

Kobalt ve Nikel İçerikli Destekli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum Borhidrürden Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Üretiminde Kullanılması

Seda Hoşgün

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık 2018

Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Based Catalysts and Their Use in
Hydrogen Production by the Hydrolysis Reaction of Sodium Borohydride

Seda Hoşgün

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemical Engineering

December 2018

Kobalt ve Nikel İçerikli Destekli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum
Borhidrürden Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Üretiminde Kullanılması

Seda Hoşgün

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

Danışman: Prof. Dr. Mine Özdemir

Bu tez ESOGÜ BAP komisyonu tarafından “2016-891” numaralı proje kapsamında
desteklenmiştir

Aralık 2018

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Seda Hoşgün'ün DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Kobalt ve Nikel İçerikli Destekli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum Borhidrürden Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Üretiminde Kullanılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mine Özdemir

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Mine Özdemir

Üye : Prof. Dr. Nezihe Ayas

Üye : Prof. Dr. Neşe Öztürk

Üye : Doç. Dr. İlker Kıpçak

Üye : Doç. Dr. Sema Akyalçın

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 “Kobalt ve Nikel İçerikli Destekli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum Borhidrürden Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Üretiminde Kullanılması” başlıklı DOKTORA 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 ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

21/12/2018

Seda Hoşgün

İmza

ÖZET

Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden sodyum borhidrür (NaBH_4) %10,8 hidrojen içeriğiyle önemli depolama bileşiklerindedir. Bu çalışmada, sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin hızının artırılması amacıyla desteksiz metal borür (Co-B) ve destekli metal borür (Ni-B / Sepiolit, Co-B / Sepiolit, Ni-B / Manyezit, Co-B / Manyezit, Co-Ni-B / Manyezit, Co-B / Al_2O_3 , Co-B / Diaion CRB02) katalizörleri emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonları yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında geliştirilen katalizörler sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinde kullanılarak aktiviteleri belirlenmiştir. Üretilen hidrojen hacmi, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızına katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi, sodyum hidroksit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen tüm katalizörlerin tekrar kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

Deney sonuçlarında $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %15 ağırlık Co-B / Manyezit katalizörünün 29000 mL/dk g_{Co} hidrojen üretim hızıyla en yüksek performans gösteren katalizör olduğu belirlenmiştir. Katalizörlerin tekrar kullanım özelliklerinin manyezit destekli katalizörlerde en yüksek, Diaion CRB02 destekli katalizörlerde en düşük olduğu görülmüştür.

Son aşamada hidroliz tepkimesinin hız ifadelerini belirlemek için tepkime verileri sıfırıncı derece ve birinci derece kinetik modellere uygulanarak sentezlenen katalizörlerle yürütülen tepkimelerin NaBH_4 'e göre sıfırıncı derece kinetik modele uyumlu olduğu belirlenmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızının elde edildiği %15 ağırlık Co-B / Manyezit katalizörü ile yürütülen tepkimenin aktivasyon enerjisi 66,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen katalizörlerle üretilen hidrojenin PEM yakıt hücresinde kullanım testleri sonucunda %15 ağırlık Co-B / Manyezit katalizörü ile en yüksek güç yoğunluğu 2,28 W, %15 ağırlık 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile 1,18 W olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sodyum borhidrür, hidrojen, katalizör, sepiolit, manyezit, PEM.

SUMMARY

Sodium borohydride is one of the chemical hydrogen storage material with its 10.8 wt% hydrogen content. In this study, un-supported (Co-B) and supported metal boride (Co-B / Sepiolite, Ni-B / Sepiolite, Co-B/ Magnesite, Ni-B / Magnesite, Co-Ni-B / Magnesite, Co-B / Al₂O₃, Co-B / Diaion CRB02) catalysts were synthesized by impregnation and reduction method to increase the reaction rate of catalytic hydrolysis of NaBH₄. Synthesized catalysts were characterized.

The catalytic activity test of the synthesized catalyst were conducted in the second part of the study by using sodium borohydride in hydrolysis reaction. The effect of the sodium borohydride concentration, sodium hydroxide concentration and reaction temperature were investigated on the hydrogen production rate, hydrogen production efficiency and the volume of the produced hydrogen. Re-usability of all synthesized catalysts was investigated.

As a results of experiments maximum hydrogen production rate was obtained as 29000 mL/g_{co}.min with 15% wt. Co-B / Magnesite catalyst at 50 °C. The re-useability of the catalysts were found to be the highest in magnesite supported catalysts and the lowest in Diaion supported catalysts.

In order to determine the kinetic of the hydrolysis reaction in the final step, the reaction data were carried out with the synthesized catalysts applied to the zero-order and first-order kinetic models. Activation energies were calculated for all synthesized catalysts. The activation energy of the reaction with 15% wt. Co-B / Magnesite catalyst, in which the highest hydrogen production rate was obtained, calculated as 66.2 kJ / mol.

As a result of the tests of hydrogen produced by synthesized catalysts in PEM fuel cell the highest power density was obtained as 2.28 W and 1.18 W with 15% wt. Co-B / Magnesite and 15% wt. 5Co-1Ni-B / Magnesite catalyst respectively.

Keywords: Sodium borohydride, hydrogen, catalyst, sepiolite, magnesite, PEM.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca yardımcı olan danışman hocam Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR'e, doktora çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. İlker KIPÇAK'a,

Tez kapsamında minerallerin ve sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarında sağladığı olanaklarla BET çalışmalarındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Hakan Demiral'a, TGA analizlerindeki katkılarından dolayı Doç. Dr. Neşe Öztürk Körpe'ye, FTIR çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Dr. Serap GEDİKLİ'ye, Yakıt Hücresi testlerinin uygulanmasına olanak sağlayan Doç. Dr. Belgin KARABACAĞOĞLU'na, Dr. Öğr. Üy. Salim EROL'a ve Arş. Gör. Dr. Uğur MORALI'ya ve desteklerinden dolayı tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Doktora süreci boyunca bilgi ve manevi desteğiyle hep yanımda olan değerli eşim Araş. Gör. Dr. Emir Zafer HOŞGÜN'e ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 2016-891 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ	5
2.1.Hidrojen.....	5
2.2.Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.3.Kullanım Alanları	8
2.4.Hidrojen Üretim Teknolojileri	9
2.4.1. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi	11
2.4.2. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi	14
2.4.3. Biyokütleden hidrojen üretimi.....	15
2.5.Hidrojenin Depolanması.....	18
2.5.1. Tanklarda depolama.....	19
2.5.2. Nanotüplerde depolama	20
2.5.3. Metal hidrürlerde depolama	20
2.5.4. Alanatlarda depolama	21
2.5.5. Kimyasal hidrürlerde depolama	21
2.6.Sodyum Borhidrür	22
2.6.1. Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri	23
2.6.2. Sodyum borhidrürün kullanım alanları	24
2.6.3. Sodyum borhidrürün hidrolizi	25
2.6.4. NaBH ₄ 'ün hidrolizinde kullanılan katalizörler	26
2.7.Yakıt Hücreleri	27
2.7.1. Proton değişim zarlı yakıt hücresi (PEMFC).....	31
2.7.2. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC)	33
2.7.3. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC).....	34

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.7.4. Alkali Yakıt Hücresi (AFC)	35
2.7.5. Eriyik karbonat yakıt hücresi (MCFC)	36
2.7.6. Katı oksit yakıt hücresi (SOFC)	37
2.8. Yakıt Hücrelerinde Katalizörlerin Önemi	39
3. KATALİZÖRLER	40
3.1.Katalizörün Sınıflandırılması	41
3.1.1. Homojen katalizörler	41
3.1.2. Heterojen katalizörler	41
3.1.3. Biyokatalizörler	41
3.2.Katalizör Bileşenleri.....	42
3.2.1. Aktif bileşen	42
3.2.2. Destek bileşen	42
3.2.3. Güçlendirici bileşen	43
3.3.Katalizör Sentez Yöntemleri.....	43
3.3.1. Emdirme yöntemi	43
3.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi	44
3.3.3. Sol-jel yöntemi	44
3.4.Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri.....	45
3.4.1. X-Işını difraksiyonu (XRD)	45
3.4.2. . X-Işını floresans spektrometresi (XRF)	46
3.4.3. Termogravimetrik analiz (TGA - DTA)	46
3.4.4. Yüzey alanı analizi (BET).....	47
3.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM- EDS).....	48
3.4.6. Fourier geçirim infrared spektroskopisi (FTIR)	49
3.4.7. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	50
4. TEPKİME KİNETİĞİ ANALİZİ	52
4.1. Sıfırıncı Dereceden Kinetik	52
4.2. Birinci Dereceden Kinetik	53
4.3. n-inci Dereceden Kinetik.....	53
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	55
6. MATERYAL VE YÖNTEM	62

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.1.Kullanılan Kimyasallar	62
6.2.Katalizörlerin Hazırlanması	62
6.2.1. Co-B katalizörünün hazırlanması	64
6.2.2. Sepiolit destekli katalizörlerin hazırlanması	64
6.2.3. Manyezit destekli katalizörlerin hazırlanması	65
6.2.4. γ -Al ₂ O ₃ destekli katalizörlerin hazırlanması	65
6.2.5. Diaion CRB02 destekli katalizörlerin hazırlanması	66
6.3.Katalizör Karakterizasyonu	66
6.3.1. XRD analizi.....	67
6.3.2. XRF analizi	67
6.3.3. TGA-DTA analizleri.....	67
6.3.4. BET analizi	68
6.3.5. SEM - EDS analizleri	68
6.3.6. FTIR analizi	68
6.3.7. XPS analizleri.....	68
6.4.Katalitik Aktivite Deneyleri	69
6.4.1. Deney düzeneği	69
6.4.2. Deneylerin yapılışı.....	70
6.5.Kullanılan Yazılımlar	71
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	72
7.1.Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	72
7.1.1. Desteksiz Co-B katalizörünün karakterizasyon sonuçları.....	72
7.1.2. Sepiolit destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları.....	79
7.1.3. Manyezit destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları	102
7.1.4. γ -Al ₂ O ₃ destekli Katalizörlerin karakterizasyon sonuçları	128
7.1.5. Diaion CRB 02 destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları.....	131
7.2.Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	133
7.2.1. Desteksiz Co-B katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidroliz tepkimesi sonuçları.....	133
7.2.2. Sepiolit destekli katalizörler ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidroliz tepkimesi sonuçları	143
7.2.3. Manyezit destekli katalizörler ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidroliz tepkimesi sonuçları	184
7.2.4. γ -Al ₂ O ₃ destekli katalizörler ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidroliz tepkimesi sonuçları.....	245

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.2.5. Diaion destekli katalizörler ile NaBH_4 ' ün katalitik hidroliz tepkimesi sonuçları.....	257
7.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi.....	271
7.3.1. Desteksiz Co-B katalizörünün kinetik analizi.....	271
7.3.2. Sepiolit destekli katalizörlerin kinetik analizi.....	273
7.3.3. Manyezit destekli katalizörlerin kinetik analizi.....	280
7.3.4. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destekli katalizörlerin kinetik analizi.....	288
7.3.5. Diaon CRB 02 destekli katalizörlerin kinetik analizi.....	290
7.4. Katalizör Miktarının ve Başlangıç Derişimlerinin Tepkime Kinetiğine Etkisi.....	295
7.5. Yakıt Hücresi Performans Testi.....	305
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	309
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	313
EK AÇIKLAMALAR.....	321
ÖZGEÇMİŞ.....	333

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Biyolojik hidrojen üretim süreci.....	17
2.2. Tek hücreden oluşan bir yakıt hücresi ve elektriğin harcandığı yük.....	29
2.3. PEMFC yakıt pili elemanları ve şematik olarak çalışma prensibi görünümü.....	32
2.4. DMFC'nin şematik olarak çalışma prensibi.....	34
2.5. PAFC'nin şematik olarak çalışma prensibi.....	35
2.6. AFC'nin şematik olarak çalışma prensibi.....	36
2.7. MCFC'nin şematik olarak çalışma prensibi.....	37
2.8. SOFC'nin şematik olarak çalışma prensibi.....	38
6.1. Katalik aktivite test düzeneğinin fotoğrafı.....	69
6.2. Katalik aktivite test düzeneğinin şematik gösterimi.....	69
7.1. Co-B katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni	73
7.2. Co-B katalizörüne ait SEM görüntüleri ve EDS analizi	75
7.3. Co-B katalizörünün FTIR spektrumu	76
7.4. Co-B katalizörünün Co2p, B1s XPS spektrum sonuçları.....	78
7.5. Sepiolitin X-ışını kırınım deseni.....	79
7.6. Co-B / Sepiolit X - ışını kırınım desenleri.....	80
7.7. Ni-B / Sepiolit katalizörlerinin X - ışını kırınım desenleri.....	81
7.8. Sepiolitin termogram ve diferansiyel termogramı.....	85
7.9. %15 Co-B/ sepiolit katalizörünün termogramı ve diferansiyel termogramı.....	86
7.10. %15 Co-B/ Sepiolit katalizörünün azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi.....	87
7.11. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi.....	88
7.12. %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün gözenek boyut dağılımı.....	88
7.13. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün gözenek boyut dağılımı.....	89
7.14. Sepiolitin a) SEM görüntüsü ve b) EDS analizi.....	91
7.15. %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	92
7.16. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	93
7.17. Sepiolit,%15 ağ. Co-B / Sepiolit FTIR spektrumu	94
7.18. FTIR spektrumu:%15 ağ. Ni-B / Sepiolit hidroliz öncesi.....	96
7.19. %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün B1s ve Co2p XPS spektrum sonuçları.....	98
7.20. Kalsine %15 ağ. Co-B / Sepiolit katalizörünün B1s, Co2p ve Ni2p XPS spektrumu....	99
7.21. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün B1s ve Ni2p XPS spektrum sonuçları.....	100
7.22. Manyezitin X - ışını deseni.....	102
7.23. Manyezit destekli katalizörlerin X - ışını kırınım desenleri.....	103
7.24. Manyezit destekli katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri: %15 ağ. Ni-B/ Manyezit...	104
7.25. Co-Ni-B/Manyezit katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri	105
7.26. Manyezitin termogram ve diferansiyel termogramı.....	108

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.27. % 15 Co-B / Manyezitin termogram ve diferansiyal termogramı.....	109
7.28. % 15 Co-B / Manyezit katalizörünün azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi.....	110
7.29. % 15 Co-B / Manyezit katalizörünün gözenek boyut dağılımı.....	110
7.30. % 15 Ni-B/ Manyezit katalizörünün azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi.....	111
7.31. % 15 Ni-B / Manyezit katalizörünün gözenek boyut dağılımı.....	112
7.32. % 15 5Co-1Ni-B/ Manyezit katalizörünün azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi.....	113
7.33. % 15 5Co-1Ni-B/ Manyezit katalizörünün gözenek boyut dağılımı.....	113
7.34. Manyezite ait a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizi.....	115
7.35. % 15 Co-B / Manyezit katalizörüne ait SEM görüntüleri ve EDS analizi	116
7.36. % 15 Ni-B / Manyezit katalizörüne ait SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	117
7.37. % 15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörüne ait SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	118
7.38. FTIR spektrumu: a) Manyezit b) %15 ağırlık Co-B/Manyezitin hidroliz öncesi c) hidroliz sonrası.....	119
7.39. % 15 Ni-B/Manyezitin FTIR spektrumu.....	121
7.40. % 15 5Co-1Ni / Manyezitin FTIR spektrumu.....	122
7.41. % 15 Co-B/Manyezit katalizörünün B1s ve Co2p XPS spektrum sonuçları.....	124
7.42. % 15 Ni-B /Manyezit katalizörünün B1s ve Ni2p XPS spektrum sonuçları.....	126
7.43. % 15 5Co-1Ni-B/Manyezit katalizörünün B1s, Co2p ve Ni2p XPS spektrumu.....	127
7.44. % 15 Co-B/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörünün FTIR spektrumu.....	129
7.45. % 15 Co-B/Al ₂ O ₃ katalizörünün B1s ve Co2p XPS analiz sonuçları.....	130
7.46. % 15 Co-B/Diaion CRB02 katalizörünün FTIR spektrumu.....	131
7.47. % 15 Co-B/Diaion CRB02 katalizörünün B1s ve Co2p XPS analiz sonuçları.....	132
7.48. Co-B katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	135
7.49. Co-B katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi.....	135
7.50. Co-B katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	137
7.51. Co-B katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ başlangıç derişiminin hidrojen verimine etkisi.....	137
7.52. Co-B katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı başlangıç NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	138
7.53. Co-B katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	139
7.54. Co-B katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	140
7.55. Co-B katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi.....	140
7.56. Co-B katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre edilen hidrojen hacimleri.....	142

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.57. Co-B katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre edilen hidrojen üretim verimleri.....	142
7.58. % 10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	146
7.59. % 10 Co-B/Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi.....	147
7.60. % 10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	148
7.61. % 10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	149
7.62. % 10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı başlangıç NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	150
7.63. % 10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	151
7.64. % 10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	152
7.65. % 10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi.....	152
7.66. % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	155
7.67. % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi.....	156
7.68. % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	157
7.69. % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	157
7.70. % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı başlangıç NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	159
7.71. % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	159
7.72. % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	161
7.73. % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi.....	161
7.74. % 15 Co-B/Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre üretilen hidrojen hacimleri.....	163
7.75. % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri.....	164
7.76. Kalsine % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	168

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.77. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi.....	168
7.78. Kalsine %15 Co-B/Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	169
7.79. Kalsine %15 Co-B/Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	170
7.80. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	171
7.81. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi.....	171
7.82. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	174
7.83. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi.....	175
7.84. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	176
7.85. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	177
7.86. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	178
7.87. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	178
7.88. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	180
7.89. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen verimine etkisi.....	180
7.90. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre üretilen hidrojen hacimleri.....	182
7.91. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri.....	182
7.92. %10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	186
7.93. %10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi.....	187
7.94. %10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	188
7.95. %10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	189
7.96. %10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim miktarları.....	190

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.97. %10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi.....	190
7.98. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	193
7.99. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi.....	193
7.100. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	195
7.101. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	195
7.102. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı başlangıç NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	197
7.103. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	197
7.104. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	199
7.105. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi.....	199
7.106. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre üretilen hidrojen hacimleri.....	201
7.107. %15 Co-B/Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri.....	201
7.108. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	205
7.109. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi.....	206
7.111. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	208
7.112. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı başlangıç NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	209
7.110. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	207
7.113. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	209
7.114. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	211
7.115. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim verimine etkisi.....	211
7.116. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre edilen hidrojen hacimleri.....	213

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.117. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre edilen hidrojen üretim verimleri.....	213
7.118. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	217
7.119. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının elde edilen hidrojen üretim verimine etkisi.....	218
7.120. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ derişimlerinde üretilen hidrojen miktarlarının zamanla değişimi.....	219
7.121. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ derişimlerinin hidrojen üretim verimine etkisi.....	220
7.122. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	221
7.123. %15 1Co-1Ni-B/Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi.....	222
7.124. %15 ağ. 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	225
7.125. %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi.....	226
7.126. %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ derişimlerinde üretilen hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	227
7.127. %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	228
7.128. %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	229
7.129. %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi.....	230
7.130. %15 ağ. 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	233
7.131. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi.....	234
7.132. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	235
7.133. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	236
7.134. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	237
7.135. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	238

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

7.136.	%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarının zamanla değişimi.....	239
7.137.	%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi.....	240
7.138.	%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre edilen hidrojen hacimleri.....	242
7.139.	%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri.....	242
7.140.	%15 Co-Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı yükleme oranlarında üretilen hidrojen miktarlarının zamanla değişimi.....	244
7.141.	%15 Co-B-γ / Al ₂ O ₃ katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında üretilen hidrojen miktarlarının zamanla değişimi.....	247
7.142.	%15 Co-B / γ-Al ₂ O ₃ katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi.....	248
7.143.	%15 Co-B / γ-Al ₂ O ₃ katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ derişimlerinde üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi.....	249
7.144.	%15 Co-B / γ-Al ₂ O ₃ katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	249
7.145.	%15 Co-B / γ-Al ₂ O ₃ katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	250
7.146.	%15 Co-B/γ-Al ₂ O ₃ katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	251
7.147.	%15 Co-B / γ-Al ₂ O ₃ katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi.....	252
7.148.	%15 Co-B / γ-Al ₂ O ₃ katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi.....	252
7.149.	%15 Co-B / γ-Al ₂ O ₃ katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre edilen hidrojen hacimleri.....	255
7.150.	%15 Co-B / γ-Al ₂ O ₃ katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri.....	255
7.151.	%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi.....	259
7.152.	%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi.....	260
7.153.	%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH ₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi..	261
7.154.	%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde NaBH ₄ başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	261
7.155.	%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaOH derişimlerinde üretilen hidrojen miktarlarının zamanla değişimi.....	262

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.156. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH ₄ ' ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi.....	263
7.157. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında üretilen hidrojen miktarlarının zamanla değişimi.....	264
7.158. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi.....	265
7.159. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre üretilen hidrojen hacimleri.....	267
7.160. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH ₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri.....	267
7.161. Sentezlenen katalizörlerle zamana göre hidrojen üretim miktarlarının değişimi.....	270
7.162. Co-B katalizörünün sıfırncı mertebe kinetik model grafikleri.....	272
7.163. Co-B katalizörü için 1 / T' ye karşı lnk grafiği.....	273
7.164. %10 Co-B / Sepiolit katalizörü için sıfırncı mertebe kinetik model grafikleri.....	274
7.165. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü için sıfırncı mertebe kinetik model grafikleri.....	275
7.166. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü için sıfırncı mertebe kinetik model grafikleri.....	276
7.167. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü için sıfırncı mertebe kinetik model grafikleri.....	277
7.168. %10 Co-B / Sepiolit katalizörü için 1 / T' ye karşı lnk grafiği.....	278
7.169. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü için 1 / T' ye karşı lnk grafiği.....	278
7.170. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü için 1 / T' ye karşı ln _{rH2} grafiği.....	279
7.171. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü için 1 / T' ye karşı ln _{rH2} grafiği.....	279
7.172. %10 Co-B / Manyezit katalizörünün sıfırncı mertebe kinetik model grafikleri.....	281
7.173. %15 Co-B / Manyezit katalizörünün sıfırncı mertebe kinetik model grafikleri.....	282
7.174. %15 Ni-B / Manyezit katalizörünün sıfırncı mertebe kinetik model grafikleri.....	283
7.175. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün sıfırncı mertebe kinetik model grafikleri.....	284
7.176. %10 Co-B / Manyezit katalizörü için 1 / T' ye karşı ln _{rH2} grafiği.....	286
7.177. %15 Co-B / Manyezit katalizörü için 1 / T' ye karşı ln _{rH2} grafiği.....	286
7.178. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü için 1 / T' ye karşı ln _{rH2} grafiği.....	287
7.179. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü için 1 / T' ye karşı ln _{rH2} grafiği.....	287
7.180. %15 Co-B / γ -Al ₂ O ₃ katalizörü için sıfırncı mertebe kinetik model grafikleri.....	289

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.181. %15 Co-B / γ -Al ₂ O ₃ katalizörü için 1 / T' ye karşı lnk grafiği.....	290
7.182. %15 Co-B / Diaion katalizörü için sıfırıncı mertebe kinetik model grafikleri.....	291
7.183. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü için 1 / T' ye karşı ln _r H ₂ grafiği.....	292
7.184. Co-B için başlangıç derişimlerinin ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.....	296
7.185. %10 ağ. Co-B / Sepiolit için başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.....	298
7.186. %15 Co-B / Sepiolit için başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.....	299
7.187. %15 Co-B / Manyezit için başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.....	300
7.188. %15 Ni-B / Manyezit için başlangıç derişimlerinin ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.....	301
7.189. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit için başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.....	302
7.190. %15 Co-B / γ -Al ₂ O ₃ başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.....	303
7.191. % 15 Co-B / Diaion CRB02 için başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.....	306
7.192. % 15 Co-B /Manyezit katalizörüne ait PEM testleri.....	307
7.193. % 15 5Co- 1Ni- B /Manyezit katalizörüne ait PEM testleri.....	321
A.1. Co-B katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri	322
A.2. %10 Co-B / Sepiolit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri	323
A.3. %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri	324
A.4. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri	326
A.5. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri	327
A.6. %10 Co-B / Manyezit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri	328
A.7. %15 Co-B / Manyezit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri	329
A.8. %15 Ni-B / Manyezit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri	330
A.9. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri	331
A.10. %15 Co-B / γ -Al ₂ O ₃ katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri	332
A.11. % 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri	332

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
2.2.Hidrojen ve diğer motor yakıtlarının termal özellikleri.....	9
2.3 Genel hidrojen üretim yöntemleri.....	10
2.4. Biyokütleden hidrojen üretiminin avantaj ve dezavantajları.....	15
2.5. Biyokütle gazlaştırma süreci basamakları.....	16
2.6. Depolama türlerine göre maliyet değerleri.....	19
2.7. Hidrojen depolama malzemelerinin hidrojen yoğunlukları.....	22
2.8. Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	23
2.9. Başlıca yakıt hücre türlerine ait temel özellikler.....	30
6.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar, marka ve özellikleri.	62
6.2. NaBH ₄ ' ün katalitik hidroliz tepkimesinde kullanılmak üzere sentezlenen desteksiz ve farklı destekli katalizörler.....	63
6.3. NaBH ₄ 'ten hidrojen üretim miktarının belirlenmesinde kullanılan deney düzeneğindeki ekipmanların marka ve modelleri.....	70
7.1. Co-B katalizörünün hidroliz öncesi ve sonrası ağırlıkça dağılımı.....	74
7.2. Sepiolit mineralinin, %15 ağı. Co-B / Sepiolit, %15 ağı. Ni-B / Sepiolit katalizörünün ve hidroliz sonrası %15 ağı. Co-B / Sepiolit ve %15 ağı. Ni-B / Sepiolit kimyasal bileşimi.....	83
7.3. Sepiolit %15 ağı. Co-B / Sepiolit ve %15 ağı. Ni-B / Sepiolit katalizörüne ait yüzey alanı ve gözenek karakteristikleri.	89
7.4. Sepiolit destekli katalizörlerde kobalt, nikel ve borun XPS analizinden elde edilen bağlanma enerjileri BE(eV).....	100
7.5.Manyezit mineralinin ve manyezit destekli katalizörlerin kimyasal bileşimi (% ağırlıkça).....	107
7.6.Manyezit ve manyezit destekli katalizörlere ait yüzey alanı ve gözenek karakteristikleri.....	114
7.7. Farklı katalizörlerde kobalt, nikel ve borun XPS analizinden elde edilen bağlanma enerjileri (eV).....	127
7.8. %15 ağı. Co-B/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörünün ağırlıkça dağılımı.....	128
7.9. %15 ağı. Co-B/ Diaion katalizörünün kimyasal bileşimi.....	131
7.10. Co-B katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	134
7.11. Co-B katalizörünün tekrar kullanım değerleri.....	141
7.12. % 10 ağı. Co-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	145
7.13. % 15 ağı. Co-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	154
7.14 %15 ağı. Co-B / Sepiolit katalizörünün tekrar kullanım değerleri.....	163
7.15. %15 ağı. Co içeren Co-B / Sepiolit katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kalsinasyon sonrası hidroliz deneyleri sonuçları.....	165
7.16. Kalsine (250 °C, 2 st) % 15 ağı. Co-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	167

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.17. % 15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	173
7.18. % 15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün tekrar kullanım değerleri.....	181
7.19. % 10 Co-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	185
7.20. % 15 Co-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	192
7.21. % 15 Co-B / Manyezit katalizörünün tekrar kullanım değerleri.....	200
7.22. %15 Co içeren Co-B / Manyezit katalizörünün kalsinasyon sonrası hidrolizi.....	202
7.23. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	204
7.24. %15 Ni-B / Manyezit katalizörünün tekrar kullanım değerleri.....	212
7.25. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	216
7.26. % 15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	224
7.27. % 15 5Co-1Ni-B/Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	232
7.28. % 15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün tekrar kullanım değerleri.....	241
7.29. % 15 Co-Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH ₄ ' ün katalitik hidrolizinde farklı yükleme oranlarında elde edilen en yüksek tepkime hızları.....	244
7.30. %15 Co-B / γ -Al ₂ O ₃ katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	246
7.31. %15 Co-B / γ -Al ₂ O ₃ katalizörünün tekrar kullanım sonuçları	254
7.32. %15 Co-B / γ -Al ₂ O ₃ katalizörünün tekrar kullanım sonuçları	254
7.33. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları.....	258
7.34. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörünün tekrar kullanım sonuçları.....	266
7.35. Sentezlenen katalizörler için en uygun tepkime koşulları.....	269
7.36. Co-B katalizörü için hidroliz tepkimesinin sıfıncı mertebeye hız sabitleri ve regresyon katsayıları.....	272
7.37. Sepiolit destekli katalizörler için hidroliz tepkimelerinin sıfıncı mertebeye hız sabitleri ve regresyon katsayıları.....	277
7.38. Sentezlenen sepiolit destekli katalizörler için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve frekans sabitleri.....	279
7.39. Manyezit destekli katalizörler için hidroliz tepkimelerinin sıfıncı mertebeye hız sabitleri ve regresyon katsayıları.....	285
7.40. Sentezlenen manyezit destekli katalizörler için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve frekans sabitleri.....	288
7.41. %15 Co-B / γ -Al ₂ O ₃ katalizörü için hidroliz tepkimesinin sıfıncı mertebeye hız sabitleri ve regresyon katsayıları.....	289
7.42. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü için hidroliz tepkimesinin sıfıncı mertebeye kinetik parametreleri.....	292
7.43. Sentezlenen katalizörlerin ve literatürdeki benzer katalizörlerin karşılaştırılması.....	293
7.44. Sentezlenen katalizörler için kinetik model denklem sabitleri	304

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**Cizelge****Sayfa**

A.1. Co-B katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri.....	322
A.2. %10 Co-B / Sepiolit katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri.....	323
A.3. %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri.....	324
A.4. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri.....	325
A.5. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri.....	326
A.6. %10 Co-B / Manyezit katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri.....	327
A.7. %15 Co-B / Manyezit katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri.....	328
A.8. %15 Ni-B / Manyezit katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri.....	329
A.9. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri.....	330
A.10%15 Co-B / γ -Al ₂ O ₃ katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri.....	331
A.11%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri.....	332

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
ν	Titreşim frekansı

Açıklama

Kısaltmalar

C_{H_2}	H ₂ derişimi
C_{NaBH_4}	NaBH ₄ derişimi (%)
$C_{NaBH_4 0}$	NaBH ₄ başlangıç derişimi (%)
C_{NaOH}	NaOH başlangıç derişimi (%)
d/dk	Devir/dakika
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
$E_{akt.}$	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi
k	Reaksiyon hız sabiti
k_0	Sıfırıncı dereceden reaksiyon hız sabiti
k_1	Birinci dereceden reaksiyon hız sabiti
k_n	n-inci dereceden reaksiyon hız sabiti
m_{kat}	Katalizör miktarı (mg)
r_{NaBH_4}	NaBH ₄ tüketimi reaksiyon hızı
R	Gaz sabiti değeri
R _{ort}	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
S _{BET}	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
S _{mikro}	t- method Mikrogözenek Yüzey Alanı (m ² /g)
t	Zaman
T	Sıcaklık (K)
TGA	Termogravimetrik Analiz

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Kısaltmalar****Açıklama**

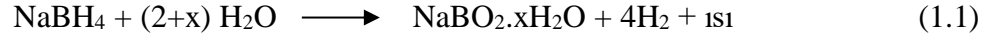
V_{micro}	t- method Mikrogözenek Hacmi (cm^3/g)
v_{H_2}	Hidrojen üretim hızı ($\text{mol H}_2/[\text{g kat.dk}]$)
$V_{\text{Reaktör}}$	Reaktör hacmi
V_{toplam}	Toplam Gözenek Hacmi (cm^3/g)

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyadaki birincil ve ikincil ihtiyaçlarını karşılamada insanoğlunun gereksinim duyduğu en önemli olgu enerjidir. Günümüze kadar bu gereksinim farklı kaynaklardan karşılanmıştır. Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar son yüz-yüz elli yılı dikkate aldığımızda bu ihtiyaçta temel kaynak rolünü üstlenmişlerdir (Şenaktaş, 2005).

Fosil yakıtların kullanımıyla SO_x, NO_x gibi kirleticilerin sürekli salınımı ve yakıtların yanmasıyla meydana gelen aromatikler önemli oranda çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu kapsamda yenilenebilir enerji taşıyıcılarından biri olan hidrojen ilgi çekmektedir. Hidrojen; sıfır emisyon, zehirli olmaması, ideal yanma verimi ve yüksek enerji yoğunluğu gibi farklı üstünlükleri nedeniyle geleneksel enerji kaynaklarına en iyi alternatif olarak kabul edilir. Ancak, hidrojenin depolanması ve dağıtımını ticari uygulamalarını kısıtlamıştır. Kimyasal hidrürler, yüksek hacimsel ve ağırlıkça hidrojen yoğunluklarına bağlı olarak saf hidrojen üretimi ve dağıtımını için potansiyel adaylar olarak görülmüştür.

Bu kimyasal hidrürlerin arasından sodyum borhidrür (NaBH₄) oda sıcaklığında alkali çözeltilisindeki mükemmel kararlılığı, yanıcı ve toksik olmayan doğal yapısı, kontrol edilebilir ve güvenli hidroliz koşullarına sahip ve çevre kirliliğine yol açmayan ürünler üretebildiği için dikkat çekmektedir. NaBH₄ çözeltilisinin hidroliz tepkimesi aşağıda verilmiştir;



Pt, Ru ve Pd gibi değerli metaller, NaBH₄'ün hidrolizi için katalizör olarak yaygın kullanılmaktadır. Ancak, büyük ölçekli uygulamalar için yüksek maliyetli olmaları ve zor temin edilmeleri büyük bir sorun teşkil etmektedir. Bu sorunu çözmek için son yıllarda Co bazlı ve Ni bazlı katalizörler gibi uygun maliyetli metal katalizörler geliştirmeye yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Hidrojen üretimi için alkali NaBH₄ çözeltilisinin hidroliz tepkimesini hızlandırmak için Co-Ni-P, Ni-Co-B, Co-Ni-P-B ve benzeri katalizörler geliştirilmiştir. Metal katalizörlerinin

katalitik aktivitesini daha da artırmak için bazı çalışmalarda Mo, W, Cr veya Zn gibi geçiş metalleri katalizörlere yüklenmiştir (Ma vd., 2017). Bu geçiş metallerinin genel olarak katalizörlerin topaklaşmasını önlediği ve böylece Co-B katalizörüne yüklenen geçiş metallerinin (Ni, Fe, Cu, Cr, Mo veya W) alkali NaBH_4 çözeltisinin hidroliz reaksiyonunu kolaylaştırdığı belirlenmiştir (Patel, 2015). Ancak, geçiş metali yüklenmiş Co-B katalizörünün tekrar kullanılabilirliği araştırılmamıştır. Metal katalizörlerin çoğu zaman dayanıklılıkları düşüktür. Bu nedenle, NaBH_4 'lü hidrojen depolama sistemlerinde kullanılmak üzere istenen katalitik etkinliğe ve dayanıklılığa sahip olan destekli metal katalizörlerin araştırılması hayati önem taşımaktadır. Katalitik aktiviteyi hızlandıran katalizörlerde aranan bazı özellikler; yüksek yüzey alanına sahip olması, reaksiyon şartlarından etkilenmemesi ve tekrar kullanılabilirliğinin olması olarak sıralanabilir. Sodyum borhidrürün katalitik hidrolizinde katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri çoğunlukla metalin tuzundan elde edilir. Metal kaynağı olarak tuzların suda çözünebilir türleri olan klorürlü veya nitratlı bileşikler kullanılır. Yaygın olarak kullanılan metal tuzları; CoCl_2 , NiCl_2 , PdCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, H_2PtCl_6 vb. gibidir.

Hidrojen kullanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan çeviren yakıt hücrelerinin geliştirilmesine paralel olarak hidrojen depolama ve üretim teknolojileri de geliştirilmektedir. Yakıt hücrelerinin ihtiyaç duyduğu hidrojen, depolanabilir veya ihtiyaç olduğunda başka bir kaynaktan üretilebilir olmalıdır. Alternatif enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin kullanılabilmesi için güvenli ve etkili depolama yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Ancak, bu yöntemlerin geliştirilmesi oldukça zordur. Hidrojenin düşük yoğunluklu olması bu zorlukların temelini oluşturmaktadır. Basınçlı tanklarda saklamak ya da sıvılaştırmak güvenlik açısından sakıncası olan saklama yöntemleridir. Son zamanlarda bu gibi problemlerin üstesinden gelebilmek için, hidrojenin karbon nanotüplerde, kimyasal olarak kararlı olan metal hidrür bileşiklerinde adsorplanması yöntemleri karşımıza çıkmaktadır (Şimşek, 2013).

Kimyasal hidrürlerden hidrojen üretimi üzerine yapılan çalışmalar katalitik hidroliz tepkimesinin hızının artırılması için farklı tür ve yapıda katalizörlerin hazırlanması ve yapılarının karakterize edilmesine yoğunlaşmıştır. Bu konuda çeşitli araştırmacıların yaptığı

çalışmalarda ve yayınlarda farklı katalizörler geliştirilmiş ve hidroliz tepkimesinin parametreleri incelenmiştir.

Yapılan birçok çalışmada Rh, Ru, Pd, Pt gibi soy metallerin yüksek aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Ancak bu metallerin yeryüzünde bulunabilirliğinin düşük olması ve buna bağlı olarak maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı araştırmacılar alternatif metaller üzerine yönelmişlerdir. Alternatif metaller içerisinde Co, Ni, Fe, Cu gibi metaller bulunmaktadır.

Geçiş metalleri, katalizörlerin aktivitelerini arttırmak amacıyla yüksek yüzey alanına sahip metal oksit, karbon türevleri gibi taşıyıcı bir yüzey üzerine kaplanarak sentezlenmişlerdir. Destek malzemesi kullanımında temel amaç, metali yüksek yüzey alanına sahip bir taşıyıcı üzerinde homojen bir şekilde dağıtılarak katalizörün kullanımı sırasında oluşabilecek parçacık topaklaşmasının (aglomerasyon) önüne geçmektir. Katalizör destek maddesi olarak kullanılan bazı materyaller; silika, alumina, montmorillonit, zeolitler, kömür (odun kömürü), inorganik florürler olarak sıralanabilir. Destek katısı üzerine metal tutturularak sentezlenen katalizörlerde metalin tutturulan yüzeydeki konumunun ve destek katısının yüzey karakterizasyonunun bilinmesi gerekir.

Katalizör hazırlamada kullanılacak olan yöntem malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. En çok kullanılan katalizör hazırlama yöntemleri çöktürme, emdirme ve sol-jel metotlarıdır. Her yöntemin kendine göre avantaj ve dezavantajı bulunmaktadır.

Sodyum borhidrürün hidrolizinden saf hidrojen eldesi için heterojen katalizörler üzerine birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya devam edilmektedir. Yapılan çalışmalar hidroliz tepkimesinin hızlı ve verimli bir şekilde gerçekleşmesi için etkin katalizörlerin sentezlenmesi üzerine olmuştur. Bu amaçla birçok araştırmacı farklı katalizörler varlığında en iyi tepkime verimini elde etmek için deneysel çalışmalar yapmaktadır. Ancak sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi katalizör türünün yanı sıra sıcaklık, sodyum hidroksit ve sodyum borhidrürün derişimi ve katalizör miktarı gibi diğer parametrelere de bağlıdır. Çeşitli katalizörlerin varlığında bu parametrelerin NaBH_4 'ün hidroliz hızına etkisinin incelenmesi yakıt pili uygulamaları için hidrojen üretiminin incelenmesi konusunda oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, katalizörler sodyum borhidrürden katalitik hidroliz ile hidrojen eldesi amacıyla metal borür ve sepiolit, manyezit gibi farklı destek maddeleri ile emdirme ve kimyasal indirgeme ile sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri hidroliz deneylerinde test edilmiştir. Üretilen hidrojen hacmine, hidrojen üretim verimine ve ortalama hidrojen üretim hızına katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi, sodyum hidroksit derişimi ve tepkime sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Katalizörlerin tekrar kullanım performansları araştırılmıştır. Sodyum borhidrürün katalitik hidroliz tepkimesinin kinetiği incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerle yürütülen hidroliz tepkimelerinden yüksek hidrojen üretim hızının elde edildiği tepkimeler için yakıt hücresi testleri yapılmıştır.

2. HİDROJEN ENERJİSİ

2.1. Hidrojen

Hidrojen simgesi H ve atom numarası 1 olan periyodik tablonun ilk elementidir. Hidrojenin ana kaynağı sudur. Hidrojen; kütlesi 1 olan protonyum, kütlesi 2 olan küçük miktarlarda (0,015 mol %) döteryum ve kütlesi 3 olan radyoaktif trityum izotopu içerir. Hidrojen izotoplarının karışımı göz önüne alındığında ^{12}C aralığında atomik ağırlığı 1,008'dir.

Hidrojenin ilk tanınması Paracelsus'a atfedilmiştir. Paracelsus demir ile sülfürik asit etkileştiğinde rüzgâr gibi patlayan bir hava ortaya çıkar sözüyle bilinen bir bilim adamıdır. 1700'de, Lemery yanıcı uygulamalarda yanan hava ve hidrojen karışımını göstermiştir. Ancak 1766'da Cavendish gazın gerçek doğasını yanıcı hava olarak adlandırmıştır. 1781'de hidrojenin havada yandığında sudan başka bir şeyin oluşturmayacağını kanıtlamıştır. 1783'te Lavosier tarafından Yunanca su üreten anlamına gelen 'Hidrojen' adı verilmiştir. 1931'de Lavosier ile ortak çalışan Urey tarafından döteryum keşfedilmiştir. 1934'te Rutherford, Oliphant ve Harteck tarafından hızlı dötronlar ile dötrofosforik bombardıman ile birlikte Cavendish Laboratuvarında ilk defa trityum hazırlanmıştır. Doğal sudaki oluşum ilk kez Chicago Üniversitesinde Libby tarafında tespit edilmiştir (Othmer, 1967).

2.2. Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri atomik ve moleküler yapıyla ilgili temel çalışmalarla birlikte dolaylı olarak incelenmiştir. Kütlesi 1 olan hidrojen izotopu daha hafif ve daha basit bir atomdur, bir proton ve bir elektron içerir, en basit diatomik molekül formundadır. (Othmer, 1967).

Dünyada en hafif ve en yaygın olarak bulunan elementlerden biri hidrojendir. Ancak hidrojen; su, kömür veya metan bileşiminde ağırlıkça % 2 - 6 oranında bulunur. Sadece iki hidrojen atomunun birleşmesiyle oluşan H_2 molekülü şeklinde karardır. Birim ağırlık başına

enerji yoğunluğu elektrokimyasal tepkime ile oksijenle yanma için hidrojenin üst ısıl değeri 141,9 MJ / kg olmasına rağmen, birim hacim başına değerlendirildiğinde 11,89 MJ / m³ değeriyle diğer yakıtlara göre çok düşüktür. Hidrojenin hacim başına sahip olduğu enerji yoğunluğu kriyojenik sıcaklıklarda sıvılaştırılması (20 K, atmosfer basıncında) veya yüksek basınçlarda (340 - 680 atm) sıkıştırılması ile arttırılabilir. Bu durumlarda bile hem kriyojenik sıvı hidrojenin hem de yüksek basınçlardaki gaz hidrojenin dizel ve benzin yakıtına göre hacimce enerji yoğunluğu düşüktür. Bu nedenle hidrojenin bir yerden başka bir yere taşınması ve taşıma araçlarında depolanması oldukça güçtür. Hidrojenin net olarak görünmeyen bir alevle yanması güvenlik sebebiyle özel önlemleri de gerektirmektedir (Öz, 2010).

Su, kaya, petrol gibi ortamların ve bütün bitkisel, hayvansal yaşamın temelini oluşturan birçok organik bileşenin içinde de hidrojen bulunur. Havada hacimsel olarak % 0,00005 kadar saf halde hidrojen vardır (Acaroğlu, 2013). Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Kahraman, 2009)

Özellik	Değeri	Birim
Molekül Ağırlığı	2,016	Mol/g
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	31,40	Kg/m ³
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı	858	K
Havadaki Tutuşma Limitleri	4-75	% hacimsel
Havadaki Stokiyometrik Karışım	29-53	% hacimsel
Havadaki Alev Sıcaklığı	2318	K
Difüzyon Katsayısı	0,61	cm ² /s
Özgül Isısı	14,89	KJ/(kg-K)

Hidrojenin yanması sonucu çevreye zarar vermemesi, kolay elde edilebilir olması, ısı değerinin yüksek olması, taşınabilir olması ve gelişen teknolojiyle beraber maliyetinin azaltılmasıyla gelecek yüzyılda öneminin artacağı öngörülmektedir. Hidrojen kömür, petrol gibi birincil enerji kaynağı değil, bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen enerjisi çevrim teknolojileri kullanılarak değişik enerji türlerine dönüştürülebilir. Hidrojenin kullanılmasıyla karbon emisyonu ve zararlı olan NO_x, SO_x ve CO gibi emisyonlar oluşmaz. Hidrojen, doğal gazdan buhar reformasyonu yöntemiyle endüstriyel amaçlar için üretilebilmektedir. Hidrojen, petrol rafinerizasyonunun yan ürünü ve kimyasal yöntemler ile de üretilir. Günümüzde suyun elektrolizinden de üretilebilmektedir ancak bu yöntem oldukça pahalıdır (Acaroğlu, 2013).

İdeal bir enerji yakıtının sağlaması gereken bazı koşullar;

- Kolay ve güvenli olarak taşınabilme,
- Taşıma esnasında enerji kaybının mümkün olduğunca az olması,
- Sanayide, evlerde veya taşıtlarda kullanılabilme,
- Isı, elektrik veya mekanik enerjiye dönüşebilme,
- Birim kütle başına yüksek enerji içeriğine sahip olma,
- Güvenli olma, çevreye mümkün olduğunca az zarar verme,
- Ekonomik olma ve depolanabilme şeklinde sıralanabilir (Öztürk, 2008).

Hidrojen enerji teknolojisi; hidrojen kullanım alanları, hidrojenin üretim teknolojileri ve hidrojenin depolanması bölümleri altında incelenebilir (Baydaroğlu 2013).

Hidrojenden enerji eldesi içten yanmalı motorlarda veya katalitik yüzeylerde alevsiz yanma ile sağlanabilmektedir. Ancak hidrojenden enerji eldesinde ilk sırayı elektrokimyasal yolla hidrojenden elektrik enerjisi sağlanmasında kullanılan yakıt pilleri almaktadır. İçten yanmalı motorlara göre yakıt pilleri daha yüksek verime sahiptir, ekonomiktir, emisyon değerlerinin düşük olmasıyla çevre dostudur ve taşınabilme ve sessiz çalışabilme özellikleri ile tercih sebebidir (Esmer, 2010).

2.3. Kullanım Alanları

Hidrojen kullanımı için günümüzdeki çabalar hidrojenin ekonomik açıdan verimli konuma gelmesini sağlayacak teknolojilere odaklanmıştır. Hidrojen kullanımı konusunda üzerinde en çok araştırma ve geliştirme çalışmaları ulaşım alanında yapılmaktadır. Hidrojenin hava ulaşımında kullanılması ile ilgili yapılan çalışmalarda birim ağırlıkta jet yakıtına göre 2,5 kat daha fazla enerji içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Yakıt pilleri de ulaşım araçlarında hidrojenin kullanımı açısından alternatif bir yöntemdir. Bir yakıtın motor yakıtı olma özelliği yalnızca ısıl değerine bağlı değildir. Devindirme –tahrik etme faktörü de önemli olup bu faktör, yakıtın kütlesi ve buna karşılık gelen hacme bağlı, en yüksek ısıl değerli yakıtla analitik

karşılaştırması sonucu hesaplanır. Hidrojenle birlikte çeşitli motor yakıtlarının özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Üretilen hidrojenin büyük bir kısmı metal rafinasyonu, kimyasal üretimi ve yağ üretimi gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2. Hidrojen ve diğer motor yakıtlarının termal özellikleri (Acaroğlu, 2013)

Yakıt	Kimyasal Formülü	Isıl Değer (MJ / kg)	Isıl Değer (MJ / m ³)	Devinim Faktörü (%)
Sıvı yakıtlar				
Fuel- oil	C _{<20} H _{<42}	45,5	38,65	78
Benzin	C ₅₋₁₀ H ₁₂₋₂₂	47,4	34,85	76
Jet yakıtı	C ₅₋₁₀ H ₂₂₋₃₂	46,5	35,30	75
LPG	C ₃₋₄ H ₈₋₁₀	48,8	24,40	62
LNG	≈CH ₄	50,0	23,0	61
Metanol	CH ₃ OH	22,3	18,10	23
Etanol	C ₂ H ₅ OH	29,9	23,60	37
Sıvı H ₂	H ₂	141,9	10,10	100
Gaz Yakıtlar				
Doğal gaz	≈CH ₄	50,0	0,040	75
Gaz H ₂	H ₂	141,9	11,89	100

2.4. Hidrojen Üretim Teknolojileri

Hidrojen; su, petrol, kömür, doğalgaz, biyokütle, hidrojen sülfür, borhidrürler ve diğerleri gibi çok sayıda farklı hammaddeden kimyasal, biyolojik, termal, elektrolitik veya fotolitik yöntemler ile üretilir. Bu üretim yöntemleri Çizelge 2.3’te verilmiştir. Hidrojen üretimi dört sınıfta incelenebilir. Bunlar; fosil yakıtlar, yenilenebilir enerji kaynakları ve biyokütledir. Günümüzde yılda 50 milyon tondan fazla hidrojen üretilmektedir. Ancak, tahminen bu miktarın % 95 veya daha fazlası fosil yakıtlardan üretilmektedir.

Çizelge 2.3. Genel hidrojen üretim yöntemleri (Zhang, 2016)

Yöntem	Tanım	Materyal	Enerji
Su elektrolizi	Elektrokimyasal tepkimeleri yönlendiren doğrudan bir akım geçirerek suyun oksijene ve hidrojene dönüşümü	Su	Elektrik
Yüksek sıcaklık buhar elektrolizi	Su moleküllerini ayrıştırmak üzere elektrokimyasal tepkimeleri tetiklemek için ısı enerjisinin yardımcı olduğu doğru akım kullanılarak buhar ayrışımı	Buhar	Elektrik, termal
Fotoelektrokimyasal su ayrıştırma	Suyu elektroliz edip H ₂ ve O ₂ ' ni üretmek için elektrik ve fotonik enerjinin kullanımı	Su	Fotonik, elektrik
Fotokatalizör	Su molekülünü parçalamak için fotonik enerji ve katalizörler kullanımı	Su	Fotonik
Biyofotokatalizör	Sudan hidrojen üretmek için geri dönüşümlü ve indirgenabilir kofaktör ve fotometabolik olarak aktif mikroorganizmalar kullanımı	Su	Fotonik, biyokimyasal
Anaerobik çürütme	Biyobozunur malzemelerden oksijensiz ortamda hidrojen üretmek için mikroorganizmalar tarafından yönlendirilen biyolojik enerji kullanımı	Biyokütle	Biyokimyasal
Termoliz	Su molekülünü çok yüksek sıcaklıklarda (~250 °C) ayrıştırmak için ısı enerjisi kullanımı	Su	Termal
Termokimyasal su ayrıştırma	Termal olarak kontrol edilen kimyasal tepkimeler ile suyun ayrıştırılması	Su	Termal
Termokatalitik kriting	Hidrokarbonların karbon-hidrojen bağlarını kırarak hidrojen açığa çıkarmak için ısı enerjisi kullanımı	Fosil yakıt	Termal
Gazlaştırma	Katı karbonlu materyallerin O ₂ ve / veya buhar ile tepkimeye girmesi ile karbon monoksit ve hidrojene dönüşümü	Su, fosil yakıt, biyokütle	Termal
Reformasyon	Hidrokarbon içeren sıvı veya gaz yakıtların yüksek sıcaklıkta buhar ile tepkimeye girmesi ile karbondioksit ve hidrojene dönüşümü	Su, fosil yakıt veya biyo yakıt	Termal

2.4.1. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi

Hidrojen üretimi büyük oranda fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu süreçlerde CO₂, NO_x, SO_x ve hidrokarbonlar gibi yan ürünler oluşur. Sürdürülebilir ve emisyonun daha az olduğu süreçler sağlamak için CO₂, NO_x, SO_x giderilmesi ve CO ve hidrokarbonların dönüşümlerinin tam olarak sağlanması gerekir. Reformasyon, gazlaştırma ve kısmi oksidasyon endüstride fosil yakıtlardan termal enerjiyi kullanarak hidrojen üretmek için en yaygın kullanılan üç yöntemdir. Bu yöntemler daha sonra biyolojik bölümde açıklanacak olan biyokütleden hidrojen üretimi için de kullanılmaktadır. Hidrojen, hidrokarbonların suyla (buhar reformasyonu ve buhar - gazlaştırma) oksijen (kısmi oksidasyon, gazlaştırma) ve oksijen / su dizisi (Oto-termal reformasyon) ile tepkimesinden üretilir (Zhang, 2016). Buhar reformasyonu ve gazlaştırma benzer süreçler olmasına rağmen arasındaki fark, yakıtın doğasından kaynaklanmaktadır. Gazlaştırma, hidrojen gazı veya sentez gazı (hidrojen ve karbon monoksit karışımı) üretmek için kömür, biyokütle veya katı atık gibi katı yakıtların kullanımı olarak tanımlarken, reformasyon, sıvı veya gaz halindeki akışkan yakıttan sentez için gaz üretimini kapsamaktadır.

Kömürden hidrojen üretimi

Kömürden hidrojen üretimi çeşitli gazlaştırma süreçleriyle gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklık akışkan yatak süreci, karbonun gaz haline dönüştürülmesi için kullanılır. Bu süreçte karbonun, karbonmonoksit ve hidrojene dönüştüğü tepkime Denklem 2.1 ile verilmiştir.

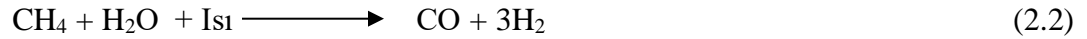


Tepkime endotermik olduğu için ilave ısı gereksinimi vardır. Kömürden hidrojen üretimi ticari olarak gelişmiş olmasına rağmen, doğalgazdan hidrojen üretimine göre daha karmaşıktır ve elde edilen hidrojenin maliyeti de daha fazladır. Tüm dejavantajlarına rağmen kömür dünyanın birçok bölgesinde bulunduğu için enerji kaynağı olarak kullanılmaya devam etmektedir (Şimşek, 2013).

Petrol ve doğalgazdan hidrojen üretimi

Petrol ve doğalgazdan hidrojen; buhar metan reformasyonu, kısmi oksidasyon ve ototermal reformasyonla elde edilmektedir.

Buhar reformasyonu su buharı ve metanın endotermik olarak hidrojene dönüşümüdür. Isı genellikle metan besleme gazının bir kısmının yanmasından sağlanır. Buhar reformasyonunda yeniden yapılandırma işlemi 700 °C - 850 °C sıcaklıkta ve 3 - 25 atm basınçta gerçekleşir. Üretilen gaz % 10 - 12 oranında CO içerir. CO, su ile tepkimeye girerek CO₂ ve H₂'ye dönüşür (Şimşek, 2013). Buhar reformasyonu Denklem 2.2. ile ifade edilebilir:



Üretilen CO'den Denklem 2.3'te gösterildiği gibi daha düşük bir sıcaklıkta katalitik su-gaz yer değiştirme tepkimesi ile H₂ elde edilebilir..



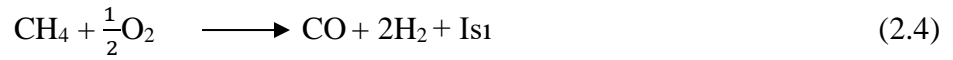
Buhar metan reformasyonu, hidrojen üretimi için en iyi bilinen ve ticari olarak kullanılan teknolojidir. Bu teknolojiye buhar kullanarak doğal gaz, propan, bütan, nafta, biyogaz veya atık gazı gibi hafif hidrokarbonlar katalitik olarak dönüştürülür. Küresel hidrojen üretiminin yaklaşık yarısı doğalgazın reformasyonu ile sağlanmaktadır. Katalizör kullanılması nedeniyle ilk önce doğal gazdan katalizörü zehirleyen kükürtün giderilmesi gereklidir.

Genellikle, sürecin verimliliğini arttırmak için karbon monoksitin Denklem 2.2'de ifade edildiği gibi su - gaz yer değiştirme tepkimesi ile üretilen hidrojen verimi artar. Üretilen hidrojen, genel olarak karbon dioksit ve karbon monoksit gibi diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için basınç salımlı adsorpsiyon süreci ile saflaştırılır. Reformasyon için gerekli ısı genellikle, gelen hidrokarbon beslemesinin bir kısmının ve H₂ ve CO içeren atık gazların yakılmasıyla sağlanmaktadır. Sistemin en büyük dezavantaj, sürecin yüksek basınç ve yüksek sıcaklık

gereksiniminden dolayı yüksek yatırım maliyeti ve büyük tesis gereksinimidir. Yüksek miktarlarda CO₂ emisyonu oluşturması buhar metan reformasyonu yönteminin başka dezavantajıdır.

Buhar metan reformasyonu tamamen geliştirilmiş bir süreçtir ve bu süreçte önemli teknolojik atılımlar veya maliyet düşüşleri için sınırlı alan bulunmaktadır. Ancak, halen katalizör seçimi, reformer tüpler için malzemeler, karbon emisyon kontrolü ve sürecin maliyet etkinliğini iyileştirmek için araştırma çalışmaları devam etmektedir. Ayrıca daha düşük basınç ve sıcaklıklarda çalışan kompakt reformerlerin geliştirilmesi çalışmaları yoğun olarak devam etmektedir. Literatür de buhar metan reformasyonu tepkimeleri için katalizör sentezi ve performansı ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur (Zhang, 2016).

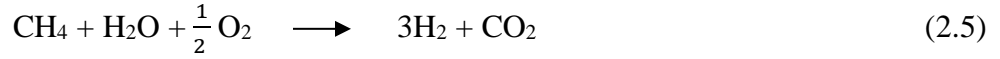
Kısmi oksidasyon, hidrokarbonlardan hidrojen üretimi için ticari olarak uygulanabilen bir başka yöntemdir. Bu işlem, ağır petrol veya kükürlü organik kalıntılar gibi ağır hidrokarbonların işlenmesi için petrol endüstrisinde kullanılır. Bu işlemde, yüksek sıcaklık altında metan, Denklem 2.4'e göre karbon monoksit ve hidrojen üretmek üzere oksijen gazı ile tepkimeye girer.



Kısmi oksidasyon ekzotermik bir tepkime olup, kontrollü yanma sağlandığından dışarıdan bir ısı kaynağına ihtiyaç yoktur. Buhar metan reformasyon işlemine benzer şekilde, üretilen hidrojen bir su - gaz yer değiştirme reaktöründen geçirilir ve daha sonra basınç salınımlı adsorpsiyon gibi bir uygun yöntem ile saflaştırılır. Kısmi oksidasyon işleminin en büyük dezavantajı, buhar metan reformasyon süreci ile karşılaştırıldığında düşük verimlilik ve daha yüksek işletme maliyeti gerektirmesi nedeniyle süreçte yüksek miktarda saf oksijen gerekliliğidir.

Ototermal reformasyon kısmi oksidasyon ve buhar reformasyon sürecinin birleşimidir. Toplam tepkime ekzotermik, reaktör çıkış sıcaklığı, 950 °C - 1100 °C aralığında ve gaz basıncı 100 atm değerine çıkabilir. Üretilen CO su - gaz değişim tepkimesiyle H₂'ye dönüşür. Çıkış gazlarının saflaştırılmasının zorunluluğu tesis maliyetini artırır (Şimşek, 2013).

Gazlaştırma işlemi için ne kadar ısı sağlandığına bağlı olarak, oto termal veya tüm termal süreç olarak adlandırılabilir. Termal olarak nötür bir süreçte ısı ve buhar reformasyonu sağlamak ve hidrojen verimini arttırmak için kısmi oksidasyon kullanır ve tepkime aşağıdaki gibidir (Holladay, 2009).

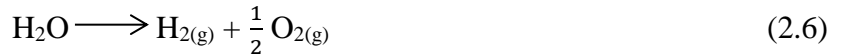


2.4.2. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi

Su kütlece % 11,2 hidrojen içermektedir ve yeryüzünün % 70'den fazlası suyla kaplıdır. Bu nedenle su, çok bol bulunan hidrojen üretim kaynağıdır. Sudan elektroliz, foto elektroliz, biyofotoliz ve yüksek sıcaklıkta ayrıştırılması ile hidrojen üretilebilir.

Sudan hidrojen üretimi

Suyun doğru akım kullanılarak redoks tepkimesine göre hidrojen ve oksijene ayrılabilmesi, elektroliz olarak adlandırılır. Temel tepkime Denklem 2.6'da verilmiştir.



Elektroliz hücresinde su, yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri sonucunda yukarıda verilen net tepkime ile oksijen ve hidrojene ayrışır. Prensip olarak enerji kaynağı elektrotlara bağlanarak akım, iletken elektrolit sıvısı içinde pozitif elektrottan negatif elektrota doğru akar. Böylece, anottan oksijen ve katottan hidrojen çıkararak, su hidrojene ayrılır. Elektroliz hücresinde genellikle karbon plakalar veya düzlem bir levha ve iki elektrot elektrolit sıvısına daldırılmış şekilde bulunur. Su iyi bir iletken olmadığından, elektrolit içine iletkenliğin artırılması için potasyum hidroksit gibi ilave maddeler eklenir.

Oda sıcaklığında 1,23 volt gerilim suyun elektrolizi için yeterlidir. Elektroliz işleminde tepkimenin yavaş olması nedeniyle yüksek gerilim kullanılabilir. Gerçek akım şiddeti ve hidrojen

üretimi orantılıdır. Ancak, ekonomik giderler göz önünde bulundurularak yüksek akım yoğunlukları tercih edilmez. Hücre başına uygulanan gerilim genellikle 2 voltur. Kullanılan elektrik enerjisi ise 2,08 kW-saat yeterli olmasına rağmen, aynı sebeplerle 3,9 - 4,6 kW-saat arası pratikte tercih edilir. İşlem verimi yaklaşık % 70 dolaylarındadır (Öz, 2010). Son zamanlarda yapılan çalışmalarda % 90 verime ulaşılmıştır. Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi verimliliği yüksek ve basit altyapıya sahip olan bir sistemdir. Elektroliz süreçleri genellikle kullanılan elektrolite göre sınıflandırılır. Yaygın olarak kullanılan % 25'lik potansum hidroksit çözeltisi kullanılır. Diğer bir elektroliz süreci ise polimer membran elektrolitlerin (PEM) kullanıldığı ünitelerdir.

Fotoelektroliz (fotoliz) yöntemi, elektrolizle birleştirilmiş fotovoltaik sistemlerden oluşur. Bu yöntemde hidrojen üretmek için iki elektrokimyasal sistem kullanılır. Bunlardan biri, katalizör olarak çözünebilir metal bileşiklerinin kullanımını ve diğeri ise, yarı iletken yüzeyleri içerir. Metal bileşiğin çözülmesi esnasında bileşik, güneş enerjisini absorplayarak bir elektrik şarjı oluşturur ve su moleküllerinin parçalanmasını sağlar. Diğer yöntemde ise; yarı iletken elektrotlar, bir fotokimyasal pil içerisinde optik enerjiyi kimyasal enerjiye çevirir, bir yandan güneş enerjisini absorplarken diğer taraftan elektrot olarak çalışır.

2.4.3. Biyokütleden hidrojen üretimi

Biyokütleden hidrojen üretiminin diğer kaynaklara göre birçok avantaj ve dezavantajı bulunmaktadır. Bu avantaj ve dezavantajlar Çizelge 2.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.4 Biyokütleden hidrojen üretiminin avantaj ve dezavantajları (Öz, 2010).

Avantajlar	Dezavantajlar
CO ₂ emisyonunun azaltılması	Dönemsel elde edilebilirlik ve yüksek elde etme maliyeti
Ürün atıklarının değerlendirilmesiyle tarımsal çıktının artması	Dönüşümü tamamlanamayan çar ve katran oluşumu
Fosil yakıtların yenilenebilir biyoyakıtlarla değişimi	Yanma süreçlerinin kısıtlanması, korozyon ve basınca dirençli hidrojen birikimi
Yerleşim birimi katı atıklarının geri kazanımı	

Biyokütleden hidrojen üretimi için daha önce bahsedilen gazlaştırma, reformasyon ve kısmi oksidasyon gibi termokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Biyokütleden hidrojen üretiminde yöntemler ve tepkime denklemleri Çizelge 2.5'te sıralanmıştır.

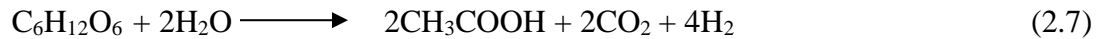
Çizelge 2.5 Biyokütle gazlaştırma süreci basamakları (Zhang, 2016)

Tepkime Türü	Tepkime Denklemi
Piroliz	$C_6H_{10}O_5 \longrightarrow 5CO + 5H_2 + C$
	$C_6H_{10}O_5 \longrightarrow 5CO + 3H_2 + CH_4$
Kısmi oksidasyon	$C_6H_{10}O_5 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 6CO + 5H_2$
	$C_6H_{10}O_5 + O_2 \longrightarrow 5CO + 5H_2 + CO_2$
	$C_6H_{10}O_5 + 2O_2 \longrightarrow 3CO + 3CO_2 + 5H_2$
Buhar reformasyonu	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \longrightarrow 6CO + 6H_2$
	$C_6H_{10}O_5 + 3H_2O \longrightarrow 4CO + 2CO_2 + 8H_2$
	$C_6H_{10}O_5 + 7H_2O \longrightarrow 6CO_2 + 12H_2$

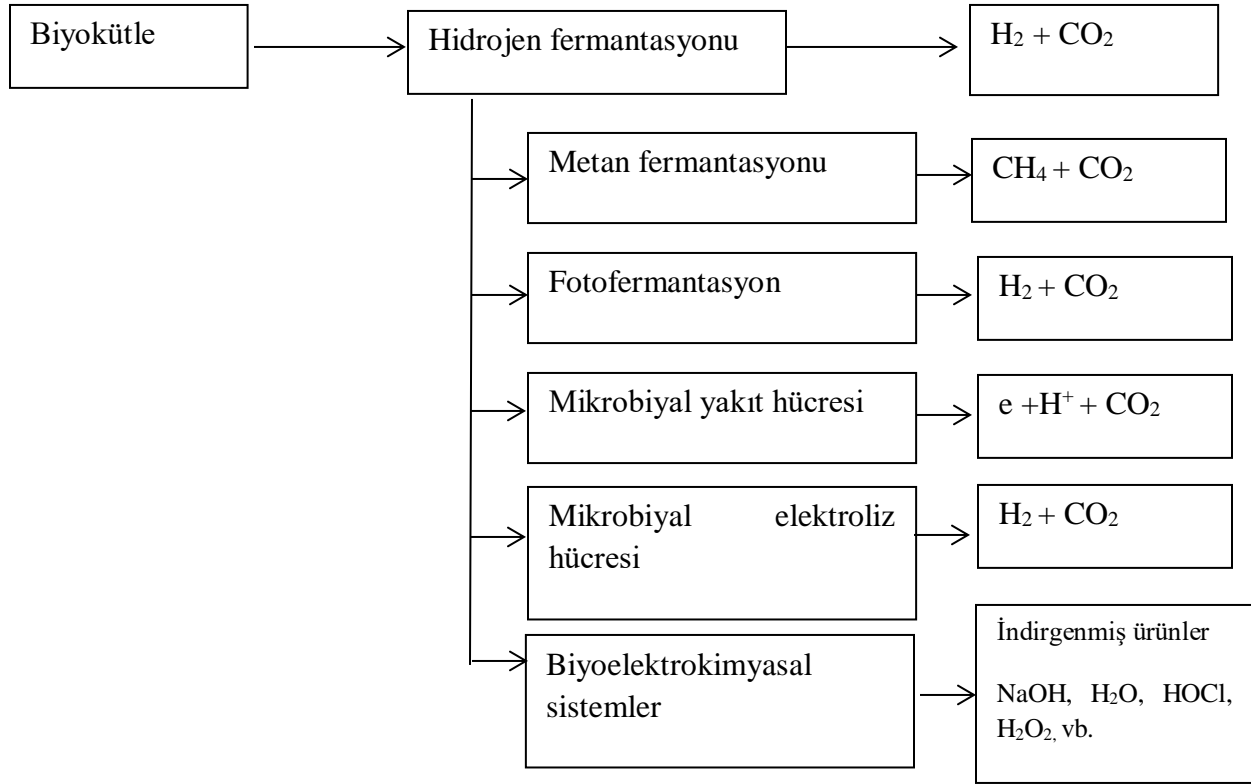
Biyokütlenin karakteristiği ve bileşimi, nem içeriği, parçacık boyutu, ısıtma hızı, sıcaklık, reaktör sistemi, taşıyıcı gaz ve katalizör gibi birçok değişken süreçteki hidrojen verimini etkilemektedir.

Biyokütleden hidrojen üretiminin diğer bir yöntemi de anaerobik solunumla karanlıkta biyoreaktörlerde fermantasyonla büyütülen veya fotofermantatif süreçle alg ve bakterilerin ışık altında fotobiyoreaktörlerde büyütülmesi ile hidrojen eldesidir. Biyolojik yöntemler düşük kirlilik ve yüksek verimleriyle önerilen hidrojen üretim yöntemleridir.

Anaerobik fermantasyon süreçleri, anaerobik mikroorganizmalar tarafından yürütülen karbonhidratın hidrojene dönüştürüldüğü ve CO_2 , asit ve diğer bazı yan ürünlerin elde edildiği tepkimelerdir. Tepkime Denklem 2.7'de verilmiştir.



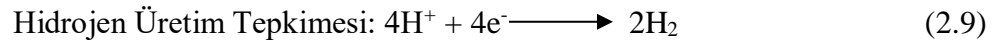
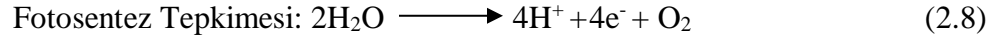
Yukarıda verilen fermantasyon tepkimesinin basit reaktör tasarımı gerektirmesi, fermantasyon için gerekli mikroorganizmanın kolay elde edilebilirliği, atık maddelerinin parçalanabilmesi ve yüksek üretim hızı gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Anaerobik fermantasyonda karşılaşılan olumsuzluklardan biri ise, birim başına elde edilen üretimin yatırım maliyetine göre diğer yöntemlerden düşük olmasıdır. Bu durumun önüne geçmek için geniş çaplı araştırmalar sürdürülmekte ve elde edilen enerjiyi arttırmak için Şekil 2.1’de görülen sistemler geliştirilmiştir.



Şekil 2.1. Biyolojik hidrojen üretim süreci (Zhang, 2016).

Bu ikili süreçlerin diğer bir avantajı ise her sürecin kendi içinde iyileştirilmesiyle fermantasyonun daha verimli hale getirilebilmesidir.

Yeşil bitkilerin sürdürdüğü fotosentez süreci solar radyasyonun biyokimyasal enerjiye dönüştürüldüğü en iyi bilinen yöntemdir. Bu yöntem, biyofotolizle hidrojen üretimi için de adapte edilebilir. Biyofotoliz yöntemi fotosentetik mikroorganizmalar tarafından iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta Denklem 2.8’de verilen fotosentez tepkimesi, ikinci basamakta ise bazı bakteri ve yeşil alglerin katalizlediği Denklem 2.9’da verilen hidrojen üretimidir (Zhang, 2016).



2.5. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin üretimi sonrasında gerekli yerlere ulaştırılması, kullanılması ve kullanımın azaldığı durumlarda da depolanabilmesi gerekmektedir. Taşıtlarda hidrojenin kullanılması, depolamanın önemini daha da arttırmaktadır. Taşınabilir uygulamalarda ise, hafiflik de oldukça önemlidir. Kullanım yöntemi ve kullanım yeri göz önünde bulundurularak farklı depolama yöntemleri gereklidir. Depolama sistemlerinin maliyeti, hidrojen kullanımının yaygınlaşması için en önemli ölçütlerden biridir (Acaroğlu, 2013).

Hidrojen depolama teknikleri hidrojenin hacimsel ve ağırlıkça yoğunluğu, şarj ve deşarj için tersinirlik süreçleri göz önünde bulundurularak geliştirilmektedir. Genel olarak; hidrojen sıvı olarak tanklarda depolama, gaz olarak yüksek basınçlı tanklarda sıkıştırılmış hidrojen olarak depolama, fiziksel sorpsiyon, metalik hidrürlerde depolama ve kompleks hidrürler şeklinde toplam altı yöntemle depolanmaktadır (Züttel, 2003).

Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde de depolanabilmektedir. Mg_2FeH_6 150 kg/m^3 değeri ile en yüksek hacimsel hidrojen yoğunluğuna sahiptir. LiBH_4 ise kütlece %18 hidrojen içeriği ile en yüksek ağırlıkça yoğunluk değerini vermektedir. Basınçlı tanklarda depolanan hidrojen gazı için kullanılan çeliğin gerilme direnci 460 MPa, yoğunluk 6500 kg/m^3 ve kompozit malzeme gerilme direnci 1500 MPa, yoğunluk: 3000 kg/m^3 tür (Züttel vd., 2003).

Kimyasal hidrürler de depolama maliyetinin düşüklüğü ve güvenilir olmasından dolayı dikkat çekmektedir. Depolama türlerine göre maliyet değerleri Çizelge 2.6'da sunulmuştur. Hidrojen depolama hedeflerine göre, gravimetrik yoğunluk değeri 2010 yılında 0,04 kg H₂ / kg sistem, 2015 yılında 0,055 kg H₂ / kg sistem ve sonrası için 0,075 kg H₂ / kg sistem olarak ve hacimsel yoğunluk değeri 2010 yılında 0,028 kg H₂ / L sistem, 2015 yılında 0,040 kg H₂ / L sistem ve günümüz için 0,07 kg H₂ / L sistem olarak belirlenmiştir (Muir, 2011).

Çizelge 2.6. Depolama türlerine göre maliyet değerleri (Muir, 2011)

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

2.5.1. Tanklarda depolama

Hidrojen diğer gazlarda olduğu gibi uygun nitelikli tanklarda gaz veya sıvı olarak depolanabilmektedir. Otomotiv firmalarınca geliştirilen araçların büyük çoğunluğu hidrojenin tanklarda depolanmasını esas almaktadır. Etkili bir depolama 150 atm veya daha yüksek basınç değerini gerektirmekte, bir taraftan yüksek basınç diğer taraftan tankın hafif olma gerekliliği tank tasarımını zorlaştırmaktadır.

Gaz halinde depolama durumunda nispeten düşük olan hacimsel yoğunluğu arttırmannın bir yolu gazın daha düşük sıcaklıkta örneğin; sıvı azot sıcaklığında veya iyice soğutulması ile (-253 °C) sıvı olarak depolanmasıdır. Ancak sıvılaştırma için gerekli enerji hidrojenden sağlanacak enerjinin yaklaşık ¼' ü kadar olup küçümsenemeyecek düzeydedir (Acaroğlu, 2013).

2.5.2. Nanotüplerde depolama

Hidrojen karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir. Karbon nanotüpler kısaca grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. Nanotüpler tek duvarlı olarak üretilbileceği gibi çok duvarlı olarak da üretilmektedir. Bu teknik, hidrojeni basınç altında oldukça gözenekli süper aktif grafit üzerine depolar. Bazı uygulamalarda soğuk ortam, bazılarında oda sıcaklığı gereklidir. Mevcut sistem ağırlıkça % 4 - 14 hidrojen depolar. Bu teknik sıkıştırılmış gaz depolamaya benzer ancak burada basınçlandırılmış tank grafit ile doldurulur. Grafitler ek ağırlık getirmesine rağmen, aynı basınçta ve tank boyutunda daha fazla hidrojen depolayabilmektedir.

Hidrojen nanotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir. Zayıf van der Waals etkileşimi sonucu oluşan fiziksel sorpsiyon ile depolanan hidrojen, geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Kovalent bağların oluşumu ile kimyasal olarak sorplanan hidrojen ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda geri alınabileceği için uygun değildir. Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri; nanotüpün cinsine (tek duvarlı, çok duvarlı), tüplerin kapalı veya açık olmasına, tüp ölçülerine ve tüp yüzeylerinin aktifliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

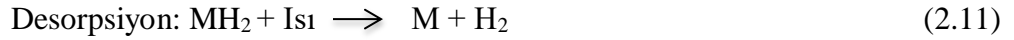
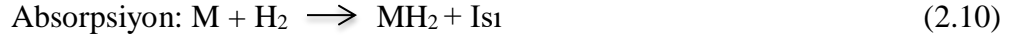
Nanotüplerde depolamada ağırlık kazanan diğer bir madde bor nitrürdür. Bor nitrürde depolama nanotüp, nanokapsül veya nanokafesler ile yapılabilmektedir (Acaroğlu, 2013).

2.5.3. Metal hidrürlerde depolama

Depolama için önem kazanan bir yöntem, hidrojenin metal hidrürlerin granüler metal atomları arasındaki boşluğa depolanmasıdır. Magnezyum - nikel, magnezyum bakır ve demir - titanyum gibi bazı metal alaşımları, hidrojen soğurup ısıtıldıklarında yeniden açığa çıkarmaktadır.

Metal hidrür sistemleri güvenilirdir ve az yer kaplar ancak ağırdır ve pahalıdır. Sıkıştırılmış gaz veya kriyojenik sıvı depolamanın aksine metal hidrür yeniden doldurulurken çok az enerji gerektirir. Ancak yakıtın dışarıya salınımı için aracın enerji tüketiminin yarısı kadar enerji harcanır. Araştırma aşamasında olan uygulamalarda ağırlıkça % 7 hidrojen depolanabilmektedir. Yüksek

enerji yoğunluğunda önemli miktarda hidrojen taşıyabilen, hidrojeni bir yakıt olarak serbest bırakabilen, hızlı tepki gösteren ve uygun maliyetli bir bileşiğin geliştirilmesi için çalışmalar sürdürülmektedir. Tepkimeler;



şeklinindedir. Burada M; metal, element veya metal alaşımını temsil etmektedir. Pratik uygulamalarda hidrojen depolamada istenen özellikler belirlidir. Bu özellikler aşağıdaki gibidir;

- Yüksek geri dönüşümlü depolama kapasitesi
- Düşük geri bırakma sıcaklığı
- Zehirlenmeye karşı direnç ve bu özelliğe bağlı olarak yüksek tekrarlanabilir dolum sayısıdır.

2.5.4. Alanatlarda depolama

Alanatlarda hidrojen depolama toz esaslı olarak yapılmaktadır. Sodyum alanatta ($NaAlH_4$) ağırlıkça toplam % 7,4 hidrojen depolanabilmekte, ancak oluşan hidrürden hidrojenin alınması normal koşullarda birkaç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada hidrojen $-185\text{ }^\circ\text{C}$ gibi düşük bir sıcaklıkta serbest kalmakta ancak geri dönüşüm kapasitesi % 3,7 düzeyinde kalmaktadır. Sodyum hidrürün ayrılması ile ilgili son aşama ise, yüksek sıcaklıklar gerektirmekte ve pratikte kullanım dışı olarak değerlendirilmektedir. Bu koşullarda sodyum alanatlarda elde edilebilecek en yüksek kapasite ağırlıkça % 5,55 düzeyinde kalmaktadır. Sodyum alanatlar ile son yıllarda yapılan çalışmalar; alanatların sentezlenmesi, geri dönüşümlü depolamanın sağlanması, tepkime hızlarının artırılması odaklı sürdürülmektedir (Acaroğlu, 2013).

2.5.5. Kimyasal hidrürlerde depolama

Hidrojenin moleküler hidrojen şeklinde basınçlı tanklarda gaz veya sıvı karbon materyallerine adsorplanması ile depolanabildiği gibi atomik hidrojen olarak metal hidrürlerde (MH) veya alanatlarda ($MAIH_4$) ve borhidrürlerde (MBH_4) de depolanabildiğine önceki bölümde

değnilmişti. Metal hidrürler termal bozunmayla ve geri dönüşümlü olarak hidrojenin elde edilebildiği maddelerdir. Bazı magnezyum bileşiklerinin hidrojen kapasiteleri hidrürlü bileşiklere göre daha yüksektir. Ancak hidrojenin salınımı için yüksek sıcaklık gereksinimi, bu magnezyum bileşiklerinin pratik olarak kullanımı için sınırlayıcıdır. Havaya karşı hassasiyetlerinin yüksek olması da bu bileşiklerin hidrojen depolama malzemesi olarak kullanımını sınırlayan diğer bir etkidir. Çizelge 2.7’de bazı hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılabilecek bileşiklerin hidrojen yoğunlukları verilmiştir.

Çizelge 2.7 Hidrojen depolama malzemelerinin hidrojen yoğunlukları (Liu ve Li, 2009)

Metal Hidrür	LaNi ₅ H ₆	ZrMn ₂ H ₃₋₄₆	TiFeH ₁₋₉	Mg ₂ NiH ₄	MgH ₂	NaAlH ₄	LiBH ₄ NaBH ₄	Al(BH ₄) ₃
Hidrojen kapasitesi (% kütlece)	1,4	1,7	1,8	3,6	7,6	7,4	18,4 10,8	16,8

2.6. Sodyum Borhidrür

Sodyum borhidürürün (NaBH₄) kuru havada kararlı olması, hidroliz tepkimesi sonucunda yan ürün olarak elde edilen sodyum metaboratın çevreye zararlı olmaması ve geri kazanılabilir olması, geri dönüşümün nispeten basit ve ekonomik, tercihen ayrıştırma gerektirmeyen yöntemlerle yapılabilmesi, tepkimenin düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşebilmesi, tepkimenin katalizör yardımı ile kontrol edilebilme kolaylığı, sıvı halde sodyum borhidrür çözeltisinin alevle temas halinde bile güvenli olması gibi etkenler diğer depolama materyallerine göre tercih edilmesine sebep olmaktadır. NaBH₄ üzerine çalışmalar ağırlıklı olarak; sodyum borhidrürün üretimini, sisteme uygun katalizörün geliştirilmesini ve tepkime sonucu oluşan sodyum metaboratın tekrar NaBH₄’e dönüştürülmesini konu almaktadır. NaBH₄’ten hidrojen üretiminde gerçekleşen tepkime aşağıdaki gibidir.



Ağırlıkça hidrojen içeriği % 10,8 olan NaBH_4 'ün hacimsel hidrojen kapasitesi sıkıştırılmış gaz ve sıvılaştırılmış hidrojene göre de yüksektir. Elde edilen hidrojenin saflığı, proton değişim membran yakıt hücrelerinde (PEMFC) kullanılmasına olanak vermekte, ayrıca PEMFC'de oluşan suyun bir kısmı NaBH_4 'ün hidrolizinde tekrar kullanılabilir (Liu ve Li, 2009).

2.6.1. Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Genel olarak NaBH_4 'ün, amin grubu içeren polar çözücülerdeki çözünürlüğü yüksektir. NaBH_4 'ün $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki çözünürlüğü için en fazla kullanılan çözücü sıvı amonyaktır. Sodyum borhidrür çözeltisinin raf ömrünü uzatmak için bu çözeltilere sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit gibi bazlar eklenerek alkali çözeltileri halinde depolanır. Normal saklama koşullarında, % 12' lik NaOH ' teki NaBH_4 çözeltisinin yıllık kaybı % 0,127'den daha azdır. Sulu ortamdaki çözünürlüğü, çözeltinin pH'ı arttıkça azalır. Sodyum borhidrürün hidrolizi genellikle, oda sıcaklığı veya oda sıcaklığına yakın şartlarda homojen ve heterojen katalizörlerin varlığında gerçekleştirilir (Baydaroğlu, 2013). Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.8'de verilmiştir.

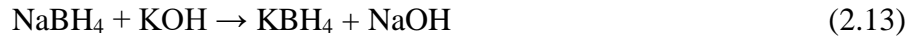
Çizelge 2.8. Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri

Görünüm	Toz veya granül halde
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Molekül ağırlığı	37,83 g/mol
Yoğunluk	1,03 g/cm ³
Kristal enerjisi	697,5 kJ/mol
Erime noktası (10 atm H_2 basıncında)	~500 $^\circ\text{C}$
$\Delta H_f^\circ(25\text{ }^\circ\text{C})$	-183 kJ/mol
$\Delta G_f^\circ(25\text{ }^\circ\text{C})$	-123,9 kJ/mol
Entropi ($^\circ\text{S}$)	-101,3 kJ/mol

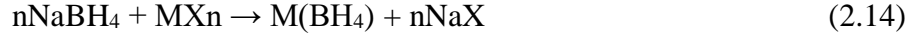
2.6.2. Sodyum borhidrürün kullanım alanları

Sodyum borhidrür, endüstriyel ölçekteki kimyasal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasının yanı sıra ilaç üretiminde ara ürünlerin elde edilmesinde ve hassas kimyasal üretim işlemlerindeki uygulamalarda kullanılan metal tuzları için önemli bir indirgeyicidir.

Endüstriyel uygulamalarda diğer borhidrürlerin üretilmesinde de sodyum borhidrür başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin, potasyum borhidrürün endüstriyel ölçekteki üretimi aşağıdaki tepkimeye göre gerçekleşir.



Sodyum borhidrür üç ve dört değerlikli alkali metal halojenürleri ile aşağıdaki denkleme göre tepkimeye girip, alkali borhidrürleri oluşturur.



Sodyum borhidrürün sulu çözeltileri, kağıt endüstrilerinde ağartıcı olarak kullanılan sodyum hidrosülfür elde etmek için de kullanılmaktadır (Li vd., 2017).

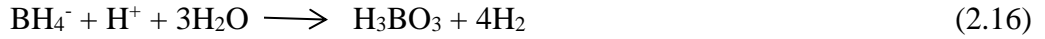
Aynı zamanda sodyum borhidrür, endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal süreçlerdeki karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılmasında bir arıtıcı olarak kullanılmaktadır. Sodyum borhidrür, yakıt pilleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlar için bir hidrojen kaynağı olarak da değerlendirilmektedir. Sodyum borhidrür, yakıt pilinde bir anot yakıtı olarak doğrudan kullanılabilceği gibi hidrojen depolayan bir ortam olarak da görev yapabilmektedir (Baydaroğlu 2013).

2.6.3. Sodyum borhidrürün hidrolizi

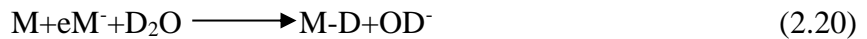
1950'lerde Schlesinger tarafından NaBH_4 'ün uygun koşullarda hidrojen üretiminde kullanılması önerilmiş ve stokiometrik olarak sahip olduğu hidrojen miktarının % 90'ının elde edildiği tespit edilmiştir. Sodyum borhidrür su ile uygun katalizör varlığında, alkali ortamda aşağıda verilen tepkimeye göre hidroliz olur (Baydaroğlu, 2013).



Döteryum izotop analiziyle Pecson tarafından BH_4^- 'ün hidroliz davranışı incelenmiş ve önce BH_5 sonra da BH_3 ve H_2 oluştuğu, sonrasında BH_3 'ün su ile tepkimeye girerek H_3BO_3 ve H_2 oluştuğu görülmüştür (Liu ve Li, 2009). BH_4^- 'ün hidroliz tepkimesi genel olarak Denklem 2.16'da verilmiştir. Hidrojen üretim hızı BH_4^- 'ün derişimine ve pH değerine bağlıdır (Liu ve Li, 2009).



Oda sıcaklığında NaBH_4 ve H_2O hidroliziyle teorik olarak elde edilmesi beklenen H_2 miktarının sadece küçük bir yüzdesi elde edilebilir. Ancak hidroliz hızı katalizör kullanılarak artırılır. Bu amaçla çeşitli katalizörler kullanılmıştır. Bunlar metal hidrürler, koloidal platin, aktif karbon, fluorinatl Mg bazlı hidrürler, Ru kaplı anyon değiştirici reğineleri, kobalt-nikel karışımları ve nikel borürlerdir. Metalik katalizör varlığında borhidrürün davranışı Denklem 2.17-2.21 de verilmiştir (Liu ve Li 2009).

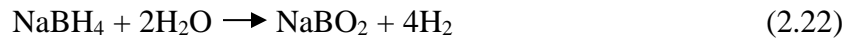


Katalitik olarak NaBH_4 çözeltilerinden hidrojen üretimi aşağıdaki avantajları taşır:

- NaBH₄ çözeltileri yanmaz ve toksit değildir.
- NaBH₄ çözeltileri havada aylarca kararlıdır.
- H₂ üretimi sadece seçilmiş katalizör varlığında gerçekleşir.
- H₂ yanında oluşan diğer ürünler sadece su buharıdır.
- Tepkime ürünleri çevresel olarak güvenlidir.
- H₂ üretim hızı kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Hacimsel ve ağırlıkça yüzde H₂ kapasite verimi yüksektir.
- Tepkime ürünleri geri dönüşümlüdür.
- H₂ üretimi 0 °C’de bile gerçekleşir (Amendola vd., 2000).

2.6.4. NaBH₄’ün hidrolizinde kullanılan katalizörler

Alkali metal borhidrürlerin üretimine yönelik en çok uygulama alanı bulmuş yöntemi hazırlayan Schlesinger ve Brown (1945) sodyum borhidrürün suda çok yüksek çözünürlüğünün olduğunu, 400 °C’ye kadar kararlı yapı gösterdiğini, ayrıca metal tuzlarının metallere indirgenmesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. 1953’teki çalışmalarında ise sodyum borhidrür çözeltilerinden hidrojen gazı üretiminin mümkün olduğunu ve su ile tepkimesinin genel olarak Denklem 2.22’deki gibi olduğu ifade edilmiştir.



Metaborat iyonlarının oluşumu, ortamın bazikliğini arttırmakta ve bir süre sonra hidroliz yavaşlamaktadır. Genel olarak hidrolizi hızlandırmak için çeşitli asitler kullanılabilir. Metal tuzları da borhidrür hidroliz tepkimesini hızlandırmaktadır. Literatürde NaBH₄’ün hidrolizinde çeşitli katalizörlerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Genel olarak incelendiğinde nikel, kobalt, platin ve rutenyum bazlı katalizörler çalışmalarda yaygın olarak görülmektedir (Öz, 2010).

Katalitik aktiviteyi hızlandırıcı özellik gösteren katalizörlerde aranan bazı özellikler; yüksek yüzey alanına sahip olması, tepkime şartlarından etkilenmemesi ve tekrarlanabilirliğinin olması olarak sıralanabilir. Sodyum borhidrürün katalitik hidrolizinde katalizör olarak kullanılan geçiş

metalleri, çoğunlukla metalin tuzundan elde edilir. Metal kaynağı olarak kullanılan tuzların suda çözünebilir klorürlü veya nitratlı bileşikleri kullanılır. En sık kullanılan metal tuzları; CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, H_2PtCl_6 PdCl_2 'dir (Baydaroğlu, 2013).

2.7. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri, elektrokimyasal tepkimelerle sisteme beslenen yakıtın enerjisini yan ürün olarak ısı açığa çıkararak elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Oksijen, genellikle hava, yakıt hücresine oksitleyici olarak beslenir. Hidrojenin oksitlenmesi etkin olarak gerçekleşir ve yan ürün olarak su açığa çıkar (Zhang vd. 2016).

Yakıt hücresi çalışmaları ilk olarak William Grove tarafından 1839'da yapılmıştır. Bugün de yaygın şekilde kullanılan hidrojen ve oksijenin tersine hidroliz tepkimesi ile elektrik üretimi prensibi üzerine olan sistem kullanılmıştır. Kullanılabilir yakıt hücresi çalışmalarına ilk olarak Francis. T. Bacon 1937'de başlamıştır ve 1950'lerin sonlarında 6 kW'lık yakıt hücresi geliştirmiştir. Ancak endüstriyel olarak 1960'larda Amerika'da GEMINI uzay programı daha sonra da APOLLO uzay programında kullanımına rastlanmıştır. İnsanın günlük hayatta kullanabileceği yakıt hücresi uygulaması 1990'lara kadar görülmemektedir. Günlük hayata dair ilk uygulama, 1993'te Ballard Power System tarafından geliştirilen yakıt hücreli otomobildir. Bu yenilikle beraber bilim adamlarının yakıt hücresi üzerine olan çalışmaları hız kazanmıştır (Esmer, 2010).

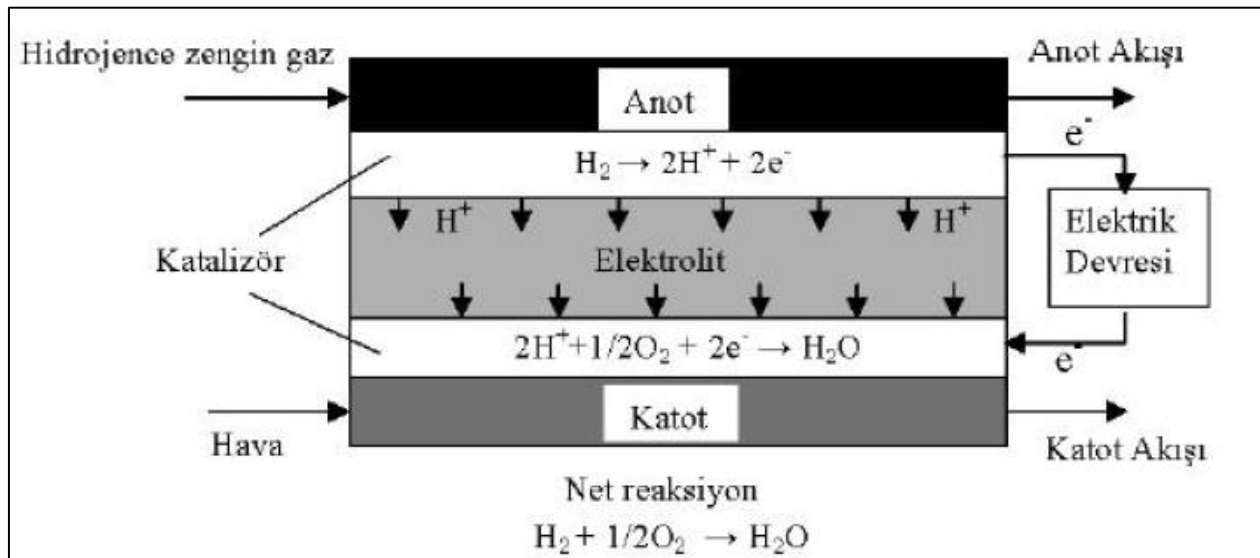
Yakıt hücreleri anot, katot ve elektrolit görevi gören geçirgen bir zardan oluşur. Dıştan sağlanan yakıt ve oksitleyici görevi gören bileşen anot ve katotta tepkimeye girer. Tepkime sonucu oluşan iyonlar seçici geçirgen zardan geçer. Böylece anot ve katot arasında elektriksel potansiyel fark oluşur. Teorik olarak dışarıdan reaktiflerin beslenmesi ve ürünlerin hücreden ayrılması devam ettiği sürece elektrik üretimi devam eder. Genellikle hidrojen, alkol veya diğer bazı hidrokarbonlar yakıt olarak yakıt hücresinde kullanılabilir (Schaffer vd., 2006). Genel olarak yakıt tipine göre altı tip yakıt hücresi mevcut olup bunlar aşağıda sıralanmıştır.

- Polimer değişim zarlı yakıt hücresi (Polymer electrolyte membrane fuel cell) (PEMFC)
- Doğrudan metanol yakıt hücresi (Direct metanol fuel cell) (DMFC)
- Alkali yakıt hücresi (Alkaline Fuel Cell) (AFC)

- Fosforik asit yakıt hücresi (Phosphoric acid fuel cell) (PAFC)
- Eriyik karbonat yakıt hücresi (Molten carbonate fuel cell) (MCFC)
- Katı oksit yakıt hücresi (Solid oxide fuel cell) (SOFC)'dir.

Genel olarak sınıflandırılan yakıt hücreleri dışında, araştırmalar sonucu farklı türde yakıt hücreleri de üretilmiştir. Örneğin; amonyum yakıt hücresi, etanol yakıt hücresi, mikrobiyal yakıt hücresi, doğrudan karbon yakıt hücresi gibidir (Zhang vd., 2016). Başlıca yakıt hücre tiplerine ait önemli özellikler Çizelge 2.9'da özetlenmiştir.

Yakıt hücresinde potansiyel farktan elektrik üretilmesi, sistemden elektron yani akım çekilmesiyle sağlanmaktadır. Sistemden elektron çekebilmek için yakıt hücresinin anot ve katoduyla temasta olan, elektrik iletkenliği yüksek tabakaların bulunması gerekir. Yakıt hücresinde genel olarak kullanılan yakıtlar (hidrojen, alkol veya diğer hidrokarbonlar), bazen doğrudan yakıt hücresine beslenir bazen de bir ara eleman ile hidrojen gazına dönüştürülüp beslenir. Yakıt anot tarafına, oksijen veya oksijen içeren hava ise katot tarafına beslenir (Dündar 2006). Farklı beslemelerin gerçekleştiği yakıt hücreleri de mevcuttur. Şematik olarak tek hücreden oluşan bir yakıt hücresi sistemi Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Tek hücreden oluşan bir yakıt hücresi ve elektriğin harcandığı yük (Dündar, 2006).

Anot ve katotta oluşan tepkimeler sonucunda oluşan gerilim farkı ile oluşan elektron akımı tek hücreden oluşan yakıt hücrelerinde anot ve katoda dışarıdan bağlanan bir yük ile harcanır. Burada yük olarak elektrik kullanan herhangi bir aygıt düşünülebilir. Çok hücreli sistemlerde ise bir hücrenin anodu bir sonraki hücrenin katoduna bağlanıp güç kaynağı işlevinde olan hücreler seri bağlanmış olur. Bu şekilde ilk hücrenin anodu ile son hücrenin katodu arasında daha yüksek potansiyel fark oluşur (Barbir ve Veziroğlu, 2005).

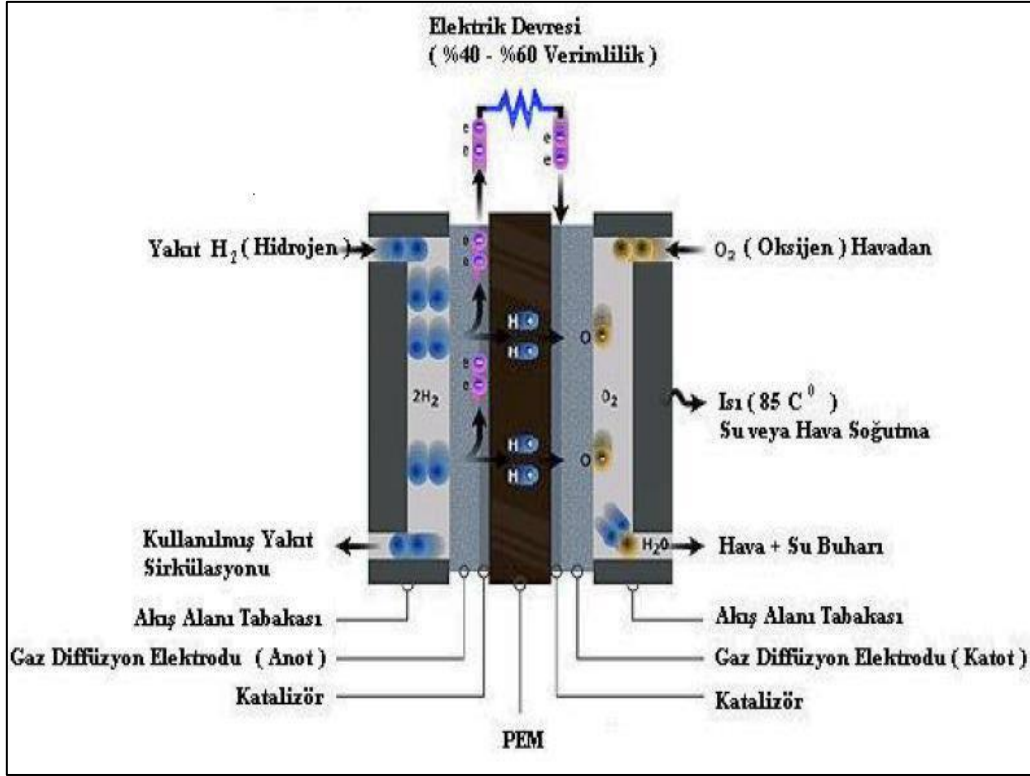
Çizelge 2.9. Başlıca yakıt hücre türlerine ait temel özellikler (Larminie ve Andrew, 2005; Zhang vd., 2016)

Yakıt hücresi tipi	Sıcaklık aralığı (°C)	Gerçekleşen tepkimeler	Elektrolit	Verim (%)	Çalışma aralığı
PEMFC	30 - 100	Anot: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Katot: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Polimer	55	1W - 200 kW
DMFC	50 - 100	Anot: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ Katot: $\frac{3}{2} O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	Polimer	30	1W - 200 W
AFC	50 - 200	Anot: $H_2 + 2OH^- \rightarrow H_2O + 2e^-$ Katot: $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Potasyum hidroksit	60	200 W - 10 kW
PAFC	150 - 220	Anot: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Katot: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Fosforik asit	>40	10 Kw - 1 MW
MCFC	600 - 700	Anot: $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ Katot: $\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	Li/K/Na karbonat	45	200 Kw - 10 MW
SOFC (+)	200 - 700	Anot: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Katot: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Baryum	40	1W - 250 kW
Doğrudan amonyum	400 - 700	Anot: $2NH_3 \rightarrow N_2 + 6H^+ + 6e^-$ Katot: $\frac{3}{2} O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	Baryum	40	
SOFC (-)	1000	Anot: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ Katot: $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	Yttria-stabilize zirkonyum	40	1W - 250 kW

2.7.1. Proton değişim zarlı yakıt hücresi (PEMFC)

Elektrolit olarak polimer madde kullanıldığı için bu pillere “polimer elektrolit yakıt pili” de denilmektedir. Yakıt olarak hidrojen, oksitleyici olarak da havanın oksijenini kullanır. Elektrotlar karbon yapılıdır. PEM yakıt pillerinde ince, geçirgen bir polimer elektrolit kullanılır. Polimer zar küçük ve hafiftir. Bu zara geçirgen zar da denilmektedir. Bu tip yakıt pilleri 80 °C sıcaklıklarda çalışabilir. Şekil 2.3’te PEM yakıt pili elemanları ve şematik çalışma görünümü verilmiştir. Hidrojen atomları, pilin anot tarafına verilir ve burada iyonlaşırlar. Pozitif yüklü protonlar geçirgen zardan geçerek katoda yönelirler. Elektronlar, anottan katoda harici bir yoldan ilerleyerek elektrik enerjisinin ortaya çıkmasını sağlarlar. Katotta elektronlar, hidrojen protonları ve havadan alınan oksijen birleşerek su meydana getirir. Bu tip yakıt pilinin çalışması için polimer zar hidrojen protonlarının geçmesine izin verirken, elektronların ve daha başka ağır gazların geçişini engellemelidir. Anot ve katot elektrotları bir kenarından ince platin tabakası ile örtülmüştür. Pil 30-100°C aralığında çalıştığından meydana gelecek kimyasal tepkimeler için yeterli sıcak bir ortam yoktur. Platin tabakalar katalizör etkisiyle tepkimeleri yeterli hız seviyesine çıkarırlar. Proton değişim zarlı yakıt pillerinde verim % 40 – 60 civarındadır (Larminie ve Andrew, 2005; Kahraman, 2009).

PEMFC, özellikle taşınabilir veya araç tipi güç kaynağı için yaygın olarak kullanılan bir yakıt hücresi tipidir. Ayrıca konutlarda uzaktan alan güç kaynakları, kesintisiz veya yedek güç için de kullanılabilir. PEM elektrolizörüne benzer şekilde, PEMFC, proton iletimi için bir katı polimer elektrolit zarına (örn. NAFION) ve katalizör olarak platin esaslı malzemelere sahiptir. Bir yandan bu zar, elektrik iletkenliğini korumak için sürekli olarak nemlendirilmeli, diğer taraftan elektrolitin su altında olmadığından emin olunmalıdır.



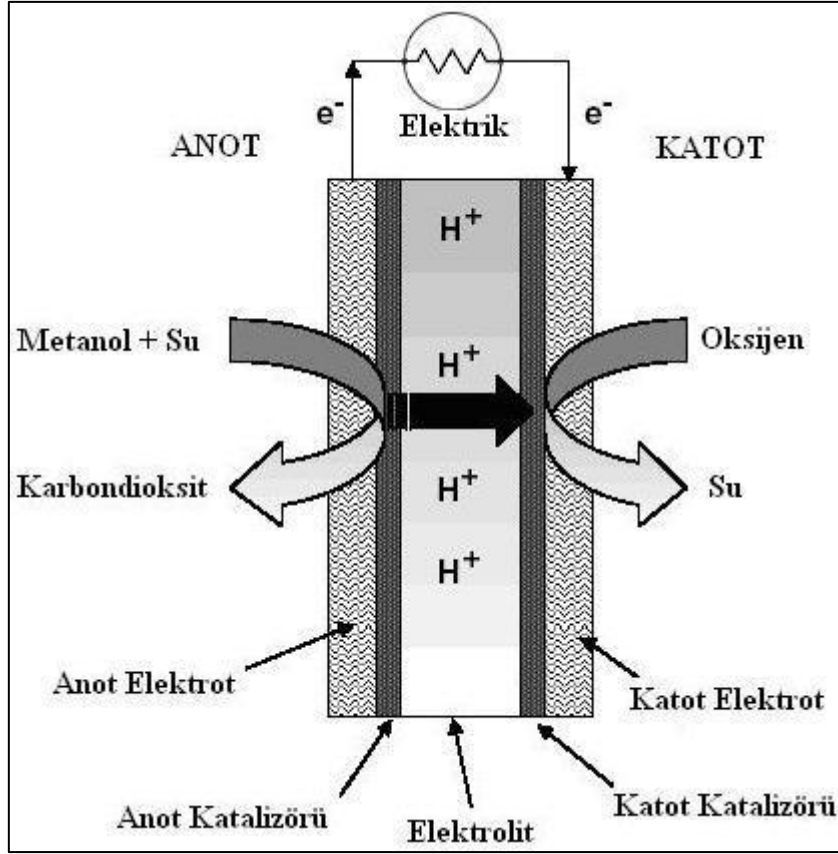
Şekil 2.3. PEMFC yakıt hücresi elemanları ve şematik olarak çalışma prensibi görünümü (Kahraman, 2009).

PEMFC CO, kükürt türleri ve amonyak gibi kirleticilere karşı hassas olduğu için yüksek saflıktaki hidrojen gereklidir. Örneğin, hidrojen açısından zengin gazdaki eser miktarda CO, Pt yüzeyine adsorbe olabilir ve hidrojen oksidasyonu reaktif yüzeylerini zehirleyebilir ve bu da anottaki Pt aktivitesini önemli ölçüde azaltır ve dolayısıyla PEMFC'nin performansını düşürür. PEMFC'nin maliyeti yüksektir, çünkü elektrotlarda pahalı metal katalizörler (platin) kullanılır ve PEMFC'nin ömrü nispeten kısadır. PEMFC'nin avantajları; düşük çalışma sıcaklığı, yüksek güç yoğunluğu ve tasarım kolaylığı olmakla birlikte, dünya çapında ticarileştirmenin önündeki en büyük engel, düşük dayanıklılık ve yüksek maliyettir. Son yıllarda, çalışma sıcaklığını 100°C ile 200 °C arasına yükseltmek için yüksek sıcaklık PEMFC'nin geliştirilmesine yönelik araştırma ve çalışmalar yapılmaktadır. Farklı membranlar kullanarak, yüksek sıcaklıkta çalışarak katalizör üzerinde adsorplanan CO miktarı azaltılır ve beslenen hidrojen gazının nemlendirilmesine gerek kalmaz. Bu nedenle, CO zehirlenmesi ve su yönetimi sorunları azaltılır. Yüksek sıcaklık PEMFC için bir dizi polimerik membran geliştirilmiştir. Bu geliştirilen membranlar dört gruba altında incelenebilir. Bunlar; sülfonatlı aromatik hidrokarbon polimer membranlar, inorganik organik kompozit membranlar, harman polimer membranlar ve asit bazlı polimer membranlardır. Ayrıca, katalizör geliştirme konusunda

kapsamlı araştırma çabaları da mevcuttur. Hem performansı hem de dayanıklılığı artırmak için, Pt bazlı nanokatalizörler geliştirerek veya maliyeti azaltmak için, PEMFC'nin katodunda pahalı Pt / Pt alaşımı katalizörlerin yerine özellikle Fe ve Co bazlı ucuz metal katalizörleri kullanılabilir (Zhang vd., 2016).

2.7.2. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC)

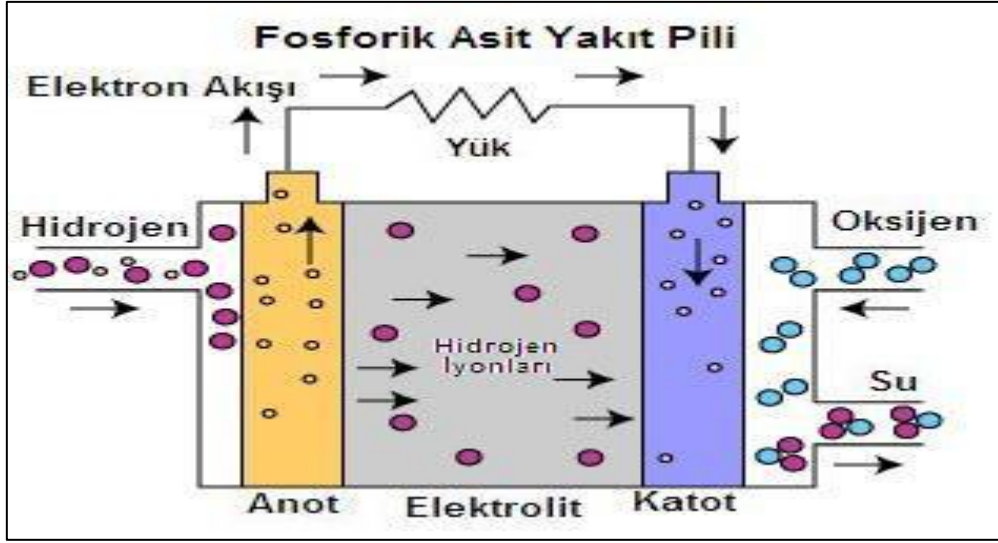
Doğrudan metanol kullanan yakıt hücresi, özellikleri ve çalışma prensipleri itibariyle proton değişim zarlı yakıt hücrsine benzemektedir. Tek farklılık hücrede yakıt olarak saf hidrojen değil de hidrojen elde edebilen metanol kullanılmasıdır. Şekil 2.4'te DMCF'nin çalışma prensibi şematik olarak verilmiştir (Kahraman, 2009). DMFC, metanolü doğrudan ek dönüştürücü gereksizdir elektriğe dönüştürür. DMFC uygulamaları ağırlıklı olarak cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, elektronik aygıtlar ve diğer taşınabilir uygulamalar üzerine odaklanmıştır. Ayrıca elektrolit olarak bir polimer elektrolit membran kullanır ve DMFC'nin çalışması bir PEMFC'ye benzer. DMFC'de en çok kullanılan membranlar beş grup altında incelenebilir Bunlar; kısmen florlu, perfloranmış iyonomerler, asit-baz kompleksleri, florlu olmayan iyonomerler, hidrokarbon ve aromatik polimerlerdir. Aktif DMFC ve pasif DMFC adı verilen iki tip DMFC mevcuttur. Pasif DMFC'de her iki reaktif (metanol ve oksijen) ve ürünler (CO₂ ve su), difüzyon, doğal konveksiyon ve kılcal etkileşim gibi pasif yollarla sisteme girer veya çıkarlar. Sonuç olarak, pasif DMFC kompakt ve basit bir yapıya ve düşük parazitik güç kayıplarına sahiptir. DMFC hafif, kompakt boyut, uzun ömür, sıvı metanolün hidrojenden daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğu ve kolayca tekrar yakıtı dönüşebilmesi gibi birçok avantaja sahiptir. Ama aynı zamanda çeşitli dezavantajlara da sahiptir. Örneğin, membrandan anot tarafına kadar metanolün çaprazlanması sonucunda oluşan katyon tarafındaki yakıt kaybı; su yönetimi, düşük enerji yoğunluğu, metanol derişimi kontrolü gibi diğer zorluklarla sonuçlanır (Zhang vd., 2016).



Şekil 2.4. DMFC'nin şematik olarak çalışma prensibi (Kahraman, 2009).

2.7.3. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)

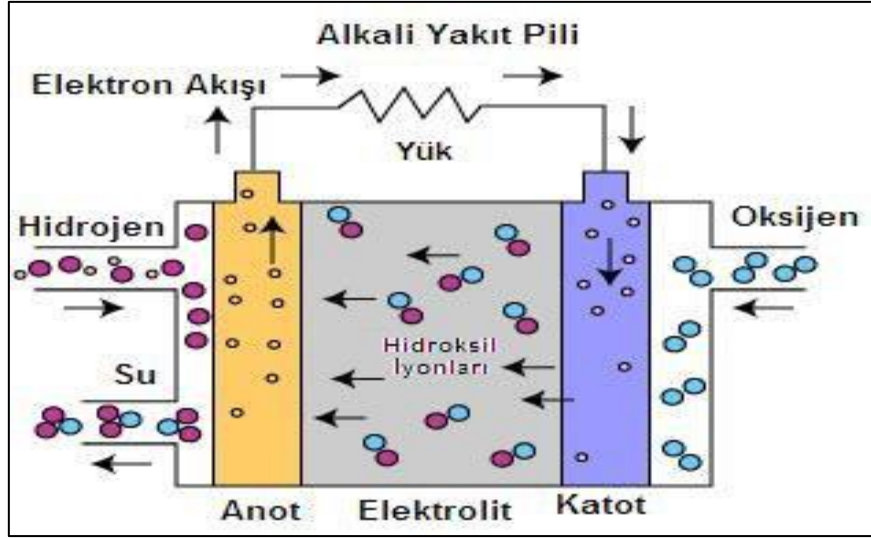
Fosforik asit yakıt hücresinde elektrolit olarak fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmaktadır. Bu elektrolitin çalışma sıcaklığı, 160 – 220 °C arasındadır. Anot elektrotuna verilen yakıt, proton ve elektronlarına ayrılır. Pozitif yüklü hidrojen iyonları elektrolitten geçerek anottan katoda ilerlerler. Anotta üretilen elektronlar ise harici bir yoldan devrelerini tamamlayarak elektrik enerjisi üretirler ve katoda dönerler. Burada elektronlar, hidrojen iyonları ve oksijen suyun meydana gelmesini sağlar. Şekil 2.5.'te FAFC'nin şematik olarak çalışma prensibi verilmiştir (Kahraman, 2009).



Şekil 2.5. PAFC'nin şematik olarak çalışma prensibi.

2.7.4. Alkali Yakıt Hücresi (AFC)

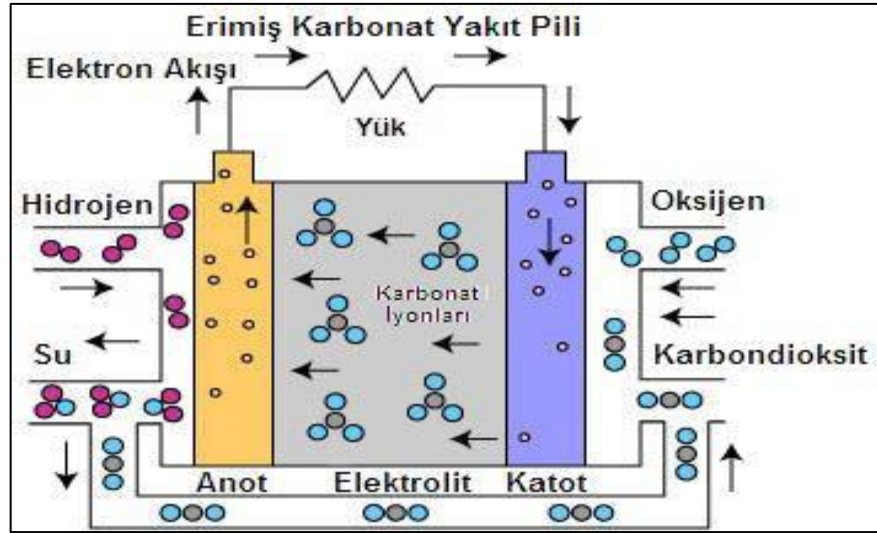
AFC'de elektrolit olarak sulandırılmış sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) kullanılır. Bu tip yakıt pillerinde, hidroksil iyonları (OH^-) katottan anoda doğru ilerler. Anotta hidrojen gazı OH^- iyonlarıyla tepkimeye girer ve su oluşurken elektronlar da açığa çıkar. Anotta açığa çıkan bu elektronlar, harici bir devreye elektrik enerjisi sağladıktan sonra katoda dönerler. Burada elektronlar oksijen ve suyla tepkimeye girer ve böylece elektrolit içinde çözünen daha çok hidroksil iyonu üretilir. Bu hidroksil iyonları elektrolit üzerinden difüzyon vasıtasıyla tekrar anoda aktarılır ve tepkime devam eder. Şekil 2.6'da AFC'nin çalışma prensibi şematik olarak verilmiştir. Düşük maliyetli olması, seri olarak üretilebilmesi ve pahalı membran elektrolitlerine bağımlı olmaması AFC'nin başlıca avantajlarıdır. Normalde, CO_2 ' i uzaklaştırmak için yakıt temizleme ve periyodik elektrolit değişimi gereklidir. Çünkü CO_2 karbonat oluşturmak için KOH ile reaksiyona girecektir. Bu da elektrolit iletkenliğini, oksijen çözünürlüğünü ve elektrot aktivitesini azaltacak ve AFC'nin performansını önemli ölçüde düşürecektir. Ayrıca, çökelen karbonat elektrolit yollarını ve elektrot gözeneklerini de tıkayabilir. Yakıt hücresi çalışmaları ile dört farklı AFC tipi geliştirilmiş ve elektrotun hazırlanmasında zorluklar, elektrotun bozulması ve diyafram için asbest kullanımı nedeniyle sağlığa zararlı olması gibi sıkıntılar yaşanmıştır (Kahraman, 2009).



Şekil 2.6. AFC'nin şematik olarak çalışma prensibi.

2.7.5. Eriyik karbonat yakıt hücresi (MCFC)

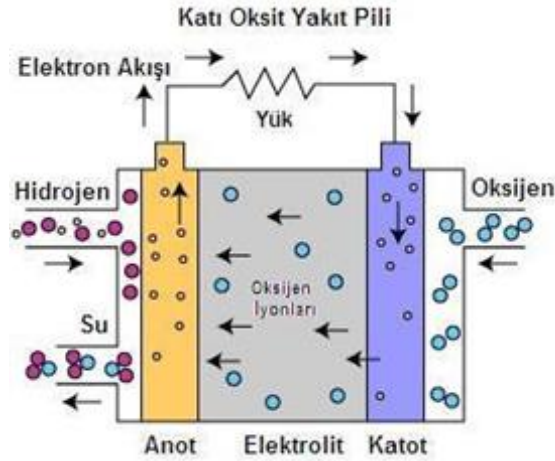
Erimiş karbonat yakıt pilleri diğer yakıt pillerinden çok farklı bir işletim sistemine sahiptir. Elektrolit olarak, gözenekli lityum-alüminyum matris içinde tutulan erimiş alkali potasyum lityum karbonat kullanılmaktadır. Bu elektrolit 650 °C çalışma sıcaklığına sahiptir ve karbonat iyonları iletimi sağlamaktadır. MCFC'e katot tarafından oksijen ve karbondioksit gazı ile beslenir. Bu şekilde karbonat (CO_3^-) oluşumu sağlanır ki, iyonların iletimini sağlayan bu karbonat iyonudur. CO_3^- iyonları elektrolit içinden anoda geçer ve burada hidrojenle tepkimeye girerek su, karbondioksit ve elektronları açığa çıkarır. Elektronlar harici bir devreyi izleyerek elektrik enerjisini meydana getirir ve katoda geri döner. Katotta havadan alınan oksijen ve anotta açığa çıkan karbondioksit ve elektronlarla tepkimeye girerek karbonat iyonları meydana getirir ve bu iyonlar daha önce boşalan elektroliti tekrar doldurur. Şekil 2.7'de MCFC'nin şematik olarak çalışma prensibi verilmiştir (Kahraman, 2009).



Şekil 2.7. MCFC'nin şematik olarak çalışma prensibi.

2.7.6. Katı oksit yakıt hücresi (SOFC)

Katı oksit yakıt pilleri tamamen katı yapıda olup, elektrolit olarak, yüksek sıcaklıkta oksijen iyonlarını (O^{2-}) katottan anoda aktaran zirkonyum materyaller kullanılır. Bu, gözeneksiz bir katı metal oksittir. Bu nedenle katı oksit yakıt pilleri, diğer yakıt pili tiplerine nazaran yapı bakımından daha basittir. Çünkü yakıt pili yapısında sadece iki faz (gaz ve katı) söz konusudur. Hem elektrotlar, hem de elektrolit seramik malzemedendir. Çalışma sıcaklıkları 200 – 700 °C aralığında ve verimleri % 60 - % 70 civarındadır. Katı oksit yakıt pilinde yakıt anot tarafına verildiğinde, katot tarafında bulunan oksijen iyonları elektrolit içinden geçerek, anotta hidrojenle tepkimeye girer. Bu tepkime sonucunda elektronlar ayrılır ve anot katot arasına bağlı dış devre iletkeninden geçerek elektrik enerjisini oluşturup katoda geri döner. Tepkimeye giren hidrojen, oksijen ve karbon monoksit ve çıkış ürünü olarak su ve karbondioksiti üretir. SOFC'nin şematik olarak işleyişi Şekil 2.8'de verilmiştir (Kahraman, 2009).



Şekil 2.8. SOFC'nin şematik olarak çalışma prensibi.

Hem MCFC, hem de SOFC yüksek sıcaklıklarda çalışabilmektedirler ve bu da bu tür yakıt hücrelerini sabit elektrik üretimi için en iyi seçenek haline getirmektedir. Yüksek çalışma sıcaklığı, sadece iyonik iletkenliğini arttırmakla kalmaz aynı zamanda elektrot tepkimelerini de artırır. İletken elektrolitlerde bulunan iyonlara bağlı olarak SOFC, oksijen iyonlarının elektrolitleri ilettiği SOFC (-) ve hidrojen protonlarının elektrolitleri ilettiği SOFC (+) olarak adlandırılan iki farklı alt türe sahiptir. Katı bir elektroliti kullanan SOFC'nin aksine, MCFC, sıvı elektrolit kullanır. Saf H₂, doğrudan MCFC'ye beslenemez; ancak CO ile karıştırılarak beslenebilir. MCFC ve SOFC'nin yüksek çalışma sıcaklığı ile ilgili dezavantajı başlama süresinin yüksek olmasıdır. Örneğin, SOFC'nin çalıştırılması ve kapatılması işlemi 12 saat veya daha fazla sürebilir. Bu nedenle, SOFC'ler normalde sürekli olarak çalışır, talep az olduğunda veya hiç olmadığına üretimi azaltırlar. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için, termal döngü toleransını, başlangıç zamanı ve taşınabilir özelliklerini iyileştirmek veya düşük sıcaklık SOFC'yi geliştirmek için, hücre boyutunu mikron ölçeğine indirgeyerek mikro boru SOFC'yi (MT-SOFC) geliştirmeye yönelik araştırma çalışmaları bulunmaktadır. MCFC'ler, platinsiz katalizörler ve basit yardımcı sistemler nedeniyle göreceli olarak düşük maliyetlere sahiptir, ancak kullanım ömürleri ve güç yoğunlukları düşüktür. Derişik fosforik asit PAFC'de elektrolit olarak kullanılır. PAFC, piyasada bulunan ilk yakıt hücresi türü olmasına rağmen, pahalı olması ve teknolojisinin çok daha ucuz hale gelmesinin pek olası olmaması gibi birçok faktöre bağlı olarak pazarı halen sınırlıdır. Ayrıca, PAFC diğer yakıt hücresi türlerine göre daha az verimli ve daha az güçlüdür. PAFC'lerin çoğunluğu, sabit ısı ve elektrik uygulamaları için kullanılır (Zhang vd., 2016).

PEMFC taşıtlarda ve portatif uygulamalarda genel olarak en yaygın kullanılan yakıt hücresidir. Yakıt hücresi türlerinin verimlilik, maliyet, çalışma şartları gibi özellikleri göz önünde bulundurularak avantaj ve dezavantajları vardır. Proton geçirgen zarlı veya diğer adıyla polimer elektrolitik yakıt hücreleri, düşük sıcaklıkta çalışma, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olma, hafif sistemler olmaları, ilk çalışma kriterinin hızlı gerçekleşmesi ve katı bir elektrolite sahip olma gibi özelliklerinden dolayı üzerinde özellikle son yıllarda geniş çaplı çalışmaların sürdürüldüğü yakıt hücreleridir (Larminie ve Andrew, 2005).

2.8. Yakıt Hücrelerinde Katalizörlerin Önemi

Yakıt hücrelerinde anot ve katotta gerçekleşen kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjilerini azaltmak için katalizör kullanımı gerekmektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda birçok katalizörün etkinliği incelenmiştir. Platin elementinin hem anotta, hem de katottaki tepkimeleri aktiflediği gözlenmiştir. Ancak platinin tek başına bu tepkimeler için hem yeterince aktive olmaması hem de aktivasyonun çok fazla platin gerektirmesi çalışmaların pahalı bir metal olan platin miktarını azaltmaya veya farklı elementlere yönelmesine sebep olmuştur. Katalizör yüzey alanını arttırmak, her iki temel amacı da sağlamaya yöneliktir. Bu nedenle, platin taneciklerin karbon türevi destek malzemeleri üzerine yerleştirildiği farklı çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca platin taneciklerinin boyutlarını küçültme yönünde sürdürülen çalışmalar da yine katalizörün aktifliğini artırmayı amaçlamıştır. Yüzey alanı ve aktifliğin artırılmasına yönelik daha yüksek yüzey alanına sahip destekler de kullanılmıştır (Dündar, 2006).

3. KATALİZÖRLER

Yüksek verimle ilerleyen bazı kimyasal tepkimelerin hızı düşük olduğu için ekonomik açıdan uygulanabilir değildir. Bazı tepkimelerde ise, istenilen ürün kalitesine ulaşabilmek amacıyla tepkimenin hızını yavaşlatmak gerekebilir. Bu gibi durumlarda, tepkime ortamına tepkime hızını değiştiren ve katalizör olarak bilinen maddeler eklenir.

Katalizör, tepkime hızını değiştiren ve tepkime sonunda kimyasal yapısı değişmeden ortamda kalan maddeler olarak tanımlanır. Ancak, katalizörlerin de tepkimelere karıştığı sistemler bulunmaktadır. Örneğin; etil asetatın hidrolizi tepkime ortamına hidroksil iyonu katılması ile hızlanır ancak, ürünlerden birisi olan asetik asit tepkime süresince katalizör olan hidroksil iyonlarını harcar. Bu nedenle, katalizör tanımı “tepkime stokiyometrisi açısından gerekmemekle birlikte, tepkime hızını değiştirebilen maddeler” olarak verilebilir. Katalizör tepkime hızını arttırıp azaltarak, istenilen bir ürünü verecek şekilde tepkimeyi yönlendirerek ve istenmeyen yan tepkimeleri engelleyerek tepkimeyi etkileyebilir (Saçak, 2011). Bir katalizörün performansı; aktivite, seçicilik, ve kararlılığıyla ortaya konulabilir.

Aktivite: Aktivite genellikle belirli koşullarda katalizörün birim ağırlık, birim hacim ya da birim alanındaki dönüşüm oranı olarak adlandırılır. Başka bir deyişle katalitik sistemlerde reaktiflerin ürünlere dönüşümündeki hızıdır. Aktivite tepkime için gerekli olan yüzey alanına, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların dağılımına ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Bir katalizörün aktivitesinin artma ya da azalmasının belirli koşulları yoktur. Her bir katalizör için ayrı denemeler sonucu ortaya konulur.

Seçicilik: Seçicilik katalizörün tercih edilen bir tepkimeyi katalizleme yeteneğidir. Katalizörün aranan ürünü çok yüksek, yan ürünleri ise en az düzeyde vermesi olayıdır.

Kararlılık: Katalizörün ne kadar süre aktivitesini yerine getirdiğinin göstergesidir. Endüstriyel reaktörlerde, katalizörün kimyasal, ısıl ve mekanik kararlılığı ve bileşimi koklaşma (ince toz ve karbon birikintilerinin aktif merkezlerde birikmesi olayı) ve zehirlenme gibi çeşitli faktörlerden etkilenir (Levenspiel, 1999).

3.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler kullandıkları süreçlere göre sınıflandırılmaktadır. En genel olarak üç sınıfa ayrılmaktadırlar; homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve biyokatalizörler.

3.1.1. Homojen katalizörler

Homojen katalitik tepkimelerde katalizörler ve reaktifler aynı fazda yer almaktadır. Bu katalizörler homojen katalizörler olarak adlandırılmakta ve asidik veya bazik olabilir. Bu tepkimelerdeki en önemli dezavantaj, ürünün katalizörden ayrılmasıdır (Balıkçı, 2007). Homojen katalizörlerin ayrılmasında sıvı-sıvı özütleme, damıtma ve iyon değişimi gibi karmaşık süreçler kullanılır. Bu sebeple homojen katalizörler sınırlı endüstriyel alanlarda kullanılır (Mercan, 2012).

3.1.2. Heterojen katalizörler

Katalizör fazının tepkime ortamının fazından belirgin bir şekilde farklı olduğu durumdaki katalizörler, heterojen katalizör olarak adlandırılmaktadır. Heterojen katalizör çoğunlukla katı halde olup gaz ve sıvı reaktiflerle temas etmektedir. Heterojen katalizörün en önemli özelliği, gaz ya da çözelti fazda bulunan reaktiflerin katalizör yüzeyine tutunmalarıdır. Heterojen katalizörlerin ticari olarak kullanılması uygundur. Heterojen katalizörlerde ürün kalitesi yüksek olup, kontrolü iyidir. Heterojen katalitik tepkimelerde akışkan fazdaki reaktif, katı katalizör üzerine geçmektedir. Katı katalizörler metaller, yarı iletkenler, yalıtkanlar olabilir. Heterojen katalitik tepkimelerde, seçilen aktif maddenin yüzeyinin kimyasal özellikleri çok daha önemlidir. Katalizörün yüzey özellikleri hakkındaki bilgilerden yüzeyin katalitik aktivitesi hakkında bilgi sağlanır (Balıkçı, 2007).

3.1.3. Biyokatalizörler

Biyokatalizörler yaşam sistemindeki tüm kimyasal tepkimelerden sorumludurlar. Çok iyi seçicilikleri ve aktiviteleri vardır. Bir çok enzimin katalitik fonksiyonu yardımcı enzimlerle sağlanmaktadır. Bu yardımcı enzimler genel olarak, metal iyonları ya da kompleks organik molekülleridir. Yardımcı enzimler zayıf bir şekilde ya da kovalent bağ ile protein yapısına

bağlıdır. Katalizörlerden farklı olarak, enzim katalizörlerin moleküler şekli biyokimyasal tepkime ve seçicilik için önemlidir. Enzim katalizörler, enzimlerin kimyasal doğasına göre değil de katalitik etkisine göre sınıflandırılmaktadır. Enzim katalizörler, fermantasyon süreçlerinde kullanılmaktadır. Mikroorganizmalar yiyecek problemini çözmek için protein üretiminde, insan ve endüstriyel atıkların işlenmesinde, heterojen ve homojen katalitik tepkime sistemlerindeki daha az seçici katalizörlerin daha yüksek seçicilikte olan enzimlere dönüştürülmesinde kullanılmaktadır (Balıkçı, 2007).

3.2. Katalizör Bileşenleri

Katalizör bileşenleri aktif bileşen, destek bileşen ve güçlendirici bileşen olarak ayrılmaktadır. Bu bileşenlerle ilgili bilgi ayrıntılı olarak aşağıda verilmiştir.

3.2.1. Aktif bileşen

Aktif bileşenler, kimyasal tepkimelerdeki aktiviteden sorumlu bileşenlerdir. Aktif bileşenin seçiminin katalizör üretiminin ilk aşamasında yapılması gerekir. Aktif bileşenler metal ya da metal oksit yapısında olabilirler. Aktif bileşenlere örnek olarak; Pt, Ru, Ni, Co, MnO₂, ZrO₂, Au verilebilir (Mercan, 2012).

3.2.2. Destek bileşen

Seçilen destek malzemesinin yüksek yüzey alanına sahip olması istenir. Destek bileşen, katalizör içinde aktif bileşen için yüksek yüzey alanı sağlayarak taşıyıcılık görevi yapar. Genellikle katalizör üretiminde kullanılan destekler; doğal killer, alümina, magnezyum, aktif karbon, silika, asbest gözenekli yapıda ve karbon siyahı, titanium oksit, çinko oksit gibi maddelerdir. Tepkime hızlarıyla reaktif veya ürünlerin difüzyon hızları destek maddesinin gözenekliliğine göre kıyaslandığında, katalitik aktivite ve seçicilik, gözenek yapısında değişiklikler ile değiştirilebilir. Destek bileşenlerin tepkime içinde yan tepkimelere sebep olabilecek şekilde, aktif olmaması gerekir. Katalizör ısıtıldığı zaman, sıcaklığa bağlı olarak sinterleşmeden dolayı gözenek yapısında değişme meydana gelir. Destek, katalizörün termal kararlılığını arttırarak, katalizörün içindeki aktif metal dağılımının değişmemesini sağlamalıdır (Gürel, 2001).

3.2.3. Güçlendirici bileşen

Güçlendiriciler ya destek ya da aktif bileşene yardım etmek için tasarlanır. Yapıya çok az miktarda eklendiğinde, istenilen aktiviteye ulaşabilmek için aktif bileşenin aktivitesini, seçiciliğini ve kararlılığını arttıran maddelerdir. Bazı güçlendirici bileşenler kararlılığı arttırırken, bazıları aktiviteyi arttırıcıdır. Örneğin; Al_2O_3 destekli katalizöre SiO_2 ilavesi termal kararlılığı arttırırken, Ru ilavesi aktiviteyi arttırır (Mercan, 2012).

3.3. Katalizör Sentez Yöntemleri

Katalizör hazırlamada kullanılacak yöntemler istenilen fiziksel ve kimyasal karakteristik özelliklere ve hangi fonksiyonun amaçlandığına bağlıdır. Katı katalizörler, aktif alumina gibi tek bileşenden ya da hidrojenlenme çalışmalarında kullanılan metal filmleri gibi birçok bileşenden oluşabilirler. Literatür araştırmalarına göre sadece kimyasal bileşim, tasarlanan katalitik aktivite için bir kriter değildir. Destek çeşidi, yüzey alanı, gözenek boyutu gibi özellikler üretilen katalizörün katalitik aktivitesine etki etmektedir. Aynı zamanda aktif katalizör hazırlamak için birçok hazırlama işlemi ve yöntemi geliştirilmiştir (Balıkçı, 2007). Emdirme, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemi başlıca katalizör sentez yöntemleridir. Katalizör sentezleme yöntemlerinin seçilmesinde katalizörden istenilen özellikler ve kullanılan yöntemin avantaj-dezavantajları dikkate alınmalıdır.

3.3.1. Emdirme yöntemi

Hazırlanmasının kolay olmasından dolayı, emdirme yöntemi katalizör sentezinde kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. Yüksek yüzey alanına sahip destek maddesi ile katalizör aktif bileşeni içeren tuzunun sulu çözeltisinde karıştırılarak, destek maddesinin aktif bileşeni emdirilmesi sağlanır. Emdirme işleminden sonra, metalik aktif bileşeni metale dönüştürmek için bir indirgenme basamağı gerekmektedir. Emdirme işleminden sonra indirgenme sırasında, destek malzemesinin özellikleri gözenek boyutunun kontrol edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Uzunoğlu, 2011).

3.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi başlangıçta iki veya daha fazla çözelti karışımının karıştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde metal iyonu içeren bir çözelti, bir alkali hidroksit çözeltisi veya alkali karbonat çözeltisi (NaOH , KOH , Na_2CO_3 , NH_4OH , NaHCO_3) ile temas ettirilerek çökelme sağlanır. Çöken bileşikler süzülerek ayrıldıktan sonra ısıtma işlemi ile kolayca oksitlere dönüştürülebilir. Çöktürme işleminde metallerin ya da metaloksitlerin metal tuz çözeltisi, destek üzerine bazik çözeltiler eklenmesiyle de çöktürülebilmektedir. Destek madde pudra ya da parçacık şeklinde olmaktadır. Birlikte çöktürme yönteminde çökelmenin olması için yeterli miktarda alkali çözeltisi eklenmelidir. Çöktürme işleminde hazırlanan metal tuz çözeltisinin derişimi, üretilecek olan katalizörün bileşimini belirlemektedir. Çözelti derişimi, pH, sıcaklık, çöktürme süresi gibi özellikler kristal büyüme hızını ve çökeltinin özelliklerini etkilemektedir. Alkali iyonları ve parçacıkların dışındaki fazla tortuları uzaklaştırmak için elde edilen çökelek süzülür ve daha sonra sıcak su ile yıkanır. Yıkamadan sonra üretilen destek gözeneklerindeki nemi uzaklaştırmak için kurutma işlemi yapılır. Üretilen katalizör ezilip toz haline getirilir. Son olarak kimyasal olarak bağlı kalan suyun kaybedilmesi, gözeneklerin boyut dağılımında değişme, aktif faz üretimi, yüzey koşullarında değişme, mekanik özelliklerinin kararlılığının artmasını sağlamak için atmosferik koşullara bağlı olarak kalsine edilmektedir (Mercan, 2012).

3.3.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel tekniği ile katalizör sentezleme yönteminde ilk önce sıvı solüsyonda askıya alınmış parçacıklar (sol) oluşturulur (Zhang vd., 2016). Daha sonra yaşlanma ve kurutma ile parçacıkların yarı katı süspansiyonu (jel) elde edilir. Son olarak elde edilen jel katılaştırılarak gözenekli yapıda katı parçacıklar elde edilir. Sol-jel tekniğinde dört ayrı basamak vardır; jel oluşturulması, jel özelliklerini ayarlayabilmek için yaşlandırma yapılması, jel içindeki çözücünün uzaklaştırılması için kurutma yapılması ve kalsinasyon yapılmasıdır. Bu yöntemin dezavantajlarından biri; katalizör parçacıkları gözenek kenarları yerine yapı içine gömülebilir. Eğer nanokatalizörler gözenek kenarlarında olmaz ise reaktifler bu nanokatalizörlere ulaşamazlar (Uzunoğlu, 2011).

3.4. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

Katalizör yüzeyinin katalitik özellikleri yüzeyin bileşiminin ve yapısının atomik ölçekte incelenmesi ile belirlenebilir. Heterojen katalizörlerin yüzey şekli, katalizörün kimyasal bileşimi ve atomik ölçekte yapısı ile ilgilidir. Bu sebeple karakterizasyon yönteminin esası katalizörün yer aldığı tepkime koşullarında oluşan atomların incelenebilmesidir.

Katalizör karakterizasyon çalışmaları, endüstriyel amaçlara yönelik olarak aktivite, seçicilik, kararlılık ve mekanik olarak daha dayanıklı yeni katalizörlerin geliştirilmesi için yapılmaktadır. Bu sebeple, malzemelerin belirli özelliklerini tanımlayarak etkin malzeme üretebilmek için karakterizasyon teknikleri geliştirilmektedir. Prensipde tüm spektroskopik yöntemler bu amaca hizmet ederken, daha etkin katalizör geliştirilmesi için parçacık boyutu ve şekli, gözenek yapısı, gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı, katalitik performans ve kompozisyon incelemesi gibi konulara ağırlık verilmektedir (Balıkçı, 2007).

3.4.1. X-Işını difraksiyonu (XRD)

X-ışınları difraksiyonu (XRD), malzemeleri karakterize etmekte en çok kullanılan tekniklerden biridir. Doğal veya sentezlenmiş malzemelerin kimyasal yapısı ve kristalografisi hakkında numuneye zarar vermeden detaylı bilgi veren bir teknolojidir. X-ışınları madde ile etkileşerek elektronlar tarafından çeşitli yönlere saçılırlar. Saçılma merkezleri X-ışınları dalga boylarına göre karşılaştırılabilir mesafelere ayrılabiliriyorsa, belirli elektron merkezlerinden saçılan X-ışınları arasında etkileşim gerçekleşir. Bu saçılan merkezlerin düzenli bir şekilde dizilmesi ile bir maksimum ve minimum pik oluşur. Her kristal yapı, karakteristik bir atom diziliş yapısına sahiptir ve atomların bu dizilişi X-ışınlarını kırarak eşsiz bir desen oluşturur. X-ışınlarının kafes yüzeylerinden yansması Bragg kanununa göre Denklem 3.1'e göre hesaplanır.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n = 1,2,3,\dots) \quad (3.1)$$

Burada, λ X-ışınlarının dalgaboyunu, d kafes boşluğunu, θ kırılma açısının yarı değerini, n yansımanın mertebesini (herhangibir tam sayı olabilir) göstermektedir. λ değeri X-ışınları tübünün tipine göre belirlenmektedir; X ışınları deneylerinde kullanılan tipik

dalgalıboyları 0,6 ve 1,9 Å aralığındadır. Düzlemler arası mesafeyi hesaplamak için Bragg eşitliğı aşağıdaki şekli alır:

$$1/d^2 = h^2+k^2+l^2 / a^2 \quad (3.2)$$

Burada d, düzlemler arası mesafeyi; h, k, l ise kristalografide düzlem indislerini; a ise kafes parametresini göstermektedir. Bir dedektör ile belli bir yansıma açısı aralığında taranması ile incelenen maddeye ait değışik yoğunlukta ve yükseklikte piklere sahip desen oluşur. Yüksek elektron yoğunluğuna sahip yüzeyler, düşük elektron yoğunluğuna sahip yüzeylere kıyasla gelen X- ışınlarını daha yüksek şiddetle yansıtırlar. Debye-Scherrer formülü ile kristal yapının parçacık büyüklüğü elde edilen pik alanından Denklem 3,3'e göre hesaplanmaktadır.

$$t = K \lambda / (B \cos\theta_{max}) \quad (3.3)$$

Burada t, kristalin ortalama boyutunu; K, Scherrer sabitini, 0,87 - 1,0 arasında gelişigüzel seçilen bir değıerdir ve genellikle 1,0 kabul edilir; λ , X- ışınlarının dalga boyunu ve B değıeri de 2θ açısındaki yansımanın integral genişliğini göstermektedir (Özenler 2011).

3.4.2. X-Işını floresans spektrometresi (XRF)

X-ışını floresans spektrometresi (XRF), X-ışını bombardımanına tabi tutulan numuneden elde edilen karakteristik X-ışınlarının nicel ve nitel değıerlendirilmesine bağılı olarak uygulanan bir tekniktir. Toz, katı veya sıvı numunelere ppm seviyesinde analiz yapılabilir. XRF ile analiz yöntemi, X-ışınının analiz edilen malzeme ile etkileşimiyle oluşan ikincil X-ışınlarının karakteristik dalga boyu ve şiddetinin ölçülmesiyle kalitatif ve kantitatif element analizinin yapıldığı tahribatsız bir analitik yöntemdir. Kalitatif ve kantitatif analiz, XRF cihazında yer alan özel bir kristalde ışınların kırınımına uğraması sonucu dalga boylarına ayrılması ve şiddetlerinin ölçülmesi ile yapılır (Mutuk, 2013).

3.4.3. Termogravimetrik analiz (TGA - DTA)

Termal analiz yöntemi, kontrollü bir sıcaklık değıişimine tabi tutulan maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değıişimlerin ölçülmesidir. Termogravimetrik analizde (TGA),

kontrollü sıcaklık değişiminde bir örneğin kütlesi, sıcaklık artarken sıcaklığa veya zamana bağlı olarak kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ve referans maddeler arasındaki sıcaklık farkı, belirtilen maddelerin aynı sıcaklıkta ısıtılması sırasında kaydedilir. Örnek sıcaklığı T_s ve referans madde sıcaklığı T_r arasındaki sıcaklık farkı ΔT ($T_s - T_r$), sıcaklığa karşı grafiğe geçirilir. Bu şekilde elde edilen diferansiyel termogramdaki pikler, örnekteki sıcaklık değişimleri nedeniyle oluşan fiziksel değişimleri ve kimyasal tepkimeleri gösterir. Erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon gibi fiziksel değişimler endotermiktir. Adsorpsiyon ve kristallenme genellikle ekzotermiktir. Su kaybı ve gaz ile indirgenme ve bozunma gibi kimyasal tepkimeler endotermik pik ve oksijen ile yükseltgenme, polimerleşme ve katalitik tepkimeler gibi kimyasal tepkimeler ise ekzotermik pik verir. ΔT değeri, $T_s - T_r$ veya $T_r - T_s$ olarak seçilebilir. ΔT değerinin $T_s - T_r$ olarak seçilmesi halinde, endotermik pikler aşağıya yönelir. Ekzotermik piklerin yönelimi ise yukarı doğrudur. Pik genliğinin maksimum noktasının sıcaklığına T_{max} denir. T_{max} , çoğu zaman, ısıtma hızına, termal çiftlerin pozisyonuna ve örnek miktarına bağlıdır. DTA ölçümlerinde örnek ve referans maddeler silindirik platin, silika, alüminyum veya alumina kaplara koyulur. İnorganik maddeler için referans maddesi olarak genellikle alümina ve silisyum karbür kullanılır. Organik maddeler için ise özellikle polimerlerde, oktilftalat ve silikon yağı kullanılır (Skoog vd., 1998).

3.4.4. Yüzey alanı analizi (BET)

Yapısında oyuklar, kanallar veya boşluklar bulunan katı malzemeleri gözenekli malzemeler olarak adlandırabiliriz. Gözenekli malzemelerin yapısındaki mikro ya da makro boyutta olabilen gözenekler malzemeye adsorpsiyon kapasitesi, seçici geçirimsizlik ve dielektrik özellikler gibi özellikler kazandırabilir. Yüzey karakterizasyonundaki temel amaçlardan biri de gözeneklerin sahip olduğu genişlikleri (w) bulmaktır. Katı maddeler içinde farklı boyut ve şekilde olabilen gözenekler genişliklerine göre Dubinin tarafından mikrogözenek, mezogözenek ve makrogözenek olarak sınıflandırılmıştır. Gözeneklerin sahip oldukları genişliklerin (w) bu sınıflandırmadaki boyut aralıkları aşağıdaki gibidir:

Makrogözenek: $50 \text{ nm} < w$

Mezogözenek: $2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$

Mikrogözenek: $w < 2 \text{ nm}$

Gaz adsorbsiyon ölçümleri yüzey alanı analizlerinde gözenek büyüklüklerini belirlemek amacıyla kullanılan yöntemlerden biridir. Katalizörler, pigmentler, seramikler gibi malzemelerin analizlerinde kullanılan gaz adsorbsiyon ölçümlerinin katı yüzeylerin karakterizasyonunda önemli bir yere sahip olsa da verilerin değerlendirilmesinde eksik noktalar bulunmaktadır. Adsorbsiyon ölçüm yöntemleri aynı zamanda gözenek boyutlarıyla artan yüzey alanının hesaplanmasında da sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin genel çalışma mekanizması, gazların gözenekli katı malzemelerin yüzeyine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi alınması şeklindedir. Adsorblanan gaz olarak azot gazının kullanılmasının temel sebebi ise inert bir gaz olması yani hiçbir tepkimeye girmeden adsorplanmasıdır. Adsorblanan atom ya da moleküllerin yüzeyinde oluşan etkileşimler, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon ya da kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılmasının asıl nedenidir. Adsorpsiyon izotermi, belirli sıcaklıkta moleküller arasındaki çekim kuvvetleri nedeniyle oluşan adsorpsiyon işleminde, birim kütle katı yüzeyine adsorblanan molekül ile bağıl basınç (p/p^0) arasındaki ilişkiyi gösterir. Adsorplanan gaz miktarı, birim katı adsorban başına standart sıcaklık ve basınçta adsorplanan gaz hacmi veya kütlesi olarak ifade edilir. Fiziksel adsorpsiyon için en temel izoterm türleri Brunauer, Deming, Deming ve Teller tarafından farklı grup halinde sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma BDDT sınıflandırılması olarak isimlendirilmiştir. I. tip izoterm nispeten küçük dış yüzeye sahip mikrogözenekler bulunduran katılara aittir. II. tip izoterm gözeneksiz ya da makrogözenekli adsorbentlerde gözlenir. III. tip izoterm ve V. tip izoterm zayıf gaz-katı etkileşimler sonucu ortaya çıkar. IV. tip izoterm mezogözenekli heterojen katalizörlerin çok katmanlı adsorbsiyonunun sonucudur. VI. tip izoterm farklı büyüklüklerdeki gözenekleri içeren katılarda gözlenen ve son yıllarda ortaya çıkan izoterm tipleridir (Kılınç, 2013).

3.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM- EDS)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile katalizörlerin yüzeysel yapısını inceleyerek katalizör yüzeyindeki tane / partiküllerin boyutu ve dağılımı, yüzeyin kimyasal bileşimi ve faz geçişleri gibi özelliklerini inceleyerek bu özellikler hakkında bilgi edinmemizi sağlar. SEM tekniği, örnek üzerine elektron demeti göndererek oluşan demet ve örnek etkileşimi sonunda geri saçılan elektronların görüntüye çevrilmesi olarak özetlenebilir. Taramalı elektron mikroskopta, katı örnek yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil

elektronlar, Auger elektronları, X-ışını flüoresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olanlardan ilki taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ikincil elektronlar ve ikincisi elektron mikroskop analizde kullanılan X- ışını emisyonudur. SEM uygulamaları genel olarak elementel haritalama tekniği olarak tanımlanabilir (Bulun, 2010).

Taramalı elektron mikroskopu ile yapılan SEM analizleri bize malzemelerde meydana gelen değişiklikleri yani çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik oranlar gibi özellikler hakkında ayrıntılı bilgi sağlamaktadır.

3.4.6. Fourier geçirim infrared spektroskopisi (FTIR)

Fourier geçirim infrared spektroskopisi (FTIR) spektroskopi tekniğinde, kızıl ötesi (IR) radyasyonun absorpsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerdeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir. Bu sinyallerin şiddetinde, bant genişliğinde ve frekans değerinde meydana gelen değişiklikler, incelenen sistem hakkında moleküler düzeyde önemli bilgiler vermektedir. Özellikle pik frekansı bilinmeyen kimyasal bileşenlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Çünkü absorpsiyon frekansı, her molekülün doğal titreşim frekanslarına ve absorpsiyon şiddeti de infrared foton enerjisinin moleküle transferine bağlıdır. Infrared absorpsiyon, seçim kuralına göre moleküler titreşimin molekülün dipol momentinde değişime neden olduğu zaman gerçekleşmektedir. Bu da molekülün infrared radyasyonu absorplaması için sürekli dipol momente sahip olmasını gerektirmektedir. FTIR birçok kimyasal süreç çalışmasında kullanılan vibrasyonel - titreşimli spektroskopi yöntemlerinden biridir. Orta kızılötesi bölgede organik asitler, mineral fazlar, oksianyonlar ve toprak organikler gibi birçok malzeme vibrasyonlar oluşturmaktadır. FTIR spektroskopisi kantitatif analitik yöntem olarak kullanılabilirdiği gibi katı içindeki ve yüzey üzerindeki bağ mekanizmalarını belirleme amaçlı olarak da kullanılmaktadır. Moleküler vibrasyonlar direkt olarak moleküllerin simetrisi ile ilgilidir ve bir molekülün yüzeye bağlanma şekli hakkında bilgi vermektedir. FTIR spektroskopisi birçok deneysel yöntemin değişken koşullarda ve farklı spektrum bölgelerindeki örneklerini inceleme olanağı vermektedir. Elektromanyetik

spektrumda kızılötesi bölge 10 ile 10 000 cm^{-1} ya da 1012 - 1014 Hz frekans aralığında yer alırken, bu frekans aralığı moleküler vibrasyon frekansları ile çakışmaktadır. Kızılötesi radyasyon ile moleküler vibrasyonlar aynı frekansa sahip olduklarında daha yüksek enerji bölgesine geçerler. Bu geçiş sadece dipol indüklenme olduğunda gerçekleşir. Moleküler vibrasyon, bir molekül içindeki atomların moleküldeki ağırlık merkezini değiştirmeden rotasyona uğraması olarak tanımlanır. Bu tanıma uyan vibrasyonlar normal mod olarak bilinirler. Lineer olmayan moleküller için normal mod simetrik ya da asimetrik gerilmelerle ve düzlem üstü ya da düzlem dışı bükülmelerle gerçekleşir. Normal mod vibrasyonlarının hepsi molekül üzerine kızılötesi enerji uygulandığında gerçekleşmez, ancak molekül simetrisi kızılötesi – aktif piklerin yerlerini ve sayılarını belirler. Ancak FTIR analizinin bir takım dezavantajları bulunmaktadır, bunlar;

1. FTIR atomik ya da monoatomik yapıların, iyonların, helyum ve argon gibi inert gazların belirlenmesinde kullanılamamaktadır,
2. FTIR N_2 , O_2 gibi diatomik molekülleri belirleyemez,
3. Biyolojik numuneler çok miktarda kompleks yapılardan oluştuklarından elde edilen FTIR spektrumları piklerin üst üste çakışmasından dolayı karmaşık olmaktadır,
4. Birçok biyolojik numune su içerdiğinden suyun kuvvetli absorpsiyon bandı özelliği taşıması sebebiyle sinyaller gölgelenir ve spektrumdan doğru veriler alınamaz (Stuart, 2004).

3.4.7. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), katalizörde karakterizasyon amacıyla kullanılan yaygın teknikler arasındadır. XPS analizinden element bileşimi, elementlerin oksidasyon hali ve uygun durumlarda bir fazın diğer faz üzerinde dağılımı ile ilgili bilgi elde etmektedir. Dolayısıyla XPS spektrumu katı yüzeyin elementel bileşimi ile ilgili niteleyici bilgi sağlamaktadır. Hidrojen dışında tüm elementler XPS ile saptanabilir (Watts ve Wolstenholme 2003).

XPS genel olarak, yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılmasına dayanır. Bu seviyelerden uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak, Einstein prensibine göre bağlanma enerjileri hesaplanabilir. Bağlanma enerjisi gerek çevresel etkenlere gerekse karakteristik özelliklere bağlı olduğu için, X - ışını fotoelektron spektroskopisi ile örneğin

yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilebilir. XPS analizinden elementel bileşim, elementlerin yükseltgenme hali ve uygun durumlarda bir fazın diğer faz üzerinde dağılımı ile ilgili bilgi elde edilmektedir. Fotoelektron spektroskopisinde, katı örnek monokromatik foton ışını ile hareketlendirilir. Bunun sonucunda kinetik enerjisi ve şiddeti ölçülen fotoelektronlar yayılır. X-ışını ya da morötesi ışınlar hareketlendirme için kullanılmaktadır. Özellikle XPS endüstriyel katalizörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dışarıya yayılan fotoelektronların kinetik enerjileri (E_K); harekete geçirilen fotonların enerjilerine ($h\nu$), katıdaki elektronların bağlanma enerjilerine (E_B) ve spektrofotometrenin iş fonksiyonuna (W) bağlıdır (Denklem 3.4).

$$E_K = h\nu - E_B - W \quad (3.4)$$

Spektrofotometredeki elektronların iş fonksiyonu sabit olduğu için, Denklem 3.4 fotoelektronların kinetik enerjileri ile katıdaki elektronların bağlanma enerjileri arasında bilgi sağlamaktadır. Elektronların bağlanma enerjileri her bir element için karakteristik özelliştir. Dolayısıyla XPS spektrumu katı yüzeyinin elementel bileşimi ile ilgili kalitatif bilgi sağlamaktadır. Yüzey kısımlarının kantitatif analizi, fotoelektronların pik şiddetlerine bağlıdır. Fotoelektron spektrofotometresinin büyük avantajı, elementlerin yükseltgenme durumu ile ilgili bilgi sağlamasıdır.

4. TEPKİME KİNETİĞİ ANALİZİ

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneylerde hidrojen üretim miktarının zamanla değişim verileri elde edilmiştir. Elde edilen verilerin analiz edilebilmesi için hidrojen üretim miktarları zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Hidroliz tepkimesinin derecesinin bulunması için integral yöntem kullanılmıştır (Fogler, 2005). Aşağıda integral yönteme göre sıfırıncı derece kinetik model, birinci derece kinetik model ve n'inci derece kinetik modeller verilmiştir.

4.1. Sıfırıncı Dereceden Kinetik

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı m olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına tepkime hızı, sıfırıncı dereceden kinetiğe göre Denklem 4.1'deki gibi gösterilir:

$$-r_{NaBH_4} = -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat} k_0}{V} \quad (4.1)$$

Denklemdaki k_0 , sıfırıncı dereceden tepkime hız sabitidir ve birimi mol / (katalizör ağırlığı. zaman)'dır. Denklem 4.1.'in zamana göre integrali alınırsa Denklem 4.2. elde edilir.

$$C_{NaBH_4 0} - C_{NaBH_4} = \frac{m_{kat} k_0}{V} t \quad (4.2)$$

Yukarıdaki denkleme göre t'ye karşı ($C_{NaBH_4 0} - C_{NaBH_4}$) grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde ediliyorsa tepkimenin sıfırıncı dereceden kinetiğe uyduğu ifade edilir. Bu doğrunun eğiminden sıfırıncı derecede hız sabiti hesaplanabilir.

4.2. Birinci Dereceden Kinetik

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı m olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına tepkime hızı, birinci dereceden kinetiğe göre Denklem 4.3'teki gibi gösterilir:

$$-r_{NaBH_4} = -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat} k_1 C_{NaBH_4}}{V} \quad (4.3)$$

k_1 , birinci dereceden hız sabitidir ve birimi hacim / (katalizör ağırlığı. zaman)'dır. Denklem 4.3.değişkenlerine ayrılır ve zamana göre integrali alınırsa Denklem 4.4. ve Denklem 4.5. elde edilir.

$$-\int_{C_{NaBH_4}^0}^{C_{NaBH_4}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}} = \frac{m_{kat} k_1}{V} \int_0^t dt \quad (4.4)$$

$$\ln \frac{C_{NaBH_4}^0}{C_{NaBH_4}} = \frac{m_{kat} k_1}{V} t \quad (4.5)$$

Yukarıdaki denkleme göre, t'ye karşı $\ln (C_{NaBH_4}^0 / C_{NaBH_4})$ grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde ediliyorsa tepkimenin birinci dereceden grafiğe uyduğu belirtilir. Bu doğrunun eğiminden birinci dereceden hız sabiti hesaplanabilir.

4.3. n-inci Dereceden Kinetik

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı m olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına tepkime hızı, n-inci dereceden kinetiğe göre Denklem 4.6'daki gibi gösterilir:

$$-r_{NaBH_4} = -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat} k_n C_{NaBH_4}^n}{V} \quad (4.6)$$

k_n , n. dereceden tepkime hız sabitidir ve birimi hacimⁿ / (molⁿ⁻¹.katalizör ağırlığı.zaman)'dır. Denklem 4.6. değişkenlerine ayrılır ve zamana göre integrali alınırsa Denklem 4.7. ve Denklem 4.8. elde edilir.

$$\int_{C_{NaBH_4 0}}^{C_{NaBH_4}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}^n} = \frac{m_{kat} k_n}{V} \int_0^t dt \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{1-n} \left(C_{NaBH_4 0}^{1-n} - C_{NaBH_4}^{1-n} \right) = \frac{m_{kat} k_n}{V} t \quad (n \neq 1) \quad (4.8)$$

Yukarıdaki denkleme göre, t'ye karşı $(1 / 1-n)(C_{NaBH_4 0}^{1-n} - C_{NaBH_4}^{1-n})$ grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde ediliyorsa tepkimenin n'inci dereceden kinetiğe uyduğu söylenir (Zhang vd., 2006; Fogler, 2005).

Katalitik aktivite, tepkimenin ilerlemesini sağlayan hız olarak ifade edilebilmektedir. Genel olarak aktivite sıcaklığın artması ile artmaktadır. Ancak, diğer tepkime değişkenleri de tepkime ilerleme hızına etki etmektedir. Endüstriyel reaktörlerin performansları, birim reaktör hacmindeki beslemenin işlem görme süresi (alıkonma süresi) ile ifade edilir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri genellikle, $(t_{1/2})$, katalizörün % 50 dönüşüm verme sıcaklığı ile belirlenir. En düşük $t_{1/2}$ sıcaklığına sahip katalizör, kıyaslandığı diğer katalizörlere göre en aktif katalizör olarak tanımlanır. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri, turnover sayısı olarak adlandırılan birim aktif merkezde birim zamanda tepkimeye giren molekül sayısı ile ifade edilmektedir. Ancak, aktif merkez sayısının kesin belirlenme zorluğu nedeniyle, katalitik aktiviteyi belirlemede birim katalizör miktarında tepkime hızı $-r_A = (-1 / w) (dC_A / dt)$ veya birim yüzey alanındaki tepkime hızı $-r_A = (-1 / S) (dC_A / dt)$ ifadeleri de yol göstericidir (Balıkçı, 2007). Bu nedenle, tez kapsamında sentezlenen katalizörler ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesinde ortalama hidrojen üretim hızı birim katalizör miktarında hesaplanmıştır.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde katalizör hazırlama yönteminin katalizörün yapısal özellikleri üzerindeki etkisinin hidrojen üretim verimine metal türü, metal tuzu, derişim, katalizör miktarı ve sıcaklığın etkilerinin incelendiği ve hidroliz tepkimesinin kinetiğinin araştırıldığı görülmektedir. Bu çalışmalardan bazı örnekler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Nikel borür katalizör sentezi üzerine yapılan çalışmada, Ni(II)Cl₂ çözeltisinin NaBH₄ ile indirgenmesi ile oluşan çökeleklerin etkinliklerinin, katalizör sentezi sırasındaki sıcaklıkla ilgili olduğu belirlenmiştir. 150 °C’de vakum altında hazırlanan borür katalizörünün, hava ortamında 80 °C’de hazırlanan borür katalizörüne göre daha yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Hua ve Chuasin 2003).

Nikel, kobalt ve rutenyum borür katalizörlerinin sodyum borhidrürden hidrojen üretiminde kinetik etkinliklerinin karşılaştırıldığı çalışmada, aktivite testleri 293 K’de % 2,5 - 3,0 NaOH derişimde ve aynı sodyum borhidrür oranında incelenmiştir. Maksimum hidrojen hızları Ni₃B, Co₃B, ve Ru katalizörleri için sırasıyla 1,3 L / g_{kat.} dk; 6,0 L / g_{kat.} dk ve 18,6 L / g_{kat.} dk olarak belirlenmiştir (Walter vd, 2008).

Co bazlı katalizörler kullanılarak kalsinasyon sıcaklığının etkilerinin incelendiği çalışmada, katalizörler 0,4 mol / L CoCl₂ çözeltisinin % 5 NaBH₄ ve % 10 NaOH içeren çözelti ile indirgenmesi ile hazırlanmış ve 90 °C, 300 °C, 500 °C ve 700 °C kalsinasyon sıcaklıklarının etkileri araştırılmıştır. En yüksek BET yüzey alanına 300 °C’de kalsinasyon yapılarak hazırlanan katalizörde 32 m² / g değeri ile ulaşılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının belirli sıcaklığın üzerinde artması ile BET yüzey alanında ciddi bir düşme gözlenmiştir (Wu vd., 2004).

Ni ve Co katalizörlerin NaBH₄’ ün katalitik hidrolizine etkisinin incelendiği çalışmada, sentezlenen katalizörlerin özellikleri ve performans karşılaştırmaları yapılmıştır. 0,5 - 1 µm boyut aralığında 1,98 m² / g birim yüzey alanına sahip Ni katalizörü ile 298,3 K’ de hidrojen üretim hızı 19,5 mL / g_{kat.} dk olarak bulunmuş ve hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisinin

62,7 kJ / mol olduğu belirlenmiştir. Aynı çalışmada sentezlenen Co temelli katalizör için 1 - 20,5 µm boyut aralığında 1,15 m² / g birim yüzey alanına sahip katalizör ile 298,3 K' de hidrojen üretim hızı 126,2 mL / g_{kat.} dk olarak bulunmuş ve hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisinin ise 41,97 kJ / mol olduğu belirlenmiştir. CoB katalizörü ile ise, 293 K' de hidrojen üretim hızı 468,3 mL / g_{kat.} dk bulunmuştur (Liu vd., 2006).

Yakıt pili uygulamaları için verimli hidrojen üretiminin tasarımının amaçlandığı çalışmada, Ni-Co-B katalizörü kimyasal indirgeme metoduyla hazırlanmıştır. NaBH₄' ten hazırlanan katalizörlerin performansları karşılaştırıldığında, NaOH varlığında ve NaOH kullanılmadığında hidrojen üretim kinetiğinin farklı olduğu belirlenmiştir. Ni-Co-B katalizörü kullanıldığında alkali ortamda NaBH₄' ten hidrojen üretim hızına NaOH ve NaBH₄ derişimlerinin ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Hidrojen üretim hızının düşük NaOH derişimlerinde arttığı ve ağırlıkça % 15 NaOH değerine ulaştıktan sonra azaldığı görülmüştür. Hidrojen üretim hızının farklı NaBH₄ derişimlerinde sabit olduğu gözlenmiştir. Hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi 62 kJ / mol olarak bulunmuştur (Ingersoll vd., 2007).

Co kaynağı olarak CoCl₂ ve CoSO₄ kullanıldığı çalışmada, katalizörün 130 °C, 250 °C ve 450°C'de kalsine edilmesinin etkileri incelenmiştir. Co kaynağı olarak CoCl₂ tuzunun kullanılması ve 250 °C'de kalsinasyon yapılması ile en yüksek hidrojen üretim hızı 2400 mL / g_{kat.} dk değerinde elde edilmiştir (Jeong vd., 2007).

Sulu çözeltide nikel(II) asetil asetonatın sodyum borhidrür ile indirgenmesi ve hidrojen fosfat anyonu ile kararlı hale getirildiği çalışmada, elde edilen nikel(0) nanokümelere sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak kullanmış ve tepkimenin katalizör derişimine göre birinci dereceden, reaktif derişimine göre ise sıfırıncı dereceden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, üretilen katalizörler ile gerçekleştirilen tepkimenin aktivasyon enerjisinin (E_a = 54 kJ / mol), saf nikel katalizörlere (E_a = 73 kJ/mol) göre daha düşük olduğu bulunmuştur (Metin ve Özkar, 2007).

Katalizör sentezinde borhidrürle indirgeme tepkimesinin incelendiği çalışmada, sodyum borhidrür hidrolizi sırasında tepkime ara ürünü BH₃OH⁻ olarak tanımlanmıştır. Sodyum borhidrürün hidrolizi için iki adet yalancı birinci derece tepkime kinetiği geliştirilmiştir. Geçiş

metalleri katalizörleri ve bunların tuzları ile gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinin mekanizmasının aynı özellikler gösterdiği gözlenmiştir (Ye ve Zhang, 2007).

NaBH_4 ' ten yüksek hızda hidrojen üretimi sağlamak için (Ni-Co-B) katalizörlerinin kimyasal indirgeme metoduyla geliştirildiği çalışmada, NaBH_4 , NaOH derişimi ve sıcaklık parametrelerinin de etkisi incelenmiştir. Düşük NaOH derişiminde yapılan deneylerde daha yüksek hıza ulaşıldığı sonucuna varılmıştır. NaBH_4 derişiminin artmasıyla tepkime hızında belirgin artışlar görülmüş ve kütlece % 15 NaBH_4 derişiminin üzerinde ise tepkime hızının sabitlendiği belirlenmiştir. Tepkimenin aktivasyon enerjisi 62 kJ / mol olarak elde edilmiştir (Ingersoll vd., 2007).

Farklı metal kompleksleri ile katalizörlerin sentezlendiği ve aktif karbonun destek katısı olarak kullanıldığı çalışmada, Co / modifiye aktif karbon katalizörleri ile gerçekleşen katalitik hidroliz tepkimesinin sıfırıncı merteye kinetiğe uyduğu saptanmıştır. Farklı NaBH_4 / NaOH oranlarında 30 °C'de yapılan testlerde hidrojen verimleri; ağırlıkça 5 : 1 oranında % 79, 10 : 1 oranında % 37,4 ve 15 : 1 oranında % 23,6 bulunmuştur (Xu vd., 2008).

Kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenmiş Cr-Co-B katalizörü ile hidrojen üretiminin alkali NaBH_4 'ün hidrolizi ile incelendiği çalışmada, Co-B yapısına Cr ilavesinin ve Cr / Co mol oranlarının değişimi ile sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojilerinin ve hidroliz tepkimesindeki etkinliklerinin değişimi incelenmiştir. Elde edilen katalizör yapıları XRD, XPS ve BET analizleri ile analiz edilmiştir. Cr içeriği (Cr/Cr+Co) ağırlıkça % 9 olduğunda Cr-Co-B katalizörünün BET yüzey alanının Co-B katalizörü ile kıyaslandığında 19,9 m² / g değerinden 202,75 m² / g değerine arttığı gözlenmiştir. Hidrojen üretim performansı Cr içeriğine bağlı olarak artış göstermiştir. Katalitik aktivitedeki artışın, katalizör yüzeyinde oluşan CrO' in katalizördeki dağılımı artırmasıyla ilgili olduğu belirtilmiştir. Cr miktarının % 4'ten fazla artırılması ile Co' in aktif bölgelerini de kaplayarak aktiviteyi azalttığı gözlenmiştir. Cr içeriğinin % 4 olduğu koşullarda sentezlenen katalizörün, Co-B katalizörüne göre dört kat fazla hidrojen üretim hızına ulaşılması sebebiyle uygun değer olarak bu değer belirlenmiştir. Ayrıca Cr ilavesiyle sentezlenen katalizörün tepkimenin aktivasyon enerjisini 45 kJ / mol değerinden 37 kJ / mol değerine düşürdüğü görülmüştür. NaBH_4 ve NaOH derişimlerinin katalitik tepkime üzerindeki etkisinin, Cr oranının değişimi kadar fazla olmadığı belirtilmiştir.

Cr ilavesi ile gözlenen artışın, Cr³⁺ iyonlarının tepkimede iyon değişim kapasitesinin yüksek olmasıyla ilgili olduğu belirtilmiştir (Fernandes vd., 2009).

Destek maddesi olarak TiO₂' in kullanıldığı Co-Ni-P katalizörlerinin sentezlendiği çalışmada, katalizörlerin NaBH₄' den hidrojen üretim kapasitelerine katalizör miktarı, reaktif miktarı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Maksimum hidrojen üretim hızınının 20 °C'de 460 mL / g_{kat.} dk ve 55 °C'de 3780 mL / g_{kat.} dk olduğu görülmüştür. Kinetik verilerden elde edilen aktivasyon enerjisi 57,0 kJ / mol bulunmuştur (Rakap vd., 2011).

Farklı katalizör destek maddeleri ve metal kompleksleri ile sentezlenen katalizörlerin NaBH₄ 'ten hidrojen üretim kinetiğinin karşılaştırıldığı çalışmada; Co-B katalizörü ile kütlece % 2 NaOH ile gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinde, NaBH₄ miktarının ağırlıkça % 0,3'ten % 0,75 değerine yükseltilmesi ile hidrojen üretim verimi % 22,3'ten % 45,6 değerine artmıştır (Retnamma vd., 2011).

SiO₂ destekli CoB katalizörünün emdirme – indirgeme yaklaşımı ile sentezlendiği çalışmada, destekli ve desteksiz Co-B katalizörlerinin NaBH₄' ün hidroliz tepkimesindeki aktifliği kıyaslanmıştır. SiO₂ üzerine sentezlenmiş Co-B / SiO₂ katalizörünün aktivitesinin desteksiz Co-B katalizörüne göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin destekli katalizörün yüzeyinde daha fazla CoO içeriğine sahip olduğu ve SiO₂' in CoB' un homojen dağılımının sağladığı ve sinterleşmeyi önlediği belirtilmiştir. Ayrıca B⁰ dan Co⁰ a elektron akışının olduğu da belirtilmiştir. SiO₂'in yapısal özelliğinin, CoB kümelerinin oluşumuna ve homojen dağılımına katkı sağlayarak termal kararlılığın artması sonucu alkali NaBH₄'ün hidrolizinde yüksek aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Co-B / SiO₂ katalizörü ile 298 K' de elde edilen hidrojen üretim hızınının (10586 mL / g_{kat.} dk) Co-B katalizörü ile bulunan sonuca göre (2450 mL / g_{kat.} dk) dört kat fazla olduğu belirlenmiştir (Yang, 2011).

Al₂O₃-ZrO₂ ve CeO₂-ZrO₂ içeren Ni, Ag, MnO ve Co₃O₄ katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmada; katalizörler birlikte çöktürme yöntemi, yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemi ve ultrasonik karıştırma altında yüzey aktif madde destekli birlikte çöktürme yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır. X-ışını kırınım deseni analizlerinden katalizörlerin yapılarında genel olarak: MnO, MnO₂, Mn₂O₃, CeO₂, ZrO₂, CeZroksit, CoO, Co₃O₄, Ag, NiO, Al₂O₃, NiAl₂O₄, CoAl₂O₄ kristal fazlarının olduğu

belirlenmiştir. Katalizörlerin hazırlama yönteminin değişmesi ile yapının homojenliğinin ve parçacıklar arasındaki boşlukların da değiştiği görülmüştür (Mercan, 2012).

Metal kompleksler içeren piridin dikatyonik tuzlarının NaBH_4 'ten hidrojen eldesi için katalizör olarak geliştirildiği çalışmada; Ni temelli sentezlenmiş katalizörün hidrojen üretim hızları katalizörün içerdiği nikel miktarına göre karşılaştırıldığında, 30 mg katalizör kullanılarak yapılan aktivite testlerinde 3,7 mg Ni içeren iyonik sıvı ve nikel katalizörü ile hidrojen üretim hızı $231,51 \text{ mL} / \text{g}_{\text{kat.}} \text{ dk}$, 7 mg Ni içeren iyonik sıvı Ni katalizörü için $168 \text{ mL} / \text{g}_{\text{kat.}} \text{ dk}$ ve 25 mg Ni içeren Ni-B katalizörü için $214,51 \text{ mL} / \text{g}_{\text{kat.}} \text{ dk}$ olduğu bulunmuştur (Chinnappan vd, 2012).

Farklı gözenek yapılarına sahip, üç çeşit silika materyalinin kullanıldığı (MCM-41, FSM-16 ve SBA-15) Co-B nanopartikül katalizör sentezinin incelendiği çalışmada, amonyum borandan hidrojen üretimine katalizör sentezinde kullanılan maddelerin gözenek boyutlarının etkisi incelenmiştir. TEM ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm sonuçlarına göre, Co-B partiküllerinin destek maddesinin türüne göre tutunma oranlarının farklı sonuçlar verdiği gözlenmiştir. SBA-15 maddesi ile elde edilen sentez sonuçlarının MCM-41 and FSM-16' e göre daha iyi aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Katalizör destek maddesinin, katalizör etkinliğini büyük ölçüde etkilediği sonucuna varılmıştır (Patel ve Ingersoll, 2013).

Karbon destekli Co-B katalizörlerinin hidrojen üretim etkinliğinin incelendiği çalışmada, karbon siyahı destek maddesinin üzerine Co-B yüklemesi ile farklı katalizörler sentezlenmiş ve hidroliz tepkimesinin en düşük aktivasyon enerjisi % 15 Co içeren destekli katalizör ile % 20 NaBH_4 ve % 5 NaOH kullanılarak $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $56,7 \text{ kJ} / \text{mol}$ olarak elde edilmiştir (Baydaroğlu vd., 2014).

Co-B katalizörlerinin sentezinde $\text{Co(II)} / \text{BH}_4^-$ oranının sodyum bohidrürden hidrojen eldesindeki etkinliğinin incelendiği çalışmada, farklı oranlarda $\text{CoCl(II)}_6\text{H}_2\text{O}$ ve NaBH_4 oranları denenmiş, hidroliz tepkimesinin Co(II) iyonlarının tam indirgenmesiyle etkin olarak yürüdüğünü ve katalizör sentezinde fazla NaBH_4 kullanımının katalizör etkinliğini artırmadığı sonucuna varılmıştır. En yüksek hidrojen üretim verimleri, $\text{Co(II)} / \text{BH}_4^-$ oranı 1 : 1 ve 1 : 5 olduğunda elde edilmiştir (Manna vd., 2014).

Alkali sodyum borhidrür çözeltisinden hidrojen üretiminin stiren bütadien destek maddesi üzerine Ni-Co karışımının tutturulmasıyla hazırlanan katalizörle yapıldığı çalışmada, en yüksek hidrojen üretim hızı 93,6 mL / dk g olarak elde edilmiştir. Elde edilen hidrojenin, PEMFC yakıt hücrelerinde kullanım için % 99 saflıkla uygun bir materyal olduğu öngörülmüştür (Kim vd., 2014).

Sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanılan Co-B / camısı karbon ve Co-B / grafit katalizörlerinin aktivitelerinin artırılmasına yönelik yürütülen çalışmada, grafitik ve amorf karbon türevleri destek maddesi olarak kullanılmıştır. Katalizörlerin aktifliklerini arttırmak üzere yürütülen deneylerde, emdirme - indirgeme yöntemi ve indirgeme - çöktürme yöntemleri karşılaştırılmıştır. Emdirme - indirgeme yöntemiyle yapılan sentez ile kobalt(II) iyonlarının oluşumu ve karbon üzerine çöktürülmesiyle üretilen katalizörün kullanıldığı tepkimede hidrojen hacminin diğer yonteme göre daha yüksek olduğu, ancak hidrojen üretim hızının indirgeme - çöktürme yöntemi ile sentezde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Emdirme - indirgeme yöntemiyle sentezlenen Co-B / grafit katalizörü ile elde edilen ortalama hidrojen üretim hızı 30 °C' de 7,4 L / g_{kat.} dk ve Co-B / camısı karbon katalizörü ile aynı sıcaklıkta 7,9 L / g_{kat.} dk elde edilmiştir. İndirgeme - çöktürme yöntemiyle sentezleme sonrasında ise aynı tepkime koşullarında Co-B / grafit katalizörü ile 8,4 L / g_{kat.} dk ve Co-B / camısı karbon katalizörü ile 8,3 L / g_{kat.} dk hidrojen üretim hızlarına ulaşılmıştır (Özdemir, 2015).

Co-Ti-B katalizörü varlığında sodyum borhidrürün katalitik hidrolizinde tepkimenin kinetik özelliklerinin incelendiği çalışmada, hidrojen üretim hızı Co / Ti mol oranı, reaktif derişimi, çözelti sıcaklığının değışimlerinin etkileri incelenmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızına ağırlıkça % 5 Ti içeren Co-Ti-B katalizörü ile %5 NaBH₄, %5 NaOH varlığında 7,76 L / g_{kat.} dk değerinde ulaşılmıştır. Co-B katalizörü ile yürütülen tepkimenin aktivasyon enerjisi 54,32 kJ / mol ve Co-Ti-B katalizörü ile yürütülen tepkimenin aktivasyon enerjisi ise 49,88 kJ / mol bulunmuştur (Aydın vd., 2016).

Cu-Co-P / γ-Al₂O₃ katalizörü ile sodyum borhidrürden hidrojen üretiminin incelendiği çalışmada, elektroliz - biriktirme yöntemiyle sentezlenen katalizörle yürütülen tepkimenin aktivasyon enerjisi 47,8 kJ / mol olarak bulunmuş ve aynı zamanda tekrar kullanım özelliğinin yüksek olduğu belirlenmiştir. NaOH, NaBH₄ derişiminin ve sıcaklığın tepkime hızı üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. NaOH kullanılmadan sadece 1,5 g Cu-Cu-P/γ-Al₂O₃ katalizörü ve

ağırlıkça % 5 NaBH₄ ile 20 mL çözelti hacminde ve 45 °C sıcaklıkta çalışılmış ve hidrolizin çok yavaş ilerlediği görülmüştür. % 2,5 - % 20 NaOH derişiminin aralığında, hidrojen üretim hızının 36,6 mL / g_{kat.} dak' dan 75 mL / g_{kat.} dk değerine arttığı görülmüştür. % 2,5 - % 20 NaBH₄ derişiminin aralığında ve ağırlıkça % 5 NaOH varlığında hidrojen üretim hızının 4634 mL / g_{kat.} dk' dan 5477 mL / g_{kat.} dk değerine arttığı belirlenmiştir. 55°C sıcaklıkta 8218 mL / g_{kat.} dk değeriyle en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşılmıştır (Li vd., 2017).

Manyetik özellik kazandırılmış karbon destek maddesi üzerine ıslak emdirme-kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenen kobalt nano parçacıklarının sodyum borhidrürün katalitik hidrolizinde kullanıldığı çalışmada, yapılan karakterizasyon sonuçlarına göre amorf kobalt nano parçacıklarının, manyetik özellik kazandırılmış karbon destek maddesini homojen bir şekilde çevrelediği görülmüştür. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen NaBH₄'ün hidrolizinde, karbon destekli kobalt nano parçacıklarının oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Co / Fe₃O₄@C katalizörü ile yürütülen hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi 49,2 kJ / mol ve ortalama hidrojen üretim hızı 1403 mL / g_{kat.} dk belirlenmiştir. Katalizörün tekrar kullanım testleri sonucunda, beş döngüye kadar yüksek aktivitenin devam ettiği ve beşinci kullanımda hidrojen üretim hızının 832 mL / g_{kat.} dk olduğu saptanmıştır (Chen vd., 2017).

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde ilk öncelikle, katalizör sentezi için kullanılan kimyasallar, katalizörlerin sentezlenmesi ve karakterizasyonları verilmiştir. Daha sonra, sentezlenen katalizörlerin aktivite testlerinin yapıldığı deney düzeneği hakkında bilgi verilmiş ve katalitik aktivite deneylerinin yapılışı anlatılmıştır. Son olarak da yakıt hücresi performans testi ve kullanılan yazılımlar sunulmuştur.

6.1. Kullanılan Kimyasallar

Sodyum borhidrürün katalitik hidroliz tepkimesinde kullanılmak üzere katalizörlerin sentezlenmesinde ve aktifliklerinin test edilmesinde kullanılan kimyasalların, marka ve özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar, marka ve özellikleri.

Kimyasalın Adı	Markası
CoCl ₂ .6H ₂ O	Merck
NiCl ₂ .6H ₂ O	Merck
NaBH ₄ (analitik saflıkta, %98,0)	Across
NaOH	Sigma-Aldrich
Etanol	Merck
γ-Al ₂ O ₃	Sigma-Aldrich
Diaion CRB02	Sigma-Aldrich

6.2. Katalizörlerin Hazırlanması

Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretiminde kullanılmak üzere sepiolit, manyezit, γ-Al₂O₃ ve Diaion CRB02 destek maddeleri üzerine Co, Ni ve bu metallerin birlikte ilavesi ile sentezlenen katalizörler Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesinde kullanılmak üzere sentezlenen desteksiz ve farklı destekli katalizörler

Desteksiz	Co-B
Sepiolit Destekli	%10 ağırlık Co-B / Sepiolit %15 ağırlık Co-B / Sepiolit %15 ağırlık Co-B / Sepiolit 100 °C- 2 saat kalsine %15 ağırlık Co-B / Sepiolit 150 °C- 2 saat kalsine %15 ağırlık Co-B / Sepiolit 200 °C- 2 saat kalsine %15 ağırlık Co-B / Sepiolit 250 °C - 2 saat kalsine %15 ağırlık Co-B / Sepiolit 250 °C - 1 saat kalsine %15 ağırlık Co-B / Sepiolit 300 °C - 2 saat kalsine %15 ağırlık Ni-B / Sepiolit
Manyezit Destekli	%10 ağırlık Co-B / Manyezit %15 ağırlık Co-B / Manyezit %15 ağırlık Co-B / Manyezit 250 °C - 2 saat kalsine %15 ağırlık Co-B / Manyezit 400 °C - 2 saat kalsine %15 ağırlık Co-B / Manyezit 500 °C - 2 saat kalsine %15 ağırlık Co-B / Manyezit 700 °C - 2 saat kalsine %15 ağırlık Ni-B / Manyezit %15 ağırlık 1Co-1Ni-B / Manyezit %15 ağırlık 2Co-1Ni-B / Manyezit %15 ağırlık 5Co-1Ni-B / Manyezit
γ -Al ₂ O ₃ Destekli	%15 ağırlık Co-B / γ -Al ₂ O ₃
Diaion CRB02 Destekli	%15 ağırlık Co-B / Diaion CRB02

6.2.1. Co-B katalizörünün hazırlanması

Desteksiz Co-B katalizörünün hazırlanması için 1 : 1 mol oranında Co ve B içerecek şekilde hazırlanan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin $75\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat 700 d/dk 'da manyetik karıştırma sonrasında oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. BH_4/Co mol oranı 3 : 1 olacak şekilde 100 mL NaBH_4 ile siyah çökelek oluşumu ve yoğun gaz çıkışı gözlenerek indirgenmiştir. İndirgeme tamamlandıktan sonra 1 saat $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmış ve su-etanol karışımı ile yıkanarak vakum altında süzümüştür. Süzme sonrası 24 saat $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulup öğütülmüştür.

6.2.2. Sepiolit destekli katalizörlerin hazırlanması

Çalışma kapsamında kullanılan destek maddelerinden biri olan sepiolit Eskişehir yöresinde lületaşı işleme atölyelerinden işleme artığı olarak temin edildi. Bu işleme artıkları kırılıp, öğütülüp, elenerek boyut dağılımları belirlendi. $105\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta etüvde 6 saat kurutulup, stoklandı. 75μ altı boyut dağılımındaki örneklerle çalışıldı.

Sepiolit destekli Co metal katalizörlerin sentezinde $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin destek maddesi üzerine emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemleri kullanılmıştır. Metal emdirme işlemi, 5 g destek maddesi üzerine istenen metal yükleme oranlarına uygun olarak tartılan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 100 ml suda çözülerek ilave edilmesi ve $75\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve 700 d/dk hızda 1 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırmaya tabi tutulması ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti $25\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa soğutulduktan sonra damla damla 3 : 1 BH_4/Co mol oranında uygun derişimde hazırlanan NaBH_4 çözeltisi eklenmiştir. İndirgeme işlemi esnasında sıcaklık $25\text{ }^\circ\text{C}$ - $30\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında tutulmuştur. Siyah çökeleklerin oluşumuyla birlikte gözlenen gaz çıkışı tamamlandıktan sonra, 400 d/dk hızda 1 saat süreyle karıştırmaya devam edilmiştir. Vakum altında uygun filtreden süzülerek saf su ve etanol karışımı ile 2 - 3 defa yıkanan çökelekler, 24 saat $100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kurutulduktan sonra havanda öğütülmüştür. Sepiolit üzerine ağırlıkça % 10 ve % 15 Co metali yüklenmiştir. Ağırlıkça % 15 Co yüklü sepiolit destekli katalizör örnekleri, hem kalsine edilmeden hem de $100\text{ }^\circ\text{C}$ - $300\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında kalsine edilerek hazırlanmıştır.

Sepiolit destekli Ni metal katalizörlerin sentezi için $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak Co katalizörlerin sentezindeki aynı yöntem uygulanmıştır sentezlenen katalizörler Çizelge 6.2'de verilmiştir.

6.2.3. Manyezit destekli katalizörlerin hazırlanması

KÜMAŞ tesisinden temin edilen manyezit artıkları öğütülüp boyutlandırılarak 105 °C sıcaklıkta etüvde 6 st kurutularak stoklandı. 75 µ altı boyut dağılımındaki örneklerle çalışıldı. Manyezit destekli katalizörler, manyezit üzerine Co, Ni ve Co-Ni metallerinin yüklenmesi ile sentezlenmiştir. Katalizörlerin sentezinde $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri kullanılmıştır.

Manyezit destekli Co metal katalizörlerin sentezinde $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin destek maddesi üzerine emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemleri kullanılmıştır. Metal emdirme işlemi, 5 g destek maddesi üzerine istenen metal yükleme oranlarına uygun olarak tartılan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 100 mL suda çözülerek ilave edilmesi ve 75 °C sıcaklıkta ve 700 d/dk hızda 1 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırmaya tabi tutulması ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti 25 °C sıcaklığa soğutulduktan sonra damla damla 3 : 1 BH_4 / Co mol oranında uygun derişimde hazırlanan NaBH_4 çözeltisi eklenmiştir. İndirgeme işlemi esnasında sıcaklık 25 °C - 30 °C aralığında tutulmuştur. Siyah çökeleklerin oluşumuyla birlikte gözlenen gaz çıkışı tamamlandıktan sonra, 400 d/dk hızda 1 saat süreyle karıştırmaya devam edilmiştir. Vakum altında uygun filtreden süzülerek saf su ve etanol karışımı ile 2 - 3 defa yıkanan çökelekler, 24 saat 100 °C sıcaklıkta kurutulduktan sonra havanda öğütülmüştür. Manyezit üzerine ağırlıkça % 10 ve % 15 Co metali yüklenmiştir. Ağırlıkça % 15 Co yüklü manyezit destekli katalizör örnekleri, hem kalsine edilmeden hem de 250 °C - 700 °C sıcaklık aralığında kalsine edilerek hazırlanmıştır.

Manyezit destekli Co-Ni katalizörleri, Co / Ni oranı 1 : 1, 2 : 1 ve 5 : 1 olacak şekilde $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin manyezit destek maddesi üzerine 75 °C sıcaklıkta ve 700 d/dk hızda 1 saat süre ile karıştırmaya tabi tutularak emdirilmesi ve sonrasında diğer manyezit destekli katalizörlerle aynı indirgeme ve kurutma yöntemlerinin uygulanmasıyla sentezlenmiştir. Manyezit destek maddesi kullanılarak sentezlenen katalizörler Çizelge 6.2’de verilmiştir.

6.2.4. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destekli katalizörlerin hazırlanması

Ticari destek maddesi olarak kullanılan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ analitik saflıkta tedarik edildi. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’ in destek maddesi olarak kullanılmasıyla Co aktif metalini içeren katalizör sentezi yapıldı.

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun kullanıldığı sentezde, 5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerine istenen metal yükleme oranına uygun olarak tartılan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu 100 mL suda çözülerek ilave edildi. Çözelti 75 °C sıcaklıkta ve 700 d/dk hızda 1 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve diğer destek maddeleriyle sentezi yapılan örneklerdeki aynı işlemler uygulandı. Çözelti 25 °C sıcaklığa soğutulduktan sonra damla damla 3 : 1 BH_4 / Co mol oranında uygun derişimde hazırlanan NaBH_4 çözeltisi ile 400 d/dk hızda 1 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kimyasal indirgemeye tabi tutuldu. Daha sonra, vakum altında uygun filtreden süzülerek saf su ve etanol karışımı ile 2 - 3 defa yıkanan çökelekler, 24 saat 100 °C sıcaklıkta kurutulduktan sonra havanda öğütülerek kullanıldı. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destek maddesi kullanılarak % 15 ağırlıkta $\text{Co-B} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü sentezlendi.

6.2.5. Diaion CRB02 destekli katalizörlerin hazırlanması

Ticari destek maddesi olarak kullanılan Diaion CRB02 analitik saflıkta tedarik edildi. Diaion polistren divinil benzen yapısında sentetik iyon değiştirme reçinesidir. Diaion CRB02 reçinesi herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan destek maddesi olarak kullanıldı. 5 g Diaion CRB02 reçinesi üzerine istenen metal yükleme oranına uygun olarak tartılan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu 100 mL suda çözülerek ilave edildi. Emdirme işlemi, 75 °C sıcaklıkta ve 700 d/dk hızda 1 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmayla yapıldı. Diğer katalizör sentezlerinde olduğu gibi, 3 : 1 BH_4 / Co mol oranında uygun derişimde hazırlanan NaBH_4 çözeltisi ile 400 d/dk hızda 1 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kimyasal indirgemeye tabi tutuldu. Daha sonra, vakum altında uygun filtreden süzülerek saf su ve etanol karışımı ile 2 - 3 defa yıkanan çökelekler, 24 saat süre ile 100 °C sıcaklıkta kurutulduktan sonra havanda öğütülerek kullanıldı. Diaion CRB02 reçinesi kullanılarak % 15 ağırlıkta $\text{Co-B} / \text{Diaion CRB02}$ katalizörü sentezlendi.

6.3. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizörlerin katalitik aktivitesine etki eden yüzey özelliklerinin ve yüzeyde gerçekleşecek tepkimelerin mekanizmalarının aydınlatılması için kobalt ve nikel aktif metalli sepiolit ve manyezit destekli hazırlanan katalizörlerin farklı tekniklerle karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Katalizör yapısındaki fazların belirlenmesi için X-ışını kırınım analizleri (XRD), mevcut elementlerin tayini ve miktarlarının belirlenmesi için X-ışını floresans spektrometresi analizleri (XRF), sıcaklık değişimleri ile katalizör yapısında

oluşabilecek değişimler ve tepkimeleri öngörebilmek için termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA), katalizörün spesifik yüzey alanını belirlemek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi, yüzeyin topoğrafyasını gözlemlemek için taramalı elektron mikroskopisi (SEM), yüzeyde element dağılımını belirlemek için enerji dağılım spektroskopisi (EDS), fonksiyonel grupların dağılımını tespit etmek için Fourier infrared spektrum analizi (FTIR), yüzey atomlarının dağılımını belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) uygulanmıştır.

6.3.1. XRD analizi

Katalizörlerin bileşenlerinin hangi fazlardan oluştuğunu tespit etmek için Panalytical EMPYREAN marka X – ışını difraktometresi kullanılarak $CuK\alpha$ ışınları ile $0,1^\circ / s$ tarama hızında ve $5^\circ - 90^\circ$ aralığında XRD analizleri yapılmıştır. Çalışma kapsamında XRD analizinin yapıldığı örnekler; sepiolit ve manyezit mineralleri, Co-B, Co-B / Sepiolit, Ni-B / Sepiolit, Co-B / Manyezit, Ni-B / Manyezit, 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörlerinin hidroliz öncesi ve sonrasındaki örnekleridir.

6.3.2. XRF analizi

Panalytical ZETIUM marka XRF cihazı ile toz numunelerle eritiş yapılarak yüzdellik cinsinden kantitatif olarak analiz yapılmıştır. Çalışma kapsamında XRF analizi yapılan örnekler; sepiolit ve manyezit mineralleri, Co-B, Co-B / Sepiolit, Ni-B / Sepiolit, Co-B / Manyezit, Ni-B / Manyezit, 5Co-1Ni-B / Manyezit, Co-B / $\gamma-Al_2O_3$ ve Co-B / Diaion katalizörlerinin hidroliz öncesi ve sonrasındaki örnekleridir.

6.3.3. TGA-DTA analizleri

Perkin Elmer TGA-DTA cihazı ile SII Pyris programında, $0^\circ C - 600^\circ C$ aralığında ve $20^\circ C / dk$ hızında gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrasında kalsinasyon yapılan bazı katalizörlerin sıcaklıkla yapılarındaki etkilenmeyi tespit edebilmek için sepiolit, manyezit, Co-B / Sepiolit ve Co-B / Manyezit katalizörlerinin TGA - DTA analizleri yapılmıştır.

6.3.4. BET analizi

Katalizörlerin spesifik yüzey alanları ve gözenek yapıları Quantochrome Autosorp marka yüzey analiz cihazı kullanılarak, 77 K sıvı azot sıcaklığında ve $1 \times 10^{-3} P / P_0 - 0,99 P / P_0$ bağıl basınç aralığında azot adsorpsiyon izoterm verilerinden yararlanılarak analiz edilmiştir. Spesifik yüzey alanı çok noktalı BET yüzey analizi, mikro gözenek hacimleri ve toplam gözenek hacimleri Dubinin Radushkevich (DR) yöntemi ve gözenek boyut dağılımı ise Barrett, Joyner, Halenda (BJH) yöntemi ile $P / P_0 = 0,99$ bağıl basınç değerinde belirlenmiştir. Sepiolit ve manyezit destek maddeleriyle, Co-B / Sepiolit, Ni-B / Sepiolit, Co-B / Manyezit, Ni-B / Manyezit, 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörlerinin BET analizleri yapılmıştır.

6.3.5. SEM - EDS analizleri

JEOL JSM 5600 marka SEM cihazı ile katalizörün yapısı ile ilgili morfolojik olarak 4000 - 7000 büyütme oranlarında görüntülenmiş ve EDS analiz sistemi ile belirlenmiş bir alan taraması ile X-ışını haritalanması yapılmıştır. SEM görüntüleri çekilen ve EDS element dağılımları belirlenen örnekler sepiolit ve manyezit mineralleri, Co-B, Co-B / Sepiolit, Ni-B / Sepiolit, Co-B / Manyezit Ni-B / Manyezit ve 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörlerinin hidroliz öncesi ve sonrası örneklerdir.

6.3.6. FTIR analizi

Sepiolit ve manyezit mineralleri ile Co-B, Co-B / Sepiolit, Ni-B / Sepiolit, Co-B / Manyezit, Ni-B / Manyezit, 5Co-1Ni-B / Manyezit, Co-B / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve Co-B / Diaion katalizörlerinin FTIR spektrumları, Bruker Tensor 27 marka spektrometre kullanılarak, 8 cm^{-1} çözünürlükte, 32 tarama sayısı, $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında ve potasyum bromür eritisi ile elde edilmiştir.

6.3.7. XPS analizi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri $12,5 \text{ kV}$ 'lık ivmelendirme voltajı ile çalışan $\text{MgK}\alpha$ radyasyonlu ($1486,6 \text{ eV}$) SPECS SAGE-150 spektrometre ile gerçekleştirilmiştir. Co-B, Co-B / Sepiolit, Ni-B / Sepiolit, Co-B / Manyezit, Ni-B / Manyezit,

kalsine edilmiş Co-B / Manyezit, 5Co-1Ni-B / Manyezit, Co-B / γ -Al₂O₃ ve Co-B / Diaion katalizörlerinin XPS analizleri yapılmıştır.

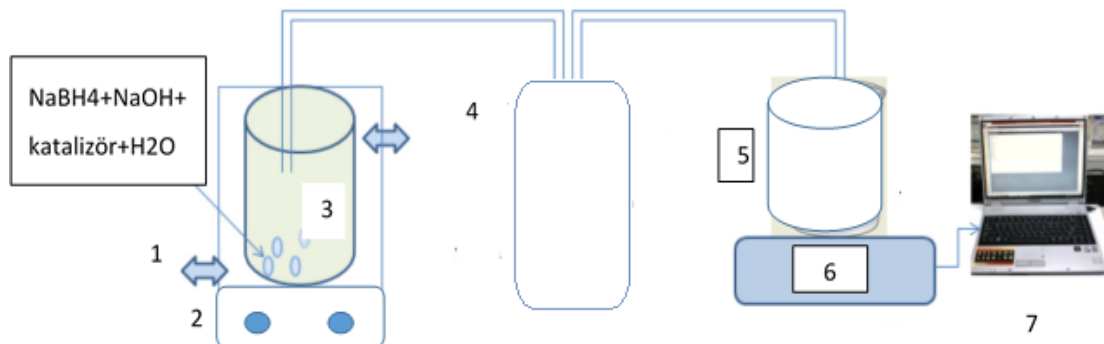
6.4. Katalitik Aktivite Deneyleri

6.4.1. Deney düzeneği

Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için katalitik aktivite deneylerinin yapıldığı düzeneğin fotoğrafı ve şematik çizimi Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de, deney düzeneğindeki ekipmanların marka ve modelleri Çizelge 6.3’te verilmiştir.



Şekil 6.1 Katalik aktivite test düzeneğinin fotoğrafı.



Şekil 6.2 Katalik aktivite test düzeneğinin şematik gösterimi (1) sirkülatörlü su banyosu, (2) manyetik karıştırıcı, (3) reaktör, (4) gaz toplama şişesi, (5) su toplama kabı, (6) hassas terazi, (7) verilerin toplandığı bilgisayar.

Çizelge 6.3. NaBH₄'ten hidrojen üretim miktarının belirlenmesinde kullanılan deney düzeneğindeki ekipmanların marka ve modelleri

Cihazın Adı	Marka ve Modeli
Sirkülatörlü su banyosu	Lauda E-200
Cam reaktör	150 mL-ceketli İldam
Gaz yıkama şişesi	2000 mL İldam
Manyetik karıştırıcı	Heidolph MR-3001
Terazi	Radwag IMMB-01-07-10-15
Bilgisayar	Dell/Inspiron
Süzme düzeneği	Çalışkan Cam
Yoğunluk ölçer	Density kit 195 M0015937

6.4.2. Deneylerin yapılışı

Deney öncesinde belirli miktardaki katalizör, NaBH₄'ün hidroliz tepkimesinin gerçekleşeceği ceketli cam reaktöre konulmuştur. İstenilen sıcaklık sirkülatörlü su banyosu ile sağlandıktan sonra belirli derişimdeki sodyum borhidrür çözeltisi reaktöre beslenmiş ve reaktör kapatılarak manyetik karıştırıcı ile 400 d / dk hızda karıştırma işlemi yapılarak tepkime başlatılmıştır. Katalitik hidrolizle elde edilen hidrojen miktarı, düzeneğin kapalı bir sistem olması nedeniyle açığa çıkan hidrojenin yer değıştirme prensibi ile balondaki suyu iterek terazi üzerine yerleştirilmiş balona doğru akmasıyla toplanan su ağırlığından belirlenmiştir. Terazi uygun yazılımla (Pomiar Win) bilgisayara bağlanarak belirli zaman aralıklarında balonda toplanan su miktarı verileri kaydedilmiştir. Deney başlangıcında ortam şartlarına göre ölçülen yoğunluk değerinden faydalanılarak hidrojen hacimleri belirlenmiştir. Deneyler ikişer defa yapılarak verilerin tekrarlanabilirlikleri ve doğrulukları kontrol edilmiş, hatalı olduğu öngörülen deneyler üç kez tekrarlanmıştır.

Deney tamamlandıktan sonra reaktörün kapağı açılarak tepkime sonucu reaktörde kalan çözelti, süzme düzeneği yardımıyla süzölmüştür. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı haldeki katalizör 100 °C sıcaklıkta kurutularak analizleri yapılmak üzere saklama kutularında muhafaza edilmiştir.

Hidrojen üretim verimi, toplam hidrojen hacmi ve hidroliz tepkimesinin stokiometrisine göre elde edilmesi gereken hidrojen hacmi kullanılarak aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır. Hidrojen üretim hızları da toplam hidrojen hacminin katalizör miktarı ve tepkime tamamlama süresine oranından hesaplanmıştır. Ayrıca hidrojen üretim hızları yüklenen metal miktarı başına da belirlenmiştir. Desteğe yüklenen metal miktarı ile yüklenmesi istenilen metal miktarı birbirine yakın olduğundan katalizör sentezi için hesaplanan ağırlıkça metal miktarına göre hidrojen üretim hızları belirlenmiştir.

$$\text{Verim} = \frac{\text{Toplanan Hidrojen Hacmi}}{\text{Teorik Hidrojen Hacmi}} \times 100 \quad (6.1)$$

$$V (\text{teorik}) = n \times R \times T / P \quad (6.2)$$

Burada V (teorik) teorik hidrojen hacmi, n hidrojenin mol sayısı, R ideal gaz sabiti, T tepkime sıcaklığı, P ise ortam basıncıdır.

Her bir katalizör için farklı katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi, sodyum hidroksit derişimi ve tepkime sıcaklıklarında hidroliz deneyleri yapılmıştır.

6.5. Yakıt Hücresi Performans Testi

Sirkülatörlü su banyosu ile sabit sıcaklıkta tutulan 150 mL'lik ceketli cam reaktörde üretilen hidrojen gazının yıkanması ve hücrenin nemlendirilmesi amacıyla gaz yıkama şişesinden geçirildikten sonra PHYWE PEM tipi yakıt hücresinin anot kısmına bağlanmıştır. Yakıt hücresine katot tarafından hava beslemesi üretilen hidrojen akış hızıyla orantılı olarak yapılmıştır. Hücre potansiyelindeki değişim verileri Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat cihazı ile toplanarak değerlendirilmiştir. Test parametreleri; hücre alanı 16 cm², anot ve katot sıcaklığı 25° C, hücre sıcaklığı 25 °C olarak belirlenmiştir.

6.6. Kullanılan Yazılımlar

Pomiar Win Version 4 yazılımından faydalanarak teraziden elde edilen verilerin bilgisayara aktarımı sağlanmıştır. Panalytical paket programı ile XRD analiz sonuçları yorumlanmıştır. Spekwin-32 programı ile FTIR spektrumları irdelenmiştir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi için sentezlenen desteksiz Co-B katalizörü, sepiolit, manyezit, γ - Al_2O_3 ve Diaion CRB02 destekli kobalt, nikel ve kobalt-nikel katalizörlerinin karakteristik ve katalitik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon, katalitik aktivite ve deaktivasyon çalışmaları yapılmıştır. Üretilen hidrojen PEM tipi yakıt hücresine beslenerek performans testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara ait sonuçlar bu bölümde irdelenmiştir.

7.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

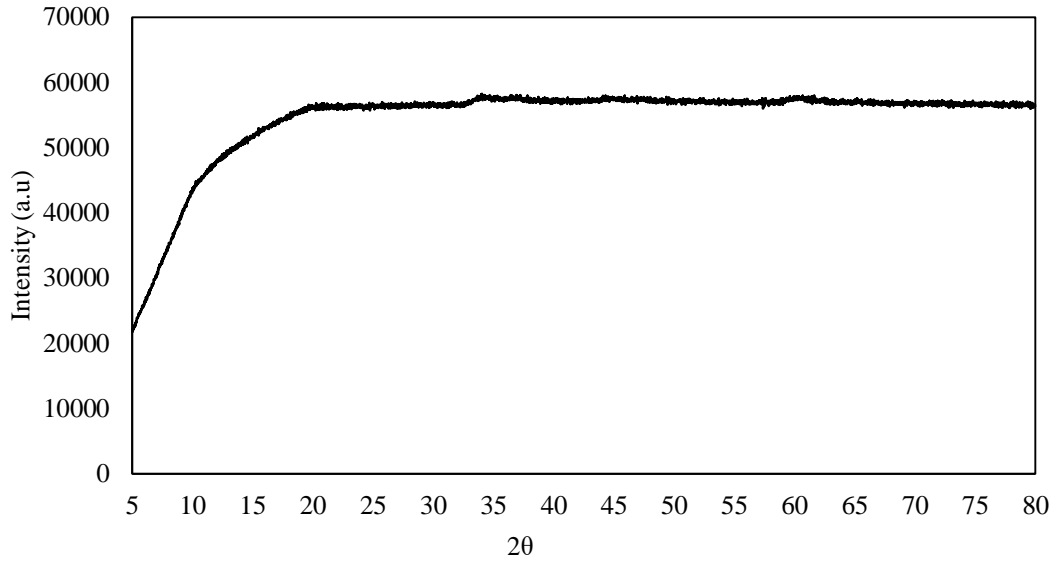
Katalitik özellikler yüzey bileşimine ve yapısına bağlıdır. Bir katalizörün tepkimedeki etkisini anlayabilmek için yüzeydeki metal veya güçlendiriciyi bilmek yeterli olmamaktadır. Metal yüzeyindeki kusurlar gibi gerçek yapıyı bilmek kadar aktif merkezlerin yüzeyde nerelerde olduğunu bilmek de önemlidir. Karakterizasyonun temel amacı, tepkime şartlarında veya tepkime dışında aktif yüzeyle ilgili moleküler boyutta bilgi elde etmektir. Bu nedenle değişik teknikler kullanılarak katalizörlerin karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Katalizörleri oluşturan fazlar ve ortalama kristal boyutları X-ışını kırınım (XRD) analizleri yapılarak, katalizörlerin kimyasal bileşimleri X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) yardımıyla, yüzey alanları, gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımları ve adsorpsiyon / desorpsiyon izotermeleri N_2 fiziksel adsorpsiyon ölçümleriyle, parçacık boyut dağılımları taramalı elektron mikroskopisi (SEM), sıcaklığın etkisi ile katalizör yapısındaki değişimler termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) ile belirlenmiştir. Fonksiyonel grupların belirlenmesi için infrared spektrum analizi (FTIR) yapılmıştır. Elementel bileşim ve elementlerin yükseltgenme hallerinin belirlenmesi amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri yapılmıştır.

7.1.1. Desteksiz Co-B katalizörünün karakterizasyon sonuçları

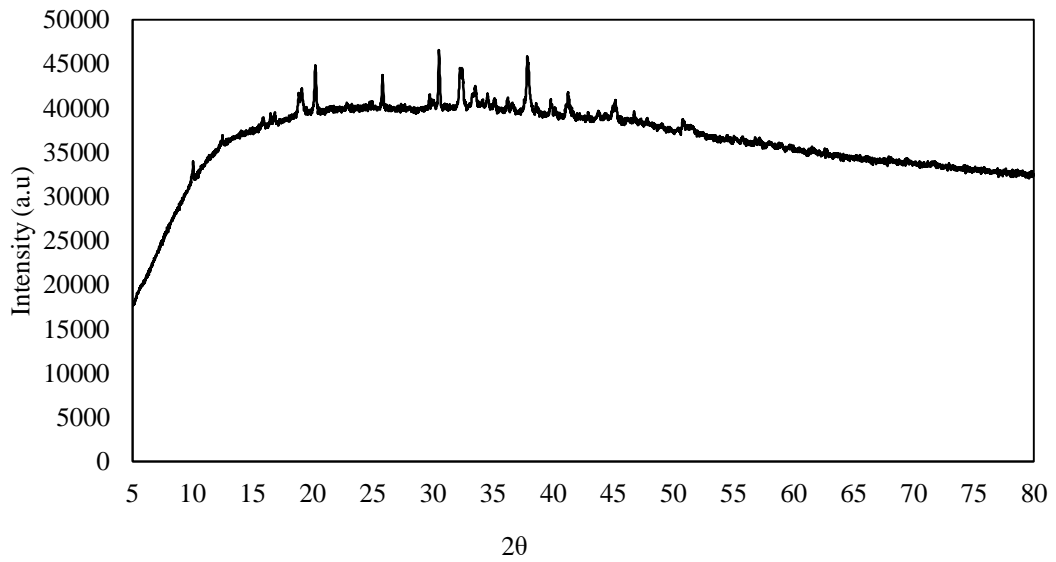
Co-B katalizörünün karakterizasyon çalışmalarında XRD, XRF, SEM-EDS, FTIR ve XPS analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

7.1.1.1. Co-B katalizörünün XRD sonuçları

Co-B katalizörüne ait hidroliz öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenleri Şekil. 7.1’de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 7.1. Co-B katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni a) Co-B hidroliz öncesi b) Co-B hidroliz sonrası.

Şekil 7.1.a'da Co-B katalizöründe Co içeren piklere 2θ 'nın $34,2^\circ$, 44° , $45,1^\circ$ ve $62,4^\circ$ değerlerinde rastlanmıştır. Benzer pikler, Wu ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan çalışmada da aynı noktalarda görülmüştür. Katalizörün hazırlanması aşamasında, kimyasal olarak NaBH_4 ile indirgeme esnasında bir miktar parçacık aglomerasyonu sonucu amorf yapı oluşmuş ve bu nedenle Co-B katalizörüne ait pikler keskin görünmemektedir. Bununla birlikte, Co varlığını belirten pikler ayırt edilebilmektedir. Şekil 7.1.b'de hidroliz sonrası X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, Co piklerinin varlığı devam etmekte $62,4^\circ$ pikinin kaybolduğu ve 22° yakınlarında CoO yapılarının oluştuğu görülmektedir. Hidroliz sonrası kırınım desenlerinde CoB yapısındaki oluşumlar daha net görülmektedir.

7.1.1.2. Co-B katalizörünün XRF sonuçları

Co-B katalizörünün kimyasal bileşiminin belirlenmesi için hidroliz öncesi ve hidroliz sonrasında XRF analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1'de verilmiştir.

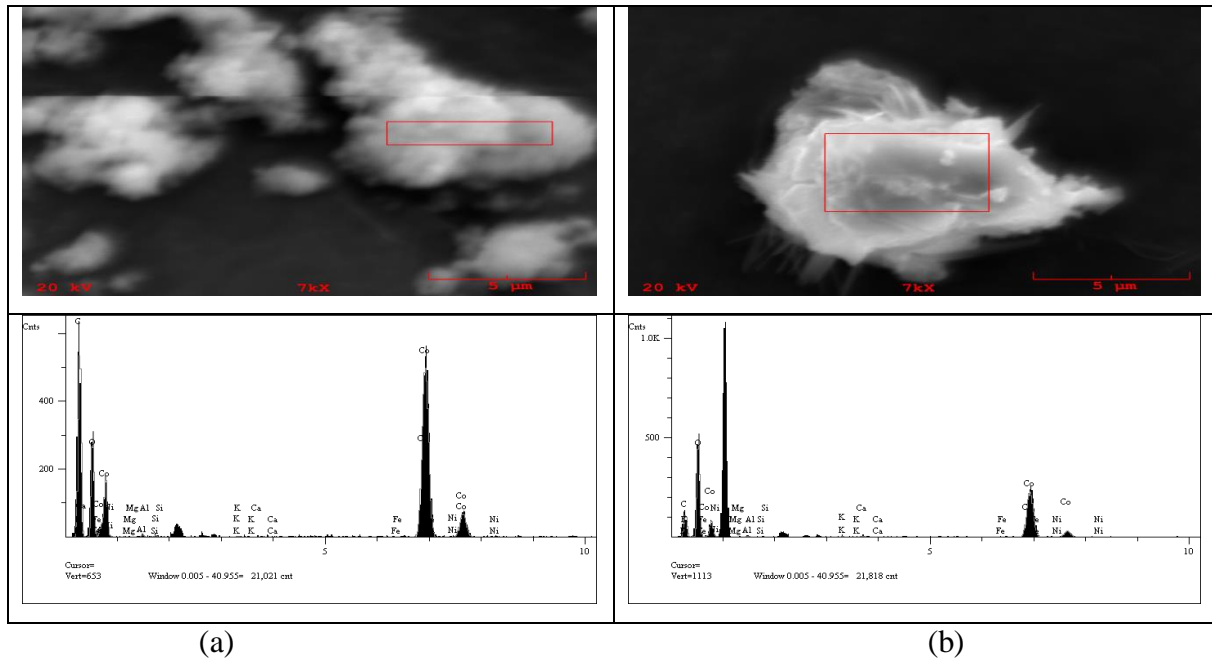
Çizelge 7.1. Co-B katalizörünün hidroliz öncesi ve sonrası ağırlıkça dağılımı

	Co_3O_4	NiO	SiO_2	Cl	SO_3	Al_2O_3	K.K.
Hidroliz öncesi	85,35	0,26	0,032	0,26	-	-	14,10
Hidroliz sonrası	85,22	0,28	0,077	0,26	0,12	0,033	14,10

Hidroliz öncesinde ve sonrasında bileşimler incelendiğinde yüklenen Co içeriğinin korunduğu görülmektedir.

7.1.1.3. Co-B katalizörünün SEM-EDS sonuçları

Co-B katalizörünün gözenek yapısı, sıcaklık ve tepkime etkisiyle yapı değişimleri ve seçilen yüzeydeki bileşimini belirlemek üzere taramalı elektron mikroskobu analizleri yapılmıştır. Görüntülerde katalizörün hidroliz öncesi ve sonrasında yapısındaki değişim karşılaştırılmıştır. Co-B katalizörüne ait SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 7.2'de verilmiştir.



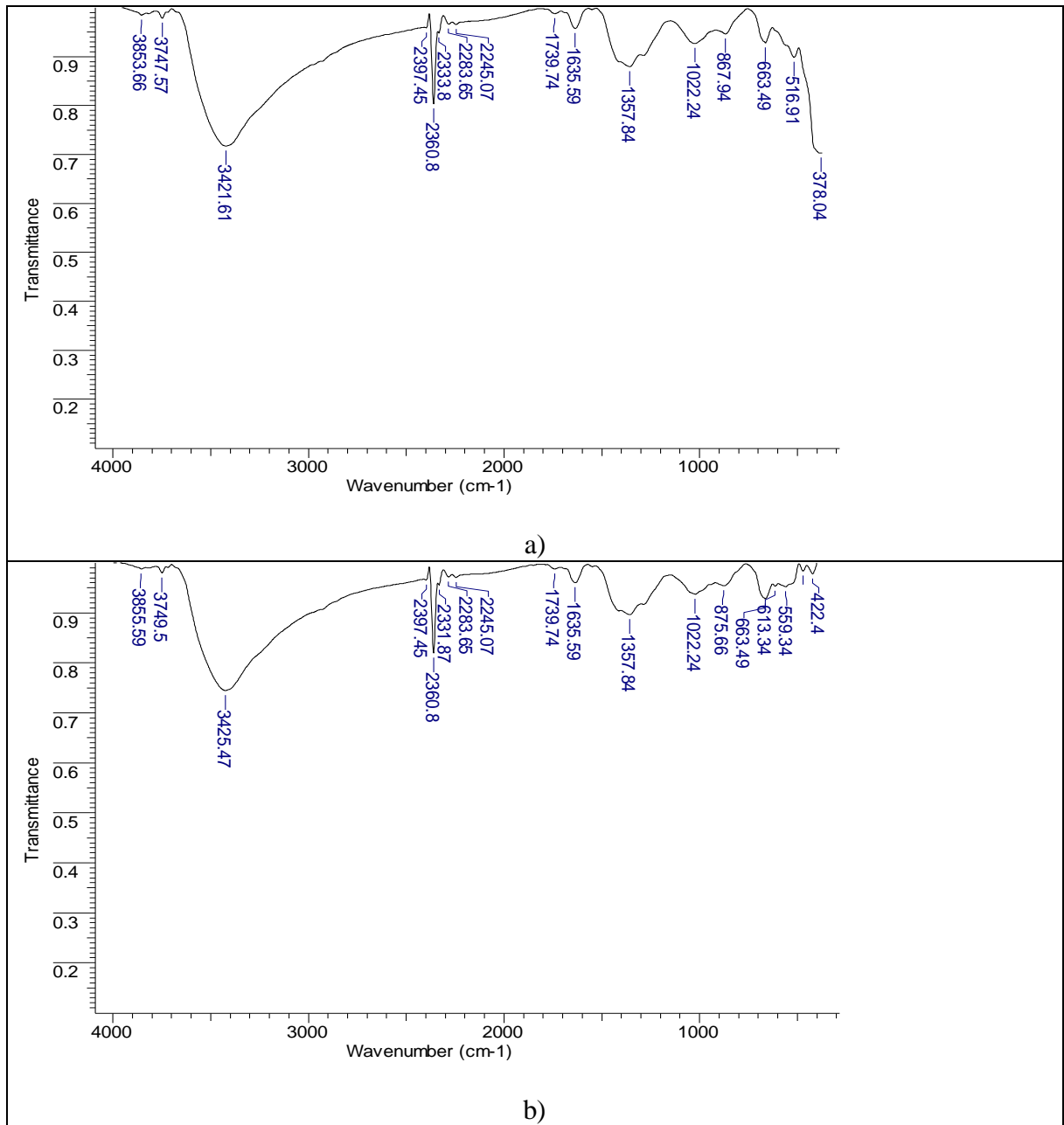
Şekil 7.2. Co-B katalizörüne ait SEM görüntüleri ve EDS analizi a) hidroliz öncesi b) hidroliz sonrası (7000X büyütme).

SEM görüntüleri incelendiğinde, katalizörün yüzey yapısının hidroliz sonrasında yapraklanma görünümü ile değiştiği görülmektedir. Meydana gelen bu değişim hem sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi ile oluşan ürünlerin katalizör merkezlerinde birikmeleri, hem de tepkime sıcaklığı ve kullanılan sodyum hidroksitin yüzey bileşimini etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Yüzey yapısının değişmesi, sonraki bölümlerde incelenecek olan katalizörün aktivite testlerinde belirli kullanım sayısına göre hidrojen üretim hızları ve hidrojen üretim verimindeki değişimleri beraberinde getirmiştir. SEM görüntülerinde, görüntü oranının artırılmasıyla bulanık görüntü elde edilmesi, boyutlandırma için uygun verilerin seçilememesine sebep olmuştur. Bu nedenle görüntülerden tanecik arası boşluk yapıları ve tanecik boyutlarıyla ilgili bilgi sağlanamamıştır.

EDS analizi ile seçilen bölgede elde edilen bileşim dağılımlarına göre, istenen metal yükleme oranları sağlanmıştır. Kullanım sonrasında katalizörlerin EDS analizlerine bakıldığında, Co piklerinin şiddetlerinde azalma görülmektedir. Bu durum, katalizör yüzeyinde seçilen bölgenin tepkime ürünleri ile kaplanması sonucu bileşimin değişimi ile ilgilidir. Katalizör bileşimindeki Co miktarının XRF değerleri incelendiğinde, hidroliz öncesi ve sonrası 85,35 ve 85,22 değerleri ile az miktarda değişmiş olması, katalizörün Co içeriğinin korunduğunu göstermektedir.

7.1.1.4. Co-B katalizörünün FTIR sonuçları

Co-B katalizörünün fonksiyonel temel yapılarını belirlemek ve hidroliz sonrasında tepkime koşullarının etkisiyle bu fonksiyonel gruplarda değişim meydana gelip gelmediğini belirleyebilmek amacıyla, hidroliz öncesinde ve sonrasında Co-B katalizörüne FTIR çekimleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 7.3'te verilmiştir.

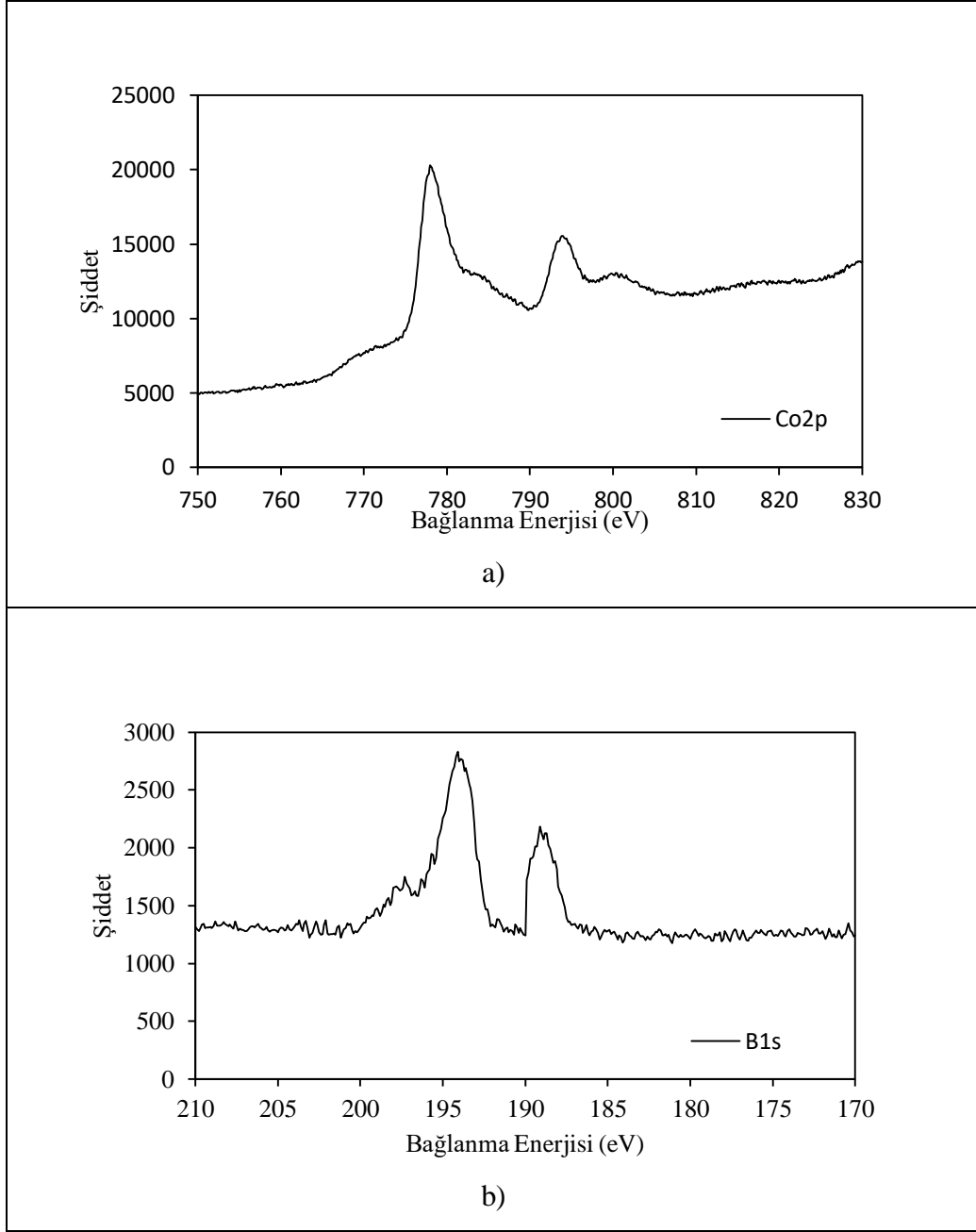


Şekil 7.3. Co-B katalizörünün FTIR spekturumu a) hidroliz öncesi b) hidroliz sonrası.

Co-B katalizörünün hidroliz öncesi ve hidroliz sonrasında elde edilen spektrumları incelendiğinde (Şekil 7.3), Co ile ilişkili farklı absorpsiyon pikleri elde edilmiştir. Co ile ilgili 2200-2400 cm^{-1} 'de, CoO kristal fazındaki Co^{2+} iyonları ve amorf fazda yer alan Co^{n+} türleri ile ilgili absorpsiyon pikleri vermiştir. Benzer sonuçlar Khodakov (1997) tarafından yapılan çalışmada da görülmektedir. 1022-1357 cm^{-1} aralığı B-O-H gerilimi, 1635 cm^{-1} bandı B-O gerilimidir. Manna ve arkadaşları'nın (2014) çalışmasında da bu piklere değinilmiştir. 559-875 cm^{-1} aralığı literatürde B-O titreşimi olarak yer almaktadır (Chen vd., 2017). Hidroliz sonrasında piklerin görüldüğü bazı bandlarda kaymalar görülmüş ve yeni bir pik gözlenmiştir. Hidroliz öncesinde 3421'de görülen Co-OH titreşimi 3425 bandına kaymıştır. 613 cm^{-1} 'de ise B-O titreşimini gösteren pik oluşmuştur.

7.1.1.5. Co-B katalizörünün XPS sonuçları

X-ışını fotoelektron spektroskopisi Co-B katalizörünün yüzey bileşimi ve B ve Co'nun bağlanma enerji seviyelerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Şekil 7.4'te Co-B katalizörüne ait Co2p ve B1s emisyonlarının tüm pik dağılımı ve C1s seviyesine 284,6 eV göre ayrıca Gaussian düzeltilmesi yapılmadan verilen enerji seviyelerine ait spektrum verilmiştir.



Şekil 7.4. Co-B katalizörünün XPS spektrum sonuçları a) Co₂p, b) B_{1s}.

Co-B katalizöründe 778 eV ve 794 eV bağlanma enerjileri ile Co₂p_{3/2} ve Co₂p_{1/2} seviyeleri, 189,1 ve 194,2 eV bağlanma enerjisi ile B_{1s} seviyesi görülmektedir. Elementlerin bağlanma enerji değerleri literatür verileri ile uyumludur (Patel ve Ingersoll, 2013). Literatürde saf bora ait bağlanma enerjisi değeri 187 eV'dir. Katalizör spektrumunda görülen kayma, bordan metal kobalta gerçekleşen elektron transferinden kaynaklanmaktadır (Manna vd., 2014). Co₂p bağlanma enerjisinin iki farklı değerde görülüyor olması, hem atmosfer ortamından kaynaklanan hem de çözelti etkileşimi ile oluşan kobalt oksit formlarının varlığını

göstermektedir. Bu nedenle, Co hem elementel hem de oksit yapıda mevcuttur (Watts ve Wolstenholme, 2003). Bu oluşumlar Manna ve arkadaşları (2014) tarafından Co-B katalizörü üzerine yapılan çalışmada 786,5-790,5 ve 798eV'de Co2p seviyesi pikleri olarak yer almıştır. Wu ve arkadaşları'nın (2011) yaptığı çalışmada Co2p3/2 pikleri 781,3 ve 782,3 eV değerinde elde edilmiştir.

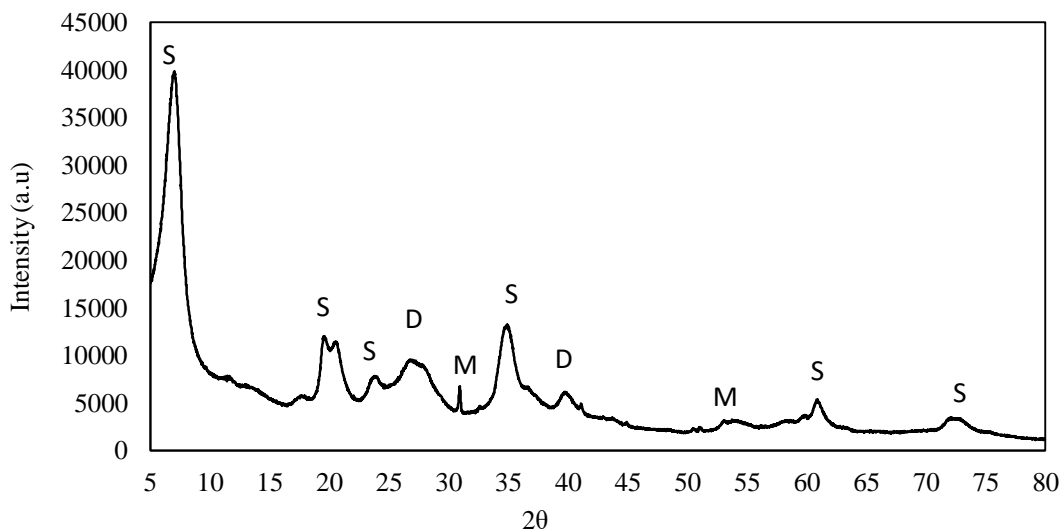
7.1.1.6.

7.1.2. Sepiolit destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Sepiolitin ve sepiolit destekli sentezlenen Co-B/Sepiolit, Ni-B/Sepiolit katalizörlerinin karakterizasyon çalışmalarında XRD, XRF, TGA-DTA, BET, SEM-EDS, FTIR ve XPS analizleri yapılmıştır. Numune desenleri, görüntüleri, spektrumları ve elementel sonuçlar aşağıda verilmektedir.

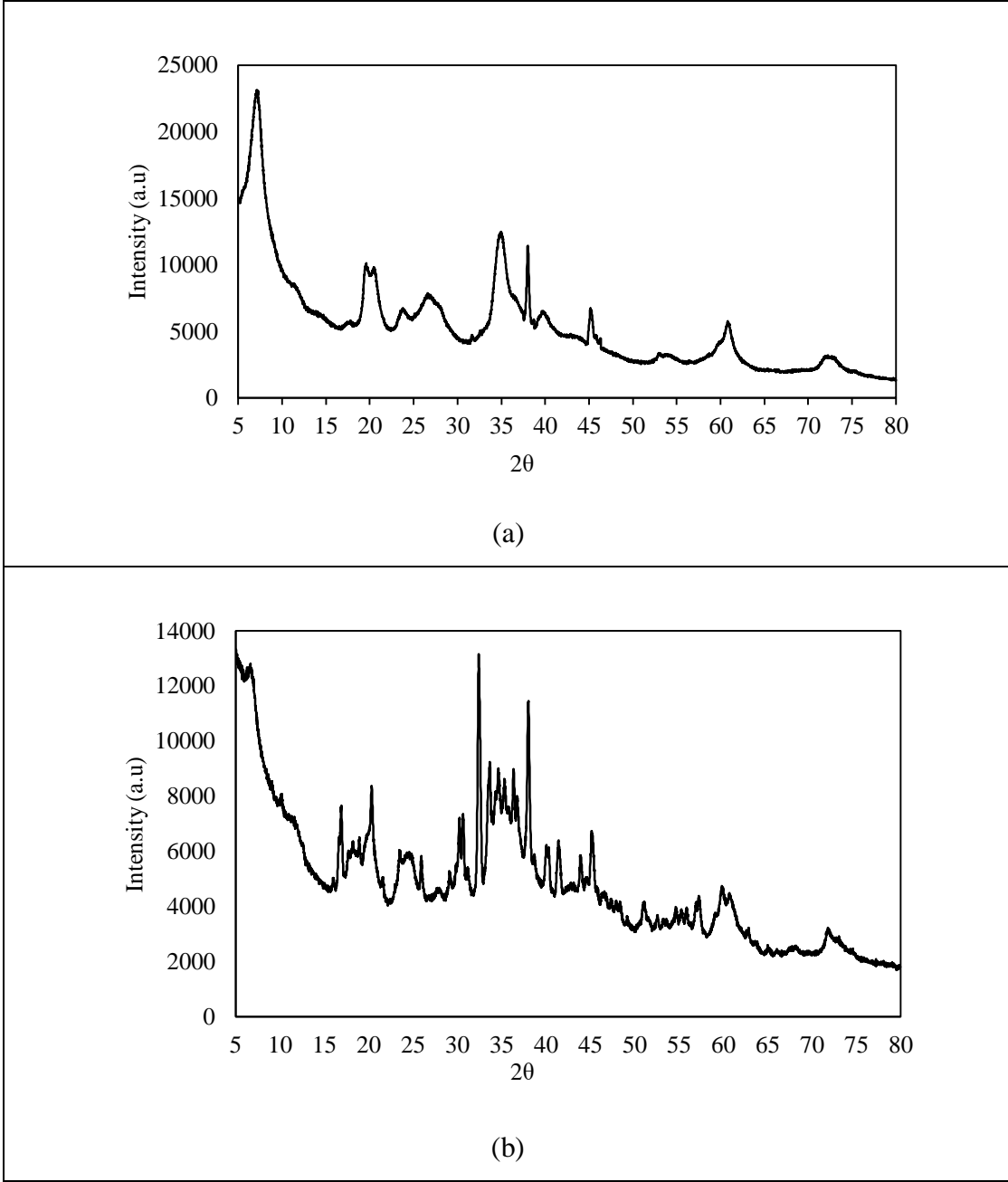
7.1.2.1. Sepiolit destekli katalizörlerin XRD sonuçları

Katalizörlerin aktivitelerine etki eden mevcut fazları belirlemek için sepiolit ve sepiolit destek maddesine yükleme yapılmış halleri ile Co / Ni içeren sepiolit katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 7.5 - 7.7'de verilmiştir.

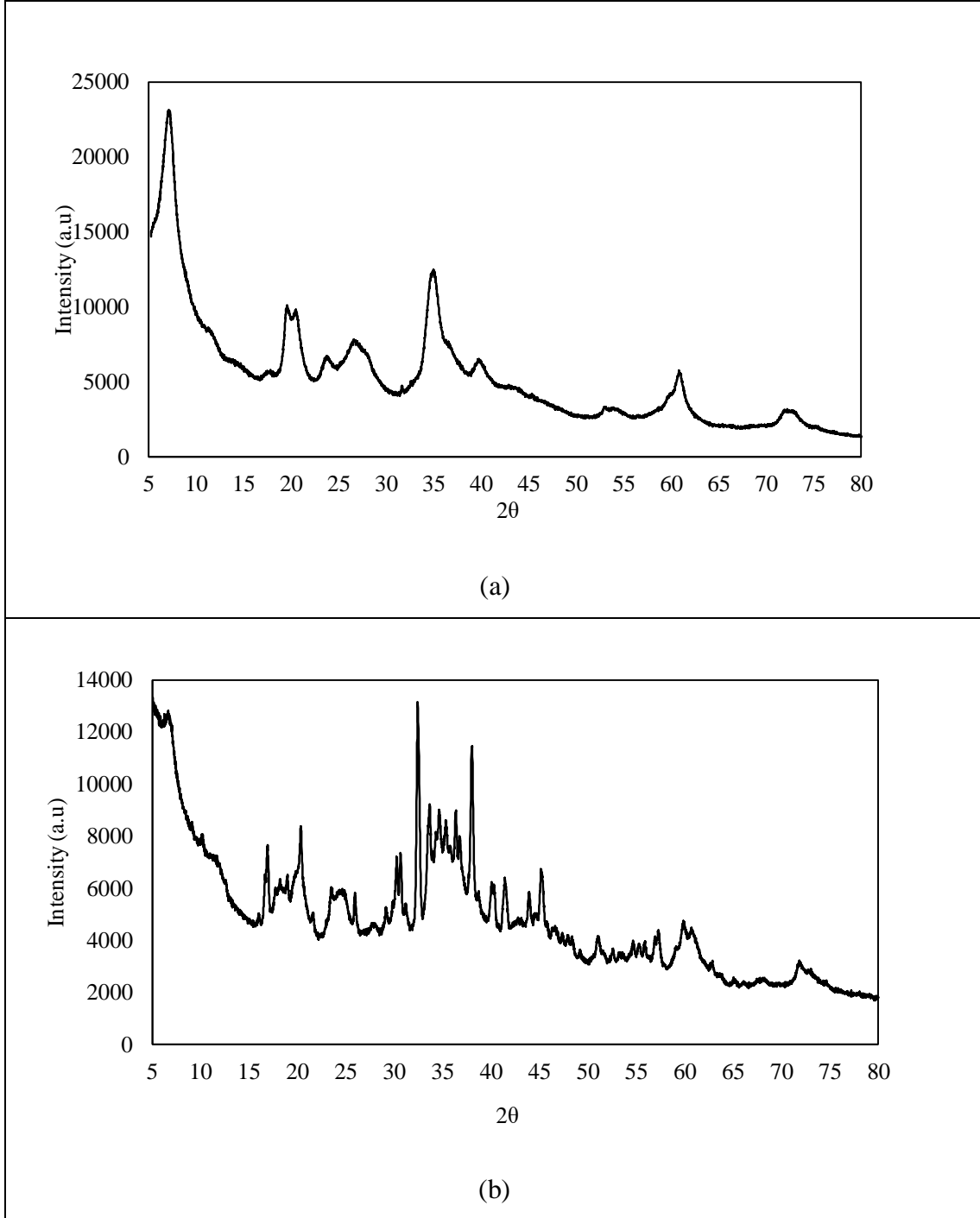


Şekil 7.5. Sepiolitin X-ışını kırınım deseni.

Sepioliti oluşturan sepiolit (S), manyezit (M) ve dolomit (D) yapıları, 2θ'nın 22°, 24°, 30°, 36°, 54°, 62° ve 74° değerlerinde görülmektedir.



Şekil 7.6. Co-B / Sepiolit X - ışını kırınım desenleri a) %15 Co-B / Sepiolit hidroliz öncesi b) %15 Co-B / Sepiolit hidroliz sonrası



Şekil 7.7. Ni-B / Sepiolit katalizörlerinin X - ışını kırınım desenleri a) %15 Ni-B / Sepiolit hidroliz öncesi b) %15. Ni-B / Sepiolit hidroliz sonrası.

Şekil 7.6.a incelendiğinde JCPDS (Joint committee on Powder Diffraction Standarts) veri tabanında hegzagonal Co piklerine $2\theta'$ nin 38.2° , $45,6^\circ$ ve $62,5^\circ$ değerlerinde rastlanmıştır. Co-B / Sepiolit katalizörüne ait XRD difraktogramında hidroliz sonrasında $2\theta'$ nin 35° , 40° değerlerinde piklerde yoğunluk olduğu görülmektedir. Bu durum tepkime esnasında bimetalik Co yapılarının oluşumuyla ilişkili olabilir. Şekil 7.6.b'de hidroliz öncesinde 2θ $62,5^\circ$

değerlerinde görülen pik oluşumları hidroliz sonrasında da aynı bölgelerde görülmüştür. Şekil 7.7 incelendiğinde Ni-B / Sepiolit katalizörünün difraktogramında kübik Ni dağılımlarına 2θ 'nın $44,49^\circ$, $51,84^\circ$ ve $72,31^\circ$ piklerinde rastlanmıştır. Ni-B / Sepiolit katalizörünün hidroliz öncesi ve sonrası difraktogramında bu pikler görülmektedir. $51,84^\circ$ değerinde görülen Ni piki, hidroliz sonrasında da net olarak görülmektedir ve $72,31^\circ$ de görülen Ni varlığı da korunmuştur. Benzer sonuçlar, Wu ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan çalışmada da görülmektedir.

7.1.2.2. Sepiolit destekli katalizörlerin XRF sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin bileşimlerinin belirlenmesi ve kullanılan destek maddesinin metal dağılımına etkisini incelemek için sepiolite, hidroliz öncesi ve hidroliz sonrası sonrası sepiolit destekli Co-B ve Ni-B katalizörlerine XRF analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.2'de verilmiştir.

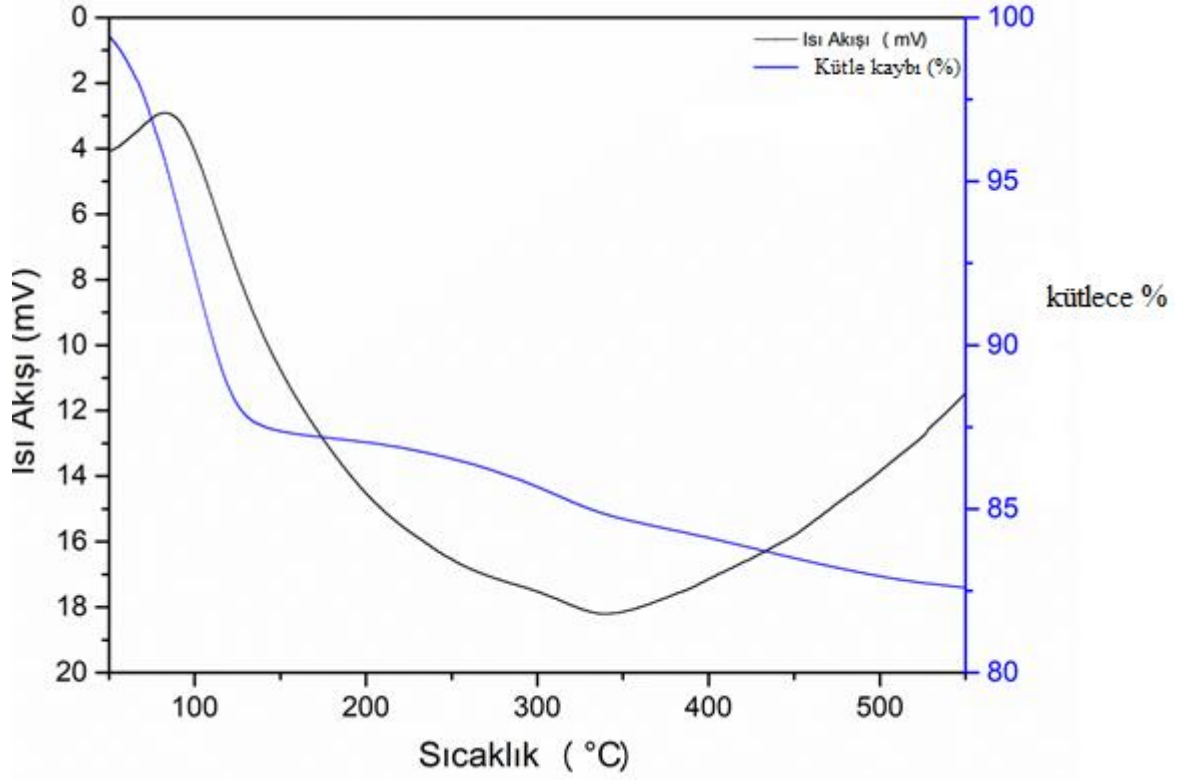
Çizelge 7.2. Sepiolit mineralinin, %15 Co-B / Sepiolit, %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün ve hidroliz sonrası %15 Co-B / Sepiolit ve %15 Ni-B / Sepiolit kimyasal bileşimi

Örnek	SiO ₂	MgO	Co ₃ O ₄	CaO	NiO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	SO ₃	Na ₂ O	Cl	K.K.
Sepiolit	48,858	23,978	0,693	0,452	0,341	0,183	0,045	0,034	0,017	-	-	25,400
Co-B/Sepiolit	40,169	18,652	18,421	0,315	0,231	0,356		0,023		3,123	2,091	16,62
Hidroliz sonrası Co-B/Sepiolit	40,172	18,651	17,451	0,256	0,226	0,142		0,022		3,226	3,055	16,80
Ni-B/Sepiolit	40,189	18,651	-	0,150	20,070	0,309	-	-	-	2,679	1,421	16,560
Hidroliz sonrası Ni-B/Sepiolit	40,411	18,655	-	0,163	19,742	0,137	-	0,036	-	2,828	1,476	16,550

Hidroliz öncesinde ve sonrasında destek maddesi olarak kullanılan sepiolit mineralinin ve sentezlenen katalizörlerin bileşimleri incelendiğinde yüklenen Co ve Ni içeriklerinin korunduğu görülmektedir. Örneklerdeki SiO₂, MgO gibi mineralin doğasında bulunan yapıların kimyasal bileşimleri de hidroliz öncesi ve sonrası değerlerinin korunduğu ve mineralin doğal yapısının da tepkime sonucunda değişmediği görülmektedir. % 15 Co-B / Sepiolit katalizöründe Co içeriği %18,421'den hidroliz sonrasında %17,451 değerine düşmüştür. % 15 Ni-B / Sepiolit katalizöründe ise Ni içeriği %20,07 değerinden %19,742 değerine düşmüştür. Kızdırma kaybındaki değişimler de değerlendirmeye alındığında yüzde değişim olarak %15 Co-B / Sepiolit içeriğinin korunduğu % 15 Ni-B / Sepiolit katalizöründe ise çok düşük miktarda azalma görülmektedir.

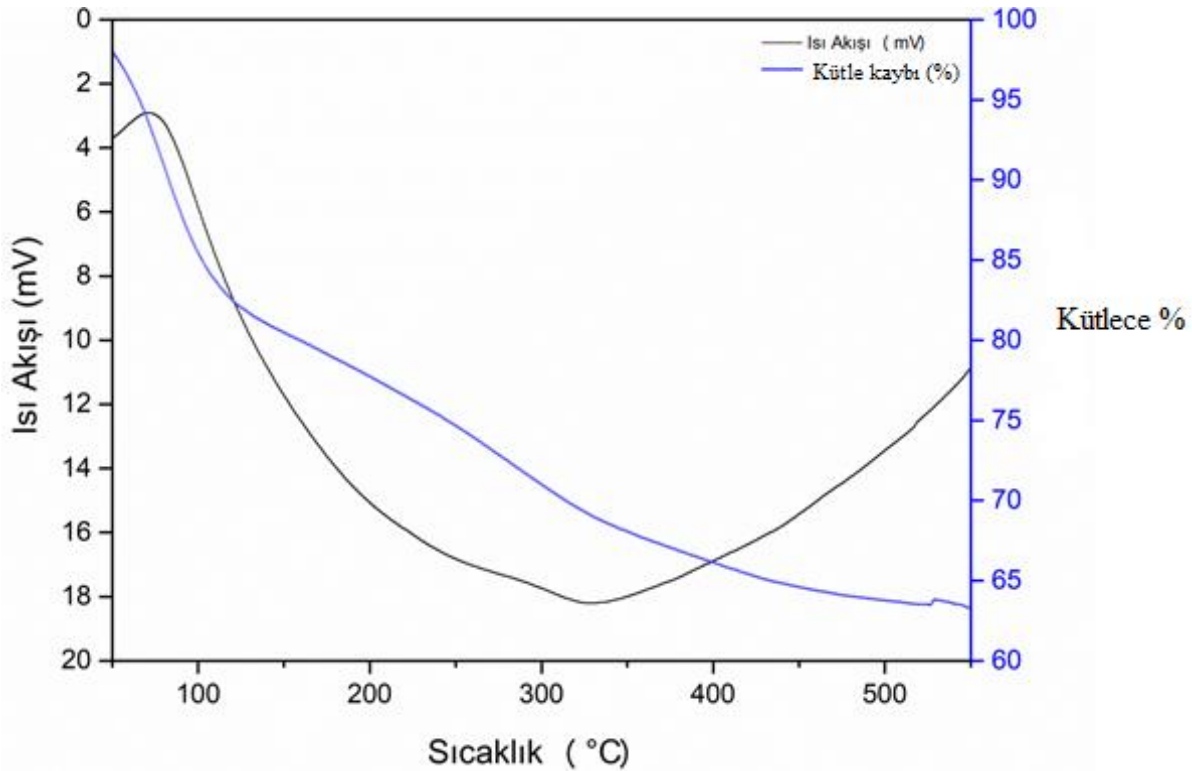
7.1.2.3. Sepiolit destekli katalizörlerin TGA-DTA sonuçları

Termal sürece bağlı olarak örneğin kütledeki değişimlerin tanımlanması için termogravimetrik analiz sepiolite ve sentezlendikten sonra 250 °C'de kalsine edilmiş Co-B / Sepiolit katalizörüne uygulanmıştır. Hem destek maddesinin sıcaklık artışıyla bozunması hem de aktif metallerin bozunmaları söz konusudur. Bu nedenle destek maddesi ve yükleme yapıldıktan sonraki Co-B / Sepiolitin termogravimetrik davranışları karşılaştırılmıştır. Katalizörün bozunma sıcaklığını, malzeme tarafından tutulan nemi ve katalizörün hangi sıcaklık aralıklarında kararlı olduklarını belirleyebilmek için yapılan analiz termogramları Şekil 7.8'de ve Şekil 7.9'da verilmiştir.



Şekil 7.8. Sepiolitin termogram ve diferansiyel termogramı

Şekil 7.8'de görülen sepiolite ait termogramda oda sıcaklığından 110°C'ye kadar yaklaşık %13' lük kütle kaybı ve 320°C'ye kadar yaklaşık %15, 550°C'ye kadar yaklaşık %18 kütle kaybı görülmektedir.



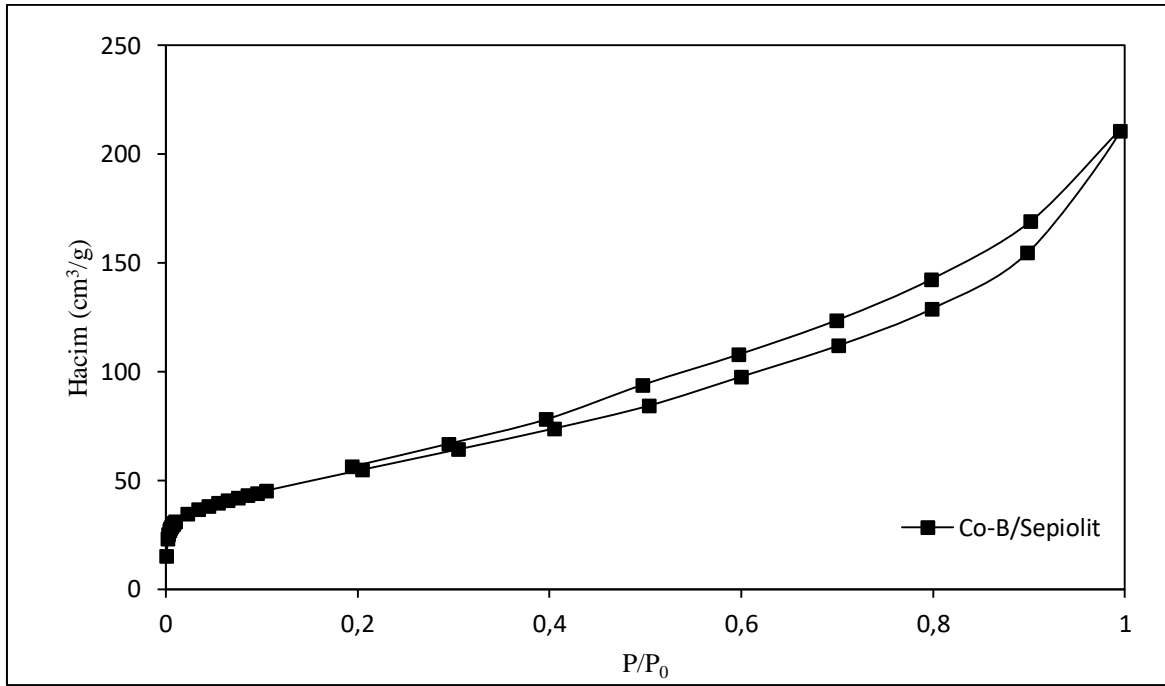
Şekil 7.9. % 15 Co-B / sepiolit katalizörünün termogramı ve diferansiyel termogramı.

Şekil 7.9’da görülen % 15 Co-B / Sepiolite ait termogramda oda sıcaklığından 105°C’ye kadar %17 kütle kaybı, 320°C’ye kadar %33, 550°C’ye kadar arasında toplam %37 kütle kaybı görülmektedir.

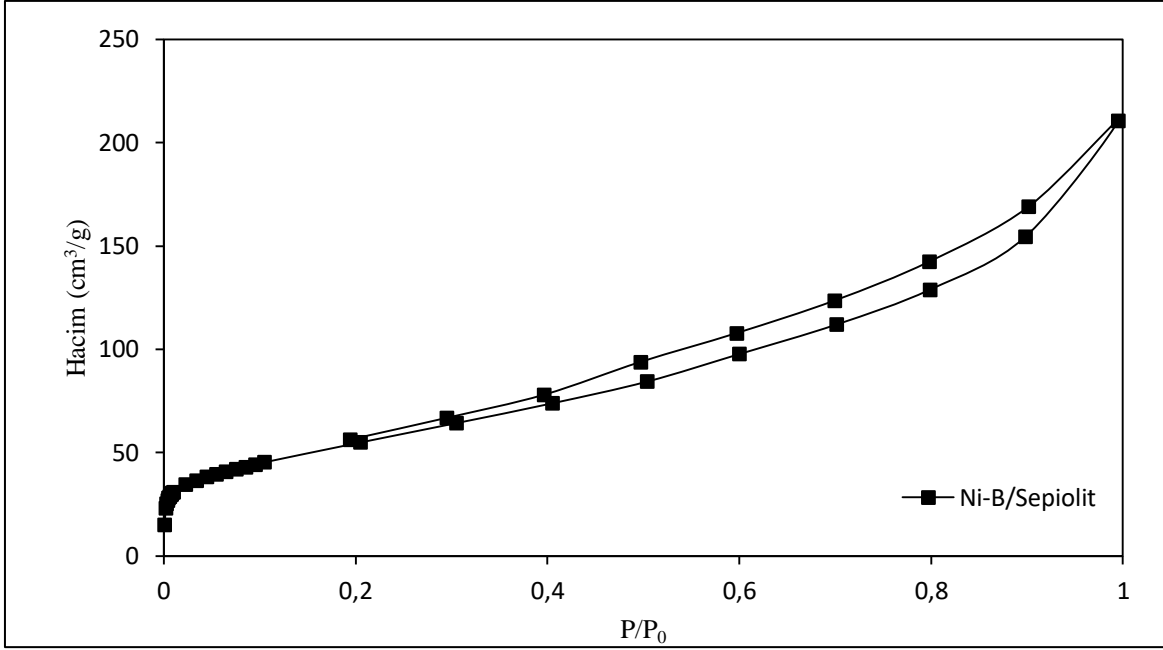
Sepiolit ve % 15 Co-B / Sepiolite ait TGA-DTA grafikleri incelendiğinde, hem yükleme yapılmadan hem de %15 Co-B / Sepiolit için iki bölgede belirgin ısı akış değişimi görülmektedir. Sepiolitte 96,64 °C sıcaklıkta ve %15 Co-B / Sepiolit katalizöründe 86,12 °C sıcaklıkta gözlenen endotermik pik ve 110 °C sıcaklığa kadar gözlenen kütle kayıpları, sepiolit yapıdaki kanal boşluklarında bulunan zeolitik suyun yapıdan ayrılmasını göstermektedir (Kıpçak, 1999). Sepiolitte gözlenen pik alanının sentez sonrasında daha düşük olması, katalizör sentezi esnasında minerale uygulanan süreçlerle zeolitik suyun bir miktar uzaklaştığını ancak yapıda hala mevcut olduğunu göstermektedir. 337 °C sıcaklıkta gözlenen ekzotermik pik kobaltın yükseltgendini göstermektedir.

7.1.2.4. Sepiolit destekli katalizörlerin BET sonuçları

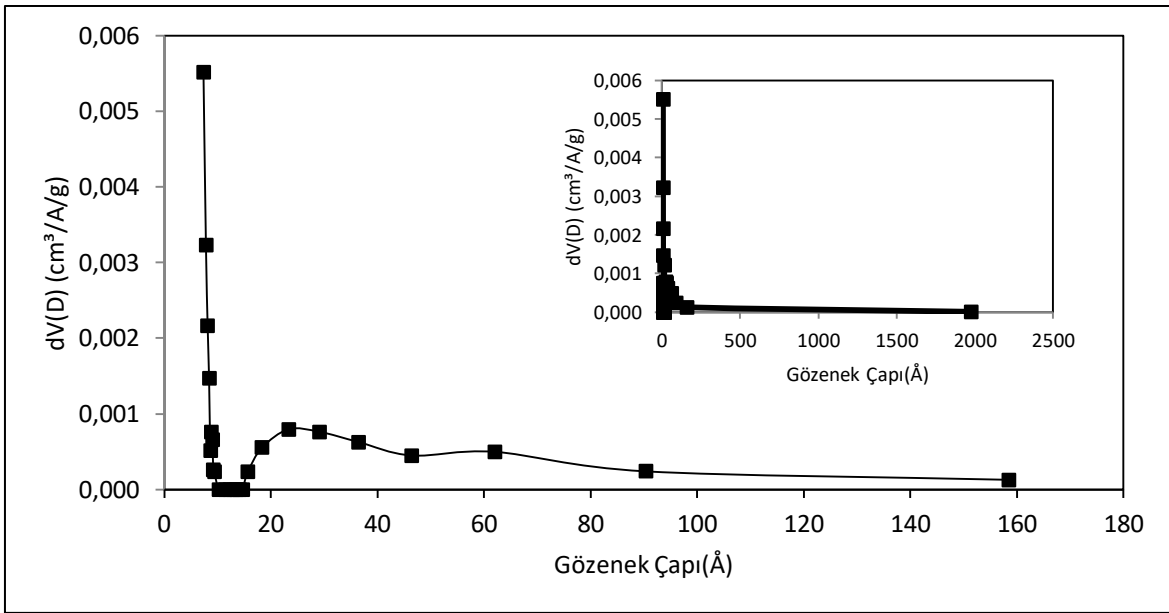
Fiziksel adsorpsiyonla katalizöre veya destek maddesine ait yüzey alanı, tek sıra adsorbent ile katı yüzeyinin kaplanması için gerekli gaz molekülleri sayısı ile ilişkilidir. Eğer tek bir molekülün kapladığı alan biliniyorsa, katının yüzey alanı hacimsel ya da ağırlıkça ölçülebilen adsorplanan gaz moleküllerinin sayısından hesaplanabilmektedir. Toplam yüzey alanı, mikro ve mezo gözenek hacmi yanısıra gazın katı yüzeyine adsorpsiyonu Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDH) sınıflandırmasına göre bir izoterm ile karakterize edilerek, katalizör davranışı ile ilgili öngörülebilir. Sepiolit ve sepiolit destekli Co-B ve Ni-B katalizörlerinin azot adsorpsiyon – desorpsiyon izoterm davranışları ve gözenek karakteristikleri Şekil 7.10 - 7.13 ve Çizelge 7.3’ te verilmiştir.



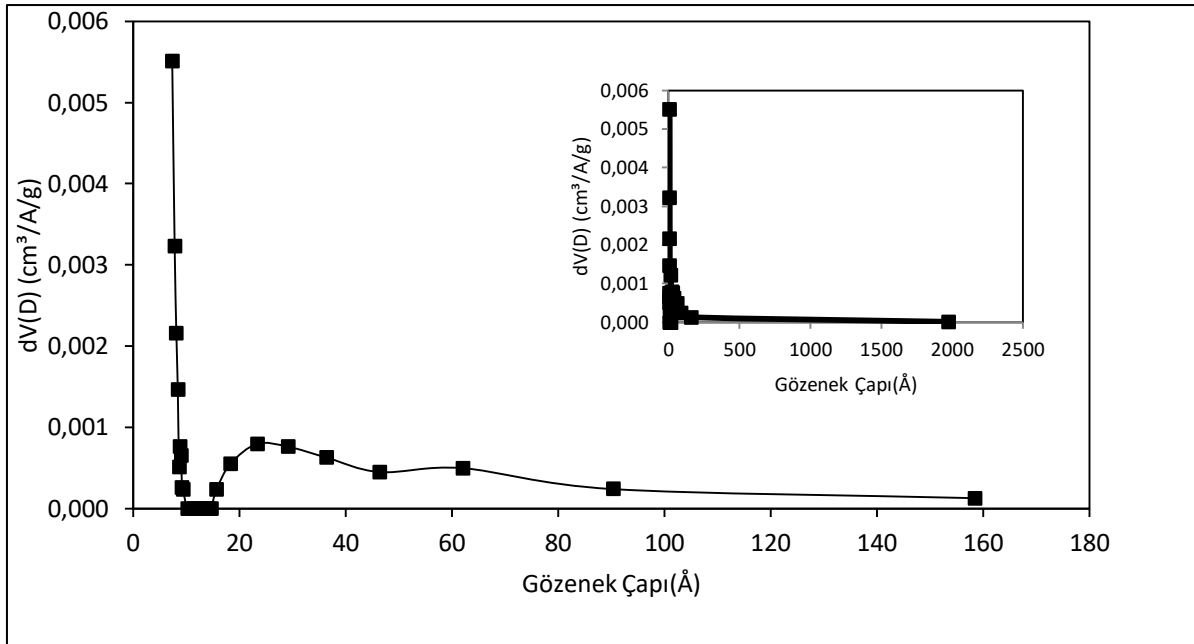
Şekil 7.10. %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi.



Şekil 7.11. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi.



Şekil 7.12. %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.13. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün gözenek boyut dağılımı.

Çizelge 7.3. Sepiolit %15 Co-B / Sepiolit ve %15 Ni-B / Sepiolit katalizörüne ait yüzey alanı ve gözenek karakteristikleri.

	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	Ortalama gözenek çapı ($Å$)	Toplam gözenek hacmi ($V_{mikro}+V_{mezo}$) (cm^3/g)
Sepiolit	182,19	0,0054	21,60	0,476
%15 Co-B / Sepiolit	186,17	0,0065	52,20	0,378
%15 Ni-B / Sepiolit	180,11	0,00868	53,16	0,239

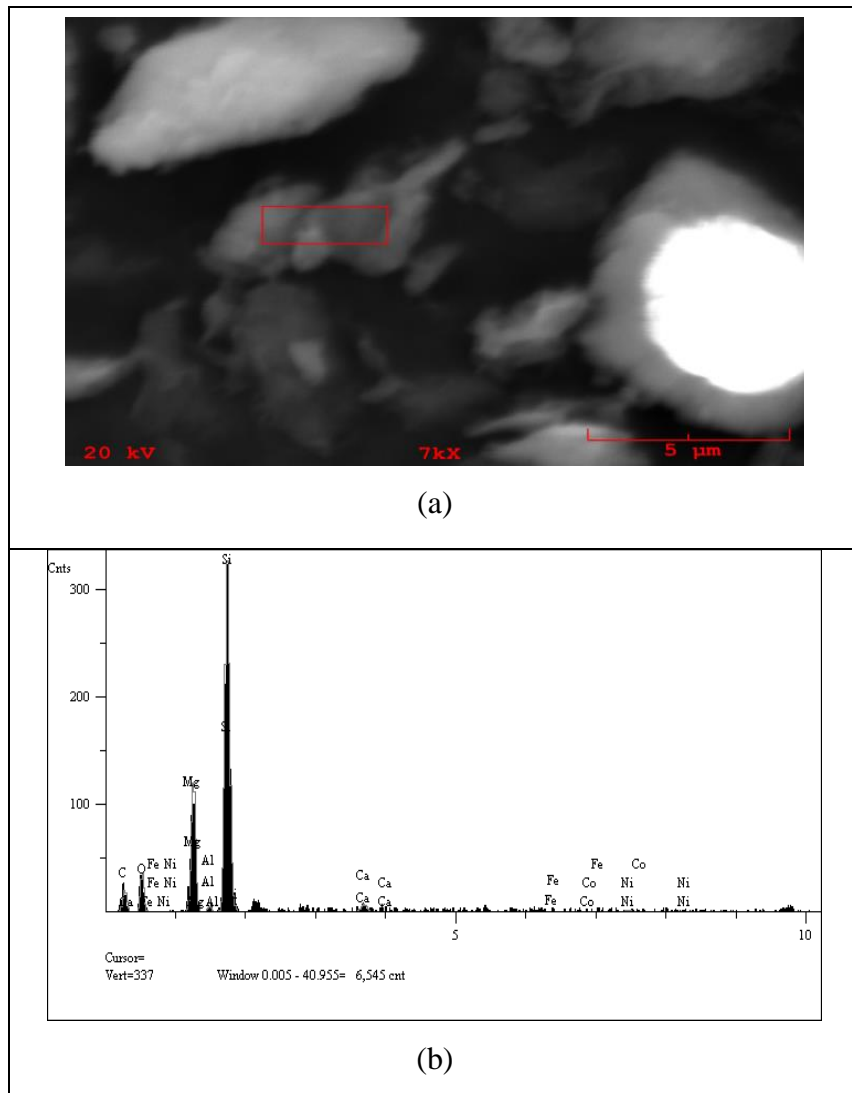
Katalizörlerin izoterm davranışları incelendiğinde, destek maddesinin aynı olması nedeniyle aktif metal değiştiğinde izoterm davranışlarında belirgin bir değişim gözlenmemiş yakın eğri eğilimleri gözlenmiştir. Histerisisin tamamlandığı bağıl basınç değerleri de hemen hemen aynıdır. İzoterm davranışındaki benzerlikler adsorplanan gaz hacmi miktarında ve BET yüzey alanlarında da gözlenmektedir. Destek maddesine kobalt eklendiğinde, yüzey alanında artma olmuştur. Bu sonuç, Balıkçı (2007) tarafından sentezlenen Co_3O_4 içeren katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek yapısı analizleri sonuçlarında da gözlenmektedir. Sepiolit destek maddesine nikel eklenmesiyle yüzey alanındaki azalma, toplam gözenek hacminin azalmasıyla

ilgili olabilir. Sepiolit destek maddesi kullanılarak sentezlenen katalizörlerin mikro gözenek hacim değerleri sepiolite göre daha büyük olduğundan, yüksek yüzey alanına sahiptirler. % 15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün ortalama gözenek çapı 53,16 Å değeri ile 52,20 Å ortalama gözenek çaplı Co-B / Sepiolite göre daha büyüktür. Ancak, gözenek boyut dağılımı grafiği incelendiğinde belli bir noktada yoğunlaşma görülmemekte oldukça geniş gözenek boyutu dağılımı görülmektedir ve her iki katalizör için de çok yakın değerler gözlenmektedir. %15 Co-B / Sepiolit ve %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, IV. Tip izoterme uymaktadır ve mezo gözenekli yapıların genellikle uyduğu tiptir. Gözenek genişliklerine göre sınıflandırılma yapıldığında mikro gözenekler $< 20 \text{ \AA}$ (2 nm), mezogözenekler $20 \text{ \AA} < w < 500 \text{ \AA}$ (2nm $< w < 50\text{nm}$) ve makro gözenekler $> 500 \text{ \AA}$ (50 nm)' dir. Mezo gözeneklerde, karakteristik histerisisle birlikte kapiler yoğuşma görülür. Makro gözeneklerde, gözenekler çok geniştir ve bağıl basınç sonsuza gitme eğiliminde olduğu için izotermi yorumlamak zorlaşır. BDDH sınıflandırmasına göre, histerisis tipleri arasındaki sınırlar gözeneklerin şekline göre değişebilmektedir (Balıkçı 2007). Gözenek boyutu dağılım grafiğinde mikro ve mezo gözenek yapılarının dağılımı bu durumu desteklemektedir. Tek tabaka oluşumu düşük P / P_0 değerinde meydana gelmiştir. Bu tip eğri farklı çeşit gözenekli yapının varlığında sık görülmektedir. Bu görünüm ile izoterm davranışı, düşük bağıl basınç bölgesinde II. Tip izoterme benzerlik gösterir. Ancak, IV. Tip izotermin bir diğer karakteristik görünümü histerisis aralığıdır ki, belirli bağıl basınçta adsorplanan gaz miktarı, desorpsiyon boyunca adsorpsiyondan daha fazla gözlenmektedir.

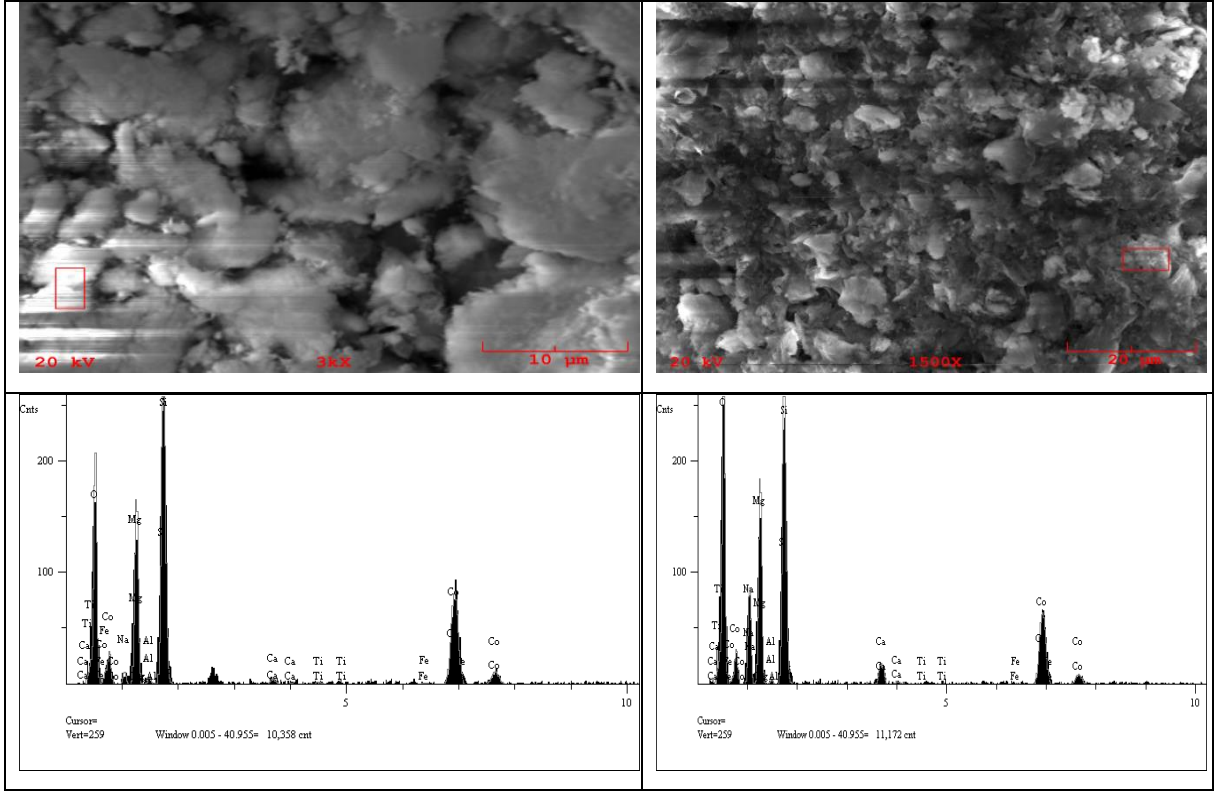
Şekil 7.12 ve Şekil 7.13 incelendiğinde gözlenen gözenek çapı - gözenek hacim grafiği, gözeneklerin bağıl basınçta sıvı ile doldurulduğu varsayımı temeline dayanan BJH desorpsiyon metodu ile elde edilmiştir. Eğrinin net görülebilmesi için en yüksek veri (gözenek çapı 1707 Å) ihmal edilerek grafiğe geçirilmiştir. Tüm değerleri içeren grafik iç alanda gösterilmiştir. Ortalama gözenek çapı Co-B / Sepiolit için 52,20 Å ve Ni-B / Sepiolit için 53,16 (Çizelge 7.3) olarak belirlenmiştir. Gözenek dağılımı incelendiğinde, toplam gözenek hacmine göre mezo gözenek dağılım yüzdesinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

7.1.2.5. Sepiolit destekli katalizörlerin SEM-EDS sonuçları

Sentezlenen sepiolit destekli Co-B ve Ni-B katalizörlerinin gözenek yapıları, sıcaklık ve tepkime etkisiyle yapı değişimleri ve seçilen yüzeydeki bileşimini belirlemek üzere taramalı elektron mikroskopu analizleri yapılmıştır. Görüntülerde sepiolit ve metal yüklemeler sonrası Co-B / Sepiolit, Ni-B / Sepiolit katalizörlerin tepkime öncesinde ve sonrasında yapılarının hangi ölçüde etkilendiği karşılaştırılmıştır. Elde edilen görüntüler ve EDS analiz sonuçları Şekil 7.14 - 7.16'da verilmiştir.



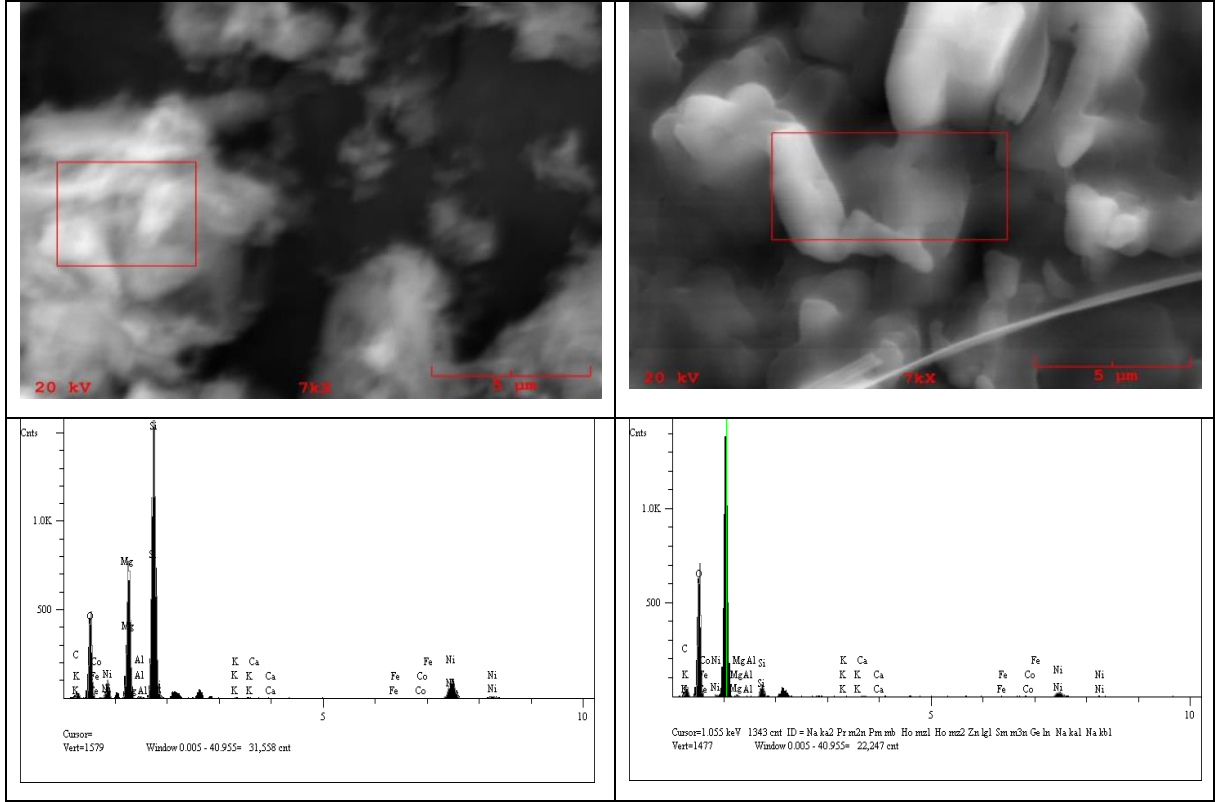
Şekil 7.14. Sepiolitin a) SEM görüntüsü ve b) EDS analizi (7000X büyütme).



(a)

(b)

Şekil 7.15. %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün SEM görüntüleri ve EDS analizi a) hidroliz öncesi b) hidroliz sonrası (3000X büyütme).



(a)

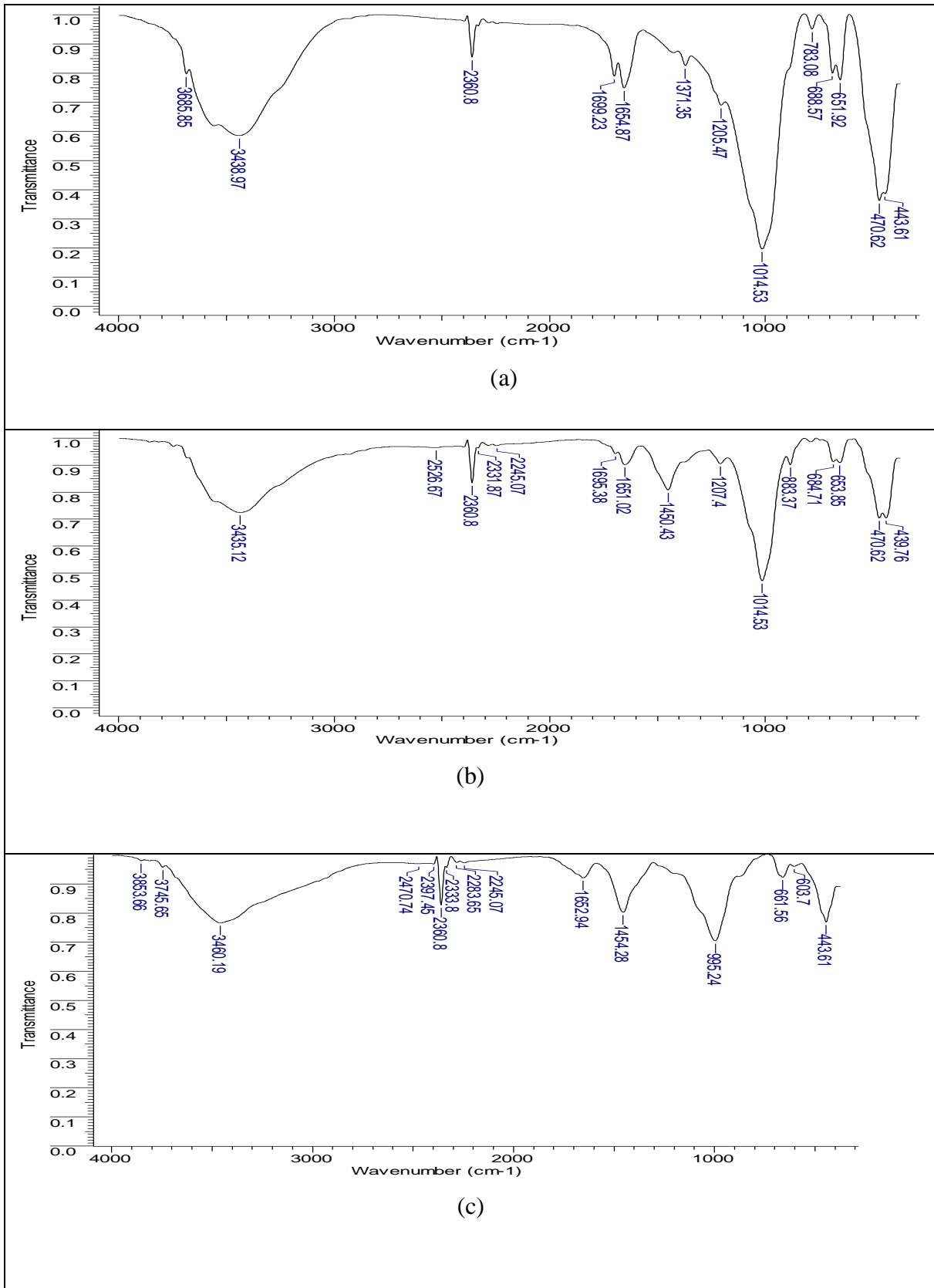
(b)

Şekil 7.16. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün SEM görüntüleri ve EDS analizi a) hidroliz öncesi b) hidroliz sonrası (7000X büyütme).

Genel olarak katalizörlerin metal destek maddesi etkileşimlerine bağlı olarak farklı görünümde tanecik görüntülerine sahip oldukları ve hidroliz tepkimesi sonrasında tanecik yığılmalarıyla taneciklerde farklılaşma gözlenmiştir. EDS analizlerinde Ni-B / Sepiolit katalizöründe Ni pik şiddetinin Co-B sepiolit katalizöründeki Co şiddetinden daha fazla azaldığı görülmektedir. Katalizörün sentezi esnasında oluşan Ni-B komplekslerinin Co-B komplekslerine göre daha zayıf bağlara sahip olması Ni içeriğinin hidroliz sonrasında azalmasına sebep olmuştur.

7.1.2.6. Sepiolit destekli katalizörlerin FTIR sonuçları

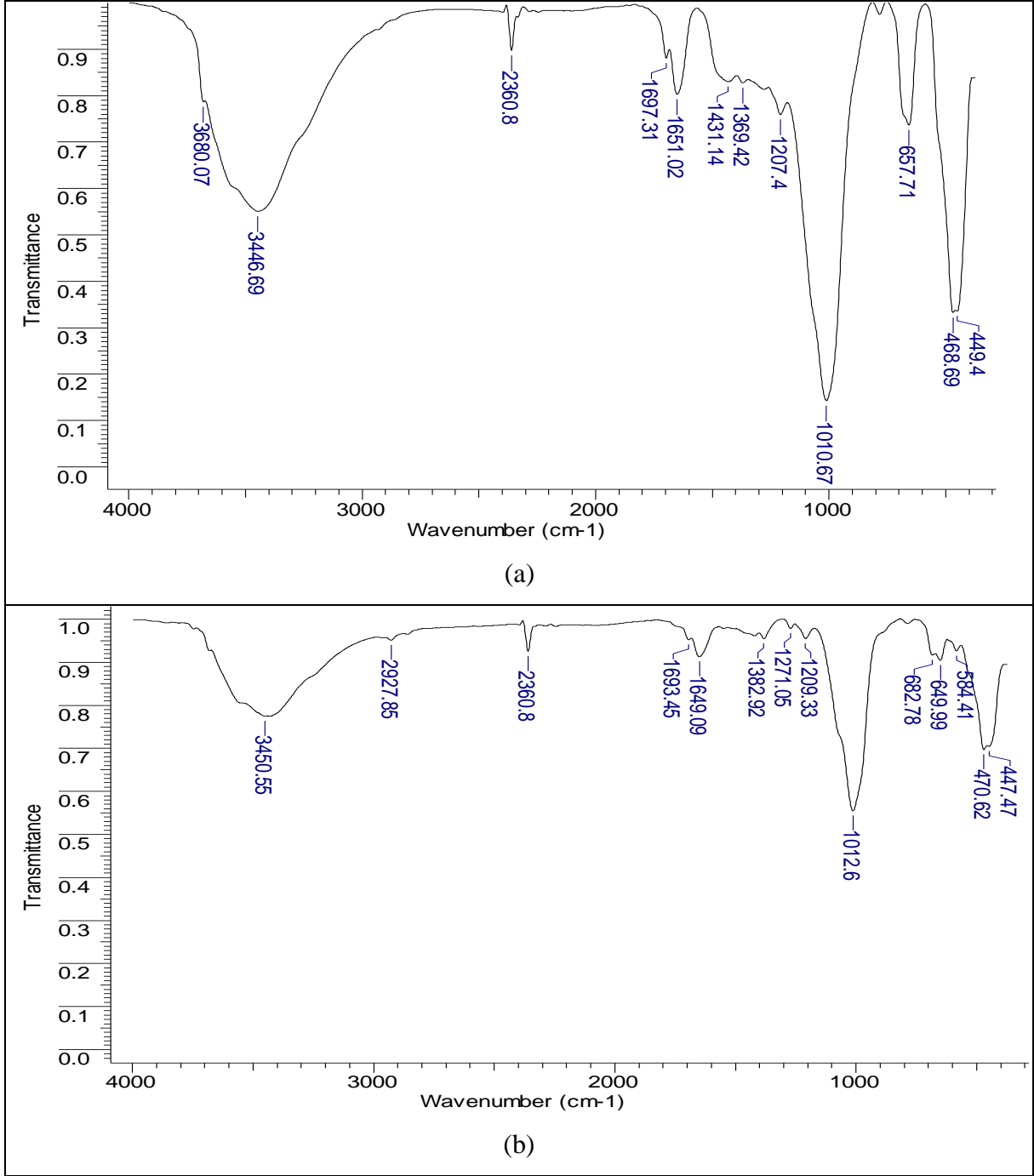
Sentezlenen katalizörlerin FTIR spektrumları, NaBH_4 'ün hidrolizinde kullanılmadan önce ve sonra katalizör yüzeylerindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla incelenmiştir. Sepiolit ve sentezlenen sepiolit destekli katalizörlere ait FTIR spektrumları Şekil 7.17 ve Şekil 7.18'de verilmiştir.



Şekil 7.17. a) Sepiolit b) %15 Co-B / Sepiolit hidroliz öncesi FTIR spekturumu c) %15 Co-B / Sepiolit hidroliz sonrası FTIR spekturumu.

Tüm FTIR spektrumları birlikte incelendiğinde, 3435 – 3853 cm^{-1} aralığında OH gerilimi, 1695 - 1699 cm^{-1} H-O-H bağlanma piki, 1207 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} , 1014 cm^{-1} , 883 cm^{-1} , 783 cm^{-1} , de Si-O-Si asimetrik ve simetrik titreşimleri ve 688 cm^{-1} ve 684 cm^{-1} bölgesinde magnezyuma ait pikler görülmektedir (Ma vd., 2017, Li vd., 2017, Meşe, 2018). 2245 - 2526 cm^{-1} aralığında Co^{3+} e ait piklerin varlığı söz konusudur. Benzer sonuçlar Mercan (2012) tarafından yapılan çalışmada da görülmektedir. 1450,43 cm^{-1} ve 1454,28 cm^{-1} de bora ait piklere rastlanmıştır.

Spektrumda 440 - 470 cm^{-1} de metal oksijen pikleri görülmektedir. Hidroliz sonrasında 470,62 cm^{-1} deki band kaybolmuştur. Sepiolitte 443,61 cm^{-1} de görülen pik, kobalt yüklemesi ile 439,76 cm^{-1} değerine kaymıştır. Hidroliz sonrasında ise tepkime sebebiyle kobalt atomunda görülebilecek etkilenme ile tekrar 443,61 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 7.18. FTIR spekturumu a) %15 Ni-B / Sepiolit hidroliz öncesi b) %15 Ni-B / Sepiolit hidroliz sonrası.

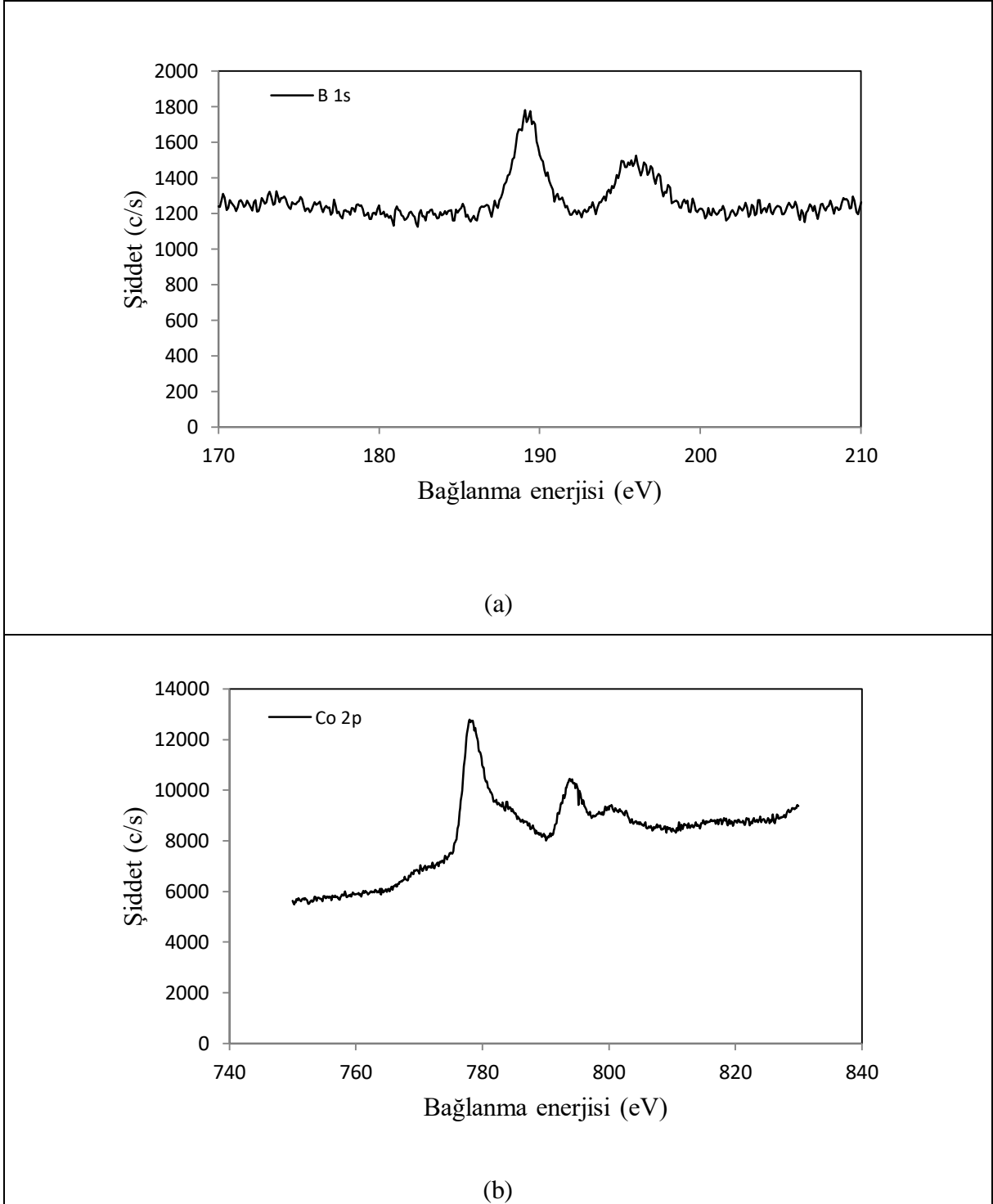
Sepiolit ve Ni yüklenmiş sepiolit ve hidroliz sonrası nikel yüklenmiş sepiolite ait FTIR spektrumları birlikte incelendiğinde, 3438 cm⁻¹ - 3685 cm⁻¹ aralığında OH gerilimi, 1649 cm⁻¹ - 1699 cm⁻¹ aralığında H-O-H bağlanma piki, 1209 cm⁻¹, 1207 cm⁻¹, 1205 cm⁻¹, 1014 cm⁻¹, 1012 cm⁻¹, ve 682 cm⁻¹, de Si-O-Si asimetrik ve simetrik titreşimleri görülmektedir. Co pikleri

2360 cm^{-1} ' de görülmektedir (Li vd., 2017). 1431 cm^{-1} ' de Ni-B ve 1382 cm^{-1} ' de bora ait piklere rastlanmıştır.

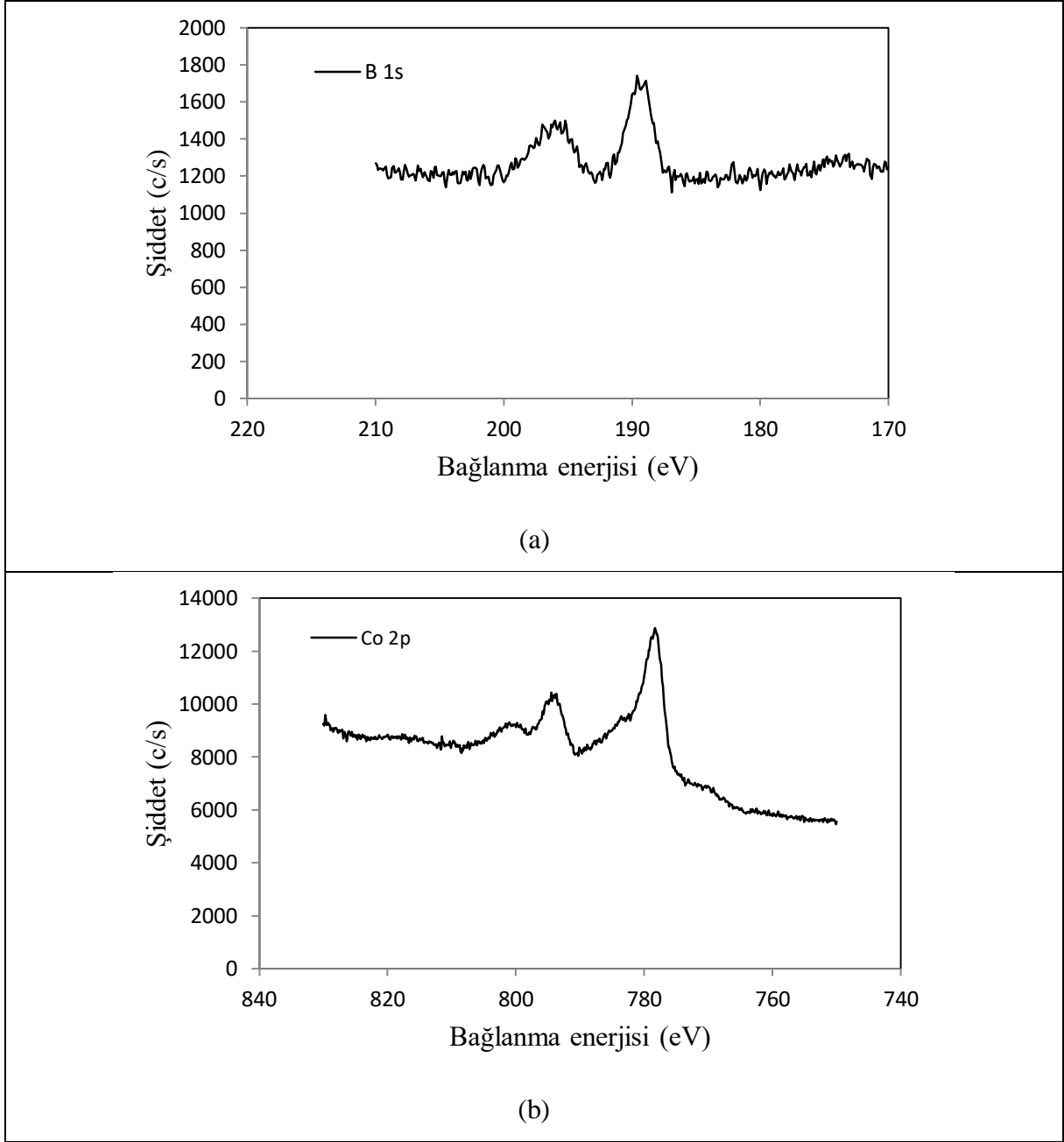
400 - 800 cm^{-1} bandı genel olarak Cl elementine ait pikler mevcuttur (Meşe vd., 2018) Katalizör sentezinde CoCl_2 ve NiCl_2 tuzlarının kullanılması nedeniyle bu pikler Metal-Cl yapıları olarak tanımlanabilir.

7.1.2.7. Sepiolit destekli katalizörlerin XPS sonuçları

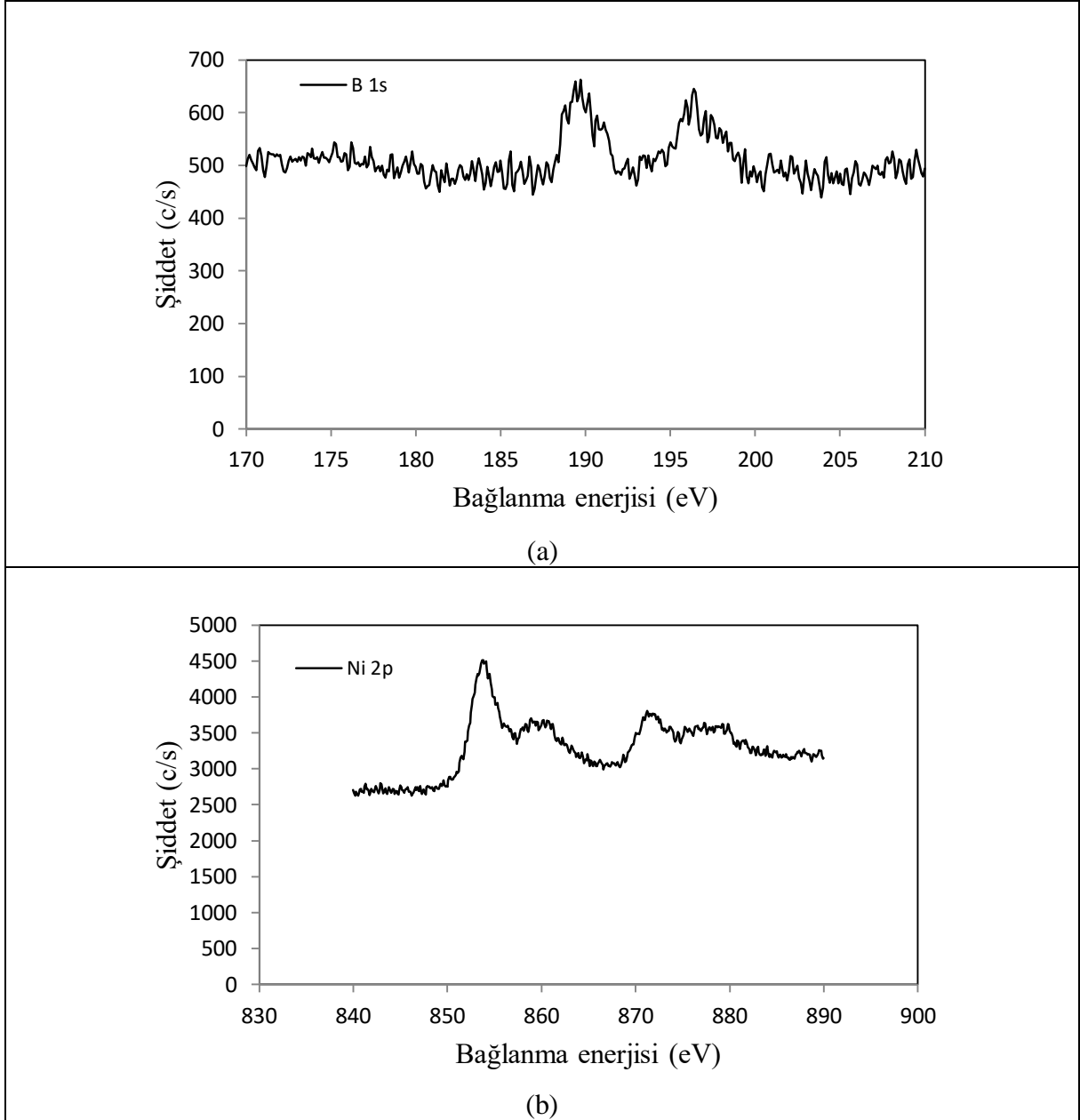
X-ışını fotoelektron spektroskopisi sepiolit destekli katalizörlerin yüzey bileşimi ve Ni, B ve Co'nun bağlanma enerji değerlerinin hangi noktada görüldüğünü belirlemek amacıyla yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 7.19 - 7.21'de ve Çizelge 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.19. % 15 Co-B / Sepiolit katalizörünün XPS spektrum sonuçları a) B1s b) Co2p



Şekil 7.20. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün XPS spektrum sonuçları a) B1s b) Co2p



Şekil 7.21. % 15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün B 1s ve Ni2p XPS spektrum sonuçları.

Çizelge 7.4. Sepiolit destekli katalizörlerde kobalt, nikel ve borun XPS analizinden elde edilen bağlanma enerjileri BE(eV)

Katalizör	Co2p	Ni2p	B1s
% 15 Co-B / Sepiolit	778	-	189,1
% 15 Kalsine Co-B / Sepiolit	783,6 - 778,3	-	189,2
% 15 Ni-B / Sepiolit	-	853,7	189,7

Çizelge 7.4 incelendiğinde, katalizörlerin XPS pikleri yüklenen metal çeşidine göre farklı bağlanma enerji değerlerinde elde edilmiştir. Kobaltın Co-B / Sepiolit katalizöründeki bağlanma enerjisi 778 eV olarak, kalsine Co-B / Sepiolit katalizöründe 778,3 - 783,6 eV aralığında belirlenmiştir. Katalizörlerin oksit ve metalik yapıları, literatürde karşılaşılan pik enerji değerleri ile uyumlu XPS pikleri vermiştir. Bazı piklerdeki yaklaşık +1 eV sapmaları malzemenin tek oksit ya da metalik fazda olmayıp farklı metaloksit fazları içermesinden kaynaklanmaktadır (Watt ve Wolstenholme, 2003; Fernandes vd., 2009). Farklı metal yapılarının varlığı, XRD sonuçlarında da görülmektedir. Co-B / Sepiolit katalizöründe bağlanma enerjisi 778 eV olarak, kalsine Co-B / Sepiolit katalizöründe 778,3 eV değerinde görülmesi sıcaklıkla enerji seviyesindeki kaymayı ve 783,6 eV değerinin görülmesi de kalsinasyonla yeni oluşumu göstermektedir. B elementinden Ni ve Co' a atlayan elektron, metal - B bağlarının daha kararlı olmasına neden olarak katalitik aktiviteyi arttırmaktadır (Wu vd., 2011). B1s bağlanma enerjisinin artması, oksidasyon bölgelerinin arttığını göstermekte ve böylece katalizör yüzeyinde B-O oluşumlarını arttırmaktadır. Wu ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan farklı kalsinasyon sıcaklıklarının katalizörlere uygulandığı çalışmada, kalsinasyon sıcaklığının 573 K' den 673 K' e çıkarıldığında bağlanma enerji değerlerinin Co2p_{3/2} için 781,3 eV' den 782,3 eV' a ve Ni2p_{3/2} için 856,2 eV' den 856,8 eV' a ve B1s için 191,8 eV' den 192,8 eV' a kaydığı görülmüştür. Bu durum, verilen enerjiyle B1s, Co2p ve Ni2p emisyonlarının yüksek enerji seviyesine kayma eğilimlerinin yüksek olması ve ayrıca, Co ve Ni2p'deki boş d orbitallerine B'dan elektron geçişinin olmasıyla açıklanmıştır.

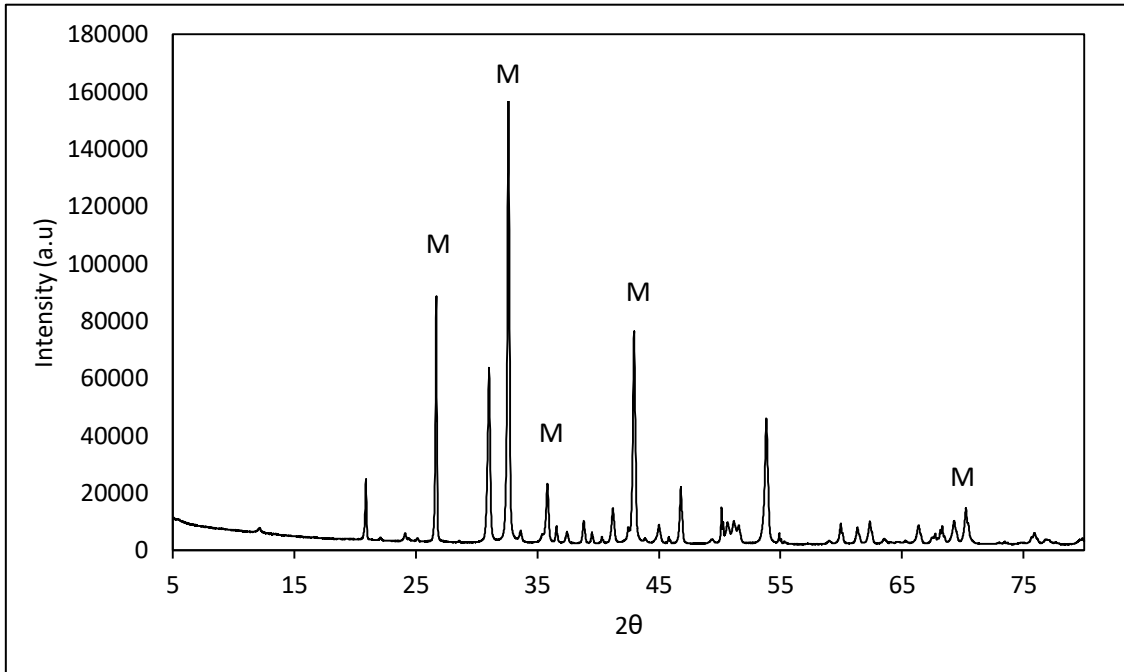
Şekil 7.19' da kobalta ait Co2p/3 pik şiddetleri daha fazla yoğunluk göstermiştir ve bu durum literatür bilgileri ile karşılaştırıldığında kobaltın +3 değerlikte olduğu ve literatür ile uyumlu olarak (Balıkcı, 2007). Co₃O₄ faz yoğunluğunun diğer oksitlere göre daha fazla olduğu sonucu çıkarılabilir. Ni2p pikleri ise 853,7 eV bağlanma enerjisinde elde edilmiştir (Şekil 7.21). Bu sonuçlar nikelin 2+ yüklü olduğu, diğer bir ifade ile NiO yapısında olduğu belirlenmiştir (Watt ve Wolstenholme, 2003; Balıkcı, 2007). XPS analizinden elde edilen sonuçlar katalizörlerin XRD analizi sonuçları ile uyumludur.

7.1.3. Manyezit destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Manyezitin ve manyezit destekli sentezlenen Co-B/Manyezit, Ni-B / Manyezit ve Co-Ni-B/Manyezit katalizörlerinin karakterizasyon çalışmalarında XRD, XRF, TGA-DTA, BET, SEM-EDS, FTIR ve XPS analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

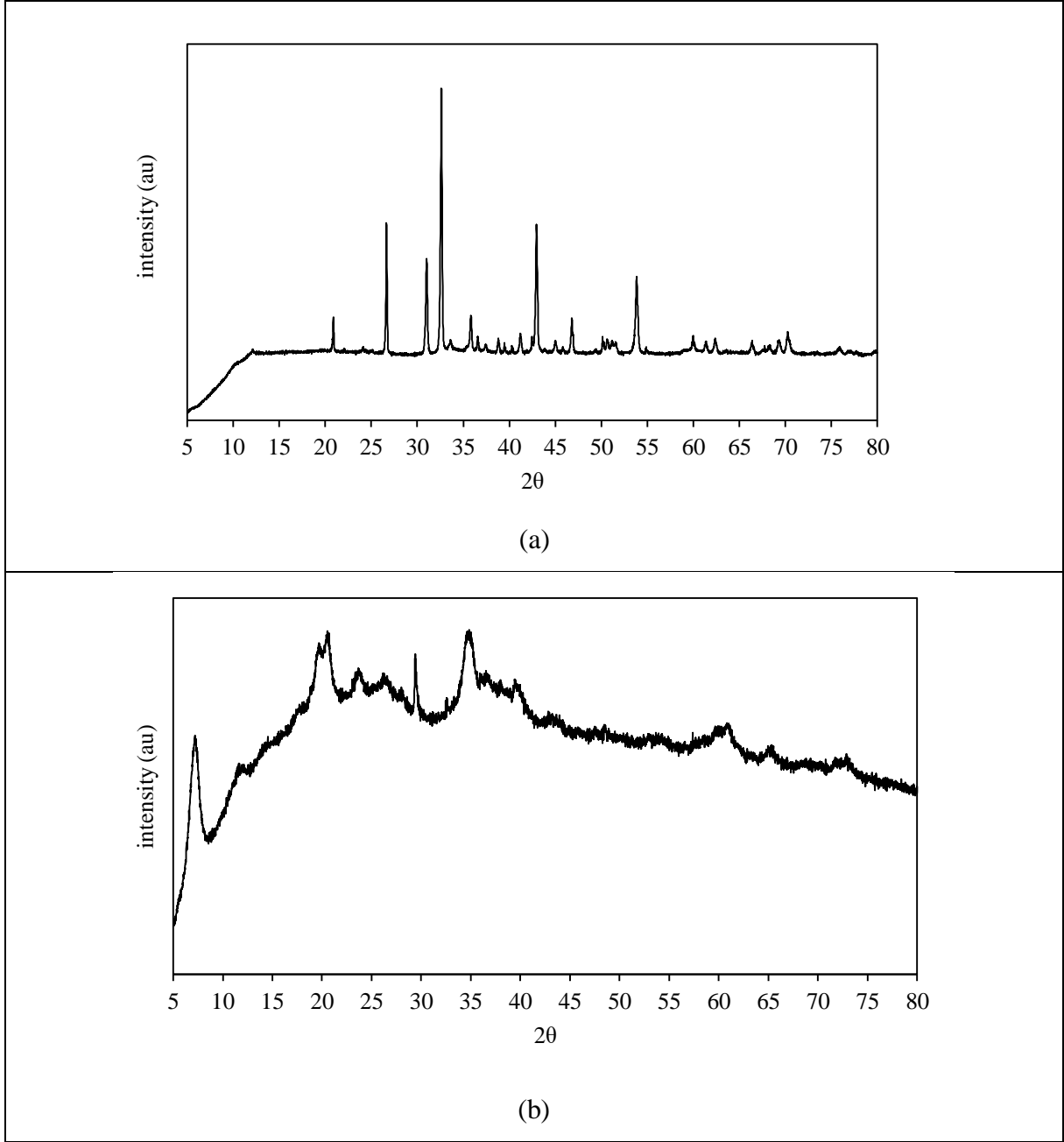
7.1.3.1. Manyezit destekli katalizörlerin XRD sonuçları

Katalizörlerin aktivitelerine etki eden mevcut fazları belirlemek için manyezit ve manyezit destek maddesine yükleme yapılmış halleri ile Co / Ni / Co-Ni içeren manyezit destekli katalizörlerin X-Işını kırınım desenleri Şekil 7.22 - 7.25'te verilmiştir.



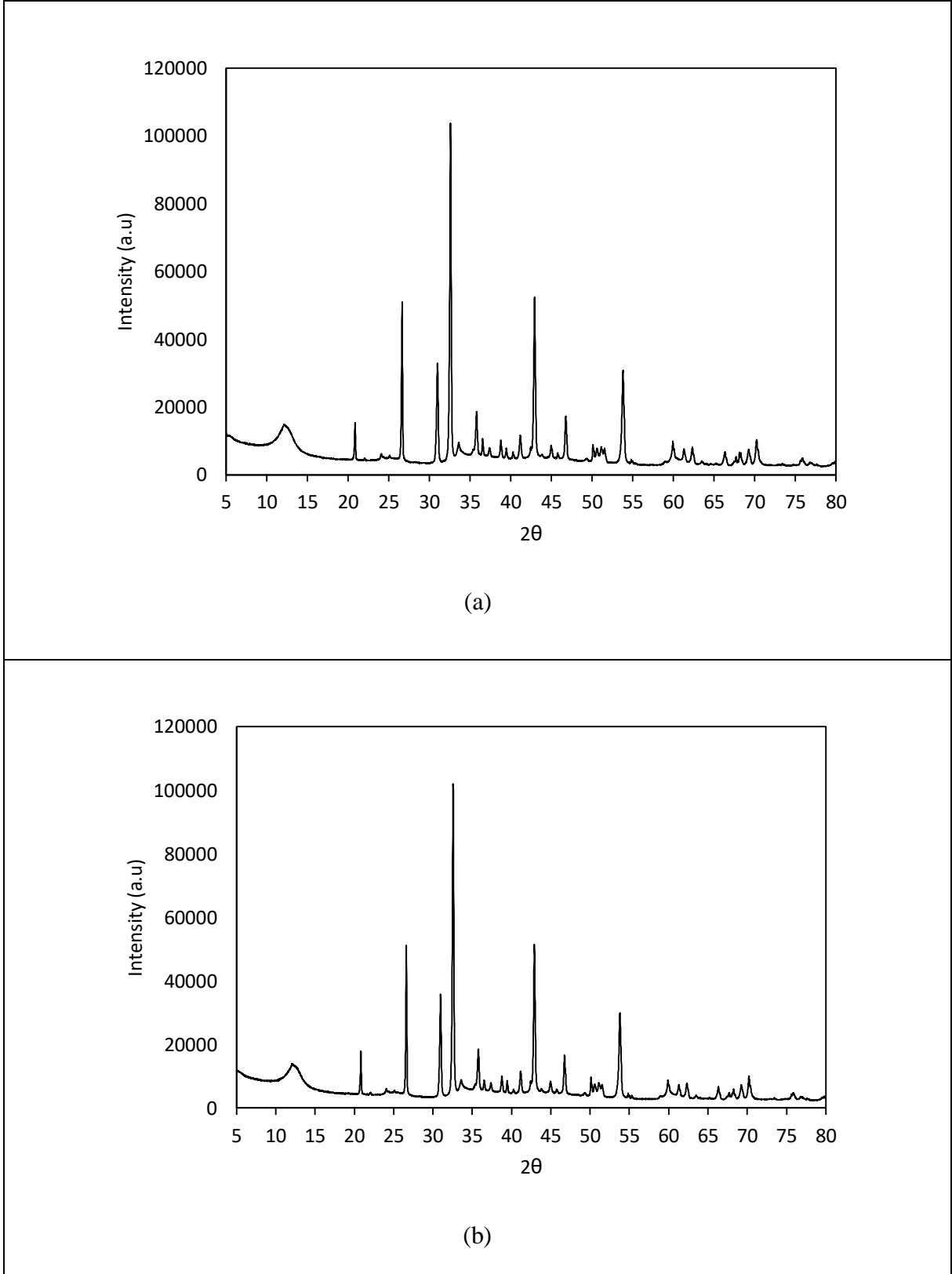
Şekil 7.22. Manyezitin X - ışını deseni.

Şekil 7.22'de manyezitin yapısında bulunan manyezit (M), yapıları, 2θ 'nın, 26° , 32° , 36° , 38° , 44° ve 71° değerlerinde görülmektedir.



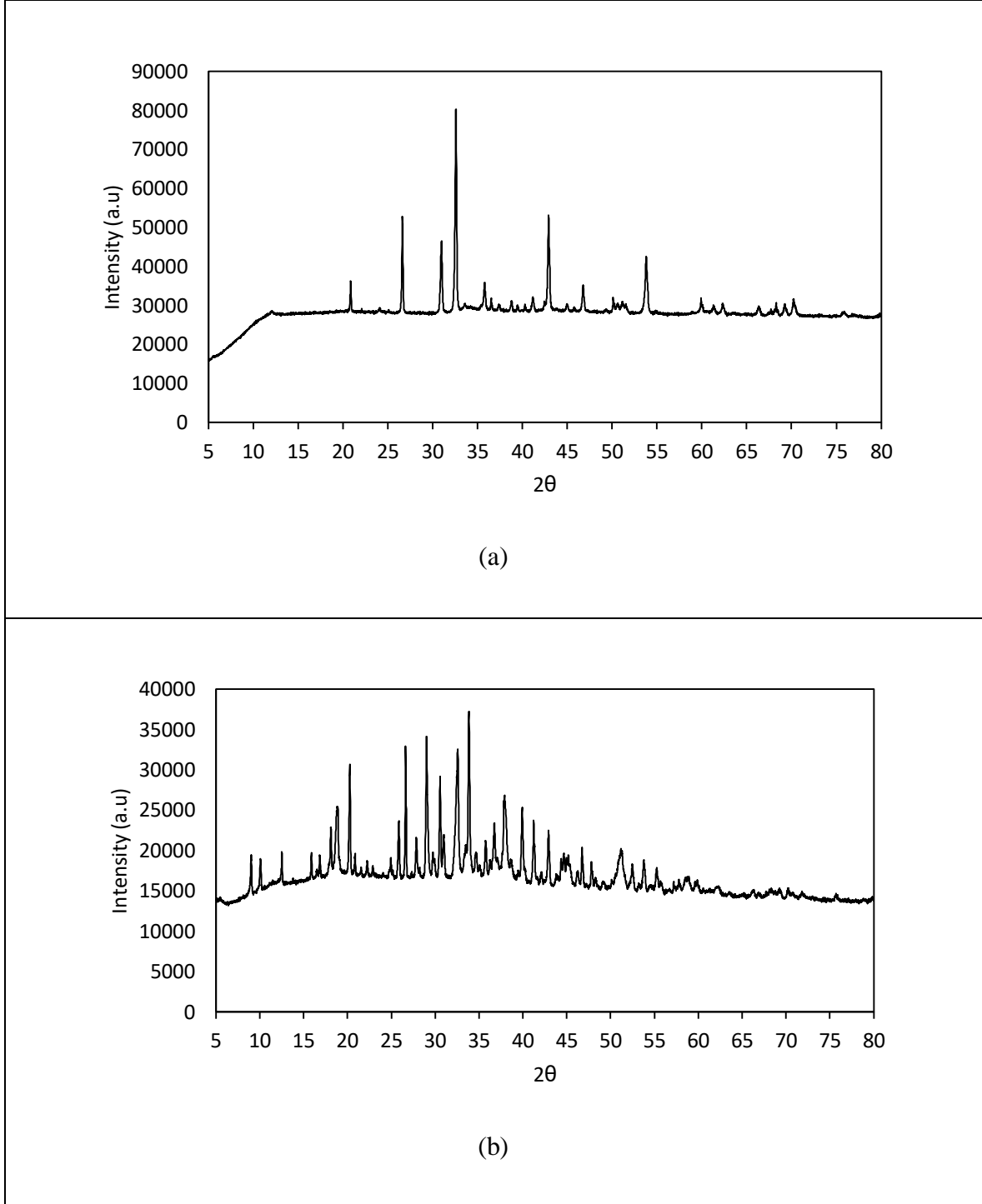
Şekil 7.23. Manyezit destekli katalizörlerin X - ışını kırınım desenleri a) %15 Co-B/ Manyezit hidroliz öncesi b) %15 Co-B/ Manyezit hidroliz sonrası.

Şekil 7.23'te Co dağılımlarına 2θ 'nın 22° , 32° , 36° , 43° , 46° , 60° ve 66° değerlerinde rastlanmıştır. Co-B / Manyezit katalizörünün hidroliz öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenlerinde kobalt oksidi gösteren pikler görülmektedir. Katalizör yapısının hidroliz sonrasında amorf yapıya dönüşmesi nedeniyle, CoB çoklu titreşimli pikler göstermektedir. Krishnan ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan karakterizasyon çalışmalarında da hidroliz tepkimesi sonrasında destek materyalindeki kobaltın bir kısmının amorf CoB yapısına döndüğü tespit edilmiştir.



Şekil 7.24. Manyezit destekli katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri a) %15 Ni-B/ Manyezit hidroliz öncesi b) %15 Ni-B/ Manyezit hidroliz sonrası

Şekil 7.24'te Ni ile ilgili piklere 2θ 'nın 22° , 34° , 36° , 41° , 43° , 46° ve 51° değerlerinde rastlanmıştır. Ni-B / Manyezit katalizörünün hidroliz öncesi ve sonrası kırınım desenlerinde bu pikler görülmektedir. Hidroliz sonrasında Ni'e ait pikler net olarak görülmektedir.



Şekil 7.25. Co-Ni-B / Manyezit katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri a) % 15 Co-Ni-B/ Manyezit hidroliz öncesi b) % 15 Co-Ni-B/ Manyezit hidroliz sonrası.

Şekil 7.25'te Co ile ilgili piklere 2θ 'nın 22° , 38° , 45° , 54° , değerlerinde rastlanmıştır. Ni' e ait piklere ise 2θ 'nın 41° , 43° , 51° değerlerinde rastlanmıştır. Co-Ni-B / Manyezit katalizörünün hidroliz öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenlerinde yapıların korunduğu görülmektedir.

7.1.3.2. Manyezit destekli katalizörlerin XRF sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi, kullanılan destek maddesinin metal dağılımına etkisini incelemek ve metallerin birlikte kullanımlarının istenen metal bileşimine ulaşmayı etkileyip etkilemediğini belirleyebilmek için destek maddelerine, hidroliz öncesi ve hidroliz sonrası katalizörlere XRF analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.5'te verilmiştir.

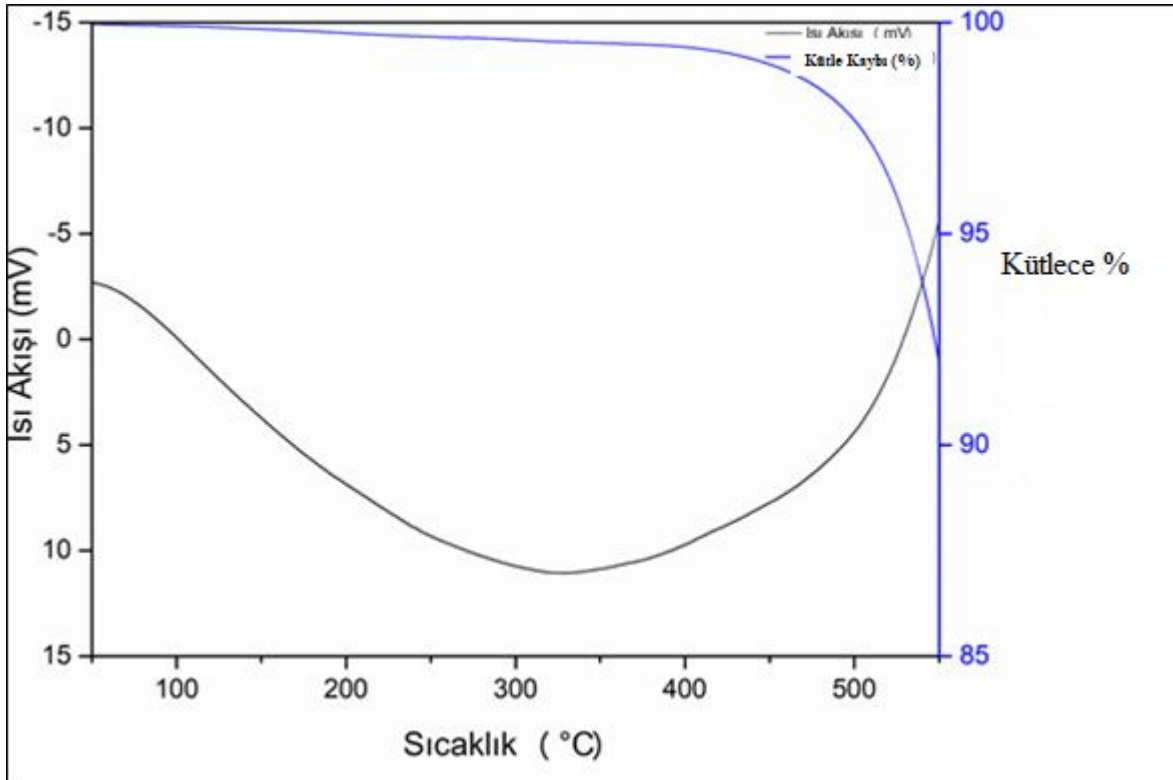
Çizelge 7.5. Manyezit mineralinin ve manyezit destekli katalizörlerin kimyasal bileşimi (% , ağırlıkça)

	MgO	Co ₃ O ₄	NiO	Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	CuO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	Cl	K.K.
Manyezit	45,38	4,548	0,33	1,690	0,041	0,210	0,305	14,54	0,168	-	7,742	0,027			25,00
%15 Co-B/Manyezit	28,96	18,473	0,05	1,024	0,032	0,124	0,187	9,435	0,162		4,429	0,038			37,00
%15 Co-B/Manyezit hidroliz sonrası	29,19	17,126	0,04	1,008	0,027	0,138	0,216	9,815	0,202	0,017	4,508	0,035			37,67
%15 Ni-B/Manyezit	28,65	0,140	19,44	0,994	0,036	0,112	0,205	9,508	0,253	0,024	4,415	0,039		0,07	36,10
%15 Ni-B/Manyezit hidroliz sonrası	28,93	0,108	19,50	0,941	0,030	0,116	0,186	9,266	0,294	-	4,365	0,043			36,21
%15 5Co-1Ni-B/Manyezit	28,04	17,045	3,22	1,059	0,025	0,128	0,226	8,802	0,152	0,026	4,315	0,028	0,092	0,11	36,72
%15 5Co-1Ni-B/Manyezit hidroliz sonrası	27,89	16,840	3,12	1,012	0,031	0,130	0,220	8,815	0,156	0,020	4,350	0,027	0,095	0,10	37,18

Çizelge 7.5'e göre manyezit destekli katalizörlerin Co ve Ni yüklemeleri incelendiğinde katalizörlerin sentezinde hedeflenen kobalt ve nikel yüklemelerinin sağlandığı ve katalizörlerin hidroliz öncesi ve sonrası karşılaştırıldığında yapı içeriğinin yüksek oranda korunduğu görülmektedir.

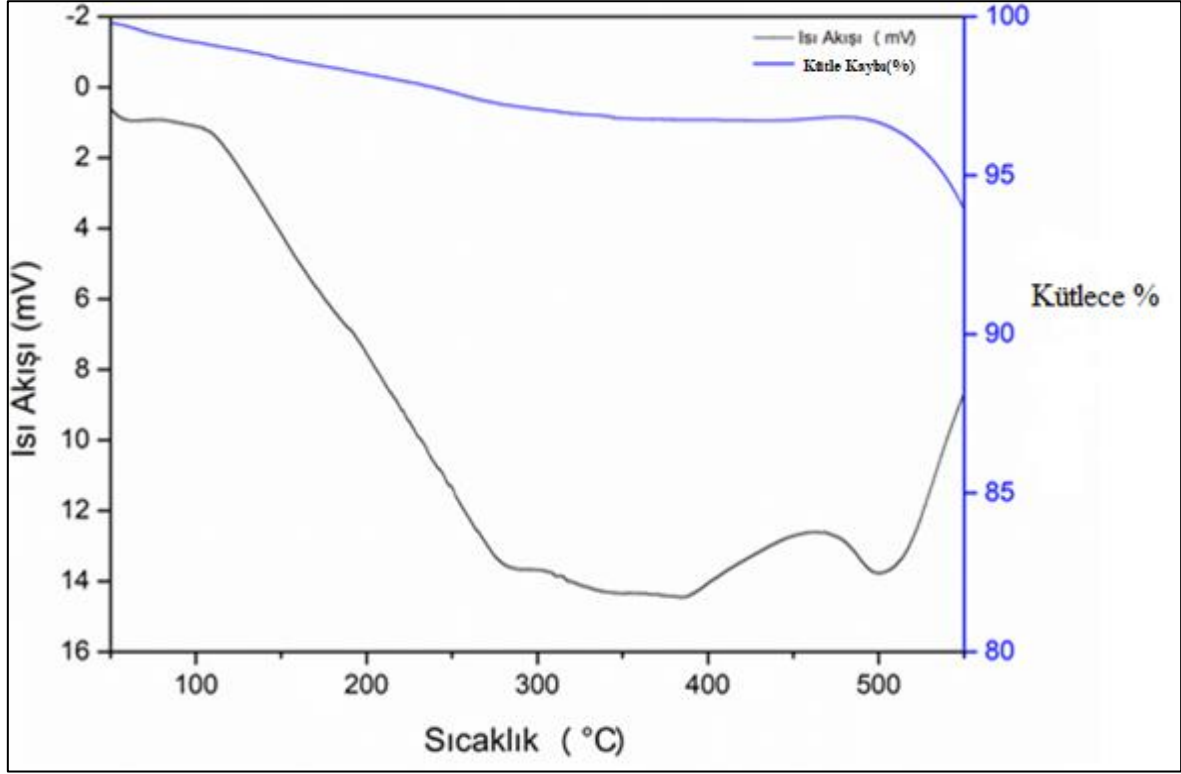
7.1.3.3. Manyezit destekli katalizörlerin TGA-DTG sonuçları

Termal sürece bağlı olarak örnek kütleindeki değişimlerin tanımlanması için termogravimetrik analiz, manyezite ve sentezlendikten sonra 250 °C'de kalsine edilen Co-B / Manyezit katalizörüne uygulanmıştır. Hem destek maddesinin sıcaklık artışıyla bozunması hem de aktif metallerin bozunmaları söz konusudur. Bu nedenle destek maddesi ve yükleme yapıldıktan sonraki Co-B / Manyezit katalizörünün termogravimetrik davranışları karşılaştırılmıştır. Katalizörün bozunma sıcaklığı, malzeme tarafından tutulan nem ve katalizörün hangi sıcaklık aralıklarında kararlı olduklarını belirleyebilmek için yapılan analiz termogramları Şekil 7.26 ve 7.27'de verilmiştir.



Şekil 7.26. Manyezitin termogram ve diferansiyel termogramı.

Şekil 7.26'da görülen manyezite ait termogramda oda sıcaklığından 450 °C sıcaklığa kadar %2,8' lik kütle kaybı ve 450 °C ile 550°C sıcaklık aralığında toplam %7,5'lik kütle kaybı görülmektedir.

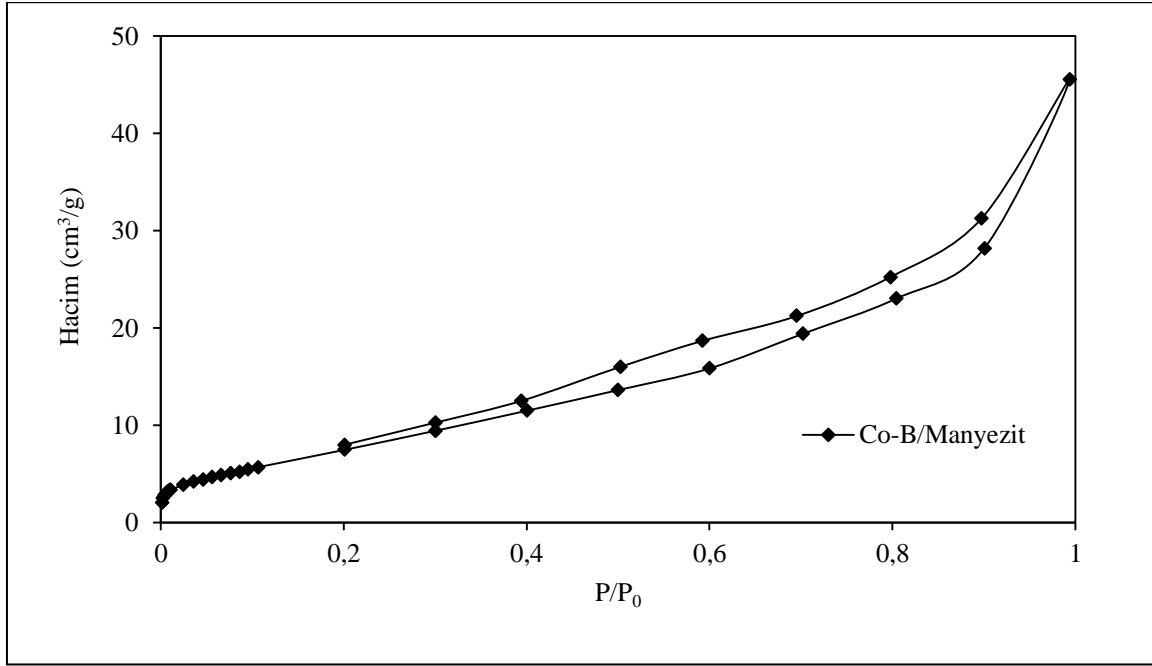


Şekil 7.27. %15 Co-B / Manyezitin termogram ve diferansiyel termogramı.

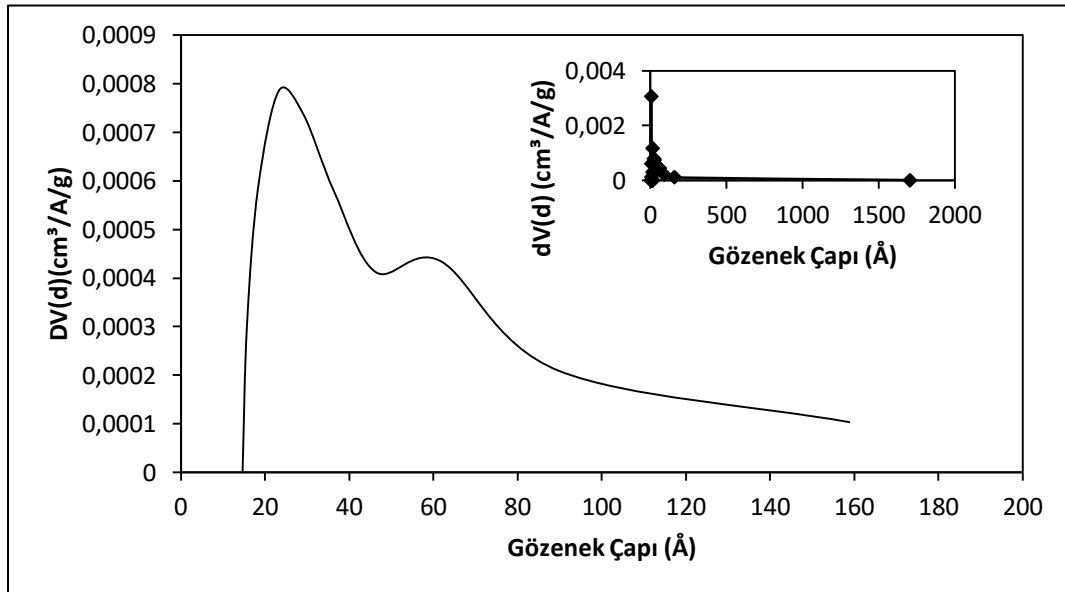
Şekil 7.27 incelendiğinde katalizörde ilk olarak 100 °C civarında nem uzaklaşmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra gerçekleşen kütle kayıpları, katalizör hazırlanırken kullanılan bileşiklere bağlı olarak olmuştur. Eğer bu bileşenlerden 105 °C' de kurutulmuş katalizör yapısında mevcut olanlar veya nem tutma özelliğine göre bekleme safhasında yeniden yapıya eklenmiş olanlar var ise bu bileşikler sıcaklığın etkisi ile yapıdan uzaklaşmış olabilir. 105 °C' den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kütle kayıpları, katalizör yapısındaki oksit fazların parçalanmasını ve 500 °C sıcaklıktan sonra hızlı kütle kaybı ise, yapıdaki karbonatların parçalanarak karbondioksitin uzaklaşmasını göstermektedir.

7.1.3.4. Manyezit destekli katalizörlerin BET sonuçları

Manyezit, Co-B / Manyezit, Ni-B / Manyezit ve Co-Ni-B / Manyezit katalizörlerinin azot adsorpsiyon –desorpsiyon izoterm davranışları ve gözenek karakteristikleri Şekil 7.28 – 7.33'te ve Çizelge 7.6'da verilmiştir.



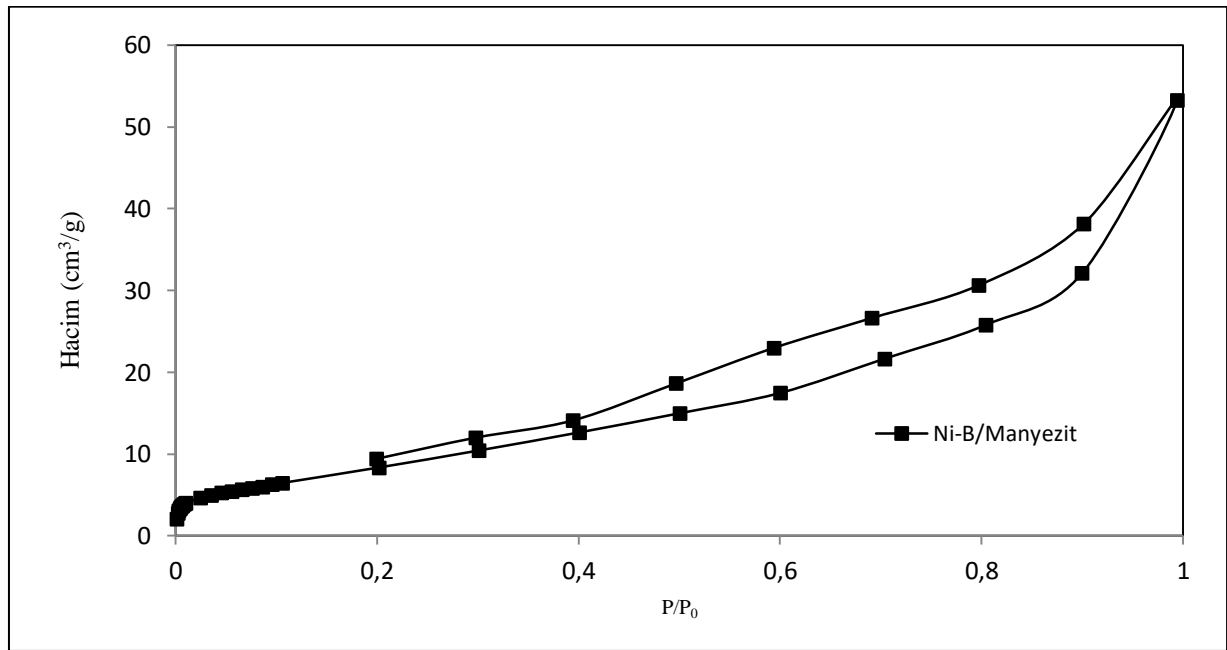
Şekil 7.28. %15 Co-B / Manyezit katalizörünün azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi.



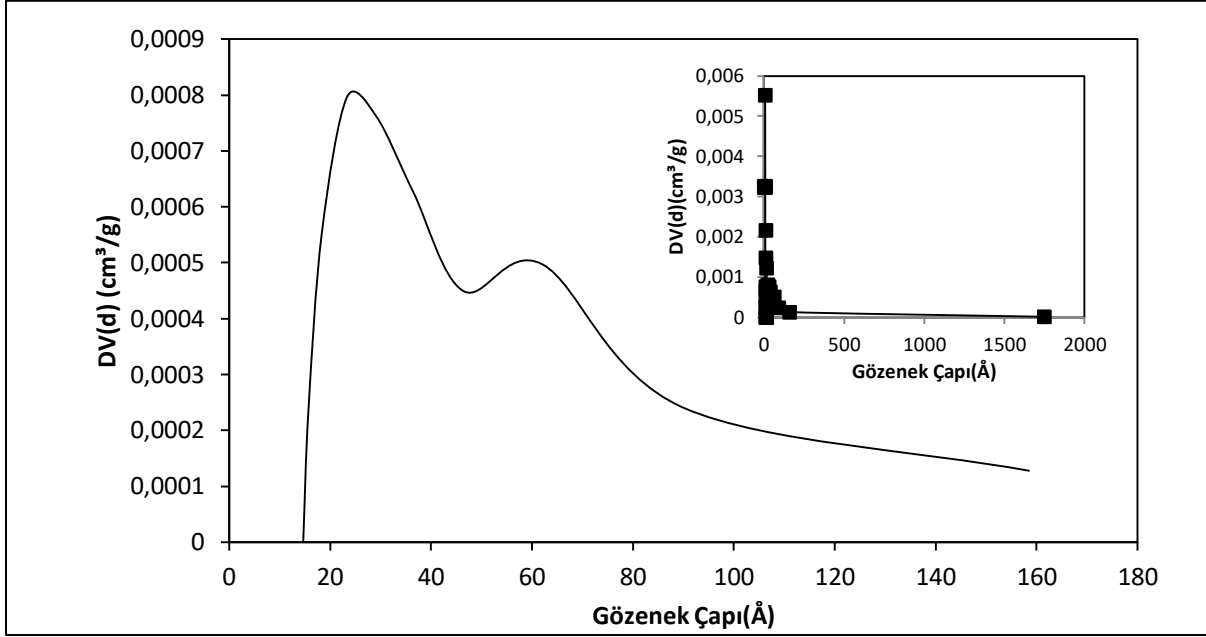
Şekil 7.29. %15 Co-B / Manyezit katalizörünün gözenek boyut dağılımı.

% 15 Co-B / Manyezit katalizörü için adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi incelendiğinde (Şekil 7.28), IV. Tip izoterme uymaktadır ve bu izoterm tipi, mezo gözenekli yapılarda genellikle gözlenmektedir. Gözenek boyut dağılımı bu durumu desteklemektedir (Şekil 7.29). Tek tabaka oluşumu düşük P / P_0 değerinde meydana gelmiştir. Bu tip eğri farklı çeşit gözenekli yapının varlığında sık görülmektedir. Bu görünüm ile izoterm davranışı II. Tip izoterme düşük basınç bölgesinde benzerlik gösterir.

Şekil 7.29'da gözlenen gözenek çapı - gözenek hacim grafiği, gözeneklerin bağlı basınçta sıvı ile doldurulduğu varsayımı temelinde dayanan BJH desorpsiyon metodu ile elde edilmiştir. Eğrinin net görülebilmesi için en yüksek veri (gözenek çapı 1707 Å) ihmal edilerek grafiğe geçirilmiş ve tüm değerleri içeren grafik iç alanda gösterilmiştir. Ortalama gözenek çapı % 15 Co-B / Manyezit için 74,55 Å (Çizelge 7.6) olarak belirlenmiştir.



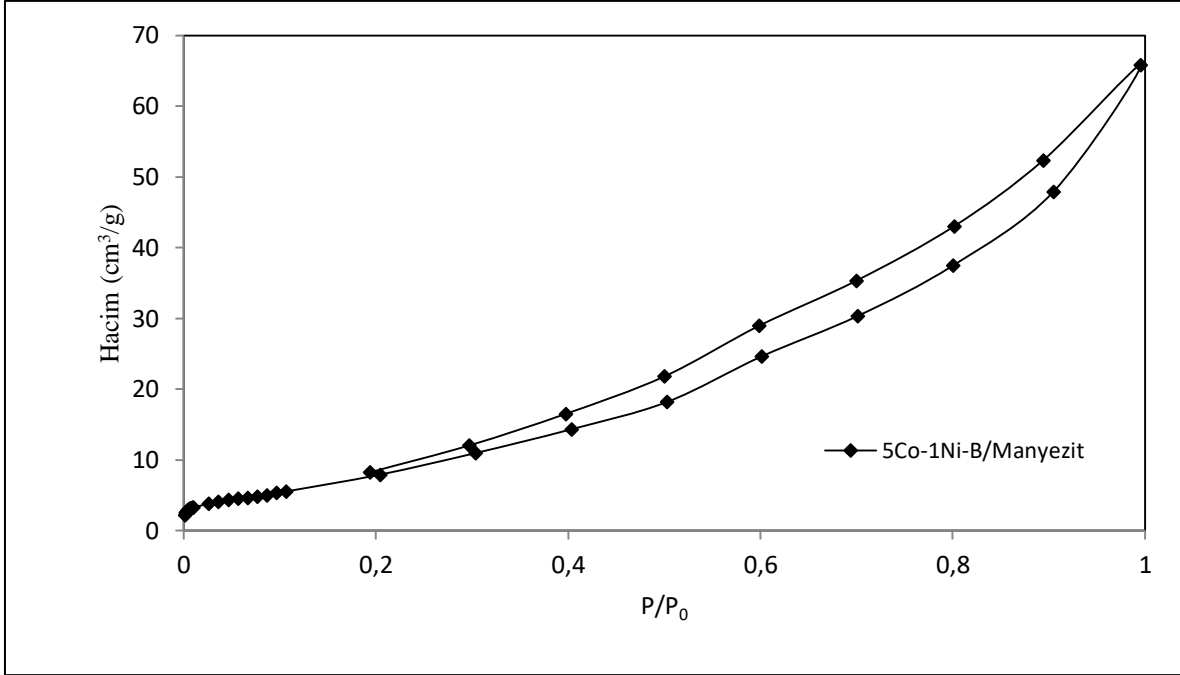
Şekil 7.30. % 15 Ni-B/ Manyezit katalizörünün azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi.



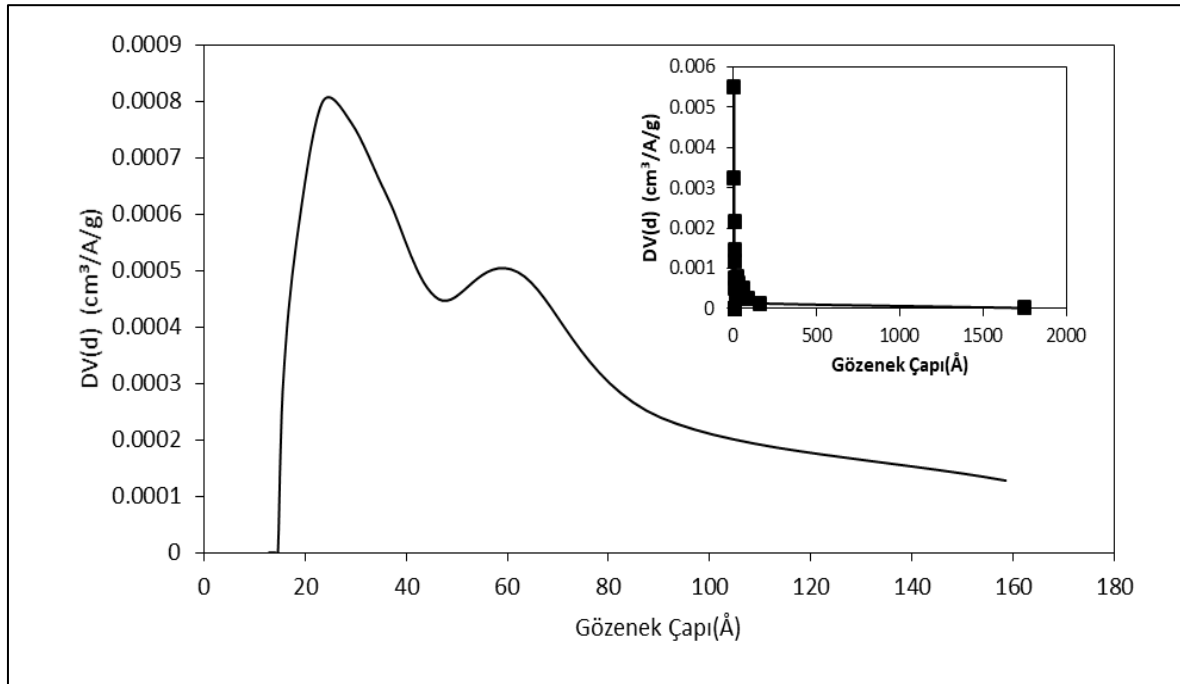
Şekil 7.31. % 15 Ni-B / Manyezit katalizörünün gözenek boyut dağılımı.

% 15 Ni-B / Manyezit katalizörü için adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi incelendiğinde (Şekil 7.30), IV. Tip izoterme uymaktadır ve mezo gözenekli yapıların genellikle uyduğu tiptir. Gözenek boyutu dağılımı da bu durumu desteklemektedir (Şekil 7.31).

Şekil 7.31' de gözlenen gözenek çapı - gözenek hacim grafiği, gözeneklerin bağıl basınçta sıvı ile doldurulduğu varsayımı temeline dayanan BJH desorpsiyon metodu ile elde edilmiştir. Eğrinin net görülebilmesi için en büyük gözenek çapı ihmal edilerek grafiğe geçirilmiş ve tüm değerleri içeren grafik iç alanda gösterilmiştir. Ortalama gözenek çapı % 15 Ni-B / Manyezit için 74,68 Å (Çizelge 7.6) olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.32. % 15 5Co-1Ni-B/ Manyezit katalizörünün azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi.



Şekil 7.33. % 15 5Co-1Ni-B/ Manyezit katalizörünün gözenek boyut dağılımı.

Çizelge 7.6. Manyezit ve manyezit destekli katalizörlere ait yüzey alanı ve gözenek karakteristikleri

Örnek	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	Ortalama gözenek çapı (Å)	Toplam gözenek hacmi ($V_{mikro}+V_{mezo}$) (cm^3/g)
Manyezit	23,12	0,0065	71,35	0,0429
% 15 Co-B / Manyezit	23,46	0,00755	74,55	0,0437
% 15 Ni-B / Manyezit	26,32	0,0104	74,68	0,0498
% 15 5:1 Co-Ni-B / Manyezit t	22,60	0,00718	131,6	0,0743

% 15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün azot adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi BDDT sınıflandırmasında IV. Tip histerisis vermesi yanı sıra, izotermin düşük P / P_0 aralığında belirgin bir dönüm noktası göstermemesi sebebiyle III. ve V. tipe de benzerlik göstermektedir. Bu tip izoterm davranışına; genellikle tek tabaka adsorpsiyon kapasitesine çok düşük bağlı basınç değerlerinde ulaşıldığı ve adsorplanan gazın boşalmasının önce mezo gözeneklerde sonra mikro gözeneklerde olduğu durumlarda karşılaşılmaktadır (Mercan, 2012). Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesine çok düşük bağlı basınçlarda ulaşılmasının nedeni; iki metal ile katalizör sentezinde, destek maddesinin bir metale / gaza karşı daha yüksek adsorban özellik gösteriyor olma ihtimali sebebiyle yüzeyin kısa sürede ilk önce o madde ile kaplanması ve adsorpsiyonun bu şekilde engellenmesi olabilir.

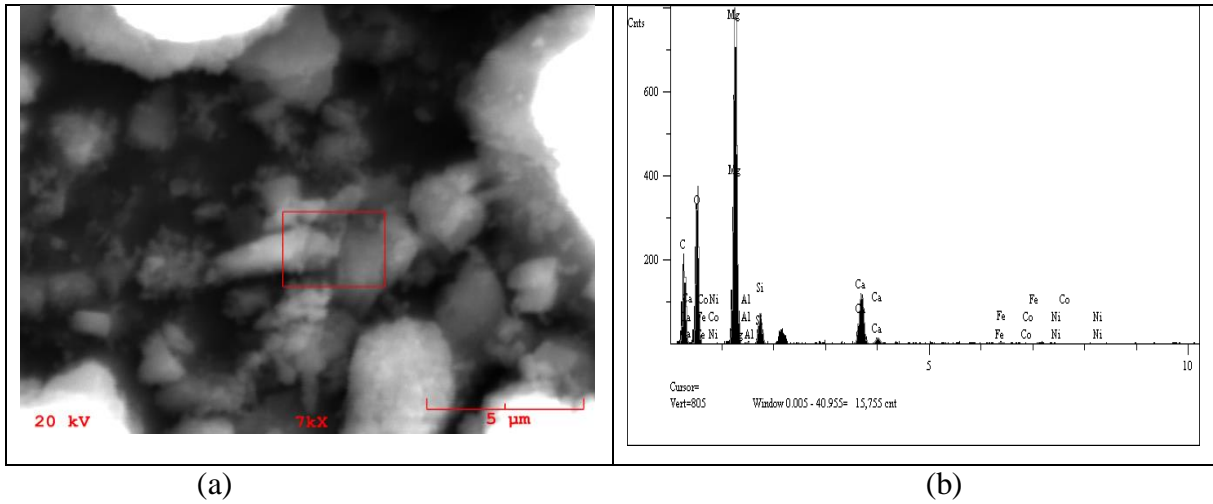
% 15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek çapı değerleri Şekil 7.33'te ve Çizelge 7.6' da verilmiştir. Ortalama gözenek çapı 131,6 Å olarak belirlenmiştir. BET yüzey alanının manyezit ve diğer katalizörlere göre daha düşük çıkması, ortalama gözenek çapı yüksek olan yapının gözlenmesiyle ilgilidir. Oluşan mikro gözenek hacmi de %15 Co-B / Manyezit ve %15 Ni-B / Manyezit katalizörüne göre daha düşüktür.

Manyezit destek maddesi ile sentezlenmiş olan Co, Ni ve Co-Ni metalli katalizörlerin gözenek boyut dağılımı birbirlerine çok benzerlik göstermektedir (Şekil 7.29, Şekil 7.31, Şekil 7.33). Her üç katalizör için de iki noktada boyut yoğunluğu görülmektedir. Gözenek boyut dağılımı incelendiğinde, mikro ve mezo gözeneklerden oluşan toplam gözenek hacmine göre mezo gözenek dağılım yüzdesinin daha yüksek olduğu görülmektedir (%83, %79, %90). En

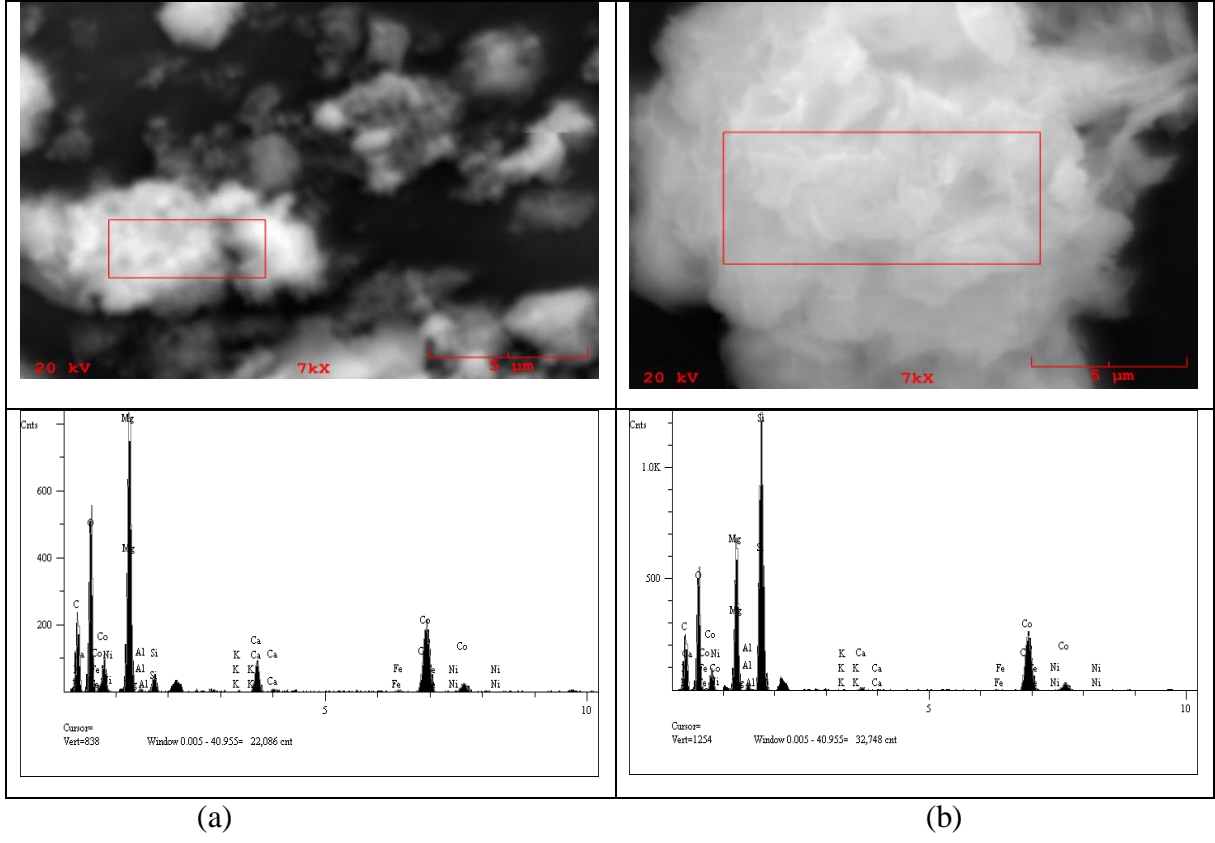
yüksek dağılım 23 - 26 Å aralığındadır. Ortalama gözenek çapının küçük olmasının katalitik aktiviteyi olumlu etkilediği öngörülmektedir.

7.1.3.5. Manyezit destekli katalizörlerin SEM-EDS sonuçları

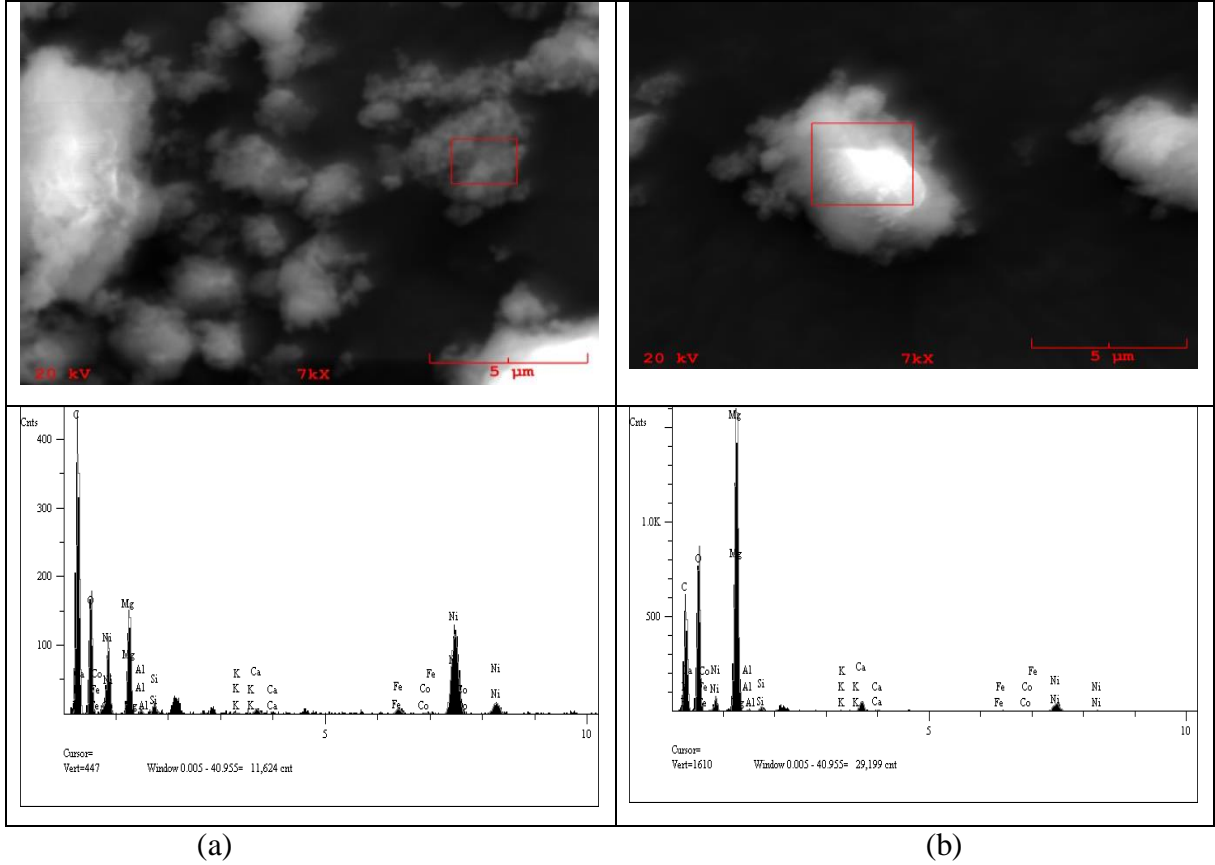
Sentezlenen katalizörlerin gözenek yapıları, sıcaklık ve tepkime etkisiyle yapı değişimleri ve seçilen yüzeydeki bileşimi belirlemek üzere taramalı elektron mikroskopu analizleri yapılmıştır. Görüntülerde katalizörlerin tepkime öncesinde ve sonrasında yapılarındaki homojenliğin hangi ölçüde etkilendiği karşılaştırılmıştır. Şekil 7.34 - 7.37'de SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları verilmiştir.



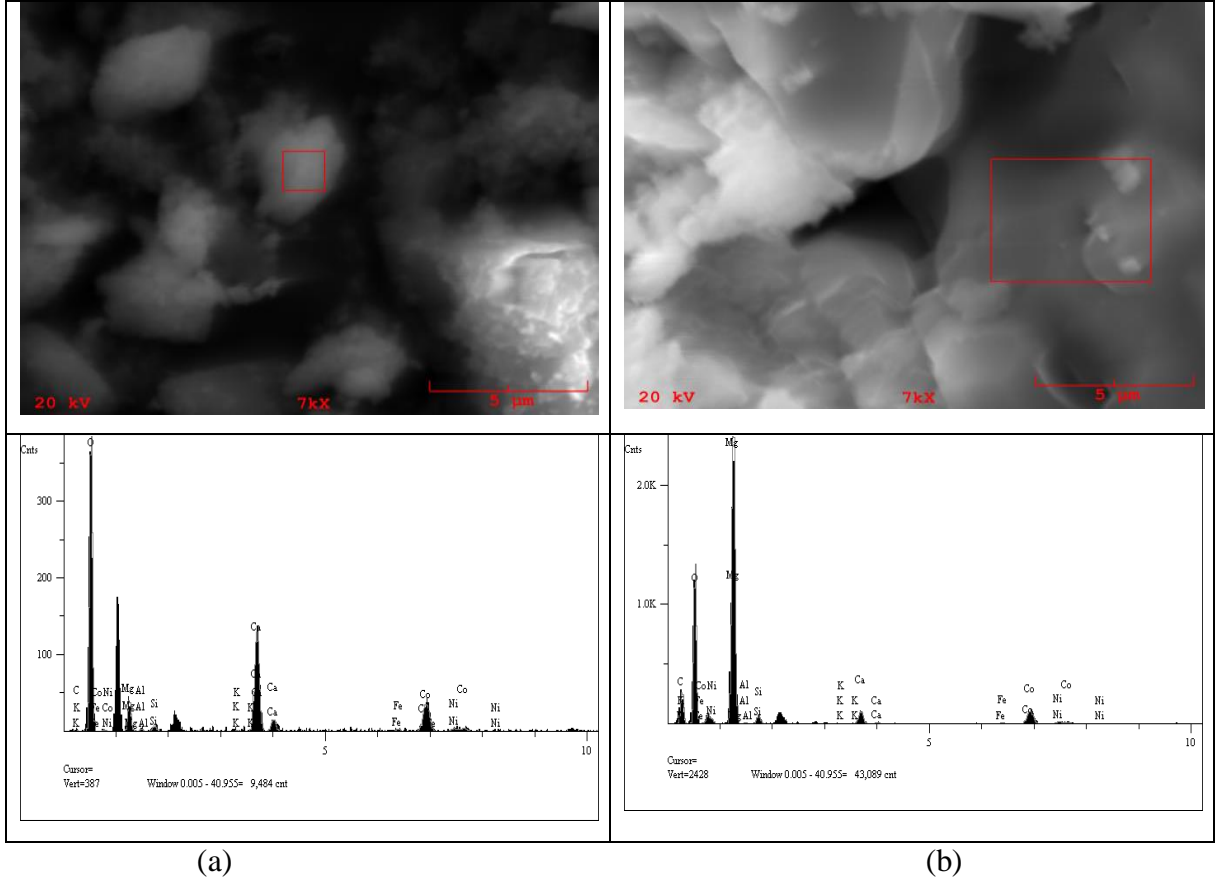
Şekil 7.34. Manyezite ait a) SEM görüntüleri ve b) EDS analizi (7000X büyütme).



Şekil 7.35. %15 Co-B / Manyezit katalizörüne ait SEM görüntüleri ve EDS analizi a) hidroliz öncesi b) hidroliz sonrası (7000X büyütme).



Şekil 7.36. %15 Ni-B / Manyezit katalizörüne ait SEM görüntüleri ve EDS analizi a) hidroliz öncesi b) hidroliz sonrası (7000X büyütme).

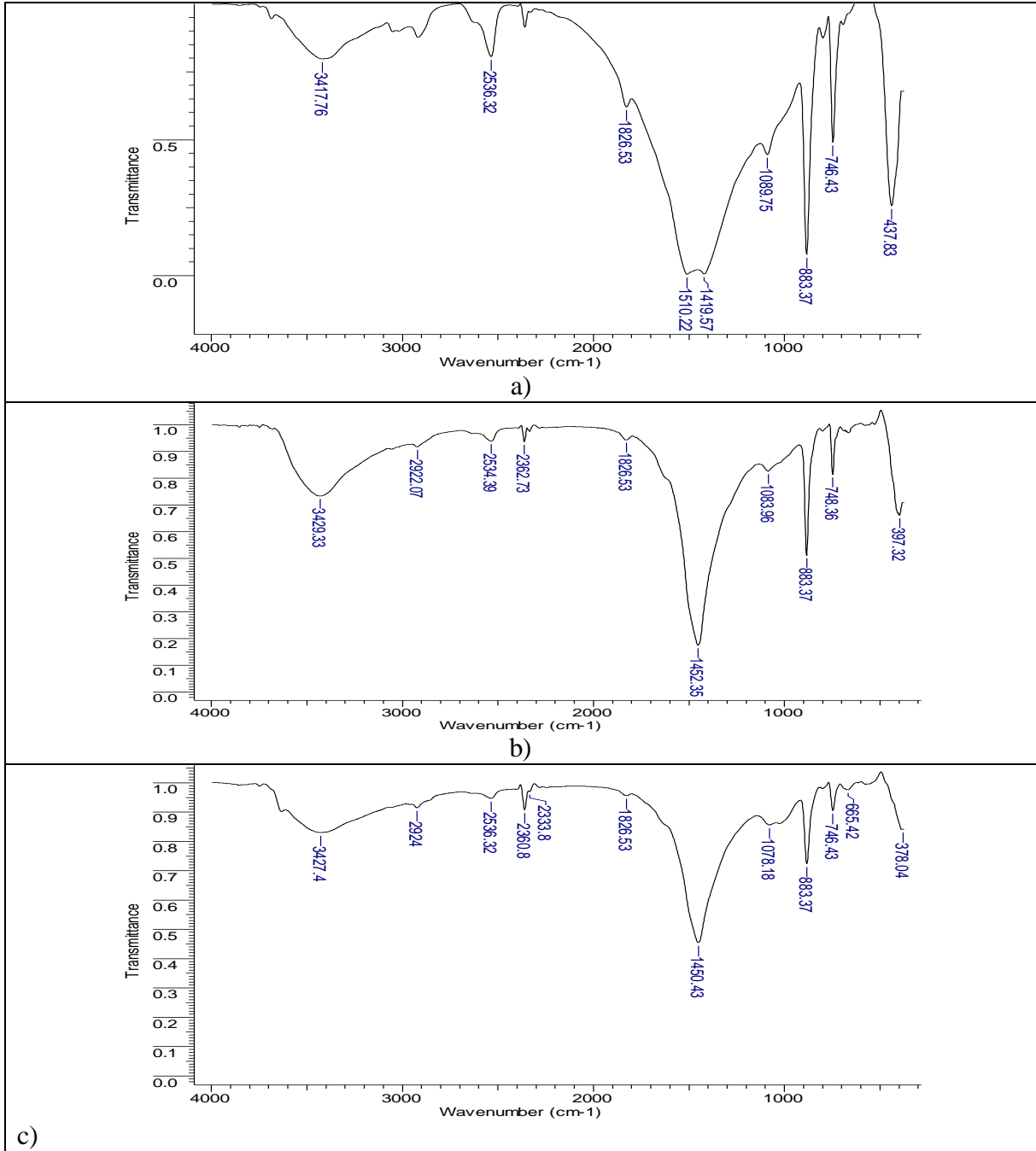


Şekil 7.37. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörüne ait SEM görüntüleri ve EDS analizi a) hidroliz öncesi b) hidroliz sonrası (7000X büyütme).

%15 Co-B / Manyezit, %15 Ni-B / Manyezit, %15 5Co-1Ni-B/Manyezit katalizörlerine ait SEM görüntülerinde, metal-destek maddesi etkileşimlerine bağlı olarak farklı görünümde tanecik görüntülerine sahip oldukları ve hidroliz tepkimesi sonrasında tanecik yığılmalarıyla taneciklerde farklılaşma gözlenmiştir. EDS analizlerinde, hidroliz sonrasında %15 Co-B / Manyezit katalizöründe Co şiddeti hidroliz öncesi ile yakın gözlenmekte, %15 Ni-B / Manyezit katalizöründe Ni şiddetinde yüksek miktarda azalma görülmektedir. %15 Ni-B / Manyezit katalizöründeki Ni şiddetinde azalmaya benzer şekilde, 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizöründe Co ve Ni pik şiddetlerinde azalma görülmektedir. Bu katalizör için Co seviyesinin hidroliz sonrasında %15 Co-B / Manyezit katalizöründeki kadar iyi korunamamasının sebebi, nikel ile birlikte yükleme yapılırken bağlanmaların daha zayıf olmasından veya destek katısındaki adsorpsiyon merkezlerinin yükleme esnasında Co metalinin bağlanma önceliğinin olması olasılığından kaynaklanabilir.

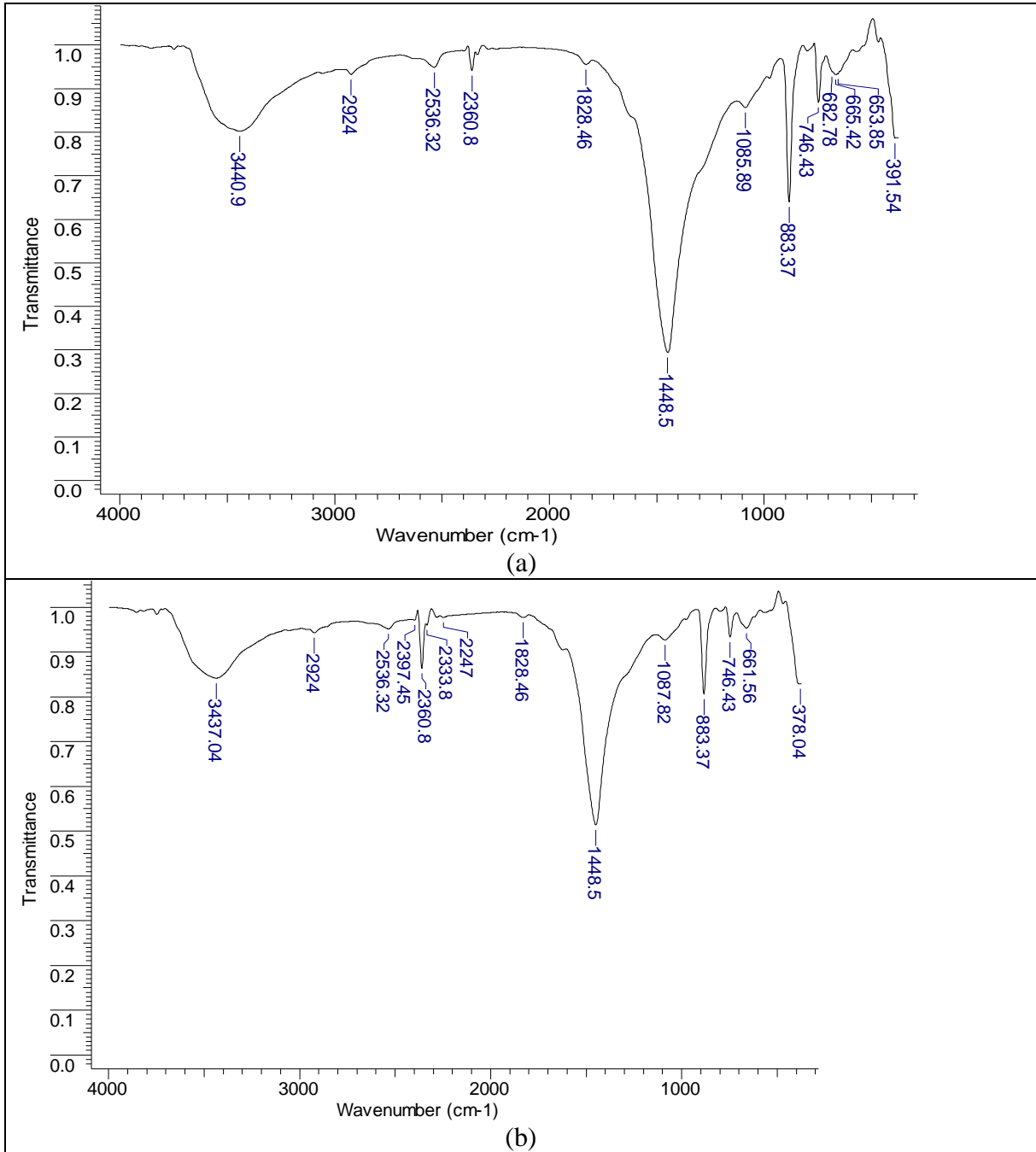
7.1.3.6. Manyezit destekli katalizörlerin FTIR sonuçları

Manyezit ve sentezlenen manyezit destekli katalizörlerin FTIR spektrumları Şekil 7.38 - 7.40'ta verilmiştir.



Şekil 7.38 FTIR spektrumu: a) Manyezit b) %15 Co-B/Manyezitin hidroliz öncesi c) hidroliz sonrası.

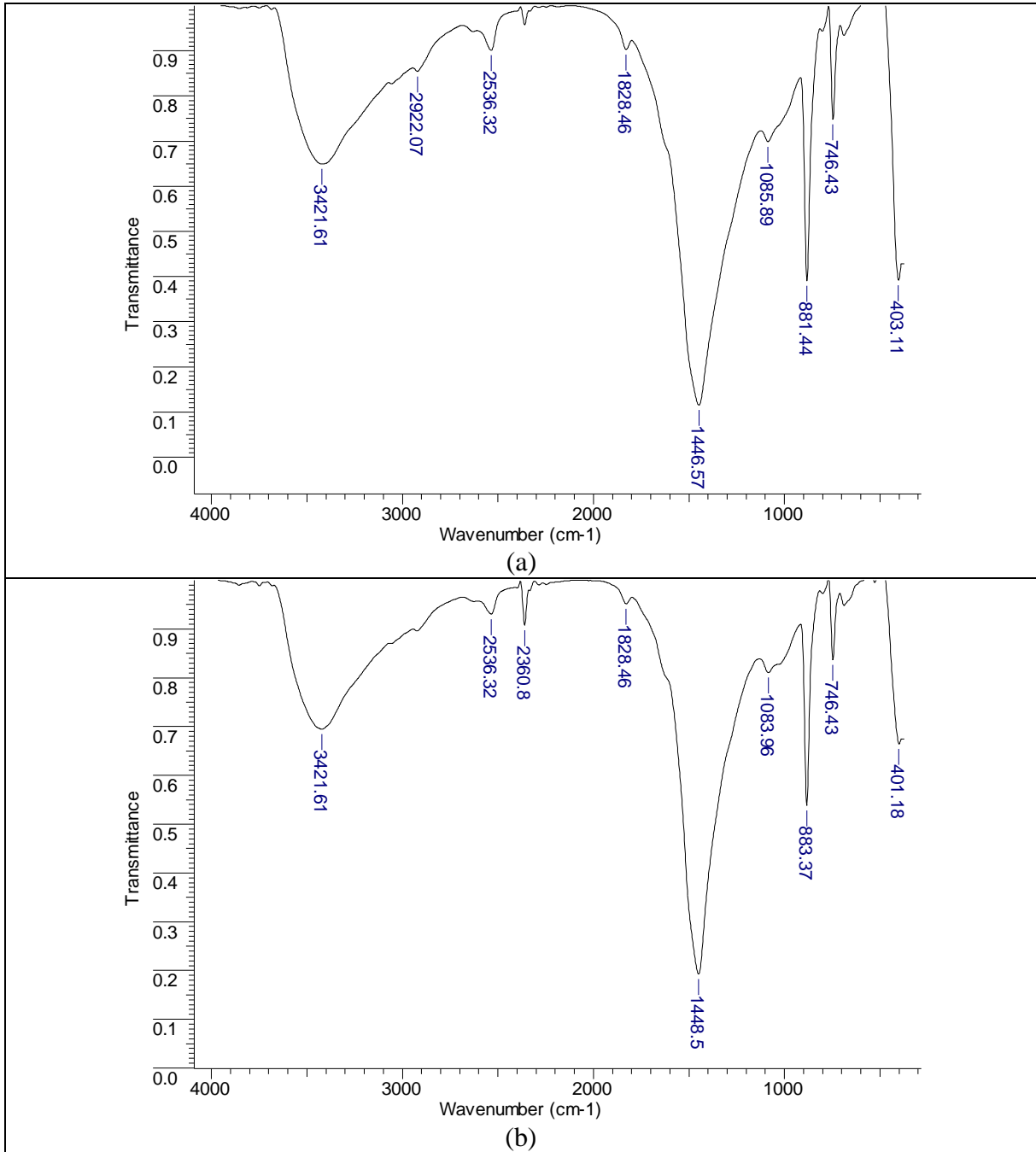
Şekil 7.38’de görülen manyezit ve Co yüklenmiş manyezit destekli katalizöre ait FTIR spektrumları incelendiğinde metal - destek maddesinin etkileşimine bağlı olarak ve hidroliz esnasında oluşan tepkimelerle ilişkili olarak bazı pik pozisyonlarında yeni oluşumlar ve kaymalar gözlenmiştir. Manyezitte 3417 cm^{-1} ’de gözlenen -OH gerilimine ait pik, %15 Co-B / Manyezit katalizöründe 3429 cm^{-1} ’e ve katalizörün hidroliz tepkimesinde kullanımı sonrası $3427,4\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymıştır. 2900 cm^{-1} - 2300 cm^{-1} aralığında Co ile ilgili farklı adsorpsiyon pikleri elde edilmiştir. Manyezitin yapısında düşük oranda bulunan Co varlığı yalnızca 2536 cm^{-1} ’de görülürken, Co yüklemesi yapılmamasıyla 2922 ve 2362 cm^{-1} ’de yeni pikler de görülmektedir. Manyezitte 2536 cm^{-1} ’de görülen kristal formdaki Co ile ilgili pik (Liu, 2006) 2534 cm^{-1} ’ye kaymıştır. 2922 ve 2362 cm^{-1} ’de görülen CoO yapıları hidroliz sonrasında 2924 ve $2360,8\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmektedir. Diğer pikler, manyezit yapısındaki karbonat gerilmeleri ile ilgili olup, hidroliz öncesi ve sonrası bazı kaymalar olmuştur. Ancak, $665,5\text{ cm}^{-1}$ ’de hidroliz öncesinde ve sonrasında görülen yeni pik, B-O titreşimini göstermektedir (Manna vd., 2014).



Şekil 7.39 % 15 Ni-B/Manyezitin FTIR spekturumu a) hidroliz öncesi b) hidroliz sonrası

% 15 Ni-B/Manyezit katalizörünün hidroliz öncesi ve hidroliz sonrasında elde edilen spektrumları incelendiğinde (Şekil 7.39), hidroliz öncesinde 3440 cm^{-1} ' de görülen O-H titreşim piki 3437 cm^{-1} 'ye kaymıştır. Co ile ilişkili farklı absorpsiyon pikleri elde edilmiştir. Hidroliz öncesinde 2924 cm^{-1} , 2536 cm^{-1} ve 2360 cm^{-1} ' de görülen Co' a ait pikler, hidroliz sonrasında da aynı dalga sayılarında bulunmaktadır. 2397 cm^{-1} , 2333 cm^{-1} ve 2247 cm^{-1} ' deki yeni Co pikleri, hidroliz tepkimesinin yeni Co fazlarının oluşumuna veya kristal yapıdan amorf yapıya

dönüşümüne neden olduğunu göstermektedir. 2247-2924 cm^{-1} dalga sayısı aralığında CoO kristal fazındaki Co^{2+} iyonları ve amorf fazda yer alan Co^{nt} türleri ile ilgili adsorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Benzer sonuçlar Khodakov ve arkadaşları (1997) tarafından yapılan çalışmada da görülmektedir. Hidroliz öncesi 653 cm^{-1} , 665 cm^{-1} ve 682 cm^{-1} pikleri B-O titreşimini göstermektedir (Manna vd., 2014). Hidroliz sonrası bu pikler kaybolarak, 661 cm^{-1} 'de B-O titreşim piki görülmektedir.

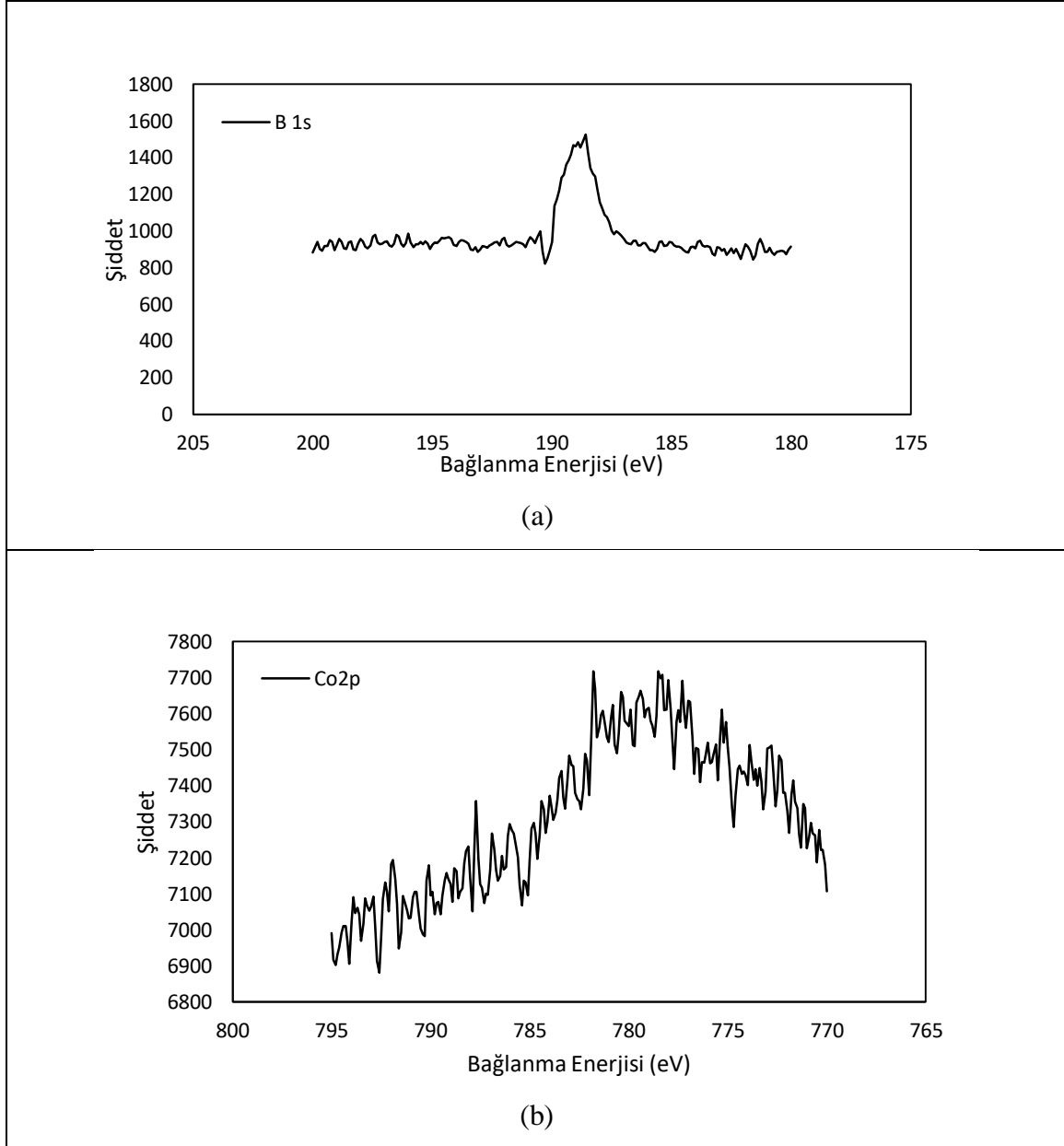


Şekil 7.40 %15 5Co-1Ni / Manyezitin FTIR spekturumu: a) hidroliz öncesi b)hidroliz sonrası.

% 15 5Co-1Ni-B / Manyezitin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.40) piklerde kaymalar haricinde hidroliz sonrasında yeni oluşumlar veya kaybolan yapıların olmadığı görülmektedir. Hidroliz öncesinde ve sonrasında 3421 cm^{-1} 'deki O-H geriliminde herhangi bir kayma görülmemektedir. 2536 cm^{-1} ' de, hem hidroliz öncesi hem de hidroliz sonrasında Co pikleri görülmektedir. Hidroliz öncesinde 2922 cm^{-1} ' de görülen Co ile ilgili pik, hidroliz sonrası kaybolarak 2360 cm^{-1} ' de CoO'e ait pik oluşmuştur. 1085 cm^{-1} ve 1083 cm^{-1} ' deki pikler B-O-H ve B-O gerilimlerini göstermektedir (Manna vd., 2014) . Hidroliz öncesi ve sonrasına ait spektrumlarda, 883 cm^{-1} , 881 cm^{-1} ' ve 746 cm^{-1} ' de B-O titreşimi gösteren (Chen vd., 2017) piklerde net bir değişim olmamıştır.

7.1.3.7. Manyezit destekli katalizörlerin XPS sonuçları

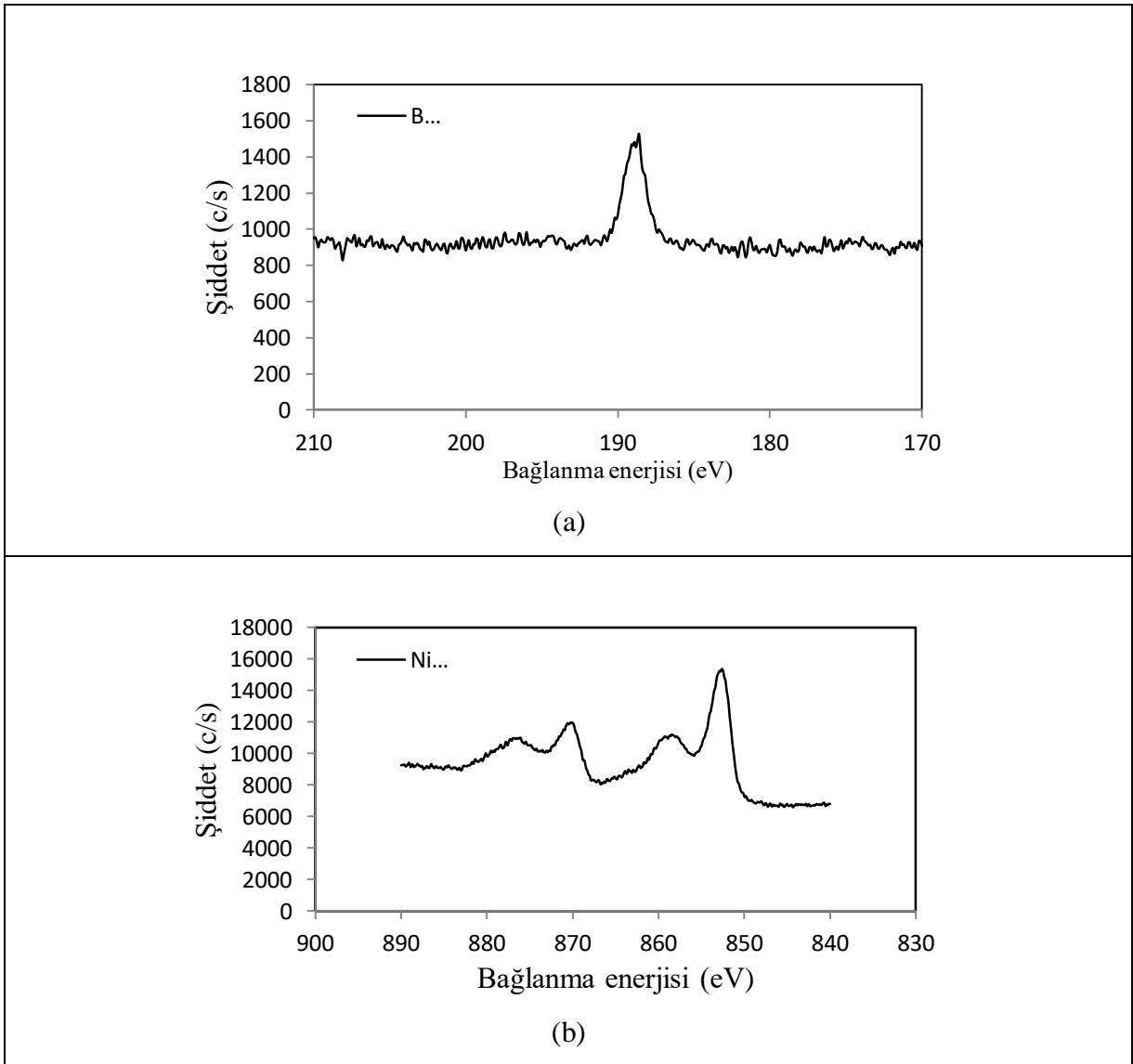
X - ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) katalizörlerin aktivitesinde rol oynayan yüzey bileşimlerinin ve yüzeydeki atomlar arası elektron etkileşimlerinin belirlenmesi için yapılmıştır. Katalizörlerin yapısında bulunan Co, Ni, B bileşenlerinin yükseltgenmiş halleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ile X - ışını kırınım deseni analiz sonuçları ile ilişkilendirilerek, istenen faz yapısına ulaşıp ulaşılmadığı kontrol edilmiştir. Manyezit destekli katalizörlere ait XPS sonuçları Şekil 7.41 – 7.43'te ve Çizelge 7.7'de verilmiştir.



Şekil 7.41. % 15 Co-B/Manyezit katalizörünün XPS spektrum sonuçları a) B 1s ve b) Co2p.

Şekil 7.41’de % 15 Co-B/Manyezit katalizörünün B 1s piklerinin bağlanma enerjisi 188,6 eV’ de ve Co2p^{3/2} piklerine ait bağlanma enerjisi 778,4 eV ve 781,7 eV değerlerinde belirlenmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalarda, B 1s piklerine ait bağlanma enerjisi 188,2 eV olarak bulunmuştur. Saf elementel bora ait bağlanma enerjisinin 187,1 eV olduğu ve katalizörün yapısında borun elementel ve yükseltgenmiş şekilde olabileceği ayrıca, 1 eV’ lik pozitif kaymanın Co veya Ni atomlarının 3d seviyesindeki boş orbitaline geçmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Fernandes, 2009). Aynı çalışmada, bor metalinin varlığının diğer metallerin yükseltgenmesini azalttığı sonucu çıkarılmıştır. Literatürde Balıkçı (2007) tarafından çalışmada

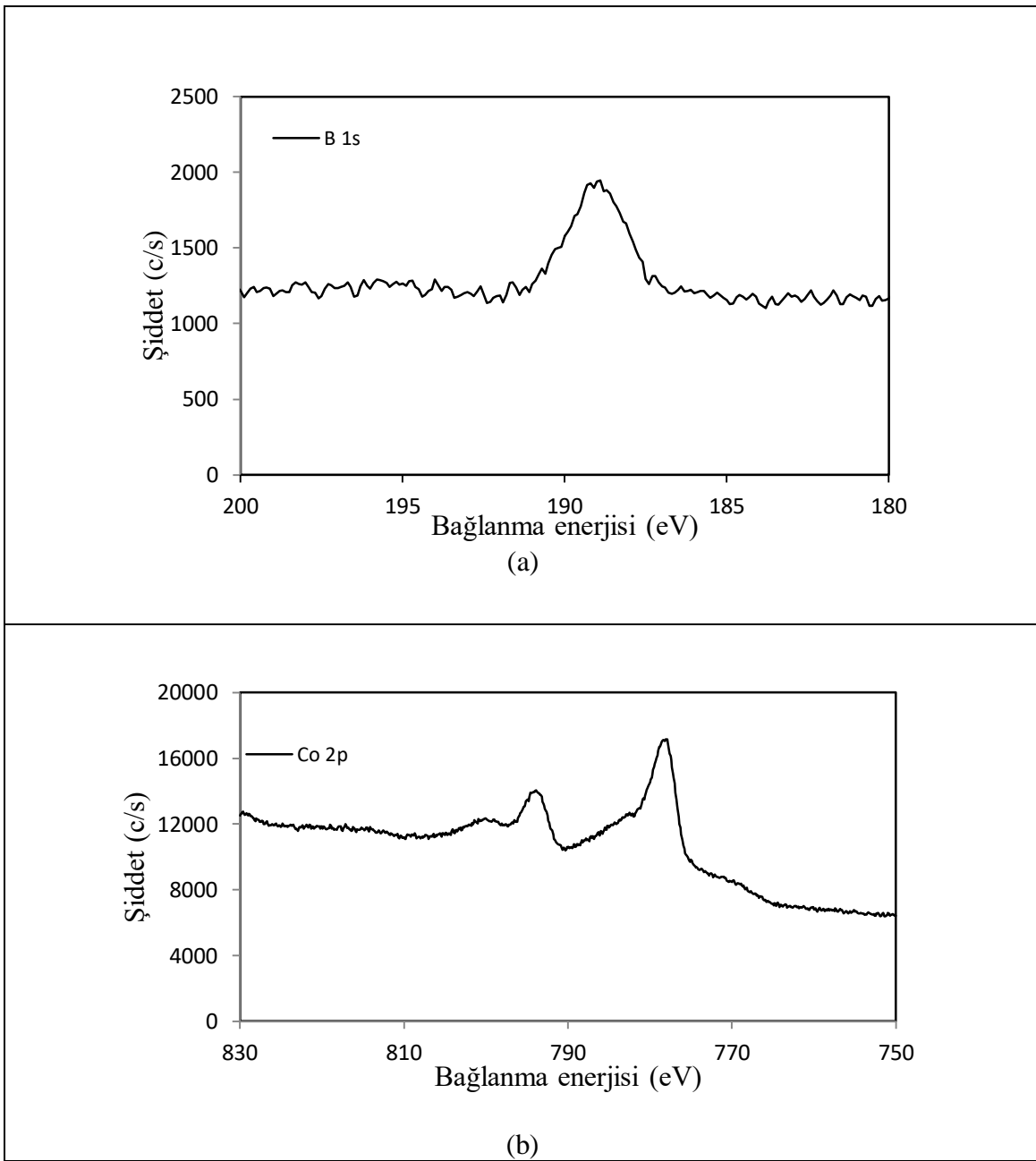
780 eV ve 781 eV' de, Fernandes ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada 778,4 eV ve 781,9 eV' de ve Mercan (2012) tarafından yapılan çalışmada 778,6 eV 'de aynı pikler gözlenmiştir. Kobalta ait gözlenen bu bağlanma enerjilerinden, metalin hem metalik hem de oksit yapıda olduğu ve Co(OH)_2 yapılarının da katalizörün hazırlanması esnasında NaBH_4 ile yapılan indirgemedi kaynaklandığı belirtilmiştir (Fernandes vd., 2009). Richter ve arkadaşları (2004), tarafından yapılan çalışmaya göre de kobalt Co_3O_4 bileşiminde bulunmaktadır. %15 Co-B/Manyezit katalizörü sentezinde, nikel metali yüklenmemesine rağmen, Ni2p'nin bağlanma enerjisi 852,5 eV' de gözlenmiştir. Bu, manyezitin XRF sonuçlarında mineralin yapısında % 0,33 oranında bulunan Ni değerinden kaynaklanmakta ve bu değer 852,8 eV ile Fernandes ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışma ile uyum göstermektedir.



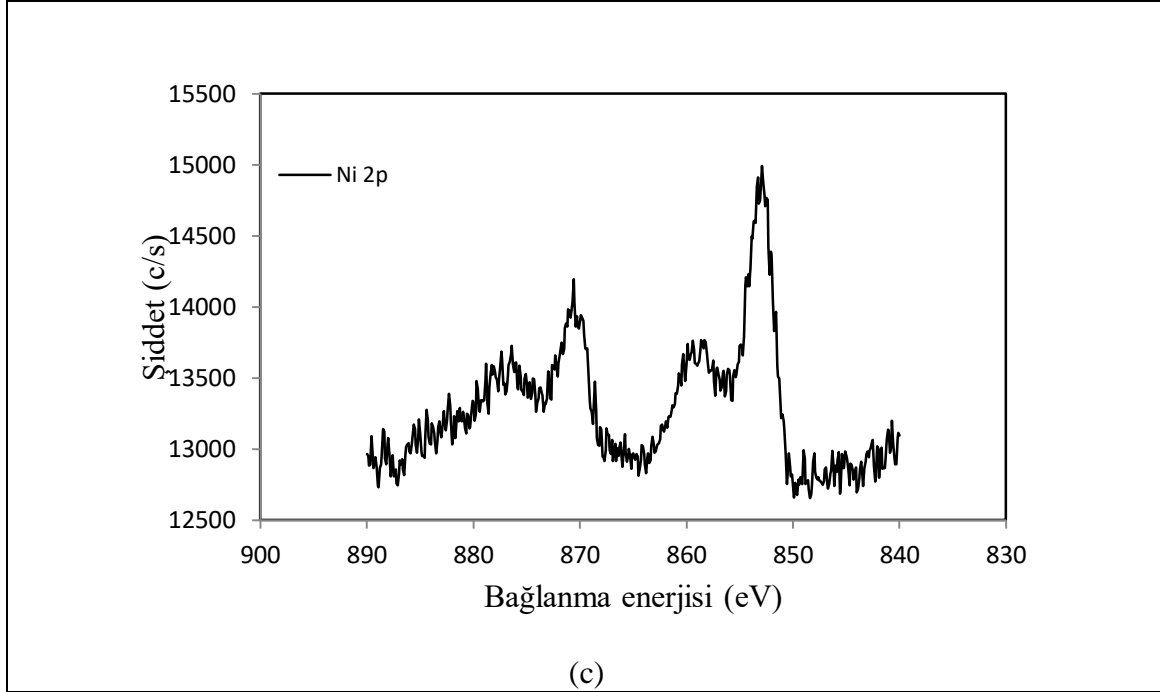
Şekil 7.42. %15 Ni-B /Manyezit katalizörünün XPS spektrum sonuçları a) B 1s ve b) Ni2p.

Şekil 7.42’de Ni yüklü sepiolit destekli katalizöre ait XPS spektrumunda, nikelin Ni2p1/2 ve Ni2p3/2 bağlanma enerjileri sırasıyla 870, 3 eV ve 852,6 eV’ de ve B1s bağlanma enerjisi de 188,6 eV’de görülmektedir (Çizelge 7.7).

%15 5Co-1Ni-B/Manyezit katalizörünün B1s, Co2p ve Ni2p XPS spektrum sonuçları Şekil 7.43’te verilmiştir.



Şekil 7.43. %15 5Co-1Ni-B/Manyezit katalizörünün XPS spektrum sonuçları.a) B1s b) Co2p ve c) Ni2p



Şekil 7.43. % 15 5Co-1Ni-B/Manyezit katalizörünün XPS spektrum sonuçları a) B1s, b) Co2p ve c) Ni2p (devamı).

Şekil 7.43'te verilen XPS spektrumu incelendiğinde, kobalt ve nikelin birlikte yükleme yapıldığı manyezit destekli katalizörde istenen oranda metalin tutunmasının gerçekleştiği, indirgemede kullanılan NaBH_4 ' den gelen bor miktarının nikel ve kobalta göre kalitatif olarak oldukça düşük olduğu görülmektedir. Kobalt için 777,9 eV ve 793,9 eV, nikel metali için 852,4 eV ve 870,6 eV ve bor için 188,9 eV bağlanma enerji değerleri görülmektedir.

Çizelge 7.7. Farklı katalizörlerde kobalt, nikel ve borun XPS analizinden elde edilen bağlanma enerjileri (eV)

Katalizör	Co2p	Ni2p	B1s
% 15 Co-B/Manyezit	778,4 - 781,7	-	188,6
% 15 Ni-B/Manyezit	-	852,6 - 870,3	188,6
% 15 5Co-1Ni-B / Manyezit	777,9 - 793,9	852,4 - 870,6	188,9

Çizelge 7.7 incelendiğinde, bazı katalizörlerde XPS pikleri aynı noktalarda görülürken yüklenen metal çeşidine göre farklı bağlanma enerji değerleri elde edilmiştir. Katalizörlerin karışık oksit ve metalik yapılarının bağlanma enerji değerleri, önceki yapılan çalışmalarda

bulunan değerler ile uyumlu bulunmuştur. Bazı piklerdeki yaklaşık +1eV sapmalar, malzemenin tek oksit ya da metalik fazda olmayıp farklı metaloksit fazları içermesinden kaynaklanmaktadır. Farklı metal yapılarının varlığı XRD sonuçlarında da görülmektedir.

Kobaltın Co-Ni-B/Manyezit katalizöründe bağlanma enerjisi 777,9 eV olarak Co-B/Manyezit katalizöründeki 778,4 eV değerinden daha düşük olduğu ve benzer şekilde nikelin Ni-Co-B/manyezit katalizöründeki bağlanma enerjisi 852,4 eV Ni-B/Manyezit 852,6 eV katalizörüne göre daha düşüktür. Bu durum Co-Ni-B katalizöründe elektron konfigürasyonunun Co-B ve Ni-B katalizörüne göre daha kolay değişim gösterdiği sonucunu vermektedir (Fernandes, 2009; Li,2004).

Literatür bilgileri ile karşılaştırıldığında benzer olarak kobalta ait $Co2p^{3/2}$ pik şiddetleri daha fazla yoğunluk göstermiştir ve bu durumdan kobaltın +3 değerlikte olduğu ve Co_3O_4 oranının diğer oksitlere göre daha fazla olduğu sonucu çıkarılmıştır (Weaver,2004). $Ni 2p^{1/2}$ ve $Ni 2p^{3/2}$ pikleri ise 852,6 – 870,3 ve 852,4-870,6 eV bağlanma enerjisi değerlerinde elde edilmiştir. Bu sonuçlar literatürde yer alan çalışmalar ile desteklendiğinde Ni' in +2 yükseltgenme basamağında NiO yapısında olduğu belirlenmiştir. XPS çalışmasından elde edilen sonuçlar katalizörlerin XRD sonuçları ile uyumludur.

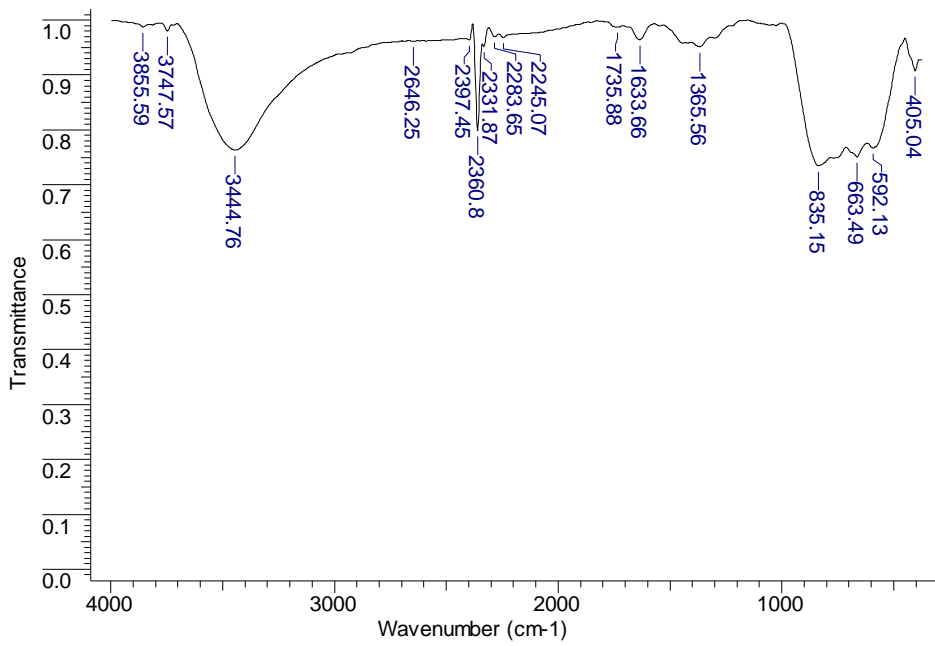
7.1.4. $\gamma-Al_2O_3$ destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Ticari destek maddesi olan $\gamma-Al_2O_3$, sepiolit ve manyezitle sentezlenen katalizörlerin aktivitelerini ve kararlılıklarını kıyaslama amacıyla kullanılmıştır. $\gamma-Al_2O_3$ destekli Co-B/ $\gamma-Al_2O_3$ katalizörünün karakterizasyon çalışmalarında XRF, FTIR ve XPS analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.8 ve Şekil 7.44 ve Şekil 7.45' te verilmiştir.

Çizelge 7.8. %15 Co-B/ $\gamma-Al_2O_3$ katalizörünün kimyasal bileşimi

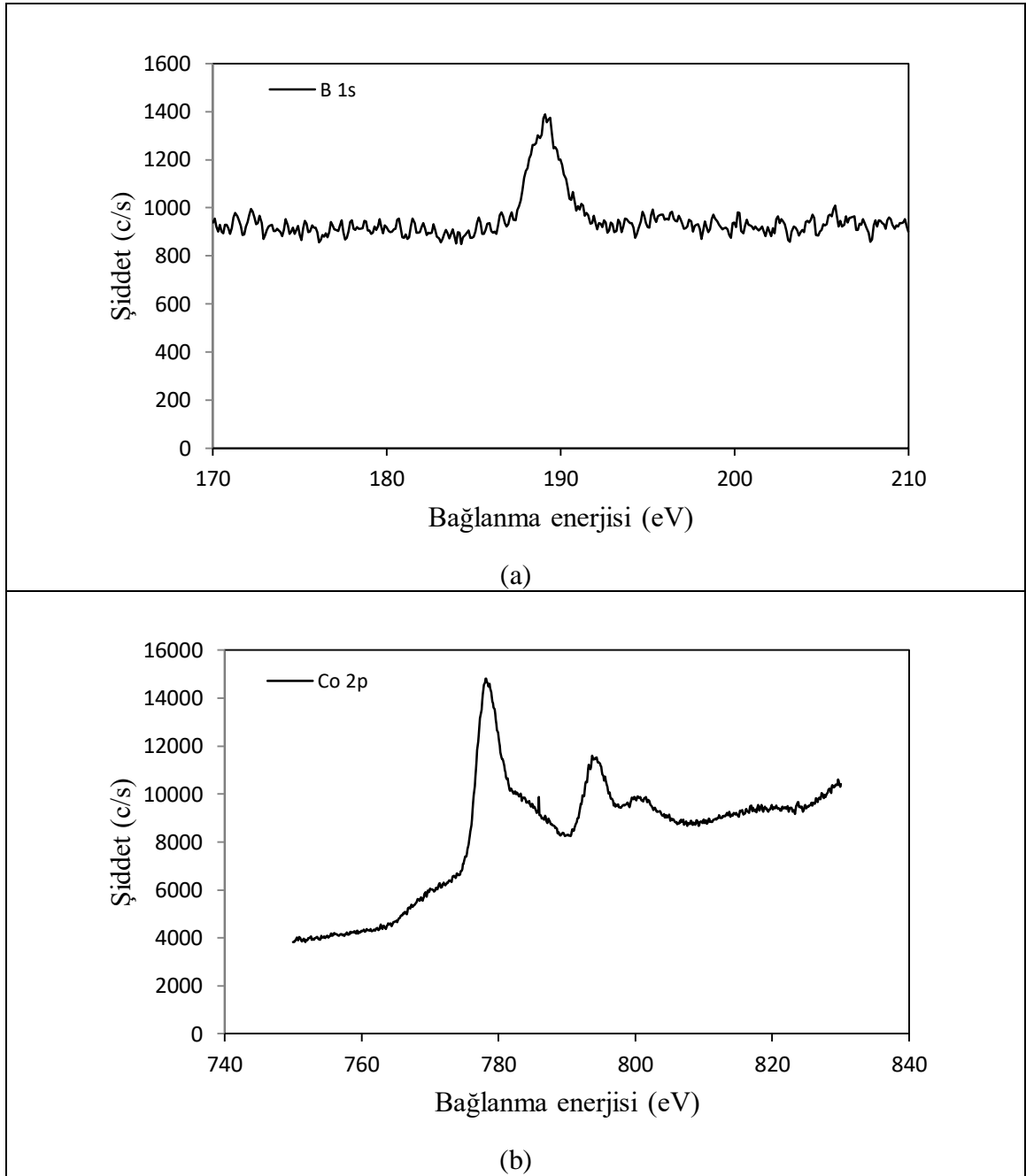
Ağırlıkça (%)	Co_3O_4	NiO	SiO_2	Cl	SO_3	Al_2O_3	Na_2O	CuO	ZnO	CaO	Fe_2O_3	K.K.
Hidroлиз öncesi	16,114	0,052	0,250	0,138	0,036	67,643		0,045	0,019	0,028	0,066	15,610
Hidroлиз sonrası	15,213	0,052	0,253		0,060	64,357	2,057	0,024	0,017	0,035		17,931

Çizelge 7.8’de görüldüğü gibi Co içeriği yükleme esnasında hedeflenen değere ulaşmıştır ve hidroliz sonrasında %5 azalmıştır. Al₂O₃ içeriği %67,64’ten %64,36’ya düşmüştür. Ancak bu azalmaya, kızdırma kaybındaki değişim sebep olduğu için Al₂O₃ içeriğinin korunduğu söylenebilir. Dolayısıyla, destek maddesi tepkime ortamında inerttir. Tepkime öncesinde katalizör yapısında Na₂O olmamasına rağmen NaBH₄’ün hidrolizi sonrasında kimyasal bileşiminde Na₂O bulunduğu görülmektedir. Bu durum hidroliz tepkimesinin yan ürünü olan sodyum metaborat bileşiğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.44. % 15 Co-B/γ-Al₂O₃ katalizörünün FTIR spektrumu.

Co-B / γ-Al₂O₃ katalizörünün FTIR spektrumuna göre (Şekil 7.44), 3855 cm⁻¹ ve 3747 cm⁻¹ de -OH gerilimi ve 2245 cm⁻¹ - 2646 cm⁻¹ aralığında Co ile ilgili farklı pikler elde edilmiştir. 663,49 cm⁻¹ ve 592,13 cm⁻¹’de B-O titreşim piki mevcuttur.



Şekil 7.45. %15 Co-B/Al₂O₃ katalizörünün a) B1s b) Co2p XPS analiz sonuçları.

%15 Co-B/Al₂O₃ katalizörünün B1s ve Co2p XPS analiz sonuçlarından Co için bağlanma enerjisi 778,2 eV ve 793,7 eV ve bor için 189,1 eV değerlerinde gözlenmektedir (Şekil 7.45). Literatürde benzer çalışmalarda (Wang vd., 2017) Co2p^{3/2}'e ait pik 777,9 eV'de, Co 2p^{1/2}'ye ait pik 793,0 eV'de de elde edilmiştir. Co2p^{3/2} ve Co 2p^{1/2}' ye ait pik şiddetleri karşılaştırıldığında, kobalta ait Co2p^{3/2} pik şiddetleri daha fazla yoğunluk göstermiştir. Bu sonuçtan, kobaltın +3 değerlikte olduğu ve Co₃O₄ oranının diğer oksitlere göre daha fazla olduğu sonucu çıkarılmıştır (Epling vd., 1996).

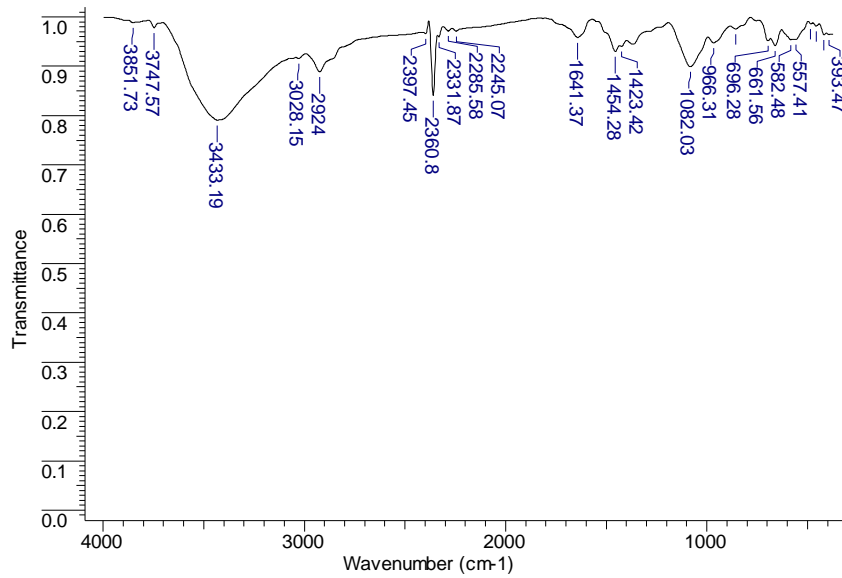
7.1.5. Diaion CRB 02 destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Ticari destek maddesi olan Diaion CRB02, sepiolit ve manyezitle sentezlenen katalizörlerin aktivitelerini ve kararlılıklarını kıyaslama amacıyla kullanılmıştır. Diaion CRB02 destekli Co-B katalizörünün karakterizasyon çalışmalarında XRF, FTIR ve XPS analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.9 ve Şekil 7.46 ve Şekil 7.47’de verilmiştir.

Çizelge 7.9. % 15 Co-B/ Diaion katalizörünün kimyasal bileşimi

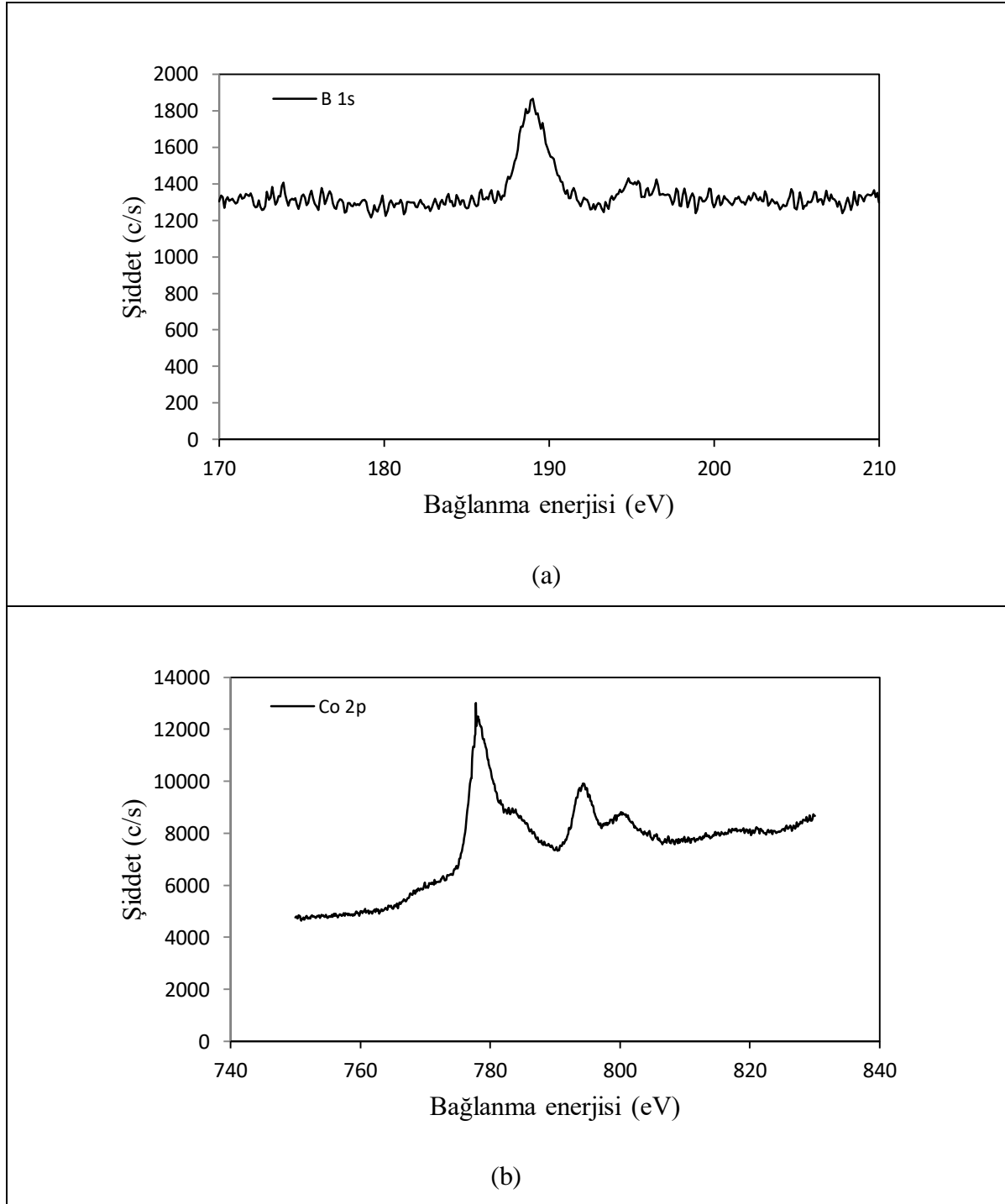
Ağırlıkça %	Co ₃ O ₄	NiO	SiO ₂	Cl	SO ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CuO	ZnO	CaO	Fe ₂ O ₃	K.K.
Hidroliz öncesi	16,108	0,061	0,103	0,624	0,033	0,433	0,788	0,039	0,021	0,036		82,114
Hidroliz sonrası	12,760	0,063	0,134	0,193	0,036	0,413	2,997			0,046	0,051	83,306

Diaion destekli katalizörlerin XRF analiz sonuçlarından, istenen yükleme oranlarının sağlandığı ancak, tepkime sonrasında Co₃O₄ içeriğinde % 25 azalma olduğu görülmektedir. Metal içeriğinde en fazla değişim gözlenen Diaion CRB02 destekli katalizörde, aktivite testlerinde de kullanım sayısının artmasıyla benzer sonuçlar görülmüştür. Bu sonuçlar katalizörlerin aktifliğinin incelendiği Bölüm 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.46 % 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörünün FTIR spekturumu.

% 15 Co-B / Diaion katalizörünün FTIR spektrumu incelendiğinde, Co ile ilişkili farklı pikler elde edilmiştir. Co ile ilgili pikler 2200 cm^{-1} - 2400 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir. 3400 cm^{-1} - 3800 cm^{-1} aralığında O-H gerilimleri görülmektedir. 300 cm^{-1} - 700 cm^{-1} ' de reçinenin doğasında var olan XRF analizinde de görülen Al_2O_3 , Na_2O , CuO , ZnO , CaO metaloksit titreşimlerine ait pikler görülmektedir.



Şekil 7.47. % 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörünün a) B1s b) Co2p XPS analiz sonuçları.

Şekil 7,47’de görüldüğü gibi kobaltın, Co-B / Diaion CRB02 katalizöründe bağlanma enerjisi 779,3 eV ve 794,5 eV olarak görülmektedir. Bu değerler kobaltın farklı formlarda katalizördeki varlığını göstermektedir. XPS spektrumları incelendiğinde, Co2p^{3/2} pik şiddetlerinin daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, kobaltın +3 değerlikte olduğu ve Co₃O₄ oranının diğer oksitlere göre daha fazla olduğu sonucu çıkarılmıştır. Bora ait bağlanma enerjisi 189,0 eV’de gözlenmiştir. Desteksiz Co-B katalizöründeki B1s değeri 189,1 eV olarak gözlenmiştir. Diaion CRB02 destek maddesinin kullanımı B’un bağlanma enerjisinde 1 eV değişime sebep olmuştur.

7.2. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında sentezlenen tüm katalizörlerle yürütülen hidroliz tepkimelerinde; dört ana parametre belirlenerek yarı-kesikli sistem çalışmalarında NaBH₄’ün hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretim miktarına, verimine ve hızına; kullanılan katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi, NaOH derişimi ve tepkime sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Ayrıca nikel ve kobalt tuzlarının ayrı ayrı destek maddelerine yüklenmeleri ve yüklenme oranlarının etkisi, her iki metalin manyezit destek maddesine birlikte yüklenmelerinin katalitik aktiviteye etkileri incelenmiştir. Her iki metalin farklı destek maddeleri ile sentezlerinden elde edilen katalizörlerle deneyler yapılarak hidrojen üretim hızı ve tekrar kullanım açısından destek maddelerinin kıyaslaması yapılmıştır.

Deneylerde Bölüm 6.4.1’de verilen test düzeneği ile hidrojen üretim miktarları ölçülmüştür. Tepkime sıcaklığının etkisinin incelendiği deney verileri kullanarak katalizörlerin aktivasyon enerjileri de hesaplanmıştır. Her bir katalizör için tekrar kullanım deneyleri ile katalizörlerin deaktive olup olmadıkları ve kararlılıkları belirlenmiştir.

7.2.1. Desteksiz Co-B katalizörü ile NaBH₄’ün katalitik hidroliz tepkimesi sonuçları

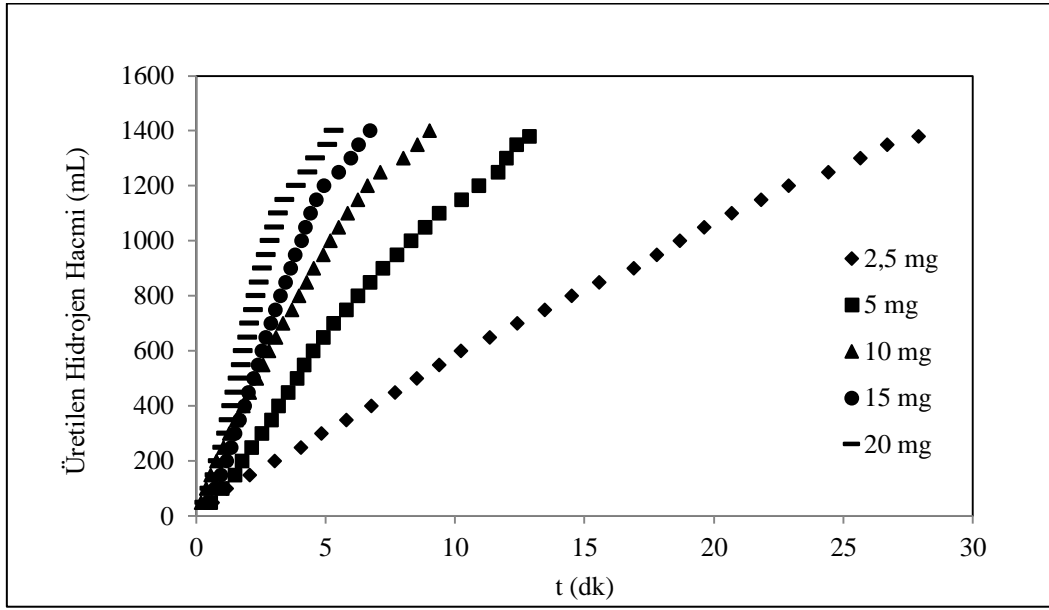
Herhangi bir destek maddesi kullanılmadan Co / B mol oranı 1:1 olarak sentezlenmiş olan Co-B katalizörü ile yapılan hidroliz deneylerine ait sonuçlar Çizelge 7.10’da ve Şekil 7.48 - 57’de verilmiştir. Sırasıyla katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi, NaOH derişimi ve tepkime sıcaklığının etkileri incelenerek uygun tepkime koşulları seçilmeye çalışılmıştır.

Çizelge 7.10. Co-B katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

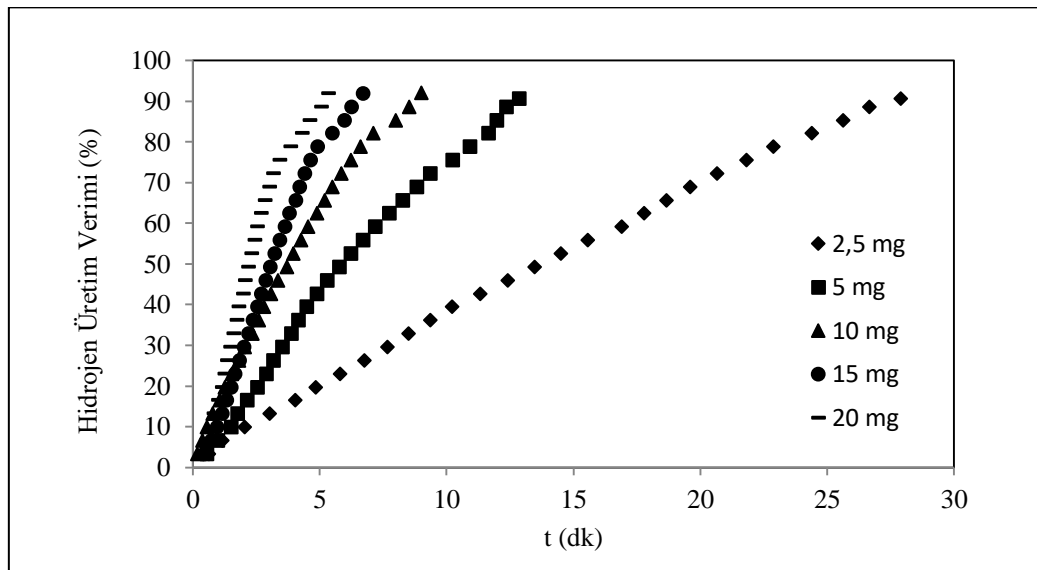
	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH₄ (M)	NaOH (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verim (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)
Katalizör Miktarının Etkisi	2,5	0,70	0,66	50	27,9	1380	90,56	19784,95
	5	0,70	0,66	50	12,87	1380	90,56	21450,78
	10	0,70	0,66	50	9,02	1401	91,93	15537,89
	15	0,70	0,66	50	6,72	1400	91,87	13895,78
	20	0,70	0,66	50	5,33	1400	91,87	13125,00
Reaktif Derişiminin Etkisi	5	0,27	0,66	50	10,18	530	86,95	10409,17
	5	0,41	0,66	50	14,03	800	87,49	11401,43
	5	0,55	0,66	50	16,8	1100	90,23	13095,24
	5	0,70	0,66	50	12,87	1380	90,56	21450,78
NaOH Derişiminin Etkisi	5	0,70	0,66	50	12,87	1380	90,56	21450,78
	5	0,70	0,79	50	18,17	1400	91,87	15412,84
	5	0,70	1,35	50	24,50	1350	85,30	10612,25
Tepkime Sıcaklığının Etkisi	5	0,70	0,66	20	75,67	1282	92,74	3388,55
	5	0,70	0,66	30	55,33	1320	92,34	4771,08
	5	0,70	0,66	40	20,30	1350	91,42	13793,10
	5	0,70	0,66	50	12,87	1380	90,56	21450,78

Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H_2 üretimine etkisi

Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H_2 üretimine etkisi 2,5 mg, 5 mg, 10 mg, 15 mg ve 20 mg katalizör miktarları kullanılarak 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH ve 50 °C'de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar elde edilen hidrojen hacmi ve tepkime verimi olarak Şekil 7.48 ve Şekil 7.49'da verilmiştir.



Şekil 7.48. Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH , 50 °C).



Şekil 7.49. Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi (0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH , 50 °C).

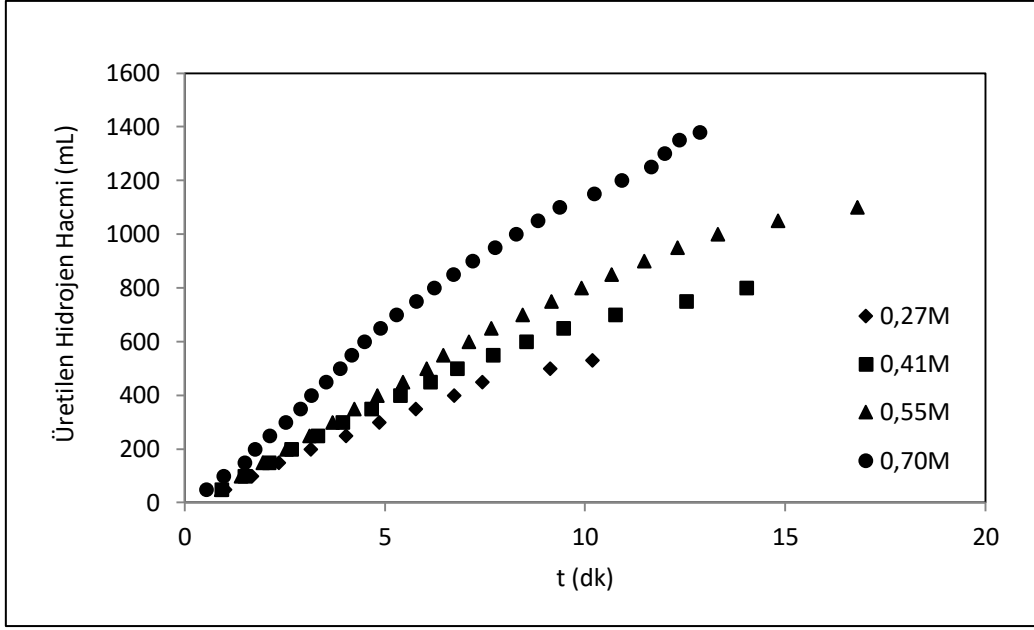
Co-B katalizöründe katalizör miktarının hidrojen üretim hız ve verimine etkisini incelemek için yapılan deneylerin sonucu incelendiğinde (Şekil 7.48 ve Şekil 7.49), katalizör miktarının 2,5 mg'dan 10 mg'a arttırılmasıyla elde edilen hidrojen hacmi 1380 mL' den 1401 mL' ye artmıştır. Katalizör miktarının 10 mg' dan daha fazla arttırılmasıyla, elde edilen hidrojen hacminde değişim olmamıştır. Bu durum, 2,5 mg'dan 10 mg'a kadar olan artışta katalizör yüzeyinde tepkimenin gerçekleştiği aktif merkezlerin artmasının katalitik aktiviteyi arttırdığını göstermektedir. Tepkimeye girecek NaBH_4 miktarı sabit olduğu için, yeterli aktif bölgeler sağlandıktan sonra katalizör miktarının 15 ve 20 mg değerlerinde olması üretilen hidrojen hacmini değiştirmemiştir.

Şekil 7.49 incelendiğinde, katalizör miktarının 2,5 mg - 20 mg değerleri arasında arttırılmasıyla, elde edilen hidrojen hacmiyle orantılı olarak 2,5 - 10 mg arasında tepkime verimi %90,56' dan %91,93'e artmış ve 10 mg katalizör kullanımı sonrasında pek değişim gözlenmemiştir.

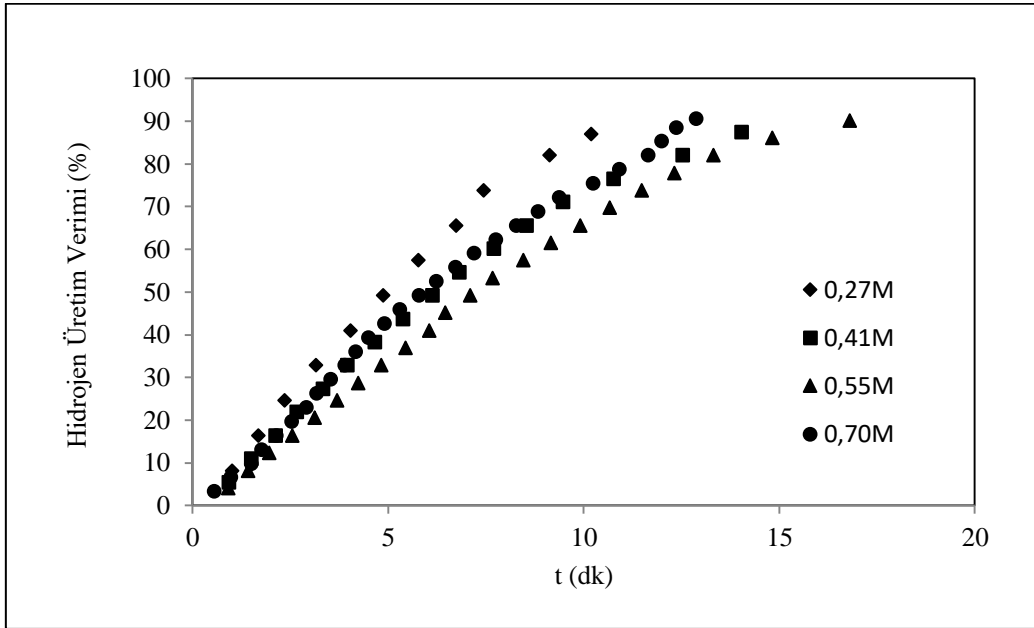
Hidroliz tepkimesinin ortalama hidrojen üretim hızı; elde edilen hidrojen hacmi, tepkimenin tamamlanma süresi ve katalizör miktarına bağlı olarak, birim katalizör başına hesaplanmıştır. 2,5 mg katalizör kullanıldığında 1380 mL hidrojen 27,9 dk'da elde edilerek ortalama hidrojen üretim hızı $19784,95 \text{ mL} / \text{g}_{\text{kat.}} \cdot \text{dk}$ olarak hesaplanan değer, katalizör miktarının artmasıyla 5 mg katalizör varlığında aynı hacmin 12,87 dk'da elde edilmesi ile $21450,78 \text{ mL} / \text{g}_{\text{kat.}} \cdot \text{dk}$ değerine ulaşmıştır. 10 mg Co-B katalizörü kullanıldığında 1401 mL hidrojen 9,02 dk' da elde edilmiştir. Katalizör miktarındaki artışla tepkime tamamlanma süresinin kısalmasına rağmen yeteri kadar hidrojen hacmi artmadığından, ortalama hidrojen üretim hızının $15537,89 \text{ mL} / \text{g}_{\text{kat.}} \cdot \text{dk}$ değerine düştüğü görülmüştür. Katalizör miktarının 15 mg ve 20 mg'a arttırılmasıyla, sırasıyla tepkimeler 6,72 dk ve 5,33 dk'da tamamlanarak tepkime hızları $13895,78 \text{ mL} / \text{g}_{\text{kat.}} \cdot \text{dk}$ ve $13125 \text{ mL} / \text{g}_{\text{kat.}} \cdot \text{dk}$ değerlerinde olmuştur (Çizelge 7.10).

Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaBH_4 derişiminin H_2 üretimine etkisi

Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaBH_4 derişiminin H_2 üretimine etkisi 0,27 M, 0,41 M, 0,55 M ve 0,70 M NaBH_4 derişimlerinde; 5 mg katalizör, 0,66 M NaOH derişiminde ve 50°C ' de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar hidrojen hacmi ve tepkime verimi olarak Şekil 7.50 ve Şekil 7.51'de verilmiştir.



Şekil 7.50. Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH_4 başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (5 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).



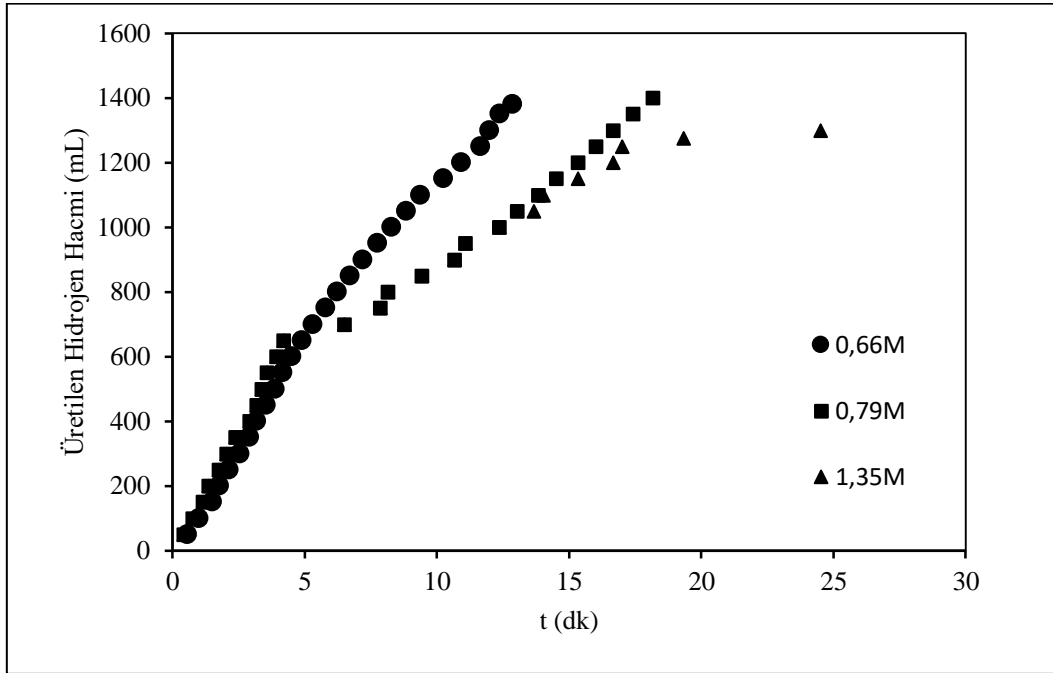
Şekil 7.51. Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaBH_4 başlangıç derişiminin hidrojen verimine etkisi (5 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).

Co-B katalizörü ile NaBH_4 derişiminin hidrojen üretim hız ve verimine etkisini incelemek için yapılan deneylerin sonucu incelendiğinde (Şekil 7.50 ve Şekil 7.51), NaBH_4 derişiminin 0,27 M'dan 0,70 M'a artması ile elde edilen hidrojen hacmi düzenli olarak artmakta ve 0,27 M ile 530 mL hidrojen elde edilirken 0,70 M reaktif derişiminde 1380 mL hidrojen elde

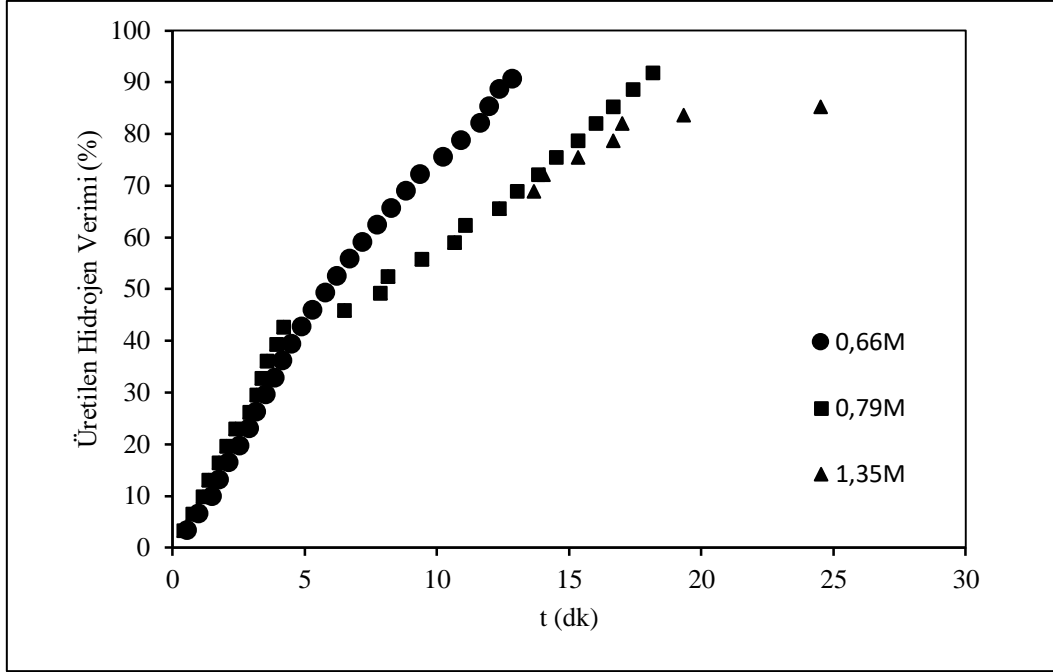
edilmektedir. Hidrojen hacmindeki artışla orantılı olarak, tepkime verimi de %86,95'den %90,56'ya artmaktadır. Reaktif derişiminin artmasıyla tepkime süresi de 10,18 dk'dan 12,87 dk' ya artmaktadır. Tepkimeye girecek reaktif derişiminin artmasıyla elde edilen hacimdeki artış süreye göre daha fazla olduğu için, hidrojen üretim hızı da 10409 mL / g_{kat.} dk değerinden 21450,78 mL / g_{kat.} dk değerine artmıştır (Çizelge 7.10).

Co-B katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin H₂ üretimine etkisi

Co-B katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin H₂ üretimine etkisi, 0,66 M, 0,79 M ve 1,35 M NaOH derişimlerinde, 0,70 M NaBH₄ ve 5 mg katalizör varlığında 50°C' de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.52 ve Şekil 7.53' te verilmiştir.



Şekil 7.52. Co-B katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı başlangıç NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (5 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 50 °C).

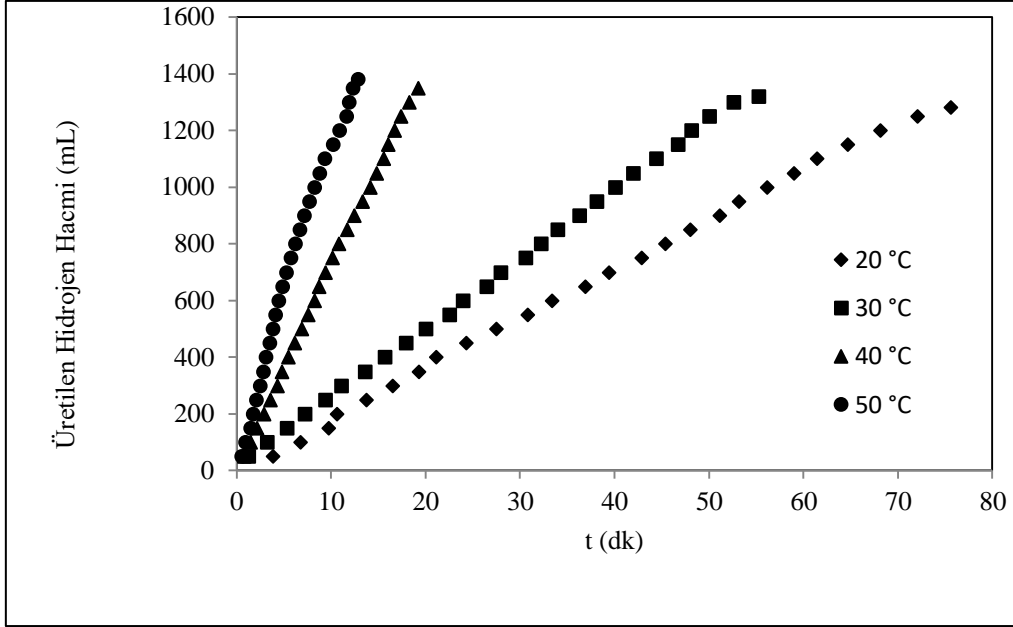


Şekil 7.53. Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (5 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 50 °C).

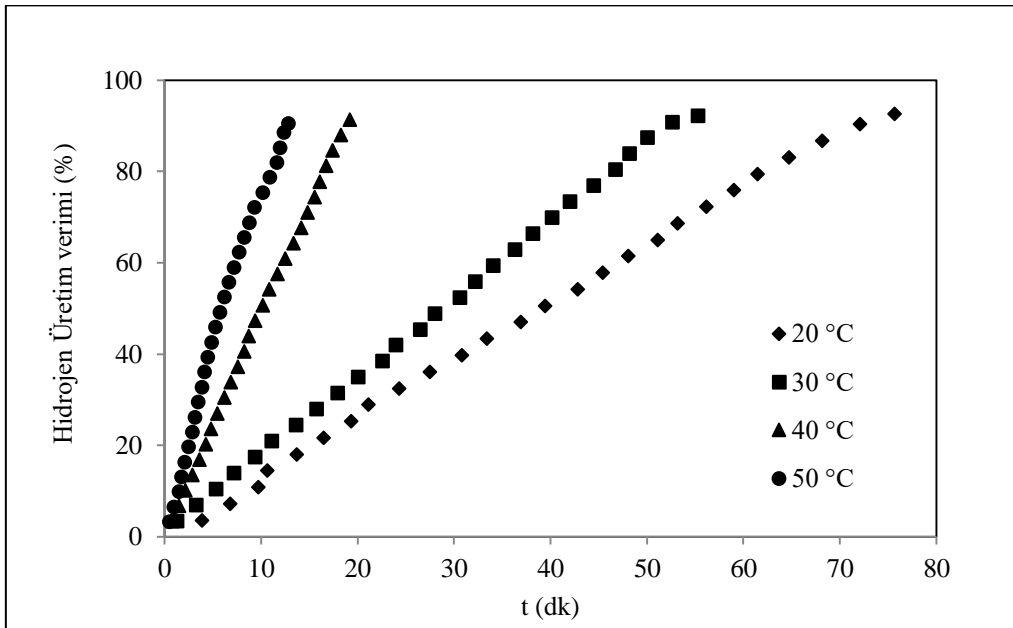
Şekil 7.52 ve Şekil 7.53'te Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişimi 0,66 M ile 0,79 M arasında incelendiğinde, başlangıçta 0,79 M için tepkimenin daha hızlı gerçekleştiği ancak sonrasında 0,66 M ile daha yüksek hıza ulaşıldığı görülmektedir. 0,66 M - 1,35 M arasında NaOH derişiminin artmasıyla tepkimenin başlangıcında belirgin bir etki gözlenmediği ancak tepkime ilerledikçe yan ürünlerin, NaBO_2 oluşumunun artması ve muhtemel çökmelerin gözlenmesiyle katalizör aktif merkezlerinin kaplanması ile tepkime tamamlanma süresinin yüksek oranda arttığı görülmektedir. Derişimin artmasıyla elde edilen hidrojen hacmi ve tepkime süresine bağlı olarak ortalama hidrojen üretim hızı ciddi oranda azalmıştır. 0,66 M NaOH ile 21450,78 mL / $\text{g}_{\text{kat.}}$ dk ve 1,35 M NaOH ile 10612,25 mL / $\text{g}_{\text{kat.}}$ dk değerindedir (Çizelge 7.10).

Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H_2 üretimine etkisi

Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H_2 üretimine etkisi 20, 30, 40 ve 50° C tepkime sıcaklığında 0,70 M NaBH_4 ve 0,66 M NaOH derişiminde 5 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen hidrojen hacmi ve tepkime verimi cinsinden Şekil 7.54 ve Şekil 7.55'te sunulmuştur.



Şekil 7.54. Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (5 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH).



Şekil 7.55. Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (5 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH).

Şekil 7.54 ve Şekil 7.55 incelendiğinde sıcaklığın 20°C 'den 50°C 'ye artması ile elde edilen hidrojen hacmi 1282 mL'den 1380 mL'ye artmıştır. Tepkime verimi de artan hidrojen hacmine ve sıcaklığa bağlı olarak ideal gaz yasasına göre hesaplanan teorik hidrojen hacmine oranla değişkenlik göstermektedir. 20°C ' de teorik hesaplanan hidrojen hacmi 1382 mL'dir ve

deneysel olarak elde edilen hacim 1282 mL'dir. 50 C' de teorik hidrojen hacmi 1524 mL' dir ve deneysel olarak 1380 mL hidrojen elde edilmiştir. Bu hesaplamalara göre en yüksek verim 20° C'de % 92,74' tür. Ortalama hidrojen üretim hızı 20° C'de 3388,54 mL / g_{kat.} dk hesaplanmıştır ve sıcaklığın artmasıyla artmakta ve en yüksek 50 °C'de 21450 mL / g_{kat.} dk olmaktadır (Çizelge7.10).

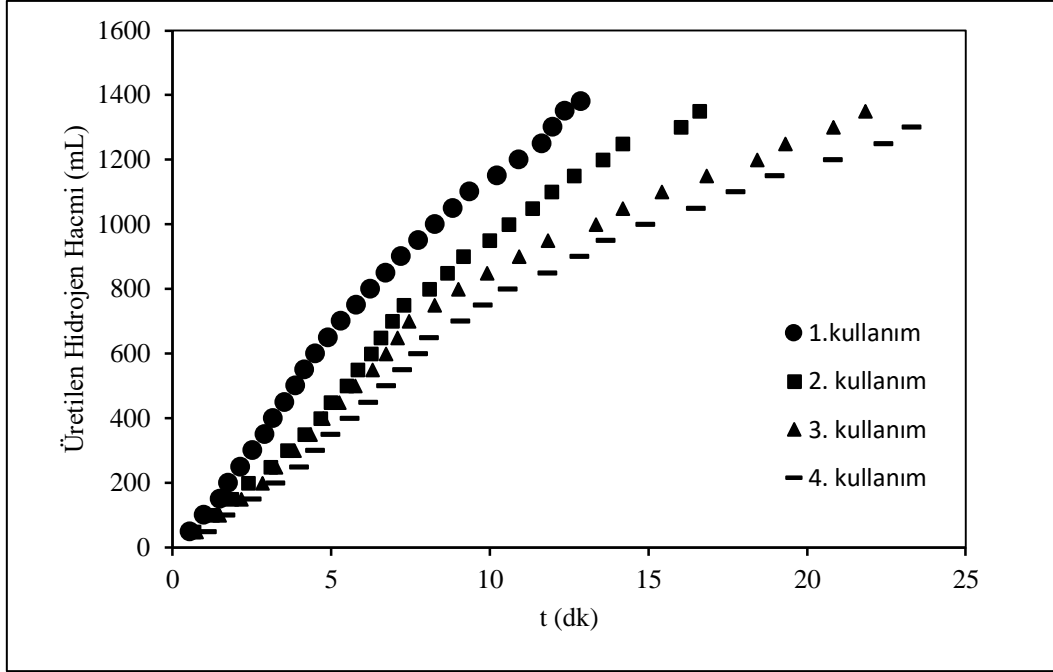
Co-B katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 5 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH ve 50 °C sıcaklıkta en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmektedir.

Co-B katalizörü ile NaBH₄' ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım özelliği

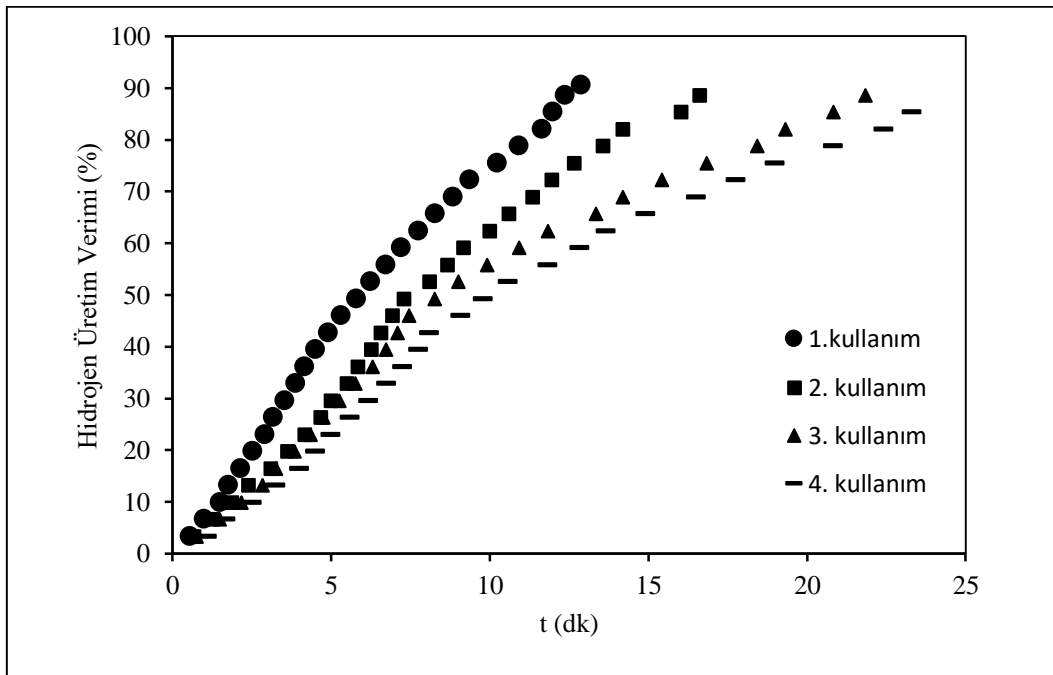
Co-B katalizörü ile NaBH₄' ün katalitik hidrolizinde katalizörün kararlılığını belirlemek için hidroliz sonrasında kullanılan katalizör saf su ile yıkayıp kurutularak tekrar kullanılmıştır. Deneyler 5 mg katalizör ile, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH ve 50 °C'de yürütülmüştür. Katalizör en fazla dört kez kullanılarak tekrar kullanım özelliği ve kararlılığı hidrojen üretim hacmi, verimi ve ortalama hidrojen üretim hızı olarak Çizelge 7.11'de ve Şekil 7.56 ve Şekil 7.57'de verilmiştir.

Çizelge 7.11. Co-B katalizörünün tekrar kullanım değerleri

Kullanım Sayısı	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacim (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat.}dk)
1	12,87	1380	90,56	21450,78
2	16,60	1350	88,59	16265,02
3	21,83	1350	88,59	12366,41
4	23,32	1300	83,31	11150,82



Şekil 7.56. Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre edilen hidrojen hacimleri (5 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.57. Co-B katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre edilen hidrojen üretim verimleri (5 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH, 50 °C).

Şekil 7.56 ve 7.57 incelendiğinde Co-B katalizörünün kullanım sayısı arttıkça tepkime süresinin arttığı görülmektedir. Üretilen hidrojen hacmi birinci kullanımda 1380 mL'dir.

Katalizörün ikinci ve üçüncü kullanımlarda 1350 mL'ye düşmüş ve dördüncü kullanımda ise 1300 mL hidrojen elde edilmiştir. Tepkime verimi hidrojen hacmine bağlı olarak, ilk kullanımda %90,56 ve son kullanımda %83,31 olmuştur. Çizelge 7.11'de görüldüğü gibi tepkimenin tamamlanma süresi 12,87 dakikadan 23,32 dakikaya çıkmıştır. Böylece ortalama hidrojen üretim hızı, 21450,78 mL / g_{kat.} dk'den 11150,82 mL / g_{kat.} dk değerine düşmüştür. Sonuç olarak, ortalama hidrojen üretim hızı yaklaşık %48 azalmıştır.

7.2.2. Sepiolit destekli katalizörler ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesi sonuçları

Katalizörlerin sentezinde destek maddesi ile aktif bileşen arasındaki etkileşim katalitik aktiviteye etki etmektedir. Farklı Co ve Ni aktif bileşenlerinin ve Co'ın farklı oranlarda sepiolit minerali üzerine yüklenmesi ile sentezlenen katalizörlerin NaBH₄'ün hidroliz tepkimesindeki aktiflikleri tepkime parametrelerinin de etkisi göz önünde bulundurularak incelenmiştir. Katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi, NaOH derişimi ve tepkime sıcaklığının etkileri incelenerek her katalizör için uygun tepkime koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. %10 Co-B / Sepiolit, %15 Co-B / Sepiolit, kalsine %15 Co-B / Sepiolit ve %15 Ni-B / Sepiolit katalizörleri ile yapılan hidroliz deneyleri sırayla incelenmiştir.

7.2.2.1. %10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz deneyleri sonuçları

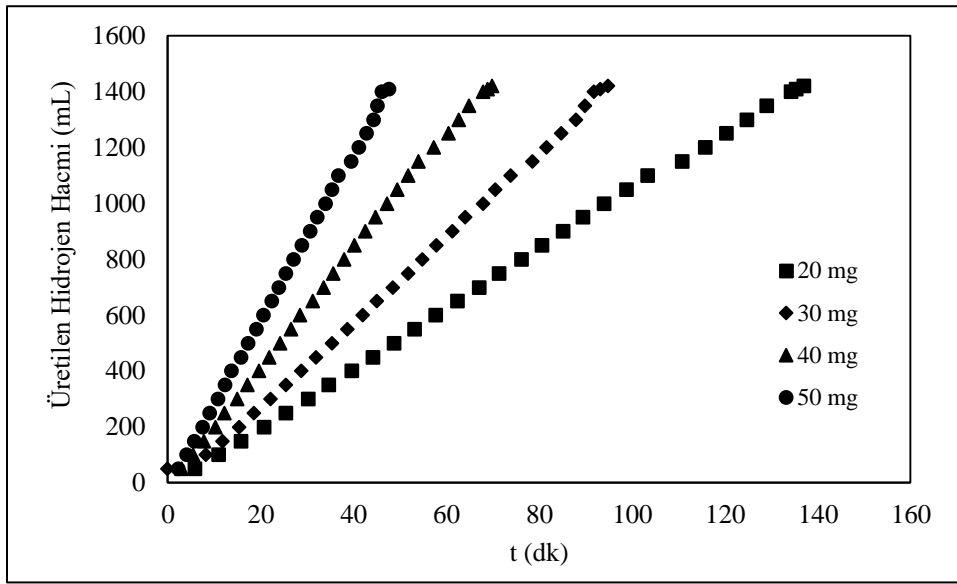
Sepiolit destek maddesi üzerine %10 ağırlıkça Co yüklemesi ile sentezlenen Co-B katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerine ait sonuçlar Çizelge 7.12'de ve Şekil 7.58 - 65'te verilmiştir.

Çizelge 7.12. %10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

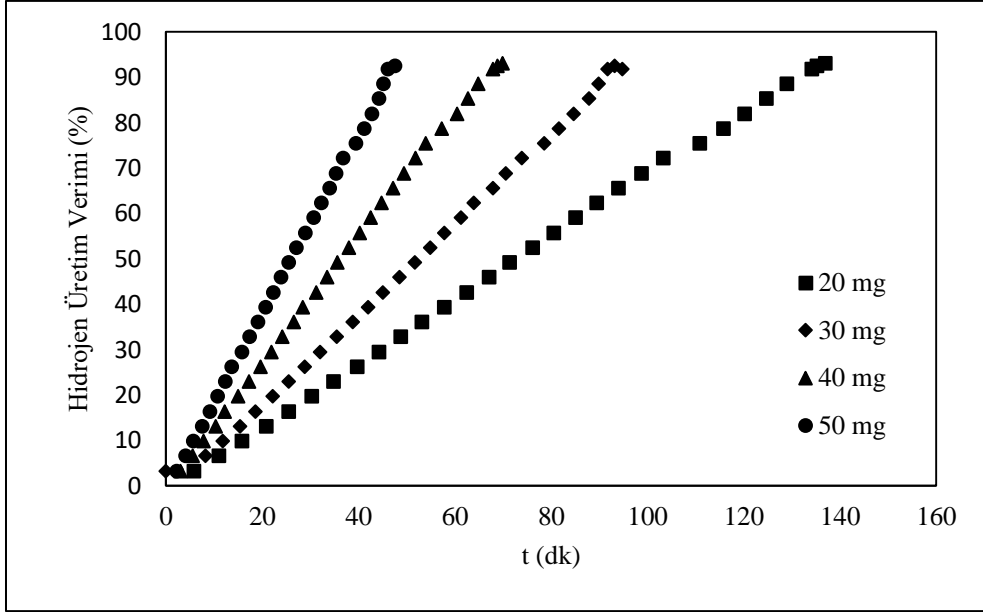
	NaBH ₄ (M)	Katalizör Miktarı (mg)	NaOH Derişimi (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g _{kat} .dk)	Tepkime Hızı (mL/ g _{co} .dk)
Katalizör Miktarının Etkisi	0,33	20	1	50	134,25	1400	91,86	521,42	5214,15
	0,33	30	1	50	93,18	1410	92,52	504,38	5043,82
	0,33	40	1	50	68,90	1410	92,52	511,61	5116,11
	0,33	50	1	50	47,62	1410	92,54	592,23	5922,30
Reaktif Derişiminin Etkisi	0,13	50	1	50	39,50	600	98,44	300,790	3007,9
	0,20	50	1	50	43,92	862	94,29	391,78	3917,8
	0,27	50	1	50	52,07	1130	92,47	429,76	4297,6
	0,33	50	1	50	47,62	1410	92,54	592,23	5922,30
NaOH Derişiminin Etkisi	0,33	50	0,66	50	68,08	1381	90,61	499,25	4992,49
	0,33	50	0,8	50	55,73	1390	91,21	498,80	4988,04
	0,33	50	1	50	47,62	1410	92,54	592,23	5922,30
	0,33	50	1,2	50	52,92	1350	88,58	510,24	5102,36
	0,33	50	1,5	50	50,87	1350	88,58	530,80	5307,99
Tepkime Sıcaklığının Etkisi	0,33	50	1	30	186,50	1355	94,78	145,31	1453,08
	0,33	50	1	40	81,57	1416	95,89	347,20	3472,01
	0,33	50	1	50	47,62	1410	92,54	592,23	5922,30

%10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

Sepiolit destekli katalizörlerden %10 Co-B/Sepiolit katalizörü ile yapılan aktivite testlerinde, önce katalizör miktarının katalitik aktiviteye etkisini incelemek için 20, 30, 40 ve 50 mg katalizör miktarlarında çalışılmıştır. Deneyler 0,33 M NaBH₄ ve 1M NaOH derişiminde ve 50°C'de yapılmıştır. Elde edilen hidrojen miktarı ve tepkime verimi Şekil 7.58 ve 7.59'da verilmiştir.



Şekil 7.58 %10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,33 M NaBH₄, 1M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.59. %10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi (0,33 M NaBH₄, 1M NaOH, 50 °C).

Farklı katalizör miktarlarıyla elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişiminin gözlendiği Şekil 7.58'de katalizör miktarının artırılmasıyla elde edilen hidrojen miktarlarının hemen hemen sabit kaldığı ancak tepkimenin daha kısa sürede sonlandığı görülmektedir. 20 mg %10 Co-B/Sepiolit katalizörü ile 1400 mL hidrojen üretilirken, 30 mg katalizör ile 1410 mL hidrojen üretilmektedir. Bunun sebebi katalizör miktarının artmasıyla NaBH₄'ün hidrolizini katalizleyen aktif merkezlerin sayısının artması ve böylece tepkimenin oluşumu için uygun geometrideki kinetik çarpışmaların artmasıdır (Saçak, 2004). Katalizör miktarının 30 mg'ın üzerine çıkarılmasıyla, NaBH₄ derişiminin sabit olması nedeniyle toplanan hacimde daha fazla artış olmamıştır.

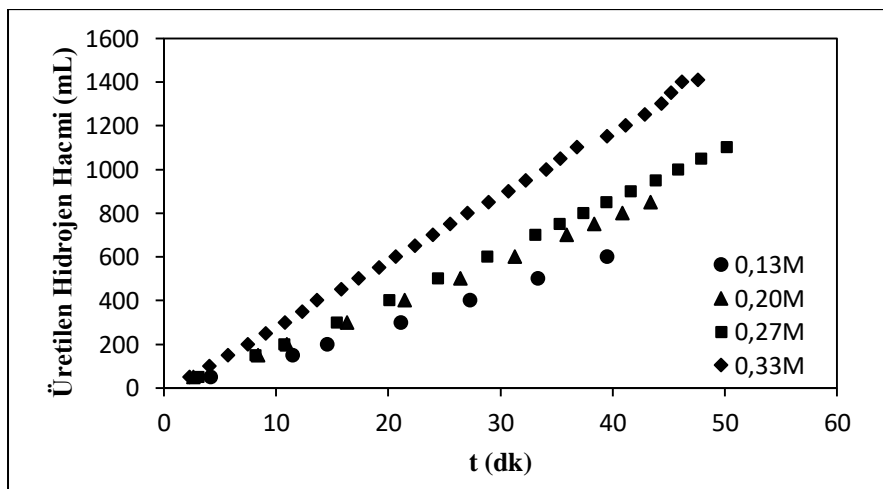
Katalizör miktarı 20 mg'dan 30 mg'a çıkarıldığında, reaktif başlangıç derişimi sabit olduğundan elde edilen hidrojen hacmine bağlı olarak hidrojen üretim verimi %91,86'dan %92,52 değerine artmış, katalizör miktarı 40 ve 50 mg'a arttığında ise, hidrojen üretim verimi değişmemiştir (Şekil 7.59).

Hidrojen üretim hızlarının artan katalizör miktarıyla değişimi Çizelge 7.12'de görülmektedir. Hidrojen üretim hızının değişimi; elde edilen hidrojen hacmi, tepkime süresi ve katalizör miktarına bağlı olarak incelendiğinde, 20 mg katalizör ile 134,25 dk'da 1400

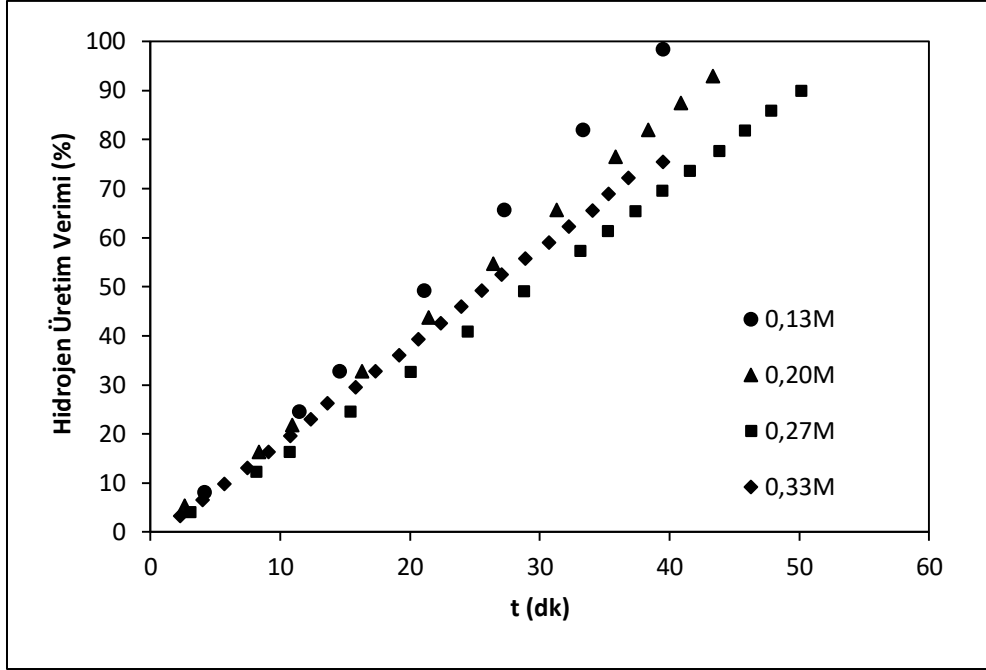
mL hidrojen, 30 mg katalizörle 93,18 dk'da 1410 mL, 40 mg ve 50 mg katalizör varlığında ise sırasıyla 68,90 dk'da ve 47,62 dk'da 1410 mL hidrojen elde edilmiştir. Bunun sebebi, katalizör miktarının artmasıyla NaBH_4 'ün hidrolizini katalizleyen aktif merkezlerin sayısının artması ve böylece tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşiyor olmasıdır. 30 mg katalizör varlığında tepkime süresinin 20 mg katalizörle yapılan deneye göre daha kısa olmasına rağmen zamanla elde edilen hacmin çok fazla artmaması nedeniyle hidrojen üretim hızı, katalizör miktarının 20 mg' dan 30 mg' a artmasıyla 5214,15 mL / g_{Co}. dk değerinden 5043,82 mL / g_{Co}. dk değerine azalmıştır. Ancak 40 mg ve 50 mg katalizör varlığında elde edilen hidrojen hacmine ve tepkime süresindeki azalışa bağlı olarak hidrojen üretim hızı, 40 mg katalizörle 5116,11 mL / g_{Co}. dk ve 50 mg katalizör kullanıldığında 5922,30 mL / g_{Co}. dk değerine artmıştır.

%10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaBH_4 derişiminin H_2 üretimine etkisi

NaBH_4 'ün katalitik hidroliz tepkimesi için uygun NaBH_4 başlangıç derişimini belirlemek üzere 0,13 M, 0,20 M, 0,27 M ve 0,33 M değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör varlığında, 1 M NaOH ile 50 °C' de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişimi Şekil 7.60 ve Şekil 7.61'de verilmiştir.



Şekil 7.60. % 10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH_4 başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör 1 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.61. %10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaBH_4 başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 1 M NaOH, 50 °C).

Şekil 7.60'ta görüldüğü gibi reaktif derişiminin artmasıyla üretilen hidrojen hacmi düzenli olarak artmaktadır. 0,13 M NaBH_4 ile 600 mL hidrojen elde edilirken, NaBH_4 derişimi 0,33 M olduğunda 1410 mL hacme ulaşılmaktadır. Bu durum seçilen en yüksek derişimde bile tepkime süresince kütle transfer sınırlamaları gibi herhangi bir sınırlayıcı etkinin olmadığını göstermektedir.

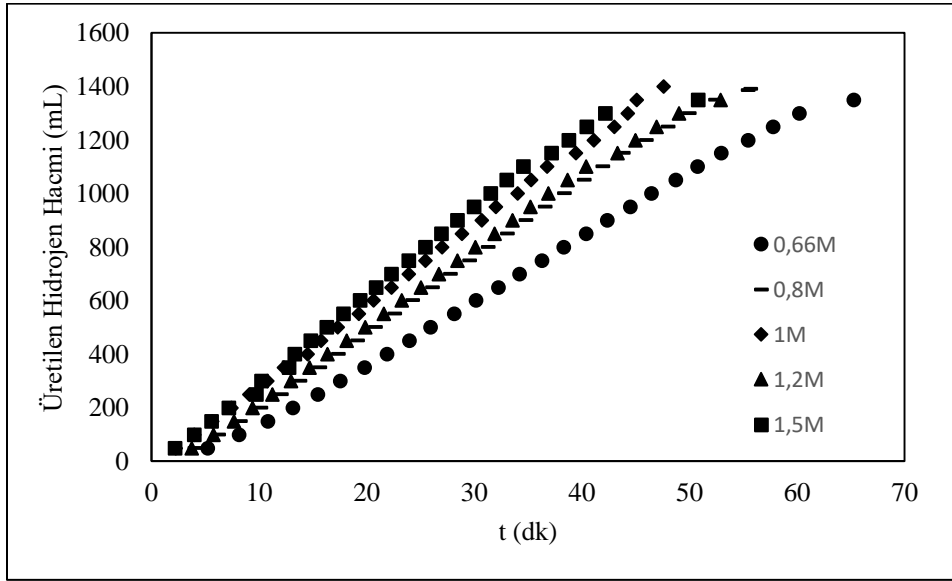
Seçilen NaBH_4 derişimi çalışma aralığında, en düşük tepkime verimine 0,27 M ile %92,47 ve en yüksek tepkime verimine 0,13 M ile %98,44 değerlerinde ulaşılmıştır. 0,13 M'lık NaBH_4 derişimi ile elde edilen hidrojen miktarı az olmasına rağmen, teorik olarak elde edilmesi gereken hesaplanan hacmin de en düşük olması nedeniyle hidrojen üretim verimi diğer derişimlere göre yüksek çıkmıştır (Şekil 7.61).

%10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde ortalama hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH_4 başlangıç derişimleriyle değişimi incelendiğinde, artan reaktif derişimiyle birlikte tepkime hızının da doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. 0,13 M NaBH_4 ile 39,50 dk'da 600 mL hidrojen, 0,20M NaBH_4 ile 43,92 dk'da 862 mL hidrojen, 0,27 M NaBH_4 ile 52,07 dk'da 1130 mL hidrojen ve 0,33 M NaBH_4 ile 47,62 dk'da

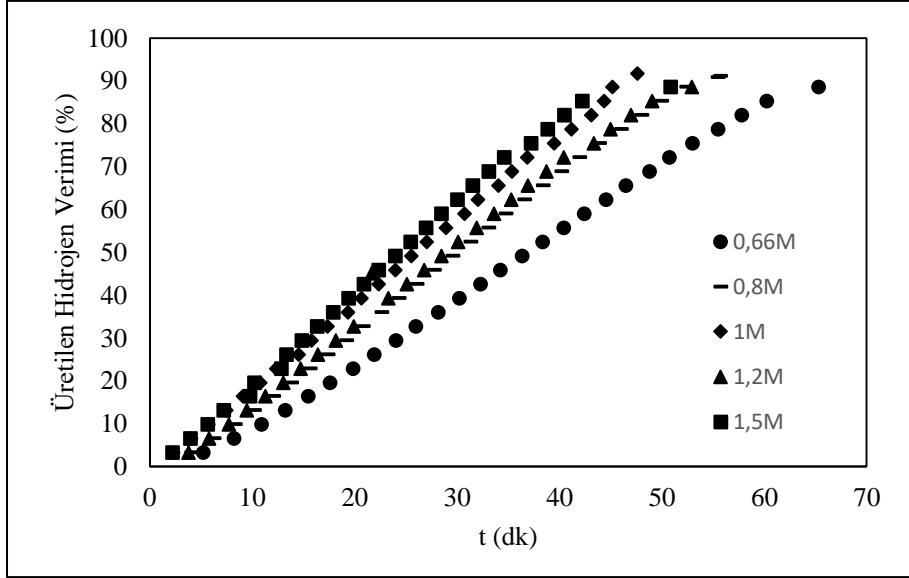
1410 mL hidrojen elde edilmektedir. Üretilen hacim ve tepkime tamamlanma süresine bağlı olarak %10 Co-B/Sepiolit katalizörü ile en düşük hidrojen üretim hızı 0,13 M derişiminde 3007,9 mL / g_{Co}. dk ve en yüksek hidrojen üretim hızı 0,33 M derişimde 5922,30 mL / g_{Co}.dk olarak elde edilmiştir (Çizelge 7.12).

%10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin H₂ üretimine etkisi

NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde %10 Co / B-Sepiolit katalizörüyle yapılan deneylerde NaOH derişiminin hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 0,66 M ; 0,8 M ; 1 M ; 1,2 M ve 1,5 M NaOH derişimlerinde, 50 mg katalizör varlığında, 0,33 M NaBH₄ derişiminde ve 50 °C'de çalışılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişim grafikleri Şekil 7.62 ve 7.63'te verilmiştir.



Şekil 7.62. %10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı başlangıç NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,33 M NaBH₄, 50 °C).



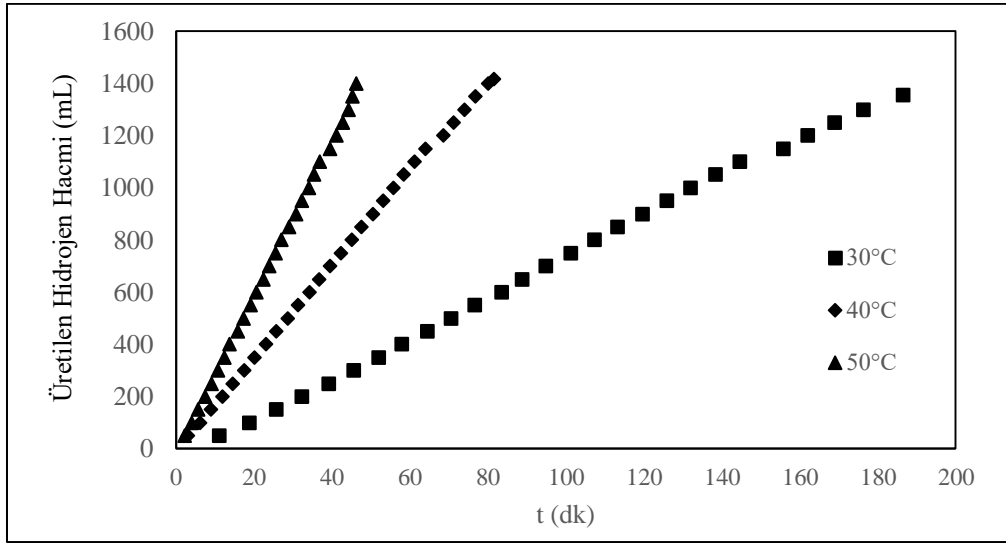
Şekil 7.63. %10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,33 M NaBH₄, 50 °C).

NaOH başlangıç derişimlerinin 0,66 M'dan 1 M'a kadar artmasıyla üretilen hidrojen miktarı artmış ve NaOH derişiminin daha yüksek değerlerinde ise azalma gözlenmiştir. 1M'da üretilen hidrojen miktarı 1410 mL ile en yüksek değerdedir. Literatürde, NaOH derişiminin fazla artırılmasıyla ortamda artan OH⁻ iyonlarının katalizörün adsorpsiyon merkezlerini doldurmaları ve BH₄⁻ iyonlarının aktif merkezlerle temasını azaltması nedeniyle üretilen hidrojen hacminin azaldığı bilinmektedir (Wang vd., 2017). Şekil 7.63'te görüldüğü gibi, hidrojen üretim miktarına bağlı olarak tepkime verimi de derişimin 1 M'a kadar artmasıyla artmakta ve daha yüksek derişim değerlerinde düşmektedir. 0,66 M NaOH derişimi ile %90,61; 0,8M NaOH derişimi ile %91,21; 1M NaOH derişimi ile %92,54; 1,2 M ve 1,5 M NaOH derişimi ile %88,58 hidrojen üretim verimlerine ulaşılmıştır.

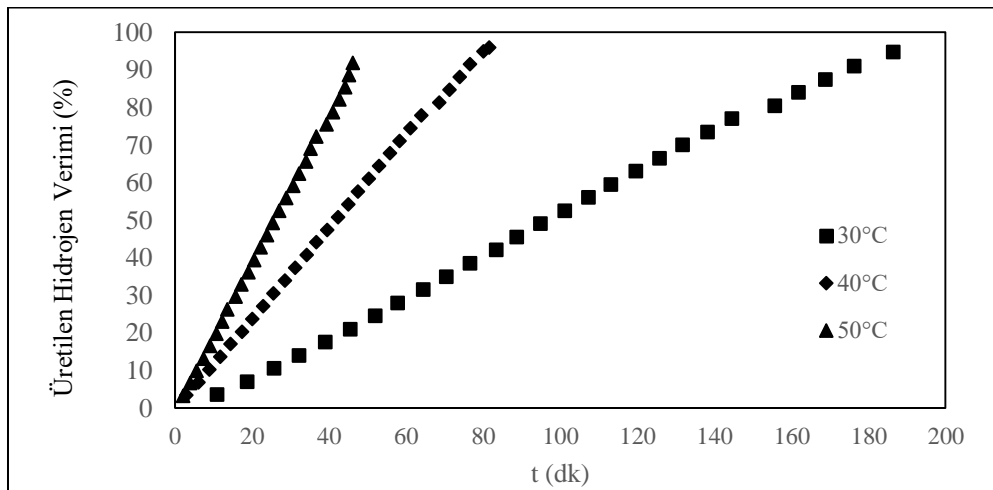
Farklı NaOH başlangıç derişimlerinin NaBH₄'ün hidroliz tepkimesinin hidrojen üretim hızlarına etkisi incelendiğinde, NaOH derişiminin 0,6 M'dan 1 M'a artırılmasıyla tepkime süresi azalmış ve daha yüksek derişimlerde ise çözelti viskozitesinin artmasına bağlı olarak kütle transfer sınırlamaları nedeniyle tepkime süresi tekrar artmaya başlamıştır. Hem elde edilen hidrojen miktarının artması hem de tepkime süresinin kısılmasıyla 0,6 M NaOH ile 4992,49 mL / g_{Co} dk olan tepkime hızı, 1 M NaOH başlangıç derişiminde 5922,30 mL / g_{Co} dk en yüksek tepkime hızı değerine artmaktadır (Çizelge 7.12).

%10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H₂ üretimine etkisi

%10 Co / B-Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretimine etkisi incelemek üzere 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör, 0,33 M NaBH₄ ve 1 M NaOH ile yapılmıştır. Seçilen sıcaklıklarda elde edilen hidrojen miktarı, hidrojen üretim verimleri Şekil 7.64 ve 7.65'te verilmiştir.



Şekil 7.64. % 10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 1 M NaOH).



Şekil 7.65. %10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 1 M NaOH).

Tepkime sıcaklığının 30 °C'den 40 °C'ye arttırılması ile elde edilen hidrojen hacmi 1355mL'den 1416 mL'ye yükselmiştir. Sıcaklığın 50 °C'ye çıkması ile ufak bir düşüşle 1410 mL olmuştur (Şekil 7.64).

Şekil 7.65'te görüldüğü gibi her üç sıcaklık için de teorik elde edilmesi gereken hidrojen hacmine yaklaşılması verimlerin yüksek olmasına neden olmaktadır. Deneysel elde edilen hidrojen miktarının sıcaklıkla değişen teorik hidrojen miktarına oranıyla 30 °C'de %94,78; 40 °C' de %95,89 ve 50 °C' de %92,54 hidrojen üretim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 7.12'te görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla tepkime tamamlanma süresi azalmakta ve tepkime hızı artış göstermektedir. Hidrojen üretim hızı tepkime sıcaklığının artmasıyla belirgin bir artış göstermekte, 30 °C'de 186,50 dk'da tamamlanan tepkime ile ortalama hidrojen üretim hızı 1453,08 mL / g_{Co}. dk değerinde iken 50 °C'de 47,62 dk'da tamamlanan tepkimenin ortalama hidrojen üretim hızı 5922,30 mL / g_{Co}. dk değerine yükselmektedir.

% 10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 50 mg katalizör, 0,33 M NaBH₄; 1M NaOH ve 50 °C sıcaklıkta en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmektedir.

7.2.2.2. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz deneyleri sonuçları

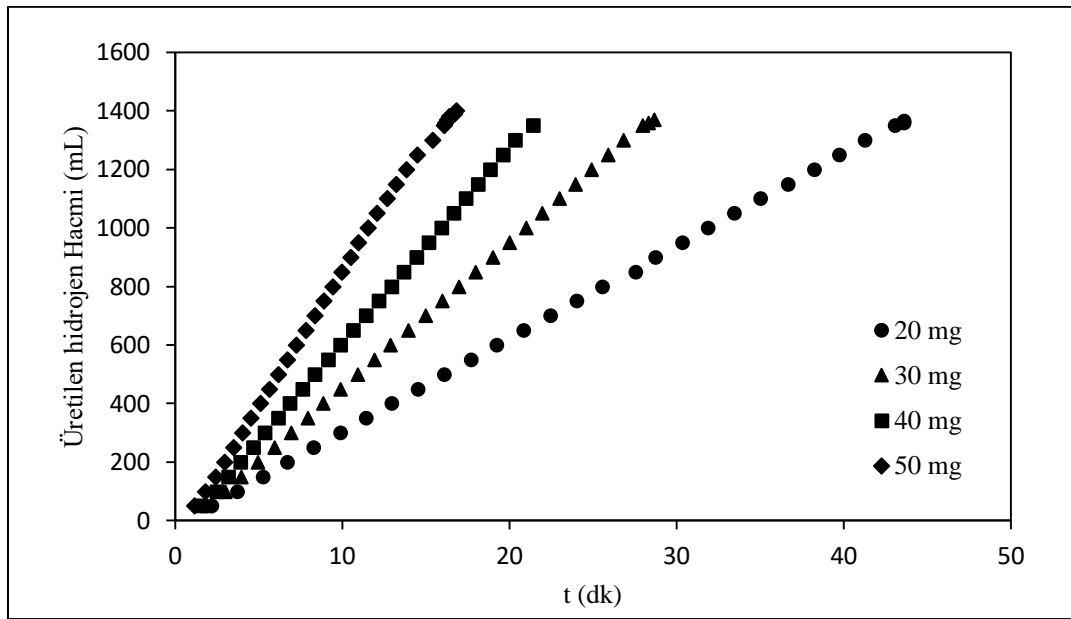
Farklı metal yükleme oranının NaBH₄'ün katalitik hidrolizine etkisinin incelemek için, destek maddesi olarak kullanılan sepiolit minerali üzerine ağırlıkça %15 Co yüklemesi ile Co-B katalizörü sentezlenmiştir Sodyum borhidrürün katalitik hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretim verimine; katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi, sodyum hidroksit derişimi ve tepkime sıcaklığı değişkenlerinin etkisi araştırılmıştır. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneylerine ait sonuçlar Çizelge 7.13 ve Şekil 7.66 – 7.73'te verilmiştir.

Çizelge 7.13. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

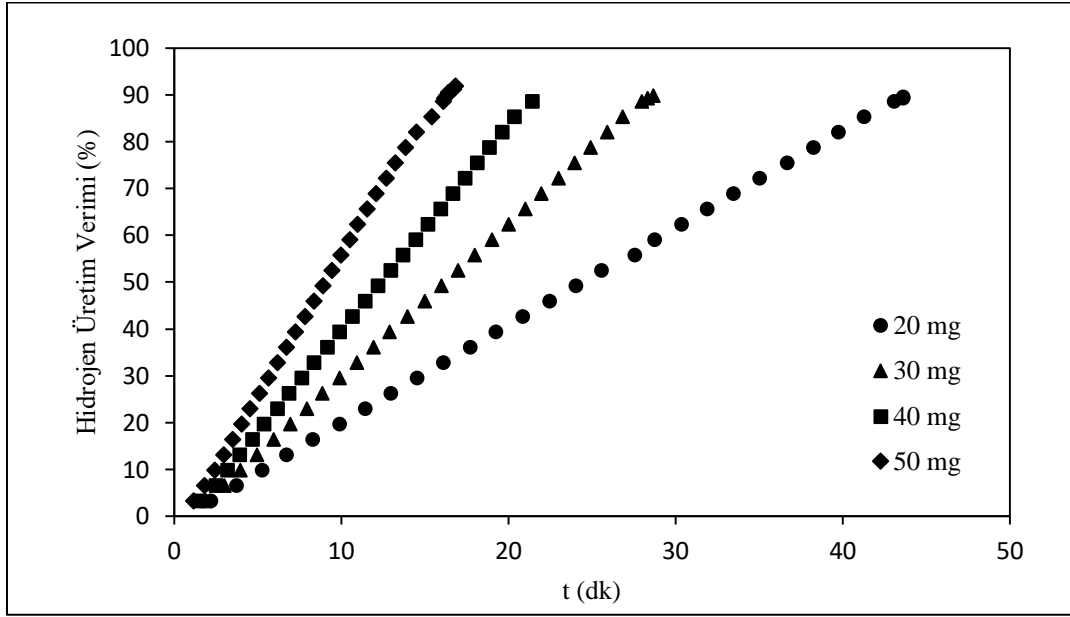
	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH₄ Derişimi (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	NaOH Derişimi (M)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)	Tepkime Hızı (mL/g_{Co}.dk)
Katalizör miktarının etkisi	20	0,33	50	1	43,63	1365	89,57	1564,17	10427,81
	30	0,33	50	1	28,68	1370	89,89	1592,10	10613,98
	40	0,33	50	1	21,43	1350	88,58	1574,65	10479,67
	50	0,33	50	1	16,83	1400	91,86	1663,37	11089,11
Reaktif Derişiminin Etkisi	50	0,13	50	1	15,10	460	74,37	603,24	4021,59
	50	0,20	50	1	14,58	815	88,85	1117,71	7451,43
	50	0,27	50	1	14,93	1115	91,47	1493,30	9955,36
	50	0,33	50	1	16,83	1400	91,86	1663,37	11089,11
NaOH Derişiminin Etkisi	50	0,33	50	1	16,83	1400	91,86	1663,37	11089,11
	50	0,33	50	1,2	16,17	1380	90,55	1707,22	11381,44
	50	0,33	50	1,5	17,10	1350	88,58	1578,95	10526,32
Tepkime Sıcaklığının Etkisi	50	0,33	20	1	98,00	1340	90,95	273,47	1823,13
	50	0,33	30	1	56,97	1360	95,15	477,47	3183,15
	50	0,33	40	1	30,92	1320	89,40	853,91	5692,72
	50	0,33	50	1	16,83	1400	91,86	1663,37	11089,11

%15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

%15 Co-B-Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde 20, 30,40 ve 50 mg katalizör miktarı ile çalışılmıştır. Katalizör miktarı dışındaki deney koşulları sabit tutularak 50 °C' de 0,33 M NaBH₄ derişiminde ve 1 M NaOH derişiminde ve 50 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim verimi Şekil 7.66 ve Şekil 7.67'da verilmiştir.



Şekil 7.66. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,33 M NaBH₄, 1 M NaOH, 50 °C).

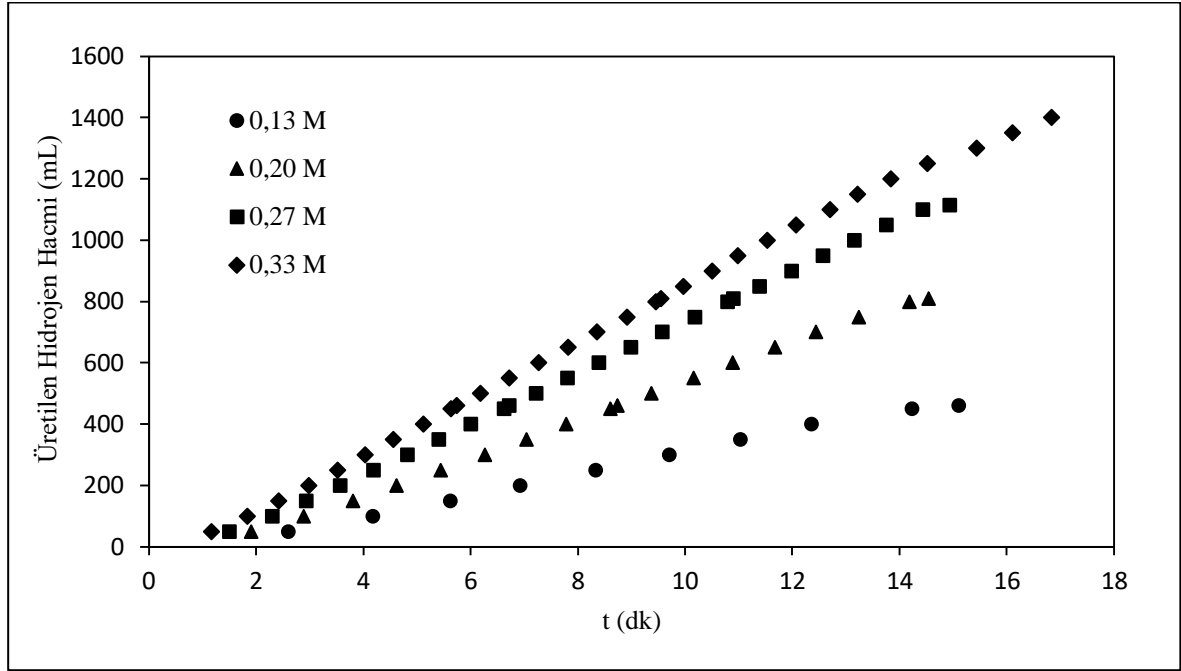


Şekil 7.67. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi (0,33 M NaBH_4 , 1 M NaOH, 50 °C).

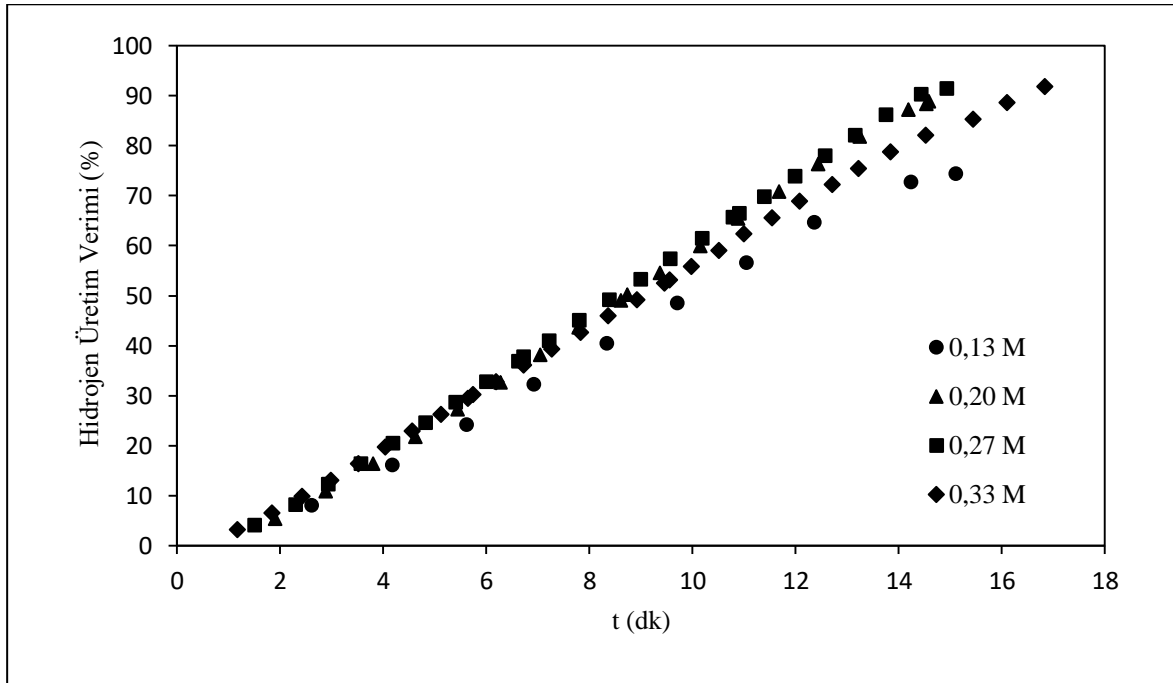
Katalizör miktarının hidrojen üretim miktarı ve verimine etkisini incelemek için yapılan deneylerin sonucu incelendiğinde Şekil 7.66 ve Şekil 7.67' de katalizör miktarının 20 mg' dan 50 mg'a artmasıyla hidrojen hacmi 1365 mL' den 1400 mL' ye artmıştır. Bu artışa paralel olarak, tepkime verimi de % 89,57 değerinden % 91,86 değerine artış göstermektedir. Katalizör miktarıyla hidrojen üretim hızının değişimi incelendiğinde, katalizör miktarının artmasıyla tepkime süresi 43,63 dk' dan 16,83 dk' ya azalmıştır. Hem üretilen hidrojen hacminin artması hem de tepkimenin tamamlanma süresinin azalmasıyla 50 mg katalizör varlığında en yüksek tepkime hızı 11089,11 mL / g_{Co}. dk gözlenmiştir (Çizelge 7.13).

%15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaBH_4 derişiminin H_2 üretimine etkisi

NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkimesine NaBH_4 başlangıç derişimininin etkisini incelemek için 0,13 M, 0,20 M, 0,27 M ve 0,33 M değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör varlığında, 1 M NaOH ve 50 °C ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişimi olarak Şekil 7.68 ve 7.69' da verilmiştir.



Şekil 7.68. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 1 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.69. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 1 M NaOH, 50 °C).

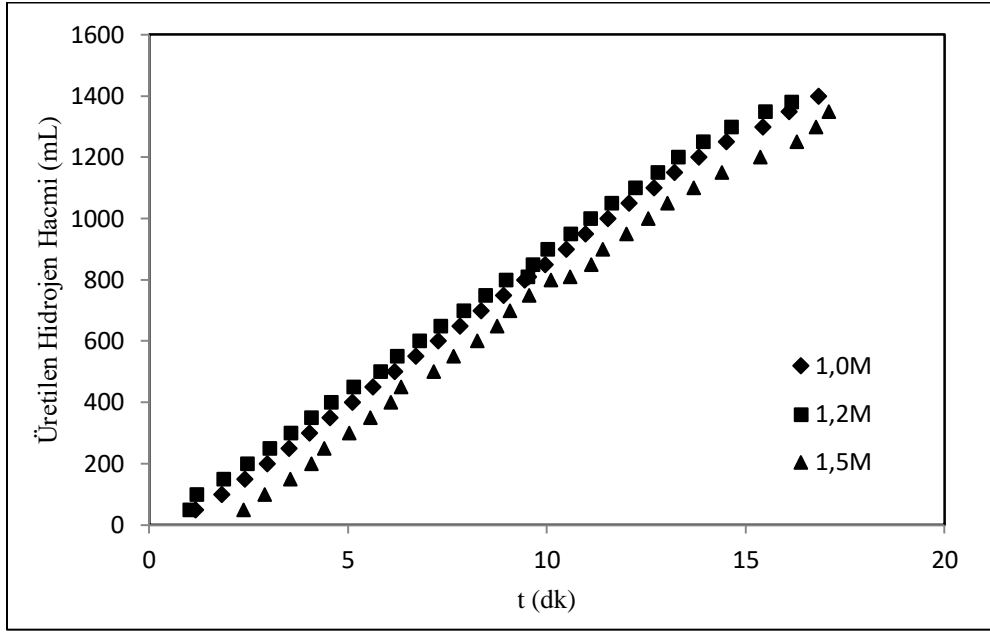
Şekil 7.68’de görüldüğü gibi NaBH_4 derişiminin artmasıyla üretilen hidrojen hacmi düzenli olarak artmaktadır. 0,13 M NaBH_4 ile 460 mL hidrojen elde edilirken NaBH_4 derişimi 0,33 M olduğunda 1400 mL hacme artmaktadır.

Şekil 7.69 ve Çizelge 7.13’te görüldüğü gibi seçilen NaBH_4 derişimi çalışma aralığında en düşük tepkime verimine 0,13 M ile %74,37 ve en yüksek tepkime verimine 0,33 M ile %91,86 değerlerinde ulaşılmıştır. 0,20 M derişimde %88,85 ve 0,27 M derişimde %91,47 verim elde edilmiştir.

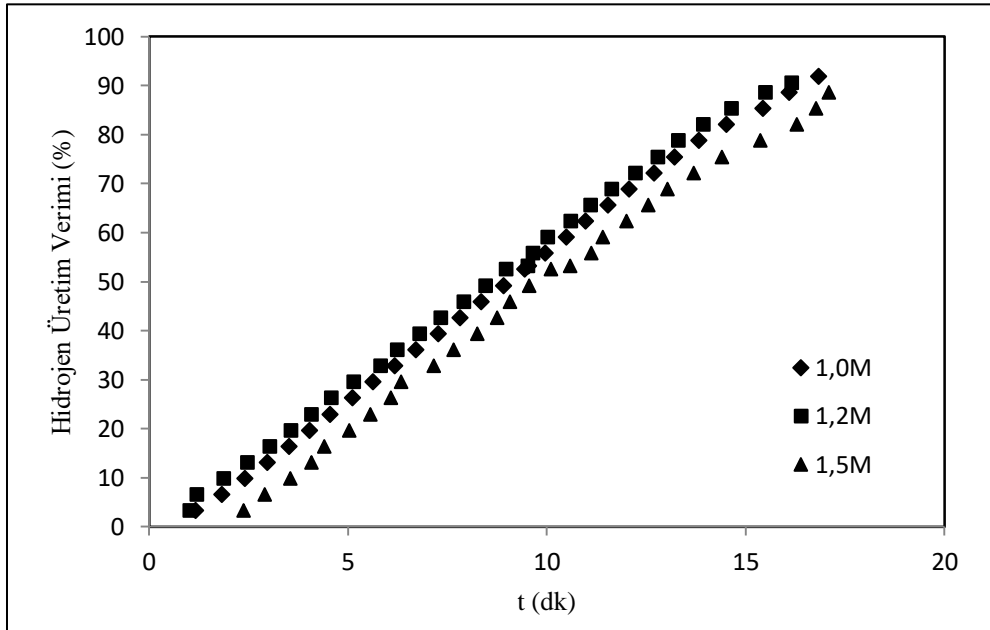
%15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 ’ün katalitik hidrolizinde ortalama hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH_4 başlangıç derişimleriyle değişimi incelendiğinde, artan reaktif derişimiyle birlikte tepkime hızının da düzenli olarak arttığı görülmektedir. 0,13 M NaBH_4 ile 15,10 dakikada 460 mL hidrojen, 0,20 M NaBH_4 ile 14,58 dk’da 815 mL hidrojen, 0,27 M NaBH_4 ile 14,93 dk’da 1115 mL hidrojen ve 0,33 M NaBH_4 ile 16,83 dk’ da 1400 mL hidrojen elde edilmektedir. Üretilen hacim ve tepkime tamamlanma süresine bağlı olarak %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile elde edilen hidrojen üretim hızları 0,13 M derişiminde 4021,59 mL / g_{Co} . dk, 0,20 M derişiminde 7451,43 mL / g_{Co} . dk, 0,27 M derişiminde 9955,36 mL / g_{Co} . dk ve en yüksek hidrojen üretim hızı 0,33 M derişimde 11089,11 mL / g_{Co} . dk olarak elde edilmiştir (Çizelge 7.13).

%15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 ’ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin H_2 üretimine etkisi

NaBH_4 ’ün katalitik hidrolizinde %15 Co-B / Sepiolit katalizörüyle yapılan deneylerde NaOH derişiminin H_2 üretimine etkisini incelemek üzere 50 mg katalizör varlığında, 1 M, 1,2 M ve 1,5 M NaOH derişimlerinde, 0,33 M NaBH_4 derişiminde ve 50 °C’de çalışılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişimi Şekil 7.70 ve Şekil 7.71’de verilmiştir.



Şekil 7.70. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı başlangıç NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,33 M NaBH_4 , 50 °C).



Şekil 7.71. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,33 M NaBH_4 , 50 °C).

Şekil 7.70'te görüldüğü gibi başlangıç NaOH derişiminin artması ile üretilen hidrojen hacmi düzenli olarak azalmakta 1 M NaOH ile 1400 mL, 1,2 M NaOH ile 1380 mL

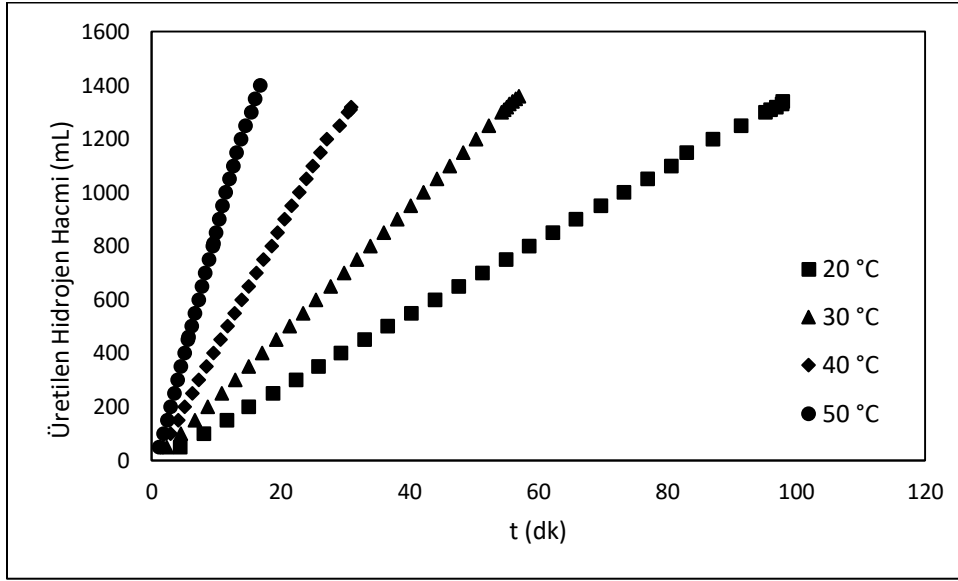
ve 1,5 M NaOH ile 1350 mL hidrojen elde edilmektedir. Bu durum hem tepkime ortamının viskozitesinin artmasıyla, tepkimeye girecek BH_4^- iyonlarının katalizör yüzeyine adsorpsiyonunu ve tepkime sonrası hidrojenin gözeneklerden dışarı difüzyonunu engelleyici kütle aktarım sınırlamaları oluşturmasından hem de NaOH derişiminin artması ile ortamda artan OH^- iyonları ile BH_4^- iyonlarının rekabetinin artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca ortam pH'ının artmasıyla tepkime yan ürünü olan NaBO_2 'nin çökme eğiliminin artması ile katalizörün aktif merkezlerinin bir kısmının kapanmasıyla da ilgilidir.

Üretilen hidrojen hacminin azalmasıyla doğru orantılı olarak hidrojen üretim verimleri de düzenli olarak azalmıştır. 1 M NaOH ile %91,86, 1,2 M NaOH ile %90,55 ve 1,5 M NaOH ile %88,58 değerinde hidrojen üretim verimleri gözlenmiştir. Tepkimenin ilk dakikalarında 1,2 M NaOH ile daha kısa sürede daha yüksek verim değerleri görülmesine rağmen, son dakikalarda ise NaBO_2 'nin katalizörün aktif merkezlerini kapatmasından etkilenerek daha düşük hidrojen hacmi elde edilmesi nedeniyle 1 M NaOH ile yapılan çalışmaya göre ortalama verim düşük kalmıştır (Şekil 7.71).

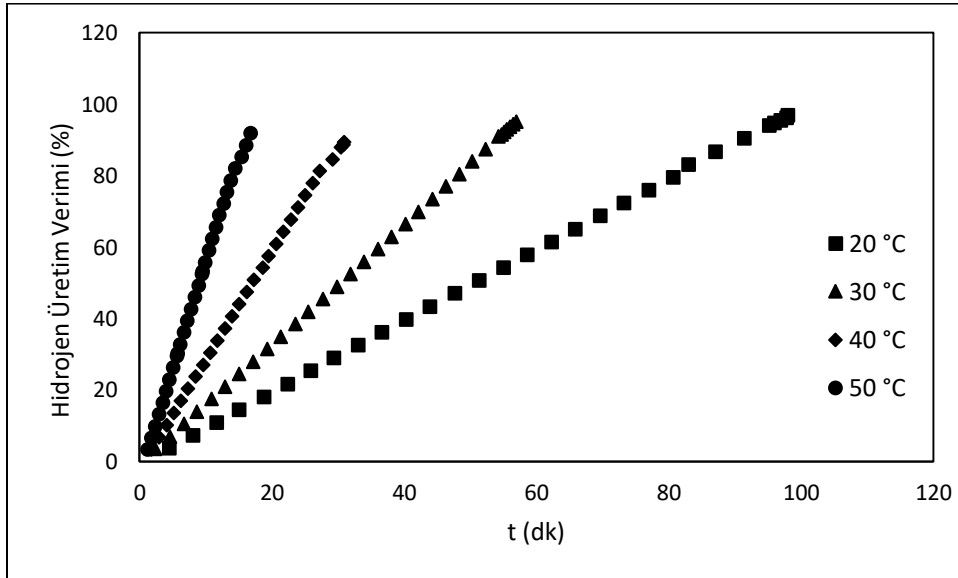
Farklı NaOH başlangıç derişimlerinin NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinde, hidrojen üretim hızlarına etkisi incelendiğinde 1 M NaOH ile 16,83 dk'da 1400mL; 1,2 M NaOH ile 16,17 dk' da 1380 mL ve 1,5 M NaOH ile 17,10 dk' da 1350 mL hidrojen elde edilmiştir. Böylece 1 M, 1,2 M ve 1,5 M NaOH başlangıç derişimlerinde sırasıyla 11089 mL / g_{Co} . dk; 11381 mL / g_{Co} . dk ve 10526 mL / g_{Co} . dk hidrojen üretim hızları belirlenmiştir (Çizelge 7.13).

%15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H_2 üretimine etkisi

%15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H_2 üretimine etkisini incelemek üzere 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C tepkime sıcaklığı değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör, 0,33 M NaBH_4 ve 1 M NaOH ile yapılmıştır. Seçilen sıcaklıklarda elde edilen hidrojen miktarları ve hidrojen üretim verimleri Şekil 7.72 ve Şekil 7.73'te verilmiştir.



Şekil 7.72. % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,33 M NaBH_4 , 1 M NaOH, 50 mg katalizör).



Şekil 7.73. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,33 M NaBH_4 , 1 M NaOH).

Şekil 7.72'de görüldüğü gibi sıcaklığın 20°C 'den 30°C 'ye artmasıyla elde edilen hidrojen hacmi 1340 mL'den 1360 mL'ye artmıştır. Ancak sıcaklığın 40°C ve 50°C 'ye artması ile dalgalanma gözlenerek 40°C 'de 1320 mL ve 50°C 'de 1400 mL hidrojen elde edilmiştir. Deneysel elde edilen hidrojen miktarının sıcaklıkla değişen teorik elde edilecek

miktara oranıyla 20 °C'de %90,95, 30 °C'de %95,15, 40 °C'de 89,40 ve 50 °C'de % 91,86 hidrojen üretim verimleri görülmüştür (Şekil 7.73).

Çizelge 7.13'te görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla tepkime tamamlanma süresi azalmakta ve tepkime hızı artış göstermektedir. Hidrojen üretim hızı tepkime sıcaklığının artmasıyla belirgin bir artış göstermekte, 20 °C' de 98 dk'da tamamlanan tepkime ile ortalama hidrojen üretim hızı 1823,13 mL / g_{Co}. dk değerinde, 30 °C'de 56,97 dk'da tamamlanan tepkime ile ortalama hidrojen üretim hızı 3183,15 mL / g_{Co}. dk ve 40 °C'de 30,92 dakikada tamamlanan tepkime ile ortalama hidrojen üretim hızı 5692,72 mL / g_{Co}. dk değerinde iken 50 °C'de 16,83 dk'da tamamlanan tepkimenin ortalama hidrojen üretim hızı 11089,11 mL / g_{Co}. dk'dır. Tepkime tamamlanma süreleri sıcaklığın artmasıyla yüksek oranda kısalmıştır ve böylece tepkime hızında sıcaklık artışıyla düzenli olarak artış görülmüştür.

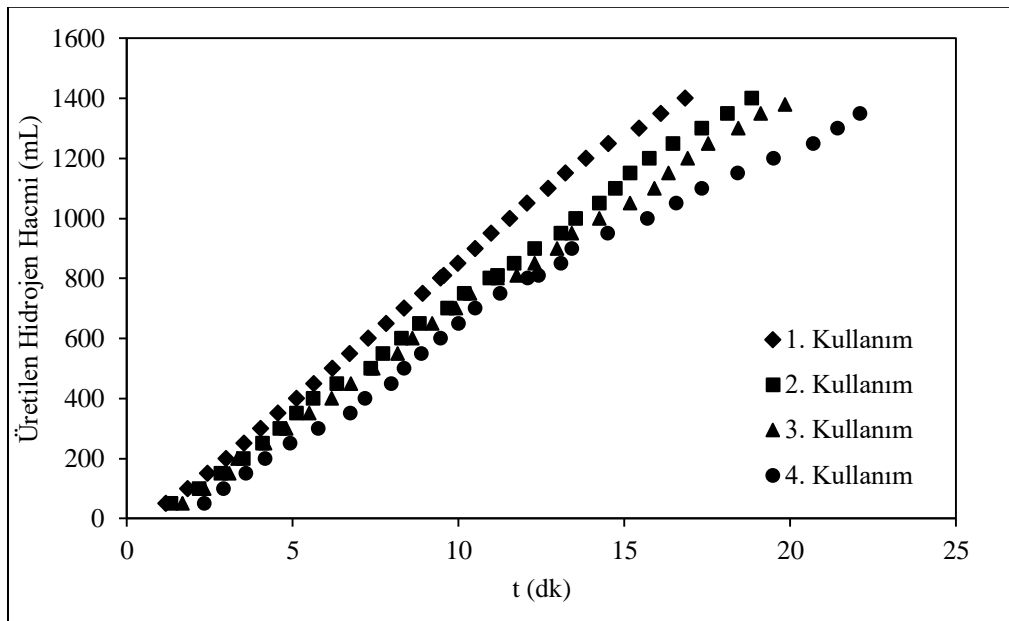
% 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 50 mg katalizör, 0,33 M NaBH₄, 1 M NaOH ve 50 °C sıcaklıkta en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmektedir.

%15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım özelliği

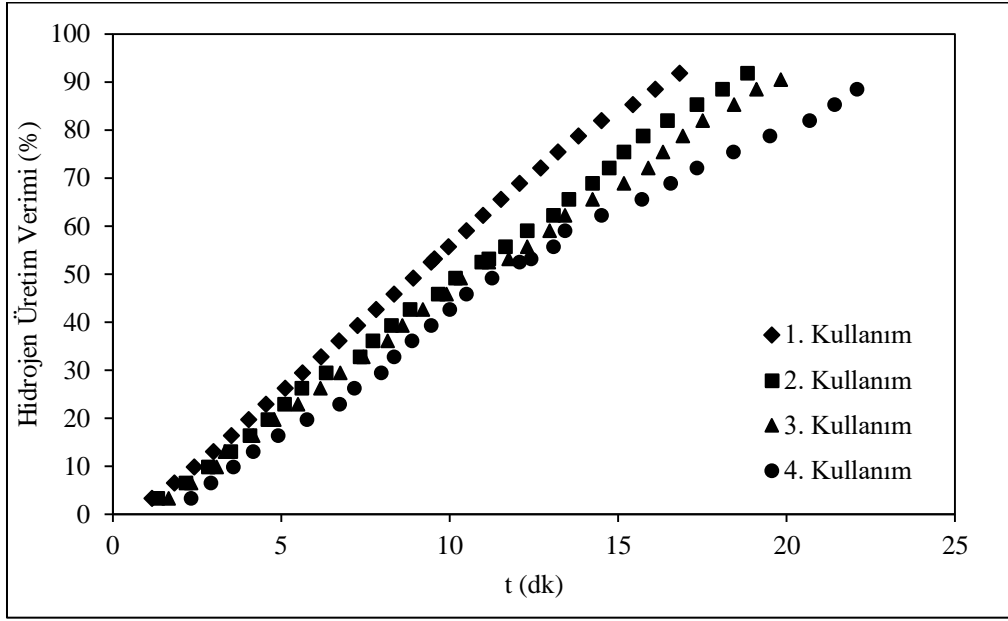
%15 Co-B katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün kararlılığını belirlemek için hidroliz sonrasında kullanılan katalizör saf su ile yıkanıp kurutularak tekrar kullanılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör ile, 0,33 M NaBH₄, 1 M NaOH ve 50 °C'de yürütülmüştür. Katalizör en fazla dört kez kullanılarak tekrar kullanım özelliği ve kararlılığı hidrojen üretim hacmi, hidrojen üretim verimi ve ortalama hidrojen üretim hızı olarak Çizelge 7.14'te, Şekil 7.74 ve Şekil 7.75'te verilmiştir.

Çizelge 7.14 %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün tekrar kullanım değerleri

Kullanım Sayısı	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hacim (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı (mL/g _{kat} .dk)
1	16,83	1400	91,86	11089,11
2	18,50	1400	91,86	9911,50
3	19,83	1380	90,55	9277,31
4	22,10	1350	88,58	8144,80



Şekil 7.74. %15 Co-B/Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre üretilen hidrojen hacimleri (50 mg katalizör, 0,33 M NaBH₄, 1 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.75. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri (50 mg katalizör, 0,33 M NaBH_4 , 1 M NaOH, 50 °C).

Şekil 7.74 ve Şekil 7.75 incelendiğinde %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün kullanım sayısı arttıkça tepkime tamamlanma süresinin arttığı görülmektedir. Üretilen hidrojen hacmi birinci ve ikinci kullanımında 1400 mL'dir. Katalizörün üçüncü kullanımında 1380 mL'ye düşmüş, dördüncü kullanımda ise 1350 mL hidrojen elde edilmiştir. Hidrojen üretim verimi hidrojen hacmine bağlı olarak ilk iki kullanımda değişmemiştir ve %91,86 değerindedir. Üçüncü ve dördüncü kullanımda sırasıyla, % 90,55 ve %88,55 hidrojen üretim verimleri elde edilmiştir. Hidrojen üretim verimi olarak katalizör kararlılığı yüksektir. Çizelge 7.14'te görüldüğü gibi kullanım sayısındaki artışla, tepkimenin tamamlanma süresi 16,83 dk'dan 22,10 dk'ya çıkmıştır. Böylece, ortalama hidrojen üretim hızı 11089,11 mL / g_{Co} . dk'dan 8144,80 mL / g_{Co} . dk değerine düşmüş ve ortalama hidrojen üretim hızı yaklaşık %26 azalmıştır.

7.2.2.3. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz deneyleri sonuçları

Emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemleri kullanılarak sentezlenen %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün aktivitesine kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin etkisini belirlemek için sentezlenen katalizör; 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C'lerde 2 saat ve 250°C'de 1 saat farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine edildi. Kalsine edilen örneklerin 250 °C'deki XRD karakterizasyonunda bazı amorf yapıların oluştuğu, bazı amorf yapıların da kristal yapıya dönüştüğü ve TGA - DTA çalışmalarında sıcaklıkla gözlenen ağırlık değişimleri Bölüm 7.1.2 'de verilmişti. Bu değişimlerin %15 ağ Co-B / Sepiolit katalizörünün aktivitesi üzerine etkisini belirlemek üzere yapılan hidroliz deneylerinin sonuçları Çizelge 7.15'te verilmiştir.

Çizelge 7.15. %15 Co içeren Co-B / Sepiolit katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kalsinasyon sonrası hidroliz deneyleri sonuçları (50 mg katalizör, 0,33 M NaBH₄, 1 M NaOH, 50 °C).

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon Süresi (st)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hacim (mL)	Verim (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)
-	-	16,83	1400	91,86	1663,37
-	-	16,52	1400	93,83	1694,92*
150	2	17,12	1413	92,84	1634,68
200	2	17,70	1465	96,26	1638,98
250	2	16,50	1454	95,53	1744,97
250	2	15,78	1459	95,73	1830,48*
250	1	17,81	1390	91,33	1545,47
300	2	19,23	1395	91,66	1436,24

*0,44 M NaBH₄ derişiminde yürütülen deneyler

Kalsinasyon sıcaklığının arttırılması ile 105 °C'de sadece kurutma yapılan katalizörle elde edilen 1400 mL hidrojen hacmi ve 150 °C'de kalsine edilen katalizörde 1413 mL elde edilirken, 200 °C'de kalsine edilen katalizörde 1465 mL'ye kadar artmıştır. Bu duruma bağlı olarak hidrojen üretim verimi de %96,26 değerine artmıştır. Hacim ve verim açısından değerlendirildiğinde, bu kalsinasyon sıcaklığına kadar kalsinasyonun olumlu sonuç verdiği

görülmektedir (Çizelge 7.15). Kalsinasyon sıcaklığı 200 °C'den 250 °C'ye arttırıldığında hidrojen hacmi 1454 mL'ye azalmasına karşın tepkime tamamlanma süresi 16,50 dakikaya kısaldığından tepkime hızı artmıştır. Bu durum TGA termogramında da gözlenen zeolitik suların bu sıcaklıkta yapıdan yeterince uzaklaşmasıyla reaktiflerin katalizör yüzeyinde tepkimeye gireceği aktif merkezlerin açılması ve yüzey difüzyonunun kolaylaşmasıyla ilişkilendirilebilir. 250 °C' nin üzerinde yapılan kalsinasyon koşullarında sıcaklık artışı, katalizörün yapısını olumsuz etkilemiş olduğundan tepkime hızında azalma belirlenmiştir. TGA verilerinde de gözlenmiş olan 300 °C civarındaki kobalt oksit yapılarının oluşması gibi oksitlenme eğilimlerinin artması bu durumu desteklemektedir.

Genel olarak 150 °C - 300 °C kalsinasyon sıcaklığı aralığının aktiviteye etkilerini incelendiğinde, 250 °C'de 2 saat kalsinasyon yapılması ile en yüksek hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Kalsinasyon yapılmayan katalizörle 0.33 M NaBH₄ ile elde edilen tepkime hızı 1663 mL / g_{kat.} dk değerinden 250 °C'de 2 saat kalsinasyon yapılan katalizörle yaklaşık 1745 mL / g_{kat.} dk değerine artmıştır. 250 °C'de 2 saat kalsinasyonun olumlu etkisi gözönünde bulundurularak 1 saatlik kalsinasyonun bu sıcaklıktaki etkisi de incelenmiştir. Ancak, hızın 1545,47 mL / g_{kat.} dk değerine düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenle 250 °C'de 2 saatlik kalsinasyon yapılan %15 Co-B/Sepiolit katalizörü ile hidroliz tepkimesinde hidrojen üretim verimine ve hızına; katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi ve sıcaklık değişkenlerinin etkisi araştırılmıştır.

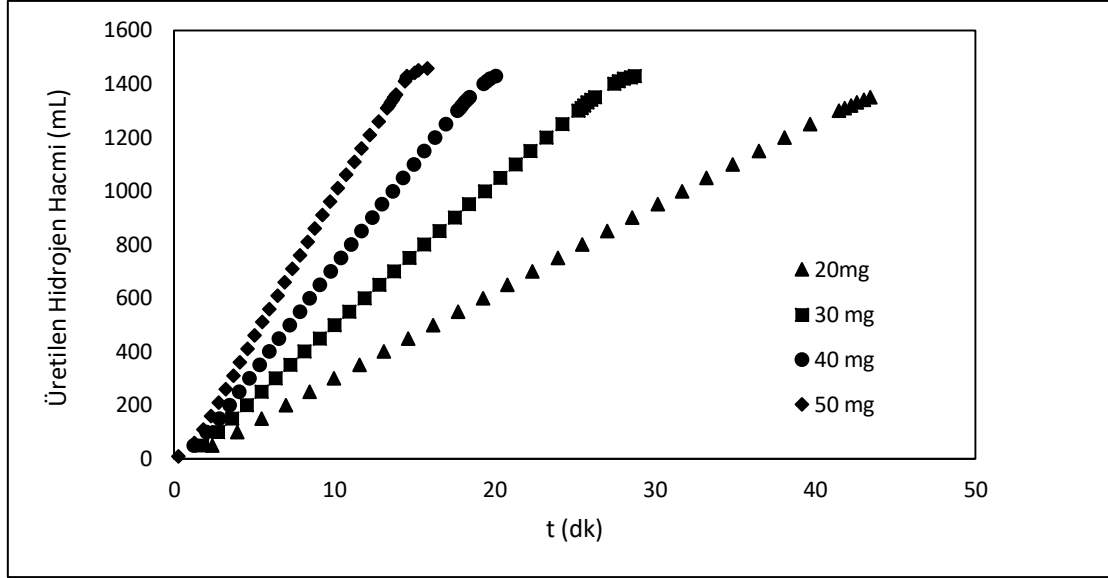
250 °C'de 2 saat kalsine edilen %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneylerine ait sonuçlar Çizelge 7.16 ve Şekil 7.76 - 7.81'de verilmiştir.

Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄' ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

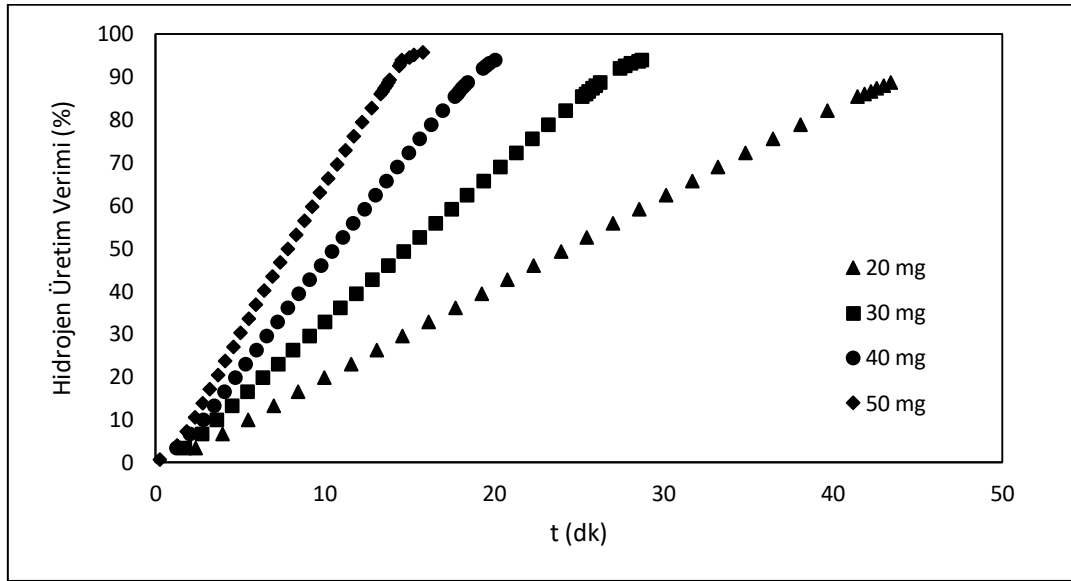
Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi 20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg katalizör varlığında 0.44 M NaBH₄ derişimi, 1 M NaOH ve 50 °C tepkime sıcaklığında yürütülen deneylerle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim verimi olarak Çizelge 7.16, Şekil 7.76 ve Şekil 7.77'de verilmiştir.

Çizelge 7.16. Kalsine (250 °C, 2 st) % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH₄ (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)	Tepkime Hızı (mL/ g_{Co}.dk)
Katalizör Miktarının Etkisi	20	0,44	50	46,33	1400	91,88	1488,46	9923,07
	30	0,44	50	28,73	1430	93,85	1642,51	10950,05
	40	0,44	50	20,08	1430	93,85	1762,46	11749,72
	50	0,44	50	15,78	1459	95,73	1830,48	12203,20
Reaktif Derişiminin Etkisi	50	0,18	50	11,43	570	93,52	987,21	6581,41
	50	0,26	50	13,82	855	93,52	1225,38	8169,21
	50	0,35	50	15,47	1160	95,16	1485,15	9901,00
	50	0,44	50	15,78	1459	95,73	1830,48	12203,20
Tepkime Sıcaklığının Etkisi	50	0,44	20	82,55	1360	98,39	326,24	2174,90
	50	0,44	30	46,53	1370	95,85	583,00	3886,64
	50	0,44	40	28,83	1385	93,80	949,54	6330,24
	50	0,44	50	15,78	1459	95,73	1830,48	12203,20



Şekil 7.76. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,44 M NaBH_4 , 1 M NaOH , 50 °C).



Şekil 7.77. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi (0,44 M NaBH_4 , 1 M NaOH , 50 °C).

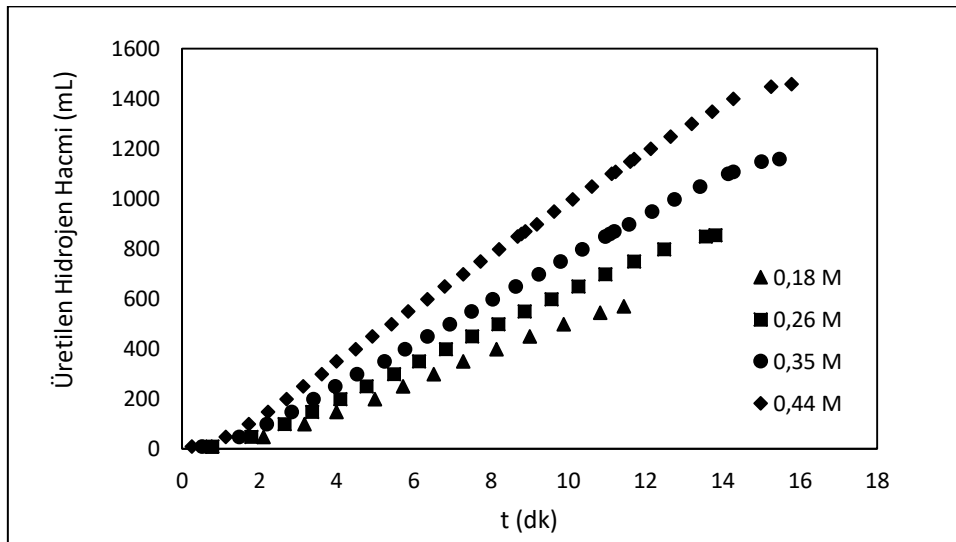
Şekil 7.76 incelendiğinde 20 mg katalizör varlığında yapılan deneyde 1400 mL hacminde hidrojen elde edilirken 30 mg ve 40 mg katalizör varlığında 1430 ml hidrojen hacmine ulaşılmıştır. Katalizörün 50 mg'a artırılmasıyla elde edilen hidrojen miktarı 1459 mL olmaktadır.

Katalizör miktarının hidrojen üretim verimi üzerindeki etkisine bakıldığında, hidrojen üretim veriminin katalizör artışına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. 20 mg katalizörün kullanıldığı deneyde verim %91,88 değerindeyken, 50 mg katalizörle ise %95,73 verime ulaşılmıştır (Şekil 7.77).

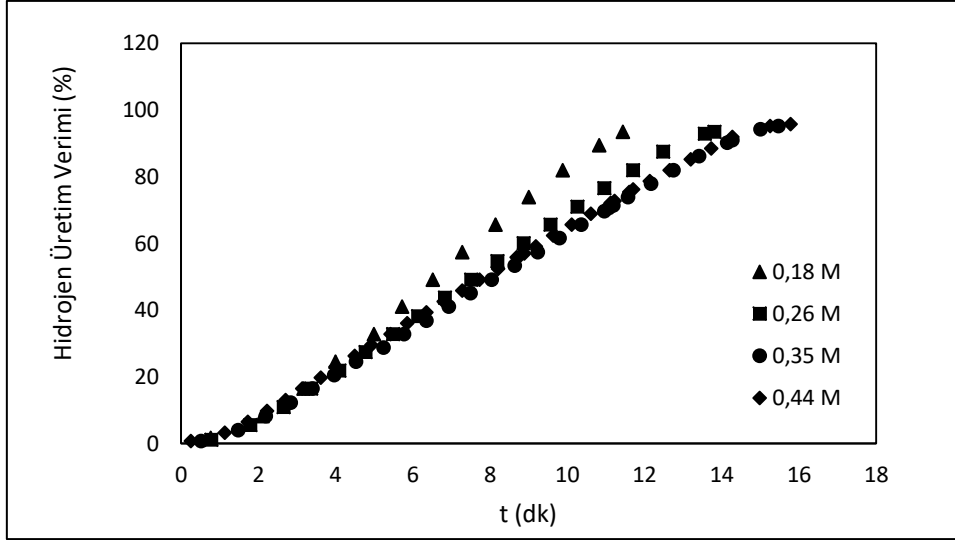
Katalizör miktarının hidrojen üretim hızına etkisini incelendiğinde, katalizör miktarının 20 mg'dan 50 mg'a artışıyla tepkime hızı 9923 mL / g_{Co}. dk değerinden 12203 mL / g_{Co}. dk değerine arttığı görülmektedir. Katalizör miktarının artması, hidroliz tepkimesinin katalizleyen aktif merkez sayılarının artmasını ve tepkimenin daha kısa sürede tamamlanmasını sağlamıştır. Katalizör miktarının artmasıyla tepkime süresi kısaldığından tepkime hızı artmıştır.

Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin H₂ üretimine etkisi

Kalsine %15 Co/B-Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişimine bağlı olarak hidrojen üretim miktarı ve hidrojen üretim verimindeki değişimi incelemek üzere 0,18 M, 0,26 M, 0,35 M ve 0,44 M NaBH₄ derişimlerinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.78 ve Şekil 7.79'da verilmiştir.



Şekil 7.78. Kalsine %15 Co-B/Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 1 M NaOH, 50 °C).



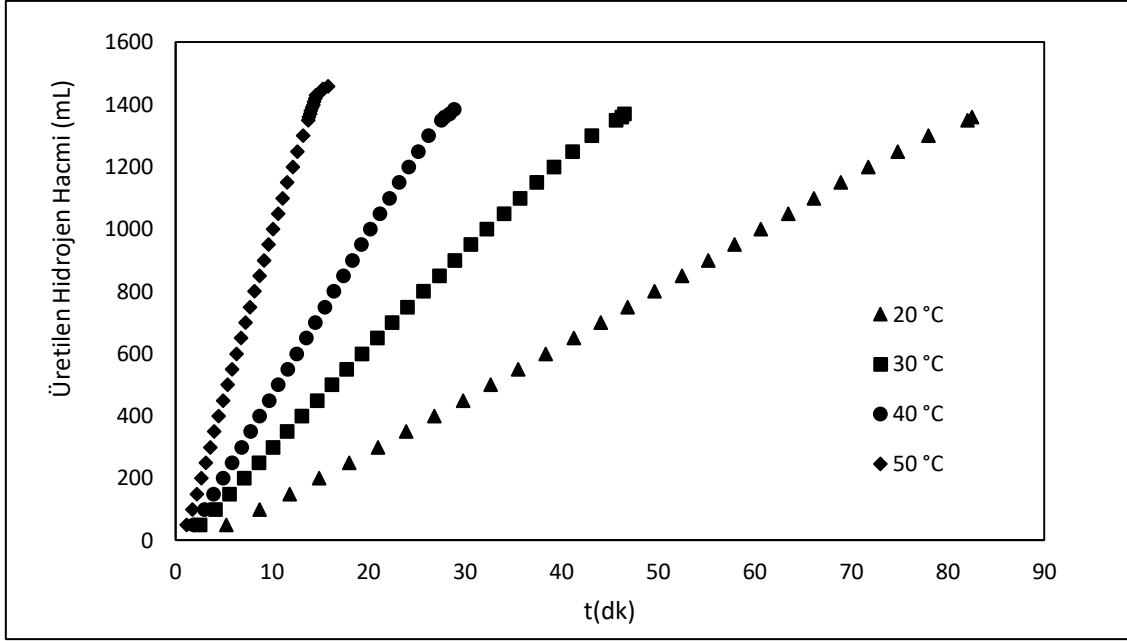
Şekil 7.79. Kalsine %15 Co-B/Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 1 M NaOH, 50 °C).

NaBH₄ derişiminin 0,18 M'dan 0,44 M değerine artması ile sabit katalizör miktarı varlığında teorik olarak da beklendiği gibi elde edilen hidrojen miktarı düzenli olarak artmaktadır. 0,18 M NaBH₄ derişiminde 570 mL hidrojen elde edilirken, 0,44 M NaBH₄ derişiminde 1459 mL hidrojen elde edilmektedir. Bu durum seçilen katalizör miktarının tepkimenin çalışıldığı derişimde yeterli olduğunu göstermektedir.

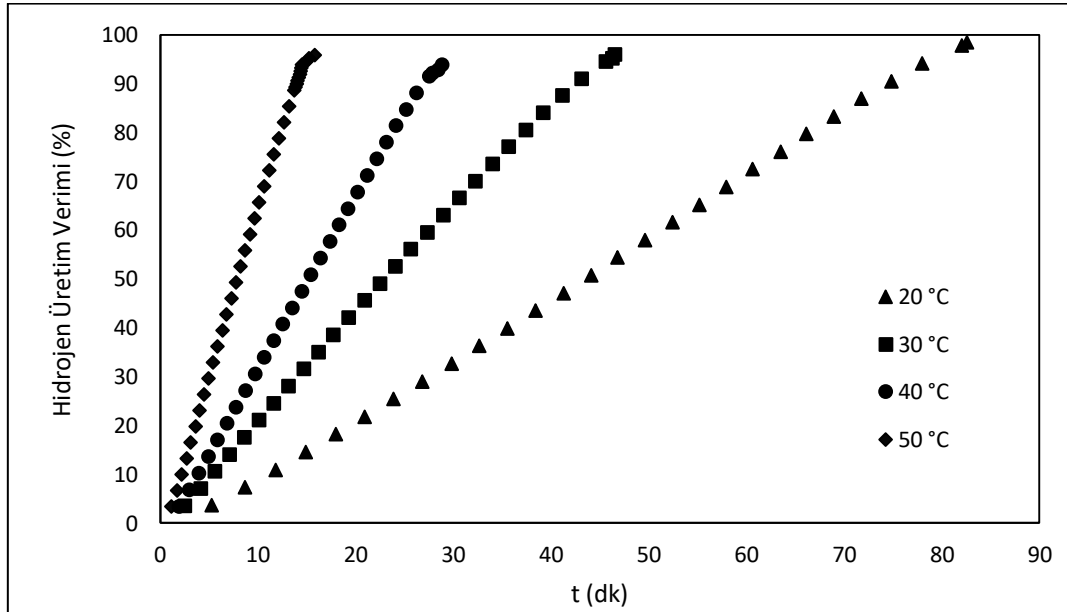
Tepkime verimleri incelendiğinde, tepkime tamamlanma derecesi ve teorik olarak elde edilmesi gereken miktara göre değişen tepkime verimleri reaktif derişiminin artışıyla artmaktadır. Reaktif derişiminin 0,18 M değerinden 0,44 M değerine artmasıyla, tepkime süresinin artmasına karşın toplanan hidrojen hacminin daha fazla artmasından dolayı tepkime hızı 6581 mL / g_{Co}. dk değerinden 12203 mL / g_{Co}. dk değerine yükselmiştir.

Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H₂ üretimine etkisi

Tepkime sıcaklığının kalsine % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü varlığında NaBH₄'ün hidrolizinden hidrojen üretim hacmi ve hidrojen üretim verimi üzerine etkisini incelemek üzere 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.80 ve Şekil 7.81'de verilmiştir.



Şekil 7.80. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,44 M NaBH_4 , 1 M NaOH).



Şekil 7.81. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,44 M NaBH_4 , 1 M NaOH).

Tepkime sonunda toplam hidrojen hacmi, tepkime sıcaklığının 20 °C'den 50 °C'ye artırılmasıyla 1360 mL'den 1459 mL'ye artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla tepkime süresi kısalmıştır.

Hidrojen üretim veriminin sıcaklığa bağılı olarak değişiminin verildiği Şekil 7.81’de görüldüğü gibi en yüksek hidrojen üretim verimi 20 °C’de %98,39 ve 50 °C’ de %95,73 olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça elde edilen hidrojen hacminin artmasına karşın teorik olarak elde edilmesi gereken hidrojen hacminin düşük sıcaklıklara göre daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği deney sonuçları ele alındığında sıcaklığın 20°C’den 50 °C’ye artışıyla tepkime süresi kısalmış ve tepkime hızı üssel olarak artmıştır. Tepkime hızı yaklaşık 2175 mL / g_{Co}. dk değerinden 12203 mL / g_{Co}. dk değerine yükselmiştir.

250 °C’de 2 saat kalsine edilen % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 50 mg katalizör, 0,44 M NaBH₄, 1 M NaOH ve 50°C sıcaklıkta en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmektedir.

7.2.2.4. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄’ün katalitik hidroliz sonuçları

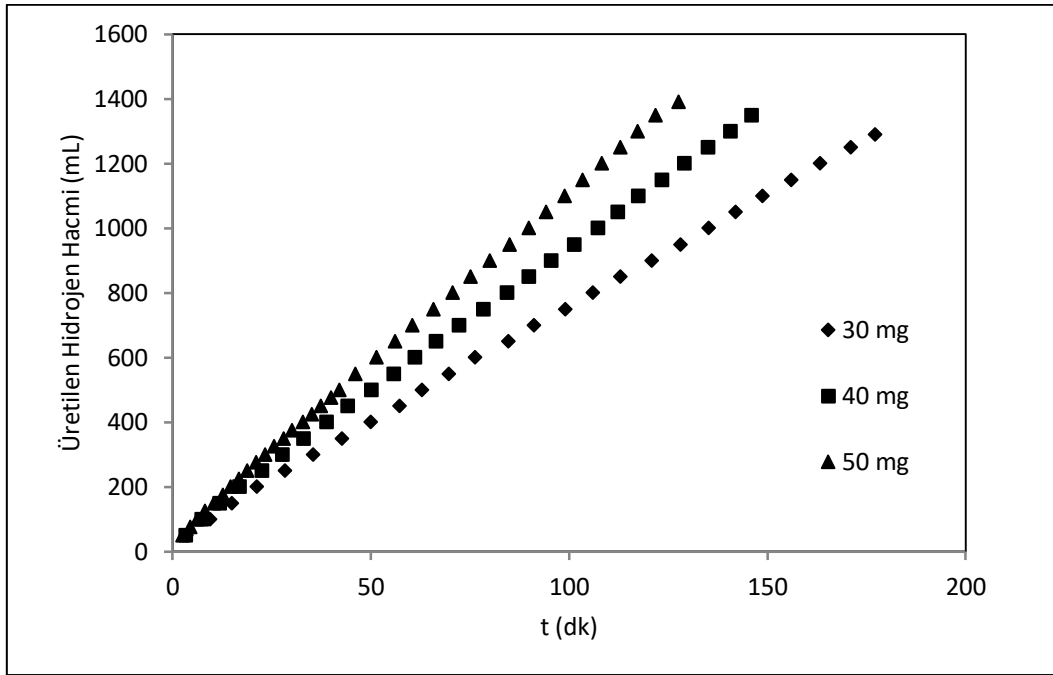
Sepiolit destek maddesi ile sentezlenen Ni-B katalizörü ile NaBH₄’ün katalitik hidroliz tepkimesine sırasıyla katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi, NaOH derişimi ve tepkime sıcaklığının etkileri incelenerek uygun tepkime koşulları seçilmeye çalışılmıştır. Yapılan hidroliz deneylerine ait sonuçlar Çizelge 7.17, Şekil 7.82 – 7.89’da verilmiştir.

Çizelge 7.17. % 15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

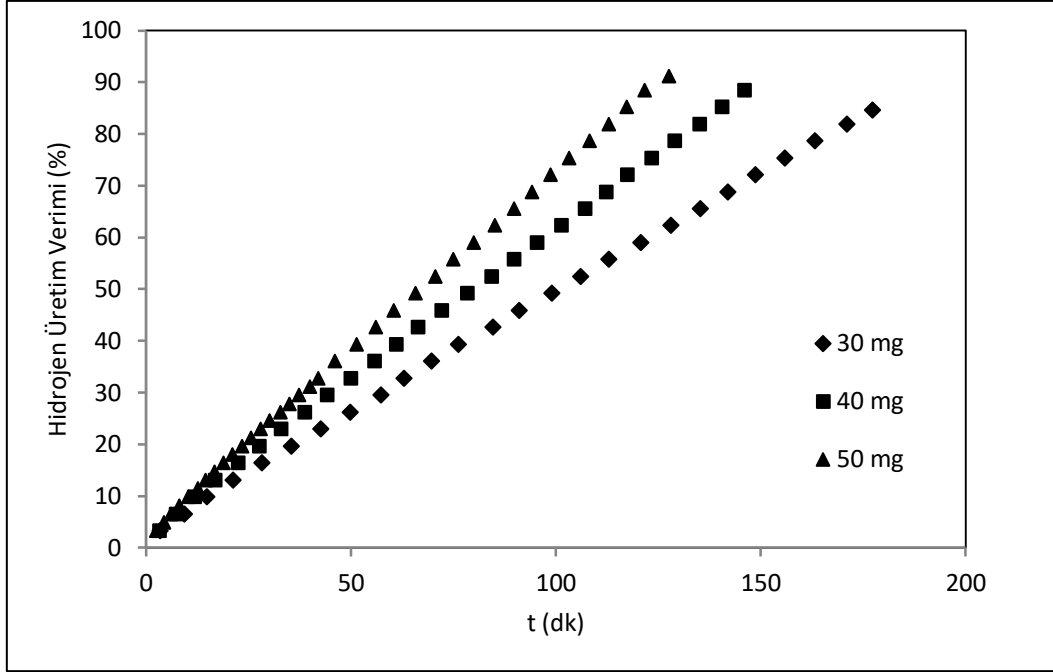
	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH₄ Derişimi (M)	NaOH Derişimi (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)	Tepkime Hızı (mL/g_{Ni}.dk)
Katalizör Miktarının Etkisi	30	0,70	0,66	50	177,17	1290	84,61	242,71	1618,06
	40	0,70	0,66	50	146,00	1350	88,55	231,16	1540,96
	50	0,70	0,66	50	127,60	1390	91,17	217,87	1452,46
Reaktif Derişiminin Etkisi	50	0,41	0,66	50	58,17	490	53,57	168,48	1123,21
	50	0,55	0,66	50	89,53	1000	81,98	223,38	1489,20
	50	0,70	0,66	50	127,60	1390	91,17	217,87	1452,46
NaOH Derişiminin Etkisi	50	0,70	0,66	50	127,60	1390	91,17	217,87	1452,46
	50	0,70	0,79	50	100,25	1300	85,27	259,35	1729,01
	50	0,70	1,35	50	152,33	1250	81,98	164,11	1094,09
Tepkime Sıcaklığın Etkisi	50	0,70	0,66	30	126,67	550	38,46	86,84	578,95
	50	0,70	0,66	40	237,05	1215	82,26	102,51	683,40
	50	0,70	0,66	50	127,60	1390	91,17	217,87	1452,46

%15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

% 15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi 30 mg, 40 mg ve 50 mg katalizör miktarları kullanılarak 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH ve 50 °C' de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim verimi olarak Şekil 7.82 ve Şekil 7.83'te verilmiştir.



Şekil 7.82. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).



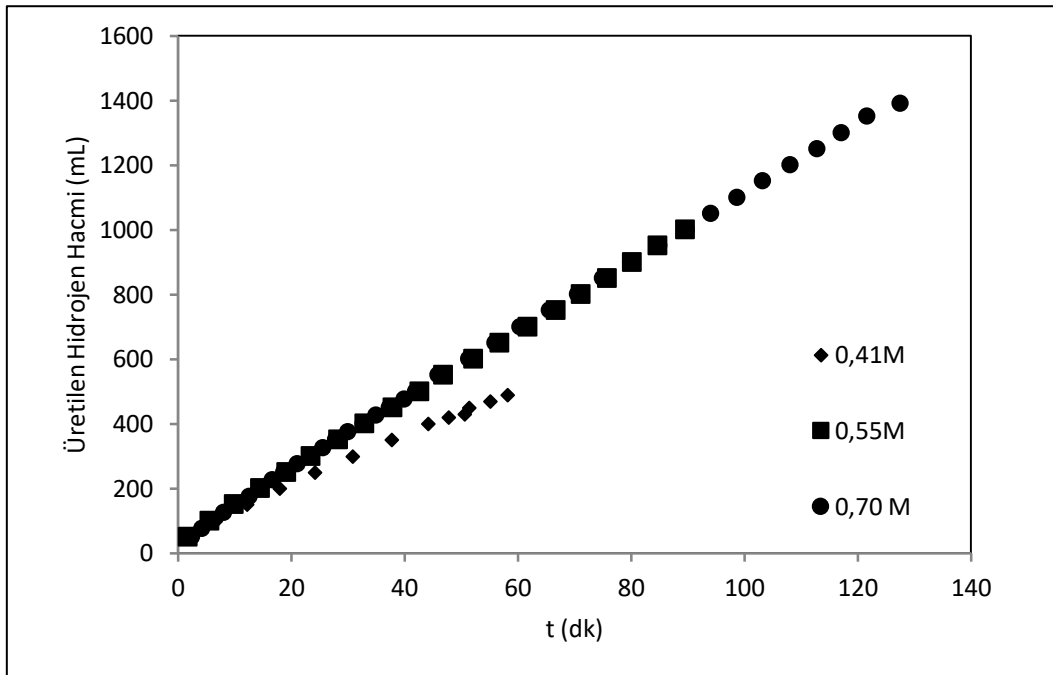
Şekil 7.83. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).

%15 Ni-B/Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim hacmine etkisi incelendiğinde (Şekil 7.82) katalizör miktarının 30 mg'dan 50 mg' a artırılmasıyla elde edilen hidrojen hacmi 1290 mL'den 1390 mL'ye artmıştır. Bu durum, katalizör miktarının artmasıyla katalizör yüzeyinde tepkimenin gerçekleştiği aktif merkezlerin artmasının katalitik aktiviteyi arttırdığını göstermektedir. Şekil 7.83 incelendiğinde, katalizör miktarının artmasıyla orantılı olarak elde edilen hidrojen hacminin artması sonucunda tepkime verimi %84,61'den %91,17'ye arttığı görülmektedir.

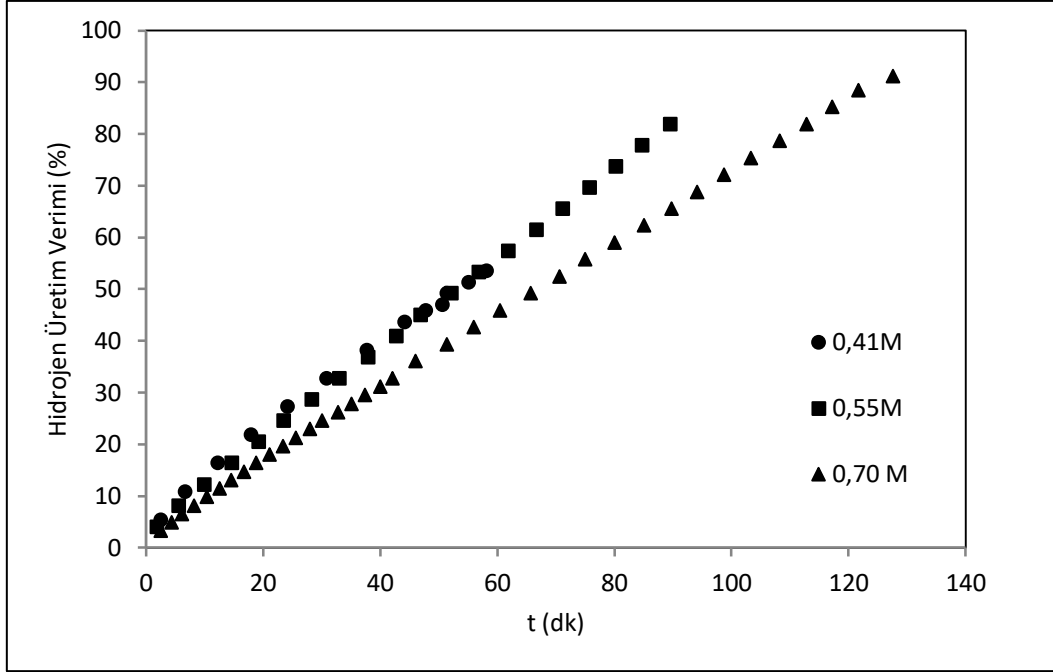
Hidroliz tepkimesinin ortalama hidrojen üretim hızı; elde edilen hidrojen hacmi, tepkimenin tamamlanma süresi ve katalizör miktarına bağlı olarak birim katalizör başına hesaplanmıştır. 30 mg katalizör kullanıldığında, 1290 mL hidrojen 177,17 dk'da elde edilerek ortalama hidrojen üretim hızı yaklaşık 1618 mL / g_{Ni}. dk olarak hesaplanmıştır. Katalizör miktarının 50 mg olması durumunda, 1390 mL hidrojen 127,60 dk'da elde edilmiştir. Katalizör miktarındaki artışla birlikte tepkime tamamlanma süresindeki kısalma ve hidrojen hacmindeki artma oranlarıyla ilişkili olarak ortalama hidrojen üretim hızı yaklaşık 1452 mL / g_{Ni}. dk değerine düşmüştür (Çizelge 7.17).

%15 Ni-B/Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin H₂ üretimine etkisi

NaBH₄' ün katalitik hidrolizinde reaktif derişiminin tepkimeye etkisini incelemek ve uygun NaBH₄ derişimini belirlemek üzere 0,41 M, 0,55 M ve 0,70 M değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör varlığında, 0,66 M NaOH ve 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişimi şekil 7.84 ve şekil 7.85'te verilmiştir.



Şekil 7.84. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).

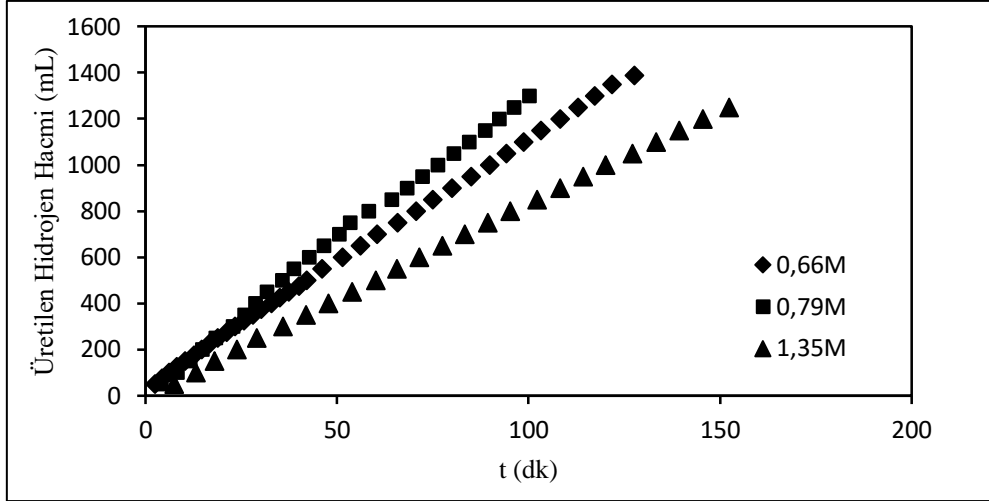


Şekil 7.85. % 15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaBH_4 başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).

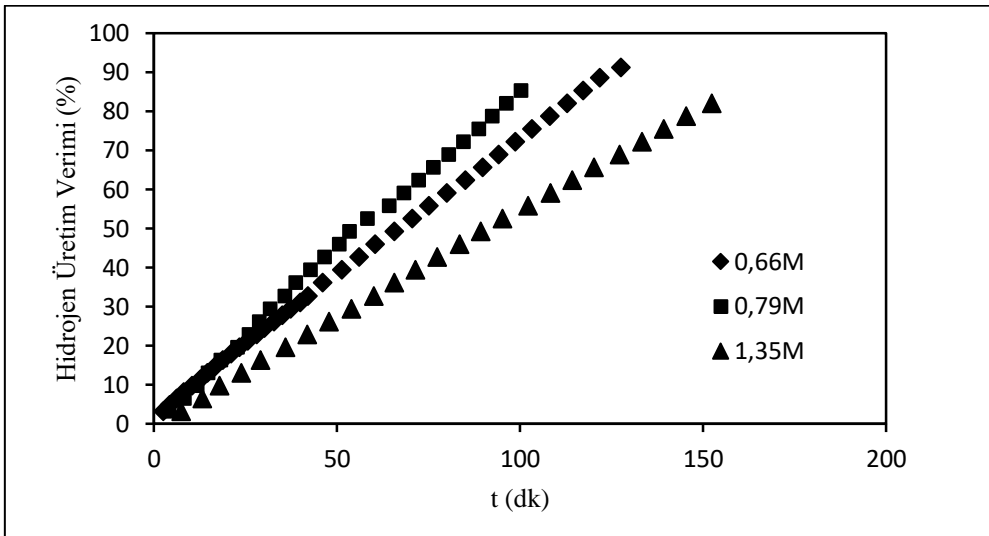
% 15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 derişiminin hidrojen üretim miktarına etkisi incelendiğinde (Şekil 7.84) NaBH_4 derişiminin 0,41 M'dan 0,70 M'a artması ile hidrojen üretim hacmi 490 mL'den 1390 mL'ye artmaktadır. Hidrojen hacmindeki artışla orantılı olarak tepkime verimi de %53,57'den %91,17'ye artmaktadır. Reaktif derişiminin artmasıyla tepkime süresi de 58,17 dk'dan 127,60 dk'ya artmaktadır. Tepkimeye girecek reaktiflerin artmasıyla elde edilen hacimdeki artış süreye göre daha fazla olduğu için hidrojen üretim hızı da yaklaşık 1123 mL / g_{Ni} .dk değerinden yaklaşık 1452 mL / g_{Ni} .dk değerine artmıştır (Çizelge 7.17).

%15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin H_2 üretimine etkisi

NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde %15 Ni-B / Sepiolit katalizörüyle yapılan deneylerde NaOH derişiminin H_2 üretimine etkisini incelemek üzere 0,66 M, 0,79 M ve 1,35 M derişimlerinde, 50 mg katalizör varlığında, 0,70 M NaBH_4 derişiminde ve 50 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişim grafiği Şekil 7.86 ve 7.87'de verilmiştir.



Şekil 7.86. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 50 °C).



Şekil 7.87. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 50 °C).

Şekil 7.86'da görüldüğü gibi başlangıç NaOH derişiminin artması ile üretilen hidrojen hacmi düzenli olarak azalmakta 0,66 M NaOH ile 1390 mL, 0,79 M NaOH ile 1300 mL ve 1,35 M NaOH ile 1250 mL hidrojen elde edilmektedir. Bu durum hem tepkime ortamının viskozitesinin artmasıyla, tepkimeye girecek BH_4^- iyonlarının katalizör yüzeyine adsorpsiyonunu ve tepkime sonrası hidrojenin gözeneklerden dışarı difüzyonunu engelleyici kütle aktarım sınırlamalarını oluşturmasından hem de NaOH derişiminin artması ile ortamda artan OH^- iyonları ile BH_4^- iyonlarının rekabetinin artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca

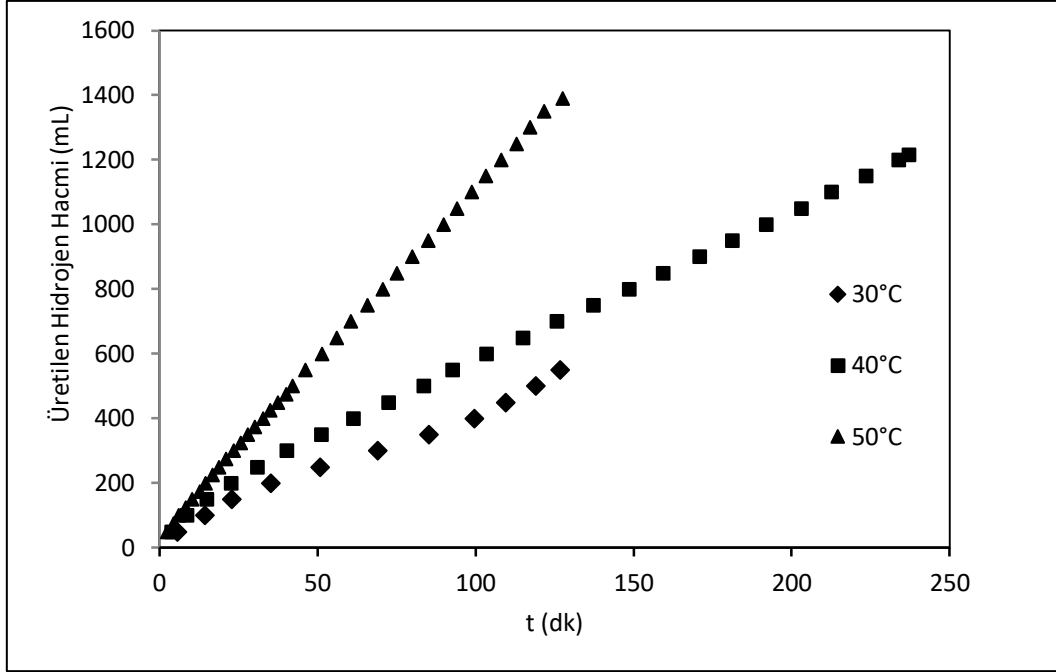
ortam pH'nın artmasıyla tepkime yan ürünü olan NaBO_2 'nin çökme eğiliminin artması ile katalizör aktif merkezlerinin bir kısmının kaplanmış olmasıyla da ilgilidir.

Üretilen hidrojen hacminin azalmasıyla doğru orantılı olarak hidrojen üretim verimleri de düzenli olarak azalmıştır. 0,66 M NaOH ile % 91,17, 0,79 M NaOH ile %85,27 ve 1,5 M NaOH ile %81,98 değerinde hidrojen üretim verimleri gözlenmiştir (Şekil 7.87).

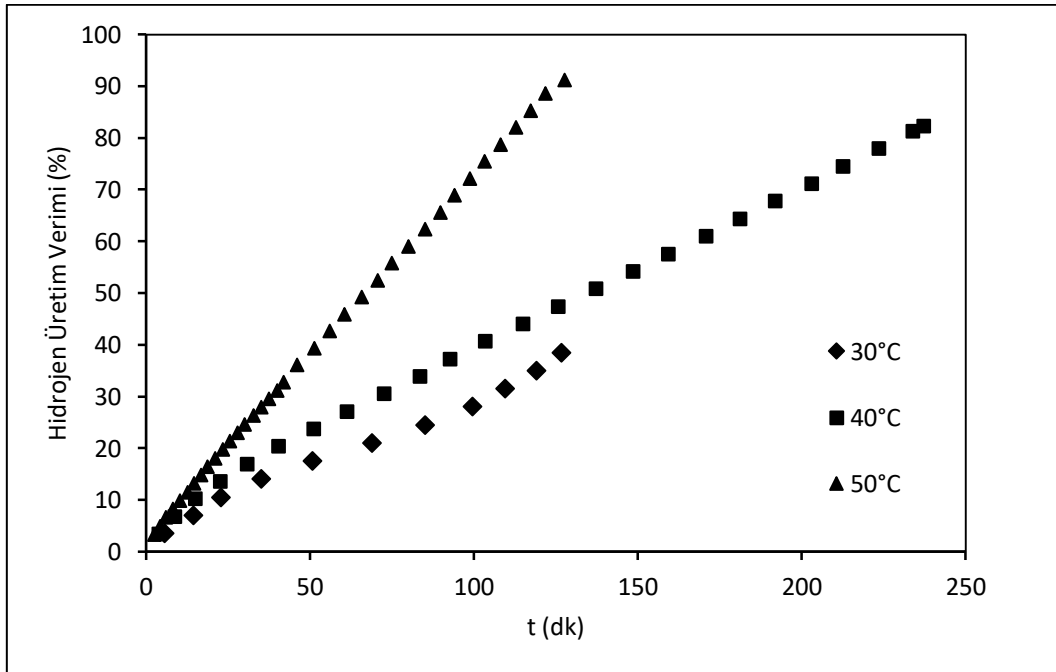
Farklı NaOH başlangıç derişimlerinin NaBH_4 ' ün hidroliz tepkimesinde, hidrojen üretim hızlarına etkisi incelendiğinde; 0,66 M NaOH derişimi ile 127,60 dk' da 1390 mL, 0,79 M NaOH derişimi ile 100,25 dk' da 1300 mL ve 1,35 M NaOH derişimi ile 152,33 dk' da 1250 mL hidrojen elde edilmiştir. 0,79 M NaOH derişiminde, tepkime sürenin kılalmasına bağılı olarak hidrojen üretim hızı artarak 1729,01 mL / g_{Ni}. dk olmaktadır. NaOH derişiminin daha fazla arttırılması ile toplanan hidrojen hacminin azalması ve tepkime süresinin artması tepkime hızının azalmasına sebep olmuştur. 0,66 M ve 1,35 M NaOH derişimlerinde ise sırasıyla yaklaşık 1452 mL / g_{Ni}. dk ve 1094 mL / g_{Ni}. dk hidrojen üretim hızları elde edilmiştir (Çizelge 7.17).

%15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H_2 üretimine etkisi

% 15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 ' ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H_2 üretimine etkisini incelemek üzere 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 ve 0,66 M NaOH ile yapılmıştır. Seçilen sıcaklıklarda üretilen hidrojen miktarları ve hidrojen üretim verimleri Şekil 7.88 ve 7.89'de verilmiştir.



Şekil 7.88. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH).



Şekil 7.89. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH).

Tepkime sıcaklığının 30° C'den 40°C'ye artırılması ile üretilen hidrojen hacmi 550 mL'den 1215 mL'ye yükselmiştir. Sıcaklığın 50 °C'ye çıkması ile 1390 mL olmuştur (Şekil

7.88). Şekil 7.89’da görüldüğü gibi sıcaklığın 30 °C’den 50 °C’ye artmasıyla üretilen hidrojen hacminin artışına bağlı olarak verimlerde de artış görülmektedir. 30 °C’de %38,46, 40 °C’de %82,26 ve 50 °C’de %91,17 hidrojen üretim verimleri belirlenmiştir (Şekil 7.89).

Çizelge 7.17’de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla hidrojen üretim hızı belirgin bir artış göstermekte, 30 °C’de ortalama hidrojen üretim hızı 578,95 mL / g_{Ni}. dk, 40 °C’ de 683,40 mL / g_{Ni}. dk değerinde ve 50 °C’de 1452,46 mL / g_{Ni}. dk ’dır.

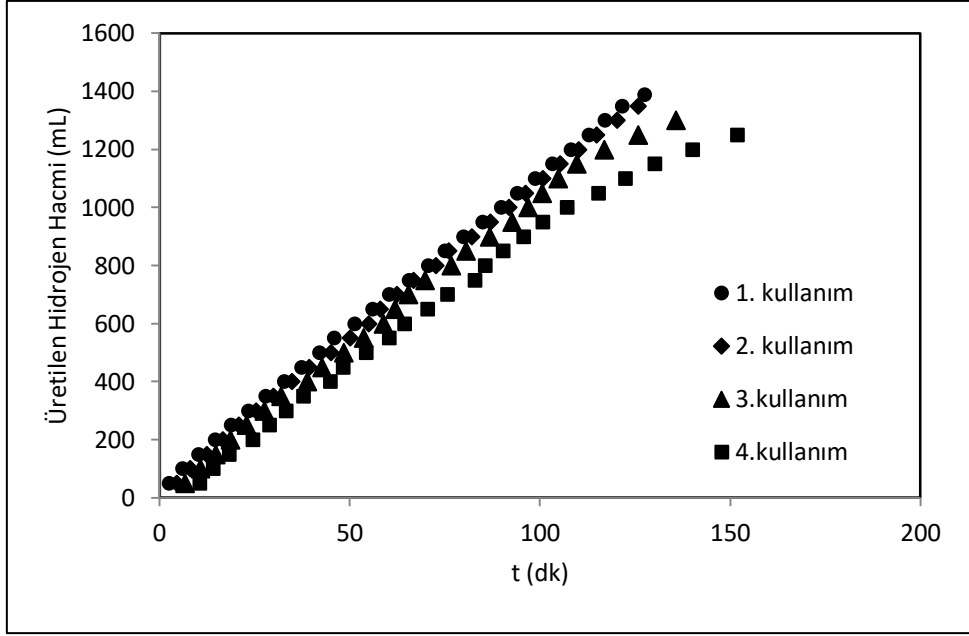
% 15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 40 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH ve 50 °C sıcaklıkta en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmektedir. Ancak hidrojen üretim verimleri de dikkate alındığında 50 mg katalizör varlığında çalışmanın daha uygun olduğu belirlenmiştir.

%15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄’ ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım özelliği

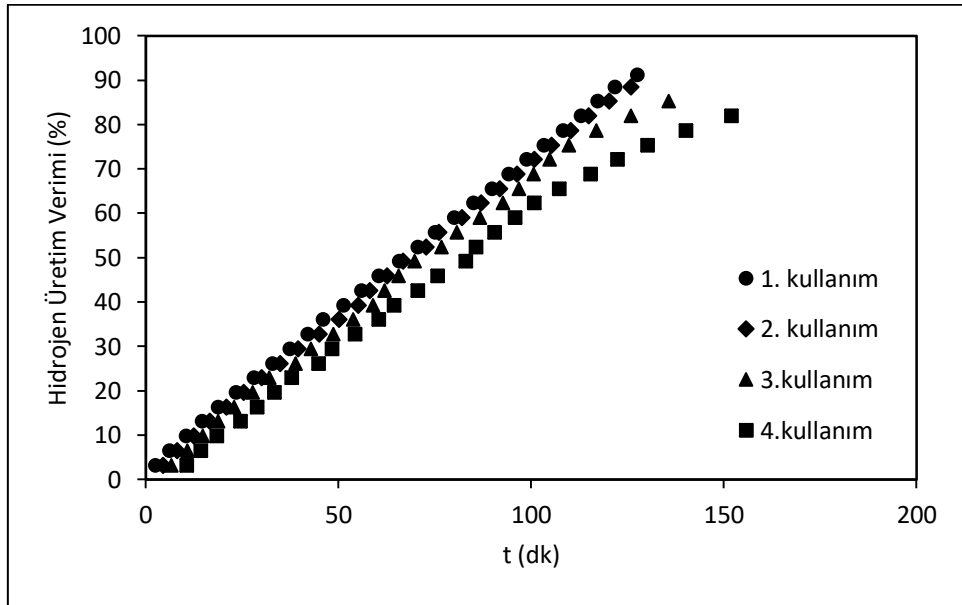
%15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH₄’ ün katalitik hidrolizinde katalizörün kararlılığını belirlemek için hidroliz sonrasında kullanılan katalizör saf su ile yıkanıp kurutularak tekrar kullanılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör ile, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH ve 50°C sıcaklıkta yürütülmüştür. Katalizör en fazla dört kez kullanılarak tekrar kullanım özelliği ve kararlılığı; hidrojen üretim hacmi, hidrojen üretim verimi ve ortalama hidrojen üretim hızı olarak Çizelge 7.18’de ve Şekil 7.90 ve Şekil 7.91’de verilmiştir.

Çizelge 7.18. % 15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün tekrar kullanım değerleri

Kullanım sayısı	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)	Tepkime Hızı (mL/g_{Ni}.dk)
1	127,60	1390	91,17	217,87	1452,46
2	125,83	1350	88,55	214,57	1430,46
3	135,73	1300	85,27	191,55	1277,01
4	151,87	1250	81,98	164,62	1097,45



Şekil 7.90. % 15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre üretilen hidrojen hacimleri (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 0,66 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.91. % 15 Ni-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 0,66 M NaOH, 50 °C).

Şekil 7.90 ve Şekil 7.91 incelendiğinde %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün kullanım sayısı arttıkça tepkime tamamlanma süresinin genel olarak arttığı görülmektedir. Üretilen hidrojen hacmi birinci kullanımda 1390 mL, ikinci kullanımında 1350 mL, üçüncü kullanımında 1300 mL ve dördüncü kullanımında ise 1250 mL olmuştur. Hidrojen üretim verimi,

Üretilen hidrojen hacmine bağlı olarak kullanım sayısı arttıkça azalmaktadır. Birinci kullanımdan itibaren hidrojen üretimi %91,17, %88,55, %85,27 ve %81,98 verimlerle azalarak devam etmektedir. Hidrojen retim verimi olarak katalizörün kararlılığı yüksektir. Çizelge 7.18'de görüldüğü gibi tepkimenin tamamlanma süresi birinci kullanımda 127,60 dk'dan dördüncü kullanımda 151,87 dk'ya çıkmıştır. Ortalama hidrojen üretim hızı yaklaşık 1452 mL / g_{Ni}. dk'dan 1097 mL / g_{Ni}. dk değerine düşmüştür. Böylece, ortalama hidrojen üretim hızı yaklaşık % 22 azalmıştır. Katalizörün hidrojen üretim hızı açısından da kararlılığının iyi olduğu söylenebilir.

7.2.3. Manyezit destekli katalizörler ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesi sonuçları

Heterojen katalizör sentezinde kullanılan aktif metal türünün yanı sıra bu metalin etkileşime gireceği destek maddesi de adsorpsiyon ve yüzey kimyasal özellikleri ile katalizör aktivitesinde rol almaktadır. Bu nedenle destek maddelerinin NaBH₄'ün hidroliz tepkimesindeki etkisini incelemek amacıyla sepiolit destek maddesi kullanılarak yapılan sentez yöntemi değiştirilmeden, destek maddesi olarak manyezit artıkları kullanılmıştır. Bu bölümde manyezit destek maddesi üzerine ağırlıkça farklı Co ve Ni yükleme oranları ile sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri tepkime parametreleri değiştirilerek incelenmiştir.

7.2.3.1. % 10 Co/B-Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz sonuçları

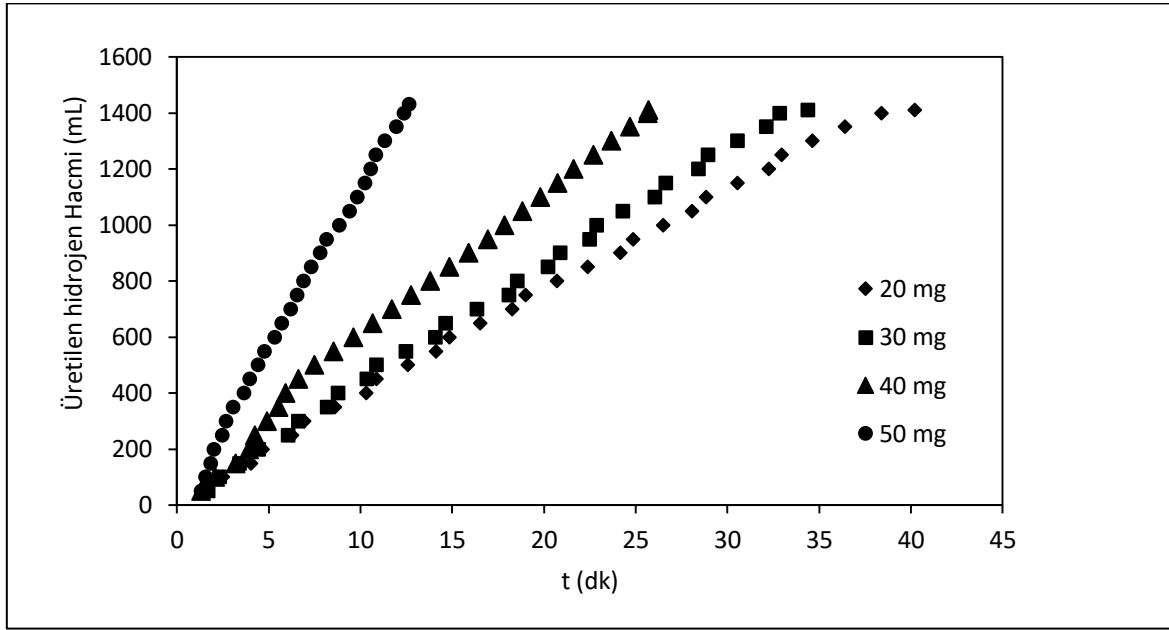
Manyezit destek maddesi ile sentezlenen ağırlıkça %10 Co içeren Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesine sırasıyla katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi ve sıcaklığın etkileri incelenerek uygun tepkime koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Hidroliz deneylerine ait sonuçlar Çizelge 7.19'da ve Şekil 7.92 - 7.97'de verilmiştir.

Çizelge 7.19. % 10 Co-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

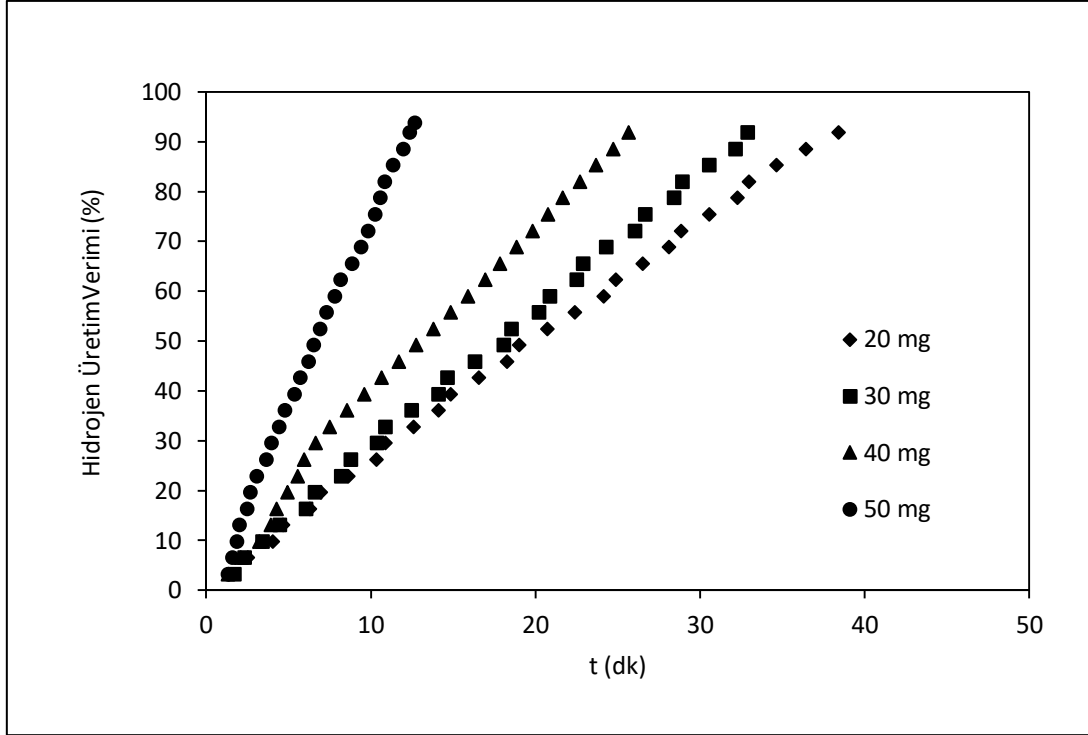
	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH₄ Derişimi (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/gkat.dk)	Tepkime Hızı (mL/gco.dk)
Katalizör Miktarının Etkisi	20	0,70	50	40,20	1410	92,52	1753,73	17537,3
	30	0,70	50	34,20	1410	92,52	1366,28	13662,8
	40	0,70	50	25,70	1410	92,52	1097,28	10972,8
	50	0,70	50	12,67	1430	93,89	2257,89	22578,9
Reaktif Derişiminin Etkisi	50	0,27	50	8,62	600	98,43	1392,65	13926,5
	50	0,41	50	11,90	865	96,24	1478,99	14789,9
	50	0,55	50	17,10	1130	92,69	1321,64	13216,4
	50	0,70	50	12,67	1430	93,89	2257,89	22578,9
Tepkime Sıcaklığının Etkisi	50	0,70	20	170,53	1355	98,01	158,91	1589,13
	50	0,70	30	112,50	1390	97,23	247,11	2471,1
	50	0,70	40	30,21	1420	96,16	940,39	9403,9
	50	0,70	50	12,67	1430	93,89	2257,89	22578,9

%10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

Tepkimedeki kullanılan katalizör miktarının katalitik aktiviteye etkisini incelemek için; 20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg % 10 Co-B / Manyezit katalizörü ile 0,70 M NaBH₄ , 0,66 M NaOH kullanılarak 50 °C sıcaklıkta hidroliz tepkimeleri yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.92 ve Şekil 7.93'de verilmiştir.



Şekil 7.92. % 10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).



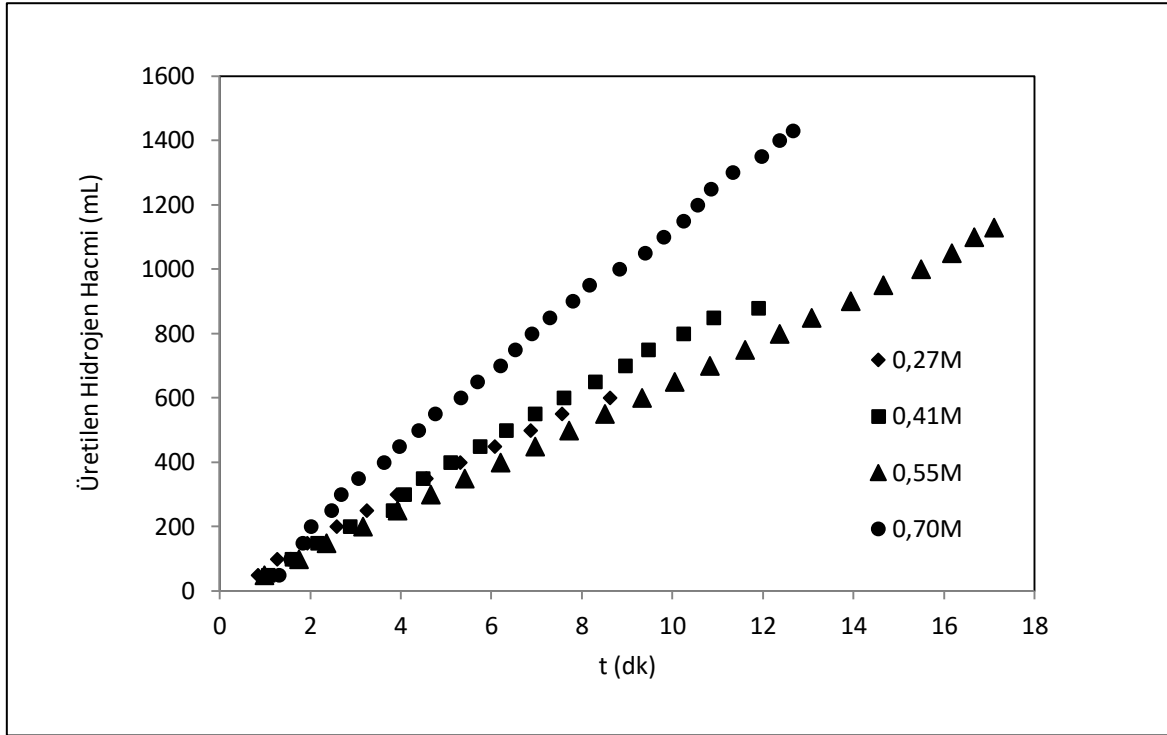
Şekil 7.93. %10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).

%10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim hacmine etkisi incelendiğinde (Şekil 7.92), katalizör miktarının 20 mg' dan 40 mg' a artırılmasıyla elde edilen hidrojen hacmi değişmeyerek üç katalizör miktarı için de 1410 mL elde edilmiş ve tepkime süresi kısalmıştır. 50 mg katalizör kullanıldığında ise hacim 1430 mL'ye artmıştır. Bu durum, katalizör miktarının artmasıyla katalizör yüzeyinde tepkimenin gerçekleştiği aktif merkezlerin artmasının katalitik aktiviteyi arttırdığını göstermektedir. Şekil 7.93 incelendiğinde, katalizör miktarının artmasıyla 40 mg'dan sonra üretilen hidrojen hacmiyle orantılı olarak tepkime verimi %92,52'den %93,89'a artmıştır.

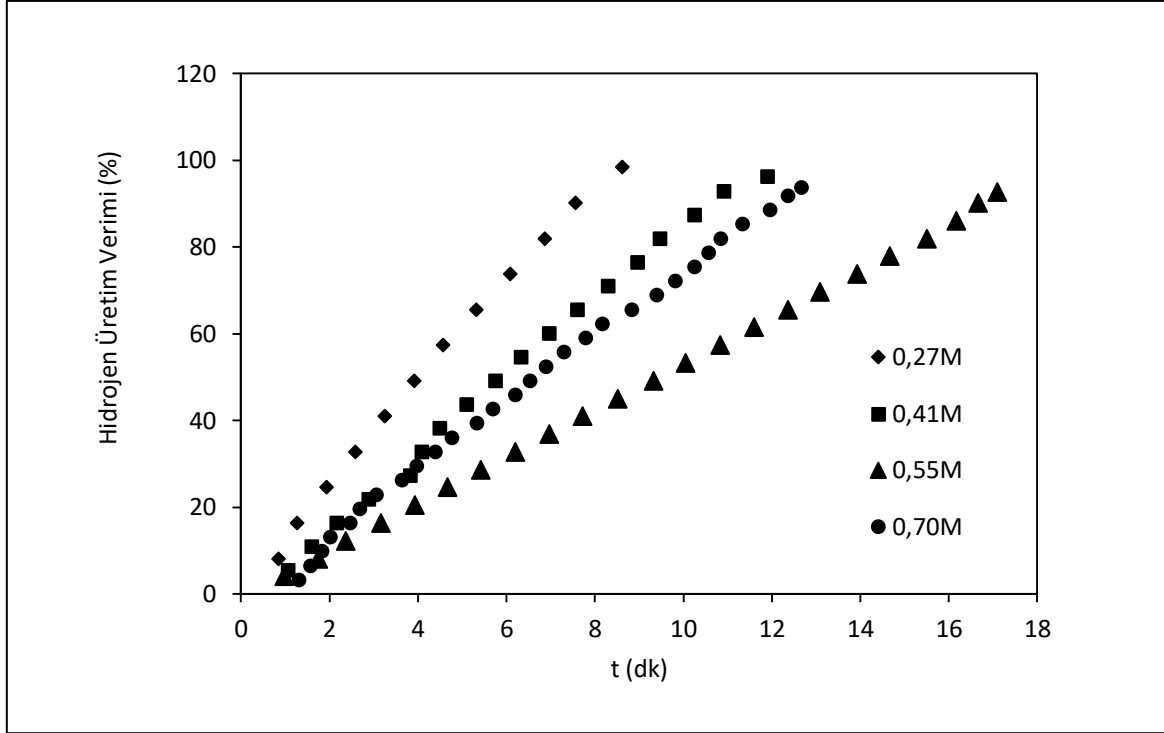
Hidroliz tepkimesinin ortalama hidrojen üretim hızı; üretilen hidrojen hacmi, tepkimenin tamamlanma süresi ve katalizör miktarına bağlı olarak birim katalizör başına hesaplanmıştır. 20 mg, 30 mg ve 40 mg katalizör kullanıldığında 1410 mL hidrojen hacmi sırasıyla 40,20 dk, 34,20 dk ve 25,70 dk'da elde edilerek ortalama hidrojen üretim hızları 17537,3 mL / g_{Co}. dk, 13662,8 mL / g_{Co}. dk ve 10972,8 mL / g_{Co}. dk olarak hesaplanmıştır. Katalizör miktarının 50 mg'a artmasıyla 1430 mL hidrojen hacmi 12,67 dk'da elde edilerek ortalama üretim hızı 22578,9 mL / g_{Co}. dk değerine ulaşmıştır (Çizelge 7.19).

%10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin H₂ üretimine etkisi

NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde % 10 Co-B / Manyezit katalizörü ile yürütülen tepkime için reaktif derişiminin katalitik aktiviteye etkisini incelemek ve uygun NaBH₄ derişimini belirlemek üzere 0,27 M, 0,41 M, 0,55 M ve 0,70 M değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör varlığında, 0,66 M NaOH derişiminde ve 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen hidrojen hacmi ve veriminin zamanla değişimi olarak Şekil 7.94 ve Şekil 7.95'te verilmiştir.



Şekil 7.94. %10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH₄ derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).



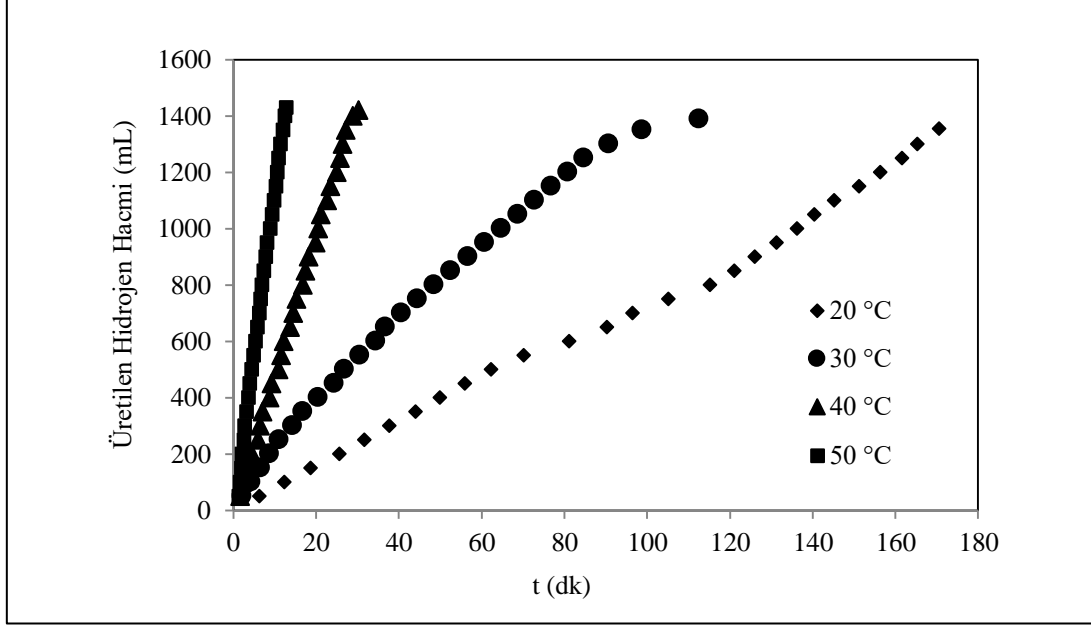
Şekil 7.95. %10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaBH_4 derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).

%10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 derişiminin katalitik aktiviteye etkisini incelemek için yapılan deneylerin sonucunda (Şekil 7.94), NaBH_4 derişiminin 0,27 M' den 0,70 M' e artması ile üretilen hidrojen hacminin 600 mL' den 1430 mL' ye düzenli olarak arttığı belirlenmiştir. Üretilen hidrojen hacmi artmakta ancak reaktif derişiminin artmasıyla teorik hidrojen eldesi de arttığı için verimde düzenli bir değişim gözlenmemiştir. 0,27 M NaBH_4 ile %98,43, 0,41 M NaBH_4 ile %96,24, 0,55 M NaBH_4 ile %92,69 ve 0,70 M NaBH_4 ile %93,89 verim elde edilmiştir (Şekil 7.95). Reaktif derişiminin artmasıyla tepkime süresi de değişmekte ve elde edilen hacim, süre ve kullanılan katalizör miktarına bağlı olarak ortalama hidrojen üretim hızı en yüksek 0,70 M NaBH_4 derişiminde 22578,9 mL / g_{Co} . dk değerindedir (Çizelge 7.19).

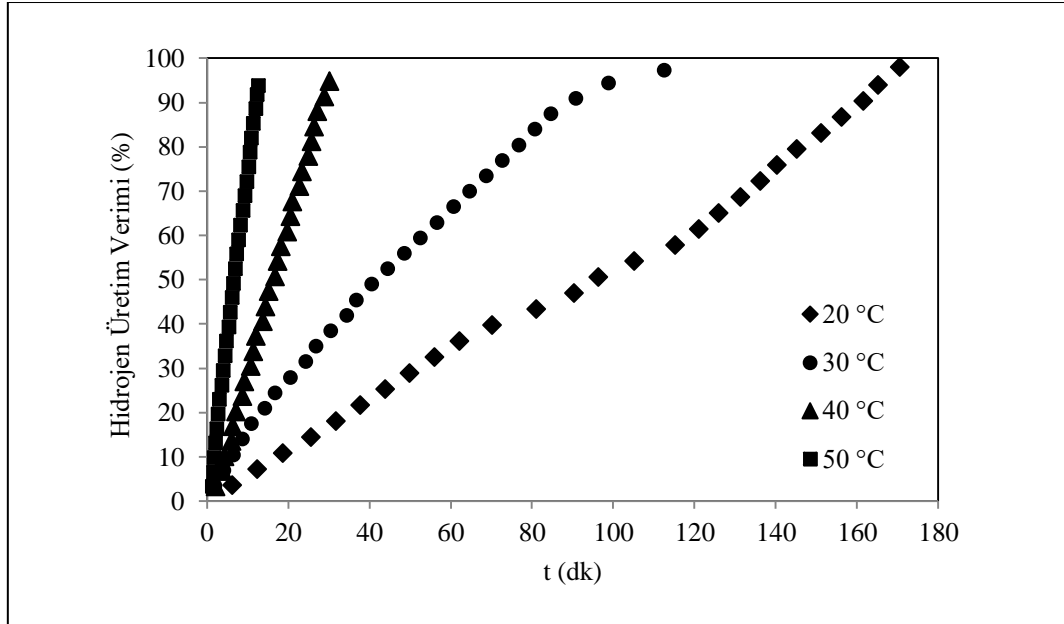
%10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H_2 üretimine etkisi

%10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 ' ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 20 ° C, 30 ° C, 40 ° C ve 50 ° C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 ve 0,66 M NaOH ile

yapılmıştır. Seçilen sıcaklıklarda üretilen hidrojen miktarları ve hidrojen üretim verimleri Şekil 7.96 ve Şekil 7.97’de verilmiştir.



Şekil 7.96. %10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH).



Şekil 7.97. %10 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH).

Tepkime sıcaklığının 20 °C'den 50 °C'ye arttırılması ile elde edilen hidrojen hacmi 1355 mL' den 1430 mL' ye yükselmiştir (Şekil 7.96). Sıcaklığın 20°C' den 50°C' ye artmasıyla üretilen hidrojen hacminde düzenli artış görülmektedir. Ancak, tepkime sıcaklığına göre elde edilmesi gereken teorik hacimlerin de artması ile tepkime veriminde azalma görülmüştür. 20°C' de %98,01, 30°C' de %97,23, 40°C' de %96,16 ve 50 °C' de % 93,89 şeklinde azalan hidrojen üretim verimleri belirlenmiştir (Şekil 7.97).

Çizelge 7.19'da görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla hidrojen üretim hızı belirgin bir artış göstermekte, 20 °C' de ortalama hidrojen üretim hızı 1589,13 mL / g_{Co}. dk, 30 °C' de 2471,1, 40 mL / g_{Co}. dk, 40°C' de 9403,9 mL / g_{Co}. dk ve 50°C' de 22578 mL / g_{Co}. dk olmuştur.

% 10 Co-B/Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH ve 50 °C' de en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmüştür.

7.2.3.2. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz sonuçları

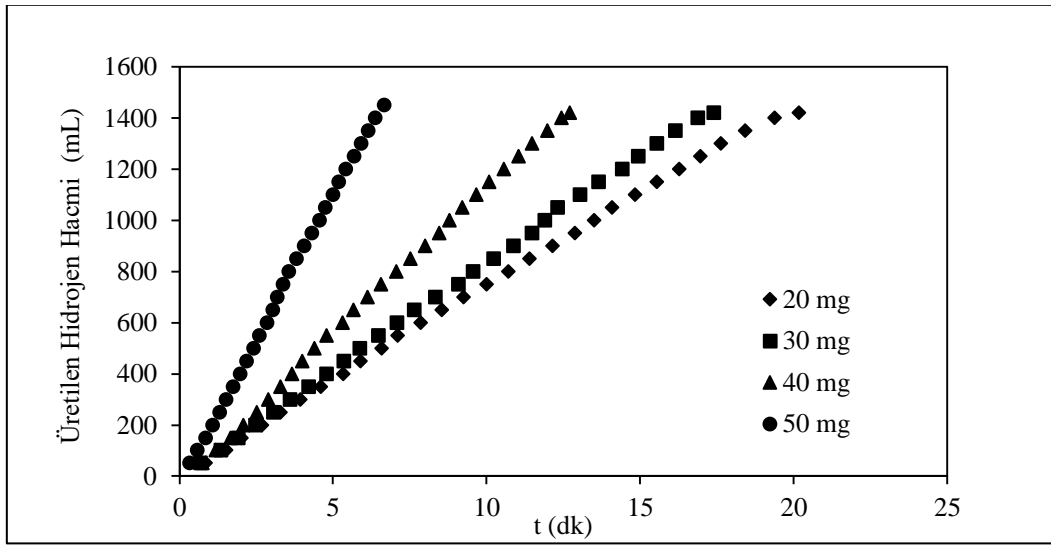
Manyezit destek maddesi ile sentezlenen ağırlıkça %15 Co içeren Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesine sırasıyla katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi, NaOH derişimi ve tepkime sıcaklığının etkileri incelenerek uygun tepkime koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan hidroliz deneylerine ait sonuçlar Çizelge 7.20, ve Şekil 7.98 – 105'te verilmiştir.

Çizelge 7.20. % 15 Co-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

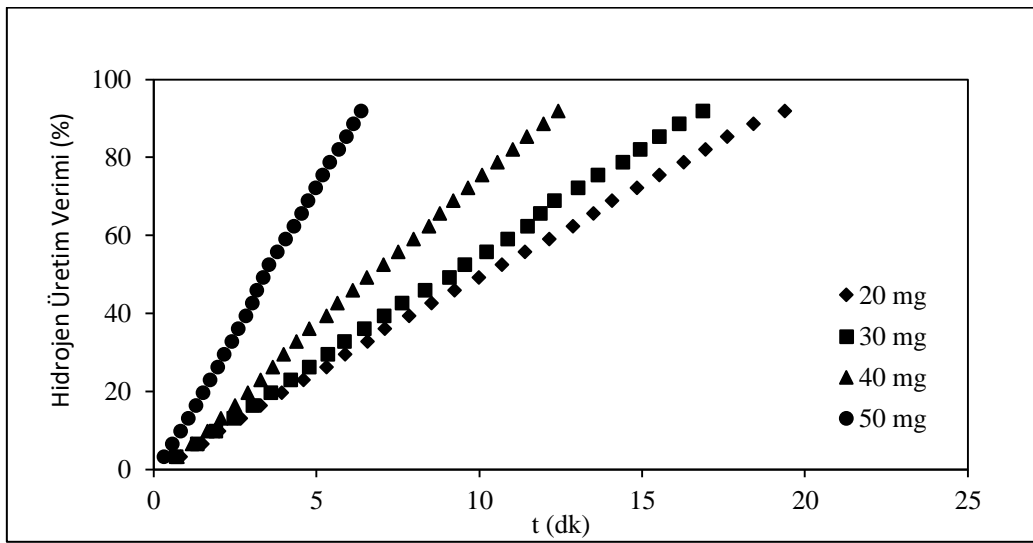
	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH ₄ Derişimi (M)	NaOH Derişimi (M)	TepkimeS ıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g _{kat} .dk)	Tepkime Hızı (mL/g _{co} . dk)
Katalizör Miktarının Etkisi	20	0,70	0,66	50	20,2	1420	93,18	3520,66	23471,08
	30	0,70	0,66	50	17,40	1420	93,18	2720,31	18135,38
	40	0,70	0,66	50	12,70	1420	93,18	2236,22	14908,14
	50	0,70	0,66	50	6,67	1450	95,15	4350,00	29000,00
Reaktif Derişiminin Etkisi	50	0,13	0,66	50	2,88	250	98,60	1734,10	11560,69
	50	0,20	0,66	50	4,50	430	97,97	1911,11	12740,74
	50	0,27	0,66	50	4,93	600	98,43	2432,43	16216,22
	50	0,33	0,66	50	5,41	680	94,14	2510,77	16738,46
	50	0,41	0,66	50	6,97	880	96,24	2526,32	16842,11
	50	0,55	0,66	50	8,13	1150	94,33	2827,87	18852,46
	50	0,70	0,66	50	6,67	1450	95,15	4350,00	29000,00
NaOH Derişiminin Etkisi	50	0,70	0,66	50	6,67	1450	95,15	4350,00	29000,00
	50	0,70	0,79	50	6,15	1350	88,59	4390,24	29268,29
	50	0,70	1,35	50	7,083	1350	88,59	3811,77	25411,76
Tepkime Sıcaklığının Etkisi	50	0,70	0,66	20	85,53	1360	98,38	318,01	2120,03
	50	0,70	0,66	30	50,43	1406	98,35	557,57	3717,12
	50	0,70	0,66	40	18,10	1420	96,16	1563,30	10422,02
	50	0,70	0,66	50	6,67	1450	95,15	4350,00	29000,00

%15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

Tepkimede kullanılan katalizör miktarının katalitik aktiviteye etkisini incelemek üzere 20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile 0,70 M NaBH₄ ve 0,66 M NaOH derişiminde ve 50 °C tepkime sıcaklığında hidroliz deneyleri yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.98 ve Şekil 7.99'da verilmiştir.



Şekil 7.98. % 15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).



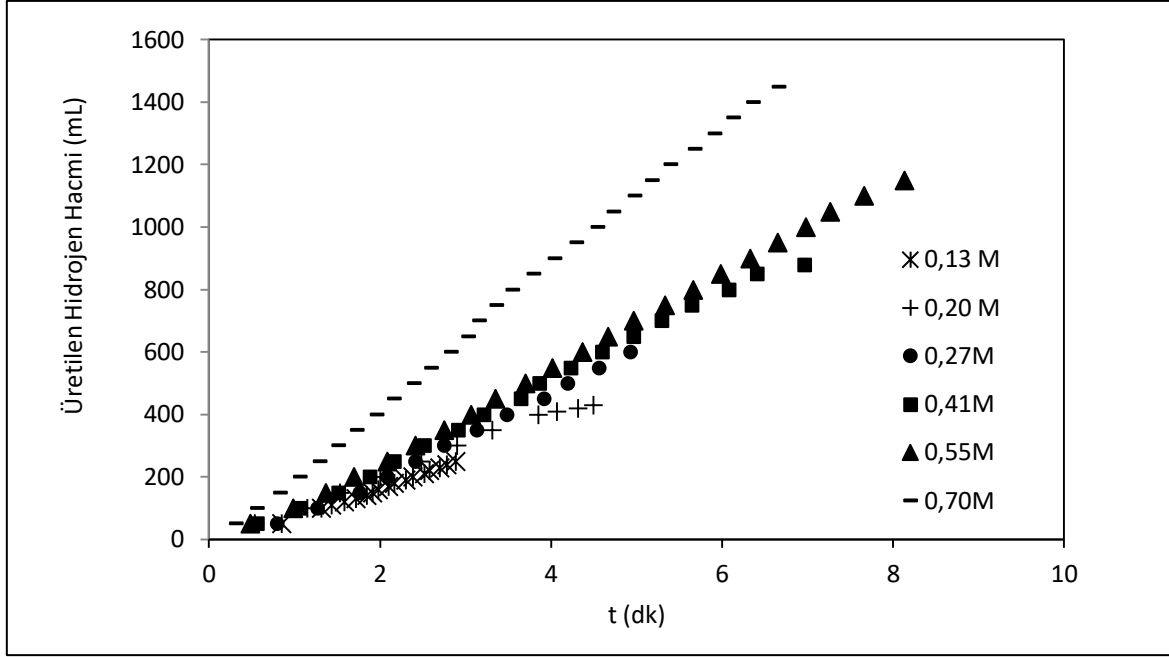
Şekil 7.99. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).

%15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim hacmine etkisi incelendiğinde (Şekil 7.98), katalizör miktarının 20 mg 30 mg ve 40 mg değerlerinde üretilen hidrojen hacmi değişmeyerek üç katalizör miktarı için de 1420 mL elde edilmiştir. Ancak, tepkime süresi kısalmıştır. 50 mg katalizör kullanıldığında ise hacim 1450 mL' ye artmıştır. Bu durum, katalizör miktarının artmasıyla aktif merkezlerin artmasının katalitik aktiviteyi arttırdığını göstermektedir. Şekil 7.99 incelendiğinde, katalizör miktarının 40 mg' dan 50 mg' a artmasıyla elde edilen hidrojen hacmiyle orantılı olarak tepkime verimi %93,18' den %95,15' e artmıştır.

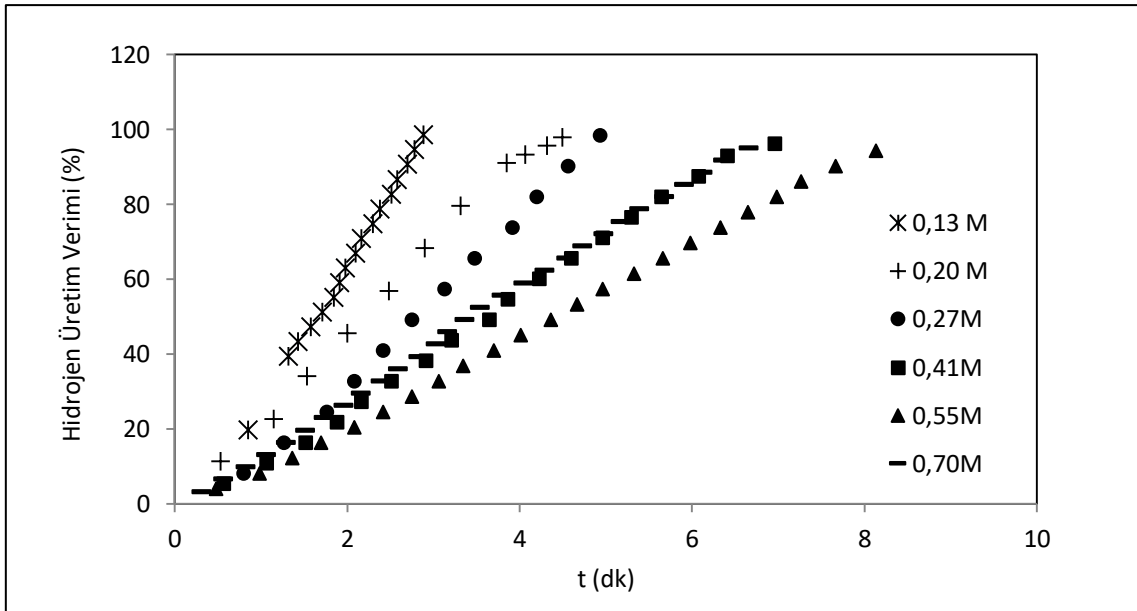
Hidroliz tepkimesinin ortalama hidrojen üretim hızı; üretilen hidrojen hacmi, tepkimenin tamamlanma süresi ve katalizör miktarına bağlı olarak birim katalizör başına hesaplanmıştır. 20 mg, 30 mg ve 40 mg katalizör kullanıldığında, 1420 mL hidrojen sırasıyla 20,2 dk, 17,40 dk ve 12,70 dk' da elde edilmiştir. 50 mg katalizör kullanıldığında ise, 1450 mL hidrojen 6,67 dk' da toplanmıştır. 20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg katalizör kullanıldığında, ortalama hidrojen üretim hızları sırasıyla 23471 mL / g_{Co} . dk, 18135 mL / g_{Co} . dk, 14908 mL / g_{Co} . dk ve 29000 mL / g_{Co} . dk olarak hesaplanmıştır (Çizelge 7.20).

%15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaBH_4 derişiminin H_2 üretimine etkisi

NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile yürütülen tepkime için NaBH_4 derişiminin katalitik aktiviteye etkisini incelemek ve uygun NaBH_4 derişimini belirlemek üzere 0,13 M, 0,20 M 0,27 M, 0,41 M, 0,55 M ve 0,70 M değerlerinde çalışılmıştır (Çizelge 20). Deneyler 50 mg katalizör varlığında, 0,66 M NaOH derişiminde ve 50 °C tepkime sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.100 ve Şekil 7.101' de verilmiştir.



Şekil 7.100. % 15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.101. % 15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C)

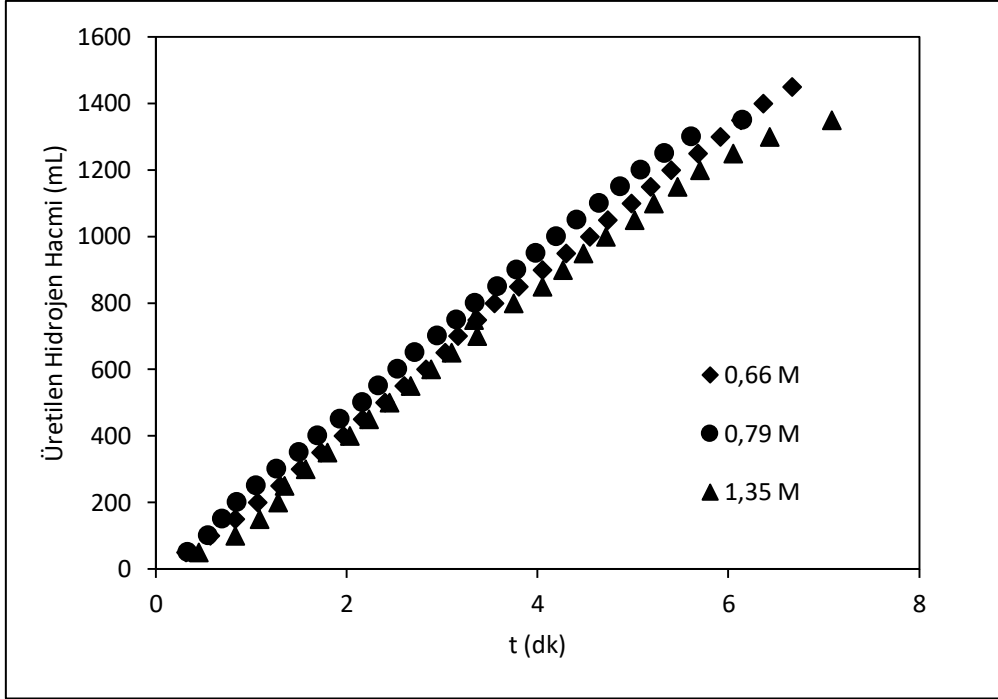
Şekil 7.100'de görüldüğü gibi reaktif derişiminin artmasıyla üretilen hidrojen hacmi düzenli olarak artmaktadır. 0,13 M NaBH₄ ile 250 mL hidrojen elde edilirken NaBH₄ derişimi 0,70 M olduğunda 1450 mL hidrojen hacmine ulaşılmaktadır.

Hidrojen hacminin artmasına rağmen teorik üretilmesi gereken hacimler de değişkenlik gösterdiği için, hidrojen üretim verimlerinde genel olarak azalma görülmektedir. Seçilen NaBH_4 derişimi çalışma aralığında, en düşük tepkime verimine 0,33 M ile %94,14 ve en yüksek tepkime verimine 0,13 M ile %98,60 değerlerinde ulaşılmıştır (Şekil 7.101).

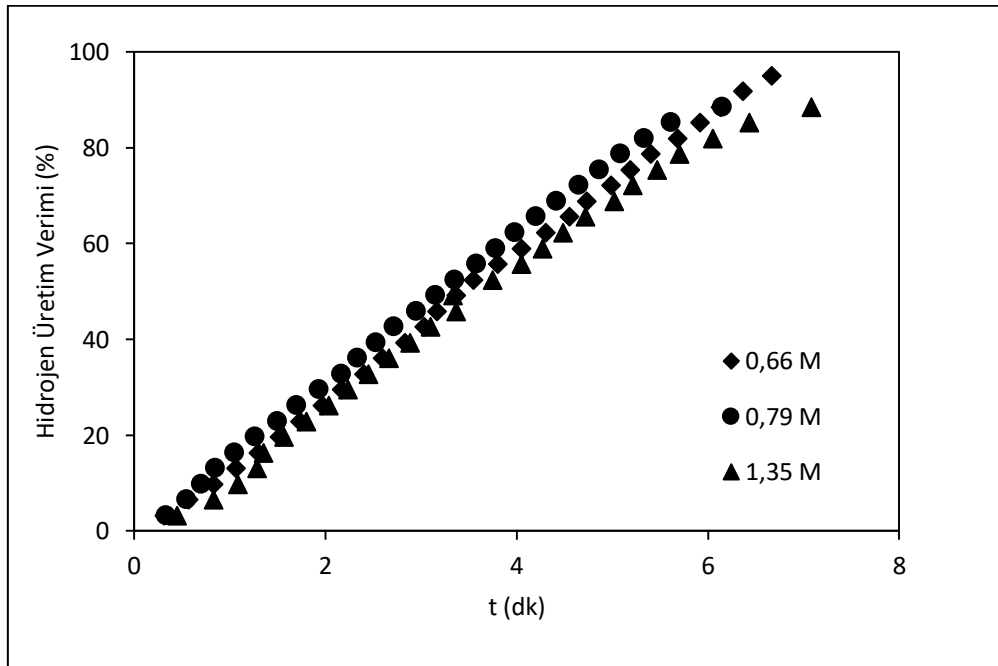
% 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde ortalama hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH_4 başlangıç derişimleriyle değişimi incelendiğinde, artan reaktif derişimiyle birlikte tepkime hızının da doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. 0,13 M NaBH_4 ile 2,88 dk'da 250 mL hidrojen elde edilirken, 0,70 M NaBH_4 ile 6,67 dk'da 1450mL hidrojen elde edilmektedir. Üretilen hacim ve tepkime tamamlanma süresine bağlı olarak, % 15 Co-B / Manyezit katalizörü ile en düşük hidrojen üretim hızı 0,13 M derişiminde 11560,69 mL / g_{Co}. dk ve en yüksek hidrojen üretim hızı 0,70 M derişimde 29000,0 mL / g_{Co}. dk olarak elde edilmiştir (Çizelge 7.20).

%15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin H_2 üretimine etkisi

NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde % 15 Co-B/Manyezit katalizörüyle yapılan deneylerde NaOH derişiminin H_2 üretimine etkisini incelemek üzere 0,66 M, 0,79 M ve 1,35 M NaOH derişimlerinde, 50 mg katalizör varlığında, 0,70 M NaBH_4 derişiminde ve 50°C tepkime sıcaklığında çalışılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişim grafiği Şekil 7.102 ve Şekil 7.103'de verilmiştir.



Şekil 7.102. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı başlangıç NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değışimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 50 °C).



Şekil 7.103. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 50 °C).

Şekil 7.102'de görüldüğü gibi NaOH derişiminin artmasıyla hidrojen hacmi azalmaktadır. Üretilen hidrojen hacmi 0,66 M NaOH ile 1450 mL, 0,79 M NaOH ve 1,35 M

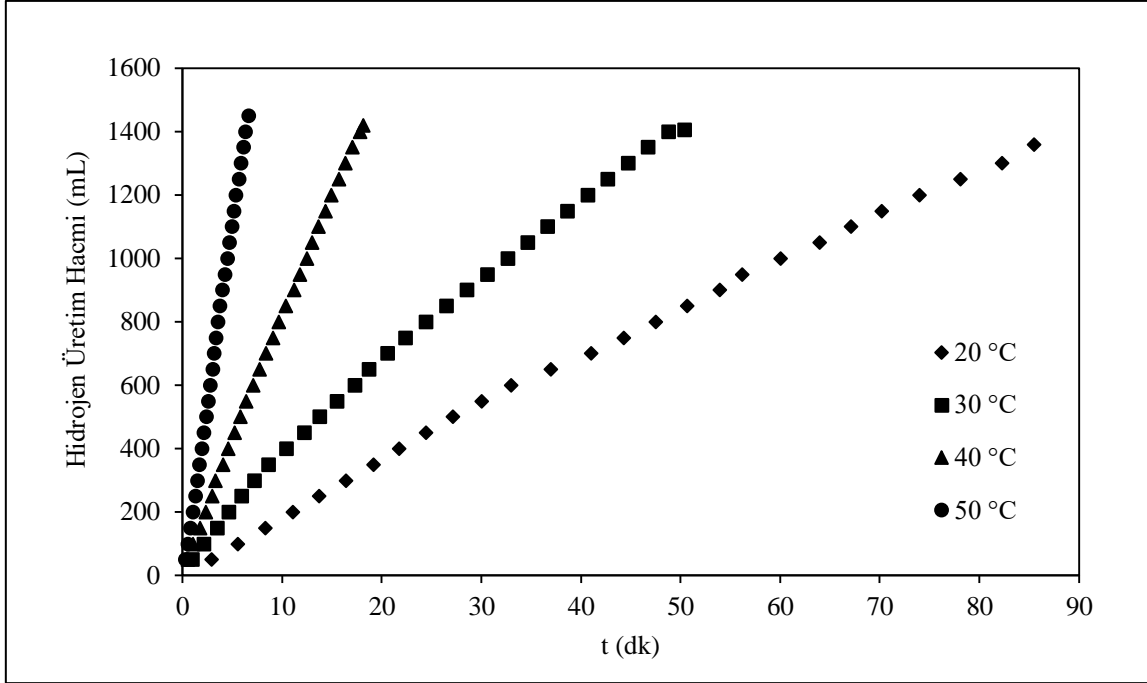
NaOH ile 1350 mL'dir. Bu durum; hem tepkime ortamının viskozitesinin artmasıyla, tepkimeye girecek BH_4^- iyonlarının katalizör yüzeyine adsorpsiyonunu ve tepkime sonrası hidrojen gözeneklerden dışarı difüzyonunu engelleyici kütle aktarım sınırlamaları oluşturmasından hem de NaOH derişiminin artması ile ortamda artan OH^- iyonları ile BH_4^- iyonlarının rekabetinin artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca ortam pH'mın artmasıyla tepkime yan ürünü olan $NaBO_2$ 'nin çökme eğiliminin artması ile katalizör aktif merkezlerinin bir kısmının kaplanmasıyla da ilgilidir.

Üretilen hidrojen hacminin azalmasıyla da hidrojen üretim verimleri azalmıştır. 0,66 M NaOH ile % 95,15 verime ulaşılırken 0,79 M NaOH ve 1,35 M ile %88,59 hidrojen üretim verimleri gözlenmiştir (Şekil 7.103).

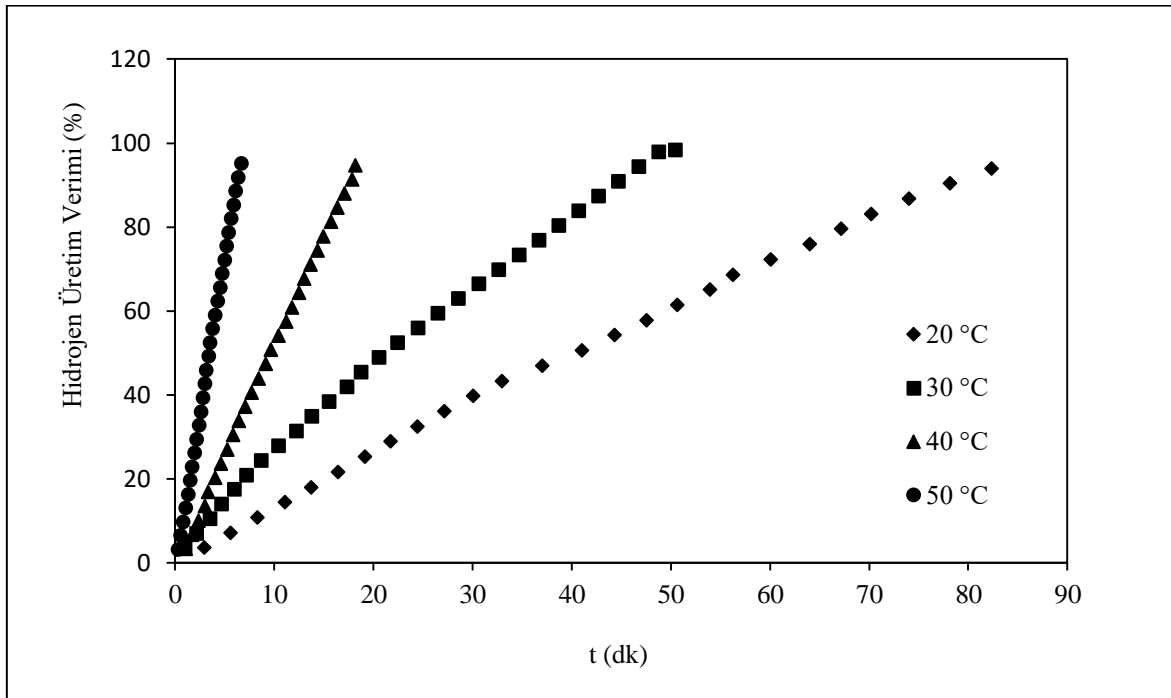
Farklı NaOH başlangıç derişimlerinin $NaBH_4$ 'ün hidroliz tepkimesinde, hidrojen üretim hızlarına etkisi incelendiğinde 0,66 M NaOH derişimi ile 6,67 dk'da 1450 mL, 0,79 M NaOH derişimi ile 6,15 dk'da 1350 mL ve 1,35 M NaOH derişimi ile 7,08 dk' da yine 1350 mL hidrojen elde edilmiştir. 0,79 M NaOH derişiminde, sürenin kısalmasına bağlı olarak hidrojen üretim hızı artarak 29268,29 mL / g_{Co}.dk olmuştur. Derişimin daha fazla arttırılması ile toplanan hidrojen hacmi aynı kalmıştır. Ancak, tepkime tamamlama süresi arttığı için ortalama hidrojen üretim hızı azalarak 25411,76 mL / g_{Co}.dk olarak hesaplanmıştır (Çizelge 7.20).

%15 Co-B / Manyezit katalizörü ile $NaBH_4$ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H_2 üretimine etkisi

%15 Co-B / Manyezit katalizörü ile $NaBH_4$ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör, 0,70 M $NaBH_4$ ve 0,66 M NaOH derişimlerinde yapılmıştır. Farklı tepkime sıcaklıklarında elde edilen hidrojen miktarları ve hidrojen üretim verimleri Şekil 7.104 ve Şekil 7.105'te verilmiştir.



Şekil 7.104. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70M NaBH_4 , 0,66 M NaOH).



Şekil 7.105. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70M NaBH_4 , 0,66 M NaOH).

Tepkime sıcaklığının 20° C'den 50°C'ye artırılması ile elde edilen hidrojen hacmi 1360 mL'den 1450 mL'ye yükselmiştir (Şekil 7.104). Sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla elde

edilen hidrojen hacminin artmasına rağmen, teorik elde edilmesi gereken hidrojen hacmine bağlı olarak verimlerde azalma görülmektedir. 20°C’de %98,38, 30°C’ de %98,35, 40°C’de %96,16 ve 50 °C’de % 95,15 hidrojen üretim verimleri görülmüştür (Şekil 7.105).

Çizelge 7.20’de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla hidrojen üretim hızı belirgin bir artış göstermekte, 20 °C’ de ortalama hidrojen üretim hızı 2120,03 mL / g_{Co}. dk, 30 °C’de 3717,12 mL / g_{Co}. dk, 40 °C’de 10422,02 mL / g_{Co}.dk ve 50 °C’de 29000,0 mL / g_{Co}.dk’dır. Tepkime tamamlanma süreleri sıcaklığın artmasıyla kısalmıştır ve böylece tepkime hızında sıcaklık artışıyla düzenli olarak artış görülmüştür.

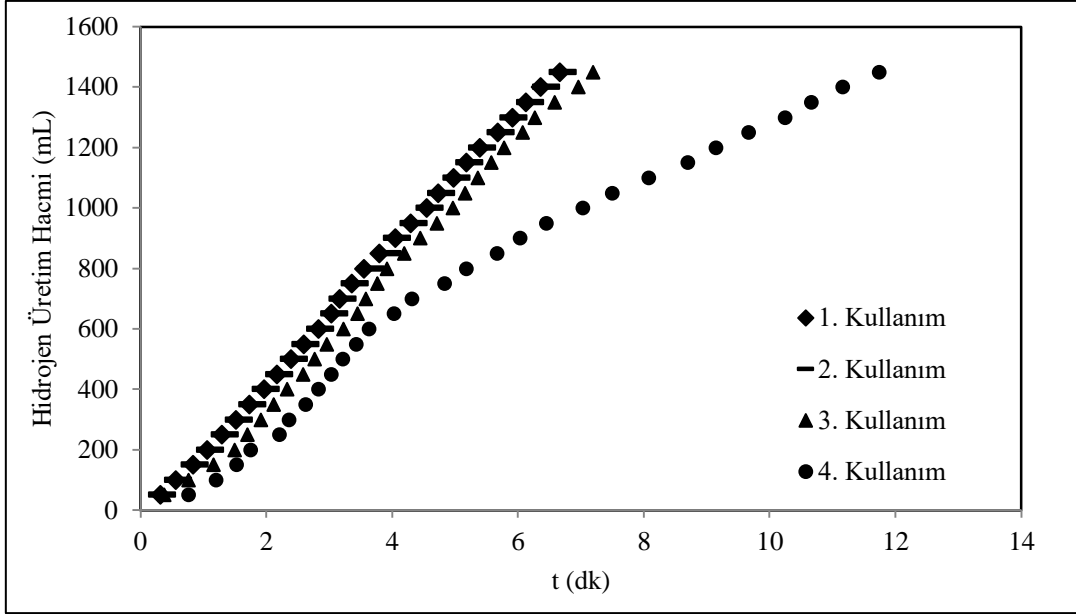
% 15 Co-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 50 mg katalizör miktarı, 0,70 M NaBH₄ derişimi, 0,79 M NaOH derişimi ve 50 °C tepkime sıcaklığında en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmektedir. 0,79 M NaOH derişiminde yüksek hız elde edilmiştir ancak verim de göz önünde bulundurularak 0,66 M NaOH uygun çalışma koşulu seçilmiştir.

%15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄’ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım özelliği

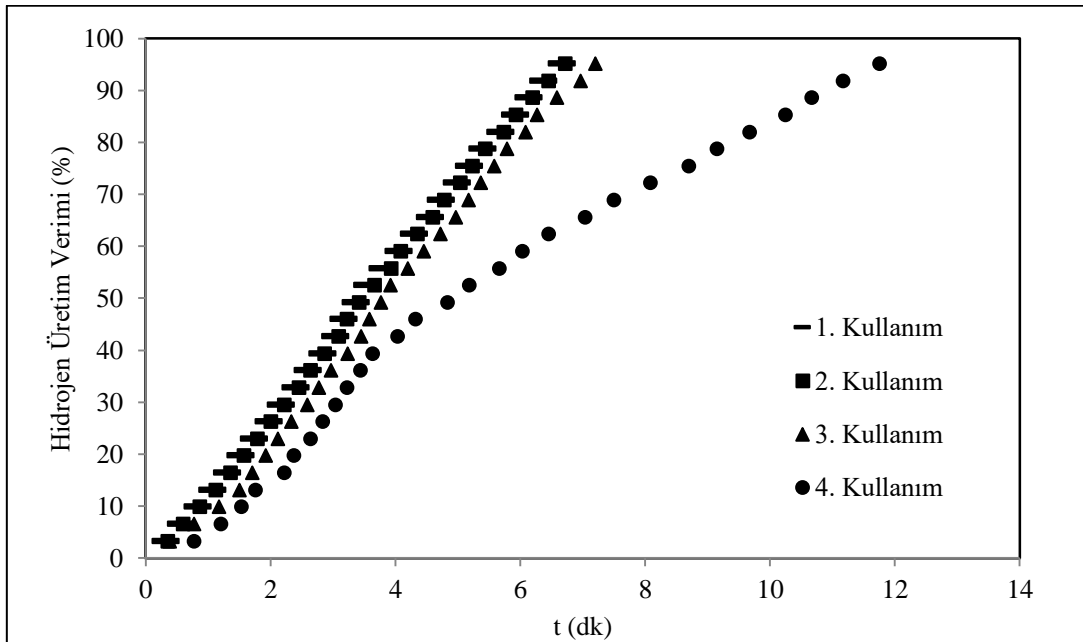
%15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄’ ün katalitik hidrolizinde katalizörün kararlılığını belirlemek için hidroliz sonrasında kullanılan katalizör saf su ile yıkanıp kurularak tekrar kullanılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör ile 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH ve 50°C tepkime sıcaklığında yürütülmüştür. Katalizör en fazla dört kez kullanılarak tekrar kullanım özelliği ve kararlılığı hidrojen üretim hacmi, verimi ve ortalama hidrojen üretim hızı olarak Çizelge 7.21’de ve Şekil 7.106 ve Şekil 7.107’de verilmiştir.

Çizelge 7.21. % 15 Co-B / Manyezit katalizörünün tekrar kullanım değerleri

Kullanım Sayısı	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g _{kat} .dk)	Tepkime Hızı (mL/g _{Co} .dk)
1	6,67	1450	95,10	4350,00	29000,00
2	6,71	1450	95,10	4317,62	28784,12
3	7,03	1450	95,10	4123,22	27488,15
4	14,92	1450	95,10	1944,13	12960,89



Şekil 7.106. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre üretilen hidrojen hacimleri (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH , 50 °C).



Şekil 7.107. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH , 50 °C).

Şekil 7.106 ve Şekil 7.107 incelendiğinde %15 Co-B / Manyezit katalizörünün kullanım sayısı arttıkça tepkime tamamlanma süresinin arttığı ve üretilen hidrojen hacminin değişmediği görülmektedir. Çizelge 7.21'de görüldüğü gibi tepkimenin tamamlanma süresi 6,67 dk'dan

14,92 dk'ya çıkmıştır. Ancak, ilk üç kullanım için tepkime tamamlanma sürelerinin çok yakın olduğu görülmektedir. Hidrojen hacminin de tüm kullanımlarda aynı olması ve dolayısı ile hidrojen üretim veriminin %95,10 değerinde sabit kalması katalizörün oldukça kararlı olduğunu ortaya koymaktadır. Ortalama hidrojen üretim hızı açısından %15 Co-B / Manyezit katalizörü, ikinci kullanımda % 0,73, üçüncü kullanımda %5 aktivite kaybına uğrayarak dördüncü kullanıma kadar oldukça yüksek kararlılık göstermektedir.

%15 Co-B / Manyezit katalizörüne kalsinasyon işlemi uyulanmasının katalitik aktivitesine etkisinin incelemek üzere katalizör 250, 400, 500 ve 700°C'de kalsine edilerek test edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 7.22'de görülmektedir.

Çizelge 7.22. %15 Co içeren Co-B / Manyezit katalizörünün farklı sıcaklıklardaki kalsinasyon sonrası hidroliz deneyleri sonuçları (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 1 M NaOH, 50 °C).

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon Süresi (st)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g _{kat} .dk)
-	-	6,67	1450	95,10	4350,00
250	2	18,00	1350	88,55	1500,00
400	2	24,42	1345	88,22	1101,70
500	2	27,03	1330	87,23	983,97
700	2	25,17	1150	75,43	913,91

%15 Co içeren Co-B / Manyezit katalizörüne farklı sıcaklıklarda uygulanan kalsinasyon sonrasında aktivite testleri incelendiğinde kalsinasyon uygulanması ve kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla katalizörün katalitik aktivitesinin azaldığı görülmektedir (Çizelge 7.12) kalsinasyon sıcaklığı arttıkça sinterleşme olasılığının artması ve kobalt metalik yapılarının oksitlenmesi gibi etkilerle kalsinasyon süreciyle %15 Co içeren Co-B / Manyezit katalizörünün aktivitesinde olumlu sonuç gözlenmemekte ve bu nedenle kalsine edilen katalizörlerle optimizasyon deneyleri yapılmamıştır.

7.2.3.3. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz sonuçları

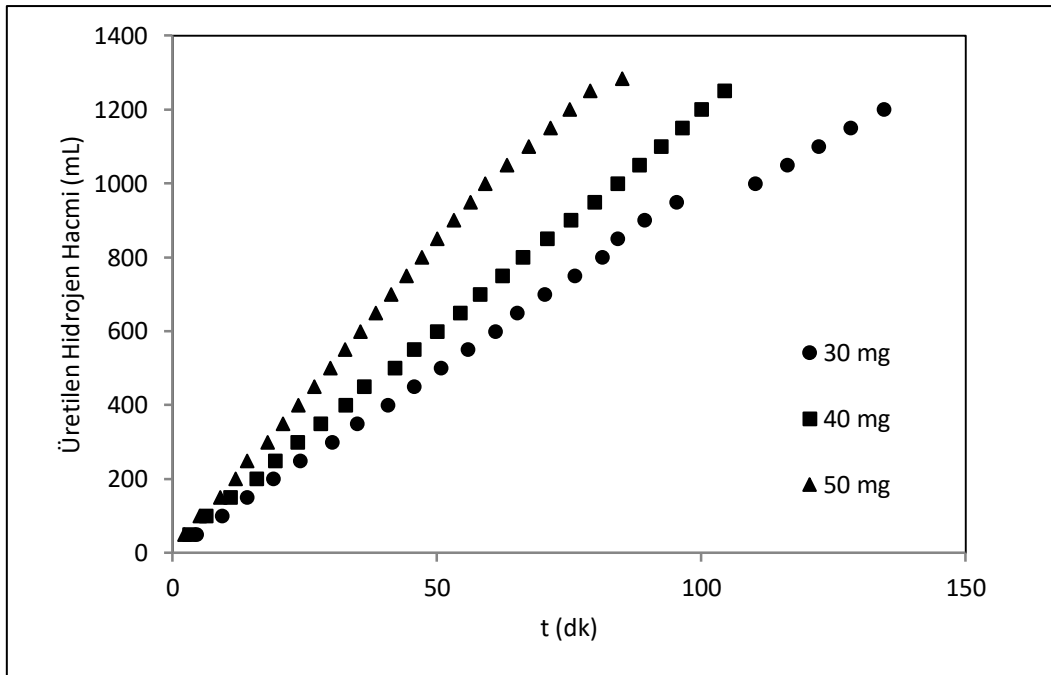
Manyezit destek maddesi ile sentezlenen ağırlıkça %15 Ni içeren Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesine sırasıyla katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi, NaOH derişimi ve sıcaklığın etkileri incelenerek uygun tepkime koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Hidroliz deneylerine ait sonuçlar Çizelge 7.23'te ve Şekil 7.108 - 7.115'te verilmiştir.

Çizelge 7.23. % 15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

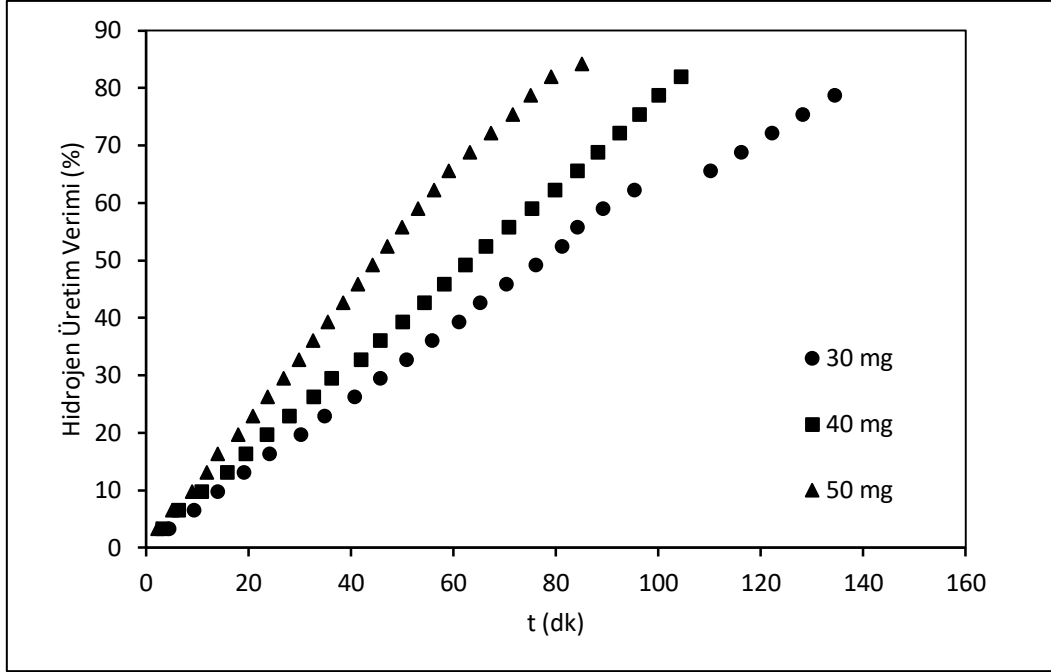
	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH₄ (M)	NaOH Derişimi (M)	Tepkime Sıcaklığının (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)	Tepkime Hızı (mL/g_{Ni}.dk)
Katalizör Miktarının Etkisi	30	0,70	0,66	50	134,47	1200	78,71	297,47	1983,14
	40	0,70	0,66	50	104,42	1250	81,99	299,28	1995,21
	50	0,70	0,66	50	85	1284	84,22	302,12	2014,12
Reaktif Derişiminin Etkisi	50	0,41	0,66	50	54,43	650	71,06	238,82	1592,16
	50	0,55	0,66	50	74,58	950	77,89	252,07	1680,45
	50	0,70	0,66	50	85	1284	84,22	302,12	2014,12
NaOH Derişiminin Etkisi	50	0,70	0,66	50	85	1284	84,22	302,12	2014,12
	50	0,70	0,79	50	78,17	1250	81,99	319,83	2132,20
	50	0,70	1,35	50	80	1230	80,67	168,49	1123,29
Tepkime Sıcaklığın Etkisi	50	0,70	0,66	30	146,47	1150	80,42	156,82	1045,46
	50	0,70	0,66	40	122,85	1215	82,26	197,80	1318,68
	50	0,70	0,66	50	85	1284	84,22	302,12	2014,12

%15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

Tepkimede kullanılan katalizör miktarının üretilen hidrojen miktarı, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızına etkilerini incelemek üzere 30 mg, 40 mg ve 50 mg %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH derişimlerinde ve 50 °C tepkime sıcaklığında çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.108 ve Şekil 7.109'de verilmiştir.



Şekil 7.108. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).



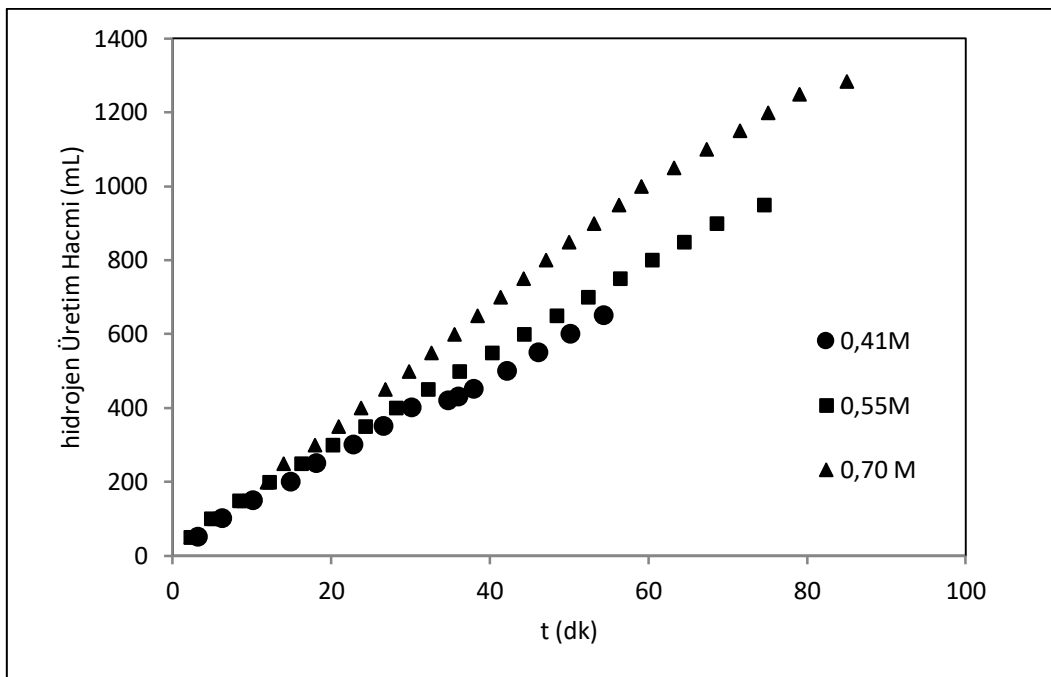
Şekil 7.109. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi (0,70 M NaBH₄ 0,66 M NaOH, 50 °C).

% 15 Ni-B/Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim hacmine etkisi incelendiğinde (Şekil 7.108), katalizör miktarının 20 mg, 30 mg ve 40 mg değerlerinde elde edilen hidrojen hacmi sırasıyla 1200 mL, 1250 ml ve 1284 mL olarak artış göstermiştir. Şekil 7.109 incelendiğinde katalizör miktarının 20 mg' dan 50 mg' a arttırılmasıyla üretilen hidrojen hacmiyle orantılı olarak tepkime verimi %78,71' den %84,22' ye artmıştır.

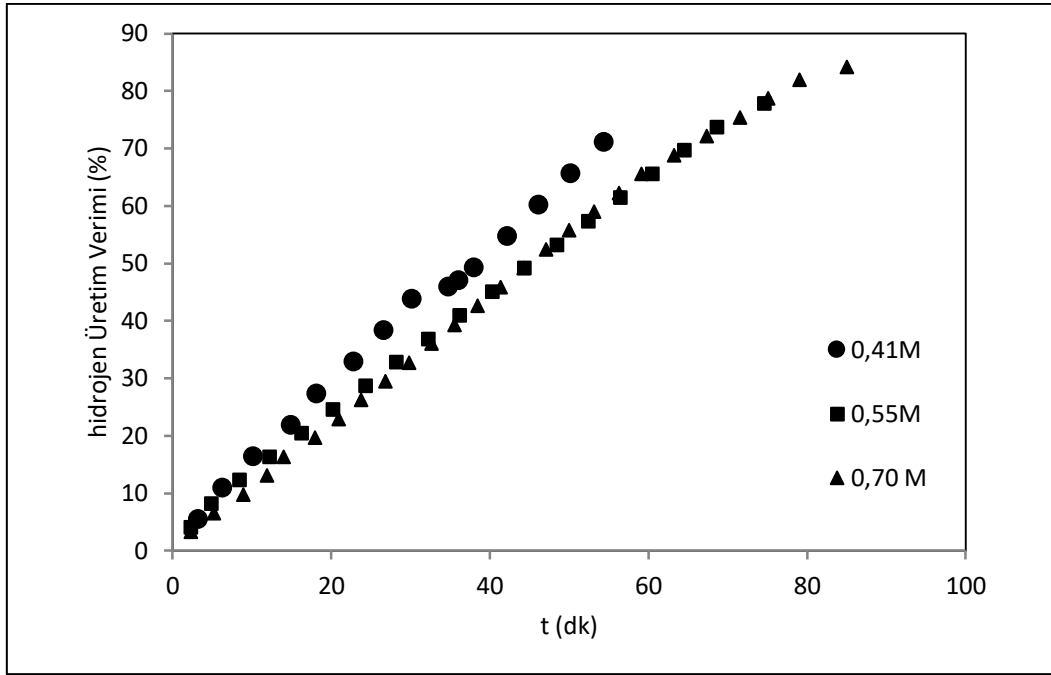
Hidroliz tepkimesinin ortalama hidrojen üretim hızı; üretilen hidrojen hacmi, tepkimenin tamamlanma süresi ve katalizör miktarına bağlı olarak birim katalizör başına hesaplanmıştır. 30 mg katalizör kullanıldığında 1200 mL 134,47 dk' da, 40 mg katalizör kullanıldığında 104,42 dk' da 1250 mL, 50 mg katalizör kullanıldığında ise 85 dk' da 1284 mL hidrojen toplanmaktadır. Böylece ortalama hidrojen üretim hızları sırasıyla, 1983,14 mL / g_{Ni} .dk, 1995,21 mL / g_{Ni} .dk ve 2014,12 mL / g_{Ni} .dk olarak hesaplanmıştır (Çizelge 7.23). Katalizör miktarının artmasıyla tepkimenin tamamlanma süresindeki azalma ve hidrojen miktarındaki artışla birlikte tepkime hızı artmıştır.

%15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin H₂ üretimine etkisi

NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile yürütülen tepkime için reaktif derişiminin katalitik aktiviteye etkisini incelemek ve uygun NaBH₄ derişimini belirlemek üzere 0,41 M, 0,55 M ve 0,70 M değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör varlığında, 0,66 M NaOH ile 50 °C tepkime sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişimi olarak Şekil 7.110 ve Şekil 7.111'de verilmiştir.



Şekil 7.110. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).



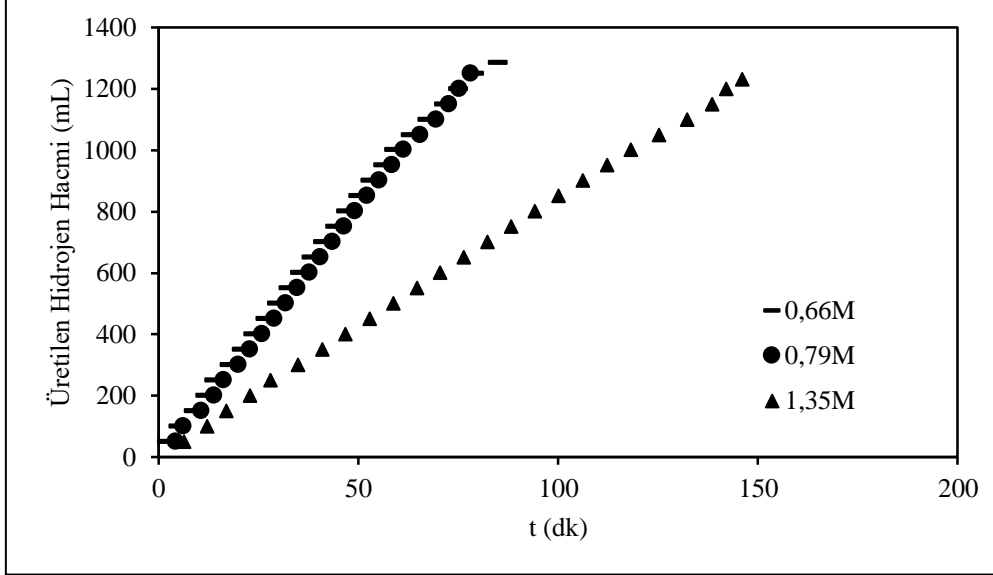
Şekil 7.111. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).

Şekil 7.110'da görüldüğü gibi reaktif derişiminin artmasıyla üretilen hidrojen hacmi düzenli olarak artmaktadır. 0,41 M NaBH₄ ile 650 mL hidrojen elde edilirken, NaBH₄ derişimi 0,70 M olduğunda 1284 mL hacme ulaşılmaktadır. Hidrojen hacminin artmasıyla hidrojen üretim verimleri de artmıştır 0,41 M NaBH₄ derişiminde %71,06 verim elde edilirken 0,70 M NaBH₄ derişiminde %84,22 verim görülmüştür (Şekil 7.111). %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde ortalama hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH₄ başlangıç derişimleriyle değişimi incelendiğinde, artan reaktif derişimiyle birlikte tepkime hızının da doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Üretilen hacim ve tepkime tamamlanma süresine bağlı olarak %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile en düşük hidrojen üretim hızı 0,13 M derişiminde 1592,16 mL / g_{Ni}. dk ve en yüksek hidrojen üretim hızı 0,70 M derişimde 2014,12 mL / g_{Ni}. dk olarak elde edilmiştir (Çizelge 7.23).

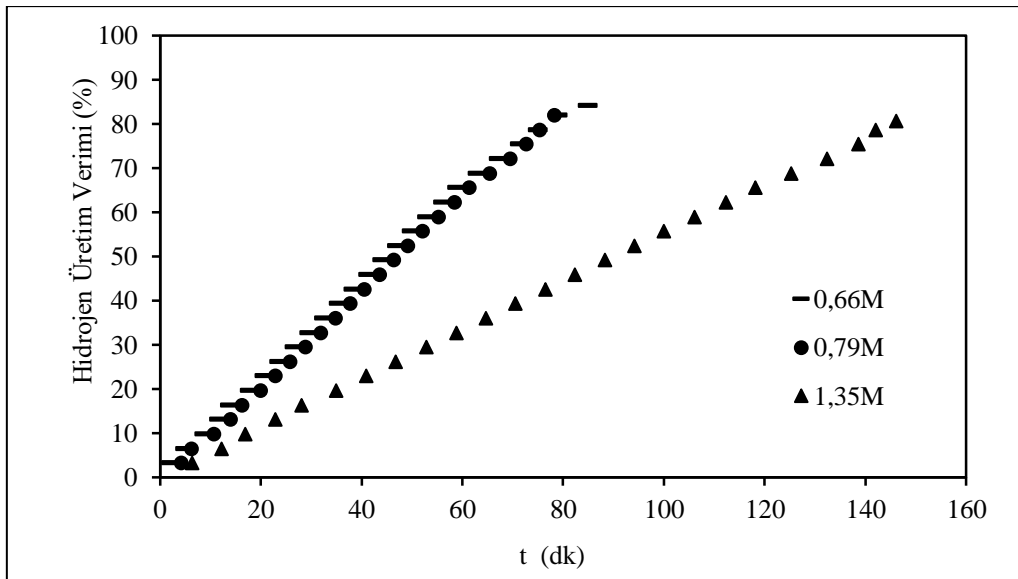
%15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin H₂ üretimine etkisi

NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde %15 Ni-B / Manyezit katalizörüyle yapılan deneylerde NaOH derişiminin hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 0,66 M, 0,79 M ve 1,35 M NaOH derişimlerinde, 50 mg katalizör varlığında, 0,70 M NaBH₄ derişiminde ve 50 °C tepkime

sıcaklığında çalışılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişim grafiği Şekil 7.112 ve Şekil 7.113'te verilmiştir.



Şekil 7.112. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı başlangıç NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 50 °C).



Şekil 7.113. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 50 °C).

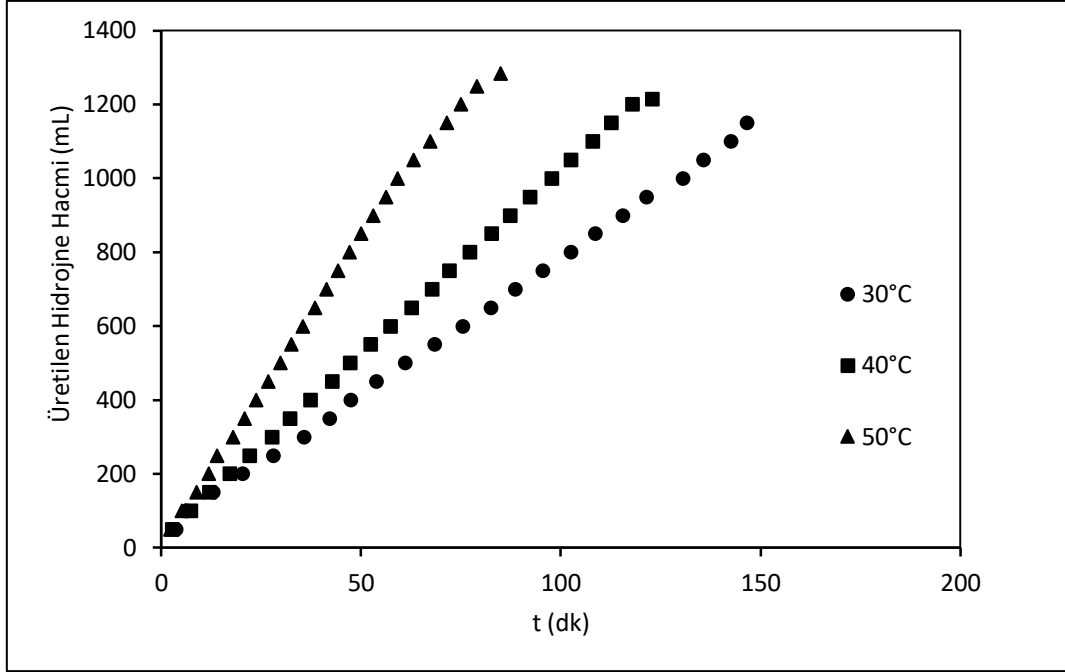
Şekil 7.112'de görüldüğü gibi NaOH derişiminin artmasıyla hidrojen hacmi azalmaktadır. Üretilen hidrojen hacmi 0,66 M NaOH ile 1284 mL, 0,79 M NaOH ile 1250 mL

ve 1,35 M NaOH ile 1230 mL'dir. Üretilen hidrojen hacminin azalmasıyla doğru orantılı olarak hidrojen üretim verimleri de düzenli olarak azalmıştır. 0,66 M NaOH ile % 84,22 verime ulaşılırken 0,79 M NaOH ile %81,99 ve 1,35 M ile %80,67 hidrojen üretim verimleri belirlenmiştir (Şekil 7.113).

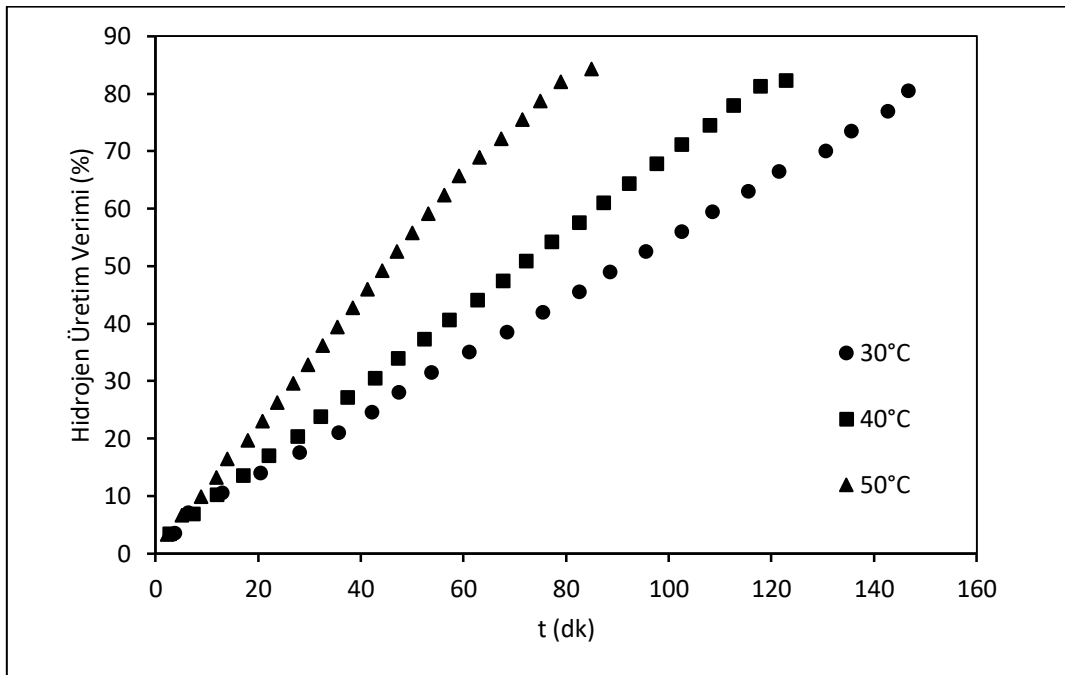
Farklı NaOH başlangıç derişimlerinin NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinde hidrojen üretim hızlarına etkisi incelendiğinde 0,66 M NaOH ile 85 dk'da 1284 mL, 0,79 M NaOH ile 78,17 dk'da 1250 mL ve 1,35M NaOH derişimi ile 80 dk'da 1230 mL hidrojen elde edilmiştir. 0,79 M'da tepkime tamamlama süresinin kısalmasına bağlı olarak 0,66 M' da 2014,12 mL / g_{Ni} . dk olan hidrojen üretim verimi artarak 2132 mL / g_{Ni} . dk olmaktadır. NaOH derişiminin daha fazla arttırılması ile toplanan hidrojen hacminin azalması ve sürenin artmasıyla ortalama hidrojen üretim hızı azalarak 1123,29 mL/ g_{Ni} .dk olmaktadır (Çizelge 7.23). Tepkime ortamının pH değerinin artması üretilen hidrojen hacmini ve hidrojen üretim verimini olumsuz etkilemiştir.

%15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H_2 üretimine etkisi

%15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H_2 üretimine etkisini incelemek üzere 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 ve 0,66 M NaOH derişimlerinde yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen miktarları ve hidrojen üretim verimleri Şekil 7.114 ve Şekil 7.115'te verilmiştir.



Şekil 7.114. % 15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH).



Şekil 7.115. % 15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH).

Şekil 7.114 ve Şekil 7.115 incelendiğinde sıcaklığın 30 °C'den 50 °C'ye artmasıyla üretilen hidrojen hacmi 1150 mL'den 1284 mL'ye artmıştır. Bu artışla bağlantılı olarak hidrojen üretim verimi de %80,42' den %84,22'ye artmıştır.

Çizelge 7.23'te görüldüğü gibi 30 °C'de ortalama hidrojen üretim hızı 1045,46 mL / g_{Ni}.dk, 40 °C'de 1318,68 mL / g_{Ni}.dk ve 50 °C'de 2014,12 mL / g_{Ni}.dk'dir. Tepkime tamamlanma süreleri sıcaklığın artmasıyla 146,47 dk'dan 85 dk'ya kısalmakta ve böylece tepkime hızında sıcaklık artışıyla düzenli olarak artış görülmektedir.

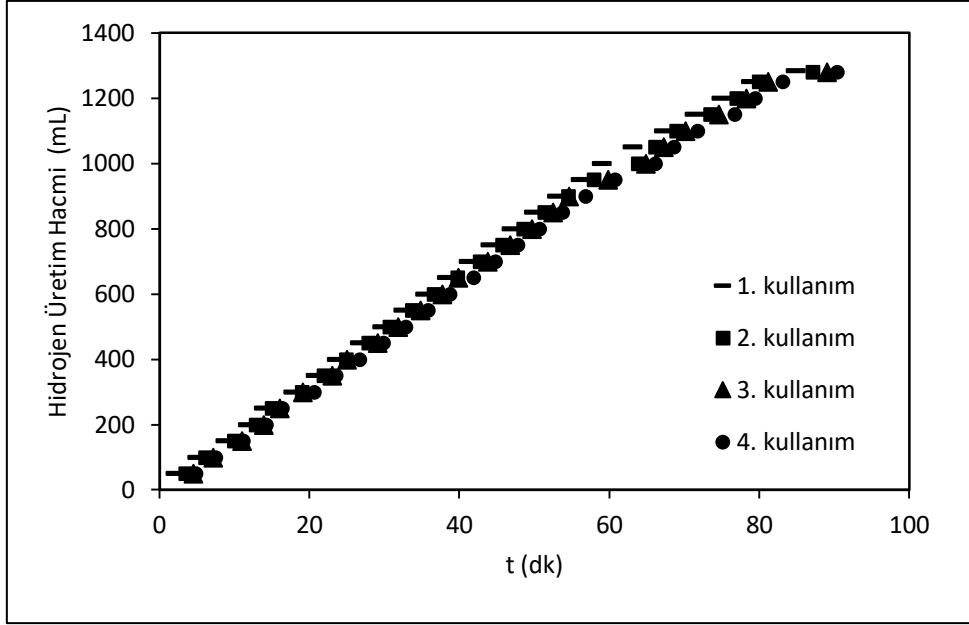
% 15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile hidroliz deneyleri sonucunda; 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,79 M NaOH ve 50 °C tepkime sıcaklığında en yüksek hidrojen üretim hızına (2132,20 mL / g_{Ni}.dk) ulaşılmıştır. Ancak hidrojen üretim verimi göz önünde bulundurulduğunda 0,66 M NaOH uygun çalışma koşulu seçilmiştir.

%15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım özelliği

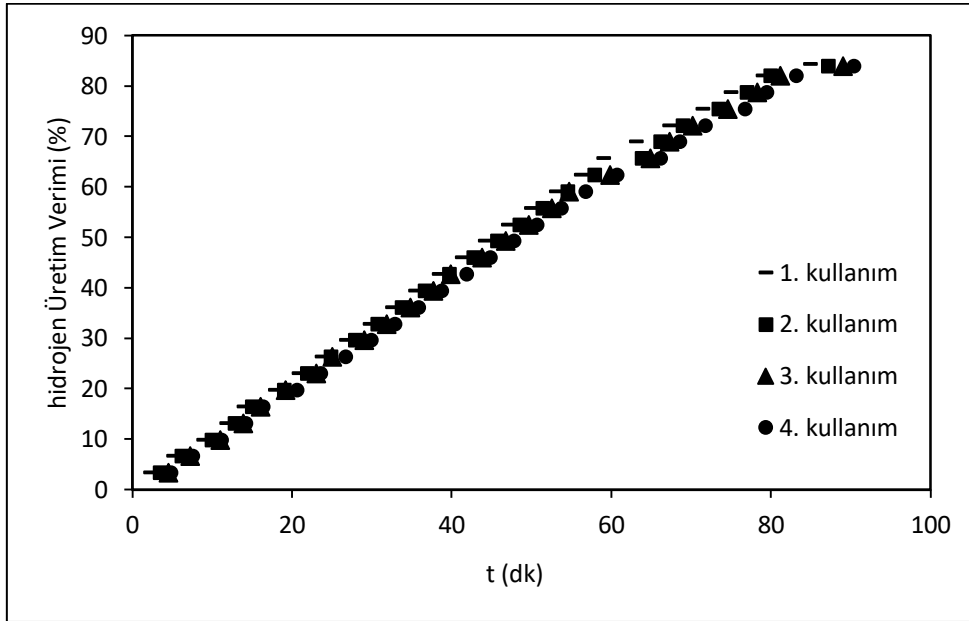
%15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün kararlılığını belirlemek için hidroliz sonrasında kullanılan katalizör saf su ile yıkanıp kurularak tekrar kullanılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör ile 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH ve 50°C tepkime sıcaklığında yürütülmüştür. Katalizör en fazla dört kez kullanılarak tekrar kullanım özelliği ve kararlılığı üretilen hidrojen hacmi, hidrojen üretim verimi ve ortalama hidrojen üretim hızı olarak Çizelge 7.24'te, Şekil 7.116 ve Şekil 7.117'de verilmiştir.

Çizelge 7.24. %15 Ni-B / Manyezit katalizörünün tekrar kullanım değerleri

Kullanım Sayısı	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacim (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)	Tepkime Hızı (mL/g_{Ni}. dk)
1	85,00	1284	84,22	302,12	2014,12
2	87,20	1280	83,95	293,58	1957,19
3	89,08	1280	83,95	287,37	1915,81
4	90,38	1280	83,95	283,24	1888,25



Şekil 7.116. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre edilecek hidrojen hacimleri (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.117. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre edilecek hidrojen üretim verimleri (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH, 50 °C).

Şekil 7.116 ve 7.117 incelendiğinde %15 Ni-B / Manyezit katalizörünün kullanım sayısı arttıkça tepkime tamamlanma süresinin arttığı görülmektedir. Üretilen hidrojen hacminin ilk kullanımda 1284 mL ve sonraki üç kullanımda 1280 mL olması hidrojen üretim miktarının

kullanım sayısından fazla etkilenmediğini göstermektedir. Hidrojen üretim verimi de hidrojen hacmine bağlı olarak fazla değişmemekte %84,22'den %83,95'e düşmektedir. Üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim verimi olarak katalizörün kararlılığının yüksek olduğu görülmektedir. Çizelge 7.24' te görüldüğü gibi tepkimenin tamamlanma süresi 85,00 dk'dan 90,38 dk'ya artmıştır. Üretilen hidrojen hacim değerlerinin birbirine yakın olmasıyla ortalama hidrojen üretim hızları ilk kullanımda 2014,12 mL / g_{Ni}.dk ve son kullanımda 1888,25 mL / g_{Ni}.dk' dir. Ortalama hidrojen üretim hızları ikinci kullanımda % 2,83, üçüncü kullanımda %4,9 aktivite kaybına uğramıştır. Katalizör dördüncü kullanımda da oldukça yüksek kararlılık göstermekte ve ortalama hidrojen üretim hızı yaklaşık % 6,25 azalmıştır.

7.2.3.4. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz sonuçları

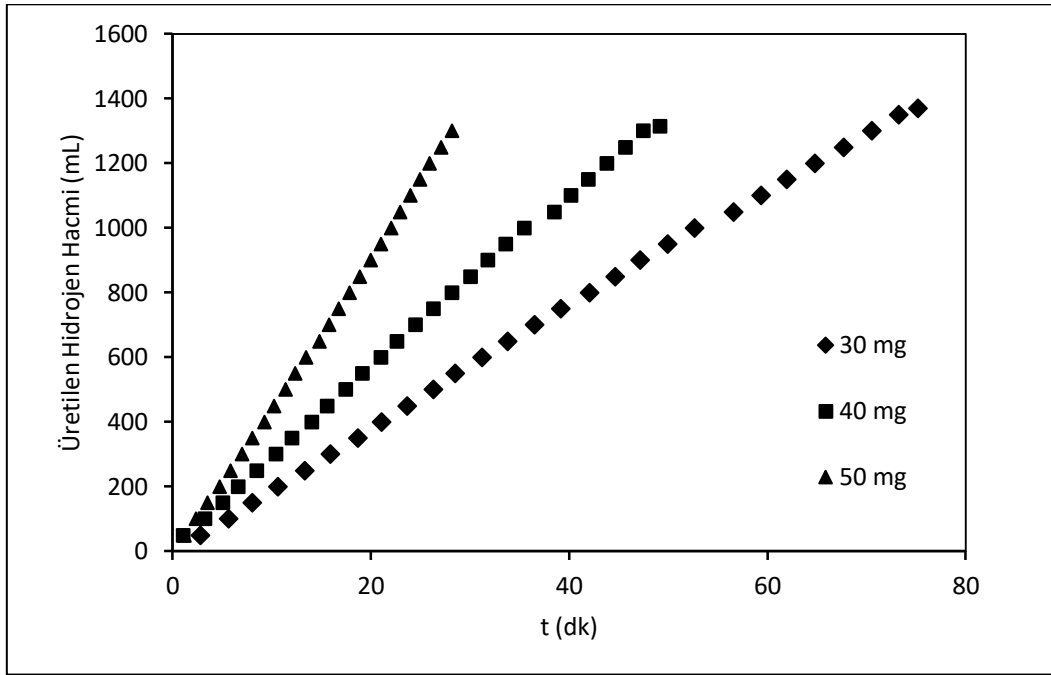
Co ve Ni aktif bileşenlerinin manyezit destek maddesine birlikte yüklenmeleri ile sentezlenen ağırlıkça toplam %15 metal içeren (%7,5 Co, %7,5 Ni) 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesine, sırasıyla katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi ve tepkime sıcaklığının etkileri incelenerek uygun tepkime koşulları seçilmeye çalışılmıştır. Yapılan hidroliz deneylerine ait sonuçlar Çizelge 7.25'te ve Şekil 7.118 - 123'te verilmiştir.

Çizelge 7.25. % 15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

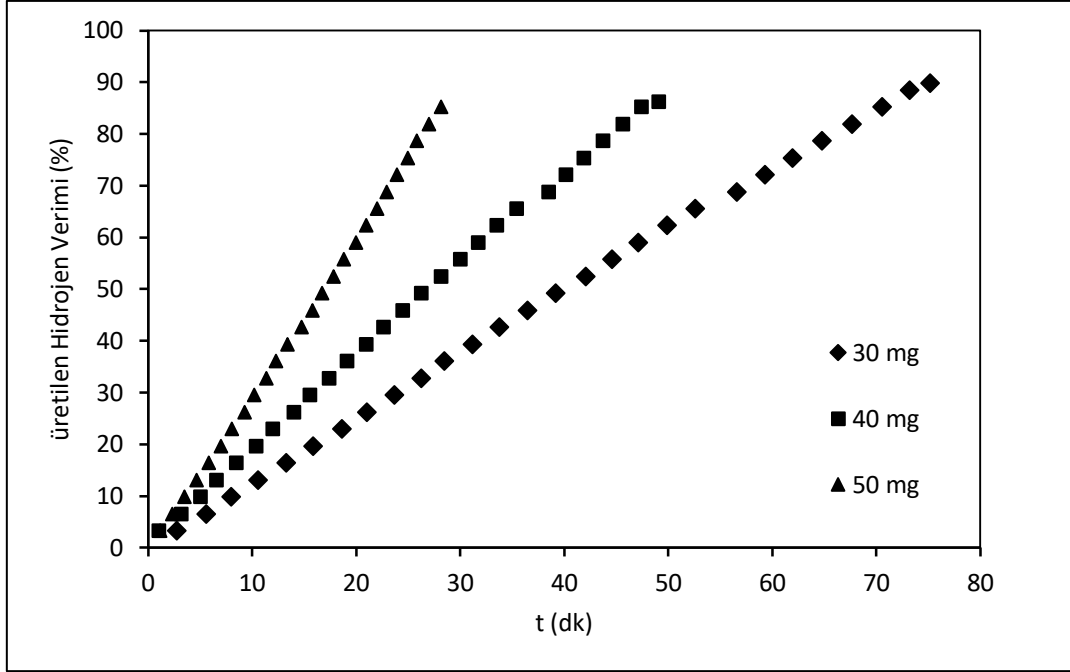
	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH₄ (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)	Tepkime Hızı (mL/g_{met}.dak)
Katalizör Miktarının Etkisi	30	0,70	50	75,17	1370	89,85	607,54	4050,26
	40	0,70	50	49,12	1315	86,25	669,33	4462,17
	50	0,70	50	28,17	1300	85,27	923,08	6153,85
Reaktif Derişiminin Etkisi	50	0,41	50	30,27	800	87,46	528,64	3524,23
	50	0,55	50	32,00	1000	86,09	623,76	4158,42
	50	0,70	50	28,17	1300	85,27	923,08	6153,85
Tepkime Sıcaklığının Etkisi	50	0,70	30	169,05	1300	90,91	153,80	1025,34
	50	0,70	40	64,20	1320	89,37	411,22	2741,43
	50	0,70	50	28,17	1300	85,27	923,08	6153,85

%15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

Tepkimede kullanılan katalizör miktarının üretilen hidrojen miktarı, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızına etkilerini incelemek üzere 30 mg, 40 mg ve 50 mg %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile 0,70 M NaBH₄ ve 0,66 M NaOH derişiminde 50 °C tepkime sıcaklığında hidroliz deneyleri yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.118 ve Şekil 7.119' de verilmiştir.



Şekil 7.118. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50°C).



Şekil 7.119. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının elde edilen hidrojen üretim verimine etkisi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).

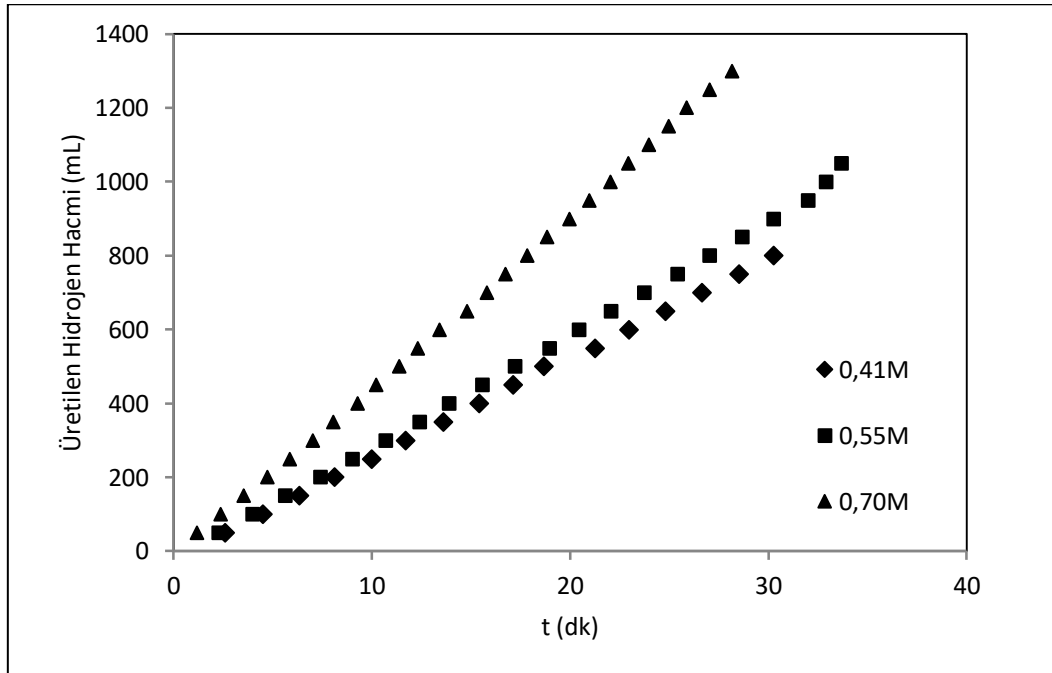
NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizör miktarının üretilen hidrojen hacmine etkisi incelendiğinde (Şekil 7.118) katalizör miktarının 20 mg, 30 mg ve 40 mg değerlerinde elde edilen hidrojen hacmi sırasıyla 1370 mL, 1315 mL ve 1300 mL olarak azalmaktadır. Katalizör miktarının artmasıyla tepkime ortamında kütle miktarını artması viskoziteyi arttırmakta ve katalizör içine ve dışına olan difuzyonu olumsuz etkilemektedir. Katalizörde kobalt miktarının azaltılmasıyla üretilen hidrojen hacmi düşmüştür (Çizelge 7.20 ve Çizelge 7.25). Şekil 7.119 incelendiğinde elde edilen hidrojen hacmiyle orantılı olarak katalizör miktarının 20 mg' dan 50 mg' a artırılmasıyla tepkime verimi %89,85'ten %85,27'ye düşmektedir.

Hidroliz tepkimesinin ortalama hidrojen üretim hızı; elde edilen hidrojen hacmi, tepkimenin tamamlanma süresi ve katalizör miktarına bağlı olarak birim katalizör başına hesaplanmıştır. Ortalama hidrojen üretim hızı 30 mg katalizör kullanıldığında 4050,26 mL / g_{met.} dk, 40 mg katalizör kullanıldığında 4462,17 mL / g_{met.} dk ve 50 mg katalizör kullanıldığında 6163,85 mL / g_{met.} dk olarak hesaplanmıştır (Çizelge 7.25). Katalizör miktarının artmasıyla hidrojen hacminin azalmasına rağmen tepkimenin tamamlanma süresindeki azalmanın etkisiyle tepkime hızı düzenli olarak artmıştır. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile

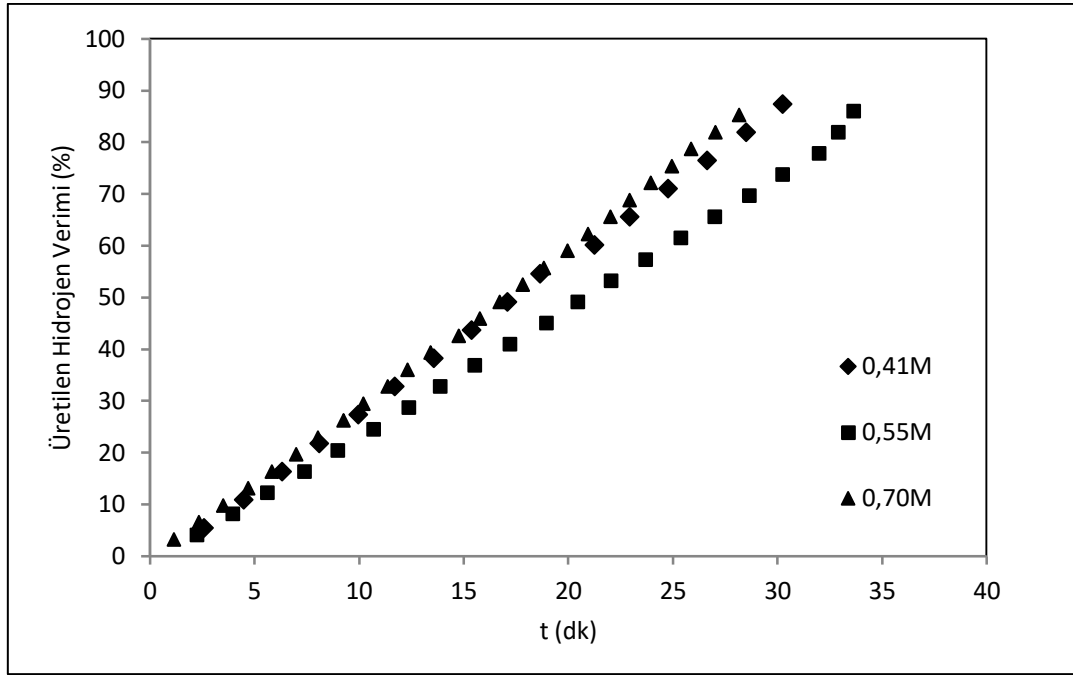
kıyaslandığında üretilen hidrojen hacimlerinin, hidrojen üretim verimlerinin ve ortalama hidrojen üretim hızlarının kobalt ilavesi etkisiyle arttığı görülmektedir (Çizelge 7.23 ve Çizelge 7.25).

%15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin H₂ üretimine etkisi

NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde % 15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile yürütülen tepkime için NaBH₄ derişiminin tepkimeye etkisini incelemek ve uygun NaBH₄ derişimini belirlemek üzere 0,41 M, 0,55 M ve 0,70 M değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör varlığında, 0,66 M NaOH derişimi ve 50 °C tepkime sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişimi Şekil 7.120 ve Şekil 7.121'de verilmiştir.



Şekil 7.120. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH₄ derişimlerinde üretilen hidrojen miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.121. % 15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişimlerinin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).

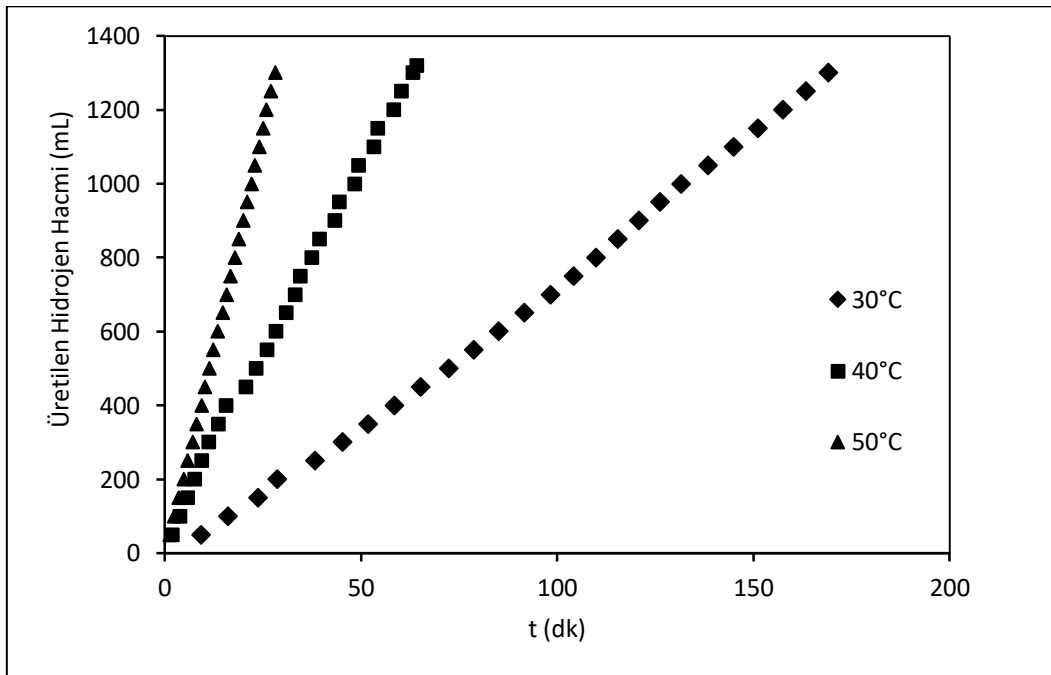
Şekil 7.120'de görüldüğü gibi reaktif derişiminin artmasıyla üretilen hidrojen hacmi artmaktadır. 0,41 M NaBH₄ ile 800 mL hidrojen elde edilirken NaBH₄ derişimi 0,70 M olduğunda 1300 mL hacme ulaşılmaktadır. % 15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında kobalt etkisiyle toplanan hidrojen hacimlerinin arttığı görülmektedir.

NaBH₄ derişiminin artışıyla üretilmesi gereken teorik hidrojen miktarı da artmakta ve buna göre yeteri kadar hidrojen hacmi elde edilemediğinden hidrojen üretim veriminde azalma görülmektedir. 0,41 M NaBH₄ ile verim %87,46 elde edilirken 0,55 M ile NaBH₄ ile hidrojen üretim verimi %86,09'a düşmektedir. 0,70 M NaBH₄ derişimi ile çalışıldığında ise % 85,27 hidrojen üretim verimi belirlenmiştir (Şekil 7.121).

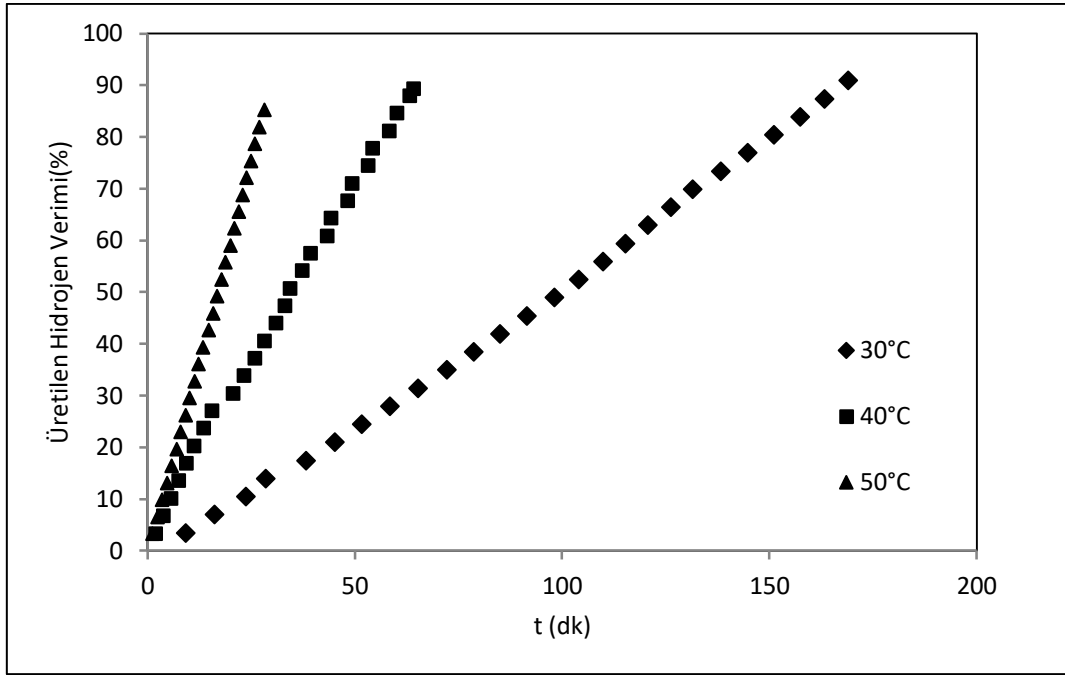
% 15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde ortalama hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH₄ başlangıç derişimleriyle değişimi incelendiğinde, artan reaktif derişimiyle birlikte tepkime hızının da doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Üretilen hidrojen hacmi ve tepkime tamamlanma süresine bağlı olarak en düşük hidrojen üretim hızı 0,41 M derişiminde 3524,23 mL / g_{met.} dk ve en yüksek hidrojen üretim hızı 0,70 M derişimde 6153,85 mL / g_{met.} dk olarak elde edilmiştir (Çizelge 7.25). Ortalama hidrojen üretim hızının % 15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında 0,70 M NaBH₄ derişiminde aynı tepkime koşullarında yaklaşık üç katına çıktığı görülmektedir (Çizelge 7.23 ve Çizelge 7.25).

%15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde Tepkime Sıcaklığının H₂ üretimine etkisi

% 15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde sıcaklığın hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Deneyle 50 mg katalizör miktarında, 0,70 M NaBH₄ ve 0,66 M NaOH derişimlerinde yapılmıştır. Seçilen sıcaklıklarda üretilen hidrojen miktarları ve hidrojen üretim verimleri Şekil 7.122 ve 7.123'te verilmiştir.



Şekil 7.122. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH).



Şekil 7.123. %15 1Co-1Ni-B/Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M, NaBH₄, 0,66 M NaOH).

Şekil 7.122 ve Şekil 123 incelendiğinde tepkime sıcaklığının 30 °C'den 50 °C'ye artmasıyla üretilen hidrojen hacmi pek değişmemiştir. Ancak, sıcaklığın artmasıyla teorik olarak elde edilmesi gereken hidrojen hacmi arttığı için hidrojen üretim verimi de % 90,91'den % 85,27'ye düşmüştür.

Çizelge 7.25'te görüldüğü gibi tepkime sıcaklığının artmasıyla hidrojen üretim hızı belirgin bir artış göstermekte, ortalama hidrojen üretim hızı 30 °C'de 1025,34 mL / g_{met.} dk, 40 °C'de 2741,43 mL / g_{met.} dk ve 50 °C'de 6153,85 mL / g_{met.} dk olmaktadır. Tepkime tamamlanma süreleri sıcaklığın artmasıyla 169,05 dk'dan 28,17 dk'ya düşmüş ve böylece tepkime hızında sıcaklık artışıyla yüksek oranda artış görülmüştür.

% 15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH derişimleri ve 50 °C tepkime sıcaklığında en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmektedir. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında kobalt etkisiyle üretilen hidrojen hacmi, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızlarının tüm parametreler için daha yüksek olduğu görülmektedir.

7.2.3.5. %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz sonuçları

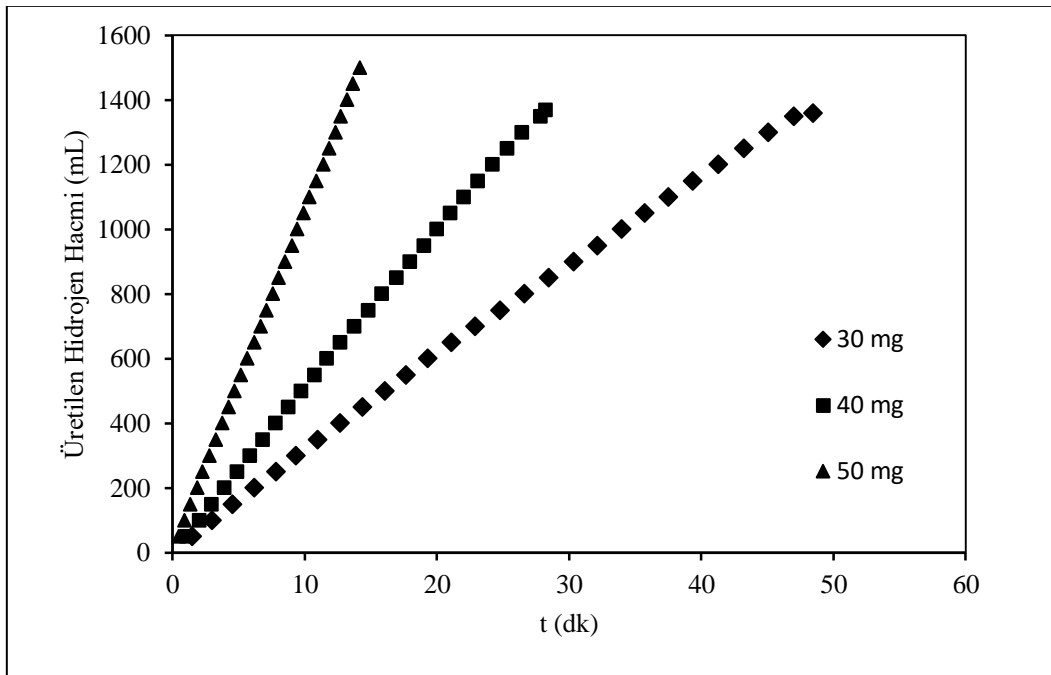
Co ve Ni aktif bileşenlerinin manyezit destek maddesine birlikte yüklenmeleri ile sentezlenen ağırlıkça toplam %15 metal içeren (%7,5 Co, %7,5 Ni) 1Co-1Ni-B/Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesinden elde edilen sonuçlarda Co ilavesiyle Ni-B / Manyezit katalizörünün etkinliğinin arttığı görülmektedir. Co içeriğinin artırılması ile katalizör aktivitesinde gözlenebilecek değişimleri belirlemek üzere ağırlıkça toplam %15 metal içeren (%10 Co, %5 Ni) 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü sentezlenmiştir. Bu katalizör ile yürütülen hidroliz tepkimesine katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi ve tepkime sıcaklığının etkilerini incelemek üzere yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 7.26'da ve Şekil 7.124 – 7.129'da verilmiştir.

Çizelge 7.26. % 15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

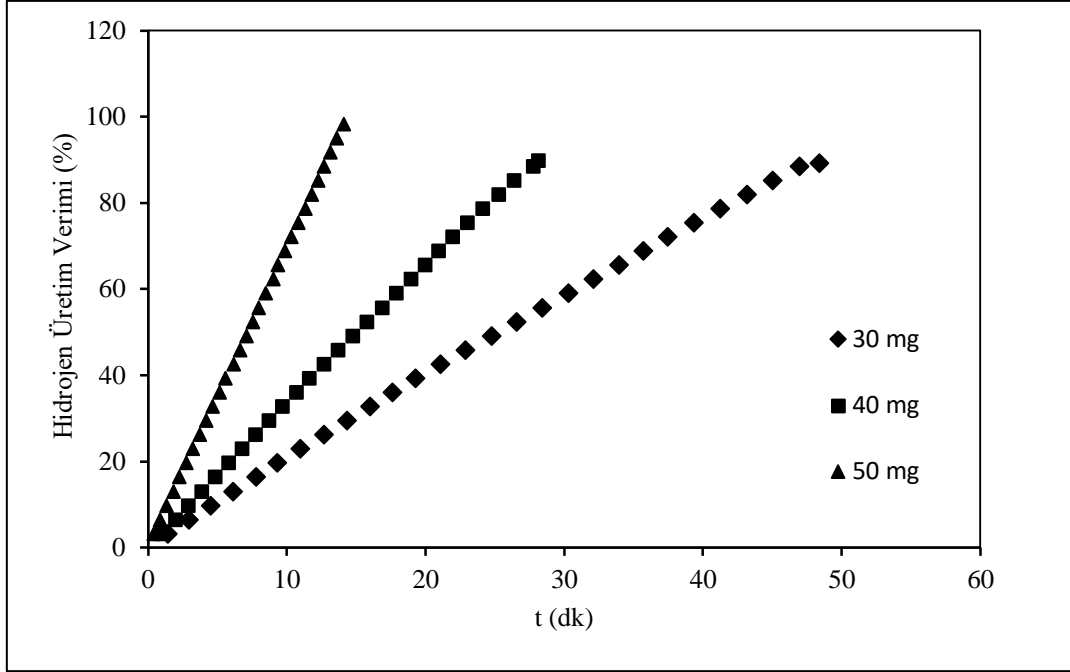
	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH₄ (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)	Tepkime Hızı (mL/g_{met}.dk)
Katalizör Miktarının Etkisi	30	0,70	50	48,42	1360	89,20	936,32	6242,11
	40	0,70	50	28,17	1370	89,86	1215,98	8106,51
	50	0,70	50	14,13	1500	98,40	2122,64	14150,94
Reaktif Derişiminin Etkisi	50	0,41	50	13,33	850	92,92	1275,00	8500,00
	50	0,55	50	16,33	1150	94,29	1408,16	9387,76
	50	0,70	50	14,13	1500	98,40	2122,64	14150,94
Tepkime Sıcaklığının Etkisi	50	0,70	30	62,05	1290	90,21	415,79	2771,96
	50	0,70	40	30,85	1340	90,72	868,72	5791,46
	50	0,70	50	14,13	1500	98,40	2122,64	14150,94

%15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

Tepkimede kullanılan katalizör miktarının üretilen hidrojen miktarı, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızına etkilerini incelemek üzere 30 mg, 40 mg ve 50 mg %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü, 0,70 M NaBH₄ ve 0,66 M NaOH derişimleri kullanarak 50 °C tepkime sıcaklığında çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.124 ve Şekil 7.125'te verilmiştir.



Şekil 7.124. %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,70 M NaBH₄ 0,66 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.125. %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).

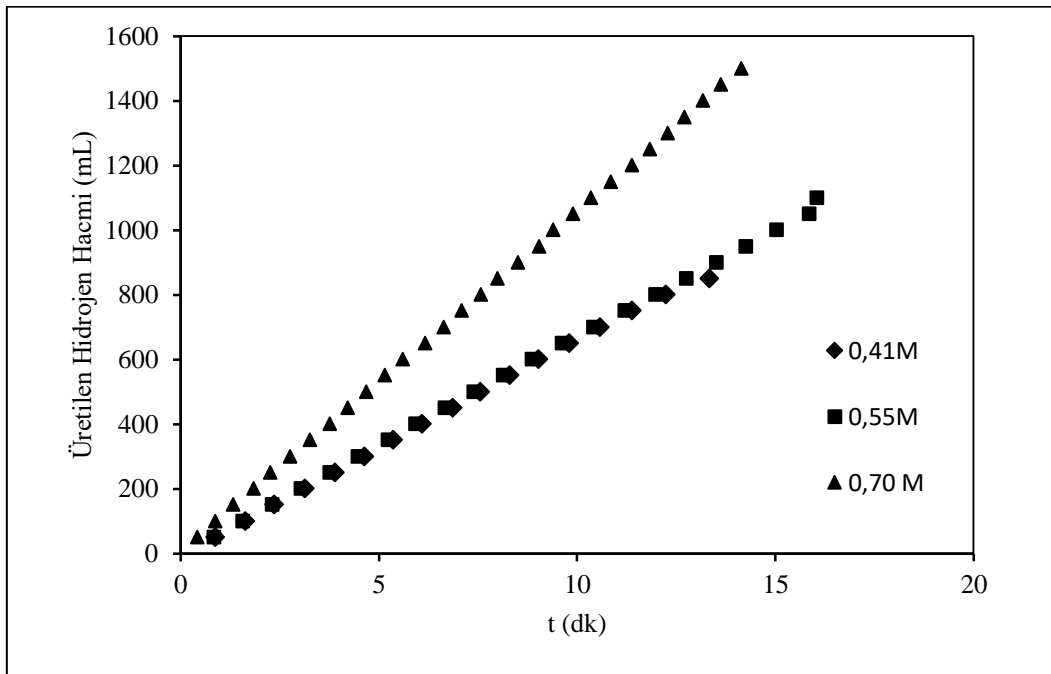
NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizör miktarının üretilen hidrojen hacmine etkisi incelendiğinde (Şekil 7.124) katalizör miktarının 20 mg, 30 mg ve 40 mg değerlerinde elde edilen hidrojen hacmi sırasıyla 1360 mL, 1370 mL ve 1500 mL olarak artmaktadır. Şekil 7.125 incelendiğinde elde edilen hidrojen hacmiyle orantılı olarak katalizör miktarının 30 mg' dan 50 mg'a artırılmasıyla tepkime verimi %89,20'den %98,4'e artmaktadır. 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim veriminde artış görülmektedir. Katalizör miktarının artmasıyla hidroliz tepkimesini hızlandıracak katalizör aktif merkezlerin sayısının artmasıyla verim artmıştır.

Hidroliz tepkimesinin ortalama hidrojen üretim hızı; üretilen hidrojen hacmi, tepkimenin tamamlanma süresi ve katalizör miktarına bağlı olarak birim katalizör başına hesaplanmıştır. Ortalama hidrojen üretim hızı, 30 mg katalizör kullanıldığında 6242,11 mL / g_{met.} dk, 40 mg katalizör kullanıldığında 8106,51 mL / g_{met.} dk ve 50 mg katalizör kullanıldığında 14150,94 mL / g_{met.} dk olarak hesaplanmıştır (Çizelge 7.26). Katalizör miktarının artmasıyla hem hidrojen hacminin artması hem de tepkimenin tamamlanma süresindeki azalmanın etkisiyle tepkime hızı düzenli olarak artmıştır. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında ortalama hidrojen üretim hızlarının kobalt ilavesi

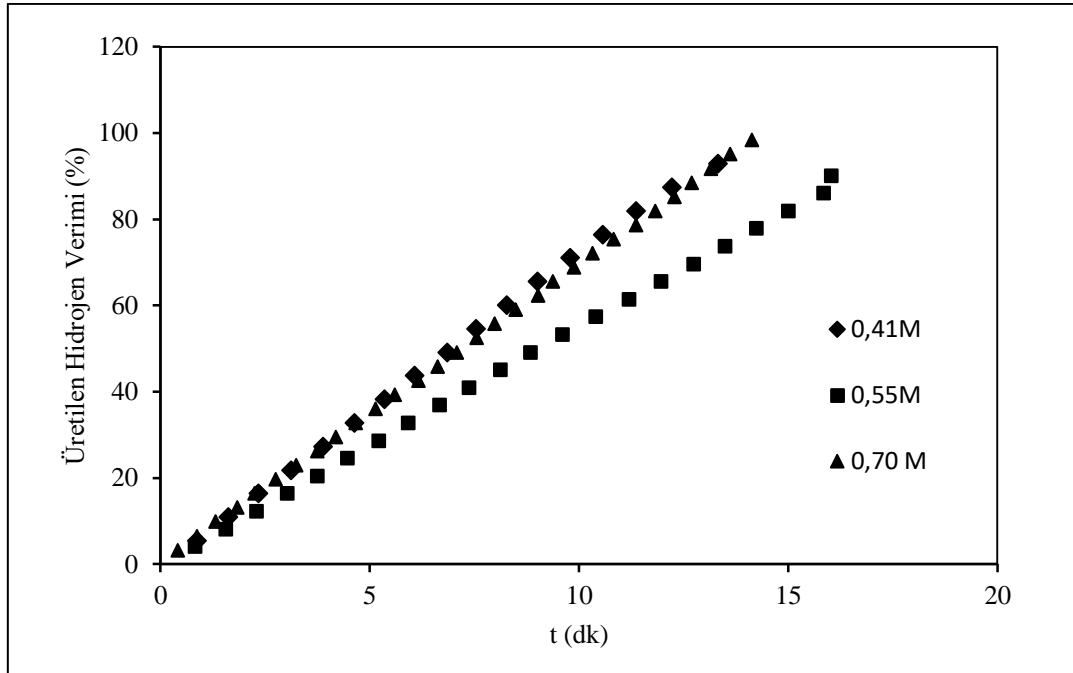
etkisiyle arttığı ve 40 mg ve 50 mg katalizör varlığındaki deneylerde yaklaşık iki katına çıktığı görülmektedir (Çizelge 7.25 ve Çizelge 7.26).

%15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin H₂ üretimine etkisi

NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde % 15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile yürütülen tepkime için NaBH₄ derişiminin tepkimeye etkisini incelemek ve uygun NaBH₄ derişimini belirlemek üzere 0,41 M, 0,55 M ve 0,70 M değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör varlığında, 0,66 M NaOH ile 50 °C tepkime sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.126 ve Şekil 7.127'de verilmiştir.



Şekil 7.126. %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH₄ derişimlerinde üretilen hidrojen üretim miktarlarının zamanla değışimi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.127. % 15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).

Şekil 7.126'da görüldüğü gibi reaktif derişiminin artmasıyla üretilen hidrojen hacmi düzenli olarak artmaktadır. 0,41 M ve 0,55 M derişimlerinde zamanla hidrojen üretimi davranışı birbirlerine çok yakındır. Reaktif miktarıyla ilişkili olarak 0,41 M'da tepkime daha önce tamamlanmaktadır. 0,41 M NaBH₄ ile 850 mL hidrojen elde edilirken, NaBH₄ derişimi 0,70 M olduğunda 1500 mL hacme ulaşılmaktadır. %15 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında kobalt etkisiyle toplanan hidrojen hacimlerinin arttığı görülmektedir.

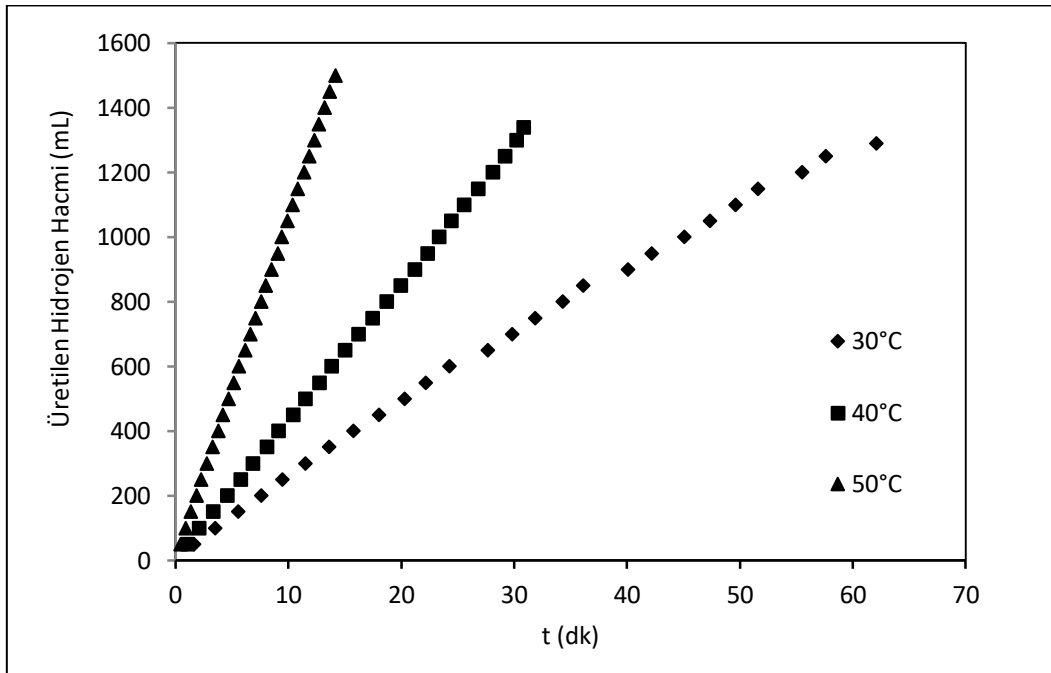
Hidrojen hacminin artmasıyla hidrojen üretim verimlerinde düzenli artış görülmektedir. 0,41 M NaBH₄ ile hidrojen üretim verimi %92,92 elde edilirken, 0,55 M NaBH₄ ile hidrojen üretim verimi %94,29 ve 0,70 M NaBH₄ derişimi ile çalışıldığında hidrojen üretim verimi %98,40' a kadar yükselmektedir (Şekil 7.127).

% 15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde ortalama hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH₄ başlangıç derişimleriyle değişimi incelendiğinde, artan reaktif derişimiyle birlikte tepkime hızının da doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Üretilen hidrojen hacmi ve tepkime tamamlanma süresine bağlı olarak en düşük hidrojen üretim hızı 0,41 M derişiminde 8500,00 mL / g_{met.} dk ve en yüksek hidrojen üretim hızı 0,70 M derişimde 14150 mL / g_{met.} dk olarak elde edilmiştir (Çizelge 7.26). 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile gözlenen ortalama hidrojen üretim hızının 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile

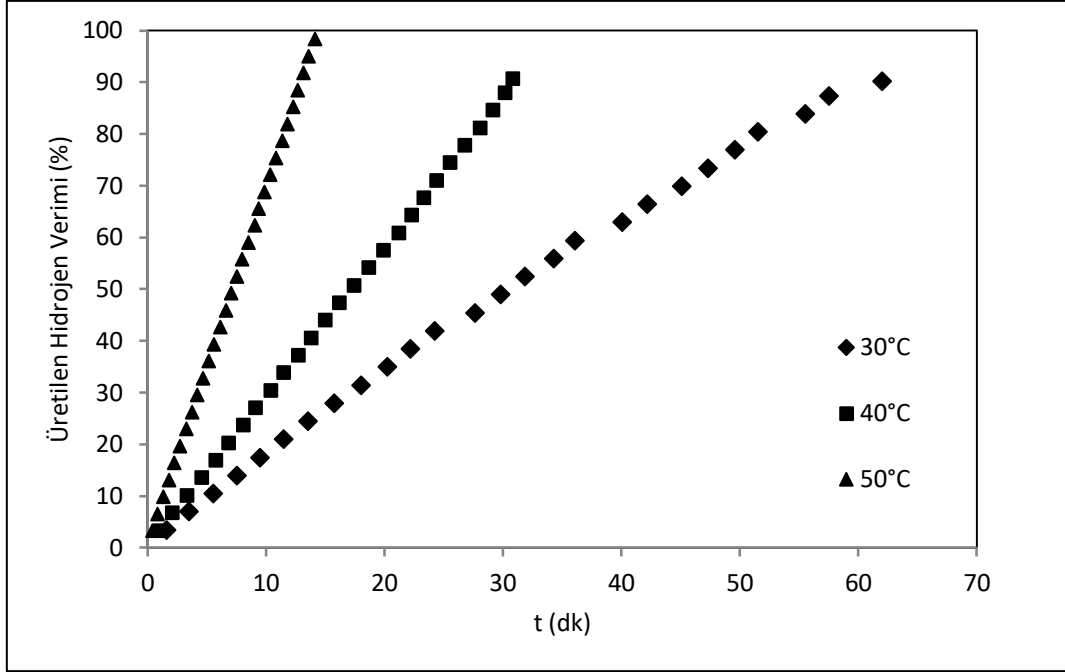
kıyaslandığında 0,70 M NaBH₄ derişiminde aynı tepkime koşullarında iki katından daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 7.25 ve Çizelge 7.26).

%15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H₂ üretimine etkisi

%15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄ 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄ ve 0,66 M NaOH derişimleri ile yapılmıştır. Seçilen sıcaklıklarda üretilen hidrojen miktarları ve hidrojen üretim verimleri Şekil 7.128 ve Şekil 7.129' da verilmiştir.



Şekil 7.128. %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, %2,5 NaOH).



Şekil 7.129. % 15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH).

Şekil 7.128 ve Şekil 7.129 incelendiğinde tepkime sıcaklığının 30°C'den 50°C'ye artmasıyla üretilen hidrojen hacmi artmıştır. Hidrojen üretim verimi de hidrojen hacmine bağlı olarak %90,21'den %98,40'a artmıştır.

Çizelge 7.26'da görüldüğü gibi tepkime sıcaklığının artmasıyla hidrojen üretim hızı belirgin bir artış göstermekte, 30°C' de ortalama hidrojen üretim hızı 2771,96 mL / g_{met.} dk, 40°C'de 5791,46 mL / g_{met.} dk, ve 50 °C'de 14150,94 mL / g_{met.} dk olmaktadır. Tepkime tamamlanma süreleri, tepkime sıcaklığının artmasıyla 62,05 dk'dan 14,13 dk'ya düşmüştür ve böylece tepkime hızında sıcaklık artışıyla yüksek oranda artış görülmüştür.

2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH ve 50 °C tepkime sıcaklığında en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmektedir. 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında özellikle tepkime sıcaklığının etkisinin incelendiği deney setlerinde tepkime tamamlanma süresi oldukça kısalmıştır. 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizöründe kobalt ilavesi etkisiyle 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörüne göre hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızlarının tüm parametreler için daha yüksek olduğu görülmektedir.

7.2.3.6. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄ 'ün katalitik hidroliz sonuçları

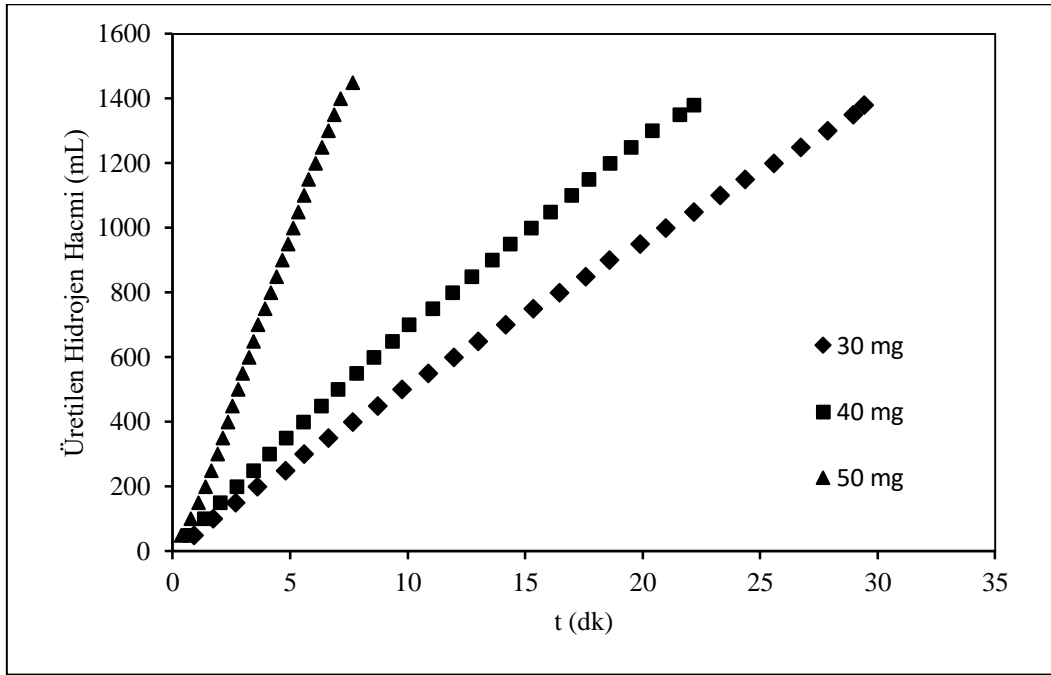
Kobalt ve nikel metallerinin manyezit destek maddesine birlikte yüklenmeleri ile sentezlenen ağırlıkça toplam %15 metal içeren (%10 Co, %5 Ni) 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesinden elde edilen sonuçlarda Co ilavesiyle Ni-B / Manyezit ve 1Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün etkinliğinin arttığı görülmektedir. Co içeriğinin daha fazla arttırılmasıyla katalizör aktivitesinde gözlenebilecek değişimleri belirlemek üzere sentezlenen ağırlıkça toplam %15 metal içeren (%12,5 Co, %2,5 Ni) 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile yürütülen hidroliz tepkimesine katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi ve tepkime sıcaklığının etkilerini incelemek üzere yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 7. 27'de ve Şekil 7.130 - 7.137'de verilmiştir.

Çizelge 7.27. % 15 5Co-1Ni-B/Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

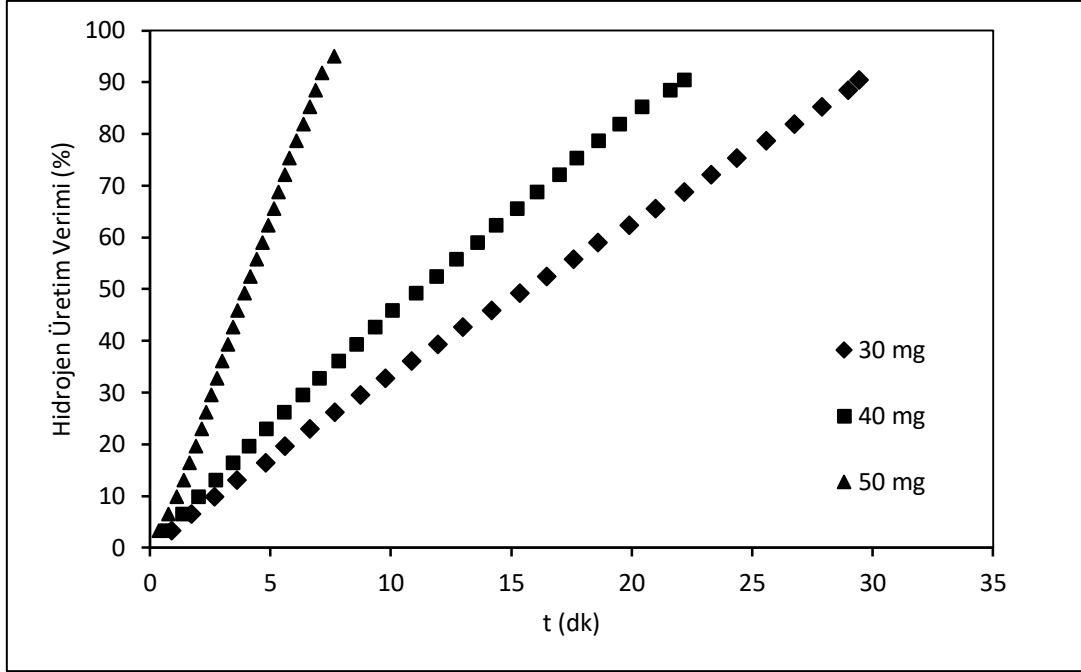
	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH₄ Derişimi (M)	NaOH Derişimi (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/gkat.dk)	Tepkime Hızı (mL/g_{met}.dk)
Katalizör Miktarının Etkisi	30	0,70	0,66	50	29,42	1380	90,51	1563,74	10424,93
	40	0,70	0,66	50	22,17	1380	90,51	1556,39	10375,94
	50	0,70	0,66	50	7,65	1450	95,10	3790,85	25272,33
Reaktif Derişiminin Etkisi	50	0,41	0,66	50	10,33	850	92,92	1645,16	10967,74
	50	0,55	0,66	50	12,75	1150	94,29	1803,92	12026,14
	50	0,70	0,66	50	7,65	1450	95,10	3790,85	25272,33
NaOH Derişiminin Etkisi	50	0,70	0,66	50	7,65	1450	95,10	3790,85	25272,33
	50	0,70	0,79	50	6,95	1350	88,55	3884,89	25899,28
	50	0,70	1,35	50	5,95	1350	88,55	4537,82	30252,10
Tepkime Sıcaklığının Etkisi	50	0,70	0,66	30	60,05	1300	90,91	432,97	2886,48
	50	0,70	0,66	40	31,17	1350	91,04	866,31	5775,40
	50	0,70	0,66	50	7,65	1450	95,10	3790,85	25272,33

%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

Tepkimedeki kullanılan katalizör miktarının üretilen hidrojen miktarı, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızına etkilerini incelemek üzere 30 mg, 40 mg ve 50 mg %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile 0,70 M NaBH₄ derişiminde 0,66 M NaOH kullanarak 50 °C tepkime sıcaklığında çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.130 ve Şekil 7.131'de verilmiştir.



Şekil 7.130. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).



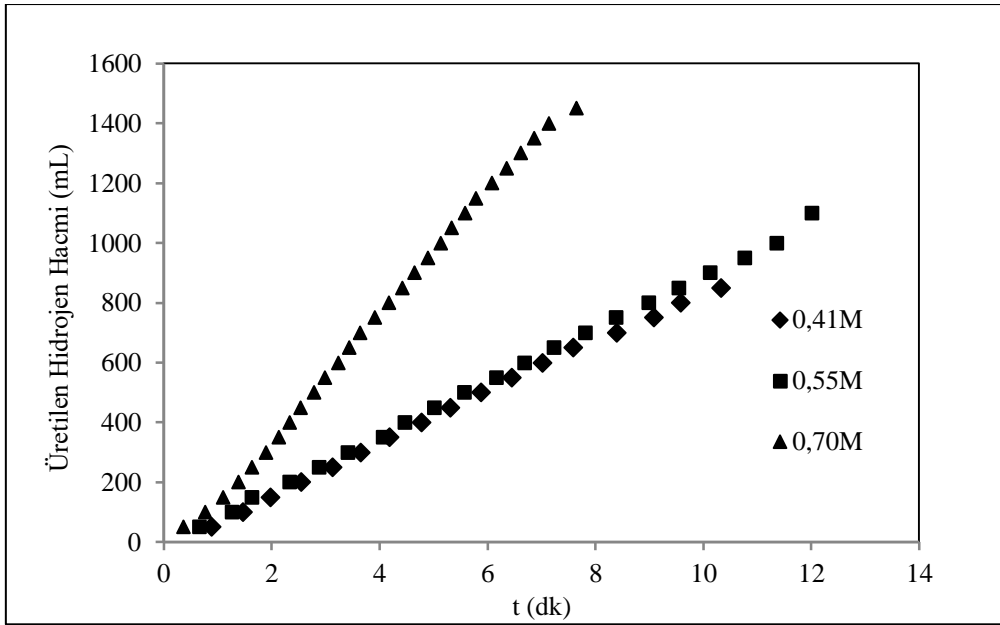
Şekil 7.131. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).

NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizör miktarının üretilen hidrojen hacmine etkisi incelendiğinde (Şekil 7.130), katalizör miktarının 20 mg ve 30 mg değerlerinde aynı kalmakta 1380 mL ve 40 mg katalizör miktarında 1450 mL olarak artmaktadır. Şekil 7.131 incelendiğinde elde edilen hidrojen hacmiyle orantılı olarak katalizör miktarının 20 mg'dan 50 mg'a artırılmasıyla tepkime verimi %90,51'den %95,10'a artmaktadır.

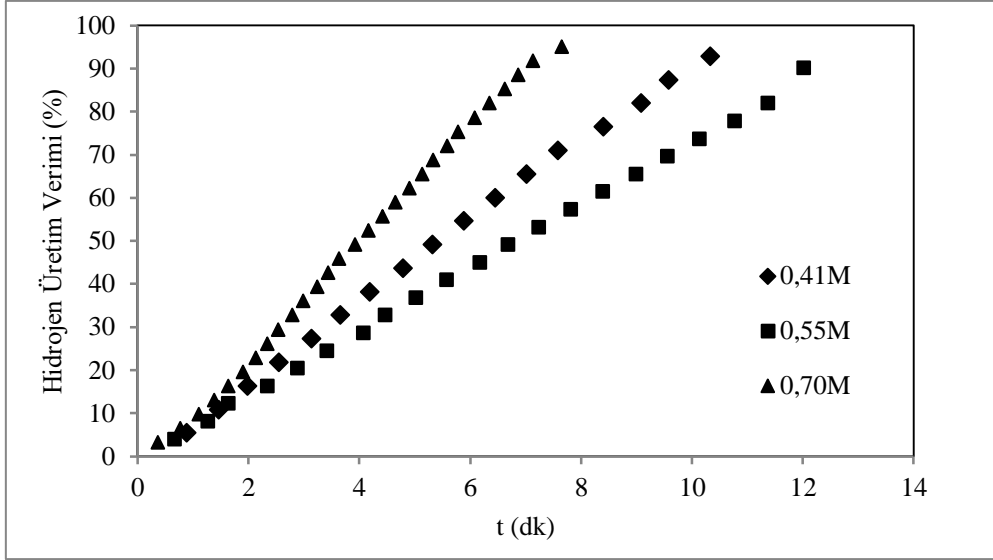
Hidroliz tepkimesinin ortalama hidrojen üretim hızı; elde edilen hidrojen hacmi, tepkimenin tamamlanma süresi ve katalizör miktarına bağlı olarak birim katalizör başına hesaplanmıştır. Ortalama hidrojen üretim hızı, 30 mg katalizör kullanıldığında 10424,93 mL / g_{met.} dk, 40 mg katalizör kullanıldığında 10375,94 mL / g_{met.} dk ve 50 mg katalizör kullanıldığında 25272,33 mL / g_{met.} dk olarak hesaplanmıştır (Çizelge 7.27). Katalizör miktarının artmasıyla hem hidrojen hacminin 1380 mL' den 1450 mL' ye artması hem de tepkimenin tamamlanma süresinin 30 mg için 29,42 dk' dan 50 mg için 7,65 dk'ya azalmasının etkisiyle tepkime hızı artmıştır. %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında ortalama hidrojen üretim hızlarının kobalt ilavesi etkisiyle arttığı görülmektedir (Çizelge 7.26 ve Çizelge 7.27).

%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin H₂ üretimine etkisi

%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ başlangıç derişiminin üretilen hidrojen miktarı ve hidrojen üretim verimi üzerine etkisini incelemek üzere 0,41 M, 0,55 M ve 0,70 M NaBH₄ derişimlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör varlığında, 0,66 M NaOH ile 50 °C tepkime sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişimi olarak Şekil 7.132 ve Şekil 7.133'te verilmiştir.



Şekil 7.132. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH₄ derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.133. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).

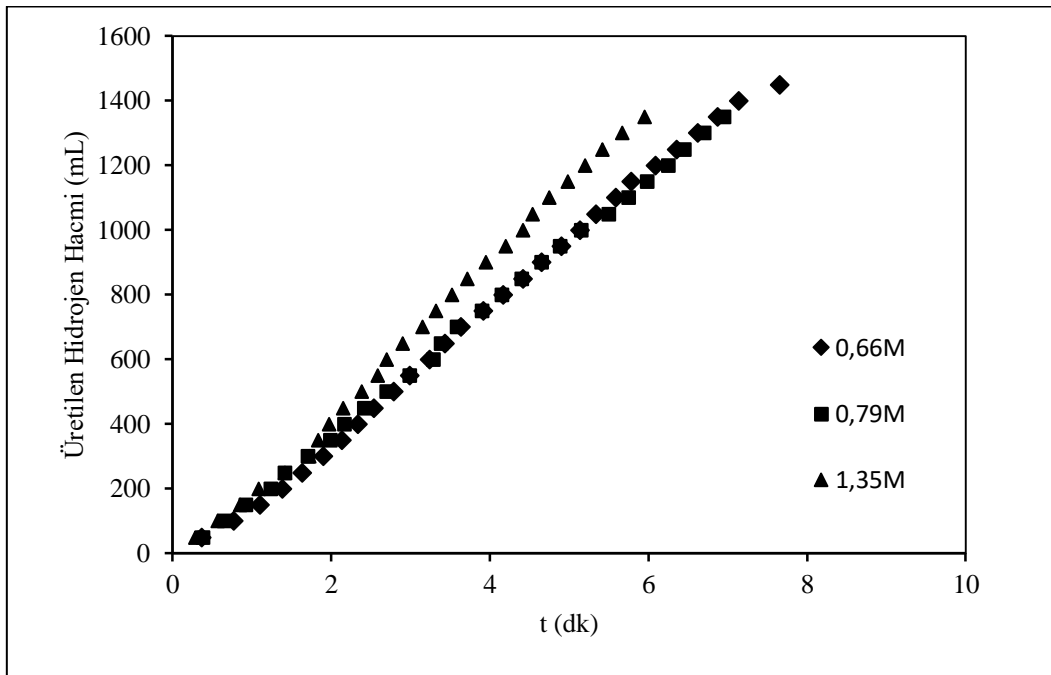
Şekil 7.132'de görüldüğü gibi reaktif derişiminin artmasıyla üretilen hidrojen hacmi düzenli olarak artmaktadır. 0,41 M NaBH₄ ile 850 mL hidrojen elde edilirken NaBH₄ derişimi 0,70 M olduğunda 1450 mL hacme ulaşılmaktadır.

Hidrojen hacminin artmasıyla, hidrojen üretim verimlerinde düzenli artış görülmektedir. 0,41 M NaBH₄ ile verim %92,92 elde edilirken 0,55 M ile NaBH₄ ile verim %94,29 ve 0,70 M NaBH₄ derişimi ile çalışıldığında verim %95,10' a kadar yükselmiştir (Şekil 7.133).

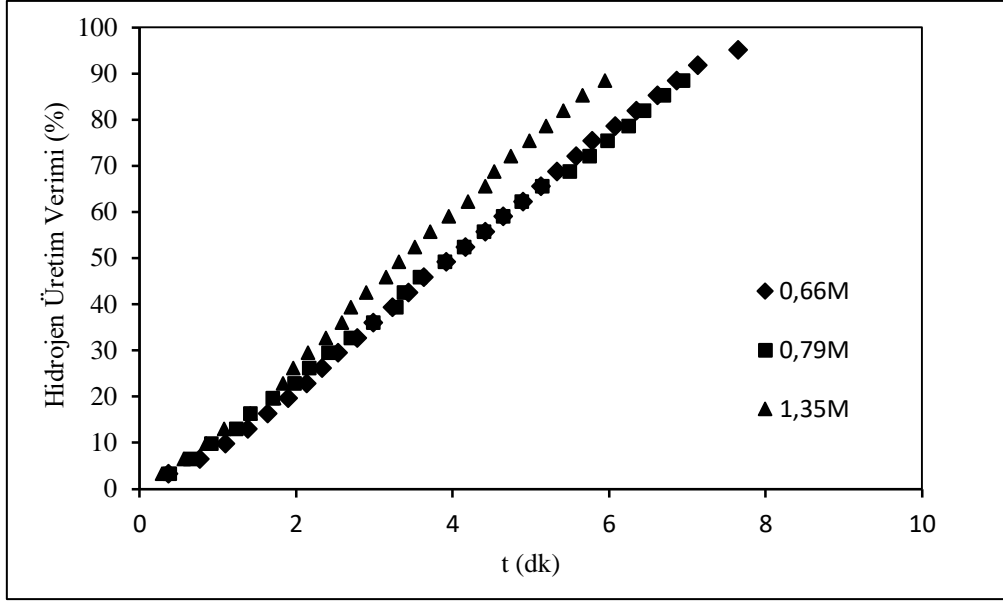
%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde ortalama hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH₄ başlangıç derişimleriyle değişimi incelendiğinde, artan reaktif derişimiyle birlikte tepkime hızının da doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Üretilen hidrojen hacmi ve tepkime tamamlanma süresine bağlı olarak en düşük hidrojen üretim hızı 0,41 M derişiminde 10967 mL / g_{met.} dk ve en yüksek hidrojen üretim hızı 0,70 M derişimde 25272,33 mL / g_{met.} dk olarak elde edilmiştir (Çizelge 7.27). 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile ulaşılan ortalama hidrojen üretim hızının 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında % 29 - % 79 arttığı görülmektedir (Çizelge 7.26 ve Çizelge 7.27).

%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin H₂ üretimine etkisi

NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörüyle yapılan deneylerde NaOH derişiminin hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 0,66 M, 0,79 M ve 1,35 M NaOH derişimlerinde, 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄ derişiminde ve 50 °C tepkime sıcaklığında çalışılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişimi Şekil 7.134 ve Şekil 7.135'te verilmiştir.



Şekil 7.134. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 50 °C).



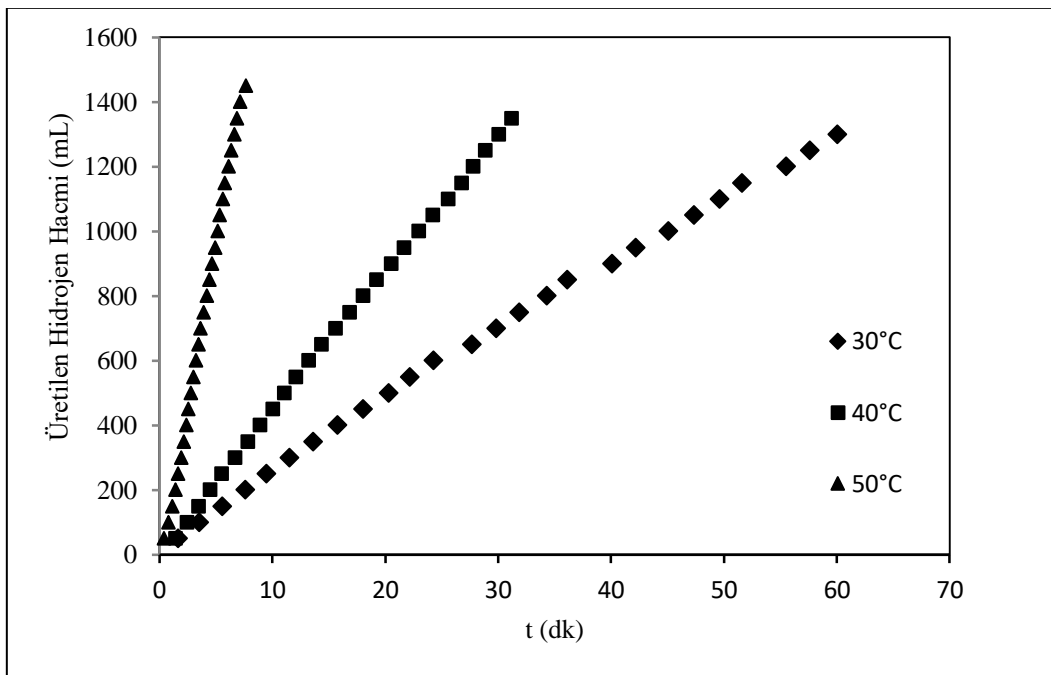
Şekil 7.135. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M, NaBH_4 , 50 °C).

Şekil 7.134 incelendiğinde NaOH derişiminin 0,66 M'dan 0,79 M'a artması ile toplam hidrojen hacmi azalmaktadır. Ancak, tepkimenin zamana göre ilerleyişi çok benzerlik göstermektedir. NaOH derişiminin artmasıyla üretilen hidrojen hacmi azalmaktadır. Üretilen hidrojen hacmi 0,66 M NaOH ile 1450 mL, 0,79 M ve 1,35 M NaOH ile 1350 mL'dir. Üretilen hidrojen hacminin azalmasıyla doğru orantılı olarak hidrojen üretim verimleri de azalmıştır. 0,66 M NaOH ile % 95,10 verime ulaşılırken 0,79 M ve 1,35 M NaOH ile % 88,55 hidrojen üretim verimleri gözlenmiştir (Şekil 7.135). Tepkime ortamının pH değerinin artması, hidrojen üretim hacmi ve hidrojen üretim verimi açısından olumsuz etkilemiştir. Yüksek pH'larda tepkimenin tamamlanma derecesi artan viskozite etkisiyle daha düşük olmaktadır.

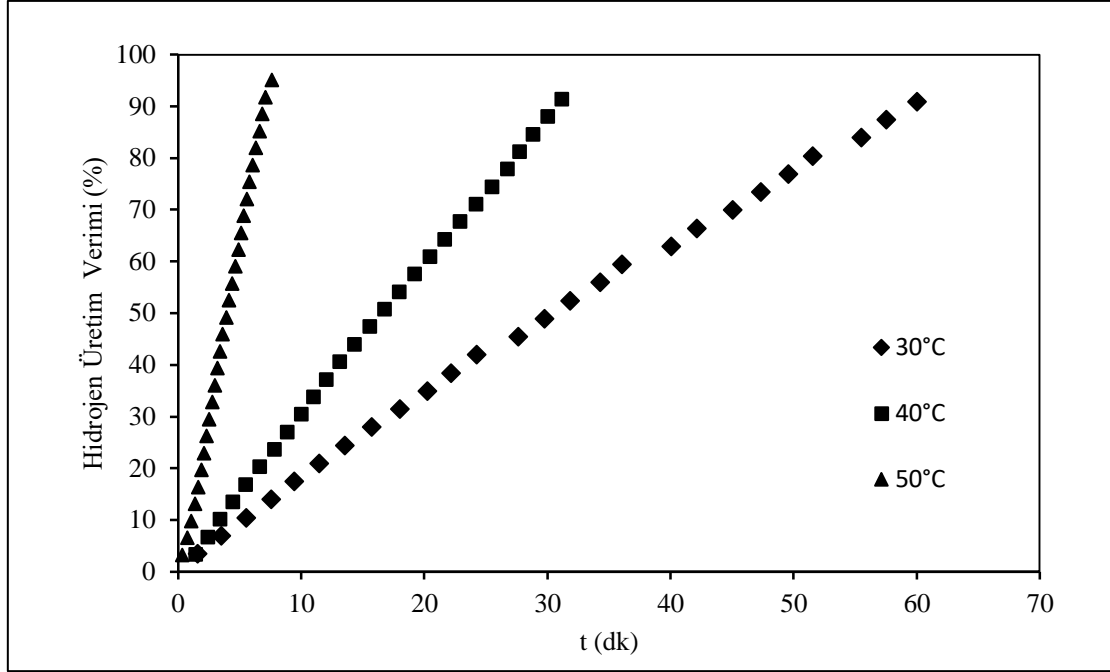
Farklı NaOH başlangıç derişimlerinin NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinde hidrojen üretim hızlarına etkisi incelendiğinde, 0,66 M NaOH derişimi ile 7,65 dk'da 1450 mL ve 0,79 M ve 1,35 M NaOH derişimi ile 5,95 dk'da 1350 mL hidrojen elde edilmiştir. Tepkime tamamlanma süresinin kısalmasına bağlı olarak 0,66 M' da 25272,33 mL / $\text{g}_{\text{met. dk}}$ olan hidrojen üretim verimi, 1,35 M NaOH ile artarak 30252,10 mL / $\text{g}_{\text{met. dk}}$ olmaktadır (Çizelge 7.27).

%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H₂ üretimine etkisi

%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄ ve 0,66 M NaOH derişimleri ile yapılmıştır. Seçilen sıcaklıklarda üretilen hidrojen miktarları ve hidrojen üretim verimleri Şekil 7.136 ve Şekil 7.137'de verilmiştir.



Şekil 7.136. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim miktarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH).



Şekil 7.137. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH).

Şekil 7.136 ve Şekil 7.137 incelendiğinde sıcaklığın 30 °C' den 50 °C' ye artmasıyla üretilen hidrojen hacmi 1300 mL'den 1450 mL'ye artmıştır. Hidrojen üretim verimi de hidrojen hacmine bağlı olarak %90,91'den %95,10'a artmıştır.

Çizelge 7.26'da görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla hidrojen üretim hızı belirgin bir artış göstermekte, ortalama hidrojen üretim hızı 30 °C'de 2886,48 mL / g_{met.} dk, 40°C'de 5775,40 mL / g_{met.} dk, ve 50°C' de 25272,33 mL / g_{met.} dk olmaktadır. Tepkime tamamlanma süreleri sıcaklığın artmasıyla 60,05 dk' dan 7,65 dk' ya düşmüştür ve böylece tepkime hızı 40°C'den 50°C'ye artan sıcaklıkla yaklaşık 4 katına çıkmıştır.

% 15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 1,35 M NaOH ve 50 °C tepkime sıcaklığında en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmektedir. Hidrojen üretim veriminin 0,66 M NaOH ile daha yüksek elde edilmesinden bu derişimi daha uygun bulunmuştur. 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında özellikle sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde tepkime tamamlanma süresi oldukça kısalmıştır. 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün daha fazla kobalt içeriği nedeniyle, bu katalizör ile yapılan deneylerde elde edilen hidrojen üretim verimi ve üretim hızlarının tüm parametreler için 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörüne göre daha yüksek

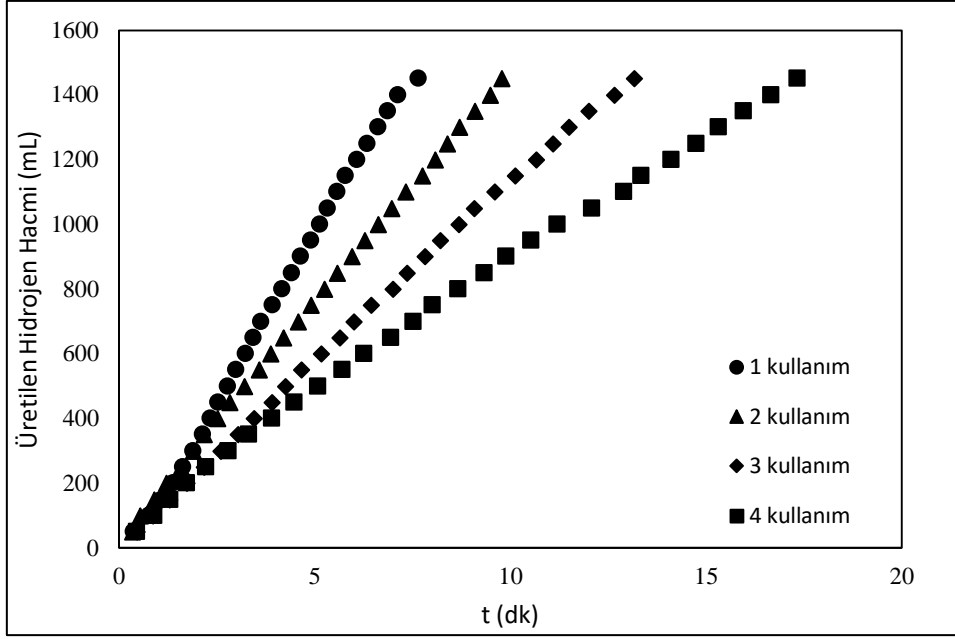
olduğu görülmektedir. %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında sadece 1,35 M NaOH derişiminde hidrojen üretim hızı açısından değerlendirildiğinde 30252,10 mL / g_{met}.dk değeriyle daha iyi sonuç vermektedir.

%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım özelliği

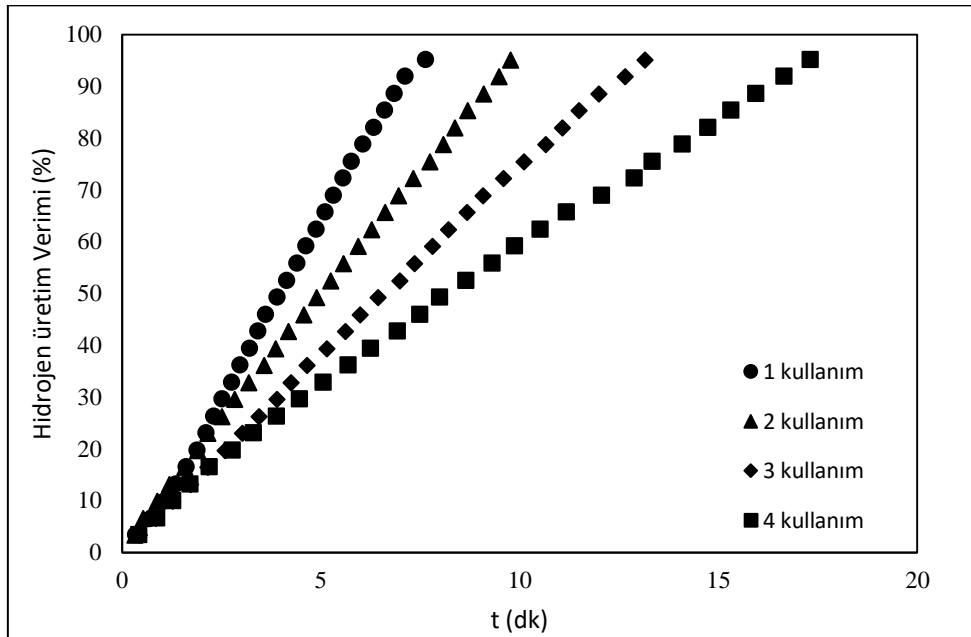
%15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün kararlılığını belirlemek için, hidroliz sonrasında kullanılan katalizör saf su ile yıkanıp kurutularak tekrar kullanılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH ve 50°C' de yürütülmüştür. Katalizör en fazla dört kez kullanılarak tekrar kullanım özelliği ve kararlılığı üretilen hidrojen hacmi, hidrojen üretim verimi ve ortalama hidrojen üretim hızı olarak Çizelge 7.28, Şekil 7.138 ve Şekil 7.139'da verilmiştir.

Çizelge 7.28. % 15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün tekrar kullanım değerleri

Kullanım Sayısı	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)	Tepkime Hızı (mL/g_{met}.dk)
1	7,65	1450	95,10	3790,85	25272,33
2	9,47	1450	95,10	2964,23	19761,50
3	12,17	1450	95,10	2383,56	15890,41
4	17,33	1450	95,10	1673,077	11153,85



Şekil 7.138. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre edilen hidrojen hacimleri (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).



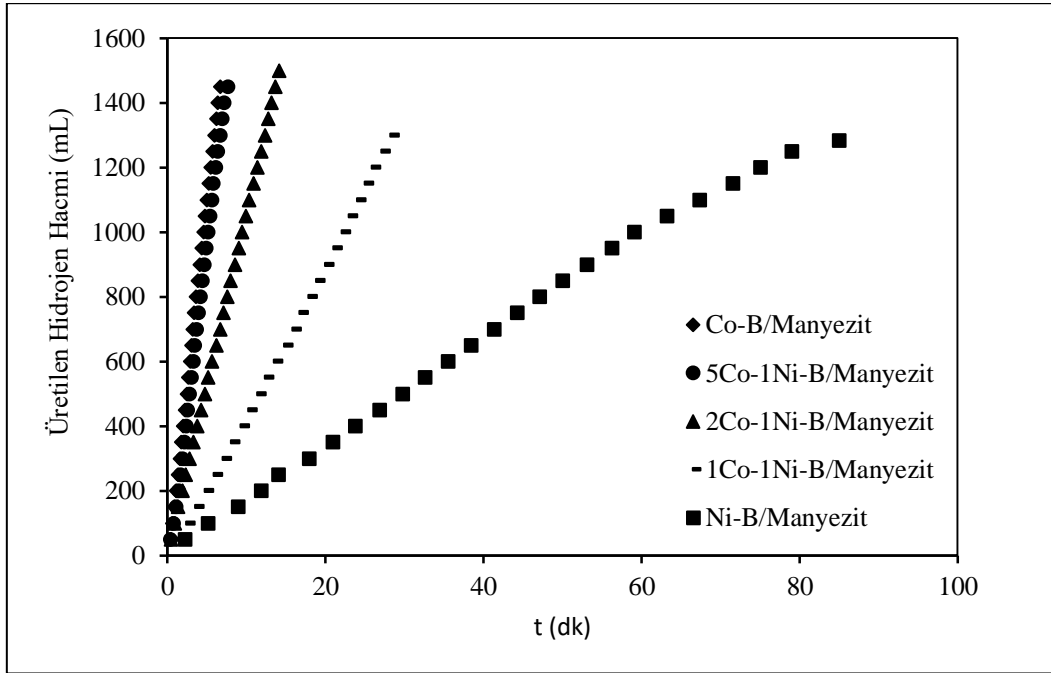
Şekil 7.139. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri (50 mg katalizör, 0,70 M, NaBH₄, %2,5 NaOH, 50 °C).

Şekil 7.138 ve Şekil 7.139 incelendiğinde %15 5C-1Ni-B / Manyezit katalizörünün kullanım sayısı arttıkça tepkime tamamlanma süresinin arttığı görülmektedir. Üretilen hidrojen hacmi kullanım sayısına göre değişmemektedir. Hidrojen üretim verimi de hacme bağlı olarak tüm kullanımlar için % 95,10 değerindedir. Üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim verimi olarak katalizörün kararlılığının yüksek olduğu görülmektedir. Çizelge 7.28’de görüldüğü gibi tepkimenin tamamlanma süresi 7,65 dk’dan 17,33 dk’ya çıkmıştır. Hidrojen hacminin de tüm kullanımlarda 1450 mL olmasıyla ortalama hidrojen üretim hızları ilk kullanımda 25272,33 mL / g_{met.} dk ve son kullanımda 11153,85 mL / g_{met.} dk’ dir. Ortalama hidrojen üretim hızları ikinci kullanımda %21,8, üçüncü kullanımda %37,1 ve dördüncü kullanımda % 55,86 azalmaktadır. Hidrojen üretim hızı açısından değerlendirildiğinde, katalizör kararlılığı düşüktür.

Ni-Co şeklinde iki metal olarak yapılan sentezlemelerde Ni-Co mol oranlarının değiştirilmesiyle üretilen hidrojen hacmi, hidrojen üretim verimi ve ortalama hidrojen üretim hızındaki değişimler Çizelge 7.29 ve Şekil 7.140’da verilmiştir.

Çizelge 7.29. %15 Co-Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı yükleme oranlarında elde edilen en yüksek tepkime hızları (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH, 50°C).

Co / Ni mol oranı	Hacim (mL)	Tepkime Süresi (dk)	Tepkime Hızı (mL/g _{kat} .dk)	Tepkime Hızı (mL/g _{met} . dk)	Verim (%)
0-1	1284	85,00	302,12	2014,12	84,22
1-1	1300	28,17	923,08	6153,85	85,27
2-1	1500	14,13	2122,64	14150,94	98,40
5-1	1450	7,65	3790,85	25272,33	95,10
1-0	1450	6,67	4350,00	29000,00	95,15



Şekil 7.140. %15 Co-Ni-B / Manyezit katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı yükleme oranlarında üretilen hidrojen miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH, 50 °C).

Deney sonuçları incelendiğinde en yüksek verime Co / Ni oranı 2:1 olarak sentezlenen %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü % 98,40 değerinde ve en yüksek hidrojen üretim hızına hızına %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile 29000 mL / g_{met}. dk değerinde ulaşılmıştır.

7.2.4. γ -Al₂O₃ destekli katalizörler ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesi sonuçları

Tez çalışması kapsamında destek maddelerinin NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesindeki etkinliğini belirleyebilmek için, ticari destek maddesi olan γ -Al₂O₃ üzerine sentezlenen ağırlıkça % 15 Co içeren katalizörlerle çalışılmıştır.

%15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz sonuçları

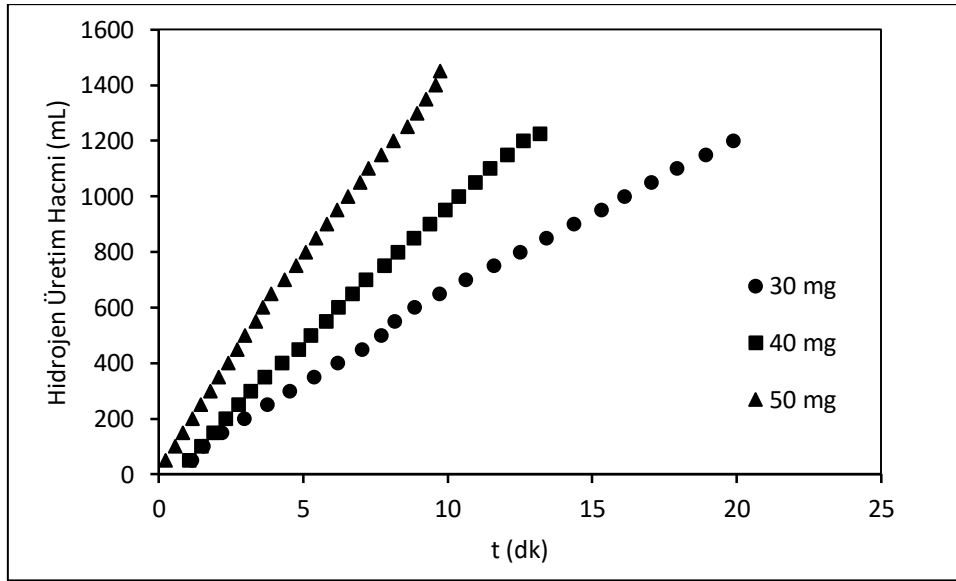
γ -Al₂O₃ destek maddesi ile sentezlenen ağırlıkça %15 Co içeren Co-B/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesine sırasıyla katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi, NaOH derişimi ve tepkime sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Yapılan hidroliz deneylerine ait sonuçlar Çizelge 7.30'da ve Şekil 7.141-148'de verilmiştir.

Çizelge 7.30 %15. Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

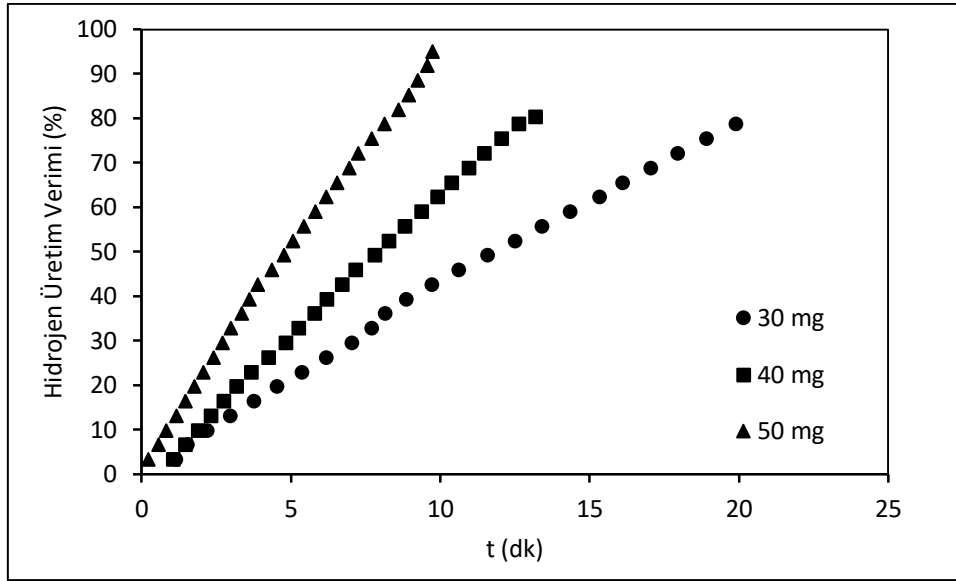
	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH ₄ (M)	NaOH Derişimi (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacmi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g _{kat} .dk)	Tepkime Hızı (mL/g _{Co} .dk)
Katalizör Miktarının Etkisi	30	0,70	0,66	50	19,88	1200	78,71	2011,74	13411,57
	40	0,70	0,66	50	13,18	1225	80,35	2323,01	15486,73
	50	0,70	0,66	50	9,73	1450	95,10	2979,45	19863,01
Reaktif Derişiminin Etkisi	50	0,41	0,66	50	6,65	700	76,53	2105,26	14035,09
	50	0,55	0,66	50	8,17	1000	81,98	2448,98	16326,53
	50	0,70	0,66	50	9,73	1450	95,10	2979,45	19863,01
NaOH Derişiminin Etkisi	50	0,70	0,66	50	9,73	1450	95,10	2979,45	19863,01
	50	0,70	0,79	50	9,83	1500	98,38	3050,85	20338,98
	50	0,70	1,35	50	7,85	1500	98,38	3821,66	25477,71
Tepkime Sıcaklığının Etkisi	50	0,70	0,66	30	40,27	1300	90,91	645,70	4304,64
	50	0,70	0,66	40	15,16	1350	91,40	1780,22	11868,13
	50	0,70	0,66	50	9,73	1450	95,10	2979,45	19863,01

%15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄ 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

Hidroliz tepkimesinde kullanılan katalizör miktarının üretilen hidrojen miktarı, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızına etkilerini incelemek üzere 20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile 0,70 M NaBH₄ derişiminde ve 50 °C tepkime sıcaklığında 0,66 M NaOH kullanarak çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.141 ve Şekil 7.142'de verilmiştir.



Şekil 7.141. % 15 Co-B- γ / Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında üretilen hidrojen miktarlarının zamanla değişimi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.142. %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).

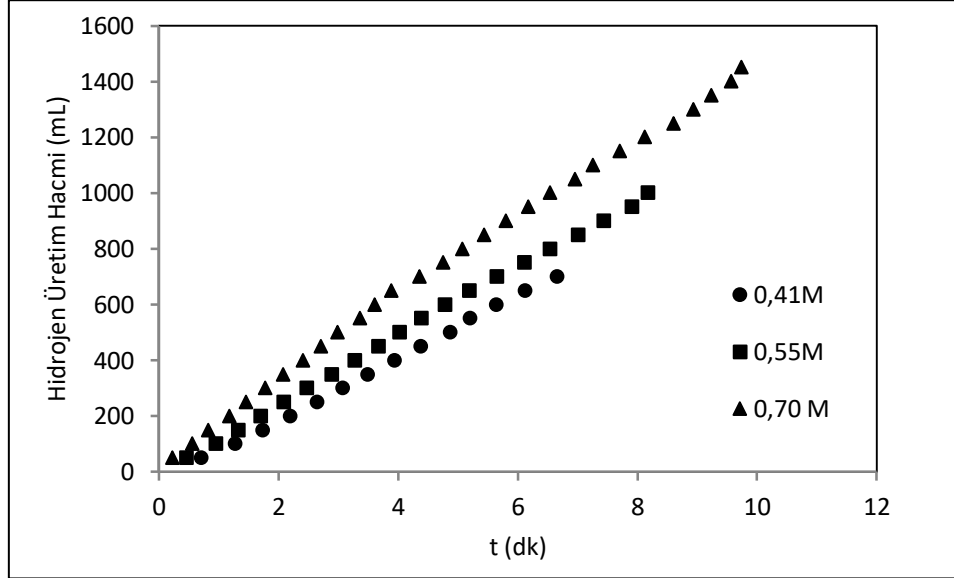
NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizör miktarının üretilen hidrojen hacmine etkisi incelendiğinde (Şekil 7.141), katalizör miktarının 30 mg'dan 50 mg'a artmasıyla hidrojen hacmi 1200 mL'den 1450 mL'ye artmıştır. Şekil 7.142 incelendiğinde elde edilen hidrojen hacmiyle orantılı olarak katalizör miktarının 30 mg' dan 50 mg' a arttırılmasıyla tepkime verimi %78,71'den %95,10'a artmaktadır.

Hidroliz tepkimesinin ortalama hidrojen üretim hızı; üretilen hidrojen hacmi, tepkimenin tamamlanma süresi ve katalizör miktarına bağlı olarak birim katalizör başına hesaplanmıştır. Ortalama hidrojen üretim hızı 30 mg katalizör kullanıldığında 13411,57 mL / g Co . dk, 40 mg katalizör kullanıldığında 15486,73 mL / gCo dk ve 50 mg katalizör kullanıldığında 19863,01 mL / gCo dk olarak hesaplanmıştır (Çizelge 7.30). Katalizör miktarının artmasıyla hem hidrojen hacminin artması hem de tepkimenin tamamlanma süresinin 30 mg için 19,88 dk'dan 50 mg için 9,73 dk'ya azalmasının etkisiyle tepkime hızı artmıştır.

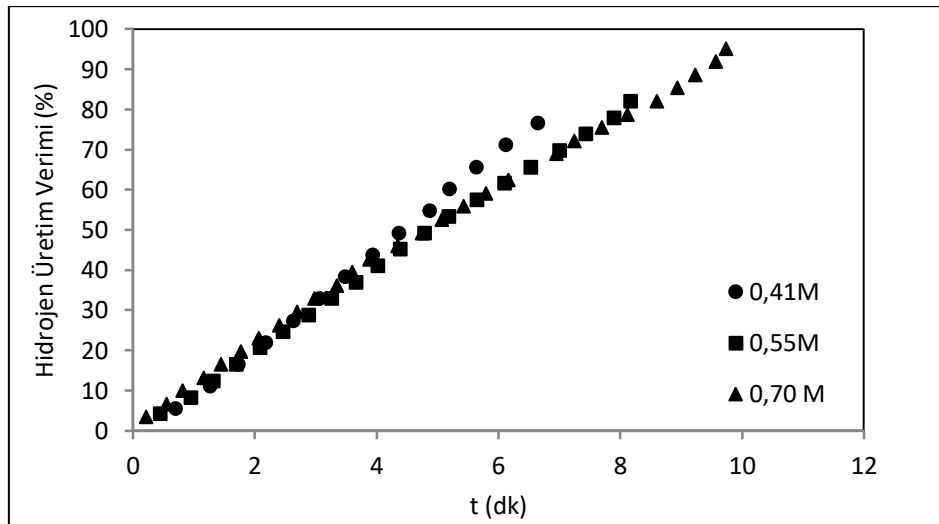
%15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin H₂ üretimine etkisi

%15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄' ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin hidrojen üretim hızı ve hidrojen üretim verimi üzerine etkisini incelemek üzere 0,41 M, 0,55 M ve 0,70 M NaBH₄ derişimlerinde çalışılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör varlığında, 0,66 M

NaOH derişimi ile 50 °C tepkime sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişimi olarak Şekil 7.143 ve Şekil 7.144'te verilmiştir.



Şekil 7.143. %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH₄ derişimlerinde üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C)



Şekil 7.144. %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaBH₄ derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).

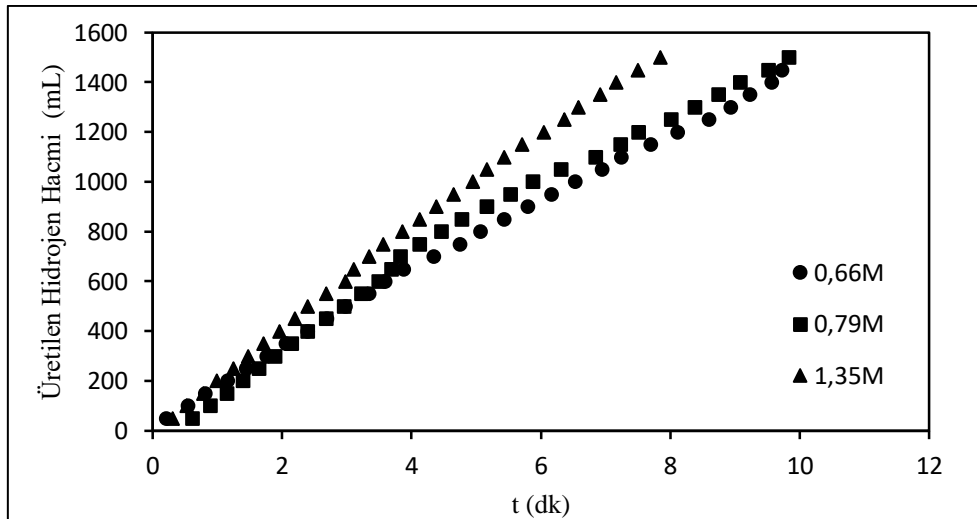
Şekil 7.143'te görüldüğü gibi NaBH₄ derişiminin artmasıyla üretilen hidrojen hacmi düzenli olarak artmaktadır. 0,41 M NaBH₄ ile 700 mL hidrojen elde edilirken, NaBH₄ derişimi 0,70 M olduğunda 1450 mL hidrojen hacmine ulaşılmaktadır.

Hidrojen hacminin artmasıyla, hidrojen üretim verimlerinde düzenli artış görülmektedir. 0,41 M NaBH₄ ile verim %76,53 değerindeyken, 0,55 M ile NaBH₄ ile verim %81,98 ve 0,70 M NaBH₄ derişimi ile çalışıldığında verim %95,10'a kadar yükselmektedir. (Şekil 7.144).

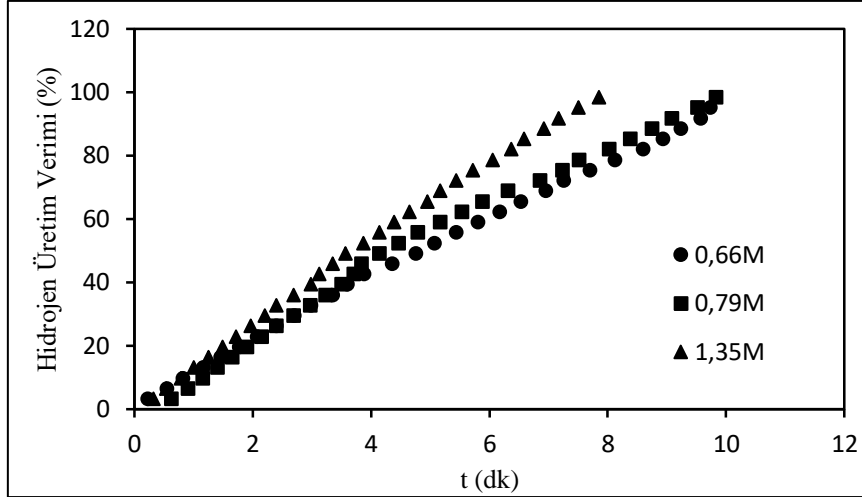
%15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde ortalama hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH₄ başlangıç derişimleriyle değişimi incelendiğinde, artan reaktif derişimiyle birlikte tepkime hızının da arttığı görülmektedir. Üretilen hacim ve tepkime tamamlanma süresine bağlı olarak en düşük hidrojen üretim hızı 0,41 M derişiminde 14035,09 mL / g_{Co}.dk ve en yüksek hidrojen üretim hızı 0,70 M derişimde 19863,01 mL / g_{Co}.dk olarak elde edilmiştir (Çizelge 7.30).

%15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin H₂ üretimine etkisi

NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörüyle yapılan deneylerde NaOH derişiminin hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 0,66 M, 0,79 M ve 1,35 M derişimlerinde, 50 mg katalizör varlığında, 0,70 M NaBH₄ derişiminde ve 50 °C tepkime sıcaklığında çalışılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi ve hidrojen üretim veriminin zamanla değişimi Şekil 7.145 ve Şekil 7.146'da verilmiştir.



Şekil 7.145. %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı NaOH derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 50 °C)



Şekil 7.146. % 15 Co-B/γ-Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 50 °C).

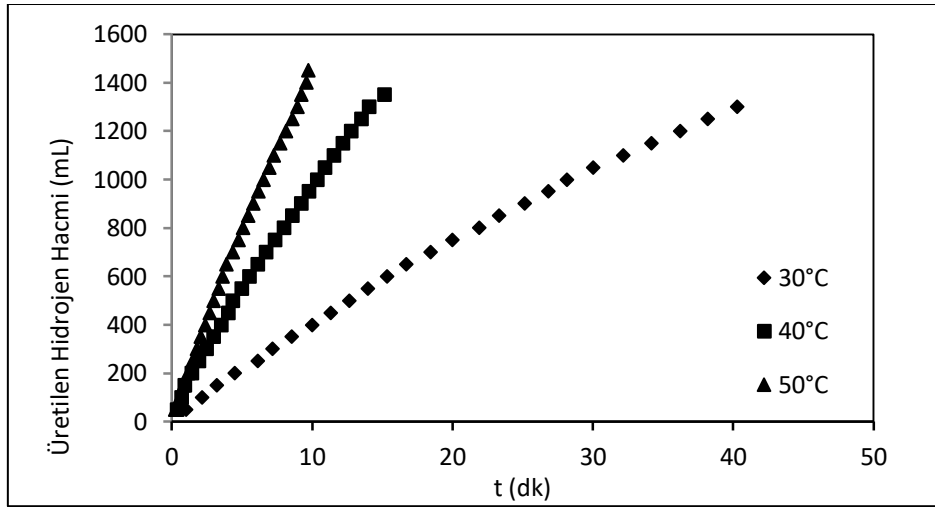
Şekil 7.145 incelendiğinde NaOH derişiminin 0,66 M'dan 1,35 M'a artması ile toplam hidrojen hacmi artmaktadır. Üretilen hidrojen hacmi 0,66 M NaOH ile 1450 mL, 0,79 M ve 1,35 M NaOH ile 1500 mL'dir. Üretilen hidrojen hacminin artmasıyla doğru orantılı olarak hidrojen üretim verimleri de artmıştır. 0,66 M NaOH ile % 95,10 verime ulaşılırken 0,79 M ve 1,35 M NaOH ile %98,38 hidrojen üretim verimleri gözlenmiştir (Şekil 7.146).

Farklı NaOH başlangıç derişimlerinin NaBH₄'ün hidroliz tepkimesinde hidrojen üretim hızlarına etkisi incelendiğinde, 0,66 M NaOH derişimi ile 9,73 dk'da 1450 mL, 0,79 M NaOH derişimi ile 9,83 dk'da 1500 mL ve 1,35 M NaOH ile 7,85 dk' da 1500 mL hidrojen elde edilmiştir. Tepkime tamamlanma süresinin kısılmasına bağlı olarak 0,66 M'da 19863,01 mL / g_{Co} dk olan hidrojen üretim hızı 1,35 M NaOH ile artarak 25477 mL / g_{Co} dk olmaktadır. (Çizelge 7.30).

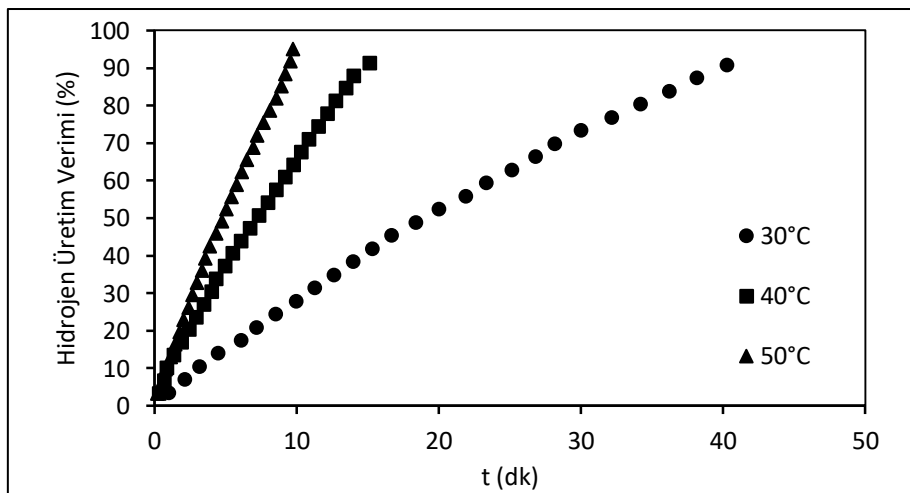
1,35 M NaOH kullanımıyla yapılan deneylerde tepkime hız değerinin 25477,71 mL / g_{Co} dk çıkması nedeniyle uygun NaOH değeri olup olmadığını anlamak için katalizörün tekrar kullanılabilirliği açısından bu NaOH derişimi incelendi. Deaktivasyonun 1,35 M NaOH varlığında daha fazla olduğu ve tepkime veriminin tekrar kullanım açısından hızla düştüğü gözlemlendi. Bu nedenle hidroliz deneylerine 0,66 M NaOH derişim değeri ile devam edildi.

%15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının H₂ üretimine etkisi

% 15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Deneyle 50 mg katalizör, 0,66 M NaOH ve 0,70 M NaBH₄ derişimi ile yapılmıştır. Seçilen tepkime sıcaklıklarında üretilen hidrojen miktarları ve hidrojen üretim verimleri Şekil 7.147 ve Şekil 7.148'de verilmiştir.



Şekil 7.147. % 15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında üretilen hidrojen miktarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH).



Şekil 7.148. % 15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH).

Şekil 7.147 ve Şekil 7.148 incelendiğinde tepkime sıcaklığının 30 °C'den 50 °C'ye artmasıyla üretilen hidrojen hacmi 1300 mL'den 1450 mL'ye artmıştır. Hidrojen üretim verimi de hidrojen hacmine bağlı olarak %90,91'den %95,10'a artmıştır.

Çizelge 7.30'da görüldüğü gibi tepkime sıcaklığının artmasıyla hidrojen üretim hızı belirgin bir artış göstermekte, ortalama hidrojen üretim hızı 30 °C' de 4304,64 mL / g_{Co.dk}, 40°C' de 11868,13 mL / g_{Co.dk}, ve 50°C'de 19863,01 mL / g_{Co.dk} olmaktadır. Tepkime tamamlanma süreleri sıcaklığın artmasıyla 40,27 dk'dan 9,73 dk'ya düşmüştür ve böylece tepkime hızı 40 °C'den 50 °C'ye artan sıcaklıkla yaklaşık 5 katına çıkmıştır.

%15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 1,35 M NaOH derişimleri ve 50°C tepkime sıcaklığında en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmektedir. Bundan sonraki kısımda incelenen katalizörün hidrojen üretim veriminin ve hızının katalizörün tekrar kullanımıyla değişimi göz önünde bulundurularak, hem de diğer katalizörlerde çalışılan tepkime koşullarıyla doğru kıyaslama yapabilmek için 0,66 M NaOH ile çalışılması daha uygun bulunmuştur. %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü, çalışma kapsamında en iyi sonuçların görüldüğü %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile kıyaslandığında hidrojen üretim hızı açısından daha düşük sonuç vermektedir.

%15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım özelliği

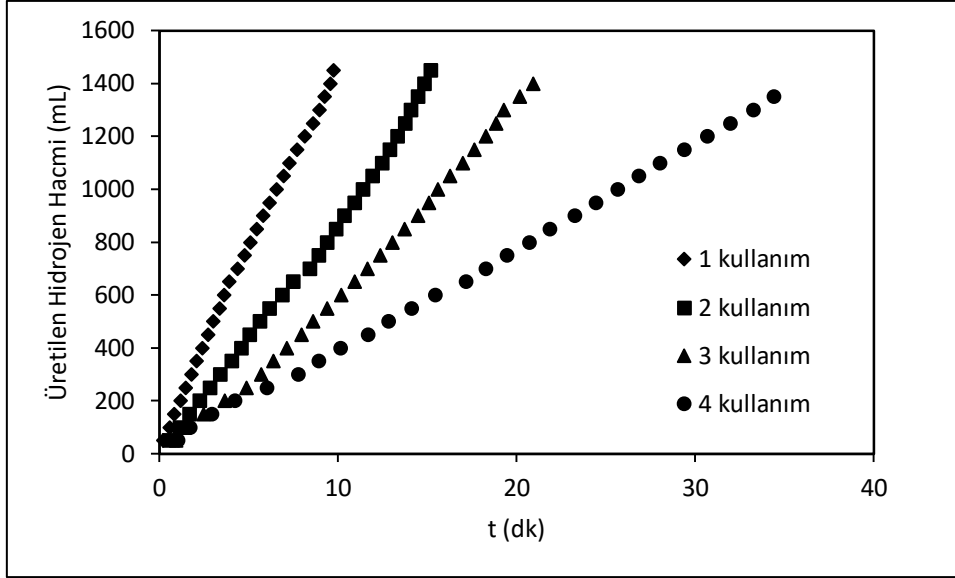
%15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün kararlılığını belirlemek için, hidroliz sonrasında kullanılan katalizör saf su ile yıkanıp kurutularak tekrar kullanılmıştır. Deneyler 50 mg katalizör ile 0,70 M NaBH₄, iki farklı NaOH derişimi kullanılarak (0,66 M NaOH ve 1,35 M NaOH) ve 50 °C tepkime sıcaklığında yürütülmüştür. Katalizör en fazla dört kez kullanılarak tekrar kullanım özelliği ve kararlılığı üretilen hidrojen hacmi, hidrojen üretim verimi ve ortalama hidrojen üretim hızı olarak Çizelge 7.31 ve Çizelge 7.32, Şekil 7.149 ve Şekil 7.150'de verilmiştir.

Çizelge 7.31. % 15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörünün tekrar kullanım sonuçları (0,66 M NaOH)

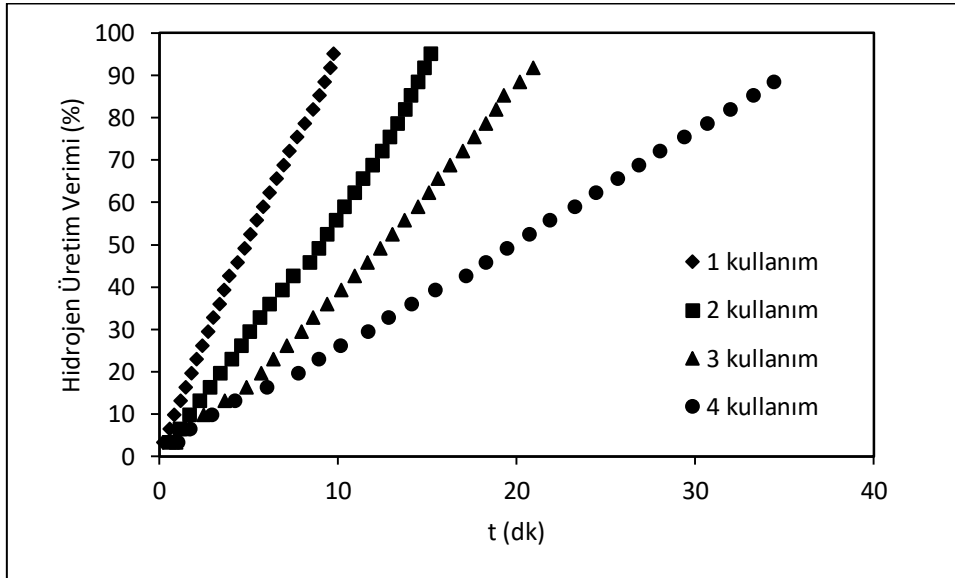
Kullanım Sayısı	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH ₄ (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacimi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g _{kat} .dk)	Tepkime Hızı (mL/g _{Co} .dk)
1	50	0,70	50	9,73	1450	95,10	2979,45	19863,01
2	50	0,70	50	15,17	1450	95,10	1912,09	12747,25
3	50	0,70	50	20,93	1400	91,83	1343,63	8957,53
4	50	0,70	50	34,40	1350	88,54	784,88	5232,56

Çizelge 7.32. % 15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörünün tekrar kullanım sonuçları (1,35 M NaOH)

Kullanım sayısı	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH ₄ (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacimi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g _{kat} .dk)	Tepkime Hızı (mL/g _{Co} .dk)
1	50	0,70	50	7,85	1500	98,38	3821,66	25477,71
2	50	0,70	50	15,50	1300	85,27	1677,419	11182,80
3	50	0,70	50	17,95	1000	65,59	1114,206	7428,41
4	50	0,70	50	27,95	1000	65,59	715,56	4770,42



Şekil 7.149. %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre üretilen hidrojen hacimleri (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.150. %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C).

Şekil 7.149 ve Şekil 7.150 incelendiğinde %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörünün kullanım sayısı arttıkça tepkime tamamlanma süresinin arttığı ve üretilen hidrojen hacminin ikinci kullanım sayısına kadar sabit kaldığı ve sonra azaldığı görülmektedir. Hidrojen üretim verimi de üretilen hidrojen hacmine bağlı olarak ikinci kullanımdan sonra azalmaktadır. 0,66 M NaOH

ile yürütülen deneylerde ilk kullanımda hidrojen üretim verimi %95,10 değerindeyken, dördüncü kullanımda %88,54 değerine düşmüştür. 1,35 M NaOH ile yürütülen deneylerde ilk kullanımda hidrojen üretim verimi %98,38 değerindeyken, dördüncü kullanımda %65,59 değerine düşmüştür. Çizelge 7.31 ve Çizelge 7.32’de görüldüğü gibi tepkimenin tamamlanma süresi artmıştır. Hidrojen üretim hızları 0,66 M NaOH derişimi ile ilk kullanımda 19863,01 mL / g_{Co}. dk ve son kullanımda 5232,56 mL / g_{Co}. dk ’dir (Çizelge 7.31). Hidrojen üretim hızları 1,35 M NaOH derişimi ile ilk kullanımda 25477,71 mL / g_{Co}. dk son kullanımda 4770,42 mL / g_{Co}. dk’dir (Çizelge 7.32). Ortalama hidrojen üretim hızları 0,66 M NaOH derişimi ile ikinci kullanımda % 35, üçüncü kullanımda %55 ve dördüncü kullanımda % 74 azalmaktadır. Ortalama hidrojen üretim hızları 1,35 M NaOH derişimi ile ikinci kullanımda % 56, üçüncü kullanımda %70 ve dördüncü kullanımda % 81 azalmaktadır. Hidrojen üretim hızı açısından değerlendirildiğinde katalizörün kararlılığı düşüktür.

7.2.5. Diaion CRB02 destekli katalizörler ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesi sonuçları

Tez çalışması kapsamında destek maddelerinin NaBH₄'ün katalitik hidroliz tepkimesindeki etkinliğini belirleyebilmek ve etkinliklerini karşılaştırmak için ticari destek maddesi olan Diaion CRB02 üzerine sentezlenen ağırlıkça teorik olarak % 15 kobalt içeren katalizör sentezlenerek bu katalizör için tepkimeye etki eden katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi, NaOH derişimi ve tepkime sıcaklığının etkileri incelenmiştir.

%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidroliz sonuçları

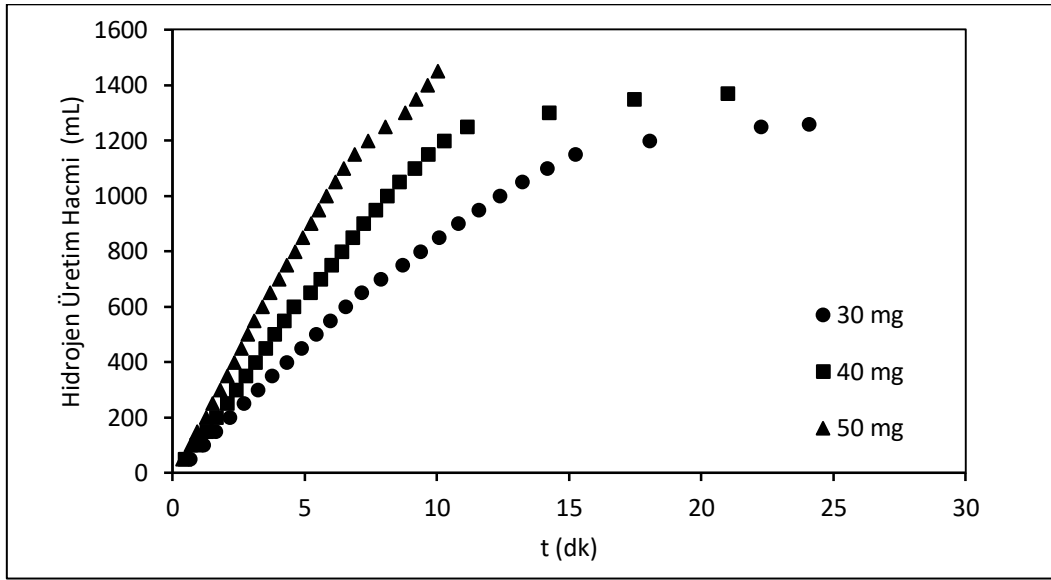
Destek maddesi olarak Diaion CRB02 kullanarak emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemleri ile sentezlenene Co-B katalizörlerin aktivitelerinin incelenmesi amacıyla, hidrojen üretim verimine ve hidrojen üretim hızına katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi, sodyum hidroksit derişimi ve tepkime sıcaklığı değişkenlerinin etkisi araştırıldı. Sentezlenen katalizörlerle yapılan hidroliz deneyleri sonuçları Çizelge 7.33'te ve Şekil 7.151-7.158'de verilmiştir.

Çizelge 7.33. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonuçları

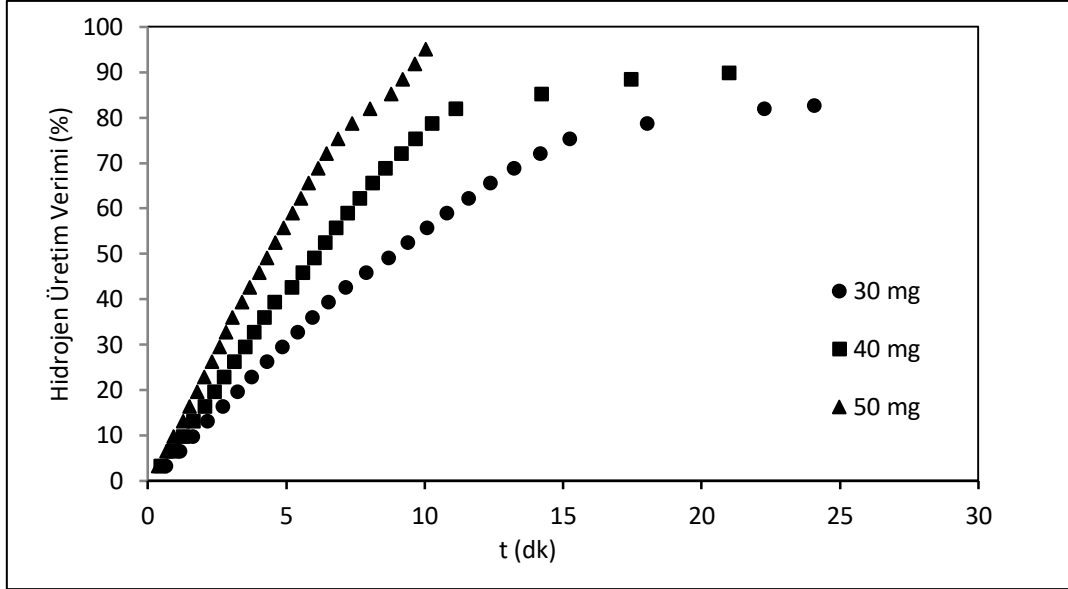
	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH₄ Derişimi (M)	NaOH Derişimi (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacimi (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat}.dk)	Tepkime Hızı (mL/g_{Co}.dk)
Katalizör Miktarının Etkisi	30	0,70	0,66	50	24,08	1260	82,64	1743,95	11626,30
	40	0,70	0,66	50	21,00	1370	89,86	1630,952	10873,02
	50	0,70	0,66	50	10,03	1450	95,10	2890,37	19269,10
Reaktif Derişiminin Etkisi	50	0,41	0,66	50	8,27	800	87,46	1935,48	12903,23
	50	0,55	0,66	50	13,00	1110	91,01	1707,69	11384,62
	50	0,70	0,66	50	10,03	1450	95,10	2890,37	19269,10
NaOH Derişiminin Etkisi	50	0,70	0,66	50	10,03	1450	95,10	2890,37	19269,10
	50	0,70	0,79	50	9,92	1450	95,10	2924,37	19495,80
	50	0,70	1,35	50	6,97	1450	95,10	4162,68	27751,20
	50	0,70	1,93	50	7,63	1450	95,10	3799,13	25327,51
	50	0,70	2,86	50	11,93	1350	88,55	2262,57	15083,80
Tepkime Sıcaklığının Etkisi	50	0,70	0,66	30	30,65	1300	90,91	824,29	5655,25
	50	0,70	0,66	40	17,67	1340	90,72	1516,98	10113,21
	50	0,70	0,66	50	10,03	1450	95,10	2890,37	19269,10

%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının H₂ üretimine etkisi

%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile yapılan hidroliz tepkimelerinde katalizör miktarının üretilen hidrojen hacmi, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızına etkilerini belirlemek 30 mg, 40 mg ve 50 mg katalizör aralığında yapılan deney verilerine ait grafikler Şekil 7.151 ve Şekil 7.152'de verilmiştir.



Şekil 7.151. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH, 50 °C)



Şekil 7.152. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizör miktarının hidrojen üretim verimine etkisi (0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH , 50 °C)

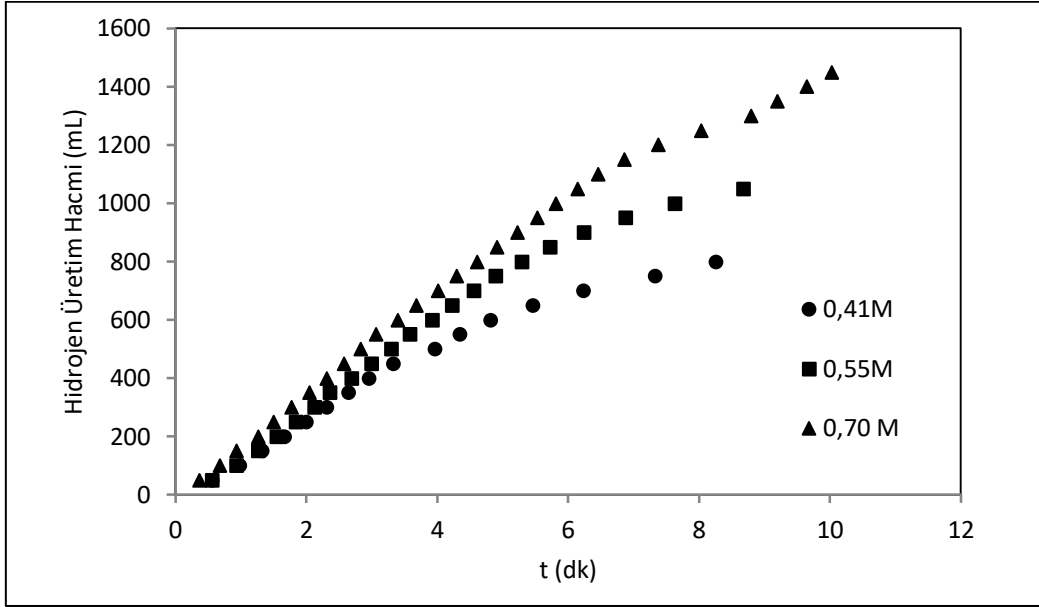
NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde %15 Co-B / Diaion katalizör miktarının üretilen hidrojen hacmine etkisi incelendiğinde (Şekil 7.151) katalizör miktarının 30 mg'dan 50 mg'a artmasıyla hidrojen hacmi 1260 mL'den 1450 mL'ye artmıştır. Şekil 7.152 incelendiğinde elde edilen hidrojen hacmiyle orantılı olarak katalizör miktarının 30 mg' dan 50 mg' a artırılmasıyla tepkime verimi %82,64'ten %95,10'a artmaktadır.

Hidroliz tepkimesinin ortalama hidrojen üretim hızı üretilen hidrojen hacmi, tepkimenin tamamlanma süresi ve katalizör miktarına bağlı olarak birim katalizör başına hesaplanmıştır. 30 mg katalizör kullanıldığında 11626,30 mL / g_{Co} .dk, 40 mg katalizör kullanıldığında 10873,02 mL / g_{Co} .dk ve 50 mg katalizör kullanıldığında 19269,10 mL / g_{Co} .dk olarak hesaplanmıştır (Çizelge 7.33). Katalizör miktarının artmasıyla hem hidrojen hacminin artması hem de tepkimenin tamamlanma süresinin 30 mg için 24,08 dk' dan 50 mg için 10,03 dk'ya azalmasının etkisiyle tepkime hızı artmıştır.

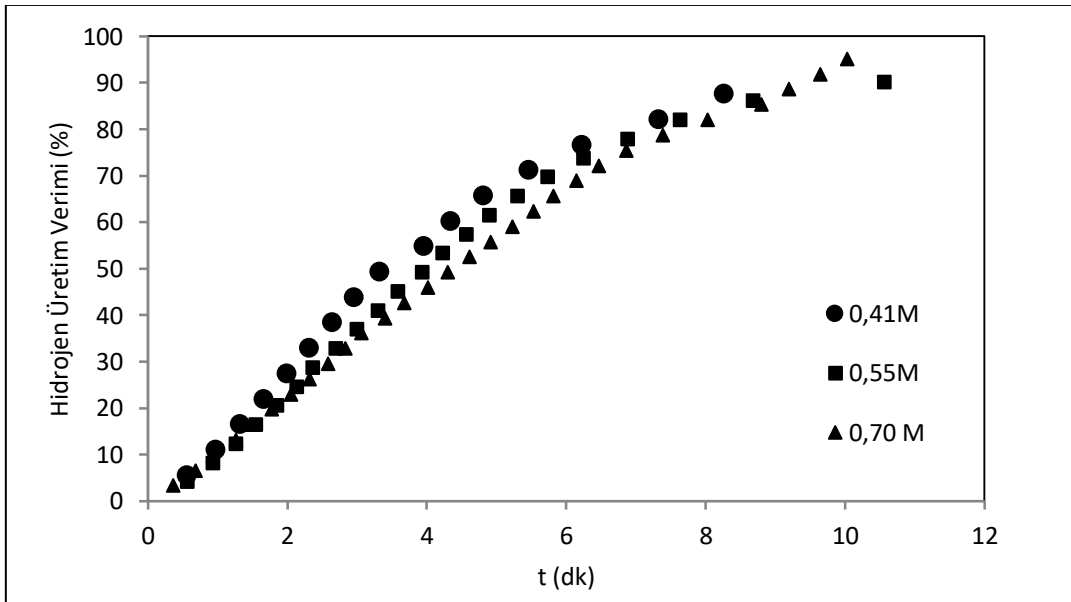
%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaBH_4 derişiminin H_2 üretimine etkisi

%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile yapılan hidroliz tepkimelerinde NaBH_4 derişiminin üretilen hidrojen hacmi, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızına etkisini

belirlemek üzere 0,41 M, 0,55 M ve 0,70 M NaBH_4 derişimlerindeki deneyler 50 mg katalizör varlığında 0,66 M NaOH ile 50 °C tepkime sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.153 ve Şekil 7.154'te verilmiştir.



Şekil 7.153. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaBH_4 başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).

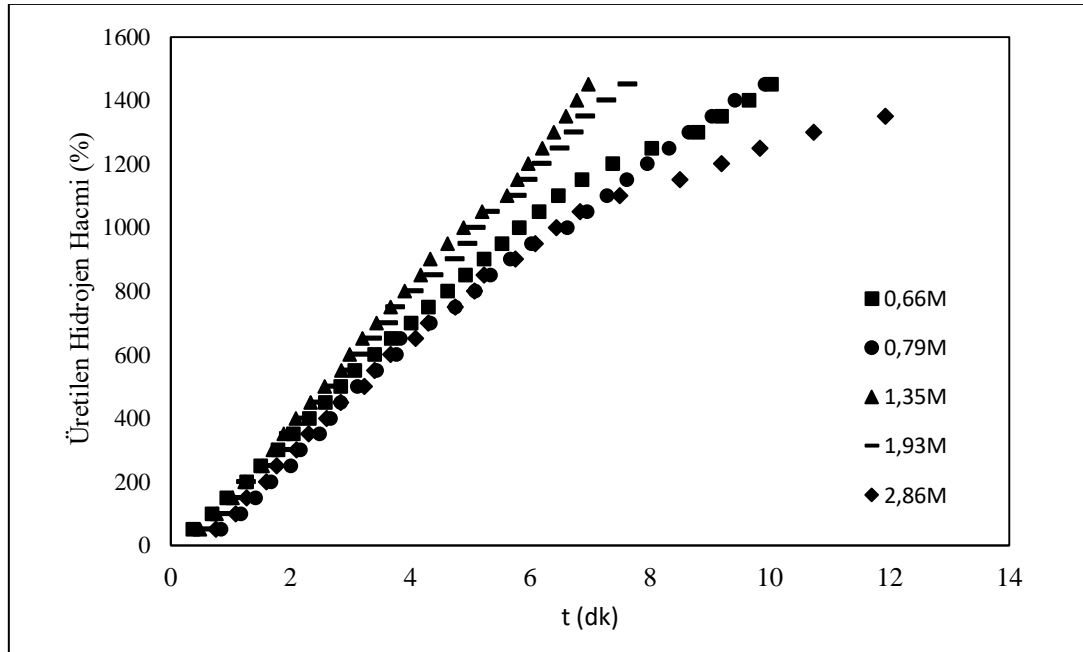


Şekil 7.154. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaBH_4 başlangıç derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,66 M NaOH, 50 °C).

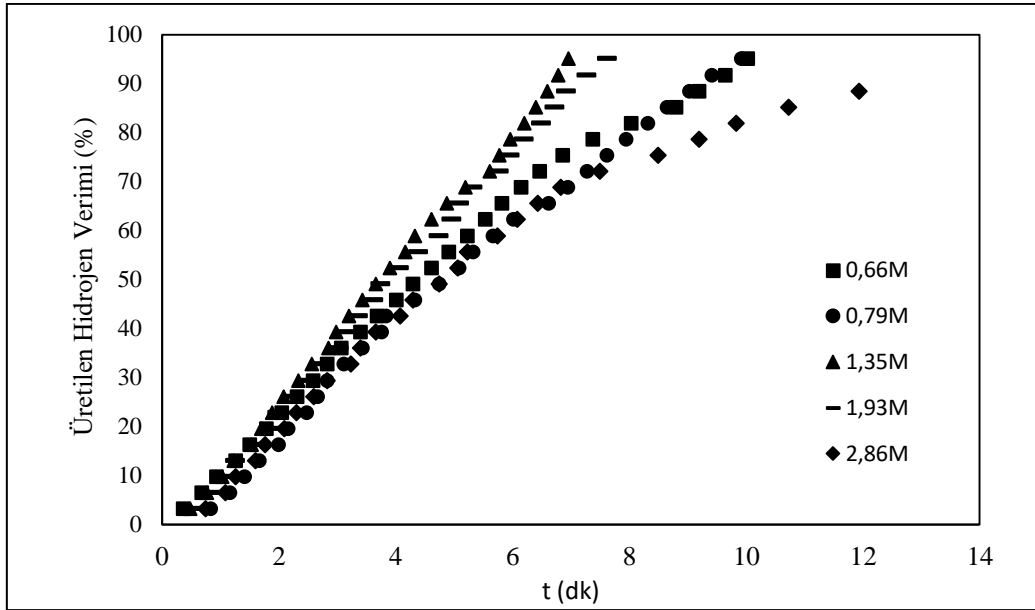
NaBH_4 derişiminin 0,41 M değerinden 0,70 M değerine artmasıyla tepkime tamamlanma süresi 8,27 dk'dan 10,23 dk'ya artmış ve toplanan hidrojen hacmi 800 mL'den 1450 mL'ye çıkmıştır (Şekil 7.153). Hidrojen hacmindeki artışla hidrojen üretim verimi %87,46'dan %95,10'a yükselmiştir (Şekil 7.154). Üretilen hidrojen hacmindeki artış süredeki artıştan daha fazla olmasından dolayı tepkime hızı, reaktif derişimindeki artışla 12903,23 mL / g_{Co}. dk değerinden 19269,1 mL / g_{Co}. dk değerine yükselmiştir.

%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin H_2 üretimine etkisi

%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 0,66 M - 2,86 M NaOH derişim aralığında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara ait grafikler Şekil 7.155 ve Şekil 7.156'da verilmiştir.



Şekil 7.155. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde farklı NaOH derişimlerinde üretilen hidrojen miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör 0,70 M NaBH_4 , 50 °C).



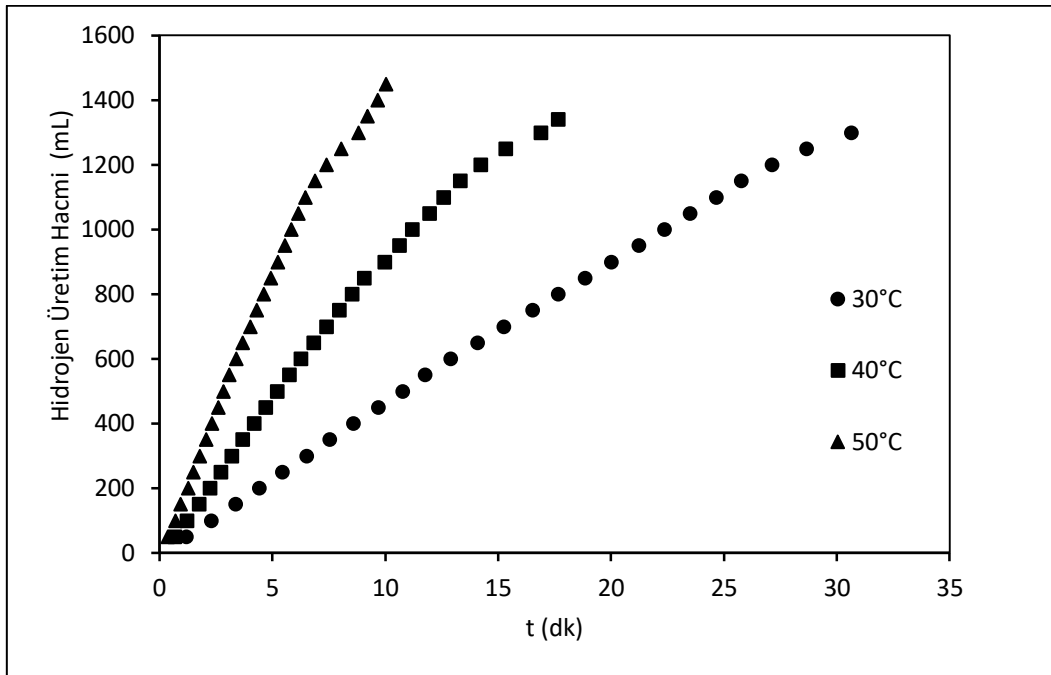
Şekil 7.156. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde NaOH derişiminin hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör 0,70 M NaBH₄, 50 °C).

Şekil 7.155 ve Şekil 7.156 incelendiğinde NaOH derişiminin artmasıyla 0,66 M'dan 1,93 M'a kadar 1450 mL hidrojen hacmi elde edilmekte derişimin 2,86 M'a arttırılması ile azalarak 1350 mL hacim gözlenmektedir. Üretilen hidrojen hacmiyle bağlantılı olarak 0,66 M - 1,93 M NaOH derişimleri arasında hidrojen üretim verimleri %95,10 ve 2,86 M NaOH derişiminde ise hidrojen üretim verimi %88,55 olmaktadır.

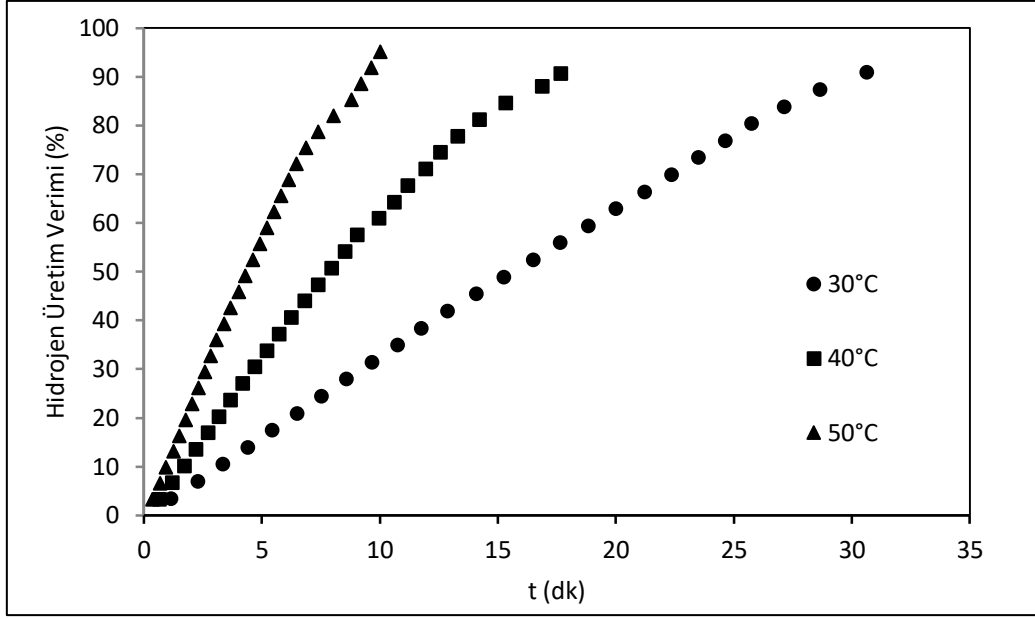
Çizelge 7.33'te görüldüğü gibi 0,66 M'dan 1,35 M NaOH derişimine kadar hidrojen üretim hızında artış görülmektedir. NaOH derişiminin 2,86 M'a arttırılması ile 1,35 M'da 27751,20 mL / g_{Co}. dk olan hidrojen üretim hızı 15083,80 mL / g_{Co}. dk olmuştur. NaOH derişiminin artması 1,35 M'ın üzerine çıkarılması hem reaktif ve yan ürünlerin katalizör üzerine çökme eğilimlerinin arttırmakta hem de tepkime ortamının viskozitesini arttırarak kütle aktarımında sınırlamalara sebep olmaktadır. Al₂O₃ destek maddesinde de gözlemlendiği gibi 1,35 M NaOH derişiminde en yüksek hız elde edilmiştir. Diğer katalizörlerle aynı şartlarda kıyaslama yapabilmek için tepkime sıcaklığının etkisinin çalışıldığı deneylerde 0,66 M NaOH derişimi kullanılmıştır.

%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretimine etkisi

%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere 30 °C , 40 °C ve 50 °C'de yürütülen deneylere ait sonuçlar Şekil 7.157 ve Şekil 7.158'de verilmiştir. Deneyler 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄ ve 0,66 M NaOH derişimleri ile yapılmıştır.



Şekil 7.157. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde farklı tepkime sıcaklıklarında üretilen hidrojen miktarlarının zamanla değişimi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH₄, 0,66 M NaOH).



Şekil 7.158. % 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde tepkime sıcaklığının hidrojen üretim verimine etkisi (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH).

Tepkime sıcaklığının etkisinin incelendiği deney sonuçları ele alındığında, sıcaklığın 30 °C' den 50 °C' ye artışıyla hidrojen hacmi 1300 mL'den 1450 mL'ye artmıştır (Şekil 7.157). Üretilen hidrojen hacmi ve tepkime sıcaklığına bağlı olarak teorik elde edilmesi gereken hidrojen hacmine bağlı olarak hidrojen üretim verimleri 30 °C'de %90,91, 40 °C'de 90,72 ve 50 °C'de %95,10 olarak belirlenmiştir (Şekil 7.158). Elde edilen hidrojen hacmi 1300 mL'den 1450 mL'ye çıkması ve tepkime süresinin 30,65 dk'dan 10,03 dk'ya azalmasıyla tepkime hızı $5655,25 \text{ mL} / \text{g}_{\text{Co}}.\text{dk}$ değerinden $19269,1 \text{ mL} / \text{g}_{\text{Co}}.\text{dk}$ değerine artmıştır (Çizelge 7.33).

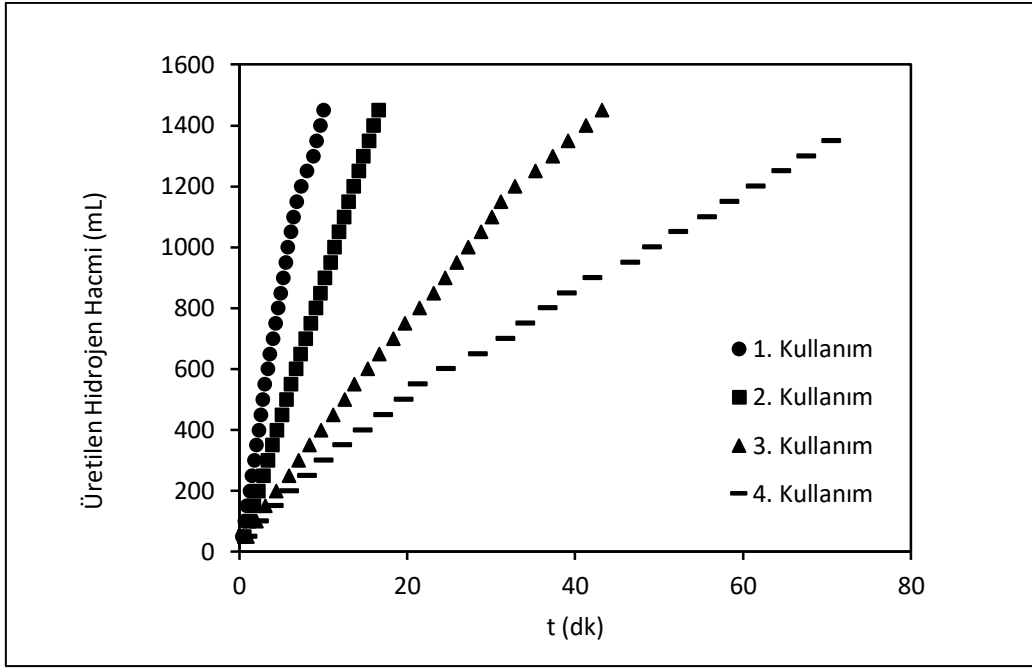
% 15 Co-B / Diaion katalizörü ile yapılan hidroliz deneyleri sonucunda; 50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 1,35 M NaOH derişimleri ve 50 °C tepkime sıcaklığında en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığı görülmektedir. % 15 Co-B / Diaion katalizörü tez çalışması kapsamında en iyi sonuçların görüldüğü % 15 Co-B / Manyezit katalizörü ve % 15 Co-B / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile kıyaslandığında hidrojen üretim hızı açısından daha düşük sonuç vermektedir.

%15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım özelliği

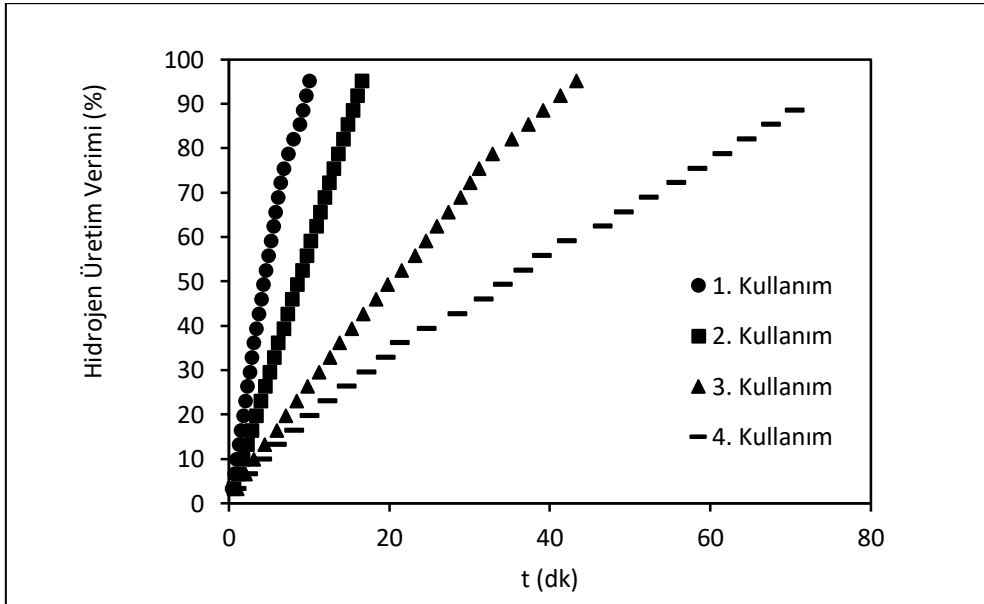
% 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım özelliği dördüncü kullanıma kadar çalışılmıştır. Tekrar kullanım sayısına göre katalizörün aktifliğindeki değişim üretilen hidrojen hacmi, hidrojen üretim hızı ve hidrojen üretim verimi olarak Çizelge 7.34, Şekil 7.159 ve Şekil 7.160'da verilmiştir.

Çizelge 7.34. % 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörünün tekrar kullanım sonuçları

Kullanım Sayısı	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH ₄ (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Tepkime Süresi (dk)	Toplanan Hidrojen Hacim (mL)	Hidrojen Üretim Verimi (%)	Tepkime Hızı (mL/gkat.dk)	Tepkime Hızı (mL / g _{Co} . dk)
1	50	0,70	50	10,03	1450	95,10	2890,37	19269,1
2	50	0,70	50	16,60	1450	95,10	2183,74	14558,23
3	50	0,70	50	43,25	1450	95,10	838,15	5587,67
4	50	0,70	50	70,34	1350	88,55	478,27	3188,47



Şekil 7.159. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre üretilen hidrojen hacimleri (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH, 50 °C).



Şekil 7.160. %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü ile NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanım sayılarına göre hidrojen üretim verimleri (50 mg katalizör, 0,70 M NaBH_4 , 0,66 M NaOH, 50 °C).

Şekil 7.159 incelendiğinde ilk üç kullanımda üretilen hidrojen hacminin değişmeyip 1450 mL olduğu ve dördüncü kullanımda 1350 mL'ye düştüğü görülmektedir. Şekil 7.160'da hidrojen üretim verimlerinin üretilen hidrojen hacmine bağlı olarak ilk üç kullanımda % 95,10 ve dördüncü kullanımda % 88,55 olduğu görülmektedir.

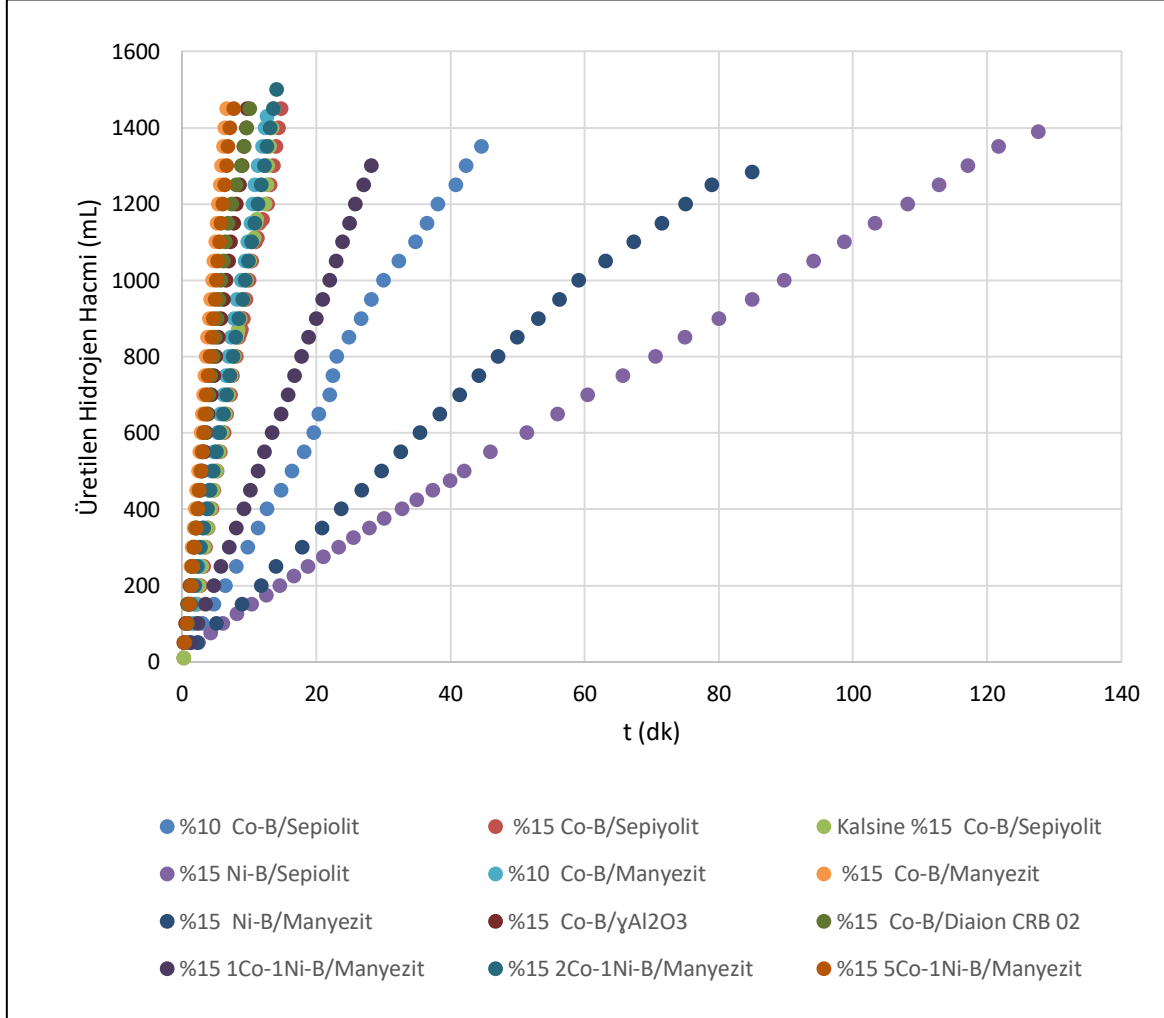
Çizelge 7.34'te görüldüğü gibi katalizörün kullanım sayısı arttıkça hidroliz tepkimesinin tamamlanma süresi artmaktadır. Tepkime süresi ilk kullanımda 10,03 dk iken dördüncü kullanımda 70,34 dk olmaktadır. Üretilen hidrojen hacmi, kullanılan katalizör miktarı ve süresine göre hidrojen üretim hızı hesaplandığında ikinci kullanımda 14558,23 mL / g_{Co}. dk, üçüncü kullanımda 5587,67 mL / g_{Co}. dk ve dördüncü kullanımda 3188,47 mL / g_{Co}. dk' dır. Ortalama hidrojen üretim hızları ikinci kullanımda % 24,5, üçüncü kullanımda %71 ve dördüncü kullanımda % 83 azalmaktadır. Hidrojen üretim hızı açısından değerlendirildiğinde katalizörün kararlılığı düşüktür.

Sentezlenen tüm katalizörler için çalışma koşulları ve bu çalışma koşulları arasından seçilen en uygun koşullar Çizelge 7.35'te verilmiştir. Genel olarak en yüksek hidrojen üretim hızlarının elde edildiği 50 mg katalizör miktarı, 0,70 M NaBH₄ derişimi 0,66 M NaOH derişimi ve 50 °C tepkime sıcaklığı en uygun hidroliz tepkime koşulları olarak belirlenmiştir.

Çizelge 7.35. Sentezlenen katalizörler için en uygun tepkime koşulları.

Katalizör	Katalizör Miktarı (mg)	NaBH ₄ Derişimi (M)	NaOH Derişimi (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Seçilen En Uygun Tepkime Koşulları			
					Katalizör Miktarı (mg)	NaBH ₄ Derişimi (M)	NaOH Derişimi (M)	Tepkime Sıcaklığı (°C)
Co-B	2,5-20	0,27-0,70	0,66-1,35	20-50	5	0,70	0,66	50
% 10 Co-B/Sepiolit	20-50	0,13-0,33	0,66-1,5	30-50	50	0,33	1	50
% 15 Co-B/Sepiolit	20-50	0,13-0,33	1-1,5	20-50	50	0,33	1	50
Kalsine % 15 Co-B/Sepiolit	20-50	0,18-0,44	-	20-50	50	0,44	-	50
% 15 Ni-B/Sepiolit	30-50	0,41-0,70	0,66-1,35	30-50	50	0,70	0,66	50
% 10 Co-B/Manyezit	20-50	0,27-0,70	-	20-50	50	0,70	-	50
% 15 Co-B/Manyezit	20-50	0,13-0,70	0,66-1,35	20-50	50	0,70	0,66	50
% 15 Ni-B/Manyezit	30-50	0,41-0,70	0,66-1,35	30-50	50	0,70	0,66	50
% 15 (1:1) Co-Ni-B/Manyezit	30-50	0,41-0,70	-	30-50	50	0,70	-	50
% 15 (2:1) Co-Ni-B/Manyezit	30-50	0,41-0,70	-	30-50	50	0,70	-	50
% 15 (5:1) Co-Ni-B/Manyezit	30-50	0,4-0,70	0,66-1,35	30-50	50	0,70	0,66	50
% 15 Co-B/ γ -Al ₂ O ₃	30-50	0,4-0,70	0,66-1,35	30-50	50	0,70	0,66	50
% 15 Co-B/ Diaion	30-50	0,4-0,70	0,66-1,35	30-50	50	0,70	0,66	50

Sentezlenen katalizörlerin 50 °C’de belirlenen her bir katalizör için en uygun tepkime koşullarında zamana göre üretilen hidrojen hacim değişimlerinin birlikte değerlendirilmesi Şekil 7.161’de verilmiştir.



Şekil 7.161. Sentezlenen katalizörlerin zamana göre hidrojen üretim miktarlarının değişimi.

Şekil 7.161’e göre en yüksek hidrojen üretim hacmi %15 2Co-1Ni-B / Manyezit katalizöründe 1500 mL ve en düşük hidrojen hacmi %15 Ni-B / Manyezit katalizöründe 1284 mL olarak görülmektedir.

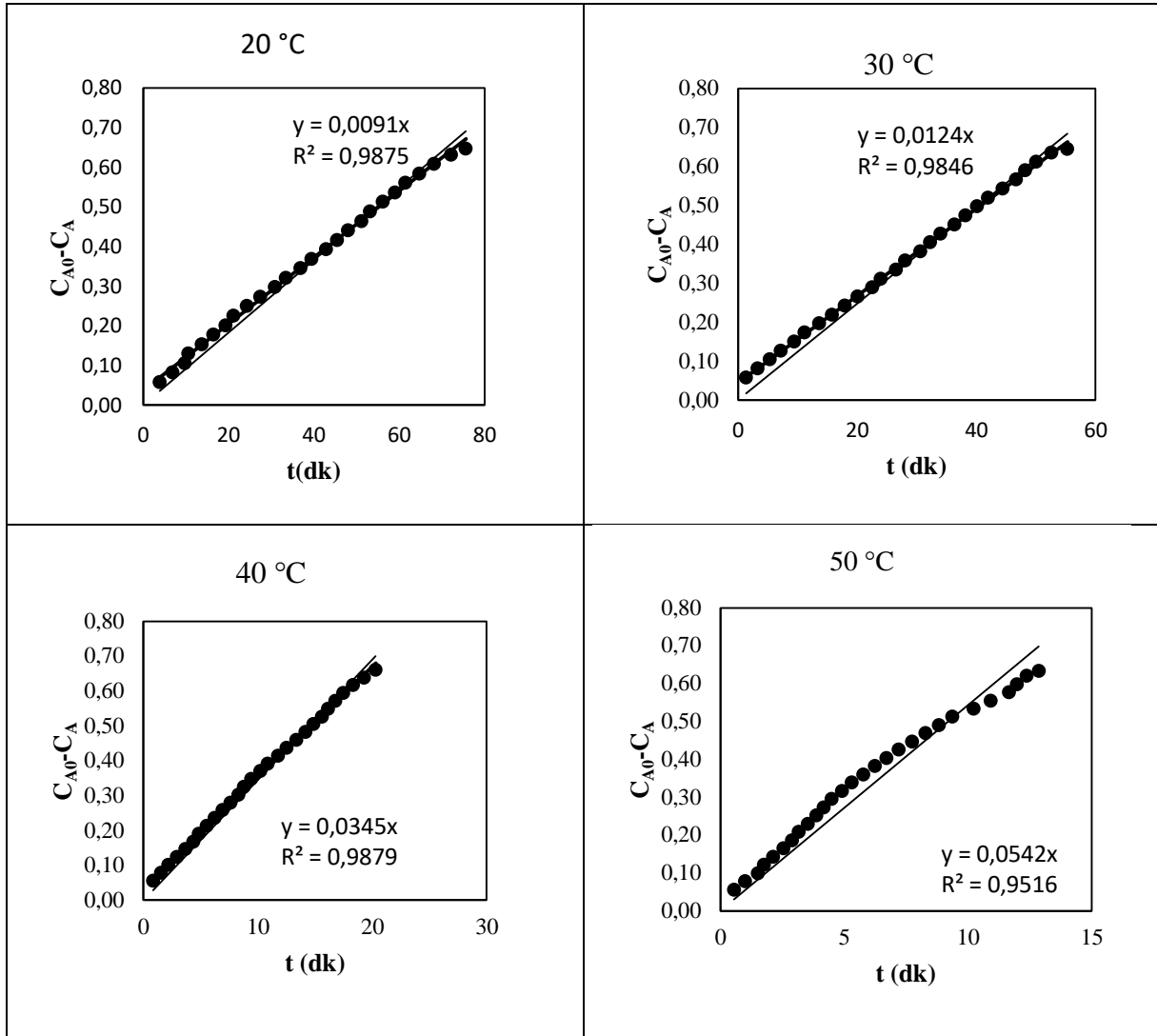
7.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

Dört farklı destek maddesi ve iki farklı aktif madde ile sentezlenen katalizörlerle farklı sıcaklıkta yapılan deneylerin sonuçları değerlendirilerek farklı katalizörlerle farklı tepkime sıcaklıklarında katalitik hidroliz tepkimesi için tepkime başlangıcından tepkime sonuna kadar birim katalizör miktarı başına tepkimeye giren NaBH_4 mol sayıları hesaplanmıştır. Elde edilen verilerin sıfıncı dereceden kinetik modele ve birinci dereceden kinetik modele uygunluğu araştırılmıştır. Katalitik hidroliz tepkimesinin kinetik parametreleri belirlenmiştir.

Sıfıncı merteye kinetik model için tepkime süresi t 'ye karşı $C_{A0} - C_A$ ve birinci merteye kinetik model için t 'ye karşı $\ln C_A / C_{A0}$ grafikleri çizilmiştir. Birinci merteye kinetik model grafikleri ve kinetik parametreleri EK açıklamalar bölümünde verilmiştir. Sıfıncı merteye kinetik modele ait korelasyon katsayıları ve tepkime hız sabitlerinin hesaplanmaları ile ilgili çizelge ve şekiller bu bölümde verilmiştir.

7.3.1. Desteksiz Co-B katalizörünün kinetik analizi

Co-B katalizörü için farklı sıcaklıklarda zamana karşı birim katalizör miktarı başına tepkimeye giren NaBH_4 mol sayısı verilerine sıfıncı ve birinci merteye kinetik model denklemleri uygulanarak kinetik parametreler elde edilmiştir. Sıfıncı merteye için t 'ye karşı $C_{A0} - C_A$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 7.162'de gösterilmiştir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfıncı merteye hız sabitleri ve regresyon katsayıları belirlenmiş ve Çizelge 7.36'da sunulmuştur.



Şekil 7.162. Co-B katalizörünün sıfıncı mertebe kinetik model grafikleri.

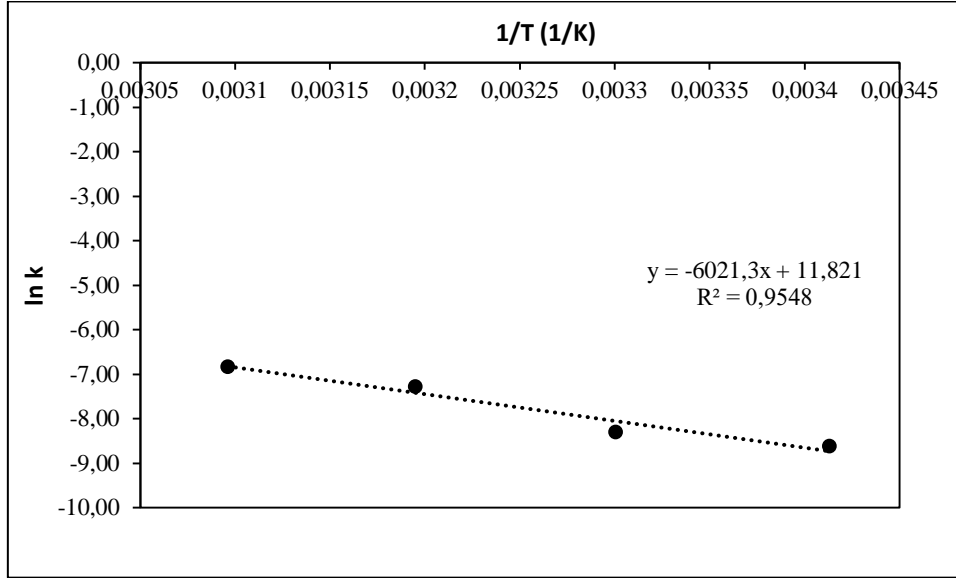
Çizelge 7.36. Co-B katalizörü için hidroliz tepkimesinin sıfıncı mertebe hız sabitleri ve regresyon katsayıları

T (°C)	k (mol/g _{kat} dk)	R ²
20	0,0091	0,998
30	0.0124	0,985
40	0.0345	0,988
50	0.0542	0,952

Co-B katalizörü varlığında NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi farklı sıcaklıklarda elde edilen sıfıncı mertebe tepkime hız sabiti değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğine göre hesaplanmıştır.

$$\ln k = \ln A - (E_a / RT) \quad (7.9)$$

Denklem 7.9’da k tepkime hız sabiti ($\text{mol} / \text{g}_{\text{kat}} \text{dk}$), R ideal gaz sabiti ($8,314 \text{ J} / \text{mol K}$), T hidroliz tepkime sıcaklığı (K), A Arhenius sabitidir. $1/T$ değerlerine karşı $\ln k$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.163). Elde edilen lineer doğrunun eğim ve kaymasından aktivasyon enerjisi ve frekans sabiti hesaplanmıştır.

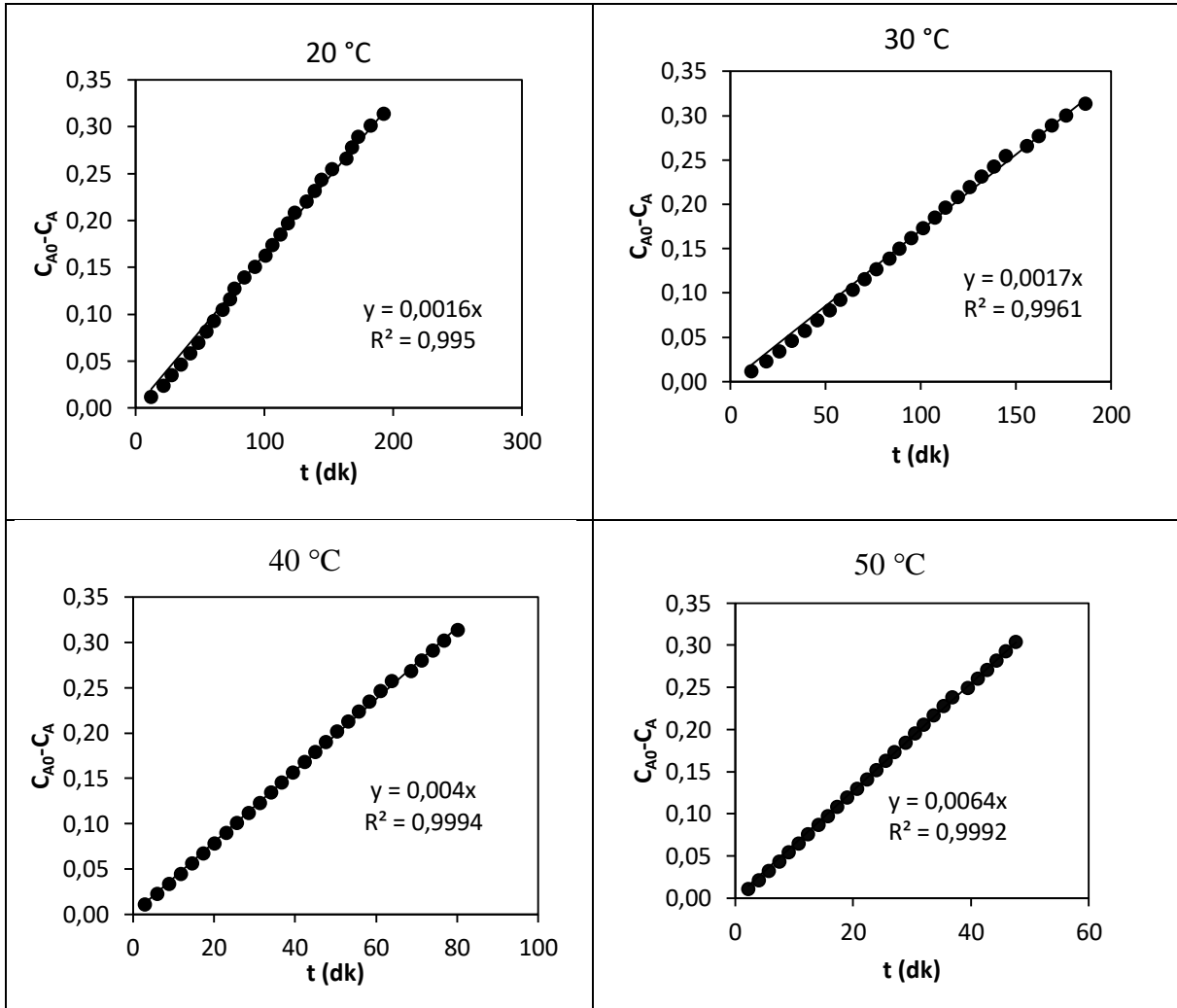


Şekil 7.163. Co-B katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.

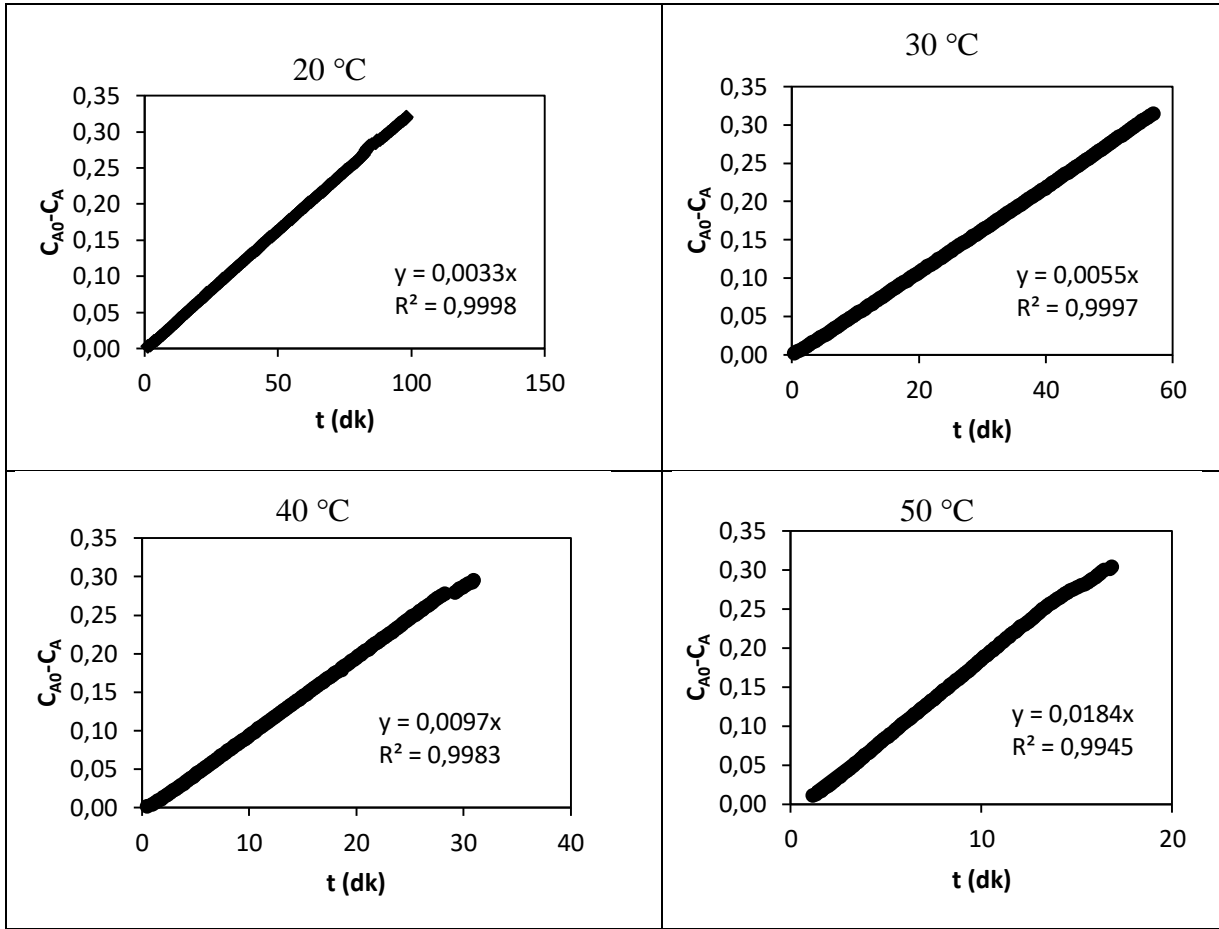
$1/T$ değerlerine karşı çizilen $\ln k$ doğrusunun eğiminden ve kaymasından hesaplanan aktivasyon enerjisi $50,061 \text{ kJ} / \text{mol}$ ve frekans sabiti $1,36 \times 10^5 \text{ mol} / \text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{dk}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.163). Bu değer ÖZ (2010) tarafından sentezlenen kobalt katalizör ile elde edilen $60,23 \text{ kJ} / \text{mol}$, Jong vd., (2005) tarafından sentezlenen kobalt katalizör ile elde edilen $64,87 \text{ kJ} / \text{mol}$ değerinden daha küçük olduğu görülmektedir.

7.3.2. Sepiolit destekli katalizörlerin kinetik analizi

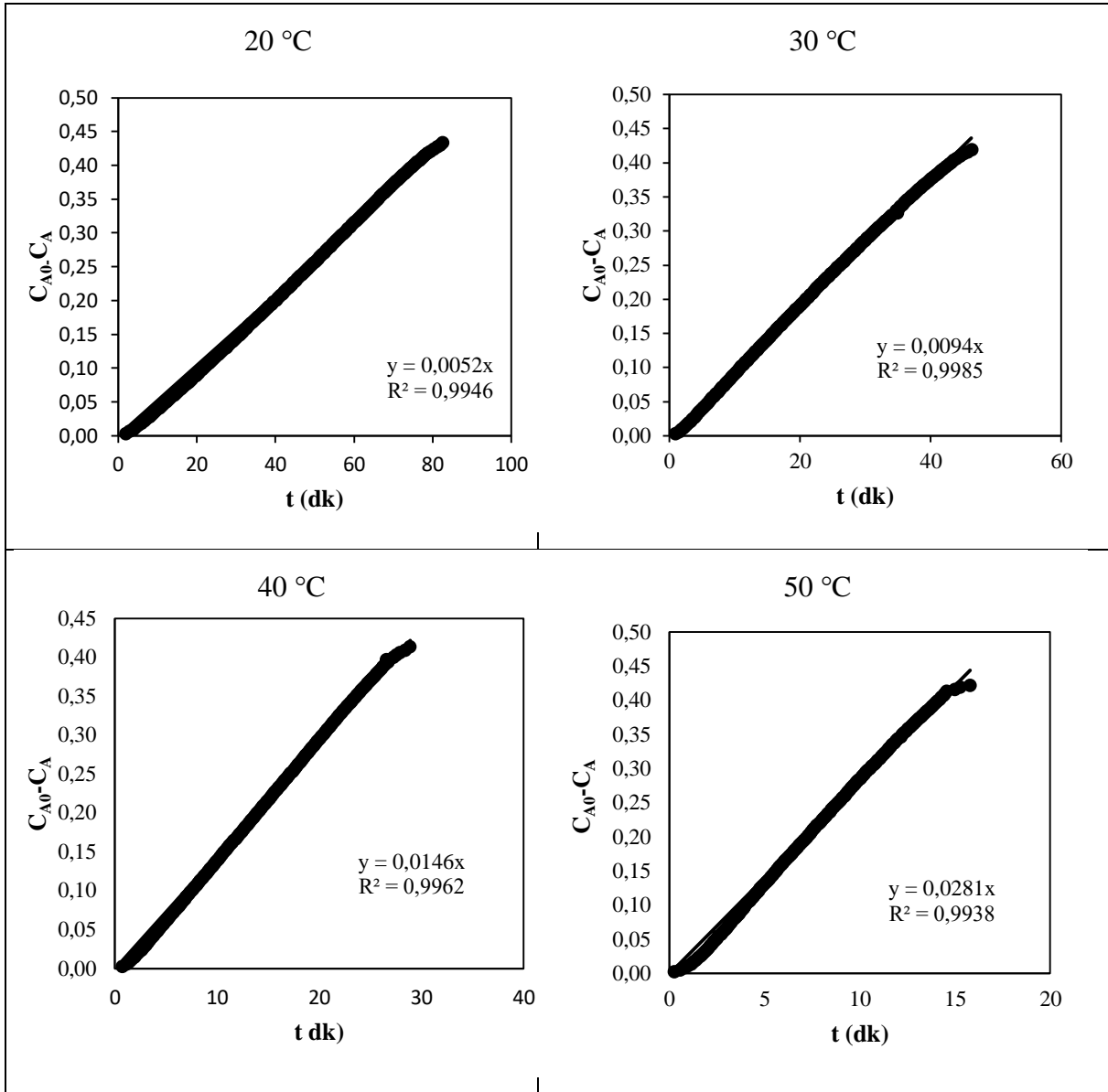
Sepiolit destekli katalizörler ile yürütülen hidroliz deneylerinde elde edilen farklı sıcaklıklarda zamana karşı tepkimeye giren NaBH_4 derişim verilerine, sıfıncı ve birinci mertebe kinetik model denklemleri uygulanarak kinetik parametreler elde edilmiştir. Sıfıncı mertebe için t 'ye karşı $C_{A0} - C_A$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 7.164 - 7.167'de gösterilmiştir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfıncı mertebe hız sabitleri ve regresyon katsayıları belirlenmiş ve Çizelge 7.37'de sunulmuştur.



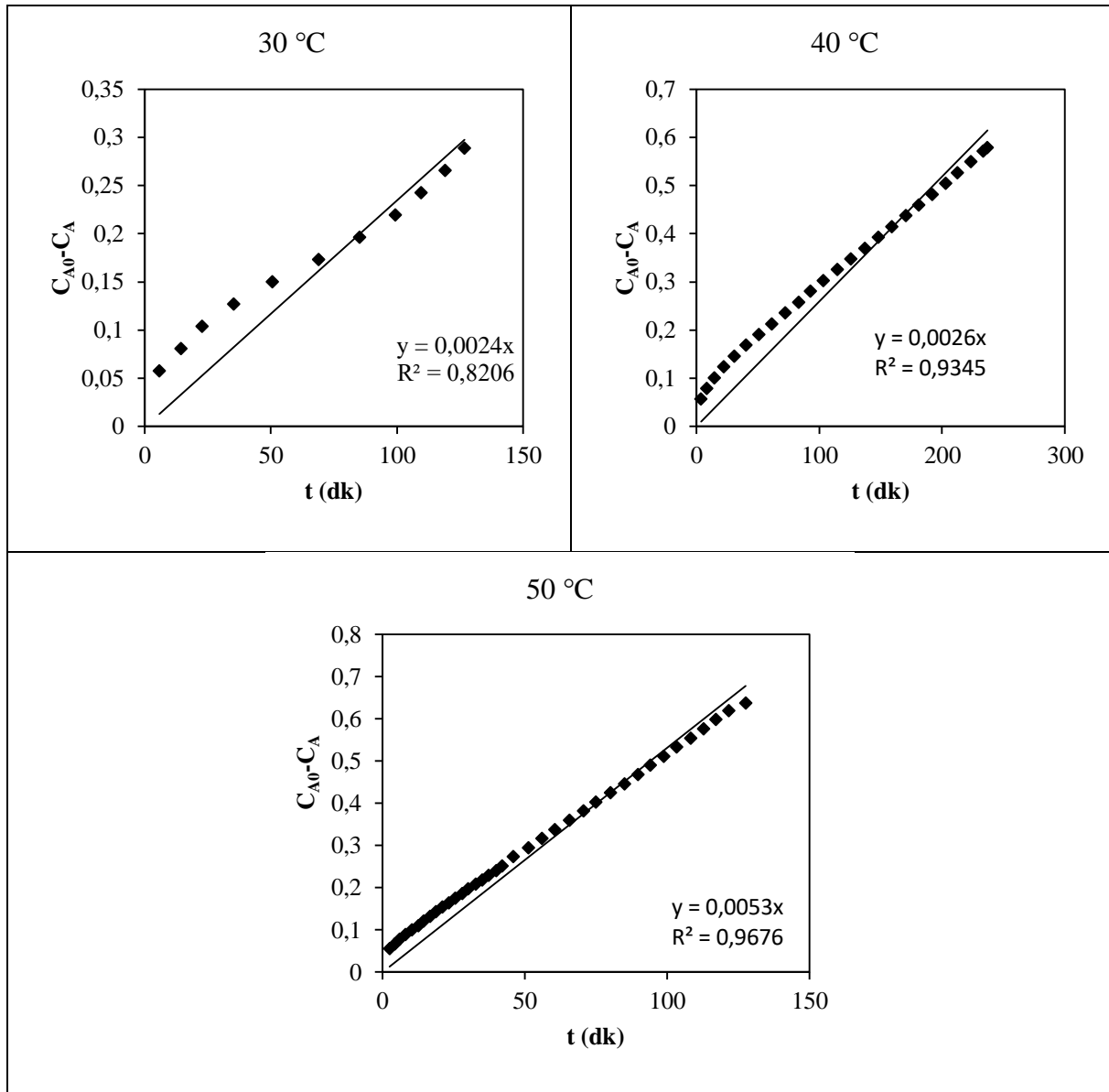
Şekil 7.164. %10 Co-B / Sepiolit katalizörü için sıfırıncı mertebe kinetik model grafikleri.



Şekil 7.165. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü için sıfırıncı mertebe kinetik model grafikleri.



Şekil 7.166. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü için sıfıncı mertebe kinetik model grafikleri.

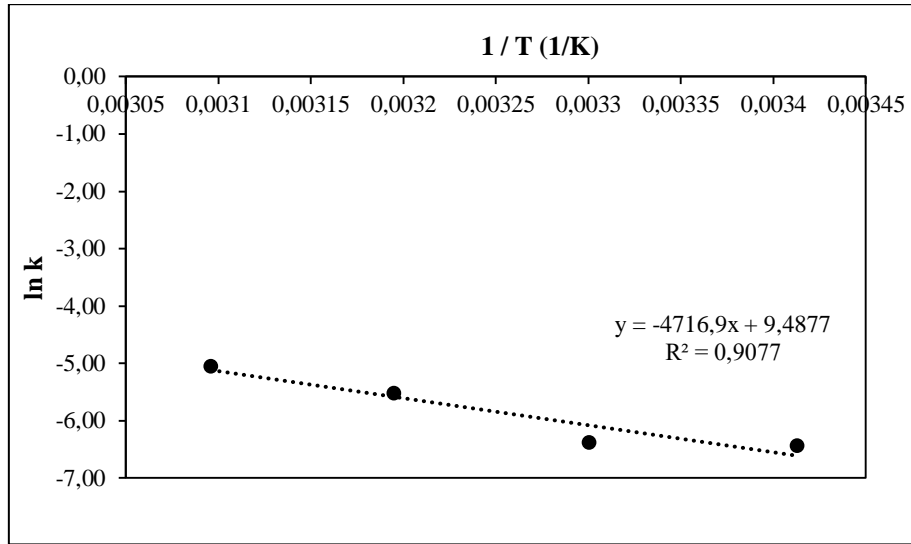


Şekil 7.167. %15 Ni-B / Sepiolit katalizörü için sıfırıncı mertebe kinetik model grafikleri.

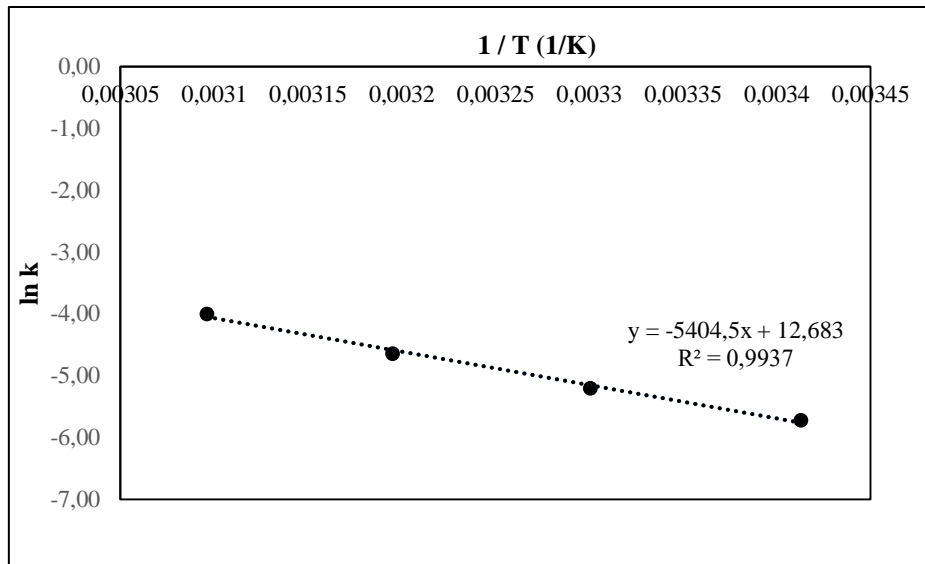
Çizelge 7.37. Sepiolit destekli katalizörler için hidroliz tepkimelerinin sıfırıncı mertebe hız sabitleri ve regresyon katsayıları

T (°C)	%10 Co-B / Sepiolit		%15 Co-B / Sepiolit		Kalsine %15 Co-B / Sepiolit		%15 Ni-B / Sepiolit	
	k (mol/g _{kat} dk)	R ²	k (mol/g _{kat} dk)	R ²	k (mol/g _{kat} dk)	R ²	k (mol/g _{kat} dk)	R ²
20	0,0016	0,995	0,0033	0,999	0,0052	0,995	-	
30	0,0017	0,996	0,0055	0,999	0,0094	0,999	0,0024	0,821
40	0,004	0,999	0,0097	0,998	0,0146	0,996	0,0026	0,935
50	0,006	0,999	0,0184	0,995	0,0281	0,994	0,0053	0,968

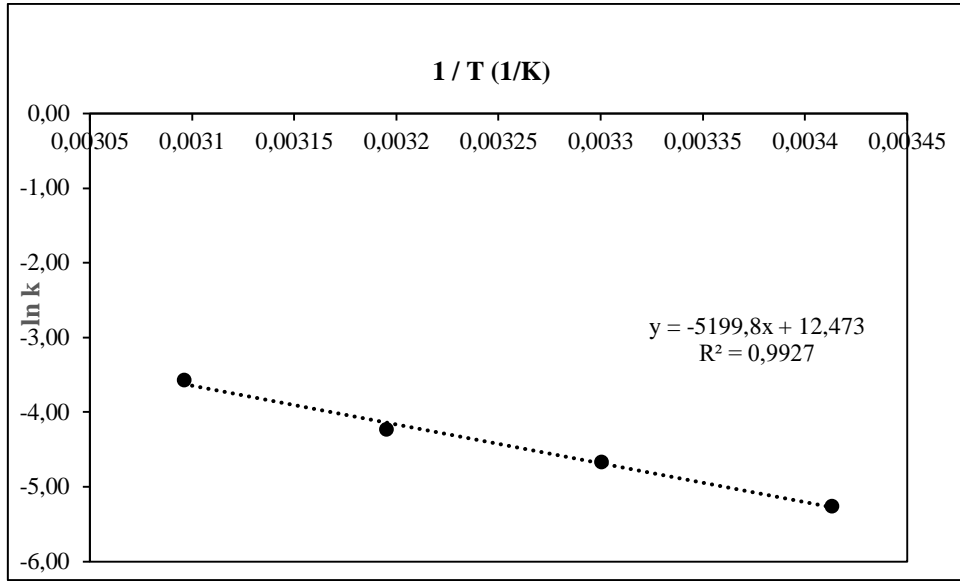
Sepiolit destekli katalizörler varlığında NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi, farklı sıcaklıklarda elde edilen sıfırıncı mertebeye hız sabiti değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğine göre hesaplanmıştır. $1 / T$ değerlerine karşı $\ln k$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.168 – 7.171). Elde edilen lineer doğruların eğim ve kaymasından aktivasyon enerjileri ve frekans sabitleri belirlenmiş ve Çizelge 7.38'de sunulmuştur.



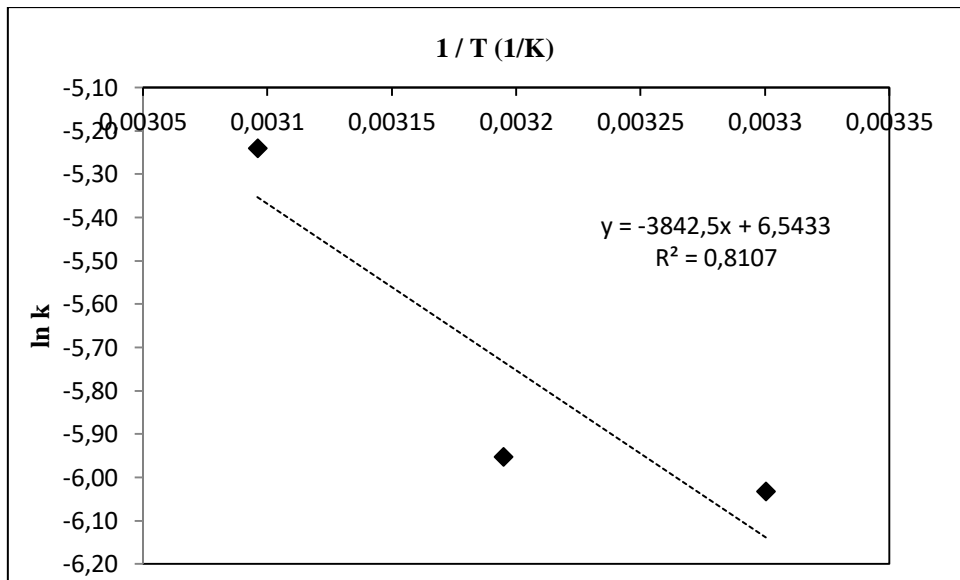
Şekil 7.168. %10 Co-B / Sepiolit katalizörü için $1 / T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.



Şekil 7.169. %15 Co-B / Sepiolit katalizörü için $1 / T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.



Şekil 7.170. Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörü için 1 / T'ye karşı ln k grafiği.



Şekil 7.171. % 15 Ni-B / Sepiolit katalizörü için 1 / T'ye karşı ln k grafiği.

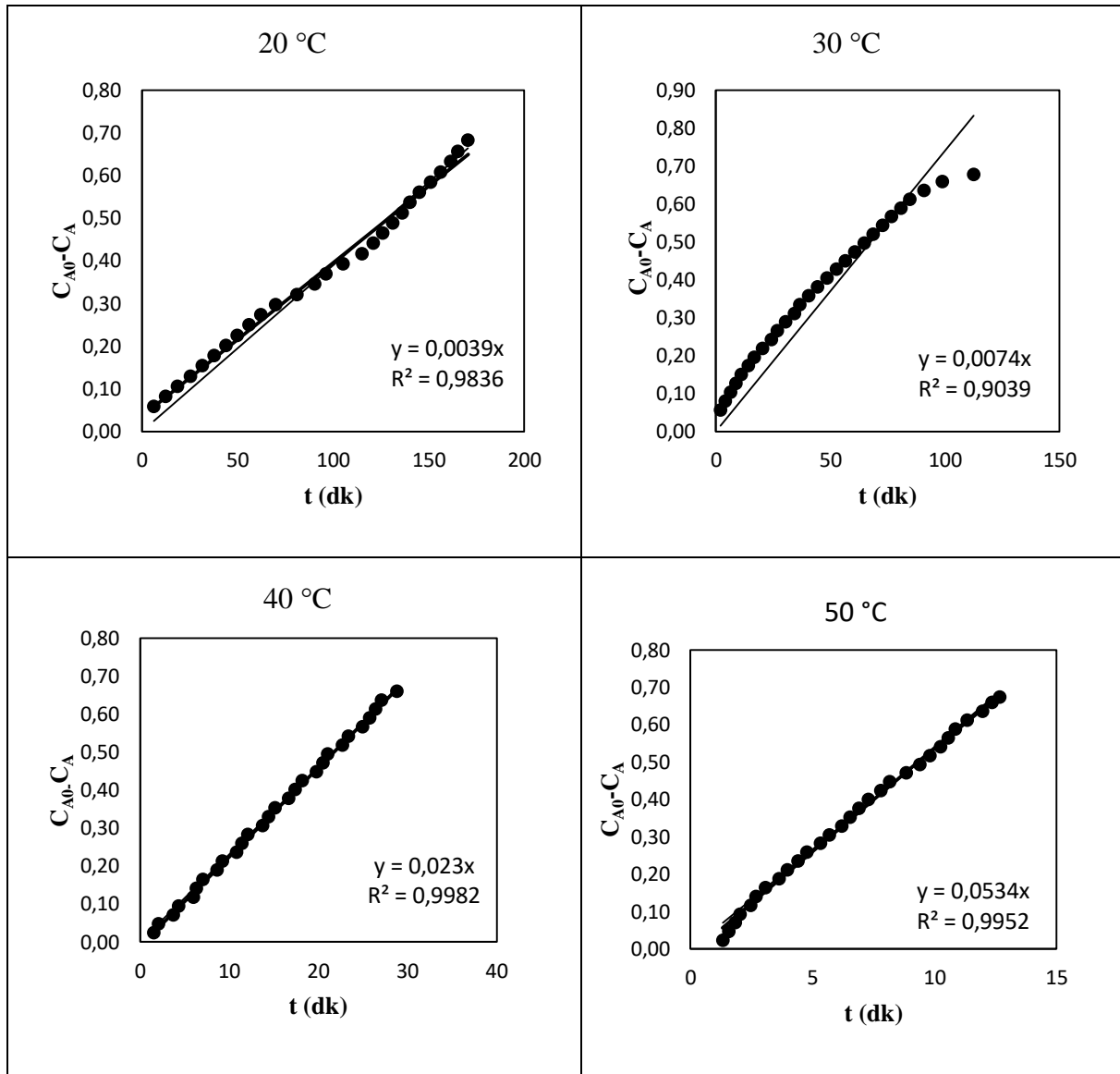
Çizelge 7.38. Sentezlenen sepiolit destekli katalizörler için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve frekans sabitleri

Katalizör	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Frekans Sabiti (mol/g _{kat} dk)
% 10 Co-B / Sepiolit	39,216	1,32x10 ⁴
% 15 Co-B / Sepiolit	44,933	3,2x10 ⁵
% 15 Ni-B / Sepiolit	31,947	6,94x10 ²
Kalsine %15 Co-B / Sepiolit	43,231	2,61x10 ⁵

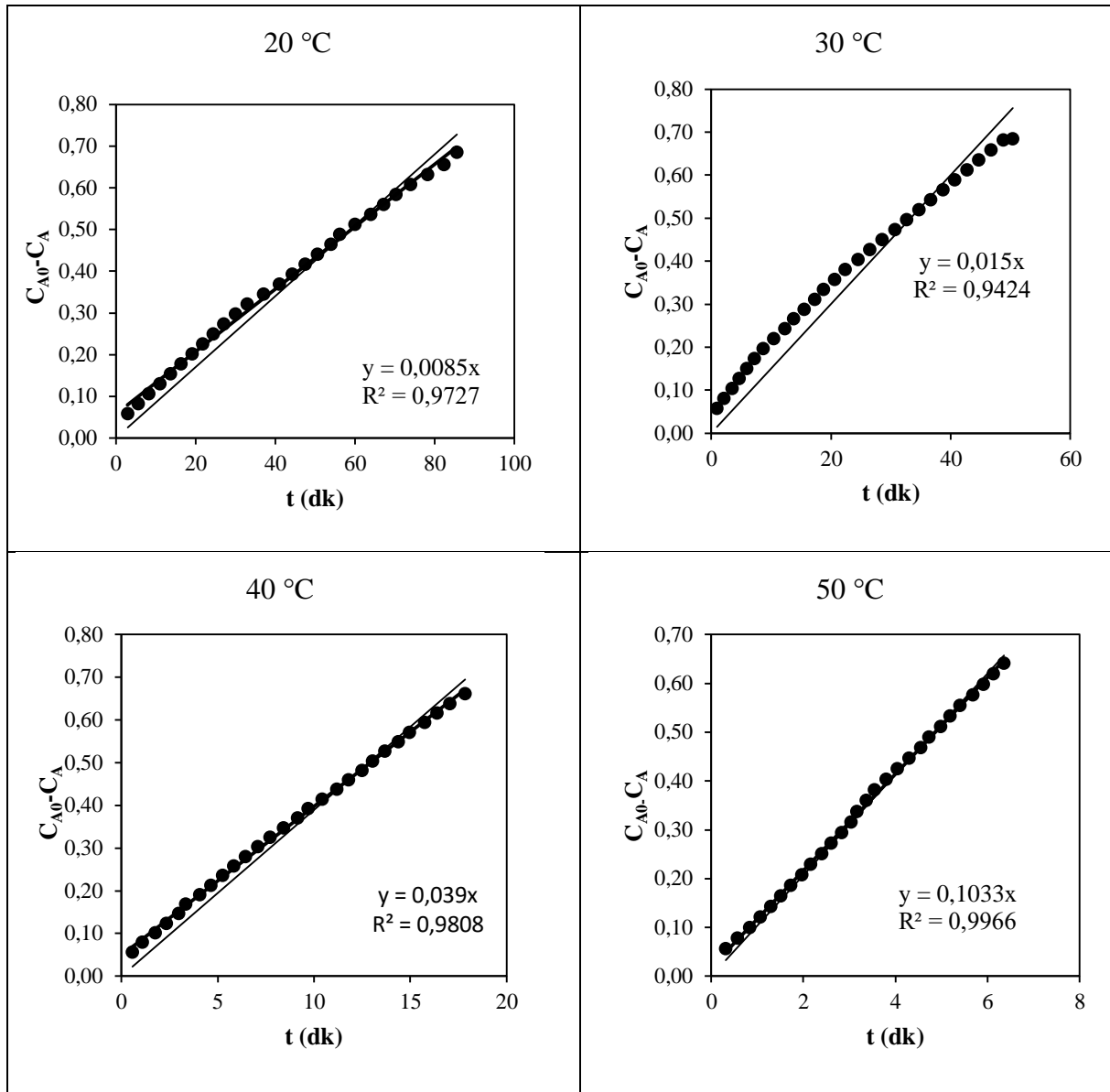
Çizelge 7.38 incelendiğinde en düşük aktivasyon enerjisi % 10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile 39,216 kJ / mol olarak en yüksek aktivasyon enerjisi ise % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile 44,933 kJ / mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler; Zahao ve arkadaşlarının (2007) benzer tepkime şartlarında yürüttükleri karbon destekli Co-B katalizörü ile elde ettiği 57,80 kJ / mol değerine, Tian ve arkadaşlarının (2010) attapulgit kil mineralini destek maddesi olarak kullanarak sentezledikleri Co-B katalizörüyle elde ettikleri 56,32 kJ / mol değerine ve Zhang ve arkadaşlarının (2007) aktif karbon destekli Co katalizörü ile elde ettikleri 45,64 kJ / mol değerine göre daha düşük aktivasyon enerji değerleridir.

7.3.3. Manyezit destekli katalizörlerin kinetik analizi

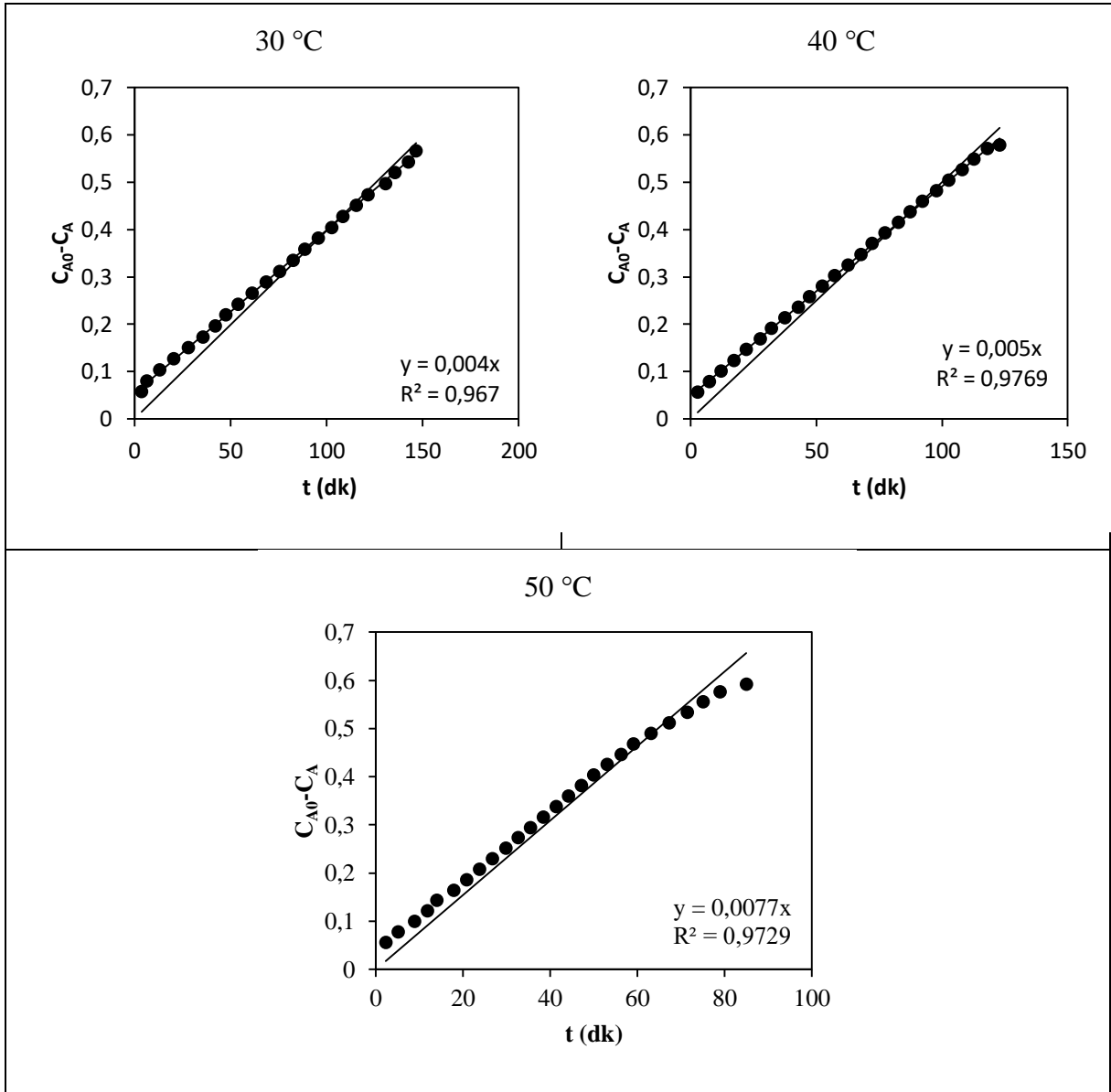
Manyezit destekli katalizörler ile yürütülen hidroliz deneylerinde elde edilen farklı sıcaklıklarda zamana karşı tepkimeye giren NaBH_4 derişim verilerine, sıfıncı ve birinci mertebe kinetik model denklemleri uygulanarak kinetik parametreler elde edilmiştir. Sıfıncı mertebe için t 'ye karşı $C_{A0} - C_A$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 7.172 - 7.175'te gösterilmiştir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfıncı mertebe hız sabitleri ve regresyon katsayıları belirlenmiş ve Çizelge 7.39'da sunulmuştur.



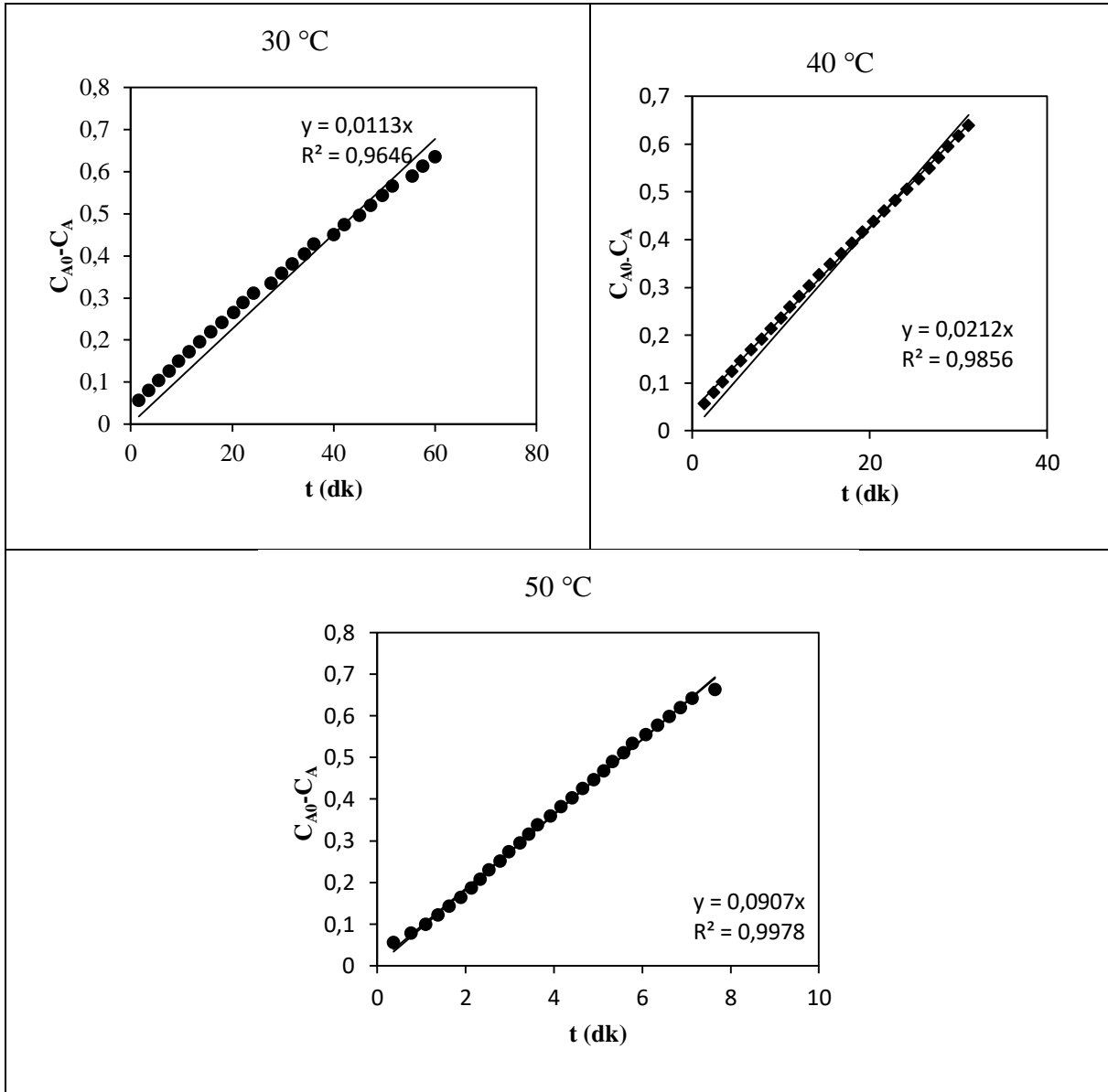
Şekil 7.172. %10 Co-B / Manyezit katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafikleri.



Şekil 7.173. %15 Co-B / Manyezit katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafikleri.



Şekil 7.174. %15 Ni-B / Manyezit katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafikleri.

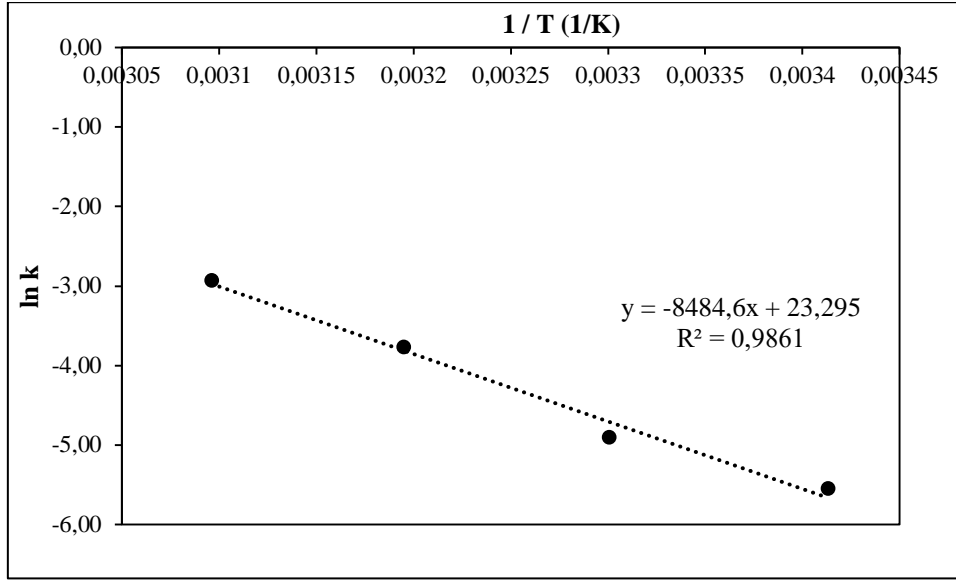


Şekil 7.175. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün sıfıncı birinci derece kinetik model grafikleri.

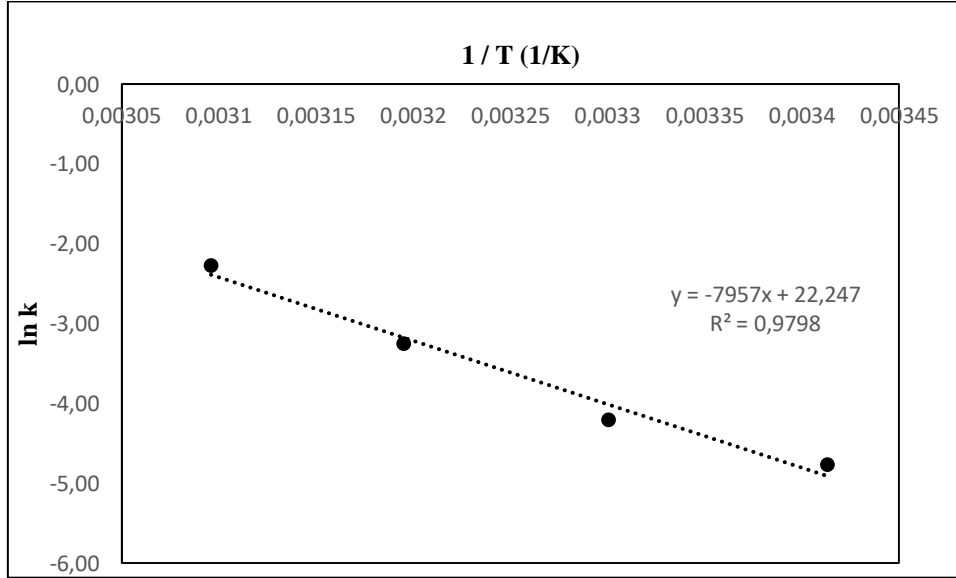
Çizelge 7.39. Manyezit destekli katalizörler için hidroliz tepkimelerinin sıfırıncı mertebe hız sabitleri ve regresyon katsayıları

T (°C)	%10 Co-B / Manyezit		%15 Co-B / Manyezit		%15 Ni-B / Manyezit		%15 1Co-1Ni-B / Manyezit		%15 2Co-1Ni-B / Manyezit		%15 5Co-1Ni-B / Manyezit	
	k (mol/g _{kat} .dk)	R ²	k (mol/g _{kat} .dk)	R ²	k (mol/g _{kat} .dk)	R ²	k (mol/g _{kat} .dk)	R ²	k (mol/g _{kat} .dk)	R ²	k (mol/g _{kat} .dk)	R ²
20	0,0039	0,984	0,0085	0,973	-	-	-	-	-	-	-	-
30	0,0074	0,904	0,0150	0,942	0,0040	0,967	0,0036	0,998	0,0097	0,996	0,0113	0,965
40	0,0230	0,998	0,0390	0,981	0,0050	0,977	0,0089	0,998	0,019	0,999	0,0212	0,986
50	0,0534	0,995	0,1030	0,997	0,0077	0,973	0,0202	0,999	0,0458	0,999	0,0907	0,998

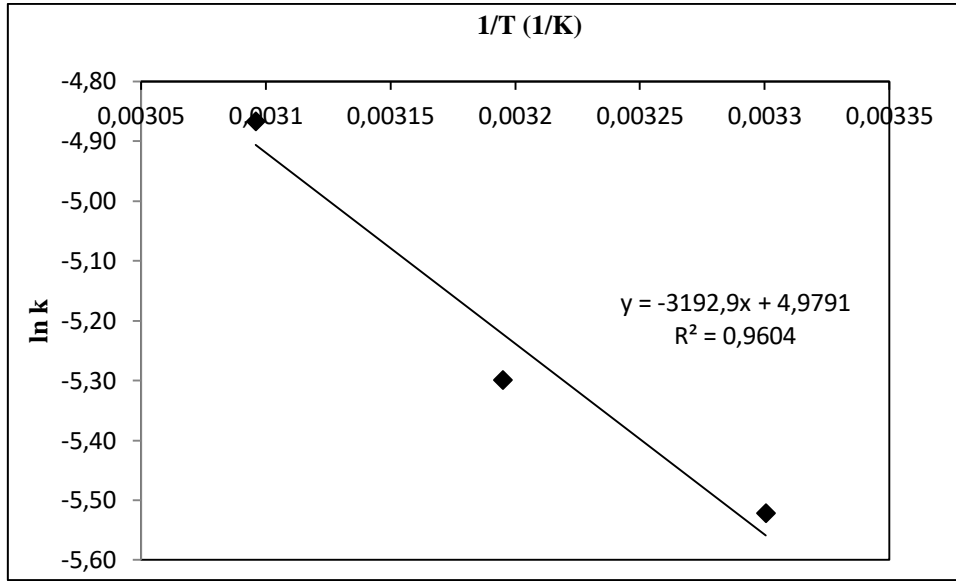
Manyezit destekli katalizörler varlığında NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi farklı sıcaklıklarda elde edilen sıfırıncı mertebe hız sabiti değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğine göre hesaplanmıştır. $1 / T$ değerlerine karşı $\ln k$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.176 – 7.179). Elde edilen lineer doğruların eğim ve kaymasından aktivasyon enerjileri ve frekans sabitleri belirlenmiş ve Çizelge 7.40' de sunulmuştur.



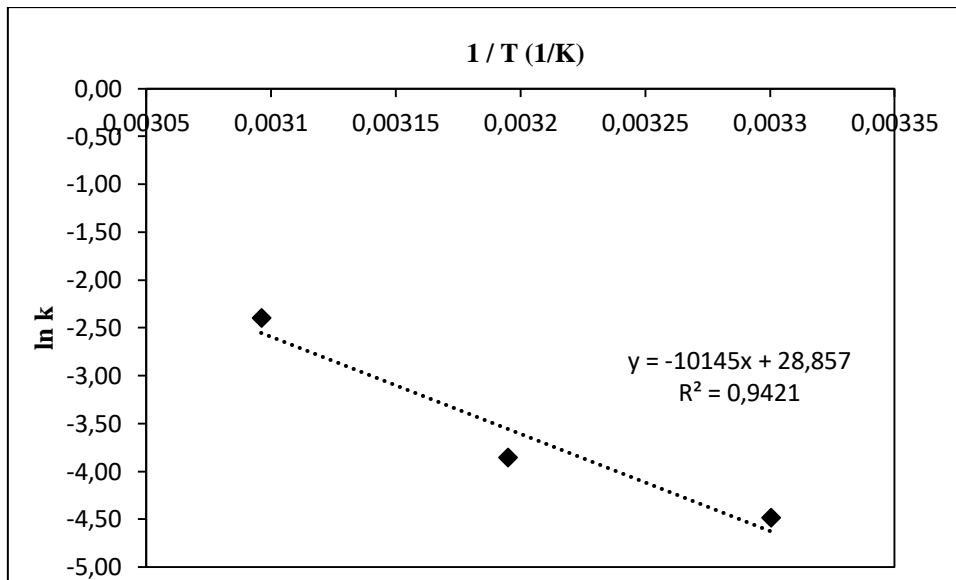
Şekil 7.176. % 10 Co-B / Manyezit katalizörü için $1 / T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.



Şekil 7.177. % 15 Co-B / Manyezit katalizörü için $1 / T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.



Şekil 7.178. %15 Ni-B / Manyezit katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.



Şekil 7.179. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.

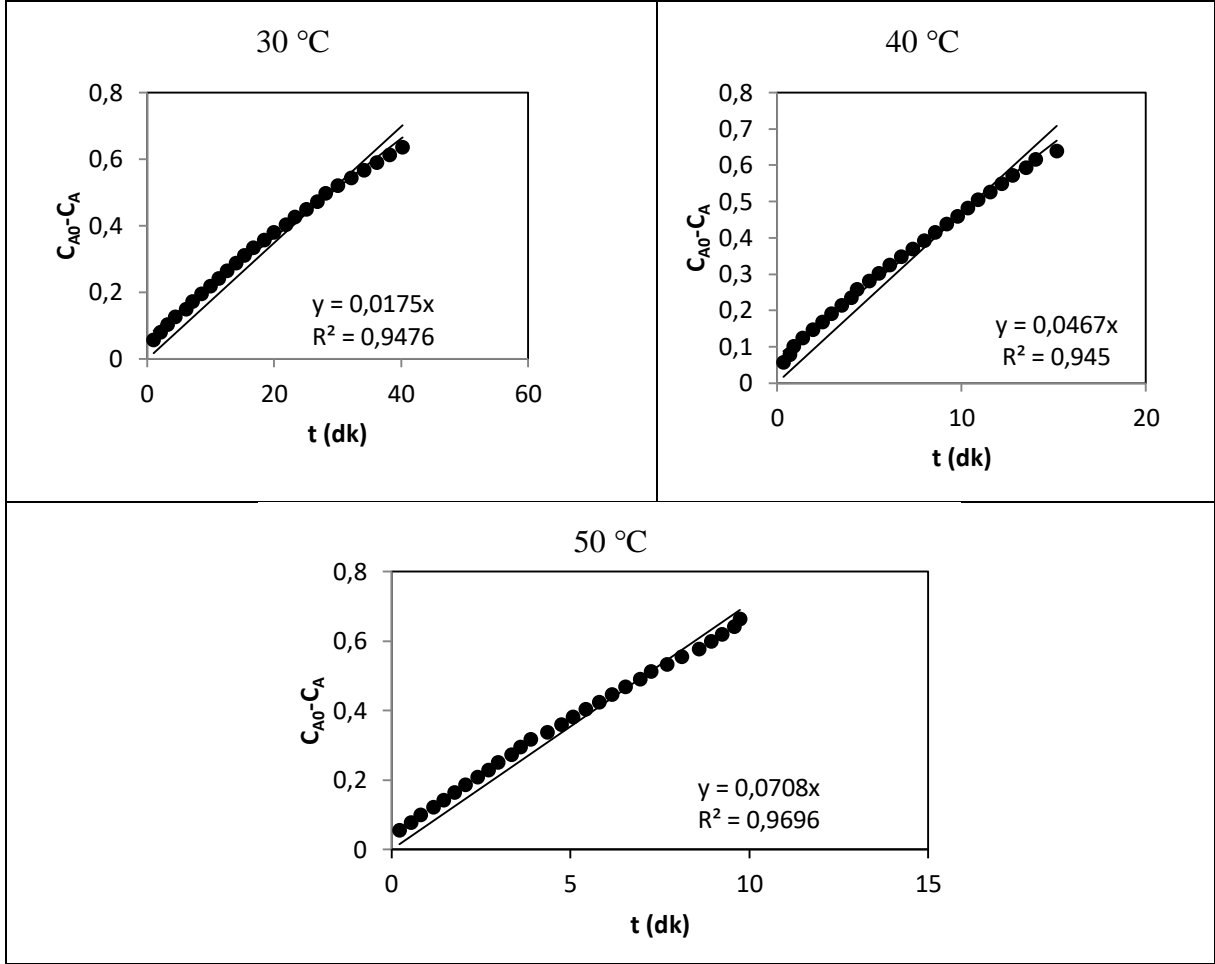
Çizelge 7.40. Sentezlenen manyezit destekli katalizörler için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve frekans sabitleri

Katalizör	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	Frekans sabiti (mol/g _{kat} dk)
% 10 Co-B / Manyezit	70,541	1,309x10 ¹⁰
% 15 Co-B / Manyezit	66,155	4,589x10 ⁶
% 15 Ni-B / Manyezit	26,538	1,45x10 ²
% 15 (1:1) Co-Ni-B / Manyezit	71,685	8,738x10 ⁶
% 15 (2:1) Co-Ni-B / Manyezit	60,500	2,88x10 ⁸
% 15 (5:1) Co-Ni-B / Manyezit	84,346	3,407x10 ¹²

Çizelge 7.40 incelendiğinde en düşük aktivasyon enerjisi % 15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile 26,538 kJ / mol olarak, en yüksek aktivasyon enerjisi ise % 15 (5:1) Co-Ni-B / Manyezit katalizörü ile 84,346 kJ / mol olarak hesaplanmıştır. Fernandes tarafından yapılan çalışmada (2009) Co-Ni-B katalizörü ile yürütülen tepkimenin aktivasyon enerjisi 34 kJ / mol'dür. Bu değerle kıyaslandığında, birlikte yükleme yapılan katalizörlerle gerçekleştirilen hidroliz tepkimelerinin aktivasyon enerjileri daha yüksektir.

7.3.4. γ -Al₂O₃ destekli katalizörlerin kinetik analizi

% 15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile yürütülen hidroliz deneylerinde elde edilen farklı sıcaklıklarda zamana karşı tepkimeye giren NaBH₄ derişim verilerine, sıfıncı ve birinci mertebe kinetik model denklemleri uygulanarak kinetik parametreler elde edilmiştir. Sıfıncı mertebe için t' ye karşı C_{A0} - C_A değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 7.180'de gösterilmiştir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfıncı mertebe hız sabitleri ve regresyon katsayıları belirlenmiş ve Çizelge 7.41'de sunulmuştur.

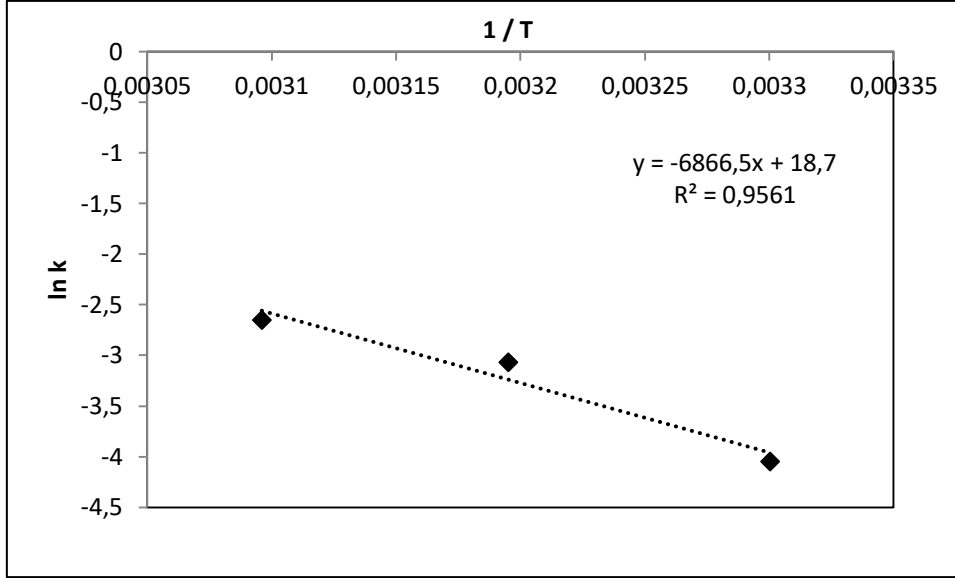


Şekil 7.180. % 15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü için sıfıncı merteye kinetik model grafikleri.

Çizelge 7.41. % 15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü için hidroliz tepkimesinin sıfıncı merteye hız sabitleri ve regresyon katsayıları

T (°C)	k (mol/g _{kat.} dk)	R ²
30	0,0175	0,948
40	0,0467	0,945
50	0,0708	0,970

% 15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü varlığında NaBH₄'ün hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi farklı sıcaklıklarda elde edilen sıfıncı merteye hız sabiti değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğine göre hesaplanmıştır. 1 / T'ye karşı ln k grafiği Şekil 7.181'de verilmiştir.

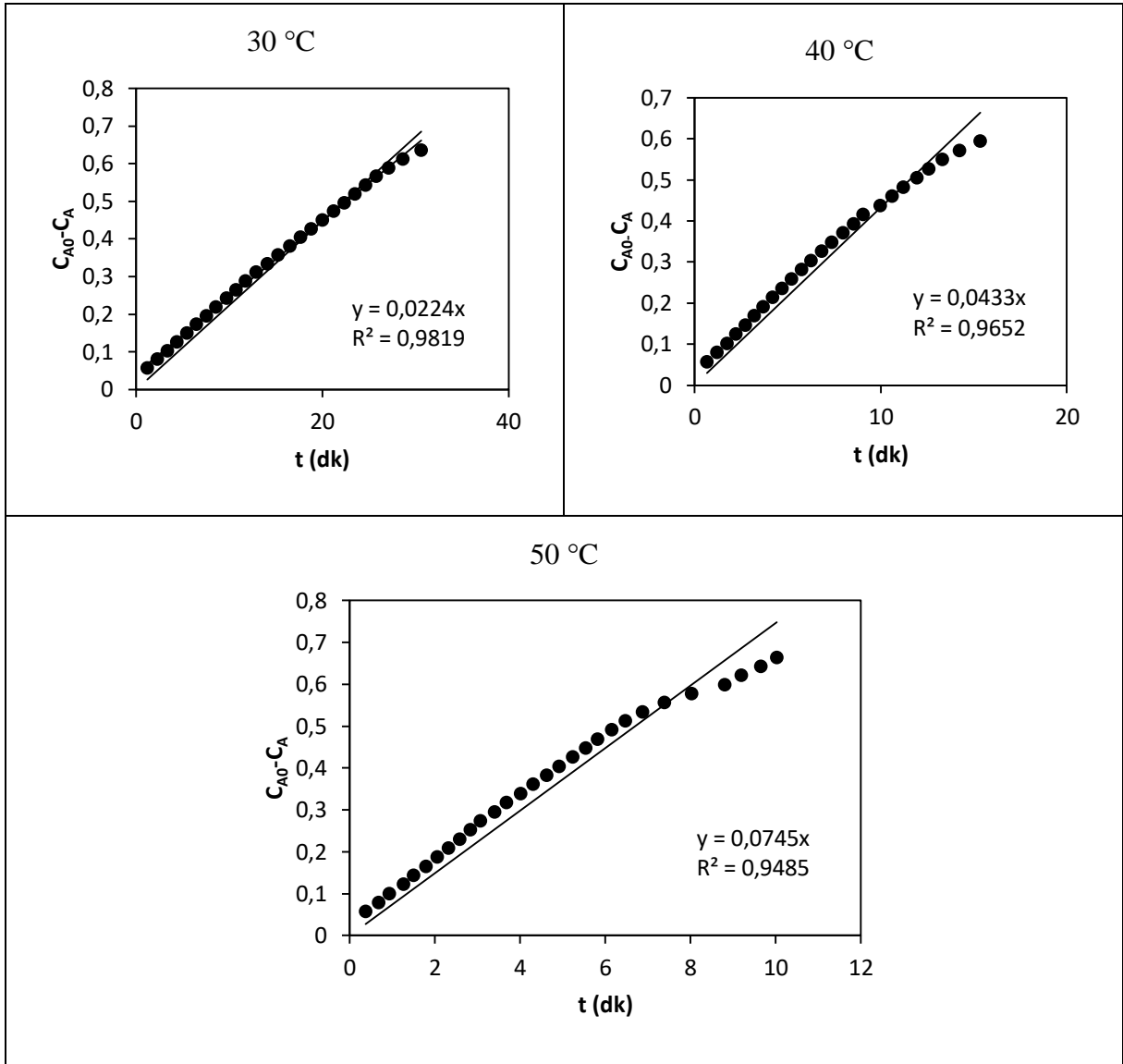


Şekil 7.181. %15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü için 1 / T'ye karşı ln k grafiği.

