

**T.C.
SİİRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN
MANTAR BİYOKÜTLESİ İLE İMMOBİLİZE EDİLMİŞ YENİ
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS

**Ayten FIRATOĞLU
(193116004)**

Biyoloji Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı: Prof.Dr. Veysi OKUMUŞ
II. Danışman: Prof.Dr. Ömer ŞAHİN**

**ŞUBAT-2022
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Ayten FIRATOĞLU tarafından hazırlanan “YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN MANTAR BİYOKÜTLESİ İLE İMMOBİLİZE EDİLMİŞ YENİ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması 15/02/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof.Dr. Abdurrahman DÜNDAR

.....

Danışman

Prof.Dr.Veysi OKUMUŞ

.....

Üye

Dr.Öğr. Üyesi Nurullah AKCAN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Fevzi HANSU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi tarafından 2020-SİÜFEB-034 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖN SÖZ

Yüksek lisans eğitimimin her şamasında, bilgi ve tecrübeleri ile yanımda olan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Siirt Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Biyoloji ABD başkanı Sayın Prof. Dr. Veysi OKUMUŞ'a, çalışmamın her aşamasında yardımcı olan değerli katkılarıyla çalışmamı şekillendiren öğrencisi olmaktan mutluluk duyduğum Siirt Üniversitesi Rektör yardımcısı 2. danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e, teorik ve deneysel çalışmalarda önemli katkılar sunan değerli eşim Ahmet FIRATOĞLU'na, ayrıca bütün eğitim hayatımda desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Babam Harun ÇAVDAR ile çok erken kaybettiğim hatıralarıyla hep yanımda hissettiğim annem Türkan ÇAVDAR'a, mutluluğumun kaynağı, karşılaştığım zorlukları sevgileri sayesinde atlattığım çocuklarım Mücahid Eymen ve Zeynep Beyza'ya, son olarak öğrencileri olmaktan daima mutluluk duyduğum lisans ve yüksek lisans eğitimimde çok şey öğrendiğim, aflarına sığınarak isimlerini zikredemediğim bütün hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışmayı çok erken kaybettiğim hatıralarıyla hep yanımda olan, özlemi hiç eksilmeyen değerli annem Türkan ÇAVDAR hanımefendinin Aziz hatırasına ithaf ediyorum.

Ayten FIRATOĞLU
SİİRT-2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Hidrojen	4
2.1.1. Hidrojen enerjisi	4
2.1.2. Hidrojen depolamada hidrürler ve NaBH ₄	5
2.1.3. Sodyum bor hidrür	6
2.2. Katalizörler	7
2.3. NaBH ₄ 'ün hidrolizi için geliştirilmiş katalizörler	11
3. MATERYAL ve METOD	15
3.1. Mantar Biyokütle Destekli Katalizörlerin Sentezlenmesi	15
3.1.1. Mantar biyokütlenin hazırlanması	15
3.1.2. Co-Mo Kompleksinin hazırlanması	15
3.1.3. MBK-Co-Mo Kompleksinin Hazırlanması	15
3.1.4. MBK destekli Co-Mo-B katalizörlerin sentezlenmesi	15
3.2. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivitelerinin belirlenmesi	16
3.2.1. NaOH konsantrasyonu	17
3.2.2. NaBH ₄ konsantrasyonu	17
3.2.3. Katalizör miktarı	18
3.2.4. Sıcaklık	18
3.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler, Cihazlar ve Sarf Malzemeleri	18
3.3.1. Kimyasal maddeler	18
3.3.2. Cihazlar ve sarf malzemeleri	18
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	20
4.1. MBK-Co-Mo-B Katalizörlerin Karakterizasyonu	20
4.1.1. XRD Sonuçları	20
4.1.2. SEM Sonuçları	22
4.1.3. EDS sonuçları	24
4.1.4. BET sonuçları	26
4.2. Optimum Co-Mo Konsantrasyonlarının Belirlenmesi	27

4.2.1.	Optimum kobalt ve molibden mol fraksiyonunun belirlenmesi	27
4.2.2.	MBK-Co-Mo-B katalizörlerinde optimum Co derişiminin belirlenmesi ..	27
4.2.2.1.	<i>Armillaria mellea</i> destekli katalizörlerin optimum Co-Mo derişiminin belirlenmesi	27
4.2.2.2.	<i>Agaricus arvensis</i> destekli katalizörlerin optimum Co-Mo-B derişiminin belirlenmesi.....	29
4.2.2.3.	<i>Armillaria tabescens</i> destekli katalizörlerin optimum Co-Mo derişiminin belirlenmesi.....	32
4.3.	MBK-Co-Mo-B Katalizörlerinin Aktivitelerinin Belirlenmesi	34
4.3.1.	<i>Armillaria mellea</i> destekli katalizörün optimum parametrelerin belirlenmesi	34
4.3.1.1.	<i>Armillaria mellea</i> destekli katalizörün optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi	34
4.3.1.2.	<i>Armillaria mellea</i> destekli katalizörün optimum NaBH ₄ konsantrasyonunun belirlenmesi	36
4.3.1.3.	<i>Armillaria mellea</i> destekli katalizörün katalizör miktarına bağı aktivitesinin belirlenmesi	38
4.3.1.4.	<i>Armillaria mellea</i> destekli katalizörün aktivitelerinin sıcaklığa bağı değışimi	40
4.3.2.	<i>Agaricus arvensis</i> destekli katalizörün optimum parametrelerinin belirlenmesi	42
4.3.2.1.	<i>Agaricus arvensis</i> destekli katalizörün optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi	42
4.3.2.2.	<i>Agaricus arvensis</i> destekli katalizörün optimum NaBH ₄ konsantrasyonunun belirlenmesi	44
4.3.2.3.	<i>Agaricus arvensis</i> destekli katalizörün optimum katalizör miktarının belirlenmesi	46
4.3.2.4.	<i>Agaricus arvensis</i> destekli katalizörün optimum sıcaklık değerinin belirlenmesi	48
4.3.3.	<i>Armillaria tabescens</i> destekli katalizörün optimum parametrelerin belirlenmesi	49
4.3.3.1.	<i>Armillaria tabescens</i> destekli katalizörün optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi	49
4.3.3.2.	<i>Armillaria tabescens</i> destekli katalizörün Optimum NaBH ₄ konsantrasyonunun belirlenmesi	51
4.3.3.3.	<i>Armillaria tabescens</i> destekli katalizörün optimum katalizör miktarının belirlenmesi	53
4.3.3.4.	<i>Armillaria tabescens</i> destekli katalizörün optimum sıcaklık değerinin belirlenmesi	55
4.3.4.	MBK-Co-Mo-B katalizörlerinin diğr katlizörlerle karşılaştırılması	57
4.4.	Kinetiksel Çalışmalar	58
4.4.1.	n. dereceden kinetik	58
4.4.1.1.	<i>Armillaria mellea</i> destekli Co-Mo-B katalizörünün kinetiğı	59
4.4.1.2.	<i>Agaricus arvensis</i> destekli Co-Mo-B katalizörünün kinetiğı	61
4.4.1.3.	<i>Armillaria tabescens</i> destekli Co-Mo-B katalizörünün kinetiğı.....	63
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	66
5.1.	Sonuçlar	66
5.2.	Öneriler	68

6. KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	73



TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. Destek biokütelleri ve MBK destekli katalizörlerin BET yüzey alanları	26
Tablo 4.2. MBK destekli katalizörler ile Co-B ve Co-Mo-B katalizörlerine ait reaksiyon koşulları ve H ₂ üretim hızları	57
Tablo 5.1. Farklı Co oranlarına bağlı olarak gerçekleşen H ₂ üretim hızı.....	66
Tablo 5.2. Farklı NaOH oranlarına bağlı olarak gerçekleşen H ₂ üretim hızı	66
Tablo 5.3. Farklı NaBH ₄ oranlarına bağlı olarak gerçekleşen H ₂ üretim hızı	67
Tablo 5.4. Farklı katalizör miktarlarına bağlı olarak gerçekleşen H ₂ üretim hızı	67
Tablo 5.5. Farklı sıcaklık değerlerine bağlı olarak gerçekleşen H ₂ üretim hızı.....	68

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bazı kimyasal hidrürlerin maximum (%) hidrojen verimleri	6
Şekil 2.2. Bazı metal hidrürlerin birim kütleye karşılık gelen (%) hidroliz ısı değerleri ..	7
Şekil 2.3. Katalitik döngü	8
Şekil 3.1. Katalizör sentezlemede kullanılan kimyasal indirgeme düzeneği (A), kimyasal indirgeme yöntemiyle katalizör sentezi (B)	16
Şekil 3.2. NaBH ₄ 'ün hidrolizi sonucu açığa çıkan H ₂ toplama düzeneği	17
Şekil 4.1. <i>Agaricus arvensis</i> biokütle XRD (A), <i>Agaricus arvensis</i> biokütle destekli katalizör XRD (B)	20
Şekil 4.2. <i>Armillaria mellea</i> biokütle XRD (A), <i>Armillaria mellea</i> biokütle destekli katalizör XRD (B)	21
Şekil 4.3. <i>Armillaria tabescens</i> biokütle XRD (A), <i>tabescens</i> biokütle destekli katalizör XRD (B)	21
Şekil 4.4. <i>A. arvensis</i> biokütle SEM görüntüsü x20.000 büyütme (A), x10.000 büyütme (B); <i>A. arvensis</i> biokütle destekli katalizör SEM görüntüsü x20.000 (C), x 10.000 büyütme (D)	22
Şekil 4.5. <i>A. mellea</i> biokütle SEM görüntüsü x20.000 büyütme (A), x10.000 büyütme (B); <i>A. mellea</i> biokütle destekli katalizör SEM görüntüsü x20.000 (C), x 10.000 büyütme (D)	23
Şekil 4.6. <i>A. tabescens</i> biokütle SEM görüntüsü x20.000 büyütme (A), x10.000 büyütme (B); <i>A. tabescens</i> biokütle destekli katalizör SEM görüntüsü x20.000 (C), x 10.000 büyütme (D)	24
Şekil 4.7. <i>A. arvensis</i> biokütle EDS sonuçları (A), <i>A. arvensis</i> destekli katalizör EDS sonuçları (B)	25
Şekil 4.8. <i>A. mellea</i> biokütle EDS sonuçları (A), <i>A. mellea</i> destekli katalizör EDS sonuçları (B)	25
Şekil 4.9. <i>A. tabescens</i> biokütle EDS sonuçları (A), <i>A. tabescens</i> destekli katalizör EDS sonuçları (B)	26
Şekil 4.10. <i>A. mellea</i> destekli katalizörlerde H ₂ hacminin farklı Co derişimlerindeki değişimi	28
Şekil 4.11. <i>A. mellea</i> destekli katalizörlerde H ₂ üretim hızının farklı Co konsantrasyonlarıyla değişimi	29
Şekil 4.12. <i>A. arvensis</i> destekli katalizörlerin H ₂ hacimlerinin farklı Co-Mo konsantrasyonlarıyla değişimi	30
Şekil 4.13. <i>A. arvensis</i> destekli katalizörlerin H ₂ üretim hızlarının farklı Co-Mo konsantrasyonlarıyla değişimi	31
Şekil 4.14. <i>A. tabescens</i> destekli katalizörlerde H ₂ hacminin farklı Co-Mo konsantrasyonlarıyla değişimi	33
Şekil 4.15. <i>A. tabescens</i> destekli katalizörlerde H ₂ üretim hızının farklı Co-Mo konsantrasyonlarıyla değişimi	34
Şekil 4.16. <i>A. mellea</i> destekli katalizörün H ₂ hacminin farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi	35
Şekil 4.17. <i>A. mellea</i> destekli katalizörün H ₂ üretim hızının farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi	36
Şekil 4.18. <i>A. mellea</i> destekli katalizörün H ₂ hacminin farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarında değişimi	37
Şekil 4.19. <i>A. mellea</i> destekli katalizörün H ₂ üretim hızının farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarıyla değişimi	38

Şekil 4.20. <i>A. mellea</i> destekli katalizörün H ₂ hacminin farklı katalizör miktarlarındaki değişimi.....	39
Şekil 4.21. <i>A. mellea</i> destekli katalizörün H ₂ üretim hızının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi.....	40
Şekil 4.22. <i>A. mellea</i> destekli katalizörün H ₂ hacminin farklı sıcaklıklarla değişimi.....	41
Şekil 4.23. <i>A. mellea</i> destekli katalizörün H ₂ üretim hızının sıcaklığa bağlı değişimi.....	41
Şekil 4.24. <i>A. arvensis</i> destekli katalizörlerde H ₂ hacminin farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi.....	43
Şekil 4.25. <i>A. arvensis</i> katalizörün H ₂ üretim hızının farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi.....	44
Şekil 4.26. <i>A. arvensis</i> destekli katalizörün H ₂ hacminin farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarıyla değişimi.....	45
Şekil 4.27. <i>A. arvensis</i> destekli katalizörün H ₂ üretim hızının farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarıyla değişimi.....	45
Şekil 4.28. <i>A. arvensis</i> destekli katalizörün H ₂ hacminin farklı katalizör miktarlarıyla değişimi.....	46
Şekil 4.29. <i>A. arvensis</i> destekli katalizörün H ₂ üretim hızının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi.....	47
Şekil 4.30. <i>A. arvensis</i> destekli katalizörün H ₂ hacminin farklı sıcaklıklarla değişimi ..	48
Şekil 4.31. <i>A. arvensis</i> destekli katalizörün H ₂ üretim hızının farklı sıcaklıklarla değişimi.....	49
Şekil 4.32. <i>A. tabescens</i> destekli katalizörün H ₂ hacminin farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi.....	50
Şekil 4.33. <i>A. tabescens</i> katalizörün H ₂ üretim hızının farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi.....	51
Şekil 4.34. <i>A. tabescens</i> destekli katalizörün H ₂ hacminin farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarıyla değişimi.....	52
Şekil 4.35. <i>A. tabescens</i> destekli katalizörün H ₂ üretim hızının farklı NaBH ₄ derişimleriyle değişimi	53
Şekil 4.36. <i>A. tabescens</i> destekli katalizörün H ₂ hacminin farklı katalizör miktarlarındaki değişimi	53
Şekil 4.37. <i>A. tabescens</i> destekli katalizörün H ₂ üretim hızının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi	54
Şekil 4.38. <i>A. tabescens</i> destekli katalizörün H ₂ hacminin farklı sıcaklıklarla değişimi ..	55
Şekil 4.39. <i>A. tabescens</i> destekli katalizörün H ₂ üretim hızının farklı sıcaklıklarla değişimi.....	56
Şekil 4.40. <i>A. mellea</i> destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarla NaBH ₄ 'ün hidrolizi sonucu $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'ya karşın zaman grafiği.....	60
Şekil 4.41. <i>Armillaria mellea</i> destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarda NaBH ₄ hidrolizine ait hız sabit değerlerinin Arhenius eşitliğine uygulanması ile ln(k) ve 1/T davranışı.....	61
Şekil 4.42. <i>Agaricus arvensis</i> destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarla NaBH ₄ 'ün hidrolizi sonucu $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'ya karşın zaman grafiği.....	62
Şekil 4.43. <i>Agaricus arvensis</i> destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarda NaBH ₄ hidrolizine ait hız sabit değerlerinin Arhenius eşitliğine uygulanması ile ln(k) ve 1/T davranışı.....	63
Şekil 4.44. <i>Armillaria tabescens</i> destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarla NaBH ₄ 'ün hidrolizi sonucu $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'ya karşın zaman grafiği.....	64

Şekil 4.45. *Armillaria tabescens* destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarda NaBH_4 hidrolizine ait hız sabit değerlerinin Arrhenius eşitliğine uygulanması ile $\ln(k)$ ve $1/T$ davranışı.....65



KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Acıklama</u>
B	: Bor
BET	: Yüzey alanı ölçümü
Co	: Kobalt
EDS	: Enerji dağılımı spektrometresi
MBK	: Mantar biokütle
Mo	: Molibden
NaBH₄	: Sodyum bor hidrür
NaBO₂	: Sodyum metaborat
NaOH	: Sodyum hidroksit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını kırınımı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN MANTAR BİYOKÜTLESİ İLE İMMOBİLİZE EDİLMİŞ YENİ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayten FIRATOĞLU

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Anabilim Dalı

Danışman : Prof.Dr. Veysi OKUMUŞ

II. Danışman : Prof.Dr. Ömer ŞAHİN

2022, 73+XIII Sayfa

Günümüz teknoloji çağında, küresel enerji talebi, yüksek enerji maliyetleri ve artan çevre kirliliği nedeniyle, fosil yakıt tüketimini azaltmak için temiz enerji üretimi, yenilenebilir enerji kaynakları arayışını hızlandırmıştır. Hidrojen, doğada bolca bulunan, temiz, yüksek verimli yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Hidrojen CO₂ emisyonlu fosil yakıtların yerini alabilir ve artan küresel enerji talebine cevap verebilir. Hidrojen fosil yakıtlar gibi birincil enerji kaynağı olmayıp bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen, basınçlı tanklarda, sıvılaştırılmış hidrojen tanklarında ve karbon malzemelerinde moleküler hidrojen şeklinde depolanabilir. Ayrıca metal hidrürler (MH) içerisinde atomik hidrojen şeklinde veya alanatlar (MAIH₄) ve bor hidrürler (MBH₄) gibi bileşiklerde hidrür iyonu şeklinde depolanabilir. Depolama ve taşıma sorunları göz önüne alındığında, alkali ve toprak alkali metallerini yapılarında barındıran kimyasal hidrürlerin ideal hidrojen depolama malzemeleri olduğu düşünülmektedir. Hidrojenin depolanması amacıyla kullanılan bor hidrür bileşiklerden bazıları, sodyum bor hidrür (NaBH₄), lityum bor hidrür (LiBH₄), Potasyum bor hidrür (KBH₄)'dür. En yüksek hidrojen içeriği %37 olan LiBH₄'dür. Kimyasal hidrürler arasında sodyum bor hidrür (NaBH₄), yüksek H₂ depolama kapasitesi (ağırlıkça %10,8), kontrol edilebilir hidrojen üretim hızı, oda sıcaklığında üretilen hidrojenin yüksek saflığı, alkali çözeltide mükemmel stabilitesi, geri dönüşüm yetenekleri ve toksik olmayan hidroliz yan ürünleri nedeniyle özel ilgi görmüştür. NaBH₄'ten hidrojen gazı üretiminin ancak uygun bir katalizör eşliğinde gerçekleşmesi ise bu alandaki önemli bir sorundur. Bu tez çalışmasında mantar biokütle destekli Co-Mo-B katalizörlerin sodyum bor hidrürün (SBH) hidrolizinde farklı parametreler kullanılarak katalitik aktiviteleri kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Sonuç olarak sentezlenen bütün katalizörlerin sodyum bor hidrürün hidrojen üretimi üzerine etkisi; farklı sıcaklıklarda, farklı NaOH konsantrasyonlarında, farklı sodyum bor hidrür konsantrasyonlarında ve farklı katalizör miktarlarında incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen, hidroliz, katalizör, sodyum bor hidrür,

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW CATALYSTS IMMOBILIZED WITH MUSHROOM BIOMASS FOR THE PRODUCTION OF HYDROGEN AS A RENEWABLE ENERGY SOURCE

Ayten FIRATOĞLU

The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University
The Degree of Master of Science
In Biology

Supervisor : Prof.Dr. Veysi OKUMUŞ

Co-Supervisor : Prof.Dr. Ömer ŞAHİN

2021, 73+XIII Pages

In today's technology, due to global energy demand, high energy costs and increasing environmental pollution, clean energy production has accelerated the search for renewable energy sources in order to reduce fossil fuel consumption. Hydrogen is a clean, highly efficient renewable energy source that is abundant in nature. Hydrogen can replace CO₂-emitting fossil fuels and respond to increasing global energy demand. Hydrogen is not a primary energy source like fossil fuels, but an energy carrier. Hydrogen can be stored in the form of molecular hydrogen in pressurized tanks, liquefied hydrogen tanks, and carbon materials. In addition, it can be stored as atomic hydrogen in metal hydrides (MH) or as hydride ions in compounds such as alanes (AlH₃) and boron hydrides (MBH₄). Considering the storage and transportation problems, chemical hydrides containing alkali and alkaline earth metals are thought to be ideal hydrogen storage materials. Some of the boron hydride compounds used for the storage of hydrogen are sodium boron hydride (NaBH₄), lithium boron hydride (LiBH₄), potassium boron hydride (KBH₄). The highest hydrogen content is LiBH₄ with 37%. Among the chemical hydrides, sodium boron hydride (NaBH₄) is due to its high H₂ storage capacity (10.8% by weight), controllable hydrogen production rate, high purity of hydrogen produced at room temperature, excellent stability in alkaline solution, recycling capabilities, and non-toxic hydrolysis by-products. The production of hydrogen gas from NaBH₄ only in the presence of a suitable catalyst is an important problem in this field. In this thesis, the catalytic activities of Co-Mo-B catalysts supported by mushroom biomass in the hydrolysis of sodium borohydride (SBH) were investigated comparatively by using different parameters. As a result, the effect of all synthesized catalysts on the hydrogen production of sodium borohydride; investigated at different temperatures, different NaOH concentrations, different sodium boro hydride concentrations and different catalyst amounts.

Keywords: Hydrogen, hydrolysis, catalysts, sodium boron hydride

1. GİRİŞ

Yaklaşık 750.000 yıl önce Fransa'nın güneyinde Marsilya yakınlarındaki bir mağarada odunları yakarak ateşi elde eden insanoğlu belki de antropojenik (insan faaliyetlerinden kaynaklı) CO₂ salınımını başlatan ilk adımı atmış oldu. 19. yüzyıla kadar yegâne enerji kaynağı olan odun (Ausubel, 2003) 19. yüzyıl ortalarında başlayan Endüstriyel Devrim ile birlikte yerini büyük oranda kömüre bırakmıştır. I. Dünya savaşı sonrası petrolü de kullanmaya başlayan insanlık 1980'lerde enerji kaynağı repertuarına doğal gazı da eklemiştir. Son zamanlarda insanlığın enerji kaynağı yolculuğu; CO₂ salınımına neden olmayan, enerji taşıyıcısı olarak tanımlanan hidrojene yönelmiştir. Bu yolculuğun nihai hedefi karbon/hidrojen (C/H) oranının azaldığı ve hidrojen ile birlikte (C/H) oranının sıfır olduğu dolayısıyla sera gazı salınımının minimum düzeyde gerçekleşebileceği bir yolculuktur (Dinçer, 2020).

İnsanlık tarihinde ilk kez, insan faaliyetleri dünya iklimini ve biyolojik çeşitliliği değiştirebilecek seviyelere ulaştı. Bu değişimin en büyük nedeni; gereksinim duyulan enerjinin üretiminde fosil yakıtların tüketilmesiyle beraber ortaya çıkan CO₂ salınımıdır. İkinci dünya savaşından bu yana açığa çıkan emisyonların dünyanın iklimini değiştirdiği kabul edilmektedir. Bununla beraber etkilerin kesin büyüklüğü konusunda henüz bilimsel bir uzlaşma yoktur. Biyologlar, son elli yılda bioçeşitlilik kaybını gezegendeki yaşamın dört veya beş büyük yıkım olayından biri olarak görmektedirler (Chichilnisky, 1997).

17. yüzyıl ortalarında etkisini gösteren sanayi devrimiyle beraber başlayan fosil yakıt tüketimi sera gazı salınımlarını artıran başlıca etkidir. Sera gazı salınımlarının çoğu fosil yakıtların kullanılmasından kaynaklanan karbondioksittir (CO₂). Atmosferdeki CO₂ konsantrasyonu, gezegenimizin karbon çevrim mekanizmaları tarafından doğal olarak düzenlenmektedir. Atmosfer ile dünyanın kara parçaları ve okyanusları arasındaki karbon akışı, bitki fotosentezi gibi doğal proseslerin kontrolündedir. Bu doğal prosesler, her yıl ortaya çıkan antropojenik (insan faaliyetlerinden kaynaklanan) CO₂ emisyonlarını tolere etse de 20. yüzyıl ortalarından itibaren artan CO₂ emisyonları bu doğal süreçlerin tolere etme kapasitesini aşmaya başlamıştır. CO₂ emisyonunun artmasıyla beraber atmosferdeki sera gazı konsantrasyonu artmaktadır. Artan sera gazı konsantrasyonu küresel ısınma etkeni olup, zamanla dünyanın ortalama sıcaklığında

artışa neden olmaktadır. Yükselen sıcaklıklar yağış modellerinde ve deniz seviyesinde değişikliklere neden olabilmektedir (Dinçer ve ark., 2021).

Önümüzdeki yıllarda, artacak olan enerji talebini karşılarken, aynı zamanda ekolojik ortamı koruyabilmek için, enerji üretme, dağıtma, depolama ve kullanma şeklimizde önemli değişikliklerin yapılması gerekecektir. Bu süreçte önemli bir adım, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmakla mümkün olabilir (Graetz, 2009). Mevcut durumda, ısıtma ve ulaşım için ihtiyaç duyulan enerji, çoğunlukla fosil yakıt tüketimiyle karşılanmaktadır. Her iki yakıtta, genellikle sıvı veya gaz formlarda taşıma kolaylığı nedeniyle tercih edilmektedir. Ulaşım ve ısıtma için hidrokarbon temelli olan yakıtların kullanılması, sera gazı salınımlarının yarıdan fazlasına ve hava kirletici emisyonlarının çoğuna neden olmaktadır. Bu yüzden, alternatif olabilecek enerji kaynaklarının geliştirilmesine ivedilikle ihtiyaç duyulmaktadır. Çeşitli alternatifler arasında hidrojen; sera gazı salınımlarının azaltılması bakımından büyük bir kapasiteye sahiptir. Geçtiğimiz 40 yıl boyunca çevreciler ve çeşitli sanayi kuruluşları, hava kirliliği sorunlarına çözüm olarak hidrojen enerjisini desteklemişlerdir. İdeal bir enerji kaynağının; yenilenebilirlik, minimum kirleticilik, maksimum verim ve yabancı kontrolünde olmama gibi temel kriterleri bulundurması istenir. Hidrojen bu kriterlere sahip olduğundan küresel çapta değerlendirilmektedir (Gupta, 2009). Bunun yanında hidrojen çoğunlukla bileşiklerin yapısında bulunduğundan enerji kaynağı olmayan bir enerji taşıyıcısı olarak tanımlanır. Hidrojen enerjisi ısınma, taşıt motorlarında yakıt olarak kullanılmasının yanında elektrik üretimi gibi alanlarda ihtiyacı karşılayabilecek potansiyele sahiptir. (Alemdaroğlu, 2007).

Hidrojen, basınçlı tanklarda, sıvılaştırılmış hidrojen tanklarında ve karbon malzemelerinde moleküler hidrojen şeklinde depolanabilir. Ayrıca metal hidrürler (MH) içerisinde atomik hidrojen şeklinde veya alanatlar (MAH_4) ve bor hidrürler (MBH_4) gibi bileşiklerde hidrür iyonu şeklinde depolanabilmektedir (Liu ve Li, 2009).

Depolama ve taşıma sorunları göz önüne alındığında, alkali ve toprak alkali metallerini yapısında barındıran kimyasal hidrürlerin ideal hidrojen depolama malzemeleri olduğu düşünülmektedir. Kimyasal hidrürlerden biri olan sodyum bor hidrür ($NaBH_4$), yüksek oranda hidrojen depolama kapasitesi (ağırlıkça %10,8), kontrol edilebilir hidrojen üretim hızı, oda sıcaklığında üretilen hidrojenin yüksek saflığı, alkali çözeltide mükemmel stabilitesi, geri dönüşüm yetenekleri ve toksik olmayan hidroliz yan ürünleri nedeniyle özel ilgi görmüştür (Shi ve ark., 2019).

Metal bor hidrürlerden olan sodyum bor hidrür (NaBH_4) susuz ortamda stabildir ve diğer hidrojen depolama malzemeleriyle karşılaştırıldığında kolayca işlenir bir özelliğe sahiptir. NaBH_4 'ün hidrolizi yoluyla H_2 elde etmenin pekçok avantajı vardır. NaBH_4 çözeltileri yanıcı değildir, reaksiyon ürünleri çevreye zararsızdır, H_2 üretim oranı kontrol edilebilirken, hidroliz reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan NaBO_2 bileşiğinde geri kazanılabilir. Aynı zamanda düşük sıcaklıklarda da H_2 üretilir. Salınan teorik hidrojen miktarı, NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ile ağırlıkça %10,8'dir ve hidrojenin yarısı H_2O 'dan gelmektedir (Liu ve Li, 2009).

Hidrojen depolama ve üretimi için verimli ve güvenli bir ortamın olmaması gibi nedenlerle yakıt hücresi tabanlı taşınabilir cihazların ticarileştirilmesi sektöre uğramaktadır. Bu konuda sodyum bor hidrür (NaBH_4) gibi kimyasal hidrürler, alkali çözeltilerde kararlıdır, yanıcı değildirler, doğaları gereği toksik olmamaları ve hidrojen depolama kapasiteleri ile oda sıcaklığında yakıt hücrelerine saf hidrojen sağlama kaynağı olarak kullanılabilmesi gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle dünya çapında ilgi görmüşlerdir (Amendola ve ark., 2000).

NaBH_4 hidrolizi ile hidrojen üretiminde çeşitli metaller kullanılarak sentezlenen katalizörler heterojen katalizör görevi görürler. Ancak heterojen katalizörlerin sınırlı yüzey alanı, aktivitesi doğrudan yüzey alanıyla ilişkili olan katalizörlerin daha düşük katalitik aktivitede çalışmalarına neden olur (Özkar ve Zahmakıran, 2005). Bu nedenle hazırlamış olduğumuz bu tez ile daha önce incelenmemiş olan geniş yüzey alanlarına sahip mantar biokütle destekli Co-Mo-B katalizörlerinin (heterojen katalizörler) sentezlenmesi ve NaBH_4 hidrolizi reaksiyonunda katalitik aktiviteleri için optimum parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Hidrojen

Periyodik tablodaki elementler arasında ilk sırada bulunan, simgesi (H) olan hidrojen; atom ağırlığı 1,0079 ve atom numarası 1, değerlerinde bilinen en hafif elementtir. 16. Yüzyıldan itibaren bilinmekte olan hidrojen o dönemlerde "yanıcı hava" olarak tanımlanmıştır. İlk kez 1776'da Henry Cavendish hidrojenin kimyasal yapısını açıklamıştır. 1783 yılına gelindiğinde Lavoisier hidrojeni "su oluşturu" olarak adlandırmıştır.

Hidrojen güneşimiz dâhil bütün yıldızlarda, nükleer füzyon reaksiyonları sonucu helyum elementine dönüşür. Bu reaksiyonlar sonucunda çok yüksek oranlarda enerji açığa çıkar. Güneşin kütlesi yaklaşık %80 hidrojen içermektedir. Yerkabuğunda ise hidrojen yoğunluğunun 1.400 mg/kg aralığında olduğu tahmin edilmektedir.

Atmosferdeki yoğunluğu çok düşük olan (yaklaşık %0,00005) hidrojenin neredeyse tamamı bileşikler halinde bulunur. Başta su (kütlece yaklaşık 10,8) olmak üzere bilinen bütün organik bileşiklerin yapısına katılır. Kütlece, gezegenimizde on beşinci sırada olmasına rağmen bütün elementler içerisinde, en çok bileşiği bulunan elementtir (Patnaik, 2001).

Hidrojen genellikle H_2 moleküler formunda bulunur. Hidrojen şeffaf, kokusuz, diğer gazlardan daha hızlı difüzyon olma gibi özelliklere sahiptir. Hidrojen -252.77°C'de sıvılaşır, -259.2°C'de ise katı hale geçer. Hidrojen 0.09 kg/m³ yoğunluğu ile havadan (1.2 kg/m³) daha hafiftir. Katı haldeki hidrojen çoğu elementten daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Gazlar arasında hidrojenin en yüksek ısı kapasitesine (14.4 kJ/kg K) sahip olduğu bilinmektedir (Pant ve Gupta, 2009).

2.1.1. Hidrojen enerjisi

Enerji, çevre ve insan toplulukları arasındaki ilişkinin kilit unsurudur ve ekonomik kalkınma için vazgeçilemez bir etken olarak kabul edilir. Çevresel sorunlar; yerelden bölgele ve küresele kadar değişen alanları etkileyen, sürekli artan kirleticiler, tehlikeler ve ekosistem bozulma faktörlerini kapsar. Global çapta gerçekleşen iklim değişimi gibi pek çok çevresel sorun enerjinin üretimi, dönüşümü ve kullanımından kaynaklanır veya bunlarla ilgilidir (Dinçer, 2020).

