO catalyst was synthesized by impregnation and calcination methods. It was also prepared as a metal-free catalyst after the corn waste was activated with phosphoric acid, zinc chloride, acetic acid and sulfuric acid chemicals and burned in the furnace. The synthesized catalysts were characterized by XRD, ICP-MS, BET, SEM/EDS, FTIR and XPS analysis methods. The activities of the synthesized catalysts were tested for the hydrolysis reaction of sodium borohydride and the effects of these catalysts on the hydrogen production rate were investigated. The effects of catalyst preparation conditions, NaOH concentration, catalyst amount, the effects of reaction temperature and NaBH4 concentration on hydrogen production rate were examined. In addition, the kinetics of the hydrolysis reaction and the reusability of the synthesized catalysts were investigated.

Keywords: Sodium brohydride, hydrogen, cobalt boride, cobalt oxide, corn waste

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca değerli yardım ve yönlendirmelerinden dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Mine Özdemir'e, 2022-2469 nolu bilimsel araştırma projesiyle tezime destekleri için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca manevi desteği ve cesaret verici konuşmalarıyla hep yanımda olan değerli eşim Hüseyin Beceren'e ve sevgili annem Günseli Badem başta olmak üzere tüm aile üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. HİDROJEN ENERJİSİ 6
2.1. Hidrojen 6
2.2. Hidrojenin Özellikleri 6
2.3. Hidrojenin Uygulama ve Kullanım Alanları 10
2.4. Hidrojenin Üretimi 11
2.4.1. Fotobiyolojik hidrojen üretimi 12
2.4.2. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi 12
2.4.3. Termokimyasal hidrojen üretimi 12
2.4.4. Elektroliz 13
2.4.5. Buhar reformasyonu 14
2.5. Hidrojenin Depolanması 15
2.5.1. Kimyasal hidrürler ile depolama 15
3. KATALİZÖRLER 18
3.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması 19
3.2. Katalizör Bileşenleri 19
3.3. Katalizör Sentezi 20
3.4.Tepkime Kinetiği 21
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 23
5. MATERYAL VE YÖNTEM 29
5.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar 29
5.2. Katalizörlerin Hazırlanması 30
5.2.1. Metalsiz mısır atık katalizörlerinin hazırlanması 30
5.2.2. Mısır atık destekli CoB katalizörlerin hazırlanması 30

İÇİNDEKİLER

Sayfa

5.2.3. Mısır atık destekli CoO katalizörlerin hazırlanması ... 31
5.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu ... 33
5.4. Katalitik Hidroliz Deneyleri ... 35
5.4.1. Deney düzeneği ... 35
5.4.2. Deney yöntemi ... 36
6. BULGULAR VE TARTIŞMA ... 39
6.1. Metalsiz Mısır Atık (MA) Katalizörü ile Hidroliz Sonuçları ... 39
6.2. CoB/MA Katalizörü ile Hidroliz Sonuçları ... 40
6.2.1. İndirgeme oranının etkisi ... 40
6.2.2. Metal yükleme oranının etkisi ... 42
6.2.3. Sodyum hidroksit derişiminin etkisi ... 43
6.2.4. Katalizör miktarının etkisi ... 44
6.2.5. Sodyum borhidrür derişiminin etkisi ... 46
6.2.6. Tepkime sıcaklığının etkisi ... 47
6.2.7. CoB/MA katalizörünün tekrar kullanılabilirliği ... 51
6.3. CoO/MA Katalizörü ile Hidroliz Sonuçları ... 52
6.3.1. Metal yükleme oranının etkisi ... 53
6.3.2. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi ... 54
6.3.3. Kalsinasyon süresinin etkisi ... 56
6.3.4. Sodyum hidroksit derişiminin etkisi ... 57
6.3.5. Katalizör miktarının etkisi ... 59
6.3.6. Sodyum borhidrür derişiminin etkisi ... 60
6.3.7. Tepkime sıcaklığının etkisi ... 62
6.3.8. CoO/MA katalizörünün tekrar kullanılabilirliği ... 66
6.4. Katalizörlerin Karakterizasyonları ... 68
6.4.1. Elementel analiz ve ICP-MS analiz sonuçları ... 68
6.4.2. XRD analiz sonuçları ... 69
6.4.3. BET analiz sonuçları ... 72
6.4.4. SEM-EDS analiz sonuçları ... 79
6.4.5. FTIR Analiz sonuçları ... 85
6.4.6. XPS analiz sonuçları ... 89

İÇİNDEKİLER

Sayfa

6.5. Hazırlanan Katalizörlerin Literatür ile Karşılaştırılması 94
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 96
KAYNAKLAR DİZİNİ 100

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Sodium borohidrürün formülü……..…….…….....…...16
5.1. Deney düzeneği ……..……..…….....35
6.1. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde indirgeme oranının hidrojen üretim hacmine etkisi……...…….....41
6.2. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde metal yükleme oranının hidrojen üretim hacmine etkisi …….…….....…..42
6.3. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde sodyum hidroksit derişiminin hidrojen üretim hacmine etkisi …….....…44
6.4. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim hacmine etkisi ……...…….……..……..45
6.5. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde $NaBH_4$ sodyum borhidrür derişiminin hidrojen üretim hacmine etkisi……...……...46
6.6. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim hacmine etkisi ……...……..……..…….……48
6.7. CoB/MA katalizörünün sıfırıncı derece tepkime grafiği……...……...……..49
6.8. CoB/MA katalizörünün birinci derece tepkime grafiği……..…….....…..49
6.9. CoB/MA katalizörünün 1/T-ln k_1 grafiği……..……...……..50
6.10. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayısının hidrojen üretim hacmine etkisi ……..……..……..52
6.11. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde kobalt yükleme oranının hidrojen üretim hacmine etkisi ……..……...……...……..54
6.12. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde kalsinasyon sıcaklığının hidrojen üretim hacmine etkisi …….....55
6.13. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde kalsinasyon süresinin hidrojen üretim hacmine etkisi ……...…….....57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

6.14. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde sodyum hidroksit derişiminin hidrojen üretim hacmine etkisi……58
6.15. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim hacmine etkisi……60
6.16. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde sodyum borhidrür derişiminin hidrojen üretim hacmine etkisi……61
6.17. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim hacmine etkisi……63
6.18. CoO /MA katalizörünün sıfırıncı derece tepkime grafiği……64
6.19. CoO /MA katalizörünün birinci derece tepkime grafiği……64
6.20. CoO /MA katalizörünün 1/T-ln k_0 grafiği……66
6.21. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayısının hidrojen üretim hacmine etkisi ……67
6.22. MA destek maddesinin XRD kırınım deseni……69
6.23. %15 CoB/MA katalizörünün XRD kırınım deseni……70
6.24. %15 CoB / MA katalizörünün XRD kırınım deseni……70
6.25. %15 CoO / MA (500°C, 60 dk) katalizörünün XRD kırınım deseni……71
6.26. %15 CoO / MA (600°C, 60 dk) katalizörünün XRD kırınım deseni……71
6.27. %15 CoO / MA (700°C, 60 dk) katalizörünün XRD kırınım deseni……72
6.28. MA destek maddesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi……73
6.29. MA destek maddesinin gözenek boyut dağılımı……73
6.30. %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/ Co) katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi……74
6.31. %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/ Co) katalizörünün gözenek boyut dağılımı……74
6.32. %15 CoO/MA (500°C, 60 dk) katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi……75
6.33. %15 CoO/MA (500°C, 60 dk) katalizörünün gözenek boyut dağılımı……75

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

6.34. %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi……..…..…….76
6.35. %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün gözenek boyut dağılımı…..…..……76
6.36. %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi……..…….77
6.37. %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörünün gözenek boyut dağılımı…….77
6.38. MA destek maddesinin a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası……...79
6.39. %15 Co/MA örneğinin a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası ….....80
6.40. %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/ Co) katalizörünün a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası……...……..81
6.41. %15 CoO/MA (500°C, 60 dk) katalizörünün a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası……...……...……...82
6.42. %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası……...…….....83
6.43. %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörünün a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası……...……...……...84
6.44. MA destek maddesinin FTIR spektrumu……..85
6.45. %15 Co/MA örneğinin FTIR spektrumu……...……...86
6.46. %15 CoB/MA (3:1 BH_4-/ Co) katalizörünün FTIR spektrumu……...…….86
6.47. %15 CoO/MA (500°C, 60 dk) katalizörünün FTIR spektrumu……...…….87
6.48. %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün FTIR spektrumu……...…….87
6.49. %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörünün FTIR spektrumu……...…….88
6.50. %10 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün FTIR spektrumu……...…….88
6.51. %20 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün FTIR spektrumu……...…….89
6.52. MA destek maddesinin XPS analiz sonuçları……...……90
6.53. %15 Co/MA örneğinin XPS analiz sonuçları……...……91
6.54. %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/ Co) katalizörünün XPS analiz sonuçları……...……...92
6.55. %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün XPS analiz sonuçları……...……..93

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

1.1. Tarımsal mısır atıklarının özellikleri …….....…….4
2.1. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....….....7
2.2. Hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri.....….....9
2.3. Hidrojen depolama teknolojilerinin durumu…….....……..15
2.4. Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri …….....…..16
5.1 . Katalizör sentezi ve hidroliz deneylerinde kullanılan kimyasallar…….....29
5.2. Mısır atık destekli CoB katalizörleri ……..…….....31
5.3. Mısır atık destekli CoO katalizörleri……..…….....32
5.4. Deney düzeneği ekipmanları……..……..……36
6.1. Metalsiz MA katalizörleri ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları…….....39
6.2. Farklı indirgeme oranlarında CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……...…….…..……41
6.3. Farklı metal yükleme oranlarında CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……...…..……...……...42
6.4. Farklı sodyum hidroksit derişimlerinde CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……...…….....…….……...43
6.5. Farklı katalizör miktarlarında CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……..……...……...……...……...45
6.6. Farklı sodyum borhidrür derişimlerinde CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……..……..……...…….....46
6.7. Farklı tepkime sıcaklıklarında CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……..…..…..……...……..…..47
6.8. CoB/MA katalizörünün sıfırıncı ve birinci derece hız sabitleri ve regresyon katsayıları……...…….50
6.9. CoB / MA katalizörünün tekrar kullanım deneylerinin sonuçları……..…….....51
6.10. Farklı kobalt yükleme oranlarında CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……...……...……...……...……...53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

6.11. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……...……...……...55
6.12. Farklı kalsinasyon sürelerinde CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……...……...……...…...……...……56
6.13. Farklı sodyum hidroksit derişimlerinde CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……...……..……...….....…58
6.14. Farklı katalizör miktarlarında CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……...…...……...…...……...59
6.15. Farklı sodyum borhidrür derişimlerinde CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları…….....…….....61
6.16. Farklı tepkime sıcaklıklarında CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları……...……...……..…….....62
6.17. CoO /MA katalizörünün hidroliz tepkimesinin sıfırıncı ve birinci derece hız sabitleri ve regresyon katsayıları…….....……....65
6.18 CoO/MA katalizörünün tekrar kullanım deneylerinin sonuçları……..…….....67
6.19. MA ve MA destekli katalizörlerin elementel analiz ve ICP-MS analiz sonuçları…....68
6.20. Mısır atık ve mısır atık destekli katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek özellikleri...….78
6.21. Mısır atık ve mısır atık destekli katalizörlerin XPS analizi sonuçları……..……93
6.22. Hazırlanan katalizörlerin literatür ile karşılaştırılması…….....95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
A	Arrhenius sabiti
Å	Angstrom
C_A	A reaktifinin t zamanındaki derişimi (mol/L)
$C_{A\,0}$	A reaktifinin başlangıç derişimi (mol/L)
Ea	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
k	Reaksiyon hız sabiti (mol/Ldk)
k_0	Sıfırıncı dereceden reaksiyon hız sabiti (mol/Ldk)
k_1	Birinci dereceden reaksiyon hız sabiti (L/dk)
$-r_A$	A reaktifinin tüketim hızı
R	İdeal gaz sabiti değeri (atm L/mol K)
S_{BET}	BET yüzey alanı (m^2/g)
S_{mikro}	t- method mikrogözenek yüzey alanı (m^2/g)
t	Zaman (dk)
T	Sıcaklık (K)
V_{micro}	Mikrogözenek yüzey alanı (cm^3/g)
V_{toplam}	Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)
V_{teorik}	Teorik H_2 hacmi (mL)
n	Mol sayısı (mol)

Kısaltmalar	**Açıklama**
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
EDS	Enerji dağılımı spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi
MA	Mısır atığı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XPS	X ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X ışını kırınımı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Petrol enerji söz konusu olduğunda akla ilk gelendir. Son yıllarda özellikle teknolojinin gelişmesiyle ön plana çıkmıştır. Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu'nun (EPDK) en son güncellenen 2021 Şubat ayı sonu raporlarına bakıldığında Türkiye'nin enerji kaynağı dağılımı %28,59 doğal gaz, %11,28 linyit, %10,01 ithal kömür, %1,18 biyokütle, %0,9 taş kömür olarak sıralanmaktadır. Son 5 yıl izlendiğinde yaklaşık dünya genelinde günlük petrol talebi 97 milyon varil, yıllık olarak incelendiğinde 35 milyar 405 milyon varile denk gelmektedir. Eğer yeni rezerv tespiti olmayacağını ve tüketimin bu şekilde devam edeceği düşünülürse elde olan 1 trilyon 780 milyar varil petrol rezervinin 50,2 yıl sonra yetemeyeceği ön görülmektedir (EPDK, 2021). Bu da bizleri alternatif enerji arayışına sürüklemektedir.

Alternatif enerji kaynakları uzun yıllardır bilim dünyasında gündemde olan konulardan birisidir. Burada bahsedilen alternatif enerji kaynağı çevreye en az zarar veren, yenilenebilme özelliği olan, taşınabilir ve düşük maliyetli olması önemlidir. Bu şekilde düşünüldüğünde rüzgar, güneş, hidrojen, hidrolik, jeotermal, okyanus termal ve biyokütle gibi alternatif enerjiler ile ilgili araştırmalar artmıştır. Bu enerji kaynaklarının çözüm sağlayabilmesi için ancak maliyette düşük, verimlilikte yüksek olma kriterlerine uyması gerekmektedir. Bunlar göz önüne alındığında hidrojen enerjisi, bu alternatiflerden birisi olabilir. Ayrıca hidrojen; yakıt, elektrik ve su olarak düşünülürse temiz bir enerji kaynağı kabul edilmektedir.

Hidrojenin fosil yakıtlardan, biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından ve nükleer kaynaklar gibi farklı kaynaklarla da üretimi mümkündür. Günümüzde ise hidrojenin çoğu fosil yakıtlardan, en fazla da doğal gaz kullanılarak üretilebilir. Bunun yanında, hidrojen üretimi yenilenebilir enerji kaynaklarından araştırılmakta ve geliştirilmektedir (TSKB, 2021). Rezervleri sınırlı olan fosil kaynakların kullanımı ile atmosfere genel olarak

partikülleri içeren CO_2, SO_2, CO, NOx gibi sera gazları salınmakta ve bu küresel ısınma problemini ortaya çıkarmaktadır. Bunlara istinaden yüksek miktarda enerji vermesi, temiz enerji kaynağı olmasından dolayı hidrojen enerjisi tercih edilmektedir fakat bu enerjinin depolanması sorunu yaşandığı için araştırmalar bu yönde hızlanmaktadır.

Hidrojen gazını depolayabilmek için bazı yöntemler kullanılmaktadır. Yüksek hidrojen kapasiteleri nedeniyle $NaBH_4$ (sodyum borhidrür), $LiBH_4$ (lityum borhidrür) ve NH_3BH_3 (amonyum boran) gibi kimyasal hidrürler hidrojen depolama malzemeleri olarak dikkat çekmektedir. Bunların içinde sodyum borhidrür, hidroliz ile hidrojen üretilmesinde en çok araştırılan kimyasal hidrür bileşiğidir. Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) kimyasalından alkali çözeltilerin katalizör olarak kullanılması ile üretilen hidrojen gazı doğrudan kullanılabilir. Bu özellik yeni ve temiz enerji olarak değerlendirilirse, bor için yaygın ve sürekli bir kullanım alanı yaratacaktır. Bu açıdan bakıldığında yakıt hücresi teknolojisinde enerji kaynağı olarak kullanılması düşünüldüğünde bor önemli bir yer alacaktır (Yılmaz vd., 2017). Sodyum borhidrürün su ile hidroliz tepkimesi aşağıda verilmiştir:

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

$$\Delta H = -212.1 \text{ kJ/ mol}$$

Hidroliz tepkimesine uygun bir katalizör eklendiğinde alkali sodyum borhidrür çözeltisinin hidrolizi gerçekleşecektir. Bu tepkimeyi hızlandırmak için çok fazla metal ve bileşik katalizör olarak kullanılmıştır. Sodyum borhidrürün hidrolizi, genel olarak oda sıcaklığından biraz daha yüksek sıcaklıklarda farklı homojen ve heterojen katalizörler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Kullanılabilir enerji üretmek için sodyum borhidrür hidrolizinden hidrojen üretimi, uygun katalizörlerin kullanılması ile sağlanabilir (İzgi vd., 2016).

$NaBH_4$'ün hidrolizi için homojen ve heterojen katalizörler olmak üzere iki çeşit katalizör kullanılmaktadır. Heterojen katalizörler, homojen katalizörlere göre daha avantajlıdır. Bunun sebepleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olması,
- Hidroliz tepkimesi sonucu yan ürün olarak oluşan ve istenmeyen sodyum metaboratın çözeltiden kolayca ayrışması,

Ayrıca yan ürün sodyum metaboratın dışında özellikle hidrojeni kirletebilecek gazların ve diğer yan ürünlerin oluşmamasıdır (İzgi vd., 2016). $NaBH_4$ 'den hidrojen elde edilmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda Ru metal katalizörler kullanılarak basit, kullanışlı ve güvenli kimyasal süreçler ile yüksek saflıkta hidrojen üretilmiştir (Amendola vd., 2000). Pt-TiO_2, Pt-CoO ve Pt-$LiCoO_2$ gibi metal-metal oksit katalizörlerin süperkritik yöntem ve emdirme yöntemi kullanarak hazırlandığı bir araştırmada, emdirme yöntemi ile hazırlanan Pt-LiCoO2'nün sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için en iyi sonucu verdiği rapor edilmiştir (Kojima vd., 2002). Sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi için ucuz ve hazırlanması kolay olan NixB katalizörü, nikel tuzunun sodyum borhidrür ile indirgenmesi ile sentezlenmiştir (Hua vd., 2003). Emdirme yöntemi ile karbon destekli Pt katalizörler sentezlenmiş ve $NaBH_4$'ün hidrolizinde %100 verimle yüksek katalitik aktivite göstermiştir (Wu vd., 2004). $NaBH_4$'ün hidrolizi için, yüksek performanslı ve kısa tepkime süreli CoNi katalizörü geliştirilmiş ve kullanılmıştır (Kim vd., 2004). Rutenyum klorürün sodyum borhidrür ile indirgenmesi ile rutenyum nano parçacıkları üretilmiş ve nano parçacıkların sodyum borhidrürün hidrolizinde yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir (Özkar ve Zahmakıran, 2005). $LiCoO_2$ destekli Pt, Ru ve PtRu katalizörlerinin ve IRA-400 anyon reçine destekli Pt, Ru katalizörlerinin sentezlendiği bir araştırmada, $LiCoO_2$ destekli katalizörlerin sodyum borhidrürün hidrolizindeki aktivitesinin daha iyi olduğu belirlenmiştir (Krishnan vd., 2005). $LiCoO_2$ destekli PtRu katalizörünün katalitik aktivitesi Co_3O_4, $LiNiO_2$ ve $LiMnO_2$ destekli PtRu katalizörleri ile karşılaştırılmış Co_3O_4 ve $LiCoO_2$ destekli olan katalizörler ile bu oksitlerin sodyum borhidrür ile indirgenerek CoB oluşması nedeniyle daha iyi katalitik aktivite elde edildiği saptanmıştır (Krishnan vd., 2007). Ni metal katalizör kullanılarak, alkali $NaBH_4$ çözeltisinin katalitik hidrolizi üzerinde çalışılmıştır (Pinto vd., 2006). Platin metalinin karbon siyahı, aktif karbon ve alümina desteklerinin üzerine emdirme

yöntemi ile yüklenmesi sonucu elde edilen katalizörlerin katalitik hidrolizle hidrojen üretimindeki aktivitesi araştırılmış ve aktif karbon destekli platin katalizörünün yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Xu vd., 2007). Alkali $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretmek için Cu üzerine elektroliz ile kaplama yöntemi ile Co ve Co-P katalizörlerinin geliştirildiği bir çalışmada, Co-%13 P katalizörü ile en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşılmıştır (Cho ve Kwon, 2007).

Türkiyede 2022 yılında yaklaşık olarak 70,2 milyon ton tahıl ve diğer bitkisel ürünler üretilmektedir. Bu rakam mısır üretimi olarak 2021 yılına oranla %25,9 artarak 8,5 milyon tonu bulmaktadır (TÜİK, 2022). Bu da ülkemizde çok fazla tarımsal mısır atığının olduğunu ve her geçen yıl bu miktarın arttığını göstermektedir. Genel olarak mısırın kök, sap, yaprak ve koçan kısımlarını bitkisel atık olarak kabul edilebilir. Bu yapılar lifli ve sert kabuklu yapılardır ve öğütülmesi zordur. Tarımsal mısır atığının nitelikleri Çizelge 1.1'de özetlenmiştir (Alkaşı, 2013).

Çizelge 1.1. Tarımsal mısır atıklarının özellikleri (Alkaşı, 2013)

	Mısır Koçanı	Mısır Sapı	Mısır	Mısır Sapı	Saman	Tahıl Samanı
Elementel Analiz						
C	43,77	43,80	46,90	43,65	45,60	43,30
H	6,23	6,42	5,40	5,56	6,50	5,62
O	50,00	49,78	47,40	43,31	47,00	50,35
N			0,20	0,61	0,50	0,61
S			0,06	0,01		0,12
Yaklaşık Analiz (ağ.%)						
	TGA Sonuçları					
Nem	7,57	6,44			7,10	9,80
Düşük yoğ. Ucucular	52,27	83,07	82,30	75,17		73,74
Yüksek yoğ. Uçucular	27,10	8,19				
Sabit Karbon			14,80	19,25		14,84
Kül	8,06	2,30	2,90	5,58	3,20	1,62
Alt Isıl Değeri (MJ/kg)	18,25	18,17	15,40	17,19	17,08	
Kimyasal Analiz						
	Mısır Koçanı			Mısır Sapı		
Selüloz (ağ.%)	34,30			32,40		
Hemiselüloz (ağ.%)	40,53			40,80		

Bu çalışmanın amacı, $NaBH_4$'ün katalitik hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretiminde kullanılmak üzere ucuz, yüksek aktiviteli katalizör geliştirmektir. Bu amaçla, tarımsal mısır atık destekli Co ve metalsiz- kimyasal aktive edilmiş tarımsal mısır atık katalizörler sentezlendi. Sentezlenen katalizörlerinin yapısı elementel analiz, ICP-MS, XRD, BET, SEM/EDS, FTIR ve XPS analizleri yardımıyla belirlendi. Katalizör hazırlama koşullarının, sodyum hidroksit ve sodyum borhidrür derişimi, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi araştırıldı. Hazırlanan katalizörlerin tekrar kullanım özellikleri belirlendi. Ayrıca $NaBH_4$'ün hidrolizinin kinetiği incelendi.

2. HİDROJEN ENERJİSİ

2.1. Hidrojen

Periyodik çizelgenin birinci periyodunun birinci grubunda bulunan hidrojen, atom numarası 1 olan, sembolik olarak H ile gösterilen, ametaller grubunda yer alan elementtir.

Hidrojen, yunanca ‘’hydrogenes’’ yani ‘’su oluşturan’’ sözcüğünden esinlenerek isimlendirilmiştir. 1766 yılında Henry Cavendish hidrojen’i keşfetmiş olsa da, Antoine Lavoisier H’ e adını veren bilim insanı olarak bilinmektedir. H’ in Robert Boyle tarafından saf olarak elde edilmesinden sonra, suyun element olmadığı da anlaşılmıştır. Atom çekirdeğinde yalnızca 1 adet proton bulunmaktadır. 1, 2 ve 3 kütle numaraları ile 3 izotopu mevcuttur. 1931 yılında ender rastlanan bir durum olarak, atom çekirdeğinde bulunan 1 protona ilave olarak 1 tane de nötron bulunan farklı bir izotopu keşfedilmiştir. Ağırlığı normal H yapısal ağırlığının ~2 katı ağırlığında olduğundan ‘’ağır H’’ olarak da bilinen bu izotop döteryum olarak adlandırılmıştır. Evren ve yeryüzünde en fazla bulunan element olmasına karşın, atmosferde gaz fazında oldukça az olarak bir milyonda bir oranından daha az bir değerde bulunmaktadır. Silikon çip, hidrojene doyurulmuş katı yağ üretimi gibi birçok farklı sektörde kullanım alan bulunmaktadır (TÜBİTAK, 2022).

2.2. Hidrojenin Özellikleri

Hidrojen evrendeki en fazla bulunan elementlerden biridir. Çoğu yerde var olsa da bakıldığında tek başına bulunmadığı gözlemlenmiştir. Yenilenebilir, temiz ve sıfır emisyonlu bir enerji kaynağına dönüştürülebilmektedir. Diğer kaynaklarla kıyaslandığında hidrojen daha verimlidir ve hidrojen kullanan enerji sistemleri zararlı atık olmayan su açığa çıkarmaktadır (Öztürk, 2019). Basitliğine ve bolluğuna rağmen, hidrojen dünyada doğal haliyle gaz olarak bulunmaz. Her zaman diğer elementlerle birleşirler. Örneğin su, hidrojen ve oksijenin (H·O) bir bileşimidir. İlave olarak, hidrojen birçok organik bileşikte

bulunurken; hidrokarbon esaslı enerji kaynaklarından doğal gaz, metanol, propan ve benzin gibi türlerde çoğunluk olarak bulunur (Momirland vd., 2004).

Gaz halinde bulunan hidrojen; kumaş, kâğıt gibi boşluklu yapıların yanı sıra karbon esaslı çelik malzemelerden ve demir, çelik, platin gibi bazı metallerden difüzyonla geçebilmektedir. Bu nedenle depolama sorunları oluşmaktadır (Karapınar, 2008). Hidrojenin genel yapısal değerleri aşağıdaki Çizelge 2.1 ile verilmiştir.

Çizelge 2.1. Hidrojenin yapısal özellikleri (Kahraman, 2009)

Hidrojenin Özellikleri	Miktarı	Birimi
Molekül Ağırlığı	2,016	mol/gr
Yoğunluğu	0,0838	kg/m^3
Üst Isıl Değer (Kütlesel)	141,9	MJ/kg
Üst Isıl Değer (Hacimsel)	11,89	MJ /m^3
Alt Isıl Değer (Kütlesel)	119,9	MJ /kg
Alt Isıl Değer (Hacimsel)	10,05	MJ /m^3
Kaynama Sıcaklığı	20,3	K
Sıvı Yoğunluğu	70,8	kg/m^3
Kritik Noktadaki Sıcaklık	32,94	K
Kritik Noktadaki Basınç	12,84	bar
Kritik Noktadaki Yoğunluk	31,4	kg/m^3
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı	858	K
Havada Tutuşma Limitleri	4-75	% hacimsel
Havada Stokiometrik Karışım	29,53	% hacimsel
Havadaki Alev Sıcaklığı	2318	K
Difüzyon Katsayısı	0,61	cm^2/s
Özgül Isısı	14,89	kJ/(kg - K)

Enerji taşıyıcısı olan hidrojen, farklı süreçler ile üretilmiş olan enerjiyi taşımaktadır. Hava ile tepkimeye girdiğinde H_2O, N_2 ve O_2 açığa çıkar. Yanmalı motorlarda kullanılan petrol ve türevlerinden açığa çıkan azot oksit gazları, hidrojenin kullanıldığı motorlarda çok daha azdır. Sonuç olarak, hidrojen enerjisinin avantajlı alanları göz önüne alındığında:

- Çevre dostu, sürdürülebilir ve gelecekte yaygın olarak kullanılabilecek enerji kaynağıdır.
- Üretim miktarının fazla olmasına karşılık çevreye kirliliğin az olması sebebiyle hidrojen gelecek için destek alabilecek bir yakıttır.
- Hidrojen ikincil bir enerji kaynağıdır, bazı yenilenebilir (güneş, rüzgâr ve küçük hidroelektrik santralleri gibi) enerji kaynaklarından temin edilen elektrik kullanılarak üretilebilir ve depolanabilir. Bu şekilde, depolanamayan yenilenebilir kaynakların, istenilen yerde ve zamanda çok daha verimli bir şekilde kullanımına imkan verir (Karapınar, 2008).

Özelikle içten yanmalı motorlar için yakıt çok önemlidir. Yakıt olarak hidrojenden beklenen özellikler sıralanırsa:

- Güvenli ve kolay olarak taşınabilmesi ve depolanabilmesi,
- Taşıtlarda, sanayide ve evlerde olmak üzere çok fazla yerde kullanılabilir olması,
- Kütlece yüksek ısıl değerde, temiz, güvenli ve hafif olması,
- Kolaylıkla elektrik, ısı ve mekanik enerjiye dönüşebilmesi,
- Düşük maliyet ve yüksek verimle enerji üretilebilmesi beklenmektedir (Karapınar, 2008).

Bu özellikler ideal bir yakıt için beklenen özelliklerdir fakat hepsini sağlayan bir yakıt bulunmamaktadır. Maddeler incelendiğinde hidrojen bu özelliklere en uygun yakıt olmaktadır. Ayrıca olabilecek kazalar göz önüne alındığında hidrojenin uçuculuk özelliği sayesinde ortamdan uzaklaşması ve risklerin ortadan kalkması olasıdır. Aynı şekilde yapısından dolayı geniş bir alanda yayılması özelliği kullanılarak düzgün yanma temin edilebilir.

