

Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Al-Cr Sütunlu Bentonit Destekli

Kobalt Borür Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Mehmet Müdüroğlu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan 2025

Synthesis and Characterization of Cobalt Boride Catalysts Supported on Al-Cr Pillared
Bentonite for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride

Mehmet Müdüroğlu

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

April 2025

Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Al-Cr Sütunlu Bentonit Destekli
Kobalt Borür Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Mehmet Müdüroğlu

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. İlker Kıpçak

Bu tez ESOGÜ BAP komisyonu tarafından “FYL-2024-3225” numaralı proje kapsamında
desteklenmiştir

Nisan 2025

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Mehmet Müdüroğlu'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Al-Cr Sütunlu Bentonit Destekli Kobalt Borür Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İlker Kıpçak

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. İlker Kıpçak

Üye : Doç. Dr. Ceyda Bilgiç

Üye : Doç. Dr. Emir Zafer Hoşgün

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

Prof. Dr. Fatma TÜMSEK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. İlker Kıpçak danışmanlığında hazırlamış olduğum “Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Al-Cr Sütunlu Bentonit Destekli Kobalt Borür Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 29/04/2025

Mehmet Müdüroğlu

İmza

ÖZET

Fosil yakıt kaynaklarının tükenmekte olduğu günümüzde hidrojen çok önemli bir yere sahip olmasının yanı sıra temiz ve çevreye zarar vermeyen bir enerji kaynağıdır. Hidrojen kaynağı olarak yüksek depolama kapasitesine sahip olan sodyum borhidrür gibi kimyasal hidrürler kullanılmaktadır. Sodyum borhidrürden hızlı ve verimli şekilde hidrojen üretebilmek için ekonomik ve etkili katalizörlere ihtiyaç vardır. Bu çalışmada sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretmek için farklı oranlarda Al ve Cr ile süslenan sodyum bentonit destekli CoB katalizörler emdirme ve indirgeme yöntemleri kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen katalizörlerin karakteristik ve yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla XRD, BET, SEM-EDS, ICP-MS, XPS ve FTIR analizleri yapıldı. Sonrasında katalizörlerin NaBH₄'ün hidrolizinden hidrojen üretimindeki etkinlikleri incelendi. Sentezlenen katalizörlerle yapılan katalitik hidroliz deneylerinde kütlece % Cr oranı, katalizör miktarı, NaOH derişimi, NaBH₄ derişimi ve sıcaklığın hidrojen üretim hızına etkileri incelendi ve en etkin katalizörün tekrar kullanılabilirliği araştırıldı. Hazırlanan katalizörler içinde katalitik aktivitesi en yüksek olan %3 Cr oranıyla hazırlanan CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörüyle, kütlece %10 NaOH ve %5 NaBH₄ derişimleri ile 50 °C'de çalışıldığında hidrojen üretim hızı 2854 mL/dk.g_{kat} olarak hesaplandı. Bu katalizörle gerçekleşen tepkimenin 4,7 dakika sürdüğü gözlemlendi ve tepkimenin aktivasyon enerjisi 55,98 kJ/mol bulundu. Katalitik testlerin döngü bazında yüzdesel verimleri ele alındığında 1. döngü için %89,6 olan verimin 2. döngüden 5. döngüye kadar yaklaşık %86 civarında sabit kaldığı gözlemlendi. Sonuç olarak literatürdeki katalizörlerle CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörü kıyaslandığında bu katalizörün NaBH₄'den H₂ üretiminde etkin ve ekonomik bir alternatif olarak kullanılabileceği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Sodyum borhidrür, hidrojen, hidroliz, bentonit, katalizör, kobalt borür

SUMMARY

In today's world, where fossil fuel sources are depleting, hydrogen plays a crucial role as it is a clean and environmentally friendly energy source. Chemical hydrides, such as sodium borohydride, which have a high storage capacity, are used as hydrogen sources. Economically viable and effective catalysts are needed to produce hydrogen from sodium borohydride rapidly and efficiently. In this study, Al-Cr pillared sodium bentonite supported CoB catalysts were synthesized using impregnation and reduction methods at different Al and Cr ratios for hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride. XRD, BET, SEM-EDS, ICP-MS, XPS, and FTIR analyses were performed to determine the characteristic and structural properties of the synthesized catalysts. Subsequently, their effectiveness in hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH₄ was investigated. In catalytic hydrolysis experiments with the synthesized catalysts, the effects of Cr content (by weight %), catalyst amount, NaOH concentration, NaBH₄ concentration, and temperature on hydrogen generation rate were studied, and the reusability of the most effective catalyst was examined. Among the prepared catalysts, the one with 3% Cr content, labeled CoB@AlCr₃/Na-bentonite, produced hydrogen at a rate of 2854 mL/min.g_{cat} at 50°C with 10% NaOH and 5% NaBH₄ concentrations. The reaction with this catalyst lasted approximately 4.7 minutes, and the activation energy was found to be 55.98 kJ/mol. When considering the percentage efficiencies of the catalytic tests over cycles, the efficiency started at 89.6% in the first cycle and remained around 86% from the second to the fifth cycle. In conclusion, when compared with catalysts reported in the literature, the CoB@AlCr₃/Na-bentonite catalyst was identified as an effective and economical alternative for hydrogen production from NaBH₄.

Keywords: Sodium borohydride, hydrogen, hydrolysis, bentonite, catalyst, cobalt boride

TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümün’de Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığım bu çalışmada akademik tecrübelerini benimle paylaşan ve çalışmalarımı yönlendirip beni destekleyen değerli danışman hocam Prof. Dr. İlker Kıpçak’a,

Yüksek lisans eğitim boyunca bana katkı sağlayan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine,

Laboratuvar çalışmalarında sentezlediğim katalizörlerin XRD, SEM-EDS, FTIR ve ICP-MS analizlerini yapan ESOGÜ bünyesinde yer alan ARUM çalışanlarına; BET ve XPS analizleri için ODTÜ MERLAB çalışanlarına,

Yüksek lisans tezim boyunca “FYL-2024-3225” numaralı proje kapsamında laboratuvar çalışmalarına desteklerinden dolayı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine,

Yüksek lisansım boyunca manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ.....	3
2.1. Hidrojen Üretim Teknolojileri.....	3
2.2. Hidrojenin Kullanım Alanları.....	4
2.3. Hidrojenin Depolanması.....	5
2.4. Sodyum Borhidrür.....	6
3. KATALİZÖRLER.....	9
3.1. Katalitik Deaktivasyon.....	10
3.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	11
3.2.1. Homojen katalizörler.....	11
3.2.2. Heterojen katalizörler.....	12
3.2.3. Biyokatalizörler.....	13
3.3. Katalizörü Oluşturan Bileşenler	13
3.3.1. Aktif bileşen.....	13
3.3.2. Destek malzemesi.....	14
3.3.3. Güçlendirici bileşen.....	15
3.4. Destekli Katalizörler.....	15
3.4.1. Bentonit.....	16
3.4.2. Destekli ve sütunlu katalizörlerin hazırlanması	18
3.5. Katalizör Üretim Yöntemleri.....	20
3.5.1. Emdirme yöntemi.....	20
3.5.2. Çöktürme yöntemi.....	20
3.5.3. Sol-jel yöntemi.....	21

İÇİNDEKİLER

Sayfa

4. TEPKİME KİNETİĞİ.....	23
4.1. Sıfırıncı Dereceden Kinetik Model.....	23
4.2. Birinci Dereceden Kinetik Model	24
4.3. n'inci Dereceden Kinetik Model	25
4.4. Arrhenius Denklemleri.....	25
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	27
6. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
6.1. Destek Malzemesinin Hazırlanması.....	33
6.2. Katalizör Sentezi.....	34
6.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	34
6.3.1. X-ışını kırınım (XRD) analizi.....	35
6.3.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey karakterizasyonu.....	35
6.3.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizleri.....	36
6.3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi.....	36
6.3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi.....	36
6.3.6. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) analizi.....	37
6.4. Katalizörlerin Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi.....	37
6.4.1. Deney düzeneği.....	37
6.4.2. Katalitik aktivite deneylerinin yapılışı.....	38
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
7.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları.....	40
7.1.1. XRD analiz sonuçları.....	40
7.1.2. BET analiz sonuçları.....	42
7.1.3. SEM-EDS analiz sonuçları.....	50
7.1.4. XPS analiz sonuçları.....	56
7.1.5. ICP-MS analiz sonuçları.....	61
7.1.6. FTIR analiz sonuçları.....	62

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
7.2. Bentonit Destekli Katalizörlerin Katalitik Test Sonuçları.....	63
7.2.1. Cr oranının etkisi.....	64
7.2.2. Katalizör miktarının etkisi.....	65
7.2.3. NaOH derişiminin etkisi.....	67
7.2.4. NaBH ₄ derişiminin etkisi.....	68
7.2.5. Sıcaklığın etkisi.....	69
7.2.6. CoB@AlCr ₃ /Na-bentonit katalizörünün tekrar kullanabilirliği.....	74
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	77
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kaynaklarına göre hidrojen üretim yöntemleri	4
3.1. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkimelerin aktivasyon enerjisiyle ilişkisi	9
3.2. Destekli katalizör hazırlama süreci	18
6.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi	37
7.1. Bentonit, AlCr ₃ /Na-bentonit ve CoB@AlCr ₃ /Na-bentonit için X kırınım desenleri	40
7.2. CoB@Al/Na-bentonitin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	42
7.3. CoB@AlCr ₁ /Na-bentonitin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	43
7.4. CoB@AlCr ₃ /Na-bentonitin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	43
7.5. AlCr ₃ /Na-bentonitin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	44
7.6. CoB@AlCr ₆ /Na-bentonitin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	44
7.7. CoB@AlCr ₁₂ /Na-bentonitin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	45
7.8. CoB@Al/Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı	45
7.9. CoB@AlCr ₁ /Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı	46
7.10. AlCr ₃ /Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı	46
7.11. AlCr ₃ /Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı	47
7.12. CoB@AlCr ₆ /Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı	47
7.13. CoB@AlCr ₁₂ /Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı	48
7.14. Bentonit, destek malzemesi ve katalizörlere ait SEM görüntüleri	51
7.15. Bentonit, destek malzemesi ve Al-Cr sütunlu katalizörlere ait EDS analiz sonuçları ve elementel haritaları	54
7.16. AlCr ₃ /Na-bentonitin genel XPS spektrumu	56
7.17. AlCr ₃ /Na-bentonitin O _{1s} spektrumu	57
7.18. AlCr ₃ /Na-bentonitin Cr spektrumu	57
7.19. CoB@AlCr ₃ /Na-bentonitin genel XPS spektrumu	58
7.20. CoB@AlCr ₃ /Na-Bentonit katalizörünün O _{1s} spektrumu	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.21. CoB@AlCr3/Na-Bentonite ait Cr2s spektrumu	59
7.22. CoB@AlCr3/Na-Bentonite ait Cr2p1, Cr2p ve Cr2p3 spektrumu	59
7.23. CoB@AlCr3/Na-Bentonit katalizörünün Co2s, Co2p1 ve Co2p3 XPS spektrumu	60
7.24. CoB@AlCr3/Na-Bentonit katalizörünün B1s XPS spektrumu	61
7.25. AlCr3/Na-bentonit, CoB@AlCr3/Na-bentonit ve CoB@AlCr3/Na-bentonite (deney sonrası) ait FTIR Spektrumları	63
7.26. Farklı Cr oranlarıyla hazırlanan CoB@AlCrX/Na-bentonit katalizörlerinin hidrojen üretim hızına etkisi	65
7.27. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizör miktarının hidrojen üretim hızına etkisi	66
7.28. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü için farklı NaOH derişimlerinin hidrojen üretim hızına etkisi	67
7.29. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü için farklı NaBH4 derişimlerinin hidrojen üretim hızına etkisi	68
7.30. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü için farklı sıcaklıkların hidrojen üretim hacmine etkisi	70
7.31. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü sıfırncı mertebe kinetik model grafiğı	71
7.32. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü birinci mertebe kinetik model grafiğı	71
7.33. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü için 1/T'ye karşı lnk0 grafiğı	72
7.34. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün tekrar kullanılabilirliğı	75
7.35. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün döngü bazında hidrojen üretim verimi	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

2.1. Oda koşullarında NaBH_4 'ün farklı çözücülerdeki çözünürlüğü	7
6.1. Çalışmada kullanılan katalizörler ve destek malzemeleri	34
6.2. Katalitik aktivite deneyinde kullanılan ekipmanların marka ve modelleri	38
7.1. Bentonitin, destek malzemelerin ve katalizörlerin yüzeysel özellikleri	48
7.2. Bentonit, AlCr_3/Na -bentonit ve $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonite ait EDS analiz sonuçları	55
7.3. Bentonit, AlCr_3/Na -bentonit ve Al-Cr sütunlu bentonit destekli katalizörlerin ICP-MS sonuçları	61
7.4. AlCr_3/Na -bentonitte, $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonitte ve $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonitte (deney sonrası) bulunan yapısal birimler	63
7.5. Farklı Cr oranlarıyla hazırlanan $\text{CoB@AlCr}_X/\text{Na}$ -bentonit katalizörlerle yapılan deney sonuçları	65
7.6. Farklı miktarlarda $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonit katalizörleriyle yapılan deney sonuçları	66
7.7. $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonit katalizörü ile farklı NaOH derişimlerinde yapılan deney sonuçları	68
7.8. $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonit katalizörü ile farklı NaBH_4 derişimlerinde yapılan deney sonuçları	69
7.9. $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonit katalizörü ile farklı sıcaklıklarda hidroliz deneyleri sonuçları	70
7.10. $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonit katalizörü için bulunan sıfıncı ve birinci mertbe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları	72
7.11. NaBH_4 hidrolizi için kullanılan bentonit destekli katalizörlerin aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması.....	73
7.12. $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonit katalizörünün tekrar testlerine ait deneysel sonuçlar	76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$\text{\AA}$	Angstrom
C_A	Derişim (mol/L)
C_{A0}	Başlangıç derişimi (mol/L)
D_p	Gözenek çapı ($\text{\AA}$)
d_{001}	Katmanlar arası kalınlık ($\text{\AA}$)
E_a	Aktivasyon enerjisi (J/mol)
k_0	Sıfırıncı mertebeden tepkime hız sabiti (mol/L.dk)
k_1	Birinci mertebeden tepkime hız sabiti (1/dk)
k_n	n-inci mertebeden tepkime hız sabiti ($L^{n-1} / \text{mol}^{n-1} \cdot \text{dk}$)
ppb	milyarda bir derişim ($\mu\text{g/L}$)
n	kırınım maksimumunun derecesi
r_A	Tepkime hızı (mol/L.dk)
R	İdeal gaz sabiti (L.atm/mol.K)
S_{BET}	BET yüzey alanı (m^2 / g)
t	Zaman (dk)
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$, K)
V_{teo}	Teorik hidrojen hacmi (L)
V_{den}	Deneysel hidrojen hacmi (L)
V_{top}	Toplanan hidrojen hacmi (mL)
V_{mikro}	Mikro gözenek hacmi (cm^3 / g)
V_{mezo}	Mezo gözenek hacmi (cm^3 / g)
V_{toplam}	Toplam gözenek hacmi (cm^3 / g)
θ	Bragg saçılma açısı olup gelen ve saçılan ışının, kristalin yüzeyi ile yaptığı yansıma açısı
λ	Kullanılan X-ışınının dalga boyu ($\text{\AA}$)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
BET	Brunauer Emmett Teller
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform Infrared
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınimleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yılların en önemli sorunlarının başında küresel ısınma ve iklim değişikliği gelmektedir. CO₂ gibi sera gazları yayan fosil yakıtların yakılması nedeniyle ortaya çıkan bu sorun, çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelme ihtiyacını doğurmuştur. Yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı alternatiflerinin en başında yer alan hidrojen doğrudan hidrojenli araçlarda kullanılabilir veya elektrik üretimi, amonyak üretimi, Fischer-Tropsch sentez süreci aracılığıyla hidrokarbon kaynaklı yakıtların ve kimyasal bileşiklerin üretimi için kullanılabilir. 122 kJ/g değerindeki hidrojenin enerji yoğunluğu, benzininkinin en az üç katı ve diğer hidrokarbon kaynaklı yakıtların en az dört katı değerindedir (Babatabar vd., 2023).

Günümüzde çok sayıda hidrojen üretim ve depolama yöntemi vardır. Hidrojen üretim yöntemleri olarak buhar reformasyonu, suyun ayrıştırılması, fotokatalitik parçalanması, biyohidrojen üretimi ve hidroliz yoluyla hidrojen üretimi bulunmaktadır. Hidrojen depolama yöntemleri olarak katı hidrojen depolama, düşük sıcaklıklı sıvı hidrojen depolama ve yüksek basınçlı gaz hidrojen depolama yer almaktadır (Liu vd., 2020; Zhang vd., 2021; Onat v., 2024)

Hidrürler halindeki katı hidrojen depolama malzemelerinin hidrolizinden hidrojen üretimi iş sağlığı ve güvenliği açısından çok az risk taşıması, yüksek verimliliği, tepkimelerin rahat bir şekilde kontrol edilebilirliği, kolay depolama ve taşıma özellikleri nedeniyle umut verici bir yöntem olarak düşünülmektedir. Sodyum borhidrür (NaBH₄) gibi katı hidrojen depolama malzemeleri, taşınabilir enerji sağlama cihazları veya gemiler ve açık deniz tesisleri için enerji üretimi amacıyla yakıt hücreleri ile birleştirilebilir. Elektriğe ihtiyaç duyulduğunda, yakın mesafelerde bulunan suyu kullanarak sodyum borhidrürün katalitik hidroliz tepkimesini gerçekleştirmek ve hidrojen üretimini sağlamak mümkündür.

Bir katalizör olmadan NaBH₄'ün kendiliğinden hidrolizi oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Araştırmalar Au, Ag, Ru, Pt ve Pd gibi soy metallere dayanan katalizörlerin sodyum borhidrürün hidrolizi için mükemmel katalitik performans sergilediğini

göstermiştir, ancak yüksek maliyet ve nadir toprak rezervlerinin sınırlı olması bu katalizörlerin büyük ölçekli kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle NaBH_4 'ün hidrolizi için düşük maliyetli ve etkin katalizörlere ihtiyaç vardır. Bu sorunu çözmek için, araştırmacılar yüksek verimlilik ve düşük maliyetli değerli metal içermeyen katalizörlerin hazırlanması üzerinde çalışmaktadır (Wu vd., 2024).

Bu çalışmada, Al-Cr metalleriyle sütunlanan sodyum bentonit destekli kobalt borür (CoB) yüklü katalizörler emdirme ve kimyasal indirgeme yöntemleriyle üretildi. Öncelikle farklı oranlarda Al-Cr içeren sütunlu bentonit destekleri hazırlandı. Sonrasında bu destek malzemelerine CoB tutturularak elde edilen katalizörlerin NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretiminde kullanılmak amacıyla etkinlikleri incelendi. Üretilen katalizörlere katalitik testler uygulanarak kütlece % Al-Cr oranı, katalizör miktarı, NaOH derişimi, NaBH_4 derişimi ve sıcaklığın hidrojen üretim hızına etkileri incelendi. Aktivitesi en yüksek katalizörün tepkime kinetiği incelenip bu katalizör eşliğinde gerçekleşen tepkimenin aktivasyon enerjisi hesaplandı. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği araştırıldı. Destekli katalizörlerin karakteristik ve yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla XRD, BET, SEM-EDS, ICP-MS, XPS ve FTIR analizleri yapıldı.

2. HİDROJEN ENERJİSİ

2.1. Hidrojen Üretim Teknolojileri

Hidrojenin üretimi için birincil enerji kaynağına ihtiyaç vardır. Bu kaynağın türüne göre hidrojen üretimi yöntemleri çeşitlendirilir. Hidrojen yenilenebilir enerji kaynağı ile üretilirse “yeşil hidrojen”, nükleer enerji kaynağıyla üretilirse “pembe hidrojen”, fosil yakıt kaynaklarından piroliz gibi süreçler uygulayarak CO₂ olmadan üretilirse “turkuaz hidrojen”, fosil yakıt kaynaklarından karbondioksit yakalama sistemleri kullanılarak üretilirse “mavi hidrojen”, doğal gazın reformasyonundan üretilirse “gri hidrojen” ve gazlaştırma metoduyla kömürden CO₂ yakalamayla üretilirse “kahverengi hidrojen” olarak tanımlanmaktadır. Hidrojen üretimi yaparken karbondan arındırılmış kaynak kullanımı çok önemli olup çevreye ve canlılara zarar vermez. Bu da ülkelerin emisyon azaltma hedeflerine ulaşmasına son derece yardımcı olur. Kaynaklarına göre üretilen hidrojen üretim yöntemleri Şekil 2.1’de gösterilmektedir (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2023).

Teknoloji	Birincil Enerji/Elektrik Kaynağı	Karbon Ayak İzi (kgCO ₂ /kgH ₂)	Maliyeti (ABD doları/kgH ₂)
 Su elektrolizi	Yenilenebilir enerji	<1	4,0-9,0
 Su elektrolizi	Nükleer enerji	<2	3,5-7,0
 Piroliz	Fosil yakıt	<3	1,25-2,20
 Buhar metan reformlama (karbon yakalama ile)	Doğal gaz, kömür	<4	1,5-3,00
 Buhar metan reformlama (karbon yakalamadan)	Doğal gaz	8-10	0,5-1,70
 Gazlaştırma	Kömür	>20	1,0-2,2

Şekil 2.1. Kaynaklarına göre hidrojen üretim yöntemleri

2.2. Hidrojenin Kullanım Alanları

Hidrojenin kullanım alanı büyük bir çeşitlilik göstermektedir. Bunlar arasında; güç üretimi, ulaşım sektöründe yakıt olarak, doğal gaz hatlarına beslenerek evsel uygulamalarda ve metanol gibi alternatif yakıtların üretilmesinde hammadde olarak kullanımı sayılabilir. Aralarında Hyundai ve Toyota'nın da bulunduğu otomobil üreticileri, başta Kaliforniya olmak üzere hidrojen yakıtının bulunduğu pazarlarda müşterilere satış veya kiralama için yakıt hücreli elektrikli araçları sunmaktadır. Amerika Enerji Bakanlığı kayıtlarına göre 2023 yılında ABD'de 59 hidrojen dolum istasyonu bulunmaktadır ve bunların çoğunluğu Kaliforniya'da yoğunlaşmış durumdadır. Otobüsler ve malzeme taşıma araçları için de hidrojen altyapısının geliştirilmesi sürdürülmektedir.

2.3. Hidrojenin Depolanması

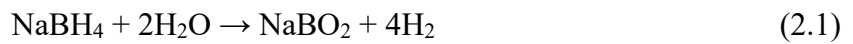
Hidrojen; sıkıştırılmış gaz, sıvılaştırılmış, kimyasal hidrürler (metal ve metal olmayan hidrürler) ve gözenekli adsorbanlar şeklinde depolanabilir. Ancak hiçbir teknoloji, taşıma uygulamaları için tüm kriterleri karşılayamamaktadır (Wang vd., 2009). İşlem süreci kullanışlı olmasına rağmen, yüksek basınçlı ve büyük kapasiteli depolama tankları sıkıştırılmış gazlar için potansiyel tehlikeler oluşturabilir (Jin vd., 2023). Cryo-sıkıştırılmış sıvılar yüksek depolama verimliliğine sahiptir ancak önemli bir soğutma enerjisi ve sermaye yatırımı gerektirir (Li vd., 2019). Organik sıvı hidrojen, tepkime sürecinde geliştirilememiş yan ürünler olarak kalmakta ve organik sıvıların toksisitesi sorun oluşturmaktadır (Jiang vd., 2014). Malzeme temelli depolama; kimyasal hidrürleri ve adsorbanları içerir. Kimyasal hidrürlerin yüksek yoğunlukta olması ve iş sağlığı güvenliği açısından düşük risk barındırması nedeniyle bu malzemeler yeni bir hidrojen depolama kategorisi haline gelmiştir (Simanullang ve Prost., 2022).

Literatürde en çok araştırılan ve çalışılan kimyasal hidrojen depolama malzemeleri olarak sodyum borhidrür (NaBH_4), alüminyum hidrür (AlH_3), amonyakboran ($\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$) ve halkalı yapıya sahip sikloheksan-benzen gibi organik bileşikler hidrojen taşıyıcılar olarak karşımıza çıkmaktadır (Crabtree, 2008). Ayrıca alkoller (metanol, etanol vb.), amonyak (NH_3) ve hidrokarbonlar da kimyasal hidrojen depolama malzemeleri olarak değerlendirilmektedir (Klerke vd., 2008).

Metal organik kafes (MOF) olarak da isimlendirilen bileşikler, H_2 moleküllerini barındıracak yüksek gözenekliliğe ve yüzey alanına, ayarlanabilir gözenek boyutlarına ve gaz molekülleriyle etkileşimlerini farklılaştıran gözenek yüzeylerinde fonksiyonel noktalara sahiptir (Qiao vd., 2024).

2.4. Sodyum Borhidrür

Sodyum borhidrür (NaBH_4), organik kimyada karşımıza genellikle indirgeyici ajan olarak çıktığından dolayı birçok kişi tarafından bilinen önemli bir kimyasal madde olmasının yanı sıra hidrojen depolama malzemesi olarak, yaklaşık 80 yıllık bir geçmişe sahiptir. 1940'lı yıllarda keşfedilmiş olup hidrojen açığa çıkaran bir madde olarak sadece ABD ordusunun dikkatini çekmekle kalmamış aynı zaman diliminde bilim insanlarının da dikkatini çekmiştir. 1960'lı yılların ortasından itibaren bir süre vazgeçilmesine rağmen 1990'lı yılların sonlarından itibaren yeniden ilgi görmeye başlamıştır. NaBH_4 'de depolanan hidrojen, hidroliz veya termoliz gibi süreçlerle geri kazanılabilir. NaBH_4 , ağırlıkça %10,7 hidrojen depolama kapasitesine sahip olmakla birlikte araçlarda bulunan yakıt hücresi teknolojisi için en umut verici kimyasal hidrürler arasındadır. NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretiminin detaylı bir şekilde araştırılması geçmişten günümüze hala devam etmektedir. Bu madde alkali çözelti içeren ortamlarda kararlı olmasına rağmen, Denklem (2.1)'de görüldüğü gibi hidroliz tepkimesiyle su ile sadece uygun bir katalizör varlığında hidrojen gazı ve sodyum borat (NaBO_2) üretir; bu da hidrojenin yarısını çözücü olarak kullanılan sudan üretmek gibi önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu yöntemle H_2 gazı, yakıt hücreleri için güvenilir bir şekilde üretilmektedir (Kalpazan, 2021).



Alkali ortamdaki NaBH_4 çözeltisinin bir katalizör eşliğinde hidroliz yöntemiyle hidrojen üretmesinin birçok avantajı vardır (Padro ve Lau, 2002):

- NaBH_4 çözeltisi bozunmaz, reaksiyon vermez ve atmosferde uzun süre stabil kalabilir.
- Hidrojen üretimi sadece oda sıcaklığında uygun bir katalizör yardımıyla gerçekleşmektedir.
- Reaksiyon sonucu açığa çıkan ürünler zararsızdır.
- Hidrojen üretim hızını kontrol etmek kolaydır.
- Hacimsel ve gravimetrik hidrojen depolama verimleri yüksektir.
- Reaksiyon sonucu açığa çıkan ürünler geri dönüştürülebilir ve 0 °C gibi düşük sıcaklıkta bile H_2 üretilir.

Oda koşullarında NaBH_4 'ün farklı çözücülerdeki çözünürlüğü Çizelge 2.1'de verildi (Wietelmann vd., 2016).

Çizelge 2.1. Oda koşullarında NaBH_4 'ün farklı çözücülerdeki çözünürlüğü

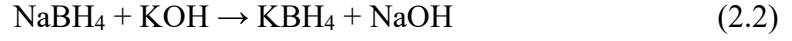
Çözücü	Çözücü Kaynama Sıcaklığı (°C)	Çözünürlük (g/100 g çözücü, 25 °C)
Su	100	55,0
Metil Alkol	67,7	16,4
Etil alkol	78,5	4,0
İsopropilamin	34,0	6,0
Dietil eter	36,0	Çözünmez
Tetrahidrofuran	65,0	0,1
Dietilen glikol dimetil eter	162	5,5
Toluen	111	Çözünmez
Amonyak	-33,3	104
Dimetilformamid	153	18,0

Sodyum borhidrür günlük hayatımızda birçok alanda kullanılmaktadır. En önemli alanlardan bir tanesi PEM yakıt pillerinde yakıt kaynağı olarak kullanılmasıyla karşımıza çıkmaktadır. NaBH_4 'ün hidrolizi sonucu açığa çıkan H_2 saflaştırmaya ihtiyaç duymadan doğrudan PEM yakıt hücrelerinde kullanılabilir. Tepkime sonucunda CO gibi zararlı olmayan, sodyum borat (NaBO_2) gibi maddeler açığa çıkar.

Sodyum borhidrürün bir diğer kullanım alanı kimyasal indirgeme ajanı şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Özellikle keton ve aldehitlerin alkollerine, iminyum ve imin tuzlarının protik çözücülerde aminlerine indirgenmelerinde kullanılır. Esterler, amidler, karboksilik asitler ve nitriller sodyum borhidrüre karşı direnç gösterirler. Sodyum borhidrürün reaktivitesi tepkime ortamına çeşitli kimyasalların eklenmesiyle artırılabilir (Periasamy ve Thirumalaikumar, 2000).

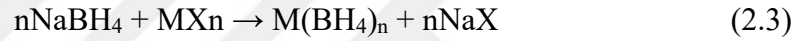
Sodyum borhidrür indirgenme ajanı şeklinde kullanımı haricinde metal yüzeylerin temizlenmesinde de kullanılmaktadır. Ayrıca kâğıt hamurunun beyazlaştırılmasında ve özel kimyasalların saflaştırılmasında kullanılmaktadır (Öksüz, 2007).

Sodyum borhidrür sanayideki üretim süreçlerinde diğer borhidrür çeşitlerinin üretilmesinde de öncü madde olarak kullanılır. Sodyum borhidrürden potasyum borhidrür (KBH_4) üretimi örnek olarak verilebilir. Bu üretim aşağıda verilen reaksiyona göre gerçekleşmektedir:



Sodyum borhidrür potasyum hidroksit ile reaksiyona girerek potasyum borhidrür ve sodyum hidroksiti oluşturur.

Sodyum borhidrür +3 ve +4 değerliklere sahip alkali metal halojenürleriyle aşağıdaki Denklem 2.3'e göre reaksiyona girmekte ve alkali borhidrürleri oluşturmaktadır.



NaBH_4 'ün sulu çözeltileri kâğıt endüstrisinde ağartıcı işlevi görerek sodyum hidrosülfürü üretmek için de kullanılır (Li vd., 2017).

NaBH_4 'ün bir diğer kullanım alanı sanayide üretim sonucu açığa çıkan atıklardaki metal iyonların, kimyasal süreçlerdeki karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılmasında bir saflaştırıcı olarak rol almasıdır (Baydaroğlu, 2013).

durumunun belirli bir koşulu yoktur. Katalizörlerin aktivitesini arttırabilmek için her biri için farklı denemeler yaparak o katalizöre özgü optimum koşullar belirlenebilir.

Seçicilik, katalizörün gerçekleşmesi istenen reaksiyonu katalizleme yeteneği olarak adlandırılır. Katalizörün istenen ürünü çok yüksek, yan ürünleri diğer bir ifadeyle istenmeyen ürünleri ise çok düşük oranda vermesi olayıdır.

Kararlılık, katalizörün aktivitesini ne kadar süre koruduğunu gösteren bir kavramdır. Katalizörlerin sanayide kullanılan reaktörlerde mekaniksel, kimyasal ve termal kararlılığı, bileşimi, koklaşma ve zehirlenme gibi çeşitli parametrelerden etkilenmektedir. Koklaşma kömür gibi petrol ürünlerinin oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıkta karbonizasyon sürecidir. Bu süreçte oluşan ince toz ve karbon birikintisi katalizörlerin yüzeyindeki aktif bölgeleri tıkararak aktivitesini azaltmaktadır (Levenspiel, 1999).