Fosil yakıtlar başta olmak üzere hidrojen; su, hidrokarbonlar, hidrojen sülfür ve biokütle gibi çeşitli hammadde kaynaklarından üretilen doğal olmayan yakıttır. Ayrıca,

hidrojen ham petrolün işlenmesinde, kimya sanayinde, gübre üretiminde metalürjide en önemli sanayi gazı olarak kullanılmaktadır. Küresel hidrojen talebi, doğal gaz (%48) petrol (%30), kömür (%18), ve suyun elektrolizi (%4) yoluyla karşılanmaktadır (Balat, 2008).

Hidrojen enerji üretiminde kullanıldığında atık olarak sadece su ortaya çıktığından çevre kirliliğinde rol oynamayan, yenilenebilir bir enerji kaynağıdır (Veziroğlu ve Şahin, 2008).

Hidrojen birim kütlede, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında (petrolden 2.8 kat, metandan 2.4 kat, ve kömürden 4.0 kat) enerji verimliliği daha yüksek olduğundan içten yanmalı motorlarda da doğrudan kullanılabilmesine imkan sağlamaktadır. Hidrojen, uçaklarda ilk olarak 1956 yılında ABD’de kullanılmıştır. Son zamanlarda hidrojenle çalışan çeşitli motorlar üretilmiş ve taşıtlarda denenmiştir. Hidrojen yakıtı araçlarda sıvılaştırılmış biçimde veya metalik hidrür şeklinde kullanılmaktadır. Günümüzde uzay araştırmalarında hidrojen halen yakıt kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Kandaz ve Koca., 2009).

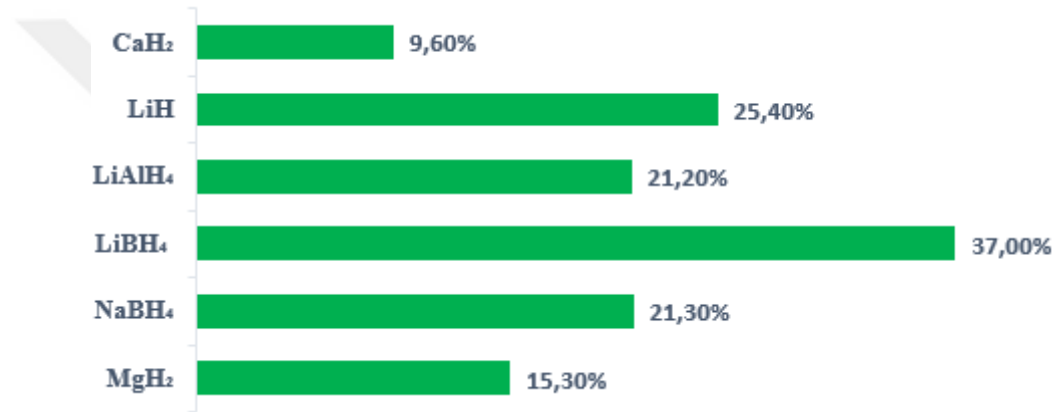
2.1.2. Hidrojen depolamada hidrürler ve NaBH_4

Hidrojenin depolanması ve taşınması güncelliğini koruyan ve gelişen konulardır. Hidrojenin üretim süreçleri kadar önemli olan depolama ve taşıma yöntemleri hidrojen ekonomisi için çok önemlidir. Hidrojen depolamadaki temel amaç; hidrojen kullanımında güvenliği ve verimliliği sağlamaktır (Zhang ve ark., 2016).

Hidrojen, basınçlı tanklarda, sıvılaştırılmış hidrojen tanklarında ve karbon malzemelerinde moleküler hidrojen şeklinde depolanabilir. Ayrıca metal hidrürler (MH) içerisinde atomik hidrojen şeklinde veya alanatlar (MAlH_4) ve bor hidrürler (MBH_4) gibi bileşiklerde hidrür iyonu şeklinde depolanabilir (Liu ve Li, 2009). Depolama ve taşıma sorunları göz önüne alındığında, alkali ve toprak alkali metallerini yapılarında barındıran kimyasal hidrürlerin ideal hidrojen depolama malzemeleri olduğu düşünülmektedir. Kimyasal hidrürler arasında yer alan NaBH_4 , yüksek H_2 depolama kapasitesi (ağırlıkça %10,8), kontrol edilebilir hidrojen üretim hızı, oda sıcaklığında üretilen hidrojenin yüksek saflığı, alkali çözeltide mükemmel stabilitesi, geri dönüşüm yetenekleri ve toksik olmayan hidroliz yan ürünleri nedeniyle özel ilgi görmüştür (Shi ve ark., 2019).

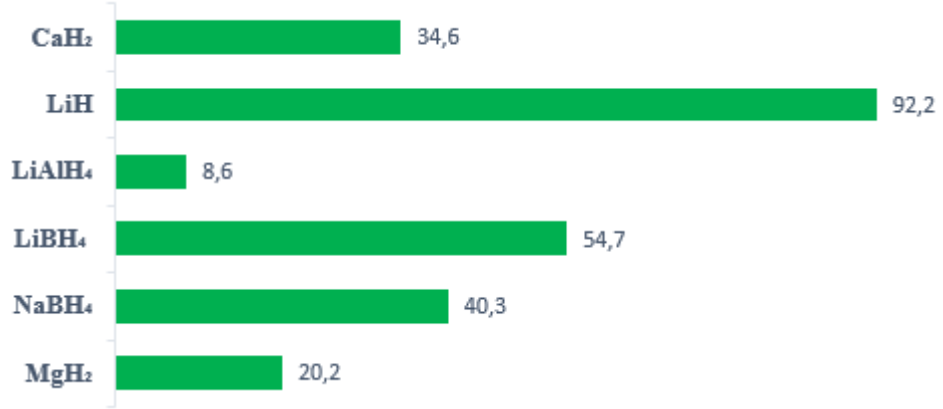
2.1.3. Sodyum bor hidrür

Metal bor hidrürler arasında yer alan sodyum bor hidrür (NaBH_4) susuz ortamda karardır ve diğr hidrojen depolama malzemeleriyle karşılaştırıldığında kolayca işlenir bir özelliğr sahiptir. NaBH_4 'ün hidrolizi yoluyla H_2 elde etmenin pekçok avantajı vardır. NaBH_4 çözeltileri yanıcı değildir, düşük sıcaklıklarda bile H_2 üretilebilir, H_2 üretim oranı kolayca kontrol edilir, reaksiyon ürünleri çevreye zararsızdır ayrıca hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan NaBO_2 geri dönüştürülebilir bir maddedir. Salınan teorik hidrojen miktarı, NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ile ağırlıkça %10,8'dir ve hidrojenin yarısı H_2O 'dan gelmektedir. (Liu ve Li, 2009). Çeşitli metal hidrürlerin maximum H_2 verimleri şekil 2.1' gösterilmiştir (Kong ve ark., 1999).



Şekil 2.1. Bazı kimyasal hidrürlerin maximum (%) hidrojen verimleri

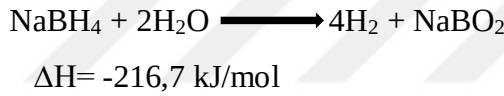
Kimyasal hidrürlerin hidrolizi ile hidrojen üretirken kontrolün sağlanmasında; kullanılan hidrürlerin hidroliz reaksiyon ısılarının da dikkate alınması gerekmektedir. Hidroliz reaksiyonu sırasında yüksek değerlerde ısı açığa çıkaran kimyasal hidrürlerin kullanılması sistemin kontrol edilebilirliğini zorlaştıran başlıca etkindir. Bu nedenle bu tarz hidrürlerin hidroliz tepkimelerinde ortam sıcaklığı sabitleştirilmelidir. Bununla beraber reaksiyon ortamındaki sıcaklığın yükselmesi kimyasal hidrürün yapısında olumsuz değişimler oluşturabileceği gibi hidrürün faz değiştirmesine neden olabilir. Şekil 2.2' de bazı kimyasal hidrürlerin birim kütle başına hidroliz ısı değerleri gösterilmiştir (Kong ve ark., 1999).



Şekil 2.2. Bazı metal hidrürlerin birim kütleye karşılık gelen (%) hidroliz ısı değerleri

Düşük hidroliz reaksiyon ısısına sahip olması nedeniyle NaBH₄ kontrollü hidrojen üretimi için oldukça elverişli bir hidrürdür. Hidrojen taşıyıcısı olan sodyum bor hidrürün en önemli özelliklerinden biride hidroliz reaksiyonunun oda sıcaklığında gerçekleşebilmesi ve hidrolizin ortama eklenen katalizör aracılığıyla rahat bir şekilde kontrol altında tutulabilmesidir (Baydaroğlu, 2013).

NaBH₄ Hidroliz tepkimesini aşağıda gösterilmiştir.



Hidrojen depolama ve üretimi için verimli ve güvenli bir ortamın olmaması gibi nedenlerle yakıt hücresi tabanlı taşınabilir cihazların ticarileştirilmesi sekteye uğramaktadır. Bu konuda sodyum bor hidrür (NaBH₄) gibi kimyasal hidrürler, alkali çözeltilerde kararlı olmaları, yanıcı olmamaları, doğaları gereği toksik olmamaları ve hidrojen depolama kapasiteleri ile oda sıcaklığında yakıt hücrelerine saf hidrojen sağlama kaynağı olarak kullanılabilmeleri gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle dünya çapında ilgi görmüşlerdir (Amendola ve ark., 2000).

2.2. Katalizörler

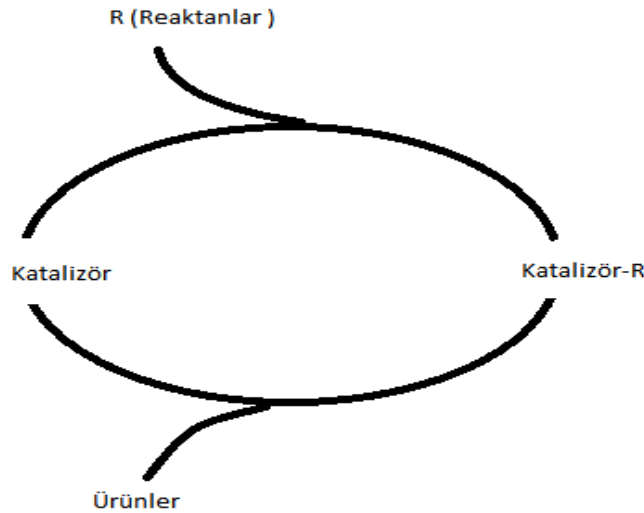
Kimyasal dönüşümlerin anahtarı olarak kabul edilen katalizörler çoğu endüstriyel sentez reaksiyonlarında ve neredeyse bütün biyolojik reaksiyonlarda kullanılan elemanlardır.

1800'li yılların başlarından başlayarak günümüze kadar gelişerek devam eden bilimsel çalışmalar kataliz tepkimelerinin önemini daha anlaşılır kılmıştır.

Kataliz kavramı, muhtelif dönüşüm ve ayrışma tepkimelerini izah etmek için 19. Yüzyıl ortalarında Berzelius tarafından tanımlanmıştır. Bu tanımda; katalizörlerin kimyasal maddelerin afinitesini etkileyen ve özel güçlere sahip olduğu varsayılmıştır.

Günümüzde hala geçerli olan tanımda ise katalizörler "kimyasal reaksiyonun denge konumunu etkilemeden kimyasal reaksiyonu hızlandıran maddeler." şeklinde tanımlanmıştır (Hagen, 2006).

Reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonunda birim zamanda gerçekleşen değişim olarak tanımlanan reaksiyon hızını artıran katalizörlerin (Saçak, 1993) daha önce tepkimelerde değişime uğramadan kaldıkları kabul edilirken günümüzde katalizörün katalitik işlem sırasında reaktantlarla kimyasal bağlanmaya dahil olduğu bilinmektedir. Bu nedenle kataliz Şekil 2.3' te gösterildiği gibi döngüsel bir süreçtir. Reaktantlar katalizörün bir formuna bağlanır ve ürünler diğerinden salınarak başlangıç durumunu yeniden oluşturur (Hagen, 2006).



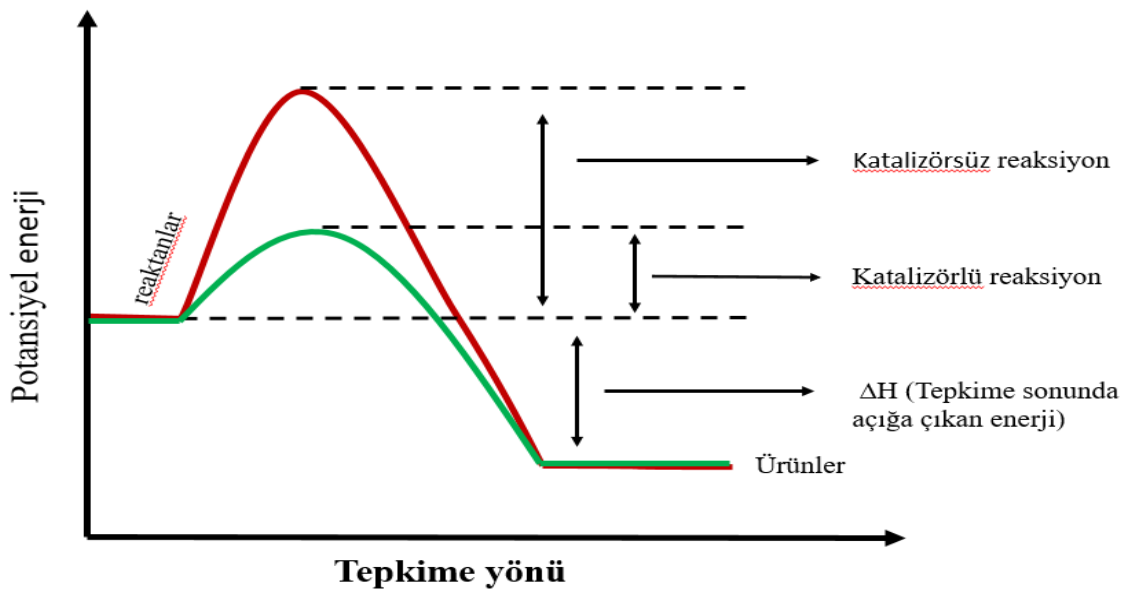
Şekil 2.3. Katalitik döngü

Teoride, ideal bir katalizör tüketilmez, ancak pratikte durum böyle değildir. Katalizör kimyasal değişikliklere uğrar ve aktivitesi düşer (katalizör deaktivasyonu). Bu nedenle katalizörler yeniden oluşturulmalı veya sonunda değiştirilmelidir.

Katalizörlerin reaksiyonları hızlandırmalarının yanında, kimyasal reaksiyonlarda seçicilik özellikleri de vardır. Bu, farklı katalizör sistemleri kullanılarak belirli bir başlangıç malzemesinden tamamen farklı ürünlerin sentezlenebileceği anlamına gelir.

Endüstriyel olarak, hedeflenen reaksiyonun kontrolü genellikle katalitik aktiviteden daha önemlidir.

Reaksiyonların hızını artıran bununla beraber reaksiyon boyunca değişikliğe uğramayan maddeler olarak tanımlanan katalizörler, sadece reaksiyon sürecinden denge konumuna gelinceye kadar geçen süreyi kısaltırlar. Katalizörlerin çalışma prensibi genel olarak tepkimenin başlangıcında gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürmeleridir (Şekil 2.4). Bu nedenle katalizör kullanılan reaksiyonların aktivasyon enerjisi katalizör kullanılmayan reaksiyonlara göre daha düşük olduğundan reaksiyon daha hızlıdır (Hagen, 2006).



Şekil 2.4. Katalizörlü ve katalizör kullanılmayan reaksiyon

Katalizörleri iki başlık altında incelemek mümkündür. Homojen katalizörler; reaksiyona giren ve çıkan maddelerle aynı fazda olan katalizörler iken heterojen katalizörler reaktanlarla farklı fazda olup; reaksiyon, reaktanların katalizör yüzeyine tutunması ile gerçekleşir (Erdik ve Sarıkaya, 2011).

Heterojen katalizörler: Heterojen katalizörlerin endüstride, özellikle yüksek hacimli uygulamalarda sıklıkla tercih edilmelerinin en önemli nedeni reaksiyondan sonra reaktanlardan ve ürünlerden kolayca ayrılma olmalarıdır.

Şekil 2.5'te görüldüğü gibi tipik bir heterojen reaksiyon, sıvı veya gaz reaktanları olan bir katı katalizörü içerir. Heterojen kataliz, bir veya daha fazla reaktant katalizör yüzeyine adsorbe edildiğinde başlar. Katalizör molekülleri daha sonra reaktant

molekülleri ile etkileşime girer; bu aşamayı reaksiyonun kendisi takip eder. Ortaya çıkan ürün/ürünler daha sonra katalizörden desorbe olur.



Şekil 2.5. Destek malzemesi ile modifiye edilmiş metal katalizör ile gerçekleşen ve gaz reaktanlara ait bir heterojen kataliz (URL_1)

Endüstriyel bir proses için katalizörün; aktivite, selektivite ve stabilite gibi özellikleri taşıması gerekir.

Aktivite: Bir ya da daha fazla kimyasal reaksiyonun katalizör varlığında gerçekleşme hızı ile ilgili (Hagen, 2006) olan aktivite katalizör kullanılan tepkimelerde reaktanların ürüne/ürünlere dönüşüm hızının bir ölçüsüdür. Aktivite temel olarak tepkimenin gerçekleştiği yüzey alanına, yüzeydeki veya katalizördeki aktif merkezdeki atomların dağılımına ve katalizörün yapısına bağlıdır (Levenspiel, 1999; Hoşgün, 2018).

Selektivite (Seçicilik): Selektivite, katalizörün gerçekleştirmesi istenen bir tepkimeyi katalizleme yeteneğidir. Katalizör istenen ürünü yüksek oranda verirken, yan ürünleri ise minimum miktarlarda vermesi olarak değerlendirilir (Levenspiel, 1999; Hoşgün, 2018).

Stabilite (Kararlılık): Stabilite, katalizörün aktivitesini sürdürebildiği süre ile ilgili bir kavramdır. Katalizör stabilitesini; katalizörün kimyasal yapısı, ısı ve yapısal kararlılığı ile birlikte bileşimi etkiler (Levenspiel, 1999; Hoşgün, 2018).

2.3. NaBH_4 'ün hidrolizi için geliştirilmiş katalizörler

Sodyum bor hidrürün ilk keşfinden beri NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunda çeşitli asitlerin ve bazı metal iyonlarının katalizör olarak kullanılabileceği bilinmektedir. İlk yapılan çalışmalarda hidroliz için kullanılan; demir, kobalt ve nikel tuzlarının etkili metaller olduğu, kobaltın, demir ve nikel göre katalitik açıdan daha verimli olduğu bildirilmiştir. Bu keşif, az miktarda kobalt klorür içeren sodyum bor hidrür peletlerinin geliştirilmesini sağlamıştır. Su ile temas halinde yerleştirilen bu tür topaklar, hızla hidrojeni serbest bırakmış ve böylece kolayca taşınabilir bir gaz kaynağı sağlanmıştır (Schlesinger ve ark., 1953). Sonraki dönemlerde yapılan çalışmalarda sodyum bor hidrürün bir dizi ağır metal ile etkileşimi incelenirken, bunların birçoğunun bor hidrürün hidrolizi üzerinde güçlü bir katalitik etki gösterdikleri rapor edilmiştir. Özellikle, platin grubu metallerinin son derece etkili oldukları kanıtlanmış ve ayrıntılı bir çalışmaya tabi tutulmuşlardır (Brown ve Brown, 1962).

Sodyum bor hidrür sulu alkali çözeltide kararlıdır, ancak uygun katalizör varlığında suda hidrolize uğradığında H_2 açığa çıkar. Açığa çıkan H_2 yakıt hücrelerinde güvenli bir şekilde kullanılabilir. NaBH_4 'ün hidrolizi ile hidrojen üretiminin pek çok avantajı vardır; NaBH_4 çözeltileri yanıcı olmamalarının yanında, tepkime ürünleri de çevresel zarar oluşturmaz. Aynı zamanda H_2 üretim hızı kontrol edilebilirken, hidroliz reaksiyonu sonucu ortaya çıkan NaBO_2 geri kazanılabilir. Sodyum bor hidrürün hidrolizinde çeşitli metaller kullanılarak sentezlenen katalizörler heterojen katalizör görevi görürler. Ancak heterojen katalizörlerin sınırlı yüzey alanı, aktivitesi doğrudan yüzey alanıyla ilişkili olan katalizörlerin daha düşük katalitik aktivitede çalışmalarına neden olur (Özkar ve Zahmakıran, 2005)

NaBH_4 'ün hidrolizi yoluyla H_2 üretimi, ortama eklenen uygun katalizörler ve oda sıcaklığında kontrol edilebilir bir reaksiyondur. NaBH_4 hidrolizinin hızlandırılmasında katalizörler, önemli bir rol oynar. Soy metaller (Platin, paladyum, rutenyum ve rodyum) kullanılarak sentezlenen katalizörler, NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinde üstün katalitik aktiviteye sahiptirler. Bununla birlikte soy metallerin, yüksek maliyetleri, bu metallerin sınırlı olarak kullanılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle soy metallerin yerine daha düşük maliyetli kobalt kullanılarak geliştirilen katalizörler, yüksek kataliz aktiviteleri ve kararlılıkları nedeniyle NaBH_4 hidrolizi için tercih edilmektedirler (Shi ve ark., 2019).

Sodyum bor hidrür hidrolizi için geliştirilmiş katalizörler ile yapılan çeşitli çalışmalar aşağıda özetlenmiştir

Alkali ortamdaki NaBH_4 çözeltisinden hidrojen üretimi için kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanan Ru, Ni, Co, Cu Mn ve Fe bazlı katalizörler ile yapılan bir çalışmada; katalizörlerin, ağırlıkça %20 NaBH_4 ve %5 NaOH içeren çözelti ortamında ve 20 °C'de hidrojen üretim kapasiteleri incelenmiştir. Hazırlanan metal katalizörleri arasında Mn, Fe ve Cu katalizörleri ile hidrojen üretimi ihmal edilebilir düzeyde gerçekleşmiştir. Rutenyum, kobalt, metalik kobalt ve nikel katalizörü için ortalama H_2 üretim hızı sırasıyla 1637, 875, 32 ve 20 mL/g.kat.dak olarak hesaplanmıştır. Bu veriler 0,05 g Ru ve Co ve 0,25 g metalik Co ve Ni katalizörlerinin kullanıldığı hidroliz deneylerinde elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Ru kullanılarak sentezlenen katalizörlerin katalitik etkilerinin daha üst düzey olduğunu göstermektedir. Ancak kobaltın da NaBH_4 hidrolizi ile hidrojen üretim reaksiyonu için umut verici, alternatif ve düşük maliyetli katalizör olabileceğini ve bu çalışmada kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanan Co katalizörünün hidrojen üretim reaksiyonu için metalik Co tozundan katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Jeong ve ark., 2005).

NaBH_4 'den hidroliz yoluyla H_2 üretmek için nikel ve kobalt bazlı katalizörlerin geliştirildiği bir çalışmada; her metal için; ince metal tozu, metal tuzu, metal borid ve Raney metali olmak üzere dört farklı formdaki katalizörler test edilmiştir. Kobalt bazlı katalizörlerin, nikel bazlı katalizörlerden daha yüksek bir katalitik aktivite göstermelerine rağmen, raney Ni, Raney Co ile neredeyse aynı aktiviteyi göstermiştir. Nikelin dört kimyasal formu arasında en iyi performansı, Raney Ni göstermiştir. Ayrıca, nikel ve kobalt alaşımlarından yapılan Raney katalizörleri daha da yüksek aktivite göstermiştir (Liu ve ark., 2006)

Sulu sodyum bor hidrürün kobalt klorür ile kimyasal reaksiyonu ve ardından çeşitli sıcaklıklarda ısıtılma işlemi yoluyla sentezlenen Co-B katalizörleri ile yapılan bir çalışmada; Co-B katalizörleri, X-ışını kırınımı (XRD), nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon ve katalitik aktivite testi ile karakterize edilerek hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. 500 °C'de işlenen Co-B katalizörünün en iyi katalitik aktiviteyi sergilediği ve ortalama 2970 ml/dak/g H_2 üretim hızına ulaştığı, bu değerinde 481 W/lık bir PEMFC (proton değişim membranlı yakıt hücresi) için ardışık H_2 beslemesi sağlayabildiği rapor edilmiştir (Wu ve ark., 2005).

Metanol içinde sentezlenen Co-B katalizörünün aktivitesini arttırmak için soğuk plazma yönteminin kullanıldığı bir çalışmada; maksimum hidrojen üretimi; metanolde

sentezlenen Co-B katalizörü 2200 mL/min.g.kat. H₂ olarak elde edilirken, su ortamında sentezi yapılan Co-B katalizörünün hidroliz tepkimesinde kullanılmasıyla 600 mL/min.g.kat. H₂ elde edilmiştir. Bu durum; Co-B katalizörlerinin sentezlendiği çözücü ortamın katalitik aktiviteyi ciddi oranda etkilediğini göstermektedir. Ayrıca farklı koşullar altında uygulanan soğuk plazma işleminde, metanol ortamında hazırlanan Co-B katalizörünün katalitik aktivitesini arttırdığı tespit edilmiştir (İzgi ve ark., 2017).

Sodyum bor hidrürün metanolizi yoluyla H₂ üretimi için geliştirilen katalizörlerde tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonun destekleyici olarak kullanıldığı bir çalışmada; Siirt fıstığı kabuğu kullanılarak üretilen aktif karbon destekleyici malzeme olarak kullanılmıştır. Aktif karbon yüksek yüzey alanıyla Co⁺² iyonlarının adsorpsiyonu artırmaktadır. Sonuç olarak birim alana düşen aktif bileşen (Co⁺²) oranı yüksek seviyelere çıkmaktadır. Bunun sonucu olarak NaBH₄'ün metanolizinde kullanılan Siirt fıstığı kabuğundan üretilmiş aktif karbon ile desteklenmiş Co-B katalizörünün daha nitelikli hale geldiği bildirilmiştir (Kaya ve Bekiroğulları, 2019).

NaBH₄'ün hidrolizi amacıyla plazma ile muamele edilerek modifiye edilmiş Co-B-P katalizörü ile yapılan bir çalışmada; plazma varlığında hazırlanan Co-B-P ile NaBH₄'ün hidrolizinden hidrojen üretim reaksiyonu 12 dakikada tamamlanırken, plazma ile modifiye edilmemiş Co-B-P katalizörünün kullanıldığı NaBH₄ hidroliz çalışmalarında ise tepkime 30 dakikada tamamlanmıştır. Plazma uygulanmış ve plazma uygulanmamış Co-B-P katalizörlerinin NaBH₄ hidrolizi ile hidrojen üretim hızları sırayla 3976 ve 1807 mL.g⁻¹.dk⁻¹ olarak gerçekleşmiştir (Şahin ve ark., 2017).

NaBH₄ çözeltisinin hidrolizi ile hidrojen üretimi için mikrodalga ışıması ile modifiye edilmiş Co-B bazlı katalizörün kullanıldığı bir çalışmada; hidrojen üretimi için modifiye Co-B katalizörünün aktivitesi, bilinen yöntemlerle hazırlanan başka bir Co-B katalizörü ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Sonuçlar, mikrodalga ışınlama altında hazırlanan indirgenmiş Co-B katalizörünün hızlı olduğunu ve reaksiyonun 17 dakikada tamamlandığını, bilinen bir yöntemle üretilen Co-B katalizörünün ise daha yavaş olduğunu ve reaksiyonun 27 dakikada tamamlandığını gösterilmiştir. NaBH₄'ün Co-B katalizörü ile hidrolizinden hidrojen üretimi, çözeltideki NaBH₄ ve NaOH konsantrasyonlarına, sıcaklığa, mikrodalga uygulama süresine ve mikrodalga uygulama gücüne bağlı olarak incelenmiştir (Şahin ve ark., 2015).

Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenen destekli Co-B katalizörleri ile yapılan bir çalışmada; karbon destekli Co-B katalizörleri, desteklenmeyen Co-B katalizörü ile karşılaştırıldığında, azaltılmış parçacık boyutu ve daha aktif bölgelerin

reaktanlara iyi temas etmesini sağlayan iyi dağılmış özellikleri nedeniyle hidrojen üretimi için daha yüksek bir katalitik aktiviteye sahip oldukları gösterilmiştir. Geliştirilmiş hidrojen üretim hızı, hidrojen üretim verimliliği ve daha düşük aktivasyon enerjisi, karbon destekli Co-B katalizörünün NaBH_4 'ün hidrolizi için umut vadeden bir katalizör olduğunu göstermiştir (Zhao ve ark., 2007).

Alkali sodyum bor hidrür çözeltisinin katalitik hidrolizinden hidrojen üretimi (HG) için farklı desteklere sahip Destekli Co katalizörleri ile yapılan bir çalışmada, özel yapısı nedeniyle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destekli Co katalizörünün çok etkili olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %9 Co içeren bir Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak 220 mL min⁻¹ g⁻¹ katalizörlük maksimum HG oranı ve 303 K'da yaklaşık %100 verim elde edildi. Katalizör hidrolize karşı hızlı tepki ve iyi dayanıklılığa sahiptir. alkali NaBH_4 çözeltisi. Bu katalizörü, proton değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC) sistemleri gibi mobil uygulamalar için yerinde istenen oranda hidrojen sağlamak için stabilize NaBH_4 çözeltileri ile hidrojen jeneratörlerinde kullanmak mümkündür (Ye ve ark., 2007).

CoCl_2 'ün NaBH_4 ile kimyasal indirgenmesiyle hazırlanan Co-B katalizörlerinin kullanıldığı bir çalışmada; Co-B katalizörlerinin katalitik özelliklerinin, NaBH_4 çözeltisinin pH'ı ve öncüllerin karıştırma şekli dahil hazırlama koşullarına duyarlı olduğu bulunmuştur. Çok yüksek katalitik aktiviteye sahip bir Co-B katalizörü, kolloidal bir Co(OH)_2 ara maddesinin oluşturulmasıyla elde edildi. 10 nm'lik ultra ince parçacık boyutu, 30 °C'de maksimum 26 L min⁻¹ g⁻¹ oranında hidrojen üretimi için süper aktivitesinden sorumludur (Liu ve Li, 2008).

Hidroliz testlerinin, bir dizi sodyum bor hidrür (ağırlıkça %2,5-30) ve sodyum hidroksit (ağırlıkça %2,5-30) konsantrasyonlarında 60 °C'lik sabit bir sıcaklıkta gerçekleştirilen bir çalışmada; hidroliz reaksiyonunu başlatmak için kullanılan katalizörler, sodyum bor hidrür ile metal tuzu indirgeme yöntemiyle geliştirilmiştir. Bu katalizörler, her bir katalizörün benzer morfolojiye sahip olduğu nikel borür, kobalt borür ve rutenyum olarak tanımlanmıştır. Katalizörler, bağlayıcı veya substrat içermeyen gevşek, toz formda test edilmiştir. Hidroliz hızı karşılaştırmaları, kütle transfer sınırlamaları nedeniyle artan NaBH_4 konsantrasyonları ile reaksiyon hızlarının lineer olarak azaldığını göstermiştir. Artan NaOH konsantrasyonunun, katalizörlerin hidrojeni aktif bölgelere bağlama yeteneği tarafından engellenen genel reaksiyon hızı ile katalize edilmemiş bir ara reaksiyonu yönlendirdiği gösterilmiştir. Ni-B, Co-B ve Ru katalizörlerinin maksimum H_2 üretim hızları sırayla 1.3, 6.0 ve 18.6 L.min⁻¹ gcat⁻¹ olarak bulunmuştur (Walter ve ark., 2008).

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Mantar Biyokütle Destekli Katalizörlerin Sentezlenmesi

3.1.1. Mantar biokütlenin hazırlanması

Katalizör sentezlenmesinde destek malzemesi olarak kullanılan; *Armillaria mellea*, *Armillaria tabescens* ve *Agaricus arvensis* mantarları Siirt Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nden temin edildi. Deneylerin öncesinde mantarlar kurutulup otoklavlandıktan sonra öğütülerek katalizör sentezinde kullanıldılar.

3.1.2. Co-Mo Kompleksinin hazırlanması

Yaklaşık %6,4 mol Mo içeren Co-Mo-B katalizörünün maksimum katalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Katalizörlerin sentezlenmesinde %6,4 mol Mo içeren Co-Mo metal kompleksi kullanıldı (Zhang ve ark., 2013).

3.1.3. MBK-Co-Mo Kompleksinin Hazırlanması

MBK-Co-Mo-B, katalizörlerinin sentezi için; *Armillaria mellea*, *Armillaria tabescens* ve *Agaricus arvensis* türü mantarlar destek malzemesi olarak kullanıldı. Co kaynağı olarak $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiği kullanıldı.

