

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**POTASYUM BOR HİDRÜR (KBH_4) HİDROLİZİNİN ÇEŞİTLİ
KATALİZÖRLER VARLIĞINDA FARKLI PARAMETRELERE BAĞLI
OLARAK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet Salih KESKİN
I. DANIŞMAN: Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ
II. DANIŞMAN: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

VAN-2019

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI

**POTASYUM BOR HİDRÜR (KBH_4) HİDROLİZİNİN ÇEŞİTLİ
KATALİZÖRLER VARLIĞINDA FARKLI PARAMETRELERE BAĞLI
OLARAK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet Salih KESKİN

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2017-FDK 6256 No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ ve Prof. Dr. Ömer ŞAHİN danışmanlığında, Mehmet Salih KESKİN tarafından sunulan “Potasyum Bor hidrür (KBH₄) Hidrolizinin Çeşitli Katalizörler Varlığında Farklı Parametrelere Bağlı Olarak İncelenmesi” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 31/10/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ

İmza:

Üye : Prof. Dr. Cabir TEMİRCİ

İmza:

Üye : Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

İmza:

Üye : Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

İmza:

Üye : Doç. Dr. Orhan BAYTAR

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22/11/2019 tarih ve 2019/613 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİMİ

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



Mehmet Salih KESKİN

ÖZET

POTASYUM BORHİDRÜR (KBH_4) HİDROLİZİNİN ÇEŞİTLİ KATALİZÖRLER VARLIĞINDA FARKLI PARAMETRELERE BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ

KESKİN, Mehmet Salih
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
I. Danışman: Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ
II. Danışman: Prof.Dr.Ömer ŞAHİN
Kasım 2019, 157 sayfa

Artan enerji ihtiyacı, fosil yakıtların öngörülen rezervleri ve çevreye verdikleri zararlarından dolayı fosil yakıtlara alternatif ve çevre dostu olan enerji kaynaklarının üretilmesi hem bilim insanlarının hem de bütün araştırmacıların en büyük hayalidir. Yapılan birçok araştırmada yenilenebilir enerjiler arasında hidrojenin, gerek dünyadaki bolluğu ve gerekse kullanışlılığı bakımından, gelecekte enerji kaynağı olarak kullanılacağı ön plana çıkmaktadır. Gerek metal hidrürler ve gerekse metal borhidrürlerde depolanmış hidrojeni kısa sürede ve uygun şartlarda kullanılabilir hale getirmek için uygun katalizörlere ihtiyaç vardır.

Bu tez kapsamında, KBH_4 hidrolizinden en uygun şekilde H_2 elde etmek için dört farklı katalizör (Ru(0) , Ni_2P , Ni-P-B ve La-Ni-Mo-B) ve bu katalizörleri üç farklı destek malzemesi ile (TO_2 , CeO_2 ve CNT) katkılanarak yeni ve özgün katalizörler sentezlenmiştir. Metal bor katalizörlerin sentezlenmesi kimyasal indirgeme, çöktürme yöntemleri ile hazırlanmış ve indirgeyici ajan olarak NaBH_4 kullanılmıştır. Önce katalizörlerin optimum metal fraksiyonları belirlenmiş, daha sonra her bir katalizörün saf ve katkılı halleri için dört farklı parametre (KOH konsantrasyonu, katalizör miktarı, KBH_4 konsantrasyonu ve sıcaklık etkisi) incelenmiştir. Ayrıca bu katalizörlerin etkinliklerini artırmak için belli sürelerde farklı gazlar varlığında mikrodalga ve plazmaya tabi tutulduktan sonra KBH_4 hidrolizinde hidrojen üretim performansları araştırılmış. Sentezlenen destekli ve desteksiz katalizörler BET, SEM, XRD ve FT-IR cihazları ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Son olarak KBH_4 hidrolizinde destekli ve desteksiz katalizörler varlığında KBH_4 hidroliz kinetiği ve aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen enerjisi, Hidroliz, Katalizör, KBH_4 .

ABSTRACT

INVESTIGATION OF POTASSIUM BORON HYDRIDE (KBH_4) HYDROLYSIS IN DIFFERENT PARAMETERS IN THE PRESENCE OF VARIOUS CATALYSTS

KESKİN, Mehmet Salih
Ph.D. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor I: Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ
Supervisor II: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN
November 2019, 157 pages

Due to the increasing need for energy, the foreseeable reserves of fossil fuels and the damages they cause to the environment, the production of energy sources that are alternative and environmentally friendly to fossil fuels is the greatest dream of both scientists and all researchers. Among many renewable energies, hydrogen is used as an energy source in the future in terms of its abundance and usefulness in the world. Suitable catalysts are needed to make the hydrogen stored in both metal hydrides and metal borohydrides available in a short time and under favorable conditions.

In this thesis, four different catalysts (Ru (0) , $\text{Ni}_2\text{-P}$, Ni-PB and La-Ni-Mo-B) are used to obtain H_2 from the hydrolysis of KBH_4 optimally, and these catalysts with three different support materials (TiO_2 , CeO_2) and CNT). Synthesis of metal boron catalysts was prepared by chemical reduction and precipitation methods and NaBH_4 was used as reducing agent. First, the optimum metal fractions of the catalysts were determined and then four different parameters (KOH concentration, catalyst amount, KBH_4 concentration and temperature effect) were examined for the pure and doped states of each catalyst. In addition, in order to increase the efficiency of these catalysts, hydrogen production performances of KBH_4 hydrolysis were investigated after being subjected to microwave and plasma in the presence of different gases for a certain period of time. The synthesized supported and unsupported catalysts were characterized by BET, SEM, XRD and FT-IR devices. Finally, KBH_4 hydrolysis kinetics and activation energy were determined in the presence of supported and unsupported catalysts.

Keywords: Catalyst, Hydrogen energy, Hydrolysis, KBH_4 .



ÖN SÖZ

Doktora tez çalışmam boyunca maddi ve manevi her konuda desteğini, fikirlerini, deneyimlerini paylaşan ve bana sundukları tüm laboratuvar imkanları ile bu tezin ortaya çıkmasında en büyük pay sahibi olan danışmanlarım sayın Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ'a ve sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım. Tez çalışmaları boyunca gerek laboratuvar çalışmaları, gerekse diğer çalışmalarda deneyimlerini benimle paylaşan ve her konuda yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr.Orhan BAYTAR'a, Doç. Dr. Mehmed Said İZGİ'ye ve Doç. Dr. Sabit Horoz'a teşekkür ederim. Tez yazım sırasında bir çok konuda bana yardımcı olan sayın Dr. Öğretim üyesi Sinan KUTLUAY'a da teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamı tarafından 2017-FDK 6256 No'lu proje kapsamında destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim. Son olarak doktora çalışmalarım süresince birçok konuda onları ihmal ettiğim halde bana büyük anlayış göstererek fedakârlıkları ile her zaman bana destek olan eşime ve çocuklarıma teşekkürlerimi sunarım.

2019

Mehmet Salih KESKİN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERLİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxiii
1.GİRİŞ	1
1.1. Başlıca Enerji Kaynakları	3
1.1.1. Hidrojen enerjisi	6
1.1.2. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
1.1.3. Hidrojen üretim yöntemleri	10
1.1.3.1. Doğalgaz buhar dönüşümü ile H ₂ üretimi	10
1.1.3.2. Doğalgazın termal olarak parçalanması	11
1.1.3.3. Sudan hidrojen üretimi (Elektroliz)	11
1.1.4. Hidrojen depolanması	12
1.1.4.1. Hidrojen depolanması ve taşınması	13
1.1.5. Hidrojen depolama sistemleri	14
1.1.5.1. Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak depolanması	14
1.1.5.2. Hidrojenin kriyojenik sıvı olarak depolanması	15
1.1.5.3. Hidrojenin karbon absorpsiyon ile depolanması	15
1.1.5.4. Hidrojenin cam kürelerde depolanması	16
1.1.5.5. Hidrojeni metal hidrürlerde depolanması	16
1.1.5.6. Hidrojenin kimyasal hidrürlerde depolanması	16
1.1.5.7. Hidrojenin NaBH ₄ 'de depolanması	17
1.1.6. Hidrojen depolama teknikleri	19
1.2. Sodyum borhidrür ve özellikleri	20
1.2.1. Fiziksel özellikleri	20
1.3. Potasyum borhidrür	21
1.4. Katalizör	22

	Sayfa
1.4.1. Kataliz	22
1.5. Titanyum dioksit (TiO ₂)	24
1.6. Seryum (IV) oksit (CeO ₂).....	24
1.7. Karbon nanotüp (CNT).....	25
1.7.1. Tek duvarlı karbon nanotüpler	25
1.7.2. Çok duvarlı karbon nanotüpler.....	26
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.2. Yöntem	32
3.2.1. Katalizörlerin sentezlenmesi	32
3.2.1.1. Ru (0) katalizörünün Sentezlenmesi	32
3.2.1.2. Ni ₂ -P katalizörünün Sentezlenmesi	33
3.2.1.3. Ni- P-B katalizörünün Sentezlenmesi.....	33
3.2.1.4. La-Ni-Mo-B katalizörünün sentezlenmesi	33
3.2.1.5. Karbon nanotüpün sentezlenmesi	34
3.2.1.6. Destekli katalizörlerin sentezlenmesi	35
3.3.1. Metal bor katalizörlerin mikro dalga ile etkinliklerinin arttırılması	35
3.3.2. Metal Borhidrür katalizörlerin soğuk plazma ile etkinliklerinin arttırılması.....	35
3.3.3. Katalizör etkinliklerinin belirlenmesi	36
3.4. Analiz yöntemleri	36
3.4.1. FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spektroskopisi).....	36
3.4.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	36
3.4.3. BET (Brunauer, Emmet ve Teller) Yüzey Alanı.....	37
3.4.4. X- Işını Kırınımı (XRD).....	37
4. BULGULAR	39
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	39
4.1.1. X-Işınları Kırınımı(XRD).....	39
4.1.2. Enerji Dağılımlı X ışını Spetroskopisi (EDX)	51
4.1.3. BET yüzey alanı	52
4.2. Potasyum Borhidrürün Hidrolizi	53

4.2.1. Ru (0) Katalizörü	53
4.2.1.1. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi	55
4.2.1.2. KBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	57
4.2.1.3. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi	59
4.2.1.4. KBH ₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi	60
4.2.1. TiO ₂ Destekli Ru(0) Katalizörü	62
4.2.1.1. Ru(0) /TiO ₂ optimum oranının belirlenmesi	62
4.2.2.2 Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi	63
4.2.2.3. KBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	65
4.2.2.4. Sıcaklık hidroliz tepkimesine etkisi	67
4.2.2.5. KBH ₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi	68
4.2.3. CNT Destekli Ru (0) Katalizörü	70
4.2.3.1. KBH ₄ hidrolizinde optimum Ru (0) /CNT oranının belirlenmesi	70
4.2.3.2. KOH konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	71
4.2.3.3. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi	73
4.2.3.4. KBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	74
4.2.3.5. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi:	76
4.2.3.6. KBH ₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi	77
4.2.4. CeO ₂ Destekli Ru (0) Katalizörü	79
4.2.4.1. Ru (0)/ CeO ₂ optimum oranının belirlenmesi	79
4.2.4.2. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi	80
4.2.4.3. KBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	81
4.2.4.4. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi	83
4.2.4.5. KBH ₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi	84
4.2.5. Ni ₂ -P Katalizörü	85
4.2.5.1. Ni/P mol Fraksiyonunun belirlenmesi	85
4.2.5.2. Katalizör miktarını KBH ₄ hidroliz tepkimesine etkisi	87
4.2.5.3. KBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	88
4.2.5.4. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi	90
4.2.5.5. KBH ₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi	91
4.2.6. Mikrodalga ile muamele edilmiş Ni ₂ P katalizörü	93
4.2.6.1. Mikrodalgada farklı gazların etkisi	93

4.2.7. Plazma ile muamele edilmiş Ni ₂ P katalizörü	94
4.2.7.1. Plazma ortamında farklı gazların etkisi	94
4.2.8. TiO ₂ destekli Ni ₂ -P katalizörü	95
4.2.8.1. Katalizör miktarı hidroliz tepkimesine etkisi	95
4.2.8.2. KBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi.....	96
4.2.8.3. Sıcaklığın TiO ₂ destekli Ni ₂ P katalizör hidrolizine etkisi	98
4.2.8.4. KBH ₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi	99
4.2.9. Ni-P-B katalizörü.....	101
4.2.9.1. Ni/P mol fraksiyonunun belirlenmesi	101
4.2.9.2. KOH konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	103
4.2.9.3. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi	104
4.2.9.4. KBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	106
4.2.9.5. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi.....	108
4.2.9.6. KBH ₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi	110
4.2.10. Mikrodalga ile irrite edilmiş Ni-P-B katalizör	111
4.2.10.1. Mikrodalgada farklı gaz ortamlarının katalizöre etkisi	111
4.2.10.2. Mikrodalga gücünün katalizör aktifliğine etkisi.....	112
4.2.10.3. Mikrodalga süresinin katalizör etkinliğine etkisi	114
4.2.11. Plazma ortamında irrite edilen Ni-P-B katalizörü	115
4.2.11.1. Plazma ortamında Ni-P-B katalizörüne farklı gazların etkisi.....	115
4.2.12. TiO ₂ Destekli Ni-P-B Katalizörü.....	116
4.2.12.1. KBH ₄ hidrolizinde TiO ₂ /Ni-P-B optimum oranını belirlenmesi	116
4.2.13. CeO ₂ Destekli Ni-P-B Katalizörü.....	117
4.2.13.1. KBH ₄ hidrolizinde Ni-P-B /CeO ₂ optimum oranının belirlenmesi ...	117
4.2.14. CNT Destekli Ni-P-B Katalizörü	118
4.2.14.1. KBH ₄ hidrolizinde Ni-P-B /CNT optimum oranının belirlenmesi	118
4.2.15. La- Ni-Mo-B katalizörü.....	119
4.2.15.1. KOH konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	119
4.2.15.2. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi	121
4.2.15.3. KBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	122
4.2.15.4. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi.....	124
4.2.15.5. KBH ₄ hidrolizinin kinetiği ve tepkime hız mertebesi.....	125

	Sayfa
4.2.16. Mikrodalga ile irrite edilmiş La-Ni-Mo-B katalizörü.....	127
4.2.16.1. Mikrodalgada farklı gazların katalizör etkinliğine etkisi.....	127
4.2.16.2. Mikrodalga gücünün katalizör etkinliğine etkisi	128
4.2.16.3. Mikrodalga süresinin katalizöre etkisi	129
4.2.16.1. Plazma ortamında farklı gazların katalizöre etkisi	130
4.2.17. TiO ₂ Destekli La-Ni-Mo-B Katalizörü	132
4.2.17.1. La-Ni-Mo-B/ TiO ₂ optimum oranının belirlenmesi	132
4.2.17.2. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi	134
4.2.17.3. KBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	135
4.2.17.4. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi.....	136
4.2.17.5. KBH ₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi	138
4.2.18. CNT destekli La- Ni-Mo-B katalizörü.....	140
4.2.18.1. La- Ni-Mo-B /CNT optimum oranının belirlenmesi	140
4.2.18.2. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi	141
4.2.18.3. KBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi	142
4.2.18.4. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi.....	143
4.2.18.5. KBH ₄ hidrolizin kinetiği ve tepkime hız mertebesi.....	145
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	147
KAYNAKLAR	151
ÖZ GEÇMİŞ	156



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Farklı fosil yakıtların karbon içerikleri ve ısı değerleri	7
Çizelge 1.2. Hidrojenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
Çizelge 1.3. Sodyum borhidrürün bazı fiziksel özellikleri	22
Çizelge 1.4. Potasyum borhidrürün bazı özellikleri	23
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar	24
Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar	33
Çizelge 4.1. Desteksiz ve katı destekli katalizörlere ait EDX analiz verileri	50
Çizelge 4.2. Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey analiz sonuçları	51



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. (a) Günümüzün fosil yakıtlara dayanan sürdürülemeyen enerji sistemi şeması	9
Şekil 1.1. (b) Geleceğin yenilenebilir enerji kaynaklarına dayanan sürdürülebilir enerji sistemi ve enerji taşıyıcı olarak hidrojen ve elektrik şeması	9
Şekil 1.2. Hidrojen üretim kaynakları	13
Şekil 1.3. Hidrojen için üretim, depolama ve tüketim şeması	15
Şekil 1.4. NaBH ₄ ile H ₂ depolama sistemlerinin araçlarda kullanım şekli.....	19
Şekil 1.5. NaBH ₄ yapısı	21
Şekil 1.6. Karbon nanotüplerin farklı görüntüleri	27
Şekil 3.1. Karbon nanotüpün saflaştırma işlemi	35
Şekil 4.1. Desteksiz Ni ₂ P katalizörünün XRD analiz kırınım deseni	39
Şekil 4.2. TiO ₂ destekli Ni ₂ P katalizörünün XRD analiz kırınım deseni	40
Şekil 4.3. Ru(0) Katalizörünün XRD analiz kırınım deseni	41
Şekil 4.4. TiO ₂ destekli Ru (0) katalizörünün XRD analiz kırınım deseni	42
Şekil 4.5. CeO ₂ destekli Ru (0) katalizörünün XRD analiz kırınım deseni	43
Şekil 4.6. CNT destekli Ru(0) katalizörünün XRD kırınım deseni	44
Şekil 4.7. Ni-P-B katalizörünün XRD analiz kırınım deseni	45
Şekil 4. 8. A-)La-Ni-Mo-B; b-) TiO ₂ Destekli La-Ni-Mo-B; c-) CNT Destekli La-Ni-Mo-B; d-) mikrodalga La-Ni-Mo-B; katalizörlerin SEM görüntüleri	46
Şekil 4.9. Ni ₂ P katalizörlerin SEM görüntüleri a) Ni ₂ P b) TiO ₂ destekli Ni ₂ P katalizörü	47
Şekil 4.10. Ni ₂ P katalizörlerin SEM görüntüleri a) Ni ₂ P b) TiO ₂ destekli Ni ₂ P katalizörü	48
Şekil 4.11. a-) Ru(O) b-) TiO ₂ destekli Ru(0); c-) CeO ₂ destekli Ru(0) d-) CNT destekli Ru(0) katalizörüne ait SEM görüntüleri	49
Şekil 4.12. a-) CNT b-)Ce ₂ O c-)TiO ₂ katı destek malzemelerin SEM görüntüleri	50

Şekil 4.13. Ru(0) katalizörünün, farklı potasyum hidroksit konsantrasyonu varlığında potasyum bor hidrür hidrolizini hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KOH konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	54
Şekil 4.14. Farklı miktarlarda Ru(0) katalizörü varlığında KBH ₄ hidrolizinde hidrojen hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi	56
Şekil 4.15. Farklı KBH ₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin Ru(0) katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan hidrojen hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	58
Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda Ru(0) Katalizör varlığında KBH ₄ hidroliz sonucu açığa çıkan H ₂ gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi	59
Şekil 4.17. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH ₄ hidrolizinde Ru(0) katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği	61
Şekil 4.17. (b) Ru(0) katalizörü varlığında KBH ₄ hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi	61
Şekil 4.18. Sabit miktardaki TiO ₂ destek maddesine yüklenen farklı miktarlarda Ru(0) katalizör etkisinin hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi ve başlangıç hızlarının Ru/TiO ₂ konsantrasyonuna bağlı değişimi	62
Şekil 4.19. TiO ₂ destekli Ru(0) farklı miktarlarda katalizör varlığında KBH ₄ hidrolizinde hidrojen hacminin zamanla değişimi ve başlangıç hızlarının Ru(0) /TiO ₂ konsantrasyonuna bağlı değişimi	64
Şekil 4.20. Farklı KBH ₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin TiO ₂ destekli Ru(O) katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H ₂ hacimlerinin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının % KBH ₄ konsantrasyonuna bağlı değişimi	66
Şekil 4.21. Farklı sıcaklıklarda TiO ₂ destekli Ru(0) katalizör varlığında hidroliz sonucu açığa çıkan H ₂ gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının farklı sıcaklıklara bağlı değişimi	67
Şekil 4.22. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH ₄ hidrolizinde Ru(0) katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği.....	68.

Şekil 4.22. (b)Ru(0) katalizörü varlığında KBH ₄ hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi	69
Şekil 4.23. Sabit CNT miktarlarına yüklenen farklı miktarlarda Ru(0) katalizörü varlığında elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının Ru(0)/CNT'e bağlı olarak değişimi	70
Şekil 4.24. CNT destekli Ru(0) katalizöründe farklı KOH konsantrasyonları varlığında H ₂ gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının % KOH konsantrasyonuna bağlı değişimi	72
Şekil 4.25. Ru(0)/CNT katalizörünün farklı miktarları varlığında KBH ₄ hidrolizinde hidrojen hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının Ru(0)/CNT konsantrasyonuna bağlı değişimi	73
Şekil 4.26. Farklı KBH ₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin CNT destekli Ru(0) katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H ₂ hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH ₄ konsantrasyonuna bağlı değişimi	75
Şekil 4.27. Farklı Sıcaklıklarda CNT destekli Ru(0) katalizörü varlığında hidroliz sonucu ortaya çıkan H ₂ hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH ₄ konsantrasyonuna bağlı değişimi	76
Şekil 4.28. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH ₄ hidrolizinde CNT destekli Ru(O) katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği	77
Şekil 4.28. (b) CNT destekli Ru(O) katalizörü varlığında KBH ₄ hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi	78
Şekil 4.29. Sabit CeO ₂ miktarlarına yüklenen farklı Ru(O) miktarları varlığında H ₂ gaz hacminin zamanla değişimi ve başlangıç hızlarının Ru (0)/ CeO ₂ katalizör konsantrasyonuna bağlı değişimi	79
Şekil 4.30. CeO ₂ destekli Ru(O) katalizör miktarları varlığında hidrojen hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının Ru (0)/ CeO ₂ katalizör konsantrasyonuna bağlı değişimi	80
Şekil 4.31. Farklı KBH ₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin CeO ₂ destekli Ru(0) katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H ₂ hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH ₄ konsantrasyonuna bağlı değişimi	81

Şekil 4.32. Farklı sıcaklıklarda CeO ₂ destekli Ru(0) Katalizör varlığında hidroliz sonucu açığa çıkan H ₂ gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının farklı sıcaklıklara bağlı değişimi	83
Şekil 4.33. (a) CeO ₂ destekli Ru (O) katalizörü varlığında KBH ₄ hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin n. derecede reaksiyon modeline göre zamanla değişim grafiği $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in eşitliğine göre değerlendirilmesi	84
Şekil 4.33. (b) CeO ₂ destekli Ru(O) katalizörü varlığında KBH ₄ hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi	85
Şekil 4.34. Ni ₂ /P mol fraksiyonuna bağlı olarak H ₂ hacminin zamanla değişimi ve H ₂ üretim hızlarını bu orana bağlı olarak değişimi	86
Şekil 4.35. Farklı miktarlarda Ni ₂ -P katalizörü varlığında KBH ₄ hidrolizinde H ₂ hacminin zamanla değişimi ve hidroje başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı değişimi	87
Şekil 4.36. Farklı KBH ₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin Ni ₂ -P katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H ₂ hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ...	89
Şekil 4.37. Farklı sıcaklıklara sahip çözeltilerin Ni ₂ -P katalizör varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H ₂ hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi	90
Şekil 4.38. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH ₄ hidrolizinde CNT destekli Ru(O) katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği	92
Şekil 4.38. (b) Ni ₂ -P katalizörü varlığında KBH ₄ hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi	93
Şekil 4.39. Mikro dalgada 500 w 80 °C 10 dakika şartlarında Ni ₂ -P katalizörüne (Ar, CO ₂ ve N ₂) gazların varlığında H ₂ gaz zamanla değişimi	94
Şekil 4.40. Plazma ortamında, Ar, CO ₂ ve N ₂ gazlarının varlığında irrite edilen Ni ₂ -P katalizörünün KBH ₄ hidrolizine etkisi	95
Şekil 4.41. TiO ₂ destekli Ni ₂ P katalizörü miktarına bağlı olarak H ₂ hacminin değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizö miktarına bağlı olarak değişimi	96

Şekil 4.42. Farklı KBH_4 konsantrasyonlara sahip çözeltilerin TiO_2 destekli $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H_2 hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.....	97
Şekil 4.43. Farklı sıcaklıklarda TiO_2 destekli $\text{Ni}_2\text{-P}$ Katalizör varlığında hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarını sıcaklığa bağlı değişimi	99
Şekil 4.44. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde TiO_2 destekli $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörü varlığında n. derecede tepkime modeline göre $\frac{1}{c_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği	96
Şekil 4.44. (b). TiO_2 destekli $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu elde edilen tepkime hız mertebelerin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi	101
Şekil 4.45. Farklı Ni/P mol fraksiyona sahip katalizörlerin potasyum borhidrür hidrolizi ile elde edilen hidrojen hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının metal fraksiyonu ile değişimi	102
Şekil 4.46. Farklı potasyum hidroksit konsantrasyonlarda ve Ni-P-B katalizör varlığında açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen üretim başlangıç hızının KOH konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	104
Şekil 4.47. Farklı miktarlarda Ni-B-P katalizörü varlığında H_2 hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi	105
Şekil 4.48. Farklı KBH_4 konsantrasyonlarda ve Ni-P-B katalizör varlığında açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen üretim başlangıç hızının KBH_4 konsantrasyonuna bağlı değişimi .	107
Şekil 4.49. Farklı sıcaklıklarda Ni-B-P katalizörü varlığında H_2 hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının sıcaklığa değişimi	109
Şekil 4.50. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde Ni-P-B katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{c_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği	110
Şekil 4.50. (b). Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu elde edilen tepkime hız mertebelerin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi	111
Şekil 4.51. Mikro dalgada farklı gaz ortamında hidrojen hacminin zamanla değişimi;	112

Şekil 4.52. Farklı mikro dalga gücünün N_2 gazı varlığında irrite edilen Ni-P-B katalizörünün KBH_4 hidrolizinde kullanılması sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi	113
Şekil 4.53. N_2 gazı varlığında 150 W, 80 °C Şartlarında farklı mikrodalga uygulama süresinde elde edilen Ni-P-B katalizörünün KBH_4 hidrolizinde kullanılması sonucu hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi	114
Şekil 4.54. Plazmada farklı gazların Ni-P-B katalizörüne etkisi	115
Şekil 4.55. Ni-P-B / TiO_2 konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen hacmini zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının Ni-P-B/ TiO_2 konsantrasyonuna bağlı değişimi	116
Şekil 4.56. CeO_2 destek malzemesine tutturulan Ni-P-B katalizörün KBH_4 hidrolizinde kullanılması sonucu açığa çıkan H_2 hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının NiPB/ CeO_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	118
Şekil 4.57. CNT destek malzemesine tutturulan Ni-P-B katalizörün KBH_4 hidrolizine etkisi ve hidrojen başlangıç hızlarının Ni-P-B / CNT konsantrasyonuna bağlı değişimi	119
Şekil 4.58. Farklı KOH miktarlarda La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinde hidrojen gaz çıkışının zamana bağlı değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının % KOH'a bağlı değişimi	120
Şekil 4.59. Farklı La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinde hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi	122
Şekil 4.60. Farklı KBH_4 konsantrasyonlara sahip çözeltilerin La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H_2 hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının % KBH_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	123
Şekil 4.61. Farklı sıcaklıklarda La- Ni-Mo-B Katalizör varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi	124
Şekil 4.62. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{c_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği	126

Şekil 4.62. (b) La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi	127
Şekil 4.63. Farklı gazlar (Ar , CO_2 ve N_2) ortamında La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının farklı gazlara bağlı olarak değişimi	128
Şekil 4.64. Farklı mikro dalga gücü ortamında Ar gazı varlığında La-Ni-Mo-B katalizör üzerindeki etkinliği H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının farklı mikro dalga gücü ortamında Ar gazına bağlı olarak değişimi	126
Şekil 4.65. Mikrodalgada, 300 W ,80°C ve farklı sürelerde La-Ni-Mo-B katalizörü üzerinde etkisi	130
Şekil 4.66. Plazmada Ar ve N_2 gazları varlığında ve farklı sürelerde La-Ni-Mo-B katalizörü üzerinde etkisi.....	131
Şekil 4.67. La-Ni-Mo-B / TiO_2 farklı mol fraksiyonlara bağlı katalizör etkisinin H_2 gazı hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının La-Ni-Mo-B / TiO_2 oranına bağlı olarak değişimi	133
Şekil 4.68. Farklı miktarlarda TiO_2 destekli La-Ni-Mo-B katalizör varlığında H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi	134
Şekil 4.69. Farklı KBH_4 konsantrasyonlarda TiO_2 destekli La-Ni-Mo-B katalizör varlığında H_2 hacminin zamanla değişim başlangıç üretim hızlarının KBH_4 konsantrasyon oranına bağlı değişimi	135
Şekil 4.70. TiO_2 destekli La-Ni-Mo-B Katalizör varlığında farklı sıcaklıklarda H_2 gaz hacminin zamanla değişimi	137
Şekil 4.71. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği	138
Şekil 4. 71. B) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında Arrhenius eşitliği kullanarak $\ln k$ 'ye karşın $1/T$ grafiği	138
Şekil 4.72. Farklı La-Ni-Mo-B/ CNT katalizör varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu ortaya çıkan H_2 hacminin zamanla değişimi	140
Şekil 4.73. CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH_4 hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi	142

- Şekil 4.74. Farklı KBH_4 konsantrasyonlarda CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizör varlığında H_2 hacminin zamanla değişim ve H_2 başlangıç üretim hızlarının KBH_4 konsantrasyon oranına bağlı değişimi 143
- Şekil 4.75. Farklı sıcaklıklarda CNT destekli La- Ni-Mo-B Katalizör varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi144
- Şekil 4.76. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{c_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği 145
- Şekil 4.76. (b) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında Arrhenius eşitliğine göre $\ln k$ 'ye karşın $1/T$ grafiği .. 146

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
MJ.kg^{-1}	Kütlesele yüksek ısı değeri
kW	Kilowat
Mpa	MegaPascal
CNT	Karbon nanotüp
MeV	Mega elektronvolt
MHz	Mega Hertz
g	Gram
μm	Milimikron
mg	Miligram
nm	Nanometre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
L	Litre
mL	Mililitre
C_0	Başlangıç konsantrasyonu
R	Gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık(K)
V	Hacim
cm	Santimetre

Kısaltmalar

Açıklamalar

BET	Brunauer, Emmet ve Teller
CVD	Kimyasal buhar biriktirme(Chervical Vapor Deposition)
E_a	Aktivasyon enerjisi
FT-IR	Fourier Transform-Infrared Spektroskopisi (Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)
k	Hız sabiti
K_j	KiloJuole
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (Multi-walled CNT)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
OSR	Oksidatif buhar reformu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi (Scanning Electron Micros)
SEM-EDX	Energy-Dispersive X-Ray Spec (Taramalı Elektron Mik)
SMSI	Güçlü metal destek etkileşimi
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (Siple walled CNT)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Elektron Mikroskopi)
TOF	Turnover Frequency (Katalitik etkinlik çevrim frekansı)
XRD	X- Işını Kırınımı (X- ray Diffraction)

1.GİRİŞ

Eskiden insanların yaşam tarzları sade idi, yaşamaları için birkaç temel şeye ihtiyaçları vardı. Barınma, beslenme, giyinme gibi ihtiyaçlarını basit ve ilkel yöntemlerle elde edebiliyorlardı. Barınmaları için taş, toprak ve odundan yapılmış evler, bir eşyayı taşımak için, insan ve hayvanların gücünden yararlanma, ısınma ve yemek pişirmeyi odundan karşılayabiliyorlardı. Bu yüzden çok fazla bir enerjiye ihtiyaç duyulmuyordu. Bilimsel araştırmalar artıkça yeni teknolojik gelişmeler ortaya çıktı, insanların yaşam tarzları her geçen gün değişmeye ve gelişmeye başladı. Yaşamak için ihtiyaçlar çoğaldı, bu ihtiyaçları karşılamak içinde enerjiye olan ihtiyaç da hızlı bir şekilde artmıştır.

19.yüzyılın başlarında sanayi devriminin başlamasıyla, gelişen teknoloji, artan nüfus, toplumların yaşam standartlarını yükseltme istekleri ve ülkelerin birbiriyle rekabetlerinin artmasıyla birlikte enerjiye olan ihtiyacı da hızla arttırdı. Önce kömür ve petrol daha sonra doğalgaz keşfedildi. Ülkeler yeni rezervleri bulmak için arama faaliyetlerini geliştirerek artırdılar. 20. Yüzyıldan bu yana, insanlar enerji ihtiyaçlarının çoğunu fosil yakıt olarak bilinen başta kömür, petrol ve doğal gazdan karşılamaktadır. Bugünün temel yakıt kaynağı olan fosil yakıtların kullanımındaki hızlı artışla birlikte bu yakıtların sebep olduğu çevre felaketleri de ortaya çıkmaya başladı. Fosil yakıtların yakılmasıyla oluşan (CO), karbondioksit (CO₂), azot oksitler (NO_x) ve kükürt oksitlerin (SO_x) ve birçok partiküller ve tozların atmosfere karışması ile küresel ısınmaya sebep olmakla birlikte yağmur ve kar ile yeryüzüne asit yağmurları şeklinde inerek başta toprağı, suyu ve tüm çevreyi kirletmektedir. (Aydın, 2016). Bununla birlikte fosil yakıtların rezerv durumlarına bakıldığında belli bir süre sonra tükenecekleri için, geleceğin sürekli artan enerji ihtiyacına yeterli olamayacağından araştırmacılar uzun süredir daha temiz, az zararlı, çevre dostu alternatif enerji kaynaklarına yönelmişlerdir. Bu nedenle, her ülkenin bu birincil enerji kaynakları dışında, temiz, çevreye zarar vermeyen, yeni ve yenilenebilen enerji kaynaklarını geliştirerek kullanması bütün insanlığın yararınadır. Bu yüzden her geçen gün güneş, rüzgâr, biyokütle, jeotermal, dalga, nükleer enerji, hidrojen vb. gibi yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarının kullanımı yaygınlaşmaktadır. Bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında en avantajlısı

hidrojen enerjisidir. Hidrojenin en büyük dezavantajı taşınmasındaki problemdir. Bunun çözümü hidrojenin metal hidrürler ve bor-azot bileşikleri şeklinde taşınmasıdır.

Fosil yakıtlardan, sudan ve biyokütleden üretilen hidrojen, iyi bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen, yeryüzünde bolca bulunan basit bir elementtir. Ancak hidrojen serbest halde değil bileşikleri şeklinde bulunur. Bilindiği gibi en çok bulunan bileşiği sudur. Yeryüzünün % 70'i su olduğuna göre yeryüzünde en çok bulunan elementtir. Ayrıca kömür, petrol, doğalgaz, hidrokarbonlar, borhidrürler gibi birçok organik ve inorganik bileşiklerde de bulunur. Hidrojen suyun elektrolizi, doğalgazın buhar-metan reformu, biokütlenin pirolizi vb. yöntemlerle hem fosil hem de alternatif enerji kaynaklarından üretilmektedir. Ancak üretilen hidrojenin ihtiyaca cevap vermesi, üretim maliyetinin uygun olması, üretimin sürekli olması ve üretilen hidrojenin depolanabilmesi en önemli problemlerdendir. Elektrik enerjisinin depolanamamasının aksine hidrojen enerjisi depolama aracı olarak görülebilir. Üretilen hidrojenin kullanılacağı yere uygun bir şekilde depolanması esas alındığında; sıvılaştırılarak, basınçlı tüplerde sıkıştırılarak ya da kimyasal bağ oluşturmuş halde bileşiklerde depolanabilir. Ancak sızdırmazlığın sağlanması ve tüplerde kullanılan malzemelerin ağır ve maliyetinin yüksek olması hem güvenilirliği hem de maliyeti arttırmaktadır. Bu yüzden uygulanabilirliği açısından kimyasal bağ oluşturmuş, hidrür formunda bulunan, hidrojeni ön plana çıkarmaktadır (Aydın, 2016).

Özellikle 2000'li yılların başından itibaren bor (B) esaslı (NaBH_4 , KBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, NH_3BH_3 vb). metal hidrürler ve kompleksler hidrojenin depolanmasında yoğun bir şekilde incelenmiştir (Özkar ve Zahmakıran, 2006; Durap ve ark., 2009).

Bor hidrür; formülü BH_3 mol kütlesi 13.84 g/mol veya formülü B_2H_4 mol kütlesi 27.7 g olan, alkolde bozula bilen renksiz bir gazdır. Bor hidrürler, boranlar ($\text{B}_n\text{H}_n^{+4}$ veya $\text{B}_n\text{H}_n^{+6}$) ve metal bor hidrürler (MeBH_4) olmak üzere iki kısma ayrılır.

Sodyum borhidrür (NaBH_4) den sonra potasyum borhidrür (KBH_4) hidrürler arasında kütlice hidrojen depolama kapasitesi (% 8.9) oldukça yüksek bir bileşiktir. Sodyum ve potasyum borhidrürlerin zehirleyici etkisinin olmaması, yanmaz ve tekrar üretilbilir olması diğer hidrürlere olan üstünlüklerini ön plana çıkarmaktadır. NaBH_4 ve KBH_4 hidroliz tepkimesinden üretilen hidrojen aynı zamanda yüksek saflıkta olup doğrudan yakıt pilline beslenebilir ve geleceğin sabit ve hareketli sistemlerinde elektrik

üretimi yapılabilir. Yakıt pilline, (yakıtın enerjisini elektrokimyasal tepkime elektriğe dönüştürebilen sistem) Elektrik enerjisinin kullanıldığı her yerde hidrojen enerjisi de kullanılabilir (Aydın, 2016). Borhidrürler hidrojen depolayıcı aracı oldukları için bu konuda, sodyum borhidrürden hidrojen üretimi ile ilgili birçok başarılı çalışmalar yapılmış ve güzel sonuçlar elde edilmiş.

Bu tez kapsamında daha önce hiç çalışılmamış veya çok az çalışılmış potasyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi için, dört farklı katalizör (Ru(0) , $\text{Ni}_2\text{-P}$, Ni-P-B , ve La-Ni-Mo-B) ve bu katalizörlerin destekli halleri (CNT , TiO_2 ve CeO_2) sentezleyerek bu katalizörlerle daha iyi ve daha ucuz hidrojen üretimi amaçlanmıştır. Bu çalışmalar çeşitli parametrelere bağlı olarak incelenmiştir. Katalizörler daha önce kullanılmadığından çalışmanın her aşamasında elde edilen sonuçlar özgün olup büyük önem taşımaktadır.

1.1. Başlıca Enerji Kaynakları

Enerji, bu asrın en önemli temel ihtiyaçlarından biridir. İnsanların yaşamlarını sürdürebilmeleri için çok önemli bir faktördür. Çünkü bugün her şey enerjiye bağlıdır. Hiçbir iş enerjisiz olmadığına göre modern hayatta enerjisiz hayat olmaz denilebilir. Sadece birkaç saat elektrik enerjisinin kesilmesi bile hayatı felç eder. Enerji, kısaca iş yapabilme kapasitesi ya da yeteneği olarak tanımlanabilir, canlı cansız herhangi bir maddenin bir noktadan bir başka noktaya hareketi ya da fiziksel veya kimyasal olarak bir şekilden başka bir şekle dönüşmesi bir iştir ve enerji kullanımını gerektirir (Kükrer, 2007).

Birçok enerji kaynakları var. Başlıca bunlar ikiye ayrılır.

1. Fosil veya birincil enerji kaynakları (kömür, petrol, doğalgaz)
2. Alternatif veya yenilenebilir enerji kaynakları (Güneş, rüzgâr, jeotermal, dalga, biyokütle, nükleer ve elektrik santralleri vb).

Yenilenebilir enerji kaynakları, tabiatta doğal haliyle var olup, hiç tükenmeyen enerji çeşitleridir. Fosil yakıtlar gibi sınırlı bir rezerve sahip olmadıkları için insanoğlu ihtiyaç duyduğu sürece onları kullanabilir. Küresel ısınmaya katkıda bulunmazlar ve karbon içermedikleri için çevreye zararları ya hiç yoktur, ya da en az düzeydedir. Buna benzer daha birçok faydalarına rağmen, maliyetlerinin yüksek olması yaygınlaşmalarına

en büyük engeldir. Günümüzde bütün dünyada, bilhassa gelişmiş ülkelerde, çeşitli teşvikler ve örnek projeler yolu ile yenilenebilir enerjilerin kullanımını yaygınlaştırmaya çalışılmaktadır. Böylece yenilenebilir enerji sektör pazarının gelişmesi sağlanarak maliyetlerin arz-talep ilişkisi içerisinde düşmesi beklenmektedir. Artan enerji maliyetleri, birçok alanda yenilenebilir enerjileri daha ekonomik ve dolayısıyla tercih edilebilir olmasını sağlamaktadır (Boztepe, 2009).

Alternatif enerji kaynakları uzun süredir bilim dünyasının gündeminde yer alan konulardan birisidir. Alternatif bir enerji kaynağının, çevreye az zararlı, yenilenebilir ve düşük maliyetli olması, kolay taşınması gereken belli başlı özelliklere sahip olmalıdır. Güneş dünyamıza sürekli enerji veren ve hiç tükenmeyen büyük bir güce sahip tek enerji kaynağıdır. Hem fosil hemde alternatif enerji kaynakları da güneş ışınlarının maddeler üzerindeki fiziksel etkisinden oluşmaktadır. Bolluğu ve ucuzluğu nedeniyle en yaygın kullanılan güneş enerjisi evlere, yüzme havuzlarına ve sanayi tesislerine sıcak su sağlamakta çok kullanılan bir enerjidir (Çakar ve ark., 2009).

Diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının en yaygın olanlarından biri biokütledir. Dünya genelinde enerji tüketiminin hemen hemen % 15'i, gelişmekte olan ülkelerde ise % 43'ü biokütleden sağlanan enerjidir. Hayvansal ve bitkisel atıkların oksijensiz ortamda ayrıştırılmasıyla elde edilen biyogaz, bitkisel yağlardan transesterifikasyon yöntemiyle biodizel ve bazı bitkilerin fermentasyonu ile da biyo etanol elde edilerek ısınma, ulaşım, elektrik üretimi ve kimyasal üretimi gibi pek çok alanda kullanılabilir. Biokütle, fosil yakıtlar gibi içerisinde kükürt bulundurmaz ve onlar kadar çevresel etki oluşturmazlar. Ancak, biokütlenin düşük çevrim verimine sahip olması, tarım alanları için rekabet oluşturmaması ve su içeriğinin fazla olması en önemli sorunları oluşturmaktadır (Pulat, 2009).

Jeotermal enerji, dünyanın merkezinde, erimiş kayalardan oluşan magmadan gelen ısıyla ısınan sulardır. Bu sular ya kendilerinden yeryüzüne çıkar veya kuyular açılarak derinlikteki sular yer yüzeyine çıkarılarak elde edilir. Dünyada kullanılan enerjinin sadece yüzde 0,4'ü bu şekilde elde ediliyor. Bu enerjiyi elde etmek için teknolojik bir desteye, yani enerjiye ihtiyaç vardır bu da maliyeti artırır. Daha çok mesken ısınması ve seracılıkta kullanılan bir enerjidir (Küleçi, 2009).

Hidroelektrik enerjisi hızla akan suyun gücü ile döndürülen elektrik jeneratörlerinden elde edilen bir enerjidir. Hidroelektrik enerji santralleri nehir veya

ırmakların önü kesilerek oluşturulan baraj göllerinde kurulmaktadır. Bu baraj göller farklı amaçlarda da kullanılabilir. İçme suyu, sulama ve sanayiye su sağlama gibi, Ülkemizdeki mevcut yağış miktarları ve akarsularımızın durumu göz önüne alındığında bu enerjinin elde edilmesi için yağmura ihtiyaç vardır. Bu enerji bol yağış alan ülkelerde kolay ve ucuz maliyetle elde edilebilir (Yumurtacı ve Öztürk., 2007).

Biyogaz, hayvansal ve bitkisel organik atık maddelerin çürütülmesiyle oluşan gaz çevreye zarar verir. Fakat bu gazın depolanması ve arıtılması elde edilen metan gazının kontrollü bir şekilde yakılması ile biyoenerji sağlanabilmektedir. Ayrıca yakılması mümkün olmayan atıklar da tarım da gübre olarak kullanılmaktadır. Biyoenerji şuan sadece otomobillerde kullanılmasına rağmen maliyetinin düşürülmesi ile ileride başka sektörlerde de kullanılacaktır (Külekçi, 2009).

Hidrojen, evrenin temel enerji kaynağı olup, en basit ve en çok bulunan elementidir. Doğada bileşik halinde, örneğin su olarak bol miktarda bulunur. Hidrojen serbest halde bulunmadığından, bir doğal enerji kaynağı değildir. Enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler de vardır. Şu anda dünyada her yıl 500 milyar m³ hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. En büyük kullanıcı payına kimya sanayi, özellikle petrokimya sahiptir. Ülkemizde suni gübre sanayi (25 000 m³), bitkisel yağ (margarin) üretimi (16 000 m³), petrol arıtım rafinerisi (1 200 m³), petrokimya endüstrisi (30000 m³), silindirlerde gaz veya sıvı hidrojen üretimi (6000 m³) sadece sanayide kullanılmak üzere üretilmektedir. Yeryüzünde serbest halde gaz olarak çok az bulunmasına rağmen birçok elementle bileşik oluşturmaktadır. Ayrıca kömür, petrol, doğalgaz ve metanol etanol gibi birçok organik ve inorganik maddelerde de bulunmaktadır (Noyan, 2003). Endüstri devriminden günümüze kadar birincil enerji kaynaklarında sistemli bir değişim olduğu bilinmektedir. Başlangıçta katı (kömür) ağırlıklı enerji kaynağı, takiben sıvıya (petrole) dönüşmüş ve daha sonraki yıllarda sıvıdan gaza (doğal gaz, LPG) kısmi bir geçiş gerçekleşmiştir. Bu gelişmede azalan enerji kaynaklarının oluşturduğu dürtü kadar çevre kirliliği de rol oynamıştır. Nitekim üretilecek aynı enerji miktarı için gerekli kömür, petrol, doğalgazın oluşturduğu çevre kirliliği verilen sıra içerisinde azalmaktadır.. Hidrojenin yakılması sonucunda ise, diğer yakıtların sebep olduğu CO, CO₂, C_nH_m, SO_x, NO_x vb oluşumların aksine sadece su oluşmaktadır. İşte enerji kaynağı olarak

hidrojenin önemi bu özelliğinden kaynaklanmaktadır (Momirlan ve Veziroğlu, 2002). Farklı fosil yakıtların karbon içerikleri ve ısı değerleri (Catania, 2002). Çizelge 1.1.'de verilmektedir.

Çizelge 1.1. Hidrojen ve fosil yakıtların karbon içerikleri ve ısı değerleri.

Yakıt	Kütlece %	karbon, Isıl değer KJ/Kg	CO ₂ salınımı g/kj
Kömür	70.0	29085	0.872
Petrol	84.0	41880	0.727
Doğal gaz	70.5	50490	0.506
Hidrojen	0	141900	0

1.1.1. Hidrojen enerjisi

Hidrojen, dünyadaki en hafif ve en yaygın olarak bulunan elementlerden biridir. Fakat neredeyse her zaman, su (H₂O), metan (CH₄) veya kömür gibi ağırlıkça % 2-6 hidrojen içerecek şekilde bileşik halinde bulunur. Diğer elementlerden ayrılrsa bile sadece iki hidrojen atomunun birleşmesinden oluşan H₂ molekülü kararlı haldedir. Hidrojenin, birim ağırlık başına enerji yoğunluğu elektrokimyasal tepkime veya oksijenle yanmayla, üst ısı değeri oldukça yüksek bir değer olan 61000 btu/lb (1 Btu/lb = 2,326 kJ/kg) olmakla birlikte birim hacim başına ise diğer yakıtlara göre çok düşüktür (315 btu/ft³). (Birim hacim başına enerji yoğunluğu: j/m³, kj/m³ gibi) Yani birim ağırlık başına enerji yoğunluğu diğer yakıtlara göre en yüksek fakat birim hacim başına enerji yoğunluğu en düşüktür. Kütle ve hacim yoğunluğu birbirinin tersidir. Hacim başına sahip olduğu enerji yoğunluğu, gaz hidrojenin daha yüksek basınçlara (5000-10000 psi) sıkıştırılmasıyla veya kriyojenik sıcaklıklarda (yaklaşık 20K, atmosferik basınç) sıvılaştırılması ile arttırılabilir. Fakat ne yazık ki hem 10000 psi basınçlı gaz hidrojen hem de kriyojenik sıvı hidrojen, benzin ve dizel yakıtlara göre hacimce daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu özellikler hidrojenin özellikle taşıma araçlarında depolanmasını ve bir yerden bir yere taşınmasını çok zorlaştırmaktadır. Ayrıca, hidrojen neredeyse görünmeyen bir alevle yanmakta ve

güvenlik sebebiyle özel taşıma ve saklama kodları verilmektedir. Hidrojen bir enerji kaynağı değil elektrik gibi sadece enerji taşıyıcısıdır. Doğal olarak doğada serbest halde bulunmadığından; su, hidrokarbon yakıtlar veya hidrojen içeren doğal yapılardan ayrıştırılarak elde edilir. Bu ayrıştırmanın yapılabilmesi için, güneş, rüzgâr ve hidro enerji, fosil yakıt, nükleer fizyon, yenilenebilir kaynakların yakılması gibi diğer kaynaklardan enerji sağlanması gereklidir. Her durumda hidrojeni üretmek için bir miktar enerji harcamak gerekir. Bu durum elektrik enerjisi için de aynı şekildedir ve enerji üretimi için kullanılan termal enerjinin %30-40'ı kadardır. Kullanılan metot ve kaynağa (su, metan, kömür) bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte, hidrojen, üretim esnasında kullanılan termal enerjinin %20-80'i kadar enerjiye sahip olabilmektedir. Hidrojen, yakıt hücreleri yardımıyla elektrik enerjisine çevrilebilmekte ve bu işlem termodinamik ısı motorlarındaki dönüşüme göre iki kat daha verimli olmaktadır. Bir başka fayda ise hidrojenin yakıt olarak kullanılmasıyla atmosfere karışan kirleticilerin ve sera gazlarının azaltılmasına sebep olacaktır (Uhrig, 2004).

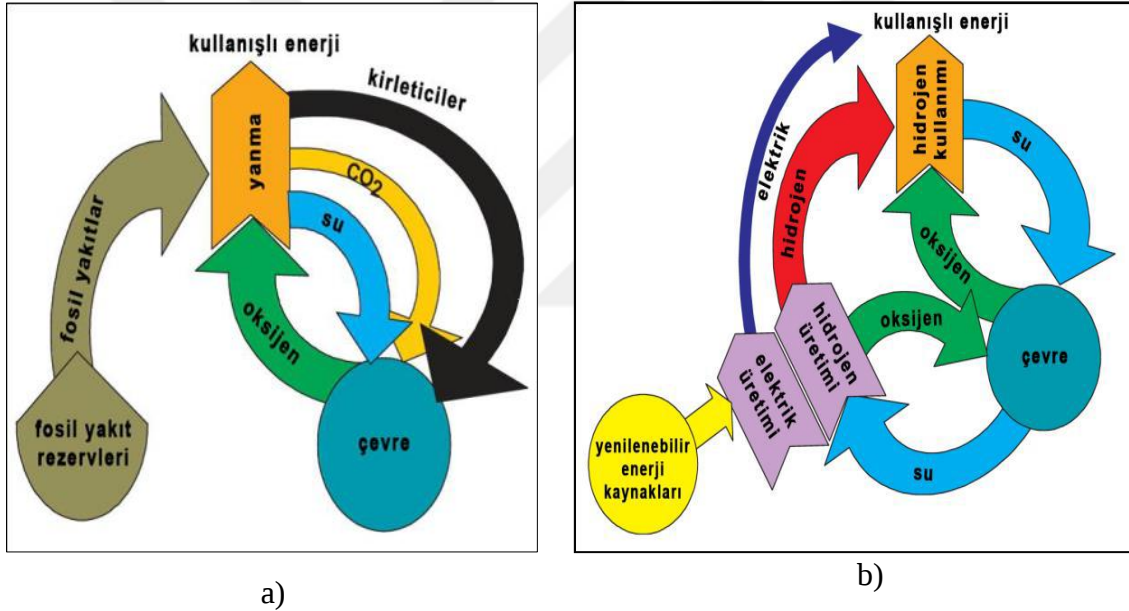
Fosil yakıtların kullanımından dolayı CO₂ emisyonundaki artış, buna bağlı olarak küresel ısınma sonucu meydana gelebilecek felaketlerden (mevsimsel değişimler, kuraklık, aşırı yağışlar) ayrıca ilerde enerji maliyetlerinin daha da artması ortaya çıkacak olan enerji sıkıntısının aşılmasında, maliyet, çevresel etkiler ve kullanım verimliliği açısından karşılaştırıldığında fosil yakıt sistemlerinin yerini alacak en önemli alternatif enerji taşıyıcısı olarak ön plana geçmektedir.

Hidrojen aşağıdaki özelliklere sahip olduğundan dolayı geleceğin ideal bir enerji taşıyıcısıdır denilmektedir.

- Hidrojen hem yenilenebilir enerji kaynaklarından hem de fosil enerji kaynağı kullanılarak üretilir. Hidrojen elektrik kullanılarak üretilbildiği gibi yüksek verimle de elektriğe çevrilebilir.
- Hidrojen gaz şeklinde (büyük ölçekli), sıvı şeklinde (hava ve uzay ulaşımında) veya metal hidrit şeklinde (araçlar ve diğer küçük ölçekli) depolanabilir.
- Hidrojen boru hatları veya tankerler ile uzak mesafelere taşınabilir.
- Değişik enerji formlarına, diğer yakıtlara oranla daha yüksek verimle çevrilebilir. Hidrojen üretilirken, taşınırken, depolanırken veya son kullanımda çevreye zararlı herhangi bir etkisi yoktur.

- Hidrojenin yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su oluşur. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki azot ve oksijenden NO_x oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir (Sherif ve ark., 2005).

Hidrojen, saf oksijenle yakıldığında çevre kirliliğine sebep olacak hiçbir zararlı gaz oluşmaz. Temiz, çok yönlü ve verimli yakıt olan hidrojenin tam manasıyla yararlarının fark edilmesi için ancak yenilenebilir enerji kaynağı olarak üretildiğinde ortaya çıkacak, fosil yakıtların yerini, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen hidrojenin aldığı bir evrensel sistemde çevreyle tam bir dengede olunacak ve bunun sonucunda da sürdürülebilirlik sağlanacaktır (Barbir, 2009).



Şekil 1.1.a) Günümüzün fosil yakıtlara dayanan sürdürülemez enerji sistemi şeması.

b) Geleceğin yenilenebilir enerji kaynaklarına dayanan sürdürülebilir enerji sistemi ve enerji taşıyıcı olarak hidrojen ve elektrik şeması.

Şekil 1.1. (a)'da görüldüğü gibi fosil yakıtlara dayanan enerji üretimi sadece çevreyi kirliletmekle kalmayıp, aynı zamanda sürdürülebilirliği de yoktur. Ancak Şekil 1.1 (b)'de ise hem geri dönüşümü olan hem de kirlileticilerin olmadığı sürdürülebilir bir enerji döngüsü görülmektedir.

1.1.2. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Hidrojen evrende en çok bulunan element olsa da element halinde bulunmaz. Bol bulunması ve basit yapısına rağmen, hidrojen dünyada gaz formunda, doğal olarak meydana gelmez. Su ve birçok organik bileşiklerden üretilebilir (Momirlan ve Veziroğlu, 2005).

Bir hidrojen molekülü, 2 proton ve iki elektrondan oluşur. Standart basınç ve sıcaklık koşullarında zehirsiz, kokusuz, renksiz ve oldukça yanıcı bir gazdır. 2,016 g/mol molekül ağırlığıyla ve 0,0838 kg.m⁻³ yoğunluğuyla bilinen en hafif gazdır. Hidrojenin bazı özellikleri Çizelge 1.2.'de verilmiştir (Baydaroğlu ve ark., 2014).

Çizelge 1.2. Hidrojenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Yüksek ısı değeri (kütlesel)	141.9	MJ.kg ⁻¹
Düşük ısı değeri (kütlesel)	119.9	MJ.kg ⁻¹
Kaynama noktası	20.3	K
Sıvı yoğunluğu	70.8	kg.m-3
Kritik sıcaklığı	32.94	K
Kritik basıncı	32.94	bar
Kritik yoğunluğu	31.40	kg.m-3
Alev alma sıcaklığı	858	K
Havada tutuşma limitleri	4-75	% hacimsel
Havada stokiyometrik karışım	29.53	% hacimsel
Havada alev sıcaklığı	2318	K
Difüzyon katsayısı	0.61	cm ² .s-1
Özgül ısı	14.89	kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹

Hidrojen diğer tüm yakıtlara nazaran birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Çizelge 2.2’de verildiği gibi kütleli yüksek ısı değeri 141.9 MJ.kg^{-1} ’dır. Bu değer yaklaşık olarak benzinin üç katı kadardır.

Hidrojen çok hafif bir gaz olup, yoğunluğu havanın $1/14$ ’ü, doğalgazın ise, $1/9$ ’u kadardır. Atmosfer basıncında -253°C 'ye soğutulduğunda sıvı hale gelen hidrojenin yoğunluğu ise benzinin $1/10$ ’u kadar olmaktadır. Hidrojen en verimli yakıttır. Ortalama olarak, fosil yakıtlardan %26 daha verimlidir. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen 2.1 kg doğal gaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen gazının ısı değeri, metre küp başına yaklaşık 12 Mega Joule (MJ) olarak verilmektedir. Hidrojen çevre problemlerine tek çözüm olarak gösterilmekte ve ülkeleri fosil yakıtlardan kurtarabilecek "bağımsızlık yakıtı" olarak da adlandırılmaktadır (Ross, 2006).

1.1.3. Hidrojen üretim yöntemleri

Hidrojen yaklaşık olarak, metanın % 25’ini, petrolün % 15’ini, suyun % 11’ini ve kömürün de % 1-5’ini oluşturmaktadır (Baydaroğlu, 2013). Hidrojeni bu kaynaklardan elde etmek için birbirinden farklı yöntemler gerekmektedir.

Günümüzde hidrojen üretiminin çoğunluğu doğalgaz buhar çevrimi ve rafinerilerde ağır hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ile gerçekleşmektedir (Barbir, 2009). Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarından da hidrojen üretimi yapılabilmektedir. Bu bölümde, suyun elektrolizi, doğalgaz-buhar dönüşümü, karbondioksit dönüşümü ve kısmi oksidasyon gibi çeşitli hidrojen üretim yöntemlerine kısaca değinilmiştir.

1.1.3.1. Doğalgaz buhar dönüşümü ile H_2 üretimi

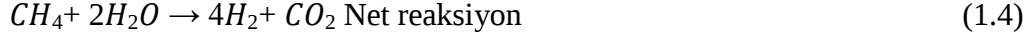
Hidrokarbonların (özellikle doğalgaz) buhar dönüşümü, hidrojen üretimi için en çok kullanılan, ekonomik ve verimli bir yöntemdir.

Yöntem basitçe 3 ana adımdan oluşur

1-Gaz üretim Sentezi

2-Su-gaz değişirmesi

3-Gaz arıtması



Son denklemde görüldüğü gibi toplam reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin $\text{H}_2:\text{CO}_2$ oranı 4:1dir. Buhar dönüşümü ile hidrojen üretimi yönteminde doğalgazın (metanın) yanı sıra metanol, benzin ve etanol gibi farklı hammaddelerin kullanımı da mümkündür. Doğalgaz veya fueloil 'in yanmasıyla oluşan bu dönüşüm reaksiyonu çok güçlü bir endotermik ve enerji sağlayıcı reaksiyondur. Reaksiyon sıcaklığı genelde 700-925 °C arasındadır. Bu yöntemin verimliliği, enerji girişi ve üretilen hidrojen oranı ile hesaplanır ki bu değer yaklaşık olarak % 65 ile 75 arasındadır (Uhrig, 2006).

1.1.3.2. Doğalgazın termal olarak parçalanması

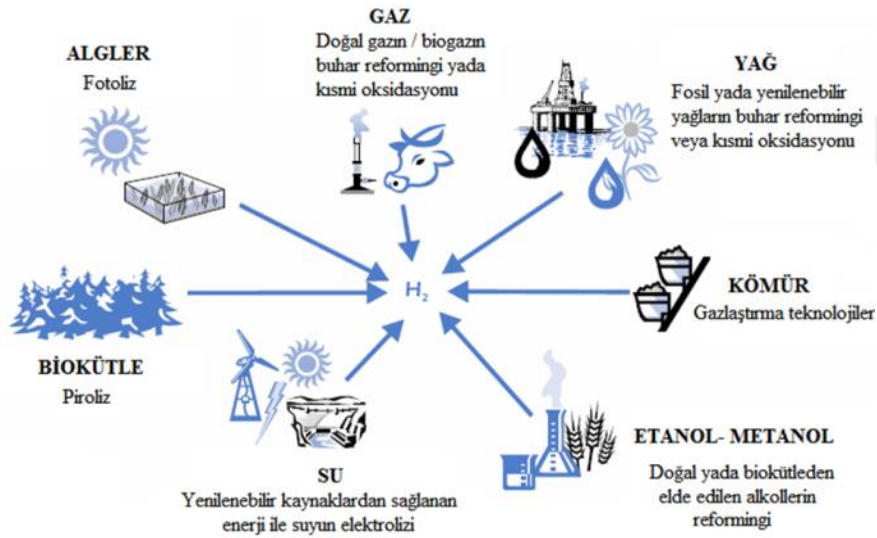
Doğal gazın termal ayrımı uzun süredir farklı ürünler elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Burada metan-hava alev sıcaklığı 1400 °C'nin üzerine çıkarmak için kullanılır. Ekonomik olarak çok uygun olmasına rağmen yan ürün (karbon siyahı) üretiltiğinden hidrokarbonlardan hidrojen üretiminde CO_2 emisyonu sağlamayan tek yöntem olması da dikkat çekicidir (Uhrig, 2004- 2006).