1 / T' ye karşı çizilen lnk doğrusunun eğim ve kaymasından aktivasyon enerjisi 57,088 kJ / mol ve frekans sabiti $1,3 \times 10^8$ mol/g_{kat}.dk olarak belirlenmiştir (Şekil 7.181). Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2014) Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörü ile hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi 52,05 kJ / mol olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada hesaplanan aktivasyon enerjisi bu değere yakındır.

7.3.5. Diaion CRB 02 destekli katalizörlerin kinetik analizi

%15 Co-B / Diaion katalizörü ile yürütülen hidroliz deneylerinde elde edilen farklı sıcaklıklarda zamana karşı tepkimeye giren NaBH₄ derişim verilerine, sıfıncı ve birinci mertebe kinetik model denklemleri uygulanarak kinetik parametreler elde edilmiştir. Sıfıncı mertebe için t'ye karşı C_{A0} - C_A değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 7.182'de gösterilmiştir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfıncı mertebe hız sabitleri ve regresyon katsayıları belirlenmiş ve Çizelge 7.42' de sunulmuştur.

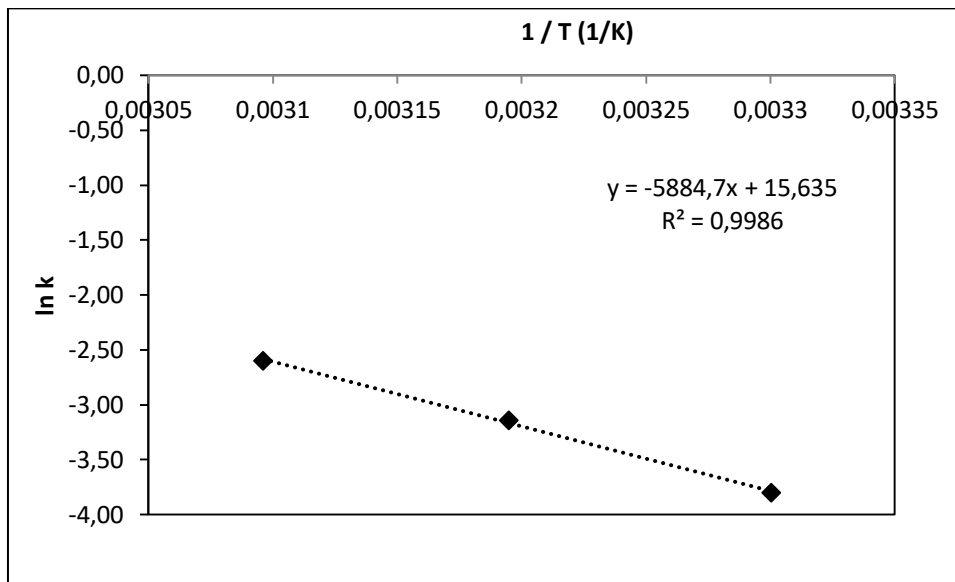


Şekil 7.182. %15 Co-B / Diaion katalizörü için sıfırıncı mertebe kinetik model grafikleri.

Çizelge 7.42. % 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü için hidroliz tepkimesinin sıfıncı mertebe kinetik parametreleri

T (°C)	k (mol/g _{kat} dk)	R ²
30	0,0224	0,982
40	0,0433	0,965
50	0,0745	0,949

% 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü varlığında NaBH₄'ün hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi farklı sıcaklıklarda elde edilen sıfıncı mertebe hız sabiti değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğine göre hesaplanmıştır. 1 / T'ye karşı ln k grafiği Şekil 7.183'te verilmiştir.



Şekil 7.183. % 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü için 1 / T'ye karşı ln k grafiği.

1 / T' ye karşı çizilen ln k doğrusunun eğim ve kaymasından aktivasyon enerjisi 48,925 kJ / mol ve frekans sabiti $6,2 \times 10^6$ mol/g_{kat} dk olarak belirlenmiştir (Şekil 7.183).

Sentezlenen tüm katalizörlerin literatürdeki benzer katalizörler ile elde edilen hidrojen üretim hızı ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması Çizelge 7.43'te verilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında literatür değerleri ile mukayese edilebilir hidrojen üretim hızları ve aktivasyon enerji değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 7.43. Sentezlenen katalizörlerin ve literatürdeki benzer katalizörlerin hidrojen üretim hızı ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Tepkime Hızı (mL/g_{kat.} dk)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Kaynak
Co-B	20°C	2970	-	Wu vd., 2005
Co-B	20°C	875	68,87	Jeong vd., 2005
Co-B	25°C	3350	40	Gupta vd., 2013
Co-Ni	20°C	648	52,5	Himakumar vd., 2006
Co-Ni	70°C	1680	33,05	Şahiner vd., 2011
Co-Ni-B(Co:Ni 1:1)	50°C	2050	36,4	Himakumar vd., 2006
Co-Ni-B (%15ağ. Ni)	25°C	1175	34	Patel vd., 2010
Co-Ni-B (Co:Ni 1:1)	30°C	2608	62	Ingersoll vd., 2007
Co-Ni-B (Co:Ni 1:1)	20°C	708	-	Wu vd., 2011
Co-Ni-B (Co:0,85)	25°C	1175	34	Fernandes vd.,2009
Co-B/C (%7,5 ağ. Co)	25°C	2073	57,8	Zhao vd., 2007
Co-B/C	30°C	5100	40,4	Huang vd., 2008
Co-B/SiO ₂	25°C	1000	-	Umegaki vd., 2010
Co-B/SiO ₂	25°C	10586	-	Yang vd., 2011
Co-B/Kil (attapulgate)	25°C	1270	56,32	Tian vd., 2010
Co-B/γ-Al ₂ O ₃	30°C	583	56,8	Lu vd, 2012

Çizelge 7.43. Sentezlenen katalizörlerin ve literatürdeki benzer katalizörlerin hız ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması (Devamı)

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Tepkime Hızı (mL/ g.kat dk)	Aktivasyon Enerjisi (kJ / mol)	Kaynak
Co-B	20° C-50°C	4771,1-21450,8	50,1	Bu çalışma
% 10 Co-B/Sepiolit	30° C-50°C	245,3-688,8	39,2	Bu çalışma
% 15 Co-B/Sepiolit	20° C-50°C	302,5-1948,8	44,9	Bu çalışma
Kalsine % 15 Co-B/Sepiolit	20° C-50°C	452,5-1830,4	43,2	Bu çalışma
% 15 Ni-B/Sepiolit	30° C-50°C	86,8-217,9	31,9	Bu çalışma
% 10 Co-B/Manyezit	30° C-50°C	158,91-2257,8	70,5	Bu çalışma
% 15 Co-B/Manyezit	20° C-50°C	318,0-4350,0	66,2	Bu çalışma
% 15 Ni-B/Manyezit	20° C-50°C	156,8-302,1	26,5	Bu çalışma
% 15 (1:1) Co-Ni-B/Manyezit	20° C-50°C	153,8-923,1	71,7	Bu çalışma
% 15 (2:1) Co-Ni-B/Manyezit	20° C-50°C	415,8-2122,6	60,5	Bu çalışma
% 15 (5:1) Co-Ni-B/Manyezit	30° C-50°C	433,0-3790,9	84,3	Bu çalışma
% 15 Co-B/ γ -Al ₂ O ₃	30° C-50°C	645,7-2979,5	57,1	Bu çalışma
% 15 Co-B/ Diaion	30° C-50°C	824,3-2890,4	48,9	Bu çalışma

7.4. Katalizör Miktarının ve Başlangıç Derişimlerinin Tepkime Kinetiğine Etkisi

Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi için tepkime hızı derişimlerin kuvveti olarak Denklem 7.1 gibi yazılabilir,

$$r = k[\text{NaBH}_4]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\delta \quad (7.1)$$

Bu denklemde r hidrojen üretim hızı, $k = A_0 \exp(-E_a/RT)$, $[\text{NaBH}_4]$ ve $[\text{H}_2\text{O}]$ sırasıyla NaBH_4 ve H_2O derişimlerini göstermektedir. Suyun ortamda fazla olmasıyla $[\text{H}_2\text{O}]^\delta$ terimi sabit olacaktır. Alkali sodyum borhidrürün katalitik hidroliz tepkime hızı Denklem 7.2' deki gibi derişimlerin kuvveti şeklinde yazılır.

$$r_{\text{H}_2} = k [\text{NaBH}_4]^\alpha [\text{NaOH}]^\beta [\text{katalizör miktar}] \quad (7.2)$$

Tepkime hız ifadesine NaOH derişimi, NaBH_4 derişimi ve katalizör miktarının etkisi Denklem 7.3 – 7.5 ile verilmiştir. α , β , ve γ terimlerini hesaplamak için her bir hız ifadesinin logaritması alınır ve Denklem 7.6 – 7.8 elde edilir (Levenspiel, 1999; Wang vd. 2017).

$$r_{\text{H}_2} = k [\text{NaBH}_4]^\alpha \quad (7.3)$$

$$r_{\text{H}_2} = k [\text{NaOH}]^\beta \quad (7.4)$$

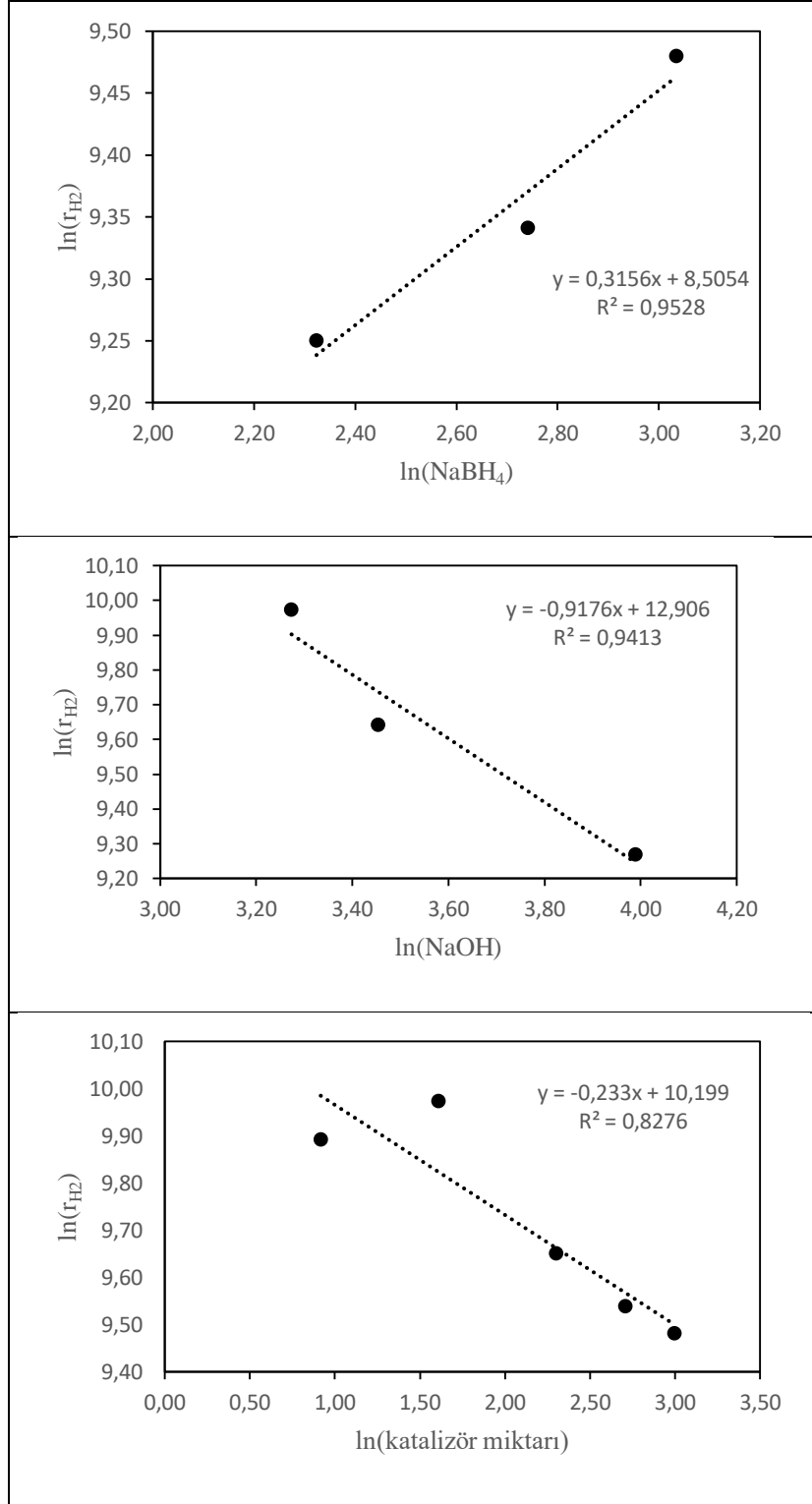
$$r_{\text{H}_2} = k [\text{katalizör miktar}]^\gamma \quad (7.5)$$

$$\ln(r_{\text{H}_2}) = \ln(k) + \alpha \ln([\text{NaBH}_4]) \quad (7.6)$$

$$\ln(r_{\text{H}_2}) = \ln(k) + \beta \ln([\text{NaOH}]) \quad (7.7)$$

$$\ln(r_{\text{H}_2}) = \ln(k) + \gamma \ln([\text{katalizör miktar}]) \quad (7.8)$$

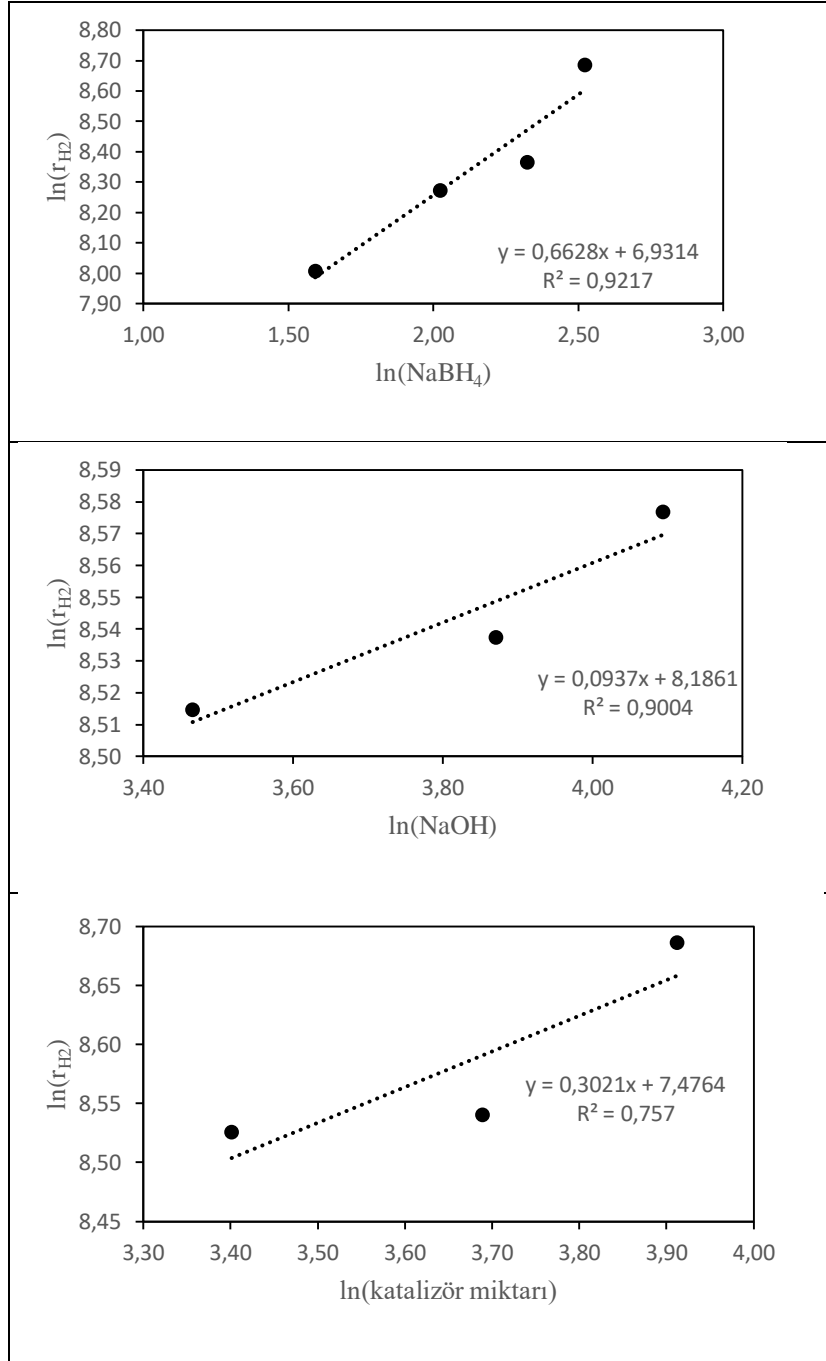
2,5 mg - 20 mg katalizör miktarı, 0,27 M - 0,55 M NaBH_4 derişimi, 0,66 M - 1,35 M NaOH derişimi ve 50 °C tepkime sıcaklığında Co-B katalizörü ile gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine reaktif derişimleri ve katalizör miktarının etkisine ait kinetik model grafikleri Şekil 7.184'te verilmiştir.



Şekil 7.184. Co-B için başlangıç derişimlerinin ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.

30 mg - 50 mg katalizör miktarı, 0,13 M – 0,33 M NaBH_4 derişimi, 0,8 M, 1,2 M ve 1,5 M NaOH derişimi ve 50 °C tepkime sıcaklığında %10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile

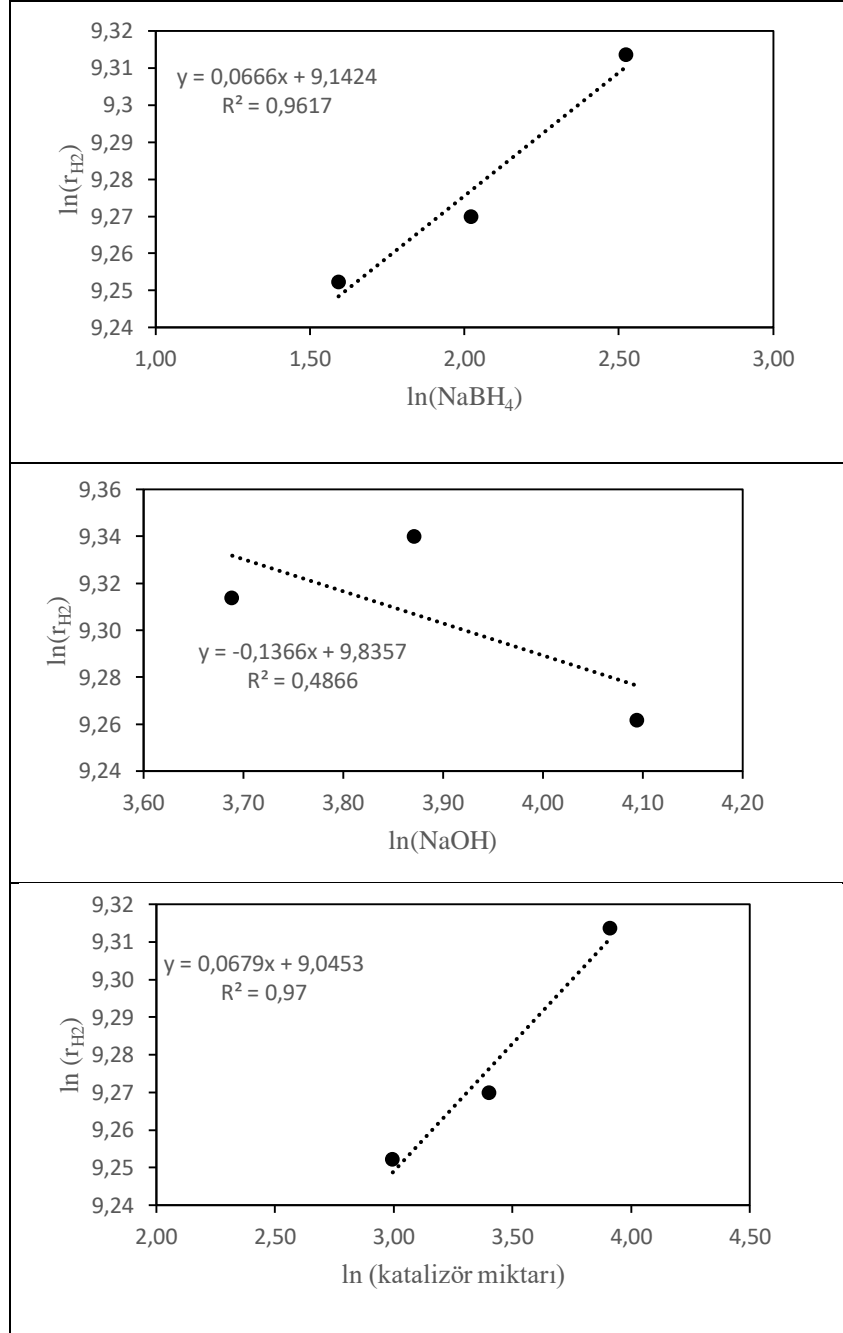
gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine reaktif derişimleri ve katalizör miktarının etkisine ait kinetik model grafikleri Şekil 7.185'te verilmiştir.



Şekil 7.185. %10 Co-B / Sepiolit için başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.

20 mg , 30 mg ve 50 mg katalizör miktarı, 0,13 M, 0,20 ve 0,33 M NaBH_4 derişimi, 1,0 M, 1,2 M ve 1,5 M NaOH derişimi ve 50 °C tepkime sıcaklığında %15 Co-B / Sepiolit

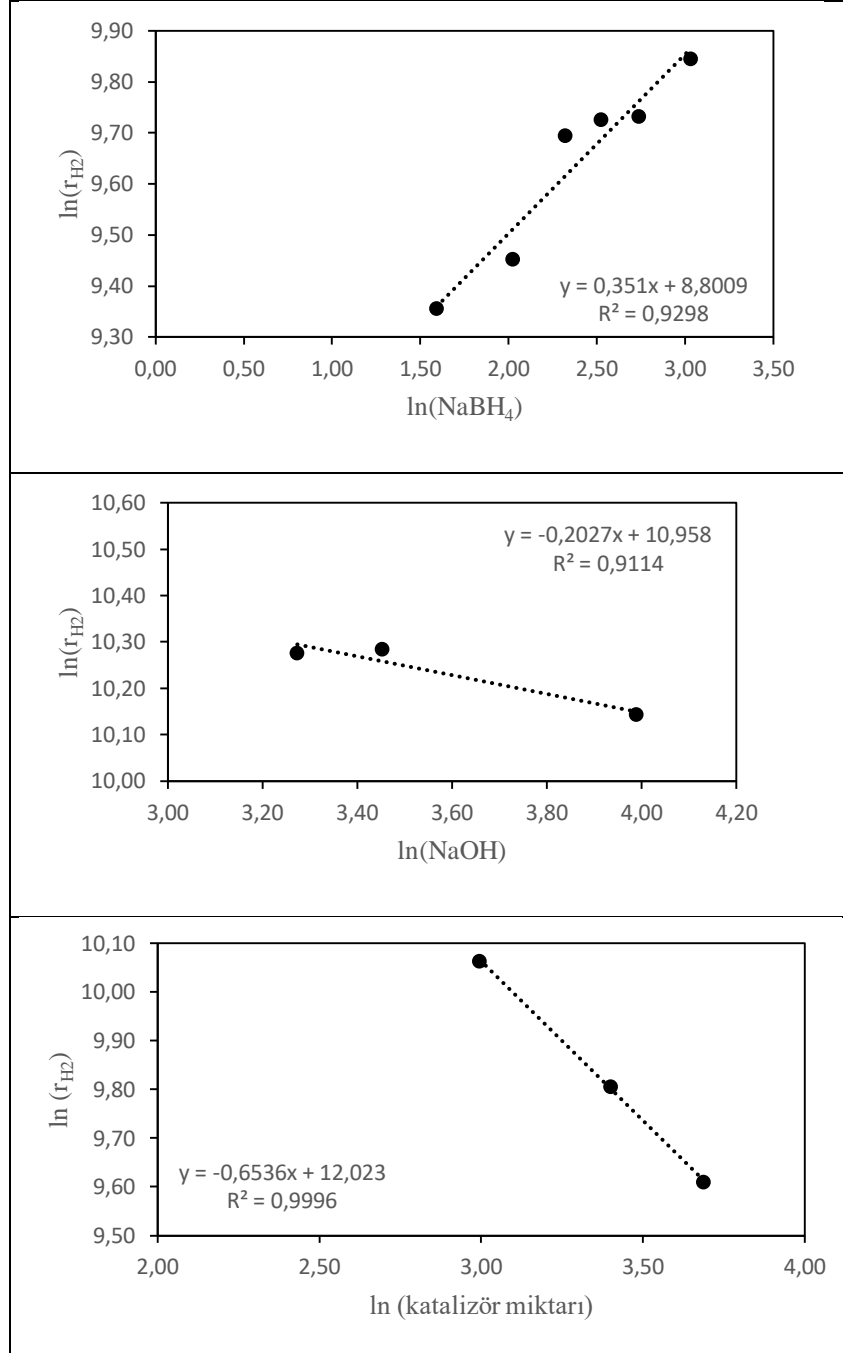
katalizörü için hidroliz tepkimesine reaktif derişimleri ve katalizör miktarının etkisine ait kinetik model grafikleri Şekil 7.186'da verilmiştir.



Şekil 7.186. %15 Co-B / Sepiolit için başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.

20 mg - 40 mg katalizör miktarı, 0,13 M – 0,55 M NaBH_4 derişimi, 0,66 M - 1,35 M NaOH derişimi aralığında ve 50 °C tepkime sıcaklığında %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile

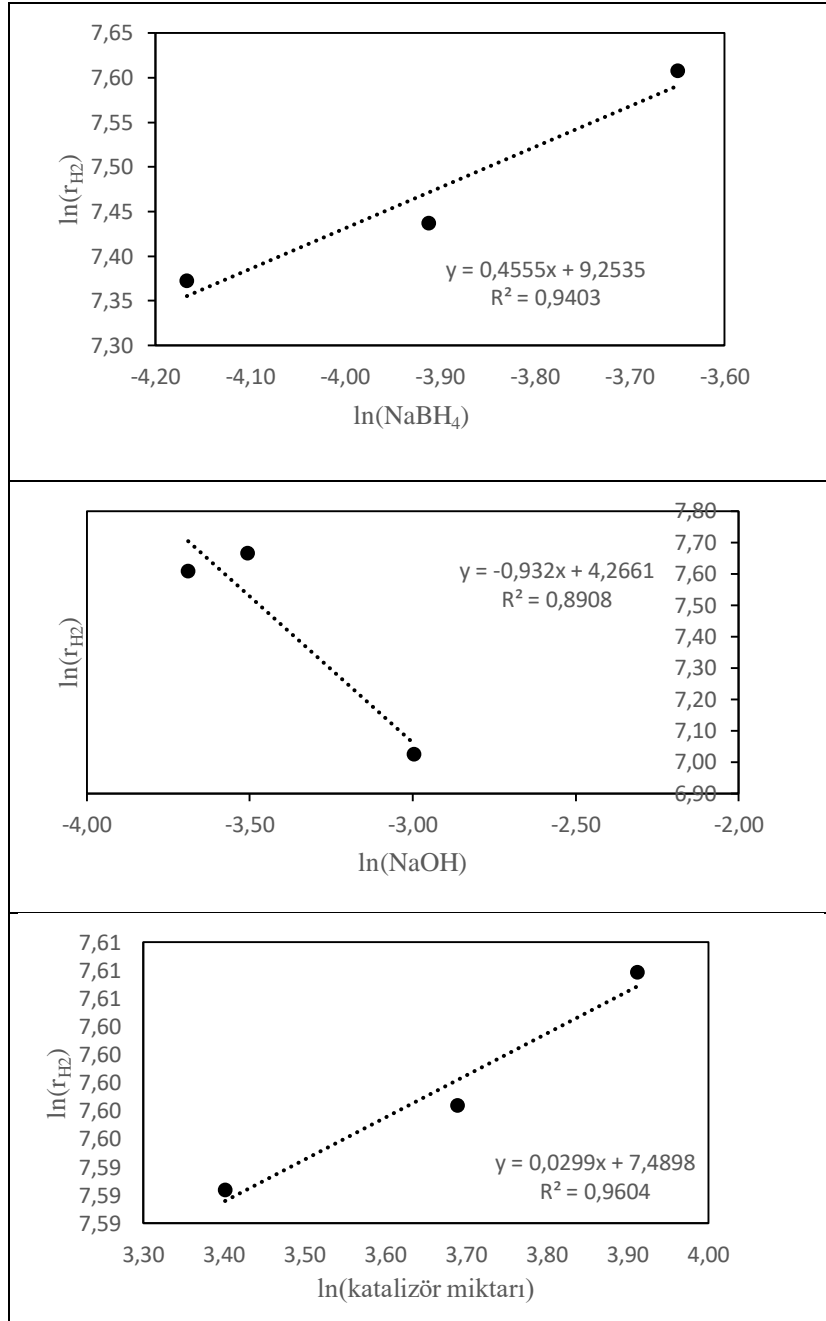
gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine reaktif derişimleri ve katalizör miktarının etkisine ait kinetik model grafikleri Şekil 7.187’ de verilmiştir.



Şekil 7.187. %15 Co-B / Manyezit için başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.

30 mg - 50 mg katalizör miktarı, 0,41 M – 0,70 M NaBH_4 derişimi, 0,66 M - 1,35 M NaOH derişimi aralığında ve 50 °C tepkime sıcaklığında %15 Ni-B / Manyezit katalizörü ile

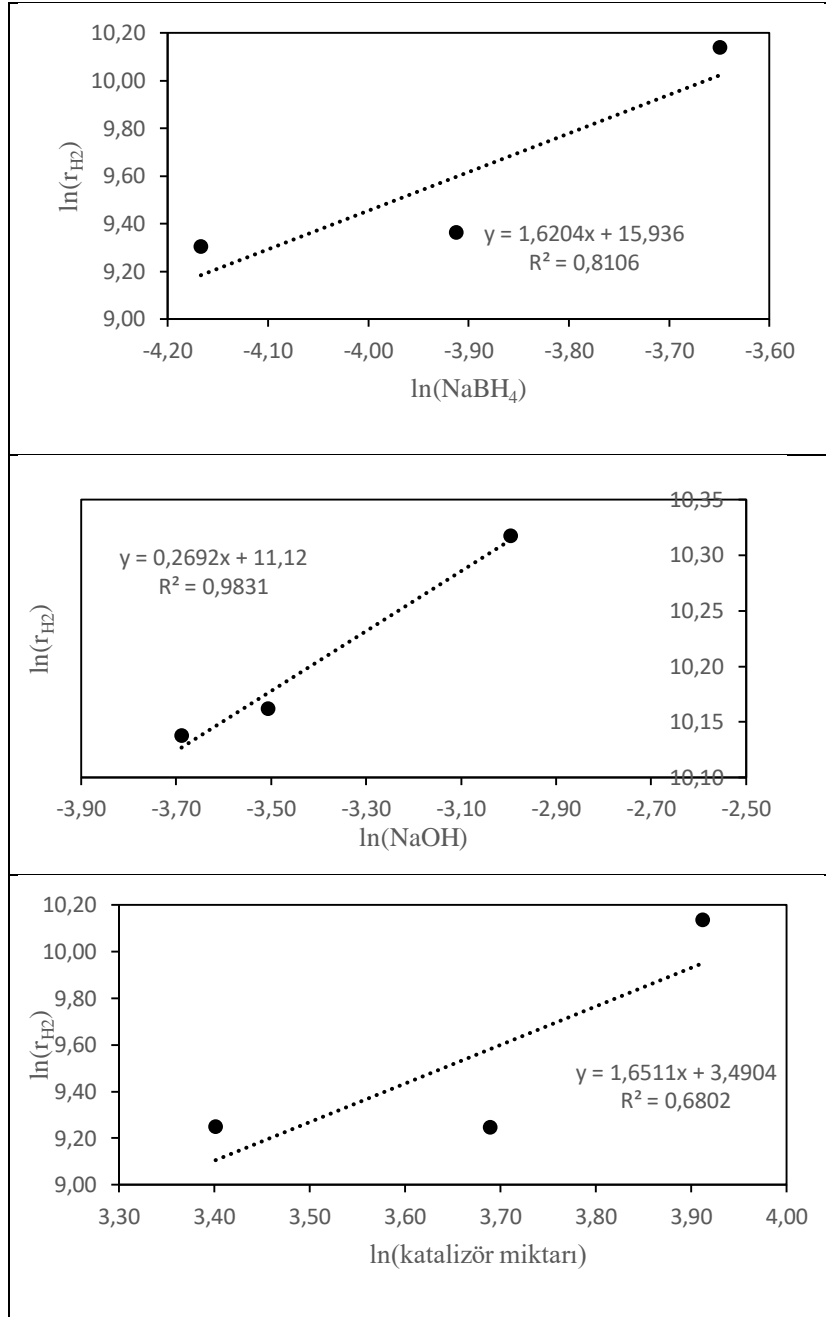
gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine reaktif derişimleri ve katalizör miktarının etkisine ait kinetik model grafikleri Şekil 7.188’de verilmiştir.



Şekil 7.188. % 15 Ni-B / Manyezit için başlangıç derişimlerinin ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.

30 mg - 50 mg katalizör miktarı, 0,41 M – 0,70 M NaBH_4 derişimi, 0,66 M - 1,35 M NaOH derişimi aralığında ve 50 °C tepkime sıcaklığında % 15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü

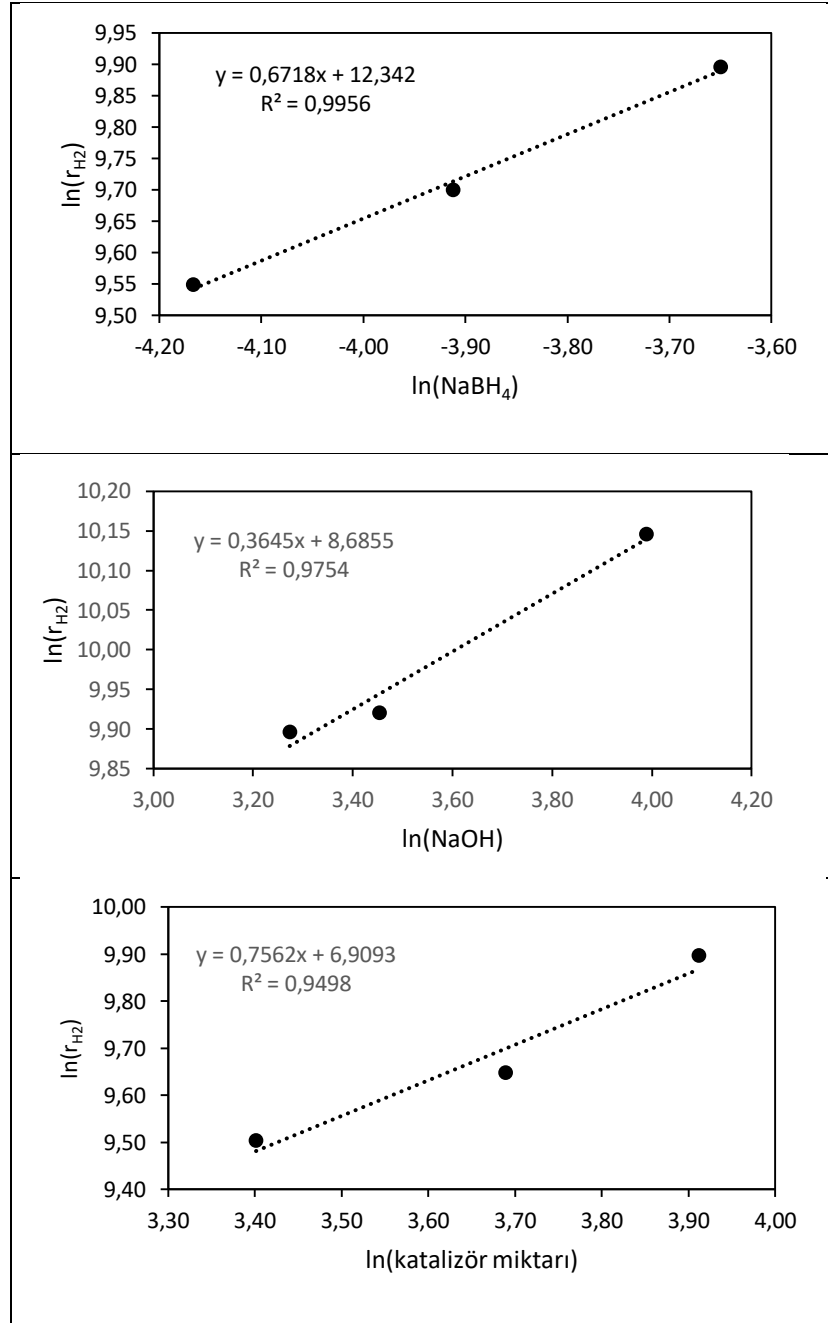
ile gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine reaktif derişimleri ve katalizör miktarının etkisine ait kinetik model grafikleri Şekil 7.18'da verilmiştir.



Şekil 7.189. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit için başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.

Hidroliz reaksiyonun 30 - 50 mg katalizör miktarı, 0,41 - 0,70 M NaBH_4 derişimi, 0,66 - 1,35 M NaOH derişimi aralığında ve 50 °C tepkime sıcaklığında %15 Co-B / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

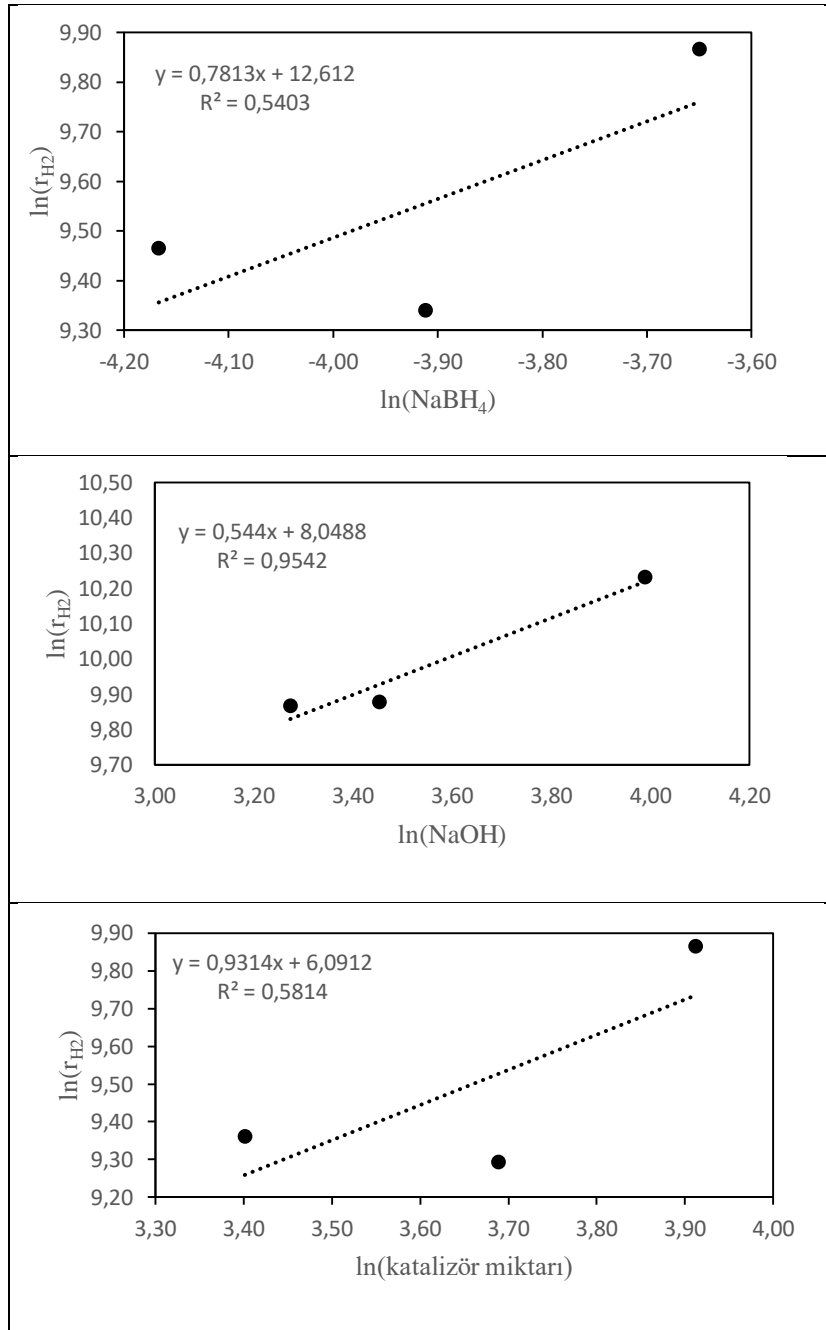
katalizörü ile gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine reaktif derişimleri ve katalizör miktarının etkisine ait grafikler Şekil 7.190'da verilmiştir.



Şekil 7.190. %15 Co-B / γ - Al_2O_3 başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.

Hidroliz reaksiyonun 30 - 50 mg katalizör miktarı, 0,41 – 0,70 M NaBH_4 derişimi, 0,66 – 1,35 M NaOH derişimi ve 50 °C tepkime sıcaklığında % 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörü

ile gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine reaktif derişimleri ve katalizör miktarının etkisine ait grafikler Şekil 7.191’de verilmiştir.



Şekil 7.191. % 15 Co-B / Diaion CRB02 için başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının tepkime kinetiğine etkisi.

Sentezlenen katalizörler için başlangıç derişimleri ve katalizör miktarının hidroliz tepkime kinetiğine etkisini gösteren kinetik model denklemlerinin sabitleri Çizelge 7. 44’de verilmiştir.

Çizelge 7.44. Sentezlenen katalizörler için kinetik model denklem sabitleri

Katalizör	α	β	γ	k'	k''	k'''
Co-B	0,32	-0,92	-0,23	$4,97 \times 10^3$	$4,03 \times 10^5$	$2,70 \times 10^4$
% 10 Co-B / Sepiolit	0,66	0,09	0,30	$1,02 \times 10^3$	$3,59 \times 10^3$	$1,77 \times 10^3$
% 15 Co-B / Sepiolit	0,07	-0,14	0,07	$9,34 \times 10^3$	$1,87 \times 10^4$	$8,48 \times 10^3$
% 15 Co-B / Manyezit	0,35	-0,20	-0,65	$6,64 \times 10^3$	$5,74 \times 10^4$	$1,67 \times 10^5$
% 15 Ni-B / Manyezit	0,46	-0,93	0,03	$1,04 \times 10^4$	$0,71 \times 10^2$	$1,79 \times 10^3$
% 15 5Co-1Ni-B / Manyezit	1,62	0,27	1,65	$8,34 \times 10^3$	$6,7 \times 10^4$	$0,32 \times 10^2$
% 15 Co-B / γ -Al ₂ O ₃	0,67	0,37	0,76	$2,29 \times 10^5$	$5,92 \times 10^3$	$1,00 \times 10^3$
% 15 Co-B / Diaion	0,78	0,54	0,93	$3,00 \times 10^5$	$3,13 \times 10^3$	$4,42 \times 10^2$

Çizelge 7.44' te görüldüğü gibi tepkime hızı NaBH₄ derişiminden en yüksek derecede % 15 5Co-1Ni-B/Manyezit katalizörü ile yürütülen tepkime, en düşük derecede ise %15 Co-B/Sepiolit katalizörü ile yürütülen tepkime etkilenmektedir. NaOH derişiminden ise Co-B, % 15 Co-B /Sepiolit ve % 15 Ni-B/Manyezit katalizörleri ile yürütülen tepkimeler negatif etkilenirken diğer katalizörler ile yürütülen tepkimeler pozitif olarak etkilenmektedir. Tepkime ortamında bulunan katalizör miktarı Co-B ve % 15 Co-B/Manyezit katalizörü ile yürütülen tepkime negatif etkilenirken diğer katalizörler ile yürütülen tepkimeler pozitif olarak etkilenmektedir.

Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu için reaksiyon hızı derişimlerin kuvveti olarak $r_{H_2} = k[NaBH_4]^\alpha [NaOH]^\beta [katalizör\ miktarı]^\gamma$ hidroliz reaksiyonun kinetik modeli katalizörler için hesaplanarak her bir katalizör için hız ifadesi aşağıdaki gibi bulunmuştur.

Co- B

$$r_{H_2} = 5,40 \times 10^{11} e^{-6,021/T} [NaBH_4]^{0,32} [NaOH]^{-0,92} [katalizör\ miktarı]^{-0,23}$$

% 10 Co-B/Sepiolit

$$r_{H_2} = 6,45 \times 10^9 e^{-4,717/T} [NaBH_4]^{0,66} [NaOH]^{0,09} [katalizör\ miktarı]^{0,30}$$

% 15 Co-B/Sepiolit

$$r_{H_2} = 1,48 \times 10^{12} e^{-5,404/T} [NaBH_4]^{0,07} [NaOH]^{-0,14} [katalizör\ miktarı]^{0,07}$$

% 15 Co-B/Manyezit

$$r_{H_2} = 6,37 \times 10^{13} e^{-7,957/T} [NaBH_4]^{0,35} [NaOH]^{-0,20} [katalizör\ miktarı]^{-0,65}$$

% 15 Ni-B/Manyezit

$$r_{H_2} = 1,32 \times 10^9 e^{-3,192/T} [NaBH_4]^{0,46} [NaOH]^{-0,93} [katalizör\ miktarı]^{0,03}$$

% 15 Co-Ni-B/Manyezit (5:1)

$$r_{H_2} = 1,08 \times 10^{10} e^{-10,145/T} [NaBH_4]^{1,62} [NaOH]^{0,27} [katalizör\ miktarı]^{1,65}$$

% 15 Co-B/Alümina

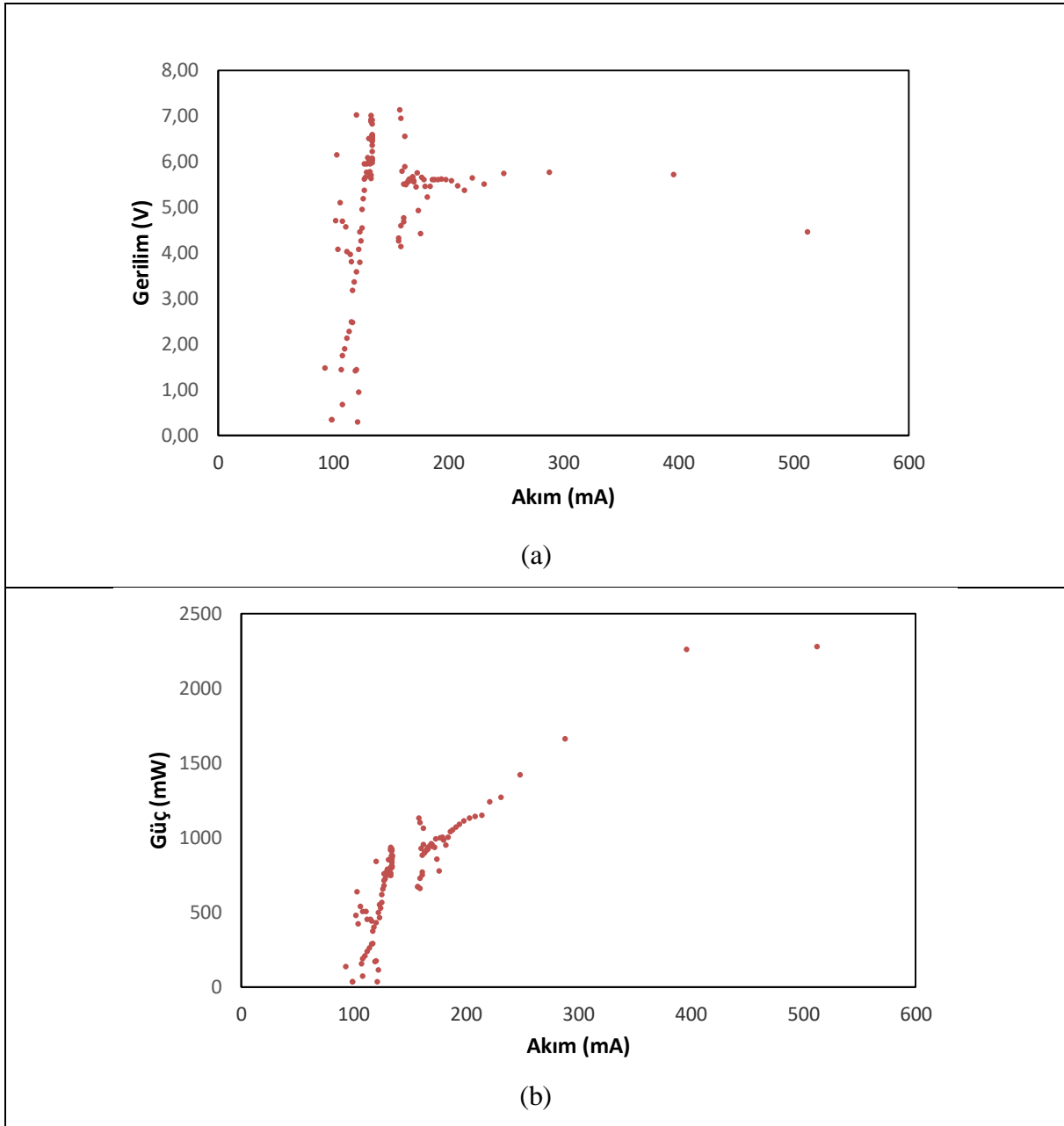
$$r_{H_2} = 1,36 \times 10^{12} e^{-6,866/T} [NaBH_4]^{0,67} [NaOH]^{0,37} [katalizör\ miktarı]^{0,76}$$

% 15 Co-B/Diaion

$$r_{H_2} = 4,15 \times 10^{11} e^{-5,847/T} [NaBH_4]^{0,78} [NaOH]^{0,54} [katalizör\ miktarı]^{0,93}$$

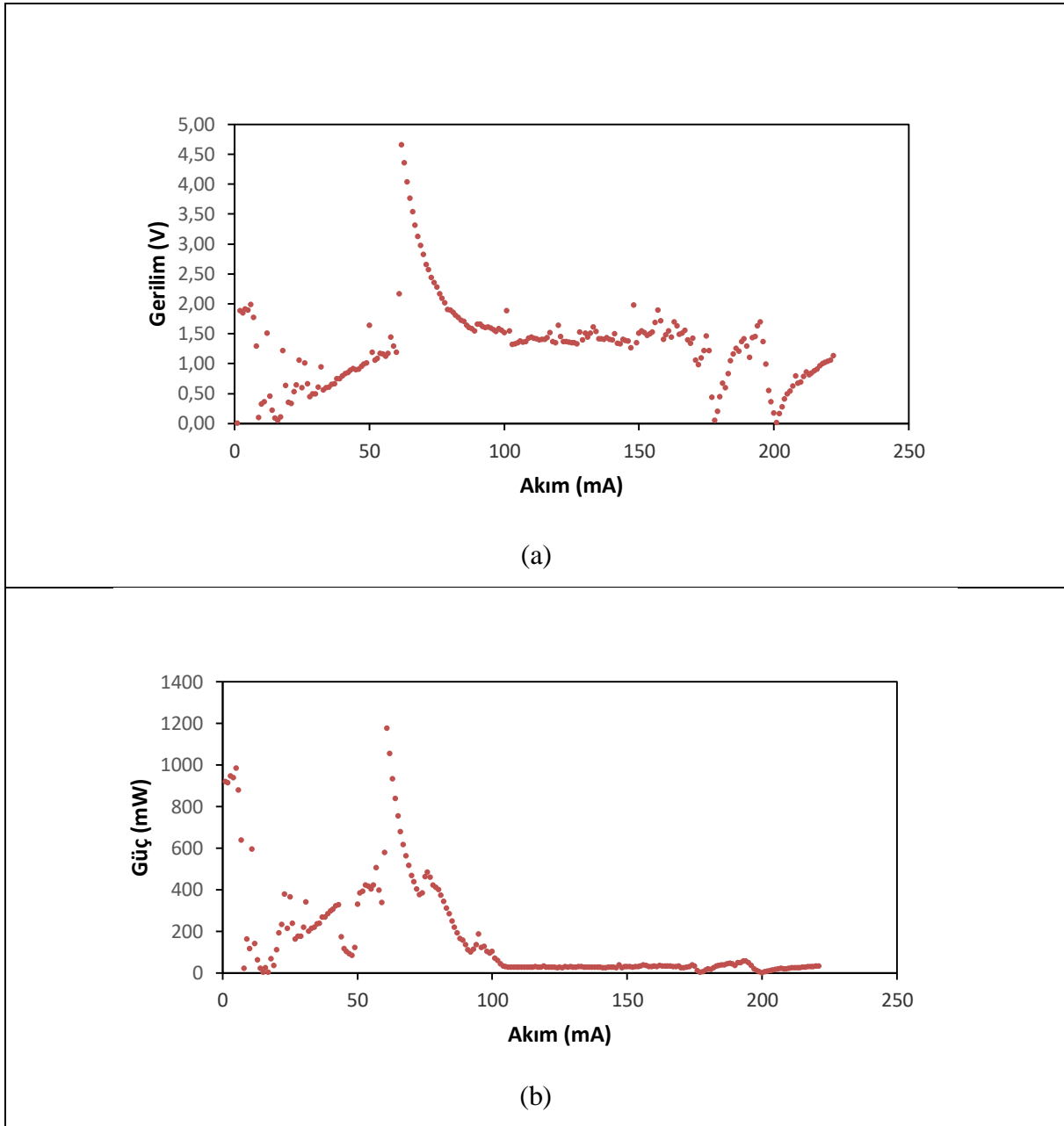
7.5. Yakıt Hücresi Performans Testi

Üretilen katalizörlerden en yüksek hızlara sahip olan % 15 Co-B / Manyezit ve katalizörü % 15 5Co-1Ni-B / Manyezit için için uygulanan yakıt hücresi performans testinde her iki katalizör için de hidrojen üretiminde en uygun koşul olarak belirlenen 50 mg katalizör varlığında, 0,70 M NaBH₄ ve 1 M NaOH derişiminde, 50 °C sıcaklığında üretilen hidrojen yakıt hücresi anot tarafına beslenmiştir. Kataot tarafından 1 L/dk hava beslemesi yapılarak zamanla güç yoğunluğu ve gerilim değışimi kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlara ait grafikler Şekil 7.192'de verilmiştir.



Şekil 7.192. %15 Co-B / Manyezit katalizörüne ait PEM testleri a) akım - gerilim değişimi b) akım – güç yoğunluğu değişimi.

Şekil 7.192 incelendiğinde %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile 159 A’de 6,4 V gerilim değeri görülerek en yüksek güç yoğunluğu 2,28 W elde edilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi akım güç değişimi artarak ilerlemiş tepkimenin sonlanmasıyla güç eldesi sonlanmıştır.



Şekil 7.193. %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörüne ait PEM testleri a) akım - gerilim değişimi b) akım – güç yoğunluğu değişimi

Şekil 7.193 incelendiğinde %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörü ile 62 A'de 4,65 V gerilim değeri görülerek en yüksek güç yoğunluğu 1,18 W elde edilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi akım güç değişimi düzensiz ilerlemiştir. Sentezlenen Co-B katalizörü ile yapılan teste ise düzenli akım- gerilim değişimi oluşmamıştır ancak 3,14 A akımda 0,961 W güç elde edilmiştir. Literatürde gözlenen benzer çalışmalarda da çekilen güç miktarı kıyaslandığında destekli katalizörün performansı desteksiz katalizörün performansından dahayüksektir. Co-Ti-B /

Grafen katalizörü ile yapılan çalışmada 3,18 akımda 1,4 W ve Co-B katalizörü ile 2,64 A'de 0,922 W güç elde edilmiştir (Aydın, 2016).

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sodyum borhidrürden hidroliz ile hidrojen elde etmek amacıyla Co-B, %10 Co-B / Sepiolit, %15 Co-B / Sepiolit, %15 Ni-B / Sepiolit, %10 Co-B / Manyezit, %15 Co-B / Manyezit, %15 Ni-B / Manyezit, %15 Co-Ni-B / Sepiolit, %15 Co-B / Al₂O₃ ve %15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörleri emdirme ve kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlendi. Katalizör karakterizasyonları XRD, XRF, TGA-DTA, BET, SEM, EDS, FTIR ve XPS analizleri ile yapıldı. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri yarı kesikli reaktörde sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi ile test edildi. Üretilen hidrojen miktarı, hidrojen üretim verimi ve hidrojen üretim hızına katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi, NaOH derişimi ve tepkime sıcaklığının etkileri incelendi. Katalizörlerin tekrar kullanım verimleri araştırıldı. Hidroliz tepkimesinin kinetiği araştırıldı. Sentezlenen katalizörlerin PEM yakıt hücresinde performans testleri yapıldı.

Katalizör miktarının hidrojen üretim hızı ve verimine etkisini belirlemek için sentezlenen katalizörlerle farklı miktarlarda 10-50 mg arasında çalışıldı. Katalizör miktarının artmasıyla elde edilen hidrojen hacmi ve süreye bağılı olarak en yüksek hız değerleri farklı katalizör miktarlarıyla elde edildi. Tepkime sıcaklığının hidrojen üretim hızına etkisinin incelendiği deneylerde tüm katalizörler için tepkime sıcaklığının artmasıyla katalitik aktivitenin arttığı görüldü. NaBH₄ başlangıç derişiminin etkisinin incelendiği deneylerde derişimin artmasıyla hidrojen üretim hızları genel olarak artış gösterirken, teorik elde edilecek hidrojen hacmine yakınlığına göre tepkime verimleri değışkenlik gösterdi. NaOH derişiminin etkisi incelendiğinde derişimin belli değere kadar artışı tepkime hızını arttırmış ancak ortam viskozitesindeki artışa bağılı olarak kütle transfer sınırlamaları nedeniyle belirli değere kadar sonra azalma gözlenmiştir. Genel olarak en yüksek hidrojen üretim hızlarının elde edildiği 50 mg katalizör miktarı, 0,70 M NaBH₄ derişimi 0,66 M NaOH derişimi ve 50 °C tepkime sıcaklığı en uygun hidroliz tepkime koşulları olarak belirlenmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığının katalizör aktivitesine etkisini incelemek için manyezit ve sepiolit destekli Co bazlı katalizörler farklı sıcaklıklarda ve sürelerde kalsine edilerek aynı tepkime koşullarında hidrojen üretim hızları incelendiğinde, sepiolit destek maddesi ile sentezlenen katalizörlerde 2 saat, 250 °C kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilen katalizör

kalsine edilmeyen % 15 Co-B/Sepiolit katalizörüne göre daha yüksek hidrojen aktivite göstermiştir. 0,44 M NaBH₄ derişiminde 50 °C'de 50 mg katalizörle yürütülen deneyde kalsine edilmemiş % 15 Co-B/Sepiolit katalizörü ile 11089,11 mL/ g_{Co}dk hidrojen üretim hızı gözlenirken 250°C'de kalsine edilen % 15 Co-B / Sepiolit katalizörü ile 12203,20 mL/ g_{Co}dk hidrojen üretim hızı gözlenmektedir. Manyezit destek maddesi ile sentezlenen katalizörlerin kalsine edilmeyen katalizörlere göre aktivitelerinde belirgin bir değişim görülmemiştir.

Sentezlenen katalizörlerin en uygun tepkime koşullarında zamana göre üretilen hidrojen hacim değişimleri incelendiğinde en yüksek hidrojen hacmi %15 2Co-1Ni-B/Manyezit katalizöründe 1500 mL ve en düşük hidrojen hacmi %15 Ni-B/Manyezit katalizöründe 1284 mL olarak görölmektedir. Hidrojen üretim verimleri karşılaştırıldığında aynı koşullarda hidrojen hacmine bağlı olarak %15 2Co-1Ni-B/Manyezit katalizörü ile %98,38 ve %15 Ni-B/Manyezit katalizörü ile %84,21 değerindedir.

Üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim verimlerine göre her bir katalizör en uygun tepkime koşulunda % 15 2Co-1Ni-B / Manyezit > % 15 5Co-1Ni-B/ Manyezit > Kalsine % 15 Co-B/Sepiolit > % 15 Co-B / Manyezit = % 15 Co-B/ γ-Al₂O₃ = % 15 Co-B/Diaion CRB02 > % 10 Co-B/Manyezit > % 10 Co-B / Sepiolit > Co-B > % 15 Co-B / Sepiolit > % 15 Ni-B / Sepiolit > % 15 1Co-1Ni-B / Manyezit > % 15 Ni-B / Manyezit olarak sıralanmaktadır.

Hidrojen üretim hızlarına göre katalizörler %15 Co-B / Manyezit > % 15 5Co-1Ni-B / Manyezit > % 10 Co-B/Manyezit, > Co-B > % 15 Co-B/ γ-Al₂O₃ > % 15 Co-B/Diaion CRB02 > % 15 Co-B/Sepiolit > Kalsine % 15. Co-B/Sepiolit > % 15 2Co-1Ni-B / Manyezit > % 10 Co-B / Sepiolit > 1Co-1Ni-B / Manyezit > % 15 Ni-B / Manyezit > % 15 Ni-B / Sepiolit şeklinde sıralanmaktadır.

Destekli ve desteksiz olarak katalizörler kıyaslandığında destekli katalizörlerle daha yüksek katalitik aktivite elde edilmektedir Hem hidrojen üretim hızı hem de verim ve hacimler gözönünde bulundurulduğunda manyezit destek maddesinin avantajı görölmektedir. XRD ve XPS sonuçlarına göre metal kompleksi oluşma eğiliminin ve bağlanma enerjilerine göre katalizör yüzeyinde tepkimeye girme olasılığının manyezit destek maddesi kullanıldığında daha yüksek olduğu görölmüştür.

Ni ve Co metal katalizörlerin etkinliği kıyaslandığında kobalt metal katalizörlerin daha yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlendi. Karakterizasyon sonuçları Co'nun tepkimeye girme eğiliminin elektrokonfigurasyonu gereği daha yüksek olduğu ve bu nedenle daha yüksek katalitik aktivite gösteren katalizörlerin kobalt bazlı katalizörler olduğu belirlendi.

Sentezlenen katalizörlerin tekrar kullanım özelliklerini belirlemek için yapılan deney sonuçlarına bakıldığında en yüksek kararlılığa manyezit destek maddesi ile ulaşıldığı ve Diaion CRB02 reçinesi ile sentezlenen katalizörlerin etkinliklerini ikinci kullanımdan itibaren kaybettikleri görülmüştür. Ticari destek malzemeleri incelendiğinde; γ -Al₂O₃ ve Diaion CRB02'nin destek maddesi olarak kullanıldığı katalizörler ile yapılan hidroliz deneylerinde birbirine yakın sonuçlar elde edildi. Ancak tekrar kullanım özellikleri göz önüne alındığında Diaion CRB02'nin etkinliğini γ -Al₂O₃'e göre daha fazla kaybettiği gözlemlendi. Katalizörlerin hidroliz tepkimesinde tekrar kullanımlarında hidrojen üretim hızları göz önünde bulundurularak belirlenen kararlılık sıralaması %15 Co-B / Manyezit > %15 Ni-B / Manyezit > %15 Ni-B / Sepiolit > %15 Co-B/Sepiolit > Co-B > %15 5Co-1Ni-B / Manyezit > %15 Co-B/ γ -Al₂O₃ > %15 Co-B/Diaion CRB02 şeklindedir.

Katalitik hidroliz tepkimesinin kinetiğini araştırmak için sıfırıncı ve birinci mertebe kinetik modeller uygulanmıştır. Tüm sentezlenen katalizörlerin sıfırıncı derece kinetik modele daha iyi uyduğu görülmüştür. En düşük aktivasyon enerjisi 26,54 kJ/mol ile %15 Ni-B/Manyezit katalizöründe ve en yüksek 84,35 kJ/mol ile %15 5Co-1Ni-B/Manyezit katalizöründe elde edilmiştir.

En yüksek hidrojen üretim hızlarının elde edildiği katalizörler için en uygun koşullarda yakıt hücresi performans testleri uygulanmıştır. Sentezlenen katalizörlerle üretilen hidrojenin PEM yakıt hücresinde kullanım testleri sonucunda %15 Co-B / Manyezit katalizörü ile 159 A'de 6,4 V gerilim değeri görülerek en yüksek güç yoğunluğu 2,28 W elde edilmiştir. Elde edilen güç yoğunluğu değerleri ile taşınabilir elektronik cihazlar için yeterli güç sağlanması mümkündür.

Sodyum borhidrür, hidrojen eldesi tepkimesinin geri dönüşümlü olması ve bu sayede öneminin giderek artması, güvenilir taşınabilirlik ve kararlılığının yüksek olması nedeniyle enerji eldesi açısından oldukça önemli bir kimyasaldır. Bu nedenle sodyum borhidrürün hidroliz

tepkimesinde kullanılacak katalizörler de büyük öneme sahiptir. Bu katalizörlerin eldesinde de doğal maddelerin kullanımının hedeflendiği bu tez çalışması çevre açısından olumlu sonuçlar elde etme amacına yönelik yürütülmüştür.

Çalışmada belirlenen bazı katalizörlerdeki aktivite kayıpları, tepkime süresince elde edilen hidrojen hız ve verimindeki düşüş ve diğer incelemeler sonucunda sonraki çalışmalar için alınabilecek önlemler ve sistemin geliştirilmesine yönelik öneriler şu şekilde sıralanabilir;

NaBH_4 'ten hidrojen üretiminin avantajları ile beraber gözlenen bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin NaBH_4 'ün hidrolizinin yan ürünü olarak elde edilen NaBO_2 , hem zamanla sistemin derişimini arttırarak viskozluğun artmasına sebep olmakta böylece kütle aktarım sorunları gözlenmekte hem de tepkime süresince pH'ın genel olarak artmasına bağlı olarak katalizör yüzeyine çökme şeklinde birikerek katalizörün deaktive olmasına neden olmaktadır. Literatürde NaBO_2 kaynaklı sorunların giderilmesine yönelik geliştirilen çalışmalarda, hidrolizin sürekli sistemlerde gerçekleştirilmesi ve oluşan yan ürün NaBO_2 'nin uzaklaştırılarak farklı bir tankta depolanması ile olumlu sonuçlar elde edilmiştir NaBO_2 uzaklaştırılması için yöntem geliştirilip tepkime yürütülebilir.

Çalışmada seçilen emdirme ve kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin kararlılıkları sentez sonrası ayrıca uygulanabilecek hidrojenle indirgeme yöntemiyle arttırılabilir. Bu çalışmada da uygun indirgeme koşullarının belirlenmesine yönelik bazı deneyler yürütülmüştür. Ancak hidrojenle indirgeme yöntemi uygulanan katalizörlerin, direk kullanım gerekliliği ortaya çıkmıştır ve bu çalışma kapsamında pratik bir uygulama geliştirilemediği için ertelenmiştir. Katalizör sentez yöntemi değiştirilerek aktiviteyi arttırmayı amaçlayan çalışmalar yapılabilir.

Kullanılan destek maddesi gözenek çapının etkisinin incelendiği çalışmalar da mevcuttur bu çalışmada kullanılan sepiolit ve manyezit destek katıları için farklı boyut dağılımları kullanılarak katalitik aktivite çalışmalarına devam edilebilir.

PEM çalışmalarında hava / yakıt oranı ve yakıt hücre diğer çalışma parametrelerinin en uygun değerlerinin belirlenip çalışmaya devam edilmesi ile daha yüksek güç yoğunluklarına ulaşılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aydın, M., Haşimoğlu, A., Özdemir, O.K., 2016, Kinetic properties of Cobalt-Titanium-Boride (Co-Ti-B) catalysts for sodium borohydride hydrolysis reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 239-248.
- Aydın, M., 2016, Sodyum borhidrürün hidrliz reaksiyonu için etkin Co-Ti-B üçlü katalizörlerin hazırlanması ve kinetik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 98 s.
- Acaroğlu, M., 2013, Yenilenebilir enerji kaynakları, 3. Baskı, Nobel Yayın Dağıtım, s. 270.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., 2000, A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975.
- Balıkçı, F., 2007, Gümüş kobalt seryum karışık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düşük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 232 s.
- Barbir, F., Veziroğlu, T.N., 2005, Wind energy and the hydrogen economy: Review of the technology, *Solar Energy*, 78, 5, 647-660.
- Baydaroğlu, F. O., 2013, Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen eldesi için etkin katalizörlerin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Kimya Anabilim Dalı, 64 s.
- Baydaroğlu, F., Ozdemir, E., Haşimoğlu, A., 2014, An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH₄, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 1516-1522.
- Bulun, G., 2010, 3d-geçiş metali ni katkılı Zn_{1-x}Ni_xO ve 4f-lântanit Gd katkılı Zn_{1-x}Gd_xO bileşiklerinin yapısal ve manyetik özellikleri, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, 194 s.
- Chen, .S.T., Wang, X.K., Li, W., Wang, S., Qi, Y., Li, X, Zhao, Y., Zhu, T., Ma, T., Xie, X., 2017, Experimental study on cooling performance of microencapsulated phase change suspension in a PEMFC, , *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 30004-300012.
- Chinnappan, A., Hern, K., Chinnappan, B., Hwang, I.T., 2012, Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride with new pyridinium dicationic salts containing transition metal complexes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 10240-10248.
- Dündar, F., 2006, PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerde farklı karbon desteği kullanılarak yüzey alanının artırılması ve kinetik özelliklerinin geliştirilmesi, Yüksek lisans Tezi, GYTE, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, 46 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Epling, W.S., Hoflund, G.B., Weaver, J.F., Tsobota, S., Haruta, M., 1996, Surface characterization study of Au/ Fe₂O₃ and Au/ Co₃O₄ low-temperature CO oxidation catalysts, *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 9929-9934.
- Esmer, F., 2010, PEM tipi yakıt hücresinin ısıl, mekanik, elektro-kimyasal ve akış davranışlarının modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 44 s.
- Fogler, H.S., 2005, Temel Kimyasal Tepkime Mühendisliği, (Çev.S. Basan), Gazi Kitabevi, s.15-20.
- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., 2009, Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr- promoted Co-B amorphous catalyst, *Applied Catalysis B: Environment*, 92,68-74.
- Gupta S., Patel N., Fernandes R., Kothari D.C., Miotello A., 2013. Mesoporous Co–B Nanocatalyst for Efficient Hydrogen Production by Hydrolysis of Sodium Borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 14685–14692.
- Gürel, Z., 2001, Katalizörün Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Kimya Anabilim Dalı, 126 s.
- Himakumar, L., Viswanathan, B., Srinivasa S.M., 2006, Catalytic effects in generation of hydrogen from NaBH₄, *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 5, 94-100.
- Holladay, J.D., Hu, J., King D.L., Wang, Y., 2009, Review: An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today*, 139, 244-260.
- Hua, D., Chuansin, A., 2003, Hydrogen production from sodium borohydride solution using nickel boride catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 406-413.
- Huang, Y., Wang, Y., Zhao, R., Shen, P.K., Wei, Z., 2008, ,Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co–B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 7110-7115.
- Ingersoll, J.C., Mania, N., Thenmozhiyal J.C., Muthaiah, A., 2007, Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst, *Journal of Power Sources*, 173, 450–457.
- Jeong, S.U., Kim, R.K., Cho, E.E., Kim, H.J., Nam, S.W., Oh, I.H., Hong, S.A., Kim, S.H., 2005, A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst, *Journal of Power Sciences*, 144, 129-134.
- Jeong, S.U., Cho, E.A., Nam, S.W., Oh, I.H., Jung, U.H., Kim, S.H., 2007, Effect of preparation method on Co-B catalytic activity for hydrogen generation from alkaline NaBH₄, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1749-1754.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kahraman, E., 2009, Tek hücreli proton değişim zarlı yakıt pilinin (PEMFC) ve tek hücreli doğrudan metanol yakıt pilinin (DMFC) performans verilerinin değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı, 113 s.
- Khodakov, A.Y., Lynch, J., Bazin, B.R., N.Zanier, Moisson, B., Chaumette, P., 1997, Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer–Tropsch Catalysts, *Journal of Catalysis*, 168, 16-25.
- Kılınç, Y.S., 2013, Rh ve Ru katkılı NiO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve seçici CO metanlaşması için aktivitelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, 89 s.
- Kıpçak, İ., 1999, Asidik ortamda sepiolitten magnezyumun çözündürülme reaksiyonunun kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, ESOĞÜ, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 76 s.
- Kim, J.H., Lee, H., Han, S., 2014, Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 263-267.
- Krishnan, P., Yim, S., Hsueh, K., 2007, Catalysts for the hydrolysis of aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 206-214.
- Larminie, J. ve Andrew, D., 2005, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, p. 14- 16.
- Levenspiel, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, p. 376-379.
- Li, Z., Wang, L., Zhang, Y., Xie, G., 2017, Properties of Cu-Co-P / γ -Al₂O₃ catalyst for efficient hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 5749-5757.
- 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.
- Liu, B.H., Li, Z.P., 2009, A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction, *Journal of Power Sources*, 187, 527-534.
- Lu, Y.C., Chen, M.S., Chen, Y.W., 2012, Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4254-4258.
- Ma, B., Wang, X., Lin, K., Li, J., Liu, Y., Zhan, H., Liu, W., 2017, A novel ultraefficient non-noble metal composite cocatalyst Mo₂N/Mo₂C/Graphene for enhanced photocatalytic H₂ evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 18977-18984.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Manna, J., Roy, B., Vashistha, M., Sharma, P., 2014, Effect of $\text{Co}^{2+}/\text{BH}_4^-$ ratio in the synthesis of Co-B catalysts on sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 406-413.
- Mercan, D., 2012, Manganoksit, kobaltoksit, gümüş ve nikel içeren farklı destekli katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, 136 s.
- Meşe, E., Figen, A.K., Filiz, B., Pişkin, S., 2018, Cobal-boron loaded thermal activated Turkish sepiolite composites as a catalyst for hydrogen delivery, *Applied Clay Sciences*, 153, 95-106.
- Metin, Ö., Ozkar, S., 2007, Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1707-1715.
- Minkina, V.G., Shabunya, S.I., Kalinin, V.I., Smirnova, A., 2016, Hydrogen generation from sodium borohydride solutions for stationary applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 9227-9233.
- Muir, S.S., Yao, X., 2011, Review: Progres in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 5983-5997.
- Mutuk, T., 2013, Nano boyutta toz katkılı çimentoların fiziksel-mekanik ve mikroyapı özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, 88 s.
- Othmer, K., 1967, 2. Eddition, Volume.11, John Wiley and Sons, p. 338-347.
- Öz, P. H., 2010, Sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için katalizör geliştirilmesi ve reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 181 s.
- 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, 14045-14051.
- Özenler, S., 2011, PEM yakıt hücreleri için katot katalizörlerinin geliştirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ, Kimya anabilim Dalı, 133 s.
- Öztürk, A., 2008, Sodyum borhidrür yakıt pili atığının geri kazanımı, Yüksek lisans Tezi, YTÜ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 103 s.
- Patel, N., Fernandes, R., Miotello, A., 2010, Promoting effect of transition metal-doped Co-B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH_4 solution, *Journal of Catalysis*, 271, 315-324.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Patel, N., Ingersoll, J.C., 2013, Co-B catalyst supported over mesoporous silica for hydrogen production by catalytic hydrolysis of Ammonia Borane: A study on influence of pore structure, *Applied Catalysis B*, 141, 125-132.
- 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, 7016-7021.
- Retnamma, R., Novais, A.Q., Rangel, C.M., 2011, Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: Review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 9772-9790.
- Richter, B., Kuhlbeck, H., Freund, J., Bagus, S., 2004, Cluster core-level binding-energy shifts: The role of lattice strain, *Physical Review Letters*, 93, 1-4.
- Saçak, M., 2011, *Kimyasal Kinetik*, Gazi Yayınları, s. 36-42.
- Schaffer, T., Tschinder, T., Hacker, V., Besenhard, J.O., 2006, Determination of methanol diffusion and electroosmotic drag coefficients in proton exchange membranes for DMFC, *Journal of Power Sources*, 153, 210-216.
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C., 1945, U.S. Patent No. 2,534,533. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J., R., Hoekstra, H. R., and Hyde, E. K., 1953, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, *American Chemical Society Journal*, 75, 215-219.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 1998, *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson 6. Edition, p. 894-897.
- Stuart, B., 2004 *Infrared Spectroscopy, Fundamentals and Applications*, Wiley, p. 10-32.
- Şahiner, N., Özgür, Ö., Aktaş, N., Inger, E., He, J., 2011, The on demand generation of hydrogen from Co-Ni bimetallic nano catalyst prepared by dual use of hydrogel: As template and as reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 15250-15258.
- Şenaktaş, B., 2005, Hidrojen enerjisi, üretimi ve uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 177 s.
- Şimşek, T., 2013, Amonyum borandan sıvı fazda hidrojen üretimi için stiren divinil benzen ve alümina destekli katalizör geliştirilmesi, yüksek lisans Tezi, Gazi Üniversitesi kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 203 s.
- Tian, H., Guo, Q., Xu, D., 2010, Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay supported Co-B catalyst, *Journal of Power Sources*, 8, 2136-2142.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Umegaki, T., Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2010, Co-SiO₂ nanosphere-catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage, *Journal of Power sources*, 195, 8209-8214.
- Uzunoğlu, A., 2011, PEM tipi yakıt hücreleri için karbon-silika kompozit destek malzemesi kullanılarak Pt ve Pt-M katalizörlerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans Tezi, GYTE, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, 156 s.
- Walter, J. C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg M., 2008, Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts, *Journal of Power Sources*, 179, 335-339.
- Wang, L., Li, Z., Zhang, T., Xie, G., 2017, Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using electroless deposited Co-Ni-W-P/γ-Al₂O₃ as catalysts, *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 649-658.
- Watts, C.F., Wolstenholme, J., 2003, *An Introduction to Surface Analysis by XPE and AES*, Wiley, p. 10-21.
- Wu, C., Zhang, H., Yi, B., 2004, Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells, *Catalysis Today*, 93, 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.
- Wu, C., Bai, Y., Liu, D.X., Wu, F., Pang, M.L. Yi, B.L., 2011, Ni-Co-B catalyst-promoted hydrogen generation by hydrolyzing NaBH₄ solution for in situ hydrogen supply of portable fuel cells, *Catalysis Today*, 170, 33-39.
- Xu, D., Dai, P., Guo, Q., Yue, X., 2008, Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using cobalt catalysts supported on modified activated carbon, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7371-7377.
- 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.
- Zhao, J., Ma, H., Chen, J., 2007, Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using carbon-supported Co-B as catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4711-4716.
- Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J., 2016, Review: The survey key of technologies in hydrogen energy storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 14535-14552.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Züttel, A., 2003, Materials for hydrogen storage, *Materials Today*, 9, 24-33.

Züttel, A., Wenger, P., Rentsch, S., Sudan, P., Mauron, P., Emmenegger, C., 2003, LiBH₄ a new hydrogen storage material, *Journal of Power Sources*, 118, 1-7.

EK AÇIKLAMALAR**Ek****Sayfa**

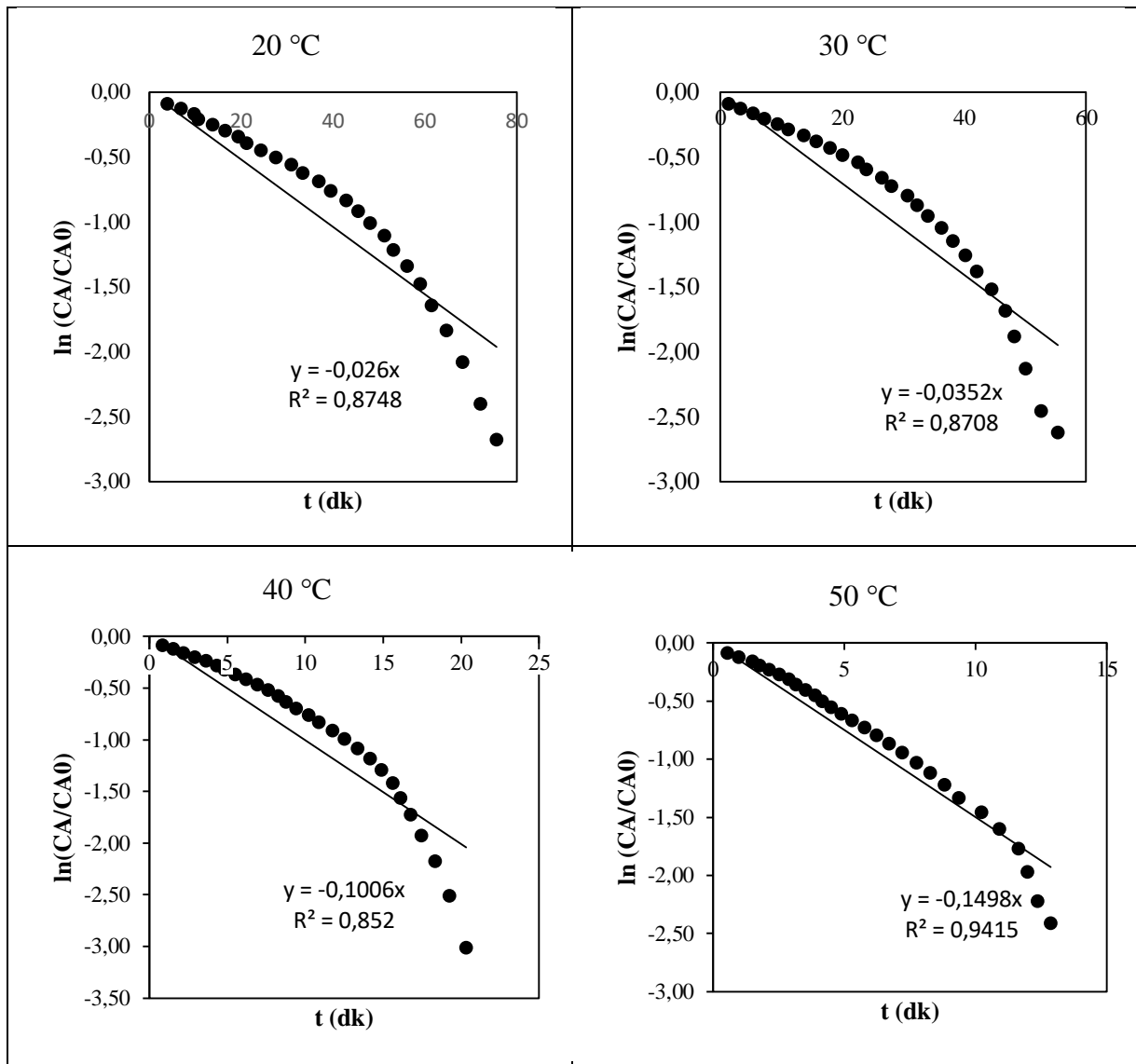
Ek Açıklamalar-A: Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

321

EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklamalar-A: Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

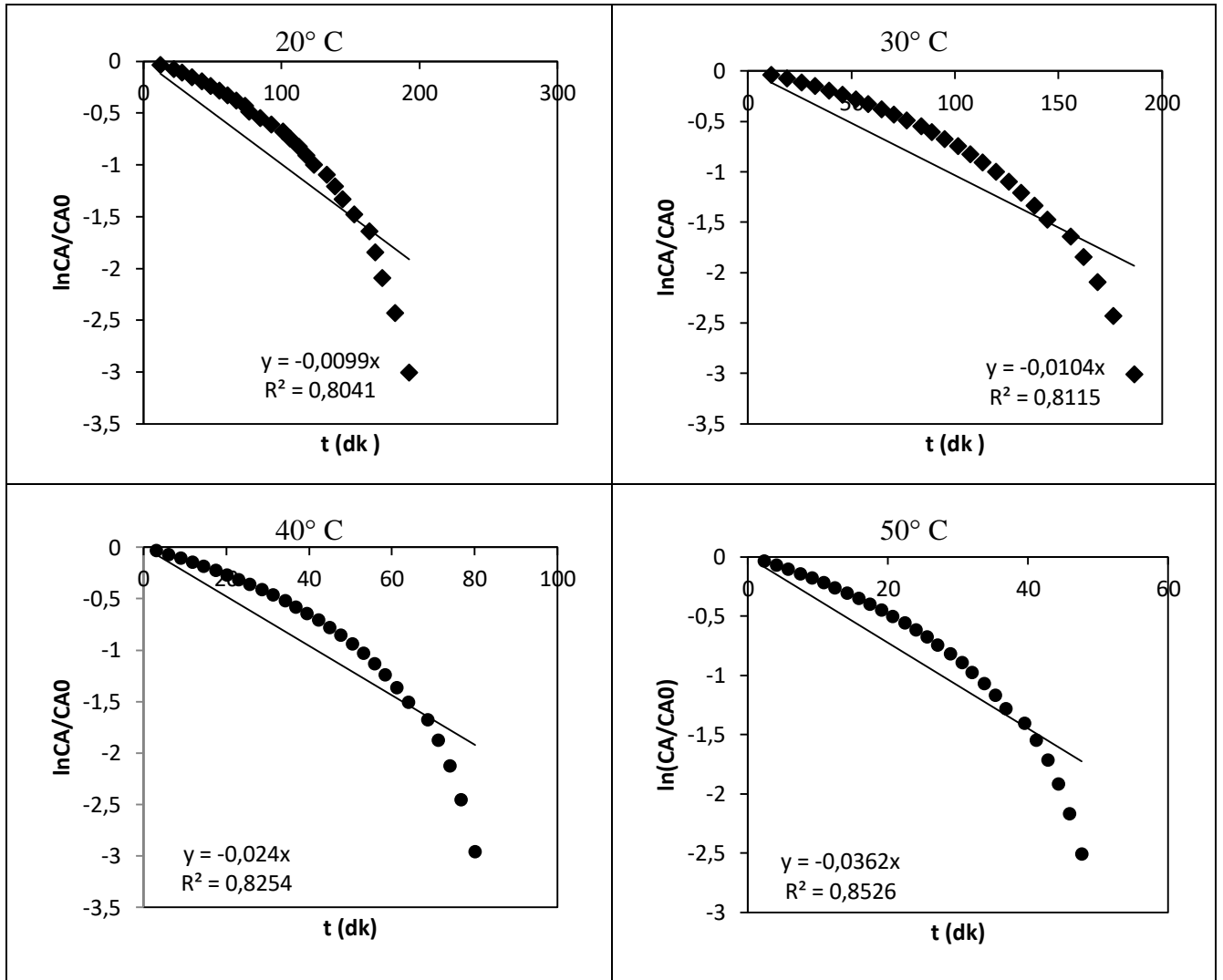
Sentezlenen sepiolit destekli katalizörlerin birinci mertebe kinetik model grafikleri ve kinetik sabitleri Şekil A.1-5 ve Çizelge A.1-5'te verilmektedir.



Şekil A.1 Co-B katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri

Çizelge A.1 Co-B katalizörünün birinci mertebe kinetik sabitleri

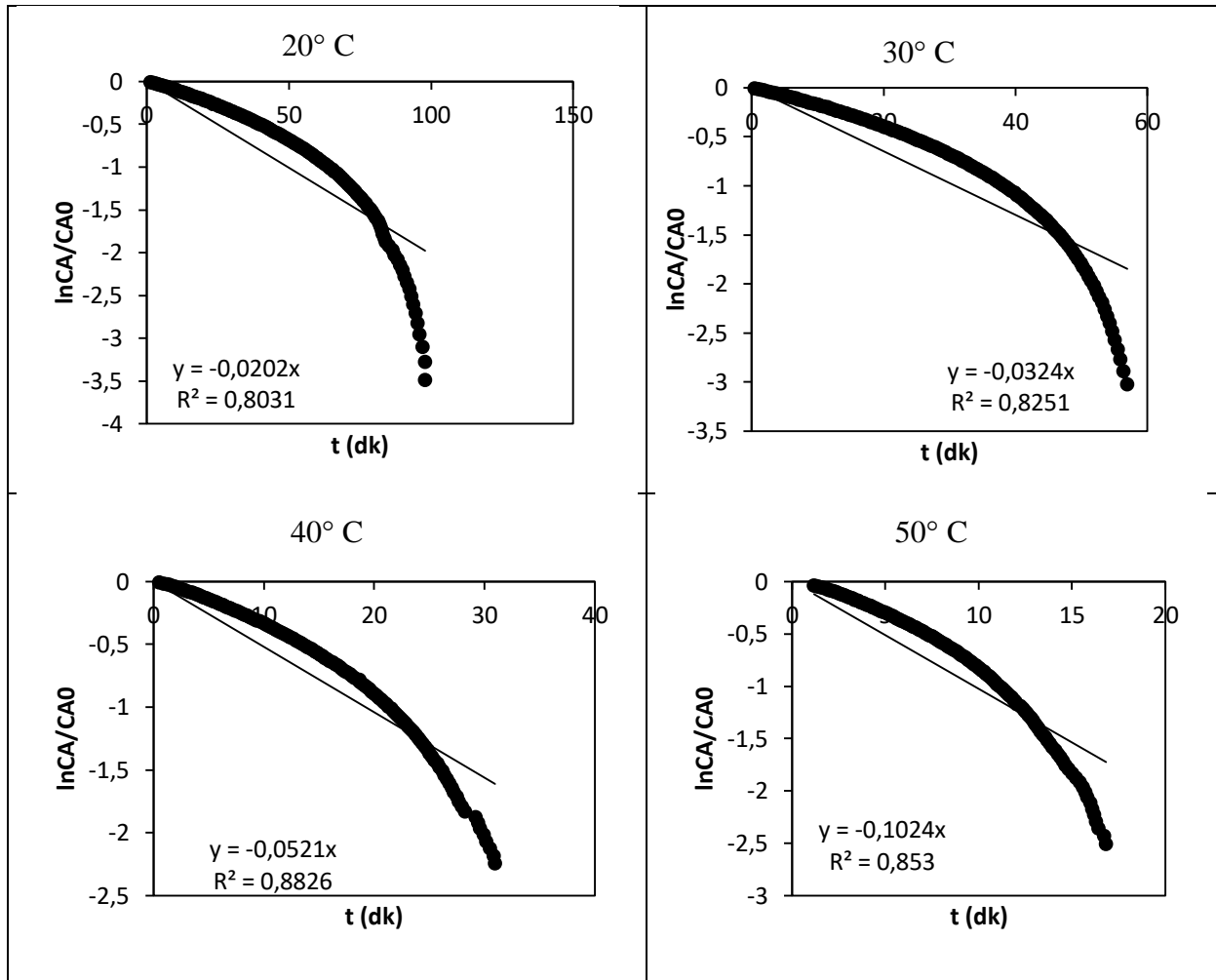
T (°C)	k (1/ dk)	R ²
20	0,026	0,8748
30	0,0352	0,8708
40	0,1006	0,8520
50	0,1498	0,9415



Şekil A.2 %10 Co-B / Sepiolit katalizörü ile hidroliz tepkimesinin birinci mertebe kinetik model grafikleri

Çizelge A.2 % 10 Co-B / Sepiolit katalizörünün birinci mertebe kinetik sabitleri

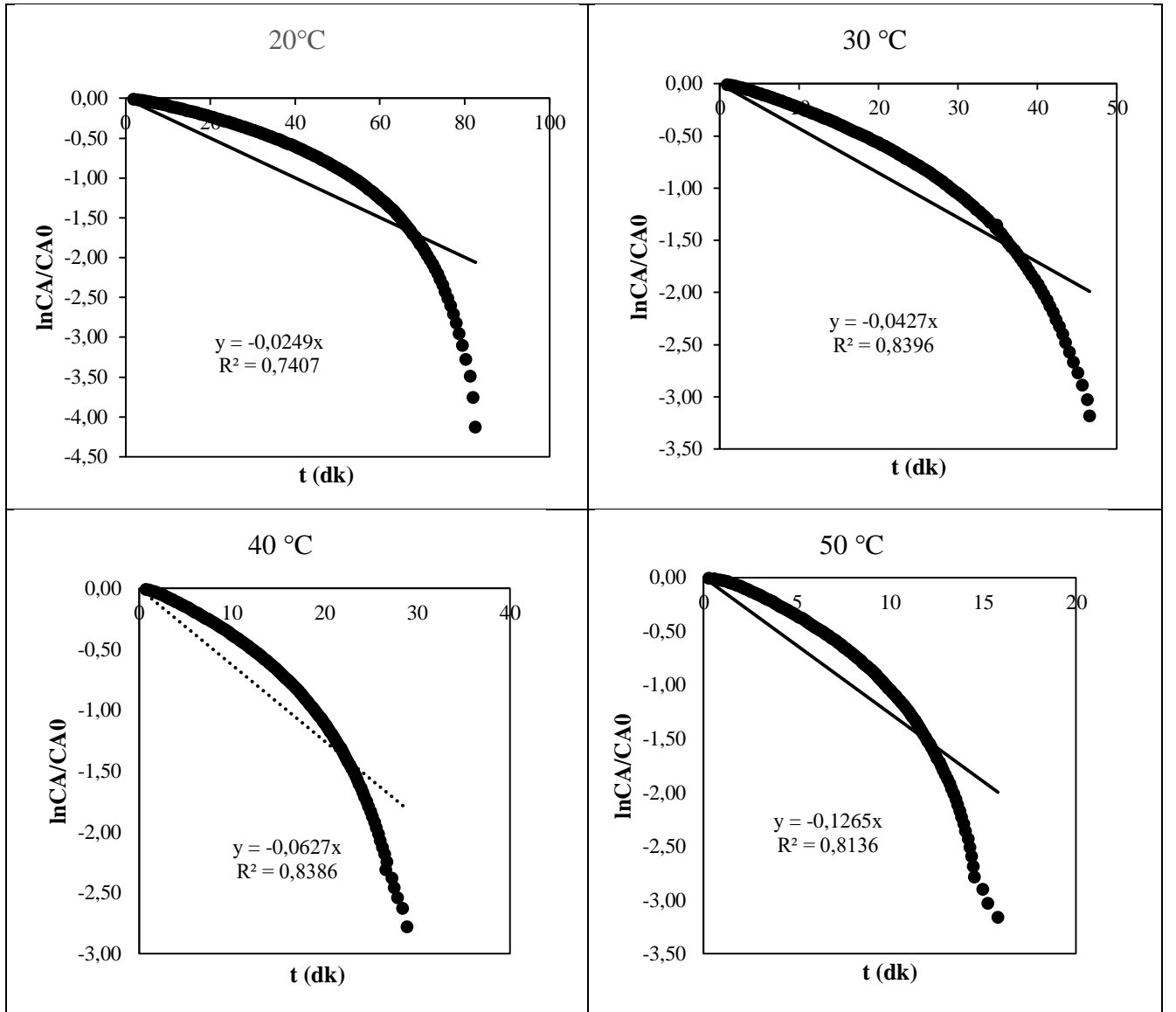
T (°C)	k (1/ dk)	R ²
20	0,0099	0,804
30	0,0104	0,812
40	0,0240	0,8254
50	0,0362	0,8526



Şekil A.3 % 15 Co-B / Sepiolit birinci mertebe kinetik model grafikleri

Çizelge A.3 % 15 Co-B / Sepiolit katalizörünün birinci mertebe kinetik sabitleri

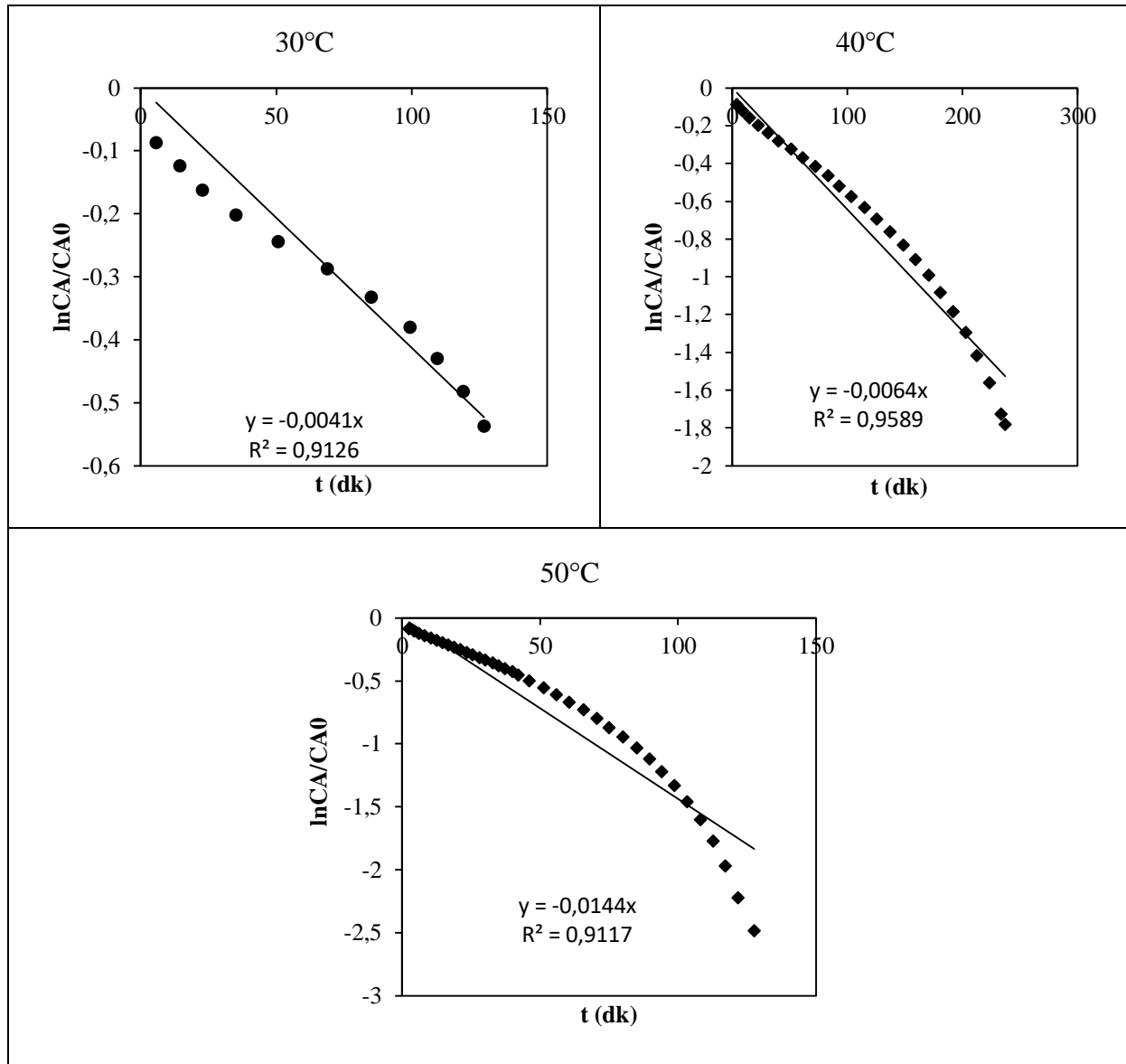
T (°C)	k (1/ dk)	R ²
30	0,0202	0,803
40	0,0324	0,825
50	0,0521	0,882
	0,1024	0,853



Şekil A.4 Kalsine % 15 Co-B / Sepiolit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri

Çizelge A.4 Kalsine %15 Co-B / Sepiolit katalizörünün birinci merteye kinetik sabitleri

T (°C)	k (1/ dk)	R²
20	0,0249	0,741
30	0,0427	0,840
40	0,0627	0,839
50	0,1265	0,814

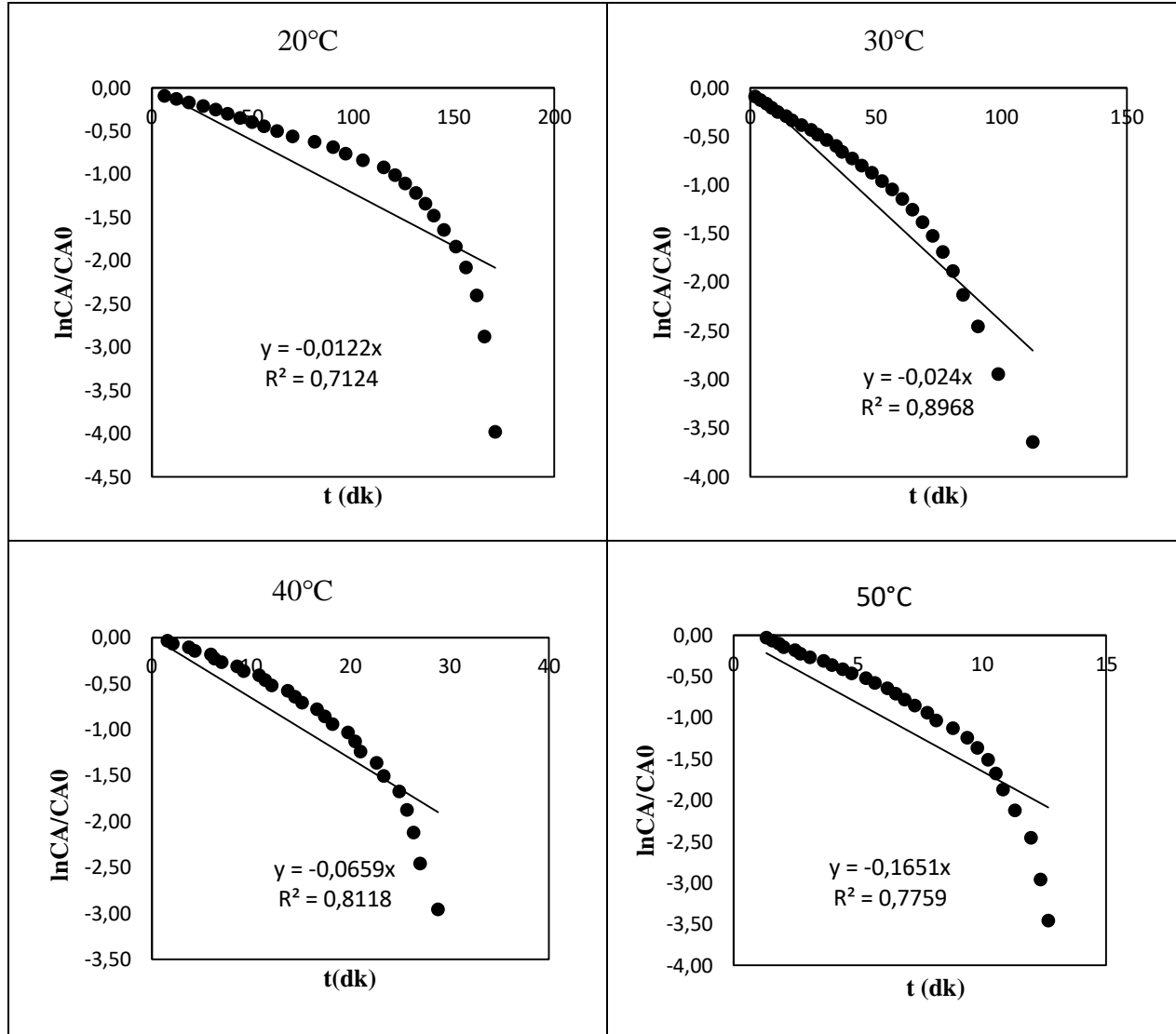


Şekil A.5 %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri

Çizelge A.5 %15 Ni-B / Sepiolit katalizörünün birinci mertebe kinetik sabitleri

T (°C)	k (1/dk)	R ²
30	0,0041	0,913
40	0,0064	0,959
50	0,0144	0,912

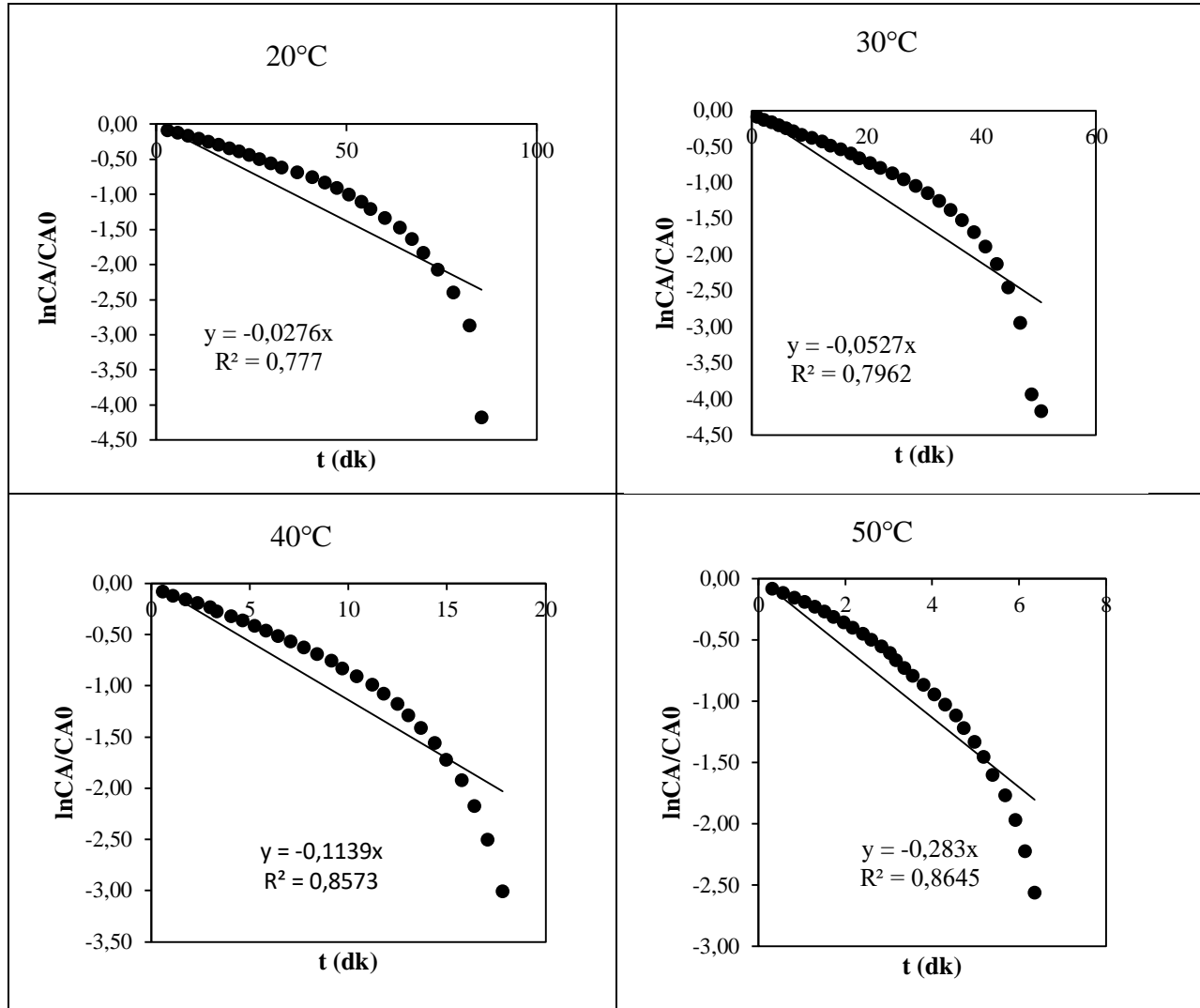
Sentezlenen manyezit destekli katalizörlerin birinci mertebe kinetik model grafikleri ve kinetik sabitleri Şekil A.6-10 ve Çizelge A.6-10'da verilmektedir.



Şekil A.6 % 10 Co-B / Manyezit birinci mertebe kinetik model grafikleri

Çizelge A.6 % 10 Co-B / Manyezit katalizörünün birinci mertebe kinetik sabitleri

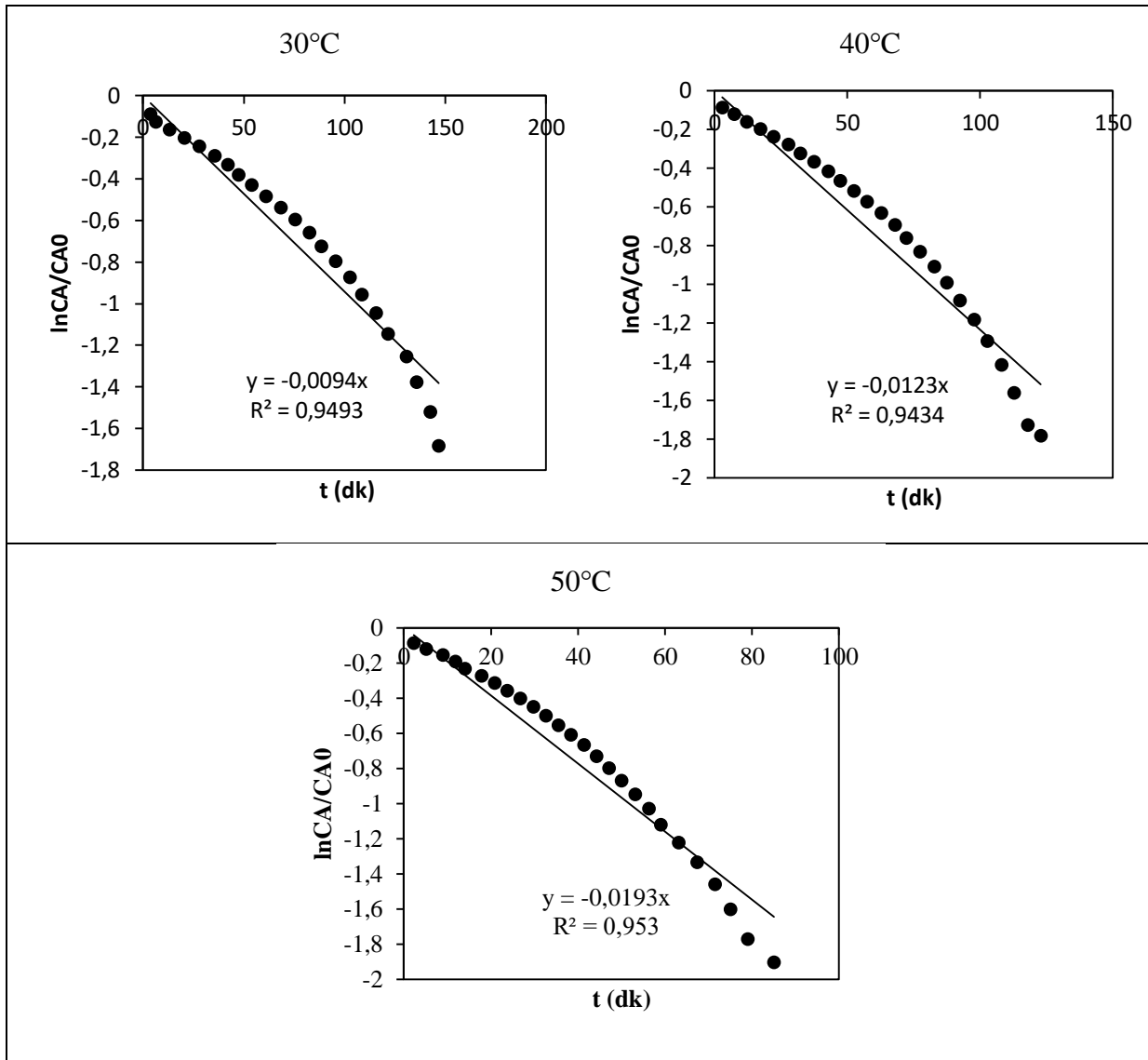
T (°C)	k (1/ dk)	R ²
20	0,0122	0,712
30	0,0240	0,897
40	0,0659	0,812
50	0,1651	0,776



Şekil A.7 %15 Co-B / Manyezit birinci mertebe kinetik model grafikleri

Çizelge A.7 %15 Co-B / Manyezit katalizörünün birinci mertebe kinetik sabitleri

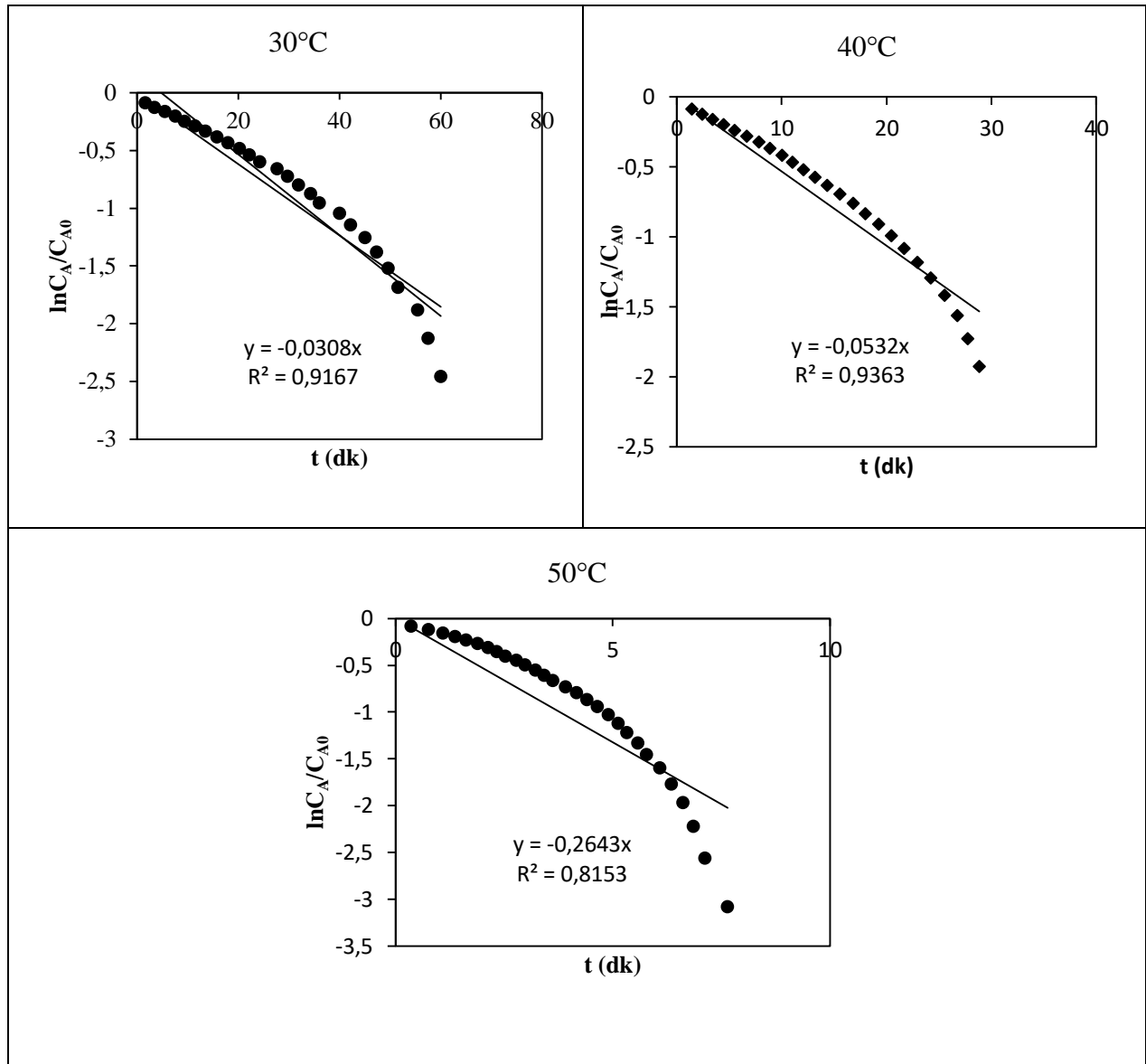
T (°C)	k (1/dk)	R ²
20	0,0276	0,777
30	0,0527	0,796
40	0,1139	0,857
50	0,2830	0,865



Şekil A.8 % 15 Ni-B / Manyezit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri

Çizelge A.8 % 15 Ni-B / Manyezit katalizörünün birinci mertebe kinetik sabitleri

T (°C)	k (1/dk)	R ²
30	0,0094	0,949
40	0,0123	0,943
50	0,0193	0,953

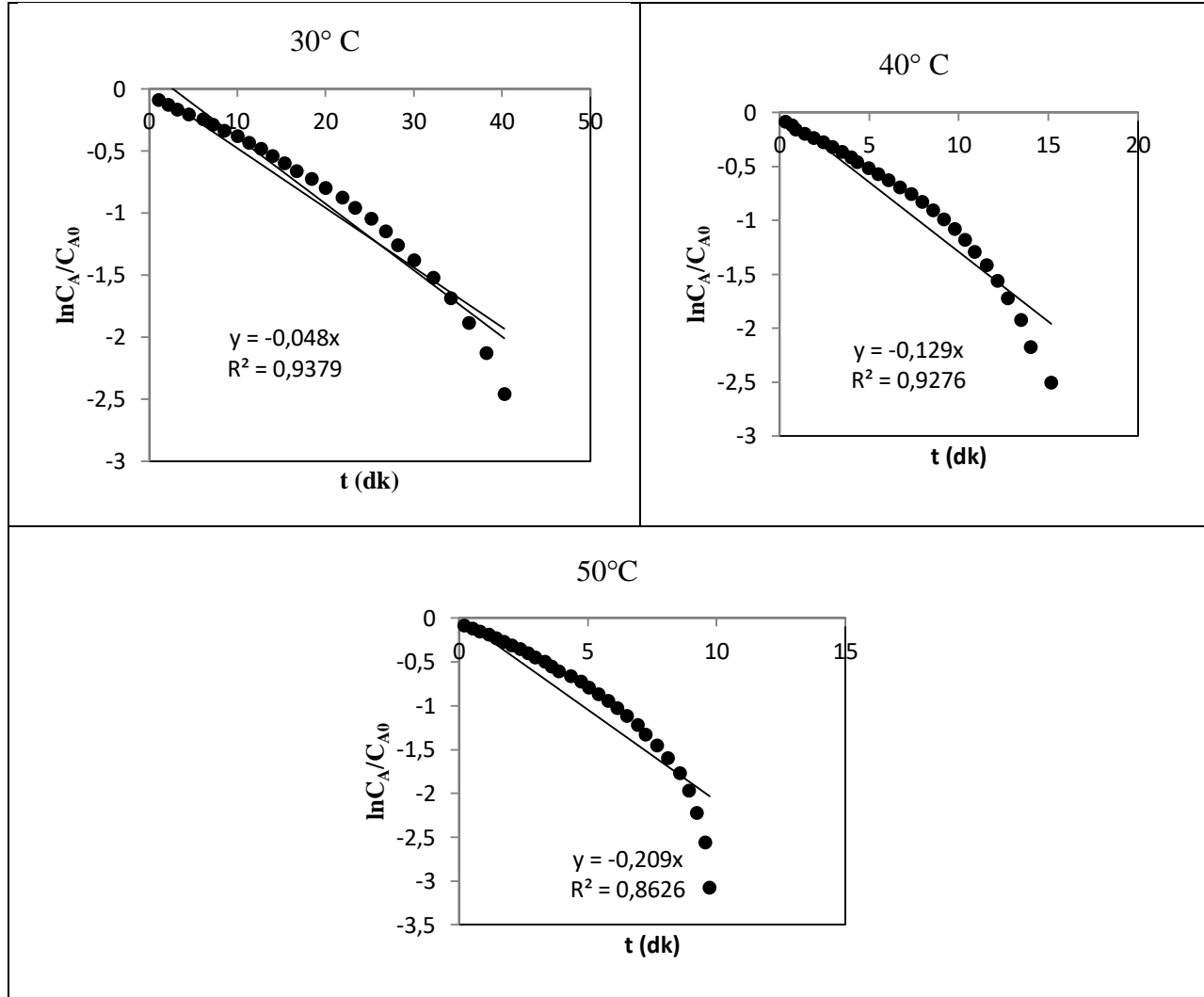


Şekil A.9 %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün birinci mertbe kinetik model grafikleri

Çizelge A.9 %15 5Co-1Ni-B / Manyezit katalizörünün birinci mertbe kinetik sabitleri

T (°C)	k (1/dk)	R²
30	0,0308	0,917
40	0,0532	0,936
50	0,2643	0,815

Sentezlenen γ -Al₂O₃ destekli katalizörlerin birinci mertebe kinetik model grafikleri ve kinetik sabitleri Şekil A.10 ve Çizelge A.10'da verilmektedir.

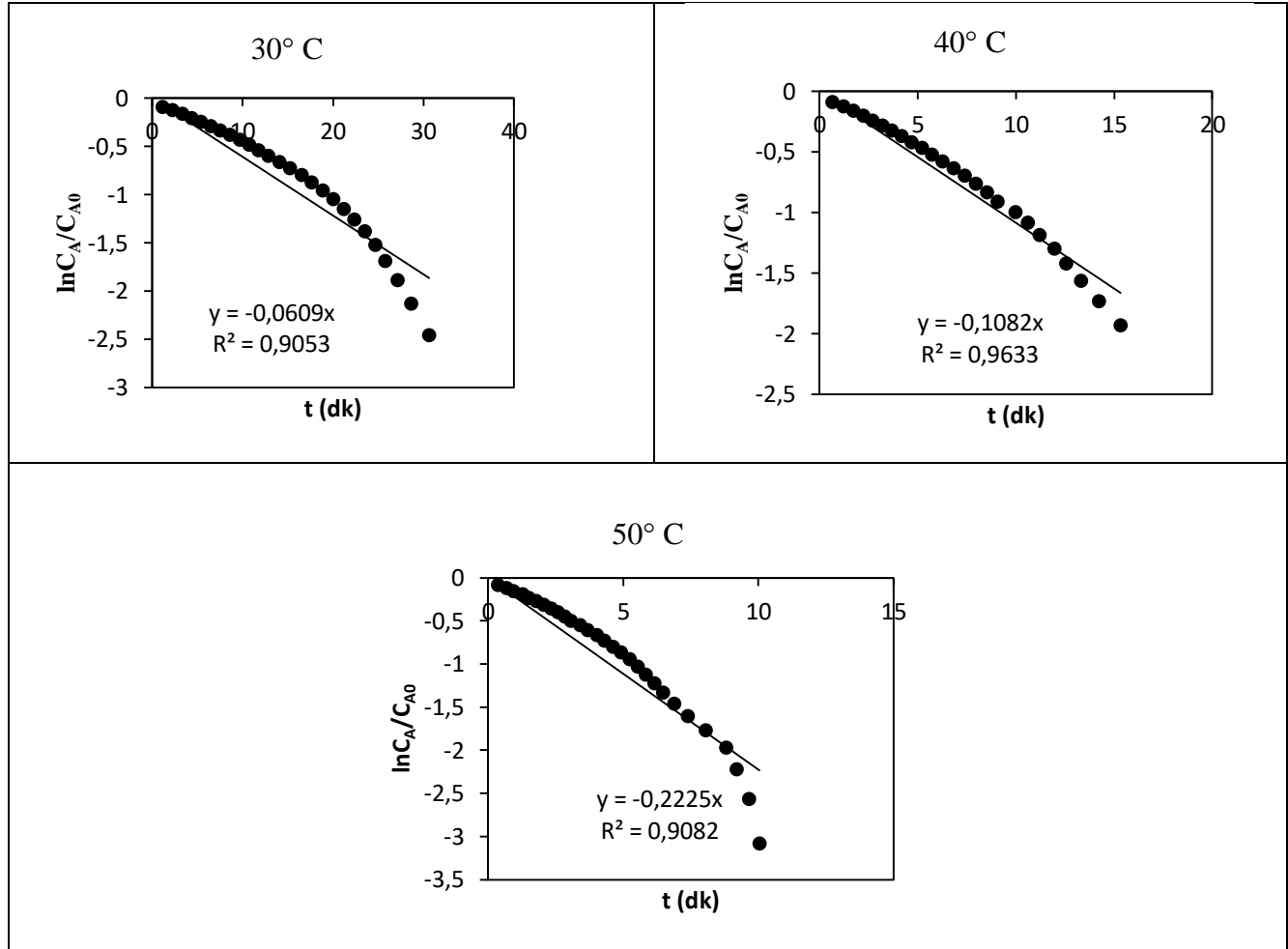


Şekil A.10 % 15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri

Çizelge A.10 % 15 Co-B / γ -Al₂O₃ katalizörünün birinci mertebe kinetik sabitleri

T (°C)	k (1/dk)	R ²
30	0,0480	0,938
40	0,1290	0,928
50	0,2090	0,863

Sentezlenen Diaion CRB02 destekli katalizörlerin birinci mertebe kinetik model grafikleri ve kinetik sabitleri Şekil A.11 ve Çizelge A.11’de verilmektedir.



Şekil A.11 % 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafikleri

Çizelge A.11 % 15 Co-B / Diaion CRB02 katalizörünün birinci mertebe kinetik sabitleri

T (°C)	k (1/ dk)	R ²
30	0,0609	0,905
40	0,1082	0,963
50	0,2225	0,908

ÖZGEÇMİŞ

Seda Hoşgün, 1985 yılında Safranbolu’da doğmuştur. 2009 yılında Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği’nden lisans derecesi ile, 2013 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği’nden yüksek lisans derecesi ile mezun olmuştur. 2013’te Eskişehir Osmangazi Üniversitesi-Kimya Mühendisliği’nde doktora eğitimine başlamıştır. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisidir.