



**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DESTEKLİ KATALİZÖRLER EŞLİĞİNDE SODYUM
BORHİDRÜRÜN METANOLİZİ**

Yüksek Lisans Tezi

Merve FERUZ

Çorum 2021

**DESTEKLİ KATALİZÖRLER EŞLİĞİNDE SODYUM BOR HİDRÜRÜN
METANOLİZİ**

Merve FERUZ

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM**

Çorum 2021

Merve FERUZ tarafından hazırlanan “ DESTEKLİ KATALİZÖRLER EŞLİĞİNDE SODYUM BORHİDRÜRÜN METANOLİZİ ” adlı tez çalışması/..... tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

.....

Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM

.....

Prof. Dr. Abdurrahman ASAN

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarihli ve sayılı kararı ile Merve FERUZ’ un Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif Yoldaş

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

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

Merve FERUZ

DESTEKLİ KATALİZÖRLER EŞLİĞİNDE SODYUM BORHİDRÜRÜN METANOLİZİ

Merve FERUZ

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
Ekim 2021

ÖZET

Bu çalışmada katalizörler NaBH_4 'ün katalitik olarak metanoliz edilebilmesi için impregnasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Üretilen katalizörlerde destek malzemesi olarak TiO_2 , Al_2O_3 ve AC (aktif karbon) kullanılmıştır. Aktif merkezlerin oluşturulmasında $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gibi 3d geçiş metallerinin tuzlarından faydalanılmıştır. Katalizörler hazırlanırken kullanılan aktif metaller tek başına, ikili ve üçlü karışımlar halinde harmanlanarak kullanılmıştır. NaBH_4 , sentezi yapılan katalizörler vasıtasıyla metanoliz işlemine tabi tutularak parçalanmış ve yapısındaki hidrojen gazı açığa çıkarılmıştır. 25 °C'de gerçekleştirilen denemelerde üretilen hidrojen gazının hacmi ters büret yöntemi kullanılarak kaydedilmiştir. Yapılan denemeler içinde en yüksek hidrojen üretim hızı 5667 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{min}$ 'dir. Bu değer $^{34}(\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}/\text{TiO}_2)$ katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. İki ve üç metalli katalizör denemelerinde ise genel olarak, Ni metalinin yanına eklendiği metal aktivitesini arttırıcı yönde etkisi olduğu saptanmıştır. Ayrıca tek başına aktivitesi düşük seyreden metal tuzlarının yanına metal eklendiğinde katalitik performansını iyileştirebildiği tespit edilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerden seçilenlerin XRD, SEM ve TEM analizleri ile metanoliz öncesi ve sonrası karakterizasyonları yapılmıştır. EDAX sonuçları aktif metallerin metanoliz sonrasında yüzeyde varlıklarını koruduklarını göstermiştir. TEM analizi ile aktif metallerin destek yüzeyinde homojen dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Çeşitli

yazılımlar kullanılarak bu parçacıkların boyut analizi yapılmış, ortalama parçacık boyutu 7 nm civarında ölçülmüştür. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği denenmiş ve on kullanım sonrasında dahi aktivitesini koruduğu saptanmıştır. ⁹⁷(Ni_{0,85}Co_{0,1}Fe_{0,05}/TiO₂) katalizörü üzerinde kinetik verilerin elde edilebilmesi için 10, 25 ve 30 °C sıcaklıklarda metanoliz işlemleri yapılmıştır. Bu verilerden yararlanılarak katalizörün aktivasyon enerjisi 46,02 kJ mol⁻¹ bulunmuştur. Ayrıca tepkimenin sıfırıncı mertebeden kinetiğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katalizör, NaBH₄, metanoliz, hidrojen



METHANOLYSIS OF SODIUM BOROHYDRIDE IN THE PRESENCE OF SUPPORTED CATALYSTS

Merve FERUZ

HITIT UNIVERSITY
INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

October 2021

ABSTRACT

In this study, catalysts were synthesized by using the impregnation method for the catalytic methanolysis of NaBH_4 . TiO_2 , Al_2O_3 and AC were used as support materials in the produced catalysts. Salts of 3d transition metals such as $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were used in the formation of active centers. The active metals used in the preparation of the catalysts were in binary and triple mixtures. NaBH_4 was decomposed by methanolysis by means of synthesized catalysts and the hydrogen gas was released. The volume of hydrogen gas produced in the experiments carried out at 25 °C was recorded using the reverse burette method. The highest hydrogen production rate among the trials was 5667 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{min}$. This value was obtained by using $^{34}(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}/\text{TiO}_2)$ catalyst. In the two- and three-metal catalyst trials, it was generally found that Ni presence enhance the activity. In addition, it has been determined that the catalytic performance can be improved in binary form.

XRD, SEM and TEM analyzes of selected catalysts were performed before and after methanolysis. EDAX results showed that active metals remained on the surface after methanolysis. By TEM analysis, it was determined that active metals showed homogeneous distribution on the support surface. Size analysis of these particles was made using various software and the average particle size was measured around 7 nm. The reusability of the catalyst has been tested and found that it retains its activity even

after ten uses. In order to obtain kinetic data on $^{97}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ catalyst, methanolysis processes were carried out at 10, 25 and 30 °C temperatures. Using these data, the activation energy of the catalyst was found to be 46,02 kJ mol⁻¹. Tests also reveal that the reaction obeys zero rate order.

Keywords: Catalyst, NaBH₄, methanolysis, hydrogen



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince bilgi, tecrübe ve anlayışını esirgemeyerek bana yön veren kıymetli hocam Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM'a ve beni bu süreçte manevi olarak destekleyen değerli hocam Prof. Dr. Abdurrahman ASAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında verdiğim kararlarda yanımda olarak maddi ve manevi desteklerini hep hissettiğim babama, anneme, kardeşlerim Melike Feruz ve Melisa Feruz'a teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR	x
İÇİNDEKİLER	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
RESİMLER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xx
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1 Enerji Dönüşümünde Kullanılan Prosesler.....	4
2.1.1. Hidroelektrik santralleri (HES).....	4
2.1.2. Termik santraller	4
2.1.3. Nükleer santraller.....	5
2.1.4. Enerji dönüşümünde kullanılan alternatif yöntemler.....	7
2.2. Yakıt Pilleri.....	13
2.2.1. Yakıt pillerinde enerji kaynağı olarak hidrojen.....	14
2.2.2. Hidrojen kaynağı olarak bor.....	16
2.2.3. Sodyum borhidrür (NaBH_4)	19
2.3. Katalizörler.....	22
2.3.1. Destekli katalizörler.....	27
2.3.2. İmpregnasyon yöntemi ile katalizör hazırlama.....	30
2.4. Sodyum Borhidrürden Hidrojen Elde Etme Yöntemleri.....	31
2.4.1. Hidroliz.....	31

Sayfa

2.4.2. Metanoliz.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM	39
3.1. Katalizörlerin Sentezlenmesi.....	40
3.2. Deney Düzenegi	40
3.3. Metanoliz Deneyleri.....	41
3.4. Kinetik Deneyler.....	42
3.5. Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	42
3.5.1. XRD analizi.....	42
3.5.2. SEM analizi.....	43
3.5.3. TEM analizi.....	43
3.5.4. BET analizi.....	44
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	45
4.1. Tek Metal Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızları.....	45
4.1.1. TiO_2 'in destek malzemesi olarak kullanılmasıyla sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretim hızları.....	46
4.1.2. Al_2O_3 'in destek malzemesi olarak kullanılmasıyla sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretim hızları.....	47
4.1.3. Aktif karbon (AC)'un destek malzemesi olarak kullanılmasıyla sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretim hızları.....	48
4.2. Çift Metal Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızları.....	49
4.2.1. Ni – Co katalizörleri.....	51
4.2.2. Ni – Cu katalizörleri.....	54
4.2.3. Ni – Fe katalizörleri.....	57
4.2.4. Ni – Mn katalizörleri.....	60
4.3. Üç Metal Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızları.....	63

Sayfa

4.3.1. Ni – Co – Fe katalizörleri.....	64
4.3.2. Ni – Co – Cu katalizörleri.....	67
4.3.3. Ni – Co ikili katalizörlerine Mn ve Cu’ın etkisi.....	69
4.3.4. Ni – Fe ikili katalizörlerine Mn ve Cu’ın etkisi	72
4.3.5. Ni – Cu ikili katalizörlerine Co ve Fe’in etkisi.....	75
4.4. Ru Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızları.....	78
4.4.1. Cu – Ru katalizörleri.....	78
4.4.2. Ni – Cu ikili katalizörüne Ru ve Co’ın etkisi.....	79
4.5. Manyetik Karıştırmanın Hidrojen Üretim Hızına Etkisi.....	80
4.6. Ultrasonik Karıştırmanın Hidrojen Üretim Hızına Etkisi.....	82
4.7. Katalizör Yükleme Oranının Hidrojen Üretim Hızına Etkisi.....	83
4.8. Kinetik Deneyler ve Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi.....	84
4.9. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları.....	86
4.9.1. XRD analiz sonuçları.....	86
4.9.2. SEM-EDAX analiz sonuçları.....	88
4.9.3. TEM analiz sonuçları.....	96
4.9.4. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği.....	101
4.9.5. BET analiz sonuçları.....	103
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	105
KAYNAKLAR.....	114
EKLER.....	120

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. HES verim kayıpları.....	10
Çizelge 2.2. Santral türlerine göre ortalama verim.....	11
Çizelge 2.3. Santral türlerine göre maliyet karşılaştırması.....	12
Çizelge 2.4. Bazı yakıtların alt ve üst ısı değeri.....	15
Çizelge 2.5. Ülke bazında bor rezervi dağılımı.....	17
Çizelge 2.6. Alkali metal borhidrürlerin hidrojen depolama kapasiteleri.....	19
Çizelge 2.7. NaBH ₄ alkolizinde metanol ve etanol karşılaştırması.....	33
Çizelge 2.8. NaBH ₄ 'ün metanolizi için belirli şartlarda sentezlenen katalizörlerin aktivasyon enerjileri.....	38
Çizelge 3.1. Deney kapsamında kullanılan kimyasalların özellikleri.....	39
Çizelge 4.1. Ni _{0,9} Ru _{0,05} Cu _{0,05} /TiO ₂ katalizörünün metanoliz öncesi ve sonrası elementel oran karşılaştırması.....	95
Çizelge 4.2. Cu _{0,9} Ru _{0,1} /TiO ₂ katalizörünün metanoliz öncesi ve sonrası elementel oran karşılaştırması.....	96
Çizelge 4.3. BET analiz sonuçları.....	103
Çizelge 5.1. İçeriğinde tek metal bulunan katalizörlerin hidrojen üretim hızları.....	107
Çizelge 5.2. İçeriğinde çift metal bulunan katalizörlerin hidrojen üretim hızları.....	109
Çizelge 5.3. İçeriğinde üç metal bulunan katalizörlerin hidrojen üretim hızları.....	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Dünya genelinde birincil enerji kaynağı bazında elektrik enerjisi üretim oranları (2016).....	6
Şekil 2.2. Türkiye'nin 2021 yılı nisan ayında kaynak bazlı elektrik üretim dağılımı.....	7
Şekil 3.1. Deney düzeneği 1. Katalizör 2. NaBH ₄ - Metanol Çözeltisi 3. Reaktör 4. Su Haznesi 5. Ters büret.....	41
Şekil 4.1. TiO ₂ 'in destek maddesi olarak kullanıldığı katalizörler, ¹ (Ni ₁ /TiO ₂), ⁴ (Co ₁ /TiO ₂), ⁷ (Cu ₁ /TiO ₂), ¹⁰ (Fe ₁ /TiO ₂), ¹³ (Mn ₁ /TiO ₂) 'un zamana bağlı HÜH grafiği (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 60 mg katalizör).....	47
Şekil 4.2. Al ₂ O ₃ 'in destek maddesi olarak kullanıldığı katalizörler; ² (Ni ₁ /Al ₂ O ₃), ⁵ (Co ₁ /Al ₂ O ₃), ⁸ (Cu ₁ /Al ₂ O ₃), ¹¹ (Fe ₁ /Al ₂ O ₃), ¹⁴ (Mn ₁ /Al ₂ O ₃) 'un zamana bağlı HÜH grafiği (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 60 mg katalizör).....	48
Şekil 4.3. AC'un destek maddesi olarak kullanıldığı katalizörler; ³ (Ni ₁ /AC), ⁶ (Co ₁ /AC), ⁹ (Cu ₁ /AC), ¹² (Fe ₁ /AC), ¹⁵ (Mn ₁ /A.C) 'un zamana bağlı HÜH grafiği (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 60 mg katalizör).....	49
Şekil 4.4. ¹ (Ni ₁ /TiO ₂), ⁴ (Co ₁ /TiO ₂), ¹⁶ (Ni _{0,9} Co _{0,1} /TiO ₂), ²² (Ni _{0,8} Co _{0,2} /TiO ₂), ³⁴ (Ni _{0,7} Co _{0,3} /TiO ₂), ³⁷ (Co _{0,5} Ni _{0,5} /TiO ₂), ⁴⁹ (Co _{0,7} Ni _{0,3} /TiO ₂), ⁵² (Co _{0,9} Ni _{0,1} /TiO ₂) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 60 mg katalizör).....	52
Şekil 4.5. ² (Ni ₁ /Al ₂ O ₃), ⁵ (Co ₁ /Al ₂ O ₃), ¹⁷ (Ni _{0,9} Co _{0,1} /Al ₂ O ₃), ²³ (Ni _{0,8} Co _{0,2} /Al ₂ O ₃), ³⁵ (Ni _{0,7} Co _{0,3} /Al ₂ O ₃), ³⁸ (Co _{0,5} Ni _{0,5} /Al ₂ O ₃), ⁵⁰ (Co _{0,7} Ni _{0,3} /Al ₂ O ₃), ⁵³ (Co _{0,9} Ni _{0,1} /Al ₂ O ₃) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 60 mg katalizör).....	53
Şekil 4.6. ³ (Ni ₁ /AC), ⁶ (Co ₁ /AC), ¹⁸ (Ni _{0,9} Co _{0,1} /AC), ²⁴ (Ni _{0,8} Co _{0,2} /AC), ³⁶ (Ni _{0,7} Co _{0,3} /AC), ³⁹ (Co _{0,5} Ni _{0,5} /AC), ⁵¹ (Co _{0,7} Ni _{0,3} /AC), ⁵⁴ (Co _{0,9} Ni _{0,1} /AC) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 60 mg katalizör).....	54
Şekil 4.7. ¹ (Ni ₁ /TiO ₂), ⁷ (Cu ₁ /TiO ₂), ¹⁹ (Ni _{0,9} Cu _{0,1} /TiO ₂), ²⁵ (Ni _{0,8} Cu _{0,2} /TiO ₂), ⁴⁰ (Ni _{0,5} Cu _{0,5} /TiO ₂) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 60 mg katalizör).....	55
Şekil 4.8. ² (Ni ₁ /Al ₂ O ₃), ⁸ (Cu ₁ /Al ₂ O ₃), ²⁰ (Ni _{0,9} Cu _{0,1} /Al ₂ O ₃), ²⁶ (Ni _{0,8} Cu _{0,2} /Al ₂ O ₃), ⁴¹ (Ni _{0,5} Cu _{0,5} /Al ₂ O ₃) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 60 mg katalizör).....	56

Sekil	Sayfa
Şekil 4.9. $^3(\text{Ni}_1/\text{AC})$, $^9(\text{Cu}_1/\text{AC})$, $^{21}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}/\text{AC})$, $^{27}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{AC})$, $^{42}(\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	57
Şekil 4.10. $^1(\text{Ni}_1/\text{TiO}_2)$, $^{10}(\text{Fe}_1/\text{TiO}_2)$, $^{28}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$, $^{43}(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	58
Şekil 4.11. $^2(\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{11}(\text{Fe}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{29}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{44}(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	59
Şekil 4.12. $^3(\text{Ni}_1/\text{AC})$, $^{12}(\text{Fe}_1/\text{AC})$, $^{30}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{AC})$, $^{45}(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	60
Şekil 4.13. $^1(\text{Ni}_1/\text{TiO}_2)$, $^{13}(\text{Mn}_1/\text{TiO}_2)$, $^{31}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}/\text{TiO}_2)$, $^{46}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	61
Şekil 4.14. $^2(\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{14}(\text{Mn}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{32}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{47}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	62
Şekil 4.15. $^3(\text{Ni}_1/\text{AC})$, $^{15}(\text{Mn}_1/\text{AC})$, $^{33}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}/\text{AC})$, $^{48}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	63
Şekil 4.16. ($^{94}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Fe}_{0,07})$, $^{97}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})$, $^{100}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,1})/\text{TiO}_2$) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	65
Şekil 4.17. ($^{95}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Fe}_{0,07})$, $^{98}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})$, $^{101}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,1})/\text{Al}_2\text{O}_3$) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	66
Şekil 4.18. $^{96}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Fe}_{0,07}/\text{AC})$, $^{99}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}/\text{AC})$, $^{102}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,1}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	67
Şekil 4.19. $^{76}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,07}\text{Cu}_{0,03}/\text{TiO}_2)$, $^{79}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,07}\text{Co}_{0,03}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	68
Şekil 4.20. $^{77}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,07}\text{Cu}_{0,03}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{80}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,07}\text{Co}_{0,03}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	68

Şekil	Sayfa
Şekil 4.21. $^{78}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,07}\text{Cu}_{0,03}/\text{AC})$, $^{81}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,07}\text{Co}_{0,03}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	69
Şekil 4.22. $^{82}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2)$, $^{91}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	70
Şekil 4.23. $^{83}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{92}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	71
Şekil 4.24. $^{84}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{AC})$, $^{93}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	72
Şekil 4.25. $^{85}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2)$, $^{88}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	73
Şekil 4.26. $^{86}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{89}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	74
Şekil 4.27. $^{87}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{AC})$, $^{90}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	75
Şekil 4.28. $^{82}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2)$, $^{85}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	76
Şekil 4.29. $^{83}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{86}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	77
Şekil 4.30. $^{84}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{AC})$, $^{87}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	78
Şekil 4.31. $^7(\text{Cu}_1/\text{TiO}_2)$ ve $^{117}(\text{Cu}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	79
Şekil 4.32. $^{67}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ ve $^{118}(\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	80

Şekil	Sayfa
Şekil 4.33. $^{25}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ ve $^{111}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	81
Şekil 4.34. $^{28}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ ve $^{112}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	81
Şekil 4.35. $^{25}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ ve $^{109}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	83
Şekil 4.36. $^{28}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ ve $^{110}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	83
Şekil 4.37. $^{82}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{113}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$ ve $^{114}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})/\text{TiO}_2$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	84
Şekil 4.38. $^{97}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})$, $^{115}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})$, $^{116}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})/\text{TiO}_2$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör).....	85
Şekil 4.39. $^{97}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörü için Arrhenius Grafiği.....	86
Şekil 4.40. Metanoliz öncesi ve sonrası $^{37}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün XRD deseni.....	87
Şekil 4.41. Metanoliz öncesi ve sonrası $^{118}(\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün XRD deseni.....	88
Şekil 4.42. $(\text{Ni}_1/\text{TiO}_2)$ katalizörünün parçacık boyut dağılım grafiği.....	98
Şekil 4.43. $(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$ katalizörünün parçacık boyut dağılım grafiği.....	99
Şekil 4.44. $(\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05})$ katalizörünün parçacık boyut dağılım grafiği.....	100
Şekil 4.45. $(\text{Cu}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün parçacık boyut dağılım grafiği.....	101
Şekil 4.46. $^{40}(\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün tekrar kullanım grafiği.....	103

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Metanoliz öncesi $^1(\text{Ni}_1/\text{TiO}_2)$ katalizörünün a) 2000x ve b) 5000x SEM görüntüleri.....	90
Resim 4.2. Metanoliz sonrası $^1(\text{Ni}_1/\text{TiO}_2)$ katalizörünün a) 2000x ve b) 5000x SEM görüntüleri.....	91
Resim 4.3. Metanoliz öncesi $^{37}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün a) 2000x ve b) 5000x SEM görüntüleri.....	93
Resim 4.4. Metanoliz sonrası $^{37}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün a) 2000x ve b) 5000x SEM görüntüleri.....	94
Resim 4.5. Metanoliz öncesi $(\text{Ni}_1/\text{TiO}_2)$ katalizörü TEM görüntüleri.....	97
Resim 4.6. Metanoliz öncesi $(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörü TEM görüntüleri.....	99
Resim 4.7. Metanoliz öncesi $(\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörü TEM görüntüleri.....	100
Resim 4.8. Metanoliz öncesi $(\text{Cu}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}/\text{TiO}_2)$ katalizörü TEM görüntüleri.....	101

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

HES	Hidroelektrik Santrali
RES	Rüzgâr Enerji Santrali
BES	Biyokütle Enerji Santrali
JES	Jeotermal Enerji Santrali
GES	Güneş Enerji Santrali
XRD	X-Işını Difraktometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
BET	Brunauer Emmet Teller
HÜH	Hidrojen Üretim Hızı

1. GİRİŞ

Tarih boyunca insanların en büyük kaygılarından biri enerji kavramı olmuştur. Bu kaygı, insanlığın ilk çağlarında sadece ısı enerjisi olarak baş gösterse de yerleşik hayata geçişle birlikte enerji gereksinimleri boyut değiştirmiştir. Gün be gün yaşam kalitesi yükselen insanoğlu, bu kalitenin sürekliliği için doğada var olan enerjinin kullanılabilir hale getirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Ateşin icadıyla başlayan bu süreç, 1800’lü yılların ilk çeyreğinde elektriğin bulunmasıyla vazgeçilmez bir hale bürünmüştür. Günümüzde enerji, hayatı kolaylaştırmak adına geliştirilen teknolojik cihazlarla birlikte mecburiyet haline dönüşerek, olmadığında hayatı durma noktasına getirecek bir hal almıştır.

Temel enerji kaynaklarından dönüşümle elde edilen elektrik, en yaygın kullanılan ikincil enerji türüdür. Elektrik enerjisi ile ilgili çalışmalar milattan önceki tarihlere dayansa da elektrik ilk olarak 19. yüzyılın başlarında pilin keşfi ile üretilmiştir. Kimyasal enerjinin depolanması temeline dayanan bu keşif, çığır açan buluşun da ilk adımı olmuştur. Deneysel olarak üretilen elektriğin santral kurularak büyük çapta üretilmesi, keşfinden yaklaşık 50 yıl sonra mümkün hale gelmiştir. İlk hidroelektrik santrali 1882 yılında Amerika’da kurulmuştur. Türkiye’de ise ilk kez 1888 yılında İstanbul Haliç Tersanesi’nde elektrik üretilmiştir. 1902 yılına gelindiğinde, küçük bir su türbini vasıtasıyla Tarsus sokakları ilk kez elektrik enerjisiyle aydınlatılmıştır. Türkiye’de ilk kapsamlı elektrik üretiminin yapıldığı tarih 1914’tür. Bu santral İstanbul’da kurulan Silahtarağa Termik Santrali’dir (Anonim, 2013). Bu gelişmeler dünyanın her ülkesinden bilim insanları ve yatırımcının ilgisini, enerjinin hangi kaynaklar kullanılarak dönüştürüleceği konusunun içine çekmiştir. Böylece enerji dönüşüm yöntemleri sürekli geliştirilerek alternatif yollar keşfedilmiştir.

Günümüzde enerji kaynaklarında var olan enerjinin kullanılabilir hale dönüştürülmesinde izlenen birçok süreç mevcut olsa da bu yöntemlerin dezavantajları, alternatif yolların bulunması için araştırmaların devam etmesi gerektiğini göstermektedir. Enerji dönüşümünde temel kaynak olarak sıklıkla kullanılan yüksek enerji içeriğine sahip fosil ve radyoaktif yakıtlar; sınırlı, yenilenemeyen kaynaklar

sınıfında yer alır. Bu süreçlerde değinilmesi gereken en önemli nokta, dönüşüm sonrasında oluşan yan ürünlerinin çevre kirliliğine neden olarak ekolojik sisteme ciddi zararlar vermesidir. Bu sebeple, enerji ihtiyacının karşılanmasında çevre dostu teknolojilerin kullanılması son yıllarda ilgi gören yöntemlerin başında gelmektedir. Enerji dönüşümünde alternatif kaynaklar olarak kullanılan güneş ve rüzgâr, sınırsız ve çevreci olarak tanımlanabilir. Ancak bu kaynakların kullanıldığı enerji dönüşüm sistemlerinin en temel sorunu, enerji ihtiyacı doğduğunda her zaman istenilen düzeyde enerji yoğunluğuna ulaşamamasıdır. Ayrıca, tüm bu süreçlerde kullanılan ekipman fazlalığı sistem maliyetini arttırmakla birlikte verimin düşmesine de neden olur. Son yıllarda geliştirilen yakıt pillerinde bu dezavantajlar bertaraf edilebilmiştir.

Yakıt pilleri; yakıt ve oksitleyici beslemesinin kesintisiz yapılması halinde sürekli elektrik enerjisi dönüşümü yapabilen ekonomik, çevre dostu ve verimli sistemlerdir. Bu sistemlerde yakıt olarak kullanılan hidrojen; yüksek enerji içeriği, doğada erişiminin kolay olması ve çevreyi kirliletmeyen yan ürünleri nedenleriyle son yılların en dikkat çeken enerji kaynağıdır. Bu noktada, doğada bileşikler halinde bulunan hidrojenin üretim ve depolanma yöntemlerinin belirlenmesi büyük önem arz eder. Hidrojenin borhidrürlerde kimyasal olarak depolanması, hidrojenin geri alınmasında sağladığı avantajlar nedeniyle sıkça araştırılmaktadır. NaBH_4 (sodyum borhidrür) kararlı, verimli, ekonomik yapısına ek olarak yüksek hidrojen içeriğiyle borhidrürler arasında en çok tercih edilenlerden biridir. Ülkemizin bor rezervleri bakımından oldukça zengin olduğu düşünüldüğünde, bu kaynağın enerji alanında kullanımının geliştirilmesindeki gereklilik ve önem anlaşılmaktadır.

Borhidrürlerden hidrojen kazanımında termal ve katalitik yöntemler mevcuttur. Yüksek sıcaklığın etkisiyle hidrojen içeren kimyasalların yapısında görülen bozunmalar, termal yöntemlerin uygulanabilirliğini azaltmakla birlikte elde edilen hidrojen miktarını da düşürmektedir. Katalizör yardımıyla yapılan dehidrojenasyon işlemleri ise düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca, yüksek seçiciliğe sahip bu yöntemde çözücü içerisindeki hidrojen de açığa çıkarılabilmektedir. Bu avantajları dolayısıyla NaBH_4 'den hidrojen üretebilmek için katalizörler geliştirilmiştir. Devam eden araştırmalar bu katalizörlerin iyileştirilmesine yöneliktir.

Bu çalışmada, NaBH_4 'den metanoliz yoluyla hidrojen üretilebilmesi için tekli ve çoklu metal içeriği bulunan destekli katalizörler üretilmiş ve farklı kombinasyonlar denenerek hidrojen üretim hızının iyileştirilmesi amaçlanmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Enerji Dönüşümünde Kullanılan Prosesler

2.1.1 Hidroelektrik santralleri (HES)

Elektrik üretiminde kullanılan en eski yöntemlerden biri hidroelektrik santralleridir. Su, yenilenebilir birincil enerji kaynağı olarak tanımlanır. Hidroelektrik santrallerinde suyun potansiyel enerjisinden faydalanılarak elektrik üretilir. Yüksek bir noktaya konuşturulmuş suyun serbest bırakılması yapısındaki potansiyel enerjinin kinetik enerjiye dönüşmesine neden olur. Su, türbin şaftının üzerinde bulunan kanatçıkları hareket ettirir. Kanatçıkların bağlı olduğu mil döner, bu dönme mekanik bir harekettir. Hareket, iletken tel sarılı bir bobine iletilir. Bobin etrafında bulunan mıknatıs sayesinde dönme hareketi ile manyetik bir alanda elektrik akımı üretilmiş olur. Hidroelektrik santrallerinin kurulması uzun süre gerektirse de, elektrik ihtiyacı doğduğunda devreye alınması kısa bir zaman dilimine ihtiyaç duyar. Ömürleri ortalama 50 yıldır. Bu süre tamamlandıktan sonra gerekli bakımlar yapılarak iş görmeye engel olan problemin giderilmesiyle, 25-50 yıl daha elektrik üretebilecek hale getirilebilir. Ayrıca bu tip santrallerin kurulumu çok büyük alanlar gerektirdiğinden bakım ve maliyeti pahalıdır.

2.1.2 Termik santraller

Termik santrallerde ana prensip, ısı enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Türbinde bulunan çok sayıda kanatçığın hareket ettirilmesi için su buharı kullanılır. Suyun buharlaştırılabilmesi yakıt kullanımıyla mümkündür. Fosil olarak nitelendirilen kömür, petrol, doğal gaz gibi kaynaklar C-H bağlarının kırılmasıyla verdikleri yüksek enerji nedeniyle iyi birer birincil enerji kaynağıdır. Bu sistemde en basit şekliyle buhar kazanı, buhar türbini, yoğusturucu ve jeneratöre ihtiyaç vardır. Fosil yakıtın yakılmasıyla su kızgın buhar ya da doymuş buhar haline getirilir. Bu buhar, türbinden geçirilerek sıcaklık ve basıncı düşürülür. Su buharı türbin üzerine konuşturulmuş onlarca kanatçığın üzerinden geçerken iç enerjisini kullanarak türbin şaftını döndürür. Jeneratörde oluşan elektrik iletken teller vasıtasıyla uzağa taşınarak kullanılacağı yere

gönderilir. Sıcaklık ve basıncı düşürülmüş olan su buharı, bir yoğuşturucu yardımıyla doymuş su haline getirilir ve tekrar kazana beslenerek döngüsünü tamamlar.

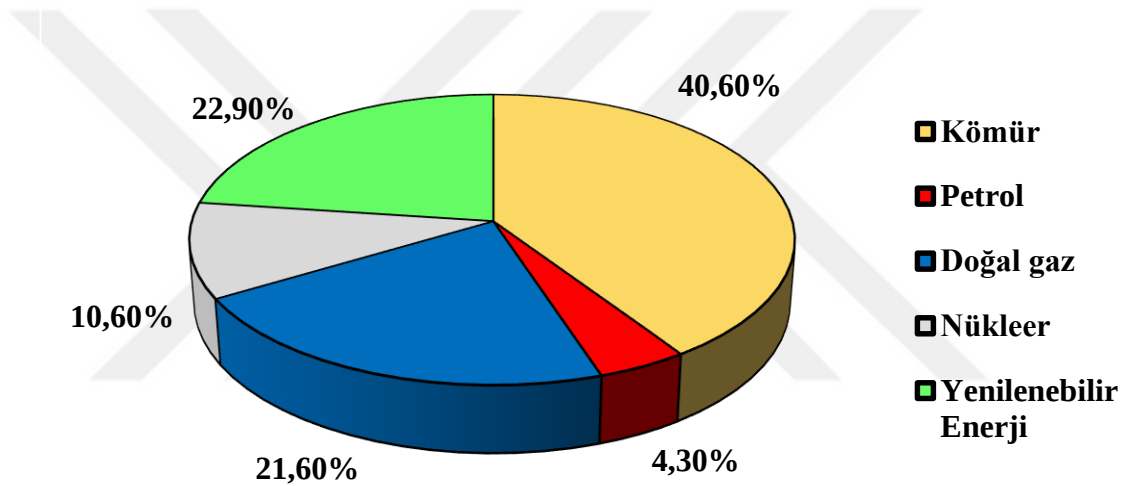
Termik santraller, fosil yakıtların ek bir üretim maliyeti gerektirmeden kendiliğinden oluşmaları, yakıldıklarında verdikleri enerjinin tatmin edici olması, diğer yakıtlara nispeten ucuz olmaları gibi sebeplerle tercih edilir. Ancak fosil yakıtlar yeraltında çok uzun süre geçirerek doğal bir süreç sonucu oluşur. Buna bağlı olarak çıkarılan yakıtın yerine yenisinin oluşması yüzyıllar sürer. Yakıtın yenilenemez olması sistemin en büyük sorunlarından biridir. Ayrıca katı ve sıvı yakıtlarda yüksek verim alınabilmesi yakıtın yanma reaksiyonuna bağlı olduğundan oksitleyici ve yakıt tam olarak birbirine karışabilmelidir. Tam karışmanın sağlanamaması hali verimi önemli ölçüde düşürür. Tam karışmanın sağlandığı yanma tepkimesi sonucunda ise yan ürün olarak karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), kükürt dioksit (SO₂) ve azot oksit (NO) gibi canlı sağlığına zararlı etkileri olan gazlar atmosfere salınır. Bu salınan gazlardan CO₂, küresel ısınmaya da neden olarak ekolojik sisteme ciddi zararlar verir. Son yıllarda artışına dikkat çekilen küresel ısınma; buzulların erimesi, deniz sularında yükselme, buharlaşma miktarındaki artışa bağlı olarak kuraklık ve çölleşme gibi etkilerle yeryüzündeki canlı yaşamını tehdit etmektedir.

2.1.3. Nükleer santraller

Nükleer santrallerde suyu buharlaştıracak ısı; uranyum, toryum gibi radyoaktif elementlerin fisyon tepkimesinden elde edilir. Atom, iki ya da daha fazla çekirdeğe bölünerek enerji açığa çıkarır. Suyu buharlaştırmak için kullanılan bu enerji oldukça yüksektir. Sürecin geri kalanı tıpkı termik santrallerde olduğu gibi türbin şaftının döndürülmesinden ibarettir. Nükleer santraller elektrik üretirken çevreye karbon içerikli sağlığa zararlı gaz salımı yapmazlar. Tüm avantajlarına rağmen, son yılların en çok tartışılan elektrik üretim süreci şüphesiz nükleer güç santralleridir. Radyoaktif element çekirdeğinin bölünmesiyle elde edilen enerji çok yüksek olsa da, sistem kontrolü oldukça zordur. Radyasyon içerikli atıkların bertarafı (saklanması) oldukça maliyetlidir. Diğer güç sistemleri için küçük sayılabilecek bir hatanın yaşanması nükleer enerji santrallerinde telafisi olmayacak sonuçlar doğurabilir. Radyasyonun

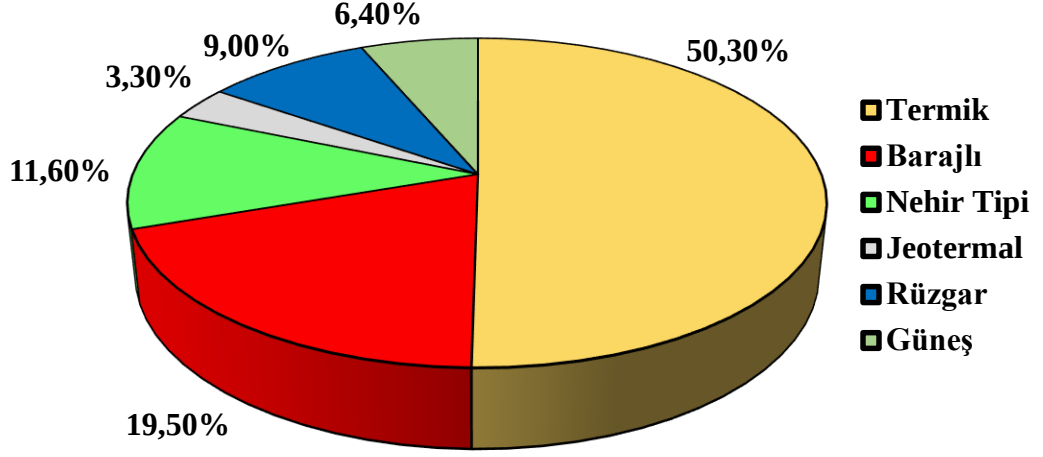
reaktördeki sızıntı sebebiyle atmosfere ya da suya karışması canlı yaşamı için ölümcül etkilere sahiptir. Zaten yüksek olan yatırım maliyetinden çok daha yüksek olan sökölme maliyeti de bu güç sistemi için değinilebilecek diğör bir olumsuz noktadır.

Her ölke için değışiklik arz etse de dünyada kullanımı en yaygın olan enerji kaynakları fosil yakıtlardır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (2016)'na göre 2016 yılı sonu itibariyle dünya genelinde üretilen elektriğın %40,6'sı kömür, %21,6'sı doğöl gaz ve %4,3'ü petrol kullanılarak üretilmiştir (Koç ve ark., 2018).



Şekil 2.1. Dünya genelinde birincil enerji kaynağı bazında elektrik enerjisi üretim oranları (2016)

Benzer şekilde, Türkiye'de 2020 yılında üretilen elektriğın %42,5'i yenilenebilir enerji santrallerinden temin edilirken, %57,5'i termik santrallerden elde edilmiştir (Anonim, 2021). Şekil 2.2'de 2021 yılı nisan ayında kaynak bazında elektrik üretim dağılım grafiğı gösterilmiştir. Ancak, dünyanın sürekli artan enerji ihtiyacına karşılık var olan sınırlı fosil kaynaklar ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri, bize yakın bir tarihte alternatif enerji kaynaklarına yönelmemiz gerektiğini hatırlatmaktadır.



Şekil 2.2. Türkiye'nin 2021 yılı nisan ayında kaynak bazlı elektrik üretim dağılımı

2.1.4. Enerji dönüşümünde kullanılan alternatif yöntemler

İnsanlar ısınma, aydınlanma gibi temel gereksinimleri için kullandıkları enerjiye ek olarak, yaşam kalitesini iyileştiren teknolojik cihazlar için de enerjiye ihtiyaç duyar. Endüstri, sağlık, eğitim gibi geniş bir ağı kapsayan bu cihazlar dünyadaki elektrik ihtiyacını her yıl %8-10 civarında arttırmaktadır. Giderek artan enerji ihtiyacının karşılanmasında, hali hazırda keşfedilmiş fosil yakıt rezervleri ancak kısa bir süre için yeterli görünmektedir.

Enerjinin üretilmesi için doğanın sunduğu hammaddelerden yararlanmak çağlardır düşünür ve bilim insanlarının ilgisini çekmiştir. Zira hammaddenin sonsuz ve maliyetsiz olması düşük maliyetle enerji üretiminde oldukça önemlidir. Bu mantık çerçevesinde rüzgârın kinetik enerjisi ve güneşin ısı enerjisi potansiyel birer kaynak olarak görülebilir. Ek olarak yeraltından kızgın buhar halinde çıkarılan suyun buharından direkt olarak yararlanmak da oldukça caziptir.

2.1.4.1. Rüzgâr enerjisinden dönüşüm

Alternatif enerji kaynaklarından rüzgâr enerjisi, elektrik enerjisini üretirken rüzgârda depolanan kinetik enerjiyi kullanır. Rüzgâr pervaneye çarparak döndürür. Pervane,

kollarına bağlantılı halde bulunan mili döndürerek kinetik enerjiyi mekanik enerjiye çevirmiş olur. Sistemin geri kalan kısmı jeneratör kullanılarak mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmekten ibarettir. Rüzgâr enerjisi sera gazı üretmediğinden temiz bir enerji çeşididir. Sistemin türbinin kurulduğu arazinin başka amaçlar için de kullanılmasına olanak sağlaması çok önemli bir avantajdır. Zira kurulduğu bölgede enerji üretilirken tarım için elverişli toprağa da zarar verilmemiş olur. Tüm avantajlarına karşın sistemin en önemli sorunu rüzgârın hızıdır. Rüzgar hızının belirlenen optimum değeri aşması ya da bu değerin altında kalması elektriğin üretilmemesine neden olur. Ülkemizde bu değer ilgili bakanlık tarafından 7,5 m/s olarak belirlenmiştir. Kara parçaları dışında okyanus ve denizler de rüzgârdan enerji üretiminde ciddi bir potansiyele sahiptir. Bu mekanizmanın su üzerine kurulumu ise zor ve maliyetlidir.

2.1.4.2. Biyokütle enerjisinden dönüşüm

Biyokütle enerjisi termik santral prensibiyle çalışarak elektrik enerjisi üreten bir başka yenilenebilir alternatif enerji türüdür. Termik santrallerden tek farkı, suyun buharlaştırılmasında kullanılan yakıtın fosil kaynaklı olmamasıdır. Yakıt olarak tarım ve orman ürünlerinin işlenmesi neticesinde meydana gelen atıklar kullanılır. Biyolojik atıklar direkt olarak veya gazlaştırma işlemi sonrasında enerji üretimi için kullanılabilir. Gazlaştırma ünitesi içeren sistemlerin verimi çok daha yüksektir. Bu malzemelerin yapılarındaki enerjinin kaynağı, güneş ışığı sayesinde gerçekleştirdikleri fotosentezdir ve alınan enerji her yıl yerine tekrar koyulmaktadır. Fotosentez esnasında yapılarında tuttıkları enerjiyi yanma tepkimesi neticesinde elektrik enerjisine dönüştürürler. Atıkların enerjiye dönüştürülmesi tüm alternatif enerji kaynaklarında olduğu gibi maliyetsiz bir hammadde tedariği demektir. Ayrıca bu sistem, atık biriktirilmesi ve bertarafı için gereken alandan tasarruf edilmesine olanak sağlar. Fakat bu yakıt türlerinin enerji içeriği fosil yakıtlara kıyasla zayıftır.

2.1.4.3. Jeotermal enerjiden dönüşüm

Jeotermal enerji, yeraltı sularının 130 °C sıcaklık ve üstünde olması durumunda

değerlendirilebildiği sistemlerdir. Su kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklıkta olduğu için ek bir yakıtla buharlaştırma işlemi gerektirmez. Yeraltından yüksek basınç ve sıcaklıkta çıkarılan su, seperatör yardımıyla buhar ve su olarak ayrılır. Buhar bir türbinden geçirilerek elektrik enerjisi üretilir. Jeotermal enerji genellikle yer kabuğunda çatlakların bulunduğu ve yüzey sularının yer altına sızabildiği yerlerde bulunur. Kısacası deprem fay hatları üzerinde pek çok jeotermal kaynağın bulunması şaşırtıcı değildir. Türkiye'deki jeotermal kaynaklar ege bölgesinde yoğunluk göstermektedir. Çıkarılan sıcak suyun içeriğinde mineraller vardır. Bu suyun çıkarılması bulunduğu bölgedeki toprakta mineral eksikliğine neden olabilir. Su, mineral içeriğinin yanı sıra siyanür gibi sağlığa zararlı maddelerle kontamine olmuş olabilir. Sondaj çalışmasıyla suyun çıkarılması esnasında, yeraltında sıkışmış bir gaz bölgesine denk gelmesi muhtemeldir. Bu gaz patlamaya sebebiyet verebilir ve sondaj çalışmalarının çok maliyetli olduğunun altı çizilmelidir.

2.1.4.4. Güneş enerjisinden dönüşüm

Şimdiye kadar değindiğimiz enerji dönüşüm süreçleri, suyu buharlaştırmada farklı yakıt ve tekniklerin kullanılması dışında termik santrallere ortak çalışma prensibine sahipti. Güneş enerjisinin yararlanıldığı iki yoldan biri de bu çalışma prensibi ile paraleldir. Isıl güneş teknolojisi adı verilen bu ilk modelde; güneşin yaydığı ısı, odaklı toplayıcılar yardımıyla toplanarak suyun doygun ya da kızgın su buharı haline getirilmesinde kullanılır. Bu yöntem istenildiğinde yaşam alanlarını ısıtmak ya da bu alanlara sıcak su sağlamak için kullanılsa da buhar haline gelen kaynama noktası düşük bir akışkanın türbinden geçirilerek elektrik üretiminde kullanılması daha avantajlıdır. Zira elektrik formuna dönüştürülmüş enerjinin kullanım alanı daha yaygındır.

Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü ikinci model ise, güneş pilleridir. Fotovoltaik pil olarak da tanımlanan bu yarı iletken malzemeler güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çevirir. Bu sistemde, fotonlar güneş panelinin üzerine dik olarak çarpar ve burada bulunan genellikle silikon tabanlı yarı iletken tarafından emilir. Işıktan alınan enerji yarı iletken içindeki elektronların hareketlenerek akmalarını sağlar. Güneş panelinde pozitif kutup meydana getirmek için genellikle bor, negatif

kutup oluşturmak için ise fosfor kullanılır. Anot ve katot bir iletken vasıtası ile birbirine bağlanacak olursa, bu iki kutup arasında elektron akımı oluşur. Oluşan akım doğru akımdır.

Güneşlenme süresinin önem arz ettiği bu sistemde, geceleri enerji üretmek mümkün değildir. Değinilmesi gereken diğer bir nokta ise, kışın güneşlenme süresinin çok kısa olması ya da hiç olmamasıdır.

Yukarıda çalışma prensiplerine kısaca değindiğimiz yenilenemeyen ve yenilenebilir birincil enerji kaynakları ile alternatif yenilenebilir enerji kaynakları kendi içlerinde avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Enerji dönüşüm sistemlerinde kullanılabilir enerji çıktısının toplam enerji girdisine oranlanmasıyla sistem verimi hesaplanır. Elektrik üretim santrallerinin hepsindeki ortak sorun ise, ekipman fazlalığının verim düşümüne neden olmasıdır. Sistem için gerekli olan her ara işlem, sisteme bir ekipman daha eklenmesi demektir. Her ara işlem sonrası yaşanan enerji kaybı verimin biraz daha düşmesine sebebiyet verir. Çizelge 2.1’de bir hidroelektrik santralının ekipman bazında verim kaybı gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. HES verim kayıpları

Ekipman	Verim Kaybı (%)
İletim Hatları	10
Transformatör	4
Jeneratör	15
Türbin	20
Cebri Boru	10
Kanal	5

Sistem verimi, kullanılan ekipman türü ve çevrime göre farklılık gösterse de yaklaşık değerler Çizelge 2.2’de verildiği gibidir.

Çizelge 2.2. Santral türlerine göre ortalama verim

Santral Türü	Ortalama Verim (%)
Yenilenebilir Birincil Enerji Kaynakları	
Hidroelektrik Santralleri (HES)	~ 36
Yenilenemeyen Birincil Enerji Kaynakları	
Termik Santraller	~ 40
Nükleer Santraller	~ 34
Yenilenebilir Alternatif Enerji Kaynakları	
Rüzgâr Enerji Santralleri (RES)	10 – 30
Biyokütle Enerji Santraller (BES)	-
Jeotermal Enerji Santralleri (JES)	-
Güneş Enerji Santralleri (GES)	5 – 20

Diğer bir önemli sorun ise bu sistemlerde üretilen elektriğin depolanamamasıdır. Enerji depolanması, elektriğin üretileceği hammaddenin kullanıma hazır hale getirilerek ihtiyaç halinde içeriğindeki enerjinin elektriğe dönüştürülmesi temeline dayanmaktadır. Örneğin; hidroelektrik santrallerinde elektriğin depolanabilmesi suyun yüksek bir yerde depo edilerek potansiyel kazandırılmasıyla yapılabilmektedir. Ancak bu işlem için büyük bir alana ihtiyaç duyulması ciddi bir sorun teşkil eder. Ayrıca sistem için ek maliyet gerektirir. Yine hidroelektrik santrallerinde üretilen elektriğin bir kısmı suyun elektrolizi için ayrılarak hidrojen üretiminde değerlendirilmekte ve bu metotla enerji depolanabilmektedir. Böyle bir depolama sistemi rüzgâr enerjisinde de kullanılmaktadır. Enerji dönüşüm sistemlerinde maliyet analizi değinilmesi gereken diğer bir noktadır. Çizelge 2.3'te santral türlerine göre maliyet karşılaştırması yapılmıştır.

Çizelge 2.3. Santral türlerine göre maliyet karşılaştırması (Anonim, 2020)

Santral Türü	İlk Yatırım Maliyeti (\$/kW)	Sabit İşletme Maliyeti (\$/kWYıl)	Değişken İşletme Maliyeti (\$/MWh)
Hidroelektrik Santralleri (HES)	5316	29,86	0
Termik Santraller (Kömür)	3676	40,58	4,5
Nükleer Santraller (Uranyum)	6041	121,64	2,37
Rüzgâr Enerji Santralleri (RES, Kara)	1677	35,14	0
Rüzgâr Enerji Santralleri (RES, Deniz)	4375	110	0
Biyokütle Enerji Santraller (BES)	4097	125,72	4,83
Jeotermal Enerji Santralleri (JES)	2521	128,54	1,16
Güneş Enerji Santralleri (GES)	1313	15,25	0

Çizelgeye ek olarak, doğalgaz yakıtlı linyit santrallerinin ilk yatırım maliyeti 917 \$/kW, sabit işletme maliyeti 13,17 \$/kWYıl ve değişken işletme maliyeti 3,60 \$/MWh olarak bildirilmiştir (Anonim, 2013). Veriler kıyaslandığında, ilk yatırım maliyeti bakımından en pahalı sistemin nükleer santraller olduğu görülür. Hidroelektrik santralleri ve termik santraller nispeten daha ekonomik gibi görünse de alternatif yöntemlerden rüzgâr ve güneş enerji sistemleri en ekonomik sistemlerdir. Fosil yakıtlar kullanılarak enerji dönüşümü yapılan sistemlerinin genel problemi olan kaynak kıtlığı ve çevreye zararlı yan ürün oluşumu ile alternatif enerji kaynaklarının kullanıldığı sistemlerin çözilemeyen sorunları teknolojik gelişmelerle birlikte çözümü yakıt pilinde aramaya başlamıştır.

2.2. Yakıt Pilleri

Piller, kapalı bir sistem içerisinde kimyasal enerjinin depolanarak ihtiyaç halinde elektrik formuna dönüştürüldüğü bir teknolojidir. Çalışma prensibi yükseltgenme-indirgenme reaksiyonuna dayanır. İndirgenme potansiyeli temel alınarak anot ve katot malzemeleri belirlenir. İndirgenme potansiyeli düşük olan malzeme anottur ve elektron kaybederek yükseltgenir. Bu elektron harici bir devre üzerinden katoda verilir. Elektron alan katot elektrotu indirgenirken pil döngüsü de tamamlanmış olur. Anot ve katot arasına harici bir iletken bağlanmazsa elektron akışı olmayacağından enerji üretilmez. Daha ileri bir teknoloji olan yakıt pillerinde de indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları esas olsa da pillerden en belirgin farkı kataliz temelli olmasıdır.

Yakıt pilleri; elektriğin üretildiği güç sistemlerinde kullanılan buhar kazanı, türbin, kondenser gibi ara basamaklara gerek olmadan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Yakıtta bulunan kimyasal enerjiyi elektrokimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkarır. Fosil yakıt kullanan elektrik üretim sistemlerindeki gibi yanma reaksiyonlarına ihtiyaç duymadığından, tam yanmama durumundan, enerji türlerinin değişiminden ve hareketli parçalardan kaynaklanan verim düşüklüğü yaşanmaz.

Yakıt pillerinde yakıt ve oksitleyicinin sürekli beslendiği ortamda elektrik enerjisi üretilir. Diğer bir deyişle, yakıt ve oksitleyici beslemesinin kesintisiz yapılması halinde üretilen elektrik enerjisi sınırlı değil, sürekli. Yakıt hücreleri bir anot ve bir katot elektrotu ile bir elektrolitten meydana gelir. Pil sistemine benzer şekilde elektronların üzerinden aktığı harici bir devre, anot ve katodu birbirine bağlama görevi üstlenmiştir. Gözenekli yapıları sayesinde anot ve katot geniş yüzey alanına sahiptir ve katalizör parçacıklarının bu uygun alanlara eklenmesine elverişlidir. Elektrotların yüzeyine katalizör kaplanması yüksek verim sağlayacak bir adımdır. Elektrokimyasal tepkimeler katalizör yüzeyinde gerçekleşir.

Yakıt pillerinin; polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri (PEMFC), alkali yakıt pilleri (AFC), doğrudan metanollü yakıt pilleri (DMFC), fosforik asit yakıt pilleri

(PAFC), katı oksit yakıt pilleri (SOFC) ve erimiş karbonat yakıt pilleri (MCFC) gibi birçok türü mevcuttur. Bu türler kendi arasında yakıt, oksitleyici ve çalışma şartları bakımından farklılıklar gösterse de hepsinde yakıt olarak hidrojen gazı (doğrudan metanol hariç) kullanmak mümkündür. Diğer bir ortak noktaları ise, oksijenin oksitleyici olarak hepsinde kullanılabilmesidir. Bu çalışmanın kapsamına uygun olarak hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pilinin çalışma prensibine değinilecektir.

Enerji sağlayıcı hidrojen yakıtı sistemin anot elektrotuna beslenirken, oksitleyici görevindeki oksijen de eş zamanlı olarak katot elektrotuna beslenir. Oksitleyici pozisyonu için oksijen yerine hava kullanılması da mümkündür. Hidrojen anota temas ettiğinde katalizör yüzeyinde redoks tepkimesi gerçekleşir. Burada hidrojen proton ve elektronuna ayrılır. Protonların geçişine izin veren elektrolit, yalıtkan yapısı sebebiyle elektronları geçirmez. Elektrolitten geçemeyen elektronlar, sistem dışına eklenen bir iletken devre üzerinden katoda akar. Burada meydana gelen elektron hareketi ile elektrik üretilmiş olur.

Yakıt pillerinde kullanılan yakıtın içeriğine göre oluşan ürün değişiklik gösterir. Eğer yakıt olarak organik bileşikler kullanılıyorsa, tepkime sonunda CO_2 ve H_2O elde edilecektir. Anota verilen yakıtın hidrojen olması durumunda ise ürün olarak sadece H_2O açığa çıkacağından, çevre dostu bir üretim gerçekleştirilmiş olacaktır.

2.2.1. Yakıt pillerinde enerji kaynağı olarak hidrojen

Yakıt pillerinde enerjinin üretilmesi için oksitleyici ve yakıtın beslenmesi şarttır. Oksitleyici olarak kullanılan oksijenin temini zorlayıcı değildir. Zira azottan sonra atmosferde en bol bulunan gaz %21 oranıyla oksijendir. Ancak hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pillerinde, hidrojeni doğrudan atmosferde bulmak mümkün olmaz. Yaşadığımız evrenin kütlelerinin %75'i hidrojenle oluşsa dahi serbest halde bulunan hidrojen atmosferin ancak on binde 7'si kadardır. Çünkü hidrojenin elektronundan kurtulma eğilimi yüksektir ve bu özelliği neticesinde kimyasal olarak çok aktiftir. Bu aktif yapı doğada saf halde bulunmasına engel olur. Bu doğrultuda yapılması gereken

çalışma, yakıt olarak kullanılacak hidrojenin üretilmesidir.

Hidrojen, 1671 yılında Robert Boyle tarafından demir çubuk ve seyreltik asit çözeltisinin tepkimesi sonucu üretilmiş olsa da 1766 yılında Henry Cavendish anlayana kadar ayrı bir element olduğu keşfedilememiştir. 1783 yılına gelindiğinde ise Cavendish'in bulgularını tekrarlayan Antoine Lavoiser ve Laplace, bu elemente su oluşturuca anlamına gelen "hidrojen" adını vermişlerdir. Hidrojen 1 proton ve 1 elektrondan oluşan en hafif elementtir. Havadan yaklaşık 14,4 kez daha hafiftir. Standart sıcaklık ve basınçta renksiz, kokusuz, tatsız, zehirsiz, oldukça yanıcı ve gaz haldedir. Helyumdan sonra sıvılaştırılması (-252,77 °C) en zor gazdır. Sıvı hidrojenin hacmi gaz hidrojenin hacminin 700'de 1'i kadardır.

Hidrojen enerjisi doğal enerji kaynağı olmayıp, sürdürülebilir ve alternatif enerji kaynakları kategorisine girmektedir. Tıpkı elektrik enerjisi gibi, birincil enerji kaynaklarının kullanımı ile üretilen sentetik bir yakıt ve ikincil enerji türüdür. Nükleer yakıtların hariç tutulduğu bir kıyaslamada gaz halinde bulunan hidrojen, bilinen diğer yakıtlar arasında birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip yakıttır. 1 kg hidrojen; 2,1 kg doğal gaz kadar enerji verir. Bu değer aynı zamanda 2,8 kg petrolün verdiği enerjiye denktir. Çizelge 2.4'te görülen tablo çeşitli yakıtların alt ve üst ısı değerlerini göstermektedir.

Çizelge 2.4. Bazı yakıtların alt ve üst ısı değerleri (Anonim, 2001)

Yakıt	Alt Isıl Değeri (kJ/g)	Üst Isıl Değeri (kJ/g)
Hidrojen (H ₂)	119,93	141,86
Metan (CH ₄)	50,02	55,53
Propan (C ₃ H ₈)	45,60	50,36
Metanol (CH ₃ OH)	18,05	19,96
Benzin	44,50	47,50
Dizel	42,50	44,80

Hidrojen enerjisi kullanımının birçok avantajı mevcuttur. Uzay araçları belli bir irtifaya ulaştıktan sonra sıvı hidrojeni yakıt olarak kullanılır. Bu tercihin sebebi, hidrojenin yüksek enerjiye sahip olmasıdır. Ayrıca hidrokarbon yakıtlar yanma reaksiyonu esnasında ürün olarak CO₂ gazı salar. Hidrojenden insan sağlığına ve çevreye zarar verecek hiçbir ürün elde edilmez. Hidrojenin yanma reaksiyonu sonrası verdiği tek ürün sudur.

Hidrojenin bahsedilmesi gereken diğer bir avantajı da hafifliğinden ötürü havada yükselerek yol almasıdır. Hidrojen gazının bulunduğu tankta sızıntı olması durumunda, bulunduğu yerden yükselen gaz, havada dağılarak ilerler. Her ne kadar yanıcı ve yüksek enerjisinden ötürü patlayıcı da olsa tek bir yerde birikerek kazalara sebep olmaz.

Hidrojenin yanma reaksiyonundan iki farklı yolla enerji elde edilmektedir. Bunlardan ilki, hidrojenin otomotiv sektöründe doğrudan kullanımınıdır. Hidrojen içten patlamalı motorlarda direkt olarak yakılabilir. Bu sistemde yakıcı gaz olarak oksijen tercih edilir. Oksijenin sisteme hızlı verilmesi durumunda, çevreye su ile birlikte hava kirliliğinde yol açan nitrit oksitler salınmaktadır. Nitrit oksit üretiminin engellenmesi için oksijenin yanma odasına ağır ağır verilmesi gerekir. Ancak bu şartlar altında da sistemin gücü azalır. Bu sebeplere bağlı olarak, hidrojenin taşınabilir uygulamalarda yani yakıt pillerinde yükseltgenmesi ile enerji elde edilen ikinci yolu izlemek daha mantıklı bir tercih olacaktır.

Hidrojen; kısmi oksidasyon, kömürün gazlaştırılması, su buharı-hidrokarbon prosesi, elektroliz, termoliz, fotoliz, fosil yakıtlardan hidrojen üretimi, biyokütleden hidrojen üretimi, doğal gazın termal olarak parçalanması, bor mineralinden hidrojen üretimi gibi yollar izlenerek sentezlenebilir. Ancak bu çalışmada etkili bir hidrojen deposu olarak bilinen NaBH₄ 'den hidrojen sentezi ele alınacaktır.

2.2.2. Hidrojen kaynağı olarak bor

Bor; çok sert, ısıya dayanıklı, oksijenle bağ yapmaya çok yatkın bir yarı metaldir. Bu yatkınlığı sebebiyle tabiatta saf halde bulunmaz. Yapılan araştırmalar, doğada yaklaşık

230 farklı tür bor mineralinin bulunduğunu göstermektedir. Dünyada bulunan keşfedilmiş bor rezervlerinin ülke bazında sıralamasına bakılacak olursa, %73,4 oranı ile Türkiye ilk sırada yer almaktadır. Çizelge 2.5'te 2019 yılı itibariyle ülke bazında bor rezerv dağılımı verilmiştir.

Çizelge 2.5. Ülke bazında bor rezervi dağılımı (Anonim, 2020)

Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Dağılım (%)
Türkiye	944 270	73,4
Rusya	100 000	7,8
A.B.D	80 000	6,2
Şili	41 000	3,2
Çin	36 000	2,8
Peru	22 000	1,7
Sırbistan	21 000	1,6
Bolivya	19 000	1,5
Kazakistan	15 000	1,2
Arjantin	9 000	0,7
TOPLAM	1 287 270	100

Eskişehir, Balıkesir, Kütahya ve Bursa bor minerali bakımından zengin iller arasındadır. Ülkemizde çıkarılan bor mineralleri, tinkal (Na₂B₄O₇.10H₂O), kolemanit (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O) ve üleksit (NaCaB₅O₉.8H₂O)tir. Bor mineralinin değerinin belirlenmesindeki ölçü, mineralin içindeki bor oksit (B₂O₃) miktarıdır. Bu miktar ne kadar yüksekse, mineral o kadar değerlidir. Bu bakımdan; tinkal ağırlıkça %36,5, kolemanit ağırlıkça %50,8 ve üleksit %43,0 bor oksit içerikleriyle değerli mineraller arasındadır (Anonim, 2020). Bor mineralleri yeraltından çıkarıldıktan sonra, kırma, eleme, yıkama, kurutma ve öğütme gibi fiziksel işlemler uygulanarak kullanılır.

Bor ürünleri dünya ülkelerinde, uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri

araçlar, yakıtlar, polimerik malzemeler, elektronik ve iletişim, nanoteknolojiler, metalürji ve inşaat, otomotiv ve enerji gibi gelişmekte olan sektörlerde kullanılmaktadır. Türkiye’de cam, seramik, deterjan, tarım, tutkal gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmasının yanı sıra öne çıkan teknolojik alanlarda da ar-ge çalışmaları mevcuttur. Şüphesiz, geliştirilmesi lazım gelen bu alanlardan en önemlisi, tükenen konvansiyonel kaynaklar sebebiyle önem arz eden enerji sektörüdür.

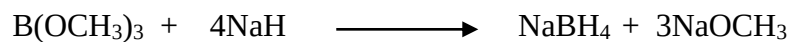
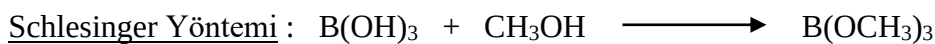
Hidrojen enerjisi teknolojisinde çözülmeye çalışılan en büyük problem, üretimi yapılan hidrojenin depolanmasıdır. Hidrojenin düşük yoğunluğu depolanmasında zorluklar meydana getirir. Gaz halindeki hidrojenin tanklarda sıkıştırılarak depolanması en yaygın kullanılan yöntem olsa da sızıntıya engel olmak ve basınca dayanabilmek maksatlarıyla tank çeperinin kalın olması gerekliliğine sahiptir. Bu durum tank ağırlığını arttıracığından verimin düşmesine sebep olmaktadır. Bu sisteme benzer şekilde, hidrojenin karbon nanotüplerinde depolandığı ikinci bir yöntemden bahsetmek mümkündür. Basınçlı tankın içi gözenekli grafitle doldurularak hidrojenin grafit yüzeyinde depolanması tank ağırlığını daha da artıracığından bu yöntemin verimliliği de tartışılır düzeydedir. Hidrojenin sıvılaştırılmak suretiyle tanklarda depolandığı diğer bir yöntem ise, sıvılaştırmak için harcanan enerji sebebiyle ekonomik değildir. Ayrıca sıvı hidrojenin tank dışından aldığı ısıyla tekrar gaz hale dönüşmesi ek bir soğutma ekipmanı gerektirerek maliyet artışına sebep olmaktadır. Hidrokarbonlarda hidrojen depolamak bahsi geçen yöntemlere göre daha avantajlıdır. Ancak, hidrojen dönüştürücüye ihtiyaç duyulması sebebiyle bu yöntem de ekonomik olarak adlandırılmamaktadır. Son yıllarda borhidrürler hidrojen taşıyıcısı olarak etkin şekilde tercih edilmektedir. Birçok elementin borhidrürü sentezlenebilir olmasına rağmen, alkali metallerin borhidrürleri dışındakiler ticari olarak önem arz etmezler. Üretilen hidrojenin borhidrürlerde saklanması; yüksek depolama kapasiteleri, depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve katalizör yardımıyla kontrollü tepkimeler gerçekleştirebilmeleri gibi avantajları göz önünde bulundurulduğunda oldukça mantıklı bir tercihtir. Çizelge 2.6’da alkali metallerin borhidrürlerinin teorik hidrojen depolama kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 2.6. Alkali metal borhidrürlerin hidrojen depolama kapasiteleri

Borhidrür	Hidrojen depolama kapasitesi (ağırlıkça %)
LiBH ₄	18,35
NaBH ₄	10,6
KBH ₄	7,43
RbBH ₄	3,99
CsBH ₄	2,71

2.2.3. Sodyum borhidrür (NaBH₄)

Elektriğin depolanması, bu enerjinin dönüştürüldüğü hammaddenin depolanmasıyla mümkündür. Hidrojeni depolayarak enerji ihtiyacı halinde kısa zamanda kullanılabilir halde saklamak önemli bir avantajdır. Hidrojenin kimyasal olarak depolanıp saklandığı pek çok yapı bulmak mümkündür. Alkali metal borhidrürlerinin yanı sıra NH₃BH₃, N₂H₄BH₃ gibi kimyasal bileşikler hidrojeni yapısında saklayabilir (Abdelhamid, 2021). Bor ürünlerinden enerji alanında kullanımı en çok tercih edilen ürün sodyum borhidrür (NaBH₄)'dür. Bu tercih, kolay saklanabilmesi, su ve alkol içinde yüksek oranda çözünmesi ve zararsız yan ürünler oluşturması sebebiyledir (Khan ve ark., 2020). NaBH₄, en basit anlatımıyla sodyumlu bor tuzunun rafinasyonu sonucu üretilen sentetik bir malzemedir. Kokusuz, beyaz renkli, mikro kristalin yapıda, yanmaz ve toksik olmayan inorganik bir bileşiktir. Erime sıcaklığı 400 °C, kaynama sıcaklığı 500 °C'dir. Yapısında 4 tane hidrojen atomu barındırır. Bu rakam teorik olarak ağırlıkça %10,6'ya denk gelir ki bu da alkali borhidrürler içinde en yüksek oranlardan biridir. NaBH₄ üretiminin birçok üretim yöntemi mevcuttur. Ancak en kabul gören iki yöntem Schlesinger yöntemi ve Bayer yöntemidir (Bilici, 2004).



Bu yöntem uygulama alanı bulabilen sodyum borhidrür üretim proseslerinden biri olarak kabul edilmektedir. Boraks borik asit sentezi için arıtılır. Sentezlenen borik asit metanol ile tepkimeye sokulduğunda trimetil borat elde edilir. Metalik sodyum ile hidrojenin tepkimesinden elde edilmiş olan sodyum hidrür bu ara ürünle birleşerek sodyum borhidrür ve sodyum metoksit üretir. Bu sürecin maliyetini sodyum hidrür sentezlemek amacıyla kullanılan metalik sodyum yükseltir. Ekonomik ederi yüksek olan bu malzemenin 3/4'ü yan ürüne dönüşür. Sodyum metoksit süreç sonunda metanole geri dönüştürülebilirse de bu sürecin ekonomik olduğunu söylemek mümkün değildir.



Ülkemizde üretim miktarı yüksek olan susuz boraks, metalik sodyum ve kuvarsla birlikte tepkimeye sokulur. Tepkimenin gerçekleştiği ortamın atmosferi hidrojen gazından oluşur. Tepkime sonucunda 4 mol NaBH_4 sentezlenir. Bu üretim süreci maliyeti düşürmek için geliştirilmiş olsa da Schlesinger yöntemine benzer şekilde 4Na:1 NaBH_4 oranı elde edilmiş ve bu başarı sağlanamamıştır. Ayrıca bu yöntemde ortam sıcaklığı NaBH_4 'ün bozunmasına neden olabilecek yüksekliktedir.

İki metodun ortak dezavantajı, süreçte kullanılan metalik sodyumun ekonomik olmamasıdır. NaBH_4 üretimi için alternatif yollar bulunmuşsa da ticari olarak uygulanabilir oldukları kanıtlanmamıştır (Bilici, 2004). Bu yollardan biriyle sentezi gerçekleştirilen NaBH_4 yapısında ağırlıkça %10,6 oranında hidrojeni depolamış olur. Enerjiye ihtiyaç duyulduğunda, hapsettiği hidrojeni suda, protik solventlerde ve düşük alkollerde çözünerek, zorlu sayılmayacak ortam şartlarında açığa çıkarır. Bu çözünme esnasında çözücünün yapısında bulunan hidrojen de serbest bırakılır. Tepkime neticesinde üretilen hidrojen gaz fazındadır.

Yakıt pillerinde direkt yakıt olarak ya da hidrojen depolayan ortam olarak kullanılmasının yanı sıra endüstrinin indirgeyici madde ihtiyacının yaklaşık %50 'si de NaBH_4 tarafından karşılanmaktadır. Ayrıca selüloz ağartma, atık sulardan ağır

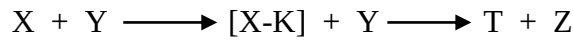
metal giderimi, metal yüzeylerin temizlenmesi, değerli metal kazanımı gibi alanlarda ihtiyaç duyulan bir malzemedir.

NaBH_4 'ün yapısına hapsettiği hidrojeni ortaya çıkarması için, ortamına sadece bir çözücü eklemek teorik olarak yeterli bir adım gibi görünür. Fakat pratikte bu tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmesi için uzun zamana ihtiyaç vardır. Termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün olan istemli bir tepkimede sıcaklığın artırılması, tepkimeye giren moleküllerin kinetik enerjisinde artışa sebep olacağından tepkime hızını artırıcı yönde bir etkiye sahiptir. Ancak sıcaklığın artırılması kullanılan çözücü cinsine bağlı olarak sınırlı bir etken olarak kalabilir. Örneğin metanol düşük kaynama noktası sebebiyle çok yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya elverişli bir çözücü değildir. Dolayısıyla bu tepkimeye hız kazandırabilmek uygun katalizör kullanımıyla mümkündür.

2.3. Katalizörler

Bir tepkimenin gerçekleşebilmesi için ilk olarak uygun yönelimi gösteren reaktant moleküllerinin birbirleriyle çarpışmaları gerekir. Sonrasında, çarpışan atomların yer değiştirebilecek enerjiye sahip olmaları beklenir. Bu iki enerji ihtiyacının karşılanması aktivasyon enerjisinin aşılabildiği anlamını taşır. Diğer bir deyişle aktivasyon enerjisi; tepkimeye giren moleküllerin birbirine yakın konuma gelmeleri için gereken enerji ile moleküllerin bağlarının kırılması ve yeni bağları oluşturması için gereken enerjiye bağlı olarak değişen bir değerdir. Bu iki enerji gereksiniminin her madde için farklı olması sebebiyle her tepkimenin aşması gereken aktivasyon enerjisi kendine özeldir.

Katalizörler, kimyasal bir tepkimede mevcut aktivasyon enerjisi değerini düşürerek tepkimeyi hızlandıran maddelerdir. Olağan şartlarda belli bir yol üzerinden yürüyen tepkime, ortama katalizör eklendiğinde aktivasyon enerjisi daha düşük olan başka bir yol üzerinden yürümeyi tercih eder. Katalizör bu ara basamağı oluşturmakla yükümlüdür.



Tepkimede açıkça görüldüğü üzere K ile reaktantlardan X'in oluşturduğu aktif kompleks, ara bir mekanizma oluşturarak aktivasyon enerjisini düşürmüştür. Burada, K katalizörü temsil etmektedir. Tepkime sırasında yapısı değişse de tepkime sonunda eski haline geri döner.

Katalizör birçok kimyasal tepkimenin olmazsa olmazı konumundadır. Öyle ki kimya sanayisinde kullanım oranı %90 dolaylarındadır. Katalizörler atmosferin kirletilmemesinde de etkin rol oynayan çevreci malzemelerdir. Günümüzde karayolu taşıtlarının yakıtı genellikle hidrokarbon yapıdadır. Yakıtın yanması neticesinde egzoz gazı olarak karbondioksit, karbonmonoksit, su ve azotlu bileşikler çevreye salınır. Atmosfere salınan karbonmonoksitin canlılar tarafından solunmasının ölümcül sonuçları vardır. Azotlu bileşikler de hava kirliliğine neden olan kirletici bir gaz türüdür. Bu zararlı ve kirletici gazları bertaraf etmek için termal ya da katalitik yollar izlenebilmektedir. Ancak termal işlemlerin çok yüksek sıcaklık gerektirmesi

uygulanabilirliğini kısıtlar. Bu sebeple taşıtlarda, daha geniş sıcaklık aralığı uygulamasına olanak tanıyan üç yollu katalitik konvertörler kullanılır. Bal peteği görünümünde olan bu yapıda, seramik gövde üzerine kaplanan platin, paladyum ve rodyum gibi katalizörlerden faydalanılır. Kirlenici gazlara indirgenme ortamı sağlayan katalizörler, ara mekanizma oluşturarak karbonmonoksiti oksijenle birleştirip karbondioksit, azotlu bileşikler ise parçalayıp azot ve oksijene dönüştürürler. Ayrıca, katalitik konvertörlerde yanmamış hidrokarbon yakıtların su ve karbondioksit dönüştürülmesi de mümkündür. Bu işlem diğer iki mekanizmayla eş zamanlı olarak gerçekleşir (Heywood, 1988).

Gibbs serbest enerji değişimi sıfırdan büyük olan tepkimelerde katalizör kullanılması tepkimeyi başlatmaz. Katalizör kullanımının denge durumuna da etkisi yoktur ancak tepkimenin hızını artırarak dengeye geliş süresini kısaltır. Katalizörler termodinamik açıdan kendiliğinden yürüyebilen tepkimelerin hızını ve verimini arttırmakta kullanılabilir. Gerçekleşmeye istekli olan bu tepkime, katalizör kullanıldığında kataliz tepkimesi adını alır. Bir katalizörün tercih edilmesi için bazı özellikleri taşıması gerekir. Bu özelliklerden en önemli olanları; seçicilik, aktiflik, kararlılık ve verimliliğidir.

Katalizör seçiciliği, bir katalizörün istenmeyen tepkimeyi katalizlememe durumudur. Bu kavram ürün oluşturma konusunda da etkilidir. Katalizör, oluşması muhtemel ürünlerden sadece birini seçip eldesinde rol oynayabilir. Bir tepkimenin hangi yoldan yürüyeceğine ve yürüdüğünde hangi ürünün oluşacağına karar veren katalizör özelliği seçicilik olduğundan, katalizör özellikleri arasında yapılan önem sıralamasında katalizör seçiciliği ilk sırada yer alır.

Katalizörler bir tepkimeyi aktiflikleri ölçüsünde hızlandırırlar. Bu sebeple katalizör aktifliğini etkileyen parametrelerin incelenmesi önem arz eder. Heterojen katalizörlerin bir türü olan destekli katalizörlerin tercih edildiği kimyasal süreçlerde aktiviteyi etkileyecek öğelerin başında şüphesiz destek malzemesinin fiziksel ve kimyasal yapısı gelir. Gözenek boyut ve hacminin fazla olması katalizörün daha aktif olmasını sağlayabilir. Aktiflik, katalizör atomlarıyla reaktant atomlarının

etkileşiminde bir ölçüdür. Reaktantların katalizörle teması, destekli katalizörün yüzey alanıyla doğru orantılı olarak değişir. Yüzey alanı arttıkça temas ihtimali artacağından, katalizörün yüzey alanı ne kadar büyükse o kadar aktiftir demek yanlış olmayacaktır. Katalizör aktivitesiyle yakından ilgili olan diğer bir kavram ise tepkimenin gerçekleştiği aktif merkezlerin sayısı ve dağılımlarıdır. Heterojen süreçlerde bu merkezler aktif elementler tarafından oluşturulur. Aktif elementlerin yüzeydeki dağılımı, boyutu, etkileşimi, sayısı ve yüzey ile uyumu katalizörün başarısını belirler (Liao ve ark., 2020). Aktif merkez sayısındaki artış katalizör aktivitesine olumlu katkıda bulunur. Kendi özelliklerinin dışında prosesin sıcaklık ve basıncı gibi ortama bağlı özellikler de katalizörün aktivitesi üzerinde oldukça etkilidir. Aktiflik de tıpkı seçicilik gibi deneysel yollarla belirlenir.

Katalizörün aktiflik derecesi TON (Turnover Number); katalizörün ürüne çevrilmesini sağladığı reaktant miktarıdır. Genel formülü;

$$\text{TON} = \text{Ürünün mol sayısı} / \text{Katalizörün mol sayısı} \quad \text{'dır.}$$

TOF (Turnover Frequency); birim zamandaki çevrim sayısıdır. Genel formülü;

$$\text{TOF} = \text{Ürünün mol sayısı} / \text{Katalizörün mol sayısı} \times \text{Zaman} \quad \text{'dır.}$$

TON ve TOF bir katalizörün verimliliğinin bulunmasında kullanılır. Homojen katalizörlerde bu terimlerin bulunması kolaydır. Ancak heterojen katalizörlerde yapı her noktada aynı özelliği göstermediğinden TON ifadesi belirlenirken zorlanılabilir. Bu sebeple heterojen katalizörlerde katalizör aktivitesini bulmak için aktivasyon enerjisi, reaksiyon hızı ve hız sabitidir kavramları kullanılır.

Kararlılık, katalizörün stabilitesidir. Tepkimenin başından sonuna istenen yapıyı bozacak etki göstermemesi beklenir. Kimyasal, mekanik ve termal açıdan dayanıklı ve kararlı olan katalizörlerin ömürleri uzundur. Tekrar tekrar kullanılabilimleri sebebiyle maliyeti aşağı çekerek sistemin ekonomik olmasını sağlarlar.

Bu 4 özellik katalizörün belirlenmesinde göz önünde bulundurulacak en önemli özellikler olsa da ek özelliklere de ihtiyaç vardır. Katalizörün ömrü (tekrar kullanılabilirliği), geri kazanılması (tepkime ortamından kolayca ayrılabilmesi), kullanımındaki sıcaklık aralığı, çözücü sınırlaması, hazırlanması ve maliyeti gibi konular da katalizörün tercih edilmesinde etkili olan etmenlerdir. Daha önceki denemelere ait sonuçlar da rota belirlemek için kullanılabilir.

Katalizörler homojen, heterojen katalizör ve biyokatalizörler (enzimler) olmak üzere 3 ana başlıkta incelenebilir.

Tepkime ortamıyla katalizörün aynı fazda olması, tepkimede homojen katalizör kullanıldığı anlamına gelir. Genellikle sıvı ya da gaz haldedir. İki faz için de katalizör atomlarının tamamı tepkimeyi katalizlemede etkin olarak kullanılır. Buradan homojen katalizörlerin aktivitesinin yüksek olduğu sonucu çıkarılabilir. Bu katalizör çeşidinde tepkimenin gerçekleştiği etkin bölgeler metal ve buna bağlı ligand moleküllerinden oluşur (Köse, 2013). Bu parçalı yapı, katalizör mekanizmasının çözümlenmesinde büyük kolaylık sağlar. Homojen katalizörlerde çözücü sınırlaması yok denecek kadar azdır. Her tepkimeyi katalizlemezler, seçicilikleri yüksektir. Tüm bu avantajlarına karşılık kolay zehirlenmesi katalizör ömrü açısından ciddi bir dezavantajdır. Tepkime ortamıyla aynı fazda olması nedeniyle katalizörün geri kazanımını zor ve pahalıdır. 150 – 500 °C gibi heterojen katalizöre göre düşük bir sıcaklık aralığında bozunur. Ayrıca kararsız yapıda olması ile hazırlanması zor ve pahalı olması diğer dezavantajlarıdır.

Eğer tepkime ortamıyla katalizör farklı fazdaysa, tepkimede heterojen katalizör kullanılmış demektir. Çalışmamızın da temelini oluşturan heterojen katalizörler birçok avantajı sayesinde homojen katalizörlerden ayrılır. Endüstride kullanılan katalizörlerin çoğunluğu heterojen yapıdadır. Sık tercih edilmesinin en büyük nedenlerinden biri geri kazanımının kolay olmasıdır. Ayrıca geri kazanımda süzme işlemi uygulamak ya da santrifüj cihazının kullanılması pahalı olmayan tekniklerdir. Heterojen katalizörler çok kararlı yapıdadır. Katalizör ömürleri uzundur. 700 – 800 °C gibi sıcaklığın çok yüksek olduğu zor tepkime şartlarında etkindir. Hazırlanması kolaydır. Fiyat aralığı oldukça

makul ve ucuzdur. Dezavantajlarından ilki, tepkimeyi katalizlemede sadece yüzey atomlarının kullanılmasıdır. Aktiviteyi sınırlayan bu problem, katalizörün nanoparçacık hale getirilip kullanılması ile ortadan kaldırılır. Seçiciliği değişkenlik gösterse de homojen katalizörlere göre daha azdır. Çözücü sınırlaması vardır. Heterojen katalizörlerde tepkimenin gerçekleştiği etkin bölgelerde bulunan moleküllerin kesikli ya da parçalı halde olmaması mekanizmasının anlaşılabilmesinin önündeki en büyük engeldir.

Katı katalizör yüzeyi ideal bir düzgünlüğe sahip değildir. Reaktantın her atomunu eşit bir kuvvetle çekip yüzeye adsorbe edemez. Bu durum neticesinde yüzey bölgeleri tepkimede söz sahibi olurken, uzakta kalan diğer bölgeler işlevsiz kalır. Dolayısıyla katalizör yüzeyinin her noktası kataliz işleminde görev yapmaz. Tepkimeyi katalizleyecek bölgelere aktif bölge adı verilir (Usluoğlu, 2006).

Heterojen kataliz sisteminde reaktantlar katalizör yüzeyinde bulunan bu aktif bölgelere geçici olarak tutunur. Bu durumun tepkime mekanizmasındaki ilk basamak olduğu tahmin edilmektedir. Aktif bölgelerde reaktantlarla katalizörün etkileşiminin artması, konsantrasyon artışı ile mümkün olur. Katalizörle temas etmek reaktantı daha da aktifleştirir. Bu etkileşim, tepkimenin başlama zamanını öne çekerek, hemen başlamasına neden olur. Bu noktada katalizör boyutuna değinilmelidir. Katalizör parçacıkları boyutsal olarak küçüldükçe reaksiyon olasılığı artar (Wang ve ark., 2018). Parçacıkların küçük ebatla olması katalizörün fazla sayıda kenar köşe gibi yerlerin bulunmasına sebep olur. Bu da moleküler düzensizlik nedeniyle farklı iyonik yüklerin olabileceği manasına gelir. Meydana gelen farklılıklar tepkimenin gerçekleşmesini kolaylaştırabilir (Li ve ark., 2020). Tepkime ürün senteziyle son bulur. Ürün oluşuktan sonra katalizöre ihtiyaç kalmaz ve ürünler katalizör yüzeyinden uzaklaştırılır. Tepkime hızını bu basamaklardan biri belirler.

Heterojen kataliz tepkimelerinde her ne kadar mekanizma tam olarak çözülememiş olsa da bu konu hakkında belli tahminler vardır. Katalizörün katı yüzeyinde reaktantları adsorplama işleminde etkili olan yüzey atomlarının d orbitalleri ve d elektronlarının önemli işlevleri olduğu düşünülmektedir. Elementlerdeki d

orbitallerinin kısmen boş olması reaktantları adsorbe etmeyi kolaylaştırmaktadır. Bu sebeple katalizör olarak geçiş metallerinin kullanılması çok yaygındır. Geçiş metallerinin birden fazla yükseltgenme basamağına sahip olması, redoks tepkimelerinde katalitik etki göstermesine neden olur. Ayrıca geçiş metallerinin hidrojen adsorplama kabiliyetinin yüksek olduğu da bilinmektedir.

Katalizörde aktivitenin incelendiği kadar, deaktiviteye sebep olan durumlar da incelenmelidir. Çünkü bu dezavantajların engellenmesi ancak bu sebeplerin bilinmesine bağlıdır. Proseste sıcaklığın yüksek olması aktifliği artırır. Yüksek sıcaklık homojen katalizörlerde bozunmaya sebep olsa da heterojen katalizörlerde bu dezavantaj belli bir sıcaklığa kadar bertaraf edilmiştir. Ancak sıcaklığın aşırı derecede yüksek olması aktif merkez kaybına ve destek bozulmasına yol açarak katalizörü deaktive eder. Beslemeden gelen safsızlığın aktif yüzeye tutunup, katalizörü görev yapamaz hale getirmesine katalizör zehirlenmesi denir. Deaktivasyonun en önemli nedenlerinden biri zehirlenmedir. Katalizör üzerindeki tortuların aktif merkezleri tıkaması (koklaşma), aktif merkezler üzerinde çöküntülerin oluşması, gözenek yapısının değişmesi, katalizörün sinterleşmesi, bileşenlerin buharlaşması sebebiyle katalizör kaybı gibi nedenler katalizörün aktivitesini azaltan diğer etkilere dir.

2.3.1. Destekli katalizörler

Her prosesin temel amacı, kaliteden ödün vermeden maliyeti düşürmektir. Heterojen katalizörlerin aktivitesini arttırarak, homojen katalizörlere göre düşük olan maliyetini daha da düşürmek bir destek malzemesinin kullanılmasıyla mümkündür. Son yıllarda araştırma konusu olarak destekli katalizörlerin seçilmesi bu avantaj sebebiyledir.

Destekli katalizörler heterojen katalizörün en yaygın çeşididir. Bileşiminde aktif bileşen ve inert katı bir destek bulunur. Katalizörün aktif bileşeni, tepkime esnasında reaktantlar ve çözücüyle etkileşime girmeyen destek malzemesinin üzerine belli yöntemler kullanılarak yerleştirilir. Bu sayede tepkimenin gerçekleşmesinde görev alan aktif merkezler çoğaltılmış ve homojen olarak dağıtılmış olur.

Destekli katalizörlerde tepkime, destek maddesinin gözeneklerine sızan aktif bileşenlerin yüzeyinde gerçekleşir. Bu sebeple, destek malzemesinin gözenek yapısı, tepkime hızı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Yüzey ne kadar gözenekliyse metal olan aktif bileşen o kadar fazla tutulur. Ayrıca, destek seçiminde tepkime koşulları da önem taşır. Destek malzemesi ortam koşullarında kararlı olabilmelidir. Bu özelliği sayesinde katalizöre kimyasal, termal ve mekanik açıdan dayanım sağlayarak ömrünü uzatır.

Destek yapı, aktif bileşen olmadan herhangi bir tepkimeye eklendiğinde katalizör görevi görmez ama maliyetin düşürülmesinde rol oynayan birincil öğedir. Kataliz işlemini gerçekleştiren aktif bileşenler pahalı metallerdir. Destek malzemesi fiyatları, bu fiyatlara kıyasla daha makuldür. Ayrıca destekli katalizörler için kullanılan aktif bileşen miktarı farklılaştırılabilir. Bu da sistemi ekonomikleştiren bir başka özelliktir.

Destek malzemesi tepkimeye girmemesine karşın tepkimenin hızını bahsi geçen özellikleriyle etkiler. Aynı zamanda tepkimenin yönünü belirlemede de etkin rol oynar. En ideal destek malzemesi yan ürün oluşumuna izin vermeyip seçiciliği artırandır. Çünkü oluşan yan ürün ek bir saflaştırma işlemi gerektirir. Bu da mali açıdan istenmeyecek bir durumdur.

Heterojen katalizörlerin bir çeşidi olan destekli katalizörlerde de tepkimenin aynı sıralamayı takip ederek gerçekleştiği düşünülebilir. İlk aşamada ortamda serbest halde bulunan reaktantlar katalizör dış yüzeyine ulaşırlar. Reaktantlar katalizör gözeneklerine girerek aktif merkezlere adsorbe olurlar. Burada tepkimeye girerek aktif merkez üzerinde adsorbe olmuş ürünlere dönüşürler. Ürünler aktif merkez yüzeyinden desorbe olarak katalizör yüzeyine, oradan da tepkime ortamına transfer olurlar.

Literatürde; LiMn_2O_4 , LiNiO_3 , LiCoO_2 , NiO , TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Co_3O_4 , CoO , SiO_2 gibi çeşitli oksitlerin destek olarak kullanımı mevcuttur (Kojima ve ark., 2002). Ek olarak Al_2O_3 , aktif karbon, MgO gibi malzemelerin de destek katısı olarak tercih edildiği görülmektedir. TiO_2 termal kararlılık ve mekanik dayanımının yüksek olması nedeniyle çokça tercih edilen bir destek malzemesidir. Bu malzemenin destek olarak kullanıldığı katalizörler korozyona karşı dirençlidir. TiO_2 yüzeyine tutunan aktif

elementler ile yük değişimi meydana getirebildiği için aktif performans sergiler. Böylece düşük yüzey alanına sahip olması bertaraf edilmiş olur. (Yao ve ark., 2021).

Al_2O_3 , hidrofilik ve polar bir adsorbettir. Birçok destek malzemesine göre daha ucuz olması, fiziksel ve kimyasal dayanımının yüksek olması ve metal- yüzey etkileşiminin iyi olması tercih edilme sebepleridir (Wang ve ark., 2017). İnerttir, yapısına tutunan metalle bileşik oluşturma eğiliminde değildir. Ayrıca AC'a benzer şekilde yüksek yüzey alanı ve çeşitli boyutlarda gözenek seçenekleri sunar. AC, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu, mangal kömürü, odun, turba, pamuk sapı gibi yapılardan elde edilen karbonların aktive edilmesiyle üretilmektedir (Kaya ve Bekiroğulları, 2019). Yapılan bir çalışmada seçilen aktif metallerin AC desteği üzerinde homojen dağılımı gözlemlenmiştir (Şahbudak ve ark., 2016).

Metal nanopartiküllerin yığın muadillerine kıyasla daha yüksek yüzey/hacim oranına sahip olması, yüzey atomlarının büyük bir kısmının katalitik olarak daha aktif olması anlamını taşır (Özkar, 2009). Pool (1990)'a göre nanoparçacıklardaki elektronlar, kuantum boyutu etkilerine yol açan birkaç atom genişliği kadar küçük olabilen boşluklarla sınırlıdır (Özkar, 2013). Bu sebeple aktif bileşen olarak 3d geçiş metallerinin tuzları sıkça araştırılmaktadır. Pt, Pd, Ru, Rh, Ir gibi soy metaller ekonomik ederi yüksek olan malzemelerdir. Bu sebeple son yıllarda yapılan çalışmalarda aktif metal olarak alternatif malzemeler denenmiştir. Periyodik cetvelin aynı grubunda yer alan metallerin maliyet düşürücü etkilerinden dolayı incelemeye değer bulunmaları beklenen bir sonuçtur. Bu malzemeler, inert bir katıyla desteklenerek kullanıldığında, katalitik performanslarında, tekrar kullanılabilirliklerinde ve ömürlerinde bariz iyileşmeler görülür. Ancak kullanılacak miktarın belirlenmesi önem arz eder. Nitekim 2010 yılında Hannauer ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada destekli katalizörlerde aktif metal oranını arttırmanın hidrojen üretimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmaya göre; aktif bileşen miktarının çok yüksek olması destek üzerindeki dağılımın dengeli olmasına engel teşkil etmiştir. Bu sebeple optimum oran belirlenmesi elzemdir.

2.3.2. İmpregnasyon yöntemi ile katalizör hazırlama

Katalizörleri çeşitli yollar izleyerek hazırlamak mümkündür. Çöktürme, sol-jel ve emdirme yöntemleri katalizör üretiminde tercih edilen üç ana metottur. Sol-jel tekniğinde ilk aşama sol adı verilen sıvı solüsyonda askıya alınmış partiküllerin elde edilmesidir. Sonraki aşamada yaşlandırma ve kurutma işlemleri uygulanarak jel oluşturulur. Yöntemin dezavantajı katalizör parçacıklarının gözenek kenarlarına yerleşmesi yerine yapı içine gömülmesidir (Hoşgün, 2018). Çevre şartlarının katalizör hazırlanmasında oldukça etkili olduğu çöktürme yöntemi, iki ya da daha fazla çözeltinin karıştırılmasıyla koloidal yapı oluşturulması ve sonrasında santrifüjlenerek çöktürülmesi temeline dayanır. Çöktürme yöntemi nano düzeyde metal kristali oluşumuna izin verse de metallerin farklı çökme eğilimine sahip olmaları homojen çökelti elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Katalizör hazırlama yöntemleri içinde yüzey alanı daha geniş katalizörler sentezlemeye olanak sağlayan impregnasyon yöntemi, aktif bileşenli karışımın destek maddesine emdirildiği bir süreçtir. Yöntemi üç aşamada özetlemek mümkündür. Gözeneklerin aktif metal tuzu bileşenine doyurulması, yöntemin ilk aşamasını oluşturur. Gözeneklerdeki aktif bileşenin indirgenerek metal halinde yüzeye tutturulması ikinci basamak olarak adlandırılabilir. Son işlem olarak ise destek gözeneklerindeki çözücünün ve kalıntıların uzaklaştırılması için yıkanma ve santrifüj (veya süzme) işlemleri uygulanır.

2.4. Sodyum Borhidrürden Hidrojen Elde Etme Yöntemleri

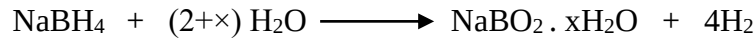
2.4.1. Hidroliz

Literatürde; NaBH_4 'den hidrojen sentezlemek için hidroliz ve alkoliz yöntemlerine sık rastlanmaktadır. Enerji ihtiyacı doğduğunda, NaBH_4 'ün yapısında kimyasal olarak depolanmış hidrojeni açığa çıkarmak için kullanılan bu 2 yöntemin birbirine göre üstünlük ve zayıflıkları mevcuttur.

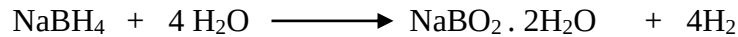
Suyun sodyum borhidrür ile verdiği teorik hidroliz tepkimesi şöyledir:



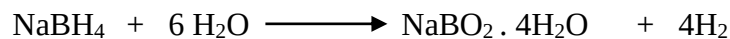
NaBH_4 'ün 25°C 'ta 100 g sudaki çözünürlüğü 55 g'dır. Bu teorik tepkimede kullanılan su miktarı 36 g'a karşılık gelir. Dolayısıyla sistemde NaBH_4 'ün tamamını çözebilecek su mevcut değildir. NaBH_4 'ün tamamını çözebilmek ancak ve ancak aşırı su kullanımıyla mümkün olur. Bu durumda pratikte uygulanan hidroliz tepkimesi



şeklinde gerçekleşir. Burada $x = 2$ değeri için



yazılan tepkimede kullanılan su miktarı 72 g'a çıkarılırsa da yetersiz kalmaktan kurtulamaz. NaBH_4 'ün tamamının çözünebilmesi $x = 4$ iken mümkün olur. Böylece tepkime



halini alır. $x = 2$ ve $x = 4$ değerleri için yazılan tepkimelerde arttırılan su miktarına karşın sentezlenen hidrojen gazı miktarının değişmemesi dikkat çekicidir. Bu noktada sodyum metaboratın termodinamik olarak kararlı olan formlarının hidratlanması

sorunu gündeme gelir. Suyun fazlasını kendi bünyesinde tutarak hidrolizle elde edilebilecek hidrojen miktarını ciddi oranda düşürür. $x = 0$ değeri için hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça %10,8 iken bu değer $x = 2$ için ağırlıkça %7,29 olarak hesaplanır. $x = 4$ içinse ağırlıkça %5,49'a kadar küçülür. Hesaplamalar EK-1'de verilmiştir.

