



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

FARKLI TEPKİME ORTAMLARININ

BORHİDRÜR BİLEŞİKLERİNİN ALKOLİZİ ÜZERİNE ETKİSİ

Yüksek Lisans Tezi

Gamze GÖKÇEOĞLU

Çorum - 2022



**FARKLI TEPKİME ORTAMLARININ
BORHİDRÜR BİLEŞİKLERİNİN ALKOLİZİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Gamze GÖKÇEOĞLU

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM

Çorum 2022

Gamze GÖKÇEOĞLU tarafından hazırlanan “Farklı Tepkime Ortamlarının Borhidrür Bileşiklerinin Alkolizi Üzerine Etkisi” adlı tez çalışması .../.../... tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Enerji Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Muzaffer BALBAŞI

Doç.Dr. Erol ALVER

Doç.Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun tarih ve sayılı kararı ile Gamze GÖKÇEOĞLU’nun Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onaylanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Gamze GÖKÇEOĞLU



FARKLI TEPKİME ORTAMLARININ BORHİDRÜR BİLEŞİKLERİNİN ALKOLİZİ ÜZERİNE ETKİSİ

Gamze GÖKÇEOĞLU

ORCID: 0000-0003-0276-7021

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Ocak, 2022

ÖZET

Yapılan bu tez çalışmasında Al_2O_3 , TiO_2 ve aktif karbon (AC) destekleri üzerine; tek, çift, üç ve dört aktif metal impregnasyon yöntemi ile tutturulmuştur. Katalizörün aktif yapısının oluşturulması için $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $FeCl_3$ gibi geçiş metallerinin tuzları kullanılmıştır. Üretilen bu katalizörler varlığında sodyum borhidrürün alkoliz işlemi ile parçalanması ve hidrojen üretimi sağlanmıştır. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden sodyum borhidrür ($NaBH_4$) küt.%10,8 hidrojen içeriğiyle önemli bir depolama alternatifidir. 23°C sıcaklıkta üretilen hidrojen hacimleri ters büret yöntemi ile ölçülmüş, zamana göre miktarları kaydedilmiştir. Alkoliz işleminde İzopropil alkol (İPA) ve Propilen Glikol (PG) kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi sonuçlar propilen glikol ile yapılan deneylerde gözlemlenmiştir. En iyi hidrojen üretim yeteneğine sahip katalizörün 4545 mL $H_2/g_{kat} \cdot min$ hız ile $Mn_{0,85}Co_{0,08}Cu_{0,07}/TiO_2$ olduğu tespit edilmiştir. Ulaşılan hidrojen üretim hızını daha fazla arttırmak için $NaBH_4$ ile birlikte amonyum boran kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda ulaşılan hidrojen üretim hızları diğer metaller ile kıyaslandığında daha hızlı sonuç vermiştir. En hızlı hidrojen üretim hızı (HÜH) ise 7500 mL $H_2/g_{kat} \cdot min$ hız ile $Mn_{0,85}Co_{0,08}Ni_{0,7}/AC$ katalizörüdür. Katalizörler taze ve denenmiş olarak iki gruba ayrılmış ve karakterizasyonları TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri ile yapılmıştır. SEM analizlerinde yüzeydeki kanalların alkoliz işlemi sırasındaki gaz-sıvı hareketliliği sebebi ile daha geniş hale geldiği, TEM analizlerinde ise katalizör parçacıklarının homojen ve nano boyutta bir dağılıma sahip oldukları anlaşılmıştır. Toplanan kinetik veriler ile reaksiyon derecesi ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda tepkimelerin sıfırıncı mertebeden ve $Mn_{0,85}Co_{0,08}Cu_{0,07}/TiO_2$

katalizörünün aktivasyon enerjisi 44 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Yapılan tekrar testlerinde aktivite ve dönüşüm oranının tekrar kullanım ile azaldığı gözlenmiştir.

Anahtar Kavramlar: Hidrojen, Destekli katalizör, NaBH₄, Alkoliz

Bilim Kodu: 928



EFFECTS OF VARIOUS REACTION CONDITIONS ON THE ALCOHOLYSIS OF BOROHYDRIDE COMPOUNDS

Gamze GÖKÇEOĞLU

ORCID: 0000-0003-0276-7021

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

January 2022

ABSTRACT

In this thesis study, on Al_2O_3 , TiO_2 and activated carbon (AC) supports; single, double, triple and four active metal impregnation methods. Salts of transition metals such as $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and FeCl_3 were used to form the active structures of the catalyst. In the presence of these produced catalysts, the decomposition of sodium borohydride by alcoholysis and hydrogen production was achieved. Sodium borohydride (NaBH_4), one of the chemical hydrogen storage materials, is an important storage alternative with a hydrogen content of 10.8% by mass. Hydrogen volumes produced at 23°C were measured by the reverse burette method, and their amounts were recorded over time. Isopropyl alcohol (IPA) and Propylene Glycol (PG) were used in the alcoholization process. As a result of the studies, the best results were observed in the experiments with propylene glycol. It was determined that the catalyst with the best hydrogen production capability was $\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$ with a velocity of $4545 \text{ mL H}_2/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$. In order to further increase the hydrogen production rate, ammonium borane was introduced in NaBH_4 solution. The hydrogen production rates gave faster results when compared to only NaBH_4 containing studies. Ammonium borane and sodium borohydride mixture results in $7500 \text{ mL H}_2/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$ rate (HPS) with $\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Ni}_{0,07}/\text{AC}$ catalyst. Catalysts were divided into two groups as fresh and tested, and their characterizations were made by TEM (Transmission Electron Microscopy) and SEM (Scanning Electron Microscopy) analyzes. In SEM analyzes, it was understood that the channels on the surface became wider due to the gas-liquid mobility during the alcoholysis process, while in the TEM analyzes, the catalyst particles had a homogeneous and nano-sized distribution. The reaction degree and activation energy were calculated with the collected kinetic data. As a result of the calculation, it was found that the reaction was zeroth order and the activation energy of the

$\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$ catalyst was 44 kJ/mol. In the retests, it was observed that the activity and conversion rate decreased with reuse.

Key Terms: Hydrogen, Supported Catalyst, NaBH_4 , Alcoholysis

Science Code: 928



TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimimde eğitim hayatıma katkıları ve desteklerinden ötürü tez danışmanım Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Anlayışı ve yol göstericiliği ile yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Öğr. Gör. Furkan AKBULUT 'a ve tüm öğretim yaşantım boyunca her zaman yanımda olan, vazgeçtiğim anlarda yeniden başlama cesareti veren sevgili aileme sonsuz minnetimi ve sevgimi sunuyorum.

Gamze GÖKÇEOĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
TABLolar DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
RESİMLER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

ENERJİ

1.1. Enerjinin Tarihsel Gelişimi	3
1.2. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu	3
1.3. Yenilenemez Enerji Kaynakları	5
1.3.1. Kömür	6
1.3.2. Petrol.....	7
1.3.3. Doğalgaz	8
1.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	9
1.4.1. Güneş Enerjisi.....	9
1.4.2. Rüzgâr Enerjisi.....	10
1.4.3. Biyokütle Enerjisi	11
1.5. Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen	13
1.5.1. Hidrojenin Tarihçesi	13
1.5.2. Hidrojenin Özellikleri ve Depolanması	14
1.5.3. Hidrojen Elde Etme Yöntemleri	15
1.5.4. Hidrojen Yakıt Hücreleri.....	16

2. BÖLÜM

KATALİZÖR

2.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	18
2.2. Katalizör Seçimi ile İlgili Kriterler	19
2.3. Destekli Katalizörler	20
2.4. Katalizörlerin Hazırlanması.....	20
2.4.1. Emdirme Yöntemi	21
2.4.2. Çöktürme Yöntemi.....	21
2.4.3. Diğer Yöntemler	22
2.5. Sodyum Borhidrürden Hidrojen Eldesi ve Kullanım Alanları.....	23
2.6. NaBH ₄ 'ün Alkoliz Reaksiyonu İle İlgili Çalışmalar	24

3. BÖLÜM

MATERYAL METOD

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Araç Gereçler	30
3.2. Deney Düzenegi ve Katalizörlerin Hazırlanışı.....	30
3.3. Alkoliz Testleri	35
3.4. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları.....	37

4. BÖLÜM

BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Tek Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı.....	36
4.1.1. İPA Çözücüsü İle Yapılan Alkoliz Çalışmaları.....	36
4.1.2. PG Çözücüsü İle Yapılan Alkoliz Çalışmaları	39
4.2. Çift Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı.....	41
4.2.1. İzopropil Alkol Çözücüsü İle Yapılan Alkoliz Çalışmaları	41
4.2.2. PG Çözücüsü İle Yapılan Alkoliz Çalışmaları	44
4.3. Üç Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı.....	46
4.3.1. İzopropil Alkol Çözücüsü İle Yapılan Alkoliz Çalışmaları	47

4.3.2. Propilen Glikol Çözücüsü İle Yapılan Alkoliz Çalışmaları.....	49
4.4. Dört Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı	51
4.4.1. İPA Çözücüsü İle Yapılan Alkoliz Çalışmaları.....	51
4.4.2. PG Çözücüsü İle Yapılan Alkoliz Çalışmaları	54
4.5. NaBH ₄ ve NH ₃ BH ₃ Kullanımı	56

5.BÖLÜM

KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

5.1. SEM Çalışmaları.....	58
5.1.1. ¹¹⁶ (Mn ₈₅ Co ₈ Ni ₇ / AC) Sonuçları	58
5.1.2. ⁹¹ (Mn ₈₅ Co ₁₅ / Al ₂ O ₃) Sonuçları.....	59
5.2. TEM Çalışmaları	60
5.2.1. ⁹¹ (Mn ₈₅ Co ₁₅ / Al ₂ O ₃) Sonuçları.....	60
5.3.Kinetik Çalışmalar.....	65
5.3.1. Aktivasyon Enerjisi.....	62
5.3.2. Kinetik Deneyle Sonucu Aktivasyon Enerjisinin Bulunması	62
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKÇA.....	68
EKLER.....	73
EK-1. Katalizör Hazırlama İçin Kimyasal Hesaplama Örneği.....	74
EK-2. Kinetik Verilerin Hesaplanması.....	77
EK-3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	79

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 3.1. Kullanılan kimyasalların özellikleri	30
Tablo 3.2. Üretilen Destekli Katalizörler	31
Tablo 4.1. İPA ile yapılan tek metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızları.....	38
Tablo 4.2. Propilen glikol ile yapılan tek metalli hidrojen üretim hızları	41
Tablo 4.3. İPA ile yapılan çift metalli hidrojen üretim hızları	43
Tablo 4.4. PG ile yapılan ikili metalli hidrojen üretim hızları	46
Tablo 4.5. İPA ile yapılan üç metalli hidrojen üretim hızları.....	49
Tablo 4.6. PG ile yapılan üç metalli hidrojen üretim hızları.....	51
Tablo 4.7. İPA ile yapılan dört metalli hidrojen üretim hızları.....	54
Tablo 4.8. PG ile yapılan dört metalli hidrojen üretim hızları	56
Tablo 4.9. NaBH ₄ ve NH ₃ BH ₃ ile ulaşılan hidrojen üretim hızları.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. 2018 Yılı dünya birincil enerji arzında kaynakların payı.....	5
Şekil 1.2. 2016'da kömür üretimi ve üretimde payı bulunan ülkeler.....	7
Şekil 2.1. H ₂ O'nun katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyonu ve bu reaksiyonların aktifleşme enerji grafiği.....	18
Şekil 2. 2. Katalizörlerin sınıflandırılması	19
Şekil 4.1. ¹ (Co)- ⁷ (Mn)- ⁹ (Fe) \ Al ₂ O ₃ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL İPA).....	37
Şekil 4.2. ³ (Co)- ¹³ (Mn)- ¹⁵ (Fe) \ TiO ₂ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL İPA).....	37
Şekil 4.3. ⁶ (Co)- ¹⁰ (Mn)- ¹² (Fe) \ AC Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL izopropil alkolü).....	38
Şekil 4.4. ⁴⁸ (Co)- ⁵⁰ (Mn)- ⁴⁶ (Fe) \ Al ₂ O ₃ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL PG).....	39
Şekil 4.5. ⁵² (Co), ⁵⁵ (Mn), ⁵¹ (Fe) / TiO ₂ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL PG).....	40
Şekil 4.6. ⁵⁸ (Co), ⁶⁰ (Mn), ⁵⁶ (Fe) \ AC Katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL PG).....	40
Şekil 4.7. ²² (Fe _{0,85} Co _{0,15}), ³¹ (Co _{0,85} Fe _{0,15}), ³³ (Co _{0,85} Cu _{0,15}) / Al ₂ O ₃ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL İPA).....	42
Şekil 4.8. ¹⁸ (Fe _{0,85} Co _{0,15}), ²⁸ (Co _{0,85} Fe _{0,15}), ³⁰ (Co _{0,85} Cu _{0,15}) / TiO ₂ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL İPA).....	42
Şekil 4.9. ¹⁹ (Fe _{0,85} Co _{0,15}), ²⁶ (Co _{0,85} Mn _{0,15}), ²⁷ (Co _{0,85} Cu _{0,15}) / AC katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL İPA).....	43
Şekil 4.10. ⁶¹ (Fe _{0,85} Co _{0,15}), ⁷² (Co _{0,85} Mn _{0,15}), ⁹¹ (Mn _{0,85} Co _{0,15}) / Al ₂ O ₃ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL PG).....	44
Şekil 4.11. ⁶⁴ (Fe _{0,85} Co _{0,15}), ⁷⁵ (Co _{0,85} Mn _{0,15}), ⁹⁴ (Mn _{0,85} Co _{0,15}) / TiO ₂ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL PG)	45

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. $^{67}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15}), ^{78}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}), ^{97}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}) / \text{AC}$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL PG).....	45
Şekil 4.13. $^{37}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}), ^{36}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL İPA).....	47
Şekil 4.14. $^{39}(\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,07}), ^{38}(\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}) / \text{TiO}_2$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL İPA).....	48
Şekil 4.15. $^{34}(\text{Fe}_{0,85}\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,7}), ^{35}(\text{Fe}_{0,85}\text{Cu}_{0,8}\text{Co}_{0,7}), ^{40}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}) / \text{AC}$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL İPA).....	48
Şekil 4.16. $^{80}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}), ^{100}(\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,07}), ^{108}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Ni}_{0,07}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL propilen alkolü).....	49 glikol
Şekil 4.17. $^{103}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}), ^{85}(\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,07}), ^{112}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Ni}_{0,07}) / \text{TiO}_2$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL PG).....	50
Şekil 4.18. $^{82}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}), ^{83}(\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,07}), ^{116}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Ni}_{0,07}) / \text{AC}$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL PG).....	50
Şekil 4. 19. $^{43}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL İPA).....	52
Şekil 4.20. $^{44}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}) / \text{TiO}_2$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL İPA).....	53
Şekil 4.21. $^{42}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}), ^{45}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}) / \text{AC}$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL İPA).....	53
Şekil 4.22. $^{87}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}), ^{104}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}), ^{118}(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL PG).....	54
Şekil 4.23. $^{105}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}), ^{88}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}), ^{119}(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}) / \text{TiO}_2$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL PG).....	55
Şekil 4.24. $^{90}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}), ^{89}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}), ^{120}(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}) / \text{AC}$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL PG).....	55
Şekil	Sayfa

Şekil 4.25. $^{127}(\text{Mn}_{0,85} \text{Co}_{0,8} \text{Ni}_{0,7} / \text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{128}(\text{Mn}_{0,85} \text{Co}_{0,8} \text{Cu}_{0,7} / \text{TiO}_2)$, $^{129}(\text{Mn}_{0,85} \text{Co}_{0,8} \text{Ni}_{0,7} / \text{AC})$ NaBH ₄ ve NH ₃ BH ₃ katalizörlerinin -karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 5 mL propilen glikol alkolü).....	56
Şekil 5.1. Taze $^{91}(\text{Mn}_{85}\text{Co}_{15} / \text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörün histogram grafiği.....	61
Şekil 5.2. Taze $^{116}(\text{Mn}_{85}\text{Co}_8\text{Ni}_7 / \text{AC})$ katalizörün histogram grafiği.....	62
Şekil 6.1. Farklı sıcaklıklarda NaBH ₄ 'ün $\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü ile alkolizi (5 mL, 0,526 M NBH ₄ , 50 mg katalizör).....	63
Şekil 6.2. $\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörünün Arrhenius grafiği.....	63
Şekil 6.3. $^{91}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100-25-50-150 mg NaBH ₄ , İPA).....	64
Şekil 6.4 . $^{64}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15}) / \text{TiO}_2$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, +100 mg NaBH ₄ , İPA).....	65

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Denenmiş (a) ve Taze (b) $^{116}(\text{Mn}_{85}\text{Co}_8\text{Ni}_7 / \text{AC})$ katalizörün SEM fotoğrafları.....	59
Resim 5.2. Denenmiş (a) ve Taze (b) $^{91}(\text{Mn}_{85}\text{Co}_{15} / \text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörün SEM fotoğrafları.....	59
Resim 5.3. Taze $^{91}(\text{Mn}_{85}\text{Co}_{15} / \text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörün TEM Fotografi.....	60
Resim 5.4. Taze $^{116}(\text{Mn}_{85}\text{Co}_8\text{Ni}_7 / \text{AC})$ katalizörün TEM fotoğrafı	61



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å	Angstrom
C _p	Özgül ısı, kJ / mol.K
ΔG°	Gibbs Serbest Enerjisi, kJ / mol.K
GW	Gigawatts
M	Molar
MW	Megawatt
TW	Terawatt
μS	Microsiemens
θ	Yansıma Açısı

Kısaltmalar

BET	Yüzey Alanı Ölçümü
EDAX	Enerji Dağıtıcı Spektroskopi
HÜH	Hidrojen Üretim Hızı (mL H ₂ / g.kat.min)
İPA	İzopropil Alkol
PG	Propilen Glikol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işınları Difraktometresi

GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ve gelişmekte olan teknolojiyle birlikte enerjiye olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Dünya nüfusundaki bu artışın giderek devam etmesi, 2030 yılında 8,6 milyara, 2050'de 9,8 milyara ve 2100 yılında ise 11,2 milyara ulaşması beklenmektedir. Küresel enerji tüketiminin 2017 yılına göre 2040 yılına kadar %28 artacağı tahmin edilmektedir. Küresel enerji tüketimindeki bu artışın ekonomideki yükselişle de paralel şekilde olacağı düşünülmektedir. Enerji talebindeki klasik eğilim kolay bir şekilde temin edilip kullanılabilen hidrokarbon (fosil yakıt) enerji kaynaklarına bağlıdır. Ancak bu fosil yakıtların bazı aşılamayan problemleri bulunmaktadır. Bu fosil kökenli yakıt kaynaklarının sınırlı olması, kullanımını sonucunda çevreye ve insan sağlığına verdiği zararlar başlıca problemleri oluşturmaktadır. (Witoon ve ark., 2021). Sanayi devriminden bu yana temel enerji kaynağımız olarak fosil yakıtların kullanılma şekli, küresel ısınmanın ana nedeni olan atmosferimizde CO₂ ve diğer sera gazları seviyelerinde büyük bir artışa neden olmaktadır. Dolayısıyla, alternatif, temiz, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kullanılarak enerji arzının karbondan arındırılması gelecekteki enerji sürdürülebilirliği ve küresel güvenlik için gereklidir (Radcliffe, 2018; Alanne ve Cao, 2019; Dawood ve ark., 2020). Yenilenemeyen enerji kaynaklarının çözilemeyen bir diğer problemi ise dünya genelinde sınırlı oluşu ve her ülkede farklı miktarlarda bulunmasıdır. Ayrıca konvansiyonel kaynakların enerji çevrimleri verimsizdir. Bu problemin üstesinden gelmek için insanlar alternatif enerji kaynaklarına yönelmiştir. Bu alternatif enerji kaynakları içerisinde hidrojen, dalga, jeotermal, güneş, hidroelektrik ve biyokütle gibi daha çevreci enerji kaynakları bulunmaktadır. Alternatif enerji kaynaklarının kullanımının belirlenmesi gerektiğinde ise, istenilen enerji yoğunluğu, süre, verim, ekonomiklik ve amacına uygun kullanım gibi etmenler devreye girmektedir. Hidrojen kaynağının alternatif enerji kaynağı olarak kullanılması sonucunda oluşan son ürünler çevreye çok zarar vermemektedir. Bu yönüyle hidrojen kaynağının çevreci bir enerji kaynağı olduğu görülmektedir. (Özsaçmacı, 2016).

19. yüzyılın ortalarından bu yana küresel enerji sistemleri odundan başlayarak kömür ve nükleer enerjiye, daha sonra petrol ve türevlerine, en sonunda da doğalgaz ve hidrojen gibi enerji kaynaklarına yönelmiştir. Son yıllarda hidrojen kaynaklarına yönelim giderek artmaktadır. Genel olarak bakıldığında küresel enerji kaynakları katı maddelerden sıvılara, sıvılardan da gazlara kayma eğilimindedir. Enerjinin sürdürülebilirliği ve ekonomik büyümelerde göz önüne alındığında, enerji olarak hidrojenin çağımızda önemli bir kaynak olarak kullanılacağı görülmektedir (Bai ve ark., 2006).

Hidrojen doğal yollarla oluşmayıp, birincil enerji kaynakları kullanılarak farklı yöntemler ve hammaddelerle üretilebilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen, diğer yakıtlarla kıyaslandığında pahalı olmasına rağmen teknolojiye meydana gelen ilerlemelerle enerji kullanımında bu sorunların giderileceği düşünülmektedir. Diğer enerji çeşitlerine özellikle de elektrik enerjisine kolay dönüştürülebilir olduğunda hidrojen, çoğu sektörü direk veya dolaylı yoldan

etkilemektedir. Avantajlarının bu kadar çok olması hidrojen yakıtının günümüzde uygulamaya geçme süresini günden güne kısaltmaktadır (Eren, 2017).

Bu çalışmada borhidrürlerin katalitik olarak parçalanması için katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Katalizör hazırlanırken kullanılacak aktif maddeler tek başına, ikili ve çoklu karışımlar halinde harmanlanmıştır. Katalizörlerin hidrojen üretim hızları, kullanım ömürleri, çevresel ve aktivite azaltıcı kimyasallara karşı dirençleri konusunda incelemeler yapılmıştır. Farklı tepkime çözeltileri kullanılarak tepkimenin ilerleyişi ve verimi takip edilmiştir. Ayrıca değişik borhidrür bileşiklerinin tepkime mekanizmasına olan etkileri irdelenmiştir.



1.BÖLÜM

ENERJİ

1.1. Enerjinin Tarihsel Gelişimi

Genel olarak iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanan enerji, geçmişten günümüze insanoğlunun yaşamını sürdürebilmesi için önemli parametrelerden biri olmuştur. Geçmişte ağırlıklı olarak insanlar beden gücünü kullanarak enerji üretimi gerçekleştirmişlerdir. Hayvanları evcilleştirme yöntemleri geliştirilmiş, enerjinin üretilmesi ve kullanılması bu yöntemlerle sağlanmıştır. Daha sonra ateşin bulunmasıyla birlikte enerji farklı bir boyuta geçmiştir. Odun vb. maddelerin yakılarak enerji üretimi gerçekleştirilmiştir. 16. Yüzyılda kömürün icadıyla enerji kullanımı bu yöne doğru kaymıştır. Gelişen teknolojilerle birlikte birçok enerji kaynağı ortaya çıkmış ve insanlar bu enerji kaynaklarına yönelmişlerdir (Özsaçmacı, 2016).

Enerji ülkelerin gelişmişlik düzeyinin bir göstergesi olarak gösterilebilir. Bu gelişmişlik düzeyi özellikle insanların yaşam standartlarını iyi bir şekilde sürdürebilmeleri için önemlidir. Bu nedenle ülkeler arasında enerji yüzünden savaşlar çıkmış, geçmişten günümüze bu süregelmiştir. I. Dünya Savaşının ortaya çıkmasının sebepleri arasında kömür yatakları bakımından zengin bölgelerin ülkeler arasında paylaşılabilmesi yer almaktadır. Benzer şekilde II. Dünya savaşının ortaya çıkması da yine enerji kaynaklarının ülkeler arasında dengesiz dağılımından kaynaklanmaktadır. II. Dünya Savaşından sonra enerji olarak kömürün yerini petrol türevi kaynaklar almaktadır (Karagöz, 2020; Atçı, 2020).

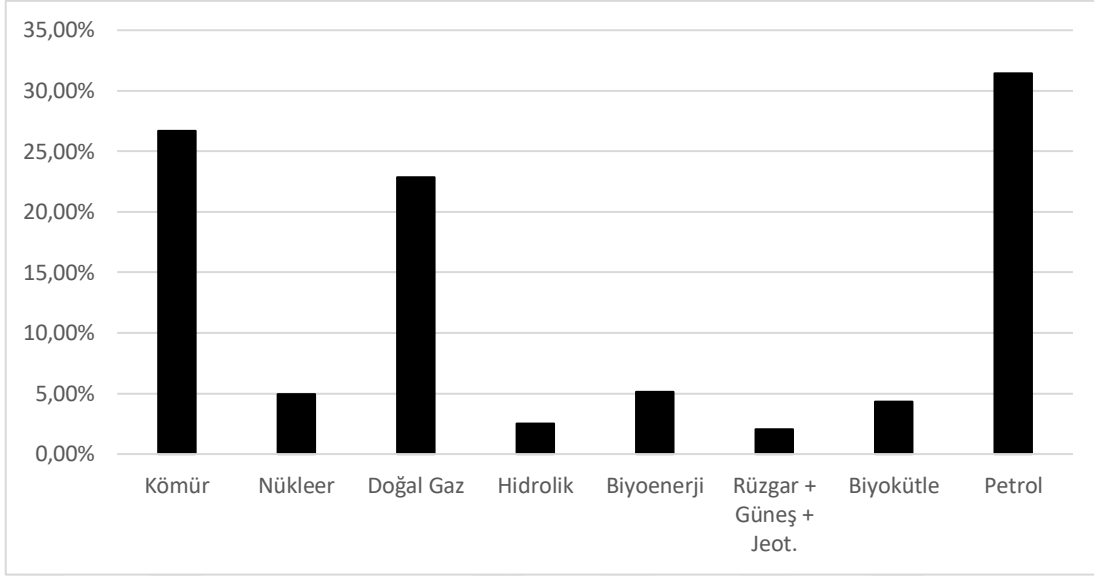
1.2. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu

Küresel ekonomi ve teknolojiye ilerlemeler enerji kaynaklarının yayılımıyla ilişkilendirilebilir. 19. Yüzyılın ortalarında kömürün yoğun olarak kullanılmaya başlanılmasından önce, yani sanayi devriminin ortaya çıkmasından önce, enerji kaynağı olarak ağırlıklı insan emeği ve hayvanların kullanımıyla gerçekleştirildi. Teknolojiye gelişmeler insanları daha yüksek enerji içeriğine sahip hammaddeleri aramaya doğru itti. Bu durum petrolün ve daha sonra da doğal gazın keşfedilmesine yol açtı. 20. Yüzyılın sonunda güneş, rüzgâr, hidroelektrik, biyoyakıt gibi birçok enerji kaynağı keşfedildi. Küresel enerji tüketiminin yıllık istatistiksel incelemesi; fabrikaların, sanayilerin, ulaşım araçlarının kullanılması ve yaygınlaşması için ciddi bir enerji talebi olduğunu göstermektedir. Sözü edilen bu sebeplerden dolayı, yılda ortalama %2,3 oranında enerji talebinin artacağı tahmin edilmektedir (Maduko ve Akuru 2016).

Günümüzde dünya üzerinde enerji üretiminde en çok pay fosil yakıtlara sahiptir. 2015’te tüketilen eşdeğer petrol enerjisinin büyük bir kısmı petrol, kömür ve doğalgaz ile karşılanmıştır. Dünya üzerinde en çok enerji tüketimi gerçekleştiren ülkeler; Çin, ABD, Rusya, Japonya ve Hindistan’dır. Çin’in enerji tüketimi son zamanlarda giderek artış göstermiştir.

Özellikle yıllık enerji tüketim miktarı son 10 yılda 2,4 oranında artış göstermiş ve bu rakam 2016 yılında ABD'nin Çin'in gerisinde kalmasına yol açmıştır. 2011 yılı verilerine göre 2008'den 2035 yılına kadar geçen sürede enerji pazar payının %53 civarında büyüyeceği, bu büyümenin de en çok %85 ile Ekonomik İş birliği ve Kalkınma Teşkilatı (OECD) üyesi olmayan ülkelerin alacağı düşünülmektedir. OECD üyesi olmayan ülkelerde ise artış %18 olarak öngörülmektedir. Yine 2008'den 2035 yılına kadar geçecek zaman diliminde enerjiye olan talebin giderecek artacağı, fakat enerji ihtiyacının petrol yerine daha çok yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanacağı düşünülmektedir. 2008 yılında enerji üretiminde %34 paya sahip olan petrolün 2035 yılında %29'a gerileyeceği, 2008 yılında enerji üretiminde %10 paya sahip olan yenilenebilir enerjinin ise 2035 yılında payının artarak %14'ün üzerine çıkacağı düşünülmektedir (Yılmaz 2018). Dünya üzerinde meydana gelen siyasi ve toplumsal etkiler petrol fiyatlarında dalgalanmalara sebep olmaktadır. Genel olarak petrol fiyatlarının belirlenmesinde arz talep ilişkisi etkili olmaktadır. 2008 yılında meydana gelen finansal kriz sonucunda petrol fiyatlarında %78 oranında bir düşüş meydana gelmiştir. 2011 yılında Arap Baharının oluşturduğu siyasi etki petrol fiyatlarının 2012 yılına kadar artış göstermesine, daha sonra bu etkisinin azalmasıyla birlikte petrol ihraç eden ülkelerin üretimlerini arttırmasıyla tekrar düşüşe geçmiştir. 2014 yılından itibaren bakıldığında petrol fiyatlarında bir düşüş gözlemlenmektedir. Bunun sebepleri arasında Asya Pasifik ülkelerinin özellikle bunların içerisinde Çin ekonomisinin büyüme hızlarının azalması ve petrole alternatif bir enerji kaynağı olarak görülen şeyl gazı ve kömürü gibi ankonvansiyonel enerji kaynaklarının kullanılması petrol fiyatlarının düşüşüne sebep olan etkilerden bir kaçıdır. (Erik ve Koşaroğlu, 2016; Bayraç, 2019).

Genel olarak dünyada kullanılan enerjinin büyük bir kısmı birincil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Şekil ve tablolara atıfların şekil-tablo öncesinde olmasına dikkat et Şekil 1.1'de 2018 yılı dünya birincil enerji arzında kaynakların payı gösterilmiştir. 2018 yılında dünya nüfusunun toplam enerji arzı 14.314 milyon (TEP) ton eşdeğer petroldür. Toplam arzın en büyük payını %31 ile petrol oluşturmaktadır. Petrolden sonra % 27 ile kömür, %23 ile doğalgaz gelmektedir (Yılmaz, 2018).



Şekil 1.1. 2018 Yılı dünya birincil enerji arzında kaynakların payı

2016 yılı sonu verileri incelendiğinde dünya üzerindeki enerji kullanım miktarı 13.147 Milyar TEP olarak hesaplanmıştır. Türkiye 126,9 Milyon TEP miktarı ile dünya üzerindeki enerji kullanım miktarının yaklaşık %1'lik kısmını kullanmaktadır. 2016 yılı itibari ile yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı artış gösterse de %85,5 oranında fosil kaynaklı yakıtlar (doğalgaz, petrol ve kömür) kullanılmaktadır (Koç ve ark., 2018).

Türkiye'de enerji üretiminde ana enerji kaynakları taş kömürü, linyit, asfaltit, petrol, doğalgaz, hidroelektrik enerji ve jeotermal enerjidir. Türkiye petrol ve doğalgaz rezervleri yönünden zayıf bir ülkedir. Şu anda; Türkiye'de enerji ihtiyacının %70'inden fazlasını petrol ve kömür kaynakları kullanılarak karşılanmaktadır. Anlaşıldığı üzere, toplam birincil enerji tüketiminde petrol ve kömür en büyük paya sahiptir. (Aydın ve Karakurt 2013).

1.3. Yenilenemez Enerji Kaynakları

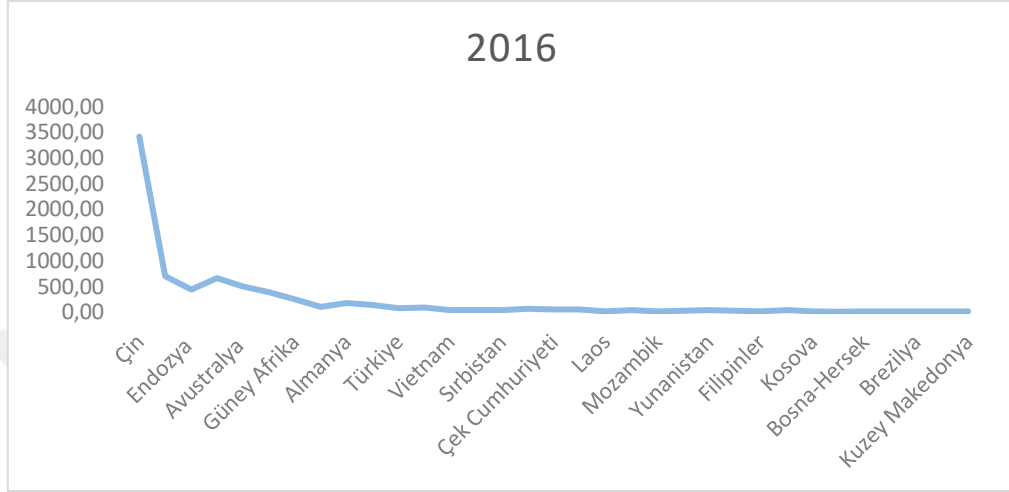
Fosil yakıtlar arasında kömür, petrol, doğal gaz, petrol kumu ve petrol şistleri bulunur. Bu materyaller, yüz milyonlarca yıl önce yaşamış olan ölü bitkilerin ve diğer organizmaların kısmen ayrılmış biokütlesinden elde edilir. Bu bioküteller, uzun yıllardır yerin çok altında gömülü bir şekilde durmuş ve sonunda şist ve kumtaşı gibi tortul kayalara dönüşmüştür. Bu jeolojik oluşumların derinliklerinde, yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve düşük oksijen koşulları altında, organik madde son derece yavaş bir şekilde hidrokarbonlara (sadece karbon ve hidrojenle oluşan moleküller) ve diğer organik bileşiklere dönüşmüştür. Fosil yakıtların çıkarılma ve kullanılma hızı, yenilenip tekrar kullanılma hızından çok daha hızlı olduğu için bu tür kaynaklara yenilenemez enerji kaynakları denmektedir. Hidrokarbonlar, fosil yakıtlarda en çok bulunan kimyasallardır. Bununla birlikte, yapılarına kükürt, nitrojen ve diğer elementleri dâhil eden birçok ek organik bileşik türü de mevcut olabilir. Enerji kaynağı yönünden fosil

yakıtlar günümüzde en çok kullanılan enerji kaynaklarıdır. Endüstride, ulaşımda, araç motorlarında, enerji santrallerinde olmak üzere çok geniş bir kullanıma sahiptir. Fosil yakıtlar, mevsimsel olarak soğuk iklime sahip ülkelerde özellikle kapalı alanları ısıtmak için de kullanılır. Diğer bir önemli kullanım, neredeyse tüm plastikler dâhil olmak üzere sentetik malzemelerin üretilmesidir. Ayrıca yol yapımında ve binalar için çatı kiremitleri yapımında asfalt malzemeler kullanılmaktadır (Freedman, 2000).

1.3.1. Kömür

Bu yenilenemez enerji kaynağı, sanayi devriminin tetikleyicisi olmuştur ve şimdiye kadar önemli bir enerji kaynağı olmaya devam etmektedir. Aslında, Amerika Birleşik Devletleri'nde yurt içinde üretilen en büyük enerji kaynağıdır ve önemli miktarda elektrik üretmek için kullanılır. Kömürü daha temiz ve daha çevre dostu hale getirmek için bazı teknolojik gelişmeler olmuştur. Ancak, önemli çevresel etkilerinden dolayı kömür santrallerinin çoğu kapatılmış veya doğal gaz gibi diğer enerji kaynaklarına dönüştürülmüştür. Kömür gazlaştırma, rafine etme, sıvılaştırma veya koklaştırma gibi bazı işlemlerden geçtiğinde birçok kimyasal üretilir. Ayrıca, elektrik üretimi için kömür kullanıldığında, termal verimlilik %50'yi geçmez (Dinçer ve Rayash 2020). Aslında, iyileştirilmiş ön kurutma ve soğutma teknolojileri ile daha fazla termal verimlilik iyileştirmeleri elde edilebilir. Elektrik üretimi için kömüre bir alternatif, entegre gazlaştırma kombine döngüsü adı verilen kömür döngüsünün bir türevidir. Kömürü önceden yakmak yerine, sentez gazı oluşturmak için kömür gazlaştırılır ve sonuç olarak elektrik üretmek için bir gaz türbininde yakılır. Yanma için kullanılan antrasit ve bitümlü, yarı bitümlü ve linyit dâhil olmak üzere farklı kömür türleri vardır. Aslında, antrasit ve bitümlü kömür, toplam küresel kömürün yaklaşık %45'ini oluştururken, alt bitümlü kömür, mevcut kömürün yaklaşık %32'sini oluşturur. Son olarak, linyit, toplam küresel kömürün yalnızca %23'ünü oluşturmaktadır. Kömür, iki ana kategoriye ayrılabilir. Antrasit gibi taş kömürü, evsel veya endüstriyel kullanımlar için kullanılabilirken, bitümlü, demir ve çelik üretim süreçlerinde kullanılmak üzere daha ileri bir şekilde koklaştırma yoluyla işlenir. Kömür sınıflandırmasındaki farklılıklar aynı zamanda her bir sınıflandırmanın maliyeti, bolluğu ve çevre dostu olmasıyla da ilgilidir. Ayrıca, kömüre yönelik çeşitli işleme teknikleri de çevresel etkileri ve verimlilikleri açısından farklılık gösterir. Güç üretmek veya endüstriyel olarak daha fazla kullanılmak üzere termal buharlamaya da tabi tutulabilir. Üstelik düşük dereceli kömürler yüksek nem içeriğine, ancak düşük karbon içeriğine sahiptir. Linyit, en düşük kömür derecesi olduğu için öncelikle büyük enerji üretimi için kullanılır. Kömür üretiminin azalmasına ve petrol veya diğer fosil yakıtların kullanılmasına rağmen, kömür özellikle Çin ve ABD için popüler bir enerji kaynağı olmaya devam etmektedir. Çin'in, toplam küresel kömür üretiminin yaklaşık %50'sini oluşturduğu dünyanın en büyük kömür üreticisi olduğu açıktır. 2011 yılında yalnızca Çin'de 3520 milyon ton kömür üretilmiştir. Bunu sırasıyla Amerika Birleşik Devletleri, Hindistan ve ardından Avrupa Birliği izlemektedir. Çin'in kömür üretimi Avrupa ülkelerine göre daha geç başlamıştır. Yüzyılın ilk yarısında 179,7 milyon ton üreterek istikrarlı ve doğrusal bir üretim artışı yapmıştır. Bununla birlikte, 1950 ile 2000 arasındaki

yüzyılın ikinci yarısında, Çin'in kömür üretimi çok artmış ve 3659,8 milyon ton seviyelerine çıkmıştır. Bu, Birleşik Krallık, Belçika, Almanya, Fransa ve Japonya'nın bu 50 yıldaki üretiminden daha fazla olmuştur. Aslında Çin, dünya çapında belirli bir yılda en yüksek miktarda kömür üretme rekorunu kırmıştır. Şekil 2.2'de 2016 yılındaki kömür üretimini ve en büyük küresel üreticileri göstermektedir (Dinçer ve Rayash 2020).



Şekil 1.2. 2016'da kömür üretimi ve üretimde payı bulunan ülkeler (Anonim, 2021)

1.3.2. Petrol

Ulaşım, kimya, sanayi, tarım, ısınma vb. birçok alanda önemli enerji kaynağı olarak kullanılan petrol "petra" ve "oleum" terimlerinden meydana gelmiştir. Genel olarak içeriği incelendiğinde %85 oranında karbon, %12 oranında hidrojen, %3 oranında oksijen vb. içeren hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Yapısında ağırlıklı olarak karbon ve hidrojen atomları bulundurduğu için hidrokarbonlar olarak adlandırılırlar. Farklı tiplerde petrol bulunmaktadır. Bunlar petrolün içeriğindeki oranların değişmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca petrol birçok ürünün hammaddesini de oluşturmaktadır. Bunlara plastik, demir-çelik, kozmetik, sektörleri örnek olarak verilebilir. Petrol ham olarak çıkarıldıktan sonra belli işlemlerden geçmektedir. İşlenen petrol benzin, dizel, uçak yakıtları, madeni yağlar gibi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu alanlarda yenilenemeyen enerji kaynağı olarak kullanılmasının temel sebebi yüksek oranda enerji içermesinden dolayıdır (Kantar, 2019; Pastor, 2019).

Petrol endüstrisi, kullanıcılar için geniş bir ürün yelpazesi oluşturmak ve sunmak için vardır. Bu ürünler, doğal olarak oluşan petrol ve gaz birikintilerinden üretilmiştir. Çok zor şartlar altında çıkarılan petrol ürünleri, çeşitli işlemlerden geçirilerek son hallerini alırlar. Şu anki haliyle uluslararası petrol endüstrisi, yaklaşık bir asırdır varlığını sürdürmektedir. Petrol ürünleri ilk olarak ısıtma ve aydınlatma için kullanılsa da dizel, benzinli ve jet motorlarının geliştirilmesiyle sektör ürünlerine olan talep hızla artmaya başlamıştır. Türbin teknolojisinin gelişmesi, hava yolu endüstrisi için jet yakıtı ve elektrik üretimi için doğal gaz gibi diğer petrol

ürünlerine olan talebi de artırmıştır. Bu dönemde petrol ve doğalgaz arzında da dikkate değer bir artış yaşanmıştır. Ortadoğu ve Kuzey Afrika başta olmak üzere tüm dünyada yeni tedarik kaynakları bulunmuş ve geliştirilmiştir. Doğal olarak oluşan ham petrol ve yer altı rezervuarlarından çıkarılan gaz, petrol endüstrisi için temel hammaddedir. Ancak bu ham maddeler tek bir homojen durumda mevcut değildir. Aksine, farklı yerlerde bulunan ve çeşitli boyutlarda ve türlerde rezervuarda depolanan birçok türde yağ ve gaz vardır. Petrol ürünleri genellikle yakıt kullanımı ve talebi diğer sektörlerden daha büyük olduğu için yakıt olarak dönüştürülmekte ve kullanılmaktadır. Petrol endüstrisi ham petrolden birkaç yüz farklı türde ürün üretmesine rağmen, bir rafinerinin temel amacı geleneksel olarak taşıma ve ulaşım sektörü için benzin ve dizel üretmektir (Clews, 2016).

1.3.3. Doğalgaz

Doğalgaz, hidrojen ve karbon atomlarının birleşimiyle oluşmuş, petrol sahalarında ve kömür yataklarında bulunan gaz halindeki bir fosil yakıttır. Kaydedilen ilk doğal gaz kuyusu, 1821'de Amerika'nın Fredonia kentinde William Hart tarafından açılmıştır. Daha yakın zamanlarda, ham petrolü arama çalışmaları sonucunda birçok doğal gaz rezervi keşfedilmiştir. 19. Yüzyıl boyunca uzun mesafelerde gaz taşımacılığı için gerekli alt yapıların olmaması ve güvenli taşıma imkânı olmadığı için doğalgaz çıkarıldığı bölgelerde kullanılmıştır. İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra, gaz taşımacılığı için güvenli, güvenilir, uzun mesafeli boru hatlarının inşasına olanak sağlayan teknik gelişmeler sayesinde doğal gaz yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Faramawy ve ark., 2016).

Doğal gaz saf haliyle renksiz, şekilsiz ve kokusuzdur. Yanıcı bir gazdır ve yandığında önemli miktarda enerji açığa çıkarır. Diğer fosil yakıtlar (kömür ve ham petrol) ile karşılaştırıldığında çevre dostu temiz bir yakıt olarak kabul edilmektedir. Doğal gaz dışındaki fosil yakıtların yakılması, insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olan çok büyük miktarlarda bileşik ve parçacık emisyonuna neden olur. Bununla birlikte, doğal gazın yanması sırasında, kömüre nazaran kükürt dioksit emisyonları ihmal edilebilir düzeydedir ve azot oksit ve karbondioksit emisyonları daha düşüktür, bu da sonuç olarak asit yağmuru, ozon tabakası veya sera gazları ile ilişkili sorunları azaltmaya yardımcı olur. Konut, ticari ve endüstride ısı ve elektrik üretimi için, petrokimya endüstrisinde etilen üretiminde hammadde kaynağı olarak doğalgaz kullanılır. Ayrıca Gübre endüstrisinde amonyak üretimi için de kullanılmaktadır. Hidrojen, kükürt ve karbon siyahı doğal gaz kullanılarak üretilebilir (Faramawy ve ark., 2016).

Doğal gaz, tüketiciye ulaşmadan önce birkaç işlemden geçer. İlk olarak rezervuarlardan sondaj, pompalama ve çıkarma yoluyla doğalgaz çıkarılır. Endüstride doğal gazın çıkarılması için kullanılan üç yöntem vardır. Bu yöntemler (su, kimyasal ve buhar enjeksiyonları dâhil) rezervuar kapasitesinin %60'ına kadar doğal gaz çıkarılmasına izin verir. Ekstraksiyon işleminden sonra doğal gaz, içinde katı parçacıkların (ince kumlar), sıvı (cıva, yağ ve doğal gaz ağır sıvılar) ve zararlı gazların (CO₂ ve H₂S) uzaklaştırılacağı arıtma tesisine taşınır. Arıtmadan sonra, doğal gaz birkaç teknolojiyle sıkıştırılır veya sıvılaştırılır (tek veya karışık soğutucular

kullanan soğutma döngüleri gibi). Sıvılaştırma/sıkıştırma aşamasını takiben, doğalgaz boru veya gemiler vasıtasıyla alıcı terminallere taşınır, ardından sıvılaştırılmış/sıkıştırılmış gaz tekrar gazlaştırılarak tüketiciye gönderilir. Doğal gazın yanma özellikleri ve düşük CO₂ emisyonu onu çok talep edilen bir enerji kaynağı haline getirmiştir. Doğal gazın sıvılaştırılmış haliyle denizler boyunca taşınması, içerdiği hacimde maksimum miktarda doğal gazın taşınmasını sağlar. Doğal gazı sıvılaştırmak için, doğal gazın -160 °C'ye kadar soğutulması gerekir ki bu da muazzam soğutma enerjisi gerektirir (Mazyan ve ark., 2016).

1.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji, sürekli artan enerji talebini karşılama ve küresel ısınmanın etkilerini azaltmada önemli bir rol oynamaktadır. (Narasimharao ve ark., 2021). Yenilenebilir enerji üretimini teşvik etmek için Birleşmiş Milletler, Kyoto Protokolü ve Temiz Kalkınma Mekanizmasının uygulanmasını sağlamak için her yıl farklı ülkelerde konferanslar düzenlemektedir. 1990 yılından sonra ülkelere baktığımızda yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik teşvikler yapılmıştır. Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı 2020 yılına kadar rüzgâr enerjisi ve güneş enerjisi projelerinin sayısını sırasıyla %77 ve %83 oranında arttırmayı hedeflemektedir. Aynı amaç doğrultusunda, birçok ülke kendi enerji politikalarına dayalı olarak yenilenebilir enerjiye dayalı enerji üretimi hedefini tanımlamıştır. Dünyanın 118'den fazla ülkesi 2020 yılı için yenilenebilir enerji üretim hedeflerini belirlemiştir. Bu ülkeler arasında bulunan; Çin, Danimarka, İsveç, Birleşik Krallık, Fransa ve Almanya enerji tüketimlerinin sırasıyla %15, 35, 50, 15, 18 ve 18'lik kısımlarını 2020 yılına kadar yenilenebilir kaynaklardan üretebileceğini belirlemiştir. Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Japonya, Brezilya ve diğer bazı ülkeler, yenilenebilir enerjiyi gelecek için öncelikli enerji kaynağı olarak belirlemişlerdir. Bunun yanında Türkiye farklı teşvik sistemleri aracılığıyla yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji üretiminin yaygınlaştırılmasına odaklanmıştır. Avrupa Birliği 2020 yılına kadar enerji tüketiminin %20'sini yenilenebilir enerji kaynaklarından elde etmeyi hedeflemiştir. Bu oranın 2030 yılına kadar %32 seviyelerine çıkması amaçlanmıştır. Bu nedenle yenilenebilir enerji tüm dünyada enerji politikalarının önceliği olmuştur (Alnaimat ve ark., 2021).

1.4.1. Güneş Enerjisi

Enerji kaynağı olarak güneş enerjisi, fosil yakıtlara kıyasla daha temiz ve sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. Güneş enerjisinin dünya üzerinde sürekli var olduğu düşünüldüğünde yenilenebilir enerji yönünden büyük bir potansiyele sahiptir. Bu nedenle fosil yakıtları yakma bağımlılığından kurtarmak ve karbon emisyonunu azaltmak için güneş enerjisini yakalama ve dönüştürme alanında önemli araştırmalar yapılmıştır. Geçtiğimiz yıllarda, güneş enerjisini elektriğe dönüştüren fotovoltaik teknolojilerinde (perovskite güneş pilleri, silikon güneş pilleri, boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler) veya organik güneş pilleri (OSC'ler)) meydana gelen gelişmeler, güneş enerjisinden elde edilen elektriğin fiyatının, diğer güç kaynakları ile rekabet edebilir hale getirmiştir. Güneşin sağladığı toplam gücün yaklaşık %25,7'si, $3,6 \times 10^4$

TW'a eşittir ve güneş enerjisi dönüştürücüleri için kullanılabilir. Bu miktarın ortalama %20 verimliliğe sahip geleneksel güneş panelleri vasıtasıyla tamamen elektriğe dönüştürüldüğü varsayıldığında, günlük güneş enerjisi kapasitesi $7,2 \times 10^3$ TW olacaktır. Günlük güneş enerjisi kapasitesi, dünyanın yıllık elektrik tüketim ihtiyacının 282 katıdır. 2030 yılına kadar 3 ila 10 TW arasında güneş enerjisinin kullanılabileceği tahmin edilmektedir.

Güneş enerjisi sistemlerinin avantajlarına rağmen bazı dezavantajları mevcuttur. Bunların arasında en önemlisi verimliliğin düşük olmasıdır. Bu bağlamda, son yıllarda güneş enerjisinin verimliliğini arttırmak için çok sayıda araştırma çalışması yapılmıştır. Güneş enerjisi sistemlerinde; güneş ışınımını daha iyi absorbe etmek, güneş enerjisi sistemlerinin verimliliğini artırmak ve termal sistemlerin ısı transferini arttırmak gibi farklı yöntemler uygulanmaktadır (Ghalandari ve ark., 2020; Soudi ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2020).

Güneş enerjisinin solar fırınlar, su ve alan ısıtıcıları, fotovoltaik pilleri gibi birçok kullanım alanı vardır. Fotovoltaik pilleri güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilir. Isı yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülen sistemde ise güneş ışığının ısısından yararlanarak buhar elde edilmesi ve bu buharın türbinden geçirilerek elektrik enerjisine çevrilmesidir. Fotovoltaik sistemler havanın bulutlu olmasında bile elektrik üretimi yapabildikleri için günümüzde daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotovoltaik sistemlerin ilk kurulum maliyetinin yüksek olması ve düşük verim elde edilmesi en büyük dezavantajları arasındadır (Çakmak, 2013).

Yıllara göre güneş enerji piyasası incelendiğinde özellikle 2014 yılından sonra sektör büyük bir ivme kazanmıştır. 2015 yılında 2014 yılına kıyasla %25 bir büyüme sağlamış ve üretim 50 GW artarak dünya genelinde 227 GW seviyesine ulaşmıştır. Dünya geneline bakıldığında özellikle Avrupa kıtası güneş enerjisi kurulu sistemleri bakımından en büyük orana sahiptir. Günümüzde en çok fotovoltaik sistem kullanan ülke ise Çin'dir. Güneş enerjisi kullanarak elektrik üretilmesi konusunda ülkelerin yasal düzenlemeler ve teşvikler yapması bu alandaki gelişmeler için oldukça önemlidir (Kocakuşak, 2018).

1.4.2. Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr veya hava akışının kinetik enerjisi, binlerce yıldır ulaşım, endüstri ve tarımda kullanılmaktadır. Bir rüzgâr türbininin kanatları, kinetik enerjiyi dönme enerjisine dönüştürür; bir jeneratör daha sonra bu dönme enerjisini elektromanyetik indüksiyon yoluyla elektriğe dönüştürür. Faydalanılan rüzgâr gücü, kanat çapının karesi ve rüzgâr hızının küpü ile orantılıdır. Teorik olarak, rüzgâr hızı iki katına çıktığında rüzgâr gücü sekiz kat artar. Çıkış gücünün ana faktörleri rüzgâr hızı ve kanatların uzunluğudur. Rüzgâr türbinlerinin boyutu artmaya devam etmiş ve şebekeye bağlı yeni kara türbinlerinin ortalama kapasitesi 1985'te 0,05 megavattan (MW) (EWEA, 2011) 2014'te 2,0 MW'a yükselmiştir. Bugüne kadar piyasada bulunan en büyük türbinler, 164 metrelik rotor çapı ile 8,0 MW'a ulaşmaktadır (IRENA, 2016)

Rüzgâr üretiminin üç ana unsuru türbin tipi (dikey/yatay eksen), kurulum bölgesi (karada/açık deniz) ve şebekeye entegrasyonudur (bağlı/bağımsız). Çoğu büyük rüzgâr türbini, üç kanatlı yatay eksenli türbinlerdir. Küçük rüzgâr türbinleri genellikle yatay eksenlidir. Dikey eksenli türbinler için yenilikçi tasarımlar, özellikle Çin'de kentsel ortamlarda uygulanmaktadır. Kanat ve rotorda %50-60 aerodinamik enerji kaybı, dişlide %4 mekanik kayıp ve jeneratörde %6 elektromekanik kayıp ile genel üretim verimliliği rüzgâr enerjisi tesislerinde tipik olarak %30-40'tır. Bazı maliyet bileşenlerinde artış veya dalgalanmalara rağmen, rüzgâr enerjisi için Seviyelendirilmiş Elektrik Maliyeti (LCOE) artmamıştır. Rüzgâr koşullarının iyi olduğu ve geleneksel elektrik üretim maliyetlerinin yüksek olduğu bazı ülkelerde, kara üzerine kurulan santrallerin maliyeti konvansiyonel elektrik santralleriyle rekabet edebilecek seviyededir. 2014 yılında rüzgâr enerjisi için ağırlıklı ortalama Seviyelendirilmiş Elektrik Maliyeti, Çin'de kWh başına 0,06 USD ile Asya'nın geri kalanında kWh başına 0,12 USD arasında olmuştur. (IRENA, 2016).

Rüzgâr enerjisi, dünya çapında en hızlı büyüyen ve en uygun maliyetli elektrik üretim yöntemlerinden biridir. Şu anda dünyanın farklı ülkelerinde çok sayıda rüzgâr enerji santrali inşa edilmektedir. Bunun yanında karada veya açık denizde birçok rüzgâr enerji santrallerinin inşa edilmesi planlanmaktadır. Küresel Rüzgâr Enerjisi Konseyi (GWEC) tarafından bildirildiği üzere, kara rüzgâr enerjisinin küresel kapasitesi 2019'un sonunda 600 GW'ın üzerine ulaşmıştır. Bu kapasitede en yüksek paya sahip olan ülkeler sırasıyla Çin, ABD ve Almanya'dır. Açık deniz rüzgâr enerji sektöründe ise 9,95 GW ile en yüksek kurulu kapasiteye sahip olan Birleşik Krallık'tır. Onu 7,45 GW kümülatif kurulu kapasite ile Almanya takip etmektedir. Avrupa'daki kara ve açık deniz rüzgâr enerjisinin toplam kapasitesi, 2009 sonu itibarıyla 77 GW'den 2019'un sonunda 205 GW'ın üzerine çıkmıştır. Avrupa ülkeleri arasında 2019'da yeni rüzgâr enerji santralleri kurulumu açısından toplam kurulu kapasitenin %16'sı ile ilk sırada Birleşik Krallık, ardından % 15 ile İspanya, %14 Almanya ve onu %10 ile İsveç izlemiştir. Avrupa'daki toplam rüzgâr enerjisi kapasitesinin 2030 ve 2050'de sırasıyla 342 GW ve 840 GW'a ulaşacağı tahmin edilmektedir (Adedipe ve ark., 2020).

1.4.3. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, ağaçlar da dâhil olmak üzere canlı veya yakın zamanda yaşayan bitkilerden-köklerinden, gövdelerinden ve dallarından kabuklarına, iğnelere, yapraklarına ve meyvelerine kadar uzanan biyolojik maddeler için kullanılan bir terimdir. Biyokütle, güneş ışığını fotosentez yoluyla bitki materyaline dönüştüren yeşil bitkiler tarafından üretilir ve tüm kara ve su bazlı bitki örtüsünün yanı sıra tüm organik atıkları içerir. Biokütle, güneş ışığının enerjisinin kimyasal bağlarda depolandığı organik madde olarak düşünülebilir. Komşu karbon, hidrojen ve oksijen molekülleri arasındaki bağlar sindirim, yanma veya ayrışma yoluyla kırıldığında, bu maddeler depolanan kimyasal enerjilerini serbest bırakır. Ortaya çıkan bu enerji biyokütle enerjisi olarak adlandırılır. Biokütle, insanlık için her zaman önemli bir enerji kaynağı olmuştur. Biokütle, dünyanın nihai enerji talebinin yaklaşık %14'ünü karşılamaktadır.

Biyoenerji kullanımının yaklaşık %25'i sanayileşmiş ülkelerde endüstriyel alanlarda ve elektrik üretimi için, geri kalan yaklaşık %75'i ise gelişmekte olan ülkelerde esas olarak hanelerde ısı üretimi içindir (Xu ve ark., 2018; McKendry, 2002).

Araştırmacılar, çeşitli biokütle türlerini farklı şekillerde karakterize etmişlerdir ancak basit olarak dört ana türü ayrılabilirler. Bunlar;

- odunsu bitkiler,
- otsu bitkiler / otlar,
- su bitkileri,
- gübreler.

Bu sınıflandırma da otsu bitkiler ayrıca yüksek ve düşük nem içerikli olanlar olarak iki ayrı alt gruba ayrılabilir. Spesifik uygulamaların veya ihtiyaçların yanı sıra, çoğu ticari faaliyet daha düşük nem içerikli türlere, odunsu bitkilere ve otsu türlere yönelik olmuştur. Su bitkileri ve gübreler, özünde yüksek nemli malzemelerdir ve bu nedenle, "ıslak" işleme tekniklerine daha uygundur (McKendry, 2002).

Biyoenerji, öncelikle ısı biçiminde binlerce yıldır üretilmekte ve bu enerji elde edilirken tarımsal atıklar kullanılmaktadır. Biokütlenin veya ondan elde edilen ürünlerin bu şekilde yanması, doğrudan yanma olarak bilinir. Doğrudan yanma, minimum işleme ihtiyaçları, kullanılabilen hammadde çeşitliliği, basit ekipman ihtiyaçları ve yüksek enerji geri kazanımı oranı nedeniyle biyoenerji kullanmanın verimli bir yoludur. Çoğu işlem için doğrudan yanma, biyoenerjiden yararlanmanın tek pratik yoludur (Sastry ve ark., 2019). Bazı çiftçiliklerde biokütlenin anaerobik çürütülmesi ve gazlaştırılması ile verim doğrudan yakmanı 4 katına kadar çıkarılabilir.

Bir termokimyasal dönüşüm süreci olarak gazlaştırma, yüksek enerji verimliliği ve üretici gaz uygulamalarındaki esnekliği nedeniyle hem araştırmacıların hem de endüstrinin ilgisini çekmektedir. Gazlaştırma işleminde, biokütle veya başka bir karbonlu yakıt, ana bileşenlerin CO, H₂, CO₂ ve CH₄ ile diğer hidrokarbon türlerinin olduğu üretici gaz olarak adlandırılan ürüne dönüştürülür. Gazlaştırma işlemi, kontrollü miktarda gazlaştırma maddesi (O₂, hava ve buhar) ile bir dizi reaksiyonu içerir. Gazlaştırıcılar, sabit yataklı (yukarı çekiş ve aşağı çekiş), akışkan yataklı (kabarcıklanma ve sirkülasyon) ve sürüklemeli akışlı gazlaştırıcı olarak sınıflandırılabilir (Xu ve ark., 2018).

Biokütleden enerji elde yöntemlerinden biri de piroliz yöntemidir. Kelime, iki Yunanca kelimedenden kaynaklanmaktadır; ateş anlamına gelen 'pyro' ve ayrılmaz parçalara bölünme anlamına gelen 'liziz'dir. Günümüzde en avantajlı yöntemlerden biri olarak görülmektedir. Piroliz, lignoselülozik türevlerin, oksijenden yoksun ortamda inert koşullar altında termal ayrışması olarak tanımlanır. Proliz işlemi sonucu ortaya katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç ana ürün ortaya çıkmaktadır. Proliz işlemi sırasında düşük sıcaklıklarda örneğin 200-400 °C

arasında yanma işlemi gerçekleştiğinde katı, 400-650 °C arasında gerçekleştiğinde sıvı, 650 °C ve üzeri sıcaklıklarda ise daha çok gaz ürün ortaya çıkmaktadır. Piroliz yöntemiyle üretilen sıvılar ağırlıklı olarak petrol ve türevi yakıtlara alternatif olarak kullanılmaktadır (Zaman ve ark., 2017).

1.5. Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen

Bu bölümde hidrojen enerjisinden, gelişiminden, depolanması, taşınması ve kullanılması gibi alanlarda detaylı bilgiler verilecektir.

1.5.1. Hidrojenin Tarihçesi

Hidrojen 200 yılı aşkın süredir bilinen bir elementtir. On altıncı yüzyılın başında İsviçre'den Paracelsus, sülfürik asit ile demir arasındaki reaksiyon sırasında bir gazın oluştuğunu keşfetmiştir. Yine İsviçre'den Myelin, on yedinci yüzyılda bu gazın yandığını bildirmiştir. 1761'de Robert Boyle, reaksiyona giren demir talaşları ve seyreltik asitlerden hidrojen üretmiştir. 1776'da Henry Cavendish, hidrojeni benzersiz bir madde olarak tanımlamış ve Londra Kraliyet Cemiyeti'ne bir makalede önemli bulguları bildirdiği için hidrojeni keşfeden kişi olarak adlandırılmıştır. Yine 1781'de Cavendish bu yeni "ateş havası" ile oksijeni yakmış ve sonucunda su elde etmiştir. 5 Haziran 1783'te Montgolfier kardeşler ilk başarılı uçuşlarını bir balonla yapmışlardır. Montgolfier kardeşlerin balonları için sıcak hava kullandığını bilmeyen Fransız bilim adamı Alexandre Cesar Charles, aynı yıl 28 Ağustos'ta hidrojen dolu bir balonu uçurmuştur. Balonunu doldurmak için gerekli olan 25 m³ hidrojen, balonun altına yerleştirilmiş bir barrildeki demir yongaların üzerine sülfürik asit dökülerek elde edilmiştir. Alman Kirchhoff ve Bunsen'in 1861'de Güneş'in tayfında hidrojenin varlığını keşfetmişler ve daha sonra hidrojenin güneş sistemi'ndeki en bol element olduğu ortaya çıkmıştır. Yaklaşık 1800 yılından sonra hidrojen gazı ağırlıklı olarak aydınlatma ve ısıtma için kullanılmıştır. 1909'da bir Alman kimyager olan Fritz Haber, Amonyakı (NH₃) doğrudan H ve N elementinden sentezlemek için bir yöntem keşfetmiştir. Haber, 1918'de bu keşif için Nobel ödülü almıştır. Kısa bir süre sonra Carl Bosch, Haber'in yöntemini büyük miktarda amonyak üretecek şekilde uyarlamayı başarmış bunun sonucunda Almanya'ya patlayıcılar ve gübre için değerli bir malzeme kaynağı sağlamıştır. I. Dünya Savaşı'ndan sonra amonyak tüketimi büyük ölçüde arttı, bu sebepten dolayı daha fazla miktarda hidrojene ihtiyaç duyulmuştur. Ayrıca, hidrojen gıda endüstrisinde de giderek daha fazla kullanılmaya başlanmıştır. ABD'de NASA, uzay araştırmalarını sürdürmek için 1958'de kurulmuş ve hidrojen kullanımına büyük tarihsel katkılar sağlamıştır. Yakıt olarak hidrojeni kullanan NASA 1961'de dünyanın en büyük sıvı hidrojen tüketicisi olmuştur. İlk uzay mekiği 1981'de fırlatılmış ve Sovyetler Birliği, 1988'de sıvı hidrojen yakıtı kullanan dünyanın ilk jet motorlu uçağı olan TU-155 ile bir uçuşu tamamlamıştır. (Ronald ve Andreas, 2003; Dawood, Anda ve Shafiullah, 2020).

1.5.2. Hidrojenin Özellikleri ve Depolanması

Hidrojen bir elektron ve bir proton içeren, renksiz, kokusuz, yanıcı en hafif ve en basit elementtir. Hidrojenin atom ağırlığı 1,00794'ten 1,008'e yuvarlanmıştır. Hidrojen (H_2), evrende en çok bulunan elementtir. Hatta bu atom ağırlığı numarası (1,008) ABD'de 8 Ekim (10/08) Ulusal Hidrojen ve Yakıt Hücresi Günü olarak kabul edilmiştir. Hidrojen enerjisi içeriği üst ısıl değer olarak 298 K'de 141,8 MJ/kg ve alt ısıl değer olarak 298 K'de 120 MJ/kg'dır. Bu değerler birçok yakıtla kıyaslandığında, örneğin benzin 44 MJ/kg, çok yüksektir. Bununla birlikte, sıvı hidrojen, hacim olarak benzin gibi hidrokarbon yakıtlardan yaklaşık dört kat daha az enerji yoğunluğuna sahiptir. Yani hidrojenin yoğunluğu 8 MJ/L iken benzinin yoğunluğu 32 MJ/L 'dir. Hidrokarbonlara kıyasla hidrojen gazı ağırlıkça iyi enerji yoğunluğuna sahiptir, ancak hacimce düşük enerji yoğunluğuna sahip olduğundan dolayı hidrojeni depolamak için daha büyük tanklar gerektirir. Hidrojen, nispeten düşük tutuşma sıcaklığına sahip yanıcı bir gazdır ve kullanımı ile ilişkili riskin büyük bir bölümünü bu kısım oluşturur. Ayrıca, küçük molekül boyutu ve bazı malzemelerde mekanik bozulmaya ve sızıntıya yol açabilen yıkıcı özelliği (hidrojen gevrekleşmesi) nedeniyle depolanmasında malzeme seçimi dikkat gerektirir (He ve ark., 2016; Ayas ve ark., 2015; Gielen ve ark., 2019; Dawood ve ark., 2020).

Ortam sıcaklığında ve atmosferik basınçta 1 kg H_2 gazı 11 m³'lük bir hacim kaplar. 0,09 kg/m³ düşük bir yoğunluk ile H_2 depolanması, geniş kapsamlı kullanımını kısıtlayan temel engellerden biri haline gelmiştir. Yüksek basınçlı gaz halinde hidrojen depolama, şu anda en yaygın ve olgun yöntemdir ve standart piston tipi mekanik kompresörler kullanılarak 77 MPa'ya kadar yüksek basınçlara ulaşmaktadır. Bununla birlikte, sıkıştırma için gereken iş 2,21 kWh/kg'dan çok daha yüksektir.

Sıvı hidrojen, bir ısı eşanjöründe çift aşamalı sıkıştırma ve soğutma prosedürü ile kriyojenik tanklarda depolanabilir. -252,87 °C'lik düşük kaynama noktası nedeniyle, atmosferik basınçta 70,8 kg/m³ hacimsel yoğunluğa ulaşılırken, gravimetrik yoğunluk tank boyutuna bağlıdır. Ancak bu yoğunluk yine de suyun yoğunluğundan 14 kat daha azdır. Kriyojenik tanklar, hidrojeni sıvı fazda tutmak için çok verimli bir yalıtım gerektirir. Mükemmel yalıtımla bile, atmosfere H_2 salınımının günlük kaynama kayıpları %1'den fazladır. (Edwards ve ark.,2007).

Katılar bünyesinde depolama, büyük miktarlarda hidrojeni orta sıcaklık ve basınçta depolamada daha etkili olur. Depolama için gerçekleşen adsorpsiyon işleminde, gaz molekülü, bağlandığı ve gerektiğinde serbest bırakıldığı katının yüzeyinde etkileşime girer. Adsorpsiyon fiziksel veya kimyasal nitelikte olabilir. Fiziksel adsorpsiyon süreçleri ekzotermik olduğu için büyük çaplı depolamalarda fazla miktarda ısının sistemden uzaklaştırılması gerekir. Kimyasal adsorpsiyon sürecince ise bağlanma ve serbest kalma tepkimesi şartları sağlanmalıdır. Karbon nanotüpler, H_2 'yi oldukça düşük sıcaklıklarda (-196,15 °C) ve yüksek basınçlarda (6 MPa) depolayabilir. Alternatif olarak H_2 , hidritler oluşturmak için birçok geçiş metali ve bunların alaşımlarıyla yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girebilir. Li, Be, Na, Mg, B ve Al gibi hafif metaller

çok çeşitli metal-hidrojen bileşikleri oluştururken, $Al(BH_4)_3$ ortam sıcaklığında ve basınçta 150 kg/m³ gibi yüksek bir hacimsel yoğunluk elde edilmiştir (Nikolaidis ve Poullikkas, 2017).

1.5.3. Hidrojen Elde Etme Yöntemleri

Hidrojenin Dünyada en bol bulunan element olmasına rağmen, hidrojenin yüksek kimyasal afinitesi nedeniyle hidrojen doğada saf bir gaz olarak bulunmaz, genellikle diğer elementlerle birleştirilir. Yenilenebilir veya yenilenemez enerji kullanılarak bir dizi işleme dayalı olarak çeşitli hammaddelerden (örneğin su, hidrokarbonlar, kimyasallar, fosil ve yenilenebilir yakıtlar) üretilebilir. Yüksek gravimetrik enerji yoğunluğu nedeniyle, hidrojen yakıt olarak veya yüksek kaliteli bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilir (örneğin uzay uygulamaları). Bununla birlikte, doğal gaz gibi diğer gazlı yakıtlarla karşılaştırıldığında hidrojenin düşük hacimsel yoğunluğu sebebi ile belirli depolama sorunları ortaya çıkarır (Olabi ve ark, 2021). Hidrojen üretiminin ve depolamanın önemli maliyeti ve enerji tüketimi, şimdiye kadar hidrojenin büyük ölçekli ticari uygulamalar için yakıt olarak kullanılmasını engellemiştir (Abdelhamid, 2021). Hidrojen üretimi için ana teknolojiler arasında doğal gaz-su buharı yöntemi, hidrokarbonların veya yenilenebilir yakıtların (örn. Biyoetanol) kısmi oksidasyonu ve ototermal reformasyonu ile kömür ve biyokütle gazlaştırma, su elektrolizi, termo-kimyasal su ayırma ve biyolojik üretim süreçleri bulunmaktadır (Simbolotti ve Tosato, 2014).

Elektroliz yöntemi en basit tanımıyla iki elektrot kullanılarak elektrik akımı uygulanıp suyu hidrojen ve oksijene dönüştürülmesi yöntemidir. Su elektroliz yöntemi, proton değişim membranı (PEM) ve katı oksit elektrolizörleri (SOE) olmak üzere üç farklı başlığa ayrılabilir. Ticari kullanım için düşük sıcaklık elektrolizörleri geliştirilmiştir. Bu elektrolizörler 1 atm ve 25°C koşullarında 70,1- 53,4 kWh·kg⁻¹ H₂ üretim hızına ve %56-73 aralığında verime sahiptir. Alkali elektroliz sistemleri, diğer su elektroliz yöntemlerine kıyasla en yaygın olanıdır. Katı oksit elektrolizi elektriksel olarak en verimli olanıdır, ancak hala geliştirme aşamasındadır. Çünkü korozyon, sızdırmazlık ve termal döngü gibi hala aşılamayan problemleri bulunmaktadır. Proton değişim membranı (PEM) elektroliz sistemleri, alkalın elektrolizörden daha verimlidir. Ayrıca PEM yönteminde korozyon ve sızdırmazlık problemi bulunmamaktadır ancak maliyeti yüksektir. Alkali elektrolizör sistemleri en düşük sermaye maliyetine sahiptir ve en düşük verime sahiptir. Genel olarak elektroliz yöntemleri diğer yöntemlerle kıyaslandığında hidrojen üretimi için yüksek maliyetli yöntemlerdir (El-Shafie ve ark., 2019).

Hidrojen üretiminde kullanılan bir diğer yöntem ise termokimyasal su ayrışmasıdır. Suyun oksijene ve hidrojene termal olarak ayrılması çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Ancak sıcaklık, kükürt ve iyot gibi kimyasallara bağlı olarak 900 °C civarına düşürülebilir. Bu süreçlerle ilgili temel sorunlar, hidrojen tutulması, düşük verimlilik (yaklaşık %43), yüksek sıcaklıkta kimyasal elementlerin neden olduğu korozyon ve gerekli yüksek sıcaklığın sürdürülebilirliğidir. Güneş enerjisi potansiyeli yüksek bölgelerde gerekli enerji güneşten sağlanabileceği için bu yöntem gelecek vaat etmektedir (El-Shafie ve ark., 2019).

Gaz halindeki bir hidrokarbon yakıtı, belirli tekniklerle hidrojene dönüştürülür. Reaktöre bağlı olarak, hidrokarbon dönüşümü; buhar ve kısmi oksidasyon dönüşümü olarak sınıflandırılabilir. Buhar dönüşümü, hafif hidrokarbonlardan hidrojen açısından zengin sentez gazının üretimi için en kapsamlı endotermik katalitik işlemdir. Çoğu zaman, besleme kaynağı doğal gazdır ve bu işleme buhar metan dönüşümü adı verilir. Kısmi oksidasyon dönüşüm yöntemi ise termal ve katalitik kısmi oksidasyon olarak sınıflandırılabilir. Termal kısmi oksidasyon işleminde, oksijen varlığında hammadde 1300–1500 °C sıcaklıkta ve 3–8 MPa basınç altında sentetik gaza dönüştürülür. Termal kısmi oksidasyon işlemi için metan, yağ artıkları ve kömür gibi ağır hammaddeler kullanılabilir. Katalitik kısmi oksidasyon işlemi, 700–1000 °C sıcaklıkta, metandan nafta düşük cümle (örneğin geleneksel doğal gaz, alev gazı, kaya gazı) dönüştürülmüş besleme stoğu ile çalışır (Nikolaidis ve Poulikkas, 2017; Al-Hamamre ve ark., 2009).

Plazma dönüşümünün reaksiyon mekanizması, geleneksel dönüşümlere benzer. Ancak bu süreçte, serbest radikaller ve enerji dönüşüm reaksiyonu için plazma yoluyla (elektrik veya ısı ile üretilir) beslenir. Plasmatron olarak bilinen plazma cihazları, yüksek sıcaklıklar üretir (> 2000 °C). Yüksek sıcaklıkta çalışan bu sistemler gelişmiş sıcaklık kontrolü gerektirir. Isı üretimi, reaksiyon kinetiğinden bağımsızdır. Optimum çalışma koşulları, çok çeşitli gaz bileşimleri ve besleme hızları ile kontrol edilebilir. Yüksek hidrojen içeriğine sahip gaz akımları, çeşitli hidrokarbon çeşitleri (Doğal gaz, petrol, benzin, biokütle, dizel, jet yakıtı, vb.) kullanılarak yüksek dönüşüm verimi ile plazma dönüştürücülerinde üretilebilir. Plazma koşulları (yüksek sıcaklık, yüksek derecede ayrışma ve iyonizasyon) bir katalizöre ihtiyaç duymadan termodinamik açıdan elverişli reaksiyonları hızlandırmak veya endotermik dönüştürme işlemlerinin gerekli enerjisini sağlamak için kullanılabilir (Abdin ve ark., 2020).

1.5.4. Hidrojen Yakıt Hücreleri

Hidrojenin kullanım alanlarında ilk sırada yakıt hücreleri gelmektedir. 1839'da Sir William Grove ilk yakıt hücresini oluşturmuştur. Prensipinde basit olmasına rağmen, yakıt hücresi bir asır boyunca merak konusu olarak kalmıştır. Bir yakıt hücresi, temel olarak hidrojenin gücünü verimli bir şekilde yakalayıp kullanabilen bir enerji dönüştürme cihazıdır. İki ana tip yakıt hücresi vardır; sabit ve taşınabilir yakıt hücreleri. Sabit yakıt hücreleri yedek güç kaynağı olarak kullanılır; uzak konumlar için ve dağıtılmış güç üretimine katkı sağlar. İkincisi, kişisel araçlara, kamyonlara, otobüslere, deniz araçlarına ve kaldırma kamyonları ve yer destek ekipmanları gibi özel araçlara güç sağlamak ve ayrıca geleneksel ulaşım teknolojilerine yardımcı güç sağlamak için kullanılır. Tek bir yakıt hücresi, iki elektrot (anot ve katot) arasındaki elektrolitten oluşur. Hidrojenle çalışan yakıt pilleri geleneksel yakıtlarla kıyaslandığında çevreyi daha az kirletici gazlar yayarlar. Bunun yanında yanma verimliliği incelendiğinde geleneksel yakıtlara göre yaklaşık iki kat verimliliğe sahiptir. Hafif yük taşımacılığı için avantajlı olarak görülen Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt hücresinde, hidrojen gazı kanallardan anoda akar ve burada bir katalizör hidrojen moleküllerinin protonlara ve

elektronlara ayrılmasını sağlar. Membran, yalnızca protonların içinden geçmesine izin verir. Protonlar membrandan hücrenin diğer tarafına iletilirken, negatif yüklü elektronların akışı katoda giden harici bir devreyi takip eder. Bu elektron akışı, motorlara güç sağlamak için kullanılacak elektrik biçiminde çıktı gücüdür. Ne kadar çok hücre birleştirilirse, blok o kadar fazla enerji üretebilir. Hidrojen kullanan yakıt hücreleri, egzoz olarak yalnızca su buharı ortaya çıkarır. Hidrojen yakıtının dezavantajı, depolama yöntemidir. Ulaşımında kullanılan yakıt hücrelerine güç sağlamak için kullanılan hidrojenin, depolanması için benzin ve dizele göre daha fazla hacme ihtiyaç duyar. Bu, hidrojenin hacimce düşük enerji içeriğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Buradaki zorluğun üstesinden gelmek, hafif hizmet araçları için önemlidir, çünkü bu araçlar yakıt depolama için genellikle sınırlı boyut ve ağırlık kapasitesine sahiptir (Nithyapathi, 2013).

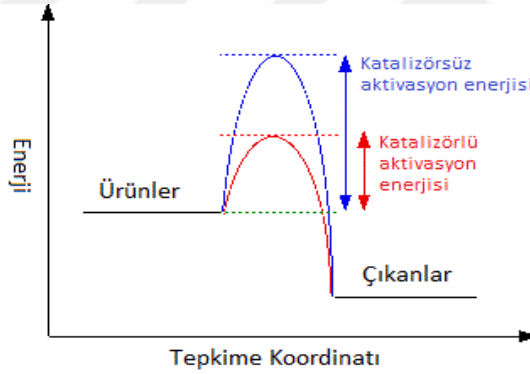
Artan emisyon standartlarından dolayı yakıt hücreli otomobiller günümüzde içten yanmalı motorların alternatifleri arasındadır. Çünkü hidrojen yakıt hücreleri yanma sonucu çevreye kirlenici gaz olarak sadece su yayar ve hidrojen yakıt hücreleri içten yanmalı motorlarla karşılaştırıldığında normal çalışma sıcaklığından çok daha düşük 60–120 °C sıcaklık aralığında çalışırlar. Hidrojen yakıt hücreleri ayrıca elektrikli bataryalara göre çok daha uzun çalışma ömrü sunabilir (Edwards ve ark., 2007).

2. BÖLÜM

KATALİZÖR

Katalizörler, gerçekleşmesi termodinamik olarak mümkün olan tepkimelerin moleküler mekanizmasını destekleyip gerçekleşmesini hızlandıran kimyasal bileşiklerdir. Katalizörler sadece tepkimenin hızına etki eder tepkime dengesini değiştirmezler. Termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün olmayan hiçbir tepkime katalizör kullanarak gerçekleşmez. Ticari kimyasal ürün kalitesini ve seçimliliğini arttırmak için katalizör kullanımı ve geliştirilmesi katalizör hakkındaki araştırmaların büyük bölümünü oluşturmaktadır (Fogler, 1992).

Katalizör terimini ilk kez 1835'te İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius kullandı. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözdüğünü ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana geldiğini belirtmiştir. Bazı katalizörler reaksiyonun hızını yavaşlatır. Bunlara negatif katalizörler denir. Buna rağmen katalizörlerin çoğu reaksiyon hızını artırır. Bu katalizörlere de pozitif katalizör denilmektedir.



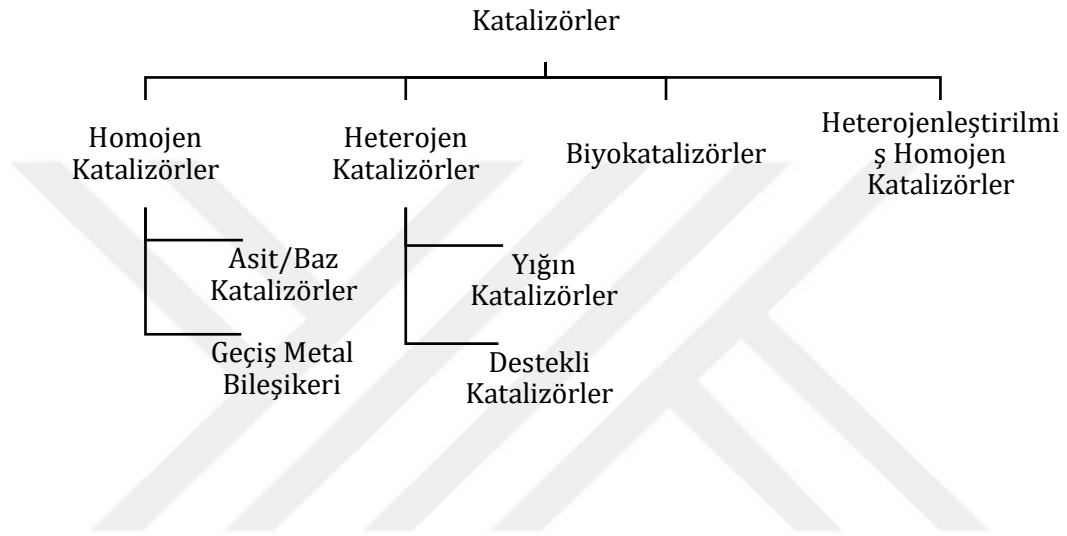
Şekil 2.1. H₂O'nun katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyonu ve bu reaksiyonların aktifleşme enerji grafiği (Sakallıoğlu, 2013)

2.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler endüstrideki kullanımına göre, homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılırlar. Homojen katalitik tepkimelerde katalizörler ve reaktifler aynı fazda yer alır. Bu katalizörler asidik veya bazik olabilir. Bu tepkimelerdeki en önemli dezavantaj, ürünün katalizörden ayrılmasıdır (Balıkcı, 2007). Homojen katalizörlerin ayrılmasında sıvı-sıvı özütleme, damıtma ve iyon değişimi gibi süreçler kullanılır. Bu sebeple homojen katalizörler endüstri alanlarında yaygın kullanılmaz (Mercan, 2012).

Katalizör fazının tepkime fazından belirgin bir şekilde farklı olduğu durumdaki katalizörler, heterojen olarak adlandırılmaktadır. Heterojen katalizör genellikle katı halde olup gaz ve sıvı

reaktiflerle temas etmektedir. Heterojen katalizörün en önemli özelliği, gaz ya da çözelti fazda bulunan reaktiflerin yüzeyine tutunmalarıdır. Heterojen katalizörlerin ticari olarak kullanılması daha uygundur. Heterojen katalizörlerde ürün kalitesi yüksek olup, kontrolü iyidir. Heterojen katalitik tepkimelerde akışkan fazdaki reaktif, katı katalizör üzerine geçmektedir. Heterojen katalitik tepkimelerde, seçilen aktif maddenin yüzeyinin kimyasal özellikleri çok daha önemlidir. Katalizörün yüzey özelliklerinden, yüzeyin katalitik aktivitesi hakkında bilgi sağlanır (Balıkçı,2007 ; Al-Msrhad, 2021).



Şekil 2.2. Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagen, 1999)

2.2. Katalizör Seçimi ile İlgili Kriterler

Endüstri alanında kullanılacak katalizör için, sadece etkinlik ve seçimlilik yeterli değildir. Katalizörün fiziksel dayanımı da önemlidir. Reaktör içindeki sıcaklık ve basınç şartlarına dayanamayacak olan bir katalizör, belirlenen reaksiyon için uygun olmayacaktır. Aynı zamanda reaksiyon ortamında bulunan bazı maddeler katalizörün zehirlenmesine neden olabilir. Bu nedenle seçilen katalizörü hangi maddelerin zehirleyebileceği bilinmelidir (Al-Msrhad, 2021). Katalizör seçerken dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta ise katalizörün fiyatıdır. Pahalı olan katalizör, ürünlerin maliyet fiyatını olumsuz yönde etkileyecektir. Endüstride genel olarak katalizörlerin aktif fazları reaksiyona girmeyen başka malzemeler üzerine yerleştirilmektedir. Bu şekilde desteklenen katalizörlerin, destek malzemesinin genellikle inert olması istenir. Endüstriyel proseslerde; katalizörün uygunluğu için 3 özelliğe bakılır.

➤ Seçicilik: İstenilen ürün A reaktantının dönüşen miktarına oranı olarak ifade edilir. Kullanılan katalizörlere bağlı olarak tamamen farklı reaksiyonlar ve ürünler meydana gelir.

➤ Karahlık: Kimyasal, termal ve mekanik kararlılık olmak üzere üç gruba ayrılır. Karahlık kısaca katalizörün ömrü ile ilgili bir ifadedir. Katalizörlerin belirli bir ömrü vardır ve bu ömür bir prosesin ekonomisi için önemli bir kriterdir. Reaksiyon esnasında oluşan koklaşma, bozunmalar ve reaksiyon sırasında çıkan bazı gazlar katalizörün zehirlenmesine neden olur. Bu da katalizörün aktivitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

➤ Aktivite: Katalizör varlığında yapılan bir ya da birçok reaksiyonun ne kadar hızlı olduğunun bir ölçüsüdür. Sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarına bağlı olarak reaksiyon hızlarının ölçülmesi ile belirlenir. Reaksiyon hızı, beslenen A reaktanının mol sayısındaki değişime bağlı olarak hesaplanır. Katalizör aktivitesi için reaksiyon hızı, hız sabiti ve aktivasyon enerjisi önem üç parametredir. (İçten, 2011)

2.3. Destekli Katalizörler

Destekli katalizörler heterojen katalizörlerin en geniş grubun da yer alırlar. (Hagen, 1999). Destekli katalizörler katalitik olarak aktif materyaller içerir ve bunların büyük bir bölümünü metaller oluşturmaktadır. Bu katalizörler granül, pellet, halka ve farklı geometrilere olabilirler. Destekler yalnız başına kullanıldıklarında katalitik aktivitesi olmayan inert maddeler olup aktif fazın homojen ve iyi bir yayılım ile tutunduğu yüzeylerdir. Destekli katalizörlerin katalitik aktivite üzerindeki etkileri reaksiyona ve reaksiyon şartlarına bağlıdır. Özellikle zayıf katalizörlerin mekanik gücünü iyileştirmek için kullanılırlar. Destekler aynı zamanda aktif yapının kararlılığına da yardımcı olurlar (Erbiller, 2000). Genellikle beraber çöktürme veya emdirme yöntemi ile hazırlanır (Indovina, 1998).

2.4. Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizör hazırlama yöntemlerinin ve koşullarının katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve dolayısıyla etkinlik ve seçiciliklerine büyük etkisi bulunmaktadır. Bir katalizör hazırlanırken takip edilen basamaklar şu şekilde sıralanabilir:

1. Uygun metal tuzlarının çeşitli yöntemler kullanılarak destek üzerine dağılımının sağlanması,
2. İndirgeme yardımıyla metal tuzlarının etkin metalik faza geçişi.
3. Kurutma ve kalsinasyon,

Katalizörlerin hazırlanmasında en çok kullanılan yöntemler emdirme, çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemleridir. Bu yöntemler ile hazırlanan katalizörler arasındaki en belirgin fark, emdirme ile hazırlanan katalizörlerde etkin metal ile destek maddesinin iki ayrı faz oluşturması, çöktürme ile hazırlanan katalizörlerde ise oluşan katının bütünüyle iç içe bir yapıya sahip olmasıdır. Emdirme yöntemi diğer yöntemlere kıyasla katalizör hazırlamada en kolay yöntemdir fakat özellikle çok yüksek metal içeriğine sahip katalizörlerde yüksek homojenlik isteniyorsa, çöktürme daha iyi bir yöntemdir. (Satterfield, 1991)

2.4.1. Emdirme Yöntemi

Katalizör hazırlama yöntemleri arasında en yaygın olarak kullanılan ve en basit olan yöntemdir. Özellikle etken madde pahalı ise katalizör için önceden belirlenmiş bir gözenek yapısı istendiğinde bu yöntem kullanılır. Emdirme yönteminin temelinde genellikle gözenekli olan desteğin, metal içerikli çözelti ile teması vardır. Bu temasın ardından karışım bir süre bekletilir. Daha sonra ise indirgeme, süzme, kurutma, şekil verme ve kalsinasyon işlemleri uygulanır.

Kullanılan çözelti miktarın bağlı olarak emdirme yöntemi ' kuruluğa kadar emdirme ' ve 'ıslak emdirme' olmak üzere iki çeşittir. Kuruluğa kadar emdirme yönteminde çözücü olarak kullanılan sıvının hacmi destek gözenek hacmi kadardır. Çok az ıslatılan metal destek ile karıştırılarak desteğin iç kısımlarına metalin emilmesi sağlanır. Bu yöntem düşük maliyet, kontrol edilebilirlik, kolaylık ve tekrar elde edilebilir metal içerik açısından avantajlıdır.

Islak emdirme yönteminde ise destek maddesi bir çözeltiliye eklenerek veya kuru olarak kullanılır. Etken bileşenin istenilen özelliklerini elde edebilmek için ise destek maddeleri metal bileşenin çözeltisine daldırılır. Bulamaç daha önceden belirlenen bir zaman süresince karıştırılır ve süzülür. Daha sonra indirgeme, kurutma, şekil verme ve kalsinasyon işlemlerine maruz bırakılır. Kuruluğa kadar emdirme yönteminde genellikle metal içeriği kontrol edilebilir katalizörler ve düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip destekler istendiği zaman kullanılabilir. Islak emdirme yöntemi ise metal tuzlarının destek ile tam bir etkileşim içinde olması istenildiği durumda kullanılır.

Gerek kuruluğa kadar emdirme yöntemi gerekse ıslak emdirme yöntemi, çöktürme yöntemine göre daha az işlem gerektirir ve daha az ekipmanla yapılır (Campanati ve ark., 2003).

2.4.2. Çöktürme Yöntemi

Çöktürme, basit olarak adından da anlaşılacağı gibi sıvı bir çözeltiden katı elde etme yöntemidir. Endüstride en çok oksit temelli katalizörlerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Çökelmeye neden olan maddelerin çözeltileri ile metal veya bileşik çözeltilerinin karıştırılması sonucunda ortamın pH'ı yükseltilmiş olur ve sonuçta hidroksit ve/veya karbonatları şeklinde çökeltme meydana gelir. Metallerin nitrat tuzları ucuz olmaları, elde edilebilir olmaları ve en önemlisi suda çözünürlük özelliklerinin yüksek olması nedeniyle çok tercih edilirler. Katalizörler için çökeltmeyi sağlayan madde genellikle alkali amonyum hidroksittir.

Bu metodun avantajlarından biri katalizörde aktif merkezlerin dağılımının düzgün olmasıdır. Ayrıca gözeneklerin büyüklüğü ve dağılımının kontrolü açısından oldukça elverişli bir yöntemdir. Sonuçlanan katalizör fiziksel ve kimyasal yapı olarak çöktürme pH'ına karşı hassastır. Bu nedenle çöktürme işlemi devamlı karıştırılmalı bir sistemde ve pH kontrolü ile yapılmalıdır (İçten, 2011).

Karıştırma hızı, çöktürme sıcaklığı, çökelticilerin eklenme şekli ve eklenme hızı, çözeltilerin iyonik derişimleri, çöktürme pH'ı ve işlem zamanı çökeltme sonucunu etkileyen maddelerdir (Campanati ve diğ. 2003). Çöktürme yöntemi aşamaları (i) metal tuzları ile ana çözeltilerin hazırlanması (ii) çözeltilerin pH değerinin artırılması ile etkin metalin çökeltmesi, (iii) destek maddesi ile etkileşim şeklinde sıralanabilir. Destek maddesinin dış yüzeyindeki topraklanmayı engellemek için alkali çözeltilerinin yavaş olarak eklenmesi ve iyi bir karıştırma sağlanmalıdır (Campanati ve ark., 2003).

Bu yöntemin temel prensibi iki veya ikiden fazla çözeltilerin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Bu işlemden sonra filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri gelir.

Çöktürme işlemlerinin ardından süzme ve yıkama işlemi gerçekleşir. Yıkama aşamasından üç temel olay meydana gelmektedir; (i) gözeneklerin ve iç partikül yüzeylerinin içine ara sıvısının yerleşmesi, (ii) çökeltme sonunda katı üzerindeki ya da katı içindeki iyonların ya da adsorplanmış moleküllerin seyreltilmesi yani desorpsiyon, (iii) istenmeyen iyonların kalsinasyon ile ayrılabilir diğer iyonlara değişimi şeklinde bu olaylar özetlenebilirler. (Le Pagei, 1987)

2.4.3. Diğer Yöntemler

Belirtilen katalizör hazırlama yöntemlerinin haricinde literatür de pek çok katalizör hazırlama yöntemleri vardır. Bu yöntemler de katalizörün nasıl hazırlanabileceği ve kullanılabilirliği hakkında bilgi verilmesine rağmen çok az kullanılmaktadırlar. Islak karıştırma, ısı füzyon, iyon değişimi, değişik kimyasal tepkimeler, katı-sıvı özütleme ve buharlaştırma yöntemleri diğer katalizör hazırlama yöntemlerine birer örnektir. Islak karıştırma yönteminde bileşenler ya tek başına hidrojel veya kristal sulu çökeltiler ya da kuru maddeler olabileceği gibi her ikisini de içerebilir. Amonyak sentezi için kullanılan destekli demir katalizörü ısı füzyon yöntemi ile hazırlanır (Akyürek, 2021). Katı - sıvı özütleme prosesi kullanılarak hazırlanan katalizörler içinde en çok bilinen örnek ise hidrojenasyon tepkimeleri için yüksek etkinliğe sahip olması ile bilinen ve bazı yakıt hücrelerinde de kullanılan Raney Nikel katalizörüdür. Katalizör kostik çözeltileri kullanarak nikel- alüminyum alaşımından alüminyumun ekstrakte edilerek geride gözenekli yapıdaki nikel katalizörü bırakması ile oluşur (Satterfield, 1991).

Katalizör hazırlama işleminden sonra uygulanan kurutma işleminin amacı ise metal tuzu çözeltilerinin uzaklaştırılmasıdır. Eğer metal tuzu ile destek arasındaki etkileşim zayıf ise metal tuzunun yeniden dağılımı gerçekleşebilir. Kurutma işlemi hızının katalizör peletindeki metal bileşen dağılımı üzerine çok büyük etkisi vardır.

Kalsinasyon işlemi sırasında ise gözenek boyut dağılımında değişiklik, etkin faz oluşumu, mekanik özelliklerin dengelenmesi, kimyasal olarak su ve karbondioksit bağlarının kopması gibi olaylar gerçekleşir.

Destekli metal katalizörün etkinlik kazandığı basamak metal tuzlarının ya da oksitlerinin hidrojen ve bazen de karbon monoksit ve ısı işlem ile metalik hale indirgemesidir. Faz değişimi, katalitik bileşimin destek ile kaynaşması ve metal ile destek arasındaki etkileşim indirgeme sıcaklığına bağlı olarak gerçekleşir (Akın, 1996).

2.5. Sodyum Borhidrürden Hidrojen Eldesi ve Kullanım Alanları

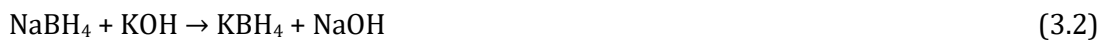
Sodyum borhidrür, NaBH₄, beyaz renkli, toksiklik özelliği göstermeyen, kuru durumda 300° C sıcaklığa kadar karalı olan bir bileşiktir. Sodyum borhidür, yüksek miktarlarda hidrojen depolayabilir. Bu depolama kapasitesi teorik olarak kütlece %10,8'dir. Sodyum borhidrür ile hidrojen depolama yönteminde, tepkimelerin iyileştirilmesi, enerji maliyetlerinin azaltılması ve sistem yan ürünlerinin geri kazanımı sağlanırsa bu yöntem hidrojen depolama yöntemleri arasındaki en iyisi denilebilir (Çakanyıldırım ve Gürü, 2010).

Sodyum borhidrür ile havadaki nem karşılaştıklarında NaBH₄, sodyum metaborat hidrojene (Eş 3.1) yavaşça parçalanır. Sodyum borhidrürden hızlı ve kontrollü bir şekilde hidrojen üretimi asidik bileşikler ve rutenyum, paladyum, iridyum, platin gibi soy metaller veya nikel, kobalt, gibi 3d geçiş grubu metallerinin tek ya da çoklu olarak ilavesiyle oluşturulan katalizörlerle gerçekleştirilebilir (Balbay ve ark., 2021). Sodyum borhidrür çözeltisinin katalizör kullanarak verdiği ekzotermik hidroliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Çakanyıldırım ve Gürü, 2010).



Sodyum borhidrürün 1 gramının tamamı hidrolize uğradığında 2,37 litre H₂ oluşur. Tepkime sonucunda oluşan bu hidrojenin yarısı NaBH₄'ten, diğer yarısı da sudan gelir. Bu nedenlerden dolayı oluşan hidrojen miktarı oldukça fazladır ve ağırlık başına enerji içeriği açısından bilinen farklı hidrojen depolama teknikleriyle kolaylıkla rekabette bulunabilir. Bunların yanında sodyum borhidrür çözeltilerinin oldukça uzun zaman dilimlerinde karalılıklarını koruyabilmeleri, yanabilen malzemeler arasında olmamaları gibi avantajları da vardır (Çakanyıldırım ve Gürü, 2010).

Sodyum borhidrür, endüstriyel alanında kimyasal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasının yanı sıra ilaç üretiminde ara ürünlerin elde edilmesinde ve hassas kimyasalların üretimi uygulamalarında da kullanılan metal tuzları için önemli bir indirgeyicidir. Endüstri alanında diğer borhidrürlerin üretilmesinde de sodyum borhidrür başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin, potasyum borhidrür endüstriyel alanındaki üretimi, aşağıdaki tepkimeye göre gerçekleşir.



Sodyum borhidrür üç ve dört değerlikli alkali metal halojenürleri ile 3.3 denklemine göre tepkimeye girip, alkali borhidrürleri oluşturur.



Sodyum borhidrürün sulu çözeltileri, kâğıt endüstrisinde ağartıcı olarak kullanılan sodyum hidrosülfür elde etmek için de kullanılmaktadır (Liv ve ark., 2017).

2.6. NaBH₄ 'ün Alkoliz Reaksiyonu ile İlgili Çalışmalar

Katalizör kullanılmadığı durumda NaBH₄ hidroliz reaksiyonuna kıyasla daha hızlı olan alkoliz reaksiyonu literatür incelendiğinde hidroliz reaksiyonuna kıyasla daha az çalışmanın olduğu görülmektedir. NaBH₄ alkoliz reaksiyonu NaBH₄'ün bir dizi reaksiyonla geri kazanılabilmesi, düşük sıcaklık şartlarında donma problemi olmadan kullanılabilmesi, H₂ gazının birçok katalitik reaksiyonuyla kıyaslandığında daha hızlı hidrojen salınımına sahip olması avantajları sebebi ile hidroliz reaksiyonundan üstündür (Ramachandran 2009).

Katalitik olarak NaBH₄ çözeltilerinden hidrojen üretimi aşağıdaki avantajları taşır.

- NaBH₄ çözeltileri yanmaz ve toksit değildir.
- NaBH₄ çözeltileri atmosfer koşullarında kararlıdır.
- H₂ üretimi sadece seçilmiş katalizör varlığında gerçekleşir.
- H₂ yanında oluşan diğer ürün 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, 2000).

Alkali metal borhidrürlerin üretimine yönelik en çok uygulama alanı bulmuş ve yöntemi hazırlayan Schlesinger ve Brown (1945) sodyum borhidrürün suda çok yüksek çözünürlüğünün olduğunu, 400 °C' ye kadar kararlı yapı gösterdiğini, ayrıca metal tuzlarının indirgenmesinde kullanılabileceğini belirtmiştir.

Hidroliz reaksiyonu gibi metanoliz reaksiyonu da yakıt pili uygulamaları için ilgi çekici bir hidrojen kaynağıdır. Hidroliz reaksiyonu ile kıyaslandığında metanoliz reaksiyonu bazı avantajlara sahiptir. Bunlar;

- Katalitik olmayan metanoliz reaksiyonu 0 °C' de dahi hızlı bir reaksiyon kinetiğine sahiptir.
- Katalitik olmayan metanoliz reaksiyonu için hız sabiti hidroliz reaksiyonundan daha yüksektir.
- Hidroliz reaksiyonu yan ürünlerinden farklı olarak metanoliz reaksiyonu yan ürünü olan NaB(OCH₃)₄ reaktörde tıkanma problemi oluşturmaz.
- Ayrıca metanolün düşük donma noktası 0 °C 'nin altında dahi hidrojen üretebilmesine olanak sağlar (Xu ve ark., 2012).

NaBH₄ hidroliz reaksiyonu yan ürünün geri kazanımı maliyeti yüksekken metanoliz reaksiyonunu yan ürününün hidrolizi ile NaBH₄ kolaylıkla geri kazanılabilmektedir (Paksoy ve ark, 2021). Ayrıca hidroliz reaksiyon ısısının kararsız olması sistem tasarımında ve fizibilite

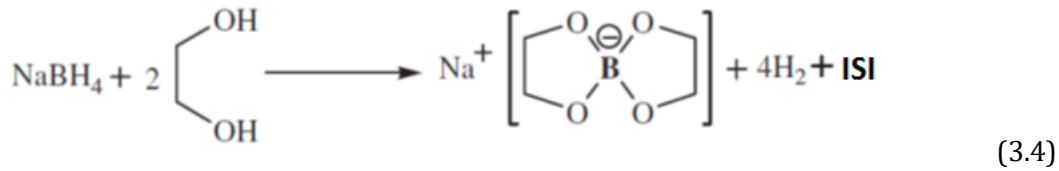
çalışmalarında problem oluşturmaktadır. Alkoliz reaksiyonu oda sıcaklığında katalizör kullanılmadığı durumlarda daha hızlıdır. Ayrıca reaksiyon asit katalizörlerle hızlandırılabilir. Alkoliz reaksiyonunun dezavantajı düşük hidrojen (metanoliz reaksiyonu %4,9 H₂ içerir) içeriğindedir. Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada NaBH₄ etilen glikolle alkoliz reaksiyonu sonuçları incelenmiş ve alkoliz reaksiyonunun hidroliz reaksiyonundan üstün ve eksik yanları belirtilmiş, hidroliz ve alkoliz reaksiyonlarının reaksiyon ısıları kıyaslanmıştır. Bu çalışmada Zhang ve arkadaşları etilen glikolle alkoliz reaksiyonunun ısını -227 kJ/mol olarak hesaplamıştır. Aynı çalışmada hidroliz reaksiyonunun ısını -210 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Zhang ve ark., 2006).

Alkoliz reaksiyonu birincil alkollerle gerçekleştirildiğinde daha hızlı reaksiyon kinetiğine sahiptir. Bu alkoller metanol, etanol ve etilen glikol gibi düşük molekül ağırlıklı alkollerdir ve alkoliz reaksiyonları kullanılan alkole göre sırasıyla metanoliz, etanoliz ve glikoliz olarak adlandırılmaktadır.

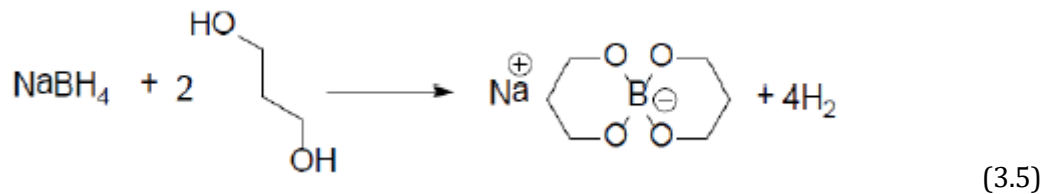
Tersiyer bütil alkol gibi kompleks alkollerle de alkoliz reaksiyonu gerçekleşir ancak bu reaksiyon çok yavaştır ve 24 saat içinde çok az miktarda H₂ gazı salınımı gerçekleşir. NaBH₄'ün etilen glikolle rutenyum(II) klorür, kobalt(II) klorür, nikel(II) klorür, demir(III) klorür, asetik asit, tartarik asit, hidroklorik asit, alüminyum folyo, silika jel ve bakır metali gibi asit katalizörlerle glikoliz reaksiyonu %95 hidrojen üretimi ile gerçekleşmektedir (Merredy 2012).

Alkoliz reaksiyonu reaksiyon kinetiği üzerinde yapılan çalışmalar bu reaksiyonun substrat konsantrasyonuna göre 1. dereceden, solvent konsantrasyonuna göre 2. dereceden reaksiyon kinetiğine sahip olduğunu göstermiştir. Ramya ve ark. tarafından yapılan çalışmalarda NiCl₂, Ni₂B ve RuCl₃'ün hidrojen üretiminde kullanılan etkili katalizörler olduğu belirtilmiştir (Ramya ve ark., 2013).

Etilen glikolün alkoliz reaksiyonu gravimetrik %4,2 hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Eşitlikte NaBH₄'ün etilen glikolle alkoliz reaksiyonu görülmektedir (Merredy 2012).



Propilen glikol ile alkoliz reaksiyonu:



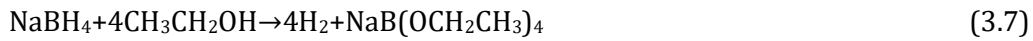
Xu ve arkadaşlarının alkoliz reaksiyonu üzerine yaptığı çalışmada Co metali Al₂O₃ üzerine emdirme-kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış ve katalizörün etkinliği incelenmiştir. Ayrıca alkoliz reaksiyonunun yan ürününün (NaB(OCH₃)₄) tekrar hidroliz reaksiyonuyla kolaylıkla geri kazanıldığı görülmüştür. Katalizörlerin kalsinasyon sıcaklıklarının artırılmasının katalizör etkinliğini arttırdığı gözlemlenmiş ve optimum kalsinasyon sıcaklığı Co/Al₂O₃ katalizörü için 600 °C olarak belirlenmiştir. Co/Al₂O₃ katalizörü alkoliz reaksiyonunu hızlandırırken hidroliz reaksiyonu üzerinde etki etmediği görülmüştür. Reaksiyon başlama süresi metanoliz için kısalmıştır. Ayrıca bu çalışmada su-alkol farklı oranlarda karıştırılarak solvoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Solvoliz reaksiyonu NaBH₄'ün aynı anda hem alkol hem de su ile reaksiyona sokularak gerçekleştirilen reaksiyona denilmektedir.

Alkol; su oranının reaksiyon kinetiği üzerinde etkisini açıklamak için Xu ve arkadaşları su-su etkileşimi ve metanol-su molekülleri arasındaki etkileşimden bahsetmiştir. Su molekülleri karışım içerisinde hidroksil gruplarını çevrelemektedir ve bu sebeple su oranının yüksek olduğu karışımda metanolün hidroksil grupları su molekülleri tarafından tutularak metanoliz reaksiyonunu engellemektedir.

NaBH₄ ile metanol arasında gerçekleşen alkoliz reaksiyonu literatürde metanoliz olarak da geçmektedir. Metanoliz reaksiyonunda gravimetrik hidrojen yoğunluğu %3,4'tür. Metanoliz reaksiyonu eşitlikte görüldüğü gibidir:



Biyolojik kaynaklardan (biyoetanol) üretimi mümkün olduğu için petrokimyasal malzemelere bağımlılığı azaltır ve daha çevreci bir süreçtir. Ancak etanoliz reaksiyonun çok yavaş olması ve etanolün metanole göre daha ağır olması sebebiyle gravimetrik hidrojen yoğunluğunun azaltılması dezavantajlarıdır (Xu ve ark., 2012). Etanoliz reaksiyonu hidrojen depolama potansiyeli gravimetrik %3,6'dır. Etanoliz reaksiyonu eşitlikte görüldüğü gibidir.



Arzac ve ark. tarafından NaBH₄ etanoliz reaksiyonunun yakıt pilleri için uygunluğu ile ilgili yapılan çalışmada RuCl₃.3H₂O ve asetik asitin etanoliz reaksiyonu performansı üzerine etkisi gözlemlenmiştir. RuCl₃.3H₂O katalizörün reaksiyonu hızlandırdığı, metanol-etanol ve etanol-su çözeltilerinin sadece etanolla gerçekleştirilen reaksiyondan daha hızlı olduğu görülmüştür (Arzac ve ark., 2015).

Zhuang ve ark., (2013) tarafından yapılan çalışmada, kobalt-molibden-bor katalizörü ve alüminyum tozu ile desteklenen katı sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretim işlemi gerçekleştirilmiştir. Özellikle, az miktarda Co-Mo-B katalizörü, alüminyum ve sodyum hidroksitinin beraber kullanımı sonucunda, katı NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonuna göre daha hızlı ve yüksek verimli bir hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Optimize edilmiş bir bileşime sahip çok bileşenli sistemin, %95'in üzerinde yakıt dönüşümü sağlayabildiğini ve 3 dakika içinde

ağırlıkça %6,43 hidrojen verebileceğini göstermiştir. Yüksek hidrojen yoğunluğu, hızlı hidrojen üretim kinetiği ve yüksek yakıt dönüşümünün uygun kombinasyonu, yeni geliştirilen katı NaBH_4 bazlı taşınabilir hidrojen kaynağı uygulamaları için geliştirilebilir olduğu belirlenmiştir (Zhuang ve ark., 2013).

Bai ve ark., (2006) tarafından yapılan çalışmada NaBH_4 çözeltisinin katalitik hidrolizine dayanan esnek bir hidrojen üretimi yöntemi geliştirilmiştir. Karbon destekli platin (Pt/C) numuneleri katalizör görevi görmüştür. NaBH_4 çözeltisinin hidrolizi için katalitik oluşumlar, katalitik aktivite, BET yüzeyi ve H_2 oluşumu üzerine yapılan çalışmalar aracılığıyla analiz edilmiştir. Pt/C katalizörlerinin mükemmel hızlandırıcılar olduğu kanıtlanmıştır ve Pt yüklemesi, hidrojen üretim reaksiyonlarında önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir. 100 mg %13,1 Pt/C katalizörü ile yüklenmiş bir reaktör için, %10 NaBH_4 – %5 NaOH çözeltisi reaktöre 10 mL/min hızla pompalandığında, maksimum hidrojen üretim hızı $29,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu değer ortalama hidrojen üretim hızı $23,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olan bir proton değişim membranlı yakıt hücresi için sürekli H_2 tedariki sağlayabileceği ifade edilmiştir (Bai ve ark., 2006).

Wang ve ark., (2012) tarafından yapılan çalışmada, kristalin Cu çekirdeklerinden ve amorf FeNi kabuklarından oluşan trimetalik manyetik Cu@FeNi çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin oda sıcaklığında ve atmosfer basıncı altında 2 dakika içinde basit ve tek aşamalı sentezini araştırmışlardır. Cu@FeNi sistemi arasında, 32,9 kJ/mol aktivasyon enerjisi ile amonyak boranın hidrolitik dehidrojenasyonunu katalize etmek için en iyi performansı $\text{Cu}_{0,4}\text{@Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}$ göstermiştir. $\text{Cu}_{0,4}\text{@Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}$ 'in katalitik aktivitesinin saf metaller, alaşımlar veya fiziksel karışımlar halinde monometalik, bimetalik ve trimetalik benzerlerinden çok daha iyi olduğu belirtilmiştir. (Wang ve ark., 2012).

Wei ve ark., (2018) tarafından yapılan çalışmada elektro-biriktirme yöntemi kullanarak Ru/Ni katalizörlerinin döngüsel ömrünü arttırmayı amaçlamıştır. Yöntem parametrelerinin sodyum borhidrür alkolizi üzerindeki etkisi, katalitik performansı iyileştirmek için incelenmiştir. Ru/Ni katalizörü ile katalize edilen hidroliz reaksiyonunun hidrojen üretiminin $23,03 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ (Ru) hızına ulaşabildiği bulunmuştur (Wei ve ark., 2018).

Balkanlı ve Figen (2019) tarafından yapılan çalışmada seramik köpük destek üzerinde farklı içeriklere sahip bimetalik ve trimetalik katalizörler entegre bir sürekli sistemde hazırlanmış ve katalizörlerin performansları sabit yataklı reaktör kullanılarak incelenmiştir. Bimetalik bakır-kobalt, lityum-kobalt, platin ve paladyum katkılı bimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin morfolojik yapı analizi için SEM, yüzey alanı ölçümleri için BET ve kristal yapı analizi için XRD ve XPS ile karakterize edilmiştir. Farklı akış hızlarında ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrojen üretim testlerinde, Pd içeren trimetalik katalizörler, Pt katkılı bimetalik katalizörlerden biraz daha iyi performans göstermiştir. Çalışmalarda, Pd-LiCo ve Pd-CuCo katalizörleri, en yüksek hidrojen üretim oranlarının (sırasıyla 4,76 mL/min ve 4,69

mL/min) yanı sıra yüksek özgül yüzey alanına sahip olduğu (Pd-LiCo için 7,301 m²/g, Pd-CuCo için 11,821 m²/g) göstermiştir (Balkanli and Figen, 2019).

Ar ve ark., (2018) yaptıkları çalışmada, speks tipi değirmenlerde yüksek miktarda hidrojen depolayabilen sodyum borhidrür, sodyum amid, magnezyum hidrit ve bor oksitten mekanokimyasal reaksiyonla sentezlenmiştir. Ham ürünü saflaştırmak için etilen diamin kullanılmıştır. Sentezlenen ürünü karakterize etmek için FT-IR, XRD, TGA/DTA, partikül boyutu analizi ve iyodimetrik analiz yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek verim, 500 dakika mekanokimyasal reaksiyon süresine sahip speks tip değirmende %30 fazla MgH₂ kullanılarak elde edilmiştir. Ürünün etilen diamin kullanılarak saflaştırılması, saf NaBH₄, MgH₂ ve yan ürün olarak MgO'nun çıkmıştır. Sonuç olarak %84 verim sağlanmıştır. Hidrojen, enerji elde etmek için sodyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonundan üretilmiştir. Ayrıca bu çalışmada sodyum borhidrürün dehidrojenasyonu için yeni bir katalizör sentezlenmiştir. Dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılan katalizörler ekonomik yöntemlerle sentezlenmiştir. Dehidrojenasyon reaksiyonlarının kinetik özellikleri, deney verilerinden geliştirilmiştir. Katalizörlerin yüzey özelliklerini ve elementel bileşimlerini araştırmak için SEM+EDS ve BET analizleri yapılmıştır. Çeşitli reaksiyon mertebeleri araştırılmış ve deneysel sonuçların düşük sıcaklıklarda (R₂ = 0,9921) sıfırıncı mertebeye reaksiyon kinetiği ile çok iyi bir şekilde doğrulanmıştır. Sıfırıncı derece reaksiyon (düşük sıcaklıkta reaksiyon) ve birinci derece reaksiyon (yüksek sıcaklıkta) için aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri sırasıyla 32,43 kJ/mol ve 94,93 kJ/mol olarak belirlenmiştir. PEM yakıt hücresi test istasyonunda performans ölçümleri yapılarak gerekli entegre sistem koşulları belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörün performansı, bir dizi hidrojen giderme-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Hazırlanan katalizör, kesintisiz olarak 212 güne eşit olan 2171 çevrim için hidrojen salınımı gerçekleştirebilir olduğu vurgulanmıştır (Ar, ve ark., 2018; Akyürek, 2021).

Çakanyıldırım ve Gürü (2008) tarafından yapılan çalışmada hidrojen depolama malzemesi olarak NaBH₄ üretimini incelemiştirlerdir. NaBH₄ üretimini diğer süreçlerle ilişkilendirerek hidrojeni geri dönüştürmek için bir sistem oluşturmuşlardır. Doğal olarak mevcut bor kaynağı kolemanit ve boraks mineralleri ile NaBH₄ sentezinin zorlukları ve avantajları tartışılmıştır. 275 °C'nin altında çalışmak üzere tasarlanmış bir prosedürde temel kimyasalların NaBH₄ üretimi için yeterli olduğu gösterilmiştir. Bu prosedür, geri dönüşüm sırasında malzeme kaybını telafi etmek için kullanılabilir olduğu ifade edilmiştir. Bu prosedürde, oksijeni uzaklaştırmak ve kalan hidrojeni hidrojen giderme reaksiyonunun yan ürünü NaBO₂'ye bağlamak için hidrojen içeren maddeler kullanılmıştır. NaBH₄ üretiminin ıslak ve kuru uygulamaları da tartışılmıştır. Ayrıca boraks mineralinden doğrudan NaBH₄ elde etmek için daha kısa bir prosedür önerilmiştir. Bu işlemler arasında dehidrojenasyon kritiktir ancak bol su gerektirdiği açıklanmıştır. Bu nedenle, dehidrojenasyon sırasında gereken su miktarını azaltmak için yeni katalizör türlerinin önemli olduğu vurgulanmıştır (Çakanyıldırım ve Gürü, 2008).

Rakap ve Özkar (2010) tarafından yapılan çalışmada Zeolit ile sınırlandırılmış paladyum(0) nano-küpleri iki aşamalı bir prosedürle hazırlanmıştır. Bu iki aşama; iyon değişimi yoluyla Pd²⁺ iyonlarının zeolit-Y'ye dâhil edilmesi, ardından zeolit-Y'nin üst kafeslerinde Pd²⁺ iyonlarının oda sıcaklığında sodyum borhidrür ile indirgenmesi olarak gerçekleşmiştir. Zeolit ile sınırlandırılmış paladyum(0) nano-küpleri, ICP-OES, XRD, HRTEM, SEM, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve N₂ adsorpsiyon tekniği ile karakterize edilmiştir. Bu nano-küplerin izole edilebildiği, yeniden dağılabildiği ve amonyak-boran çözeltisinin hidrolizinde aktif katalizör olarak yeniden kullanılabilirdiği de açıklanmıştır. Ayrıca Zeolit ile sınırlandırılmış paladyum(0) nano-küplerinin, 25 ± 0,1 °C'de amonyak-boranın hidrolizinden hidrojen üretiminde 15600 devir sağlayabileceği de vurgulanmıştır (Rakap ve Özkar, 2010).

Zou ve ark., (2018) tarafından yapılan çalışmada Kitosan türevli karbon (Co-Ce-B/Chi-C) üzerinde desteklenen yüksek oranda dağılmış Co-Ce-B nanoparçacıkları, kimyasal indirgeme ve karbonizasyon yoluyla sentezlenmiştir. Co-Ce-B/Chi-C nanokompozitinin morfolojisi ve mikro yapısı, taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon analizi ile karakterize edilmiştir. Bu nanokompozit, üniform morfolojiye ve geniş yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. NaBH₄ hidrolizi için yüksek katalitik aktivite ve iyi çevrim kararlılığı göstermiştir. Desteklenmeyen Co-Ce-B partikülleri ile karşılaştırıldığında, bu nanokompozit, NaBH₄ hidrolizi için büyük ölçüde artan katalitik aktivite göstermiştir. 33,1 kJ/mol'lük düşük aktivasyon enerjisi ile 30 °C'de 4760 mL.min⁻¹.g_{katalizör}⁻¹ gibi oldukça yüksek bir hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Co-Ce-B/Chi-C nanokompozitinin NaBH₄ hidrolizi yoluyla isteğe bağlı hidrojen üretimi için umut verici bir katalizör olduğunu göstermiştir (Zou ve ark., 2018).

3. BÖLÜM

MATERYAL METOD

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Araç Gereçler

Yapılan deneylerde destek olarak; Al_2O_3 , TiO_2 , AC, yüzey aktif madde olarak CTAB (heksadesiltrimetilamanyum bromür) kullanılmıştır. Aktif metaller olarak ise; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $FeCl_3$ metal tuzları kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasalların özellikleri

Kimyasal İsmi	Moleküler Ağırlık, g/mol	Safılık, %
$FeCl_3$	162,20	$\geq\%99,99$
$MnCl_2 \cdot 2H_2O$	162,00	$\geq\%99,0$
$CuCl_2 \cdot 6H_2O$	170,00	$\geq\%98,0$
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	246,00	$\%98$
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237,60	$\%99,9$
Al_2O_3	101,96	$\geq\%98$
TiO_2	79,87	$\%99,99$
AC	12,011	$\%99,9$
CTAB	364,45	$\geq\%99,0$
$NaBH_4$	37,89	98

3.2. Deney Düzenegi ve Katalizörlerin Hazırlanışı

İlk önce destekli katalizör hazırlamak için kullanılacak destek maddeleri ve metaller belirlendi. Daha sonra oluşturulacak destekli katalizörün bileşen miktarına göre destek ve metallerin oranı hesaplandı. Hesaplama detayları Ek 1'de verilmiştir. Hazırlık işlemlerinden sonra, 100 mg destek maddesi tartıldı, bir balon jode, 5 mL alkol eklenerek 5 dakika karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra kullanılacak metal tuzu veya tuzları (Co, Ni, Fe, Mg, Cu) uygun miktarda tartılıp eklendi, karıştırma işlemi 5 dakika daha sürdürüldü. Yapılan tüm deneylerde destek aktif metal etkileşimini artırmak için 0,01 g CTAB kullanıldı. CTAB ilavesinden sonra ultrasonik banyoda kimyasalların homojen olarak karışması sağlandı. Tüm kimyasallar homojen karıştıktan sonra indirgeyici olarak 50 mg $NaBH_4$ eklendi. $NaBH_4$ eklendikten sonra karışımda tamamen siyah renk gözlemlendi. Karıştırma işlemine 5 dakika devam edilerek indirgenme işleminin tamamlanması sağlandı. İndirgenme işleminden sonra çözelti santrifüj tüplerine alındı. Santrifüj işlemi 6000 dev/min ve 3 dakika süresinde üç kere uygulanarak katalizör yıkandı. Bu aşamadan sonra ıslak olan katalizörler bir saat vakum pompasında bir saat ise 60 °C'de etüvde bekletilerek kurutuldu. Karışım alkoliz reaktörüne alınarak ters büret sistemine

bağlandı ve belirli aralıklarla zamana karşı hidrojen çıkışı gözlemlendi. Kinetik deneyler dışındaki alkoliz çalışmalarında reaktör sıcaklıkları 0,01 °C hassasiyetle 23 °C olarak sabitlenmiştir.

Tablo 3.2. Üretilen Destekli Katalizörler

Kat. No	CoCl ₂ · 6H ₂ O	Ni·Cl ₂ · 6H ₂ O	CuCl ₂ · 2H ₂ O	MnCl ₂ · 2H ₂ O	FeCl ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	A C	İzopropil Alkol	Propilen Glikol
1	100 %						X		5 mL	
2		100 %					X		5 mL	
3	100 %					X			5 mL	
4		100 %				X			5 mL	
5		100 %						X	5 mL	
6	100 %							X	5 mL	
7				100%			X		5 mL	
8	100 %						X		5 mL	
9					100 %		X		5 mL	
10				100%				X	5 mL	
11			100 %					X	5 mL	
12					100 %		X		5 mL	
13				100%		X			5 mL	
14			100 %			X			5 mL	
15					100 %	X			5 mL	
16	15%				85%	X			5 mL	
17				15%	85%	X			5 mL	
18			15%		85%	X			5 mL	
19	15%				85%			X	5 mL	
20				15%	85%			X	5 mL	

21			15%		85%			X	5 mL	
22	15%				85%		X		5 mL	
23				15%	85%		X		5 mL	
24			15%		85%		X		5 mL	
25	85%				15%			X	5 mL	
26	85%			15%				X	5 mL	
27	85%		15%					X	5 mL	
28	85%				15%	X			5 mL	
29	85%			15%		X			5 mL	
30	85%		15%			X			5 mL	
31	85%				15%		X		5 mL	
32	85%			15%			X		5 mL	
33	85%		15%				X		5 mL	
34			8%	7%	85%			X	5 mL	
35	7%		8%		85%			X	5 mL	
36	8%			7%	85%		X		5 mL	
37	8%		7%		85%		X		5 mL	
38	85%		8%		7%	X			5 mL	
39	85%		8%	7%		X			5 mL	

Tablo 3.3. Üretilen Destekli Katalizörler (Devam)

40	85%			8%	7%			X	5 mL	
41	85%		7%	8%				X	5 mL	
42	5%		5%	5%	85%			X	5 mL	
43	5%		5%	5%	85%		X		5 mL	
44	85%		5%	5%	5%	X			5 mL	
45	85%		5%	5%	5%			X	5 mL	
46					100%		X			5 mL
47		100%					X			5 mL
48	100%						X			5 mL
49			100%				X			5 mL
50				100%			X			5 mL
51					100%	X				5 mL
52	100%					X				5 mL
53			100%			X				5 mL
54		100%				X				5 mL
55				100%		X				5 mL
56					100%			X		5 mL

57		100%						X		5 mL
58	100%							X		5 mL
59			100%					X		5 mL
60				100%				X		5 mL
61	15%				85%		X			5 mL
62			15%		85%		X			5 mL
63				15%	85%		X			5 mL
64	15%				85%	X				5 mL
65			15%		85%	X				5 mL
66				15%	85%	X				5 mL
67	15%				85%			X		5 mL
68			15%		85%			X		5 mL
69				15%	85%			X		5 mL
70	85%				15%		X			5 mL
71	85%		15%				X			5 mL
72	85%			15%			X			5 mL
73	85%				15%	X				5 mL
74	85%		15%			X				5 mL
75	85%			15%		X				5 mL
76	85%				15%			X		5 mL
77	85%		15%					X		5 mL

Tablo 3.4. Üretilen Destekli Katalizörler (Devam)

78	85%			15%				X		5 mL
79			8%	7%	85%		X			5 mL
80	8%		7%		85%		X			5 mL
81			8%	7%	85%			X		5 mL
82	7%		8%		85%			X		5 mL
83	85%		8%		7%			X		5 mL
84	85%		7%	8%				X		5 mL
85	85%		8%		7%	X				5 mL
86	85%		8%	7%		X				5 mL
87	5%		5%	5%	85%		X			5 mL
88	85%		5%	5%	5%	X				5 mL
89	85%		5%	5%	5%			X		5 mL
90	5%		5%	5%	85%			X		5 mL
91	15%			85%			X			5 mL

92				85%	15%		X			5 mL
93			15%	85%			X			5 mL
94	15%			85%		X				5 mL
95				85%	15%	X				5 mL
96			15%	85%		X				5 mL
97	15%			85%				X		5 mL
98				85%	15%			X		5 mL
99			15%	85%				X		5 mL
100	85%		8%		7%		X			5 mL
101	85%		8%	7%			X			5 mL
102	8%			7%	85%	X				5 mL
103	8%		7%		85%	X				5 mL
104	85%		5%	5%	5%		X			5 mL
105	5%		5%	5%	85%	X				5 mL
106	8%			85%	7%		X			5 mL
107	8%		7%	85%			X			5 mL
108	8%	7%		85%			X			5 mL
109			7%	85%	8%		X			5 mL
110	8%			85%	7%	X				5 mL
111	8%		7%	85%		X				5 mL
112	8%	7%		85%		X				5 mL
113			7%	85%	8%	X				5 mL
114	8%			85%	7%			X		5 mL
115	8%		7%	85%				X		5 mL

Tablo 3.5. Üretilen Destekli Katalizörler (Devam)

116	8%	7%		85%				X		5 mL
117			7%	85%	8%			X		5 mL
118	5%		5%	85%	5%		X			5 mL
119	5%		5%	85%	5%	X				5 mL
120	5%		5%	85%	5%			X		5 mL
121	8%	7%		85%			X			5 mL
122	8%		7%	85%		X				5 mL
123	8%	7%		85%				X		5 mL
124	8%	7%		85%			X			5 mL
125	8%		7%	85%		X				5 mL
126	8%	7%		85%				X		5 mL

127	8%	7%		85%			X			5 mL
128	8%		7%	85%		X				5 mL
129	8%	7%		85%				X		5 mL

3.3. Alkoliz Testleri

Al_2O_3 , TiO_2 ve AC destekli katalizörlerinden 40 mg 23°C sıcaklıktaki su banyosu içindeki hidroliz sistemine yerleştirildi. Kullanılacak alkolden 5 mL kullanılarak 100 mg $NaBH_4$ çözüldü. $NaBH_4$ çözeltisi ve alkoliz sisteminin istenen sıcaklığına erişmesi için 10 dakika beklendi. $NaBH_4$ çözeltisi alkoliz sistemine eklenerek tepkime ve dolayısıyla hidrojen çıkışı başlatıldı. Tepkimenin sebep olduğu gaz hacmi ters büret sistemi ile belirli zaman aralıklarında ölçüldü ve kayıt altına alındı. Elde edilen veriler kullanılarak zamana karşı tepkime ortamının molar değişimleri hesaplandı ve grafik haline getirildi.

3.4. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Tüm deneylerde deiyonize su (8,5 $\mu S/cm$) kullanıldı. Katalizörlerin nano ve mikro boyuttaki fotoğrafları Jem Joel 2100F geçirimli ve Quanta 450FEG taramalı elektron mikroskobu kullanılarak çekildi.

4. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hidrojen üretiminde birçok borhidrür bileşikleri kullanılmaktadır. Bunlardan NaBH_4 kararlı olması, çevreye zararlı olmaması ve tepkimenin düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşebilmesinden dolayı kolay bir şekilde kullanılabilir. Fakat alkoliz ve hidroliz tepkimenin çok yavaş olmasından ve tam olarak tamamlanamamasından dolayı katalizör kullanılması gereklidir. Bu tez çalışmasından farklı miktarlarda; tek, çift, üç ve dört metal içerikli katalizörler üretilmiştir. Katalizörler üç farklı destek kullanılarak desteklenmiştir. Tepkime ortamı olarak İPA ve PG kullanılmıştır. Üretilen bu katalizörlerin ters büret yöntemi ile hidrojen üretim hızları tespit edilmiştir. Seçilen bazı katalizörlerin hidrojen üretim hızını (HUH) arttırmak için, NaBH_4 ve NH_3BH_3 'ün birlikte kullanımı ile yapıların kolay parçalanabilir olması sağlanmaya çalışılmıştır. Seçilen bazı katalizörler değişen sıcaklıklarda (20, 30 ve 40 °C) çalışılarak alkoliz tepkimesi için kinetik veriler toplanmıştır.

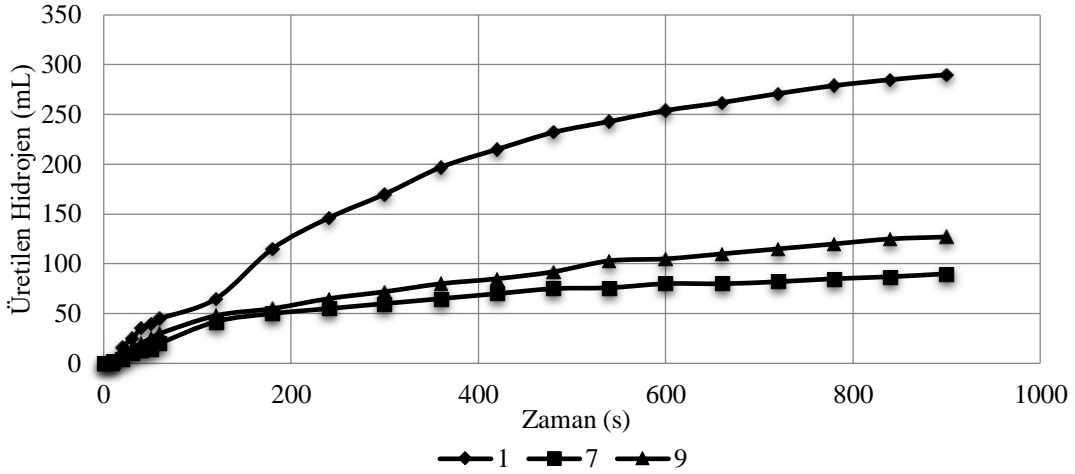
4.1. Tek Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı

Yapılan bu tez çalışmasında Mn, Co, Ni, Fe ve Cu metallere yararlanılmıştır. Tek metal kullanımı ile gerçekleştirilen çalışmalarda destek maddesi olarak Al_2O_3 , TiO_2 ve AC'dan faydalanılmış, İPA ve PG ile alkoliz süreçleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. İPA Çözücüsü ile Yapılan Alkoliz Çalışmaları

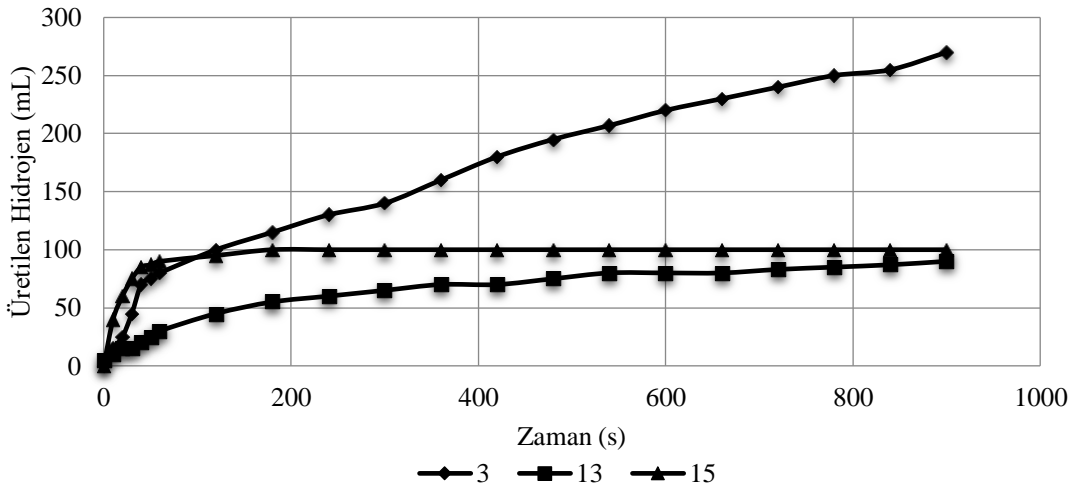
Çalışma kapsamında gerçekleştirilen alkoliz testleri için kullanılan ilk çözücü İPA'dır. İPA polar olmayan pek çok kimyasal çözebilir izopropil ve hidroksil gruplarının birlikteliği ile oluşan ikincil bir alkoldür. Üç farklı destek ve 5 farklı aktif metalin tek halde kullanımı ile yapılan denemelere ilişkin sonuçlar Şekil 4.1-4.3'te sunulmuştur. Deneylerde maksimum bekleme süresi 15 dakika olarak planlanmış ve bu sürenin sonunda tepkime tamamlanmamış olsa dahi süreç sonlandırılmıştır.

Al_2O_3 desteği ile sentezlene 3 katalizöre ait veriler dikkate alındığında Co metalinin daha aktif olduğu görülmektedir (Şekil 4.1). Mn ve Fe ile hazırlanan katalizörler ise benzer hidrojen üretim karakteri sergilemişlerdir. Ni ve Cu kullanılarak hazırlanan katalizörler ise bu çalışma şartlarında aktivite göstermemişlerdir. Tepkimeler genel olarak 900 saniyede tamamlanmamıştır ve deney bu süre sonucunda durdurulmuştur. Çok uzun süre beklenerek gerçekleştirilen çalışmalardaki katalizörler görevlerini tam yerine getirememektedir. Katalizörlerin görevleri arasında tüm dönüşümün gerçekleştirilmesi (verimli olması) gibi makul bir sürede süreci tamamlanması (hızlı olması) da vardır.



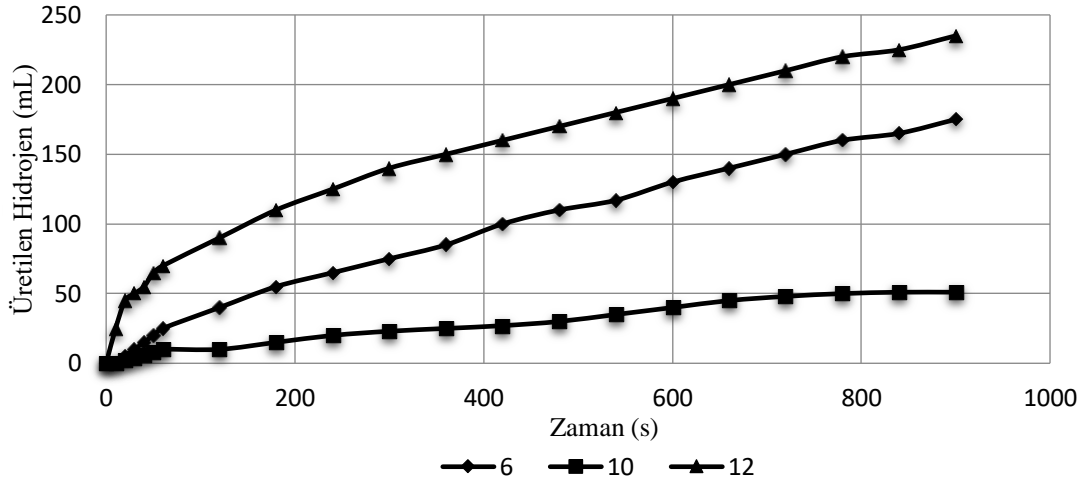
Şekil 4. 1. ¹(Co)- ⁷(Mn)- ⁹(Fe) \ Al₂O₃ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL İPA)

Şekil 4.2'de TiO₂ desteği ile gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları verilmektedir. TiO₂, Al₂O₃ ve AC desteklerine oranla daha düşük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahiptir. Destek farklı özellikler sergiliyor olmasına rağmen denemede elde edilen sonuçlar Al₂O₃ desteği ile benzerlik göstermektedir. Co metali istenen tepkimeyi tamamlamış, Mn meteli ise en başarısız sonucu vermiştir. Metanol ile yapılan çalışmalarda da Mn'nin genellikle düşük aktivite sergilediği rapor edilmiştir [Feruz, 2021]. Ni ve Cu metalleri bu destek malzemesinde de aktif olamamışlardır.



Şekil 4.2. ³(Co)- ¹³(Mn)- ¹⁵(Fe) \ TiO₂ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL İPA)

AC ve tek metal kullanılarak yapılan alkoliz çalışmaları Şekil 4.3'te görülmektedir. Kullanılan ilk iki desteğe oranla AC desteğinin daha fazla aktivite sağladığı anlaşılmaktadır. Özellikle Fe metali içeren katalizörün aktivitesi oldukça artmış ve İPA ile yapılan tek bileşenli katalizör çalışmalarının en aktif sonucu elde edilmiştir. Co metalinin sağladığı aktivite diğer desteklere benzer özellik sergilerken, en başarısız deneme bu destekte de Mn metaline aittir. Ni ve Cu metalleri ise tek başlarına aktivite gösterememişlerdir. Aktivitenin artırılması için çok bileşenli katalizörlerin test edilmesi gerekmektedir.



Şekil 4.3. ⁶(Co)-¹⁰(Mn)-¹²(Fe) \ AC Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL izopropil alkolü)

İPA desteği ve tek metalli katalizörler ile gerçekleştirilen alkoliz deneylerinde elde edilen HÜH'ları Tablo 4.1'de özetlenmektedir. Co/TiO₂ katalizöründe HÜH değeri çok yüksek değerleri görürken, Mn/AC katalizörü en düşük HÜH değerini vermiştir.

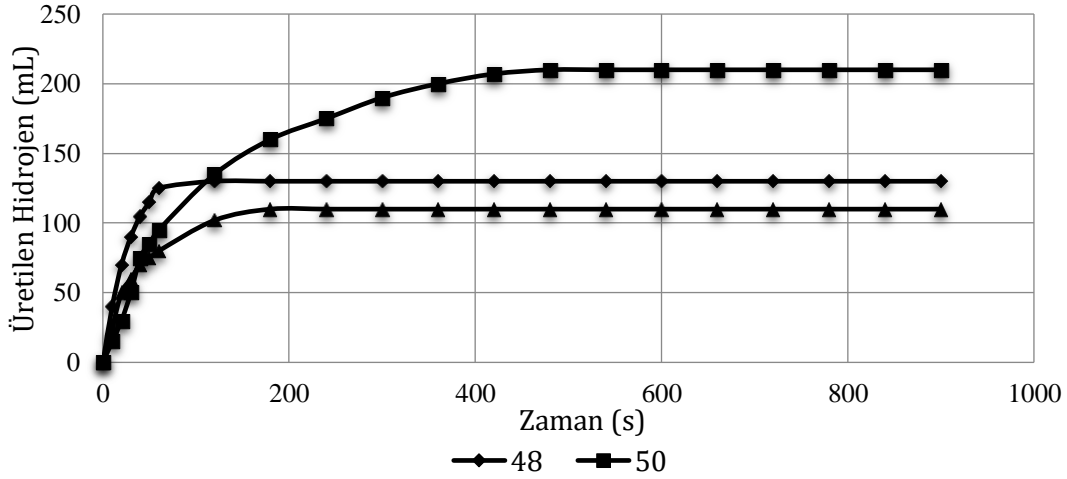
Tablo 4.1. İPA ile yapılan tek metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızları

Kat.	İçerik	Alkol	Üretilen H ₂ , mL	HÜH, mL/g _{kat} .min
1	Co/ Al ₂ O ₃	İPA	290	900
2	Ni/ Al ₂ O ₃	İPA	0	0
3	Co/ TiO ₂	İPA	270	1867
4	Ni/ TiO ₂	İPA	0	0
5	Ni/AC	İPA	0	0
6	Co/AC	İPA	175	400
7	Mn/ Al ₂ O ₃	İPA	90	420
8	Co/ Al ₂ O ₃	İPA	0	0
9	Fe/ Al ₂ O ₃	İPA	127	600

10	Mn/AC	İPA	51	200
11	Cu/AC	İPA	0	0
12	Fe/Al ₂ O ₃	İPA	235	1650
13	Mn/ TiO ₂	İPA	90	450
14	Cu/ TiO ₂	İPA	100	400

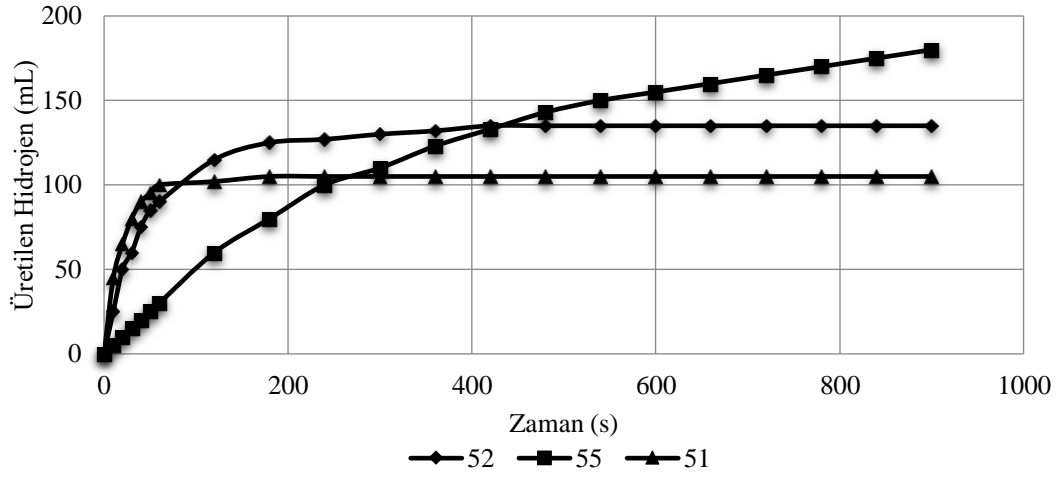
4.1.2. PG Çözücüsü ile Yapılan Alkoliz Çalışmaları

Şekil 4.4'te propilen glikol çözücüsü varlığında kullanılan Al₂O₃ desteği üzerine tutturulan aktif metallerin hidrojen üretim hızları verilmiştir. Al₂O₃ desteği ile Mn metalinin daha başarılı şekilde NaBH₄'ü parçalayabildiği ve hidrojen ürettiği görülmektedir. Diğer kullanılan metaller (Cu, Fe, Co, Ni) Mn metali kadar hızlı tepkime vermemiştir.



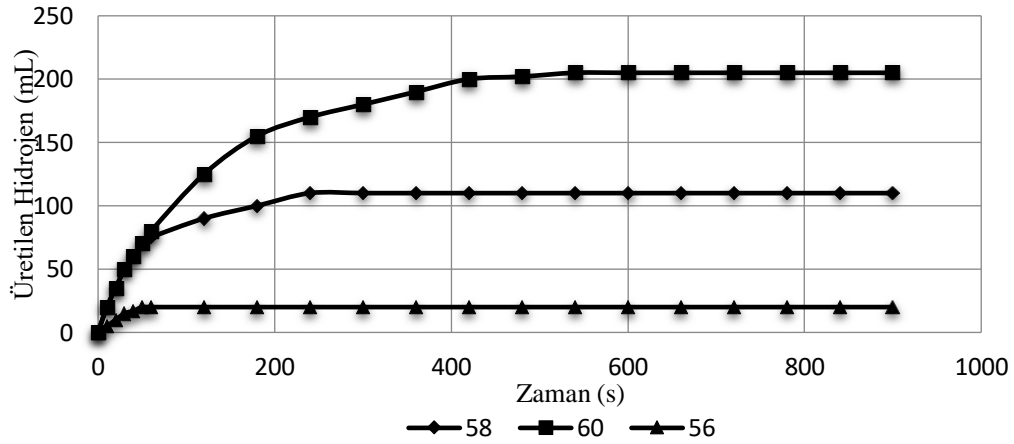
Şekil 4.4. ⁴⁸(Co)- ⁵⁰(Mn)- ⁴⁶(Fe) \ Al₂O₃ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL PG)

Şekil 4.4'te ise TiO₂ desteği ile aktif metallerin hidrojen üretim hızları gözlemlenmiştir. Deneylerin gerçekleştirilmesinde çözücü olarak propilen glikol kullanılmıştır. TiO₂ desteği kullanılan aktif metallerin hiçbiri tek başlarına alkoliz sürecini tamamlayamamışlardır. Tepkime sonunda 250 mL civarında hidrojen miktarı beklenirken ölçülen değerler beklentinin %60 kadarını karşılayabilmiştir. En düşük üretim Fe kullanılan katalizörde tespit edilmiştir. Aktif metal olarak Mn kullanılan katalizör ise toplamda fazla miktarda hidrojen üretse dahi üretim hızı bakımından bekleneni verememiştir.



Şekil 4.5. $^{52}(\text{Co}), ^{55}(\text{Mn}), ^{51}(\text{Fe}) / \text{TiO}_2$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (23°C , 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL PG)

Son destek olarak kullanılan aktif karbon ve metallerin üretim hızları Şekil 4.6'de verilmiştir. AC desteği ile kullanılan metallerden Mn metali beklenen sonuca yaklaşırken diğer metallerin sonuçları beklentinin çok daha altında kalmıştır. En düşük üretim TiO_2 desteğinde de olduğu gibi Fe kullanılan katalizörde tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. $^{58}(\text{Co}), ^{60}(\text{Mn}), ^{56}(\text{Fe}) \setminus \text{AC}$ Katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C , 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL PG)

Co, Mn ve Fe aktif metallerinin PG çözücüsü ile destekler üzerinde tek tek kullanılması ile yapılan çalışmalarda genel olarak Mn'nın alkoliz tepkimesi için yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Fakat Mn ile elde edilen hidrojen miktarı dahi beklentilerin altındadır. Üretilen hidrojen miktarı ve hızının artırılabilmesi için birden fazla aktif bileşen içeren katalizörlerin testlerinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Farklı destekler üzerine tutturulan tek aktif metal ve PG çözücüsü ile gerçekleştirilen deneylerin HÜH'ları Tablo 4.2'de verilmektedir.

Tablo 4.2. Propilen glikol ile yapılan tek metalli hidrojen üretim hızları

Kat.	İçerik	Alkol	Üretilen H ₂ , mL	HÜH, mL/g _{kat} .min
46	Fe/ Al ₂ O ₃	PG	110	2100
47	Ni/ Al ₂ O ₃	PG	82	1800
48	Co/ Al ₂ O ₃	PG	130	3150
49	Cu/ Al ₂ O ₃	PG	70	1050
50	Mn/ Al ₂ O ₃	PG	210	2250
51	Fe/ TiO ₂	PG	105	2700
52	Co/ TiO ₂	PG	135	2250
53	Cu/ TiO ₂	PG	60	1500
54	Ni/ TiO ₂	PG	95	1950
55	Mn/ TiO ₂	PG	180	600
56	Fe/AC	PG	20	510
57	Ni/AC	PG	50	1200
58	Co/AC	PG	110	1800
59	Cu/AC	PG	55	1350
60	Mn/AC	PG	205	1801

4.2.Çift Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı

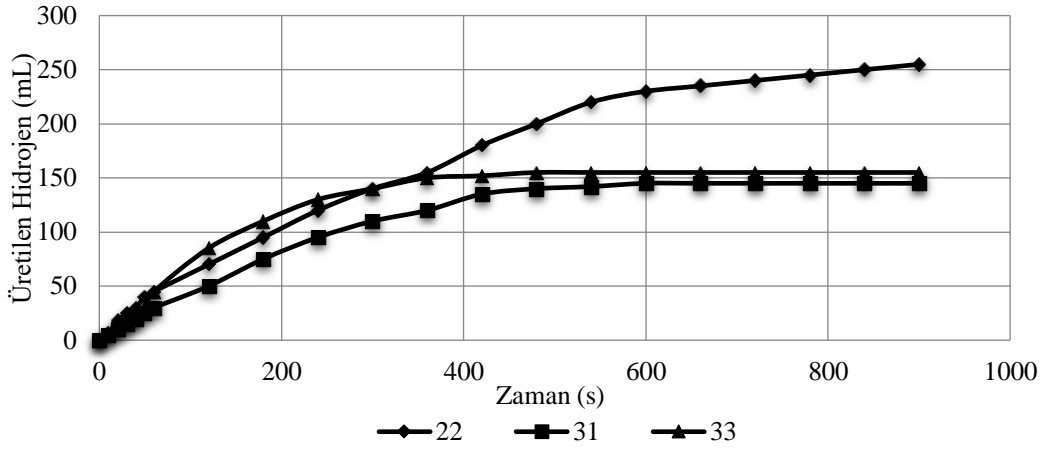
Tepkimelerin hızını artırabilmek için aktif metallerin birlikte kullanımı sıklıkla uygulanan bir yöntemdir. Yapılan çalışmaların bu basamağında iki aktif metalin hibrit kullanımı ile hidrojen üretim hızının artırılması hedeflenmiştir. Tekli katalizör çalışmalarında daha aktif olan olduğu belirlenen metaller çift bileşenin %85'ini ikinci metal ise aktif kısmın kalanını oluşturmaktadır.

4.2.1.İzopropil Alkol Çözücüsü ile Yapılan Alkoliz Çalışmaları

Çift metalli katalizörlerin alkoliz testleri için ilk olarak İPA çözücüsü kullanılmıştır. Üç farklı destek ve 5 farklı metalin farklı şekillerde çift halde kullanılarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.7-4.9'da sunulmuştur. Deney süresi 15 dakika planlanarak, bu sürenin sonunda deney tamamlanmıştır.

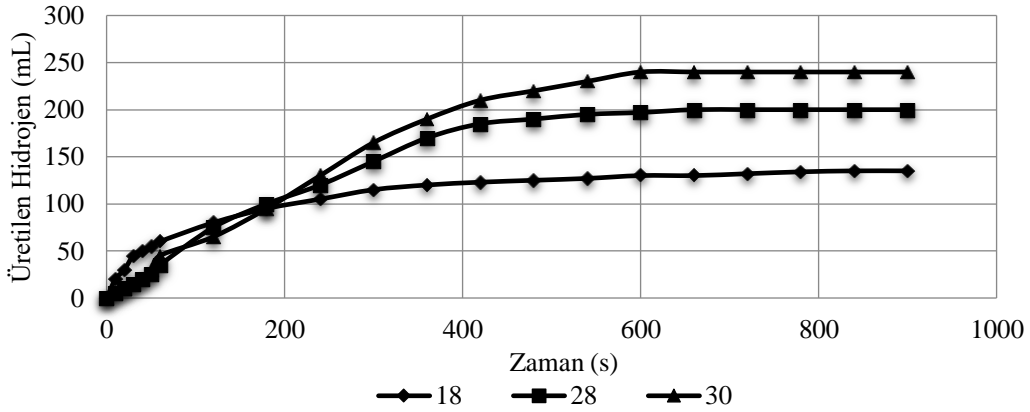
İPA ile sentezlenen katalizörlerden en hızlı olanı, Co₈₅Mn₁₅ metal çifti AC desteği ile verdiği alkoliz tepkimesidir (Şekil 4-9). Al₂O₃ ve TiO₂ destekleri ile yapılan deneylerde ise yine en yüksek değerler Co kullanılan metal çiftlerinde gözlemlenmiştir (Şekil 4.7-4.8).

Şekil 4.7'de Al₂O₃ desteği ile gerçekleşen çalışmaların sonuçları verilmektedir. Gerçekleştirilen 3 deneyden en yüksek sonuç Fe₈₅Co₁₅ metal çiftinden elde edilmiştir. Aktif kısmın %85'ini Co metalinin oluşturduğu ve kalanın Fe ve Cu olduğu çalışmalarda tepkimenin daha yavaş ve veriminin düşük olduğu anlaşılmıştır.



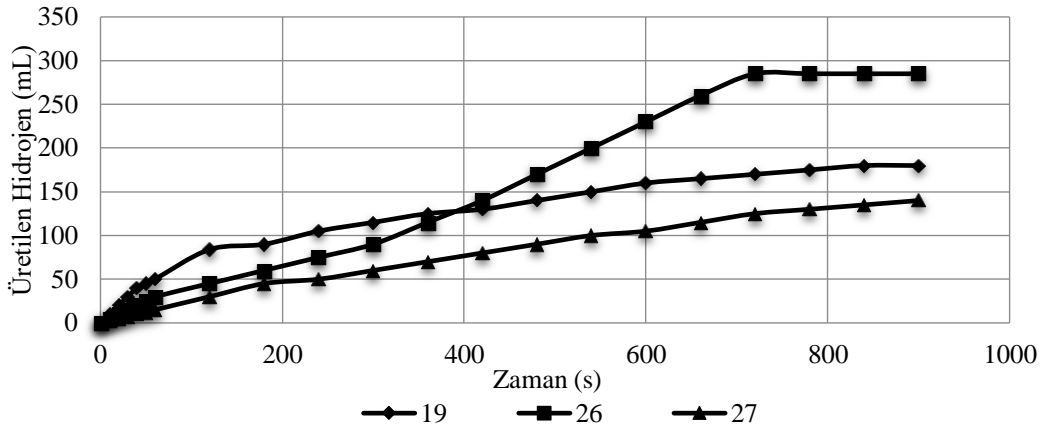
Şekil 4.7. $^{22}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15}), ^{31}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}), ^{33}(\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL İPA)

Şekil 4.8'de TiO_2 desteği ile gerçekleşen çalışmaların sonuçları verilmektedir. Çalışılan 3 deneyden en yüksek sonuç $\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}$ metal çiftinden elde edilmiştir. Co metalinin artan yüzdesi Cu ile birleştiğinde tepkime hızlanarak tamamlanmıştır. Şekil 4.7'de Al_2O_3 ile en iyi sonucu veren $\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15}$ katalizörü TiO_2 destek üzerinde iyi bir başlangıç yapmış olsa da kısa sürede gücünü yitirmiştir.



Şekil 4.8. $^{18}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15}), ^{28}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}), ^{30}(\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}) / \text{TiO}_2$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL İPA)

Şekil 4.9'da ise AC desteği ile gerçekleşen çalışmaların sonuçları verilmektedir. 3 deneyden en yüksek sonuç $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}$ metal çiftinden elde edilmiştir. Co metalinin artan yüzdesi Mn ile birleştiğinde tepkime hızlanarak tamamlanmıştır.



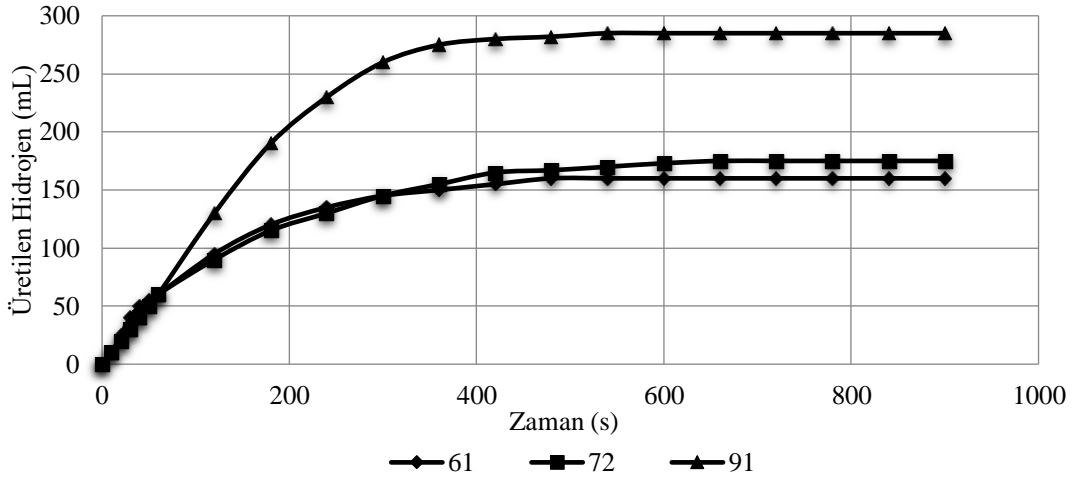
Şekil 4.9. $^{19}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15})$, $^{26}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,15})$, $^{27}(\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,15})$ / AC katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C , 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL İPA)

Tablo 4.3. İPA ile yapılan çift metalli hidrojen üretim hızları

Kat.	İçerik	Alkol	Üretilen H_2 , mL	HÜH, mL/ $\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{min}$
16	$\text{Co}_{0,15} - \text{Fe}_{0,85} / \text{TiO}_2$	İPA	135	1800
17	$\text{Mn}_{0,15} - \text{Fe}_{0,85} / \text{TiO}_2$	İPA	165	2000
18	$\text{Mn}_{0,15} - \text{Fe}_{0,85} / \text{TiO}_2$	İPA	87	1050
19	$\text{Cu}_{0,15} - \text{Fe}_{0,85} / \text{AC}$	İPA	180	1200
20	$\text{Mn}_{0,15} - \text{Fe}_{0,85} / \text{AC}$	İPA	85	400
21	$\text{Cu}_{0,15} - \text{Fe}_{0,85} / \text{AC}$	İPA	270	1350
22	$\text{Co}_{0,15} - \text{Fe}_{0,85} / \text{Al}_2\text{O}_3$	İPA	255	960
23	$\text{Mn}_{0,15} - \text{Fe}_{0,85} / \text{Al}_2\text{O}_3$	İPA	102	1050
24	$\text{Cu}_{0,15} - \text{Fe}_{0,85} / \text{Al}_2\text{O}_3$	İPA	110	200
25	$\text{Co}_{0,85} - \text{Fe}_{0,15} / \text{AC}$	İPA	120	540
26	$\text{Co}_{0,85} - \text{Mn}_{0,15} / \text{AC}$	İPA	285	600
27	$\text{Co}_{0,85} - \text{Cu}_{0,15} / \text{AC}$	İPA	140	300
28	$\text{Co}_{0,85} - \text{Fe}_{0,15} / \text{TiO}_2$	İPA	200	600
29	$\text{Co}_{0,85} - \text{Mn}_{0,15} / \text{TiO}_2$	İPA	105	360
30	$\text{Co}_{0,85} - \text{Cu}_{0,15} / \text{TiO}_2$	İPA	240	600
31	$\text{Co}_{0,85} - \text{Fe}_{0,15} / \text{Al}_2\text{O}_3$	İPA	145	601
32	$\text{Co}_{0,85} - \text{Mn}_{0,15} / \text{Al}_2\text{O}_3$	İPA	85	300
33	$\text{Co}_{0,85} - \text{Cu}_{0,15} / \text{Al}_2\text{O}_3$	İPA	155	722

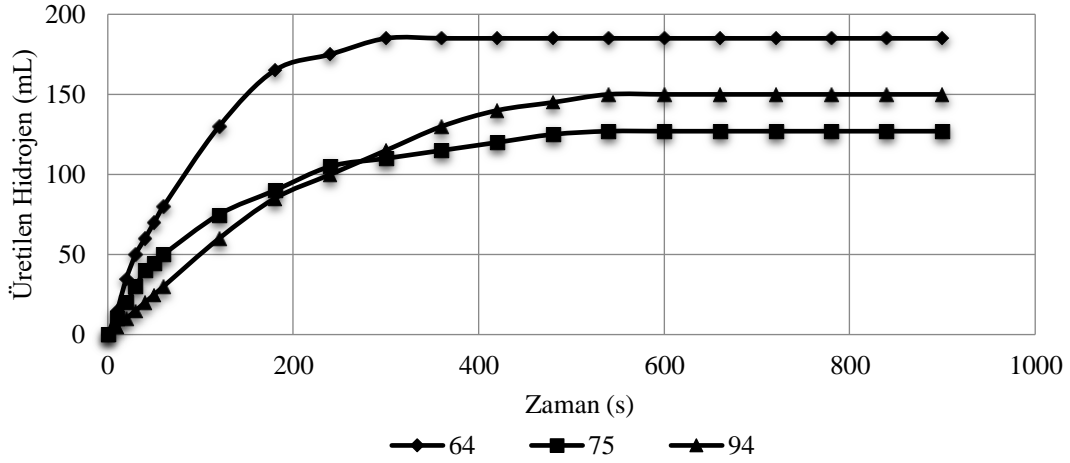
4.2.2.PG çözücüsü ile yapılan alkoliz çalışmaları

İki aktif metal içeren katalizörler hazırlanırken ilk metal kütsel olarak %85 oranında kullanılırken ikincisi %15 oranında destek üzerine eklenmiştir. Al_2O_3 , TiO_2 ve AC destekleri üzerinde birliktelikleri sağlanan metallerin hidrojen üretim hızı ve kapasitesine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.10'da Al_2O_3 desteği ile ikili metallerin üretim hızları grafikleri verilmiştir. Al_2O_3 desteği ile kullanılan Mn metalinin reaksiyonu hızlıyken diğer metaller ile olan reaksiyonları daha yavaş kalmıştır. $Mn_{0,85}Co_{0,15} / Al_2O_3$ katalizörü PG ile yapılan ikili katalizörler içinde en yüksek verime sahip olan katalizördür.



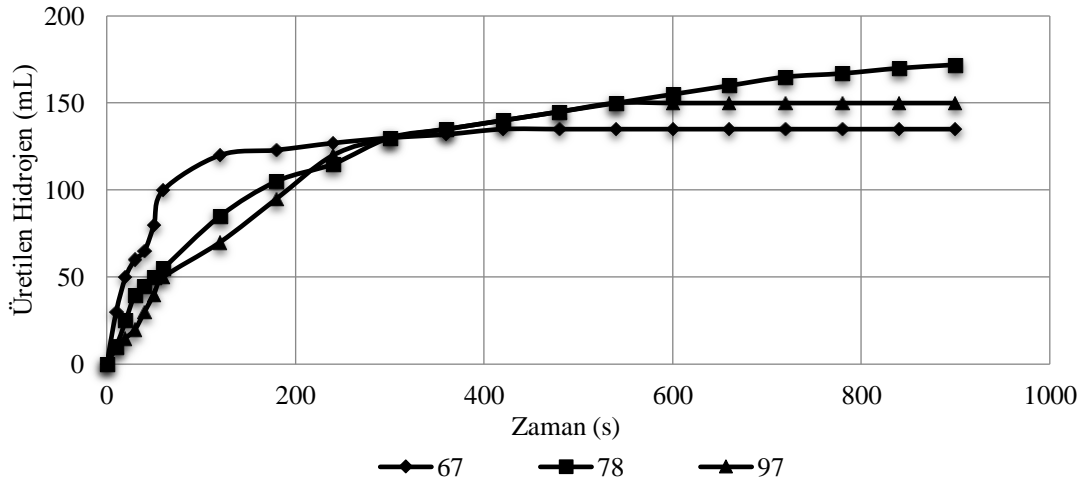
Şekil 4.10. $^{61}(Fe_{0,85}Co_{0,15}), ^{72}(Co_{0,85}Mn_{0,15}), ^{91}(Mn_{0,85}Co_{0,15}) / Al_2O_3$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg $NaBH_4$, 50 mg katalizör, 5 mL PG)

Şekil 4.11'da ise TiO_2 desteği ile ikili metallerin üretim hızları grafikleri görülmektedir. TiO_2 desteği ile yapılan iki metalli katalizörlerin hızları tek metalli yapılan katalizörler ile kıyaslandığında çok fark olmadığı gözlemlenmiştir. TiO_2 desteği ile yapılan ikili katalizörler de en yüksek verim $^{64}(Fe_{0,85}Co_{0,15})$ katalizöründe elde edilmesine rağmen istenilen sonuçlara ulaşamamıştır, verim düşük kalmıştır.



Şekil 4.11. $^{64}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15}), ^{75}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}), ^{94}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}) / \text{TiO}_2$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL PG)

Şekil 4.12’de, AC desteği ile ikili metallerin üretim hızları grafikleri verilmiştir. AC desteği ile yapılan tekli katalizörlerde Mn metalinin istenilen hıza yakın olmasına rağmen Co metalinin eklenmesi hızı düşürmüştür.



Şekil 4.12. $^{67}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15}), ^{78}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}), ^{97}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}) / \text{AC}$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL PG)

Sonuç olarak Şekil 4.12’de de görüldüğü gibi ikili katalizörler de en iyi aktiviteye sahip Mn_{0,85}Co_{0,15} / AC katalizörü en yüksek HÜH’na ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu hızlı gidişat deneyin kalan kısmında ise devam etmemiştir. AC’un PG ile yapılan iki bileşenli katalizör çalışmalarında en etkisiz destek olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 4.4. PG ile yapılan ikili metalli hidrojen üretim hızları

Kat.	İçerik	Alkol	Üretilen H ₂ , mL	HÜH, mL/g _{kat} .min
61	Co _{0,15} – Fe _{0,85} / Al ₂ O ₃	PG	160	1500
62	Cu _{0,15} – Fe _{0,85} / Al ₂ O ₃	PG	155	1500
63	Mn _{0,15} – Fe _{0,85} / Al ₂ O ₃	PG	165	1350
64	Co _{0,15} – Fe _{0,85} / TiO ₂	PG	185	1800
65	Cu _{0,15} – Fe _{0,85} / TiO ₂	PG	135	2250
66	Mn _{0,15} – Fe _{0,85} / TiO ₂	PG	65	1590
67	Co _{0,15} – Fe _{0,85} / AC	PG	135	1950
68	Cu _{0,15} – Fe _{0,85} / AC	PG	100	1950
69	Mn _{0,15} – Fe _{0,85} / AC	PG	110	1050
70	Co _{0,85} – Fe _{0,15} / Al ₂ O ₃	PG	100	1500
71	Co _{0,85} – Mn _{0,15} / Al ₂ O ₃	PG	70	1800
72	Co _{0,85} – Cu _{0,15} / Al ₂ O ₃	PG	175	1200
73	Co _{0,85} – Fe _{0,15} / TiO ₂	PG	155	2250
74	Co _{0,85} – Mn _{0,15} / TiO ₂	PG	70	1350
75	Co _{0,85} – Cu _{0,15} / TiO ₂	PG	127	1201
76	Co _{0,85} – Fe _{0,15} / AC	PG	150	1202
77	Co _{0,85} – Mn _{0,15} / AC	PG	120	1203
78	Co _{0,85} – Cu _{0,15} / AC	PG	172	1355
91	Mn _{0,85} – Co _{0,15} / Al ₂ O ₃	PG	285	1206
92	Mn _{0,85} – Fe _{0,15} / Al ₂ O ₃	PG	110	1207
93	Mn _{0,85} – Cu _{0,15} / Al ₂ O ₃	PG	160	1208
94	Mn _{0,85} – Co _{0,15} / TiO ₂	PG	150	604
95	Mn _{0,85} – Fe _{0,15} / TiO ₂	PG	130	605
96	Mn _{0,85} – Cu _{0,15} / TiO ₂	PG	120	606
97	Mn _{0,85} – Co _{0,15} / AC	PG	150	909
98	Mn _{0,85} – Fe _{0,15} / AC	PG	60	273
99	Mn _{0,85} – Cu _{0,15} / AC	PG	135	1823

4.3.Üç Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı

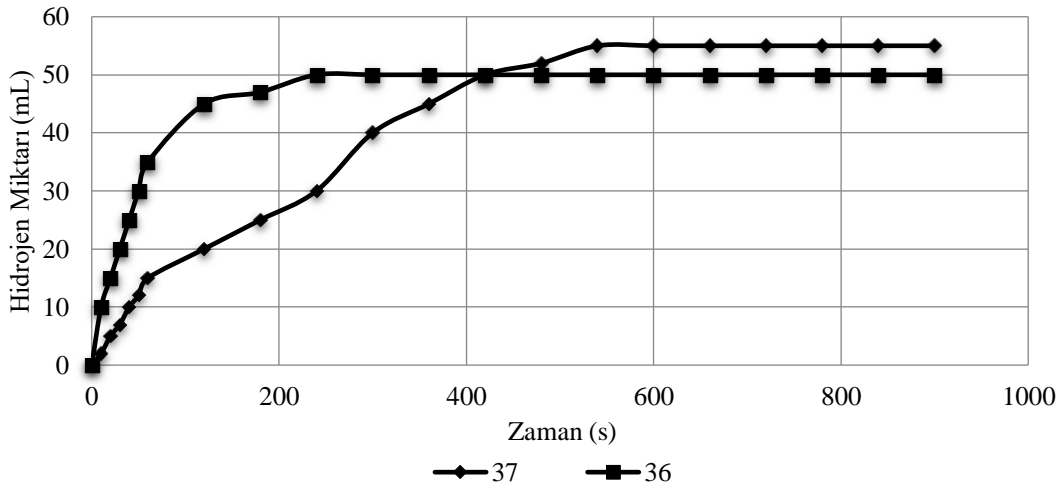
Üç metal içeren katalizörlerin üretiminde Co, Mn, Cu, Ni ve Fe metalleri %85 , %8 ve %7 gibi değişen oranlarında kullanılmıştır. Tek kullanımlarında yüksek aktivite sergileyen Mn, Co ve Fe metallerinin genellikle aktif bileşenin %85'ini oluşturmasına dikkat edilmiştir. Her bir katalizör Al₂O₃, TiO₂ ve AC destekleri üzerinde üretilip, hidrojen üretim hızına etkisi de incelenmiştir.

4.3.1. İzopropil Alkol Çözücüsü ile Yapılan Alkoliz Çalışmaları

Üç metalli katalizörlerde de alkoliz testleri için ilk olarak yine İPA kullanılmıştır. Üç farklı destek ve 5 farklı metalin farklı şekillerde çift halde kullanılarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.13-4.15'de sunulmuştur. Deney süresi 15 dakika planlanarak, bu sürenin sonunda deney tamamlanmıştır. Çizelge 4.4'de İPA ile yapılan üçlü katalizörler hidrojen üretim hızları verilmektedir.

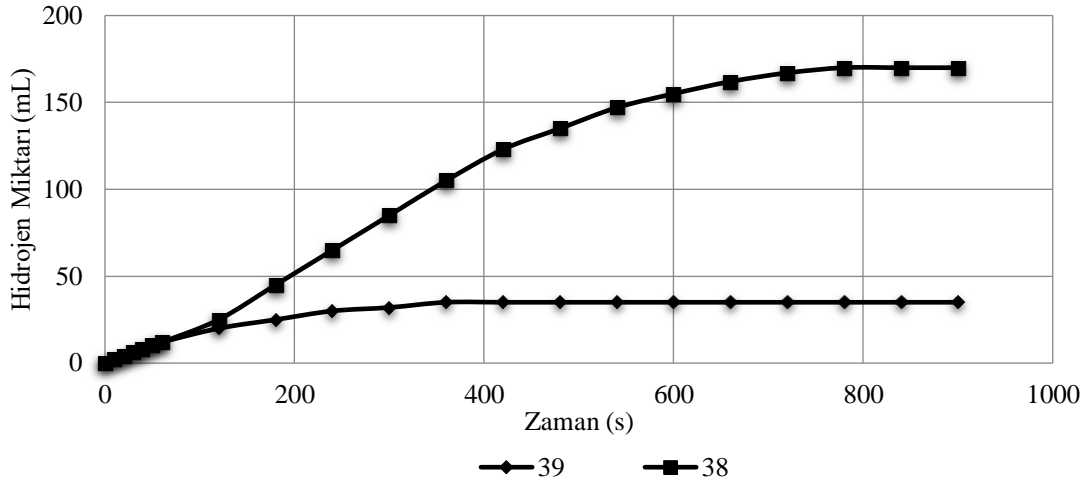
İPA ile sentezlenen üçlü katalizörün genel olarak sonuçlarına bakıldığında verimlerin ikili ve tekli katalizörlere göre daha düşük çıktığı gözlemlenmiştir. İçlerinden verimi en yüksek katalizör $\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}$ iken, bu değer istenilen değere yakın değildir.

Şekil 4.13'te Al_2O_3 desteği ile gerçekleşen çalışmaların sonuçları verilmektedir. 2 deneyin sonucu da birbirine yakın olmakla beraber, çok düşük değerlerdir ve beklentilerden uzaktır. Uygulanan şartlarda üç bileşenli katalizörlerin istenen katalizör yapılarını oluşturamadıkları ve deneylerde başarısız oldukları görülmektedir.



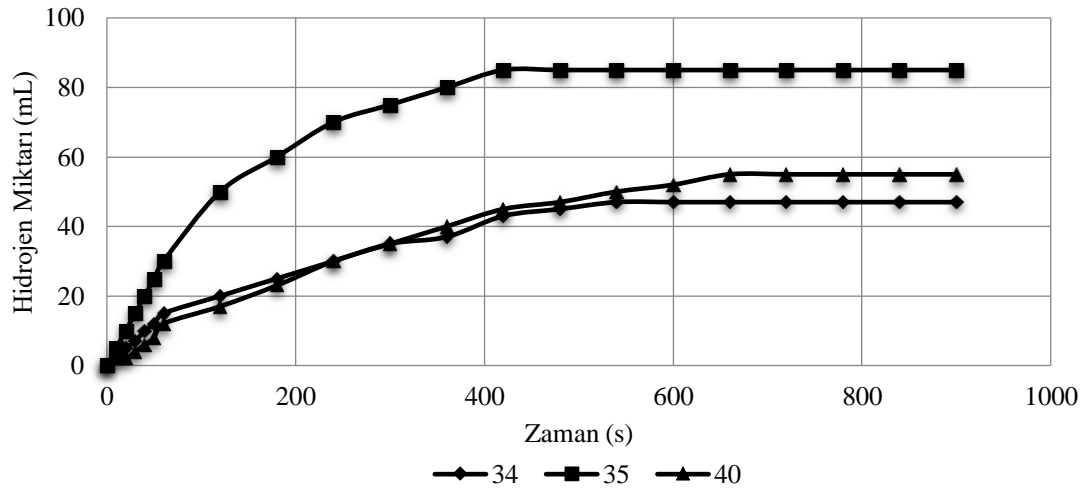
Şekil 4.13. $^{37}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}), ^{36}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C , 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL İPA)

Şekil 4.14'te TiO_2 desteği ile gerçekleşen çalışmaların sonuçları verilmektedir. 2 deneyin sonucunda $\text{Co}_{0,085}\text{Cu}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}$ katalizörü daha yüksek değerlerde çıkarken, $\text{Co}_{0,085}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,07}$ katalizörü çok daha düşük değerlerde kalmıştır. Sonuç olarak her iki katalizörün sonucu da istenilen düzeyden uzaktır.



Şekil 4.14. $^{39}(\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,07}), ^{38}(\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}) / \text{TiO}_2$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C , 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL İPA)

AC desteği ile 4 farklı üçlü katalizör hazırlanmıştır. 4 deney sonucundan en aktif sonuçları veren 3 tanesi Şekil 4.15'te verilmiştir. $\text{Fe}_{0,0855}\text{Cu}_{0,08}\text{Co}_{0,07}$ katalizörü biraz daha yüksek değerlerde çıkarken, diğer katalizörler çok daha düşük değerlerde kalmıştır.



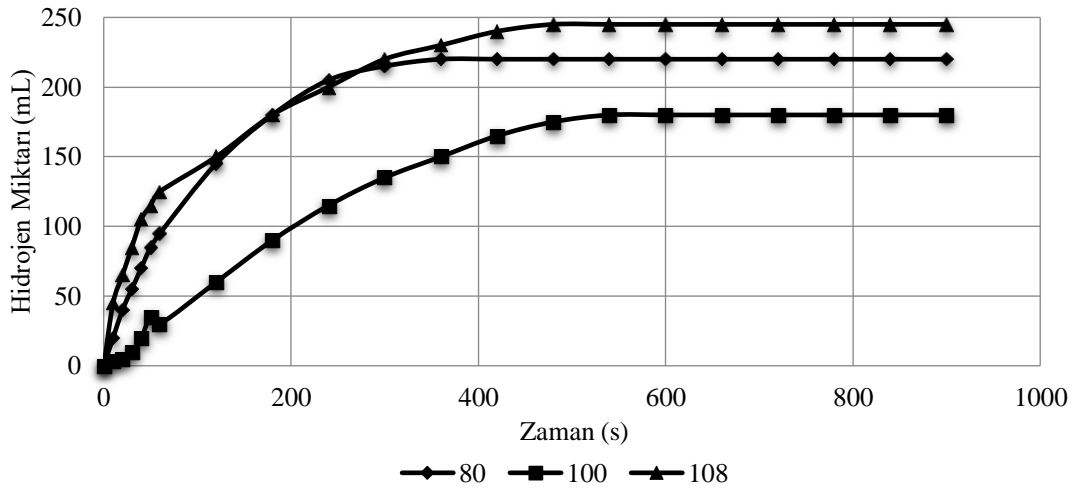
Şekil 4.15. $^{34}(\text{Fe}_{0,85}\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,7}), ^{35}(\text{Fe}_{0,85}\text{Cu}_{0,8}\text{Co}_{0,7}), ^{40}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}) / \text{AC}$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C , 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL İPA)

Tablo 4.5. İPA ile yapılan üç metalli hidrojen üretim hızları

Kat.	İçerik	Alkol	Üretilen H ₂ , mL	HÜH, mL/g _{kat} .min
34	Fe _{0,85} Cu _{0,8} Mn _{0,7} /AC	İPA	47	300
35	Fe _{0,85} Cu _{0,8} Co _{0,7} /AC	İPA	85	600
36	Fe _{0,85} Co _{0,8} Mn _{0,7} / Al ₂ O ₃	İPA	50	720
37	Fe _{0,85} Cu _{0,8} Co _{0,7} / Al ₂ O ₃	İPA	55	240
38	Co _{0,85} Cu _{0,8} Mn _{0,7} / TiO ₂	İPA	170	240
39	Co _{0,85} Cu _{0,8} Fe _{0,7} / TiO ₂	İPA	35	240
40	Co _{0,85} Mn _{0,8} Cu _{0,7} /AC	İPA	55	160
41	Co _{0,85} Cu _{0,8} Fe _{0,7} /AC	İPA	30	240

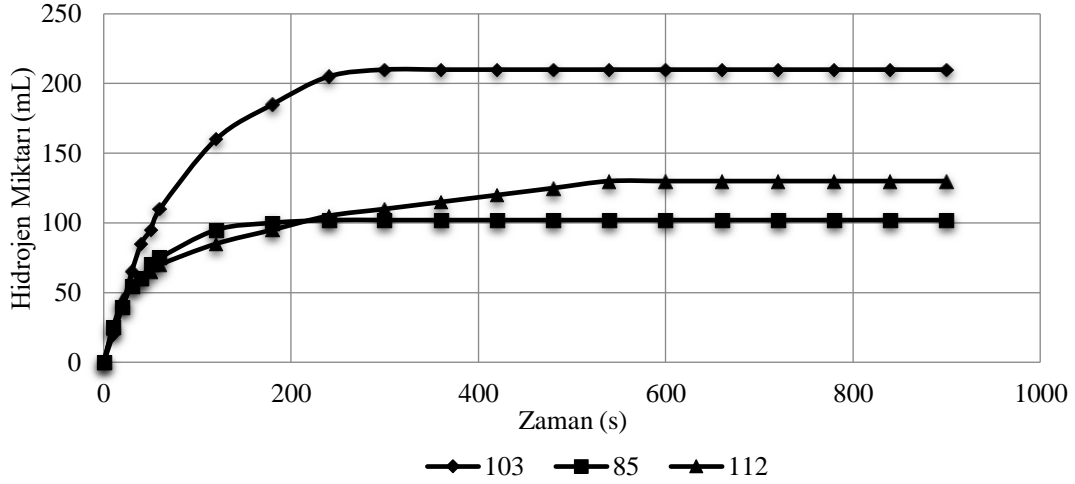
4.3.2. Propilen Glikol Çözücüsü ile Yapılan Alkoliz Çalışmaları

Şekil 4.16'da Al₂O₃ desteği ile üçlü metallerin üretim hızları grafikleri verilmiştir. Al₂O₃ desteği ile yapılan üçlü katalizörlerde en yüksek verim Mn_{0,85}Co_{0,08}Ni_{0,07} / Al₂O₃ katalizöründe gerçekleşmiştir. Önceki deneylerde Mn_{0,85}Co_{0,15} / Al₂O₃ katalizör daha hızlıyken Ni metali eklenmesi, hızı biraz düşürmüştür.



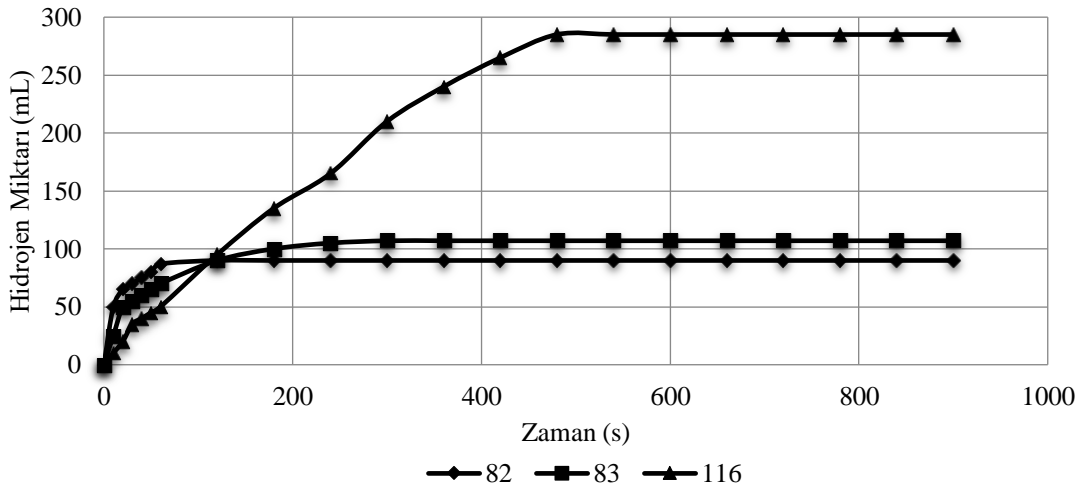
Şekil 4.16. ⁸⁰(Fe_{0,85}Co_{0,08}Cu_{0,07}), ¹⁰⁰(Co_{0,85}Cu_{0,08}Fe_{0,07}), ¹⁰⁸(Mn_{0,85}Co_{0,08}Ni_{0,07}) / Al₂O₃ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL propilen glikol alkolü)

Şekil 4.17'da TiO₂ desteği ile üçlü metallerin üretim hızları grafikleri verilmiştir. TiO₂ desteği ile yapılan üçlü katalizörlerin ikili katalizörlere göre daha hızlıdır. Üçüncü bir metal etkisi bu gruptaki katalizörlerin verimi biraz daha arttırmıştır. Buradan en yüksek verime sahip katalizörün ¹⁰³(Fe_{0,85}Co_{0,08}Cu_{0,07})/ TiO₂ hızlı olduğu görülür.



Şekil 4.17. ¹⁰³(Fe_{0,85}Co_{0,08}Cu_{0,07}), ⁸⁵(Co_{0,85}Cu_{0,08}Fe_{0,07}), ¹¹²(Mn_{0,85}Co_{0,08}Ni_{0,07}) / TiO₂ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL PG)

Şekil 4.18'de, AC desteği ile üçlü metallerin üretim hızları grafikleri verilmiştir. AC ile yapılan üçlü katalizörlerde ise; Mn içeren katalizörleri daha çok hızlanmıştır. (Tablo 4.6 Katalizör No:114-116-117) Bu grupta en yüksek verimi Mn_{0,85}Co_{0,08}Ni_{0,07} / AC katalizörü göstermiştir.



Şekil 4.18. ⁸²(Fe_{0,85}Co_{0,08}Cu_{0,07}), ⁸³(Co_{0,85}Cu_{0,08}Fe_{0,07}), ¹¹⁶(Mn_{0,85}Co_{0,08}Ni_{0,07}) / AC katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL PG)

Tablo 4.6. PG ile yapılan üç metalli hidrojen üretim hızları

Kat.	İçerik	Alkol	Üretilen H ₂ , mL	HÜH, mL/g _{kat} .min
79	Fe _{0,85} Co _{0,8} Mn _{0,7} /Al ₂ O ₃	PG	187	1500
80	Fe _{0,85} Co _{0,8} Cu _{0,7} /Al ₂ O ₃	PG	220	2100
81	Fe _{0,85} Cu _{0,8} Mn _{0,7} /AC	PG	105	1200
82	Fe _{0,85} Cu _{0,8} Co _{0,7} /AC	PG	90	2250
83	Co _{0,85} Cu _{0,8} Fe _{0,7} /AC	PG	107	1800
84	Co _{0,85} Mn _{0,8} Cu _{0,7} /AC	PG	80	450
85	Co _{0,85} Cu _{0,8} Fe _{0,7} /TiO ₂	PG	102	1800
86	Co _{0,85} Cu _{0,8} Mn _{0,7} /TiO ₂	PG	70	1200
100	Co _{0,85} Cu _{0,8} Fe _{0,7} /Al ₂ O ₃	PG	180	600
101	Co _{0,85} Cu _{0,8} Mn _{0,7} /Al ₂ O ₃	PG	150	600
102	Fe _{0,85} Co _{0,8} Mn _{0,7} /TiO ₂	PG	120	450
103	Fe _{0,85} Co _{0,8} Cu _{0,7} /TiO ₂	PG	210	2550
106	Mn _{0,85} Co _{0,8} Fe _{0,7} /Al ₂ O ₃	PG	175	3900
107	Mn _{0,85} Co _{0,8} Cu _{0,7} /Al ₂ O ₃	PG	60	1590
108	Mn _{0,85} Co _{0,8} Ni _{0,7} /Al ₂ O ₃	PG	245	3153
109	Mn _{0,85} Fe _{0,8} Cu _{0,7} /Al ₂ O ₃	PG	105	2404
110	Mn _{0,85} Co _{0,8} Fe _{0,7} /TiO ₂	PG	60	601
111	Mn _{0,85} Co _{0,8} Cu _{0,7} /TiO ₂	PG	245	4216
112	Mn _{0,85} Co _{0,8} Ni _{0,7} /TiO ₂	PG	130	1809
113	Mn _{0,85} Fe _{0,8} Cu _{0,7} /TiO ₂	PG	230	1358
114	Mn _{0,85} Co _{0,8} Fe _{0,7} /AC	PG	285	1510
115	Mn _{0,85} Co _{0,8} Cu _{0,7} /AC	PG	135	907
116	Mn _{0,85} Co _{0,8} Ni _{0,7} /AC	PG	285	1210
117	Mn _{0,85} Fe _{0,8} Cu _{0,7} /AC	PG	215	4545

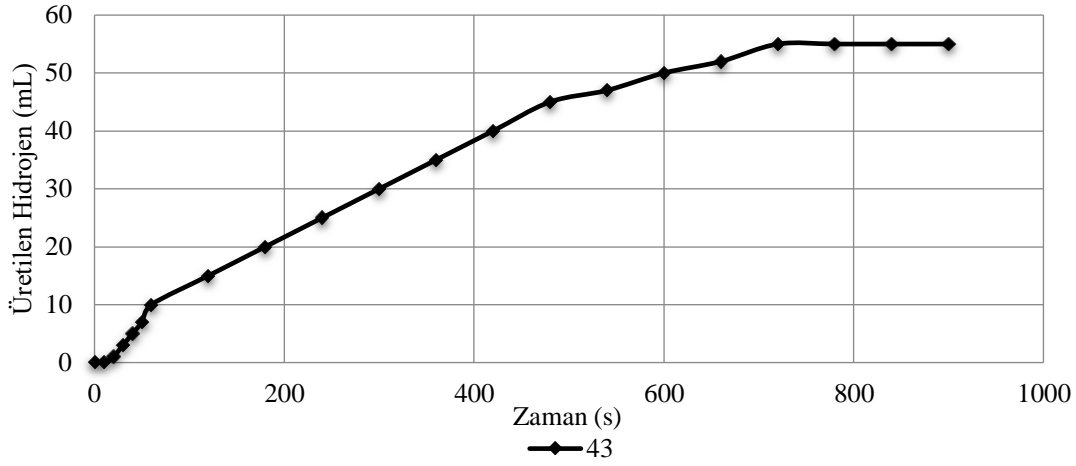
4.4.Dört Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı

Dört metalli katalizörlerin üretimin de ise; bir metal kütesel olarak %85 oranında kullanılırken diğer metaller %5'er oranlarında kullanılmıştır. Her bir katalizör Al₂O₃, TiO₂ ve AC destekleri üzerinde üretilip, hidrojen üretim hızına etkisi incelenmiştir.

4.4.1.İPA Çözücüsü ile Yapılan Alkoliz Çalışmaları

Dört metalli katalizörlerde de alkoliz testleri için ilk olarak yine İPA kullanılmıştır. Üç farklı destek ve 4 farklı metalin farklı şekillerde çift halde kullanılarak elde edilen sonuçlar şekil 4.19-4.21'de sunulmuştur. Deney süresi 15 dakika planlanarak, bu sürenin sonunda deney tamamlanmıştır. Tablo 4.7'de İPA ile yapılan dört bileşenli katalizörlerin hidrojen üretim hızları verilmektedir.

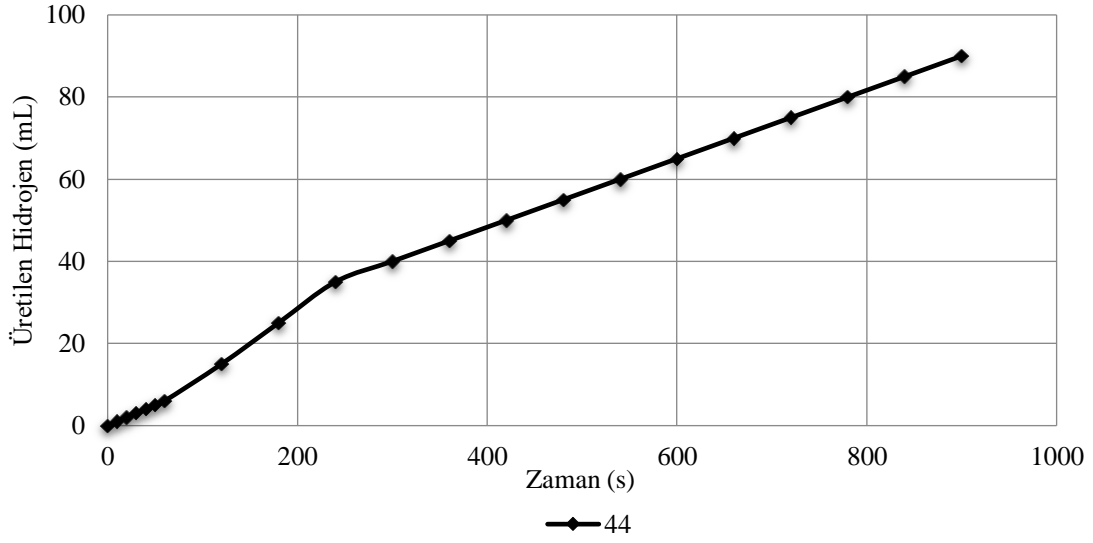
Şekil 4.19'da Al₂O₃ desteği ile gerçekleşen deney sonucu verilmektedir. Deney sonuçları çok düşük olduğu için, diğer metal kombinasyonları ile deney tekrarlanmamıştır. Dört bileşenli katalizörler ile yapılan deneylerin sonuçları da (üç bileşenliye benzer şekilde) İPA çözücüsü ile başarısız sonuçlara sebep olmuştur. İPA çözücüsü ile çok bileşenli katalizörlerin uyum sağlayamadığı sonuçlardan anlaşılmaktadır.



Şekil

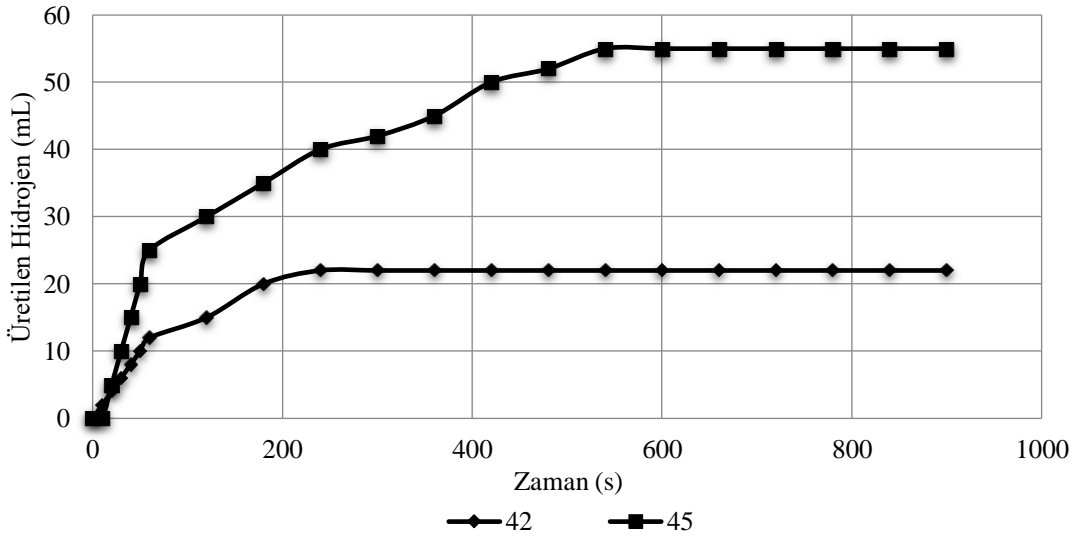
4.19. ⁴³(Fe_{0,85}Co_{0,05}Mn_{0,05}Cu_{0,05}), / Al₂O₃ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL İPA)

Şekil 4.20'da TiO₂ desteği ile yapılan deney sonucu verilmektedir. Al₂O₃ desteği ile gerçekleşen deneyin sonucuna göre yüksek çıkırsa da sonuç istenilen değerlere yakın değildir. HÜH değerleri çok düşük olduğu için, diğer metal kombinasyonları ile deney tekrarlanmamıştır.



Şekil 4.20. $^{44}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}) / \text{TiO}_2$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL İPA)

Şekil 4.21’de AC desteği ile yapılan 2 deneyin sonucu verilmektedir. Yapılan iki deney sonucunda da tepkime değerleri çok düşük olduğu için, diğer metal kombinasyonları ile deney tekrarlanmamıştır.



Şekil 4.21. $^{42}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05})$, $^{45}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}) / \text{AC}$ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL İPA)

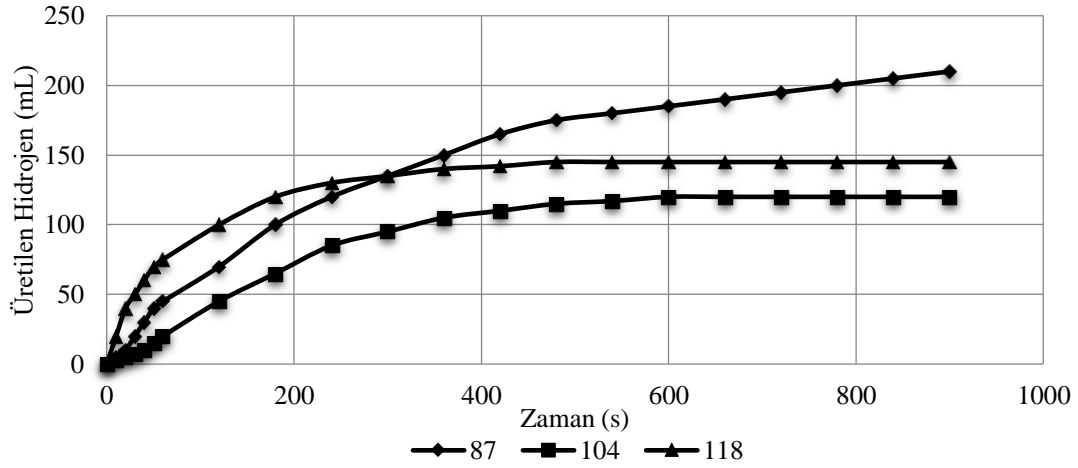
Sonuç olarak İPA ile yapılan deneylerde tepkimenin düşük hızlarda seyretmesinden dolayı çok fazla deneme yapılmamıştır 4 metalli katalizör çalışmalarına PG çözücüsü ile devam edilmiştir

Tablo 4.7. İPA ile yapılan dört metalli hidrojen üretim hızları

Kat.	İçerik	Alkol	Üretilen H ₂ , mL	HÜH, mL/g _{kat} .min
42	Fe _{0,85} Co _{0,5} Mn _{0,5} Cu _{0,5} /AC	İPA	22	240
43	Fe _{0,85} Co _{0,5} Mn _{0,5} Cu _{0,5} /Al ₂ O ₃	İPA	22	200
44	Co _{0,85} Fe _{0,5} Mn _{0,5} Cu _{0,5} /TiO ₂	İPA	90	120
45	Co _{0,85} Fe _{0,5} Mn _{0,5} Cu _{0,5} /AC	İPA	55	500

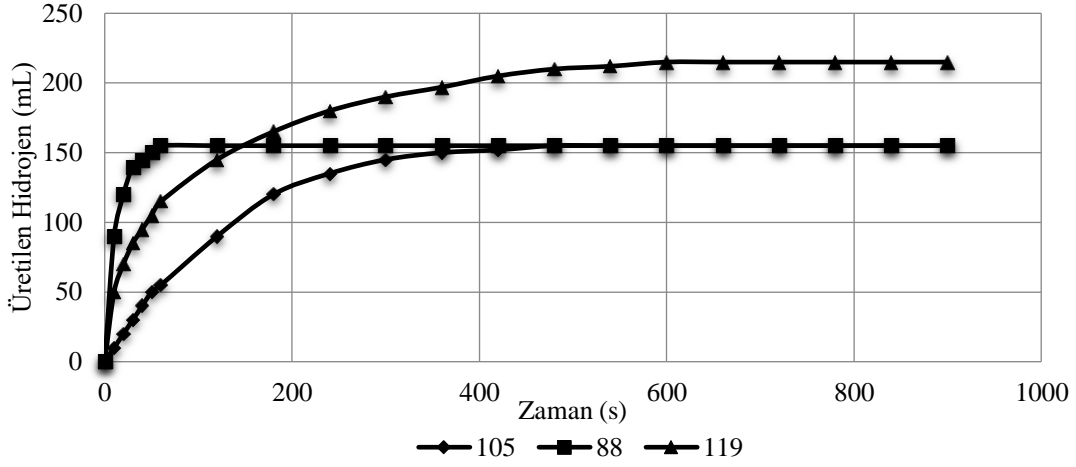
4.4.2. PG Çözücüsü ile Yapılan Alkoliz Çalışmaları

Şekil 4.22’de Al₂O₃ desteği ile dörtlü metallerin üretim hızları grafikleri verilmiştir. Al₂O₃ desteği ile yapılan dört metalli katalizörler, üç metalli katalizörlerle kıyaslandığında hidrojen üretim sonuçları daha düşüktür.