İyi bir katalizörün aktivitesi, kararlılığı ve seçiciliği yüksek olmalıdır. Katalizörler tekrar tekrar kullanılabilir olmalıdır. Katalizörün ömrü endüstriyel üretim sürecinde önemli bir yere sahiptir. Endüstriyel süreçlerde katalizör seçerken katalizörün özelliklerini şu önem sırasına göre baz alırlar (Aslan, 2005):

Seçicilik > Kararlılık > Aktivite

3.1. Katalitik Deaktivasyon

Katalitik deaktivasyon, bir katalizörün zamanla etkinliğini kaybetmesi anlamına gelir. Deaktivasyon süresi, uygulama türlerine ve kirletici maddelere bağlı olarak değişiklik gösterir. Argyle ve Bartholomew (2015) tarafından bildirilen deaktivasyon mekanizmaları genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilir:

Termal bozulma, yüksek sıcaklıklar, katalizörün yapısında değişikliklere neden olabilir, bu da etkinliğin azalmasına yol açabilir. Bu durum, sinterleme veya faz değişiklikleri gibi yapısal değişimler içerir. Genellikle polimerlerde, reçinelerde ve petrol fraksiyonlarının kırılmasında kullanılan katalizörlerde görülür.

Tıkanma ve istenmeyen malzemelerin (karbon tortuları veya kül gibi) katalizör yüzeyinde birikmesi aktif bölgeleri tıkayarak tepkimelerin gerçekleşmesini engelleyebilir. Tepkime verimini düşürür.

Zehirlenme, belirli maddeler katalizörün aktif bölgelerine geri dönüşü olmayan bir şekilde bağlanarak onları etkisiz hale getirebilir. Yaygın zehirler arasında kükürt, fosfor ve ağır metaller bulunur.

Sıyırma mekanizması, katalizör bileşenlerinin tepkime ortamına kaybını ifade eder; bu, çözünürlük veya tepkenlerle tepkime sonucu gerçekleşebilir ve katalizörün etkinliğini azaltır.

Katalizör yüzeyinden veya parçacıklarından taşınma, katalizörün aktif bölgelerinden maddelerin uzaklaşmasını içerir ve bu durum erozyon gibi çeşitli süreçlerle gerçekleşebilir.

Ezilme/Atrasyon, mekanik kuvvetler nedeniyle katalizörün fiziksel bozulması, mevcut yüzey alanı ve aktif bölgelerin azalmasına yol açabilir (Okoye vd., 2016).

3.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler genel olarak 3 sınıfta incelenmektedir. Bunlar: homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve biyokatalizörlerdir.

3.2.1. Homojen katalizörler

Bir süreçte katalizör ile tepkimeye giren maddeler aynı fazda ise, bu tür katalizörlere homojen katalizörler denir (Kıvrak, 2019).

Homojen katalitik tepkimelere örnek olarak asitlerle esterlerin hidrolizi ve $\text{SO}_2 - \text{NO}_2$ oksidasyonu verilebilir. Genellikle hem katalizörler hem de tepkenler sıvı fazdadır. Sıvı faz çalışması, sıcaklık ve basınç gibi parametrelerde kısıtlamalar getirmektedir.

Homojen katalizörler tepkime ortamında çözündüğünden tüm katalitik bölgeler serbest durumdadır. Tepkenler, ürünler ve çözünmemiş gazları içeren ortamlarda çözünen homojen katalizörleri ayırma işlemi önemli ölçüde enerji ve zaman gerektiren bir süreçtir. Homojen katalizörlerin ayırma işlemlerinde distilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve iyon değişimi gibi kompleks yöntemler kullanılmaktadır. Bundan dolayı homojen katalizörler sanayide sınırlı sektörlerde kullanılmaktadır. Genellikle homojen katalizörler ilaç üretiminde, özel kimyasalların üretiminde nadir de olsa asetik asit üretim süreçlerinde kullanılmaktadır (Mercan, 2012).

3.2.2.Heterojen katalizörler

Bir süreçte birden fazla faz var ise, genellikle katalizörler katı, tepkenler sıvı veya gaz olabilir, böyle katalizörlere heterojen katalizör denir (Kıvrak, 2019).

Heterojen katalizörler genellikle katı fazda olmakla birlikte sıvı ve gaz tepkenlerle temas halindedir. Ortamda birden fazla farklı faz olduğundan dolayı katalizör ile ürünleri birbirinden ayırmak için santrifüjleme, süzme gibi ayırma işlemleri kullanılmaktadır. Endüstriyel katalitik süreçlerin çoğunda tepkime sonrası oluşan ürünlerden kolayca ayrılmalari nedeniyle heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Süreçte ürünlerin katalizörden ayrılması yanı sıra katalizörü etkileyen sıcaklık, basınç ve tepkenlerle ürünlerin sürekli temas halinde bulunması da optimize edilebilir.

Heterojen katalizörler tepkimenin olduğu ortamda çözünmez. Sıvı ya da gaz tepkenlerin tepkimeleri katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. Heterojen katalizörlerin yüzeyinde katalitik olarak aktif uçlar bulunmaktadır. Tepkimeye giren tepkenler bu aktif uçlarda adsorplanır ve sadece yüzeye temas ederler. Heterojen katalitik tepkimelerde daha çok seçilen aktif maddenin yüzeyinin spesifik kimyasal özellikleri üzerinde durulmaktadır. Bu özellikler yüzey alanı, gözeneklilik, parçacık boyutu ve kristal yapıdır. Bunlar sayesinde yüzeyin katalitik aktivitesi hakkında bilgi elde edilebilir (Mercan, 2012)

3.2.3. Biyokatalizörler

Biyokatalizörler yaşamımızdaki tüm kimyasal tepkimelerden sorumlu yapılardır. Biyokatalizörlerin seçicilikleri ve aktiviteleri oldukça yüksektir. Yardımcı enzimler aracılığıyla birçok enzimin katalitik aktivitesi sağlanmaktadır. Genellikle metal iyonları veya kompleks organik moleküllerden oluşan yardımcı enzimler Van der Waals bağları ile zayıf ya da kovalent bağlarla güçlü bir şekilde proteinin yapısına bağlanabilirler. Enzim katalizörlerin diğer katalizörlerden farklı moleküler şekli biyokimyasal tepkimeler ve seçicilik için önemli bir yere sahiptir. Enzim katalizörleri sınıflandırılırken katalitik etkileri göz önünde bulundurulur. Enzim katalizörler fermantasyon süreçlerinin uygulandığı sektörlerde kullanılmaktadır. Mikroorganizmalar gıda sorununun üstesinden gelmek adına protein sentezinde, insan ve sanayi atıklarının işlenmesinde, homojen ve heterojen katalitik tepkime sistemlerindeki daha az seçici katalizörlerin daha yüksek seçicilikte olan enzimlere dönüştürülmesinde kullanılır (Balıkcı, 2007).

3.3. Katalizörü Oluşturan Bileşenler

Katalizörler 3 ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar: aktif bileşen, destek malzemesi ve güçlendirici bileşendir.

3.3.1. Aktif bileşen

Aktif bileşenler, diğer bir ifadeyle aktif faz kimyasal tepkimelerde aktiviteden sorumlu yapılardır. Bu yapılar çeşitli tepkimeleri kataliz etmek için çok sayıda aktif alan içermekte ve destek malzemesinin gözeneklerine dağılmaktadır. Katalizör sentezinin ilk aşamasında aktif bileşenin seçilmesi gerekmektedir. Aktif bileşenler metaller, metal oksitler, metal sülfürler veya metal karbürler yapısında olabilirler. Yaygın olarak kullanılan aktif bileşenlere aşağıda örnek verilmiştir (Dönmez, 2019).

Metaller: Pt, Au, Ru, Rh, Ir, Co, Ni, Cu, Fe

Metal Oksitler: SiO₂, Fe₂O₃, CuO, Al₂O₃, MnO₂, MoO₃

Metal sülfürler: CoSO₄, NiS, MoS₂

Metal karbürler: Fe₃C, Mo₂C, WC

3.3.2. Destek malzemesi

Destek malzemesi katalizörün önemli bileşenlerinden biridir. Destek malzemesini seçerken ne tür özellikte bir malzeme üretilmek isteniyorsa o tür özellikler göz önünde bulundurulmalıdır. Bu malzemeler birçok fonksiyonu yerine getirmek için kullanılmaktadır. Destek malzemelerinin aslında en önemli fonksiyonu aktif bileşenin yerleştirilmesi sırasında adsorpsiyon ve katalitik tepkimelere ihtiyaç duyulan yüzey alanını sağlamalarıdır. Aktif bileşenler için bir yüzey alanı sağlamanın yanı sıra, destek malzemeleri katalizörlerin mekanik özelliklerini geliştirmeye yardımcı olurlar ve kullanım süresini uzatırlar. Katalizörlerin sentezlenmesinde destek bileşeni olarak birçok gözenekli malzeme kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak; karbon, silika, Ti ağ, Ni köpük, polimer, Dowex 50WX8, seramik köpük, hidroksiapatit, alüminyum fosfat, bentonit, zeolit, atapulgit kili, Microcystis Aeruginosa mikroalg, Chlorella Vulgaris mikroalg, gözenekli polimerler, metal oksitler ve metal organik çerçeveler verilebilir (Abdelhamid, 2021).

Destek malzemesi, katalizörün dağılımını geliştirir, malzemenin yüzey alanındaki aktif bölgelerin sayısını artırmakla birlikte aglomerasyon oluşumunu engellemektedir. Katalizör aglomerasyonu ya da topaklanma, katalizörün parçacıklarının birleşerek daha büyük aglomeralar oluşturması sürecidir. Bu durum, özellikle katalitik süreçlerde istenmeyen bir durumdur çünkü katalizör aktivitesini azaltabilir.

Genellikle yüksek yüzey alanına sahip destek malzemeleri seçilir. Destek malzemesi katalizör içinde aktif bileşen için yüksek yüzey alanı sağlayarak taşıyıcılık görevini üstlenir. Yüzey alanı $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 'dan büyük olan malzemeler yüksek yüzey alanlı malzemeler sınıfına girmektedir. Katalizör sentezinde kullanılan yüzey alanı yüksek olan destek malzemelerine örnek olarak doğal killeri, magnezyum, alümina, aktif karbon, silika, asbest ve karbon siyahı verilebilir. Bu malzemelerin gözenek sayısı fazladır.

Destek malzemesinin gözenek yapısındaki değişikliklerle katalizördeki katalitik aktivite ve seçicilik değiştirilebilir. Destek malzemesini oluşturan bileşenlerin tepkime içinde istenmeyen yan tepkimelere neden olabilecek şekilde aktif olmamalıdır. Katalizöre ısı işlem uygulandığı zaman sıcaklığa bağlı olarak sinterleşmeden dolayı katalizörün gözenek yapısında değişiklikler meydana gelmektedir. İyi bir destek malzemesi, katalizörün

termal kararlılığını arttırırken, katalizörün içindeki aktif metal dağılımının değişmemesini sağlar (Hoşgün, 2018).

Killer katalizör üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Killerin destek malzemeleri olarak kullanılmasının sebepleri; çevre dostu, ucuz, verimli, kolay işlenilebilir ve yeniden kullanılabilir olmalarıdır. Kendilerine özgü doğalarından dolayı tepkimelerde doğrudan kullanılmaz. Literatürde yapılan çalışmalar göz önüne alındığında killere yükleme, sütunlama ve asit aktivasyonu gibi çeşitli işlemler uygulayarak killer aktive edilmeli sonrasında tepkimelerde kullanılmalıdır. İşlemler uygun koşul ve zaman aralığında yapılırsa, killerin özellikleri büyük oranda geliştirilebilir. Böylece katalizörlerin etkinliği arttırılmış olup tepkimeler daha verimli bir şekilde gerçekleşebilir. Montmorillonit ve sepiyolit katalitik özelliklerinden dolayı yüzeyleri kolaylıkla modifiye edilebilen önemli killer arasında yer alır (Kalpazan, 2021).

3.3.3. Güçlendirici bileşen

Güçlendirici bileşenler ya aktif bileşene ya da destek malzemesine yardımcı olmak için tasarlanan yapılardır. Yapıya az miktarda katıldığında bile hedeflenen aktiviteye ulaşmak için aktif bileşenin aktivitesini, kararlılığını ve seçiciliğini arttırırlar. Bazı güçlendirici maddeler katalizördeki aktiviteyi arttırırken, bazıları ise kararlılığı arttırır. Örneğin; Al_2O_3 destekli katalizöre Ru eklenirse katalizörün aktivitesini arttırırken; SiO_2 eklenmesi katalizörün termal kararlılığını arttırır (Mercan, 2012).

3.4. Destekli Katalizörler

Aktif bileşenlerin gözenekli bir destek malzemesi yüzeyine birikmesiyle oluşan heterojen katalizörlere destekli katalizörler denir. Destekli katalizörlerde bulunan destek malzemeleri bileşenlerin kararlılığını arttırır ve daha geniş yüzeyde düzenli dağılımını sağlayarak istenen özellikte katalizör oluşturulmasına yardımcı olur (Hagen, 2015).

Destekli katalizörler katalitik olarak aktif maddeler içerirler. Bunların büyük bir kısmını metaller oluşturmaktadır. Bu katalizörler granül, pelet, ekstrüde edilmiş ve halka şeklinde olabilirler. Destek malzemeler tek başına iken katalitik aktivitesi olmayan inert

maddeler olup aktif fazın bir dağıtım etkenidir. Katalitik aktivite üzerindeki etkileri tepkimeye ve tepkimenin koşullarına bağlıdır. Özellikle zayıf katalizörlerde mekanik gücü iyileştirmek için kullanılırlar. Destek malzemeleri aynı zamanda aktif yapının stabilitesine de iyileştirirler.

Katalizör destek malzemelerine alüminyum oksitleri, silika jeli, TiO_2 'i, ZrO_2 'i, MgO 'i, zeolitleri, alüminyum silikatları, bentonit gibi killeri ve aktif karbonu örnek verebiliriz. Bu destek malzemeler arasında titanyum oksit daha sınırlı kullanım alanına sahiptir. MgO zayıf dirence sahiptir. Çinko oksit indirgenme eğilimine sahiptir ve istenmeyen tepkimelerin meydana gelmesine sebep olmaktadır. Zirkonyum oksit ise yüksek sıcaklıkta stabildir, fakat pahalı bir maddedir (Aslan, 2005).

3.4.1. Bentonit

Bentonit, kil veya kaya kaynaklı sanayide kullanılan önemli bir malzemedir. Bentonit, farklı oranlarda çeşitli minerallerin karışımından oluşan bir kil çeşidi olmakla birlikte ilk kez 1898'de Amerikalı jeolog Knight tarafından keşfedilmiş olup adını ABD'de Montana eyaletinde yer alan Fort Benton şehrinden almıştır. 20. yüzyılda birçok araştırmacı jeolog tarafından bentonitin volkanik bir malzeme olduğu iddia edilmiştir.

Grim ve Güven (1978) bentoniti, kökeni ve oluşum şeklini baz almaksızın smektit mineralinden oluşan bir kil minerali olarak tanımlamıştır. Birkaç hidrattan oluşan sodyum, lityum, magnezyum, kalsiyum, demir ve alüminosilikatların grup adına smektit denir. Montmorillonit de bu gruba ait bir mineraldir (Giese ve Van Oss, 2002). Ca^{+2} montmorillonit içeren bir kayaya kalsiyum bentonit; Na^{+} montmorillonit içeren kayaya ise sodyum bentonit adı verilir. Ticari bentonit, Ca^{+2} montmorillonit veya Na^{+} montmorillonit ve daha az miktarda diğer mineraller içerir (Grim ve Güven, 1978; O'Driscoll, 1988).

Bentonit yüksek emme ve şişme kapasitesine sahip ana montmorillonit bileşeni olmasından dolayı endüstride çok kullanılmakta olan en önemli bir kil çeşitidir. Bentonitle sodyum bentoniti kıyasladığımızda sodyum bentonit daha düşük kil derişimine sahip jele benzeyen bir yapı oluşturmaları ve yüksek şişme kapasitesi gibi önemli özelliklerinden dolayı daha ilgi çekici bir malzemedir. Bentonit, endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Bu

alanlardan biri döküm sektörüdür. Bentonit döküm sektöründe metalleri şekillendirmek için kalıp kumu hazırlamada bağlayıcı malzeme olarak kullanılmaktadır. Bentonitin bir diğer kullanım alanı madencilik sektörüdür. Demir cevheri peletlerinin üretiminde bağlayıcı malzeme görevini üstlenmektedir. Bentonitler enerji sektöründe de sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Petrol kuyusu sondajında çamuru oluşturan bileşenlerdendir. Bentonit emici ve şişme kapasitesi yüksek bir malzeme olduğundan dolayı kedi kumunu oluşturan bileşenlerin arasında yer almaktadır. Bentonitler sızdırmazlığı sağlamak için barajlarda göletlerde çok sık kullanılmaktadır. Bentonitin bir kullanım alanı da gıda sektörüdür. Asitle aktive edilmiş yüksek adsorptif özelliği nedeniyle ayçiçeği, kolza tohumu, hurma yağı, hayvansal yağ, mısır ve soya fasulyesini yağlarını rafine etmede ve ağartmada; şarap, bira, maden suyu gibi içeceklerde, şeker ve bal gibi ürünlerde berraklaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Bentonit gübrelerde, pestisitlerde taşıyıcı; hayvan yemi ve atık su arıtımı için bağlayıcı olarak rol almaktadır. Sodyum bentonit ise kâğıt üretiminde ve geri dönüşümünde önemli bir göreve sahiptir. Zehirli atıkların olduğu çöplüklerde ve katı atık sahalarında sızının girip çıkmasını engellemek için kullanılır (Kalpazan, 2021)

Bentonitin bir önemli özelliği de iyi bir iyon değişimi yeteneğine sahip olmasıdır. Bentonit yapısındaki Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ve Al^{3+} gibi katyonlar aracılığıyla organik ve inorganik katyonlarla yer değiştirebilir. Bentonitlerin katyon değiştirme kapasiteleri ve hızları, iyon değiştirme ortamının şartlarına (sıcaklık, basınç, derişim, karışım vb.), tanecik boyutuna ve bentonit türüne bağlıdır. Bentonit kil mineralleri grubunda yer alan kaolinin iyon değişimi hızlıyken, smektit/atapulgit ve illitin iyon değişimi oldukça yavaştır.

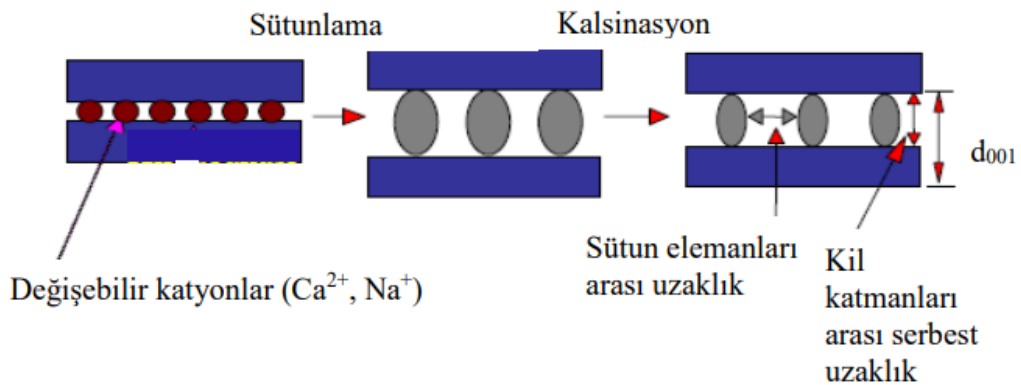
Bentonitlerin kristal yapısında bulunan Al ve Si atomları birbirleri arasında yer değiştirme yeteneğine sahiptirler. Bu yer değiştirme sonucunda katyonlar farklı yük miktarlarına sahip olmalarından dolayı bulundukları yapılarda elektriksel yük dengelerini bozarak pozitif yük fazlalıkları oluştururlar. Bu tabakalardaki yüzeylerin negatif yükle yüklenmesine neden olmaktadır. Bu negatif yükler etraflarında bulunan katyonları adsorplarlar. Bu katyonlar da elektriksel olarak nötrleşmeyi sağlarlar ve zayıf bağlarla tutunurlar. Adsorplanan katyonlar ortamda bulunan diğer katyonlarla yer değiştirebilme yeteneğine sahip olduklarından dolayı bu katyonlar değişebilir katyonlar olarak adlandırılır (Ersal, 2017).

3.4.2. Destekli ve sütunlu katalizörlerin hazırlanması

Destekli katalizörlerin hazırlanması, katalitik aktif maddenin (metal, metal oksit, enzim vb.) yüksek yüzey alanına sahip bir taşıyıcı (destek) üzerine yerleştirilmesi işlemidir. Bu sayede katalizörün etkinliği, kararlılığı ve seçiciliği artırılabilir. Destekli katalizörler, kilin bulunduğu çözeltideki hidroksi-metal katyonları ile kildeki alkali katyonlar arasında gerçekleşen katyon değişimi yoluyla üretilmektedir. Hidroksi metal katyonları kil tabakaları arasında sütunlar oluşturur ve bu tabakaların birbirinden uzaklaştırılmasıyla sütunlama işlemi gerçekleşmiş olur. Kilerin sütunlanması sonucunda yüzey alanında, mikro gözeneklilikte, tabakalar arası mesafede, asitlikte ve termal kararlılıkta önemli artışlar gözlenmektedir. Bu işlemde en yaygın olarak kullanılan metaller arasında Al, Ti, Cr, Zr, Ga, Fe ve Nb bulunmaktadır (Sarıkaya, 1987). Destekli katalizörlerin hazırlanma mekanizması Şekil 3.2.'de gösterilmektedir (Gil vd., 2000).

Bentonit destekli katalizörlerin üretimi beş aşamalı bir süreçten oluşmaktadır. Bu aşamalar aşağıda belirten sırayla gerçekleşmektedir:

- Bentonitin saflaştırılması,
- Na^+ veya Ca^{2+} ile iyon değiştirme işleminin yapılması,
- İçinde aktif metal bulunan çözeltinin hazırlanması,
- Aktif metalin destek malzeme yüzeyine yüklenmesi,
- Kalsinasyon işlemi.



Şekil 3.2. Destekli katalizör hazırlama süreci

Kil katmanları arasındaki uzaklık değeri ile tek katman kalınlığının toplamı bize bazal boşluk (d_{001}) değerini vermekle birlikte, katmanlar arasına yer alan sütun elemanları arasında oluşan boşluk ise sütun elemanları arası uzaklığı vermektedir (Gil vd., 2010).

Alüminyum ve silisyum levhalarının 1:1 (Si-Al) ve 2:1 (Si-Al-Si) oranlarıyla bir araya gelmesiyle meydana gelen kristal üniteleri, üst üste istiflenerek silikat killerini oluşturur (Grim, 1953). Destekli katalizörlerin üretimi esnasında 2:1 oranındaki kristal simektit kil minerallerini birbirine bağlayan O-O zayıf bağların kırılmasıyla katmanlar arasındaki katyonların etrafının su molekülleriyle sarılması (hidratasyon) veya sütun elemanının alınması kafes yapısının 001 yönünde genişlemesi söz konusudur.

Sütun elemanlarına ısıtma işlemi uygulanarak sıcaklık 300 ila 400 °C arasına getirildiğinde katmanlar arası mesafe azalmakla birlikte bir önceki yapıdan daha gözenekli ve kararlı yapı oluşturulması hedeflenmektedir. Katmanlar arasına yerleşebilen iyonlara veya moleküllere sütun elemanı denilmektedir. Bu sütun elemanlarını seçerken destek maddesi için iki önemli kavramı göz önünde bulundurmak önemlidir. Bu kavramlar ısıtma dayanıklılık ve gözenek boyutudur (Bergaya vd., 2006).

Kristal düzlemler arasındaki mesafenin bulunabilmesi için X-ışınlarına ihtiyaç duyulmaktadır. X-ışınları kristal yüzeyine belirli bir açıyla gönderildiğinde ışınlar katı yüzeyden küçük geliş açıları ile tam yansımaya yaparak ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılır. X-ışınlarının kristal yapıdaki kırınımı Bragg denklemiyle açıklanmakta olup bazal boşluk (d_{001}) Eşitlik (3.1)'de belirtilen Bragg denklemi kullanılarak hesaplanır (Brindley ve Brown 1980).

$$n \lambda = 2 d_{001} \sin \theta \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1)'de verilen d_{001} katmanlar arası kalınlığı (Å), θ Bragg saçılma açısını, λ kullanılan X-ışınının dalga boyunu (Å) ve n ışının maksimum kırınım derecesini ifade etmektedir.

3.5. Katalizör Üretim Yöntemleri

Destekli katalizör üretim yöntemleri arasında en yaygın kullanılan yöntemler emdirme yöntemi, çöktürme yöntemi ve sol-jel yöntemidir.

3.5.1. Emdirme yöntemi

Bu yöntem aktif bileşenin, çözeltisinden destek malzemesi üzerine emdirilmesi esasına dayanmaktadır. Genellikle yüksek maliyetli aktif bileşenlere sahip olan katalizörler bu yöntemle üretilmektedir. Emdirme işleminden sonra katalizörlere kurutma işlemi uygulanır. Sonrasında ısı işlem uygulayarak metal tuzları oksitleri formunda ayrılmaktadır. Daha sonra bu maddeler N_2 ile seyreltilmiş H_2 akımı altında ya da CO ile metallere indirgenmektedir. Bazı durumlarda indirgeme işlemi sürece başlamadan önce yapılır ancak bu durumda sıcaklık kontrolü problemi yaşanmaktadır. Emdirme yöntemiyle üretilen katalizörler çöktürme yöntemiyle üretilen katalizörlere göre yüzey alanlarının daha geniş olması ve gözenek yapılarından dolayı daha avantajlıdır. Proses koşullarına bağlı olarak aktif bileşenin seçimli adsorpsiyonu desteğin dış veya iç yüzeyinde meydana gelir. Neticede katalizör yüzeyinde düzenli olmayan bir dağılım oluşmasına neden olurlar (Aslan, 2005).

3.5.2. Çöktürme yöntemi

Bu yöntem iki ya da daha fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Çöktürme işleminden sonra süzme, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri yapılmaktadır. Sulu metal tuzundan oluşan çözelti sulu alkaliyle tepkimeye sokulur ve çözünmeyen metal hidroksit ya da karbonat çöktürülür. Metal hidroksitlere ya da karbonatlara ısı işlem uygulandığında oksitleriyle yer değiştirmektedir. Eğer çökelti sayıca çok fazla kristal içeriyorsa; kristallerin boyutları, destekli metal katalizörlerin partikül boyutlarını etkileme potansiyeline sahiptir. Sonuç olarak küçük boyutta kristaller destekli metal katalizörlerin yüzey alanının artmasını sağlar. Ancak kristallerin boyutlarının çok küçük olması süzme işleminin zorlaşmasına neden olur. Çok bileşenli katalizörlerde birlikte çöktürme işlemi yapılırsa kristallerin boyutunda küçülme olabilir. Ayrıca kristal boyutu sıcaklık ve karıştırma gibi faktörlerden etkilenebilir. Çöktürme yönteminin avantajları arasında katalizördeki aktif merkezlerin homojen dağılımının

sağlanması yer alır. Ayrıca gözenek büyüklüğü ve dağılımının kontrolü açısından da oldukça elverişli bir metottur. Katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısı çöktürme pH'ına karşı hassastır. Sonuç olarak çöktürme işlemi sürekli karıştırılmalı bir sistemde ve pH kontrolüyle yapılmalıdır (Aslan,2005).

3.5.3. Sol-jel yöntemi

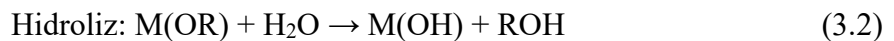
Bir sıvının içinde bulunan kolloidal katı parçacıkların kararlı bir süspansiyonuna sol denir. Sıvı bir ortamda kararlı bir şekilde genişleyen yalnız kabın büyüklüğüyle sınırlı gözenekli üç boyutlu birbirine bağlı katı ağa ise jel denir. Sol-jel de katalizör üretim yöntemlerinden biridir (Dönmez, 2019).

Bu katalizör üretim yöntemi genel olarak 6 aşamadan oluşmaktadır:

- Ön başlatıcı maddenin seçilmesi
- Alkoksitin hidrolizi ve yoğunlaşması
- Jel oluşumu
- Yaşlanma
- Kurutma
- Kalsinasyon

Sol-Jel yönteminin ilk aşamasında öncelikle ön başlatıcı maddenin homojen çözeltisi hazırlanır. Sonrasında alkoksit su ekleyip karıştırarak hidroliz gerçekleştirilip, yoğunlaşma işleminden sonra sol üretimi gerçekleşir. Sonraki aşamada monomerlerin polikondenzasyonuyla ıslak bir jel oluşur. Daha sonra ıslak jel, içinde bulunan kimyasalların gerçekleştirdiği tepkimelerle kararlı bir yapıya dönüşür. Yaşlanma sürecinden sonra çözücünün uzaklaştırılması için kurutma işlemi yapılır. Kurutmadan sonra da yüksek sıcaklıkta kalsinasyon işlemiyle yüzeydeki M-OH yapılarının uzaklaştırılması sağlanır.

Sol-jel yönteminde gerçekleşen ana tepkimeler Eşitlik (3.2) ve (3.3)'te verildi.



Burada; M harfi Ti, Si, Al gibi metali R, etil, i-propil, n-bütöl gibi alkil grubunu, ROH, alkol grubunu, OR, alkoksit grubunu göstermektedir (Toygun vd., 2013).



4. TEPKİME KİNETİĞİ

Tepkime kinetiği diğer bir ifadeyle kimyasal kinetik; tepkimelerin hızlarını, hızlar üzerinde etkili olan faktörleri ve ilerleyişini açıklayan bir kimya dalıdır (Singh vd., 2020). Yapılan tez çalışmasında NaBH₄'ün hidrolizinin tepkime kinetiği incelendi. Bu incelemeye ışık tutması açısından aşağıdaki alt bölümlerde sıfırıncı dereceden, birinci dereceden, n'inci dereceden kinetik modeller ve Arrhenius denklemi açıklandı.

4.1. Sıfırıncı Dereceden Kinetik Model

Literatür araştırması yapıldığında, sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanılmakta olan katalizörlerin büyük bir kısmının girenlerin derişimine bağılı olarak sıfırıncı dereceden kinetik modele uygun olduğu ifade edilmektedir (Paksoy vd., 2021). Bu modelde kimyasal reaksiyon hızının girenlerin derişiminden bağımsız olduğu kabul edilmektedir. Sıfırıncı dereceden kinetik modelde birim hacim başına tepkime hızı (r_A , mol/L.dk) Eşitlik (4.1)'deki gibi gösterilmektedir:

$$r_A = - dC_A / dt = k_0 \quad (4.1)$$

Eşitlik (4.1)'de C_A (mol/L) tepken derişimini, t (dk) zamanı, k_0 (mol/L.dk) ise sıfırıncı dereceden reaksiyon hız sabitini temsil etmektedir. Eşitlik 4.1'in zaman değişkenine göre integrali alındığı taktirde Eşitlik (4.2) elde edilir. Eşitlik (4.2)'de integral işlemi yapıldığında Eşitlik (4.3) elde edilir.

$$- \int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = k_0 \int_0^t dt \quad (4.2)$$

$$C_{A0} - C_A = k_0 \cdot t \quad (4.3)$$

Eşitlik (4.3)'e göre t 'ye karşı $C_{A0} - C_A$ grafiğine geçirilirse bir doğru elde edilmektedir. Bu doğrunun eğiminden tepkimenin sıfıncı derece hız sabiti k_0 hesaplanabilir.

4.2. Birinci Dereceden Kinetik Model

Birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre reaksiyon hızının tepkenlerin derişimine bağı olduğu kabul edilmektedir. Bu modelde farklı sıcaklıklarda çözeltildeki tepken derişimindeki değışime göre reaksiyon hızı analiz edilmektedir. Birinci dereceden kinetik modele göre reaksiyon hızı Eşitlik (4.4)'deki gibi gösterilmektedir:

$$r_A = - dC_A / dt = k_1 \cdot C_A \quad (4.4)$$

Eşitlik (4.4)'de k_1 birinci dereceden hız sabitini temsil etmektedir ve hız sabitinin birimi $1/dk$ 'dır. Eşitlik (4.4) değışkenlerine ayrılıp zaman değışkenine göre integrali alındığında Eşitlik (4.5) elde edilir.

$$- \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k_1 \int_0^t dt \quad (4.5)$$

Eşitlik (4.5)'te integral işlemi yapıldığında Eşitlik (4.6) elde edilir.

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 \cdot t \quad (4.6)$$

Eşitlik (4.6)'ya göre, t 'ye karşı $\ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminin bulunmasıyla reaksiyonun birinci derece hız sabiti k_1 hesaplanabilir.

4.3. n'inci Dereceden Kinetik Model

Tepkime hızı n'inci dereceden kinetik modele göre Eşitlik (4.7)'deki gibi gösterilir:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_n \cdot C_A^n \quad (4.7)$$

Eşitlik (4.7)'deki k_n n'inci dereceden tepkime hız sabitini temsil etmektedir ve hız sabitinin birimi $L^{n-1} / (mol^{n-1} \cdot dk)$ 'dir. Eşitlik (4.7) değişkenlerine ayrılıp zaman değişkenine göre integrali alındığında Eşitlik (4.8) elde edilir.

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = k_n \int_0^t dt \quad (4.8)$$

Eşitlik (4.8)'de integral işlemi yapıldığında Eşitlik (4.9) elde edilir.

$$C_A^{1-n} - C_{A_0}^{1-n} = (1-n) \cdot k_n \cdot t \quad (n \neq 1) \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.9'a göre t'ye karşı $C_A^{1-n} - C_{A_0}^{1-n}$ grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilmektedir. Bu doğrunun eğimi sayesinde tepkimenin n-inci dereceden hız sabiti olan k_n hesaplanabilmektedir (Zhang, 2006; Fogler, 2005).

4.4. Arrhenius Denklemi

Bir tepkimenin aktivasyon enerjisi (E_a), Eşitlik (4.10)'da doğrusallaştırılmış formu verilen Arrhenius denklemi kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (4.10)$$

Bu eşitlikte A Arrhenius sabitini, E_a aktivasyon enerjisini (J/mol), R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol.K) ve T mutlak sıcaklığı (K) temsil eder. $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiğe geçirildiğinde eğimden E_a 'nın değeri bulunur.



5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi için katalizör sentezi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Ele alınan bu çalışmalarda katalizör hazırlama yönteminin katalizörün yapısal özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin olduğu belirtilmektedir. Araştırmacılar hidroliz deneylerinde katalizör türünün, katalizör miktarının, NaOH derişiminin, NaBH₄ derişiminin ve sıcaklığın hidrojen üretim verimine etkilerini ve hidroliz tepkime kinetiğini araştırmışlardır. Bu çalışmalardan alınan bazı örnekler ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi.

Kıpçak ve Kalpazan (2020) yaptıkları çalışmada ham bentoniti sodyum klorürle muamele edip iyon değişimi gerçekleştirerek Na-bentonit elde etmişlerdir. Sonrasında bentonit ve Na-bentonit destekli CoB katalizörlerinin NaBH₄'ün hidrolizindeki etkinliklerini araştırıp, CoB/Na-bentonit katalizörünün CoB/bentonit katalizörüne göre daha yüksek bir hidrojen üretim hızı sağladığını rapor etmişlerdir. Kütlece %5 NaBH₄ ve %10 NaOH derişimleriyle, 50°C sıcaklıkta çalışıldığında en yüksek hidrojen üretim hızları CoB/bentonit için 921,94 mL/dk.g_{kat} ve CoB/Na-bentonit için 1601,45 mL/dk.g_{kat} olarak saptanmıştır. Hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi CoB/bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörleri için sırasıyla 55,76 kJ/mol ve 56,61 kJ/mol olarak bulunmuştur. Tekrar kullanım testleri katalizörlerin dördüncü döngü sonrasında başlangıçtaki aktivitelerinin %93-95'ini koruduğunu göstermiştir.

Kalpazan (2021) yaptığı doktora tezi çalışmasında NaBH₄'ün hidrolizinden H₂ üretiminde kullanmak için bentonite sodyum klorürle iyon değişimi uygulamış bentonit (Na-bentonit) ve Al sütunlu Na-bentonit (Al/Na-bentonit) destekli kobalt borür katalizörler sentezlemiştir. Çalışmada kütlece Cr/(Co+Cr) = %0; %0,5; %1; %2; %3; ve %5 oranlarında Cr içeren CrCoB/Na-bentonit katalizörleri hazırlanarak, katalizöre eklenen Cr metalinin katalitik aktivite üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Cr miktarının %0'dan %0,5'e artmasıyla birlikte tepkime hızı 871,33 mL/dk.g_{kat} değerinden 1258,66 mL/dk.g_{kat} değerine artmış, %0,5'in üzerinde eklenen Cr metali ise tepkime hızı üzerinde negatif yönde etki göstermiştir. Çalışmada ayrıca Al-sütunlu Na-bentonit üzerine desteklenen CoB katalizör (CoB/Al-Na-

bentonit) ile de denemeler gerçekleştirilmiştir. CoB/Na-bentonit için 871,33 mL/dk.g_{kat} olarak gözlenen hidrojen üretim hızının CoB/Al-Na-bentonit katalizörü için 1172,17 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldiği belirlenmiştir.

Manna vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, emdirme ve indirgeme yöntemleri kullanılarak NaBH₄'den hidrolizle H₂ üretimi için AlPO₄ ve bentonit destekli Co-B katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler XPS, XRD, FTIR, BET, Fe-SEM, Fe-TEM ve ICP-AES analizleri yapılmıştır. Sonrasında NaBH₄'ün hidroliz tepkimesinde katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Kütlece %2 derişime sahip NaBH₄ çözeltisi ile kütlece %5 derişime sahip NaOH çözeltisi 30°C sıcaklıkta çalışıldığında, CoB/AlPO₄ ve Co-B/bentonit katalizörleri için en yüksek hidrojen üretim hızı sırasıyla 6500 mL/dk.g ve 3910 mL/dk.g olarak elde edilmiştir. Katalizörlerin aktivasyon enerjileri kıyaslandığında Co-B/AlPO₄ katalizörü için 37 kJ/mol, Co-B/bentonit katalizörü için ise 40,2 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Balbay vd. (2021) fosforik asitle aktive edilmiş montmorillonit kili üzerine desteklenmiş Co-B ve demir katkılı Co-Fe-B katalizörleri sentezleyerek, NaBH₄'ün hidrolizinden hidrojen üretimi için kullanmışlardır. MMT-H₃PO₄-Co-B ve MMT-H₃PO₄-Co-Fe-B katalizörleri 7 gün boyunca 5 M H₃PO₄ ile muamele edilmiş olup en yüksek H₂ üretim hızları sırasıyla 1869 ve 4536 mL/dk.g_{kat} olarak bulunmuştur. Fe katkısı hidrojen üretim hızını yaklaşık 2,5 kat artırmıştır. Sıcaklık 30°C'den 60°C'ye çıkarılırsa MMT-H₃PO₄-Co-Fe-B katalizörü için H₂ üretim hızı 4536 mL/dk.g_{kat} değerinin 3 katına çıkarak 13960 mL/dk.g_{kat} değerine arttığını gözlemişlerdir. MMT-H₃PO₄-Co-B katalizörünün aktivasyon enerjisi 49,5 kJ/mol, MMT-H₃PO₄-Co-Fe-B katalizörünün aktivasyon enerjisi ise 38,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Li vd. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada NaBH₄'ün hidrolizi için alkali hidrotermal bir yöntem kullanarak titanyum nano tüplerin üzerine kobaltın yüklenmesiyle Co/HTNT katalizörü sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu katalizör NaBH₄'den H₂ eldesi için katalitik testlerde kullanmışlardır. Kütlece %12 NaOH derişimi, 25 mg NaBH₄ ve 50 mg Co/HTNT katalizörüyle 30°C'de gerçekleşen hidroliz tepkimesinde en yüksek hidrojen üretim hızı 1,04 L/dk.g_{kat} hesaplanmıştır. Tepkimenin aktivasyon enerjisi de 29,68 kJ/mol olarak bulunmuştur.

İzgi vd. (2019) yaptıkları bir çalışmada, NaBH_4 'ün hidrolizinden H_2 üretimi için indirgeme yöntemi kullanarak Al_2O_3 destekli Co-Cr-B katalizörü ($\text{Co-Cr-B/Al}_2\text{O}_3$) sentezlemişlerdir. Çalışmada, kütlece NaBH_4 derişimi, NaOH derişimi, katalizör miktarını, metal miktarı/ Al_2O_3 oranı ve sıcaklık gibi parametrelerin katalitik aktivite üzerindeki etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar katalitik testleri kütlece NaBH_4 derişimini %1,5-7,5 aralığında, kütlece NaOH derişimini %0-10 aralığında, katalizör miktarını 50-150 mg aralığında, kütlece metal miktarı/ Al_2O_3 oranını %2,5-20 aralığında ve sıcaklığı 20-60°C aralığında gerçekleştirmişlerdir. NaOH ve NaBH_4 derişiminin belirli bir değere kadar artmasıyla hidrojen üretim hızının arttığı, sonrasında ise azaldığı saptanmıştır. En uygun NaOH derişiminin kütlece %5 ve en uygun NaBH_4 derişiminin kütlece %2,5 olduğu rapor edilmiştir. Katalizör miktarındaki artış tepkimenin daha kısa sürede tamamlanmasını sağlamış, yani hidrojen üretim hızını artırmıştır. Hidrojen üretim hızı, katalizördeki metal oranının kütlece %2,5'ten %5'e kadar artmasıyla artmış, sonrasında azalmıştır. Co-Cr-B/ Al_2O_3 katalizörü eşliğinde NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi 37,34 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Saka vd. (2020) hidroklorik asitle ve asetik asitle modifiye edilmiş zeolit üzerine desteklenmiş CoB katalizörleri (CoB-zeolit-HCl ve CoB-zeolit- CH_3COOH) ile NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretimini incelemiştir. Tepkimenin tamamlanma süresi ham zeolit destekli CoB katalizörü kullanıldığında yaklaşık 265 dk iken, bu süre asetik asitle modifiye edilmiş zeolit destekli CoB kullanıldığında 220 dk'ya, hidroklorik asitle modifiye edilmiş zeolit destekli CoB kullanıldığında 80 dakikaya düşmüştür. CoB-zeolit-HCl katalizörü için sıcaklığın 20°C'den 50°C'ye yükseltilmesiyle NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesi sonucu elde edilen en yüksek H_2 üretim hızı, yaklaşık 23 kat artışla, 120 mL/dk. g_{kat} 'den 2738 mL/dk. g_{kat} 'e yükselmiştir. Yine CoB-zeolit-HCl katalizörünün, aktivasyon enerjisi 42,45 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Selvitepe vd. (2019) yaptıkları bir çalışmada NaBH_4 'ün hidrolizden hidrojen üretmek için fosforik asitle muamele edilmiş sepiyolit kili üzerine desteklenmiş CoB katalizörünü kullanmışlardır. Sepiyolit destekli CoB kullanıldığında 260 dakikada tamamlanan tepkimenin, fosforik asitle muamele edilmiş sepiyolit destekli CoB kullanıldığında 80 dakikada tamamlandığı saptanmıştır. Tepkime hızı yaklaşık 5 kat artmıştır. 30°C ve 60°C'de gerçekleşen tepkimeler için belirlenen en yüksek hidrojen üretim hızları sırasıyla 1486 ve

5025 mL/dk.g_{kat} olarak rapor edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 21,4 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Didehban vd. (2018) yaptıkları bir çalışmada bademden heterojen biriktirme-çöktürme metoduyla aktif karbon (AC) üretilip bu aktif karbonun yüzeyine monometalik (Co) ve bimetalik (Co-Ni ve Co-Cu) oksitlerin tutunmasını sağlayarak Co₃/Ni₁/AC, Co₃Ni₁/AC (alaşım) ve Ni₁/Co₃/AC katalizörleri hazırlamışlardır. Maksimum hidrojen üretim hızına Ni₁/Co₃/AC katalizörü kullanıldığında ulaşılmıştır. NaOH ve NaBH₄ derişimi için en uygun değerler, 30°C’de her iki parametre için kütlece %10 olarak bulunmuştur. Sıcaklık parametresi, NaBH₄’ün hidrolizinde en yüksek hidrojen üretim hızını belirlemede önemli rol oynamıştır. NaBH₄, NaOH ve katalizör miktarı gibi parametreler sabit tutulduğunda, alkali çözeltinin sıcaklığının artırılmasıyla tepkime hızı artmıştır. Kütlece %5 derişime sahip NaBH₄ ile %5 derişime sahip NaOH çözeltisinde 60°C’de Co₃/Ni₁/AC, Co₃Ni₁/AC (alaşım) ve Ni₁/Co₃/AC katalizörleri için sırasıyla en yüksek hidrojen üretim hızları 3648; 3188,9 ve 3842,2 mL/dk.g olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada NaBH₄’ün hidroliz tepkimesinin sıfırıncı mertebe tepkime kinetiğine uygun olduğu ve katalizörlerle yapılan katalitik testlerde en düşük aktivasyon enerjisine 50 kJ/mol değerle Ni₁/Co₃/AC katalizörünün olduğu bulunmuştur.

Fernandes vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada Cr katkılı amorf yapıdaki Co-B katalizörü ile alkali NaBH₄ çözeltisinden hidroliz yoluyla hidrojen üretimine çalışmışlardır. Çalışmada, Cr/(Co+Cr) molar oranının %4’e kadar artmasının, katalizör yüzeyinde CrO oluşumu yoluyla Co-B partiküllerinin dispersiyonunu iyileştirdiği ve katalizör aktivitesini arttırdığı saptanmıştır. Bu oran üzerindeki artışların kromun Co-B aktif merkezlerini örtmeye başlaması nedeniyle aktivitede düşüşe sebep olduğu rapor edilmiştir. Saf Co-B için 45 kJ/mol olarak saptanan aktivasyon enerjisinin krom katkılı Cr-Co-B katalizörü için 37 kJ/mol değerine düştüğü belirtilmiştir.

Paksoy vd. (2021) yaptıkları bir çalışmada Co-Ni bazlı ikili/üçlü borür fazlarını içeren metal borür nanokatalizörleri sentezleyip ve bu katalizörlere sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesini kullanarak katalitik test uygulamışlardır. En yüksek hidrojen üretim hızına CoB-Ni₄B₃ kompozit katalizörü kullandıklarında 500 mL/dk.g_{kat} değeriyle ulaşmışlardır. Bu katalizör için aktivasyon enerjisi 32,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Araştırmacılar katalizörün tekrar kullanılabilirliğini test edip, CoB-Ni₄B₃ katalizörünün 5. döngü sonrasında bile stabilitesini koruduğu rapor etmişlerdir.

Aydın vd. (2016) yaptıkları bir çalışmada kimyasal indirgeme yöntemi kullanarak NaBH₄'ün katalitik hidrolizi için farklı Ti/(Ti+Co) molar oranlarda (%2,5-12,5) Co-Ti-B katalizörleri hazırlamışlardır ve bu katalizörlerle Co-B katalizörün etkinliklerini karşılaştırmışlardır. Çalışmada titanyum derişimi, NaBH₄ derişimi, NaOH derişimi ve sıcaklık parametrelerinin hidrojen üretim hızına etkileri incelenmiştir. Titanyum derişimini %2,5'ten %5'e arttırıldığında hidrojen üretim hızının arttığı sonrasında %5'ten %12,5'e kadar azaldığını saptamışlardır. %5 Ti/(Ti+Co) molar oranında hazırlanan katalizörle küttelece %5 NaBH₄ derişimi, %5 NaOH derişimi ve 50°C koşullarda gerçekleşen katalitik hidroliz testinde 7,76 L/dk.g_{kat} değerle en yüksek hidrojen üretim hızını bulmuşlardır. Co-B katalizörünün aktivasyon enerjisini 54,32 kJ/mol ve Co-Ti-B katalizörünün aktivasyon enerjisini ise 49,88 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

Lu vd. (2012) yaptıkları bir çalışmada NaBH₄'ün hidrolizi için emdirme yöntemini kullanarak TiO₂, Al₂O₃ ve CeO₂ üzerine nanopartikül boyutta CoB ile desteklenmiş katalizörler hazırlamışlardır. CoB destekli katalizörlerle CoB destekli olmayan katalizörlerin tepkime hızları karşılaştırıldığında CoB destekli katalizörlerin tepkime hızları daha yüksek çıkmıştır. Katalizörleri tepkime hızları kıyaslandığında, sırasıyla CoB/TiO₂ > CoB/Al₂O₃ > CoB/CeO₂ > CoB olarak bulmuşlardır. Aktivasyon enerjileri ele alındığında CoB/TiO₂ katalizörünün aktivasyon enerjisi 51 kJ/mol, CoB/Al₂O₃ katalizörünün aktivasyon enerjisi 56,8 kJ/mol ve CoB/CeO₂ katalizörünün aktivasyon enerjisi ise 55,3 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Deonikar vd. (2020) yaptıkları bir çalışmada Co_{1-x}Cu_xMoO₄ hetero-yapı katalizörlerini hidrotermal bir metotla sentezleyip ve hidrojen üretimi açısından NaBH₄'ün hidrolizi üzerindeki aktivitesini inceleyerek katalitik aktivitenin metal oranındaki ve sıcaklıktaki değişimlerden hassas şekilde etkilendiğini saptamışlardır. Co ile Cu ve Mo arasında sinerjik bir etkinin var olduğu rapor edilmiş, en yüksek hidrojen üretim hızına Co_{0,9}Cu_{0,1}MoO₄ ile çalışıldığında ulaşılmıştır. Tepkime sıcaklığının yükseltilmesi sonucu hidrojen üretim hızında önemli bir artış gözlenmiştir. Örneğin Co_{0,9}Cu_{0,1}MoO₄ için 15°C'de hidrojen üretim hızı 508,13 mL/dk.g iken sıcaklığın 55°C'ye yükseltilmesiyle bu değer

1839,1 mL/dk.g değerine artmıştır. Aktivasyon enerjisi $\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{MoO}_4$ katalizörü ile çalışıldığında 30,76 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Yukarıda özetlenen bu çalışmalar, NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretiminde kullanılmak üzere çok sayıda araştırmacı tarafından geliştirilmeye çalışılan CoB katalizörünün, Al-Cr sütunlu bentonit destek üzerine yüklenmesi durumunda, katalitik aktivitesinin ve stabilitesinin iyileşebileceği yönünde ipuçları içermektedir. Bu nedenle bu konuda yapılan mevcut çalışmanın destekli katalizörlerle yapılan çalışmalara farklı bir açıdan ışık tutması öngörülmüştür.



6. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada Ordu'nun Fatsa ilçesinden temin edilen bentonit kili destek malzemesi olarak kullanıldı. Deneysel çalışma destek malzemesinin hazırlanması, katalizör sentezi, katalizörlerin karakterizasyonu ve katalitik test olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır.

6.1. Destek Malzemesinin Hazırlanması

Ordu'nun Fatsa ilçesinden temin edilen bentonit kili öğütülerek partikül boyutu küçültüldü ve ASTM standartlarında bir elek kullanılarak $75\ \mu\text{m}$ 'nin altına elendi. Bentonit kili Na^+ katyonuyla doyurularak Na-bentonit formuna dönüştürüldü. Doyurma işlemi 1 g kil/11 mL çözelti oranıyla, 1 M NaCl çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Sonrasında karışım 24 saat beklemeye bırakıldı. Çözeltinin üst fazında süspansiyon şeklinde bulunan faz ayrılarak $100\ ^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kurutuldu ve stoklandı (Ersal, 2017).

Deneyslerde destek malzemesi olarak kullanılmak üzere kütlece %0, 1, 3, 6 ve 12 oranlarında Cr içeren AlCrX/Na-bentonit (Cr: %X; Al: %100-X) kompozitleri hazırlandı. Bu amaçla bir beher içine 2 g Na-bentonit tartılıp üzerine 100 mL distile su eklenerek oda sıcaklığında 24 saat süreyle manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Başka bir beherde istenen Al-Cr oranlarını sağlayacak şekilde 0,2 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,2 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri ile toplam hacim 50 mL olacak şekilde karışım hazırlandı. Karışım, $70\ ^\circ\text{C}$ 'de manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışımın üzerine $70\ ^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 100 mL, 0,2 M NaOH çözeltisi eklendi. Oluşan son karışım 400 d/dk hızla 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Isıtıcı kapatılıp karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına gelen $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve NaOH içeren karışım daha önceden hazırlanan sodyum bentonit distile su içeren karışıma, damla damla eklendi. Oluşan yeni karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca 400 d/dk hızla manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Manyetik karıştırıcı kapatılıp karışıma santrifüj işlemi uygulandı. Santrifüj ile ayrılan katı faz saf distile su ile on kez yıkanıp tekrar santrifüj işlemi yapıldı. İşlemler sonucu elde edilen katı faz $80\ ^\circ\text{C}$ etüvde 24 saat kurutuldu ve numune $500\ ^\circ\text{C}$ 'de iki saat kül fırınında kalsine edildi. Kalsinasyon sonrasında elde edilen malzeme katalizör desteği olarak kullanıldı.

6.2. Katalizör Sentezi

Deneysel çalışmada kullanılan destekli katalizörler %10 CoB içerecek şekilde emdirme ve kimyasal indirgeme yöntemleriyle hazırlandı. Bu amaçla 0,44 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak üzerine 50 mL distile su eklendi ve bu çözeltiye 1 g destek malzemesi ilave edildi. Karışım 300 d/dk hızla 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım 24 saat süreyle 80 °C’de etüvde kurutuldu. Kurutulan numuneye 50 mL su eklenip 5 °C’ye soğutuldu. 5 °C’ye ulaşan karışımın üzerine 700 d/dk hızla karıştırma işlemi devam ederken, 10 mL distile su içerisinde 0,385 g NaBH_4 çözülerek hazırlanan çözelti damla damla eklendi ve böylece indirgeme işlemi gerçekleştirildi. Oluşan karışım 30 dakika manyetik karıştırıcı ile 700 d/dk hızla karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık 25°C’ye set edildi. 25°C’ye ulaşan karışım manyetik karıştırıcı ile 700 d/dk hızla 1 saat boyunca karıştırıldı. Karışım vakum altında mavi bant süzgeç kağıdıyla süzüldü. Süzülerek sıvı fazdan ayrılan numune, distile su ile üç kez yıkandı. Elde edilen numune 80 °C etüvde 24 saat kurutulup bir havanda toz haline getirilip cam şişede stoklandı.

Hazırlanan katalizörler, destek malzemeleri ve Al-Cr içerikleri ile birlikte Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Çalışmada kullanılan katalizörler ve destek malzemeleri

Katalizör	Destek Malzemesi	Destekteki Al-Cr Oranları
CoB@Al/Na-bentonit	Al/Na-bentonit	%100 Al
CoB@AlCr1/Na-bentonit	AlCr1/Na-bentonit	%99 Al + %1 Cr
CoB@AlCr3/Na-bentonit	AlCr3/Na-bentonit	%97 Al + %3 Cr
CoB@AlCr6/Na-bentonit	AlCr6/Na-bentonit	%94 Al + %6 Cr
CoB@AlCr12/Na-bentonit	AlCr12/Na-bentonit	%88 Al + %12 Cr

6.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Katalizörlerin katalitik özellikleri yüzey bileşimine ve yapısal özelliklerine bağlıdır. Bir katalizörün tepkimedeki etkinliğinin anlaşılabilmesi için yüzeyinde bulunan metal veya güçlendirici maddeyi bilmek yeterli değildir. Metal yüzeydeki aktif merkezlerin hangi bölgelerde olduğunu saptamak önemlidir. Katalizörlerin karakterizasyonun amacı, tepkime

koşulları altında veya dışında aktif yüzeye dair moleküler boyutta bilgi edinmektir. Bundan dolayı mevcut çalışmada bentonitin, AlCr₃/Na-bentonit destek malzemesinin ve CoB@AlCr₃/Na-bentonitin kristal yapısındaki atomik düzeni anlamak için X-ışını kırınım (XRD) analizleri yapılmıştır. Sentezlenen Al-Cr sütunlu sodyum bentonit destekli CoB katalizörlerin, AlCr₃/Na-bentonit destek malzemesinin ve bentonitin gözenek çapı, gözenek hacmi, yüzey alanı adsorpsiyon / desorpsiyon izotermelerini parçacık boyut dağılımlarını belirlemek için BET analizi yapılmıştır. Malzemede meydana gelen değişiklikleri yani çekirdeklenme, kristal büyümesi ve atomik özellikleri görüntülemek için taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizleri yapılmıştır. Malzemedeki fonksiyonel grupların belirlenmesi ve bağ yapılarını belirlemek için (FTIR) Fourier Transform Infrared Spektrum analizi yapılmıştır. Elementel bileşimini belirlemek için ICP-MS analizi yapılmıştır. Elementlerin yükseltgenme hallerini belirlemek için malzemelere X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yapılmıştır.

6.3.1. X-ışını kırınım (XRD) analizi

XRD malzeme yapısında kristal olup olmadığını; malzemede kristal yapı varsa kristalin fazını tanımlayan bir karakterizasyon yöntemidir (Dönmez, 2019). Metaller, yarı iletkenler ve seramik malzemelerin yapılarını aydınlatmada çok sık kullanılan bir analiz çeşitidir. Mevcut çalışmada XRD analizleri Panalytical Empyrean marka X-ışınları difraktometresi kullanılarak $\lambda=0,15418$ nm dalga boylu CuK α ışınlarının birinci mertebeden ($n=1$) yansıma açılarında $2\theta=5^\circ-90^\circ$ aralığında yapıldı. XRD analizleri bentonit, CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörü ve AlCr₃/Na-bentonit destek malzemesi için uygulandı. Bazal boşluk değerinin hesaplanması için Eşitlik 3.1'deki Bragg yasası kullanıldı (Dinçer, 2019).

6.3.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey karakterizasyonu

BET fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle malzemelerin yüzey alanının belirlenmesinin yanı sıra gözenek hacmini, gözenek boyutuna göre mikro, makro ve mezo gözenek şeklinde sınıflandırılmasına yardımcı olan ayrıca malzemelere gözenek boyut dağılımı yapan yüzey karakterizasyon yöntemlerinden biridir (Dönmez, 2019). Mevcut yapılan bu çalışmada CoB@Al/Na-bentonit, CoB@AlCr₁/Na-bentonit, CoB@AlCr₃/Na-bentonit,

CoB@AlCr6/Na-bentonit, CoB@AlCr12/Na-bentonit ve AlCr3/Na-bentonit malzemeleri üzerinde Autosorb-1C/MS yüzey karakterizasyon cihazı ile çok noktalı BET alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi yapıldı. Örnekler öncelikle 120 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca N₂ gazı akışı altında degaz edildi ve sonrasında örneklerin BET analizleri gerçekleştirildi.

6.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizleri

SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi odaklanmış bir elektron demeti aracılığıyla bir numunenin yüzeyinin taranarak görüntüleme yapılmasını sağlayan bir tekniktir. EDS (enerji dağılım spektroskopisi) analizi ise bir numunenin elementel bileşimini belirleyen bir tekniktir. Bentonit, CoB@Al/Na-bentonit, CoB@AlCr1/Na-bentonit, CoB@AlCr3/Na-bentonit, CoB@AlCr6/Na-bentonit, CoB@AlCr12/Na-bentonit, AlCr3/Na-bentonit ve CoB@AlCr3/Na-bentonit (deney sonrası) örneklerinin morfolojik yapılarını incelemek amacıyla Hitachi Regulus 8230 marka bir SEM cihazı ile 20000 kat büyütme oranı kullanılarak tarama yapılmakla birlikte element dağılımlarını belirlemek için de EDS analizi yapıldı. Ayrıca SEM analizi yapılan örneklerin elementel haritaları da incelendi.

6.3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) malzemelerin moleküllerin yapısındaki bağların tanımlamasına yardımcı olan bir yöntemdir. Çoğunlukla günümüzde heterojen katalizörlerin karakterizasyonu için kullanılmaktadır (Che ve Vadrine, 2012). Mevcut çalışmada AlCr3/Na-bentonit, CoB@AlCr3/Na-bentonit ve CoB@AlCr3/Na-bentonit (deney sonrası) örneklerinin 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında FTIR spektrumları KBr kristalli Perkin Elmer Spectrum Two model cihaz ile gerçekleştirildi.

6.3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

AlCr3/Na-bentonit destek malzemesinin ve CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün yüzeylerinde ne tür elementlerin bulunduğunu, bu elementlerin oksidasyon hali, bulunduğu enerji seviyesi ve enerji seviyelerindeki farklı kimyasal kaymaları açıklamak için PHI 5000

VersaProbe cihazı kullanılarak X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi gerçekleştirildi.

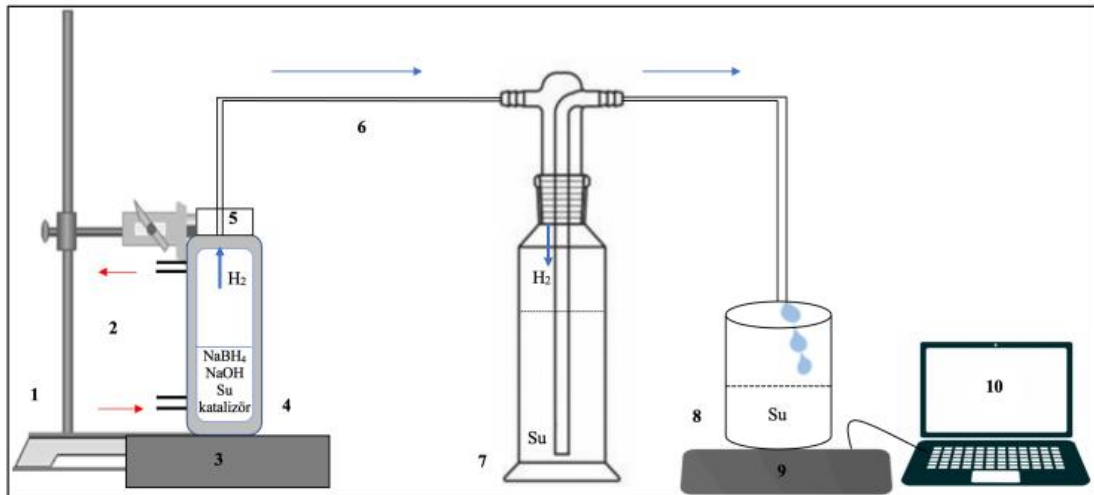
6.3.6. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) analizi

ICP-MS solüsyon halinde olan numunedeki elementleri kalitatif ve kantitatif olarak tayin eden bir analiz yöntemidir Bentonit örneğindeki, AlCr3/Na-bentonit destek malzemesindeki, CoB@Al/Na-bentonit, CoB@AlCr1/Na-bentonit, CoB@AlCr3/Na-bentonit, CoB@AlCr6/Na-bentonit, CoB@AlCr12/Na-bentonit ve CoB@AlCr3/Na-bentonit (deney onrası) katalizörlerindeki element miktarlarını tayin etmek amacıyla ICP-MS analizleri Thermo iCAP RQ ICP-MS cihazıyla yapıldı

6.4. Katalizörlerin Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi

6.4.1. Deney düzeneği

NaBH₄'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi için uygulanan katalitik aktivite deneylerinin yapıldığı deney düzeneği Şekil 6.1'de ve deneyde kullanılan ekipmanların markaları ve modelleri Çizelge 6.2'de verildi.



Şekil 6.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

(1. Laboratuvar standı, 2. Sirkülasyonlu su banyosu girişi-çıkışı, 3. Manyetik karıştırıcı, 4. Ceketli ısıtıcı cam reaktör, 5. Adaptör, 6. Bağlantı hortumu, 7. Gaz yıkama şişesi (suyla dolu), 8. Çıkan suyu toplamak için beher, 9. Dijital hassas terazi, 10. Bilgisayar)

Çizelge 6.2. Katalitik aktivite deneyinde kullanılan ekipmanların marka ve modelleri

Ekipman Adı	Marka ve Modeli
Sirkülasyonlu su banyosu	Lauda E-200
Cam reaktör	150 mL, ceketli, İldam
Gaz yıkama şişesi	2000 mL, İldam
Manyetik karıştırıcı	Heidolph MR-3001
Dijital hassas terazi	Radwag PS4500.R2
Bilgisayar	Dell/Inspiron

6.4.2. Katalitik aktivite deneylerinin yapılışı

Katalizörlerin katalitik aktivitelerini incelemek için, NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu ceketli-ısıtıcılı bir cam reaktörde gerçekleştirildi. Sıcaklık sirkülasyonlu su banyosu aracılığıyla hedeflenen değerde sabit tutuldu. Derişimi belli olan NaOH ve NaBH_4 çözeltileri (toplam 10 g) cam reaktöre konuldu ve belirli miktar katalizör çözeltiye ilave edildi. Cam reaktör kapatılıp manyetik karıştırıcı 500 d/dk hıza ayarlanıp çalıştırıldı ve reaksiyon başlatılmış oldu. Reaksiyon sırasında açığa çıkan H_2 miktarı hidrojenin su ile yer değiştirme prensibine dayanarak belirlendi; dijital hassas terazi yardımıyla toplanan su miktarı ölçülüp kayıt altına alındı.

Hidrojen üretim verimi, deneyde toplanan hidrojen hacmi (V_{den}) ve hidroliz reaksiyonunun stokiyometrisine göre elde edilmesi gereken teorik hidrojen hacmi (V_{teo}) kullanılarak aşağıdaki (6.1) numaralı denkleme göre hesaplandı.

$$\text{Hidrojen üretim verimi} = (V_{\text{den}} / V_{\text{teo}}) \times 100 \quad (6.1)$$

Teorik hidrojen hacmi (V_{teo} , L) ideal gaz denklemi kullanılarak aşağıdaki (6.2) numaralı denklem kullanılarak hesaplandı:

$$V_{\text{teo}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \quad (6.2)$$

Eşitlik (6.2)'de n gaz yıkama şişesinde toplanması gereken teorik hidrojen mol sayısını, R ideal gaz sabitini (0,082 L.atm/mol.K), T reaksiyon sıcaklığını (K) ve P ortam basıncını (atm) göstermektedir.

Reaksiyon hızları (mL/dk.g_{kat}) Eşitlik 6.3 kullanılarak, deneyde toplanan hidrojen hacminin (V_{den}, mL) reaksiyonun tamamlanma süresi (t, dk) ve katalizör miktarına (m_{kat}, g) oranından hesaplandı.

$$\text{Reaksiyon hızı} = \frac{v_{den}}{t \cdot m_{kat}} \quad (6.3)$$

Deneyisel çalışmada, destek maddesindeki Cr oranı, katalizör miktarı, sodyum hidroksit derişimi, sodyum borhidrür derişimi ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin katalitik aktivite üzerindeki etkileri incelenmiştir.

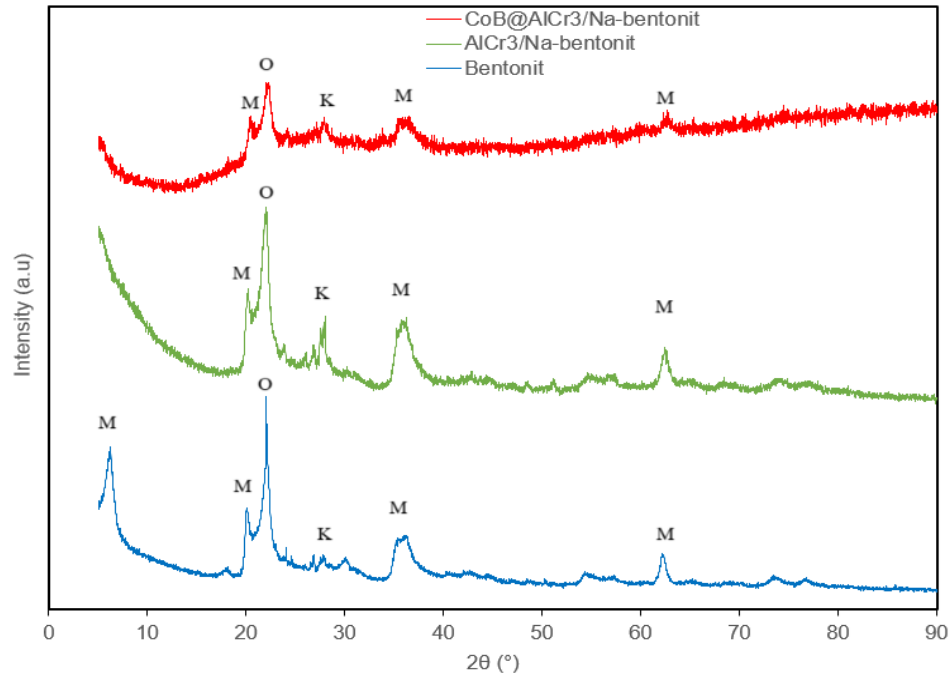
7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1.Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Bentonit, AlCr₃/Na-bentonit ve Al-Cr sütunlu bentonit destekli CoB katalizörlere yapılan XRD, BET, SEM-EDS, ICP-MS, XPS ve FTIR analiz sonuçları aşağıdaki başlıklar altında verildi.

7.1.1. XRD analiz sonuçları

XRD analizi malzemenin kristal yapısını ortaya koyan en çok kullanılan karakterizasyon analizlerinden biridir. X-ışını kırınım deseni sayesinde düzlemler arasındaki mesafe, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı ve tanecik şekli hakkında bilgi elde edebiliriz (Yüksel, 2012). Şekil 7.1’de bentonit, AlCr₃/Na-bentonit ve CoB@AlCr₃/Na-bentonite ait X ışını kırınım desenleri verildi.



Şekil 7.1. Bentonit, AlCr₃/Na-bentonit ve CoB@AlCr₃/Na-bentonit için X kırınım desenleri (M: Montmorillonit O: Opal K: Kuvars)

Bentonit kilinin XRD deseni incelendiğinde $2\theta = 6,20^\circ, 18,09^\circ, 20,09^\circ, 36,41^\circ$ ve $62,35^\circ$ değerlerinde montmorillonit piklerinin; $2\theta = 22,03^\circ$ 'de opal ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) pikinin; $2\theta = 27,93^\circ$ 'de kuvars (SiO_2) pikinin varlığı gözlemlenmektedir (Şekil 7.1). Hür ve Erken (2022) yaptıkları çalışmada bentonitin XRD kırınım deseninde $2\theta = 5,84^\circ, 19,9^\circ, 21,9^\circ, 29,4^\circ, 35,8^\circ$ ve $62,7^\circ$ 'de montmorillonit pikleri saptamıştır. Bu çalışma ile mevcut çalışma kıyaslandığında bentonit için benzer açılarda montmorillonit pikleri gözlemlendi.

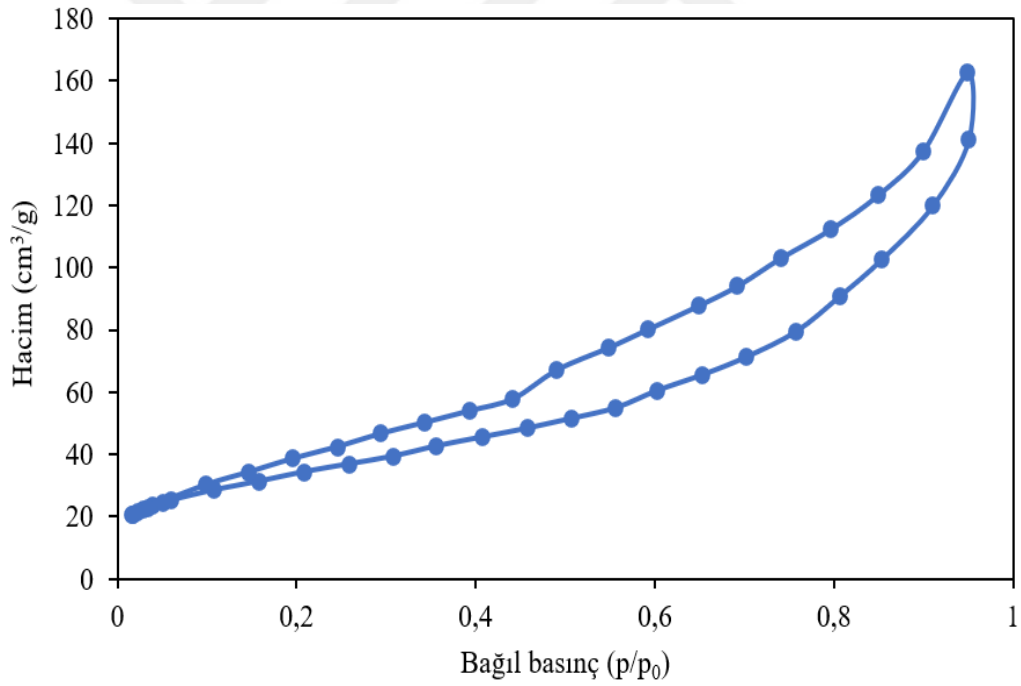
AlCr_3/Na -bentonitin XRD deseni incelendiğinde $2\theta = 20,23^\circ, 36,25^\circ$ ve $62,21^\circ$ değerlerinde montmorillonit pikleri; $2\theta = 22,08^\circ$ 'de opal ve $2\theta = 27,98^\circ$ kuvars pikleri saptandı. Taştıbağcı (2019) ve Ersal (2017) yaptıkları çalışmalarda Al-Cr sütunlu bentonit katalizörlerde $2\theta = 27^\circ$ de kuvars pikinin olduğunu saptamışlardır. AlCr_3/Na -bentonit ile bentonit kırınım desenleri kıyaslandığında benzer 2θ değerlerinde piklerin yer aldığı görüldü.

$\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonitin XRD deseni incelendiğinde ise $2\theta = 20,58^\circ, 36,17^\circ$ ve $62,79^\circ$ derecelerde montmorillonit pikleri; $2\theta = 22,18^\circ$ 'de opal piki ve $2\theta = 28,11^\circ$ 'de kuvars piki saptandı. Ayrıca $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonit XRD kırınım deseninde kobalt boridin amorf yapısından dolayı kobalta ait herhangi bir pik gözlenmedi (Yun vd., 2024).

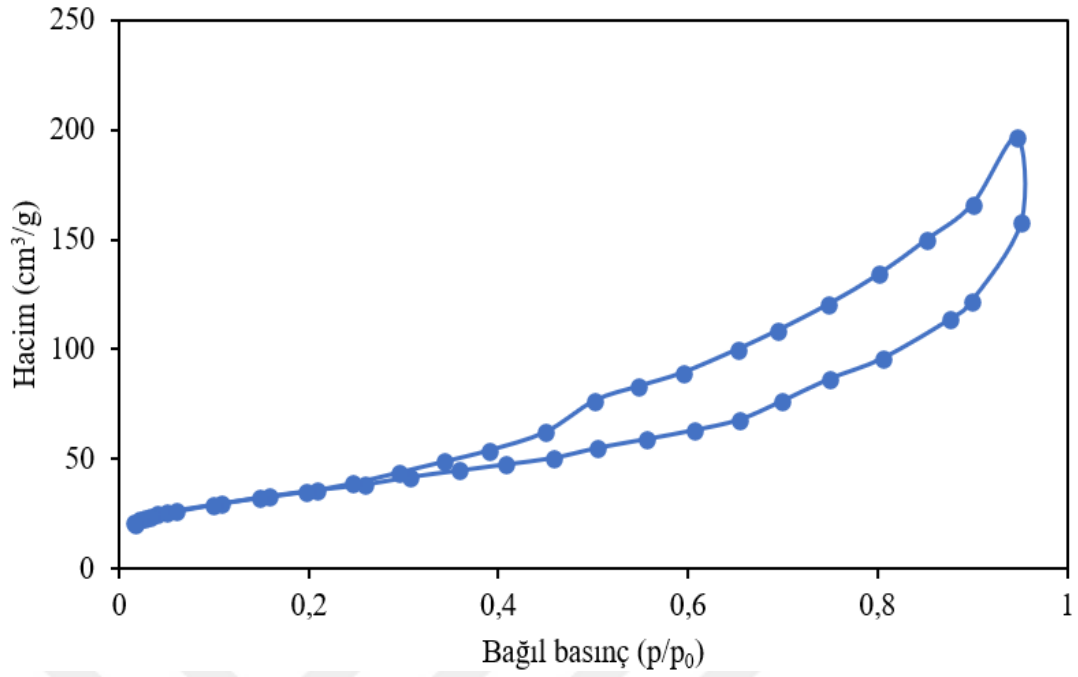
Şekil 7.1'de bentonit için XRD kırınım deseni incelendiğinde katmanlar arası uzaklığın belirlendiği ilk keskin pikin $6,20^\circ$ (2θ)' de yer aldığı görüldü. Bentonitin bazal boşluk değeri (3.1) numaralı Bragg denklemi ile $14,26 \text{ Å}$ olarak hesaplandı. Rinaldi vd. (2023) oleik asit esterifikasyon reaksiyonu için sonikasyon kullanarak bentonit destekli katalizör hazırlama yaptığı çalışmada bentonitin bazal boşluk değerini $14,97 \text{ Å}$ olarak hesaplamıştır. Bu değer mevcut çalışmaya yakın bir bazal boşluk değeri vermiştir. AlCr_3/Na -bentonit destek malzemesi ve $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonit katalizörü için ilk keskin pikin 5° (2θ) değerinin altına kayması nedeniyle d_{001} değeri net olarak hesaplanamamıştır. Aşağı yönde bu kayma bazal boşluk değerinin arttığını göstermektedir.

7.1.2. BET analiz sonuçları

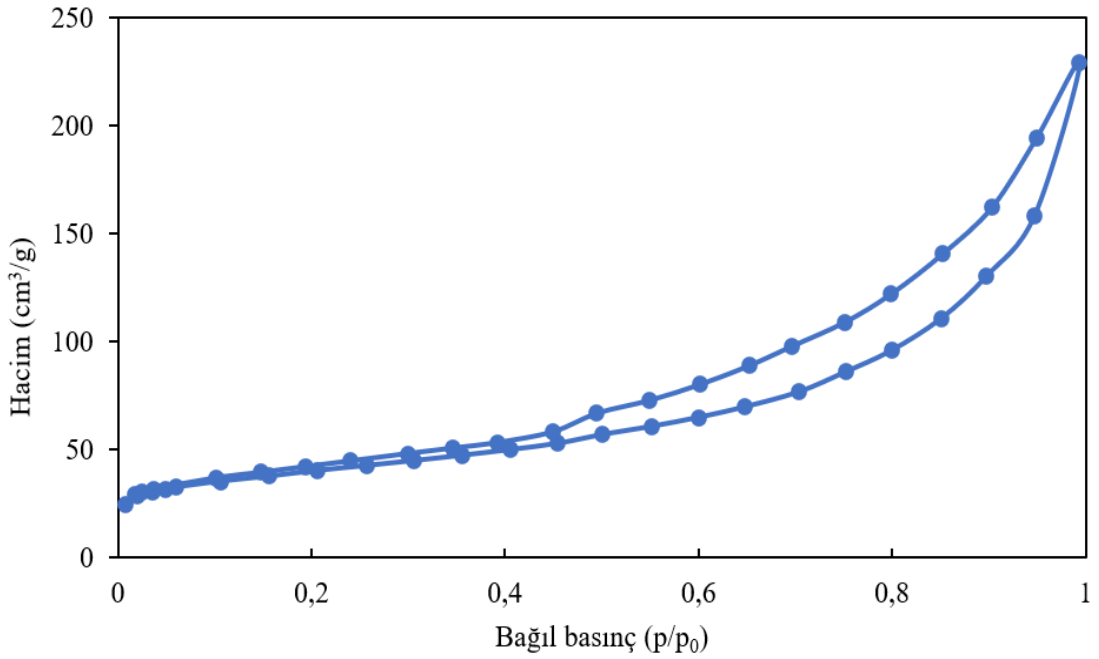
BET analiz sonuçları sentezlenen destek malzemesi ve katalizörlerin gözenek çapı, toplam gözenek hacmi ve BET yüzey alanı hakkında bize bilgi vermektedir. Ayrıca bu sonuçlar malzemelerin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiklerinin çizilmesinde kullanıldı. Al-Cr sütunlu bentonit destek malzemesi ve bu destekle hazırlanan katalizörlerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 7.2-7.7’de verildi. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi tip IV izotermle uyumaktadır. Bu tip izoterm hazırlanan katalizörlerin IUPAC’a (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) göre mezo gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu izotermi en belirgin özellikleri histerezis eğrisi göstermektedir. Histerezisde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemektedir (Baylan, 2013).



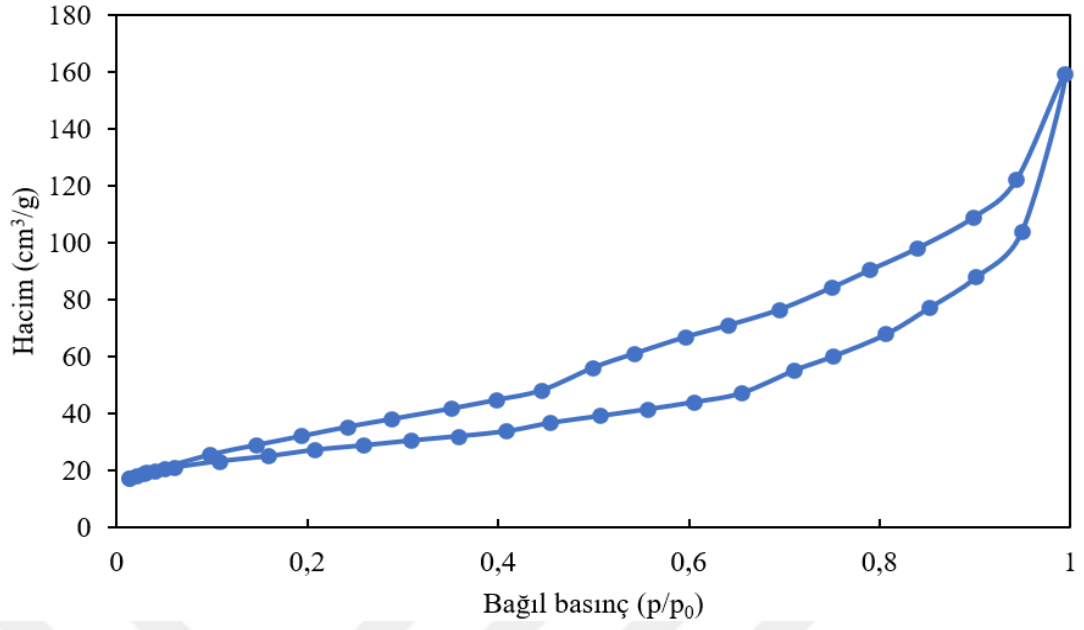
Şekil 7.2. CoB@Al/Na-bentonitin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



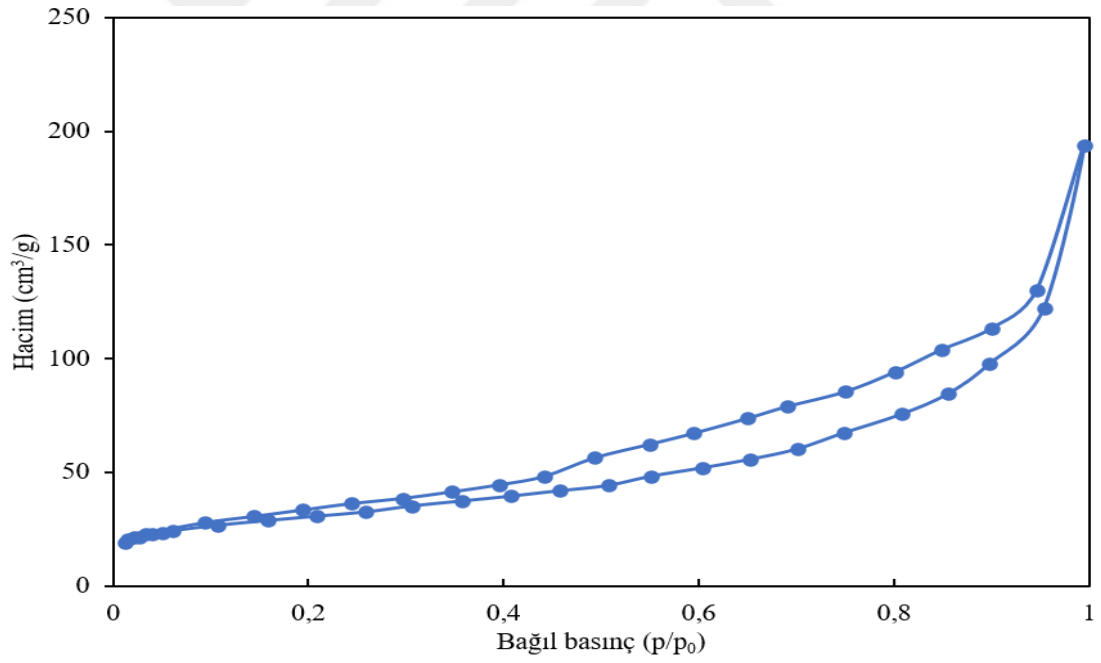
Şekil 7.3. CoB@AlCr1/Na-bentonitin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermini



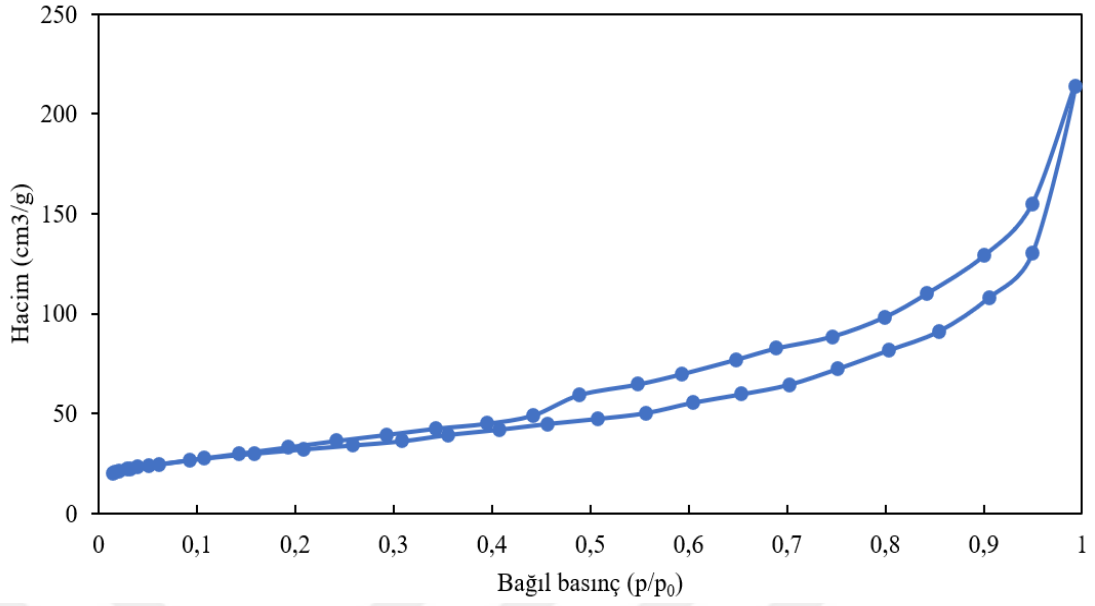
Şekil 7.4. AlCr3/Na-bentonitin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermini



Şekil 7.5. CoB@AlCr3/Na-bentonitin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin

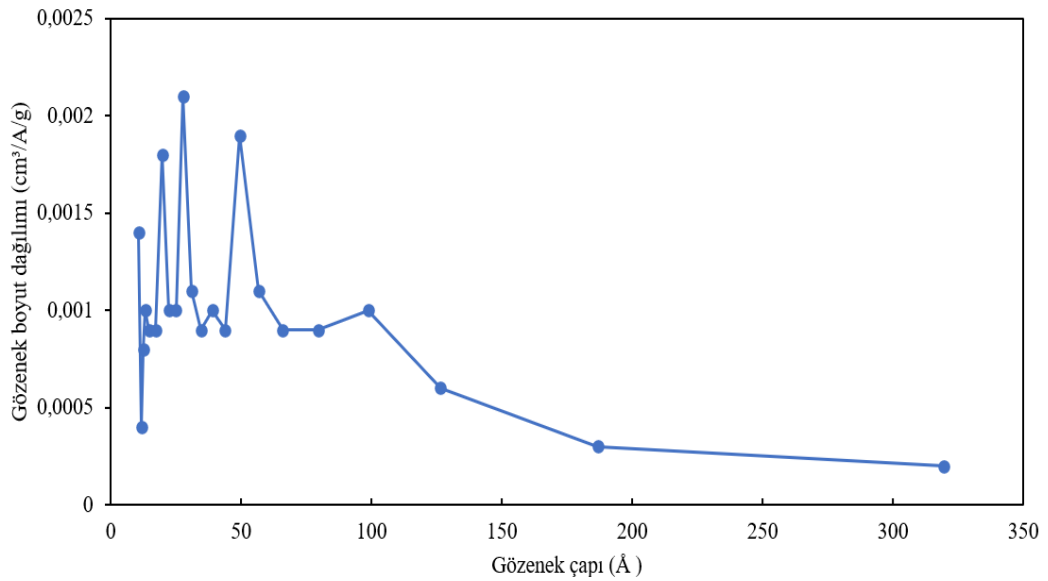


Şekil 7.6. CoB@AlCr6/Na-bentonitin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin

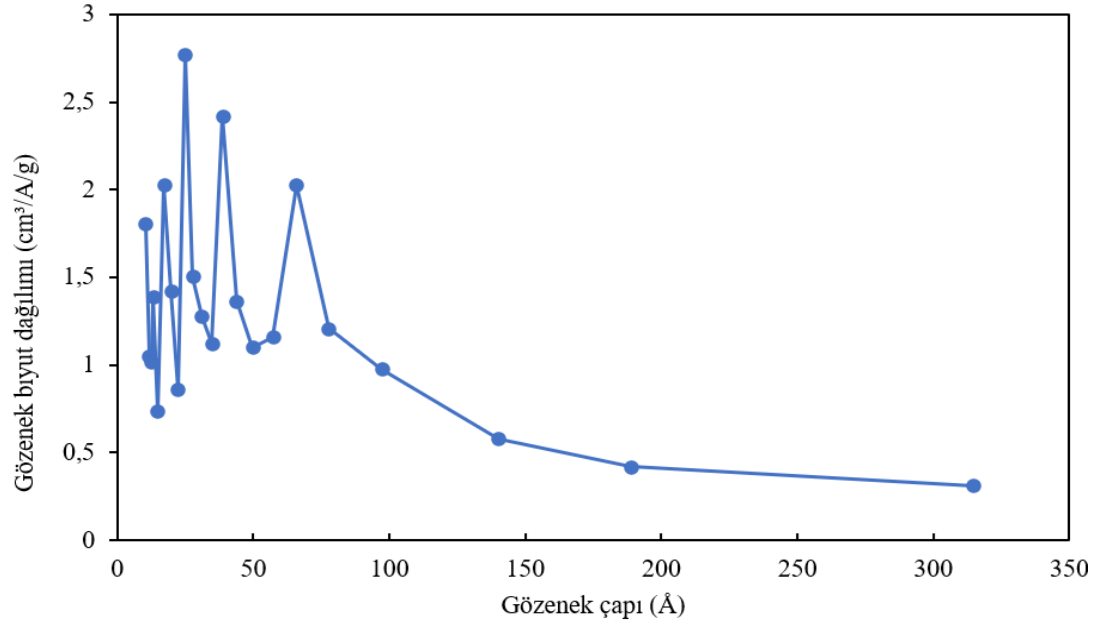


Şekil 7.7. CoB@AlCr12/Na-bentonitin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

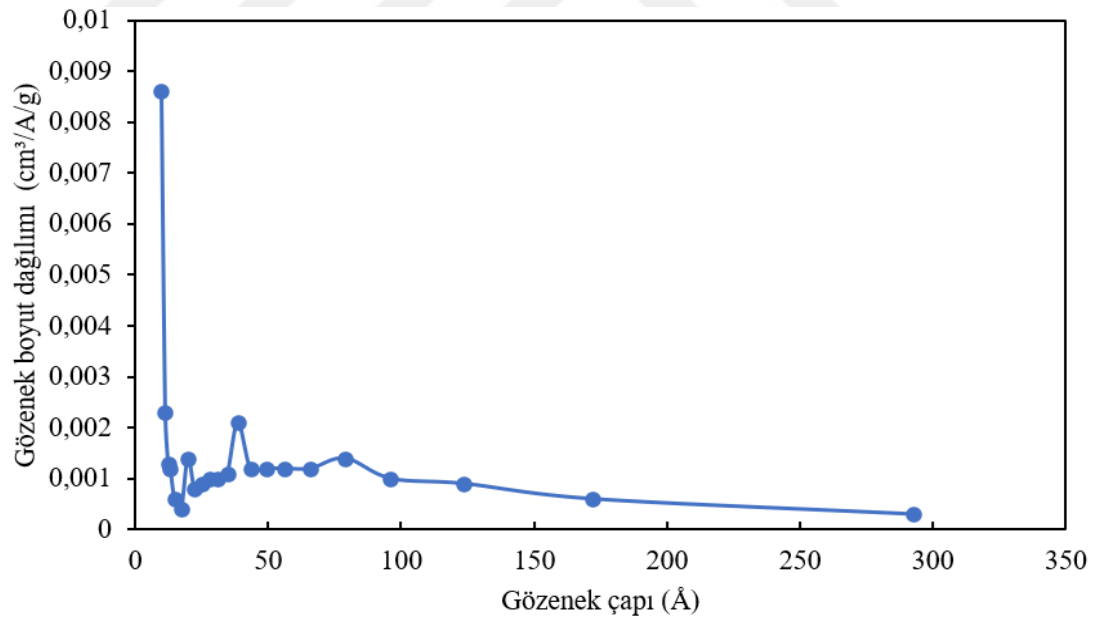
BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodu kullanılarak CoB@Al/Na-bentonit, CoB@AlCr1/Na-bentonit, AlCr3/Na-bentonit, CoB@AlCr3/Na-bentonit, CoB@AlCr6/Na-bentonit ve CoB@Al Cr12/Na-bentonitin gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 7.8-7.13’de verildi.



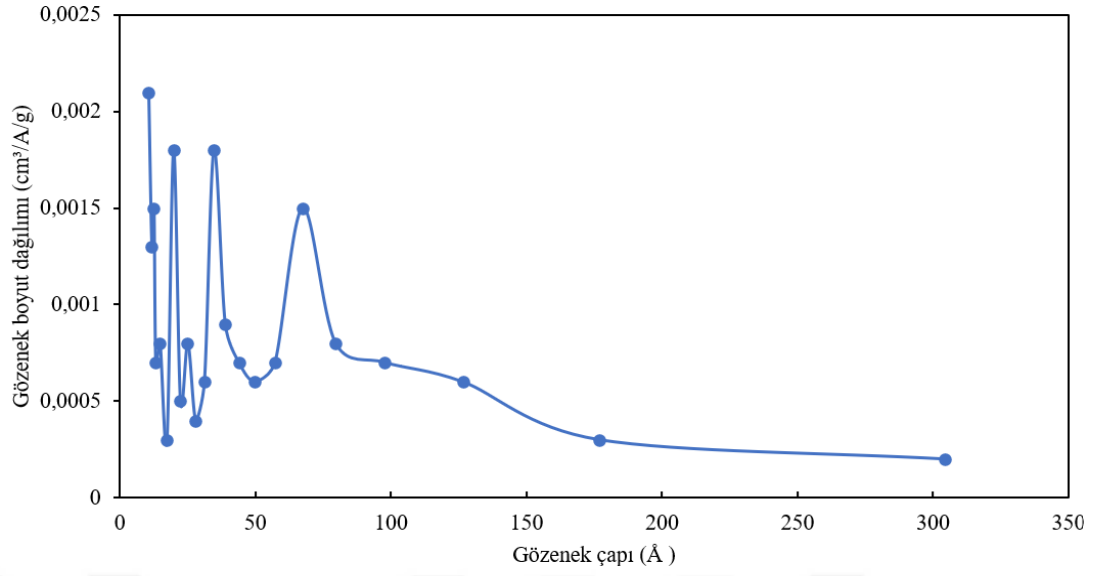
Şekil 7.8. CoB@Al/Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı



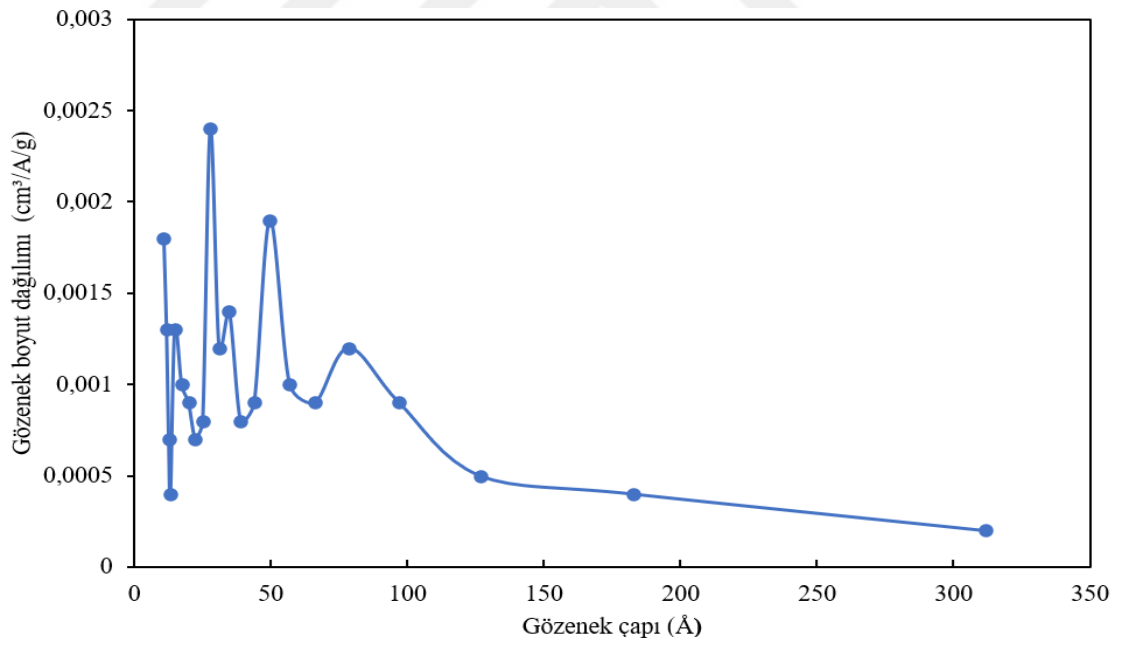
Şekil 7.9. CoB@AlCr1/Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı



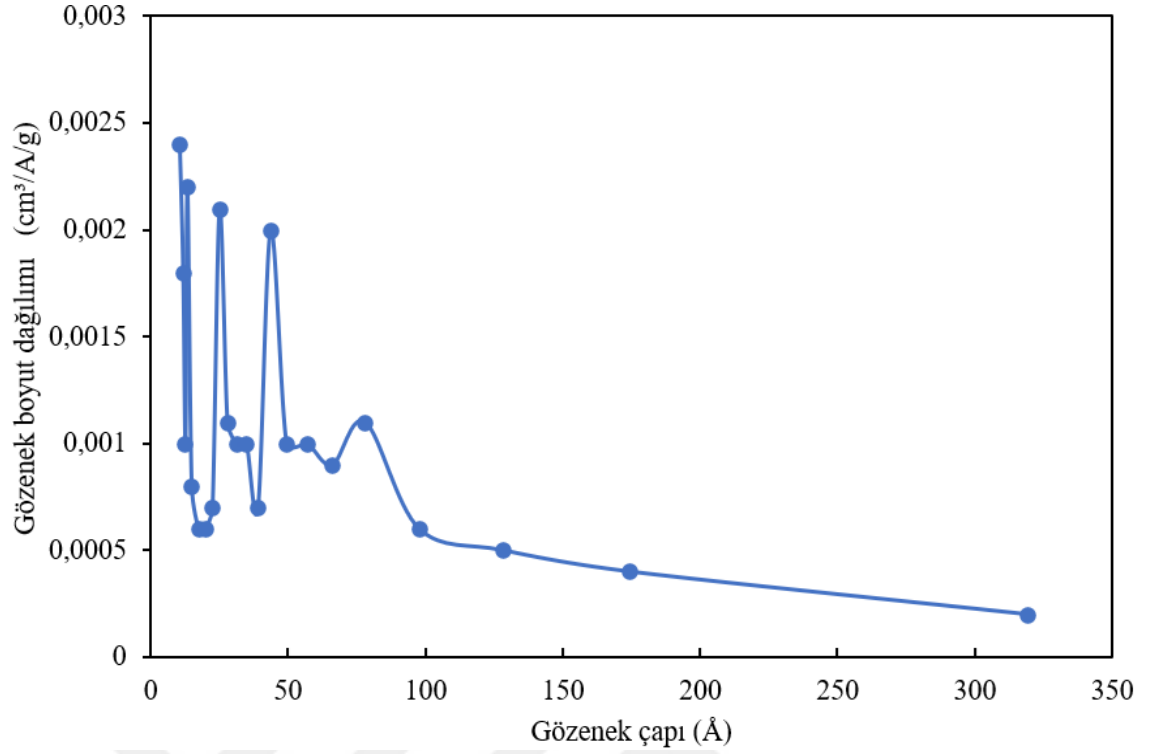
Şekil 7.10. AlCr3/Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı



Şekil 7.11. CoB@AlCr₃/Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı



Şekil 7.12. CoB@AlCr₆/Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı



Şekil 7.13. CoB@AlCr12/Na-bentonitin gözenek boyut dağılımı

Çizelge 7.1.'de bentonit, Na-bentonit, AlCr3/Na-bentonit ve Al-Cr sütunlu bentonit destekli katalizörlere ait karakteristik yüzeysel özellikler verildi. Malzemelerin çok noktalı BET yöntemi ile yüzey alanları, BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemi ile toplam mezo gözenek hacimleri ve T-Plot yöntemi ile de mikro gözenek hacimleri hesaplandı.

Çizelge 7.1. Bentonitin, destek malzemelerin ve katalizörlerin yüzeysel özellikleri

Malzemeler	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	D_p (Å)	Kaynak
Bentonit	117,7	0,0360	0,2320	0,2680	91,17	Taştaban (2019)
Na-bentonit	98,1	0,0320	0,1960	0,2280	95,39	Taştaban (2019)
AlCr3/Na-bentonit	139,9	0,0067	0,3526	0,3593	9,80	-
CoB@Al/Na-bentonit	122,3	0	0,9294	0,9294	27,86	-
CoB@AlCr1/Na-bentonit	128,5	0	0,2517	0,2517	25,00	-
CoB@AlCr3/Na-bentonit	93,6	0,0029	0,2435	0,2464	10,62	-
CoB@AlCr6/Na-bentonit	107,1	0,0012	0,2997	0,3009	10,43	-
CoB@AlCr12/Na-bentonit	111,0	0	0,3326	0,3326	27,84	-

Bentonit NaCl ile doyurulup Na-bentonit haline getirildiğinde BET yüzey alanı değerinin $117,7 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $98,1 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a, toplam gözenek hacminin ise $0,2680 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0,2280 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a azaldığı belirlendi. BET yüzey alanı ve mezo gözenek hacminin azalmasının sebebi katyon değişimidir (Ersal, 2017).

Yapılan çalışmada Na-bentonit malzemesini Al-Cr atomları ile sütunlayarak AlCr₃/Na-bentonit destek malzemesi haline getirildiğinde ortalama gözenek çapının $95,39 \text{ Å}$ 'dan $9,80 \text{ Å}$ değerine azaldığı BET yüzey alanı değerinin $98,1 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $139,9 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a arttığı ve toplam gözenek hacminin $0,2280 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0,3593 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a arttığı belirlendi. Bentonit 2:1 kristal yapıya sahip kil mineralleri sınıfında olup sınırlı katman açıklığı ve sıcaklık artışı ile gözenek boyutlarındaki daralma nedeniyle özellikle katalizör uygulamaları açısından dezavantaj yaratmaktadır (Taştaban, 2019). Bu dezavantajı bertaraf etmek için silikat tabakaları arasına Al-Cr sütunu yerleştirerek ve yapıdaki yüzey alanını arttırarak toplam gözenek hacmi arttırıldı. Literatürde Khankhasaeva vd. (2017) yaptıkları çalışmada ham bentoniti Al-Cu ile sütunlayarak BET yüzey alanını $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 'den $112 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye toplam gözenek hacim değerini $0,253 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'den $0,265 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerine arttırmıştır. Bu sonuçlar da mevcut çalışmayla paralellik göstermektedir.

AlCr₃/Na-bentonite CoB yüklendiğinde oluşan CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörün ortalama gözenek çapının $9,80 \text{ Å}$ 'dan $10,62 \text{ Å}$ 'ya arttığı BET yüzey alanı değerinin $139,9 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $93,6 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a toplam gözenek hacmi değerinin $0,3593 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0,2464 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a azaldığı belirlendi. Kobalt oldukça yüksek aktiviteye sahip bir metaldir. Yapıya eklenen kobalt borid katalizörün ortalama gözenek çapını arttırarak toplam yüzey alanını düşürmüştür.

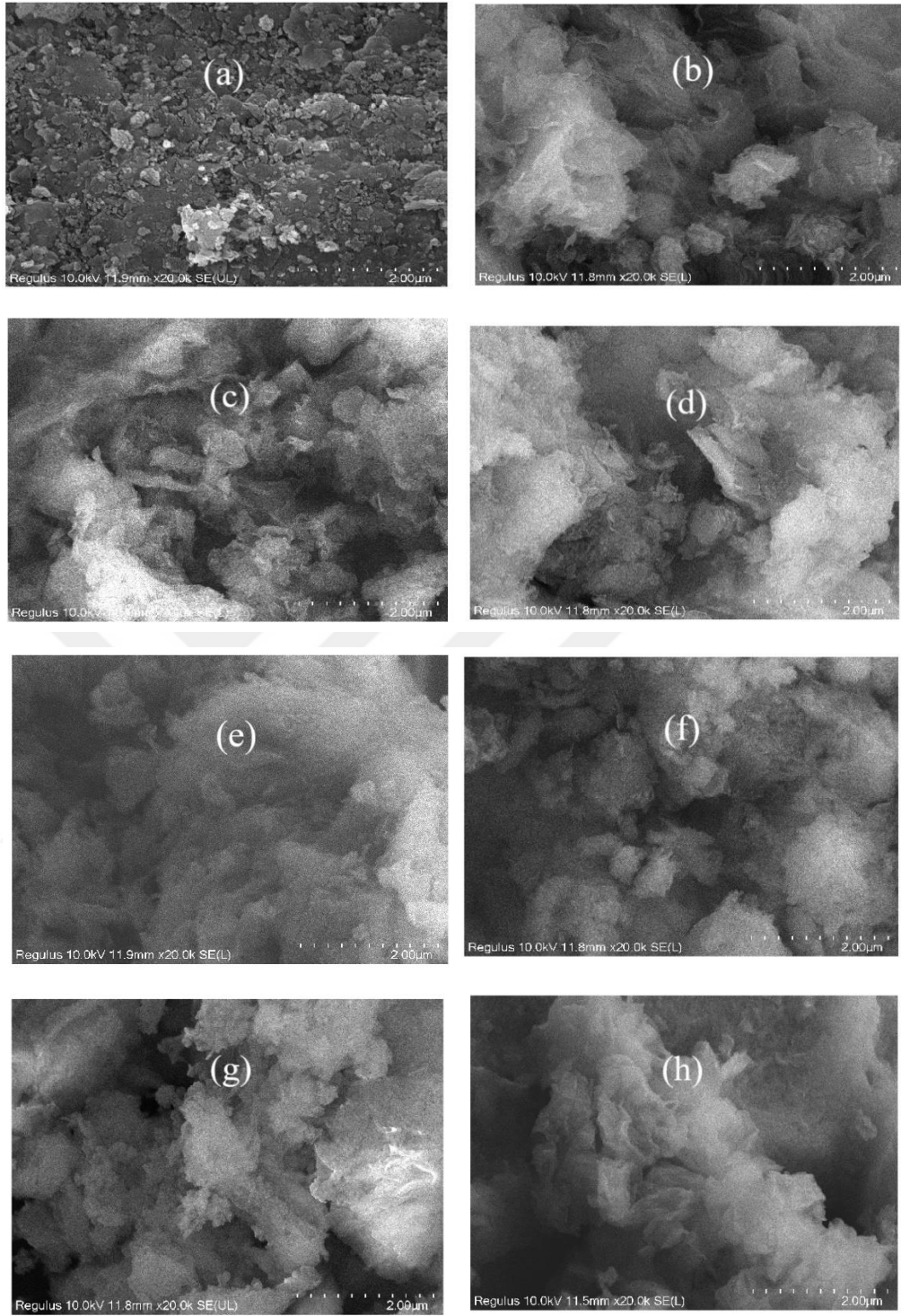
CoB@Al/Na-bentonit ile CoB@AlCr₁/Na-bentonit kıyaslandığında yapıya Cr atomu da dahil olduğunda partikül çapı $27,86 \text{ Å}$ 'dan $25,00 \text{ Å}$ değerine azalarak BET yüzey alanının $122,3 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $128,5 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a arttığı ve toplam gözenek hacminin de $0,9294 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0,2517 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a azaldığı belirlendi. Cr metal atomunun katalizörün aktif yüzey alanın artmasına neden olduğu düşünülebilir. Literatürü araştırdığımızda bentonit içeren sütunlu killerde Cr atomu yüzeydeki aktif bölgeleri arttırarak katalitik aktiviteyi arttırdığına dair çalışmalar mevcuttur. Ding vd. (2015) yaptıkları çalışmada bentonit destekli alüminyum

sütunlu katalizöre krom ekleyerek Al-Cr sütunlu hale getirdiklerinde BET yüzey alanı 109 m²/g'dan 266 m²/g değerine arttırmıştır. Bu çalışmaya da mevcut çalışmayla uyumludur.

Bentonit destekli katalizörler kıyaslandığında 128,5 m²/g değerle en yüksek BET yüzey alanına sahip bentonit destekli katalizör CoB@AlCr1/Na-bentonittir. En düşük yüzey alanına sahip katalizör ise 93,6 m²/g değerle CoB@AlCr3/Na-bentonittir. Ayrıca CoB@AlCr3/Na-bentonitte diğer katalizörlerden daha yüksek (0,0029 cm³/g) mikro gözenek hacmi gözlemlendi. Toplam gözenek hacmi kıyaslandığında en yüksek gözenek hacmine 0,9294 cm³/g değerle CoB@Al/Na-bentonit en düşük gözenek hacmine 0,2464 cm³/g değerle CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörüdür.

7.1.3. SEM-EDS analiz sonuçları

Bentonitin ve Al-Cr sütunlu bentonit destekli katalizörlerin morfolojik yapılarındaki değişiklikleri incelemek için SEM analizi yapıldı. Şekil 7.14'te bentonit, AlCr3/Na-bentonit, CoB@Al/Na-bentonit, CoB@AlCr1/Na-bentonit, CoB@AlCr3/Na-bentonit, CoB@AlCr6/Na-bentonit, CoB@AlCr12/Na-bentonit ve CoB@AlCr3/Na-bentonit (deney sonrası), malzemelerine ait 20000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri verildi. Bentonite ait SEM görüntüsü incelendiğinde üzerinde küçük taneciklerin olduğu daha düz bir yüzey görülmektedir. (Şekil 7.14 (a)) Katalizörlerin SEM görüntüleri incelendiğinde yapıya krom ve alüminyum geldiğinde daha gözenekli hale geldiği gözlemlendi.



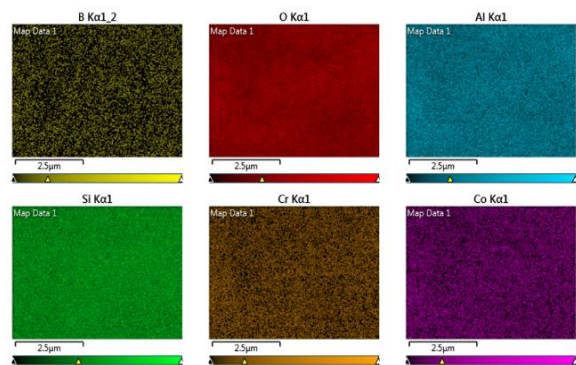
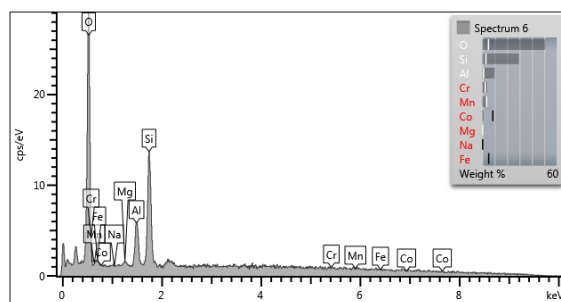
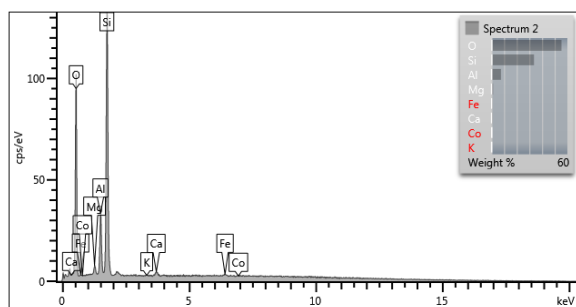
Şekil 7.14. Bentonit, destek malzemesi ve katalizörlere ait SEM görüntüleri (a) bentonit (b) AlCr₃/Na-bentonit (c) CoB@Al/Na-bentonit, (d) CoB@AlCr₁/Na-bentonit, (e) CoB@AlCr₃/Na-bentonit (f) CoB@AlCr₆/Na-bentonit (g) CoB@AlCr₁₂/Na-bentonit (h) CoB@AlCr₃/Na-bentonit (deney sonrası),

AlCr₃/Na-bentonit (Şekil 7.14 (b)) ve CoB@AlCr₃/Na-bentonitin (Şekil 7.14 (e)) SEM görüntüleri kıyaslandığında AlCr₃/Na-bentonit daha gözenekli yapıya sahipken CoB@AlCr₃/Na-bentonit kısmen daha az gözeneğe sahiptir. BET analiz sonuçlarında destek malzemesi olan AlCr₃/Na-bentonitin BET yüzey alanı 139,9 m²/g toplam gözenek hacmi 0,3593 cm³/g; CoB@AlCr₃/Na-bentonitin BET yüzey alanı 93,58 m²/g toplam gözenek hacmi 0,2464 cm³/g dir. Çizelge 7.1'deki BET analiz sonuçları da bu görüşü desteklemektedir.

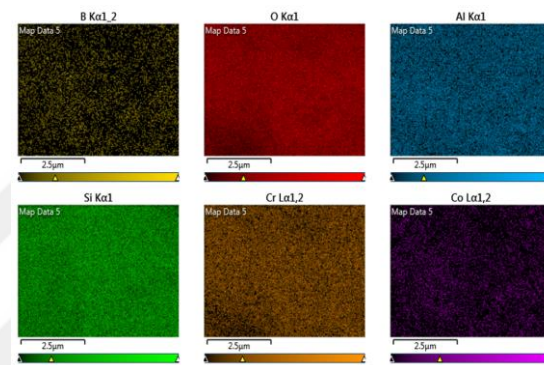
Şekil 7.15'te katalizörlere ait EDS analiz sonuçları ve elementel haritalar verildi. Şekil 7.15 (a)'daki bentonit ile Şekil 7.15 (d)'deki AlCr₃/Na-bentonitin elementel haritaları incelendiğinde Si, Al ve B atomlar benzer homojen dağılımlar göstermiştir.

Katalizörler kendi aralarında elementel haritalar incelendiğinde en yoğun homojen Co ve B dağılımı CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizöründe gözlenmiştir.

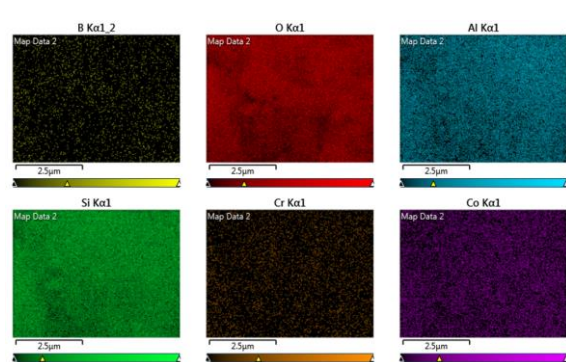
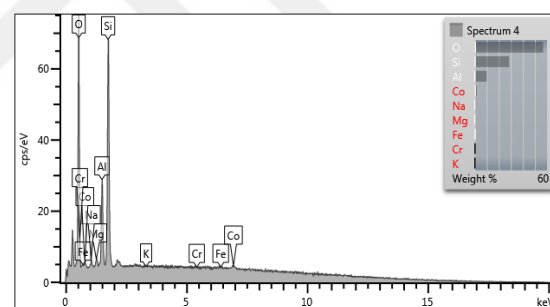
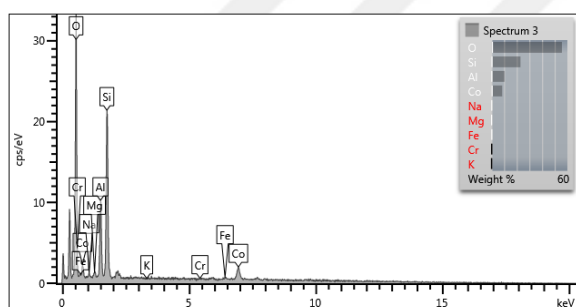
Şekil 7.15 (e)'deki CoB@AlCr₃/Na-bentonite ait elementel haritada Cr, Al, Co, Si, B ve O atomları homojen dağılım gösterirken Şekil 7.15 (f)'deki CoB@AlCr₃/Na-bentonit (deney sonrası)'na ait elementel haritada ise Cr, Co ve O atomları seyrek ve heterojen; Al, Si atomları homojen dağılım göstermektedir.



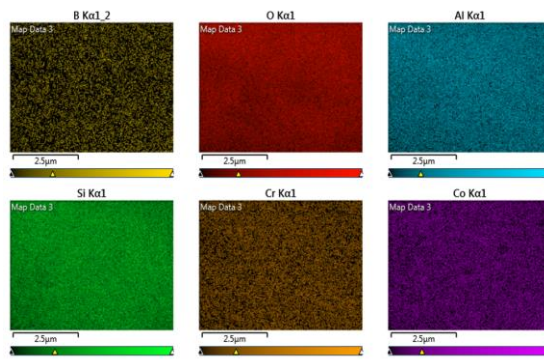
(a)



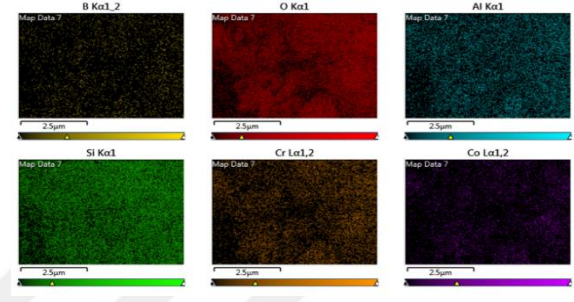
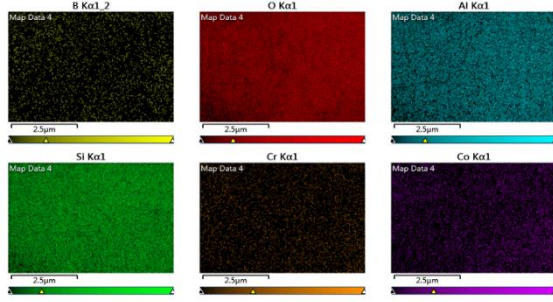
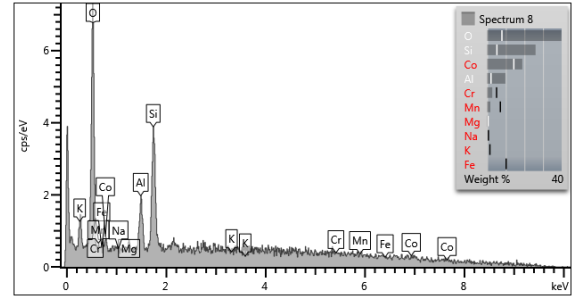
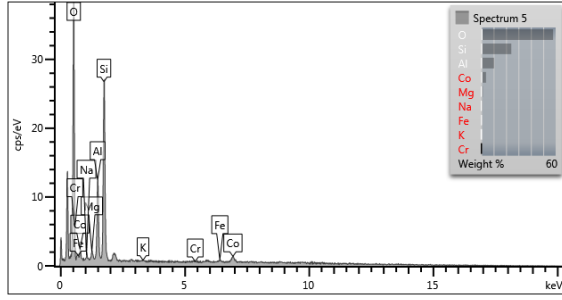
(b)



(c)

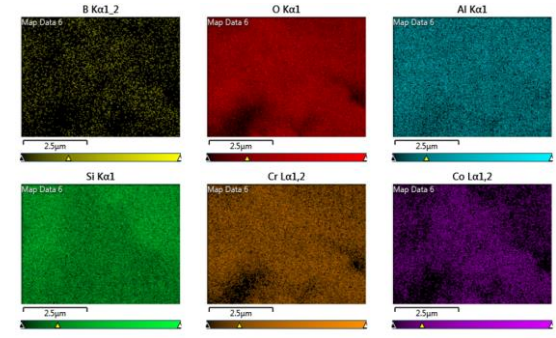
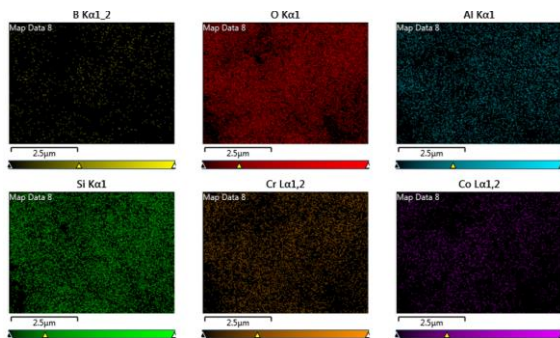
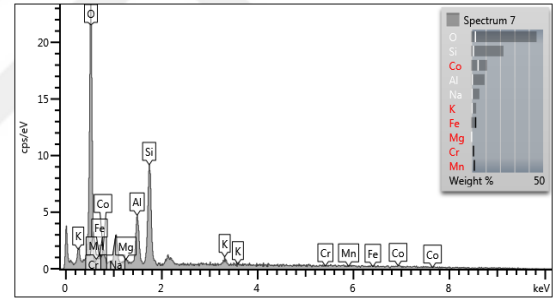
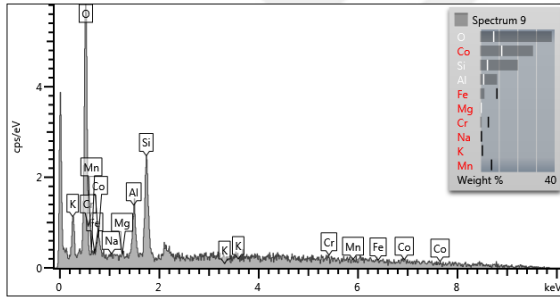


(d)



(e)

(f)



(g)

(h)

Şekil 7.15 Bentonit, destek malzemesi ve Al-Cr sütunlu katalizörlere ait EDS analiz sonuçları ve elementel haritaları (a) bentonit (b) AlCr3/Na-bentonit (c) CoB@Al/Na-bentonit (d) CoB@AlCr1/Na-bentonit (e) CoB@AlCr3/Na-bentonit (f) CoB@AlCr6/Na-bentonit (g) CoB@AlCr12/Na-bentonit (h) CoB@AlCr3/Na-bentonit (deney sonrası)

Çizelge 7.2’de bentonit ve destekli katalizörlere ait EDS analiz sonuçları toplu olarak verildi. Bentonitte kütlece %56,09 O, %34,08 Si ve %7,54 Al atomlarının bulunduğu belirlendi. Bentoniti Al-Cr ile sütunlayıp AlCr₃/Na-bentonit destek malzemesi haline getirdiğimizde yapıda Si atomu kütlece %31,04’e düştüğü, Al atomunun %10,49’a çıktığı ve yapıda %4,11 Cr atomunun olduğu belirlendi.

AlCr₃/Na-bentonit destek malzemesine CoB yüklediğimizde CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizöründe kütlece Cr atom yüzdesi %4,11 den %0,03’e düşmüştür. Yapıdan kromun uzaklaştığı söylenebilir. Al atom yüzdesi %10,49’dan %10,36’ya düştüğü gözlenmiş ve yapıda %3,84 Co elementi saptanmıştır.

CoB@AlCr₃/Na-bentonit (deney sonrası) katalizörünün EDS analiz sonucuna bakıldığında kütlece %47,01 O, %23,12 Si, %9,55 Al, %5,78 Na ve %11,33 Co atomları belirlendi. CoB@AlCr₃/Na-bentonit ile CoB@AlCr₃/Na-bentonit (deney sonrası) katalizörü kıyasladığımızda kütlece % Na atomu 1,09’dan 5,78’e arttığı gözlemlendi. Deney sonrası sodyumun artmasının 2 nedeni olabilir:

- NaBH₄’ün hidrolizi sonucu açığa sodyum borat çıkmaktadır. Sodyum borat da katalizör yüzeyinde birikmeye ve kütlece Na atom yüzdesinin artmasına neden olabilir.
- Tepkime sonucu tamamen tükenmeyen NaBH₄ ve ortamdaki NaOH katalizör yüzeyinde birikmiş olabilir.

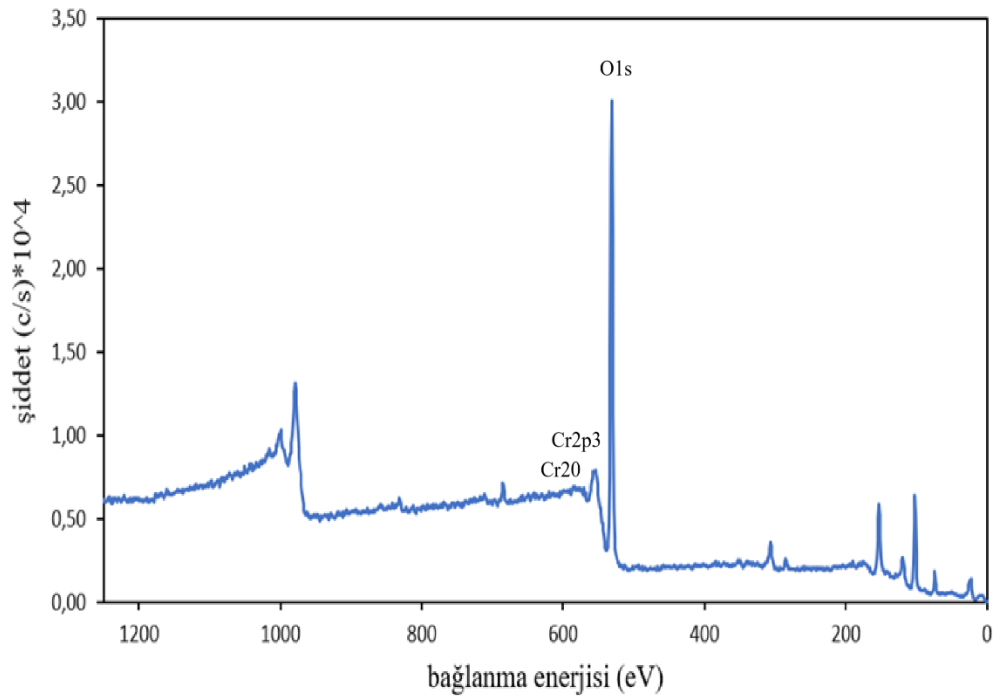
Çizelge 7.2. Bentonit, AlCr₃/Na-bentonit ve katalizörlere ait EDS analiz sonuçları

Kütlece Elementel Bileşim (%)	O	Si	Al	Na	Cr	Co
Bentonit	56,09	34,08	7,54	-	-	-
AlCr ₃ /Na-bentonit	53,46	31,04	10,49	-	4,11	-
CoB@Al/Na-bentonit	55,75	22,97	10,23	0,96	-	8,43
CoB@AlCr ₁ /Na-bentonit	56,73	28,53	9,97	1,19	0,09	1,82
CoB@AlCr ₃ /Na-bentonit	58,07	24,30	10,36	1,09	0,03	3,84
CoB@AlCr ₆ /Na-bentonit	40,56	26,42	9,94	-	2,75	19,19
CoB@AlCr ₁₂ /Na-bentonit	38,41	20,26	9,07	-	0,77	28,35
CoB@AlCr ₃ /Na-bentonit (deney sonrası)	47,01	23,12	9,55	5,78	-	11,33

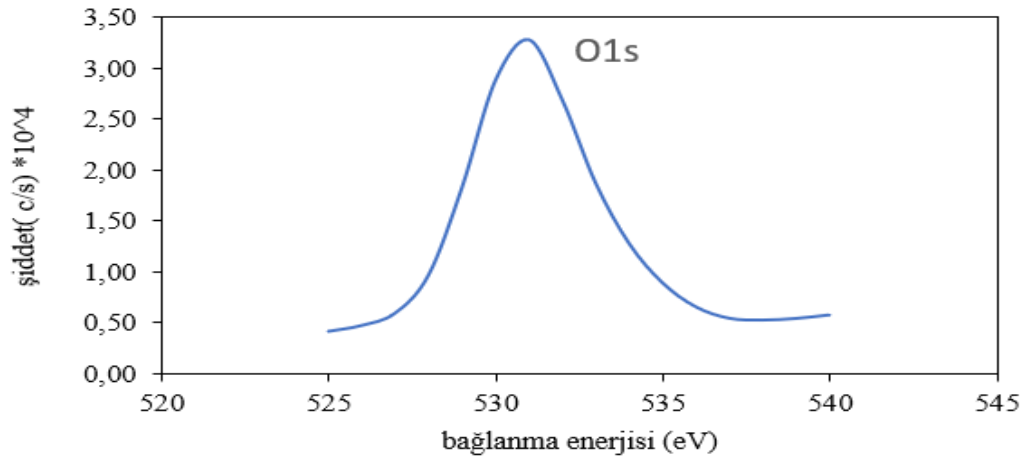
7.1.4. XPS analiz sonuçları

AlCr₃/Na-bentonit ve CoB@AlCr₃/Na-bentonitteki elementlerin bağlanma enerjilerini belirlemek için XPS analizi yapıldı. Co, B, Cr ve O piklerinin 0-1250 eV bağlanma enerjisi aralığında kısmi bir şekilde taraması yapıldı.

Şekil 7.16'da AlCr₃/Na-bentonite ait genel XPS spektrumu verildi. Şekil 7.17'de AlCr₃/Na-bentonitin O_{1s} spektrumu verildi. Şekil 7.17. incelendiğinde 531 eV de spektrumun pik verdiği görülmektedir. Bu değerin oksijenin standart bağlanma enerjisi ile aynı olduğu (531eV) belirlendi (Moulder vd., 1995).

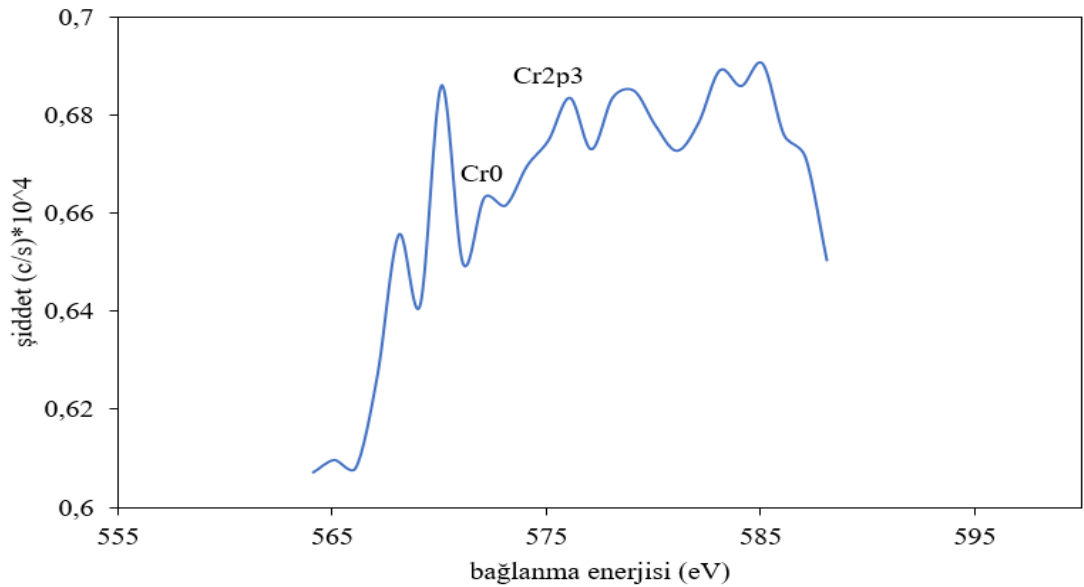


Şekil 7.16. AlCr₃/Na-bentonitin genel XPS spektrumu



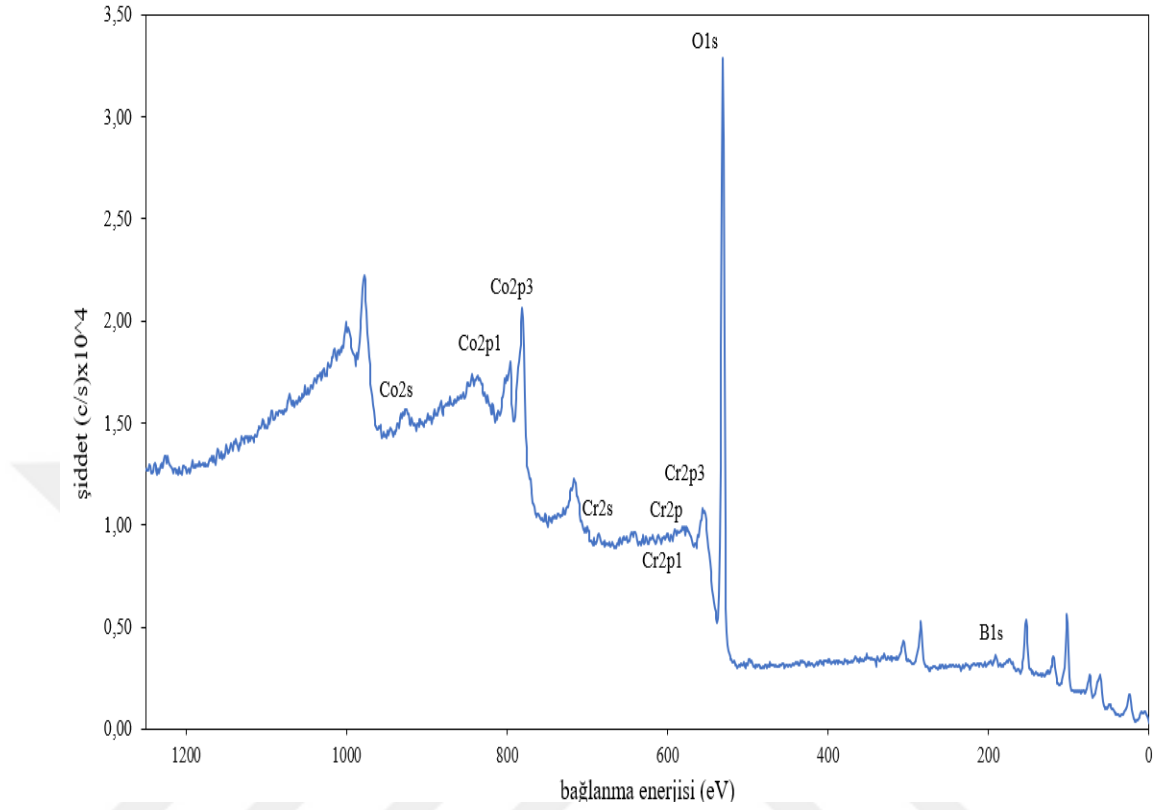
Şekil 7.17. AlCr3/Na-bentonitin O_{1s} spektrumu

Şekil 7.18.'de AlCr3/Na-bentonite ait Cr spektrumu bulunmaktadır. 570,1 eV'de Cr0 piki metalik kroma 576 eV'de Cr2p3 piki de kromun hidroksit formuna işaret etmektedir (Cr(OH)₃). Literatürü incelediğimizde Survilienė vd. (2008) Cr-Co alaşımlı malzemeyle yaptığı çalışmada 574,2 eV'de Cr0'a ait ve 577,2 eV'de Cr2p3'e ait pikler gözlenmiştir.



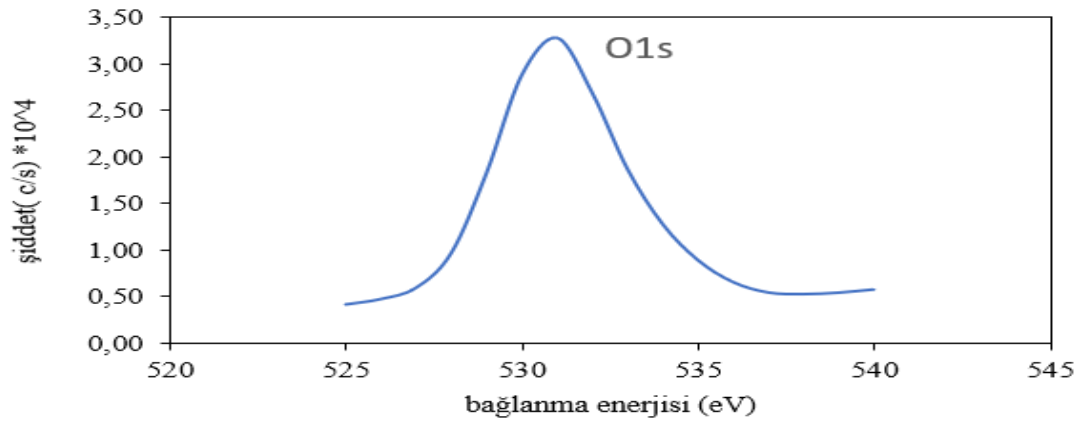
Şekil 7.18. AlCr3/Na-bentonitin Cr spektrumu

Şekil 7.19’ da CoB@AlCr3/Na-Bentonite ait genel XPS spektrumu verildi.



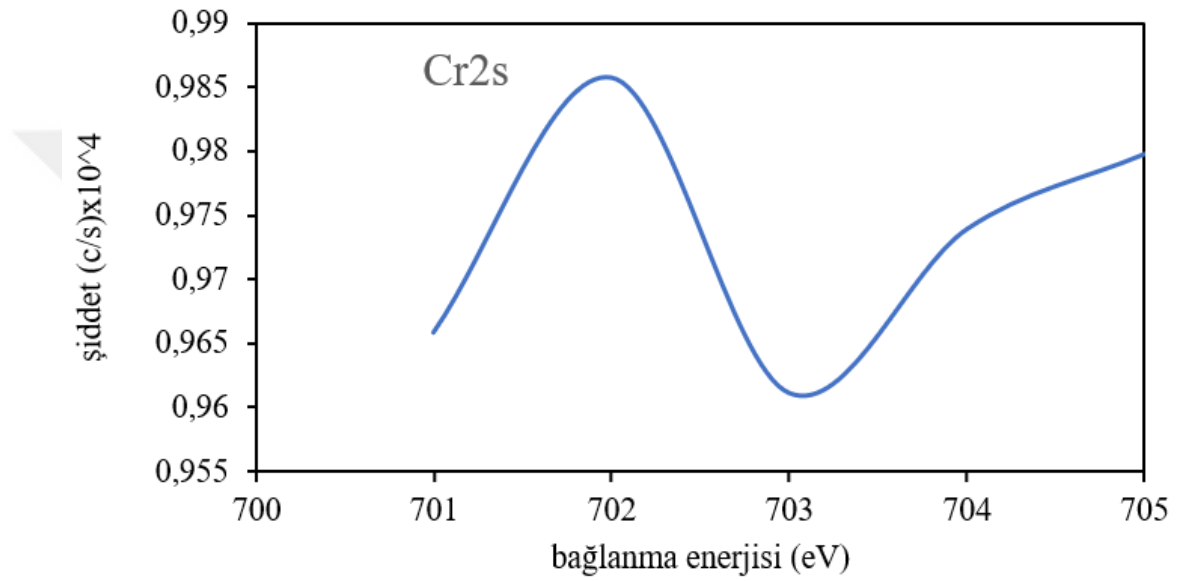
Şekil 7.19. CoB@AlCr3/Na-bentonitin genel XPS spektrumu

Şekil 7.20’de CoB@AlCr3/Na-Bentonitin O_{1s} spektrumu verildi. Spektrum incelendiğinde 531 eV de O_{1s} piki verdiğini destek malzemesi olan AlCr3/Na-bentonitin O_{1s} spektrumu ile aynı değerde olduğu görüldü.

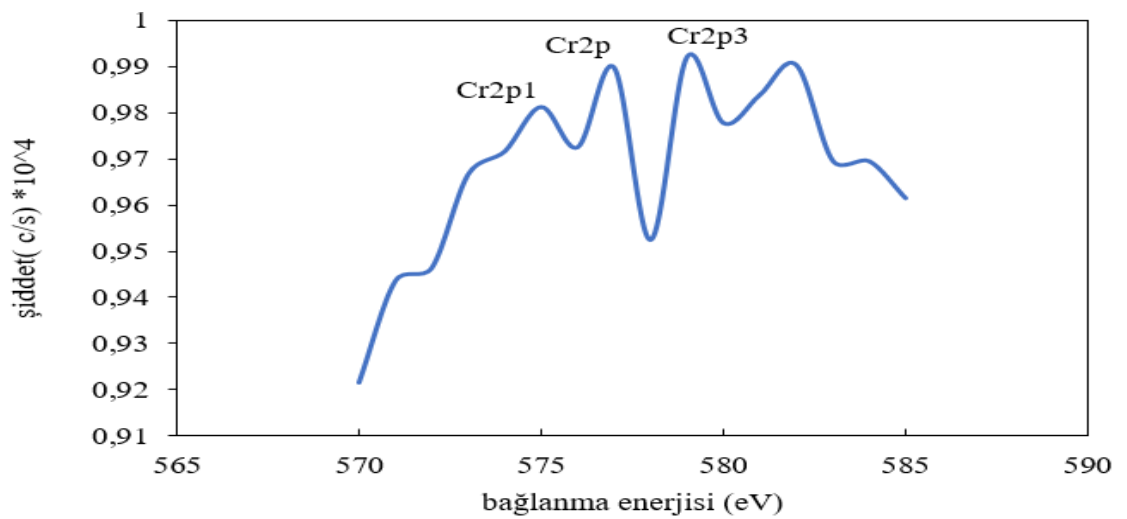


Şekil 7.20. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün O_{1s} spektrumu

Şekil 7.21’de CoB@AlCr3/Na-bentonite ait Cr2s ve Şekil 7.22. de Cr2p1, Cr2p ve Cr2p3 spektrumları verildi. 702 eV’de Cr2s spektrumu görüldü. 575 eV’de Cr2p1, 577 eV’de Cr2p ve 579 eV’de Cr2p3 pikleri görüldü. Cr2p3 pikleri kıyaslandığında AlCr3/Na-bentonit 577 eV’de pik vermiştir. Bağlanma enerjisinde 2eV’lik bir kayma söz konusu. Kaymanın sebebi yapıya katılan CoB’nin Cr atomuyla elektron etkileşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

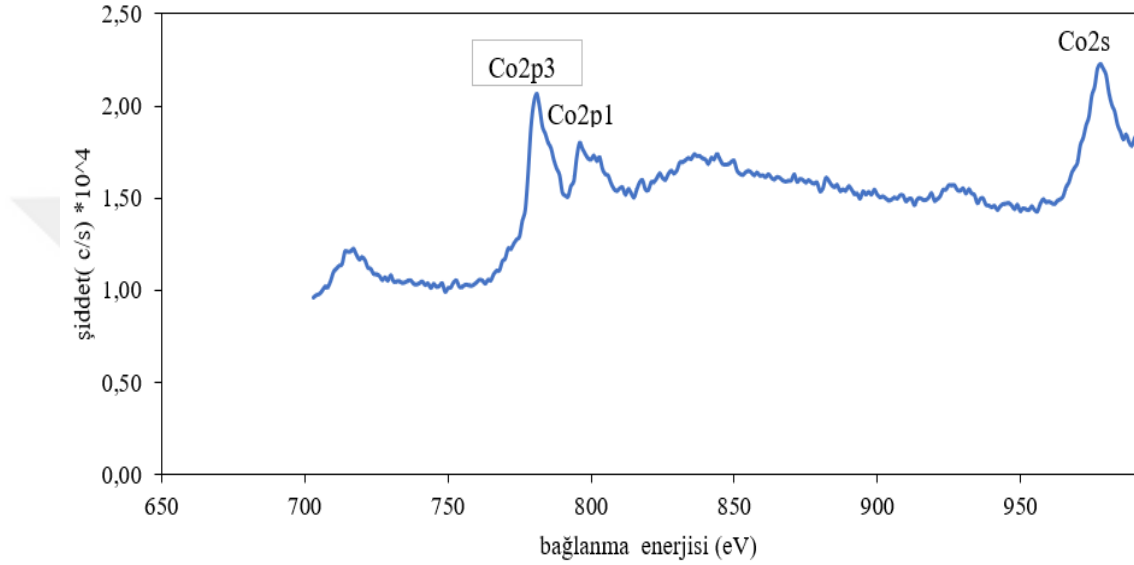


Şekil 7.21. CoB@AlCr3/Na-bentonite ait Cr2s spektrumu



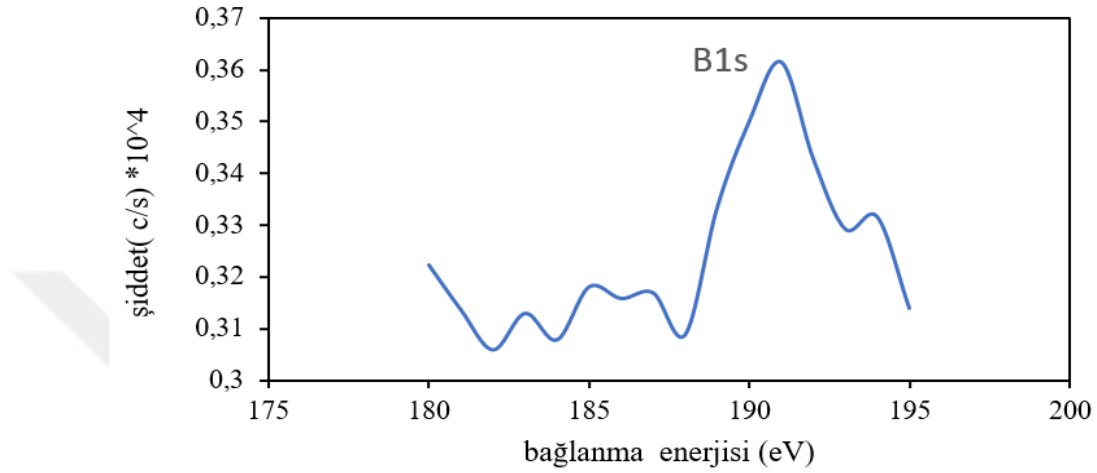
Şekil 7.22 CoB@AlCr3/Na-bentonite ait Cr2p1, Cr2p ve Cr2p3 spektrumu

Şekil 7.23'te CoB@AlCr3/Na-bentonite ait kobalt spektrumları verildi. Bağlanma enerjilerini incelediğimizde 978 eV'de Co_{2s}, 796 eV'de Co_{2p₁}, 781 eV'de Co_{2p₃} ve Co_{2s} gözlemlendi. Co_{2p₁} (793eV) ve Co_{2p₃} (778 eV) seviyesindeki standart değerlerle kıyasladığımızda her iki seviyede 3 ev'lik kaymalar mevcuttur. Co_{2p₁} ve Co_{2p₃} pikleri, kobaltın hem elementel hem de oksitlenmiş hallerde bulunduğunu göstermektedir (Moulder vd., 1995).



Şekil 7.23. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün Co_{2s}, Co_{2p₁} ve Co_{2p₃} XPS spektrumu

Şekil 7.24'te CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün 194 eV'de B spektrumu verildiği görüldü. Saf borun bağlanma enerjisiyle (187,1 eV) kıyaslama yapıldığında, katalizörde 6,9 eV'luk bir kayma saptandı. Bu kayma, B alaşımından metalik Co'nın boş d-orbitaline elektron transferinin göstergesi olduğu düşünülmektedir (Liu ve Li, 2008).



Şekil 7.24 CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün B_{1s} XPS spektrumu

7.1.5. ICP-MS analiz sonuçları

Bentonit, AlCr3/Na-bentonit ve sentezlenen destekli katalizörlere ait Al, B, Co ve Cr atomik oranlarını belirlemek için yapılan ICP-MS analiz sonuçları Çizelge 7.3'te verildi. ICP-MS sonuçlarına göre katalizörlerdeki B/Co oranı 0,28-0,38 aralığında olduğu saptandı. CoB@AlCr3/Na-Bentonit (deney sonrası) B/Co oranı ise 1,10 olduğu belirlendi.

Çizelge 7.3. Bentonit, AlCr3/Na-bentonit ve Al-Cr sütunlu bentonit destekli katalizörlerin ICP-MS sonuçları

Katalizörler	Derişim (ppb)				Atomik oran		
	Al	B	Co	Cr	B/Co	Co/Cr	Al/Cr
Bentonit	160,95	7,92	-	-	-	-	-
AlCr3/Na-bentonit	236,92	8,13	-	7,75	-	-	-
CoB@Al/Na-bentonit	235,75	15,52	239,57	-	0,35	-	-
CoB@AlCr1/Na-bentonit	258,74	18,90	270,16	2,96	0,38	80,55	168,51
CoB@AlCr3/Na-bentonit	183,27	9,48	185,99	5,76	0,28	28,49	61,31
CoB@AlCr6/Na-bentonit	209,18	12,85	211,82	13,23	0,33	14,13	30,48
CoB@AlCr12/Na-bentonit	201,15	12,25	215,84	23,61	0,31	8,07	16,42
CoB@AlCr3/Na-bentonit (deney sonrası)	235,16	65,27	323,10	10,75	1,10	26,60	42,17

Hazırlanan katalizörlerde hedeflenen Cr oranının artmasıyla saptanan Co/Cr oranının beklenen doğrultuda 80,55'ten 8,07'ye ve Al/Cr oranı da 168,51'den 16,42'ye azaldığı saptanmıştır. CoB@AlCr₃/Na-bentonit ile CoB@AlCr₃/Na-bentonitin (deney sonrası) ICP-MS sonuçları kıyaslandığında Co/Cr oranı 28,49'dan 26,60'a ve Al/Cr oranı 61,31'den 42,17'ye düştüğü gözlenmiştir. Fakat B/Co oranlarını kıyasladığımızda yaklaşık 3 kat artarak 0,28'den 1,10 değerine ulaştığı saptanmıştır. Bu sonuçlar katalizör yüzeyinde borun biriktiğini göstermektedir.

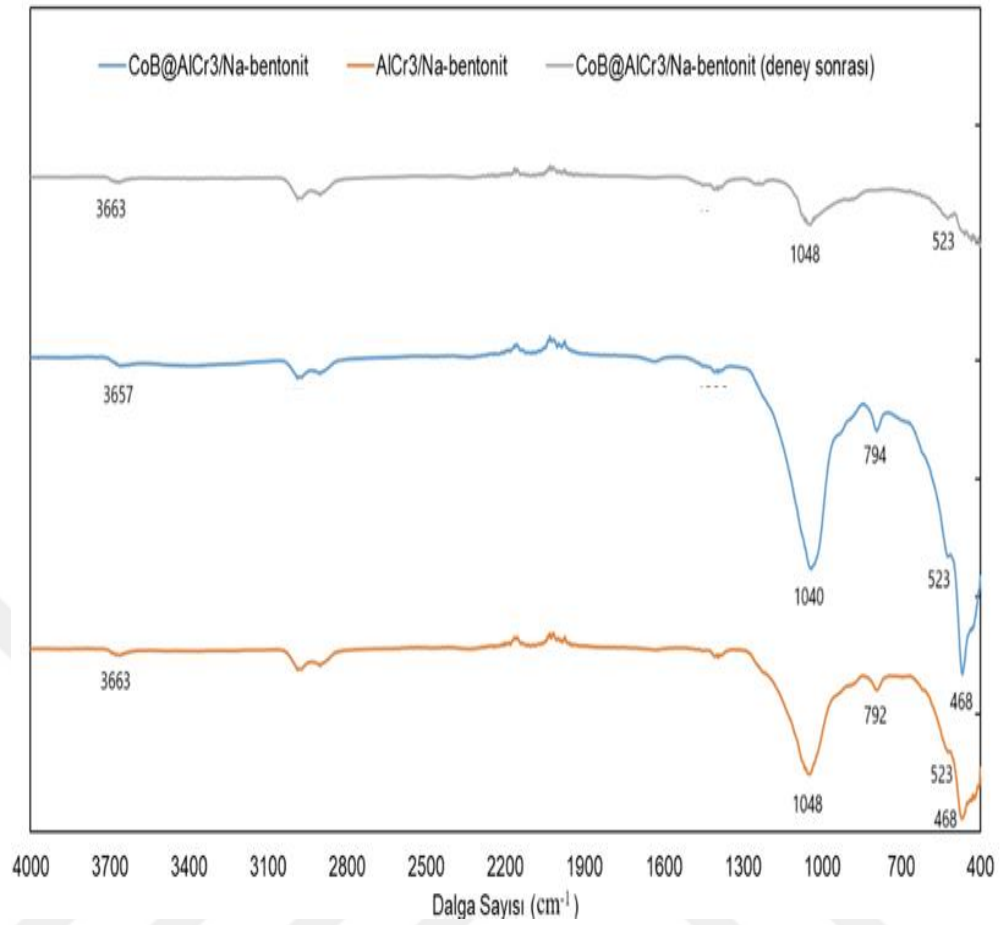
7.1.6. FTIR analiz sonuçları

AlCr₃/Na-bentonit, CoB@AlCr₃/Na-bentonit ve CoB@AlCr₃/Na-bentonite (deney sonrası) ait FTIR spektrumları Şekil 7.25'te ve bu malzemelerde bulunan yapısal birimler de Çizelge 7.4'te verildi.

AlCr₃/Na-bentonit spektrumu incelendiğinde 468 cm⁻¹'de gözlenen pik Si-O-Si titreşimini (Luz vd., 2024), 523 cm⁻¹'de Al-O-Si, 792 cm⁻¹'de kuvars yapısını gösteren Si-O'nin gerilme titreşimlerini göstermektedir (Cótica vd., 2011). 1048 cm⁻¹'deki pik Si-O bağı ile bağlı olan H₂O moleküllerinin (Molu, 2009) ve 3663 cm⁻¹'de O-H gerilmesinin varlığını göstermektedir.

CoB@AlCr₃/Na-bentonit spektrumu incelendiğinde AlCr₃/Na-bentonit spektrumunda olduğu gibi 468 cm⁻¹'de Si-O-Si ve 523 cm⁻¹'de Al-O-Si titreşimleri gözlemlendi (Şekil 7.25). 794 cm⁻¹'de kuvars yapısı ve 1040 cm⁻¹'de Si-O gerilmesi görülmektedir. AlCr₃/Na-bentonit spektrumunda 3663 cm⁻¹'de O-H gerilmesi gözlenirken CoB@AlCr₃/Na-bentonitte ise 3657 cm⁻¹'de gözlemlendi. 6 cm⁻¹'lik bir kayma söz konusu. 6 cm⁻¹'lik bu kayma ara katyonların yer değiştirdiğini ve ara katmandaki su içeriğinin azaldığını göstermektedir (Başoğlu ve Balcı, 2016).

CoB@AlCr₃/Na-bentonite (deney sonrası) spektrumu incelendiğinde 523 cm⁻¹'de Al-O-Si titreşimi, 1048 cm⁻¹'de Si-O gerilmesi görülmektedir. 3663 cm⁻¹'de O-H gerilmesi, 1048 cm⁻¹'de Si-O gerilmesi ve 523 cm⁻¹'de Al-O-Si band titreşimleri görülmüştür. 3663 cm⁻¹ de AlCr₃/Na-bentonit spektrumunda olduğu gibi O-H gerilmesi gözlemlendi.



Şekil 7.25. AlCr₃/Na-bentonit, CoB@AlCr₃/Na-bentonit ve CoB@AlCr₃/Na-bentonite (deney sonrası) ait FTIR spektrumları

Çizelge 7.4. AlCr₃/Na-bentonitte, CoB@AlCr₃/Na-bentonitte ve CoB@AlCr₃/Na-bentonitte (deney sonrası) bulunan yapısal birimler

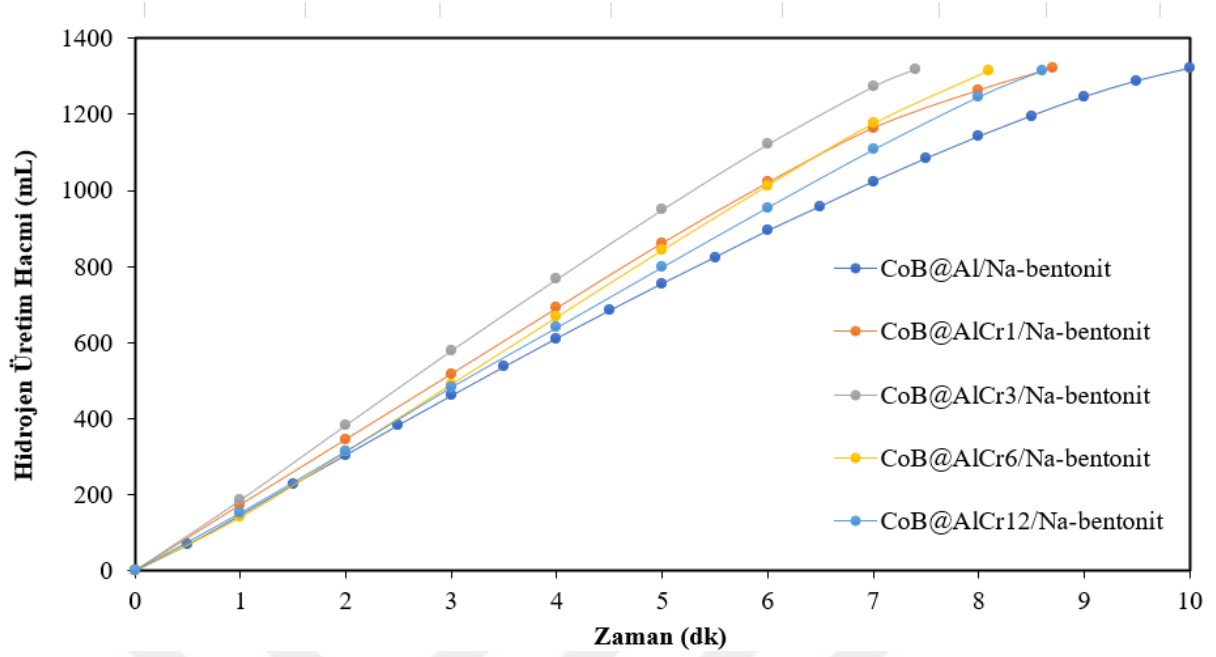
Yapısal Birim	Dalga boyu (cm ⁻¹)		
	AlCr ₃ /Na-bentonit	CoB@AlCr ₃ /Na-bentonit	CoB@AlCr ₃ /Na-bentonit (deney sonrası)
Si-O-Si	468	468	-
Al -O-Si	523	523	523
Si-O	792	794	-
Si-O gerilmesi	1048	1040	1048
O-H gerilmesi	3663	3657	3663

7.2. Bentonit Destekli Katalizörlerin Katalitik Test Sonuçları

Bu bölümde NaBH₄'ün hidroliz tepkimesindeki farklı oranlarda Al-Cr metalleri ile süstünlanmış Na-bentonit destekli CoB katalizörlerin etkinlikleri incelendi. Çalışmada destek malzemesindeki Cr oranının, katalizör miktarının, NaOH derişiminin, NaBH₄ derişiminin ve sıcaklığın hidrojen üretim hızına etkileri incelendi.

7.2.1. Cr oranının etkisi

NaBH_4 'ün hidrolizi yoluyla hidrojen üretim hızına destek malzemesindeki Cr oranının etkisini incelemek amacıyla %0, 1, 3, 6, ve 12 oranlarında Cr geri kalan yüzde kadar da Al içeren destek malzemeleriyle katalizörler hazırlandı. Katalitik testler kütlece %5 derişime sahip olan NaBH_4 ve NaOH çözeltileriyle, 50 °C sıcaklıkta ve 0,1 g katalizör kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen katalizörlerle yapılan katalitik testlerde elde edilen sonuçlar Şekil 7.26'da ve Çizelge 7.5'te verildi. Denemeler sırasında destek maddesindeki Cr oranının %0'dan %3'e kademeli olarak artmasıyla tepkime hızı 1,3 kat artarak 1321 mL/dk.g_{kat} değerinden 1784 mL/dk.g_{kat} değerine arttı. %3 değeri sonrasında Cr oranındaki artışla hidrojen üretim hızının azalıp %12 Cr oranı için 1529 mL/dk.g_{kat} değerine gerilediği görüldü. Bu nedenle en uygun Cr oranının en yüksek hidrojen üretim hızını veren %3 değeri olduğu belirlendi. Farklı oranlarda Cr içeren Al-Cr sütunlu Na-bentonit sentezlenen başka bir çalışmada, kompozite eklenen düşük miktardaki (%6'ya kadar) kromun katmanlar arası boşluğu (d_{001}) artırdığı, Cr miktarının daha fazla artmasıyla bu değerin azaldığı rapor edilmiştir (Taştaban, 2019). Mevcut çalışmada tepkime hızında %3 Cr oranına kadar gözlenen artışın artan bu katmanlar arası boşluk değerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Katalizöre farklı oranlarda Cr eklenerek hazırlanan CrCoB/Na-bentonit katalizörlerle yapılan, NaBH_4 'ün hidrolizinin incelendiği diğer bir çalışmada da Cr miktarının %0'dan %0,5'e artmasıyla reaksiyon hızının arttığı, sonrasında ise düştüğü rapor edilmiştir (Kalpazan, 2021).



Şekil 7.26. Farklı Cr oranlarıyla hazırlanan CoB@AlCrX/Na-bentonit katalizörlerinin hidrojen üretim hızına etkisi (m:0,1g, küt. %5 NaBH₄, küt. %5 NaOH, T:50°C)

Çizelge 7.5. Farklı Cr oranlarıyla hazırlanan CoB@AlCrX/Na-bentonit katalizörlerle yapılan deney sonuçları

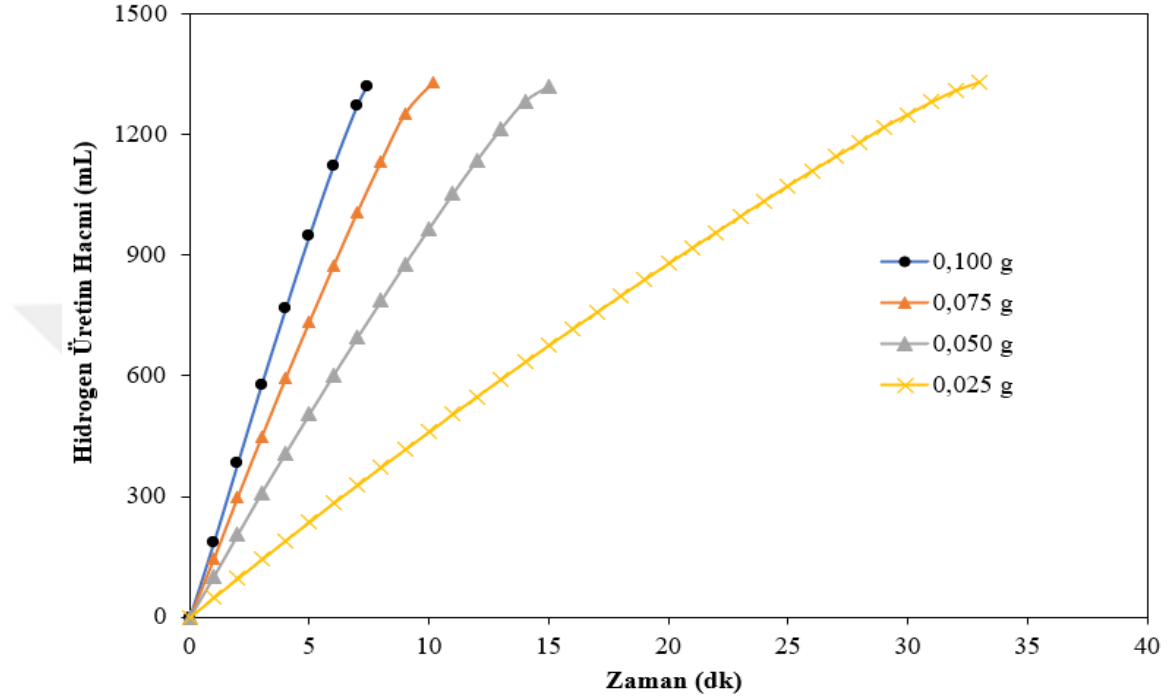
DENEY SONUÇLARI	Cr Oranı				
	%0	%1	%3	%6	%12
Tepkime süresi (dk)	10	8,7	7,4	8,1	8,6
Toplanan hacim (mL)	1321	1322	1320	1316	1315
Verim (%)	90,6	90,7	90,5	90,3	90,2
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	1321	1520	1784	1625	1529

7.2.2. Katalizör miktarının etkisi

CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü eşliğinde yapılan hidroliz deneylerinde katalizör miktarının etkisi 0,025g-0,100g aralığında katalizörle çalışılarak incelendi ve deney sonuçları Şekil 7.27 ve Çizelge 7.6'da verildi.

Katalizör miktarının 0,025 gramdan 0,100 grama artmasıyla tepkime süresinin önemli ölçüde düşerek 34 dakikadan 7,4 dakikaya azaldığı; tepkime hızının ise 1576

mL/dk.g_{kat} değerinden 1784 mL/dk.g_{kat} değerine arttığı görüldü. Tepkime süresindeki yaklaşık 4,6 kat azalışın sebebi tepkime ortamındaki katalizör miktarının artmasıyla birim tepken başına düşen aktif merkez sayısındaki artıştır.



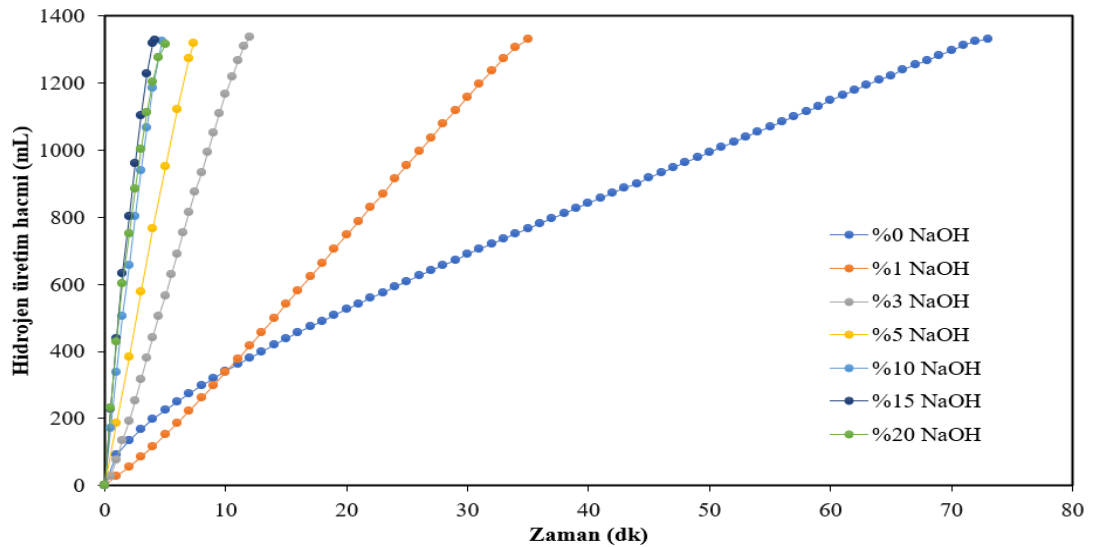
Şekil 7.27. CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizör miktarının hidrojen üretim hızına etkisi (m:0,1g, küt. %5 NaBH₄, küt. %5 NaOH, T:50°C)

Çizelge 7.6. Farklı miktarlarda CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörleriyle yapılan deney sonuçları

DENEY SONUÇLARI	Katalizör miktarı (g)			
	0,025	0,050	0,075	0,100
Tepkime süresi (dk)	34	15	10,2	7,4
Toplanan hacim (mL)	1340	1321	1330	1320
Verim (%)	91,9	90,6	91,2	90,5
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	1576	1761	1739	1784

7.2.3. NaOH derişiminin etkisi

0,1 gram $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na-bentonit}$ katalizörü ile kütlece %5 NaBH_4 derişiminde yapılan hidroliz deneylerinde NaOH derişiminin etkisi kütlece %0, %1, %3, %5, %10, %15 ve %20 NaOH oranlarıyla çalışılarak incelendi. Deney sonuçları Şekil 7.28 ve Çizelge 7.7’de verildi. Tepkime ortamındaki NaOH oranının kütlece %0’dan %10’a kadar artmasıyla hidrojen üretim hızının yaklaşık 15 katına çıkarak 182 mL/dk.g_{kat} değerinden 2817 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldiği görüldü. Sonrasında NaOH oranının %15’e artmasıyla tepkime hızı küçük bir miktar daha artarak 3164 mL/dk.g_{kat} değerine ulaştı ve sonrasında %20 NaOH için 2632 mL/dk.g_{kat} değerine düştü. Daha önce yapılan bir çalışmada hidroliz tepkimesindeki hız sınırlayıcı basamağın BH_4^- anyonuna OH^- anyonunun katılımıyla oluşan $\text{BH}_x(\text{OH})_{4-x}$ gurubunun üretimi olduğu ileri sürülmüştür (Wu ve Ge, 2011). BH_4^- anyonu bu suretle $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ’e hidrolize olur ve daha sonra BO_2^- anyonuna dehidrate olur. Artan NaOH miktarı, işlemin ara ürünü olan ve daha yüksek bir hidrojen gazı salınım hızına yol açan $\text{B}(\text{OH})_4^-$ anyonunun oluşumuna izin verir. Öte yandan, çözeltideki çok fazla OH^- anyonu, BH_4^- anyonlarının katalizörün aktif bölgelerine aktarılmasıyla güçlü bir şekilde rekabet ederek olumsuz bir etkiye yol açar (Wang vd., 2017). Sonuç olarak, katalitik hidroliz süreci için en yüksek hidrojen üretim hızını sağlayan bir NaOH derişimi değeri ortaya çıkar. Bu çalışmada, optimum NaOH derişimi kütlece %10 olarak belirlendi ve sonraki deney parametresi bu derişimde çalışılarak gerçekleştirildi.



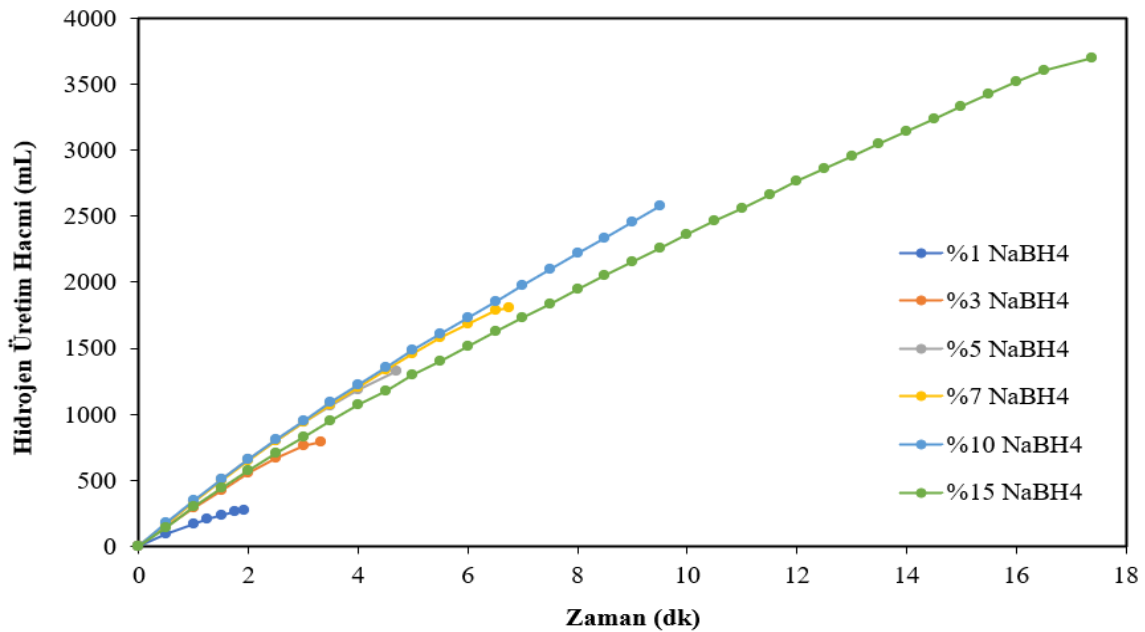
Şekil 7.28. $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na-bentonit}$ katalizörü için farklı NaOH derişimlerinin hidrojen üretim hızına etkisi (m:0,1g, küt. %5 NaBH_4 , T:50°C)

Çizelge 7.7. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü ile farklı NaOH derişimlerinde yapılan deney sonuçları

DENEY SONUÇLARI	NaOH derişimi (küt. %)						
	%0	%1	%3	%5	%10	%15	%20
Tepkime süresi (dk)	73	35	12	7,4	4,7	4,2	5
Toplanan hacim (mL)	1332	1332	1338	1320	1324	1329	1316
Verim (%)	91,4	91,4	91,8	90,5	90,8	91,2	90,3
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	182	381	1115	1784	2817	3164	2632

7.2.4. NaBH₄ derişiminin etkisi

CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörü ile kütlece %10 NaOH derişiminde çalışılarak çözeltideki NaBH₄ oranının %1 ile %15 aralığındaki değişiminin hidrojen üretim hacmine etkisi incelendi (Şekil 7.29 ve Çizelge 7.8). Kütlece %1'den %5'e artan NaBH₄ derişiminin tepkime hızını 1411 mL/dk.g_{kat} değerinden 2817 mL/dk.g_{kat} değerine arttırdığı saptandı. Bu değer sonrası NaBH₄ derişiminin %15'e artmasıyla tepkime hızının 2124 mL/dk.g_{kat} değerine düştüğü belirlendi. Yüksek NaBH₄ derişimlerinin çözeltiyi daha viskoz hale getirerek tepkenlerin katalizörün aktif bölgelerine difüzyonunu yavaşlattığı ve bu nedenle hidroliz hızını düşürdüğü rapor edilmektedir (Chen vd., 2018).



Şekil 7.29. CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörü için farklı NaBH₄ derişimlerinin hidrojen üretim hızına etkisi (m:0,1g, küt. %10 NaOH, T:50°C)

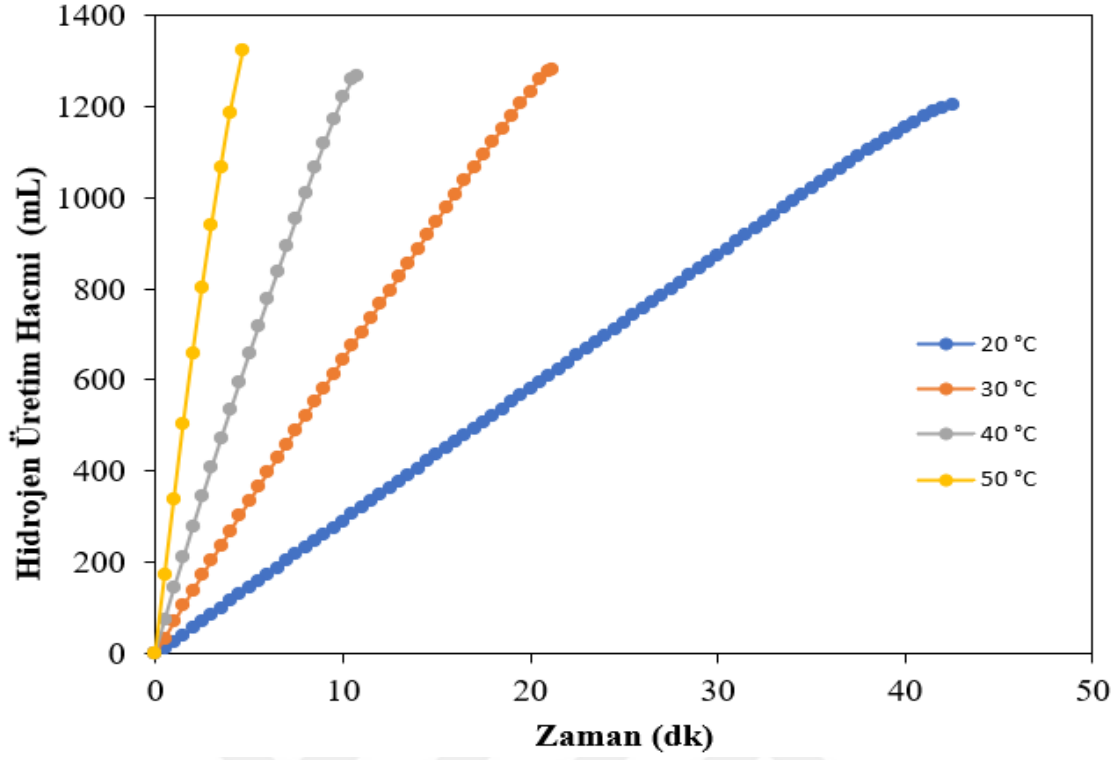
Çizelge 7.8. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü ile farklı NaBH₄ derişimlerinde yapılan deney sonuçları

DENEY SONUÇLARI	NaBH ₄ derişimi (küt. %)					
	%1	%3	%5	%7	%10	%15
Tepkime süresi (dk)	1,9	3,3	4,7	6,8	9,5	17,4
Toplanan hacim (mL)	268	792	1324	1810	2576	3696
Verim (%)	91,9	90,5	90,8	88,7	88,3	84,5
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	1411	2400	2817	2662	2712	2124

7.2.5. Sıcaklığın etkisi

CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörü kullanarak yapılan hidroliz deneylerinde sıcaklığın üretilen hidrojen hacmine etkisi Şekil 7.30'da ve deney sonuçları Çizelge 7.9'da verildi. Sıcaklık 20°C den kademeli olarak 50 °C'ye arttırıldığında tepkime süresinin 42,5 dk'dan 4,7 dk'ya azaldığı ve tepkime hızının da 283 mL/dk.g_{kat} değerinden 2817 mL/dk.g_{kat} değerine yaklaşık 10 kat arttığı görüldü. Sıcaklık arttıkça tepkimenin aktivasyon enerji bariyerini geçen tepken miktarı artar. Bu artış tepkime hızının artmasına neden olur.

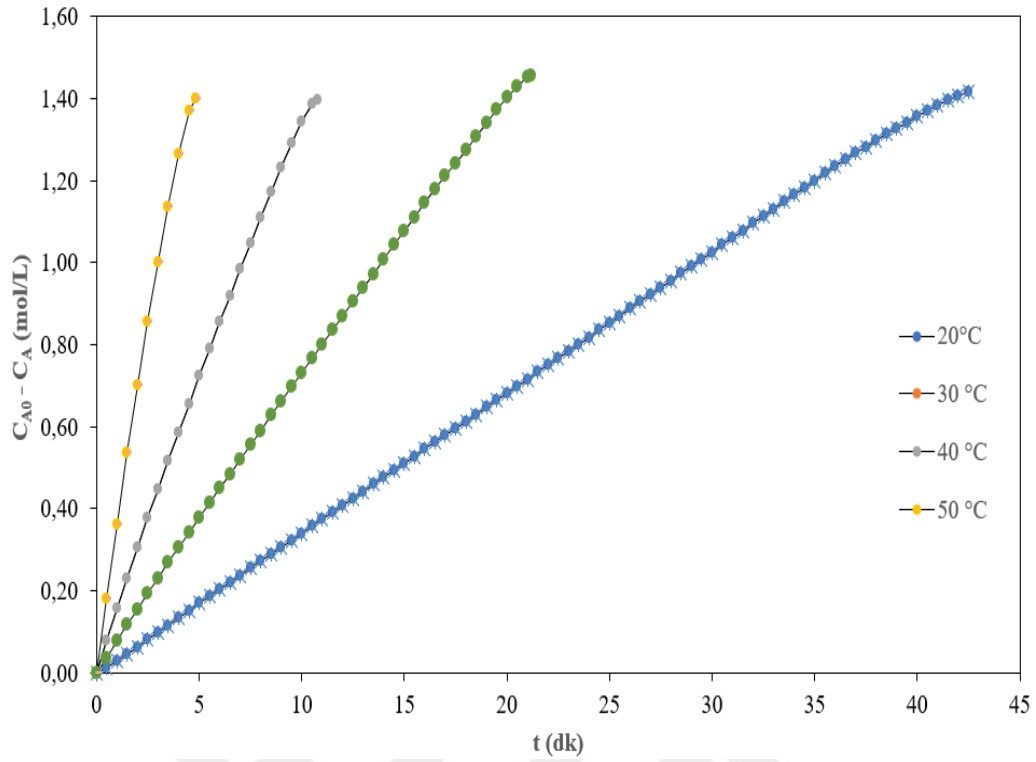
Şekil 7.30'da farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hacimlerinin zamanla doğru orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum sıfırıncı dereceden kinetik modele işaret etmektedir. CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörü için t'ye karşı (C_{A0}-C_A) değerlerini gösteren sıfırıncı derece kinetik model grafiği ve t'ye karşı ln(C_{A0}/C_A) değerlerini gösteren birinci dereceden kinetik model grafiği Şekil 7.31 ve 7.32'de verildi. Elde edilen doğruların eğiminden sıfırıncı ve birinci derece hız sabitleri belirlendi ve determinasyon katsayıları (R²) ile birlikte Çizelge 7.10'da verildi.



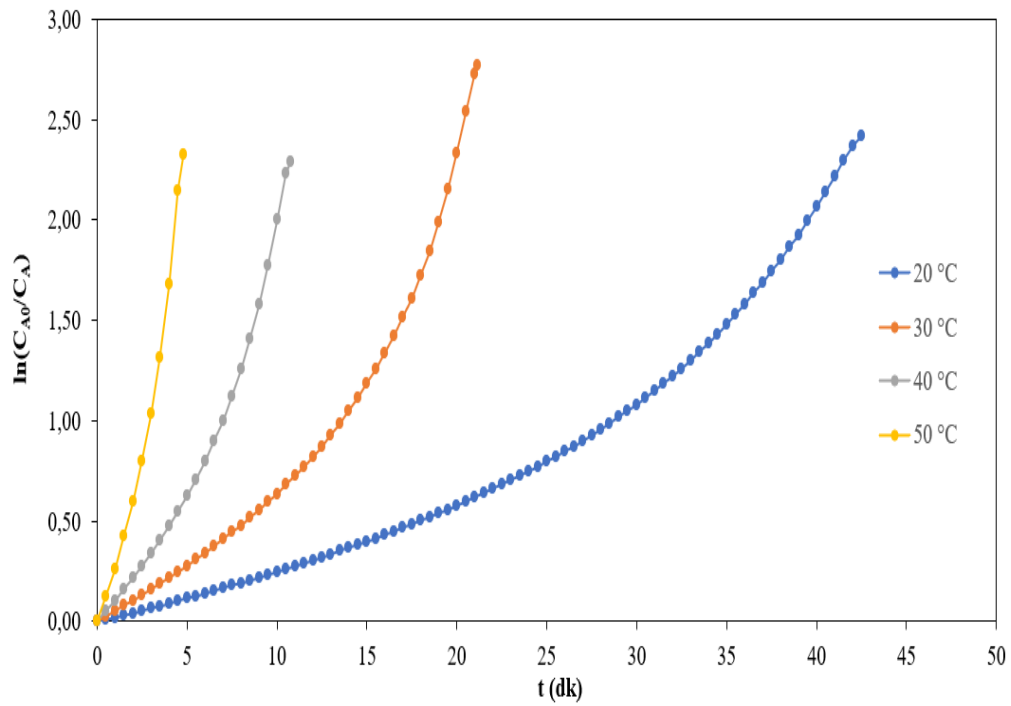
Şekil 7.30. CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörü için farklı sıcaklıkların hidrojen üretim hacmine etkisi (m:0,1g, küt. %5 NaBH₄, küt. %10 NaOH)

Çizelge 7.9. CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörü ile farklı sıcaklıklarda hidroliz deneyleri sonuçları

DENEY SONUÇLARI	Sıcaklık			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Tepkime süresi (dk)	42,5	21,2	10,8	4,7
Toplanan hacim (mL)	1204	1281	1269	1324
Verim (%)	82,6	87,9	87,0	90,8
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	283	604	1175	2817



Şekil 7.31. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği

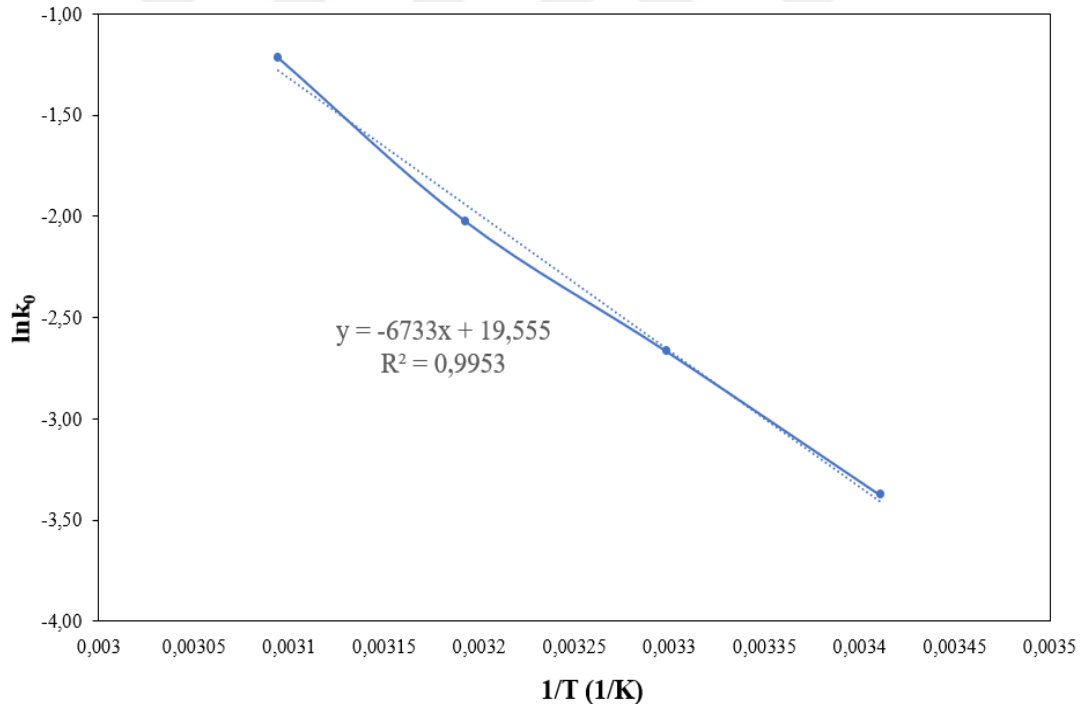


Şekil 7.32. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü birinci mertebe kinetik model grafiği

Çizelge 7.10. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü için bulunan sıfırıncı ve birinci derece hız sabitleri ve determinasyon katsayıları

T (°C)	Sıfırıncı derece		Birinci derece	
	k_0 (mol/L.dk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0341	0,9998	0,0509	0,9214
30	0,0694	0,9991	0,1157	0,9046
40	0,1315	0,9971	0,2047	0,9425
50	0,2956	0,9900	0,4822	0,9587

Şekil 7.32-7.33 ve Çizelge 7.10 ele alındığında daha yüksek determinasyon katsayısı (R^2) değerleri vermesi nedeniyle CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün sıfırıncı derece kinetik modele uygun olduğu görülmektedir. Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi (E_a), Eşitlik 4.10'da verilen Arrhenius denklemi kullanılarak bulundu. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi 55,9 kJ/mol olarak hesaplandı (Şekil 7.33).



Şekil 7.33. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği

Çizelge 7.11’de bu çalışmada kullanılan CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörü için saptanan aktivasyon enerjisi ve hidrojen üretim hızı literatürde NaBH₄ hidrolizi için sentezlenen çeşitli Co bazlı katalizörlerin aktivasyon enerjileriyle hidrojen üretim hızları karşılaştırılmalı olarak verildi.

Çizelge 7.11. NaBH₄ hidrolizi için kullanılan Co bazlı çeşitli katalizörlerin aktivasyon enerjilerinin ve hidrojen üretim hızlarının karşılaştırılması

Katalizör	% NaBH ₄	%NaOH	Hidrojen Üretim Hızı (mL/ dk.g _{kat})	Ea (kJ/mol)	Kaynak
CoB@AlCr ₃ /Na-bentonit	5	10	2817,0	55,98	Bu çalışma
CoB/Na-bentonit	5	10	1601,5	56,64	Kıpçak ve Kalpazan, 2020
CoB/TiO ₂	1	3,75	12503,0	51,00	Lu vd., 2012
CH ₃ COOH-kaolin-CoB	5	2	1533,0	49,41	Saka vd., 2021
Co-B	3	5	1127,0	62,40	Wu ve Ge, 2011
Co-Cu-B	2,5	5	734,4	49,60	İzgi vd., 2016
Co-Mo-B	5	7	1280,8	51,00	Wei vd., 2017
Co-Ni-Fe-P	10	1	1128,0	54,26	Kim vd., 2019
Co/CuO-NiO-Al ₂ O ₃	5	5	2067,2	31,59	Erat vd., 2022
Co/C ₂ N	10	5	8903,0	66,17	Mahmood vd., 2015

Mevcut çalışmayla literatürdeki bazı Co bazlı katalizörleri kıyasladığımızda CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörünün aktivasyon enerjisi CoB/Na-bentonit, Co-B ve Co/C₂N katalizörlerinin aktivasyon enerjisinden daha düşük ve hidrojen üretim hızının daha yüksek olduğu gözlemlendi. Bunlar da CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörünün diğer katalizörlere göre daha ekonomik ve verimli bir katalizör olduğunu göstermektedir. CoB/TiO₂ katalizörü titanyum dioksit gibi katalitik aktivitesi yüksek olan bir madde içerdiğinden hidrojen üretim hızı 12503 mL/dk.g_{kat} çıkmıştır. Bu katalizörün aktivasyon enerjisi 51 kJ/mol değer çıkması CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörünün aktivasyon enerjisi değerine kısmen yakın çıktığını göstermektedir. Ayrıca titanyum, krom ve alüminyuma göre pahalı bir metal olup ekonomik açıdan dezavantajlı bir durum oluşturmaktadır. CH₃COOH-kaolin-CoB katalizörünün aktivasyon enerjisinin mevcut katalizörden daha düşük çıkmasına rağmen hidrojen üretim hızı 1533 mL/dk.g_{kat} değeriyle CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörünün hidrojen üretim hızından (2817 mL/ dk.g_{kat}) daha düşük çıkmıştır. Bu da hidrojen üretim hızı açısından CoB@AlCr₃/Na-bentonitin

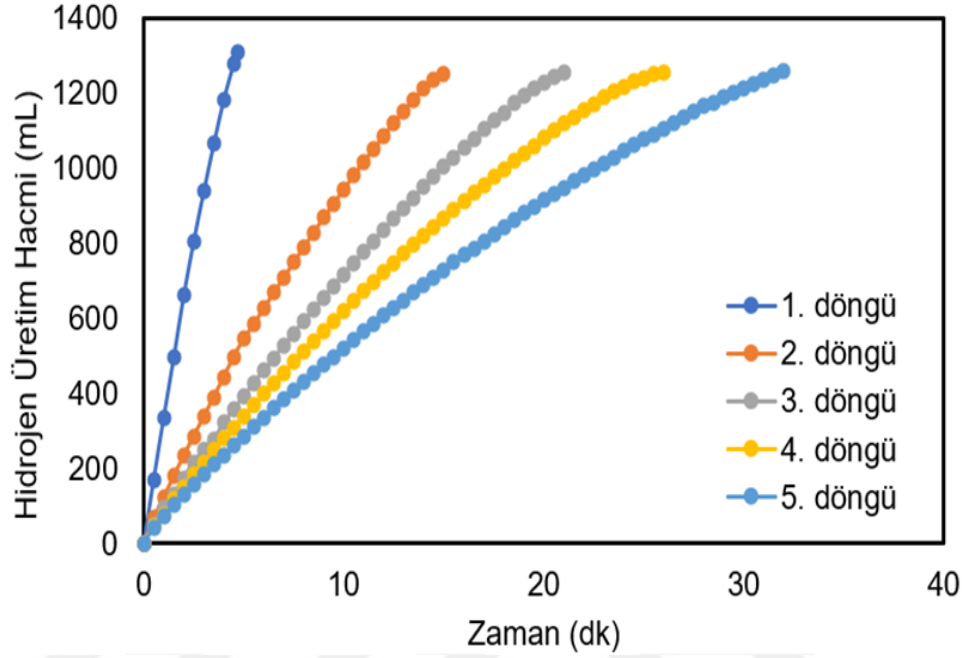
CH_3COOH -kaolin-CoB'den daha iyi olduğunu göstermektedir. Co-Cu-B, Co-Mo-B, Co-Ni-Fe-P ve Co/CuO-NiO- Al_2O_3 katalizörlerinin aktivasyon enerjileri CoB@AlCr3/Na-bentonitten daha düşük çıkmasına rağmen CoB@AlCr3/Na-bentonitin hidrojen üretim hızı diğerlerinden daha yüksektir. Çizelge 7.11'deki veriler CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün literatürdeki çoğu katalizörle aktivasyon enerjisi ve hidrojen üretim hızı açısından rekabet edebilir bir katalizör olduğunu göstermektedir.