Teorik hidroliz tepkimesinin gravimetrik oranları irdelenecek olursa; 38 g sodyum bor hidrürün suyla parçalanmasında 66 g sodyum metaborat oluştuğu görülür. Ancak sodyum metaboratın 25 °C için 100 g sudaki çözünürlüğü 28 g'dır. Yan ürün oluşumunun 28 g'ın altına düşmesi için 16 g 'ın altında sodyum borhidrürün tepkimeye sokulması gerektiği aşikârdır. Bu oran sodyum metaboratın çökmesine engel olacak olsa da sistemin gravimetrik hidrojen depolama kapasitesini % 2,9'a düşürür (Xu ve ark., 2012).

Pratikte kullanılan hidroliz tepkimesi için gravimetrik oranlar çok daha yüksektir. 108 g suda 38 g NaBH_4 çözünür ve 138 g hidratlanmış sodyum metaborat oluşarak çökeler. Ekipman üzerinde biriken bu çökeltinin temizlenmesi zaman kaybına yol açtığı gibi ekstra maliyet de gerektirir. Sulu sodyum metaboratın depolanması için sisteme eklenen tank, enerji sarfına neden olarak hidrojen depolama yoğunluğunu %3'ün de altına indirir. Ayrıca yapışkan yapısı tepkimenin gerçekleştiği reaktörü tıkama eğilimi göstererek katalitik performansı düşürür. NaBH_4 konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisinin incelendiği bir çalışmada, NaBH_4 miktarındaki artışın hidrojen üretim hızını parabolik olarak değiştirdiği tespit edilmiştir. Optimum değer üzerindeki NaBH_4 konsantrasyonlarında tepkime ilerledikçe artan NaBO_2 miktarı çözelti viskozitesini arttırmakta ve aktif merkezlere ulaşımı engellemektedir (Özdemir, 2019).

$\text{NaBH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sisteminin çözülmesi gereken bir diğer sorunu da sodyum borhidrürün tepkimeye girdikçe kendi kendini inhibe etmesidir. Bu soruna ortam pH'ını yükselterek sebep olur. pH yükseldikçe tepkime yavaşlar.

Özetle, hidroliz tepkimelerinde oluşan yan ürün kaynaklı problemler hidrojen

depolama kapasitesini ciddi ölçüde düşürmektedir. Bu durum araştırmacıları sodyum borhidrürden daha verimli hidrojen üretebilecek bir çözücü arayışına itmiştir. Ayrıca, sodyum borhidrürün 0 °C ‘nin altındaki sıcaklıklar için hidroliz yoluyla hidrojen gazı üretmesi söz konusu değildir. Çünkü bu sıcaklıklarda su donmuş haldedir. Bu durum özellikle kış aylarında birçok ülke için uygulanabilirliği ortadan kaldırır. Hidroliz tepkimelerinde suya metanol gibi donma noktası düşük bir solventin karıştırılması, bu olumsuz hali kısmen bertaraf edebilir.

2.4.2. Metanoliz

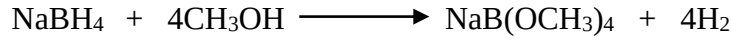
Hidroliz sisteminde ciddi verim sorunları meydana getiren hidratlı yan ürün oluşumu, alternatif birincil alkoller kullanılarak engellenebilir. Metanol, bu alkoller arasında NaBH_4 ’e karşı en yüksek reaktiviteye sahip olanıdır. Yapılan bir çalışmada 60 °C sıcaklıkta metanol ve etanolün NaBH_4 alkolizindeki aktiviteleri ölçülmüştür (Brown ve ark., 1955).

Çizelge 2.7. NaBH_4 alkolizinde metanol ve etanol karşılaştırması

Metanol		Etanol	
Zaman, min	Hidrojen Dönüşüm Yüzdesi (%)	Zaman, min	Hidrojen Dönüşüm Yüzdesi (%)
1	2,2	60	3,4
2	8,2	105	9,6
3	17,4	165	20
4	29	240	33
5	40	300	44
7	60	360	54
9	74	460	67
12	88	570	77
16	96	660	83
24	100	870	90

Metanol ya da geçmişte bilinen adıyla odun alkolü, birincil alkol olarak adlandırılan en basit yapılu alkoldür. Renksiz, uçucu, zehirli, çok yanıcı ve ucuzdur. Karbonmonoksit ve hidrojenin reaktant olarak kullanıldığı bir tepkime sonucu

sentezlenen metanolün kimyasal formülü CH_3OH 'tır. Donma noktası $-97,6\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Düşük donma noktası birçok tepkimede kullanım kolaylığı sağlayarak tercih edilmesine sebebiyet verir. Sodyum borhidrürün metanolle parçalanarak hidrojen açığa çıkardığı genel metanoliz tepkimesi



şeklinde tanımlanır. 1 mol NaBH_4 'den 4 mol hidrojen elde edilen bu sistemde, sentezlenen hidrojenin yarısı metanolden, yarısı sodyum borhidrürden kaynaklanmaktadır. Sistemin hidrojen depolama kapasitesi teorik olarak ağırlıkça %4,82'dir. Pratikte metanolün fazlasının kullanıldığı durumlar için tepkime



halini alır. Hidrojen üretim yoğunluğu $x = 2, 4$ ve 6 değerleri için sırasıyla %3,48, %2,72 ve %2,24'e düşer. Bu oranlar verimsiz gibi görünse de, sistemin çözücü ve yan ürün avantajlarından ötürü tercih edilme olasılığı yüksektir. Hesaplamalar EK-2'de verilmiştir.

Lo ve ark. (2007), farklı oranlarda su ve metanol karışımının çözücü olarak kullanıldığı kinetik bir çalışma yayınlamışlardır. Bu çalışma kapsamında $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin alt ve üstündeki sıcaklıklarda ana ürün tespiti yapılarak tepkimenin yürüdüğü denklem hakkında fikir yürütülmüştür. Ana ürün tespitinde XRD cihazından yararlanılmıştır. Neredeyse kuru metanol (mol oranı 2:1, $\text{H}_2\text{O}:\text{NaBH}_4$) ile yapılan $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki deneylerde yan ürün olarak sodyum tetrametoksiboratın bir türünün oluştuğu gözlenmiştir. Bu da metanolizin baskın reaksiyon olduğu anlamına gelir. $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki deneylerde hidratlanmış sodyum metaborat tek yan ürün olarak bulunmuştur.

Metanolün tercih edilmesindeki diğer sebep, tepkimenin gerçekleşmesinde hammadde görevi üstlenen metanolün, $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ (sodyum tetrametoksiborat)'ın hidrolizinden geri kazanılabilmesidir. NaBH_4 'ün hidroliz ve metanolizi için kabul gören genel tepkimeleri göz önüne alındığında, yan ürün olarak sırasıyla sodyum metaborat ve sodyum tetrametoksiboratın oluşması beklenir. Fernandes ve ark. tarafından 2010

yılında yapılan çalışmada, çözücü ortamı olarak yarı yarıya metanol ve su kullanılmıştır. Ancak Lo ve ark. gibi beklenenin aksine X-ray difraktometresi (XRD), ana ürün olarak sadece hidratlanmış sodyum metaborat tespit etmiştir. Bu sonuç ilk etapta metanoliz yerine hidrolizin gerçekleştiğini akıllara getirirse de, çalışmada karışımda metanol miktarının artırılması durumunda tepkime kinetiğinin arttığı da raporlanmıştır. Bu sebeple ana ürün olarak belirlenen hidratlı sodyum metaboratın, sodyum tetrametoksiboratın hidrolizinden meydana geldiği ihtimali üzerinde durulmuştur. Metanoliz sonucu oluşması gereken $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ 'ın geri dönüşümüyle metanol üretildiğini önermişlerdir. İlgili tepkime şöyledir:



Bu dönüşüm reaktant oluşumuna izin verdiği anlamına gelir ki bu da sisteme ek hidrojen deposu sağlar. Bu bağlamda yakıt pilinde açığa çıkacak olan suyla sodyum tetrametoksiboratın tepkime vererek metanol oluşturacağı göz ardı edilmemelidir.

Fernandes ve ark. (2010), tarafından yapılan çalışmada 45 °C sıcaklıkta hidroliz ve metanoliz tepkimelerinin pH karşılaştırması yapılmıştır. Hidroliz tepkimesinde, 120 dakika sonunda NaBH_4 dönüşümü %60 olarak belirlenirken, bu andaki çözelti pH'ının 11'in üstünde bir değer olduğu ifade edilmiştir. Buna karşın metanoliz tepkimesi yaklaşık %90 dönüşümü 5 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştirirken, pH değeri 11'in altında ölçülmüştür.

$\text{NaBH}_4 - \text{CH}_3\text{OH}$ sisteminde dikkat çeken diğer bir özellik de $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ (sodyum tetrametoksiborat)'ın reaktörü tıkama eğilimi göstermemesidir. Yan ürünün bu avantajı sistemi ek bir temizlik maliyetinden kurtaracaktır.

Olumsuz bir nokta olarak, metanol CH_3 radikalleri sebebiyle hidrofobik yapıdadır ve katalizlenen bir metanoliz tepkimesinde, hidrofilik bir katalizör yüzeyinden itilerek verimsiz bir üretim gerçekleştirme ihtimali vardır (Xu ve ark. 2012). Değinilmesi gereken bir başka nokta ise, NaBH_4 'ün katalizlenmiş metanoliz tepkimesinde, çözücü ortamına karışan suyun metanolla rekabete girmesidir. Su, metanole kıyasla daha polardır ve katalizör yüzeyine adsorbe olması daha hızlıdır. Nitekim, Bourikas ve ark.

(2004), su moleküllerinin hidrofilik metaller üzerinde tabakalar oluşturduğunu ifade etmiştir. Bu sebeple rekabetin kazananı, polar yapısı sebebiyle su olacaktır. Ancak Lo ve ark. (2007), neredeyse kuru metanol (mol oranı 2:1, $\text{H}_2\text{O}:\text{NaBH}_4$) ve susuz metanol (mol oranı 0, $\text{H}_2\text{O}:\text{NaBH}_4$) sistemleri için aktivasyon enerjisi belirleyerek kıyaslama yapmışlardır. Sırasıyla, $52,29 \pm 9,48$ ve $52,96 \pm 3,38$ kJ mol⁻¹ olarak tespit edilen enerji değerleri birbirine çok yakındır. Aynı çalışmada ıslak metanol (mol oranı 10:1, $\text{H}_2\text{O}:\text{NaBH}_4$) ve hidroliz (mol oranı 945:1, $\text{H}_2\text{O}:\text{NaBH}_4$) tepkimeleri de incelenerek aktivasyon enerjileri sırasıyla, $36,13 \pm 2,79$ ve $86,59 \pm 7,97$ kJ mol⁻¹ olarak bildirilmiştir. (-20) – 50 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığını kapsayan bu sonuçlara dayanarak, metanoliz tepkimesi üzerinde suyun küçük miktarlarının etkisi azdır denilebilir.

2.4.2.1. Metanoliz ile ilgili literatürde yapılan kinetik çalışmalar

Metanoliz, metanolün düşük donma noktası sebebiyle suyun çalışlamadığı sıcaklıklara inilerek hidrojen üretilen etkili bir sistemdir. 2007 yılında Lo ve ark., 0 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yaptıkları deneylerde katalizör kullanmadan metanoliz yoluyla hidrojen gazı sentezlemişlerdir. Katalizlenmeyen bir metanoliz tepkimesinin hidroliz tepkimesine kıyasla daha hızlı bir kinetiğe sahip olduğu yapılan birçok çalışma ile kanıtlanmıştır. Örneğin, Davis ve Gottbrath (1962), 0 ve 25 °C 'de yaptığı çalışmada tepkimenin hidroliz ya da metanoliz tepkimesi olduğuna dair bir görüş bildirmeden, sadece sodyum borhidürün tükenme hızını tespit ederek, su ilavesinin metanoliz hızını arttırdığını ileri sürmüşlerdir.

Lo ve ark. (2007) da daha önce değinildiği üzere, hidroliz ve metanoliz tepkimelerinin kinetiğini kıyaslamışlardır. Hidroliz tepkimesi neticesi elde edilen aktivasyon enerjisi $86,59 \pm 7,97$ kJ mol⁻¹ 'dür. Buna karşılık çözücü olarak susuz metanol kullanımıyla gerçekleştirilen deneylerde, aktivasyon enerjisi $52,96 \pm 3,38$ kJ mol⁻¹ olarak bildirilmiştir.

Fernandes ve ark. (2010), 5 – 55 °C sıcaklık aralığında yaptıkları çalışmada suya alternatif olarak metanol kullanmışlardır. Aktivasyon enerjisinin bu çözücü varlığında

hidroliz sistemine kıyasla 5 kat azaldığını ifade ederek bu değeri, 13 kJ mol^{-1} olarak bildirilmişlerdir.

Metanol ve sodyum borhidrür kendiliğinden gerçekleştiği metanoliz tepkimelerinde hızlı kinetik gösterir. Katalizör kullanım nedeninin tepkimeye hız kazandırmak olduğu göz önünde bulundurulursa, katalizlenen metanoliz tepkime kinetiğinin daha da yüksek olması sürpriz olmayacaktır. Nitekim bir destek katısı üzerinde homojen dağılımı sağlanan aktif bileşenler, birçok çalışmada incelenmiş ve hidrojen üretiminde etkin olarak rol aldığı kanıtlanmıştır. Örneğin, Hannauer ve ark. (2010), tepkime kinetiğini iyileştirmeyi amaçladıkları çalışmada, ıslak emdirme yöntemiyle Co ve Ru aktif bileşenlerini ayrı ayrı TiO_2 destek üzerine yerleştirmişlerdir. Çalışmada, kobaltın rutenyuma kıyasla daha iyi katalitik performans gösterdiği belirtilerek aktivasyon enerjisi Co/ TiO_2 katalizörü için hesaplanmıştır. Bu katalizör etkisinde yapılan metanoliz deneyinde aktivasyon enerjisi $20,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ belirlenmiştir. Buna karşılık kendiliğinden metanoliz tepkimesinde bu değerin $53,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ olması katalizlenen metanoliz tepkimelerinin hızlandığının açık bir kanıtıdır.

Xu ve ark., 2012 yılında, NaBH_4 'ün metanolizinde katalitik aktivitenin uygun kalsinasyon işlemiyle iyileştirilebildiğini kanıtlayan bir çalışma yayınlamıştır. Alüminanın polar adsorbent olması, metanole oranla suyu daha güçlü adsorbe edeceği anlamına gelir. Sistemde katalizör olarak Co/ Al_2O_3 kullanılmıştır. Kalsinasyon sıcaklıkları 200, 300, 400, 500, 600 ve 700 °C olarak belirlenmiştir. Artan sıcaklık değerleriyle birlikte hidrojen üretim miktarının arttığı gözlenmiştir. Çalışmada kendiliğinden gerçekleşen metanoliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi $62,99 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunurken katalizör varlığında bu değer $21,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir.

Fe-B/Ni köpüğü katalizörü için 50 °C sıcaklıkta elde edilen hidrojen üretim hızı 5487 mL/g.min ve 20 °C'de 461 mL/g.min olarak verilen çalışmada $\text{NaBH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sistemi kullanılmıştır (Ocon, 2013). Bu çalışma kapsamında hidroliz için aktivasyon enerjisi $64,26 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanırken metanoliz için $7,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir. Çizelge 2.8'de NaBH_4 'ün metanoliz edilmesinde kullanılan bazı katalizörler ve verimleri verilmiştir.

Çizelge 2.8. NaBH₄'ün metanolizi için belirli şartlarda sentezlenen katalizörlerin aktivasyon enerjileri

Kaynak	Katalizör	Sıcaklık (°C)	HÜH (mL H ₂ /g _{kat} ·min)	Aktivasyon Enerjisi (kJ mol ⁻¹)
Lo ve ark., 2007	-	-	-	52,96
Lo ve ark., 2009	CoCl ₂	(-20)	-	25,2
Fernandes ve ark., 2010	-	5	1200*	13
Hannauer ve ark., 2010	Co/TiO ₂	20	-	20,4
Xu ve ark., 2012	Co/Al ₂ O ₃	0	-	21,89
Su ve ark., 2012	Ru/Al ₂ O ₃	0-30	204	51
Ocon ve ark., 2013	Fe – B NPs/Ni foam	20 – 50	-	7,02
Yan ve ark., 2015	Ni ₂ -P/sol-gel	25	7140	24,9
İzgi ve ark., 2016	Co – Cu –B	25	4972	17,38
Wang ve ark., 2018	Co-P/CNTs-Ni foam	25	2430	49,94
Wang ve ark., 2018	Ru ₅ Co/C	25	9360	36,83
Sahiner ve ark., 2018	CSs-TETA-HCl	25	2586	23,82
Wang ve ark., 2019	Ru-Ni/Ni foam	30	360	39,96
Kassem ve ark., 2019	CuBDC	25	9060	-
Demirci ve ark., 2020	RA-TiO ₂	(-20) – 40	2920	36
Demirci ve ark., 2020	PC – PEI ⁺	25	4040	23,9
Akti, 2021	Co@X-TA-C	-	100,7**	15,2
Chen ve ark., 2021	CoMoNi-B/ZIF-67	25	6277**	35,01

*Birim, L/min'dır. **Hidroliz reaksiyonlarını temsil etmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma, katalizörün sentezlenmesi ve sentezlenen katalizörün hidrojen üretiminde kullanılması olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Katalizörlerin sentezlenmesinde destek malzemesi olarak TiO_2 , Al_2O_3 ve aktif karbon (AC) kullanılmıştır. Aktif metal olarak tercih edilen geçiş metali tuzları; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 ve $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dür. Yüzey aktif madde olarak CTAB (heksadesiltrimetilamonyum bromür)'den yararlanılmıştır. Deneyler metanol ortamında yapılmış ve indirgeyici olarak NaBH_4 bileşiğinden faydalanılmıştır. Çizelge 3.1'de bahsi geçen kimyasalların bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deney Kapsamında Kullanılan Kimyasalların Özellikleri

Kimyasal Adı	Moleküler Ağırlık, g/mol	Saflık, %
TiO_2	79,87	99,99
Al_2O_3	101,96	$\geq 98,0$
A.C	12,01	100
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237,60	99,9
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237,93	98,0
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,48	$\geq 98,0$
FeCl_3	162,20	$\geq 99,99$
$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	161,88	99
CTAB	364,45	$\geq 99,0$
Metanol	32,04	$\geq 99,7$
NaBH_4	37,83	98

Deneyler için kullanılan ortak cihazlar; hassas terazi ve ultrasonik karıştırıcıdır (Elmasonic S-30). Kinetik ve karıştırmanın etkisinin incelendiği deneylerde manyetik

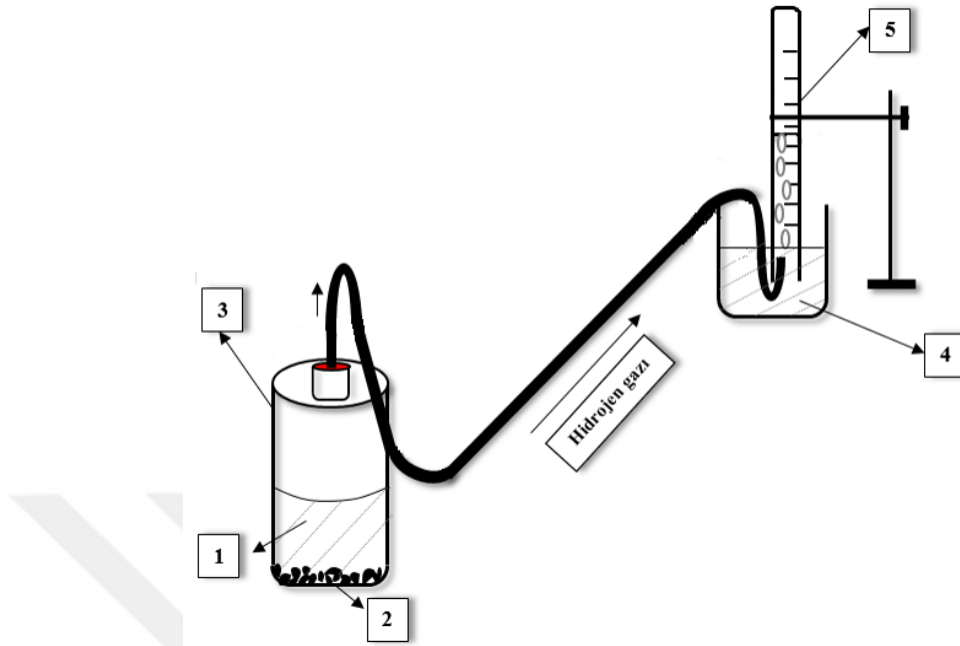
karıştırıcı (Heidolph LQ1) kullanılmıştır. Numuneyi saflaştırmada faydalanılan santrifüj cihazı Daihan Wisd CF-10 markadır. Kurutma işlemi için ise etüvdür (Nüve FN055) kullanılmıştır.

3.1. Katalizörlerin Sentezlenmesi

Bu çalışmada sentezlenen tüm katalizörler impregnasyon yönteminden yararlanılarak sentezlenmiştir. Her bir deneyde 60 mg destekli katalizör kullanılmıştır. Katalizörün kütlece %25'ini aktif metaller oluşturacak şekilde bileşenler kullanılmıştır. Katalizörlerin hesaplanmasına ilişkin hesaplamalar EK-3'te sunulmaktadır. Çalışmamızda, 45 mg destek malzemesi sentezlenen tüm katalizörlerde sabittir. Tek bileşenli katalizörlerde 15 mg aktif madde, çift ve üçlü katalizörlerde ise belirlenen oranlarda tartılan aktif maddeler ile toplamda 15 mg aktif madde miktarına erişilmiştir. Ultrasonik karıştırıcı içerisinde bulunan 250 mL hacmindeki balon jojeye 45 mg destek maddesi yerleştirilmiştir. 5 mL metanol eklenen balon joje ultrasonik olarak karıştırılırken aktif bileşenler ilave edilmiş ve 5 dakika daha karıştırma sürmüştür. Çözeltiye 8 mg CTAB eklenmiş ve 5 dakika daha karıştırılmıştır. Karıştırmanın bitmesinin ardından 50 mg NaBH_4 indirgeme görevi sebebiyle karışıma ilave edilmiştir. El ile yapılan karışıma ultrasonik banyoda devam edilmiş ve karışımın rengi tamamı ile siyah renk alıp gaz çıkışı tamamlanana kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karıştırma işlemi sonrasında balon jojeden alınan karışımın katı katalizör fazı 6000 rpm hızındaki santrifüj ile ayrılmış ve bu işlem 3 dakika sürmüştür. Sonrasında metanol ile yıkanmıştır. Bu işlem 3 kere tekrarlanmıştır. Yıkama işlemlerinden sonra katalizör 60 °C sıcaklıktaki etüvde 3 saat kurutulmuştur.

3.2. Deney Düzeneği

Hidrojen gazı üretiminin gerçekleştirileceği reaktörün çıkışı ters büret sistemine bağlıdır. Üretilen hidrojen gazı, bağlantı boruları vasıtasıyla bu taksimatlı büretin içinde birikir. Ters büretin içi hiç hava boşluğu kalmayacak biçimde su ile doludur. Deney düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Deney Düzeneği 1.NaBH₄ + Metanol çözeltisi 2. Katalizör, 3. Reaktör, 4.Su haznesi, 5. Ters büret

3.3. Metanoliz Deneyleri

Hidrojen üretim deneylerinin yapılabilmesi için 60 mg katalizör reaktöre yerleştirilmiştir. Ayrı bir kaptaki 3 mL metanol içerisinde 100 mg NaBH₄ hızlıca çözünerek reaktöre aktarılmıştır. Alınan hidrojenin hacmi zamana göre takip ve kayıt edilmiştir.

Katalizörün çalışması sırasında etkili olan dirençlerin belirlenebilmesi için seçilen bazı katalizörler reaktör ortamı manyetik (250 rpm) veya ultrasonik yöntem ile karıştırılarak da test edilmiştir. Bu yol ile dış difüzyon dirençleri azaltılmaya çalışılmıştır.

Hidrojen üretimine etki eden bir diğer unsur katalizör yükleme miktarıdır. Hazırlanan katalizörler çoğunlukla %25 aktif metal içeriğine sahiptirler. Yükleme miktarı %10 ve 40 olan katalizörler de hazırlanmış ve bu şartlarda katalizör aktivitesindeki değişim incelenmiştir.

3.4. Kinetik Deneyler

Sıcaklık artışının tepkime hızını arttırıcı yöndeki etkisi yapılan birçok araştırma vasıtasıyla kanıtlanmıştır. Bu durum NaBH_4 'ün metanolizi için de geçerlidir. Sıcaklığın aşırı artırılması sentezlenen gaz fazındaki hidrojen hacminde farklılıklara neden olabilir. Ayrıca düşük kaynama noktasına sahip metanol buharı da hidrojenle beraber ters bürete taşınabilir. Bu sebeple kinetik deneylerimizde, sıcaklığı arttırılması yerine düşürülmesi uygun bulunmuştur. Sentezlenen katalizörler arasında ortalama hidrojen üretim hızına sahip olan katalizör kinetik çalışmalarda kullanılmıştır. Böylece hızlı hidrojen çıkışının neden olabileceği okuma hatalarının önüne geçilmiştir. Kinetik deneyler 10, 25 ve 30 °C için yapılmıştır.

3.5. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Katalizörler, aktivasyon enerjisini düşürmek suretiyle kullanıldıkları tepkimeyi hızlandırmakla görevli yapılardır. Bu noktada, katalizörlerin tepkimeye sağladığı katalitik aktivitenin bağlı olduğu etkenlerin incelenmesi önem arz etmektedir. Metanoliz tepkimeleri katalizör yüzeyinde gerçekleştiğinden, aydınlatılması gereken en önemli yapı katalizör yüzeyidir. Katalitik performansı etkileyen birincil özellikler, aktif metallerin destek üzerindeki boyut ve dağılımları ile katalizörlerin kullanım sonrası aktif merkez yapılarıdır. Ayrıca, daha derin bir araştırmayla katalizörlerin kristal yapısı da incelenmelidir. Tez kapsamında sentezlenen belirli katalizörler için farklı yöntemler kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.5.1. XRD analizi

X-Işını Kırınım Difraktometresi yani kısaca XRD, numunelerin kristal yapısının belirlenmesinde kullanılan temel analiz metotlarından biridir. Bu teknikte dalga boyu bilinen X-ışınları numune üzerine gönderilir. Numunenin farklı açıları için yapılan bu X-ışını taramasında, ışının kristal örgü düzlemlerinden yansıtılması amaçlanır. Elde edilen veriler, her bir kristal faz için özel olan atomik dizilişle eşleştirilerek malzemenin kristal yapıda olup olmadığı tespit edilir. Bu çalışma dahilinde sentezlenen katalizörler arasında seçilen katalizörlerin, metanoliz öncesi ve sonrası

XRD analizleri incelenerek kristal yapıları karşılaştırılmıştır.

3.5.2. SEM analizi

SEM (scanning electron microscope) olarak kısaltılan taramalı elektron mikroskobu, numunenin yüzey kompozisyonu hakkında bilgi veren bir tekniktir. Bir numunenin yüzeyine odaklanmış elektron demeti gönderilerek numune yüzeyini tarama prensibiyle çalışır. Burada, elektron demetleri numune yüzeyinden yansıtılır ve bu esnada gönderilen elektronlar yüzey atomları ile etkileşerek sinyaller oluşturur. Bu sinyallerle elektron demetinin konumu eşleştirilerek SEM görüntüleri elde edilir. Bu yöntemle yüzey morfolojisi belirlenecek olan numunelerin nem içermemesi istenir. Kurutulmuş katı ve sıkıştırılmış toz halindeki numuneler, yüksek vakumda belli oranlarda büyütülür ve SEM görüntüleri elde edilir. Çalışma kapsamında üretilen iki farklı katalizör numunesinin metanoliz öncesi ve sonrası SEM görüntüleri alınarak yüzey morfolojileri hakkında bilgi verilmiştir.

3.5.3. TEM analizi

Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope), numunenin içinden geçirilen enerjisi yüksek elektronların görüntülenmesi yoluyla numunenin morfolojik araştırmalarının yapıldığı bir yöntemdir. TEM temel olarak klasik bir projeksiyon cihazı gibi çalışır. Elektron demeti bir lens sistemi yardımıyla odaklanarak numune üzerine düşürülür. Burada oluşan görüntü objektif mercekle üzerinden başka bir noktaya odaklanır. Sonrasında bu görüntü floresan ekran üzerine düşülerek TEM görüntüsü elde etmek mümkün olur. Bu analiz yönteminde numunenin yüzey ve ince yapıları ayrıntılı olarak incelendiğinden, kullanılan numunenin çok ince bir tabaka olması gerekir. SEM analizlerinde numunenin yüzey morfolojisi incelenirken, TEM analizlerinde derinlemesine bir inceleme söz konusudur. Çalışmamızda, seçilen dört katalizör numunesinin metanoliz öncesi TEM görüntüleri alınarak, sentezlenen katalizörlerin parçacık boyut ve dağılımları incelenmiştir.

3.5.4. BET analizi

BET (Brunauer Emmet Teller), katalizör yüzey alanlarının ve gözenek karakterlerinin belirlenebilmesi için kullanılan bir analiz yöntemidir. Bir gazın katı yüzeye adsorplanmasının temel prensip olduğu bu yöntemde farklı basınç değerleri kullanılarak ölçüm yapılır. Katalizör yüzeyinin tek bir moleküler tabaka ile kaplanması için gerekli olan gaz miktarı hesaplanarak analiz tamamlanır. Çalışmamızda kullanılan destek malzemeleri TiO_2 , Al_2O_3 ve AC için BET analizleri yapılarak desteklerin gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yüzey alanı verileri elde edilmiştir.



4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çalışmamızın bu aşamasında destek maddesi olarak, TiO_2 , Al_2O_3 ve AC kullanılmıştır. TiO_2 destek tepkime ortamında sergilediği dayanım ve yüzey ile aktif bileşenlerin yük değişimi yapabilmesi (Çakanyıldırım ve Gürü, 2021). Al_2O_3 destek yine dayanımı ve yüksek yüzey alanı, AC destek ise çok daha fazla yüzey alanı ve mikro gözeneklere sahip olması sebebi ile tercih edilmiştir. Bu çalışmada, katalizör üretiminde aktif metal olarak kullanılan soy metallere ekonomik olmamaları sebebiyle kısmen yer verilmiştir. Soy metaller 3d geçiş metalleri ile birlikte kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Kullanılan aktif metaller genel olarak, doğada kolaylıkla bulunabilen ve daha da önemlisi katalizör maliyetini fazla yükseltmeyen 3d geçiş metallerinin tuzlarından seçilmiştir.

Çalışmada çok sayıda katalizör sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin kolay adlandırılabilmesi için şöyle bir yöntem kullanılmıştır: $^{35}(\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörü; katalizör numarası 35 olan, Al_2O_3 desteği kullanılarak, %70 Ni ve %30 Co metaliyle üretilmiş bir katalizörü ifade etmektedir.

4.1. Tek Metal Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızları

Yapılan hesaplamalar neticesinde belirlenen oranlarda sentezlenen katalizörlerin her biri, metanoliz işlemine maruz bırakılarak hidrojen üretim hızları belirlenmiştir. Her bir katalizör için aynı tür destek maddesi temel alınarak zamana karşı hidrojen üretim hızları grafikler ile görselleştirilmiştir. Tek metal kullanılarak üretilen katalizörlerdeki aktif metal yüzdesi %100'dür. Diğer bir deyişle 60 mg katalizörün 15 mg'ı belirtilen aktif metalden oluşmaktadır. Literatür araştırmalarında aynı metallerin kullanıldığı çalışmalar tespit edilmiştir. NaBH_4 metanolizi ile $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ katalizörleri kullanılarak H_2 gazı üretilen bir çalışmada Cu, Co ve Fe metallerinin katalitik performansları ölçülmüş ve bu sıralamada Cu üstünlüğü tespit edilmiştir. $\text{SO}_4^{2-}/\text{CuO} > \text{SO}_4^{2-}/\text{CoO} > \text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ şeklinde verilen sıralamada hidrojen üretim hızları sırasıyla 190,50 mL/s.g_{Cu}, 98,07 mL/s.g_{Co} ve 91,36 mL/s.g_{Fe} olarak bildirilmiştir (Xu ve ark., 2018). Bir başka çalışmada ise elektrospinning yöntemiyle Ni ve Cu içerikli

katalizör lifleri üretilerek, NH_3BH_3 (amonyum boran) metanoliziyle H_2 sentezlenmiştir. Katalizör aktiviteleri 20 °C sıcaklıkta 5 mg katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada bildirilen sonuçlara göre Cu Ni'den daha iyi performans göstermiştir. Ayrıca Cu içerikli katalizör, 50 °C sıcaklıkta 487 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ hidrojen üretim hızına sahiptir (Figen, 2019).

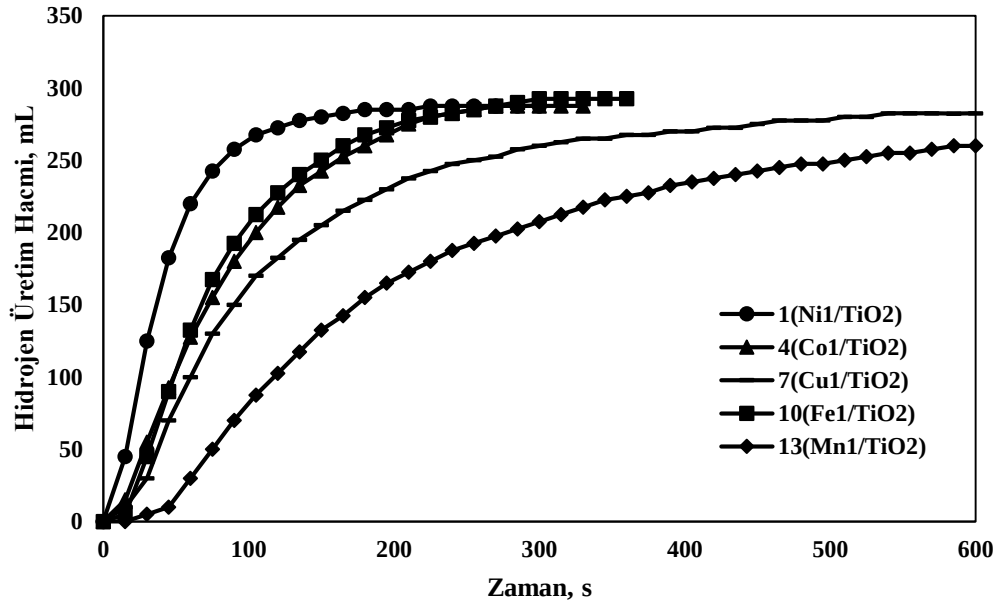
Bu çalışmada, tek metal kullanılarak hazırlanan katalizörlerde, metal tuzları sabit tutularak sadece destek maddeleri değiştirilmiştir. Sonuçlar metal tuzu içeriğine göre farklılıklar gösterse de destek maddeleri içinde en düşük aktivite Al_2O_3 'e aittir. Ni, Co, Fe ve Mn içerikli katalizörlerde en düşük aktiviteye sahip olan Al_2O_3 , Cu katalizöründe diğer iki desteğe nispeten daha aktiftir. Yine bu dört metal tuzunda AC, Al_2O_3 'dan daha iyi performans göstermiş fakat TiO_2 'in verdiği sonuçlara ulaşamamıştır. Özetle Ni, Co, Fe ve Mn katalizörleri için destek aktifliği sıralaması $\text{TiO}_2 > \text{AC} > \text{Al}_2\text{O}_3$ şeklinde ölçümlenmiştir.

Metal tuzu bakımından yapılan değerlendirmede ise, Mn katalizörlerinin üç destek içinde en düşük katalitik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Cu katalizörü Al_2O_3 destekliğinde en iyi sonucu veren metal tuzu olsa da diğer iki destek için aynı durum söz konusu değildir. TiO_2 için yapılacak sıralamada, Fe ve Co katalizörlerinin performansı Mn ve Cu'ın üstünde yer alırken; Ni 5333 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ değeri ile bu desteğin en iyi performansa sahip metal tuzu olarak belirlenmiştir.

4.1.1. TiO_2 'in destek malzemesi olarak kullanılmasıyla sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretim hızları

Şekil 4.1'de TiO_2 desteğinde tek metalli katalizörlerin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafikleri gösterilmiştir. $^1(\text{Ni}_1)$, $^4(\text{Co}_1)$, $^7(\text{Cu}_1)$, $^{10}(\text{Fe}_1)$, $^{13}(\text{Mn}_1)$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 5333, 2500, 2333, 2833 ve 1333 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak hesaplanmıştır. Bu destek maddesi için yapılacak metal tuzu aktiflik sıralaması; $\text{Ni} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Mn}$ şeklindedir. Karşılaştırma grafiği hız verilerini Ni, Cu ve Mn için destekler niteliktedir. Ancak grafik incelendiğinde, hidrojen üretim hızı sıralamasında ikinci sırada yer alan Fe'in bazı zaman aralıklarında Co'ın gerisinde

kaldığı görülmüştür. Co, metanoliz tepkimesine başlama zamanı ve ilk 45 s içinde üretilen hidrojen gazı miktarı açısından Fe'e kıyasla daha iyi performans göstermiştir. 1 numaralı katalizör, tek metal kullanılarak sentezlenen on beş katalizör içerisinde en iyi katalitik aktiviteye sahip içerik olarak belirlenmiştir.

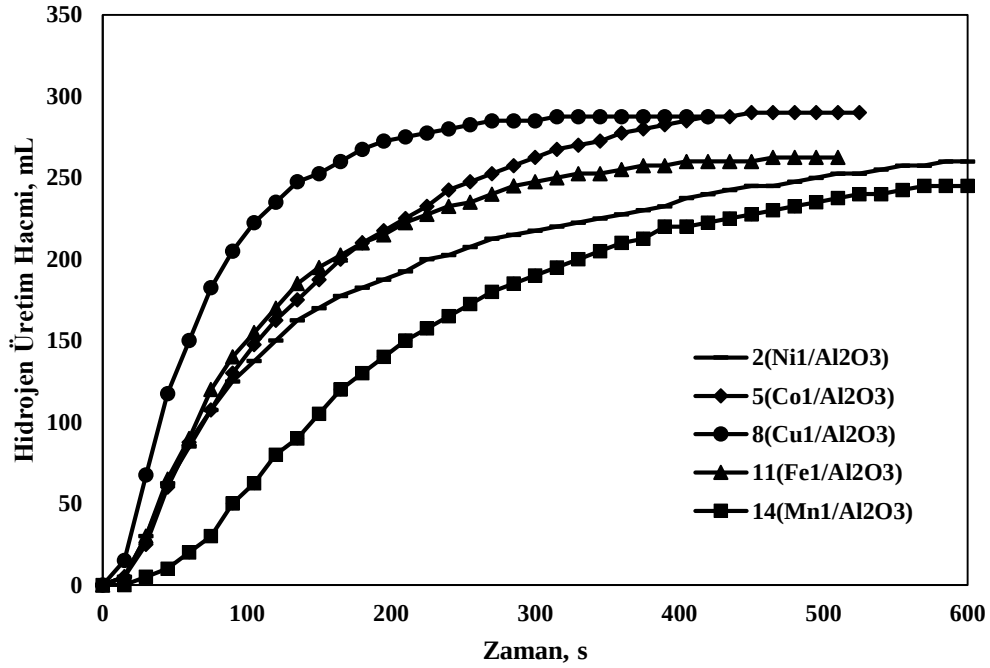


Şekil 4.1. TiO₂'in destek maddesi olarak kullanıldığı katalizörler, ¹(Ni₁/TiO₂), ⁴(Co₁/TiO₂), ⁷(Cu₁/TiO₂), ¹⁰(Fe₁/TiO₂), ¹³(Mn₁/TiO₂)'un zamana bağlı HÜH grafiği (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

4.1.2. Al₂O₃'in destek malzemesi olarak kullanılmasıyla sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretim hızları

Şekil 4.2'de Al₂O₃'in destek maddesi olarak kullanıldığı tek metalli katalizörlerin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği verilmiştir. ²(Ni₁), ⁵(Co₁), ⁸(Cu₁), ¹¹(Fe₁), ¹⁴(Mn₁) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1778, 1833, 3417, 1917 ve 833 mL H₂/g_{kat}.min olarak bulunmuştur. Al₂O₃ desteği üzerinde sentezlenen tekli katalizörler için metal tuzu katalitik aktivite sıralaması yapılacak olursa; ilk sırada Cu son sırada ise Mn'in yer alacağı görülmektedir. Sıralama Cu > Fe > Co > Ni > Mn şeklinde olacaktır. Karşılaştırma grafiği incelendiğinde; bir önceki desteğe benzer şekilde sıralamadaki Co ve Fe yakınlığı dikkat çekmektedir. İlk 60 s içinde metanoliz

tepkimesinde sentezlenen hidrojen miktarı, Fe metalinin kullanıldığı 11 katalizöründe daha fazladır. Ancak tepkimenin tamamı irdelendiğinde Co'nın Fe'den daha fazla miktarda hidrojen gazı ürettiği söylenebilir. TiO₂ destekliğinde diğer elementlere göre daha aktif olan Ni ise, bu destek maddesi için dördüncü sırada yer bulabilmiştir.

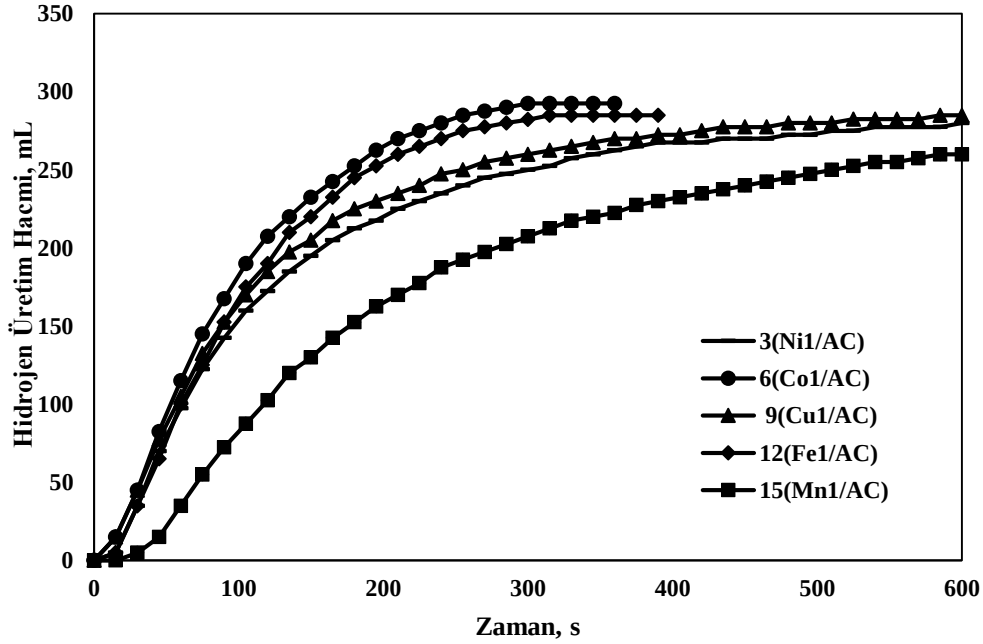


Şekil 4.2. Al₂O₃'in destek maddesi olarak kullanıldığı katalizörler; ²(Ni₁/Al₂O₃), ⁵(Co₁/Al₂O₃), ⁸(Cu₁/Al₂O₃), ¹¹(Fe₁/Al₂O₃), ¹⁴(Mn₁/Al₂O₃)'un zamana bağlı H₂H grafiği (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

4.1.3. Aktif karbon (AC)'un destek malzemesi olarak kullanılmasıyla sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretim hızları

Şekil 4.3'te destek maddesi olarak AC'un tercih edildiği tek metalli katalizörlerin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. ³(Ni₁), ⁶(Co₁), ⁹(Cu₁), ¹²(Fe₁), ¹⁵(Mn₁) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1958, 2222, 2000, 2111 ve 1208 mL H₂/g_{kat}.min olarak bulunmuştur. AC desteği üzerinde üretilen bu beş katalizör sonuçlarına göre yapılan aktiflik sıralaması Co > Fe > Cu > Ni > Mn şeklinde olacaktır. Diğer iki destek maddesinde olduğu gibi, Co ve Fe içerikli katalizör

hızlarının bu destek maddesi için de birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ek olarak, Ni ve Cu metalleri arasında bulunan hız farkının çok büyük olmadığı tespit edilmiştir. TiO_2 ve Al_2O_3 'da katalitik aktivitesi en düşük olan Mn elementinin sıralamadaki yeri değişmemiş, yine son sırada yer almıştır.



Şekil 4.3. AC'un destek maddesi olarak kullanıldığı katalizörler; $^3(\text{Ni}_1/\text{AC})$, $^6(\text{Co}_1/\text{AC})$, $^9(\text{Cu}_1/\text{AC})$, $^{12}(\text{Fe}_1/\text{AC})$, $^{15}(\text{Mn}_1/\text{AC})$ 'un zamana bağlı H₂H grafiği (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

4.2. Çift Metal Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızları

Katalizör aktif bileşeninin yapısında birden fazla element kullanılması, yeni bir atomik diziliş ile alaşım oluşturma ihtimali sebebiyle hidrojen üretim sürecini hızlandırabilir. Bu durum, elementlerin belli oranlarda karıştırıldığında birbirlerinin aktivitelerine olumlu katkıda bulunabileceklerini gösterir (Özdemir, 2019). Literatürde, iki metalin belli oranlarda karıştırılarak kullanıldığı katalizör üretim uygulamaları mevcuttur. Wang ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada NaBH_4 'ün metanolizi için kullanılan katalizör CNTs-Ni foam (Ni köpüğü) desteği üzerine Co-P aktif

merkezlerinin yerleştirilmesiyle sentezlenmiştir. 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde en yüksek hidrojen üretim hız değeri 2430 mL/g.min olarak belirtilmiştir. Bu sistemin aktivasyon enerjisi ise 49,94 kJ mol⁻¹ bulunmuştur. 2019 yılında Wang ve ark., Ni köpüğü desteği üzerine Ni – Ru aktif metallerini yerleştirerek NaBH₄ – CH₃OH sisteminden hidrojen elde etmişlerdir. 30 °C sıcaklıkta yapılan deneyler sonucunda 360 mL/g.min hidrojen üretim hızı kaydedilmiştir. Ağırlıkça %20 NaBH₄ ve ağırlıkça %1 NaOH kullanılmış ve aktivasyon enerjisi 39,96 kJ mol⁻¹ olarak saptanmıştır. Co–B/(HCl ile muamele edilmiş C.vulgaris) katalizörünün kullanıldığı bir başka çalışmada ise maksimum hidrojen üretim hızı 13 215 mL/g_{kat}.min bulunmuş ve sistemin aktivasyon enerjisi 25,22 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Çalışma 30 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir (Bekiroğulları, 2019).