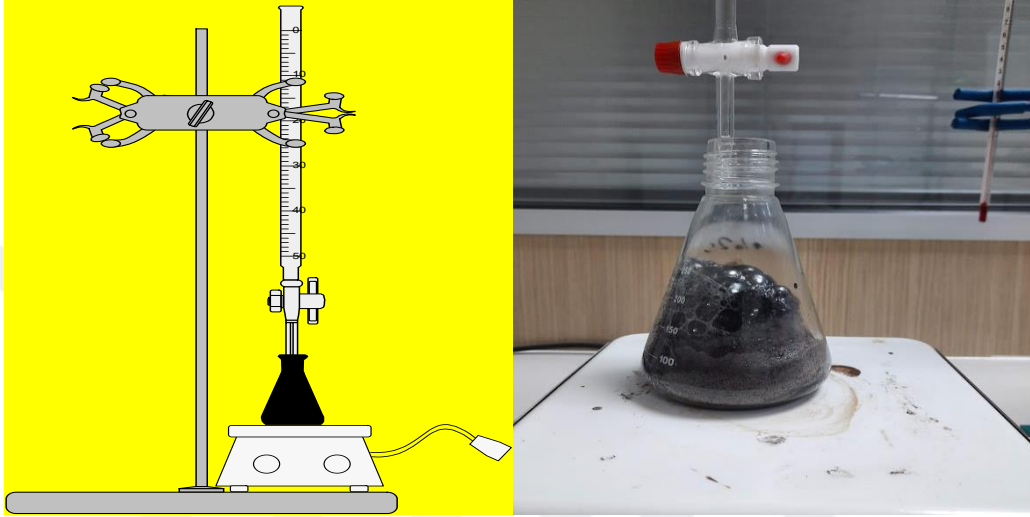
Optimum Co konsantrasyonun belirlenmesi amacıyla 250 mL'lik beş adet erlenin her birine 0,5 g biokütle aktarıldı. Erlenlerin her birine toplam kütlenin %20, %30, %40, %50 ve %60'ı kadar Co-Mo içeren 10 mL çözelti eklenerek immobilizasyon için yirmi dört saat oda sıcaklığında bekletildi.

3.1.4. MBK destekli Co-Mo-B katalizörlerin sentezlenmesi

Katalitik açıdan aktivitesi olmayan destek malzemeleri katalizörün aktif fazını dağıtarak fiziksel bütünlüğü sağlarlar (İndovina, 1998). Ayrıca destekli heterojen katalizörlerde; destek malzemesi aktif materyalin nanoparçacıklarını da stabilize eder (Nørskov ve ark., 2014). Bununla beraber katalizör sentezinde kullanılan destek malzemeleri (silika, alümina, zeolitler, aktif karbon, biokütle) yüksek yüzey alanı sağlayarak metalin homojen dağılımını sağlarlar. Ayrıca kataliz tepkimelerinde katalizörün kümeleşmesini de destek malzemeleri engeller.

Katalizör sentezlemede Co-B katalizörüne yüklenen nikel, demir, bakır, krom ve molibden gibi geçiş metalleri ise sentezlenen Co-B katalizörlerin topaklaşmasını önleyerek NaBH_4 molekülünün hidrolizini kolaylaştırırlar (Hoşgün, 2018).

Deneysel çalışmalarda sentezlenen katalizörler kimyasal indirgeme (Şekil 3.1) yöntemiyle sentezlendi. Kimyasal indirgeme ile katalizör sentezi yapılırken sadece NaBH_4 kullanılarak kobalt indirgemesi, NaBH_4 hidrolizi ile birlikte hidrojen iyonlarını serbest bırakır, bu da düşük bir kobalt indirgeme verimliliğine yol açar. Ancak indirgeyici çözeltiye NaOH eklenmesi, kobalt indirgenmesi sırasında salınan hidrojen iyonlarını nötralize eder ve indirgeme verimini artırır (Lu ve ark., 1997).



Şekil 3.1. Katalizör sentezlemede kullanılan kimyasal indirgeme düzeneği (A), kimyasal indirgeme yöntemiyle katalizör sentezi (B)

MBK-Co-Mo-B katalizörlerinin sentezlenmesinde iki çözelti kullanılmıştır. A çözeltisi olarak isimlendirilen birinci çözelti 10 mL %6,4 mol Mo içeren Co-Mo metal kompleksine MBK eklenmesi ile elde edilmiştir. B olarak adlandırılan ikinci çözelti ise 10 ml; 1 M NaBH_4 , 0,25 M NaOH kullanılarak hazırlandı (Zhang ve ark., 2013) . A çözeltisi 250 mL erlenlere aktarıldı. A çözeltisi üzerine oda sıcaklığında ve inert ortamda B çözeltisi çok yavaş bir şekilde aktarıldı. Aktarma işlemi tamamlandıktan sonra oluşan köpürmenin tamamlanması beklendi. Bundan sonra elde edilen karışım 10 dakika süresince 5000 rpm’de santrifüj edildi. Sonrasında geriye kalan çökelti sırasıyla saf su ve %96’lık etanol ile yıkandı. Son olarak inert ortamda 80 °C de kurutuldu. Elde edilen siyah renkli toz; NaBH_4 hidrolizi tepkimelerinde katalizör olarak kullanıldı.

3.2. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivitelerinin belirlenmesi

Sodyum bor hidrür hidrolizinde açığa çıkan H_2 hacminin belirlenmesi amacıyla kullanılan hidrojen toplama sistemi Şekil 3.2’de görülmektedir. Sistem; hidroliz reaksiyonunun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesi için çalkalamalı sıcak su banyosu ile hidrojenin toplandığı iki adet dereceli silindirden oluşmaktadır.



Şekil 3.2. NaBH_4 'ün hidrolizi sonucu açığa çıkan H_2 toplama düzeneği

Sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanılan destekli katalizörlerin katalitik aktiviteleri aşağıda belirtilen parametreler ile incelenmiştir.

3.2.1. NaOH konsantrasyonu

NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunda çözelti içerisindeki NaBH_4 moleküllerinin kendiliğinden bozunmasını engellemek ve stabiliteyi sağlamak amacıyla ortama NaOH eklenmesi gerekmektedir. Ancak eklenecek NaOH oranının miktarı katalizörün etkisini önemli ölçüde etkiler. Az konulması veya fazla konulması tepkime hızını yavaşlatmaktadır. Bu nedenlerle optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi katalizör aktivesi açısından son derece önemlidir (İzgi ve ark., 2016).

Sentezlenen katalizörlerin NaOH varlığındaki aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla 4 farklı (%1, %2, %5 ve %7) NaOH konsantrasyonuna sahip çözeltiler hazırlandıktan sonra diğer parametreler (NaBH_4 konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık) sabit tutularak hidroliz deneyleri gerçekleştirildi.

3.2.2. NaBH_4 konsantrasyonu

Optimum NaOH konsantrasyonu belirlendikten sonra; katalizörlerin NaBH_4 varlığındaki aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla 4 farklı (%1, %2,5, %5 ve %7,5)

NaBH₄ konsantrasyonuna sahip çözelti hazırlandıktan sonra diğer parametreler sabit tutularak hidroliz deneyleri gerçekleştirildi.

3.2.3. Katalizör miktarı

Optimum NaOH konsantrasyonu ve optimum NaBH₄ konsantrasyonları belirlendikten sonra; katalizörlerin katalizör miktarına bağlı aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla hazırlanan 4 adet 10 mL çözelti içerisine farklı miktarlarda (10 mg, 20 mg, 30 mg ve 40 mg) katalizör eklendi. Diğer parametreler sabit tutularak H₂ üretim hızının katalizör miktarına bağlı değişimi incelendi.

3.2.4. Sıcaklık

Optimum NaOH konsantrasyonu, optimum NaBH₄ konsantrasyonu ve optimum katalizör miktarı belirlendikten sonra; katalizörlerin sıcaklığa bağlı aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla 4 farklı (30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C) sıcaklık ortamında diğer parametreler sabit tutularak katalizörlerin sıcaklığa bağlı H₂ üretim hızları incelendi.

3.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler, Cihazlar ve Sarf Malzemeleri

3.3.1. Kimyasal maddeler

- Sodyum bor hidrür (NaBH₄)
- Sodyum Hidroksit (NaOH)
- Kobalt (III) Klorür Heksahidrat (CoCl₂.6H₂O)
- Etil Alkol (C₂H₅OH)
- Amonyum Molibdat (NH₄)₆ Mo₇O₂₄. 4 H₂O)

3.3.2. Cihazlar ve sarf malzemeleri

- Etüv (Nüve)
- Çeşitli ölçülerde beherler (Isolab)
- Çift Uçlu Spatül
- Deney Tüpleri (Isolab)
- Erlenler (Isolab)
- Huni (Isolab)
- Hassas Terazî (Sartorius)
- Manyetik Karıştırıcı (Heidolph)
- Santrifüj (Sigma)

- Sıcak su banyosu (Nüve)
- Çeşitli ölçülerde mezürler (İsolab)

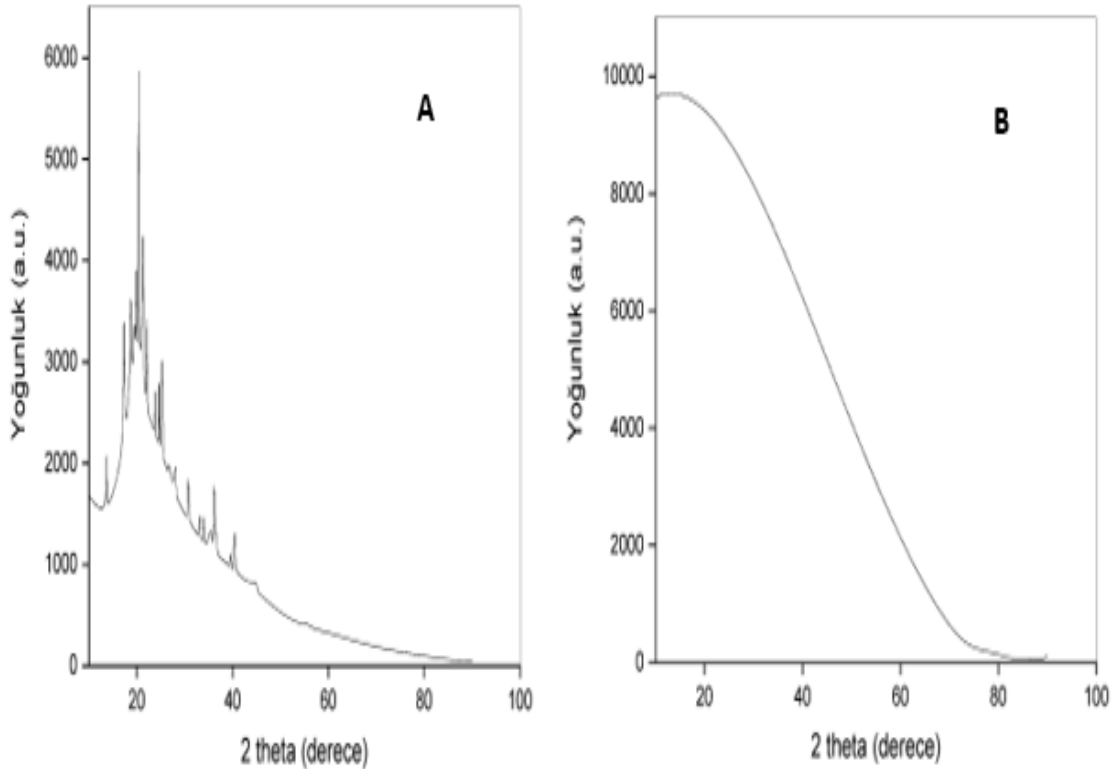


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

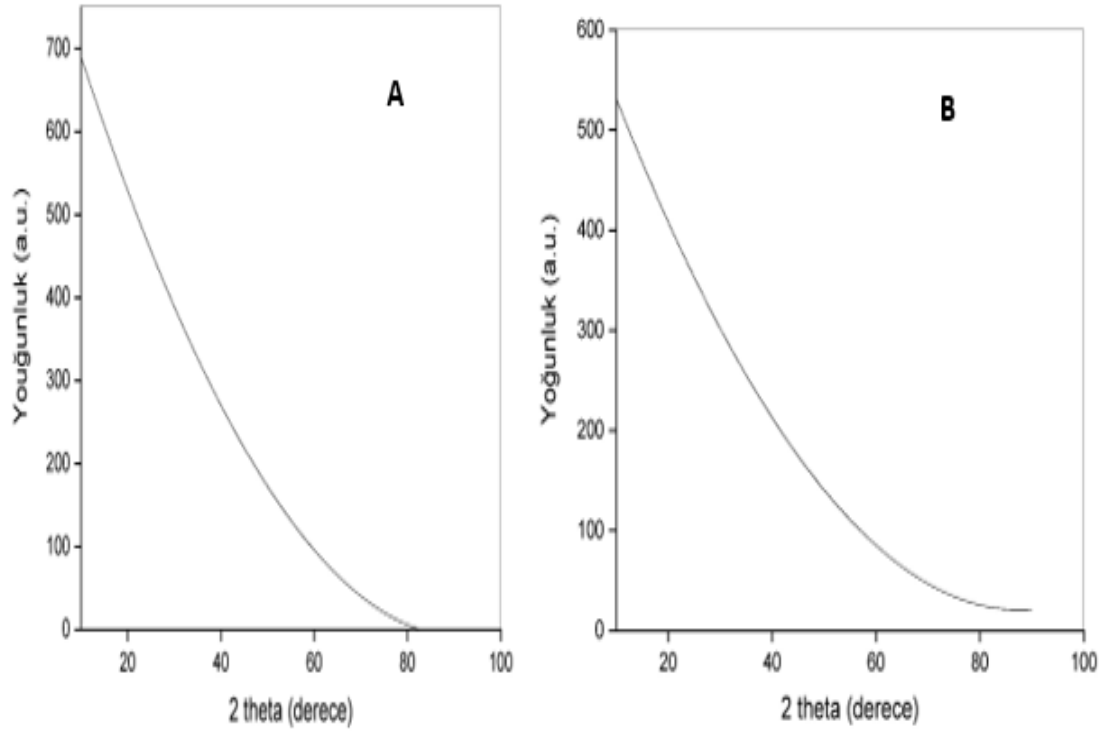
4.1. MBK-Co-Mo-B Katalizörlerin Karakterizasyonu

4.1.1. XRD Sonuçları

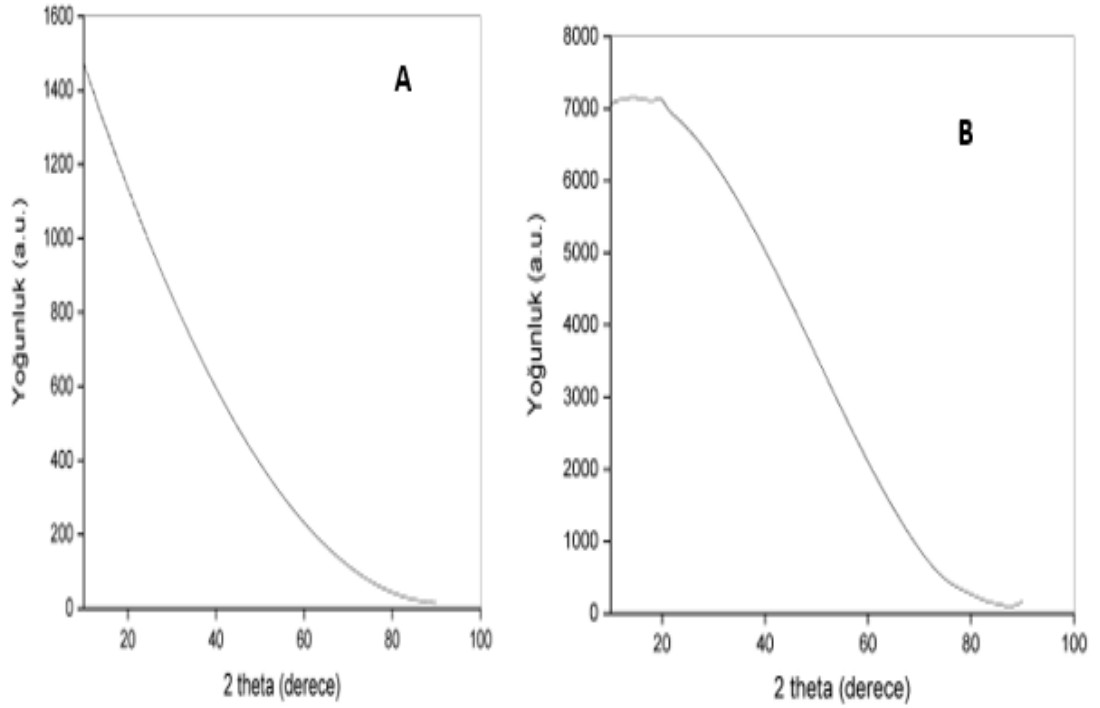
Çalışma kapsamında kullanılan mantar biokütlelerin (*Agaricus arvensis*, *Armillaria mellea*, *Armillaria tabescens*) ve bu biokütleler ile desteklenerek sentezlenen katalizörlerin yapılarını incelemek için x-ray kırınım (XRD) ölçümleri gerçekleştirildi. XRD kırınım desenleri sırasıyla, Şekil 4.1 (*Agaricus arvensis* biokütle XRD (A), *Agaricus arvensis* biokütle destekli katalizör XRD (B)), Şekil 4.2 (*Armillaria mellea* biokütle XRD (A), *Armillaria mellea* biokütle destekli katalizör XRD (B)) ve Şekil 4.3 (*Armillaria tabescens* biokütle XRD (A), *tabescens* biokütle destekli katalizör XRD (B))’te gösterilmektedir. Tüm katalizörlerin kırınım desenleri incelendiğinde polikristal bir yapıya sahip olmadıkları aksine tamamının amorf bir yapı sergiledikleri açıkça görülmektedir.



Şekil 4.1. *Agaricus arvensis* biokütle XRD (A), *Agaricus arvensis* biokütle destekli katalizör XRD (B)



Şekil 4.2. *Armillaria mellea* biokütle XRD (A), *Armillaria mellea* biokütle destekli katalizör XRD (B)

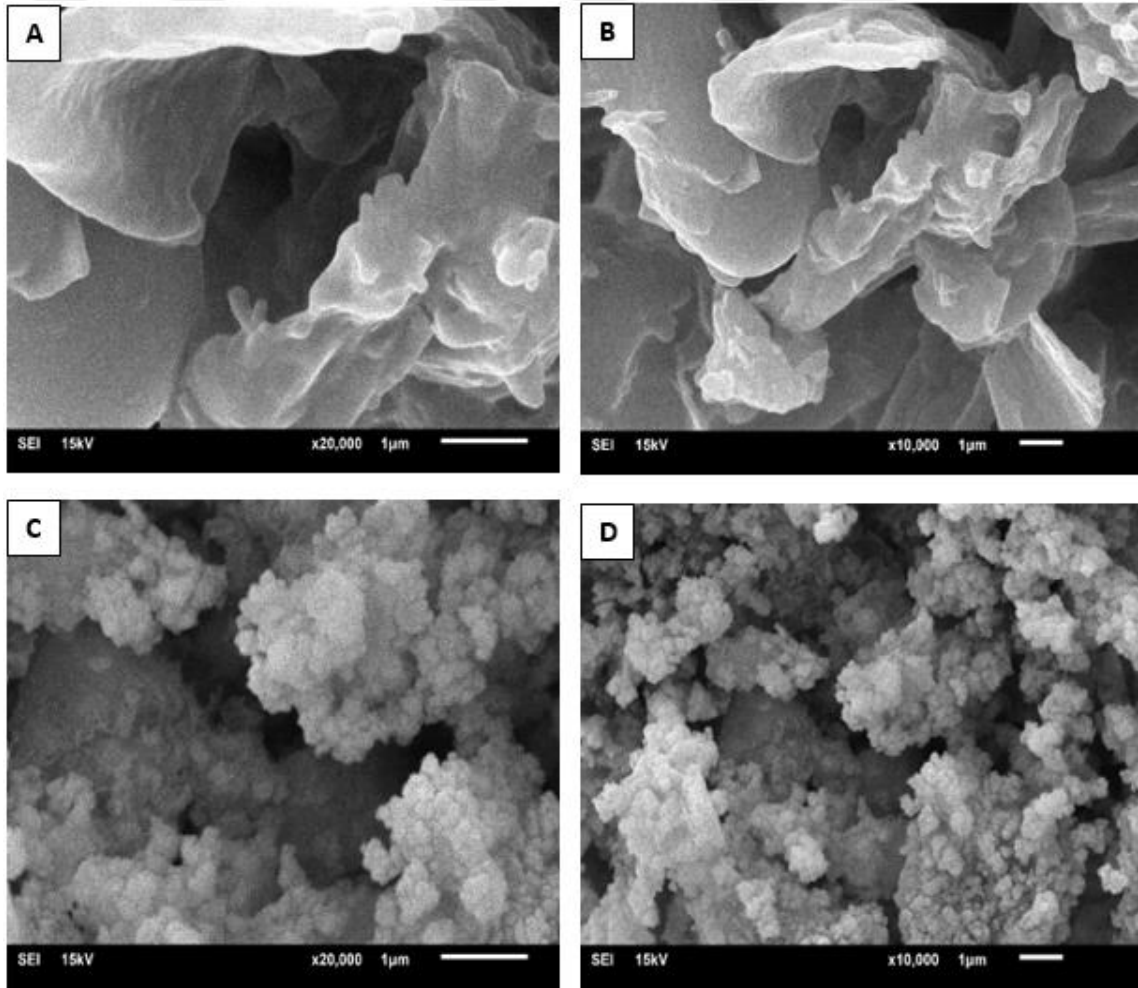


Şekil 4.3. *Armillaria tabescens* biokütle XRD (A), *tabescens* biokütle destekli katalizör XRD (B)

4.1.2. SEM Sonuçları

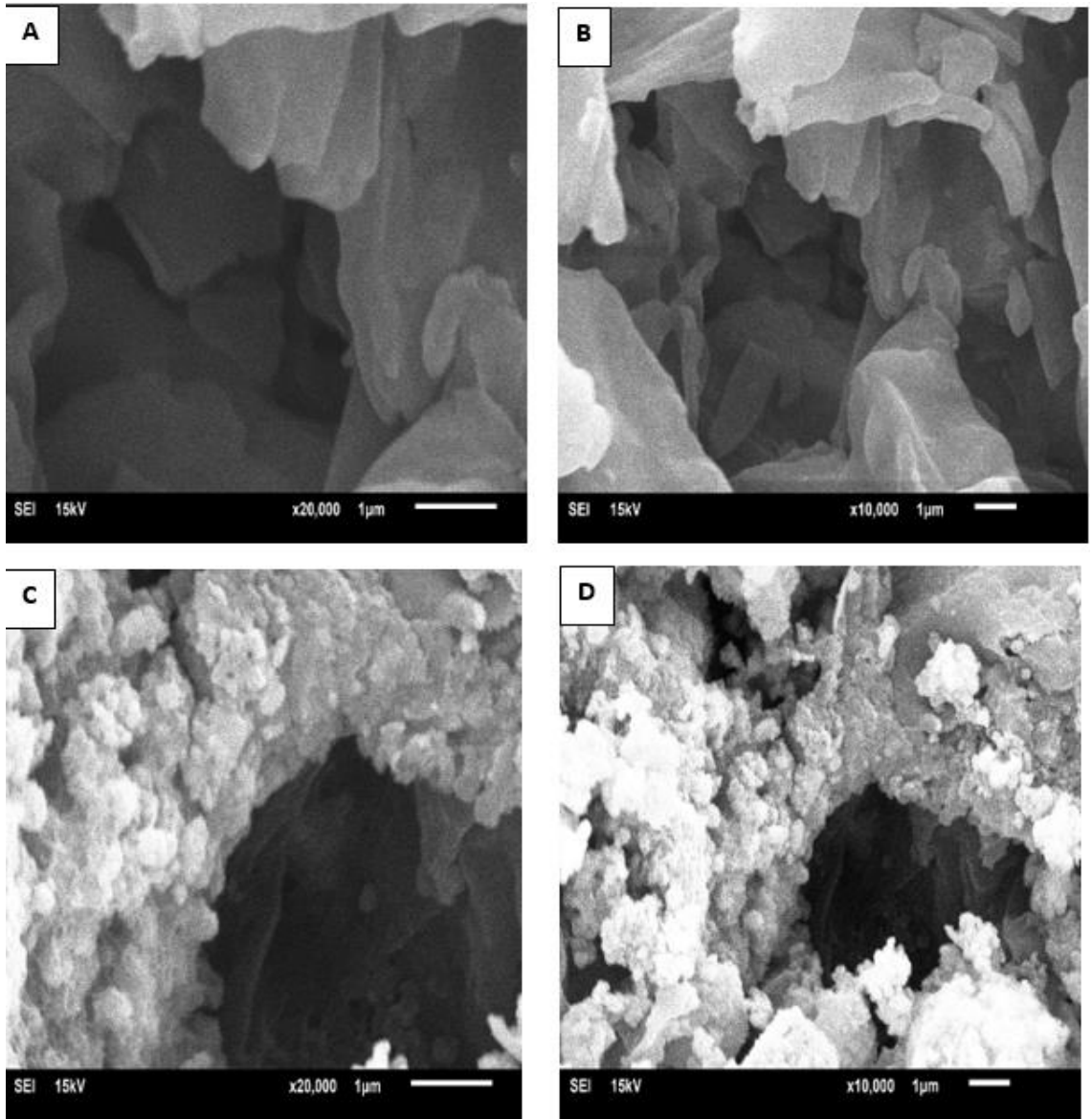
Biokütleler ve bu biokütleler ile desteklenerek sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojilerini belirlemek amacıyla SEM analizleri yapıldı.

Agaricus arvensis biokütle SEM görüntüsü ile biokütle destekli Co-Mo-B katalizörün SEM görüntüleri Şekil 4.4'de gösterilmiştir. *Agaricus arvensis* biokütle SEM görüntüleri incelendiğinde; yüzeylerin düz ve pürüzsüz ince tabakalardan meydana geldiği görülmektedir. Yüzeylerin makro gözenek yapılarında olduğu aynı şekillerde görülmektedir. Fakat aynı yüzeylere Co-Mo-B indirgenğinde ise katalizör bileşiğinin nanokümelere yakın bir yapıda yüzeyleri kapladığı görülmektedir. Aynı şekillerde görüldüğü gibi biokütleyle katalizör indirgenğinde ise katalizör yüzeyinin arttığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



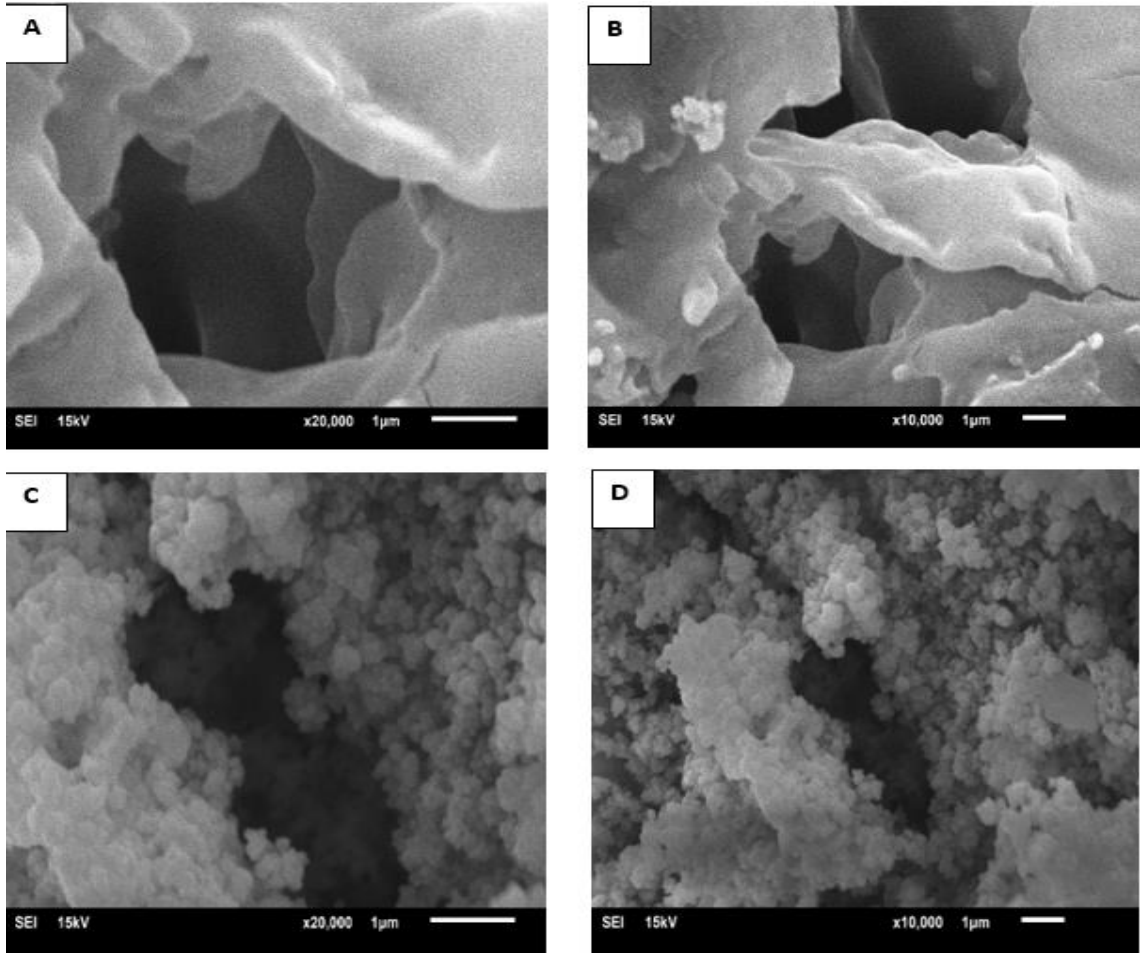
Şekil 4.4. *A. arvensis* biokütle SEM görüntüsü x20.000 büyütme (A), x10.000 büyütme (B); *A. arvensis* biokütle destekli katalizör SEM görüntüsü x20.000 (C), x 10.000 büyütme (D)

Armillaria mellea biokütle SEM görüntüsü ile biokütle destekli Co-Mo-B katalizörün SEM görüntüleri Şekil 4.5’de gösterilmiştir. *Armillaria mellea* biokütle SEM görüntüleri incelendiğinde; yüzeylerin düz ve pürüzsüz ince tabakalardan meydana geldiği görülmektedir. Yüzeylerin makro gözenek yapılarında olduğu aynı şekillerde görülmektedir. Fakat aynı yüzeylere Co-Mo-B indirgendiğinde ise katalizör bileşiğinin nanokümelere yakın bir yapıda yüzeyleri kapladığı görülmektedir. Aynı şekillerde görüldüğü gibi biokütleyle katalizör indirgendiğinde ise katalizör yüzeyinin arttığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5. *A. mellea* biokütle SEM görüntüsü x20.000 büyütme (A), x10.000 büyütme (B); *A. mellea* biokütle destekli katalizör SEM görüntüsü x20.000 (C), x 10.000 büyütme (D)

Armillaria tabescens biokütle SEM görüntüsü ile biokütle destekli Co-Mo-B katalizörün SEM görüntüleri Şekil 4.6’da gösterilmiştir. *Armillaria tabescens* biokütle SEM görüntüleri incelendiğinde; yüzeylerin düz ve pürüzsüz ince tabakalardan meydana geldiği görülmektedir. Yüzeylerin makro gözenek yapılarında olduğu aynı şekillerde görülmektedir. Fakat aynı yüzeylere Co-Mo-B indirgendiğinde ise katalizör bileşiğinin nanokümelere yakın bir yapıda yüzeyleri kapladığı görülmektedir. Aynı şekillerde görüldüğü gibi biokütleyle katalizör indirgendiğinde ise katalizör yüzeyinin arttığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



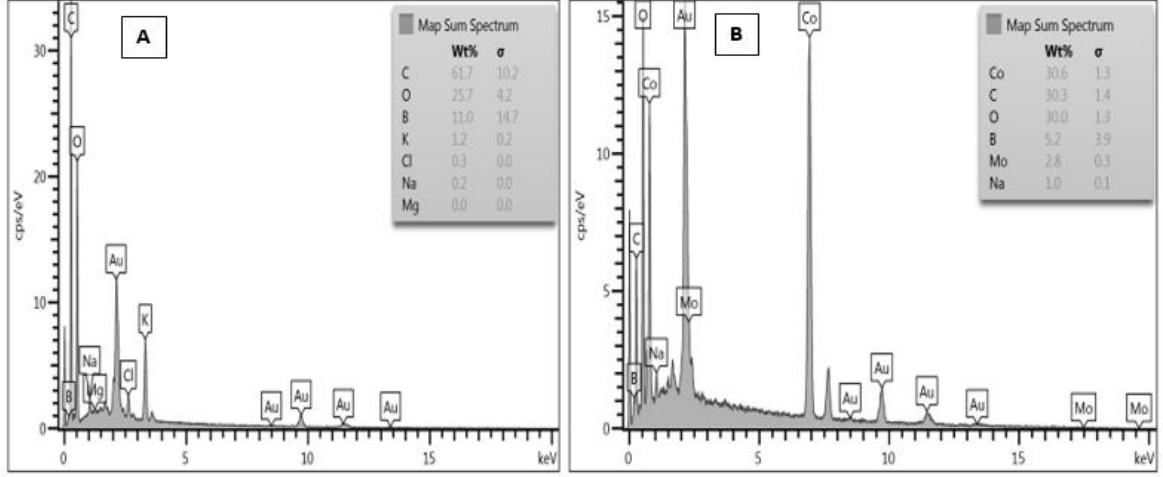
Şekil 4.6. *A. tabescens* biokütle SEM görüntüsü x20.000 büyütme (A), x10.000 büyütme (B); *A. tabescens* biokütle destekli katalizör SEM görüntüsü x20.000 (C), x 10.000 büyütme (D)

4.1.3. EDS sonuçları

Çalışma kapsamında kullanılan mantar biokütellerin ve mantar biokütle destekli katalizörlerin EDS sonuçları Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da gösterilmiştir.