Yüksek alev hızına sahip olan hidrojen, ideale çok yakın bir yanma sağlayarak ısıl verimi yükseltir. % 29 hacimsel hidrojen-hava karışımı oranında en yüksek yanma sıcaklığı 2318°C^dir. Yükseltgeyici olarak hava değil de oksijen kullanıldığında en yüksek yanma sıcaklığı 3000°C'ye ulaşır. Günümüzde kullanılan yakıtlarda da bu sıcaklık değerine yakın değerler gözlemlenir. Hidrojenin sıvı ile gaz fazı karşılaştırıldığında sıvı fazı, gaz fazındaki hacminin sadece 1/700'dür. Bütün yakıtlar düşünüldüğünde hidrojen birim kütle başına en yüksek enerjiye sahiptir. Üst ısıl değeri 140,9 MJ/kg ve alt ısıl değeri 120,7 MJ/kg'dır. 1 kg hidrojen, 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün içerdiği enerjiye eşdeğer enerjiyi kapsar. Petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır (Karapınar, 2008). Hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri Çizelge 2.2 de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri (Kahraman, 2009)

Özellik	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluğu (kg/m^3)	4,40	0,65	0,61
Hava İçindeki Difüzyonu (cm^2/s)	0,05	0,16	0,61
Sabit Basınçta Özgül Isısı (J.g/K)	1,2	2,22	14,89
Hava da Ateşlenme Sınırı (%hacim)	1,0 -7,6	5,3 - 15,0	4,0 - 75,0
Ateşlenme Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	228 -471	540	585
Hava da Alev Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	2197	1875	2045
Patlama Enerjisi (g TNT . k/J)	0,25	0,19	0,17
Alev Yayılması (%)	34 -42	25 - 33	17-25

Hidrojenin en önemli özelliklerinden biri de hem sıvı hem de gaz olarak kullanılabilmesidir. Gaz fazındaki hidrojen, eşit hacimli havadan yaklaşık 14 kat daha hafif bulunur. İçten yanmalı motorlarda kullanılan yakıtlar ile karşılaştırılırsa, sıvı hidrojenin sıvı hidrokarbon yakıtlardan ve gaz fazındaki hidrojenin gaz fazında bulunan yakıtlardan 10'ar kat daha hafif olduğu gözlenir (Kahraman, 2009).

Hidrojenin kullanılmasının birçok olumlu taraflarının yanında bazı olumsuzlukları da mevcuttur. Bunlar kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Mevcut koşullarda elde edilen hidrojen enerjinin (konveksiyonel yöntemle yakılması sonucunda), kaliteli enerji dediğimiz kullanılabilir enerjiye çevrimi iki aşamada olmaktadır. Bu da enerji verimini düşürmektedir.
- Hidrojen enerjisini güvenli bir şekilde depolamak ve taşımak büyük sorun yaratmaktadır. Sıvılaştırarak taşımak istersek bu da maliyeti arttırmaktadır, Yüksek basınç altında çelik tüpler ile tutulması da hidrojenin difüzlenmesini önleyememekte ve çelik kırılganlığına neden olmaktadır. Hidrojen depolama malzemesi olarak metal hidrürler dikkate alınsa da, bunların hidrojen depolama kapasitesi düşük bulunmuştur. Son zamanlarda, hidrojen depolama kapasiteleri yüksek olması nedeniyle metal borhidrürler dikkat çekmektedir (Karabulut, 2015).

2.3. Hidrojenin Uygulama ve Kullanım Alanları

Genel çerçevede bakıldığında hidrojen elektriğe kolaylıkla dönüşmektedir. Sonuçta hidrojen, tüm sektörleri etkilemekte ve buna bağlı olarak bu teknolojinin gelişmesini doğrudan veya dolaylı olarak toplumun gelişmişliğini etkilemektedir.

Otuz yıldan daha fazla sürede çalışılan hidrojen enerjisi çalışmalarıyla, evrensel olarak kimya ve petrol sanayisiyle ilişkili olan ve her geçen gün ilerleyen hidrojen ekonomisi incelendiğinde, hidrojenin kömür, petrol ve doğal gazın yerini alabilecek tek alternatif olduğu düşünülmektedir (Kılıç, 2009).

İlk önceleri ulaşım alanında hidrojenin sabit kullanımı üzerinde durulurken son zamanları portatif kullanım da araştırmaların konusudur. Bilindiği üzere hidrojen üzerine olan araştırmaların birçoğu otomotiv sektörüne yönelmiştir. İçten yanmalı motorlar için hidrojen kullanımı öne çıksa da en verimli kullanımı yakıt pili olmuştur. Bu çalışmaların otomotiv sektöründe yoğunlaşmasının nedeni bu sektördeki rekabet, pazarın geniş olması,

firmaların büyüklüğü, üretim ve kullanım maliyetlerinin yüksekliği denebilir. Sıvı veya gaz fazındaki hidrojen, uygun koşullarda depolandığı sürece yakıt olarak değerlendirilebilir. Çoğu otomobil üreticisi hidrojenin kullanıldığı otomobiller ürettiler. Sonuçta, benzine oranla %50 verimli yanan ve çevreye daha az zarar veren bir yakıt olduğunu gözlendi. Tamamen hidrojen ile çalışan bir motor sadece su ve bir miktar azot oksit çevreye verir. Eğer hidrojen yenilenebilir enerji kaynakları veya nükleer enerji kullanılarak üretilirse hidrojen teknolojileri ile karbon gazları çok fazla düşürülebilir. Güncel çevre kirliliği verileri incelendiğinde, hava kirliliğinin en önemli nedeninin araçlardan salınan egzoz olduğu görülmektedir. Hidrojen kullanıldığında buna benzer zararların ortaya çıkmaması özellikle otomotiv endüstrisinde kullanımını arttırmıştır (Tutar vd., 2011).

2.4. Hidrojenin Üretimi

Ekonomik olarak fosil yakıtlar ile yarışabilecek yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi geliştirme araştırmaları, hidrojenin geleceğin yakıtı olmasını sağlayabilecektir. Hidrojenin üretim kaynakları bol ve çeşitlidir. Bunlar yeni geliştirilen yöntemlerle birlikte beş kategoride incelenebilir (Karapınar, 2008).

- ✓ Fotobiyolojik hidrojen üretimi
- ✓ Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi
- ✓ Termokimyasal hidrojen üretimi
- ✓ Elektroliz
- ✓ Buhar reformasyonu

Hidrojen üretim yöntemleri aşağıda ayrıntılı olarak verildi.

2.4.1. Fotobiyolojik hidrojen üretimi

Birçok fotobiyolojik süreçte, hidrojenin üretiminde kullanılabilen bakteriler ve yeşil yosunlar, güneş ışığını klorofil dediğimiz yapıları ile absorplar ve enzimleri kullanarak hidrojeni üretir. Uzun vadede incelendiğinde fotobiyolojik üretim teknolojisi hidrojen üretimi için oldukça elverişli bulunmuştur. Fakat bu yöntemin de bazı sınırlamaları mevcuttur. İlk olarak, güneş enerjisinin % 5-6'sını hidrojen enerjisine dönüştürmesi nedeniyle düşük solar çevrim verimi sağlamasıdır. İkincisi ise hidroliz sırasında hidrojenin ayrılmasını sağlayan enzimlerin aynı zamanda yan ürün olan oksijenin de açığa çıkmasına neden olarak hidrojenin saf olarak üretilememesidir (Karapınar, 2008).

2.4.2. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi

Bu hidrojen üretim sürecinde ise fotoelektrokimyasal pil ve yarı iletken elektrotlar kullanılarak optik enerji, kimyasal enerjiye dönüştürülür. Bunun da iki türü mevcuttur; birincisi iletkenin suyu ayrıştırabilmesi için solar enerjiyi absorplaması ve elektrot gibi işlem görecek şekilde kullanılması gerekmektedir. Bu şekilde kullanıldığında verim 1974'te % 1'den daha az bulunmuşken günümüzde %8'lerin üzerine çıkmıştır. Fakat buna rağmen, bu fotoelektrokimyasal süreç geliştirmelerinin ilk basamaklarını oluşturmaktadır. Bir dış elektrik şarjı ile kimyasal tepkimenin hızını artırarak daha yüksek dönüşüm verimliliği elde edilmeye çalışılmıştır. Bu sürecin ikinci türünde ise katalizör olarak erimiş metal karışımları kullanılır. Bu eriyen metal karışımları enerjiyi absorplar ve suyun ayrıştırılmasında kullanılan bir elektrik şarjı oluşturur. Suyun ayrıştırılması sürecinde hidrojen üretim verimini arttıran katalizörlerin üretilmesi ile ilgili araştırmalar önem kazanmıştır. Bu yöntem günümüzde yarı iletken işleminden daha az gelişmiştir (Karapınar, 2008).

2.4.3. Termokimyasal hidrojen üretimi

Şehirlerde oluşan katı atıkların, kömürün ve biyokütlelerin ısısını kullanarak içeriğinde hidrojen bulunan çeşitli gazlar üretilebilir. Bu gazların bileşimi ise depolanmalarına, oksijen içeriklerine, reaksiyonun sıcaklığına ve bu gibi parametrelere

bağlıdır. Bu araştırmalar ise yakıt ya da kimyasal gaz depolamada kullanmak için biyokütleden gaz elde edilmesine odaklanmıştır. Biyokütlenin gaza dönüşmesi için çöplerin veya özel olarak yetiştirilmiş otlar ve ağaçların kullanılması gerekmektedir. Diğer bir yöntem ise suyun direk oksijen ve hidrojen olarak ayrışmasını sağlayan kapalı çevrimli termokimyasal yöntemdir. Bu ise diğer teknolojiler ile kıyaslandığında çok ayrıntılı bulunmuştur fakat verimliliği daha yüksektir. Termokimyasal işlemin sürdürülmesini sağlayan farklı bileşiklerin direk suyla reaksiyonu sonucu hidrojen ve oksijen oluşmaktadır. Süreç iki basamaktan oluşur; birinci basamakta bileşik suyla reaksiyona girmekte ve hidrojen açığa çıkmaktadır, ikinci basamakta ise önceki basamakta çıkan bileşikler yüksek sıcaklıklar kullanılarak ayrıştırılır ve sürece giren bileşik ve oksijen gazı elde edilir. Bu süreç;

$$H_2O + X \rightarrow XO + H_2 \qquad (2.1)$$

$$XO + ısı \rightarrow X + 1/2\ O_2 \qquad (2.2)$$

verilir. Burada X ise su ile reaksiyona giren element olarak adlandırılır (Karapınar, 2008).

2.4.4. Elektroliz

Elektroliz; hidroelektrik, jeotermal, güneş, rüzgar veya nükleer enerji tarafından üretilen elektrik enerjisini kullanarak, sudan hidrojen üretmek için kullanılır. Öncelikle bir güç üretim aşaması gerektiren elektroliz yoluyla hidrojen üretmekle bu aşamaların sonunda orijinal enerjinin yaklaşık yarısı kaybolur, fakat bu süreç günümüzde yaygındır. Suyun elektrolizi, sudan elektrotlara doğru bir akım geçirilmesiyle gerçekleşir. Su aslında iletken olmadığından KOH gibi bir elektrolit eklenir. Yeni elektrot malzemeleri, elektrolitik sürecin verimini arttırmak için araştırılmaktadır. Kullanılan elektroliz sistemleri 25 yıldan fazla hizmet ömrüne sahiptir ve çok az bakım gerektirir. Bu nedenle güneş enerjisi ve rüzgar enerjisi kullanılarak şehirden uzak kırsal bölgelerde bile hidrojen üretimi olasıdır. Süreç, her biri yılda yaklaşık 150.000 ton hidrojen kapasiteli 1000 MW'ın üzerinde güç kapasitesine sahip elektroliz tesislerinde kullanılmak üzere tasarlanmıştır (Karapınar, 2008).

2.4.5. Buhar reformasyonu

Hidrojen gazını araçlarda kullanılırken bazı depolama sorunları yaşanmıştır. Bu nedenle hidrojen yakıtlı araçların yakıt donanımları için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu konu göz önüne alındığında iki fikir öne çıkmaktadır. Bunlar:

- ✓ Diğer bir alternatif olan metanol, doğal gaz, etanol gibi yakıtları depolayarak, araç üzerinde hidrojen üretimi.
- ✓ Araç üzerinde sabit merkezlerden temin edilebilecek hidrojenin depolanması.

Hidrojen üretim yöntemlerinden birisi olan reformasyon için üç değişik yöntem uygulanabilir.

- ✓ Katalitik buhar reformasyonu
- ✓ Katalitik olmayan kısmı oksidasyon
- ✓ Katalitik kısmi oksidasyon (veya ototermal reformasyonu)

Süreçlerin basınç ve sıcaklık gibi işletme koşulları süreç verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca süreç verimi süreç sıcaklığı, kullanılan teknoloji ve yakıtın türüne göre de değişir. Bu bilgiler göz önüne alındığında, buhar reformasyon süreci diğer süreçlere göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Reformasyon sürecinde yakıt olarak metanol, metan ve etanol gibi hidrokarbonlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Reformasyon sıcaklıkları düşükten yükseğe doğru metanol, metan ve etanol olarak sıralanabilir. Bu sonuca göre metanol kullanıldığında en yüksek hidrojen verimi elde edilir (Karapınar, 2008).

2.5. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin depolanma yöntemleri genel olarak üç başlık altında toplanabilir. Güncel durum ise Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Hidrojen depolama teknolojilerinin durumu (Koşar, 2021)

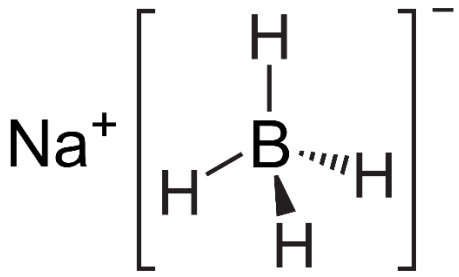
Depolama Türü	Depolama Şekli	Gravimetrik Kapasite (%wt)	Volumetrik Kapasite (g/Lt)
Fiziksel	Sıkıştırılmış (350 bar)	2,8-3,8	16-18
	Sıkıştırılmış (700 bar)	2,6-4,4	19-25
	Sıvı	4,8-6,8	31-39
Kimyasal	Kompleks hidrür	1,9-2,5	16-28
	Aktif karbon	2,9-3,1	13-15
	Kimyasal hidrür	2,6-3,5	22-29
Hibrit	Kriyojenik sıkıştırma	5,0-5,8	28-38
Hedef	2020	5,2	40
	Nihai	7	70

2.5.1. Kimyasal hidrürler ile depolama

Hidrojen, yüksek sıcaklıklarda çok fazla geçiş metaliyle ve bunların alaşımlarıyla reaksiyona girer ve hidrürler oluşturur (Koşar, 2021). Bunların arasında sodyum borhidrür, lityum borhidrür gibi kimyasal hidrürler yüksek hidrojen kapasiteleri nedeniyle hidrojen depolama malzemesi olarak dikkat çekmektedir.

Sodyum borhidrür ($NaBH_4$), sodyum tetrahidroborat olarak bilinen inorganik bileşik genel olarak toz halinde bulunmaktadır. Suda, amonyakta, aminlerde, piridinde ve dimetil eterde çözünür. Bunların dışındaki eterlerde, hidrokarbonlarda ve alkil klorürlerde çözünmez. Ayrıca asidik ve nötür çözeltilerde de çözülebilir ve pH değerini korur (Koşar,

2021). Sodyum borhidrürün formülü Şekil 2.1'de ve kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.4'de verildi.



Şekil 2.1. Sodyum borohidrürün formülü

Çizelge 2.4. Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Bilici, 2004)

Formül	$NaBH_4$
IUPAC Adı	Sodyum tetrahidroborat (1–)
Molar Kütle	37,83 g/mol
Görünüm	Beyaz kristaller
Yoğunluk	1,07 g/cm3
Ergime Noktası	500 ºC
Bozunma Sıcaklığı	400 ºC
Sudaki Çözünürlük	550 g/L
Çözünürlük	Sıvı amonyak , aminler , piridin içinde çözünür
Teorik Hidrojen İçeriği (ağırlıkça)	% 10,8
Oluşum entalpısi 25°C	-188,6 kJ / mol
Oluşum Gibbs Enerjisi 25°C	-123,9 kJ / mol
Entropi	101,3 J / mol K
Isı Kapasitesi 25°C	86,8 J / mol K

Sodyum borhidrür iyi bir indirgeyicidir. Aldehitlerin ve ketonların alkollere indirgenmesinde, ilaç endüstrisinde metal tuzlarının indirgenmesinde ve kağıt endüstrisinde sodyum hidrosülfürlü ağartıcı üretiminde kullanılır. Sodyum borhidrür son zamanlarda yakıt

hücrelerinde ve içten yanmalı motorlar da emniyetli, uygun bir hidrojen kaynağı olarak kullanımı artmaktadır (Bilici, 2004).

Ağırlıkça %10,8 hidrojen kapasitesine sahip sodyum borhidrür, su ile tepkimeye girdiğinde hidrojen verir. Hidroliz tepkimesi düşük sıcaklıklarda da gerçekleşebilir, bir katalizör ile kolayca kontrol edilebilir ve sıvı fazda güvenli çalışma sağlanabilir. Hidroliz tepkimesi sonunda çevreye zararlı olmayan ve ekonomik şekilde geri kazanılabilen sodyum metaborat yan ürünü oluşur. Sodyum borhidrür bu avantajları nedeniyle diğer hidrojen depolama kimyasallarına göre tercih edilmektedir. Sodyum borhidrürden hidrojen üretiminde gerçekleşen hidroliz tepkimesi ekzotermik tepkime olup, içerdiği hidrojen miktarının iki katı kadar hidrojen açığa çıkar.

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2 \qquad \Delta H = -216{,}7\ kJ/ \qquad (2.3)$$

Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi katalizörsüz yavaştır. Bu nedenle tepkimeyi hızlandıran bir katalizörün kullanılması gereklidir. Rh, Ru, Pd ve Pt gibi soy metaller, hidroliz tepkimesinde yüksek katalitik aktivite gösterirler (Amendola vd., 2000). Ancak bu metallerin bulunabilirlikleri düşük ve pahalı olmaları sebebi ile Co, Ni, Fe, Cu gibi geçiş metalleri alternatif metalleri oluşturur (Schlesinger vd., 1953; Wu vd., 2005). Ancak, bu metaller tepkime ortamında katalizör olarak kullanıldığında birikip, topaklaşır ve bu olay da etkin yüzey alanını azaltarak katalizör aktivitesini düşürür. Aktif metal, bir destek maddesi üzerine yüklenirse, birikme engellenerek metalin homojen dağılımı sağlanır ve büyük yüzey alanı ile aktif bölgeler artar. Destek maddesi olarak alümina, karbon, silika, kil, zeolit gibi malzemeler kullanılmaktadır (Ye vd., 2007; Zhao vd., 2007; Yang vd., 2011., 2014; Manna vd., 2014; Hoşgün, 2018).

3. KATALİZÖRLER

Katalizör tepkimenin hızını etkileyen bir maddedir. Ancak, süreçten değişmeden çıkar. Katalizör genel olarak tepkime hızını farklı tepkime yolu geliştirerek etkiler. Kataliz katalizörlerin kullanıldığı işlem, süreçtir. Bir katalizör daha düşük aktivasyon enerji gerektiren farklı bir yolla ürünün elde edilmesini sağladığından verimi ve seçimliliği etkileyebilir. Genel olarak bir katalizörün tepkimenin hızını artıran madde olduğu düşünülür. Ancak, bir katalizör tepkimeyi hızlandırabilir veya yavaşlatabilir. Katalizör tepkimenin hızını değiştirir, dengesini değiştirmez (Fogler, 2006).

Teoride katalizörün ne kadar kararlı kaldığı ifade edilse de gerçekte katalizör tepkimelerden etkilenir ve zamanla aktifliği azalır. Bu nedenle belli bir süre sonra yüksek verim alınması için yenilenmelidir. Katı, sıvı veya gaz halinde bulunabilirler fakat genel olarak katı ve sıvı fazda bulunan katalizörler kullanılmaktadır. Bir katalizörün verimliliği aktivite, seçimlilik ve kararlılık ile belirlenebilir.

Aktivite, belirli koşullarda birim zamanda aktif merkez veya katalizör miktarı başına tepkimeye giren molekül sayısı ile tanımlanabilir. Aktivite genellikle sıcaklığın yükseltilmesi ile artmaktadır. Fakat çok yüksek sıcaklık istenmeyen tepkimelerin oluşmasına veya katalizör ömrünün kısalmasına neden olabilmektedir (Aslan, 2005).

Seçimlilik, istenilen ürünün kullanılan katalizör ile elde edilebilirlik oranı olarak tanımlanabilir.

Kararlılık, bir katalizörün aktivitesini kaybetmeden tekrar kullanımı ile belirlenir. Başka bir ifade ile kararlılık, katalizör ömrünü tanımlar. Katalizörler belli bir süre sonra aktifliğini kaybederler. Aktiflik kaybı, yaşlanma, zehirlenme, kirlenme veya koklaşma gibi nedenler ile olabilir. Kararlılık her katalizör için farklılık göstermektedir. Bu da sürecin ekonomisini doğrudan etkilemektedir (Aslan, 2005)

3.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler birçok katagoride incelenebilir. Fakat genel olarak bakıldığında iki ana başlıkta incelemek daha uygundur. Bunlar homojen ve heterojen katalizörler olarak söylenebilir. Kullanımı çok yaygın olan biyokatalizörler de bu başlıkta incelenebilir (Gürel, 2001)

Tepkimeye girenlerden en az birisi ile aynı fazda bulunan katalizör homojen katalizör olarak tanımlanır. Bu katalizörler asit/baz veya geçiş metal bileşikleri olabilir (Hagen,1999). Lewis asit katalizörü en bilinen homojen katalizör örneğidir. Homojen katalizörler çevresel olarak tahribata neden olması ve fazla katalizör kaybı oluşmasından dolayı çalışmalar heterojen katalizöre doğru kaymıştır (Thomas, 1994).

Heterojen katalizde birden fazla faz bulunur. Genellikle katalizör katı, tepkimeye girenler ve ürünler sıvı veya gaz fazındadır. Yığın katalizörler ve destekli katalizörler bunlara örnektir (Hagen, 1999). Bu katalizörlerin çözeltiden kolaylıkla ayrılması ve tekrar kullanımının yüksek olması heterojen katalizöre maliyet açısından avantaj sağlar.

3.2. Katalizör Bileşenleri

Katalizörler tek bileşenden oluşabileceği gibi üç bileşenden de oluşabilmektedir. Bunlar:

Aktif bileşen: Tepkime katının tüm yüzeyi ile katalizlenmez, belirli aktif bölge ve merkezler ile katalizlenir. Aktif bölge ve merkezler kimyasal adsorplanmış yüksek aktif ara ürünlerin tepkimeye girmesini sağlayacak kadar kararlı olduğu yerlerdir. Adsorplanan bir atom veya molekül ile kuvvetli kimyasal bağlar oluşturabilen katalizör yüzeyindeki bölge ve noktaya aktif bölge ve merkez denir. Aktif madde çoğunlukla metal veya metal alaşımıdır.

Destek malzemesi: Katalizörün aktif bileşeninin her bölgeye eşit yayılmasını sağlayan gözenekli bölümdür. Destek malzemesinin en büyük özelliği yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu sayede taşıyıcılık görevi yapabilir. İnert, yeterli mekanik özellikte, reaksiyonda kararlı, yüksek yüzey alanına sahip ve istenilen gözenek yapıdaki destek malzemesi katalizör için en uygun destek malzemesidir (Kılınç, 2013). Destek malzemelere aktif karbon, silika, alümina, titanyum dioksit örnek verilebilir.

Güçlendirici bileşen: Seçiciliği ve kararlılığı arttırmak için katalizöre eklenir. İstenmeyen tepkimelerin oluşmasını engellemek için hem katalizöre hem de destek malzemesine etki eder (Kılınç, 2013).

3.3. Katalizör Sentezi

Bir katalizörden beklenti seçiciliğinin yüksek seviyede olması, aktivitesinin yüksekliği, tekrar kullanılabilirlik, uzun süre işlevsel olması ve çevre dostu olmasıdır. Bunlar göz önüne alındığında genel olarak kullanılan yöntemler aşağıda verildi.

Emdirme Yöntemi: Aktif bileşen çözeltisi destek maddesine emdirilmesidir. Bu aşamadan sonra katalizör kurutulur ve kalsinasyon ile oksitleri ayrılır. Sonrasında indirgeme işlemi yapılır. Bu yöntemin avantajı yüzey alanının daha geniş olmasıdır

Çöktürme Yöntemi: İki veya daha fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin yapılmasıdır. Daha sonra bu işlemi yıkama, filtrasyon, kurutma ve kalsinasyon işlemleri takip eder. Bu yöntemin avantajı ise aktif merkez dağılımının düzenli olmasıdır.

3.4.Tepkime Kinetiği

Kimyasal kinetik bilindiği üzere tepkime hızlarının ve mekanizmalarının araştırıldığı bir bilim dalıdır.

Bir tepkimenin hızı tepkimeye giren A, B,…..D maddeleri için aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$r_A = -\frac{dCA}{\mathrm{dt}} = k\, {C_A}^a\, {C_B}^b \ldots\ldots\ldots {C_D}^d \qquad a + b + \ldots\ldots + d = n \qquad (3.1)$$

Burada $-r_A$ A reaktifinin harcanma hızı (mol/Ldk) , $-dC_A/dt$ birim hacim ve zaman başına harcanan A'nın mol sayısı, C_A A reaktifinin derişimi (mol/L), a, b ve c sırasıyla A, B ve C reaktiflerine göre tepkimenin derecesi, n tepkimenin derecesidir.

Sıfırıncı derece tepkimenin hızı, reaktiflerin derişiminden bağımsızdır. Bu nedenle tepkime hızı aşağıdaki denklemle gösterilir.

$$r_A = -\frac{dCA}{\mathrm{dt}} = k_0 \qquad (3.2)$$

Burada, k_0 sıfırıncı derece tepkime hız sabiti (mol/Ldk). Denklem 3.2 değişkenlerine ayrılıp, t = 0 için $C_A = C_{A0}$'dan t = t için $C_A = C_A$'ya integral işlemi yapıldığında aşağıdaki denklem elde edilir.

$$C_{AO} - C_A = k_0\, t \qquad (3.3)$$

t'ye karşı $C_{A0} - C_A$ grafiği bir doğru olduğunda tepkimenin sıfırıncı derece olduğu ifade edilir. Bu doğrunun eğiminden sıfırıncı derece hız sabiti hesaplanır.

Birinci dereceden tepkimenin hızı aşağıda verilen denklem ile gösterilir.

$$-r_A = -\frac{dCA}{\mathrm{dt}} = \mathrm{k_1} \tag{3.4}$$

k_1 birinci derece hız sabitidir (1/dk). Denklem 3.4 değişkenlerine ayrılıp, t = 0 için $C_A = C_{A0}$'dan t = t için $C_A = C_A$'ya integral işlemi yapıldığındaa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$-ln\frac{CA}{C_{A0}} = \mathrm{k_1\ t} \tag{3.5}$$

t'ye karşı -In (C_A/C_{A0}) grafiği bir doğru olduğunda tepkimenin birinci dereceden olduğunu gösterir. Bu doğrunun eğiminden birinci derece hız sabiti saptanır.

Tepkimesinin aktivasyon enerjisi değişen sıcaklıklarda belirlenen tepkime hız sabiti değerleri kullanılarak Arrhenius denklemi ile hesaplanır.

$$\mathrm{lnk = lnA - (Ea / RT)} \tag{3.6}$$

A Arrhenius sabiti, Ea aktivasyon enerjisi (Ea, J/mol), R ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K) ve T mutlak sıcaklık (K). 1/T değerlerine göre In(k) verileri grafiğe geçildiğinde bulunan doğrunun eğimi hesaplanır. Bu eğim değeri ideal gaz sabiti ile çarpılarak aktivasyon enerjisi belirlenir (Levenspiel, 1999).

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde bulunan çalışmalar incelendiğinde katalizörün hazırlama yönteminin ve destek malzeme türünün katalizörün yapısal özellikleri üzerindeki etkisinin araştırıldığı, hidroliz tepkimesi parametrelerinin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkilerinin ve hidroliz reaksiyonunun kinetiğinin incelendiği belirlendi. Aşağıda bu çalışmalardan bazı örneklerin özetleri sunuldu.

Ru(0) nanokümeleri katalizör olarak kullanılarak sodyum borhidrür hidrolizinden hidrojen üretiminin incelendiği bir araştırmada; 45 oC'de maksimum verim elde edilmiş ve Ru(0) nanokümeleri ile katalizli hidroliz için aktivasyon enerjisi 28,51 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Tepkime hız sabiti ise bu sıcaklıkta 5,1 mol NaBH4 / mol Ru(0) s olarak bulunmuştur (Özkar ve Zahmakıran, 2005).

Co-B katalizörünün kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlendiği ve $NaBH_4$'ün hidroliz reaksiyonunu hızlandırmak için farklı sıcaklıklarda işlendiği bir çalışmada, 500°C'de hazırlanan Co-B katalizörü için 2970 ml/dk.g_{kat} hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmüştür (Wu vd., 2005).

Alkali sodyum borhidrür çözeltisinin katalitik hidrolizinden hidrojen üretmek için ɣ-Al_2O_3 üzerine Co yüklenmesi ile hazırlanan katalizörün aktivitesinin araştırıldığı bir araştırmada, katalizörün spesifik yapıya sahip olduğu ve %100 verim ile 30 °C'de maksimum hidrojen üretim hızının 220 ml/dkg_{kat} olduğu bulunmuştur (Ye vd., 2007).

Değişen oranlarda kobalt yüklenerek kimyasal indirgeme yöntemi ile karbon destekli Co-B katalizörlerinin hazırlandığı bir çalışmada; SEM, XRD, BET analizleri ile Co-B katalizörlerin amorf yapı içerdiği ve karbon destekli Co-B katalizörlerin homojen dağılım gösterdiği görülmüştür. Desteksiz Co-B katalizörünün oda sıcaklığındaki hidrojen üretim hızı 1127,2 mL/dk g_{kat}, karbon destekli katalizörlerin ise ağırlıkça %30, %15,6, %7,44 Co oranlarında sırası ile 1268,1 mL/dk $g_{kat.}$, 1482,1 mL/dk $g_{kat.}$, 2076,1 mL/dk $g_{kat.}$ olarak

bulunmuştur. Ağırlıkça %30 Co-B katalizörü ile 57,8 kJ/mol aktivasyon enerjisi elde edilmiştir (Zhao vd., 2007).

$NaBH_4$ çözeltisinin katalitik hidrolizi için kimyasal indirgeme yöntemi ile karbon nanotüp bazlı bir Co-B katalizörünün hazırlandığı araştırmada; 5,1 L/dak gkat'lık bir hidrojen üretim hızına ulaşıldığı ve katalizörün mezo gözenekli yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 40 kJ/mol olarak saptanmıştır (Huang vd., 2008).

Çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen karbon destekli Co-B katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen $NaBH_4$ hidrolizi çalışmasında, katalitik aktivitenin büyük ölçüde kalsinasyon sıcaklığına bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Kalsinasyon sıcaklığı 200-400°C aralığında arttıkça hidrojen üretim hızının arttığı, 500°C'den yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında ise aktivitenin azaldığı tespit edilmiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 44 kJ/mol olarak gözlenm,ştir (Xu vd., 2008a).

Modifiye aktif karbon destekli kobalt katalizörleri kullanılarak alkali $NaBH_4$'den hidrojenin üretildiği bir çalışmada; aktif karbon nitrik asit ile modifiye edilmiş ve hazırlanan katalizör XRD, BET ve FTIR ile karakterizasyonu yapılmıştır. %30 HNO_3 ile işlem gören aktif karbon destekli kobalt katalizörünün aktifliğinin arttığı ve $NaBH_4$ derişimi %10'dan fazla olduğunda hidrojen üretim hızının düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak modifiye aktif karbon destekli kobalt katalizörlerin daha yüksek aktivite ve kararlılık gösterdiği sergilediği belirlenmiştir (Xu vd., 2008b).