1.1.3.3. Sudan hidrojen üretimi (Elektroliz)

Suyun, elektrik enerjisini kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrılması işlemine elektroliz denmektedir. Hidrojen üretimi için en basit ve eski bir yöntemdir. Bir elektroliz hücresi içinde, genelde iki çelik elektrot ve bunların içine daldırıldığı, elektrolit olarak adlandırılan iletken bir sıvı bulunmaktadır. Saf su iyi bir iletken olmadığı için kolayca iyonlarına ayrılan iletkenliği artırıcı olarak genelde potasyum hidroksit gibi bir madde eklenir. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akacaktır. Bunun sonucu olarak da, elektrolit çözeltideki su, katottan hidrojen ve anottan oksijen toplanarak ayrışacaktır. Hidrojen üretim hızı, gerçek akım şiddeti ile orantılı olduğundan, ekonomik nedenlerle yüksek akım yoğunlukları tercih edilmemektedir. Çünkü suyun elektrolizinde ayrıca enerji harcamak gerekecektir. Genelde, her metreküp

hidrojen için 2.8 kW-saat elektrik enerjisi yeterli olmakla birlikte, pratikte daha fazla elektrik enerjisi harcanarak bir metre küp hidrojen üretimi için 3.9-4.6 kW-saat arasında değişmektedir. Bu durumda elektroliz işleminin verimi %70 civarında olmaktadır. Ancak, gelişen teknoloji sayesinde son zamanlarda bu alanda yapılan çalışmalarda verim % 90 'na çıkarılabilmektedir (Uhrig, 2004-2006).

Kısacası hidrojen hem fosil yakıtlardan; hemde yenilenebilir enerji kaynaklarından, kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotolitik ve termokimyasal metotlar ile elde edilebilmektedir. İlk önce, 1920 yılları sonlarında suyun elektroliz yöntemi ile hidrojenin ticari olarak elde edilmesi gerçekleştirilmiştir. 1960'lerde fosil yakıtlardan üretim sistemlerine geçilmiştir. Bu gün birçok ticari hidrojen üretim yöntemi bulunmasına rağmen Uluslararası Enerji Ajansı (IEA-HIA) Şekil 1.2'de belirtilmiş olan hidrojen üretim kaynaklarını temel alan üretim yöntemlerine odaklanmıştır (Riis ve ark., 2006).



Şekil 1.2. Hidrojen üretim kaynakları.

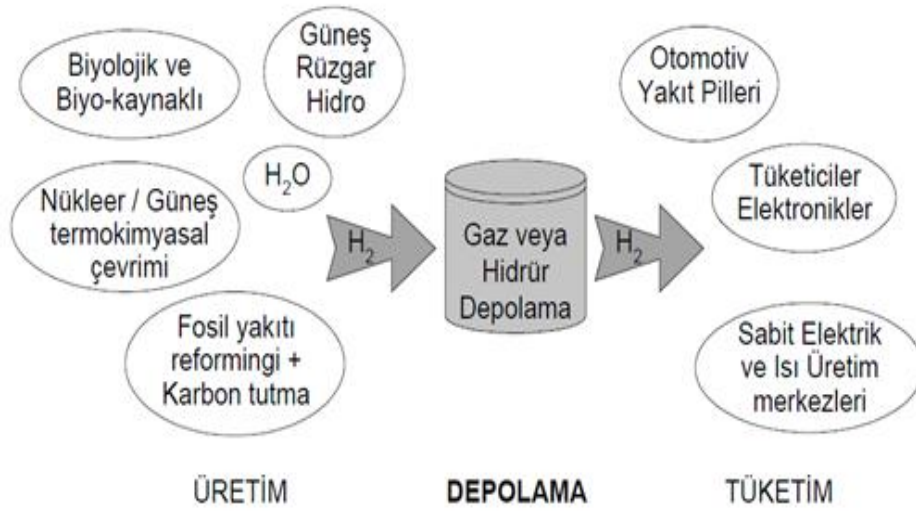
1.1.4. Hidrojen depolanması

Enerji sistemi, hidrojenin üretimi, taşınması, depolanması ve tüketimi aşamalarından oluşmaktadır. Hidrojen fosil ve alternatif enerji kaynaklarından elde

edildikten sonra enerji taşıyıcı olarak özellikle boru hatlarıyla ya da araçlar ile başka yere taşınmaktadır. Tanklarda gaz veya sıvı olarak, kimyasal olarak hidrürlerde depolanabilen hidrojen, ihtiyaç şekline bağlı olarak enerji tüketimi sektörlerinde kullanılmaktadır (Momirlan, ve Veziroğlu, 2005). Hidrojenin belki de en önemli özelliği, depolanabilir olmasıdır. Bilindiği gibi, günümüzde büyük tutarlarda enerji depolamak için hala uygun bir yöntem bulunmuş değildir. Eğer bugün, hidroelektrik santrallerinden enerji depolamamız mümkün olsaydı, enerji sorununu bir ölçüde çözmek mümkün olabilirdi. Ancak, elektrik enerjisi için bilinen en iyi depolama yöntemi hala asitli akümülatörlerden başka bir şey değildir. Ancak, enerjiyi dolaylı olarak iki şekilde depolamak olanaklıdır. Bunlardan birincisi güneş enerjisinin fotosentez yoluyla bitkilerde depolamak, yani selüloz üretmek, ikincisi ise hidrojen elde etmektir. Her iki yöntemde de elde edilen ürünler yakılarak veya başka enerjiye çevrilerek enerji kaynağı olarak kullanılır. Hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğal gaza benzer şekilde yer altında, tükenmiş petrol veya doğal gaz rezervuarlarında depolamaktır. Maliyeti biraz yüksek olan bir depolama şekli ise, maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır. Orta veya küçük ölçekte depolamak için en çok kullanılan yöntem, sıvılaştırılmış hidrojenin yüksek basınç altında (150 bar) çelik tüpler içinde tutulmasıdır. Ancak bu uygulama, büyük miktarlar için oldukça pahalı bir yöntem olarak görülmektedir. Bir diğer pratik çözüm ise, sıvı hidrojeni düşük sıcaklıktaki tanklarda saklamaktır.

1.1.4.1. Hidrojen depolanması ve taşınması

Üretilen hidrojenin ihtiyaç duyulduğu zamanda ve miktarda kullanılabilmesi için depolanması gerekmektedir. Saf hidrojen gaz veya sıvı fazında, fiziksel olarak nano tüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Farklı kaynaklardan üretilen, farklı yöntemlerde depolanabilen ve çeşitli alanlarda kullanılabilen hidrojenle ilgili şema Şekil 2.3.'de verilmiştir (Aydın, 2016).



Şekil.1.3. Hidrojen için üretim, depolama ve tüketim şeması.

Şekil 1.3’de görüldüğü gibi fosil kaynaklardan, nükleer, biyolojik kaynaklardan ve rüzgar, güneş, su gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen hidrojen çeşitli şekillerde depolanarak son kullanım için tüketiciye ulaştırılır.

1.1.5. Hidrojen depolama sistemleri

Hidrojenin yapısal özelliklerinden dolayı depolanması, özellikle araçlarda oldukça zordur. Bu yüzden mobil uygulamalarda, hidrojen genellikle kriyojenik sıvı, düşük sıcaklıklarda veya ortam sıcaklıklarında sıkıştırılmış gaz olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda, hidrojenin metal hidrürde ve hidrojenin nano yapılarıdaki karbon tüp veya fiber ortamlarda depolanması yöntemleri geliştirmekle birlikte, kimyasal hidrürlerde depolanmış hidrojenin kullanımına yönelik çalışmaları ön plana çıkarmıştır (Mat, 2003)

1.1.5.1. Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak depolanması

Hidrojenin çok hafif olması nedeniyle hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Bu yüzden hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak yüksek basınçlı 200-250 bar’lık basınç altında 50 litrelik tanklarda depolanması en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Yaygın olarak kullanılan basınçlı tanklarda en yüksek 20 MPa basınca kadar çıkılabilmektedir. Ancak basıncın yüksek olması depolama tanklarının hem maliyetini

hem de ağırlığını arttırmaktadır. Bu yöntemin mobil uygulamalarda kullanılabilmesi için hafif ve dayanımı yüksek kompozit malzemelerden üretilmiş tanklara ihtiyaç vardır. Hidrojenin depolanması için ideal tanklar hidrojenle tepkimeye girmeyen, sızdırmayan, gerilme mukavemeti yüksek ve hafif malzemelerden yapılmış olmalıdır. Gelecekte 70 MPa'a kadar basıncı çıkarılabilen kompozit tankların üretilmesi planlanmaktadır (Züttel, 2003).

1.1.5.2. Hidrojenin kriyojenik sıvı olarak depolanması

Hidrojenin sıvılaştırılması için teknik olarak atmosfer basıncında 20 K'de oldukça iyi izole edilmiş tanklarda ancak depolanabilmektedir. Bu işlem için de ısı yalıtımı gerekmektedir. Ayrıca hidrojenin bu sıcaklığa kadar soğutulması için zaman ve enerji gerektirir. Böyle bir işlem için tank ve izolasyon dahil toplam ağırlığının en fazla %16'sı kadar hidrojen depolanabilir. Sıvılaştırma işlemi için enerji içeriğinin % 40'ı kadarı harcanmaktadır. Yani hidrojeni depolamak için ek bir enerji gerekir. Sıvı hidrojen daha çok uzay teknolojisi ve yüksek enerjili nükleer fizik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Mat, 2003).

1.1.5.3. Hidrojenin karbon absorpsiyon ile depolanması

Hidrojenin fiziksel ya da kimyasal olarak karbon nanotüplerin (CNT) yüzeyine adsorplanması depolama yöntemlerinden bir diğeridir. Adsorplanan hidrojen miktarı adsorplanacak malzemenin yüzey alanına bağlıdır. Fiziksel olarak adsorplamanın avantajları; adsorpsiyon veya desorpsiyon için yüksek basınca ihtiyaç duyulmaması, gerekli malzemelerin (karbonanotüpler) diğer depolama yöntemlerine nazaran daha düşük maliyette olması ve basit depolama tasarımının olmasıdır. Bunun yanı sıra hidrojen kaybı olmadan, adsorplanan kadar hidrojenin geri alınabilmesi göz ardı edilemeyecek avantajlarından biridir.

Hidrojenin bir diğer depolama yöntemi de bazı metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde kimyasal olarak absorplanarak hidrür bileşikleri oluşturmasıyla gerçekleşmektedir.

1.1.5.4. Hidrojenin cam kürelerde depolanması

Cam mikro kapsüllerde hidrojen gazının depolanması ise diğer yöntemlerden biridir. Cam mikro kapsüller bir ucu açık olan ve çapları 25 ile 500 µm arasında değişen baloncuklar halindedir. 300 °C gibi yüksek sıcaklık ve 350-700 bar gibi yüksek basınç altında cam cidarları geçirgen hidrojeni içerisine alır ve oda sıcaklığına soğutulduğunda hidrojen içerisinde hapsolür. Bu yöntemin depolama kapasitesi yaklaşık % 5-6 civarındadır. 200-300 °C'ye tekrar ısıtıldığında ise kontrollü bir şekilde hidrojen üretimi yapılabilir. Ancak hem yüksek sıcaklık ve basıncın maliyeti arttırması hem de hacimsel yoğunluğun yüksek olması bu yöntemin dezavantajlarını oluşturmaktadır (Özsaban, 2009).

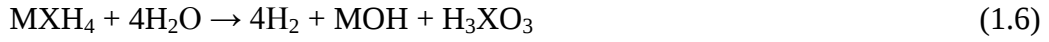
1.1.5.5. Hidrojeni metal hidrürlerde depolanması

Hidrojenin metal hidrürde depolanması metal hidrür sistemi ile hidrojen depolama tekniğinde, hidrojen metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. Bu amaçla birçok metal kullanılmaktadır. Metallerin boşluğundaki hidrojeni kullanımı sırasında ısıtma ile hidrojen açığa çıkarılır. Metal hidrür sistemleri güvenilir ve az yer kaplamasına rağmen çok ağırdır ve pahalıdır. Araştırma aşamasında olan uygulamalarda ancak ağırlıkça %7 hidrojen depolanabilmektedir. Yüksek sıcaklık metal hidrür depolanması daha ucuz olmasına rağmen, aracın enerji tüketiminin yarısı metalde hidrojeni açığa çıkarmak için harcanır. Bu yüzden fazla tercih edilen bir teknik değildir (Dinçer, 2002).

1.1.5.6. Hidrojenin kimyasal hidrürlerde depolanması

Metal hidrür sistemlerinin çok ağır ve pahalı olması nedeniyle bilhassa mobil uygulamalarda kimyasal hidrürlerin hidrojen depolama amacıyla kullanılmasını ön plana çıkarmaktadır (Mat., 2003).

Yapıda hidrojen hapsedilmiş kimyasal hidrürlerden gaz, aşağıda belirtilen hidroliztepkimleri ile serbest hale geçmektedir (Fakioğlu ve ark., 2004).



1.1.5.7. Hidrojenin NaBH₄'de depolanması

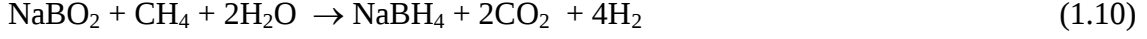
Yapılan araştırmalar, NaBH₄'nin ağırlıkça % 10.8 H₂ içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı diğer bir çok hidrürlerden daha yüksek olduğu için hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini belirlenmiştir. NaBH₄'ün yapısındaki H₂ aşağıdaki ekzotermik reaksiyona göre ortaya çıkarılmakta olup yan ürün olarak NaBO₂ oluşmaktadır.



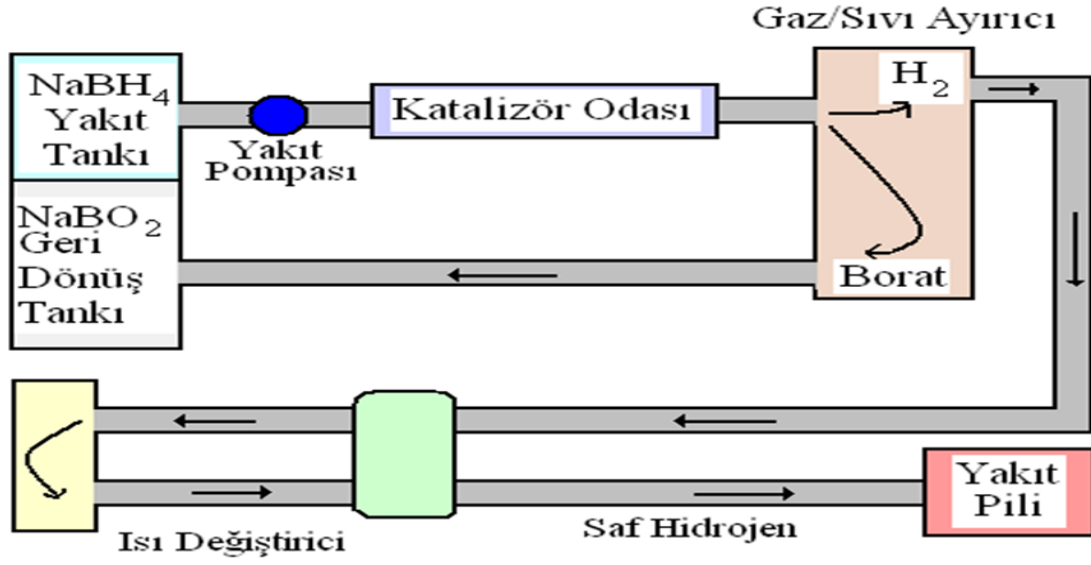
Teorik olarak bu reaksiyon ile oda şartlarında çok az miktarda H₂ elde edilmektedir. Ancak katalizör kullanılarak hem reaksiyon hızlandırılır hem de daha çok hidrojen elde edilebilir. H₂ üretim hızını artırmak için birçok katalizör üzerinde denemeler yapılmıştır. (Kojima ve ark., 2002). Pt-TiO₂, Pt-CoO, Pt-LiCoO₂ gibi metal oksit katalizörleri üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda hidroliz reaksiyonu Pt-LiCoO₂ en iyi sonuç verdiği tespit etmişlerdir. (Amendola ve ark., 2000). Rutenyum temelli katalizör hazırlayarak hidrojeni daha hızlı şekilde elde edebilmişlerdir. Hidroliz reaksiyonu sonucunda yan ürün olarak oluşan NaBO₂'nin ana yakıtı geri dönüşümü kömür ya da metan kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ancak kömürün daha ekonomik olması nedeniyle indirgeyici olarak kömürün kullanılması önerilmektedir (Kojima.ve Haga., 2003).



Kömür esaslı geri dönüşüm proses reaksiyonu ile genel hidroliz reaksiyonu birleştirildiğinde 2 mol kömürün 4 mol H₂ üretmek için kullanıldığı görülmektedir. Aynı şekilde 2 mol metan kullanılarak 8 mol hidrojen üretilmektedir.



Ayrıca, sodyum metaboratın Mg ve H₂ veya MgH₂ ile reaksiyonu ile NaBH₄ üretilbildiği bilinmektedir (Li ve ark., 2007). NaBO₂ ile Mg ve H₂ reaksiyonu ile NaBH₄ üretim mekanizması incelemiştirlerdir. 400°C’de metaboratın Mg ile agromere olduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise Mg parçacıkları yüzeyinde NaBH₄ ve Mg Normal şartlarda, NaBH₄ kararlı bir yapıya sahip olduğu için arabalarda kullanılması daha çok tercih edilmektedir. Millenium Cell firması tarafından geliştirilen ve ‘Hydrogen on Demand’ olarak adlandırılan bu sistemde yakıt tankındaki NaBH₄ çözeltisi, hidrolizi başlatacak olan katalizör ile reaksiyona gireceği bölmeye yakıt pompası ile iletilmektedir. Tepkime sonucu açığa çıkan nemli H₂ gazı ve NaBO₂ çözeltisi birbirinden ayrılmakta ve hidrojen gazı nem miktarının ayarlandığı ısı değiştirici bölmeye gönderilmektedir. NaBO₂ çözeltisi ise ayrı bir tankta biriktirilmektedir. Son aşamada, nem miktarı ayarlanmış saf H₂ gazı enerji üretiminde kullanılmak üzere yakıt pili veya içten yanmalı bir motora gönderilmekte, NaBO₂ çözeltisi ise yeniden NaBH₄ üretiminde kullanılmak üzere sistemden geri alınmaktadır (Amendole ve ark., 2000b).



Şekil 1.4. NaBH₄ ile H₂ depolama sisteminin araçlarda kullanım şekli (Amendole ve ark.,2000b).

1.1.6. Hidrojen depolama teknikleri

Hidrojen ile çalışan sistemlerde sodyum borhidrür kullanımının faydaları aşağıdaki gibi maddelendirilebilir (Mat, 2003).

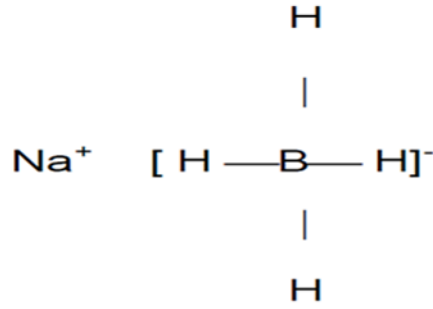
1. Hidroliz reaksiyonu katalizör ile çok hızlı gerçekleşir ve kontrol edilebilirliği çok yüksektir. Katalizörün ortamdaki uzaklaştırılması ile reaksiyon durmaktadır. Katalizör birçok kez kullanılabilir.
2. Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında gerçekleşmekte ve ekzotermik olduğu için hidrojeni elde etmek için başka bir enerjiye ihtiyaç yoktur.
3. Az miktardaki hidrojen üretimi için diğer yöntemlere göre çok daha basit ve ucuz bir yöntemdir.
4. Tepkime ürünleri çevreye zarar vermez, yan ürün olarak su buharı ve NaBO₂ ortaya çıkmaktadır.
5. NaBO₂, yeniden NaBH₄ üretiminde kullanılabilir.
6. NaBH₄ çözeltisi yanıcı değildir.

7. NaBH_4 çözeltisi açık havada bile bozulmadan uzun süre bekleyebilir.

1.2. Sodyum borhidrür ve özellikleri

1.2.1. Fiziksel özellikleri

Alkali borhidrürler metal iyonlarının tetrahedral bor hidrür iyonlarıyla çevrili olduğu kristal yapıda katılardır. LiBH_4 hariç NaCl tipi bir kafes yapısına sahiptir. Titreşim spektrumu çalışmaları CH_4 veya NH_4^+ ’ dan daha zayıf bağlanma olduğunu önermektedir. NMR spektrumu çalışmaları, BH_4^- iyonunun simetrik yapısına işaret etmektedir Şekil 2.5. Sulu çözeltilerde BH_4^- iyonunun oluşum ısısı 12.4 kcal/mol olarak verilmiştir.



Şekil 1.5. NaBH_4 yapısı.

Kuru havada kararlı olan ve nemle yavaş bir şekilde tepkimeye giren sodyum borhidrür (sodyum tetra hidroborat, NaBH_4), kristal yapıda beyaz bir katıdır. Yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip sodyum borhidrürün bazı fiziksel özellikleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 1.3. Sodyum bor hidrürün bazı fiziksel özellikleri (Adams, 1964).

Ergime noktası, °C	400 (bozunur) 505 (1 Mpa H ₂ atmosferinde)
Kırılma indisi	1.547
Yapısal enerjisi, kkal/mol	168
Molekül ağırlığı, g/mol	37.89
Na-B mesafesi, Å	3.082
Yoğunluk, g/cm ³	1.074
Yoğunluk, g/cm ³	1.074

1.3. Potasyum borhidrür

Potasyum borhidrür (KBH₄), birçok alanda sodyum bor hidrür'ün yerine kullanılmaktadır. Özel olarak, tekstil boyalarının, antibiyotiklerin, steroid preparatlarının ve vitaminlerin üretiminde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, trialkil boran, diboran alkil türevleri ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak, organik bileşiklerdeki OH⁻ gruplarının korunmasında, alkoller, fenoller, dioller, şekerler ve diğer bileşiklerdeki OH⁻ gruplarının hızlı gazometrik tayininde kullanılmaktadır. İnorganik, kompleks ve organik tuzların kristalin hidratlarındaki su içeriğinin tayininde ve tuz ile şeker hidratlarının dehidrasyonunda potasyum borhidrür kullanılmaktadır. İçerdiği hidrojen miktarı LiBH₄ ve NaBH₄ den biraz daha düşüktür. Potasyum borhidrürde de teorik olarak % 8,9 H₂ içermektedir. KBH₄ hidroliz reaksiyonu sırasında açığa çıkan H₂ 'nin yarısı sudan gelmektedir. KBH₄ hidroliz tepkime aşağıda verilmiştir (Jain ve ark., 2010).



Yukarıda verilen sodyum borhidrür ve potasyum borhidrürün hidroliz reaksiyonlarını kontrol etmek ve hızlandırmak için katalizör kullanılmaktadır. Kullanılan katalizörler heterojen ve homojen katalizörler diye sınıflandırılmaktadır. Potasyumborhidrürün bazı çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.4. Potasyum borhidrürün bazı özellikleri.

Iupac adı:	Potasyum tetraborat
Görünümü:	Beyaz kristal toz
Molekül formülü:	KBH_4
Molekül ağırlığı:	53.93 g/mol
Erime noktası:	400°C
Spesifik gravitesi:	1.11

1.4. Katalizör

1.4.1. Kataliz

Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz denir. Kataliz işleminde kullanılan maddelere katalizör adı verilmektedir. Katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesine neden olmaktadır. Aktivasyon enerjisi, (E_a) kimyasal reaksiyona karşı bir bariyer olarak düşünülebilir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için bu bariyerin aşılması gerekir. Bariyer yüksek ise, yeterli kinetik enerjiye sahip sadece birkaç molekül bariyeri geçebilecek. Bu az sayıdaki molekül birbiriyle çarpışacak ve tepkimeyi meydana getirecektir. Aktivasyon enerjisinden daha düşük enerjiye sahip olan reaktanlar, reaksiyona giremezler ve ürün haline geçemezler. Bu da reaksiyonun çok yavaş yürütmesi demektir. Katalizör, reaksiyon için daha düşük E_a ile ilerleyen farklı bir yol sağlar, enerji bariyerini aşağı indirir. Tepkimeye giren reaktiflerin daha kolay bir şekilde, daha düşük bir enerji girişi ile ürünlere dönüştürmek için gerekli olan bağ düzenlemesini kolaylaştırır. Belirli bir zaman aralığında katalizörün varlığı, reaktanların daha büyük bir kısmının, aktivasyon enerjisini aşarak ürün haline geçmek için yeterli enerjiyi toplamasına izin verir ve reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlar. Kısacası katalizör, reaksiyonların daha kısa sürede, daha yüksek verimle ve daha az enerji harcayarak gerçekleştirilmesini sağlar.

İyi bir katalizörün, reaktifleri kendi yüzeyine reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ancak ürünlerin yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf bağlayabilmesi gereklidir. Örneğin gümüş, yüzeyinde reaktif molekülleri yeterince kuvvetli tutamaz. Tungsten ise bu durumun tam tersi şeklinde davranarak reaktif molekülleri aşırı kuvvetli bir şekilde yüzeyinde tutar ve ürün moleküllerin yüzeyden ayrılması güçleşir. Bu iki durum nedeniyle bu iki metal iyi birer katalizör değildir. Platin ve nikel metalleri ise reaktifleri yüzeylerinde reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ürünleri de yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf tutarlar (library.cu.edu.tr.> tezler).

Geçiş metallerinin çoğu ve bazı iyonların yanında, moleküler ve iyonik yapıdaki bazı kimyasal bileşiklerde katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin, nişastanın şekere dönüşümü H^+ iyonları, hidrojen peroksidin parçalanması Fe^{+3} iyonları, kükürt dioksitin yükseltgenmesi NO_2 molekülleri, etil alkolün termal parçalanması ise Al_2O_3 ile katalizlenmektedir. Bu katalizörlerden H^+ , Fe^{+3} ve NO_2 tepkime sistemi ile aynı faz içinde bulundukları halde, Al_2O_3 tepkime sisteminde ikinci bir faz olarak yer almaktadır. Buna göre tepkime karışımı ile aynı faz içinde bulunan bir katalizöre homojen katalizör ve uygulanan işleme homojen kataliz, tepkime karışımında ikinci faz olarak bulunan bir katalizöre ise heterojen katalizör ve yapılan işleme heterojen kataliz denilmektedir.

Bazı katalizörler reaksiyonun hızını yavaşlatır. Bunlara negatif katalizörler de denir. Katalizörler katı, sıvı veya gaz olabilmektedirler. 1835 yılında Thiluck Bob bazı kimyasalların reaksiyonların hızlarını arttırdığını ileri sürmüştür. İlk olarak katalizör kavramı yine aynı yıl İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır. Katalizörler ilk zamanlar, katıldıkları reaksiyon sırasında değişikliğe uğramadıkları düşünüldü. Daha sonraki yıllarda katalizörlerin reaksiyona katılarak değişikliğe uğradığı ve reaksiyon sonunda ilk hallerine döndükleri tespit edildi. Bir katalizör kendi miktarının binlerce kat fazla ağırlığındaki maddelerin reaksiyonlarında oldukça yüksek katalitik etki gösterebilir. Bir başka deyişle tepkimenin başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa zamanda gerçekleşmesini sağlar.

Diğeri de yukarıda da bahsedildiği gibi seçiciliktir. Herhangi bir kimyasal sentez reaksiyonunda hedeflenen ürünün elde edilebilmesi için kullanılması en uygun olan katalizör seçilmelidir. Organik kimyada sentez reaksiyonlarında hedef ürünün yanında tercih edilmeyen birçok yan ürün veya ürünler de birlikte elde edilmekte ve hedef ürünü

reaksiyon ortamından ayırma ve saflaştırma problemleri yaşanmaktadır (library.cu.edu.tr.> tezler).

Katalizör destek malzemeleri, katalizörlerin aktif yüzey alanlarını artırmak ve topaklanmayı önlenmek için kullanılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında CNT, CeO₂ ve TiO₂ destek malzemeleri kullanılmıştır.

1.5. Titanyum dioksit (TiO₂)

Katalizörün kararsızlığı, çoğu heterojen katalizörler için bir engeldir. Uygulama sırasında kararlılığı kontrol edildiğine inanılan partiküllerin topaklanması katalizörün aktif bölgelerini kapatabilir. Bu yüzden son zamanlarda, titanyum oksit (TiO₂) kararlılığı, gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanı oluşturarak aktifliği artırmasından dolayı heterojen katalizörlerde alternatif katkı maddesi olarak çok tercih edilmeye başlandı. Düşük basınç ve sıcaklıklarda indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonların gerçekleştirmesine yardımcı olduğu için TiO₂'nin iyi bir metal oksit katalizörü olduğu tercih ediliyor. Ayrıca güçlü metal destek etkileşimi, kimyasal kararlılığı ve asit-baz özelliği nedeniyle iyi bir destek maddesi olarak bilinmektedir (Bamwenda ve ark., 1997;

1.6. Seryum (IV) oksit (CeO₂)

Yakıt hücrelerindeki anot katalizörlerin elektrokatalitik aktivitesini arttırmak için kullanılan ve aynı zamanda oksijen depolama özelliği ile birçok heterojen katalitik işlemde eşsiz özellikler gösteren oksit yapılardan bir tanesi de seryum (IV) oksittir. Jian Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Ni/CeO₂ ve Ni-Co/CeO₂ katalizörleri karşılaştırılabilir yüksek aktiviteler sergilerken, Co/CeO₂ katalizörü çok düşük aktivite sergilemiştir. Co/CeO₂ katalizörünün düşük etkinliği, güçlü metal destek etkileşimine (SMSI) bağlamışlar. SMSI etkisi, metal parçacıkları kaplayan bir destek tabakasını gösteren TEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. XRD, XPS, Raman, DR-UV ve FT-IR spektroskopisi karakterizasyon sonuçları, düşük Co yükleme miktarına sahip numunelerde CoO veya kobalt-seryum katı çözeltilerinin, Co₃O₄'ün ise yüksek Co yükleme miktarına sahip örneklerde oluşturulduğunu göstermiştir (Liu ve ark., 2008).

1.7. Karbon nanotüp (CNT)

Karbon elementi yapısında olan karbon nanotüpler muhteşem elektrik ve optik özelliklere sahip maddelerdir. İnce ve içi boş silindir şeklindedirler. En sert malzeme olarak bilinen elmasın elastik modulus değeri 1.2 TPa iken bu değer karbon nanotüplerde yaklaşık olarak 1 TPa'dır. Aynı kütledeki çelikten de daha kuvvetli bir malzemedir. Bir diğer önemli özelliği ise, bakır ve gümüşten 1000 kat daha fazla elektrik taşıyabilmeleridir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda bile özelliklerini koruyabilmektedirler. Bu avantajlarından dolayı da endüstrideki birçok malzemenin yerine geçmiştirler. Tek duvarlı karbon nanotüpler yaklaşık olarak 1 nm çapında ve milyonlarca mili mikron uzunlukta olabilmektedirler. Kullanım alanları;

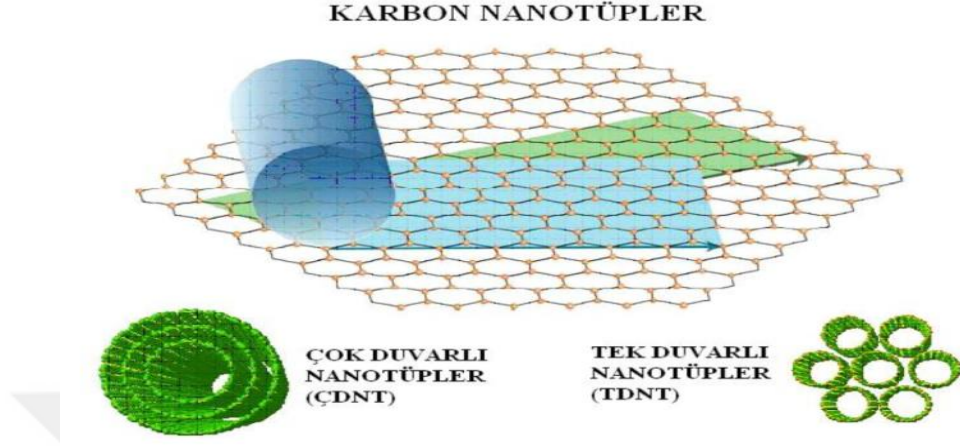
- Elektronik nano boyutlu cihazlarda (diyot, transistor, nanoteller)
- Oto-emisyon
- Çok fonksiyonlu kompozit malzemeler termal iletkenlik, yüksek mukavemet, elektrik iletkenliği
- Hidrojen depolama
- Şarj edilebilir Li- bataryalar
- Süper kapasitörler, organik güneş pilleri, dokunmatik ekranlar
- Biyo sensörler
- Ve daha birçok yerde kullanılmaktadır.

Karbon nanotüpler kendi aralarında aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar.

1.7.1. Tek duvarlı karbon nanotüpler

Yuvarlanmış tek bir grafen tabakadan oluşan, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) olarak tanımlanmaktadır. SWCNT yapıları zikzak bir yapı, koltuk yapısı ve şiral veya sarmal yapıya sahip olabilir. Ek olarak, SWCNT'ler 1-2 nm ve çeşitli mikron uzunlukları arasında değişen çapları sergiler. Tek duvarlılar çok duvarlı nano yapılarına göre daha fazla hidrojen depolama kapasitesi çoklu tutunma yerleri güzel dizilmişse

büyük paketleme yoğunluğuna sahiptir. 80 K de saf malzemelerde 8 wt %, oda sıcaklığında 7 wt % dir.



Şekil 1.6. Karbon nanotüplerin farklı görüntüsü.

1.7.2. Çok duvarlı karbon nanotüpler

MWCNT'ler, 2 ila 25 nm ve çeşitli mikron uzunlukları olan dış çaplara sahip içi boş bir çekirdek boyunca iki veya daha fazla eş merkezli silindirik grafen tabakalarından oluşan bir eş eksenli diziden oluşur. Grafen tabakalarının tek tek silindirik katmanları, van der Waals kuvvetleri ile etkileşime girer. Bununla birlikte, MWCNT'lerin her bir tabakasının ayrılığı, zayıf van der Waals kuvvetlerine yol açar, böylece komşu MWCNT katmanlarının (0.34 nm) ara katman aralığı, üç boyutlu kristal grafit (0.335 nm) 'den daha büyüktür. Ek olarak, her bir MWCNT katmanı farklı kriterler sergileyebilir. CNT üretmek için üç ana yöntem vardır; ark-deşarjı, lazer ablasyon ve kimyasal buhar biriktirme (CVD). CVD metodu, üretim maliyetinin düşük olması nedeniyle ark-deşarj ve lazer ablasyonuna göre sanayi ölçeğinde MWCNT'ler üretmek için en yaygın yöntemdir.

(Iijima, 1991; Sangoi, 2003; Wang., 2016)

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Şahin ve arkadaşları potasyum borhidrürün hidrolizini elektroliz yöntemiyle incelemiştir. Potasyum borhidrürün elektrolizinde potasyum bor hidrür konsantrasyonu, potasyum hidroksit, sıcaklık ve elektrik gücü parametrelerin etkisini incelemiştir. Potasyum borhidrürün elektroliz ile hidrolizinin 0,7 dereceden olduğunu ve aktivasyon enerjisinin 14.7 kJ/mol olduğunu tespit etmiştir (Sahin ve ark., 2007).

Huang ve arkadaşları, kimyasal çöktürme ve emdirme yöntemiyle karbon nanotüp destekli CoB katalizörü sentezlemiştir. Sentezledikleri karbon nanotüp destekli CoB katalizörü sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanmışlardır. Sentezledikleri katalizörleri yüksek sıcaklıkta kalsine etmişler ve en iyi sonucun 300 °C de olduğunu tespit etmişlerdir. Sodyum borhidrürün hidrolizine sıcaklığın etkisini incelemişler ve sıcaklık arttıkça hidrojen başlangıç hızının arttığını bulmuşlardır. En aktif CoB/karbon nanotüp oranının %10.8 olduğunu tespit etmişlerdir. En yüksek hidrojen başlangıç hızını 5.11 mL.dk.⁻¹.g⁻¹ olduğunu tespit etmişlerdir. Aktivasyon enerjisinin 40.40 kJ/mol olduğunu tespit etmişlerdir (Huang ve ark., 2008).

Lu ve arkadaşları, sodyum borhidrür hidrolizinde kullanmak amacıyla TiO₂, Al₂O₃ ve CeO₂ destekli CoB katalizörlerini kimyasal emdirme çöktürme yöntemiyle sentezlemiştir. Sodyum borhidrür hidrolizini farklı sıcaklıklarda incelemişler ve artan sıcaklık ile birlikte hidrojen başlangıç hızının arttığını tespit etmişlerdir. Sentezledikleri destekli katalizörlerin desteksiz katalizörden daha aktif olduğunu tespit etmişlerdir. Sentezledikleri katalizörlerin aktivitesinin TiO₂ destekli CoB>, Al₂O₃ destekli CoB>, CeO₂ destekli CoB>, CoB olduğunu tespit etmişlerdir (Lu ve ark., 2014).

Liquong ve ark, KBH₄ hidrolizinden hidrojen üretimi için etkili katalizör olarak Rh / Ag bimetalik nano parçacıkları hazırlamışlar. Ortalama çapı 3.0 nm'den az olan ISOBAM-104 korumalı Rh / Ag bimetalik nanoparçacıklar (NP'ler) bir ko-redüksiyon metodu ile sentezlenmiş. Hazırlanan bimetalik NP'lerin yapısını, parçacık boyutunu ve elektronik yapısını karakterize etmek için ultraviyole görünür spektroskopisi, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), yüksek çözünürlüklü TEM ve x-ışını fotoelektron

spektroskopisi (XPS) kullanmışlar. Kinetik çalışmaya dayanarak, Rh 80 Ag 20 bimetalik NP'lerin katalizlediği bazik KBH₄ çözeltisinin hidroliz reaksiyonu için görünen aktivasyon enerjisi yaklaşık $47.0 \pm 3.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ tesbit etmişler (Liqiong ve ark., 2017).

Wang ve ark, Lantan destekli Ni-Mo-B amorf katalizörlere, karşılık gelen metal tuzlarının sodyum borohidrit sulu çözeltisi ile kimyasal indirgenmesiyle hazırlamışlar. Elde edilen malzemeleri karakterize etmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM), X ışını kırınımı (XRD), endüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) ve X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Fenol, La-Ni-Mo-B amorf katalizörlerinin hidroleksijenasyon (HDO) etkinliğini test etmek için model bileşik olarak kullanmışlar (Wang ve ark., 2012).

İzgi ve ark, Sodyum borohidridin katalitik hidrolizinden hidrojen üretimi için su ve metanolde Co-Cu-B katalizörünü hazırlayarak karakterizasyonlarını incelenmişler. Hazırladıkları katalizörü ayrıca plazma ile de muamele ederek, plazmada bekleme zamanı, NaOH ve sodyum borohidrit konsantrasyonların parametrelerini incelemişler. Co-Cu-B katalizörlerinin varlığında hidroliz reaksiyonunu etkileyen reaksiyon sıcaklığını da araştırmışlar. Su ve metanolde Co-Cu-B katalizörlerinin hidrojen üretim hızları sodyum borohidrit hidrolizine karşı sırasıyla 734.4 ve 3998 mL / g / dk. olduğunu tespit etmişler. Soğuk plazma ile muamele edildikten sonra sodyum borohidrid hidrolizi için Co-Cu-B katalizörü, yaklaşık 4972 mL / g / dak'lık bir hidrojen üretim hızı sergilediğini ve Co-Cu-B katalizörün aktivasyon enerjisi 17.38 kJ / mol olarak tespit etmişler (İzgi ve ark., 2016).

Xu ve arkadaşları, potasyum borhidrür hidrolizinde kullanmak için kimyasal emdirmeye çöktürme yöntemiyle aktif karbon destekli NiB, NiCoB ve CoB katalizörlerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri katalizörlerin karakterizasyonunu ICP, XRD ve SEM cihazları ile gerçekleştirmişlerdir. Potasyum borhidrür hidroliz çalışmalarında potasyum borhidrür konsantrasyonu, sodyum hidroksit konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin etkisini incelemişlerdir. Aktif karbon destekli CoB katalizörün daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Potasyum borhidrürün hidroliz aktivasyon enerjisinin 55,7 kJ/mol olduğunu tespit etmişlerdir (Xu ve ark., 2011).

Kimj ve ark, sodyum borohidridin alkali çözelti içerisinde hidrolizinden hidrojen üretimi kapsamlı bir şekilde incelemişler. Sonuç olarak, katalizör elektrotunun

bir bağlayıcı olarak stilen-bütadien kauçuğunun çok etkili olduğunu tespit etmişler. İlk bekleme süresi ve hızlı sodyum hidroliz performansı ile filamanlı Ni karma Co katalizörü geliştirilmiş ve maksimum hidrojen üretim hızı 96,3 ml/dak.g olduğunu göstermiştir. Ayrıca, oda sıcaklığında hidrojen gazı üretilebildiğinden ve % 99,99'dan daha yüksek bir saflığa sahip olduğundan, doğrudan PEMFC'ye bir yakıt olarak kullanılabilirliğini tespit etmişler (Kimj ve ark., 2004).

Damjanovic ve arkadaşları, Co, CoO ve Co₃O₄ katalizörlerini sentezleyerek sıcak ortamda potasyum borhidrür ve sodyum borhidrürün kalorimetriğinde kullanmışlardır. Sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit etkisini incelemiştir. Sodyum bor hidrürün katalizörsüz, Co, CoO ve Co₃O₄ katalizörleri varlığında aktivasyon enerjisinin sırasıyla -236 kJ mol⁻¹, -243 kJ mol⁻¹, -235 kJ mol⁻¹, and -236 kJ mol⁻¹ olduğu belirlemişlerdir. Potasyum bor hidrürün katalizörsüz, Co, CoO ve Co₃O₄ katalizörleri varlığında aktivasyon enerjisinin sırasıyla -220 kJ mol⁻¹, -219 kJ mol⁻¹, -230 kJ mol⁻¹, and -228 kJ mol⁻¹ olduğu belirlemişlerdir. (Damjanovic ve ark., 2010).

Özkar ve Zahmakıran, RuCl₃ den sentezledikleri Ru(0) katalizörünü sodyum borhidrür hidrolizinde kullanmışlardır. Sodyum borhidrür hidroliz çalışmalarında katalizör miktarı, sodyum borhidrür konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerin etkisini incelemiştir. Sodyum borhidrür hidrolizinin Ru (0) katalizörü varlığında aktivasyon enerjisinin 28,51 kJ/mol olduğunu tespit etmişlerdir (Özkar ve Zahmakıran, 2005).

Rakap ve arkadaşları, Pd-TiO₂ destekli Co-Ni-P katalizörünü sentezleyip sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanmışlardır. Sodyum bor hidrür hidrolizine sodyum bor hidrür konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerin etkisini incelemiştir. Sodyum borhidrür hidroliz aktivasyon enerjisinin 57 kJ/mol olduğunu tespit etmişlerdir. Hidrojen başlangıç hızının 25 °C ve 55 °C için sırasıyla 460 ml.dk⁻¹.g⁻¹ ve 3780 ml.dk⁻¹.g⁻¹ olduğunu tespit etmişlerdir (Rakap ve ark., 2011).

Şahin ve arkadaşları, farklı oranlarda Ni-Mo-B katalizörüne La doplayarak La-Ni-Mo-B katalizörünü sentezleyip sodyum borhidrür hidrolizinde kullanmışlardır. Sentezledikleri katalizörün etkinliğini plazma ile arttırmışlardır. Katalizörün aktivitesine plazma gaz ortamı, plazma gücü ve plazma süresi parametrelerin etkisini incelemiştir. Sentezledikleri katalizörlerin SEM, BET, XRD ve FT-IR cihazları ile karakterize etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrürün hidrolizini

incelemişlerdir. Plazmanın katalizörün etkinliğini arttırdığını ifade etmişlerdir. Sodyum bor hidrürün hidroliz aktivasyon enerjisinin 58 kJ/mol olduğunu tespit etmişlerdir (Şahin ve ark., 2017).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Adı	Formülü	Markası
Potasyum borhidrür	KBH_4	Acros
Sodyum borhidrür	NaBH_4	Merck
Lantan (III) nitrat hekza hidrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-al.
Nikel (II) nitrat hekzahidrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Molibden(VI) hekzaamonyum oksihidrat	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck
Potasyum hidroksit	KOH	Saf palet
Demir (III) nitrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Merck
Amonyum fosfat	$(\text{NH}_4)_3 \text{PO}_4$	Acros
Magnezyum oksit	MgO	Sigma
Nitrik asit (%65)	HNO_3	Merck
Hidroklorik asit %37	HCl	Merck
Rutenyum(III) klorür	RuCl_3	Acros
Karbon nanotüp	CNT	Üretildi
Titanyum (IV) dioksit	TiO_2	Sigma
Serium(IV) oksit	CeO_2	Merck
Etanol (teknik)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Düzey Lab

Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar.

Adı	Markası	Seri Numarası
Analitik hassas terazi	Elektronik Balance	At x 224
Etüv	Binder	9010- 0090
Vakum pompası	İlmvac	Gmbh/4000482
Çoklu manyetik karıştırıcılı ısıtıcı	Heidolph MRHei-Standard	505-20000-00
Filtre kağıdı	Filter-lab	0.45 µm
Su banyosu	Termal	-
Fırın	Magma term	iso9001:2008
Mikrodalga	Start D	Digitionsistem
Plazma	Plazma Preps	Milest
Cam malzemeler, çeşitli ebatlarda erlenler, beherler, büret, deney tüpleri, plastik, hortumlar v.b.		

3.2. Yöntem

3.2.1. Katalizörlerin sentezlenmesi

Bu çalışma kapsamında, daha önce literatürde KBH_4 hidrolizinde hiç kullanılmamış $\text{Ru}(0)$, Ni_2P , Ni-P-B , La-Ni-Mo-B , katalizörleri ve katı destekli katalizörlerin i potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılarak üzere kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalizörlerin sentezlenme yöntemi aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

3.2.1.1. Ru (0) katalizörünün Sentezlenmesi

10 mL saf suda $0.0045 \text{ g} = (1.88 \cdot 10^{-5}) \text{ mol}$ RuCl_3 çözdürüldü. 1 mL saf suda $0.00423 \text{ g} = (1.12 \cdot 10^{-4} \text{ mol})$ NaBH_4 çözdürülüp metal çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon sonunda siyah bir çökelek olarak katalizör elde edildi. Elde edilen katalizör süzülüp etanol ve birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra 80°C ' de N_2 gazı

ortamında 2 saat bekletildi. KBH_4 hidrolizinde kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edildi.

3.2.1.2. $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörünün Sentezlenmesi

40 mL saf suda 1.02 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.912 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ bileşikler çözündürüldü. 40 mL saf suda 0.75 g NaBH_4 çözündürülüp önceden hazırlanmış metal karışımı üzerine damla damla ilave edildi. Tepkime sonunda siyah bir çökelek olarak katalizör elde edildi. Elde edilen katalizör süzülüp etanol ve birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra 80 °C'de N_2 gazı ortamında 2 saat kurutuldu. KBH_4 hidrolizinde kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edildi.

3.2.1.3. Ni-P-B katalizörünün Sentezlenmesi

40 mL saf suda 1.02 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.912 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ bileşikler çözündürüldükten sonra buz banyosunda (0-5 °C) derece aralığına gelene kadar 600 rpm'de karıştırıldı. 40 mL saf suda 0.75 g NaBH_4 çözündürülüp buz banyosunda bulunan karışımı üzerine damla damla ilave edildi. Tepkime sonunda siyah bir çökelek olarak katalizör elde edildi. Elde edilen katalizör süzülüp etanol ve birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra 80 °C'de N_2 gazı ortamında 2 saat kurutuldu. KBH_4 hidrolizinde kullanmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edildi.

3.2.1.4. La-Ni-Mo-B katalizörünün sentezlenmesi

100 mL saf suda 0.302 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0.971 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 1.764 g $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metalleri çözündürüldükten sonra buz banyosunda (0-5°C) derece aralığına gelene kadar 600 rpm'de karıştırıldı. 80 ml saf suda 3.03 g NaBH_4 çözündürülüp buz banyosunda bulunan metal karışımı üzerine damla damla ilave edildi. Tepkime sonunda siyah bir çökelek olarak katalizör elde edildi. Elde edilen katalizör süzülüp yüzeyinde bulunan tuzları uzaklaştırmak üzere etanol ve birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra 80°C'de azot gazı ortamında 3 saat kurutuldu. KBH_4 hidrolizinde kullanmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edildi.

3.2.1.5. Karbon nanotüpün sentezlenmesi

Karbon nanotüp sentezlenmesi için %10 MgO destekli Fe katalizörün hazırlanması; 10.82 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve 13.5 g MgO her biri ayrı ayrı 100 ml etanolde çözündürülüp 30 dakika karıştırıldı. Hazırlanan MgO çözeltisi Fe çözeltisi üzerine eklendi ve manyetik karıştırıcıda, oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp etüvde 80°C 'de kurutuldu. Yukarıda verildiği şekilde hazırlanan MgO destekli $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 'tan kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle karbon nanotüp sentezlenmesi amacıyla; belli bir miktar MgO destekli Fe katalizörü kuvars boruya konuldu ve boru tipi fırında 750°C de Ar gazı ortamında 40 ml/dk. debi ile ortama asetilen gazı beslenerek 30 dakikada karbon nanotüp sentezlenmiş oldu. Sentezlenen karbon nanotüp saflaştırılması; HNO_3/HCl (1/3) asit oranlarındaki bir karışımda gerçekleştirilmiştir. Karbon nanotüpün saflaştırma sistemin görüntüsü Şekil.5 de verilmiştir. Saflaştırmadan sonra 4 litre saf su ve 100 mL etil alkolle yıkandı. 80°C 'de 6-7 saat etüvde kurutulduktan sonra elde edilen karbon nanotüp destek malzemesi olarak kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1. Karbon nanotüpün sentezleme sistemi.

3.2.1.6. Destekli katalizörlerin sentezlenmesi

Destekli (CNT, TiO₂ ve CeO₂) La-Ni-Mo-B katalizörü aşağıdaki prosedüre göre sentezlenmiştir.

40 mL etanol de 0.0076 g La(NO₃)₃ 6H₂O; 0.0243 g Ni(NO₃)₂ 6H₂O ve 0.044 g Mo₇O₂₄(NH₄)₆4H₂O bileşikleri çözündürüldükten sonra toplam metal karışımlarına %90 kadar destek malzemesi eklenip 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Daha sonra buz banyosuna bırakıldı ve başka bir kaptaki 40 mL saf suda 0.3875 g NaBH₄ çözündürülüp hazırlanan çözelti buz banyosunda olan destekli metal karışımının üzerine damla damla ekleyerek La-Ni-Mo-B destekli katalizörü sentezlenmiştir. Elde edilen katalizör süzülüp etanol ve birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra 80 °C'de N₂ gazı ortamında 2.5 saat kurutuldu. Kütlece %10 metal içeren katı destekli katalizör için uygulanan prosedürün aynısı diğer yüzdelere içinde uygulanmıştır.

3.3.1. Metal bor katalizörlerin mikro dalga ile etkinliklerinin artırılması

Çalışmanın bu aşamasında, daha önce sentezlenmiş metal katalizörlerin artırılması mikro dalga yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Mikro dalga ile katalizör etkinliklerinin artırılması çalışmalarında aşağıda verilen parametrelerin etkisi incelenmiştir.

1. Mikro dalgada farklı gaz ortamlarının etkisi (CO₂, N₂ ve Ar)
2. Mikro dalga gücünün etkisi (300, 500, 750 ve 1000 W)
3. Mikro dalga süresinin etkisi (5, 10, 20 ve 30 dakika).

3.3.2. Metal Borhidrür katalizörlerin soğuk plazma ile etkinliklerinin artırılması

Çalışmanın bu aşamasında, da daha önce sentezlenmiş metal katalizörlerin aktivitelerinin artırılması soğuk plazma ile gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Soğuk plazma ile katalizör aktivitesinin artırılması çalışmalarında aşağıda verilen parametrelerin etkisi incelenmiştir.

1. Soğuk plazmada farklı gazların etkisi (CO₂, N₂, Ar)
2. Soğuk plazmada süresinin etkisi (5, 10 ve 20 dakika)

3.3.3. Katalizör etkinliklerinin belirlenmesi

Sentezlenen katalizörler potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılmıştır. Hidroliz deneylerinin başlangıcındaki şartlar; 30 °C de 10 ml çözelti hacmi %2 KBH₄, % 2.5 KOH konsantrasyonu ve 50 mg katalizör kütlesi alınarak gerçekleştirilmiştir. Potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılan destekli ve desteksiz katalizörlerin katalitik çalışmalarında aşağıdaki parametrelerin etkisi incelenmiştir.

1. KOH konsantrasyonu(%0, % 2.5 ,% 5 ,% 7,5 ,ve % 10)
2. KBH₄ konsantrasyonu(% 1, % 2, % 4 ve % 7.5)
3. Katalizör miktarı(0.015 g, 0.025 g , 0.05 g ve 0.075 g)
4. Sıcaklık (20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C)

3.4. Analiz yöntemleri

3.4.1. FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spektroskopisi)

İnfrared spektroskopisi, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller tarafından soğurulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. Frekans olarak 3.8×10^{14} ile 3.0×10^{11} Hz (dalga boyu olarak 700-100000 nm) arasında kalan bu enerji bölgesi genel infrared bölgesi olarak tanımlanmakta ve yakın, orta, uzak infrared bölgeleri olarak alt gruplara ayrılmaktadır. Pratikte en çok yararlanılan kısım ise 1.2×10^{14} - 2.0×10^{13} Hz (2500-15000 nm veya frekansın bir göstergesi olarak dalga sayısı cinsinden ifade edersek; 4000 - 670 cm^{-1}) arasındaki bölgedir (Yıldız ve Genç, 1993).

Sentezlenen katalizörlerin FT-IR analizleri 4000 - 400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında incelenmiştir.

3.4.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Katı örneklerin mikro yapılarının karakterizasyonu ve analizlerinin yapılması amacı ile kullanılan bir cihazdır. SEM’de görüntü, yüksek gerilim ile hızlandırılmış olan elektron demetlerinin örnek yüzeyine odaklanarak taratılması ve bunlar ile örnekteki

atomlar arasında meydana gelen çeşitli etkiler uygun dedektör sistemlerinin kullanılmasıyla toplanan sinyaller güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir ekrana aktarılması yoluyla elde edilir (Aycan, 2000; Çelik, 2013).

3.4.3. BET (Brunauer, Emmet ve Teller) Yüzey Alanı

Katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri Brunauer, Emmet ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Kısaca BET standart yöntemi olarak bilinen bu yöntemin fiziksel temeli, katı yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonudur. Modifiye edilmiş BET eşitliğinden faydalanarak yüzey alan belirlenir. Brunauer, Emmet ve Teller'in geliştirdiği izoterm çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak bilinir (Gregg ve Sing, 1982). Adsorpsiyon ilkesine dayanan bu cihaz, izotermeler yardımıyla maddenin gözenekliliğini, gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, katı yoğunluğu gibi maddenin özelliklerinin tanımlanması için kullanılır. Bilinen bu özelliklerle, adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan maddeler tayin edilebilir.

Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanları -196°C N_2 adsorpsiyonu ile Micromeritics Tri Star II 3200 cihaz ile belirlenmiştir.

3.4.4. X- Işını Kırınımı (XRD)

Atomik ölçekte yapı tayini belirlemek için kullanılır. Bu metodun esası çok kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardan meydana gelen X-ışınları demetinin analiz edilecek numunenin üzerine gönderilip, kristallerin atomlarına çarptırılarak yansıtılmasıdır. X-ışını tarafından yayınlanan elektromanyetik dalga boylarının gözün hassas olduğu dalga boylarından farkı, dalga boyu veya frekansı farkıdır. X-ışınlarının frekansı, görünen ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyük ve X- ışını fotonu, görülen ışığın fotonundan daha enerjilidir. Çok kısa dalga boylu ($2-0.1 \text{ \AA}$) ve yüksek frekanslı olduğu için katı maddelerden (metal levha, tahta vs.) kolayca geçer.

Sentezlenen katalizörlerin yapısı Rigaku D-MAX 2200 cihazı ile $10-80^{\circ}$ arasında belirlenmiştir.



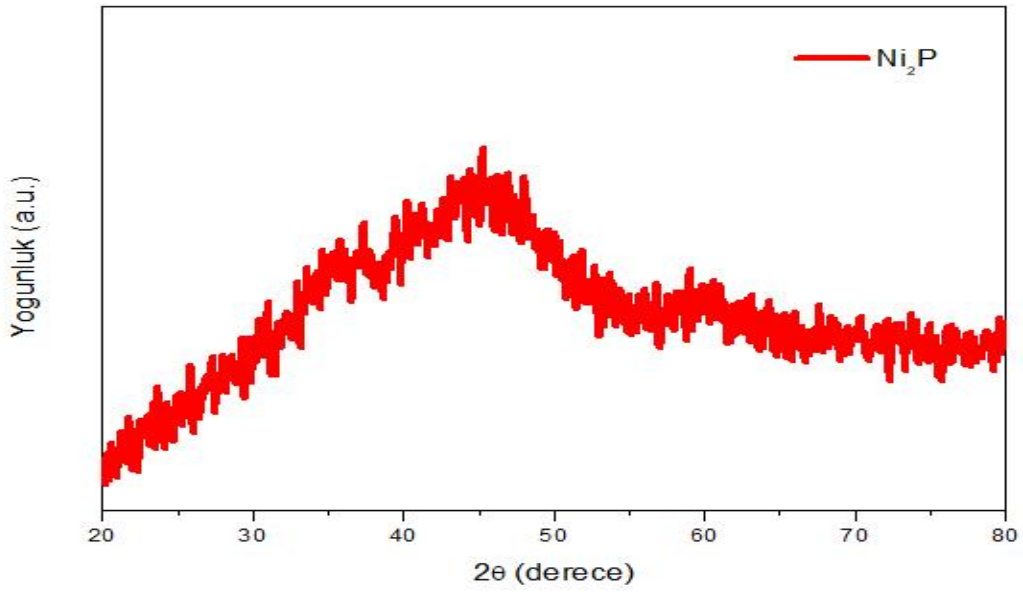
4. BULGULAR

4.1. Katalizörlerin Karakterizasyonu

4.1.1. X-Işınları Kırınımı(XRD)

Potasyum borhidrür hidrolizi için sentezlenen Ru(0), Ni₂P, NiPB ve La-Ni-Mo-B katalizörlerin destekli ve desteksiz olanların yapıları XRD ile karakterize edilmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

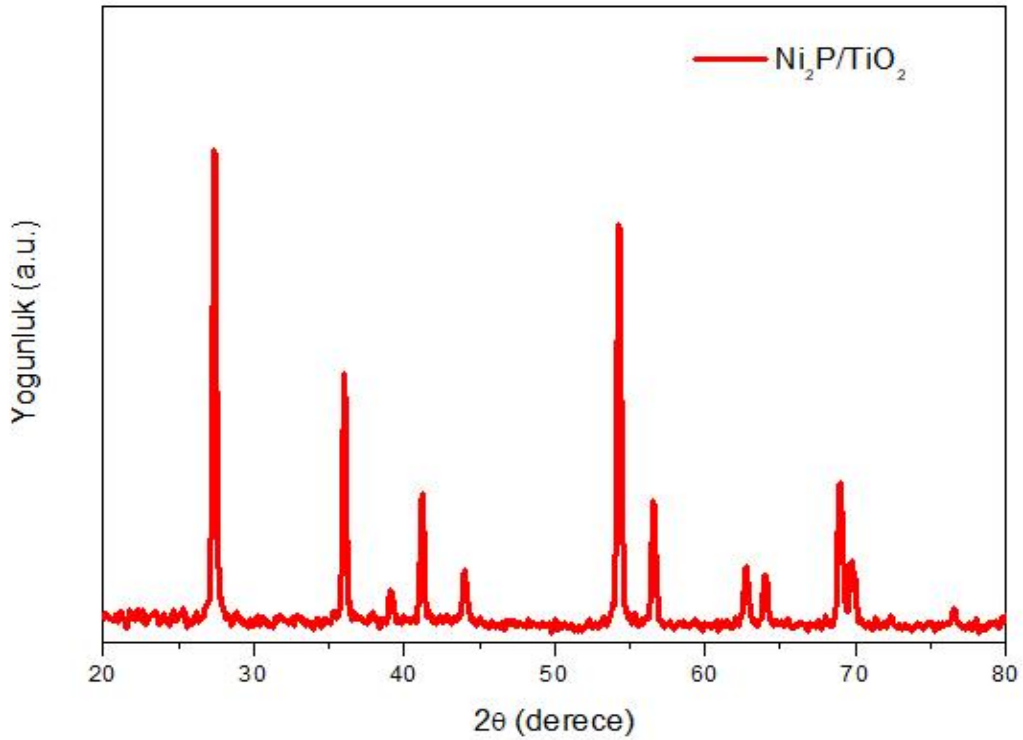
Desteksiz ve TiO₂ destekli Ni₂P katalizörüne ait XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Desteksiz Ni₂P katalizörüne ait XRD kırınım deseni.

Şekil 4.1’ de açıkça görülebileceği üzere, sentezlenen Ni₂P katalizörüne ait 2θ= 45° karşılık gelen bir XRD kırınım pikinin varlığı gözlenmiştir. Bu kırınım piki sentezlenen Ni₂P katalizörünün amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu sonuç kaynakça verileri ile uyumlu olduğu görülmüştür. (Panneerselvam ve ark., 2010).