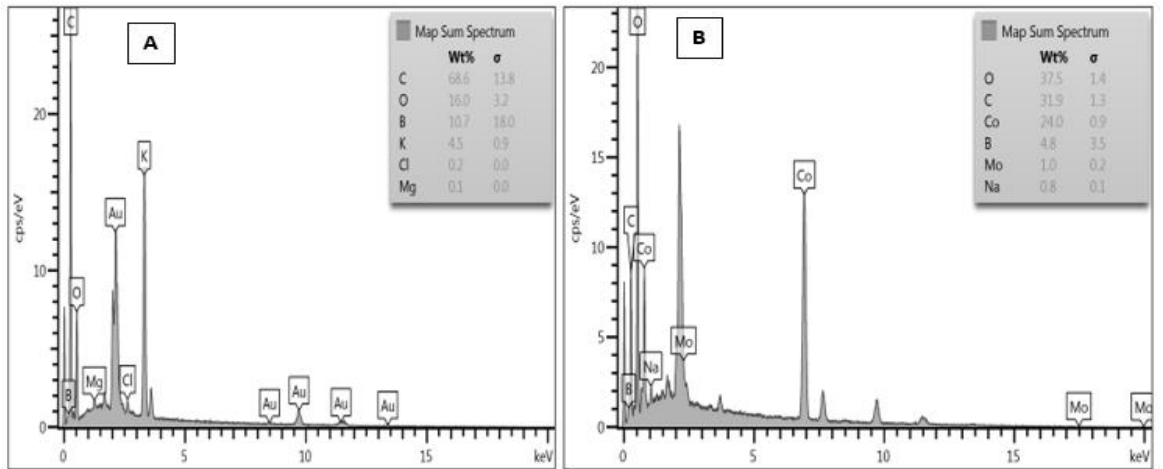
Şekil 4.7’de *Agaricus arvensis* biokütle EDS sonuçları (A), *Agaricus arvensis* destekli katalizör EDS sonuçları (B) görülmektedir. Şekilden de anlaşılabacağı gibi

biokütlede Co, Mo ve B elementlerine rastlanmamıştır. Bunun yanında katalizör sentezlenirken hazırlanan MBK-Co-Mo kompleksinin oluştuğu ve NaBH₄ ile yapılan kimyasal indirgeme sentez reaksiyonundan sonra ise B elementinin de yapıya katıldığı anlaşılmaktadır. EDS sonuçları *Agaricus arvensis* biokütle destekli katalizörün beklendiği gibi oluştuğunu göstermektedir.



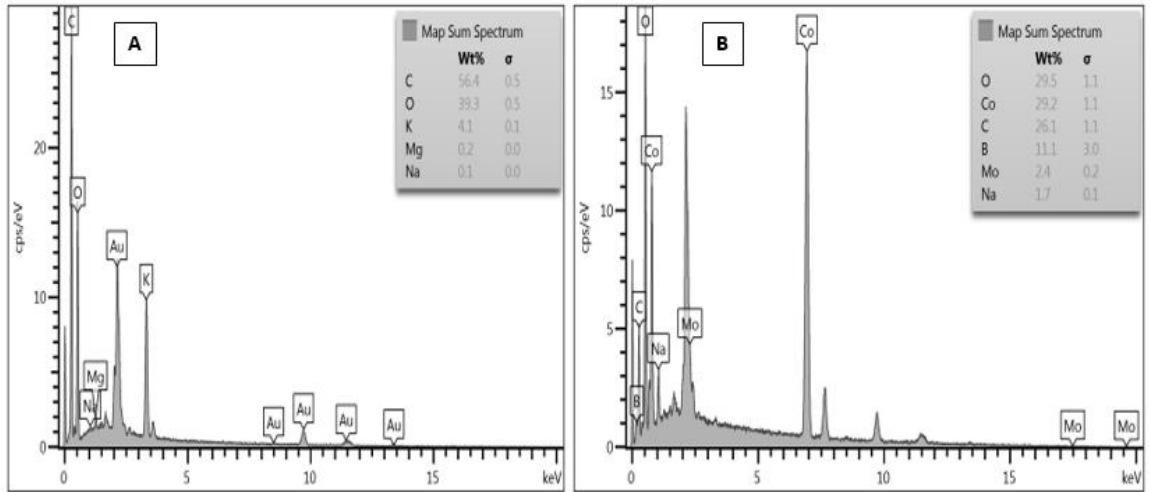
Şekil 4.7. *A. arvensis* biokütle EDS sonuçları (A), *A. arvensis* destekli katalizör EDS sonuçları (B)

Şekil 4.8’de *Armillaria mellea* biokütle EDS sonuçları (A), *Armillaria mellea* destekli katalizör EDS sonuçları (B) görülmektedir. Şekil 4.8’den de anlaşılabacağı gibi biokütlede Co, Mo ve B elementlerine rastlanmamıştır. Bunun yanında katalizör sentezlenirken hazırlanan MBK-Co-Mo kompleksinin oluştuğu ve NaBH₄ ile yapılan kimyasal indirgeme sentez reaksiyonundan sonra ise B elementinin de yapıya katıldığı anlaşılmaktadır. EDS sonuçları *Armillaria mellea* biokütle destekli katalizörün beklendiği gibi oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. *A. mellea* biokütle EDS sonuçları (A), *A. mellea* destekli katalizör EDS sonuçları (B)

Şekil 4.9’da *Armillaria tabescens* biokütle EDX sonuçları (A), *Armillaria tabescens* destekli katalizör EDX sonuçları (B) görülmektedir. Şekil 4.9’dan da anlaşılacağı gibi biokütlede Co, Mo ve B elementlerine rastlanmamıştır. Bunun yanında katalizör sentezlenirken hazırlanan MBK-Co-Mo kompleksinin oluştuğu ve NaBH₄ ile yapılan kimyasal indirgeme sentez reaksiyonundan sonra ise B elementinin de yapıya katıldığı anlaşılmaktadır. EDX sonuçları *Armillaria mellea* biokütle destekli katalizörün beklendiği gibi oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. A. *tabescens* biokütle EDS sonuçları (A), A. *tabescens* destekli katalizör EDS sonuçları (B)

4.1.4. BET sonuçları

Katalizörlerin aktivitelerini etkileyen faktörler göz önüne alındığında; katalizörün sahip olduğu yüzey alanı, katalitik aktivite açısından son derece önemlidir. Tez çalışmasında biokütle ile desteklenerek daha yüksek yüzey alanına sahip katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda sentezlenen MBK destekli katalizörlerin ve mantar biokütellerin BET yüzey alan sonuçları tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Destek biokütelleri ve MBK destekli katalizörlerin BET yüzey alanları

Biokütle türü	Destek malzemelerinin yüzey alanı (m ² /g)	MBK-Co-Mo-B katalizörlerin yüzey alanı (m ² /g)
<i>Agaricus arvensis</i>	5.117 m ² /g	11.971 m ² /g
<i>Armillaria mellea</i>	8.452 m ² /g	9.109 m ² /g
<i>Armillaria tabescens</i>	2.569 m ² /g	9.342 m ² /g

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi MBK-Co-Mo-B katalizörlerin yüzey alanları biokütellere göre oldukça yüksek oranda artış göstermiştir. Bu sonuçlar

değerlendirildiğinde, çalışmalarda kullanılan katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendikleri söylenebilir.

4.2. Optimum Co-Mo Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

4.2.1. Optimum kobalt ve molibden mol fraksiyonunun belirlenmesi

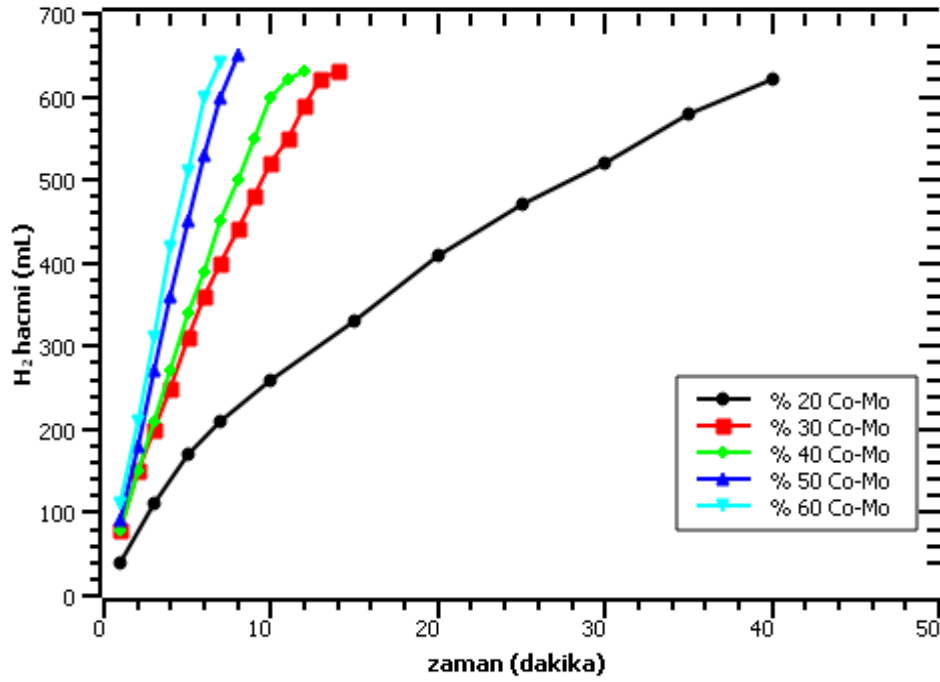
Yaklaşık %6,4 mol Mo içeren Co-Mo-B katalizörünün maksimum katalitik aktivite sergilediği rapor edilmiştir. Katalizörlerin sentezlenmesinde %6,4 mol Mo içeren Co-Mo metal kompleksi kullanıldı (Zhuang ve ark., 2013).

4.2.2. MBK-Co-Mo-B katalizörlerinde optimum Co derişiminin belirlenmesi

4.2.2.1. *Armillaria mellea* destekli katalizörlerin optimum Co-Mo derişiminin belirlenmesi

Armillaria mellea destekli Co-Mo-B katalizörlerinin sentezlenmesinde iki çözelti kullanılmıştır. A çözeltisi olarak isimlendirilen birinci çözelti 10 mL %6,4 mol Mo içeren Co-Mo metal kompleksine MBK eklenmesi ile elde edilmiştir. Optimum Co-Mo konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla 10 mL 5 farklı konsantrasyonda Co-Mo içeriğine sahip A çözeltisi hazırlandı. B olarak adlandırılan ikinci çözelti ise 10 ml 1 M NaBH₄, 0,25 M NaOH ile elde edilmiştir. A çözeltisi 250 mL erlenlere aktarıldı. A çözeltisi üzerine oda sıcaklığında ve inert ortamda B çözeltisi çok yavaş bir şekilde damlatıldı. Aktarma işlemi tamamlandıktan sonra oluşan köpürmenin tamamlanması beklendi. Bundan sonra elde edilen karışım 10 dakika süresince 5000 rpm’de santrifüj edildi. Sonrasında geriye kalan çökelti sırasıyla saf su ve %96’lık etanol ile yıkandı. Son olarak inert ortamda 80° C’ de kurutuldu. Elde edilen siyah renkli toz NaBH₄ hidrolizi katalizörü olarak kullanıldı.

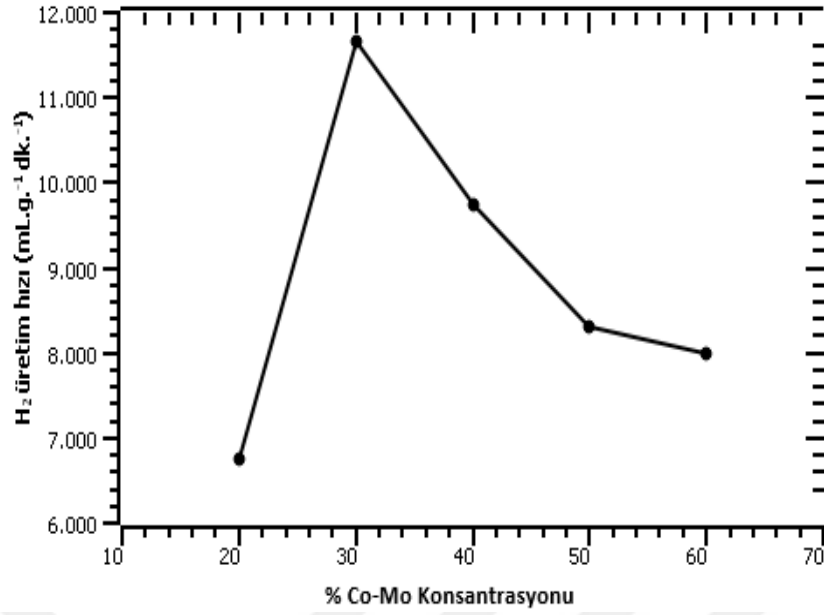
Çalışmalarda %5 NaOH ve %2,5 NaBH₄ konsantrasyonlarında 10 mL çözelti hazırlandı. Her bir çözelti içerisine kütlece; %20, %30, %40, %50 ve %60 Co-Mo içeriğine sahip biokütle destek malzemesi ile hazırlanmış katalizörlerden 20 mg eklenerek, 30° C’ de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Armillaria mellea* biokütlesi ile desteklenerek hazırlanan farklı Co-Mo konsantrasyonlarındaki katalizörlerin kullanımıyla açığa çıkan H₂ hacminde zamana bağlı olarak gerçekleşen değişim Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10. *A. mellea* destekli katalizörlerde H₂ hacminin farklı Co derişimlerindeki değişimi

Şekil 4.10 'da görüldüğü gibi %20 Co-Mo içeren katalizör kullanımında hidroliz reaksiyonu 40 dakikada, %30 Co-Mo içeren katalizör kullanımında hidroliz reaksiyonu 14 dakikada, %40 Co-Mo içeren katalizör kullanımında hidroliz reaksiyonu 12 dakikada, %50 Co-Mo içeren katalizör kullanımında hidroliz reaksiyonu 8 dakikada ve %60 Co-Mo içeren katalizör kullanımında ise 7 dakikada tamamlanmıştır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi %20 Co-Mo içeren destek malzemeli katalizör içeren ortamda açığa çıkan hidrojen hacminde gerçekleşen değişim nonlineer iken daha yüksek oranda Co-Mo içeren katalizörlerde ise hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi lineere yakın bir davranış göstermektedir.

Armillaria mellea destekli Co-Mo-B katalizörler için H₂ üretim hızının farklı Co-Mo konsantrasyonlarına bağlı değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi 6750 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile en düşük H₂ üretim hızı %20 Co-Mo konsantrasyonunda gerçekleşti. Co-Mo konsantrasyonunun artışıyla birlikte hidrojen üretim ilk hızı artarak en yüksek değeri olan 11666 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile %30 Co-Mo konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Co-Mo konsantrasyonunun daha da arttırılması ile beraber Şekil 4.11'de görüldüğü gibi H₂ üretim hızında azalma meydana geldiği gözlenmiştir.



Şekil 4.11. *A.mellea* destekli katalizörlerde H₂ üretim hızının farklı Co konsantrasyonlarıyla değişimi

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi artan Co-Mo konsantrasyonuna rağmen H₂ üretim hızının düşmesindeki muhtemel nedenler; destek malzemesinin yüzeyini monomoleküler şekilde kaplayan en uygun Co-Mo konsantrasyonunun %30 olduğu durumdur. Destek malzemesi yüzeyinde metal konsantrasyonunun (Co-Mo) artması ile birlikte hidrojen üretim ilk hızları düşme eğilimindedir. Bu davranışın iki nedeni olabilir; bunlardan birincisi destek malzemesi yüzeyi katalizör tarafında monomoleküler yapıdan multimoleküler yapıya geçmesi ve buna bağlı olarak katalizör tabakaların üst üste çökerek aktif yüzey alanını azalmasına neden olması, ikincisi ise katalizör maddenin destek malzemesi yerine ortamda indirgenmesi ve buna bağlı olarak aktif yüzeyin azalmasıdır. Bu nedenlerden dolayı hidrojen ilk üretim hızları birim katalizör ağırlığı başına hesaplandığında düşmektedir. *Armillaria mellea* destekli Co-Mo katalizörü için H₂ üretim ilk hızlarını sonuçlarına göre %30 Co-Mo konsantrasyonu optimum konsantrasyon olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

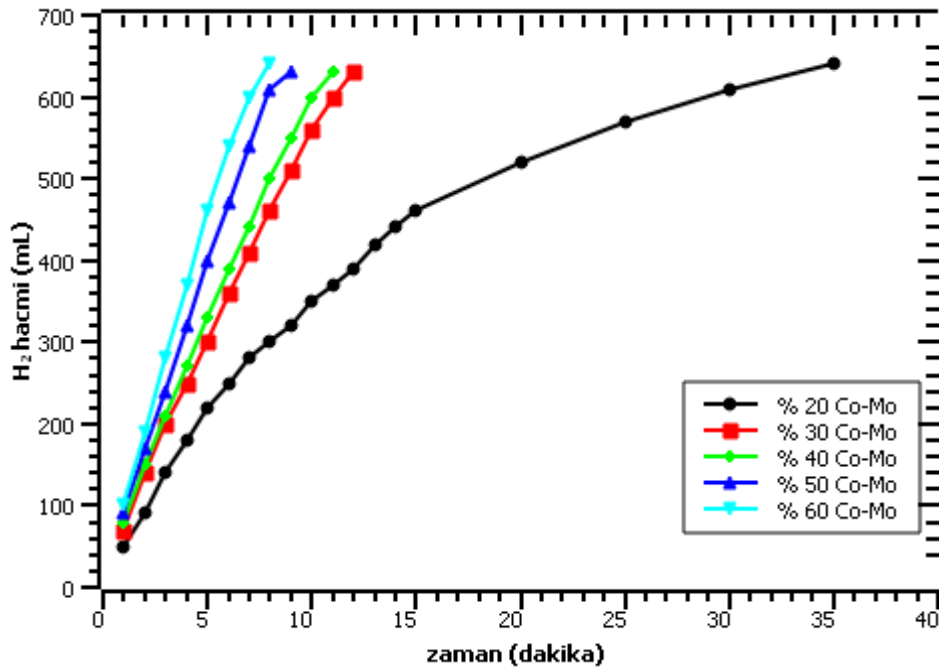
4.2.2.2. *Agaricus arvensis* destekli katalizörlerin optimum Co-Mo-B derişiminin belirlenmesi

Agaricus arvensis destekli Co-Mo-B katalizörlerinin sentezlenmesinde iki çözelti kullanılmıştır. A çözeltisi olarak isimlendirilen birinci çözelti 10 mL %6,4 mol Mo içeren Co-Mo metal kompleksine MBK eklenmesi ile elde edilmiştir. Optimum Co-Mo konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla 10 mL 5 farklı konsantrasyonda Co-Mo içeriğine sahip A çözeltisi hazırlandı. B olarak adlandırılan ikinci çözelti ise 10 ml 1 M

NaBH_4 , 0,25 M NaOH ile elde edilmiştir. A çözeltisi 250 mL erlenlere aktarıldı. A çözeltisi üzerine oda sıcaklığında ve inert ortamda B çözeltisi damla damla ilave edildi. Aktarma işlemi tamamlandıktan sonra oluşan köpürmenin tamamlanması beklendi. Bundan sonra elde edilen karışım 10 dakika süresince 5000 rpm’de santrifüj edildi. Sonrasında geriye kalan çökelti sırasıyla saf su ve %96’lık etanol ile yıkandı. Son olarak inert ortamda 80 C de kurutuldu. Elde edilen siyah renkli toz NaBH_4 hidrolizi katalizörü olarak kullanıldı.

Çalışmalarda %5 NaOH ve %2,5 NaBH_4 konsantrasyonlarında 10 mL çözelti hazırlandı. Her bir çözelti içerisine kütlice sırasıyla %20, %30, %40, %50 ve %60 Co-Mo içeriğine sahip katalizörlerden 20 mg eklenerek, 30 °C’ de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi.

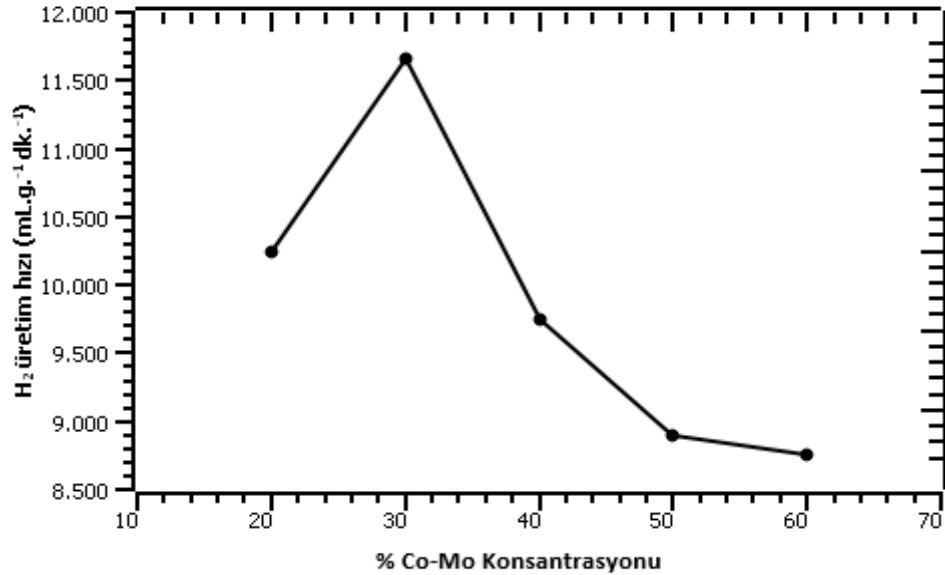
Agaricus arvensis biokütlesi ile desteklenerek hazırlanan farklı Co-Mo konsantrasyonlarındaki katalizörlerin kullanımıyla açığa çıkan H_2 hacminde zaman bağlı olarak gerçekleşen değişim Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12’de görüldüğü üzere %20 Co-Mo içeren katalizörde hidroliz reaksiyonu 35 dakika, %30 Co-Mo içeren katalizörde hidroliz reaksiyonu 12 dakika, %40 Co-Mo içeren katalizörde hidroliz reaksiyonu 11 dakika ve %50 Co-Mo içeren katalizörde ise hidroliz reaksiyonu 9 dakikada ve %60 Co-Mo içeren katalizörde 8 dakikada tamamlanmıştır.



Şekil 4.12 *A. arvensis* destekli katalizörlerin H_2 hacimlerinin farklı Co-Mo konsantrasyonlarıyla değişimi

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi %20 Co-Mo içeren destek malzemeli katalizör içeren ortamda açığa çıkan hidrojen hacminde meydana gelen değişim nonlineer iken daha yüksek oranda Co-Mo içeren katalizörlerde ise hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi lineere yakın bir davranış göstermektedir.

Şekil 4.12’de verilen değerler kullanılarak, *Agaricus arvensis* destekli katalizörler için H₂ üretim ilk hızlarının farklı Co-Mo konsantrasyonlarına bağlı değişimi Şekil 4.13’te verilmiştir. Şekil 4.13’te görüldüğü gibi H₂ üretim hızlarının en düşük değeri %60 Co-Mo konsantrasyonunda 8750 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ olarak gerçekleşmektedir. Co-Mo konsantrasyonunun azaltılmasıyla H₂ üretim hızı artarak en yüksek değeri olan 11666 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ değerine %30 Co-Mo katalizörü varlığında ulaşmaktadır.



Şekil 4.13. *A. arvensis* destekli katalizörlerin H₂ üretim hızlarının farklı Co-Mo konsantrasyonlarıyla değişimi

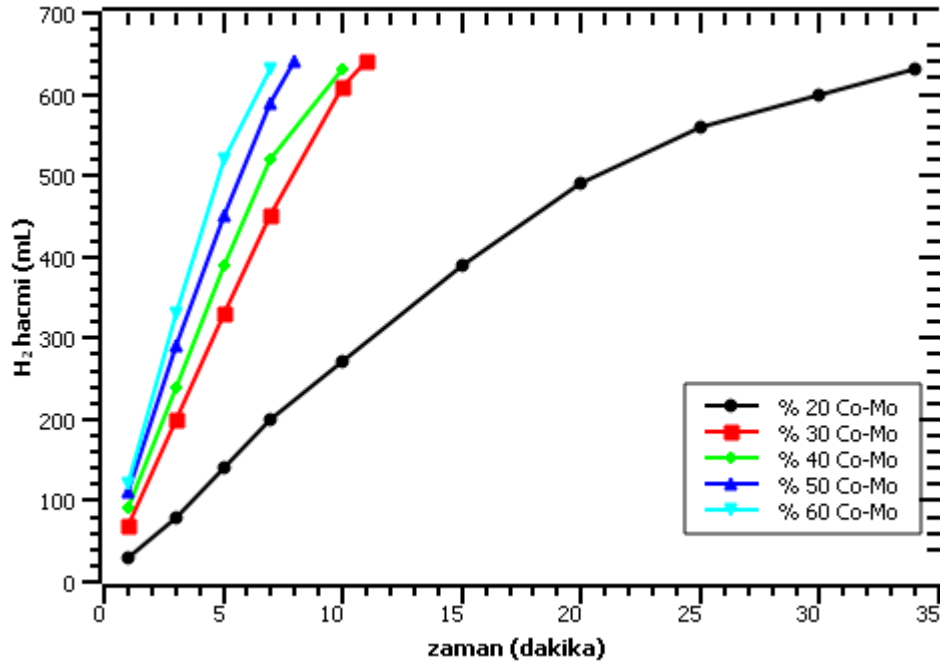
Co-Mo konsantrasyonunun arttırılması ile birlikte Şekil 4.13’te görüldüğü gibi H₂ üretim hızları azalma eğilimindedir. Bu durumun muhtemel nedeni daha önce de açıklandığı gibi artan Co-Mo konsantrasyonu ile birlikte katalizörün destek malzemesi yüzeyine çoklu tabaka şeklinde çökmesi veya destek malzemesi yerine ortama çökmesidir. Bu her iki durumda da katalizörün yüzey alanı azalmakta ve aktif bölgelerde buna bağlı olarak azalmaktadır. Şekil 4.12’de artan katalizör miktarına bağlı olarak hidrojen üretim hızları azalırken Şekil 4.13’te ise artan katalizör miktarı ile bir optimum değere ulaşması ve daha sonra azalmasının nedeni birim kütle başına düşen hidrojen üretim hızını

göstermesindedir. Yani Şekil 4.13 kullanılan sodyum borhidrür konsantrasyonu için destek malzemesine yüklenilmesi gereken Co-Mo katalizör miktarını göstermektedir

4.2.2.3. *Armillaria tabescens* destekli katalizörlerin optimum Co-Mo derişiminin belirlenmesi

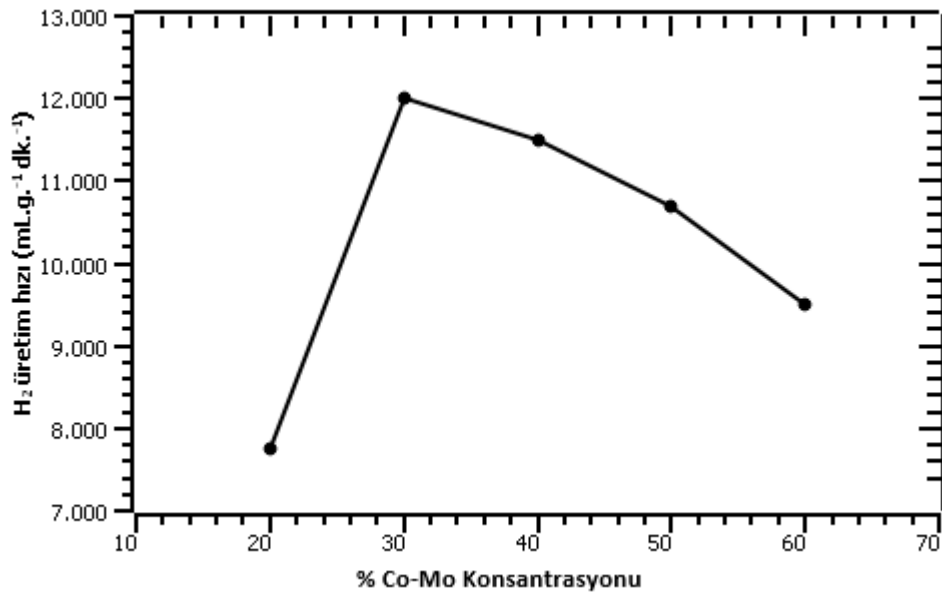
MBK-Co-Mo-B katalizörlerinin sentezlenmesinde iki çözelti kullanılmıştır. A çözeltisi olarak isimlendirilen birinci çözelti 10 mL %6,4 mol Mo içeren Co-Mo metal kompleksine MBK eklenmesi ile elde edilmiştir. Optimum Co-Mo konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla 10 mL 5 farklı konsantrasyonda Co içeriğine sahip A çözeltisi hazırlandı. B olarak adlandırılan ikinci çözelti ise 10 ml 1 M NaBH₄, 0,25 M NaOH ile elde edilmiştir. A çözeltisi 250 mL erlenlere aktarıldı. A çözeltisi üzerine oda sıcaklığında ve inert ortamda B çözeltisi çok yavaş bir şekilde damlatıldı. Aktarma işlemi tamamlandıktan sonra oluşan köpürmenin tamamlanması beklendi. Bundan sonra elde edilen karışım 10 dakika süresince 5000 rpm’de santrifüj edildi. Sonrasında geriye kalan çökelti sırasıyla saf su ve %96’lık etanol ile yıkandı. Son olarak inert ortamda 80° C’ de kurutuldu. Elde edilen siyah renkli toz NaBH₄ hidrolizi katalizörü olarak kullanıldı.

Çalışmalarda %5 NaOH ve %2,5 NaBH₄ konsantrasyonlarında 10 mL çözelti hazırlandı. Her bir çözelti içerisine kütlice %20, %30, %40, %50 ve %60 Co-Mo içeriğine sahip katalizörlerden 20 mg eklenerek, 30 C’ de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Armillaria tabescens* biokütlesi ile desteklenerek hazırlanan farklı Co-Mo konsantrasyonlarındaki katalizörlerin kullanımıyla açığa çıkan H₂ hacminde zamana bağlı olarak meydana gelen değişim Şekil 4.14’de görüldüğü gibi %20 Co-Mo içeren katalizörde hidroliz reaksiyonu 34 dakika, %30 Co-Mo içeren katalizörde hidroliz reaksiyonu 11 dakika, %40 Co-Mo içeren katalizörde hidroliz reaksiyonu 10 dakika ve %50 Co-Mo içeren katalizörde hidroliz reaksiyonu 8 dakikada ve %60 Co-Mo içeren katalizörde 7 dakikada tamamlanmıştır. Şekil 4.14’de görüldüğü gibi %20 Co-Mo içeren destek malzemeli katalizör kullanımıyla elde edilen hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi nonlineer iken daha yüksek oranda Co-Mo içeren katalizörlerde ise hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi lineere yakın bir davranış göstermektedir.



Şekil 4.14. *A. tabescens* destekli katalizörlerde H₂ hacminin farklı Co-Mo konsantrasyonlarıyla değişimi

Şekil 4.14'de verilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişim değerlerinden faydalanılarak *Armillaria tabescens* destekli katalizörler için elde edilen H₂ üretim ilk hızlarının farklı Co-Mo konsantrasyonlarına bağlı değişimi Şekil 4.15'te verilmiştir. Şekil 4.15'te görüleceği gibi 7750 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile en düşük H₂ üretim hızı %20 Co-Mo konsantrasyonunda gerçekleşir. Destek malzemesine yüklenen Co-Mo konsantrasyonunun artırılmasıyla hidrojen üretim hızı da artarak en yüksek değeri olan 12000 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile %30 Co-Mo konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Co-Mo konsantrasyonun daha da artırılması Şekil 4.15'te görüldüğü gibi H₂ üretim hızında azalmaya neden olmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni; destek malzemesinin yüzeyini monomoleküler şekilde kaplayan en uygun Co-Mo konsantrasyonunun %30 olduğu durumdur. Destek malzemesi yüzeyinde metal konsantrasyonunun (Co-Mo) artması ile birlikte hidrojen üretim ilk hızları düşme eğilimindedir. Bu davranışın iki nedeni olabilir; bunlardan birincisi destek malzemesi yüzeyi katalizör tarafında monomoleküler yapıdan multimoleküler yapıya geçmesi ve buna bağlı olarak katalizör tabakaların üst üste çökerek aktif yüzey alanını azalmasına neden olması, ikincisi ise katalizör maddenin destek malzemesi yerine ortamda indirgenmesi ve buna bağlı olarak aktif yüzeyin azalmasıdır. Bu nedenlerden dolayı hidrojen ilk üretim hızları birim katalizör ağırlığı başına hesaplandığında düşmektedir. *Armillaria tabescens* destekli Co-Mo katalizörü için H₂ üretim ilk hızlarının sonuçlarına göre %30 Co-Mo konsantrasyonu optimum konsantrasyon olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.15. *A. tabescens* destekli katalizörlerde H₂ üretim hızının farklı Co-Mo konsantrasyonlarıyla değişimi

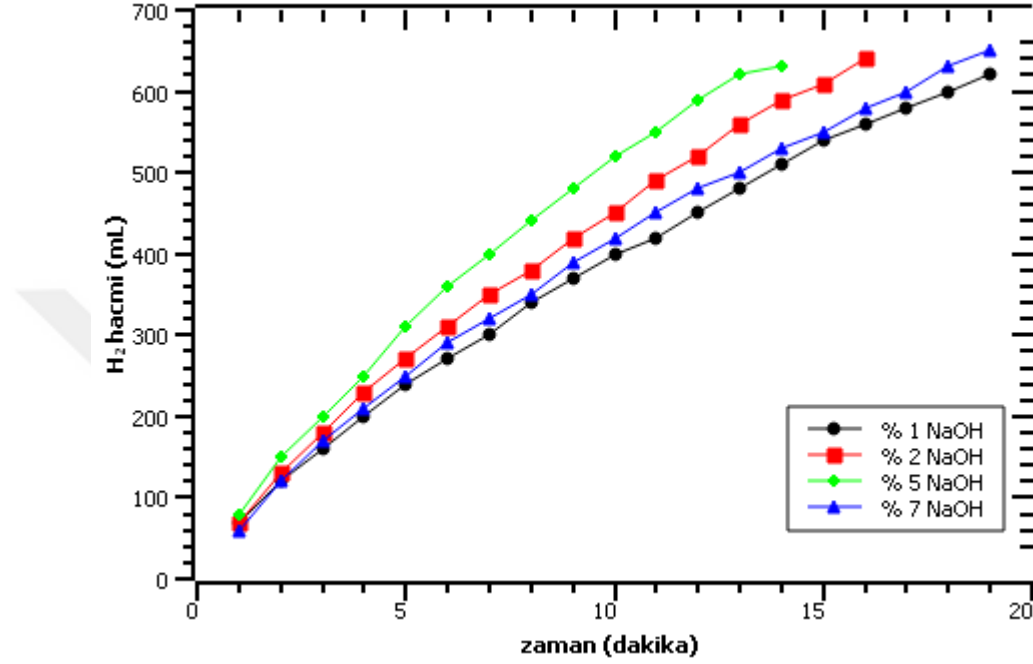
4.3. MBK-Co-Mo-B Katalizörlerinin Aktivitelerinin Belirlenmesi

4.3.1. *Armillaria mellea* destekli katalizörün optimum parametrelerin belirlenmesi

4.3.1.1. *Armillaria mellea* destekli katalizörün optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi

NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonunda çözelti içerisindeki NaBH₄ moleküllerinin kendiliğinden hidrolizini engellemek ve stabiliteyi sağlamak amacıyla ortama NaOH eklenmesi gerekmektedir. Çözelti ortamında bulunması gereken NaOH konsantrasyonunun iki temel görevi vardır. Bunlardan biricisi; sodyum borhidrür çözeltisinin kendiliğinden bozunmasını engelleyecek konsantrasyonda olmalı, ikincisi; sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan katalizörün aktivitesini azaltmak yerine artırmalıdır. Bu nedenlerden dolayı deneysel çalışmalarda kullanılan katalizör için optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi katalizör aktivesinin tespit edilebilmesi ve sodyum borhidrür çözeltisinin stabilitesinin sağlanması bakımında önem arz etmektedir. Bu nedenlerle optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi katalizör aktivesinin belirlenmesi noktasında oldukça önemlidir. Deneyler kapsamında 4 farklı NaOH derişimine sahip çözelti hazırlandı. Çalışmalarda NaBH₄ derişimi %2,5 olan 10 mL çözelti içerisine 20 mg katalizör eklenerek, 30 °C' de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Armillaria mellea* destekli katalizörlerin farklı NaOH konsantrasyonlarında açığa çıkan H₂ hacminde zamana bağlı olarak ortaya çıkan

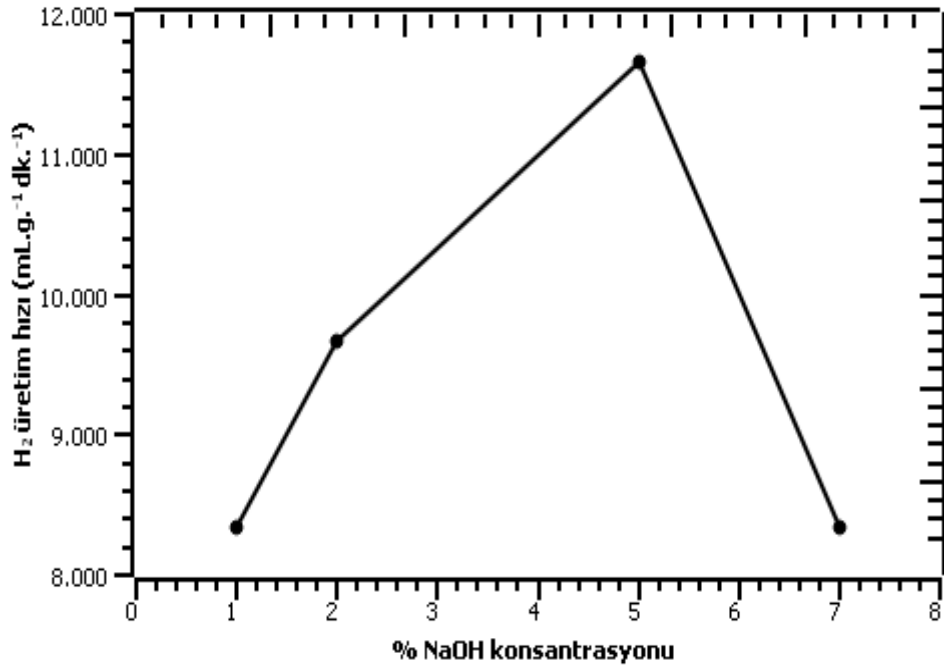
değişim Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16'da gösterildiği gibi *Armillaria mellea* destekli Co-Mo-B katalizörü varlığında; %1 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 19 dakika, %2 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 16 dakika, %5 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 14 dakika ve %7 NaOH içeren ortamda ise hidroliz reaksiyonu 19 dakikada tamamlanmıştır.



Şekil 4.16. *A. mellea* destekli katalizörün H_2 hacminin farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi tüm NaOH konsantrasyonlarında hidrojen üretim hızlarının zamanla değişimi birbirine paralellik arz etmektedir. Yani Grafikselsel davranışların hemen hemen aynı olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 4.16'da verilen değerler kullanılarak, *Armillaria mellea* destekli katalizörün ilk H_2 üretim hızlarında farklı NaOH konsantrasyonlarına bağlı olarak ortaya çıkan değişim Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17'de görüleceği gibi $8333 \text{ mL.g}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ile en düşük H_2 üretim hızı %1 NaOH derişiminde gerçekleşmektedir. NaOH başlangıç konsantrasyonunun arttırılmasıyla birlikte ilk H_2 üretim hızı da artarak en yüksek değeri olan $11666 \text{ mL.g}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ile % 5 NaOH konsantrasyonunda ulaşılmıştır. NaOH başlangıç konsantrasyonunun daha da arttırılması ile birlikte Şekil 4.17'de görüldüğü gibi H_2 üretim hızında azalma meydana geldiği gözlenmiştir.



Şekil 4.17. *A. mellea* destekli katalizörün H₂ üretim hızının farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi NaOH başlangıç konsantrasyonunun daha da artırılması ile birlikte H₂ üretim hızında meydana gelen düşüşün muhtemel nedenleri; reaksiyon ortamına eklenen NaOH’in iyonlaşmasına bağlı olarak OH⁻ iyonlarının çözeltideki derişimi artmaktadır. Çözelti ortamında artan OH⁻ iyonları, BH₄⁻ iyonlarının katalizör yüzeyine kütle transferi ile iletimini yavaşlatmaktadır. Diğer bir neden ise hidroliz reaksiyonuna giren serbest suyun çözeltide artan OH⁻ iyonları tarafından engellenmesinden de kaynaklanabilir.

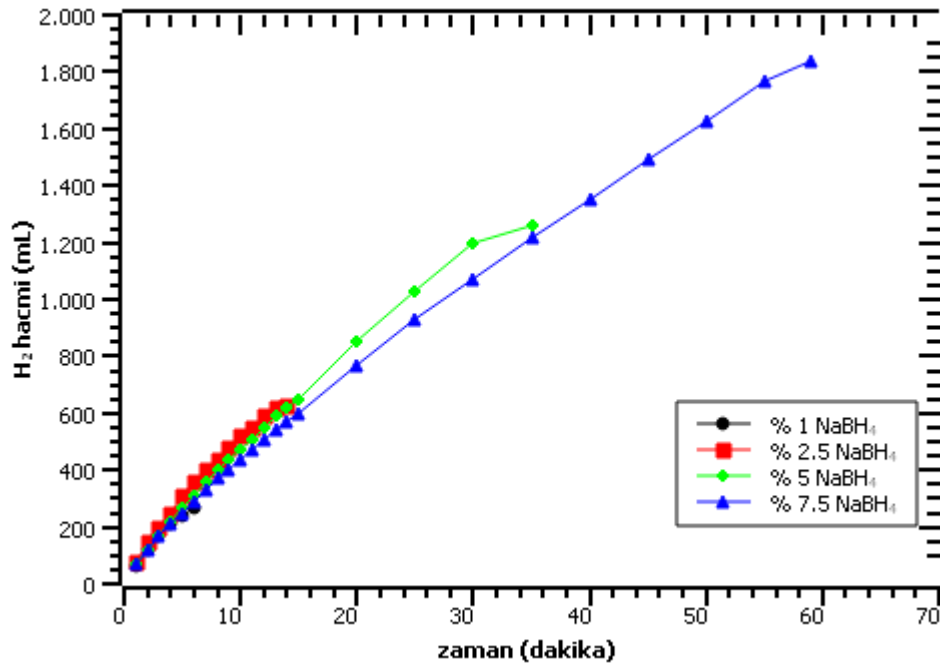
NaBH₄’ün hidroliz reaksiyonunda çözelti içerisindeki NaBH₄ moleküllerinin kendiliğinden hidroliz olmalarını engellemek ve stabilitelerini sağlamak amacıyla ortama eklenen NaOH konsantrasyonunun şekil 4.17’de görüldüğü gibi sentezlenen katalizör için optimum değerinin %5 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4.3.1.2. *Armillaria mellea* destekli katalizörün optimum NaBH₄ konsantrasyonunun belirlenmesi

Armillaria mellea destekli katalizörün optimum NaBH₄ konsantrasyonunun belirlenmesi için 4 farklı NaBH₄ konsantrasyonuna sahip çözelti hazırlandı. Çalışmalarda NaOH konsantrasyonu %5 olan 10 mL çözelti içerisine 20 mg katalizör eklenerek, 30 °C’ de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Armillaria mellea* destekli katalizörlerin farklı NaBH₄ konsantrasyonlarında hidroliz reaksiyonu sonucu elde edilen H₂ hacminde zamana bağlı olarak ortaya çıkan değişim Şekil 4.18’de verilmiştir. Şekil

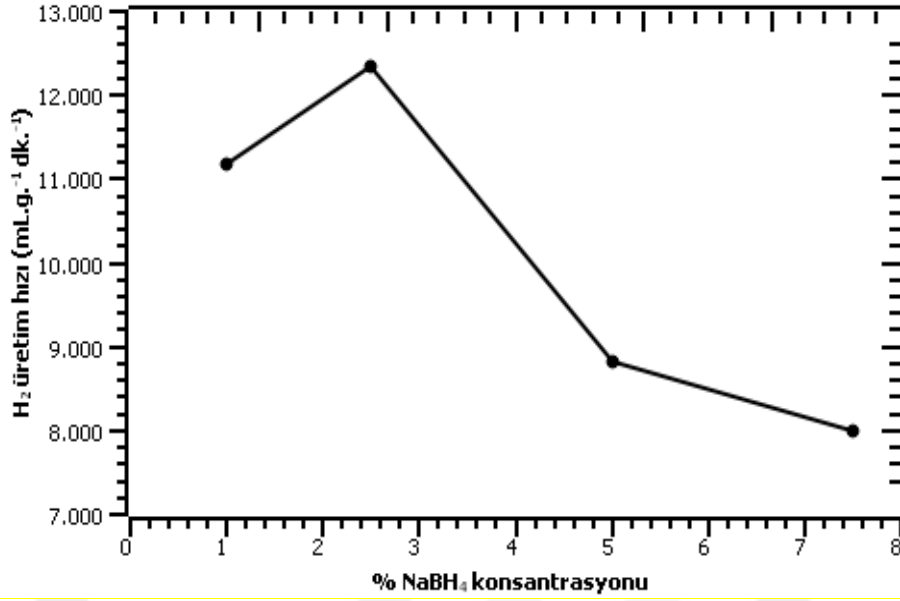
4.18'de görüldüğü gibi %1 NaBH₄ içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 6 dakika, %2,5 NaBH₄ içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 14 dakika, %5 NaBH₄ içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 35 dakika ve %7,5 NaBH₄ içeren ortamda ise hidroliz reaksiyonu 59 dakikada tamamlanmıştır.

Farklı son NaBH₄ konsantrasyonlarında reaksiyon sürelerinin birbirinden farklı olması reaksiyon sonucu açığa çıkan gaz hacimleri ile ilgilidir. Zira yüksek konsantrasyona sahip olan çözeltilerde daha çok hidrojen açığa çıkacağı için süre de ona göre katlanarak gitmektedir. Şekil 4.18'e göre farklı sodyum borhidrür konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin kinetiksel davranışları bir birine oldukça yakındır. Bu davranışın muhtemel nedeni çözeltide sodyum borhidrür konsantrasyonu artarken katalizör yüzeyinde aktif bölgelerin sabit olması nedeniyle hidroliz hızları birbirine yakın olmaktadır. Şekil 4.18'de az da olsa artan konsantrasyonla birlikte hidrolizin yavaşlamasının nedeni artan vizkozite ve buna bağlı olarak kütle transferinin yavaşlamasına bağlıdır.



Şekil 4.18. *A. mellea* destekli katalizörün H₂ hacminin farklı NaBH₄ konsantrasyonlarında değişimi

Armillaria mellea destekli katalizörler için H₂ üretim hızının farklı NaBH₄ konsantrasyonlarına bağlı değişimi Şekil 4.19'da gösterildiği gibi en düşük H₂ üretim hızı 8000 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile %7,5 NaBH₄ konsantrasyonunda gerçekleşti. NaBH₄ başlangıç konsantrasyonunun değiştirilmesi ile birlikte hidrojen üretim hızı en yüksek değeri olan 11666 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile %2,5 NaBH₄ konsantrasyonunda ulaşılmıştır.

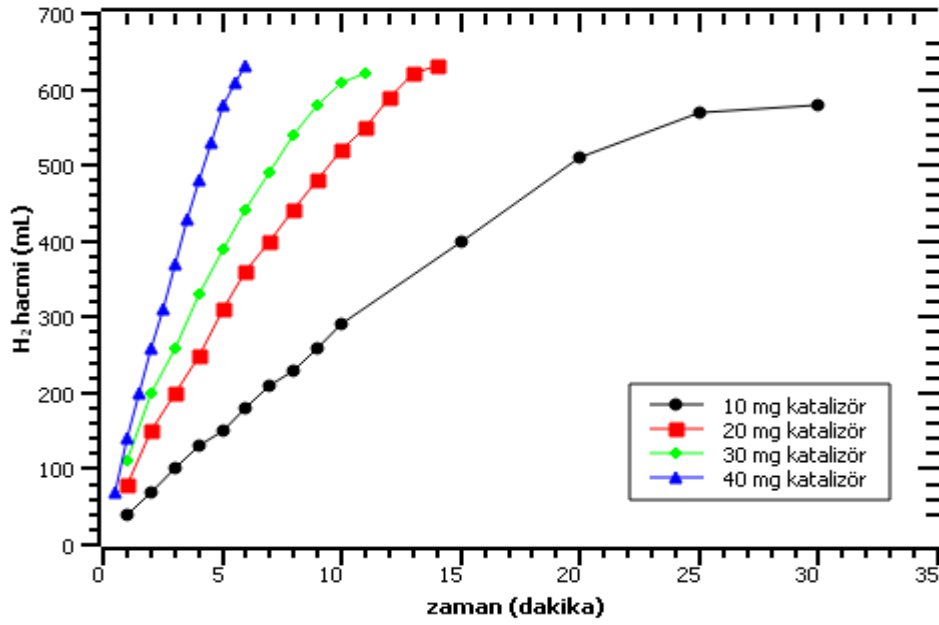


Şekil 4.19. *A. mellea* destekli katalizörün H₂ üretim hızının farklı NaBH₄ konsantrasyonlarıyla değişimi

Şekil 4.19’da gösterildiği gibi artan NaBH₄ konsantrasyonu ile birlikte reaksiyon hızındaki azalmanın muhtemel nedenleri; sabit katalizör miktarına karşılık artan NaBH₄ konsantrasyonu ile birlikte çözelti viskozitesinin artmasıdır. Artan viskozite ile birlikte çözelti ortamındaki moleküllerin hareketliliği azalmakta ve bunun sonucu olarak katalizör kontrolü hidroliz reaksiyonunu kontrol eden adımlardan biri olan kütle transferi adımı yavaşlamaktadır. Dolayısıyla NaBH₄’ün katalizör yüzeyine transferi zorlaşır ve hidroliz reaksiyon hızı, düşük konsantrasyonlara göre daha yavaşlamasına neden olur. Sonuç olarak kullanılan katalizör miktarı için optimum NaBH₄ konsantrasyonun %2,5 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4.3.1.3. *Armillaria mellea* destekli katalizörün katalizör miktarına bağlı aktivitesinin belirlenmesi

Katalizör miktarına bağlı aktivitenin belirlenmesi amacıyla 10 mL; %5 NaOH, %2,5 NaBH₄ içeren 4 adet çözelti içerisine sırayla; 10 mg, 20 mg, 30 mg ve 40 mg katalizör eklenerek, 30 °C’ de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Armillaria mellea* destekli katalizörler için farklı katalizör miktarlarında H₂ hacminde zamana bağlı olarak ortaya çıkan değişim Şekil 4.20’de verilmiştir. Şekil 4.20’de görüldüğü gibi 10 mg katalizör içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 30 dakika, 20 mg katalizör içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 14 dakika, 30 mg katalizör içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 11 dakika ve 40 mg katalizör içeren ortamda ise hidroliz reaksiyonu 6 dakikada tamamlanmıştır.



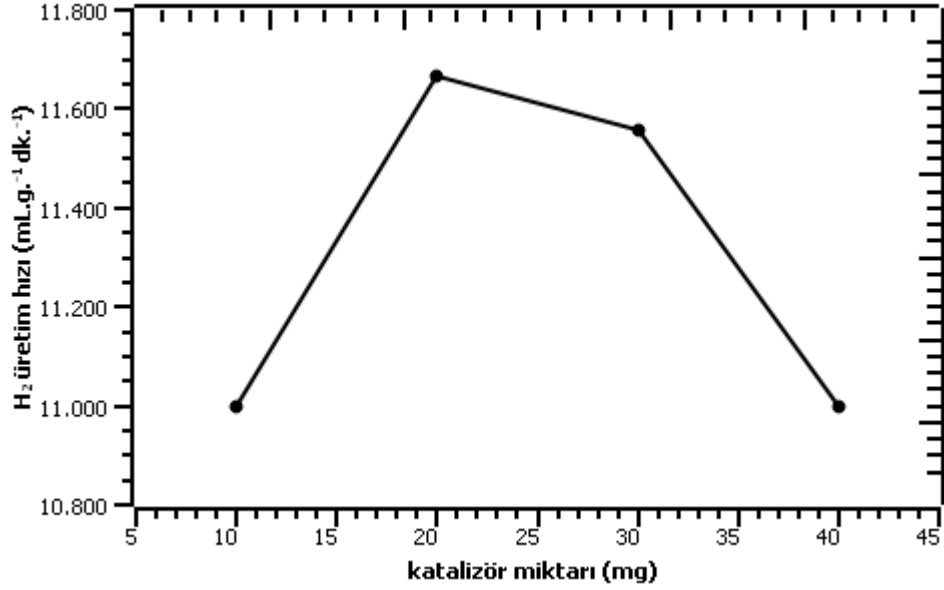
Şekil 4.20. *A. mellea* destekli katalizörün H₂ hacminin farklı katalizör miktarlarındaki değişimi

Şekil 4.20'de görüldüğü gibi farklı katalizör miktarlarının kullanımıyla açığa çıkan hidrojen hacimlerinde meydana gelen değişimin zamana bağlı davranışı birbiri ile uyum içindedir.

Şekil 4.20'de verilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişim grafiğinden yararlanılarak, *Armillaria mellea* destekli katalizörler için H₂ üretim hızının farklı katalizör miktarlarına bağlı değişimi Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekil 4.21'de görüleceği gibi 8000 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile en düşük H₂ üretim hızı 10 mg katalizör içeren ortamda gerçekleşmektedir. Katalizör miktarının değiştirilmesi ile birlikte hidrojen üretim hızı en yüksek değerine 11666 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile 20 mg katalizör içeren ortamda ulaşılmıştır.

Artan katalizör miktarına rağmen reaksiyon hızında meydana gelen düşmenin muhtemel nedeni sabit NaBH₄ derişimi ve katalizör yüzeyinde bulunan aktif bölgelerle ilgilidir. Artan katalizör miktarı ile birlikte katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerinde alanı artmaktadır. Ancak çözeltideki NaBH₄ konsantrasyonu sabit olduğundan, hidrolizi kontrol eden diğer bir mekanizma ola kütle transferi etkin olmaktadır. Bunun sonucu olarak sabit NaBH₄ konsantrasyonunda, katalizör miktarının artması birim katalizör başına düşen reaksiyon hızını yavaşlatmıştır

Yapılan deneylerde 20 mg katalizör miktarının sabit NABH₄ konsantrasyonunda sentezlenen katalizör için optimum katalizör miktarı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

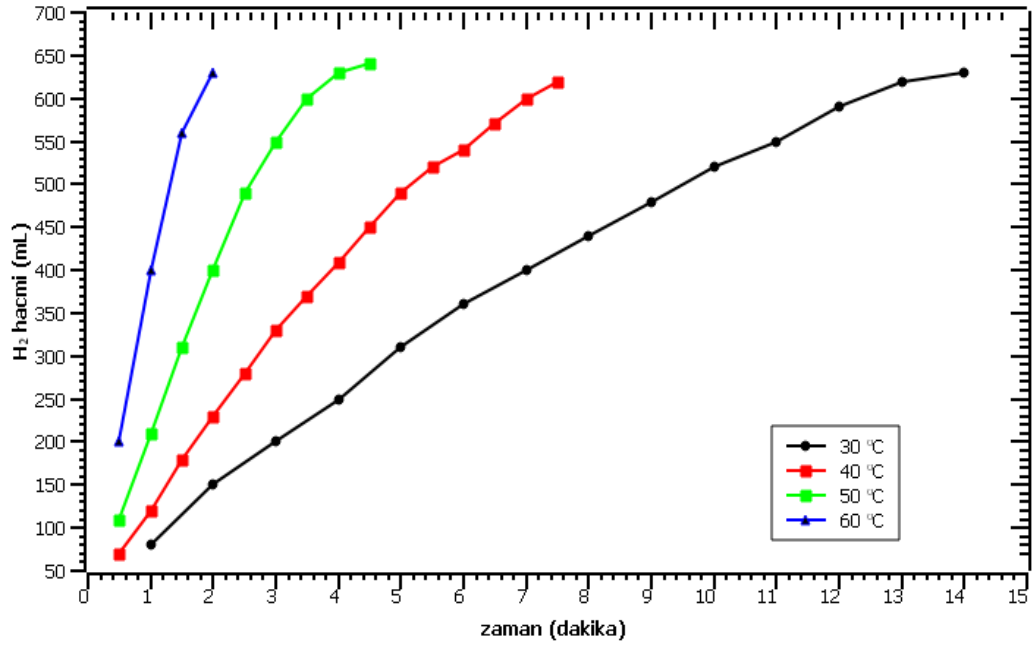


Şekil 4.21. *A. mellea* destekli katalizörün H₂ üretim hızının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi

4.3.1.4. *Armillaria mellea* destekli katalizörün aktivitelerinin sıcaklığa bağlı değişimi

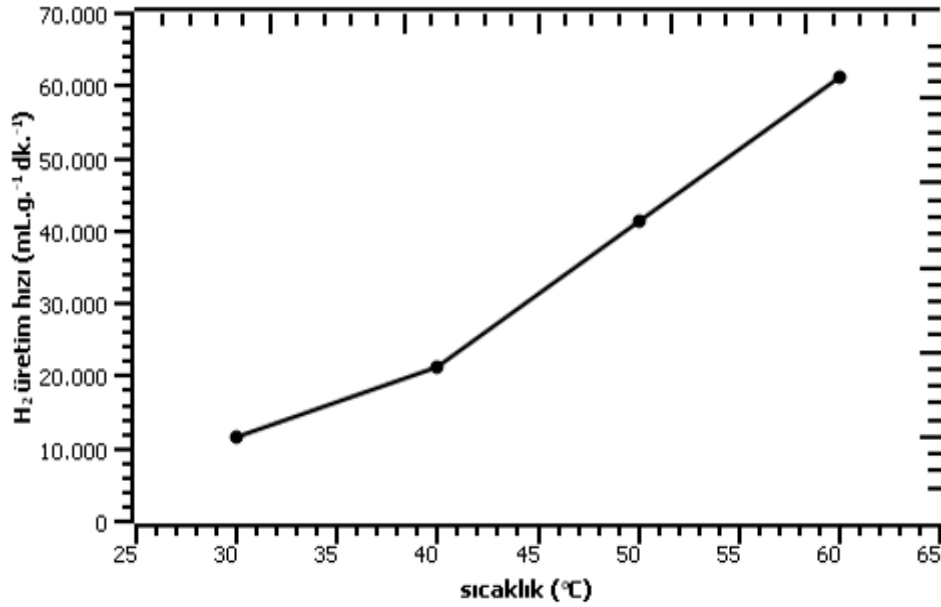
Sentezlenen MBK destekli katalizörlerin aktivitelerinin sıcaklığa bağlı değişimi; 30 °C-60 °C aralığında incelenmiştir. Bu amaçla 10 mL %5 NaOH, %2,5 NaBH₄ ve 20 mg katalizör varlığında 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklığa sahip ortamlarda hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Armillaria mellea* destekli katalizörler için farklı sıcaklıklardaki H₂ hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.22’de verilmiştir. Şekil 4.22’de görüldüğü gibi 30 °C sıcaklıkta hidroliz reaksiyonu 14 dakika, 40 °C sıcaklıkta hidroliz reaksiyonu 7,5 dakika, 50 °C sıcaklıkta hidroliz reaksiyonu 4,5 dakika ve 60 °C sıcaklıkta ise hidroliz reaksiyonu 2 dakikada tamamlanmıştır.

Sıcaklığın artmasıyla hidroliz reaksiyonları daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Bunun muhtemel nedeni sıcaklık artışı ile birlikte çözelti içerisinde bulunan taneciklerin kinetik enerjilerinin artışıdır. Kinetik enerjinin artışı ile birlikte taneciklerin daha yoğun ve etkin çarpışmalar yapmaları; katalizör ve NaBH₄ arasındaki etkileşimi artırmaktadır. Bu durum sıcaklık artışının tepkime hızını artırmasıyla sonuçlanmaktadır (Anonim, 2011).



Şekil 4.22. *A. mellea* destekli katalizörün H_2 hacminin farklı sıcaklıklarla değişimi

Armillaria mellea destekli katalizörler için H_2 üretim hızının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.23’de görüldüğü gibi $11666 \text{ mL.g}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ile en düşük H_2 üretim hızı 30°C sıcaklıkta gerçekleşti. Sıcaklığın artırılması ile birlikte hidrojen üretim hızı en yüksek değerine $61166,67 \text{ mL.g}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ile 60°C sıcaklıkta ulaşılmıştır.



Şekil 4.23. *A. mellea* destekli katalizörün H_2 üretim hızının sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 4.23'te görüldüğü gibi sıcaklığa bağlı olarak hidrojen üretiminin ilk hızlarının davranışı iki farklı bölümden oluşmaktadır. 30 °C-40 °C arasında hidroliz 40°C -60 °C 'ye göre daha düşük hızlarda gerçekleşmektedir.

Kimyasal hidrürlerden hidroliz yoluyla kontrollü H₂ üretimi yapabilmek için bu kimyasal hidrürlerin hidroliz tepkime ısılarını da dikkate almak gerekir. Hidroliz reaksiyonu sırasında yüksek değerlerde ısı açığa çıkaran kimyasal hidrürlerin kullanılması sistemin kontrol edilebilirliğini zorlaştıran başlıca etkidir. Bu nedenle bu tarz hidrürlerin hidroliz tepkimelerinde ortam sıcaklığı sabitleştirilmelidir. Bununla beraber reaksiyon ortam sıcaklığının yükselmesi kimyasal hidrürde yapısal bozulmalara neden olabileceği gibi kimyasal hidrürlerde faz değişikliğine de yol açabilmektedir (Baydaroğlu, 2013).

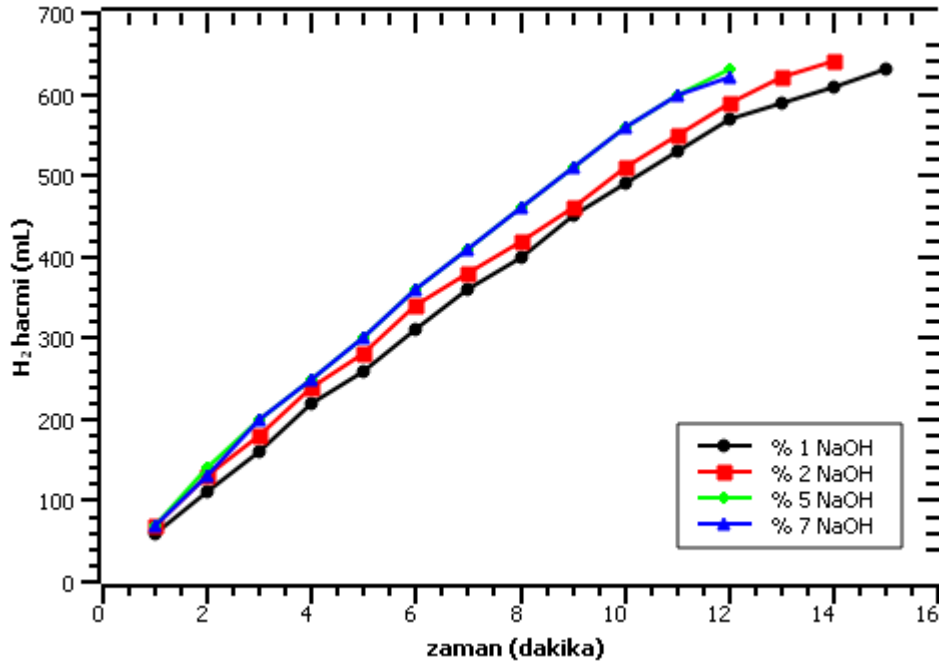
4.3.2. *Agaricus arvensis* destekli katalizörün optimum parametrelerinin belirlenmesi

4.3.2.1. *Agaricus arvensis* destekli katalizörün optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi

NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonunda çözelti içerisindeki NaBH₄ moleküllerinin kendiliğinden parçalanmalarını engellemek ve stabiliteğini sağlamak amacıyla ortama NaOH eklenmesi gerekmektedir. Ancak eklenecek NaOH miktarı katalizörün etkisini önemli ölçüde etkiler. Az konulması veya fazla konulması tepkime hızını yavaşlatmaktadır. Bu nedenlerle optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi katalizör aktivesinin tespit edilebilmesi ve stabilitesinin kontrol edilmesi açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle deneysel çalışmalar kapsamında 10 mL hacminde 4 farklı NaOH derişimine sahip çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler içerisinde 20 mg katalizör konularak, 30 °C' de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi.