7.2.6. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

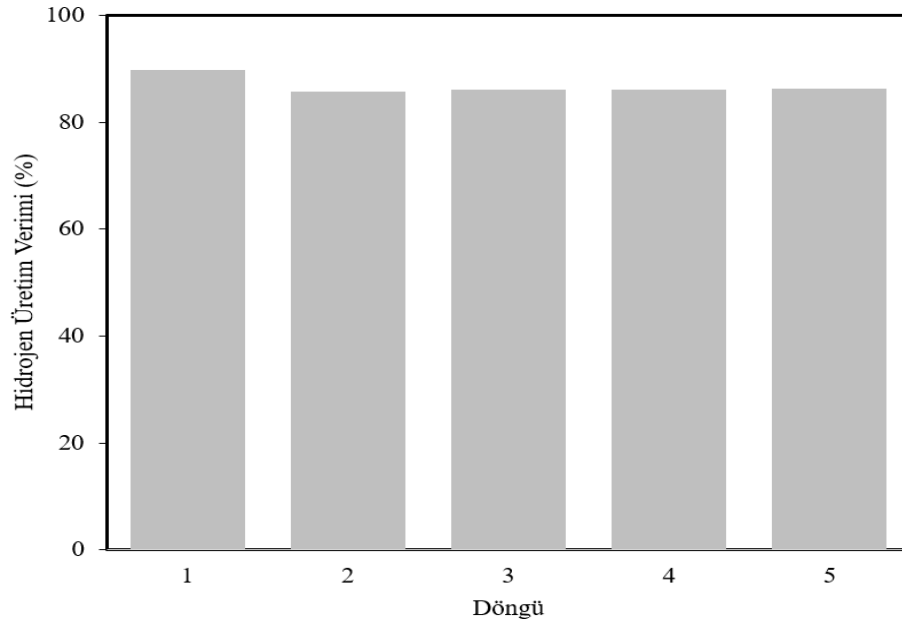
CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği 5 döngü için deneysel olarak incelendi. Deneyler kütlece %5 NaBH_4 ve kütlece %10 NaOH derişimlerinde 10 mL'lik çözelti içerisinde 0,1 g katalizör eklenerek tepkime sıcaklığı 50 °C'de gerçekleştirildi. Şekil 7.34'de hidrojen üretim hacminin zamana göre değişimi ve Şekil 7.35'te CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörüne ait döngü bazında hidrojen üretim verimleri verilmektedir. Her bir döngü için tepkime süresi, toplanan hidrojen hacmi, yüzde verim ve tepkime hızı Çizelgede 7.12'de verildi. CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği incelendiğinde 1. döngü için katalitik hidroliz tepkimesi 4,7 dk sürdü. 2. döngüden itibaren tepkime süresi artış göstererek 15 dk'ya, 5.döngüde ise 32 dk'ya kadar yükseldi. Katalitik testlerin döngü bazında yüzdesel verimleri ele alındığında ilk döngü için %89,6 olan verim 2.döngüden 5. döngüye kadar yaklaşık %86 civarında sabit kalmıştır.

Tepkime hızları ele alındığında 1.döngü için 2781 mL/dk. g_{kat} , 2.döngü için ise 833 mL/dk. g_{kat} olduğu saptandı. 5. Döngüye kadar tepkime hızı giderek azalarak 393 mL/dk. g_{kat} değerine düştü. Tepkime hızının düşmesinin sebebi tepkime sonrası açığa çıkan sodyum boratın katalizör üzerine birikmesidir. Açığa çıkan sodyum boratın, katalizörün aktif yüzey alanlarını kaplayan ve gözeneklerini kapatarak katalizörün etkinliğini düşürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan ICP-MS analiz sonuçlarında CoB@AlCr3/Na-bentonit ve CoB@AlCr3/Na-bentonit (deney sonrası) kıyaslandığında B/Co oranı 0,28'den 1,10'a artmıştır (Çizelge 7.3). Bu CoB@AlCr3/Na-bentonit (deney sonrası) katalizörde B içeren NaBO_2 bileşiğinin birikmiş olabileceğine işaret etmektedir. Ayrıca EDS sonuçlarına göre CoB@AlCr3/Na-bentonit katalizöründe %1,09 olan Na oranının CoB@AlCr3/Na-bentonit (deney sonrası) katalizör için %5,78'e yükseldiği gözlenmektedir (Çizelge 7.2). Bu

da NaBO_2 türü bir bileşiğin yüzeyde birikmiş olabileceğini ve aktif merkezleri kaplayarak katalizör etkinliğini azaltmış olabileceğini gösteren bir bulgudur.



Şekil 7.34. $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği (m:0,1g, kütl. %5 NaBH_4 , kütl. %10 NaOH , 50 °C)



Şekil 7.35. $\text{CoB@AlCr}_3/\text{Na}$ -bentonit katalizörünün döngü bazında hidrojen üretim verimi

Çizelge 7.12 CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörünün tekrar testlerine ait deneysel sonuçlar

DENEY SONUÇLARI	Döngü				
	1	2	3	4	5
Tepkime süresi (dk)	4,7	15	21	26	32
Toplanan hacim (mL)	1307	1249	1255	1255	1258
Verim (%)	89,6	85,7	86,1	86,1	86,3
Tepkime Hızı (mL/dk.g _{kat})	2781	833	598	483	393

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sodyum borhidrürden hidroliz yöntemiyle hidrojen üretimi için Al-Cr sütunlu bentonit destekli CoB katalizörler emdirme ve indirgeme yöntemleri kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen katalizörlere XRD, BET, SEM-EDS, ICP-MS, XPS ve FTIR analizleri yapıldı. Katalizörlerin Cr oranının, katalizör miktarının, NaOH derişiminin, NaBH₄ derişiminin ve sıcaklığın hidrojen üretim hızına etkileri incelendi. Ayrıca tepkime kinetiği ve CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.

Bentonit, AlCr₃/Na-bentonit destek malzemesine ve CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörüne XRD analizleri yapıldı. Analizler sonucu malzemelerin X ışının kırınım desenleri incelendiğinde benzer 2θ değerlerinde montmorillonit, opal ve kuvars pikleri gözlemlendi.

Farklı Al/Cr oranlarıyla hazırlanan katalizörlere BET analizi yapılarak malzemelerin gözenek boyut dağılımı incelenip gözenek çapı, toplam gözenek hacmi ve BET yüzey alanı değerleri belirlendi. %0-%12 aralığında değişen Cr oranlarıyla hazırlanan CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörlerine ait gözenek boyut dağılımları incelendiğinde malzemelerin mezo gözenekli yapıya sahip olduğu anlaşıldı. Sodyum bentoniti Al-Cr atomları ile sütunlayarak AlCr₃/Na-bentonit destek malzemesi haline getirildiğinde ortalama gözenek çapının 95,39 Å'dan 9,80 Å değerine azaldığı BET yüzey alanı değerinin 98,1 m²/g'dan 139,9 m²/g'a arttığı ve toplam gözenek hacminin 0,2280 cm³/g'dan 0,3593 cm³/g'a arttığı belirlendi.

SEM görüntüleri incelendiğinde bentonit ve AlCr₃/Na-bentonit destek malzemesi kıyaslandığında AlCr₃/Na-bentonitte daha gözenekli bir yapı olduğu saptandı. EDS analizleri incelendiğinde CoB@AlCr₃/Na-bentonit ile CoB@AlCr₃/Na-bentonit (deney sonrası) katalizörü kıyasladığımızda kütlece %O atomu 58,07'den 47,01'e, kütlece %Si atomunda 24,3'den 23,12'ye, %Al atomu 10,36'dan 9,55'e düşüş; % Na atomu 1,09'dan 5,78'e arttığı gözlemlendi. Deney sonrası katalizördeki sodyum oranının yaklaşık 5,30 katına çıkması katalizörde NaBH₄'ün hidrolizi sonucu açığa çıkan NaBO₂'ın birikmiş olabileceğini göstermektedir.

Bentonit, AlCr₃/Na-bentonit ve sentezlenen destekli katalizörlere ait Al, B, Co ve Cr atomik oranlarını belirlemek için ICP-MS analizi yapıldı. ICP-MS sonuçlarına göre katalizörlerdeki B/Co oranı 0,28-0,38 aralığında olduğu saptandı. CoB@AlCr₃/Na-Bentonit (deney sonrası) B/Co oranı ise 1,10 olduğu belirlendi. Hazırlanan katalizörlerde hedeflenen Cr oranının artmasıyla saptanan Co/Cr oranının beklenen doğrultuda azaldığı (80,55'ten 8,07'ye düştüğü) saptandı. CoB@AlCr₃/Na-bentonit ile CoB@AlCr₃/Na-bentonitin (deney sonrası) ICP-MS sonuçları kıyaslandığında Co/Cr oranı 28,49'dan 26,60'a düştüğü çok büyük bir oranda değişim gözlenmedi. Fakat B/Co oranlarını kıyasladığımızda yaklaşık 3 kat artarak 0,28'den 1,10 değerine ulaştığı saptandı. Bu da katalizör yüzeyinde bor içerikli bir bileşiğin biriktiğini göstermektedir.

AlCr₃/Na-bentonit ve CoB@AlCr₃/Na-bentonitin XPS analizi sonucu Co, B, Cr ve O pikleri incelendi. AlCr₃/Na-bentonite ait genel XPS spektrumunda 531 eV'de O1s piki, 570,1 eV'de metalik kroma işaret Cr⁰ piki, 576 eV'de kromun hidroksit formuna işaret eden Cr2p₃ piki gözlemlendi. CoB@AlCr₃/Na-bentonitin genel spektrumu incelendiğinde AlCr₃/Na-bentonite benzer şekilde 531 eV'de O1s piki gözlemlendi. 702 eV'de Cr2s spektrumu görüldü. 575 eV'de Cr2p₁, 577 eV'de Cr2p ve 579 eV'de Cr2p₃ pikleri görüldü. CoB@AlCr₃/Na-bentonite ait kobalt spektrumu incelendiğinde 978 eV'de Co_{2s}, 796 eV'de Co_{2p₁}, 781 eV'de Co_{2p₃} ve Co_{2s} pikleri gözlemlendi. Co_{2p₁} ve Co_{2p₃} pikleri, kobaltın hem elementel halde hem de oksitlenmiş halde bulunduğunu göstermektedir. 194 eV'de B spektrumu verildiği gözlemlendi. Saf borun bağlanma enerjisiyle (187,1 eV) kıyaslama yapıldığında, katalizörlerde 6,9 eV'luk bir kayma gözlemlendi. Bu kayma, B alaşımından metalik Co'nın boş d-orbitaline elektron transferini göstermektedir.

AlCr₃/Na-bentonit, CoB@AlCr₃/Na-bentonit ve CoB@AlCr₃/Na-bentonitte (deney sonrası) bulunan yapısal birimleri belirlemek için FTIR analizi yapıldı. FTIR spektrumları incelendiğinde AlCr₃/Na-bentonit CoB@AlCr₃/Na-bentonit spektrumlarında 468 cm⁻¹'de Si-O-Si 523 cm⁻¹'de Al-O-Si titreşimleri verdiği gözlemlendi. Farklı olarak AlCr₃/Na-bentonit spektrumunda 792 cm⁻¹'de kuvars 1048 cm⁻¹'de Si-O 3663 cm⁻¹'de O-H gerilmeleri gözlenirken CoB@AlCr₃/Na-bentonit spektrumunda 794 cm⁻¹ de kuvars yapısı 1040 cm⁻¹'de Si-O gerilmesi 3657 cm⁻¹'de O-H gerilmesi gözlemlendi. 6 cm⁻¹'lik bu kayma ara katyonların yer değiştirdiğini ve ara katmandaki su içeriğinin azaldığını göstermektedir.

CoB@AlCr₃/Na-bentonit (deney sonrası) spektrumu incelendiğinde 523 cm⁻¹ Al-O-Si titreşimi 1048 cm⁻¹ de Si-O 3663 cm⁻¹ de O-H gerilemeleri gözlemlendi.

NaBH₄'ün hidroliz tepkimesindeki farklı oranlarda Al-Cr metalleri ile sütunlanmış Na-bentonit destekli katalizörlerin üzerindeki Al-Cr oranının, katalizör miktarının, NaOH derişiminin, NaBH₄ derişiminin ve sıcaklığın hidrojen üretim hızına etkileri incelendi. Bu parametreler incelenmesi sonucunda katalitik aktivitesi en yüksek katalizör CoB@AlCr₃/Na-bentonit olduğu belirlendi. 0,1 g CoB@AlCr₃/Na-bentonit %10 NaOH derişiminde %5 NaBH₄ derişiminde 50°C'de tepkime şartlarında tepkime süresi 4,7 dakika sürmüştür. Tepkime hızı da 2817 mL/dk.g_{kat} çıkmıştır. CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörü için 1/T'ye karşı ln k₀ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi 55,9 kJ/mol olarak hesaplandı. Literatürdeki diğer çalışmalarla yapılan çalışmadaki aktivasyon enerjileri kıyaslandığında aktivasyon enerjisinin diğer çalışmalarda rapor edilenlere yakın çıktığı gözlemlendi.

CoB@AlCr₃/Na-bentonit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği 5 döngü için deneysel olarak incelendi. Tepkime hızının 1.döngü için 2781 mL/dk.g_{kat}, 2.döngü için ise 833 mL/dk.g_{kat} olduğu saptandı. 5. Döngüye kadar tepkime hızı giderek azalarak 393 mL/dk.g_{kat} değerine düştü. Döngüsel bazda tepkime hızları kıyaslandığında 1. döngüden 2. döngüye geçildiğinde yaklaşık 3 kat azaldığı belirlendi. Bu azalmanın sebepleri tepkime sonucunda açığa çıkan sodyum boratın katalizörün gözeneklerini tıkanması ve aktif yüzey alanlarını kaplamasıdır.

Destekli katalizörlerle NaBH₄'ün hidrolizi tepkimesinden hidrojen üretiminin daha yüksek verimli gerçekleştirilebilmesi, tepkime süresinin daha düşük ve katalizörün tekrar tekrar kullanılabilmesi için aşağıda çalışma önerileri aşağıda verildi:

- Katalizör hazırlamak için kullanılan destek malzemesinin kalsinasyon koşulları değiştirilebilir.
- Al-Cr sütunlu bentonit desteği Al-Cu ve Al-Ni gibi farklı metallerle sütunlanarak katalizörün aktivitesindeki değişme incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdelhamid, H. N. (2021). A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride International Journal of Hydrogen Energy, 46(1), 726-765.
- Argyle, M., Bartholomew, C. (2015). Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. Catalysts, 5(1), 145-269.
- Aslan, G. (2005). Metal Oksitler ile İyileştirilmiş Alkan Dehidrojenasyon İkili Katalizörlerinin Hazırlanması ve Tanımlanması [Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=tl6htr48788_kRPQUYHs-w&no=rOHBk7bcz39b5B8EuClqlw
- Aydın, M., Haşımoğlu A., Özdemir O. K. (2016). Kinetic properties of Cobalt-Titanium-Boride (Co-Ti-B) catalysts for sodium borohydride hydrolysis reaction. International Journal of Hydrogen Energy, 41(1), 239-248.
- Babatabar, A. M., Manouchehri, M., Abbasi, H., Tavasoli, A. (2023). Supercritical water Co-gasification of biomass and plastic wastes for hydrogen-rich gas production using Ni-Cu/AC-CaO catalyst. Journal of the Energy Institute, 108, 101251.
- Balbay, A., Selvitepe, N., Saka, C. (2021). Fe doped-CoB catalysts with phosphoric acid-activated montmorillonite as support for efficient hydrogen production via NaBH₄ hydrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 46(1), 425-438.
- Balıkçı, F. (2007). Gümüş kobalt seryum karışık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düşük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının incelenmesi [Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=N_vpjLQ5VrJpjnWrnSP4oQ&no=FRD7uQ36Gwa7Wj8LWJaubg
- Başoğlu, T. F., Balcı, S. (2016). Catalytic properties and activity of copper and silver containing Al-pillared bentonite for CO oxidation. Journal of Molecular Structure, 1106, 382-389
- Baydaroğlu, F. O. (2013). Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen eldesi için etkin katalizörlerin geliştirilmesi [Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü] YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/yb0XOMXB5oc7Fqw & no=HRL_N7yBtejphfA4lmJ76g
- Baylan, N. (2013). Bentonit ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi
- Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (2006). Handbook of Clay Science, Elsevier.
- Brindley, G., W., Brown, G. (1980), Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society Monograph, No. 5, p.495.
- Che, M., Vedrine, C. J. (2012). Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts (1st.Ed.). Wiley-VCH.
- Chen, B., Chen, S., Bandal, H. A., Ntiamoah, R. A., Jadhav, A. R., Kim, H. (2018). Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 43(19), 9296-9306.
- Cótica, F. L., Freitas, F. V., Santos, A. I., Barabach, M., Anaissi, J. F., Miyahara, Y. R., Sarvezuk, C. W. P. (2011). Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterisation, and thermal stability. Applied Clay Science, 51, 187-191.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Crabtree, R. H. (2008). Hydrogen storage in liquid organic heterocycles, *Energy Environmental Science*, 1, 134-138.
- Deonikar, V. G., Rathod, P. V., Pornea, A. M., Puguan, J. M. C., Park, K., Kim, H. (2020). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a Cu and Mo promoted Co catalyst. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 86, 167-177.
- Didehban, A., Zabihi, M., Shahrouzi, J. R. (2018). Experimental studies on the catalytic behavior of alloy and core-shell supported Co-Ni bimetallic nano-catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(45), 20645-20660.
- Ding, M., Zuo, S., Qi, C. (2015). Preparation and characterization of novel composite AlCr-pillared clays and preliminary investigation for benzene adsorption. *Applied Clay Science*, 115, 9-16.
- Dönmez, F. (2019). Metal Hidrürlerden Hidrojen Üretiminde Kullanılacak Nano Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=qtfElvrRVP8AuHUvfIKH1Q&no=DJ5tOnCm0XmkGZM1B3WLgg>
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2023), Türkiye Hidrojen Teknolojileri Stratejisi ve Yol Haritası, https://enerji.gov.tr/Media/Dizin/SGB/tr/Kurumsal_Politikalar/HSP/ETKB_Hidrojen_Stratejik_Plan2023.pdf
- Erat, N., Bozkurt, G., Özer, A. (2022). Co/CuO-NiO-Al₂O₃ catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(58), 24255-24267.
- Ersal, E. (2017). Sütunlu Kil Katalizörler Üzerinde Azo Boyar Madde İçeren Çözeltilerin Katalitik Islak Peroksit Oksidasyonu [Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=e61pnkicNNHxL62Wr94rfA>
- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A. (2009). Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 92(1-2), 68-74.
- Fogler, S. H. (2005). *Elements of Chemical Reaction Engineering*, (4th ed., p.1080). Prentice Hall PTR.
- Giese, R. F., Van Oss, C. J. (2002). *Colloid and Surface Properties of Clays and Related Minerals*, (1th Ed.). Marcel Dekker.
- Gil, A., Gandia, L. M., Vicente, M. A. (2000). Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalyst Rev-Science Engineering*, 42(1-2), 145-212.
- Gil, A., Korili, S., A., Trujillano, R., Vicente, M., A. (2010). *Pillared clays and related catalysts*, (1th Ed.). Springer.
- Grim, R. E. (1953). *Clay Mineralogy*, Mc Graw-Hill Book Company, Newyork, p.27-42, 55-64.
- Grim, R. E., Güven, N. (1978), *Bentonites- Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Developments in Sedimentology*, (1th Ed.), Elsevier.
- Hagen, J. (2015). *Industrial catalysis: a practical approach*, (3th Ed.). Wiley-VCH.
- Hoşgün, S. (2018). Kobalt ve Nikel İçerikli Destekli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum Borhidrürden Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Üretiminde Kullanılması [Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=JP8vVU_kiOEoHgN5jhoagw&no=UU2tknqJHrBd4NH8xVnnA

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Hür, C., Erken, E. (2022). Assessment of green tea-enabled iron/calcined bentonite nanocomposites for phosphate removal and recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108519.
- İzgi, M. S., Şahin, Ö., Saka, C. (2016). Hydrogen production from NaBH₄ using Co–Cu–B catalysts prepared in methanol: Effect of plasma treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3), 1600-1608.
- İzgi, M. S., Baytar, O., Şahin, Ö., Horoz, S. (2019). Studies on the catalytic behavior of Co-Cr-B/Al₂O₃ in hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄. *Digest Journal of Nanomaterials Biostructures*, 14(4), 1005-1012.
- Jiang, Z., Pan, Q., Xu, J. (2014). Current situation and prospect of hydrogen storage technology with new organic liquid. *International of Journal Hydrogen Energy*, 39(30): 17442–17451.
- Jin, Z., Su, Y., Lv, H., Liu, M., Li, W., Zhang, C. (2023). Review of decompression damage of the polymer liner of the type IV hydrogen storage tank. *Polymers*, 15(10), 2258.
- Kalpazan, E. (2021). Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Bentonit ve Zeolit Destekli Metal Borür Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. [Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi.
- Khankhasaeva, T. S., Dashinamzhilova, T. E., Dambueva, V. D. (2017). Oxidative degradation of sulfanilamide catalyzed by Fe/Cu/Al-pillared clays. *Applied Clay Science*, 146, 92-99.
- Kıpçak, İ., Kalpazan, E. (2020). Preparation of CoB catalysts supported on raw and Na-exchanged bentonite clays and their application in hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH₄. *International of Journal Hydrogen Energy*, 45(50), 26434-26444.
- Kıvrak, D.H. (2019). Yakıt Pili Katalizörleri, 1.baskı, Gece Akademi
- Kim, D. H., Jo, S., Kwon, J., Lee, S., Eom, K. (2019). Effect of iron content on the hydrogen production kinetics of electroless deposited Co-Ni-Fe-P alloy catalyst from hydrolysis of sodium borohydride, and a study of its feasibility in a new hydrolysis using magnesium and calcium borohydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 15228-15238
- Klerke, A., Christensen, C. H., Nørskov, J. K., Vegge, T. (2008). Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities, *Journal of Materials Chemistry*, 18, 2304-2310.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*, (3rd Ed.). John Wiley and Sons, p. 376-379.
- Li, K., Ma, M., Xie, L., Yao, Y., Kong, R., Du, G., Asiri, A. M., Sun, X. (2017). Monolithically integrated NiCoP nanosheet array on Ti mesh: an efficient and reusable catalyst in NaBH₄ alkaline media toward on-demand hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(30), 19028-19034.
- Li, M., Bai, Y., Zhang, C., Song, Y., Jiang, S. F., Grouset, D., Zhang, M. (2019). Review on the research of hydrogen storage system fast refueling in fuel cell vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(21), 10677–10693.
- Li, R., Zhang, F., Zhang, J., Dong, H. (2022). Catalytic hydrolysis of NaBH₄ over titanate nanotube supported Co for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(8), 5260-5268.
- Liu, B. H., Li, Q. (2008). A highly active Co-B catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7385-7391.
- Liu, W., Sun, L., Li, Z., Fujii, M., Geng, Y., Dong, L., Fujita, T. (2020). Trends and future challenges in hydrogen production and storage research. *Environmental Science Pollution Research International*, 27(25), 31092–31104.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Lu, C., Y., Chen, S. M., Chen, W. Y. (2012). Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5), 4254-4258.
- Luz, D. S. T. P., Moraes, D. F. B., Ferreira, K. R., Melo, D. C. C., Oliveira, D. N. Z. D. A., Costa, D. F. A. A., Costa, D. F. E. C., Filho, R. D. N. G., Osman, S. M., Luque, R., Nascimento, D. S. A. L. (2024). Design of activated bentonite-based catalysts for the esterification of residual free fatty acids from palm oil. *Catalysis*, 441, 114886.
- Mahmood, J., Jung, S. M., Kim, S. J., Park, J., Yoo, W. J., Baek, B. J. (2015). Cobalt Oxide Encapsulated in C₂N-*h*2D Network Polymer as a Catalyst for Hydrogen Evolution. *Chemistry of Materials*, 27(13), 4860-4864.
- Manna, J., Roy, B., Pareek, D., Sharma, P. (2017). Hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis using Co-B/AlPO₄ and Co-B/bentonite catalysts. *Catalysis Structure& Reactivity*, 3(4), 157-164.
- Mercan, D. (2012). Manganoksit, kobaltoksit, gümüş ve nikel içeren farklı destekli katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu. [Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=tXIW-pM_eeKJvktCMfJN5w&no=XBogXpefIwO0i9tz9nWPw
- Molu, Z. (2009). Preparation and characterization of Al-, Fe- and Zr- pillared clays and their applications. [Doctoral dissertation, Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences] YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=Bud53moRl0BGFzp-fC-kA&no=QAnVz5kLF5_FHBhuHAF4Ag
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D. (1995). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc. Minnesota, USA.
- Okoye, P. U., Abdullah, A. Z., Hameed, B. H. (2016). Glycerol carbonate synthesis from glycerol and dimethyl carbonate using trisodium phosphate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 51-58.
- Onat, E., İzgi, M. S., Şahin, Ö., Saka, C. (2024). Highly active hydrogen production from hydrolysis of potassium borohydride by caffeine carbon quantum dot-supported cobalt catalyst in ethanol solvent by hydrothermal treatment. *International of Journal Hydrogen Energy*, 51(B), 362–375.
- Öksüz, Ş. (2007). Sodyum Borhidrür ile Çeşitli İndirgenme Reaksiyonları [Yüksek lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=fY75s0mg60wddey7ffzqiA&no=EdwAVoB6dgUMESWnKQNI0Q>
- Padro, C. E. G., Lau, F., 2002, *Advances in Hydrogen Energy*, (1th Ed.), Kluwer Academic Publishers.
- Paksoy, A., Kurtoğlu, S. F., Dizaji, A. K., Altıntaş, Z., Khoshsima, S., Uzun, A., Balcı, Ö. (2021). Nanocrystalline cobalt-nickel-boron (metal boride) catalysts for efficient hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy* 46(11), 7974-7988.
- Periasamy, M., Thirumalaikumar, M. (2000). Methods of Enhancement of Reactivity and Selectivity of Sodium Borohydride for Applications in Organic Synthesis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 609(1-2), 137- 151.
- Rinaldi, N., Purba, E. D. N., Kristiani, A., Agustian, E., Widjaya, R. R., Dwiarmoko, A. A. (2023). Bentonite pillarization using sonication in a solid acid catalyst preparation for the oleic acid esterification reaction. *Catalysis*, 174, 106598.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Qiao, L., Lu, C., Fan, W., Xue, Z., Wang, X., Kang, Z., Sun, D. (2024). Metal-organic framework for hydrogen storage: Advances and challenges brought by the new Technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 93(3), 805-821.
- Saka, C., Eygi, M. S., Balbay, A. (2020). CoB doped acid modified zeolite catalyst for enhanced hydrogen release from sodium borohydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(30), 15086-15099.
- Saka, C., Eygi, M. S., Balbay, A. (2021). Cobalt loaded organic acid modified kaolin clay for the enhanced catalytic activity of hydrogen release via hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), 3876-3886.
- Sarıkaya, Y. (1987). Killerin önemi ve özellikleri, III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, s. 13-32. Ankara, Türkiye.
- Selvitepe, N., Balbay, A., Saka, C. (2019). Optimisation of sepiolite clay with phosphoric acid treatment as support material for CoB catalyst and application to produce hydrogen from the NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 44(31), 16387-16399.
- Simanullang, M., Prost, L. (2022). Nanomaterials for on-board solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(69), 29808–46.
- Singh, L., Yousuf, A., Mahapatra, D. M. (2020). *Bioreactors*, (1th Ed.), Elsevier.
- Survilienė, S., Jasulaitienė, V., Čėsūnienė, A., Oleksiak, L. A. (2008). The use of XPS for study of the surface layers of Cr-Co alloy electrodeposited from Cr(III) formate–urea baths. *Solid State Ionics*, 179 (1-6), 222-227.
- Taştaban, M. (2019). Katalitik Islak Peroksit Oksidasyonu Yoluyla Azo Boyar Madde Gideriminde Kullanılmak Üzere Bentonit Destekli Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu [Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y. (2013). GENERAL PRINCIPLES OF SOL - GEL. *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4), 456-476.
- Wang, H., Gao, Q, Hu, J. (2009). High hydrogen storage capacity of porous carbons prepared by using activated carbon. *Journal of the American Chemical Society*, 131(20), 7016–7022.
- Wang, J., Ke, D., Li, Y., Zhang, H., Wang, C., Zhao, X., Yuan, Y., Han, S. (2017). Efficient hydrolysis of alkaline sodium borohydride catalyzed by cobalt nanoparticles supported on three-dimensional graphene oxide. *Materials Research Bulletin*, 95, 204–210.
- Wei, Y., Wang, R., Meng, L., Wang, Y., Li, G., Xin, S., Zhao, X., Zhang, K. (2017). Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using a dandelion-like Co–Mo–B catalyst supported on carbon cloth. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9945-9951.
- Wietelmann, U., Felderhoff, M., Rittmeyer, P. (2016). Hydrides. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1-39.
- Wu, L., Yang, M., Liu, Y., Wu, Y., Huang, D., Shao, J., Wang, X. (2024). Modulating composition and electronic structure enhance the catalytic performance of Co₂MO₄ (M=Fe, Ni, Cu) for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 71, 1034-1044.
- Wu, Z., Ge, S. (2011). Facile synthesis of a Co-B nanoparticle catalyst for efficient hydrogen generation via borohydride hydrolysis. *Catalysis Communications*, 13(1), 40–43.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Yun, M. S., Lee, H. T., Kim, J. M., Oh, H. T. (2024). A durable cobalt catalyst supported on Ni foam coated with Al_2O_3 for hydrogen generation from $NaBH_4$ hydrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 328, 130015.
- Yüksel, S. (2012). Vanadyum ve demir içerikli SBA-15 sentezi ve yüzey sülfatlamasının yapısal özellikler üzerine etkisi [Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi.
- Zhang, B., Zhang, S. X., Yao, R., Wu, Y. H., Qiu, J. S. (2021). Progress and prospects of hydrogen production: opportunities and challenges. *Journal of Electronic Science and Technology*, 19(2), 100080.
- Zhang, J. S. (2006). Thermal processes in sodium borohydride hydrogen storage systems, PhD thesis, Purdue University, 216 p. (unpublished).