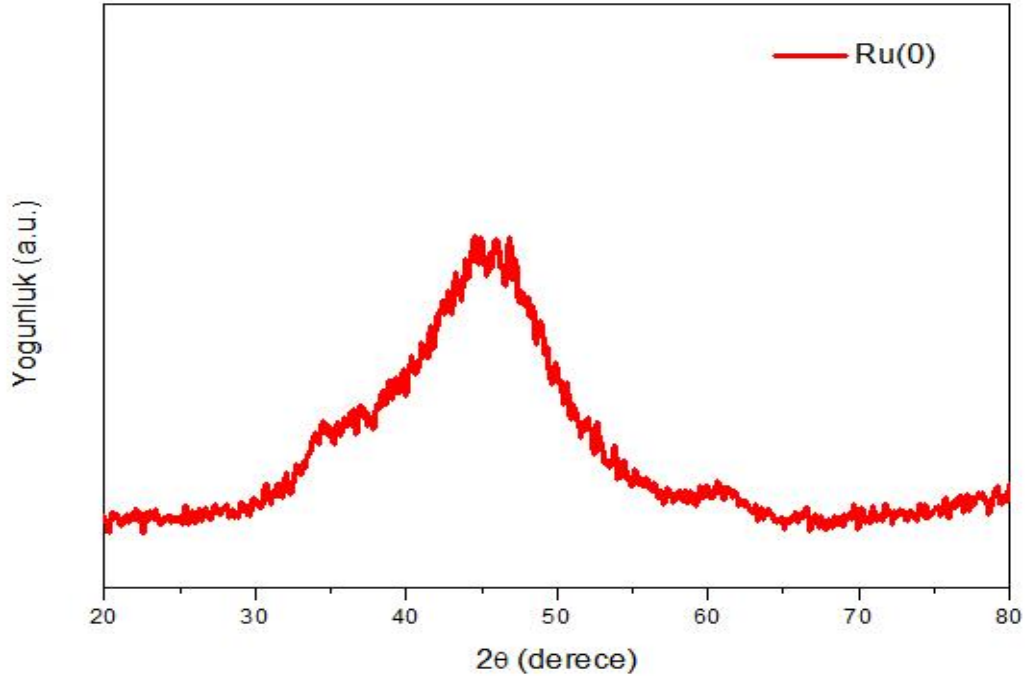
Şekil 4.2. TiO_2 destekli Ni_2P katalizörüne ait XRD kırınım desenini göstermektedir. Elde edilen kırınım deseninin TiO_2 'e ait olduğu referans kart (JCPDS card No. 65-5714) ile kıyaslandığında görülmüştür. Elde edilen piklerin sırasıyla (101), (103), (004), (111), (210), (105), (211), (204), (116) ve (220) düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir. Ni_2P katalizörüne ait herhangi bir kırınım deseninin gözlemlenmemesinin nedeni, Ni_2P miktarını az kullanılmasındandır.



Şekil 4.2. TiO_2 destekli Ni_2P katalizörüne ait XRD kırınım deseni.

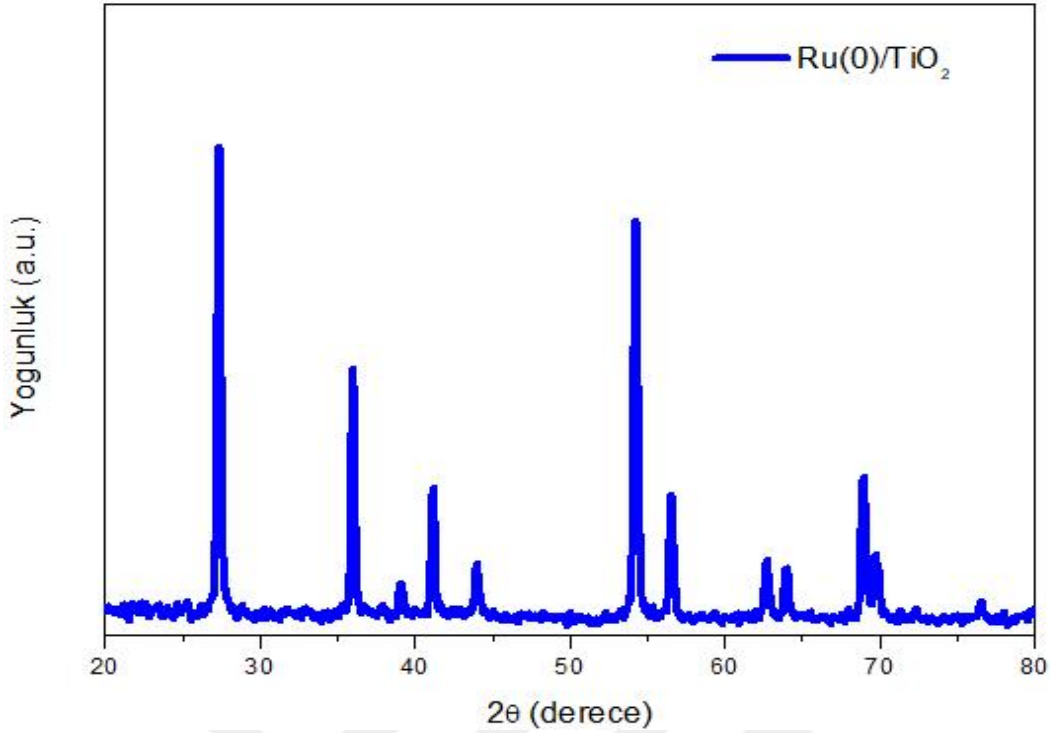
Desteksiz ve TiO_2 destekli $\text{Ru}(0)$ katalizörüne ait XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4'de verilmiştir

$\text{Ru}(0)$ katalizörüne ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Ni_2P katalizöründe olduğu gibi $\text{Ru}(0)$ katalizörün de $2\theta = 45^\circ$ karşılık gelen bir XRD kırınım deseninin var olduğu gözlemlenmiştir. Böylece, sentezlenen $\text{Ru}(0)$ katalizörünün amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir



Şekil 4.3.Ru (0) katalizörüne ait XRD kırınım deseni.

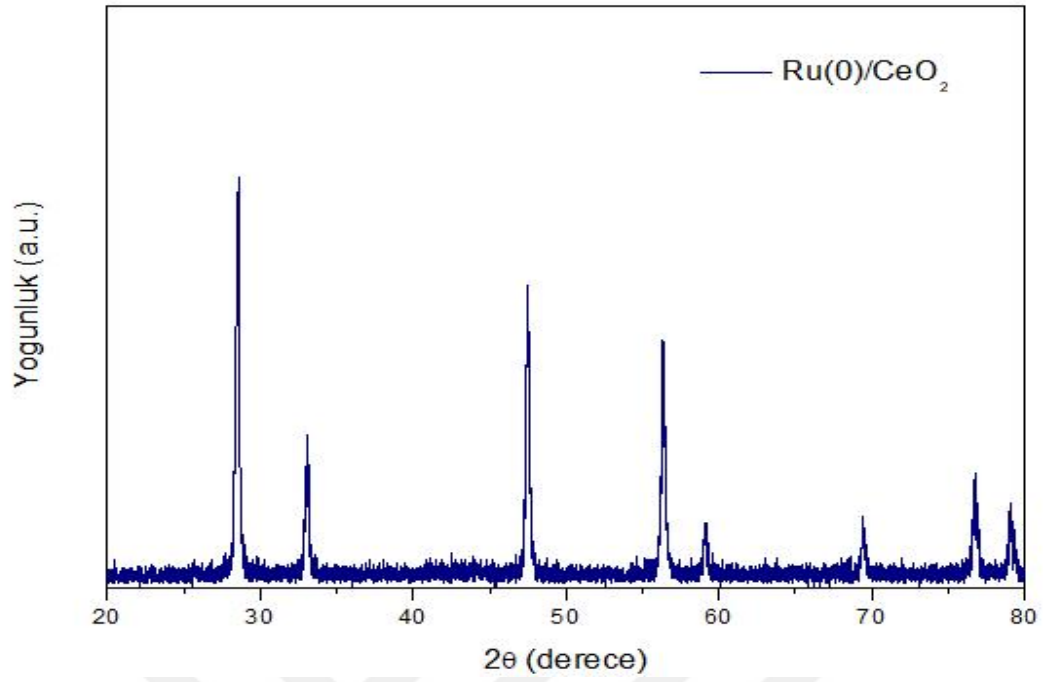
Şekil 4.4.TiO₂ destekli Ru(0) katalizörüne ait XRD kırınım desenlerini göstermektedir. Şekil 4.4'te polikristal yapıda olan TiO₂'ait olan XRD kırınım desenlerinin baskın olduğu açıkça gösterilmektedir. Elde edilen piklerin sırasıyla (101), (103), (004), (111), (210), (105), (211), (204), (116) ve (220) düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir. TiO₂ destekli Ni₂P katalizöründe olduğu gibi çok az miktarda Ru(0) kaynağı kullanıldığından Ru(0) katalizörüne ait bir kırınım deseni gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.4. TiO_2 destekli Ru(0) katalizörüne ait XRD kırınım deseni.

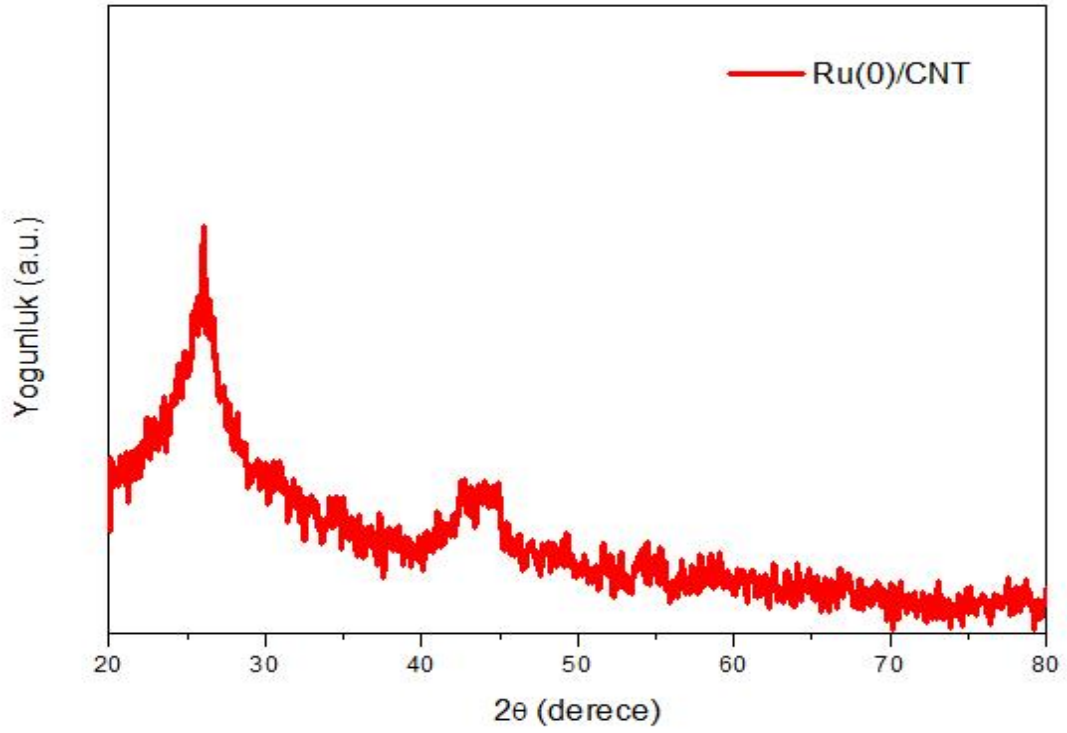
CeO_2 ve CNT destekli Ru (0) katalizörüne ait XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.5 ve 4.6’de verilmiştir

Şekil 4.5’te CeO_2 destekli Ru(0) katalizörüne ait XRD kırınım desenleri görülmektedir. Elde edilen kırınım desenleri sırasıyla (111), (200), (220), (331), (222)ve (400) düzlemlerine karşılık geldiği Referans kart (JCPDS 34-0394) ile kıyaslanarak tespit edilmiştir. Ru(0)’ın içeriği tespit edilemeyecek kadar küçük olduğundan ek bir Ru(0) kırınım piki gözlemlenmemiştir.



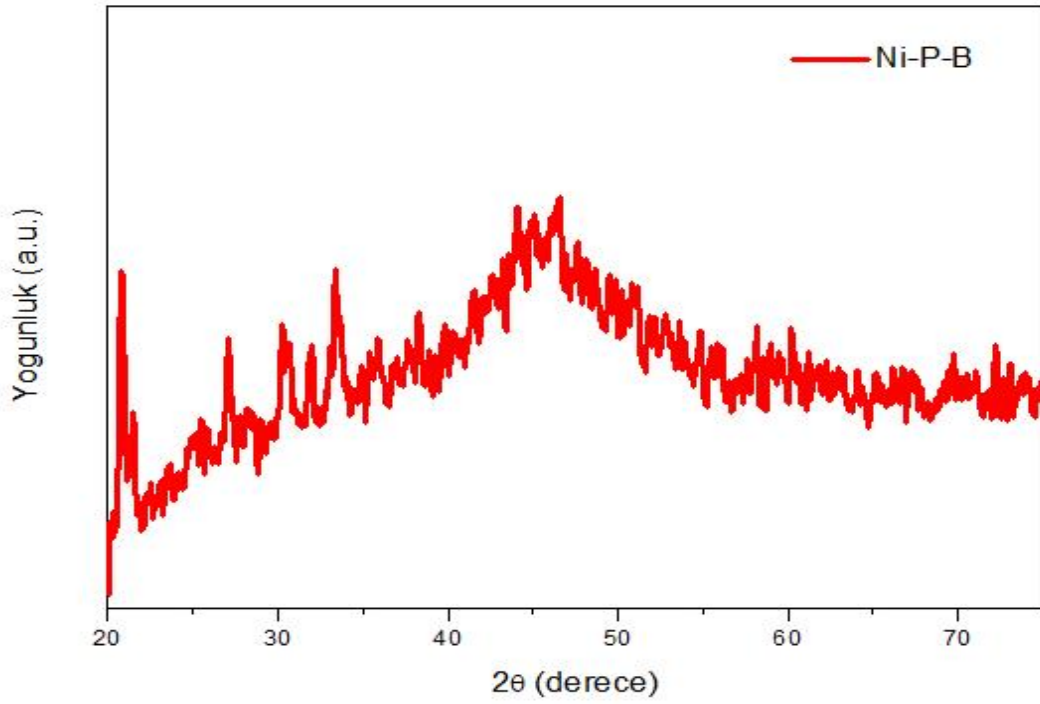
Şekil 4.5. CeO₂ destekli Ru(0) katalizörüne ait XRD kırınım deseni.

Karbon nanotüp (CNT) destekli Ru(0) katalizörüne ait elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 4.6’da gösterilmektedir. (002) düzlemine karşılık gelen $2\theta = 26.1^\circ$ ’de gözlemlenen XRD kırınım deseninin CNT’ye ait olduğu Referans kartı (JCPDC 75-1621) ile kıyaslanarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. CNT destekli Ru(0) katalizörüne ait XRD kırınım deseni.

Ni-P-B katalizörüne ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Sentezlenen Ni-P-B katalizörünün Ni_2P ve Ru(0) katalizörlerine benzer şekilde amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.

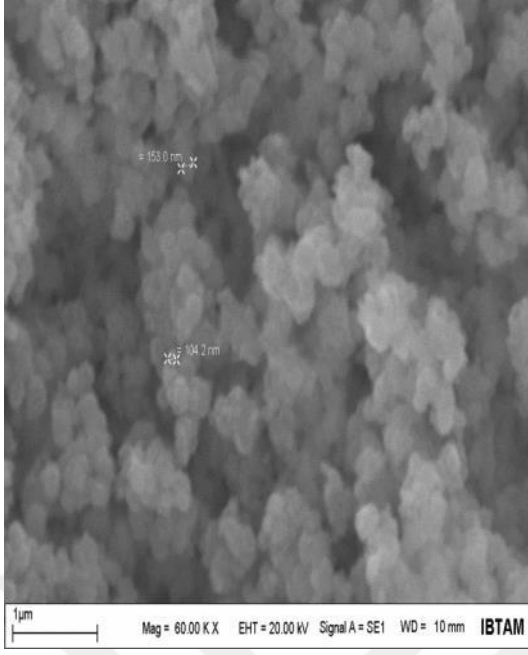


Şekil 4.7. Ni-P-B katalizörüne ait XRD kırınım deseni.

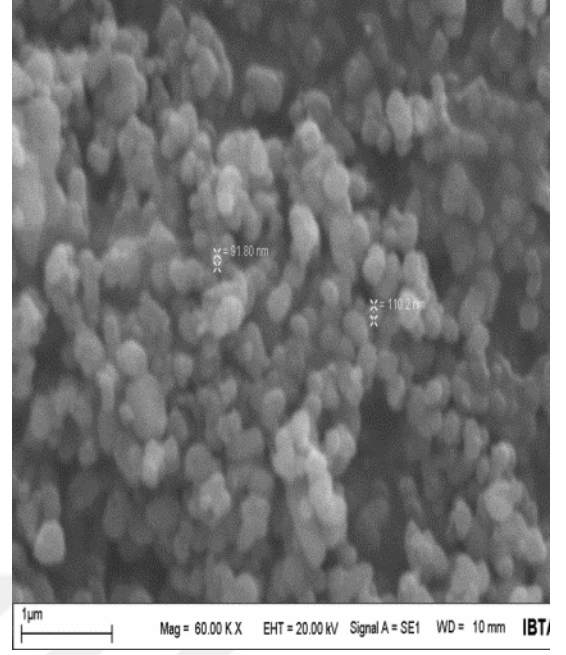
4.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Sentezlenen Ni_2P , La-Ni-Mo-B , NiPB ve Ru(0) katalizörlerin destekli ve desteksiz olanların yüzey morfolojisi belirlenmek için SEM analizleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

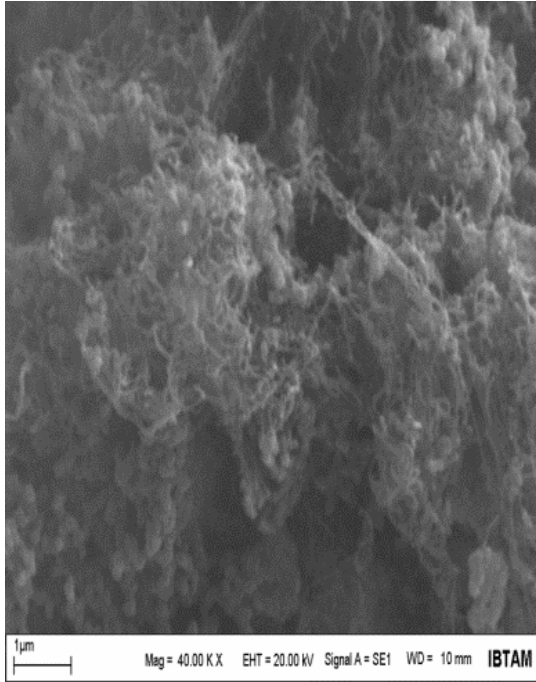
La-Ni-Mo-B , TiO_2 destekli La-Ni-Mo-B , CeO_2 destekli La-Ni-Mo-B , CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.8’ de verilmiştir.



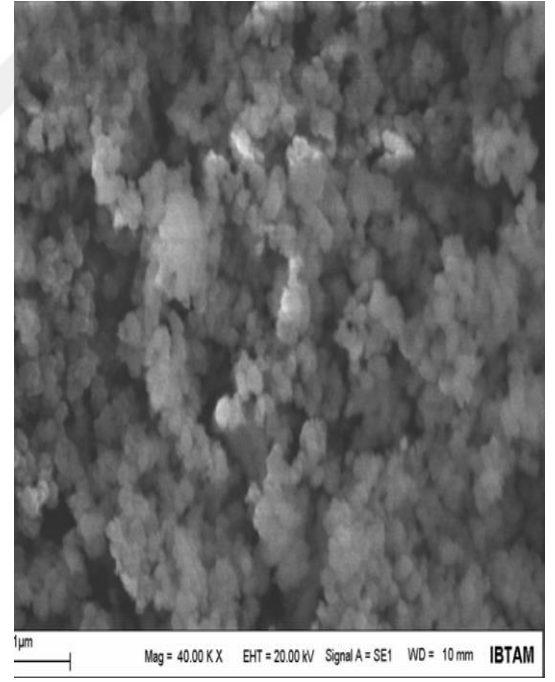
a)



b)



c)



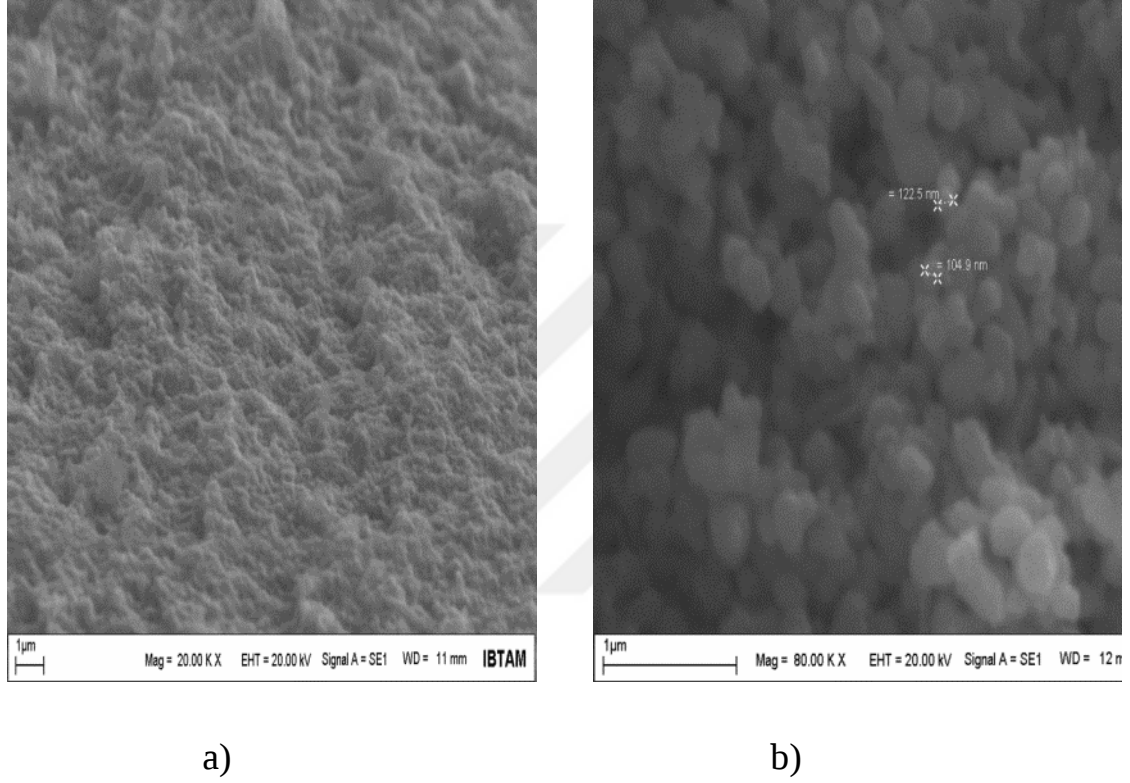
d)

Şekil 4.8. SEM Analiz sonuçları a-)La-Ni-Mo-B; b-) TiO₂ Destekli La-Ni-Mo-B; c-) CNT Destekli La-Ni-Mo-B; d-) mikro dalga La-Ni-Mo-B;

Şekil 4.8. (a)'de sentezlenen La-Ni-Mo-B katalizörünün nano yapıda olduğu görülmektedir. La-Ni-Mo-B katalizörünün aynı zamanda kürecik şeklinde olduğu ve

yüzeyinin gözenekli olmadığı şekil 4.8. (a)'dan görülmektedir. Şekil 4.8.'de görüldüğü gibi sentezlenen La-Ni-Mo-B katalizörünün destekli ve desteksiz hallerinin tümünün nano yapıda olduğu görülmektedir.

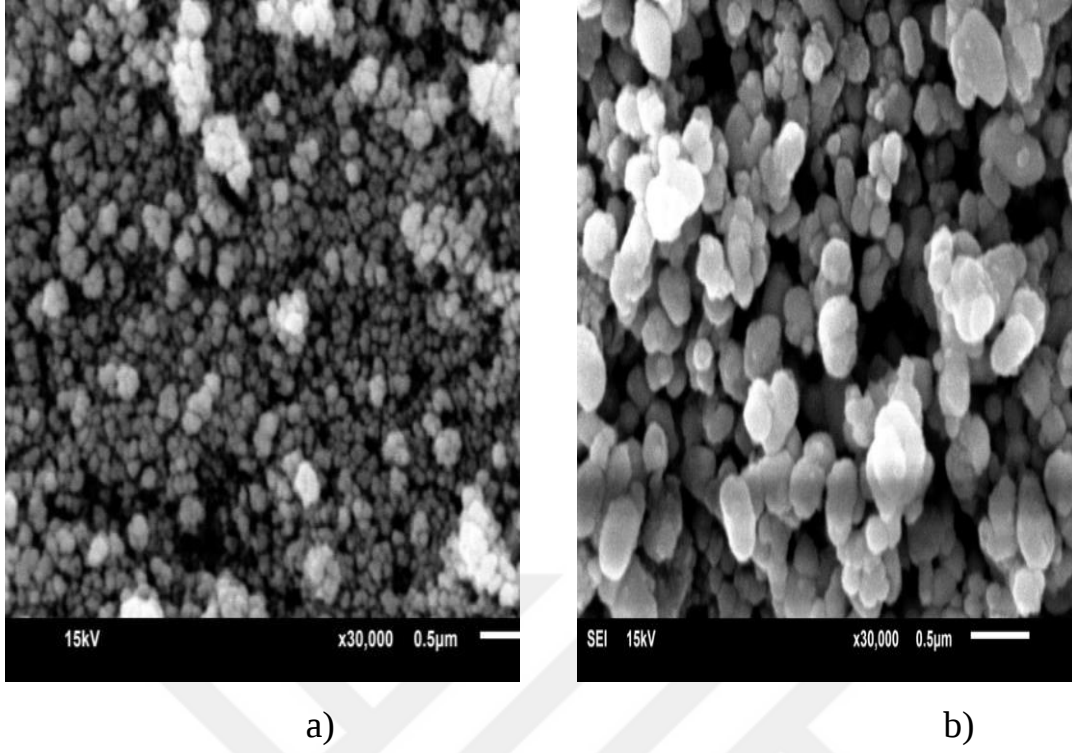
Ni-P-B ve TiO_2 destekli Ni-P-B katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.9'de verilmiştir.



Şekil 4.9. a) Ni-P-B; b) TiO_2 Destekli Ni-P-B; (Katalizörleri SEM Analiz sonuçları).

Şekil.4.9 (a)'den sentezlenen Ni-P-B katalizörünün yüzeyinin pürüzsüz olduğu ve homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Şekil.(b)'den Ni-P-B katalizörünün TiO_2 destek malzemesine tuturularak boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Şekil.4.9. (b)'den sentezlenen TiO_2 destekli katalizörün nano yapıda ve homojen olduğu görülmektedir.

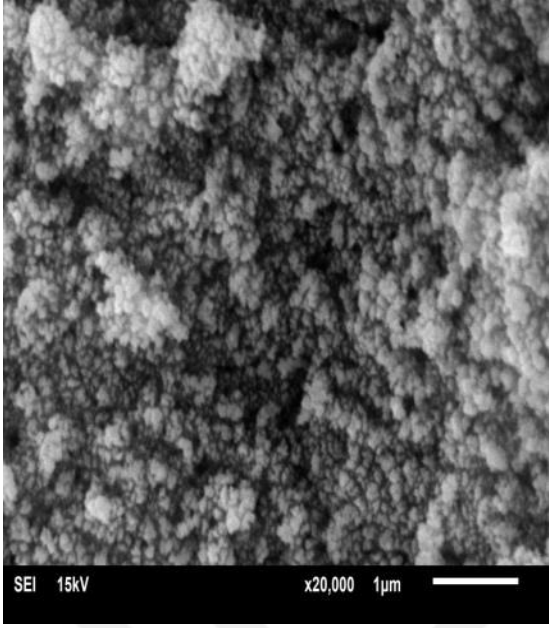
Ni_2P ve TiO_2 destekli Ni_2P katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.10. de verilmiştir.



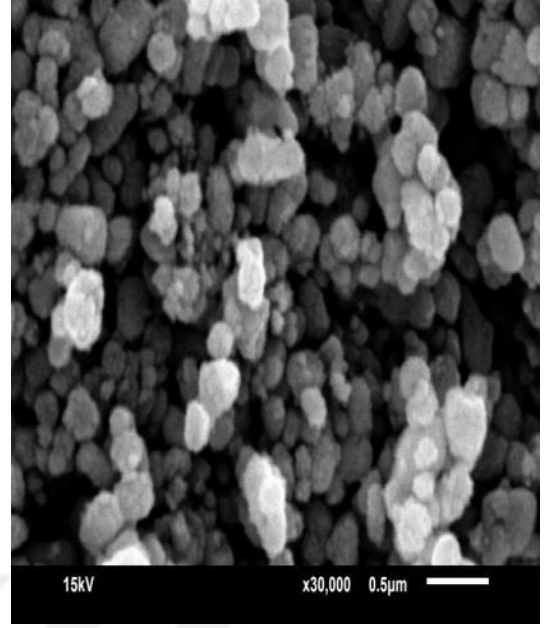
Şekil 4.10. Ni_2P katalizörlerin SEM görüntüleri a) Ni_2P , b) TiO_2 destekli Ni_2P katalizörü

Şekil 4.10 (a) sentezlenen Ni_2P katalizörünün yapısının kürecikler şeklinde ve homojen yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4.10 (b) destekli katalizörün küreciklerinin daha büyük olduğunu ve homojen bir yapıya sahip olduğunu görülmektedir.

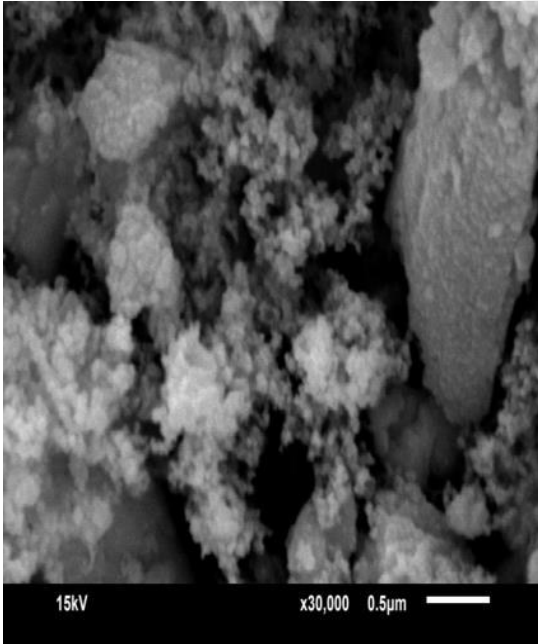
$\text{Ru}(0)$, TiO_2 destekli $\text{Ru}(0)$, CeO_2 destekli $\text{Ru}(0)$, CNT destekli $\text{Ru}(0)$ katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.11 (a-b)'de verilmiştir.



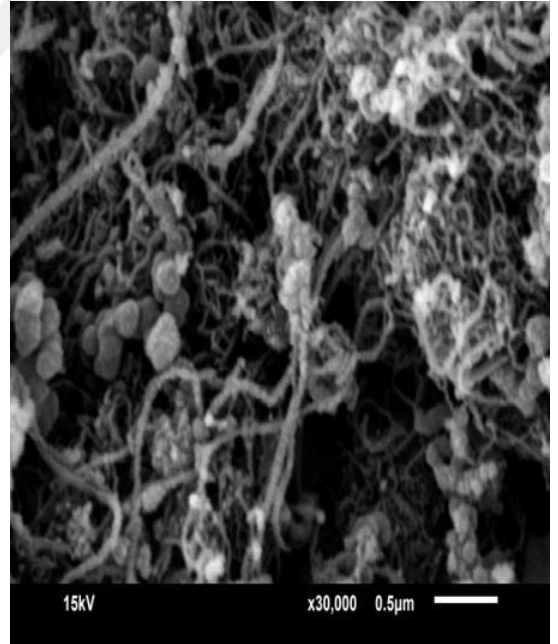
a)



b)



c)



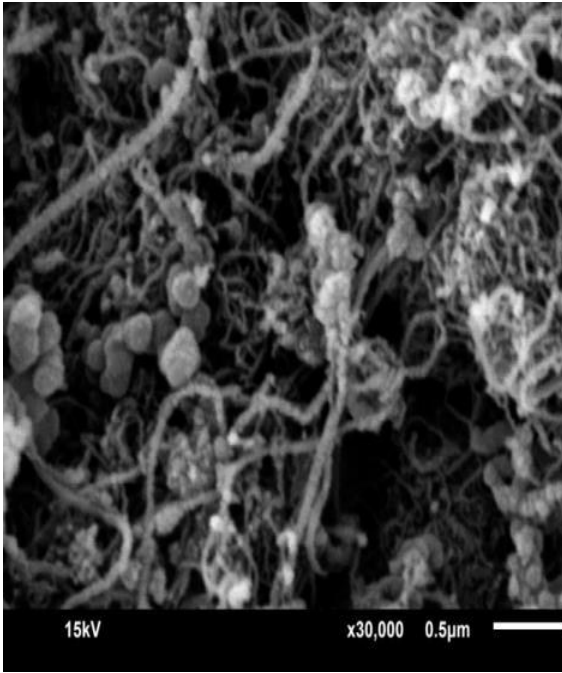
d)

Şekil 4.11. a) Ru(O) b) TiO₂ destekli Ru(0) c) CeO₂ destekli Ru(0) d) CNT destekli Ru(0)

Şekil 4.11 (a) da sentezlenen Ru(0) katalizörünün nano yapıda ve kürecik şeklinde olduğu görülmektedir. Şekil.4.11 (b) den sentezlenen TiO₂ destekli Ru(0)

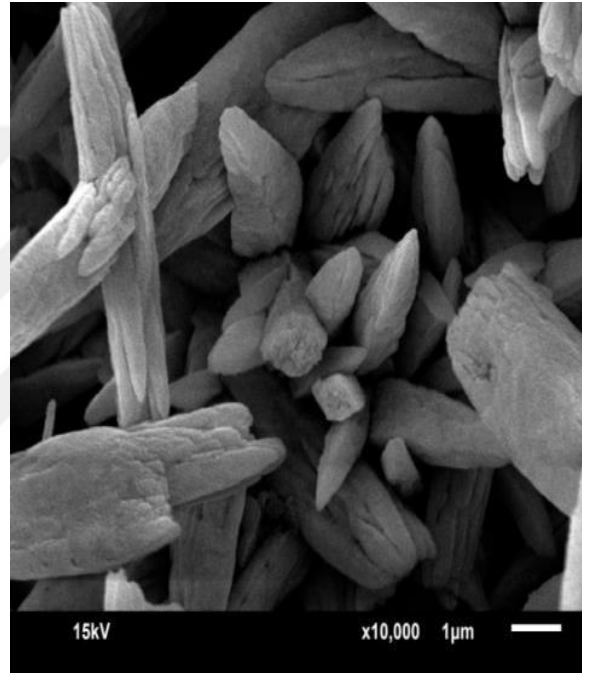
katalizörünün kürecik ve homojen olduğu görülmektedir. Şekil 4.11 (c) den sentezlenen CeO_2 destekli $\text{Ru}(0)$ katalizörün destek malzemesi yüzeyine bağlandığı ve homojen olduğu görülmektedir. Şekil 4.11 (d)'den sentezlenen CNT destekli katalizörün yüzeyine bağlandığı ve heterojen yapıda olduğu görülmektedir.

Destek malzemesi olarak kullanılan CNT, CeO_2 ve TiO_2 malzemelerin SEM görüntüleri sıra ile Şekil 4.12. a), b), c), de verilmiştir.



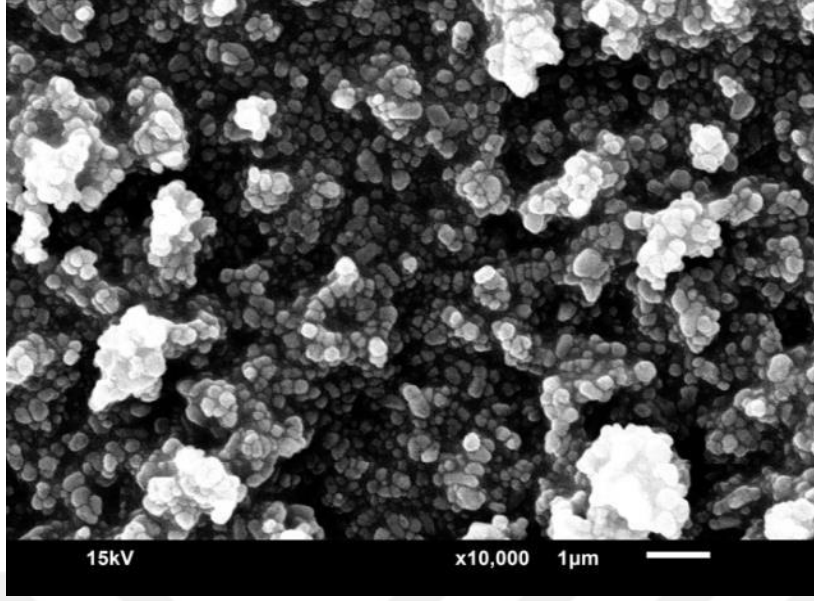
a)

CNT malzemesinin SEM görüntüsü



b)

CeO_2 malzemesininSEM gör



c)

TiO₂ katı destek malzemenin SEM görüntüsü

Şekil. 4.12 (a)' da görüldüğü gibi destek malzemesi olarak kullanılan karbon nano tüplerin başarılı bir şekilde sentezlendiği ve tüplerin çaplarının 20-70 nm arasında değiştiği görülmektedir. Şekil 4.12 (b)' den CeO₂ çubuklar ve yüzeyinin pürüzsüz olduğu görülmektedir. Şekil 4.12 (c)'den TiO₂ ise taneciklerin küre şeklinde ve homojen olduğu görülmektedir.

4.1.2. Enerji Dağılımlı X ışını Spetrokopisi (EDX)

Sentezlenen katalizörlerin enerji dağılımlı X ışını analizleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Desteksiz ve katı destekli katalizörlere ait EDX Analiz sonuçları.

Katalizör	C	TiO ₂	CeO ₂	B	Ru	La	Ni	Mo	P
Ni ₂ P	-	-	-	-	-	-	91.1	-	8.9
TiO ₂ destekli Ru(0)	-	96.5	-	-	3,5	-	-	-	-
CeO ₂ destekli Ru(0)	-	-	85.2	-	14,8	-	-	-	-
Ni-P-B	-	-	-	12.4	-	-	85.2	-	2.5
CNT destekli Ru(0)	92.5	-	-	-	7.5	-	-	-	-
CNT	100	-	-	-	-	-	-	-	-
CeO ₂	-	-	100	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	100	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi sentezlenen katalizörlerin EDX analiz yüzdelerinin tahmin edilen miktarlara yakın olduğu görülmektedir.

4.1.3. BET yüzey alanı

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı Bruauer-Emmett-Teller (BET) metodu ile -196 °C’de N₂ adsorpsiyonu ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge 4.2’de desteksiz katalizörlerin yüzey alanları, destekli katalizörlerin yüzey alanlarından daha düşük olduğu görülmektedir. Aynı çizelge de bazı destekli katalizörlerin yüzey alanlarının destek malzemesinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni katalizörün yüzeyindeki destek malzemelerinin birden fazla tabakalar halinde katalizör yüzünde birikmiş olmasından kaynaklanıyor olabilir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanlarının sonuçları

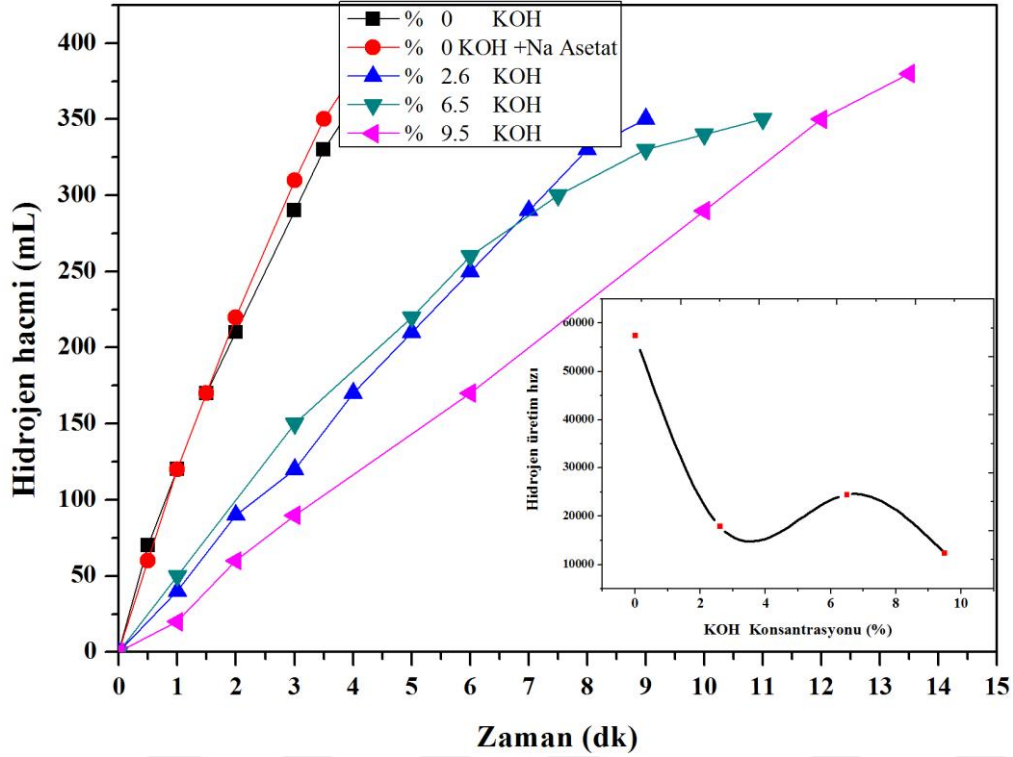
Katalizör	Yüzey alanı, m ² /g
Ni ₂ P	15.14
TiO ₂ destekli Ni ₂ P	11.68
Ru(0)	7.5
TiO ₂ destekli Ru(0)	3.75
CeO ₂ destekli Ru(0)	7.25
CNT destekli Ru(0)	162
Ni-P-B	5.26
La-Ni-Mo-B	12.9
CeO ₂ destekli La-Ni-Mo-B	8.7
TiO ₂ destekli La-Ni-Mo-B	11.8
Mikro dalga La-Ni-Mo-B	19
TiO ₂ destekli Ni-P-B	14.2
CNT destekli Ni-P-B	148.6
TiO ₂	16.28
CeO ₂	5.12
CNT	172.21

4.2. Potasyum Borhidrürün Hidrolizi

4.2.1. Ru (0) Katalizörü

Potasyum borhidrürün Ru(0) katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizine etki eden önemli parametrelerden biri olan çözelti ortamının baziklik derecesidir. Bu amaçla deney ortamına farklı konsantrasyonlarda KOH ilave edildi. Farklı KOH konsantrasyonlarına bağlı olarak potasyum borhidrürün Ru(0) katalizörü varlığında hidrolizin tepkimesinin etkileri incelendi. Ru(0) katalizörünün hazırlanmasında daha önce yapılan çalışmalarda (Özkar ve ark., 2005). RuCl₃ bileşiği sodyum asetat varlığında indirgenerek sentezlenmiştir. Bu çalışmada ise hem sodyum asetatlı ve hem de sodyum asetatsız RuCl₃ indirgenmesi oda şartlarında sodyum bor hidrür varlığında

gerçekleştirildi, elde edilen katalizör potasyum bor hidrür hidrolizine etkileri elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamana bağlı değişimi ölçülerek Şekil 4.13’de verilmiştir.



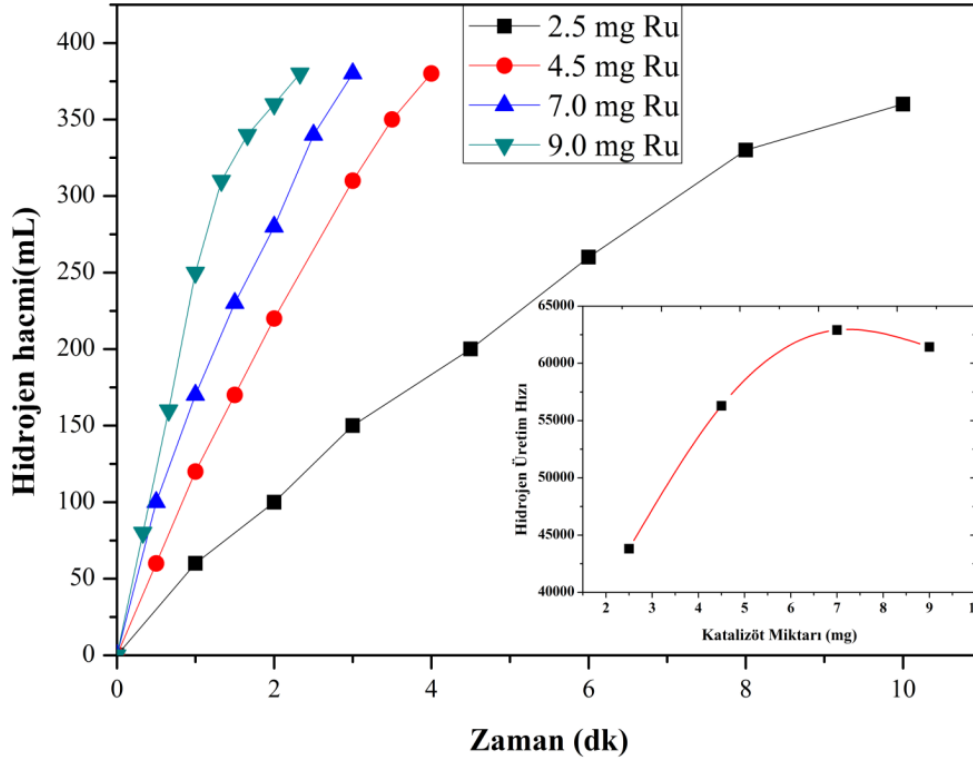
Şekil 4.13. Ru(0) katalizörünün, farklı potasyum hidroksit konsantrasyonunda potasyum bor hidrür hidrolizinin hidrojen gaz hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızı KOH konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.13’de görüldüğü gibi sodyum asetatlı ve sodyum asetatsız ortamda indirgenen RuCl_3 katalizörlerinin potasyum borhidrür hidroliz süreleri hemen hemen aynı olup bir fark oluşmadığından çözelti ortamına başka bir safsız ilave etmeme adına Ru(0) katalizörünün indirgenme ortamına sodyum asetat ilave edilmeden geri kalan deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözelti ortamında farklı konsantrasyonlarda KOH bulunması durumunda Ru(0) katalizörünün potasyum borhidrür hidroliz hızı yavaşlatmakta ve çözeltideki KOH konsantrasyonu arttıkça hidroliz süresi uzamaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamında OH^- iyonlarının konsantrasyonunun artması sonucu katalizörün KBH_4 ile etkileşimini azalmasında kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.13’de verilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişim değerlerinde yararlanılarak farklı KOH konsantrasyonları için hidrojen başlangıç üretim

hızlarının KOH konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.13'in içinde verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi çözelti ortamının bazikliği artıkçe Ru(0) katalizörü varlığında potasyum borhidrür hidroliz hızı da hızlı bir şekilde yavaşlamaktadır. Çözelti ortamında hiç potasyum hidroksit bulunmadığı zaman başlangıç hidroliz hızı 57000 ml H₂/(g.kat.dk) iken çözelti ortamında % 9.5 KOH olması durumunda aynı şartlarda hidroliz hızı 10000 ml H₂/(g.kat.dk) değerine kadar düşmektedir. Bu nedenle çözelti ortamında Ru(0) katalizörü KBH₄ hidrolizinde kullanılırken daha yüksek hidroliz hızı elde etmek amacıyla geri kalan çalışmalarda ortama baz ilavesi yapılmamıştır. Bu davranışı daha iyi anlayabilmek için örnekleyecek olursak çözelti ortamında KOH olmadığı durumlarda hidroliz olayı 4 dakika gibi bir sürede sonlanırken aynı şartlarda % 2.6 KOH bulunması durumunda hidroliz olayı 9 dakikada ve % 6.5 KOH bulunması durumunda ise 14 dakikada sonlanmaktadır.

4.2.1.1. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi

Bilindiği gibi sodyum bor hidrürde olduğu gibi potasyum bor hidrürün de hidroliz reaksiyonu katalizör kontrollüdür. Bu nedenle kullanılan katalizör miktarına göre hidrolizin incelenmesi önem arz etmektedir. Katalizör miktarı etkisinin incelendiği çalışmanın bu bölümünde 30 °C'de 10 mL Çözelti % 2 KBH₄ ve farklı miktarlarda katalizör varlığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Farklı miktarlarda Ru(0) katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinde hidrojen hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi.

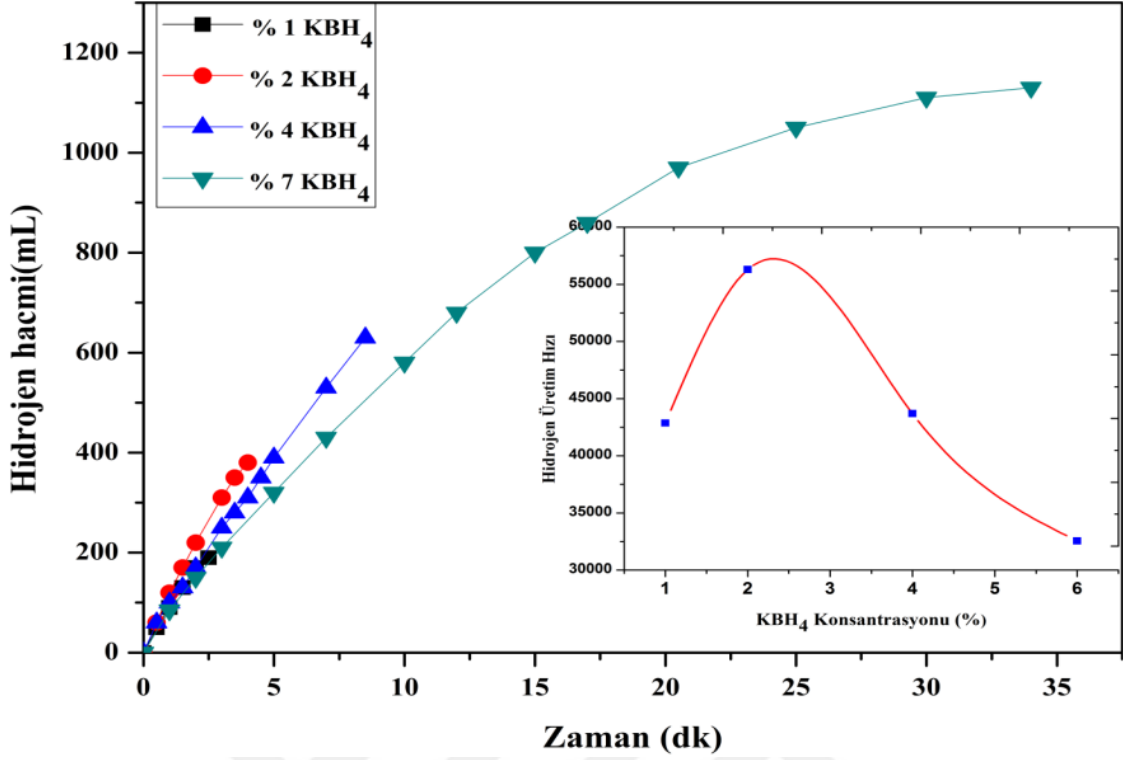
Şekil 4.14'de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça KBH_4 hidrolizi hızlı bir şekilde artmaktadır. Örneğin; 0.0025 g. katalizör varlığında % 2 KBH_4 içeren çözelti hidrolizi 11 dakikada tamamlanırken aynı şartlarda 0.009 g. katalizör kullanıldığında 2 dakikada tamamlanmıştır. Sonuç olarak, KBH_4 hidroliz hızının katalizör miktarına bağlı olarak değiştiği, yani tepkimenin katalizör kontrollü olduğu söylenebilir.

Şekil 4.14'deki veriler kullanarak hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarına göre değişimi aynı şekil içinde farklı bir grafikte verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi hidrojen üretim hızı 7 mg katalizör miktarına kadar artarak bir optimum değere ulaşmakta daha sonra ise katalizör miktarı artışı ile birlikte düşme eğilimine geçmektedir. Bu davranış tamamen çözelti ortamındaki KBH_4 konsantrasyonu ve katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerle bağlantılıdır. Yani çözeltideki katalizör miktarı arttıkça ona bağlı olarak katalitik aktif bölgeler de artmıştır. Ancak KBH_4 konsantrasyonu sabit olduğu için, 7 mg'dan sonraki katalizör miktarının oluşturduğu yeni aktif bölgeleri KBH_4 miktarı yeteri kadar karşılayamadığı için hidroliz hızı biraz düşmektedir. Sonuç olarak KBH_4 hidrolizi için Ru(0) oldukça aktif bir katalizör olup

anlık yüksek miktarda hidrojen ihtiyacı duyan sistemlerde kullanılması yerinde olacaktır.

4.2.1.2. KBH_4 konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi

Enerji taşıyıcı olarak KBH_4 kullanıldığı göz önüne alındığında çözeltideki KBH_4 konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa çözeltinin daha fazla enerji taşıması nedeniyle istenen bir durum olmalıydı. Fakat KBH_4 konsantrasyonu artıkça katalizörün katalitik verimini etkiler. Örneğin: KBH_4 katalizör varlığında hidroliz olduğunda çözünürlüğü daha düşük olan ürün potasyum meta borat(KBO_2) katalizör yüzeyine çökmekte ve katalizörün aktif bölgelerini kapatabilmektedir. Bu nedenle farklı konsantrasyonlarda potasyum bor hidrür varlığında $\text{Ru}(0)$ aktivitesini incelemek önemli bir etkindir. Farklı KBH_4 konsantrasyonların etkisinin incelendiği deneyler 30°C 'de 10 mL ve farklı konsantrasyonlarda KBH_4 içeren çözeltiler, 0.0045g katalizör varlığında gerçekleştirilen hidroliz sonucu elde edilen hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4.15'de verilmiştir. Şekil 4.15'de görüldüğü gibi çözelti ortamında KBH_4 konsantrasyonu artarken aynı katalizör miktarı için hidrojen üretim hızı yavaşlamaktadır. Bu davranışın daha iyi açıklanabilmesi için Şekil 4.15'deki değerlerden faydalanılarak hidroliz tepkimesinin ilk hızları hesaplanmış, farklı KBH_4 konsantrasyonları için grafiğe geçilmiş ve sonuçlar Şekil 4.15' de verilmiştir.

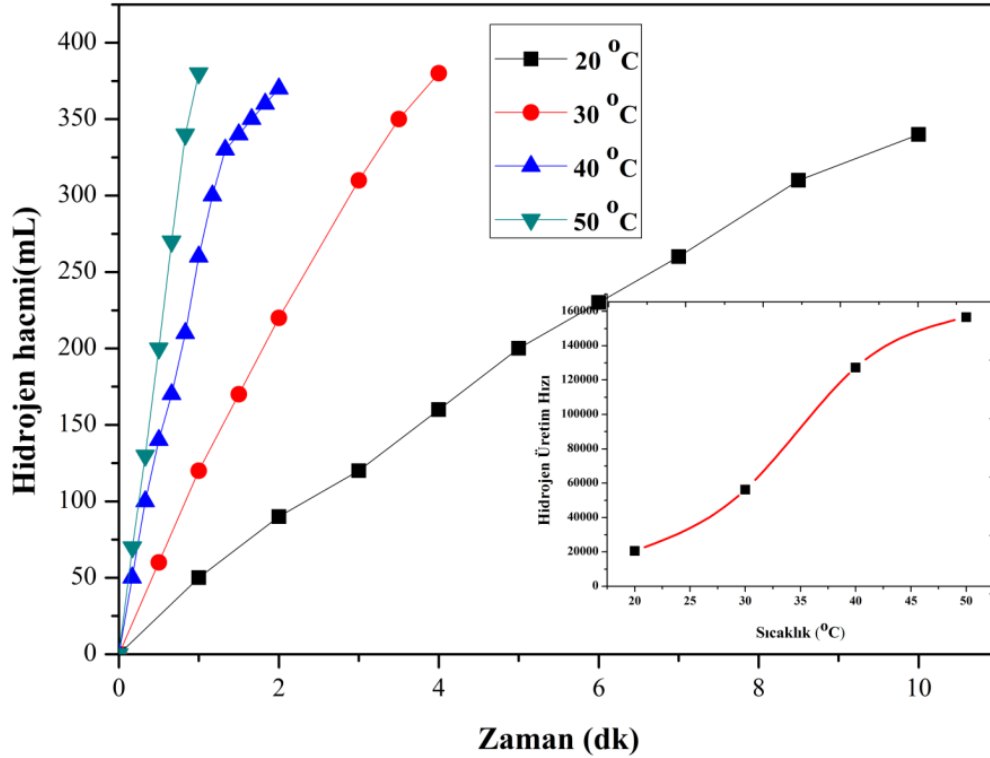


Şekil 4.15. Farklı KBH₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin Ru(0) katalizör varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan hidrojen hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.15’de görüldüğü gibi çözeltideki KBH₄ konsantrasyonu %2 ’de hidroliz hızı daha yüksek görülmekte, fakat daha yüksek KBH₄ konsantrasyonlarında ise reaksiyon hızı hızlı bir şekilde düşmektedir. Bunun muhtemel nedeni çözeltide bulunan katalizörün miktarı sabit olduğu için hidrolizin gerçekleştiği katalitik yüzeyler de sabit olacaktır, ancak çözeltide KBH₄ konsantrasyonu arttıkça çözeltinin viskozitesinin artması ve bunun sonucu moleküllerin hareketinin yavaşlamasından kaynaklandığı söylenebilir. Bu durumda hidrojen üretim hızlarının KBH₄ konsantrasyonu ile değişim grafiğinde görüldüğü gibi bu deneysel şartlarda Ru(0) katalizörünün en iyi çalıştığı KBH₄ konsantrasyonu çözelti ortamında %2 KBH₄’ün bulunduğu durumdur.

4.2.1.3. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi

Kimyasal bir tepkimede, en önemli parametrelerden bir tanesi de tepkimenin gerçekleştiği ortamın sıcaklığıdır. Bu amaçla Ru (0) katalizör varlığında 10 mL çözelti % 2 KBH₄ içeren ve 0.0045 g katalizör miktarı ile farklı sıcaklıklardaki hidroliz sonucu açığa çıkan H₂ gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda Ru(0) Katalizör varlığında KBH₄ hidroliz sonucu açığa çıkan H₂ gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

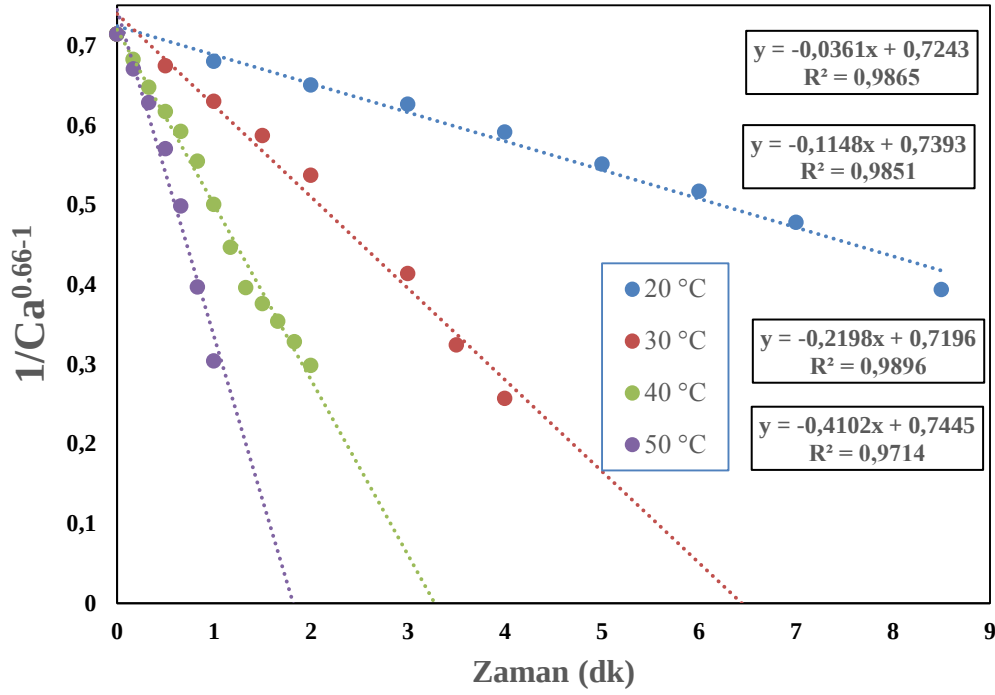
Şekil 4.16'da görüleceği gibi sıcaklık arttıkça hidroliz hızı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Ancak deneysel çalışmalar gerçekleştirildiğinde hemen hemen bütün sıcaklıklarda hidrojen hacminin zamanla değişimi doğrusal olmayıp bir eğri denklemi ile ifade edilmektedir. Bunun anlamı KBH₄ katalizör varlığındaki hidroliz sadece sıcaklığa bağlı olmayıp aynı zamanda tepkime hızını etkileyen, katalizör miktarı ve KBH₄ konsantrasyonu gibi parametrelere de bağlı olduğunu gösterir. Sonuç olarak Ru(0) katalizörü varlığında sıcaklığın KBH₄ hidrolizi üzerine oldukça etkin olduğunu,

bu etkinliğin ölçütüne örnek olarak 20 °C 'de hidroliz reaksiyonu 10,5 dakika ve 50 °C' de aynı reaksiyonun 0.6 dakika gibi kısa bir sürede bitmiş olması gösterilebilir.

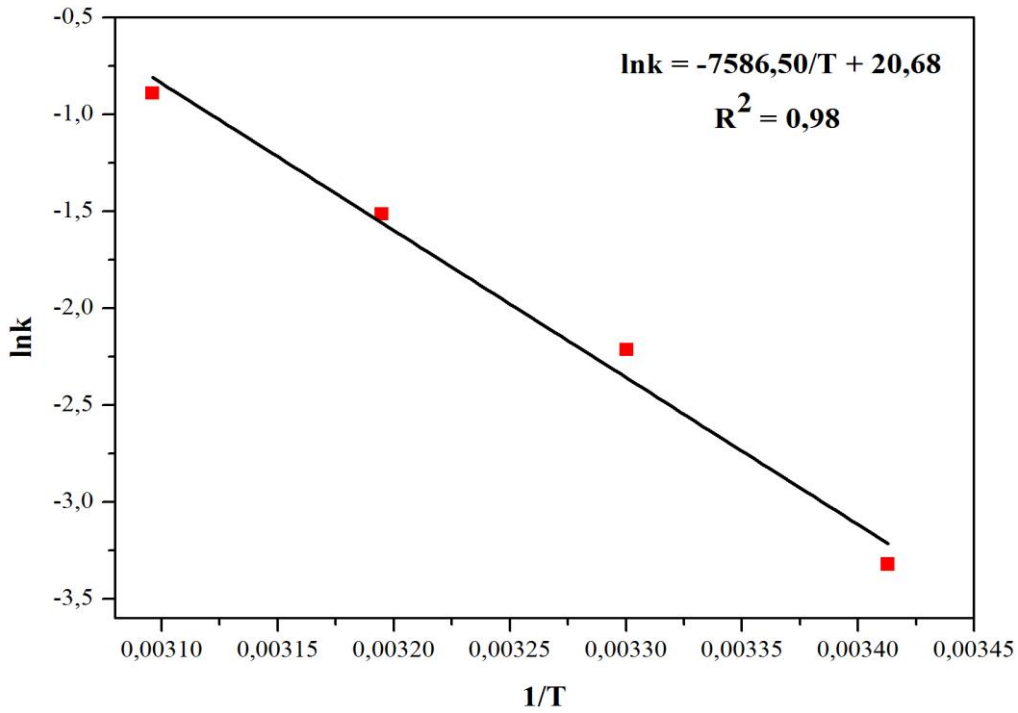
Şekil 4.16'deki veriler kullanılarak farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretin hızları incelenmiş olup bu davranış değişimi aynı şekil içerisinde farklı bir grafikte verilmiştir. Bu grafikte görüleceği gibi 40 °C'ye kadar hidrojen üretim hızları sıcaklığın artması ile hızlı bir şekilde artarken 40 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise yavaşlama eğilimine geçmiş. Bu davranış farklı sıcaklıklarda elde edilen hidrojen hacminin zamanla değişim davranışını desteklemektedir.

4.2.1.4. KBH_4 hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi

$\text{Ru}(0)$ katalizörü varlığında KBH_4 hidroliz kinetiği ile ilgili reaksiyon hız mertebesi ve farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi endüstriyel uygulamalar için önem arz etmektedir. Bu nedenle Şekil 4.16'de verilen farklı sıcaklıklardaki hidrojen hacimlerinin zamanla değişim değerlerini kullanarak (n.) derecede bir kinetik model kullanılmıştır. (n.) derecede bu kinetik modeline göre $1/\text{Ca}^{n-1}$ değerine karşı zaman grafiği çizildiğinde elde edilen doğruların eğiminde tepkime hız sabitleri belirlenir. Bu amaçla $\text{Ru}(0)$ katalizör varlığında farklı sıcaklıklardaki KBH_4 hidrolizine ait $1/\text{Ca}^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiği Şekil 4.17.(a)'da verilmiştir. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi reaksiyon hız mertebesi 0.66 olarak bulunmuştur. Elde edilen doğru denklemlerin hassasiyeti regresyon kat sayısı ile takip edilmiş Şekil 4.17'de verilen grafiğin içerisine her bir doğruya ait denklem reaksiyon kat sayıları verilmiştir. Elde edilen bu doğruların eğim değerinden yararlanılarak her bir sıcaklığa ait reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğinde kullanılması ile yani $\ln k$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin davranışı Şekil 4.17 (b)'de verilmiştir. Şekil 4.17 (b)'de verilen doğrunun eğiminde $\text{Ru}(0)$ katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizine ait aktivasyon enerjisinin değeri 63.062 kJ/ mol bulunmuştur.



Şekil 4.17. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde $Ru(0)$ katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği.

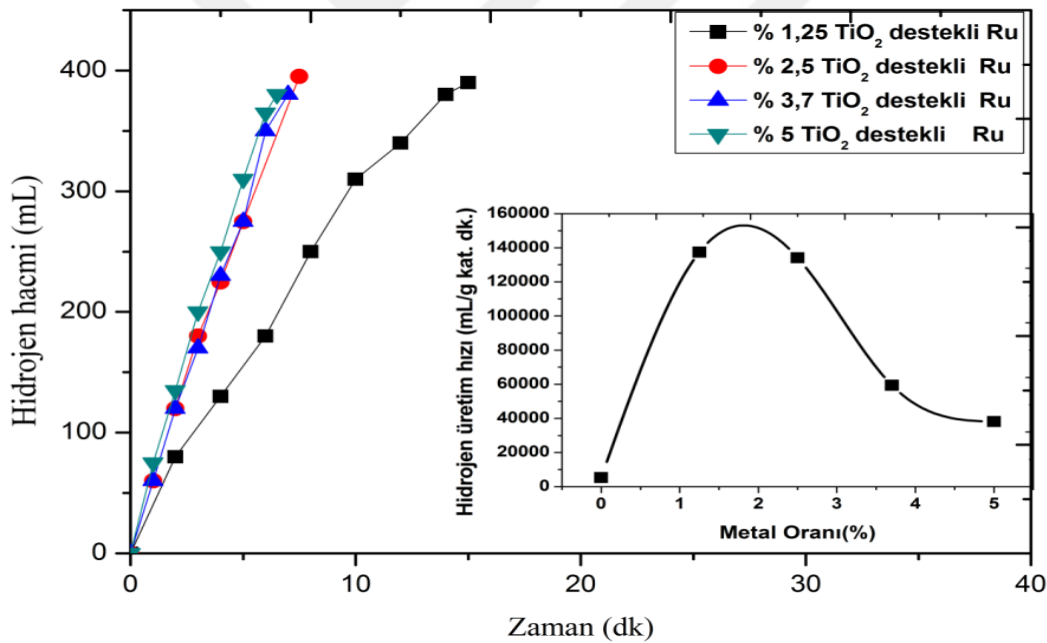


Şekil 4.17. (b) $Ru(0)$ katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu elde edilen tepkime hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi.

4.2.1. TiO₂ Destekli Ru(0) Katalizörü

4.2.1.1. Ru(0) /TiO₂ optimum oranının belirlenmesi

Bilindiği gibi katalizör destek malzemeleri, endüstriyel uygulamalarda katalizör taneciklerinin aktif yüzey alanını arttırmak, topaklanmayı önlemek ve yüksek kütleye sahip katalizör elde etmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu amaçla belirli miktarda TiO₂ destek malzemesi alınarak bu malzemenin yüzeyini tek tabaka kaplayacak şekilde Ru(0) katalizör miktarını belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için destek maddesine sıra ile % 1.25, % 2.5, %3.7 ve %5 kütle oranlarında Ru olacak şekilde metal eklemesi yapıldı. Farklı miktarlarda destek malzemelerine yüklenen Ru metalinin KBH₄ hidrolizinde kullanılması sonucu elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.18’de verilmiştir.



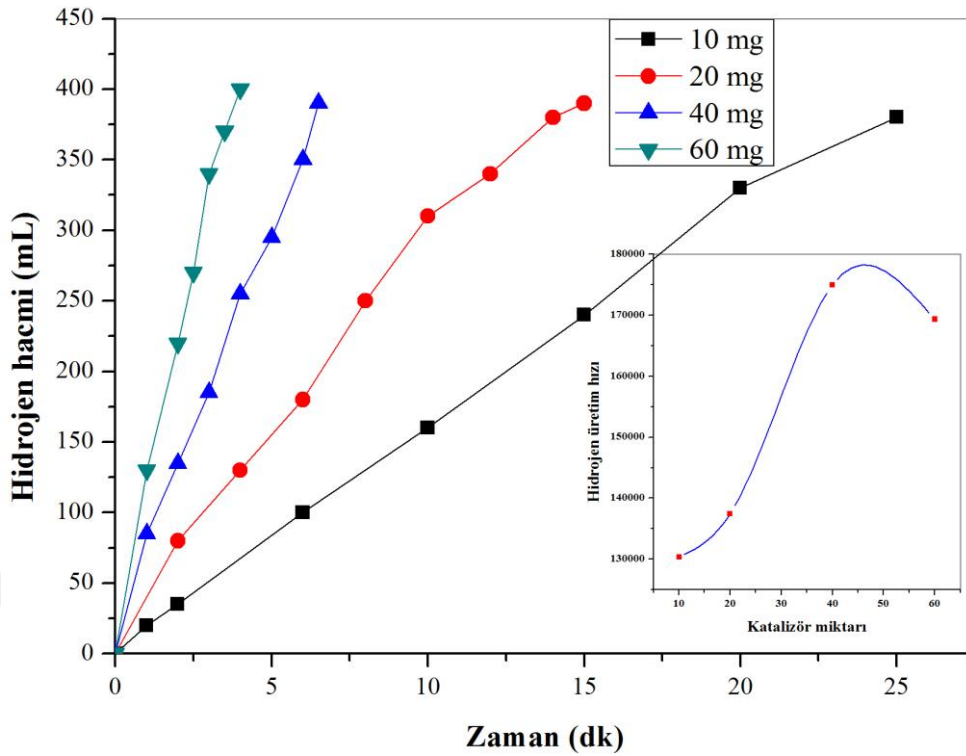
Şekil 4.18. Sabit miktardaki TiO₂ destek maddesine yüklenen farklı miktarlarda Ru (0) katalizör etkisinin hidrojen gaz hacminin zamanla değişim ve başlangıç hızlarının Ru /TiO₂ konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi TiO₂ destekli Ru(0) katalizörü miktarı arttıkça hidroliz tepkimesi daha kısa sürede sonlanmakta, fakat %3.7 ve %5 ‘lik metal yüklemesi yapılan katalizörlerde reaksiyon hemen hemen aynı sürede sonlanmaktadır. Bu da daha önce ifade edildiği gibi destek malzemesi yüzeyinde her ne kadar katalizör

miktarı artmış olsa da destek malzemesi yüzeyine gelen katalizör belli bir miktardan sonra tek tabakalı olmaktan çok, çift tabaka şeklinde üst üste bindiğinde ve sadece üst tabaka katalitik etki gösterdiği için hidroliz davranışı Şekil 4.18'deki gibi olmaktadır. Şekil 4.18'deki değerler kullanarak destek malzemesine yüklenen Ru(0) katalizör miktarlarına bağlı olarak hidrojen ilk üretim hızları Şekil 4.18'nin içinde ayrı bir grafik olarak verilmiştir. Bu grafikte görüleceği gibi TiO₂ yüzeyine yüklenen optimum Ru(0) %1.25 olduğu ve bu değere ait hidroliz hızının 140000 mL H₂ / g kat.dk civarındadır. Bu değer saf Ru(0) değeri olan 62000 mL H₂/g kat.dk değerinden oldukça yüksek olduğu görülmektedir. TiO₂ destekli Ru(0) katalizörünün KBH₄ hidrolizinde desteksiz katalizlere göre yüksek miktarda hidrojen elde edilmesi, kullanılan destek malzemesinin katalitik etkinliği artırmak bakımından etkili olduğunu göstermektedir. Bu yüzden çalışmanın sonraki bölümlerinde TiO₂ destek malzemesine yüklenen Ru(0) yüzdesi, % 1,25 olarak belirlenmiştir.

4.2.2.2 Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi

KBH₄ sulu çözeltilerinde kararlı olmayıp yavaş bir şekilde de olsa kendiliğinden hidrolize uğramakta fakat katalizör varlığında ise tepkime hızı kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu nedenle kullanılan katalizör miktarına göre hidrolizin incelenmesi önemli olup TiO₂ destek malzemesine yüklenen Ru(0) katalizörünün farklı miktarlarının 30°C'de, 10 mL çözelti, % 2 KBH₄ şartlarında ve farklı miktarlarda katalizör varlığında etkisi incelenmiş ve elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.19 'da verilmiştir.



Şekil 4.19. TiO_2 destekli $\text{Ru}(0)$ farklı katalizör miktarları varlığında KBH_4 hidrolizinde hidrojen hacminin zamanla değişimi ve başlangıç hidrojen $\text{Ru}(0)/\text{TiO}_2$ konsantrasyonuna bağlı değişimi.

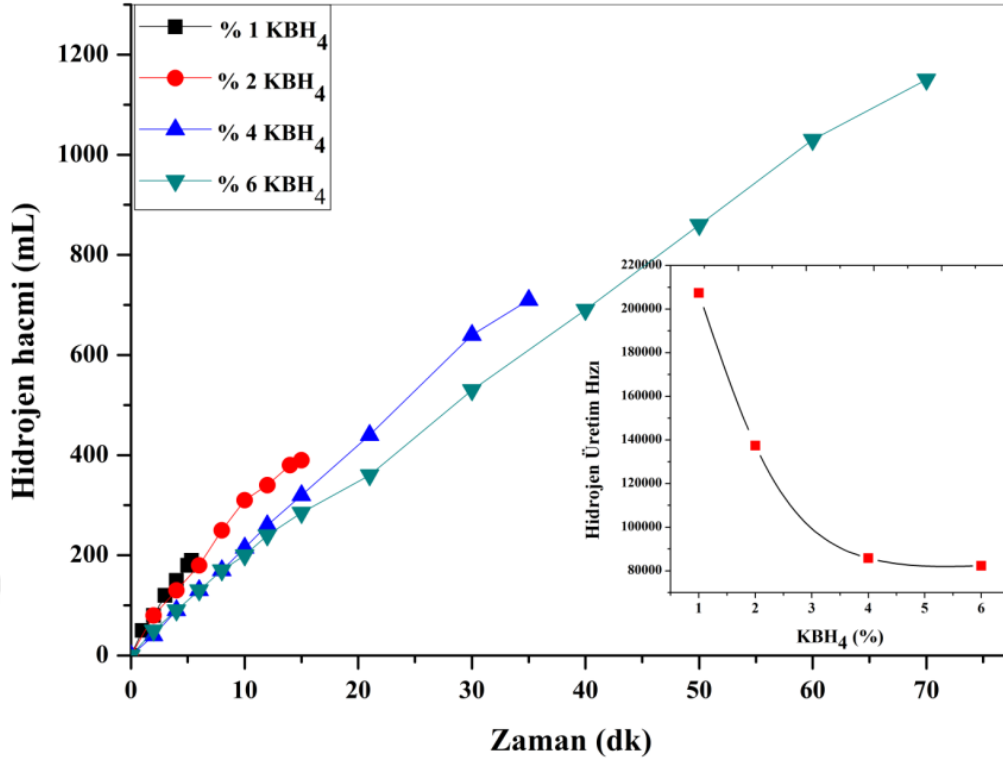
Şekil 4.19'da görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça KBH_4 hidrolizi hızlı bir şekilde artmakta. Örneğin; %2.5 Ru içeren TiO_2 destekli 0.01 g TiO_2 destekli $\text{Ru}(0)$ katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi 26 dakikada tamamlanırken, aynı şartlarda 0.06 g katalizör kullanıldığında ise 4 dakikada tamamlanmıştır. Sonuç olarak, KBH_4 hidroliz hızının katalizör miktarına bağlı olarak değiştiği yani tepkimenin katalizör kontrollü olduğu söylenebilir. Söz konusu çalışma şartlarında TiO_2 destekli optimum katalizör miktarını belirlemek amacıyla Şekil 4.19'deki değerler kullanılarak hidroliz için hidrojen başlangıç üretim hızları hesaplanmış ve bu hızların katalizör miktarına bağlı değişimi Şekil 4.19'ün içerisinde ayrı bir grafik olarak verilmiştir.

Şekil 4.19'ün içindeki hidrojenin başlangıç üretim hız grafiğinde görüleceği gibi artan katalizör miktarı ile (40 mg TiO_2 destekli $\text{Ru}(0)$) miktarına kadar reaksiyon hızı artmakta fakat daha yüksek katalizör miktarında (60 mg) ise düşüşe geçmektedir. Bu davranışın nedeni, çözeltide kullanılan KBH_4 'in konsantrasyonu sabit olduğu halde, artan katalizör miktarından kaynaklanmaktadır. Yani katalitik aktif yüzeylerin artması ile yorumlanabilir. Çözeltide katalizör yüzeyine difüzyonla gelen BH_4^- anyonları düşük

katalizör miktarları durumunda tepkime hızını kolaylıkla karşılaya bilmekte, katalizör miktarı artıkça optimum değerde difüzyon hızı ile reaksiyon hızı birbirini dengelemekte fakat daha yüksek katalizör varlığında ise difüzyon hızı tepkime hızını karşılayamadığından birim katalizör miktarına düşen hidrojen üretim hızı düşmektedir.

4.2.2.3. KBH_4 konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi

Enerji taşıyıcı olduğu için KBH_4 kullanıldığı göz önüne alındığında çözeltideki KBH_4 konsantrasyonu yüksek olması daha çok enerji taşınması bakımından istenen bir durumdur. Fakat çözeltideki KBH_4 konsantrasyonu artıkça katalizörün katalitik verimini etkiler. Örneğin: KBH_4 katalizör varlığında hidroliz olduğunda çözünürlüğü daha düşük olan ürün potasyum meta borat (KBO_2) katalizör yüzeyine çökmekte ve katalizörün aktif bölgelerini kapatabilmektedir. Bu nedenle farklı konsantrasyonlarda potasyum bor hidrür varlığında $\text{Ru}(0)$ aktivitesini incelemek önemli bir parametredir. Farklı KBH_4 konsantrasyonların etkisinin incelendiği deneyler 30°C 'de 10 mL ve farklı konsantrasyonlarda KBH_4 içeren çözeltiler, 0.02 g katalizör varlığında gerçekleştirilen hidroliz sonucu elde edilen gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4.20'de verilmiştir.



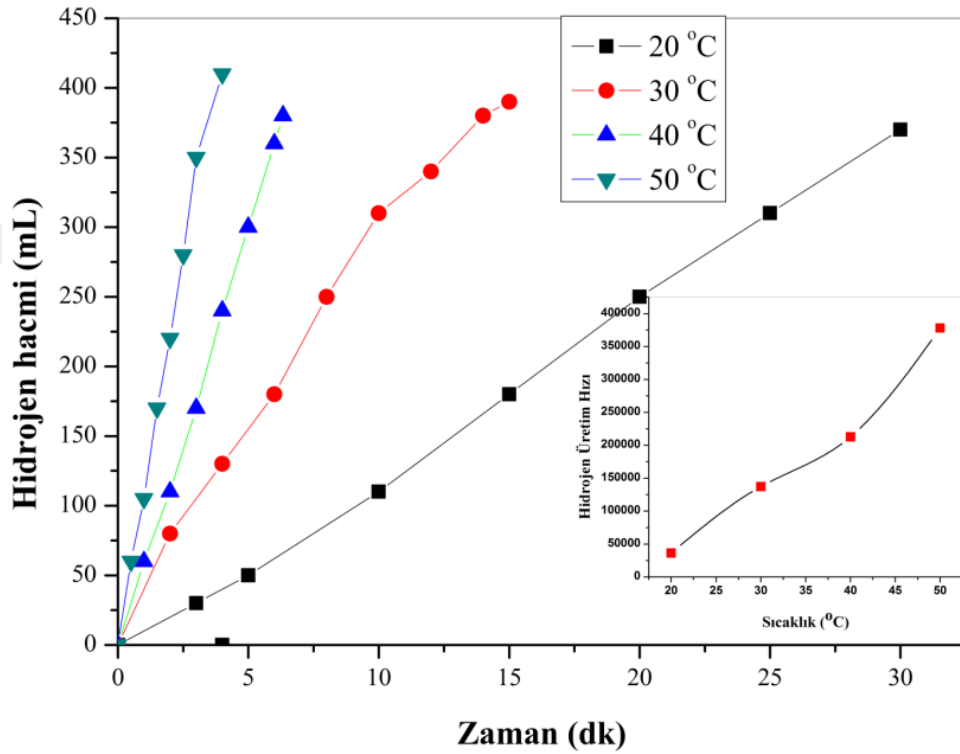
Şekil 4.20. Farklı KBH₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin TiO₂ destekli Ru(0) katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H₂ hacimlerinin zamanla ve hidrojen başlangıç hızlarının % KBH₄ konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Şekil 4.20'de görüldüğü gibi çözeltideki KBH₄ konsantrasyonu arttıkça hidroliz reaksiyonundaki hidrojen hacminin zamanla değişim grafiklerinin eğimleri azalmaktadır. Yani çözeltide artan KBH₄ konsantrasyonu ile katalitik etkinliğin azaldığı bu grafikten anlaşılmaktadır. Bu davranışın doğruluğunu daha net görebilmek için farklı konsantrasyonlarda KBH₄ içeren çözeltilerin TiO₂ destekli Ru(0) katalizörü varlığında ilk hızlarının değişimi Şekil 4.20 içinde ayrı bir grafikte verilmiş, aynı şekilde görüldüğü gibi çözeltideki KBH₄ konsantrasyonu arttıkça hidrojen başlangıç tepkime hızları da hızlı bir şekilde düşmekte ve daha yüksek konsantrasyonlarda ise hemen hemen sabit kalmaktadır. Örneğin çözeltide %1 KBH₄ bulunması durumunda tepkime hızı 210000 mL.H₂/g.kat.dk. civarında iken aynı şartlarda çözeltide % 4 KBH₄ bulunması durumunda ise tepkime hızı 85000 mL.H₂/g.kat.dk'ya kadar düşmektedir.

Daha önce ifade edildiği gibi bu davranışın muhtemel nedeni, oluşan potasyum metaboratın katalizör yüzeyine çökmesi veya diğer bir neden olarak da çözelti ortamında KBH₄ konsantrasyonu arttıkça çözelti viskozitesinin de artması ve bunun sonucu moleküllerin hareketinin yavaşlamasından kaynaklandığı söylenebilir.

4.2.2.4. Sıcaklık hidroliz tepkimesine etkisi

Kimyasal bir tepkimede, en önemli parametrelerden bir tanesi de tepkimenin gerçekleştiği ortamın sıcaklığıdır. Bu amaçla Ru(0) katalizör varlığında 10 mL çözelti, % 2 KBH₄ içeren ve 0.02 g katalizör miktarı ile farklı sıcaklıklardaki hidroliz sonucu açığa çıkan H₂ gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.21 'de verilmiştir.



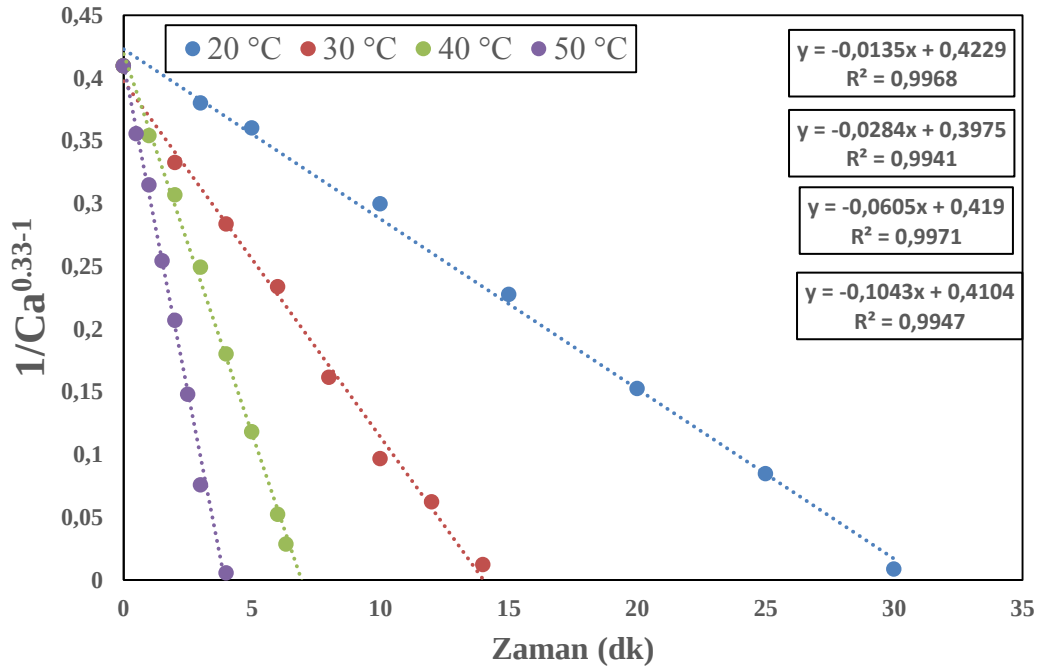
Şekil 4.21. Farklı sıcaklıklarda TiO₂ destekli Ru(0) katalizör varlığında hidroliz sonucu açığa çıkan H₂ gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrogen başlangıç hızlarının farklı sıcaklıklara bağlı değişimi.

Şekil 4.21'de görüleceği gibi sıcaklık arttıkça hidroliz hızı bariz bir şekilde artmaktadır. Ancak deneysel çalışmalar gerçekleştirildiğinde bütün sıcaklıklarda H₂ hacminin zamanla değişimi doğrusal olmayan bir farklılık arz etmekte, bu davranışın nedeni KBH₄ katalizör varlığındaki hidroliz sadece sıcaklığa bağlı olmayıp aynı zamanda tepkime hızını etkileyen başka parametrelere de bağlı olmasından kaynaklanmaktadır (katalizör miktarı ve KBH₄ konsantrasyonunu gibi). Ayrıca sıcaklık arttıkça hidroliz tepkime daha kısa zamanda sonlanmakta, buna örnek olarak 20 °C 'de 32 dakika ve 50°C' de reaksiyonun 5 dakikada bitmiş olması gösterilebilir.

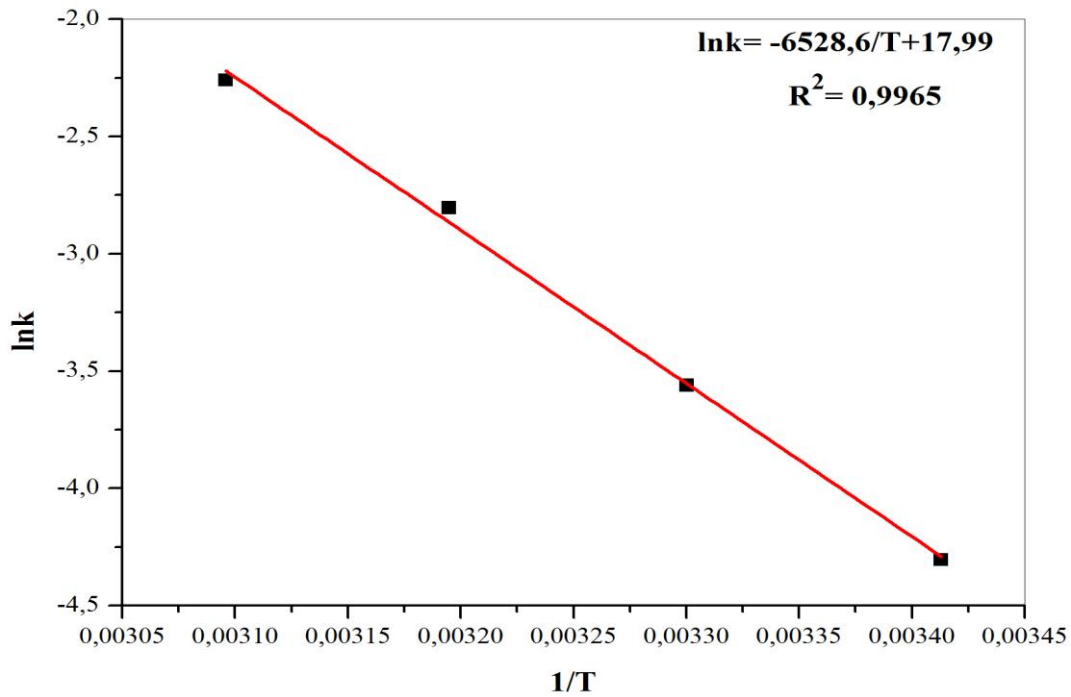
Ayrıca Şekil 4.21'in içinde verilen grafikte ise ilk reaksiyon hızlarının farklı sıcaklıklarda değişimi verilmiştir. 40°C' ye kadar sıcaklıkla hidroliz hızı eğrisel değişirken daha yüksek sıcaklıklarda (40°C ile 50°C arasında) ise hidroliz hızı doğrusal olarak artmaktadır. Bu artışın temel sebebi; daha yüksek sıcaklıklarda katalitik etki ile birlikte kendiliğinden bozulmanın da etkin olmaya başlaması sebep olabileceği veya artan sıcaklıkla birlikte aktif yüzeylere difüzyonun artmasından kaynaklandığı söylenebilir.

4.2.2.5. KBH₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi

Ru(0) katalizör varlığında farklı sıcaklıklardaki KBH₄ hidrolizine ait kinetiksel parametreler bulunurken (n.) derecede tepkime modelleri kullanılmış olup bu modele göre $1/Ca^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiği çizildiğinde elde edilen davranış Şekil 4.22 (a)'da verilmiştir. Şekil 4.22'de görüldüğü gibi en iyi doğru davranışını veren reaksiyon hız mertebesi 0.33 olarak bulunmuştur. Elde edilen doğru denklemlerinin uygunluğu regresyon kat sayısı ile takip edilmiş olup her bir doğruya ait denklem ve regresyon kat sayıları Şekil 4.22.'in içindeki grafikte verilmiştir. Elde edilen bu doğruların eğim değerinden yararlanılarak her bir sıcaklığa ait tepkimede hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğinde kullanılması ile yani $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiğinin davranışı Şekil 4.22'de verilmiştir. Şekil 4.22 (b)'de verilen doğrunun eğiminden TiO₂ destekli Ru(0) katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizine ait aktivasyon enerjisinin değeri 54.28 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 4.22. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde TiO_2 destekli $Ru(0)$ katalizörü varlığında n. derecede tepkime modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği.

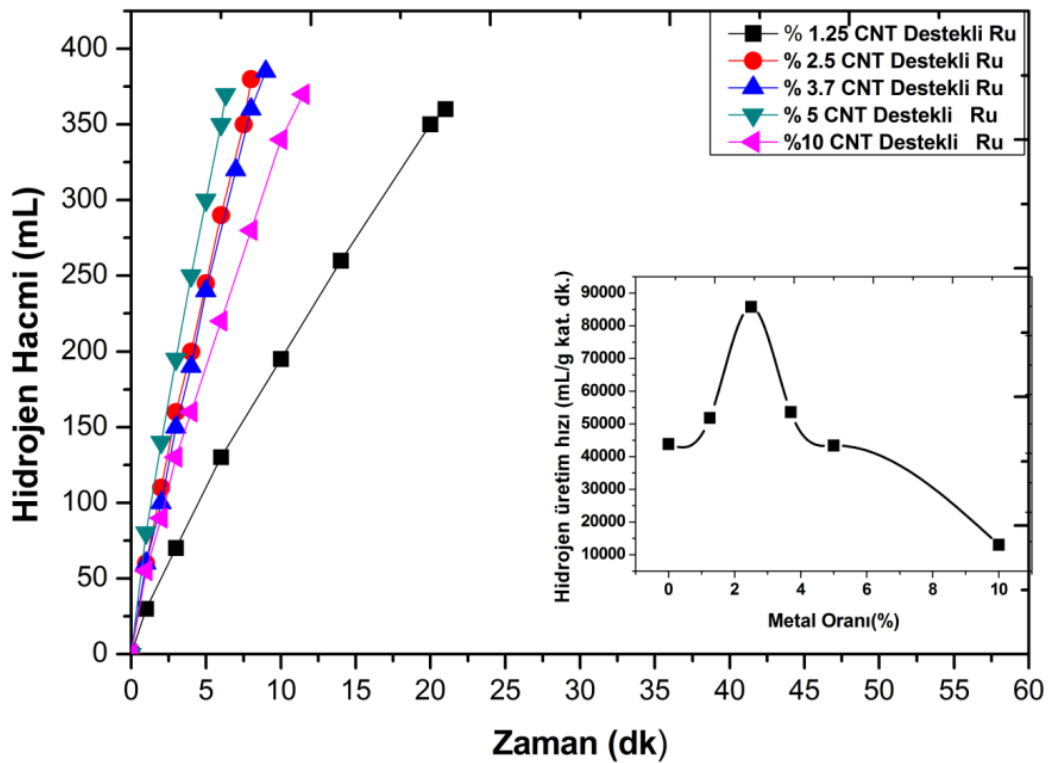


Şekil 4.22. (b) TiO_2 destekli $Ru(0)$ katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu elde edilen tepkime hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi.

4.2.3. CNT Destekli Ru (0) Katalizörü

4.2.3.1. KBH_4 hidrolizinde optimum Ru (0) /CNT oranının belirlenmesi

Sabit miktarda karbon nano tüp yüzeyine farklı miktarlarda Ru(0) katalizörü yüklenmiş ve daha sonra KBH_4 çözeltisinin hidrolizi ile elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.23’de verilmiştir.



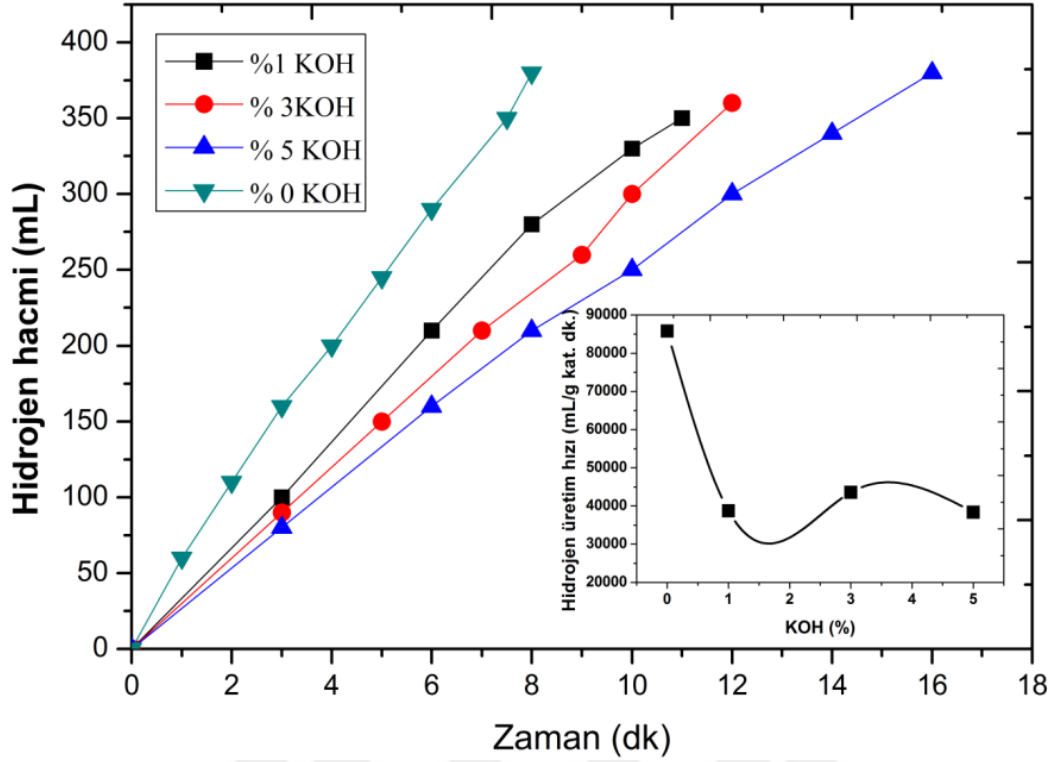
Şekil 4.23. Sabit CNT miktarlarına yüklenen farklı miktarlarda Ru(0) katalizörü varlığında elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının Ru(0)/ CNT’e bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.23’de görüldüğü gibi sabit CNT miktarına yüklenen Ru (0) katalizör miktarı arttıkça hidroliz daha kısa sürede sonlanmaktadır. Bunun temel nedeni daha önce de ifade edildiği gibi katalizörün aktif bölgelerin artmasından kaynaklanmaktadır. Fakat son olarak yüklenen en yüksek miktar olan %10 değerinde hidroliz, %5 Ru(0) yüklenen CNT ‘den daha uzun sürede sonlanmaktadır. Bunun nedeni %5 Ru yüklenmesi durumunda CNT yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması fakat daha yüksek miktarlarda katalizör yüklenmesi durumunda ise çoklu tabakalar şeklinde üstüste

gelmesinden kaynaklanabilir. Bu durumda en uygun yüklenme miktarını bulmak için birim katalizör miktarının birim zamanda ürettiği hidrojen hacimlerinin bulunması yerinde olur. Ru(0) katalizörünün farklı miktarlarının CNT'e yüklenmesi durumunda elde edilen hidrojen hızlarının zamanla değişimi Şekil 4.23'in içerisinde ayrı bir grafik olarak verilmiştir. Hidrojen üretim hızlarında görüldüğü gibi %2.5 metal oranında hidroliz hızlı bir şekilde artmakta ve bir optimum değere ulaşmaktadır. Daha yüksek yükleme miktarlarında ise reaksiyon hızı düşüşe geçmektedir. Buna göre CNT' yüklenen Ru(0) metal oranı %2.5 olduğunda hidrojen üretim hızı 85000 mL H₂/g .kat.dk değerine ulaşarak en uygun metal yükleme oranına ulaşmaktadır.

4.2.3.2. KOH konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi

Hem NaBH₄, hem de KBH₄ sulu çözeltilerinde kararlı olmayıp kendiliğinden bozularak H₂ gazını açığa çıkardıkları bilinmektedir. KBH₄ çözeltisinin kararlılığını sağlamak için çözelti ortamına KOH ilave edilerek pH 'i artırmakta ve böylece serbest H₂O moleküllerinin sayısını azaltmakta, bunun sonucu olarak borhidrürlerin kendiliğinden hidroliz olmaları engellenmektedir. Çalışmanın bu kısmında Ru(0) katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizin en iyi gerçekleştiği KOH konsantrasyonu araştırılmıştır. Bu amaçla KBH₄ çözeltisine %0 , % 1 , % 3 ve 5 % KOH ilave edilerek, Ru(0) yüklü CNT katalizör ortamında açığa çıkan H₂ gaz hacminin değişimi zamana bağlı olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.24'de verilmiştir.



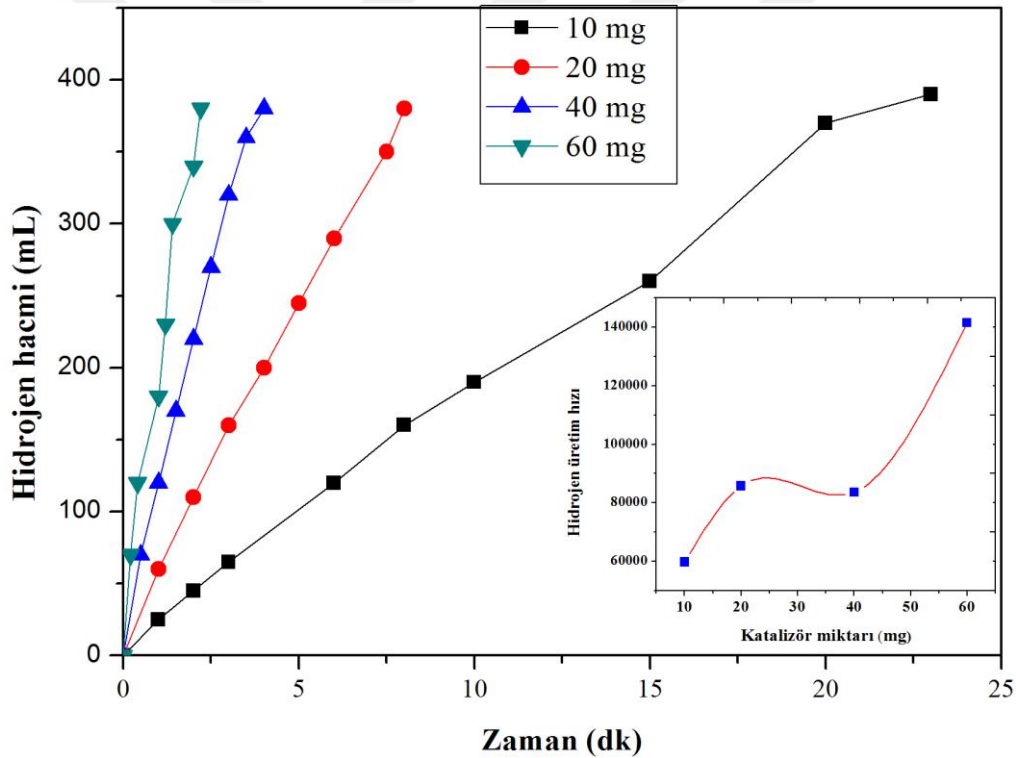
Şekil 4.24. CNT destekli Ru(0) katalizöründe farklı KOH konsantrasyonları varlığında H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının % KOH konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Şekil 4.24’de görüldüğü gibi KOH içermeyen KBH_4 çözeltisinin hidrolizi daha kısa sürede sonlanırken, KOH içeren çözeltilerde ise daha uzun sürede sonlanmaktadır. Aynı şekil içinde KOH içermeyen çözeltideki hidroliz 8 dakikada sonlanırken %1 KOH içeren çözelti hidrolizi 11 ve %5 KOH içeren çözelti ise 16 dakika gibi bir süre içerisinde sonlanmaktadır. Çözeltide bulunan KOH varlığı hidroliz reaksiyonunda etkin olan rutenyumun katalitik tepkime hızını (çözelti içinde bulunan KBH_4 molekülün katalizör yüzeyine difüzyonu, katalizör yüzeyinin adsorbsiyonu ve katalizör yüzeyindeki reaksiyon gibi) davranışlar yavaşlatmaktadır. Şekil 4.24’e göre CNT destekli Ru(0) katalizörü kendiliğinden bozulan KBH_4 çözeltisinde hidrojen üretiminde kullanılacaksa %1 KOH içeren çözeltiler kullanılabilir. Eğer çözeltisine hızlı hidrojen üretimi kullanılacaksa bu durumda KOH içermeyen çözeltilerin kullanılması daha mantıklı olur. Şekil 4.24’in içerisine hidrojen üretim hızlarının KOH konsantrasyonu ile değişimi ayrı bir grafik halinde verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi KOH içermeyen çözeltilerin hidrojen üretim hızı maksimum değerine ulaşmışken, çözeltide KOH konsantrasyonunu artması halinde ise hidrojen üretim hızı da buna bağlı olarak hızlı bir

şekilde düşmektedir. Bu sonuçlar Şekil 4.24 deki farklı KOH konsantrasyonu varlığında KBH_4 'ün hidrolizi ile elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi desteklenmektedir.

4.2.3.3. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi

Daha önce de ifade edildiği gibi KBH_4 çözeltide kararlı olmayıp yavaş bir şekilde de olsa kendiliğinden hidrolize uğramaktadırlar. Katalizör varlığında ise tepkime kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu nedenle kullanılan katalizör miktarına göre hidrolizin incelenmesi önemli bir faktördür. Katalizör miktarı etkisinin incelendiği çalışmalar 30°C 'de, 10 mL Çözelti, % 2 KBH_4 ve farklı miktarlarda katalizör varlığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.25 'de verilmiştir.



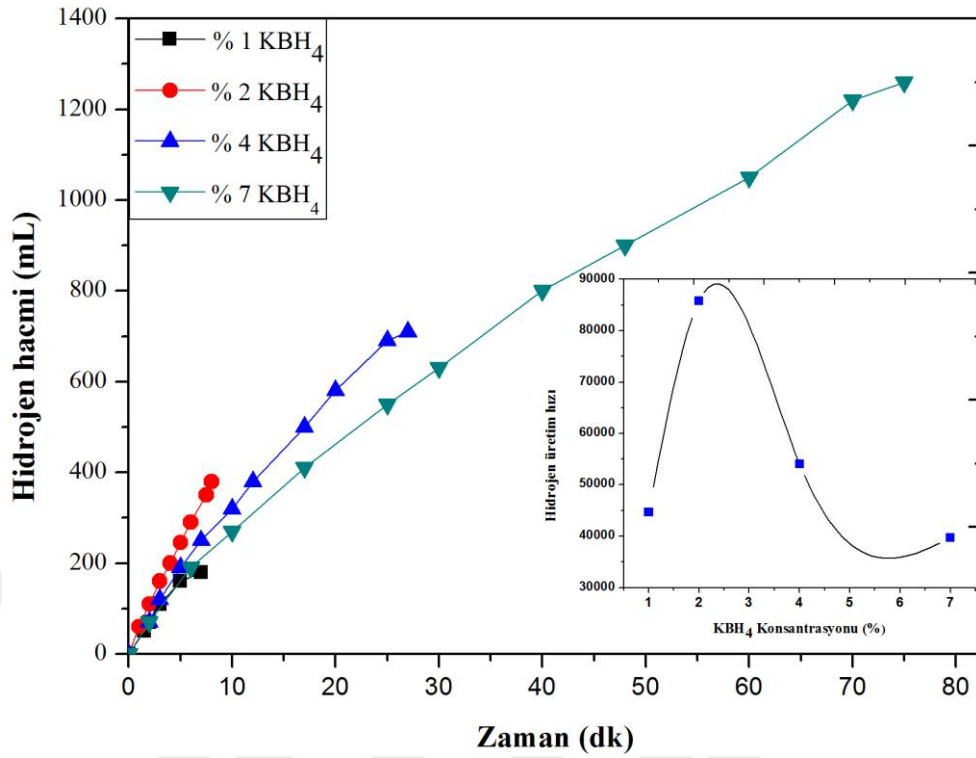
Şekil 4.25. Sabit CNT miktarına yüklenen Ru(0) katalizörünün farklı miktarları arlığında KBH_4 hidrolizinde hidrojen hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının Ru(0)/CNT konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Şekil 4.25'de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça KBH_4 hidrolizinin hızı da artmaktadır. Örneğin; 0.01 g. katalizör varlığında (% 97.5 CNT destekli) % 2 KBH_4

içeren çözelti hidrolizi 27 dakikada tamamlanırken aynı şartlarda 0.06 g. katalizör (% 97,5 CNT destekli) kullanıldığında 4 dakikada tamamlanmıştır. Sonuç olarak, KBH_4 hidroliz hızının katalizör miktarına bağlı olarak değiştiği yani tepkimenin hemen hemen katalizör kontrolü olduğunu söylenebilir. Şekil 4.25'in içinde ise ilk hidrojen hızlarının katalizör miktarı ile değişiminin 40 mL'g'e kadar dalgalı olduğunu fakat 40 ile 60 mg arasında ise doğrusal olduğu yani katalizör miktarı artıkça hidrojen hızının da buna bağlı olarak arttığını kolaylıkla görülebilir.

4.2.3.4. KBH_4 konsantrasyonun hidroliz tepkimesine etkisi

Enerji taşıyıcı olarak KBH_4 kullanıldığına göre çözeltideki KBH_4 konsantrasyonunun artması istenen bir durumdur. Fakat KBH_4 konsantrasyonunun değişmesi katalizörün katalitik verimini etkiler. Örneğin: KBH_4 katalizör varlığında hidroliz olduğunda çözünürlüğü daha düşük olan ürün (potasyum met borat) katalizör yüzeyine çökmekte ve katalizörün aktif bölgelerini kapatabilmektedir. Bu nedenle farklı konsantrasyonlarda potasyum borhidrür varlığında Ru aktivitesini incelemek önemli bir etkidir. Farklı KBH_4 etkisinin incelendiği deneyler, 30 °C'de, 10 mL ve farklı konsantrasyonlarda KBH_4 içeren çözeltiler, 0.02 g katalizör varlığında gerçekleştirilen hidroliz sonucu elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.26'da verilmiştir.

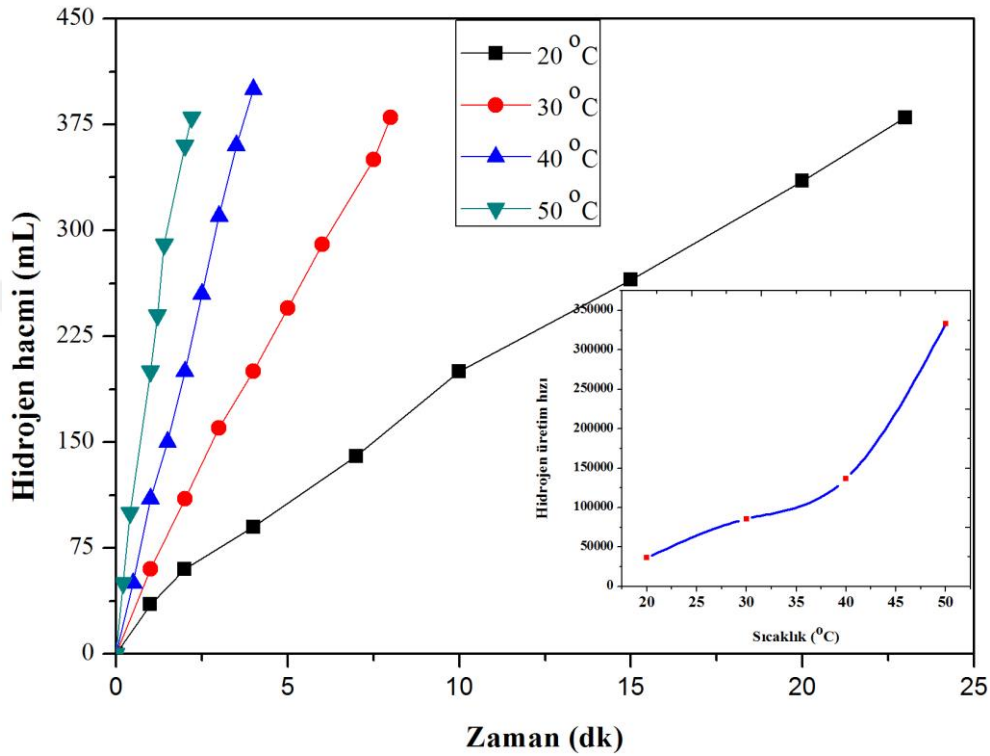


Şekil 4.26. Farklı KBH₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin CNT destekli Ru(0) katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H₂ hacminin zamanla ve başlangıç üretim hızlarının KBH₄ konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Şekil 4.26’da görüldüğü gibi çözeltideki KBH₄ konsantrasyonu arttıkça % 1’den %2’ye geçerken hidroliz hızı önce artmakta fakat daha yüksek KBH₄ konsantrasyonlarda ise hızlı bir düşüşe geçmektedir. Şekil 4.26’ in içindeki grafikte de % 2’den % 6’ye doğru bir düşüş olduğunu görmek mümkündür. Buna göre hidrolizin en aktif olduğu KBH₄ miktarı % 2 olduğu durumudur. Daha önce ifade edildiği gibi bunun muhtemel nedeni oluşan potasyum meta boratın katalizör yüzeyine çökmesi veya diğer bir neden olarak da çözelti ortamından KBH₄ arttıkça çözeltinin viskozitesinin de artması ve bunun sonucu moleküllerin hareketinin yavaşlamasından kaynaklandığı söylenebilir. Diğer bir sebep de kullanılan katalizör miktarının aktif bölgelerin %2 KBH₄ varlığında optimum şartlarda faal olduğu, daha yüksek konsantrasyonlarda KBH₄ içeren çözeltiler için ise aktif bölgelerin yeterli olmadığından kaynaklandığı söylenebilir.

4.2.3.5. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi:

Bu amaçla Ru katalizör varlığında 10 mL çözelti % 2 KBH_4 içeren ve 0.02g katalizör miktarı ile farklı sıcaklıklardaki hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.27 'de verilmiştir.

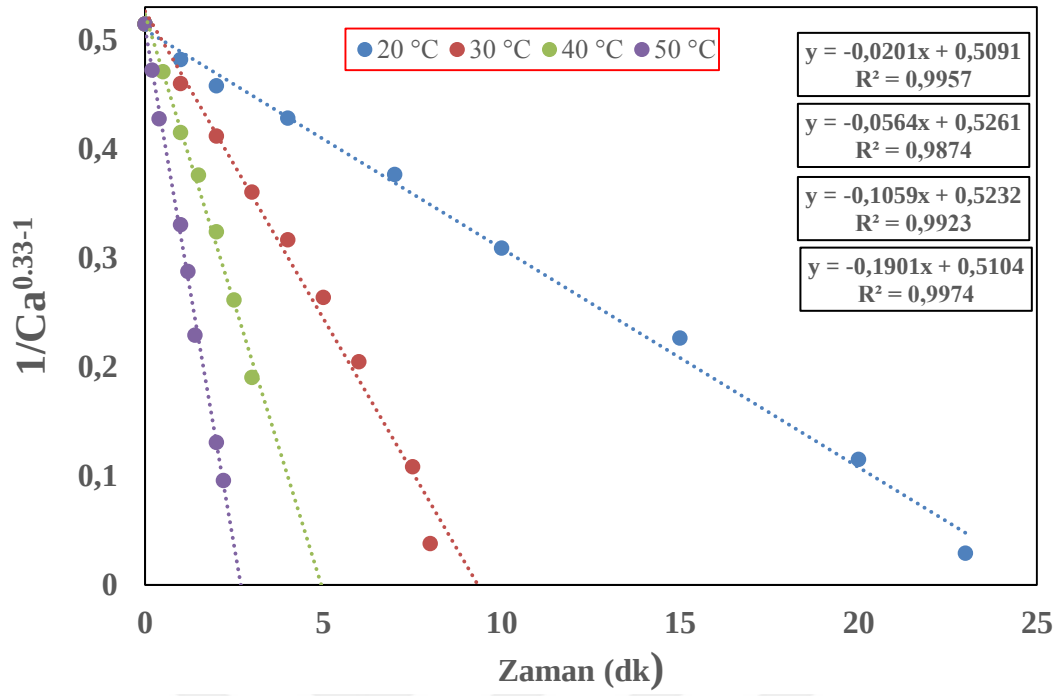


Şekil 4.27. Farklı Sıcaklıklarda CNT destekli Ru(0) katalizörü varlığında hidroliz sonucu ortaya çıkan H_2 hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH_4 konsantrasyonuna bağlı değişimi.

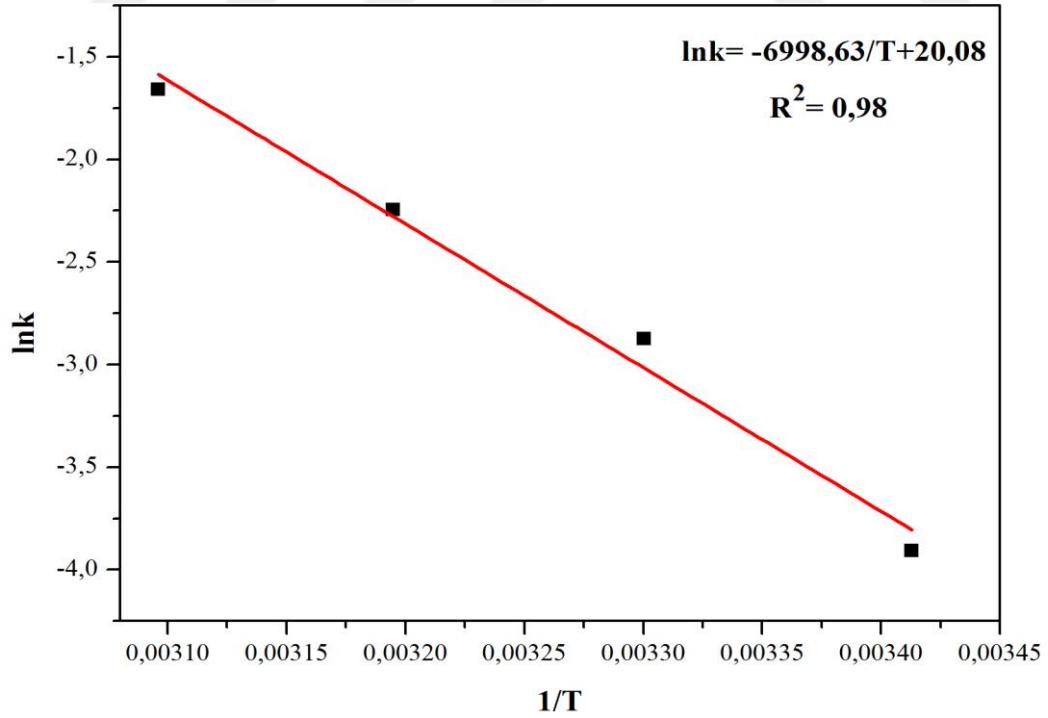
Şekil 4.27 'de görüleceği gibi sıcaklık artışı ile birlikte hidroliz süresi hızlı bir şekilde kısalarak 23 dakikadan 2,5 dakikaya kadar kısalmaktadır. Ancak deneysel çalışmalar gerçekleştirildiğinde neredeyse bütün sıcaklıklarda hidrojen hacminin zamanla değişimi doğrusal olmayıp bir eğri denklemi ile ifade edilmekte. Bunun anlamı KBH_4 katalizör varlığındaki hidrolizde sıcaklık önemli bir parametre olmakla beraber hidrolizin reaksiyon hızını etkileyen başka etkenlerinde olabileceği göstermektedir. (katalizör miktarı ve KBH_4 konsantrasyonu gibi). Sonuç olarak sıcaklığın KBH_4 hidrolizi üzerine oldukça etkin olduğunu, bu etkinliğin ölçütüne örnek olarak 20 °C 'de 24 dakika ve 50 °C 'de reaksiyonun 2.5 dakikada bitmiş olması gösterilebilir.

4.2.3.6. KBH₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi

CNT destekli Ru katalizörü varlığında KBH₄ hidroliz kinetiği ile ilgili tepkime hız mertebesi ve farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi endüstriyel uygulamalar için önem arz etmektedir. Bu nedenle Şekil 4.27’de verilen farklı sıcaklıklardaki hidrojen hacimlerinin zamanla değişim değerlerini kullanarak n. derecede bir kinetik model kullanılmıştır. n. dereceden bu kinetik modeline göre $1/Ca^{n-1}$ değerine karşı zaman grafiği çizildiğinde elde edilen doğruların eğiminde reaksiyon hız sabitleri belirlenir. Bu amaçla Ru katalizör varlığında farklı sıcaklıklardaki KBH₄ hidrolizine ait $1/Ca^{n-1}$ ’e karşı zaman grafiği Şekil 4.28 (a)’da verilmiştir. Reaksiyon 4.28’(a) da görüldüğü gibi regresiyon hız mertebesi 0.33 olarak bulunmuş ve elde edilen doğru denklemlerin hassasiyeti regresiyon kat sayısı ile takip edilmiştir. Şekil 4.28’de verilen grafiğin içerisine her bir doğruya ait denklem reaksiyon katsayıları grafik içinde verilmiştir. Elde edilen bu doğruların eğim değerinden yararlanılarak her bir sıcaklığa ait tepkime hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğinde kullanılması ile yani $\ln k$ ’e karşı $1/T$ grafiğinin davranışı Şekil 4.28.(b)’de verilmiştir. Şekil 4.28.’de verilen doğrunun eğiminde Ru katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizine ait aktivasyon enerjisinin değeri 58.86 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 4.28. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde CNT destekli $Ru(0)$ katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişimi.

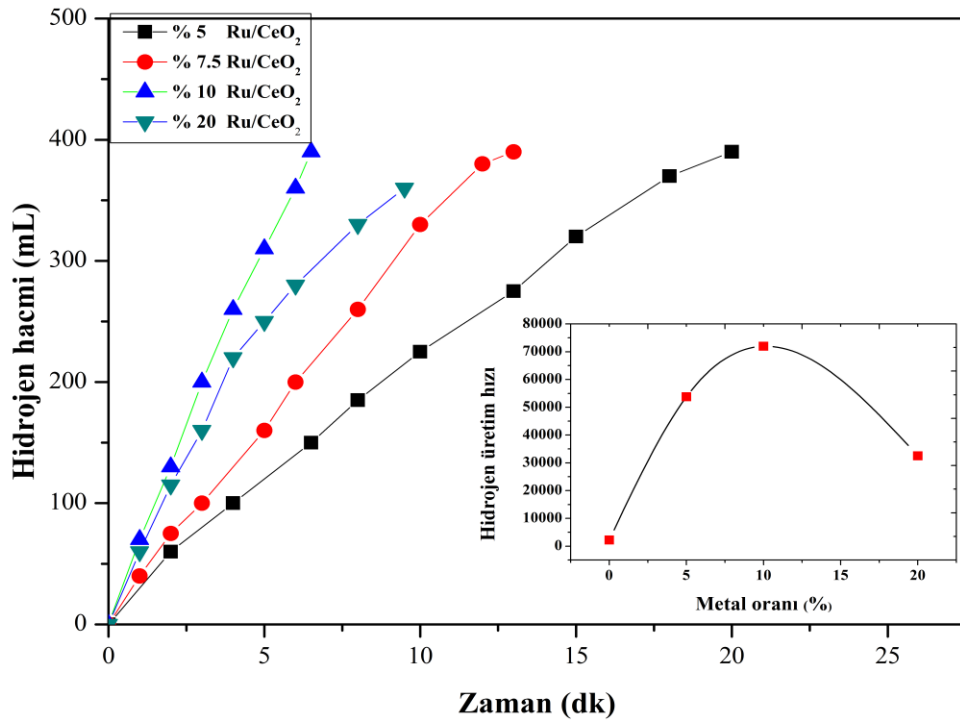


Şekil 4.28. (b) CNT destekli $Ru(0)$ katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi.