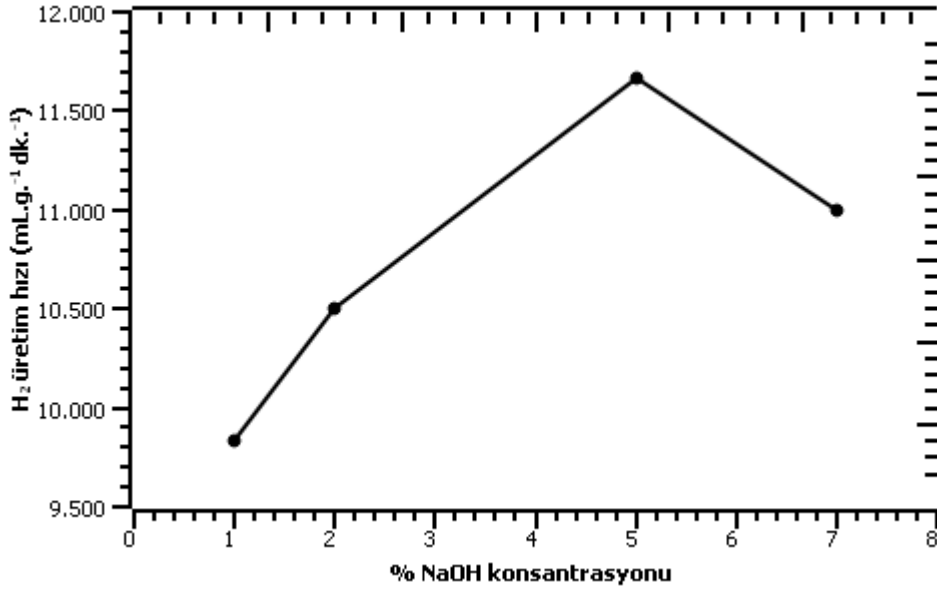
Agaricus arvensis destekli katalizörler için farklı NaOH konsantrasyonlarında H₂ hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.24'de verilmiş olup %1 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 15 dakika, %2 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 14 dakika, %5 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 12 dakika ve %7 NaOH içeren ortamda ise hidroliz reaksiyonu 12 dakikada tamamlanmıştır. Şekil 4.24'te görüleceği gibi farklı konsantrasyonlarda sodyum hidroksit varlığında hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi davranışı aynı olup %5 NaOH içeren çözelti ile %7 NaOH içeren

çözeltilerin eğrileri üst üste çakışmaktadır. Bu iki sodyum hidroksit konsantrasyonlarında reaksiyon hızları hemen hemen aynı olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.24. *A. arvensis* destekli katalizörlerde H₂ hacminin farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi

Şekil 4.24'te verilen değerler kullanılarak, *Agaricus arvensis* destekli katalizörler için H₂ üretim hızının farklı NaOH konsantrasyonlarında meydana gelen değişim Şekil 4.25'de verilmiştir. Şekil 4.25'de gösterildiği gibi 9833 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile en düşük H₂ üretim hızı %1 NaOH derişiminde gerçekleşti. NaOH başlangıç konsantrasyonunun artırılmasıyla birlikte H₂ üretim hızı da artarak en yüksek değeri olan 11666 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile %5 NaOH konsantrasyonunda ulaşılmıştır. NaOH başlangıç konsantrasyonunun artırılmaya devam edilmesi sonucunda şekil 4.25'de görüldüğü gibi H₂ üretim hızında düşüş gerçekleşmiştir. Hızdaki düşüşün muhtemel nedenleri; reaksiyon ortamına eklenen NaOH'in iyonlaşmasına bağlı olarak OH⁻ iyonlarının çözeltideki derişimi artmaktadır. Çözelti ortamında artan OH⁻ iyonları, BH₄⁻ iyonlarının katalizör yüzeyine kütle transferi ile iletimini yavaşlatmaktadır. Diğer bir neden ise hidroliz reaksiyonuna giren serbest suyun, çözeltide artan OH⁻ iyonları tarafından engellenmesinden de kaynaklanabilir.

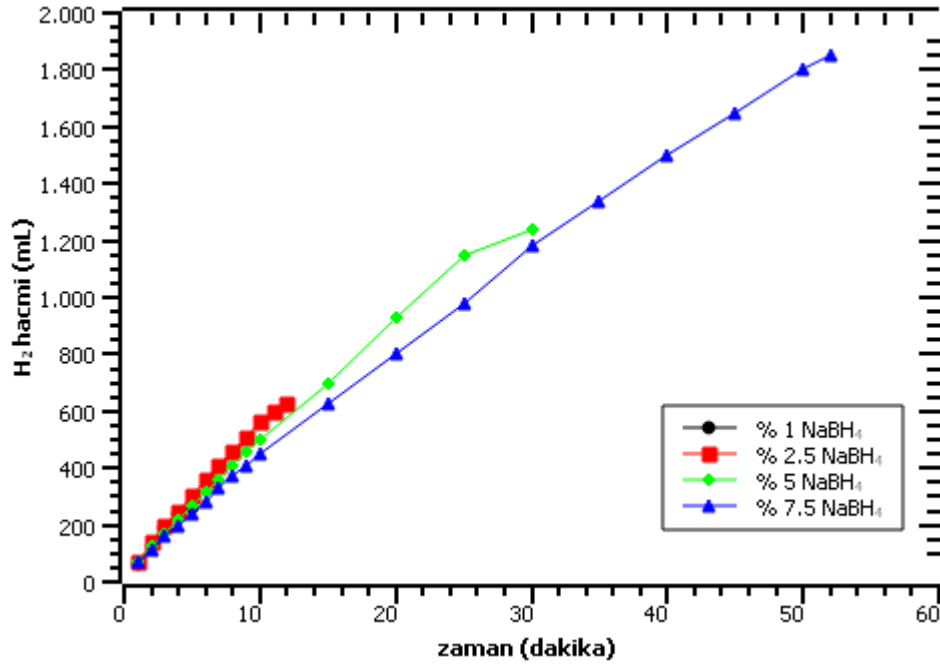


Şekil 4.25. *A. arvensis* katalizörün H₂ üretim hızının farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi

NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonunda çözelti içerisindeki NaBH₄ moleküllerinin kendiliğinden hidroliz olmalarını engellemek ve katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin aktivitesini artırmak amacıyla optimum NaOH konsantrasyonu Şekil 4.25'de görüldüğü %5 olarak kabul edilmiştir.

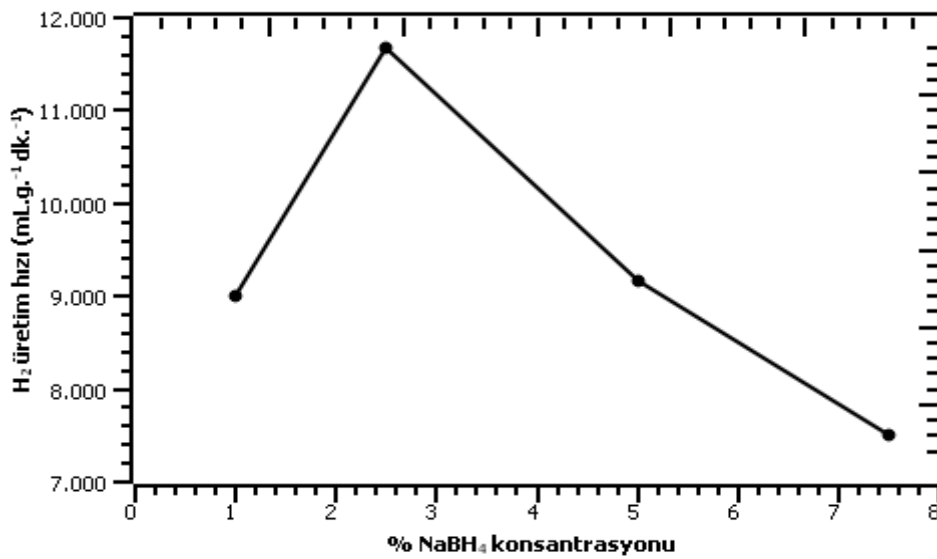
4.3.2.2. *Agaricus arvensis* destekli katalizörün optimum NaBH₄ konsantrasyonunun belirlenmesi

Agaricus arvensis destekli katalizörün optimum NaBH₄ konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla; NaOH konsantrasyonu %5 olan 4 farklı NaBH₄ konsantrasyonuna sahip 10 mL çözelti hazırlandıktan sonra 20 mg katalizör eklenerek, 30 °C' de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Agaricus arvensis* destekli katalizörler için farklı NaBH₄ konsantrasyonlarında H₂ hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.26'da verilmiş olup %1 NaBH₄ içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 5 dakika, %2,5 NaBH₄ içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 12 dakika, %5 NaBH₄ içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 30 dakika ve %7,5 NaBH₄ içeren ortamda ise hidroliz reaksiyonu 52 dakikada tamamlanmıştır. Daha önceki davranışlardan da hatırlanacağı gibi hidrolizin farklı sürelerde sonlanmasının temel nedeni çözeltideki sodyum borhidürür konsantrasyon farklılığında kaynaklanmaktadır. Şekil 4.26'da görüleceği gibi artan sodyum borhidürür konsantrasyonu ile birlikte hidroliz hızları da düşmektedir.



Şekil 4.26. *A. arvensis* destekli katalizörün H₂ hacminin farklı NaBH₄ konsantrasyonlarıyla değişimi

Şekil 4.26'da verilen grafiksel değerler kullanılarak, *Agaricus arvensis* destekli katalizörler için H₂ üretim ilk hızlarının farklı NaBH₄ konsantrasyonlarına bağlı değişimi Şekil 4.27'de verilmiş olup 7500 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile en düşük H₂ üretim hızı %7,5 NaBH₄ konsantrasyonunda gerçekleşti. NaBH₄ başlangıç konsantrasyonunun değiştirilmesi ile birlikte hidrojen üretim hızı en yüksek değeri olan 11666 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile %2,5 NaBH₄ konsantrasyonunda ulaşılmıştır.

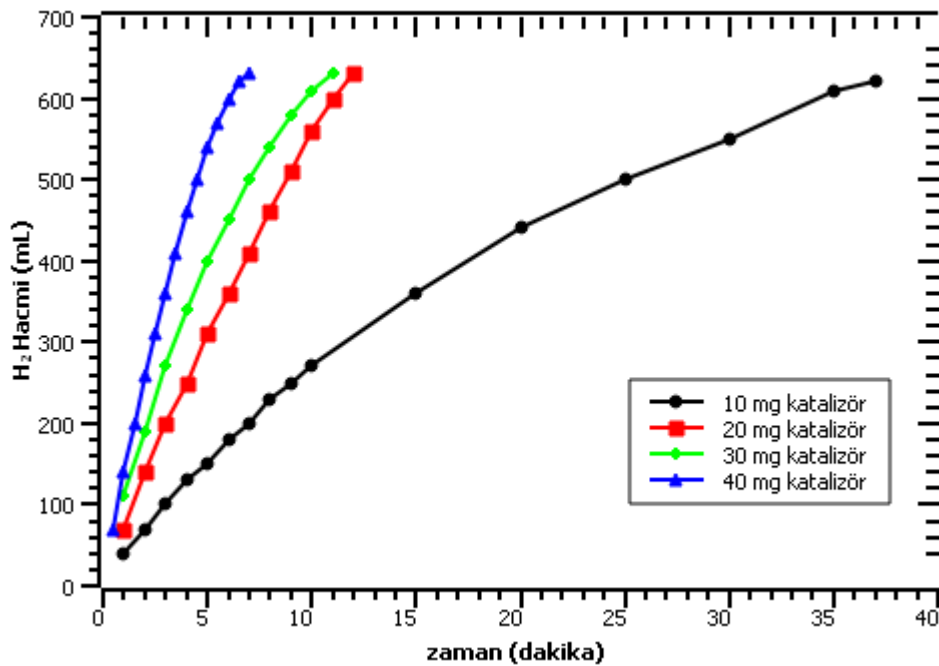


Şekil 4.27. *A. arvensis* destekli katalizörün H₂ üretim hızının farklı NaBH₄ konsantrasyonlarıyla değişimi

Şekil 4.27’de gösterildiği gibi artan NaBH_4 konsantrasyonu ile birlikte reaksiyon hızındaki azalmanın muhtemel nedeni; sabit katalizör miktarına karşılık artan NaBH_4 konsantrasyonu ile birlikte çözelti viskozitesi de artar. Böyle ortamlarda moleküllerin hareketliliği azalırken çarpışma hızları da yavaşlar. Dolayısıyla NaBH_4 ’ün katalizör yüzeyine adsorpsiyonu zorlaşır ve hidroliz reaksiyon hızı, düşük konsantrasyonlara göre daha yavaştır. Sonuç olarak sentezlenen katalizör için optimum NaBH_4 oranının %2,5 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4.3.2.3. *Agaricus arvensis* destekli katalizörün optimum katalizör miktarının belirlenmesi

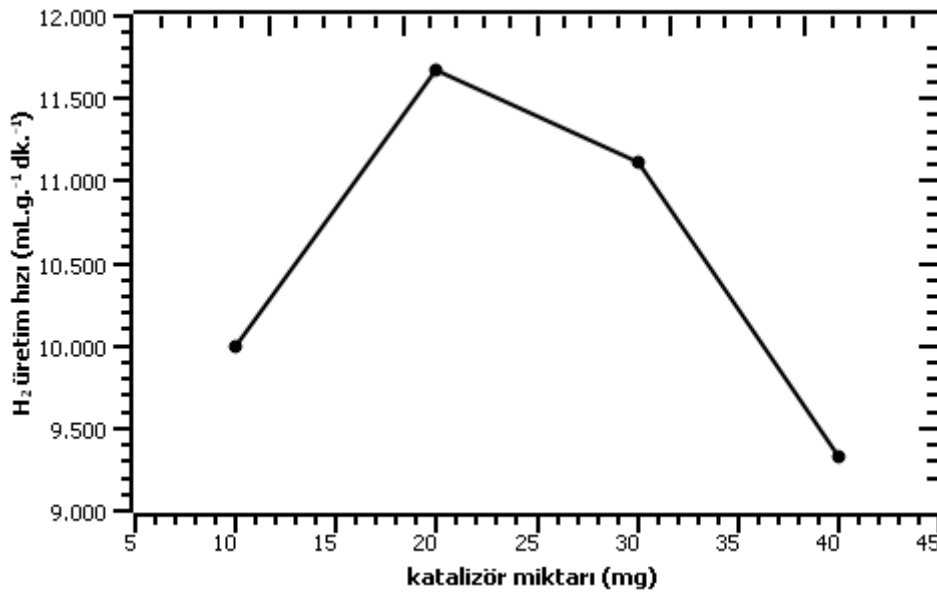
Agaricus arvensis destekli katalizörün optimum katalizör miktarının belirlenmesi amacıyla 10 mL %5 NaOH, %2,5 NaBH_4 içeren 4 adet çözelti içerisine sırayla; 10 mg, 20 mg, 30 mg, ve 40 mg katalizör eklenerek, 30 °C’ de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Agaricus arvensis* destekli katalizörler için farklı katalizör miktarlarında H_2 hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.28’de verilmiş olup 10 mg katalizör içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 37 dakika, 20 mg katalizör içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 12 dakika, 30 mg katalizör içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 11 dakika ve 40 mg katalizör içeren ortamda ise hidroliz reaksiyonu 7 dakikada tamamlanmıştır.



Şekil 4.28. *A. arvensis* destekli katalizörün H_2 hacminin farklı katalizör miktarlarıyla değişimi

Şekil 4.28'de görüleceği gibi 10 mg katalizör içeren çözelti ile 20 mg katalizör içeren çözeltinin hidroliz reaksiyonları arasında oldukça büyük fark vardır. Bunun nedeni 10 mg katalizör varlığında katalizör yüzeyindeki aktif bölgeler yeterli olmaması nedeniyle hidroliz reaksiyonu katalizör kontrollü iken 20 mg katalizör varlığında ise hidroliz için yeterli kadar aktif bölge bulunması nedeniyle hidroliz reaksiyonunda kütle transferi ve adsorpsiyon etkin hale gelmeye başlamıştır.

Şekil 4.28'de verilen değerler kullanılarak, *Agaricus arvensis* destekli katalizörler için H_2 üretim ilk hızlarının farklı katalizör miktarlarına bağlı değişimi Şekil 4.29'da verilmiş olup $9333 \text{ mL.g}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ile en düşük H_2 üretim hızı 40 mg katalizör içeren ortamda gerçekleşti. Katalizör miktarının değiştirilmesi ile birlikte hidrojen üretim hızı en yüksek değeri olan $11666 \text{ mL.g}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ile 20 mg katalizör içeren ortamda ulaşılmıştır.



Şekil 4.29. *A. arvensis* destekli katalizörün H_2 üretim hızının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi

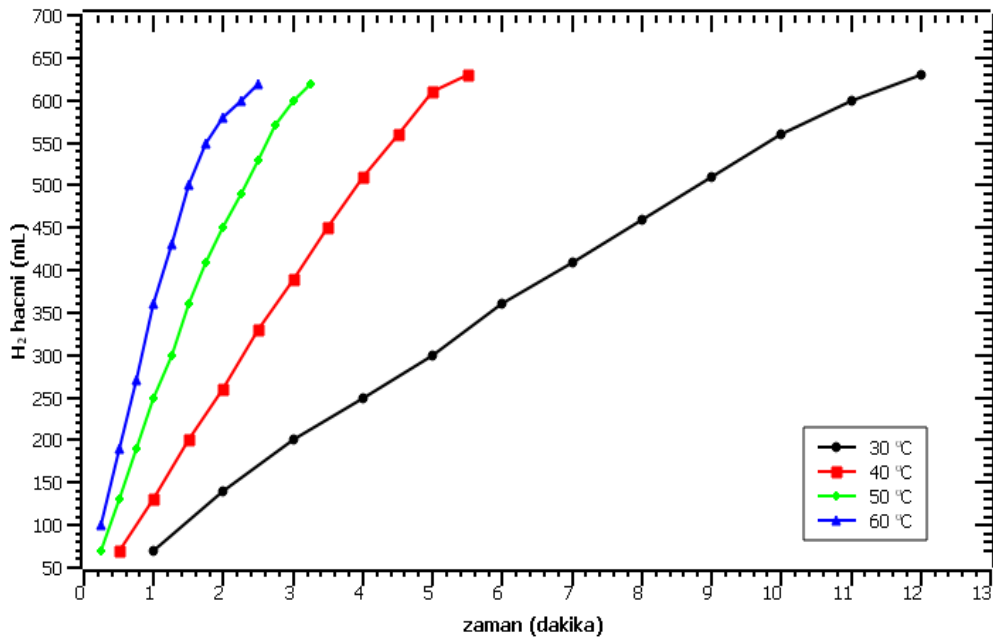
Artan katalizör miktarına rağmen ilk reaksiyon hızlarında meydana gelen düşmenin muhtemel nedeni sabit NaBH_4 derişimi ve katalizör yüzeyinde bulunan aktif bölgelerle ilgilidir. Artan katalizör miktarı katalitik açıdan aktif bölgenin alanını da artırmıştır. Ancak NaBH_4 konsantrasyonu sabit olduğundan, aktif bölgeler artmasına rağmen hidrolizi kontrol eden diğer bir mekanizma olan kütle transferi etkin olmaya başlar. Sonuç olarak sabit NaBH_4 konsantrasyonunda, katalizör miktarının artması birim katalizör miktarı başına düşen reaksiyon hız değerini düşürmektedir.

Yapılan deneylerde 20 mg katalizör miktarının sabit NaBH_4 konsantrasyonunda sentezlenen katalizör için optimum katalizör miktarı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4.3.2.4. *Agaricus arvensis* destekli katalizörün optimum sıcaklık değerinin belirlenmesi

Sentezlenen MBK destekli katalizörlerin aktivitelerinin sıcaklığa bağlı değişimi; 30 °C -60 °C aralığında incelenmiştir. Bu amaçla 10 mL %5 NaOH, %2,5 NaBH_4 ve 20 mg katalizör varlığında 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklıklarda hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Agaricus arvensis* destekli katalizörler için farklı sıcaklıklarda H_2 hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.30'da verilmiştir. Şekil 4.30'da görüldüğü gibi 30 °C sıcaklıkta hidroliz reaksiyonu 12 dakika, 40 °C sıcaklıkta hidroliz reaksiyonu 5,5 dakika, 50 °C sıcaklıkta hidroliz reaksiyonu 3,25 dakika ve 60 °C sıcaklıkta ise hidroliz reaksiyonu 2,5 dakikada tamamlanmıştır.

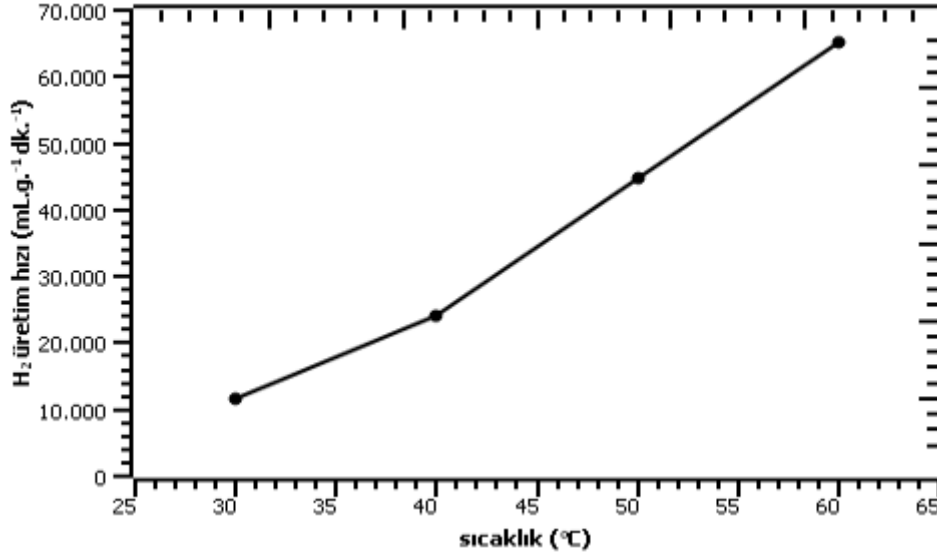
Sıcaklığın artmasıyla hidroliz reaksiyonları daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Bunun muhtemel nedeni sıcaklık artışı ile birlikte çözelti içerisinde bulunan taneciklerin kinetik enerjinin artışıdır. Kinetik enerjinin artışı ile birlikte taneciklerin daha yoğun ve etkin çarpışmalar yapmaları; katalizör ve NaBH_4 arasındaki etkileşimi artmaktadır. Bu durum sıcaklık artışının tepkime hızını artırmasıyla sonuçlanmaktadır (Anonim, 2011).



Şekil 4.30. *A. arvensis* destekli katalizörün H_2 hacminin farklı sıcaklıklarla değişimi

Agaricus arvensis destekli katalizör için H_2 üretim ilk hızlarının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.31'de gösterildiği gibi en düşük H_2 üretim hızı 11666 mL/g.kat.dk. ile

30 °C sıcaklıkta gerçekleşti. Sıcaklığın artırılması ile birlikte hidrojen üretim hızı en yüksek değerine 65166 mL/g.kat.dk. ile 60 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Şekil 4.31'de görüleceği gibi sıcaklığa bağlı olarak hidrojen üretiminin ilk hızlarının davranışı iki farklı bölümden oluşmaktadır. 30-40 C arasında hidroliz 40-60 C'ye göre daha düşük hızlarda gerçekleşmektedir.



Şekil 4.31. *A. arvensis* destekli katalizörün H₂ üretim hızının farklı sıcaklıklarla değişimi

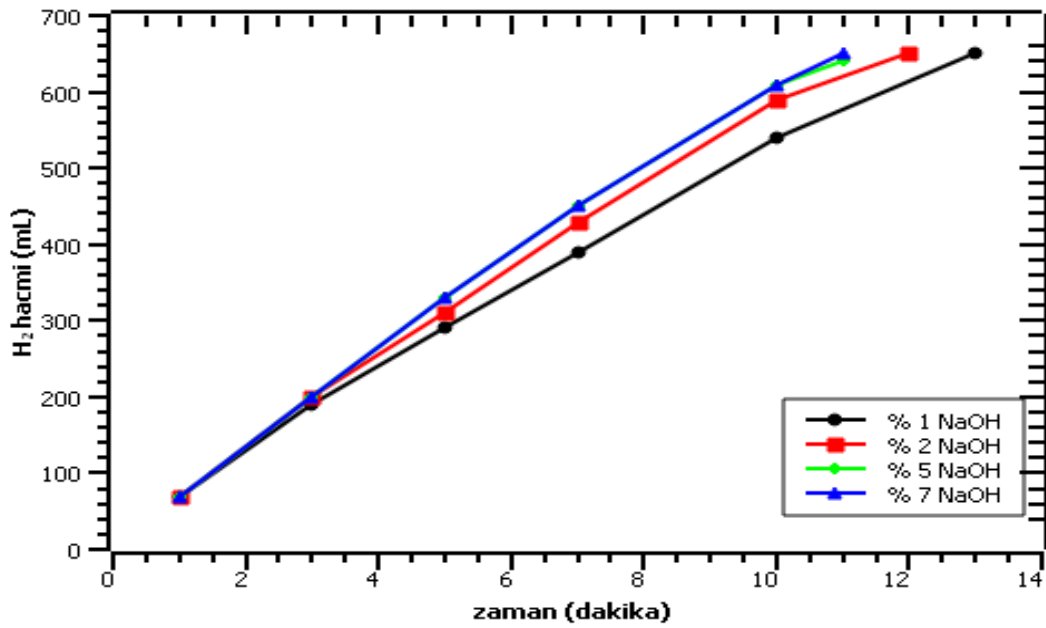
Kimyasal hidrürlerden hidroliz yoluyla kontrollü H₂ üretimi yapabilmek için bu kimyasal hidrürlerin hidroliz tepkime ısılarını da dikkate almak gerekir. Hidroliz reaksiyonu sırasında yüksek yüksek değerlerde ısı açığa çıkaran kimyasal hidrürlerin kullanılması sistemin kontrol edilebilirliğini zorlaştıran başlıca etkindir. Bu nedenle bu tarz hidrürlerin hidroliz tepkimelerinde ortam sıcaklığı sabitleştirilmelidir. Bununla beraber reaksiyon ortam sıcaklığının yükselmesi kimyasal hidrürde yapısal bozulmalara neden olabileceği gibi kimyasal hidrürlerde faz değişikliğine de yol açabilmektedir.. (Baydaroğlu, 2013).

4.3.3. *Armillaria tabescens* destekli katalizörün optimum parametrelerin belirlenmesi

4.3.3.1. *Armillaria tabescens* destekli katalizörün optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi

Armillaria tabescens destekli katalizörün optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla NaBH₄ derişimi %2,5 olan 10 mL 4 farklı NaOH derişimine

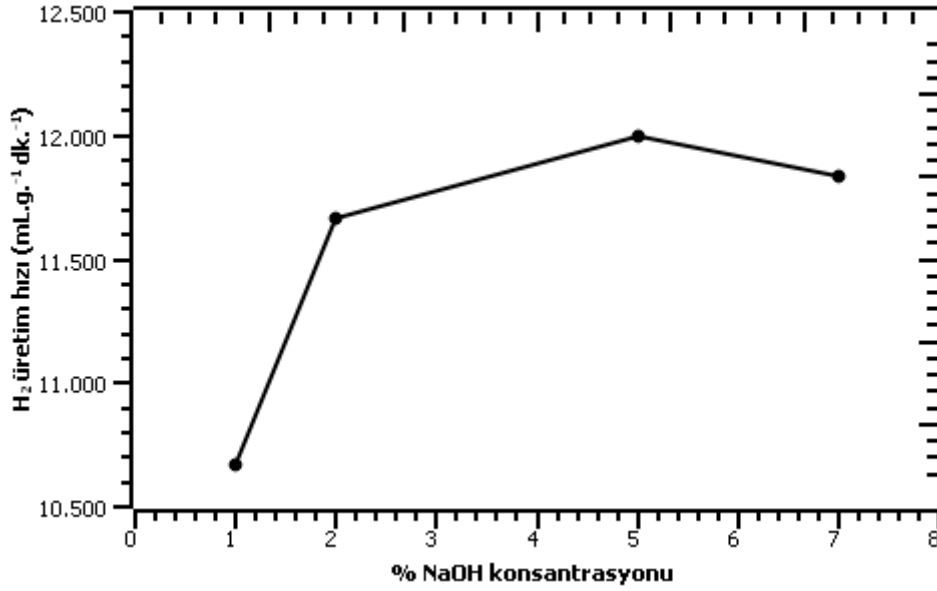
sahip çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin her birinin içerisine 20 mg katalizör eklenerek, 30 °C’ de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Armillaria tabescens* destekli katalizörler için farklı NaOH konsantrasyonlarında H₂ hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.32’de görüldüğü gibi %1 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 13 dakika, %2 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 12 dakika, %5 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 11 dakika ve %7 NaOH içeren ortamda ise hidroliz reaksiyonu 11 dakikada tamamlanmıştır.



Şekil 4.32. *A. tabescens* destekli katalizörün H₂ hacminin farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi

Armillaria tabescens destekli katalizörler için H₂ üretim hızının farklı NaOH konsantrasyonlarına bağlı değişimi şekil 4.33’de verilmiştir. Şekil 4.33’de görüldüğü gibi 10666 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile en düşük H₂ üretim hızı %1 NaOH derişiminde gerçekleşmektedir. NaOH başlangıç konsantrasyonunun arttırılmasıyla H₂ üretim hızında da artış gerçekleşmiş ve en yüksek değeri olan 12000 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile %5 NaOH konsantrasyonunda ulaşılmıştır. NaOH derişiminin arttırılmaya devam edilmesi sonucunda şekil 4.33’de görüldüğü gibi H₂ üretim hızında azalma meydana gelmektedir. Bu durumun muhtemel nedenleri; reaksiyon ortamına eklenen NaOH’in iyonlaşmasına bağlı olarak OH⁻ iyonlarının derişimi artmaktadır. OH⁻ iyonları, hidroliz süresince NaBH₄ ve suyun yapısında yer alan H⁺ iyonlarının, H₂ gazı şeklinde açığa çıkmasını sağlamaktadırlar. NaOH konsantrasyonunun arttırılmasıyla beraber ortam pH’sı artış göstererek hidroliz tepkimesinde H⁺ konsantrasyonunun azalmasına, buna bağlı reaksiyon hızında yavaşlamaya neden olmaktadır. Ayrıca; artan NaOH

konsantrasyonu, NaBH_4 hidrolizi ile beraber açığa çıkan NaBO_2 su ortamındaki çözünürlük özelliğini azaltmaktadır. Buna bağlı olarak çözünürlüğü azalan NaBO_2 çökerek katalizörün aktif bölgelerini kapatır. Sonuç olarak aktif bölgeleri kapanan katalizörlerin aktivitesi düşer ve H_2 üretim hızı yavaşlar.

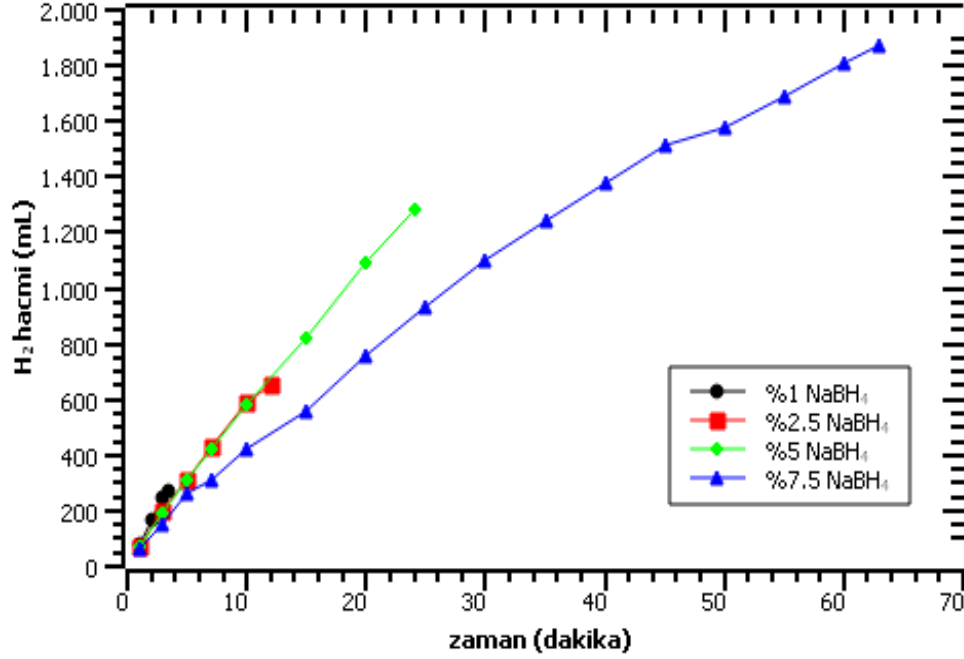


Şekil 4.33. *A. tabescens* katalizörün H_2 üretim hızının farklı NaOH konsantrasyonlarıyla değişimi

NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunda çözelti içerisindeki NaBH_4 moleküllerinin kendiliğinden hidroliz olmalarını engellemek ve stabilitelerini sağlamak amacıyla ortama eklenen NaOH konsantrasyonunun şekil 4.33'de görüldüğü gibi sentezlenen katalizör için optimum değerinin %5 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4.3.3.2. *Armillaria tabescens* destekli katalizörün Optimum NaBH_4 konsantrasyonunun belirlenmesi

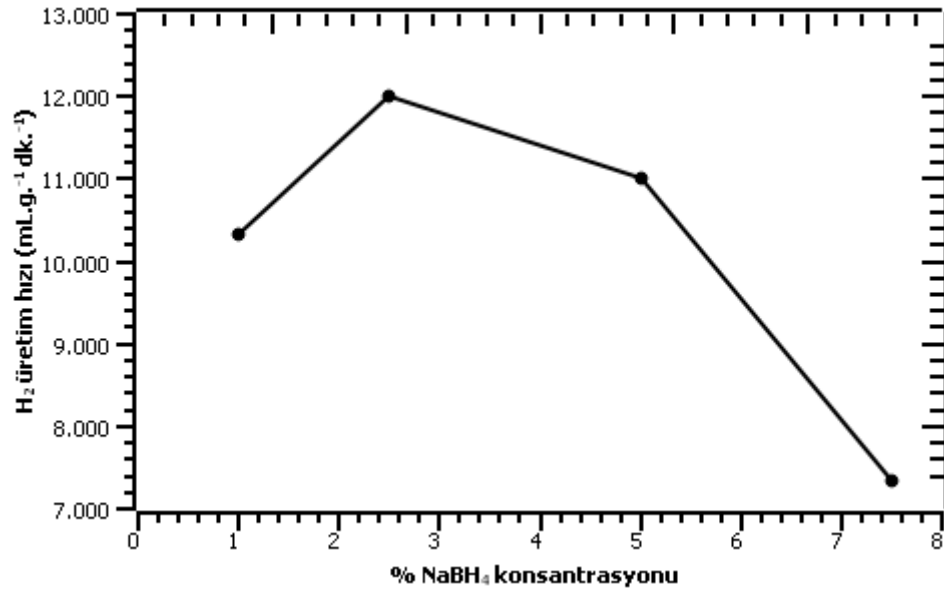
Armillaria tabescens destekli katalizörün Optimum NaBH_4 konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla NaOH konsantrasyonu %5 olan 4 farklı NaBH_4 konsantrasyonuna sahip çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan 10 mL çözeltilerin her birine 20 mg katalizör eklenerek, 30 °C' de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Armillaria tabescens* destekli katalizörler için farklı NaBH_4 konsantrasyonlarında H_2 hacminin zamana bağlı değişimi şekil 4.34'te verilmiş olup aynı şekilde görüldüğü gibi %1 NaBH_4 içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 3,5 dakika, %2,5 NaBH_4 içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 11 dakika, %5 NaBH_4 içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 24 dakika ve %7,5 NaBH_4 içeren ortamda ise hidroliz reaksiyonu 63 dakikada tamamlanmıştır.



Şekil 4.34. *A. tabescens* destekli katalizörün H₂ hacminin farklı NaBH₄ konsantrasyonlarıyla değişimi

Armillaria tabescens destekli katalizörler için H₂ üretim hızının farklı NaBH₄ konsantrasyonlarına bağlı değişimi Şekil 4.35'te verilmiştir. Şekil 4.35'te görüleceği gibi 7333 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile en düşük H₂ üretim hızı %7,5 NaBH₄ konsantrasyonunda gerçekleşti. NaBH₄ başlangıç konsantrasyonunun değiştirilmesi ile birlikte hidrojen üretim hızı en yüksek değeri olan 12000 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile %2,5 NaBH₄ konsantrasyonunda ulaşılmıştır.

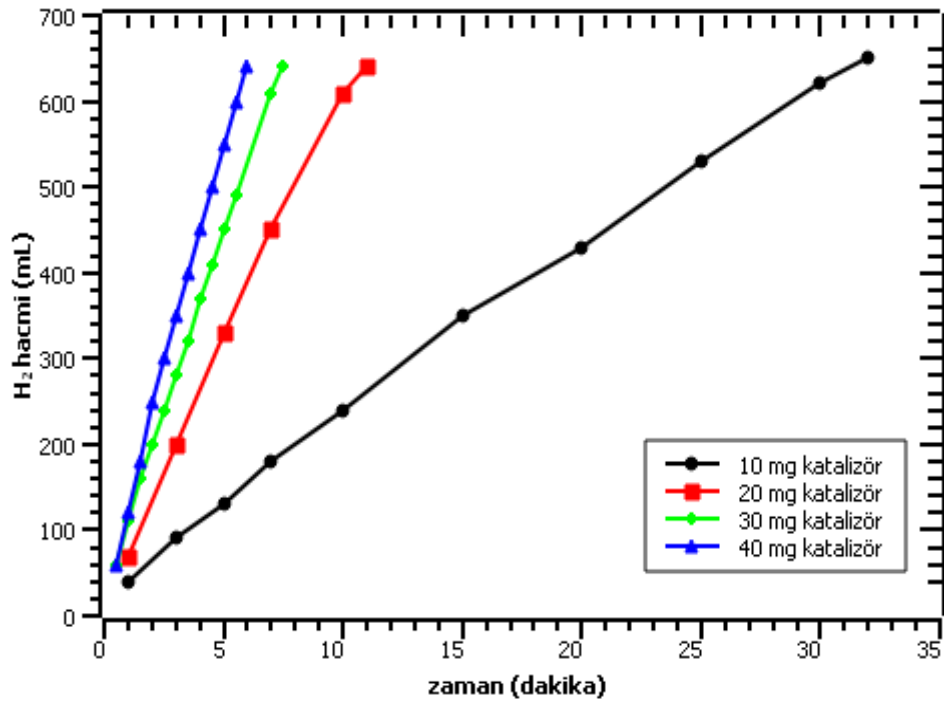
Şekil 4.35'de gösterildiği gibi artan NaBH₄ konsantrasyonu ile birlikte reaksiyon hızındaki azalmanın muhtemel nedeni; sabit katalizör miktarına karşılık artan NaBH₄ konsantrasyonu ile birlikte çözelti viskozitesi de artar. Böyle ortamlarda moleküllerin hareketliliği azalırken çarpışma hızları da yavaşlar. Dolayısıyla NaBH₄'ün katalizör yüzeyine adsorpsiyonu zorlaşır ve hidroliz reaksiyon hızı, düşük konsantrasyonlara göre daha yavaş olur. Bu davranış ise reaksiyon hızının düşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak sentezlenen katalizör için optimum NaBH₄ oranının %2,5 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.35. *A. tabescens* destekli katalizörün H₂ üretim hızının farklı NaBH₄ derişimleriyle değişimi

4.3.3.3. *Armillaria tabescens* destekli katalizörün optimum katalizör miktarının belirlenmesi

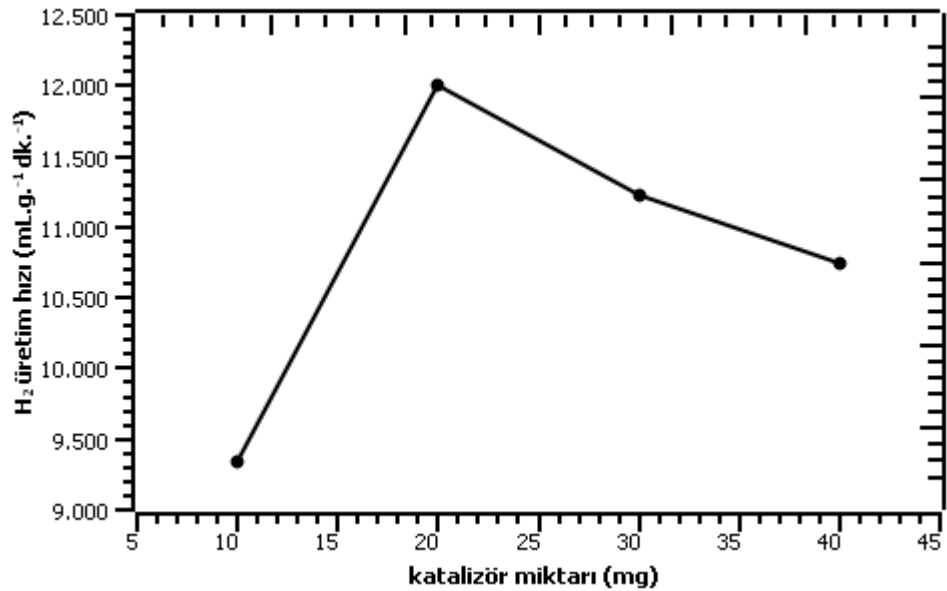
Armillaria tabescens destekli katalizörün optimum katalizör miktarının belirlenmesi amacıyla 10 mL %5 NaOH ve %2,5 NaBH₄ içeren 4 adet çözelti içerisine sırayla; 10 mg, 20 mg, 30 mg, ve 40 mg katalizör eklenerek, 30 °C' de sabit sıcaklık altında hidroliz deneyleri gerçekleştirildi.



Şekil 4.36. *A. tabescens* destekli katalizörün H₂ hacminin farklı katalizör miktarlarındaki değişimi

Armillaria tabescens destekli katalizörler için farklı katalizör miktarlarında H_2 hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.36'da görüldüğü gibi 10 mg katalizör içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 32 dakikada, 20 mg katalizör içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 11 dakikada, 30 mg katalizör içeren ortamda hidroliz reaksiyonu 7,5 dakikada ve 40 mg katalizör içeren ortamda ise hidroliz reaksiyonu 6 dakikada tamamlanmıştır. Şekil 4.36'a görüldüğü gibi farklı katalizör miktarları ile yapılan deneysel çalışmalarda hidroliz mekanizmasının grafiksel davranışı aynıdır.

Şekil 4.36'da verilen değerler kullanılarak, *Armillaria tabescens* destekli katalizörler için H_2 üretim ilk hızlarının farklı katalizör miktarlarına bağlı değişimi Şekil 4.37'de verilmiştir. Şekil 4.37'de görüldüğü gibi $9333 \text{ mL.g}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ile en düşük H_2 üretim hızı 10 mg katalizör içeren ortamda gerçekleşirken en yüksek değeri olan $12000 \text{ mL.g}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ile 20 mg katalizör içeren ortamda ulaşılmıştır.



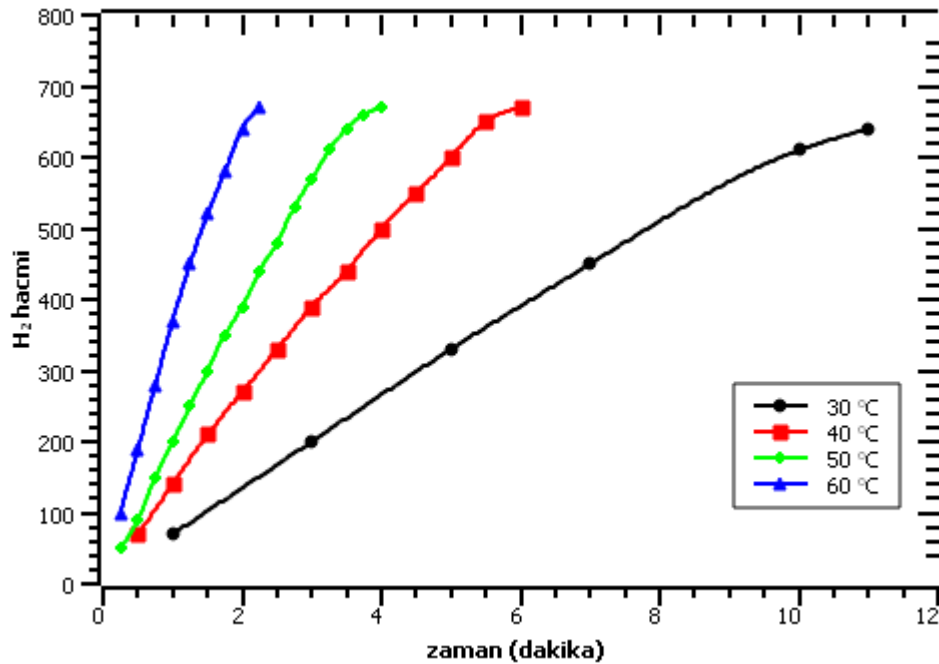
Şekil 4.37. *A. tabescens* destekli katalizörün H_2 üretim hızının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi

Artan katalizör miktarına rağmen reaksiyon hızında meydana gelen düşmenin muhtemel nedeni sabit NaBH_4 derişimi ve katalizör yüzeyinde bulunan aktif bölgelerle ilgilidir. Artan katalizör miktarı ile birlikte katalitik açıdan aktif bölgelerin alanı da artmaktadır. Ancak NaBH_4 konsantrasyonu sabit olduğundan, hidrolizi kontrol eden reaksiyon adımından çok kütle transferi ve adsorpsiyon adımları etkin hale gelmektedir. Sonuç olarak sabit NaBH_4 konsantrasyonunda, katalizör miktarının artması birim kütleye düşen reaksiyon hızını düşürmektedir. Yapılan deney sonuçlarına göre 20 mg katalizör miktarının sabit NaBH_4 konsantrasyonunda sentezlenen katalizör için optimum katalizör miktarı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4.3.3.4. *Armillaria tabescens* destekli katalizörün optimum sıcaklık değerinin belirlenmesi

Sentezlenen *Armillaria tabescens* destekli katalizörlerin aktivitelerinin sıcaklığa bağlı değişimi; 30 °C -60 °C aralığında incelenmiştir. Bu amaçla 10mL %5 NaOH, %2,5 NaBH₄ ve 20 mg katalizör varlığında 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C sıcaklıklarda hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. *Armillaria tabescens* destekli katalizörler için farklı sıcaklıklardaki H₂ hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.38’de verilmiş olup aynı şekilde görüldüğü gibi 30 °C sıcaklıkta hidroliz reaksiyonu 11 dakikada, 40 °C sıcaklıkta hidroliz reaksiyonu 5,5 dakikada, 50 °C sıcaklıkta hidroliz reaksiyonu 4 dakikada ve 60 °C sıcaklıkta ise hidroliz reaksiyonu 2,25 dakikada tamamlanmıştır.

Sıcaklığın artmasıyla hidroliz reaksiyonları daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Bunun muhtemel nedeni artan sıcaklıkla beraber çözelti içerisinde taneciklerin kinetik enerjinin artışıdır. Kinetik enerjinin artışı ile birlikte taneciklerin daha yoğun ve etkin çarpışmalar yapmaları; katalizör ve NaBH₄ arasındaki etkileşimi artırmaktadır. Bu durum sıcaklık artışının tepkime hızını artırmasıyla sonuçlanmaktadır (Anonim, 2011).

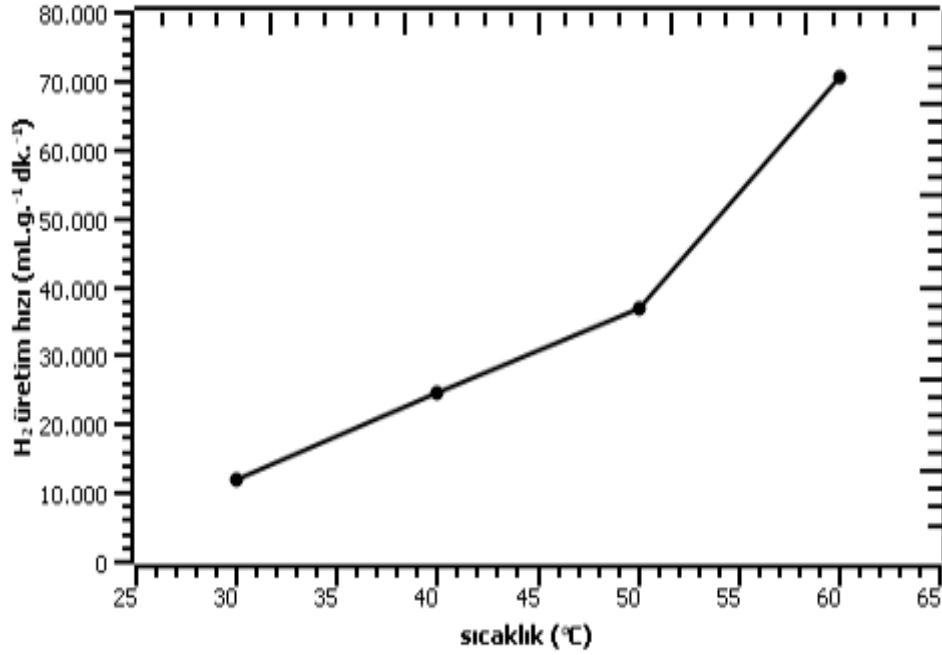


Şekil 4.38. A. tabescens destekli katalizörün H₂ hacminin farklı sıcaklıklarla değişimi

Şekil 4.38’de verilen değerler kullanılarak *Armillaria tabescens* destekli katalizörler için H₂ üretim ilk hızlarının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.39’da verilmiş olup aynı şekilde görüleceği gibi 12000 mL.g.⁻¹dk.⁻¹ ile en düşük hidrojen üretim hızı 30 °C sıcaklıkta gerçekleşti. Sıcaklığın artırılması ile birlikte hidrojen üretim hızı en

yüksek değerine 70666 mL.g.⁻¹dk.⁻¹. ile 60 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Aynı şekilde görüleceği gibi artan sıcaklıkla birlikte H₂ üretim hızı 50 C'ye kadar lineer artarken daha yüksek sıcaklıklarda ise H₂ üretim hızı lineerlikten saparak davranış üstel olarak artmaktadır. Bunun muhtemel nedeni 50 °C den daha yüksek sıcaklıklarda çözeltide bulunan ve stabiliteyi sağlayan NaOH konsantrasyon derişiminin bunu sağlamaya yetmediği ve katalitik bozunma ile birlikte termal bozunmanın da gerçekleşmesinden de kaynaklanmaktadır.

Kimyasal hidrürlerden hidroliz yoluyla kontrollü H₂ üretimi yapabilmek için bu kimyasal hidrürlerin hidroliz tepkime ısılarını da dikkate almak gerekir. Hidroliz reaksiyonu sırasında yüksek yüksek değerlerde ısı açığa çıkaran kimyasal hidrürlerin kullanılması sistemin kontrol edilebilirliğini zorlaştıran başlıca etkindir. Bu nedenle bu tarz hidrürlerin hidroliz tepkimelerinde ortam sıcaklığı sabitleştirilmelidir. Bununla beraber reaksiyon ortam sıcaklığının yükselmesi kimyasal hidrürde yapısal bozulmalara neden olabileceği gibi kimyasal hidrürlerde faz değişikliğine de yol açabilmektedir. (Baydaroğlu, 2013).



Şekil 4.39. *A. tabescens* destekli katalizörün H₂ üretim hızının farklı sıcaklıklarla değişimi

Artan sıcaklıkla beraber NaBH₄ yapısında meydana gelebilecek olumsuzların önüne geçilmesi amacıyla çalışmalar 30 °C sabit sıcaklık ortamında devam ettirilmiştir. Ayrıca bir katalizörün belirli bir kritik sıcaklığın üzerindeki ortamlarda, aktivitesini genellikle kalıcı olarak kaybetmesi olasıdır (Levenspiel, 1999).

4.3.4. MBK-Co-Mo-B katalizörlerinin diğer katalizörlerle karşılaştırılması

Çalışma kapsamında sentezlenen MBK destekli katalizörler ile Co-B ve Co-Mo-B katalizörlerine ait reaksiyon koşulları ve H₂ üretim hızları Tablo 4.1’ de gösterilmiştir. Sadece kobalt kullanılarak sentezlenen Co-B katalizörünün en düşük H₂ üretim hızına sahip olduğu Tablo 4.1’de görülmektedir. Bunun yanında molibden yüklenerek sentezlenen Co-Mo-B katalizöründe ise H₂ üretiminin Co-B katalizöründen yaklaşık olarak 1,8 kat daha hızlı olduğu görülmektedir. Bunun muhtemel nedeni Mo gibi geçiş metalleri ile sentezlenen Co-B katalizörlerinde topaklaşmanın önlenmesidir (Hoşgün, 2018).

Tablo 4.2. MBK destekli katalizörler ile Co-B ve Co-Mo-B katalizörlerine ait reaksiyon koşulları ve H₂ üretim hızları

Katalizörler	NaOH (%)	NaBH ₄ (%)	Kat. Mik (mg)	Sıcaklık (°C)	H ₂ üretim hızı (mL/g.dk.)
Co-B	5	2,5	20	30	4218
Co-Mo-B	5	2,5	20	30	7437
<i>Armillaria mellea</i>	5	2,5	20	30	11666
<i>Agaricus arvensis</i>	5	2,5	20	30	11666
<i>Armillaria tabescens</i>	5	2,5	20	30	12000

MBK ile desteklenerek sentezlenen Co-Mo-B katalizörlerde ise tablo 4.2’de görüldüğü gibi H₂ üretim hızı Co-B katalizöründen yaklaşık 2,8 kat daha hızlı iken, Co-Mo-B katalizöründen ise yaklaşık olarak 1,6 kat daha hızlıdır. Bu durum MBK ile desteklenen katalizörlerin aktivitelerinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

MBK destekli katalizörler farklı destek malzemeleri kullanılarak sentezlenen çeşitli katalizörlerle karşılaştırıldıklarında; alüminyum fosfat ile desteklenerek sentezlenen Co-B katalizörün hidrojen üretim hızı 6500 ml.g.⁻¹dak.⁻¹ iken bentonit destekli Co-B katalizöründe ise 3910 ml.g.⁻¹dak.⁻¹ olarak bulunmuştur (Manna ve ark., 2017). ZnCl₂ ile muamele edilerek hazırlanmış olan *Spirulina mikroalgal suşu* ile desteklenerek hazırlanmış katalizörde maksimum hidrojen üretim hızının 9266 ml.g.⁻¹dak.⁻¹ olarak bulunmuştur (Kaya ve ark., 2019). Silisyum oksit ile desteklenerek hazırlanan Co-B katalizörün 25 °C H₂ üretim hızı 10586 ml.g.⁻¹dak.⁻¹ olarak bulunmuştur (Yang ve ark., 2011). Karbon nanatüp ile desteklenerek hazırlanmış katalizörün H₂ üretim hızı 5100 ml.g.⁻¹dak.⁻¹ bulunmuştur (Huang ve ark., 2008).

MBK destekli katalizörlerin pek çok destek malzemesine göre katalizör aktivitesini daha çok arttırdıkları yukarıda verilen çalışmalarla karşılaştırıldıklarında açıkça görülmektedir. Bunun yanında nikel köpük destekli Co–W–B katalizörünün maximum hidrojen üretim hızı 15000 ml.g.⁻¹dak.⁻¹ (Dai ve ark., 2008) ve grafen oksit destekli Co-B katalizöründe ise 18960 ml.g.⁻¹dak.⁻¹ (Bozkurt, 2020) hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Bu çalışmalarda; nikel köpük destekli ve grafen oksit destekli katalizörlerin MBK destekli Co-Mo-B katalizörlerinden daha yüksek bir katalitik aktiviteye sahip olduklarını göstermektedir.

4.4. Kinetiksel Çalışmalar

Bu çalışma kapsamında sodyum borhidrür hidrolizine ait kinetik model olarak n. dereceden kinetik model kullanıldı. n. derecede kinetik modeli; kinetiğe ait monomoleküler reaksiyonlar için ve alt basamaklar altında yürüyen reaksiyonlar için geniş kullanıma sahip bir modeldir. Her ne kadar birinci derece reaksiyonlar için (n=1) uygun bir model olmasa da, bu sorun reaksiyon hız derecesi n=0.99 veya n=1.1 seçilerek aşılabilmektedir.

4.4.1. n. dereceden kinetik

n.dereceden kinetiğe dayalı konsantrasyona bağlı reaksiyon hız eşitliği aşağıda verilen denklemle ile ifade edilebilir;

$$r_{NaBH_4} = -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = kC_{NaBH_4}^n \quad (1)$$

Eşitlik 1 reaksiyon sınır şartları baz alınarak integrasyon eşitliği şeklinde yazılımı Eşitlik 2'de verilmiştir.

$$\int_{C_{NaBH_4 0}}^{C_{NaBH_4}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}^n} = -k \int_0^t dt \quad (2)$$

Eşitli 2'de verilen denklem sınır şartları dahilinde integre edilirse eşitlik 3 elde edilir.

$$\frac{1}{(1-n)} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{Ao}^{n-1}} \right) = kt \quad (n \neq 1) \quad (3)$$

Eşitlik 3'ün çözümü için aşağıdaki forma dönüştürülürse,

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} = (1-n)kt + \frac{1}{C_{Ao}^{n-1}} \quad (n \neq 1) \quad (4)$$

Eşitlik 4'ten geçen reaksiyon hız derecesi, n ve reaksiyon hız sabitleri, k'yı bulmak için aşağıdaki gibi bir yol takip etmek gerekiyor;

* Eşitlik 4'e göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'ya karşın çizilen zaman grafiğinde elde edilen doğru denkleminin eğiminde reaksiyon hız sabiti, k bulunabilir. Fakat $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'denkleminde reaksiyon hız sabiti, n bilinmediğinde excelde tahmin etme ve yaklaştırma yöntemini kullanmalıyız

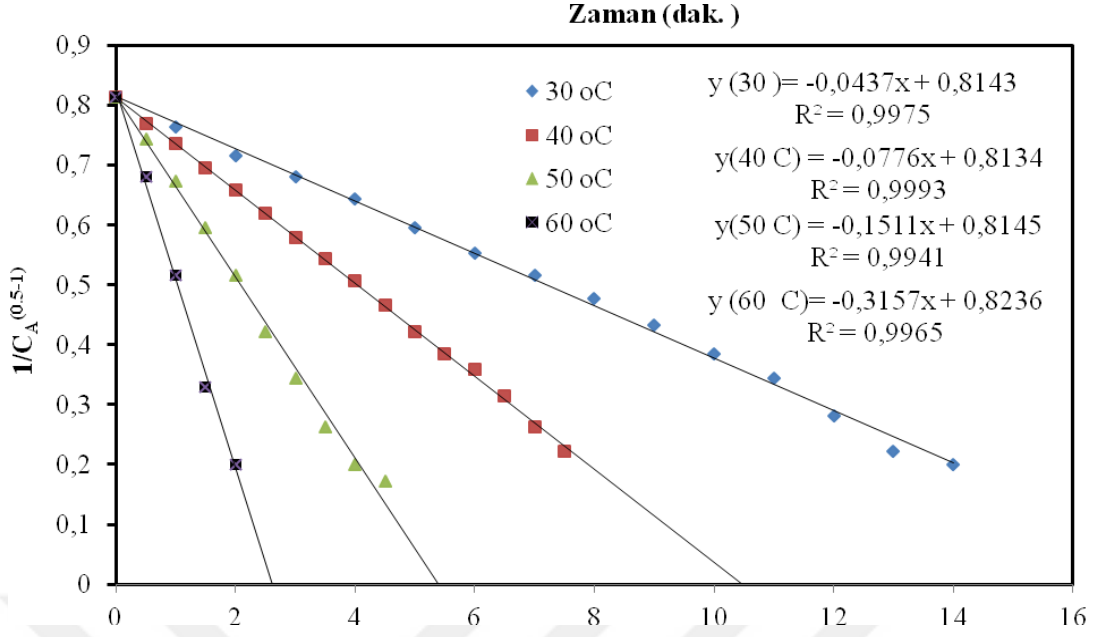
* Bunun için önce tahmini bir reaksiyon hız sabiti, n değeri belirlenir daha sonra $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'ya karşın zaman grafiği çizilir. Elde edilen grafiğe uygun doğru denklemi ve o denkleme ait regrasyon katsayısı belirlenir.

* Bir sonraki adımda n değeri artırılır ve tekrar doğru denklemi ve ona ait regrasyon katsayısı belirlenir eğer regrasyon katsayısı artıyorsa bir sonraki tahminde tekrar "n" değerinde artım yapmalıyız eğer artmıyorsa " n " değerini düşürmeliyiz. Yukarıda verilen yaklaşımla uygun reaksiyon hız derecesine ait değerler bir aralığa sıkıştırmalıyız.

* Bir sonraki adımda "n " değerlerini artım ve azaltmaları daha küçük değerlere düşürerek regrasyon katsayısı bire yakın olan reaksiyon hız derecesini belirlemeliyiz. Elde edilen doğru denklemin eğiminde ise reaksiyon hız sabiti, k belirlenir.

4.4.1.1. *Armillaria mellea* destekli Co-Mo-B katalizörünün kinetiği

Armillaria mellea destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarda elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişim değerlerinden yararlanılarak sodyum borhidür konsatrasyonunun zamanla değişimine geçilmiştir. Sodyum borhidür konsatrasyonunun zamanla değişimi Eşitlik 4'e göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'ya karşın zaman grafiği en uygun reaksiyon derecesi için çizilirse elde edilen davranış Şekil 4.40'ta verilmiştir.



Şekil 4.40. *A. mellea* destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarla NaBH_4 'ün hidrolizi sonucu $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'ya karşı zaman grafiği.

Şekil 4.40'a göre en uygun reaksiyon hız derecesi, $n = 0.5$ olarak belirlenmiştir. Her bir sıcaklıkta elde edilen doğru denklemleri Şekil 4.40'ta grafik üzerinde verilmiştir. Grafik üzerinde verilen doğru denklemlerinin regrasyon katsayılarının, R^2 değerlerinin 0.99'dan daha büyük olması, tahmini yapılan reaksiyon hız derecelerinin ne kadar doğru olduğunu göstermesi bakımından önemlidir. Elde edilen doğru denklemlerin eğimi $=(1-n).k$ ya eşit olduğu için burada reaksiyon hız sabiti, k her bir sıcaklık için ayrı ayrı belirlenir. Farklı sıcaklıklar için bulunan reaksiyon hız sabiti değerlerinin sıcaklıkla değişimi kullanılarak Arrhenius eşitliğinde *Armillaria mellea* destekli Co-Mo-B katalizörünün sodyum borhidrüre ait Aktivasyon enerjisi aşağıda verilen eşitlikle bulunur.

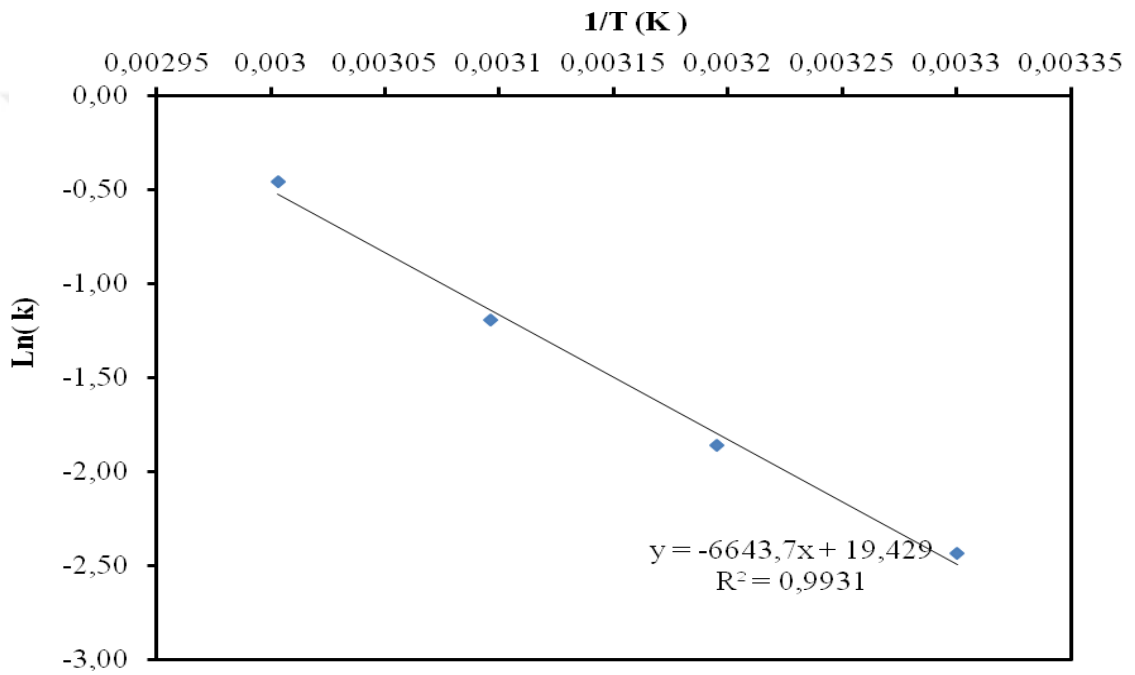
$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

5'nolu Arrhenius eşitliğinde verilen aktivasyon enerjisini belirlemek amacıyla bu eşitliğin lineerleştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla 5 nolu eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınırsa ;

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

Eşitlik 6 elde edilir. Bu eşitliğe göre $\ln(k)$ 'ya karşın $1/T$ grafiğinde elde edilen doğru denklemin eğiminde aktivasyon enerji değeri, E hesaplanır.

Armillaria mellea destekli Co-Mo-B katalizörünün sodyum borhidrür hidrolizinde farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Eşitlik 6'ya göre $\ln(k)$ 'ya karşın $1/T$ grafiğinde elde edilen doğru denklemini Şekil 4.41'de verilmiştir. Şekil 4.41'de görüleceği gibi elde edilen doğrunun regresyon katsayısı 0.99 üstünde olup elde edilen doğrunun eğiminde *Armillaria mellea* destekli Co-Mo-B katalizörünün sodyum borhidrür hidrolizine ait aktivasyon enerji değeri 55.24 kJ/mol olarak hesaplandı.

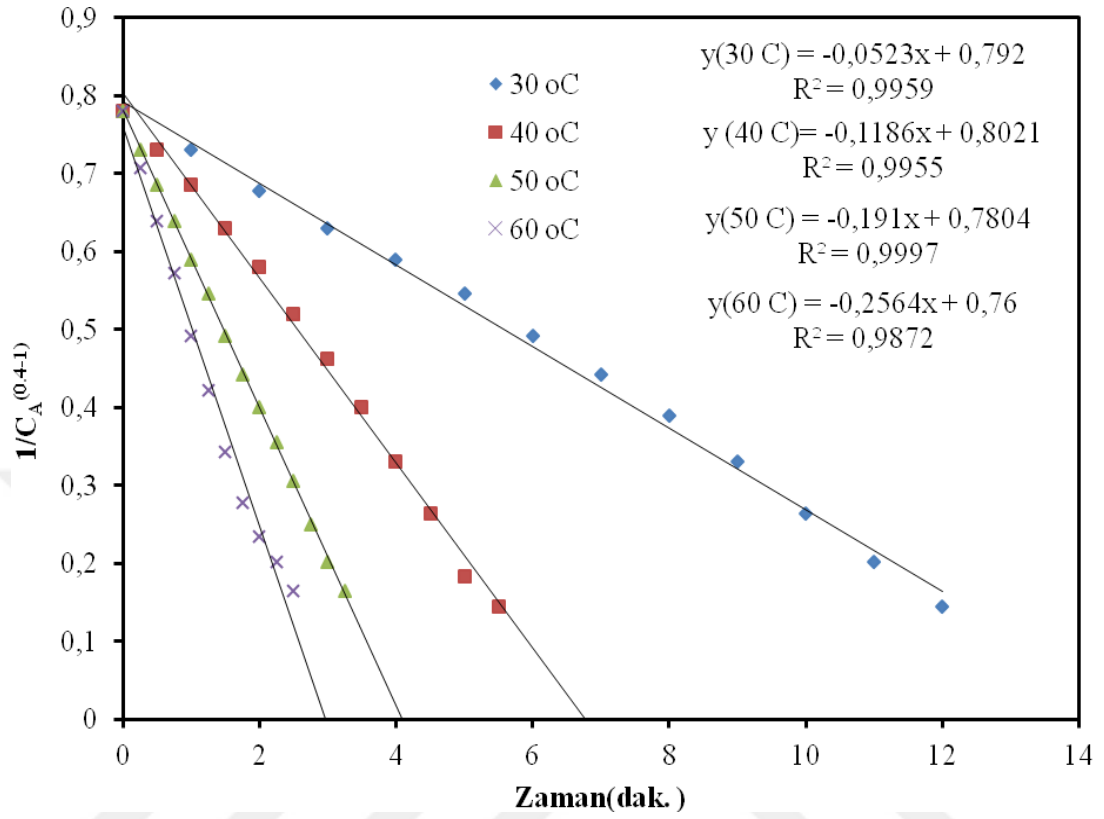


Şekil 4.41. *Armillaria mellea* destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarda NaBH_4 hidrolizine ait hız sabit değerlerinin Arrhenius eşitliğine uygulanması ile $\ln(k)$ ve $1/T$ davranışı.

4.4.1.2. *Agaricus arvensis* destekli Co-Mo-B katalizörünün kinetiği

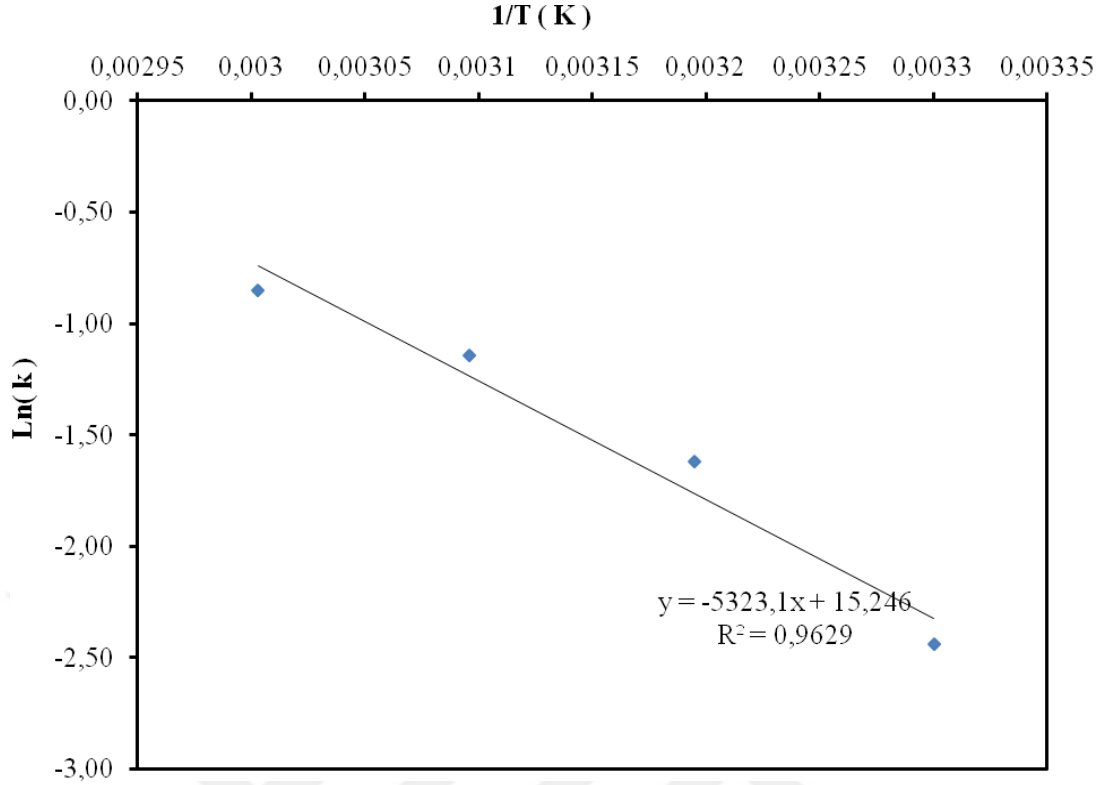
Agaricus arvensis destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrür konsatrasyonunun zamanla değişimi Eşitlik 4'e göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'ya karşın zaman grafiği çizildiğinde elde edilen davranış Şekil 4.42'de verilmiştir. Şekil 4.42'de görüleceği gibi en uygun reaksiyon hız derecesi, $n= 0.4$ olarak bulundu. Her bir sıcaklık için elde edilen doğru denklemleri aynı şekil üzerinde verilmiştir. Doğru denklemlerine ait regresyon katsayıları 0.995 üzerinde olması seçilen reaksiyon hız değerlerinin ne kadar uygun olduğunu göstermesi bakımından önemlidir. Ayrıca aynı şekilde verilen

doğru denklemlerinde görüleceği gibi sıcaklık arttıkça doğru denklemlerin eğiminin artmış olması reaksiyon hız sabitlerinin de arttığını göstermektedir.



Şekil 4.42. Agaricus arvensis destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarla NaBH₄'ün hidrolizi sonucu $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'ya karşın zaman grafiği.

Şekil 4.42'de verilen doğru denklemlerinin eğiminde her bir sıcaklığa ait Agaricus arvensis destekli Co-Mo-B katalizörünün sodyum borhidrür hidrolizine ait reaksiyon hız sabitleri hesaplandı. Elde edilen reaksiyon hız sabitleri kullanılarak aktivasyon enerji, E değeri bulmak amacıyla ln(k)'ya karşın 1/T grafiğinin çizilmesi ile elde edilen doğru denklemi Şekil 4.43'de verilmiştir.

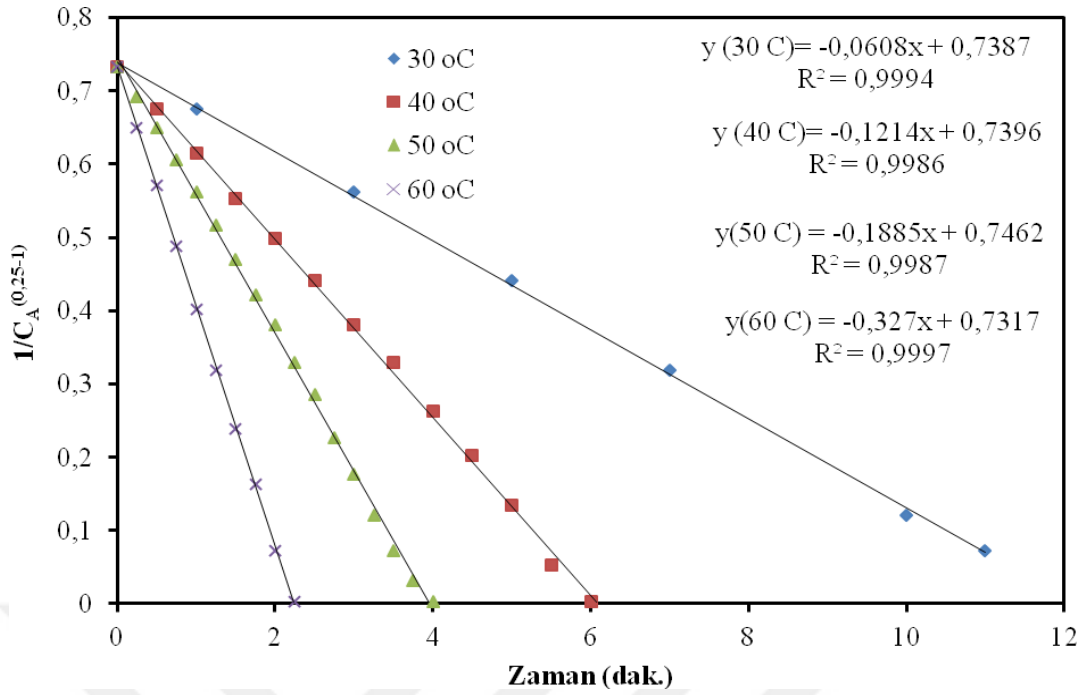


Şekil 4.43. *Agaricus arvensis* destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarda NaBH₄ hidrolizine ait hız sabit değerlerinin Arrhenius eşitliğine uygulanması ile ln(k) ve 1/T davranışı.

Şekil 4.43'te elde edilen doğrunun eğiminde *Agaricus arvensis* destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrür hidrolizine ait aktivasyon enerji değeri 44.256 kJ/mol olarak belirlendi.

4.4.1.3. *Armillaria tabescens* destekli Co-Mo-B katalizörünün kinetiği

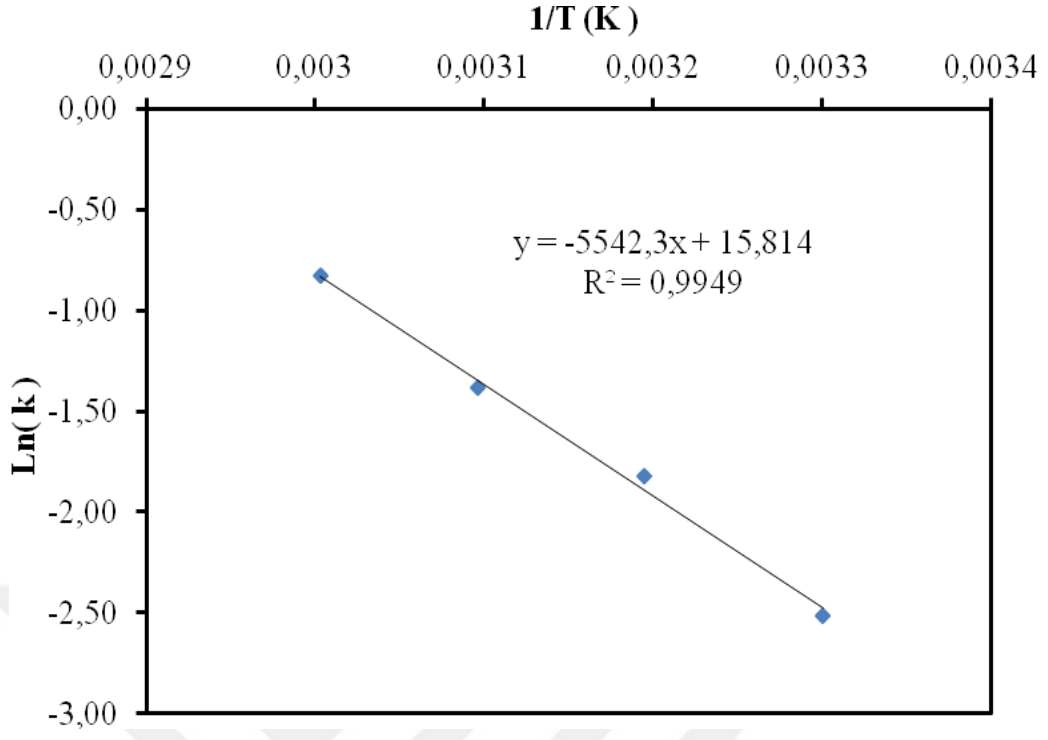
Armillaria tabescens destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrür konsatrasyonunun zamanla değişimi, Eşitlik 4'e göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'ya karşın zaman grafiği çizildiğinde elde edilen davranış Şekil 4.44'de verilmiştir. Şekil 4.44'de görüleceği gibi en uygun reaksiyon hız derecesi değeri, $n = 0.25$ olarak bulundu. Her bir sıcaklık için elde edilen doğru denklemleri aynı şekil üzerinde verilmiştir. Doğru denklemlerine ait regrasyon katsayıları 0.999 üzerinde olması seçilen reaksiyon hız derecesinin ne kadar uygun olduğunu göstermesi bakımından önemlidir.



Şekil 4.44. *Armillaria tabescens* destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarla NaBH₄'ün hidrolizi sonucu $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'ya karşın zaman grafiği

Şekil 4.44'de verilen doğru denklemlerinin eğiminde her bir sıcaklığa ait *Armillaria tabescens* destekli Co-Mo-B katalizörünün sodyum borhidrür hidrolizine ait reaksiyon hız sabitleri hesaplandı. Elde edilen reaksiyon hız sabitleri kullanılarak aktivasyon enerji, E değeri bulmak amacıyla $\ln(k)$ 'ya karşın $1/T$ grafiğinin çizilmesi ile elde edilen doğru denklemini Şekil 4.45'de verilmiştir

Şekil 4.45'te elde edilen doğrunun eğiminde *Armillaria tabescens* destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrürü hidrolizine ait aktivasyon enerji değeri 46.08 kJ/mol olarak belirlendi.



Şekil 4.45. *Armillaria tabescens* destekli Co-Mo-B katalizörün farklı sıcaklıklarda NaBH_4 hidrolizine ait hız sabit değerlerinin Arhenius eşitliğine uygulanması ile $\text{Ln}(k)$ ve $1/T$ davranışı.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, sodyum bor hidrürün hidrolizi yoluyla hidrojen üretiminde mantar biokütle destekli Co-Mo-B katalizörler sentezlenerek aktiveleri incelenmiştir. Deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

1. Çalışmanın ilk aşamasında katalizörün aktif yapısını oluşturan kobalt iyonunun her bir destek malzemesi için optimum konsantrasyonu belirlenmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan üç farklı mantar (*Armillaria mellea*, *Armillaria tabescens* ve *Agaricus arvensis*) türü içinde optimum Co konsantrasyonunun tablo 5.1’de görüldüğü gibi en yüksek H₂ üretim hızıyla %30 Co konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.1. Farklı Co oranlarına bağlı olarak gerçekleşen H₂ üretim hızı

Katalizör destek malzemeleri	Farklı Co oranlarında H ₂ üretim hızı (mL.g. ⁻¹ dk. ⁻¹)				
	%20	%30	%40	%50	%60
<i>Armillaria mellea</i>	6750	11666	9750	8300	8000
<i>Agaricus arvensis</i>	10250	11666	9750	8900	8750
<i>Armillaria tabescens</i>	7750	12000	11500	10700	9500

2. Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen katalizörlerin aktivitesi üzerinde önemli etkisi olan NaOH için optimum konsantrasyonlar belirlenmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan üç farklı mantar (*Armillaria mellea*, *Armillaria tabescens* ve *Agaricus arvensis*) türü içinde optimum NaOH konsantrasyonunun tablo 5.2’de görüldüğü gibi en yüksek H₂ üretim hızıyla %5 NaOH konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.2. Farklı NaOH oranlarına bağlı olarak gerçekleşen H₂ üretim hızı

Katalizör destek malzemeleri	Farklı NaOH oranlarında H ₂ üretim hızı (mL.g. ⁻¹ dk. ⁻¹)			
	%1	%2	%5	%7
<i>Armillaria mellea</i>	8333	9666	11666	8833
<i>Agaricus arvensis</i>	9833	10500	11666	11000
<i>Armillaria tabescens</i>	10666	11666	12000	11833

3. Çalışmanın üçüncü aşamasında sentezlenen katalizörlerin aktivitesi üzerinde önemli etkisi olan NaBH₄ için optimum konsantrasyonlar belirlenmiştir. Yapılan

deneylerde kullanılan üç farklı mantar (*Armillaria mellea*, *Armillaria tabescens* ve *Agaricus arvensis*) türü içinde optimum NaBH_4 konsantrasyonunun tablo 5.3'te görüldüğü gibi en yüksek H_2 üretim hızıyla %2,5 NaBH_4 konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.3. Farklı NaBH_4 oranlarına bağlı olarak gerçekleşen H_2 üretim hızı

Katalizör destek malzemeleri	Farklı NaBH_4 oranlarında H_2 üretim hızı ($\text{mL.g}^{-1}\text{dk}^{-1}$)			
	%1	%2,5	%5	%7,5
<i>Armillaria mellea</i>	11166	11666	8833	8000
<i>Agaricus arvensis</i>	9000	11666	9166	7500
<i>Armillaria tabescens</i>	10333	12000	11000	7333

4. Çalışmanın dördüncü aşamasında sentezlenen katalizörlerin aktivitesi üzerinde önemli etkisi olan katalizör miktarı için optimum değerler belirlenmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan üç farklı mantar (*Armillaria mellea*, *Armillaria tabescens* ve *Agaricus arvensis*) türü içinde optimum katalizör miktarının tablo 5.4'de görüldüğü gibi en yüksek H_2 üretim hızıyla 20 mg katalizör miktarının optimum değer olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.4. Farklı katalizör miktarlarına bağlı olarak gerçekleşen H_2 üretim hızı

Katalizör destek malzemeleri	Farklı katalizör miktarlarında H_2 üretim hızı ($\text{mL.g}^{-1}\text{dk}^{-1}$)			
	10 mg	20 mg	30 mg	40 mg
<i>Armillaria mellea</i>	11000	11666	11555	11000
<i>Agaricus arvensis</i>	10000	11666	11111	9333
<i>Armillaria tabescens</i>	9333	12000	11222	10750

5. Çalışmanın beşinci aşamasında sentezlenen katalizörlerin aktivitesi üzerinde önemli etkisi olan sıcaklık parametresi incelenmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan üç farklı mantar (*Armillaria mellea*, *Armillaria tabescens* ve *Agaricus arvensis*) türü içinde tablo 5.5'te görüldüğü gibi sıcaklığın artırılması ile beraber H_2 üretim hızı artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla hidroliz reaksiyonları daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Bunun muhtemel nedeni sıcaklık artışı ile birlikte çözelti içerisinde bulunan taneciklerin sahip oldukları kinetik enerjinin artışıdır. Kinetik enerjinin artışı ile birlikte taneciklerin daha yoğun ve etkin çarpışmalar yapmaları; katalizör ve NaBH_4 arasındaki etkileşimi artırmaktadır Bu durum sıcaklık artışının tepkime hızını artırmasıyla sonuçlanmıştır (Anonim, 2011).

Tablo 5.5. Farklı sıcaklık değerlerine bağı olarak gerçekleşen H₂ üretim hızı

Katalizör destek malzemeleri	Farklı sıcaklıklarda H ₂ üretim hızı (mL.g. ⁻¹ dk. ⁻¹)			
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
<i>Armillaria mellea</i>	11666	21166	41500	61166
<i>Agaricus arvensis</i>	11666	24000	44833	65166
<i>Armillaria tabescens</i>	12000	24500	36833	70666

6. Deneysel çalışmaların son aşamasında kinetiksel çalışmalar yapıldı. Sonuç olarak *Armillaria mellea* biokütle destekli katalizörün aktivasyon enerji değeri 55.24 kJ/mol olarak bulundu. *Agaricus arvensis* biokütle desteli katalizörün aktivasyon enerji değeri 44,256 kJ/mol olarak bulundu. *Armillaria tabescens* biokütle destekli katalizörün aktivasyon enerji değeri 46,08 kJ/mol olarak bulundu.

5.2. Öneriler

Sentezlenen MBK-Co-Mo-B katalizörleri hem Co-B hem de Co-Mo-B katalizörlerinden daha yüksek aktivite göstermişlerdir. Ancak MBK destekli katalizörlerin aktivitelerinin daha artırılabilceğı değerlendirilmektedir. Bu amaçla:

1. Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen NaBH₄ katalizörlerinin daha yüksek aktivite gösterdikleri rapor edilmiştir. Örneğin; metanol (İzgi ve ark., 2017), etilen glikol (Zhang ve ark., 2013). Bu nedenle MBK destekli katalizörlerin farklı çözücü ortamlarında sentezlenerek katalitik aktiviteleri incelenebilir.
2. Farklı modifiye yöntemleri denenerek NaBH₄ katalizörlerinin daha yüksek aktivite gösterdikleri rapor edilmiştir. Örneğin; mikrodalga ile modifiye (Şahin ve ark. 2015), soğuk plazma ile modifiye (İzgi ve ark. 2017). MBK destekli katalizörlerin farklı yöntemlerle modifiye edilerek katalitik aktiviteleri incelenebilir.
3. Farklı metallerin (Jeong ve ark.,2005; Liu ve ark., 2006; Walter ve ark., 2008) MBK ile desteklenerek katalitik aktiviteleri incelenmelidir.
4. Sentezlenen katalizörlerin yakıt pillerini çalıştırabilecek hidrojen üretim verimlilikleri incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Acar, C., Dincer, I., 2018. 3.1 Hydrogen Production. *Comprehensive Energy Systems*, 1–40
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., 2000. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *Journal of Power Sources*, 85 (2), 186-189
- Anonim, 2011. Kimyasal tepkimelerde hız ve denge, *Megeb*, Ankara, 18
- Alemdaroğlu, N., 2007. Enerji Sektörünün Geleceği Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye'nin Önündeki Fırsatlar, *İstanbul Ticaret Odası*, 29
- Ausubel J.H., 2003. Decarbonization: The Next 100 Year, <https://phe.rockefeller.edu/talks/2003/04/25/decarbonization-the-next-100-years/> (Erişim tarihi: 16.07.2021)
- Balat, M., 2008. Possible methods for hydrogen production, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 31, 39–50
- Baydaroğlu, F.O., 2013. Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen eldesi için etkin katalizörlerin geliştirilmesi, Yüksek lisans tezi, *Gebze yüksek teknoloji enstitüsü mühendislik ve fen bilimleri enstitüsü*, Gebze, 22-23
- Bozkurt, A., 2020. Grafen oksit destekli co-b ve co-cu-b katalizörleri kullanılarak sodyum borhidrürden hidrojen üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Siirt üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Siirt, 58
- Brown, H.C., Brown, C.A., 1962. New, Highly Active Metal Catalysts for the Hydrolysis of Borohydride, *Journal of the American Chemical Society*, 84, 1493
- Chichilnisky, G., 1997. What is sustainable development?, *Land Economics*, 73, 467-491.
- Dai, H., Liang, Y., Wang, P., Yao, X., Rufford, T., Lu, M., Cheng, H. (2008). High-performance cobalt–tungsten–boron catalyst supported on Ni foam for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (16), 4405–4412.
- Dinçer, İ., 2020. Covid-19 coronavirus: Closing carbon age, but opening hydrogen age, *International Journal of Energy Research*, 44 (8), 6093-6097
- Dincer, İ., 2002. Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (3), 265-285
- Dinçer, İ., Eroğlu, İ., Öztürk, M., 2021. Türkiye için hidrojen teknolojileri yol haritası, *Hidrojen Teknolojileri Derneği*, 1, 5-6
- Erdik, E., Sarıkaya, Y., 2011. Temel üniversite kimyası, 20. Baskı, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 439-441

- Gupta, R.B., 2009. Hydrogen Fuel Production, Transport, and Storage, *CRC Press*, 4
- Graetz, J., 2009. New approaches to hydrogen storage, *Chem. Soc. Rev.*, 38(1), 73–82
- Hagen, J., 2006. Industrial Catalysis, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, Germany, 4
- Hoşgün, S., 2018. Kobalt ve Nikel İçerikli Destekli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum Borhidrürden Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Üretiminde Kullanılması, Doktora tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 40
- Huang, Y., Wang, Y., Zhao, R., Shen, P.K., Wei, Z., 2008, ,Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co–B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7110-7115
- Ikhsan, M.T., Viswanathan, K., Wu, W., Nagy, Z.K., 2021. Production of renewable fuels and chemicals from fats, oils, and grease (FOG) using homogeneous and heterogeneous catalysts: Design, validation, and optimization, *Chemical Engineering Journal*, 424, 15
- Indovina, V., 1998. Supported oxides: preparation, characterization and catalytic activity of CrO_x/ZrO₂, *Catalysis Today*, 41 (1-3), 95–109
- İzgi, M.S., Şahin, Ö., Onat, E., Horoz, S., 2017. Metanolde Sentezlenen Co-B Katalizörün Sodyum Hidrolizi Üzerine Etkisi . *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Dergisi*, 7 (4), 151-160
- İzgi, M.S., Ödemiş, Ö., Şahin, Ö., Saka, C., 2016. Co-B-F ve Co-B-P Katalizörleri kullanılarak NaBH₄'den hidrojen üretimine NaOH'in etkisi, *Sujest*, 4, 1
- Jeong, S. U., Kim, R. K., Cho, E. A., Kim, H. J., Nam, S. W., Oh, I. H., Hong, S. A., Kim, S.H., 2005. A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst, *Journal of Power Sources*, 144, 129-134
- Kandaz, M., Koca, A., 2009. Synthesis, in situ spectroelectrochemical, in situ electrocolorimetric and electrocatalytic investigation of brown-manganese phthalocyanines, *Polyhedron*, 28 (14), 2933-2942.
- Kaya, M., Bekiroğulları, M., 2019. Tarımsal atıktan elde edilen aktif karbon destekli Co-B katalizörü varlığında sodyum borhidrürün metanolizi, *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 6(1), 80-86
- Kaya, M., Bekiroğulları, M., Saka, C., 2019 . Highly efficient Co-B catalyst using a support material based on Spirulina microalgal strain treated with ZnCl₂ for hydrogen generation via sodium borohydride methanolysis, *International Journal of Energy Research*. 43, 4243-4252
- Ke, D., Tao, Y., Li, Y., Zhao, X., Zhang, L., Wang, J., Han, S., 2015. Kinetics study on hydrolytic dehydrogenation of alkaline sodium borohydride catalyzed by Mo-

- modified Co–B nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (23), 7308-7317
- Kong V.C.Y., Foulkes F.R., Kirk D.W., Hinatsu J.T., 1999. Development of hydrogen storage for fuel cell generators. I: Hydrogen generation using hydrolysis hydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24, 665-675
- Levenspiel, O., 1999, Chemical Reaction Engineering, *John Wiley and Sons*, 376-379.
- Liu, B.H., Li, Z.P., 2009. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction, *Journal of Power Sources*, 187, 527-534
- Liu, B.H., Li, Q., 2008. A highly active Co-B catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride Hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (24), 7385-7391
- Liu, B.H., Li, Z.P., Suda, S., 2006. Nickel and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride, *Journal of Alloys and Compounds*, 415, 288–293
- Lu, J.M., Dreisinger, D.B., Cooper, W.C., 1997. Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride, *Hydrometallurgy*, 45, 305-322
- Manna, J., Roy, B., Pareek, D., Sharma, P., 2017. Hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis using Co-B/AlPO₄ and Co-B/bentonite catalysts. *Catalysis, Structure & Reactivity*, 3(4), 157–164.
- Nørskov, J.K., Studt, F., Abild-Pedersen, F., Bligaard, T., 2014. Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis, *John Wiley & Sons, Inc.*, New Jersey, s:3
- Özkar, S., Zahmakirani, M., 2005. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst, *Journal of Alloys and Compounds*, 404 (406), 728-731
- Patnaik, P., 2001. Handbook of inorganic chemicals, *Mc Graw Hill Companies*, New York, 38, 120-131
- Pant, K.K., Gupta R.B., 2009. Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel, page: 3-32, Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage Edited by Ram B. Gupta, CRC Press, *Journal of Mechanical Engineering*, 6 (1), 63-68
- Saçak, M., 1993. Kimyasal kinetik. *A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları* No:11, 4
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J., R., Hoekstra, H. R., Hyde, E. K., 1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, *American Chemical Society Journal*, 75, 215-219
- Shi, L., Chen, Z., Jian, E., Guo, F., Gao, C., 2019. Carbon nanotubes-promoted Co–B catalysts for rapid hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (36), 19868-19877

- Şahin, Ö., Karakas, D.E., Kaya, M., Saka, C., 2017. The effects of plasma treatment on electrochemical activity of CoBePcatalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄, *Journal of the Energy Institute*, 90, 466-475
- Şahin, Ö., Kaya, M., İzgi, M.S., Saka C., 2015. The effect of microwave irradiation on Co-B-based catalyst for hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ solution, *Energy Sources, Part A*. 37, 462-467
- Veziroğlu, T.N., Şahin, S., 2008. 21st Century's Energy: Hydrogen energy system, *Energy Conversion Management*, 49, 1820–1831
- Walter, J.C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M., Revankar, S., 2008. Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts, *Journal of Power Sources*, 179, 335-339
- Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B., Zhang, H., 2005. Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution, *Materials Letters*, 59 , 1748-1751
- Yang, C.C., Chen, M.S., Chen, Y.W., 2011, Hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride on CoB/SiO₂ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1418- 1423
- Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L., Yi, B., 2007. Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst, *Journal of Power Sources*, 164, 544–548
- Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J., 2016. The survey of key technologies in hydrogen energy storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (33), 14535-14552
- Zhao, J., Ma, H., Chen, J., 2007. Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using carbon-supported Co–B as catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (18), 4711-4716
- Zhuang, D.W., Kang, Q., Muir, S.S., Yao, X., Dai, H.B., Ma, G.L., Wang, P., 2013. Evaluation of a cobalt-molybdenum-boron catalyst for hydrogen generation of alkaline sodium borohydride solution-aluminum powder system, *Journal of Power Sources*, 224, 304-311
- URL-1 <https://www.globalspec.com/learnmore/materials-chemicals-adhesives/chemicals-raw-materials/catalysts-initiators>, [Ziyaret Tarihi: 10 Temmuz 2021]

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayten FIRATOĞLU

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Fatih Lisesi, Yenişehir, Diyarbakır	2003
Üniversite	: Dicle Üniversitesi, Sur, Diyarbakır	2008
Yüksek Lisans	: Siirt Üniversitesi, Kezer Yerleşkesi, Siirt	2022
Doktora	: -	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR