

**AMONYUM BORANDAN SIVI FAZDA HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN
STİREN DİVİNİL BENZEN VE ALÜMİNA DESTEKLİ KATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ**

Tayyibe ŞİMŞEK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2013

ANKARA

Tayyibe ŞİMŞEK tarafından hazırlanan AMONYUM BORANDAN SIVI FAZDA HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN STİREN DİVİNİL BENZEN VE ALÜMİNA DESTEKLİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Göksel ÖZKAN

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Atilla BIYIKOĞLU

.....

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Göksel ÖZKAN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Ayşe MURATHAN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi:/...../.....

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Tayyibe ŞİMŞEK

**AMONYUM BORANDAN SIVI FAZDA HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN
STİREN DİVİNİL BENZEN VE ALÜMİNA DESTEKLİ KATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Tayyibe ŞİMŞEK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ağustos 2013

ÖZET

Kimyasal hidrojen depolama bileşiklerinin başında, özellikle son yıllarda dikkat çeken yüksek hidrojen kapasiteli (kütlece %19,6 H₂), sulu çözeltide kararlı yapı sergileyen amonyum boran (AB;NH₃BH₃) gelmektedir. Düşük sıcaklıkta ve yüksek verimde AB'den hidrojen üretiminin amaçlandığı bu çalışmada AB'nin heterojen fazda katalitik hidrolizi çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar katalizörlerin sentezi, parametrik tepkime deneyleri ve kinetik parametrelerin belirlenmesi olmak üzere üç aşamada yürütülmüştür.

Destek maddesi olarak SDVB ve Al₂O₃, aktif madde olarak Pt, Ru, Co, Cs ve Sn'ın seçildiği çalışmada katalizörler, emdirme tekniği ve katyon değişimi ile hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin bazı karakteristik özellikleri belirlenmiş ve aktif maddelerin destek maddesi yüzeyinde genellikle homojen dağılarak nano boyutlarda kaplandıkları görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında, AB'den hidrojen üretimi üzerine başlangıç konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiş ve sonuçta her bir katalizör için %hidrojen üretim verimleri belirlenmiştir.

Değerlendirmeler sonucunda, 50⁰C’de %1Pt/Al₂O₃, %1Ru/Al₂O₃, %2Sn/SDVB ve %2Cs/SDVB katalizörlerinin sırasıyla %87, %84,4, %84,4, %84,4 oranında hidrojen üretim verimiyle en yüksek performansı gösteren katalizörler olduğu belirlenmiştir. Cs ve Sn’nin SDVB destek maddesinde yüksek, Al₂O₃’de düşük performans gösterdiği görülmüştür.

Son aşamada ise gözlenen reaksiyon hız ifadesi için üstel kinetik önerilmiş ve yapılan analizler sonucu %5Co/Al₂O₃ katalizörünün AB’ye göre sıfırıncı mertebe, diğer katalizörlerin birinci mertebe olduğu belirlenmiştir. Ayrıca katalizör miktarının Pt, Ru ve Co katalizörlerinde reaksiyon hız sabitiyle doğrusal ilişkili olduğu, AB başlangıç konsantrasyonunun 40 ⁰C’de Ru, Co içeren katalizörlerde etkili olmadığı, Pt katalizöründe etkin olduğu tespit edilmiştir. Tüm katalizörler için aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve örnek olarak verilen dört katalizör için aktivasyon enerjileri sırasıyla, 32, 29, 30 ve 31 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Bilim Kodu : 912. 1. 038
Anahtar Kelimeler : Katalitik hidroliz, amonyum boran, SDVB destek
Sayfa Adedi : 184
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Göksel ÖZKAN

**DEVELOPMENT OF STYRENE DIVINYLE BENZENE AND ALUMINA
SUPPORTED CATALYST FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM
AMMONIA BORANE IN LIQUID PHASE
(M.Sc Thesis)**

Tayyibe ŞİMŞEK

**GAZİ UNİVERSTY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
August 2013**

ABSTRACT

As chemical hydrogen storage material, especially with high hydrogen capacity (mass ratio %19,6 H₂) and high stability in aqueous solutions, ammonia borane (AB; NH₃BH₃) attracts a great deal of attention recently. In this study, the catalytic hydrolysis in heterogen phase of AB was performed to produce hydrogen from AB with high efficiency at lower temperatures. Experimental studies were conducted in three stages as follows; synthesise of catalyst, parametric reactions experiments and determining the kinetic parameters.

Catalysts were prepared with impregnation and cation exchange techniques in this study where were chosen SDVB and Al₂O₃ as supporting material and Pt, Ru, Co, Cs, Sn as active material. Some characteristic specifications of synthesized catalyst were determined and seen that active materials the surface of support material by dispersing homogenously in nano-scale.

In the second stage of study, the effects of initial concentration, amount of catalyst and temperature on hydrogen production from AB were investigated and the percent efficiency values of hydrogen productions for each catalyst were recorded at the end of the experiment. Results point out that, %1Pt/Al₂O₃,

%1Ru/Al₂O₃, %2Sn/SDVB and %2Cs/SDVB catalysts at 50⁰C were determined catalyst with the highest performance by showing hydrogen production efficiencies of 87%, 84,4%, 84,4%, 84,4% respectively. It was also observed that Cs and Sn had high performance in SDVB support material but low in Al₂O₃.

At the last stage, exponential kinetic for the expression of the observed reaction rate was presented and determined that %5Co/Al₂O₃ catalyst is zero order with respect to AB and the other catalysts are the first order. In addition, the result point out that there is a linear relation between the amount of catalyst in Pt, Ru, and Co catalysts and the reaction rate constant and the initial concentration of AB had no effect on catalyst of Ru and Co at 40 ⁰C but effective on Pt catalyst. For all catalysts, activation energies were determined and for %1Pt/Al₂O₃, %1Ru/Al₂O₃, %2Sn/SDVB and %2Cs/SDVB catalysts, activation energies were calculated as 32, 29, 30, 31 kJ mol⁻¹ respectively.

Science Code : 912. 1. 038

Key Words : Catalytic hydrolysis, ammonia borane, SDVB support

Page Number : 184

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Yönlendirmeleri ve nasihatleriyle çalışmalarım boyunca kendisinden çok şey öğrendiğim Sayın Hocam Doç. Dr. Göksel ÖZKAN’a gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin deneysel ve analiz aşamalarında; katalizör ve destek malzeme hazırlamada gerekli malzeme, teçhizat ve analiz vb. giderlerin karşılanmasında 2011.Ç0294 nolu “Hidrojen Üretimi İçin Polimer Destekli Katı Faz Katalitik Amonyum Boran Üretim Koşulları ve Kinetiğinin Belirlenmesi” başlıklı proje ile destek veren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü’ne (BOREN) katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

Deneysel çalışmalarım esnasında laboratuvar ortamını, sevinçlerimi ve hüznlerimi paylaştığım sevgili Hocam Arş. Gör. Derya ÖNCEL ÖZGÜR’e, ayrıca canım arkadaşlarım Meryem GÜRLÜK ve Esra İNCE ÖZSOY’a zor zamanlarımda hep yanımda oldukları ve beni yüreklendirdikleri için gönülden teşekkür ederim.

Tez yazım aşamasında, bütün yoğunluğuna rağmen yardımlarını esirgemeyen canım abim Cemaleddin ŞİMŞEK’e ve kuzenim Müfide AYDOĞAN AHBAB’a gönülden teşekkür ederim.

Ankara’da kaldığım süre zarfında bana evinin kapılarını açıp beni baş tacı eden canım teyzem Nurşen AYDOĞAN’a ve eşi İkrami AYDOĞAN’a ve yine bu sürede maddi manevi desteğini esirgemeyen canım kuzenim Saliha AYDOĞAN’a gönülden teşekkür ederim.

Son olarak da maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen biricik annem Mesrur ŞİMŞEK ve canım babam Reşat ŞİMŞEK’e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Hidrojen.....	5
2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri	5
2.2.1. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi	6
2.2.2. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi	9
2.3. Hidrojenin Depolanması.....	11
2.3.1. Sıkıştırılmış hidrojen.....	12
2.3.2. Sıvılaştırılmış hidrojen	12
2.3.3. Özel katı maddeler içerisinde adsorplayarak depolama.....	13
2.4. Amberlyst-15 Katyon Değiştirici Reçine	15
2.5. Amonyum Boran (NH_3BH_3).....	17
2.6. Amonyum Borandan Hidrojen Üretimi.....	18

Sayfa

2.6.1. Amonyum boranın termal dehidrojenasyonu.....	18
2.6.2. Amonyum boranın metanolizi	19
2.6.3. Amonyum boranın katalitik hidrolizi ile dehidrojenasyonu	20
2.7. Hidrojenden Enerji Üretimi	20
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	22
4. METOT	33
4.1. Katalizör Hazırlama.....	33
4.2. Hidrojen Üretimi	33
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
5.1. Katalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	35
5.1.1. SDVB destekli katalizörlerin hazırlanması.....	35
5.1.2. γ -Al ₂ O ₃ destekli katalizörlerin hazırlanması	36
5.2. Katalitik Hidroliz Deneyleri	36
5.2.1. Deney düzeneği	36
5.2.2. Deneylerin yapılışı	39
5.2.3. Analizler.....	40
6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME	42
6.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları	42
6.1.1. SDVB destekli katalizörler	42
6.1.2. γ -Al ₂ O ₃ destekli katalizörler.....	50
6.2. AB'nin Katalitik Hidroliz Deney Sonuçları	55
6.2.1. Katalizör miktarının hidrojen üretimi üzerine etkisi	55

Sayfa

6.2.2. AB'nin başlangıç konsantrasyonunun hidrojen üretimi üzerine etkisi	63
6.2.3. Sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkisi	69
6.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi	94
6.3.1. Katalizör miktarının reaksiyon kinetiğine etkisi	98
6.3.2. AB başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisi	101
6.3.3. Aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi	105
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	107
KAYNAKLAR	117
EKLER.....	122
EK-1 Çözeltilerin hazırlanmasındaki hesaplamalar	123
EK-2 Zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	126
EK-3 Farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB değeri ile ilgili hesaplama, tablo ve grafikler	134
EK-4 Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler	143
EK-5 Bütün katalizörler için aktivasyon enerjisi hesaplamaları ve grafikleri	177
ÖZGEÇMİŞ	184

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Amberlyst-15'in yapısal özellikleri	16
Çizelge 6.1. SDVB destekli tüm katalizörler için BET yüzey alanı ölçümleri ve gözenek çapları	43
Çizelge 6.2. γ -Al ₂ O ₃ destekli tüm katalizörler için BET yüzey alanı ölçümleri ve gözenek çapları	50
Çizelge 6.3. Farklı %1 Pt/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	57
Çizelge 6.4. Farklı %1 Ru/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	60
Çizelge 6.5. Farklı %5 Co/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	62
Çizelge 6.6. AB'nin farklı konsantrasyonlarında %1 Pt/SDVB katalizörü varlığında zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	64
Çizelge 6.7. AB'nin farklı konsantrasyonlarında %1 Ru/SDVB katalizörü varlığında zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	66
Çizelge 6.8. AB'nin farklı konsantrasyonlarında %5 Co/SDVB katalizörü varlığında zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	68
Çizelge 6.9. %1 Pt/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	71
Çizelge 6.10. %1 Ru/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	74
Çizelge 6.11. %5 Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	76
Çizelge 6.12. %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	78
Çizelge 6.13. %2 Cs/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	80
Çizelge 6.14. %1 Pt/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	83

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.15. %1 Ru/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	86
Çizelge 6.16. %5 Co/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	88
Çizelge 6.17. %2 Sn/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	90
Çizelge 6.18. %2 Cs/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	92
Çizelge 6.19. %1 Ru/SDVB, %5 Co/SDVB, %2 Sn/SDVB ve %2 Cs/SDVB katalizörlerinin sıcaklığa karşı hesaplanan k değerleri	96
Çizelge 6.20. %1Pt/Al ₂ O ₃ , %1Ru/Al ₂ O ₃ ve %5Co/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin sıcaklığa karşı hesaplanan k değerleri	98
Çizelge 6.21. Farklı miktarlardaki %1Pt/SDVB katalizörü için k ve C_{kat} değerleri..	99
Çizelge 6.22. Farklı miktarlardaki %1 Pt/SDVB, %1Ru/SDVB ve %5Co/SDVB katalizörleri için hesaplanan m ve k' dğerleri	101
Çizelge 6.23. %1 Pt/SDVB, %1 Ru/SDVB ve %5 Co/SDVB katalizörleri için farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında hesaplanan k değerleri	104
Çizelge 6.24. %1 Pt/SDVB katalizörü için 1/T'ye karşı ln k' değerleri.....	105
Çizelge 6.25. Tüm katalizörler için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve frekans sabitleri.....	106
Çizelge 7.1. Farklı katalizörler ile farklı sıcaklıklarda üretilen H ₂ miktarları, % H ₂ verimleri ve reaksiyon tamamlanma sürelerinin karşılaştırılması	109

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Metanın buharla yeniden yapılandırılması prosesi akım şeması	7
Şekil 2.2. Ototermal yeniden yapılandırma akım şeması	8
Şekil 2.3. Karbon nanotüpler (A: diodlar, B: hidrojen ve diğer bazı gazların depolanması (koyu gri yuvarlaklar hidrojen veya gaz molekülleridir)), C: transistörler ve bilgisayar devreleri, amaçlı kullanılan nanotüpler)	14
Şekil 2.4. Metal matriks içinde hidrojenin depolanması	14
Şekil 2.5. Amberlyst-15 katyon değiştirici reçinesinin açık formülü	16
Şekil 2.6. Amonyum boran molekülünün ağ yapısı	17
Şekil 5.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi (1) ısıtıcı- karıştırıcı plaka, (2) üçboyunlu reaktör, (3) basınç dengeleyici sıvı besleme aparatı, (4) geri soğutucu, (5) soğutma suyu giriş çıkışı, (6) yıkama şişesi, (7) gaz büret sistemi, (8) damlatma hunisi, (9) su banyosu ve kontak termometre	39
Şekil 6.1. SDVB destekli %1 Pt içeren katalizörün EDS analiz sonucu	44
Şekil 6.2. SDVB destekli %1Ru içeren katalizörün EDS analiz sonucu	46
Şekil 6.3. SDVB destekli %5Co içeren katalizörün EDS analiz sonucu	47
Şekil 6.4. SDVB destekli %2Sn içeren katalizörün EDS analiz sonucu.....	48
Şekil 6.5. SDVB destekli %2Cs içeren katalizörün EDS analiz sonucu.....	50
Şekil 6.6. Al ₂ O ₃ destekli %1Pt içeren katalizörün EDS analiz sonucu	52
Şekil 6.7. Al ₂ O ₃ destekli %1Ru içeren katalizörün EDS analiz sonucu.....	53
Şekil 6.8. Al ₂ O ₃ destekli %5Co içeren katalizörün EDS analiz sonucu.....	54
Şekil 6.9. Farklı %1 Pt/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)	56
Şekil 6.10. Farklı %1 Pt/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı %H ₂ üretim verimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)	58

Şekil	Sayfa
Şekil 6.11. Farklı %1 Ru/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)	59
Şekil 6.12. Farklı %1 Ru/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı %H ₂ üretim verimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)	60
Şekil 6.13. Farklı %5 Co/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)	61
Şekil 6.14. Farklı %5 Co/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı %H ₂ üretim verimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)	62
Şekil 6.15. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve 0,5 g %1 Pt/SDVB katalizörü varlığında)	64
Şekil 6.16. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı %H ₂ üretim verimleri (40 °C ve 0,5 g %1 Pt/SDVB katalizörü varlığında)	65
Şekil 6.17. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve 0,5 g %1 Ru/SDVB katalizörü varlığında)	66
Şekil 6.18. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı %H ₂ üretim verimleri (40 °C ve 0,5 g %1 Ru/SDVB katalizörü varlığında)	67
Şekil 6.19. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve 0,5 g %5 Co/SDVB katalizörü varlığında)	68
Şekil 6.20. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı %H ₂ üretim verimleri (40 °C ve 0,5 g %5 Co/SDVB katalizörü varlığında)	69
Şekil 6.21. %1 Pt/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda ölçülen hidrojen hacimleri	70
Şekil 6.22. %1 Pt/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	71
Şekil 6.23. %1 Pt/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı hidrojen dönüşümü (nH ₂ /nAB)	72
Şekil 6.24. %1 Ru/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	73
Şekil 6.25. %1 Ru/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	74

Şekil	Sayfa
Şekil 6.26. % 5Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda ölçülen hidrojen hacimleri	75
Şekil 6.27. %5 Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	76
Şekil 6.28. %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	77
Şekil 6.29. %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	78
Şekil 6.30. %2 Cs/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	79
Şekil 6.31. %2Cs/SDVB katalizörü için farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	81
Şekil 6.32. %1 Pt/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	82
Şekil 6.33. %1 Pt/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	84
Şekil 6.34. %1 Ru/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	85
Şekil 6.35. %1 Ru/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	86
Şekil 6.36. %5 Co/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	87
Şekil 6.37. %5 Co/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	89
Şekil 6.38. %2 Sn/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	90
Şekil 6.39. %2 Sn/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	91
Şekil 6.40. %2 Cs/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	92

Şekil	Sayfa
Şekil 6.41. %2 Cs/Al ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H ₂ üretim verimleri	93
Şekil 6.42. %1 Pt/SDVB katalizörlü sistem için farklı sıcaklıklarda 1.mertebe kabulüne göre zamana karşı $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ grafikleri	96
Şekil 6.43. %1 Pt/Al ₂ O ₃ katalizörlü sistem için farklı sıcaklıklarda 1.mertebe kabulüne göre zamana karşı $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ grafikleri	97
Şekil 6.44. %1 Pt/SDVB katalizörü ile $\ln C_{kat}$ 'e karşı $\ln k$ grafiği (40 °C'de ve %0,05 AB başlangıç konsantrasyonunda)	99
Şekil 6.45. %1 Ru/SDVB katalizörü ile $\ln C_{kat}$ 'e karşı $\ln k$ grafiği (40 °C'de ve %0,05 AB başlangıç konsantrasyonunda)	100
Şekil 6.46. %5 Co/SDVB katalizörü ile $\ln C_{kat}$ 'e karşı $\ln k$ grafiği (40 °C'de ve %0,05 AB başlangıç konsantrasyonunda)	100
Şekil 6.47. Üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{AB0}/C_{AB})$ grafiği (40 °C'de ve 0,5 g %1 Pt/SDVB)	101
Şekil 6.48. Üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{AB0}/C_{AB})$ grafiği (40 °C'de ve 0,5 g %1 Ru/SDVB)	103
Şekil 6.49. Üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{AB0}/C_{AB})$ grafiği (40 °C'de ve 0,5 g %5 Co/SDVB)	103
Şekil 6.50. %1 Pt/SDVB katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği	106
Şekil 7.1. Farklı katalizörlerle 20 °C sıcaklıkta zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	110
Şekil 7.2. Farklı katalizörlerle 30 °C sıcaklıkta zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	111
Şekil 7.3. Farklı katalizörlerle 40 °C sıcaklıkta zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	113
Şekil 7.4. Farklı katalizörlerle 50 °C sıcaklıkta zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri	114

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Üç boyunlu reaktörün fotoğrafı	37
Resim 5.2. Deney düzeneğinin fotoğrafı.....	38
Resim 6.1. SDVB destekli %1 Pt içeren katalizörün SEM fotoğrafı.....	44
Resim 6.2. SDVB destekli %1Ru içeren katalizörün SEM fotoğrafı	45
Resim 6.3. SDVB destekli %5Co içeren katalizörün SEM fotoğrafı	46
Resim 6.4. SDVB destekli %2Sn içeren katalizörün SEM fotoğrafı.....	47
Resim 6.5. SDVB destekli %2Cs içeren katalizörün farklı bir cihazda çekilen SEM fotoğrafı.....	49
Resim 6.6. SDVB destekli %2Cs içeren katalizörün SEM fotoğrafı.....	49
Resim 6.7. Al ₂ O ₃ destekli %1Pt içeren katalizörün SEM fotoğrafı.....	51
Resim 6.8. Al ₂ O ₃ destekli %1Ru içeren katalizörün SEM fotoğrafı	52
Resim 6.9. Al ₂ O ₃ destekli %5Co içeren katalizörün SEM fotoğrafı	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simge ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
m	Kütle, g
M_A	Molekül ağırlığı, g mol ⁻¹
n	Mol sayısı, mol
R	Gaz sabiti, L atm mol ⁻¹ K ⁻¹
ρ	Yoğunluk, g L ⁻¹
T	Sıcaklık, °C
k	Reaksiyon hız sabiti, s ⁻¹
k'	Reaksiyon hız sabiti, s ⁻¹ .g ⁻¹
A	Frekans sabiti, s ⁻¹
E_a	Aktivasyon enerjisi, kJ mol ⁻¹
r_{AB}	Reaksiyon hızı, mol.L ⁻¹ .s ⁻¹

Kısaltmalar	Açıklama
AB	Amonyum Boran
Al₂O₃	Alümina
BET	Brunauer Emmett Teller Analizi
Co	Kobalt
Cs	Sezyum
EDS	Elektron Dağılım Spektroskopisi
Pt	Platin
Ru	Rutenyum
SDVB	Stiren Divinil Benzen
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Sn	Kalay

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve nüfus artışına paralel olarak ülkelerin enerji ihtiyaçları da giderek artmaktadır. Bu yönüyle enerji, dünya çapında stratejik bir kaynak konumundadır. Enerji, ülkelerin ekonomik gelişmeleriyle ilgili olduğu kadar, güvenliğiyle de doğrudan ilgili bir konuma gelmiştir. Bundan dolayı dünyadaki gelişmiş ülkelere birçoğu yalnızca kendi bölgelerindeki enerji kaynaklarıyla ilgilenmekle kalmayıp, dünyanın herhangi bir bölgesindeki enerji kaynaklarıyla da ilgilenmektedir.

Dünyadaki en hassas konulardan birisi durumuna gelen enerji, tüm dünyada stratejik bir değer kazandığı için yalnızca ekonomik bir girdi, işletmelerin belli amaçlarla kullandığı endüstriyel bir ürün ya da nihai tüketicilerin ihtiyaçlarını karşılamak için kullandıkları bir ürün olmanın ötesine geçmiştir.

Enerji üretiminde petrol ve kömür gibi fosil yakıtların kullanımı 1960'lardan 1990'lı yıllara kadar sorunsuz devam etmiştir. Fakat sonrasında yaşanan petrol krizleri enerji kaynakları konusunda tüm dünyada ciddi bir güvensizlik ortamı oluşmasına sebep olmuştur.

Güvensizlik ortamına bir de çevre bilincinin eklenmesiyle tüm dünyada başta ABD, Japonya ve Avrupa ülkeleri olmak üzere enerji kaynakları konusunda yeni arayışlar içine girilmiştir. Çünkü fosil kaynaklı yakıtların doğrudan veya dolaylı olarak atmosfere olumsuz etkisi olduğu anlaşılmıştır. Bu durum kirlilik yaratıcı emisyon oluşturmayan yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarıyla ilgili arayışların artmasına yol açmıştır.

Bu arayışlar neticesinde, çeşitli sürdürülebilir enerji kaynakları keşfedilmiş olmasına rağmen, bunların başında hidrojen geleceğin enerjisi olarak kabul görmeye başlamıştır. Çünkü hidrojen temelli enerji sistemlerinin yüksek kaliteli, verimli, temiz, güvenilir ve sürdürülebilir olması, bir enerji kaynağından beklenen koşulları yeterince karşılamaktadır.

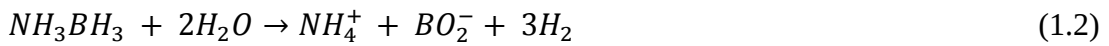
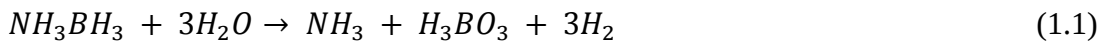
Verimli, temiz ve güvenli yakıt arayışında hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu (142×10^3 kJ/kg) ve elektronegatif özellikleri gibi avantajları nedeniyle geleceğin temiz yakıtı olarak görülmektedir. Bunlara ek olarak, yüksek ısı dönüşümü, enerji gücü ve oksijen ile yandığı zaman zararlı atıklar oluşturmaması, doğal ve yenilenebilir olması, sınırsız olması, sanayide, konutlarda ve taşıtlarda kullanılabilmesi gibi nedenler hidrojeni alternatif enerji kaynakları arasında oldukça avantajlı hale getirmektedir.

Hidrojen kullanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan çeviren yakıt hücrelerinin geliştirilmesine paralel olarak hidrojen depolama ve üretim teknolojileri de geliştirilmektedir. Yakıt hücrelerinin ihtiyaç duyduğu hidrojen, depolanabilir veya ihtiyaç olduğunda başka bir kaynaktan üretilabilir olmalıdır [1, 2].

Alternatif enerji taşıyıcı olarak hidrojenin kullanılabilmesi için güvenli ve etkili depolama yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Ancak, bu yöntemlerin geliştirilmesi oldukça zordur. Hidrojenin düşük yoğunluklu olması bu zorlukların temelini oluşturmaktadır. Basınçlı tanklarda saklamak ya da sıvılaştırmak güvenlik açısından sakıncası olan saklama yöntemleridir. Son zamanlarda bu gibi problemlerin üstesinden gelebilmek için, hidrojenin karbon nanotüplerde, kimyasal olarak kararlı olan amonyum borhidrür gibi metal hidrür bileşiklerinde adsorplanması yöntemleri karşımıza çıkmaktadır [1, 3].

Hidrojen üretimi için, kimyasal hidrürlerin kullanıldığı sistemlerin en büyük avantajı hidrojenin depolanmayıp ihtiyaç duyulduğunda üretilmesidir. Bu sistemle hidrojen depolamanın tüm risk ve zorlukları ortadan kaldırılmaktadır. Kimyasal hidrürlerden, sodyum bor hidrür ve amonyum boran katı hidrojen depolama malzemeleri olarak taşıtlarda hidrojen enerjisinin kullanılması konusunda ümit vadeden potansiyele sahiplerdir. Bu iki malzeme de birbiriyle kıyaslandığında amonyum boran, sodyum bor hidrürden daha çok hidrojen içermektedir (teorik olarak, sodyum bor hidrür kütlece % 10,8 H_2 , amonyum boran kütlece %19,6 H_2 içerir). Ayrıca sodyum bor hidrürün sulu çözeltisi kararlı değildir ve çözelti içerisine NaOH gibi bir baz eklenerek kararlı hale getirilmeye ihtiyaç duyar. Buna karşılık amonyum boran, sulu

çözeltide daha yüksek çözünürlüğe ve daha kararlı bir yapıya sahiptir. Bu gibi öne çıkan özellikleri nedeniyle amonyum boran, taşınabilir yakıt hücrelerinde yüksek yoğunluklu bir hidrojen sağlayıcı olarak kullanılması mümkündür. Yanıcı veya patlayıcı olmayan, reaktörde birikmesi durumunda dahi bir patlama riski olmayan amonyum boran çözeltisinin uygun bir katalizör varlığında hidrolizi sonucunda, Eş. 1.1 veya Eş. 1.2’de görüldüğü gibi teorik olarak toplam 3 mol H₂ gazı elde edilir [3, 4].



Böylece çabuk ve kontrol edilebilir H₂ gazı üretimi sağlanır. Katalitik sistemlerde hidroliz yöntemi ile hidrojen üretimi doğrudan katalizörün aktif maddesine ve yüzey alanına bağlıdır. Bu yöntemin en büyük avantajı kontrollü olarak hızlı ve düşük sıcaklıklarda hidrojen üretilmesidir.

Katalitik hidroliz tepkimesinin hızının artırılması için kullanılan katalizörün cinsi ve yapısı, kimyasal hidrürlerden hidrojen üretimi üzerine yapılan çalışmaların odak noktasını oluşturmaktadır. Bu konuda farklı araştırmacıların yaptığı çalışmalarda ve yayınlarda farklı katalizörler geliştirilmiş ve tepkime parametreleri incelenmiştir [5].

AB’nin hidrolizinden hidrojen üretimi için şimdiye kadar sıvı ve katı faz değişik katalizörlerin denendiği görülmüştür. Sıvı faz Lewis-Bronsted asit katalizörleri olarak, geçiş metallerinin tuzlarının (RuCl₃, PdCl₂, K₂PtCl₆ ve CoCl₂) kullanıldığı görülmektedir. Katı asit katalizörleri olarak da, Ni_{1-x}Pt_x kürecikleri, karbon destekli rutenyum, zeolit destekli rodyum nanokümecikleri, kolloit kobalt(0) ve rodyum(0) katalizörleri, bakır-bakır oksit nanopartikülleri, demir nanopartikülleri, Co/SiO₂, suda çözünebilir polimer destekli Ru, Co, Ni, Pd katalizörleri, Pd-TiO₂ destekli (Co-Ni-P) katalizörleri, karbon, SiO₂ ya da Al₂O₃ destekli soy metal ya da soy metal olmayan katalizörler, PVP-kararlı hale getirilmiş nikel(0) ve kobalt(0) nanokümecikleri, Fe(0) nanopartikülleri, manyetik olarak ayrışabilen Fe-Ni alaşımları, zeolit destekli bakır(0), kobalt-molibdenyum-bor/köpük nikel gibi çeşitli katalizörler kullanılmıştır.

Bu çalışmaların amacı, yüksek etkili ve düşük maliyetli katalizörler geliştirmektir [3, 6, 7, 8].

Bu çalışmada, seçilen katalizörlerden en düşük sıcaklıkta en yüksek oranda hidrojen üretimi sağlayan katalizörü geliştirmek amacıyla iki farklı destek maddesi (SDVB ve Al_2O_3) üzerine Pt, Ru, Co, Sn ve Cs aktif maddeleri tekli kullanılarak on farklı katalizör hazırlanmış ve amonyum borandan katalitik hidroliz yöntemiyle hidrojen üretimi incelenmiştir. Katalizörler ile AB'nin hidroliziyle hidrojen üretimi deneylerinde sıcaklık, katalizör miktarı ve AB'nin başlangıç konsantrasyonu parametre olarak seçilmiştir. Katalizörler emdirme tekniği ile hazırlanmış ve hazırlanan bütün katalizörlerin bazı karakteristik özellikleri de belirlenmiştir.

Ayrıca hidrojen üretimi üzerine yapılan kinetik çalışmalarda, gözlenen reaksiyon kinetik parametrelerinden reaksiyon mertebeleri, aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri hesaplanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hidrojen

Hidrojen doğal olarak atmosferde sadece 1 ppm gibi eser miktarlarda bulunur. Evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olan hidrojen, çoğunlukla su molekülünde, canlılarda ve fosil maddelerde bulunur. Hidrojen renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gaz olup, evrenin temel enerji kaynağıdır.

Termal enerji gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen, petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır. 1 kg hidrojen, 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Ayrıca hidrojen; doğalgaz ve benzine oranla karbon monoksit ve toksik hava kirleticilerinde % 95, hidrokarbon emisyonunda % 80, azot oksit emisyonunda %30' luk bir azalma sağlar. Böylece küresel iklim değişimlerini azaltıcı özelliktedir [9].

2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri

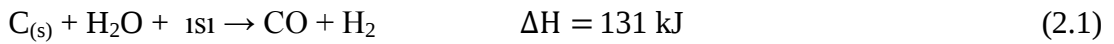
Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, çeşitli kaynaklardan birçok prosesle üretilen bir yakıttır. Örneğin; petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan üretilbildiği gibi, sudan, güneş enerjisi türevleri olarak kabul edilen rüzgar, dalga ve biyo-kütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok, bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Hidrojen elde etmek için, kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotolitik ve termo-kimyasal prosesleri içeren çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır [10]. Hidrojen üretimi, kullanılan kaynaklara göre fosil yakıtlar ve yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere iki grupta ele alınabilir.

2.2.1 Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi

Hidrojen çoğunlukla fosil yakıtlardan üretilmektedir. Bu proseslerde CO₂, NO_x, SO_x ve hidrokarbonlar gibi yan ürünler oluşur ve emisyonun sıfır olduğu sürdürülebilir bir proses sağlamak için de CO₂, NO_x, SO_x giderilmeli ve CO ile hidrokarbonlar tam dönüştürülmelidir.

Kömürden Hidrojen Üretimi

Kömürden hidrojen üretimi, çeşitli gazlaştırma prosesleriyle gerçekleştirilmektedir. Pratikte yüksek sıcaklık akışkan yatak prosesi, karbonun gaz haline dönüştürülmesini en üst düzeye çıkartmak için kullanılan ve en çok tercih edilen prosestir. Bu proseste karbonun, karbon monoksit ve hidrojene dönüştüğü reaksiyon Eş. (2.1)'de görüldüğü gibidir.



Görüldüğü gibi reaksiyon endotermiktir ve ilave ısıya ihtiyaç duyar. Kömürden hidrojen üretimi, ticari olarak gelişmiş olmasına rağmen, doğalgazdan hidrojen üretimi prosesinden daha karmaşık yapıdadır ve elde edilen hidrojenin maliyeti de daha fazladır. Bütün bu dezavantajlara rağmen kömür, dünyanın birçok bölgesinde bol miktarda bulunduğu için bir enerji kaynağı olarak kullanılmaya devam edilmektedir [11, 12, 13].

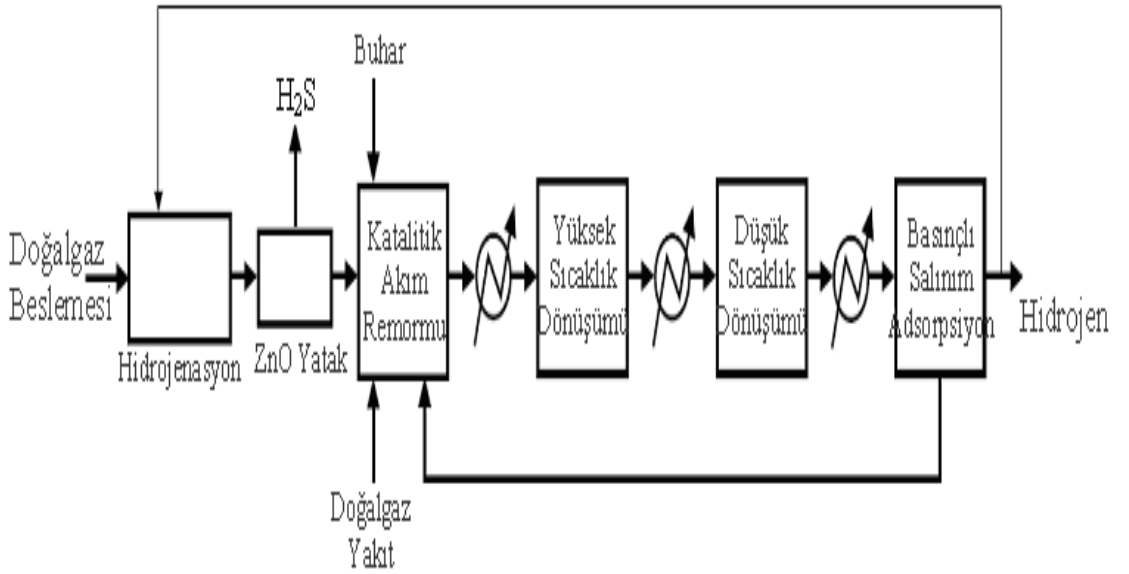
Petrol ve Doğalgazdan Hidrojen Üretimi

Günümüzde petrol ve doğalgazdan hidrojen üretimi 3 farklı kimyasal proses vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir [12, 13].

- Buharla yeniden oluşturma (buhar- metan reformasyonu)- (SMR)
- Kısmi oksidasyon- (POX)
- Ototermal reformasyon- (ATR)

Buharla yeniden oluşturma (reformasyon)

Su buharı ve metanın karbon monoksit ve hidrojene endotermik dönüşümünü içermektedir. Isı çoğunlukla, metan besleme gazının bir kısmının yanmasından sağlanır. Şekil 2.1’de tipik akım şeması verilen bu proseste yeniden yapılandırma işlemi, 700-850 °C sıcaklıkta ve 3-25 bar basınçta gerçekleşir. Üretilen gaz, % 10- 12 oranında CO içerir. Bu oluşan CO da su ile yeniden yapılanma reaksiyonuyla CO₂ ve H₂ ‘ye dönüştürülmektedir [12].



Şekil 2.1. Metanın buharla yeniden yapılandırılması prosesi akım şeması

Doğalgazdan kısmi oksidasyon prosesiyle hidrojen üretimi

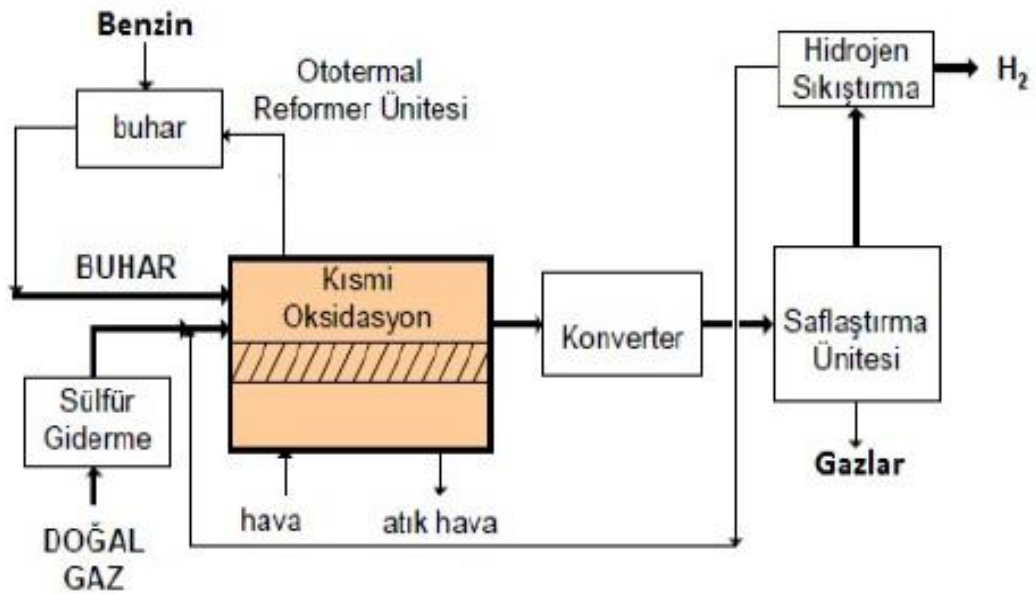
Bu prosesle hidrojen üretimi metan ve oksijenin kısmi yanma reaksiyonuyla CO ve H₂ açığa çıkması şeklinde gerçekleşir. Bu proseste Eş. 2.4’te görüldüğü gibi reaksiyon ekzotermiktir ve ısı açığa çıkar. Bundan dolayı reaktör herhangi bir ısıtma

işlemine ihtiyaç duymayacağı için daha kompakt tasarımlar ortaya getirmek mümkündür.



Ototermal reformasyon

Buhar reformasyonu ve kısmi oksidasyonun kombinasyonudur. Toplam reaksiyon ekzotermiktir ve ısı açığa çıkar. Reaktörün çıkış sıcaklığı, 950-1100 °C aralığındadır ve gaz basıncı 100 bar gibi yüksek bir değere çıkabilir. Üretilmiş olan CO, Eş. 2.3'te olduğu gibi su-gaz değişim reaksiyonuyla H₂'ye dönüşür. Çıkış gazlarının saflaştırılması gerekir ve bu gereklilik de tesis maliyetini artırırken, toplam verimliliği azaltır [12, 13].



Şekil 2.2. Ototermal yeniden yapılandırma akım şeması

2.2.2. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi

Yeryüzünün %70'den fazla kısmı suyla kaplıdır ve suyun kütlece %11,2'si hidrojendir; dolayısıyla su çok bol bulunan bir hidrojen üretim kaynağıdır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının avantajı havadaki oksijenle birleşerek yandığında su meydana gelmesidir. Bunun anlamı hidrojenin tamamen “yenilenebilir” olmasıdır, yani sudan hidrojen alırken yanma sonucunda tekrar su meydana gelmektedir. Suyun elektrolizi, foto-elektrolizi, biyo-fotolizi ve suyun yüksek sıcaklıkta ayrıştırılması gibi çeşitli proseslerle hidrojen elde edilmektedir [12].

Suyun Elektrolizinden Hidrojen Üretimi

Suyun elektroliz prosesi, Eş. 2.5'te gösterildiği gibi, elektrik enerjisi uygulanarak suyun, hidrojen ve oksijene parçalanması işlemidir.



1 m³ hidrojen üretmek için gerekli en düşük enerji miktarı 4,8 kW-saattir. Elektroliz yöntemi ile elde edilen hidrojen son derece saftır. Suyun bol ve yenilenebilir olması ve elektriğin bu şekilde doğal kaynaklardan üretiliyor olması; elektroliz yöntemini hidrojen üretimi için çok cazip kılmaktadır. Elektroliz prosesleri genellikle kullanılan elektrolite göre sınıflandırılır. Çok bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir elektroliz sistemi %25'lik potasyum hidroksit çözeltisi olan alkali elektrolizidir. Diğer bir elektroliz prosesi ise, polimer membran elektrolitlerin (PEM) kullanıldığı sistemlerdir. Alkali elektrolizlere göre çok yeni bir teknoloji ve veriminin daha düşük olmasına rağmen PEM cihazları özellikle düşük ve değişken miktarlarda üretimlerin yapıldığı küçük fabrikalarda kullanılmaya başlanmıştır. Üçüncü bir tip elektroliz prosesi buhar elektrolizidir; bunlarda seramik iyon-iletici bir elektrolit kullanılır, verimi çok yüksektir fakat ekonomik değildir [12].

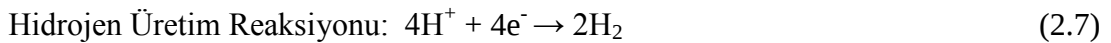
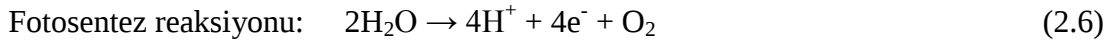
Foto-Elektroliz (Fotoliz)

Elektrolizle birleştirilmiş fotovoltaitik sistemler ticari olarak mevcuttur. Bu yöntemde hidrojen üretmek için iki elektrokimyasal sistem kullanılır. Bunlardan birisi katalizör olarak çözünebilir metal bileşikleri kullanırken, diğeri yarı iletken yüzeylerden faydalanır. Çözülebilir metal bileşiğinin çözülmesi sırasında bileşik, güneş enerjisini soğurarak bir elektrik şarjı oluşturur ve su moleküllerinin parçalanmasını sağlar. Diğer yöntemde ise yarı iletken elektrotlar bir fotokimyasal pil içerisinde optik enerjiyi kimyasal enerjiye çevirirler, bir taraftan güneş enerjisini soğururken diğer taraftan elektrot olarak çalışır [12].

Foto-Biyolojik Yöntem (Biyofotoliz)

Fotosentetik organizmalar, güneş enerjisini bütün dünyada çok büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama mekanizması oluşturulmaktadır. Normal olarak, fotosentetik sistemler karbondioksiti karbonhidratlara indirger fakat doğrudan hidrojen vermez. Bugüne kadar H_2/O_2 üretebilen en verimli foto biyolojik sistemlerin, yeşil alg ve ciyano-bakteria gibi algler olduğu anlaşılmıştır [15].

Bu yöntemle hidrojen üretimi iki basamakta gerçekleşir, birinci basamak Eş. 2.6'da görüldüğü gibi fotosentez reaksiyonu, ikinci basamak ise bazı bakteriler ve yeşil alglerin katalizi şeklindedir. Bu bakteriler ve yeşil algler Eş. 2.7'de görüldüğü gibi güneş enerjisinden faydalanarak hidrojen üretirler [10].



Biyokütle Gazlaştırma (Piroliz)

Ormanlardaki ağaç atıkları, samanlar, yerleşim yerleri katı atıkları, v.s. gibi biyokütlenin termal gazlaştırılmasıyla da hidrojen elde edilebilir. Biyokütledeki hidrojen yaklaşık olarak kütlece %6-6,5 kadardır (doğal gazda ~%25).

Biyokütle gazlaştırma reaksiyonu;



Biyokütleden hidrojen üretimi fosil yakıtlarından hidrojen üretimine benzer. Önce gazlaştırma yapılır; gaz temel olarak H_2 , CO ve CH_4 ' den oluşur. Metan buharla reform edilerek hidrojen ve karbon monoksit, karbon monoksit ise Eş. 2.9'daki şift reaksiyonuyla hidrojene dönüştürülerek hidrojen verimi artırılır. Prosesin gaz yan ürünü karbondioksittir, fakat biyokütleden çıkan karbon dioksit sera gazlarıyla kıyaslandığında "nötral"dir, yani atmosferdeki CO_2 konsantrasyonunu artırmaz.

Biyokütle pirolizinde biyo-oil denilen petrole benzer bir sıvı elde edilir; petrolden farkı, biyoküttele bulunan karbondioksit ve lignin nedeniyle çok reaktif oksijenli bileşikler içermesidir. Bu bileşikler hidrojen dahil çeşitli ürünlere dönüştürülebilir. Prosesin safsızlıkları H_2S , COS , HCN , Ni/Fe karboniller, karbon ve küldür [12].

2.3. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen, gaz halde, sıvı halde veya bir kimyasal bileşik içinde depolanabilir. Daha çok gaz halinde saklanmaktadır. Fakat hidrojen gaz formunda düşük yoğunluklu olduğundan oda sıcaklığı ve basıncında aynı eşdeğer enerji miktarına sahip bir gazdan 3000 kat daha fazla yer kaplar. Bunun için basınçlı tanklarda ve tüplerde sıkıştırılmış olarak saklanır. Tank malzemeleri hafiflik ve güvenlik açısından geliştirilmektedir [12, 15, 16].

Sıvı hidrojen, gaz hidrojene göre daha az yer kaplar. Fakat hidrojenin sıvılaştırılması için çok yüksek enerji (sıvılaştırılan hidrojenin enerji değerinin 1/3'ü kadar) gerekir. Katı şekilde hidrojen depolaması için metal hidrürler kullanılmaktadır. Hidrojen gazı metal hidrür tarafından sünger gibi çekilerek metal hidrürün gözenekleri içinde depolanır. Ancak metal hidrürler çok ağırdır. On kat daha hafif malzeme olarak karbon nanoyapıları geliştirilmektedir [12].

Karbon adsorpsiyonu ise henüz olgunlaşmış bir teknik değildir, ancak araştırma-geliştirme çalışmalarının sonunda hedefler gerçekleştirilirse uygulanabilir bir yöntem olarak görülmektedir [15].

2.3.1. Sıkıştırılmış hidrojen

Hidrojen 800 bar basınca kadar sıkıştırılarak depolanabilir. Ayrıca, doğal gazın depolanmasında uygulanan teknolojiler hidrojen için de kullanılabilir. Sıkıştırılmış hidrojen depolama tankları çelik, kompozitle (özel alaşımlar) kaplanmış alüminyum veya kompozitle kaplanmış plastik malzemelerden yapılır. Bunlardan en ekonomik olanı çelik malzemedir, fakat fazla ağır olduğundan sabit depolamalar için uygundur. Ancak taşıtlarda kullanılacak depo tanklarının hafif kompozit malzemelerden yapılması gerekir; bunlar 350 bar basınca kadar (ağırlıkça %10-12 hidrojen) güvenle depolanabilir. Halen 700 bar basınca dayanıklı hafif kompozit malzemeler üretimine yönelik çalışmalar devam etmektedir [12, 16].

2.3.2. Sıvılaştırılmış hidrojen

Hidrojen, süper izolasyonlu vakumlu tanklarda sıvı halde depolanabilir. Bu yöntemde hidrojeni sıvılaştırmak için sabit bir basınçta hidrojen gazının sıcaklığı düşürülür ve hidrojenin yoğunluğu artırılır. Sıvı hidrojenin yoğunluğu, 4 bar basınçta ve -251°C sıcaklıkta yaklaşık olarak 80 kg/m^3 'tür. Bu nedenle sıvı hidrojenin kapladığı hacim, gaz hidrojenin kapladığı hacimden 7- 8 kat daha düşüktür. Sıvı hidrojen uzun mesafe yolcu araçlarında, uçaklarda ve uzay araçlarında çok avantajlı bir yakıttır. Günümüzde sıvı hidrojen uzay araçlarında kullanılmaktadır [12, 16].

2.3.3. Özel katı maddeler içinde adsorplayarak depolama

Karbonda Depolama

Nanofiberler, nanotüpler ve fullerenler gibi nano yapılı farklı karbonların ve bazı karbon siyahlarının hidrojen depolayan adsorplayıcılar olarak kullanılmasıdır; karbon siyahı daha ucuz ve çok miktarlarda üretilebildiğinden daha avantajlıdır.

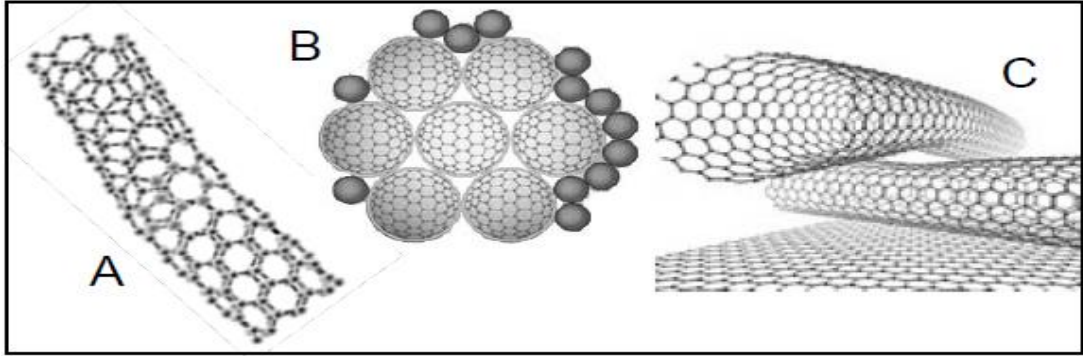
Karbon nanotüpler tüp şeklinde dizilmiş grafit tabakalardır; çapları birkaç nanometre ile 20 nanometre, boyları mikron seviyelerindedir. Çeşitli ilavelerle oluşturulan, örneğin alkali-ilaveli (Li-K) nanotüpler de mevcuttur. Hidrojen, nanotüplerde fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde depolanabilmektedir;

Fiziksel depolama, zayıf van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu bir depolamadır; depolanan hidrojen etkin kuvvetlerin kaldırılmasıyla tekrar geri kazanılır. Depolama ve geri kazanma işlemleri sürekli olarak tekrarlanabilir.

Kimyasal depolamada, atomlar arasında kovalent bağlar oluşur, yüklenen hidrojenin geri kazanılması için bu bağların kırılması, yani yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur.

Bu konuda yapılan çalışmalar karbon nanotüplerde ağırlıkça yüzde 4-14 arasında hidrojen depolanabildiğini göstermiştir. Bunun ne kadarının fiziksel ne kadarının kimyasal bazlı olduğu henüz kesin olarak bilinmemektedir.

Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri nanotüpün cinsine (tek duvarlı, çok duvarlı), tüplerin kapalı veya açık olmasına, ölçülerine (tüp çapı ve uzunluğu) ve tüp yüzeylerinin aktifliğine göre değişir. Farklı karbon nanotüp görünümleri Şekil 2.3'te verilmiştir [12].



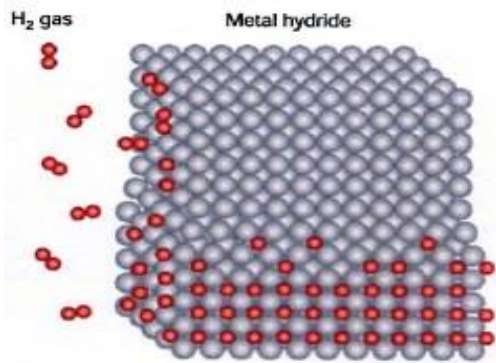
Şekil 2.3. Karbon nanotüpler (A: diodlar, B: hidrojen ve diğer bazı gazların depolanması (koyu gri yuvarlaklar hidrojen veya gaz molekülleridir)), C: transistörler ve bilgisayar devreleri, amaçlı kullanılan nanotüpler)

Metal Hidritlerde Depolama

Bazı metaller ve alaşımlar, normal basınç ve sıcaklıkta hidrojen adsorplayarak hidrit bileşiklerini meydana getirirler; hidritler, hidrojen ile bir veya daha fazla elementin (metal) oluşturduğu kimyasal bileşiklerdir.

Bir metal hidrit üretim tankında, ısı alışveriş sistemi ile metal granülleri bulunur. Metal granüller, tıpkı bir süngerin suyu emmesi gibi hidrojeni adsorplar. Isı alışveriş sistemiyle tanka hidrojen doldurulurken ısı çekilir, tank boşaltılırken de ısı verilir; metal hidrür ısıtıldığında adsorpladığı hidrojeni serbest bırakır.

Metal hidrit oluşum mekanizması şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Metal matriks içinde hidrojenin depolanması

Şekilde de görüldüğü gibi, hidrojen gazı metal ara yüzeylere doğru gider, buralarda her bir hidrojen molekülü iki hidrojen atomuna ayrılır ve metal granüller tarafından adsorplanır; böylece metalik matriks içinde depolanır.

Metal hidrit sistemi pahalıdır ve hidrojenin doldurulması uzun zaman alır. Fakat depolama ve taşımada çok güvenlidir; örneğin tankın delinmesi halinde ısı sistemi hemen soğutmaya geçerek hidrojen kaçağını engeller. Güvenlik yönünden benzin depo tanklarından daha üstündür [12].

Kompleks Metal Hidritlerde Depolama

Yapısında hidrojen içeren, NaBH_4 , $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, H_3BNH_3 , LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, LiH , NaAlH_4 gibi çeşitli organik veya inorganik hidrür bileşiklerinden kimyasal yöntemlerle hidrojen elde etmek mümkündür. Son zamanlarda bu gibi bor ya da azot içerikli kimyasal hidrürler, mükemmel bir hidrojen depolama malzemesi olarak büyük ilgi çekmektedir. Henüz tam olarak ekonomiklik kazanmamış olmasına rağmen, kimyasal tepkimelere dayalı depolama en umut verici ve en önemli seçenek durumundadır [3, 17, 18].

2.4. Amberlyst-15 Katyon Değiştirici Reçine

Son on yıl içerisinde Amberlyst-15 reçinesinin kimyasal yapısında hızlı bir gelişme kaydedilmiştir. Amberlyst-15 reçinesine olan ilginin sebebi, ticari olarak uygun olması, hafif ve çevre dostu olması ve yüksek seçici özelliklere sahip olmasıdır. Amberlyst-15 şuan da rutin olarak, organik maddelerin sentezlerinde basit ve kompleks moleküllerin seçici dönüşümlerinde heterojen asit katalizörü olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanlarına örnek olarak; alkilasyon, halojenasyon, esterleşme, asetilasyon ya da aromatik asetatların hidroliz reaksiyonları verilebilir.

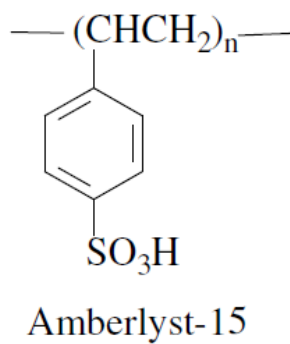
Amberlyst-15 genel yapısı itibari ile açık gri renkte, yuvarlak katı formda matris malzemesi stiren divinilbenzen olan ve yapısında sülfonik asit grubu barındıran, uzun

ağ yapısı ile etkin özelliğe sahip katyon değiştirici bir reçinedir. İçerdiği sülfonik asit grubu sayesinde çok güçlü bir asit kaynağı olarak işlev görür.

Reaksiyon sonunda ortamdan ayrılabilir olması, kullanımının güvenli olması Amberlyst-15'i avantajlı kılmaktadır. Bir diğer avantajı ise, katalizör olarak birçok defa kullanılabilir olmasıdır. Amberlyst-15 reçinesinin Şekil 2.5'te açık formülü verilmiştir [19].

Çizelge 2.1. Amberlyst-15'in yapısal özellikleri [19, 20]

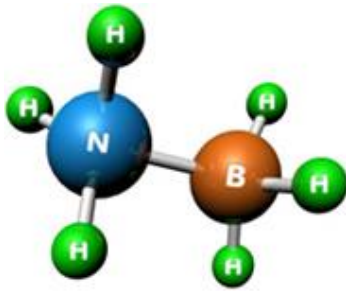
Buhar basıncı	17 mmHg (20 °C)
Maksimum işlem sıcaklığı	120 °C (250 °F)
Parçacık boyutu	0,600- 0,850 mm
Matriks malzemesi	stiren-divinilbenzen
pH çalışma aralığı	0-14
İyonik formu	H ⁺
Nem tutma kapasitesi	% 52- 57 (H ⁺ form)
Ortalama gözenek çapı	300 Å
Toplam spesifik gözenek hacmi	0,40 mL/g



Şekil 2.5. Amberlyst-15 katyon değiştirici reçinesinin açık formülü

2.5. Amonyum Boran (NH_3BH_3)

Diğer bir adı da borazan olan amonyum boran (AB), atmosfer koşullarında Şekil 2.6’da görüldüğü gibi tetragonal yapıda, renksiz katı kristal yapıda, suda ve metanol gibi polar çözücülerde çözünebilen bir maddedir. Saf amonyum boranın yoğunluğu 740 kg/m^3 , erime noktası $110\text{-}125^\circ\text{C}$ ’dir.



Şekil 2.6. Amonyum boran molekülünün ağ yapısı

AB ilk defa 1950’li yıllarda yüksek enerjili yakıt geliştirilmek için sentezlenmiştir. AB’nin en önemli özellikleri; toksik olmaması, kararlı ve çevreye zararsız olması, aynı zamanda doğal ortam şartlarında güvenli ve kolay işlenebilir olmasıdır. AB yüksek yoğunlukta hidrojen içeren bir maddedir. Teorik olarak, kütlece %19,6 hidrojen içerir ve molekül ağırlığı ($30,7 \text{ g/mol}$) düşüktür. AB aynı zamanda katı halde ve sulu çözeltide kararlı halledir. AB’nin argon atmosferinde 30 gün sonrasında bile kararlı olduğu literatürde test edilmiştir [3, 17, 21, 22, 23].

Ayrıca AB, sentetik organik kimya uygulamaları için son derecede önemlidir. Bununla birlikte başka avantajları da vardır. Bunlardan biri uzun zaman zarfında kararlı olarak depolanabilmesidir. Örneğin, argon atmosferi altında sıvı çözeltide 80 günden fazla bir zaman kararlı halde kalabilir. İkincisi hidrojen temini için en küçük hacimde yer işgal etmesidir. Örnek olarak 34 MPa basıçta 6,57 ml amonyum boran, 7,5 ml sodyum borhidrürle ve 36 ml sıvılaştırılmış hidrojenle aynı miktarda hidrojen bulundurur. Bu veriler de açıkça amonyum boranın mobil uygulamalarda kullanmak için hidrojen depolamaya çok uygun olduğunu göstermektedir [24].

2.6. Amonyum Borandan Hidrojen Üretimi

AB'den verimli hidrojen üretimi için uygun maliyetler ve optimum ortam sıcaklığı gerekmektedir. Bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Birçok çalışmada genel olarak AB'den hidrojen üretimi için aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır [25].

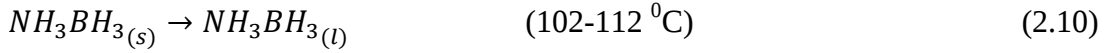
- Yüksek sıcaklıkta termal dehidrojenasyon (termoliz),
- Katalitik hidroliz (kontrol edilebilen ve güvenli bir yol)
- Metanoliz [4, 17, 18, 26].

2.6.1. Amonyum boranın termal dehidrojenasyonu

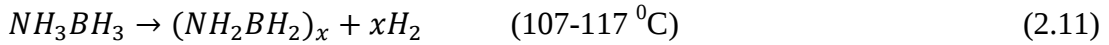
Bu yöntem, katı haldeki amonyum boranın yüksek sıcaklıkta bileşenlerine ayrışması ilkesine dayanır. AB kompleksinin termal dehidrojenasyonu yaklaşık 110 °C'de başlar ve 500°C'de bor nitrür (BN) kararlı bileşiği ile son bulur. Bor nitrür bileşiği yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip bir bileşiktir. AB'nin termal dehidrojenasyonunda toplam reaksiyon ekzotermiktir [17, 27].

AB, gerçekleşen bir dizi reaksiyonla, başlangıç kütlelerinin kütlece % 19,6 'sını yani, içeriğindeki hidrojenin tümünü açığa çıkarır. Pratikte, AB kompleksinin termal dehidrojenasyonu sırasında monomerik amino boran (BH_2NH_2), borazin (BHNH)₃ ve diboran (B_2H_6) gibi bazı yan ürünler oluşmaktadır. Oluşan bu yan ürünler de yakıt hücresi uygulamalarında gereken hidrojen saflığını olumsuz yönde etkilemektedir. Termal dehidrojenasyonda 1 mol AB'den, 3 mol H_2 elde edebilmek için yüksek sıcaklık gerektiğinden bu sıcaklık değerini sağlayacak bir ısı kaynağı bulunmalıdır. Hem sıcaklığın çok yüksek oluşu hem de ısı kaynağının varlığı büyük dezavantajdır. Bu gibi dezavantajlar, özellikle de taşınabilir uygulamalardaki hidrojen depolama sistemlerinin etkinliğini azaltmaktadır. Ayrıca termal dehidrojenasyon yüksek sıcaklık gerektirdiğinden bazı önemli uygulamalar için (özellikle de taşınabilir uygulamalar için) uygun değildir [17, 26- 29].

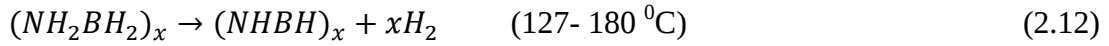
Endotermik olarak yaklaşık 102 °C’ de erimeye başlayan AB, Eş. 2.10’da verildiği gibi sıcaklığın artmasıyla 112 °C’ de tamamen erir [27].



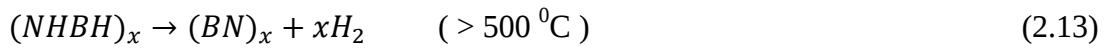
İlk basamakta (sıcaklık 107 ve 117 °C’ ler arasında iken) 1 mol AB’ye karşılık $1,1 \pm 0,1$ mol H₂ ekzotermik olarak ayrılır. Bu basamakta, Eş. 2.11’de görüldüğü gibi polimerik aminoboran [(NH₂BH₂)_x] da oluşur [26, 27].



İkinci basamakta ise Eş. 2.12’de verildiği gibi (sıcaklık 127 °C’den 180 °C ‘ye yükseldiğinde) bir miktar (~1,1 mol) H₂ ve poliiminoboran (NHBH)_x oluşur. Bununla beraber küçük bir miktar (toksik bir gaz olan) borazin [(BHNH)₃] ve bazen de diboran (B₂H₆) açığa çıkar [26, 27].



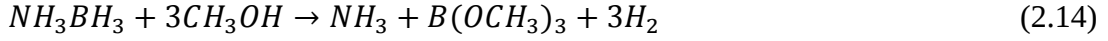
Görüldüğü gibi birinci ve ikinci basamakların 1 mol AB’ye karşılık toplam hidrojen verimi $2,2 \pm 0,1$ mol H₂ ‘dir. Eş. 2.13’de verildiği gibi, 1 mol AB’den toplamda 3 mol H₂ ‘nin ayrılması ve bor nitrür kararlı bileşiğinin oluşması için sıcaklığın 500 °C’nin üzerine çıkması gerekir [26, 27].



2.6.2. Amonyum boranın metanolizi

Metanoliz reaksiyonları katalitik olarak gerçekleşir. AB’nin metanollü çözeltisi hazırlanarak gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda hidroliz reaksiyonlarında kullanılan katalizörler kullanılabilir. Bu proses modern organik kimya sentezinde kullanılmasına rağmen son zamanlarda AB’den hidrojen üretiminde de kullanılmaya

başlanmıştır. Metanoliz yöntemiyle AB'den hidrojen üretim mekanizması Eş. 2.14' te verilmiştir [17].



Metanoliz yönteminin, ısıtmaya gerek olamayan bir sistem olması, çeşitli katalizörlerle hızlı bir şekilde hidrojen üretilebilmesi, istendiği takdirde reaksiyonun durdurulması ya da kontrol edilebilmesi ve metanoliz reaksiyonu sonrasında oluşan ürünlerden AB'nin tekrar elde edilebilmesine olanak vermesi gibi avantajları vardır [30].

2.6.3. Amonyum boranın katalitik hidrolizi ile dehidrojenasyonu

Bu yöntemde genellikle, uygun bir katalizör eşliğinde AB ve suyun reaksiyona girmesi sağlanır. AB'nin katalitik hidrolizi, kütlece % 9,1 teorik verimle sınırlıdır ve taşınabilir uygulamalar için kullanımı kolay ancak akışkan yöntemlerle kıyaslandığında pahalı katalizörlere ihtiyaç duyar. AB'nin katalitik hidrolizi yönteminde birçok katalizör çeşidi denenmiştir. Kullanılan katalizörler genellikle geçiş metalleridir. Katalizörler çeşitli yöntemlerle hazırlanmaktadır. Kullanılan katalizör reaksiyonun hızı, verimi, dönüşüm değerleri açısından önemlidir. Reaksiyon ekzotermiktir ve reaksiyonun sonunda 1 mol AB'ye karşılık 3 mol H₂ üretilir. Katalitik hidroliz yöntemiyle AB'den hidrojen üretimiyle ilgili reaksiyon mekanizmaları giriş bölümünde Eş. 1.1 ve Eş. 1.2' de verilmiştir [17, 24].

2.7. Hidrojenden Enerji Üretimi

Temiz enerji kaynaklarının başında yer alan hidrojen ya doğrudan yanma reaksiyonu ile ya da elektrokimyasal olarak, kimyasal enerjisini verebilen nadir enerji taşıyıcılarından biridir. Hidrojen, içten yanmalı motorlarda benzin ve doğal gaz gibi yakılabilir. Hidrojenin benzin ve doğal gaza üstünlüğü emisyonlarının az olması ve karbondioksit oluşturmamasıdır. Sadece benzin ve doğal gaza göre çok az miktarda

NO_x çıkar. Askeri ve endüstriyel amaçlar için hidrojen gaz türbinleri ve arabalar için içten yanmalı motorlar geliştirilmektedir [12, 31].

Hidrojenden enerji elde etmek için kullanılan bir diğer sistem ise yakıt hücreleridir. Yakıt hücresi, sisteme dışarıdan sağlanan yakıtın elektrokimyasal reaksiyon vermesi sonucu açığa çıkan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç üretim elemanlarına denmektedir. Bir yakıt hücresi, ‘yakıt işleme ünitesi’, ‘güç üretim sistemi’ ve ‘güç dönüştürücü’ olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır [32].

Yakıt hücresi sistemleri elektrolizin tersidir. Hidrojen ve havadaki oksijen birleştirilerek elektrik akımı elde edilir. Özellikle otomobiller olmak üzere bütün uygulamalarda tercih edilen sistemlerdir. Hidrojeni yakmaya göre daha verimlidir ve çevreye zararlı emisyonu yoktur.

Çeşitli yakıt hücresi tipleri vardır. Bunlar, yakıt hücrelerinde kullanılan yakıt ve oksidan tipine, yakıtın yakıt hücresinin içinde veya dışında maruz kaldığı reaksiyona, elektrolit tipine (anot ve katot arasındaki elektrolit malzemeye) ve çalışma sıcaklıklarına göre farklılık gösterir [33].

Kullanılan elektrolite göre yakıt hücreleri şu şekilde sınıflandırılmaktadır [33];

- Alkali Yakıt Hücresi (AYH)
- Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)
- Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)
- Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)
- Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

NH_3BH_3 'den H_2 üretimi konusundaki çalışmalar çoğunlukla tepkime koşullarının belirlenmesi ve tepkimede en büyük etken olan katalizörlü sistemlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu konuda önceleri AB, daha çok BN seramik yapısının hammaddesi ve çoğu organik kimyasalların sentezinde reaktif olarak kullanılırken, 2000'li yılların ortalarından itibaren AB'den hidrojen üretimi üzerine araştırmaların yoğunlaştığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda çoğunlukla farklı katalizörler geliştirilmiş ve tepkime parametreleri incelenmiştir.

Metin ve arkadaşları, literatürdeki destek maddelerinden farklı olarak poli(4-stiren sülfonik asit-maleik asit) yani kısaltılmış adıyla PSSA-co-MA destek maddesini ve aktif metal olarak da Ru ve Pd metallerini kullanarak AB'den hidroliz yöntemiyle hidrojen üretimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Parametre olarak AB'nin başlangıç konsantrasyonunu, aktif metal oranı incelemişler ve farklı sıcaklıklarda çalışmalar yaparak reaksiyon kinetiğini belirlemişlerdir. Çalışmalar sonucunda, hidrojen oluşum hızının AB'nin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olmadığını ancak katalizör miktarına bağlı olarak birinci mertebeden olduğu sonucuna varmışlardır. PSMA-Ru ve PSMA-Pd katalizörleri için aktivasyon enerjisini sırasıyla 54 kJ mol^{-1} , 44 kJ mol^{-1} değerinde olduğunu hesaplamışlardır [3].

Rakap ve arkadaşları katalizör olarak, zeolit içerisine yerleştirilmiş kobalt(0) nanokümeceklerini kullanarak AB'den hidrojen eldesi üzerine kinetik bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada, zeolit içerisindeki kobalt konsantrasyonu, AB konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri incelenerek kinetik veriler hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda, kütlece % 0,85 kobalt içeren katalizörün en yüksek performansı sergilediği görülmüştür. Ayrıca reaksiyon sonunda belirlenebilir miktarda amonyak oluşmadığını tespit etmişlerdir. Reaksiyonun hız ifadesinin, AB miktarından bağımsız, katalizör miktarıyla da birinci mertebenden olduğunu hesaplamışlardır. Son olarak da aktivasyon enerjisini 56 kJ mol^{-1} değerinde bulmuşlardır [4].

Metin ve arkadaşları, oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri çalışmalarında katalitik hidroliz yöntemi için, aktif metal olarak Co ve destek maddesi olarak da silika (SiO_2) kullanmışlardır. Parametre olarak silika içerisindeki farklı Co konsantrasyonları ve AB konsantrasyonu üzerinde çalışmışlardır. Ayrıca aktivasyon enerjisini belirlemek için de sabit Co konsantrasyonu ve sabit AB konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarda deneyler yapmışlardır. Yapılan çalışmanın sonunda, reaksiyon hızının katalizör miktarına bağlı olarak birinci mertebeden ve AB konsantrasyonundan bağımsız olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca aktivasyon enerjisini ise 42 kJ mol^{-1} olarak hesaplamışlardır. Çalışmalarının sonucunda AB'nin hidrolizinde Co-SiO₂ katalizörünün oda sıcaklığında ve düşük kobalt konsantrasyonunda yüksek aktiviteye sahip kararlı bir katalizör olduğu görülmüştür [6].

Rakap ve arkadaşları, araçlarda pratik uygulamalarda kullanılabilecek nitelikte hidrojen üretim sistemlerini geliştirebilmek amacıyla yüksek katalitik aktiviteli, düşük maliyetli, yeniden kullanılabilen geçiş metallerini kullanarak hazırladıkları katalizörlerle AB'nin hidroliz reaksiyonu deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Bu maksatla katalizörleri, oto-katalitik redoks prosesi (electroless deposition) yöntemi ile hazırlamışlardır. Pd-TiO₂ destekli, farklı oranlarda Co-Ni-P üçlü alaşımını hazırlamışlar ve hidroliz deneylerinde bu katalizörü kullanmışlardır. Çalışma sonucunda en iyi katalitik etkiyi gösteren katalizörün Co:Ni oranının 90:10 olduğu katalizör olduğunu gözlemlemişlerdir. Reaksiyonun katalizör miktarına ve AB konsantrasyonuna bağlı olarak birinci mertebeden olduğu sonucuna varmışlardır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda ise aktivasyon enerjisini $54,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır [7].

Rakap ve arkadaşları, oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri bir çalışmada AB'nin katalitik hidrolizi ile hidrojen üretimi için Pd-PVB-TiO₂ ve Co-Ni-P/Pd-TiO₂ katalizörlerini kullanmışlardır. Çalışmalarında hidroliz reaksiyonunu farklı katalizör konsantrasyonlarında, AB'nin başlangıç konsantrasyonunu sabit tutarak; katalizör derişiminin artmasıyla aynı miktardaki hidrojen üretim süresinin azaldığını belirtmişlerdir. Katalizör konsantrasyonu sabit tutularak, AB konsantrasyonları değiştirmişler ve aynı miktardaki hidrojen oluşum süresinin arttığını tespit

etmişlerdir. Son olarak farklı sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirmişler ve sıcaklık artışı ile aynı hacimde hidrojen elde etme süresinin kısaldığını görmüşlerdir. Maksimum hidrojen üretim verimi için Pd-PVB-TiO₂ katalizörünün en etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Pd-PVB-TiO₂ ve Co-Ni-P/Pd-TiO₂ katalizörleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 54,9 ve 54,7 kJ mol⁻¹ değerinde hesaplamışlardır [8].

Mohajeri ve arkadaşları, AB'nin katalitik hidrolizi ile hidrojen üretmek için; oda sıcaklığına yakın değerlerde (25, 30, 35 °C) çalışmışlar ve katalizör olarak K₂Cl₆Pt'nin sulu çözeltisini kullanmışlardır. Deneysel çalışmalar sonunda oda sıcaklığında AB'den hidrojen üretiminde K₂Cl₆Pt katalizörü kullanıldığında hidrojen üretiminin, zamanla arttığını tespit etmişlerdir. Kinetik çalışmalar sonucunda reaksiyon hızının AB konsantrasyonuna bağlı olarak birinci mertebeden, katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak da ikinci mertebeden olduğunu ve toplu reaksiyonun hız ifadesinin üçüncü mertebeden olduğunu hesaplamışlardır. XPS analizleri sonucunda katalizördeki platinin reaksiyon boyunca azaldığı ve katalitik aktivitesi bitene kadar kullanıldığını gözlemlemişler ve platinyum tuzunun zamanla Pt⁺⁴'ten Pt⁰'a indirgendiğini görmüşlerdir. Ayrıca aktivasyon enerjisini 86,6 kJ mol⁻¹ olarak bulmuşlardır [17].

Ramachandran ve Gagare tarafından oda sıcaklığında yürütülen bir çalışmada, AB'nin katalitik hidrolizinde katalizör olarak RuCl₃'ün, molca %0,06'lık çözeltisi bir şırınga yardımıyla 45 dakika boyunca reaksiyon kabına beslemişlerdir. Amonyak miktarının AB'nin derişimine bağlı olarak değişeceğini ve çalışılan şartlarda %7 olarak tahmin etmişlerdir. Çalışmanın sonucunda, amonyağın serbest bırakılma oranını katalizör hızına ve katalizör yüzde mol oranına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Katalizörün düşük konsantrasyonlarda kullanılması amonyağın serbest bırakılma oranında çok etkili olmadığını belirtmişlerdir [18].

Jiang ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada AB'nin sulu çözeltisinin 1 aydan daha uzun bir süre sonunda bile argon atmosferinde kararlı halde kaldığını tespit etmişler ve termoliz yöntemine nazaran uygun bir katalizör eşliğinde gerçekleştirilen hidroliz yönteminin çok daha güvenilir olduğu kanaatine varmışlardır. Birçok çalışmada

1 mol AB'ye karşılık 3 mol H₂ üretilbileceği öngörülmüş olmasına rağmen AB'nin hidroliz reaksiyonunun yanı sıra gerçekleşen bazı yan reaksiyonlar nedeniyle AB'nin dehidrojenasyonu %100 tamamlanamamakta ve beklenenden daha düşük miktarda H₂ oluşmaktadır. Önerdikleri muhtemel yan reaksiyonların şu şekilde olabileceği şeklinde ifade edilmiştir:



AB'nin katalitik dehidrojenasyonu yönteminin pratik uygulamalar için en büyük probleminin, uygun reaksiyon koşulları altında kinetik özellikleri iyileştirilmiş, düşük maliyetli ve etkili bir katalizör geliştirmek olduğu sonucuna varmışlardır [21].

Chandra ve arkadaşları, AB'nin katalitik hidrolizi ile hidrojen üretimi üzerine oda sıcaklığında yaptıkları bir çalışmada, PtO₂, Pd black, K₂PtCl₄ ve kütlece %20- 40 Pt içeren karbon destekli katalizörleri kullanmışlardır. Parametre olarak katalizörlerin aktifliklerini inceledikleri çalışmalarında, karbon destekli Pt katalizörlerinin en yüksek katalitik aktiviteyi sergilediğini belirtmişlerdir. Katalizörlerin AB'den hidrojen üretimi üzerine etkinliklerini kıyasladıklarında, w%20 Pt/C > w%40 Pt/C > PtO₂ > Pd black > K₂PtCl₄ şeklinde bir sıralama olduğunu belirtmişlerdir [23].

Liu ve arkadaşları destek maddesi olarak Amberlite IR-120 katyon değiştirici reçine, katalizör aktif maddesi olarak kobalt ve rutenyum kullanarak hazırladıkları katalizörlerle AB'nin katalitik hidrolizi reaksiyonunda hidrojen üretimini çalışmışlardır. Çalışmada katalizör miktarının ve AB konsantrasyonunun hidrojen üretimi üzerine kinetik etkisini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında yapılan bu çalışmada kütlece % 39 Co/IR120 ve kütlece % 35 Ru/IR120 katalizörlerinin AB'nin hidroliziyle hidrojen üretimi için uygun katalizörler olduğu sonucuna varmışlardır. Bunun yanı sıra Ru/IR120 katalizörünün, Co/IR120 katalizöründen daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir. Yan ürün olarak çıkan amonyak gazının oluşmasını önlemek için çıkardıkları sonuçlardan biri ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısıнын kontrolü ya da zayıf asidik koşullarda çalışılmasıdır. Ayrıca silika

jelin amonyağı çok iyi tuttuğunu gözlemlemişlerdir. Kinetik hesaplamalar sonucunda reaksiyon hız ifadesinin, AB konsantrasyonuna ve katalizör miktarına bağlı olarak birinci mertebeden olduğunu bulmuşlardır [24].

Basu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ise termal dehidrojenasyon (termoliz) yöntemi ile AB'den hidrojen verimi ve reaksiyon hızının belirlenmesi üzerine çalışmışlardır. Yüksek saflıkta hidrojen üretmek ve termoliz reaksiyonunu kolaylaştırmak maksadıyla reaksiyon ortamına iyonik bir çözücü olan 1-bütül-3-metilimidazolyum klorür (bmimCl) eklenmiştir. Deneyler, birisi saf AB'nin termolizi, diğeri (kütlece % 80/20 oranında) AB/bmimCl karışımının termolizi olmak üzere iki farklı ortamda gerçekleştirilmiş ve karşılaştırma yapılmıştır. Çalışma sonucunda, sabit bir sıcaklıkta katkısız AB'nin termolizi ile AB/bmimCl karışımının termolizi karşılaştırılmış, AB/bmimCl karışımının hem üretilen hidrojen miktarında hem de hidrojen üretim hızında önemli bir artış sağladığı tespit edilmiştir. Literatürde 120 °C sıcaklıkta yapılan termoliz reaksiyonu sonucu saf AB'den kütlece %9,9 H₂ elde edildiği belirtilmiştir. Bu çalışmada ise aynı sıcaklıkta AB/bmimCl (kütlece % 80/20 oranındaki) karışımının termolizi sonucu elde edilen H₂ miktarının, kütlece % 11,2 olduğu ve 107 °C'nin üzerine çıkıldığında H₂ veriminde hızlı bir artış olduğu sonucuna varılmıştır [27].

Lai ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, AB'nin katalitik hidrolizi için katalizör olarak, mezo-gözenekli silikat yapıya sahip olan SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15) destekli Fe-Ni alaşım nanopartiküllerini (Fe-Ni/SBA-15) kullanmışlardır. Mezogözenek yapıdaki destek maddeleri, katalizör aktif metallerinin çok düzgün ve yüksek oranda yapı içinde dağılması ve aktif sitelerin verimliliğini arttırması yönünden önemli olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada destek maddesi SBA-15 ile aktif maddelerinin (Fe-Ni) farklı oranlarda karıştırılması ile hazırlanan katalizörlerde Fe-Ni (1/1 mol) oranı sabit tutulmuştur. Sonuçta, Fe-Ni alaşımı nanopartiküllerinin SBA-15 destek maddesi içerisinde çok iyi bir şekilde dağıldığını ve hidroliz reaksiyonu üzerindeki katalitik etkisinin arttığını gözlemlemişleridir. Ancak SBA-15 destek maddesinin varlığı sulu çözelti içindeki AB moleküllerinin Fe- Ni katalizörüne olan hareketlerini geciktirdiği ve dolayısıyla AB'nin hidroliz

reaksiyonunun başlama süresinin arttığı sonucuna varmışlardır. Hidroliz reaksiyonu için optimum katalizörün kütlece %50 Fe-Ni alaşımı ve %50 SBA-15 olduğunu tespit etmişlerdir ve bu katalizör için farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen sonuçlarla da aktivasyon enerjisini 75 kJ mol^{-1} olarak hesaplamışlardır [28].

Brockman ve arkadaşları derişik AB çözeltisinin katalitik hidrolizini çalışmışlardır. Bu çalışmalarındaki amaç; kütlece %5-25 oranında derişik AB'den hidrojen oluşum hızını, salınan amonyak miktarları ile giderimini ve AB'nin hidrolizinde oluşan yan ürünleri incelemişleridir. Deneylerinde, amonyağı tutmak için CuSO_4 çözeltisi kullanmışlardır. Amonyak zararlı bir gaz olduğundan amonyağın salınımını azaltmak için ayrıca fosforik asit kullanmışlar ve böylelikle amonyak gazı oluşumunu %95 oranında azaltmışlardır. Filtre ve gaz ayırıcı ekipmanlar kullanarak da amonyak gazını yok etmeye çalışmışlardır. $25\text{-}50^\circ\text{C}$ arasında AB'nin yan ürünlerine baktıklarında düşük sıcaklıkta daha fazla miktarda yan ürün çıkarken, yüksek sıcaklıklarda daha az yan ürün gözlemlenmiştir. Yan ürünlerin ortamda bulunan fazla su içinde çözündüklerini ve sıcaklıkla çözünürlüklerinin arttığını görmüşlerdir. Bu yüzden 50°C sıcaklıkta oluşan yan ürünlerin çözünürlüğünün 25°C sıcaklıkta oluşan yan ürünlerin çözünürlüğünden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır [30].

Eom ve arkadaşları galvanizlenmiş Co-P katalizörünün, AB'nin hidrolizinden hidrojen oluşumu kinetiğı üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada Co-P katalizörü, klorür esaslı bir çözelti içinde 1 cm^2 'lik ticari bir bakır levha üzerine kaplanarak hazırlanmıştır. Çalışmada, katalizör içerisindeki fosfor miktarı, sıcaklık ($30\text{-}60^\circ\text{C}$) ve AB başlangıç konsantrasyonu gibi parametreleri incelenmiştir. Deneyisel çalışmaların sonunda kütlece % 8,7 fosfor içeriğıne sahip olan Co-P katalizörünün, AB'nin hidrolizinde en yüksek performansı gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca 30°C 'deki AB çözeltisinin konsantrasyonunun artmasıyla hidrojen üretim hızının (soy metal katalizörlerinin aksine) etkin bir şekilde arttığını tespit etmişlerdir. Bu nedenle Co-P katalizörü özellikle de yüksek konsantrasyonlu AB çözeltisinden hidrojenin hızlı üretimi için etkili bir katalizör olduğu sonucuna varmışlardır. Sıcaklığın artmasıyla Co-P katalizörünün hidrojen üretim hızının 1,7 kat arttığını tespit etmişler ve aktivasyon enerjisini, 22 kJ mol^{-1} olarak hesaplamışlardır [34].

Xu ve arkadaşları, oda sıcaklığında yaptıkları hidroliz deneylerinde katalizör aktif maddesi olarak sabit oranda (kütlece %10 oranında) Co, katalizör destek maddesi olarak da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , C, olmak üzere 3 farklı destek maddesiyle çalışmışlardır. Bunun yanı sıra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destekli Fe, Ni ve Cu katalizörlerini kullanarak karşılaştırma yapmışlardır. Sonuç olarak, Co/ Al_2O_3 , katalizörünün dönüşüm oranını ($\text{H}_2/\text{NH}_3\text{BH}_3$) 70 dakika sonunda 2,86, Ni/ Al_2O_3 katalizörünün dönüşüm oranını 65 dakika sonunda 2,87, Cu/ Al_2O_3 katalizörünün dönüşüm oranını ise 590 dakika sonunda 2,83 olduğunu hesaplamışlardır. Ayrıca Fe/ Al_2O_3 katalizörünün hidroliz deneylerinde hiçbir katalitik etki göstermediğini ve en yüksek performansı Co/C katalizörünün sergilediğini gözlemlemişlerdir. Son olarak da AB'nin katalitik hidrolizi deneyinde 20, 30, 40 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda Co/ Al_2O_3 katalizörü kullanarak elde edilen verilerle aktivasyon enerjisini 62 kJ mol⁻¹ değerinde hesaplamışlardır [35].

Metin ve arkadaşları AB'den hidroliz yöntemiyle hidrojen üretiminde PSSA-co-MA destek maddesini ve aktif metal olarak da Ni, Co metallerini kullanarak hidroliz deneyindeki katalitik aktivitesini test etmişlerdir. Parametre olarak PSSA-co-MA miktarını ve aktif metal oranı incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda, PSMA-Ni ve PSMA-Co katalizörleri için hidrojen dönüşüm mol oranını sırasıyla 2,8 ve 2,9 olarak bulmuşlardır. Reaksiyon hızının başlangıç konsantrasyonuna ve katalizör miktarına bağlı olarak birinci mertebeden olduğunu belirtmişlerdir. PSMA-Ni ve PSMA-Co katalizörleri için aktivasyon enerjisini sırasıyla 32 kJ mol⁻¹, 34 kJ mol⁻¹ değerinde olarak vermişlerdir [36].

Chendra ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada AB'nin hidrolizinde soy metallerin Al_2O_3 , C ve SiO_2 gibi destek maddeleri içerisine emdirilerek katalizör olarak kullanılmasını ve bunların katalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Bu katalizörler arasında, Ru, Rh, Pt metallerini içeren katalizörlerin yüksek aktiviteye, Pd ve Au metallerini içeren katalizörlerin ise daha düşük aktiviteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Pt'nin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde minimum partikül boyutunda, en aktif olduğu görülmüştür. Çalışmanın sonraki aşamasında AB konsantrasyonunun hidrojen üretim miktarına etkisi incelenmiş, sulu AB çözeltisinin artan konsantrasyonlarda, sabit

Pt/Al₂O₃ katalizörü varlığında üretilen hidrojen miktarında değişim olmadığını tespit etmişlerdir [37].

Dinç, yapmış olduğu tez çalışmasında suda çözünür polimer ile kararlı hale getirilmiş demir nanokümelerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve AB'nin hidrolizindeki katalitik etkinliğini incelemiştir. Katalizör olarak kullanılacak demir(0) nanoküpleri, demir(III) klorürün etilen glikol içerisinde suda çözünür bir polimer olan polietilen glikol (PEG) varlığında 80°C'de indirgenmesi sonucunda hazırlanmıştır. Çalışmanın sonunda, PEG ile kararlı hale getirilmiş demir(0) nanokümelerinin oda sıcaklığında, düşük katalizör ve AB konsantrasyonlarındaki hidroliz reaksiyonlarında bile etkili olduğunu göstermiştir. Elde edilen kinetik veriler kullanılarak, hidrojen oluşum hızının katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak birinci mertebeden olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda hidrojen oluşum hızı farklı AB konsantrasyonlarında değişim göstermektedir, AB'nin konsantrasyonu 0,1-0,5 M olduğunda hidroliz reaksiyonunun birinci mertebeden olduğu, 0,5 M'den büyük olduğunda ise sıfırıncı mertebeden olduğu görülmüştür [38].

Yang ve arkadaşları, katalitik hidroliz yöntemi ile AB'den hidrojen üretimini gerçekleştirmek için, Ni köpük destek maddesini kullanmışlar ve üzerine ikili Co-B alaşımı, üçlü Co-W-B alaşımını ve dördü Co-W-B-P alaşımı kaplamışlardır. P ve B elementleri, yüzeydeki Co aktif sitelerini oksidasyona karşı korumaları açısından tercih edilmiştir. İkinci geçiş metali W ise etkili dağılım gerçekleştirebilmesi sebebiyle seçilmiştir. Hazırladıkları katalizörler ile hidroliz reaksiyonu gerçekleştirmişler ve karşılaştırma yapmışlardır. Deneyler sonucunda en yüksek hidrojen üretim verimini elde ettikleri katalizörün dördü Co-W-B-P/Ni köpük katalizörü olduğu sonucuna varmışlardır. Yine bu katalizör içerisindeki metallerin farklı oranlarını da deneyerek elde ettikleri en yüksek hidrojen verimini ise B/P oranı 1,5 olduğu katalizörde elde etmişlerdir. AB'nin hidroliz reaksiyonunun katalizör miktarına bağlı olarak birinci mertebeden olduğunu kaydetmişlerdir. Ayrıca reaksiyon hızının AB'ye bağlı olarak da birinci mertebeden olduğunu görmüşlerdir. Son olarak, farklı sıcaklıklarda Co-W-B-P/Ni katalizörü varlığında

gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda aktivasyon enerjisini 29 kJ mol^{-1} olarak vermişlerdir [39].

Weng ve arkadaşları, katalitik olmayan hidroliz yöntemiyle AB'den hidrojen üretilmesini amaçlamışlardır. Bu maksatla bilyalı değirmende öğütülmüş olan $\text{LiBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ karışımını kullanmışlar ve LiBH_4 'ün hidrolitik ısısından faydalanarak ilave ısı ve katalizör kullanmadan hidrojen üretimini gerçekleştirmişlerdir. LiBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu yüksek ekzotermik bir reaksiyon olduğunu ve ortam sıcaklığının 220°C 'nin üzerine çıkmasına sebep olduğunu ifade etmişlerdir. Farklı LiBH_4 içeriğine sahip $\text{LiBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ karışımının 1:1 oranında iken en yüksek hidrojen verimine ulaşıldığını gözlemlemişlerdir. Karışımın hidroliz mekanizmasının, LiBH_4 ve NH_3BH_3 'ün ayrı ayrı sergiledikleri hidroliz mekanizmasından farklı olduğunu belirtmişlerdir [40].

Rakap ve arkadaşları, destek malzemesi olarak hidroksiapatit (HAP), aktif site olarak kütlece %1 paladyum(0) içeren nanokümecikleri kullanarak hazırladıkları katalizör ile AB'nin katalitik hidroliz reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Diğer çalışmalardan farklı olarak, saf HAP'nin ve karıştırma hızının reaksiyon kinetiğine olan etkisini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında AB'nin hidroliz reaksiyonunda tek başına hidroksiapatitin etkili olmadığını ve karıştırma hızının artmasıyla reaksiyon hızının arttığını belirtmişlerdir. Katalizör konsantrasyonunun, reaksiyon hızı üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu ve reaksiyon hızının katalizör miktarı cinsinden birinci mertebeden olduğunu ancak AB konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonu üzerinde etkisi olmadığını belirtmişlerdir. HAP destekli paladyum(0) nanokümeciklerinin, yüksek aktiviteye sahip, uzun ömürlü, tekrar kullanılabilen ve taşınabilir hidrojen üretim sistemleri için etkin bir katalizör olduğu sonucuna varmışlardır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda aktivasyon enerjisini 55 kJ mol^{-1} değerinde hesaplamışlardır [41].

Barakat yapmış olduğu çalışmada, Pd katkılı Co nanofiberler kullanarak katalitik ve foto hidroliz yöntemi ile AB'nin dehidrojensayonunu araştırmıştır. Bu amaçla Pd katkılı nanofiberler basit, düşük fiyat ve yüksek verime sahip etkili bir yöntem olan

“elektrospinning tekniğiyle” hazırlanmıştır. Belirtilen nanofiberler vakum atmosferinde Pd NPs/kobalt asetat tetrahidrat/polivinilalkol den oluşan elektrospin nanofiberlerin kalsinasyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen nanofiberlerin eş zamanlı iki farklı mekanizma (normal ve foto kataliz) kullanılarak sulu çözeltilerde ve oda sıcaklığında AB'nin hidrolizi için etkili bir katalizör olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Foto-hidroliz etki nedeniyle gün ışığı altında birkaç dakika içinde stokiometrik olarak belirtilen hidrojen elde edilmiştir [42].

Shrestha ve arkadaşları, hidrojen üretmek için susuz ortamda AB'nin katalitik hidroliz reaksiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmada, AB'nin dehidrojenasyonunu, standart polimer elektrot membran yakıt hücresi (PEM) çalışma koşulları altındaki sıcaklıklarda susuz çözeltide yapmışlardır. 2-metoksietil eter içindeki AB çözeltisine platin metal katalizörü eklenmiş ve deneyler 25°C ile 70 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda hızlı bir şekilde hidrojen üretildiğini gözlemlemişler ve aktivasyon enerjisini 68,9 kJ mol⁻¹ olarak hesaplamışlardır [43].

Barakat yapmış olduğu bir çalışmada, sadece Co içeren nanopartikül katalizörü ve MnO katkılı Co nanofiber katalizörünün, AB'den hidroliz yöntemi ile hidrojen üretimi üzerine etkisini incelemiş ve bu iki katalizörü karşılaştırmıştır. Çalışmanın sonunda, MnO katkılı Co nanofiber katalizörün, sadece Co içeren nanopartikül katalizöründen daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. MnO katkılı Co nanofiber katalizörün kullanıldığı deneylerin sonunda %81 verimle hidrojen üretildiği görülmüştür. MnO katkılı Co nanofiber katalizörünün pratik uygulamalarda AB'nin katalitik hidrolizi ile hidrojen üretiminde kullanılabilecek bir katalizör olduğu sonucuna varmışlardır [44].

Du ve arkadaşları, AB'nin katalitik hidrolizini inceledikleri çalışmada, nano gözenekli Ni, Ni-Fe alaşımı ve farklı oranlardaki (x=0,01-0,08 ve 0,19) Ni_{1-x}-Pt_x nanopartiküllerinin etkinliğini araştırmışlardır. Çalışmanın sonunda en etkili katalizörün (x=0,19) Ni_{1-x}-Pt_x olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca bimetalik

katalizörlerin monometalik katalizörlerden daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği sonucuna varmışlardır [45].

Duman ve arkadaşları, AB'nin katalitik hidrolizindeki etkisini test etmek amacıyla homojen bir katalizör olan rutenyum(III) asetilasetonat kullanmışlardır. Oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri reaksiyonlar sonucunda, hidrojen üretim hızının AB'nin başlangıç konsantrasyonuna ve katalizör miktarına bağlı olarak birinci dereceden olduğunu görmüşlerdir. Kinetik çalışmalar sonucunda ise aktivasyon enerjisini 48 kJ mol^{-1} değerinde hesaplamışlardır [46].

Yousef ve arkadaşları, katalizör olarak karbon nanofiber destekli NiCu nano çubuklarını (nano-rods) (NiCu NRs/C nanofiber) kullanarak, oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri hidroliz reaksiyonu sonucunda kullandıkları bu katalizörün, çok yüksek katalitik aktivite gösterdiğini, düşük aktivasyon enerjisine ($28,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) sahip olduğunu ve reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılıp tekrar etkin bir şekilde kullanıldığını belirtmişlerdir [47].

4. METOT

Amonyum borandan hidrojen üretiminde kullanılan katalizörler, emdirme metodu ile hazırlanmıştır. Hidrojen üretimi tepkime deneyleri ise katalitik hidroliz metodu kullanarak gerçekleştirilmiştir.

4.1. Katalizör Hazırlama

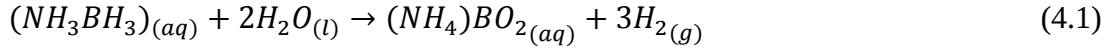
Emdirme Metodu

Çalışmada kullanılacak katalizörlerin hazırlanmasında, katalizör hazırlama tekniklerinden biri olan emdirme (daldırma) metodu kullanılmıştır. Bu metot destek maddesi ve aktif bileşenden oluşan yapıyı hazırlamak için kullanılır. Gözenekli bir taşıyıcının bir ya da daha fazla metalik bileşiğin sulu çözeltisi ile karıştırılması sonucunda emdirme metodu gerçekleştirilir. Destek maddesi ve metalik bileşiğin sulu çözeltisi karıştırıldıktan sonra kurutma, kalsinasyon ve indirgeme basamakları takip edilerek katalizörler hazırlanır. Kalsinasyon ve indirgeme basamakları destek maddesinin yapısına göre değişiklik göstermektedir.

4.2. Hidrojen Üretimi

Yapılan çalışmada, AB'den hidrojen üretimi için 2.Bölümde anlatılan dehidrojenasyon yöntemlerinden, uygun bir katalizör varlığında güvenli ve kontrol edilebilir bir yöntem olan katalitik hidroliz yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, AB'nin katı veya sıvı fazlı katalizör varlığında su ile reaksiyon vererek hidrojen üretilmesi şeklinde tanımlanabilir.

AB'den hidrojen üretiminde kullanılan bu yöntem için literatürde önerilen ana reaksiyon Eş. 4.1'de, olası yan reaksiyonlar ise Eş. 4.2- Eş. 4.3'te verilmiş olup yapılan çalışmada ise amonyak tayini sonrasında gerçekleşen reaksiyonun Eş. 4.1'deki gibi olduğu kanaatine varılmıştır [3, 24].



AB'nin hidroliz reaksiyonu sırasında oluşan ürünlerden NH_4^+ , su varlığında reaksiyona girerek Eş. 4.2'de olduğu gibi amonyağa dönüşmektedir. Ortamda fazlaca bulunan hidronyum iyonları Eş. 4.3'te görüldüğü gibi BO_2^- ile reaksiyona girerek hızlı bir şekilde borik aside dönüşebilmektedir. Ortamda fazla su bulunması halinde düşük seviyelerdeki amonyak üretiminde artış olabilmektedir [24].

Amonyak, insan sağlığına ve çevreye zararlı bir yan üründür. Bu yüzden hidroliz reaksiyonlarında yan ürün olarak oluşan amonyağın giderilmesi gerekir. Amonyak gazını engellemek için, ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı düzgün bir şekilde yönetilmeli ve yok edilmelidir. Böylelikle amonyak gazı yerine amonyum tuzu oluşur ki bu amonyağa göre daha olumlu bir sonuçtur. Reaksiyon sisteminde zayıf asidik koşullarda çalışılarak ya da alternatif yöntem olarak silika jel veya fosforik asit kullanılarak amonyak oluşumu önlenabilir. Amonyağı gidermek ek bir maliyet getirebilir [30].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşama katalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, ikinci aşamada ise hazırlanan katalizörler ile AB'nin katalitik sıvı faz hidroliz deneyleri yapılmıştır.

5.1. Katalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Amonyum borandan hidroliz yöntemiyle hidrojen üretiminde kullanmak için, Pt/SDVB, Ru/SDVB, Co/SDVB, Sn/SDVB, Cs/SDVB, Pt/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Sn/Al₂O₃, ve Cs/Al₂O₃ katalizörleri hazırlanmıştır. Bütün katalizörlerin, yüzey alanı, gözenek çapı ölçümleri yapılmış olup bazı katalizörlerin de SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.

5.1.1. SDVB destekli katalizörlerin hazırlanması

Matris malzemesi stiren divinilbenzen (SDVB) olan, ticari ismi Amberlyst-15 olarak bilinen boncuk şeklindeki reçineler, herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. SDVB destekli katalizörler, önceden hazırlanmış olan H₂PtCl₆.6H₂O (M =3,86 mM), RuCl₃ (M =4,82 mM), CoCl₃ (M =21,01 mM), SnCl₂ (M = 63,28 mM) ve CsCl (M =71,27 mM) metal çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

Örnek olarak, kütlece %1 Pt içeren SDVB destekli katalizör, H₂PtCl₆.6H₂O metal çözeltisinden 52,95 ml alınarak, 3,96 g SDVB ile bir beher içerisinde yaklaşık 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Karışım süzgeç kâğıdında süzülüp deiyonize su ile yıkanmış ve sonrasında süzüntü yaklaşık 50 °C sıcaklıktaki vakumda 1 gece kurumaya bırakılmıştır. Aynı işlem kütlece %1 Ru, %5 Co, %2 Sn ve %2 Cs içeren SDVB destekli katalizörler için de uygulanmıştır. Kütlece %1 Pt, %1 Ru, %2 Sn, %2 Cs ve %5 Co/SDVB katalizörlerinin hazırlanmasında çözelti miktarları ile ilgili örnek hesaplama EK-1'de verilmiştir.

5.1.2. γ -Al₂O₃ destekli katalizörlerin hazırlanması

Destek maddesi olarak seçilen γ -Al₂O₃'ün (Sigma-Aldrich) kullanılacağı deneyler için Pt, Ru, Co, Sn, ve Cs aktif maddelerini içeren beş farklı katalizör hazırlanmıştır. γ -Al₂O₃ destekli katalizörler, SDVB destekli katalizörleri hazırlamak için kullanılan aynı metal çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. Toplam katalizör miktarı 4 g olacak şekilde kütlece %1 Pt/Al₂O₃ katalizörünü hazırlamak için 3,96 g γ -Al₂O₃ ile 52,95 ml H₂PtCl₆.6H₂O metal çözeltisi bir behere koyulup, çözeltinin suyu buharlaşana kadar 130-150 °C sıcaklıktaki ısıtıcı üzerinde karıştırıldı. Kuruyan ve toz haline gelen karışım, kuvars tüp reaktör içerisine koyuldu ve reaktör, 600 °C sıcaklıktaki tüp fırına yerleştirilerek önce kalsine edildi ve daha sonra malzemenin indirgenmesini sağlamak amacıyla kuvars reaktörün içerisinden H₂ gazı geçirildi. Bu şekilde 3 saat boyunca kalsinasyon ve indirgenme işlemine tabi tutularak γ -Al₂O₃ destekli katalizörler hazırlandı. Benzer hazırlama prosedürü kütlece %1 Ru, %2 Sn, %2 Cs ve %5 Co/ γ -Al₂O₃ katalizörlerinin hazırlanmasında da uygulanmış olup bu süreçteki hesaplama örnekleri EK-1'de verilmiştir.

5.2. Katalitik Hidroliz Deneyleri

5.2.1. Deney düzeneği

Amonyum borandan katalitik hidroliz yöntemiyle hidrojen üretiminin yapıldığı deneylerde temel olarak iki ana kısımdan meydana gelen reaksiyon sistemi oluşturuldu. Tümü pyrex camdan oluşturulan sistemin ilk bölümünde, ısıtıcı-karıştırıcı plaka, reaksiyon sıcaklığını sabit tutabilmek için su banyosu, 50 ml hacimli 3 boyunlu cam reaktör, 25 ml hacimli basınç dengeleyici sıvı besleme aparatı, geri soğutucu, geri soğutucuya soğuk su beslemesi yapmak için pompa, ortam sıcaklığını kontrol altında tutmak için termometre ve bağlantı elemanları kullanılmıştır. İkinci bölümde ise, amonyak gazı gibi oluşan yan ürünleri tutmak amacıyla 250 ml hacimli yıkama şişesi, oluşan hidrojeni ölçmek amacıyla 50 ml ve 250 ml hacimli gaz büret sistemi ve gaz büret sisteminin su seviyesini ayarlamak için 250 ml hacimli damlatma hunisi kullanılmıştır.

Deneye başlamadan önce gaz büret sistemi ile damlatma hunisi plastik bir hortum kullanılarak birbirine bağlandı. Damlatma hunisine su beslemesi yapıldı ve gaz büret sisteminin içerisine istenen seviyeye kadar su dolduruldu.

Karıştırıcı ve ısıtıcı plaka üzerinde bulunan su banyosunun içerisine yerleştirilen 3 boyunlu cam reaktörün içerisine ilk olarak teflon kaplı manyetik karıştırıcı yerleştirildi. Daha sonra reaktörün boyunlarından birine basınç dengeleyici sıvı besleme aparatı bağlandı daha sonra orta kısmındaki boynuna geri soğutucu yerleştirildi ve geri soğutucuya bir pompa yardımıyla soğuk su beslemesi yapıldı, son boyuna ise termometre yerleştirildi. 3 boyunlu reaktör ve bağlantı elemanlarının yakından görünüşü Resim 5.1’de verilmiştir.

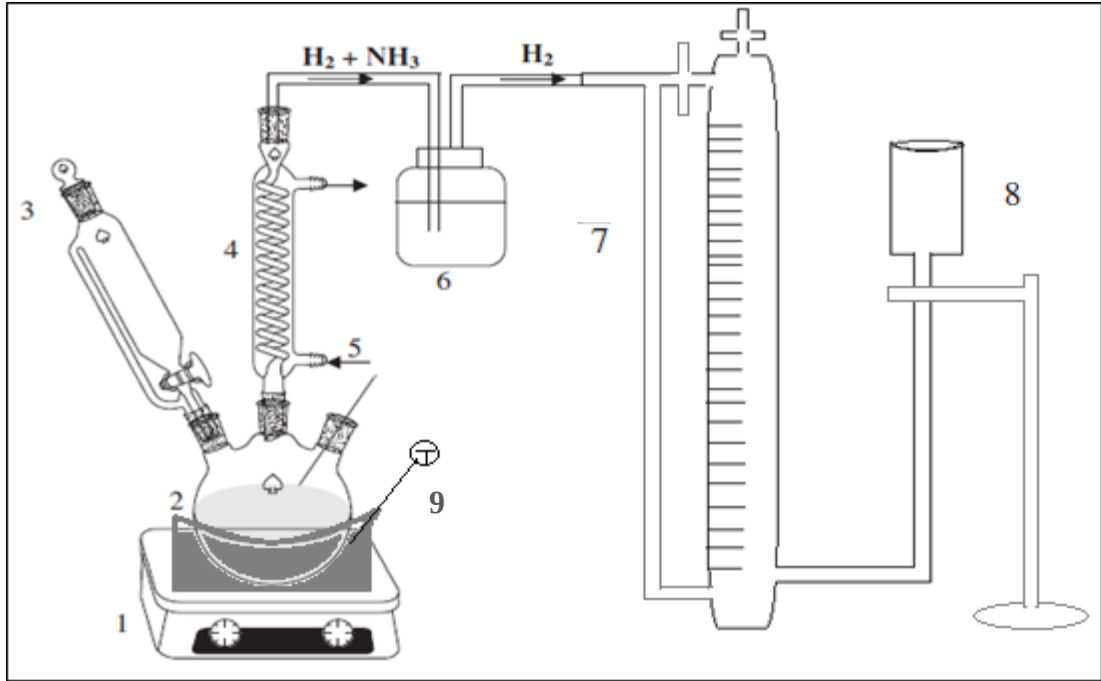


Resim 5.1. Üç boyunlu reaktörün fotoğrafı

Üretilen H_2 gazının reaktörden çıkacağı kısım olan geri soğutucu, boru yardımıyla içerisinde 0,1 N H_2SO_4 bulunan yıkama şişesine bağlandı. Yıkama şişesinin çıkış ucu ise yine bir boru yardımıyla gaz büret sistemine bağlandı. Hidrojen hacmindeki değişim, gaz büret sisteminde rahatlıkla gözlemlendi. Deney düzeneğinin fotoğrafı Resim 5.2’de, şematik gösterimi ise Şekil 5.1’de verilmiştir.



Resim 5.2. Deney düzeneğinin fotoğrafı



Şekil 5.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi (1) ısıtıcı- karıştırıcı plaka, (2) üçboyunlu reaktör, (3) basınç dengeleyici sıvı besleme aparatı, (4) geri soğutucu, (5) soğutma suyu giriş çıkışı, (6) yıkama şişesi, (7) gaz büret sistemi, (8) damlatma hunisi, (9) su banyosu ve kontak termometre

5.2.2. Deneylerin yapılışı

Amonyum borandan katalitik hidroliz yöntemiyle hidrojen elde etmek maksadıyla hazırlanmış olan toz halindeki katalizörler (0,3 g) hassas tartıda tartılarak bir huni yardımıyla, içerisinde teflon kaplı manyetik karıştırıcı bulunan 3 boyunlu cam reaktöre eklendi.

Toz formdaki katalizör reaktör içerisine eklendikten sonra reaktörün boyunlarına, içerisinde 15 ml kütlece %0,05 AB çözeltisi bulunan basınç dengeleyici çözelti besleme aparatı, geri soğutucu ve termometre yerleştirildi.

Geri soğutucu ile içerisinde 0,1 N H_2SO_4 bulunan yıkama şişesi hortum yardımıyla birbirlerine bağlandı ve yıkama şişesinin de gaz büret sistemi ile hortum yardımıyla bağlantısı yapıldı. Deneylerde IKA-RCT classic model kontak termometreli bir ısıtıcılı karıştırıcı kullanıldı ve tüm deneylerde karıştırıcının hızı 200 rpm'de sabit

tutuldu. Su banyosunun sıcaklığı ise çalışılan sıcaklık hangi sıcaklık ise (örn. 50 °C) o sıcaklıkta sabitlendi.

Deney düzeneğindeki gaz büret sistemine su doldurulup damlatma hunisi aşağı çekilerek kaçak kontrolleri yapıldı ve su banyosunun sıcaklığı istenilen değere gelmesi sağlandıktan sonra karıştırıcı açıldı. Daha sonra sıvı besleme aparatında bulunan vana açıldı ve o an reaksiyonun başlama anı olarak alınıp kronometre çalıştırıldı. Gaz büret sistemindeki hacim değişikliğine karşılık gelen süre okunarak kaydedildi. Gaz büret sistemindeki su seviyesinin sabitlenmesiyle deneyler tamamlandı.

Deneyler tamamlandıktan sonra yıkama şişesi ile geri soğutucu arasındaki bağlantı açıldı. Daha sonra 3 boyunlu reaktörün boyunlarına yerleştirilmiş olan elemanlar çıkarılarak reaksiyon sonucu reaktörde kalan çözelti bir süzgeç kağıdı ve huni yardımıyla süzüldü ve süzgeç kağıdı üzerinde kalan toz halindeki katalizör 50°C sıcaklıktaki vakumda kurumaya bırakıldı. Kuruyan toz halindeki katalizörler, analizleri yapılmak üzere saklama kutularında muhafaza edildi.

Her bir katalizör için 20, 30, 40 ve 50 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta hidroliz deneyleri yapıldı. Deneyler sonucu, ölçülen zamana karşı hidrojen miktarları kaydedildi. Her bir deneyin sonunda yıkama şişesinde bulunan H₂SO₄ çözeltisi, 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapıldı.

5.2.3. Analizler

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çekimleri

Hazırlanan katalizörlerin SEM fotoğrafları, QUANTA 400F Field Emission model taramalı elektron mikroskobu ile çekildi. Hazırlanan katalizörlerden alınan numuneler SEM cihazının numune hücresine yerleştirildikten sonra 20 kV aralığında, 5000-100000 büyütmede, 1- 2µm şartlarında numunelerin SEM fotoğrafları çekildi.

Ayrıca %1 Pt/SDVB, %1 Ru/SDVB, %5 Co/SDVB, %2 Sn/SDVB, %2 Cs/SDVB, %1 Pt/Al₂O₃, %1 Ru/ Al₂O₃, %5 Co/Al₂O₃, katalizörlerinin SEM cihazına bağlı elektron dağılım spektroskopisi (EDS) cihazı ile analizleri yapılarak numuneler içindeki elementlerin yüzdeleri belirlenmiştir.

Yüzey alanı ve gözenek boyut ölçümleri

Hazırlanan katalizörlerden alınan numunelerin yüzey alanı ve gözenek boyut ölçümleri, Quantachrome Nova 2200e model Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiz cihazı ile yapıldı. Numuneler analizin yapılacağı tüplere koyularak hassas terazide virgülden sonra 4 hane olmak üzere tartıldı.

Cihazın gaz giderme bölümüne yerleştirilen SDVB destekli numuneler 100 °C sıcaklıkta, γ -Al₂O₃ destekli numuneler ise 300 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle gaz giderme işlemine tabi tutulduktan sonra analiz bölümüne yerleştirilerek P/P₀= 0,05-0,9 aralığında adsorpsiyon verileri otomatik olarak cihaz tarafından alınarak çok noktalı BET (multipoint-BET) metodu ile yüzey alanları belirlendi.

6. DENEY SONUÇLARI ve DEĞERLENDİRME

AB'nin düşük sıcaklıkta ve yüksek verimde dehidrojenasyonu için katalizör ve destek maddesi geliştirmeyi amaçladığımız bu çalışmada sıcaklık, katalizör miktarı ve AB'nin başlangıç derişiminin reaksiyon kinetiğı üzerine etkisi incelenmiş ve kinetik parametreler belirlenmiştir.

Yürütölen deneysel çalışmalarda literatürde yeterince kullanılan γ -Al₂O₃ destek maddesi daha çok karşılaştırma maksatlı seçilmiş ve farklı olarak polimerik bir yapıya sahip, matriks malzemesi SDVB olan Amberlyst-15'te destek maddesi olarak kullanılmıştır. Katalizör aktif maddeleri olarak, yine literatürde yaygın bir şekilde kullanılan Pt ve Ru seçilmiş, daha düşük maliyet için de Co, Sn ve Cs aktif maddeleri seçilmiştir.

6.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

6.1.1. SDVB destekli katalizörler

SDVB destekli katalizörlerin karakteristik özelliklerinden yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla SEM çekimleri ve EDS analizleri yapılmıştır. Ayrıca yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek dağılımlarını belirlemek amacıyla da BET cihazında analizleri yapılmıştır.

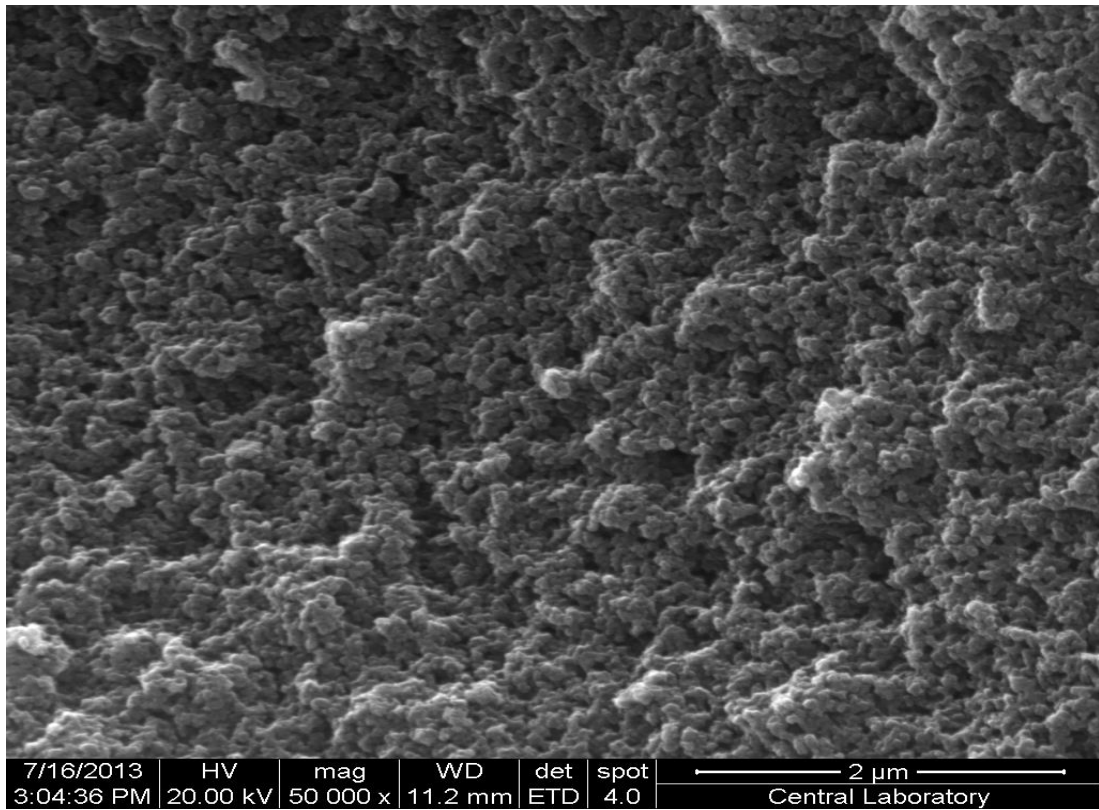
Herhangi bir işlem görmemiş sülfonik asit formulu SDVB üzerine %1 Pt, %1Ru, %5Co, %2Sn ve %2Cs aktif metallerinin kaplandığı katalizörlerin çok nokta BET analizleri yapılmış ve analiz sonucu ölçölen yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. SDVB destekli tüm katalizörler için BET yüzey alanı ölçümleri ve gözenek çapları

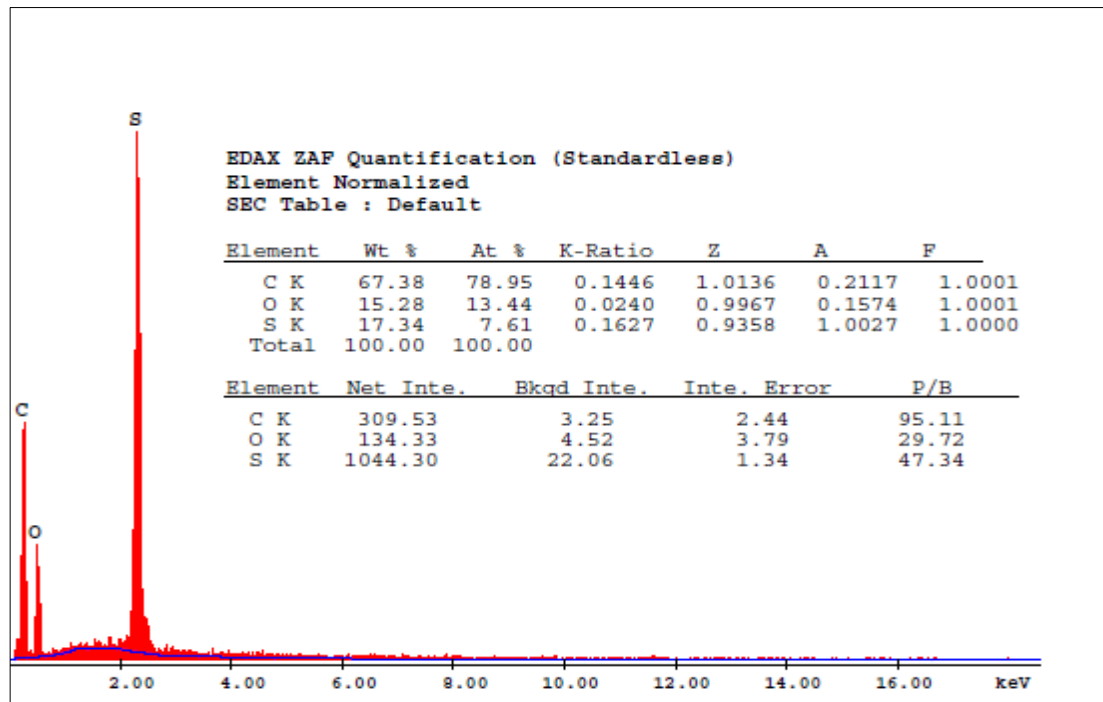
Numune	Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
SDVB (Amberlyst-15)	0	80
%1 Pt/SDVB	38	19
%1 Ru/SDVB	44	16
%5 Co/SDVB	38	19
%2 Sn/SDVB	16	78
%2 Cs/SDVB	19	78

İşlem görmemiş ve katyonik yapıda olan (sülfonik asit formu) SDVB'nin yüzey alanının sıfır çıkması katyon değiştirme işlemi sonunda polimerin kurutulması ve granülasyon işlemi ile gözeneklerinin kapalı olmasından kaynaklanmıştır. Aktif maddelerin sulu çözeltileri ile yürütülen katyon değişimi sonucunda tekrar kurutulduğunda ise gözenekler açılmıştır. Pt, Ru, Co içeren katalizörlerde yüzey alanı yaklaşık aynı kalırken (38- 44 m²/g), Sn ve Cs içeren katalizörlerde oldukça düşük seviyelerde kalması iki bileşenin de gözenekler içerisine difüzlenmeden indirgendiği veya kümecikler oluşturarak gözeneklerin bir kısmını tıkadığı şeklinde yorumlanmıştır.

SDVB destekli %1 Pt içeren katalizörün SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu Resim 6.1 ve Şekil 6.1' de sırasıyla verilmiştir.



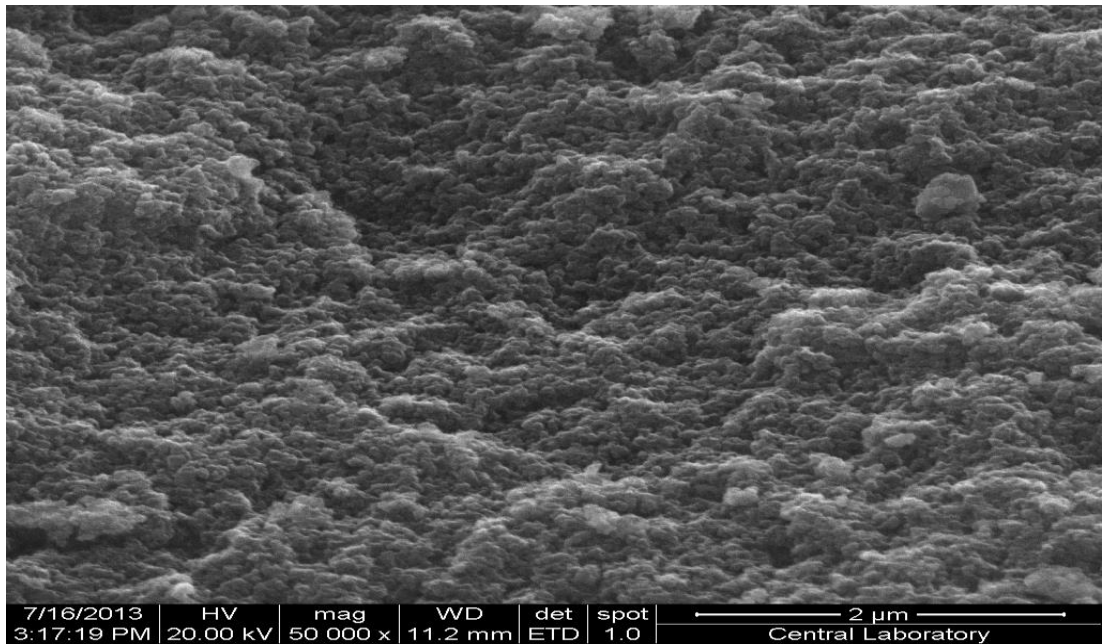
Resim 6.1. SDVB destekli %1 Pt içeren katalizörün SEM fotoğrafı



Şekil 6.1. SDVB destekli %1 Pt içeren katalizörün EDS analiz sonucu

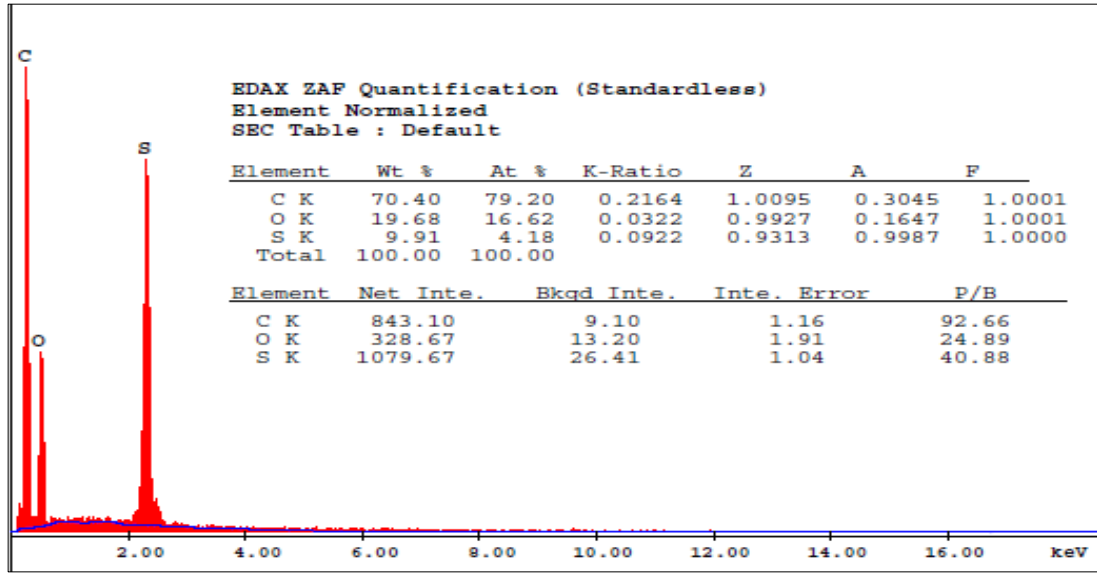
Şekil 6.1'e bakıldığında analiz sonucunda Pt piki elde edilememiştir. Bunun sebebi iki şekilde yorumlanmıştır. Bunlardan biri cihazın sağlıklı bir ölçüm yapmasına imkân vermeyecek kadar düşük miktarda (%1) Pt bulunmasına, daha gerçekçi olarak da, ilgili cihazın kullanım ve çalışma prensibi gereği numunelerin Au ile kaplanmış olması nedeniyle (Pt ve Au aynı grup elementlerdir) cihazın iki elementi aynı algılamış olmasına bağlanmıştır.

Benzer şekilde Ru, Co, Sn ve Cs içerikli katalizörlerin SEM ve EDS analizlerinden alınan tipik görüntü ve sonuçlar, Resim 6.2- Resim 6.9 ve Şekil 6.2- Şekil 6.8'de sırasıyla verilmiştir.



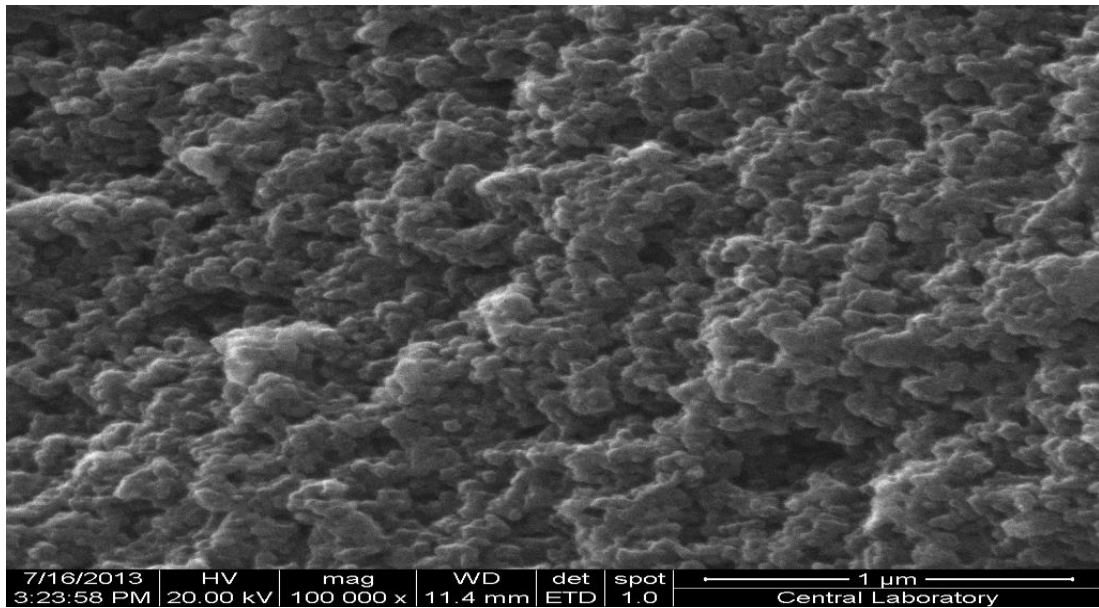
Resim 6.2. SDVB destekli %1Ru içeren katalizörün SEM fotoğrafı

Ru/SDVB katalizörüne ait Resim 6.2'de verilen yüzey görüntüsü Ru'nun homojen bir dağılım gösterdiği ve nano boyutlarda kaplandığı şeklinde değerlendirilmiştir.



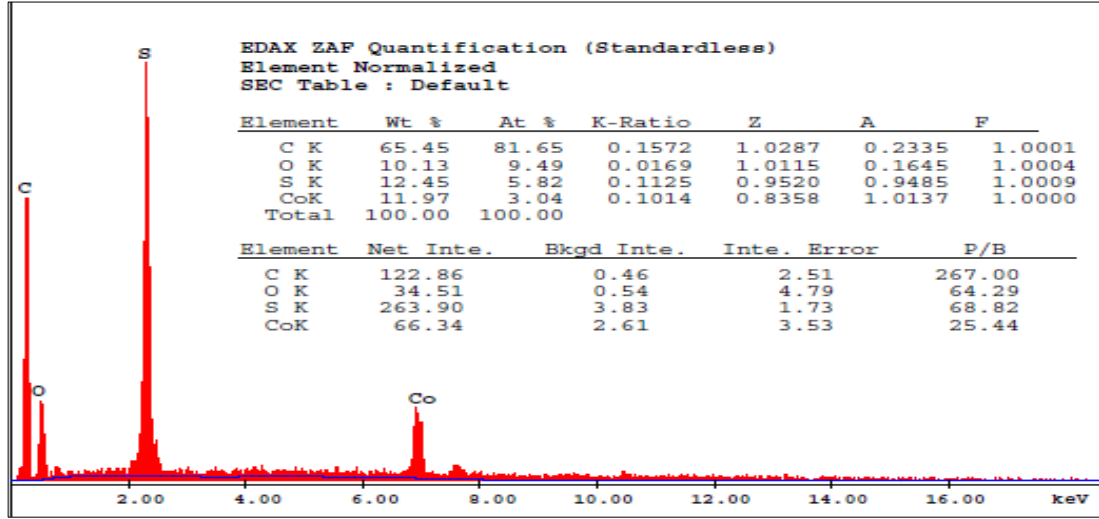
Şekil 6.2. SDVB destekli %1Ru içeren katalizörün EDS analiz sonucu

Şekil 6.2'ye bakıldığında burada da analiz sonucunda Ru piki elde edilememiştir. Bunun sebebi ise yine cihazın sağlıklı bir ölçüm yapmasına imkân vermeyecek kadar düşük miktarda (%1) Ru olması ve ilgili aktif maddenin, destek maddesi içerisinde homojen dağılmış olmasına bağlanmıştır.



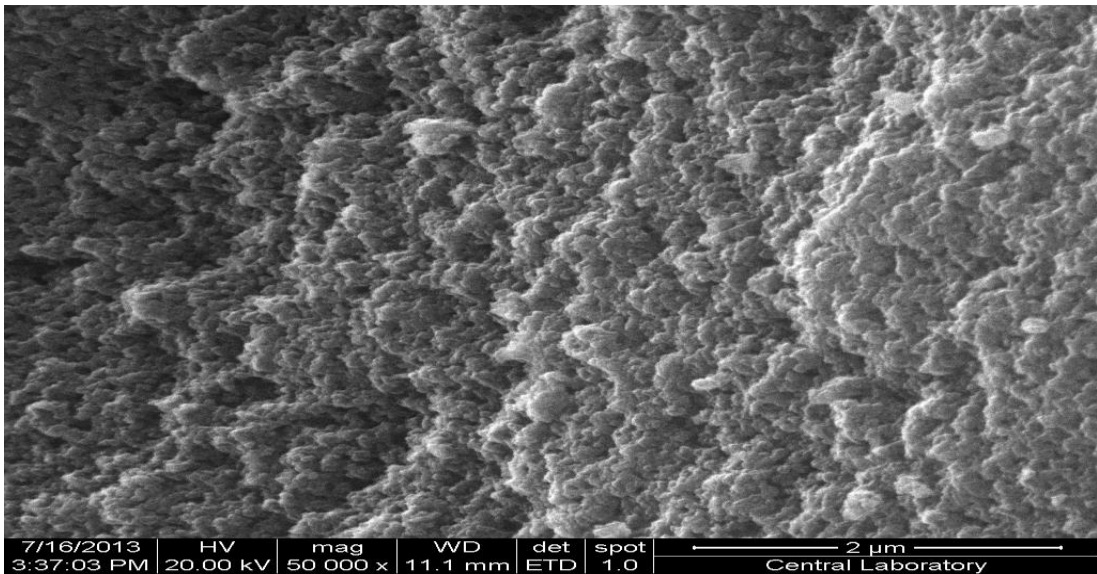
Resim 6.3. SDVB destekli %5Co içeren katalizörün SEM fotoğrafı

Co içeren katalizörün Pt ve Ru içeren katalizörlere nazaran daha homojen dağıldığı ve çok büyük kümecikler oluşturmadığı görülmektedir. Ayrıca Co partiküllerinin ve kümeciklerinin de nano boyutlarda olduğu gözlemlenmiştir.



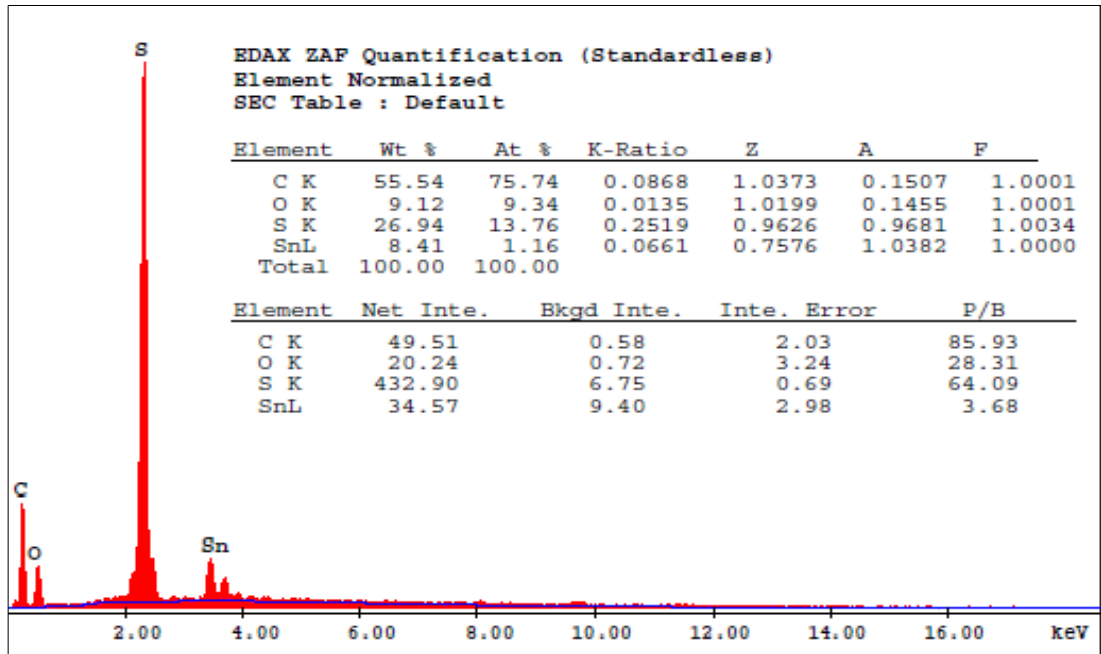
Şekil 6.3. SDVB destekli %5Co içeren katalizörün EDS analiz sonucu

EDS analizi sonucu, %5 olması gereken Co oranının %12 civarında çıkması, analizin yapıldığı bölgedeki Co yoğunluğunun fazla olması şeklinde yorumlanmıştır. Diğer görülen S, O, C bileşenleri SDVB'nin sülfonik asit formunun temel yapı elementleridir.



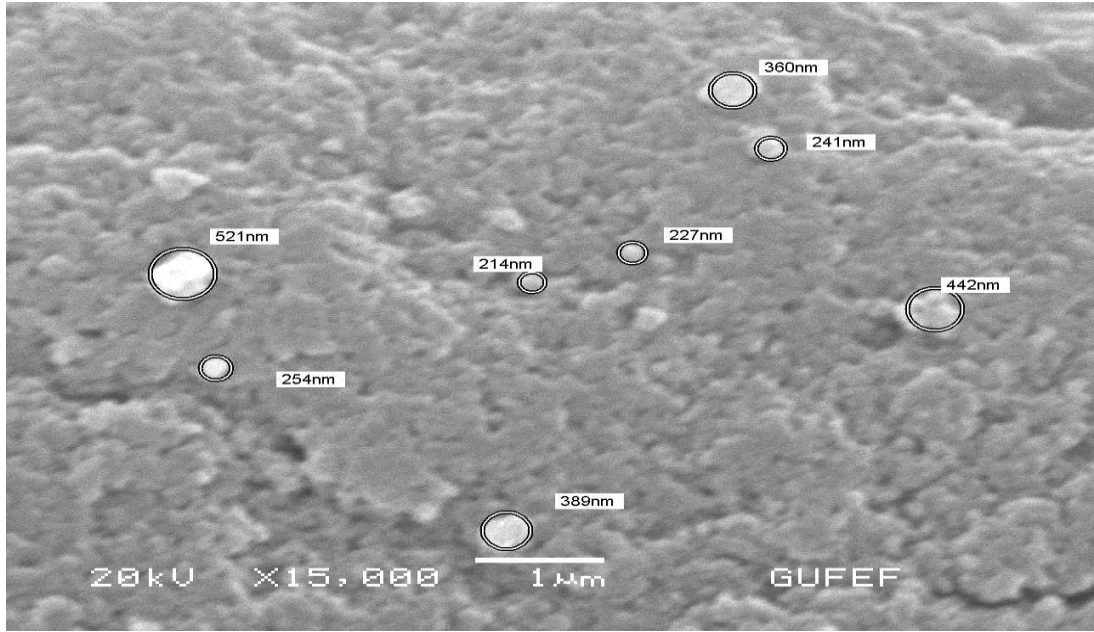
Resim 6.4. SDVB destekli %2Sn içeren katalizörün SEM fotoğrafı

Burada da Sn metalinin homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Sn içeren katalizörün SEM görüntülerinin de Pt, Ru içerikli katalizörler ile oldukça benzer olduğu, Sn elementinin yüzeyde olmasına rağmen net olarak seçilemediği dolayısıyla nano boyutlarda gözenekler içerisine yerleşmiş olabilecekleri veya renk farklılığı göstermedikleri şeklinde değerlendirilmiştir.



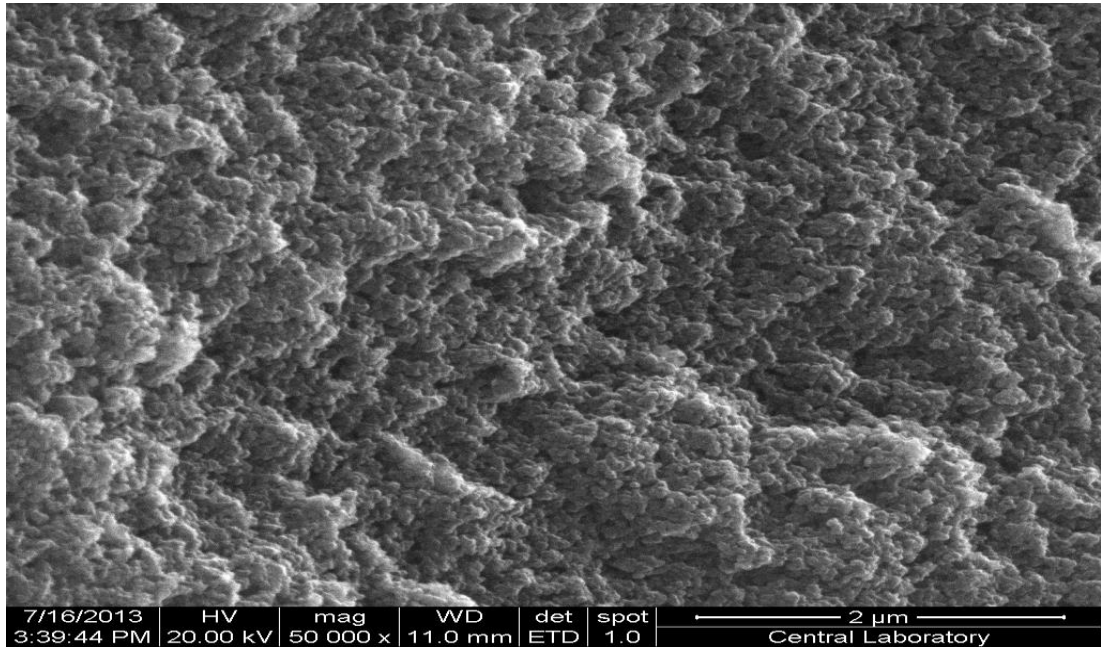
Şekil 6.4. SDVB destekli %2Sn içeren katalizörün EDS analiz sonucu

Benzer şekilde Sn içeren SDVB katalizörün yüzeyinden alınan EDS verilerinden Sn elementi görülmüş olup, bu verilere göre dağılım yüzdelерinin yüksek çıktığı (%8,41) görülmüştür. Metal oranının yüksek çıkması öte yandan SEM görüntüsünün de net gözlenememesi, metalin homojen bir şekilde dağılmasına ve renk seçiminin yapılamamasına bağlanmıştır. Ayrıca yüksek oranda çıkması bu bölgede nanokümeceklerin oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır.

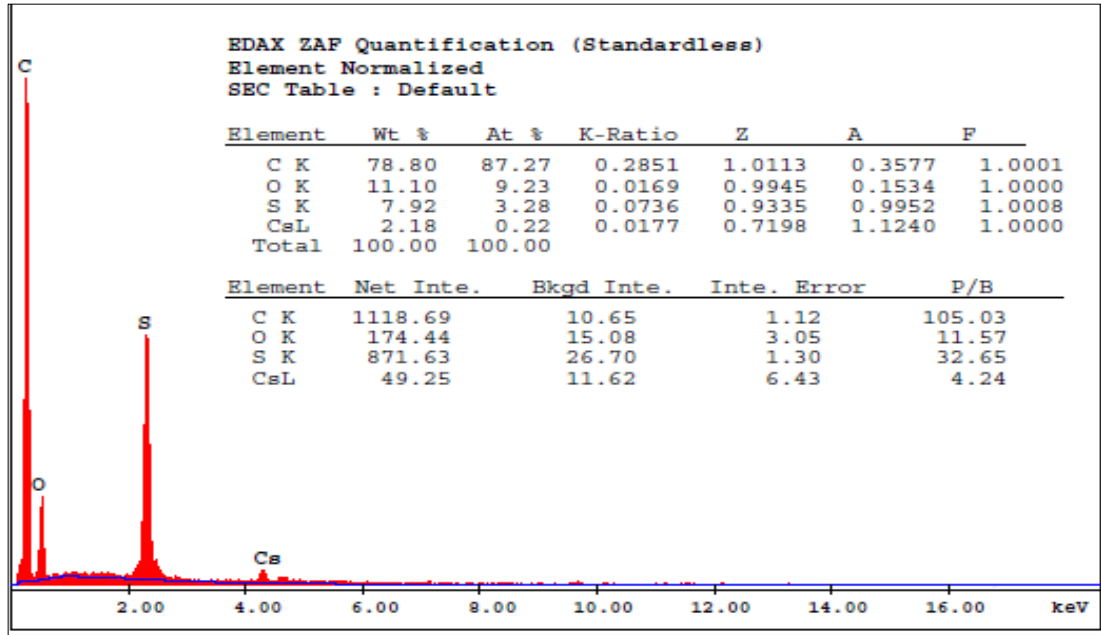


Resim 6.5. SDVB destekli %2Cs içeren katalizörün Gazi Üniv. Fen Fakültesindeki cihazda çekilen SEM fotoğrafı

Resim 6.5'ten de anlaşılacağı üzere Cs aktif metali, SDVB destek maddesi üzerine nano boyutta kaplanmıştır.



Resim 6.6. SDVB destekli %2Cs içeren katalizörün SEM fotoğrafı



Şekil 6.5. SDVB destekli %2Cs içeren katalizörün EDS analiz sonucu

Şekil 6.5'e bakıldığında EDS sonuçlarının da Cs metalinin homojen bir şekilde dağıldığını kanıtladığı görülmüştür.

6.1.2. γ -Al₂O₃ destekli katalizörler

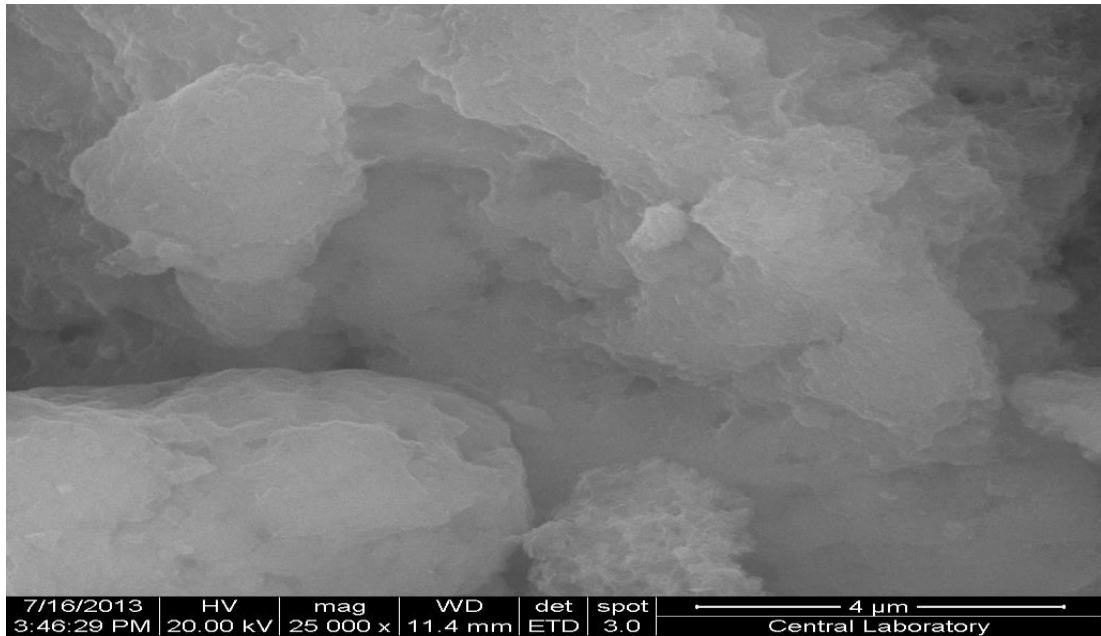
Karşılaştırma amaçlı seçilen, γ -Al₂O₃ destekli katalizörlerin de çok nokta BET analizleri yapılmış ve analiz sonucu ölçülen yüzey alanları ve mikro gözenek ortalama çapları ise Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. γ -Al₂O₃ destekli tüm katalizörler için BET yüzey alanı ölçümleri ve gözenek çapları

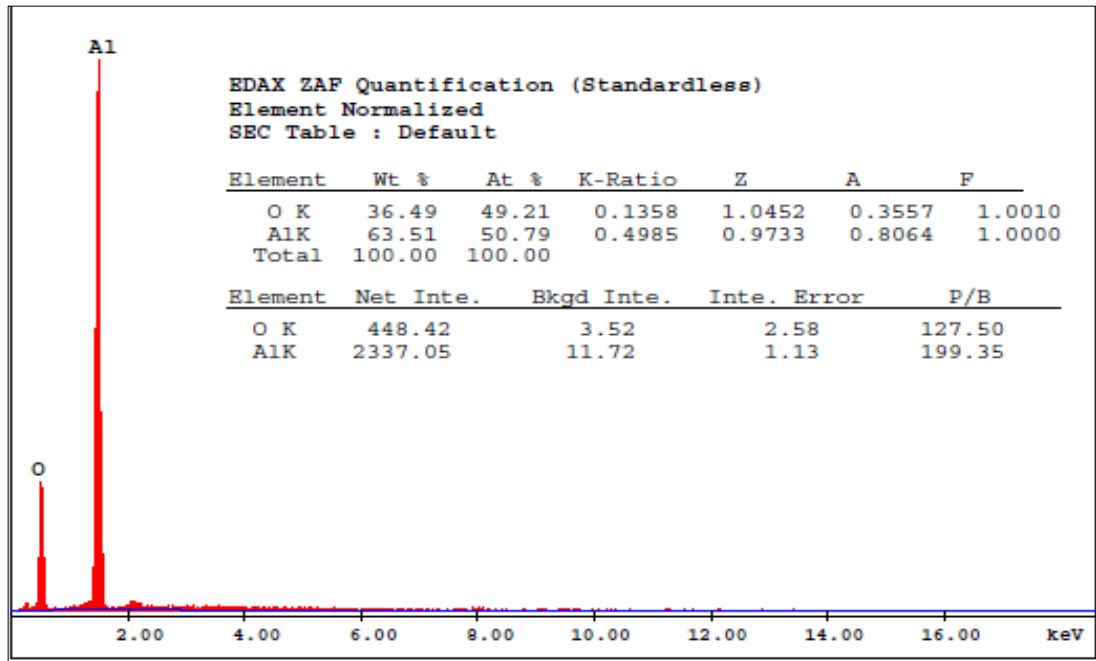
Numune	Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
γ -Al ₂ O ₃	258	19
%1 Pt/Al ₂ O ₃	259	19
%1 Ru/Al ₂ O ₃	223	31
%5 Co/Al ₂ O ₃	156	19
%2 Sn/Al ₂ O ₃	259	19
%2 Cs/Al ₂ O ₃	252	19

Çizelge 6.2’den de görüldüğü gibi tüm katalizörlerde yüzey alanları hemen hemen aynı kalmış ve yüzey alanında SDVB destekli katalizörlerin aksine artış gözlenmemiştir. Değişimin olmaması, γ - Al_2O_3 ’ün yüksek yüzey alanına sahip olması ve katalizör aktif madde oranlarının düşük (%1- 5) olması nedeniyle beklenen bir durumdur. Mikro gözeneklerin ortalama çaplarının ise Ru içeren katalizör dışında sabit ve 19 Å seviyesinde kaldığı, sadece Ru içeren katalizörde 31 Å seviyesinde olduğu cihaz tarafından rapor edilmiştir. Ru içeren katalizörlerde gözenek çapının artması açıklanamamakla birlikte, ya Ru kristal yapısı ile veya Ru kaplaması sırasında mikro gözeneklerin daha fazla açıldığı şeklinde yorumlanmıştır. Öte yandan makro ve mezo gözenek dağılımı cihazın çalışma prensibinden kaynaklı olarak ölçülememiştir. Her iki gözenek yapısının da yüksek yüzey alanlı malzemelerde olması oldukça muhtemeldir.

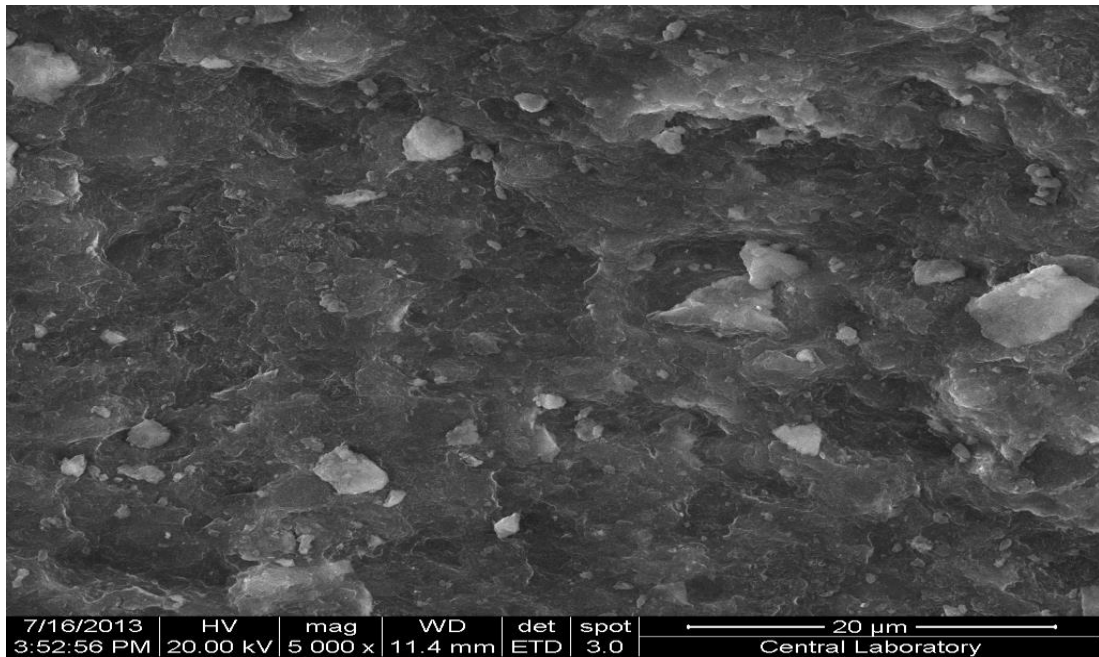
γ - Al_2O_3 destek maddesi ile hazırlanan Pt, Ru ve Co içeren katalizörlerin de SEM görüntüleri çekilmiş ve görüntünün çekildiği bölgedeki EDS analiz sonuçları alınmıştır. Yüzey görüntüleri sırasıyla Resim 6.7- Resim 6.9’da ve EDS analiz sonuçları ise Şekil 6.6- Şekil 6.8’de sırasıyla verilmiştir. SEM görüntüleri 20 kV’de ve 5000-50000 büyütmelemlerde alınmıştır.



Resim 6.7. Al_2O_3 destekli %1Pt içeren katalizörün SEM fotoğrafı

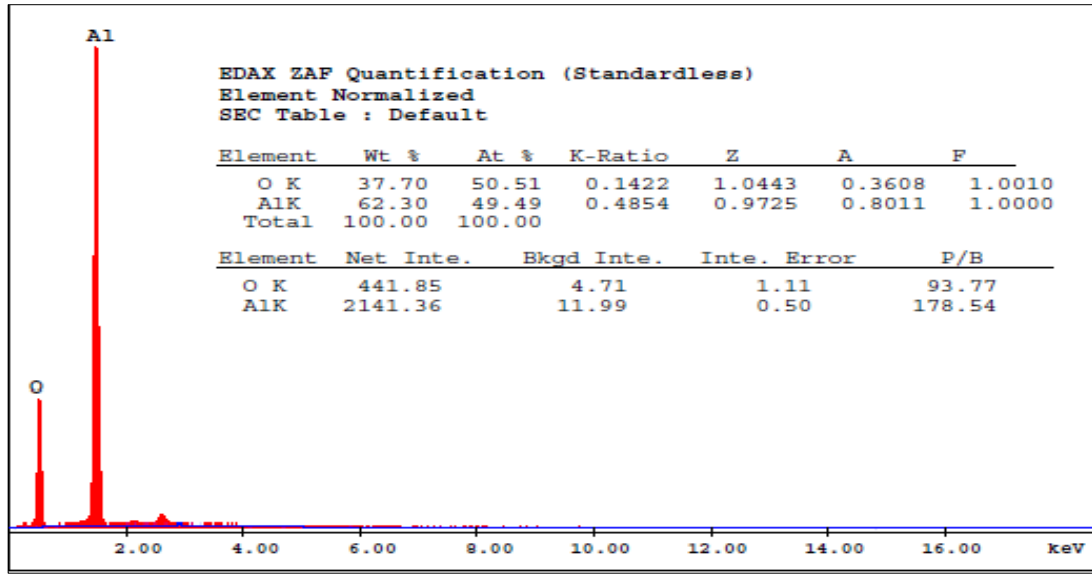


Şekil 6.6. Al_2O_3 destekli %1Pt içeren katalizörün EDS analiz sonucu



Resim 6.8. Al_2O_3 destekli %1Ru içeren katalizörün SEM fotoğrafı

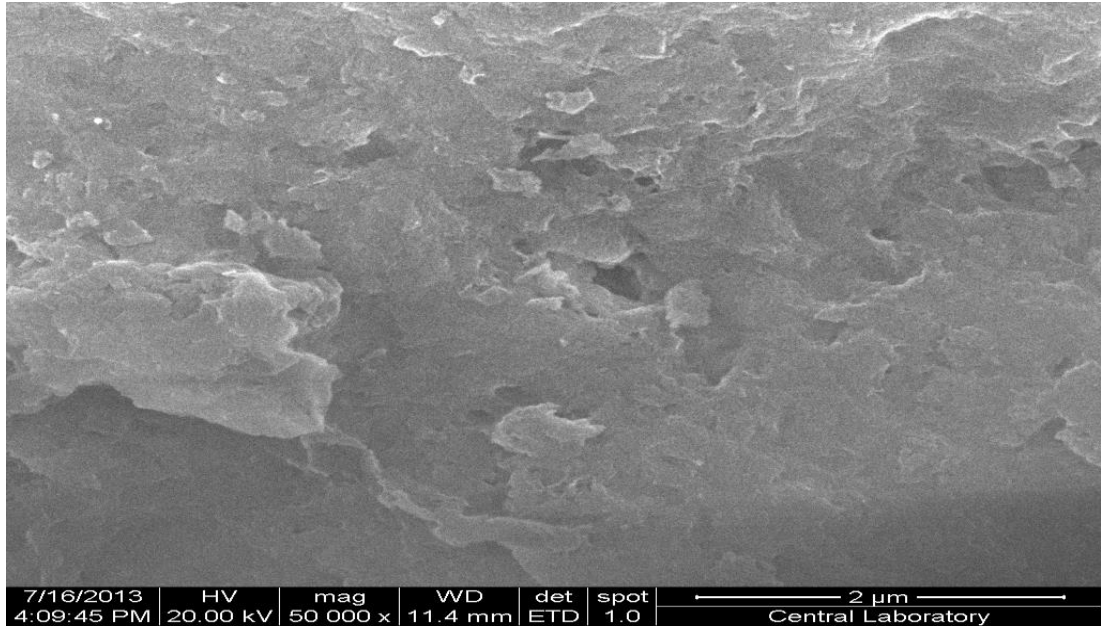
Pt ve Ru içeren katalizörlerin yüzey görüntülerinden Pt içerikli olan katalizörde 25000 büyütmeye kadar gidilmiş sadece birkaç partikülün veya kümecinin olduğu bölgede Pt gözlemlenmeye çalışılmış olup net olarak Pt kristallerinin olduğu söylenememekle birlikte görünümdeki renk farkından Pt'nin yüzeyde olabileceği sonucuna varılmıştır. Ru içeren katalizörlerde ise Ru partiküllerinin daha düşük büyütmede (X5000) net görüldüğü gözlenmiştir.



Şekil 6.7. Al₂O₃ destekli %1Ru içeren katalizörün EDS analiz sonucu

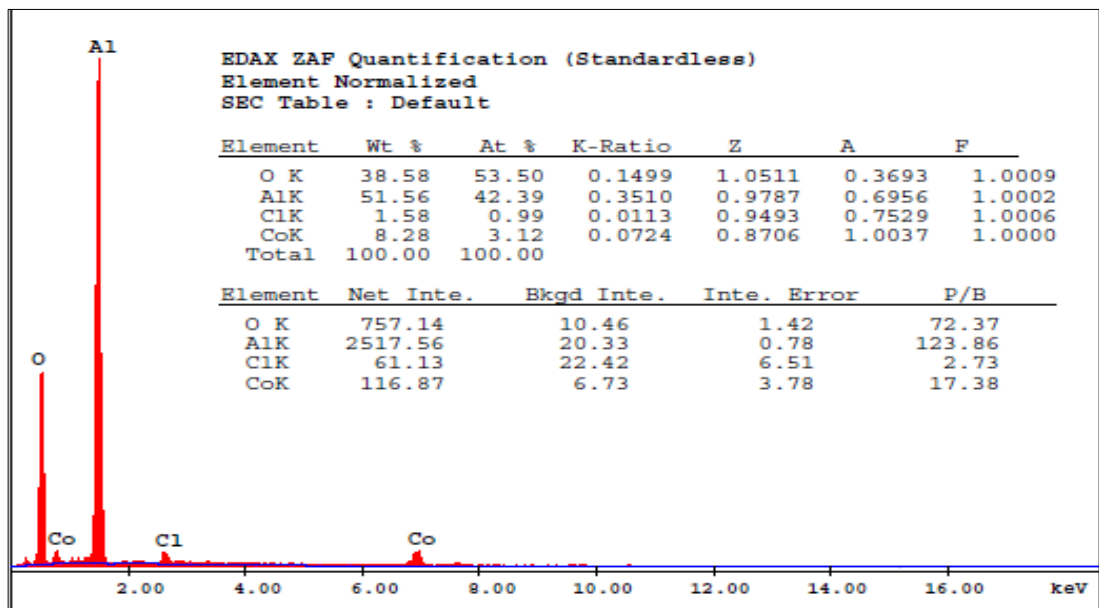
Her iki aktif maddeyi (Pt, Ru) içeren EDS verilerinden tarama bölgesinde iki metal de rapor edilememiştir. Bu sonuç, SDVB destekli aynı metal içeren katalizörler için karşılaşılan sonuçla paralellik göstermiştir. Dolayısıyla bu durum, birincisi SEM cihazında ölçüm yapabilmek için kullanılan kaplama malzemesiyle aynı grup element olmaları, ikincisi ise düşük oranlarda olmalarına bağlanmıştır.

Şekil 6.7'deki 2-3 keV arasında gözlenen pikler ikinci yorumumuzu destekler niteliktedir. Bu kadar küçük oranda olması Pt ve Ru'nun katalizör içinde homojen dağılmış olması şeklinde yorumlanmıştır.



Resim 6.9. Al₂O₃ destekli %5Co içeren katalizörün SEM fotoğrafı

Kütlece %5 Co içeren γ -Al₂O₃ destekli katalizörün, yüzey görüntüsü ve BET sonuçları birlikte değerlendirildiğinde yüzeydeki gözeneklerin önemli bir kısmının Co tarafından tıkandığı dolayısıyla yüzey alanının oldukça düştüğü şeklinde yorumlanmıştır. Bu sonuçtan Co ile kaplamada Co yüzdesinin önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.8. Al₂O₃ destekli %5Co içeren katalizörün EDS analiz sonucu

Şekil 6.8'deki EDS analiz sonuçlarından Co ve Cl'nin gözlendiği ve ilgili yüzeyde Co oranının oldukça fazla (%8,28) olduğunun görülmesi SEM görüntüsü için yapılan yorumu güçlendirmiştir. Ayrıca EDS sonucunda Cl pikinin görülmesi de, kobalt metalinin tamamının indirgenemediği, gözenekler arasında kalan CoCl_2 'den kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Yine Cl'nin gözükmemesi Co yüzdesinin oldukça yüksek olduğu dolayısıyla tıkanan gözeneklerin iç kısmında kalan bölgede katalizörün indirgenemediği ve az da olsa CoCl_2 'nin kaldığı şeklinde değerlendirilmiştir.

6.2. AB'nin Katalitik Hidroliz Deney Sonuçları

Aktif madde oranları kütlece %1 Pt, %1 Ru, %5 Co, %2 Sn ve %2 Cs olan ve Bölüm-4'te hazırlama işlemleri anlatılan katalizörler, kullanılarak AB'nin sıvı faz dehidrojenasyonu kinetiğinin belirlenmesi amaçlanan deneysel çalışmalarda, sıcaklık katalizör miktarı ve AB'nin başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin hidrojen üretimi üzerine etkisi kesikli reaktör koşullarında incelenmiştir. Üç parametrenin diğer ikisi sabit tutularak deneyler yapılmış ve zamana karşı ölçülen hidrojen miktarlarından (hacimleri) ideal gaz varsayımı yapılarak oluşan hidrojenin mol sayısı, yüzde hidrojen üretim verimleri ve n_{H_2}/n_{AB} molar oranları hesaplanmıştır. Örnek hesaplamalar EK-1 ve EK-3'te verilmiştir.

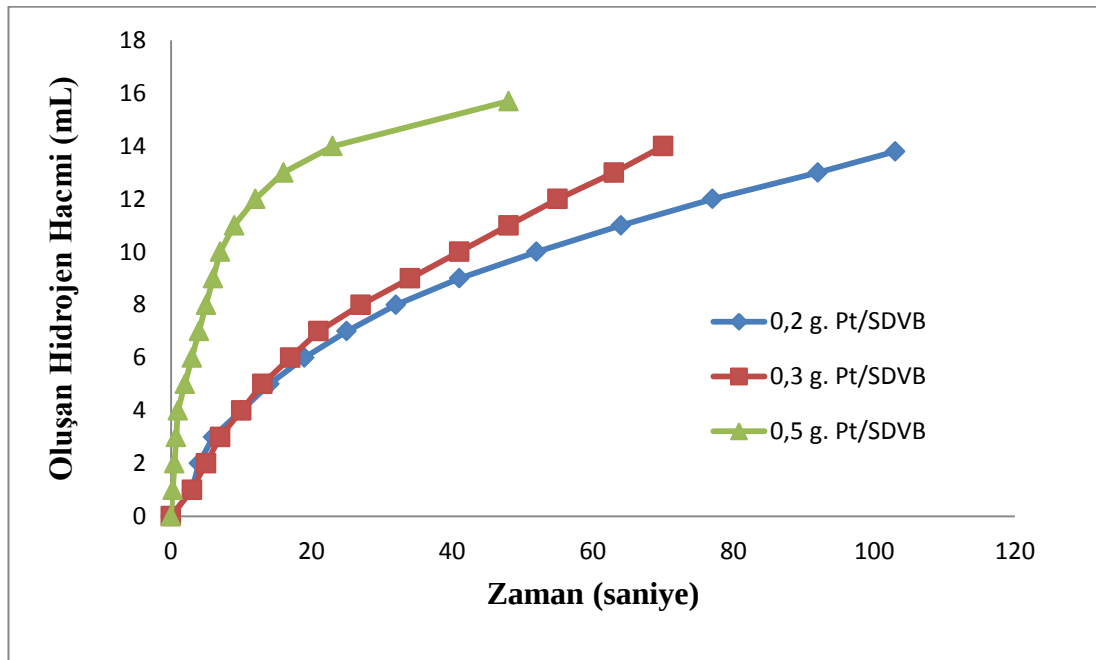
6.2.1. Katalizör miktarının hidrojen üretimi üzerine etkisi

Katalizör miktarının hidrojen üretim üzerine etkisinin incelendiği deneylerde, kütlece %1 Pt/SDVB, %1 Ru/SDVB, %5 Co/SDVB katalizörleri kullanılmıştır. Bu katalizörler kullanılarak, her bir katalizör için sabit sıcaklıkta (40 °C), sabit AB başlangıç derişiminde (kütlece %0,05), üç farklı katalizör miktarı (0,2, 0,3 ve 0,5 g) ile gerçekleştirilen deneylerde zamana karşı oluşan hidrojen miktarları ölçülmüştür.

SDVB destekli kütlece %1 Pt içeren katalizör

% 1 Pt/SDVB katalizörünün AB'nin dehidrojenasyonu üzerine etkisinin incelendiği deneyler, 40 °C sıcaklıkta, AB'nin konsantrasyonu sabit (%0,05) tutulmuş ve katalizör miktarı (0,2, 0,3 ve 0,5 g) değiştirilerek incelenmiştir. Ayrıca çalışma boyunca gerçekleştirilen bütün deneylerde kullanılan toplam çözelti miktarı 15 ml olarak sabit tutulmuştur.

Deneylerde zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.1'de ve eğrileri ise Şekil 6.9'da gösterilmiştir.



Şekil 6.9. Farklı %1 Pt/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)

Üretilen maksimum hidrojen miktarları ve reaksiyonun tamamlanma süreleri değerlendirildiğinde, 0,2 g %1 Pt/SDVB kullanılan deneyde 103 sn'de 13,8 ml hidrojen üretilirken, 0,5 g katalizör kullanılan deneylerde ise 48 sn sonunda üretilen hidrojen miktarı 15,7 ml olarak ölçülmüştür. Teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen miktarı ise, 19,4 ml olarak hesaplanmıştır.

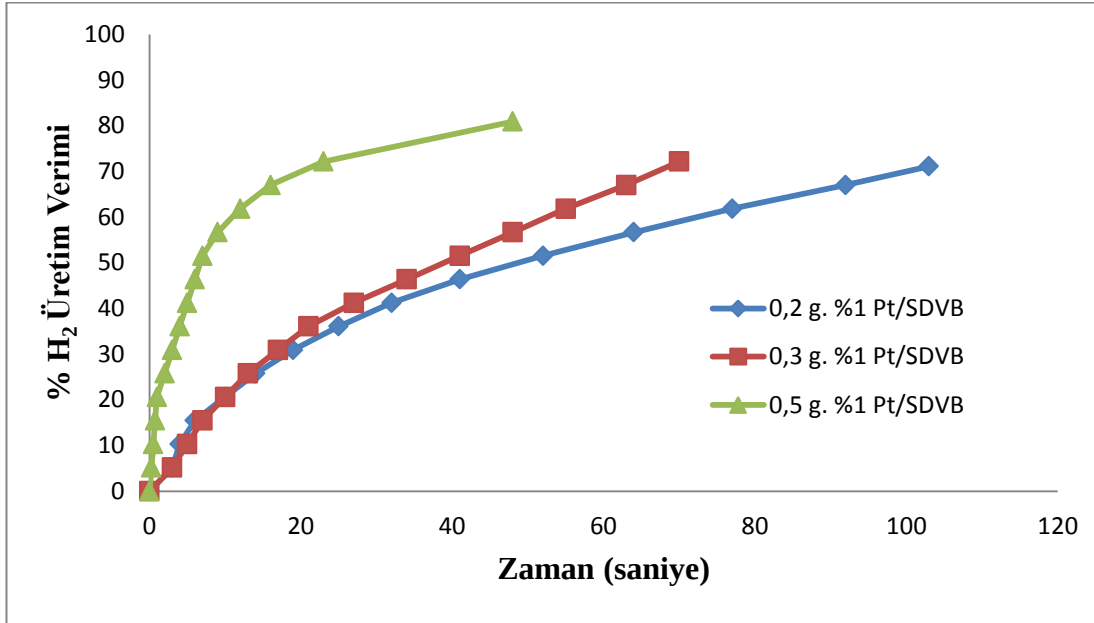
Her üç katalizör miktarı için Eş. 6.1'e göre, üretilen hidrojenin teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen miktarına (hacimce) oranlanması ile belirlenen % H₂ üretim verimi verileri Çizelge 6.3'te, grafiği ise Şekil 6.10'da verilmiştir.

$$\%H_2(\text{üretim verimi}) = \frac{\text{üretilen } H_2}{\text{teorik olarak üretilmesi gereken } H_2} \times 100 \quad (6.1)$$

Teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen miktarı ile ilgili örnek hesaplama EK-3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3. Farklı %1 Pt/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı % H₂ üretim verimleri

0,2 g. katalizör		0,3 g. katalizör		0,5 g. katalizör	
%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
5,15	3	5,15	3	20,61	1
10,30	4	10,30	5	25,77	2
15,46	6	15,46	7	30,92	3
20,61	10	20,61	10	36,08	4
25,77	14	25,77	13	41,23	5
30,92	19	30,92	17	46,39	6
36,08	25	36,08	21	51,54	7
41,23	32	41,23	27	56,70	9
46,39	41	46,39	34	61,85	12
51,54	52	51,54	41	67,01	16
56,70	64	56,70	48	72,16	23
61,85	77	61,85	55	80,92	48
67,01	92	67,01	63		
71,13	103	72,16	70		



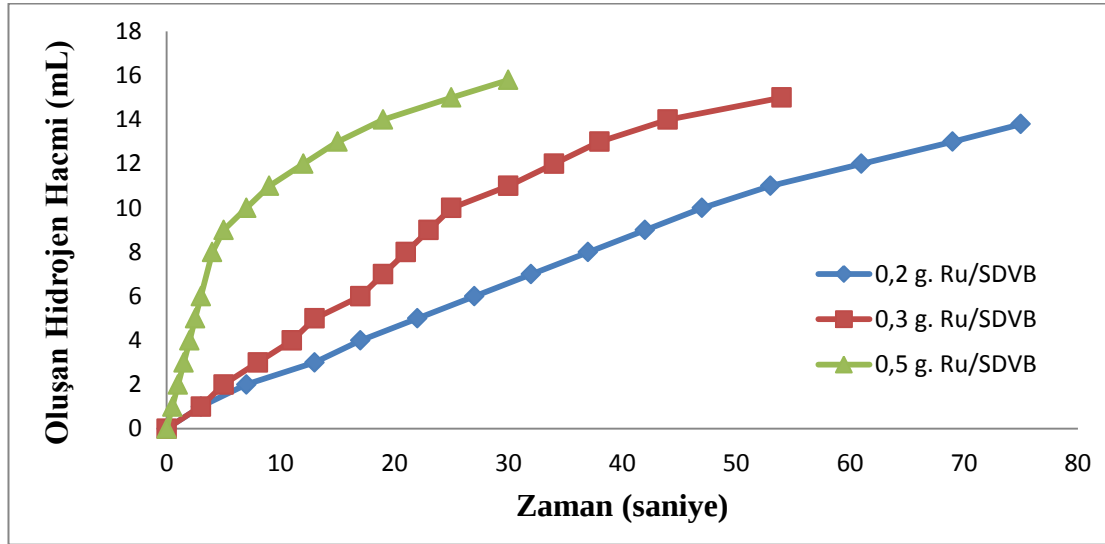
Şekil 6.10. Farklı %1 Pt/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı %H₂ üretim verimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)

Grafiklerden de görüldüğü gibi katalizör miktarının artmasıyla, H₂ üretim verimi %71,1'den %81'e artarken, maksimum verime ulaşma süresi azalmıştır. Hidrojen üretim miktarının katalizör miktarıyla artması özellikle kullanılan katalizörün aktif madde yüzdesinin (%1) oldukça küçük olması nedeniyle katalizör miktarının artması aktif site artışına dolayısıyla üretilen hidrojen miktarının artışına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Öte yandan katalizör miktarının artması, % hidrojen üretim verimini arttırmış hem de reaksiyon süresinin azalmasını sağlamıştır. Bu sonuçtan yola çıkarak, karışmanın yeterli olduğu ve kütle aktarım dirençlerinin önemsiz olduğu sonucuna varılmıştır.

SDVB destekli kütlece %1 Ru içeren katalizör

Kütlece % 1 Ru içeren SDVB destekli katalizörün AB'nin dehidrojenasyonu üzerine etkisinin incelendiği deneylerde de, 40 °C sıcaklıkta, AB'nin başlangıç konsantrasyonu sabit (%0,05) tutulmuş ve katalizör miktarı (0,2-0,3 ve 0,5 g.) değiştirilerek, katalizör miktarının hidrojen üretimi üzerine etkisi incelenmiştir. Zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.2'de ve grafiksel gösterimi ise Şekil 6.11'te verilmiştir.

EK-3'te ve Çizelge E 3.1'de, reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen miktarları ideal gaz kabulü yapılarak, üretilen hidrojenin mol sayısı, teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen miktarları ve n_{H_2}/n_{AB} molar oranları hesaplanmıştır.

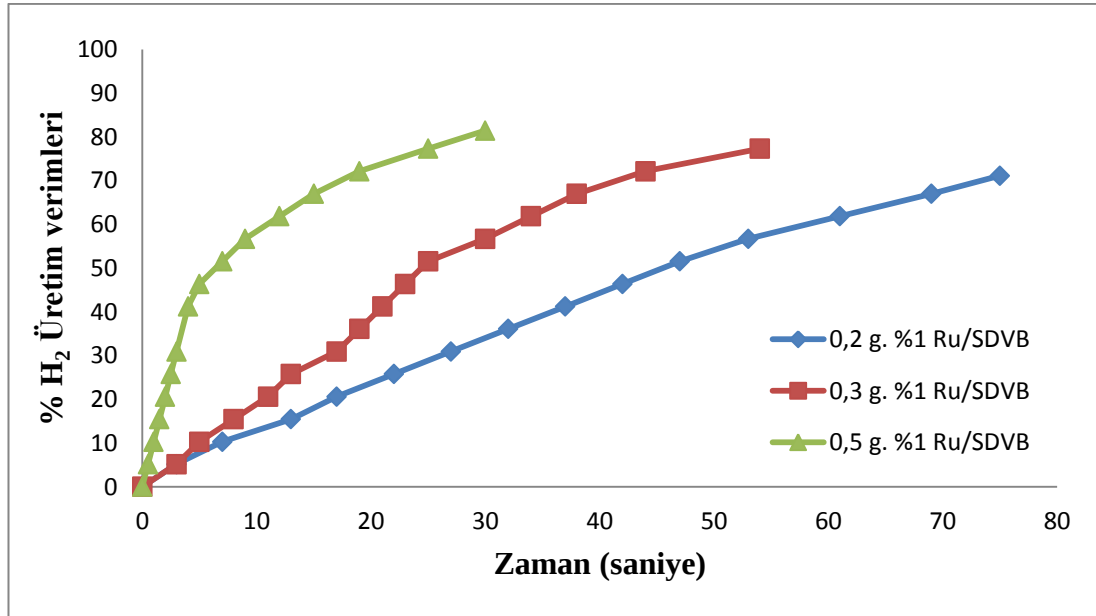


Şekil 6.11. Farklı %1 Ru/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)

Üretilen maksimum hidrojen miktarları ve reaksiyonun tamamlanma sürelerine bakıldığında, 0,2 g %1 Ru/SDVB kullanılan deneyde 75 sn'de 13,8 ml hidrojen üretilirken, 0,5 g katalizör kullanılan deneylerde ise 30 sn sonunda üretilen hidrojen miktarı 15,8 ml olduğu görülmüştür. Her üç katalizör miktarı için Eş. 6.1'e göre hesaplanan % H₂ üretim verimi dataları Çizelge 6.4'te, eğrileri ise Şekil 6.12'de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Farklı %1 Ru/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı %H₂ üretim verimleri

0,2 g. katalizör		0,3 g. katalizör		0,5 g. katalizör	
%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
5,15	3	5,15	3	10,30	1
10,30	7	10,30	5	20,61	2
15,46	13	15,46	8	30,92	3
20,61	17	20,61	11	41,23	4
25,77	22	25,77	13	46,39	5
30,92	27	30,92	17	51,54	7
36,08	32	36,08	19	56,70	9
41,23	37	41,23	21	61,85	12
46,39	42	46,39	23	67,01	15
51,54	47	51,54	25	72,16	19
56,70	53	56,70	30	77,31	25
61,85	61	61,85	34	81,44	30
67,01	69	67,01	38		
71,13	75	72,16	44		
		77,31	54		



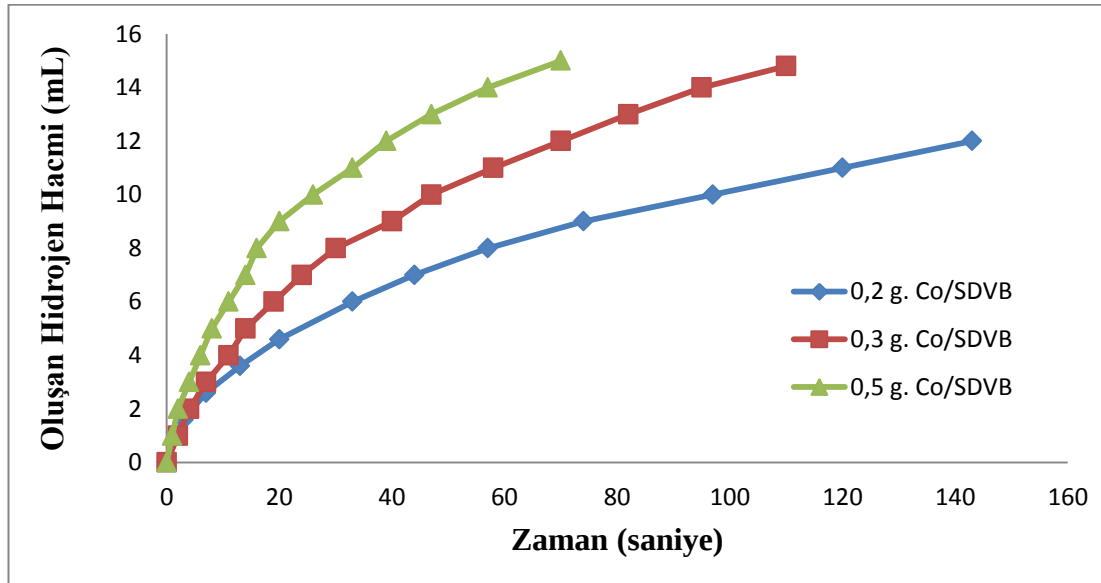
Şekil 6.12. Farklı %1 Ru/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı %H₂ üretim verimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)

Şekil 6.12'den de görüldüğü üzere katalizör miktarının artmasıyla beklendiği gibi hem H₂ üretim veriminin %71'den %81'e arttığı hem de maksimum verime ulaşma süresinin düştüğü belirlenmiştir. %1 Ru/SDVB katalizörü kullanılarak üretilen hidrojen miktarları, %1 Pt/SDVB katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen değerlerle aynı olmakla beraber bu değerlere, %1 Ru/SDVB

katalizörü kullanılarak daha kısa sürede ulaşılmıştır. Bunlara ek olarak, buradaki H_2 üretim veriminin, literatürdeki Ru ya da Pt katalizörünün kullanıldığı çalışmalar ile karşılaştırıldığında düşük kaldığı görülmüştür.

SDVB destekli kütlece %5 Co içeren katalizör

Kütlece %5 Co içeren katalizörün AB'nin dehidrojenasyonu üzerine etkisinin incelendiği deneylerde zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.3'te ve eğrileri ise Şekil 6.13'te gösterilmiştir.



Şekil 6.13.Farklı %5 Co/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)

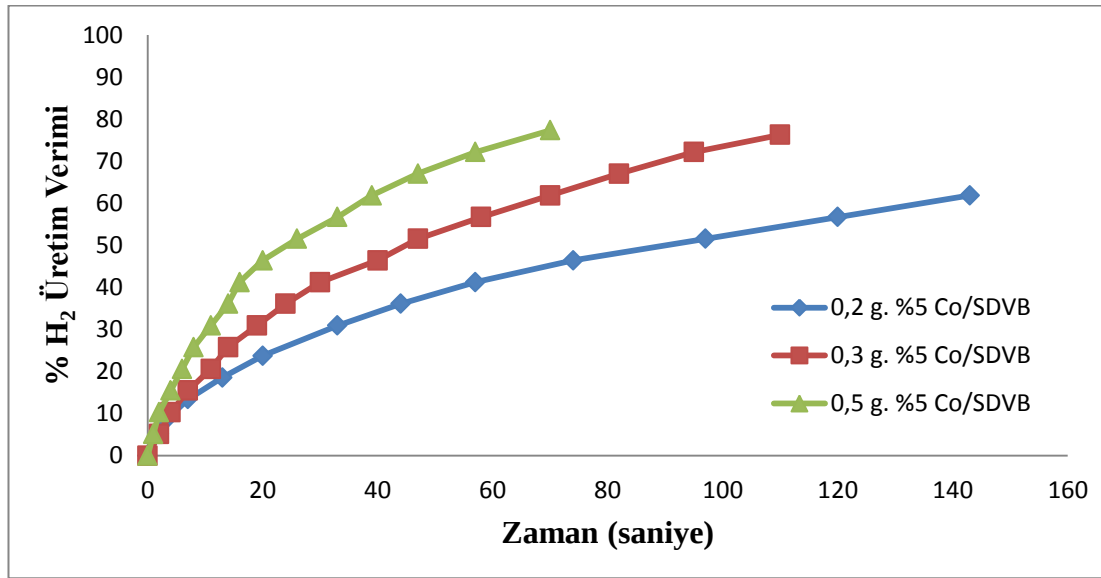
Ölçülen maksimum hidrojen miktarı ile üretim süreleri değerlendirildiğinde, 0,2 g %5 Co/SDVB kullanılan deneyde 143 sn'de 12 ml hidrojen üretilirken, 0,5 g katalizör kullanılan deneyde ise 70 sn sonunda üretilen hidrojen miktarı ise 15 ml olarak ölçülmüştür.

Katalizör miktarının artmasıyla, üretilen hidrojen miktarında artış olurken, reaksiyonun tamamlanma süresinde ise azalma olmuştur. Ayrıca her üç katalizör

miktarı için Eş.6.1'e göre hesaplanan % H₂ üretim verimi değerleri Çizelge 6.5'te, eğrileri ise Şekil 6.14'te verilmiştir.

Çizelge 6.5. Farklı %5 Co/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı % H₂ üretim verimleri

0,2 g. katalizör		0,3 g. katalizör		0,5 g. katalizör	
%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
30,92	33	5,15	2	5,15	1
36,08	44	10,30	4	10,30	2
41,23	57	15,46	7	15,46	4
46,39	74	20,61	11	20,61	6
51,54	97	25,77	14	25,77	8
56,70	120	30,92	19	30,92	11
61,85	143	36,08	24	36,08	14
		41,23	30	41,23	16
		46,39	40	46,39	20
		51,54	47	51,54	26
		56,70	58	56,70	33
		61,85	70	61,85	39
		67,01	82	67,01	47
		72,16	95	72,16	57
		76,28	110	77,31	70



Şekil 6.14. Farklı %5 Co/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı %H₂ üretim verimleri (40 °C ve (%0,05) AB başlangıç konsantrasyonunda)

Şekil 6.14'ten de görüldüğü üzere katalizör miktarının artmasıyla beklendiği gibi H₂ üretim veriminin %61,8'den %77,3'e arttığı, diğer taraftan maksimum verime

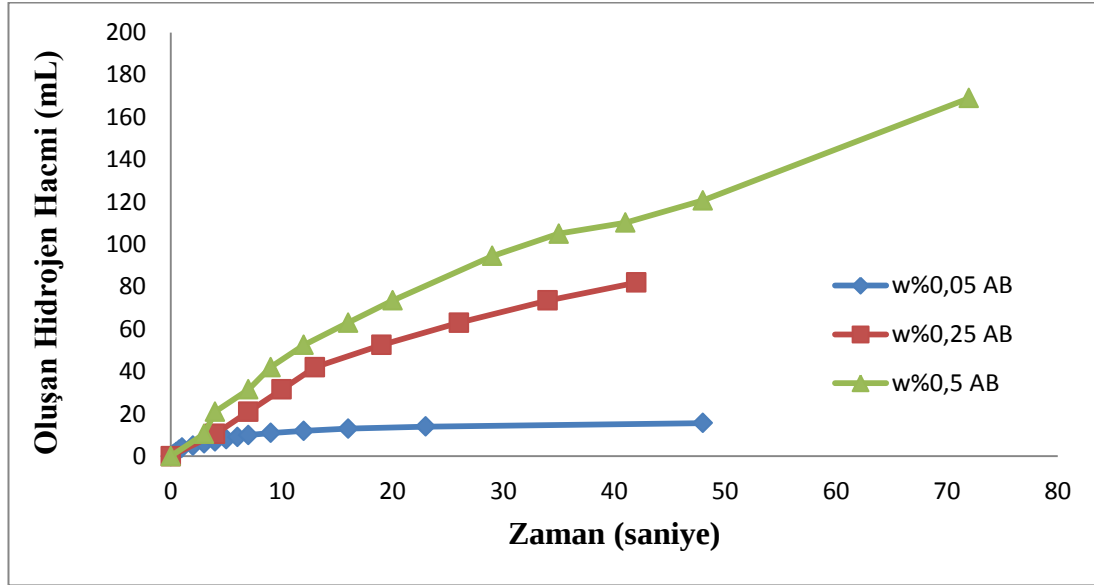
ulaşma süresinin düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuçlarla, Ru ve Pt/SDVB katalizörleri ile elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, en düşük hidrojen verimine Co/SDVB katalizörünün sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca literatürdeki Co içeren katalizör kullanılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında da bu sonuçların düşük kaldığı görülmüştür. Hidrojen üretim veriminin düşük çıkmasının sebeplerinden birinin kullanılan Co yüzdesinin çoğu çalışmada kullanılanlardan daha düşük olmasına ve SDVB yüzeyinde SEM görüntüsünden net gözlenememekle birlikte Co'nun nano kümecikler şeklinde bazı gözeneklerde yoğun olarak dağılmış olabileceği ve dolayısıyla aktif sitelerin az olmasına bağlanmıştır.

6.2.2. AB'nin başlangıç konsantrasyonunun hidrojen üretimi üzerine etkisi

Katalizör miktarının hidrojen üretim üzerine etkisi yanında dehidrojenasyon reaksiyonu üzerinde etkili olabilecek önemli parametrelerden biri olan AB'nin başlangıç konsantrasyonunun, hidrojen üretimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde, yine kütlece %1 Pt/SDVB, %1 Ru/SDVB, %5 Co/SDVB katalizörleri kullanılmıştır. Her bir katalizör için sabit miktarda (0,5 g) katalizör ile sabit sıcaklıkta (40 °C) ve üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda (kütlece %0,05, 0,25 ve 0,5) gerçekleştirilen deneylerde zamana karşı oluşan hidrojen miktarları ölçülmüştür.

SDVB destekli kütlece %1 Pt içeren katalizör

Hidrojen üretimi üzerine AB'nin başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla %1 Pt/SDVB için katalizör miktarı (0,5 g) ve sıcaklık (40 °C) sabit tutularak, üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda (%0,05, 0,25, 0,5) deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.4'te, grafiksel gösterimi Şekil 6.15'te verilmiştir.

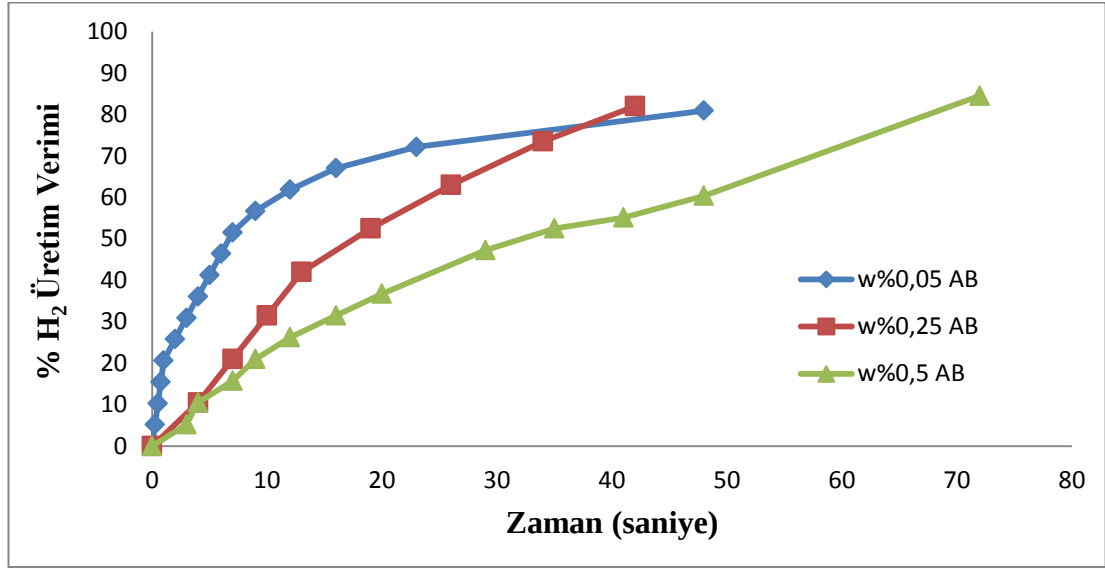


Şekil 6.15. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve 0,5 g %1 Pt/SDVB katalizörü varlığında)

AB başlangıç konsantrasyonunun %0,05'ten %0,5'e arttırılmasıyla reaksiyon sonucu teorik olarak elde edilmesi gereken hidrojen miktarı da artmıştır. Ancak Şekil 6.15'te görüldüğü gibi derişim %0,25'in üzerine çıkınca reaksiyonun tamamlanma süresinin arttığı dolayısıyla bu derişimin üzerinde yapılacak çalışmalar için kullanılan katalizör miktarı ve üretim koşullarının değıştirilmesi gerektiğı sonucuna varılmıştır. Her üç AB başlangıç konsantrasyonu için Eş. 6.1'e göre hesaplanan % H₂ üretim verimleri değeri Çizelge 6.6'da ve grafiğı de Şekil 6.16'da verilmiştir.

Çizelge 6.6. AB'nin farklı konsantrasyonlarında %1 Pt/SDVB katalizörü varlığında zamana karşı %H₂ üretim verimleri

(w _{AB0} = %0,05 AB)		(w _{AB0} = %0,25 AB)		(w _{AB0} = %0,5 AB)	
%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
20,61	1	10,5	4	5,25	3
25,77	2	21	7	10,5	4
30,92	3	31,5	10	15,75	7
36,08	4	42	13	21	9
41,23	5	52,5	19	26,25	12
46,39	6	63	26	31,5	16
51,54	7	73,5	34	36,75	20
56,70	9	82	42	47,25	29
61,85	12			52,5	35
67,01	16			55,125	41
72,16	23			60,375	48
80,92	48			84,5	72

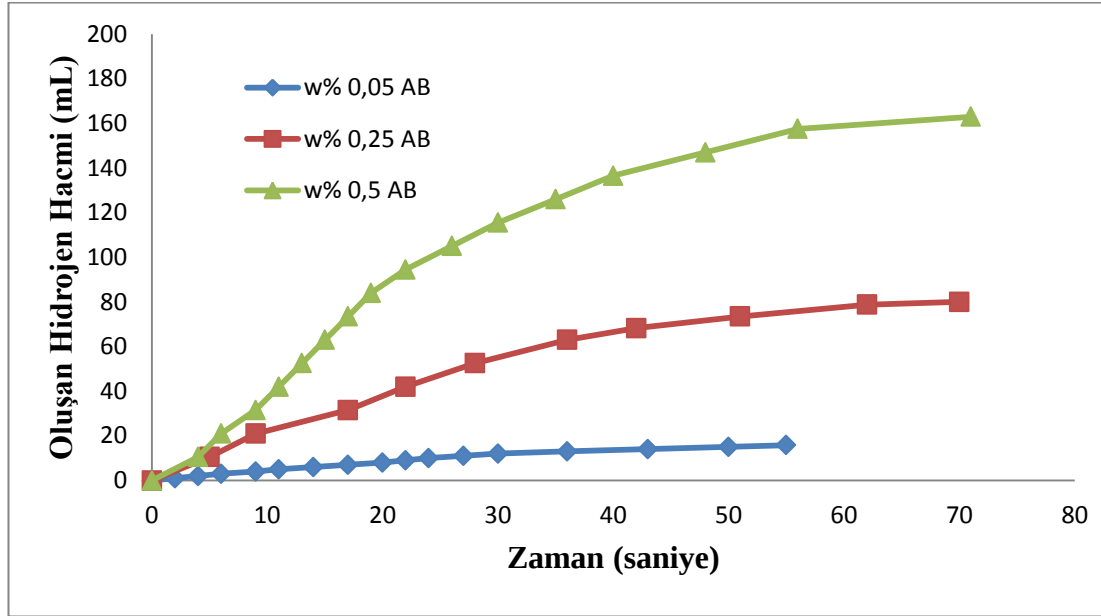


Şekil 6.16. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı %H₂ üretim verimleri (40 °C ve 0,5 g %1 Pt/SDVB katalizörü varlığında)

Şekil 6.16'da görüldüğü gibi AB'nin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla H₂ üretim veriminde % 80,9'dan % 84,5'e bir artış olmuştur. Bu artış derişimdeki artış ile kıyaslandığında (10 kat artış) önemli olmadığı ancak maksimum hidrojen üretim sürelerinin arttığı dolayısıyla sadece istenilen zaman diliminde üretilen hidrojen miktarını belirli oranda artırabileceği sonucuna varılmıştır.

SDVB destekli kütlece %1 Ru içeren katalizör

Hidrojen üretimi üzerine AB'nin başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla Pt içerikli katalizör için seçilen aynı parametrelerle gerçekleştirilen deneylerde, Ru/SDVB için zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.5'te, grafiksel gösterimi Şekil 6.17'de verilmiştir.

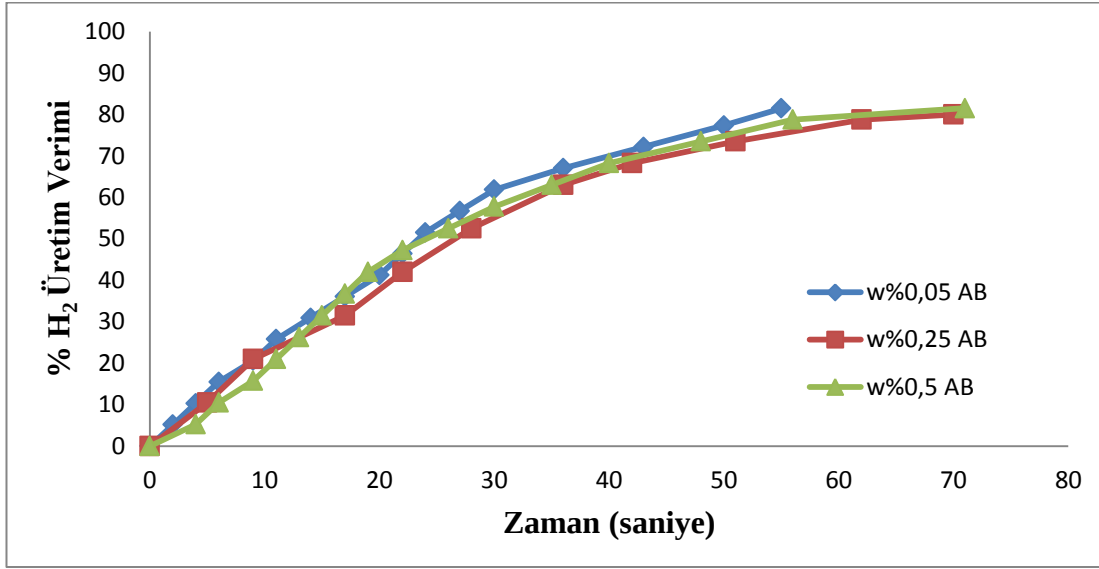


Şekil 6.17. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve 0,5 g %1 Ru/SDVB katalizörü varlığında)

AB başlangıç konsantrasyonunun %0,05'ten %0,5'e arttırılmasıyla reaksiyon sonucu teorik olarak elde edilmesi gereken hidrojen miktarında önemli bir artış olmamıştır. Her üç AB başlangıç konsantrasyonu için Eş. 6.1'e göre belirlenen % H₂ üretim verimleri de Şekil 6.18'de grafiğe geçirilmiş verileri ise Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7. AB'nin farklı konsantrasyonlarında %1 Ru/SDVB katalizörü varlığında zamana karşı %H₂ üretim verimleri

(w _{AB0} = %0,05 AB)		(w _{AB0} = %0,25 AB)		(w _{AB0} = %0,5 AB)	
%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
5,15	2	10,5	5	5,25	4
10,30	4	21	9	10,5	6
15,46	6	31,5	17	15,75	9
20,61	9	42	22	21	11
25,77	11	52,5	28	26,25	13
30,92	14	63	36	31,5	15
36,08	17	73,5	51	36,75	17
41,23	20	80	70	42	19
46,39	22			47,25	22
51,54	24			52,5	26
56,70	27			57,75	30
61,85	30			63	35
67,01	36			68,25	40
72,16	43			73,5	48
77,31	50			78,75	56
81,44	55			81,5	71

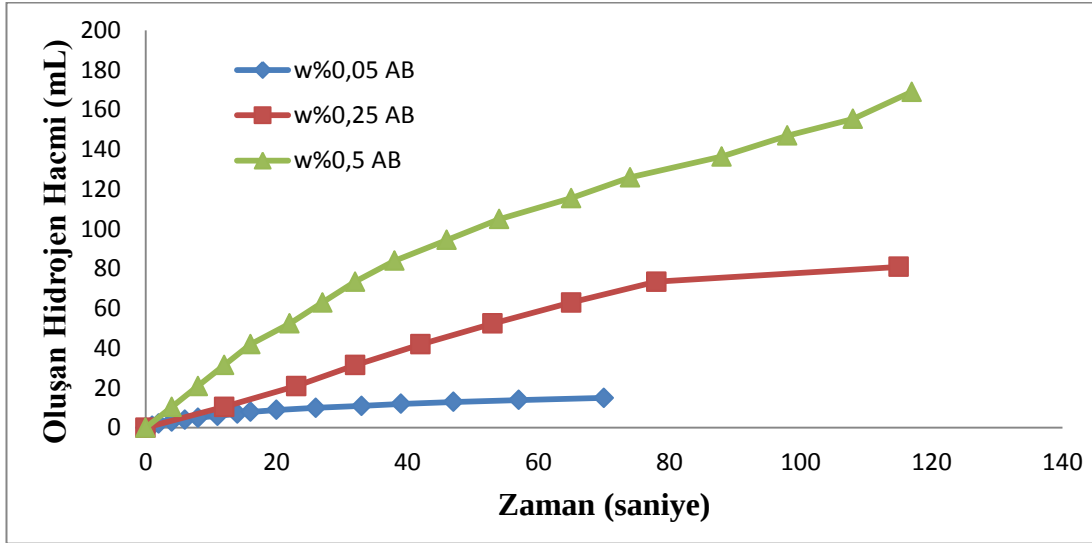


Şekil 6.18. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı %H₂ üretim verimleri (40 °C ve 0,5 g %1 Ru/SDVB katalizörü varlığında)

Grafiklerden de anlaşılacağı gibi AB'nin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla H₂ üretim veriminde önemli bir farklılık olmadığı dolayısıyla AB'nin başlangıç konsantrasyonunun Pt aktif maddeli katalizörden farklı olarak Ru'nun yüksek derişimlerde bile yüksek aktivite gösterdiği ve %1 Ru içeriğinin yeterli olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

SDVB destekli kütlece %5 Co içeren katalizör

Hidrojen üretimi üzerine AB'nin başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla %5 Co/SDVB için katalizör miktarı (0,5 g) ve sıcaklık (40 °C) sabit tutularak, üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda (%0,05, 0,25, 0,5) gerçekleştirilen deneylerde, zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.6'da, grafiksel gösterimi Şekil 6.19'da verilmiştir.

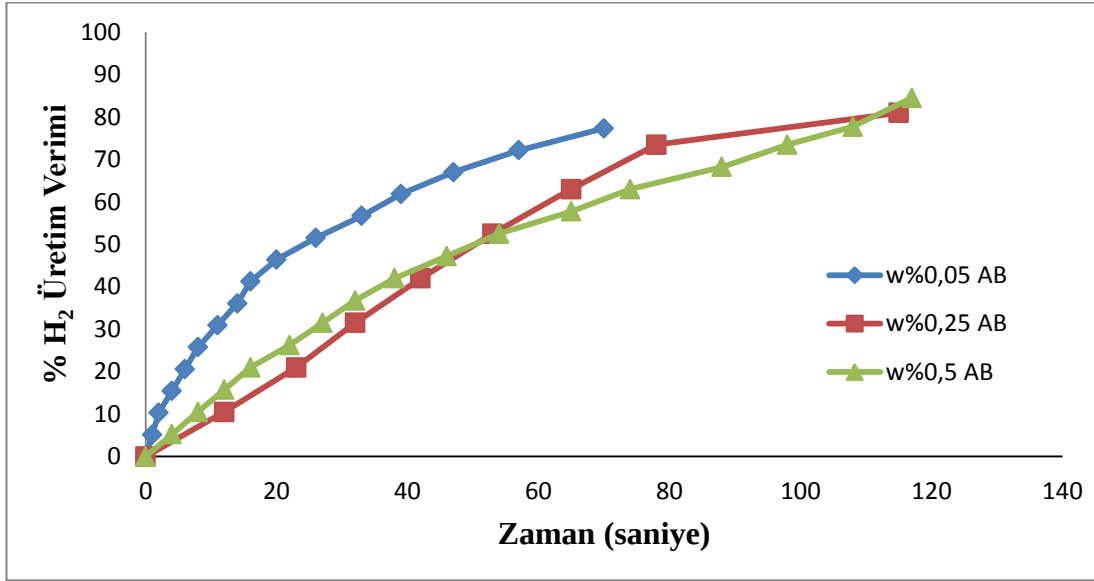


Şekil 6.19. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri (40 °C ve 0,5 g %5 Co/SDVB katalizörü varlığında)

AB başlangıç konsantrasyonunun %0,05'ten %0,5'e arttırılmasıyla reaksiyon sonucu teorik olarak elde edilmesi gereken hidrojen miktarı da paralel olarak artmıştır. Dolayısıyla Şekil 6.19'da verilen eğrilerde de bu artış gözlenmiştir. Her üç AB başlangıç konsantrasyonu için Eş. 6.1'e göre belirlenen % H₂ üretim verimleri de Şekil 6.20'de grafiğe geçirilmiş verileri ise Çizelge 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.8. AB'nin farklı konsantrasyonlarında %5 Co/SDVB katalizörü varlığında zamana karşı %H₂ üretim verimleri

(w _{AB0} = %0,05 AB)		(w _{AB0} = %0,25 AB)		(w _{AB0} = %0,5 AB)	
%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
5,15	1	10,5	12	5,25	4
10,30	2	21	23	10,5	8
15,46	4	31,5	32	15,75	12
20,61	6	42	42	21	16
25,77	8	52,5	53	26,25	22
30,92	11	63	65	31,5	27
36,08	14	73,5	78	36,75	32
41,23	16	81	115	42	38
46,39	20			47,25	46
51,54	26			52,5	54
56,70	33			57,75	65
61,85	39			63	74
67,01	47			68,25	88
72,16	57			73,5	98
77,31	70			84,5	117



Şekil 6.20. Farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı %H₂ üretim verimleri (40 °C ve 0,5 g %5 Co/SDVB katalizörü varlığında)

AB başlangıç konsantrasyonu %0,05'ten %0,25'e arttırıldığında üretilen hidrojen veriminin %77'den %81 değerine yükseldiği görülmektedir. Ancak AB'nin başlangıç konsantrasyonu %0,25'ten %0,5'e çıktığında, hidrojen üretim verimi ve reaksiyon tamamlanma süresinin birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir. Bu sonuç % 0,25'ten daha büyük başlangıç konsantrasyonlarında hidrojen üretim veriminin etkileneceği, dolayısıyla AB'nin başlangıç konsantrasyonu etkisinin önemsiz olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

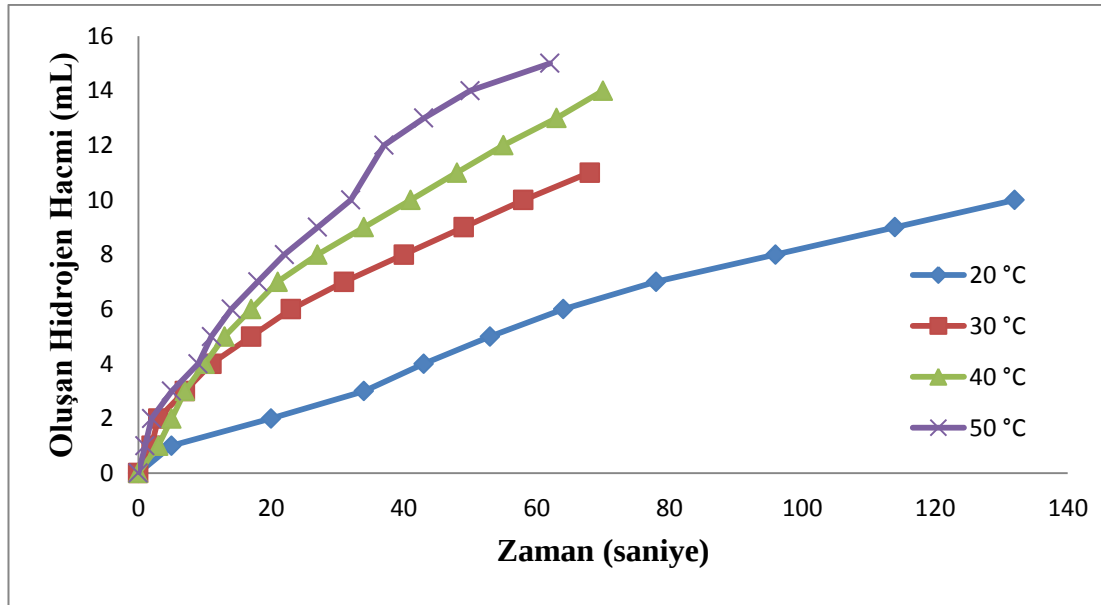
6.2.3. Sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkisi

Hidrojen üretimi üzerine sıcaklığın etkisini ve reaksiyon kinetiğini belirlemeye yönelik olarak yürütülen çalışmalarda, AB'nin başlangıç konsantrasyonu ve katalizör miktarı sabit tutularak farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde, kütlece %1 Pt/SDVB, %1 Ru/SDVB, %5 Co/SDVB, % 2 Sn/SDVB, %2 Cs/SDVB, %1 Pt/Al₂O₃, %1 Ru/Al₂O₃, %5 Co/Al₂O₃, %2 Sn/Al₂O₃, %2 Cs/Al₂O₃, katalizörleri kullanılmıştır.

Sabit tutulan katalizör miktarı için kullanılan aktif madde miktarı orta seviyede (0,3 g katalizör), AB'nin başlangıç konsantrasyonu ise hidrojen üretim hızı ve miktarını sınırlayıcı, seyreltik olan (% 0,05 AB) AB çözeltisi seçilerek deneyler yapılmıştır. Dört farklı sıcaklıkta (20, 30, 40 ve 50 °C) yürütülen deneylerde zamana karşı hidrojen miktarları ölçülmüş ve ölçülen hidrojen hacimleri verileri EK-2'de verilmiştir. Ayrıca AB konsantrasyonu ve n_{H_2}/n_{AB} molar oranları hesaplanmış ve örnek hesaplamalar EK-3'te verilmiştir.

SDVB destekli %1 Pt içeren katalizör

Kütlece %1 Pt/SDVB katalizörü varlığında sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkisinin incelendiği, farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 °C) gerçekleştirilen sıvı faz dehidrojenasyon deneylerinde, zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.7'de, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.21'de verilmiştir.



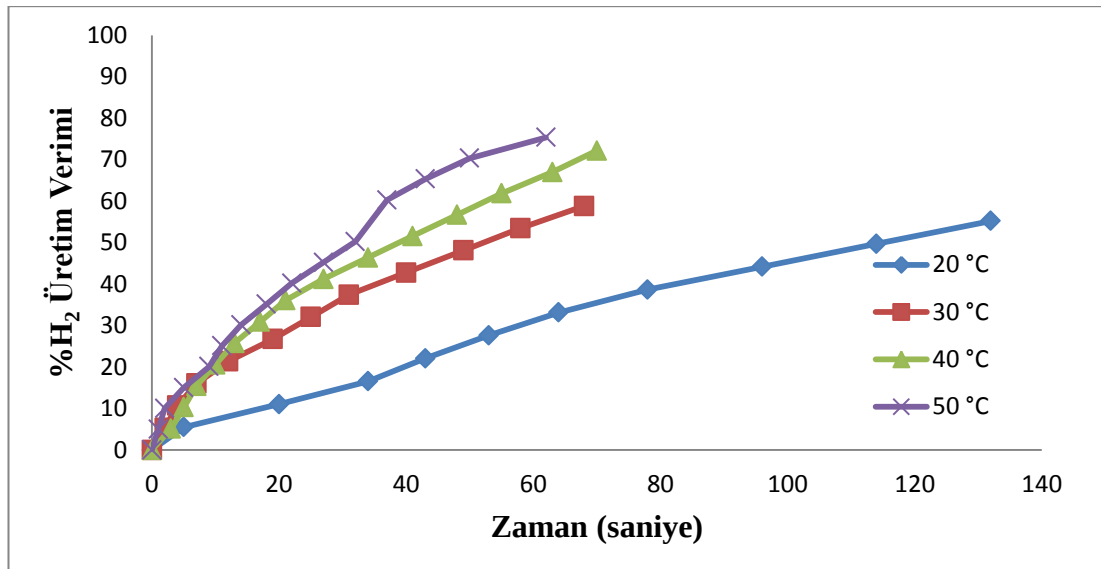
Şekil 6.21. %1Pt/SDVB katalizörü için farklı sıcaklıklarda ölçülen hidrojen hacimleri

Kütlece %1 Pt/SDVB katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçlarına göre, 20 °C'deki 132 sn sonunda elde edilen hidrojen miktarı 10 ml iken, 50 °C sıcaklıkta 62 sn sonunda elde edilen hidrojen miktarı 15 ml olarak kaydedilmiştir. Görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla reaksiyonun tamamlanma süresi azalırken oluşan hidrojen miktarı

da artış göstermiştir. Zamana karşı hesaplanan % H₂ üretim verimi değerleri Çizelge 6.9’da, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.22’de verilmiştir.

Çizelge 6.9. %1 Pt/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı % H₂ üretim verimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi
0	0	0	0	0	0	0	0
5	5,52	2	5,34	3	5,15	1	5,02
20	11,04	4	10,69	5	10,30	2	10,05
34	16,57	7	16,04	7	15,46	5	15,07
43	22,09	12	21,39	10	20,61	9	20,10
53	27,62	19	26,73	13	25,77	11	25,12
64	33,14	25	32,08	17	30,92	14	30,15
78	38,67	31	37,43	21	36,08	18	35,17
96	44,19	40	42,78	27	41,23	22	40,20
114	49,72	49	48,12	34	46,39	27	45,22
132	55,24	58	53,47	41	51,54	32	50,25
		68	58,82	48	56,70	37	60,30
				55	61,85	43	65,32
				63	67,01	50	70,35
				70	72,16	62	75,37

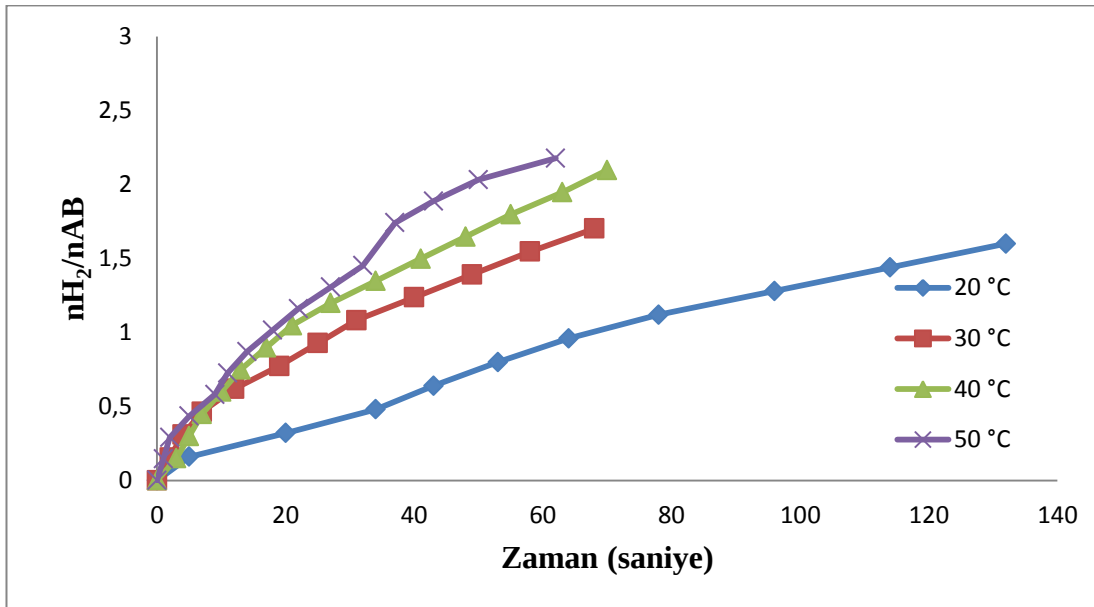


Şekil 6.22. %1 Pt/SDVB katalizörü için farklı sıcaklıklarda zamana karşı % H₂ üretim verimleri

Kütlece %1 Pt/SDVB katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen verilerin sonuçlarına göre, hidrojen verimi %55’ten %75’e ulaşmış ve sıcaklığın önemli bir etkisi olduğu görülmüştür.

Eğrilerden de görüldüğü gibi 20 °C sıcaklıkta reaksiyonun oldukça yavaş yürüdüğü, 30 °C'nin üzerine çıkınca arttığı ancak artışın düşük seviyelerde kaldığı görülmüştür. Özellikle 40 ve 50 °C'de maksimum hidrojen verimine 70- 62 saniye civarında ulaşılmış olup 40 °C çalışma sıcaklığının oldukça uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 6.23'te ise Şekil 6.22'deki gibi % hidrojen üretim veriminin yerine farklı bir yaklaşımla herhangi bir t anında oluşan hidrojenin mol sayısının AB'nin mol sayısına oranı hesaplanmış (nH_2/nAB) ve eğrileri çizilmiştir. Literatürde bazı çalışmalarda %verim değeri yerine bu değerler verildiği için karşılaştırma yapabilmek amacıyla Şekil 6.23 çizilmiştir.

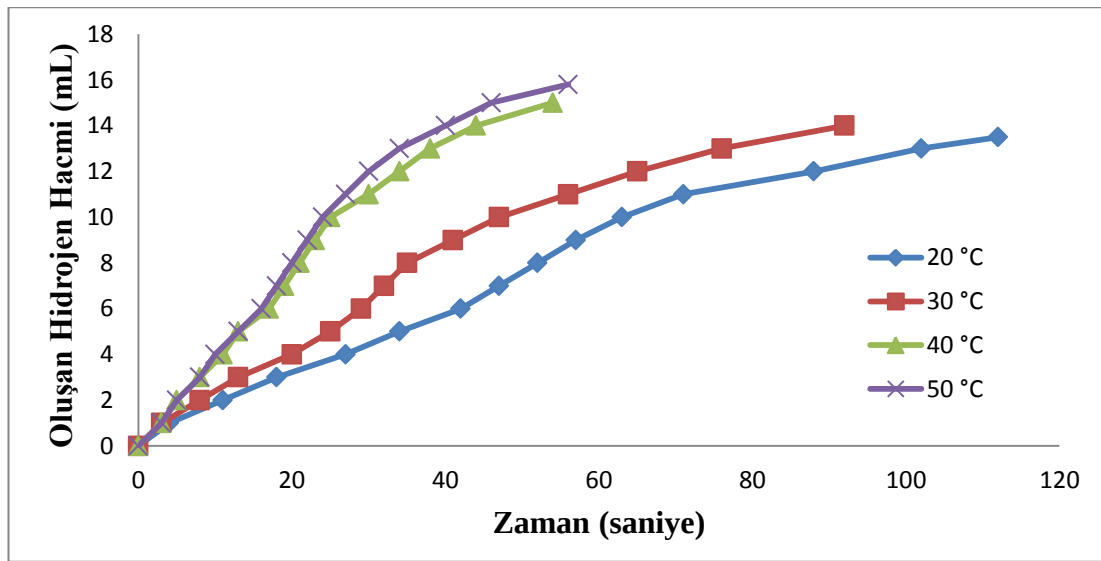
Teorik olarak 1 mol AB'den 3 mol H_2 oluştuğu için, nH_2/nAB oranının maksimum 3 olması gerekmektedir. Kütlece %1 Pt/SDVB kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde ise hesaplanan maksimum nH_2/nAB oranı 50 °C'de 2,17 olarak bulunmuştur. nH_2/nAB dönüşüm oranı ile ilgili örnek hesaplamalar EK-3'te verilmiştir. Ayrıca nH_2/nAB dönüşüm oranı ile ilgili örnek grafik Şekil 6.23 olup diğer katalizörler için çizilen zamana karşı nH_2/nAB dönüşüm oranı grafikleri yine EK-3'te verilmiştir.



Şekil 6.23. %1 Pt/SDVB katalizörü için farklı sıcaklıklarda zamana karşı hidrojen dönüşümü (nH_2/nAB)

SDVB destekli %1 Ru içeren katalizör

Kütlece %1 Ru/SDVB katalizörü varlığında sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkisinin incelendiği, AB'nin başlangıç konsantrasyonu (%0,05) ve katalizör miktarının (0,3 g) sabit tutulduğu ve farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 °C), gerçekleştirilen sıvı faz dehidrojenasyon deneylerinde zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.8'de, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.24'te verilmiştir.

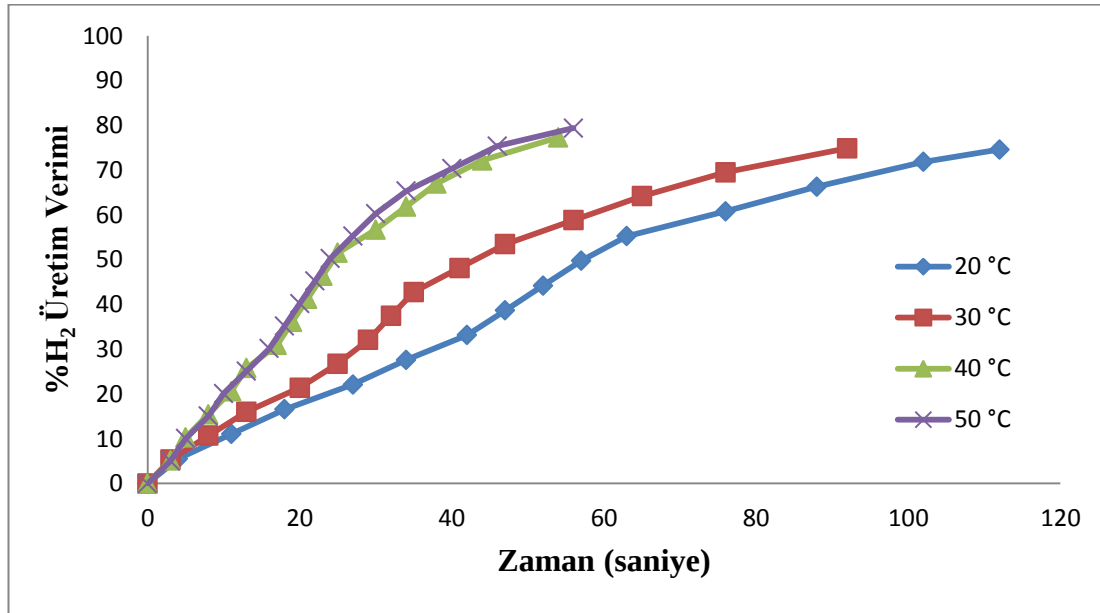


Şekil 6.24. %1 Ru/SDVB katalizörü için farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Kütlece %1 Ru/SDVB katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçlarına göre, 20 °C'de 112 sn sonunda elde edilen hidrojen miktarı 13,5 ml iken, 50 °C sıcaklıkta 56 sn sonunda elde edilen hidrojen miktarı 15,8 ml olarak kaydedilmiştir. Ayrıca reaksiyonun tamamlanma süresinde %50 civarında azalma görülmüştür. Sıcaklık 20 °C olduğunda yapılan deney sonucu elde edilen değerler, %1 Pt/SDVB katalizörü ile 50 °C sıcaklıkta yapılan deney sonuçlarına çok yakındır. Zamana karşı hesaplanan % H₂ üretim verimi değerleri ise Çizelge 6.10'da, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.25'te verilmiştir.

Çizelge 6.10. %1 Ru/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H₂ üretim verimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi
0	0	0	0	0	0	0	0
4	5,52	3	5,34	3	5,15	3	5,025
11	11,04	8	10,69	5	10,30	5	10,05
18	16,57	13	16,04	8	15,46	8	15,07
27	22,09	20	21,39	11	20,61	10	20,10
34	27,62	25	26,73	13	25,77	13	25,12
42	33,14	29	32,08	17	30,92	16	30,15
47	38,67	32	37,43	19	36,08	18	35,17
52	44,19	35	42,78	21	41,23	20	40,20
57	49,72	41	48,12	23	46,39	22	45,22
63	55,24	47	53,47	25	51,54	24	50,25
76	60,77	56	58,82	30	56,70	27	55,27
88	66,29	65	64,17	34	61,85	30	60,30
102	71,82	76	69,51	38	67,01	34	65,32
112	74,58	92	74,86	44	72,16	40	70,35
				54	77,31	46	75,37
						56	79,39



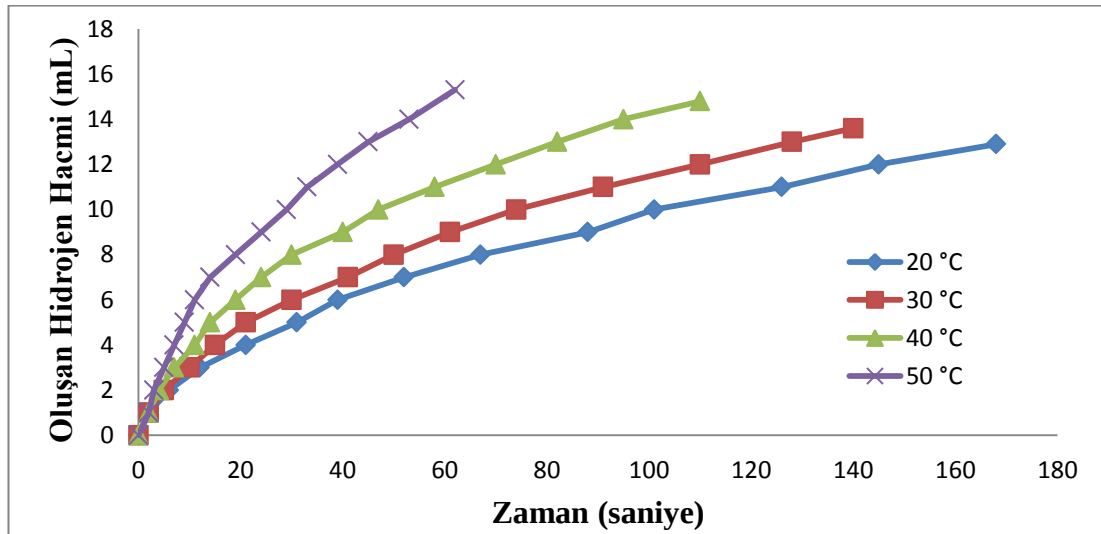
Şekil 6.25. %1 Ru/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H₂ üretim verimleri

Eğrilerden de görüldüğü gibi, hidrojen verimi %74'ten %79'a ulaşmış ve sıcaklığın önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Şekil 6.24 ve Şekil 6.25'te de görüldüğü gibi 20- 30 °C sıcaklıklarda daha uzun sürede maksimum dönüşüme ulaşırken, 40- 50 °C sıcaklıklarda maksimum dönüşüm oranı hemen hemen aynı kalmıştır. Bu sonuç

katalizör aktif madde yüzdesinin 1 civarında olması durumunda, 40 °C'den sonra aktivitede önemli bir değişim olmadığı dolayısıyla 40 °C'de maksimum reaksiyon hızına ulaşıldığı şeklinde yorumlanmıştır. Zamana karşı nH_2/nAB dönüşüm oranı grafiği, % hidrojen üretim verimi grafiği ile aynı olduğu için burada verilmeyip EK-3'te verilmiştir.

SDVB destekli %5 Co içeren katalizör

Kütlece %5 Co/SDVB katalizörü varlığında sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkisinin incelendiği, sabit başlangıç konsantrasyonu (%0,05) ve katalizör miktarında; farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 °C), gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.9'da, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.26'da verilmiştir.



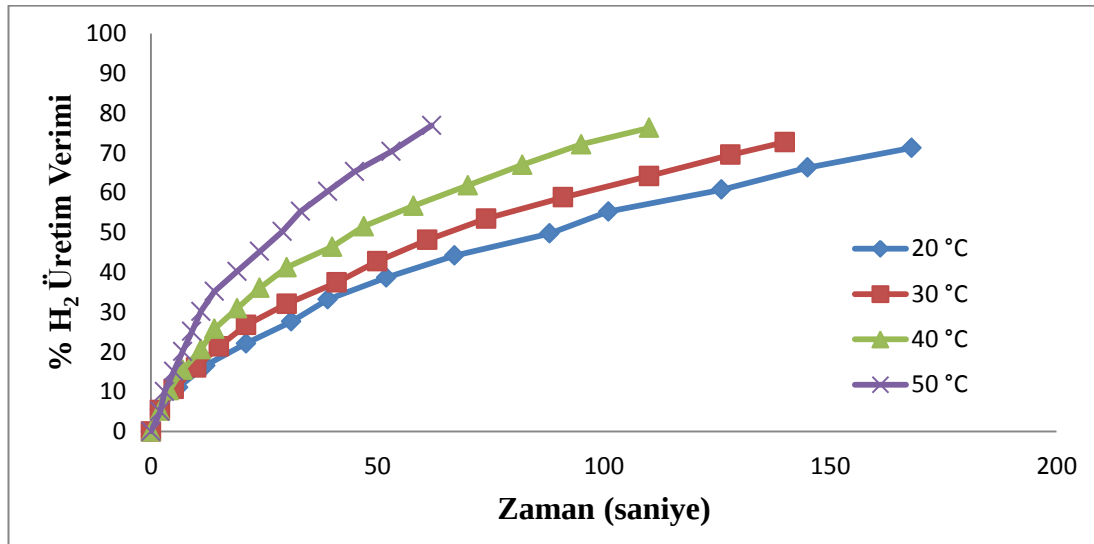
Şekil 6.26. %5Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda ölçülen hidrojen hacimleri

Co/SDVB katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçlarına göre, 20 °C'de 168 sn sonunda elde edilen hidrojen miktarı 12,9 ml iken, 50 °C sıcaklıkta 62 sn sonunda elde edilen hidrojen miktarı 15,3 ml olarak kaydedilmiştir. Ayrıca reaksiyonun tamamlanma süresinde belirgin bir azalma görülmüştür. Co/SDVB katalizörü ile 50 °C sıcaklıkta yapılan deney sonucunda üretilen hidrojen miktarı ile aynı sıcaklıkta %1 Pt/SDVB katalizörü ile gerçekleştirilen deney sonucu

ölçülen hidrojen miktarından (15 ml) daha büyük olup, 40 °C sıcaklıkta %1 Ru/SDVB katalizörü ile gerçekleştirilen deney sonucu ölçülen miktar ile aynıdır. Sonucun daha iyi yorumlanabilmesi amacıyla zamana karşı hesaplanan % H₂ üretim verimi değerleri Çizelge 6.11’de, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.27’de verilmiştir.

Çizelge 6.11. %5 Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı % H₂ üretim verimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi
0	0	0	0	0	0	0	0
2	5,52	2	5,34	2	5,15	2	5,02
6	11,04	5	10,69	4	10,30	3	10,05
12	16,57	10	16,04	7	15,46	5	15,07
21	22,09	15	21,39	11	20,61	7	20,10
31	27,62	21	26,73	14	25,77	9	25,12
39	33,14	30	32,08	19	30,92	11	30,15
52	38,67	41	37,43	24	36,08	14	35,17
67	44,19	50	42,78	30	41,23	19	40,20
88	49,72	61	48,12	40	46,39	24	45,22
101	55,24	74	53,47	47	51,54	29	50,25
126	60,77	91	58,82	58	56,70	33	55,27
145	66,29	110	64,17	70	61,85	39	60,30
168	71,27	128	69,51	82	67,01	45	65,32
		140	72,72	95	72,16	53	70,35
				110	76,28	62	76,88

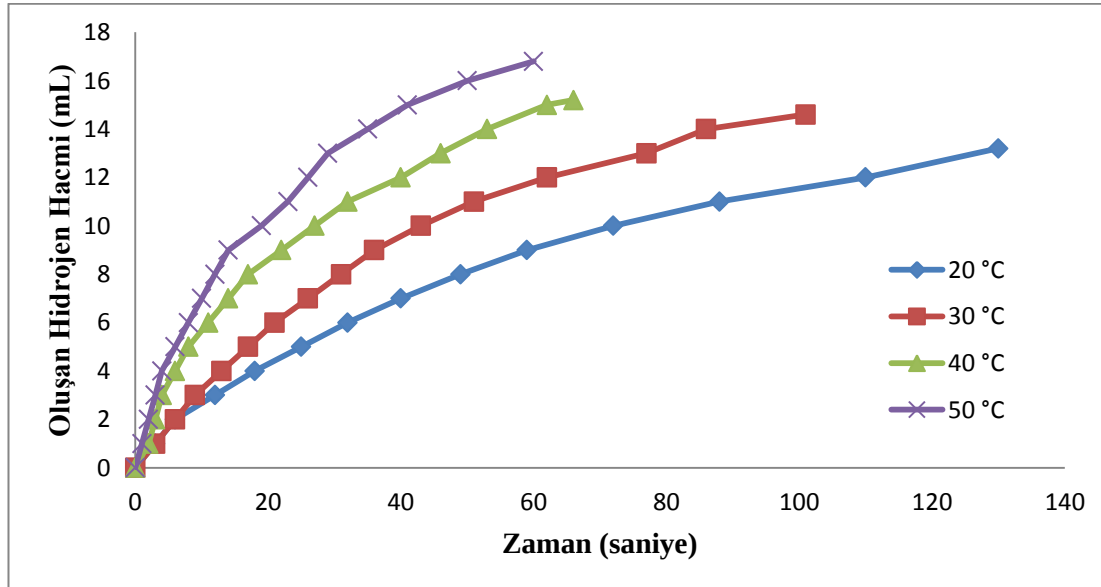


Şekil 6.27. %5Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı % H₂ üretim verimleri

Şekil 6.27'deki eğriden de görüldüğü gibi hidrojen üretim verimi %71,2'den %76,8'e ulaşmış ve sıcakla üretim veriminin arttığı görülmüştür. Farklı olarak Co içeriğinin yeterli olmasına dayanarak verimin artış eğiliminin sıcaklıkla artacağı söylenebilir. Buna paralel olarak maksimum dönüşüm süresinin kısılacağı sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla Co aktif maddesinin maksimum dönüşümünün %76,8 olmasına karşın daha yüksek sıcaklıklarda bu dönüşümün artabileceği söylenebilir.

SDVB destekli %2 Sn içeren katalizör

Kütlece %2 Sn/SDVB katalizörü varlığında sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkisinin incelendiği, AB'nin başlangıç konsantrasyonu (%0,05) ve katalizör miktarının (0,3 g) sabit tutulduğu ve farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 °C) gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneylerinde, zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri Çizelge E-2.10'da, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.28'de verilmiştir.



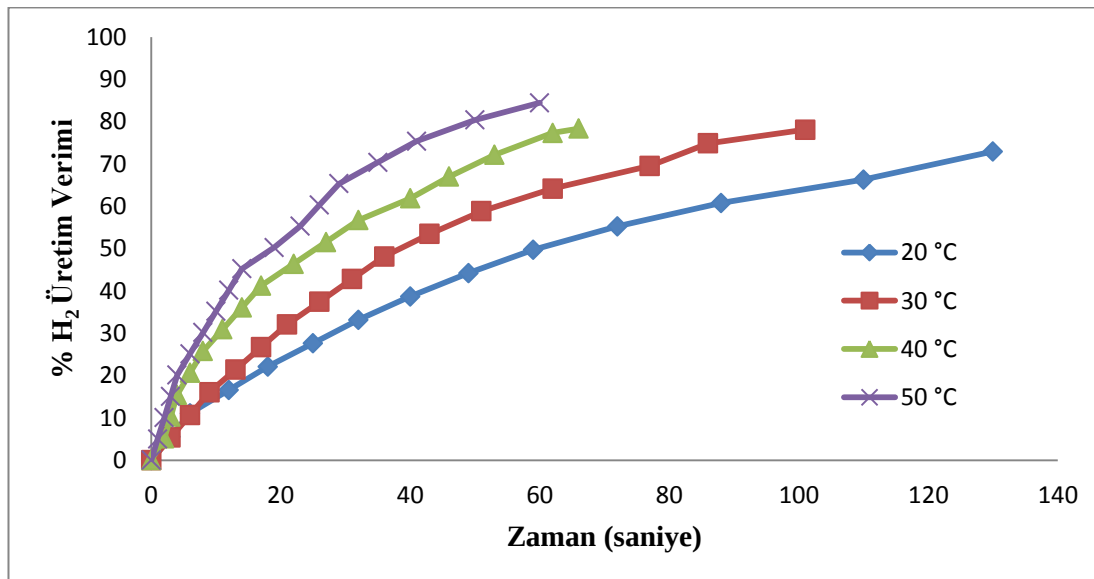
Şekil 6.28. %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Kütlece %2 Sn/SDVB katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçlarına göre, 20 °C'de 130 sn sonunda elde edilen hidrojen miktarı 13,2 ml iken, 50 °C sıcaklıkta 60 sn sonunda elde edilen hidrojen miktarı 16,8 ml olarak kaydedilmiştir. Ayrıca sıcaklığın

artmasıyla birlikte reaksiyonun tamamlanma süresinde de belirgin bir azalma olmuştur. Zamana karşı hesaplanan % H₂ üretim verimi değerleri Çizelge 6.12’de, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.29’da verilmiştir.

Çizelge 6.12. %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H₂ üretim verimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi
0	0	0	0	0	0	0	0
3	5,52	3	5,34	2	5,15	1	5,02
6	11,04	6	10,69	3	10,30	2	10,05
12	16,57	9	16,04	4	15,46	3	15,07
18	22,09	13	21,39	6	20,61	4	20,10
25	27,62	17	26,73	8	25,77	6	25,12
32	33,14	21	32,08	11	30,92	8	30,15
40	38,67	26	37,43	14	36,08	10	35,17
49	44,19	31	42,78	17	41,23	12	40,20
59	49,72	36	48,12	22	46,39	14	45,22
72	55,24	43	53,47	27	51,54	19	50,25
88	60,77	51	58,82	32	56,70	23	55,27
110	66,29	62	64,17	40	61,85	26	60,30
130	72,92	77	69,51	46	67,01	29	65,32
		86	74,86	53	72,16	35	70,35
		101	78,07	62	77,31	41	75,37
				66	78,35	50	80,40
						60	84,42



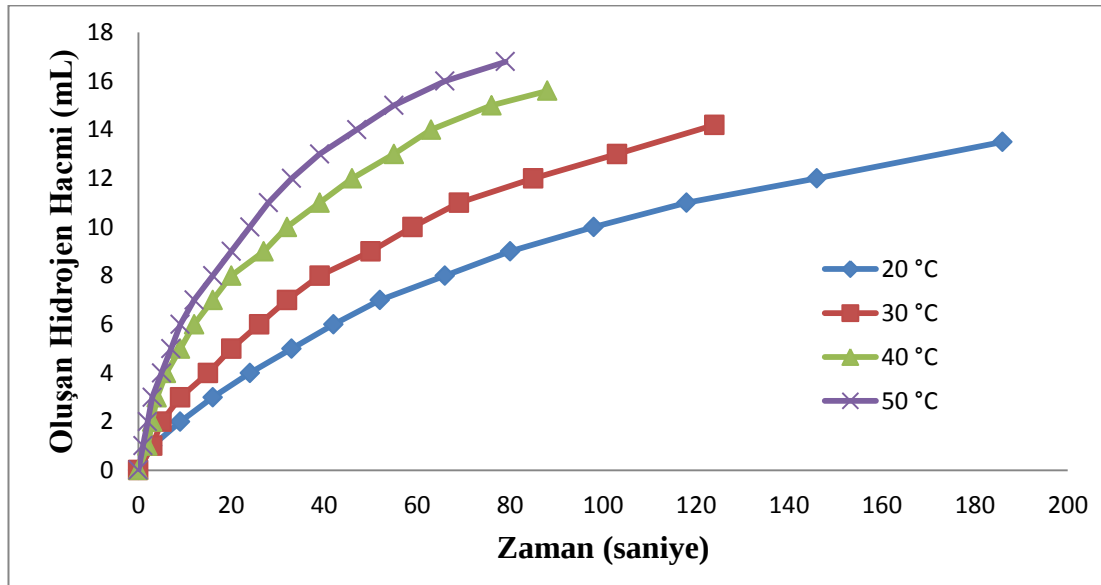
Şekil 6.29. %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı % H₂ üretim verimleri

Eğrilerden de görüldüğü gibi hidrojen verimi %72,9'dan %84,4'e ulaşmış ve sıcaklığın önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Sn kullanımının da Co aktif maddesi gibi sıcaklıkla hidrojen veriminde sürekli bir artış gösterdiği için iyi bir performans sergilediği sonucuna varılmıştır. Öte yandan maksimum hidrojen üretim verimine ulaşma süresinin de önemli ölçüde azaldığı görülmüştür.

SDVB destekli diğer katalizörlere kıyasla, en kısa zamanda en yüksek hidrojen verimine ulaşması ve soy metallerle kıyasla daha ekonomik olması, Sn/SDVB'yi umut vadeden bir konuma getirmiştir.

SDVB destekli %2 Cs içeren katalizör

Kütlece %2 Cs/SDVB katalizörü varlığında sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkisinin incelendiği, AB'nin başlangıç konsantrasyonu (%0,05) ve katalizör miktarının (0,3 g) sabit tutulduğu ve farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 °C) gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneylerinde, zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E- 2.11'de, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.30'da verilmiştir.



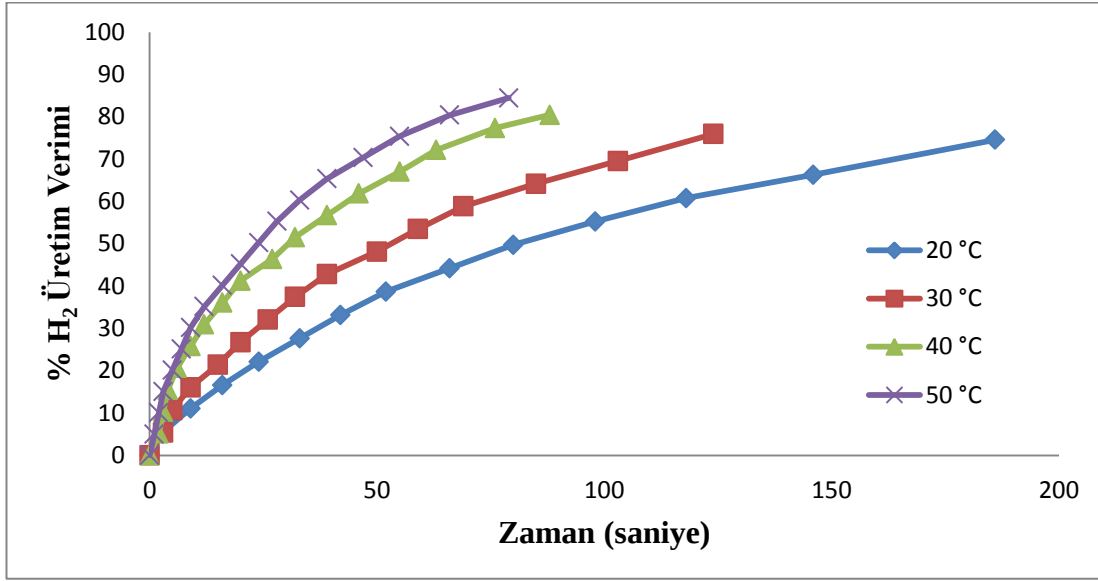
Şekil 6.30. %2 Cs/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Kütlece %2 Cs/SDVB katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçlarına göre, 20 °C’de 186 sn sonunda elde edilen hidrojen miktarı 13,5 ml iken, 50 °C sıcaklıkta 79 sn sonunda elde edilen hidrojen miktarı 16,8 ml olarak kaydedilmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla birlikte reaksiyonun tamamlanma süresinde de belirgin bir azalma olmuştur. Doğru yorumlama açısından zamana karşı hesaplanan % H₂ üretim verimi değerleri Çizelge 6.13’te, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.31’de verilmiştir.

Çizelge 6.13. %2 Cs/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H₂ üretim verimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi
0	0	0	0	0	0	0	0
3	5,52	3	5,347	2	5,15	1	5,02
9	11,04	5	10,69	3	10,30	2	10,05
16	16,57	9	16,04	4	15,46	3	15,07
24	22,09	15	21,39	6	20,61	5	20,10
33	27,62	20	26,73	9	25,77	7	25,12
42	33,14	26	32,08	12	30,92	9	30,15
52	38,67	32	37,43	16	36,08	12	35,17
66	44,19	39	42,78	20	41,23	16	40,20
80	49,72	50	48,12	27	46,39	20	45,22
98	55,24	59	53,47	32	51,54	24	50,25
118	60,77	69	58,82	39	56,70	28	55,27
146	66,29	85	64,17	46	61,85	33	60,30
186	74,58	103	69,51	55	67,01	39	65,32
		124	75,93	63	72,16	47	70,35
				76	77,31	55	75,37
				88	80,41	66	80,40
						79	84,42

Hidrojen üretim verimleri, sabit katalizör miktarı ve AB başlangıç derişiminde sıcaklık 20 °C’den 50 °C’ye arttığında, %74,5’ten %84,4’e ulaşmış ve sıcaklığın önemli bir etkisi olduğu görülmüştür.



Şekil 6.31. %2 Cs/SDVB katalizörü için farklı sıcaklıklarda zamana karşı % H₂ üretim verimleri

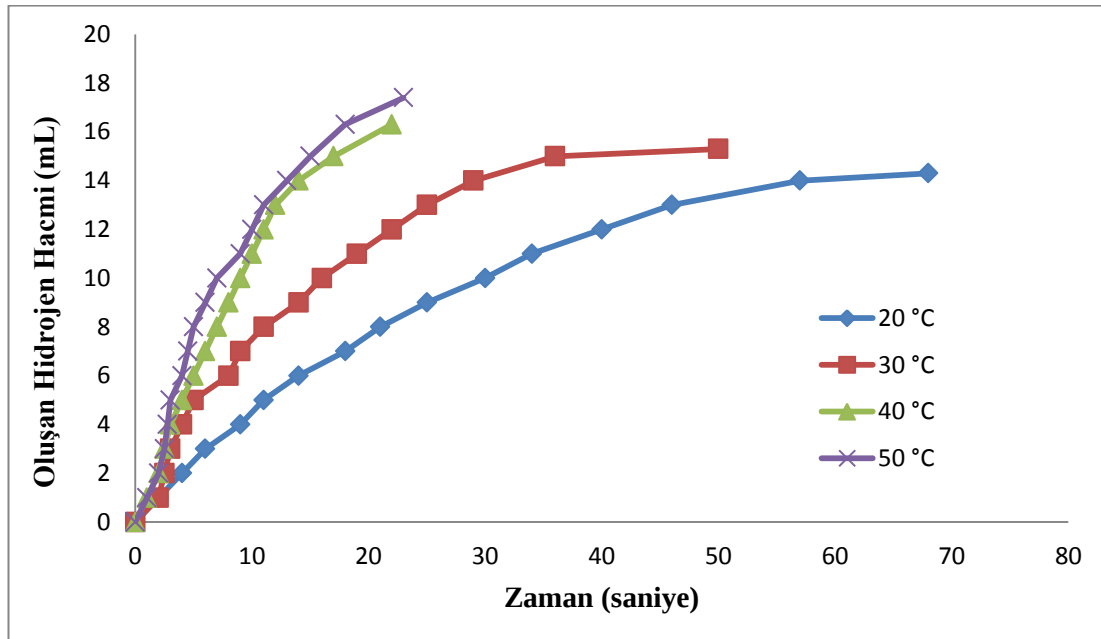
Kütlece %2 Cs/SDVB katalizörü ile 20 °C sıcaklıkta yapılan deney sonucunda üretilen hidrojen miktarı, %2 Sn/SDVB katalizörü ile 20 °C sıcaklıkta yapılan deney sonucunda üretilen hidrojen miktarı ile yakın bir değerdir. Ayrıca aynı sıcaklıkta SDVB destekli Ru katalizörü ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen değere eşittir. Bu sıcaklıkta oluşan hidrojen hacminin yüzde olarak verimi %74,5 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık 30 °C’de iken yapılan deney sonucunda üretilen hidrojen miktarı ise, %2 Sn/SDVB katalizörü ile 30 °C sıcaklıkta üretilenle yaklaşık aynı seviyede olmuştur. Ayrıca aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen SDVB destekli Pt, Ru ve Co katalizörlerin kullanıldığı deneyler sonucu elde edilen değerlerden daha yüksek bir değerdedir. Bu sıcaklıkta oluşan hidrojen verimi ise %76 olarak hesaplanmıştır. 40 °C sıcaklıkta yapılan deney sonucunda hidrojen üretim verimi %80,4 olarak hesaplanmıştır.

Kütlece %2 Cs/SDVB katalizörü ile 50 °C sıcaklıkta yapılan deney sonucunda üretilen hidrojen miktarı, %2 Sn/SDVB katalizörü ile 50 °C sıcaklıkta yapılan deney sonucunda üretilen hidrojen miktarı ile aynı değerdir. Bu sıcaklıkta hidrojen üretim verimi ise %84,4 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda SDVB destekli katalizörler arasında en yüksek performansı Sn ve Cs metallerinin bulunduğu katalizörlerin sergilediği görülmektedir. Pt ve Ru metallerinin pahalı oldukları ve SDVB destek maddesiyle gösterdikleri performansları göz önüne alındığında, Sn ve Cs içeren SDVB katalizörlerinin umut vadeden bir potansiyele sahip oldukları söylenebilir.

γ -Al₂O₃ destekli %1 Pt içeren katalizör

Sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkisinin incelendiği, kütlece %1 Pt içeren γ -Al₂O₃ destekli katalizör varlığında, AB'nin başlangıç konsantrasyonu (%0,05) ve katalizör miktarının (0,3 g) sabit tutulduğu ve farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 °C) gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneylerinde, zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.12'de, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.32'de verilmiştir.



Şekil 6.32. %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

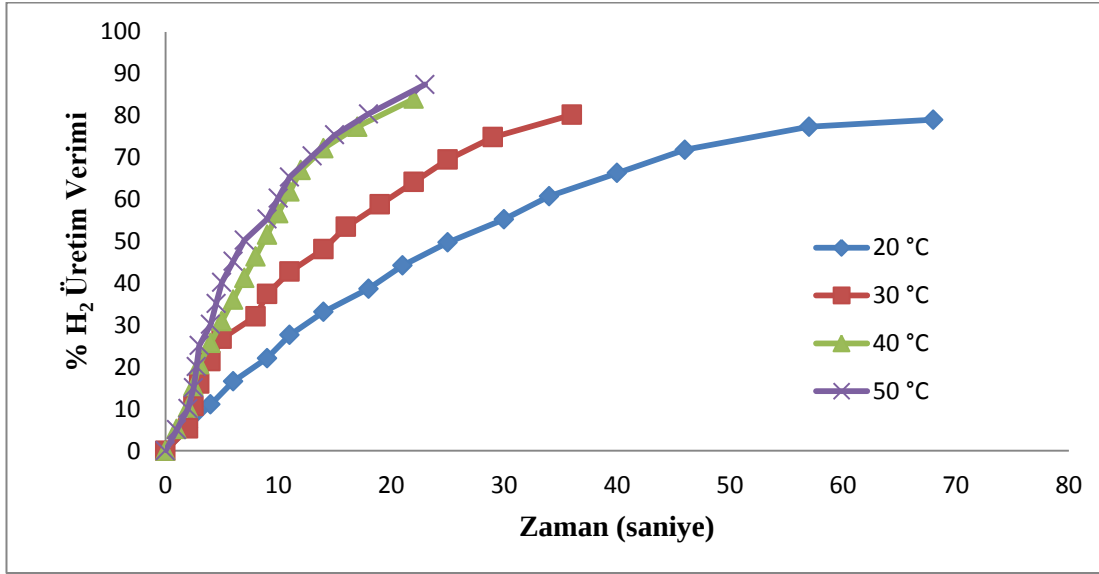
Kütlece %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü ile 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonucunda 68 saniye sonunda 14,3 ml hidrojen çıkışı olduğu gözlenmiştir. Bu değer SDVB destekli katalizörler kullanılarak 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde elde

edilen hidrojen miktarından daha yüksek bir değer olup, reaksiyon çok daha kısa bir zamanda tamamlanmıştır.

Sıcaklık 30 °C olduğunda gerçekleştirilen bütün deneyler kıyaslandığında yine en kısa zamanda, en yüksek hidrojen verimi sağlayan katalizörün, %1 Pt/Al₂O₃ olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra elde edilen bu değer, 50 °C sıcaklıkta Pt/SDVB katalizörü ile gerçekleştirilen deneyde elde edilen hidrojen miktarı ile aynı değerdir. 40 °C’de gerçekleştirilen bütün deneyler kıyaslandığında yine en kısa zamanda, en yüksek hidrojen veriminin elde edildiği katalizörün yine %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü olduğu görülmektedir. Fakat bu değer, 50 °C sıcaklıkta SDVB destekli Sn ve Cs katalizörlerinin kullanıldığı deneylerde elde edilen hidrojen miktarından daha düşüktür. Zamana karşı hesaplanan % H₂ üretim verimi değerleri Çizelge 6.14’te, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.33’te verilmiştir.

Çizelge 6.14. %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı % H₂ üretim verimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi
0	0	0	0	0	0	0	0
2	5,52	2	5,34	1	5,15	1	5,02
4	11,04	2,5	10,69	2	10,30	2	10,05
6	16,57	3	16,04	2,5	15,46	2,5	15,07
9	22,09	4	21,39	3	20,61	2,75	20,10
11	27,62	5	26,73	4	25,77	3	25,12
14	33,14	8	32,08	5	30,92	4	30,15
18	38,67	9	37,43	6	36,08	4,5	35,17
21	44,19	11	42,78	7	41,23	5	40,20
25	49,72	14	48,12	8	46,39	6	45,22
30	55,24	16	53,47	9	51,54	7	50,25
34	60,77	19	58,82	10	56,70	9	55,27
40	66,29	22	64,17	11	61,85	10	60,30
46	71,82	25	69,51	12	67,01	11	65,32
57	77,34	29	74,86	14	72,16	13	70,35
68	79,00	36	80,21	17	77,31	15	75,37
				22	84,02	18	80,40
						23	87,43

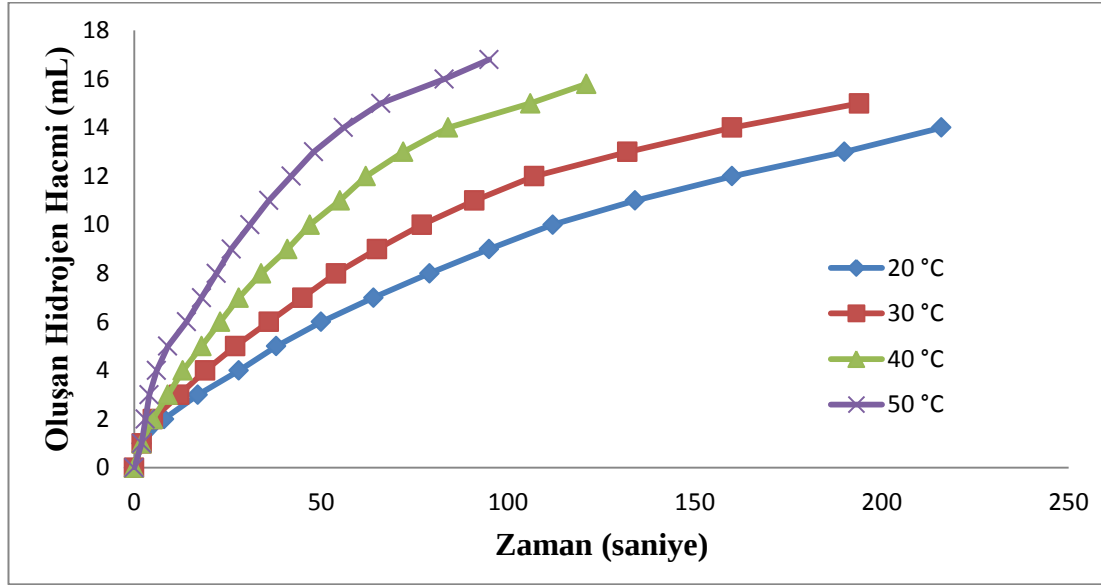


Şekil 6.33. %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H₂ üretim verimleri

Şekil 6.33'ten de görüldüğü gibi kütlice %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü ile yapılan deneylerde, sıcaklık 20 °C'den 50 °C'ye arttığında % hidrojen verimi de %79'dan %87,4'e artmıştır. %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü varlığında yapılan deneylerde en yüksek hidrojen verimine diğer bütün katalizörlerde de olduğu gibi 50 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. 40 °C'den 50 °C'ye geçildiğinde verim artışında ve maksimum dönüşüm sürelerinde önemli bir artışın gözlenmediği dolayısıyla %1Pt içeriği için aktivitenin daha fazla artmayacağı şeklinde yorumlanmıştır. Deneylerde kullanılan diğer bütün katalizörler ile %1 Pt/Al₂O₃ katalizörünün sonuçları karşılaştırıldığında en kısa zamanda en yüksek hidrojen miktarının üretildiği, kısacası en yüksek verimin alındığı katalizör, %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü olduğu bunu da Sn/SDVB katalizörünün izlediği görülmüştür.

γ -Al₂O₃ destekli %1 Ru içeren katalizör

Sabit AB başlangıç konsantrasyonu (%0,05) ve katalizör miktarı (0,3 g) ile %1Ru içeren γ -Al₂O₃ destekli katalizör kullanarak sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkisinin incelendiği, dehidrojenasyon deneylerinde, zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.13'te, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.34'te verilmiştir.



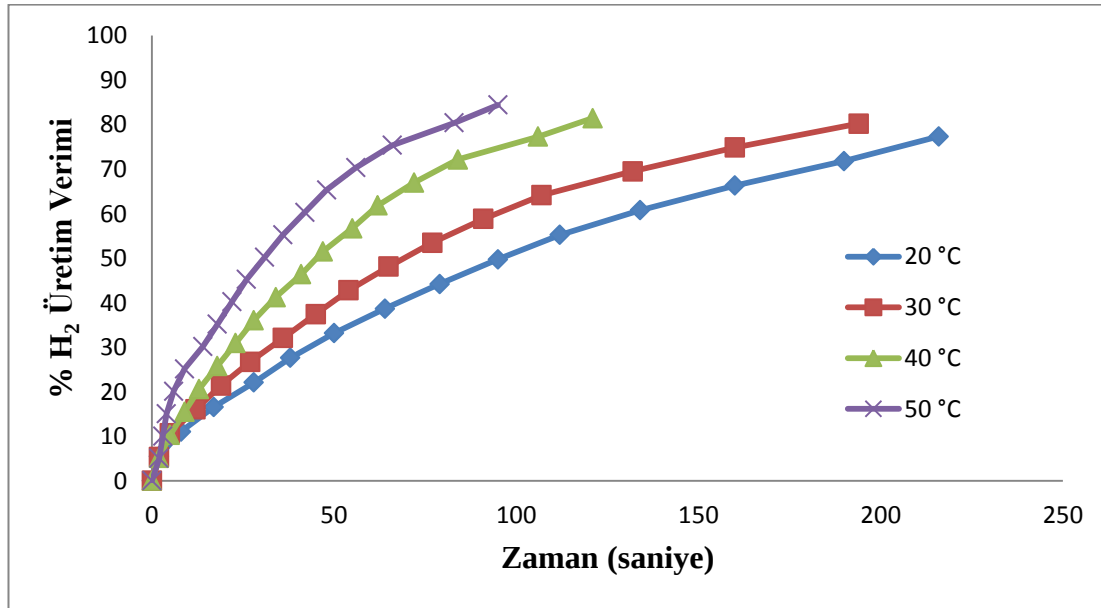
Şekil 6.34. %1 Ru/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Eğrilerden görüldüğü gibi sıcaklıkla üretilen hidrojen miktarı artarken maksimum hidrojen üretim süresi de azalmıştır. 20 °C sıcaklıkta 216 saniye sonunda 14 ml hidrojen çıkışı olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu değerle, yine 20 °C sıcaklıkta Ru/SDVB katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneyler kıyaslandığında, SDVB destekli Ru katalizörünün kullanıldığı deneyde reaksiyon süresinin daha kısa olduğu ve üretilen hidrojenin de 13,5 ml olduğu görülmektedir.

Sıcaklık 30 °C olduğunda 194 saniye sonunda 15 ml hidrojen çıkışı olmuştur. Aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen SDVB destekli Ru katalizörü ile bu sonuç karşılaştırıldığında, SDVB destekli Ru katalizörünün 14 ml hidrojen miktarına 92 saniyede ulaştığı bilinmektedir. 40 °C sıcaklıkta ise 121. saniye sonunda 15,8 ml hidrojen çıkışı olmuş, aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen SDVB destekli Ru katalizörünün 15 ml hidrojen miktarına 54 saniyede ulaşılmıştır. Kısacası, üretilen hidrojen miktarı bakımından aralarında büyük farklılıklar olmamasına karşın, reaksiyonu tamamlama süreleri kıyaslandığında büyük bir fark olduğu görülmektedir. Daha doğru karşılaştırma yapabilmek için zamana karşı hesaplanan % H₂ üretim verimi değerleri Çizelge 6.15'te, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.35'te verilmiştir.

Çizelge 6.15. %1 Ru/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H₂ üretim verimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi
0	0	0	0	0	0	0	0
2	5,52	2	5,34	2	5,15	2	5,02
8	11,04	5	10,69	5	10,30	3	10,05
17	16,57	12	16,04	9	15,46	4	15,07
28	22,09	19	21,39	13	20,61	6	20,10
38	27,62	27	26,73	18	25,77	9	25,12
50	33,14	36	32,08	23	30,92	14	30,15
64	38,67	45	37,43	28	36,08	18	35,17
79	44,19	54	42,78	34	41,23	22	40,20
95	49,72	65	48,12	41	46,39	26	45,22
112	55,24	77	53,47	47	51,54	31	50,25
134	60,77	91	58,82	55	56,70	36	55,27
160	66,29	107	64,17	62	61,85	42	60,30
190	71,82	132	69,51	72	67,01	48	65,32
216	77,34	160	74,86	84	72,16	56	70,35
		194	80,21	106	77,31	66	75,37
				121	81,44	83	80,40
						95	84,42



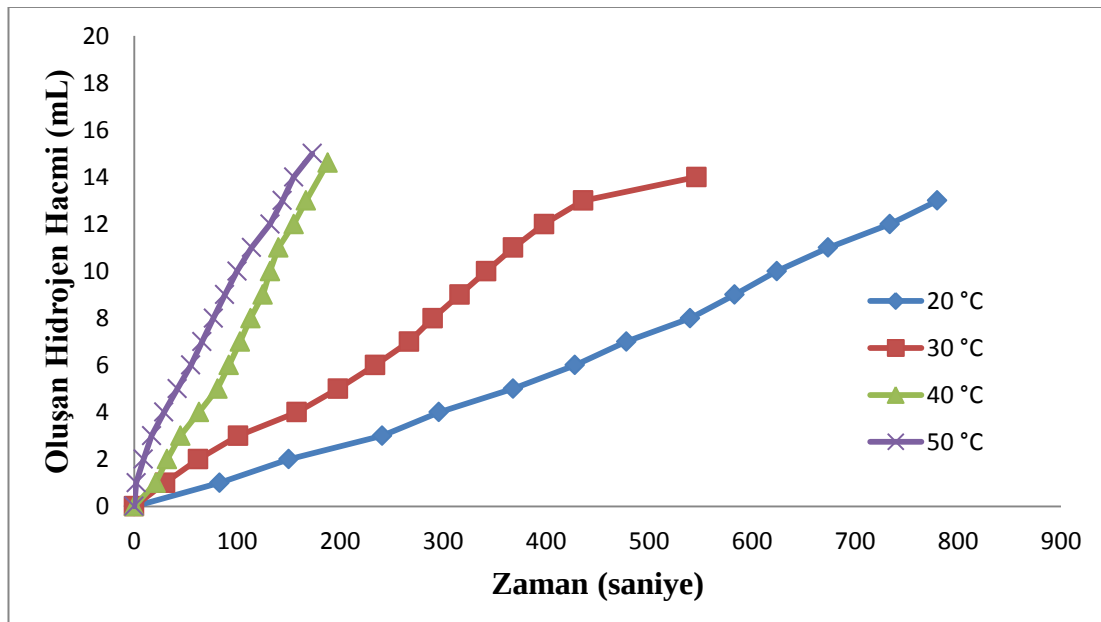
Şekil 6.35. %1 Ru/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı % H₂ üretim verimleri

Ru/Al₂O₃ katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen verilerin sonuçlarına göre, en yüksek hidrojen verimine 50 °C sıcaklıkta ulaşılmış ve bu sıcaklıkta verim %84,4 olarak hesaplanmıştır.

Ru/Al₂O₃ katalizörü ile aynı sıcaklıkta (50 °C) Sn/SDVB ve Cs/SDVB katalizörleri varlığında gerçekleştirilen deney sonuçları kıyaslandığında; Ru/Al₂O₃ katalizörünün 95 saniyede ulaştığı %84,4'lük hidrojen verimine, Sn/SDVB ve Cs/SDVB katalizörleri varlığında sırasıyla, 60 saniye ve 79 saniyede ulaşılmıştır. Reaksiyonun aynı verimle fakat daha kısa sürede tamamlanması, SDVB destekli Sn ve Cs katalizörlerin, γ -Al₂O₃ destekli Ru katalizöründen daha aktif olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

γ -Al₂O₃ destekli %5 Co içeren katalizör

Kütlece %5 Co içeren γ -Al₂O₃ destekli katalizörle AB'nin başlangıç konsantrasyonu (%0,05) ve katalizör miktarının (0,3 g) sabit tutulduğu ve farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 °C) gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneylerinde, zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.14'te, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.36'da verilmiştir.



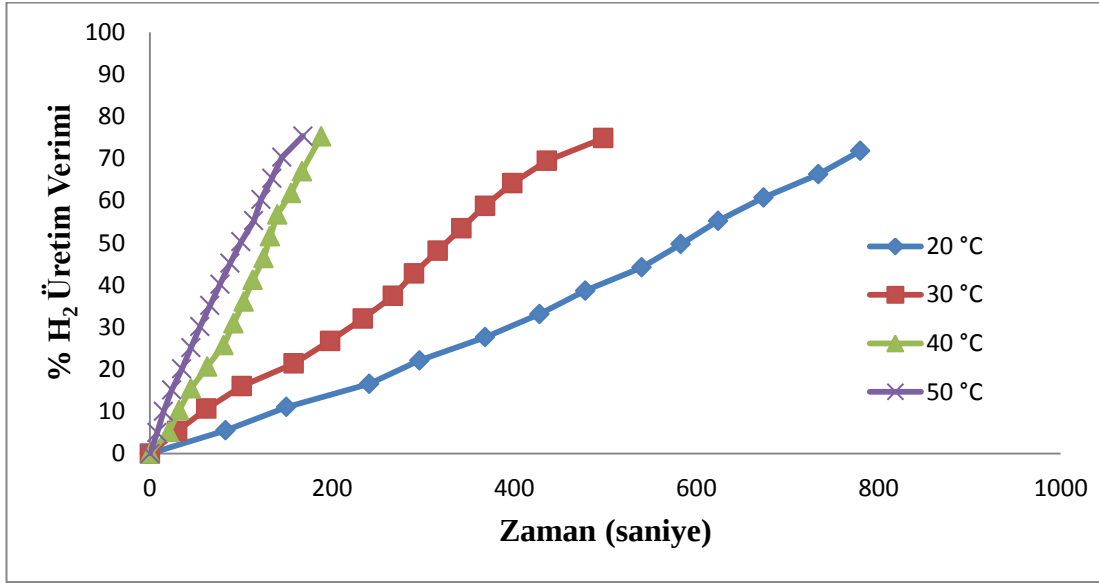
Şekil 6.36. %5 Co/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Co/Al₂O₃ katalizörü ile gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla üretilen hidrojen hacmi 13 ml'den 15 ml'ye artmış ve reaksiyonun tamamlanma süresinde belirgin bir azalma görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar göz önüne alınıp, SDVB ve Al₂O₃ destekli Co katalizörleri kıyaslandığında üretilen hidrojen miktarları yönünden aralarında büyük farklar olmadığı, ancak SDVB destekli Co katalizörünün reaksiyon hızının belirgin şekilde daha hızlı olduğu belirlenmiştir. Zamana karşı hesaplanan % H₂ üretim verimi değerleri Çizelge 6.16'da, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.37'de verilmiştir.

Çizelge 6.16. %5 Co/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H₂ üretim verimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi
0	0	0	0	0	0	0	0
83	5,52	30	5,34	21	5,15	2	5,02
150	11,04	62	10,69	32	10,30	9	10,05
241	16,57	101	16,04	45	15,46	17	15,07
296	22,09	158	21,39	63	20,61	29	20,10
368	27,62	198	26,73	81	25,77	42	25,12
428	33,14	234	32,08	92	30,92	55	30,15
478	38,67	267	37,43	103	36,08	66	35,17
540	44,19	290	42,78	113	41,23	77	40,20
583	49,72	316	48,12	125	46,39	88	45,22
624	55,24	342	53,47	132	51,54	100	50,25
674	60,77	368	58,82	140	56,70	114	55,27
734	66,29	398	64,17	155	61,85	122	60,30
780	71,82	436	69,51	167	67,01	134	65,32
		498	74,86	188	75,25	145	70,35
						168	75,37

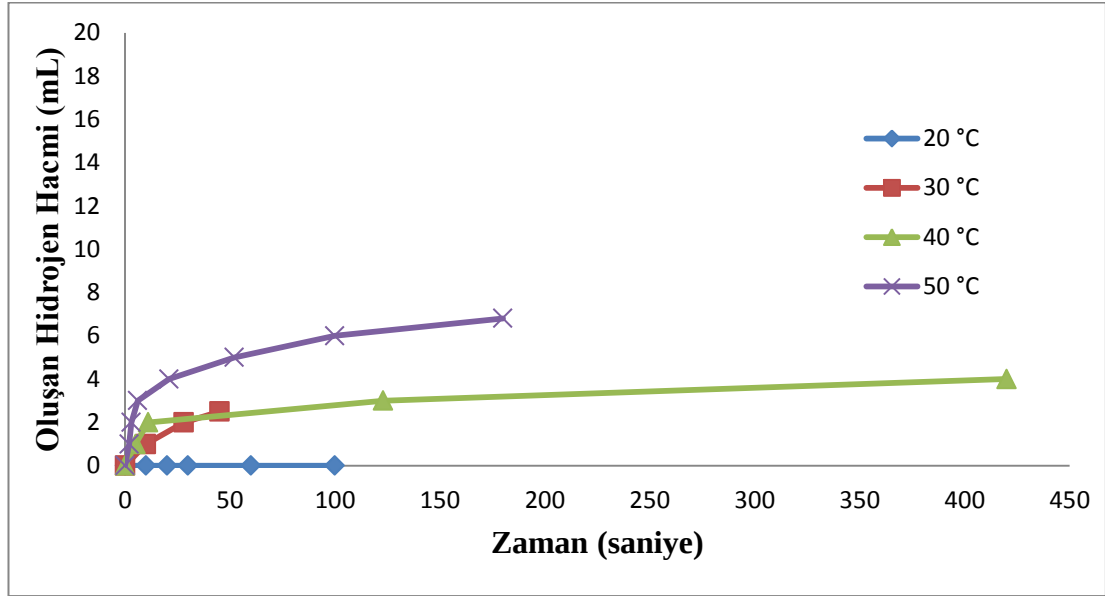


Şekil 6.37. %5 Co/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H₂ üretim verimleri

Grafiklerden de görüldüğü gibi 20- 30 °C'lerde hidrojen üretim veriminin zamanla yavaş bir şekilde arttığı 40 °C ve 50 °C'lerde ise belirgin bir artış olduğu görülmüştür. Sıcaklık 40 ve 50 °C olduğunda fazla değişimin olmaması ve %75 civarında verime ulaşılması SEM ve EDS analizlerinde görüldüğü üzere kobalt metalinin tamamının indirgenmemesi ve gözenekleri tıkamasına bağlanmıştır. Sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla % hidrojen verimi %71'den %75'e artış düşük seviyede olmuş ve reaksiyon tamamlanma süresinde ise önemli bir azalma (780 saniyeden 168 saniyeye) görülmüştür.

γ-Al₂O₃ destekli %2 Sn içeren katalizör

γ-Al₂O₃ destekli kütlece %2 Sn içeren katalizör ile aynı koşullarda gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneylerinde, zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.15'te, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.38'de verilmiştir.

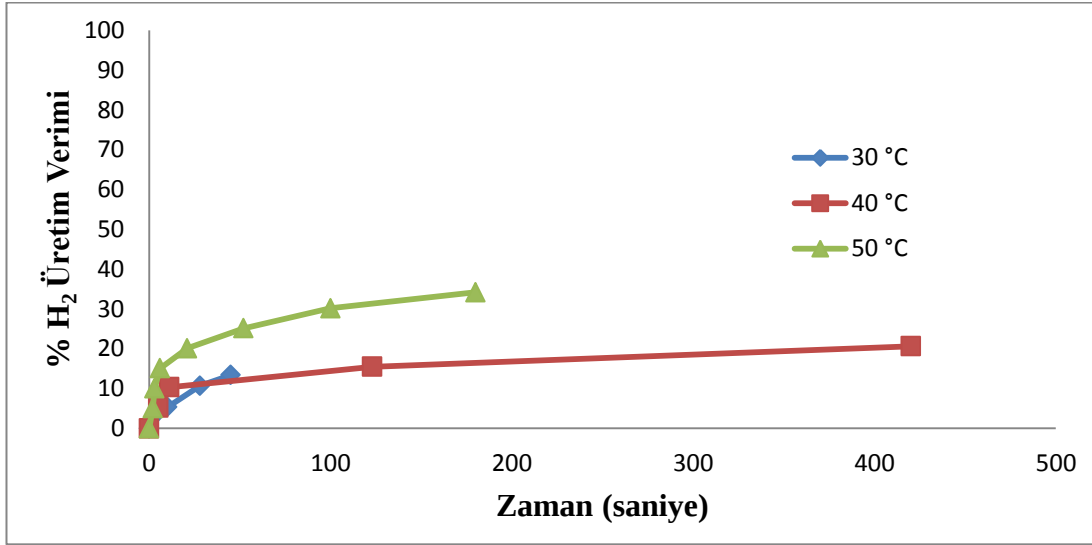


Şekil 6.38. %2 Sn/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Şekilden de görüldüğü gibi 20 °C'de hidrojen çıkışı gözlenmemiş, 30 °C'de ise a kayda değer bir hidrojen üretimi olmadığı görülmüştür. 40°C sıcaklıkta da 420 saniye sonunda 4 ml, 50°C sıcaklıkta ise 180 saniye sonunda ancak 6,8 ml hidrojen üretilmiştir. Zamana karşı % H₂ üretim verimi değerleri Çizelge 6.17'de, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.39'da verilmiştir.

Çizelge 6.17. %2 Sn/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H₂ üretim verimleri

30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi
0	0	0	0	0	0
10	5,34	5	5,15	2	5,02
28	10,69	11	10,30	3	10,05
45	13,36	123	15,46	6	15,07
		420	20,61	21	20,10
				52	25,12
				100	30,15
				180	34,17

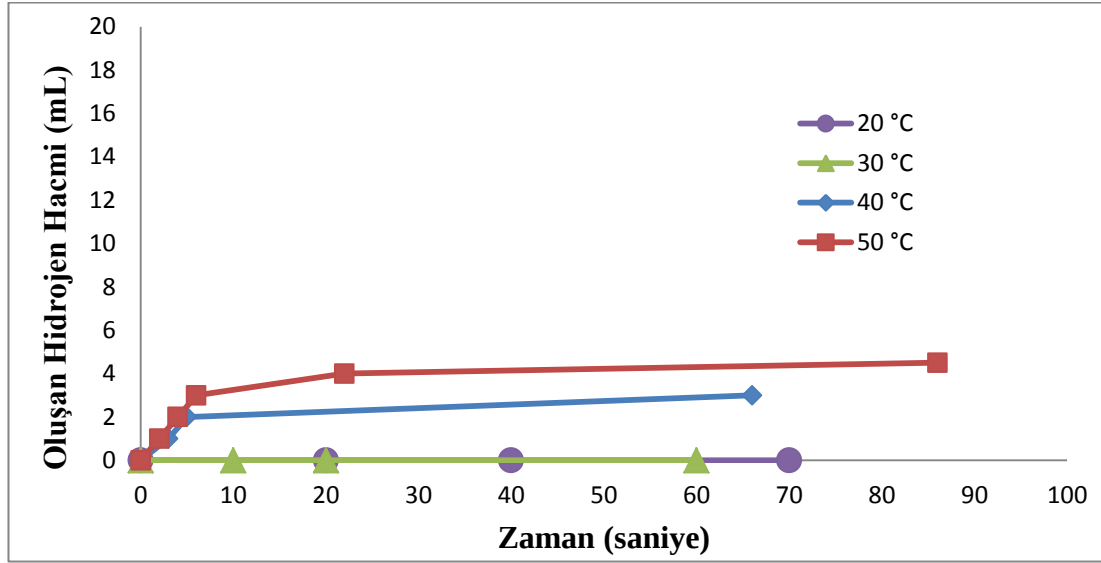


Şekil 6.39. %2 Sn/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H₂ üretim verimleri

Şekil 6.39'dan da görüldüğü gibi en yüksek verim %34 civarındadır. Al₂O₃ destekli Sn katalizörünün kullanıldığı deneylerin sonuçları dikkate alındığında, Sn/Al₂O₃ katalizörünün AB'nin hidroliz reaksiyonu için düşük sıcaklık aralığında etkili bir katalizör olmadığı sonucuna varılmıştır. Oysa SDVB destekli %2 Sn içeren katalizörler γ -Al₂O₃ destekli %1 Pt ve %1 Ru içeren katalizörler gibi kısa zamanda yüksek verim (%84,4) sağlamıştır.

γ -Al₂O₃ destekli %2 Cs içeren katalizör

Kütlece %2 Cs/Al₂O₃ katalizörü varlığında sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkisinin incelendiği, deneylerde, zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge E-2.16'da, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.40'ta verilmiştir.

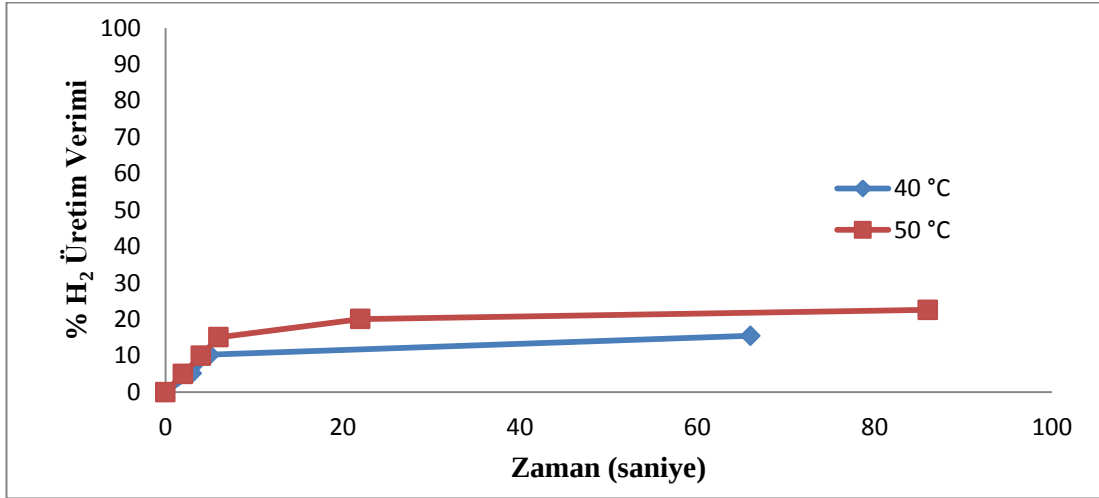


Şekil 6.40. %2 Cs/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Kütlece %2 Cs/Al₂O₃ katalizörünün tepkime deneyleri, dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ancak 20 °C ve 30 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde hidrojen üretimi gözlemlenmemiştir. Şekil 6.40'ta da görüldüğü üzere 40°C'de 66 saniye sonunda sadece 3 ml, 50°C sıcaklıkta 86 saniye sonunda ancak 4,5 ml hidrojen üretilmiştir. Bu değerler, aynı sıcaklıkta %2 Sn/Al₂O₃ katalizörü ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen değerlerden daha düşüktür. İki farklı sıcaklık için zamana karşı hesaplanan % H₂ üretim verimi değerleri Çizelge 6.18'de, grafiksel gösterimi ise Şekil 6.41'de verilmiştir.

Çizelge 6.18. %2 Cs/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı %H₂ üretim verimleri

40 °C		50 °C	
Zaman (s)	%H ₂ verimi	Zaman (s)	%H ₂ verimi
0	0	0	0
3	5,15	2	5,02
5	10,30	4	10,05
66	15,46	6	15,07
		22	20,10
		86	22,61



Şekil 6.41. %2 Cs/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı % H₂ üretim verimleri

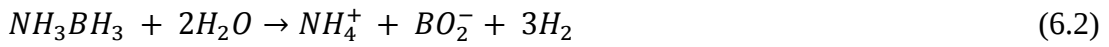
Şekil 6.41'den de görüldüğü gibi en yüksek verim %22 civarındadır. Al₂O₃ destekli Cs katalizörünün kullanıldığı deneylerin sonuçları dikkate alındığında, Cs/Al₂O₃ katalizörünün de AB'nin hidroliz reaksiyonu için düşük sıcaklıklarda etkili bir katalizör olmadığı sonucuna varılmıştır. SDVB destekli %2 Cs içeren katalizörlerde ise bu durum tam tersi olmuş ve 50 °C sıcaklıkta %84,4 gibi yüksek bir verim elde edilmiştir. SDVB, Cs içerikli katalizörlerin düşük sıcaklıklarda aktif olduğu bir destek maddesi olmuştur.

Reaksiyonda açığa çıkan amonyakın tayini

Gerçekleştirilen bütün deneylerde yıkama şişesinden alınan 10ml'lik numunelerin 0,1 N NaOH ile titrasyonunun yapılması sonucunda, bütün katalizörler için ihmal edilebilecek kadar eser miktarda amonyak bulunduğu tayin edilmiştir. Dolayısıyla Eş.1.1 ve Eş.1.2'de yazılan reaksiyon mekanizmalarından Eş.1.2'deki reaksiyonun gerçekleşmiş olduğu sonucuna varılmış ve yapılan analizlerde amonyak miktarı göz ardı edilmiştir. Ayrıca yapılan titrimetrik analiz ile ilgili hesaplamalar EK-1'de verilmiştir.

6.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

İki farklı destek maddesi (SDVB ve Al_2O_3) ve beş farklı mono atomik aktif maddeli (Pt, Ru Co, Sn, Cs) ve sabit içerikli katalizörler ile yürütülen deneyler sonucu her bir katalitik sistem için kinetik parametreler belirlenmiştir. Bu amaçla farklı sıcaklıklarda sıvı faz kesikli sistemde elde edilen AB'nin katalitik hidroliz deney verileri kullanılmıştır.



Stokiyometrik denklemi Eş.6.2'de verilen, kesikli reaktörde katı faz katalizör seçilen heterojen faz reaksiyonunda AB'nin çok seyreltik çözeltileri kullanıldığı için sınırlayıcı bileşen AB seçilmiş ve gözlenen reaksiyon hızı için Eş.6.3'te verilen üstel kinetik kabul edilmiştir.

$$-r_A = k \times C_{AB}^n \quad (6.3)$$

Reaksiyon sistemi ise sabit hacimli kabul edilerek madde denkliği yazılmış ve Eş.6.2'de verilmiştir. Kinetik parametrelerden reaksiyon mertebesi (n) ve reaksiyon hız sabiti (k)'nın belirlenmesi için integral metot kullanılmıştır. Bu metoda göre sabit sıcaklıkta reaksiyon mertebesi kabulü yaparak Eş.6.3'te verilen diferansiyel denklem çözülmüş ve deneysel verilerle hesaplanan bağımlı bağımsız değişkenlerin grafiğe geçirilmesiyle doğrusal olup olmadığına bakılmıştır. Doğrusal ilişkiyi veren n değeri reaksiyonun mertebesi olarak belirlenmiş ve eğimden hız sabiti (k) belirlenmiştir. Yürütülen kinetik analizlerde reaksiyon mertebesi için n=0 ve n=1 kabul edilerek çözümleri yapılmış ve sırasıyla Eş. 6.4 ve Eş.6.5'te verilmiştir.

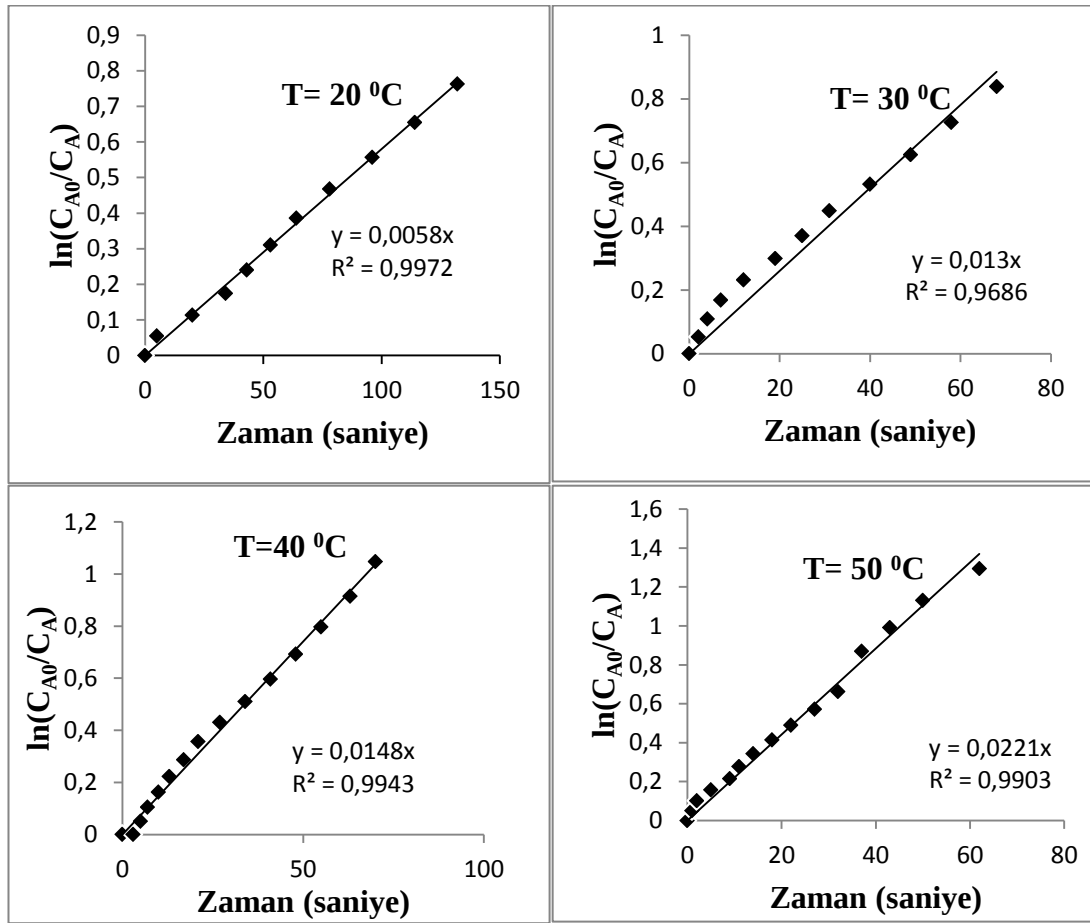
$$C_{A_0} - C_A = (k \times t) \quad (6.4)$$

$$\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right) = k \times t \quad (6.5)$$

Ayrıca Eş.6.3'te önerilen reaksiyon hız ifadesinde AB'nin başlangıç konsantrasyonu ve katalizör miktarının etkisinin olup olmadığını belirlemek amacıyla üç farklı başlangıç konsantrasyonu ve üç farklı katalizör miktarı ile yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler kullanılmıştır. Heterojen sistemlerde her bir katalizör sistemi için gözlenen reaksiyon kinetiği farklı olacağından kullanılan tüm katalizörler için kinetik parametreler ayrı ayrı belirlenmiştir.

SDVB destekli katalizörler için kinetik analiz

Pt aktif maddesi içeren katalizör için farklı sıcaklıklarda zamana karşı EK-1'de örnek hesabı verilen H_2 mol sayılarından yararlanarak AB mol sayıları ve konsantrasyonları hesaplanmıştır. Elde edilen konsantrasyon değerlerinden yola çıkarak $n=1$ kabulü için Eş.6.5'te verildiği üzere zamana karşı $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ eğrileri Şekil 6.42'de verilmiştir. Sıfırıncı mertebe kabulü yapılarak çizilen grafiklerde doğrusal eğriler elde edilememiştir bununla ilgili hesaplanan veriler ve çizilen grafikler EK-4'te verilmiştir.



Şekil 6.42. %1 Pt/SDVB katalizörlü sistem için farklı sıcaklıklarda 1.mertebe kabulüne göre zamana karşı $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ grafikleri

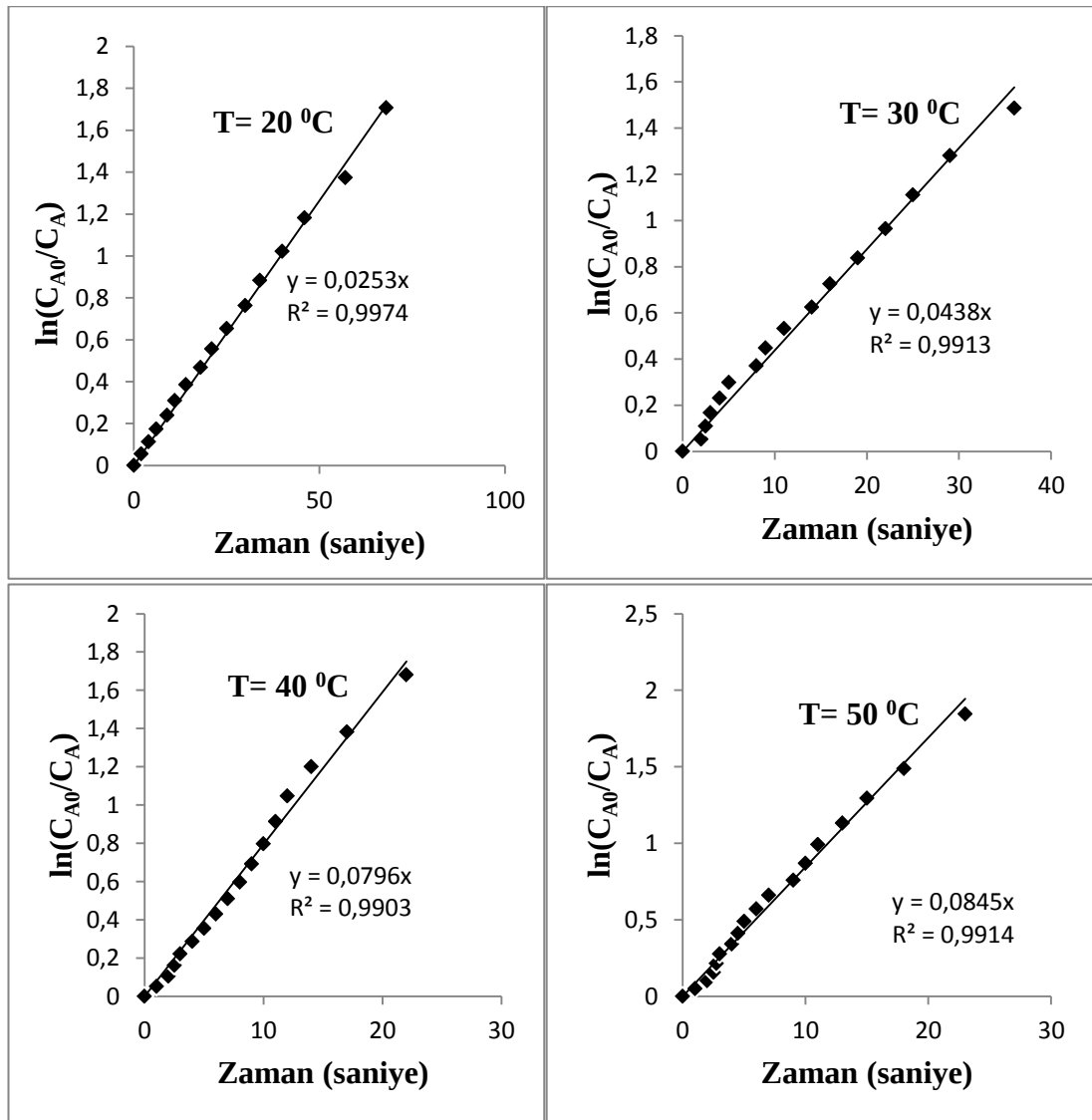
Benzer analiz %1 Ru/SDVB, %5 Co/SDVB, %2 Sn/SDVB, %2 Cs/SDVB, katalizörleri için tekrarlanmış olup, elde edilen veriler (Çizelge 4.1- Çizelge 4.5) ve çizilen grafikler (Şekil 4.1- Şekil 4.40) EK-4'te verilmiştir. Bu katalizörlerde de reaksiyon mertebesinin 1 olduğu belirlenmiş ve her sıcaklık için eğimlerden okunan hız sabitleri (k), Çizelge 6.19'da verilmiştir.

Çizelge 6.19. %1 Ru/SDVB, %5 Co/SDVB, %2 Sn/SDVB ve %2 Cs/SDVB katalizörlerinin sıcaklığa karşı hesaplanan k değerleri

T (°C)	%1Ru/SDVB	%5Co/SDVB	%2Sn/SDVB	%2Cs/SDVB
	k, (s ⁻¹)	k, (s ⁻¹)	k, (s ⁻¹)	k, (s ⁻¹)
20	0,0113	0,0073	0,01	0,0074
30	0,0144	0,0092	0,0151	0,0114
40	0,026	0,0132	0,0231	0,019
50	0,027	0,0224	0,0311	0,0236

γ -Al₂O₃ destekli katalizörler için kinetik analiz

Alümina destekli katalizörlerden örnek olarak Pt aktif maddesi içeren katalizör için, farklı sıcaklıklarda zamana karşı EK-1’de örnek hesabı verilen H₂ mol sayılarından yararlanarak AB konsantrasyonları hesaplanmıştır. Elde edilen konsantrasyon değerlerinden yola çıkarak n=1 kabulü için Eş.6.5’te verilen zamana karşı $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ grafikleri toplu halde Şekil 6.43’te verilmiştir.



Şekil 6.43. %1 Pt/Al₂O₃ katalizörlü sistem için farklı sıcaklıklarda 1.mertebe kabulüne göre zamana karşı $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ grafikleri

Benzer hesaplamalar ve grafikler %1Ru/Al₂O₃, %5Co/Al₂O₃ katalizörleri için de yapılmış olup, elde edilen veriler EK-4'te (Çizelge 4.7- Çizelge 4.8) çizilen grafikler ile (EK-4'te Şekil 4.41- Şekil 4.64) verilmiştir. Bu katalizörlerden ise %1Ru/Al₂O₃'ün bulunduğu sistemde de reaksiyon mertebesinin 1 olduğu ancak %5Co/Al₂O₃ katalizörünün bulunduğu sistemde ise reaksiyon mertebesinin sıfır olduğu belirlenmiş ve her sıcaklık için eğimlerden okunan hız sabitleri (k), Çizelge 6.20 'de verilmiştir.

Çizelge 6.20. %1Pt/Al₂O₃, %1Ru/Al₂O₃ ve %5Co/Al₂O₃ katalizörlerinin sıcaklığa karşı hesaplanan k değerleri

T (°C)	%1Pt/Al ₂ O ₃	%1Ru/Al ₂ O ₃	%5Co/Al ₂ O ₃
	k, (s ⁻¹)	k, (s ⁻¹)	k, (mol/l.t.s)
20	0,0241	0,0065	1. 10 ⁻⁵
30	0,0438	0,0084	2. 10 ⁻⁵
40	0,0796	0,0138	6. 10 ⁻⁵
50	0,0845	0,0192	8. 10 ⁻⁵

6.3.1. Katalizör miktarının reaksiyon kinetiğine etkisi

Heterojen faz reaksiyonlarda reaksiyon hızına katalizör miktarının etkisinin genellikle reaksiyon hız sabiti üzerine etkin olduğu dolayısıyla gözlenen reaksiyon mertebesinin değişmediği kabul edilerek Eş. 6.3'te gözlenen reaksiyon hızı düzenlenerek Eş. 6.4'te yeniden yazılmıştır.

$$-r_A = k \times C_{AB}^n = k' \times C_{AB}^n \times C_{katalizör}^m \quad (6.6)$$

$$k = k' \times C_{katalizör}^m \quad (6.7)$$

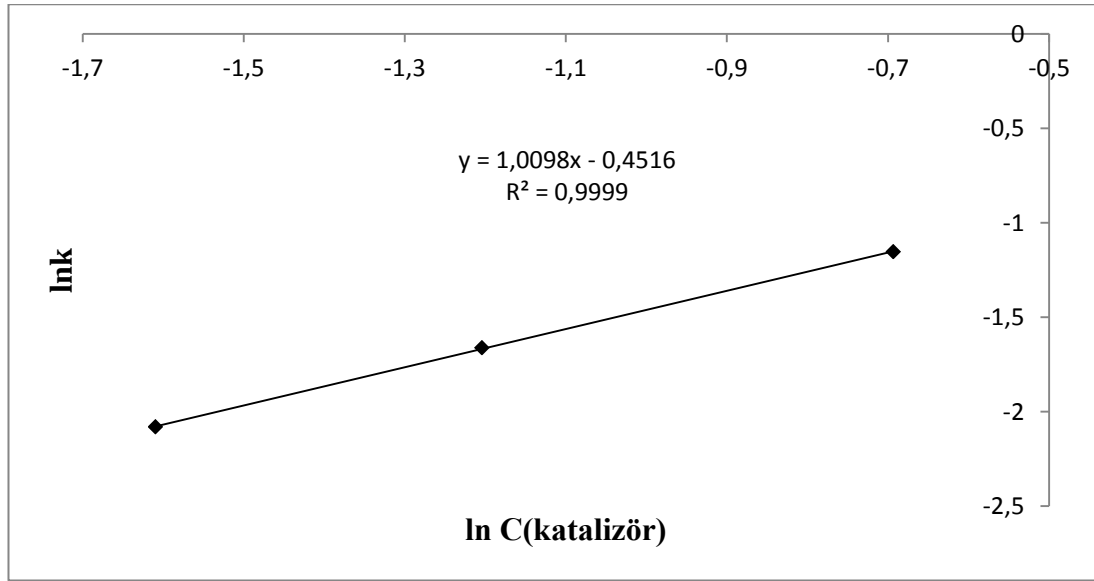
Eş.6.6'daki k hız sabitinin, katalizör miktarının (C_{katalizör}) m'inci kuvvetiyle ilişkili olduğu varsayılarak Eş.6.7'de yazılmış ve m'nin belirlenmesi için denklemin logaritması alınarak (Eş. 6.8), doğrusal hale getirilmiş sayısal regresyon tekniği ile her bir katalizör için m değerleri belirlenmiştir. Ayrıca oluşan eğrinin kayma değerinden de k' hesaplanmıştır.

$$\ln k = \ln k' + m \cdot \ln C_{\text{katalizör}} \quad (6.8)$$

Kütlece %1Pt/SDVB katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen ve Çizelge 6.21’de verilen k değerlerinin logaritmaları ve katalizör miktarlarının ($C_{\text{katalizör}}$) logaritmaları hesaplanarak Şekil 6.44’te grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 6.21. Farklı miktarlardaki %1Pt/SDVB katalizörünün k ve C_{kat} değerleri

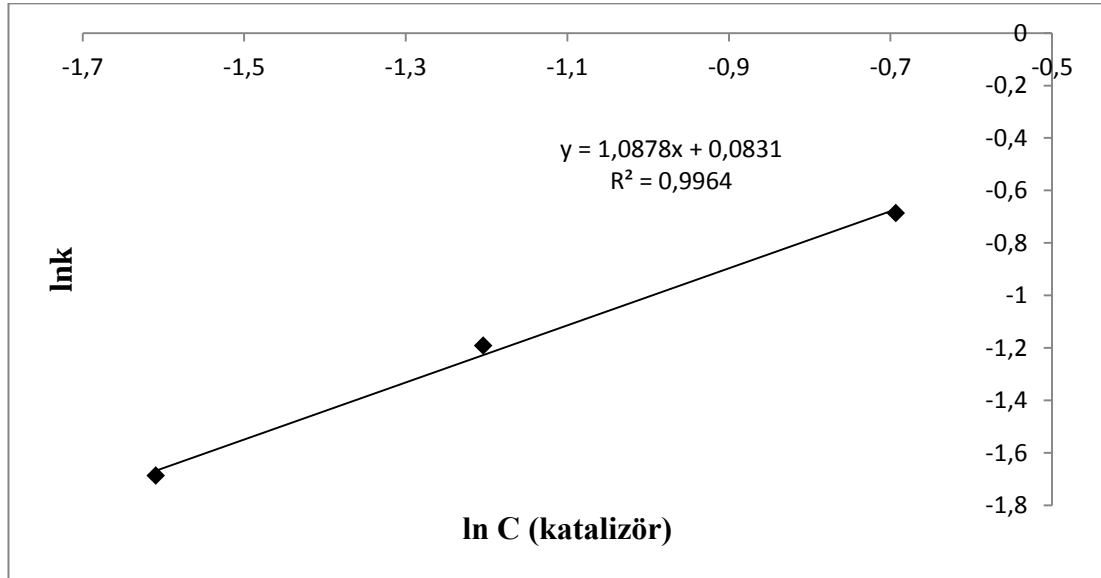
k	$\ln k$	C_{kat} (gram)	$\ln C_{\text{kat}}$
0,0123	-4,39816	0,2	-1,609437912
0,0148	-4,21313	0,3	-1,203972804
0,0317	-3,45144	0,5	-0,693147181



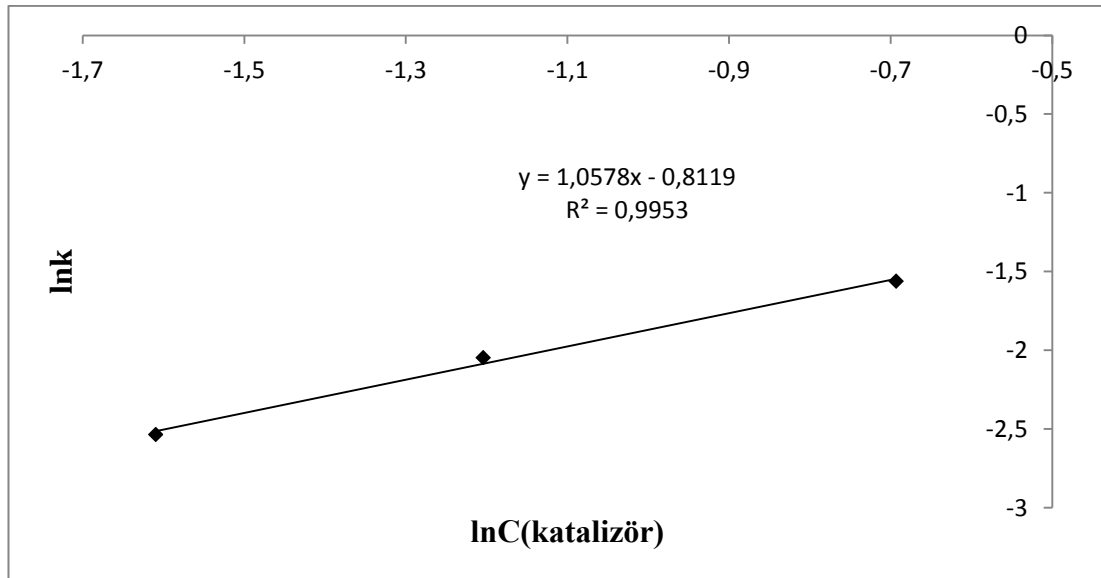
Şekil 6.44. %1 Pt/SDVB katalizörü ile $\ln C_{\text{kat}}$ ’e karşı $\ln k$ grafiği (40 °C’de ve %0,05 AB başlangıç konsantrasyonunda)

Şekil 6.44’ün doğrusal olduğu ve eğiminden m değerinin 1,0098, kayma değeri olan $\ln k'$ değerinin ise -0,4516 olduğu regresyon sonucu belirlenmiştir. Bu sonuca göre katalizör miktarının reaksiyon hızı üzerine doğrusal ve 1.mertebe etki gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Kütlece %1Ru/SDVB ve %5Co/SDVB katalizörleri kullanılarak elde edilen verilerle benzer analizler yapılmış olup grafikleri Şekil 6.45 ve Şekil 6.46'da verilmiştir. Hesaplanan m ve k' değerleri Çizelge 6.22'de özetlenmiştir.



Şekil 6.45. %1 Ru/SDVB katalizörü ile $\ln C_{kat}$ 'e karşı $\ln k$ grafiği (40 °C'de ve %0,05 AB başlangıç konsantrasyonunda)



Şekil 6.46. %5 Co/SDVB katalizörü ile $\ln C_{kat}$ 'e karşı $\ln k$ grafiği (40 °C'de ve %0,05 AB başlangıç konsantrasyonunda)

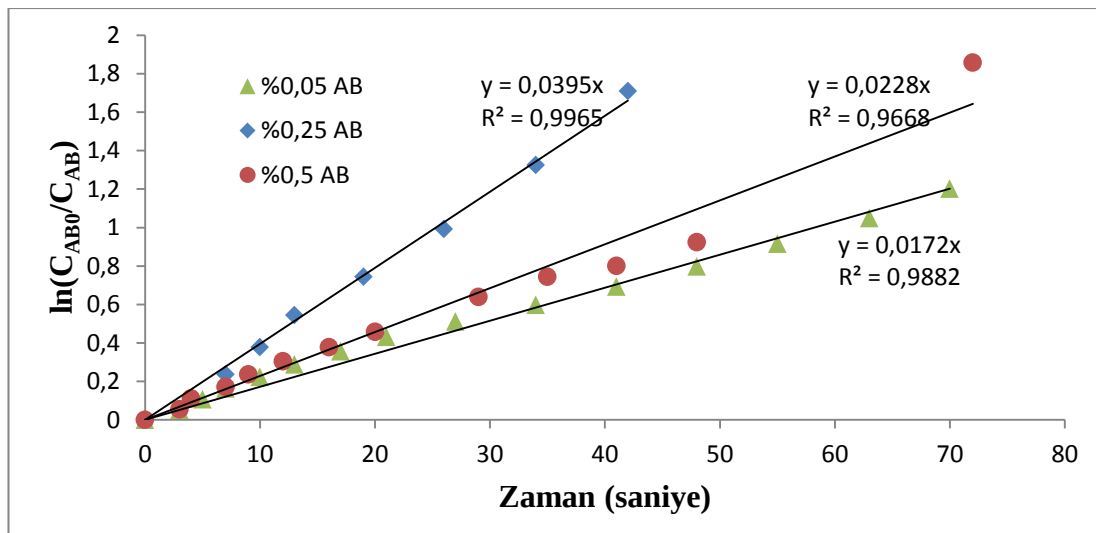
Çizelge 6.22. Farklı miktarlardaki %1 Pt/SDVB, %1Ru/SDVB ve %5Co/SDVB katalizörleri için hesaplanan m ve k' değerleri

Katalizör	k'	m
%1 Pt/SDVB	0,636	1,0098
%1Ru/SDVB	1,086	1,0878
%5Co/SDVB	0,444	1,0578

Şekil 6.45 ve Şekil 6.46'dan da görüldüğü üzere %1Ru/SDVB ve %5Co/SDVB katalizörlerini içeren sistemlerin de katalizör miktarlarına bağlı olarak reaksiyon kinetiğinin birinci mertebeden olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla üç katalizör için de gözlenen reaksiyon hızının Eş.6.6 ile verilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

6.3.2. AB başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisi

AB'nin başlangıç konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisini hesaplamak için, yukarıda verilen (Eş. 6.6) reaksiyon hız ifadesi ve ilgili bölümde yapılan kinetik analiz tekrarlanmıştır. Bu analizde üç farklı AB başlangıç konsantrasyonu için n ve k değerleri tekrar hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Sabit sıcaklıkta (40 °C) yapılan deneyler sonucu reaksiyon mertebesi 1 kabul edilerek %1 Pt/SDVB için üç farklı başlangıç konsantrasyonunda zamana karşı $\ln(C_{AB0}/C_{AB})$ grafikleri Şekil 6.47'de çizilmiştir.

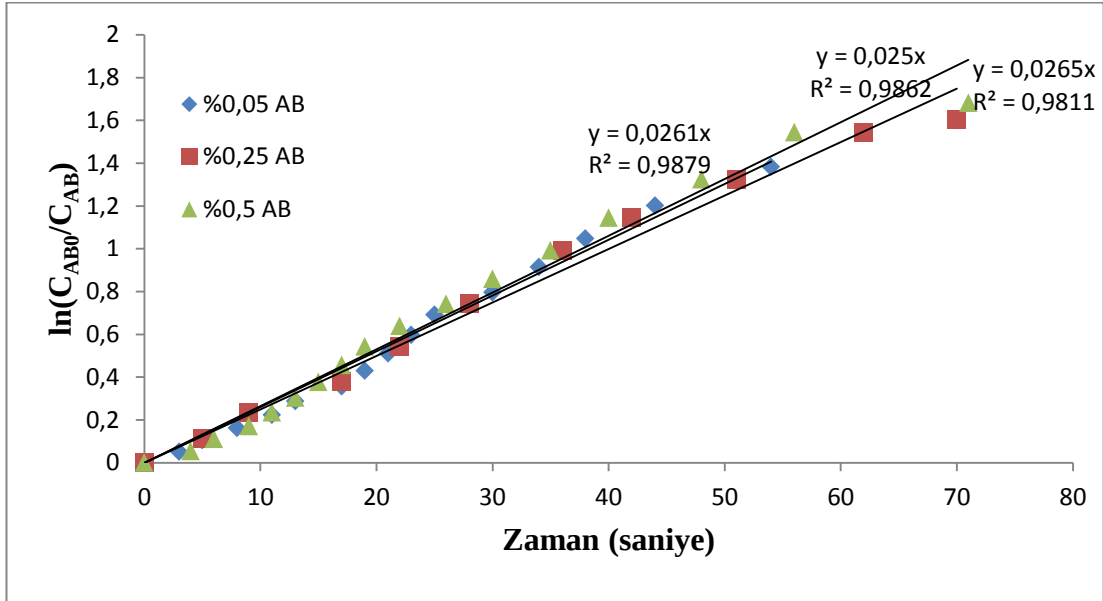


Şekil 6.47. Üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{AB0}/C_{AB})$ grafiği (40 °C'de ve 0,5 g %1 Pt/SDVB)

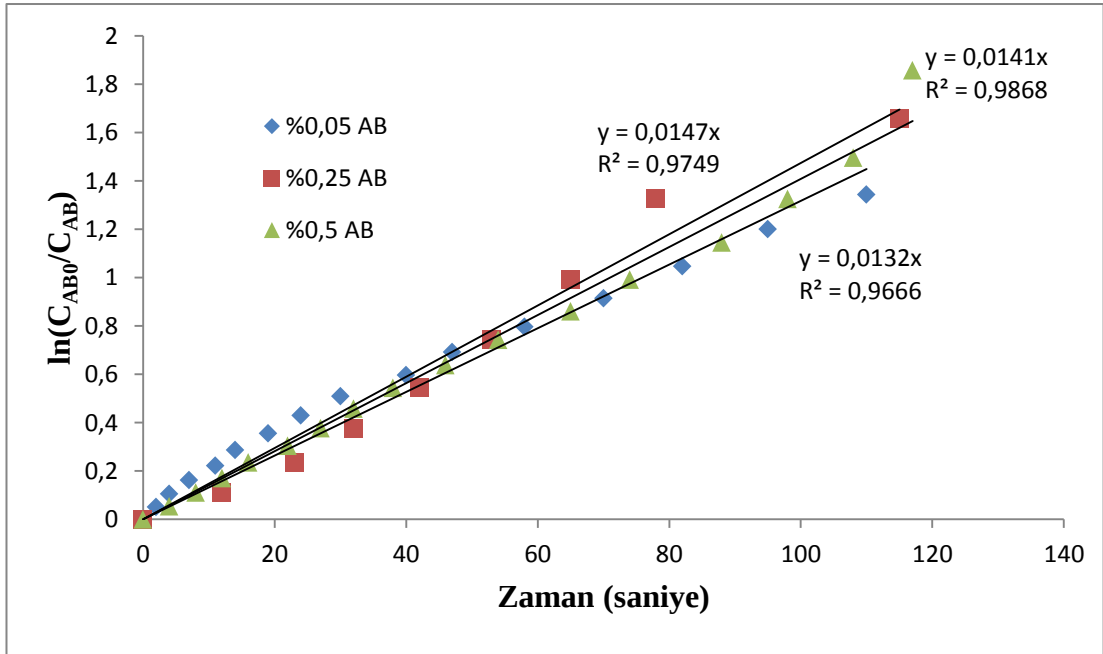
Her üç eğrinin de doğrusal olduğu için mertebesinin $n \cong 1$ olduğu sonucuna varılmış ve regresyonlardan hesaplanan R^2 değerlerinin eğimlerinden hesaplanan k değerleri ise sırasıyla, 0,0172, 0,0395, 0,0228 değerlerinde bulunmuştur. Burada k değerleri birbirinden farklı değerlerde çıktığı için, AB'nin başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği üzerine etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. $n=0$ varsayımı yapılarak çizilen grafikler EK-4'te verilmiştir.

AB başlangıç konsantrasyonu %0,05 ile %0,5 olduğu durumda çizilen eğrilere bakıldığında ilk dataların birbirine oldukça yakın geliştiği ancak %0,5'lik AB'nin en son değerinde bir sapma olduğu görülmüştür. Eğer son data dikkate alınmazsa %0,05 ile %0,5 arasındaki kinetikte farklılık olmadığı ve başlangıç konsantrasyonunun etkili olmadığı söylenebilir. Ancak AB konsantrasyonunun %0,25 olduğu durumdaki kinetik diğer kinetikten farklı olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak Pt katalizöründe konsantrasyonun arttığı (%0,25 olduğu) bölgede reaksiyon kinetiği için $-r_A = k \times C_{AB}^n \times C_{H_2O}^m$ denklemindeki gibi reaktanlardan suyun konsantrasyonunun da katılmasının gerekebileceği şeklinde bir değerlendirme ile yeniden analiz yapılabilir.

Ru/SDVB ve Co/SDVB katalizörlerinde; AB'nin başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği üzerine etkisini incelemek için de aynı şekilde sabit sıcaklıkta (40 °C), sabit katalizör miktarında (0,5 g) yapılan deneyler sonucu reaksiyon mertebesi 1 kabul edilerek üç farklı başlangıç konsantrasyonunda zamana karşı $\ln(C_{AB0}/C_{AB})$ grafikleri Şekil 6.48 ve Şekil 6.49'da verilmiştir.



Şekil 6.48. Üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{AB0}/C_{AB})$ grafiği (40 °C'de ve 0,5 g %1 Ru/SDVB)



Şekil 6.49. Üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{AB0}/C_{AB})$ grafiği (40 °C'de ve 0,5 g %5 Co/SDVB)

SDVB destekli %1Ru ve %5Co içeren katalizörler kullanılan deneyler sonucu çizilen (Şekil 6.48 ve Şekil 6.49) grafiklerde de eğrilerin doğrusal olduğu ve hesaplanan k değerlerinin her iki grafikte de birbirine yakın değerler olduğu görülmüştür. Bu sonuçtan başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği üzerine etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca Şekil 6.47, Şekil 6.48 ve Şekil 6.49'daki grafiklerden elde edilen k değerleri toplu halde Çizelge 6.23'te verilmiş olup %1 Ru/SDVB, %5 Co/SDVB katalizörleri kullanılan sistemler için de n=0 varsayımı yapılarak çizilen grafikler EK-4'te verilmiştir.

Çizelge 6.23. %1 Pt/SDVB, %1 Ru/SDVB ve %5 Co/SDVB katalizörleri için farklı AB başlangıç konsantrasyonlarında hesaplanan k değerleri

AB başlangıç konsantrasyonu	Katalizörler		
	%1 Pt/SDVB	%1 Ru/SDVB	%5 Co/SDVB
	k, (s ⁻¹)	k, (s ⁻¹)	k, (s ⁻¹)
%0,05	0,0172	0,0261	0,0132
%0,25	0,0395	0,025	0,0147
%0,5	0,0228	0,0265	0,0141

Sonuç olarak Pt katalizörlü sistemde AB başlangıç konsantrasyonunun önemli olduğu ve her bir konsantrasyon için 1. mertebe fakat farklı bir kinetikle reaksiyonun gerçekleştiği ve eğer üstel kinetikle verilmek istenirse Eş. 6.6'nın, Eş. 6.9'daki şekilde yazılması gerektiği önerilmiştir. Buradaki p ve k'' değerlerinin analizi, katalizör miktarı için yapılan analize benzer şekilde yapılabilir.

$$-r_A = k'' C_{AB_0}^p \times C_{katalizör}^m \times C_{AB}^n \quad (6.9)$$

Ru ve Co/SDVB katalizörlerinde ise başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisinin olmadığı ve gözlenen reaksiyon hız ifadesinin Eş. 6.6 ile verilebileceği tespit edilmiştir.

6.3.3. Aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi

Pt/SDVB katalizörü için farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 °C), sabit AB başlangıç konsantrasyonunda (%0,05) ve sabit katalizör miktarında (0,3 g) gerçekleştirilen deneyler sonucunda her bir sıcaklıkta belirlenen hız sabitleri (k) Çizelge 6.24'te verilmiştir. Hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius (Eş. 6.9) denklemiyle sıcaklığa bağlı olduğu bilindiğinden bu denklemin de logaritması alınarak (Eş. 6.10) doğrusal hale getirmek suretiyle frekans sabiti (A) ve aktivasyon enerjileri (E_a) grafiksel yaklaşımla belirlenmiştir.

$$k = A \cdot e^{-E_a/R.T} \quad (6.9)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6.10)$$

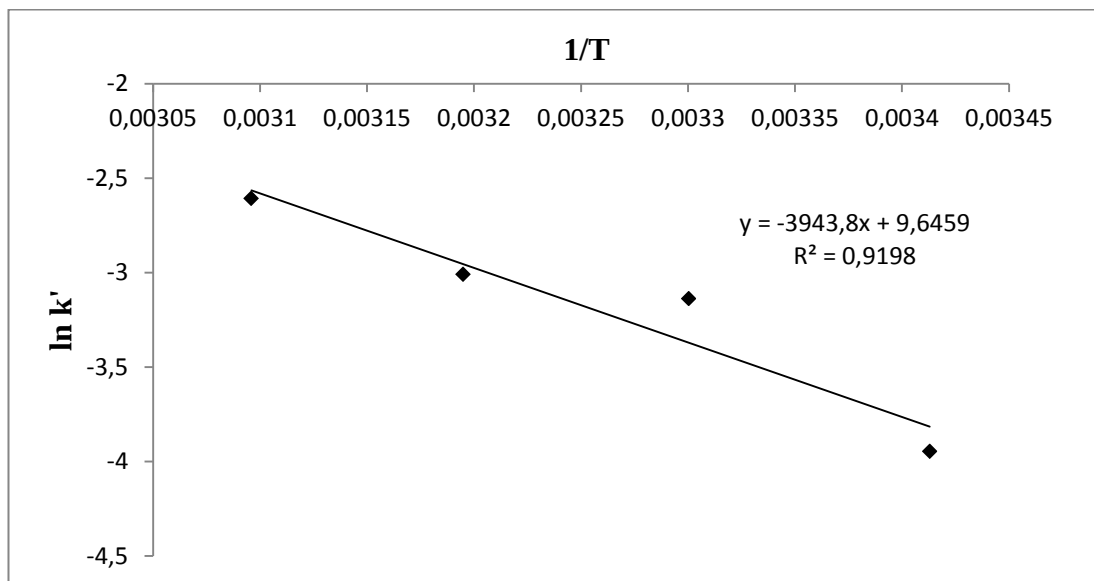
1/T'ye karşı ln k grafiğe geçirildiğinde oluşan eğrinin eğiminden, $(-\frac{E_a}{R})$ değeri, kaymasından ln A değeri okunmuş ve elde edilen eğim değeri Eş. 6.11'deki gibi gaz sabiti (R) ile çarpılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

$$E_a = -\text{eğim} \cdot R \quad (6.11)$$

Kütlece %1Pt/SDVB, %1Ru/SDVB, %5Co/SDVB, %2Sn/SDVB, %2Cs/SDVB, %1Pt/Al₂O₃, %1Ru/Al₂O₃, %5Co/Al₂O₃ katalizörleri için ln k' - 1/T değerleri grafiğe geçirilmiş ve aktivasyon enerjileri ile frekans sabitleri hesaplanmıştır. %1Pt/SDVB için çizilen grafik Şekil 6.50'de verilmiş, örnek verileri Çizelge 6.24'te gösterilmiştir. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi ile ilgili örnek hesaplama ve diğer katalizörler için çizilen grafikler EK-5'te verilmiştir.

Çizelge 6.24. %1 Pt/SDVB katalizörü için 1/T'ye karşı ln k' değerleri

T (°C)	T(°K)	1/T	k	k'	lnk'
20	293	0,003413	0,058	0,019333333	-3,94592
30	303	0,0033003	0,013	0,043333333	-3,13883
40	313	0,0031949	0,0148	0,049333333	-3,00916
50	323	0,003096	0,0221	0,073666667	-2,6082



Şekil 6.50. %1 Pt/SDVB katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği

Kütlece %1 Pt/SDVB katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlarla aktivasyon enerjisi $32,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerinde hesaplanmıştır. Aynı prosedürle hesaplanan bütün katalizörlerin aktivasyon enerjileri ve frekans sabitleri ise Çizelge 6.25'te bir arada verilmiştir.

Çizelge 6.25. Tüm katalizörler için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve frekans sabitleri

Katalizör	Aktivasyon enerjisi (kJ.mol^{-1})	Frekans sabiti (s^{-1})
%1 Pt/SDVB	32,8	9,6459
%1 Ru/SDVB	25,3	7,0984
%5 Co/SDVB	29,1	8,1633
%2 Sn/SDVB	30,1	8,9909
%2 Cs/SDVB	31,4	9,2426
%1 Pt/ Al_2O_3	34,5	11,756
%1 Ru/ Al_2O_3	29,4	8,1931
%5 Co/ Al_2O_3	57,9	13,47

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmada, katalitik hidroliz yöntemi ile AB'den hidrojen üretiminde kullanılmak üzere iki farklı destek maddesi (SDVB ve γ - Al_2O_3) ve beş farklı aktif madde (Pt, Ru, Co, Sn ve Cs) ile %1 Pt/ Al_2O_3 , %1 Ru/ Al_2O_3 , %5 Co/ Al_2O_3 , %2 Sn/ Al_2O_3 , %2 Cs/ Al_2O_3 , %1 Pt/SDVB, %1 Ru/SDVB, %5 Co/SDVB, %2 Sn/SDVB, %2Cs/SDVB katalizörleri sentezlenmiş ve katalizörlerin bazı karakteristik özellikleri de belirlenmiştir.

Hazırlanan katalizörler, dört farklı sıcaklıkta sabit katalizör ve sabit AB başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde kullanılmıştır. Deneyler sonucu elde edilen hidrojen miktarlarından yola çıkarak, % hidrojen verimleri hesaplanmış ve katalizörlerin etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

Ayrıca AB'nin başlangıç konsantrasyonunun ve katalizör miktarının hidrojen üretim verimi kinetiği üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışma literatürdeki diğer çalışmalar gibi atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada literatürden farklı olarak SDVB destek maddesi ve Sn, Cs aktif metalleri kullanılmış ve katalizörlerin her iki destek maddesindeki etkinliği karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışma sonuçlarından AB'nin katalitik hidrolizi için üstel kinetik önerilerek reaksiyon mertebeleri ve kinetik parametreleri belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen her deneyin sonunda yıkama şişesindeki H_2SO_4 çözeltisinden 10 ml alınarak, NaOH çözeltisi ile titrimetrik tayini yapılmış ve kayda değer miktarda amonyak oluşmadığı sonucuna varılmış ve oluşan NH_3 miktarları rapor edilememiştir. Amonyanın oluşmaması veya ppm mertebesinde oluşması Eş.1.2'de önerilen reaksiyonun gerçekleşme olasılığını kuvvetlendirmiştir. Oluşan yan ürünün ise büyük ölçüde NH_4BO_2 tuzu olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, literatürde verilen seyreltik AB çözeltisi kullanımının ekzotermik reaksiyon sonucu ortam sıcaklığında artışı azalttığı dolayısıyla NH_3 oluşumunun azaldığı yorumunu doğrulamıştır [18].

Yapılan Al_2O_3 destekli Pt ve Ru içerikli katalizörlerin pahalı olması nedeniyle daha ucuz ve verimli aktif madde arayışının yoğun olduğu gözlemlendiğinden bu çalışmada, yakıt pilleri uygulamaları için uyumluluk açısından polimerik bir yapı olan SDVB destek maddesinin denenmesine karar verilmiştir. Özellikle PEM ve DMFC tipi yakıt pillerinde H_2 üretim fonksiyonu için entegrasyonunun kolay olacağı düşünülerek pek çok katalitik uygulamada kullanılan SDVB kopolimerinin sülfonik asit formunun kullanılması öngörülmüştür. Katalizör aktif maddesi olarak yine üzerinde oldukça fazla çalışma olan Co yanında Cs ve oldukça ucuz olan Sn'nin seçilmesinin nedeni, Pt ve Ru katalizörlerinin aktifliğini takip etmesi olmuştur. Literatürü incelediğimizde SDVB desteği ile bu aktif metallerin (Sn ve Cs) kullanılmadığı görülmüş ve ilk olarak bu çalışmada denenmiştir.

Çalışmada kullanılan katalizörler ile ulaşılan maksimum hidrojen verimleri, Çizelge 7.1'de verildiği gibi özetlenmiş ve %1 Pt/ Al_2O_3 , bütün sıcaklıklarda en yüksek hidrojen üretim verimine en kısa sürede ulaşan katalizör olmuştur. Katalizör aynı zamanda $259 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ değeri ile diğer katalizörlerden daha yüksek yüzey alanına sahip olması yüksek aktivite göstermesinde önemli rol oynamıştır. Bu katalizörü ulaşılan maksimum hidrojen verimi baz alındığında %1 Ru içeren alümina destekli katalizör takip etmiştir ki literatürdeki platin ve rutenyum içeren katalizörlere bakıldığında bunun beklenen bir sonuç olduğu görülmüştür [23, 37].

Elde ettiğimiz verim sonuçları ve reaksiyonun tamamlanma süreleri göz önüne alındığında SDVB destekli katalizörler ile Al_2O_3 destekli katalizörler arasında büyük farklılıklar olmadığı görülmüş olup, AB'nin hidrolizi için SDVB destek maddesinin uygun bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra, Al_2O_3 desteği ile hazırlanan Sn ve Cs içerikli katalizörlerin yüzey alanları yüksek olduğu halde yapılan deneylerde etkili olmayıp, SDVB destek maddesi ile hazırlanan katalizörlerde yüzey alanı düşük olmasına rağmen iyi sonuçlar vermesi, bu aktif metaller için AB'nin hidroliz reaksiyonunda SDVB destek maddesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Katalizör sentezlenmesinde maliyetin de önemli bir payı olduğu düşünülürse, Pt ve Ru aktif metallerinin ulaştığı maksimum hidrojen verimine, yaklaşık olarak aynı

verimde Sn ve Cs aktif metallerinin de ulaşmış olması, bu çalışmada Sn ve Cs metallerini ön plana çıkarmıştır.

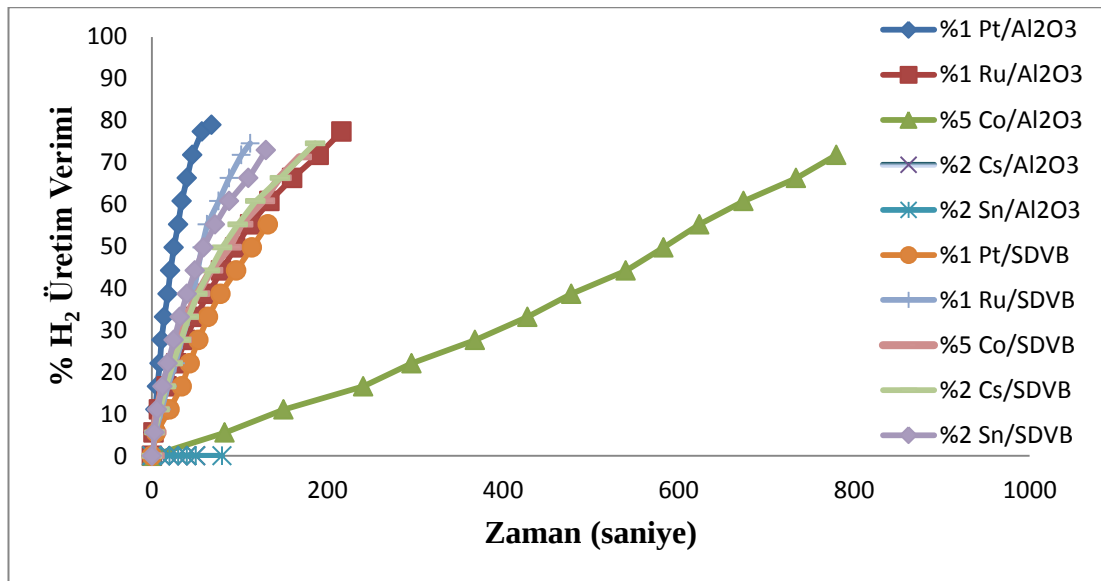
Çizelge 7.1. Farklı katalizörler ile farklı sıcaklıklarda üretilen H₂ miktarları, % H₂ verimleri ve reaksiyon tamamlanma sürelerinin karşılaştırılması

Katalizör	20 °C			30 °C		
	Üretilen hidrojen miktarı (ml)	%H ₂ üretim verimi	Reaksiyonun tamamlanma süresi (sn)	Üretilen hidrojen miktarı (ml)	%H ₂ üretim verimi	Reaksiyonun tamamlanma süresi (sn)
%1Pt/Al ₂ O ₃	14,3	79	68	15	80	36
%1Ru/Al ₂ O ₃	14	77	216	15	80	194
%5Co/Al ₂ O ₃	13	71,8	780	14	74,8	498
%2Sn/Al ₂ O ₃	0	0	-	2,5	13	45
%2Cs/Al ₂ O ₃	0	0	-	0	0	-
%1Pt/SDVB	10	55	132	11	58	68
%1Ru/SDVB	13,5	74,5	112	14	74,8	92
%5Co/SDVB	12,9	71	168	13,6	72	140
%2Sn/SDVB	13,2	73	130	14,6	78	101
%2Cs/SDVB	13,5	74,5	186	14,2	76	124
Katalizör	40 °C			50 °C		
	Üretilen hidrojen miktarı (ml)	%H ₂ üretim verimi	Reaksiyonun tamamlanma süresi (sn)	Üretilen hidrojen miktarı (ml)	%H ₂ üretim verimi	Reaksiyonun tamamlanma süresi (sn)
%1Pt/Al ₂ O ₃	16,3	84	22	17,4	87,4	23
%1Ru/Al ₂ O ₃	15,8	81	121	16,8	84,4	95
%5Co/Al ₂ O ₃	14,6	75,2	188	15	75,3	168
%2Sn/Al ₂ O ₃	4	20	420	6,8	34	180
%2Cs/Al ₂ O ₃	3	15	66	4,5	22	86
%1Pt/SDVB	14	72	70	15	75	62
%1Ru/SDVB	15	77	54	15,8	79,4	56
%5Co/SDVB	14,8	76,2	110	15,3	76,8	62
%2Sn/SDVB	15,2	78,3	66	16,8	84,4	60
%2Cs/SDVB	15,6	80	88	16,8	84,4	79

Bütün sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda, %2 Sn içeren SDVB katalizörünün ulaştığı maksimum hidrojen veriminin %2 Cs içeren SDVB katalizörünün ulaştığı maksimum hidrojen verimine çok yakın değerde olduğu ancak bu değere Cs içeren katalizörden daha kısa sürede ulaştığı görülmüştür. Örneğin sıcaklık 50 °C iken gerçekleştirilen deneylerde %84,4'lük hidrojen verimine Sn içeren SDVB katalizörü 60 saniyede ulaşırken, Cs içeren SDVB katalizörü 79 saniyede ulaşmıştır. Ayrıca

burada belirtmek gerekir ki, %1 Ru/Al₂O₃ katalizörü aynı sıcaklıkta aynı hidrojen verimine 95 saniyede ulaşmıştır.

Literatürde çokça kullanılan ve etkili sonuçlar veren Pt, Ru ve Co metallerinin yanı sıra Ni, Cu, Au, Fe gibi metallerle de deneyler yapıldığı ancak Sn ve Cs metalleri kullanılarak elde edilen sonuçlar (reaksiyonun tamamlanma süresi ve %hidrojen üretim verimi) gibi iyi sonuçlar vermediği görülmüştür [35, 37].



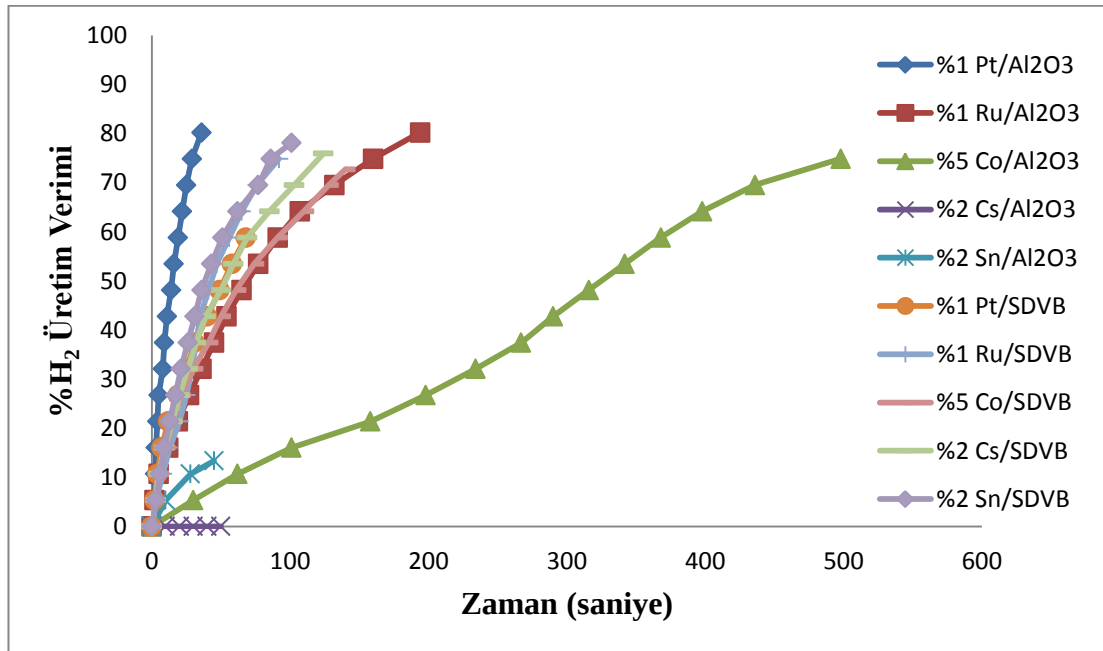
Şekil 7.1. Farklı katalizörlerle 20 °C sıcaklıkta zamana karşı % hidrojen üretim verimleri

Şekil 7.1'den de görüldüğü gibi AB'nin 20 °C'de gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu için en kısa sürede ve en yüksek verim ile hidrojen üretimini sağlayan katalizörler sırasıyla %1 Pt/Al₂O₃, %1 Ru/ Al₂O₃, %1Ru/SDVB, %2 Cs/SDVB ve %2 Sn/SDVB katalizörleridir. Görüldüğü gibi düşük yüzeyli olmasına karşın SDVB destek maddesi Al₂O₃ kadar etkili olmuştur. Bu verilerden en düşük verim ve uzun süre Co/Al₂O₃ katalizöründe gözlenmiştir. Bu da Co/Al₂O₃'te SEM verilerinden de gözlemlendiği gibi yığın oluşturmaya ve sıcaklığın düşük olmasına bağlanmıştır.

%1 Pt/Al₂O₃ sonuçlarıyla literatür verilerinden Chandra ve arkadaşlarının sonuçları karşılaştırıldığında oda sıcaklığında kütlece %20Pt içeren karbon destekli katalizörde

%93,7 hidrojen verimine yaklaşık 80 saniyede bu çalışmada ise 30 °C'de %80 verime 36 saniyede ulaşılmıştır. İlgili çalışmada katalizör aktif maddesinin %20 gibi yüksek oranda olması verimi artırırken, destek maddesi olan karbonun ise kütle aktarım hızını düşürmekte olduğu oysa Al_2O_3 'te bu sorunun olmadığı sürenin %50 daha aşağı çıkması sonucuna bağlanmıştır [23]. Katalizör miktarlarının parametre seçildiği deneylerde, ulaşılan maksimum hidrojen veriminin artması da bu yorumu desteklemiştir.

Co ve Ru katalizörleriyle yapılan bir çalışmada Liu ve arkadaşları tarafından farklı bir polimerik destek olan amberlit IR-120 kullanılmış ve oda koşullarında %95 ve üzeri verime ulaşıldığı belirtilmiştir [24]. Hidrojen verimlerinin oldukça yüksek olması kullandıkları aktif madde yüzdelere (%39 Co, %35 Ru) ve destek maddelerinin de SDVB ye göre iyonik aktivitesinin çok yüksek olmasına bağlanmıştır.



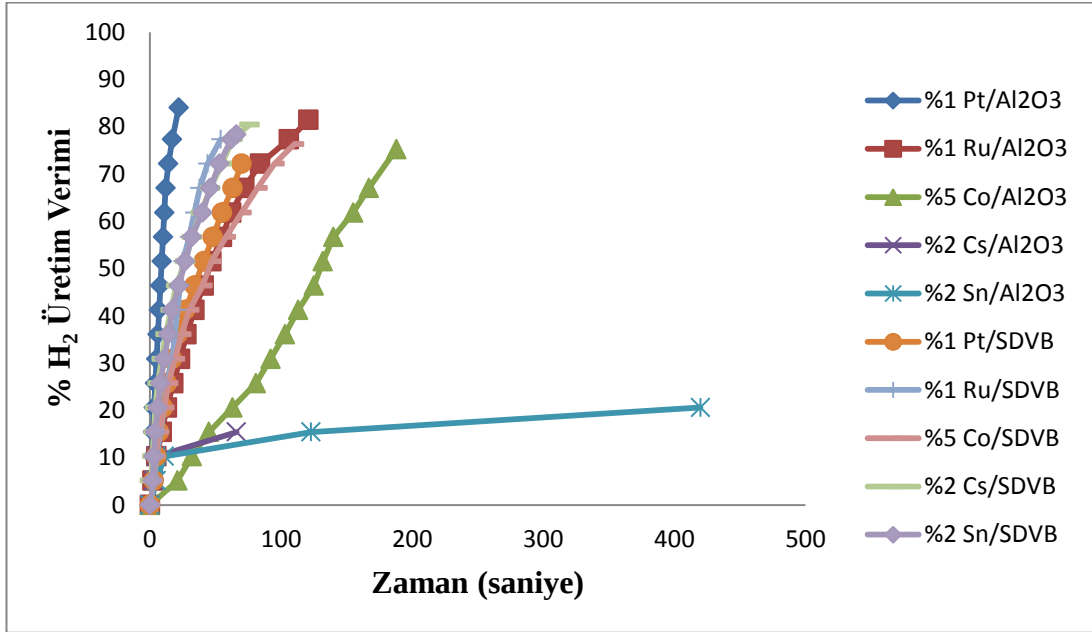
Şekil 7.2. Farklı katalizörlerle 30 °C sıcaklıkta zamana karşı % hidrojen üretim verimleri

Sn ve Cs'nin Al_2O_3 destekli katalizörleri 20°C- 30°C'de (Şekil 7.1- Şekil 7.2) görüldüğü gibi hiç aktivite göstermez iken (% 0- 13 H₂) destek maddesi değiştiğinde

diğer aktif maddelerle paralel aktivite göstermektedir. 30⁰C de yine benzer olarak Co/Al₂O₃ reaksiyonun yavaş yürüdüğü (%74,8 hidrojen verimine 8 dakikada) gözlenmiştir. Xu ve arkadaşları, oda sıcaklığında, aktif madde olarak kütlece %10 Co/Al₂O₃ kullandıkları çalışmalarında 70 dakika gibi uzun bir sürede %95,3 hidrojen verimi elde etmişler ve aktivasyon enerjisini 62 kJ mol⁻¹ değerinde hesaplamışlardır [35]. Çizelge 6.25'te verilen aktivasyon enerjisi ile karşılaştırıldığında iki çalışmanın benzer sonuçlar içerdiği şeklinde yorumlanmıştır. Hesapladığımız % hidrojen üretim verimi değerinin Xu ve arkadaşlarının ulaştığı değerden daha düşük olmasının nedeni Co içeriğinin %5 daha düşük olması şeklinde yorumlanmıştır.

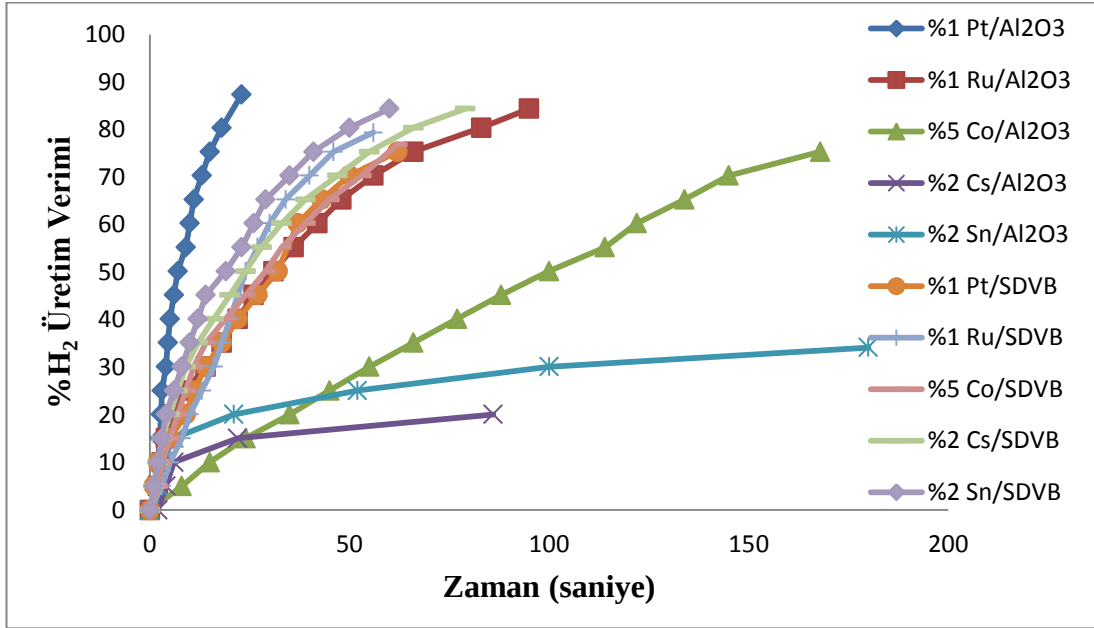
Oda sıcaklığında gerçekleştirilen bir başka çalışmada [Ru]/[PSSA-co-MA] (poli(stiren sülfonik asit-co maleik asit) oranı 0,03 iken 680 saniyede %65'lik hidrojen verimine ulaşılmış ve katalizör konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği üzerine birinci mertebeden etki ettiği sonucuna ulaşmışlardır [3]. İlgili çalışma ile 30⁰C'de ulaştığımız sonuçlar karşılaştırıldığında (bu çalışmada metal/destek oranı 0,01) düşük katalizör miktarıyla daha yüksek verime ulaşılmış (%74,8) olması daha çok destek maddelerinin farklı olmasına bağlanmıştır. Aynı çalışmanın kinetik analiz sonuçlarını benzerlik gösterdiği görülmüştür.

Taşınabilir uygulamalarda daha güvenli sıcaklık aralığı olan 40- 50⁰C'de zamana karşı elde edilen deneysel sonuçların toplu gösterimi Şekil 7.3-7.4'te verilmiştir. İki sıcaklıkta da 40 ⁰C'de gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu için en kısa sürede ve en yüksek verim ile hidrojen üretimini sağlayan katalizör yine %1 Pt/Al₂O₃ ve %1Ru/Al₂O₃ katalizörleri olmuştur. İki farklı sıcaklıkta genel kıyaslama yapıldığında %H₂ üretim verimlerinin Ru ve Pt içeren katalizörlerin her ikisinde de % 4 artış gözlenirken ters olarak reaksiyonun tamamlanma süreleri de azalmıştır. Co katalizörlerinde ise verim artışı gözlenmemiş olup reaksiyon süresinin azaldığı görülmüştür. Cs ve Sn/Al₂O₃ destekli katalizörlerde %50 nin üzerinde verim artışı olması bu aktif maddelerin daha yüksek sıcaklıklarda etkin olabileceğini göstermiştir. Aynı aktif maddelerin SDVB destekli katalizörlerinde ise reaksiyon tamamlanma süresinin fazla değişmediği, H₂ üretim veriminin ise 4-6 kat artarak %84,4'e çıktığı gözlenmiştir.



Şekil 7.3. Farklı katalizörlerle 40 °C sıcaklıkta zamana karşı % hidrojen üretim verimleri

Bir çalışmada, %0,85 Co/zeolit katalizörü ile 40 °C'de gerçekleştirdikleri çalışmada, 600 saniye sonunda elde ettikleri hidrojen verimi %86,5 olarak hesaplamışlar ve kobalt konsantrasyonunun AB'nin hidroliz reaksiyonu üzerine birinci mertebeden etki ettiğini belirtmişlerdir [4]. Bu sonuç bizim çalışmamızda özellikle SEM-EDS analizleriyle ulaştığımız Co yüzdesinin düşük tutulması sonucunu destekler niteliktedir. Farklı katalizör konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, Co/SDVB katalizörünün de AB'nin katalitik hidroliz reaksiyonu üzerine birinci mertebeden etkili olduğu sonucu da benzerlik göstermiştir.



Şekil 7.4. Farklı katalizörlerle 50 °C sıcaklıkta zamana karşı % hidrojen üretim verimleri

%1Ru/Al₂O₃ katalizörü ile 40 °C'de gerçekleştirilen reaksiyon 121 saniyede tamamlanmış ve bu süre sonunda ulaşılan maksimum hidrojen verimi ise %81 olmuştur. Bulduğumuz bu sonuç, Chandra ve arkadaşlarının %2 Ru/Al₂O₃ katalizörü ile aynı sıcaklıkta 150 saniye sonunda elde ettikleri %97'lik hidrojen veriminden daha düşük olduğu görülmüştür [37]. Bu fark, diğer araştırmada kullanılan rutenyum miktarının iki kat daha (%2) fazla olmasına bağlanmıştır. Bunun yanı sıra farklı sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda aktivasyon enerjisini 23 kJ mol⁻¹ değerinde hesaplarken, %1Ru/Al₂O₃ katalizörü kullanarak elde ettiğimiz aktivasyon enerjisi ise 29,4 kJ mol⁻¹ değeri ile birbirine yakın olduğu görülmüştür.

AB'nin dehidrojenasyon kinetiği üzerine yapılan analizlerde ise gözlenen reaksiyon hız ifadeleri için üstel kinetik önerilerek integral analiz ve doğrusal regrasyon teknikleriyle kinetik parametreler belirlenmiştir. Analizler sonucu her kataliz için reaksiyon mertebesi, aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri belirlenmiş ve sonuçları Çizelge 6.25'te özetlenmiştir.

Yapılan analizler sonucu Co/Al₂O₃ katalizörünün AB'ye göre sıfırıncı mertebeden gerçekleştiği ($-r_{AB}=k$), diğer tüm katalizörlerde reaksiyon mertebesinin $n=1$ olduğu

görülmüştür. Ayrıca kinetik analizde katalizör miktarı ve AB başlangıç konsantrasyonunun parametre olarak incelendiği Pt, Ru, Co içeren katalizörde katalizör miktarıyla reaksiyon hızının doğrusal ilişkili olduğu tespit edilmiş ve reaksiyon hız sabiti $k=k' \cdot C_{\text{kat}}^m$ şeklinde önerilmiş ve $m=1$ bulunmuştur. Bu sonucun da literatürde verilen çoğu çalışma ile uyumlu olduğu görülmüştür [3, 4, 23].

Reaksiyon sisteminde AB'nin başlangıç konsantrasyonunun hız ifadesi üzerinde etkisinin olup olmadığı ile ilgili yapılan analizlerde SDVB destekli aynı katalizörler için sabit sıcaklık (40°C) ve katalizör miktarında (0,3 g) tekrarlanmıştır. Ru ve Co aktif maddeli katalizörlerde reaksiyonun başlangıç konsantrasyonuna bağlı olmadığı Pt/SDVB katalizöründe ise başlangıç konsantrasyonuyla sabit sıcaklıkta farklı k sabitlerinin hesaplanması nedeniyle reaksiyon kinetiği 1. mertebe olmakla birlikte kinetiği değişmiştir. Pt/SDVB ile yürütülen parametrik deneylerde %75 H_2 üretim veriminin üzerine çıkılamamasının nedenlerinden biri AB başlangıç konsantrasyonunun çok düşük olmasına (%0,05) bağlanmıştır.

Tüm katalizörler için belirlenen ve Çizelge 6.25'te verilen aktivasyon enerjilerinin 20-57,9 kJ/mol arasında değiştiği, frekans sabitlerinin $7\text{-}12 \text{ s}^{-1}$ arasında değiştiği belirlenmiştir. Bunlardan Al_2O_3 destekli Pt, Co ve Ru ($n=0$. Mertebe) katalizörleri için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin literatürde verilenlerle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. İlk defa bu çalışmada kullanılan SDVB destekli Cs ve Sn için önerilen reaksiyon hız ifadeleri ise Eş. 7.1- Eş.7.2'de açık olarak yazılmıştır.

$$\text{Sn için gözlenen reaksiyon hızı: } r_{AB} = 8,99 \cdot e^{-30,1/RT} C_{AB} \quad 7.1$$

$$\text{Cs için gözlenen reaksiyon hızı: } r_{AB} = 9,24 \cdot e^{-31,4/RT} C_{AB} \quad 7.2$$

Sonuç olarak bu tezde amaçlanan düşük sıcaklıkta, yüksek verimlilikte ve saflıkta H_2 üretimine yönelik iki farklı destek maddeli beş farklı aktif (Pt, Ru, Co, Sn, Cs) madde içeren mono metalik katalizörler hazırlanmış, bunların SEM-EDS, BET analizleri yapılmış ve başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve katalizör miktarı

parametreleriyle hidrojen üretim verimi ve kinetik parametreleri incelenmiştir. Yeni önerilen Sn/SDVB ve Cs/SDVB katalizörlerinin çok daha pahalı olan Pt ve Ru'lu katalizörler kadar yüksek aktivite gösterdikleri belirlenmiştir.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda, Sn ve Cs metalleri için farklı oranlarda metal içeren ya da iki metali de bulunduran katalizörler ile denemeler gerçekleştirilebilir ve parametrik olarak katalizörlerin deaktivasyonu da incelenebilir. Bunlara ek olarak, AB'nin katı faz katalitik denemeleri de yapılabilir. Kullanılan SDVB destek maddesinin metal çözeltileri ile karıştırılmadan önce THF, aseton ya da toluen gibi organik çözücülerde bekletilerek gözenekleri açılabilir. Son olarak da AB'nin sıvı faz katalitik reaksiyonu ile üretilen hidrojenin yakıt pillerindeki kullanımı açısından araştırması yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Riis, T., Hagen, E., F., Vie, P., J.S., Ulleberg, Ø., “Hydrogen Production and Storage” *OECD/IEA*, Paris, 1-38, (2006).
2. Kılınç, N., “Hidrojen enerjisinin ve hidrojen teknolojilerinin ekonomideki yeri pazar gelişimi ve pazar payı üzerine bir araştırma”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Sakarya, 1-130, (2008).
3. Metin, Ö., Şahin, Ş., Özkar, S., “Water-soluble poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized ruthenium(0) and palladium(0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 6304-6313, (2009).
4. Rakap, M., Özkar, S., “Hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane using intrazeolite cobalt (0) nanoclusters catalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 3341-3346, (2010).
5. Akın, A. N., Yıldırım, R., Ersöz, Y., “Sodyum bor hidrürden hidrojen eldesi için katı katalizör tasarımı ve geliştirilmesi”, **Proje No: 105M350**, (2008).
6. Metin, Ö., Dinç, M., Eren, Z. S., Özkar, S., “Silica embedded cobalt(0) nanoclusters: Efficient, stable and cost effective catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 11528-11535 (2011).
7. Rakap, M., Kalu, E. E., Özkar, S., “Hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane using cobalt-nickel-phosphorus (Co-Ni-P) catalyst supported on Pd-activated TiO₂ by electroless deposition”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 254-261, (2011).
8. Rakap, M., Kalu, E. E., Özkar, S., “Hydrogen generation from hydrolysis of ammonia-borane using Pd-PVB-TiO₂ and Co-Ni-P/Pd-TiO₂ under stirred conditions”, *Journal of Power Sources*, 210: 184-190, (2012).
9. İnternet: Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, “Hidrojen enerjisi”
<http://www.enerji.gov.tr>, (2013).
10. Dincer, I., “Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems”, *International Journal of Hydrogen Energy* 27: 265-285, (2002).
11. Hočevar, S., Summers, W., “Chapter 2 Hydrogen production”, Hydrogen Technology, Léon, A., *Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe*, Berlin, 17-70, (2008).

12. Beşergil, B., “6.Bölüm-Hidrojen”, Yakıt Yağlar, **Gazi Kitabevi**, İzmir, 197-226, (2008).
13. Nuralın, L., “Kontrollü hidrojen üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 9-48, (2008).
14. Şahin, M., “Sodyumborhidrürün elektrokimyasal sentezi çalışmaları”, **II.Ulusal Bor Çalıştayı**, Ankara, 476-483, (2008).
15. İşcanlı, Y., “Nikel bakır çöktürülmüş karbon keçe elektrotta hidrojen gazı çıkışının araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 1-21, (2010).
16. Lèon, A., “Chapter 3 Hydrogen storage”, Hydrogen Technology, **Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe**, Berlin, 81-122, (2008).
17. Mohajeri, N., T-Raissi, A., Adebisi, O., “Hydrolytic cleavage of ammonia borane complex for hydrogen production”, **Journal of Power Sources**, 167: 482-485, (2007).
18. Ramachandran, P.V., Gagare, P.D., “Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis and regeneration”, **Inorg. Chem.**, 46: 7810-7817, (2007).
19. Pal, R., Sarkar, T., Khasnobis, S., “Amberlyst-15 in organic synthesis”, **ARKIVOC**, (i): 570-609, (2012).
20. İnternet: Sigma- Aldrich, “ Amberlyst 15 hydrogen form”
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search> , (2013).
21. Jiang, H., L., Xu, Q., “Catalytic hydrolysis of ammonia borane for chemical hydrogen storage”, **Catalysis Today**, 170: 56-63, (2011).
22. Baitalow, F., Baumann, J., Wolf, G., Jaenicke-Röbler, K., Leitner, G., “Thermal decomposition of B–N–H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods”, **Thermochimica Acta**, 391: 159-168, (2002).
23. Chandra, M., Xu, Q., “A high-performance hydrogen generation system: Transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane”, **Journal of Power Sources**, 156: 190-194, (2006).
24. Liu, C. H., Wu, Y. C., Chou, C. C., Chen, B. H., Hsueh, C. L., Ku, J. R., Tsau, F. “Hydrogen generated from hydrolysis of ammonia borane using cobalt and ruthenium based catalysts”, **International Journal of Hydrogen Energy**, 37: 2950-2959, (2012).

25. İnternet: Sigma- Aldrich “Aldrich Chemical Corporation”,
<http://www.scribd.com/doc/12703635/Hydrogen-Storage-Materials-Material-Matters-v2n2-> (2013).
26. Diwan, M., Hanna, D., Varma, A., “Method to release hydrogen from ammonia boran efor portable fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 577-584, (2010).
27. Basu, S., Zheng, Y., Gore, J. P., “An experimental study of neat and ionic liquid-aided ammonia borane thermolysis”, *Journal of Power Sources*, 196: 734-740, (2011).
28. Lai, S. W., Lin, H. L., Lin, Y. P., Yu, T. L., “Hydrolysis of ammonia-borane catalyzed by an iron-nicel alloy on an SBA-15 support”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 4636-4647, (2013).
29. Weismiller, M. R., Wang, S. Q., Chowdhury, A., Thynell, S. T., Yetter, R. A., “Confined rapid thermolysis studies of ammonia borane”, *Thermochimica Acta*, 551: 110-117, (2013).
30. Brockman, A., Zheng, Y., Gore, J., “A study of catalytic hydrolysis of concentrated ammonia borane solutions”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 7350- 7356, (2010).
31. Ciniviz, M., Haşımoğlu, C., Uçar, G., “Günümüzde İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojen Yakıtının Kullanılması”, *Selçuk Üniversitesi On-Line Dergisi*, 1-2, (2002).
32. İnternet: TMMOB Enerji Raporu, “TMMOB Enerji Raporu (2006)”, Türk Mühendis ve Mimarlar Odaları Birliği, Ankara, (2006).
http://www.tmmob.org.tr/resimler/ekler/90f2aca5c640289_ek.pdf
33. Köseler, S., “Doğrudan metanol yakıt hücresi membran elektrot bileşkesinin optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 1-30, (2009).
34. Eom, K., Cho, K., Kwon, H., “Hydrogen generation from hydrolsis of NH_3BH_3 by an electroplated Co-P catalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 181-186, (2010).
35. Xu, Q., Chandra, M., “Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia-borane at room temperature”, *Journal of Power Sources*, 163: 364-370, (2006).

36. Metin, Ö., Özkar, S., “Water soluble nickel(0) and cobalt(0) nanoclusters stabilized by poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid): Highly active, durable and cost effective catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 1424-1432, (2011).
37. Ramachandran, P. V., Gagare, P.D.” Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration”, *Inorg. Chem.* 46: 7810-7817, (2007).
38. Dinç, M., “Suda Çözünür polimerle kararlılaştırılmış demir (0) nanoküpleri: hazırlanması, tanımlanması ve amonyum boranın hidrolizinde katalitik etkinliği” Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2011).
39. Yang, J., Cheng, F., Liang, J., Chen, J., “Hydrogen generation by hydrolysis of ammonia borane with a nanoporous cobalttungsteneboronphosphorus catalyst supported on Ni foam”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 1411-1417, (2011).
40. Weng, B., Wu, Z., Li, Z., Yang, H., Leng, H., “Hydrogen generation from noncatalytic hydrolysis of $\text{LiBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mixture for fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-7, (2011).
41. Rakap, M., Özkar, S., “Hydroxyapatite-supported palladium(0) nanoclusters as effective and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 7019-7027, (2011).
42. Barakat, N. A. M., “Catalytic and photo hydrolysis of ammonia borane complex using Pd-doped Co nanofibers”, *Applied Catalysis A: General*, 451: 21-27, (2013).
43. Shrestha, R. P., Diyabalanage, H. V. K., Semelsberger, T. A., Ott, K. C., Burrell, A. K., “Catalytic dehydrogenation of ammonia borane in non-aqueous medium”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 2616-2621, (2009).
44. Barakat, N. A. M., “Effective Co–Mn–O nanofibers for ammonia borane hydrolysis”, *Materials Letters*, 106: 229-232, (2013).
45. Du, J., Cheng, F., Si, M., Liang, J., Tao, Z., Chen, J., “Nanoporous Ni-based catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 5768-5774, (2013).

46. Duman, S., Özkar, S., “Hydrogen generation from the dehydrogenation of ammonia-borane in the presence of ruthenium(III) acetylacetonate forming a homogeneous catalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 180-187, (2013).
47. Yousef, A., Barakat, N. A. M., El-Newehy, M., Kim, H. Y., “Chemically stable electrospun NiCu nanorods@carbon nanofibers for highly efficient dehydrogenation of ammonia borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 17715-17723, (2012).

EKLER

EK-1 Çözeltilerin hazırlanmasındaki hesaplamalar

Kütlece %1 Pt katalizörünün hazırlanması: Konsantrasyonu 3,86 mM olan kloroplatinik asit ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çözeltisinden, 4 g katalizör hazırlamak için alınması gereken çözelti miktarının hesabı;

$$(m_{\text{Pt}} / 4 \text{ g katalizör}) \times 100 = 1$$

$$m_{\text{Pt}} = 0,04 \text{ g. Pt gerekli}$$

$$m_{\text{SDVB}} = 4 \text{ g (katalizör)} - 0,04 \text{ g (Pt)} = 3,96 \text{ g destek maddesi}$$

0,04 g. Pt için $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden alınması gereken miktar,

$$M = 3,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = 3,86 \text{ mM}$$

$$0,04 \text{ g. Pt} \times \frac{1}{195 \text{ g./mol Pt}} \times \frac{1 \text{ lt } (\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{3,86 \times 10^{-3} \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ lt}} = 53 \text{ ml } \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

53 ml $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden alınmış ve 3,96 g. SDVB ya da Al_2O_3 destek maddesi ile karıştırılmıştır.

Kütlece %1 Ru katalizörü için konsantrasyonu 4,82 mM olan RuCl_3 çözeltisinden, yukarıda yapılan benzer hesaplamalar yapılarak ($M_A=207,429 \text{ g/mol}$) 81 ml RuCl_3 çözeltisi gerektiği belirlenmiştir. 81 ml RuCl_3 çözeltisinden alınmış ve 3,96 g. SDVB ya da Al_2O_3 ile karıştırılmıştır.

Kütlece %2 Sn katalizörü için bu defa %2 oranında Sn içeren katalizör hazırlanacağından 3,92 g SDVB kullanılmıştır. Benzer hesaplamalarla konsantrasyonu 63,28 mM olan SnCl_2 çözeltisinden ($M_A=189,62 \text{ g/mol}$), 10,6 ml alınması gerektiği belirlenmiş ve 10,6 ml SnCl_2 çözeltisi ile 3,92 g SDVB ya da Al_2O_3 ile karıştırılarak katalizörler hazırlanmıştır.

EK-1 (Devam) Çözeltilerin hazırlanmasındaki hesaplamalar

Kütlece %2 Cs katalizörü için yine 3,92 g SDVB ya da Al_2O_3 ile bu defa 71,27 mM konsantrasyona sahip CsCl çözeltisinden ($M_A=168,36$ g/mol), 8,41 ml alınarak karıştırılmış ve katalizörler hazırlanmıştır.

Kütlece %5 Co katalizörü için bu defa 4 g katalizör içerisinde %5 oranında Co olması gerektiğinden 3,80 g SDVB ya da Al_2O_3 kullanılmıştır. Benzer hesaplamalarla konsantrasyonu 21,01 mM olan $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisinden ($M_A=237,93$ g/mol), 160 ml alınması gerektiği belirlenmiş ve 160 ml $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi ile 3,80 g SDVB ya da Al_2O_3 karıştırılarak katalizörler hazırlanmıştır.

Yıkama şişesindeki 500 ml. 0,1 N H_2SO_4 çözeltisinin hazırlanması:

$$N = TD \times M$$

$$0.1(N_{H_2SO_4})=2 \times (M_{H_2SO_4})$$

$$M_{H_2SO_4} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$n_{H_2SO_4} = \frac{0,5 \text{ mol}}{L.} \times 0,5 L. = 0,025 \text{ mol}$$

$$0,025 \text{ mol } H_2SO_4 \times \frac{98 \text{ g.}}{\text{mol}} \times \frac{1L.}{1842 \text{ g.}} \times \frac{1000 \text{ mL.}}{1L.} = 1,33 \text{ mL.}$$

% 97'lik derişik H_2SO_4 çözeltisinden bir büret yardımıyla 1,33 mL. alındı balon jøjeye koyuldu ve ardından balon jöje saf su ile 500 ml'ye tamamlanarak 0,1 N'lik H_2SO_4 çözeltisi hazırlandı.

Amonyak tayini:

Yıkama şişesinden alınan 10 ml'lik numunenin, önceden kör deneyi yapılmış ve molaritesi 0,05 olan 0,1 M NaOH çözeltisi ile büret yardımıyla titrasyonu yapılır ve aşğıdaki formüle göre harcanan NaOH çözeltisinin miktarından oluşan amonyak miktarı hesaplanır.

Burada V, numune hacmi (ml), M çözeltinin molaritesini (mol/lt) ve TD ise tesir değeriğini ifade etmektedir.

$$V_1 \times M_1 \times TD_1 = V_2 \times M_2 \times TD_2$$

EK-1 (Devam) Çözeltilerin hazırlanmasındaki hesaplamalar

Örneğin yıkama şişesinden alınan 10ml H₂SO₄ çözeltisine karşılık yaklaşık olarak 9 ml 0,1 M NaOH çözeltisi harcanmış ise reaksiyon sonrasında yıkama şişesindeki asidin molarite değeri bize amonyakın ne kadar oluştuğu hakkında fikir verir.

$$10 \times M_1 \times 2 = 9 \times 0,1 \times 1$$

$$M_1 = 0,045 \text{ mol/l}$$

Görüldüğü gibi molarite değeri düştüğü için yıkama şişesinde bulunan H₂SO₄ çözeltisinin asitlik değerinin düştüğü ve 0,05-0,045=0,005molar amonyak oluştuğu söylenebilir.

15 ml kütlece %0,05'lik AB çözeltisinin hazırlanması:

$$15 \times \frac{0,05}{100} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ g. AB}$$

0.0075 g AB numunesi hassas terazide tartılarak alındı ve 15 ml saf su eklenerek AB çözeltisi hazırlandı.

EK-2 Zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Farklı katalizör miktarlarında zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri:

Çizelge 2.1. Farklı %1 Pt/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

0,2 g. katalizör		0,3 g. katalizör		0,5 g. katalizör	
H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
1	3	1	3	4	1
2	4	2	5	5	2
3	6	3	7	6	3
4	10	4	10	7	4
5	14	5	13	8	5
6	19	6	17	9	6
7	25	7	21	10	7
8	32	8	27	11	9
9	41	9	34	12	12
10	52	10	41	13	16
11	64	11	48	14	23
12	77	12	55	15,7	48
13	92	13	63		
13,8	103	14	70		

Çizelge 2.2. Farklı %1 Ru/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

0,2 g. katalizör		0,3 g. katalizör		0,5 g. katalizör	
H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
1	3	1	3	2	1
2	7	2	5	4	2
3	13	3	8	6	3
4	17	4	11	8	4
5	22	5	13	9	5
6	27	6	17	10	7
7	32	7	19	11	9
8	37	8	21	12	12
9	42	9	23	13	15
10	47	10	25	14	19
11	53	11	30	15	25
12	61	12	34	15,8	30
13	69	13	38		
13,8	75	14	44		
14		15	54		

EK-2 (Devam) Zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Çizelge 2.3. Farklı %5 Co/SDVB katalizörü miktarları ile zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

0,2 g. katalizör		0,3 g. katalizör		0,5 g. katalizör	
H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
6	33	1	2	1	1
7	44	2	4	2	2
8	57	3	7	3	4
9	74	4	11	4	6
10	97	5	14	5	8
11	120	6	19	6	11
12	143	7	24	7	14
		8	30	8	16
		9	40	9	20
		10	47	10	26
		11	58	11	33
		12	70	12	39
		13	82	13	47
		14	95	14	57
		14,8	110	15	70

AB'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri:

Çizelge 2.4. AB'nin farklı konsantrasyonlarında %1 Pt/SDVB katalizörü varlığında zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

(w _{AB0} = %0,05 AB)		(w _{AB0} = %0,25 AB)		(w _{AB0} = %0,5 AB)	
H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
4	1	10,5	4	10,5	3
5	2	21	7	21	4
6	3	31,5	10	31,5	7
7	4	42	13	42	9
8	5	52,5	19	52,5	12
9	6	63	26	63	16
10	7	73,5	34	73,5	20
11	9	82	42	94,5	29
12	12			105	35
13	16			110,25	41
14	23			120,75	48
15,7	48			169	72

EK-2 (Devam) Zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Çizelge 2.5. AB'nin farklı konsantrasyonlarında %1 Ru/SDVB katalizörü varlığında zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları

(w _{AB0} = %0,05 AB)		(w _{AB0} = %0,25 AB)		(w _{AB0} = %0,5 AB)	
H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
1	2	10,5	5	10,5	4
2	4	21	9	21	6
3	6	31,5	17	31,5	9
4	9	42	22	42	11
5	11	52,5	28	52,5	13
6	14	63	36	63	15
7	17	73,5	51	73,5	17
8	20	80	70	84	19
9	22			94,5	22
10	24			105	26
11	27			115,5	30
12	30			126	35
13	36			136,5	40
14	43			147	48
15	50			157,5	56
15,8	55			163	71

Çizelge 2.6. AB'nin farklı konsantrasyonlarında %5 Co/SDVB katalizörü varlığında zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

(w _{AB0} = %0,05 AB)		(w _{AB0} = %0,25 AB)		(w _{AB0} = %0,5 AB)	
H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)
0	0	0	0	0	0
1	1	10,5	12	10,5	4
2	2	21	23	21	8
3	4	31,5	32	31,5	12
4	6	42	42	42	16
5	8	52,5	53	52,5	22
6	11	63	65	63	27
7	14	73,5	78	73,5	32
8	16	81	115	84	38
9	20			94,5	46
10	26			105	54
11	33			115,5	65
12	39			126	74
13	47			136,5	88
14	57			147	98
15	70			169	117

EK-2 (Devam) Zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri:

Çizelge 2.7. %1 Pt/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)
0	0	0	0	0	0	0	0
5	1	2	1	3	1	1	1
20	2	4	2	5	2	2	2
34	3	7	3	7	3	5	3
43	4	12	4	10	4	9	4
53	5	19	5	13	5	11	5
64	6	25	6	17	6	14	6
78	7	31	7	21	7	18	7
96	8	40	8	27	8	22	8
114	9	49	9	34	9	27	9
132	10	58	10	41	10	32	10
		68	11	48	11	37	12
				55	12	43	13
				63	13	50	14
				70	14	62	15

Çizelge 2.8. %1 Ru/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)
0	0	0	0	0	0	0	0
4	1	3	1	3	1	3	1
11	2	8	2	5	2	5	2
18	3	13	3	8	3	8	3
27	4	20	4	11	4	10	4
34	5	25	5	13	5	13	5
42	6	29	6	17	6	16	6
47	7	32	7	19	7	18	7
52	8	35	8	21	8	20	8
57	9	41	9	23	9	22	9
63	10	47	10	25	10	24	10
76	11	56	11	30	11	27	11
88	12	65	12	34	12	30	12
102	13	76	13	38	13	34	13
112	13,5	92	14	44	14	40	14
				54	15	46	15
						56	15,8

EK-2 (Devam) Zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Çizelge 2.9. %5 Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)
0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	2	1	2	1	2	1
6	2	5	2	4	2	3	2
12	3	10	3	7	3	5	3
21	4	15	4	11	4	7	4
31	5	21	5	14	5	9	5
39	6	30	6	19	6	11	6
52	7	41	7	24	7	14	7
67	8	50	8	30	8	19	8
88	9	61	9	40	9	24	9
101	10	74	10	47	10	29	10
126	11	91	11	58	11	33	11
145	12	110	12	70	12	39	12
168	12,9	128	13	82	13	45	13
		140	13,6	95	14	53	14
				110	14,8	62	15,3

Çizelge 2.10. %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)
0	0	0	0	0	0	0	0
3	1	3	1	2	1	1	1
6	2	6	2	3	2	2	2
12	3	9	3	4	3	3	3
18	4	13	4	6	4	4	4
25	5	17	5	8	5	6	5
32	6	21	6	11	6	8	6
40	7	26	7	14	7	10	7
49	8	31	8	17	8	12	8
59	9	36	9	22	9	14	9
72	10	43	10	27	10	19	10
88	11	51	11	32	11	23	11
110	12	62	12	40	12	26	12
130	13,2	77	13	46	13	29	13
		86	14	53	14	35	14
		101	14,6	62	15	41	15
				66	15,2	50	16
						60	16,8

EK-2 (Devam) Zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Çizelge 2.11. %2 Cs/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)
0	0	0	0	0	0	0	0
3	1	3	1	2	1	1	1
9	2	5	2	3	2	2	2
16	3	9	3	4	3	3	3
24	4	15	4	6	4	5	4
33	5	20	5	9	5	7	5
42	6	26	6	12	6	9	6
52	7	32	7	16	7	12	7
66	8	39	8	20	8	16	8
80	9	50	9	27	9	20	9
98	10	59	10	32	10	24	10
118	11	69	11	39	11	28	11
146	12	85	12	46	12	33	12
186	13,5	103	13	55	13	39	13
		124	14,2	63	14	47	14
				76	15	55	15
				88	15,6	66	16
						79	16,8

Çizelge 2.12. %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)
0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	2	1	1	1	1	1
4	2	2,5	2	2	2	2	2
6	3	3	3	2,5	3	2,5	3
9	4	4	4	3	4	2,75	4
11	5	5	5	4	5	3	5
14	6	8	6	5	6	4	6
18	7	9	7	6	7	4,5	7
21	8	11	8	7	8	5	8
25	9	14	9	8	9	6	9
30	10	16	10	9	10	7	10
34	11	19	11	10	11	9	11
40	12	22	12	11	12	10	12
46	13	25	13	12	13	11	13
57	14	29	14	14	14	13	14
68	14,3	36	15	17	15	15	15
				22	16,3	18	16
						23	17,4

EK-2 (Devam) Zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Çizelge 2.13. %1 Ru/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)
0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	2	1	2	1	2	1
8	2	5	2	5	2	3	2
17	3	12	3	9	3	4	3
28	4	19	4	13	4	6	4
38	5	27	5	18	5	9	5
50	6	36	6	23	6	14	6
64	7	45	7	28	7	18	7
79	8	54	8	34	8	22	8
95	9	65	9	41	9	26	9
112	10	77	10	47	10	31	10
134	11	91	11	55	11	36	11
160	12	107	12	62	12	42	12
190	13	132	13	72	13	48	13
216	14	160	14	84	14	56	14
		194	15	106	15	66	15
				121	15,8	83	16
						95	16,8

Çizelge 2.14. %5 Co/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)
0	0	0	0	0	0	0	0
83	1	30	1	21	1	2	1
150	2	62	2	32	2	9	2
241	3	101	3	45	3	17	3
296	4	158	4	63	4	29	4
368	5	198	5	81	5	42	5
428	6	234	6	92	6	55	6
478	7	267	7	103	7	66	7
540	8	290	8	113	8	77	8
583	9	316	9	125	9	88	9
624	10	342	10	132	10	100	10
674	11	368	11	140	11	114	11
734	12	398	12	155	12	122	12
780	13	436	13	167	13	134	13
		498	14	188	14,6	145	14
						168	15

EK-2 (Devam) Zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

Çizelge 2.15. %2 Sn/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)
0	0	0	0	0	0
10	1	5	1	2	1
28	2	11	2	3	2
45	2,5	123	3	6	3
		420	4	21	4
				52	5
				100	6
				180	6,8

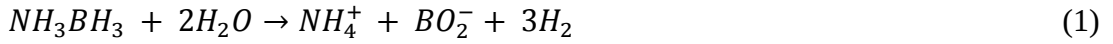
Çizelge 2.16. %2 Cs/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri

40 °C		50 °C	
Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)	Zaman (s)	H ₂ hacmi (mL)
0	0	0	0
3	1	2	1
5	2	4	2
66	3	6	3
		22	4
		86	4,5

EK-3 Farklı sıcaklıklarda zamana karşı n_{H_2}/n_{AB} değeri ile ilgili hesaplama, tablo ve grafikler

Teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen hacmi:

Reaktör içerisinde gerçekleşen reaksiyonun mekanizması,



Teorik olarak; (1) numaralı reaksiyona göre, 1 mol AB için 3 mol hidrojen oluşmaktadır. Kullandığımız AB'nin başlangıçtaki mol miktarından yola çıkarak elde edilmesi gereken hidrojen miktarı, $P.V = n. R. T$ formülünden teorik olarak hesaplanmıştır.

Örneğin çalışma sıcaklığı $20^\circ C$ için, Ankara şartlarında atmosfer basıncı 0,94 atm, ideal gaz sabiti (R) ise $0.082057 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1}$, kullanılan kütlece %0,05'lik çözeltideki AB kütlesi 0,0075 g ve AB'nin molekül ağırlığı 30,7 g/mol değerlerinde alınmıştır. İdeal gaz varsayımı yapılarak, üretilcek teorik H_2 hacmi;

$$0.94 \times V_{H_2} = 3 \times \left(\frac{0.0075}{30.7} \right) \times 0.082057 \times 293$$

İfadesinden $V_{H_2} = 0.0187 \text{ L} = 18,7 \text{ ml}$ olarak hesaplanmıştır.

Diğer sıcaklıklar için benzer hesaplama yapılarak teorik olarak oluşması gereken H_2 miktarları ve mol sayıları Çizelge 3.1'de verilmiştir. (%100 saflıktaki AB için teorik olarak elde edilmesi gereken hidrojen hacmi)

Çizelge 3.1. Teorik olarak oluşması gereken H_2 miktarları ve mol sayıları

Sıcaklık ($^\circ C$)	Teorik H_2 miktarı, V_{H_2} (ml)	Teorik H_2 mol sayısı, n_{H_2}
20	18,7	$7,31 \times 10^{-4}$
30	19,3	$7,29 \times 10^{-4}$
40	20	$7,31 \times 10^{-4}$
50	20,6	$7,30 \times 10^{-4}$

EK-3 (Devam) Farklı sıcaklıklarda zamana karşı n_{H_2}/n_{AB} değeri ile ilgili hesaplama, tablo ve grafikler

Harcanan AB mol sayısı:

Herhangi bir t anında ölçülen H_2 hacminden harcanan AB'nin mol sayısını hesaplamak için başlangıçta ($t=0$) anında kullanılan AB çözelti miktarından AB'nin miktarı ve mol sayısı hesaplanmıştır. Örneğin, 15 ml kütlece %0,05'lik AB çözeltisindeki AB'nin miktarı $m_{AB} = 0.0075 \text{ g}$ ve mol sayısı $n_{AB} = (m_{AB}/M_{AB})$ eşitliğinden $2,44 \times 10^{-4} \text{ mol}$ olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak, oluşan hidrojenin mol sayısının 1/3 'ü harcanan AB'nin mol sayısına eşittir. Örneğin $t=t_1$ anında 50°C sıcaklıkta 10 ml hidrojen üretildiğinde harcanan AB'nin mol sayısı,

$$n_{AB_{harcanan}} = \frac{n_{H_2 \text{ üretilen}}}{3}$$

$$n_{AB_{harcanan}} = \frac{(3,55 \times 10^{-4} \text{ mol})}{3} = 1,18 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Yine $t=t_1$ anında kalan AB'nin mol sayısı,

$$n_{AB_{kalan}} = n_{AB_0} - n_{AB_{harcanan}}$$

$$n_{AB_{kalan}} = (2,44 \times 10^{-4}) - (1,18 \times 10^{-4}) = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$t=t_1$ anında kalan AB'nin konsantrasyonu,

$$[AB_{kalan}] = \frac{n_{AB_{kalan}}(\text{mol})}{V(L)} = \frac{(1,26 \times 10^{-4} \text{ mol})}{15/1000} = 8,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$t=t_1$ anındaki hidrojen verimi,

$$n_{H_2}/n_{AB} = \frac{n_{H_2(t_1)}}{n_{AB_0}}$$

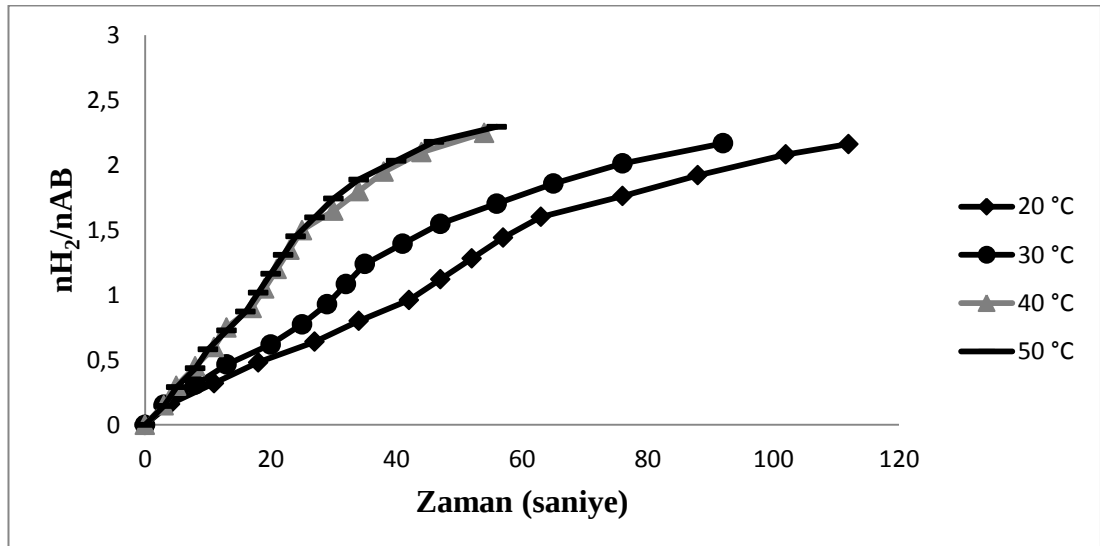
$$n_{H_2}/n_{AB} = \frac{(3,55 \times 10^{-4})}{(2,44 \times 10^{-4})} = 1,45$$

EK-3 (Devam) Farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB değeri ile ilgili hesaplama, tablo ve grafikler

SDVB destekli %1 Ru katalizörü

Çizelge 3.2. %1 Ru/SDVB katalizörü için farklı sıcaklıklardaki zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB
0	0	0	0	0	0	0	0
4	0,16	3	0,15	3	0,15	3	0,14
11	0,32	8	0,30	5	0,30	5	0,29
18	0,48	13	0,46	8	0,45	8	0,43
27	0,64	20	0,61	11	0,60	10	0,58
34	0,80	25	0,77	13	0,75	13	0,72
42	0,96	29	0,92	17	0,90	16	0,87
47	1,12	32	1,08	19	1,04	18	1,01
52	1,28	35	1,23	21	1,19	20	1,16
57	1,44	41	1,39	23	1,34	22	1,30
63	1,60	47	1,54	25	1,49	24	1,45
76	1,76	56	1,70	30	1,64	27	1,59
88	1,92	65	1,85	34	1,79	30	1,74
102	2,08	76	2,01	38	1,94	34	1,88
112	2,16	92	2,16	44	2,09	40	2,03
				54	2,24	46	2,17
						56	2,29



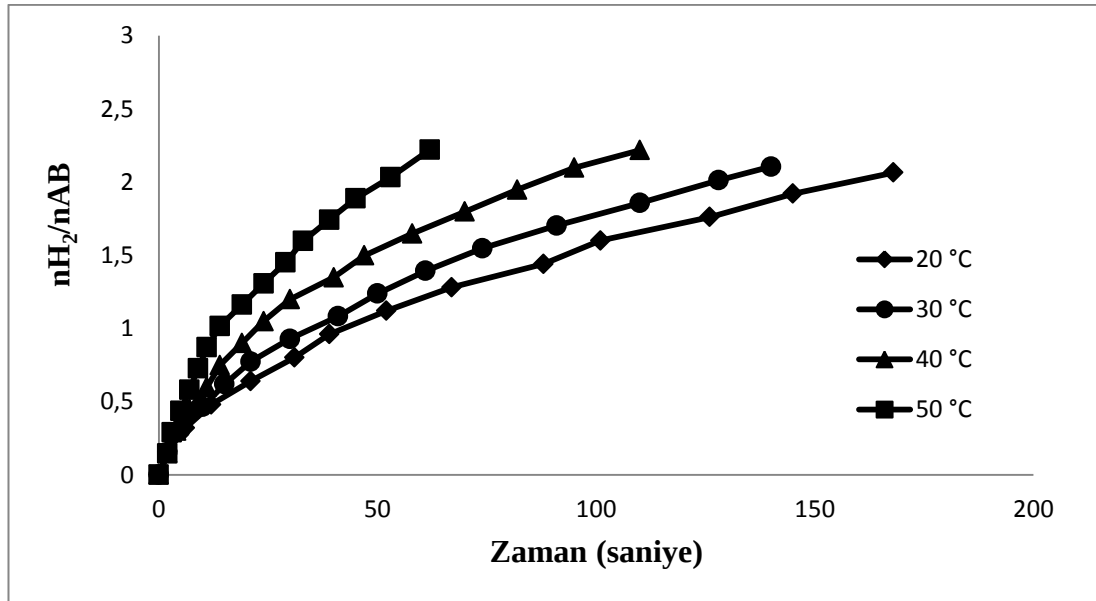
Şekil 3.1. %1 Ru/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

EK-3 (Devam) Farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB değeri ile ilgili hesaplama, tablo ve grafikler

SDVB destekli %5 Co katalizörü,

Çizelge 3.3. %5 Co/SDVB katalizörü için farklı sıcaklıklardaki zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB
0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,16	2	0,15	2	0,14	2	0,14
6	0,32	5	0,30	4	0,29	3	0,29
12	0,48	10	0,46	7	0,44	5	0,43
21	0,64	15	0,61	11	0,59	7	0,58
31	0,80	21	0,77	14	0,74	9	0,72
39	0,96	30	0,92	19	0,89	11	0,87
52	1,12	41	1,08	24	1,04	14	1,01
67	1,28	50	1,23	30	1,19	19	1,16
88	1,44	61	1,39	40	1,34	24	1,30
101	1,60	74	1,54	47	1,49	29	1,45
126	1,76	91	1,70	58	1,64	33	1,59
145	1,92	110	1,85	70	1,79	39	1,74
168	2,06	128	2,01	82	1,94	45	1,88
		140	2,10	95	2,09	53	2,03
				110	2,21	62	2,22



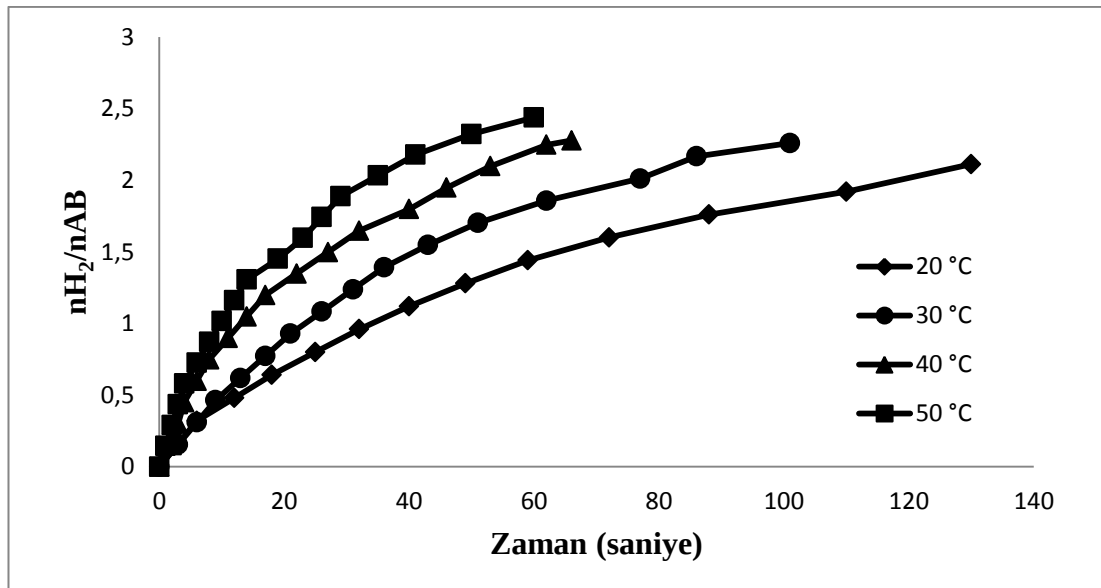
Şekil 3.2. %5 Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

EK-3 (Devam) Farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB değeri ile ilgili hesaplama, tablo ve grafikler

SDVB destekli %2 Sn katalizörü,

Çizelge 3.4. %2 Sn/SDVB katalizörü için farklı sıcaklıklardaki zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB
0	0	0	0	0	0	0	0
3	0,16	3	0,15	2	0,14	1	0,14
6	0,32	6	0,30	3	0,29	2	0,29
12	0,48	9	0,46	4	0,44	3	0,43
18	0,64	13	0,61	6	0,59	4	0,58
25	0,80	17	0,77	8	0,74	6	0,72
32	0,96	21	0,92	11	0,89	8	0,87
40	1,12	26	1,08	14	1,04	10	1,01
49	1,28	31	1,23	17	1,19	12	1,16
59	1,44	36	1,39	22	1,34	14	1,30
72	1,60	43	1,54	27	1,49	19	1,45
88	1,76	51	1,70	32	1,64	23	1,59
110	1,92	62	1,85	40	1,79	26	1,74
130	2,11	77	2,01	46	1,94	29	1,88
		86	2,16	53	2,09	35	2,03
		101	2,25	62	2,24	41	2,17
				66	2,27	50	2,32
						60	2,43



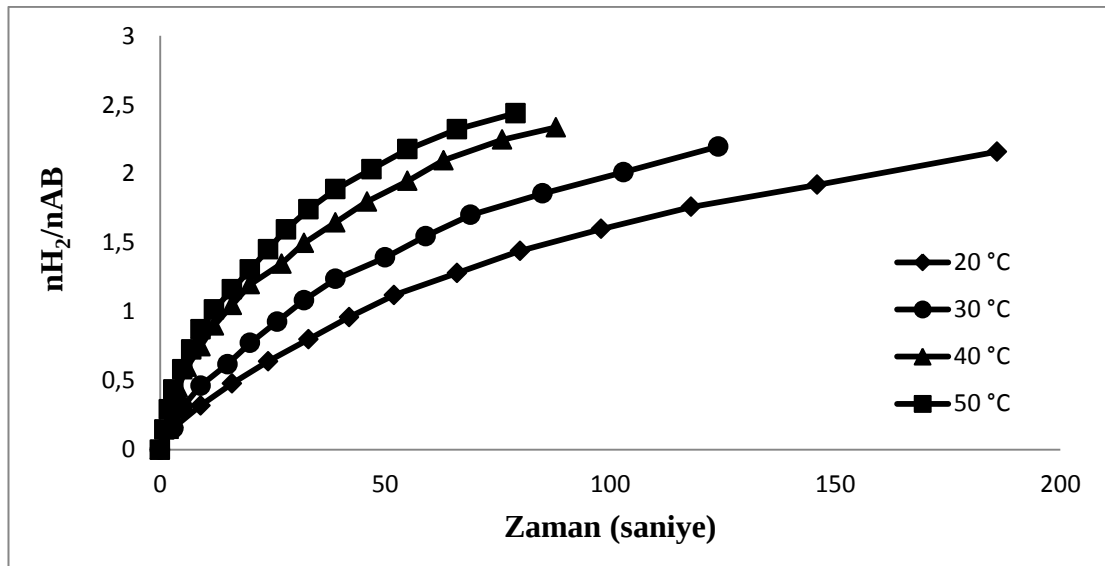
Şekil 3.3. %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

EK-3 (Devam) Farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB değeri ile ilgili hesaplama, tablo ve grafikler

SDVB destekli %2 Cs katalizörü,

Çizelge 3.5. %2 Cs/SDVB katalizörü için farklı sıcaklıklardaki zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB
0	0	0	0	0	0	0	0
3	0,16	3	0,15	2	0,14	1	0,14
9	0,32	5	0,30	3	0,29	2	0,29
16	0,48	9	0,46	4	0,44	3	0,43
24	0,64	15	0,61	6	0,59	5	0,58
33	0,80	20	0,77	9	0,74	7	0,72
42	0,96	26	0,92	12	0,89	9	0,87
52	1,12	32	1,08	16	1,04	12	1,01
66	1,28	39	1,23	20	1,19	16	1,16
80	1,44	50	1,39	27	1,34	20	1,30
98	1,60	59	1,54	32	1,49	24	1,45
118	1,76	69	1,70	39	1,64	28	1,59
146	1,92	85	1,85	46	1,79	33	1,74
186	2,16	103	2,01	55	1,94	39	1,88
		124	2,19	63	2,09	47	2,03
				76	2,24	55	2,17
				88	2,33	66	2,32
						79	2,43



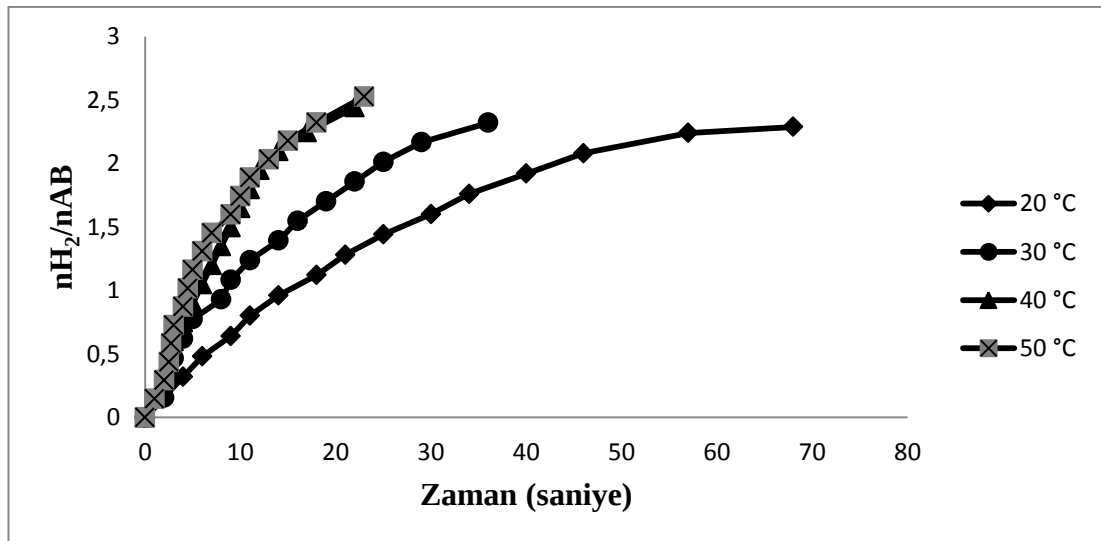
Şekil 3.4. %2 Cs/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

EK-3 (Devam) Farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB değeri ile ilgili hesaplama, tablo ve grafikler

γ - Al_2O_3 destekli %1 Pt katalizörü,

Çizelge 3.6. %1 Pt/ Al_2O_3 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB
0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,16	2	0,15	1	0,14	1	0,14
4	0,32	2,5	0,30	2	0,29	2	0,29
6	0,48	3	0,46	2,5	0,44	2,5	0,43
9	0,64	4	0,61	3	0,59	2,75	0,58
11	0,80	5	0,77	4	0,74	3	0,72
14	0,96	8	0,92	5	0,89	4	0,87
18	1,12	9	1,08	6	1,04	4,5	1,01
21	1,28	11	1,23	7	1,19	5	1,16
25	1,44	14	1,39	8	1,34	6	1,30
30	1,60	16	1,54	9	1,49	7	1,45
34	1,76	19	1,70	10	1,64	9	1,59
40	1,92	22	1,85	11	1,79	10	1,74
46	2,08	25	2,01	12	1,94	11	1,88
57	2,24	29	2,16	14	2,09	13	2,03
68	2,28	36	2,32	17	2,24	15	2,17
				22	2,44	18	2,32
						23	2,52



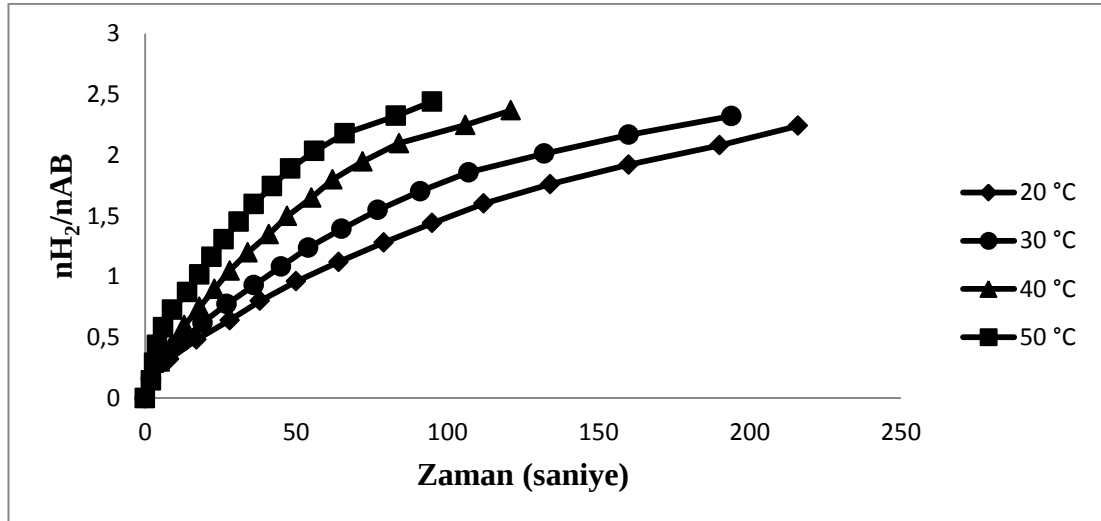
Şekil 3.5. %1 Pt/ Al_2O_3 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

EK-3 (Devam) Farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB değeri ile ilgili hesaplama, tablo ve grafikler

γ - Al_2O_3 destekli %1 Ru katalizörü,

Çizelge 3.7. %1Ru/ Al_2O_3 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB
0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,16	2	0,15	2	0,14	2	0,14
8	0,32	5	0,30	5	0,29	3	0,29
17	0,48	12	0,46	9	0,44	4	0,43
28	0,64	19	0,61	13	0,59	6	0,58
38	0,80	27	0,77	18	0,74	9	0,72
50	0,96	36	0,92	23	0,89	14	0,87
64	1,12	45	1,08	28	1,04	18	1,01
79	1,28	54	1,23	34	1,19	22	1,16
95	1,44	65	1,39	41	1,34	26	1,30
112	1,60	77	1,54	47	1,49	31	1,45
134	1,76	91	1,70	55	1,64	36	1,59
160	1,92	107	1,85	62	1,79	42	1,74
190	2,08	132	2,01	72	1,94	48	1,88
216	2,24	160	2,16	84	2,09	56	2,03
		194	2,32	106	2,24	66	2,17
				121	2,36	83	2,32
						95	2,43



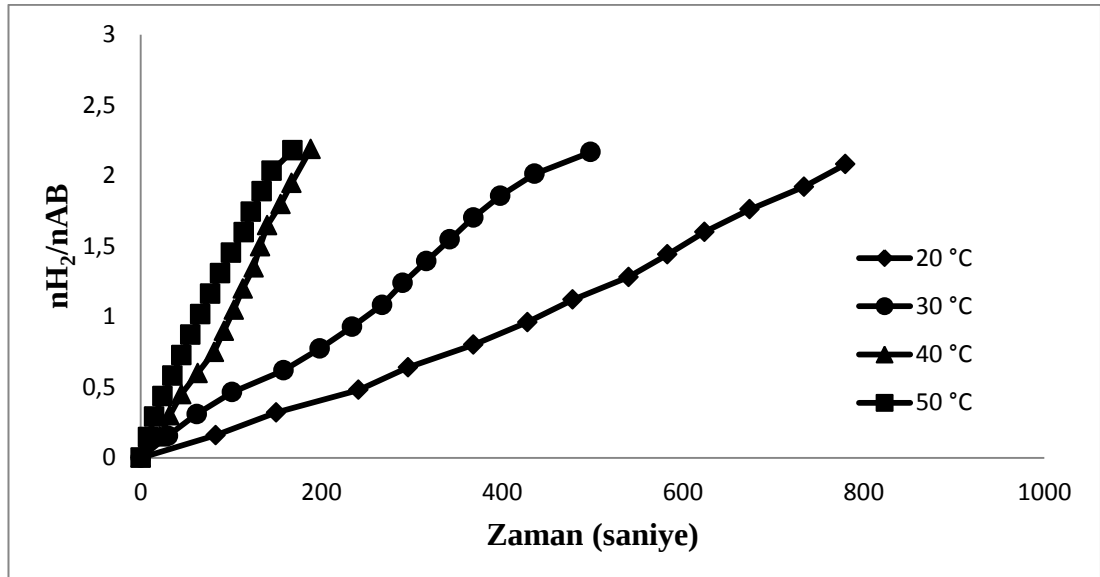
Şekil 3.6. %1 Ru/ Al_2O_3 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

EK-3 (Devam) Farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB değeri ile ilgili hesaplama, tablo ve grafikler

γ - Al_2O_3 destekli %5 Co katalizörü,

Çizelge 3.8. %5Co/ Al_2O_3 katalizörü için farklı sıcaklıklardaki zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB	Zaman (s)	nH_2/nAB
0	0	0	0	0	0	0	0
83	0,16	30	0,15	21	0,14	2	0,14
150	0,32	62	0,30	32	0,29	9	0,29
241	0,48	101	0,46	45	0,44	17	0,43
296	0,64	158	0,61	63	0,59	29	0,58
368	0,80	198	0,77	81	0,74	42	0,72
428	0,96	234	0,92	92	0,89	55	0,87
478	1,12	267	1,08	103	1,04	66	1,01
540	1,28	290	1,23	113	1,19	77	1,16
583	1,44	316	1,39	125	1,34	88	1,30
624	1,60	342	1,54	132	1,49	100	1,45
674	1,76	368	1,70	140	1,64	114	1,59
734	1,92	398	1,85	155	1,79	122	1,74
780	2,08	436	2,01	167	1,94	134	1,88
		498	2,16	188	2,18	145	2,03
						168	2,17



Şekil 3.7. %5 Co/ Al_2O_3 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda zamana karşı nH_2/nAB mol oranları

EK-4 Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Reaksiyon mertebesinin belirlenmesi,

Integral metot,

$$-r_A = k \times C_A^n \times C_{katalizör}^m$$

$$k = k' \times C_{katalizör}^m$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \times C_A^n$$

n=0 kabul edilirse,

$$-\frac{dC_A}{dt} = k$$

$$-dC_A = k \times dt$$

$$-\int dC_A = k \times \int dt$$

$$-C_A = (k \times t) + c_1$$

Sınır şartları;

$$t=0 \text{ anında, } C_A = C_{A_0}$$

$$c_1 = -C_{A_0}$$

$$-C_A = (k \times t) - C_{A_0}$$

$$C_{A_0} - C_A = (k \times t)$$

Zamana karşı- $(C_{A_0} - C_A)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen denklemin eğimi k değerini verir. Eğer çizilen grafikteki $R^2 \cong 1$ ise reaksiyon mertebesi için başlangıçta yaptığımız n=0 kabulü doğrulanır.

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

n=1 kabul edilirse,

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \times C_A$$

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k \times dt$$

$$-\int \frac{dC_A}{C_A} = k \times \int dt$$

$$-\ln C_A = (k \times t) + c_1$$

Sınır şartları;

$$t=0 \text{ anında, } C_A = C_{A_0}$$

$$-\ln C_{A_0} = (k \times 0) + c_1$$

$$c_1 = -\ln C_{A_0}$$

$$-\ln C_A = (k \times t) - \ln C_{A_0}$$

$$-\ln C_A + \ln C_{A_0} = k \times t$$

$$\ln \left(\frac{C_{A_0}}{C_A} \right) = k \times t$$

Zamana karşı $-\ln \left(\frac{C_{A_0}}{C_A} \right)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen denklemin eğimi k değerini verir. Eğer çizilen grafik doğrusal ise reaksiyon mertebesi için başlangıçta yaptığımız n=1 kabulü doğrulanır.

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

SDVB destekli %1 Pt katalizörü,

Çizelge 4.1. %1 Pt/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

20 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
5	0,015418	0,000869	0,054821
20	0,014549	0,001738	0,112823
34	0,01368	0,002606	0,174398
43	0,012811	0,003475	0,240014
53	0,011943	0,004344	0,31024
64	0,011074	0,005213	0,385773
78	0,010205	0,006082	0,46748
96	0,009336	0,006951	0,556462
114	0,008467	0,007819	0,654143
132	0,007598	0,008688	0,762408
30 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,0162866	0	0
2	0,0154465	0,00084	0,052963361
4	0,0146063	0,00168	0,108889489
7	0,0137662	0,00252	0,168129601
12	0,012926	0,003361	0,231101326
19	0,0120859	0,004201	0,298306573
25	0,0112457	0,005041	0,370355866
31	0,0104056	0,005881	0,448002124
40	0,0095654	0,006721	0,532188719
49	0,0087253	0,007561	0,624119659
58	0,0078851	0,008402	0,72536544
68	0,007045	0,009242	0,838028754

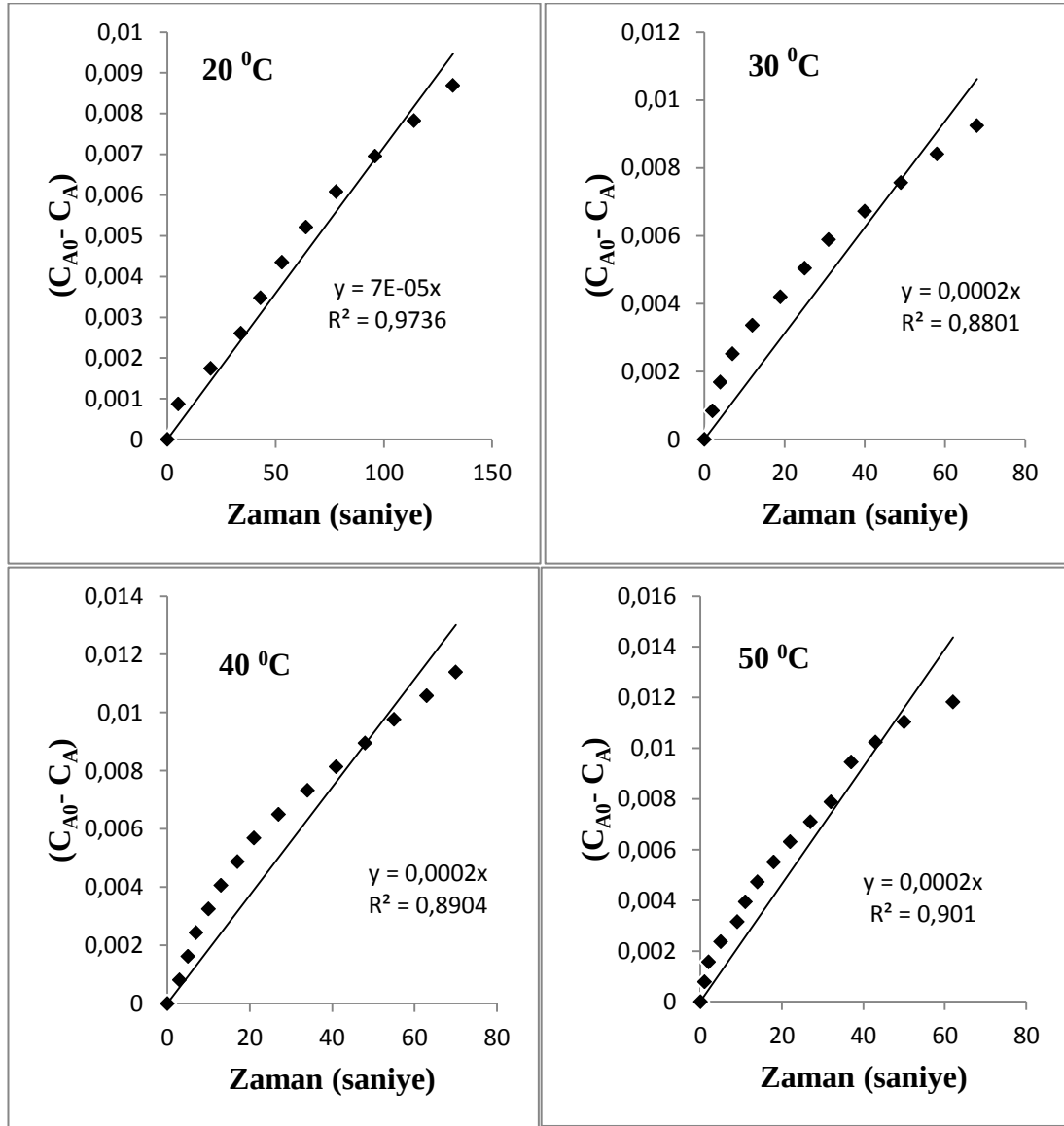
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.1. (Devam) %1 Pt/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

40 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
3	0,015473	0,000813	0,051227137
5	0,01466	0,001627	0,105220855
7	0,013847	0,00244	0,162297125
10	0,013033	0,003253	0,222829342
13	0,01222	0,004067	0,287263149
17	0,011407	0,00488	0,35613636
21	0,010593	0,005693	0,430106281
27	0,00978	0,006506	0,509987952
34	0,008967	0,00732	0,596809047
41	0,008154	0,008133	0,691890937
48	0,00734	0,008946	0,796972501
55	0,006527	0,00976	0,914406957
63	0,005714	0,010573	1,047490355
70	0,0049	0,011386	1,20104402
50 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
1	0,015499	0,000788	0,049601155
2	0,01471	0,001576	0,101791573
5	0,013922	0,002364	0,156856544
9	0,013134	0,003153	0,215131268
11	0,012346	0,003941	0,277013231
14	0,011558	0,004729	0,342978653
18	0,01077	0,005517	0,413604765
22	0,009982	0,006305	0,489600565
27	0,009193	0,007093	0,571850254
32	0,008405	0,007881	0,661476175
37	0,006829	0,009458	0,869152596
43	0,006041	0,010246	0,991780697
50	0,005253	0,011034	1,131576153
62	0,004465	0,011822	1,294140426

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.1'deki verilerle Şekil 4.1'deki grafikler çizilmiştir.



Şekil 4.1. %1Pt/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 0. mertebe için zamana karşı $(C_{A0} - C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

SDVB destekli %1 Ru katalizörü

Çizelge 4.2. %1 Ru/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

20 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
4	0,015418	0,000869	0,054821
11	0,014549	0,001738	0,112823
18	0,01368	0,002606	0,174398
27	0,012811	0,003475	0,240014
34	0,011943	0,004344	0,31024
42	0,011074	0,005213	0,385773
47	0,010205	0,006082	0,46748
52	0,009336	0,006951	0,556462
57	0,008467	0,007819	0,654143
63	0,007598	0,008688	0,762408
76	0,00673	0,009557	0,883833
88	0,005861	0,010426	1,022068
102	0,004992	0,011295	1,182524
112	0,004558	0,011729	1,273568
30 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,0162866	0	0
3	0,0154465	0,00084	0,052963
8	0,0146063	0,00168	0,108889
13	0,0137662	0,00252	0,16813
20	0,012926	0,003361	0,231101
25	0,0120859	0,004201	0,298307
29	0,0112457	0,005041	0,370356
32	0,0104056	0,005881	0,448002
35	0,0095654	0,006721	0,532189
41	0,0087253	0,007561	0,62412
47	0,0078851	0,008402	0,725365
56	0,007045	0,009242	0,838029
65	0,0062048	0,010082	0,965016
76	0,0053647	0,010922	1,110507
92	0,0045245	0,011762	1,28083

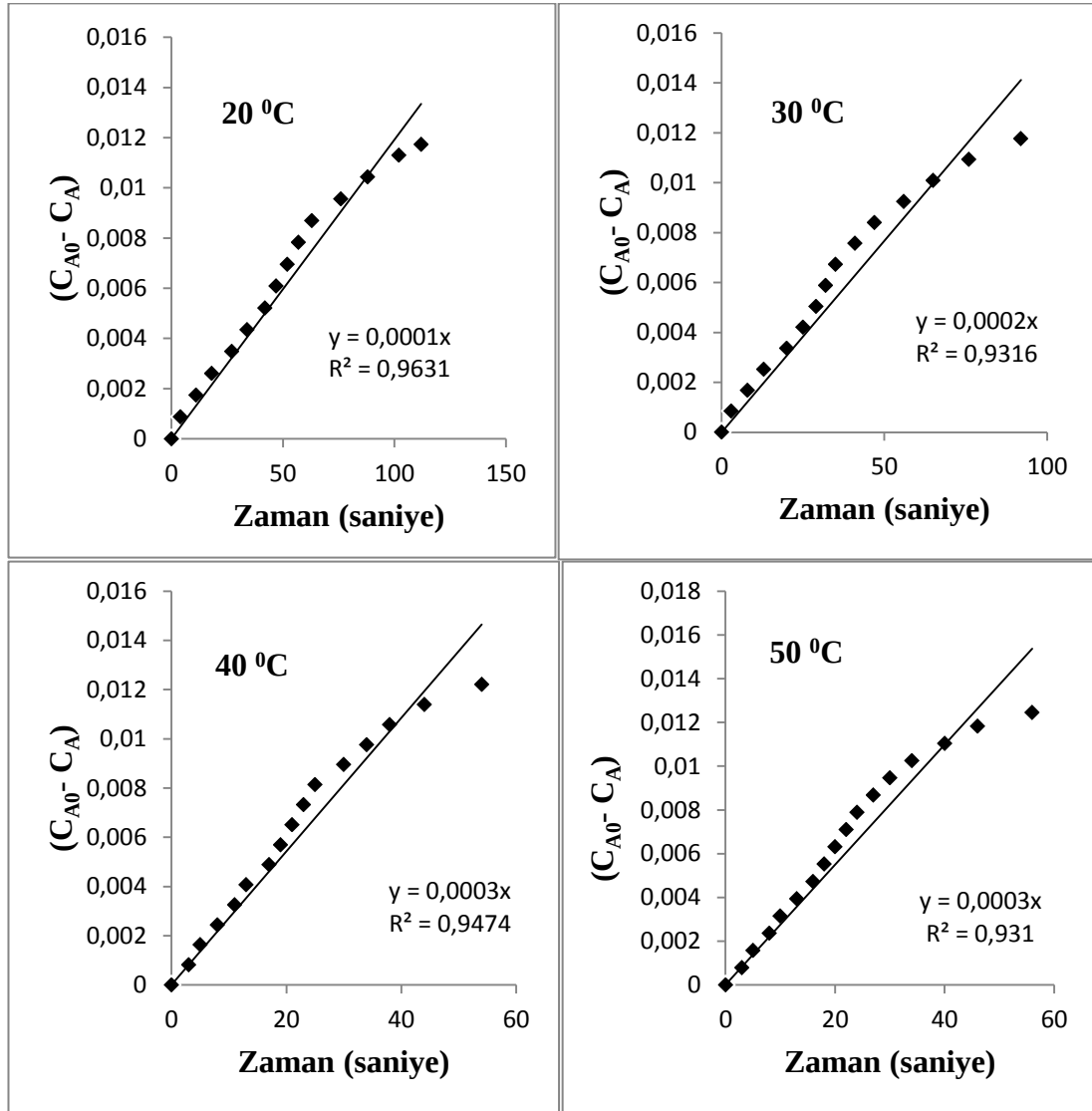
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.2.(Devam) %1 Ru/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

40 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
3	0,015473	0,000813	0,051227
5	0,01466	0,001627	0,105221
8	0,013847	0,00244	0,162297
11	0,013033	0,003253	0,222829
13	0,01222	0,004067	0,287263
17	0,011407	0,00488	0,356136
19	0,010593	0,005693	0,430106
21	0,00978	0,006506	0,509988
23	0,008967	0,00732	0,596809
25	0,008154	0,008133	0,691891
30	0,00734	0,008946	0,796973
34	0,006527	0,00976	0,914407
38	0,005714	0,010573	1,04749
44	0,0049	0,011386	1,201044
54	0,004087	0,0122	1,38253
50 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
3	0,015499	0,000788	0,049601
5	0,01471	0,001576	0,101792
8	0,013922	0,002364	0,156857
10	0,013134	0,003153	0,215131
13	0,012346	0,003941	0,277013
16	0,011558	0,004729	0,342979
18	0,01077	0,005517	0,413605
20	0,009982	0,006305	0,489601
22	0,009193	0,007093	0,57185
24	0,008405	0,007881	0,661476
27	0,007617	0,008669	0,759933
30	0,006829	0,009458	0,869153
34	0,006041	0,010246	0,991781
40	0,005253	0,011034	1,131576
46	0,004465	0,011822	1,29414
56	0,003834	0,012452	1,446382

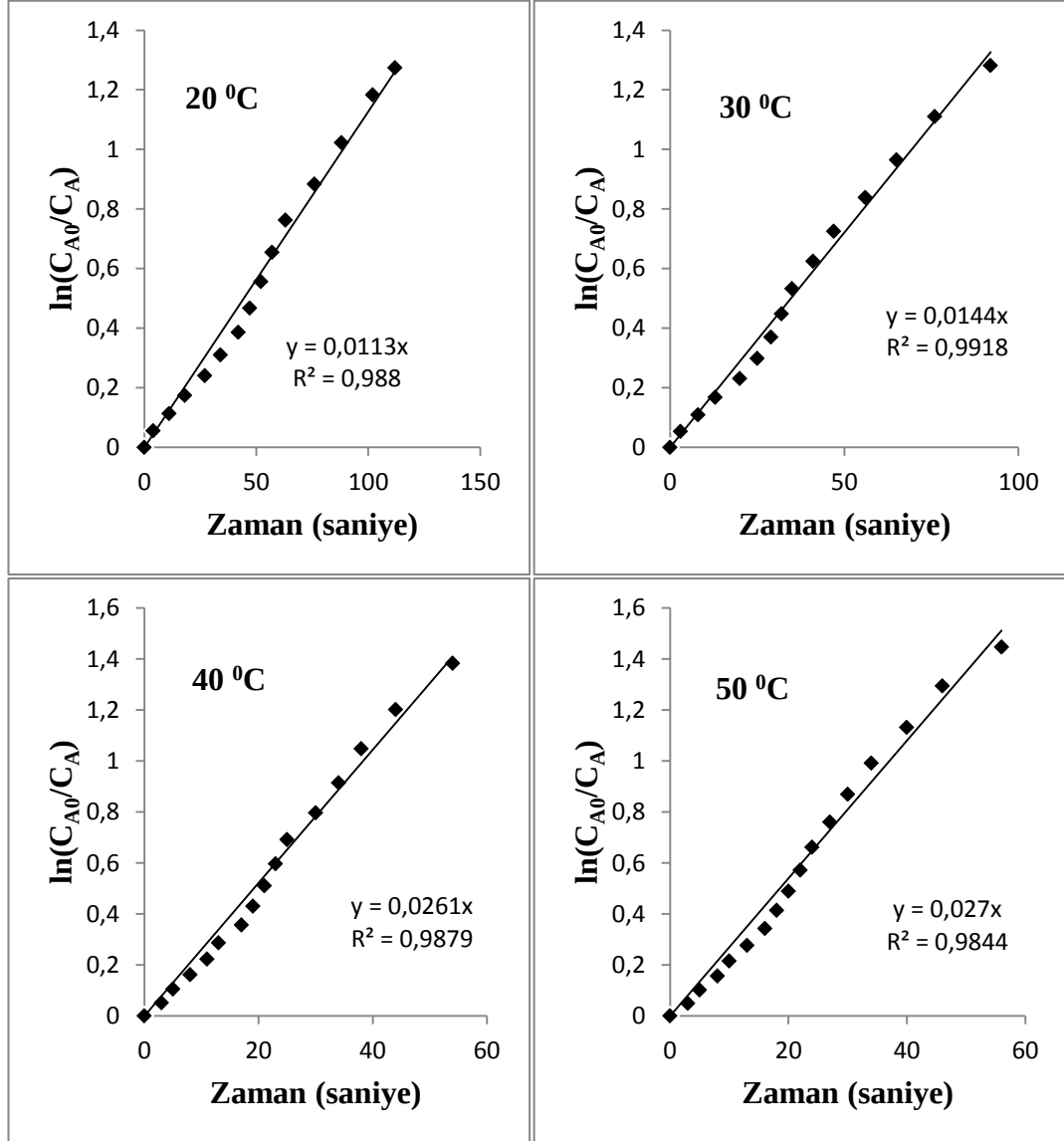
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.2'deki verilerle Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'teki grafikler çizilmiştir.



Şekil 4.2. %1 Ru/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 0. mertebe için zamana karşı $(C_{A0} - C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler



Şekil 4.3. %1 Ru/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{A0}/C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

SDVB destekli %5 Co katalizörü.

Çizelge 4.3. %5 Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

20 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
2	0,015418	0,000869	0,054821
6	0,014549	0,001738	0,112823
12	0,01368	0,002606	0,174398
21	0,012811	0,003475	0,240014
31	0,011943	0,004344	0,31024
39	0,011074	0,005213	0,385773
52	0,010205	0,006082	0,46748
67	0,009336	0,006951	0,556462
88	0,008467	0,007819	0,654143
101	0,007598	0,008688	0,762408
126	0,00673	0,009557	0,883833
145	0,005861	0,010426	1,022068
168	0,005079	0,011208	1,165269
30 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,0162866	0	0
2	0,0154465	0,00084	0,052963
5	0,0146063	0,00168	0,108889
10	0,0137662	0,00252	0,16813
15	0,012926	0,003361	0,231101
21	0,0120859	0,004201	0,298307
30	0,0112457	0,005041	0,370356
41	0,0104056	0,005881	0,448002
50	0,0095654	0,006721	0,532189
61	0,0087253	0,007561	0,62412
74	0,0078851	0,008402	0,725365
91	0,007045	0,009242	0,838029
110	0,0062048	0,010082	0,965016
128	0,0053647	0,010922	1,110507
140	0,0048606	0,011426	1,209184

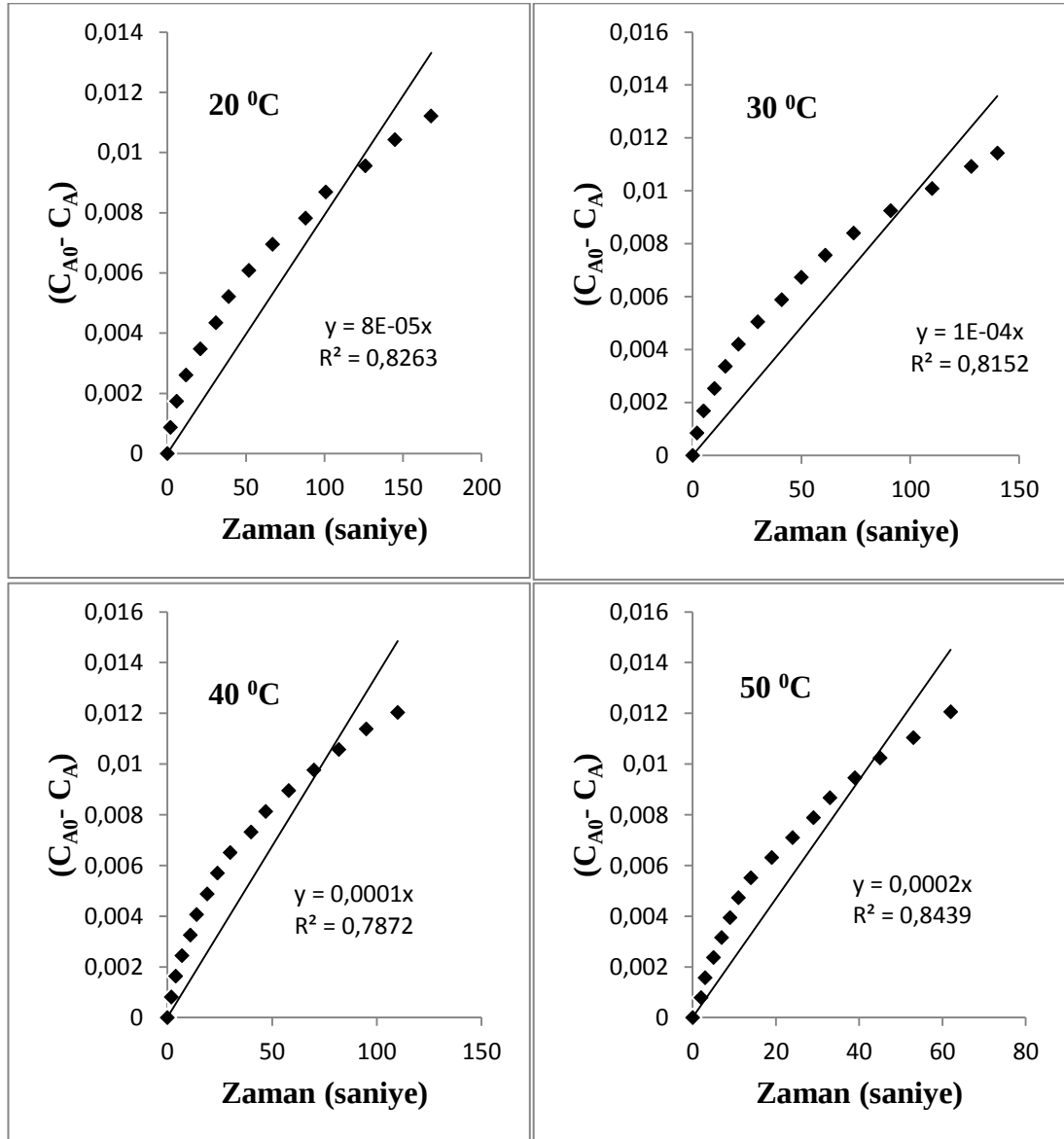
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.3. (Devam) %5 Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

40 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
2	0,015473	0,000813	0,051227
4	0,01466	0,001627	0,105221
7	0,013847	0,00244	0,162297
11	0,013033	0,003253	0,222829
14	0,01222	0,004067	0,287263
19	0,011407	0,00488	0,356136
24	0,010593	0,005693	0,430106
30	0,00978	0,006506	0,509988
40	0,008967	0,00732	0,596809
47	0,008154	0,008133	0,691891
58	0,00734	0,008946	0,796973
70	0,006527	0,00976	0,914407
82	0,005714	0,010573	1,04749
95	0,0049	0,011386	1,201044
110	0,00425	0,012037	1,343502
50 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
2	0,015499	0,000788	0,049601
3	0,01471	0,001576	0,101792
5	0,013922	0,002364	0,156857
7	0,013134	0,003153	0,215131
9	0,012346	0,003941	0,277013
11	0,011558	0,004729	0,342979
14	0,01077	0,005517	0,413605
19	0,009982	0,006305	0,489601
24	0,009193	0,007093	0,57185
29	0,008405	0,007881	0,661476
33	0,007617	0,008669	0,759933
39	0,006829	0,009458	0,869153
45	0,006041	0,010246	0,991781
53	0,005253	0,011034	1,131576
62	0,004228	0,012058	1,348551

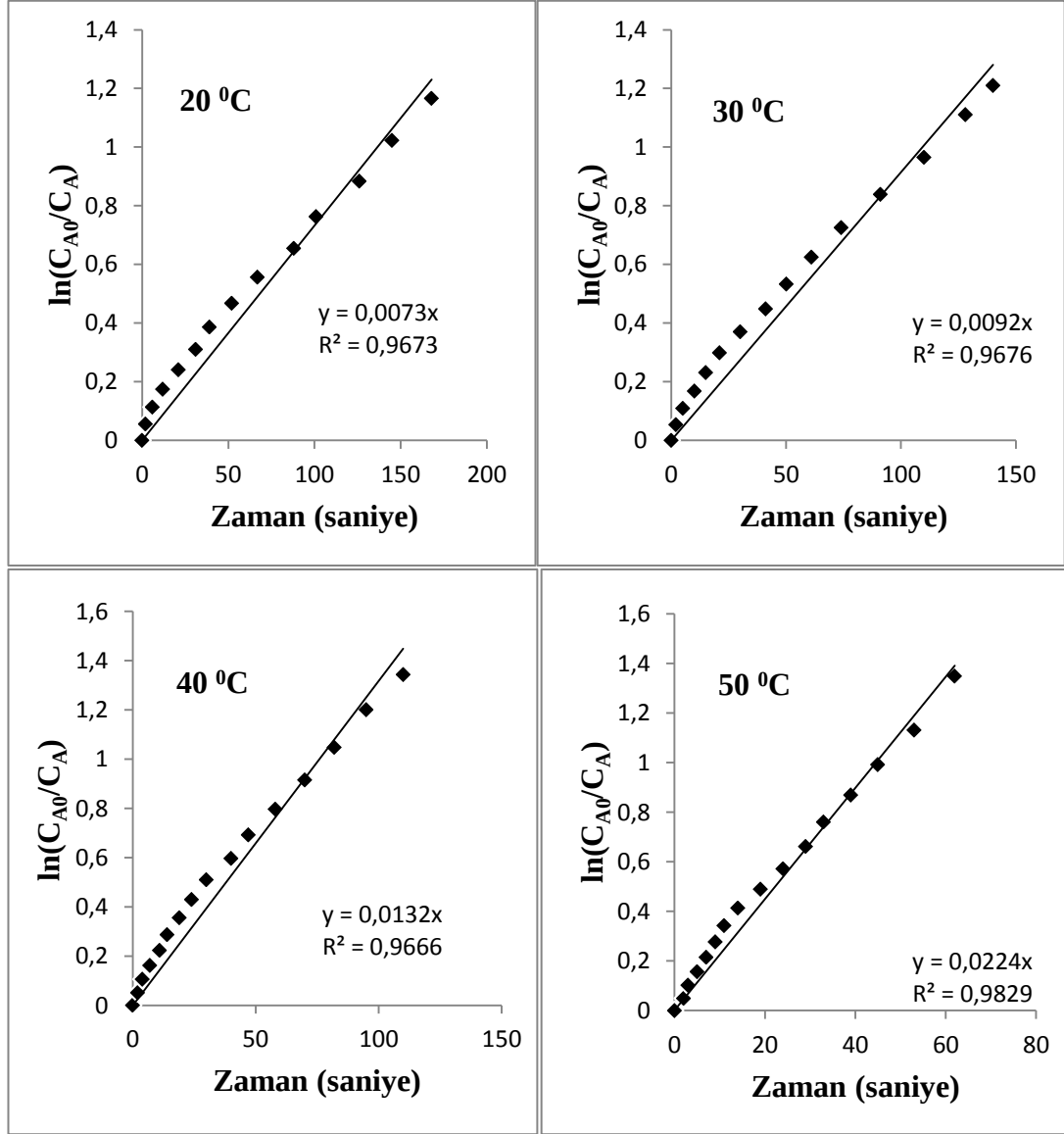
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.3'teki verilerle Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'teki grafikler çizilmiştir.



Şekil 4.4. %5 Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 0. mertebe için zamana karşı $(C_{A0} - C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler



Şekil 4.5. %5 Co/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{A0}/C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

SDVB destekli %2 Sn katalizörü.

Çizelge 4.4. %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

20 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
3	0,015418	0,000869	0,054821
6	0,014549	0,001738	0,112823
12	0,01368	0,002606	0,174398
18	0,012811	0,003475	0,240014
25	0,011943	0,004344	0,31024
32	0,011074	0,005213	0,385773
40	0,010205	0,006082	0,46748
49	0,009336	0,006951	0,556462
59	0,008467	0,007819	0,654143
72	0,007598	0,008688	0,762408
88	0,00673	0,009557	0,883833
110	0,005861	0,010426	1,022068
130	0,004818	0,011468	1,217953
30 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,0162866	0	0
3	0,0154465	0,00084	0,052963
6	0,0146063	0,00168	0,108889
9	0,0137662	0,00252	0,16813
13	0,012926	0,003361	0,231101
17	0,0120859	0,004201	0,298307
21	0,0112457	0,005041	0,370356
26	0,0104056	0,005881	0,448002
31	0,0095654	0,006721	0,532189
36	0,0087253	0,007561	0,62412
43	0,0078851	0,008402	0,725365
51	0,007045	0,009242	0,838029
62	0,0062048	0,010082	0,965016
77	0,0053647	0,010922	1,110507
86	0,0045245	0,011762	1,28083
101	0,0040204	0,012266	1,398952

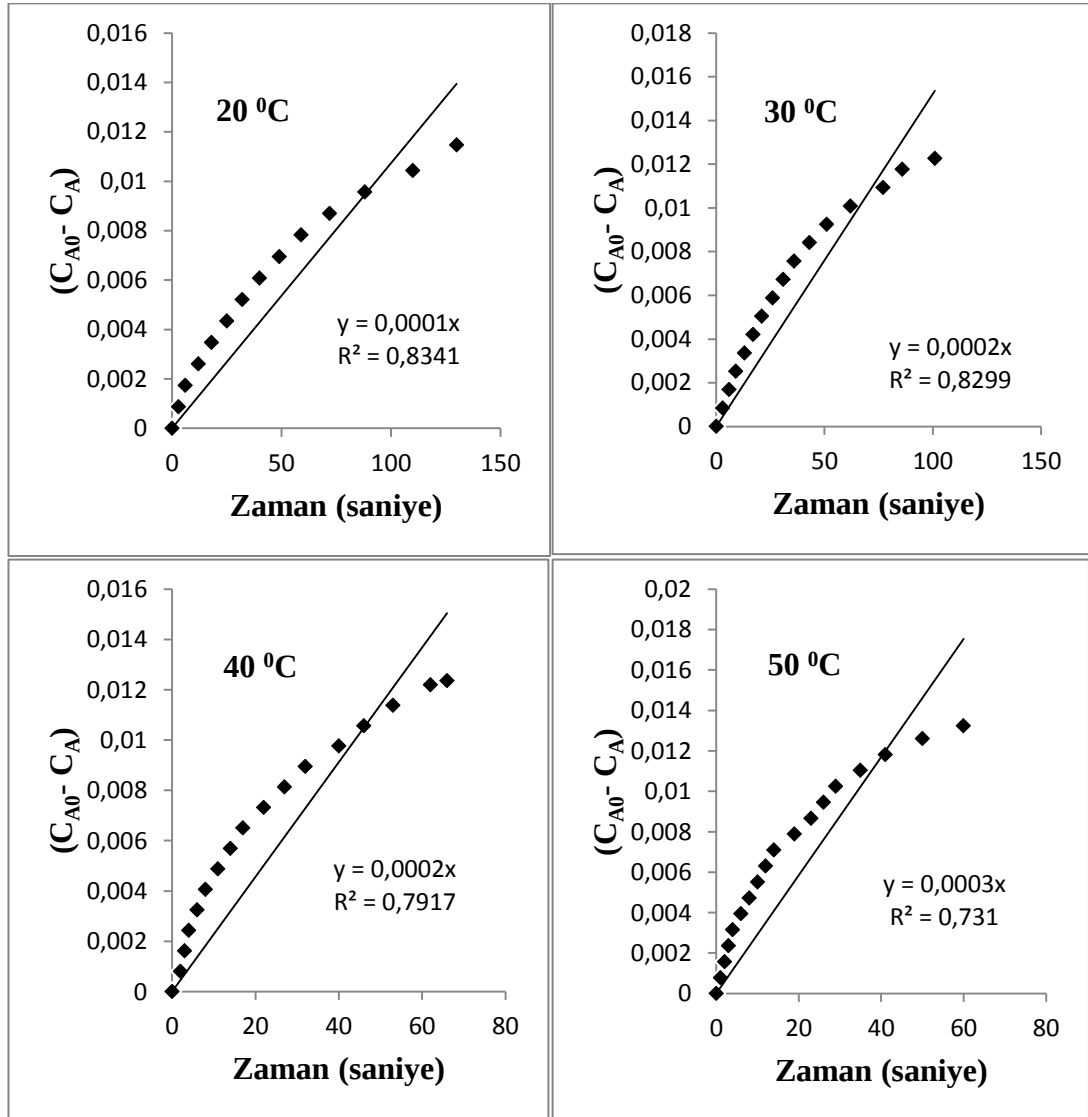
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.4. (Devam) %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

40 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
2	0,015473	0,000813	0,051227
3	0,01466	0,001627	0,105221
4	0,013847	0,00244	0,162297
6	0,013033	0,003253	0,222829
8	0,01222	0,004067	0,287263
11	0,011407	0,00488	0,356136
14	0,010593	0,005693	0,430106
17	0,00978	0,006506	0,509988
22	0,008967	0,00732	0,596809
27	0,008154	0,008133	0,691891
32	0,00734	0,008946	0,796973
40	0,006527	0,00976	0,914407
46	0,005714	0,010573	1,04749
53	0,0049	0,011386	1,201044
62	0,004087	0,0122	1,38253
66	0,003924	0,012362	1,423144
50 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
1	0,015499	0,000788	0,049601
2	0,01471	0,001576	0,101792
3	0,013922	0,002364	0,156857
4	0,013134	0,003153	0,215131
6	0,012346	0,003941	0,277013
8	0,011558	0,004729	0,342979
10	0,01077	0,005517	0,413605
12	0,009982	0,006305	0,489601
14	0,009193	0,007093	0,57185
19	0,008405	0,007881	0,661476
23	0,007617	0,008669	0,759933
26	0,006829	0,009458	0,869153
29	0,006041	0,010246	0,991781
35	0,005253	0,011034	1,131576
41	0,004465	0,011822	1,29414
50	0,003677	0,01261	1,488361
60	0,003046	0,013241	1,676489

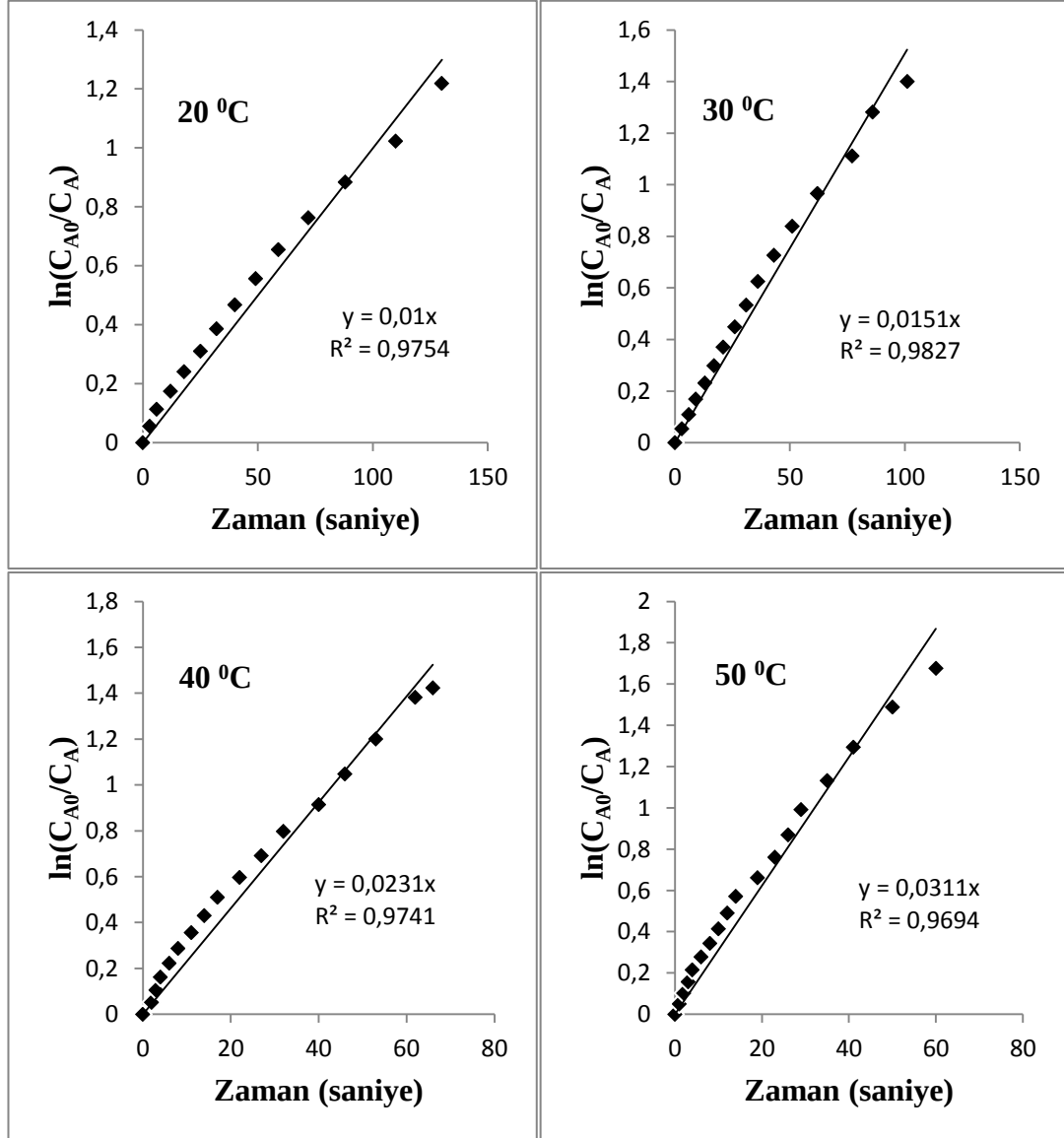
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.4'teki verilerle Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'deki grafikler çizilmiştir.



Şekil 4.6. %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 0. mertebe için zamana karşı $(C_{A0} - C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler



Şekil 4.7. %2 Sn/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{A0}/C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

SDVB destekli %2 Cs katalizörü.

Çizelge 4.5. %2 Cs/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

20 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
3	0,015418	0,000869	0,054821
9	0,014549	0,001738	0,112823
16	0,01368	0,002606	0,174398
24	0,012811	0,003475	0,240014
33	0,011943	0,004344	0,31024
42	0,011074	0,005213	0,385773
52	0,010205	0,006082	0,46748
66	0,009336	0,006951	0,556462
80	0,008467	0,007819	0,654143
98	0,007598	0,008688	0,762408
118	0,00673	0,009557	0,883833
146	0,005861	0,010426	1,022068
186	0,004558	0,011729	1,273568
30 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,0162866	0	0
3	0,0154465	0,00084	0,052963
5	0,0146063	0,00168	0,108889
9	0,0137662	0,00252	0,16813
15	0,012926	0,003361	0,231101
20	0,0120859	0,004201	0,298307
26	0,0112457	0,005041	0,370356
32	0,0104056	0,005881	0,448002
39	0,0095654	0,006721	0,532189
50	0,0087253	0,007561	0,62412
59	0,0078851	0,008402	0,725365
69	0,007045	0,009242	0,838029
85	0,0062048	0,010082	0,965016
103	0,0053647	0,010922	1,110507
124	0,0043565	0,01193	1,318675

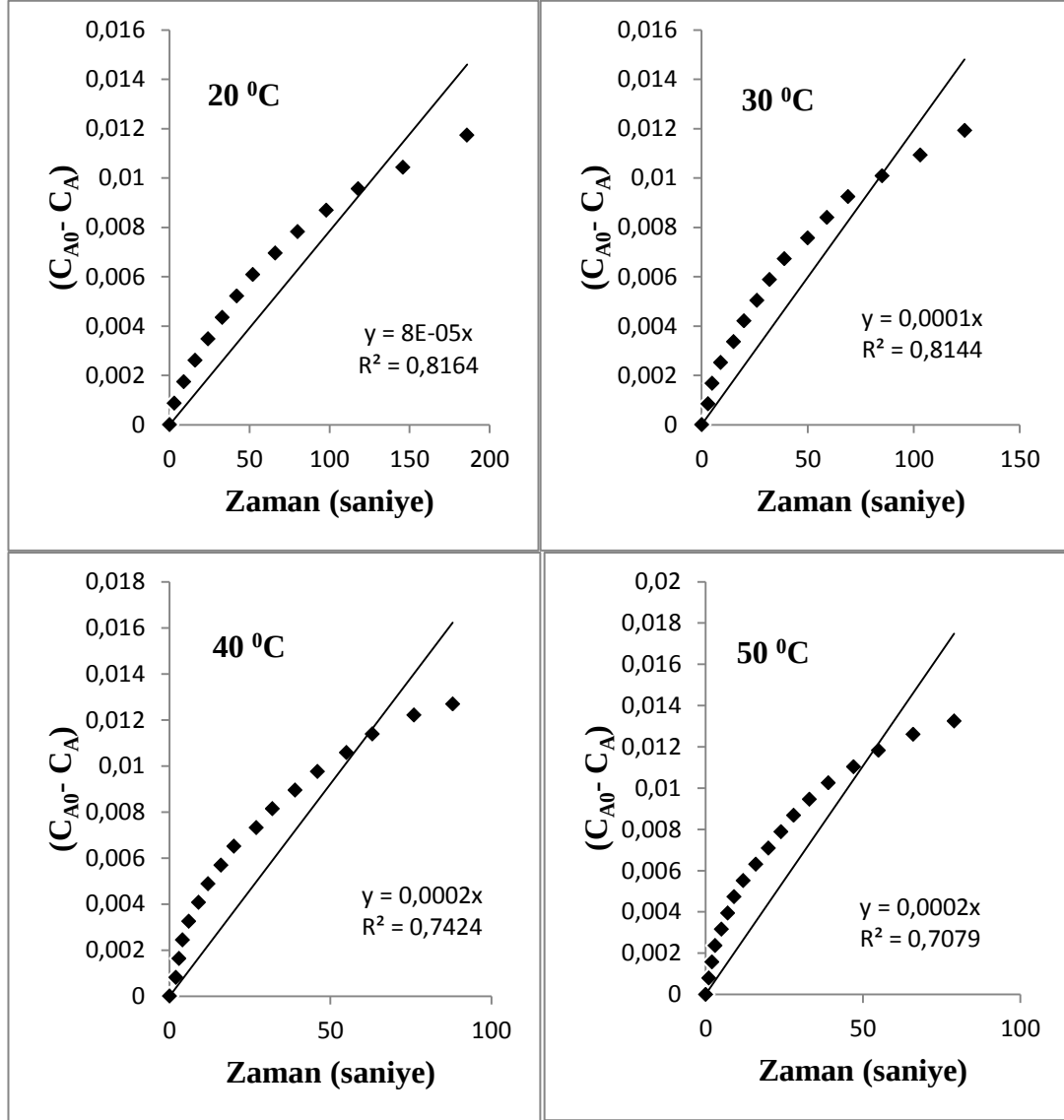
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.5. (Devam) %2 Cs/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

40 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
2	0,015473	0,000813	0,051227
3	0,01466	0,001627	0,105221
4	0,013847	0,00244	0,162297
6	0,013033	0,003253	0,222829
9	0,01222	0,004067	0,287263
12	0,011407	0,00488	0,356136
16	0,010593	0,005693	0,430106
20	0,00978	0,006506	0,509988
27	0,008967	0,00732	0,596809
32	0,008154	0,008133	0,691891
39	0,00734	0,008946	0,796973
46	0,006527	0,00976	0,914407
55	0,005714	0,010573	1,04749
63	0,0049	0,011386	1,201044
76	0,004087	0,0122	1,38253
88	0,003599	0,012688	1,509681
50 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
1	0,015499	0,000788	0,049601
2	0,01471	0,001576	0,101792
3	0,013922	0,002364	0,156857
5	0,013134	0,003153	0,215131
7	0,012346	0,003941	0,277013
9	0,011558	0,004729	0,342979
12	0,01077	0,005517	0,413605
16	0,009982	0,006305	0,489601
20	0,009193	0,007093	0,57185
24	0,008405	0,007881	0,661476
28	0,007617	0,008669	0,759933
33	0,006829	0,009458	0,869153
39	0,006041	0,010246	0,991781
47	0,005253	0,011034	1,131576
55	0,004465	0,011822	1,29414
66	0,003677	0,01261	1,488361
79	0,003046	0,013241	1,676489

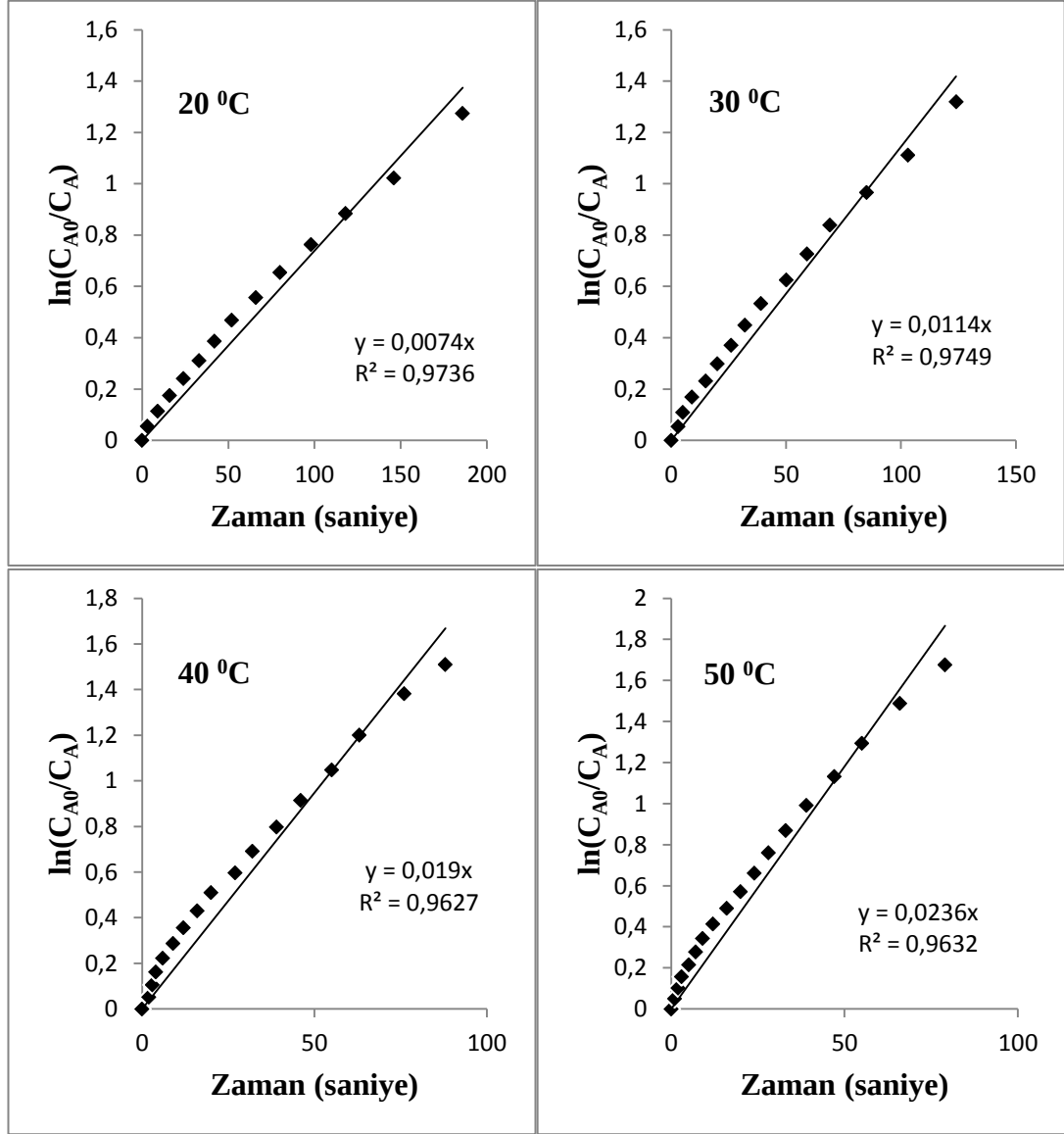
Çizelge 4.5'teki verilerle Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'daki grafikler çizilmiştir.

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler



Şekil 4.8. %2 Cs/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 0. mertebe için zamana karşı $(C_{A0} - C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler



Şekil 4.9. %2 Cs/SDVB katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{A0}/C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

γ -Al₂O₃ destekli %1 Pt katalizörü.

Çizelge 4.6. %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

20 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
2	0,015418	0,000869	0,054821
4	0,014549	0,001738	0,112823
6	0,01368	0,002606	0,174398
9	0,012811	0,003475	0,240014
11	0,011943	0,004344	0,31024
14	0,011074	0,005213	0,385773
18	0,010205	0,006082	0,46748
21	0,009336	0,006951	0,556462
25	0,008467	0,007819	0,654143
30	0,007598	0,008688	0,762408
34	0,00673	0,009557	0,883833
40	0,005861	0,010426	1,022068
46	0,004992	0,011295	1,182524
57	0,004123	0,012164	1,37374
68	0,003862	0,012424	1,439043
30 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB0}/C_{AB})$
0	0,0162866	0	0
2	0,0154465	0,00084	0,052963
2,5	0,0146063	0,00168	0,108889
3	0,0137662	0,00252	0,16813
4	0,012926	0,003361	0,231101
5	0,0120859	0,004201	0,298307
8	0,0112457	0,005041	0,370356
9	0,0104056	0,005881	0,448002
11	0,0095654	0,006721	0,532189
14	0,0087253	0,007561	0,62412
16	0,0078851	0,008402	0,725365
19	0,007045	0,009242	0,838029
22	0,0062048	0,010082	0,965016
25	0,0053647	0,010922	1,110507
29	0,0045245	0,011762	1,28083
36	0,0036844	0,012602	1,486241

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

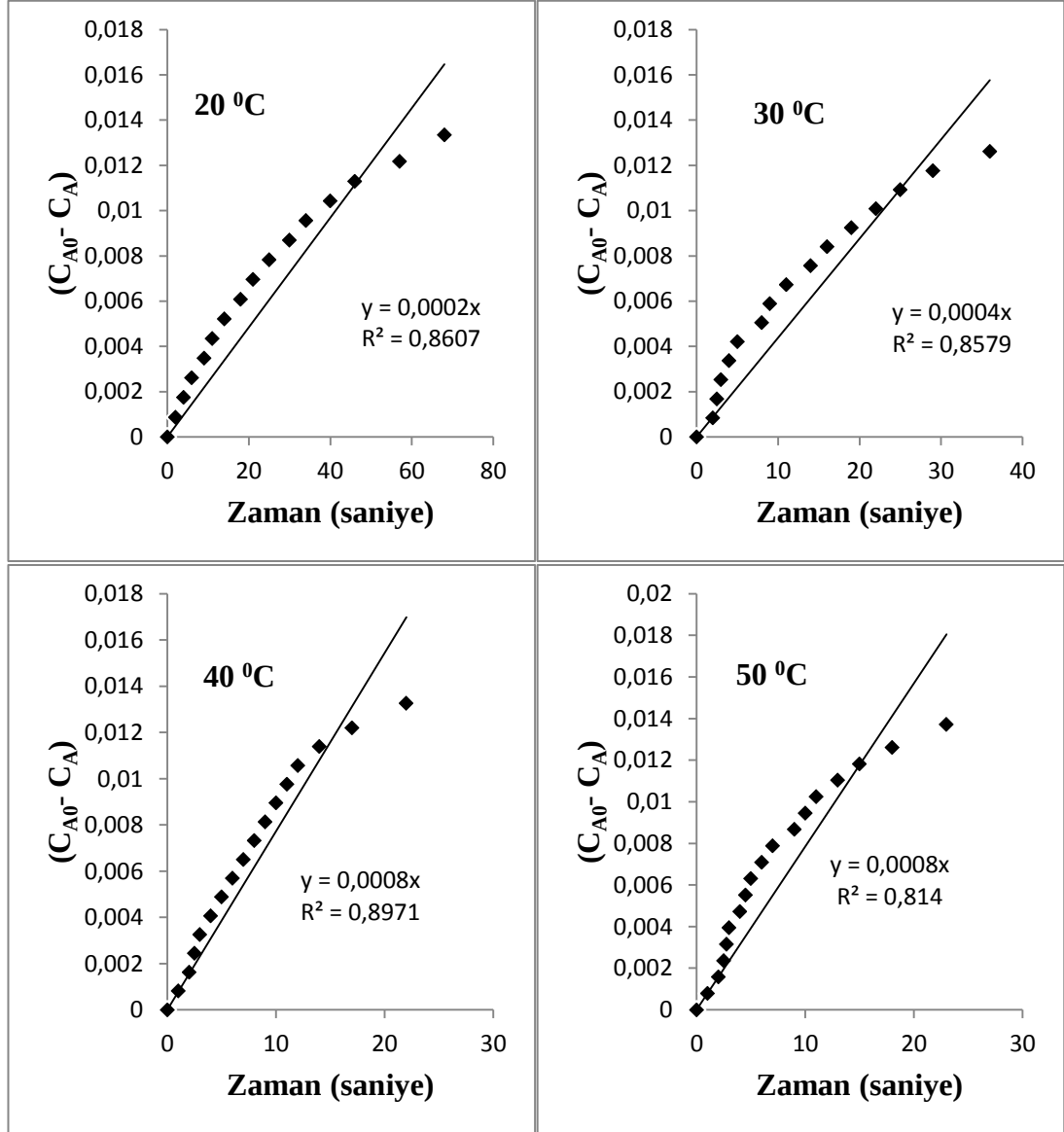
Çizelge 4.6. (Devam) %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

40 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
1	0,015473	0,000813	0,051227
2	0,01466	0,001627	0,105221
2,5	0,013847	0,00244	0,162297
3	0,013033	0,003253	0,222829
4	0,01222	0,004067	0,287263
5	0,011407	0,00488	0,356136
6	0,010593	0,005693	0,430106
7	0,00978	0,006506	0,509988
8	0,008967	0,00732	0,596809
9	0,008154	0,008133	0,691891
10	0,00734	0,008946	0,796973
11	0,006527	0,00976	0,914407
12	0,005714	0,010573	1,04749
14	0,0049	0,011386	1,201044
17	0,004087	0,0122	1,38253
22	0,00303	0,013257	1,681877

50 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
1	0,015499	0,000788	0,049601
2	0,01471	0,001576	0,101792
2,5	0,013922	0,002364	0,156857
2,75	0,013134	0,003153	0,215131
3	0,012346	0,003941	0,277013
4	0,011558	0,004729	0,342979
4,5	0,01077	0,005517	0,413605
5	0,009982	0,006305	0,489601
6	0,009193	0,007093	0,57185
7	0,008405	0,007881	0,661476
9	0,007617	0,008669	0,759933
10	0,006829	0,009458	0,869153
11	0,006041	0,010246	0,991781
13	0,005253	0,011034	1,131576
15	0,004465	0,011822	1,29414
18	0,003677	0,01261	1,488361
23	0,002573	0,013713	1,845194

Çizelge 4.6'daki verilerle Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'deki grafikler çizilmiştir.

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler



Şekil 4.10. %1 Pt/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 0. mertebe için zamana karşı $(C_{A0} - C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

γ -Al₂O₃ destekli %1 Ru katalizörü.

Çizelge 4.7. %1 Ru/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

20 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
2	0,015418	0,000869	0,054821
8	0,014549	0,001738	0,112823
17	0,01368	0,002606	0,174398
28	0,012811	0,003475	0,240014
38	0,011943	0,004344	0,31024
50	0,011074	0,005213	0,385773
64	0,010205	0,006082	0,46748
79	0,009336	0,006951	0,556462
95	0,008467	0,007819	0,654143
112	0,007598	0,008688	0,762408
134	0,00673	0,009557	0,883833
160	0,005861	0,010426	1,022068
190	0,004992	0,011295	1,182524
216	0,004123	0,012164	1,37374
30 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB0}/C_{AB})$
0	0,0162866	0	0
2	0,0154465	0,00084	0,052963
5	0,0146063	0,00168	0,108889
12	0,0137662	0,00252	0,16813
19	0,012926	0,003361	0,231101
27	0,0120859	0,004201	0,298307
36	0,0112457	0,005041	0,370356
45	0,0104056	0,005881	0,448002
54	0,0095654	0,006721	0,532189
65	0,0087253	0,007561	0,62412
77	0,0078851	0,008402	0,725365
91	0,007045	0,009242	0,838029
107	0,0062048	0,010082	0,965016
132	0,0053647	0,010922	1,110507
194	0,0036844	0,012602	1,486241

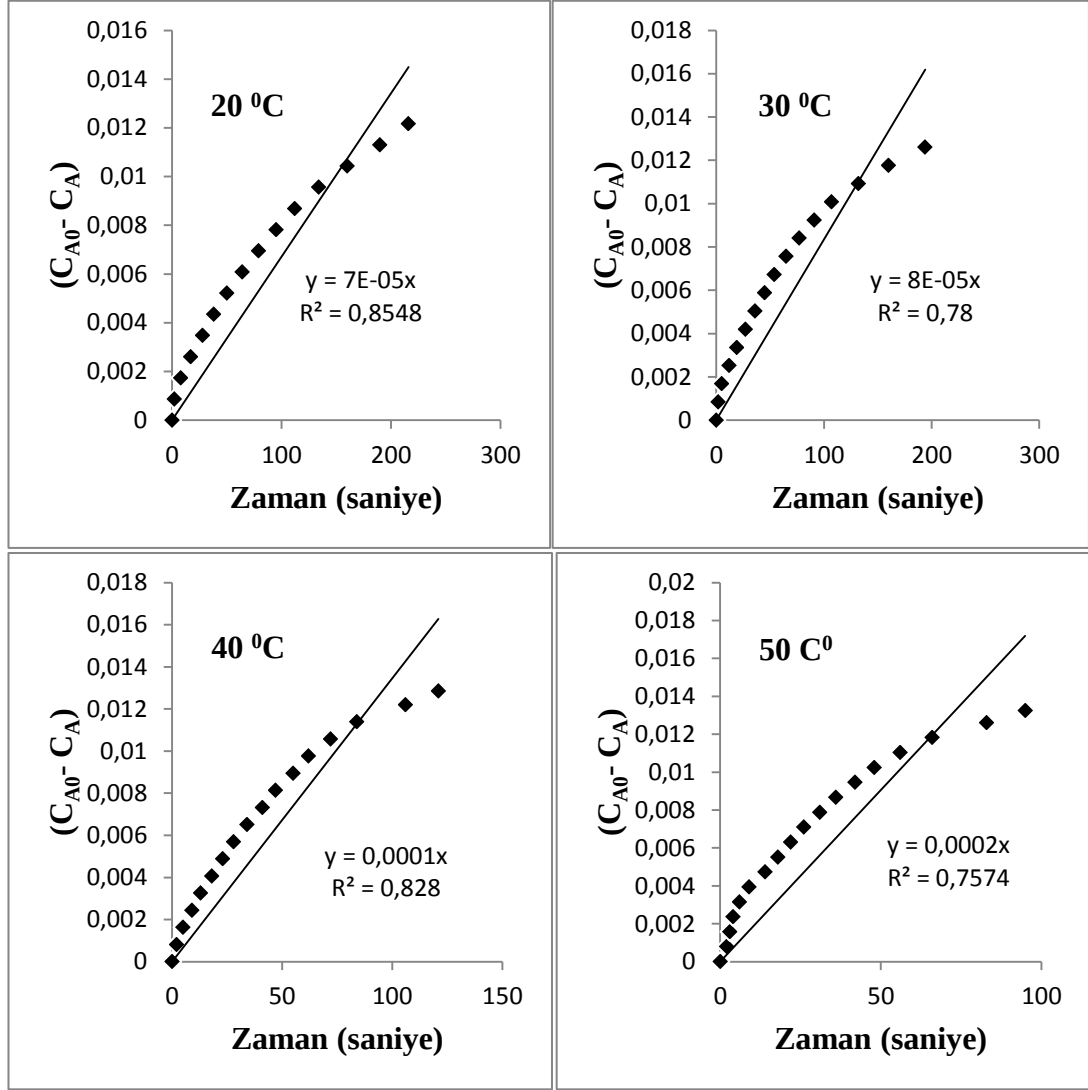
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.7. (Devam) %1 Ru/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

40 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
2	0,015473	0,000813	0,051227
5	0,01466	0,001627	0,105221
9	0,013847	0,00244	0,162297
13	0,013033	0,003253	0,222829
18	0,01222	0,004067	0,287263
23	0,011407	0,00488	0,356136
28	0,010593	0,005693	0,430106
34	0,00978	0,006506	0,509988
41	0,008967	0,00732	0,596809
47	0,008154	0,008133	0,691891
55	0,00734	0,008946	0,796973
62	0,006527	0,00976	0,914407
72	0,005714	0,010573	1,04749
84	0,0049	0,011386	1,201044
106	0,004087	0,0122	1,38253
121	0,003436	0,01285	1,55593
50 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
2	0,015499	0,000788	0,049601
3	0,01471	0,001576	0,101792
4	0,013922	0,002364	0,156857
6	0,013134	0,003153	0,215131
9	0,012346	0,003941	0,277013
14	0,011558	0,004729	0,342979
18	0,01077	0,005517	0,413605
22	0,009982	0,006305	0,489601
26	0,009193	0,007093	0,57185
31	0,008405	0,007881	0,661476
36	0,007617	0,008669	0,759933
42	0,006829	0,009458	0,869153
48	0,006041	0,010246	0,991781
56	0,005253	0,011034	1,131576
66	0,004465	0,011822	1,29414
83	0,003677	0,01261	1,488361
95	0,003046	0,013241	1,676489

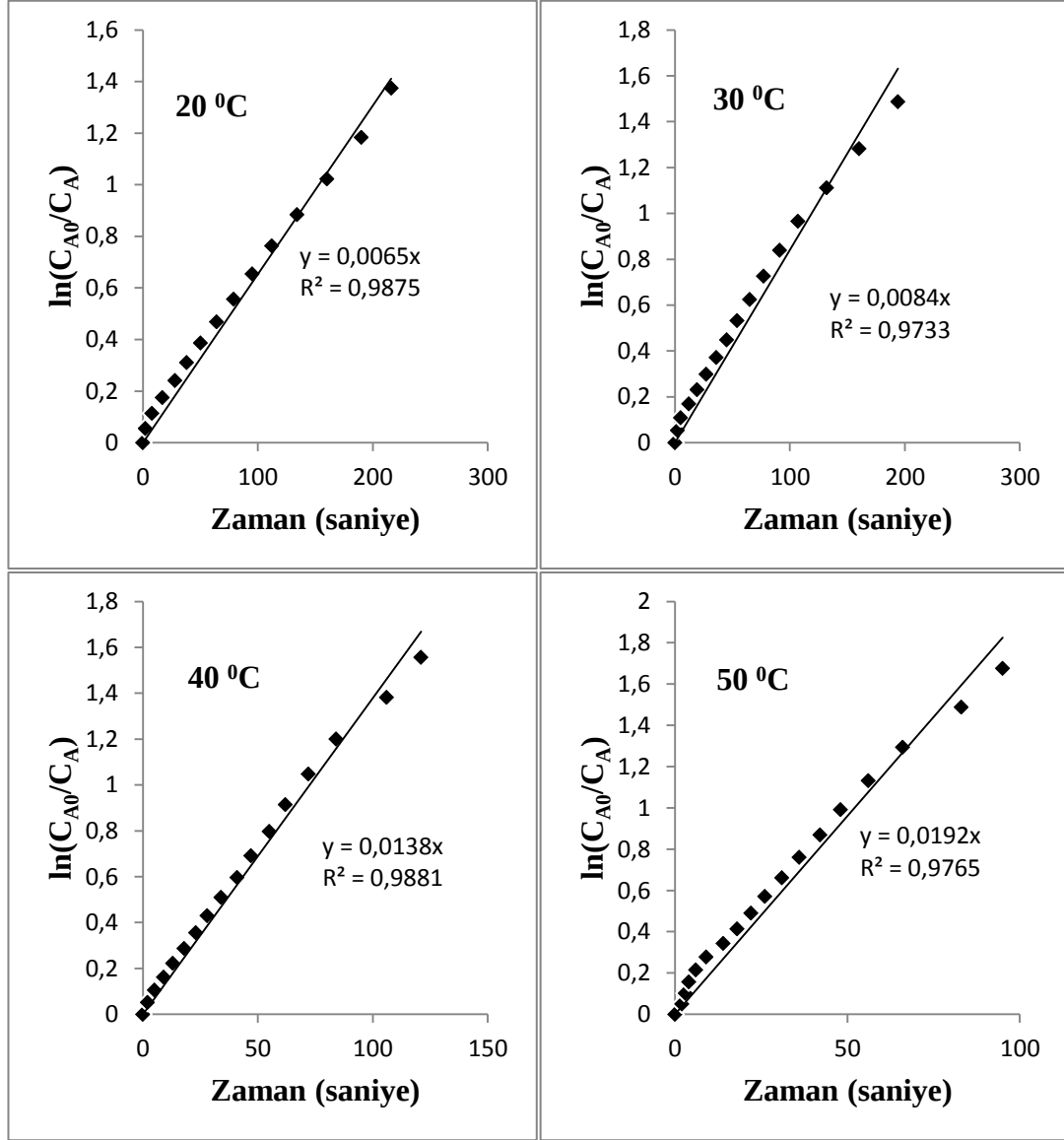
Çizelge 4.7'deki verilerle Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'deki grafikler çizilmiştir.

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler



Şekil 4.11. %1 Ru/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 0. mertebe için zamana karşı $(C_{A0} - C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler



Şekil 4.12. %1 Ru/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{A0}/C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

γ -Al₂O₃ destekli %5 Co katalizörü.

Çizelge 4.8. %5 Co/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

20 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
83	0,015418	0,000869	0,054821
150	0,014549	0,001738	0,112823
241	0,01368	0,002606	0,174398
296	0,012811	0,003475	0,240014
368	0,011943	0,004344	0,31024
428	0,011074	0,005213	0,385773
478	0,010205	0,006082	0,46748
540	0,009336	0,006951	0,556462
583	0,008467	0,007819	0,654143
624	0,007598	0,008688	0,762408
674	0,00673	0,009557	0,883833
734	0,005861	0,010426	1,022068
780	0,004992	0,011295	1,182524
30 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,0162866	0	0
30	0,0154465	0,00084	0,052963
62	0,0146063	0,00168	0,108889
101	0,0137662	0,00252	0,16813
158	0,012926	0,003361	0,231101
198	0,0120859	0,004201	0,298307
234	0,0112457	0,005041	0,370356
267	0,0104056	0,005881	0,448002
290	0,0095654	0,006721	0,532189
316	0,0087253	0,007561	0,62412
342	0,0078851	0,008402	0,725365
368	0,007045	0,009242	0,838029
398	0,0062048	0,010082	0,965016
436	0,0053647	0,010922	1,110507
498	0,0045245	0,011762	1,28083

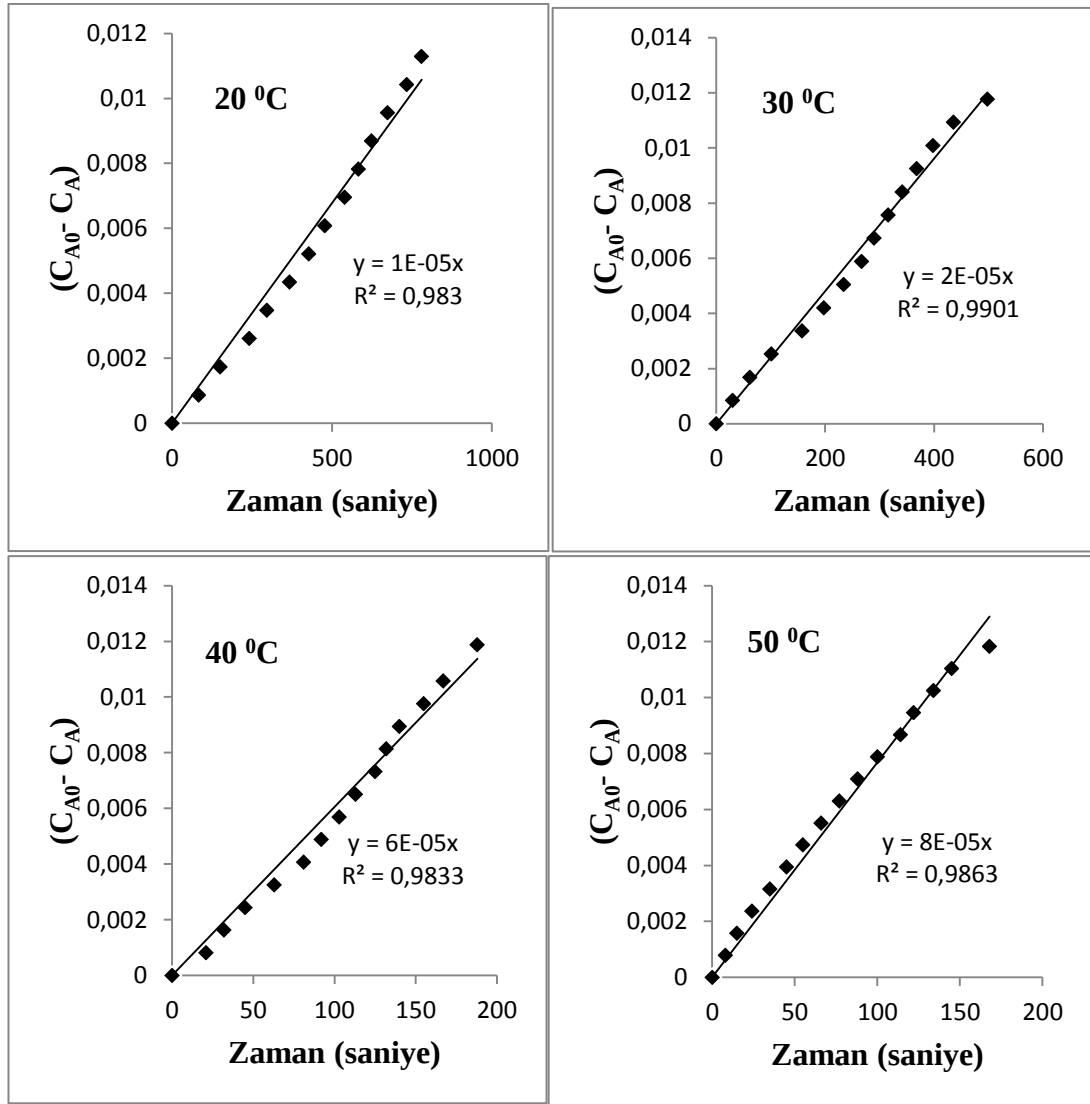
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.8. (Devam) %5 Co/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda n=0. ve n=1. mertebe için zamana karşı hesaplanan veriler

40 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
21	0,015473	0,000813	0,051227
32	0,01466	0,001627	0,105221
45	0,013847	0,00244	0,162297
63	0,013033	0,003253	0,222829
81	0,01222	0,004067	0,287263
92	0,011407	0,00488	0,356136
103	0,010593	0,005693	0,430106
113	0,00978	0,006506	0,509988
125	0,008967	0,00732	0,596809
132	0,008154	0,008133	0,691891
140	0,00734	0,008946	0,796973
155	0,006527	0,00976	0,914407
167	0,005714	0,010573	1,04749
188	0,004412	0,011874	1,30594
50 °C			
Zaman (s)	C_{AB} (mol/L)	n=0	n=1
		$(C_{AB_0} - C_{AB})$	$\ln(C_{AB_0}/C_{AB})$
0	0,016287	0	0
2	0,015499	0,000788	0,049601
9	0,01471	0,001576	0,101792
17	0,013922	0,002364	0,156857
29	0,013134	0,003153	0,215131
42	0,012346	0,003941	0,277013
55	0,011558	0,004729	0,342979
66	0,01077	0,005517	0,413605
77	0,009982	0,006305	0,489601
88	0,009193	0,007093	0,57185
100	0,008405	0,007881	0,661476
114	0,007617	0,008669	0,759933
122	0,006829	0,009458	0,869153
134	0,006041	0,010246	0,991781
145	0,005253	0,011034	1,131576
168	0,004465	0,011822	1,29414

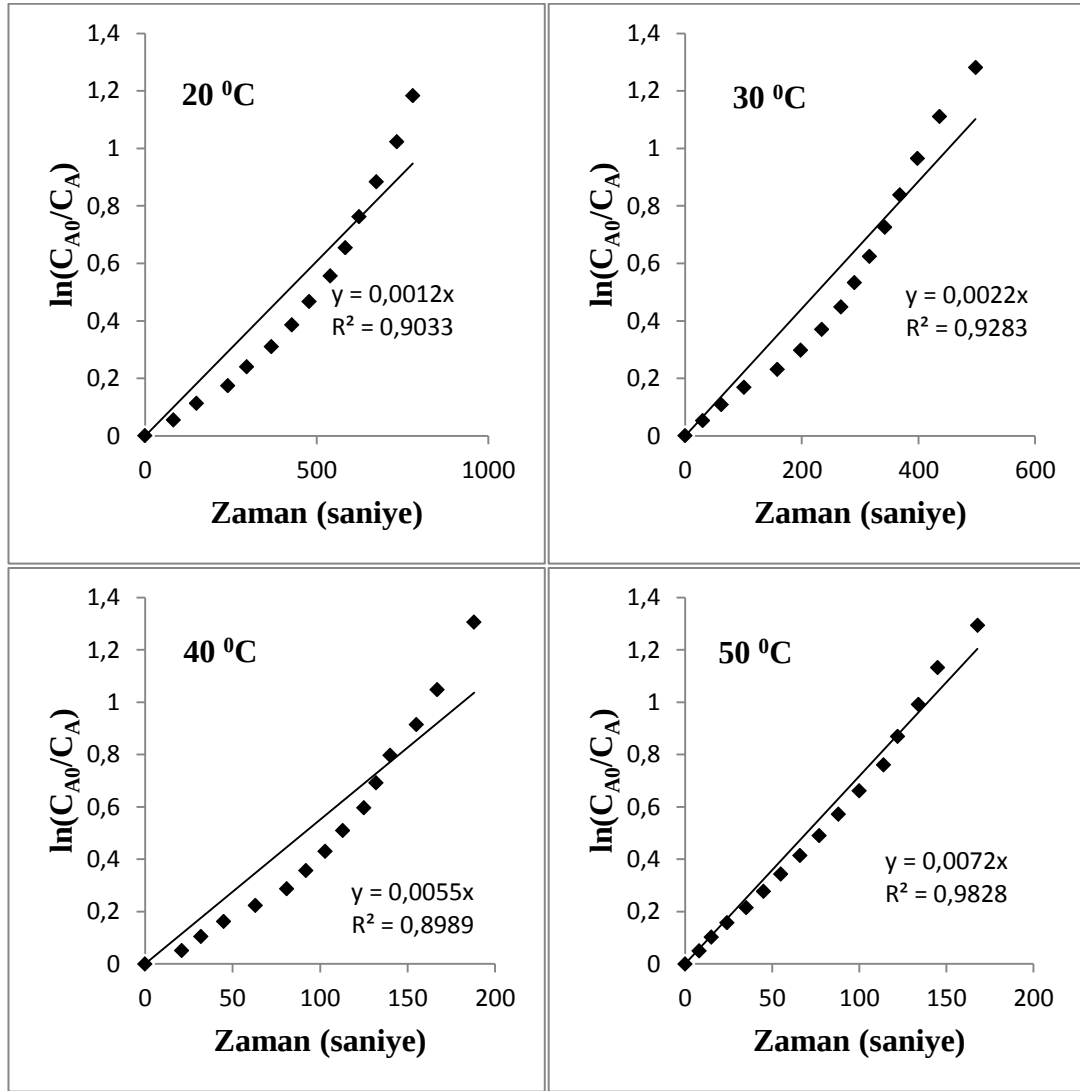
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

Çizelge 4.8'deki verilerle Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'teki grafikler çizilmiştir.



Şekil 4.13. %5Co/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 0. mertebe için zamana karşı $(C_{A0} - C_A)$ grafiği

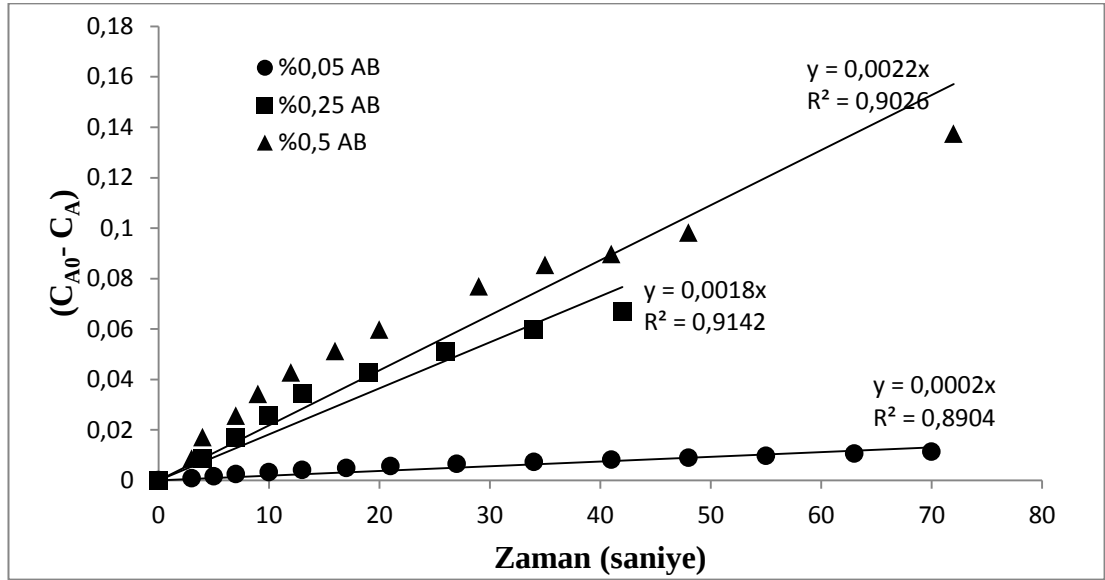
EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler



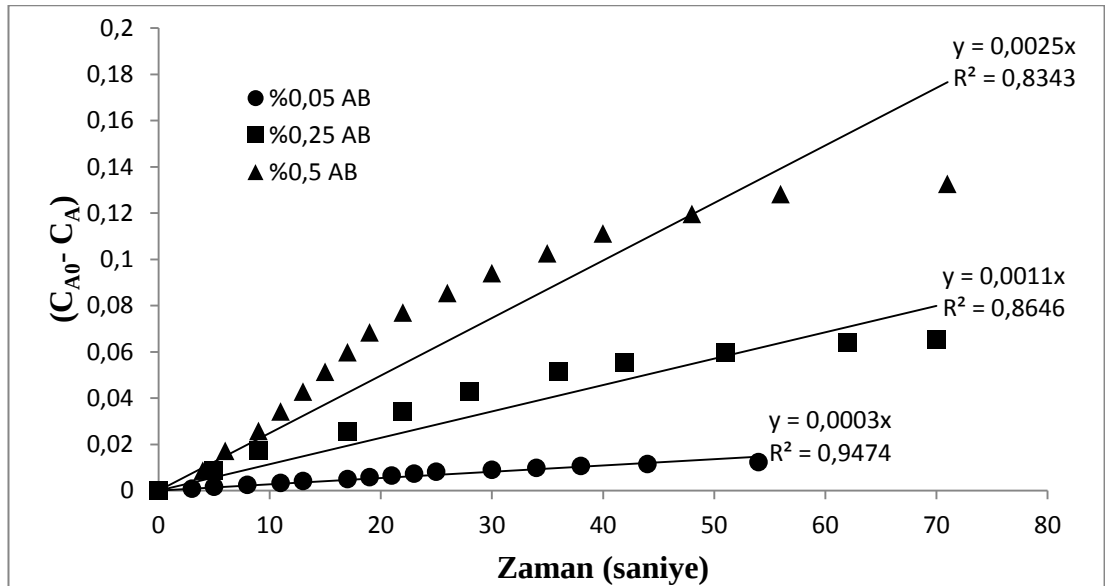
Şekil 4.14. %5 Co/Al₂O₃ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda 1.mertebe için zamana karşı $\ln(C_{A0}/C_A)$ grafiği

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler

AB başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisi

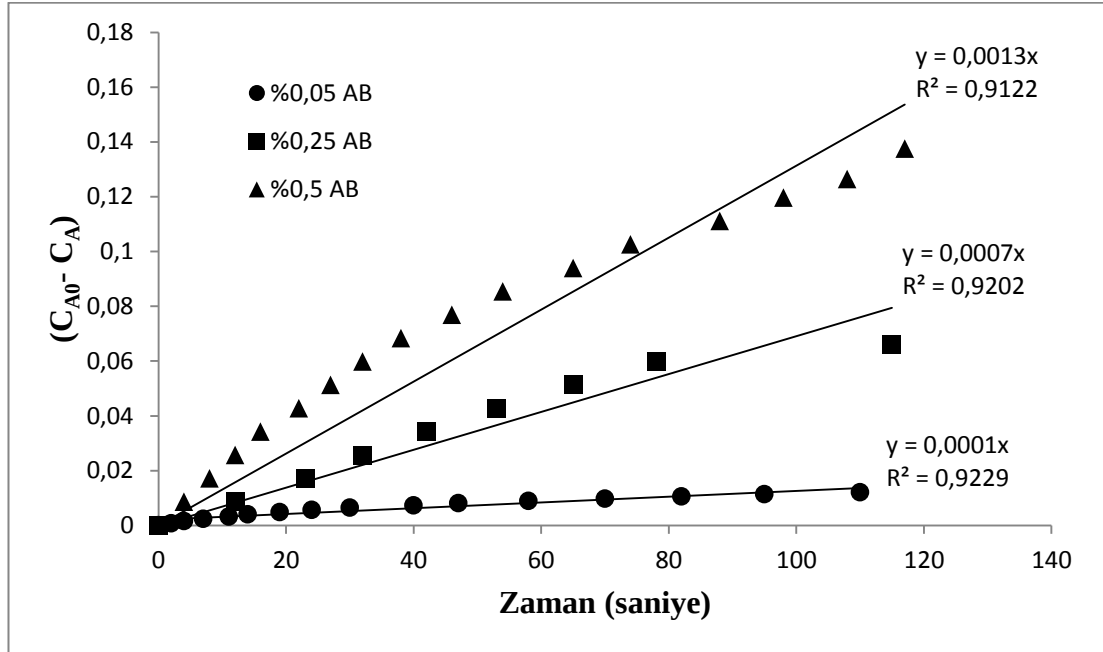


Şekil 4.15. Üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda 0.mertebe için zamana karşı (C_{AB0}-C_{AB}) grafiği (40 °C'de ve 0,5 g %1 Pt/SDVB)



Şekil 4.16. Üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda 0.mertebe için zamana karşı (C_{AB0}-C_{AB}) grafiği (40 °C'de ve 0,5 g %1 Ru/SDVB)

EK-4 (Devam) Bütün katalizörler için reaksiyon mertebesinin belirlenmesi ile ilgili hesaplama ve grafikler



Şekil 4.17. Üç farklı AB başlangıç konsantrasyonunda 0.mertebe için zamana karşı $(C_{AB0} - C_{AB})$ grafiği (40°C 'de ve 0,5 g %5 Co/SDVB)

EK-5 Bütün katalizörler için aktivasyon enerjisi hesaplamaları ve grafikleri

Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi:

Arhenius denkleminde yola çıkarak aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

Arhenius denklemi; $k' = A \cdot e^{-E_a/R.T}$

$$\ln k' = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Bu eşitlikte,

k' = reaksiyon hız değişmezi

A = moleküllerin birbirine çarpma hızı (frekans faktörü)

E_a = aktivasyon enerjisi (J/mol)

R = gaz sabiti (8,31434 J/mol.K)

T = mutlak sıcaklık (°K) ($t^{\circ}\text{C} + 273^{\circ}\text{C}$)

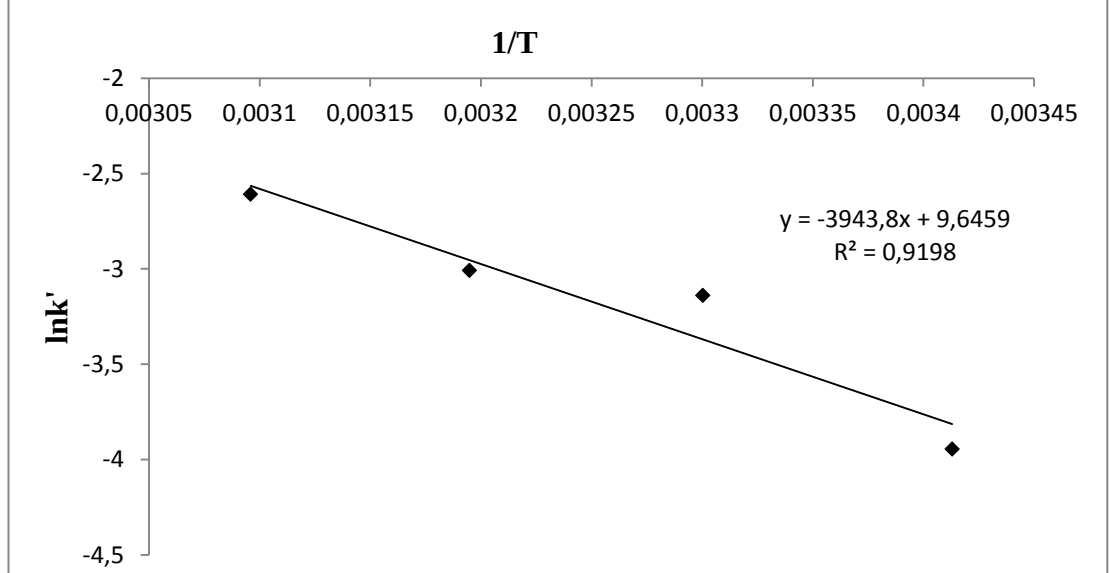
Arhenius eşitliğine göre $\ln k'$ değerlerine karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğimi $-E_a/R$ ve kesişimi $\ln A$ olan bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

$$m = -\frac{E_a}{R}$$

$$E_a = -m \times R$$

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması ile ilgili örnek hesaplama %1Pt/SDVB katalizörü üzerinden yapılmış olup, diğer katalizörler için de $1/T$ ve $\ln k'$ değerleri toplu halde Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.

EK-5 (Devam) Bütün katalizörler için aktivasyon enerjisi hesaplamaları ve grafikleri



Şekil 5.1. %1 Pt/SDVB katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k'$ grafiği

Şekil 5.1'deki grafiğin denklemi Arrhenius denklemine göre yeniden düzenlenirse,

$$\ln k' = 9,6459 - (-3943,8) \cdot \frac{1}{T}$$

$$E_a = -m \times R$$

$$E_a = -(-3943,8) \times (8,31434)$$

$$E_a = 32790,094 \text{ J.mol}^{-1} = 32,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

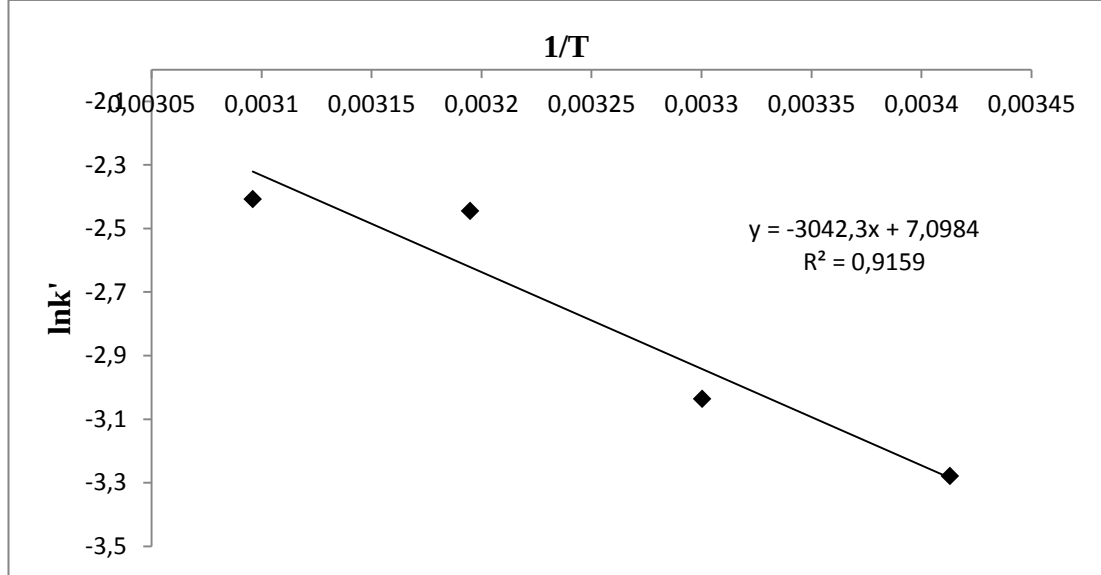
EK-5 (Devam) Bütün katalizörler için aktivasyon enerjisi hesaplamaları ve grafikleri

Çizelge 5.1. SDVB destekli katalizörler ile farklı sıcaklıklarda $1/T$ değerine karşı $\ln k'$ değerleri

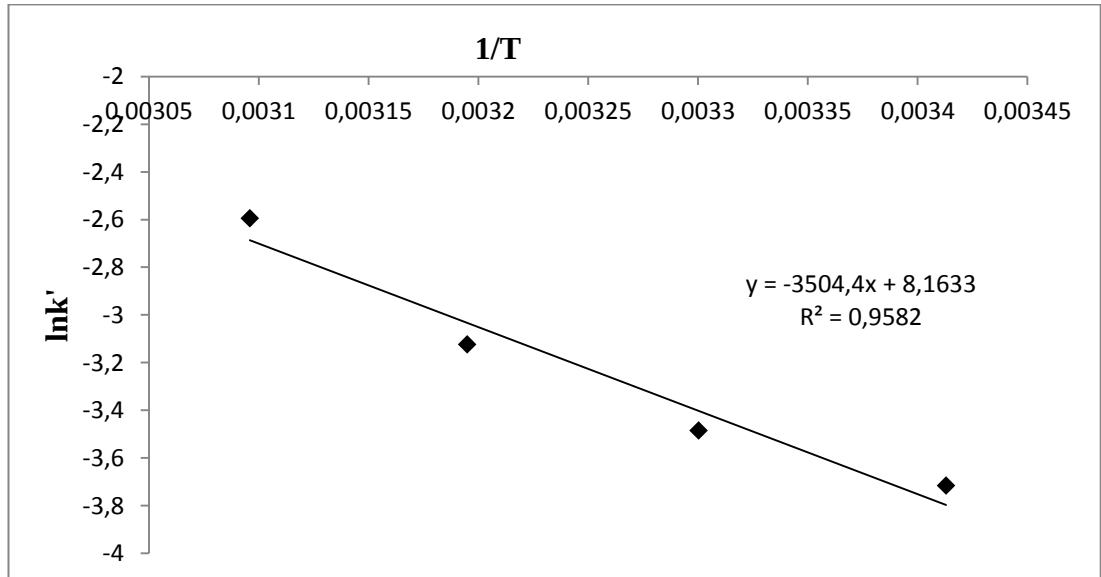
%1 Ru/SDVB katalizörü				
T (°C)	T (°K)	1/T	k'	$\ln k'$
20	293	0,00341297	0,037667	-3,27898
30	303	0,00330033	0,048	-3,03655
40	313	0,00319489	0,086667	-2,44569
50	323	0,00309598	0,09	-2,40795
%5 Co/SDVB katalizörü				
T (°C)	T (°K)	1/T	k'	$\ln k'$
20	293	0,003413	0,02433333	-3,71591
30	303	0,0033003	0,03066667	-3,48458
40	313	0,0031949	0,044	-3,12357
50	323	0,003096	0,07466667	-2,59472
%2 Sn/SDVB katalizörü				
T (°C)	T (°K)	1/T	k'	$\ln k'$
20	293	0,00341297	0,033333	-3,4012
30	303	0,00330033	0,050333	-2,98909
40	313	0,00319489	0,077	-2,56395
50	323	0,00309598	0,103667	-2,26657
%2 Cs/SDVB katalizörü				
T (°C)	T (°K)	1/T	k'	$\ln k'$
20	293	0,00341297	0,024667	-3,7023
30	303	0,00330033	0,038	-3,27017
40	313	0,00319489	0,063333	-2,75934
50	323	0,00309598	0,078667	-2,54254

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen $\ln k'$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Çizelge 5.1'deki değerler ile Şekil 5.2-Şekil 5.5'teki grafikler çizilmiş ve bu grafiklerden elde edilen eğim değerleri ile de başta anlatılan prosedüre uygun olarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

EK-5 (Devam) Bütün katalizörler için aktivasyon enerjisi hesaplamaları ve grafikleri

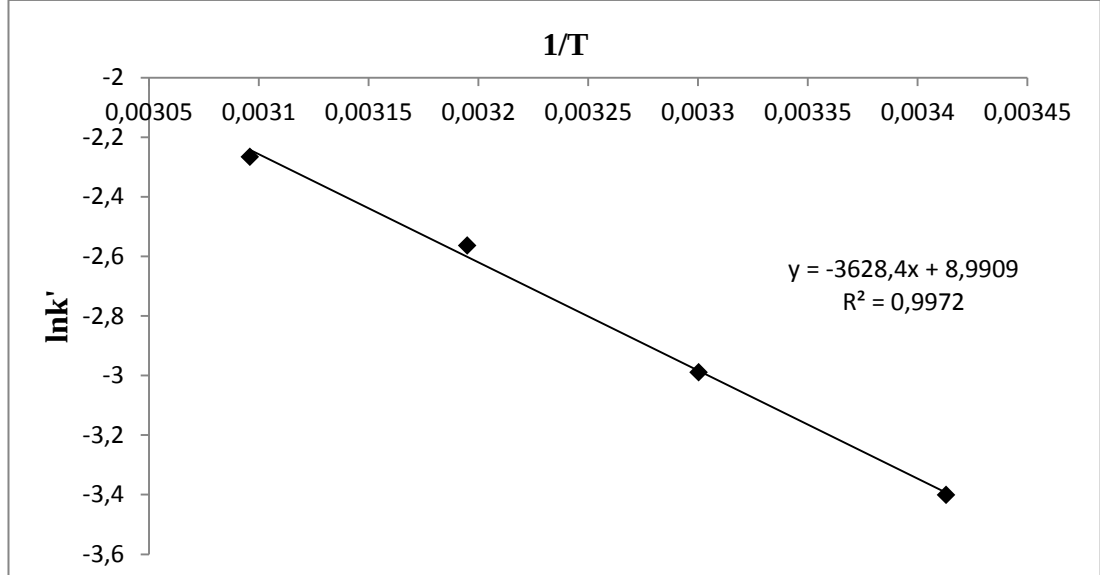


Şekil 5.2. %1 Ru/SDVB katalizörü için $1/T$ değerine karşı $\ln k'$ grafiği

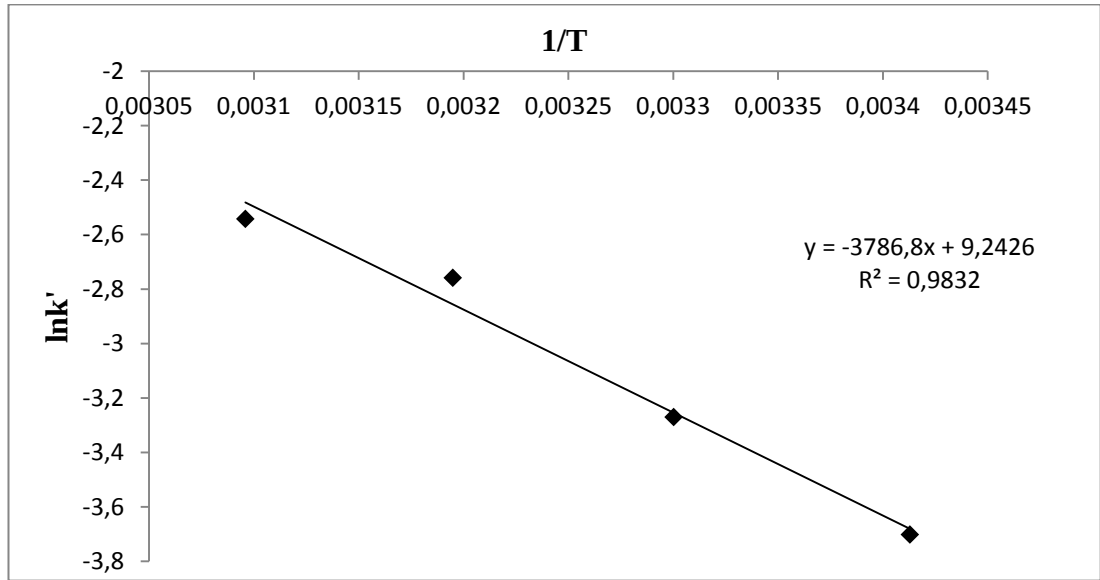


Şekil 5.3. %5 Co/SDVB katalizörü için $1/T$ değerine karşı $\ln k'$ grafiği

EK-5 (Devam) Bütün katalizörler için aktivasyon enerjisi hesaplamaları ve grafikleri



Şekil 5.4. %2 Sn/SDVB katalizörü için $1/T$ değerine karşı $\ln k'$ grafiği



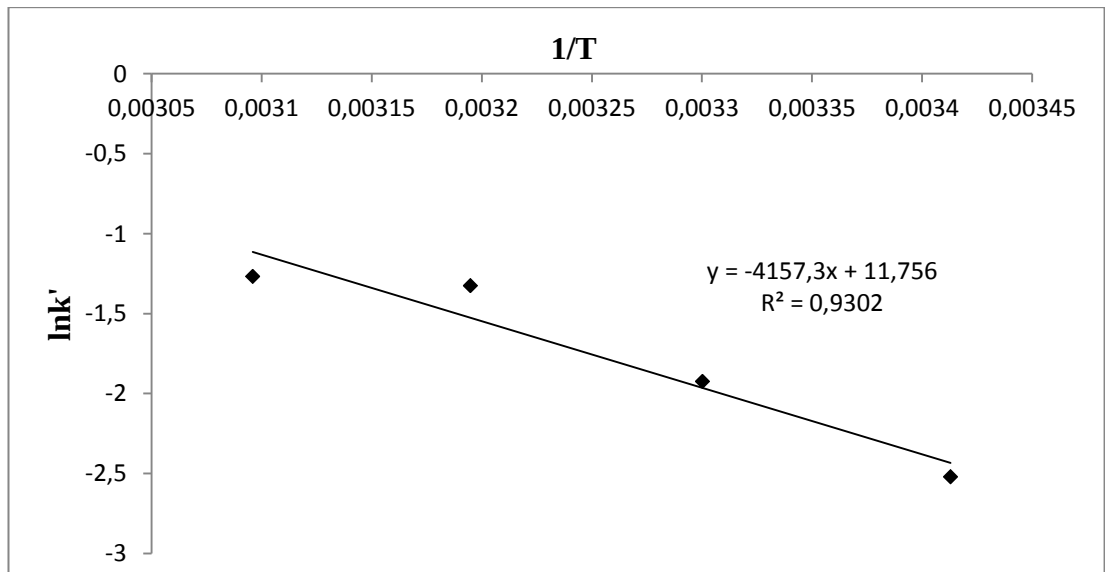
Şekil 5.5. %2 Cs/SDVB katalizörü için $1/T$ değerine karşı $\ln k'$ grafiği

EK-5 (Devam) Bütün katalizörler için aktivasyon enerjisi hesaplamaları ve grafikleri

Çizelge 5.2. γ - Al_2O_3 destekli katalizörler ile farklı sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln k'$ değerleri

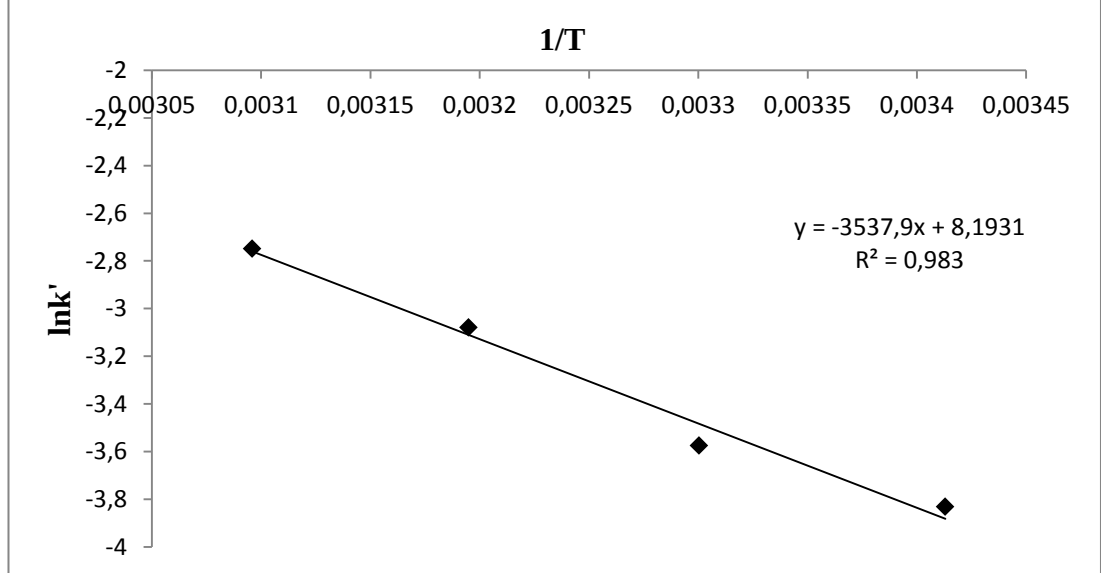
%1 Pt/ Al_2O_3 katalizörü				
T (°C)	T (°K)	1/T	k'	$\ln k'$
20	293	0,003412969	0,080333333	-2,521570634
30	303	0,00330033	0,146	-1,924148657
40	313	0,003194888	0,265333333	-1,326768382
50	323	0,003095975	0,281666667	-1,26703094
%1 Ru/ Al_2O_3 katalizörü				
T (°C)	T (°K)	1/T	k'	$\ln k'$
20	293	0,003412969	0,021667	-3,83198
30	303	0,00330033	0,028	-3,57555
40	313	0,003194888	0,046	-3,07911
50	323	0,003095975	0,064	-2,74887
%5 Co/ Al_2O_3 katalizörü				
T (°C)	T (°K)	1/T	k'	$\ln k'$
20	293	0,003412969	3,33E-05	-10,309
30	303	0,00330033	6,67E-05	-9,61581
40	313	0,003194888	2,00E-04	-8,51719
50	323	0,003095975	2,67E-04	-8,22951

Çizelge 5.2'deki değerlerle Şekil 5.6- Şekil 5.8'deki grafikler çizilmiştir.

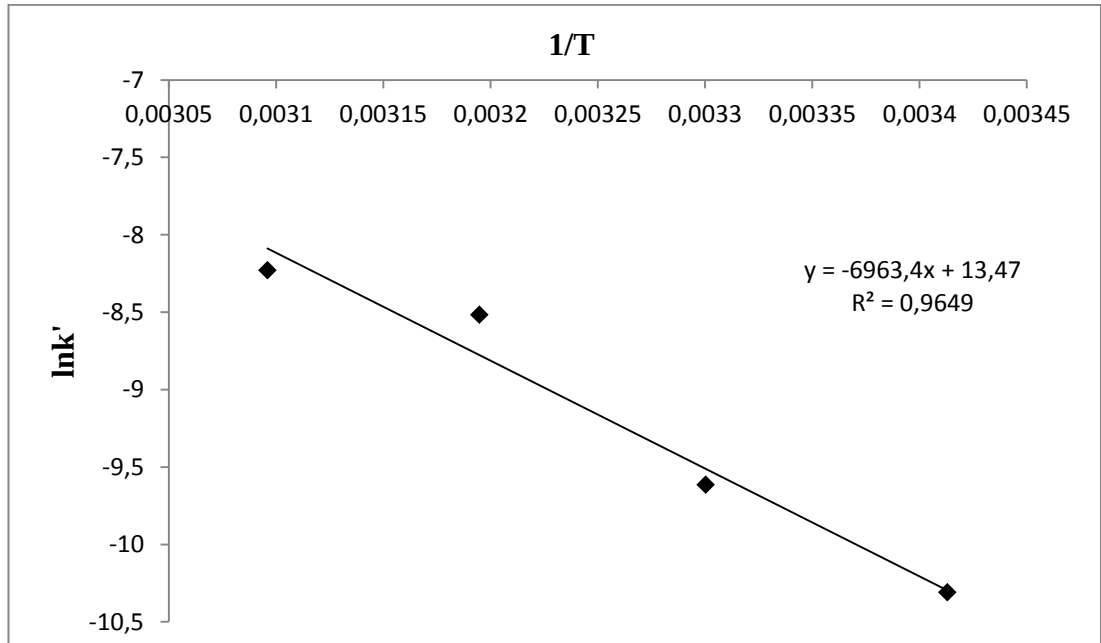


Şekil 5.6. %1 Pt/ Al_2O_3 katalizörü için $1/T$ değerine karşı $\ln k'$ grafiği

EK-5 (Devam) Bütün katalizörler için aktivasyon enerjisi hesaplamaları ve grafikleri



Şekil 5.7. %1 Ru/Al₂O₃ katalizörü için $1/T$ değerine karşı $\ln k'$ grafiği



Şekil 5.8. %5 Co/Al₂O₃ katalizörü için $1/T$ değerine karşı $\ln k'$ grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ŞİMŞEK, Tayyibe
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 05.09.1986 Adana
Medeni hali : Bekâr
Telefon : 0(505) 868 37 70
e-mail : tayyibeee@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2013
Lisans	İnönü Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2008
Lise	Hacı Ahmet Atıl Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-2010	Değirmenciler Plastik Ambalaj Sanayi	Üretim Şefi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Buz pateni, dağ kayağı, bisiklet