Çalışmanın bu aşamasında, destek maddesi üzerine yerleştirilecek aktif metal bileşimlerine karar verilerek, bu metallerin karışımdaki farklı oranları belirlenmiş ve hesaplamaları yapılmıştır. Bu sınıfta yer alan katalizörlerin içeriğine karar vermek için, bu tez kapsamında yapılan ve yapısında tek metal bulunduran katalizörlerin metanoliz işlemi sonucu hidrojen üretim hızları temel alınmıştır. Bu noktada diğerlerine kıyasla katalitik aktivitesi daha yüksek olan Ni elementi dikkat çekmiştir. Bu sebeple çift metal içeriği bulunan katalizörlerde ana element olarak Ni seçilmiştir. Tekli metal çalışmasında olduğu gibi TiO₂ Al₂O₃ ve AC desteklerinden ve Ni, Co, Cu, Fe ve Mn metal tuzlarından faydalanılmıştır. Üç destek maddesi için de her bir katalizörden ayrı ayrı sentezlenmiştir. Böylece çift metalli katalizörlerde destek çeşidinin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

Genel bir kanı olarak, bu sınıfta yer alan katalizörlerin metanoliz hızlarının tekli katalizörlerde varılan hız değerlerinden bağımsız olduğu söylenebilir. Ni katalizörü hemen hemen tüm desteklerde yanına eklenen metal tuzunun hızını iyileştirebilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, Ni'in Co, Fe ve Mn ile yaptığı %50'lik kombinasyonlarda oldukça düşük hıza sahip olduğu görülmüştür. Ancak bu durum Cu için geçerli değildir. Ni_{0,5}Cu_{0,5} bileşimine sahip 40 numaralı katalizör 4333 mL H₂/g_{kat}.min değeriyle iki metalli üretilen katalizörler içinde en hızlı hidrojen üreten katalizörlerden biri olmuştur. Katalitik performansı en iyi katalizör ise 5667 mL

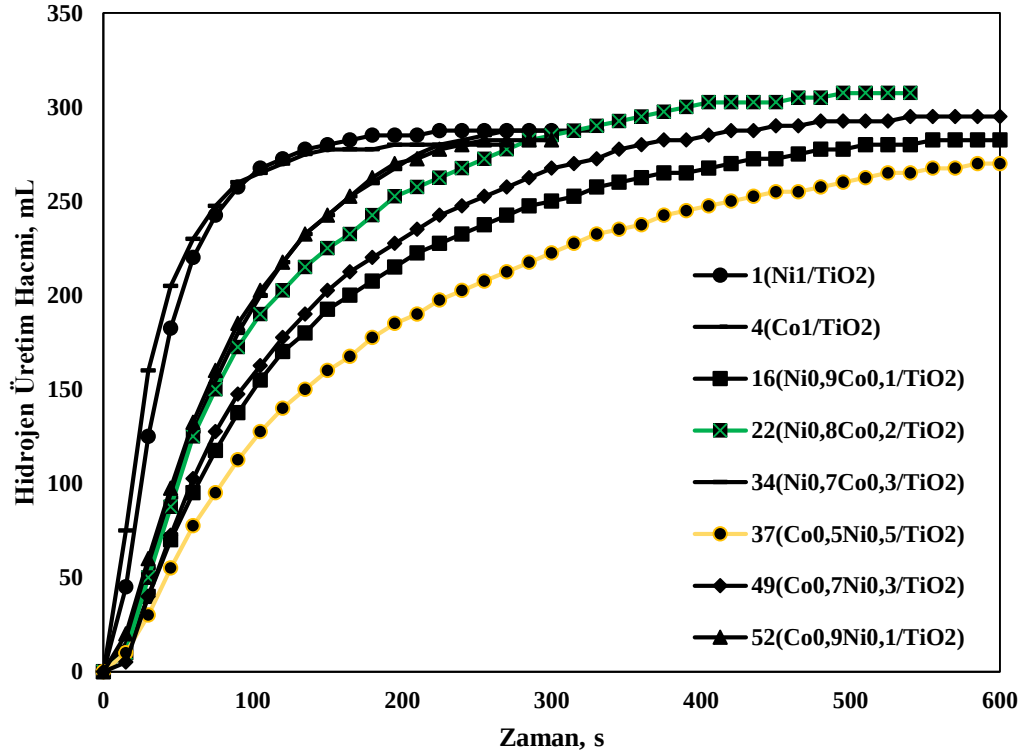
$H_2/g_{kat.min}$ hızına ulaşan $Ni_{0,7}Co_{0,3}/TiO_2$ katalizördür. Bu katalizör sınıfı için ayrıntılı değerlendirme yapılarak katalizör performans kıyaslamaları grafiklerle açıklanmıştır.

4.2.1. Ni – Co katalizörleri

Tez kapsamında yapılan deneylerde Ni ve Co metal tuzları %90, %80, %70, %50, %30 ve %10 oranlarında karıştırılarak katalizörler sentezlenmiş ve bu katalizörlerin metanoliz işlemi sonucu ürettikleri hidrojen hacimleri kıyaslanmıştır. Bir önceki aşamada tekli katalizörlerde hidrojen üretim performansına göre destek sıralaması $TiO_2 > AC > Al_2O_3$ olarak belirlenmişti. Ni – Co çift metalli katalizör kıyaslamasında; $Ni_{0,7}Co_{0,3}$ kombinasyonunda da bu sıralama bozulmamıştır. Ayrıca bu kombinasyon için TiO_2 desteği ile yapılan denemede yüksek performans değerine ulaşılması beklenen bir sonuçtur. 34 numaralı katalizör 5667 mL $H_2/g_{kat.min}$ değeri ile sıralamanın en üstünde yer almıştır. Al_2O_3 destekliğinde gerçekleştirilen deneyler, diğer destek maddelerine nispeten genellikle daha düşük hız değerleri ile sonuçlanmıştır. $Ni_{0,5}Co_{0,5}$ içeren bileşimde hidrojen üretim hızı üç destek maddesi için de beklenenin altında sonuç vermiştir. Yapılan karşılaştırmada Ni-Co ile sentezlenen ikili katalizörlerin bazılarının Ni ve Co'ın tek başına kullanımına göre daha olumlu sonuçlar verdikleri gözlenmiştir.

Ni-Co/ TiO_2 katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.4'te TiO_2 desteğinde, belirtilen oranlarda hazırlanan Ni – Co katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^1(Ni_1)$, $^4(Co_1)$, $^{16}(Ni_{0,9}Co_{0,1})$, $^{22}(Ni_{0,8}Co_{0,2})$, $^{34}(Ni_{0,7}Co_{0,3})$, $^{37}(Ni_{0,5}Co_{0,5})$, $^{49}(Co_{0,7}Ni_{0,3})$, $^{52}(Co_{0,9}Ni_{0,1})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 5333, 2500, 1889, 2556, 5667, 1444, 2167 ve 2500 mL $H_2/g_{kat.min}$ olarak hesaplanmıştır. Bu destek malzemesi için tek metal içerikli katalizör denemelerinde Ni'in Co'a göre üstün performansı açıklanmıştı. Bu nedenle Ni metaline herhangi bir oranda Co eklenmesi halinde hidrojen üretim hızının bazı denemeler için düşeceği beklenen bir sonuçtur. Ancak, tekli katalizörlerde TiO_2 desteğinin en iyi hız değerini verdiği metaller arasında Co'ı göstermek de yanlış olmayacaktır. Nitekim 34 numaralı $Ni_{0,7}Co_{0,3}$ içerikli katalizör, tepkimenin başlangıcında hem Co hem de Ni metalinden daha fazla aktivite sergilemiştir. Genel bir değerlendirme ve hızların ortalamaları göz önüne alındığında TiO_2 desteğinde yapılan ikili aktif bileşenli denemeler tek aktif

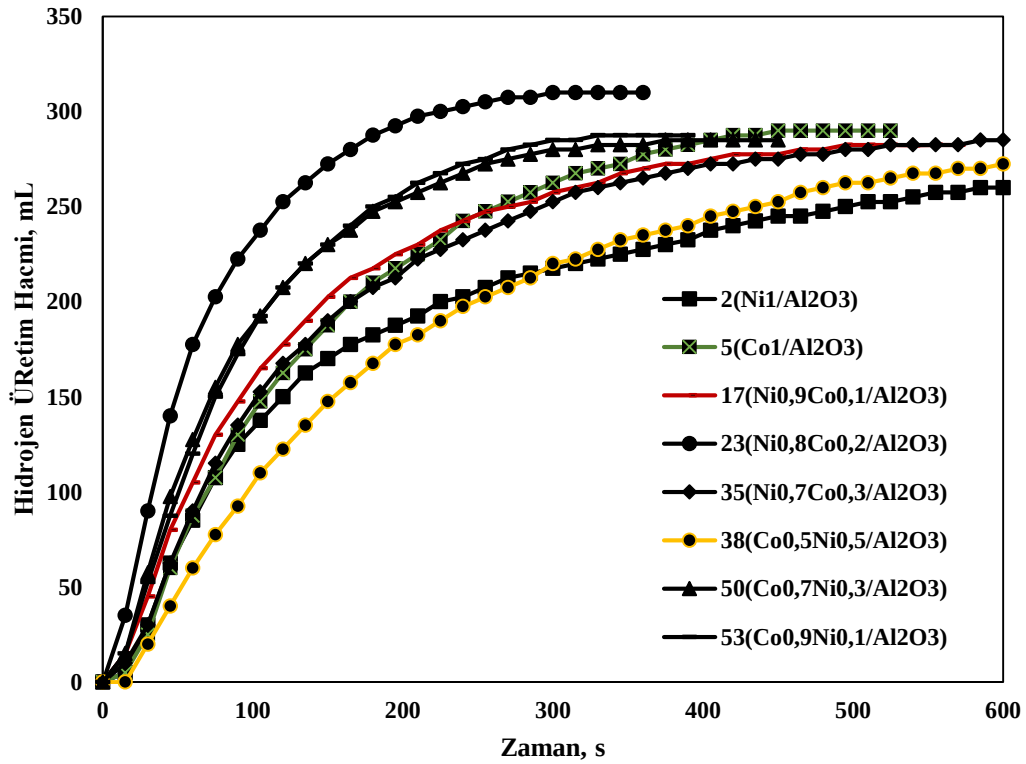
bileşenlilere göre beklenen hızı sağlayamamışlardır. Bu destek malzemesi için üç bileşenli deneylerin de yapılmasından sonra metanoliz tepkimesi için 3d geçiş metalleri ile uyumu konusunda daha sağlıklı fikirler öne sürülebilecektir.



Şekil 4.4. $^1(\text{Ni}_1/\text{TiO}_2)$, $^4(\text{Co}_1/\text{TiO}_2)$, $^{16}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}/\text{TiO}_2)$, $^{22}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{TiO}_2)$, $^{34}(\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}/\text{TiO}_2)$, $^{37}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{TiO}_2)$, $^{49}(\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}/\text{TiO}_2)$, $^{52}(\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Co/ Al_2O_3 katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.5'te Al_2O_3 'in destek maddesi olarak kullanıldığı Ni – Co katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği verilmiştir. Bu karşılaştırma belirtilen kombinasyonlar için yapılmıştır. $^2(\text{Ni}_1)$, $^5(\text{Co}_1)$, $^{17}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1})$, $^{23}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})$, $^{35}(\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3})$, $^{38}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$, $^{50}(\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3})$, $^{53}(\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1778, 1833, 2000, 3667, 1889, 1292, 2500 ve 2333 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak bulunmuştur. Al_2O_3 desteği kullanılarak yapılan tek metalli katalizör denemelerinde; Ni ve Co, Fe ve Cu metallerine kıyasla düşük sayılabilecek değerler vermiştir. Ancak ikili denemelerde,

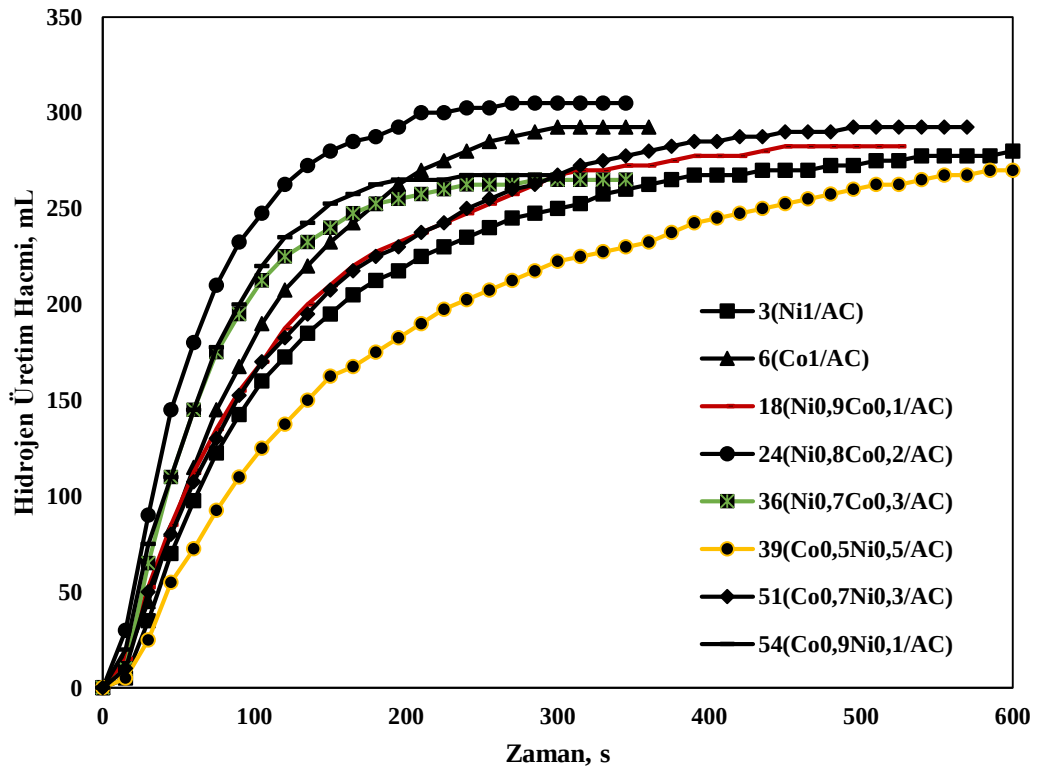
tek başına hız değeri düşük olan bu iki metalin birlikte kullanılmasıyla katalitik performanslarının iyileştirilebildiği saptanmıştır. 23, 53, 50 numaralı katalizörlerde görülen artan hız değerlerine karşılık 38 numaralı katalizörde tespit edilen hız düşüşü, hidrojen üretim hızının arttırabilmenin ancak doğru oranlar yakalanarak mümkün olabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.5. $^2(\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^5(\text{Co}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{17}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{23}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{35}(\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{38}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{50}(\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{53}(\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Co/AC katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.6'da destek maddesi olarak AC'un tercih edildiği çift metalli Ni – Co katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^3(\text{Ni}_1)$, $^6(\text{Co}_1)$, $^{18}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1})$, $^{24}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})$, $^{36}(\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3})$, $^{39}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$, $^{51}(\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3})$, $^{54}(\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1958, 2222, 2167, 3833, 3000, 1500, 2000 ve 2778 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak bulunmuştur. AC destekliğinde tek metal kullanılarak üretilen katalizör verilerine

bakıldığında Co'nun en yüksek, Ni'in ise düşük sonuçlardan birini verdiği görülmüştür. Dolayısıyla performans bakımından yüksek ve düşük metallerin farklı oranlardaki kombinasyonları geniş bir aralığı kapsayabilir. 54 numaralı katalizör yüksek Co içeriğiyle beklendiği gibi yüksek hız değerine ulaşmıştır. Ancak, bu destek için en iyi hız değerlerine sahip olan 24 numaralı katalizör %80 Ni içeriğiyle dikkat çekmektedir.



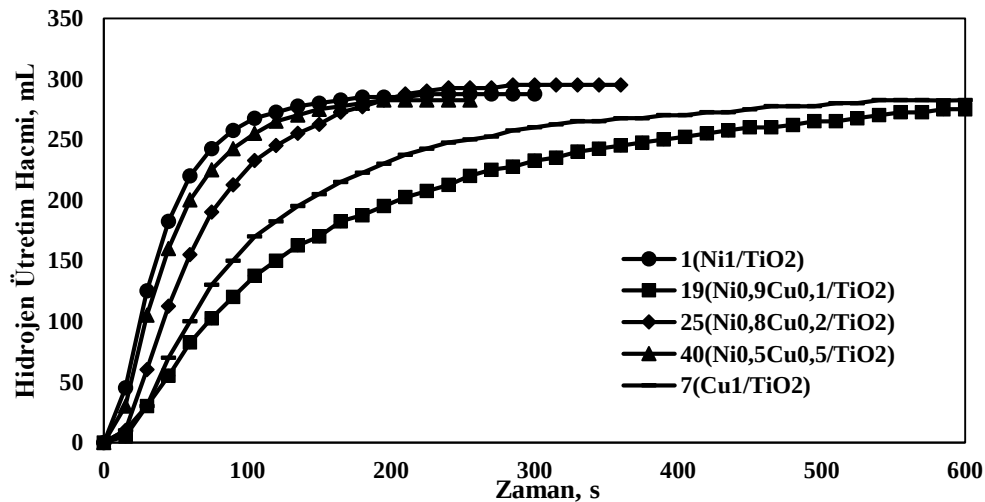
Şekil 4.6. $^3(\text{Ni}_1/\text{AC})$, $^6(\text{Co}_1/\text{AC})$, $^{18}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}/\text{AC})$, $^{24}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}/\text{AC})$, $^{36}(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}/\text{AC})$, $^{39}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{AC})$, $^{51}(\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}/\text{AC})$, $^{54}(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

4.2.2. Ni – Cu katalizörleri

Çalışmamız kapsamında yapılan deneylerde Ni ve Cu metal tuzları %90, %80 ve %50 oranlarında karıştırılarak katalizörler sentezlenmiş ve bu katalizörlerin metanoliz işlemi sonucu ürettikleri hidrojen hacimleri kıyaslanmıştır. Bir önceki aşamada tekli katalizörlerde kullanılan dört metal tuzu için hidrojen üretim performansına göre

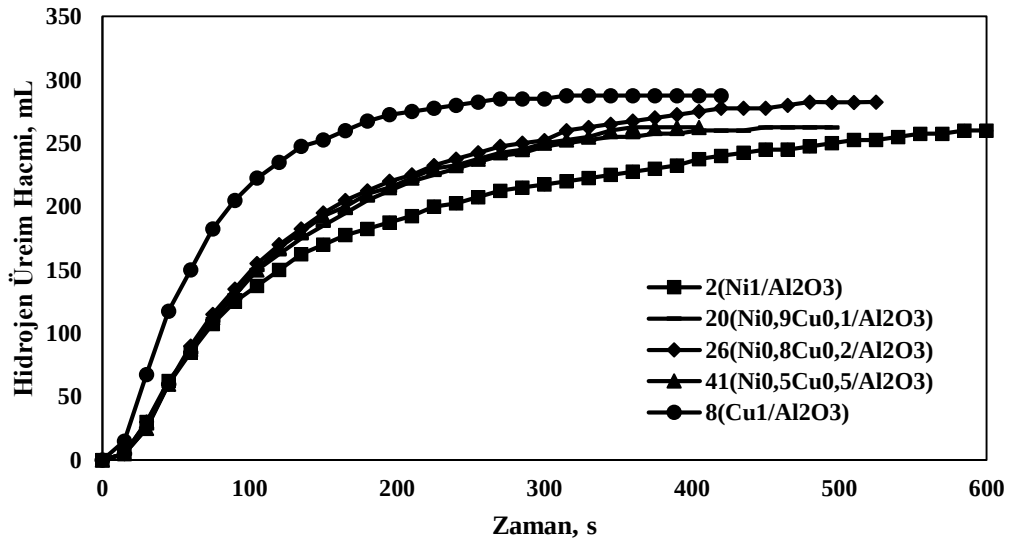
destek sıralaması $\text{TiO}_2 > \text{AC} > \text{Al}_2\text{O}_3$ olarak belirlenmişti. Bu sıralamada Cu metal tuzu hariç tutulmuştu. Tek metalli katalizörlerde Cu için yapılacak destek performans sıralamasını ise; $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{AC}$ olarak tanımlamak mümkündür. Ni – Cu çift metalli katalizör uygulamalarında en yüksek hidrojen üretimine sahip katalizör TiO_2 desteği ile üretilmiştir. Ancak bu katalizör hariç tutularak bir karşılaştırma yapıldığında AC desteğinin bu iki metal tuzunun kombinasyonlarında daha aktif olduğu görülmüştür. $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{TiO}_2$ içerikli 40 katalizörü, 4333 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ değeri ile Ni – Cu katalizörleri sınıfında en yüksek sonucu vermiştir. AC desteği için yapılan değerlendirmede Ni oranı arttıkça hidrojen üretim hızında artış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, AC destekli katalizörlerde Ni ve Cu metal tuzlarının birlikte kullanılmasının tek başlarına kullanılmasından daha verimli olması da dikkat çekicidir.

Ni-Cu/ TiO_2 katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.7’de TiO_2 destekliğinde farklı oranlarda hazırlanan Ni – Cu katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^1(\text{Ni}_1)$, $^7(\text{Cu}_1)$, $^{19}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})$, $^{25}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2})$, $^{40}(\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 5333, 2333, 1722, 3000 ve 4333 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak hesaplanmıştır. NaBH_4 ‘ün metanoliz tepkimesinde kullanılan katalizörde, TiO_2 desteğinde Cu tek başına kullanıldığında, diğer metal tuzlarıyla kıyaslandığında hız bakımından dördüncü sırada yer almıştı. Cu ve Ni birlikteliğinde elde edilen sonuçlar Ni’in tek kullanıldığı metanolizdeki hidrojen üretim hızına erişememiştir. Ancak Ni-Cu içeriğinde Cu miktarının artışı ile hidrojen üretim hızında iyileşme gözlenmiştir.



Şekil 4.7. $^1(\text{Ni}_1/\text{TiO}_2)$, $^7(\text{Cu}_1/\text{TiO}_2)$, $^{19}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}/\text{TiO}_2)$, $^{25}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$, $^{40}(\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

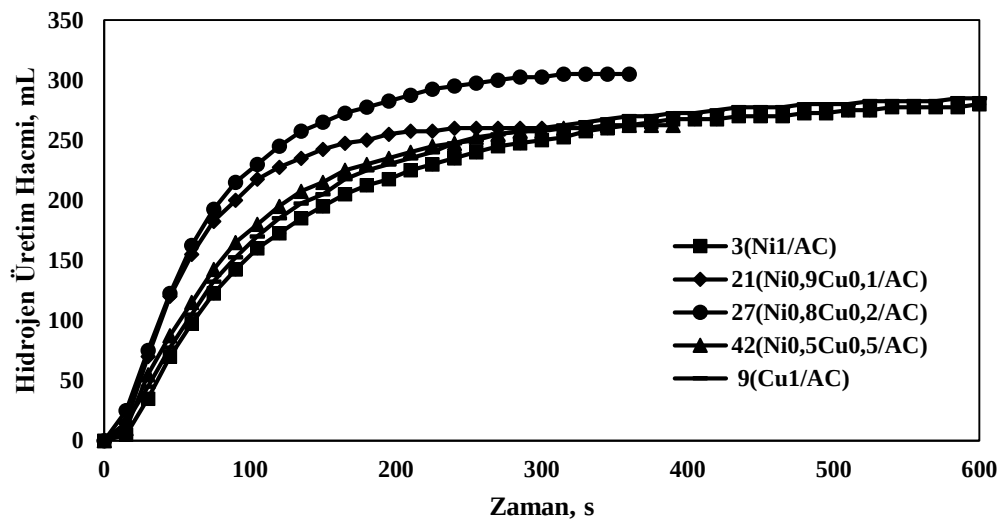
Ni-Cu/ Al_2O_3 katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.8’de Al_2O_3 ’in destek maddesi olarak kullanıldığı Ni – Cu katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği verilmiştir. $^2(\text{Ni}_1)$, $^8(\text{Cu}_1)$, $^{20}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})$, $^{26}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2})$, $^{41}(\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1778, 3417, 1750, 1889 ve 1944 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{min}$ olarak bulunmuştur. Metanoliz işlemi için kullanılacak destekli katalizör içeriği, Al_2O_3 ve sadece Cu’dan oluşuyorsa; 1 g katalizör için dakikada 3417 mL H_2 gazı üretilir. Bu değer, bu tez kapsamında Al_2O_3 desteği için diğer metal tuzlarına kıyasla en yüksek değerdir. İkili katalizör içerisindeki Ni oranının artması ile hidrojen üretim hızının azaldığı gözlenmiştir. Bu durum TiO_2 desteğinde gözlemlenen davranışlara benzemektedir.



Şekil 4.8. $^2(\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^8(\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{20}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{26}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{41}(\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Cu/AC katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.9’da destek maddesi olarak AC’un tercih edildiği çift metalli Ni – Cu katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^3(\text{Ni}_1)$, $^9(\text{Cu}_1)$, $^{21}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})$, $^{27}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2})$, $^{42}(\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})$

katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1958, 2000, 3111, 3056 ve 2208 mL $H_2/g_{kat}.min$ olarak bulunmuştur. Bir önceki aşamada AC desteği içeren tekli katalizörler değerlendirildiğinde, Ni ve Cu metal tuzlarının verdiği sonuçların birbirinden çok farklı olmadığı tespit edilmişti. Katalizörde Ni ve Cu metal tuzlarının birleştirilerek kullanılması tek başlarına kullanılmasından daha iyi sonuçlar vermiştir. Açık bir şekilde ikili katalizör içeriğindeki Ni miktarının fazla kullanılmasının performansta iyileşmeye neden olduğu görülmektedir.



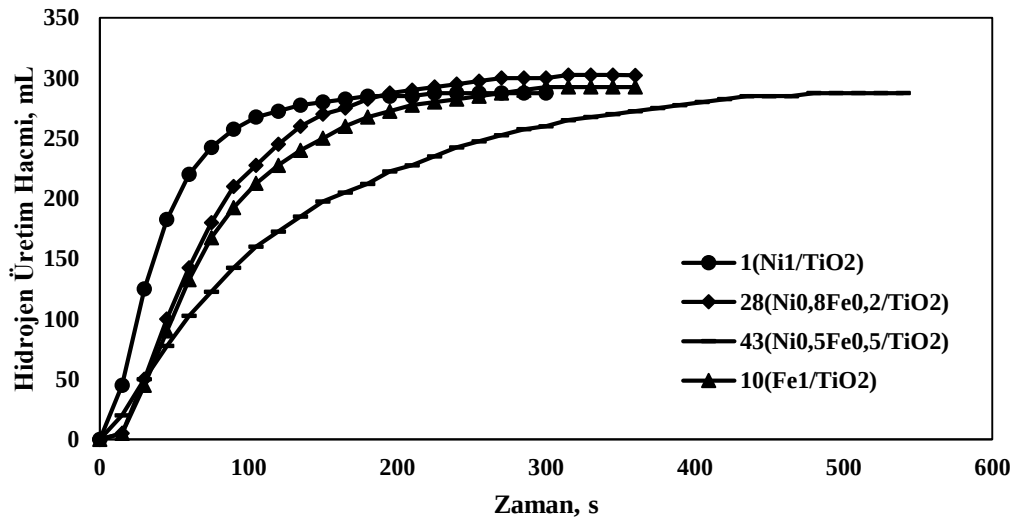
Şekil 4.9. $^3(Ni_1/AC)$, $^9(Cu_1/AC)$, $^{21}(Ni_{0,9}Cu_{0,1}/AC)$, $^{27}(Ni_{0,8}Cu_{0,2}/AC)$, $^{42}(Ni_{0,5}Cu_{0,5}/AC)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg $NaBH_4$, 25 °C, 60 mg katalizör)

4.2.3. Ni – Fe katalizörleri

Çalışmamızda bu katalizör sınıfında yapılan deneylerde Ni ve Fe metal tuzları %80 ve %50 oranlarında karıştırılarak katalizörler sentezlenmiş ve bu katalizörlerin metanoliz işlemi sonucu ürettikleri hidrojen hacimleri kıyaslanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde TiO_2 ve AC destek maddeleri için dikkat çeken en önemli nokta, tekli katalizör denemelerinde elde edilen sonuçlardan bağımsız olarak Ni varlığının katalizörün katalitik aktivitesini artırıcı yönde etki göstermesidir. Bu bağlamda en iyi hız değeri 28 numaralı katalizöre aittir. Bu katalizör TiO_2 destekliğinde %80 Ni ve %20 Fe içeren

bir kombinasyona sahiptir. 28 numaralı katalizörün 1 gramının dakikada ürettiği hidrojen miktarı 3056 mL olarak hesaplanmıştır.

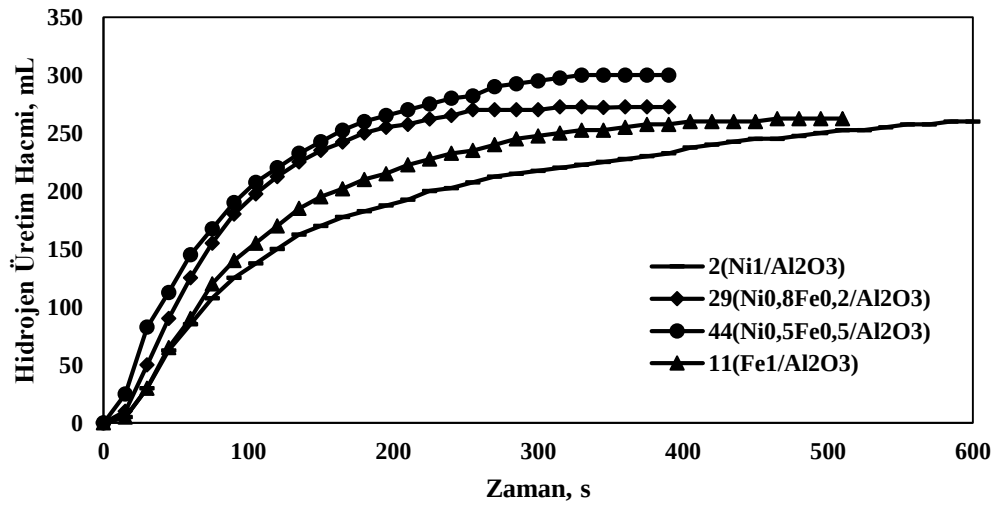
Ni-Fe/TiO₂ katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.10'da TiO₂ destekliğinde farklı oranlarda hazırlanan Ni – Fe katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. ¹(Ni₁), ¹⁰(Fe₁), ²⁸(Ni_{0,8}Fe_{0,2}), ⁴³(Ni_{0,5}Fe_{0,5}) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 5333, 2833, 3056 ve 1633 mL H₂/g.kat.min olarak hesaplanmıştır. TiO₂ destek maddesi kullanılarak sentezlenen tek metalli katalizör sonuçlarına göre Fe; Ni'in gerisinde katalitik performans göstermiş ancak Cu ve Mn'a kıyasla daha yüksek sonuç vermiştir. Çift metal kullanılarak hazırlanan (Ni – Fe)/TiO₂ katalizörlüğünde yapılan denemelerde, Ni ve Fe'in yarı yarıya kullanıldığı 43 numaralı katalizör, performans açısından en düşük sonucu vermiştir. Katalizör aktif bileşeninin %80'ini Ni metal tuzunun oluşturduğu 28 numaralı katalizörün verdiği değer ise, iki bileşenli Ni-Fe katalizörleri arasında en yüksek sonuç olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. ¹(Ni₁/TiO₂), ¹⁰(Fe₁/TiO₂), ²⁸(Ni_{0,8}Fe_{0,2}/TiO₂), ⁴³(Ni_{0,5}Fe_{0,5}/TiO₂) katalizörlerinin H₂ÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Fe/Al₂O₃ katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.11'de Al₂O₃ 'in destek maddesi olarak kullanıldığı Ni - Fe katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı

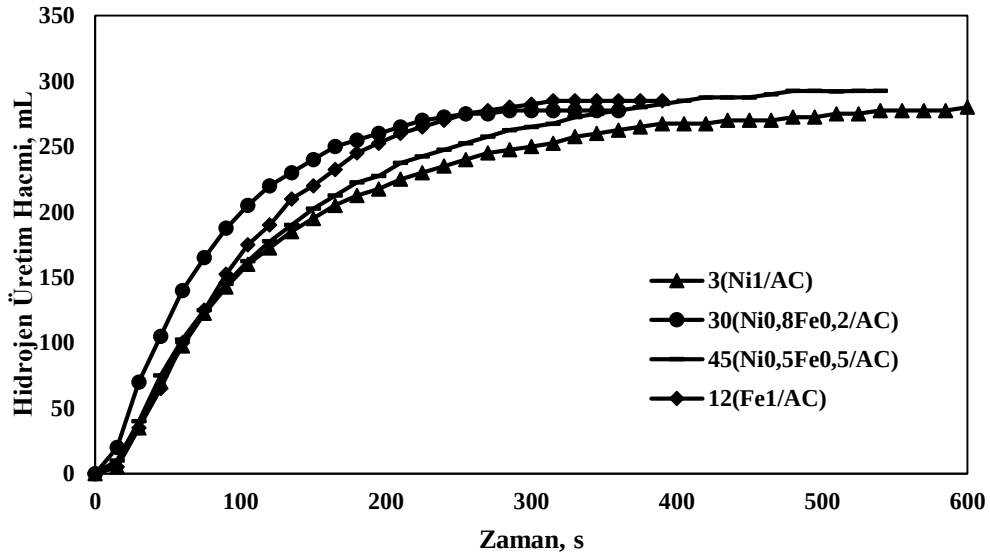
grafiği verilmiştir. $^2(\text{Ni}_1)$, $^{11}(\text{Fe}_1)$, $^{29}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})$, $^{44}(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1778, 1917, 2416 ve 2667 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak bulunmuştur. Al_2O_3 destekliğinde, Fe'in %100 kullanıldığı 11 katalizörü, Cu aktif metaline hidrojen üretim hızı bakımından ulaşamamışsa da; Co, Ni ve Mn aktif metallerinin sergilediklerinin üzerinde bir hız göstermiştir. Ancak Ni, Co ve Fe'in verdiği sonuçlar arasında çok büyük farklılıklara da rastlanmamıştır. Bu destek maddesinin kullanıldığı çift metalli Ni – Fe katalizör denemelerinde Fe miktarı arttıkça hidrojen üretim hızının arttığı tespit edilmiştir. 44 numaralı katalizör bu deney grubunda en yüksek aktiviteyi veren katalizördür. Bu sonuçtan yola çıkarak, Al_2O_3 desteği için Ni ve Fe metalini birlikte kullanmak, katalizörün hızını arttırır yorumunu yapmak yanlış olmayacaktır.



Şekil 4.11. $^2(\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{11}(\text{Fe}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{29}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{44}(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Fe/AC katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.12'de destek maddesi olarak AC'un tercih edildiği çift metalli Ni – Fe katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^3(\text{Ni}_1)$, $^{12}(\text{Fe}_1)$, $^{30}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})$, $^{45}(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1958, 2111, 2667 ve 1800 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak bulunmuştur. AC desteği kullanılarak sentezlenen tekli katalizörlerde Fe, Co metalinden sonra en iyi hız değerine sahip metal tuzu olmuştur. Çift metalli katalizörlerden 30 ve 45 katalizörleri kendi içinde değerlendirildiğinde Fe içeriği daha

yüksek olan 45 katalizörü aktivitesinin daha düşük olduğu görülmüştür. Dolayısıyla 30 numaralı katalizör çift metalli (Ni-Fe)/AC kombinasyonları içinde en iyi sonuca sahiptir. Buradan çıkarılacak sonuç, Ni ve Fe metal tuzlarının birlikte kullanıldığı AC destekli katalizörlerde Ni oranı arttırıldıkça katalitik aktivitenin yükseleceğidir.

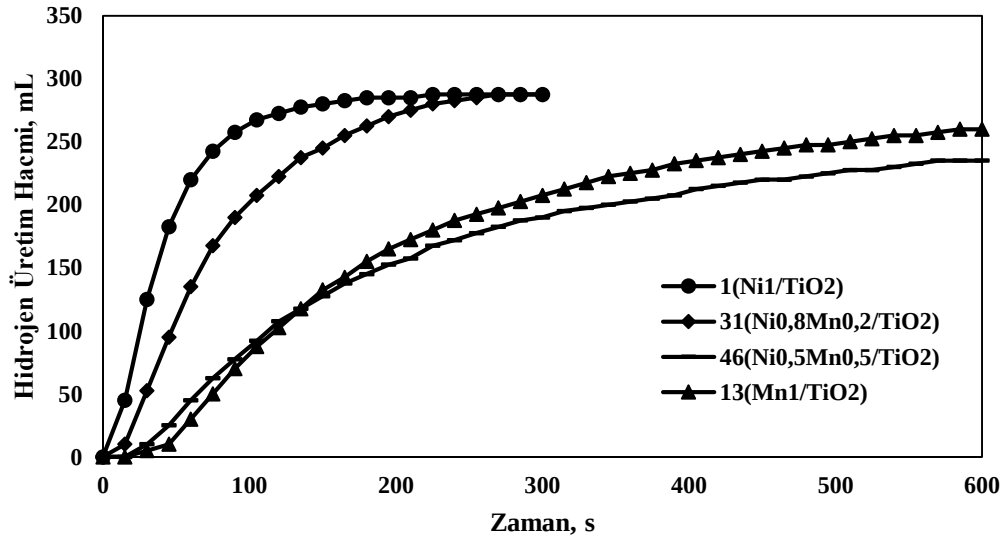


Şekil 4.12. $^3(\text{Ni}_1/\text{AC})$, $^{12}(\text{Fe}_1/\text{AC})$, $^{30}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{AC})$, $^{45}(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

4.2.4. Ni – Mn katalizörleri

Bu tez kapsamında yapılan deneylerde Ni ve Mn metal tuzları %80 ve %50 oranlarında karıştırılarak katalizörler sentezlenmiş ve bu katalizörlerin metanoliz işlemi sonucu ürettikleri hidrojen hacimleri kıyaslanmıştır. Mn, tek metal içerikli katalizörler arasında hidrojen üretim hızı bakımından en düşük sonuçlara sahip, en az aktif metal tuzu olarak belirlenmiştir. Deney kapsamında aktif metal olarak belirlenen beş metal tuzundan aktivitesi en yüksek olan Ni, bu aşamada Mn ile belirlenen oranlarda karıştırılarak, aktivitesinin arttırılması amaçlanmıştır. Nitekim sonuçlar incelendiğinde üç destek maddesi için de Ni varlığının katalizörün katalitik aktivitesini artırıcı yönde etki gösterdiği görülmüştür. Bu katalizör sınıfı için en iyi hız değeri 32 numaralı katalizöre aittir. Bu katalizör üretimi Al_2O_3 destekliğinde gerçekleştirilmiştir. $^{32}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörü 3167 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ hızda hidrojen üretme kabiliyetine sahiptir.

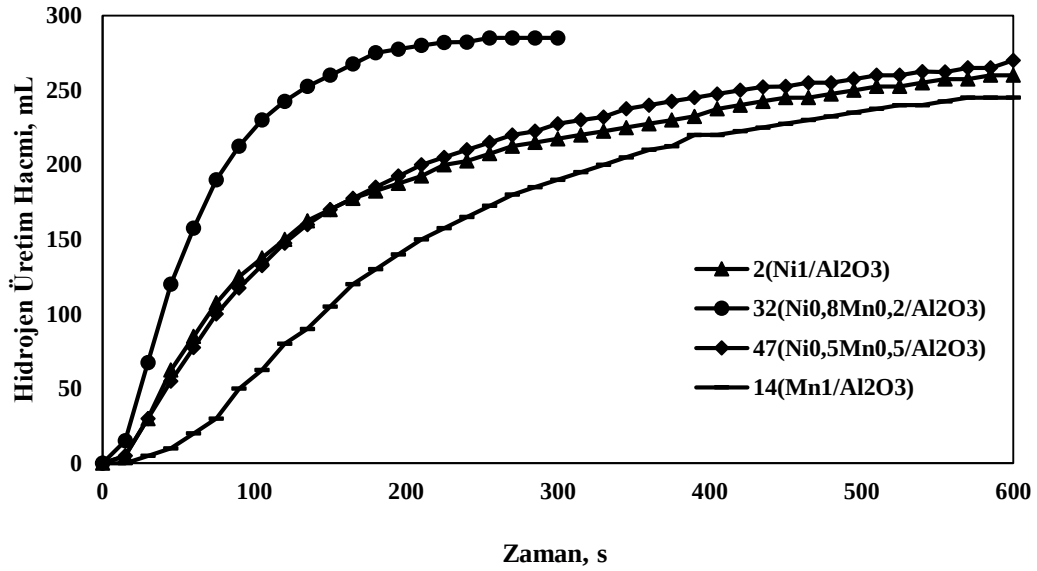
Ni-Mn/TiO₂ katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.13'te TiO₂ destekliğinde farklı oranlarda hazırlanan Ni – Mn katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. ¹(Ni₁), ¹³(Mn₁), ³¹(Ni_{0,8}Mn_{0,2}), ⁴⁶(Ni_{0,5}Mn_{0,5}) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 5333, 1333, 2778 ve 1125 mL H₂/g_{kat}.min olarak hesaplanmıştır. TiO₂ 'in destek olarak kullanıldığı tek metalli katalizörlerin en yüksek hız sonucu veren metal tuzu Ni iken, en düşük hidrojen üretim hızına sahip olanı Mn olarak belirlenmiştir. En hızlı ve en yavaş olarak değerlendirilen bu iki metal, belirtilen oranlarda destek üzerine yerleştirilerek farklı katalizörler üretilmiştir. 31 numaralı çift bileşenli katalizör en iyi sonucu verse de sadece Ni'in kullanıldığı 1 numaralı katalizörün hızına erişememiştir.



Şekil 4.13. ¹(Ni₁/TiO₂), ¹³(Mn₁/TiO₂), ³¹(Ni_{0,8}Mn_{0,2}/TiO₂), ⁴⁶(Ni_{0,5}Mn_{0,5}/TiO₂) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

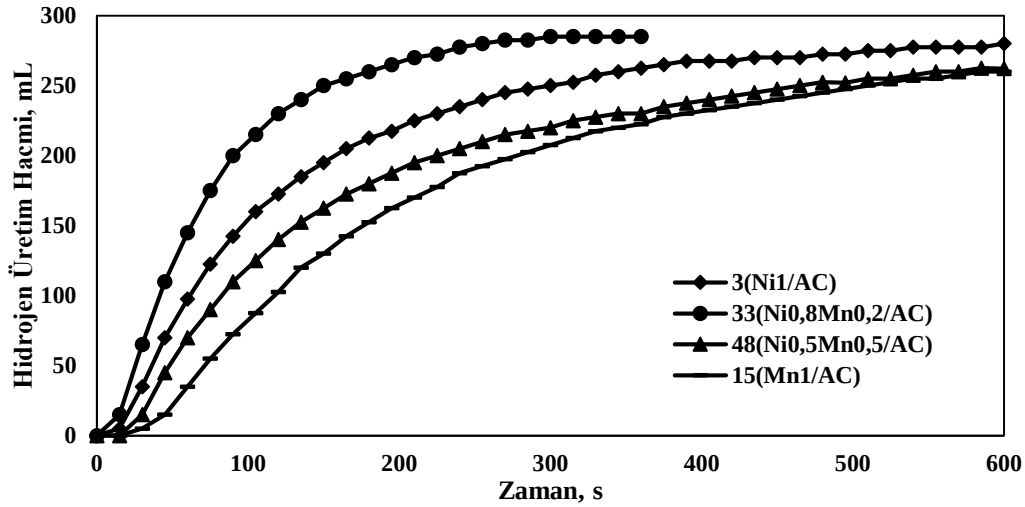
Ni-Mn/Al₂O₃ katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.14'te Al₂O₃'in destek maddesi olarak kullanıldığı çift metalli Ni – Mn katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği verilmiştir. ²(Ni₁), ¹⁴(Mn₁), ³²(Ni_{0,8}Mn_{0,2}), ⁴⁷(Ni_{0,5}Mn_{0,5}) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1778, 833, 3167 ve 1611 mL H₂/g_{kat}.min olarak bulunmuştur. Al₂O₃ desteği ile çalışıldığında aktivitesi diğer metal tuzlarına göre daha düşük olan Mn metali, Ni ile hibrit şekilde kullanıldığında Şekil 4.14'de görüleceği üzere yüksek aktivite sergilemiştir. %20 oranında Mn içeren 32

numaralı katalizörün performansı aktivite artışını açıkça göstermektedir.



Şekil 4.14. $^2(\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{14}(\text{Mn}_1/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{32}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{47}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Mn/AC katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.15'te destek maddesi olarak AC desteğinin tercih edildiği Ni – Mn katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^3(\text{Ni}_1)$, $^{15}(\text{Mn}_1)$, $^{33}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})$, $^{48}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1958, 1208, 2667 ve 1583 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat.min}}$ olarak bulunmuştur. Mn'ın Ni ile birlikte kullanıldığı çift metalli katalizör denemelerinde, diğerlerinde olduğu gibi bu destek malzemesi için de %80 Ni kullanılan kombinasyonlarında en yüksek hız değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.15. $^3(\text{Ni}_1/\text{AC})$, $^{15}(\text{Mn}_1/\text{AC})$, $^{33}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}/\text{AC})$, $^{48}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}/\text{AC})$ katalizörlerinin hidrojen üretim hızı değerlerinin karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

4.3. Üç Metal Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızları

Özsaçmacı (2016), destekli katalizörlerde üç metal kullanımının katalitik performansta artışa neden olduğunu kanıtlamıştır. Fakat bu çalışma NaBH_4 hidrolizi için yapılmıştır. Buradan yola çıkarak üç farklı metal kullanılarak sentezlenen destekli katalizörlerin $\text{NaBH}_4 - \text{CH}_3\text{OH}$ sistemi üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Tez çalışmamızın bu kısmında üçlü metal kombinasyonları denenecektir. Metanoliz tepkimesinde kullanılacak katalizörlerin bu içerikle üretilmesinin tepkime hızı üzerindeki etkisini incelemek bu bölümün esas amacıdır. Tek ve çift metalli katalizör hazırlığına benzer olarak üç bileşenli katalizörler aynı destek maddeleri ve aktif metaller kullanılarak hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin NaBH_4 'den metanoliz yoluyla ürettikleri hidrojen miktarları belirlenerek, kıyaslamaları yapılmıştır. Yapılan denemelerde Ni ana element olarak belirlenerek katalizör içeriğinde yüksek oranda kullanılmıştır.

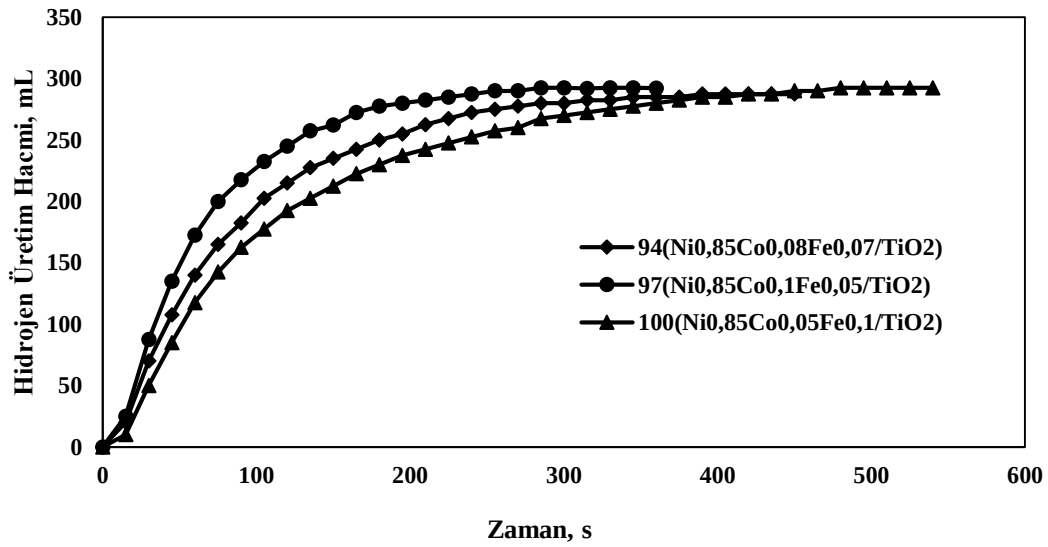
Bu sınıfta yer alan katalizörlerin deneme maksadı katalitik aktiviteyi iyileştirebilmektir. Tek metalli katalizör denemelerinde 1 numaralı katalizörle ulaşılan 5333 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{min}$ değerine bu katalizör sınıfında ulaşılamamıştır. Ancak 86

numaralı $\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve 97 numaralı $\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}/\text{TiO}_2$ katalizörleri 3667 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{min}$ hızında hidrojen üretimi sağlayarak bu değerle üç bileşenli katalizörlerin en verimlileri olmuşlardır. Bu sonuç, uygun kompozisyonlar yakalandığında katalizör veriminin arttırılabileceğini göstermiştir. Nitekim üçlü katalizör sonuçları incelendiğinde, metallerin tek başına kullanılmasından daha verimli sonuçların elde edildiği belirlenmiştir. AC desteğinde üretilen 14 üçlü katalizörden 11'inin hidrojen üretim hız verisi, aynı destekte üretilen tek metalli katalizör sonuçlardan daha yüksektir. Bu değerlendirme Al_2O_3 için 14 katalizörden 8'inde geçerlidir. Ancak TiO_2 desteğinde aynı durum söz konusu değildir. Bu destek malzemesinde üretilen katalizör sonuçlarına göre; bazı metallerin bazı bileşimlerde Ni katkısıyla katalitik performansını arttırabildiği görülürken, Ni metali için bir artıştan bahsetmek mümkün olmamıştır. Üçlü katalizör sınıfı için de ayrıntılı değerlendirme yapılarak katalizör performans kıyaslamaları grafiklerle açıklanmıştır.

4.3.1. Ni – Co – Fe katalizörleri

Bu sınıfta yer verilen katalizörlerin içerikleri $\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Fe}_{0,07}$, $\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}$ ve $\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,1}$ olarak belirlenmiştir. Bu üç katalizör üç destek maddesi için ayrı ayrı üretilmiş ve metanoliz tepkimesine kazandırdıkları hızlar incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında $^{97}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün 3667 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{min}$ değeri ile Ni – Co – Fe kategorisinde yer alan katalizörlerinin en hızlısı olduğu görülmüştür. TiO_2 desteği ile üretilen katalizörlerde, içerikteki Fe oranını arttırmanın hidrojen üretim hızını azaltıcı yönde etkisi olduğu tespit edilmiştir. Ancak, Al_2O_3 destekliğinde gerçekleştirilen denemeler için bu gidişat geçerli değildir. Bu destek maddesinde sentezlenen 95, 98 ve 101 katalizörlerinde Fe artışının tepkime hızını arttırdığı belirlenmiştir. AC için sonuçlarda bir sıralama yapmak mümkün olmamışsa da hacim sonuçlarındaki yakınlık dikkat çekmiştir.

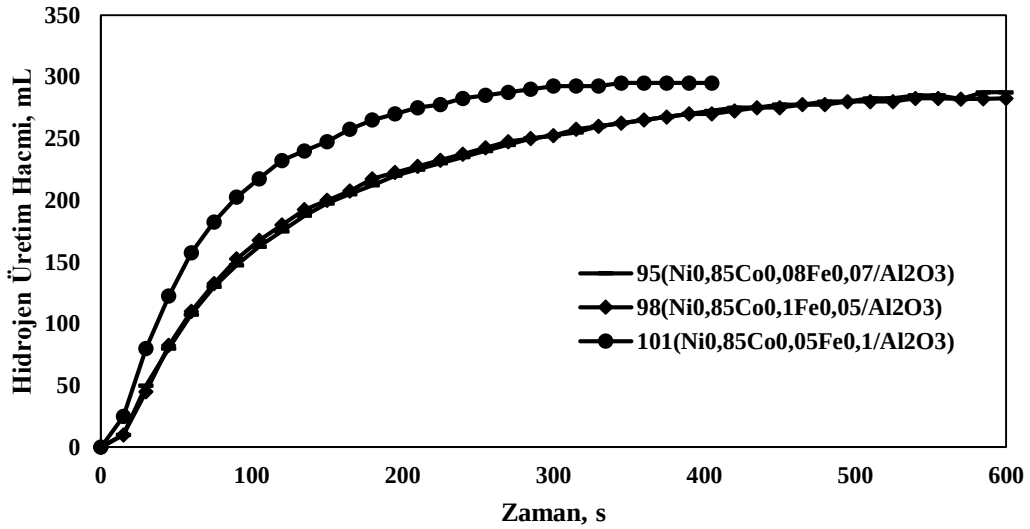
Ni-Co-Fe/TiO₂ katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.16'da TiO₂ destekliğinde belirtilen oranlarda hazırlanan Ni – Co – Fe katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. ⁹⁴(Ni_{0,85}Co_{0,08}Fe_{0,07}), ⁹⁷(Ni_{0,85}Co_{0,1}Fe_{0,05}), ¹⁰⁰(Ni_{0,85}Co_{0,05}Fe_{0,1}) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2667, 3667 ve 2389 mL H₂/g_{kat}.min olarak hesaplanmıştır. İlk yapılan tekli denemelerde TiO₂ desteği üzerinde Ni metal tuzu aktivite açısından en iyi sonucu verdiği için, Ni oranı fazla ve sabit tutulmuştur. Co ve Fe miktarını değiştirildiği bu katalizörlerde, hız artışının Co artışıyla mümkün olduğu görülmüştür. Diğer bir deyişle, Fe miktarının arttırılması bu katalizör sınıfı için olumsuz bir etkiye sahiptir.



Şekil 4.16. (⁹⁴(Ni_{0,85}Co_{0,08}Fe_{0,07}), ⁹⁷(Ni_{0,85}Co_{0,1}Fe_{0,05}), ¹⁰⁰(Ni_{0,85}Co_{0,05}Fe_{0,1})/TiO₂) katalizörlerinin H₂ÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

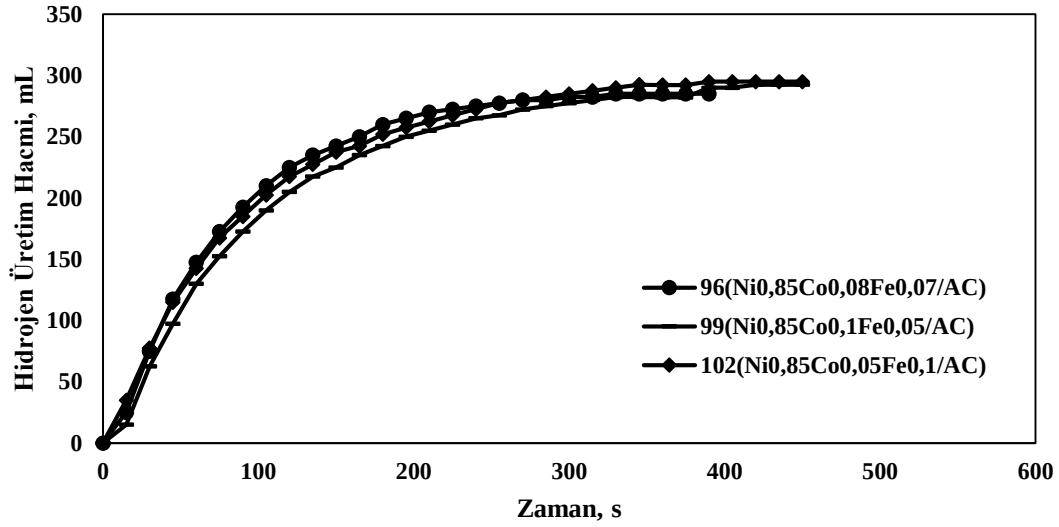
Ni-Co-Fe/Al₂O₃ katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.17'de Al₂O₃'in destek maddesi olarak kullanıldığı üç metalli Ni – Co – Fe katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği verilmiştir. ⁹⁵(Ni_{0,85}Co_{0,08}Fe_{0,07}), ⁹⁸(Ni_{0,85}Co_{0,1}Fe_{0,05}), ¹⁰¹(Ni_{0,85}Co_{0,05}Fe_{0,1}) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2167, 2222 ve 3250 mL H₂/g_{kat}.min olarak bulunmuştur. Sonuçlara bağlı olarak, TiO₂ desteğinin aksine katalizör içeriğindeki Fe miktarının arttırılmasının hız üzerinde olumlu etkisinden bahsedilebilir. Ayrıca Ni, Co ve Fe elementlerinin Al₂O₃ desteği üzerine

ayrı ayrı yerleştirildiği tekli katalizör denemelerinde elde edilen hız sonuçlarının, üçünün birlikte kullanıldığı 95, 98 ve 101 katalizörlerine kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Böylece üç metalin birlikte kullanılması, amaçlandığı gibi tepkime hızını artırıcı yönde etki göstermiştir.



Şekil 4.17. (⁹⁵(Ni_{0,85}Co_{0,08}Fe_{0,07}), ⁹⁸(Ni_{0,85}Co_{0,1}Fe_{0,05}), ¹⁰¹(Ni_{0,85}Co_{0,05}Fe_{0,1})/Al₂O₃) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Co-Fe/AC katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.18'de destek maddesi olarak AC'un tercih edildiği üç metalli Ni – Co – Fe katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. ⁹⁶(Ni_{0,85}Co_{0,08}Fe_{0,07}), ⁹⁹(Ni_{0,85}Co_{0,1}Fe_{0,05}), ¹⁰²(Ni_{0,85}Co_{0,05}Fe_{0,1}) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2722, 2556 ve 2556 mL H₂/g_{kat}.min olarak bulunmuştur. 96, 99 ve 102 numaralı katalizörlerin hidrojen üretim hızı sonuçlarının AC desteği kullanılarak üretilen tek metalli katalizör sonuçlarından daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, Ni, Co ve Fe'in farklı oranlarda birleştirilerek metanoliz tepkimelerini hızlandırabilecek daha verimli bir katalizör üretilbileceğini kanıtlamıştır.

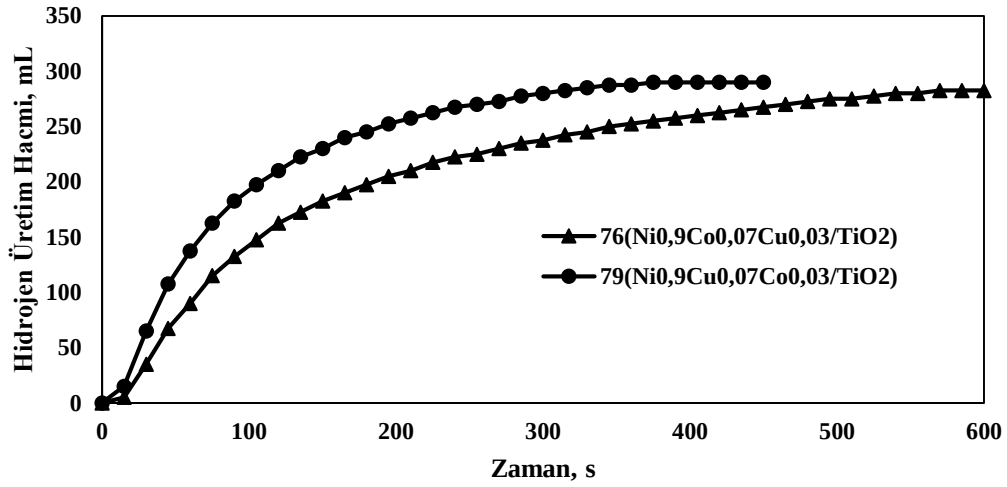


Şekil 4.18. $^{96}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Fe}_{0,07}/\text{AC})$, $^{99}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}/\text{AC})$, $^{102}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,1}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

4.3.2. Ni – Co – Cu katalizörleri

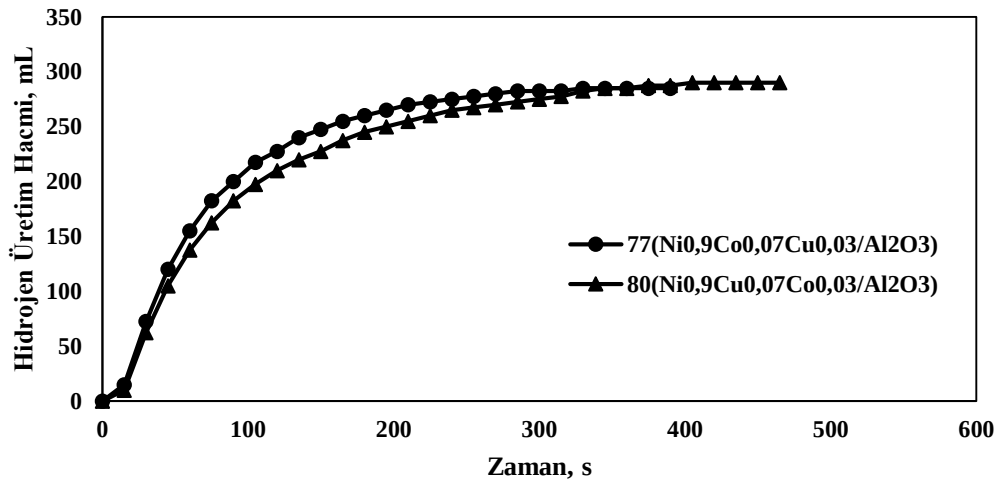
Bu kategoride incelenmek üzere seçilen katalizörler $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,07}\text{Cu}_{0,03}$ ve $\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,07}\text{Co}_{0,03}$ 'tir. Bu katalizörlerin ikisi de üç destek maddesi kullanılarak ayrı ayrı sentezlenmiş katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında $^{77}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,07}\text{Cu}_{0,03}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörünün 3500 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ değeri ile en yüksek katalitik performansa sahip katalizör olduğu belirlenmiştir. Katalizördeki Co içeriği arttırıldıkça Al_2O_3 ve AC destekleri için aktivite artışı gözlemlenirken, TiO_2 desteği ile üretilen katalizörlerde bu artışın Cu elementiyle mümkün olduğu tespit edilmiştir.

Ni-Co-Cu/ TiO_2 katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.19'da TiO_2 destekliğinde belirtilen oranlarda hazırlanan Ni – Co – Cu katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^{76}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,07}\text{Cu}_{0,03})$ ve $^{79}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,07}\text{Co}_{0,03})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1833 ve 3083 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak hesaplanmıştır. Burada dikkat çeken detay, artan Cu miktarının hızı artırmada rol oynadığıdır. Tekli deneme sonuçlarıyla kıyaslandığında 79 numaralı katalizör kombinasyonunda Co ve Cu'ın hızını arttırabildiği gözlenmiştir.



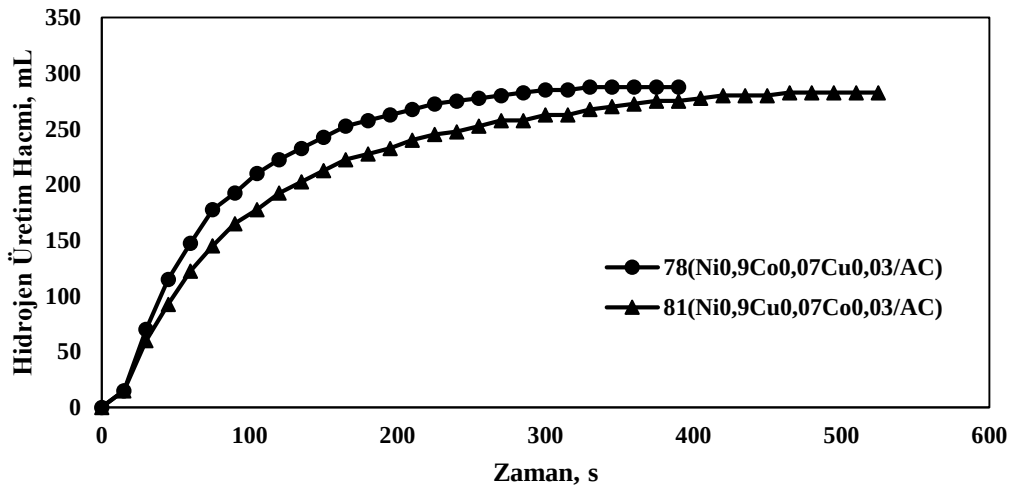
Şekil 4.19. $^{76}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.07}\text{Cu}_{0.03}/\text{TiO}_2)$, $^{79}(\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.07}\text{Co}_{0.03}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Co-Cu/ Al_2O_3 katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.20’de Al_2O_3 ’in destek maddesi olarak kullanıldığı üç metalli Ni – Co – Cu katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği verilmiştir. $^{77}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.07}\text{Cu}_{0.03})$ ve $^{80}(\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.07}\text{Co}_{0.03})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 3500 ve 3167 $\text{mL H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak bulunmuştur. Al_2O_3 desteğinin kullanıldığı 77 ve 80 katalizörleri kıyaslandığında, katalizör içeriğindeki Co miktarının artırılmasının hız üzerindeki olumlu etkisinden bahsetmek mümkündür. 77 numaralı katalizör ile elde edilen hız değeri, her bir aktif bileşenin tekli katalizör halinde başarabildiği hidrojen üretim hızlarından daha yüksektir.



Şekil 4.20. $^{77}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,07}\text{Cu}_{0,03}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{80}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,07}\text{Co}_{0,03}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Co-Cu/AC katalizörlerin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.21’de destek maddesi olarak AC’un tercih edildiği üç metalli Ni – Co – Cu katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^{78}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,07}\text{Cu}_{0,03})$ ve $^{81}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,07}\text{Co}_{0,03})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 3333 ve 2387 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak bulunmuştur. Bu iki katalizör için hız değerlendirmesi yapıldığında, AC destek maddesinde Co miktarını arttırmanın performansın iyileşmesine sebep olacağı sonucuna varılmıştır. AC desteği için tek metalli deneyler kapsamında kullanılan beş metalden en yüksek hız verisine sahip olan Co olduğu için ulaşılan bu sonuç beklentiler dâhilindedir.



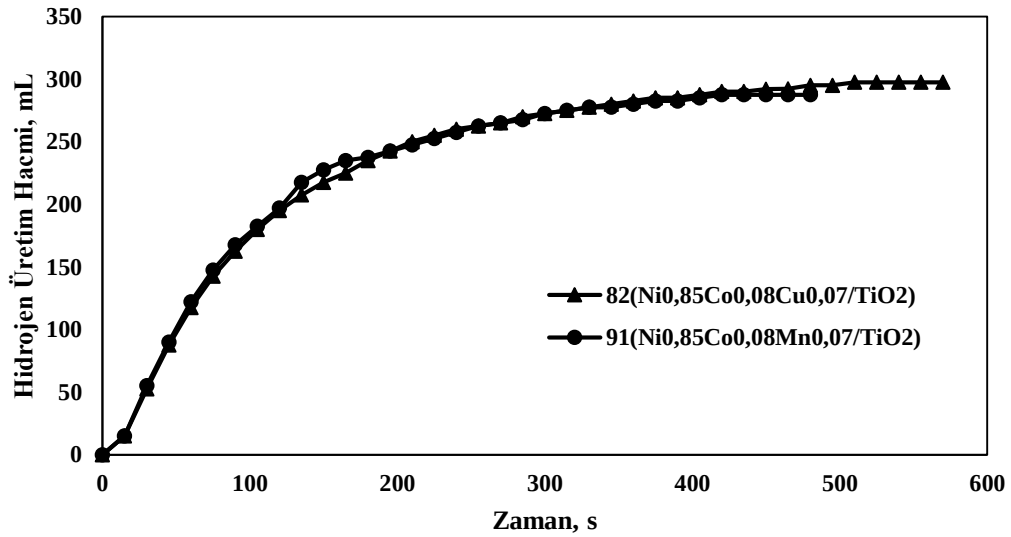
Şekil 4.21. $^{78}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,07}\text{Cu}_{0,03}/\text{AC})$, $^{81}(\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,07}\text{Co}_{0,03}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

4.3.3. Ni – Co ikili katalizörlerine Mn ve Cu’nın etkisi

Bu aşamada yararlanılan katalizörler $(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$ ve $(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})$ olarak belirlenmiştir. Burada Ni ve Co oranları sabit tutularak Mn ve Cu kıyaslaması yapılmıştır. Kullanılan desteğe göre hız sonuçları belirlenerek, üçlü katalizörlerde Mn ve Cu aktif metalinin etkisi incelenmiştir. Tek metalli katalizör denemelerinde Cu, desteğe göre performans gösterse de; Mn, destek farkı olmaksızın en yavaş metanoliz

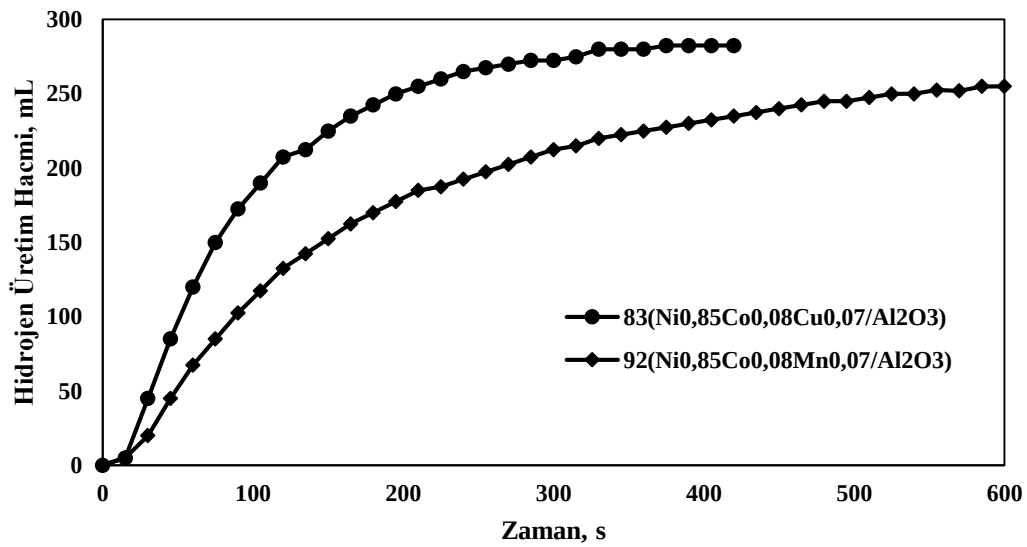
tepkimelerini vermiştir. Yanına Ni metalinin eklendiği ikili metal katalizörlerinde ise, Ni oranı arttıkça hız değerini arttırabilmiştir. TiO_2 desteğinde üç metal kullanılan katalizör verileri incelendiğinde Mn metalinin Cu'a göre az da olsa daha etkin olduğu görülmüştür. Al_2O_3 desteğinde ise Cu metalinin Mn'a göre hızlı hidrojen üretmesi beklenen bir sonuçtur. Çünkü bu destek için tekli katalizör performansı en iyi olan metal Cu'dır. TiO_2 desteğine benzer şekilde AC desteği de Mn metali ile daha iyi performans göstermiştir.

Ni-Co-(Cu veya Mn)/ TiO_2 katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.22'de TiO_2 destekliğinde Ni – Co – (Cu veya Mn) katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^{82}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{91}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2278 ve 2389 $\text{mL H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak hesaplanmıştır. Bu kompozisyon için, Cu ya da Mn elementlerinden herhangi birinin kullanılmasının ciddi bir hız farkına neden olduğu söylenemez. Fakat tekli katalizörlerdeki Mn elementinden dolayı yavaş olan tepkime hızını arttırmak için, katalizöre Ni – Co ikilisi eklemek gerektiği aşikârdır.



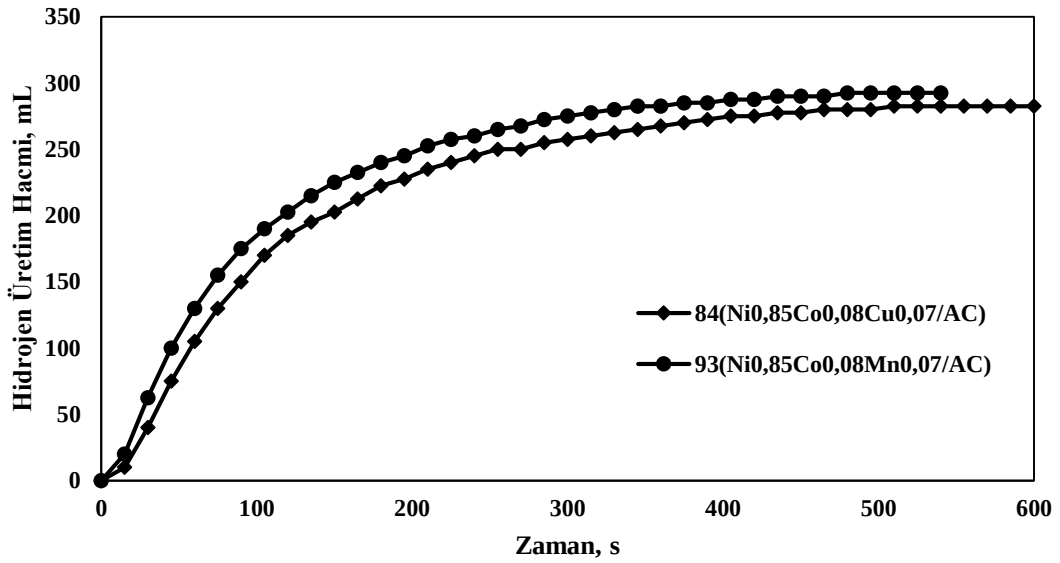
Şekil 4.22. $^{82}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2)$, $^{91}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Co-(Cu veya Mn)/Al₂O₃ katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.23'te Al₂O₃'in destek maddesi olarak kullanıldığı Ni – Co – (Cu veya Mn) katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği verilmiştir. ⁸³(Ni_{0,85}Co_{0,08}Cu_{0,07}), ⁹²(Ni_{0,85}Co_{0,08}Mn_{0,07}) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2556 ve 1444 mL H₂/g_{kat}.min olarak bulunmuştur. %7 Cu metali kullanılan 83 numaralı katalizörün belirgin hız üstünlüğü, bu elementin Al₂O₃ desteğindeki aktifliğinin ikinci bir kanıtıdır. Al₂O₃ desteği üzerinde Mn metalinin yanına Ni – Co metallerinin eklenmesi de performansta artışa neden olmuştur.



Şekil 4.23. ⁸³(Ni_{0,85}Co_{0,08}Cu_{0,07}/Al₂O₃), ⁹²(Ni_{0,85}Co_{0,08}Mn_{0,07}/Al₂O₃) katalizörlerinin H₂H değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Co-(Cu veya Mn)/AC katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.24'te destek maddesi olarak AC'un tercih edildiği üç metalli Ni – Co – (Cu veya Mn) katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. ⁸⁴(Ni_{0,85}Co_{0,08}Cu_{0,07}), ⁹³(Ni_{0,85}Co_{0,08}Mn_{0,07}) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2111 ve 2444 mL H₂/g_{kat}.min olarak bulunmuştur. Elde edilen verilerin AC destekliğinde tekli katalizör sonuçlarından farklı olduğu belirlenmiştir. Diğer destekler gibi bu destek maddesi için de performansı en düşük element olan Mn metalinin yanına Ni ve Co eklendiğinde, hidrojen üretim hızında yükseliş gözlemlenmesi gerçekleşmesi beklenen bir durumdur.

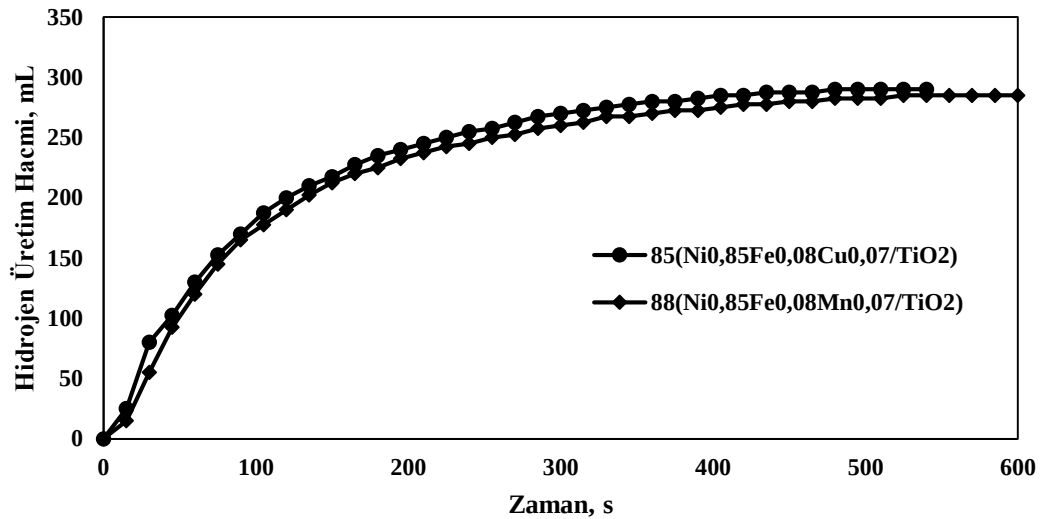


Şekil 4.24. $^{84}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{AC})$, $^{93}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

4.3.4. Ni – Fe ikili katalizörlerine Mn ve Cu’nun etkisi

Ni – Fe – (Cu veya Mn) kategorisinde yer alan katalizörlerin içerikleri $(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$ ve $(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})$ olarak belirlenmiştir. Diğer aşamalara benzer şekilde katalizörler üç destek maddesi için ayrı ayrı üretilmiş ve metanoliz tepkimesine kazandırdıkları hızlar incelenmiştir. Bu sınıfın en hızlı katalizörü Al_2O_3 desteği üzerinde sentezlenen 86 numaralı katalizördür. Metanoliz işlemi neticesi verdiği hız değeri 3667 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ ’dır. Ni, Fe ve Cu içerikli bu katalizörden Cu çıkarılıp yerine aynı oranda Mn eklenerek, aynı destekle üretilen 89 numaralı katalizör 3167 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ hidrojen üretim hızı değerini vermiştir. Bu sonucun, Ni – Fe – Mn içeriğine sahip diğer destek maddeleriyle üretilen 88 ve 90 numaralı katalizörlerin sonuçlarıyla kıyaslandığında en yüksek hız verisi olduğu görülmektedir. Bu noktada destekler temel alınarak hız kıyaslaması yapıldığında sıralama; $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{AC}$ şeklinde olmaktadır. Sonuçlar irdelendiğinde Cu eklenmesinin Mn eklenmesinden daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu durum üç destek malzemesi için de geçerlidir.

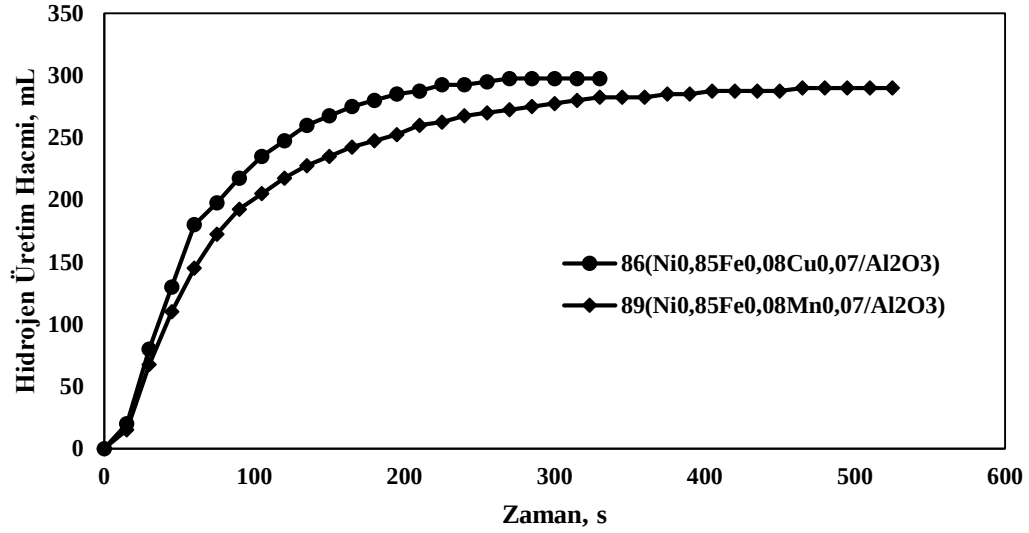
Ni-Fe-(Cu veya Mn)/TiO₂ katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.25'te TiO₂ destekliğinde hazırlanan Ni – Fe – (Cu veya Mn) katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. ⁸⁵(Ni_{0,85}Fe_{0,08}Cu_{0,07}), ⁸⁸(Ni_{0,85}Fe_{0,08}Mn_{0,07}) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2667 ve 2583 mL H₂/g_{kat}.min olarak hesaplanmıştır. Kıyaslaması yapılan iki katalizör arasında çok büyük bir hız farkı olmamakla birlikte, bu kombinasyonda ayrı ayrı eklenen %7 Cu ve Mn metalinin, Ni ve Fe metallerinin aktifliklerini azalttığı görülmüştür. Diğer bir deyişle, hazırlanan katalizörde Mn veya Cu metal tuzuna Ni ve Fe ilave edilmesi katalitik aktivitede artışa neden olmuştur. Tekli katalizör sonuçları incelendiğinde, bu sonucun muhtemel olduğu görülmektedir.



Şekil 4.25. ⁸⁵(Ni_{0,85}Fe_{0,08}Cu_{0,07}/TiO₂), ⁸⁸(Ni_{0,85}Fe_{0,08}Mn_{0,07}/TiO₂) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

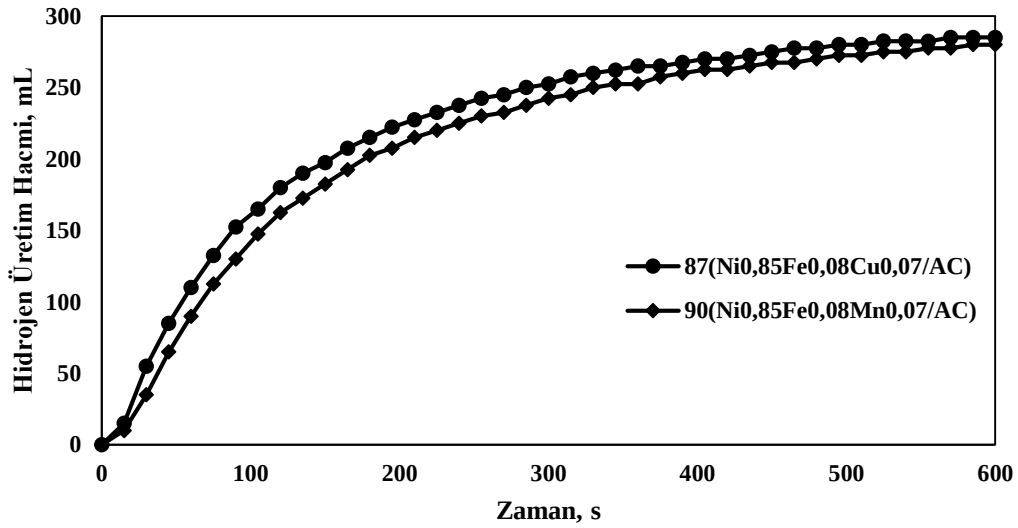
Ni-Fe-(Cu veya Mn)/Al₂O₃ katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.26'da Al₂O₃'in destek maddesi olarak kullanıldığı üç metalli Ni – Fe – (Cu veya Mn) katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği verilmiştir. ⁸⁶(Ni_{0,85}Fe_{0,08}Cu_{0,07}), ⁸⁹(Ni_{0,85}Fe_{0,08}Mn_{0,07}) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 3667 ve 3167 mL H₂/g_{kat}.min olarak bulunmuştur. Bu kombinasyonda üretilen katalizörler içinde en yüksek hız verileri Al₂O₃ destekliğinde üretilen katalizörlerde elde edilmiştir. Mn metali, diğer kombinasyonlarında olduğu gibi, Ni ve

Fe ilavesiyle katalitik aktivitesini arttırabilmiştir. Ek olarak, elde edilen sonuçlar katalizör içeriğinin üç farklı metalden oluşturulmasının katalitik aktiviteyi arttırdığını göstermiştir.



Şekil 4.26. $^{86}(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.08}\text{Cu}_{0.07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{89}(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Fe-(Cu veya Mn)/AC katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.27’de destek maddesi olarak AC’un tercih edildiği üç metalli katalizörlerin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^{87}(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.08}\text{Cu}_{0.07})$, $^{90}(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.07})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2333 ve 1778 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak bulunmuştur. Ni-Fe ikilisine Cu veya Mn etkisinin incelendiği katalizörler içinde hidrojen üretim hızı en düşük olan katalizörler, AC desteği kullanılarak üretilenlerdir.



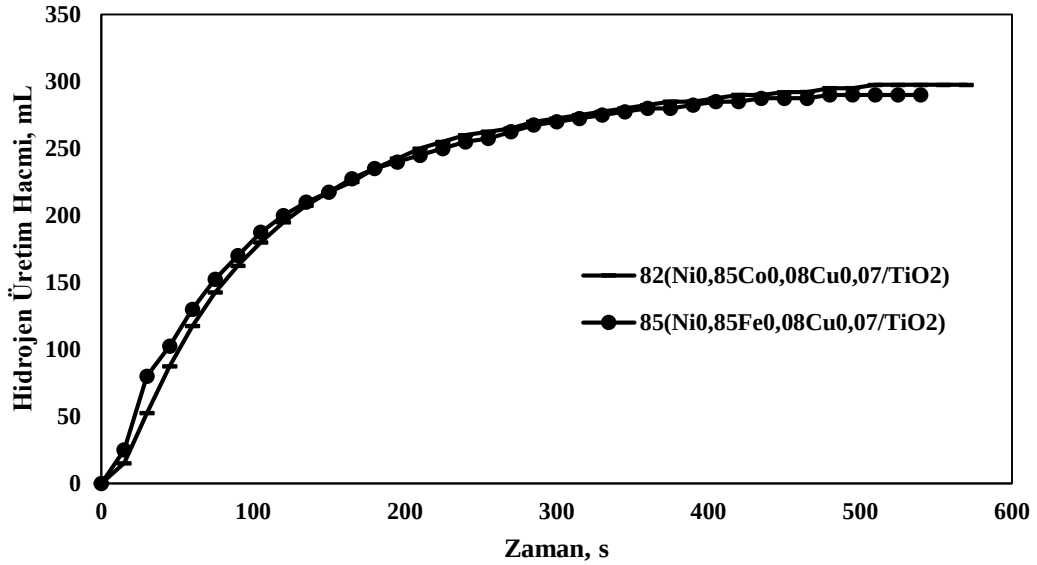
Şekil 4.27. $^{87}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{AC})$, $^{90}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

4.3.5. Ni – Cu ikili katalizörlerine Co ve Fe’in etkisi

Ni – Cu – (Co veya Fe) kategorisinde yer alan katalizörlerin içerikleri $(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$ ve $(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$ şeklindedir. Bu katalizörler de üç destek maddesi için ayrı ayrı üretilmiş ve metanoliz tepkimesine kazandırdıkları hızlar incelenmiştir. Bu sınıfın en hızlı katalizörü Al_2O_3 desteği üzerinde sentezlenen 86 numaralı katalizördür. Metanoliz işlemi neticesi verdiği hız değeri 3667 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ 'dir. Daha önce de değinildiği üzere, Al_2O_3 destekliğinde üretilen katalizörler için içeriğe Cu eklenmesi hız artışı beklentisi oluşturmaktadır. 86 numaralı katalizör yüksek oranda içerdiği Ni ve Ni-Cu kombinasyonuna eklenen %8 oranında Fe metali sayesinde hız değerini yukarılara taşımayı başarmıştır. Üç destek malzemesinde de Ni-Cu ikili katalizörüne Fe eklemek Co eklemekten daha verimli sonuçlar doğurmuştur.

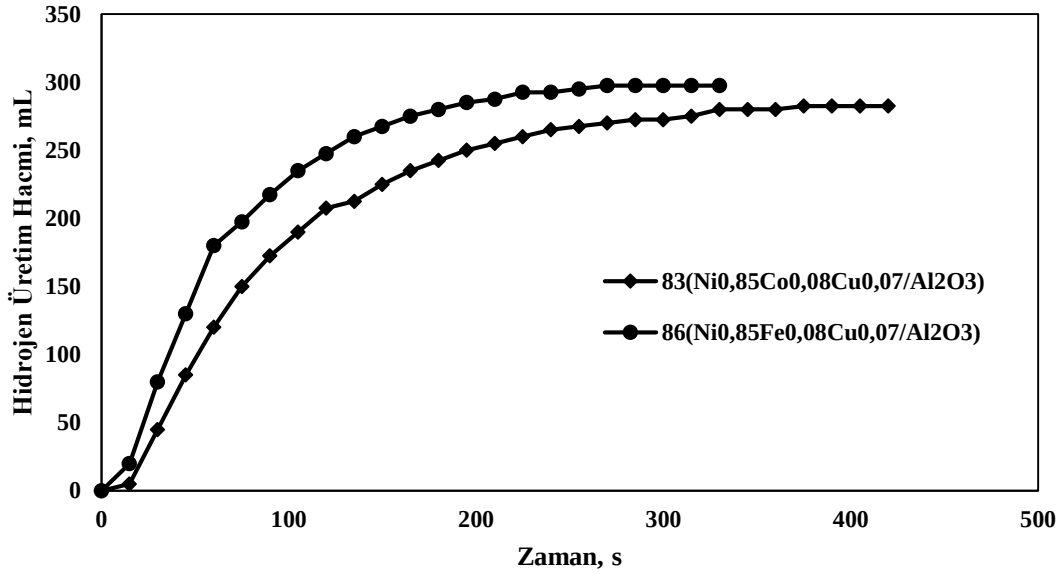
Ni-Cu-(Co veya Fe)/ TiO_2 katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.28'de TiO_2 destekliğinde hazırlanan Ni – Cu – (Co veya Fe) katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^{82}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{85}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$

katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2278 ve 2667 mL H₂/g_{kat}.min olarak hesaplanmıştır. Bu iki katalizör arasında yapılan Co – Fe kıyaslamasında, iki metal tuzunun hıza etkisinin yaklaşık olarak aynı olduğu görülür. Bu sonuç tekli katalizör sonuçlarını destekler niteliktedir. Zira tekli denemelerde de Co ve Fe kullanılan 4 ve 10 numaralı katalizörlerin hızları oldukça yakın çıkmıştır (Şekil 4.1).



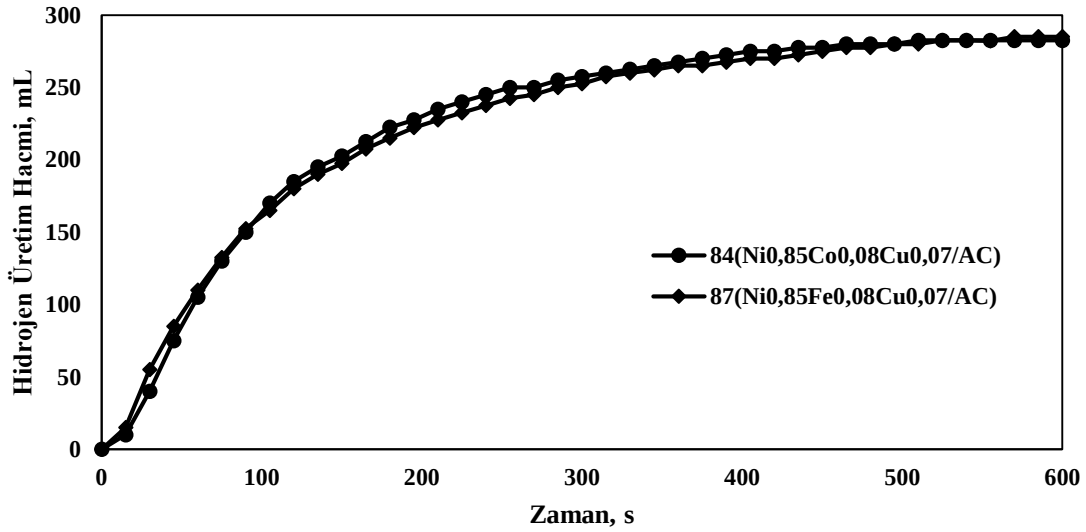
Şekil 4.28. ⁸²(Ni_{0,85}Co_{0,08}Cu_{0,07}/TiO₂), ⁸⁵(Ni_{0,85}Fe_{0,08}Cu_{0,07}/TiO₂) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Cu-(Co veya Fe)/Al₂O₃ katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.29'da Al₂O₃'ün destek maddesi olarak kullanıldığı üç metalli Ni – Cu – (Co veya Fe) katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği verilmiştir. ⁸³(Ni_{0,85}Co_{0,08}Cu_{0,07}/Al₂O₃), ⁸⁶(Ni_{0,85}Fe_{0,08}Cu_{0,07}) katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2556 ve 3667 mL H₂/g_{kat}.min olarak bulunmuştur. Verilere göre bu destekte üretilen katalizöre Fe ilavesi yapmak, Co ilavesi yapmaktan daha verimli olacaktır.



Şekil 4.29. $^{83}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.08}\text{Cu}_{0.07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{86}(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.08}\text{Cu}_{0.07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

Ni-Cu-(Co veya Fe)/AC katalizörlerinin hidrojen üretim hızları: Şekil 4.30'da destek maddesi olarak AC'un tercih edildiği üç metalli Ni – Cu – (Co veya Fe) katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği gösterilmiştir. $^{84}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.08}\text{Cu}_{0.07})$, $^{87}(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.08}\text{Cu}_{0.07})$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2111 ve 2333 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak bulunmuştur. Bu destek için Co, tekli katalizör denemelerinde en yüksek hız sonucunu vermiş olsa da verilen oranlarda yapılan karışımdan üretilen üçlü katalizör denemesinde aynı hızı yakalayamamıştır. Ancak yine de Co'nın Ni ve Cu'nın katalitik aktivitelerinde artışa sebep olduğu söylenebilir. Bu durum Fe için geçerli değildir. Ni-Cu ikilisine Fe eklemek, hem Ni hem Cu hem de Fe'in tekli performanslarına kıyasla hız artışıyla sonuçlanmıştır.



Şekil 4.30. $^{84}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{AC})$, $^{87}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

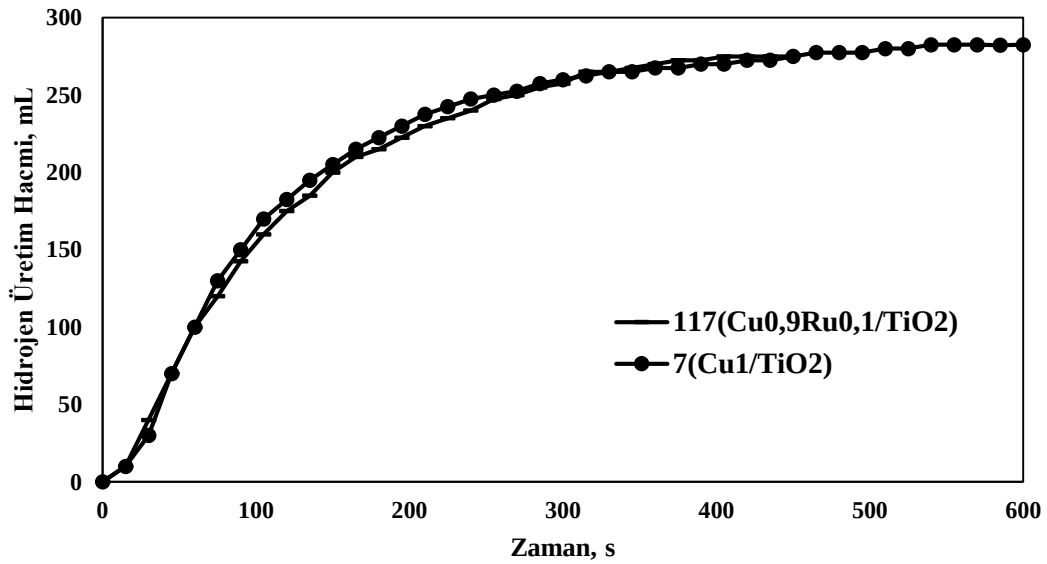
4.4. Ru Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızları

Kimyasal süreçlerde ihtiyaç duyulan katalizörler, kullanılan aktif metalin türüne göre maliyeti arttırıcı etki gösterebilirler. Bilindiği gibi soy metaller yüksek aktiviteleri sebebiyle sıkça tercih edilmektedir (Wei ve ark., 2018). Rh, Pt, Pd, Ir gibi elementlerin yanında Ru da oldukça sık karşımıza çıkmaktadır (Akbayrak ve Özkar, 2016). Ancak tepkimeye kazandırdıkları hıza rağmen ekonomik olmayışları alternatif element arayışına neden olmuş ve bu çalışmanın da içinde bulunduğu birçok araştırmanın temelini oluşturmuştur. Son yıllarda soy metallerin 3d geçiş elementleriyle birlikte kullanımını hem maliyeti azaltıcı etkisiyle hem de aktivitesi yüksek olan katalizör üretimi sebebiyle tercih edilmektedir (Hansu ve ark., 2020). Bu çalışma kapsamında Ru soy metalinin kullanıldığı çok bileşenli katalizörler sentezlenerek aktiviteleri hakkında bilgi edinilmiştir.

4.4.1. Cu – Ru katalizörü

Şekil 4.31'de TiO_2 'in destek maddesi olarak kullanıldığı Cu içerikli katalizör ve bu katalizörden %10 oranında Cu azaltılarak yerine Ru eklenmesiyle sentezlenen Cu –

Ru katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği verilmiştir. ${}^7(\text{Cu}_1/\text{TiO}_2)$ ve ${}^{117}(\text{Cu}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}/\text{TiO}_2)$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 2333 ve 2000 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak bulunmuştur. Katalizöre Ru eklenmesinin bir aktivite artışına neden olmadığı görülmüştür. Çok bileşenli katalizör denemelerinde soy metallerin belli bir oranda kullanılmasının aktivite üzerinde olumlu sonuçlar verdiği ancak bu miktarın artırılmasının aktiviteyi olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir (Metin ve ark., 2009). Cu – Ru katalizörü metanoliz edildiğinde elde edilen sonuç bu görüşü destekler niteliktedir. Bu bakış açısıyla üç bileşenli katalizör denemesinde Ru miktarı azaltılarak katalizör hazırlanmıştır.

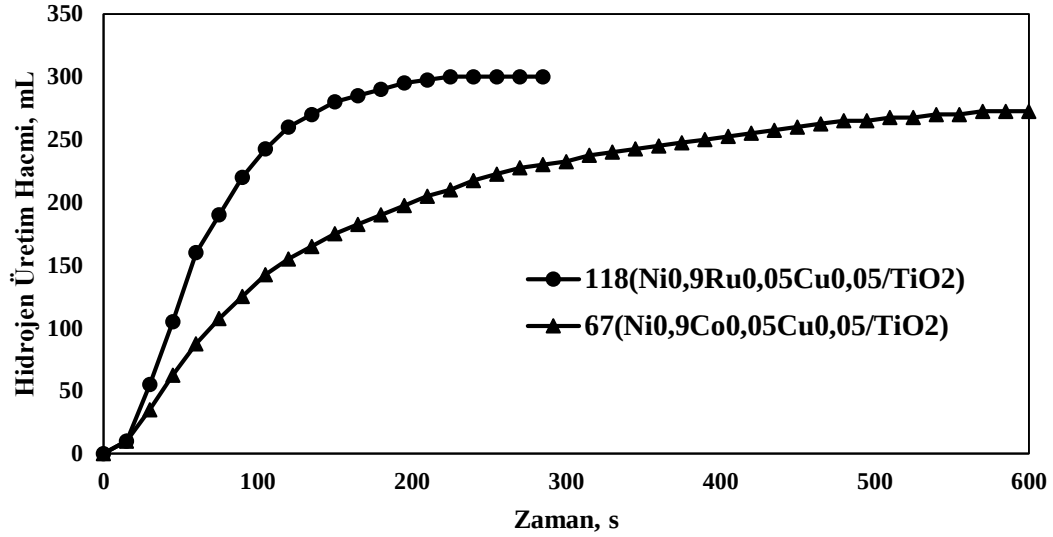


Şekil 4.31. ${}^7(\text{Cu}_1/\text{TiO}_2)$ ve ${}^{117}(\text{Cu}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

4.4.2. Ni – Cu ikili katalizörüne Ru ve Co'nın etkisi

Şekil 4.32'de TiO_2 'in destek maddesi olarak kullanıldığı üç metalli Ni – Cu – (Ru veya Co) katalizörlerinin zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiği verilmiştir. ${}^{67}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ ve ${}^{118}(\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörleri için hidrojen üretim hızları sırasıyla; 1722 ve 3333 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{min}$ olarak bulunmuştur. Sonuçlar

kıyaslandığında Ru kullanımının hidrojen üretim hızında %93,5 oranında artışa neden olduğu görülmüştür.

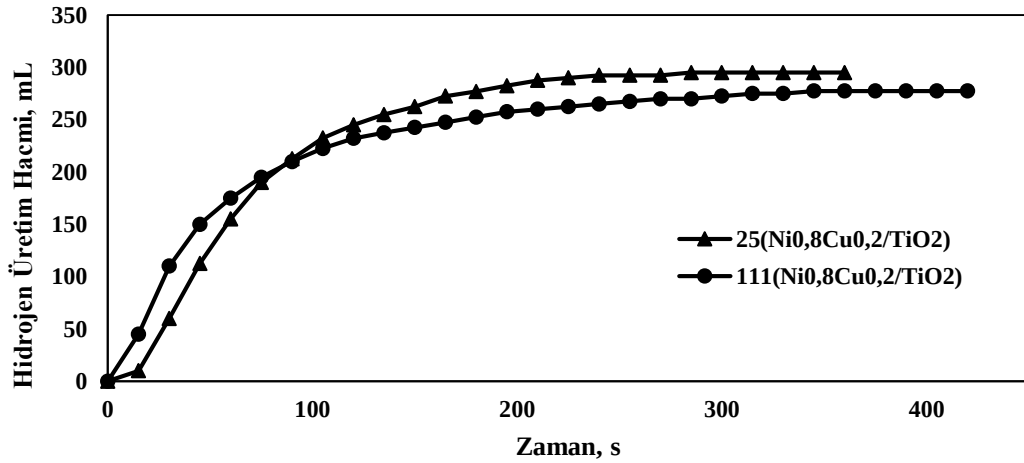


Şekil 4.32. $^{67}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ ve $^{118}(\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

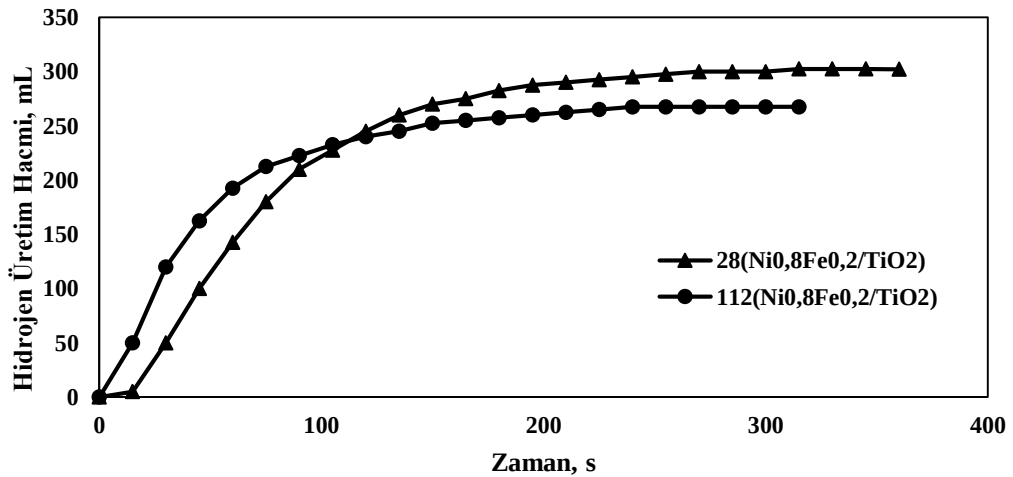
4.5. Manyetik Karıştırmanın Hidrojen Üretim Hızına Etkisi

Tez kapsamında sentezlenen 25 ve 28 numaralı katalizörler içerikleri değiştirilmeden tekrar üretilmiş ve üretilen bu yeni katalizörler metanoliz esnasında 250 rpm hızında manyetik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi ile difüzyon mekanizmasının tepkime üzerindeki etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. Şekil 4.33'te metanoliz tepkimesi gerçekleştirilirken karıştırma uygulanan $^{111}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörü ile uygulanmayan $^{25}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 4.34'te ise karıştırmanın uygulandığı $^{112}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörü ile uygulanmadığı $^{28}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün kıyası görülmektedir. Bu kıyaslamalar neticesinde tepkime hızında ve sentezlenen hidrojen miktarında değişimler görülmüştür. İki katalizör grubunda da benzer hidrojen üretim davranışı gözlenmiştir. Karıştırma yapılan metanoliz işlemlerinde başlangıç anında hız yüksek iken zamanla hız, karıştırma yapılmayan süreçten daha yavaş hale gelmiştir. Karıştırma işleminin başlangıç anında tepkimeye hız kazandırması dış difüzyon

dirençlerinin süreç üzerinde hissedilebilir etkisi olduğunu göstermektedir. İki katalizör grubunda da benzer sonucun alınması karıştırma işleminin diğer katalizörlere uygulanması ile aynı hidrojen salınım davranışının oluşacağını düşündürmektedir. Karıştırma uygulamak tepkimenin ilk iki dakikasında hız artışına neden olsa da tepkimenin başlayıp bittiği sürenin tamamında üretilen hacimsel hidrojen miktarında anlamlı bir değişikliğe sebep olmamıştır. 25 numaralı katalizör kullanıldığı metanoliz tepkimesinin bitiminde okunan hidrojen hacim değeri 295 mL iken, 111 numaralı katalizör için bu değer 277,5 mL'de kalmıştır. Benzer şekilde 28 numaralı katalizör 302,5 mL hidrojen ürettiği sürede 112 numaralı katalizör 267,5 mL hidrojen üretebilmiştir. Bu da karıştırmanın metanoliz tepkimesi üzerinde sınırlı etkisi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.33. $^{25}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ ve $^{111}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

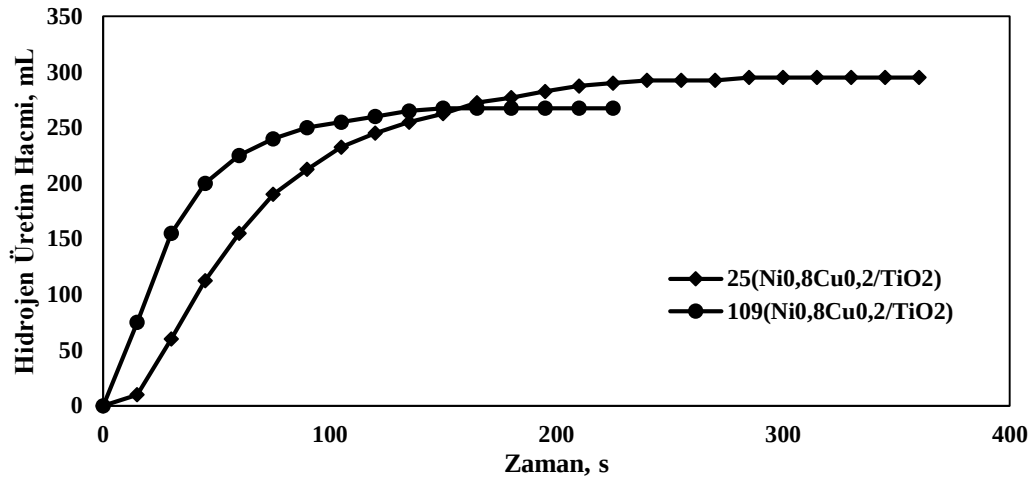


Şekil 4.34. $^{28}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ ve $^{112}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

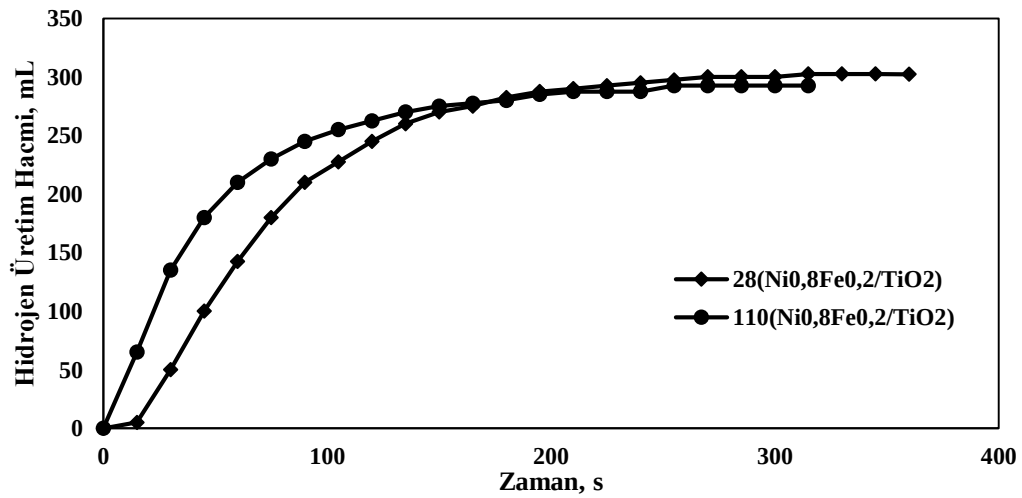
4.6. Ultrasonik Karıştırmanın Hidrojen Üretim Hızına Etkisi

Tezin bu aşamasında yapılan deneyler için de 25 ve 28 numaralı katalizörlerden faydalanılmıştır. Manyetik karıştırmanın etkisinin incelendiği denemelere benzer şekilde bu katalizörler yine içerikleri değiştirilmeden tekrar üretilmiştir. Hazırlanan yeni katalizörler metanoliz esnasında ultrasonik banyoda titreşime maruz bırakılmıştır. Şekil 4.35'te metanoliz tepkimesi gerçekleştirilirken titreşim uygulanan $^{109}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörü ile uygulanmayan $^{25}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 4.36'da ise titreşimin uygulandığı $^{110}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörü ile uygulanmadığı $^{28}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün kıyası görülmektedir. Grafikler dikkate alındığında ultrasonik ve manyetik karıştırma uygulanan çalışmaların benzer şekilde sonuç verdiğini söylemek mümkündür. Fakat grafikler karşılaştırıldığında ultrasonik karıştırmanın daha etkili bir yöntem olduğu ve metanoliz tepkimesinin daha hızlı başladığı görülmektedir. Ayrıca, ultrasonik karıştırıcıda yapılan metanoliz deneyleri daha kısa sürede tamamlanmıştır. Ultrasonik karıştırma da tıpkı manyetik karıştırma gibi tepkimenin ilk anlarında hızı artırıcı etkiye sahiptir. Ancak bu artış tepkime sonunda üretilen hidrojen miktarı için geçerli değildir. Titreşimin sınırlı etkisi iki katalizörde de aynı şekildedir.

Tepkimenin manyetik ve ultrasonik olarak karıştırılmasının iki nedeni vardır. Birincisi tepkime esnasında oluşan difüzyon dirençlerinin yenilmesi, diğeri ise manyetik özellik gösterebilen Fe, Ni gibi aktif bileşenlerin manyetik ortamdan ne düzeyde etkilendiklerini gözlemleyebilmektir. Öncelikle manyetik ortamdan katalizörün etkilendiğini söyleyebiliriz. Dış difüzyon dirençlerinin metanoliz üzerinde tesirinin olduğu ise karıştırma yapıldığı takdirde tepkimenin başlangıç aşamasındaki hızlanışından anlaşılmaktadır.



Şekil 4.35. $^{25}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ ve $^{109}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

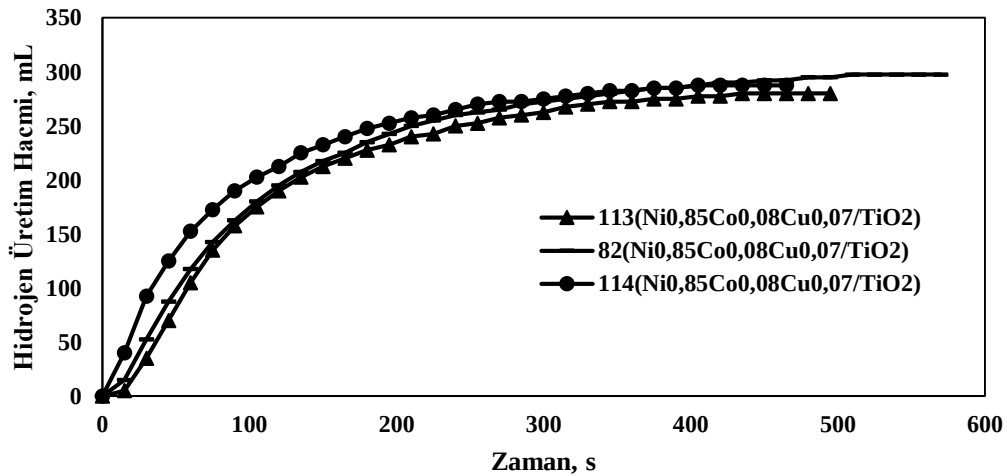


Şekil 4.36. $^{28}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ ve $^{110}(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

4.7. Katalizör Yükleme Oranının Hidrojen Üretim Hızına Etkisi

Bu çalışmada sentezlenen tüm katalizörlerin aktif metal içeriği daha önce de belirtildiği üzere %25'tir. 82 numaralı ($\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$) katalizör seçilerek bu

oran %10 ve %40 olacak şekilde hesaplama yapılmış ve katalizörler hazırlanmıştır. Burada amaç, katalizörde bulunan aktif metal/destek oranının hidrojen üretim hızına etkisi anlayabilmektir. Şekil 4.37’de katalizörde %10, %25 ve %40 oranlarında aktif metal kullanımının hidrojen üretimi hızına etkisi incelenmiştir. Burada, 113 katalizörü %10, 82 katalizörü %25 ve 114 katalizörü %40 aktif metal içeren katalizörlerdir. Sonuçlar, katalizörde aktif metal oranını arttırmanın hız artışına kısmen olumlu etkisi olduğunu göstermektedir. Zira katalizörde bulunan aktif merkezler tepkime için daha fazla sayıda uygun alan oluştururlar. Yüklemin %10’dan %40’a çıkması ile hızın daha fazla artması beklenmelidir. Beklentinin gerçekleşmemesinin sebebi olarak; aktif sitelerin yüzeyde yoğunlaşması ve reaktant temasının güçleşmesi ve hatta üst üste binmesinden veya üretim esnasında fazla kullanılan aktif metallerin tamamının yüzeye tutturulamadığından söz edebiliriz. Şekil 4.37 bu durumu destekler niteliktedir.

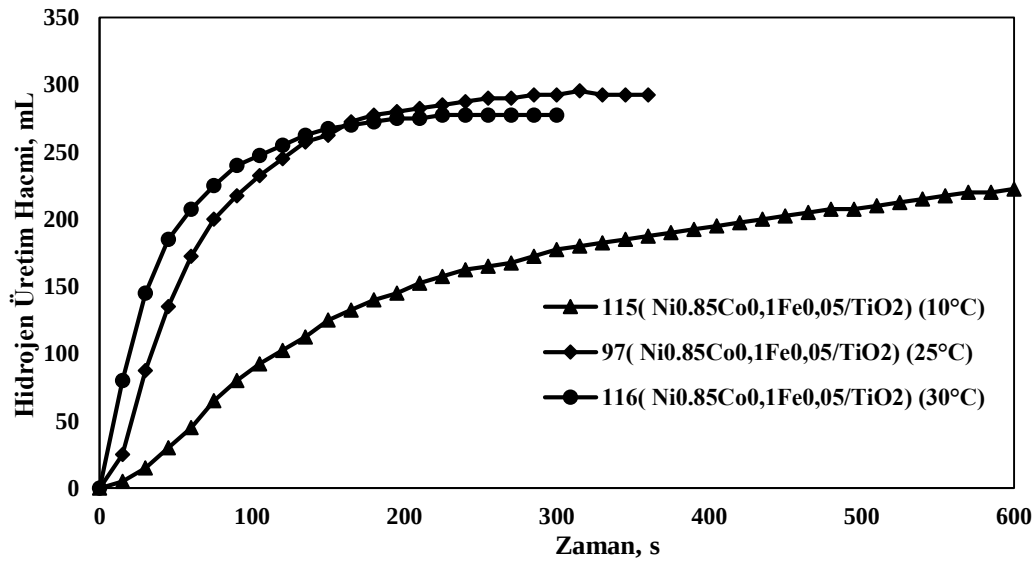


Şekil 4.37. ($^{82}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{113}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{114}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})/\text{TiO}_2$) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

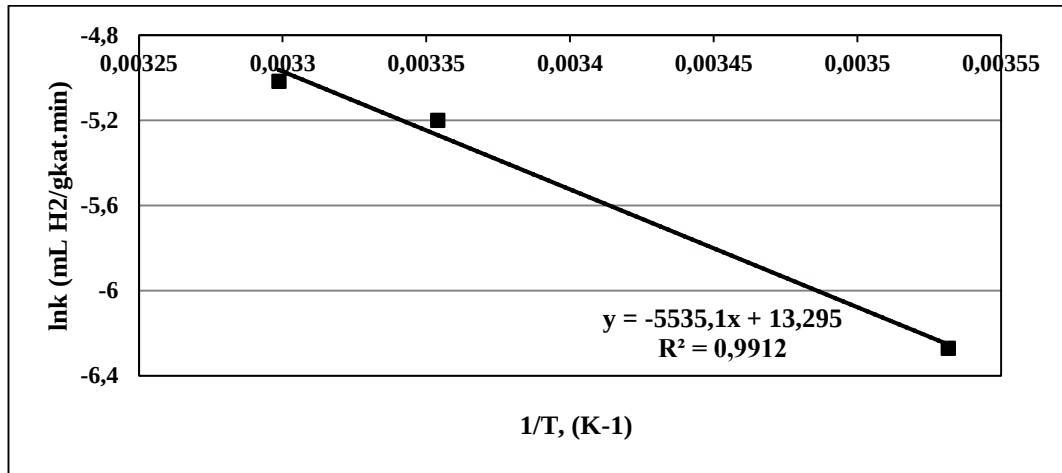
4.8. Kinetik Deneyler ve Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Bir katalizörün karakterizasyonunda, o katalizörün kinetik özelliklerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu özelliğin anlaşılabilmesi için farklı sıcaklıklarda çalışmaların yapılması gerekmektedir. Sıcaklık aktivasyon enerjisini içeren Arrhenius denkleminde

bir parametre olarak kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır. Arrhenius denklemi $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ şeklinde ifade edilmektedir. Burada; k: hız sabitini, A: frekans faktörünü, E_a : aktivasyon enerjisini, R: evrensel gaz sabitini ve T: mutlak sıcaklığı ifade eder. Çalışmamızda hazırlanan katalizörler içerisinde $^{97}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ seçilerek, 10, 25 ve 30 °C sıcaklıklarında metanoliz işlemi çalışılmış ve kinetik performans incelenmiştir. Şekil 4.38'de üç katalizörün hidrojen üretim hızları kıyaslanmıştır. Burada 115 katalizörü 10 °C'de yapılan metanolizde kullanılan katalizörü, 116 katalizörü ise 30 °C'de yapılan metanolizde kullanılan katalizörü temsil etmektedir. Hesaplanan hız sabitlerinin logaritmasına karşı sıcaklıkların tersi grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.39'da gösterilen Arrhenius çizimi aracılığıyla aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Sonuç olarak $^{97}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün aktivasyon enerjisi 46,02 kJ mol⁻¹ şeklinde hesaplanmıştır.



Şekil 4.38. ($^{97}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})$, $^{115}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})$, $^{116}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})/\text{TiO}_2$) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)



Şekil 4.39. $^{97}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörü için Arrhenius Grafiği

4.9. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Metanoliz tepkimesi için üretilen katalizörlerin özelliklerinin belirlenebilmesi için bir dizi analiz yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları sayesinde katalizörlerin kristal yapıları, yüzey morfolojileri, aktif bölgelerin dağılım ve boyutları hakkında bilgi edinilmiştir. Deney kapsamında sentezlenen katalizörlere ek olarak soy metal davranışlarını anlayabilmek amacıyla Ru içerikli denemeler yapılarak XRD, SEM-EDAX ve TEM analizlerine tabi tutulmuştur.

4.9.1. XRD analiz sonuçları

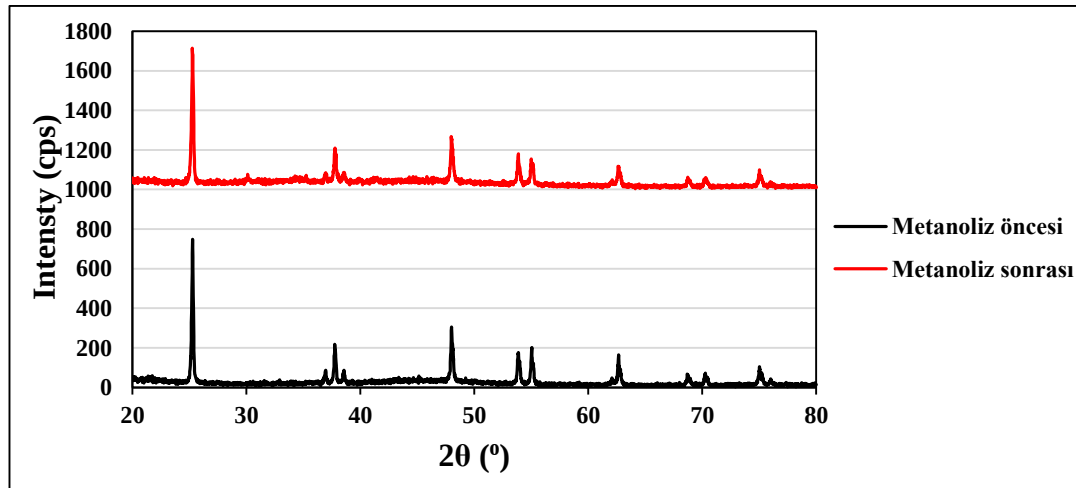
Sentezlenen $^{37}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ ve $^{118}(\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörlerinin metanoliz öncesi ve sonrası XRD analizleri yapılmıştır. Burada amaç üretilen katalizörlerin kristal yapılarının aydınlatılmasıdır.

4.9.1.1. $^{37}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörü XRD sonucu

Bu çalışma kapsamında üretilen katalizörlerin kristal yapılarının aydınlatılabilmesi amacıyla X-ışını kırınım yönteminden faydalanılmıştır. Sentezlenen katalizörler arasından seçilen $^{37}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün, metanoliz işlemine tabi tutulmadan önce ve bu işlem uygulandıktan sonraki X-ışını kırınım desenleri

alınmıştır. Şekil 4.40'ta 37 numaralı katalizörün metanoliz öncesi ve metanoliz sonrası XRD pikleri verilmiştir. Bu grafikte belirgin olarak görülen pikler, kristal bir yapının sağlanabildiğini ifade etmektedir fakat bu yapı desteğe (TiO_2) aittir. Metanoliz işlemi uygulanmadan önce yapılan analizde 37 numaralı katalizör için; $25,283^\circ$, $36,967^\circ$, $37,753^\circ$, $38,555^\circ$, $47,996^\circ$, $53,845^\circ$, $54,05^\circ$, $55,026^\circ$, $55,21^\circ$, $62,09^\circ$, $62,647^\circ$, $62,77^\circ$, $68,75^\circ$, $68,97^\circ$, $70,27^\circ$, $70,39^\circ$, $75,007^\circ$, $75,35^\circ$ ve $76,03^\circ$ 2 theta açılarında yansıma pikleri alınmıştır. Bu piklerin tamamı TiO_2 'e aittir. Metanoliz sonrası $^{37}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün belirgin olan yansıma açıları ise; $25,286^\circ$, $30,06^\circ$, $36,87^\circ$, $37,774^\circ$, $38,60^\circ$, $48,008^\circ$, $53,856^\circ$, $54,05^\circ$, $55,007^\circ$, $61,92^\circ$, $62,630^\circ$, $62,909^\circ$, $68,64^\circ$, $68,76^\circ$, $70,27^\circ$, $74,984^\circ$, $75,3^\circ$ ve $76,07^\circ$ olarak görülmektedir. Bu pik açıları kullanılmamış 37 numaralı katalizörün pikleri ile oldukça yakındır ve yine TiO_2 desteğine aittir.

Destek üzerindeki katalizör miktarının az olması veya destek üzerindeki yapıların amorf yapıda olmaları, analiz sonucunda sadece desteğe ait piklerin elde edilmesine sebep olmuş olabilir.

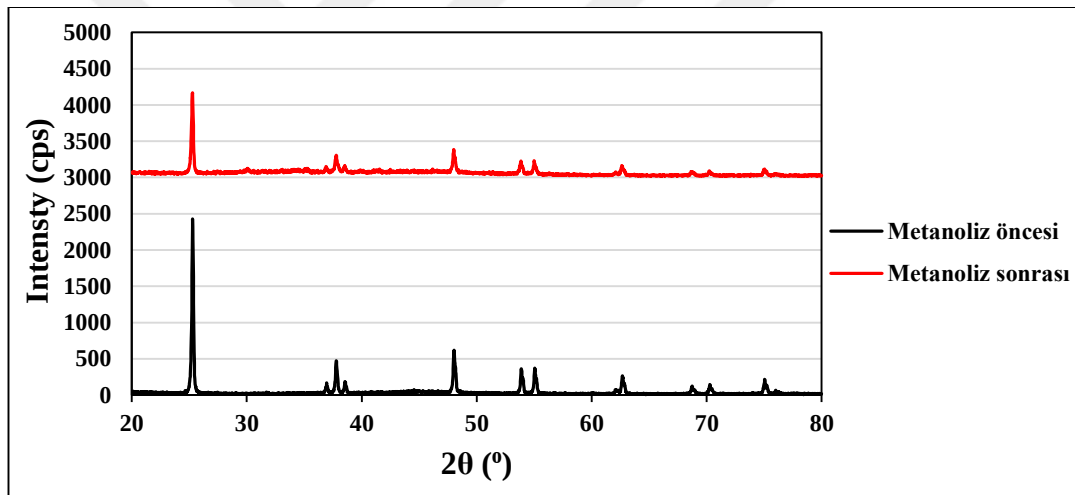


Şekil. 4.40. Metanoliz öncesi ve sonrası $^{37}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün XRD deseni

4.9.1.2. $^{118}(\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörü XRD sonucu

Şekil 4.41'de 118 numaralı katalizörün metanoliz öncesi ve metanoliz sonrası XRD pikleri verilmiştir. Bu grafikte belirgin olarak görülen pikler, kristal bir yapının

sağlanabildiğini ifade etmektedir fakat belirlenen bu yapı maalesef yine desteğe (TiO_2) aittir. Metanoliz işlemi uygulanmadan önce yapılan analizde 118 numaralı katalizör için; $25,298^\circ$, $36,942^\circ$, $37,784^\circ$, $38,566^\circ$, $48,029^\circ$, $53,882^\circ$, $55,050^\circ$, $62,06^\circ$, $62,28^\circ$, $62,672^\circ$, $68,733^\circ$, $68,947^\circ$, $70,287^\circ$, $70,37^\circ$, $75,055^\circ$, $75,1^\circ$, $75,99^\circ$ 2 theta açılarında yansıma pikleri alınmıştır. Bu piklerin tamamı TiO_2 'e aittir. Metanoliz sonrası $^{37}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün belirgin olan yansıma açıları ise; $25,285^\circ$, $30,06^\circ$, $36,923^\circ$, $37,699^\circ$, $38,53^\circ$, $48,000^\circ$, $53,847^\circ$, $55,007^\circ$, $62,08^\circ$, $62,624^\circ$, $68,67^\circ$, $70,211^\circ$, $70,71^\circ$, $75,002^\circ$, $75,3003^\circ$ ve $76,00^\circ$ olarak görülmektedir. Bu pik açıları kullanılmamış 118 numaralı katalizörün pikleri ile oldukça yakındır ve yine TiO_2 desteğine aittir. Tepkime sonrasında alınan piklerde kristal yapının etkinliğini bir miktar kaybettiği görülmektedir.



Şekil. 4.41. Metanoliz öncesi ve sonrası $^{118}(\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün XRD deseni

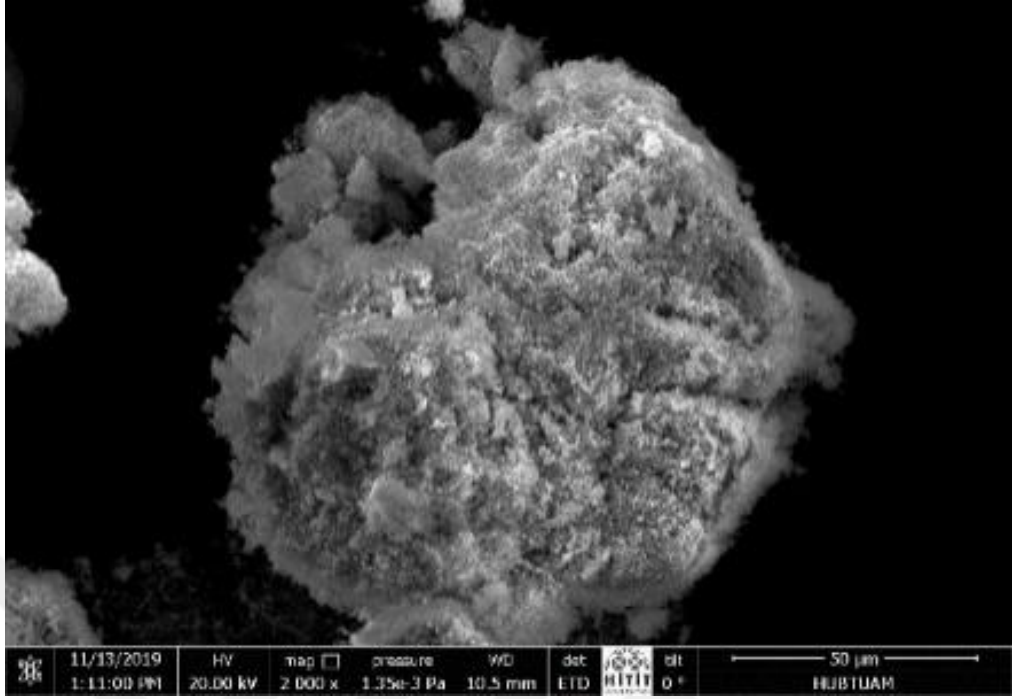
4.9.2. SEM-EDAX analiz sonuçları

Çalışmamızdaki denemeler göz önünde bulundurulduğunda en yüksek hidrojen üretimine olanak sağlayan katalizörlerden biri olan $^1(\text{Ni}_1/\text{TiO}_2)$ katalizörünün yüzey morfolojisi incelemeye değer bulunmuştur. Bununla birlikte XRD analizi yapılan $^{37}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörü de yüzey analizi ile desteklenmek istenmiştir. Bu iki katalizörden metanoliz öncesi ve sonrası kıyaslanmak üzere ikiye tane sentezlenmiştir. Yüzey karakterleri incelenen katalizörlerin metanoliz sonrası kısmen

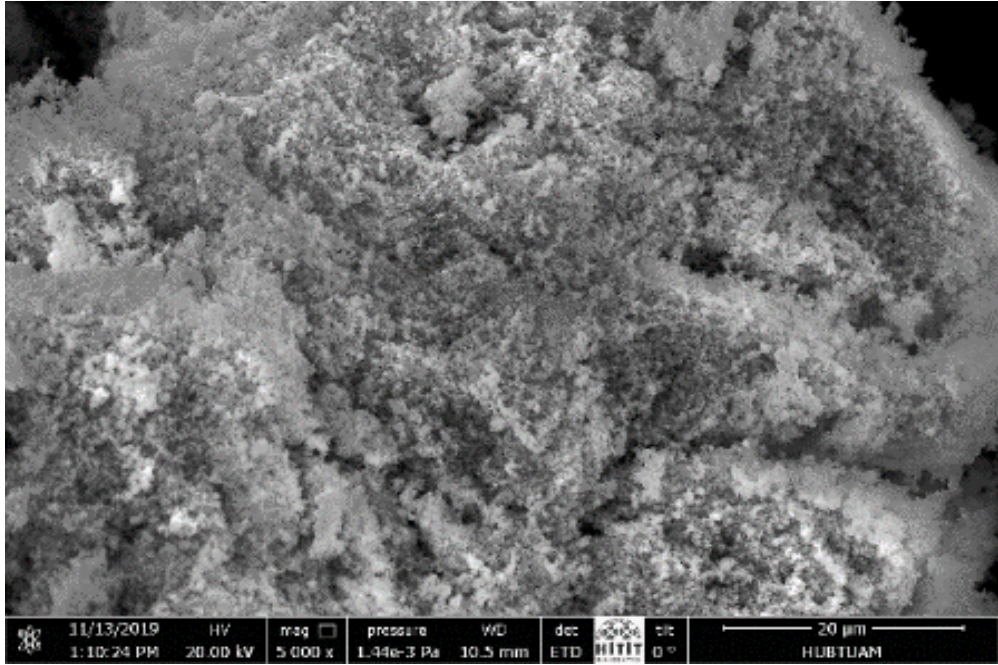
başkalaşıma uğradıkları tespit edilmiştir. Bu katalizörlere ek olarak, tekli katalizör denemelerinde ortalama performans gösteren Cu'a Ru soy metali eklenerek metanoliz öncesi ve sonrası EDAX analizleri yapılmıştır.

4.9.2.1. Ni₁/TiO₂ katalizörü için SEM görüntüleri

Destekli katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen tepkimeler aktif metal yüzeylerinde gerçekleşir. Aktif metallerin destek dış yüzeyine tutunması gibi geniş alanların bulunduğu iç bölgelere de nüfuz etmesi gerekmektedir. Destek maddesinin gözenekli yapıda olması ile katalizör içyapısı tepkime için daha uygun koşullar sunabilmektedir. Gözenekli malzemelerin gözenek boyutlarının SEM analizi ile tespiti zor olsa da bu ince gözeneklere açılan ana yapıların tespit edilmesi mümkün olabilmektedir. Resim 4.1'de 1 numaralı katalizörün kullanımdan önceki yüzey görüntüleri verilmiştir. 2000x ve 5000x büyütme oranıyla verilen iki SEM görüntüsünde, katalizörün seçilen bölgesindeki gözenek yapısı ve gözeneklere açılan kanallar görülmektedir. Fotoğraflarda katalizör yüzeyinde, yer yer değişken boyutta olan gözenekler tespit edilmiştir. Bu gözeneklerin varlığı katalizörde aktif bölgelerin artmasına neden olarak birim zamanda üretilen hidrojen hacminde artışa neden olan birincil etkidir. Resim 4.2'de ise aynı katalizörünün metanoliz işlemine tabi tutulduktan sonraki yüzey fotoğrafları görülmektedir. Metanolizden önce küçük ve ince yapıda olduğu belirlenen gözenek ve kanalların, kullanımdan sonra derinleşerek büyüdüğü gözlemlenmiştir. Bu yüzeylerde sıvı fazda bulunan tepkenlerin hidrojen gazına dönüşerek yüzeyi terk ettiği düşünüldüğünde, büyüyen gözenek yapısı beklenen bir sonuçtur. Ayrıca katalizör kenarlarında bulunan çıkıntıların aşınarak kırılması da aynı sebepten ötürü gerçekleşmesi muhtemel bir durumdur.

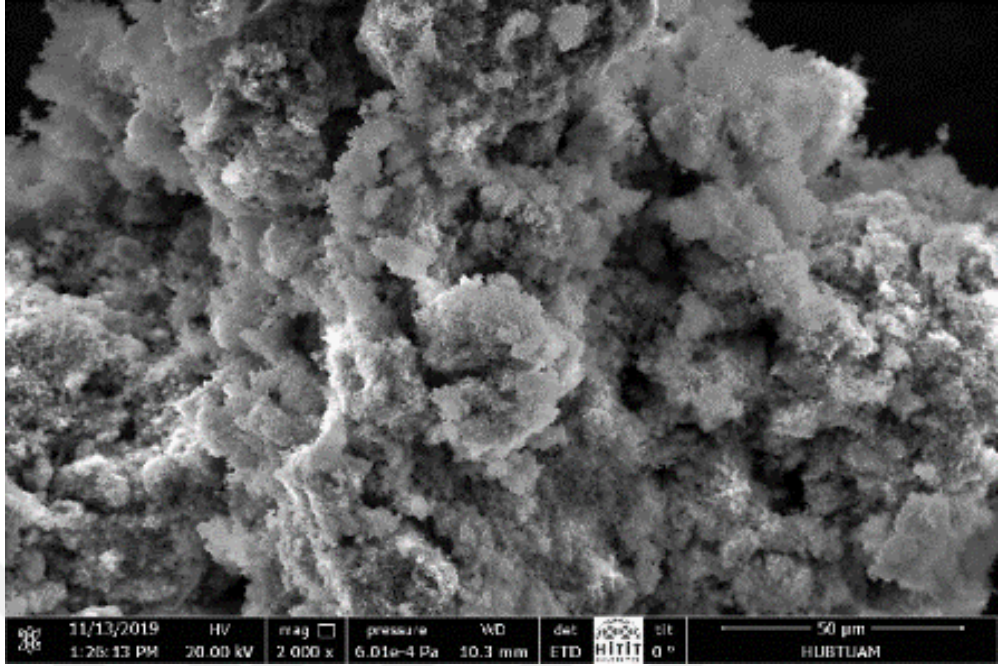


(a)

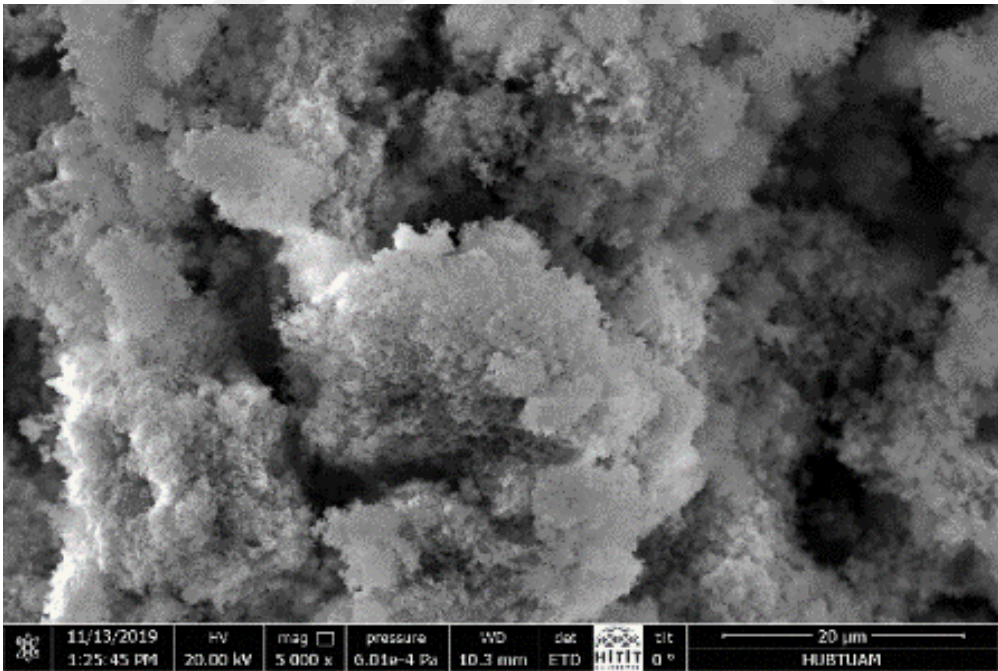


(b)

Resim 4.1. Metanoliz öncesi $^1(\text{Ni}_1/\text{TiO}_2)$ katalizörünün a) 2000x ve b) 5000x SEM görüntüleri



(a)



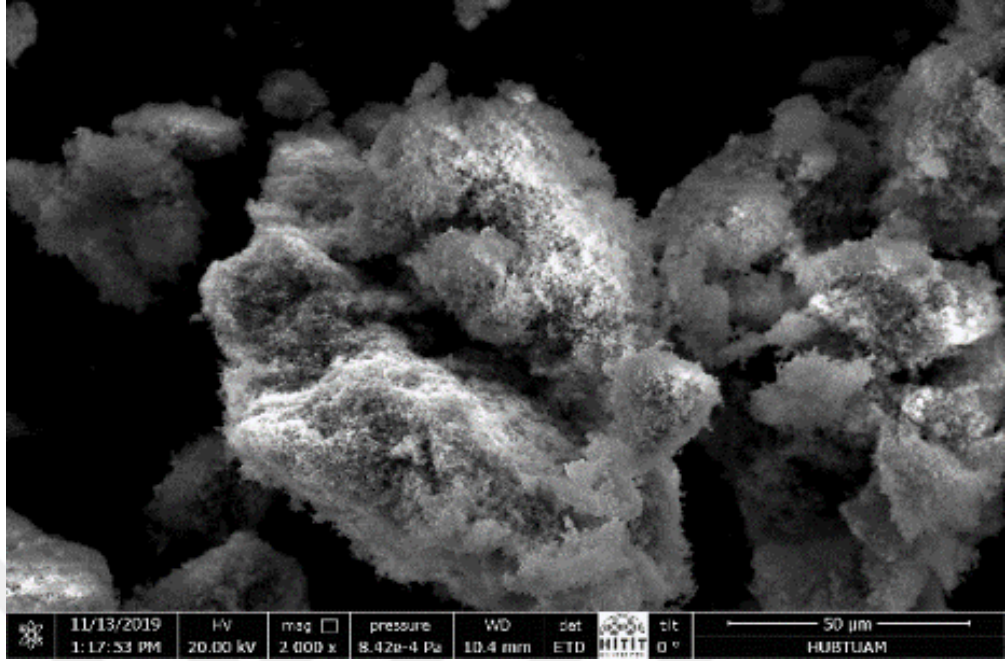
(b)

Resim 4.2. Metanoliz sonrası $^1(\text{Ni}_1/\text{TiO}_2)$ katalizörünün a) 2000x ve b) 5000x SEM görüntüleri

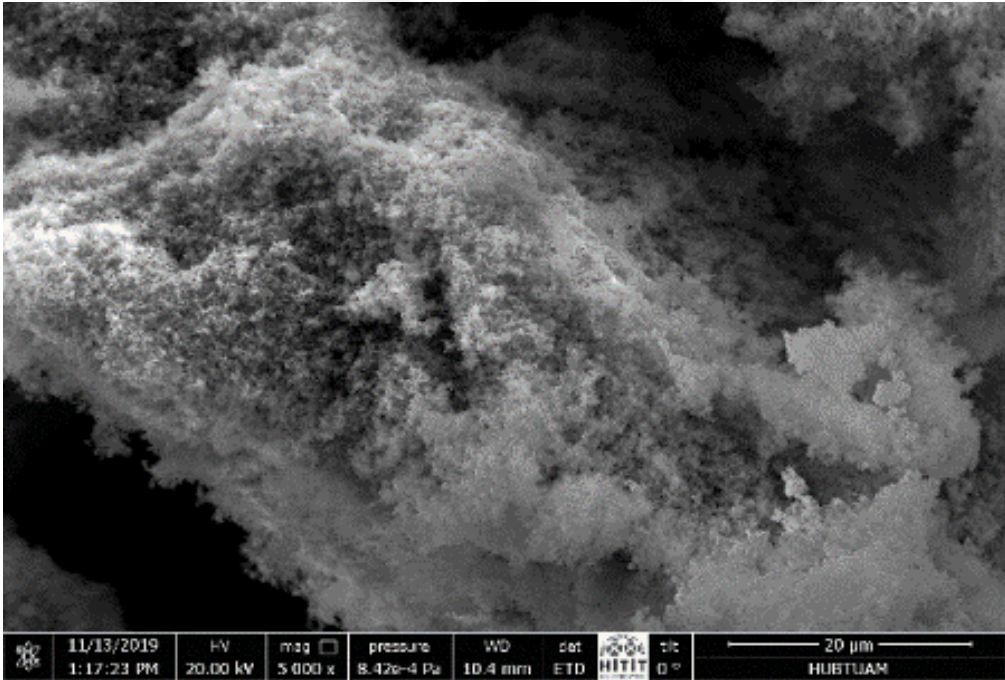
4.9.2.2. $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2$ katalizörü için SEM görüntüleri

Resim 4.3'te kullanım öncesi 37 numaralı katalizörün 2000x ve 5000x boyutlarında çekilen SEM fotoğrafları verilmiştir. Kullanılmamış katalizörlerde olması beklenen ince ve küçük gözenek yapısının varlığı bu katalizör için de SEM görüntüleriyle sabittir. 1 numaralı katalizörden farklı olarak, bu katalizörde oluşan kanalların daha derin olmasından bahsedilebilir. Resim 4.4'te verilen metanoliz sonrası SEM görüntüleri metanoliz öncesinde çekilenlerle kıyaslanmıştır. Kullanımdan sonra derinleşen gözenekler ve açılan yeni kanallar bu katalizörde de dikkat çekmektedir.



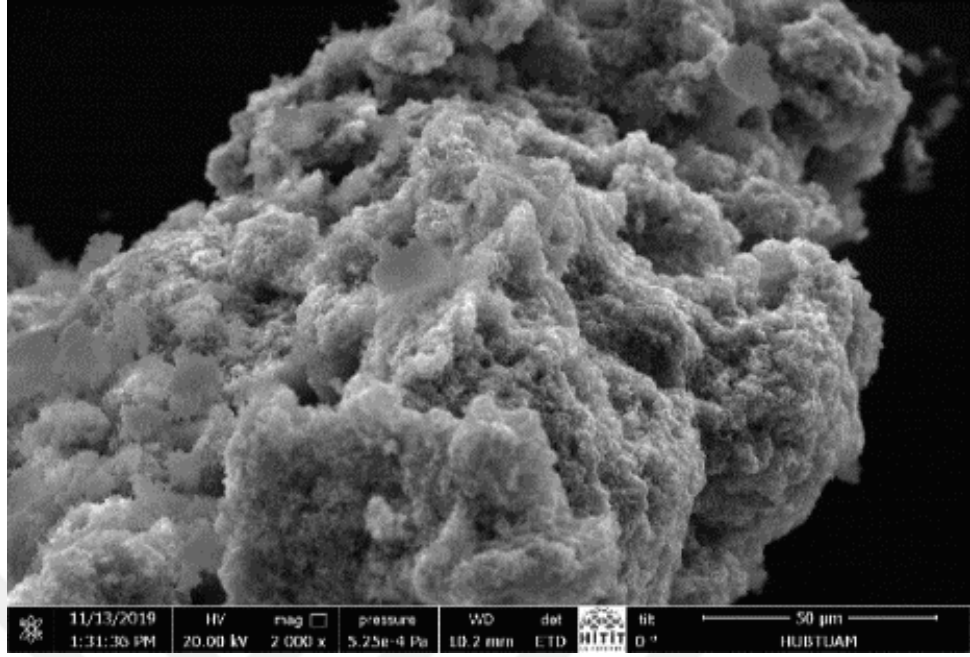


(a)

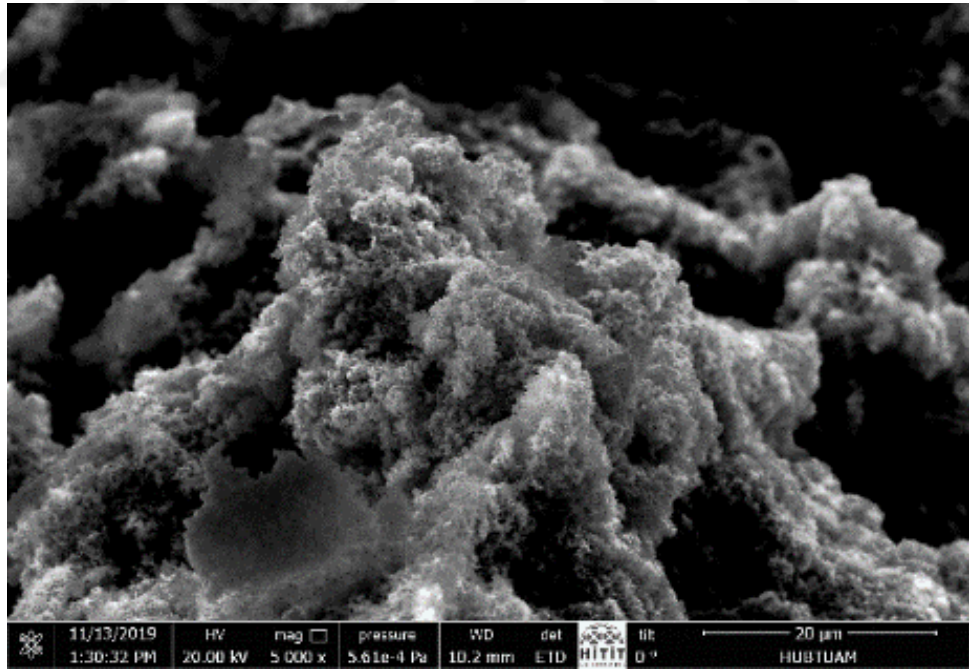


(b)

Resim 4.3. Metanoliz öncesi $^{37}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün a) 2000x ve b) 5000x SEM görüntüleri



(a)



(b)

Resim 4.4. Metanoliz sonrası $^{37}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün 2000x ve 5000x SEM görüntüleri

4.9.2.3. $\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2$ katalizörü için EDAX analiz sonuçları

Yapılan EDAX analizinde, katalizörde metanoliz öncesi ve sonrası elementel oranlar tespit edilmiştir. Oranlar incelendiğinde, katalizörün kullanımıyla birlikte aktif metallerin elementel bileşimde kısmen değişikliğe uğradığı saptanmıştır. Aktif bileşen olarak kullanılan Ru soy metalinin Cu ile oransal olarak eşit olduğu ve katalizörün beklenen miktarda Ni içerdiği tespit edilmiştir. Kullanım sonrasında katalizörün aktif bileşen elementlerinin üçünde de bir miktar artışı görülürken desteği teşkil eden element oranlarındaki azalma dikkat çekmiştir. Aktif bileşen elementlerindeki miktar artışının akışkan hareketleri, destekteki kırılmalar (yüzey yenilenmesi) ve kopmalardan kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Ayrıca katalizörde kullanım sonrası tespit edilen oksijen derişimindeki artış, yüzeydeki oksitlenmeye ve yan ürün oluşumuna işaret etmektedir. Bu durum aktif bileşen yüzeylerinin kaplanarak katalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır.

Element	Metanoliz öncesi Küt%	Metanoliz sonrası Küt%
O K	28,09	36,11
RuL	1,43	1,97
TiK	50,95	31,77
NiK	18,18	27,63
CuK	1,35	2,52
Toplam	100,00	100,00

Çizelge 4.1. $\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2$ katalizörünün metanoliz öncesi ve sonrası elementel oran karşılaştırması

4.9.2.4. $\text{Cu}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}/\text{TiO}_2$ katalizörü için EDAX analiz sonuçları

Çizelge 4.2’de $\text{Cu}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}/\text{TiO}_2$ katalizörünün metanoliz öncesi ve sonrası elementel oran karşılaştırması görülmektedir. EDAX analizi yapılan diğer katalizöre benzer şekilde, bu katalizörde de metanoliz sonrasında destek malzemesinde azalma ve oksijen miktarında artış tespit edilmiştir. Ancak bu katalizörde farklı olarak, kullanımdan sonra Cu aktif bileşeninde %6’lık bir azalma saptanmıştır. Yüzeyde aktif metal derişiminin düşmesi, aktif metalin tepkime ortamında sürüklenmesi ile

açıklanabileceği gibi yan ürün tarafından yüzeyin kaplanmasıyla da açıklanabilir. Ek olarak, aktif metalin destek malzemesine zayıf tutunma kuvveti nedeniyle yaşanan kopmalar da bu kayba sebep olmuş olabilir.

Element	Metanoliz öncesi	Metanoliz sonrası
	Küt%	Küt%
O K	25,03	36,50
RuL	3,27	3,69
TiK	38,78	33,04
NiK	0,28	0,47
CuK	32,64	26,30
Toplam	100,00	100,00

Çizelge 4.2. Cu_{0,9}Ru_{0,1}/TiO₂ katalizörünün metanoliz öncesi ve sonrası elementel oran karşılaştırması

4.9.3. TEM analiz sonuçları

Endüstriyel tepkimelerin %90'ının gerçekleştirilmesinde katalizörlerden yararlanılmaktadır. Bu yüksek oran katalizörler üzerinde katalitik performansı etkileyen her bir özelliğin incelenmesini gerekli kılar. Bu özelliklerin anlaşılabilmesi ancak katalizör yapısının aydınlatılmasıyla mümkündür. Geçirimli elektron mikroskopları ise katalizörlerin içyapısının anlaşılmasında tercih edilebilecek tekniklerden biridir.

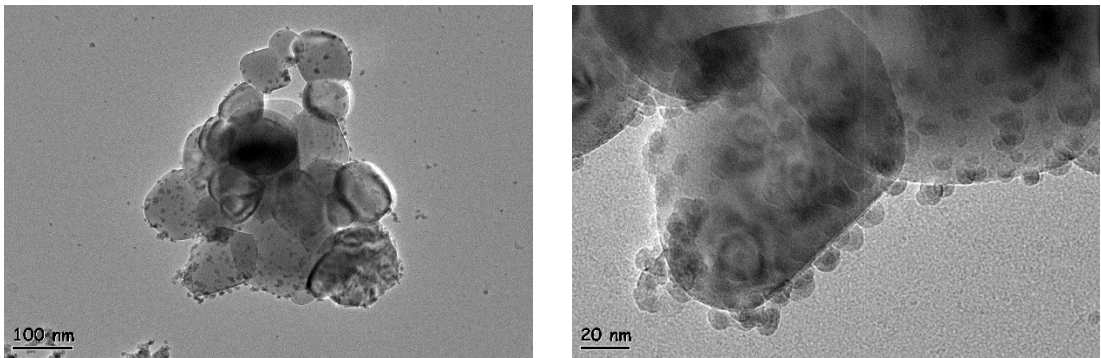
SEM-EDAX analizleri yapılan ¹(Ni₁/TiO₂), ³⁷(Ni_{0,5}Co_{0,5}/TiO₂), ¹¹⁷(Cu_{0,9}Ru_{0,1}/TiO₂) ve ¹¹⁸(Ni_{0,9}Ru_{0,05}Cu_{0,05}/TiO₂) katalizörlerinin mikro yapılarını daha derin inceleyebilmek için TEM analizleri yapılmıştır. Analizi yapılan katalizörler metanoliz tepkimesi öncesi numuneleridir. Bu analiz sonucunda, destek üzerindeki aktif metal parçacıkların dağılımı keşfedilerek bu parçacıkların boyutları hakkında bilgi edinilmiştir. Ortalama parçacık boyutu, imageJ yazılımından yararlanılarak aydınlatılmıştır.

4.9.3.1. Ni₁/TiO₂ katalizörü için TEM görüntüleri

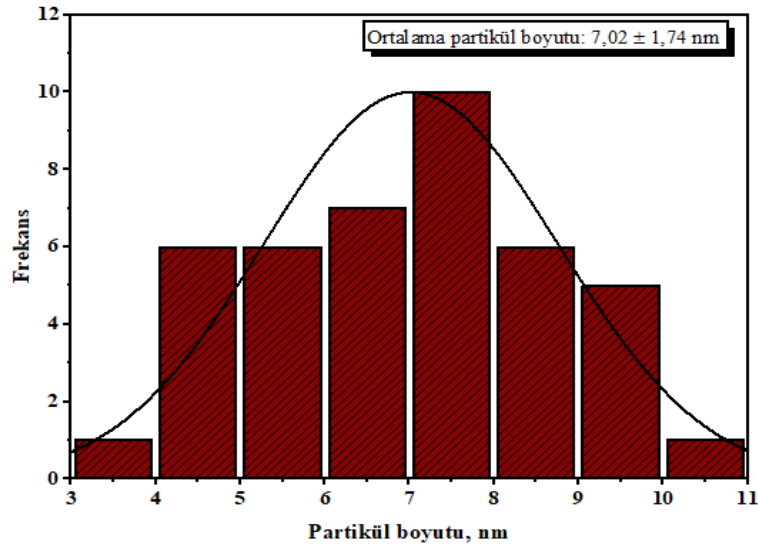
Bir katalizörün verimliliğinin anlaşılabilmesi için destek maddesinin gözenek yapısı

ile birlikte aktif metallerin bu gözenekli yapı üzerindeki dağılımları da incelenmelidir. Katalizörde aktif bileşenlerin destek malzemesi üzerine dağılımlarının homojen olması istenir. Çünkü bu homojen dağılım, reaktantların yüzeye erişimini kolaylaştırır ve tepkimenin gerçekleşme ihtimalini artırır. Bu da hidrojen üretimindeki verimin artması demektir.

Genellikle 3d geçiş metallerinin kullanıldığı durumlarda katalizör parçacıklarının öbekler halinde yüzeyde biriktikleri gözlenmektedir. Ancak bu durum bir destek malzemesi kullanılarak bertaraf edilebilir (Saka ve ark., 2021). Resim 4.5'te 1 numaralı katalizörün metanoliz öncesi farklı nano boyutlarda çekilmiş TEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde destek maddesi üzerinde aktif metal parçacıklarının iyi bir dağılım gösterdiği, öbeklenmelerin oluşmadığı ve katalizör sentezinin başarılı olduğu görülmektedir. Parçacık boyut dağılımının tespit edilebilmesi için yazılımlar kullanılarak histogramlar oluşturulmuştur. Şekil 4.42'de verilen parçacık boyut dağılımına göre aktif metal parçacıkları ortalama $7,02 \pm 1,74$ nm boyutundadır. Boyut küçüldükçe parçacıkların sergiledikleri dış yüzey alanı da artarak aktiviteyi arttırmaktadır (Hansu ve ark., 2020). Ayrıca iç kısımlara erişebilmek daha kolay olmaktadır. Dolayısı ile katalizör boyutlarının küçük tutulabilmesi önemli bir gerekliliktir.



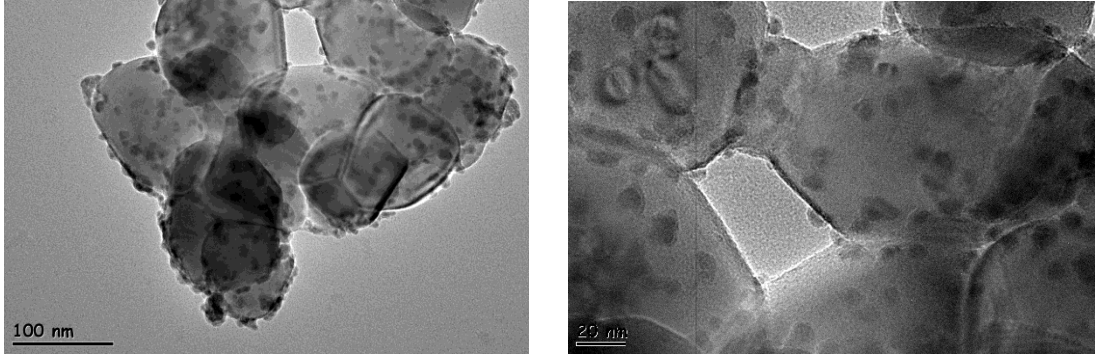
Resim 4.5. Metanoliz öncesi (Ni_1/TiO_2) katalizörü TEM görüntüleri



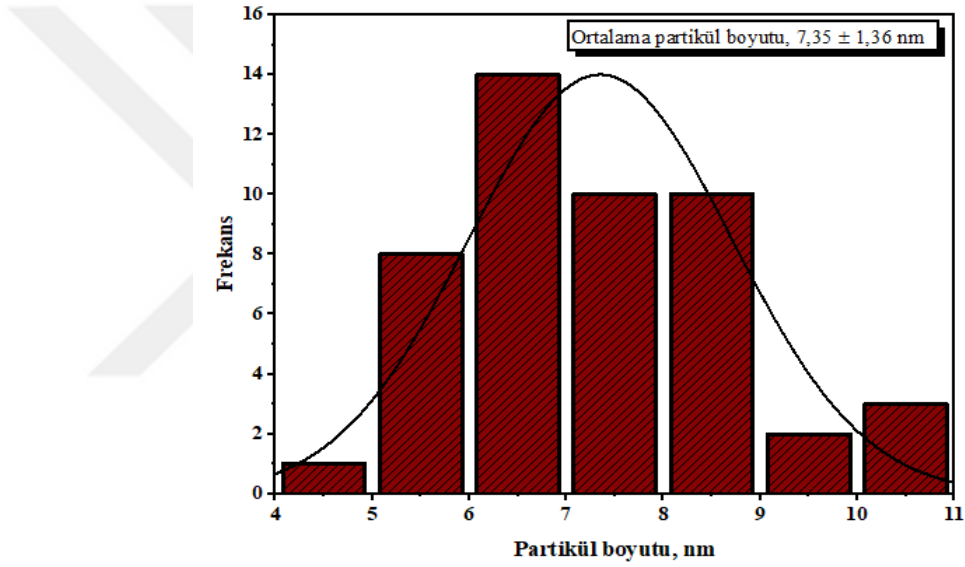
Şekil 4.42. (Ni₁/TiO₂) katalizörünün parçacık boyut dağılım grafiği

4.9.3.2. Ni_{0,5}Co_{0,5}/TiO₂ katalizörü için TEM görüntüleri

Resim 4.6'da ³⁷(Ni_{0,5}Co_{0,5}/TiO₂) katalizörünün metanoliz öncesi nano boyutlarda çekilen TEM görüntüleri verilmiştir. TEM nano resimlerinden 37 ve 1 numaralı katalizör parçacıklarının homojen dağılımı bakımından benzeştikleri görülmektedir. Katalizör parçacıkları yüzeyde öbekenmelere sebep olmamış ve iyi bir dağılım göstermişlerdir. Katalizör boyut dağılımlarının verildiği Şekil 4.43'teki histogramdan ortalama parçacık boyutunun $7,35 \pm 1,36$ nm olduğu anlaşılmaktadır. Katalizör parçacıklarının boyutu küçüldükçe doğal olarak parçacık sayısı da artmaktadır. Artan parçacık sayısı daha fazla dış yüzey, köşe ve kenar anlamına gelmektedir. Katalizörlerin bu bölgelerinin kararlılıkları daha düşüktür ve farklı enerji seviyelerinde elektron geçişlerine olanak vardır. Bu hareketli bölgeler aktifliği artırmaktadır. Dolayısı ile TEM resimlerinde nano boyutta olduğu tespit edilen katalizörün beklentileri karşılayacak ölçüde aktif özellik sergilemesi beklenen bir durumdur.



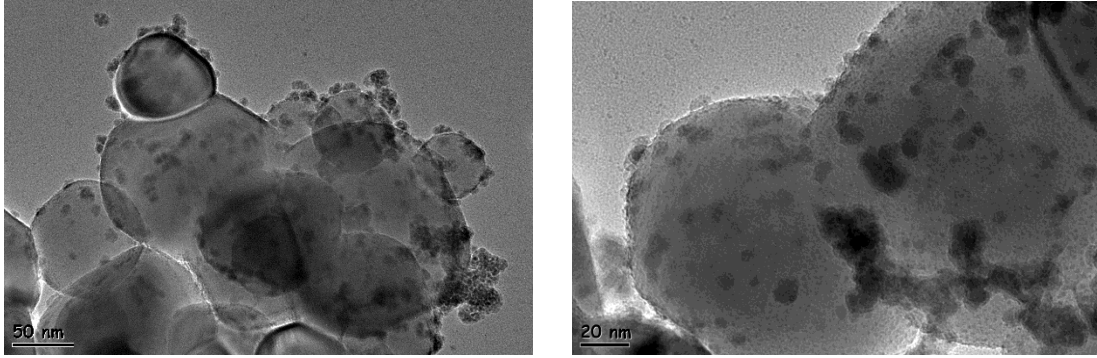
Resim 4.6. Metanoliz öncesi ($\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{TiO}_2$) katalizörü TEM görüntüleri



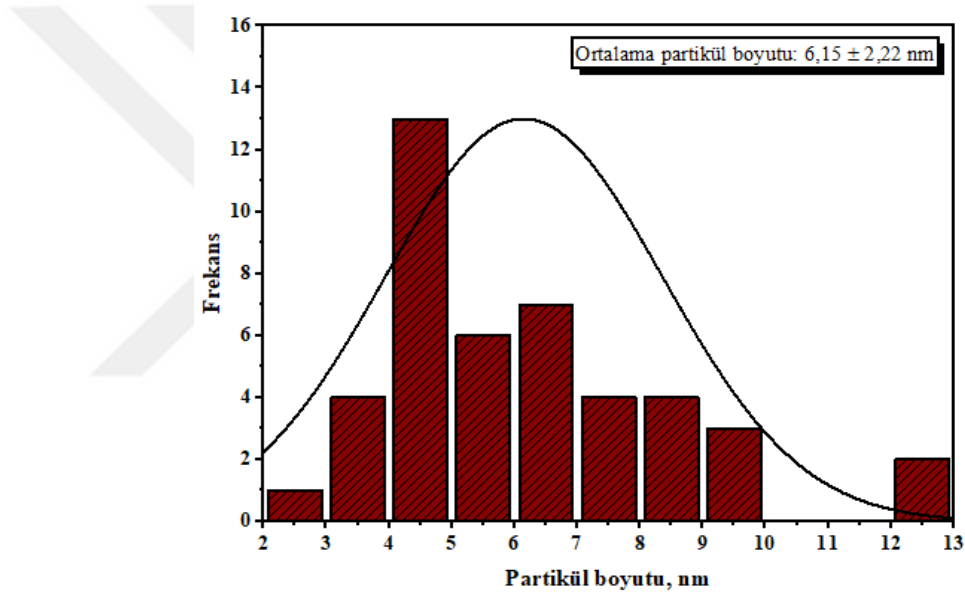
Şekil 4.43. ($\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$) katalizörünün parçacık boyut dağılım grafiği

4.9.3.3. $\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2$ katalizörü için TEM görüntüleri

Resim 4.7’de ($\text{Ni}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}/\text{TiO}_2$) katalizörünün metanoliz öncesi nano boyutlarda çekilen TEM görüntüleri ve Şekil 4.44’te parçacık boyut dağılım grafiği yer almaktadır. Soy metallerin aktif bileşen olarak kullanıldığı katalizörler için de homojen bir dağılımdan bahsetmek mümkündür. Bu katalizör için ortalama parçacık boyutu $6,15 \pm 2,22$ nm olarak ölçülmüştür.



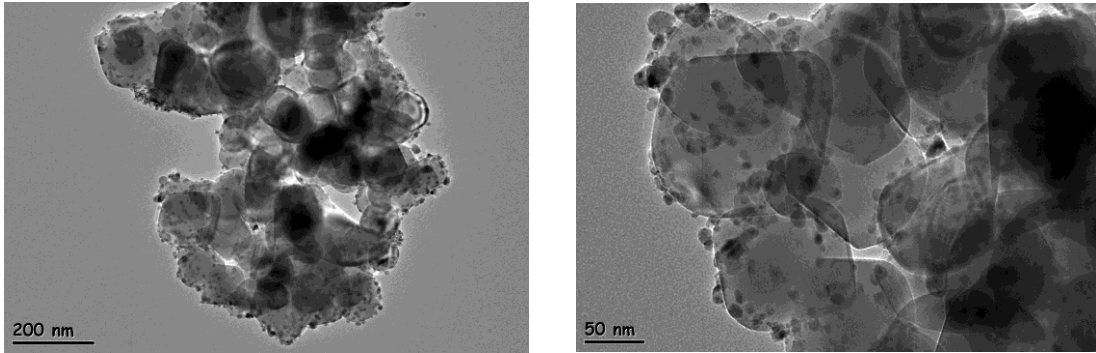
Resim 4.7. Metanoliz öncesi ($\text{Ni}_{0.9}\text{Ru}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}/\text{TiO}_2$) katalizörü TEM görüntüleri



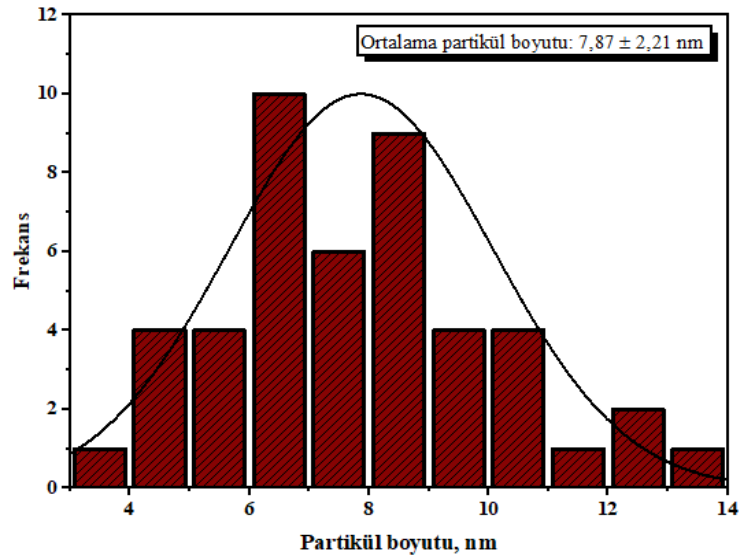
Şekil 4.44. ($\text{Ni}_{0.9}\text{Ru}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}$) katalizörünün parçacık boyut dağılım grafiği

4.9.3.4. $\text{Cu}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}/\text{TiO}_2$ katalizörü için TEM görüntüleri

Resim 4.8’de ($\text{Cu}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}/\text{TiO}_2$) katalizörünün metanoliz öncesi nano boyutlarda çekilen TEM görüntüleri ve Şekil 4.45’de parçacık boyut dağılım grafiği görülmektedir. Bu katalizör için ortalama parçacık boyutu bakımından diğer katalizörlere benzer sonuç vererek $7,87 \pm 2,21$ nm şeklinde ölçülmüştür.



Resim 4.8. Metanoliz öncesi ($\text{Cu}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}/\text{TiO}_2$) katalizörü TEM görüntüleri



Şekil 4.45. ($\text{Cu}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}/\text{TiO}_2$) katalizörünün parçacık boyut dağılım grafiği

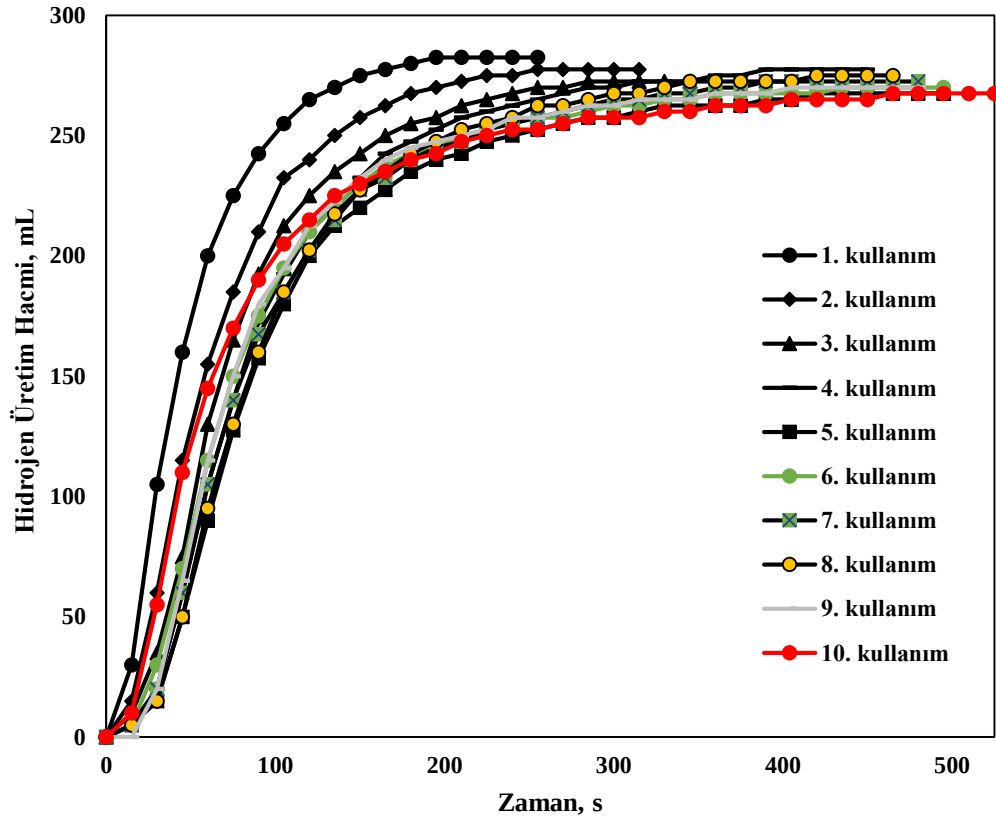
4.9.4 Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği

Bir katalizörün gözenekli yapısı, aktif bileşen dağılımı ve parçacık boyutu gibi özellikleri verimliliğini belirleyen en önemli parametrelerdir. Katalizör verimliliği, bir katalizörün tercih edilmesinde en önemli nedenlerden biri olsa da tek neden değildir. NaBH_4 'ün metanoliz tepkimesi sonrasında, aktif merkezlerin varlığını ve etkinliğini sürdürüp sürdüremediği ölçülmesi gereken bir diğer parametredir. Çünkü kullanım sonrasında aktif merkezlerin kaplanmamış ya da kaybedilmemiş olması katalizörün tekrar kullanılabilir olduğu anlamına gelir. Tekrar kullanılabilirlik işletme maliyetini

düşürme olanağı sağlayan önemli bir özelliktir.

Şekil 4.46'da $^{40}(\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün ardışık olarak metanoliz işlemine maruz bırakılmasıyla elde edilen hidrojen üretim hızları görülmektedir. Bu kapsamda gerçekleştirilen seri deneylerde, katalizör her kullanım sonrası CH_3OH ile yıkanarak santrifüj edilmiş ve yapısında bir önceki metanolizden kalabilecek safsızlıklar giderilmiştir. Sonrasında reaktöre alınan katalizörün üzerine 4 mL CH_3OH ve 100 mg NaBH_4 eklenerek parçalanma hızı kaydedilmiştir. Seri denemelerde her kullanım sonrası görülen hız düşüşü dikkat çekse de katalizörün 10 kullanım sonrasında dahi aktivitesini koruduğu belirlenmiştir. Hidrojen üretim hızında meydana gelen bu azalma aktif merkez kaybına işaret etmektedir. Bu durum çözücü içinde aktif metallerin çözünmesi ya da oluşan yan ürünün aktif bileşen yüzeyini kaplayarak etkisiz hale getirmesiyle açıklanabilir. Bu çalışma kapsamında yapılan EDAX analiz sonuçları göz önüne alınarak, meydana gelen aktif merkez kaybının yan ürün oluşumundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Zira analiz sonuçlarında metanoliz sonrasında oksijen miktarında artış saptanmıştır. Ayrıca Çakanyıldırım ve Gürü (2010), tarafından yapılan bir çalışma da bu düşüncüyü destekler niteliktedir. Çalışmada gerçekleştirilen AAS testlerinde çözücü içerisinde aktif metal tespit edilememiştir. Bununla birlikte katalizörde gözenek yapısının bozulması da katalizör performansında azalmaya sebep olabilmektedir (Narasimharao ve ark., 2021).

Değinilmesi gereken bir diğer nokta ise hidrojen üretimindeki hızın sabit bir biçimde düşmemesidir. Katalizörün 10. kullanımda ulaştığı hız değeri beklenenden daha yüksek bir değerdir. Bu durumun katalizör yapısındaki kırılmalar neticesinde ufalan boyut ve artan dış yüzey alanından kaynaklanabileceği varsayılmıştır. Ufalan parçacık boyutunun aktivite artışına sebep olduğu bilinen bir durumdur (Hansu ve ark., 2020).



Şekil 4.46. $^{40}(\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün tekrar kullanım grafiği

4.9.5. BET analiz sonuçları

Katalizörün reaktantlara sunduğu geniş yüzey alanı tepkimenin aktivitesinde rol oynar. Bu sebeple katalizör aktif bölgeleri bir destek üzerine tutturulur ve destek malzemenin yüksek yüzey alanından faydalanılır. Çalışma kapsamında kullanılan destek malzemesi numuneleri 170 °C sıcaklıkta 2 saat degaz işlemi uygulandıktan sonra analiz edilmiştir. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Destek Malzemeleri	S_{BET} , m^2/g	Gözenek Boyutu, Å	Gözenek Hacmi, mL/g
Al_2O_3	163,091	31,1	0,2535
TiO_2	14,486	114,0	0,0826
AC	737,73	9,97	0,549

Çizelge 4.3. BET analiz sonuçları

BET sonuçlarına göre en yüksek yüzey alanını sunan destek malzemesi AC'dur. AC'ı sırasıyla Al_2O_3 ve TiO_2 takip etmektedir. Aynı sıralama gözenek hacmi kıyasında da geçerlidir. Sıralamanın gözenek boyutunda tam tersine dönmesi ise yüzey alanıyla ters orantılı olmasının doğal bir sonucudur. Gözenek hacmi arttıkça katalizör etkinliği de artar ancak destek yüzeyine tutunacak aktif metalin boyutu gözenek boyutu ile uyum sağlamıyorsa gözenek hacminin tamamı bu süreçte görev alamaz. Bu bakış açısıyla çalışmamız kapsamında yapılan katalizör denemelerinde destek malzemelerinin BET sonuçlarından farklı bir etkinlik sıralaması göstermesinin boyutsal farklılıklardan kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Yani, TiO_2 destek malzemesinin makro gözenek boyutu, aktif metallerin iç yüzeye geçişine izin vererek yüksek hidrojen üretimi sağlar. AC ve Al_2O_3 'ün mikro gözenekleri bu geçişe olanak sağlayamayarak TiO_2 desteğinin kullanıldığı katalizörlerde elde edilen hidrojen üretim miktarından daha az hidrojen üretimi sağlamış olabilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İlerleyen teknolojinin enerjiye olan ihtiyacı arttırdığı günümüzde, enerjinin elde edildiği kaynaklarla birlikte üretim yöntemleri de önem kazanmıştır. Enerjinin temel kaynaklarından dönüştürülerek üretilen elektrik enerjisini; suyun potansiyel enerjisinden faydalanılarak hidroelektrik santrallerinden, fosil yakıtlar kullanılarak termik santrallerden ve nükleer yakıtların elektriğe dönüştürüldüğü nükleer santrallerden elde etmek mümkündür. Ancak bahsi geçen sistemlerin dezavantajları nedeniyle alternatif yöntemlere yönelmek bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu dezavantajlar arasında araştırmacıları yeni yöntemler bulmaya iten en önemli problem ise sürekli tüketilen ve yenilenemeyen fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olmasıdır.

Kaynağı doğadan sağlanan ve yenilenebilir kaynaklar sınıfında yer alan güneş ve rüzgâr enerjileri, en sık rastlanan alternatif enerji üretim yöntemleridir. Bununla birlikte; jeotermal enerji santralleri ile biyokütle enerji santralleri de elektrik üretiminde başvurulmuş alternatif yöntemler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntemler her ne kadar kaynak sorunu içermese de, yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanıldığı santrallere benzer şekilde; büyük maliyetler gerektirmekte, enerji üretiminde büyük alanlara ihtiyaç duyulmakta ve sistem içerisinde kullanılan ekipmanların fazlalığı verimin düşmesine neden olmaktadır.

Bu sebeplere bağlı olarak enerji dönüşümünde yakıt pilleri geliştirilmiştir. Redoks tepkimeleri aracılığıyla kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü bu sistemde kullanılan enerji kaynakları çok çeşitlidir. Ancak, çevreye zarar vermeyen temiz bir yakıt olması, dönüşüm sonrası ürün olarak sadece H_2O açığa çıkarması ve yüksek enerji içeriği sebepleriyle, hidrojen kullanımı en mantıklı tercihlerden biridir. Bu noktada, doğada serbest halde bulunması oldukça zor olan hidrojenin sentezlenmesi ve depolanarak saklanması önem arz etmektedir.

Üretilen hidrojenin depolanmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Hidrojen sıkıştırılarak ya da sıvılaştırılarak tanklarda depolanabilir. Ek olarak, karbon nanotüplerde ve hidrokarbonlarda hidrojen depolanması da mümkündür. Ancak bu

yolların kendi içerisinde dezavantajları mevcuttur. Alternatif bir yöntem olarak, keşfedilmiş rezervlerinin %73,4 'ü ülkemizde bulunan bor, hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında dikkat çekmektedir. Borhidrürler, elde edilen hidrojenin saflığı ve çalışma koşullarının kolaylığı sebebiyle son yıllarda yoğun olarak araştırılmaktadır. Bu çalışmada tercih edilen NaBH_4 , yanıcı olmayan, verimli, kararlı ve ekonomik bir borhidrür türüdür.

NaBH_4 'ün yapısındaki hidrojeni serbest bırakmak için seçilen yöntem önemlidir. Literatürde birçok çalışmada katalizör kullanılmadığı takdirde NaBH_4 - CH_3OH sisteminin NaBH_4 - H_2O sistemine göre hızlı olan tepkime kinetiğinden bahsedilmiştir. Ek olarak, CH_3OH diğer alkoller arasında NaBH_4 'e karşı yüksek reaktiviteye sahiptir. Bu sebeplerle, çalışmamızda NaBH_4 'de depolanan hidrojeni serbest bırakmak için CH_3OH 'den faydalanılmıştır. Ayrıca metanolün sahip olduğu düşük donma noktası, üretilen hidrojenle çalışacak yakıt pilinin soğuk bölgelerde de kullanılmasına olanak sağlayacak bir avantaj sunmaktadır.

Görevleri tepkimelerin hızını yükseltmek olan katalizörlerin, NaBH_4 - CH_3OH sisteminde kullanılmasıyla tepkimenin daha hızlı bir kinetiğe kavuşacağı aşikârdır. Bu amaçla, çalışmamızda impregnasyon yöntemi kullanılarak tek, çift ve üç aktif metal içerikli destekli katalizörler sentezlenmiştir. Destek malzemesi olarak, tepkime ortamında yüksek dayanım ve aktif metaller ile yük paylaşımı yapabilen TiO_2 ile yüksek yüzey alanı ve çeşitli boyutlarda gözenek seçenekleri sunan Al_2O_3 ve AC tercih edilmiştir. Desteklere 3d geçiş (Ni, Co, Fe, Cu ve Mn) metalleri ve Ru soy metali indirgenerek tutturulmuştur. 3d geçiş metallerinin metal tuzları kolay bulunabilir, ekonomik ve depolanabilir olması bakımından avantajlıdır. NaBH_4 , hazırlanan destekli katalizörler varlığında metanoliz işlemine tabi tutularak parçalanmış ve hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen tepkimelerde elde edilen hidrojen üretim hızlarının kıyaslamaları yapılarak başarılı katalizörler belirlenmiştir.

Çizelge 5.1'de, içeriğinde tek metal bulunan katalizörler kullanılarak elde edilen hidrojen üretim hızları gösterilmiştir. Aynı aktif metaller farklı destek maddeleri üzerine yerleştirilmiş ve üretilen katalizörler arasında verim kıyaslaması yapılmıştır.

Bu kapsamda, 1 numaralı katalizörün 5333 mL H₂ /g_{kat}.min sonucuyla en yüksek hidrojen üretimini sağladığı belirlenmiştir. TiO₂ desteğinde bu hıza ulaşan Ni, diğer destek maddeleri üzerinde farklı hız değerleri vermiştir. Sonuçlara bağlı olarak destek seçiminin tepkime hızı üzerindeki etkisi görülmüştür. Ni, Co, Fe ve Mn katalizörleri için yapılacak destek aktiflik sıralaması TiO₂ > AC > Al₂O₃ şeklinde verilebilir. Ancak Cu katalizörleri sergiledikleri farklı davranışla dikkat çekmiştir. Cu metali Al₂O₃ desteğinde en yüksek katalitik performansı gösterirken, diğer iki destek arasından TiO₂ ikinci sırayı alan destek malzemesi olmuştur.

Tek metalli katalizör denemelerinde üç destek maddesi için de en düşük aktiviteyi gösteren metal Mn'dır. Co, Fe ve Cu katalizörleri kullanılan desteğe göre değişken sonuç vermiş ve bu on beş katalizör arasında en yüksek performansı ¹(Ni₁/TiO₂) katalizörü göstermiştir. Bu sebeple, çift ve üç metal bileşenli katalizörlerde ana element olarak nikel seçilmiştir.

Çizelge 5.1. İçeriğinde tek metal bulunan katalizörlerin hidrojen üretim hızları

Katalizör İçeriği	Hidrojen Üretim Hızı (mL H ₂ /g _{kat} .min)	Hidrojen üretim miktarı (mL/s)	Katalizör İçeriği	Hidrojen Üretim Hızı (mL H ₂ /g _{kat} .min)	Hidrojen üretim miktarı (mL/s)
¹ (Ni ₁ /TiO ₂)	5333	287,5/300	⁹ (Cu ₁ /AC)	2000	285/600
² (Ni ₁ /Al ₂ O ₃)	1778	260/600	¹⁰ (Fe ₁ /TiO ₂)	2833	292,5/360
³ (Ni ₁ /AC)	1958	280/600	¹¹ (Fe ₁ /Al ₂ O ₃)	1917	262,5/510
⁴ (Co ₁ /TiO ₂)	2500	287,5/390	¹² (Fe ₁ /AC)	2111	285/390
⁵ (Co ₁ /Al ₂ O ₃)	1833	290/525	¹³ (Mn ₁ /TiO ₂)	1333	260/600
⁶ (Co ₁ /AC)	2222	292,5/360	¹⁴ (Mn ₁ /Al ₂ O ₃)	833	245/600
⁷ (Cu ₁ /TiO ₂)	2333	282,5/600	¹⁵ (Mn ₁ /AC)	1208	260/600
⁸ (Cu ₁ /Al ₂ O ₃)	3417	287,5/420			

Tek başına kullanılan metallerin aktivitelerinin artırılması amacıyla çift ve üçlü metal karışımlarından oluşan hibrit katalizörler sentezlenmiştir. Çizelge 5.2'de iki metal kompozisyonu kullanılarak sentezlenen katalizör aktiviteleri görülmektedir. Bu kategoride üretilenlerden katalitik aktivitesi en yüksek olan katalizör, 5667 mL H₂/g_{kat}.min değeriyle ³⁴(Ni_{0,7}Co_{0,3}/TiO₂) katalizörüdür. Tek başına kullanıldığında üç

destek için de düşük aktivite sergileyen Mn, Ni ile kullanıldığı çeşitli kompozisyonların tamamında performansını arttırmıştır. Uygun birleşim oranları yakalandığında Ni'in yanına eklendiği metalin performansını artırıcı yönde etkisinin olduğu denemelerle anlaşılmıştır. Ancak Ni metalinin bu olumlu özelliği birlikte kullanıldığı her metalde gözlenmemiştir. Elementlerin birbiri ile olan ilişkisini atom çapları, elektronegatiflikleri, valans elektron sayıları ve değerlikleri gibi etkenler kontrol etmektedir. Dolayısı ile farklı metallerin birlikte kullanılması ancak atomlar arasında bir uyum sağlanabilir ve bu uyum da katalitik aktiviteyi artıracak yönde olur ise tepkime üzerinde olumlu etki gösterecektir. Farklı atomların bir araya gelmesi ile katalizör yapısında kararsız yüzeyler ve yük dengesizlikleri meydana gelebilmektedir. Tepkimelere hız kazandıran aktif bölgelerde bu gibi farklı davranışlar sergileyen birimlerin yoğunlaştığı varsayılmaktadır.

Çizelge 5.2. İçeriğinde çift metal bulunan katalizörlerin hidrojen üretim hızları

Katalizör İçeriği	Hidrojen Üretim Hızı (mL H ₂ /g _{kat} .min)	Hidrojen üretim miktarı (mL/s)	Katalizör İçeriği	Hidrojen Üretim Hızı (mL H ₂ /g _{kat} .min)	Hidrojen üretim miktarı (mL/s)
¹⁶ (Ni _{0,9} Co _{0,1} /TiO ₂)	1889	282,5/600	⁴² (Ni _{0,5} Cu _{0,5} /AC)	2208	262,5/390
¹⁷ (Ni _{0,9} Co _{0,1} /Al ₂ O ₃)	2000	282,5/570	⁴³ (Ni _{0,5} Fe _{0,5} /TiO ₂)	1633	287,5/540
¹⁸ (Ni _{0,9} Co _{0,1} /AC)	2167	282,5/525	⁴⁴ (Ni _{0,5} Fe _{0,5} /Al ₂ O ₃)	2667	300/390
¹⁹ (Ni _{0,9} Cu _{0,1} /TiO ₂)	1722	275/600	⁴⁵ (Ni _{0,5} Fe _{0,5} /AC)	1800	292,5/540
²⁰ (Ni _{0,9} Cu _{0,1} /Al ₂ O ₃)	1750	262,5/495	⁴⁶ (Ni _{0,5} Mn _{0,5} /TiO ₂)	1125	235/600
²¹ (Ni _{0,9} Cu _{0,1} /AC)	3111	260/300	⁴⁷ (Ni _{0,5} Mn _{0,5} /Al ₂ O ₃)	1611	270/600
²² (Ni _{0,8} Co _{0,2} /TiO ₂)	2556	307,5/540	⁴⁸ (Ni _{0,5} Mn _{0,5} /AC)	1583	262,5/600
²³ (Ni _{0,8} Co _{0,2} /Al ₂ O ₃)	3667	310/360	⁴⁹ (Co _{0,7} Ni _{0,3} /TiO ₂)	2167	295/600
²⁴ (Ni _{0,8} Co _{0,2} /AC)	3833	305/345	⁵⁰ (Co _{0,7} Ni _{0,3} /Al ₂ O ₃)	2500	285/450
²⁵ (Ni _{0,8} Cu _{0,2} /TiO ₂)	3000	295/360	⁵¹ (Co _{0,7} Ni _{0,3} /AC)	2000	292,5/570
²⁶ (Ni _{0,8} Cu _{0,2} /Al ₂ O ₃)	1889	282,5/525	⁵² (Co _{0,9} Ni _{0,1} /TiO ₂)	2500	282,5/300
²⁷ (Ni _{0,8} Cu _{0,2} /AC)	3056	305/360	⁵³ (Co _{0,9} Ni _{0,1} /Al ₂ O ₃)	2333	287,5/390
²⁸ (Ni _{0,8} Fe _{0,2} /TiO ₂)	3056	302,5/360	⁵⁴ (Co _{0,9} Ni _{0,1} /AC)	2778	267,5/300
²⁹ (Ni _{0,8} Fe _{0,2} /Al ₂ O ₃)	2416	272,5/390	⁵⁵ (Co _{0,9} Cu _{0,1} /TiO ₂)*	2667	297,5/405
³⁰ (Ni _{0,8} Fe _{0,2} /AC)	2667	277,5/360	⁵⁶ (Co _{0,9} Cu _{0,1} /Al ₂ O ₃)*	1889	275/390
³¹ (Ni _{0,8} Mn _{0,2} /TiO ₂)	2778	287,5/300	⁵⁷ (Co _{0,9} Cu _{0,1} /AC)*	1792	305/600
³² (Ni _{0,8} Mn _{0,2} /Al ₂ O ₃)	3167	285/300	⁵⁸ (Co _{0,9} Mn _{0,1} /TiO ₂)*	2722	300/300
³³ (Ni _{0,8} Mn _{0,2} /AC)	2667	285/360	⁵⁹ (Co _{0,9} Mn _{0,1} /Al ₂ O ₃)*	1833	265/405
³⁴ (Ni _{0,7} Co _{0,3} /TiO ₂)	5667	280/270	⁶⁰ (Co _{0,9} Mn _{0,1} /AC)*	2222	270/405
³⁵ (Ni _{0,7} Co _{0,3} /Al ₂ O ₃)	1889	285/600	⁶¹ (Co _{0,8} Fe _{0,2} /TiO ₂)*	2417	300/300
³⁶ (Ni _{0,7} Co _{0,3} /AC)	3000	265/345	⁶² (Co _{0,8} Fe _{0,2} /Al ₂ O ₃)*	3000	265/270
³⁷ (Ni _{0,5} Co _{0,5} /TiO ₂)	1444	270/600	⁶³ (Co _{0,8} Fe _{0,2} /AC)*	2333	270/360
³⁸ (Ni _{0,5} Co _{0,5} /Al ₂ O ₃)	1292	272,5/600	⁶⁴ (Co _{0,5} Mn _{0,5} /TiO ₂)*	2333	300/330
³⁹ (Ni _{0,5} Co _{0,5} /AC)	1500	270/600	⁶⁵ (Co _{0,5} Mn _{0,5} /Al ₂ O ₃)*	467	157,5/600
⁴⁰ (Ni _{0,5} Cu _{0,5} /TiO ₂)	4333	282,5/255	⁶⁶ (Co _{0,5} Mn _{0,5} /AC)*	1833	257,5/375
⁴¹ (Ni _{0,5} Cu _{0,5} /Al ₂ O ₃)	1944	262,5/405	¹¹⁷ (Cu _{0,9} Ru _{0,1} /TiO ₂)	2000	275/450

*Ek 4’de detaylar grafik halinde verilmiştir.

Çizelge 5.3’te, üç metal kullanılarak üretilen katalizörlerin katalitik aktivitesi görülmektedir. Katalizör içeriğindeki aktif metal kütle oranı değiştirilmeden kullanılan metal sayısını çeşitlendirmek, tepkime hızı üzerinde olumlu etki göstermiştir. Ni – Cu ikilisinin yanına Co ve Fe metalleri eklenerek bu elementlerin katalizör üzerindeki etkisi incelenmiştir. Üç destek maddesi için de katalizöre Fe

eklemenin daha verimli olduğu görülmüştür. Benzer şekilde Ni – Fe ikili katalizörünün yanına ilave edilen Cu metali üç destek malzemesi için de Mn’a göre daha yüksek katalitik etki göstermiştir. Ni – Co katalizörlerine Cu ve Mn etkisinin incelendiği üçlü katalizör sonuçlarında ise, Al₂O₃ desteğinde Cu üstünlüğü, diğer iki destekte ise Mn ilavesinin performans artırıcı etki gösterdiği belirlenmiştir. Tez kapsamında yapılan deneylerin genelinde Al₂O₃ desteğinde Cu metalinin performansı iyileştirici özelliği saptanmıştır.

Çizelge 5.3. İçeriğinde üç metal bulunan katalizörlerin hidrojen üretim hızları

Katalizör İçeriği	Hidrojen Üretim Hızı (mL.H ₂ /g _{kat} .min)	Hidrojen üretim miktarı (mL/s)	Katalizör İçeriği	Hidrojen Üretim Hızı (mL.H ₂ /g _{kat} .min)	Hidrojen üretim miktarı (mL/s)
⁶⁷ (Ni _{0,9} Co _{0,05} Cu _{0,05} /TiO ₂)*	1722	272,5/600	⁸⁹ (Ni _{0,85} Fe _{0,08} Mn _{0,07} /Al ₂ O ₃)	3167	290/525
⁶⁸ (Ni _{0,9} Co _{0,05} Cu _{0,05} /Al ₂ O ₃)*	2000	282,5/600	⁹⁰ (Ni _{0,85} Fe _{0,08} Mn _{0,07} /AC)	1778	280/600
⁶⁹ (Ni _{0,9} Co _{0,05} Cu _{0,05} /AC)*	2111	280/600	⁹¹ (Ni _{0,85} Co _{0,08} Mn _{0,07} /TiO ₂)	2389	287,5/480
⁷⁰ (Ni _{0,9} Co _{0,05} Fe _{0,05} /TiO ₂)*	3278	297,5/315	⁹² (Ni _{0,85} Co _{0,08} Mn _{0,07} /Al ₂ O ₃)	1444	255/600
⁷¹ (Ni _{0,9} Co _{0,05} Fe _{0,05} /Al ₂ O ₃)*	1444	252,5/600	⁹³ (Ni _{0,85} Co _{0,08} Mn _{0,07} /AC)	2444	292,5/540
⁷² (Ni _{0,9} Co _{0,05} Fe _{0,05} /AC)*	3167	290/420	⁹⁴ (Ni _{0,85} Co _{0,08} Fe _{0,07} /TiO ₂)	2667	287,5/450
⁷³ (Ni _{0,9} Co _{0,05} Mn _{0,05} /TiO ₂)*	3583	292,5/405	⁹⁵ (Ni _{0,85} Co _{0,08} Fe _{0,07} /Al ₂ O ₃)	2167	287,5/600
⁷⁴ (Ni _{0,9} Co _{0,05} Mn _{0,05} /Al ₂ O ₃)*	4000	295/330	⁹⁶ (Ni _{0,85} Co _{0,08} Fe _{0,07} /AC)	2722	285/390
⁷⁵ (Ni _{0,9} Co _{0,05} Mn _{0,05} /AC)*	2944	295/360	⁹⁷ (Ni _{0,85} Co _{0,1} Fe _{0,05} /TiO ₂)	3667	292,5/360
⁷⁶ (Ni _{0,9} Co _{0,07} Cu _{0,03} /TiO ₂)	1833	282,5/600	⁹⁸ (Ni _{0,85} Co _{0,1} Fe _{0,05} /Al ₂ O ₃)	2222	282,5/600
⁷⁷ (Ni _{0,9} Co _{0,07} Cu _{0,03} /Al ₂ O ₃)	3500	285/390	⁹⁹ (Ni _{0,85} Co _{0,1} Fe _{0,05} /AC)	2556	292,5/450
⁷⁸ (Ni _{0,9} Co _{0,07} Cu _{0,03} /AC)	3333	287,5/390	¹⁰⁰ (Ni _{0,85} Co _{0,05} Fe _{0,1} /TiO ₂)	2389	292,5/540
⁷⁹ (Ni _{0,9} Cu _{0,07} Co _{0,03} /TiO ₂)	3083	290/450	¹⁰¹ (Ni _{0,85} Co _{0,05} Fe _{0,1} /Al ₂ O ₃)	3250	295/405
⁸⁰ (Ni _{0,9} Cu _{0,07} Co _{0,03} /Al ₂ O ₃)	3167	290/465	¹⁰² (Ni _{0,85} Co _{0,05} Fe _{0,1} /AC)	2556	295/450
⁸¹ (Ni _{0,9} Cu _{0,07} Co _{0,03} /AC)	2387	282,5/525	¹⁰³ (Co _{0,85} Ni _{0,08} Cu _{0,07} /TiO ₂)*	1583	287,5/600
⁸² (Ni _{0,85} Co _{0,08} Cu _{0,07} /TiO ₂)	2278	297,5/570	¹⁰⁴ (Co _{0,85} Ni _{0,08} Cu _{0,07} /Al ₂ O ₃)*	1792	295/450
⁸³ (Ni _{0,85} Co _{0,08} Cu _{0,07} /Al ₂ O ₃)	2556	282,5/420	¹⁰⁵ (Co _{0,85} Ni _{0,08} Cu _{0,07} /AC)*	2778	297,5/390
⁸⁴ (Ni _{0,85} Co _{0,08} Cu _{0,07} /AC)	2111	282,5/600	¹⁰⁶ (Co _{0,85} Ni _{0,08} Mn _{0,07} /TiO ₂)*	2444	297,5/315
⁸⁵ (Ni _{0,85} Fe _{0,08} Cu _{0,07} /TiO ₂)	2667	290/540	¹⁰⁷ (Co _{0,85} Ni _{0,08} Mn _{0,07} /Al ₂ O ₃)*	2125	292,5/360
⁸⁶ (Ni _{0,85} Fe _{0,08} Cu _{0,07} /Al ₂ O ₃)	3667	297,5/330	¹⁰⁸ (Co _{0,85} Ni _{0,08} Mn _{0,07} /AC)*	2778	282,5/300
⁸⁷ (Ni _{0,85} Fe _{0,08} Cu _{0,07} /AC)	2333	285/600	¹¹⁸ (Ni _{0,9} Ru _{0,05} Cu _{0,05} /TiO ₂)	3333	300/285
⁸⁸ (Ni _{0,85} Fe _{0,08} Mn _{0,07} /TiO ₂)	2583	285/600			

*EK 5’te detaylar grafik halinde verilmiştir.

Deney kapsamında üretilen katalizörlerin katalitik aktivitesi üzerindeki etkisini

incelemek maksadıyla metanoliz esnasında manyetik ve ultrasonik karıştırma işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemler ile tepkime üzerinde dış difüzyon direncinin etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. İki karıştırma yönteminin de metanoliz üzerinde etkisi sadece başlangıç anında görülmüştür. Karıştırma işlemi ile tepkime hızla başlamıştır. Belli bir süre sonra hız, reaktant derişimlerinin de düşmesi sebebi ile normale dönmüştür. Tepkimenin başlangıcında görülen bu hızlanma dış difüzyon dirençlerinin süreç üzerinde etkisinin olduğunu göstermektedir. Daha geniş bilgi edinebilmek için detaylı çalışmaların yapılmasına ihtiyaç vardır.

Katalizörlerde kullanılan aktif metal oranının optimum seviyede olması önem arz eden bir konudur. Tez kapsamında sentezlenen tüm katalizörlerde kullanılan aktif metal oranı %25'tir. Aktif metal miktarını arttırmanın katalitik performans üzerindeki etkisi incelenmiş ve hidrojen üretim hızının metal miktarı ile kısmen doğru orantılı olduğu saptanmıştır. Ancak, katalizörlerin ekonomik olması gerektiği ve metal miktarını arttırmanın maliyeti de arttıracacağı unutulmamalıdır. Ayrıca aktif metal yüzdesinin artması kimi durumlarda destek dayanımını kısıtlamaktadır (Çakanyıldırım, 2009). Ayrıca yüksek oranda 3d geçiş metallerinin kullanımı, metallerin destek üzerinde homojen dağılıma engel olarak topaklanmaya sebebiyet verebilir. Bu da tepkimenin daha küçük alanda gerçekleşerek hidrojen üretiminin az olacağı anlamını taşır.

SEM analizi katalizörün yüzey morfolojisinin incelemesine olanak sağlamaktadır. Çalışmamızda seçilen katalizörlerin metanoliz tepkimesi öncesi ve sonrasında yüzey yapıları incelenmiştir. Kullanımdan önce çekilen SEM görüntülerinde, katalizörlerin belli bölgelerindeki değişken boyutta gözenekler ve bu gözeneklere açılan ince kanallar tespit edilmiştir. Gözenek ve kanalların varlığı katalizörde aktif bölgelerin çoğalmasında rol oynayarak birim zamanda üretilen hidrojen hacminin arttırılmasına zemin hazırlamaktadır. Metanoliz sonrasında ise gözeneklerde derinleşme ve büyüme gözlenmiştir. Bu duruma sıvı fazda bulunan tepkenlerin ve hidrojen gazının sebep olduğu varsayılmaktadır. EDAX analizi yapılan iki katalizörden birinde metanoliz sonrası aktif metal miktarında azalma görülürken diğerinde artış tespit edilmiştir. Burada görülen tepkime sonrası miktar artışının akışkan hareketleri, destekteki kırılma veya kopmalardan kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Metal elementleri miktarındaki

azalma ise bu elementlerin tepkime ortamında sürüklenmesi ile açıklanabilir. Ayrıca katalizörlerde tepkimeden sonra oksijen artışı dikkat çekmiştir. Metanoliz sonrası aktif metal azalmasının tepkime sonucunda oluşan yan ürünün aktif merkezleri kaplaması sebebiyle olduğu da düşünülmektedir. Ek olarak, kopmalardan kaynaklanabilecek aktif metal kayıpları da ihtimal dâhilindedir. Bunun anlaşılabilmesi ancak daha derinlemesine bir incelemeyle mümkündür.

X-Işını kırınım yöntemi, bu çalışma kapsamında üretilen katalizörlerin kristal yapılarının aydınlatılabilmesi amacıyla kullanılmıştır. Yapılan analizlerde sadece destek malzemesi TiO_2 tespit edilmiştir. Aktif metallerin varlığı, yüklemenin az yapılması ve(veya) katalizörlerin amorf yapıda olması sebebi ile görülememiş olabilir.

Deney kapsamında sentezlenen katalizörlerin parçacık boyutlarının ve yüzeydeki dağılım durumlarının belirlenmesi için TEM cihazından faydalanılmıştır. TEM görüntüleri katalizördeki aktif metal dağılımının homojen olduğunu göstermektedir. Bu durum katalizör yüzeyini arttırarak tepkime aktivitesinin artmasına neden olmuştur. Çeşitli yazılımlar kullanılarak histogramlar çizilmiştir. Katalizör parçacık boyutları belirlenmiş ve ortalama boyut hesabı yapılmıştır. Analizi yapılan dört katalizör için de ortalama parçacık boyutu 7 nm civarında ölçülmüştür.

$^{40}(\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{TiO}_2)$ numaralı katalizör tekrarlanabilirlik deneyleri kapsamında seri metanoliz işlemine tabi tutulmuştur. Katalizörün on kullanım sonrasında bile aktivitesini kaybetmediği belirlenmiştir. Bu işletme maliyetini önemli ölçüde azaltacak bir özelliktir.

Katalizörlerin tepkimelerde kullanılma amacı aktivasyon enerjisini düşürerek sürece hız kazandırmasıdır. Sistemin aktivasyon enerjisinin belirlenmesi ile katalizörün aktifliği hakkında da bilgi edinilmiş olur. 10, 25 ve 30 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen metanoliz tepkimelerinde elde edilen hidrojen miktarlarından faydalanılarak NaBH_4 'ün zamanla konsantrasyon değişimleri bulunmuştur. Arrhenius çiziminin oluşturulması için tepkime hız sabitleri sıcaklığın tersine karşı grafik haline

getirilmiştir. Arrhenius çizimi eğiminden $^{97}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}/\text{TiO}_2)$ katalizörünün aktivasyon enerjisinin 46,02 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Bu tez çalışmasında, destekli katalizörler kullanılarak metanoliz yoluyla NaBH_4 'den hidrojen üretimi yapılmıştır. Sentezlenen destekli katalizörlerin katalitik aktiviteleri belirlenerek kullanılan aktif metal çeşitliliğinin hidrojen üretimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. TiO_2 desteğinde kullanılan Ni metalinin aktivitesine ulaşan tek kompozisyon $^{34}(\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}/\text{TiO}_2)$ olsa da genel olarak metal sayısını arttırmanın olumlu sonuçlar doğuracağı tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Abdelhamid, H.N.**, (2021). A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 726-765.
- Akbayrak, S., Özkar, S.**, (2016). Inverse relation between the catalytic activity and catalyst concentration for the ruthenium(0) nanoparticles supported on xonotlite nanowire in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 254-260.
- Akti, F.**, (2021). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride by silica xerogel supported cobalt catalysts: Positive roles of amine modification an calcination treament. *Fuel*, 303, 121326.
- Anonim**, (2001). Hydrogen fuel cell engines and related technologies. College of the desert, Palm desert CA, 39 (module 1).
- Anonim**, (2009). Güneş enerjisi, https://www.emo.org.tr/ekler/310c83941df97d6_ek.pdf (03.06.2021)
- Andres, R.M.**, (2010). Betz Limit, <http://www.reuk.co.uk/wordpress/wind/betz-limit/> (03.06.2021)
- Anonim**, (2013). Silahtarağa Termik Santrali, <https://web.archive.org/web/20130306091823/http://www.santralistanbul.org/pages/index/silahtaraga-elektrik-santrali/tr> (02.06.2021).
- Anonim**, (2020). Bor sektör raporu. Eti maden işletmeleri genel müdürlüğü, Strateji geliştirme daire başkanlığı, 32.
- Anonim**, (2013). Update Capital Cost Estimates for Utility Scale Electricity Genarating Plants, https://www.eia.gov/outlooks/capitalcost/pdf/updated_capcost.pdf (19.08.2021)
- Anonim**, (2020). Capital cost and perfomance characteristic estimates for utility scale electric power generating technologies, https://www.eia.gov/analysis/studies/powerplants/capitalcost/pdf/capital_cost_AEO2020.pdf (03.06.2021)
- Anonim**, (2021). Aylık Enerji Bülteni, <https://www.tskb.com.tr/i/assets/document/pdf/enerji-bulteni-nisan-2021.pdf> (03.06.2021)
- Bekiroğulları, M., Kaya, M., Saka, C.**, (2019). Highly efficient Co-B catalysts with Cholorella Vulgaris microalgal strain modified using hydrochloris acis as a new support material for hydrogen production from methanolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (14), 7262-7275.

- Bilici, M.S.U.**, (2004). Sodyum borhidrür üretim yöntemleri. II. Uluslararası bor sempozyumu, 23-25 eylül, Eskişehir Türkiye, 119-125.
- Bourikas, K., Kordulis, C., Vakros, J., Lycourghiotis, A.**, (2004). Adsorption of cobalt species on the interface, which is developed between aqueous solution and metal oxides used for the preparation of supported catalysts: a critical review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110 (3), 97-120.
- Brown, H.C., Mead, E.J., Rao, B.C.S.**, (1955). A study of solvents for sodium borohydride and the effect of solvent and the metal ion on borohydride reductions. *Journal of the American Chemical Society*, 77(23), 6209-6213.
- Chen W., Xiao, X., He, J., Dong, Z., Wang, X., Chen, M., Chen, L.**, (2021). A dandelion-like amorphous composite catalyst with outstanding performance for sodium borohydride hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 10809-10818.
- Çakanyıldırım, Ç., Gürü, M.**, (2010). Supported CoCl_2 catalyst for NaBH_4 dehydrogenation. *Renewable Energy*, 35, 839-844.
- Çakanyıldırım, Ç., Gürü, M.**, (2021). Farklı destekler ile hazırlanan sentetik Co-Mn-Pt katalizörünün NaBH_4 hidroliz performans ve kinetik değerlendirmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Baskıda.
- Çengel, Y., Boles, M.A.**, (1996). Mühendislik yaklaşımıyla termodinamik. Literatür yayıncılık, Türkiye, 479.
- Davis, R.E., Gottbrath, J.A.**, (1962). Boron Hydrides. V. Methanolysis of Sodium Borohydride. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 895-898.
- Demirci, S., Sunol, A.K., Sahinera, N.**, (2020). Catalytic activity of amine functionalized titanium dioxide nanoparticles in methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 261, 118242
- Demirci, S., Yildiz, M., Inger, E., Sahiner, N.**, (2020). Porous carbon particles as metal-free superior catalyst for hydrogen release from methanolysis of sodium borohydride. *Renewable Energy*, 147, 69-79.
- Fernandes, V.R., Pinto, A.M.F.R., Rangel, C.M.**, (2010). Hydrogen production from sodium borohydride in methanol–water mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9862–9868.
- Figen, A.**, (2019). Improved catalytic performance of metal oxide catalysts fabricated with electrospinning in ammonia borane methanolysis for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (53), 28451-28462.

- Hannauer, J., Demirci, U.B., Pastor, G., Geantet, C., Herrmann, J.M., Miele, P.,** (2010). Hydrogen release through catalyzed methanolysis of solid sodium borohydride. *Energy & Environmental Science*, 3, 1796–1803.
- Hansu, T.A., Sahin, O., Çağlar, A., Kivrak, H.,** (2020). A remarkable Mo doped Ru catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride: the effect of Mo addition and estimation of kinetic parameters. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131, 661-676.
- Heywood, J.B.,** (1988). Internal Combustion Engine Fundamentals. *McGraw-Hill, A.B.D.*, 649-657.
- Hoşgün, S.,** (2018). Kobalt ve nikel içerikli destekli katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve sodyum borhidrürden hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretiminde kullanılması. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- İzgi, M., Şahin, Ö., Saka, C.,** (2016). Hydrogen production NaBH₄ using Co – Cu – B catalyst prepared in methanol: Effect of plazma treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3), 1600-1606.
- 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.
- Kassem, A.A., Abdelhamid, H.N., Fouad, D.M., Ibrahim, S.A.,** (2019). Metal-organic frameworks (MOFs) and MOFs-derived CuO@C for hydrogen generation from sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(59), 31230-31238.
- Khan, S.B., Ali, F., Asiri, A.M.,** (2020). Metal nanoparticles supported on polyacrylamide water beads as catalyst for efficient generation of H₂ from NaBH₄ methanolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 1532-1540.
- Koç, A., Yağlı, H., Koç, Y., Uğurlu, İ.,** (2018). Dünyada ve Türkiye’de Enerji Görünümünün Genel Değerlendirilmesi. *Mühendis ve Makina*, 59(692), 86-114.
- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H.,** (2002). Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1029-1034
- Köse, D.,** (2013). Manyetik Nanopartiküler Destekli Katalizör Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- Li, J., Hong, X., Wang, Y., Luo, Y., Huang, P., Li, B., Zhang, K., Zou, Y., Sun, L., Xu, F., Rosei, F., Verevkin, S., Pimerzin, A.,** (2020). Encapsulated cobalt nanoparticles as a recoverable catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride. *Energy Storage Materials*, 27, 187-197.
- Liao, J., Feng, Y., Lin, W., Su, X., Ji, S., Li, L., Zhang, W., Pollet, B., Li, H.,** (2020). CuO-NiO/Co₃O₄ hybrid nanoplates as highly active catalyst for ammonia borane hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 8168-8176.
- Lo, C.-t.F., Karan, K., Davis, B.R.,** (2007). Kinetic Studies of Reaction between Sodium Borohydride and Methanol, Water, and Their Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(17), 5478-5484.
- Lo, C.-t.F., Karan, K., Davis, B.R.,** (2009). Kinetic Assessment of Catalysts for the Methanolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Generation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(11), 5177–5184.
- Metin, O., Şahin, Ş., Ozkar, S.,** (2009). Water-soluble poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized ruthenium(0) and palladium(0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6304-6313.
- Narasimharao, K., Abu-Zied, B.M., Alfaifi, S.Y.,** (2021). Cobalt oxide supported multi Wall carbon nanotube catalyst for hydrogen production via sodium borohydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 6404-6418.
- Ocon, J.D., Tuan, T.N., Yi, Y., Leon, R.L., Lee, J.K., Lee, J.,** (2013). Ultrafast and stable hydrogen generation from sodium borohydride in methanol and water over Fe-B nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 243, 444-450.
- Özdemir, O.K.,** (2019). Analysis of kinetic properties for the hydrolysis reaction of NaBH₄ and environmental effect in hydrogen production of activated Co-Ti(II)-B alloy catalysts. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(3), 1585-1594.
- Özkar, S.,** (2009). Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis. *Applied Surface Science*, 256 (5), 1272-1277.
- Özkar, S.,** (2013). Chapter 7 – Transition metal nanoparticles as catalyst in hydrogen generation from the boron-based hydrogen storage materials. *New and future developments in catalysis Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*, 165-189.
- Özsaçmacı, G.,** (2016). Tekli, Çoklu ve Bimetalik Katalizörler ile Borhidrür Bileşiklerinin Parçalanması. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.

- Sahiner, N.**, (2018). Carbon spheres from lactose as green catalyst for fast hydrogen production via methanolysis. *International Journal of Hydrogen energy*, 43(20), 9687-9695.
- Saka, C., Eygi, M.S., Balbay, A.**, (2021). Cobalt loaded organic acid modified kaolin clay fort he enhanced catalytic activitiy of hydrogen release via hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 3876-3886.
- Su, C-C., Lu, M-C., Wang, S-L., Huang, Y-H.**, (2012). Ruthenium immobilized on Al_2O_3 pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride. *RSC Advences*, 2, 2073-2079.
- Şahbudak, B., Özkan, G., Özkan, G.**, (2016). Etonolden Pd-NiO, Ni-Cu-Pd/Aktif Karbon katalizöleri ile H_2 üretiminde su/etanol mol oranının hidrojen verimi ve seçimliliğine etkisi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi Universty*, 31(2), 417-424.
- Usluoğlu, A.**, (2006). Katı Asit Katalizörlerin Yüzey Asitlik Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yan, K., Li, Y., Zhang, X., Yang, X., Zhang, N., Zheng, J., Chen, B., Simth, K.J.**, (2015). Effect of preparation method on $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalytic activity for NaBH_4 methanolysis and phenol hydrodeoxygenation. *Internation8al Journal of Hydrogen Energy*, 40(46), 16137-16146.
- Yao, Z., Zhao, J., Zhao, C., Deng, S., Zhuang, G., Zhong, X., Wei, Z., Li, Y., Wang, S., Wang, J.**, (2021). A first-principles study of reaction mechanism over carbon decorated oxygen-deficient TiO_2 supported Pd catalyst in direct synthesis of H_2O_2 . *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 31, 126-134.
- Wang, L., Li, Z., Zhang, Y., Zhang, T., Xie, G.**, (2017). Hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution using electroless-deposited Co-Ni-W-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as catalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 649-658.
- Wang, F., Zhang, Y., Wang, Y., Luo, Y., Chen, Y., Zhu, H.**, (2018). Co-P nanoparticles supported on dandelion-like CNTs-Ni foam composite carrier as a novel catalyst for hydrogen generation from NaBH_4 methanolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(18), 8805-8814.
- Wang, F., Wang, Y., Zhang, Y., Luo, Y., Zhu, H.**, (2018). Highly dispersed RuCo bimetallic nanoparticles supported on carbon black: enhanced catalytic activity for hydrogen generation from NaBH_4 methanolysis. *Journal of Materials Science*, 53, 6831-6841
- Wang, C., Wang, H., Wang, Z., Li, X., Chi, Y., Wang, M., Gao, D., Zhao, Z.**, (2018). Mo remarkably enhances catalytic activitiy of Cu@MoCo core-shell

nanoparticles for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(15), 7347-7355.

Wang, F., Luo, Y., Wang, Y., Zhu, H., (2019). The preparation and performance of a novel spherical spider web-like structure Ru-Ni / Ni foam catalyst for NaBH₄ methanolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(26), 13185-13194.

Wei, Y., Wang, Y., Wei, L., Zhao, X., Zhou, X., Liu, H., (2018). Highly efficient and reactivated electrocatalyst of ruthenium electrodeposited on nickel foam for hydrogen evolution from NaBH₄ alkaline solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 592-600.

Xu, D., Zhao, L., Dai, P., Ji, S., (2012). Hydrogen generation from methanolysis of sodium borohydride over Co/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21(5), 488–494.

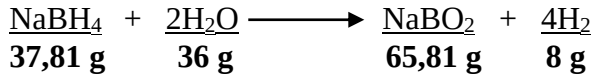
Xu, D., Lai, X., Guo, W., Zhang, X., Wang, C., Dai, P., (2018). Efficient catalytic properties of SO₄²⁻/M_xO_y (M=Cu,Co,Fe) catalysts for hydrogen generation by methanolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (13), 6594-6602.



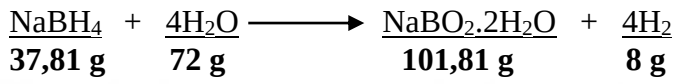
EKLER

EK-1 NaBH₄'ün hidroliz tepkimesi hesaplamaları

Na: 23,00 g mol⁻¹ B: 10,81 g mol⁻¹ O: 16 g mol⁻¹ H: 1 g mol⁻¹



H₂ %wt = (8 g H₂ / 73,81 g reaktant) x 100 = 10,83 (x=0 için)



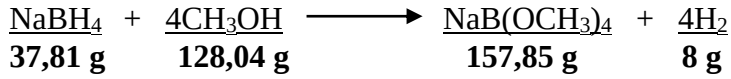
H₂ %wt = (8 g H₂ / 109,81 g reaktant) x 100 = 7,29 (x=2 için)



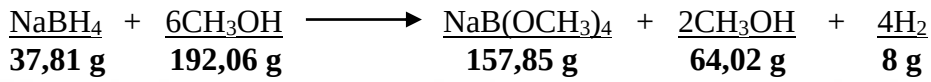
H₂ %wt = (8 g H₂ / 145,81 g reaktant) x 100 = %5,49 (x=4 için)

EK-2 NaBH₄'ün metanoliz tepkimesi hesaplamaları

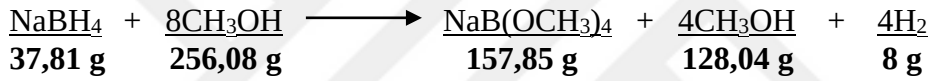
C: 12,01 g mol⁻¹



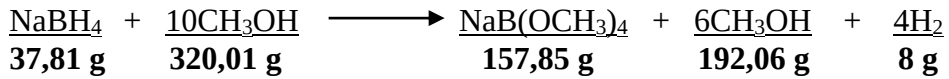
H₂ %wt = (8 g H₂ / 165,85 g reaktant) x 100 = %4,82 (x=0 için)



H₂ %wt = (8 g H₂ / 229,87 g reaktant) x 100 = %3,48 (x=2 için)



H₂ %wt = (8 g H₂ / 293,89 g reaktant) x 100 = %2,72 (x=4 için)



H₂ %wt = (8 g H₂ / 357,82 g reaktant) x 100 = %2,24 (x=6 için)

EK-3 Katalizör sentezinde kullanılan hesaplama:

¹⁰⁰(Ni_{0,85}Co_{0,05}Fe_{0,1}/TiO₂) katalizörü örnek alınsın.

60 mg katalizör %25 aktif metal içerdiğinden, bileşiminde 15 mg aktif metal ve 45 mg destek maddesi olmalıdır. 100 katalizöründe bulunan 15 mg aktif metalin %85'i Ni, %10'u Fe ve %5'i Co elementlerinden oluşmalıdır.

NiCl₂.6H₂O metal tuzunun molekül ağırlığı 237,60 g'dır. Ni elementi ise 58,69 g molekül ağırlığına sahiptir. Bu metal tuzu içerisinde Ni elementinin bulunma oranı

$58,69 \text{ g} / 237,60 \text{ g} = 0,247$ olarak hesaplanır.

$15 \text{ mg} \times 0,85 \text{ Ni} \times (100 \text{ mg NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O} / 24,7 \text{ mg Ni}) = 51,6 \text{ mg NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$

FeCl₃ metal tuzunun molekül ağırlığı 162,20 g 'dır. Fe elementi ise 55 g molekül ağırlığına sahiptir. Bu metal tuzu içerisinde Fe elementinin bulunma oranı

$55 \text{ g} / 162,20 \text{ g} = 0,339$ olarak hesaplanır.

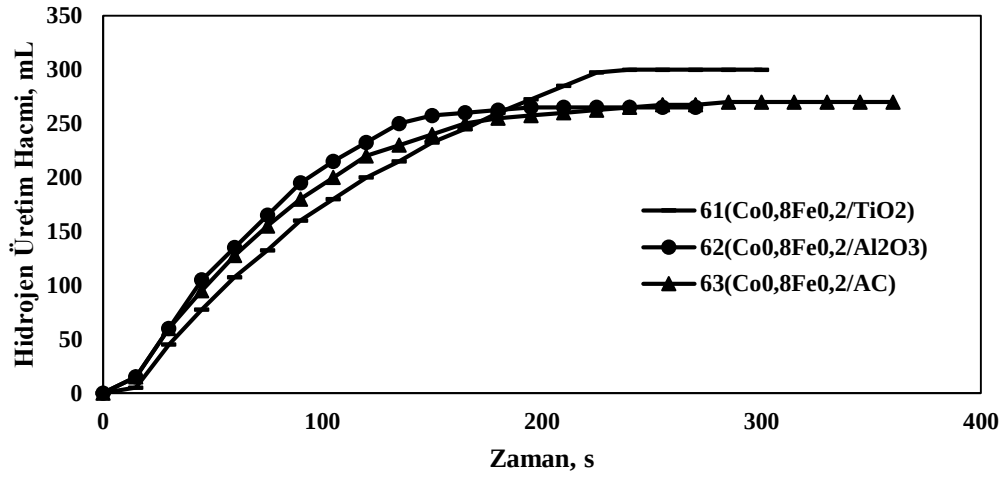
$15 \text{ mg} \times 0,1 \text{ Fe} \times (100 \text{ mg FeCl}_3 / 33,9 \text{ mg Fe}) = 4,42 \text{ mg FeCl}_3$

CoCl₂.6H₂O metal tuzunun molekül ağırlığı 237,93 g 'dır. Co elementi ise 58,93 g molekül ağırlığına sahiptir. Bu metal tuzu içerisinde Co elementinin bulunma oranı

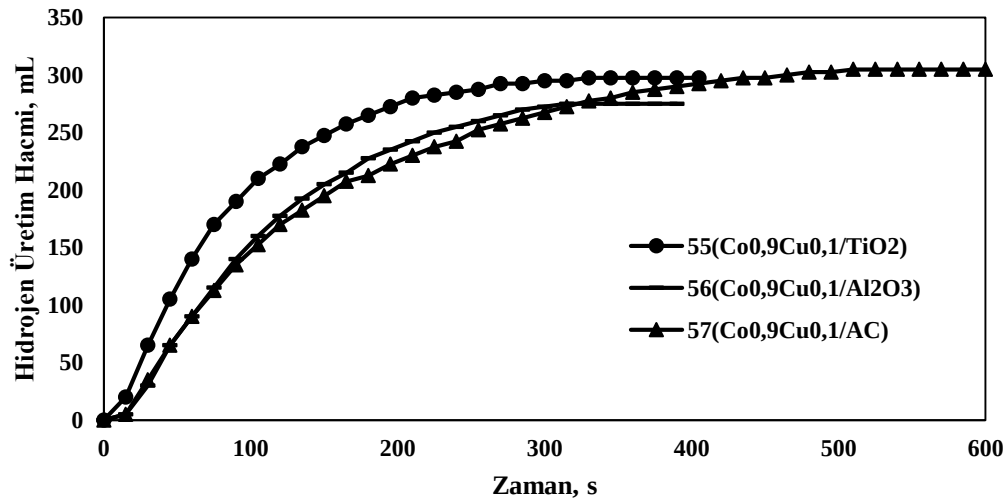
$58,93 \text{ g} / 237,93 \text{ g} = 0,248$ olarak hesaplanır.

$15 \text{ mg} \times 0,05 \text{ Co} \times (100 \text{ mg CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O} / 24,8 \text{ mg Co}) = 3,02 \text{ mg CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olacaktır.

EK-4. İki metal içerikli katalizörlerin HÜH grafikleri

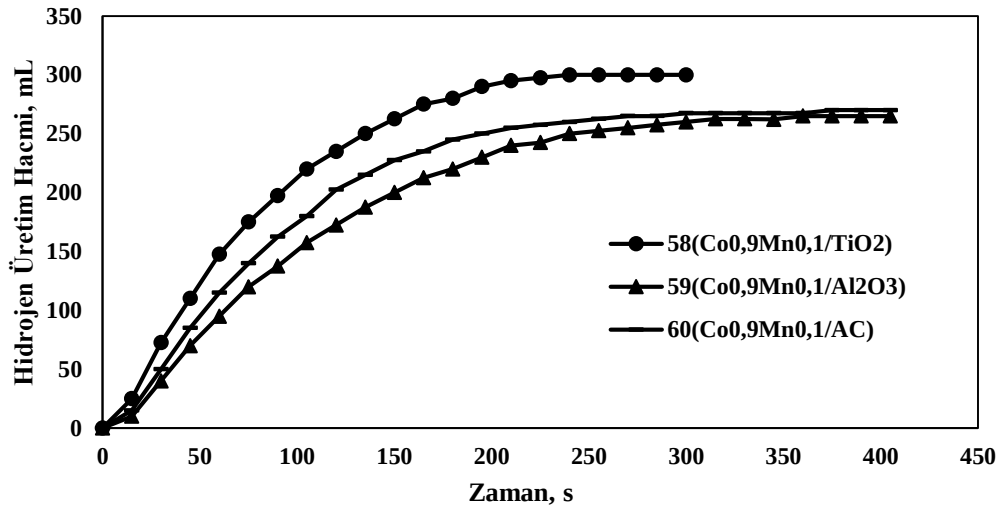


Şekil E4.1. $^{61}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}/\text{TiO}_2)$, $^{62}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ ve $^{63}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

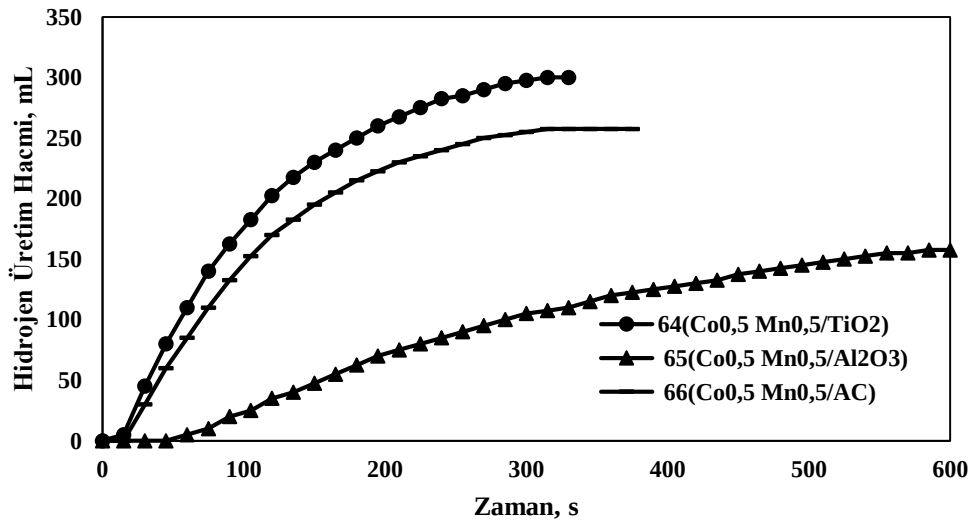


Şekil E4.2. $^{55}(\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}/\text{TiO}_2)$, $^{56}(\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, $^{57}(\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

EK-4. (Devam) İki metal içerikli katalizörlerin HÜH grafikleri

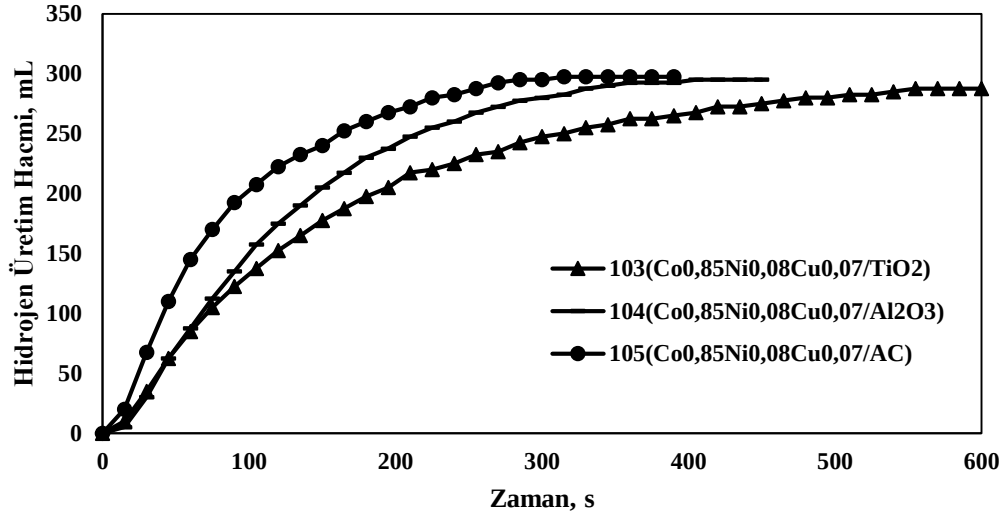


Şekil E4.3. $^{58}(\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}/\text{TiO}_2)$, $^{59}(\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ ve $^{60}(\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

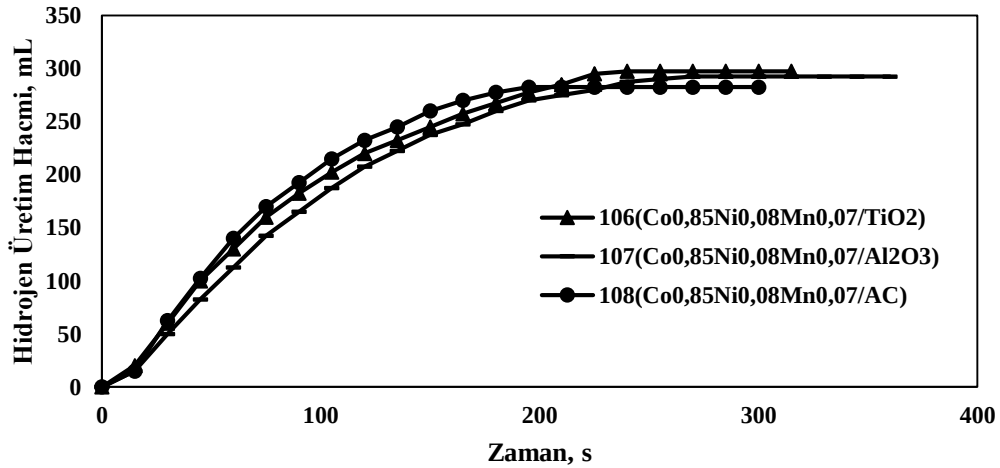


Şekil E4.4. $^{64}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}/\text{TiO}_2)$, $^{65}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ ve $^{66}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)

EK-5. Üç metal içerikli katalizörlerin HÜH grafikleri

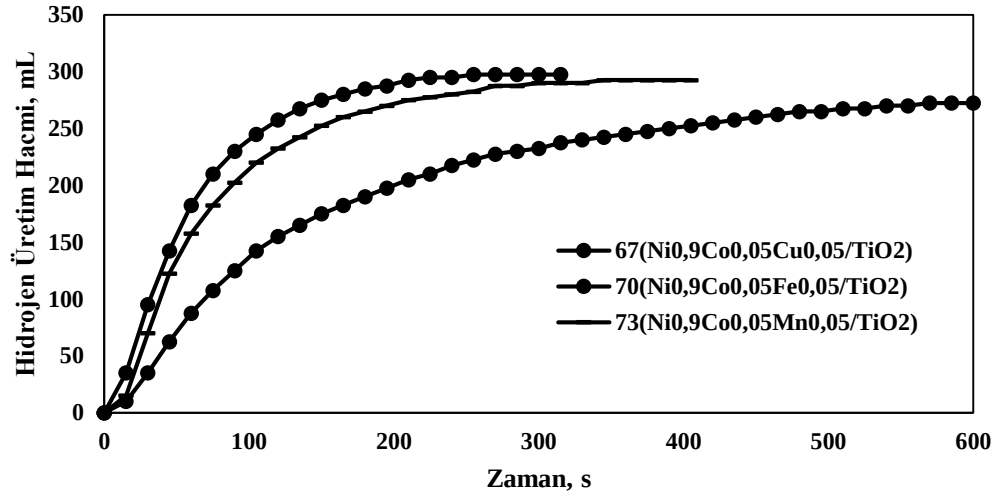


Şekil E5.1. $^{103}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2)$, $^{104}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ ve $^{105}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

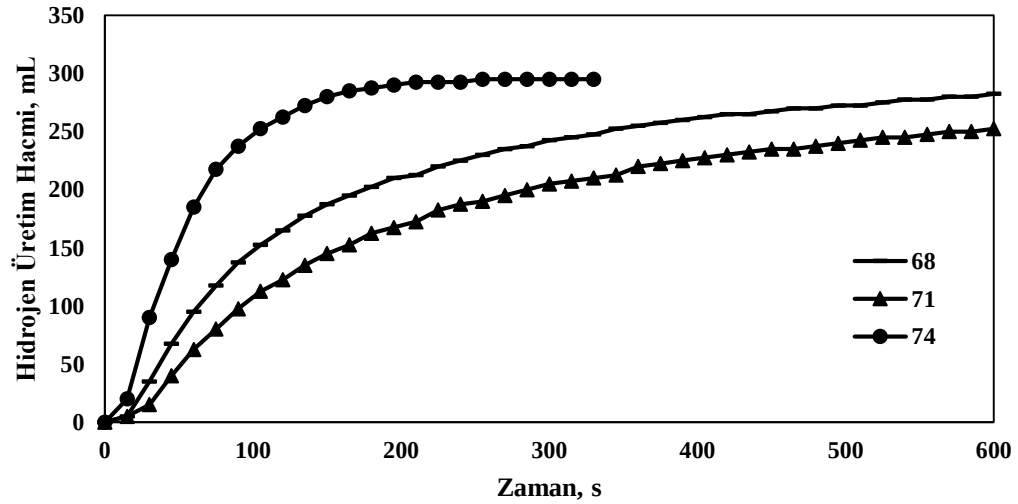


Şekil E5.2. $^{106}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{TiO}_2)$, $^{107}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ ve $^{108}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{AC})$ katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

EK-5. (Devam) Üç metal içerikli katalizörlerin HÜH grafikleri

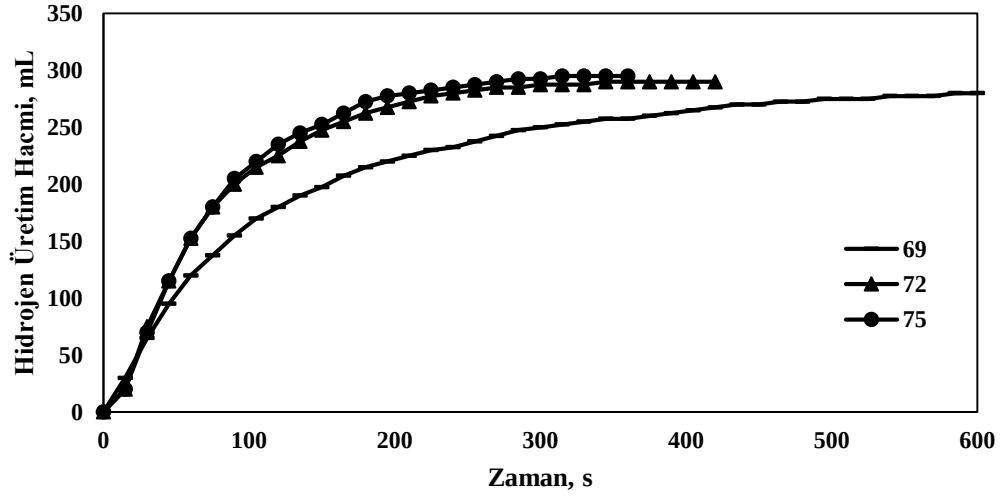


Şekil E5.3. (⁶⁷(Ni_{0.9}Co_{0.05}Cu_{0.05}), ⁷⁰(Ni_{0.9}Co_{0.05}Fe_{0.05}), ⁷³(Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05})/TiO₂) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)



Şekil E5.4. (⁶⁸(Ni_{0.9}Co_{0.05}Cu_{0.05}), ⁷¹(Ni_{0.9}Co_{0.05}Fe_{0.05}), ⁷⁴(Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05})/Al₂O₃) katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 60 mg katalizör)

EK-5. (Devam) Üç metal içerikli katalizörlerin HÜH grafikleri



Şekil E5.5. ($^{69}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Cu}_{0,05})$, $^{72}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,05})$, $^{75}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05})$)/AC katalizörlerinin HÜH değerleri karşılaştırması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 60 mg katalizör)