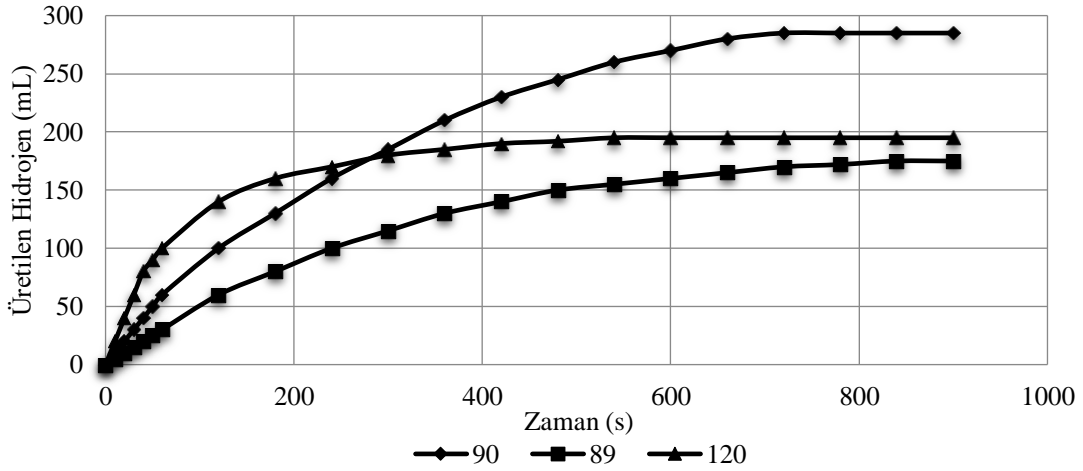
Şekil 4.22. ⁸⁷(Fe_{0,85}Co_{0,05}Mn_{0,05}Cu_{0,05}), ¹⁰⁴(Co_{0,85}Fe_{0,5}Mn_{0,05}Cu_{0,05}), ¹¹⁸(Mn_{0,85}Fe_{0,05}Co_{0,05}Cu_{0,05}) / Al₂O₃ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL PG)

Şekil 4.23’te, TiO₂ desteği ile dörtlü metallerin üretim hızları grafikleri verilmiştir. TiO₂ desteği ile yapılan katalizörler (114, 116 ve 117 katalizörleri hariç) diğer katalizörlere göre daha yavaş çalıştığı gözlenmişti. Dörtlü katalizörlerde ise en yüksek verim ve HÜH değeri sırasıyla Mn_{0,85}Fe_{0,05}Co_{0,05}Cu_{0,05}/TiO₂ ve Co_{0,85}Fe_{0,5}Mn_{0,05}Cu_{0,05}/TiO₂ katalizörlerine aittir. Sonuç olarak TiO₂ desteği çalışılan ve %85 Mn metali içeren katalizör ile daha fazla miktarda hidrojen üretebilmektedir.



Şekil 4.23. $^{105}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05})$, $^{88}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05})$, $^{119}(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{Cu}_{0,05})$ / TiO_2 katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL PG)

Şekil 4.24'te, AC desteği ile dördü metalin üretim hızları grafikleri verilmiştir. AC desteği kullanılarak yapılan katalizörlerde $\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{AC}$ katalizörü hariç diğer katalizörlerin tepkimeyi tamamladıklarında söz edemeyiz.



Şekil 4.24. $^{90}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05})$, $^{89}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05})$, $^{120}(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{Cu}_{0,05})$ /AC katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH_4 , 50 mg katalizör, 5 mL PG)

Tablo 4.8. PG ile yapılan dört metalli hidrojen üretim hızları

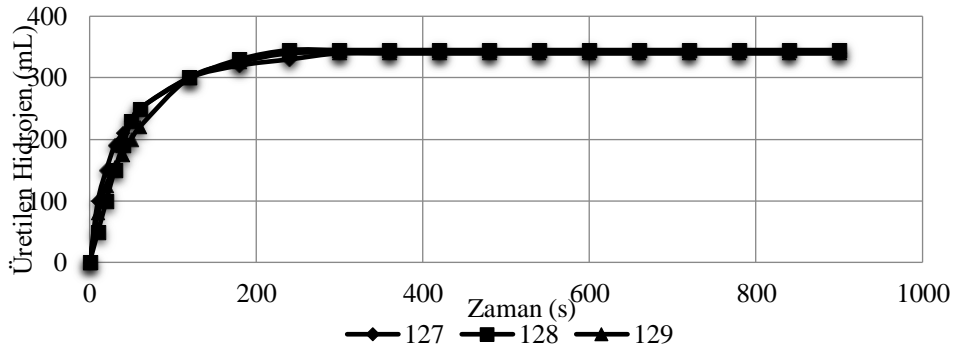
Kat.	İçerik	Alkol	Üretilen H ₂ , mL	HÜH, mL/g _{kat} .min
87	Fe _{0,85} Co _{0,5} Mn _{0,5} Cu _{0,5} /Al ₂ O ₃	PG	210	900
88	Co _{0,85} Fe _{0,5} Mn _{0,5} Cu _{0,5} /TiO ₂	PG	155	4350
89	Co _{0,85} Fe _{0,5} Mn _{0,5} Cu _{0,5} /AC	PG	175	600
90	Fe _{0,85} Co _{0,5} Mn _{0,5} Cu _{0,5} /AC	PG	285	1200
118	Mn _{0,85} Fe _{0,5} Co _{0,5} Cu _{0,5} /Al ₂ O ₃	PG	145	1800
119	Mn _{0,85} Fe _{0,5} Co _{0,5} Cu _{0,5} /TiO ₂	PG	215	2850
120	Mn _{0,85} Fe _{0,5} Co _{0,5} Cu _{0,5} /AC	PG	195	2400

4.5. NaBH₄ ve NH₃BH₃ Kullanımı

Hidrojen üretim hızını arttırmak için NaBH₄ ile amonyum boran kullanılmıştır. NaBH₄ ve NH₃BH₃ mol oranları 1:1 olacak şekilde 1,4557'şer mol amonyum boran (30,865 g/mol) ve sodyum borhidrür (37,83 g/mol) eklenmiştir. Başka bir deyişle 44,93 mg amonyum boran 55,07 mg sodyum borhidrür kullanılarak için gerekli olan toplamda 100 mg borhidrür sağlanmıştır. Deney sırasında ortam sıcaklığı 20°C olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.9. NaBH₄ ve NH₃BH₃ ile ulaşılan hidrojen üretim hızları

Kat.	İçerik	Alkol	Üretilen H ₂ , mL	HÜH, mL/g _{kat} .min
127	Mn _{0,85} Co _{0,8} Ni _{0,7} / Al ₂ O ₃	PG	340	6300
128	Mn _{0,85} Co _{0,8} Cu _{0,7} / TiO ₂	PG	345	5700
129	Mn _{0,85} Co _{0,8} Ni _{0,7} / AC	PG	340	7500



Şekil 4.25. ¹²⁷(Mn_{0,85} Co_{0,8} Ni_{0,7} / Al₂O₃), ¹²⁸(Mn_{0,85} Co_{0,8} Cu_{0,7} / TiO₂), ¹²⁹(Mn_{0,85} Co_{0,8} Ni_{0,7} / AC) NaBH₄ ve NH₃BH₃ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL propilen glikol alkolü)

NaBH_4 ve NH_3BH_3 ile ulaşılan hidrojen üretim hızları diğer metallerle tepkimesine göre daha hızlıdır. Farklı yapılar da (hidritik ve protik) hidrojen içeren NaBH_4 ve NH_3BH_3 birlikte kullanıldığında birbirlerinin kararlılıklarını bozarak daha kolay parçalanmalarına sebep olmaktadır. Dolayısı ile borhidrürlerin hidrojen üretim hızlarını artırırken katalizör kullanılması ve sıcaklığın artırılması yanında farklı borhidrürlerin harmanlanmasının da pozitif etkisi olacağı anlaşılmaktadır.



5.BÖLÜM

KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

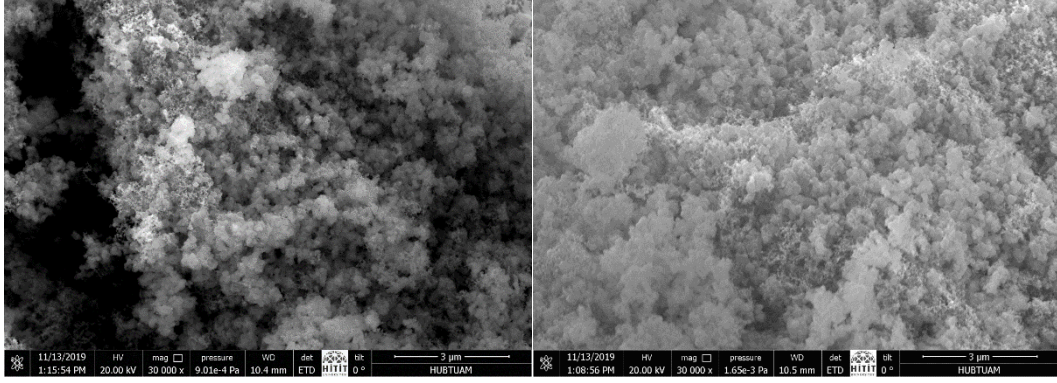
5.1. SEM Çalışmaları

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlar ile etkileşerek topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Elektron demeti raster tarama düzeni ile yüzeyi tarar ve demetin konumu, sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur. SEM ile bir nanometreden daha yüksek çözünürlüğe ulaşılabilir. Standart SEM cihazları yüksek çözünürlüğe ulaşılabilir. SEM cihazları yüksek vakumda, kuru ve iletken yüzeyleri incelemek için uygundur. Ancak düşük vakumda, nemli koşullarda çok düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara değişen koşullarda çalışabilen cihazlar da mevcuttur.

SEM'de görüntü oluşturmak için en çok, elektron demeti tarafından uyarılan numune atomlarının yaydığı ikincil elektronlarından (SE) faydalanılır. Numunenin farklı bölgelerinden kopan ikincil elektron sayısındaki değişim öncelikle yüzeyin topografisine bağlıdır. İkincil elektronların yanında geri saçılan elektronlar (BSE), karakteristik X-ışınları, ışık (katot ışını) (CL), numune akımı ve aktarılan elektronlarla da numuneden çeşitli sinyaller elde edilerek amaca uygun topografi ve kompozisyon analizleri yapılır. Herhangi bir örnek veya örnek üzerindeki ilgili küçük bir alanda elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan tekniktir. Elektron mikroskobunda (SEM) bulunan EDS analizi, örnek taramalı bir elektron demeti düşürülerek gerçekleştirilir. Bu elektronların bazıları numune içindeki elektronlar ile çarpışarak elektronların yörüngelerinden çıkması sağlanır. Boşalan pozisyonlar x-ışınları yayan yüksek enerjili elektron tarafından doldurulur. Yayılan x-ışınları analiz edilerek, numunenin elementel kompozisyonunu tespit edilebilmektedir.

5.1.1. ¹¹⁶(Mn₈₅Co₈Ni₇ / AC) Katalizörü SEM Sonuçları

Resim 5.1'de denenmiş ve taze ¹¹⁶(Mn_{0,085}Co_{0,08}Ni_{0,07} / AC) katalizörünün SEM mikro resimleri gösterilmiştir. Taze katalizörün yüzey görüntüsü üniform bir yapı sergilemektedir. Mikro fotoğrafın her bölgesi benzer görünüme sahiptir. Katalizörün kullanılması sonucunda ise yüzeyde deformasyonlar ve farklılaşmalar gözlenmektedir. Tepkime esnasında meydana gelen sıvı ve gaz fazındaki akımlar katalizör yüzeyinde derin izler bırakmıştır. Meydana gelen mikro boyutlu yarık ve gözenekler reaktif ve ürünlerin taşınmaları esnasında oluşmuşlardır. Oluşan bu yarık ve kanallar vasıtası ile katalizör yığınının iç kısımlarına erişmek kolaylaşmıştır. Bu durum dış difüzyon direncini hafifleterek tepkime hızına katkı sağlamıştır.



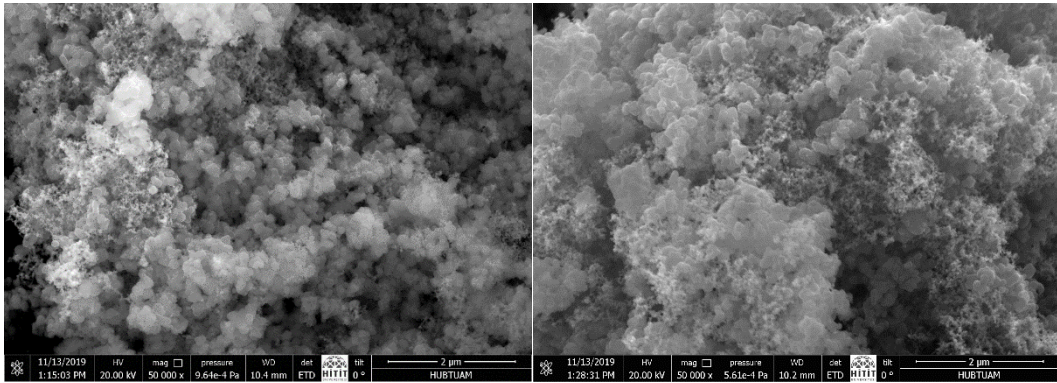
(a)

(b)

Resim 5.1. Denenmiş (a) ve Taze (b) $^{116}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Ni}_{0,07} / \text{AC})$ katalizörün SEM fotoğrafları

5.1.2. $^{91}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15} / \text{Al}_2\text{O}_3)$ Sonuçları

Resim 5.2'de denenmiş ve taze $^{91}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15} / \text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörünün SEM mikro resimleri gösterilmiştir. Resim 5.1'dekine benzer bir durum Resim 5.2'de de görülmektedir. Taze katalizör yüzeyinde çok az sayıda olan açıklıklar kullanım ile artmış ve boyutları da büyümüştür. Resim 5.2'de ufak çapta pek çok gözenek kendisini belli etmektedir. Bu ufak gözenekler reaktif ve ürünlerin taşınmasında kullanılmaktadır. Gözeneklerin oluşması esasında akış sebebi ile bir miktar katalizörün ince toz halinde tepkime ortamına yayıldığı açıktır. Gerek bu ince toz katalizör parçaları gerekse yüzeyde açılan gözenekler katalizörün reaktiflerle etkileşen yüzey alanına olumlu etkiye bulunmakta ve tepkimeye hız kazandırmaktadır.



(a)

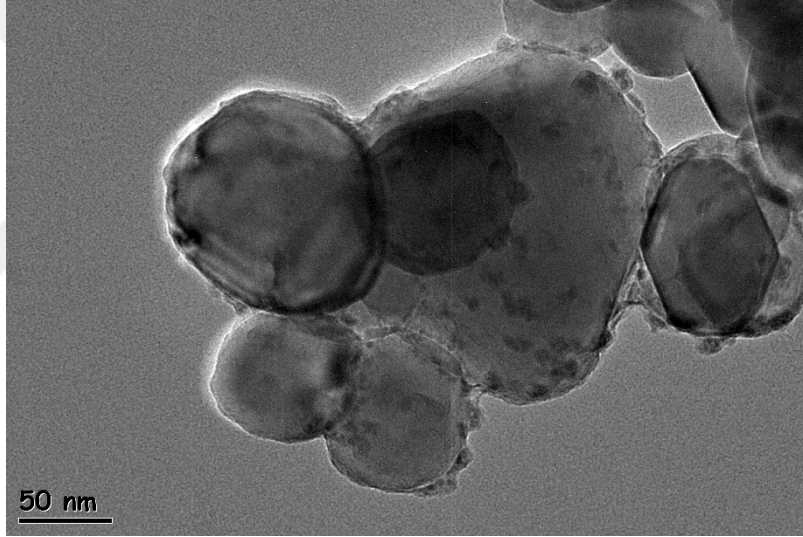
(b)

Resim 5.2. Denenmiş (a) ve Taze (b) $^{91}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15} / \text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörün SEM fotoğrafları

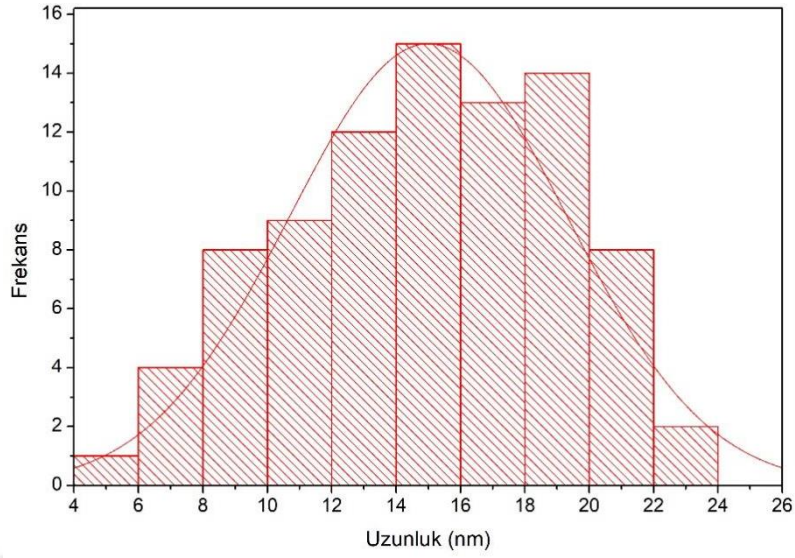
5.2. TEM Çalışmaları

5.2.1. $^{91}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15} / \text{Al}_2\text{O}_3)$ Sonuçları

TEM analizi ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde edilmiştir. Resim 5.3'te 91. numaralı katalizörün TEM mikro fotoğrafı gösterilmiştir. Nano fotoğraflarda katalizör parçacıklarının destek yüzeyi üzerinde homojen bir şekilde dağıldıkları görülmektedir. Resim 5.3 dikkate alındığında 3d geçiş metallerine ait kümelenme sorununun kısmen görüldüğünden söz edilebilir. Kümelenmeler sonucunda katalizör parçacıklarının hacmi artmakta ve muhtemel yüksek yüzey (tepkime) alanında kayıplar meydana gelmektedir. Şekil 5.1'de görüntüye ait histogram grafiği verilmiştir. Histogram grafiğinde parçacık ortalama boyutunun 16 nm civarında olduğu görülmektedir. Her ne kadar gözlenen parçacık eş değer çapları nano boyut sınıfına dahil olsa da beklenen çap değerlerinin 2-3 katı civarındadırlar ve bu durum tepkime hızını sınırlandırmaktadır.

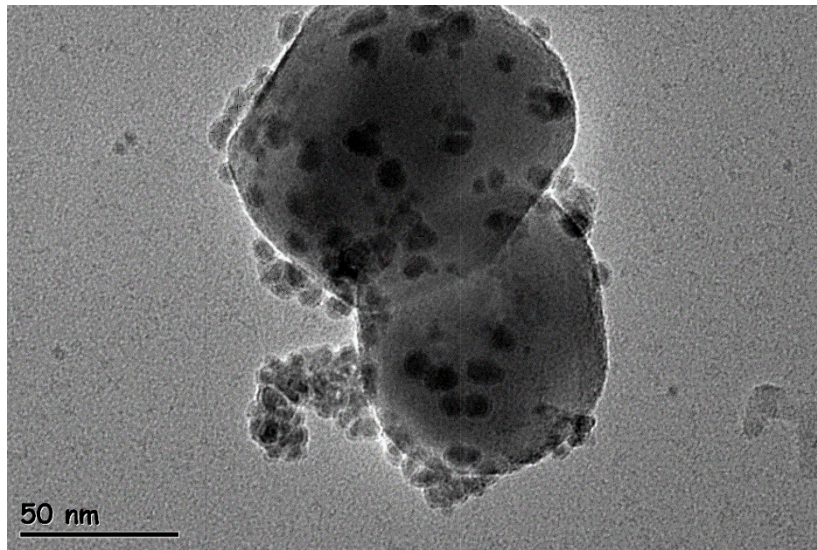


Resim 5.3. Taze $^{91}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15} / \text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörün TEM Fotoğrafi



Şekil 5.1. Taze $^{91}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15} / \text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörün histogram grafiği

Resim 5.4'te ise 116. Katalizörün taze TEM mikro fotoğrafı gösterilmiştir. Nano fotoğrafın alt sol kısmında kümelenme problemi net olarak görülebilmektedir. 3d geçiş metallerinin bu olumsuz özelliği aktif tepkime alanını sınırlamakta ve soy metallerle göre aktivitelerinin az olmalarının bir nedenini oluşturmaktadır. Görüntüye ait histogram grafiği Şekil 5.2'de verilmiştir. Histogramdan katalizörün boyut dağılımının 91 numaralı $\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15} / \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörüne göre daha ufak olduğu görülmektedir. Katalizör parçacıklarının ortalama boyutu 7 nm civarındadır.



Resim 5.4. Taze $^{116}(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_7 / \text{AC})$ katalizörün TEM fotoğrafı



Şekil 5.2. Taze $^{116}(\text{Mn}_{85}\text{Co}_8\text{Ni}_7 / \text{AC})$ katalizörün histogram grafiği

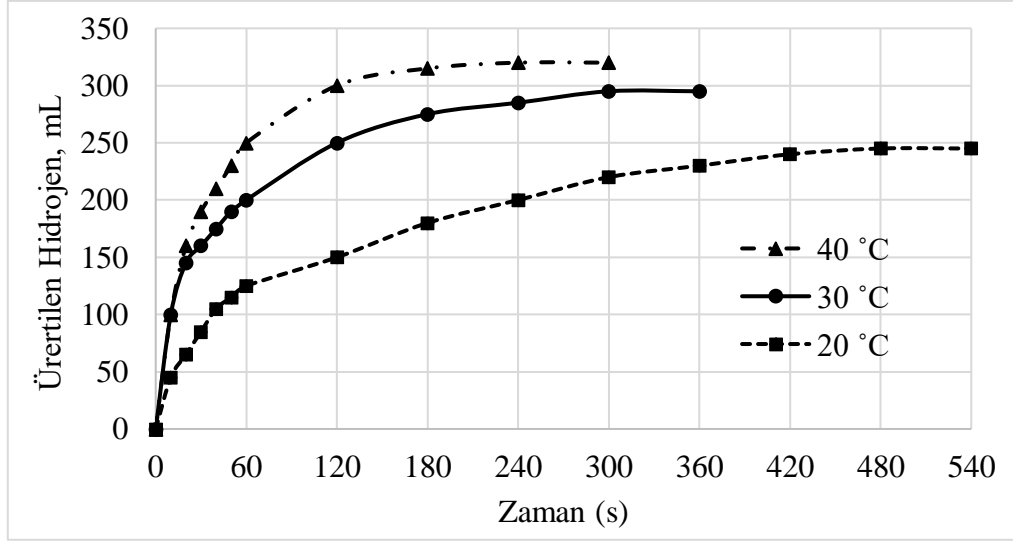
5.3.Kinetik Çalışmalar

5.3.1 Aktivasyon Enerjisi

Hidrojen üretiminin kinetik davranış ve özelliklerini belirlemek amacıyla, alkoliz deneyleri farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu maksatla 20-40 °C aralığında 10'ar °C sıcaklık değişimleri yapılmıştır. Sıcaklık kontrolünü ayarlanabilmesi için 0,01 hassasiyete sahip yağ banyosu kullanılmıştır. Deney başlamadan önce olası kaçakların tespiti ve termal dengenin sağlanabilmesi maksadı ile alkoliz tepkimesine başlamadan önce 15 dakika beklenmiştir.

5.3.2. Kinetik Deneyler Sonucu Aktivasyon Enerjisinin Bulunması

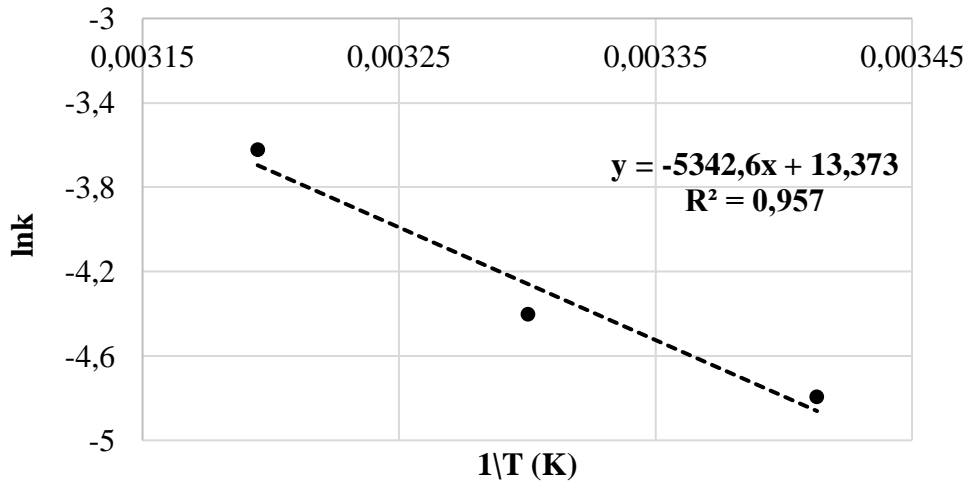
Hidrojen üretim davranışının anlaşılabilmesi için kinetik deneylerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu deneyler sayesinde tepkimenin aktivasyon enerjisi, mertebesi ve ne tür mekanizmaların (kinetik veya difüzyon) tesirinde olduğu belirlenebilmektedir. Bu çalışmada hidrojen üretim hızı en iyi olan %85 Mn - %8 Co %7 Cu üç bileşenli katalizör kullanılmıştır. Kinetik verilerin eldesi için 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Deney sonucunda sıcaklık artışı ile üretim hızının da artışı görülmüştür. Sıcaklık artırımının hidrojen hızına etkisi Şekil 5.3'te gözlemlenmiştir.



Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklarda NaBH_4 'ün $\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü ile alkalizi (5 mL, 0,526 M NBH_4 , 50 mg katalizör)

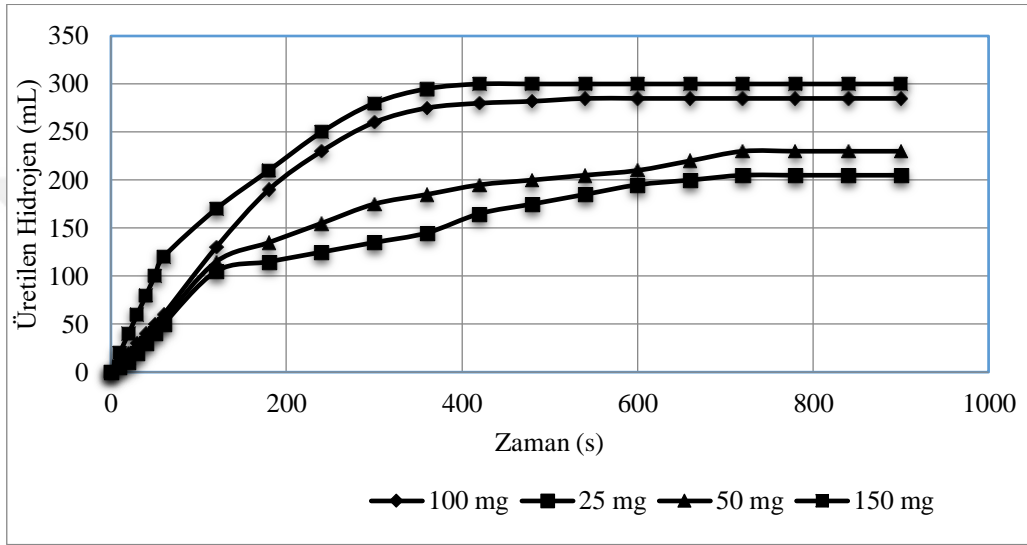
Toplanan veriler ile reaksiyon derecesi ve tepkime hız sabitleri hesaplanmıştır. Tepkime hız sabitlerinin logaritmalarının çalışılan sıcaklıkların tersi ile oluşturulan Arrhenius grafiği çizilerek aktivasyon enerjisine ulaşılmıştır. Hesaplamalar ayrıntılı bir şekilde Ek - 2 kısmında verilmektedir.

Şekil 5.4'te verilen grafikte $\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörünün aktivasyon enerjisi 44 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



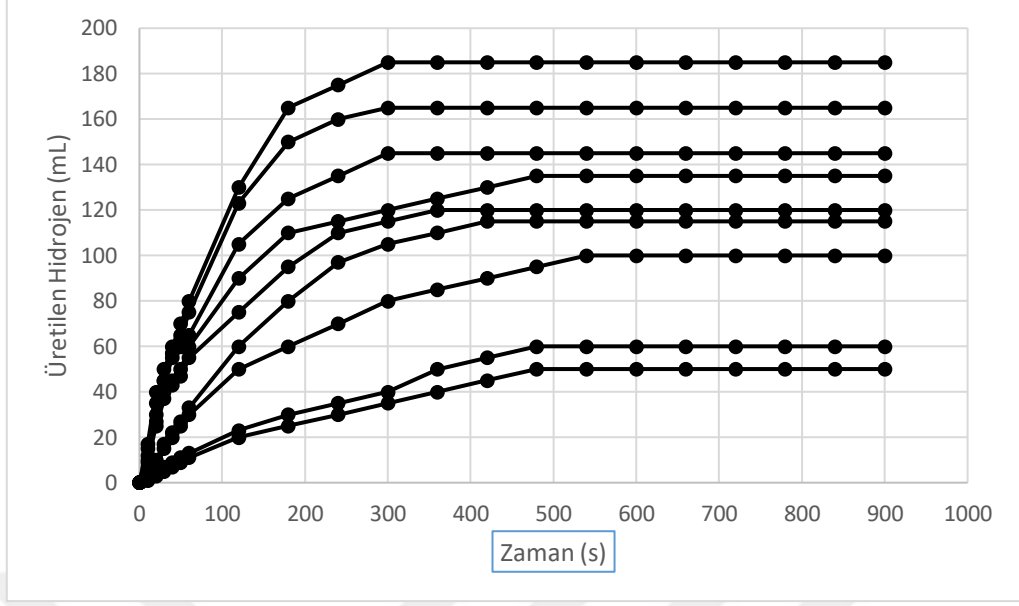
Şekil 5.4. $\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörünün Arrhenius grafiği

Katalizörün kinetik davranışının çözümlenebilmesi için farklı NaBH₄ (25, 50, 100, 150 ve 200 mg) miktarlarında alkoliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her bir kinetik deneme için kütlece %25 aktif metal içeren taze katalizörler kullanılmıtır. 25, 50 ve 100 mg NaBH₄ kullanılan deneylerin başlangıç hızları incelendiğinde NaBH₄ miktarı ile hızın yükselmediği görülmektedir. 200 mg NaBH₄ kullanımında ise başlangıç hızında artış görülmektedir. Düşük NaBH₄ miktarlarında başlangıç hızında belirgin bir farkın olmayışı tepkimenin NaBH₄ miktarına göre sıfırıncı dereceden olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 5.5. ⁹¹(Mn_{0,85}Co_{0,15})/ Al₂O₃ katalizörlerinin karşılaştırılması (23°C, 100-25-50-150 mg NaBH₄, İPA)

Şekil 5.6'de 64 numaralı Fe_{0,85}Co_{0,15} / TiO₂ katalizörü ile yapılan tekrar deneyleri verilmiştir. Kullanılan katalizörün aktivitesi ilk iki kullanımda benzer iken toplam hidrojen üretimi ilk 3 kullanımda aynı oranda düşmüştür. 5. ve 7. kullanım sonrasında aktivite de belirgin düşüşler gözlenirken toplam hidrojen üretimindeki azalma değişen oranlarda sürekli azalmıştır. Toplamda 180 mL hidrojen üretebilen katalizörün bu yeteneği 9. kullanımda 50 mL'ye kadar düşmüştür. HÜH değeri ise 9 kullanım sonunda 6750 değerinden 1875 mL/g_{kat}.min değerine kadar azalmıştır.



Şekil 5.6. $^{64}(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15})_2 / \text{TiO}_2$ katalizörleri ile yapılan tekrar deneyleri hidrojen üretim miktarları (23°C , +100 mg NaBH_4 , İPA

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Her geçen gün artan enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için çeşitli alternatifler üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Enerji yoğun şekilde fosil kaynaklardan üretildiği ve çevre üzerindeki olumsuzluklarından ötürü yeni kaynakların karbon salınımlarının düşük olması talep edilmektedir. Bu kapsamda yenilenebilir enerji kaynakları büyük ilgi görmektedir. Yenilenebilir kaynaklar vasıtası ile üretilen enerjinin hidrojen formunda saklanması ve taşınması fikri kabul görmekte ve gittikçe önem kazanmaktadır. Geleceğin alternatif enerji taşıyıcısı hidrojenin, birçok üretim yöntemi olsa da depolanması alanında bazı sorunlar yaşanmaktadır. Hâlâ kullanılan sistemler arasında sıvı fazda, yüksek basınç altında ve bazı kimyasal yapılar içerisinde hidrojenin depolanmasına yönelik teknikler vardır. Sodyum borhidrür (NaBH_4) kütlece %10,8 oranında hidrojen içeriğiyle önemli bir kimyasal depolama bileşimidir. NaBH_4 'ün depolanması ve yapısındaki hidrojenin alınması konusunda yöntem çeşitliliği vardır. Su ve alkol kullanılan dehidrojenasyon süreçlerinde çözücünün yapısındaki hidrojenin de kazanılıyor olması NaBH_4 ve benzeri kimyasalların diğer bir avantajıdır. Depolanan hidrojenin kontrol edilebilir koşullarda serbest hale gelmesi için maliyeti düşük, aktivitesi yüksek ve kolay hazırlanabilir katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında emdirme yöntemi ile üretilen katalizörlerin performansları, ters büret yöntemi ile takip edilmiştir. 3d geçiş metalleri farklı oranlarda değişik özellikler sergileyen destek malzemeleri üzerine tutturularak hazırlanan katalizörlerin kinetik incelemesi farklı sıcaklık ve NaBH_4 miktarları ile çalışılmıştır. Çalışma kapsamında tek, çift, üç ve dört metalli katalizörler ile iki farklı alkol (IPA ve PG) kullanılmıştır. 3d metallerinin birlikte kullanımı ile atomik düzeyde alaşımlamanın sağlanmasına çalışılmıştır. Değerlik, kristal yapı, elektronegatiflik ve atom çapı birbirine yakın olan atomlar kristal kafes içinde birbirlerinin yerini alabilmektedir. Bu sayede elde edilen alaşımların katalitik aktivitesinde genellikle artış rapor edilmektedir (Nie ve ark., 2021). Alaşımlama sonucunda katalizörlerin 3d bantlarındaki elektron geçişleri aktiviteyi artıracak hale gelmektedir. IPA iki ve üç bileşenli katalizörlerde iyi sonuçlar vermiş olsa da PG kadar verimle hidrojen üretimi olmamıştır. En iyi iki metalli tepkimesinde 2000 mL $\text{H}_2/\text{gkat.min}$ üretim hızına ulaşmıştır. Özellikle IPA ile yapılan üç ve dört bileşenli katalizörlerin sonuçları beklentileri karşılayamamıştır. Dolayısı ile IPA ile yapılan çalışmalarda ikiden fazla 3d geçiş elementinin alaşım haline getirilmesinin mümkün olmadığı anlaşılmıştır. IPA'nın aksine PG ile yapılan çalışmalarda ise pek çok katalizör kombinasyonu iyi sonuçlar vermiştir. PG ile ortalama 23 °C'de yapılan deneylerde en yüksek hidrojen üretim miktarı 285 mL'dir. En yüksek hızda 4545 mL $\text{H}_2/\text{gkat.min}$ olarak bulunmuştur.

Üretilen katalizörlerin yüzey morfolojileri kullanım öncesi ve sonrasında SEM ile incelenmiştir. Alınan mikro fotoğraflardan tepkime öncesinde katalizör yüzeyinin tekdüze (sade) bir yapıda olduğu, tepkime sonrasında ise yüzey de belirgin halde gözenek ve yarıkları olduğu gözlenmiştir. Hidrojen üretimi esnasında meydana gelen kaynama benzeri gaz-sıvı hareketlerinin yüzeyde bu tür değişimlere sebep olduğu anlaşılmıştır. Tepkime esnasında

gerçekleşen katı-sıvı-gaz hareketliliğinin akışkan yataklara benzer bir mekanizma ile tepkime hızına katkısı olduğu düşünülmektedir. Özellikle Fe, Co, Ni gibi manyetik özellik sergileyen 3d geçiş metallerinin katalizör olarak buldukları ortamların karıştırılmasında bu hareketlilik çok fayda sağlamaktadır. Zira manyetik özellik gösteren katalizörlerin dışardan eklenecek bir karıştırıcıya yapışma ve kümelenme ihtimali bulunmaktadır.

TEM ölçümlerinden alınan nano fotoğraflar ile katalizörün parçacık boyut ve dağılımı hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Parçacıkların destek üzerinde genel olarak iyi bir dağılım sergilediği anlaşılmıştır. Bazı bölgelerde kısmi kümeleşmelerin olduğu fotoğraflardan görülmüştür. 3d geçiş metalleri karşılanabilir maliyetlerine karşın parçacıklarının kümelenme davranışı aktiviteyi azaltmaktadır. Fotoğraflar üzerinden yapılan ölçümlerde parçacık ortalama boyutunun 7 nm civarına kadar indiği belirlenmiştir. Küçük boyuttaki parçacıklar daha geniş dış yüzey alanı ve kararsız elektron davranışlarının meydana gelebildiği daha fazla sayıda keskin kenar ve köşe anlamında olduğundan ulaşılmaya çalışılan bir niteliktedir.

Hidritik ($H^{\delta+}$) formda hidrojen içeren $NaBH_4$ 'ün kararlı yapısını zayıflatmak ve alkoliz işleminin daha kolay gerçekleşmesini sağlamak için protik ($H^{\delta-}$) türde hidrojen bulunduran NH_3BH_3 varlığında alkoliz denemeleri yapılmıştır. İki farklı kimyasalın kullanımı ile kararlılığın gerçekten azaldığı ve tepkimenin hızlandığı %65 oranında hızlandığı görülmüştür. Tez kapsamında elde edilen en yüksek hidrojen üretim değeri ($7500 \text{ mL/g}_{\text{kat}} \cdot \text{min}$), $NaBH_4$ ve NH_3BH_3 'ün karışımının $Mn_{0,85}Co_{0,8}Cu_{0,7}/AC$ katalizörü ile tepkimesi de gözlemlenmiştir.

Alkoliz mekanizmasının kinetik karakterinin belirlenebilmesi için farklı $NaBH_4$ miktarlarında denemeler yapılmıştır. $NaBH_4$ miktarı 25, 50, 100 ve 150 mg şeklinde değiştirilirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. $NaBH_4$ miktarının artması ile beklendiği üzere üretilen toplam hidrojen miktarı artarken özellikle düşük $NaBH_4$ değerlerinde tepkime hızında bir farklılık gözlenmemiştir. Dolayısı ile gerçekleştirilen alkoliz tepkimesi hızının $NaBH_4$ miktarından bağımsız olduğu söylenebilir. $NaBH_4$ miktarının artması ile birlikte tepkime ortamının viskozitesi artarken ve tepkime ortamının reaktifleri çözebilme yeteneği azalmaktadır. Ayrıca çok miktarda kullanılan reaktifler aynı zamanda bol miktarda yan ürün anlamına gelmektedir. Bu yan ürünler hem seyreltici etkisi göstermekte hem de katalizörlerin aktif bölgelerine erişimi zorlaştırmaktadırlar.

Katalizör kullanım ömrünün (sayısının) belirlenebilmesi maksadı ile katalizör değiştirilmeden ardışık olarak alkoliz işlemleri denenmiştir. Yapılan denemelerde ilk birkaç denemeden sonra aktivitenin azaldığı gözlenmiştir. Katalizörün tepkimeyi tamamlayabilme yeteneğinin ise çok daha hızlı kaybedildiği anlaşılmıştır. Dolayısı ile İPA ve PG kullanılan alkoliz işlemlerinde katalizör kararlılığının sınırlı olduğu ve tekrar kullanım sayılarının düşük kalması gerektiği sonucuna varılmıştır.

PG ile gerçekleştirilen çalışmalardaki hidrojen üretim hızları İPA'e göre daha fazla çıkmıştır. PG'ün daha aktif olduğuna literatürde de dikkat çekilmiştir (Xu ve ark.,2022) (Amara ve ark.,

2018). Bu farkın PG yapısında iki adet hidroksil grubunun bulunması, İPA'nın viskozitesinin süreçten olumsuz etkilenmesi ve bu çözücülerin reaktif ve ürünleri çözebilme yeteneklerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hidrojen enerjinin metal borhidrürler bünyesinde saklanması-aktarılması ve yapıdaki hidrojenin alınması üzerinde çalışmalar sürmektedir. Bu kimyasalların üretilebilmeleri için bor bileşiklerine ihtiyaç duyulmaktadır ve Türkiye zengin bor yataklarına sahiptir. Dolayısı ile yakın gelecekte enerji alanında aranan bir araç olma ihtimali olan NaBH₄'ün üretim ve kullanımına yönelik çalışmalar hem ülke kaynaklarının hakkıyla değerlendirilmesi hem de deneyimli araştırmacıların ve ileri düzeyde bilgi birikiminin sağlanabilmesi için kaçınılmazdır.



KAYNAKÇA

Abdelhamid, H.N. (2021). A Review on Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 46, 726- 765.

Abdin, Z. Zafaranloo A. Rafiee A. Merida W. Lipinski W. Khalilpour K.R. (2020). Hydrogen as an Energy Vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 120. doi: 10.1016/j.rser.2019.109620.

- Acar, M. (2019). *Batman'da Çıkarılan Ham Petrolün Ağır Metal İçeriklerinin AAS ile Tayini*. (Yüksek Lisans Tezi), Batman: Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Adedipe, T. Shafiee M. and Zio E. (2020). Bayesian Network Modelling for the Wind Energy Industry: An Overview. *Reliability Engineering and System Safety*. 202. 107053. doi: 10.1016/j.ress.2020.107053.
- Akyürek S.C, (2021). *Novel Glycerol Dry Reforming Catalysts With Monometallic and Bimetallic Activite Sites*. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara: Bilkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ali, S.K. (2021). *Synthesis and Characterization of Polymer Based Catalysts and Their Formic Acid Electrooxidation Activites*. (Yüksek Lisans Tezi), Van: Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Al-Msrhad, T.M.H. (2021). *Investigation of Hydrogen Production From Sodium Borohydride Hydrolysis with Supported Metal Catalyst*. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara: Atılım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Al-Hamamre, Z. Voß S. and Trimis D. (2009). Hydrogen Production by Thermal Partial Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Porous Media Based Reformer. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34, 827–832. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.085.
- Alanne, K. and Cao S. (2019). An Overview of the Concept and Technology of Ubiquitous Energy. *Applied Energy*. 238, 284–302. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.01.100.
- Alnaimat, F. Ziauddin M. and Mathew B. (2021). A Review of Recent Advances in Humidification and Dehumidification Desalination Technologies Using Solar Energy. *Desalination*. 499, doi: 10.1016/j.desal.2020.114860.
- Amara, H. Alligier D. Petit E. Yot P. Demirci U. (2018). Sodium Borohydride and Propylene Glycol, an Effective Combination for the Generation of 2.3 wt% of Hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.169.
- Ar, İ. Güler Ö. U. and Gürü M. (2018). Synthesis and Characterization of Sodium Borohydride and a Novel Catalyst for its Dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43, 20214–20233. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.184.
- Ayas, C. Fleck N. A. and Deshpande V. S. (2015). Hydrogen Embrittlement of a Bimaterial. *Mechanics of Materials*. 80, 193–202. doi: 10.1016/j.mechmat.2014.06.002.
- Bai, Y. Wu C. Wu F. Yi B. (2006). Carbon-supported Platinum Catalysts for on-site Hydrogen Generation from NaBH₄ Solution. *Materials Letters*. 60, 2236–2239. doi: 10.1016/j.matlet.2005.12.119.
- Balbay, A. Selvitepe N. and Saka C. (2021). Fe Doped CoB Catalysts with Phosphoric Acidactivated Montmorillonite as Support for Efficient Hydrogen Production via NaBH₄ Hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46, 425-438.
- Balkanlı, E. Figen H. E. (2019). Sodium Borohydride Hydrolysis by Using Ceramic Foam Supported Bimetallic and Trimetallic Catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 44, 9959–9969. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.010.
- Bayraç, H. N. (2019). Küresel Petrol Piyasasındaki Fiyat Dalgalanmalarının Ekonomik Etkileri. *Yalova Sosyal Bilimler Dergisi*. 9, 44–59.
- Çakmak, R. (2013). Fotovoltaik Panellerle Güneş Enerjisinden Elektrik Üretiminin Dünü, Bugünü ve Yarını. Uluslararası Katılımlı Çevre Sempozyumu, Gümüşhane, Bildiriler Kitabı, 242-252.
- Campanati, M. Fornasari. G. Vaccari. A. (2003). Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts. *Today*. 75, 299-314.
- Clews, R. J. (2016). *Fundamentals of the Petroleum Industry*. Project Finance for the International Petroleum Industry. Elsevier Inc. doi: 10.1016/b978-0-12-800158-5.00005-0.
- Çakanyıldırım, Ç. Gürü M. (2008). Hydrogen Cycle with Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33, 4634–4639. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.084.

- Çakanyıldırım, Ç. Gürü M. (2010). Supported CoCl_2 Catalyst for NaBH_4 Dehydrogenation, *Renewable Energy*. 35, 839-844.
- Dawood, F. Anda M. Shafiullah. G. M. (2020). Hydrogen Production for Energy: An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45, 3847–3869. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
- Dinçer, İ. and Rayash A.A. (2020). Energy Sources. *Energy Sustainability* doi: 10.1016/B978-0-12-819556-7.00002-4.
- Edwards, P. P. Kuznetsov V. L. David W. I. F. (2007). Hydrogen energy, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 365, 1043–1056. doi: 10.1098/rsta.2006.1965.
- El-Shafie, M. Kambara S. Hayakawa Y. (2019). Hydrogen Production Technologies Overview, *Journal of Power and Energy Engineering*. 07, 107–154. doi: 10.4236/jpee.2019.71007.
- Eren, M. V. (2017). Geleceğin Enerjisi: Hidrojen Ekonomisi ve Türkiye. *International Journal of Economic and Administrative Studies*. 3,6.
- Faramawy, S. Zaki T. Sakr A. A. E. (2016). Natural Gas Origin, Composition, and Processing: A Review, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 34, 34–54. doi: 10.1016/j.jngse.2016.06.030.
- Freedman, B. (2000). Environmental Science: A Canadian Perspective, *Marine Pollution Bulletin*. 14, 112.
- Ghalandari, M. Maleki A. Haghghi A. Shadloo M. S. Nazari. M.A. Tlili. I. (2020). Applications of Nanofluids Containing Carbon Nanotubes in Solar Energy Systems: A Review. *Journal of Molecular Liquids*. 313. doi: 10.1016/j.molliq.2020.113476.
- Gielen, D. Boshell F. Saygın D. Bazilian M.D. Wagner N. Gorini R. (2019). The Role of Renewable Energy in the Global Energy Transformation. *Energy Strategy Reviews*. 24, 38–50. doi: 10.1016/j.esr.2019.01.006.
- Griessen, R. Züttel A. (2003). *Science and Technology of Hydrogen in Metals*. Amsterdam: Vrije Universiteit.
- He, C. Yu R. Sun H. Chen Z. (2016). Lightweight Multilayer Composite Structure for Hydrogen Storage Tank. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41, 15812–15816. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.184.
- Holt, D.B. Muir M.D. Grant P.R. Boswarva I.M. (1974). *Quantitative Scanning Elektron Microscopy*. Newyork: Acedemic Press.
- İnt. Kayn.-1, https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_coal_production (26.7.2021)
- İnt. Kayn.-2, <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf> (26.7.2021)
- İnt. Kayn.-3, <https://irena.org/publications/2016/Mar/Wind-Power> (26.7.2021)
- Kantari, F. (2019). *Petrol ve Türevleri ile Kirlenmiş Topraklardan Aromatik Hidrokarbonları ve Petrolü Parçalayabilen Bakterilerin İzolasyonu ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Kırşehir: Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kocakuşak R. (2018). *Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Güneş Enerjisinin, Türkiye'deki Önemi ve GES Kurulum Araştırması*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul: Maltepe Üniversitesi, Sosyal Bilimleri Enstitüsü.
- Koşaroğlu, Ş. M. Erik N.Y. (2016). Tarihsel Süreç Boyunca Değişen Petrol Fiyatları; Kaya Gazı Etkisi ve Bazı Öngörüler. *C.Ü. İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*. 17, 119–143.
- Mazyan, W. Ahmadi A. Ahmed H. Hoorfar M. (2016). Market and Technology Assessment of Natural Gas Processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 30, 487–514. doi: 10.1016/j.jngse.2016.02.010.

- Meşe, E. (2017). *Sodyum Borhidrürün Hidrolizi ve Alkolizi için Katalizör Sentezi ve Aktivitelerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- McKendry, P. (2002). Energy Production From Biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*. 83, 37–46. doi: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- Narasimharao, K. Abu-Zied B.M. and Alfaifi S.Y. (2021). Cobalt Oxide Supported Multi Wall Carbon Nanotube Catalyst for Hydrogen Production via Sodium Borohydride Hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 46, 6404-6418.
- Nie, M. Sun H. Liao J. Li Q. Xue Z. Xue F. Liu F. Wu Mingyu, Gao T. and Teng L. (2021) Study on the Catalytic Performance of Pd/TiO₂ Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 46, 6441-6447.
- Nikolaidis, P. and Poullikkas A. (2017). A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 67, 597–611. doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- Nithyapathi, C. Aravind Kumar T.R. Subanesh Shyam R. (2014). Hydrogen as an Alternative Fuel for Commercial Airplanes. *International Journal of Research in Engineering and Technology*. 2, 476–480. doi: 10.15623/ijret.2013.0204011.
- Olabi A.G. Bahri A.S. Abdelghafar A.A. Baroutaji A. Sayed E.T. Alami A.H. Rezk H. and Abdelkareem M.A. (2021). Large-scale Hydrogen Production and Storage Technologies: Current Status and Future Directions, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46, 23498-23528.
- Özsaçmacı, G. (2016). *Tekli, Çoklu ve Bimetalik Katalizörler ile Borhidrür Bileşiklerinin Parçalanması*. (Yüksek Lisans Tezi), Çorum: Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Paksoy, A. Kurtoğlu S.F. Dizaji A.K. Altıntaş Z. Khoshsima S. Uzun A. and Balcı Ö. (2021). Nanocrystalline Cobalt-Nickel-Boron (Metal Boride) Catalyst for Efficient Hydrogen Production from the Hydrolysis of Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 46, 7974-7988.
- Radcliffe, J. C. (2018). The Water Energy Nexus in Australia – The Outcome of Two Crises. *Water-Energy Nexus*. 1, 66-85 doi: 10.1016/j.wen.2018.07.003.
- Rakap, M. and Özkar S. (2010). Zeolite Confined Palladium(0) Nanoclusters as Effective and Reusable Catalyst for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-borane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35, 1305–1312. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.056.
- Samer, M. (2017). Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste, *Pyrolysis*. 2. 1–36. doi: 10.5772/intechopen.69036.
- Sastry, K. S. Mandal B. Hammond J. Scott S.W. Briddon, R.W. (2019). *Encyclopedia of Plant Viruses and Viroids*. Publisher: Springer India.
- Simbolotti, G. ve Tosato G. (2014). Hydrogen Production and Distribution. IEA ETSAP - Technology Brief. 1–9.
- Soudi, N. Nanayakkara S. Jahed N.M.S. Naahidi S. (2020). Rise of Nature-inspired Solar Photovoltaic Energy Convertors. *Solar Energy*. 208. 31–45. doi: 10.1016/j.solener.2020.07.048.
- Wang, H. L. Yan J. Wang Z. Jiang Q. (2012). One-step Synthesis of Cu@FeNi Core-shell Nanoparticles: Highly Active Catalyst for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37, 10229–10235. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.007.
- Wei, Y. Wang Y. Zhao X. Zhou X. Liu H. (2018). Highly Efficient and Reactivated Electrocatalyst of Ruthenium Electrodeposited on Nickel Foam for Hydrogen Evolution from NaBH₄ Alkaline Solution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43, 592–600. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.010.
- Witoon T. Chaipraditgul N. Numpilai T. Lapkeatseree V. Ayodele B.V. Cheng K.C. Siri-Nguan N. Sornchamni T. and Limtrakul J. (2021). Highly Active Fe-CoZn/K-Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Light Olefins, *Chemical Engineering Science*. 233, 116428.

Xu, C. C. Liae B. Pang S. Mahmood N. Nazari L. Tushar M. S. Dutta A. Ray M.B. (2018). Biomass Energy. Comprehensive Energy Systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 19, doi: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00121-8.

Xu, D. Zhang Y. Guo Q. (2022). Research Progress on Catalysts for Hydrogen Generation through Sodium Borohydride Alcoholysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 47, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11. 232.

Yılmaz, Ş. (2018). *Türkiye'nin Enerji Görünümü*. Yayın No: 717, Ankara, 5–18.

Zhang, H. Lu Y. Han W. Zhu J. Zhang Y. Huang W. (2020). Solar Energy Conversion and Utilization: Towards the Emerging Photo-electrochemical Devices Based on Perovskite Photovoltaics. *Chemical Engineering Journal*. 393, doi: 10.1016/j.cej.2020.124766.

Zhuang, D. W. Zhang J. Dai H. Wang P. (2013). Hydrogen Generation from Hydrolysis of Solid Sodium Borohydride Promoted by a Cobalt-Molybdenum-Boron Catalyst and Aluminum Powder. *International Journal of Hydrogen Energy*. 38, 10845–10850. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.02.133.

Zou, Y. Yin Y. Gao Y. Xiang C. Chu H. Qiu S. Yan E. Xu F. Sun, L. (2018). Chitosan-mediated Co–Ce–B Nanoparticles for Catalyzing the Hydrolysis of Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43, 4912–4921. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.125.

EKLER



EK-1. Katalizör Hazırlama İçin Kimyasal Hesaplama Örneği

Deneyde kullanılan tüm metallerin element hallerinin ve tuzlarının molekül ağırlığı aşağıdaki gibidir:

$\text{FeCl}_3 = 162,2 \text{ g/mol}$	$\text{Fe} = 56 \text{ g/mol}$
$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 197,91 \text{ g/mol}$	$\text{Mn} = 54,938 \text{ g/mol}$
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 170,5 \text{ g/mol}$	$\text{Cu} = 63,5 \text{ g/mol}$
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 237,93 \text{ g/mol}$	$\text{Co} = 58,933 \text{ g/mol}$
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 237,60 \text{ g/mol}$	$\text{Ni} = 58,693 \text{ g/mol}$

Metal tuzlarındaki metal yüzdeleri aşağıdaki gibidir.

$$\frac{\text{FeMA}}{\text{FeCl}_3 \text{ MA}} = \frac{56}{162,2} = 0,3452$$

$$\frac{\text{Mn MA}}{\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O MA}} = \frac{54,938}{197,91} = 0,2776$$

$$\frac{\text{Cu MA}}{\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O MA}} = \frac{63,5}{170,5} = 0,3724$$

$$\frac{\text{Co MA}}{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O MA}} = \frac{58,933}{237,93} = 0,2476$$

$$\frac{\text{Ni MA}}{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O MA}} = \frac{58,693}{237,6} = 0,2470$$

%75 Destek + %25 Katalizör = 50 mg Katalizör

50 mg katalizör de; 37,5 mg destek, 12,5 mg katalizör vardır.

50 mg için katalizör yüzdelerine göre hesaplama;

$$\%85 \text{ Fe} = 12,5 \times 0,85 \times \frac{162,2}{56} = 30,775 \text{ mg FeCl}_3$$

$$\%85 \text{ Mn} = 12,5 \times 0,85 \times \frac{197,91}{54,938} = 38,27 \text{ mg MnCl}_2$$

$$\%85 \text{ Cu} = 12,5 \times 0,85 \times \frac{170,5}{63,5} = 28,52 \text{ mg CuCl}_2$$

$$\%85 \text{ Co} = 12,5 \times 0,85 \times \frac{237,93}{58,933} = 42,89 \text{ mg CoCl}_2$$

$$\%85 \text{ Ni} = 12,5 \times 0,85 \times \frac{237,6}{58,693} = 43,012 \text{ mg NiCl}_2$$

$$\%15 \text{ Fe} = 12,5 \times 0,15 \times \frac{162,2}{56} = 5,43 \text{ mg FeCl}_3$$

$$\%15 \text{ Mn} = 12,5 \times 0,15 \times \frac{197,91}{54,938} = 6,754 \text{ mg MnCl}_2$$

$$\%15 \text{ Cu} = 12,5 \times 0,15 \times \frac{170,5}{63,5} = 5,034 \text{ mg CuCl}_2$$

$$\%15 \text{ Co} = 12,5 \times 0,15 \times \frac{237,93}{58,933} = 7,57 \text{ mg CoCl}_2$$

$$\%15 \text{ Ni} = 12,5 \times 1,85 \times \frac{237,6}{58,693} = 7,6 \text{ mg NiCl}_2$$

$$\%8 \text{ Fe} = 12,5 \times 0,08 \times \frac{162,2}{56} = 2,9 \text{ mg FeCl}_3$$

$$\%8 \text{ Mn} = 12,5 \times 0,08 \times \frac{197,91}{54,938} = 3,6 \text{ mg MnCl}_2$$

$$\%8 \text{ Cu} = 12,5 \times 0,08 \times \frac{170,5}{63,5} = 2,68 \text{ mg CuCl}_2$$

$$\%8 \text{ Co} = 12,5 \times 0,08 \times \frac{237,93}{58,933} = 4,03 \text{ mg CoCl}_2$$

$$\%8 \text{ Ni} = 12,5 \times 0,08 \times \frac{237,6}{58,693} = 4,05 \text{ mg NiCl}_2$$

$$\%7 \text{ Fe} = 12,5 \times 0,07 \times \frac{162,2}{56} = 2,53 \text{ mg FeCl}_3$$

$$\%7 \text{ Mn} = 12,5 \times 0,07 \times \frac{197,91}{54,938} = 3,152 \text{ mg MnCl}_2$$

$$\%7 \text{ Cu} = 12,5 \times 0,07 \times \frac{170,5}{63,5} = 2,35 \text{ mg CuCl}_2$$

$$\%7 \text{ Co} = 12,5 \times 0,07 \times \frac{237,93}{58,933} = 3,53 \text{ mg CoCl}_2$$

$$\%7 \text{ Ni} = 12,5 \times 0,07 \times \frac{237,6}{58,693} = 3,54 \text{ mg NiCl}_2$$

$$\%5 \text{ Fe} = 12,5 \times 0,05 \times \frac{162,2}{56} = 1,81 \text{ mg FeCl}_3$$

$$\%5 \text{ Mn} = 12,5 \times 0,05 \times \frac{197,91}{54,938} = 2,25 \text{ mg MnCl}_2$$

$$\%5 \text{ Cu} = 12,5 \times 0,05 \times \frac{170,5}{63,5} = 1,67 \text{ mg CuCl}_2$$

$$\%5 \text{ Co} = 12,5 \times 0,05 \times \frac{237,93}{58,933} = 2,52 \text{ mg CoCl}_2$$

$$\%5 \text{ Ni} = 12,5 \times 0,05 \times \frac{237,6}{58,693} = 2,53 \text{ mg NiCl}_2$$



EK-2. Kinetik Verilerin Hesaplanması

Yapılan kinetik çalışmalarda hesaplama için integral metodu tercih edilmiştir. Sıfırıncı ve birinci derece için metodun teorisi ve bu teoriye uygun çıkan grafik aşağıda verilmiştir. Grafikteki eğrilerin gidişatı birinci dereceye daha çok yakındır.

$$\frac{-d[CA]}{dt} = -r_A = k \times (C_A)^n$$

n = 0 ise;

$$\frac{-d[CA]}{dt} = k$$

$$\int_{C_{AO}}^{C_A} dCA = -k \int_0^t dt$$

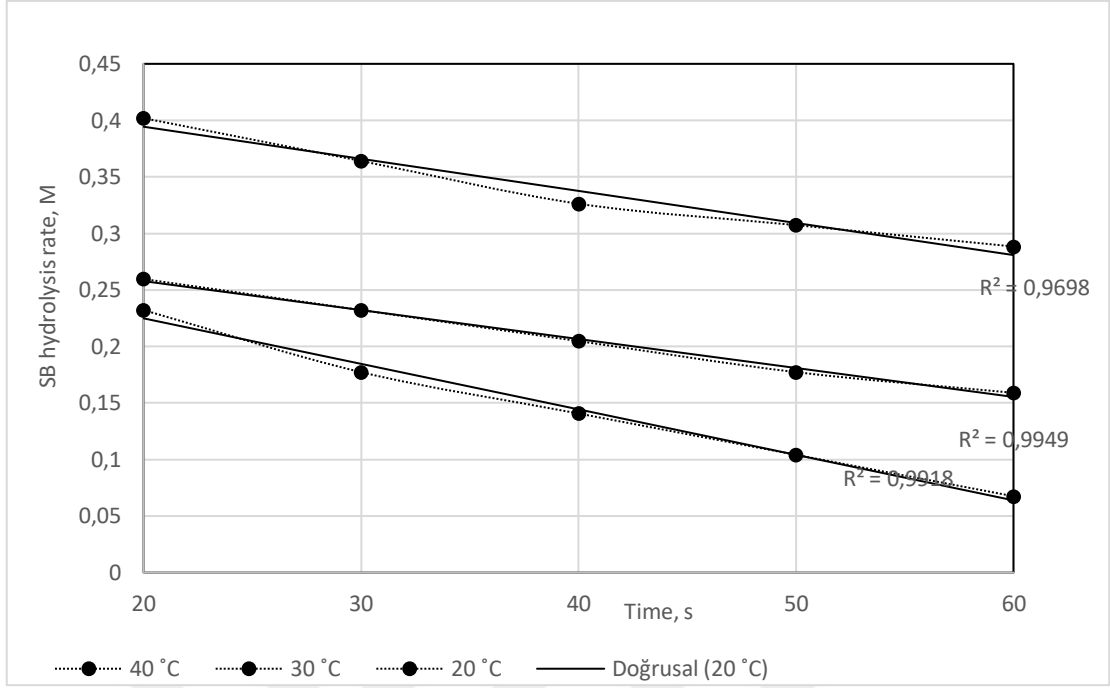
$$C_A = C_{AO} - kt$$

n=1 ise;

$$\frac{-d[CA]}{dt} = k \times C_A$$

$$\int_{C_{AO}}^{C_A} \frac{dCA}{C_A} = -k \int_0^t dt$$

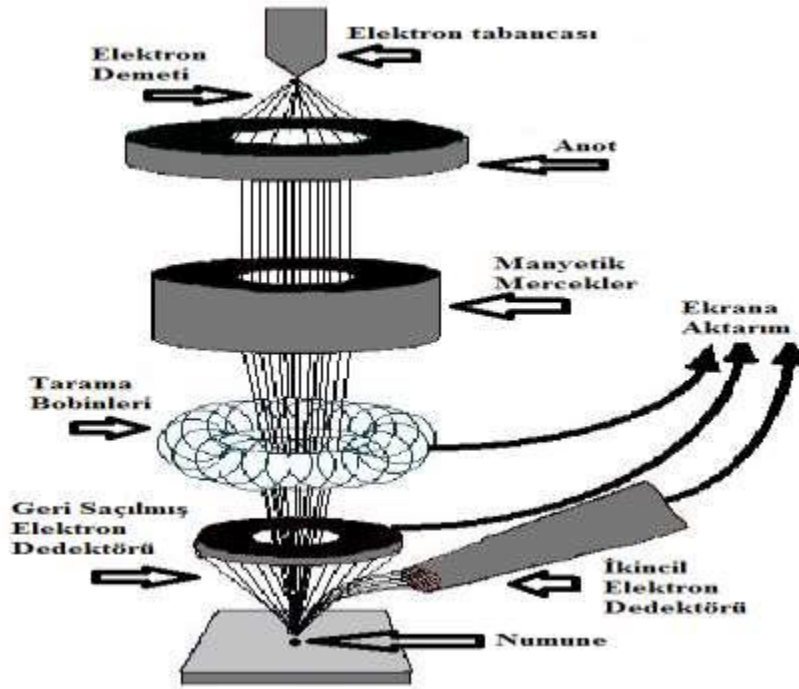
$$\ln \frac{C_A}{C_{AO}} = -kt$$



Şekil EK-2.1. Farklı sıcaklıklarda NaBH_4 'ün $\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörünün reaksiyon derecesinin bulunması (grafik düzeltildi)

EK-3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, elektron tabancası ile ürettiği yüksek enerjili elektronları odaklanmış yoğun bir demet halinde numune yüzeyine çarptırır ve geri yansıyan elektronlar ile görüntü oluşur. Numune ile ışının etkileşimi sonucunda numunenin etrafında ve yüzeyinde çok miktarda sinyaller oluşur. Bu etkileşimler ikincil elektron olarak adlandırılan düşük enerjili elektronları da kapsamaktadır. İkincil elektronların düşük enerjileri, onların SEM tarafından kolayca tutulmasını sağlar ve pozitif yüklü detektör sistemi tarafından çekilerek alınırlar. Elektronun sinyali, katot ışın tüpü üzerinde elektronik sinyal olarak dönüştürülür. Işının taraması ile katot ışın tüpünün (CRT) taraması, senkronize olarak çalışır. Bu şekilde numune üzerindeki noktalarla, CRT üzerindeki noktalar arasında bire bir ilişki ortaya çıkar. Yüzeyden emilen elektronlar, numune tarafından kısmen bloke edilir ve bu şekildeki yüzeyin görüntüsü, detektöre bakan yüzeyinkinden daha karanlık olarak görünür. (Holt, Muir ve ark., 1974)



Şekil EK-3.1. Taramalı elektron mikroskobu kolonu