Co-Ni-P/TiO_2 destekli katalizörünün hazırlandığı bir araştırmada, çeşitli parametrelerin $NaBH_4$ hidrojen üretim hızı üzerindeki etkilerini incelenmiştir. Tepkimenin maksimum hidrojen üretim hızı 20 °C'de 460 mL/dk $g_{kat.}$ ve 55 °C'de 3780 mL/dk $g_{kat.}$. olarak belirlenmiş ve 57 kJ/mol aktivasyon enerjisi saptanmıştır (Rakap vd., 2011).

Emdirme ve indirgeme yöntemi ile CoB/SiO_2 katalizörünün hazırlandığı bir araştırmada, Co-B katalizörlerinin $NaBH_4$' ün hidroliz tepkimesindeki aktivitesi destekli ve

destek olmadan karşılaştırılmış ve Co-B/SiO_2 katalizörünün aktivitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 25 °C'de desteksiz Co-B katalizörü ile 2450 mL / $g_{kat.}$ dk hidrojen üretim hızı elde edilirken Co-B / SiO_2 katalizörü ile 10586 mL / $g_{kat.}$ dk hidrojen üretim hızı tespit edilmiştir (Yang vd., 2011).

Karbon destek maddesi ile Co-B katalizörünün hidrojen üretim verimliliğinin incelendiği bir araştırmada, %15 Co içeren karbon siyahı destekli Co-B katalizörü ile 40 °C'de aktivasyon enerjisi 56,7 kJ/mol hesaplanmıştır (Baydaroğlu vd., 2013).

Attapulgite, titanyum dioksit ve silika jel üzerinde desteklenen Co-Ce-B katalizörlerinin sodyum borohidrürün hidrolizindeki etkinliğinin incelendiği çalışmada; en yüksek katalitik aktivite TiO_2 destekli katalizöründe ve en düşük attapuljit destekli Co-Ce-B katalizöründe gözlemlenmiştir. Attapulgite destek maddesi olarak kullanıldığında tepkimenin aktivasyon enerjisi 29,51 kJ/mol olarak belirlenmiştir (Chang vd., 2014).

Sentezlenen zeolit destek üzerine kobalt metalinin emdirme yöntemi ile yüklenmesi ile hazırlanan zeolit destekli kobalt katalizörünün sodyum borhidrür hidrolizinde kullanıldığı bir araştırmada; en yüksek tepkime hızı 1180 mL/dk $g_{kat.}$ ve aktivasyon enerjisi 30,7 kJ/mol olarak saptanmıştır (Manna vd., 2014).

$NaBH_4$ hidrolizinde emdirme-indirgeme ve indirme-çöktürme yöntemleri kullanılarak Co-B/camsı karbon ve Co-B/grafit katalizörlerinin hazırlandığı bir araştırmada; 30°C tepkime sıcaklığında, emdirme-indirgeme yöntemi ile sentezlenen Co-B/grafit katalizörü ile 7,4 L/ $g_{kat.}$ dk ve Co-B/camsı karbon katalizörü ile 7,9 L/$g_{kat.}$ dk ve indirgeme – çöktürme yöntemi ile sentezlenen Co-B/grafit katalizörü ile 8,4 L/g_{kat}. dk ve Co-B/camsı karbon ile 8,3 L/$g_{kat.}$ dk olarak tepkime hızları belirlenmiştir (Özdemir, 2015).

Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi için bademden üretilen aktif karbon destekli Co, Co-Ni ve Co-Cu oksit katalizörlerin heterojen biriktirme-çökeltme yöntemiyle hazırlandığı bir araştırmada; sentezlenen katalizörlerin yapısı XRD, XPS, FTIR, TEM, FE-SEM, ICP ve BET gibi analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin

aktivitesi, hidroliz tepkimesi parametreleri kullanılarak araştırılmıştır. 30°C tepkime sıcaklığında ve ağırlıkça %5 $NaBH_4$, %5 NaOH derişimlerinde CO3/Ni_1/AC, CO3/Ni1/AC (alaşım) ve Ni1/CO3/AC katalizörleri ile hidrojen üretim hızları sırasıyla 252 mL/dk $g_{kat.}$, 310,8 mL/dk $g_{kat.}$, 658,8 mL/dk $g_{kat.}$ olarak belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi 50 kJ/mol elde edilmiştir (Didehban vd., 2018).

Fıstık kabuğundan üretilen aktif karbon üzerine kobalt yüklenerek Co-B katalizörünün sentezlendiği bir araştırmada; sodyum borhidrürün metanollozi ile hidrojen üretimi için katalizör aktivitesinin, katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi ve sıcaklık ile değişimi incelenmiştir. 0,1 g katalizör miktarı, %0,5 $NaBH_4$ derişimi ve 60 °C sıcaklıkta tepkimenin yaklaşık 2,2 dakikada tamamlandığı belirlenmiştir (Kaya ve Bekiroğulları, 2019).

Co-La-W-B alaşım katalizörünün $NaBH_4$ hidrolizinde kullanıldığı bir araştırmada, molibden derişiminin, sodyum hidroksit derişiminin, sodyum borhidrür derişiminin, katalizör miktarının ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. %5 Mo, %2,5 NaOH ve %2,5 NaBH4 derişimlerinde en yüksek tepkime hızına ulaşıldığı belirlenmiştir. Katalizör miktarı ve sıcaklık artışı ile tepkime hızının arttığı gözlenmiştir. Tepkime hızının 60 ºC'de 9508 mL/$g_{kat.}$dk olarak belirlenmiş ve 39,5 kJ/mol aktivasyon enerjisi saptanmıştır (Ekinci vd., 2020).

Kobalt borür katalizörleri ile $NaBH_4$'den hidrojen üretiminin incelendiği bir çalışmada; katalizör olarak Co_2B/TiO_2 kullanılmıştır. Katalizör miktarı, NaOH derimi, $NaBH_4$ derişimi, reaksiyon sıcaklığının tepkime hızı üzerinde etkisi incelenmiştir. 1:3 mol oranında hazırlanan Co_2B/TiO_2 katalizörü ile 0,3 g katalizör miktarında, %2 NaOH derişiminde, %9 $NaBH_4$ derişiminde ve 35°C tepkime sıcaklığında 364,58 mL/$g_{kat.}$dk en yüksek hidrojen üretim hızı gözlenmiştir. Tepkimenin aktivasyon enerjisi 36,50 kJ/mol olarak belirlenmiştir (Yolcular ve Karaoğlu, 2020).

Sodyum borhidrür hidroliz tepkimesini katalizlemek için biyo atıklardan yeşil sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörler ile ilgili de birkaç çalışma bulunmuş, daha çok biyodizel ve adsorban üretimi ile ilgili literatür mevcuttur.

Çinko klorür ile kimyasal aktivasyon ile tarımsal atık mısır koçanından adsorban hazırlanması ile ilgili bir çalışmada; en önemli parametrenin emdirme oranı olduğu bulunmuş ve yüksek emdirme oranlarında mikro gözenek yüzdesinin azaldığı belirtilmiştir. 500 °C piroliz sıcaklığı, ağırlıkça %175 emdirme oranı ve 0,5 saatlik emdirme süresinin, yüksek yüzey alanlı karbonlar (1410 m^2/g) üretmek için en uygun koşullar olduğu saptanmıştır (Tsai vd., 1998).

Biyodizel üretiminde esterleşme tepkimesi için mısır koçanından fosforik asit ile emdirme, karbonlaştırma ve sülfonasyon yöntemleri ile katı asit katalizörün sentezlendiği bir araştırmada; katalizör BET, XRD ve FTIR ile karakterize edilmiş ve en yüksek dönüşüm %94,4 olarak belirlenmiştir (Hussain ve Kumar, 2018).

Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanmak için üç boyutlu (3D) Co_3O_4/karbon nanoparçacıkların yeşil sentez ile hazırlandığı çalışmada; fesleğen yaprakları ucuz karbon kaynağı olarak kullanılmış ve 300-700 °C aralığında bir saat kalsine edilmiştir. Katalizör aktivitesinin hem morfolojik değişikliklere hem de kalsinasyon sıcaklığına duyarlı olduğu saptanmıştır. 500 °C kalsine edilerek hazırlanan katalizör ile en yüksek tepkime hızı 1821 mL/dk g ve hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi 52,4 kJ/mol olarak belirlenmiştir (Abu-Zied ve Alamry, 2019).

Üç tarımsal atığın karışımından hazırlanan katalizör ile biyodizel sentezinin araştırıldığı bir çalışmada; kakao kabuğu, muz kabuğu, fındık kabuğu karışımı yakıldıktan sonra 4 saat 500 °C'de kalsine edilmiş ve elde edilen katalizör karakterize edilmiştir. Mikrodalga transesterifikasyon tepkimesi ile 6 dakikalık tepkime süresinde maksimum ağırlıkça %98.45 verimle biyodizel elde edilmiştir (Falowo,vd., 2019).

Sodyum borhidrür hidrolizinde biyo temelli öğütülmüş kayısı kabuğu atığının metalsiz katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada; biyo atık çeşitli asit, baz ve tuzlar ile işleme tabi tutulmuş ve sonuçta fosforik asit ile işlem gören biyo atığın diğerlerine göre daha etkin katalizör olduğu rapor edilmiştir. Optimum fosforik asit derişiminin %15 olduğu belirlenmiş ve en yüksek hidrojen üretim hızının 20199 mL/dk $g_{kat.}$ olduğu gözlenmiştir (Fangaj ve Ceyhan, 2020).

Biyodizel üretiminde heterojen katalizör olarak mısır koçanından üretilen sodyum silikatın sentezi ve karakterizasyonunun incelendiği çalışmada; mısır koçanlarından elde edilen silis yapıdan sodyum hidroksit ile emdirme yöntemi ile sodyum silikat hazırlanmış ve daha sonra sodyum silikat kalsine edilerek katı baz katalizör sentezlenmiştir (Siregar vd., 2020)

Çay atıklarından sodyum borhidrürden metanoliz ile hidrojen üretiminde metalsiz katalizör ve süper kapasitörlerde eloktrot üretiminin incelendiği bir araştırmada; çay atığından 24 saat 80 °C'de asetik asit ile muamele sonra bir fırında farklı sıcaklık ve sürelerde yakılma işlemleri ile metalsiz katalizör sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizör SEM-EDX, FTIR ve XRD ile karakterize edilmiştir. 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklıklar için sırasıyla hidrojen üretim hızı 3096,4 mL/dk $g_{kat.}$, 8367,5 mL/dk $g_{kat.}$, 11227,9 mL/dk.g_{kat}. ve 23507 mL/dk g_{kat}. ve tepkimenin aktivasyon enerjisi 38,6 kJ/mol belirlenmiştir (Özarslan vd., 2021).

Literatür taramasından görüleceği üzere sodyum borhidrürden hidrolizle hidrojen üretiminde katalizör olarak mısır atıklarından katalizör sentezi ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Atıksulardan kirletici bileşenlerin giderilmesinde adsorban ve yağlardan esterleşme tepkimesi ile biyodizel üretiminde katalizör olarak sentezlemek için mısır koçanının kullanıldığı birkaç araştırma mevcuttur.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Bu araştırmada katalizör destek maddesi olarak mısır atıkları (MA) kullanıldı. Mısır atıkları Eskişehir bölgesinden elde edilerek, açık havada kurutuldu. Daha sonra, mutfak robotu ile öğütülerek boyutu küçültülen mısır atıkları ASTM standartlı 60 mesh elek ile elenerek 0,25 mm altı boyut dağılımında sınıflandırıldı. MA örnekleri 80 ℃ sıcaklıkta etüvde 24 saat kurutulup, stoklandı.

Katalizör sentezinde ve hidroliz deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler, marka ve saflıkları Çizelge 5.1.'de sunuldu.

Çizelge 5.1 . Katalizör sentezi ve hidroliz deneylerinde kullanılan kimyasallar

Kimyasalın Adı	Markası	Saflık (%)
Kobalt klorür hekzahidrat ($CoCl_2.6H_2O$)	HiMedia	99,0
Sodyum borhidrür ($NaBH_4$)	ACROS ORGANICS	98
Etanol (C_2H_5OH)	TEKİM	99,5
Sodyum hidroksit (NaOH)	MERCK	97
Fosforik asit (H_3PO_4)	TEKİM	85
Çinko klorür ($ZnCl_2$)	CARLO ERBA	96
Asetik asit (CH_3COOH)	MERCK	99,5
Sülfürik asit (H_2SO_4)	MERCK	98

5.2. Katalizörlerin Hazırlanması

5.2.1. Metalsiz mısır atık katalizörlerinin hazırlanması

Metalsiz mısır atık aktifleştirme ve yanma işlemleri kullanılarak hazırlandı. Ağırlıkça % 15 derişimli fosforik asit, çinko klorür asetik asit ve sülfürik asit sulu çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. 5 mL aktifleştirme çözeltisi 1 g mısır atık örneği üzerine ilave edildi ve 80 °C sıcaklıkta 150 devir/dk hızda 6 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım 80 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan örnek muffle fırında 200 °C sıcaklıkta 45 dk süre ile kalsine edildi. Daha sonra katalizör örneği toz haline getirilerek kapalı cam kaplarda stoklanarak desikatörde muhafaza edildi.

5.2.2. Mısır atık destekli CoB katalizörlerin hazırlanması

Mısır atık (MA) destekli Co-B katalizörleri emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgenme yöntemleri ile hazırlandı. Ağırlıkça % Co oranına uygun olacak şekilde tartılan $CoCl_2.6H_2O$ tuzu 10 mL suda çözülerek 1 g destek maddesi üzerine ilave edildi ve 80 °C sıcaklıkta 150 devir/dk hızda 6 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonra karışım 80 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan örnek 10 mL distile su ile nemlendirildi ve oda sıcaklığında 150 devir/dk hızda 15 dk karıştırıldı. Daha sonra, 3:1 ve 5:1 BH_4 / Co mol oranlarına göre uygun derişimde hazırlanan 10 mL sodyum borhidrür çözeltisi 5 °C sıcaklıkta sabit tutulan karışıma damla damla ilave edilip, 400 devir/dk hızda karıştırılarak indirgeme işlemi tamamlandı. İndirgeme tepkimesi aşağıda tepkime ile verilmektedir (Liu vd.,2006).

$$2CoCl_2 + 4NaBH_4 + 9H_2O \rightarrow Co_2B + 4NaCl + 25/2\ H_2 + 3B(OH)_3 \quad (5.1)$$

İndirgeme işlemi ile oluşan siyah çökelek süzme ile çözeltiden ayrılarak, 1/1 oranındaki distile su ve etanol karışımı ile 3 defa yıkandı ve 80°C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurutuldu. Daha sonra katalizör örneği toz haline getirilerek kapalı cam kaplarda stoklanarak desikatörde muhafaza edildi. Hazırlanan mısır atık destekli Co-B katalizörleri Çizelge 5.2'de verildi.

Çizelge 5.2. Mısır atık destekli CoB katalizörleri

Katalizör	Co Oranı (% ağ.)	İndirgeme Oranı (BH_4^-/Co)
%5 CoB / MA (3 : 1 BH_4^-/ Co)	5	3
%5 CoB / MA (5 : 1 BH_4^-/ Co)	5	5
%7,5 CoB / MA (3 : 1 BH_4^-/ Co)	7,5	3
%10 CoB / MA (3 : 1 BH_4^-/ Co)	10	3
%15 CoB / MA (3 : 1 BH_4^-/ Co)	15	3

5.2.3. Mısır atık destekli CoO katalizörlerin hazırlanması

Mısır atık (MA) destekli CoO katalizörleri emdirme ve kalsinasyon yöntemleri kullanılarak hazırlandı. Ağırlıkça % Co oranına uygun olacak şekilde tartılan $CoCl_2.6H_2O$ tuzu 10 mL suda çözülerek 1 g destek maddesi üzerine ilave edildi ve 80 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile 150 devir/dk hızda manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım 80 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan örnek muffle fırında belirli sıcaklıkta belirli süre ile kalsine edildi. Daha sonra katalizör örneği toz haline getirilerek kapalı cam kaplarda stoklanarak desikatörde muhafaza edildi. Hazırlanan mısır atık destekli CoO katalizörleri Çizelge 5.3'de verildi.

Çizelge 5.3. Mısır atık destekli CoO katalizörleri

Katalizör	Co Oranı (% ağ.)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon Süresi (dk)
%5 CoO / MA (500°C, 60 dk)	5	500	60
%5 CoO / MA (600°C, 60 dk)	5	600	60
%5 CoO / MA (700°C, 60 dk)	5	700	60
%7,5 CoO / MA (500°C, 60 dk)	7,5	500	60
%7,5 CoO / MA (600°C, 60 dk)	7,5	600	60
%7,5 CoO / MA (700°C, 60 dk)	7,5	700	60
%10 CoO / MA (600°C, 60 dk)	10	600	60
%15 CoO / MA (500°C, 60 dk)	15	500	60
%15 CoO / MA (600°C, 60 dk)	15	600	60
%15 CoO / MA (700°C, 60 dk)	15	700	60
%15 CoO / MA (600°C, 15 dk)	15	600	15
%15 CoO / MA (600°C, 30 dk)	15	600	30
%15 CoO / MA (600°C, 45 dk)	15	600	45

%15 CoO / MA (600°C, 75 dk)	15	600	75
%20 CoO / MA (600°C, 60 dk)	20	600	60

5.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörlerin sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin hızına etki eden yüzey özelliklerini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yapıldı.

Panalytical Empyrian marka XRD kullanılarak X-ışını kırınım analizleri (XRD), destek madde ve katalizör örneklerin yapısındaki fazların belirlenmesi amacıyla CuKα ışınları ile yapıldı.

Destek madde ve katalizör örneklerin C, H, N ve S bileşimleri LECO CHNS-932 Elementel Analiz (EAC) cihazı ile belirlendi. Katalizör örneklerdeki Co ve B miktarları ise indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) ile Thermo iCAP RQ marka ICP-MS cihazı kullanılarak saptandı.

Destek madde ve katalizör örneklerin spesifik yüzey alanını belirlemek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi yapılmıştı. Yüzey alanı, Autosorp-IC/MS marka BET cihazı kullanımı ile 77,4 K sıvı azot sıcaklığında, $1x10^{-3}$ – 0,99 P/P_o bağıl basınç aralığında elde edilen azot adsorpsiyon izoterm verileri üzerinden saptandı. Çok noktalı BET yüzey analizi ile spesifik yüzey alanı, Dubinin Radushkevic (DR) yöntemi ile mikro gözenek hacimleri, toplam gözenek hacimleri ve Barrett, Joyner & Halenda (BJH) yöntemi ile de gözenek boyut dağılımı belirlendi.

Destek madde ve katalizör örneklerin morfolojik yapıları alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi (FE-SEM) ile 10000 ve 50000 büyütme oranlarında görüntülendi

Hitachi Regulus 8230 marka FE-SEM cihazı kullanılarak enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizi ile örneklerin yüzeyinde element dağılımları belirlendi.

Destek madde ve katalizör örneklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve bağlar Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile saptandı. FTIR spektrumları, 400 - 4000 cm-1 dalga sayısında Perkin Elmer Spectrum Two marka spektrometresi ile elde edildi.

Katalizör örneklerin yüzeyindeki elementlerin bağlanma enerjilerini ve elementlerin değerliğini belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi yapıldı. Co ve B piklerinin genel taraması Specs-Flex marka XPS cihazı ile gerçekleştirildi.

5.4. Katalitik Hidroliz Deneyleri

5.4.1. Deney düzeneği

$NaBH_4$'den katalitik hidroliz tepkimesi ile hidrojenin üretildiği deney düzeneği Şekil 5.1'de ve deney düzeneğindeki ekipmanlar Çizelge 5.1' de verildi.



Şekil 5.1. Deney düzeneği (1) Sirkülatörlü su banyosu, (2) Manyetik karıştırıcı, (3) Ceketli cam reaktör, (4) Gaz toplama şişesi, (5) Su toplama kabı

Çizelge 5.4. Deney düzeneği ekipmanları

Cihazın Adı	Marka
Sirkülatörlü su banyosu	Lauda E-200
Ceketli cam reaktör	İldam N.S.45 150 mL Borosilikat cam
Manyetik karıştırıcı	Heidolph MR-3000
Gaz toplama şişesi	Çalışkan 2000 mL Borosilikat cam
Su toplama kabı	Bomex 20°C 500 mL Borosilikat cam

5.4.2. Deney yöntemi

Hazırlanan katalizör örneklerinin etkinliğini araştırmak için ceketli ısıtıcılı cam reaktörde sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi gerçekleştirildi. Reaktör sıcaklığının sabit tutulması için sirkülatörlü su banyosu reaktörün ceketine hortumlar ile bağlandı. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra belirli miktarda katalizör reaktöre konuldu. Derişimi belirli sodyum borhidrür ve sodyum hidroksit çözeltilerinden toplam 10 mL reaktöre beslendi ve manyetik karıştırıcı 400 devir/dk karıştırma hızında çalıştırılarak tepkime başlatıldı. Tepkime süresince salınan hidrojen miktarı, hidrojen gazının gaz yıkama şişesindeki suyu iterek su toplama kabında biriken su hacmi ile yer değiştirme prensibi kullanılarak ölçüldü. Süreye karşı su toplama kabında biriken su hacmi, su akışı kesilinceye kadar kaydedildi.

Hidrojen üretim verimi, toplam hidrojen hacmi teorik hidrojen hacmine (V_{teorik}, L) oranından (Denklem 5.2) ve teorik hidrojen hacmi de ideal gaz denkleminden (Denklem 5.3) belirlendi. Hidrojen üretim hızı da birim katalizör miktarı ve tepkime tamamlanma süresi başına toplam hidrojen hacminden hesaplandı.

$$\text{Verim} = \frac{\text{Toplanan } H_2 \text{ hacmi(mL)}}{\text{Teorik } H_2 \text{ hacmi}} \text{ x } 100 \tag{5.2}$$

$$V_{\text{teorik}} = \frac{n \text{ x } R \text{ x } T}{P} \tag{5.3}$$

Burada, P deneyin yapıldığı ortamın basıncını (atm), n teorik hidrojen mol sayısını (moL), R ideal gaz sabitini (0,082016 atmL/ mol K) ve T tepkime sıcaklığını (K) gösterir.

CoB/MA katalizörü kullanılarak sodyum borhidrürden hidroliz ile ele geçen hidrojenin üretim hızına indirgeme oranı, metal yükleme oranı, sodyum hidroksit derişimi, katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisi incelendi.

CoB/MA katalizörü için indirgeme oranı etkisi (3:1 BH_4^- / Co) ve (5:1 BH_4^- /Co) mol oranları, metal yükleme oranı etkisi ağırlıkça %5, %7,5, %10 ve %15 oranlarda, sodyum hidroksit derişimi etkisi ağırlıkça %2,5, %5,0, %7,5 ve %10 derişimlerde, katalizör miktarı etkisi 0,025 g, 0,05 g, 0,075 g ve 0,1 g miktarlarda, sodyum borhidrür derişimi etkisi ağırlıkça % 2,5, % 5,0 ve 7,5 derişimlerde ve tepkime sıcaklığı etkisi 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklıklarda incelendi. Bir değişkenin etkisi araştırılırken indirgeme oranı (3:1 BH_4^- / Co), metal yükleme oranı ağırlıkça %15, sodyum hidroksit derişimi ağırlıkça %2,5, katalizör miktarı 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi %2,5 ve tepkime sıcaklığı 50 °C'de sabit tutuldu (Sadece indirgeme oranı etkisi incelenirken metal yükleme oranı ağırlıkça %5'dir).

CoO/MA katalizörü için ise hidrojen üretim hızına metal yükleme oranı, kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi, sodyum hidroksit derişimi, katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisi incelendi:

CoO/MA katalizörü için metal yükleme oranı etkisi ağırlıkça %5, %7,5, %10, %15 ve %20 oranlarda, kalsinasyon sıcaklığının etkisi 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarda, kalsinasyon süresi etkisi 15 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk ve 75 dk sürelerde, sodyum hidroksit derişimi etkisi %2,5, %5,0, %7,5 ve %10 derişimlerde, katalizör miktarı etkisi 0,025 g, 0,05 g, 0,075 g ve 0,1 g miktarlarda, sodyum borhidrür derişimi etkisi % 2,5, % 5,0 ve %7,5 derişimlerde ve tepkime sıcaklığı etkisi 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklıklarda incelendi. Bir değişkenin etkisi araştırılırken kalsinasyon sıcaklığı 600 °C, kalsinasyon süresi 60 dk, metal yükleme oranı ağırlıkça %15, sodyum hidroksit derişimi ağırlıkça %2,5,

katalizör miktarı 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi %2,5 ve tepkime sıcaklığı 50 °C'de sabit tutuldu.

%15 CoB / MA (3 : 1 BH_4-/ Co) ve %15 CoO / MA (600°C, 60 dk) katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için toplam 10 mL ağırlıkça % 2,5 sodyum hidroksit ve %2,5 sodyum borhidrür çözeltisi, 0,05 g katalizör kullanılarak 50 °C tepkime sıcaklığında hidroliz deneyleri yapıldı. Hidroliz tepkimesi tamamlandıktan sonra katalizörler süzülüp, üç kez 10'ar mL distile su ile yıkandı ve 24 saat 80 °C sıcaklıkta etüvde kurutuldu. Her döngüde aynı işlemler tekrar edilerek iki katalizöre de dört döngü uygulandı.

Hidroliz tepkimesinin kinetik analizi için farklı sıcaklıklarda yapılan hidroliz deneylerinde zamana karşı elde edilen hidrojen hacmi verilerinden tepkimeye girmeden kalan sodyum borhidür derişimleri hesaplandı. Bu deneysel veriler sıfırıncı ve birinci dereceden hız ifadelerinin integrali alındıktan sonra elde edilen denklemlerde yerine konularak hidroliz tepkimesinin kinetiği integral yöntemi ile araştırıldı.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen tarımsal mısır atık (MA) destekli CoB (CoB/MA) ve CoO (CoO/MA) katalizörleri ile sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi ve katalizörlerin katalitik özelliklerini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yapıldı. Sonuçlar aşağıdaki alt bölümlerde verildi.

6.1. Metalsiz Mısır Atık (MA) Katalizörü ile Hidroliz Sonuçları

Metalsiz MA katalizörleri ağırlıkça %15'lik fosforik asit, çinko klorür, asetik asit ve sülfürik asit sulu çözeltileri ile ayrı ayrı 80°C sıcaklıkta aktifleştirme, 80°C sıcaklıkta kurutma, 200°C sıcaklıkta kalsinasyon işlemleri izlenerek hazırlandı. Bu metalsiz MA katalizörlerinin 0,1'er g miktarı %2,5 sodyum hidroksit ve % 2,5 sodyum borhidrür derişimindeki toplam 10 mL çözeltiye ilave edilerek 50 °C'de tepkime sıcaklığında hidroliz deneyleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 6.1' de verildi.

Çizelge 6.1. Metalsiz MA katalizörleri ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

Metalsiz Mısır Atığı Katalizörü	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
MA (H_3PO_4)	35	30	1,34	7,20
MA ($ZnCl_2$)	28	20,50	1,86	8,54
MA (CH_3COOH)	-	-	-	-
MA (H_2SO_4)	-	-	-	-

Fosforik asit ve çinko klorür ile aktifleştirilen katalizörler ile sırasıyla 7,2 mL/gkat dk ve 8,54 mL/g_{kat}.dk tepkime hızları elde edildi. Sülfürik asit ve asetik asit ile aktifleştirilen katalizörler ile yapılan hidroliz deneylerinde hiçbir hidrojen gazı çıkışı gözlenmedi. Ancak ağırlıkça %85'lik fosforik asit çözeltisi ile 25°C sıcaklıkta aktifleştirilen MA'nın 25°C sıcaklıkta kurutulması ile hazırlanan metalsiz MA katalizör kullanıldığında ise en yüksek tepkime hızı 696,52 mL/g_{kat}.dk olarak elde edildi (Çizelge 6.1).

Metalsiz MA katalizörleri ile elde edilen tepkime hızları ve verimleri literatüre göre çok düşük olduğundan CoB/MA katalizörü ve CoO/MA katalizörü ile hidroliz deneylerine devam edildi

6.2. CoB/MA Katalizörü ile Hidroliz Sonuçları

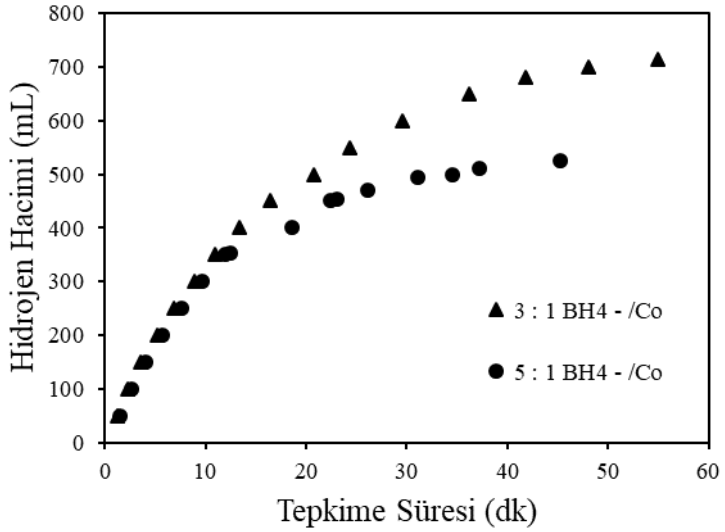
CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneylerinde indirgeme oranı, metal yükleme oranı, sodyum hidroksit derişimi, katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisi araştırıldı.

6.2.1. İndirgeme oranının etkisi

CoB/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde indirgeme oranının etkisi 3:1 BH_4^-/ Co ve 5:1 BH_4^-/ Co indirgeme oranlarında incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.2 ve Şekil 6.1'de verildi.

Çizelge 6.2. Farklı indirgeme oranlarında CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

İndirgeme Oranı BH_4^- / Co (mol:mol)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
3 : 1	55,00	715	93,29	398,72
5 : 1	45,25	525	66,24	356,13



Şekil 6.1. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde indirgeme oranının hidrojen üretim hacmine etkisi (metal yükleme oranı: %5, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, katalizör miktarı: 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi: %2,5, tepkime sıcaklığı: 50°C)

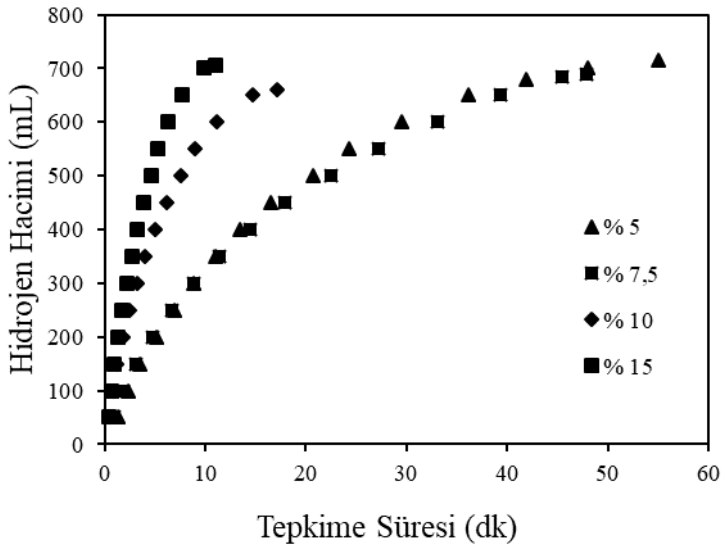
3:1 BH_4^-/Co indirgeme oranında hidrojen hacmi, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızı 5:1 BH_4^-/ Co indirgeme oranına göre daha yüksek elde edildi (Çizelge 6.2 ve Şekil 6.1). 5:1 BH_4-/ Co indirgeme oranında Co'ın indirgemesi için gereken miktardan fazla BH_4^- 'ın hidroliz tepkimesinin gerçekleşeceği aktif merkezleri kaplaması nedeniyle hidrojen miktarı ve tepkime hızı daha düşük oldu. Bu sonuçlara göre sonraki CoB/MA katalizör sentezlerinde 3:1 BH_4^-/Co mol oranında indirgeme yapıldı.