4.2.4. CeO₂ Destekli Ru (0) Katalizörü

4.2.4.1. Ru (0)/ CeO₂ optimum oranının belirlenmesi

Katalizör hazırlanmada çoğunlukla destek malzemesinin kullanılmasının temel nedeni, katalizörün aktif yüzey alanını artırarak buna bağlı olarak katalizör etkisini arttırmaktır. Diğer bir nedeni, eğer katalizör dolgu yataklı bir reaktorda kullanılacaksa, elle tutulur bir miktarda kullanılma gerektiridir. Katalizörü destek malzemesine tutturulurken en önemli durum, katalizörün destek malzemesinin yüzeyini tek tabaka halinde kaplaması için gerekli katalizör miktarının bulunmasıdır. Bu nedenle CeO₂ destek malzemesi yüzeyine farklı miktarlarda R(0) katalizörü doplanmış ve daha sonra KBH₄ hidrolizinde kullanılmıştır. Hidroliz boyunca elde edilen hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 4.29’da verilmiştir.



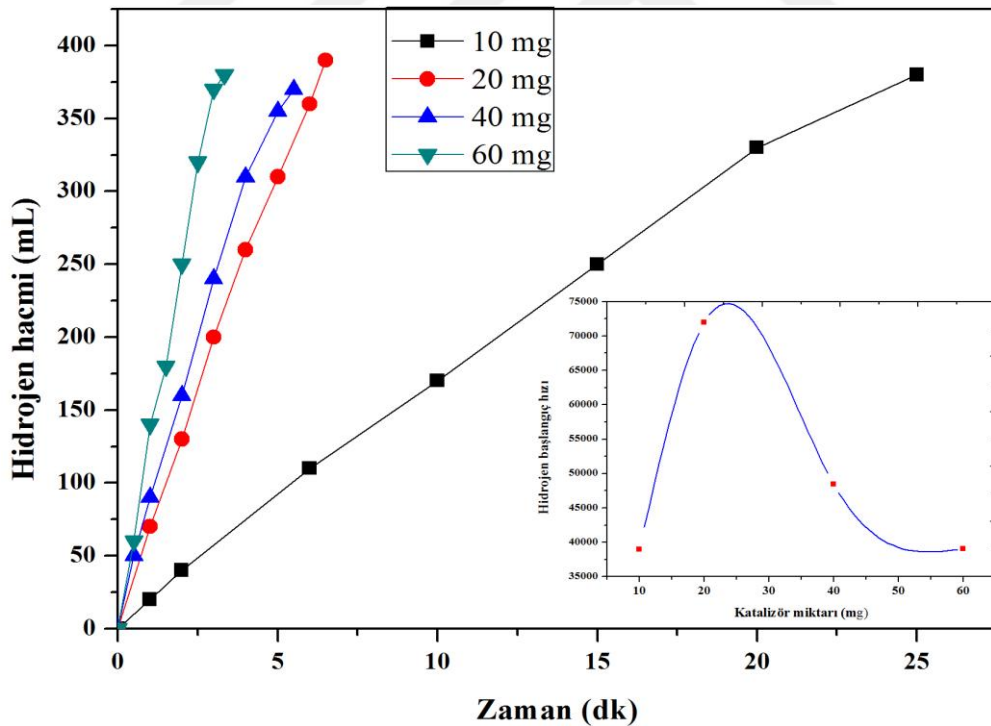
Şekil 4.29. Sabit CeO₂ miktarlarına yüklenen farklı Ru(0) miktarları varlığında H₂ gaz hacminin zamanla değişimi ve başlangıç hızlarının Ru (0)/CeO₂ katalizör konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Şekil 4.29’da görüleceği gibi CeO₂ yüzeyine %10’a kadar Ru(0) miktarı yüklenen hidroliz daha kısa sürede bitmekte fakat CeO₂ yüzeyindeki Ru(0) metali %

20'yi bulduğu zaman reaksiyon süresi tekrar uzamaktadır. Şekil 4.29 verilen farklı miktarda Ru(0) içeren CeO₂ destek malzemesinin ekonomik olarak en uygun olanı bulmak amacı ile birim zamanda birim katalizör tarafından üretilen hidrojen hacimlerinin metal oranları ile değişimi hesaplanmış ve Şekil 4.29 içerisinde farklı bir grafik olarak verilmiştir. Hidrojen üretim hızlarına bakıldığında CeO₂ yüzeyine dolaşan optimum Ru(0) miktarının %10 olduğu görülmektedir. Bu nedenle CeO₂ destek malzemesi kullanıldığında çalışmalarının bundan sonraki kısımlarında %10 Ru(0) dolaşmış destek malzemesi kullanılmıştır.

4.2.4.2. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi

Katalizör miktarı etkisinin incelendiği çalışmalar 30 °C'de 10 mL çözelti % 2 KBH₄ ve %5 Ru içeren CeO₂ destekli farklı miktarlarda katalizör varlığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.30'da hidrolize ait ilk hidrojen hızlarının katalizör miktarı ile değişimi aynı şekil içerisinde ayrı bir grafik olarak verilmiştir.



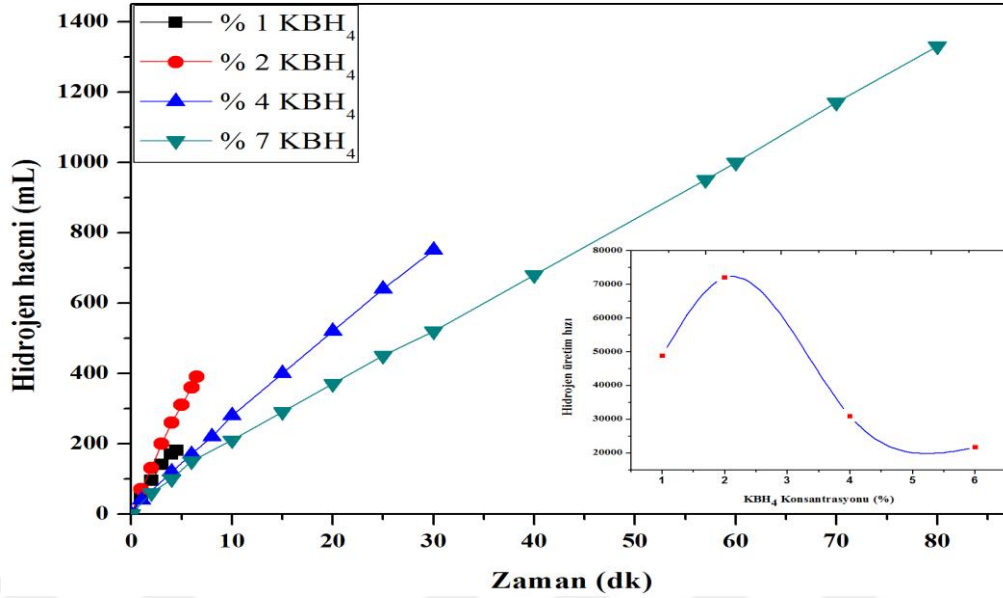
Şekil 4.30. CeO₂ destekli Ru(0) katalizör miktarları varlığında hidrojen hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının Ru (0)/ CeO₂ katalizör konsantrasyonuna bağlı değişimi

Şekil 4.30’de görüldüğü gibi sabit bir KBH_4 konsantrasyonu için farklı miktarlarda katalizör kullanıldığında katalizör miktarının artması ile reaksiyon daha kısa sürede sonlanmaktadır. Bunun nedeni katalizör yüzeyi arttıkça aktif bölgelerin çoğalması ve buna bağlı olarak reaksiyon hızının hızlı bir şekilde artmasıdır.

Şekil 4.30’ün içinde bulunan hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişim grafiğinde görüleceği gibi 10 mg katalizör kullanıldığında tepkime hızı 40.000 mL H_2 / g.kat.dk. civarında iken, 20 mg katalizör kullanılması durumunda ise tepkime hızı 70.000 mL H_2 /g.kat.dk. değerine ulaşmaktadır. Fakat daha yüksek miktarda katalizör varlığında ise tepkime hızı hızlı bir şekilde tekrar 45.000 mL H_2 /g kat.dk. seviyesine düşmektedir. Bu davranışın temel nedeni 20 mg katalizör varlığında çalışılan KBH_4 konsantrasyonunda çözeltilen katalizör yüzeyine difüzyon ile katalizör yüzeyindeki tepkime hızının optimum değerlerde çalışılmasıdır, fakat daha yüksek katalizör varlığında ise aktif yüzeylerin artması nedeni ile reaksiyon daha hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ancak difüzyon hızı ise bunu karşılayamamasından kaynaklanmaktadır.

4.2.4.3. KBH_4 konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi

Enerji taşıyıcı olarak KBH_4 kullanılması göz önüne alındığında çözeltideki KBH_4 konsantrasyonu arttıkça çözeltinin enerji kapasitesi de artmaktadır. Bu da istenen bir durumdur. Fakat KBH_4 konsantrasyonu arttıkça katalizörün katalitik verimine etkisi oldukça önem arz etmektedir. Örneğin; KBH_4 katalizör varlığında hidroliz olduğunda çözünürlüğü daha düşük olan madde (potasyum metaborat) katalizör yüzeyine çökmekte ve katalizörün aktif bölgelerini kapatabilmektedir. Bu nedenle farklı konsantrasyonlarda potasyum borhidrür varlığında CeO_2 destekli $\text{Ru}(0)$ katalizörün etkinliğini incelemek önemli bir parametredir. Farklı KBH_4 konsantrasyonların etkisinin incelendiği deneyler 30°C ’de 10 mL ve farklı konsantrasyonlarda KBH_4 içeren çözeltiler, 0.02 g katalizör varlığında hidroliz sonucu elde edilen hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4.31’de verilmiştir.

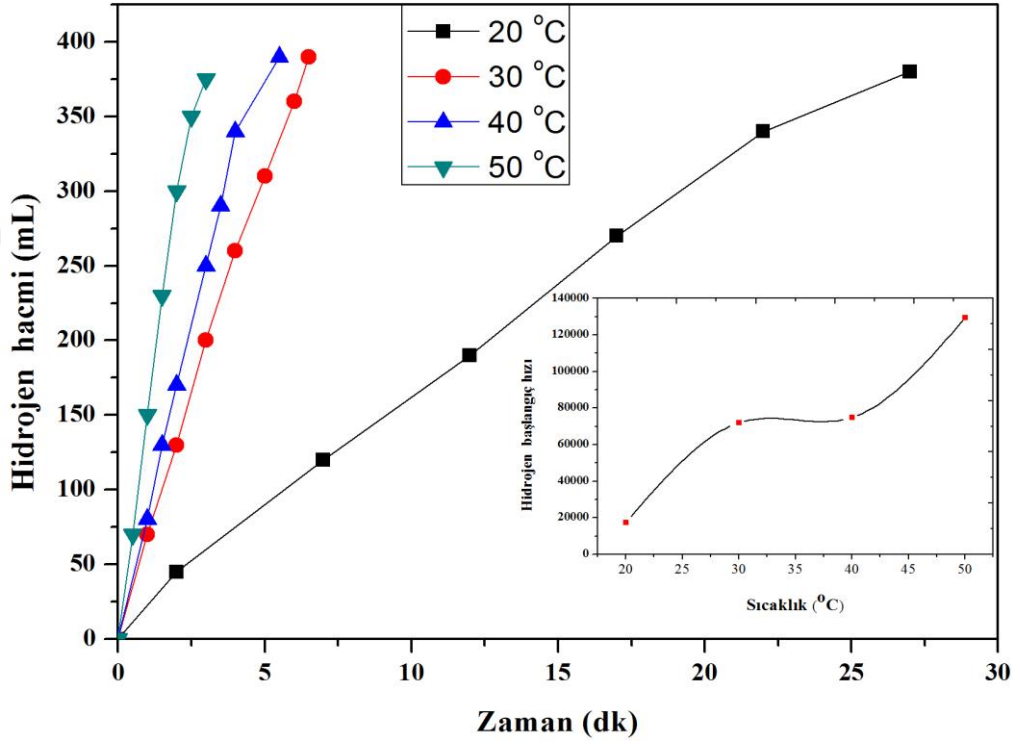


Şekil 4.31. Farklı KBH₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin CeO₂ destekli Ru(0) katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan hidrojen hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH₄ konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Şekil 4.31’de görüldüğü gibi çözeltideki KBH₄ konsantrasyonu % 1’den % 2’ye çıkarıldığında hidroliz daha kısa sürede sonlanmakta, fakat çözeltideki KBH₄ konsantrasyon arttıkça hidroliz hızı düşmektedir. Daha önce ifade edildiği gibi bunun muhtemel nedeni oluşan potasyum metaboratın katalizör yüzeyine çökmesi veya diğer bir neden olarak da çözelti ortamından KBH₄ konsantrasyonu arttıkça çözelti viskozitesinin artması ile moleküllerin hareketinin yavaşlamasından kaynaklandığı söylenebilir. Şekil 4. 31’deki çözeltide bulunan farklı konsantrasyonlardaki KBH₄ ‘ün ilk hidrojen üretim hızları hesaplanmış ve elde edilen davranış değişimi aynı şekil içinde ayrı bir grafik olarak verilmiştir. Grafikte görüleceği gibi %2 KBH konsantrasyonuna kadar hidrojen üretim hızı artmakta fakat çözeltide daha yüksek konsantrasyonlarda KBH₄ bulunması durumunda ise hidrojen üretim hızı 20.000 mL H₂/ g.kat.dk. değerine kadar gerilemektedir. Bunun nedeni kullanılan katalizör aktif bölgelerinin difüzyonla gelen BH₄⁻ iyonlarını karşılayamamasından ve ayrıca çözeltideki KBH₄ konsantrasyonu arttıkça çözeltinin vizkozitesinin artması ve buna bağlı olarak difüzyonun yavaşlaması ile de ilgili olduğu söylenebilir.

4.2.4.4. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi

Kimyasal tepkimede, tepkimenin gerçekleştiği ortamın sıcaklığı en önemli parametrelerden biridir. Bu amaçla çözeltide % 5 Ru(0) içeren CeO₂ destekli katalizör varlığında 10 mL çözelti % 2 KBH₄ ve 0.02 g katalizör miktarı ile farklı sıcaklıklardaki hidroliz sonucu açığa çıkan H₂ gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.32 'de verilmiştir.

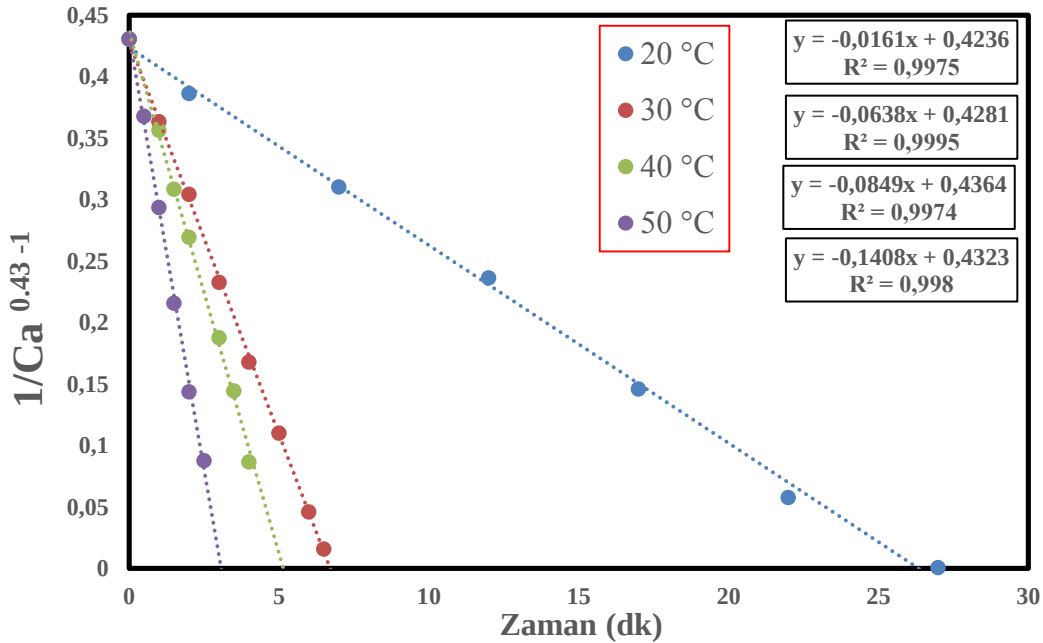


Şekil 4.32. Farklı sıcaklıklarda CeO₂ destekli Ru(0) Katalizör varlığında hidroliz sonucu açığa çıkan H₂ gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişimi.

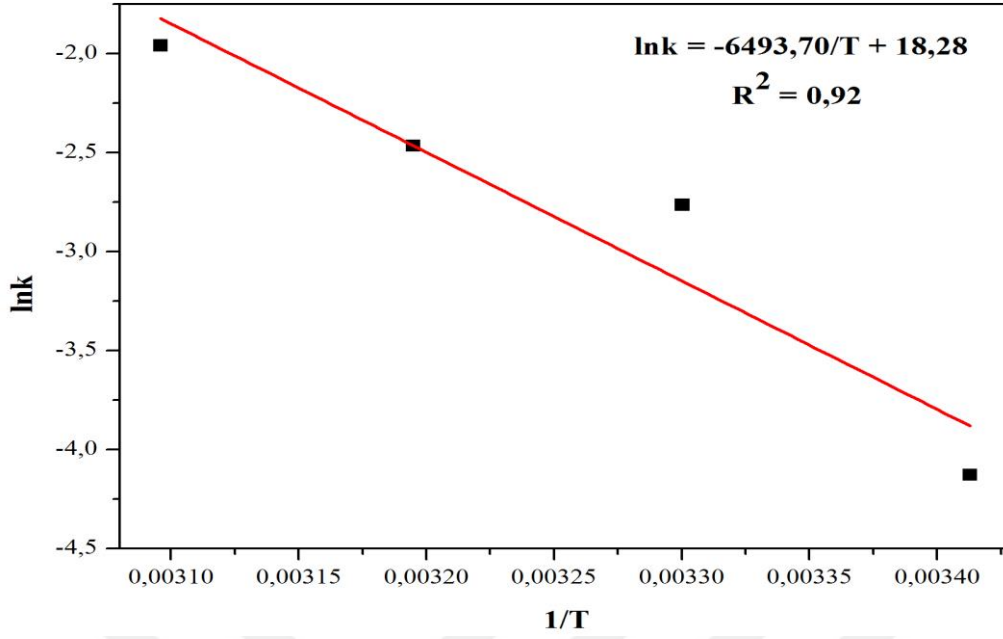
Şekil 4.32'de görüleceği üzere sıcaklık arttıkça hidroliz hızı daha kısa bir sürede sonlanmaktadır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen hidroliz değerleri kullanılarak hidrojen üretim hızının sıcaklıkla değişimi hesaplanmış ve elde edilen grafiksel davranışlar Şekil 4.32'nin içerisinde ayrı bir grafik olarak verilmiştir. Sıcaklığa bağlı hız grafiğinde görüleceği gibi sıcaklığın artması ile hidroliz hızı da artmakta olup bu davranışın hidroliz reaksiyonunda sıcaklığın oldukça önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Bu etkinliğin ölçütüne örnek olarak 20 °C 'de 27 dakikada ve 50 °C' de reaksiyonun 3 dakika gibi kısa bir sürede bitmiş olması gösterilebilir.

4.2.4.5. KBH₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi

CeO₂ destekli Ru(0) katalizörü varlığında KBH₄ hidroliz kinetiği ile ilgili reaksiyon hız mertebesi ve farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi endüstriyel uygulamalar için önem arz etmektedir. Bu nedenle Şekil 4.32’de verilen farklı sıcaklıklardaki hidrojen hacimlerinin zamanla değişim değerlerini kullanarak n. derecede bir kinetik model kullanılmıştır. Bu amaçla Ru(0) katalizör varlığında farklı sıcaklıklardaki KBH₄ hidrolizine ait $1/C_A^{n-1}$ ye karşı zaman grafiği çizilmiş olup davranışı Şekil 4.33 (b)’de verilmiştir. Şekil 4.33’de görüldüğü gibi regresyon hız mertebesi 0.43 olarak bulunmuştur. Şekil 4.33.de verilen grafiğin içerisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrular ve her bir doğruya ait denklem ve reaksiyon kat sayıları verilmiştir. Elde edilen bu doğruların eğim değerinden yararlanılarak her bir sıcaklığa ait reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğinde kullanılması ile yani $\ln k$ ’ye karşı $1/T$ grafiğinin davranışı Şekil 4.33’de verilmiştir. Şekil 4.33 ’de verilen doğrunun eğiminde CeO₂ destekli %5 Ru(0) katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizine ait aktivasyon enerjisinin değeri 53.99 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 4.33. (a) CeO₂ destekli Ru (0) katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin n. derecede reaksiyon modeline göre zamanla değişim grafiği $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in eşitliğine göre değerlendirilmesi.

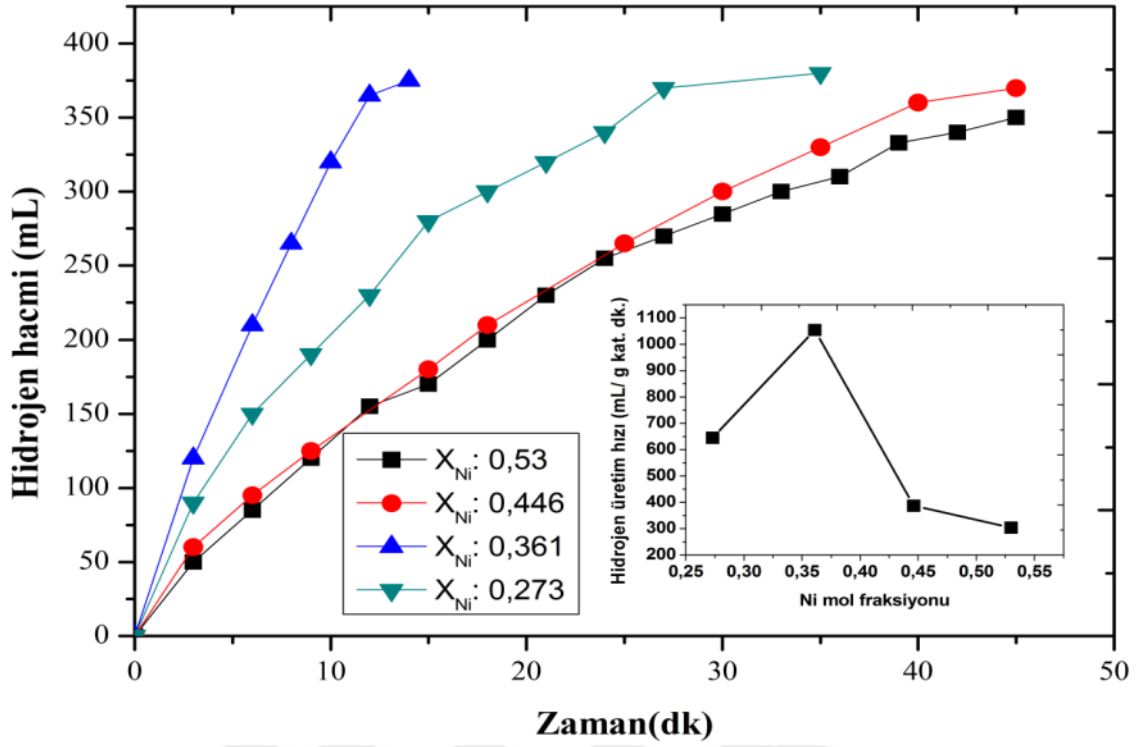


Şekil 4.33. (b) CeO₂ destekli Ru(0) katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi.

4.2.5. Ni₂-P Katalizörü

4.2.5.1. Ni/P mol Fraksiyonunun belirlenmesi

Ni₂-P karışımının KBH₄ hidrolizini gerçekleştiren en iyi mol fraksiyonun belirlendiği deneysel çalışmalar daha önceki prosedüre göre sentezlenen ve kurutulan katalizörler 30 °C’de 10 mL çözelti şartlarında KBH₄ hidrolizde kullanılması sonucu elde edilen hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 4.34’de ve farklı bileşimlerdeki bu Ni₂-P katalizörlerinin hidrojen başlangıç üretim hızları aynı şekil içinde verilmiştir.

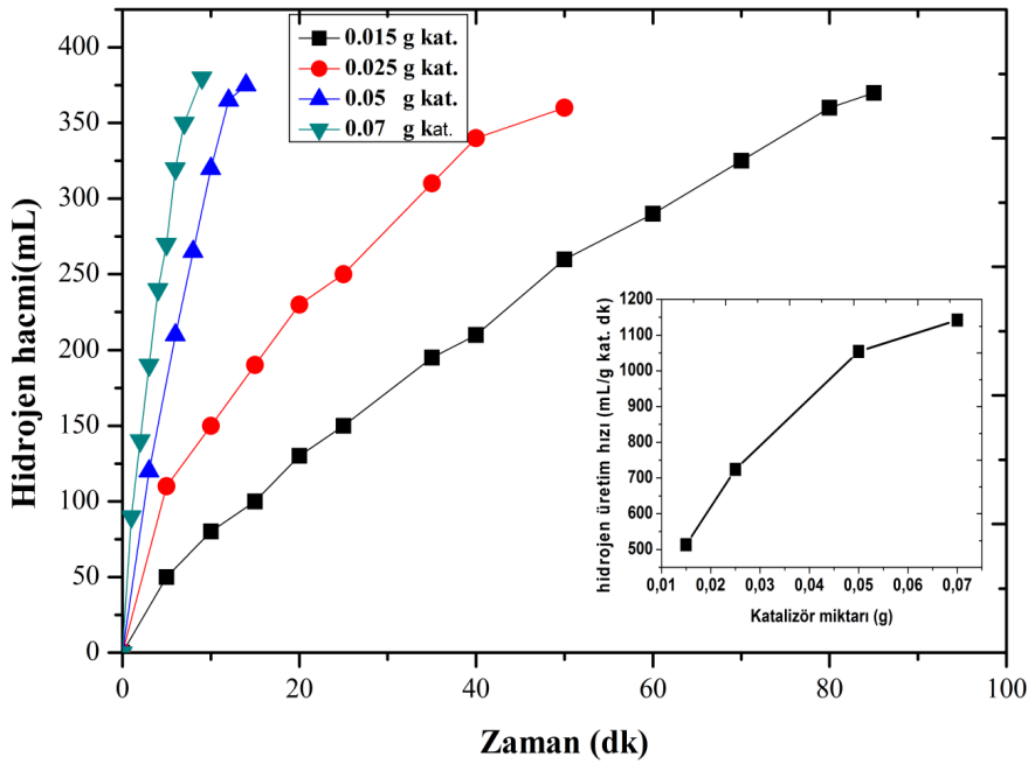


Şekil 4.34. Ni_2/P mol fraksiyonuna bağlı olarak H_2 hacminin zamanla değişimi
Ve H_2 başlangıç üretim hızlarının buorana bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.34’de görüldüğü gibi karışım içindeki nikel mol fraksiyonu 0.27 den 0.36’ya çıkarıldığında reaksiyon daha kısa sürede sonlanmakta fakat nikel mol fraksiyonu 0.36’nın üstüne çıktığında ise hidroliz hızı tekrar yavaşlamaktadır. Bu durumda KBH_4 hidrolizinin en hızlı gerçekleştiği Ni fraksiyonun $X_{Ni} = 0.36$ olduğu görülmektedir. Şekil 4.34’ün içindeki grafikte ise hidroliz reaksiyonun hidrojen üretim başlangıç hızlarının nikel mol fraksiyonu ile değişiminde görüleceği gibi, 0.27 Ni mol fraksiyonu ile başlayan artım 0.36’da bir maksimum değere ulaşmakta ve daha sonra ise karışımındaki nikel fraksiyonu artıktıkça reaksiyon hızı düşmekte ve karışımındaki nikel miktarından bağımsız olarak değişmeden kalmaktadır. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki parametrelerin incelenmesinde, karışım içindeki nikelin fraksiyonu $X_{Ni} = 0.36$ olacak şekilde kullanılmaya başlandı.

4.2.5.2. Katalizör miktarını KBH_4 hidroliz tepkimesine etkisi

Farklı miktarlarda $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörünün potasyum bor hidrür hidrolizinde kullanıldığında elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.35’de verilmiştir. Aynı şekil içinde hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi çizilmiştir. Bilindiği gibi katalizör miktarı arttıkça katalitik aktif bölgeler artacağından hidroliz tepkimesi daha kısa sürede bitmesi beklenir. Şekil 4.35’de bu davranış kolayca farkedilebilir.



Şekil 4.35. Farklı miktarlarda $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinde H_2 hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi.

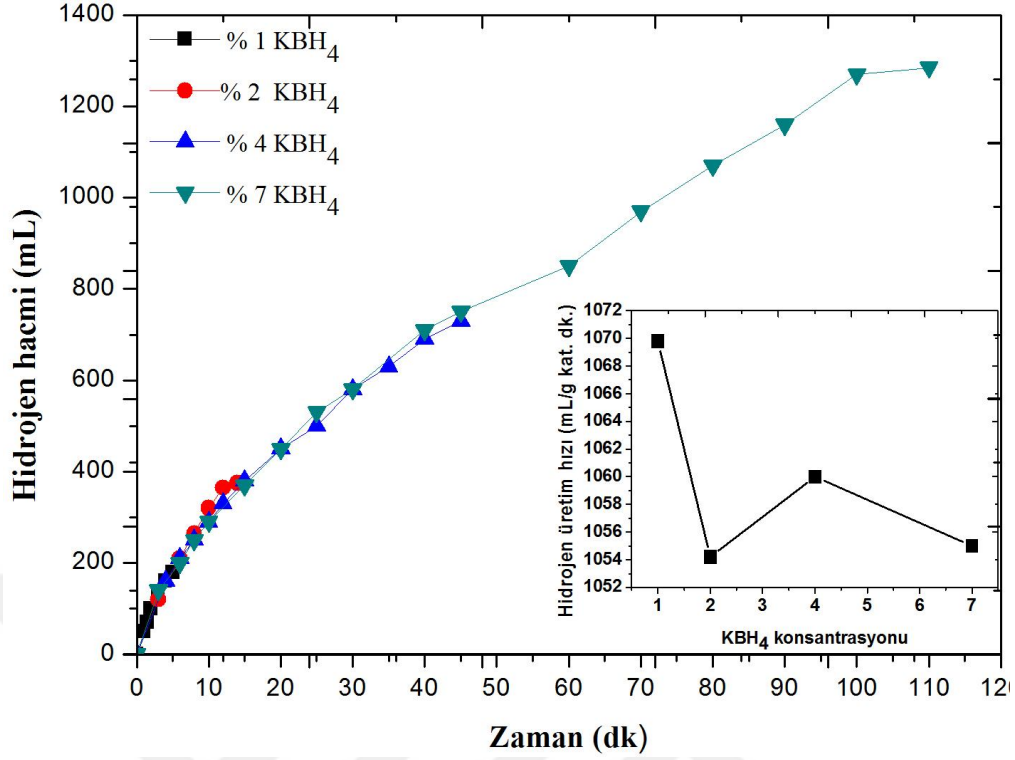
Şekil 4.35’de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça KBH_4 hidrolizi hızlı bir şekilde artmaktadır. Örneğin; 0.015 g katalizör varlığında % 2 KBH_4 içeren çözelti hidrolizi 85 dakikada tamamlanırken aynı şartlarda 0.07 g katalizör kullanıldığında 10 dakika gibi kısa bir sürede tamamlanmış olması katalizör miktarının etkisini göstermektedir. Şekil 4.35’deki katalizör miktarının hidrolize etkisi iki şekilde görülebilir. Bu davranışlardan birincisi 15 mg ile 25 mg varlığında gerçekleşen hidroliz

davranışı olup burada hidrolizin gerçekleşmesi doğrusallıktan çok eğrisel bir davranış sergilemekte, fakat 50 ve 70 mg katalizör varlığında ise hidroliz olayı hemen hemen doğrusal olarak gerçekleştiği görülebilir. Bu iki farklı davranışın temel nedenlerinden birincisi düşük katalizör miktarı varlığında bazı aktif bölgelerin katalizör yüzeyinde yer alırken, bazılarının da katalizörün iç kısımlarında yer alması nedeni ile katalizör iç ve dış kısımlarındaki aktif bölgelerin hidrolizde kullanılması sonucu iç difüzyonun da aktif olmasından kaynaklanmaktadır. İkinci temel neden ise yüksek miktardaki katalizör varlığında yine aynı şekilde katalizörün iç ve dış kısımlarında aktif katalitik bölgeler bulunacak fakat dış kısmındaki aktif katalitik sabit KBH_4 konsantrasyonu karşılayabilecekleri için iç difüzyonun rolü düşmüş olacağından dolayı hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi doğrusal olacaktır.

Şekil 4.35'in içine yerleştirilmiş olan hidrojen üretim hızları katalizör değişim grafiğinde görüleceği gibi 15 ve 25 mLg katalizör varlığında ise hidrojen üretim hızlarının daha hızlı arttığı, fakat daha yüksek katalizör miktarı varlığında ise hidrojen üretim hızlarındaki artışın yavaşladığı görülebilir. Sonuç olarak 15 mg katalizör varlığında hidrojen üretim hızı 500 mL H_2 /g.kat.dk. iken, 50 mg katalizör varlığında ise 1150 mL H_2 /g.kat.dk.değerine kadar ulaşıldığı görülmektedir.

4.2.5.3. KBH_4 konsantrasyonun hidroliz tepkimesine etkisi

Daha önce en iyi $\text{Ni}_2\text{-P}$ fraksiyonu belirlenen katalizör sentezlendikten sonra farklı konsantrasyonlardaki potasyum borhidrür içeren çözeltilerin hidrolizinde kullanıldı. Hidroliz sonucu elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.36.da verilmiştir.



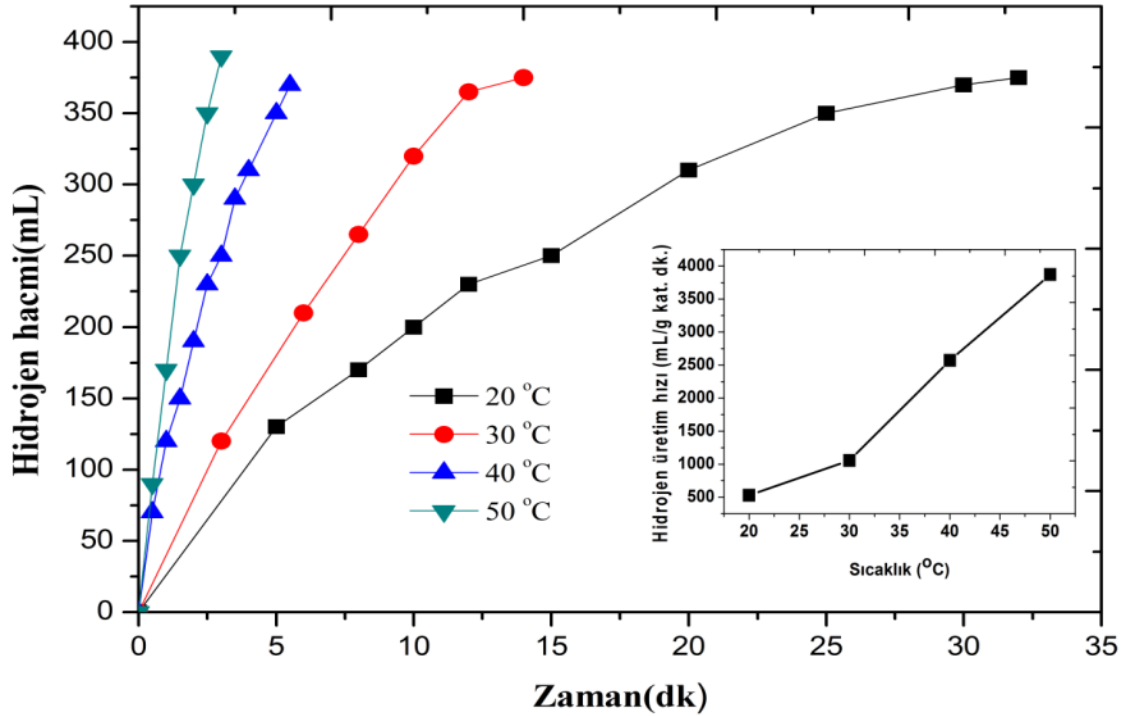
Şekil 4.36. Farklı KBH₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin Ni₂-P katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H₂ hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.36’da verilen sonuçlara göre farklı konsantrasyonlarda kullanılan KBH₄ miktarından bağımsız olarak bütün KBH₄ konsantrasyonlarda elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi sabit olup herhangi bir değişikliğe uğramadığı göstermektedir. Ni₂-P katalizörünün kullanılması durumunda çözeltide kullanılan KBH₄ konsantrasyonu ne olursa olsun sabit bir değerde hidrojen gazı elde edilmekte olup bu davranış yakıt pilli uygulamalarında tercih edilen bir durumdur.

Şekil 4.36’da verilen grafiğin iç kısmında ise hidrojen üretim hızlarının çözeltideki KBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi her ne kadar düzensiz bir davranış gibi görünse de bu durumun temel nedeni hidrojen üretim hızlarının bir birine yakın olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Kısacası, bu tepkimede KBH₄ konsantrasyonunun artı veya eksi bir etkisinin olmadığını görülmektedir.

4.2.5.4. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi

Reaksiyonun gerçekleştiği ortamın sıcaklığı, en önemli bir etkenlerden biridir. Bu amaçla $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizör varlığında %2 KBH_4 çözeltinin 0.05 g katalizör miktarı ile farklı sıcaklıklardaki hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacimlerinin zamanla değişimi ve aynı şekil içerisinde hidrojen üretim hızlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.37'de verilmiştir.



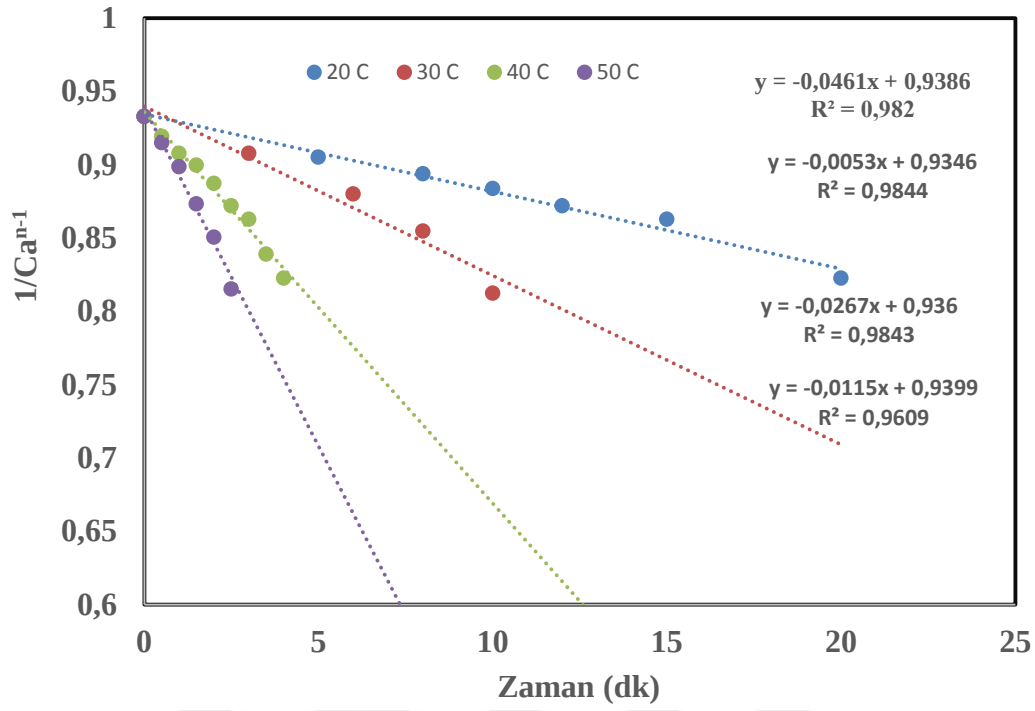
Şekil 4.37. Farklı sıcaklıklarda $\text{Ni}_2\text{-P}$ Katalizör varlığında hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının sıcaklığa bağlı değişimi.

Şekil 4.37'de görüleceği gibi sıcaklık arttıkça hidroliz hızı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Ancak deneysel çalışmalar gerçekleştirildiğinde hemen hemen bütün sıcaklıklarda H_2 hacmi zamanla değişimi doğrusal olmayıp bir eğri şeklinde ortaya çıktığı görülmektedir. Bunun anlamı katalizör varlığındaki KBH_4 hidrolizi tek basamak altında yürümekte olup birden fazla alt basamaklar altında yürümektedir. Bunu en iyi gösteren sıcaklık davranışı ise 20°C 'deki KBH_4 hidrolizi olup daha yüksek sıcaklıklarda ise hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi doğrusal bir hal almaktadır. Bunun nedeni ise yüksek sıcaklıklar da alt basamaklar o kadar hızlı yürümektedir ki adımlar üst üste binmesinden dolayıdır. Sonuç olarak sıcaklığın KBH_4 hidrolizi üzerine oldukça

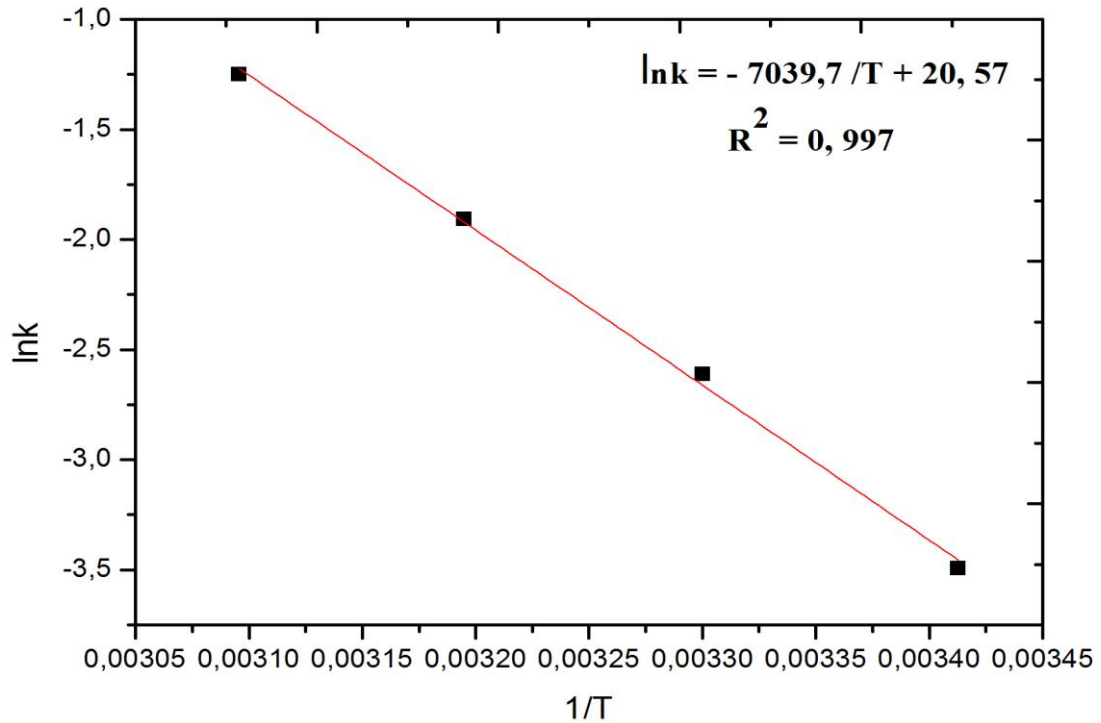
etkin olduğunu, bu etkinliğin ölçütüne örnek olarak 20 °C 'de reaksiyonun 32 dakika ve 50 °C' de 3,5 dakikada gibi çok kısa bir sürede bitmiş olmasını gösterilebilir. Şekil 4.37'de hidrojen üretim hızlarının sıcaklıkla değişim grafiğinde 20°C'de etkinliğinin düşük olduğu fakat daha yüksek sıcaklıklarda sıcaklığın artması ile birlikte hidrojen üretim hızı doğrusal olarak arttığı görülebilir. Aynı KBH_4 konsantrasyon ve aynı katalizör miktarı için 20 °C 'de hidroliz reaksiyonun ilk hızı 500 mL H_2 /g.kat.dk. iken, aynı şartlarda 50 °C' de hidrojen üretimi hızı 3700mL H_2 /g.kat.dk. değerine kadar çıkabilmektedir. Sıcaklık deneylerinde elde edilen sonuçlara göre Ni_2P katalizörünün yüksek sıcaklıklarda aktivitesinin arttığı ve bu nedenle yüksek sıcaklıklarda çalışan sistemlerin hidrojen enerji ihtiyaçlarını karşılamak üzere kullanılmasının daha uygun olacağını deney sonuçları bize göstermektedir.

4.2.5.5. KBH_4 hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi

$\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörü varlığında KBH_4 hidroliz kinetiği ile ilgili reaksiyon hız mertebesi ve farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi endüstriyel uygulamalar için önemli bir etkidir. Bu nedenle Şekil 4.37'de verilen farklı sıcaklıklardaki hidrojen hacimlerinin zamanla değişim değerlerini kullanarak (n.) derecede bir kinetik model kullanılmıştır. (n.)derecede bu kinetik modeline göre $1/\text{Ca}^{n-1}$ değerine karşı zaman grafiği çizildiğinde elde edilen doğruların eğiminde reaksiyon hız sabitleri belirlenir. Bu amaçla $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizör varlığında farklı sıcaklıklardaki KBH_4 hidrolizine ait $1/\text{Ca}^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiği çizilmiş olup davranışı 4.38'de verilmiştir. Şekil 4.38'de görüldüğü gibi reaksiyon hız mertebesi 0.93 olarak bulunmuştur. Elde edilen doğru denklemlerin hassasiyeti regresyon kat sayısı ile takip edilmiştir. Şekil 4.37.de verilen grafiğin içerisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrular ve her bir doğruya ait denklem ve reaksiyon kat sayıları verilmiştir. Elde edilen bu doğruların eğim değerinden yararlanılarak her bir sıcaklığa ait reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğinde kullanılması ile yani $\ln k$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin davranışı Şekil 4.38'de verilmiştir. Şekil 4.38'de verilen doğrunun eğiminde $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizine ait aktivasyon enerjisinin değeri 60.72 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 4.38. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörü varlığında n . derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği.

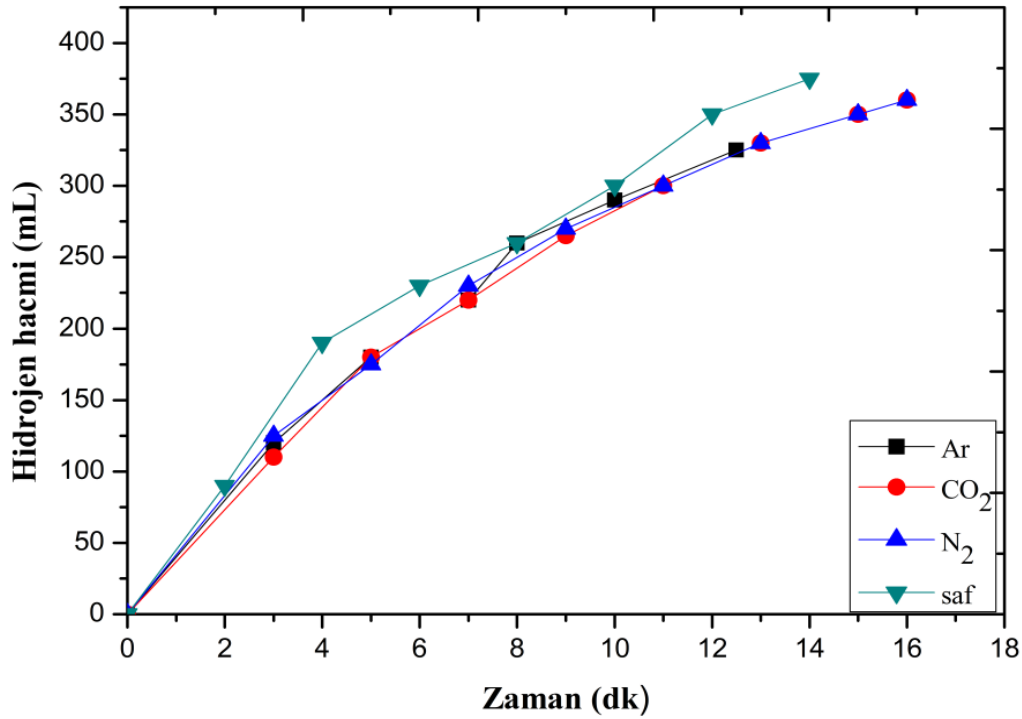


Şekil 4.38. (b) $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyo hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi

4.2.6. Mikrodalga ile muamele edilmiş Ni_2P katalizörü

4.2.6.1. Mikrodalgada farklı gazların etkisi

Daha önce hazırlanan Ni_2P katalizöründen ön görülen miktar alınarak (0.05 g) mikrodalgada 500 W mikrodalga gücü ve 10 dakika mikrodalga süresi baz alınarak Ar, CO_2 ve N_2 gazları varlığında muamele edildi. Daha sonra elde edilen bu katalizörler KBH_4 çözeltisinin hidrolizinde $30\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 10 ml çözelti, % 2 KBH_4 ve 0.05 g. katalizör miktarı şartlarında etkinliği incelendi. Elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.39' da verilmiştir.



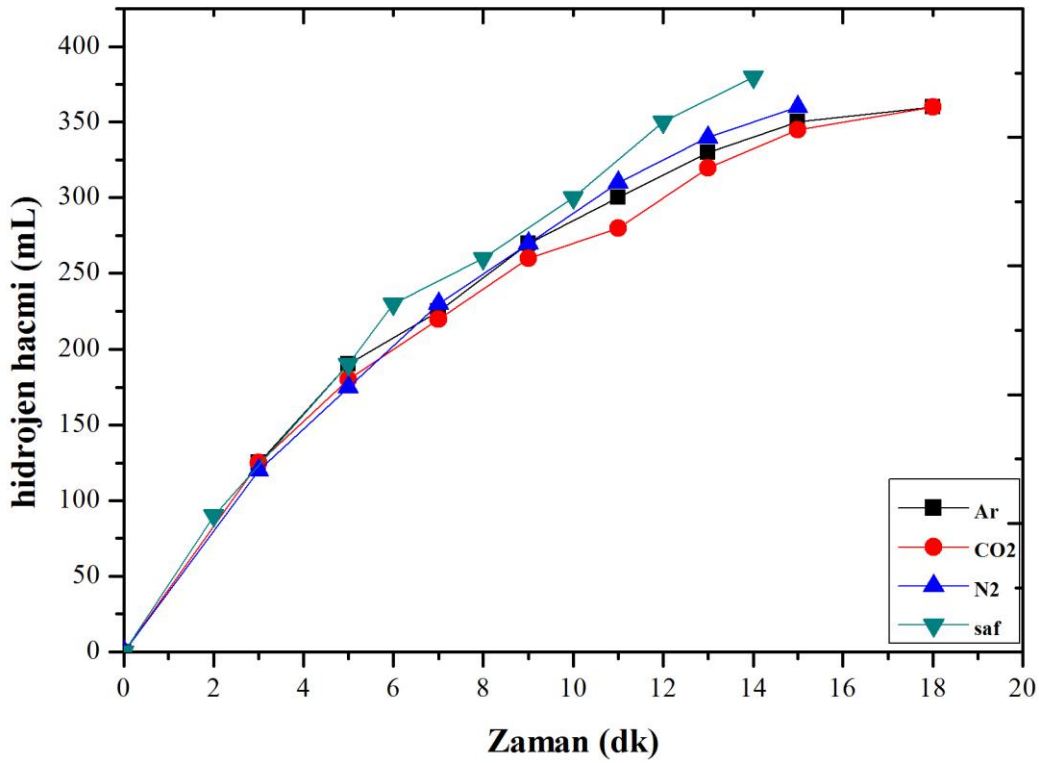
Şekil 4.39. Mikro dalgada 500 w 80 °C 10 dakika şartlarında Ni_2P katalizörüne (Ar , CO_2 ve N_2) gazların varlığında H_2 gaz hacminin zamanla değişimi.

Şekil 4.39'da görüldüğü gibi bütün gazlardaki davranışlar hemen hemen aynı olmakla birlikte saf halin mikrodalga ortamında, farklı gazlara tabi tutulan Ni_2P katalizörünün etkinliğinde bir artışın olmadığını, hatta az da olsa düşürdüğü görülmektedir. Bu nedenle mikrodalga ortamının Ni_2P katalizörünün aktifliğini artırmadığını ve KBH_4 hidrolizi üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı kanaatine varılmış ve kalan parametrelerin incelenmesine ihtiyaç duyulmamıştır.

4.2.7. Plazma ile muamele edilmiş Ni_2P katalizörü

4.2.7.1. Plazma ortamında farklı gazların etkisi

Ni_2P katalizörün KBH_4 'ün hidrolizi üzerindeki katalitik etkinliğini artırmak amacı ile plazma ortamında farklı gazlar varlığında irrite edildi. Bu amaçla yapılan çalışmalarda öncelikle farklı gazlar (Ar , CO_2 ve N_2) varlığında (% 80 güçle) plazma ortamına tabii tutulan katalizörler daha sonra KBH_4 hidrolizinde kullanılarak açığa çıkan hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 4.40 'da verilmiştir.



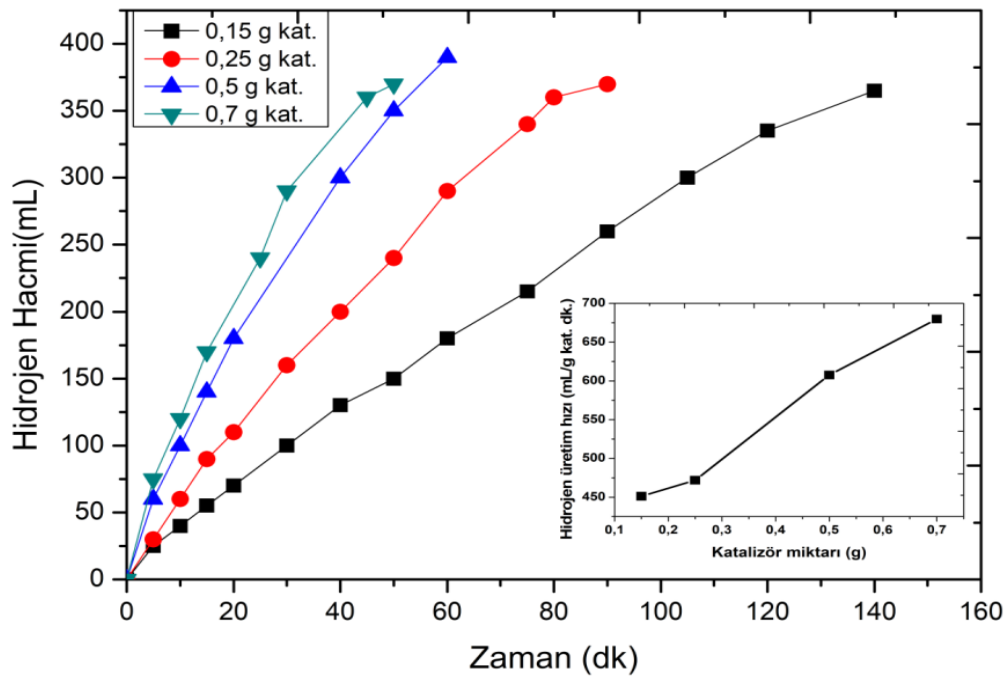
Şekil 4.40. Plazma ortamında, Ar , CO_2 ve N_2 gazlarının varlığında irrite edilen $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörünün KBH_4 hidrolizine etkisi.

Şekil 4.40'de görüldüğü gibi plazmaya tabii tutulan üç farklı gazın aktifliğinin hemen hemen aynı olduğu, saf halin plazmaya tabii tutulan katalizörlerden az da olsa daha aktif olduğu görülmektedir. Sonuç olarak plazma ortamında $\text{N}_2\text{-P}$ katalizörünün iritasyon ile katalitik etkisinin artmadığı tam tersine azaldığı görülmektedir. Bu yüzden diğer parametrelerin etkisini incelemeye gerek görülmemiştir.

4.2.8. TiO₂ destekli Ni₂-P katalizörü

4.2.8.1. Katalizör miktarı hidroliz tepkimesine etkisi

KBH₄ hidrolizinde kullanılan Ni₂-P katalizörün katalitik etkisini artırmak ve endüstriyel olarak daha uygulanabilir hale getirmek amacı ile çeşitli destek malzemesi kullanmak yerinde bir uygulama olarak görülmüştür. Bu amaçlar doğrultusunda destek malzemesi olarak TiO₂ seçilmiştir. Şekil 4.41'de TiO₂ yüzeyine farklı konsantrasyonlarda doplanmış Ni₂P katalizörünün KBH₄'ün hidrolizinde kullanılması sonucu açığa çıkan hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi verilmiştir.



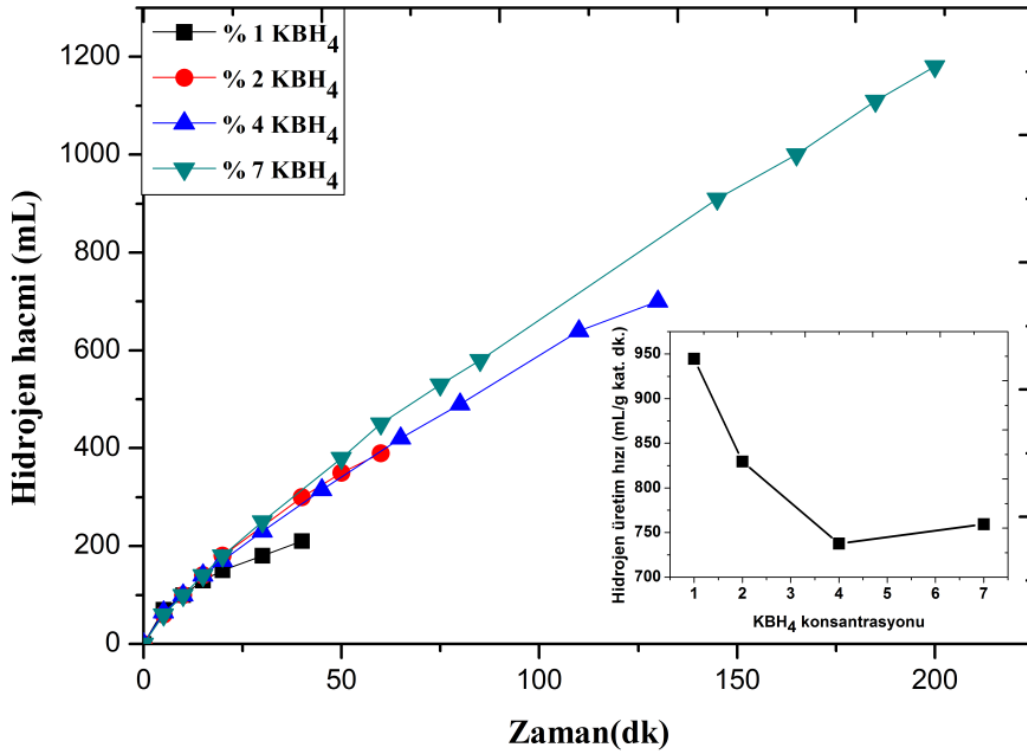
Şekil 4.41. TiO₂ destekli Ni₂P katalizörü miktarına bağlı olarak H₂ hacminin ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.41'de görüldüğü gibi TiO₂ yüzeyine tutturulan Ni₂P katalizör miktarı artırıldığında hidroliz olayı daha kısa sürede bitmektedir. Şekilde görüldüğü gibi TiO₂ yüzeyindeki katalizör miktarı arttıkça hidroliz hızı da artmaktadır. Örneğin; 0.015 g katalizör varlığında % 2 KBH₄ içeren çözelti hidrolizi 150 dakikada tamamlanırken aynı şartlarda 0.07 g katalizör kullanıldığında 50 dakikada tamamlanmış olması katalizör miktarının etkisini göstermesi bakımından önemlidir. Şekil 4.41'in içine yerleştirilmiş olan hidrojen başlangıç üretim hızları katalizör değişim grafiğinde görüleceği gibi 15 ve

25 mg katalizör varlığında hidrojen üretim hızlarının biraz yavaş olduğu ancak 25 ve 70 mg arasında ise hidroliz hızının katalizör miktarına bağlı olarak daha hızlı arttığı ve daha kısa sürede sonlandığı görülebilir. Bu davranışın temel nedeni, düşük katalizör varlığında aktif bölgelerin az olması ve sabit olan KBH_4 konsantrasyonu ile tam etkileşmemiş olması, katalizör miktarı arttıkça aktif bölgelerin de artacağı ve KBH_4 ile daha iyi etkileşmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Sonuç olarak 15 mg katalizör varlığında hidrojen üretim hızı 450 mL H_2 /g.kat.dk. iken, 70 mg katalizör varlığında ise 680 mL H_2 /g.kat.dk. değerine kadar ulaşıldığı görülmektedir.