6.2.2. Metal yükleme oranının etkisi

CoB/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde metal yükleme oranının etkisi %5,0, %7,5, %10 ve %15 metal yükleme oranlarında incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.3 ve Şekil 6.2'de verildi.

Çizelge 6.3. Farklı metal yükleme oranlarında CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

Metal Yükleme Oranı (% ağ.)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
5,0	55,00	715	93,29	398,72
7,5	47,83	690	90,39	425,36
10	17,17	661	86,18	1220,69
15	10,98	705	91,33	1813,46



Şekil 6.2. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde metal yükleme oranının hidrojen üretim hacmine etkisi (indirgeme oranı: 3:1 BH_4^-/Co, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, katalizör miktarı: 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi: %2,5, tepkime sıcaklığı: 50°C)

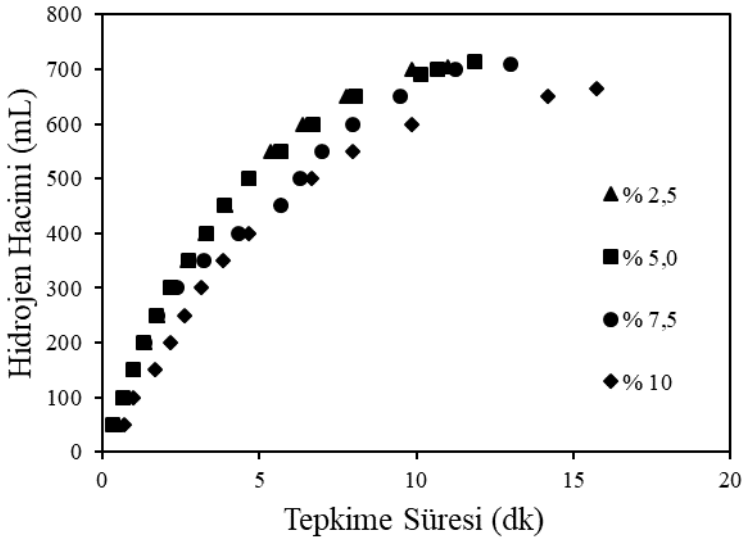
Metal yükleme oranı %5'den %15 arttığında tepkime hızı aktif merkez sayısının artması nedeniyle arttı (Çizelge 6.3 ve Şekil 6.2).

6.2.3. Sodyum hidroksit derişiminin etkisi

CoB/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde sodyum hidroksit derişiminin etkisi %2,5, %5,0, %7,5 ve %10 derişimlerinde incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.4 ve Şekil 6.3'de verildi.

Çizelge 6.4. Farklı sodyum hidroksit derişimlerinde CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

NaOH Derişimi (%)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
2,5	10,98	705	91,33	1813,46
5,0	11,87	714	93,83	1705,90
7,5	13,00	710	93,42	1597,91
10	15,75	665	86,66	1326,14



Şekil 6.3. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde sodyum hidroksit derişiminin hidrojen üretim hacmine etkisi (indirgeme oranı: 3:1 BH_4^-/Co, metal yükleme oranı: %15, katalizör miktarı: 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi: %2,5, tepkime sıcaklığı: 50°C)

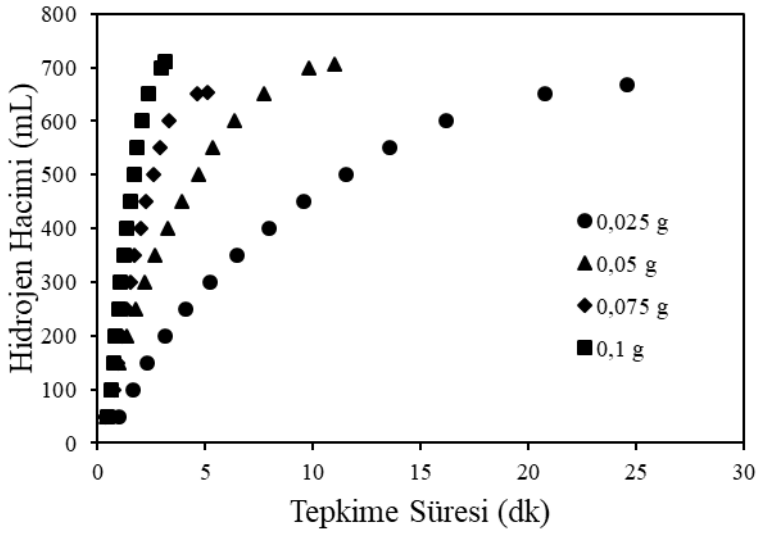
Sodyum hidroksit derişiminin %2,5'den %10'a artması ile genel olarak hidrojen hacmi hemen hemen sabit kalırken tepkime süresi uzadığından tepkime hızı 1813,46 $mL/g_{kat}.dk$'dan 1326,14 $mL/g_{kat}.dk$'ya azaldı (Çizelge 6.4 ve Şekil 6.3).

6.2.4. Katalizör miktarının etkisi

CoB/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde katalizör miktarının etkisi 0,025 g, 0,05 g, 0,075 g ve 0,1 g katalizör miktarlarında incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.5 ve Şekil 6.4'de verildi.

Çizelge 6.5. Farklı katalizör miktarlarında CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

Katalizör Miktarı (g)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
0,025	24,55	668	86,75	1566,20
0,050	10,98	705	91,33	1813,46
0,075	5,13	651	85,04	2309,87
0,100	3,17	710	91,98	2718,69



Şekil 6.4. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim hacmine etkisi (indirgeme oranı: 3:1 BH_4^-/Co, metal yükleme oranı: %15, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, sodyum borhidrür derişimi: %2,5, tepkime sıcaklığı: 50°C)

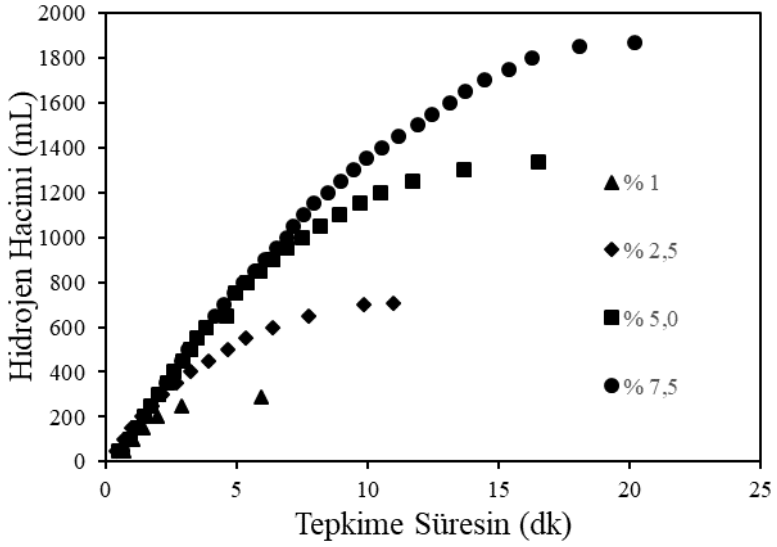
0,025 g'dan 0,1 g'a katalizör miktarının artması ile hidrojen hacmi genel olarak arttı ve tepkime süresi %86 oranında azaldı. Sonuçte tepkime hızı 1566,29$mL/g_{kat}.dk$'dan 2718,69 $mL/g_{kat}.dk$'ya arttı (Çizelge 6.5 ve Şekil 6.4).

6.2.5. Sodyum borhidrür derişiminin etkisi

CoB/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde sodyum borhidrür derişiminin etkisi %1,0, %2,5, %5,0 ve %7,5 derişimlerinde incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.6 ve Şekil 6.5'de verildi.

Çizelge 6.6. Farklı sodyum borhidrür derişimlerinde CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

$NaBH_4$ Derişimi (%)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
1,0	5,95	286	88,04	1635,83
2,5	10,98	705	91,33	1813,46
5,0	16,50	1335	86,14	2406,02
7,5	20,18	1869	81,75	2428,47



Şekil 6.5. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde $NaBH_4$ sodyum borhidrür derişiminin hidrojen üretim hacmine etkisi (indirgeme oranı: 3:1 BH_4^-/Co, metal yükleme oranı: %15, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, katalizör miktarı: 0,05 g, tepkime sıcaklığı: 50°C)

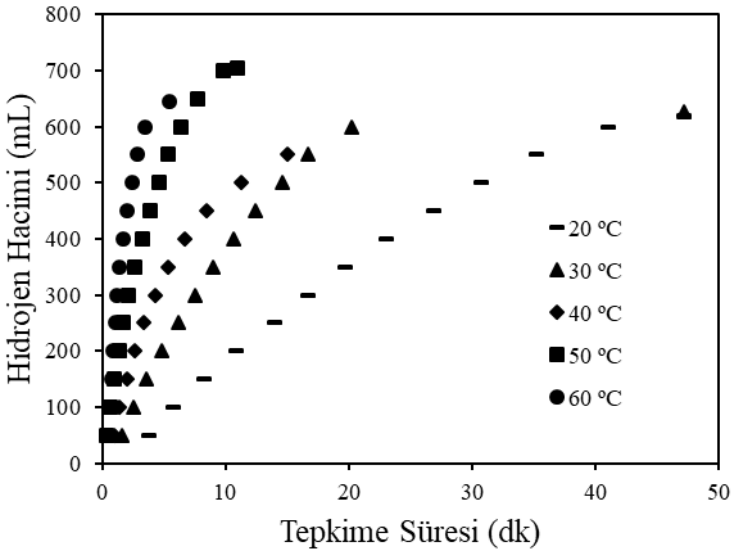
$NaBH_4$ derişiminin %1,0'den %7,5'e artışıyla üretilen hidrojen hacmi 286 mL'den 1869 mL'ye arttı. Bunun sebebi reaktif derişiminin yükselmesi sonucu elde edilmesi gereken teorik hidrojen miktarındaki artıştır. Tepkime hızı ise 1635,83 $mL/g_{kat}.dk$'dan 2428,47 $mL/g_{kat}.dk$'ya arttı (Çizelge 6.6 ve Şekil 6.5).

6.2.6. Tepkime sıcaklığının etkisi

CoB/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde tepkime sıcaklığının etkisi 20 ºC, 30 ºC, 40 ºC, 50 ºC ve 60ºC sıcaklıklarında incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.7 ve Şekil 6.6'da verildi.

Çizelge 6.7. Farklı tepkime sıcaklıklarında CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.

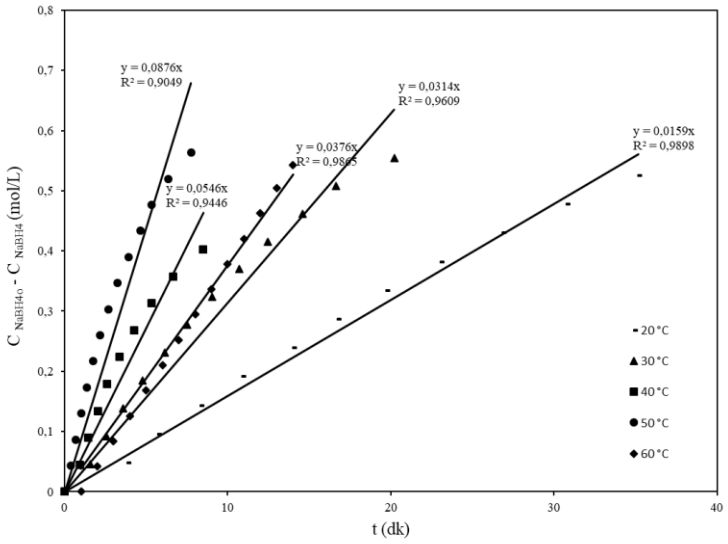
Tepkime Sıcaklığı (ºC)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
20	47,10	619	89,21	297,94
30	24,50	627	87,52	609,35
40	15,00	550	73,97	1063,79
50	10,98	705	91,33	1813,46
60	5,50	645	81,57	3892,28



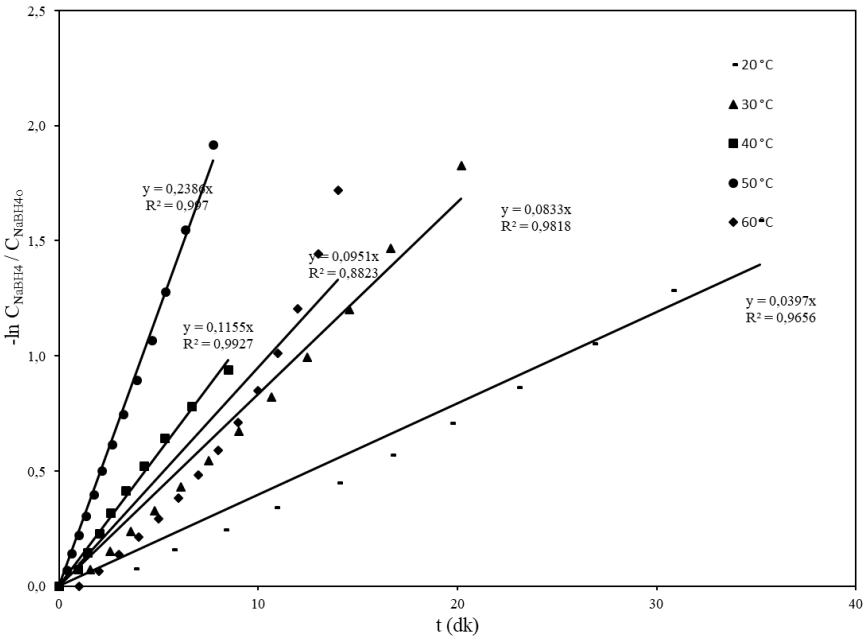
Şekil 6.6. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim hacmine etkisi (indirgeme oranı: 3:1 BH_4^-/Co, metal yükleme oranı: %15, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, katalizör miktarı: 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi: %2,5)

Tepkime sıcaklığının 20 ºC'den 60ºC'e artması ile tepkime süresi %88 oranında azaldı. Sonuçte tepkime hızı 297,94 mL/g_{kat}.dk'dan 3892,28 mL/g_{kat}.dk'ya arttı (Çizelge 6.7 ve Şekil 6.6)

CoB/MA katalizörü kullanıldığında hidroliz tepkimesinin sıfırıncı dereceden ve birinci dereceden tepkimeye uyup uymadığı araştırıldı. Farklı sıcaklıklar için t ye karşı $C_{NaBH4o} - C_{NaBH4}$ değerleri (Denklem 3.3) ve t'ye karşı -ln C_{NaBH4}/C_{NaBH4o} (Denklem 3.5) değerleri grafiğe geçirilerek sırasıyla sıfırıncı dereceden tepkime ve birinci dereceden tepkime grafikleri Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de verildi. Çizilen doğruların eğimlerinden sıfırıncı derece ve birinci derece hız sabitleri ve regresyon katsayıları saptandı. Sonuçlar Çizelge 6.8'de sunuldu.



Şekil 6.7. CoB/MA katalizörünün sıfırıncı derece tepkime grafiği

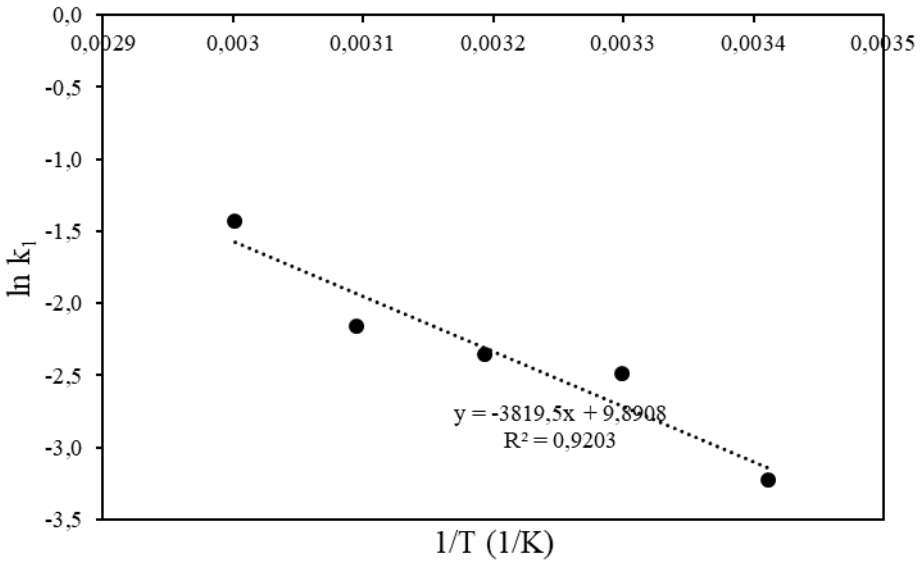


Şekil 6.8. CoB/MA katalizörünün birinci derece tepkime grafiği

Çizelge 6.8. CoB/MA katalizörünün sıfırıncı derece ve birinci derece hız sabitleri ve regresyon katsayıları

Sıcaklık (°C)	Sıfırıncı derece		Birinci derece	
	k_0 (mol/Ldk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0159	0,9898	0,0397	0,9660
30	0,0314	0,9609	0,0833	0,9818
40	0,0370	0,9865	0,0951	0,8823
50	0,0546	0,9446	0,1155	0,9930
60	0,0876	0,9049	0,2386	0,9970

CoB/MA katalizörü için birinci derece tepkimeye göre belirlenen regresyon katsayıları, sıfırıncı derece tepkimeye göre daha yüksek olduğundan deneysel verilere daha uygundur. Bu sonuç, hidroliz tepkimesinin birinci dereceden tepkimeye uygun olduğunu gösterdi (Şekil 6.7- 6.8, Çizelge 6.8)



Şekil 6.9. CoB/MA katalizörünün 1/T-ln k_1 grafiği

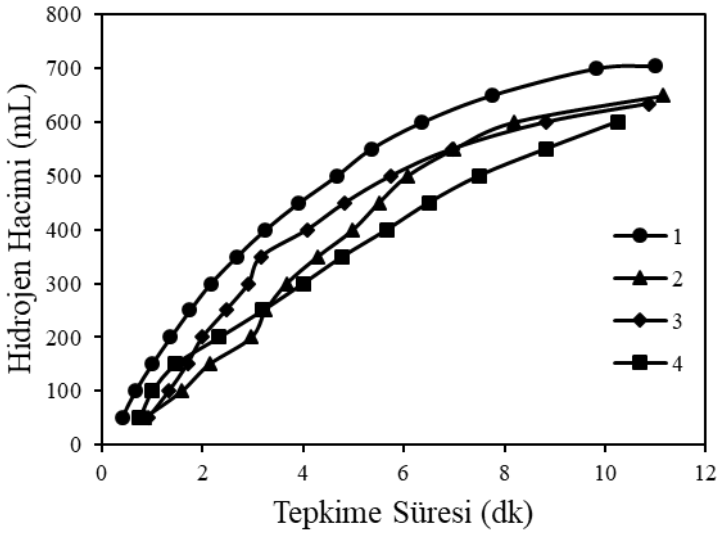
CoB/MA katalizörü için 1/T – $\ln k_1$ grafiğindeki doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 31,75 kJ / mol olarak belirlendi.

6.2.7. CoB/MA katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

CoB/MA katalizörünün tekrar kullanılabilirliği dört döngü ile araştırıldı. Sonuçlar Çizelge 6.9'da ve Şekil 6.10'da verildi.

Çizelge 6.9. CoB / MA katalizörünün tekrar kullanım deneylerinin sonuçları

Kullanım Sayısı	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
1	10,98	705	91,34	1281,20
2	11,15	649	85,19	1166,46
3	10,87	634	82,76	1139,52
4	11,08	600	78,41	1063,56



Şekil 6.10. CoB/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayısının hidrojen üretim hacmine etkisi (indirgeme oranı: 3:1 BH_4^-/Co, metal yükleme oranı: %15, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, katalizör miktarı: 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi: %2,5, tepkime sıcaklığı: 50°C)

Katalizörün kullanım sayısı arttıkça tepkime süresi hemen hemen sabit kaldı. Tepkime son hızı birinci kullanım sayısında 1281,20 mL/g_{kat}dk, ikincide 1166,46 mL/g_{kat}dk, üçüncüde 1139,52 mL/g_{kat}dk ve dördüncüde 1063,56 mL/g_{kat}dk'dır. CoB/MA katalizörünün birinci kullanım sayısında elde edilen aktivitenin ikincide %91'ini, üçüncüde %89'unu ve dördüncü de % 83'ünü koruduğu belirlendi (Çizelge 6.9, Şekil 6.10).

6.3. CoO/MA Katalizörü ile Hidroliz Sonuçları

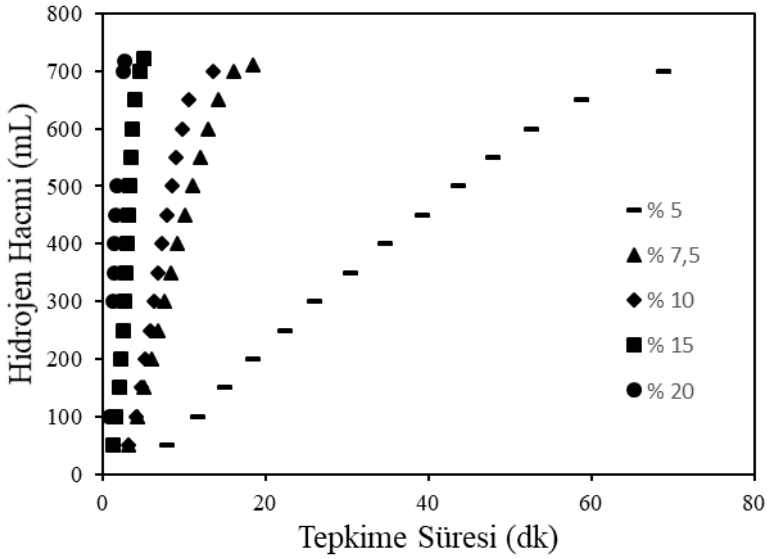
CoB/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneylerinde metal yükleme oranı, kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi, sodyum hidroksit derişimi, katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisi araştırıldı.

6.3.1. Metal yükleme oranının etkisi

CoO/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde metal yükleme oranının etkisi %5,0, %7,5, %10, %15 ve %20 metal yükleme oranlarında incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.10 ve Şekil 6.11'de verildi.

Çizelge 6.10. Farklı kobalt yükleme oranlarında CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

Metal Yükleme Oranı (%)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
5,0	68,83	700	91,41	223,64
7,5	18,50	710	91,62	910,82
10,0	13,50	700	94,49	1151,73
15,0	5,00	721	94,56	4254,46
20,0	2,73	718	94,51	6556,00



Şekil 6.11. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde kobalt yükleme oranının hidrojen üretim hacmine etkisi (kalsinasyon sıcaklığı: 600°C, kalsinasyon süresi: 60 dk, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, katalizör miktarı: 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi: %2,5, tepkime sıcaklığı: 50°C)

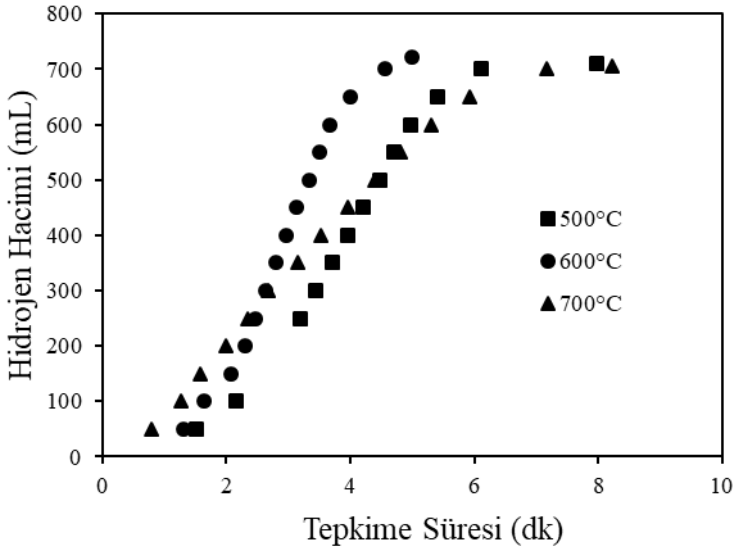
Metal yükleme oranının %5'den %20'ye artması ile tepkime süresi %80 oranında azaldı ve buna bağlı olarak tepkime hızı 223,64 mL/g_{kat}.dk'dan 6556 mL/g_{kat}.dk'ya arttı (Çizelge 6.10 ve Şekil 6.11).

6.3.2. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi

CoO/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde kalsinasyon sıcaklığının etkisi 500 °C, 600 °C ve 700 °C kalsinasyon sıcaklıklarında incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.11 ve Şekil 6.12'de verildi.

Çizelge 6.11. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
500	7,97	710	92,31	2799,00
600	5,00	721	94,56	4254,46
700	8,23	706	92,41	2200,82



Şekil 6.12. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde kalsinasyon sıcaklığının hidrojen üretim hacmine etkisi (kalsinasyon süresi: 60 dk, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, katalizör miktarı: 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi: %2,5, tepkime sıcaklığı: 50°C)

CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneylerinde kalsinasyon sıcaklığının etkisi incelendiğinde (Çizelge 6.11 ve Şekil 6.12), kalsinasyon sıcaklığının 500 °C'den 600 °C sıcaklığa artışıyla hidrojen hacmi arttı ve tepkime süresi kısaldı. En yüksek hidrojen üretim hızına 600 °C kalsinasyon sıcaklığında 4254,46 $mL/g_{kat}.dk$ ile ulaşıldı. 600°C kalsinasyon sıcaklığında hazırlanan katalizörün daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olması ve kobalt türlerinin katalizör yüzeyinde daha çok homojen olarak dağılması bu sonuca neden olabilir (Bkz. Çizelge 6.20 ve Şekil 6.40c - 6.43c). Kalsinasyon sıcaklığının 600 °C'den 700

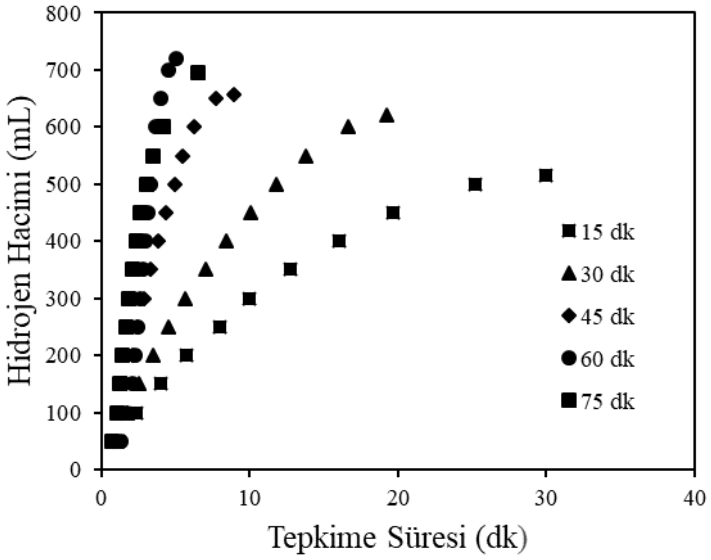
°C'ye artması ile hidrojen miktarı azaldı ve tepkime süresi uzadı. Bu sonuca yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında sinterleşme nedeniyle aktif merkezlerin azalması yol açabilir (Abu-Zied ve Alamry, 2019).

6.3.3. Kalsinasyon süresinin etkisi

CoO/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde kalsinasyon süresinin etkisi 15 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk ve 75 dk kalsinasyon sürelerinde incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.12 ve Şekil 6.13'de verildi.

Çizelge 6.12. Farklı kalsinasyon sürelerinde CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

Kalsinasyon Süresi (dk)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
15	30,00	515	70,29	462,51
30	19,23	620	81,51	782,25
45	8,92	658	86,06	1802,96
60	5,00	721	94,56	4254,46
75	6,48	696	91,10	3255,25



Şekil 6.13. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde kalsinasyon süresinin hidrojen üretim hacmine etkisi (kalsinasyon sıcaklığı: 600°C, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, katalizör miktarı: 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi: %2,5, tepkime sıcaklığı: 50°C)

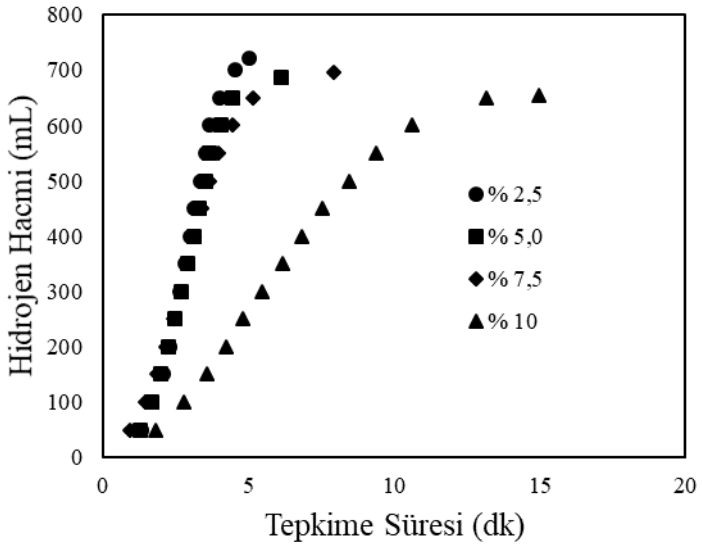
CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneylerinde kalsinasyon süresinin etkisi incelendiğinde (Çizelge 6.12 ve Şekil 6.13), 60 dk kalsinasyon süresinde en yüksek hidrojen üretim verimi ve en yüksek tepkime hızı elde edildi.

6.3.4. Sodyum hidroksit derişiminin etkisi

CoO/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde sodyum hidroksit derişiminin etkisi %2,5, %5,0, %7,5 ve %10 derişimlerinde incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.13 ve Şekil 6.14'da verildi.

Çizelge 6.13. Farklı sodyum hidroksit derişimlerinde CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

NaOH (%)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
2,5	5,00	721	94,56	4254,46
5,0	6,13	687	90,50	3602,98
7,5	7,90	696	90,96	2817,16
10,0	14,95	655	85,50	1084,73



Şekil 6.14. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde sodyum hidroksit derişiminin hidrojen üretim hacmine etkisi (kalsinasyon sıcaklığı: 600°C, kalsinasyon süresi: 60 dk, katalizör miktarı: 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi: %2,5, tepkime sıcaklığı: 50°C)

Sodyum hidroksit derişiminin %2,5'den %10'a artması ile hidrojen hacmi azalıp, tepkime süresi uzadığından hidrojen üretim verimi %94,56'dan %85,50'ye tepkime hızı da 4254,46 $mL/g_{kat}.dk$'dan 1084,73 $mL/g_{kat}.dk$'ya azaldı (Çizelge 6.13 ve Şekil 6.14). Sodyum hidroksit derişiminin artması ile ortamda fazla miktarda bulunan sodyum hidroksit, sodyum borhidrür hidroliz tepkimesinin yan ürünü olan sodyum metaboratın çözürlüğünü azaltarak

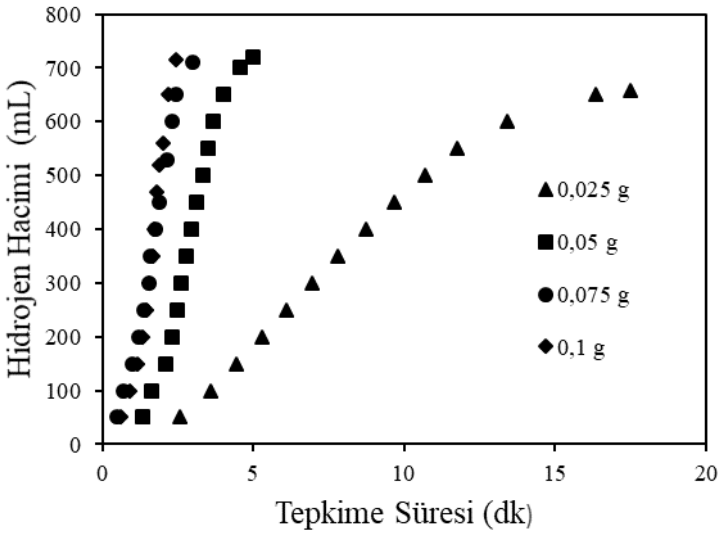
katalizörün aktif merkezlerini kaplamasına ve böylece hidrojen üretim hızını azaltmasına neden olmaktadır (Rakap vd., 2011; Baytar vd., 2021).

6.3.5. Katalizör miktarının etkisi

CoO/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde katalizör miktarının etkisi 0,025 g, 0,05 g, 0,075 g ve 0,1 g katalizör miktarlarında incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.14 ve Şekil 6.15'de verildi.

Çizelge 6.14. Farklı katalizör miktarlarında CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

Katalizör Miktarı (gr)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
0,025	18,5	657	86,03	1770,19
0,050	5,00	721	94,56	4254,46
0,075	3,00	710	93,1593	4517,45
0,100	2,45	715	93,7404	4523,71



Şekil 6.15. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim hacmine etkisi (kalsinasyon sıcaklığı: 600°C, kalsinasyon süresi: 60 dk, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, sodyum borhidrür derişimi: %2,5, tepkime sıcaklığı: 50°C)

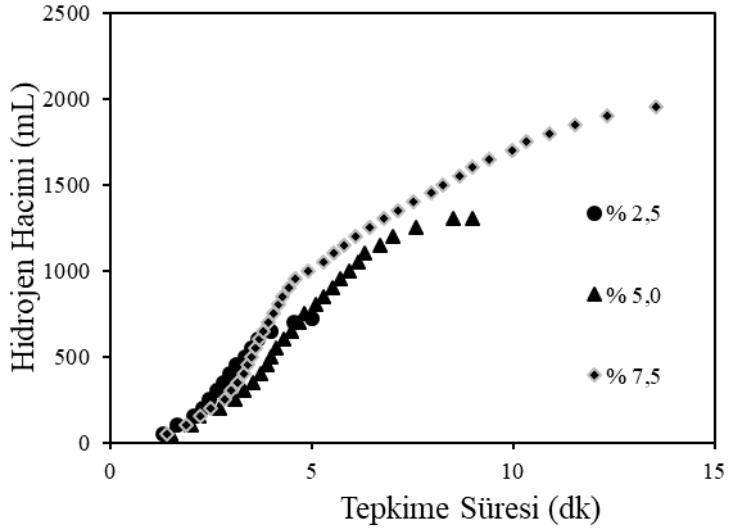
0,025 g'dan 0,1 g'a katalizör miktarının artışıyla hidrojen hacmi arttı ve tepkime süresi kısaldı. Sonuçta, tepkime hızı 1770,19 mL/g_{kat}.dk'dan 4523,71 mL/$g_{kat.}$.dk'ya arttı (Çizelge 6.14 ve Şekil 6.15). Katalizör miktarı arttıkça, aktif merkez sayısı da artacağından hidrojen üretim hızı da yükseldi.

6.3.6. Sodyum borhidrür derişiminin etkisi

CoO/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde sodyum borhidrür derişiminin etkisi %2,5, %5,0, ve %7,5 derişimlerinde incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.15 ve Şekil 6.16'de verildi.

Çizelge 6.15. Farklı sodyum borhidrür derişimlerinde CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

$NaBH_4$ Derişimi (%)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
2,5	5,00	721	94,56	4254,46
5,0	9,00	1307	85,47	4299,81
7,5	13,533	1950	85,32	4567,42



Şekil 6.16. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde sodyum borhidrür derişiminin hidrojen üretim hacmine etkisi (kalsinasyon sıcaklığı: 600°C, kalsinasyon süresi: 60 dk, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, katalizör miktarı: 0,05 g, tepkime sıcaklığı: 50°C)

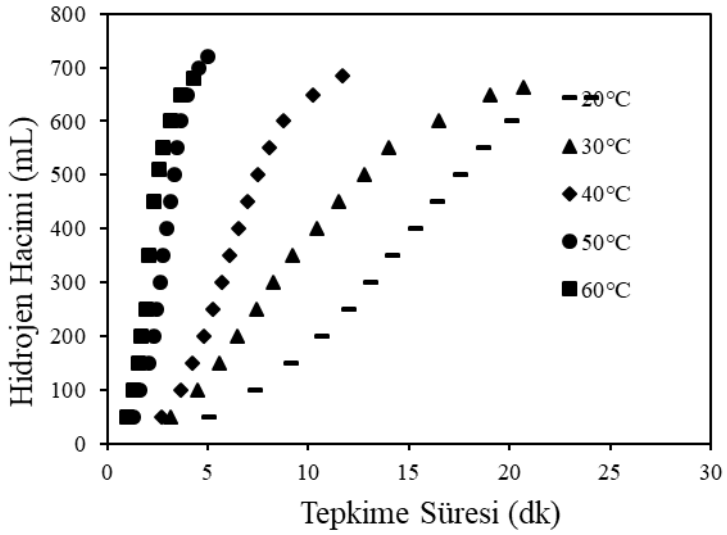
Sodyum borhidrür derişiminin %2,5'dan %7,5'e yükselmesiyle üretilmesi gereken teorik hidrojen miktarı da yükseleceğinden hidrojen hacmi 721 mL'den 1950 mL'ye arttı. Diğer yandan tepkime hızı, tepkime süresi uzadığından 4254,47 $mL/g_{kat}.dk$'dan 4567,42 $mL/g_{kat}.dk$'ya biraz arttı (Çizelge 6.15 ve Şekil 6.16). Bu sonuç, hidroliz tepkimesinin kinetiğinin bu derişim aralığında derişimden bağımsız olduğunu ve böylece sıfırıncı dereceden bir tepkime olduğunu gösterdi.

6.3.7. Tepkime sıcaklığının etkisi

CoO/MA katalizörü için hidroliz deneylerinde tepkime sıcaklığının etkisi 20 ºC, 30 ºC, 40 ºC, 50 ºC ve 60ºC sıcaklıklarında incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.16 ve Şekil 6.17'de verildi.

Çizelge 6.16. Farklı tepkime sıcaklıklarında CoO/MA katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

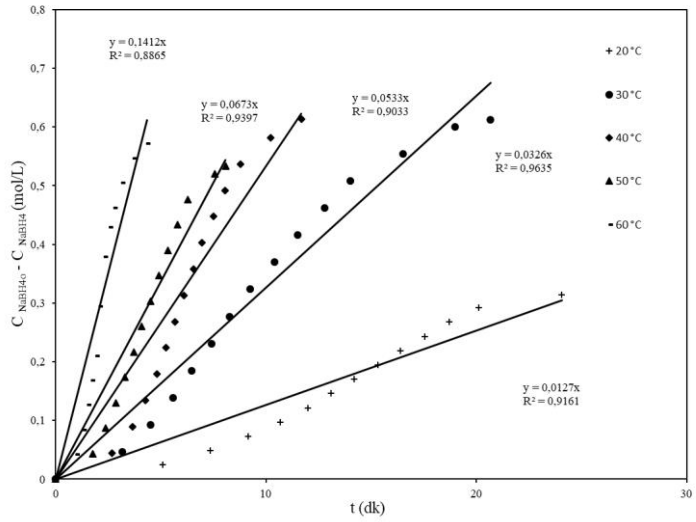
Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
20	24,06	635	91,77	939,38
30	20,67	663	92,54	1149,25
40	11,68	685	92,78	2400,00
50	5,00	721	94,56	4254,46
60	4,33	680	86,09	4471,36



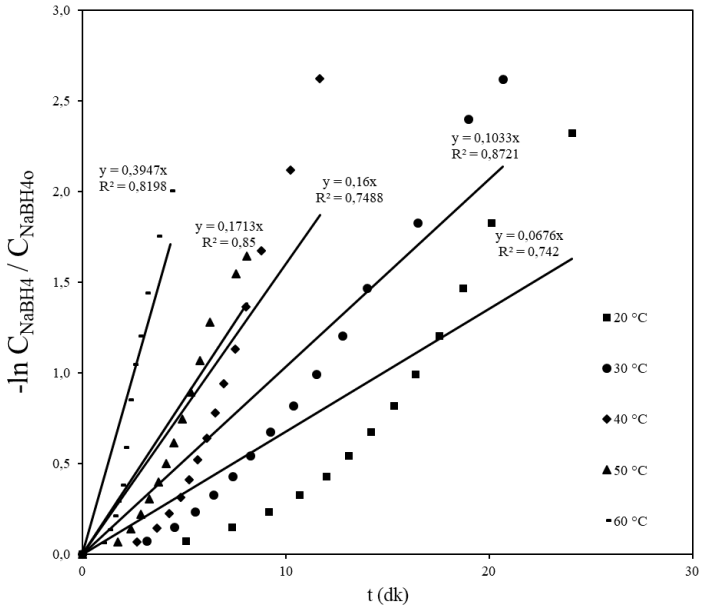
Şekil 6.17. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim hacmine etkisi (kalsinasyon sıcaklığı: 600°C, kalsinasyon süresi: 60 dk, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, katalizör miktarı: 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi: %2,5)

Tepkime sıcaklığının 20 ºC'den 60ºC'ye artması ile hidrojen hacmi arttı ve tepkime süresi azaldı. Sonuçta tepkime hızı 939,38 mL/g_{kat}.dk'dan 4471,36 mL/g_{kat}.dk'ya arttı (Çizelge 6.16 ve Şekil 6.17).

CoO/MA katalizörü kullanıldığında hidroliz tepkimesinin sıfırıncı dereceden ve birinci dereceden tepkimeye uyup uymadığı araştırıldı. Farklı sıcaklıklar için t ye karşı C_{NaBH4o} - C_{NaBH4} değerleri (Denklem 3.3) ve t'ye karşı -ln C_{NaBH4}/C_{NaBH4o} (Denklem 3.5) değerleri grafiğe geçirilerek sırasıyla sıfırıncı dereceden tepkime ve birinci dereceden tepkime grafikleri Şekil 6.18 ve Şekil 6.19'da verildi. Çizilen doğruların eğimlerinden sıfırıncı derece ve birinci derece hız sabitleri ve regresyon katsayıları belirlendi. Sonuçlar Çizelge 6.17'de verildi.



Şekil 6.18. CoO /MA katalizörünün sıfırıncı derece tepkime grafiği



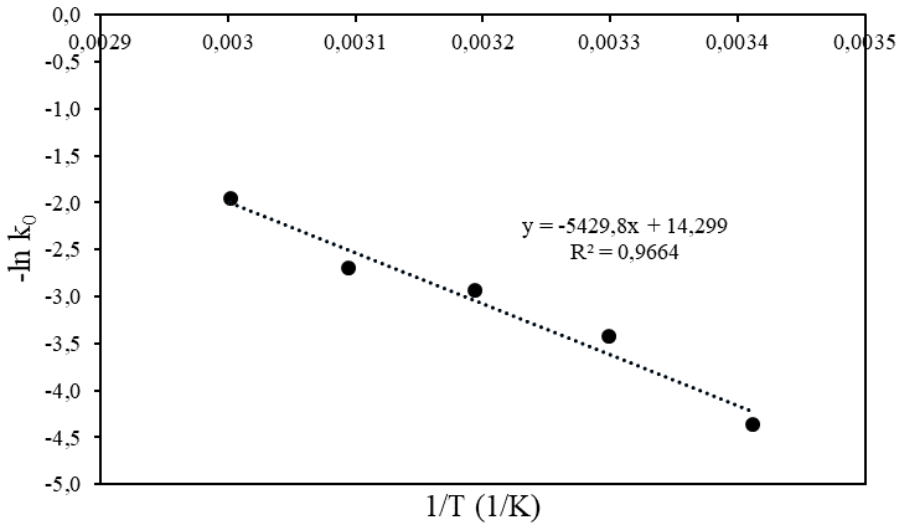
Şekil 6.19. CoO /MA katalizörünün birinci derece tepkime grafiği

Çizelge 6.17. CoO /MA katalizörünün hidroliz tepkimesinin sıfırıncı ve birinci derece hız sabitleri ve regresyon katsayıları

Sıcaklık (°C)	Sıfırıncı derece		Birinci derece	
	k_0 (mol/Ldk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0127	0,9161	0,0676	0,7420
30	0,0326	0,9635	0,1033	0,8721
40	0,0533	0,9033	0,1600	0,7488
50	0,0673	0,9397	0,1713	0,8500
60	0,1412	0,8865	0,3947	0,8198

CoO/MA katalizörü için sıfırıncı derece tepkimeye göre belirlenen regresyon katsayıları, birinci derece tepkimeye göre daha yüksek olduğundan deneysel verilere daha uygundur. Bu sonuç, hidroliz tepkimesinin sıfırıncı dereceden tepkimeye uygun olduğunu gösterdi (Şekil 6.18-6.19, Çizelge 6.17).

CoO/MA ile sodyum borhidrür hidroliz tepkimesi için aktivasyon enerjisi, sıfırıncı derece tepkime hız sabiti değerleri Arrhenius denkleminde yerine konularak hesaplandı (Denklem 3.6). 1/T – ln k_0 grafiği Şekil 6.20'de verildi.



Şekil 6.20. CoO /MA katalizörünün 1/T-ln k_0 grafiği

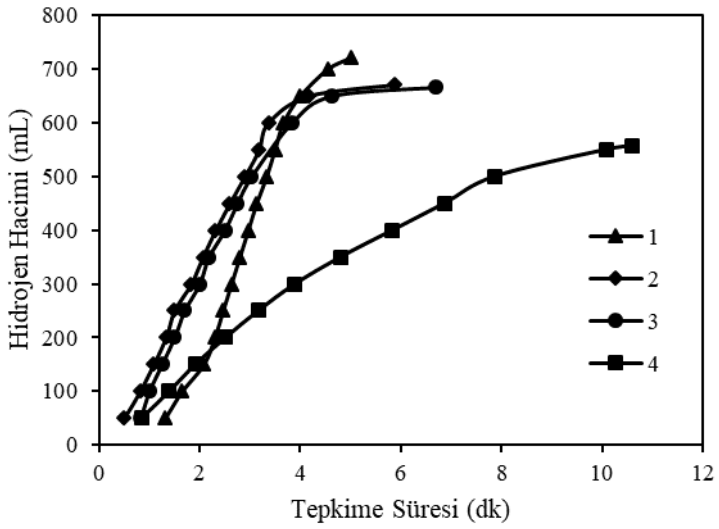
CoO /MA katalizörü için 1/T – lnk_0 grafiğinde bulunan doğrunun eğiminden 45,14 kJ / mol olarak aktivasyon enerjisi saptandı (Şekil 6.20). Belirlenen aktivasyon enerji değeri, karbon destekli CoB katalizörü (44,10 kJ/mol) (Xu vd., 2008a), aktif karbon destekli CoB (56,7 kJ/mol) (Baydaroğlu vd., 2014), cam karbon destekli CoB (47,32 kJ/mol) (Özdemir, 2015) ve Co_3O_4/karbon (52,4 kJ/mol) (Abu-Zied ve Alamry, 2019) katalizörleri için rapor edilen değerler ile uyumludur.

6.3.8. CoO/MA katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

CoO/MA katalizörünün tekrar kullanılabilirliği dört döngü ile araştırıldı. Sonuçlar Çizelge 6.18'de ve Şekil 6.21'de verildi.

Çizelge 6.18 CoO/MA katalizörünün tekrar kullanım deneylerinin sonuçları

Kullanım Sayısı	Tepkime Süresi (dk)	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı ($mL/g_{kat}.dk$)
1	5,00	721	94,56	2901,41
2	5,87	671	87,48	2158,02
3	6,70	666	87,25	1988,06
4	10,60	557	72,56	1034,39



Şekil 6.21. CoO/MA katalizörü ile sodyum borhidrür hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayısının hidrojen üretim hacmine etkisi (kalsinasyon sıcaklığı: 600°C, kalsinasyon süresi: 60 dk, sodyum hidroksit derişimi: %2,5, katalizör miktarı: 0,05 g, sodyum borhidrür derişimi:%2,5, tepkime sıcaklığı: 50°C)

Katalizörün kullanım sayısı arttıkça tepkime süresi birincide 5 dk iken dördüncüde 10,60 dk'ya ulaştı. Tepkime son hızı birinci kullanım sayısında 2901,41 $mL/g_{kat}dk$, ikincide 2158,02 $mL/g_{kat}dk$, üçüncüde 1988,06 $mL/g_{kat}dk$ ve dördüncüde 1034,39 $mL/g_{kat}dk$'dır. CoO/MA katalizörünün birinci kullanım sayısında elde edilen aktivitenin ikincisinde % 74, üçüncüsünde % 69 ve dördüncüsünde % 36'sını koruduğu belirlendi (Çizelge 6.18, Şekil 6.21).

6.4. Katalizörlerin Karakterizasyonları

MA, CoB/MA ve CoO/MA katalizörleri XRD, elementel, ICP-MS, BET, SEM-EDS, FTIR ve XPS analizleri ile karakterize edildi. Sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verildi.

6.4.1. Elementel analiz ve ICP-MS analiz sonuçları

MA destek maddesinin, %Co/MA, %15 CoB/MA (3 : 1 BH_4^-/ Co) ve %15 CoO / MA (600°C, 60 dk) katalizörlerinin elementel analiz ve ICP-MS analiz sonuçları Çizelge 6.19'da verildi.

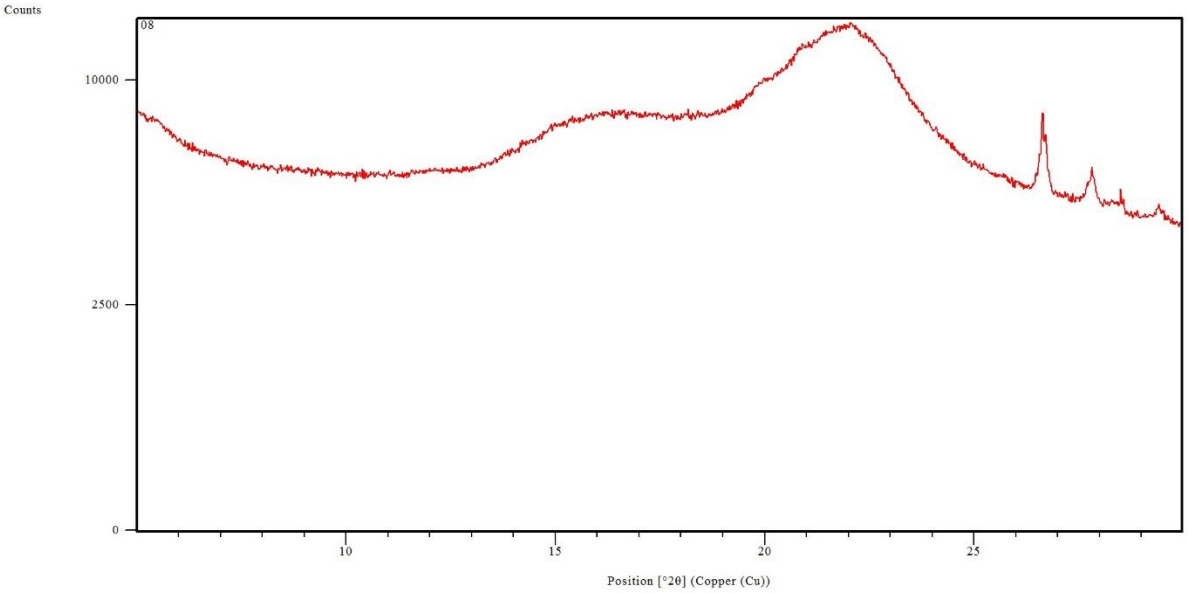
Çizelge 6.19. MA ve MA destekli katalizörlerin elementel analiz ve ICP-MS analiz sonuçları

Katalizör	C (% ağ.)	H (% ağ.)	N (% ağ.)	S (% ağ.)	B (ppb)	Co (ppb)
MA	38,70	5,31	0,56	0,43	-	-
%15 Co/MA	22,40	4,54	0,35	0,34	-	-
%15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/Co)	18,80	3,66	0,23	0,24	39,13	161,06
%15 CoO / MA (600°C, 60 dk)	6,39	0,54	-	0,68	-	414,72

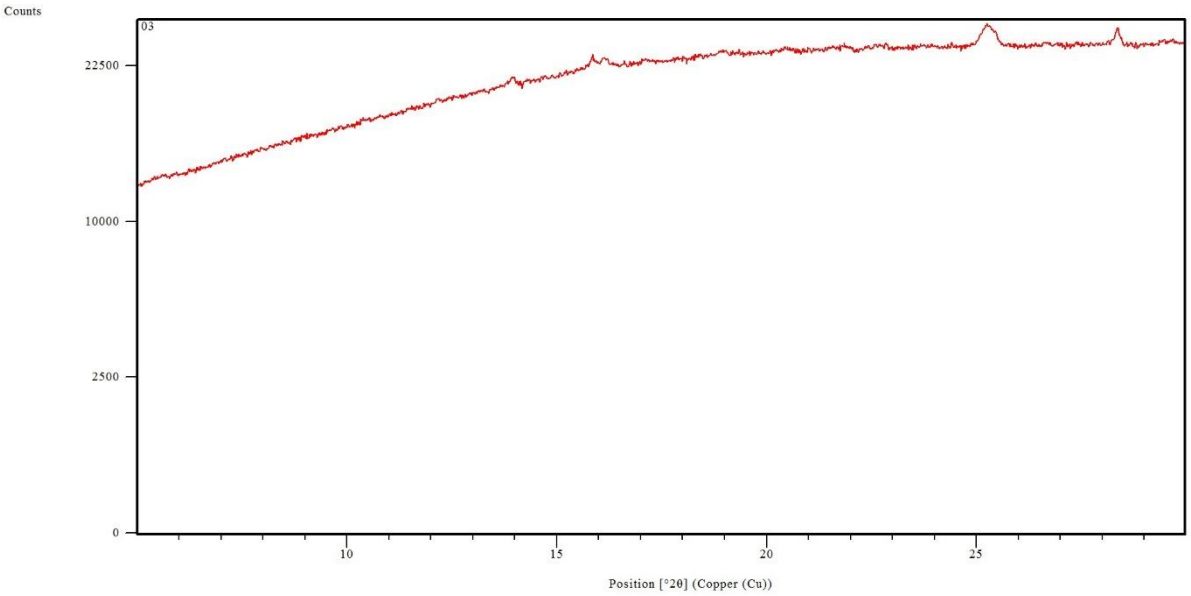
Elementel analiz sonucu MA desteğinin %38,70 karbon, %5,31 hidrojen, %55 oksijen, %0,56 azot ve %0,43 kükürt içeriğine sahip olduğu belirlendi. MA'nın H/C atom oranı 1,64'dür. Bu oran selülöz karekteristiği olan 1,67 H/C atom oranına yakın olduğundan selülöz yapısındadır (Tsai vd., 1998). %15 Co/MA, %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/ Co) ve %15 CoO / MA (600°C, 60 dk) katalizör örneklerinde kobalt yüklemesi, indirgeme ve kalsinasyon işlemleri ile sırasıyla azalan karbon içeriği ile selülözik yapı da giderek azaldı. ICP-MS analizi sonucu CoB/MA katalizörü için B/Co atom oranı 1,32 olarak belirlendi (Çizelge 6.19).

6.4.2. XRD analiz sonuçları

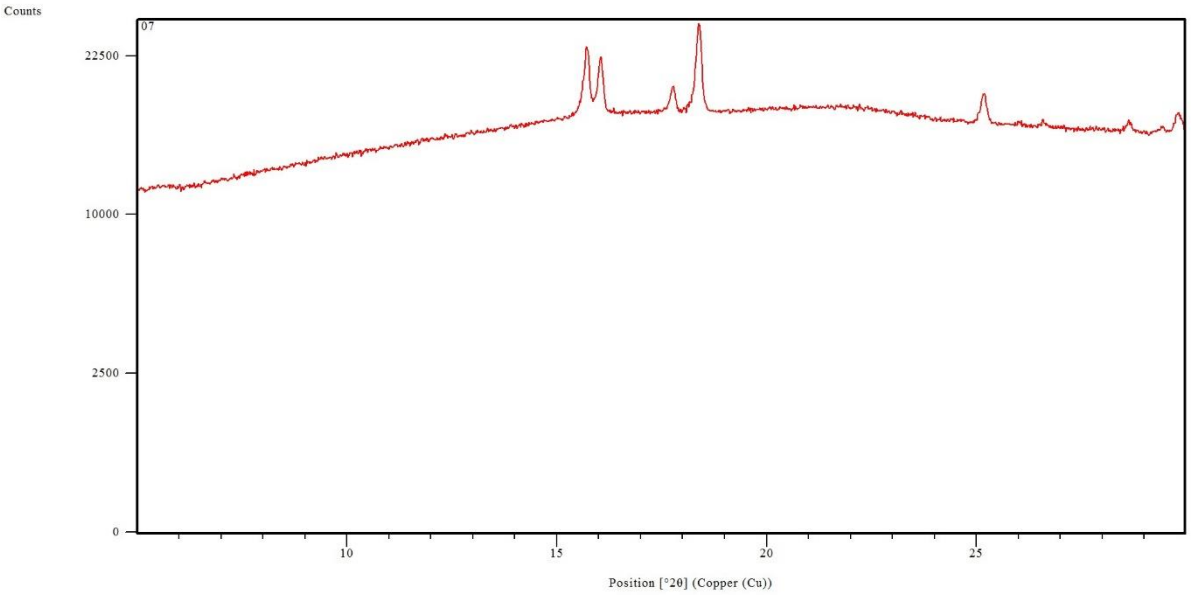
MA destek maddesinin, %15 Co/MA örneğinin, %15 CoB/MA (3 : 1 BH_4^-/ Co), %15 CoO / MA (500°C, 60 dk), %15 CoO / MA (600°C, 60 dk) ve %15 CoO / MA (700°C, 60 dk) katalizörlerinin XRD desenleri Şekil 6.22-6.27'de verildi.



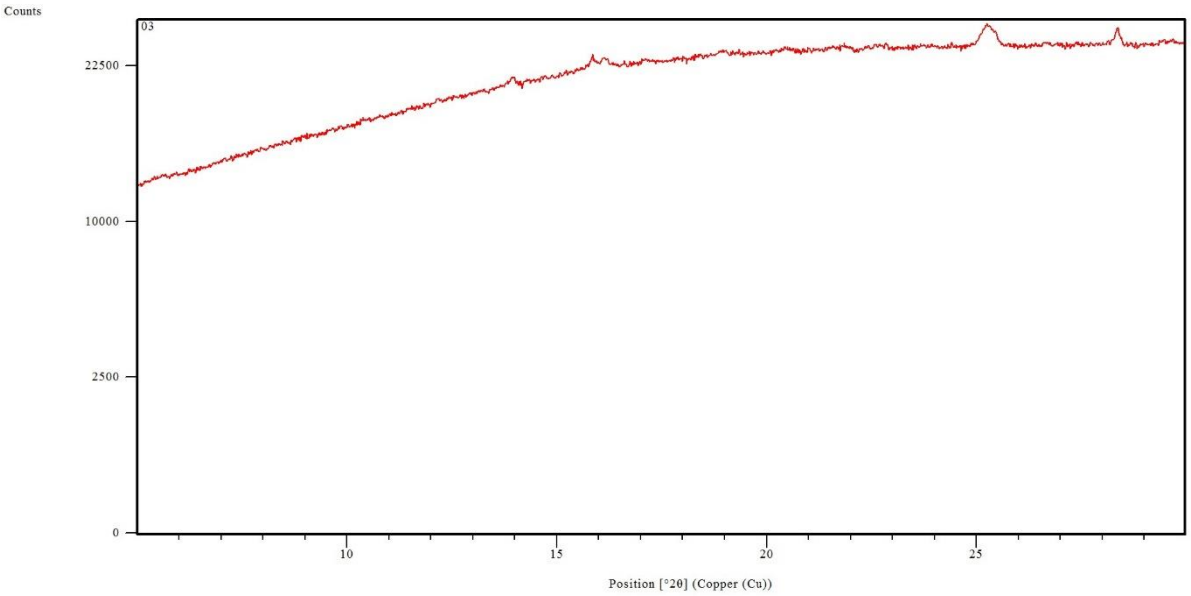
Şekil 6.22. MA destek maddesinin XRD kırınım deseni



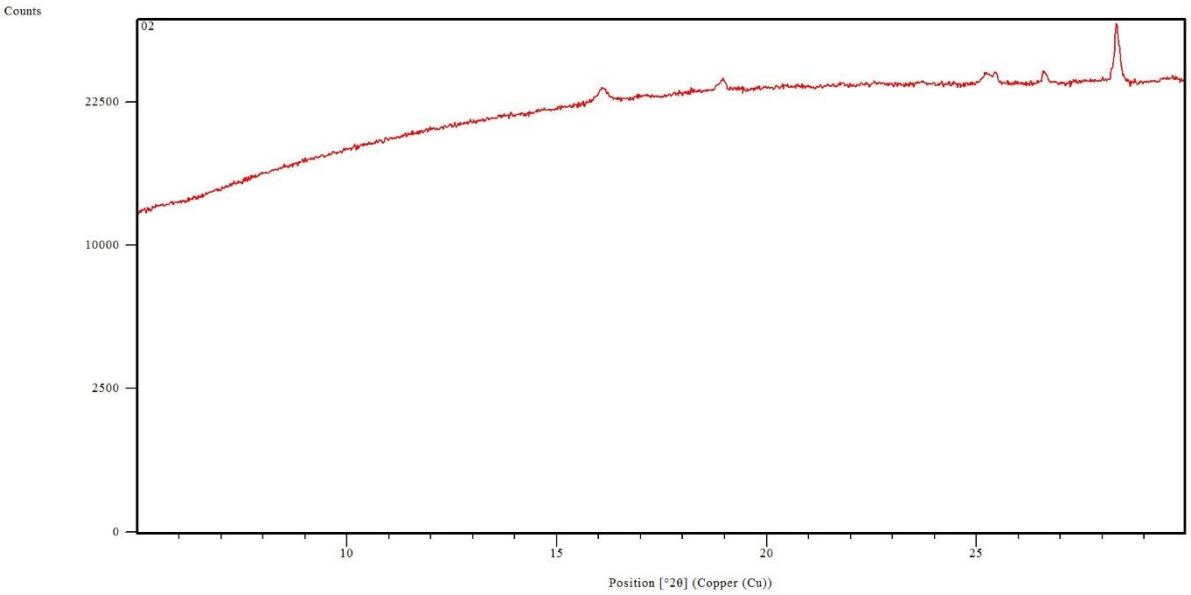
Şekil 6.23. %15 CoB/MA katalizörünün XRD kırınım deseni



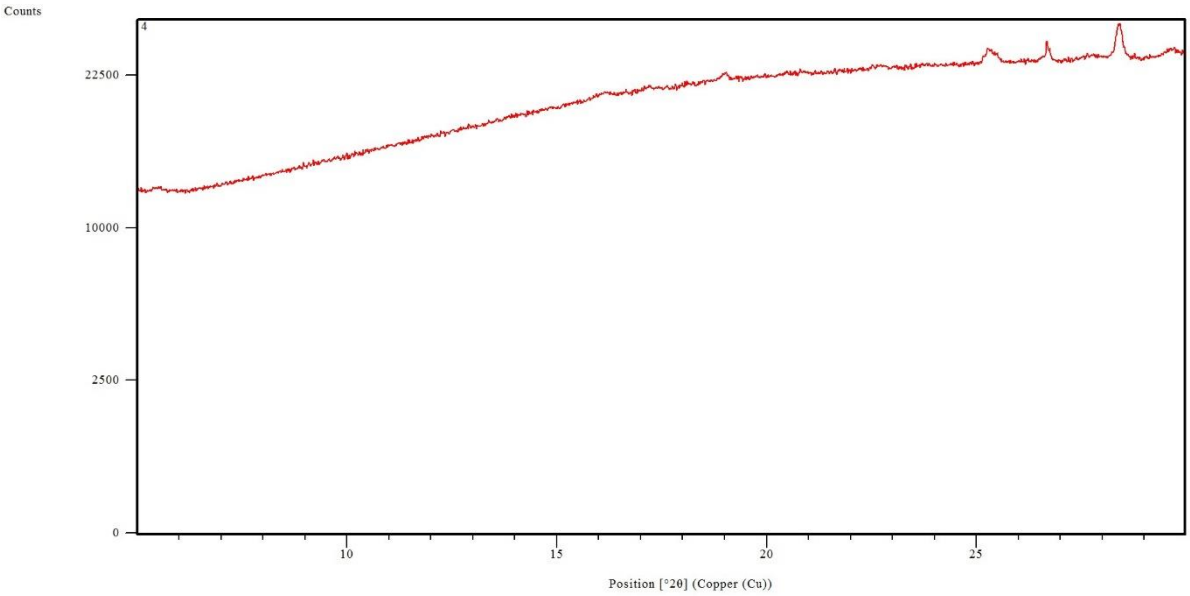
Şekil 6.24. %15 CoB / MA katalizörünün XRD kırınım deseni



Şekil 6.25. %15 CoO / MA (500°C, 60 dk) katalizörünün XRD kırınım deseni



Şekil 6.26. %15 CoO / MA (600°C, 60 dk) katalizörünün XRD kırınım deseni

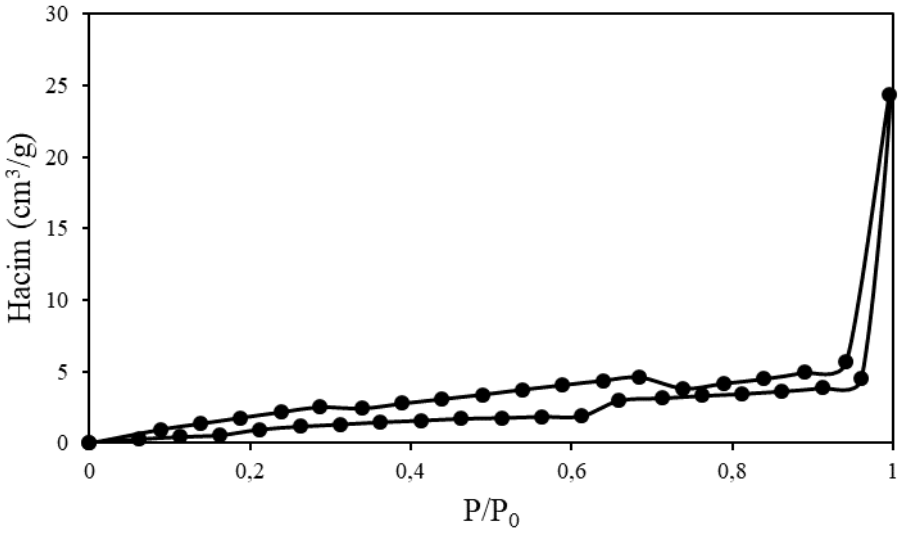


Şekil 6.27. %15 CoO / MA (700°C, 60 dk) katalizörünün XRD kırınım deseni

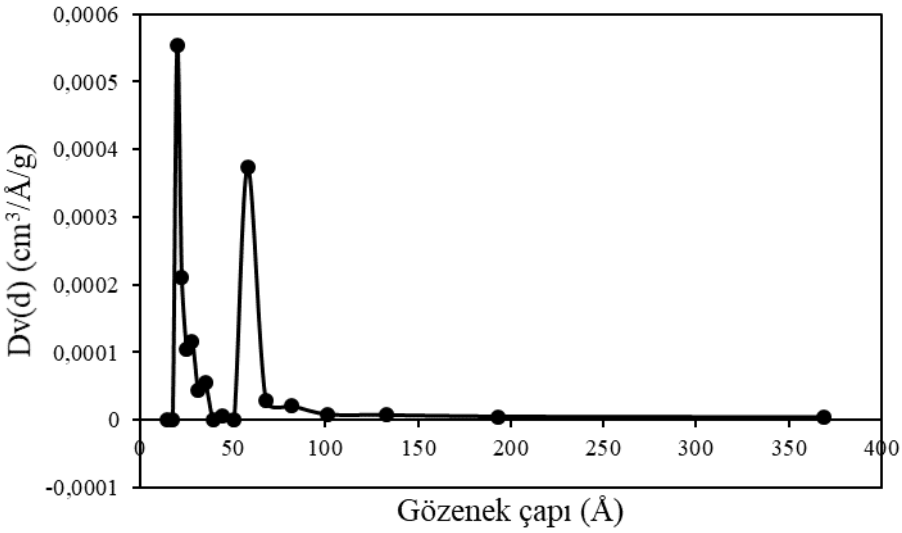
Tüm örneklerin XRD kırınım desenlerinde 2Ɵ'nın yaklaşık 14°, 15°,16° ve 22°'de selülozik yapı, 25°, 26° ve 27°'de karbon yapı ve 28°'de silika gözlendi. MA destek maddesi dışındaki tüm örneklerde 17°, 18° ve 19°'de Co ile ilgili pikler belirlendi (Şekil 6.22-6.27).

6.4.3. BET analiz sonuçları

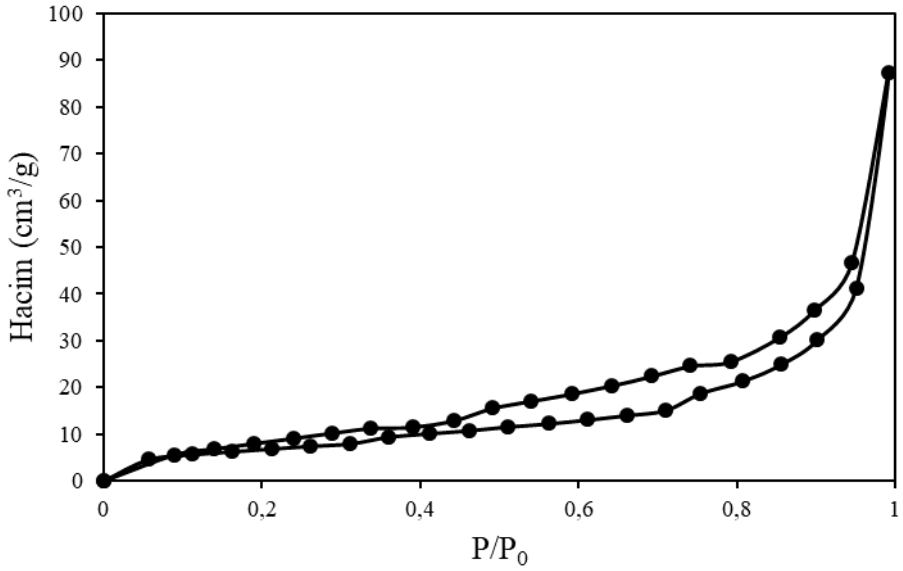
MA destek maddesinin, %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/Co), %15 CoO/MA (500°C, 60 dk), %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) ve %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri Şekil 6.28-6.37'de ve BET yüzey alanı ve gözenek özellikleri ise Çizelge 6.21'de verildi.



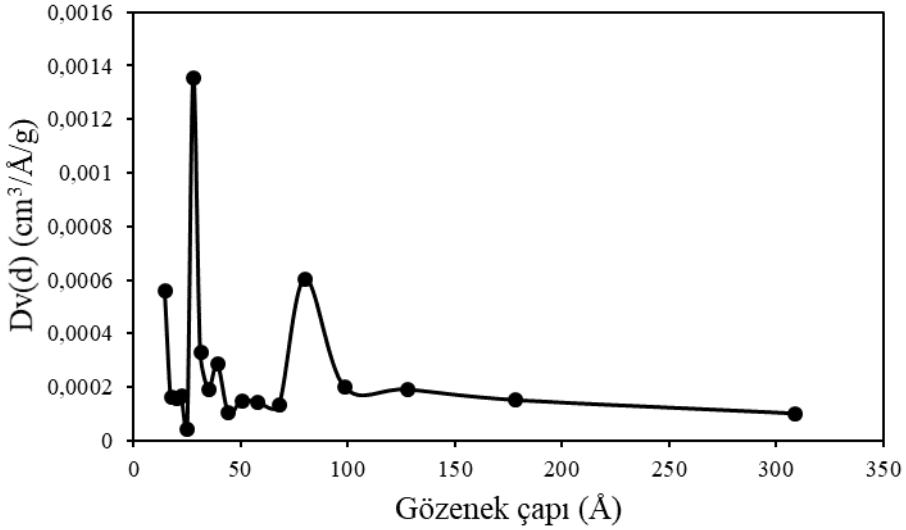
Şekil 6.28. MA destek maddesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



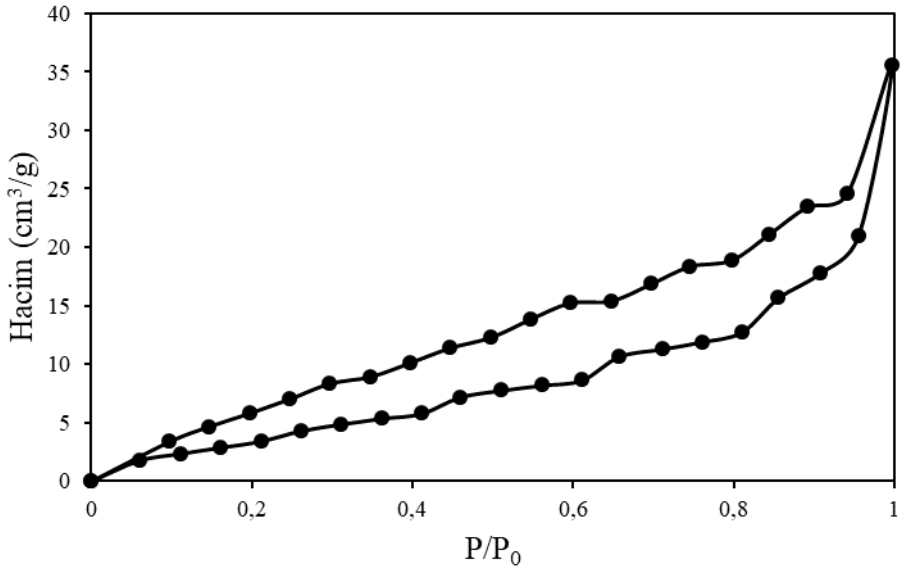
Şekil 6.29. MA destek maddesinin gözenek boyut dağılımı



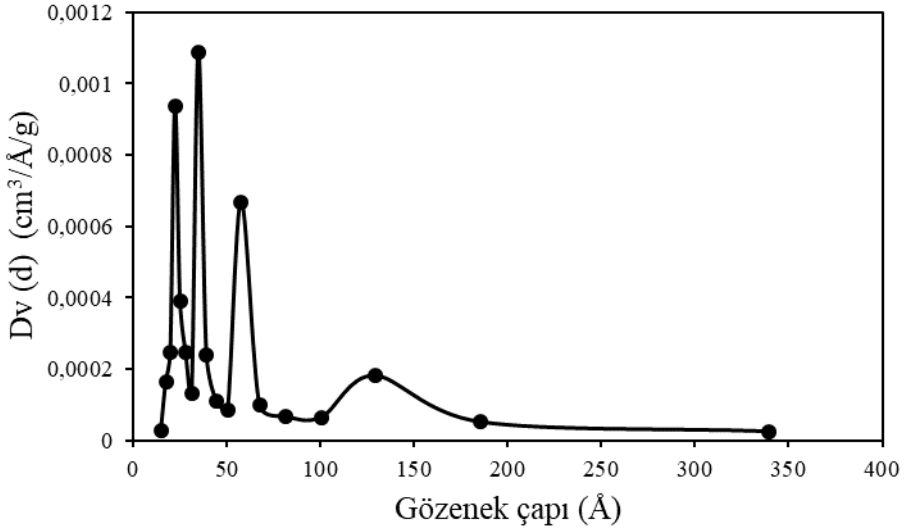
Şekil 6.30. %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/ Co) katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



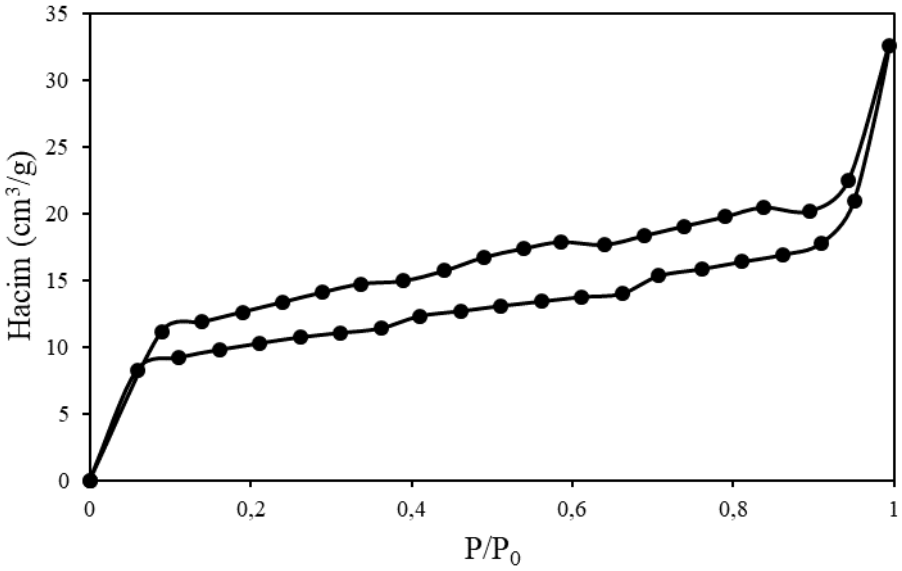
Şekil 6.31. %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/ Co) katalizörünün gözenek boyut dağılımı



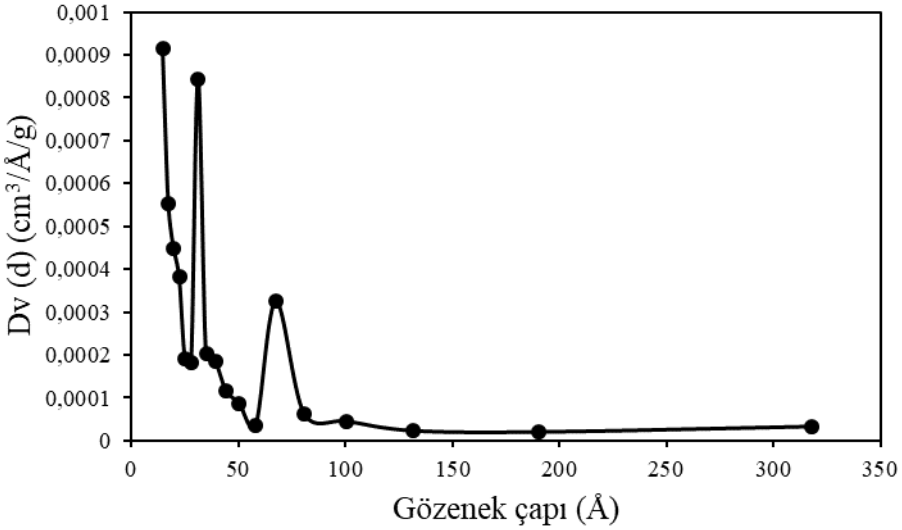
Şekil 6.32. %15 CoO/MA (500°C, 60 dk) katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



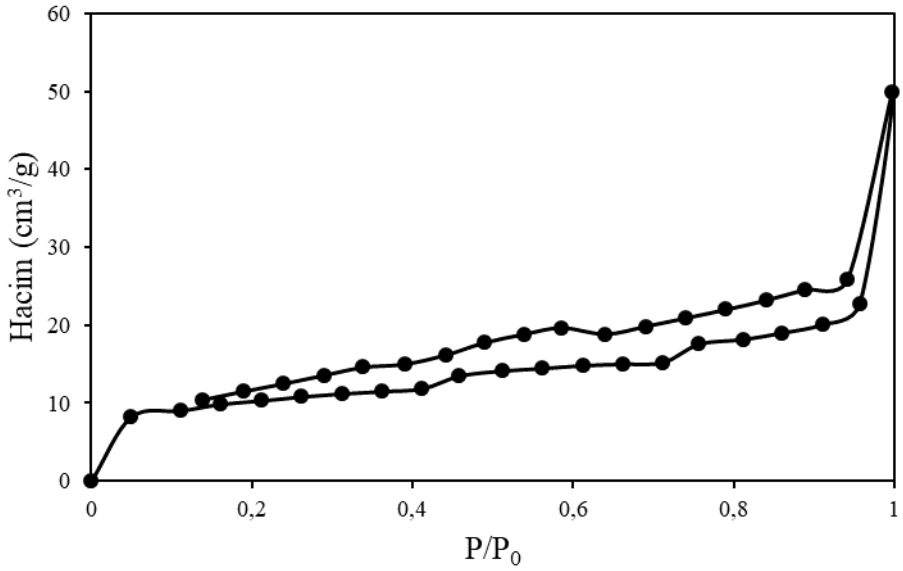
Şekil 6.33. %15 CoO/MA (500°C, 60 dk) katalizörünün gözenek boyut dağılımı



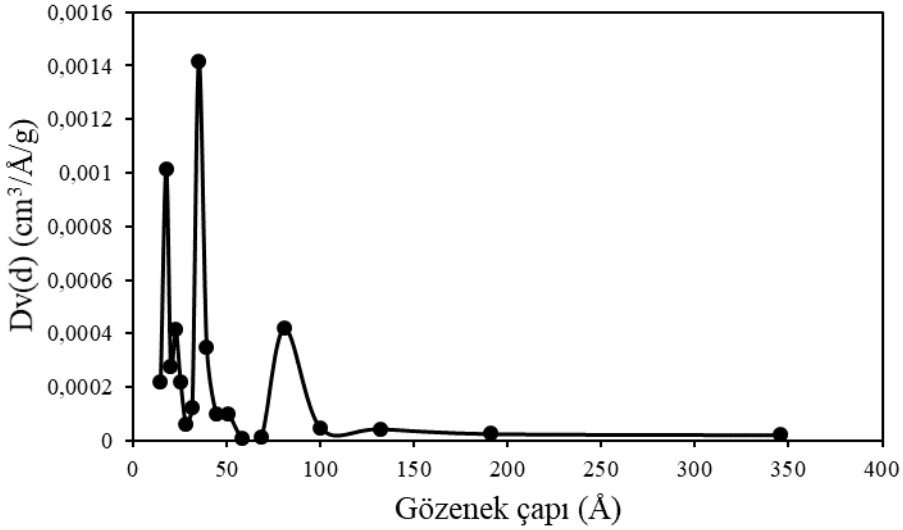
Şekil 6.34. %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 6.35. %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün gözenek boyut dağılımı



Şekil 6.36. %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 6.37. %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörünün gözenek boyut dağılımı

Çizelge 6.20. Mısır atık ve mısır atık destekli katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek özellikleri

Katalizör	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	Ortalama gözenek çapı (Å)
M.A	7,80	0,0024	0,0413	19,40
%15 CoB/MA (3:1 BH_4-/ Co)	25,20	0,0129	0,1413	32,81
%15 CoB/MA (500°C, 60 dk)	14,50	0,0075	0,0630	29,66
%15 CoB/MA (600°C, 60 dk)	35,79	0,0176	0,0444	19,38
%15 CoB/MA (700°C, 60 dk)	35,15	0,0174	0,0347	36,19

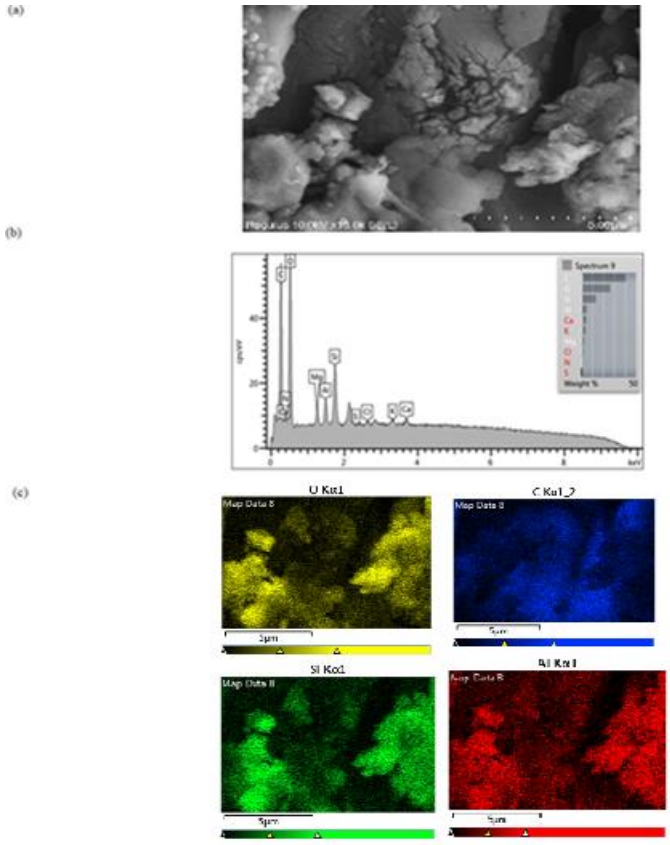
MA destek maddesinin, %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/Co), %15 CoO/MA (500°C, 60 dk), %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) ve %15 CoO/MA (700°C, 60dk) katalizörlerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri incelendiğinde IUPAC sınıflandırmasına göre IV. Tür izoterme uyduğu belirlendi. Tüm izoterm grafiklerinde P/P_0'ın yaklaşık 0,09 değerine kadar mikro gözeneklerin dolduğu ve bu bağıl basınç değerinden sonra kapiler yoğuşmayı işaret eden histerisis gözlendi. Bu sonuçlar destek ve katalizörlerin mezo gözenek yapıya sahip olduğunu gösterdi (Şekil 6.28, Şekil 6.30, Şekil 6.32, Şekil 6.34, Şekil 6.36).

MA destek maddesinin, %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/Co), %15 CoO/MA (500°C, 60 dk), %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) ve %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörlerinin BET spesifik yüzey alanları sırasıyla 7,80 m^2/g, 25,20 m^2/g, 14,50 m^2/g, 35,79 m^2/g ve 35,15 m^2/g olarak belirlendi. CoB/MA katalizörünün yüzey alanı MA destek maddesine göre yaklaşık üç kat, arttı. CoO/MA katalizörlerinin yüzey alanı kalsinasyon sıcaklığının 500°C'den 600°C'ye artışı ile arttı ve bu sıcaklıktan sonra 700°C'de biraz azaldı. MA destek maddesine göre yüzey alanında artış yaklaşık 2 ile 4 kat olarak değişti (Çizelge 6.21). Bu durum katalizörlerin mikro gözenek hacim değerlerinin destek maddesinden daha büyük olmasının sonucudur. Ancak, katalizör yapısındaki mezo gözenek oranı mikro gözenek oranından

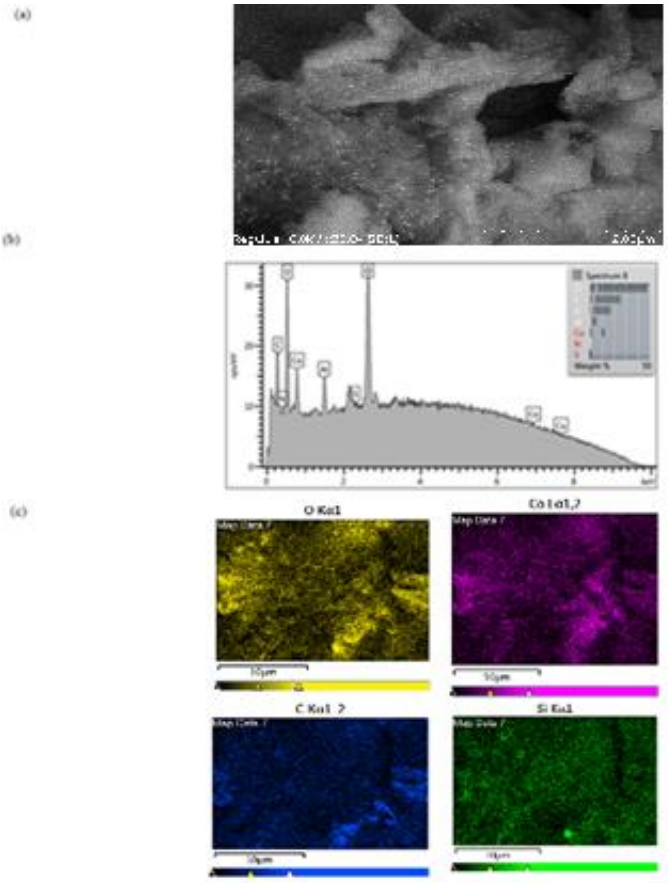
büyük olduğundan katalizörler mezo gözenek yapıya sahiptir. MA destek maddesinin, %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/Co), %15 CoO/MA (500°C, 60 dk), %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) ve %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörlerinin ortalama gözenek çapları sırasıyla 19,40 Å, 32,81 Å, 29,66 Å, 19,38 Å ve 36,19 Å olarak saptandı. Ortalama gözenek çapları yaklaşık olarak 20 Å ve 500 Å aralığında bulunduğundan mezo gözenek yapı gözlendi (Çizelge 6.20, Şekil 6.29, Şekil 6.31, Şekil 6.33, Şekil 6.35, Şekil 6.37).

6.4.4. SEM-EDS analiz sonuçları

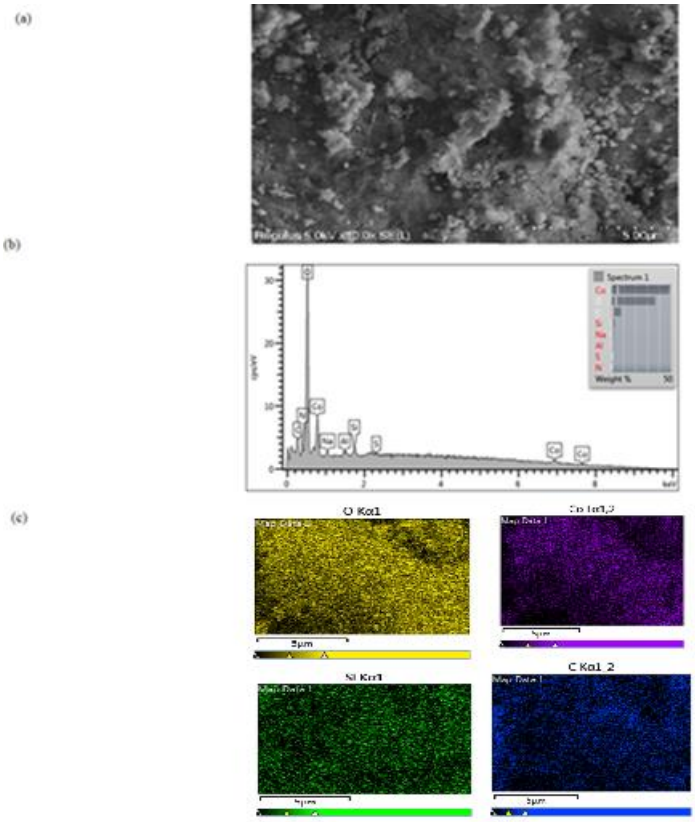
MA destek maddesinin, %15 Co/MA örneğinin, %15 CoB/MA (3 : 1 BH_4^-/ Co), %15 CoO/MA (500°C, 60 dk), %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) ve %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörlerinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları Şekil 6.38-6.43'de verildi.



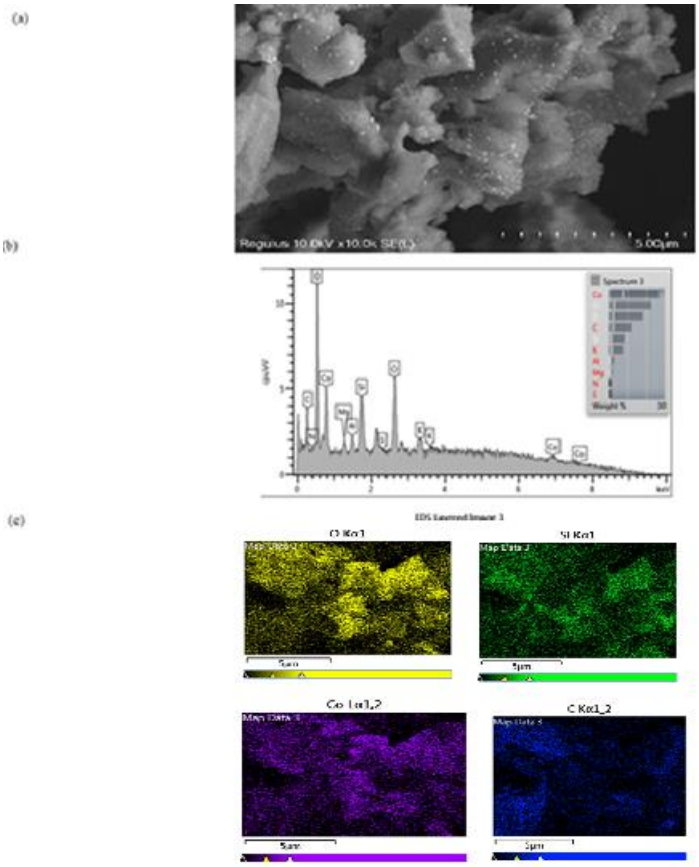
Şekil 6.38. MA destek maddesinin a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası



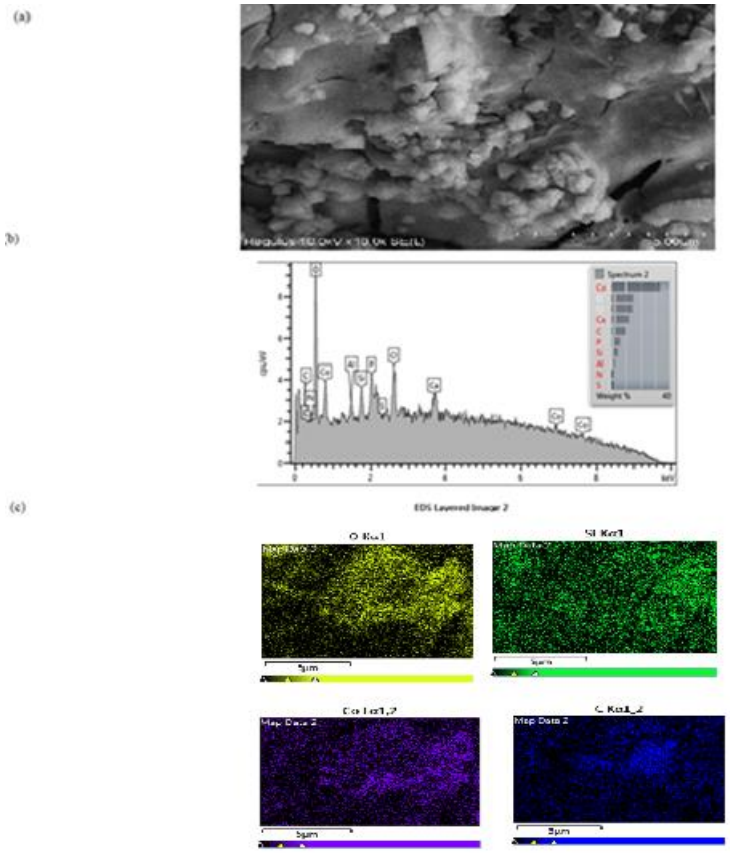
Şekil 6.39. %15 Co/MA örneğinin a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası



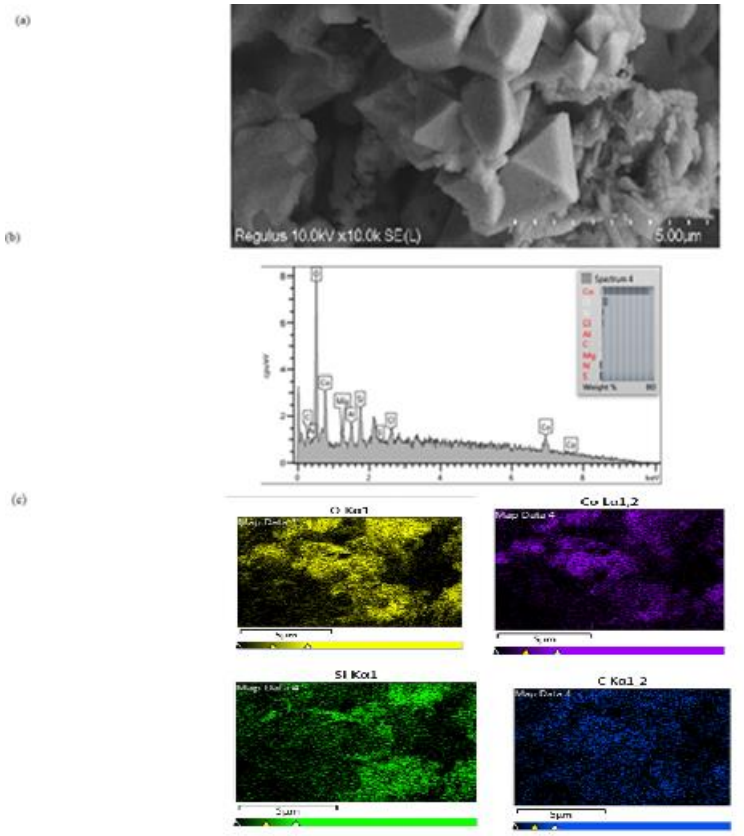
Şekil 6.40. %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/ Co) katalizörünün a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası



Şekil 6.41. %15 CoO/MA (500°C, 60 dk) katalizörünün a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası



Şekil 6.42. %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası



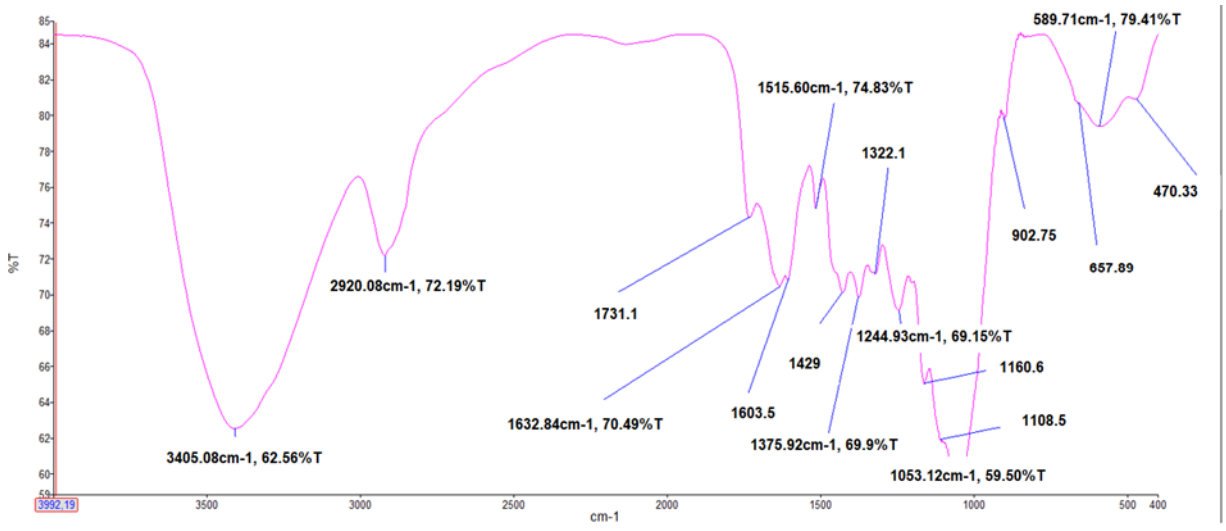
Şekil 6.43. %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörünün a)SEM görüntüsü b) EDS sonucu c) elementel haritası

MA destek maddesi yüzeyi oldukça pürüzlü, düzensiz, üç boyutlu ve farklı çap boyutlarında gözenekli bir yapıya sahip olduğu belirlendi (Şekil 6.38a). EDS analizine göre destek maddesinin %40,76 C, %26,33 O ve %13,39 Si içerdiği saptandı (Şekil 6.38b). MA üzerine kobalt yüklemesi ile daha homojen, gözenekli 35,9 nm ve 46 nm arasında değişen kobalt bileşiklerden oluşan yapı gözlendi (Şekil 6.39a). Destek maddesine kobalt yüklemesi ile kobalt ve kobalt kaynağı olarak kullanılan kobalt klorür hekzahidrat tuzundan gelen büyük oranda klor belirlendi ve karbon oranı düştü (Şekil 6.39b). %15 CoB/MA katalizör yapısında kobalt yükleme sonrası sodyum borhidrür indirgemesi ile oluşan 95,3 nm ve 148 nm boyut aralığında değişen küresel CoB birikintileri belirlendi (Şekil 6.40a). Kobalt yükleme sonrası indirgeme işleminden sonra klor saptanmadı (Şekil 6.40b). %15 CoO/MA (500°C, 60 dk), %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) ve %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörlerinin yapısında ise sırasıyla 1,95 µm, 0,38 µm - 0,63 µm ve 0,7 µm -3,64 µm boyut aralığında değişen kare ve dikdörtgen yapılar gözlendi (Şekil 6.41a - 6.43a). Kalsinasyon sıcaklığı 500 °C'den 600 °C'ye artarken bu yapılar parçalı ve küçük boyutlu

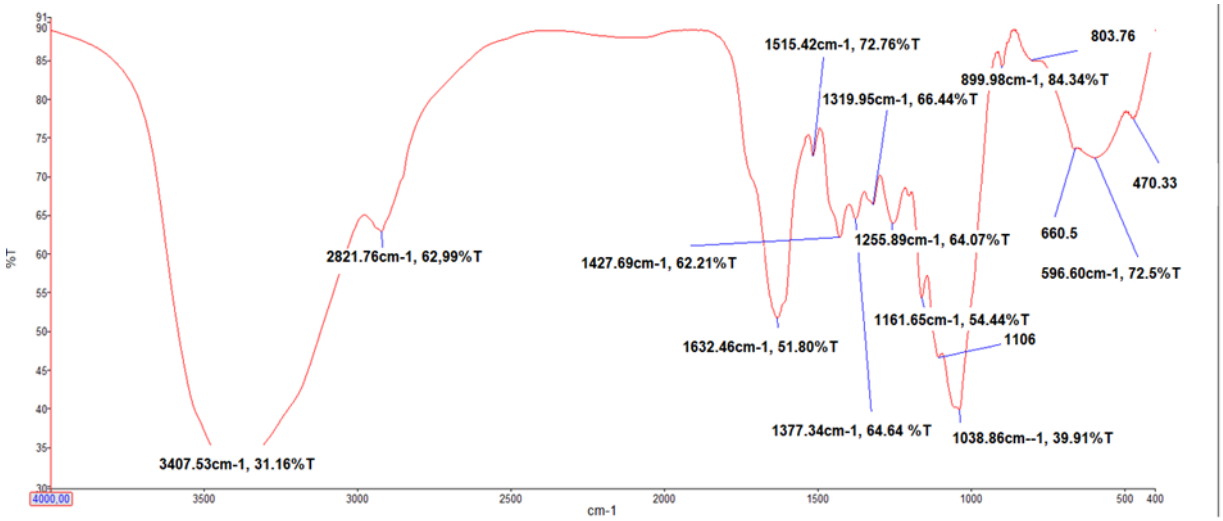
oldu. 700 °C kalsinasyon sıcaklığında ise sinterleşme nedeniyle gözeneklerin kapanması ve parçalı yapıların birleşmesi sonucu daha büyük boyutlu yapı saptandı. Kobalt yükleme sonrası kalsinasyon işlemi ile hazırlanan katalizöryapısında sıcaklık artışı ile kobalt oranı yükseldi, karbon ve klor oranı azaldı (Şekil 6.41b -6.43b). %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizör yapısında diğer katalizörlere göre kobalt türlerinin daha çok homojen olarak dağıldığı gözlendi (Şekil 6.40c - 6.43c).

6.4.5. FTIR Analiz sonuçları

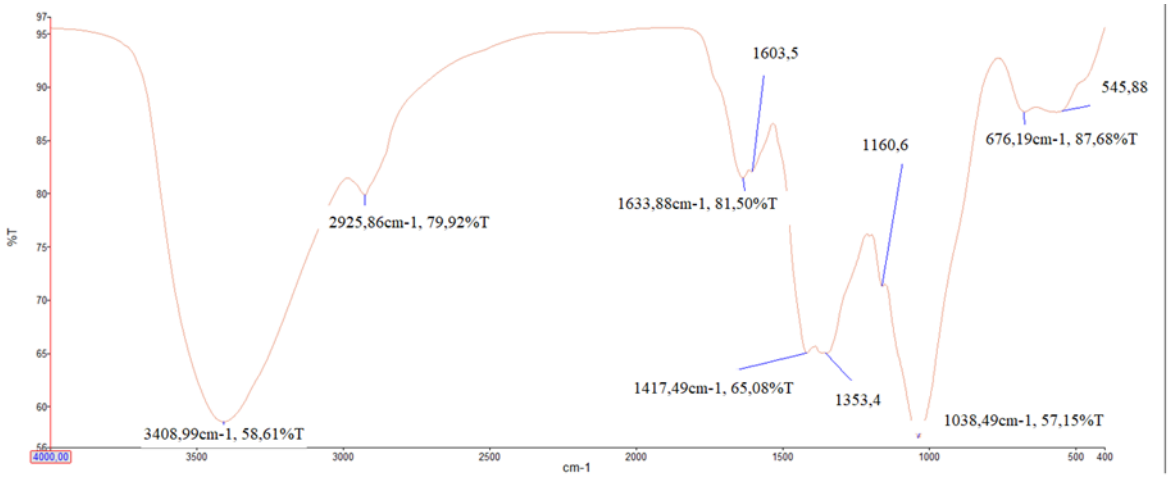
MA destek maddesinin, %15 Co/MA örneğinin, %15 CoB/MA (3 : 1 BH_4^-/ Co), %15 CoO/MA (500°C, 60 dk), %15 CoO/MA (600°C, 60 dk), %15 CoO/MA (700°C, 60 dk), %10 CoO/MA (600°C, 60 dk) ve %20 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörlerinin FTIR spektrumları Şekil 6.44- 6.51'de verildi.



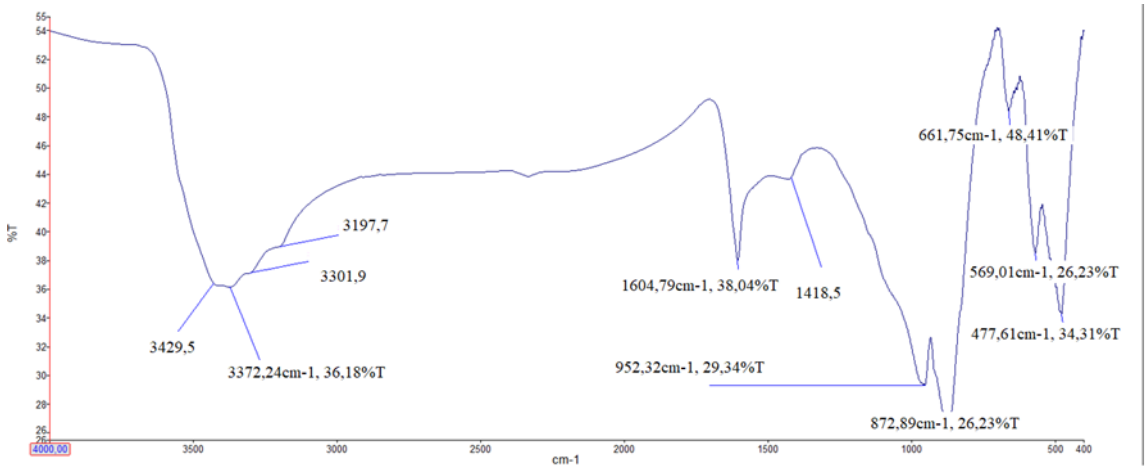
Şekil 6.44. MA destek maddesinin FTIR spektrumu



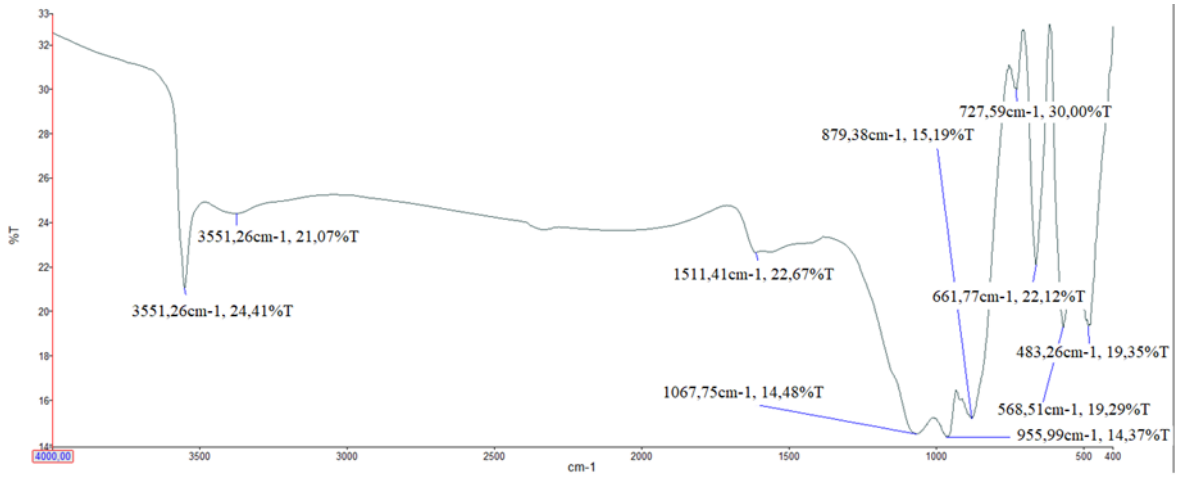
Şekil 6.45. %15 Co/MA örneğinin FTIR spektrumu



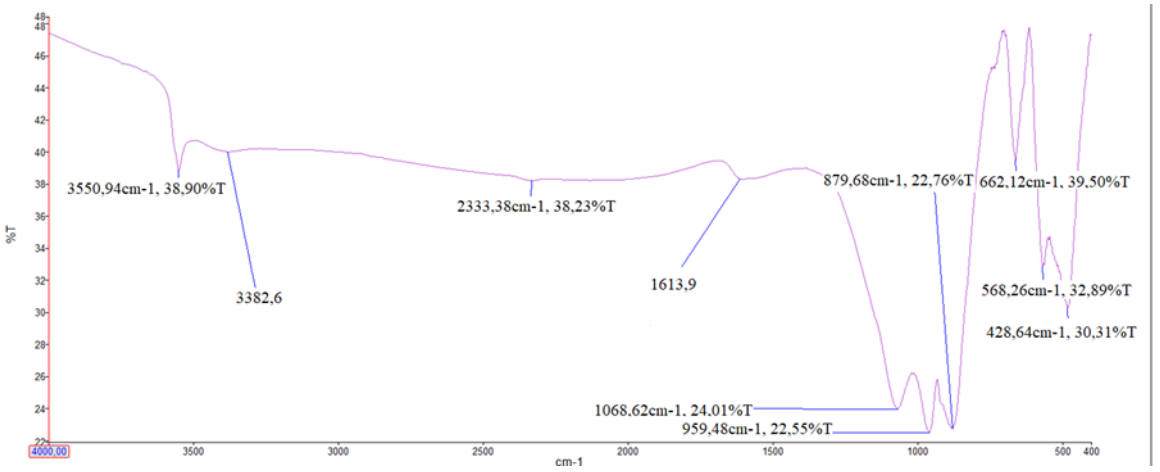
Şekil 6.46. %15 CoB/MA (3:1 BH_4-/ Co) katalizörünün FTIR spektrumu



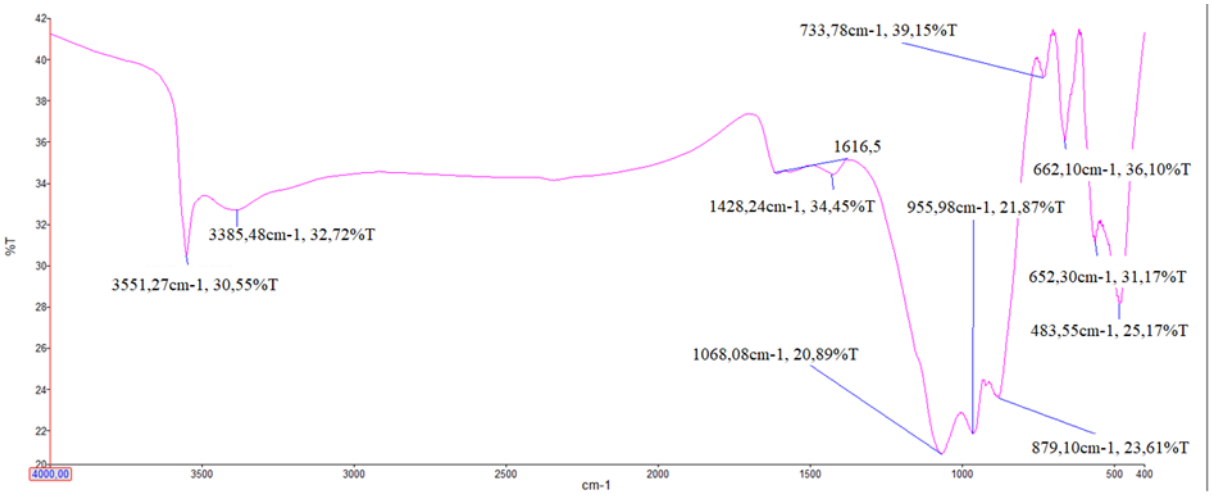
Şekil 6.47. %15 CoO/MA (500°C, 60 dk) katalizörünün FTIR spektrumu



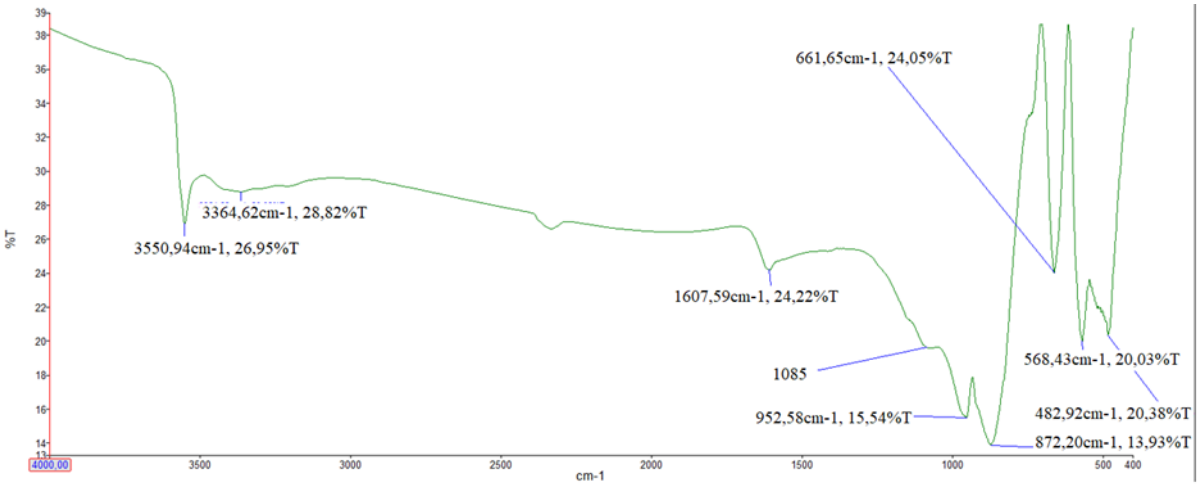
Şekil 6.48. %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün FTIR spektrumu



Şekil 6.49. %15 CoO/MA (700°C, 60 dk) katalizörünün FTIR spektrumu



Şekil 6.50. %10 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün FTIR spektrumu

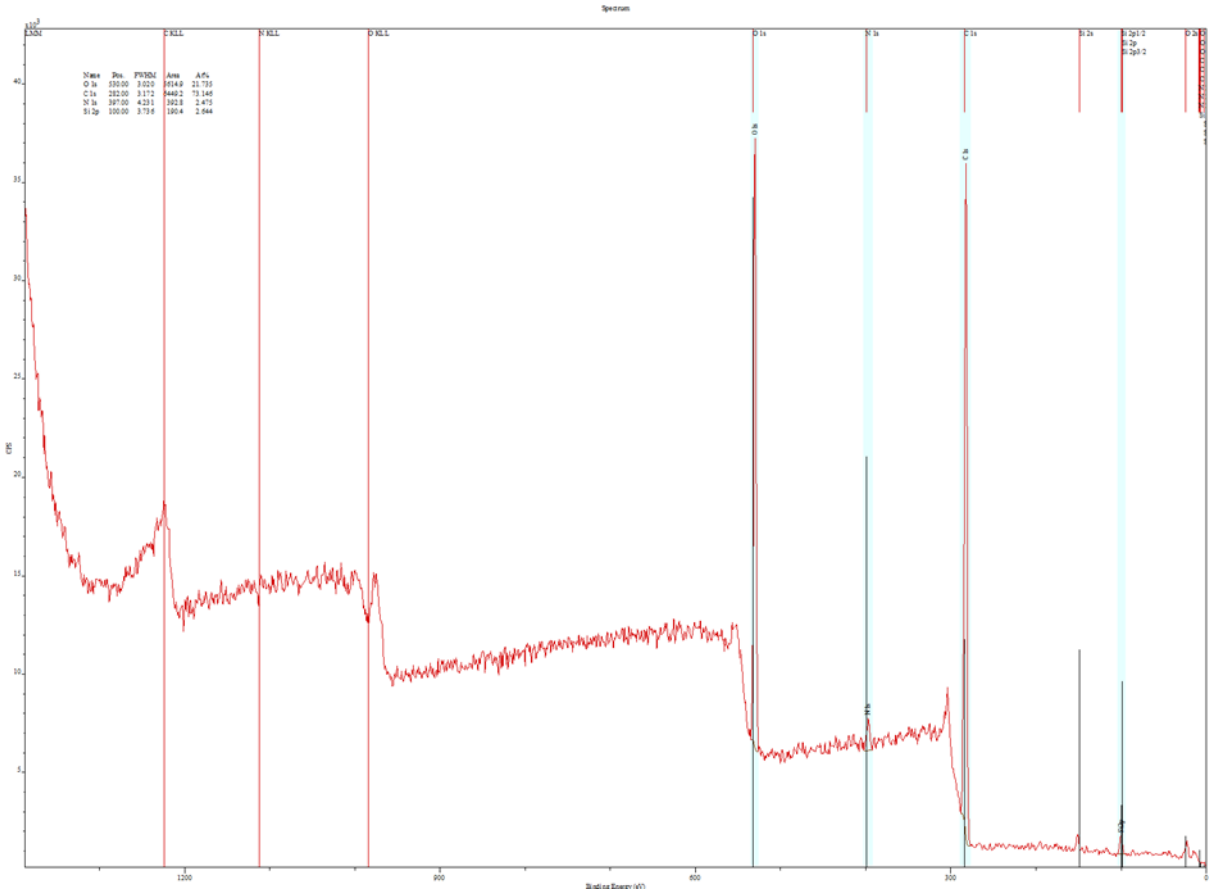


Şekil 6.51. %20 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün FTIR spektrumu

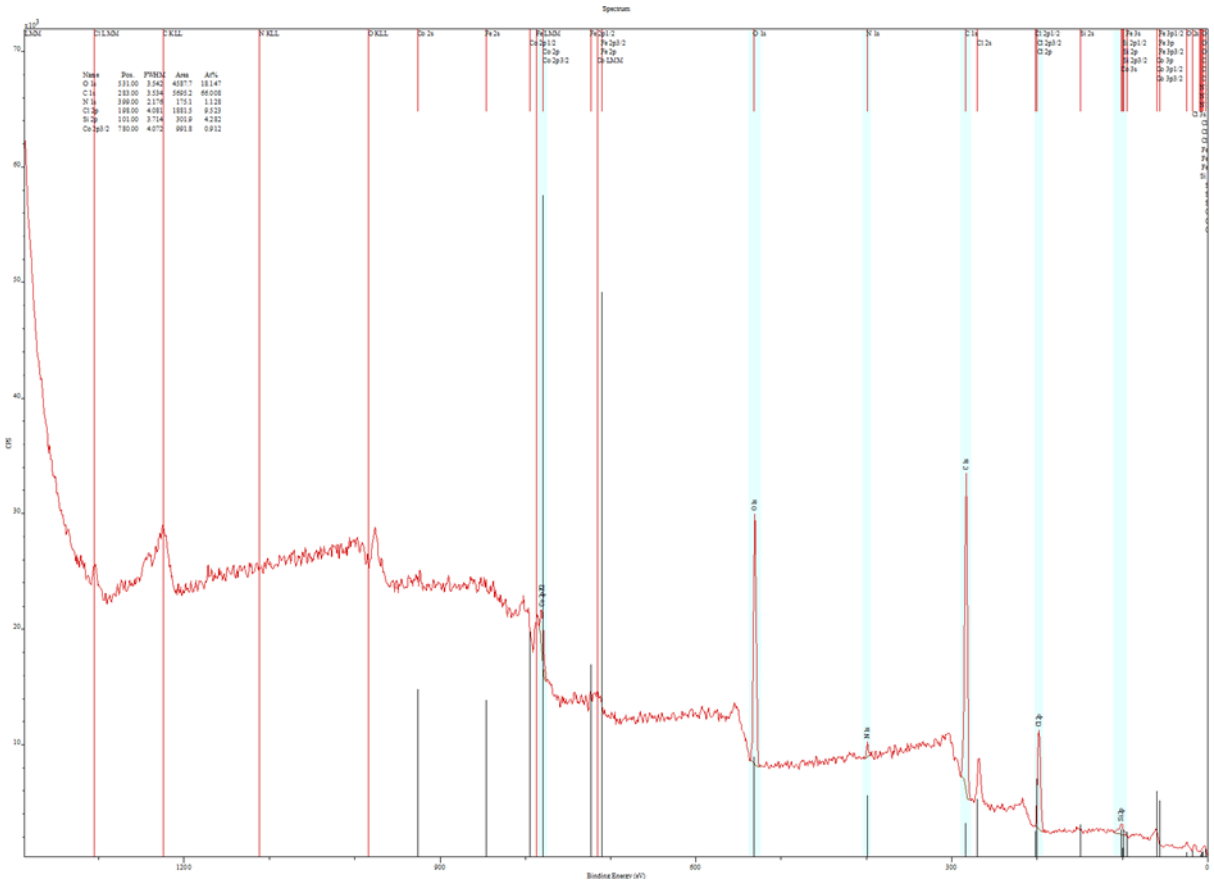
3551, 3409, 3408 ve 3407 cm^{-1}'deki pikler –OH ve –NH gerilimi ile ilgili olup, kalsinasyon yöntemi ile hazırlanan katalizörlerdeki bu piklerin büyüklüğü ve şiddeti küçük gözlendi. MA destek maddesinde, %15 Co/MA örneğinde, %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/Co)katalizöründe sırasıyla görülen ve elementel analiz sonuçları ile uyumlu olarak CoO/MA katalizörlerinde bulunmayan 2920, 2922 ve 2926 cm^{-1}pikleri -C-H etkileşimine aittir. CoO/MA katalizörlerinde ise 2336, 2333, 2332 ve 2331 cm^{-1}'de –O-C-O etkileşimi belirlendi. MA destek maddesindeki 1729 cm^{-1}piki C=O karbonil grubu ile ilgilidir. 1634, 1633, 1632, 1611, 1608, 1605 ve 1598 cm^{-1}'de gözlenen pikler –OH eğilme gerilimini gösterir. Bu piklerin büyüklüğü ve şiddeti de CoO/MA katalizörlerinde diğer örneklere göre küçük olduğu saptandı. 1500-1300 cm^{-1} aralığındaki pikler -C-H eğilme gerilimini ve 1256 ve 1245 cm^{-1}'deki pikler -C-N gerilimini temsil eder. 1162-734 cm^{-1} aralığındaki pikler Si-O-Si gerilimini gösterdi. CoO/MA katalizör örneklerinde 662 cm^{-1}'de Co^{2+}- O ve 568 cm^{-1}, 562 cm^{-1} ve 519 cm^{-1}'de Co^{3+}- O grupları belirlendi (Şekil 6.44-6.51).

6.4.6. XPS analiz sonuçları

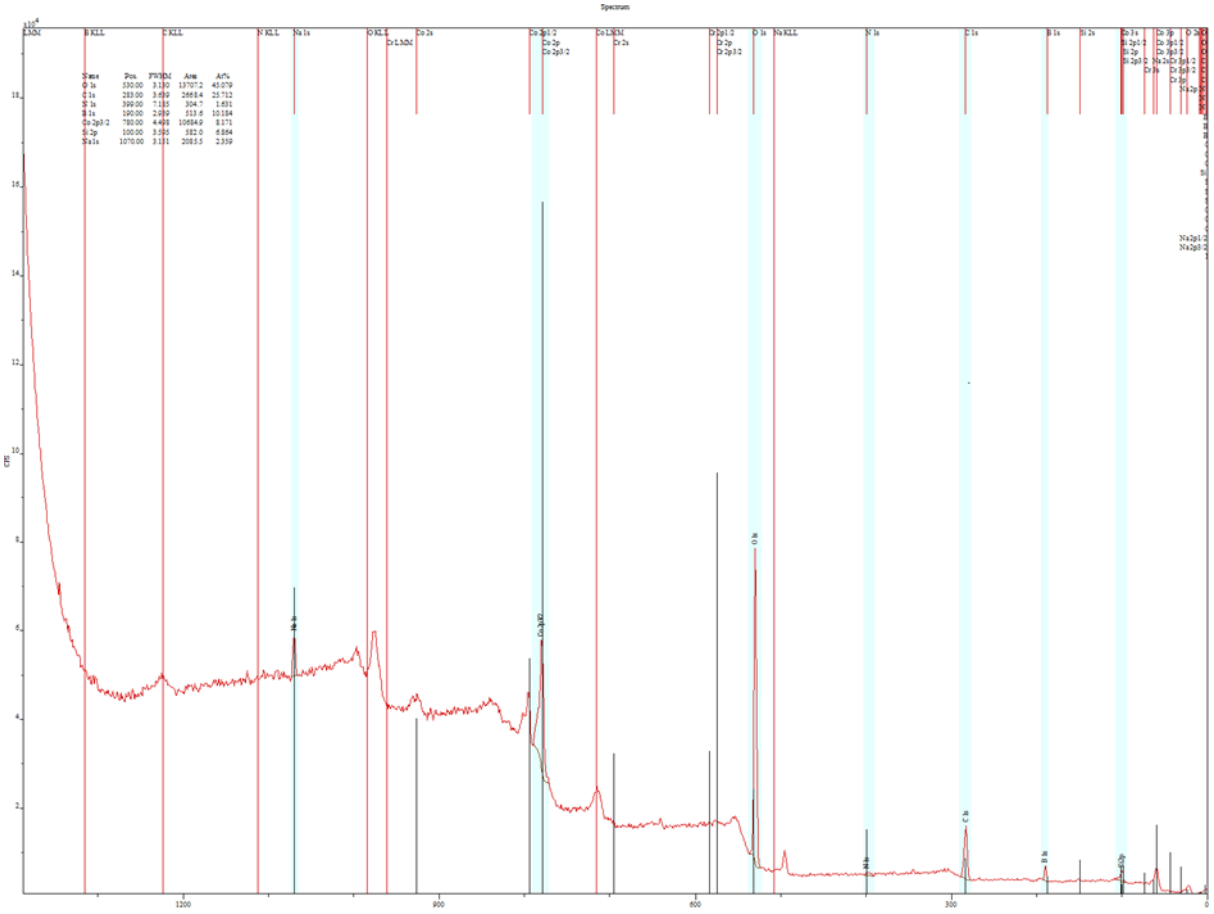
MA destek maddesinin, %15 Co/MA örneğinin, %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/ Co) ve %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörlerinin XPS analiz sonuçları Şekil 6.52 6.55'de ve Çizelge 6.22'de verildi.



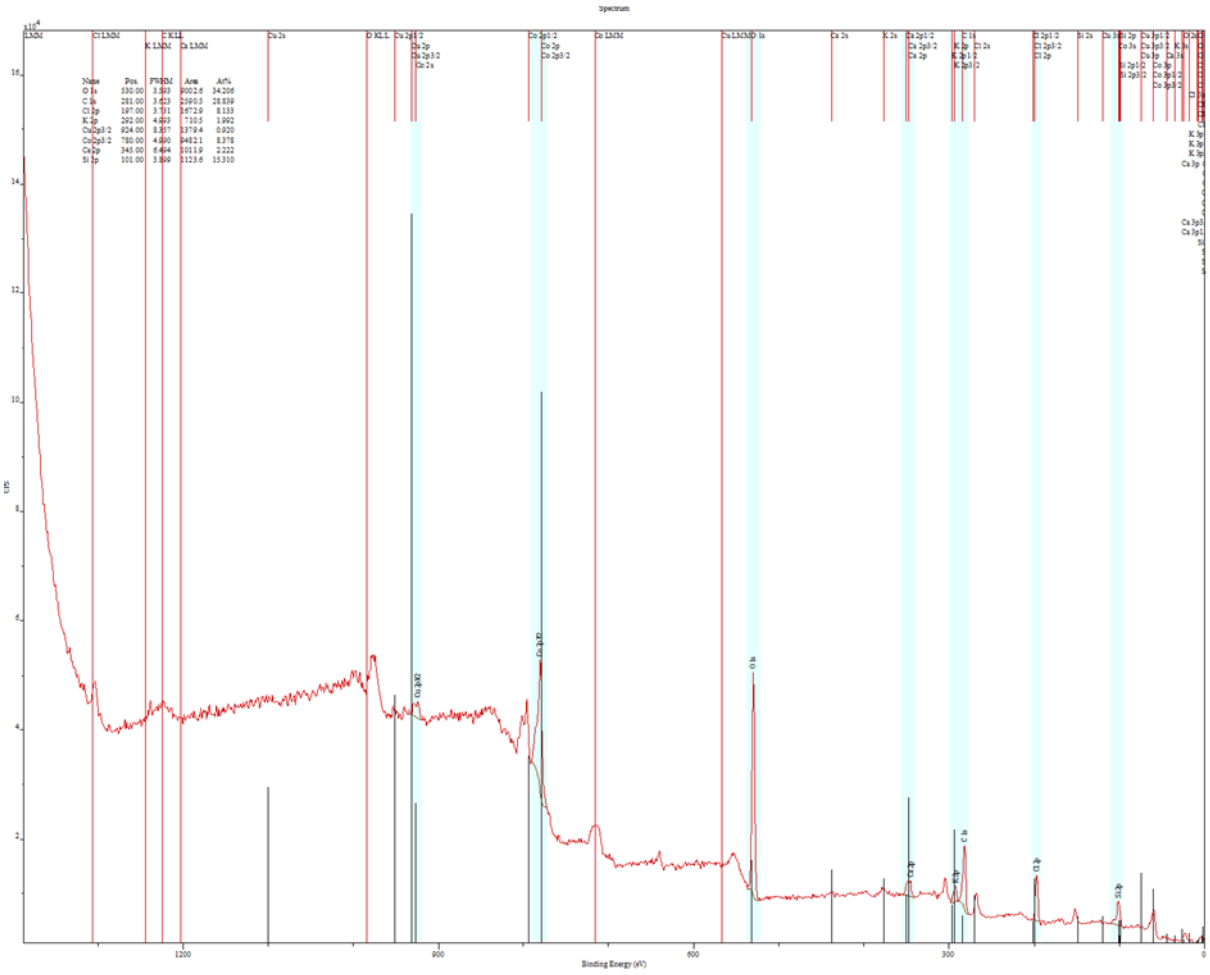
Şekil 6.52. MA destek maddesinin XPS analiz sonuçları



Şekil 6.53. %15 Co/MA örneğinin XPS analiz sonuçları



Şekil 6.54. %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/ Co) katalizörünün XPS analiz sonuçları



Şekil 6.55. %15 CoO/MA (600°C, 60 dk) katalizörünün XPS analiz sonuçları

Çizelge 6.21. Mısır atık ve mısır atık destekli katalizörlerin XPS analizi sonuçları

Katalizör	$Co_{2p3/2}$	$Co_{2p1/2}$	B_{1s}	O_{1s}	C_{1s}
MA	-	-	-	530	282
%15 Co/MA	781, 786	796, 802	-	531	283
%15 CoB/MA (3:1BH_4^-/ Co)	780, 784	796, 802	190 197	530	283
%15 CoO/MA (600°C, 60 dk)	780, 785	796, 802	-	530	281

XPS analizleri, katalizör örneklerindeki Co_{2p} enerji seviyelerinde 780 eV - 786 eV ve 796 eV - 802 eV bağlanma enerjileri ile Co^{2+} iyonlarını ve dolayısıyla CoO yapısını gösterdi (Zhang vd., 2017). Saf metal kobalt standart bağlanma enerjisi 778,2 eV olup, bağlanma enerjisinde en az 1,8 eV artış vardır. %15 CoB/MA (3:1 BH_4^-/ Co) katalizöründe bor türlerinin oksit şeklinde olduğunu gösteren B_{1s} enerji seviyesinde 190 eV ve 196 eV bağlanma enerjilerinde iki pik gözlenildi. Saf borun bağlanma enerjisi 187,1 eV olduğundan en az 2,9 eV pozitif kayma gözlendi. Bu durum, elementel bordan kobalt metalinin boş d orbitaline elektron aktarımını gösterir (Manna vd., 2014; Hoşgün, 2018). Bu sonuç, CoB/MA katalizör yapısında Co'ın CoB türünde bulunduğunu kanıtladı (Şekil 6.52-6.55, Çizelge 6.21).

6.5. Hazırlanan Katalizörlerin Literatür ile Karşılaştırılması

Hazırlanan CoB/MA ve CoO/MA katalizörlerinin sodyum borhidrür hidroliz tepkimesindeki aktivitesi literatür ile karşılaştırıldı ve sonuçlar Çizelge 6.22'de verildi. Hazırlanan MA destekli CoB ve CoO katalizörleri ile literatürde verilen benzer katalizörler ile yapılan çalışmaların sonuçları ile mukayese edilebilen tepkime hızlarının ve aktivasyon enerjilerinin gözlendiği belirlendi.

Çizelge 6.22. Hazırlanan katalizörlerin literatür ile karşılaştırılması

Katalizör	Sıcaklık (ºC)	Tepkime Hızı (mL /g_{kat}dk)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Kaynak
Co-B	20	2970,00	-	Wu vd., 2005
Co-B/C	25	5100,00	44,00	Huang vd., 2008
Co/Al_2O_3	30	220,00	-	Ye vd., 2007
Co-B/C	25	2076,10	57,80	Zhao vd., 2007
Co-Ni-P /TiO_2	55	3780,00	57,00	Rakap vd., 2011
Co-B / SiO_2	25	10586,00		Yang vd., 2011
Co/Zeolit	75	1180,00	30,70	Manna vd., 2014
Co-B/C	30	7900,00	47,32	Özdemir, 2015
Co – Ni /AC	30	658,80	50,00	Didehban vd., 2018
Co-B/manyezit	50	4350	66,20	Hoşgün, 2018
Co_3O_4/C	-	1821,00	52,40	Abu-Zied ve Alamry, 2019
Co_2B/TiO_2	35	364,58	36,50	Yolcular ve Karaoglu, 2020
CoB	30 40 50 60	609,35 1063,79 1813,46 3892,28	31,75	Bu çalışma
CoO	30 40 50 60	1149,25 2400,00 4254,46 4471,36	45,14	Bu çalışma

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sodyum borhidrürden katalitik hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretiminde kullanmak için ucuz, yüksek aktiviteye sahip katalizör geliştirmek amacı ile metalsiz-kimyasal aktive edilmiş tarımsal mısır atık ve mısır atık destekli Co katalizörleri sentezlendi. Metalsiz-kimyasal aktive edilmiş mısır atık katalizörler hazırlanırken aktifleştirici madde olarak fosforik asit, çinko klorür, asetik asit ve sülfürik asit kullanıldı. Mısır atık destekli CoB (CoB/MA) katalizörleri emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgenme ve mısır atık destekli CoO (CoO/MA) katalizörleri emdirme ve kalsinasyon yöntemleri kullanılarak hazırlandı. Katalizörlerin karakterizasyonu ICP-MS, XRD, BET, SEM/EDS, FTIR ve XPS analizleri ile gerçekleştirildi. İndirgeme oranının, kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin, metal yükleme oranı, sodyum hidroksit derişimi, katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi ve tepkime sıcaklığının hidrojen üretim hızı üzerine etkisi incelendi. Hidroliz tepkimesinin kinetiği ve katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.

Metalsiz - kimyasal aktive edilmiş MA katalizörleri ile elde edilen tepkime hızları ve verimleri literatüre göre çok düşük olduğu gözlendi. Ancak, %85'lik fosforik asit çözeltisi ile 25°C sıcaklıkta aktifleştirilen MA'nın 25°C sıcaklıkta kurutulması ve 200°C sıcaklıkta kalsine edilmesi ile hazırlanan metalsiz MA katalizör ile en yüksek tepkime hızı 696,52 mL/g_{kat}.dk olarak elde edildi.

CoB/MA katalizörü ile 3:1 ve 5:1 BH_4^-/Co indirgeme oranlarının hidrojen üretim hızına etkisi incelendiğinde, 3:1 BH_4^-/Co indirgeme oranında daha yüksek hidrojen hacmi, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızı elde edildi. Metal yükleme oranı %5'den %15 arttığında tepkime hızı aktif merkez sayısının artması nedeniyle arttı. Sodyum hidroksit derişiminin %2,5'den %10'a artması ile genel olarak hidrojen hacmi hemen hemen sabit kalırken tepkime süresi uzadığından tepkime hızı 1813,46 mL/g_{kat}.dk'dan 1326,14 mL/g_{kat}.dk'ya azaldı. Katalizör miktarının 0,025 g'dan 0,1 g'a artması ile tepkime hızı 1566,29mL/g_{kat}.dk'dan 2718,69 mL/g_{kat}.dk'ya arttı. $NaBH_4$ derişiminin %1,0'den %7,5'e artışıyla hidrojen hacmi 286 mL'den 1869 mL'ye arttı ve tepkime hızı da 1635,83 mL/gkat.dk'dan 2428,47 mL/g_{kat}.dk'ya yükseldi. Tepkime sıcaklığının 20 ºC'den 60ºC'e

artması ile tepkime süresinin %88 oranında kısalması ile tepkime hızı 297,94 mL/g_{kat}.dk'dan 3892,28 mL/g_{kat}.dk'ya arttı.

%15 Co yükleme ve 3:1 BH_4^-/Co indirgeme oranında hazırlanan CoB/MA katalizörü için en yüksek hidrojen üretim hızı %2,5 sodyum hidroksit derişimi, 0,05 g katalizör miktarı, %2,5 sodyum borhidrür derişimi ve 60 °C tepkime sıcaklığındaki hidroliz koşullarında 3892,28 mL/g_{kat}.dk olarak belirlendi.

CoO/MA katalizörü ile metal yükleme oranının hidrojen üretim hızına etkisi araştırıldığında, metal yükleme oranının %5'den %20'ye artması ile tepkime süresi %80 oranında azaldı ve sonuçta tepkime hızı da 223,64 mL/$g_{kat.}$dk'dan 6556 mL/g_{kat}.dk'ya arttı. Kalsinasyon sıcaklığının 500 °C'den 600 °C sıcaklığa artışıyla hidrojen hacmi arttı ve tepkime süresi kısaldı. 600 °C kalsinasyon sıcaklığı ve 60 dk kalsinasyon süresinde 4254,46 mL/$g_{kat.}$dk ile en yüksek tepkime hızına ulaşıldı. Sodyum hidroksit derişiminin %2,5'den %10'a artması ile hidrojen hacmi azalıp, tepkime süresi uzadığından hidrojen üretim verimi %94,56'dan %85,50'ye tepkime hızı da 4254,46 mL/$g_{kat.}$dk'dan 1084,73 mL/$g_{kat.}$dk'ya azaldı. Katalizör miktarının 0,025 g'dan 0,1 g'a artışıyla hidrojen hacmi arttı ve tepkime süresi kısaldı. Sonuçta, tepkime hızı da 1770,19 mL/$g_{kat.}$dk'dan 4523,71 mL/$g_{kat.}$dk'ya yükseldi. Sodyum borhidrür derişiminin %2,5'dan %7,5'e yükselmesiyle hidrojen hacmi 721 mL'den 1950 mL'ye yükseldi ve tepkime hızı hemen hemen sabit kaldı. Tepkime sıcaklığının 20 ºC'den 60ºC'ye artması ile tepkime hızı 939,38 mL/$g_{kat.}$dk'dan 4471,36 mL/$g_{kat.}$dk'ya arttı.

%15 Co yükleme ve 600 °C kalsinasyon sıcaklığı ve 60 dk kalsinasyon süresinde hazırlanan CoO/MA katalizörü için en yüksek hidrojen üretim hızı %2,5 sodyum hidroksit derişimi, 0,05 g katalizör miktarı, %2,5 sodyum borhidrür derişimi ve 60 °C tepkime sıcaklığındaki hidroliz koşullarında 4471,36 mL/$g_{kat.}$dk olarak belirlendi.

Farklı sıcaklıklarda yapılan hidroliz tepkimesinin sıfırıncı dereceden ve birinci dereceden tepkimeye uyup uymadığı incelendi. CoB/MA katalizörü için sıfırıncı dereceden çok birinci dereceden tepkimeye uygun olduğu ve CoO/MA nin ise sıfırıncı derece

tepkimeye uygun olduğu belirlendi. Arrhenius denkleminden aktivasyon enerjileri CoB/MA ile 31,75 kJ/mol ve CoO/MA ile 45,14 kJ/mol olarak hesaplandı.

Hazırlanan katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği dört döngü ile çalışıldı. CoB/MA katalizörünün birinci kullanım sayısında elde edilen aktivitenin ikincide %91'ini, üçüncüde %89'unu ve dördüncüde %83'ünü koruduğu belirlendi. CoO/MA katalizörünün ise birinci kullanım sayısında elde edilen aktivitenin ikincisinde %74'ünü, üçüncüsünde %69'unu ve dördüncüsünde % 36'sını koruduğu gözlendi.

CoO/MA katalizörünün katalitik aktivitesinin CoB/MA katalizöründen yüksek olduğu saptandı. SEM ve BET analizleri ile CoB/MA ve 500°C, 700°C kalsine edilen CoO/MA katalizörlerine göre 600°C'de kalsine edilen CoO/MA katalizör yapısında kobalt türlerinin daha çok homojen olarak dağıldığı ve diğer katalizörlere göre daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğu belirlendi. Ayrıca, FTIR ve XPS analizleri CoO/MA ve CoB/MA katalizörlerinin yapısında Co'ın sırasıyla CoO ve CoB türleri şeklinde bulunduğunu gösterdi. 600°C'de kalsine edilen CoO/MA katalizörünün homojen dağılmış CoO aktif merkezlere ve büyük spesifik yüzey alana sahip olması katalitik aktivitesinin daha yüksek olmasını sağladığı ifade edilebilir.

Gerçekleştirilen bu çalışma ile ülkemiz için önemli bir üretim kaynağı olan mısırın atıkları değerlendirilmiş ve geleceğin enerjisi olan hidrojen üretiminde kullanılmıştır. Hidrojen üretimi aşamasında ise hem çevreye zarar vermemesi hem de kararlılığının yüksek olması sodyum borhidrürün çalışma alanlarını genişletir. Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesini hızlandırmak için katalizörlerin seçimi çok önemlidir. Bu çalışmada mısır atığı kullanılarak emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme/kalsinasyon yöntemleri ile hazırlanan CoO ve CoB katalizörleri, gelecekteki hidrojen üretimi ve uygulamaları çalışmalarında uygun maliyetli ve sürdürülebilir bir katalizör olarak kullanılma potansiyeli oluşturdu.

Sonraki çalışmalar için öneriler aşağıdaki gibi verilebilir:

Kalsinasyon işleminin hava ortamı yerine inert ortamda yapılması ile hazırlanan katalizörlerin yapıları karakterize edilerek aktiviteleri ve tekrar kullanılabilirlikleri karşılaştırılabilir.

Çeşitli tarımsal atıklar ile katalizör sentez yöntemleri değiştirilerek sodyum borhidrürden hidrojen üretimi çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abu-Zied, B.M, Alamry, K.A, 2019, Green synthesis of 3D hierarchical nanostructured Co3O4/carbon catalysts for the application in sodium borohydride hydrolysis, Journal of Alloys and Compounds, 798, 820-831.

Alkaşı, D., 2013, Mısır Koçanının Piroliz Davranışının İncelenmesi, Fırat Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 38 – 39.

Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., 2000, An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and ru catalyst, Journal of Power Sources, 85, 186-189.

Aslan, G., 2005, Metal Oksitler İle İyileştirilmiş Alkan Dehidrojenasyon İkili Katalizörlerinin Hazırlanması Ve Tanımlanması, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Baydaroğlu, F. O., 2013, Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen eldesi için etkin katalizörlerin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Kimya Anabilim Dalı.

Baytar, O., Ağrak, S., Demir, H., Şahin, Ö., 2021, Sodyum Bor Hidrürün Hidrolizinde Karbon Nanotüp Destekli Co-Cr-B Katalizörün Kullanılması, Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye.

Bilici, M.S.U., 2004, Sodium Borohydride Production Methods, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye.

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

Cho, K.W., Kwon, H.S., 2007, Effects of electrodeposited Co and Co–P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, Catalysis Today, 120, 298–304.

Didehban, A., Zabihi, M., Shahrouzi, J.R., 2018, Experimental studies on the catalytic behavior of alloy and core-shell supported Co-Ni bimetallic nano-catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride, Internatinol Journal of Hydrogen Energy, 43, 20645-20660.

Ekinci, A., Horoz, S., Baytar, O., Şahin, Ö., 2020, Hydrogen generatıon by hydrolysıs of NaBH4 wıth effıcıent Co-La-W-B catalyst for pem fuel cells, Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials, 12(No.2), 25-32.

Falowo, O.A., Ojumu, T.V., Pereao, O., Betiku, E., 2019, Sustainable biodiesel synthesis from honne-rubber-neem oil blend with a novel mesoporous base catalyst synthesized from a mixture of three agrowastes, MDPI, 10, 1-24.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Fangaj, E., Ceyhan, A.A, 2020, Apricot Kernel shell waste treated with phosphoric acid used as a green, metal-free catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride, International Journal of Hydrogen Energy, 45, 17104-17117.

Fogler, H.S., 2006, Elements of Chemical Reaction Engineering. 4th Edition, Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Gürel, Z., 2001, Katalizörlerin Hzırlanması ve Endüstrideki Kullanışları, Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Hagen, J., 1999, Industrial Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim.

Hoşgün, S., 2018, Kobalt ve Nikel İçerikli Destekli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Doktora Tezi, Eskişehir.

Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C., 2003, Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 28, 1095-110.

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, International Journal of Hydrogen Energy 33, 7110 7115.

Hussain, Z., Kumar, R., 2018, Synthesis and characterization of novel corncob-based solid acid catalyst for biodiesel production, Industrial & Engineering Chemistry Research, 57, 11645-11657.

İzgi, M.S., Ödemiş, Ö., Şahin, Ö., Saka, C., 2016, Co-B-F ve Co-B-P katalizörleri kullanılarak nabh4'den hidrojen üretimine naoh'in etkisi, SUJEST, 2147-9364 (Elektronik), 55-64.

Kahraman, N., Akansu, S.O., Albayrak, B., 2009, İçten Yanmalı Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Hidrojen Kullanılması, Makine Mühendisler Odası, Cilt:48, Sayı:569.

Karabulut, A.F., 2015, Susuz Bor Oksit Ve Susuz Kolemanitten Kalsiyum Borhidrür Sentezi Ve Borhidrürlerixn Katalitik Dehidrojenasyonu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Ankara.

Karapınar, E., 2008, Alkali Sodyum Borhidrür Çözeltisinden Katalitik Hidrojen Üretimi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Kaya, M., Bekiroğulları, M., 2019, Tarımsal atıktan elde edilen aktif karbon destekli Co-B katalizörü varlığında sodyum borhidrürün metanolizi, Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi, 6(1), 80-85.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Kılıç, N., 2009, Geleceğin Enerjisi Olarak Adlandırılan Hidrojen Enerjisi, İzmir Ticaret Odası, Arge Bülten, Ekim, İzmir.

Kılınç, Y.S., 2013, Rh Ve Ru Katkılı Nio/Ceo_2/Zro_2 Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Seçici Co Metanlaşması için Aktivitelerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Kim, J., Lee, H., Han, S., Kim, H., Song, M., Lee, J., 2004, Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance , International Journal of Hydrogen Energy, 29, 263-267

Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., 2002, Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide, International Journal of Hydrogen Energy, 27, 1029-1034

Koşar, C., 2021, Hydrogen Storage Methods, OPEN JOURNAL OF NAN, 6-1.

Krishnan, P., Hsueh, K., Yim, S., 2007, Catalysts for the hydrolysis of aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cells, Applied Catalysis B: Environmental, 77, 206–214.

Krishnan, P., Yang, T., Lee, W., Kim, C., 2005, PtRu-LiCoO2-an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions, Journal of Power Sources, 143, 17-23.

Levenspiel, O.,1999, Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons, p. 376-379.

Liu, B.H., Li, Z.P., Suda, S.,2006, Nickel-and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride, Journal of Alloys and Compounds, 415, 288-293.

Manna, J., Roy, B., Vashistha, M., Sharma, P., 2014, Effect of Co2+/BH4- ratio in the synthesis of Co-B catalysts on sodium borohydride hydrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 406-413.

Momirland, M., Veziroğlu, T.N., 2004, The properties of hydrogen as fuel tomorrowin sustainable energy system for a cleaner planet, International Journal of Hydrogen Energy, 30, 795-802.

Netskina, O.V, Filippov, T.H, Komova, O.V, Simagina V.I, 2018, Hydrogen generation by both acidic and catalytic hydrolysis of sodium borohydride, Portico, 5, 41-48.

Özarslan, S., Atelge, M.R., Kaya, M., Ünalan, S., 2021, Evaluation of Tea Factory Wastes in Energy and Other Areas – A Review, Energy, Environment and Storage, 01-02:35-44.

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

KAYNAKLAR DİZİNİ

Özkar, S., Zahmakıran, M., 2005, Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst , Journal of Alloys and Compounds, 404-406, 728-731.

Öztürk, E., 2019, Sodyum Borhidrürden Hidrojen Eldesinde Farklı Destek Malzemeleri ile Sentezlenmiş Metalik Katalizörlerin Kullanılması, Ondokuz Mayıs Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Samsun.

Pinto, A., M., F., R., Falcão, D., S., Silva, R., A., Rangel, C., M., 2006, Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors, International Journal of Hydrogen Energy, 31, 1341-1347.

Rakap, M. Kalu, E.E., Ozkar, S., 2011, Cobalt-nickel phosphorus supported on Pd-activated TiO2 cost effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, Journal of Alloys and Compounds, 509.

Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.B., Gilbreath, J.R., Hockstra, H.R., Hydo, E.K., 1953, J. Am. Chem. Soc. 75.

Siregar, A.G.A., Manurung, R., Talim, T., 2020, Synthesis and characterization of sodium silicate produced from corncobs as a heterogeneous catalyst in biodiesel production, Indones. J. Chem, 21(1), 88-96.

Thomas, J.M., 1994, Turning Point in Catalysis, Angewandte Chemie International Edition in English, 33, 913-937.

Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lee, S.L., 1998, A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation, Bioresource Technolog, 64, 211-217.

Tutar, F., Eren, M.V., 2011, Geleceğin Enerjisi: Hidrojen Ekonomisi ve Türkiye, DergiPark, 6, 1307-9832.

Wu, C., Zhang, H., Yi, B., 2004, Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells , Catalysis Today, 93-95, 477-483.

Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B., Zhang, H., 2005, Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH4 solution, Materials Letters ,59, 1748-1751.

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

Xu, D., Dai, P., Guo, Q., Yue, X., 2008b, Improved hydrogen generation from alkaline NaBH4 solution using cobalt catalysts supported on modified activated carbon, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 7371-7377.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Xu, D., Zhang, H., Ye, W., 2007, Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst, Catalysis Communications, 8, 1767–1771.

Yang, C.C.,Chen, M.S., Chen, Y.W., 2011, Hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride on CoB/SiO2 catalyst International Journal of Hydrogen Energy, 36, 1418-1423.

Ye, W., Zhang, H., 2007, Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride Pt/C catalyst, Catalysis Communications, 8, 1767-1771.

Yılmaz, A., Şevik, S., 2017, Sodyum borhidrür (nabh4) destekli bir hidrojen/hava pem yakıt hücresi ile elektrik üretiminin deneysel analizi, Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi, 7(2/2), 216-227.

Yolcular, S., Karaoglu, S., 2020, Hydrogen Generation From Sodıum Borohydride with Cobalt ALKU Fen Bilimleri Dergisi, 2(2): 84-96.

Zhang, C., Song, Z., Shi, H.,Fu, J., Qiao, Y., He, C., 2017, The effects of pre-treatments and low-temperature pyrolysis on surface properties of biochar from sunflower straw as adsorption material, BioResources, 12(1), 1041-1051.

Zhao, J.Z., Ma, H., Chen, J., 2007, Improved hydrogen generation from alkaline NaBH4 solution using carbon-supported CoB as catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 4711–4716.

https://www.epdk.gov.tr/Detay/Icerik/5-10402/2020-yili-sektor-raporlari-yayinlanmistir (01.2023)

https://www.tskb.com.tr/uploads/file/hidrojen-enerjisi-bilgilendirme-notu-120721.pdf (01.2023)

https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/periyodik-tablo/hidrojen (01.2023)

https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2022-45504 (02.2023)

https://ufukavrupa.org.tr/tr/haberler/temiz-hidrojen-izleme-raporu-2022 (02.2023)