4.2.8.2. KBH_4 konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi

Enerji taşıyıcı olarak çözeltideki KBH_4 konsantrasyonunun yüksek olması daha çok istenen bir durum iken, ancak KBH_4 konsantrasyonu arttıkça katalizörün katalitik verimini etkiler. Örneğin: KBH_4 katalizör varlığında hidroliz olduğunda çözünürlüğü daha düşük olan ürün (potasyum metaborat) katalizör yüzeyine çökmekte ve katalizörün aktif bölgelerini kapatabilmektedir. Bu nedenle farklı konsantrasyonlarda potasyum bor hidrür varlığında $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizörün aktivitesini incelemek önemli bir parametredir. Farklı KBH_4 konsantrasyonların etkisinin incelendiği deneyler 30°C 'de 10 ml çözelti, %2.5 KOH ve farklı konsantrasyonlarda KBH_4 içeren çözeltiler, 0.05 g $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizör varlığında gerçekleştirilen hidroliz sonucu elde edilen hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4.42'de verilmiştir.



Şekil 4.42. Farklı KBH₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin TiO₂ destekli Ni₂-P katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H₂ hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

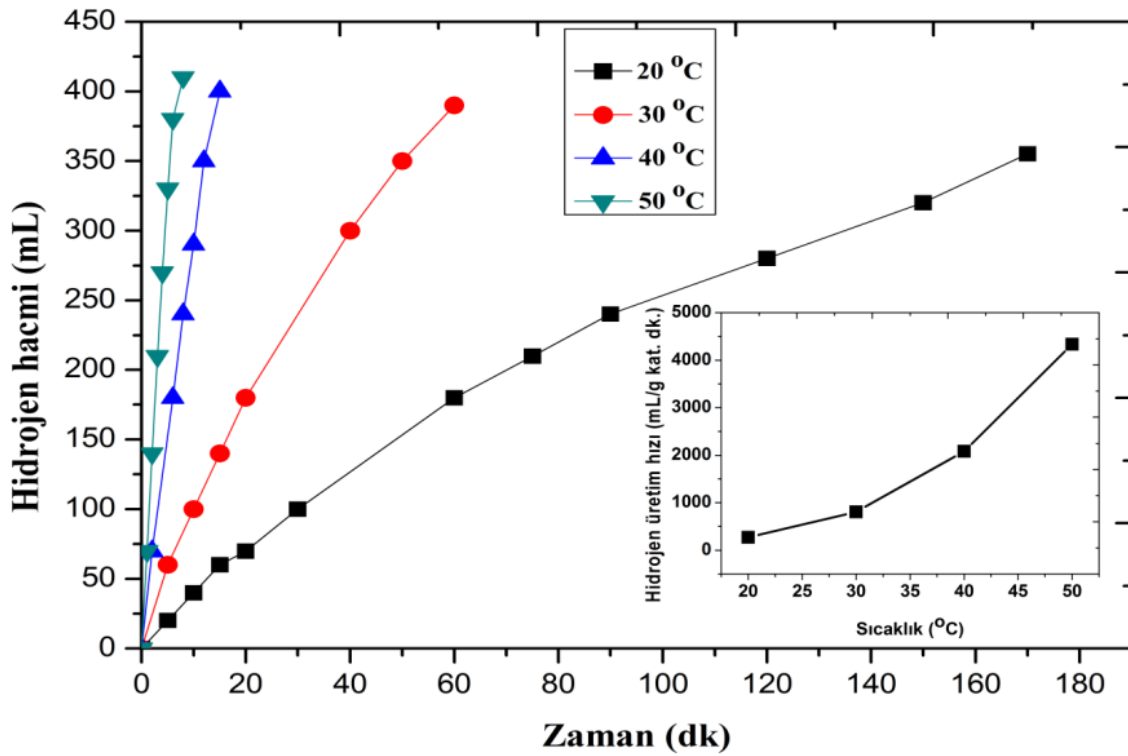
Şekil 4.42 'de görüldüğü gibi KBH₄ konsantrasyonu %1' de biraz düşük, %2 den % 4'e geçerken hidroliz hızı sabit kalmakta. Yani KBH₄ konsantrasyonu fazla bir etkisinin olmadığı görülmekte. Daha önce ifade edildiği gibi bunun muhtemel nedeni oluşan potasyum metaboratın katalizör yüzeyine çökmesi veya diğer bir neden de çözelti ortamından KBH₄ konsantrasyonu artıka çözeltinin viskozitesinin artması ve buna bağlı olarak moleküllerin hareketinin yavaşlamasından kaynaklandığını söylenebilir.

Şekil 4.42'nin içerisine yerleştirilen hidrojen üretim hızlarının KBH₄ konsantrasyon değişiminde görüleceği gibi % 1 varlığında maksimuma, daha yüksek KBH₄ konsantrasyonlarda ise hidrojen başlangıç üretim hızı 950 mL H₂/g. kat. dk. değerinden %4 'te 730 mL.H₂/ g. kat.dk. değerine kadar düşmekte ve %7' de ise hemen hemen değişmeden sabit kalmaktadır. Bunun muhtemel nedeni her ne kadar çözeltide oluşan potasyum borat konsantrasyonu ve çözelti vizkozitesine bağlı olsa da, unutulmaması gereken diğer bir husus ise çözelti ortamında bulunan sabit miktardaki

katalizörden kaynaklanmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilir; çözeltideki KBH_4 konsantrasyonu artıkça katalizör üzerine transfer olan BH_4^- anyonların miktarı da artacak katalizör miktarı sabit olduğu için aktif katalitik bölgeler de sabit olup reaksiyonun gerçekleşmesi için katalizör yüzeyine gelen BH_4^- anyonlarını karşılayamayacaktır. Bu yüzden KBH_4 konsantrasyonuna bağlı olarak üretim hızları düşmektedir.

4.2.8.3. Sıcaklığın TiO_2 destekli Ni_2P katalizör hidrolizine etkisi

Ortamın sıcaklığı, bir reaksiyon için en önemli parametrelerden bir tanesidir. Bu amaçla $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizör varlığında % 2 KBH_4 çözeltinin 0.05 g katalizör miktarı ile farklı sıcaklıklardaki hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacimlerinin zamanla değişimi ve aynı şekil içerisinde hidrojen üretim hızlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.43'de verilmiştir.



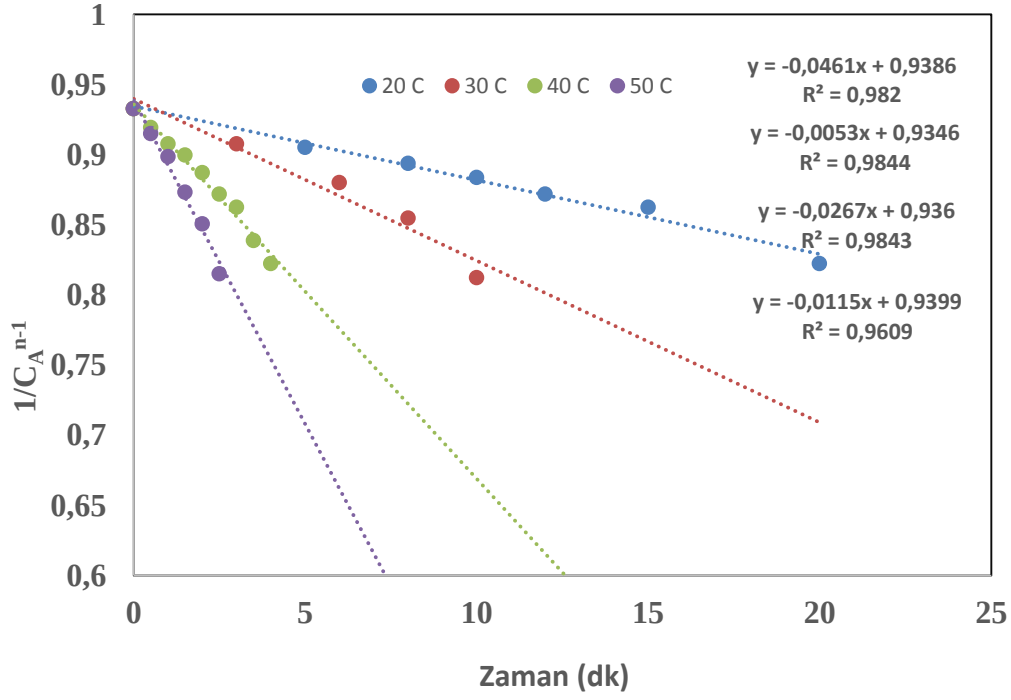
Şekil 4.43. Farklı sıcaklıklarda TiO_2 destekli $\text{Ni}_2\text{-P}$ katalizör varlığında hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının sıcaklığa bağlı değişimi.

Şekil 4.43'de görüleceği gibi sıcaklık arttıkça hidroliz hızı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Ancak deneysel çalışmalar gerçekleştirildiğinde hemen hemen bütün sıcaklıklarda H_2 hacmi zamanla değişimi doğrusal olmayıp bir eğri denklemi ile ifade edilebilir. Bunun anlamı katalizör varlığındaki KBH_4 hidrolizi tek basamak altında yürümekte olup birden fazla alt basamaklar altında yürümektedir. Bunu en iyi gösteren sıcaklık davranışı ise $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' deki KBH_4 hidrolizi olup daha yüksek sıcaklıklarda ise hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi doğrusal bir hal almaktadır. Bunun nedeni ise yüksek sıcaklıklarda alt basamaklar o kadar hızlı yürümektedir ki adımlar üst üste binmesinden dolayıdır. Sonuç olarak sıcaklığın KBH_4 hidrolizi üzerine oldukça etkin olduğunu, bu etkinliğin ölçütüne örnek olarak $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de reaksiyonun 170 dakika ve $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 10 dakika gibi çok kısa bir sürede bitmiş olmasını gösterilebilir. Şekil 4.43'de hidrojen üretim hızlarının sıcaklıkla değişim grafiğinde $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de etkinliğinin düşük olduğu fakat daha yüksek sıcaklıklarda sıcaklığın artması ile birlikte hidrojen üretimi hızı doğrusal olarak arttığı görülebilir. Aynı KBH_4 konsantrasyon ve aynı katalizör miktarı için $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de hidroliz reaksiyonu ilk hızı $400\text{ mLH}_2/\text{g.kat.dk.}$ iken, aynı şartlarda $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de hidrojen üretimi hızı $4500\text{ mLH}_2/\text{g.kat.dk.}$ değerine kadar çıkabilmektedir. Sıcaklık deneylerinde elde edilen sonuçlara göre TiO_2 destekli Ni_2P katalizörünün yüksek sıcaklıklarda aktivitesinin arttığı ve bu nedenle yüksek sıcaklıklarda çalışan sistemlerin hidrojen enerji ihtiyaçlarını karşılamak üzere kullanılmasının daha uygun olabileceğini grafik sonuçlarından anlaşılmaktadır.

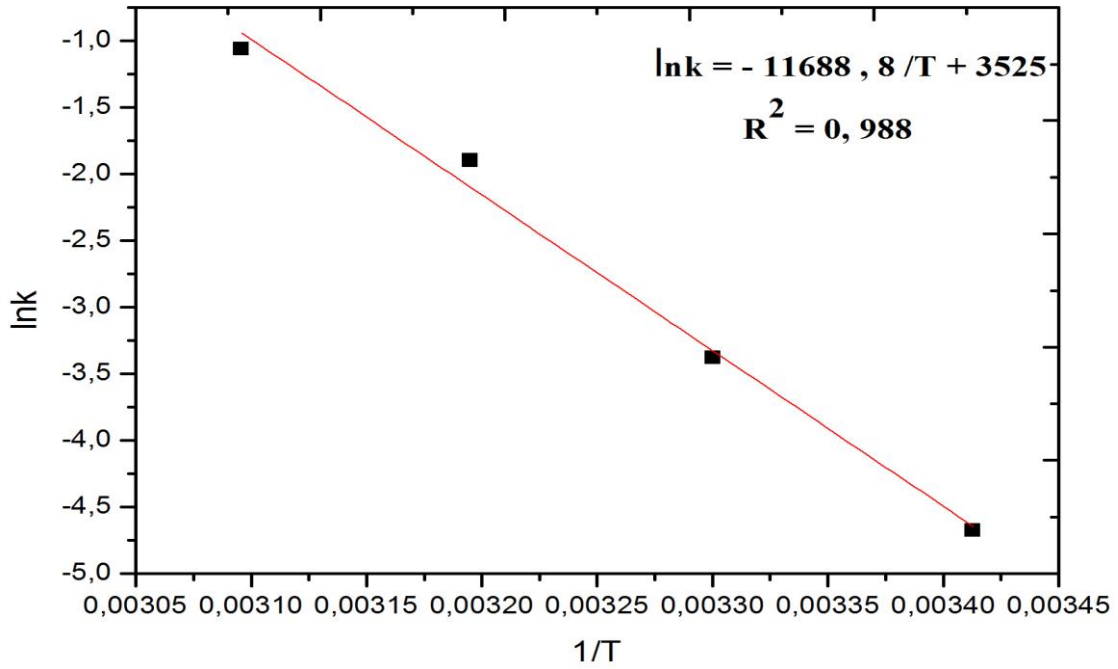
4.2.8.4. KBH_4 hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi

Yürüyen bir reaksiyonda kinetik parametrelerde farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitlerinin ve tepkime hız mertebesinin belirlenmesi reaktör tasarımı sırasında ihtiyaç duyulan en önemli parametrelerden birisidir. Bu nedenle KBH_4 hidrolizinin TiO_2 destekli Ni_2P katalizör varlığında farklı sıcaklıklarda tepkime hız sabitlerini ve reaksiyon derecesini belirlemek üzere n. derece kinetik model kullanılmıştır. Bu modele göre $1/C_a^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiği çizildiğinde en uygun (n) değeri başlangıçta rastgele çizilmiş daha sonra ise tepkime kat sayılarına bakarak (R^2) en iyi doğru denklemini veren n değerini her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır. $1/C_a^{n-1}$ 'e karşın (t) grafiği farklı sıcaklıklar için hesaplanmış olup Şekil 4.44 (a)'de elde edilen tepkime hız sabitleri tepkime ait aktivasyon enerjisini bulmak amacı ile Arrhenius eşitliği kullanarak

lnk'ye karşın $1/T$ grafiği çizildi elde edilen davranış değişikliği Şekil 4.44 (b)'de verilmiştir.



Şekil 4.44. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH₄ hidrolizinde TiO₂ destekli Ni₂-P katalizörü varlığında n.derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği.



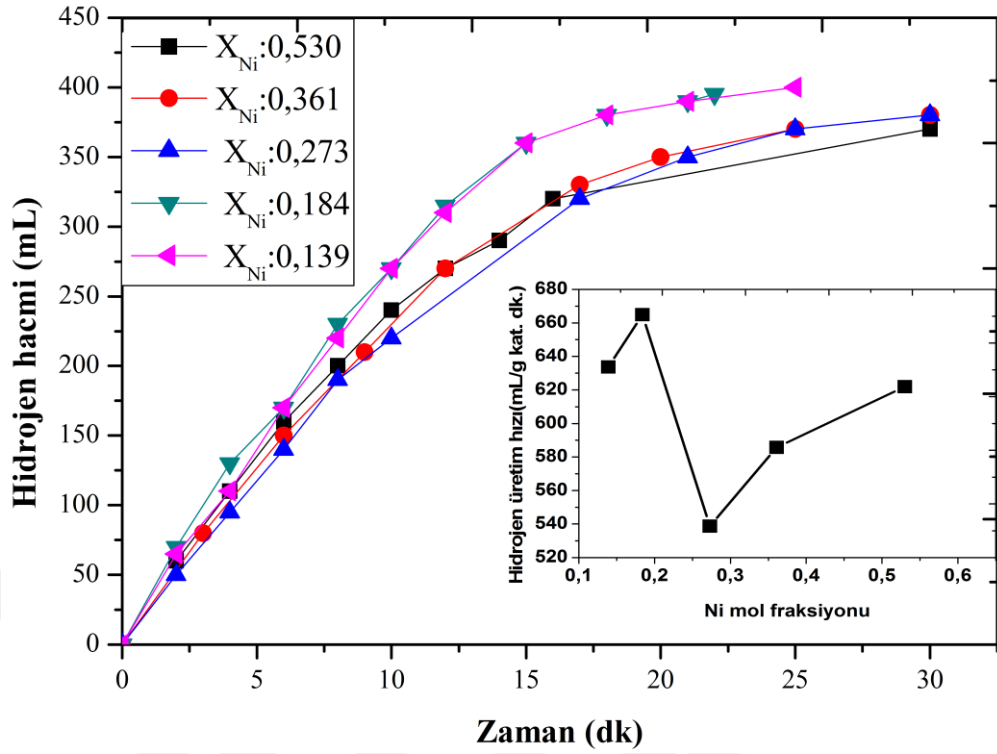
Şekil 4.44. (b) TiO₂ destekli Ni₂-P katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi.

Ni₂-P katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi Şekil 4.44 (b)'de görüldüğü gibi lnk'nin 1/T değişimi doğrusal olup reglasyon kat sayısı da oldukça iyidir. Elde edilen doğrunun eğiminden Ni₂-P katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisi Ea= 60,53 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4.2.9. Ni-P-B katalizörü

4.2.9.1. Ni/P mol fraksiyonunun belirlenmesi

Ni(NO₃)₂ 6H₂O ve (NH₄)₃PO₄ bileşiklerini kullanarak farklı miktarlarda Ni ve P içeren karışımlar hazırlandıktan sonra NaBH₄ ile indirgendi ve azot ortamında kurutulduktan sonra elde edilen katalizörler 30 oC'de, % 2 KBH₄, % 2,5 KOH ve 10 mL içeren çözeti potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılmış ve hidroliz sonucu elde edilen hidrojen hacminin ve hidrojen başlangıç üretim hızının zamanla değişimleri Şekil 4.45'de verilmiştir.



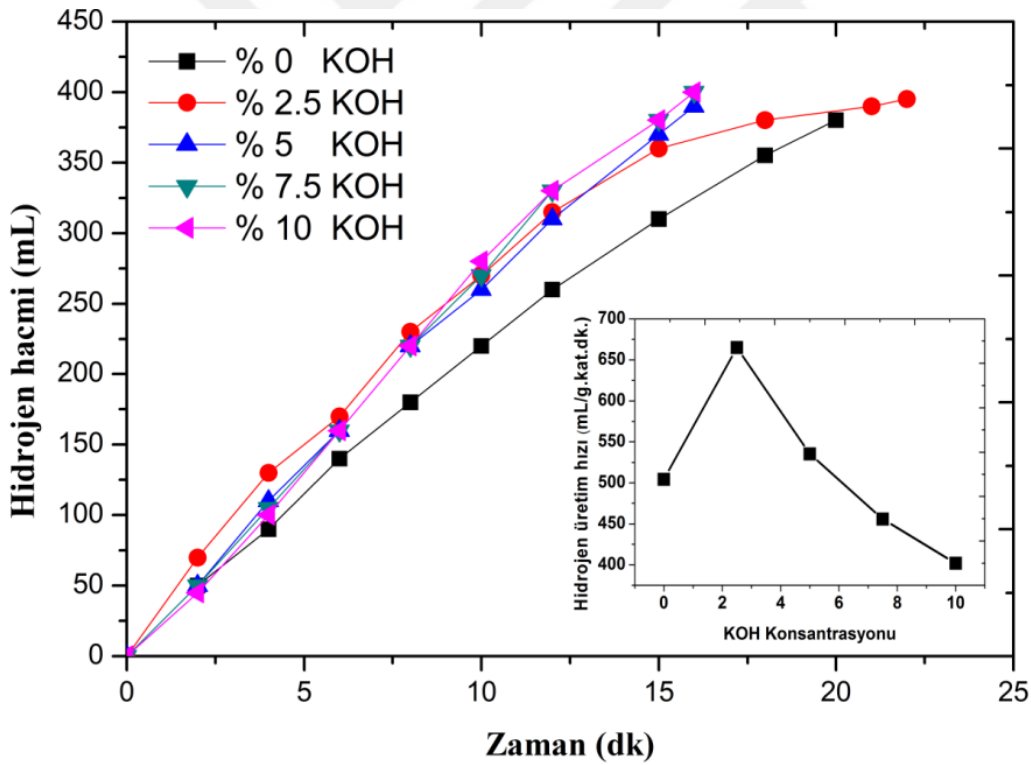
Şekil 4.45. Farklı Ni/P mol fraksiyona sahip katalizörlerin potasyum borhidrür hidrolizi ile elde edilen hidrojen hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının mol fraksiyonu ile değişimi.

Şekil 4.45’de görüldüğü gibi farklı Ni/P mol fraksiyonu kullanıldığında katalizör içerisindeki nikel oranı arttıkçe katalizörün KBH_4 hidrolizindeki katalitik etkisini azaltmaktadır. Katalizör yapısındaki Ni/P mol fraksiyonu 0.184 olduğunda optimum bir katalitik etkinlik değeri yakalamaktadır. Ni/P mol fraksiyonu 0.184 olduğunda 25 dakikada 370 mL hidrojen gazı elde edilirken, katalizör içerisindeki nikel miktarı 0.53 olduğunda ise 30 dakikada 350 mL hidrojen elde edilmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda nikel içeren katalizörlerde hidroliz olayı çok daha uzun sürmektedir.

Şekil 4.45’in içerisine yerleştirilmiş olan hidrojen başlangıç üretim hızları Ni/P mol fraksiyonun değişimini gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi katalizör içerisindeki Ni/P mol fraksiyonu 0.184 değerine kadar hidrojen başlangıç hızlarında bir artış fakat daha yüksek miktarda nikel içeren katalizörlerde ise hidrojen üretim hızında bir düşüş olduğu görülmekte. Bu durumda tüm sonuçlara göre Ni-P-B katalizörünün KBH_4 hidrolizinde kullanılması için en uygun katalizör 0.184 mol fraksiyon oranında nikel içeren katalizör olduğu belirlenmiştir.

4.2.9.2. KOH konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi

Daha önce ifade edildiği gibi KBH_4 sulu çözeltilerinde kararlı olmayıp kendiliğinden bozularak H_2 gazını açığa çıkarmaktalar. KBH_4 çözeltisinin kararlılığını sağlamak için çözelti ortamına KOH ilave edilerek pH'ı artırılmak ve böylece serbest H_2O moleküllerinin sayısını azaltmasını sağlamakta, bunun sonucu olarak bor hidrürlerin kendiliğinden hidroliz olmaları engellenmektedir. Tez çalışmamızın bu kısmında Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinin en iyi gerçekleştiği KOH konsantrasyonu belirlenmek için. 30°C 'de, 10 mL çözelti ve 50 mg katalizör şartlarında % 2.5 , %5 , %7.5 ve % 10 KOH ilave edilerek, Ni-P-B katalizör ortamında açığa çıkan H_2 gaz hacminin değişimi zamana bağlı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.46'de verilmiştir. Aynı şekil içerisinde hidrojen başlangıç üretim hızları KOH konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi verilmiştir.



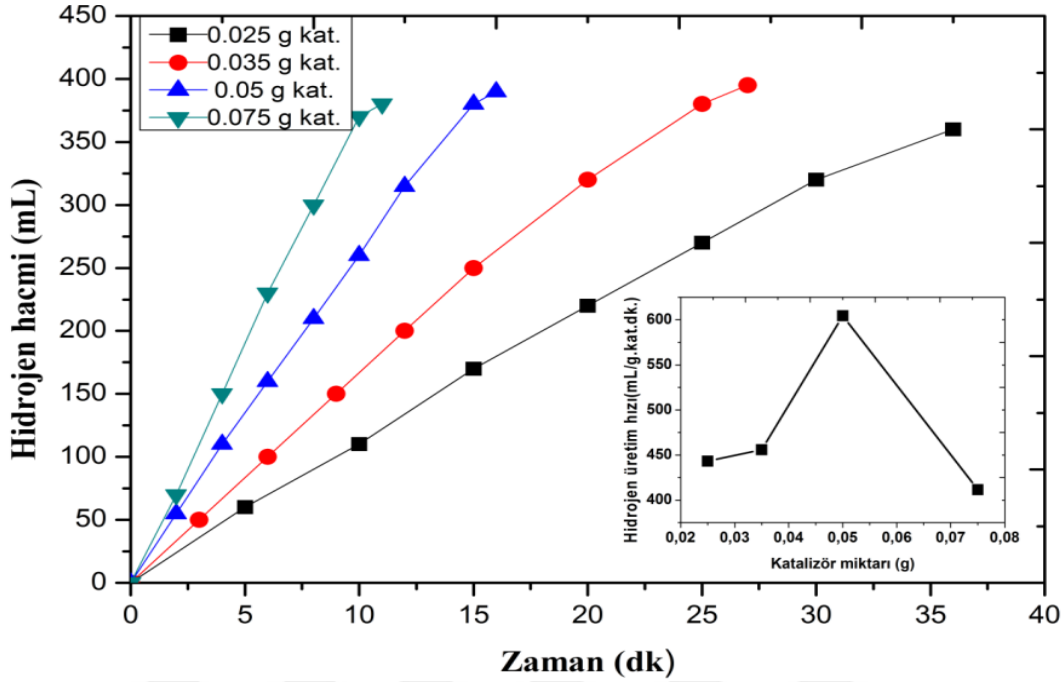
Şekil 4.46. Farklı potasyum hidroksit konsantrasyonlarda ve Ni-P-B katalizör varlığında açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen üretim başlangıç hızının KOH konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.46'da görüldüğü gibi KBH_4 hidrolizine KOH konulmadığı zaman hidroliz olayı yavaş da olsa kendiliğinden gerçekleşmektedir. Çözelti ortamında %2.5 ile %10 oranlarında KOH konulduğunda ise KBH_4 kararlı hale gelerek kendiliğinde bozulmanın tamamen durduğu görülmektedir. Ni-P-B katalizörünü kullanarak KBH_4 hidroliz reaksiyonu kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir. Şekil 4.46'nın içerisine yerleştirilen hidrojen başlangıç üretim hızlarının KOH konsantrasyonunu ile değişimindeki davranışı, farklı KOH konsantrasyonu varlığında hidrojen hacminin zamanla değişim davranışını destekler niteliktedir.

Şekil 4.46'da KOH konsantrasyonun % 0'den %2.5'e arttırıldığında hidrojen başlangıç üretim hızının arttığı, daha yüksek KOH konsantrasyonlarda ise düştüğü görülmektedir. Örneğin ortamda KOH olmadığında hidrojen başlangıç üretim hızının 504 H_2 mL/dk.kat.g. iken ortamda %2.5 KOH olduğunda ise 664.4 mL H_2 /dk.kat.g olduğu ve ortamda %5 KOH olduğunda ise 595 mL H_2 /dk. g kat olduğu belirlenmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamındaki OH^- iyonlarının konsantrasyonunun artması sonucu katalizörün KBH_4 ile etkileşimini azalttığı, yani sterik etki yaptığı düşünülmektedir. Diğer bir neden ise yüksek pH değerlerinde KBH_4 hidrolizi sonucu oluşan potasyum metaboratın çözünürlüğünün artması sonucu çözelti ortamında bulunan potasyum metaboratın katalizörün aktif bölgelerine çökerek katalizör etkinliğini azalttığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında Ni-P-B katalizörü kullanıldığında, KBH_4 hidrolizine etki eden diğer parametreler incelenirken çözelti ortama % 2.5 KOH korunarak çalışılmıştır..

4.2.9.3. Katalizör miktarının hidroliz tekimesine etkisi

Daha önce de ifade edildiği gibi KBH_4 kararlı olmayıp yavaş bir şekilde de olsa kendiliğinden hidrolize uğramakta, katalizör varlığında ise tepkime kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu nedenle kullanılan katalizör miktarına göre hidrolizin incelenmesi önem arz etmektedir. Katalizör miktarı etkisinin incelendiği çalışmalar 30 °C'de, % 2 KBH_4 , % 2.5 KOH içeren 10 mL çözelti kullanılarak farklı miktarlarda katalizör varlığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.47 'de verilmiştir.



Şekil 4.47. Farklı miktarlarda Ni-B-P katalizörü varlığında H_2 hacminin zamanla ve hidrojen ilk üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi.

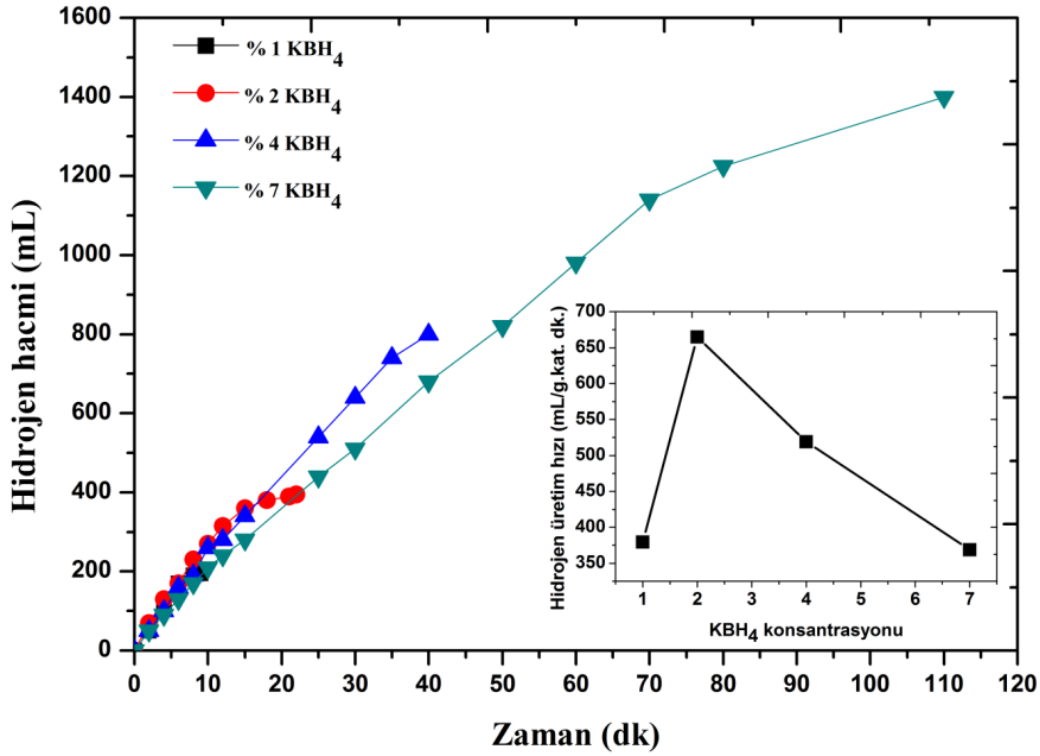
Şekil 4.47’de görüldüğü gibi çözelti ortamında katalizör miktarı arttıkça aynı miktar hidrojen üretmek için daha kısa sürede hidrolizin sonlandığı görülmektedir. Bunun nedeni katalizör miktarı arttıkça yüzey alanının genişlemesi ve buna bağlı olarak aktif bölgelerin artması ile ilgilidir. Örneğin; 0.025 g katalizör varlığında % 2 KBH_4 içeren çözelti hidrolizi 35 dakikada tamamlanırken aynı şartlarda 0.075 g katalizör kullanıldığında 11 dakikada tamamlanmıştır. Sonuç olarak, KBH_4 hidrolizi bazsız ortamda her ne kadar kendiliğinden yavaş bir şekilde bozunarak gerçekleşiyor olsa da katalizör varlığında hidrojen çıkışının oldukça hızlanması reaksiyondaki katalizörün önemli rol oynadığının göstergesidir.

Şekil 4.47’nin içerisinde başlangıç hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Bu şekle bakıldığında 0.025 gram katalizör ile 0.05 gram katalizör arasındaki hidrojen üretim hızlarının arttığı ve 0.05’te 600 mL H_2 /g.kat.dk. değerine vardığı ve daha yüksek katalizör miktarında ise hızlı bir şekilde düştüğü görülmekte, bu durum daha önce ifade edildiği gibi katalizör miktarı arttıkça reaksiyonun daha kısa sürede tamamlandığı ifadesi ile örtüşmediği gibi görülse de (y) eksenindeki birimlere bakıldığında bundan bir çelişkinin olmadığı görülür. Zira hidrojen

başlangıç üretim hızlarının birim zamanla birim katalizör miktarı tarafından üretilen hidrojen hacmi olması sebebi ile grafiklerde farklı görünmesi normaldir. Bu davranışın temel nedeni daha önce ifade edildiği gibi katalizör miktarı artıkça aktif bölgeler de artmakta fakat hidrolizde etkin olan çözelti konsantrasyonundaki iyon sayısı ve difüzyonun da aktif bölgeleri maksimum kullanılmasının karşılanması ile de ilgilidir. Yani katalitik bir tepkimenin ürün verimine etki eden çözelti konsantrasyonu katı-sıvı ara yüzey tabakasının kalınlığı ve katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısı ve kullanılması gibi bütün parametreler göz önüne alınarak değerlendirilmesi gerekmektedir.

4.2.9.4. KBH_4 konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi

KBH_4 Enerji taşıyıcı bir bileşik olmasına rağmen çözeltideki miktarı artıkça katalizörün katalitik verimini etkiler. Örneğin: KBH_4 katalizör varlığında hidroliz olduğunda çözünürlüğü daha düşük olan ürün (potasyum meta borat) katalizör yüzeyini kaplamakta ve katalizörün aktif bölgelerini kapatabilmektedir. Bu nedenle farklı konsantrasyonlarda potasyum bor hidrür varlığında Ni-P-B katalizörün aktivitesini incelemek önemli bir parametredir. Farklı KBH_4 konsantrasyonların etkisinin incelendiği deneyler 30 °C 'de 10 ml çözelti, %2.5 KOH ve farklı konsantrasyonlarda KBH_4 içeren çözeltiler, 0.05 g Ni-P-B katalizör varlığında gerçekleştirilen hidroliz sonucu elde edilen hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4.48'de verilmiştir.



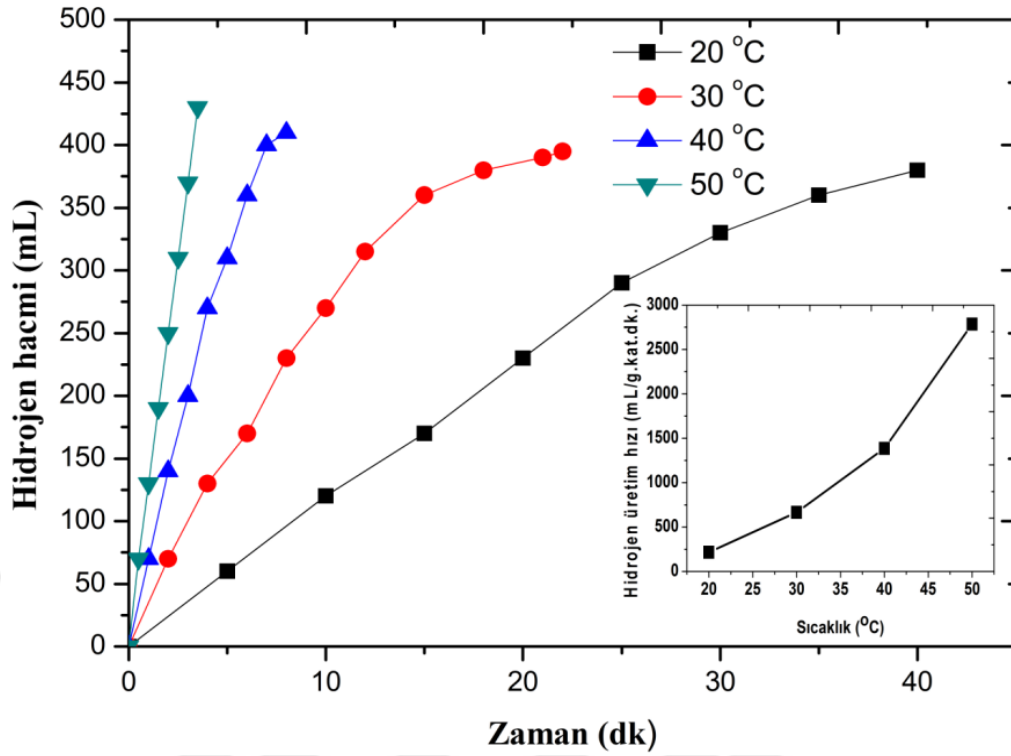
Şekil 4.48. Farklı KBH₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin Ni-P-B katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H₂ hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.48 'de görüldüğü gibi KBH₄ konsantrasyonu %1 den % 7'ye geçerken hidroliz hızı sürekli azalmaktadır. Örneğin; % 4 KBH₄ konsantrasyonunda 40 dakikada KBH₄ hidrolizinde 800 ml hidrojen gazı açığa çıkarırken, %7 KBH₄ konsantrasyonunda 40 dakikada 680 ml hidrojen gazı açığa çıkmıştır. Daha önce ifade edildiği gibi bunun muhtemel nedeni oluşan potasyum meta boratın katalizör yüzeyine çökmesi veya diğer bir neden olarak da çözelti ortamından KBH₄ konsantrasyonu artıkça çözeltinin viskozitesinin artması ve bunun sonucu olarak moleküllerin hareketinin yavaşlamasından kaynaklandığını söylenebilir. Aynı zamana da KBH₄ miktarı artıkça yukardan aşağı doğru doğrusala yakın bir düşüşü görmek mümkün. Şekil 4.48'in içerisine yerleştirilen hidrojen üretim hızlarının KBH₄ konsantrasyon değişiminde görüleceği gibi % 2.5 varlığında maksimuma, daha yüksek KBH₄ konsantrasyonlarda ise hidrojen başlangıç üretim hızı 650 mL H₂/g. kat. dk. değerinden 350 mL.H₂/ g. Kat.dk. değerine kadar düşmektedir. Bunun muhtemel nedenlerden biri çözeltide oluşan potasyum borat konsantrasyonu ve çözelti vizkozitesinin değişimi, diğer bir husus ise

çözelti ortamında bulunan sabit miktardaki katalizörden kaynaklanmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilir, çözeltideki KBH_4 konsantrasyonu artıkça katalizör üzerine transfer olan BH_4^- anyonların miktarı da artacak katalizör miktarı sabit olduğu için aktif katalitik bölgeler de sabit olup reaksiyonun gerçekleşmesi için KBH_4 den katalizör yüzeyine gelen BH_4^- anyonlarını karşılayamayacaktır. Bunun sonucunda KBH_4 konsantrasyonuna paralel olarak hidroliz hızı azalmaktadır.

4.2.9.5. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi

Bütün kimyasal tepkimelerde, en önemli parametrelerden bir tanesi de tepkimenin gerçekleştiği ortamın sıcaklığıdır. Bu amaçla Ni-P-B katalizörü varlığında % 2 KBH_4 ve % 2.5 KOH içeren çözeltinin 0.05 g katalizör miktarı ile farklı sıcaklıklardaki hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.49'da verilmiştir. Sıcaklığın KBH_4 'in hidrolizine etkinliğini görmek amacı ile Şekil 4.49'da dikkat edilmesi gereken bir hususta da KBH_4 'deni-P-B katalizörü varlığında hidrojen üretimi yakıt pilinde kullanılmak isteniyorsa 40 °C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışılması daha uygun olacaktır, çünkü zamana bağlı olarak elde edilen hidrojen hacimleri hemen hemen sabit olup yakıt pilinde üretilen enerjinin kararlılığı açısından önem arz etmektedir. Şekil 4.49 içerisinde ise başlangıç hidrojen üretim hızlarının zamanla değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi başlangıç üretim hızların sıcaklıkla değişimi doğrusal olmayıp sıcaklığın artışı ile birlikte üstel olarak bir artış göstermektedir.

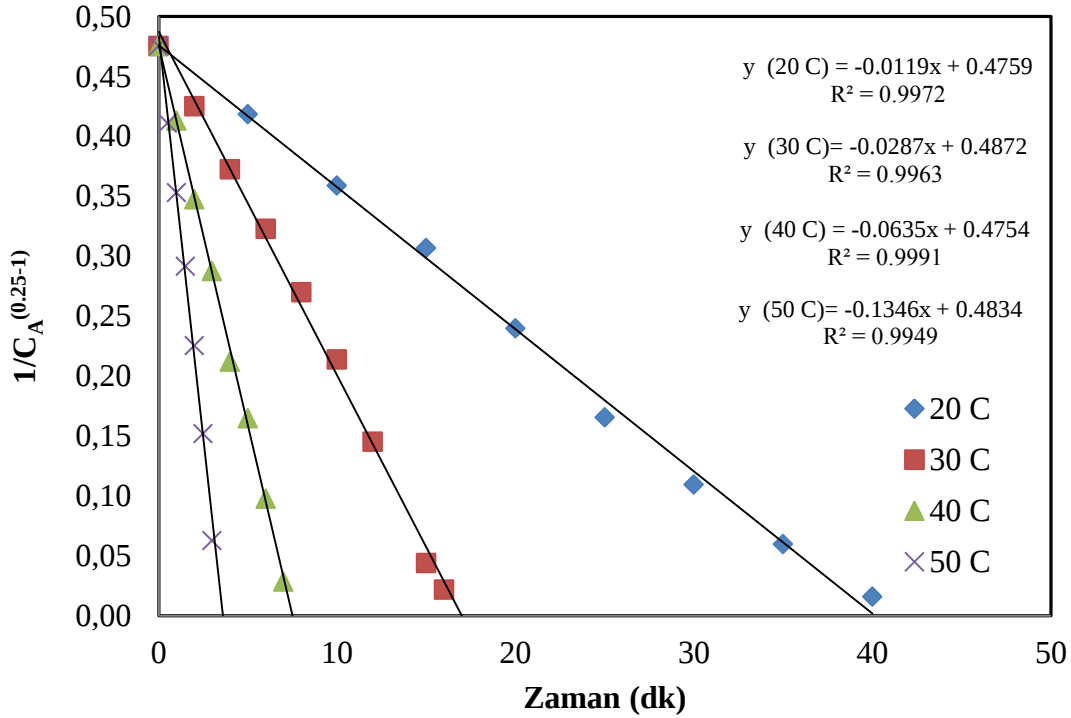


Şekil 4.49. Farklı sıcaklıklarda Ni-P-B Katalizör varlığında KBH_4 hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.49 'da görüleceği gibi sıcaklık arttıkça hidroliz hızı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Örneğin; 20 °C de % 2 KBH_4 hidrolizi 40 dk da bitmekteyken 50 °C de ise 3,5 dk'da bitmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni artan sıcaklıkla birlikte çözelti ortamında bulunan KBH_4 taneciklerinin difüzyonunun artması ile ilgili olabilir. Hidrolizin tam doğrusal olmamasının nedeni ise, Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinin sadece sıcaklık kontrollü olmayıp başka parametrelere de bağlı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.49'in içine yerleştirilen başlangıç hızlarının sıcaklıkla değişim grafiğinde de sıcaklığın artışı ile hidrolizin hızlı bir şekilde arttığını fakat doğrusal olmadığı görülmektedir. Sonuç olarak sıcaklığın KBH_4 hidrolizi üzerine oldukça etkin olduğu Şekil 4.49'de görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile reaksiyon hızının hızlı bir şekilde arttığını, bu da iki şekil arasında bir uyum olduğunu ve sonuçların birbirini desteklediklerini göstermektedir.

4.2.9.6. KBH₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi

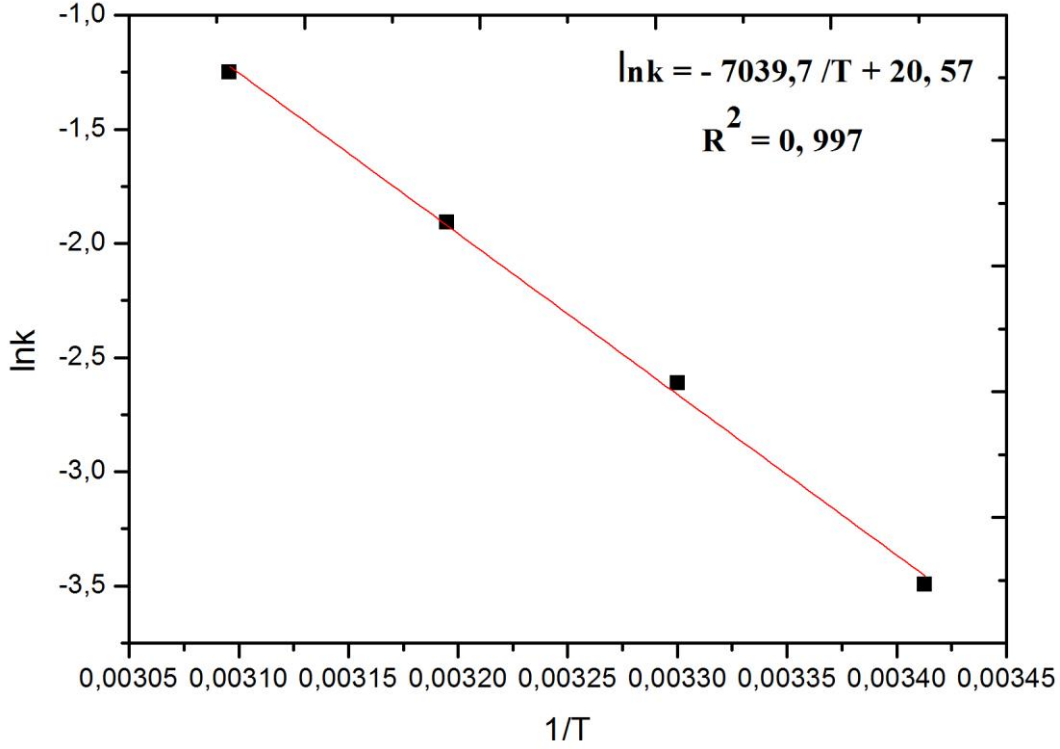
Farklı sıcaklıklarda KBH₄ hidrolizinde Ni-P-B katalizörü varlığında n.derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği Şekil 4.50 (a)'da verilmiştir.



Şekil 4.50. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH₄ hidrolizinde Ni-P-B katalizörü varlığında n.derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği.

Şekil 4.50'de görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda seçilen n. değeri uyumlu olup hepsi doğrusaldır. Şekil 4.50 (a)'da $1/C^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiğini çizmek için en uygun n değerini (reaksiyon hız derecesi) deneme yanılma yolu ile bulunur bu amaçla öncelikle 0 ile 0,99 değerleri aralığında olacak şekilde bir n. değeri başlangıçta tahmin edilir ve daha sonra $1/C^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiğini çizilir ve elde edilen grafikte bir doğru denklemi geçirilerek reaksiyon kat sayısına bakılır. Bir sonraki adımda (n) değeri artırılarak elde edilen denklemlerin kat sayıları bulunur, en uygun reaksiyon kat sayısını n. verene kadar aynı işleme devam edilir. Şekil 4.50.(b)'de verilen grafikte en uygun bütün sıcaklıkları temsil eden reaksiyon hız mertebesi 0.25 olarak bulunmuş. Bu reaksiyon derecesi sadece KBH₄ konsantrasyonuna bağlı derecedir. Fakat hidrolizde etkin olan şu, KOH, ve katalizör miktarına bağlı hız eşitliğini ifade etmemektedir. Şekil

4.50 (a)'da farklı sıcaklıklarda elde edilen doğru denklemlerinin eğiminde her bir sıcaklık için reaksiyon hız sabiti belirlendi, farklı sıcaklıklarda elde edilen bu reaksiyon hız sabitleri Arrhenius eşitliğine göre değerlendirildiğinde $\ln k$ 'nin $1/T$ ile değişimi Şekil 4.50 (b)'de verilmiştir.



Şekil 4.50. (b). Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi.

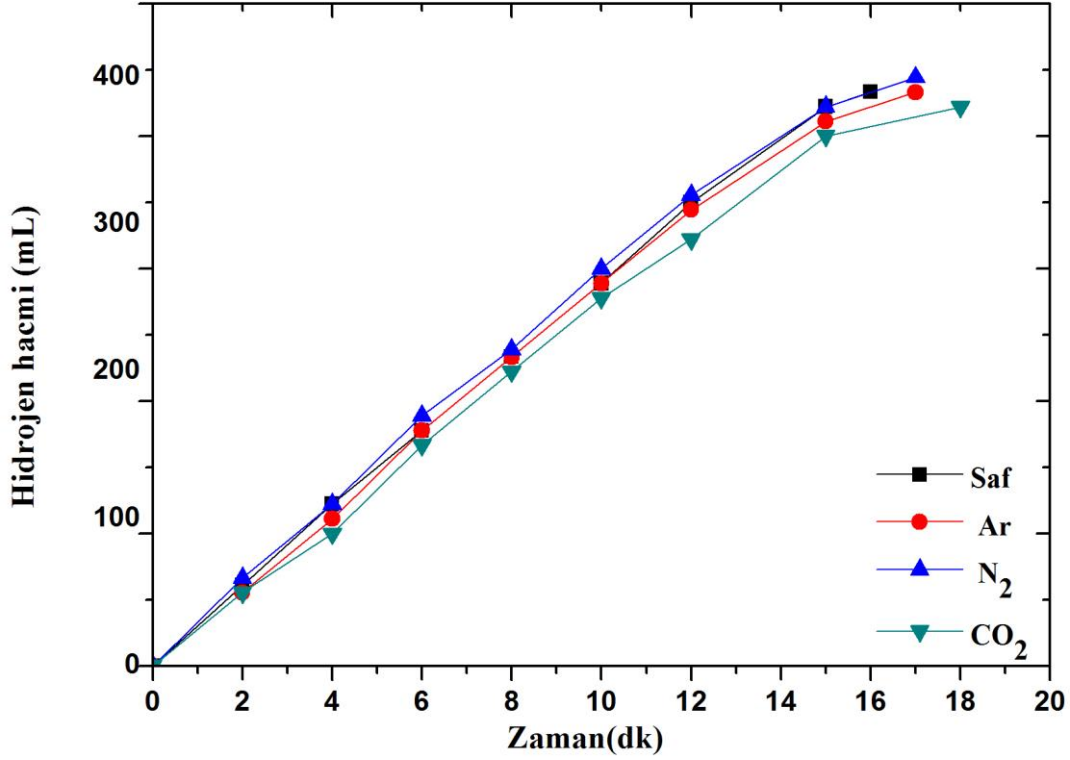
Şekil 4.50'de görüldüğü gibi $\ln k$ 'ye karşı $1/T$ değişimi doğrusal olup tepkime kat sayısı da oldukça iyidir. Elde edilen doğrunun eğiminde Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisi $E_a=58.53.\text{kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.

4.2.10. Mikrodalga ile irrite edilmiş Ni-P-B katalizör

4.2.10.1. Mikrodalgada farklı gaz ortamlarının katalizöre etkisi

Ni-P-B katalizörünün aktivitesini arttırmak için mikrodalgaya tabii tutulmuştur. Mikrodalga ortamında farklı gazların Ni-P-B katalizörüne etkisi, 80°C 'de, 500 W mikrodalga gücü ve 10 dakika mikrodalga süresi uygulanarak incelenmiş ve elde edilen

katalizörler daha sonra KBH_4 çözeltisinin hidrolizine %2 KBH_4 , %2.5 KOH içeren 10 mL çözeltide 30°C 'de ve 0.05 g katalizör varlığında etkinliği incelenmiş ve elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.51 'de verilmiştir.



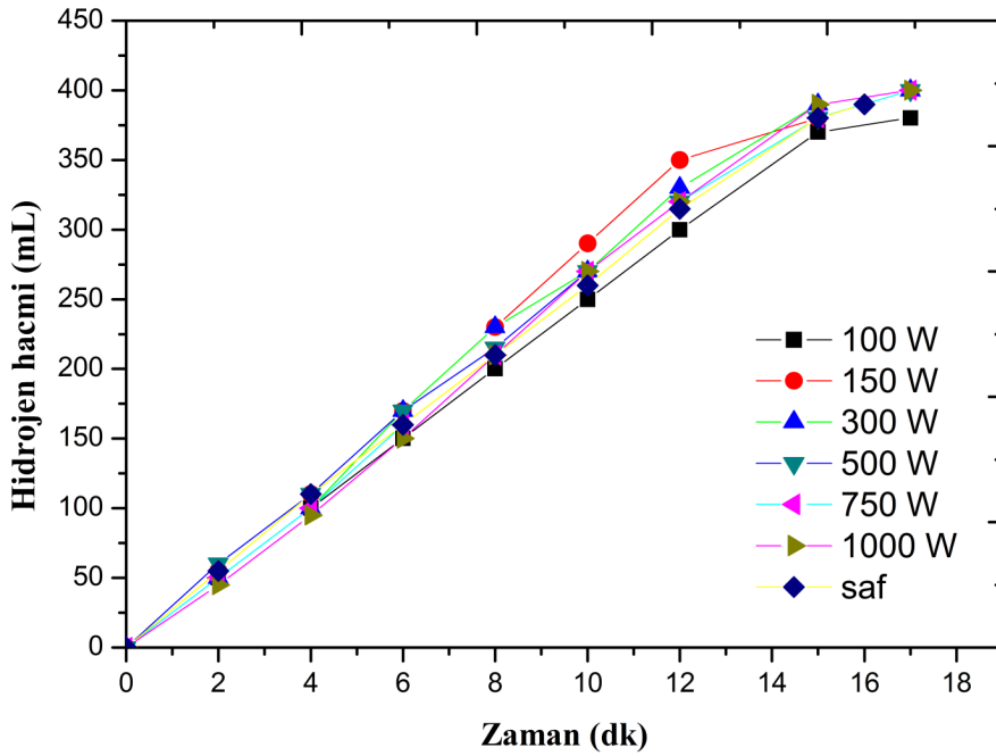
Şekil 4.51. Mikro dalgada farklı gaz ortamında Ni-P-B katalizörünün hidrojen hacminin zamanla değişimi.

Şekil 4.51'de görüldüğü gibi farklı gazlar ortamında mikrodalgaya tabi tutulan katalizörlerin aktivitesi ile mikrodalgaya tabi tutulmayan katalizörlerin davranışları hemen hemen aynı olmakla birlikte N_2 gazı ortamında mikrodalgaya tabi tutulan Ni-P-B 'un çok az da olsa daha aktif olduğu görülüyor. Ancak aradaki farkın çok az olması, mikrodalga ortamının farklı gazlar varlığında NiP-B katalizörünün KBH_4 hidrolizinin iyileştirmeye yönelik fazla bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.2.10.2. Mikrodalga gücünün katalizör aktifliğine etkisi

Mikrodalgada katalizör aktifliği irritasyon ile artırılmak istendiğinde en önemli diğer bir parametrede mikrodalga tarafından uygulanan güçtür. Mikrodalga ortamında

en iyi gaz etkisi belirlendikten sonra, en iyi mikrodalga gücü araştırılmış. Bu amaçla 100, 150, 300, 500, 750 ve 1000 W mikrodalga gücü N_2 gazı varlığında Ni-P-B katalizörüne 10 dakika boyunca tabi tutulmuş ve elde edilen katalizör daha sonra , % 2 KBH_4 , %2.5 KOH, 0.05 g katalizör içere 10 mL çözelti ve $30^\circ C$ 'de şartlarında hidrolizi gerçekleştirilmiş olup açığa çıkan hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4.52' de verilmiştir.



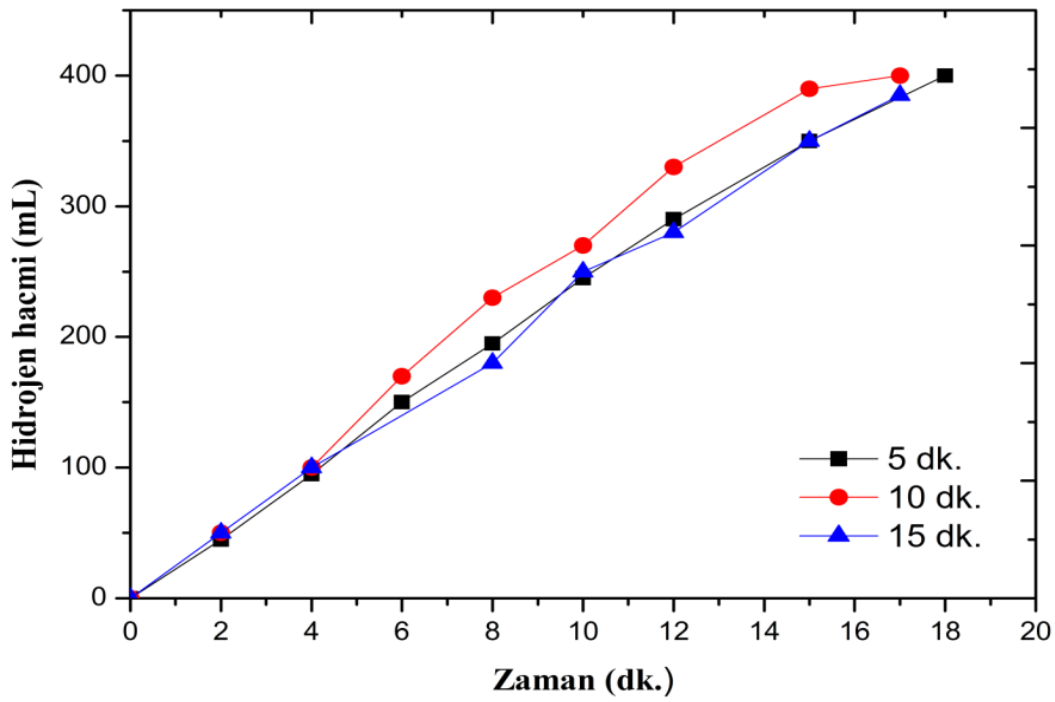
Şekil 4.52. Farklı mikro dalga gücünün N_2 gazı varlığında irrite edilen Ni-P-B katalizörünün KBH_4 hidrolizinde kullanılması sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi.

Şekil 4.52'de görüldüğü gibi mikrodalga gücü 100 W'tan 150 W'a arttırıldığında hidroliz hızının arttığını fakat daha büyük mikrodalga güç varlığında ise aktivitenin azaldığı görülmektedir. Bu durum, yüksek mikrodalga gücünde katalizör yüzeylerinin bozulması ile ilgili olabilir. Mikrodalga varlığında Ni-P-B katalizörünün aktifliğini arttırmak için optimum mikro dalga gücünün 150 W olduğu belirlenmiştir. Bu aşamaya kadar yapılan çalışmalarda Ni-P-B katalizörünün aktifliğini arttırmak için en iyi gaz

ortamının N_2 olduğunu ve mikro dalga gücünün 150 W olduğu belirlenmiş ve diğer parametrelerin etkisi bu şartlarda incelenmiştir.

4.2.10.3. Mikrodalga süresinin katalizör etkinliğine etkisi

Mikro dalga ortamında katalizör aktivitesine etki eden diğer bir parametre de mikrodalga ile muamele süresidir. Bu amaçla Ni-P-B katalizörü 5, 10 ve 15 dakika boyunca mikrodalga ile muamele edildi ve daha sonra aynı katalizör KBH_4 hidrolizinde kullanılarak açığa çıkan hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 4.53’de verilmiştir.



Şekil 4.53. N_2 gazı varlığında 150 W, 80 °C şartlarında farklı mikrodalga uygulama süresinde elde edilen Ni-P-B katalizörünün KBH_4 hidrolizinde kullanılması sonucu hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi

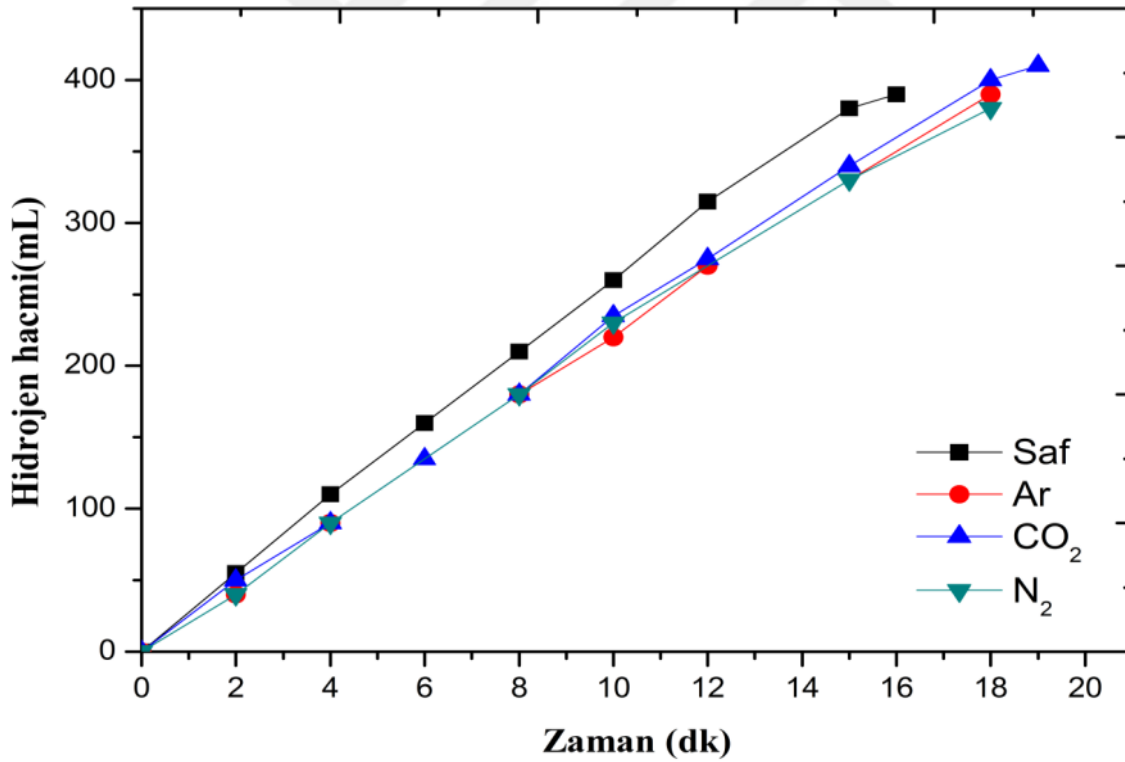
Şekil 4.53’de görüldüğü gibi 5 dakika mikrodalga irritasyon süresi durumunda tepkime hızı düşük iken 10 dakika N_2 ortamında irrite edilen Ni-P-B katalizörü varlığında tepkime en hızlı seviyede gerçekleşmekte, 15 dakika gibi daha yüksek uygulama sürelerinde ise tepkimenin hızı düşmektedir. Bunun muhtemel nedeni mikro dalga ortamında 10 dakikadan daha uzun sürede muamele durumunda katalizörün aktif bölgelerinin bozulmuş olabileceği ve bunun sonucunda etkinliğinin azaldığı

söylenbilir. Mikrodalga ortamında farklı gazlar varlığında iritasyonla Ni-P-B katalizörünün aktivitesinin artırma çalışmalarında irrite edilmeyen katalizöre göre istenen düzeyde sonuçlar elde edilmediğinde çalışmanın geri kalan kinetiksel parametrelerinin incelenmesine gerek duyulmadı.

4.2.11. Plazma ortamında irrite edilen Ni-P- B katalizörü

4.2.11.1. Plazma ortamında Ni-P-B katalizörüne farklı gazların etkisi

Ni-P-B katalizörün KBH_4 'ün hidrolizi üzerindeki katalitik aktivitesini artırmak amacı ile plazma ortamında farklı gazlar varlığında irrite edildi. Bu amaçla yapılan çalışmalarda öncelikle farklı gazlar (Ar , CO_2 ve N_2) varlığında (% 80 güçle) plazma ortamına tabi tutulduğunda elde edilen katalizörler daha sonra KBH_4 hidrolizinde kullanılarak açığa çıkan hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 4.54’de verilmiştir.



Şekil 4.54. Plazmada farklı gazların Ni-P-B katalizörüne etkisi.

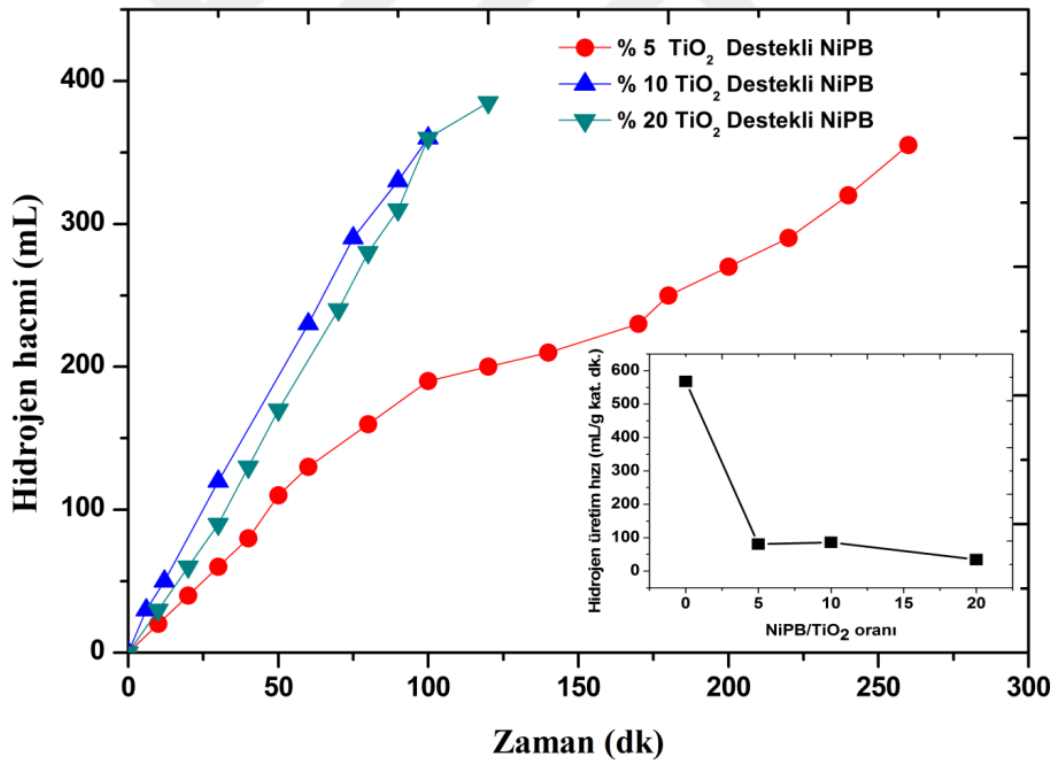
Şekil 4.54.’de görüldüğü gibi bu ölçümlerde Ar , CO_2 ve N_2 gazların etkinliklerinin hemen

hemen aynı olduğu ve plazmada işlem görmeyen saf halin, plazmada işlem gören katalizörlerden daha iyi olduğu görülmektedir. Sonuç olarak plazma ortamında Ni-P-B katalizörünün iritasyon ile katalitik etkisinin artmadığı, tam tersine azaldığı görülmektedir. Bu nedenle plazma uygulamaları ile katalitik etkiyi artıran plazma uygulama süresi parametresinin incelenmesine ihtiyaç duyulmamıştır.

4.2.12. TiO₂ Destekli Ni-P-B Katalizörü

4.2.12.1. KBH₄ hidrolizinde Ni-P-B/ optimum oranını belirlenmesi

Farklı miktarlarda Ni-P-B/TiO₂ yüzeyine tutturulmuş katalizörlerinin KBH₄ hidrolizinde kullanılması sonucu elde edilen hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi ve aynı şekil içerisinde hidrojen başlangıç hızlarının TiO₂ yüzeyine desteklenen Ni-P-B/TiO₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.55’de verilmiştir.



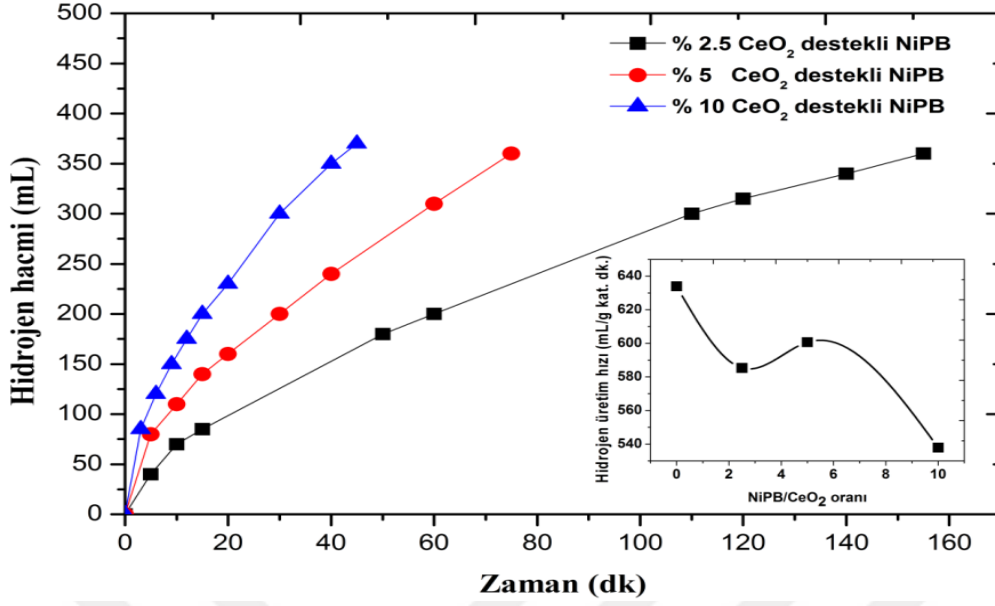
Şekil 4.55. Ni-P-B / TiO₂ konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen hacminin zamanla Değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının Ni-P-B/TiO₂ konsantrasyonuna bağlı değişimi

KBH₄ hidrolizinde kullanılan Ni-P-B katalizörün katalitik etkisini artırmak ve endüstriyel olarak daha uygulanabilir hale getirmek amacı ile çeşitli destek malzemesi kullanmak yerinde bir uygulama olarak görülmüştür. Bu amaçlar doğrultusunda destek malzemesi olarak TiO₂, CeO₂ ve CNT seçilmiştir. Şekil 4.55’de TiO₂ yüzeyine farklı konsantrasyonlarda doplanmış Ni-P-B katalizörü KBH₄’ün hidrolizinde kullanılması sonucu açığa çıkan hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi TiO₂ yüzeyine tutturulan Ni-P-B miktarı % 5’ten %10’a artırıldığında hidroliz olayı daha kısa sürede bitmektedir. Fakat % 20 Ni-P-B katalizörü TiO₂ yüzeyine doplandığında ise hidroliz hızı az da olsa yavaşlamaktadır. Şekil 4. 55’in içine yerleştirilen TiO₂ yüzeyine Ni-P-B doplanmış ve doplanmamış Ni-P-B katalizörlerinin ilk hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi TiO₂ yüzeyindeki katalizör miktarı arttıkça hidroliz hızı düşmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni Ni-P-B katalizörünün TiO₂ yüzeyine iyi adsorplanmadığı düşünülmektedir. Bu nedenle bu katalizör için TiO₂ ‘in destek malzemesi olarak kullanılmasının uygun olmadığına karar verilmiştir.

4.2.13. CeO₂ Destekli Ni-P-B Katalizörü

4.2.13.1. KBH₄ hidrolizinde Ni-P-B /CeO₂ optimum oranının belirlenmesi

Farklı miktarlarda Ni-P-B/CeO₂ yüzeyine tutturulmuş katalizörlerinin KBH₄ hidrolizinde kullanılması sonucu elde edilen hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi ve aynı şekil içerisinde hidrojen başlangıç hızlarının CeO₂ yüzeyine desteklenen Ni-P-B/CeO₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.56’da verilmiştir.



Şekil 4.56. CeO₂ destek malzemesine tutturulan Ni-P-B katalizörün KBH₄ hidrolizinde kullanılması sonucu açığa çıkan H₂ hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının Ni-P-B/CeO₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

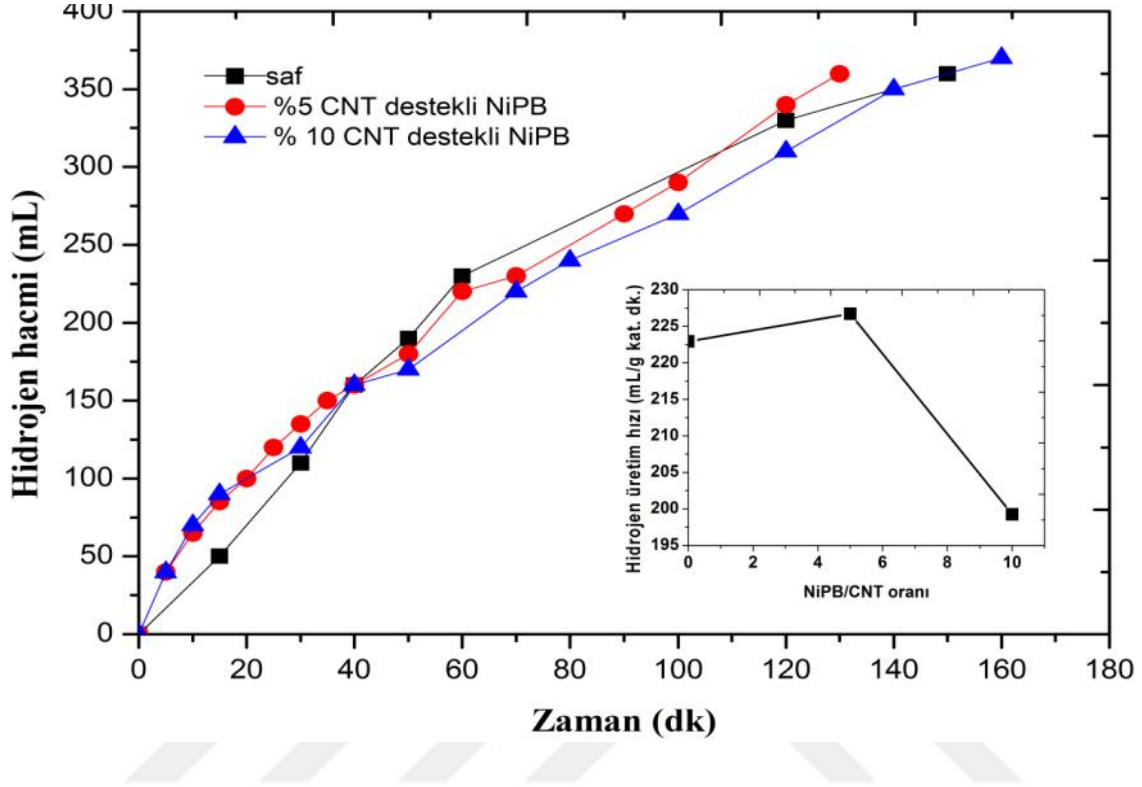
Şekil 4.56'de görüldüğü gibi CeO₂ destek malzemesindeki Ni-P-B katalizör miktarı arttıkça hidroliz reaksiyonu daha kısa sürede sonlanmaktadır. Elde ettiğimiz bu değerlerin uygulanabilirliğini görmek amacı ile Şekil 4.56'nin içine CeO₂ malzemesi ile desteklenmemiş ve desteklenmiş Ni-P-B katalizörlerinin KBH₄ hidrolizinde kullanılması sonucu elde edilen ilk hızların Ni-P-B/CeO₂ oranı verilmiştir. Burada da saf Ni-P-B katalizör aktivitesinin CeO₂ destekli Ni-P-B katalizörden daha iyi olduğu Şekil 4.56'deki verilerin sonuçlarından görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni Ni-P-B katalizörünün CeO₂ yüzeyine iyi adsorblanmadığı düşünülmektedir. Bu yüzden CeO₂ destekli Ni-P-B katalizörün KBH₄ hidrolizine etki eden KOH konsantrasyonu, katalizör miktarı, sıcaklık gibi diğer parametreleri incelemeye gerek duyulmamıştır.

4.2.14. CNT Destekli Ni-P-B Katalizörü

4.2.14.1. KBH₄ hidrolizinde Ni-P-B /CNT optimum oranının belirlenmesi

CNT yüzeyine desteklenmiş Ni-P-B katalizörünün KBH₄ hidrolizinde kullanılması sonucu açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi ve aynı şekil

içerisinde ise hidrojen başlangıç üretim hızlarının CNT yüzeyine desteklenen Ni-P-B/CNT konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi. Şekil 4.57 'de verilmiştir.



Şekil 4.57. CNT destekli Ni-P-B katalizöründe hidrojen hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç hızlarının Ni-P-B/CNT konsantrasyonuna bağlı değişimi.

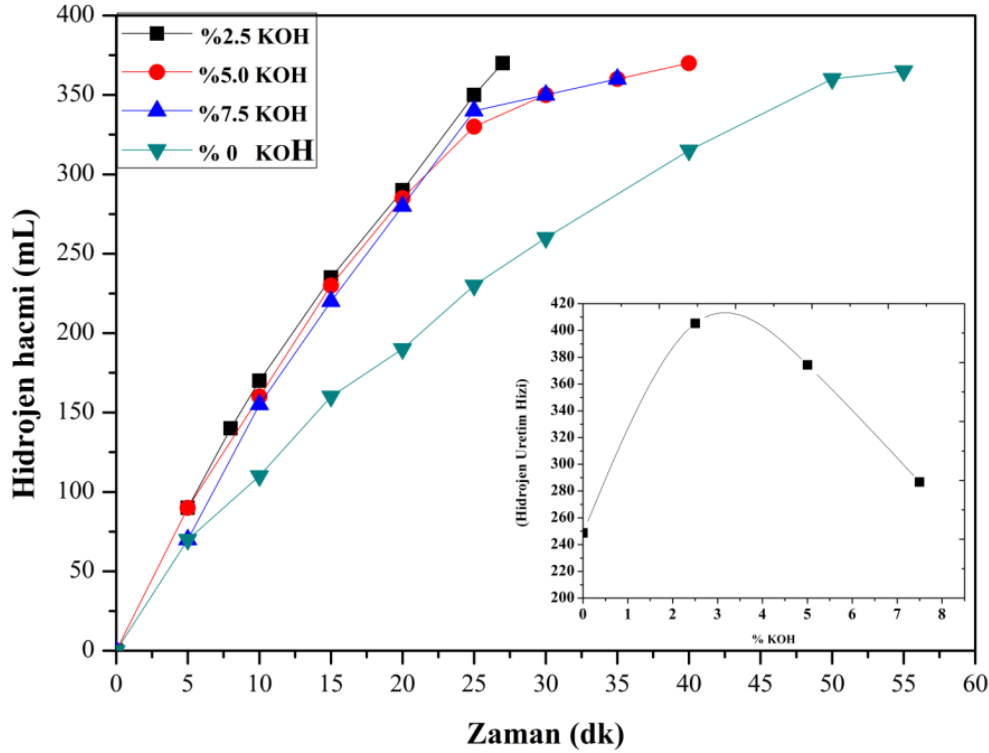
Her iki şekilde de görüldüğü gibi destek malzemesi olarak kullanılan CNT'in Ni-P-B katalizörünün katalitik etkisini düşürdükleri görülmektedir. Dolayısıyla KBH_4 hidrolizini etkileyen diğer parametrelerin incelenmesine gerek duyulmamıştır.

4.2.15. La- Ni-Mo-B katalizörü

4.2.15.1. KOH konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi

KBH_4 sulu çözeltilerinde kararlı olmayıp kendiliğinden bozularak H_2 gazını açığa çıkarmaktalar. KBH_4 çözeltisinin stabilizesini sağlamak için çözelti ortamına KOH ilave ederek pH'i artırmak ve serbest H_2O moleküllerinin sayısını azalacak, bunun sonucunda bor hidrürlerin kendiliğinden hidroliz olmaları engellenecektir. Projemizin bu kısmında La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizin en iyi gerçekleştiği

KOH konsantrasyonu araştırıldı. Bu amaçla %2'lik KBH_4 içeren çözeltisine % 2.5 , %5 , %7.5 ve % 10 KOH ilave edilerek, La-Ni-Mo-B katalizör varlığında açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamana bağlı olarak değişimi incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.58 'de verilmiştir.



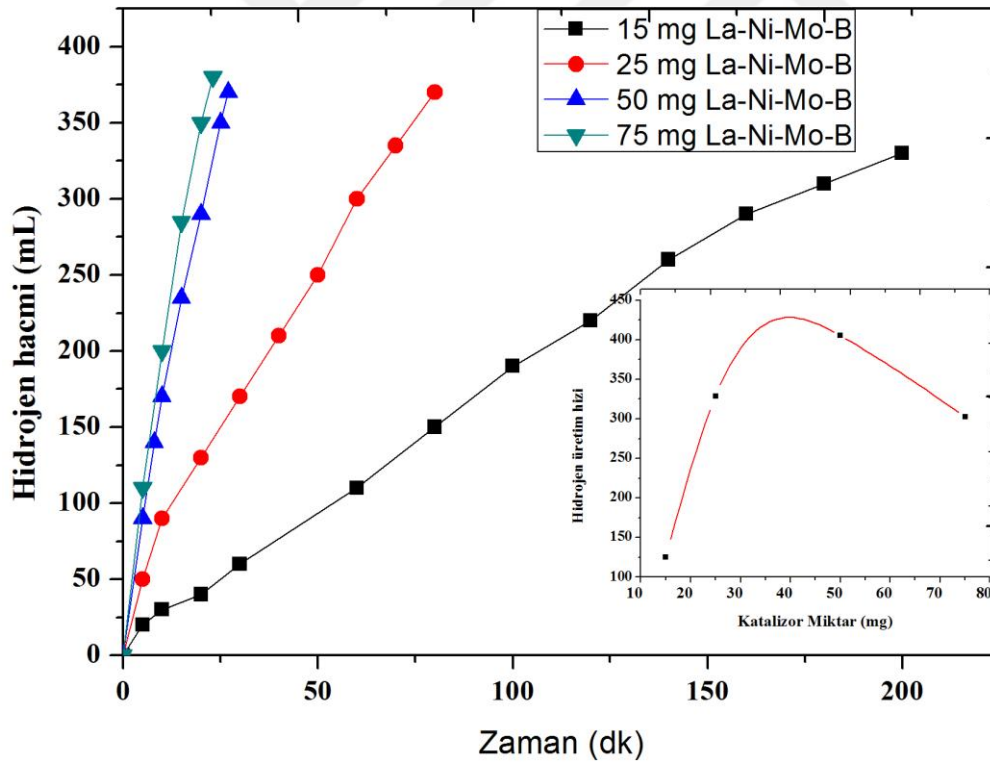
Şekil 4.58. Farklı KOH miktarlarında La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinde hidrojen gaz çıkışının zamana bağlı değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının % KOH'a bağlı değişimi.

Şekil 4.58'de görüldüğü gibi çözelti ortamında KOH 'in olmadığı durumlarda La-Ni-Mo-B katalizör varlığında KBH_4 hidrolizi 55 dakikada biterken, çözelti ortamında %2.5 KOH bulunması durumunda ise aynı şartlardaki hidroliz 25 dakika civarında sonlanmaktadır. Çözelti ortamında daha yüksek konsantrasyonlarda KOH bulunması durumunda ise hidroliz süresini olumsuz etkileyerek uzatmaktadır. Bu nedenle KBH_4 çözeltisinin stabilitesini sağlamak La-Ni-Mo-B katalizörünün daha aktif çalıştığı ortam olarak en uygun KOH konsantrasyonunun % 2.5 olduğuna karar verilmiştir. Şekil 4.58'in içerisinde ise La-Ni-Mo-B katalizör varlığında hidrojen üretim hızlarının çözeltide bulunan KOH konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi

çözelti ortamında KOH olmadığı durumlarda ilk reaksiyon hızı $250 \text{ mLH}_2/\text{g.kat.dk.}$ civarında iken, çözelti ortamına % 2.5 KOH varlığında ise $400 \text{ mL H}_2/\text{g.kat. dk.}$ 'ye kadar çıkmakta ve daha yüksek KOH konsantrasyonlarda tekrar düşmektedir. Bu grafik davranışı farklı KOH konsantrasyonu varlığında elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimini destekler niteliktedir. Böylece elde edilen sonuçlar ışığında La-Ni-Mo-B katalizörü kullanıldığında, KBH_4 hidrolizine etki eden diğer parametreler incelenirken çözelti ortamında % 2.5 KOH varlığında çalışmanın daha uygun olacağına karar verildi.

4.2.15.2. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi

Şekil 4.59 'de farklı miktarlarda katalizör varlığında % 2 KBH_4 içeren çözeltilerin hidroliz sonucu açığa çıkan hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi verilmiştir.



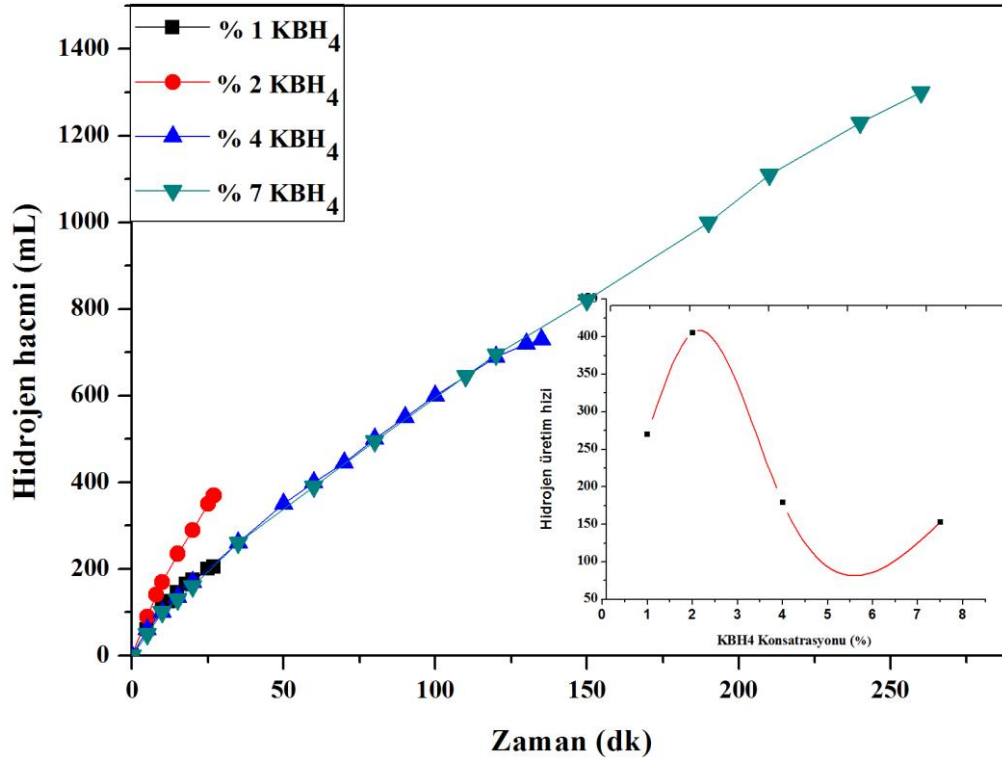
Şekil 4.59. Farklı La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinde hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.59'da görüleceği gibi katalizör miktarı arttıkça KBH_4 hidrolizi hızlı bir şekilde artmaktadır. Örneğin; 0.015 gr katalizör varlığında % 2 KBH_4 içeren çözelti hidrolizi 120 dakikada tamamlanırken aynı şartlarda 0.075 gr katalizör kullanıldığında 25 dakika tamamlanmıştır.

Şekil 4.59'da verilen farklı miktardaki katalizör varlığında hidroliz davranışına bakıldığında düşük miktar ile yüksek miktarda katalizör kullanımındaki hidrojen hacimlerin zamanla değişim davranışı birbirine benzerlik arz etmektedir. Aynı şekil içerisinde hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir.. Hidrojen üretim hızları 50 mg katalizör varlığında maksimum bir değere ulaşmakta ve daha yüksek katalizör miktarında ise düşmektedir. Bu davranışın nedeni çözelti ortamında bulunan KBH_4 konsantrasyonu ve katalizörün aktif bölgeleri ile ilişkilidir. Yani 50 mg katalizör miktarına kadar KBH_4 konsantrasyonu yeterli gelebiliyor fakat daha yüksek katalizör miktarlarda ise KBH_4 miktarı yeterli olmadığından hidroliz hızı düşüşe geçiyor.

4.2.15.3. KBH_4 konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi

Aslında KBH_4 Enerji taşıyıcı olduğu için çözeltideki KBH_4 konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa daha çok istenen bir durum olmalıydı. Fakat çözeltideki KBH_4 konsantrasyonu değişmesi katalizörün katalitik verimini değiştiriyor. Örneğin: KBH_4 katalizör varlığında hidroliz olduğunda çözünürlüğü daha düşük olan ürün (potasyum metaborat) katalizör yüzeyine çökerek aktif bölgelerini kapatabilmektedir. Bu nedenle farklı konsantrasyonlarda La-Ni-Mo-B aktivitesini araştırmak önemlidir. Farklı KBH_4 konsantrasyonlara sahip çözeltilerin La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4.60 'da verilmiştir.

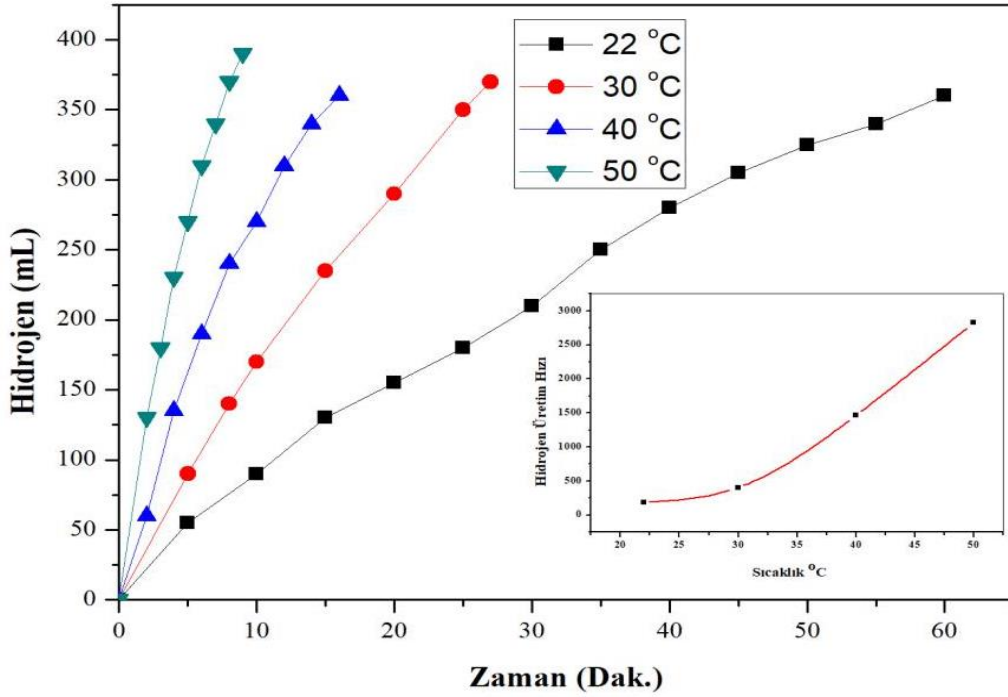


Şekil 4.60. Farklı KBH₄ konsantrasyonlara sahip çözeltilerin La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H₂ hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.60 'de görüldüğü gibi çözelti ortamında %2 KBH₄ bulunması dışında kalan düşük ve yüksek KBH₄ konsantrasyonundaki hidrojen hacminin zamanla değişimi grafikleri üst üste çakışmaktadır. Bu nedenle La-Ni-Mo-B katalizörünün çözeltide bulunan farklı KBH₄ konsantrasyonunda hemen hemen bağımsız çalıştığı yani çözelti konsantrasyonunun hidroliz hızı üzerinde fazla bir etkinliğinin olmadığı söylenebilir. Bunu daha iyi görebilmek için farklı KBH₄ konsantrasyon varlığında hidroliz hızı hesaplanmış olup Şekil 4.60'in içerisine ayrı bir grafik olarak yerleştirilmiştir. Hidroliz hızlarının KBH₄ konsantrasyonu ile değişim grafiğinde görüldüğü gibi % 2 KBH₄ konsantrasyon dışında kalan diğer konsantrasyonlardaki KBH₄ varlığında hidrojen üretim hızlarının düşük olduğu görülmektedir. Bu durumda hidrolizdeki optimum KOH konsantrasyonunun % 2.5 olduğu ve bundan sonraki parametrelerde bu değer üzerinden devam edilmesine gerektiğine karar verilmiştir.

4.2.15.4. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi

La-Ni-Mo-B katalizör varlığında %2 KBH_4 ve % 2.5 KOH içeren çözeltinin farklı sıcaklıklardaki hidrolizinin incelenmesi sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.61’de verilmiştir.



Şekil 4.61. Farklı sıcaklıklarda La- Ni-Mo-B katalizör varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç hızlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.61’de görüleceği gibi sıcaklık arttıkça hidroliz hızı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Deneysel çalışmalarda bütün sıcaklıklarda H_2 hacmi zamanla değişimi doğrusal olmayıp eğri olmasının sebebi; KBH_4 katalizör varlığındaki hidroliz davranışların sadece sıcaklığa bağlı olmayıp, diğer parametrelere de bağlı olmasındandır. Sonuç olarak sıcaklığın KBH_4 hidrolizi üzerine oldukça etkin olduğunu, bu etkinliğin ölçütüne örnek olarak 22 °C 'de 60 dakika ve 50 °C'de reaksiyonun 10 dakikada bitmiş olması gösterilebilir.

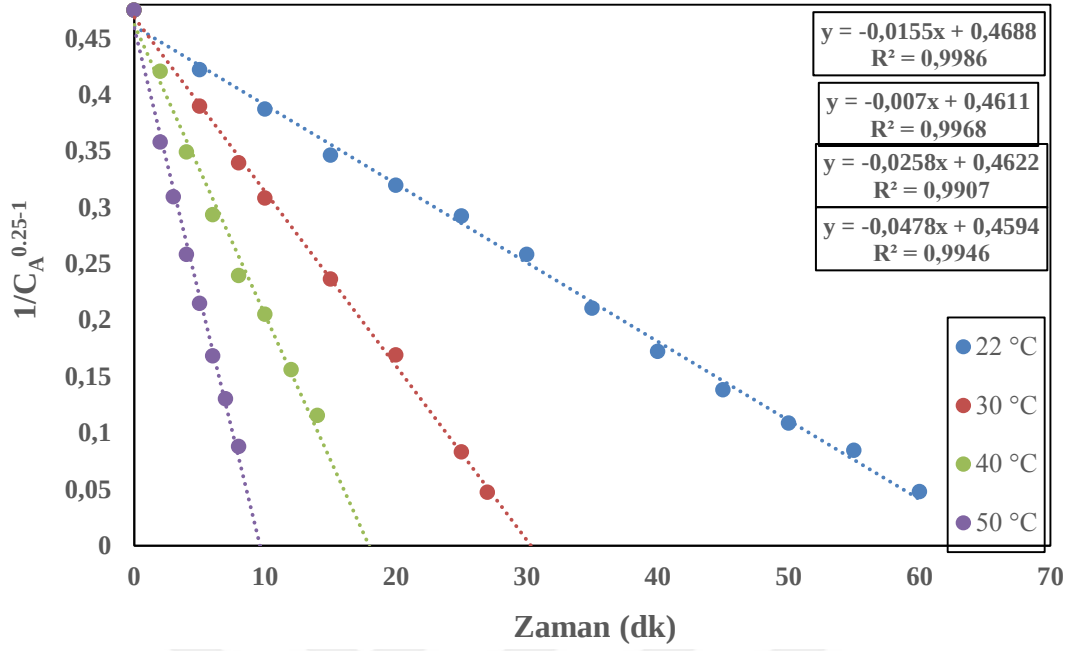
Şekil 4.61’in içine farklı sıcaklıklardaki KBH_4 ’ün hidrojen üretim hızlarının zamanla değişimi verilmiştir. Şekildeki davranışlarda görüldüğü gibi düşük

sıcaklıklarda (20°C - 30°C) arasında eğrisel bir davranış sergilerken, daha yüksek sıcaklıklarda (30°C ile 50°C) arasındaki reaksiyon hızı sıcaklık artımı ile doğrusal olarak artmaktadır. Bu davranışa göre La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH_4 'ün hidrolizi düşük sıcaklıklarda daha yavaş yürüdüğü yani katalizörün daha az etkin olduğu söylenebilir. Bu durumu daha da açacak olursak 20°C reaksiyon hızı $250 \text{ mLH}_2/\text{g.kat.dk.}$ iken 50°C de ise $2700 \text{ mLH}_2/\text{g.kat.dk.}$ civarına çıkmış olması bu davranışın açık bir göstergesidir.

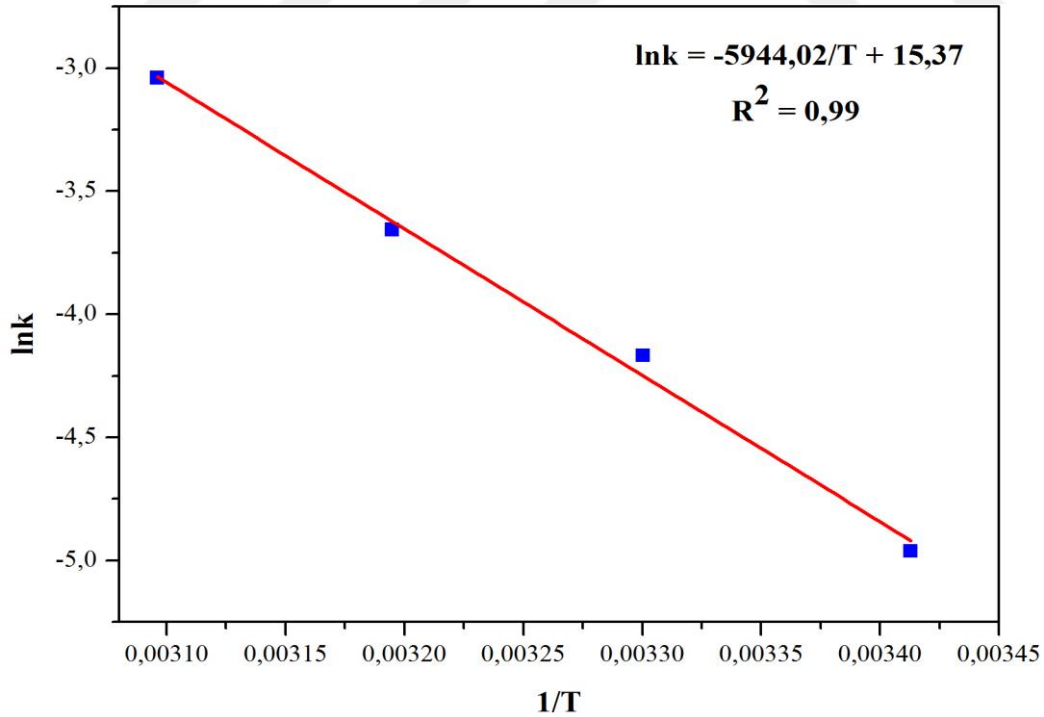
4.2.15.5. KBH_4 hidrolizinin kinetiği ve tepkime hız mertebesi

Yürüyen bir reaksiyonda kinetik parametreler de farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitlerinin ve reaksiyon hız mertebesinin belirlenmesi reaktör tasarımı sırasında ihtiyaç duyulan en önemli parametrelerden birisidir. Bu nedenle KBH_4 hidrolizinin La-Ni-Mo-B katalizör varlığında farklı sıcaklıklarda reaksiyon hız sabitlerinin ve reaksiyon derecesini belirlemek üzere n. derece kinetik model kullanılmıştır. Bu modele göre $1/C_a^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiği çizildiğinde en uygun n. değeri başlangıçta rastgele çizilmiş daha sonra ise regrasyon kat sayılarına bakarak (R^2) en iyi doğru denklemini veren (n.) değerini her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır. $1/C_a^{n-1}$ 'e karşın (t) grafiği farklı sıcaklıklar için hesaplanmıştır..

Şekil 4.62 (a)'da elde edilen reaksiyon hız sabitleri tepkimesine ait aktivasyon enerjisini bulmak amacı ile Arrhnius eşitliği kullanarak $\ln k$ 'ye karşın $1/T$ grafiği çizilerek elde edilen davranış değişikliği Şekil 4.62 (b)'de verilmiştir.



Şekil 4.62. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH₄ hidrolizinde La-Ni-Mo-B katalizör varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği.



Şekil 4.62. (b) La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizi sonucu elde edilen tepkime hız mertebesinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi.

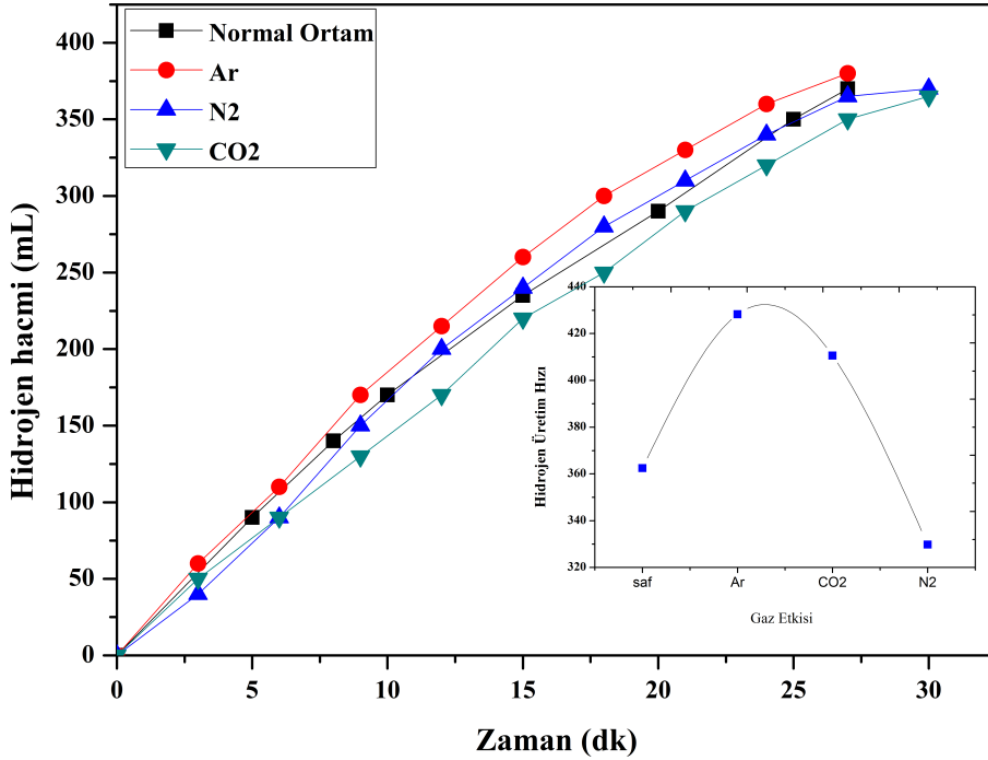
Şekil 4.62’de görüleceği gibi bütün sıcaklıklar için reaksiyon hız mertebesinin 0.25. derecede olduğu ve elde edilen doğruların eğiminde her bir sıcaklığa ait reaksiyon hız sabiti bulunur. Şekil 4.62’nin içinde her bir sıcaklığa ait doğru denklemi verilmiştir. Bu doğru denklemindeki eğim $(n-1).k$ değerini ifade etmekte olup, buradan (k) değeri bulunur. Ayrıca, bütün sıcaklıklar için bulunan doğru denklemleri en iyi temsil ettiğini gösteren regresiyon katsayılarının 0.99’dan büyük olması, seçilen değerlerin doğruluk derecesini göstermesi bakımında önemlidir.

Şekil 4.62.(b)’de görüldüğü gibi elde edilen doğrunun eğiminde Arrhenius eşitliğinde hidrolize ait aktivasyon enerjisi 49.42 kJ/mol olarak bulunmuştur.

4.2.16. Mikrodalga ile irrite edilmiş La-Ni-Mo-B katalizörü

4.2.16.1. Mikrodalgada farklı gazların katalizör etkinliğine etkisi

Daha önce hazırlanan La-Ni-Mo-B katalizörü ön görülen miktar alınarak mikrodalgada 80 °C 500 W 'ta ve 10 dakika boyunca Ar, CO₂ ve N₂ varlığında muamele edildi. Daha sonra elde edilen bu katalizörün KBH₄ çözeltisinin hidrolizinde etkinliği incelendi. Elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.63’de verilmiştir.

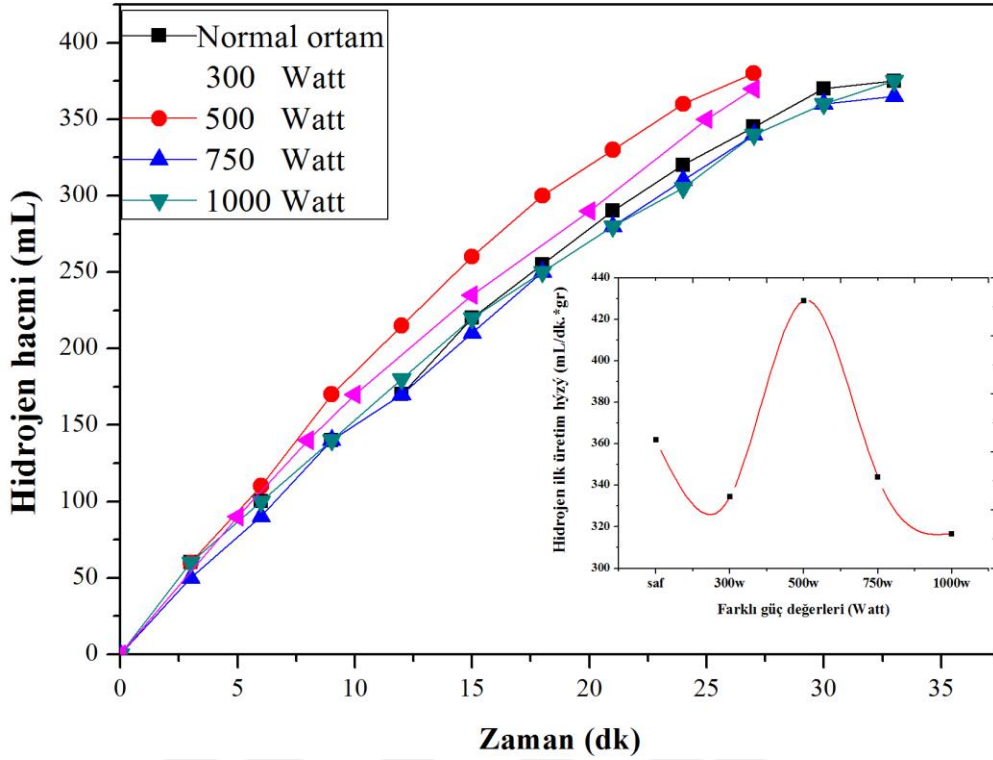


Şekil 4.63. Farklı gazlar (Ar, CO₂ ve N₂) ortamında La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında H₂ gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen üretim başlangıç hızlarının farklı gazlara bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.63'de görüldüğü gibi bütün gazlardaki davranışlar hemen hemen aynı olmakla birlikte Ar gazı ortamında mikrodalgaya tabi tutulan La-Ni-Mo-B ' un daha aktif olduğu hidrolizin daha kısa sürede bitmesinden anlaşılr. Ayrıca bu davranışın daha iyi anlaşılması için hidrojen başlangıç üretim hızlarını aynı şekil içinde ayrı bir grafik olarak verilmiş ve bu grafikteki davranış da yukarıda anlatılanları doğrular niteliktedir. Bu yüzden bundan sonraki parametreler çalışılırken argon gazı referans alınarak araştırmalar sürdürül.

4.2.16.2. Mikrodalga gücünün katalizör etkinliğine etkisi

Mikrodalgada katalizör aktifliğini etkileyen en önemli parametrelerden bir diğeri de mikrodalga tarafından uygulanan güçtür. Bu amaçla 300, 500,750 ve 1000 W'lık mikrodalga gücü Ar gazı varlığında La-Ni-Mo-B katalizörüne 10 dakika boyunca uygulandı. Elde edilen katalizör daha sonra KBH₄ hidrolizinde kullanılması ile açığa çıkan H₂ gazının zamanla değişimi Şekil 4.64'de verilmiştir.

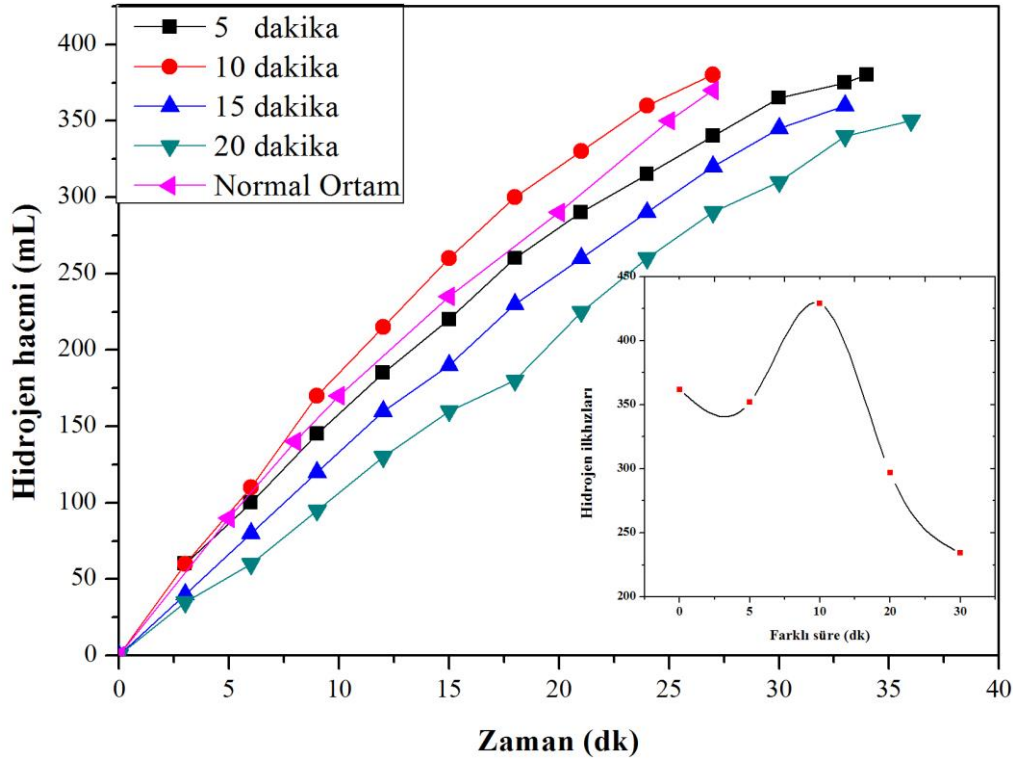


Şekil 4.64. Farklı mikro dalga gücü ortamında Ar gazı varlığında La-Ni-Mo-B katalizör üzerindeki etkinliği H_2 gaz hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç hızlarının farklı mikrodalga gücü ortamında Ar gazına bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.64'de görüleceği gibi 500 W mikrodalga gücü ile muamele edilen katalizör etkinliğinin daha yüksek olduğu, 500 'den daha yüksek mikrodalga gücü varlığında ise aktivitenin düştüğü görülmektedir. Bu nedenle mikrodalga varlığında La-Ni-Mo-B katalizörünün aktifliğini artırmak için yapılan deneysel çalışmalar sonucu optimum mikro dalga gücünün 500 W olduğu belirlendi.

4.2.16.3. Mikrodalga süresinin katalizöre etkisi

La-Ni-Mo-B katalizörünün aktifliğini artırmak için en iyi gaz ortamının Ar olduğunu ve mikro dalga gücünün 500 w olduğu belirlenmişti. Mikro dalga ortamında irite edilen katalizör aktivitesine etki eden diğer bir parametre de mikrodalga ile muamele süresidir. Bu amaçla La-Ni-Mo-B katalizörü 5, 10, 15 ve 20 dakika boyunca mikrodalga ile muamele edildi ve daha sonra aynı katalizör KBH_4 hidrolizinde kullanıldı. Açığa çıkan hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.65' de verilmiştir



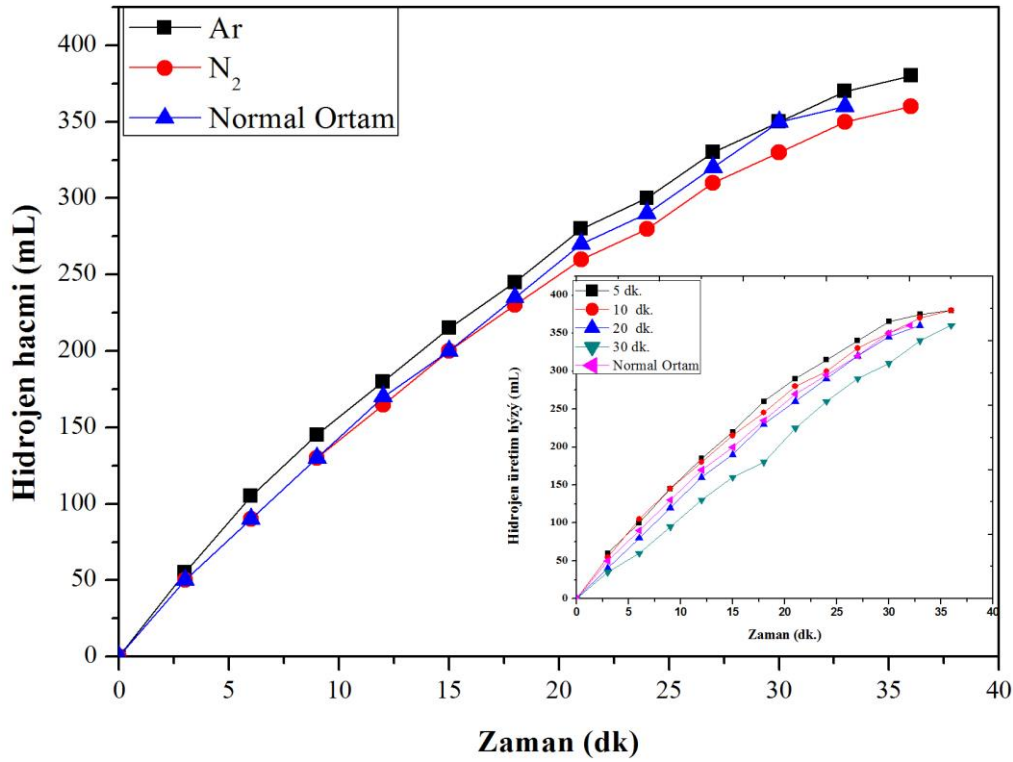
Şekil 4.65. Mikro dalgada 500 W, 80 °C ve farklı süre şartlarında La-Ni-Mo-B katalizörü üzerine Ar gazı etkinliği H₂ gaz hacminin zamanla değişimi.

Şekil 4.65'de görüldüğü gibi, en iyi sonucun 10 dakikada olduğunu, süre uzadıkça etkinliğin azaldığını görüyoruz. Bunun muhtemel nedeni mikro dalga ortamında 10 dakikadan daha uzun süre ile muamele durumunda katalizörün aktif bölgelerin bozulmuş olabileceği ve bunun sonucunda etkinliğinin azaldığı söylenebilir. Sonuç olarak mikrodalga ortamında aktifliği çeşitli parametrelere bağlı olarak artırılmaya çalışılan La-Ni-Mo-B katalizörünün KBH₄ hidroliz hızında belirgin bir artış sağlanamadığından katalizör uygulamaları ile ilgili sıcaklık, katalizör miktarı ve KBH₄ konsantrasyonu gibi kalan parametrelerinin incelemesine ihtiyacı duyulmamıştır.4.2.17. Plazma ile irrite edilmiş La- Ni-Mo-B Katalizörü

4.2.16.1. Plazma ortamında farklı gazların katalizöre etkisi

La-Ni-Mo-B katalizörün KBH₄'ün hidrolizi üzerindeki katalitik aktivitesini artırmak amacı ile plazma ortamında farklı gazlar varlığında irite edildi. Bu amaçla yapılan çalışmalarda öncelikle farklı gazlar (Ar ve N₂) varlığında (% 80 güçle) plazma ortamına tabii tutulduğunda elde edilen katalizörler daha sonra KBH₄ hidrolizinde

kullanılarak açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ölçüldü. Bu ölçümlerde en iyi sonucun Ar gazı varlığında elde edilenin olduğu belirlendi. Farklı gaz varlığında plazma ortamına tabii tutulan Li-Ni-Mo-B katalizörünün KBH_4 hidrolizinde kullanılması ile elde edilen gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4.66'de verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi plazma varlığında La-Ni-Mo-B katalizörünün etkinliğini artıran en iyi gaz ortamının Ar gazı olduğu belirlendi ve bu nedenle plazma ile ilgili çalışmanın bundan sonraki devamında Ar varlığında yapıldı.



Şekil 4.66. Plazmada, Ar ve N_2 gazlarının varlığında La-Ni-Mo-B katalizörü üzerinde etkinliğinin H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve sürenin Ar gazının varlığında La- Ni-Mo-B katalizörüne etkisi.

Plazma ortamında katalitik aktiviteyi artırmak için etki eden diğer bir parametrede plazmanın uygulama süresi olup potasyum borhidrürün hidrolizinde kullanılan La-Ni-Mo-B katalizörünün irritesinde 5, 10, 20 ve 30 dakika plazma uygulanan katalizörlerin potasyum borhidrürün hidrolizinde kullanılarak açığa çıkan hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4.66'nin içinde ayrı bir grafik olarak verilmiştir. Grafikte görüleceği gibi farklı sürelerde plazma ortamında irrite edilen katalizörlerin 5 dakika plazma ortamına tabi tutulan katalizörün potasyum borhidrür

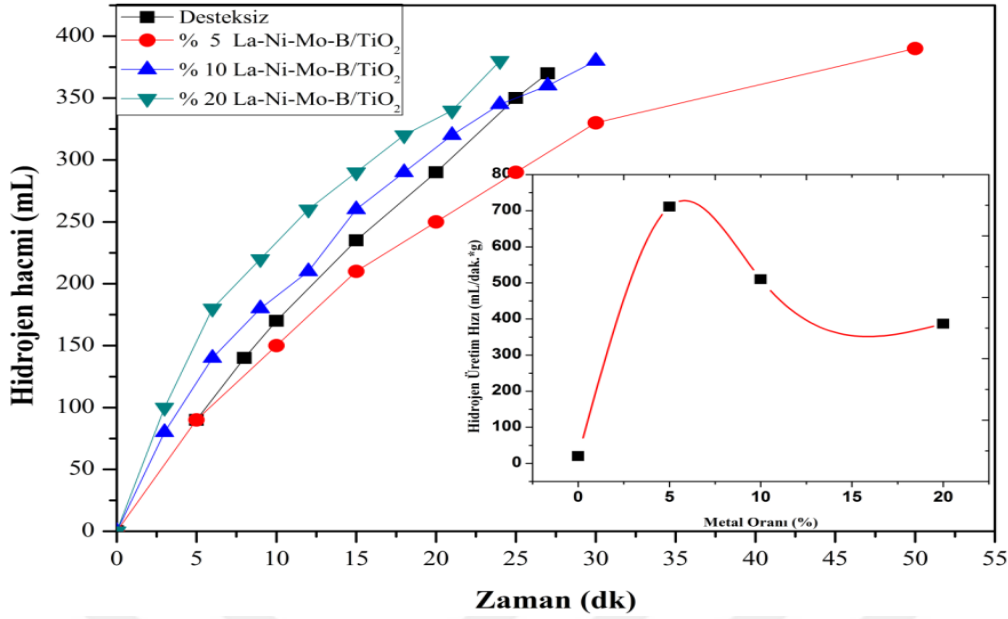
hidrolizinde en aktif olduğu daha uzun süre plazma uygulamalarında ise aktivitesinin düşmekte olduğu görülmektedir. Plazmada Ar gazının bekleme süresi uzadıkça etkinliğin az da olsa düştüğü görülmektedir. Burada süre uzadıkça katalizörün aktif bölgelerinin zarar görmüş olabileceğine yorumlanabilir.

Şekil 4.66'da anlaşılabacağı gibi, en iyi sonuç elde ettiğini düşündüğümüz 5 dakika bile, plazma ortamına tabi tutulmayan durumuna göre aktivitenin fazla artırılmadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısımlarda plazma ile muamelenin fazla bir önem taşımadığı kanaatine varılmıştır.

4.2.17. TiO₂ destekli La-Ni-Mo-B Katalizörü

4.2.17.1. La-Ni-Mo-B/ TiO₂ optimum oranının belirlenmesi

Bunun için önce destek maddesine sıra ile %5, %10 ve %20 oranlarında katalizöre yüklenildi. Farklı yüzdelerde katalizör yüklenen TiO₂ destek malzemesinin KBH₄ hidrolizinde kullanılması sonucu elde edilen hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 4.67 'de verilmiştir. Aynı şekil içerisinde ise hidrojen üretim başlangıç hızlarının destek malzemesi üzerine yüklenen katalizör yüzdesi ile değişimi verilmiştir.



Şekil 4.67. La-Ni-Mo-B /TiO₂ destek maddesinin farklı miktarda katalizör etkisinin H₂ gazı hacminin zamanla değişimi ve hidrojen üretim başlangıç hızlarının La Ni- Mo-B /TiO₂ oranına bağlı olarak değişimi.

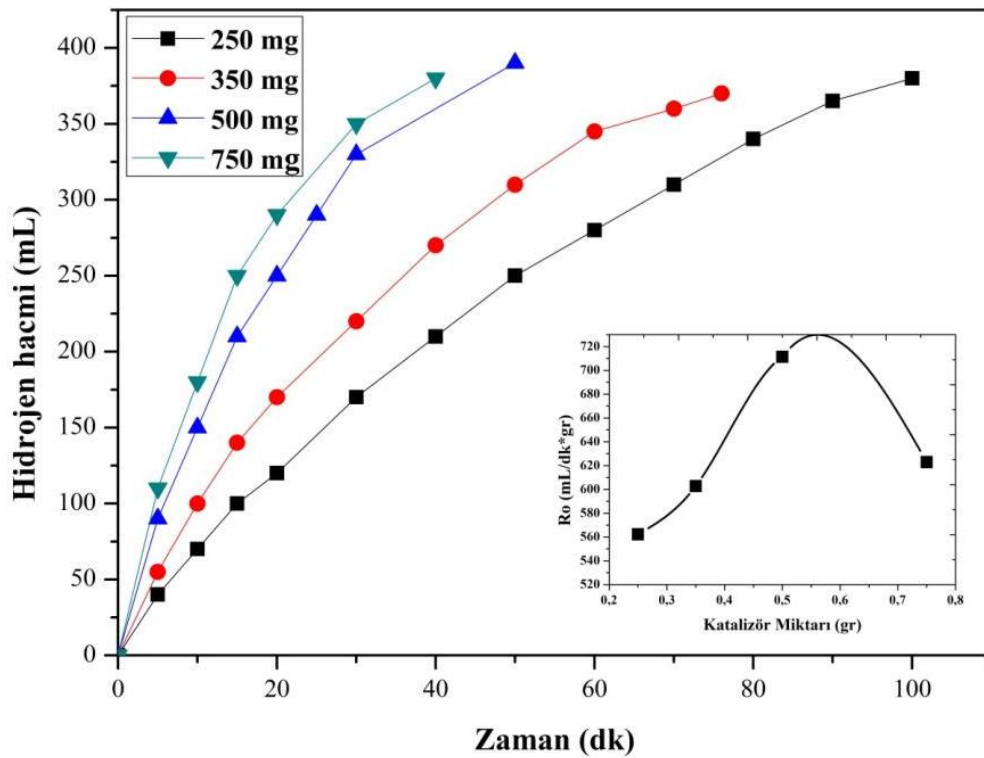
Şekil 4.67'de görüldüğü üzere TiO₂ destekli La-Ni-Mo-B katalizöründe %5 'in bir maksimum yaptığını ve daha yüksek metal oranlarında ise etkinliğin düşüşe geçtiğini görülmektedir, bu durumun muhtemel nedeni, aktif katalizör bölgelerinin destek malzemesinin geniş yüzeyine tek tabaka olarak adsorplandığı, yani katalizörün yüzey alanının artmasında kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bunun da nedeni destek malzemesi olan TiO₂ yüzeyin katalizörü tarafından çok tabakalı olarak adsorbe olmasından kaynaklandığını, yani diğer bir deyişle katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin üst üste çakışmasında kaynaklandığını söylenebilir. Şekil 4.67'deki değerler kullanılarak TiO₂ destek malzemesi olan katalizörlerin aktiviteleri potasyum bor hidrür hidrolizinin ilk hızları, mL H₂ /g.kat.dk hesaplandığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.67'nin içinde verilmiştir.

Şekil 4.67'deki destek malzemesine yüklenen farklı miktarlarda La-Ni-Mo-B katalizörüne ait sonuçlara göre potasyum borhidrür hidrolizi için TiO₂ destek malzemesi kullanıldığında en iyi sonuç %5 La-Ni-Mo-B katalizörüne yüklenen durumda elde edilmiş olup %5 katalizör yüklenen TiO₂ durumunda ilk hız 700 ml H₂ /(g.kat.dk) değerine ulaşmaktadır. Bu değer desteksiz kullanılan La-Ni-Mo-B katalizörünün ilk

hızı olan 360 mL.H₂/g. kat.dk. değerinin oldukça üstündedir. Bu yüzden bundan sonraki çalışmalarda % 5 katalizör miktarı değeri üzerinden çalışmalara devam edildi.

4.2.17.2. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi

TiO₂ destek malzemesi üzerine optimum katalizör miktarı %5 olduğu belirlendikten sonra bir sonraki aşamada destek malzemesi yüklü katalizör miktarının potasyum borhidrürün hidrolizine etkisi incelenmiş elde edilen sonuçlar Şekil 4.68'de verilmiştir.



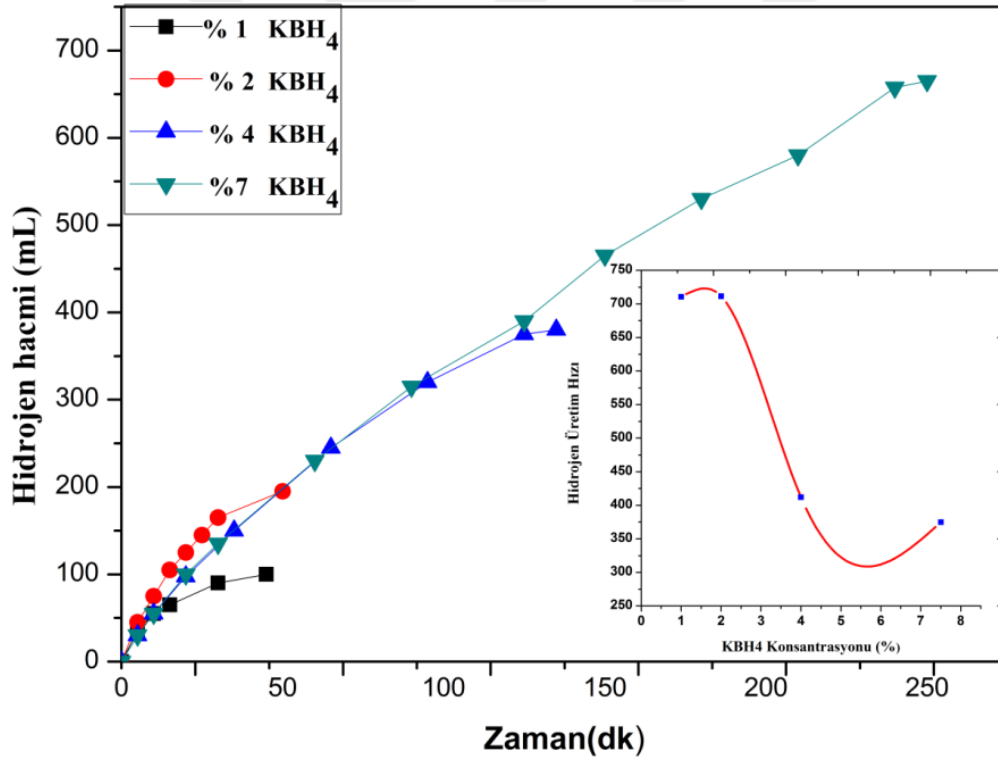
Şekil 4.68. TiO₂ destekli La-Ni-Mo-B varlığında farklı katalizör değerlerinin H₂ gaz hacminin zamanla değişimi ve H₂ başlangıç üretim hızlarını La-Ni-Mo-B/TiO₂ oranına bağlı değişimi.

Şekilde 4.68'de görüldüğü gibi, katalizör miktarı arttıkça tepkime süresinin kısaldığını görüyoruz. Örneğin; 0.25 g. katalizör varlığında % 2 KBH₄ içeren çözelti hidrolizi 110 dakikada tamamlanırken aynı şartlarda 0.75 gr katalizör kullanıldığında 45 dakikada tamamlanmaktadır. Şekil 4.68'de farklı katalizör miktarları için elde edilen hidroliz sonuçlarının ilk hızları katalizör miktarı ile değişimi aynı şekil içerisinde farklı bir grafik olarak verilmiştir. Hız grafiğinde görüleceği gibi 0.5 gram katalizör miktarına

kadar artan katalizör ile paralel olarak hızla artmakta fakat daha yüksek katalizör miktarı varlığında ise hızda düşüş görülmektedir. Bu davranışın temel nedeni heterojen reaksiyona etki eden difüzyon hızı, katalizörün yüzeyindeki aktif bölgeler ve oluşan ürünlerin desorpsiyon (katı yüzeyine tutunan parçacıkların katıdan ayrılması) hız adımlarının kontrollü ile ilişkili olduğu söylenebilir.

4.2.17.3. KBH_4 konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi

Çözeltideki KBH_4 konsantrasyonunun artışı katalizörün katalitik verimini etkilediği için farklı konsantrasyonlarda KBH_4 'in hidroliz üzerindeki etkinliğini incelemek önem arz etmektedir. Farklı KBH_4 konsantrasyonlara sahip çözeltilerin La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4.69 'da verilmiştir

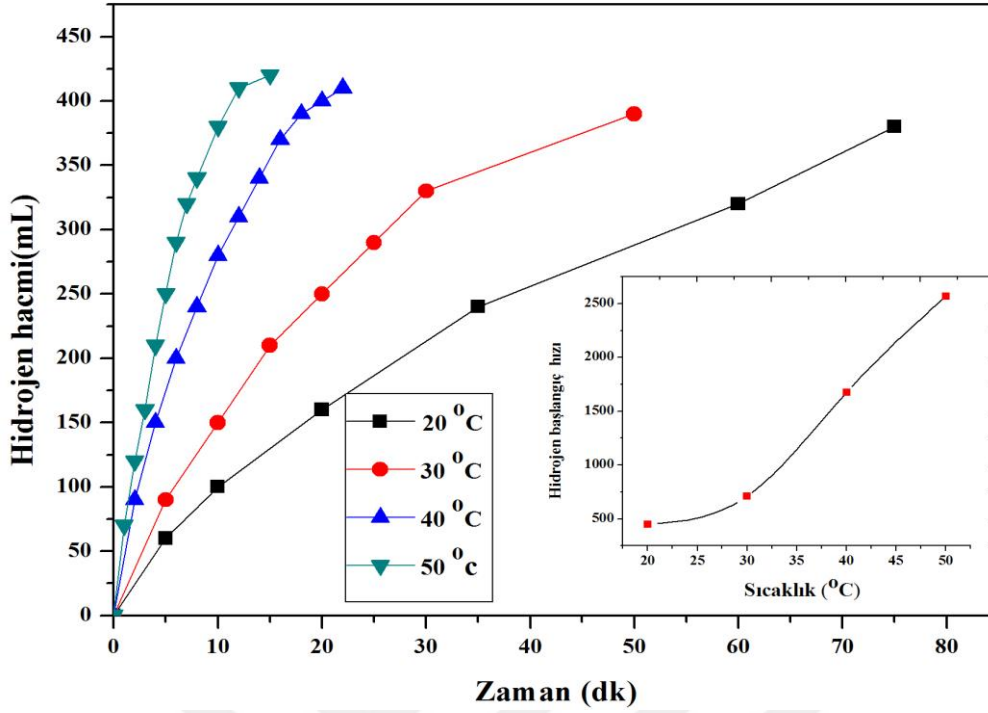


Şekil 4.69. Farklı KBH_4 konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H_2 hacminin zamanla ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının KBH_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.69 'da görüldüğü gibi çözelti ortamında %1 KBH_4 bulunması dışında kalan yüksek KBH_4 konsantrasyonundaki hidrojen hacminin zamanla değişimi grafikleri üstüste çakışmaktadır. Bu nedenle La-Ni-Mo-B katalizörünün çözeltide bulunan farklı KBH_4 konsantrasyonunun hemen hemen bağımsız çalıştığı yani çözelti konsantrasyonunun hidroliz hızı üzerinde fazla bir etkinliğin olmadığını söylenebilir. Bunu daha iyi görebilmek için farklı KBH_4 konsantrasyon varlığında hidroliz hızı hesaplanmış olup Şekil 4.69'in içerisine yerleştirilmiştir. Hidroliz hızlarının KBH_4 konsantrasyonu ile değişim grafiğinde görüldüğü gibi % 2 KBH_4 konsantrasyonundan daha yüksek olan diğer konsantrasyonlardaki KBH_4 varlığında hidrojen üretim hızlarının düştüğünü görülmektedir. Bunun muhtemel nedeni KBH_4 , La-Ni-Mo-B katalizör varlığında hidroliz olduğunda çözünürlüğü daha düşük olan ürün (potasyum meta borat) katalizör yüzeyine çökmekte ve katalizörün aktif bölgelerini kapatabilmektedir. Diğer bir sebep KBH_4 konsantrasyonu artarken onu karşılayabilecek katalizör miktarı sabit olması, yani hidrolizin gerçekleştiği aktif bölgelerin artmamasından kaynaklandığı söylenebilir.

4.2.17.4. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi

Kimyasal bir tepkimede, ortamın sıcaklığı önemli parametrelerden bir tanesidir. Bu nedenle La-Ni-Mo-B katalizör varlığında %2 KBH_4 ve % 2.5 KOH içeren çözeltinin farklı sıcaklıklardaki hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.70'de verilmiştir



Şekil 4.70. TiO_2 destekli La-Ni-Mo-B Katalizör varlığında farklı sıcaklıklarda H_2 gaz hacminin zamanla değişimi.

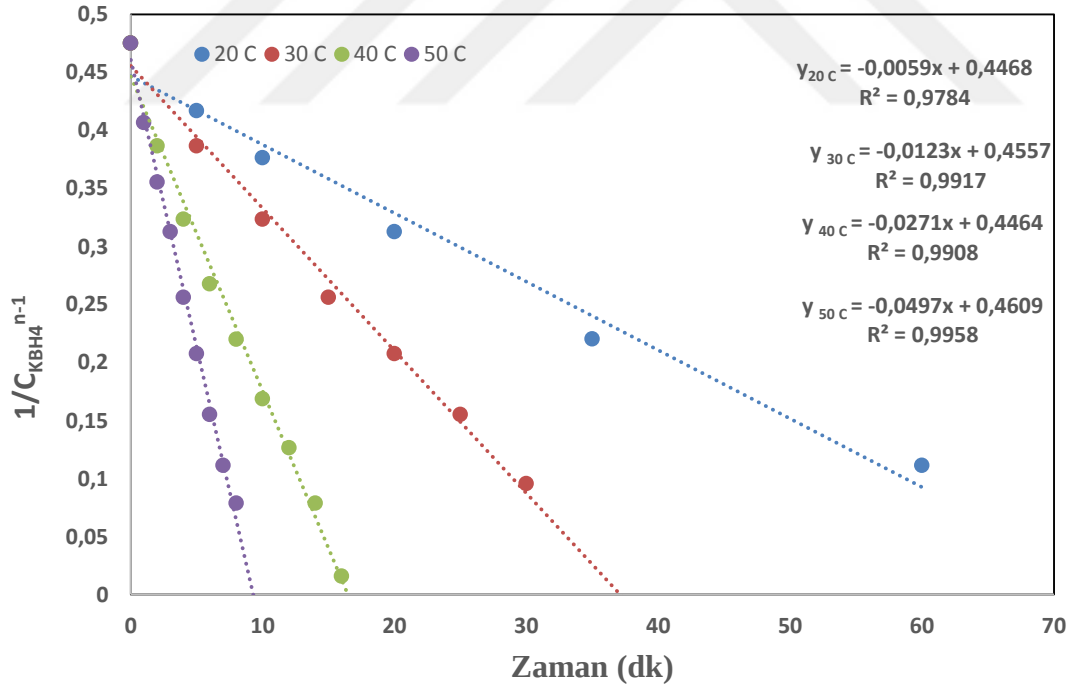
Şekil 4.70 'te görüleceği gibi sıcaklık arttıkça hidroliz hızı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Deneysel çalışmalar gerçekleştirildiğinde hemen hemen bütün sıcaklıklarda H_2 hacmi zamanla değişimi doğrusal olmayıp bir eğri denklemi ile ifade edilebilir. Bunun anlamı KBH_4 katalizör varlığındaki hidroliz sadece katalizör kontrollü olmayıp aynı zamanda reaksiyon hızını etkileyen KBH_4 konsantrasyonu ve KOH miktarı gibi parametrelere de bağlı olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak sıcaklığın KBH_4 hidrolizi üzerine oldukça etkin olduğunu, bu etkinliğin ölçütüne örnek olarak 20°C 'de 75 dakika ve 50°C'de reaksiyonun 15 dakikada bitmiş olmasını gösterilebilir.

Şekil 4.70'in içine farklı sıcaklıklardaki KBH_4 'ün hidrojen üretim hızlarının zamanla değişimi verilmiştir. Şekildeki davranışlarda görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda (20°C-30°C) arasında eğrisel bir davranış sergilerken, daha yüksek sıcaklıklarda (30°C - 50°C) arasındaki sıcaklıklarda reaksiyon hızı sıcaklık artımı ile doğrusal olarak artmaktadır. Bu davranışa göre La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH_4 'ün hidrolizi düşük sıcaklıklarda daha yavaş yürüdüğü yani katalizörün daha az etkin olduğu söylenebilir. Bu durumu daha da açacak olursak 20°C TiO_2 destekli La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında hidroliz reaksiyon hızı 490 $\text{mL.H}_2/\text{g.kat.dk.}$ iken 50°C de

ise 2500 mLH₂/ g.kat.dk. değerine çıkmış olması sıcaklığın katalizör üzerindeki etkinliği göstermesi bakımından oldukça önem arz etmektedir.

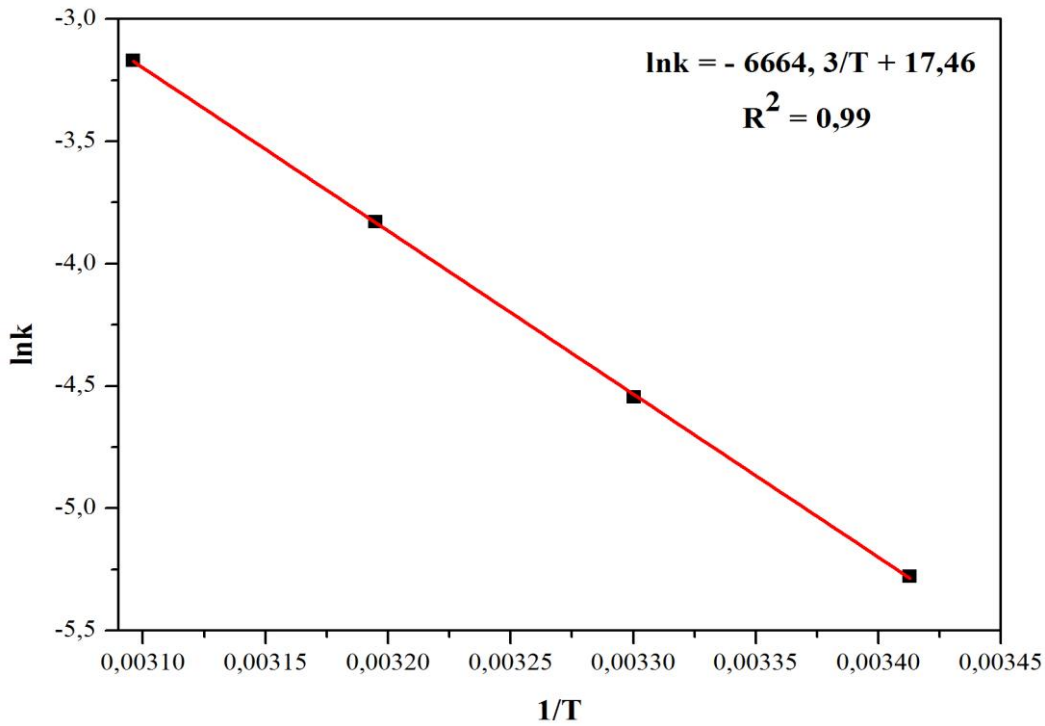
4.2.17.5. KBH₄ hidroliz kinetiği ve tepkime hız mertebesi

Yürüyen bir reaksiyonda kinetik parametrelerde farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitlerinin ve reaksiyon hız mertebesinin belirlenmesi reaktör tasarımı sırasında ihtiyaç duyulan en önemli parametrelerden birisidir. Bu nedenle KBH₄ hidrolizinin TiO₂ destekli La-Ni-Mo-B katalizör varlığında farklı sıcaklıklarda reaksiyon hız sabitlerinin ve reaksiyon derecesini belirlemek üzere n. derece kinetik model kullanılmıştır. Bu modele göre $1/C_a^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiği çizildiğinde en uygun n değeri başlangıçta rastgele seçilmiş daha sonra ise elde edilen eşitliğin regresyon kat sayılarına bakılarak (R^2) en iyi doğru denklemini veren bir n değeri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır. $1/C_a^{n-1}$ 'e karşın zaman grafiği farklı sıcaklıklar için Şekil 4.71'de verilmiştir



Şekil 4.71. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH₄ hidrolizinde TiO₂ destekli La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında (n.) derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği.

Şekil 4.71’de görüleceği gibi bütün sıcaklıklar için tepkime hız mertebesinde 0.25. derecede olduğu ve elde edilen doğruların eğiminde her bir sıcaklığa ait tepkime hız sabiti bulunur. Şekil 4.71’in içine her bir sıcaklığa ait doğru denklemi verilmiş, bu doğru denklemindeki eğim $(n-1).k$ değerini ifade etmekte olup burada (k) değeri bulunur. Ayrıca bunu da ifade etmek gerekir, bütün sıcaklıklar için bulunan doğru denklemleri en iyi temsil ettiği gösteren regresyon katsayılarının 0.98’den büyük olması, seçilen değerlerin doğruluk derecesini göstermesi bakımında önemlidir. Şekil 4.71(a)’da elde edilen reaksiyon hızı sabitleri reaksiyona ait aktivasyon enerjisini bulmak amacı ile Arrhenius eşitliği kullanarak $\ln k$ ’ye karşın $1/T$ grafiği çizildi elde edilen davranış Şekil 4.71 (b)’de verilmiştir. Şekil 4.71 (b)’de görüldüğü gibi elde edilen doğrunun eğiminde Arrhenius eşitliğinde TiO_2 destekli La-Ni-Mo-B katalizör varlığında KBH_4 hidrolizine ait aktivasyon enerjisi 42.862 kJ/mol olarak bulunmuştur.

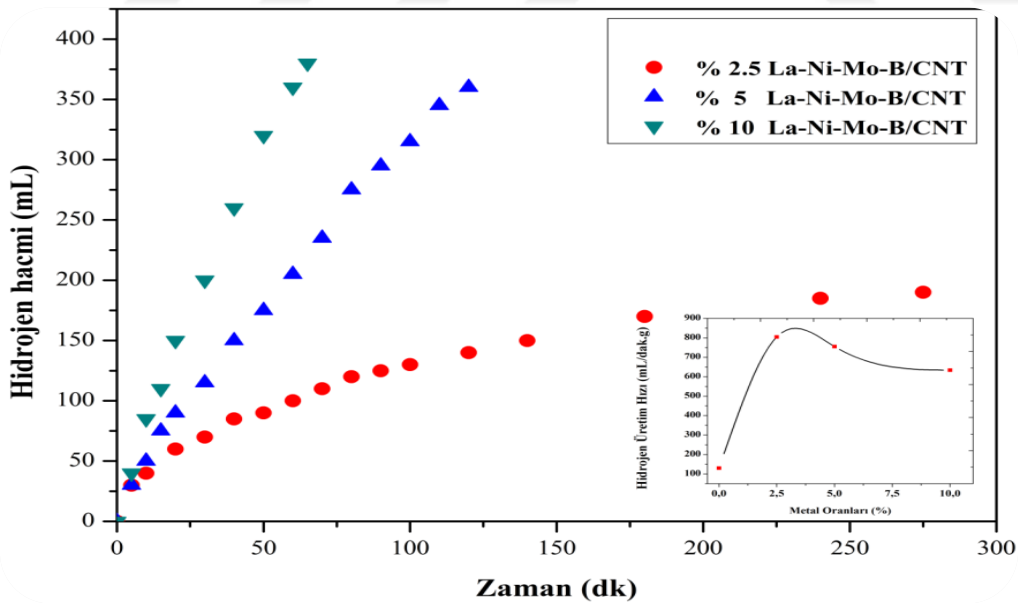


Şekil 4.71. (b) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde TiO_2 destekli La-Ni-Mo-B Katalizörü varlığında Arrhenius eşitliği kullanarak $\ln k$ ’ye karşın $1/T$ grafiği.

4.2.18. CNT destekli La- Ni-Mo-B katalizörü

4.2.18.1. La- Ni-Mo-B /CNT optimum oranının belirlenmesi

Borhidrürlerin hidrolizini incelerken en önemli parametrelerden biri olan KOH 'in ortamda bulunması çözeltinin stabilitesini sağlamak açısından önem arz etmektedir. Bu nedenle karbon nano tüp destekli La-Ni-Mo-B katalizörünün KBH_4 hidrolizine etkisi incelenirken deneysel çalışmaların başlangıcında çözeltideki KOH etkinliği incelendi, fakat çözelti ortamının bazikliğini sağlayan KOH varlığında CNT yüklü La-Ni-Mo-B katalizörünün KBH_4 hidrolizi üzerinde her hangi bir katalitik etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle çalışmanın diğer kinetikel çözelti ortamına her hangi bir baz ilavesi yapılmamıştır. CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörünün katalitik aktivitesini belirleyen diğer bir parametre olan destek malzemesine yüklenen optimum katalizör miktarını belirlemek üzere farklı miktarlarda % 2.5, % 5 ve % 10 La-Ni-Mo-B katalizör yüzeyine yüklendi ve KBH_4 'ün hidrolizinde etkinlikleri incelendi. Bu şartlarda elde edilen katalizörlerin KBH_4 hidrolizinde kullanılması sonucu elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.72 'de verilmiştir.

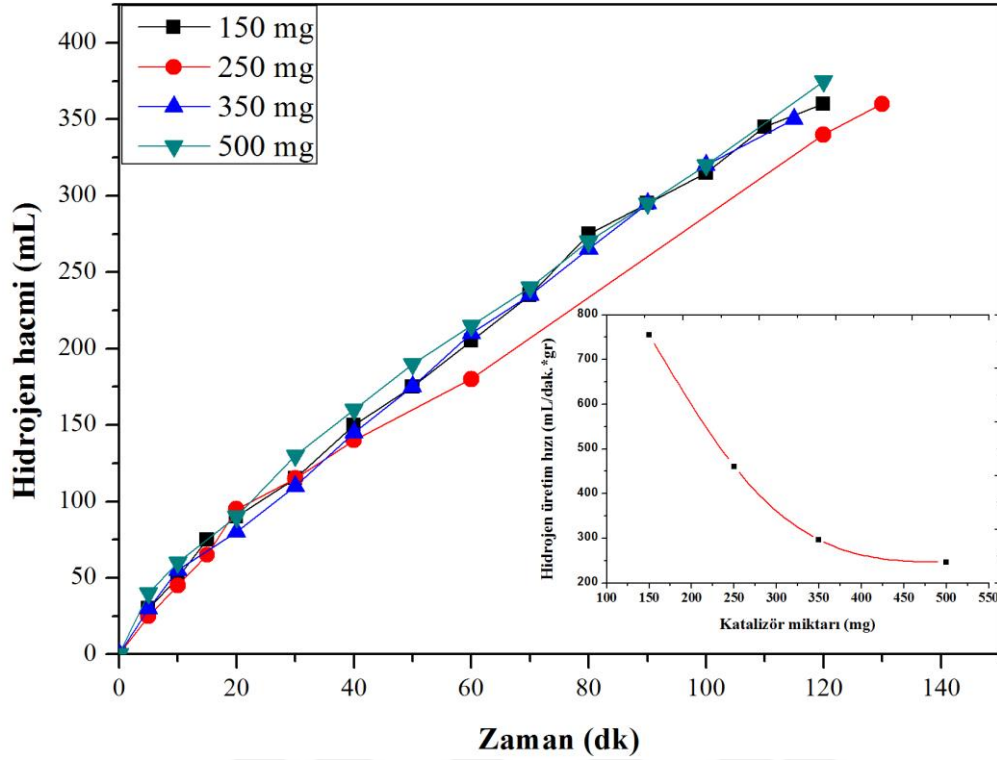


Şekil 4.72. Sabit CNT miktarına karşılık, farklı miktarlarda ilave edile La-Ni-Mo-B katalizörünün H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve H_2 üretim hızının La- Ni-Mo-B /CNT oranına bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.72'de görüleceği gibi, % 2.5 La-Ni-Mo-B yüklenen CNT katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi sonlanmazken % 5 La-Ni-Mo-B içeren CNT destekli katalizör varlığında 100 dakika civarında, % 10 katalizör içeren CNT destek malzemesi varlığında ise 75 dakikada sonlanmaktadır. Bu durumda hangi yükleme miktarının etkinliği bakımında daha uygun olduğunu belirlemek amacı ile Şekil 4.72'deki değerler kullanarak hidrojene ait ilk hızları hesaplanmış ve elde edilen grafiksel davranış aynı şekil içinde verilmiştir. Hidrojen başlangıç üretim hızları grafiğinde görüleceği gibi % 2.5 katalizör içeren destek malzemesi ile %5 bileşimine sahip olan destek malzemelerinin ilk hızları hemen hemen aynı değere sahip olduğu görülebilir. Fakat daha öncede ifade edildiği gibi % 2.5 katalizör içeren destek malzemesi varlığında hidroliz reaksiyonunun sona ermemesinden bu bileşime sahip bir katalizörün kullanılmasının doğru olmayacağına, bunun yerine % 5 katalizör içeren destek malzemesinin kullanılması daha uygun olacağına karar verildi.

4.2.18.2. Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisi

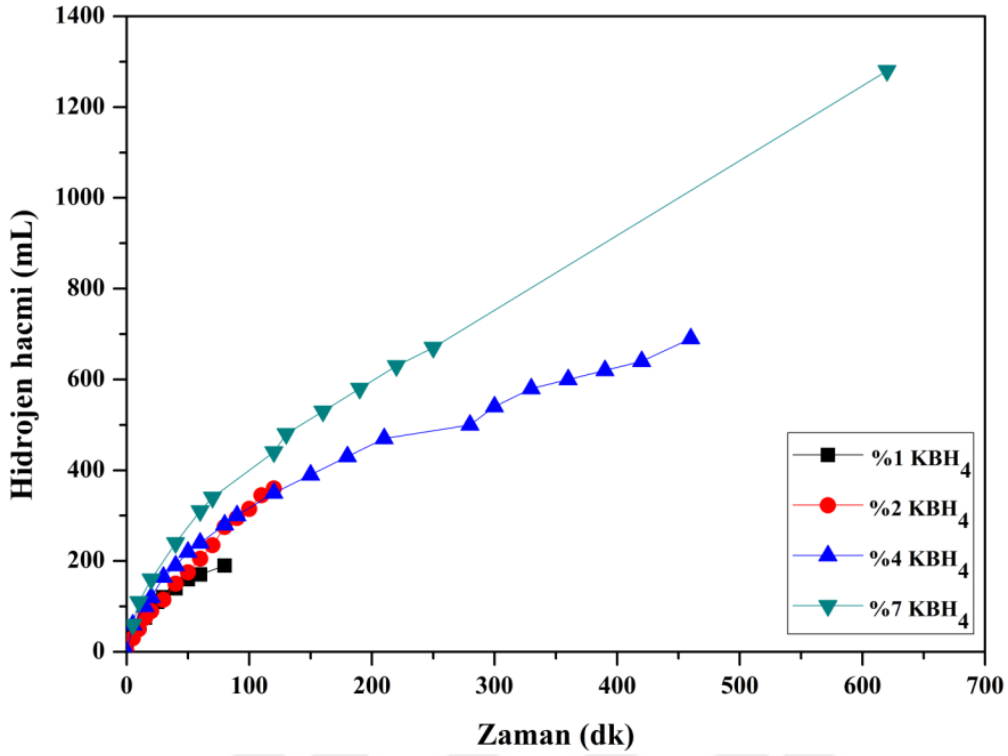
CNT destek malzemesi üzerine farklı miktarlarda La-Ni-Mo-B katalizörü yüklenmesi ile potasyum borhidrürün hidrolizine etkisi incelenmiş elde edilen sonuçlar Şekil 4.73'de verilmiştir. Şekil 4.73'de görüldüğü gibi çözelti ortamında sabit KBH_4 konsantrasyonu varlığında farklı miktarlarda CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörü kullanıldığında hidroliz reaksiyonuna bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Hâlbuki daha önce yapılan çalışmalarda çözelti ortamında katalizör miktarı arttıkça aktif bölge sayısını artmasından dolayı hidroliz reaksiyonu daha kısa sürede sona erdiği tespit edilmişti. Ancak burada ki davranışın oldukça ilginç olduğu ve katalizör miktarı artmasına rağmen hidroliz hızının değişmediği görülmektedir. Bu davranışın muhtemel nedeni, çözeltide bulunan katalizör çözelti ortamında oluşan difüzyon ara yüzeyinin katalitik aktivitesini kontrol etmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu yaklaşımın doğruluğu difüzyon tabakasına etki eden çözelti konsantrasyonu ile sıcaklık parametrelerinin CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörünün etkisi incelendiğinde anlaşılabacaktır.



Şekil 4.73. CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizöründe farklı katalizör miktarının H_2 gaz hacminin zamanla ve hidrojen ilk üretim hızının katalizör miktarı bağlı olarak değişimi.

4.2.18.3. KBH_4 konsantrasyonunun hidroliz tepkimesine etkisi

Farklı konsantrasyonlara sahip KBH_4 içeren çözeltilerin CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörün hidrolizine etkinliği sabit katalizör miktarı varlığında $30^\circ C$ ' de gerçekleştirilen farklı konsantrasyonlardaki KBH_4 çözeltilerinin hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.74'de verilmiştir.

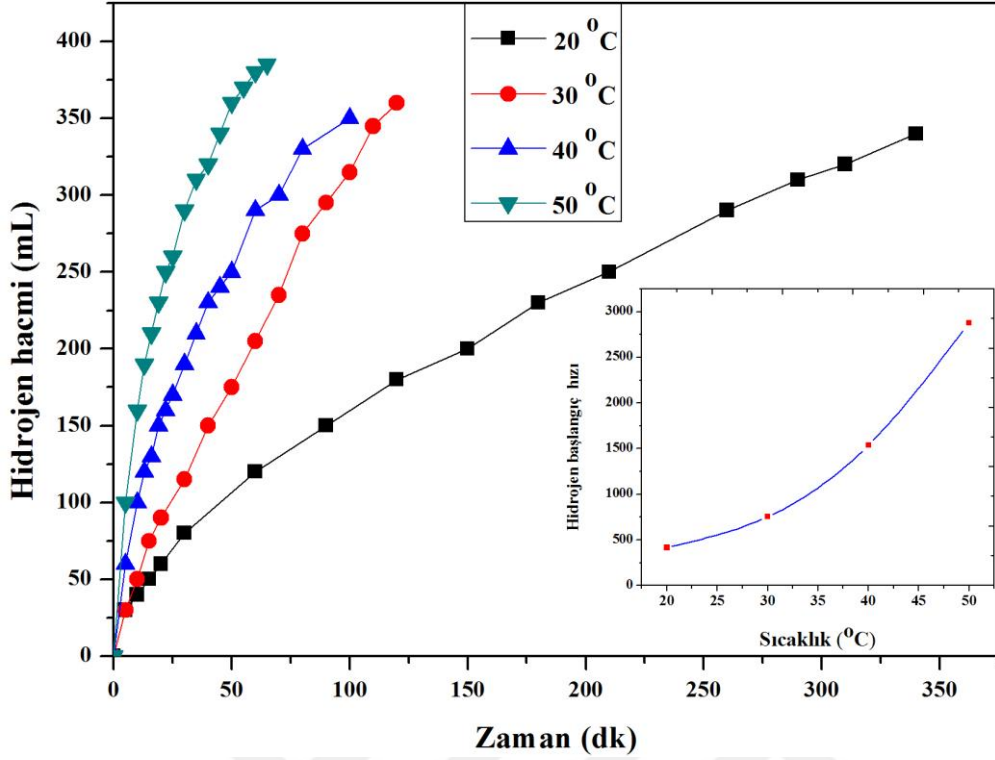


Şekil 4.74. Farklı KBH₄ konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H₂ hacminin zamanla değişimi.

Şekil 4.74 'de görüldüğü gibi çözeltideki KBH₄ konsantrasyonu arttıkça hidroliz hızı da artmaktadır. Bu durumu şu şekilde açıklayabiliriz, CNT yüklü La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında farklı KBH₄ çözeltilerin hidrolizinde, hidroliz hızının çözelti konsantrasyonuna bağlı olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yani daha önce ifade edildiği gibi CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizinin difüzyon tabakası tarafından kontrol edildiğinden dolayı çözelti ortamında KBH₄ konsantrasyonu arttıkça difüzyon tabakasını geçen molekül sayısı artmakta, buna bağlı olarak difüzyon hızı da artmaktadır.

4.2.18.4. Sıcaklığın hidroliz tepkimesine etkisi

Ortamın sıcaklığı kimyasal bir reaksiyon için, önemli bir etkidir. Bu nedenle La-Ni-Mo-B katalizör varlığında % 2 KBH₄ içeren çözeltinin farklı sıcaklıklardaki hidrolizinin incelenmesi sonucu açığa çıkan H₂ gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.75 'te verilmiştir.



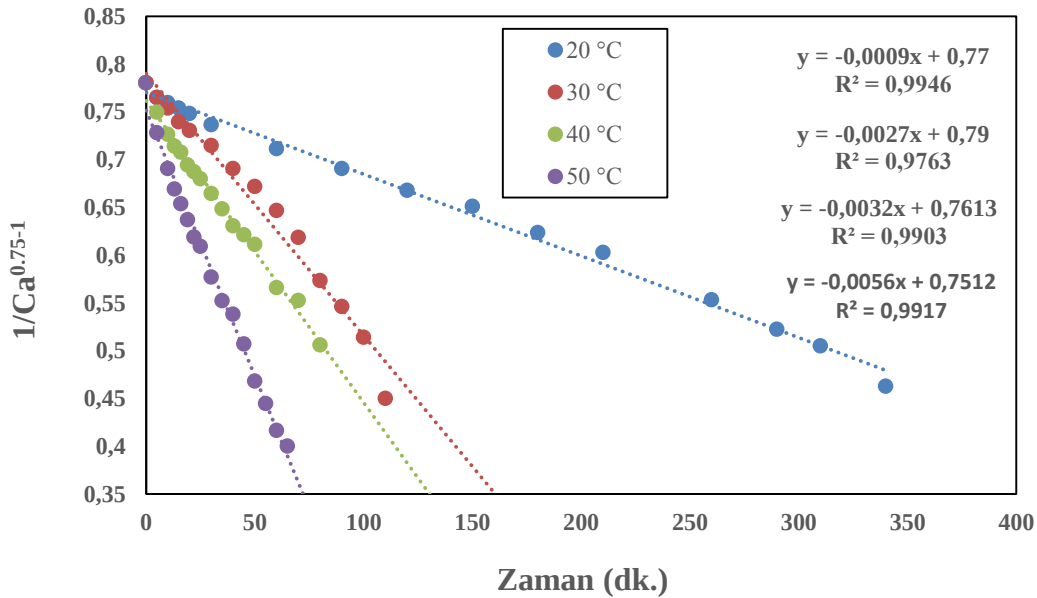
Şekil 4.75. Farklı sıcaklıklarda % 5 La-Ni-Mo-B yüklenmiş CNT destekli katalizör varlığında hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi.

Şekil 4.75 'de görüleceği gibi sıcaklık arttıkça hidroliz hızı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Bütün sıcaklıklarda H_2 hacmi zamanla değişimi doğrusal olmayıp bir eğri denklemi ile ifade edilebilir. Sıcaklığın KBH_4 hidrolizi üzerine oldukça etkin olduğunu, bu etkinliğin ölçütüne örnek olarak KBH_4 içeren çözeltinin hidrolizinin 20 °C 'de 350 dakika ve 50 °C'de reaksiyonun 80 dakikada bitmiş olmasını gösterilebilir. Şekil 4.75'de hidrojen hacminin zamanla değişimi grafiğinde farklı sıcaklıklardaki reaksiyon ilk hızları hesaplanmış olup davranış değişiklikleri aynı şekil içinde farklı bir grafikte verilmiştir. Hidrojen üretim başlangıç hızları grafiğinde görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile birlikte reaksiyon ilk hızları parabolik olarak hızlı bir şekilde artmaktadır.. Örneğin 20 °C'de 400 $mLH_2/g.kat.dk.$ civarında iken aynı şartlarda sıcaklık 50 °C'ye çıkarıldığında ise 2700 $mLH_2/g.kat.dk.$ değerine çıkması bunun en iyi göstergelerinden bir tanesidir. Sıcaklığın artması ile birlikte reaksiyon hızının bu denli hızlı artmasının iki nedeni olabilir, birinci neden molekül hareketinin artması sonucu reaksiyon ve difüzyon adımlarının hızlanması, diğer bir nedeni ise daha önce ifade edildiği gibi sıcaklığın artması ile difüzyon tabakasının incelenmesi ve hidroliz davranışının reaksiyon kontrollü olması ile ilgili olabilir.

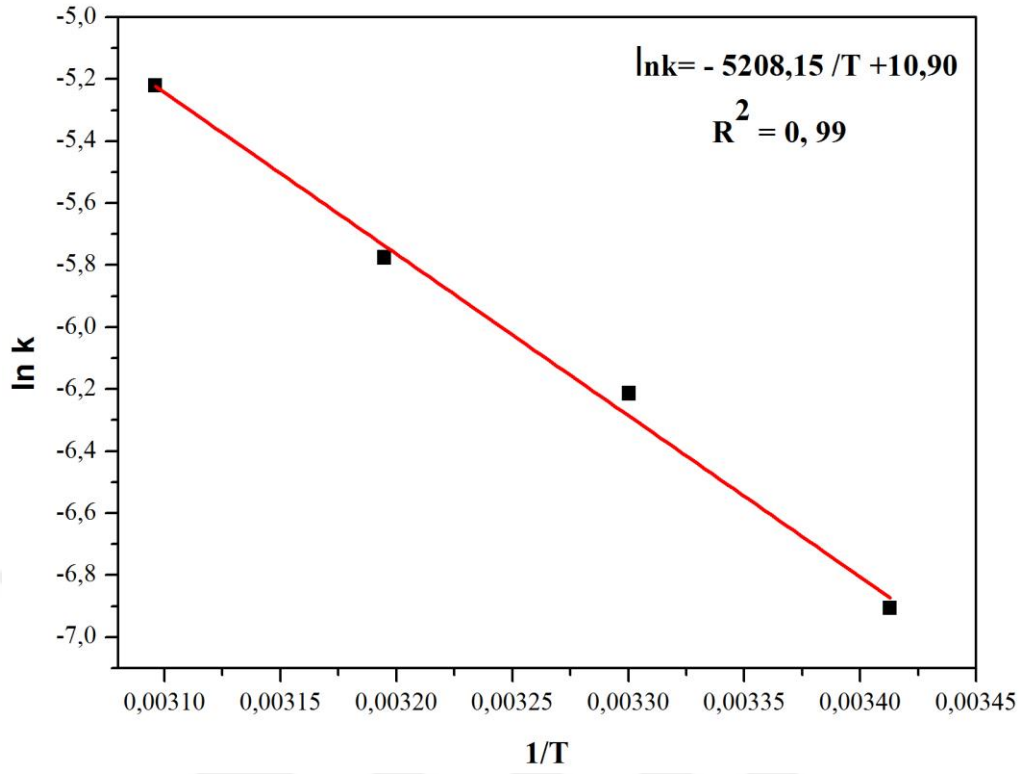
4.2.18.5. KBH₄ hidrolizin kinetiği ve tepkime hız mertebesi

Şekil 4.75’de verilen farklı sıcaklıklardan elde edilen hidroliz sonuçlarını kullanarak reaksiyona giren KBH₄ konsantrasyonların zamanla değişimi belirlenmiş ve elde edilen bu konsantrasyon n. derecede kinetik modelini uygulayarak $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ ‘e karşın zaman grafiği çizilmiş ve en uygun n değeri regresyon katsayılarına bakılarak belirlenmiştir..

Şekil 4.76’da görüleceği gibi bütün sıcaklıklar için regresyon hız mertebesinin 0.75. derecede olduğu ve elde edilen doğruların eğiminde her bir sıcaklığa ait reaksiyon hız sabiti bulunur. Şekil 4.76’da farklı sıcaklıklar için elde edilen doğru denkleminin uygunluğunu gösteren regrasyon katsayılarının 0.98’den büyük olması, seçilen n değerinin uygunluğu göstermesi bakımında önemlidir. Şekil 4.76’da elde edilen reaksiyon hızı sabitleri reaksiyona ait aktivasyon enerjisini bulmak amacı ile Arrhenius eşitliği kullanarak lnk’ye karşın 1/T grafiği çizildi ve elde edilen davranış Şekil 4.76’da verilmiştir. Şekil 4.76’da görüldüğü gibi elde edilen doğrunun eğiminde Arrhenius eşitliğinde CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında KBH₄ hidrolizine ait aktivasyon enerjisi 43.31 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 4.76. (a) Farklı sıcaklıklarda KBH₄ hidrolizinde CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında (n.) derecede tepkime modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ ’in değişim grafiği.



Şekil 4.76. (b) Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörü varlığında Arrhenius eşitliğine göre $\ln k$ 'ye karşın $1/T$ grafiği

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılmak üzere desteksiz ve destekli La-Ni-Mo-B, Ni-P-B, Ni₂P ve Ru(0) katalizörleri sentezlenmiş, katalizörlerin etkinlikleri mikrodalga ve plazma ile muamele edilerek etkileri incelenmiştir. Destek malzemesi olarak CNT, TiO₂ ve CeO₂ kullanılmıştır. Potasyum borhidrür hidroliz çalışmalarında KOH konsantrasyonu, KBH₄ konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılması ile elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Desteksiz ve destekli La-Ni-Mo-B, Ni-P-B, Ni₂P ve Ru(0) katalizörleri başarılı bir şekilde sentezlendiği XRD, FTIR, EDX ve SEM sonuçları ile belirlenmiştir.

La-Ni-Mo-B Katalizörü

1) Destek malzemelerinin genellikle katalizör aktivitesini artırdığı tespit edilmiştir.

2) Mikrodalga ve plazma katalizörlerin aktivitelerini fazla artırmadığı tespit edilmiştir.

3) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli La-Ni-Mo-B katalizörü kullanıldığında KOH konsantrasyonu etkisi incelendiğinde CNT destekli La-Ni-Mo-B katalizörlerin aktif olmadığını ve TiO₂ destekli La-Ni-Mo-B ile desteksiz La-Ni-Mo-B katalizörlerin % 2,5 KOH konsantrasyonunda daha aktif oldukları tespit edilmiştir.

4) La-Ni-Mo-B/destek malzemesi oranı belirlenmiş ve TiO₂, CNT ve CeO₂ destek malzemeleri için en iyi oranların sırası ile % 2,5, % 2,5 ve % 5 olduğu tesbit edilmiştir.

5) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli La-Ni-Mo-B katalizörü kullanıldığında potasyum borhidrür konsantrasyonu parametresinin etkisi

incelendiğinde artan KBH_4 konsantrasyonu ile birlikte hidrojen başlangıç hızının azaldığı belirlenmiştir.

6) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli La-Ni-Mo-B katalizörü kullanıldığında artan ortam sıcaklığı ile birlikte hidroliz hızının arttığı görülmüştür.

7) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli La-Ni-Mo-B katalizörü kullanıldığında hidroliz bozulma kinetiği ve aktivasyon enerjisi belirlenmiş potasyum borhidrürün n. derece kinetiği La-Ni-Mo-B, CeO_2 destekli La-Ni-Mo-B, CNT destekli La-Ni-Mo-B ve TiO_2 destekli La-Ni-Mo-B katalizörleri için sıra ile 0.66, 1.02, 0.35 ve 1.45 olduğu tespit edilmiştir.

8) Potasyum borhidrür bozulma aktivasyon enerjisi La-Ni-Mo-B , mikrodalgaya tabi tutulmuş, La-Ni-Mo-B, CNT destekli La-Ni-Mo-B ve TiO_2 destekli La-Ni-Mo-B katalizörleri için sıra ile 49.38 , 62.36 ,42.12 ve 50.89 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. La-Ni-Mo-B katalizörü için yapılan destekli ve desteksiz uygulamaların tamamı, Ni-P-B, Ni_2P ve $\text{Ru}(0)$ katalizörleri için de sentezleyerek potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılmış, sonuçları değerlendirilmiş ve bunların etkileri belirlenmiştir.

Ni-P-B, Katalizörü için

1) Katalizörün mol fraksiyonu belirlenmiş olup en iyi Ni/P oranının 0.184 olduğu ve destekli katalizörlerin metal oranlarının sırayla Ni-P-B/ TiO_2 , Ni-P-B/ CeO_2 , Ni-P-B/CNT % 5, % 2.5, % 5 olduğu belirlenmiştir.

2) Bu katalizörde destek malzemelerinin katalizör aktivitesini artırmadığı tespit edilmiştir.

3) Mikrodalga ve plazma katalizörlerin aktivitelerini fazla artırmadığı belirlenmiştir.

4) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli Ni-P-B katalizöründe KOH konsantrasyonu etkisi incelendiğinde % 2,5 KOH konsantrasyonunda daha aktif olduğu tespit edilmiştir.

5) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli Ni-P-B katalizörü kullanıldığında potasyum borhidrür konsantrasyonu parametresinin etkisi

incelendiğinde artan KBH_4 konsantrasyonu ile birlikte hidrojen başlangıç hızının azaldığı tespit edilmiştir.

6) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli Ni-P-B katalizörü kullanıldığında artan ortam sıcaklığı ile birlikte hidroliz hızının arttığı görülmüştür.

7) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz Ni-P-B katalizörü kullanıldığında hidroliz bozulma kinetiği ve aktivasyon enerjisi belirlenmiş potasyum borhidrürün n. derece kinetiği 0.25 ve aktivasyon enerjisinin 58.53 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir.

Ni₂-P Katalizörü için

1) Katalizörün mol fraksiyonu belirlenmiş Ni/P ve en iyi oranının 0.361 olduğu, destekli katalizörlerinin metal oranlarının Ni₂-P/TiO₂, % 5 olduğu belirlenmiştir.

2) Bu katalizörde da destek malzemelerinin katalizör aktivitesini artırmadığı görülmüştür..

3) Mikrodalga ve plazma ile muamelenin katalizörlerin aktivitesine fazla bir etkinin oluşmadığı tespit edilmiş.

4) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli Ni₂-P katalizörde KOH konsantrasyonun bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

5) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli Ni₂-P katalizörü kullanıldığında potasyum borhidrür konsantrasyonu parametresinin etkisi incelendiğinde artan KBH_4 konsantrasyonu ile birlikte hidrojen başlangıç hızının azaldığı tespit edilmiştir.

6) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli Ni₂-P katalizörü kullanıldığında artan ortam sıcaklığı ile birlikte hidroliz hızının arttığı görülmüştür.

7) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz Ni₂-P katalizörü kullanıldığında hidroliz bozulma kinetiği ve aktivasyon enerjisi belirlenmiş potasyum borhidrürün n. derece kinetiği 0.93 ve aktivasyon enerjisinin 60.72 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir.

Ru(0) Katalizörü için

1) Desteksiz ve destekli Ru(0) katalizörleri başarılı bir şekilde sentezlendiği XRD, FTIR, EDX ve SEM sonuçları ile belirlenmiştir.

2) Destek malzemelerinin genellikle katalizör aktivitesini artırdığı tespit edilmiştir.

3) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli Ru (0) katalizörü kullanıldığında KOH konsantrasyonu etkisi incelendiğinde KOH miktarı ile orantılı olarak katalizörlerin etkinliğinin düştüğünü tespit edilmiş ve bu yüzden desteksiz ve destekli Ru(0) katalizörlerinde KOH kullanılmamıştır.

4) Ru(0)/destek malzemesi oranı belirlenmiş ve TiO₂, CNT ve CeO₂ destek malzemeleri için en iyi oranların sırası ile % 1,25, % 2,5 ve % 10 olduğu tesbit edilmiştir.

5) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli Ru(0) katalizörü kullanıldığında potasyum borhidrür konsantrasyonu parametresinin etkisi incelendiğinde artan KBH₄ konsantrasyonu ile birlikte hidrojen başlangıç hızının azaldığı tespit edilmiştir.

6) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli Ru(0) katalizörü kullanıldığında artan ortam sıcaklığı ile birlikte hidroliz hızının arttığı görülmüştür.

7) Potasyum borhidrür hidrolizinde desteksiz ve destekli Ru(0) katalizörü kullanıldığında hidroliz bozulma kinetiği ve aktivasyon enerjisi belirlenmiş potasyum borhidrürün n. derece kinetiği Ru(0), TiO₂ destekli Ru(0) , CeO₂ destekli Ru(0) ve CNT destekli Ru(0) katalizörleri için sıra ile 0.66, 0.33, 0.43 ve 0.33 olduğu tespit edilmiştir.

8) Potasyum borhidrür bozulma aktivasyon enerjisi, Ru(0), TiO₂ destekli Ru(0), CNT destekli Ru(0) ve CeO₂ destekli Ru(0) katalizörleri için sıra ile 63.06, 54.28 ,53.99 ve 58.86 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Yukarıdaki sonuçlara göre sentezlenen desdeksiz ve testekli La-Ni-Mo-B, Ni-P-B, Ni₂P ve Ru(0) katalizörlerin potasyum borhidrür hidrolizinde etkili olduğu belirlenmiştir. Söz konusu katalizörler potasyum borhidrür hidrolizinde kullanıldığında elde edilen hidrojenin yakıt pillerinde kullanılması uygun sonuçlar doğuracağı kanatına varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Adams, R.M., 1964. **Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes**. John Wiley and Sons. New York.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Pettilo, P.J. Binder, M., 2000. An ultrasafe hydrogen generator: Aqueous, alkaline borohydride Solutions and Ru Catalyst. **Journal of Power Sources**, **85**: 186-189.
- Aycan, G., 2000. Scanning electrochemical microscopy (SECM). **Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi**, İstanbul. 11-25.
- Aydın, M., 2016. **Sodyum Borhidrür'ün Hidroliz Reaksiyonu için etkin Co-Ti-B Üçlü Katalizörlerin Hazırlanması ve Kinetik Özelliklerinin İncelenmesi** (yüksek lisans tezi). Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
- Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T., Haruta, M., 1997. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation, **Spriger Link**, **44**: 83-87
- Barbir, F., 2009. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. **Energy**, **34**: 308-312.
- Baydaroglu, F., Özdemir, E., Hasimoğlu, A., 2014. An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH₄. **International Journal of Hydrogen Energy**, **39**: 1516-1522.
- Boztepe, M., 2009. **TMMOB İKK İzmir Kent Sempozyumu** İzmir ve çevresinde yenilenebilir enerji Kaynakları Potansiyeli ve Kullanımı.
- Catania, P.J., 2002. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides, NATO Science Series (Series II: Mathematics, Physics and Chemistry), **Kluwer Academic Pub.** (Editors: Hampton, M.D., Schur, D.V., Yu, S., Trefilov). London, **71**: 291-308.
- Çakar, M. C.; Fırık, Ü. B.; Kurban, M. 2009. Yenilenebilir enerji kaynakları ve ulaşım sistemlerinde kullanım uygulaması.V. **Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Bildiriler Kitabı**, 237-241.

- Durbin, D.J., Malardier-Jugroot C. 2013. Review of hydrogen storage techniques for On boards vehicle applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 14595-14617.
- Damjanović, L., Bennici, S., Auroux, A., 2010. A direct measurement of the heat Evolve duringthe sodium and potassium borohydride catalytic hydrolysis, *Journal of Power Sources*, **195**: 3284–3292.
- Dinçer, İ., 2002, Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy Systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**: 265-285.
- Durap F., Zahmakıran, M., S Özkar., 2009. Water soluble laurate-stabilized ruthenium (0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane: high activity and long lifetime. *International journal of hydrogen energy*, **34**: 7223-7230.
- Fakioğlu, E., Yürüm, Y., Veziroğlu, T.N., 2004. A Eewiew of Hydrogen Storage Systems Based on Boron and Its Copmounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**: 1371-1376.
- Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C., 2003. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *International Journal of Hydrogen Energ*, **28**: 1095–1100.
- Huang, Y., Wang, Y., Zhao, R., Shen, P. K., Wei, Z., 2008. Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co–B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**: 7110-7115.
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. **354**: 56–58.
- Izgi, M. S., Şahin, Ö., Saka, C., 2016. Hydrogen production from NaBH₄ using Co Cu-B catalysts prepared in methanol: Effect of plasmatre atment. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**: 1600-1608.
- Jain I.P., Jain P., Jain A., 2010. Novel hydrogen storage materials: A review of light Weight complex hydrides. *Journal of Alloysand Compounds*, **503**: 303-339.
- Kim, J., Lee, H., Han, S., Kim, H., Song, M. ve Lee, J., 2004. Production of Hydroge from Sodium Borohydride in Alkaline Solution: Development of Catalyst with High Performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**: 263-267.

- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi H., 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1029-1034.
- Kojima, Y., Haga, T., 2003. Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 989-993.
- Köse, D., 2013. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü <https://www.library.cu.edu.tr/tezler.pdf>. Erişim tarihi: 25.09.2018
- Kükrer, B., 2007. *Hidrojen Enerjisinin Gelişme Potansiyeli ve Türkiye Ekonomisi Açısından Değerlendirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi,) Eskişehir.
- Küleçi, C.Ö., 2009. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Arasında Jeotermal Enerjinin Yeri ve Türkiye Açısından Önemi, *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi* 1: Ankara, 83-90.
- Liu, J., Zhao, Z., Wang, J., Xu, C., Duan, A., Jiang, G., Yang, Q., 2008. The highly active catalysts of nanometric CeO₂-supported cobalt oxides for soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84: 185–195.
- Liu, J., Wu, Y., Qin, C., Yang, X., Yasuda, T., Islam, A., Zhang, K., Peng, W., Chen, W., Han, L., 2014. A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7 (9): 2963-2967.
- Mat, M.D., 2003, Hidrojen Depolama Teknikleri, *II. Ulusal Hidrojen Kongresi*, 9 Temmuz 2003, Ankara, 123-155.
- Momirlan, M., Veziroğlu, T.N., 2002. Current Status of Hydrogen Energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6: 141-179.
- Momirlan, M., Veziroğlu, T.N., 2005. -The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 795-802.
- Noyan, Ö.F., 2003. Hidrojenin Özellikleri. *II. Ulusal Hidrojen Kongresi*. 9 Temmuz, Ankara, 41-55.
- Özkar, S., Zahmakıran, M., 2005. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 404: 728-731.

- Özsaban M., 2009. ***Yüksek Basınçta Hidrojen Depolama İşleminin Termodinami Modellenmesi ve Enerji Sürdürülebilirlik Analizi.*** (yüksek lisans tezi basılmamış), Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Panneerselvam, A., Periyasamy, G., Ramasamy, K., Afzaal, M., Malik, M.A., O'Brien, P., Burton, N.A., Waters, J., Dongen, B. Ev., 2010. Factors controlling material deposition in the CVD of nickel sulfides, selenides or phosphides from dichalcogenoimidodiphosphinato complexes: deposition, spectroscopic and computational studies. ***Dalton Transactions***, **39** (26): 6080-6091.
- Pulat, Ö.E., 2009. ***Enerji Kaynakları ve Batı Karadeniz'in Hidroelektrik Enerji Potansiyeli.*** (Yüksek Lisans Tezi), Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.
- Rakap, M., Kalu, E.E., Ozkar, S., 2011. Cobalt–nickel–phosphorus supported on Pd-activated TiO₂ (Co–Ni–P/Pd–TiO₂) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. ***Journal of Alloys and Compounds***, **509**: 7016-7021.
- Riis ,T., Hagen E.F., Vie J.S.P., Ulleberg, Q., 2006. Hydrogen Production and Storage, ***International Energy Publications, France.***
- Ross, D.K., 2006. Hydrogen storage: the major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars, ***Vacuum***, **80**: 1084-1089.
- Sangoi, R.N. 2003. ***Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes and poly (3-alkylthiophenes) for Sensor and Charge Storage Applications*** (master thesis, unpublished). Rochester Institute of Technology RIT Scholar Works Center for Materials Science and Engineering, Rochester.
- Sherif, S.A., Barbir, F., Veziroğlu, T.N., 2005. Towards a Hydrogen Economy. ***The Electricity Journal***, **18**: 62-76.
- Swang, W.Y., Zhang, X.Z., Yang, Y.Q., Yang, Y.S., Tauster, S.J., Fung, S. C., Garten, R.L. 1982. The Nature of Active Sites in SMSI Catalysts: Mixtures of Ni/TiO₂ and Pt/TiO₂. ***Studies in Surface Science and Catalysis***, **11**: 185-192.
- Şahin Ö., Dolaş, H., Özdemir, M., 2007 The effect of various factors on the hydrogen generation by hydrolysis reaction of potassium borohydride. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **32**:2330-2336

- Şahin, Ö., Karakas Duygu E.K., Kaya M., Saka C., 2016. The effects of plasmatreatment on electro chemical activity of Co-B-P catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH_4 . ***Journal of the Energy Institute***, 1-10.
- Şahin, Ö., Ekinici, A., Balbay, A., Saka, C., 2017. Effects of plasma treatment, Lacontent and temperature on La–Ni–Mo–B catalysts hydrogen production from NaBH_4 hydrolysis. ***Surface Engineering***, **33**: 499-505.
- Uhrig, RE., 2004. Engineering challenges of the hydrogen economy. Bent Tau Beta Pi ***Spring***.
- Wang, L., Huang, L., Jiao, C., Huang, Z., Liang, F., Liu, S., Wang, Y., Zhang, H., 2017. Preparation of Rh/Ni bimetallic nanoparticles and their catalytic activities for hydrogen generation from hydrolysis of KBH_4 . ***Catalysts***, **7**: 125.
- Wang, M., 2016. Native Cellulose Nanofibril-based Functional Materials., ***Department of Applied Physics, PhD, Helsinki***,
- Wang, W.Y., Zhang, X.Z., Yang Y.Q., Yang, Y.S., Peng, H.Z., Luo, H.A., 2012. Preparation of La-Ni-Mo-B amorphous catalyst and its catalytic properties for hydrodeoxygenation of phenol. ***Acta Physico-Chimica. Sinica***, **28**: 1243-1251.
- Xu, D., Haizhen Wang, H., Guo, Q., Ji, S., 2011. Catalytic behavior of carbon supported Ni–B, Co–B and Co–Ni–B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH_4 . ***Fuel Processing Technology***, **92**: 1606-1610.
- Xu D., Dai P., Liu X., Cao C., Guo Q., 2008. Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution. ***Journal of PowerSources***. **182**: 616-620.
- Xu, D., Wang, H., Guo, Q., Ji, S., 2011. Catalytic behavior of carbon supported Ni–Co–B and Co–Ni–B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH_4 . ***Fuel Processing Technology***, **92**: 1606-1610.
- Yıldız, A., Genç, Ö., 1993. ***Ensrümantal Analiz. Hacettepe Üniversitesi Yayınları***, Ankara. 109.
- Yumurtacı, Z., Öztürk, R., 2007. Hidroelektrik Enerji, [http://www. qenbilim.com/content/ /1 473/84](http://www.qenbilim.com/content/1473/84)). Erişim tarihi:12.06.2018.
- Zahmakiran, M., Tonbul, Y., Ozkar, S., 2010. Ruthenium(0) nanoclusters stabilized by a nanozeolite framework: Isolable, reusable, and green catalyst for the hydrogenation of neat aromatics under mild conditions with the unprecedented

catalytic activity and lifetime *Journal of the American Chemical Society*, **132**:6541-6549

Zahmakiran, M., Özkar, S., 2008. Intrazeolite Ruthenium(0) nanoclusters: A superb catalyst for the hydrogenation of benzene and the hydrolysis of sodium borohydride. *Langmuir*, **24**: 7065–7067.

Züttel, A., 2003. LiBH₄ a new hydrogen storage material Author links open overlay pan. *Journal of Power Sources*, **118**:1-7.



ÖZ GEÇMİŞ

1961 yılında Batman’da doğdu. 1982 yılında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandı. 1986’da mezun oldu. 1988 yılında Siirt Eğitim Yüksek okulunda Öğretim görevlisi olarak göreve başladı. 1998 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalından yüksek lisansını tamamladı. 2015 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 20/11/2019

Tez Başlığı / Konusu:

Potasyum bor hidrür (KBH₄) hidrolizinin çeşitli katalizörler varlığında farklı parametrelere bağlı olarak incelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Bulgular, Tartışma ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 118 sayfalık kısmına ilişkin, 20/11/2019, tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %7 (Yedi) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

25.11.2019
C.M.K.
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: MEHMET SALİH KESKİN

Öğrenci No:159102091

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: Anorganik

Statüsü: Y. Lisans ☐

Doktora ☒

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR



Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

(Ünvan Adı Boyalı İmza)

Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü