

Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Bentonit ve Zeolit Destekli
Metal Borür Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Esin Kalpazan

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2021

Synthesis and Characterization of Metal Boride Catalysts Supported on Bentonite and Zeolite for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride

Esin Kalpazan

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemical Engineering

May 2021

Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Bentonit ve Zeolit Destekli
Metal Borür Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Esin Kalpazan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. İlker Kıpçak

Esin Kalpazan 100/2000 YÖK Doktora Bursiyeri olarak öğrenimini tamamlamıştır
Bu tez ESOGÜ BAP tarafından 201915A212 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir

Mayıs 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. İlker Kıpçak danışmanlığında hazırlamış olduğum “Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Bentonit ve Zeolit Destekli Metal Borür Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 27/05/2021

Esin Kalpazan
İmza

ÖZET

Hidrojen geleceğin çevresel açıdan tercih edilen temiz yakıtı olarak kabul edilmektedir. Yüksek gravimetrik ve hacimsel hidrojen depolama kapasitesine sahip sodyum borhidrür en umut verici kimyasal hidrürler arasında yer almaktadır. Ancak bu kimyasaldan hızlı bir şekilde hidrojen üretimi için katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Bu doğrultuda çalışmada, sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretiminde kullanılmak üzere bentonit ve zeolit destekli kobalt borür katalizörleri sentezlendi. Katalizör yapısına kobalta ilave olarak eklenen çeşitli metallerin (Cr, Cu, Mo, Sn, W, Zn, Zr) katalitik aktiviteye etkileri incelendi. Katalizörün hazırlanması sırasında çözücü olarak su veya etanol kullanılmasının katalitik özelliklere etkisi araştırıldı. Ayrıca destekli katalizörlerin yapısal ve karakteristik özelliklerinin aydınlatılması için XRD, XRF, BET, SEM-EDS, FTIR, ICP-MS ve XPS analizleri yapıldı. Çözücü olarak su ile hazırlanan katalizörlerin XRD analizinde amorf yapısından dolayı CoB için belirgin bir pik gözlenmezken, etanol kullanılarak hazırlanan katalizörlerde karakteristik pikler gözlemlendi. Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi üzerine destek malzemesi türü, metal türü ve oranı, çözücü türü, katalizör miktarı, NaOH ve NaBH₄ derişimi, sıcaklık ve zaman parametrelerinin etkileri incelendi. Hazırlanan katalizörler üzerinde yürüyen tepkimelerin kinetiği aydınlatıldı ve aktivasyon enerjileri hesaplandı. Ayrıca katalizörlerin tekrar kullanılabilirlikleri araştırıldı. Kütlece %5 NaBH₄ ve %5 NaOH ile 50 °C’de gerçekleştirilen deneylerde CoB/Bentonit ve CoB/Zeolit katalizörleri için hidrojen üretim hızlarının sırasıyla 576,54 ve 1732,02 mL/dk.g_{kat} olduğu bulundu. Bu katalizörler için aktivasyon enerjileri sırasıyla 55,62 ve 44,98 kJ/mol olarak hesaplandı. Çözücü olarak etanol ile hazırlanan CoB/Zeolit-E katalizörü için hidrojen üretim hızı ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 2400 mL/dk.g_{kat} ve 54,85 kJ/mol olarak bulundu. Etanolle hazırlanan zeolit destekli katalizöre düşük oranda metal katkısının katalizörün aktivitesini artırdığı gözlemlendi. En yüksek hidrojen üretim hızı krom katkılı 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü üzerinde 4711,02 mL/dk.g_{kat} olarak gerçekleşti. Bu katalizör için aktivasyon enerjisinin 73,13 kJ/mol olduğu bulundu. CoB/Bentonit katalizörünün 4 döngü sonunda katalitik aktivitesinin %95’ini, CoB/Zeolit katalizörünün ise 5 döngü sonunda katalitik aktivitesinin %73’ünü koruduğu saptandı.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, sodyum borhidrür, katalizör, kobalt borür, bentonit, zeolit.

SUMMARY

Hydrogen is recognized as the environmentally preferred clean fuel of the future. Sodium borohydride with high gravimetric and volumetric hydrogen storage capacity is one of the most promising chemical hydrides. However, to produce hydrogen from this chemical rapidly, a catalyst is needed. In this study, bentonite and zeolite supported cobalt boride catalysts were synthesized for using them in the production of hydrogen from the hydrolysis of sodium borohydride. The effect of metal dopants on the catalytic activity was investigated by adding various metals (such as Cr, Cu, Mo, Sn, W, Zn, Zr) to the catalyst structure. The effects of using water or ethanol as solvents during the preparation of the catalysts were also investigated. In addition, the prepared catalysts were characterized by XRD, XRF, BET, SEM-EDS, FTIR, ICP-MS and XPS techniques. The XRD analysis showed that the catalysts prepared with water did not show any significant peak for the CoB due to its amorphous structure while some characteristic peaks were observed in the catalysts prepared with ethanol. The effects of supporting material type, metal type and ratio, solvent type, catalyst amount, NaOH and NaBH₄ concentrations, temperature and time parameters on the hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride were investigated. The reaction kinetics was investigated and the activation energies were calculated. In addition, the reusability of the catalysts was investigated. In the solution of 5 wt.% NaBH₄ and 5 wt.% NaOH at 50 °C, hydrogen generation rates for CoB/Bentonite and CoB/Zeolite catalysts were found as 576.54 and 1732.02 mL/min.g_{cat}, respectively. Activation energies for these catalysts were calculated as 55.62 and 44.98 kJ/mol, respectively. For CoB/Zeolite-E catalyst prepared with ethanol, hydrogen generation rate and activation energy were found as 2400 mL/min.g_{cat} and 54.85 kJ/mol, respectively. It was observed that a low amount of metal addition to the zeolite supported catalyst prepared with ethanol increased the activity of the catalyst. The highest hydrogen generation rate of 4711.02 mL/min.g_{cat} was observed when the chromium doped 1Cr9CoB/Zeolite-E catalyst was used. The activation energy for this catalyst was found as 73.13 kJ/mol. It was determined that the CoB/Bentonite catalyst retained 95% of its catalytic activity after 4 cycles and the CoB/Zeolite catalyst retained 73% of its catalytic activity after 5 cycles.

Keywords: Hydrogen, sodium borohydride, catalyst, cobalt boride, bentonite, zeolite.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ	4
2.1. Alternatif Yakıt Olarak Hidrojen	6
2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri	8
2.3. Hidrojenin Taşınması	11
2.4. Hidrojenin Depolanması	12
2.4.1. Fiziksel hidrojen depolama yöntemleri	13
2.4.1.1. <u>Sıkıştırılmış gaz halinde hidrojen depolama</u>	13
2.4.1.2. <u>Sıvılaştırılmış hidrojen depolama</u>	14
2.4.1.3. <u>Kriyo-sıkıştırılmış hidrojen depolama</u>	14
2.4.2. Kimyasal hidrojen depolama yöntemleri	15
2.4.2.1. <u>Gözenekli malzemeler</u>	15
2.4.2.2. <u>Metal hidrürler</u>	16
2.4.2.3. <u>Kimyasal hidrojen depolama</u>	18
2.4.3. Hibrit hidrojen depolama yöntemleri	19
2.5. Hidrojen Depolama Malzemesi Olarak Sodyum Borhidrür	20
2.6. Yakıt Hücreleri	22
3. KATALİZÖRLER VE TEPKİME KİNETİĞİ	25
3.1. Katalizörler ve Destek Malzemeleri	25
3.1.1. Destekli metal katalizörler	27

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.1.2. Destek malzemeleri	30
3.1.2.1. <u>Bentonit</u>	31
3.1.2.2. <u>Zeolit</u>	39
3.2. Tepkime Kinetiği	43
3.2.1. Sıfırıncı mertebeden kinetik model	43
3.2.2. Birinci mertebeden kinetik model	44
3.2.3. n-inci mertebeden kinetik model	45
3.2.4. Arrhenius denklemi	45
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	46
5. MATERYAL VE YÖNTEM	52
5.1. Malzemeler	52
5.2. Katalizörlerin Hazırlanması	53
5.2.1. Çözücü olarak distile su	54
5.2.2. Çözücü olarak etanol	54
5.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu	56
5.3.1 X-ışını kırınım (XRD) analizi	56
5.3.2. X-ışını floresans (XRF) analizi	56
5.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey karakterizasyonu	56
5.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizleri	56
5.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi	57
5.3.6. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) analizi	57
5.3.7. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi	57
5.4. Katalizörlerin Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi	58
5.4.1. Deney düzeneği	58
5.4.2. Deney yöntemi	59
5.4.2.1. <u>Destek malzemesi türünün etkisi</u>	60

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.4.2.2. <u>Metal türünün etkisi</u>	60
5.4.2.3. <u>Çözücü türünün etkisi</u>	60
5.4.2.4. <u>Metal oranının etkisi</u>	61
5.4.2.5. <u>Katalizör miktarının etkisi</u>	61
5.4.2.6. <u>NaOH miktarının etkisi</u>	61
5.4.2.7. <u>NaBH₄ miktarının etkisi</u>	61
5.4.2.8. <u>Sıcaklığın etkisi</u>	62
5.4.2.9. <u>Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği</u>	62
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
6.1. Bentonit Destekli Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	63
6.1.1. XRD analiz sonuçları	63
6.1.2. XRF analiz sonuçları	64
6.1.3. SEM-EDS analiz sonuçları	65
6.1.4. FTIR analiz sonuçları	67
6.2. Bentonit Destekli Katalizörlerle Yapılan Katalitik Aktivite Deney Sonuçları	69
6.2.1. CoB/Bentonit katalizörü ile yapılan deney sonuçları	69
6.2.1.1. <u>Katalizör miktarının etkisi</u>	69
6.2.1.2. <u>NaOH miktarının etkisi</u>	69
6.2.1.3. <u>NaBH₄ miktarının etkisi</u>	72
6.2.1.4. <u>Sıcaklığın etkisi</u>	73
6.2.2. CoB/Na-bentonit katalizörü ile yapılan deney sonuçları	76
6.2.2.1. <u>Katalizör miktarının etkisi</u>	76
6.2.2.2. <u>NaOH miktarının etkisi</u>	76
6.2.2.3. <u>NaBH₄ miktarının etkisi</u>	79
6.2.2.4. <u>Sıcaklığın etkisi</u>	80
6.2.2.5. <u>CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin tekrar kullanılabilirliği</u>	84

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.2.3. CrCoB/Na-bentonit katalizörlerinin deney sonuçları	85
6.2.4. CoB/Al-Na-bentonit katalizörü ile yapılan deney sonuçları	86
6.3. Zeolit Destekli Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	91
6.3.1. XRD analiz sonuçları	91
6.3.2. XRF analiz sonuçları	93
6.3.3. BET analiz sonuçları	95
6.3.4. SEM-EDS analiz sonuçları	105
6.3.5. FTIR analiz sonuçları	116
6.3.6. ICP-MS analiz sonuçları	120
6.3.7. XPS analiz sonuçları	121
6.4. Zeolit Destekli Katalizörlerle Yapılan Katalitik Aktivite Deney Sonuçları	129
6.4.1. CoB/Zeolit katalizörü ile yapılan deney sonuçları	129
6.4.1.1. <u>Katalizör miktarının etkisi</u>	129
6.4.1.2. <u>NaOH miktarının etkisi</u>	129
6.4.1.3. <u>NaBH₄ miktarının etkisi</u>	132
6.4.1.4. <u>Sıcaklığın etkisi</u>	133
6.4.1.5. <u>CoB/Zeolit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği</u>	137
6.4.2. MCoB/Zeolit katalizörleri ile yapılan deney sonuçları	139
6.4.3. MCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deney sonuçları	141
6.4.3.1. <u>CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deney sonuçları</u>	141
6.4.3.2. <u>CrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deney sonuçları</u>	145
6.4.3.3. <u>CuCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deney sonuçları</u>	151
6.4.3.4. <u>MoCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deney sonuçları</u>	156
6.4.3.5. <u>ZrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deney sonuçları</u>	161
6.5. Hazırlanan Katalizörlerin Aktivite Açısından Karşılaştırılması	166
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	171
KAYNAKLAR DİZİNİ	177

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Hidrojen üretim kaynakları ve yöntemleri	8
2.2. Hidrojen depolama teknolojileri	12
2.3. Farklı yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları ve güç aralıkları	23
3.1. Heterojen bir tepkimede yer alan adımları gösteren basitleştirilmiş enerji diyagramı	26
3.2. Yaklaşık boyutlara sahip bir destekli metal katalizörün şeması	28
3.3. (a) Tek dört yüzlü birimin ve (b) dört yüzlü birimler tabakasının şematik gösterimi	33
3.4. (a) Tek sekiz yüzlü birimin ve (b) sekiz yüzlü birimler tabakasının şematik gösterimi	34
3.5. İki oktahedral ve üç oktahedral smektit içindeki tekil mineral isimleri	34
3.6. Montmorillonit yapısının şematik çizimi	35
3.7. (a) TO_4 tetrahedron, (b) bir oksijen köşe noktasını paylaşan tetrahedronlar	41
5.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi	58
6.1. Bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit için X-ışını kırınım desenleri	64
6.2. SEM görüntüleri (a) bentonit, (b) CoB/Bentonit ve (c) CoB/Na-bentonit	65
6.3. EDS analiz sonuçları (a) bentonit, (b) CoB/Bentonit ve (c) CoB/Na-bentonit; Elementel haritalar (d) CoB/Bentonit ve (e) CoB/Na-bentonit	66
6.4. Bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit için FTIR spektrumu	68
6.5. CoB/Bentonit katalizörü ile farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	71
6.6. CoB/Bentonit katalizörü ile farklı NaOH miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	71
6.7. CoB/Bentonit katalizörü ile farklı $NaBH_4$ miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	72
6.8. CoB/Bentonit katalizörü ile farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	73
6.9. CoB/Bentonit katalizörünün sıfıncı mertebe kinetik model grafiği	74
6.10. CoB/Bentonit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği	74
6.11. CoB/Bentonit katalizörü için $1/T'$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği	75
6.12. CoB/Na-bentonit katalizörü ile farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	78
6.13. CoB/Na-bentonit katalizörü ile farklı NaOH miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	78

ŞEKİLLER DİZİNİ devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.14. CoB/Na-bentonit katalizörü ile farklı NaBH_4 miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	79
6.15. CoB/Na-bentonit katalizörü ile farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	80
6.16. CoB/Na-bentonit katalizörünün sıfıncı mertbe kinetik model grafiği	81
6.17. CoB/Na-bentonit katalizörünün birinci mertbe kinetik model grafiği	82
6.18. CoB/Na-bentonit katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği	83
6.19. CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin tekrar kullanılabilirliği	84
6.20. Farklı oranlarda Cr içeren CrCoB/Na-bentonit katalizörleri için hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	85
6.21. CoB/Al-Na-bentonit katalizörü ile farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	87
6.22. CoB/Al-Na-bentonit katalizörünün sıfıncı mertbe kinetik model grafiği	88
6.23. CoB/Al-Na-bentonit katalizörünün birinci mertbe kinetik model grafiği	88
6.24. CoB/Al-Na-bentonit katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği	89
6.25. Zeolit, CoB/Zeil, CoB/Zeil-E, $1\text{Cr}_9\text{CoB/Zeil-E}$, $1\text{Cu}_9\text{CoB/Zeil-E}$, $0,25\text{Mo}_9,25\text{CoB/Zeil-E}$ ve $1\text{Zr}_9\text{CoB/Zeil-E}$ için X-ışını kırınım desenleri	92
6.26. Zeolitin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	95
6.27. CoB/Zeil katalizörünün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	96
6.28. CoB/Zeil-E katalizörünün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	96
6.29. $1\text{Cr}_9\text{CoB/Zeil-E}$ katalizörünün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	97
6.30. $1\text{Cu}_9\text{CoB/Zeil-E}$ katalizörünün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	97
6.31. $0,25\text{Mo}_9,75\text{CoB/Zeil-E}$ katalizörünün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	98
6.32. $1\text{Zr}_9\text{CoB/Zeil-E}$ katalizörünün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	98
6.33. Zeolitin gözenek boyut dağılımı	99
6.34. CoB/Zeil katalizörünün gözenek boyut dağılımı	100
6.35. CoB/Zeil-E katalizörünün gözenek boyut dağılımı	100
6.36. $1\text{Cr}_9\text{CoB/Zeil-E}$ katalizörünün gözenek boyut dağılımı	101
6.37. $1\text{Cu}_9\text{CoB/Zeil-E}$ katalizörünün gözenek boyut dağılımı	101
6.38. $0,25\text{Mo}_9,75\text{CoB/Zeil-E}$ katalizörünün gözenek boyut dağılımı	102
6.39. $1\text{Zr}_9\text{CoB/Zeil-E}$ katalizörünün gözenek boyut dağılımı	102
6.40. Zeolitin (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu ve (c) elementel haritaları	106

ŞEKİLLER DİZİNİ devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.41. CoB/Zeolit katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu, (c) elementel haritaları	107
6.42. CoB/Zeolit katalizörünün 5 döngü sonrası (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu, (c) elementel haritaları	108
6.43. CoB/Zeolit-E katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu, (c) elementel haritaları	109
6.44. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu, (c) elementel haritaları	110
6.45. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu, (c) elementel haritaları	111
6.46. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu, (c) elementel haritaları	112
6.47. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu, (c) elementel haritaları	113
6.48. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin FTIR sonuçları	118
6.49. CoB/Zeolit katalizörünün Co _{2p} ve B _{1s} XPS analiz sonuçları	122
6.50. CoB/Zeolit-E katalizörünün Co _{2p} ve B _{1s} XPS analiz sonuçları	123
6.51. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün Co _{2p} B _{1s} ve Cr _{2p} XPS analiz sonuçları	124
6.52. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörünün Co _{2p} B _{1s} ve Cu _{2p} XPS analiz sonuçları	125
6.53. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün Co _{2p} B _{1s} ve Mo _{3p} XPS analiz sonuçları ...	126
6.54. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörünün Co _{2p} B _{1s} ve Zr _{3p} XPS analiz sonuçları	127
6.55. CoB/Zeolit katalizörü ile farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	131
6.56. CoB/Zeolit katalizörü ile farklı NaOH miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	131
6.57. CoB/Zeolit katalizörü ile farklı NaBH ₄ miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	132
6.58. CoB/Zeolit katalizörü ile farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	133
6.59. CoB/Zeolit katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği	134
6.60. CoB/Zeolit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği	134
6.61. CoB/Zeolit katalizörü için 1/T'ye karşı ln k ₀ grafiği	136
6.62. CoB/Zeolit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği	137

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.63. Farklı metallerle hazırlanan MCoB/Zeolit katalizörleri için hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	139
6.64. CoB/Zeolit-E katalizörünün farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	142
6.65. CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği	143
6.66. CoB/Zeolit-E katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği	143
6.67. CoB/Zeolit-E katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği	144
6.68. Farklı oranlarda Cr içeren CrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	145
6.69. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü ile farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	147
6.70. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği	148
6.71. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği	148
6.72. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği	149
6.73. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün tekrar kullanılabilirliği	150
6.74. Farklı oranlarda Cu içeren CuCoB/Zeolit-E katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	151
6.75. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü ile farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	153
6.76. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği	154
6.77. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği	154
6.78. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği	155
6.79. Farklı oranlarda Mo içeren MoCoB/Zeolit-E katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	156
6.80. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü ile farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	158
6.81. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği ...	159
6.82. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği	159
6.83. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği	160
6.84. Farklı oranlarda Zr içeren ZrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	161
6.85. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü ile farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	162

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

6.86. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfıncı mertebe kinetik model grafiği	163
6.87. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği	164
6.88. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü için 1/T'ye karşı $\ln k_0$ grafiği	165
6.89. CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit, 0,5Cr9,5CoB/Na-bentonit, CoB/Al-Na-bentonit ve CoB/Zeolit katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	166
6.90. CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E, 1Mo9CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi	168

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

2.1. Hidrojenin özellikleri	7
2.2. Hidrojen depolama teknolojilerinin şu anki durumu	13
2.3. Hidrürlerin hidrojen kapasiteleri	17
2.4. Farklı hidrojen depolama yaklaşımlarının avantaj ve dezavantajları	19
2.5. NaBH ₄ 'ün farklı çözücülerdeki çözünürlüğü	21
3.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması	26
3.2. Zeolitlerin Si/Al oranlarına göre sınıflandırılması	40
3.3. Türkiye'deki zeolit yatakları	42
5.1. Deneylerde kullanılan kimyasalların marka ve özellikleri	53
5.2. Çalışmada hazırlanan katalizörler	55
5.3. NaBH ₄ 'den hidrojen üretiminde kullanılan cihazların marka ve modelleri	58
6.1. Bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonitin kimyasal bileşimleri	65
6.2. Bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonitin EDS analiz sonuçları	67
6.3. CoB/Bentonit katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları	70
6.4. CoB/Bentonit katalizörü için belirlenen sıfıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları	75
6.5. CoB/Na-bentonit katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları	77
6.6. CoB/Na-bentonit katalizörü için belirlenen sıfıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları	82
6.7. Farklı oranlarda Cr içeren CrCoB/Na-bentonit katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları	86
6.8. CoB/Al-Na-bentonit katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları	87
6.9. CoB/Al-Na-bentonit katalizörü için belirlenen sıfıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları	89
6.10. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin kimyasal bileşimleri	94
6.11. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin yüzey özellikleri	103
6.12. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin EDS analiz sonuçları	115
6.13. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin FTIR sonuçları	119
6.14. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin ICP-MS sonuçları	120
6.15. Zeolit destekli katalizörlerin XPS analizi verileri	128
6.16. CoB/Zeolit katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları	130

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.17. CoB/Zeolit katalizörü için belirlenen sıfıncı ve birinci merteb hız sabitleri ve determinasyon katsayıları	135
6.18. NaBH ₄ hidrolizi için kullanılan zeolit destekli katalizörlerin aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması	136
6.19. CoB/Zeolit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği	138
6.20. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğinin karşılaştırılması	138
6.21. Farklı metallerle hazırlanan MCoB/Zeolit katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları	140
6.22. CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları	142
6.23. CoB/Zeolit-E katalizörü için belirlenen sıfıncı ve birinci merteb hız sabitleri ve determinasyon katsayıları	144
6.24. Farklı oranlarda Cr içeren CrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları	146
6.25. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları	147
6.26. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü için belirlenen sıfıncı ve birinci merteb hız sabitleri ve determinasyon katsayıları	149
6.27. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün tekrar kullanılabilirliği	150
6.28. Farklı oranlarda Cu içeren CuCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları	152
6.29. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları	153
6.30. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü için belirlenen sıfıncı ve birinci merteb hız sabitleri ve determinasyon katsayıları	155
6.31. Farklı oranlarda Mo içeren MoCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları	157
6.32. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları	158
6.33. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü için belirlenen sıfıncı ve birinci merteb hız sabitleri ve determinasyon katsayıları	160
6.34. Farklı oranlarda Zr içeren ZrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları	162
6.35. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları	163
6.36. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü için belirlenen sıfıncı ve birinci merteb hız sabitleri ve determinasyon katsayıları	164

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**Çizelge****Sayfa**

6.37. Katalizörlerin tepkime hızlarının, aktivasyon enerjilerinin ve tekrar kullanılabilirliklerinin karşılaştırılması	170
--	-----



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$\text{\AA}$	Angstrom
C_A	Derişim (mol/L)
C_{A_0}	Başlangıç derişimi (mol/L)
D_p	Gözenek çapı ($\text{\AA}$)
E_a	Aktivasyon enerjisi (J/mol)
k_0	Sıfıncı mertebeden tepkime hız sabiti (mol/L.dk)
k_1	Birinci mertebeden tepkime hız sabiti (1/dk)
k_n	n-inci mertebeden tepkime hız sabiti ($L^{n-1}/\text{mol}^{n-1}.\text{dk}$)
m_{kat}	Katalizör miktarı (g)
r_A	Tepkime hızı (mol/L.dk)
S_{BET}	BET yüzey alanı (m^2/g)
t	Zaman (dk)
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$, K)
V_{H_2}	Üretilen hidrojen hacmi (L)
V_{H_2maks}	Toplanacak teorik hidrojen hacmi (L)
V_{mikro}	Mikro gözenek hacmi (cm^3/g)
V_{mezo}	Mezo gözenek hacmi (cm^3/g)
V_{teo}	Teorik hidrojen hacmi (L)
V_{top}	Toplanan hidrojen hacmi (mL)
$V_{toplaml}$	Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)

Kısaltmalar

AFC	Alkali yakıt hücreleri
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
Bkz	Bakınız
d/dk	devir/dakika

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
DMFC	Doğrudan metanol yakıt hücreleri
EDS	Enerji dağılımı spektroskopisi
EIA	Amerika Enerji Bilgi İdaresi
FC	Yakıt hücresi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HEU	Höylandit
HGR	Hidrojen üretim hızı
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-Kütle spektroskopisi
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
IZA	Uluslararası Zeolit Derneği
KDK	Katyon değişim kapasitesi
KK	Kızdırma kaybı
küt	kütlece
MCFC	Erimiş karbonat yakıt hücreleri
meq	milieşdeğer
Mtoe	Milyon ton petrol eşdeğeri
örn	örneğin
PAFC	Fosforik asit yakıt hücreleri
PEMFC	Proton değişim membranlı yakıt hücreleri
ppb	milyarda bir
ppm	milyonda bir
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SOFC	Katı oksit yakıt hücreleri
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı
XRF	X-ışını floresans

1. GİRİŞ

Hidrojen geleceğin temiz enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Sürdürülebilir ve iklim dostu bir enerji ekonomisine giden yol yakıt olarak hidrojen kullanımını teşvik etmekten geçer. Bu nedenle de hidrojen ve yakıt hücreleri teknolojilerinin ve pazarlama stratejilerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Dünya enerji pazarında hidrojenin payını artırmak için üretim, depolama ve dağıtım ile ilgili önemli zorlukların üstesinden gelinmesi gerekmektedir. Üretilen hidrojenin yüksek gravimetrik/hacimsel depolama kapasiteleri ile etkin ve güvenli bir şekilde depolanması gerekmektedir. Hidrojen teknolojisinin gelişimi açısından hidrojenin depolanması, yakıt hücrelerinin dayanıklılığı ve maliyetleri aşılması gereken önemli engeller olarak karşımıza çıkmaktadır (Ferreira vd., 2010).

Hidrojen depolama malzemelerini inceleyen araştırmacılar, düşük entalpi ve hızlı ayrışma hızı avantajlarına sahip olan tersinmez hidrürler odaklanmıştır (Graetz, 2009). Kullanılan hidrojen depolama malzemeleri geri dönüştürülebilir ve daha sonra yeniden hidrojene edilebilir. Bu sadece maliyeti düşürmek için değil, aynı zamanda malzemeleri verimli ve organize bir şekilde kullanmak ve hidrojen teknolojisinin kullanımını yaygınlaştırmak için de faydalıdır. Bu amaçla metal bor hidrürler, amonyak boran, formik asit, hidrazin hidrat ve aromatik bileşiklerin de dahil olduğu sıvı kimyasal malzemeler hidrojen taşıyıcılar olarak geliştirilmiştir.

NaBH_4 , LiBH_4 ve NaB_3H_8 gibi metal bor hidrürler yüksek gravimetrik hidrojen kapasiteleri ile hidrojen depolama malzemelerinin bir sınıfı olarak büyük ilgi görmektedir. Bunların arasından sodyum borhidrür, hidroliz yoluyla hidrojen depolama için yaygın olarak çalışılan kimyasal hidrürlerin başında gelir. Ayrıca, sodyum borhidrür çözeltisinin katalitik hidrolizi ile üretilen yüksek saflıktaki hidrojen ilave bir saflaştırmaya gerek olmadan proton değişim membranlı yakıt hücresinde (PEMFC) doğrudan kullanılabilir (Lang vd., 2020).

NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesi ekzotermik ve kendiliğindendir. Bununla birlikte tepkime ortam koşullarında yavaş ilerler ve dönüşüm oranı sadece %7-8'dir (Kojima vd., 2004; Boran vd., 2013). Bu nedenle de tepkimeyi hızlandıracak bir katalizör gereklidir. Kullanılacak katalizör heterojen veya homojen olabilir. NaBH_4 'ün hidrolizi, asit ve metal

kompleksleri gibi homojen katalizörler kullanılarak katalize edilebilir. Her iki katalizör de tepkime hızını artırır ve tepkime çözeltisine hızla enjekte edilebilirler. Diğer taraftan, metal bazlı ve metal içermeyen katalizörler de dahil heterojen katalizörler, homojen katalizörlerin çoğu dezavantajını ortadan kaldırır.

Platin (Pt), paladyum (Pd), rutenyum (Ru), rodyum (Rh) gibi soy metaller NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretiminde kullanıldığında üstün katalitik aktivite gösterdiler. Ancak, bu metallerin yüksek maliyetleri ve kıtlıklarından dolayı endüstriyel düzeyde kullanılması mümkün değildir. Bu nedenle geçiş metallerinin mükemmel birer alternatif olduğu düşünülmektedir.

Kimyasal stabilite ve düşük maliyet gibi eşsiz özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde kullanılan kobalt (Co), oldukça yüksek katalitik aktivite gösterir. Ancak, indirgeme tepkimesinin ekzotermik doğası, Co-B parçacıklarının toplanmasına neden olan yüksek yüzey enerjisi yaratır. Bu da katalizörün etkin yüzey alanını düşürür ve katalitik aktivitesini sınırlar. Bu nedenle son zamanlarda destek malzemesi üzerine Co-B yüklemesi yapılarak kullanımı gündeme gelmiştir. Destek toplanmayı veya yığılmayı önleyerek katalizörün dağılımını iyileştirir ve geniş yüzey alanı sayesinde aktif bölgeleri artırır.

Co-B partiküllerinin toplanmasını önlemenin bir diğer etkili yolu ise; Cr, Cu, Fe, Mo, Ni ve W gibi geçiş metalleri ile bir atomik difüzyon bariyeri oluşturmaktır. Oksitler şeklindeki hızlandırıcı metaller gerçekten etkilidir ve küçük bir atomik derişimde bile toplanmayı önleyerek metal borür katalizörünün yüzey alanını önemli ölçüde arttırabilir (Patel vd., 2010).

Bentonit, katalizör hazırlamada gözenekli, işlevselleştirilmiş ve düşük maliyetli bir mineral malzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Qu vd., 2013). Yüzeyindeki negatif yük nedeniyle bentonitin üzerine geçiş metali katyonları kolaylıkla yerleştirilebilir (Soetaredjo vd., 2011). Doğal zeolit adı verilen düşük maliyetli klinoptilolit de katalizör desteği olarak katalitik işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lee vd., 2002 a).

Bu çalışmanın amacı NaBH_4 hidrolizi ile hidrojen üretimi için stabil, ucuz ve birkaç tepkime döngüsü boyunca yeniden kullanılabilen katalizörler geliştirmektir. Bu amaçla yüksek NaBH_4 hidroliz aktivitesine, yüksek döngüsel stabiliteye sahip ve ucuz malzemelerden üretilen destekli katalizörler sentezlendi. Destekli katalizörlerin yapısal ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesi için XRD, XRF, BET, SEM-EDS, FTIR, ICP-MS ve XPS analizleri yapıldı. Hidrojen üretim hızına; destek malzemesi türü, metal türü ve oranı, katalizör miktarı, NaBH_4 ve NaOH miktarları, sıcaklık ve zaman parametrelerinin etkileri incelendi. Ayrıca tepkime kinetiği incelendi, aktivasyon enerjileri hesaplandı ve katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.



2. HİDROJEN ENERJİSİ

Enerji 21. yüzyıl toplumumuzda benzersiz ve önemli bir rol oynamaktadır. Enerjinin dönüştürülmesi veya taşınması olmadan hiçbir faaliyet gerçekleşemez. Yaşam standardımızı korumak ve iyileştirmek için sürekli ve yeterli enerji arzı esastır. IEA (Uluslararası Enerji Ajansı), 2014 yılında toplam dünya enerji tüketiminin 9425 Mtoe (Milyon ton petrol eşdeğeri) olduğunu rapor etmiştir (IEA, 2016). Birleşmiş Milletler dünya nüfusunun 2040 yılında 8,5 milyara ulaşmasının beklendiğini rapor etmektedir (UN, 2004). EIA (Amerika Enerji Bilgi İdaresi)'nin son tahminlerine göre toplam dünya enerji tüketiminin 2040 yılında %28 artması beklenmektedir (EIA, 2017).

Şimdiye kadar, uygarlığımız fosil yakıtlara derinden bağlıydı. Nitekim 2015 yılında fosil yakıtlar, küresel enerji üretiminin yaklaşık %78,4'ünü oluştuyordu (REN21, 2017) Bu güçlü bağımlılık, önemli ekonomik ve çevresel sonuçlara yol açmıştır. Ekonomik açıdan bakıldığında fosil yakıtlardan brüt enerji üretimi, istikrarsız fiyatlar ortaya çıkaran siyasi faktörlerin yönettiği bazı belirli alanlarda yoğunlaşmaktadır. Ayrıca çevresel açıdan bakıldığında fosil yakıtların yanması küresel ısınmanın temel nedenini oluşturmaktadır. Özetle, mevcut enerji üretim durumu üç ana endişeye yol açmıştır: fosil yakıtların tükenmesi, küresel ısınma ve artan enerji maliyetleri.

Petrol, doğal gaz ve kömürü içeren fosil yakıtlar elektrik, ulaşım ve konut hizmetleri için birincil enerji kaynağı olmaya devam etmektedir. Milyonlarca yıl boyunca organik malzemelerden oluşan fosil yakıtlar, geçtiğimiz yüzyılda küresel kalkınmaya önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. 2010 ile 2040 yılları arasında dünya enerji talebi %56 oranında büyüyecektir. Ekonomik büyüme ve artan nüfus nedeniyle, küresel enerji tüketimi büyük ölçüde gelişmekte olan ülkelerde yoğunlaşmıştır.

Yenilenebilir enerji ve nükleer enerji dünyanın en hızlı büyüyen enerji kaynakları olsa da fosil yakıtların 2040 yılına dek dünya enerji kullanımının neredeyse %80'ini karşılaması beklenmektedir. Doğal gaz yılda %1,7 artarak en hızlı büyüyen fosil yakıttır.

Fosil yakıtlar biyokütle, rüzgâr, jeotermal ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklara kıyasla nispeten düşük maliyetleri nedeniyle ilgi çekicidir. Fosil yakıtların rezervleri sınırlı olduğundan, önemli soru “bu kaynakların ne kadar yeteceği” dir. Edigera vd.ne (2006) göre, Türkiye için fosil yakıt üretimi 2038 yılında rezervlerin tükenmesi nedeniyle bitecektir (Edigera vd., 2006; Edigera ve Akar, 2007). Benzer şekilde Hindistan, Çin, Rusya ve ABD kömür rezervlerinin sırasıyla 315, 83, 1034 ve 305 yılda tükendiğini görecektir (Asif ve Muneer, 2007). ABD, Hindistan ve Etiyopya gibi ülkeler halihazırda yeni kömür rezervleri aramakta ve temiz kömür teknolojileri geliştirmek için yatırım yapmaktadır (Khadse vd., 2007; Wolela, 2007). Aksine Lior (2008), tüketimdeki artışa rağmen, daha fazla rezerv arayışının dünya pazarında daha yüksek miktarda fosil yakıt bulunmasına yol açtığını ve kaynakların üretime oranının on yıllardır neredeyse sabit kaldığını, sırasıyla petrol, doğalgaz ve kömür için yaklaşık 40, 60 ve 150 yıl civarında yetecek rezerv olduğunu savunmaktadır. Diğer bir kaynak ise, petrol ve doğal gazın kömürden daha erken tükeneceğini öngörüyor. Bu kaynağa göre petrol, doğalgaz ve kömürün tükenme süreleri sırasıyla yaklaşık 35, 37 ve 107 yıl olarak hesaplanmıştır (Shafiee ve Topal, 2009). Bu nedenle, kömür rezervleri büyük olasılıkla 2042’den sonra kalan tek fosil yakıt olacak ve bu kaynak da 2112 yılına kadar tükenecektir (Kumar, 2015).

Fosil yakıtlar için gelecekteki tahminleri etkileyen faktörler arasında ekonomik büyüme, üretim ve tüketim oranı, toplam rezervler ve nüfus artışı vardır. Zaman tahminlerindeki farklılıklara rağmen, bu kaynakların ancak sınırlı bir süre devam edebileceği kesindir.

Fosil yakıtların kullanımındaki bir diğer önemli endişe, karbondioksit (CO₂) gibi sera gazlarının emisyonudur. Doğal sera gazları (CO₂, CH₄, N₂O, CFC’ler, HFC’ler, PFC’ler, SF₆ ve H₂O) termal güneş radyasyonunun önemli bir bölümünü emer. Ayrıca bu gazlar güneş enerjisini görünür ışık biçiminde yeryüzüne yeniden yayarak ısının dünya atmosferinden kaçmasını engeller. Bu ısının atmosferde hapsedilmesi, dünyanın sıcaklığının 33 °C’ye yükseltmesine sebep olur (Iyer, 2006). Sanayi devriminden bu yana atmosferdeki sera gazı derişimi önemli ölçüde artmıştır (Caldeira, 2006). CO₂, küresel ısınmaya en önemli katkı olarak kabul edilir ve artan sera etkisinin %64’ünü oluşturur (Bryant, 1997). Son çalışmalar, küresel ısınmanın insan kaynaklı olduğunu göstermektedir (Oreskes, 2004). Fosil yakıtların bu kadar yoğun kullanımı 50 yıl daha devam ederse, CO₂ derişiminin 580 ppm’e

yükseleceğine ve bunun da ciddi bir iklim değişikliğini tetikleyeceğine dair artan bir inanç vardır (Fan, 2010). Doğal gaz nispeten düşük karbon yoğunluğuna sahip olduğundan, dünya enerjisiyle ilişkili CO₂ emisyonlarına katkısı 2040 yılında sadece %22 olabilecektir.

Ulaşım ve ısınma için mevcut dünya enerji ihtiyacı (birincil enerji talebinin 2/3'ü) esas olarak petrol ve doğal gazdan karşılanmaktadır. Bu iki yakıt, sıvı veya gaz fazların taşınmasının kolaylığından dolayı tercih edilmektedir. Taşıma ve ısıtma için hidrokarbon yakıtların yakılmasının, tüm sera gazı emisyonlarının yarısından fazlasına neden olduğu, bu yakıtların kullanımının azaltılmasının hava kirletici emisyonların büyük ölçüde azaltılmasına katkıda bulunacağı açıktır (Gupta, 2008). Sürekli artan küresel enerji taleplerini karşılarken atmosferdeki CO₂ seviyesini korumak için karbon emisyonlarının bugünkü değerinin üçte birine indirilmesi gerektiği tahmin edilmektedir.

Esasen fosil yakıtların büyük ölçüde tükenmesi, atmosferdeki karbondioksit seviyelerinin artması ve ilgili çevresel tehlikeler, insanlık için büyüyen bir endişeye işaret etmektedir. Küresel ısınmanın büyüklüğü göz korkutucudur. Bu nedenle önerilen çözümlerden biri, alternatif bir yakıt türü kullanmaktır.

Hidrojen, en umut verici alternatiflerden biri olarak öne çıkmaktadır. Enerji yoğunluğu yüksek, güvenli, toksik olmayan ve çevre dostu özelliklere sahiptir. Özellikle yakıt hücrelerinde elektrik üretimi için kullanıldığında tepkime ürünü olarak su üretmektedir. Böylelikle sıfır emisyonlu çevre dostu bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir (Semiz, 2021).

2.1. Alternatif Yakıt Olarak Hidrojen

İdeal bir alternatif yakıt ucuz, kullanımı kolay, temiz ve düşük karbon içeriğine sahip olmalıdır. Çeşitli alternatifler arasında hidrojen en yüksek potansiyel faydaları sunar ve ideal bir yakıt için temel kriterlerin çoğuna sahiptir. Elektriğe benzer şekilde hidrojen, kullanım sırasında sıfır veya sıfıra yakın bir emisyon sunan yüksek verimli bir enerji taşıyıcısıdır. Bu nedenle son 50 yıldır araştırmacılar ve bazı sanayi kuruluşları, küresel ısınmaya çözüm olarak hidrojen yakıtını teşvik etmektedir.

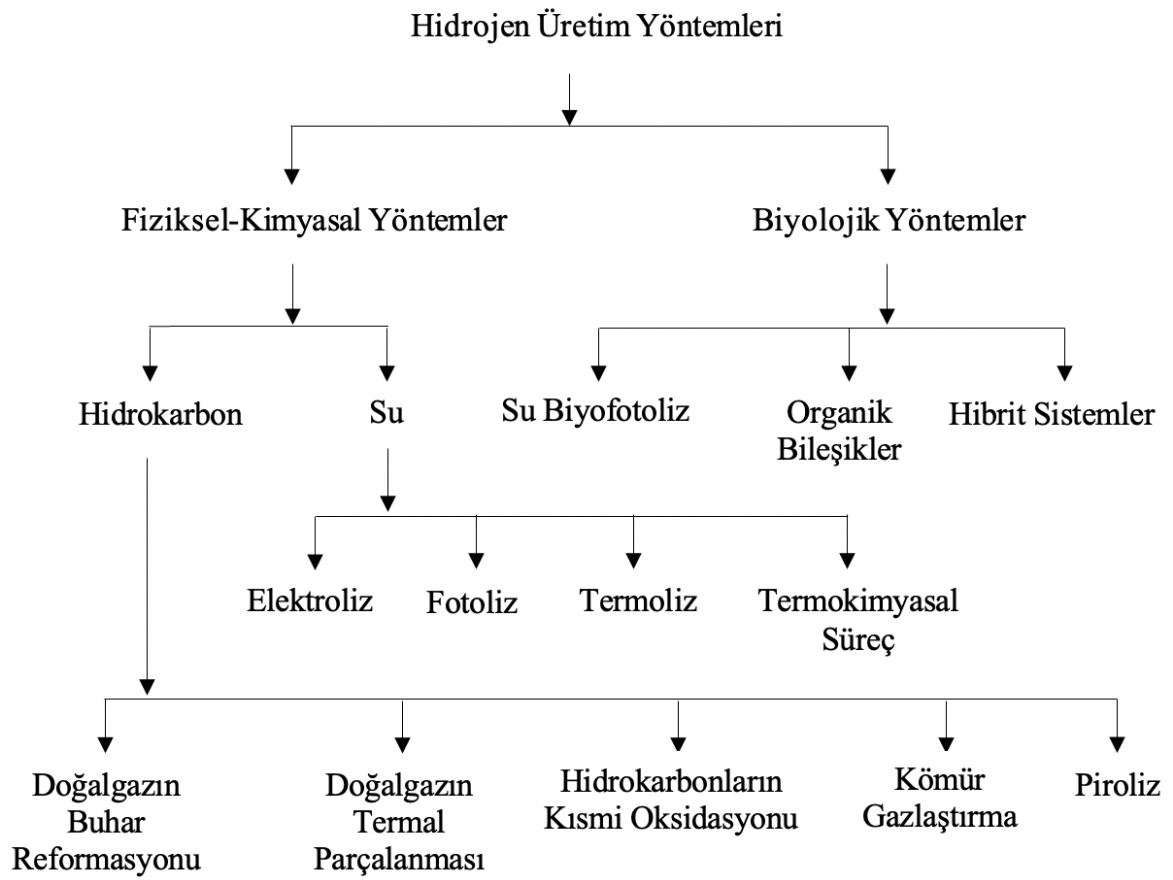
Hidrojen, yaklaşık 140,4 MJ/kg gibi çok yüksek bir özgül enerji içeriğine sahip, potansiyel olarak emisyonsuz bir alternatif yakıttır (benzin ise 48,6 MJ/kg) (Gupta, 2008). Hidrojen üretimi ve kullanımına olan büyük ilgi, yakıt hücresinin kanıtlanmış bir teknoloji olduğu ve hidrojenin dünyada bol olduğu gerçeğine dayanmaktadır. Bununla birlikte, dünya üzerindeki hidrojen yakıt değeri olmayan, oksitlenmiş haldedir (H_2O) ve hidrojen için başka hiçbir doğal kaynak yoktur. Ayrıca, hidrojen hem yenilenebilir hem de yenilenemeyen kaynaklar kullanılarak üretilir. Çizelge 2.1 hidrojenin bazı özelliklerini özetlemektedir (Mazloomi ve Gomes, 2012).

Çizelge 2.1. Hidrojenin özellikleri

Özellik	Değer
Ad / Sembol / Atom numarası	Hidrojen / H / 1
Atomik ağırlık	1,008
Elektronlar / Protonlar / Nötronlar	1 / 1 / 0
Renk / Koku	Renksiz / Koksuz
Toksisite	Yok, sabit boğucu
Faz	Gaz
Yoğunluk	Gaz: 0,089 g/L; Sıvı: 0,07 g/mL
İyonlaşma Enerjisi	13,5989 eV
Sıvıdan gaza genleşme oranı	1:848 (atmosferik koşullar)
Erime ve kaynama noktası	-259,14 °C; -252,87 °C
Alt ısı değeri	118,8 MJ/kg
Adyabatik alev sıcaklığı	2107 °C
Havadaki yanıcılık aralığı	%4-75
Laminer alev hızı	3,06 m/s
Alevlenme noktası	-253 °C
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	585 °C
Araştırma oktan sayısı	>130

2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen üretimi için mevcut teknolojiler, doğal gazın reformasyonu, kömürün ve biyokütlenin gazlaştırılması, suyun elektrolizi, foto-elektroliz, fotobiyolojik üretim, termokimyasal su ayırma döngüsü ve yüksek sıcaklıkta ayrıştırılması olarak sıralanabilir. Şekil 2.1 hidrojen üretim kaynaklarını ve yöntemlerini göstermektedir (Krishna, 2013).



Şekil 2.1. Hidrojen üretim kaynakları ve yöntemleri

Şu anda, buhar metan reformasyonu, hidrojen üretmek için en yaygın ve en ucuz yöntemdir. Süreç iki aşamalıdır. İlk adımda, metan 700-1100 °C sıcaklıkta buharla tepkimeye girerek sentez gazı ($\text{CO} + \text{H}_2$) oluşturur ve ardından karbon monoksit, ek olarak hidrojen üretmek için buharla tepkimeye girer.

Hidrokarbonların reformasyonundan üretildiğinde hidrojen, yan ürün olarak CO₂ üretir. Hidrokarbonların reformasyonundan üretilen her bir ton hidrojen için yaklaşık 2,5 ton CO₂ atmosfere salınır (EIA, 2021; Blazek vd., 1992). Benzer şekilde, kömür gazlaştırma işlemi de gelişmiş başka bir teknolojidir ve büyük CO₂ emisyonuna sebep olur. Burada kömür (CH_xO_y), hidrojen üretmek için O₂ veya buharla tepkimeye girer. Böylesine büyük bir CO₂ emisyonu, hidrojen üretmek için geleneksel tekniklerin kullanımını azaltır. Bu nedenle, CO₂ emisyonunu azaltmadan veya CO₂ emisyonu olmadan hidrojen üretebilen yöntemler geliştirmek çok önemlidir.

Hidrojen fosil olmayan kaynaklar, özellikle su kullanılarak da üretilir (Sherif vd., 2005; Penner, 2006). Hidrokarbonlardan farklı olarak su, hidrojen üretimi sırasında (H₂O → H₂ + ½O₂) doğrudan CO₂ yaymaz. Bununla birlikte, suyun doğrudan parçalanması enerji yoğunluğu çok olan bir süreçtir ve genellikle çok yüksek sıcaklık (>2000 °C) gerektirir (Funk, 2001). Tabii ki, bu kadar yüksek sıcaklığın oluşması fosil yakıtların yakılmasını içerir. Suyu doğrudan ayırmak için elektroliz, fotoelektrokimyasal, fotokatalitik, fotobiyolojik ve termal ayrışmayı içeren çeşitli teknikler önerilmiştir. Bunların arasında elektroliz süreci orta vadede büyük ölçekte uygulanabilir bir süreç olma potansiyeline sahiptir. Dahası suyun elektrolizinin verimliliği yüksektir (~%75), ancak üretim maliyeti fosil yakıtlardan elde edilenden birkaç kat daha yüksektir (Ewan ve Allen, 2005; Edwards vd., 2007). Fosil yakıtların yakılmasıyla desteklendiğinde, yüksek endotermik su ayırma süreci, büyük CO₂ emisyonlarına yol açar. Bu nedenle öngörülebilir gelecekte suyun elektrolizi için güneş veya rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi gerekmektedir.

Güneş enerjisi, suyu kimyasal bileşenlerine (hidrojen ve oksijen) ayırmak için kullanılabilir. Son zamanlarda, ABD Enerji Bakanlığı, suyun güneşte foto ayrışmasının hidrojen seri üretimi için uzun vadeli CO₂ içermeyen bir yöntem olabileceğini öne sürdü (Dresselhaus vd., 2003). Bununla birlikte, güneşe dayalı bu sürecin büyük bir arazi alanı gerektiriyor olması dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle, son zamanlarda güneşe dayalı süreçte birkaç değişiklik önerilmiştir. Örneğin, hidrojen aynı zamanda güneş enerjisi yardımıyla metal/metal oksit sistemlerinden de üretilir (Steinfeld, 2002). Bu tepkimeler genellikle şu iki adımı içerir: (1) metal oksidin metale ayrışması, (2) metalin buharla tepkimeye girerek hidrojen üretilmesi. Bu tür tepkimeler termodinamik olarak doğrudan su

ayırma işleminden daha uygundur. Bununla birlikte bir başka zorluk, bu kadar yüksek sıcaklık, termal şok ve oksijene dayanabilen ve aynı zamanda yüksek verimliliği korurken ilk adımda ters tepkimeyi önleyebilen yapı malzemesi geliştirmektir. Araştırmalar, termal kimyasal döngülere H_2SO_4 veya HI eklenmesinin çalışma sıcaklığını sırasıyla yaklaşık 850 °C veya yaklaşık 450 °C'ye düşürebileceğini göstermektedir (Vitart vd., 2006).

Ek olarak, yeni nesil fisyon reaktörleri, suyu doğrudan ayırmak için ısıyı kullanabilir. Nükleer enerji kullanarak hidrojen üretimi, en çekici stratejilerden birini sunar ve büyük ölçekli hidrojen kaynağı için potansiyel bir aday olarak düşünülebilir. Sürecin net verimliliği, reaktördeki elektrik üretimindeki verimlilik ile elektroliz hücresinin veriminin çarpımıdır. Termokimyasal su ayırma işleminin verimliliği %50 olduğundan büyük bir ilgi görmektedir (Kok, 2009). Nükleer enerji, çeşitli şekillerde hidrojen üretebilir: (a) suyun elektrolizi, (b) nükleer reaktörden gelen az miktarda ısı ve çok miktarda elektrik kullanılarak yüksek sıcaklıkta elektroliz, (c) doğal gazın nükleer ısıtmalı buhar reformasyonu ve (d) nükleer reaktörden gelen çok miktarda ısıyı ve az miktarda elektriği kullanarak termokimyasal su ayırma işlemi (Gupta, 2008). Şu anda fisyon süreci sürdürülebilir bir alternatif olarak düşünülemez. Ancak, nükleer yakıtın güvenli bir şekilde kullanılabileceğinin gösterimi açısından büyük ölçekli uygulamaların yolunu açabilir.

Doğal gazın kıt olduğu yerlerde hidrojen güneş, rüzgâr veya biyoyakıt gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik yoluyla su, metanol veya amonyaktan üretilir (Ozalp vd., 2010; Dutton vd., 2000). Rüzgâr enerjisi bol, temiz, güvenli ve tükenmez bir enerji kaynağıdır ve yalnızca küçük bir çevresel etki çoğunlukla ekipman kurulumu sırasında olur (Ackermann ve Soder, 2000). Bu nedenle, büyük ölçekli rüzgâr tesisatları kullanılarak elektrolitik hidrojen üretimi için çaba sarf edilmiştir. Ancak her rüzgâr enerjisi sistemi, yüksek oranda elektrik enerjisi üretemez ve bu nedenle kurulumu sadece yüksek rüzgâr potansiyeli ve uygun coğrafi koşullara sahip belirli yerlerde avantajlı olabilir. Rüzgâr enerjisinden üretilen elektrik, hidrojen üreten elektrolizör yığınlarıyla birleştirilebilir. Bu da enerji dönüştürme kayıplarını ve yatırım maliyetlerini azaltacaktır (Saur ve Ramsden, 2011).

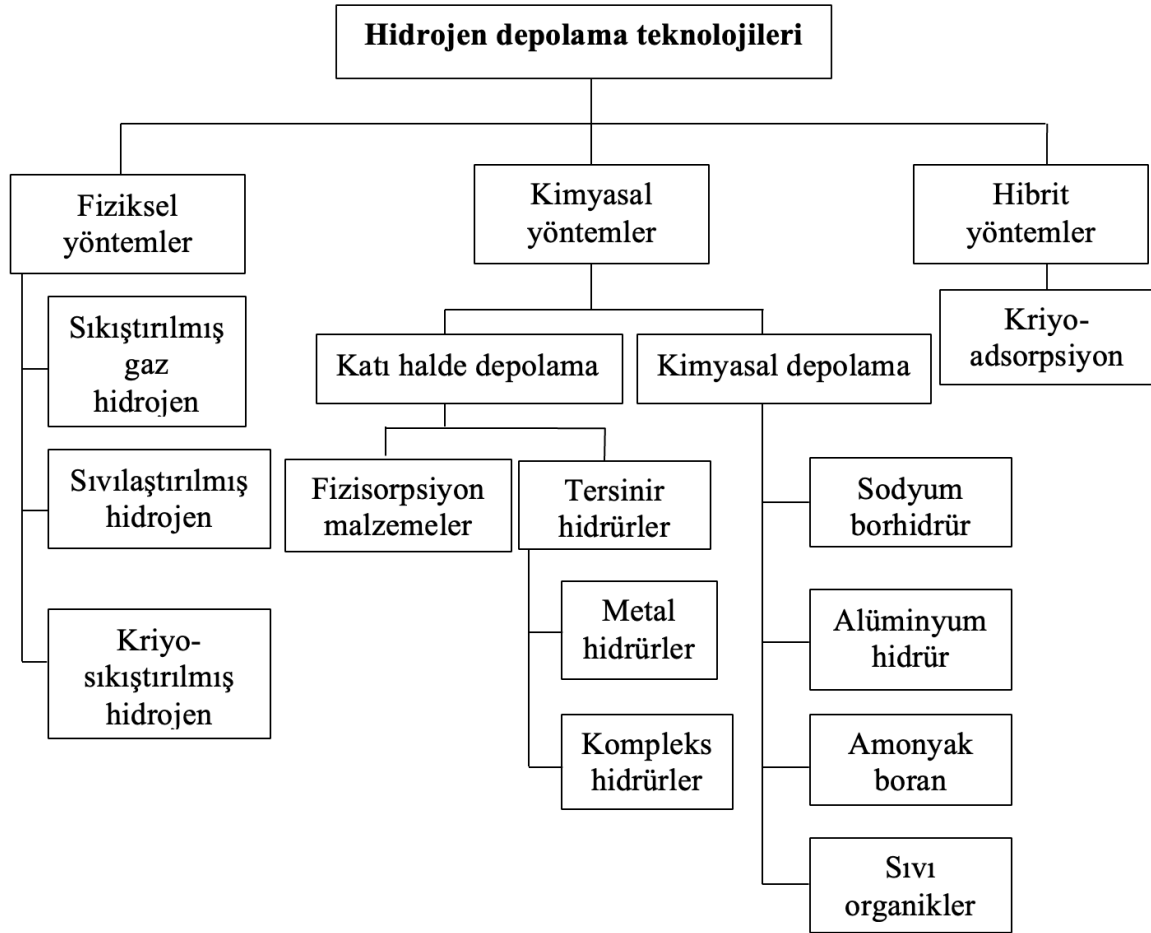
Güneş ve rüzgâr enerji sistemlerinin elektrik üretmek için suya ihtiyacı yoktur. Dolayısıyla bu kaynaklar sürdürülebilir karbonsuz sistemler olmalarının yanı sıra elektrik üretimi için su gereksinimini de azaltır. Fotobiyolojik ve fotoelektrokimyasal süreçler, hidrojenin ekonomik üretimi için güneş ve sudan yararlanılan yöntemlerdir (Khaselev ve Turner, 1998; Graetzel, 2001; Lewis, 2001; Melis, 2002). Rüzgâr ve güneş gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen elektrikle hidrojen üretebileceği açıktır, ancak bu üretim küresel hidrojen talebini karşılayabilecek boyutta değildir. Biyokütlenin mikroorganizmalar kullanılarak biyolojik olarak yeniden şekillendirilmesinin uygulanmasında da benzer sınırlamalar mevcuttur. Biyokütle, karbon nötr bir yakıt olmasına rağmen, üretiminde gübre kullanımı CO₂ maliyeti doğurur. Gübre sentezi, hidrojen ve nitrojenden üretilen amonyak gerektirdiğinden, esas olarak fosil yakıtların yakılmasıyla üretilir. Ek olarak, biyokütle metanol, etanol, biyodizel ve piroliz yağı gibi değerli sıvı yakıtlara dönüştürülebilir.

2.3. Hidrojenin Taşınması

Hidrojenin taşınması kapsamlı bir dağıtım ağı gerektirir. Hidrojen boru hatları, tüp römorkları ve gaz formu silindirler ile sıvı formu kriyojenik tanklarla taşınabilir (Gerboni ve Salvador, 2009). Hidrojen yüksek enerji kapasitesine sahiptir, ancak düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Sıkıştırma ve sıvılaştırma enerji yoğunluğunu artırabilir, ancak bunlar maliyetli işlemlerdir. Örneğin, hidrojeni sıvılaştırmak için hidrojenin halihazırda düşük olan ısıl değerinin neredeyse üçte birini harcamak gereklidir (Felderhoff vd., 2007). Bu nedenle, gaz veya sıvı taşıma şekli maliyet, güvenlik ve son kullanım depolama teknolojisine göre seçilmelidir. Her durumda, hidrojen dağıtım maliyetinin sıvı hidrokarbon yakıtlardan 15 kat daha pahalı olduğu tahmin edilmektedir (Lattin ve Utgikar, 2007).

2.4. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen depolama teknolojileri genel olarak üç ana kategoriye ayrılabilir: (1) fiziksel yöntemler, (2) kimyasal yöntemler ve (3) hibrit yöntemler (Şekil 2.2). Fiziksel yöntemler sıkıştırılmış gaz halindeki hidrojen, sıvılaştırılmış hidrojen ve kriyo-sıkıştırılmış hidrojendir. Kimyasal yöntemler katı halde depolama ve kimyasal depolamadır. Hibrit depolama yöntemi ise kriyo-adsorpsiyondur ve hem fiziksel hem de kimyasal yöntemlerden yararlanır.



Şekil 2.2. Hidrojen depolama teknolojileri

2.4.1. Fiziksel hidrojen depolama yöntemleri

2.4.1.1. Sıkıştırılmış gaz halinde hidrojen depolama

Hidrojenin sıkıştırılmış biçimde depolanması en uygun depolama yöntemidir. Tipik olarak hidrojen çelik silindir tanklarda 15-20 MPa'da depolanır; bununla birlikte, çelik silindirler kullanılarak ağırlıkça sadece %1,5 ve hacimce 10-12 kg/m³ yoğunluklara ulaşılabilir. Bir çelik depolama tankında hidrojen basıncını artırmak bir çözüm değildir çünkü basıncı artırmak, çelik tankın kabuk kalınlığını da arttırmayı gerektirir. Çelik bir tankta 15-20 MPa'dan 70 MPa'a çıkan basınçla gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi fiilen azalır (Tarasov vd., 2007).

Sıkıştırılmış gaz halinde hidrojen depolamanın dezavantajlarından biri, sıkıştırma işinin miktarıdır. Hidrojenin 35 ve 70 MPa basınçlara sıkıştırılması için gerekli enerji hidrojenin alt ısı değerinin sırasıyla %12 ve %15'idir. Sıkıştırma sırasında hidrojen tankının sıcaklığı ve basıncını güvenli seviyelerde tutmanın yanı sıra olabildiğince fazla hidrojen doldurması için soğutulması gerekir. Soğutma işlemi de enerji yüküne katkıda bulunacaktır. Hem sıkıştırma hem de soğutma için harcanan enerji göz önüne alındığında, sıkıştırma maliyetinin hidrojenin sıvılaştırma maliyetinden daha yüksek olacağı tahmin edilmiştir (Zhou, 2005). Çizelge 2.2'de hidrojen depolama teknolojilerinin şu anki durumu verilmiştir (Demirocak, 2017).

Çizelge 2.2. Hidrojen depolama teknolojilerinin şu anki durumu

Hidrojen depolama yöntemleri		Gravimetrik kapasite (ağırlıkça, %)	Hacimsel kapasite (g/L)
Fiziksel depolama	Sıkıştırılmış (350 bar)	2,8-3,8	16-18
	Sıkıştırılmış (700 bar)	2,6-4,4	19-25
	Sıvı	4,8-6,8	31-39
	Kriyo-sıkıştırılmış	5,0-5,8	28-38
Kimyasal depolama	Kompleks hidrürler	1,9-2,5	16-28
	Karbon (gözenekli)	2,9-3,1	13-15
	Kimyasal hidrürler	2,6-3,5	22-29

2.4.1.2. Sıvılaştırılmış hidrojen depolama

Diğer bir fiziksel depolama yöntemi sıvılaştırılmış hidrojen depolamadır. Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi, bu yöntemi kullanarak yüksek gravimetrik ve hacimsel yoğunluk elde edilebilir. Sıvılaştırılmış hidrojen depolama tankı basıncı (<1 MPa), sıkıştırılmış hidrojen depolamasına (35 veya 70 MPa) kıyasla çok daha düşüktür; bu da sıkıştırılmış hidrojen depolamada kullanılan yük taşıyan karbon elyaf takviyeli kompozit malzeme ile ilişkili yüksek maliyetleri ortadan kaldırır. Öte yandan sıvılaştırma enerjisi, su kaybı ve kaynama kayıpları, bu depolama yönteminin dezavantajlarıdır.

Sıvılaştırılmış hidrojen depolama, diğer depolama yöntemleri arasında en iyi gravimetrik ve hacimsel depolama yoğunluklarından birini gösterir. Bununla birlikte, hidrojenin sıvılaştırma maliyeti, hidrojenin alt ısı değerinin %30’u kadardır. Kaynama kayıpları ile birlikte düşünüldüğünde, sıvı hidrojen depolamanın toplam maliyeti, gaz halindeki hidrojen depolamanın maliyetini kolaylıkla aşabilir. Halihazırda, sıvı hidrojen depolaması, yukarıda bahsedilen sınırlamalar nedeniyle yalnızca kısa süreli depolama (alan uygulamaları) için çekicidir.

2.4.1.3. Kriyo-sıkıştırılmış hidrojen depolama

Kriyo-sıkıştırılmış hidrojen depolama, yüksek basınçlarda ve kriyojenik sıcaklıklarda (<77 K) hidrojen depolamaya dayanır. Kriyo-sıkıştırma, sıkıştırılmış ve sıvılaştırılmış hidrojen depolama teknolojilerinin en kritik dezavantajlarının üstesinden gelir. Sıkıştırılmış hidrojen depolamanın eksikliklerinden biri, yüksek basınçlarda bile hidrojenin düşük gravimetrik ve hacimsel yoğunluğudur. Hidrojenin yüksek basınçta kriyojenik sıcaklıklara soğutulmasıyla, sıvılaştırma ile bağlantılı yüksek enerji maliyetinden kaçınmak suretiyle, enerji yoğunluğu iyileştirilebilir. Sıvılaştırılmış hidrojenin depolaması esnasında buharlaşma kaybı önemli bir konudur. Sıvı hidrojen tankları düşük basınçlı tanklardır ve maksimum çalışma basıncı 1 MPa civarındadır; dolayısıyla sıvı hidrojen tanklarının en fazla birkaç günlük bir muhafaza süresi vardır. Yüksek basınç kapasitesine sahip kriyojenik tanklar kullanılarak, muhafaza süresi önemli ölçüde artırılabilir. Ek olarak, tanka ısı transferi daha önemsiz hale gelir; çünkü buharlaşan hidrojen yüksek basınçlı tankta daha uzun süre depolanabilir (Aceves vd., 2010).

Kriyo-sıkıştırılmalı hidrojen depolama, mevcut teknolojiler arasında en yüksek gravimetrik ve hacimsel yoğunluğu göstermektedir (Çizelge 2.2). Ek olarak, sıvılaştırılmış hidrojen depolamasının önemli bir eksiği olan kaynama kayıplarını ortadan kaldırmaya bile önemli ölçüde azaltır. Bu nedenle, kriyo-sıkıştırılmalı hidrojen depolama, gelecek vaat eden bir hidrojen depolama teknolojisi olarak kabul edilir.

2.4.2. Kimyasal hidrojen depolama yöntemleri

Hidrojen depolamanın kimyasal yöntemleri ikiye ayrılabilir: (i) katı halde depolama ve (ii) kimyasal depolama. Bu ikisi arasındaki temel ayrım, kimyasal depolama malzemelerinin elverişsiz kinetiğe veya termodinamiğe veya her ikisine sahip olmasıdır. Katı halde depolama, kimyasal depolamaya göre daha avantajlıdır çünkü katı halde depolama daha pratik ve daha az maliyetlidir. Katı halde depolama malzemeleri doğrudan hidrojen ile yüklenebilir. Kimyasal depolama ise harcanan yakıtın merkezi bir tesiste işlenmesini gerektirir. Bu da yakıtın toplam maliyetini artıracak gibi, genel yakıt döngüsünü daha karmaşık hale getirecektir.

2.4.2.1. Gözenekli malzemeler

Gözenekli malzemeler (literatürde yüksek yüzey alanlı ve fizisorpsiyon temelli malzemeler olarak da adlandırılır) düzenli (örn. zeolitler) ve amorf (örn. aktif karbon) yapılara sahip çok çeşitli organik ve inorganik malzemeleri içerir (Nijkamp vd., 2001; Davis, 2002; Rowsell ve Yaghi, 2004; Zhang ve Cooper, 2005; Morris ve Wheatley, 2008). Gözenekli malzemeler, saflaştırma, iyon değişimi, ayırma, kataliz, gaz depolama, ilaç dağıtımı ve biyomateryallerde geniş bir uygulama alanına sahiptir (Corma, 1997; Davis, 2002; Toyoda vd., 2003; Karageorgiou ve Kaplan, 2005; Horcajada vd., 2006; Nakanishi ve Tanaka, 2007; Morris ve Wheatley, 2008). Gözenekli malzemeler gözenek boyutlarına göre sınıflandırılabilir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne göre, gözenekler çaplarına göre üç kategoriye ayrılır; mikro gözenekler (<2 nm), mezo gözenekler (2–50 nm) ve makro gözenekler (> 50 nm) (Sing vd., 1985).

Hidrojenin yüksek yüzey alanlı gözenekli malzemelerde depolanması, hidrojenin zayıf van der Waals kuvvetlerine dayanan fizisorpsiyon yoluyla gözenekli malzeme yüzeyiyle etkileşimi ile gerçekleştirilir (Rzepka vd., 1998). Hidrojenin fizisorpsiyonunda rol oynayan zayıf moleküller arası kuvvetlerden dolayı, gözenekli malzemeler yalnızca kriyojenik sıcaklıklarda önemli hidrojen alımı sağlayabilir. Oda sıcaklığında hidrojen depolama kapasiteleri, orta basınçlarda (100 atm) genellikle ağırlıkça %1'den azdır (Thomas, 2007; Kajiura vd., 2003).

Gözenekli malzemelerin hidrojen depolama kapasitesini belirleyen en önemli parametreler yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve adsorpsiyon entalpisidir (Bhatia ve Myers, 2006; Frost vd., 2006). Gözenekli malzemelerin adsorpsiyon entalpisi (<6 kJ/mol) düşüktür ve oda sıcaklığında önemli hidrojen alımı için iyileştirilmesi (20-40 kJ/mol) gerekir (Schmitz vd., 2008; Jhi ve Ihm, 2011). Adsorpsiyon entalpisinin ayarlanması ve/veya oda sıcaklığında hidrojen alımının iyileştirilmesi gözenek boyutunun optimize edilmesi, spesifik yüzey alanının geliştirilmesi ve safsızlık atomları (B, N, alkali/geçiş metalleri) ile katkılama gibi çoklu modifikasyon yöntemleriyle gerçekleştirilebilir (Chung vd., 2008; Han ve Goddard, 2007; Li ve Yang, 2006; Bhatia ve Myers, 2006). Bu nedenle, çalışmalar adsorpsiyon entalpisini arttırmaya (Metal organik çerçevelerde açık metal sahaları yaratmaya), yüzey alanını maksimize etmeye ve gözenekli malzemelerin gözenek boyutlarını ince ayarlamaya odaklanmıştır (Rowell ve Yaghi, 2005; Zhou vd., 2008; Farha vd., 2012).

2.4.2.2. Metal hidrürler

Bazı metal hidrürler, yakıt hücreleri için gereken nispeten düşük sıcaklıklarda ve basınçlarda geri dönüşümlü yerleşik hidrojen depolama ve hidrojen salma potansiyeline sahiptir. Örneğin, LaNi_5H_6 , PEM yakıt hücresi çalışma koşullarında (1-10 atm ve 25-100 °C) hidrojeni serbest bırakabilir; ancak gravimetrik kapasitesi çok düşüktür (ağırlıkça %1,4) ve maliyeti araç uygulamaları için çok yüksektir (Principi vd., 2009; Yang vd., 2010).

Kompleks metal hidrürler geleneksel metal hidrürlerle karşılaştırıldığında, gravimetrik hidrojen kapasitesini geliştirme potansiyeli sunar. Titanyum katkı maddelerinin eklenmesi ile sodyum alanat (NaAlH_4), düşük sıcaklıkta (150 °C) hidrojeni geri dönüşümlü

olarak depolayabilir ve serbest bırakabilir (Gross vd., 2002; Bogdanovic ve Sandrock, 2002). Bununla birlikte, kompleks metal hidrürler hala nispeten düşük hidrojen kapasitesi ve yavaş hidrojen alım ve salım kinetiği sağlar. Örneğin, sodyum alanatın maksimum teorik malzeme kapasitesi ağırlıkça %7,4 hidrojendir, gerçek malzeme kapasiteleri ise yalnızca ağırlıkça %3-4'tür. Ek olarak, hidrojen salım kinetiği araç uygulamaları için çok yavaştır (Sakintuna vd., 2007; Jain vd., 2010).

Çizelge 2.3'te metal, kompleks metal ve kimyasal hidrürler dahil olmak üzere çeşitli hidrürler için teorik olarak H_2 kapasiteleri verilmiştir. Hidrojen depolama aracı olarak birçok farklı metal hidrür türü incelenmiştir.

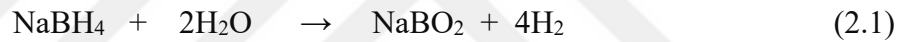
Çizelge 2.3. Hidrürlerin hidrojen kapasiteleri

Hidrür	Bileşik	Gravimetrik H_2 içeriği (ağırlıkça, %)
Metal hidrürler	LiH	12,6
	NaH	4,2
	CaH ₂	4,8
	MgH ₂	7,6
Kompleks metal hidrürler	LiAlH ₄	10,6
	NaAlH ₄	7,4
	Mg(AlH ₄) ₂	9,3
	LaNi ₅ H ₆	1,4
Kimyasal hidrürler	LiBH ₄	18,4
	NaBH ₄	10,7
	NH ₃ BH ₃	19,8

2.4.2.3. Kimyasal hidrojen depolama

Kimyasal hidrürler adından da anlaşılacağı gibi, sodyum borhidrür (NaBH_4) ve alüminyum hidrür (AlH_3) gibi bazı kimyasal hidrojen depolama malzemeleridir. En umut verici ve en çok çalışılan kimyasal hidrojen depolama malzemeleri NaBH_4 , AlH_3 , amonyak-boran ($\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ veya basitçe AB) ve sikloheksan-benzen gibi sıvı organik hidrojen taşıyıcılardır (Crabtree, 2008; Demirci vd., 2010 a; Staubitz vd., 2010; Graetz vd., 2011; Teichmann vd., 2011). Ek olarak, amonyak (NH_3), alkoller (örn. metanol) ve hidrokarbonlar kimyasal hidrojen depolama malzemeleri olarak kabul edilebilir (Klerke vd., 2008; Eberle vd., 2009). Bu enerji taşıyıcılarının ortak sorunu, üretimlerinin çoğunlukla fosil yakıtlara dayalı olmasıdır; bu nedenle uzun vadeli sürdürülebilir bir çözüm sağlamazlar.

Sodyum borhidrür (NaBH_4), aşağıda verilen hidroliz tepkimesi ile hidrojeni serbest bırakır ve bu hidrojenin yarısı da sudan gelir:



NaBH_4 teorik olarak ağırlıkça %10,7 hidrojen depolama kapasitesine sahiptir; bununla birlikte, pratik olmayan çalışma koşulları ve çok daha düşük depolama kapasiteleri rapor edilmiştir (ağırlıkça %2,9-7,5). NaBH_4 - H_2O sistemi ile ilgili iki ana sorun vardır. Birincisi, önemli miktarda fazla suyun yerinde depolanmasını gerektiren sudaki NaBH_4 ve NaBO_2 'nin düşük çözünürlüğüdür. İkincisi ise hidrojen üretim hızının düşük olmasından dolayı, tepkime hızını artırmak için katalizöre ihtiyaç duyulmasıdır. Ayrıca uzun vadeli kullanım katalizörlerin performansının kötüleşmesine sebep olur (Demirci vd., 2010 a).

Farklı hidrojen depolama sistemlerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.4'te verilmiştir (Hwang ve Varma, 2014).

Çizelge 2.4. Farklı hidrojen depolama yaklaşımlarının avantaj ve dezavantajları

H ₂ depolama sistemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Sıkıştırılmış H ₂	Ticari bulunabilirlik	Düşük hacimsel kapasite Yüksek sıkıştırma enerjisi Şarj sırasında ısı yönetimi gerekir
Sıvı H ₂	Ticari bulunabilirlik	H ₂ kaybedilmesi Güvenlik sorunu Yüksek sıvılaştırma enerjisi Kaynamayı azaltmak için ısı yönetimi
Kriyo-sıkıştırılmış H ₂	Yüksek hacimsel kapasite	Yüksek sıkıştırma/sıvılaştırma enerjisi
Metal hidrür	Yerinde tersine çevrilebilirlik	Düşük gravimetrik/hacimsel kapasite Şarj sırasında ısı yönetimi gerekir H ₂ üretimi için yüksek çalışma sıcaklığı
Sorbent ve karbon bazlı malzemeler	Yerine tersine çevrilebilirlik	Düşük hacimsel yoğunluk Kullanılabilir H ₂ kaybı H ₂ alımı için düşük çalışma sıcaklığı
Kimyasal hidrür	İyi hacimsel kapasite Uygun çalışma sıcaklığı	Termal yönetim gereksinimi Yerinde tersine çevrilemez

2.4.3. Hibrit hidrojen depolama yöntemleri

Hibrit hidrojen depolama yöntemleri, her birinin ayrı ayrı eksikliklerinin üstesinden gelmek için hidrojen depolama teknolojilerinin iki veya daha fazla farklı fiziksel ve kimyasal yöntemini kullanır. Hidrojen depolamanın ana hibrit yöntemi kriyo-adsorpsiyondur. Kriyo-adsorpsiyon, hidrojen depolamanın fiziksel-kimyasal bir yöntemidir ve sıkıştırılmış, sıvılaştırılmış ve fizisorpsiyonlu malzeme bazlı hidrojen depolama teknolojilerinden yararlanır.

Kriyo-adsorpsiyon yöntemiyle hidrojen depolanması, kriyojenik sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda fizisorpsiyon bazlı (yani gözenekli) bir malzemede hidrojeni depolamaya dayanır. Sistemin hidrojen depolama kapasitesi, gözenekli malzemenin adsorpsiyon özellikleri ile yakından ilgilidir. Yüzey alanı, gözenek hacmi ve adsorpsiyon ısısı, kriyo-adsorpsiyon sistemlerinin depolama kapasitesini maksimize etmek için kritik öneme sahiptir (Frost vd., 2006).

Çeşitli araştırmacılar tarafından aktif karbon, zeolit ve metal organik çerçeveler gibi farklı gözenekli malzemelerin kriyo-adsorpsiyon performansı araştırılmıştır (Ahluwalia ve Peng, 2009; Li vd., 2009; Hirscher, 2011). Aynı basınç ve sıcaklıkta boş bir tank yerine gözenekli bir malzeme kullanılması, hidrojen depolama kapasitesini önemli ölçüde artırmaktadır.

2.5. Hidrojen Depolama Malzemesi Olarak Sodyum Borhidrür

Sodyum borhidrür (NaBH_4), organik kimyada sıklıkla indirgeyici ajan olarak kullanıldığından dolayı iyi bilinen bir kimyasaldır. Bir hidrojen depolama malzemesi olarak NaBH_4 , 60 yıllık bir geçmişe sahiptir (Demirci vd., 2010 a). 1940’larda keşfedildi ve hidrojen salan bir malzeme olarak ABD ordusu tarafından dikkat çekti ve kısa süre sonra bilim adamlarının dikkatini çekti (Wee, 2006). 1960’ların ortasından itibaren bir süre vazgeçildi, ancak 1990’ların sonlarından itibaren yeniden ilgi görmeye başladı (Amendola vd., 2000; Lee vd., 2002 b; Demirci, 2008). NaBH_4 ’de depolanan hidrojen, termoliz veya hidroliz ile geri kazanılabilir (Nakamori vd., 2008; Wee vd., 2006). Ağırlıkça %10,7 gravimetrik hidrojen depolama kapasitesine sahip NaBH_4 , araç yakıt hücresi uygulamaları için en umut verici kimyasal hidrürler arasında yer alır. Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi geniş şekilde araştırılmıştır (Liu ve Li., 2009; Çakanyıldırım ve Gürü, 2008; Züttel vd., 2007; Züttel, 2007). NaBH_4 alkali çözeltide stabil olmasına rağmen, hidroliz tepkimesi (Denklem 2.1) sadece uygun bir katalizör varlığında hidrojen gazı üretir; bu da hidrojenin yarısını su çözücüsünden üretmek gibi önemli bir avantaj sağlar (Amendola vd., 2000). Bu şekilde hidrojen gazı, yakıt hücreleri için güvenli bir şekilde üretilir.

Alkali NaBH_4 çözeltisinin hidrolizinden katalitik hidrojen üretimi aşağıdaki avantajlara sahiptir (Padro ve Lau, 2002):

- NaBH_4 çözeltisi yanmaz ve havada aylarca stabildir,
- H_2 üretimi sadece oda sıcaklığında uygun bir katalizör varlığında meydana gelir,
- Tepkime ürünleri çevreye zarar vermez,
- H_2 üretim hızı kolaylıkla kontrol edilebilir,
- Hacimsel ve gravimetrik H_2 depolama verimleri yüksektir,
- Tepkime ürünleri geri dönüştürülebilir ve 0 °C’de bile H_2 üretilir.

Bu özellikler, su ile tepkimeye girerek H_2 üreten metal hidrür sistemleri arasında benzersizdir. $NaBH_4$ 'ün bu hidroliz tepkimesi, $pH < 9$ 'da herhangi bir katalizör olmadan bile düşük bir dönüşüm verimiyle oluşur. Bununla birlikte, $NaBH_4$ çözeltileri raf ömrünü uzatmak ve bekleme sırasında H_2 gazının yavaş da olsa üretilmesini önlemek için $NaOH$ eklenerek tipik olarak güçlü bir alkali çözelti halinde muhafaza edilir. Alkali $NaBH_4$ çözeltilerinde ($pH > 14$) H_2 gazı oluşumunun, yalnızca bu çözeltilerin seçilen heterojen katalizörlerle temas etmesine izin verildiğinde meydana gelmesi, bu tepkimenin hidrojen üretmek için kullanılmasının temel özelliğidir. Güçlü alkali $NaBH_4$ çözeltileri, katalizörler olmadan önemli miktarda H_2 üretmez. Yalnızca seçilen katalizörler $NaBH_4$ çözeltisiyle temas ettiğinde H_2 üretildiğinden; H_2 talebine hızlı, güvenilir ve kontrol edilebilir bir yanıt sağlar. Ayrıca, katalizör alkali $NaBH_4$ çözeltisinden ayrıldığında H_2 üretimi durur. Hidroliz tepkimesi oldukça ekzotermik olduğundan, hidrojen üretmek için enerji girdisine gerek yoktur. $NaBH_4$ 'ün bu hidroliz tepkimesi, yüksek sıcaklıklarda veya uygun metal katalizörlerin veya asitlerin eklenmesiyle de hızlandırılabilir (Rakap, 2011). $NaBH_4$ 'ün oda koşullarında farklı ortamlardaki çözünürlüğü Çizelge 2.5'te verilmiştir (Wietelmann vd., 2016).

Çizelge 2.5. $NaBH_4$ 'ün farklı çözücülerdeki çözünürlüğü

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

2.6. Yakıt Hücreleri

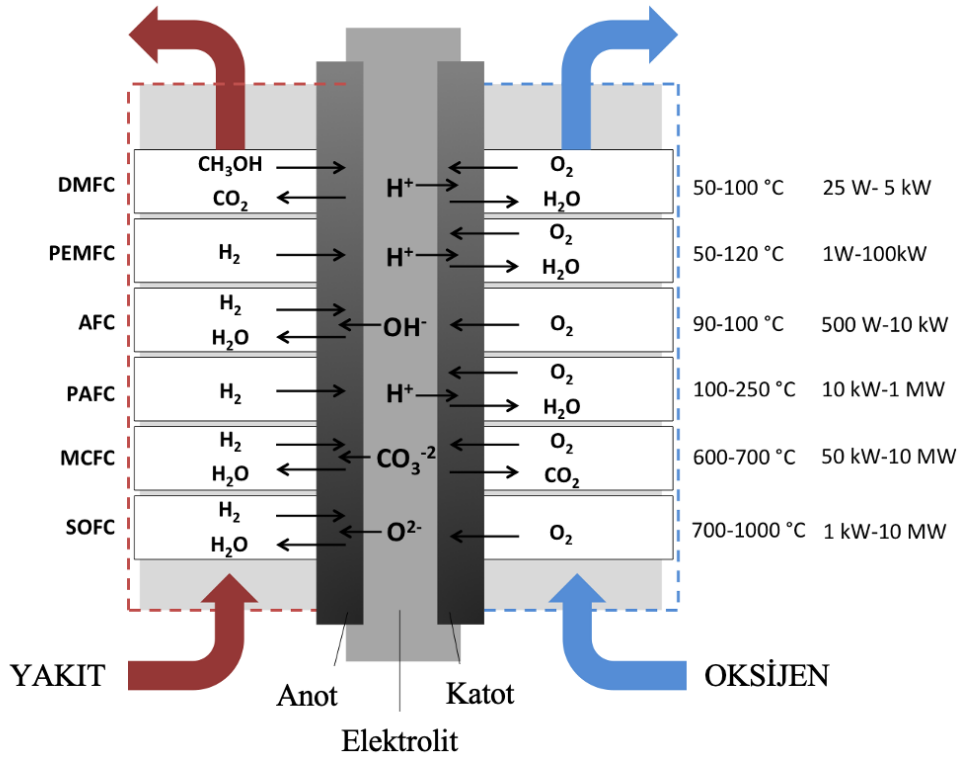
Yakıt hücreleri (FC), katalizör varlığında oksijenle tepkimeye girdiğinde hidrojen, metanol veya doğal gaz gibi bir yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Bu, iyon iletken bir elektrolit ile ayrılmış iki elektrotta meydana gelen iki kimyasal yarı tepkimeyle elde edilir: anotta yakıt oksitlenir ve katotta oksidan (genellikle havadaki oksijen) indirgenir. Tepkimeler yakıt hücresinin elektrolit tipine bağlıdır. Bu redoks işleminde üretilen iyonlar elektrolit aracılığıyla elektrotlar arasında aktarılırken, elektronlar doğrudan elektrik üreten harici bir devreden geçerler.

Geleneksel yanmalı motorlarla karşılaştırıldığında, yakıt hücreleri daha yüksek yakıt dönüşümü ve daha az toksik emisyonla elektrik verimliliği sunar (Ren vd., 2013; Kendall ve Pollet, 2012). Bu faktörler ve düşük gürültü seviyeleri, daha düşük sera gazı emisyonları ve yüksek yakıt kullanım oranları, son birkaç yılda yakıt hücrelerini, uzun vadeli ekonomik ve çevresel faydalarla taşınabilir cihazlar ve nakliye için çekici bir alternatifte dönüştürmüştür (Larminie ve Dicks, 2003; Uğurlu ve Öztuna, 2015; Baroutaji vd., 2016; Wu, 2016). Öte yandan, yüksek maliyet, kullanım ömrü sorunları ve daha da önemlisi ekonomik olarak karlı hidrojen üretiminin, nakliye ve depolama teknolojilerinin mevcudiyeti, yakıt hücrelerinin ticarileştirilmesini sınırlandıran ana dezavantajlardır (Kendall ve Pollet, 2012; Baroutaji vd., 2016).

Şu anda altı ana yakıt hücresi bulunmaktadır:

- Proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMFC)
- Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC)
- Alkali yakıt hücreleri (AFC)
- Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC)
- Erimiş karbonat yakıt hücreleri (MCFC)
- Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC)

Oluştukları elektrolite bağlı olarak farklı tipte yakıt hücreleri vardır. Bunlar yakıt hücrelerinin kabul ettiği yakıtı, redoks tepkimelerinde oluşan iyonları, elektrotları kaplayan katalizörleri ve yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığını belirler. Şekil 2.3 mevcut farklı yakıt hücresi tiplerinin, aktarılan iyonların, çalışma sıcaklıklarının ve üretebilecekleri güç aralığının ana hatlarını göstermektedir (Divins, 2015).



Şekil 2.3. Farklı yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları ve güç aralıkları

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi, mevcut yakıt hücrelerinin tamamı saf hidrojenle çalıştırılmamalıdır. Örneğin, fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC) ve erimiş karbonat yakıt hücreleri (MCFC) doğal gazla beslenebilir. Katı oksit yakıt hücresi (SOFC) yakıt olarak H_2 kullanırken doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC) doğrudan metanol ile çalıştırılabilir. Aksine, polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMFC) yüksek saflıkta hidrojen ile beslenmelidir. Aynı şekilde, alkali yakıt hücreleri (AFC) CO_2 ile zehirlenir ve bu nedenle saflaştırılmış hava veya saf oksijen sağlanmalıdır.

Yakıt hücreleri hareketli parçalar içermez ve bu onları çok sağlam, kompakt, sessiz ve güvenilir kılar. Bu nedenle binaların içine monte edilebilirler (hastaneler, bankalar, okullar, veri tabanı merkezleri gibi elektrik kesintilerine karşı hassas tesisler hali hazırda bu sistemleri kullanmaktadır). Ek olarak, modüler yapısı onları çok çekici kılar, çünkü tek bir hücre yaklaşık 0,7 V üretebilir ve bunları seri halinde istiflemek, watt aralığından megawatt'a kadar her türlü uygulama için yakıt hücreleri elde etmeye izin verir (Divins, 2015). Örneğin, MCFC ve SOFC, yüzlerce kW ila MW aralığında ve 650 °C üzerindeki yüksek sıcaklıklarda çalışan yüksek güç talebi olan uygulamalar için tasarlanmıştır. Yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle, bu yakıt hücreleri yavaş çalışır, üretim malzemeleri ısıl strese dayanmalıdır. Sürekli bir enerji kaynağına ihtiyaç duyarlar. Bu yüksek çalışma sıcaklıkları, bu tür yakıt hücrelerinin pahalı katalizörlerden oluşan elektrotlara ihtiyaç duymamasını sağlar, ancak bunların hareket ettirilmesi ve bakımı zordur. Dolayısıyla, bu iki tip yakıt hücresi, yüksek güçlü sabit uygulamalar için tasarlanmıştır.

Öte yandan, PEMFC küçük ölçekli enerji üretimi için çekici görünmektedir. Günümüzde PEM yakıt hücreleri, farklı yakıt hücre tipleri arasında, avantajlı özelliklerinin bir sonucu olarak elektrikli araçlar ve konut tipi elektrik jeneratörleri gibi küçük ölçekli taşınabilir ve mobil uygulamalar için en umut verici seçenek olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, araştırmaların büyük bir kısmı (küçük ölçekli uygulamalar için) düşük sıcaklıklı yakıt hücrelerine yoğunlaşmıştır (Choudhary ve Goodman, 2002).

Bu teknolojinin büyük ölçekli üretimi ve tam anlamıyla ticarileştirilmesi için maliyet ve dayanıklılık hala iki ana engeldir. Örneğin, Pt-Co gibi Pt veya Pt bazlı katalizörler, elektrokimyasal tepkimeleri yürütmek için kullanılan yegâne katalizörlerdir ve bu durum yüksek fiyat ve sınırlı tedarik nedeniyle PEMFC maliyetinin büyük bir bölümünü oluşturur. Ayrıca, PEMFC dayanıklılığındaki en büyük sınırlamalardan biri katalizör kararlılığıdır. Bu nedenle, yüksek performanslı, düşük maliyetli ve oldukça dayanıklı katalizörler geliştirmek, PEMFC araştırması için bir numaralı önceliktir.

3. KATALİZÖRLER VE TEPKİME KİNETİĞİ

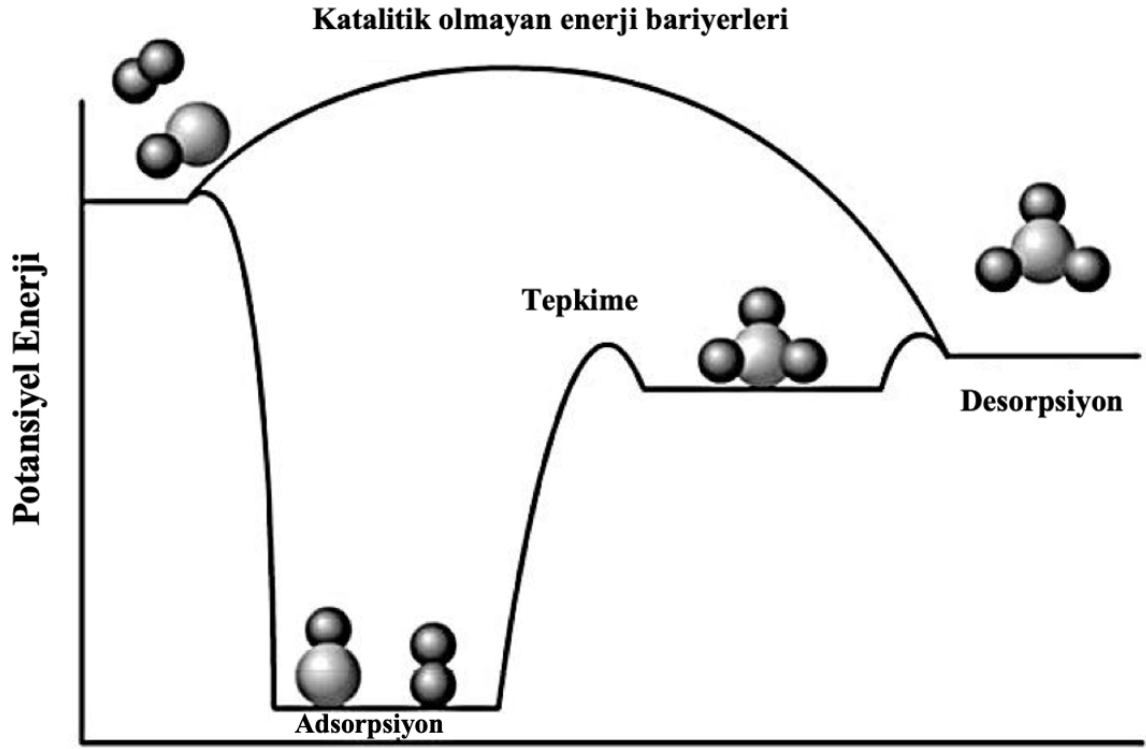
3.1. Katalizörler ve Destek Malzemeleri

Katalizör, kimyasal tepkimenin hızını değiştiren madde olarak tanımlanır. Kimyasal tepkimeye katılan diğer tepkenlerin aksine katalizör tepkime sırasında tüketilmez. Bir katalizör, çoklu kimyasal dönüşümlere katılabilir. Katalitik tepkimeler, aynı koşullarda daha düşük bir aktivasyon enerjisine sahiptirler ve daha yüksek tepkime hızı sergilerler (Edla, 2014).

Katalizörler biyolojik katalizör, homojen katalizör ve heterojen katalizör olmak üzere üç ana sınıfa ayrılabilir. Biyolojik katalizörler daha çok enzimler olarak bilinirler ve bunlar doğal olarak canlı organizmalarda yer alır. Enzimle katalize edilmiş bir tepkimedeki giren, substrat olarak adlandırılır ve bir enzim bunu farklı bir moleküle dönüştürerek istenen ürünü verir. Enzimlerin çoğu proteindir ve bu enzimler 5.000'den fazla biyokimyasal tepkime tipini katalize ederler.

Homojen katalizde katalizör tepkenlerle aynı fazdadır. Genellikle her şey bir gaz olarak veya bir sıvı fazda bulunur. Homojen katalizörlerin çoğu pahalı geçiş metali bileşikleridir ve bu katalizörlerin çözeltiden geri kazanılması büyük bir zorluk yaratır. Bu soruna ek olarak birçok homojen katalizör yalnızca nispeten düşük sıcaklıklarda kullanılabilir ve o zaman bile çözelti içinde yavaşça ayrışma eğilimindedirler.

Heterojen katalizde katalizör tepkenlerden farklı bir fazdadır. Şekil 3.1, heterojen bir tepkimede yer alan aşamaları gösteren basitleştirilmiş bir enerji diyagramını göstermektedir (Akram, 2015; Bowker, 1998). Tipik olarak heterojen katalizde, katalizör bir katıdır ve tepkenler bir sıvı veya gazdır. Tepken (A), kimyasal bağının zayıfladığı ve kırıldığı adsorpsiyon olarak bilinen fiziksel bir mekanizma yoluyla katalizörün yüzeyi ile etkileşime girer. Daha sonra tepken (B), katalizör yüzeyine adsorbe olur. Burada tepken (A) ve tepken (B) molekülleri aşamalı bir şekilde tepkimeye girer ve ardından ürün katalizör yüzeyinden desorbe olur (Akram, 2015).



Şekil 3.1. Heterojen bir tepkimede yer alan adımları gösteren basitleştirilmiş enerji diyagramı

Homojen ve heterojen katalizörlerinin özellikleri Çizelge 3.1’de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir (Marras, 2010).

Çizelge 3.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması

Özellik	Homojen katalizör	Heterojen katalizör
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Tepkime koşulları	Hafif	Hafif, sert
Katalizör ömrü	Değişken	Uzun
Zehirlenme hassasiyeti	Orta	Yüksek
Difüzyon problemleri	Önemsiz	Önemli
Katalizörün ayarlanabilirliği	İleri	Sınırlı
Katalizör geri dönüşümü	Pahalı	Kolay
Katalizör rejenasyonu	Zor	Yaygın

Heterojen katalizörler şu şekilde sınıflandırılabilir:

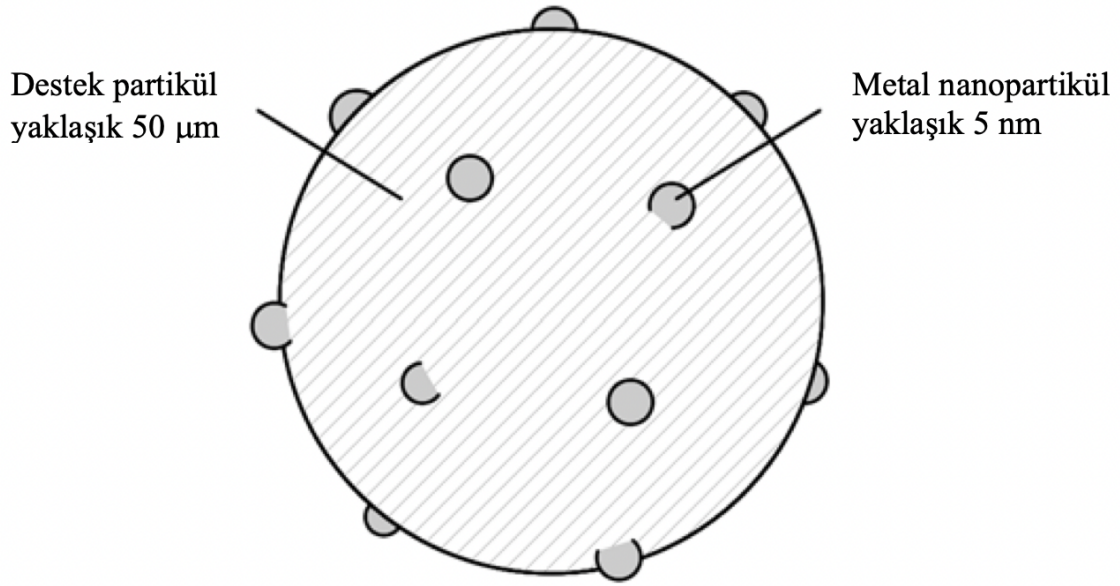
- Desteksiz (yığın) katalizörler
- Destekli katalizörler
- Kaplanmış katalizörler

Bazı durumlarda, özellikle de destek yan tepkimelere veya soğurma yoluyla ürün tutulmasına neden olabildiğinde desteksiz heterojen katalizörlerin kullanılması gerekir. Bu katalizörlerin örnekleri metal oksitler, metaller ve metal alaşımları, karbürler veya nitrürlerdir. Metal oksitler, katalitik olarak aktif materyallerin büyük ve önemli bir sınıfını oluşturur. NiO veya perovskit (CaTiO_3) gibi örnekler sırasıyla yarı iletkenler alanında ve yakıt hücrelerinde veya yanma için katalizör olarak kullanılır. Bazı örnekler, metanın dehidrojenasyonunda kullanılan Ag ızgaraları ve nitrik asit işleminde amonyak oksidasyonunda Pt-Rh ızgaralarıdır. Geçiş metallerinin karbürleri ve nitrürleri genellikle C ve N atomlarının ara konumlarda olduğu kristal yapıları kullanır. Bu bileşikler, metallerin elektronik ve manyetik özelliklerine rağmen erime noktası ve sertlik açısından seramik malzemelere benzer benzersiz özellikler sunar. Karbürler ve nitrürler, hidrojenasyon katalizörlerinde veya hidrazin ayrışmasında mükemmel katalizörlerdir (Trujillo, 2018).

Kaplanmış katalizörler, inert yapılı yüzeyler üzerinde uygulanan katalitik olarak aktif tabakalardır. Aktif katmanlar, destekli veya yığın katalizörlerden yapılmıştır. Kaplanmış katalizörlerin kullanımı son zamanlarda giderek daha popüler hale gelmiştir ve en tipik örneklerden biri çevresel uygulamalar için monolitik peteklerdir (Trujillo, 2018).

3.1.1. Destekli metal katalizörler

Destekli metal katalizörler, inert bir destek malzemesinin yüzeyi boyunca dağılmış metal nanopartiküllerden oluşan ortak bir çift fazlı heterojen katalizör sınıfıdır. Bu tür bir katalizör örneği Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmektedir (Jaine, 2016). Katalitik tepkimeler, küçük boyutlarından dolayı yüksek bir özgül yüzey alanına sahip olan nanopartiküllerin yüzeyinde meydana gelir. Bir katalizördeki aktif faz oranı, ağırlık yüzdesi olarak verilir ve “yükleme” olarak adlandırılır. Bu oran uygulamaya bağlı olarak farklı katalizörler arasında büyük ölçüde değişiklik gösterir (Jaine, 2016).



Şekil 3.2. Yaklaşık boyutlara sahip bir destekli metal katalizörün şeması

Heterojen kataliz bir yüzey olayı olduğu için, destekli bir metal katalizörün aktivitesi genellikle aktif fazın yüzey alanıyla orantılıdır ve bu da partikül boyutuna bağlıdır. Daha küçük parçacıklar yüzeylerinde daha yüksek bir oranda atom barındırırken, daha büyük parçacıklar daha düşük bir atom oranına sahiptir. Yüzey atomlarının kütle atomlarına oranı, dağılım veya fraksiyon olarak adlandırılır ve sıfır ile bir arasında bir sayı olarak verilir (Jaine, 2016).

Metal nanopartiküllerini desteksiz bir formdan ziyade, destekli formda kullanmanın iki temel avantajı vardır. İlk olarak, sinterleşme adı verilen bir deaktivasyon sürecine karşı artan bir dirence sahiptirler. İki parçacık yeterli enerjiyle çarpıştığında, birbirleriyle birleşerek yüzey alanlarını ve dolayısıyla yüzey serbest enerjilerini azaltırlar. Bu, tepkimelerin meydana gelebileceği aktif bölgelerin sayısını azaltır ve bu da katalitik aktivite kaybına neden olur. Parçacıklar, bir destek malzemesinin yüzeyi üzerinde hareketsizleştirildiğinde, hareketlilikleri ve sinterleşme hızı da önemli ölçüde azalır.

Metal nanopartikülleri destekli bir biçimde kullanmanın ikinci avantajı, geri kazanılmasının çok daha kolay olmasıdır. Bu partiküller küçük boyutları nedeniyle, en yaygın filtrasyon cihazlarının gözeneklerinden geçerken sıradan filtreleme yöntemleriyle toplanamazlar. Ayrıca çökeltme oranları çok düşük olduğundan santrifüj ile de

toplanamazlar. 50 µm destek parçacıkları üzerinde 5 nm nanopartiküllerin desteklenmesi, bu işlemlerin her ikisini de uygulanabilir hale getirir ve bu da tepkimenin rahatça gerçekleşme olanağını önemli ölçüde artırır (Jaine, 2016).

Pt, Pd, Ru ve Rh gibi soy metal bazlı katalizörler, yüksek hidrojen üretim hızları ile NaBH₄'ün hidrolizinde üstün katalitik aktivite gösterir. Rutenyum (Ru) bazlı katalizörler, yaygın olarak NaBH₄'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi için kullanılmıştır. Ru bazlı katalizörler farklı malzemelerle desteklenmiştir. Bu malzemeler; grafit, karbon, Ni köpük, Al₂O₃, anyonik reçine (IRA-400) ve FeCo nanoçiçeklerdir. Ayrıca, saf Ru ve Ni gibi diğer metallerin kompozitleriyle rapor edilen katalizörler de vardır (Abdelhamid, 2021).

Geçiş metali bazlı katalizörlerin, NaBH₄'ün hidrolizinde soy metallere mükemmel bir alternatif olduğu düşünülmüştür (Li vd., 2017). Kobalt gibi bazı geçiş metalleri daha iyi katalitik aktivite göstermiştir (Demirci ve Miele, 2014). Kobalt bazlı katalizörler, NaBH₄'ün hidrolizi yoluyla hidrojen üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Kobalt borürün (Co-B) katalitik performansı 1953 yılında Schlesinger vd. (1953) tarafından keşfedildi. Burada NaBH₄ pelletleri %5 CoCl₂ ile karıştırılarak H₂ gazı üretilmiştir (Denklem 3.1). Kobalt, NaBH₄'ün hidrolizi yoluyla hidrojen üretimi için yaygın aktif metallerden biridir (Demirci vd., 2010 b). Kobalt klorür, NaBH₄'ün hidrolizini, örneğin borik asit gibi bir asit hızlandırıcıdan 10 kat daha fazla katalize eder. Tepkime sırasında elde edilen katı siyah çökeltinin kimyasal analizi, yaklaşık ~ 2 (Co:B) atomik orana (yani Co₂B) işaret etmiştir. Kobalt borür (Co₂B), NaBH₄'ün hidrolizi için aktif katalizördür.



Kobalt bazlı katalizörler, metal sayısına göre şu şekilde sınıflandırılabilir (Abdelhamid, 2021):

Tek metal: Co nanokümeler, Co/karbon nanoküreler (Co@CNS), Co@kolloidal karbon küreler (Co@CCS), Fe₃O₄@C-Co, Co₃O₄, Co₃O₄@C, Co@zeolit Y, kobalt kapsüllenmiş nitrojen-katkılı mezogözenekli grafitik karbon (Co@NMGC) ve Co@grafen oksit.

Bimetalik: Co-B, Co-Ni/aktif karbon, Co-B/Ni, Zr/Co@karbon nanotabakalar, Co-B/SiO₂, Co-Bi/CNT, Co-P, Co-Ni, Co-Mo ve kobalt eklenmiş Fe₃O₄-CNT.

Üçlü: Co-Cu-B, Co-Mo-B, Co-Ni-B, Co-Cr-B, Co-B-O, Co-Sn-B, Co-W-P, Co-Ce-B, Co-Cu-Ni ve Co-Ti-B.

Dörtlü: Co-W-B-Ni, Co-W-P-Cu, Co-Ni-P-B, Fe-Co-B-Ni, Co-La-Zr-B, Co-Mo-Pd-B ve Co-Mo-Ru-B.

Çoklu: Co-Ni-P/Pd-TiO₂ ve Co-Ni-Mo-P/ γ -Al₂O₃ gibi.

3.1.2. Destek malzemeleri

Katalizör desteği olarak çok farklı malzemeler kullanılabilir. Destekli bir metal katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerine katkıda bulunan birçok faktör vardır ve bunların en önemlilerinden biri destek malzemesinin doğasıdır. Yüzey alanı ve gözeneklilik gibi dokusal özellikler katalizörün ısı kararlılığını etkileyebilir (Burtin vd., 1987 a, b). Yüzey kimyası ise desteklenen partiküllerin elektronik yapısını etkileyebilecek tutunma kuvvetini kontrol edebilir (Mason, 1983; Farmer ve Campbell, 2010). Bunlar farklı destek malzemeleriyle hazırlanan katalizörlerin farklı aktivitelere sahip olabilmesinin birçok nedeni arasındadır ve performansını rasyonelleştirmek için bir malzemenin özelliklerini sağlam şekilde anlamının gereğini gösterir.

Destek malzemeleri, katalizör tasarımının başka bir bileşenidir. Destek malzemelerinin seçimi istenilen özelliklere bağlıdır. Destek malzemeleri birçok işlev için kullanılabilir, ancak en önemli özellik, aktif bileşenin yerleştirilmesinde adsorpsiyon ve katalitik tepkimeler için gerekli yüzey alanını sağlamalarıdır. Aktif maddeler için bir yüzey alanı sağlamaya ek olarak, destek malzemeleri katalizörün mekanik özelliklerini geliştirir ve daha uzun süreli kullanıma izin verir. Katalizörlerin hazırlanmasında destek bileşeni olarak birçok gözenekli malzeme kullanılabilir. Karbon, silika, Ni köpük, Ti ağ, polimer, Dowex 50WX8, Amberlite IRC-748, hidroksiapatit, seramik köpük, petek seramik monolit, zeolit, alüminyum fosfat, aljinat hidrojeller, atapulgit kili, ZnCl₂ ile işlenmiş Spirulina mikroalg, Chlorella Vulgaris mikroalg, Microcystis Aeruginosa mikroalg, gözenekli polimer, metal

organik çerçeveler ve metal oksitler dahil olmak üzere birçok malzeme destek olarak rapor edilmiştir (Abdelhamid, 2021). Destek, katalizörün dağılımını iyileştirir, malzemenin yüzey alanındaki aktif bölgeleri artırır ve toplanmayı veya yığılmayı önler.

Killer katalitik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kil destek malzemeleri çevre dostudur, ucuzdur, verimli, yeniden kullanılabilir ve işlenmesi kolaydır (Du ve Yang, 2012; Yuan vd., 2016; Ma vd., 2017). Ancak killer doğası gereği doğrudan tepkimelerde kullanılmaz. Tepkimelerde kullanılmadan önce çeşitli işlemlere tabi tutularak aktive edilmelidir. İşlemler uygun bir şekilde ve zamanında yapılırsa, killerin özellikleri büyük ölçüde iyileştirilir. Böylece tepkimeler daha verimli gerçekleşebilir. Literatürde belirtildiği üzere kile uygulanan yükleme, sütunlama ve asitleştirme gibi çeşitli modifikasyon süreçleri ile üretilecek katalizörün verimi artırılabilir (Tanabe ve Hölderich, 1999; Zatta vd., 2013; Timofeeva vd., 2016). Kil mineralleri arasında montmorillonit ve sepiolit, katalitik özellikleri nedeniyle modifiye edilebilen önemli kil mineralleri arasında sayılabilir.

Aşağıdaki bölümlerde çalışmada kullanılan iki destek malzemesi bentonit ve zeolit hakkında bilgiler verilmiştir.

3.1.2.1. Bentonit

Killer, antik çağlardan beri kullanılan, insan uygarlığının tüm tarihsel dönemlerinden günümüze kadar uzanan ilkel bir ekonomi ile karakterize edilen, çok yönlü ve düşük maliyetli doğal malzemelerdir. Ham haldeki kil, dünya çapında ucuz ve bol miktarda bulunan bir hammaddedir.

Kil minerali, önemli miktarlarda Mg, K, Ca, Na ve Fe içeren hidratlanmış alüminosilikatlardan ve bazen Ti, Mn veya Li gibi daha az yaygın iyonlardan oluşan fillosilikatlar ailesinin bir kısmına atıfta bulunan minerolojik bir terimdir (Lopez-Galindo vd., 2007). Farklı kimyasal bileşime göre; smektitler, kaolin, mikalar, talk, kloritler, vermikülitler, lifli ve ara tabakalı gibi birkaç ara grupta kategorize edilirler (Murray, 2007; Bergaya vd., 2006).

Endüstride kullanılan killler aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Murray, 2007; Bergaya vd., 2006):

- (i) Ana kil mineral bileşeni olarak montmorillonit içeren bentonit,
- (ii) Paligorskit ve sepiolit,
- (iii) Kaolinit içeren kaolinler,
- (iv) Genellikle illit/smektit karışımı içeren “yaygın killler” katman mineralleri.

Bentonit, kil veya kaya bazlı önemli bir endüstriyel malzemedir. Bu nedenle bentonit, çeşitli minerallerin karışımından oluşur. Bentonit minerali adını, bu tip kilin ilk kez 1898’de Amerikalı jeolog Knight tarafından keşfedildiği yer olan Fort Benton’dan (Wyoming, ABD) almıştır. 20. yüzyılın başlarında birçok jeolog bentonitin volkanik bir malzeme olduğunu belirtmiştir.

Grim ve Güven (1978) bentoniti, menşei ve oluşum şekli ne olursa olsun baskın olarak smektit mineralinden (bazı kullanımlarda montmorillonit grubu) oluşan kil minerali olarak tanımlamaktadır.

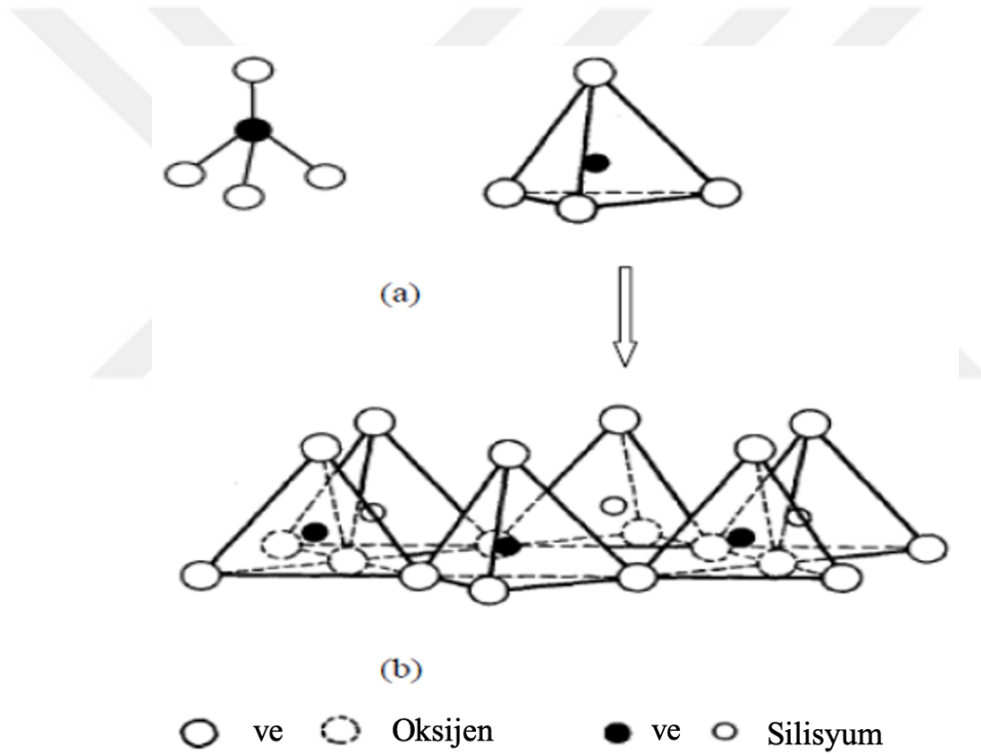
Smektit, birkaç hidratlı sodyum, kalsiyum, magnezyum, demir ve lityum alüminosilikatların grup adıdır. Montmorillonit de bu gruba ait bir mineral olarak karşımıza çıkmaktadır (Giese ve Van Oss, 2002).

Başlıca kil mineralleri olarak Ca^{2+} -montmorillonit veya Na^{+} -montmorillonit içeren bir kayaya kalsiyum bentonit veya sodyum bentonit adı verilir (Grim ve Güven, 1978). Ticari bentonit, Ca^{2+} -montmorillonit veya Na^{+} -montmorillonit içerir ve daha az miktarda diğer mineraller içerir (Grim ve Güven, 1978; O’Driscoll, 1988).

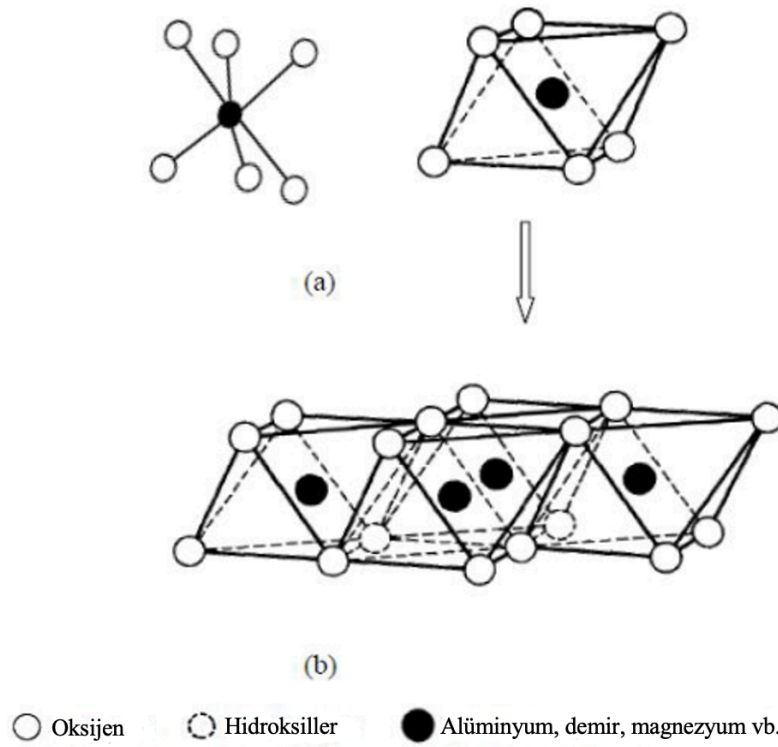
Bentonit, ağırlıklı olarak smektit grubu kil minerallerinden oluşan bir kaya terimidir. Smektit kil minerallerinin temel yapısı, iki dört yüzlü tabaka arasına sıkıştırılmış sekiz yüzlü bir tabakadan oluşur (Murray, 2007; Bergaya vd., 2006). Buna 2:1 Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral (TOT) katman yapısı denir. Smektitin ayrı TOT tabakalarının kalınlığı yaklaşık 1 nm’dir (Brigatti vd., 2006). Bu dört yüzlü ve sekiz yüzlü tabakaların temel yapı taşları

sırasıyla Şekil 3.3 ve 3.4'te gösterilen tetrahedra $[\text{SiO}_4]$ ve oktahedra $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ (M: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} veya Fe^{3+} vb.) birimidir.

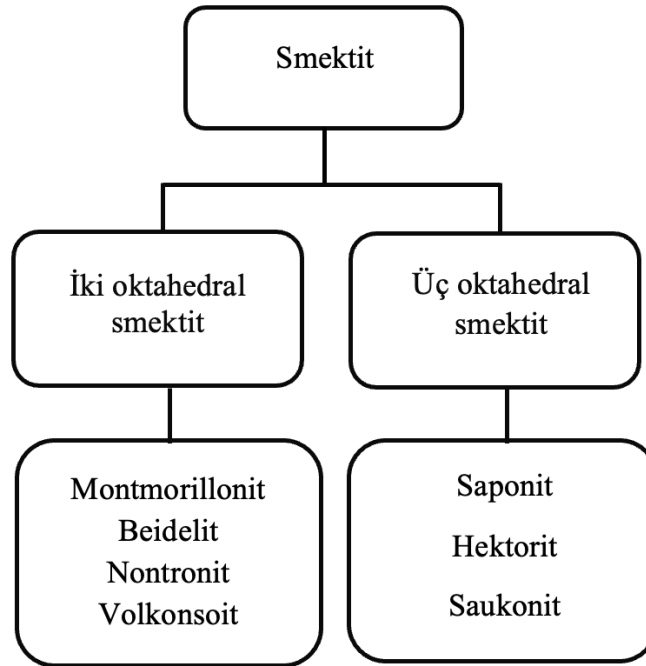
Bu 2:1 katmanlı yapıda, birim hücre altı oktahedral bölge ve sekiz tetrahedral alan içerir. Altı oktahedral bölgeden dördü işgal edilmiş (yani baskın olarak üç değerlikli katyonlar tarafından işgal edilmiş) yapılar, iki oktahedral smektit olarak bilinir. Altı oktahedranın tümü işgal edilmişse (yani baskın olarak iki değerlikli katyonlar tarafından işgal edilmişse), smektit, üç oktahedral olarak adlandırılır. Şekil 3.5, iki oktahedral ve üç oktahedral smektitleri göstermektedir.



Şekil 3.3. (a) Tek dört yüzlü birimin ve (b) dört yüzlü birimler tabakasının şematik gösterimi



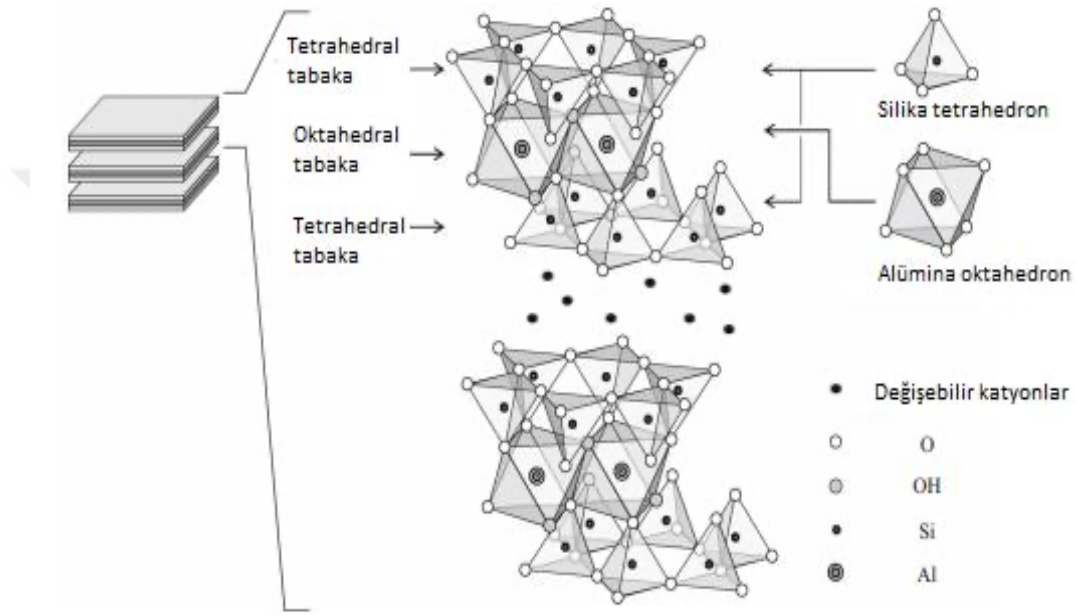
Şekil 3.4. (a) Tek sekiz yüzlü birimin ve (b) sekiz yüzlü birimler tabakasının şematik gösterimi



Şekil 3.5. İki oktahedral ve üç oktahedral smektit içindeki tekil mineral isimleri

İzomorfik ek bir madde olmadığında smektit kil mineralinin teorik formülü $(OH)_4 Si_8 Al_4 O_{20} \cdot n$ (ara tabaka) H_2O şeklindedir ve ara tabaka malzemesi olmadan teorik bileşim %66,7 SiO_2 , %28,3 Al_2O_3 ve %5 H_2O 'dur (Murray, 2007).

Bentonitte en çok bulunan iki oktahedral smektit minerali montmorillonittir. Montmorillonitin kristal yapısı Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Montmorillonit yapısının şematik çizimi

Bentonit, bileşim ve doku bakımından değişen doğal bir malzemedir. Bu nedenle, her bir endüstri dalında aynı performansı göstermeyebilir. Bentonitler, esas olarak, kendisine benzersiz bir parmak izi veren, az miktarda safsızlık içeren bir montmorillonitten oluşur. Bentonit cevherinde montmorillonit ne kadar fazlaysa, endüstriyel hammadde olarak o kadar iyi performans gösterecektir (Murray, 2007). Bentonitin saflığının yanı sıra endüstriyel kullanım kabiliyeti çeşitli özelliklerden ileri gelir ve bunların en önemlileri aşağıda açıklanmıştır.

Katyon değişim kapasitesi: Katyon değişim kapasitesi (KDK), kil minerallerinin temel özelliklerinden biridir. Partikül yüklerinin elektro-nötrlüğünü korumak için katyonlar tabakaların arası ve partiküllerin kenarları tarafından çekilir ve buralarda tutulur. KDK, 100 gram kuru kil başına milieşdeğer (meq/100 g) olarak ifade edilen “kil partikülleri tarafından

tersine çevrilebilir şekilde adsorbe edilen katyon miktarı” olarak tanımlanır (Önal, 2007). Toplam KDK, ara katmanın değişim kapasitesi ve kenarların değişim kapasitesi olmak üzere iki bölümden oluşur. Katmanlar arası değişim kapasitesi, katyonların oktahedralde magnezyum ve/veya silisyum ile, tetrahedralde alüminyum ile izomorfik ikamelerinden gelir; bu net negatif yüke yol açar ve katyonlar daha sonra bu iyonik eksikliği dengelerler.

Smektit, 40-150 meq/100 g aralığında yüksek KDK değerine sahiptir. Smektitin bu yüksek KDK’si, oktahedral ve tetrahedral tabakalarda meydana gelen yüksek izomorfik maddelerin değişiminden kaynaklanmaktadır (Murray, 2007). Sodyum montmorillonit, genellikle 80 ila 130 meq/100g arasında bir KDK’ya sahiptir. Öte yandan, kalsiyum montmorillonit normalde 40-70 meq/100g arasında değişen bir KDK’ya sahiptir (Carretero, 2002; Lin vd., 2002; Carretero ve Manuel, 2010).

Katyon değişimi için daha yüksek valansa ve/veya daha küçük hidratlı yarıçapa sahip katyonlar tercih edilir ve katyonlar daha düşük valans ve/veya daha büyük hidratlı yarıçapa sahip olanlarla değiştirilir. Bu nedenle Ca^{2+} ve K^+ için değişim tercihi veya afinite (seçicilik), Na^+ için olandan daha yüksektir. Bununla birlikte, iyon değişim tepkimeleri aynı zamanda iyon derişimine de bağlıdır; öyle ki, yüksek derişimli (örn., 1 M) NaCl çözeltisinin kullanılması, değişim kompleksi üzerindeki Ca^{2+} ve K^+ ’nın Na^+ ile yer değiştirmesine yol açabilir (Di Maio, 1996). Bu derişim etkisine genellikle kütle etkisi denir. Bu nedenle, bir kilin değişim kompleksini modifiye etmenin bir yöntemi, kili birkaç kez istenen katyon formundaki güçlü bir tuz çözeltisiyle (örn. Na-bentonit için 1 M NaCl) yıkamaktır.

Şişme: Smektit ve buna karşılık gelen bentonitin en önemli özelliği, katmanlar arası boşluktaki su alımı ve bunun sonucunda mineralin şişmesidir. Şişme, kilin fiziksel durumunun susuz bir katıdan jele dönüşmesi olarak tanımlanır (Komine ve Ogata, 1994; Komine ve Ogata, 1996).

Şekil 3.6’da gösterilen montmorillonit yapısında, yüzeyin negatif yükünü dengeleyen katyonların çoğu (tipik olarak Na^+) kil tabakaları arasındaki tabaka içi boşlukta yer almaktadır. Böylece iç katman katyonları elektrostatik kuvvetlerle levhaları bir arada tutar. Suyu maruz kaldığında kuru montmorillonit, iç katman bölgesinde suyu adsorbe eder ve böylece kil partiküllerini birleştirir. Genleşme derecesi, iç katman bölgesinde bulunan

katyonlara bağlıdır. Katyon tek değerlikli ise ve güçlü bir şekilde hidratlanmışsa (Na^+ olarak), tabakalar arasındaki itme daha güçlüdür ve genişleme daha büyük veya daha az hidratasyonlardan daha büyüktür.

İki montmorillonit tabakası arasındaki genişlemeye bağlı olarak, iki tür şişme mekanizması ayırt edilebilir: kristal ve ozmotik şişme. Kristal şişme, yüzeyin hidratasyonunun bir sonucudur. Katman içi katyon çok değerlikli ise, katyon ve montmorillonit yüzeyi arasındaki elektrostatik çekilme, katyonun hidratasyonunu sınırlar ve kil tabakaları arasındaki boşluk normalde 10 Å'ı geçmez. Bununla birlikte, küçük ve tek değerlikli katyonlar daha fazla su alabilir ve katman içi aralık aniden 30-40 Å'a kadar artabilir ve su içeriği ile birkaç yüz Å'a yükselmeye devam edebilir (Norrish, 1954). Buna ozmotik şişme denir.

Şişme ile bazal aralıktaki artış, bentonit mineralojisine, değiştirilebilir katyon tiplerine, katman yükünün büyüklüğüne ve değiştirilebilir katyonların hidratasyonuna bağlıdır (McEwan ve Wilson, 1984; Önal, 2006). Genellikle sodyum bentonit, kalsiyum olanlardan daha yüksek şişme geliştirir, bu nedenle özel amaçlar için, özellikle zayıf bentonitin şişmesini iyileştirmek için saflaştırma ve dönüştürme teknikleri uygulanır (Odom, 1984).

Yüzey alanı ve gözeneklilik: Bentonitler doğada gözeneklidir. Bentonitin içerdiği yüksek montmorillonit mineralin ana gözeneklilik kaynağıdır. Bir katıda, parçacıklar arasında ve içinde bulunan boşluklar gözenek olarak adlandırılır. Gözenekler silindirik, paralel kenarlı şilt, boşluk ve farklı boyutlarda mürekkep şişesine benzer yapıda olabilir (Önal, 2006). Silindirik durumda gözenek çapı, şilt gözeneği olması durumunda karşılıklı duvarlar arası mesafe iç genişlik olarak alınabilir. İç genişliği 50 nm'den büyük, 2 nm ile 50 nm arasında ve 2 nm'den küçük olan gözenekler, sırasıyla makro gözenekler, mezo gözenekler ve mikro gözenekler olarak adlandırılır (Gregg ve Sing, 1982; Sing vd., 1985; Fisher ve Gaupp, 2004). Makro gözenekler partikül arasında bulunurken, mezo gözenekler ve mikro gözenekler partikülün içinde bulunur. Bu üç tip gözenek de bir arada genellikle bentonitte bulunur. Bentonitin fizikokimyasal özellikleri, özellikle adsorpsiyon, büyük ölçüde mezo gözeneklere ve mikro gözeneklere bağlıdır (Önal vd., 2002).

Bir gram katıdaki iç ve dış duvarların gözenek alanı, spesifik yüzey alanı olarak tanımlanır. Yüzey alanı yaklaşık olarak mikro gözeneklerin ve mezo gözeneklerin duvarlarına karşılık gelir. Makro gözenekli yüzeyin toplam yüzey alanına katkısı önemsizdir (Noyan vd., 2007). Bir gram katıdaki gözenek hacmi, spesifik gözenek hacmi olarak tanımlanır. Gözenek boyut dağılımını, yüzey alanını ve gözenek hacmini belirlemek için birkaç yöntem araştırılmıştır. Bu yöntemler cıva porozimetrisi, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve termoporometri içerir (Gregg ve Sing, 1982; Sarıkaya vd., 1993).

Bentonit, kendisine çok yüksek emme ve şişme kapasitesi sağlayan ana montmorillonit bileşeni nedeniyle endüstriyel olarak çokça kullanılan en önemli kildir (Murray, 2007; Elzea ve Murray, 1990; Murray, 1977). Sodyum bentonit kili, nispeten düşük kil derişiminde jel benzeri bir yapı oluşturması ve yüksek şişme kapasitesi nedeniyle özellikle büyük ilgi görmektedir (Luckham ve Rossi, 1999).

Bentonit, döküm işleminde metallerin şekillendirilmesi için kalıp kumu (kum ve bentonit karışımı) hazırlanmasında bağlayıcı malzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Murray, 2007; Bergaya vd., 2006; Harvey ve Lagaly, 2006; Vista, 1992). Bentonitin bir diğer önemli ve geleneksel kullanımı, petrol kuyusu sondajı için bir çamur bileşenidir (Murray, 2007). Bentonitler, demir cevheri peletlerinin üretiminde bağlayıcı madde olarak kullanılır (Allo ve Murray, 2004). Sodyum bentonitler, kâğıt yapımında ve kâğıt geri dönüşümünde de önemlidir (Murray, 2007; Bergaya vd., 2006; Grim ve Güven, 1978). Bentonit, yüksek emici kalitesi ve şişme gücü nedeniyle kedi kumunda bileşen olarak kullanılmaktadır (Grim ve Güven, 1978, Allo ve Murray, 2004; Keith ve Murray, 1994). Bentonitler, su sızıntısını önlemek için barajlarda, göletlerde ve su tutmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Katı atık sahalarında ve toksik atık çöplüklerinde, sıvının girip çıkmasını önlemek için sodyum bentonit kullanılır (Keith ve Murray, 1994). Asitle aktive edilmiş formdaki bentonit, yüksek adsorptif özelliği nedeniyle hurma yağı, ayçiçeği, kolza tohumu, hayvansal yağ, soya fasulyesi, mısır yağlarını rafine etmek ve ağartmak için kullanılır (Griffith, 1990; Sarmiento vd., 2000). Şarap, bira, maden suyu gibi içeceklerde ve bal veya şeker gibi ürünlerde berraklaştırıcı madde olarak kullanılır. Bentonitin daha fazla rafine edici kullanımları, pestisitler ve gübreler için taşıyıcı, atık su arıtımı ve hayvan yemi bağlayıcıdır (Murray, 2007; Grim ve Güven, 1978; Odom, 1984).

3.1.2.2. Zeolit

Zeolit, endüstride iyon değişim reçineleri, moleküler elekler, sorbentler ve katalizörler şeklinde yaygın olarak kullanılan moleküler boyutlarda gözenekler ve kanallar içeren kristalli alüminosilikatlardır. Genel olarak çerçevelerinde silisyum, alüminyum ve oksijen ve gözenekleri içinde katyonlar, su ve/veya diğer molekülleri içerirler. Birçoğu doğal olarak mineraller halinde bulunur ve dünyanın birçok yerinde yoğun şekilde çıkarılır. Diğerleri sentetiktir ve belirli kullanımlar için ticari olarak üretilir veya kimyalarını anlamaya çalışan araştırmacı bilim adamı tarafından sentezlenir (İbrahim, 2007).

“Zeolit” adı, Yunanca “zeo” (kaynatmak için) ve “litos” (bir taş) kelimelerinden gelmektedir. Zeolitlerin ve ilgili malzemelerin kimyasal isimlendirilmesine ilişkin IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) tavsiyelerine uygun olarak, topolojik olarak farklı çerçeve türleri, üç büyük harften oluşan bir anımsatıcı kodla temsil edilir. Bu, 1986’da Tokyo’da 7. Uluslararası Zeolit Konferansında gerçekleşen Uluslararası Zeolit Derneği (IZA) Konseyi’nin bir kararına göre IZA Yapı Komisyonunun incelemesine ve onayına tabidir (Byrappa ve Yoshimura, 2001). Örneğin, doğal zeolit klinoptilolit HEU olarak belirtilir.

Köken olarak, zeolitler doğal veya sentetik malzemeler olabilir. Doğal zeolitlerin çoğu volkanik kökenlidir ve “ $M_2/n \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ ” genel formülüne sahiptir. Burada M, ekstra çerçeve katyonunu temsil eder (Bogdanov vd., 2009). Mineral yapı, 1, 2 veya 3 oksijen atomunu paylaşabilen AlO_4 ve SiO_4 tetrahedraya dayanmaktadır; bu nedenle ağ üç boyutta genişlediğinden çok çeşitli olası yapılar vardır. Bu benzersiz yapısal özellik, iyi bilinen mikro gözenekli yapılarının temelidir. Gözenek boyutu ve adsorpsiyon özelliklerine bağlı olarak, zeolitler en önemli inorganik katyon değiştiriciler arasındadır ve su ve atık su arıtımı, kataliz, nükleer atık, tarım, hayvan yemi katkı maddeleri için endüstriyel uygulamalarda ve biyokimyasal uygulamalarda kullanılır (Bogdanov vd., 2009).

Zeolitler, mikro gözenekli malzemelerin çok önemli bir üyesidir (Xu vd., 2007). Zeolitler, 3 ile 10 Å arasında bilinen gözenek çapı kanallarına sahip kristal yapı tarafından belirlenen düzgün bir gözenek yapısına sahiptir. Kanallar dairesel veya eliptik olabilir, boru şeklinde olabilir veya periyodik boşluklar ve düz veya zikzak içerebilir (Von Kiti, 2012).

Si/Al oranı, orijinal çözeltilerin bileşimine ve kristalizasyon koşullarına bağlı olarak bir yapısal tipin sınırları içinde önemli ölçüde değişebilir. Doğal zeolitlerin Si/Al oranı 1-6 aralığında değişir ve doğal zeolitlerdeki Si/Al oranının üst sınırı 5 ile 6'ya (klinoptilolit, mordenit ve ferrierit) ulaşır. Çizelge 3.2, Si/Al oranlarına bağlı olarak zeolitlerin sınıflandırmasını vermektedir (Auerbach vd., 2003).

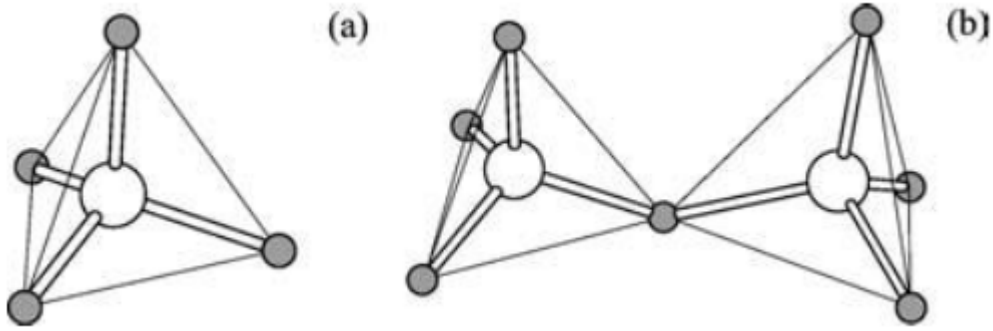
Çizelge 3.2. Zeolitlerin Si/Al oranlarına göre sınıflandırılması

Sınıflandırma	Si/Al
Düşük silika	≤ 2
Orta silika	2-5
Yüksek silika	≥ 5

Son 200 yılda tespit edilmiş yaklaşık 40 doğal zeolit vardır. En yaygın olanları analsim, şabazit, klinoptilolit, erionit, ferrierit, höylandit, laumontit, mordenit ve fillipsittir. Doğada en yaygın zeolit minerali oluşumları klinoptilolit ve mordenit içeriğinin yüksek olduğu (%80 ve üzeri) tüflerdir. Alüminyum fillosilikat kili smektit (bentonit) ve buna eşlik eden fazlarda daha düşük oranlarda kristoballit, kalsit, feldispat ve kuvarsla birlikte görünebilir (Cejka, 2005).

Klinoptilolit kimyasal bileşimi $(\text{Na}, \text{K})_6 (\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) 20\text{H}_2\text{O}$ 'dır (Szostak, 1984). Klinoptilolit zeolit, höylandit ile yapısal olarak yüksek oranda benzerlik göstermektedir. Klinoptilolit, zeolitlerin höylandit ailesinin silis bakımından zengin üyesidir ve daha yüksek bir Si/Al oranıyla höylanditten ayrılır; burada $\text{Si/Al} > 4,0$ ve $(\text{Na}+\text{K}) > (\text{Ca}+\text{Sr}+\text{Ba})$. Höylandit için bu oran 4'ün altındadır. Klinoptilolit ve höylanditin termal davranışı da farklıdır. 750 °C'de 12 saat ısıtmadan sonra klinoptilolit yapısını hala korumaktadır, höylandit yapısı ise 450 °C'de 12 saat sonra bozulmaktadır (Ghiara vd., 1999).

Zeolitler, anyonik yapıları ve değiştirilebilir katyonları nedeniyle ilginç özelliklere sahiptir. Zeolit, moleküler boyutlarda muntazam boyutlandırılmış gözeneklere sahip üç boyutlu, dört bağlantılı bir çerçeve oluşturan, bir köşeyi paylaşan TO_4 (T: Si veya Al) tetrahedronlara sahip kristalli bir alüminosilikatı ifade eder (Şekil 3.7) (Xu vd., 2007).



Şekil 3.7. (a) TO_4 tetrahedron, (b) bir oksijen köşe noktasını paylaşan tetrahedronlar

Şekil 3.7’de gösterildiği gibi, zeolit yapısının birincil yapı taşı, merkezi bir Si atomunu (SiO_4) çevreleyen dört oksijen atomundan oluşan bir tetrahedrondur. Bunlar, çok çeşitli küçük ikincil yapı birimleri oluşturmak için paylaşılan oksijen atomlarının köşelerinden bağlanır. Bunlar, çeşitli spesifik zeolit kristal yapılarının sonsuz genişletilmiş çerçevelerini oluşturmak üzere birbirine bağlanan geniş bir polihedra aralığı oluşturmak için birbirine bağlanırlar. Aynı ikincil yapı biriminin farklı kombinasyonları, daha küçük halka birimlerinden oluşan çok sayıda ayırt edici yapısal çokyüzlüler verebilir. Çerçeve üzerindeki net negatif yük, çoğu durumda, içindeki boşluklarda bulunan katyonların, çoğu durumda Ca, Na veya K varlığıyla dengelenir. Zeolit çerçeve yapısal olarak neredeyse (Na, Ca, K) katyonlarından bağımsızdır ve ikincisi tüm boşlukları doldurmadığından, $(\text{Ca}) \leftrightarrow 2(\text{Na}, \text{K})$ tipi değişimler de meydana gelebilir (Byrappa ve Yoshimura, 2001).

Zeolitler katalitik, yapısal ve iyon değişim özelliklerinden dolayı heterojen kataliz çalışmaları için benzersiz fırsatlar sunar. Zeolitin bu alan için üstün özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- (i) Düzenli gözenek boyutu ve gözenek mimarisi,
- (ii) Şekil veya boyut seçici katalizi sağlayan moleküler boyuttaki gözenek genişlikleri,
- (iii) Çeşitli yöntemlerle ayarlanabilen asidik özellikler,
- (iv) Zeolit özelliklerini iyon değişimi, dealüminasyon/realüminasyon ve izomorf ikame ile değiştirmek için çeşitli olanaklar,
- (v) Deaktive olmuş katalizörleri yeniden üretme imkanıyla birlikte yüksek termal stabilite,

- (vi) Zeolitlerin katalitik aktiviteye sahip çeşitli konuklar için konakçı veya taşıyıcı olarak hareket etme kapasitesi; örneğin, geçiş metal iyonları, kompleksler veya şelatlar, bazik alkali metal veya metal oksit kümeleri ve enzimler (Çalışkan, 2010).

Rezervler açısından bakıldığında, dünyadaki zeolit rezervlerinin belirlenmesi 1950'lerden sonra mümkün olmuştur. Dünyada zeolit üretiminin en fazla yapıldığı ülke Çin'dir. Üretim yapan diğer önemli ülkelerin bazıları; Küba, Japonya, ABD, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır (Virta, 2002).

Ülkemizde zeolit adına yapılan ilk keşif 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında bulunan doğal bir zeolit türüne aittir (Bayram, 2005). Ülkemizdeki önemli zeolit oluşumları klinoptilolit, şabazit, mordenit, erionit ve analsim minerallerinden oluşmaktadır. Ülkemizdeki zeolit kaynakları Çizelge 3.3'te verilmiştir (Köktürk, 1995).

Çizelge 3.3. Türkiye'deki zeolit yatakları

Zeolit yatakları	Zeolit türleri
Bahçecik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Avaş, Nallıhan, (Beypazarı, Mihalıççık)	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasavaz	Analsim
Balıkesir-Bigadiç	Klinoptilolit
Emet-Yukarı Yoncağağaç	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Geniz, Hisarcık	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Gördes	Klinoptilolit
Kapadokya Yöresi	Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit

3.2. Tepkime Kinetiği

Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivitelerinin incelendiği deneylerde üretilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi incelendi. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen veriler kullanılarak tepkime hızları hesaplandı, kinetik parametreler ve aktivasyon enerjileri hesaplandı.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden çeşitli zamanlarda elde edilen verileri analiz etmek için, ilgili verileri tepkime hızına karşı sodyum borhidrür derişimine veya zamana karşı sodyum borhidrür derişimine dönüştürmeliyiz. Deney sonunda NaBH_4 'ün tamamen dönüşeceğini varsayarsak, her bir zaman noktasındaki derişim (C_A , mol/L); başlangıç derişimi (C_{A_0} , mol/L), üretilen hidrojen hacmi (V_{H_2} , L) ve toplanacak teorik hidrojen hacmine (V_{H_2maks} , L) bağlı olarak şu şekilde hesaplandı (Zhang, 2006):

$$C_A = C_{A_0} \left(1 - \frac{V_{H_2}}{V_{H_2maks}} \right) \quad (3.2)$$

Verileri analiz ederek tepkime hızının bulunması için integral yöntem kullanıldı (Fogler, 2005). Kesikli reaktör verilerinin integral yöntemle analizi için bir kinetik model (sıfır derece, birinci derece ve n'inci derece) belirlenmesi gereklidir. Bu kinetik modeller hakkında bilgiler sonraki bölümlerde verilmiştir.

3.2.1. Sıfıncı mertebeden kinetik model

Literatür incelendiğinde, sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanılan katalizörlerin çoğunun girenlerin derişimine göre sıfıncı mertebeden kinetik modele uygun olduğu belirtilmektedir (Hua vd., 2003; Kao vd., 2018; Paksoy vd., 2021). Sıfıncı mertebeden tepkime kinetik modelinde kimyasal tepkime hızının girenlerin derişiminden bağımsız olduğu varsayılır. Sıfıncı mertebeden modele göre birim hacim başına tepkime hızı (r_A , mol/L.dk) Denklem 3.3'teki gibi gösterilir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_0 \quad (3.3)$$

Denklemden C_A (mol/L) tepken derişimi, t (dk) zaman, k_0 (mol/L.dk) ise sıfırncı mertebeden tepkime hız sabitidir. Denklem 3.3'ün zamana göre integrali alınırsa Denklem 3.5 elde edilir.

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} dC_A = k_0 \int_0^t dt \quad (3.4)$$

$$C_{A_0} - C_A = k_0 \cdot t \quad (3.5)$$

Denklem 3.5'e göre t 'ye karşı $C_{A_0} - C_A$ grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden tepkimenin sıfırncı mertebeye hız sabiti k_0 hesaplanabilir.

3.2.2. Birinci mertebeden kinetik model

Birinci mertebeden tepkime kinetiği, tepkime hızının girenlerin derişimine bağlı olduğunu varsayar. Bu durumda farklı sıcaklıklarda çözeltideki NaBH_4 derişimindeki değişime göre tepkime hızı analiz edilir. Birinci mertebeden kinetiğine göre hız denklemi aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A \quad (3.6)$$

Denklemden k_1 birinci mertebeden hız sabiti olup, birimi 1/dk'dır. Denklem 3.6 değişkenlerine ayrılır ve zamana göre integrali alınırsa Denklem 3.8 elde edilir.

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k_1 \int_0^t dt \quad (3.7)$$

$$\ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = k_1 \cdot t \quad (3.8)$$

Denklem 3.8'e göre, t 'ye karşı $\ln (C_{A_0}/C_A)$ grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden tepkimenin birinci mertebeye hız sabiti k_1 hesaplanabilir.

3.2.3. n-inci mertebeden kinetik model

Tepkime hızı n-inci mertebe kinetik modele göre Denklem 3.9'daki gibi gösterilir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_n \cdot C_A^n \quad (3.9)$$

Denklem 3.9'daki k_n n-inci mertebeden tepkime hız sabiti olup, birimi $L^{n-1}/(mol^{n-1}.dk)$ 'dır. Denklem 3.9 değişkenlerine ayrılır ve zamana göre integrali alınırsa Denklem 3.11 elde edilir.

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = k_n \int_0^t dt \quad (3.10)$$

$$(C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}) = (1 - n) \cdot k_n \cdot t \quad (n \neq 1) \quad (3.11)$$

Denklem 3.11'e göre, t'ye karşı $(C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n})$ grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden tepkimenin n-inci mertebeden hız sabiti k_n hesaplanabilir (Zhang, 2006; Fogler, 2005).

3.2.4. Arrhenius denklemi

Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi (E_a), Denklem 3.12'de verilen Arrhenius denklemi kullanılarak hesaplanır.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (3.12)$$

Burada A Arrhenius sabiti, E_a aktivasyon enerjisi (J/mol), R ideal gaz sabiti (8,314 J/mol.K) ve T mutlak sıcaklık (K)'tır. $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiğe geçirildiğinde eğimden E_a 'nın değeri belirlenir.

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

CoB katalizörleri su, metanol, etanol ve n-propanol çözücülerini kullanarak sentezlenmiştir. Katalizörler, 293 K'de NaBH_4 alkali çözeltisinin (kütlece %1 NaBH_4 , kütlece %5 NaOH) hidrolizi ile değerlendirilmiş ve farklı katalitik aktiviteler gözlenmiştir. Hidrojen üretim hızları şu şekilde sıralanmıştır: $\text{CoB}(\text{MeOH}) > \text{CoB}(\text{H}_2\text{O}) > \text{CoB}(\text{EtOH}) > \text{CoB}(\text{PrOH})$ (Shen vd., 2013).

Sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinde Co(II) katkılı zeolit-X ve K-şabazit katalizörlerinin etkisi incelenmiştir. Hidrojen üretim hızı Co-ZX katalizörü kullanıldığında 50 ve 75 °C'de sırasıyla 200 ve 456 mL/dk.g_{kat}, Co-CZ katalizörü kullanıldığında ise 50 °C'de 480 mL/dk.g_{kat} olarak hesaplanmıştır. Co(II) katkılı K-şabazit ve zeolit-X katalizörlerinin sırasıyla aktivasyon enerjileri 30,7 ve 48 kJ/mol olarak bulunmuştur (Manna vd., 2014).

Alkali NaBH_4 çözeltisinin katalitik hidroliz tepkimesi için Co-Ti-B katalizörünün kullanıldığı çalışmada, en yüksek hidrojen üretim hızı %5 Ti/(Ti+Co) molar oranındaki katalizör ile 7,76 L/dk.g_{kat} olarak bulunmuştur. Co-B ve Co-Ti-B katalizörlerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 54,32 ve 49,88 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Aydın vd., 2016).

Sodyum borhidrürün hidrolizi için alüminyum fosfat ve bentonit destekli Co-B katalizörleri iki adımlı emdirme-indirgeme yöntemleriyle sentezlenmiştir. En yüksek hidroliz hızı kütlece %2 NaBH_4 ve %5 NaOH çözeltisi ve 30 °C tepkime koşullarında, Co-B/ AlPO_4 ve Co-B/bentonit katalizörleri ile sırasıyla 6,50 ve 3,91 L/dk.g olarak elde edilmiştir. Aktivasyon enerjileri ise Co-B/ AlPO_4 ve Co-B/bentonit katalizörleri için sırasıyla 37 ve 40,2 kJ/mol olarak elde edilmiştir (Manna vd., 2017).

Co-B alaşımını hazırlamak için kullanılan çözücülerin katalitik özelliklere etkisinin araştırıldığı çalışmada alaşım partiküllerinin morfolojisi, bileşimi ve spesifik yüzey alanı üzerine çözücünün etkisi incelenmiştir. Alaşım partiküllerinin morfolojisinin çözücüye bağlı olduğu bulunmuştur. Parçacıkların su, metanol ve asetonunda tanecikli yapıda olduğu, ancak asetonitril içinde pulsu yapıya benzediği rapor edilmiştir. Asetonitril, alaşım partiküllerinin

en geniş yüzey alanına sahip olmasını sağlamış ancak partiküllerin havadaki oksidasyonu nedeniyle NaBH_4 'ün hidrolizi için en düşük katalitik aktiviteyi oluşturmuştur. Asetondaki Co-B, 298 K'de kütlece %1,5 NaBH_4 'ün hidrolizi sırasında 5733 mL/dk.g hidrojen üretim hızı ile en yüksek katalitik aktiviteyi sergilemiştir. Bu hidrojen üretim hızının, sudaki Co-B ile üretilenin iki katından fazla olduğu bulunmuştur (Zou vd., 2017).

Manyetik karbon üzerinde desteklenen geri dönüştürülebilir kobalt nanokatalizör, NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretimi için emdirme-kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Hidrojen üretim hızı ve aktivasyon enerjisi sırasıyla, 1403 mL/dk.g_{kat} ve 49,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Tekrar kullanılabilirliği incelendiğinde 5 döngü sonrasında tepkime minimum 832 mL/dk.g_{kat} hidrojen üretim hızıyla 25 dakikada tamamlanmıştır (Chen vd., 2018).

Heterojen çökeltme yöntemiyle badem bazlı aktif karbon (AC) üzerine monometalik (Co) ve bimetalik (Co ve Ni) oksit katalizörlerinin hazırlandığı çalışmada, Ni1/Co3/AC olarak adlandırılan destekli çekirdek-kabuk katalizörü için maksimum hidrojen üretim hızı hesaplanmıştır. Diğer çalışma koşulları sabit tutulduğunda, önemli bir parametre olarak alkali çözeltinin sıcaklığının artırılmasıyla tepkime hızı artmıştır. NaOH ve NaBH_4 içeriği için optimum değerler, 30 °C'de her iki değişken için kütlece %10 olarak bulunmuştur. Hidrojen üretim hızları, 30 °C'de kütlece %5 NaBH_4 ve %5 NaOH çözeltisinde, Co3/Ni1/AC, Co3-Ni1/AC (alaşım) ve Ni1/Co3/AC katalizörleri için sırasıyla 252; 310,8 ve 658,8 mL/dk.g olarak hesaplanmıştır. NaBH_4 'ün hidrolizinin, sodyum borhidrürün derişimine göre sıfırıncı mertebe tepkime kinetiğine uygun olduğu ve aktivasyon enerjisinin 50 kJ/mol olduğu bulunmuştur (Didehban vd., 2018).

Ru yüklemesinin Ru/ZIF üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmada, daha yüksek bir Ru yüklemesi E_a 'yı önemli ölçüde azaltarak katalitik aktiviteyi önemli ölçüde arttırmıştır. Ru-0,8/ZIF katalizörü ZIF-67'den daha hızlı hidrojen üretim hızı göstermiştir. Örneğin, 60 °C'de ZIF-67'den neredeyse 10 kat daha yüksek olan 5030 mL/dk.g'a yükselmiştir. Ru/ZIF katalizörlerinin Ru yüklemesi arttıkça hidrojen üretim hızı da önemli ölçüde artmıştır. Özellikle Ru-9,0/ZIF kullanıldığında, 30 °C'de 5520 mL/dk.g ve 60 °C'de 22400 mL/dk.g üretim hızları elde edilmiştir. Ru/ZIF67 katalizörünün aktivasyon enerjisinin 36,4 kJ/mol olduğu bulunmuştur (Tuan ve Lin, 2018).

Kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak Al_2O_3 destekli Co-Cr-B katalizörü (Co-Cr-B/ Al_2O_3) sentezlenmiştir. NaBH_4 miktarı (kütlece %1,5-7,5), NaOH miktarı (kütlece %0-10), katalizör miktarı (50-150 mg), metal miktarı/ Al_2O_3 oranı (kütlece %2,5-20) ve sıcaklık (20-60 °C) gibi farklı parametrelerin katalitik aktivite üzerine etkileri incelenmiştir. Optimum NaBH_4 derişimi kütlece %5 olarak bulunmuştur. Hidrojen üretim hızı, metalin molar içeriğı kütlece %2,5'ten %5'e artmasıyla artmış, metal/ Al_2O_3 molar oranı kütlece %5 ile %20 arasında bulunduğunda, hidrojen üretim hızı azalmıştır. En iyi aktiviteyi metalin molar içeriğı %5 olduğunda göstermiştir. NaBH_4 'ün Co-Cr-B/ Al_2O_3 katalizörü varlığında hidroliz kinetik derecesi ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 0,15 ve 37,34 kJ/mol olarak bulunmuştur (İzgi vd., 2019).

NaBH_4 hidrolizi için grafen oksit (GO) ile modifiye edilmiş Co-B katalizörünün sentezlendiğı çalışmada, GO ilavesinden sonra Co-B amorf yapısını korumuştur. 50 mg GO ile modifiye edilmiş Co-B katalizörünün, NaBH_4 'ün hidrolizi tepkimesi için 14,34 L/dk.g_{kat} hidrojen üretim hızına ve 26,2 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip olduğu bulunmuştur. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği incelendiğinde, 5 döngü sonunda başlangıç aktivitesinin %81,5'ini korumuştur (Shi vd., 2019).

Pamuk saplarının fosforik asitle aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonun (CSAC) sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretiminde kullanıldığı çalışmada, CSAC destekli Co-B ve Co-Ce-B katalizörlerinin etkisi incelenmiştir. CSAC destekli Co-Ce-B katalizörü için 25 °C'de ortalama hidrojen üretim hızı 16,42 L/dk.g_{Co} olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 48,22 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Zhang vd., 2019).

Co metalinin Amberlite IRC-748 ve Diaion CR11'e adsorpsiyonu ile elde edilen Co bazlı kompleks katalizörler alkali NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretimi açısından test edilmiştir. Amberlite IRC-748 ve Diaion CR11 Co bazlı kompleks katalizörlerin hidrojen üretim hızları sırasıyla 211 ve 221 mL/dk.g_{kat} olarak bulunmuştur. NaBH_4 'ün katalitik hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjileri, %3 Co oranı, kütlece %7 NaOH, 50 mg katalizör miktarı ve kütlece %10 NaBH_4 'den oluşan sistemden Amberlite IRC-748 ve Diaion CR11 bazlı katalizörler için sırasıyla 46,9 ve 59,42 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Ceyhan vd., 2020).

$\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MoO}_4$ (COCUM) heteroyapılı katalizörlerinin hidrotermal bir yöntemle sentezlendiği ve hidrojen üretimi açısından NaBH_4 'ün hidrolizi üzerindeki etkin aktivitesinin incelendiği çalışmada, katalitik aktivitenin sıcaklıktaki değişimden hassas şekilde etkilendiği saptanmıştır. Tepkime sıcaklığının artmasıyla hidrojen üretim hızı önemli ölçüde artmıştır. Örneğin, 15 °C'de 10 dakikalık tepkimeden sonra hidrojen üretim hızı (152,44 mL) 508,13 mL/dk.g iken sıcaklığın 25 °C'ye artmasıyla (300,63 mL) 1005,2 mL/dk.g, yine 35 °C, 45 °C ve 55 °C'de hidrojen üretim hızları sırasıyla (370,13 mL) 1233,3 mL/dk.g; (469,39 mL) 1563,3 mL/dk.g ve (551,73 mL) 1839,1 mL/dk.g olarak bulunmuştur. $\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{MoO}_4$ (COCUM-2) katalizörünün 1005 mL/dk.g hidrojen üretim hızına ve 30,76 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip olduğu bulunmuştur (Deonikar vd., 2020).

Manyetik substratlar üzerine destekli çeşitli bimetalik kobalt-nikel katalizörler üzerinde NaBH_4 'ün heterojen katalitik hidrolizi, katalizörlerin katalitik performanslarını anlamak için çalışılmıştır. Manyetik katalizörlerin hazırlanmasında bentonit, zeolit (klinoptilolit), ceviz bazlı aktif karbon ve Scharlau aktif karbon (ticari numune) kullanılmıştır. En verimli bimetalik katalizörün manyetik bentonit üzerinde desteklenen katalizör olduğu bulunmuştur. 30 °C'de hidrojen üretim hızları Co-Ni/MWAC, Co-Ni/MSAC, Co-Ni/MB ve Co-Ni/MZ için sırasıyla 111, 114, 186 ve 144 mL/dk.g_{kat} olarak elde edilmiştir. Manyetik bentonit üzerinde desteklenen bimetalik kobalt-nikel katalizör varlığında maksimum hidrojen üretim hızı 186 mL/dk.g_{kat} olarak ölçülmüştür. Manyetik zeolit ve bentonit üzerinde desteklenen örnekler üzerinden minimum aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 37,62 ve 44,98 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Manyetik bentonit üzerinde destekli bimetalik katalizörün stabilitesi araştırılmış, altı döngüden sonra katalizör aktivitesi ortam sıcaklığında yaklaşık %10 azalmıştır (Didehban vd., 2020).

Öğütme atıkları olarak elde edilen yağ içeren metalurjik çamurun sodyum borhidrürden hidrojen üretiminde kullanıldığı çalışmada, metalurjik atık ile NaBH_4 hidrolizinden maksimum H_2 üretim hızı 9366 mL/dk.g_{kat} olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi ise 48,05 kJ/mol olarak bulunmuştur (Fangaj vd., 2020).

Sodyum borhidrür, amonyak boran ve bunların farklı oranlardaki karışımlarının katalitik hidrolizinin incelendiği çalışmada, Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörleri hazırlanmıştır. Ni-B-Zr katalizörünün kullanıldığı deneylerde en iyi verim değerleri 45 °C'de saf NaBH_4 ,

$\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 ve 8 iken sırasıyla %87, %86 ve %83 olarak bulunmuştur. Ni-B-Zr katalizörü ile aktivasyon enerjisi NaBH_4 için 45,23 kJ/mol ve NH_3BH_3 için 79,76 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ni-B katalizörünün yüzey alanı $62 \text{ m}^2/\text{g}$ iken Zr ilavesiyle $247,6 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a artmıştır (Lim, 2020).

Ham zeolit destekli CoB katalizörü hidroklorik asit (CoB-zeolit-HCl) ve asetik asit (CoB-zeolit- CH_3COOH) ile modifiye edilerek sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için incelenmiştir. Ham zeolit destekli CoB katalizörü kullanıldığında tepkimenin tamamlanma süresi yaklaşık 265 dakika iken CoB-zeolit-HCl katalizörü kullanıldığında bu süre yaklaşık 80 dakikaya düşürülmüştür. BET yüzey alanı ham zeolite kıyasla HCl ile aktive edilmiş zeolit için 7 katlık bir artış göstermiştir. Aktivasyon enerjisi 42,45 kJ/mol olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 20°C 'den 50°C 'ye artmasıyla, destekli katalizör kullanılarak NaBH_4 'ün hidrolizinden elde edilen maksimum hidrojen üretim hızı, yaklaşık 13 kat artışla $120 \text{ mL}/\text{dk.g}_{\text{kat}}$ 'den $2738 \text{ mL}/\text{dk.g}_{\text{kat}}$ 'e yükselmiştir (Saka vd., 2020).

Odundan üretilen aktif karbonun üzerine destekli bimetalik kobalt-nikel katalizörlerinin hazırlandığı çalışmada, kalsinasyon sıcaklığının azalmasıyla hidrojen üretim hızının arttığı bulunmuştur. Hazırlanan katalizörlerin aktivitesi $\text{Co}/\text{Ni}/\text{MWAC} > \text{Ni}/\text{Co}/\text{MWAC} > \text{Co-Ni}/\text{MWAC}$ olarak sıralanmıştır. $\text{Co}/\text{Ni}/\text{MWAC}$ varlığında, 30°C 'de hidrojen üretim hızı $740,7 \text{ mL}/\text{dk.g}_{\text{kat}}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca sodyum borhidrürün hidrolizinin sıfırdan bir tepkime olduğu ve aktivasyon enerjisinin 40,7 kJ/mol olduğu bulunmuştur. 6 döngüden sonra, hidrojen üretim hızı $740,7$ 'den $430,2 \text{ mL}/\text{dk.g}_{\text{kat}}$ 'e düşmüştür (Soltani ve Zabihi, 2020).

Montmorillonit kilinin destek malzemesi olarak kullanıldığı çalışmada montmorillonit farklı asitlerle modifiye edilmiştir. Modifiye edilen montmorillonit destekli Co-B ve Co-Fe-B katalizörleri NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinden hidrojen elde edilmesi için kullanılmıştır. 7 gün 5 M H_3PO_4 ile muamele edilen MMT- H_3PO_4 -CoB ve MMT- H_3PO_4 -Co-Fe-B için maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla, 1869 ve $4536 \text{ mL}/\text{dk.g}_{\text{kat}}$ olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 30°C 'den 60°C 'ye artmasıyla MMT- H_3PO_4 -Co-Fe-B için maksimum hidrojen üretim hızı $4536 \text{ mL}/\text{dk.g}_{\text{kat}}$ 'den $13960 \text{ mL}/\text{dk.g}_{\text{kat}}$ 'e artmıştır. MMT- H_3PO_4 -CoB ve MMT- H_3PO_4 -Co-Fe-B katalizörleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 49,5 ve 38,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Balbay vd., 2021).

Co/Cu, CoB/Cu ve CoBM/Cu (M: Mo, Zn, Fe) katalizörleri, glisin çözeltisinde indirgeyici ajan olarak bir morfolin boran kullanılarak basit bir kimyasal kaplama yöntemi ile bakır yüzeyi üzerinde hazırlanmıştır. NaBH₄'ün hidroliz tepkimesinden hidrojen üretimi için katalizörlerin katalitik aktivitesi incelendiğinde, en düşük aktivasyon enerjisi, CoBMo/Cu katalizörü için 27 kJ/mol olarak bulunmuştur. 313 K'de CoBMo/Cu katalizörü kullanıldığında hidrojen üretim hızı 15,30 mL/dk olarak elde edilmiş ve hız sıcaklığın 343 K'e artmasıyla ~3,5 kat artmıştır. NaBH₄'ün hidrolizinde CoBMo/Cu katalizörü, 5 döngü sonunda katalitik aktivitesinin %98'ini korumuştur (Balçıünaité vd., 2021).

Oda sıcaklığında kimyasal indirgeme ile yüksek performansa sahip CoMoNi-B/ZIF-67 katalizörünün hazırlandığı çalışmada, katalizörün karahinhıba benzeri bir yapıya, tekdüze dağılıma ve geniş spesifik yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Katalizörün sodyum borhidrür için katalitik hidroliz hızı 25 °C'de 6277 mL H₂ dk/g Co ve Ni olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi ise 35,01 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 5 döngüden sonra, katalizör başlangıç aktivitesinin %86'sını korumuştur (Chen vd., 2021).

Co-Ni bazlı ikili/üçlü borür fazlarını içeren metal borür nanokatalizörlerin sentezlendiği ve sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanıldığı çalışmada, CoB-Ni₄B₃ kompozit katalizörü ile en yüksek H₂ üretim hızı 500 mL/dk.g_{kat} olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi ise 32,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca katalizörün 5. döngüden sonra bile stabilite sağladığı bulunmuştur (Paksoy vd., 2021).

5. MATERİYAL VE YÖNTEM

5.1. Malzemeler

Çalışmada bentonit kili ve doğal zeolit destek malzemesi olarak kullanıldı. Bentonit Ordu-Fatsa yöresinden temin edildi. Öğütülerek boyutu küçültülen bentonit ASTM standartlı elek kullanılarak 75 μm 'nin altına elendi. Bentonit doğal formunun yanı sıra Na-bentonit formuna dönüştürülerek de kullanıldı. Bentonit kili Na^+ katyonuyla doyurularak Na-bentonit ile destekli katalizör hazırlandı ve aktivitesi ham bentonit destekli katalizör ile yapılan çalışmayla kıyaslandı. Doyurma işlemi için 1 M NaCl çözeltisi kullanılarak, kil/çözelti oranı (g kil/mL çözelti) 1/11 olarak hazırlandı. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra 24 saat bekletildi. Dekantasyon yoluyla, çözeltinin üst fazında süspansiyon halinde bulunan Na-bentonit ayrıldı. 100 °C sıcaklıkta etüvde kurutularak stoklandı (Kurtaran Ersal, 2017).

Na-bentonit ayrıca, daha önce yapılan bir çalışmada iyileştirme sağlandığı dikkate alınarak, Al katkısı ile Al-Na-bentonit malzemesi hazırlanarak da kullanıldı (Kalpazan, 2014). Al-Na-bentonit hazırlamak için 250 mL'lik beher içerisine 2 g Na-bentonit konulup, üzerine 100 mL distile su eklenerek ağırlıkça %2 oranında kil-su süspansiyonu oluşturuldu. Heidolph MR 3001 model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde karışım 400 d/dk hızla oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bir başka 500 mL'lik beher içerisinde 50 mL'lik 0,2 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlanarak 70 °C'ye ısıtıldı. 400 d/dk hızla karışmakta olan bu çözelti üzerine yine 70 °C'ye ısıtılan 100 mL 0,2 M NaOH çözeltisi yavaşça eklendi. Karışım 2 saat 70 °C'de karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Bu karışım üzerine önceden hazırlanan kil süspansiyonu damla damla eklendi. Karışım 24 saat 400 d/dk hızla karıştırıldı, daha sonra vakum altında siyah bant süzgeç kağıdından süzüldü. 60 °C'de 24 saat kurutulan örnek 40'ar mL distile su ile 10 kez yıkanarak, yıkama suyu santrifüjle ayrıldı. Örnek tekrar 60 °C'de kurutularak 2 saat 500 °C'de kalsine edildi.

Doğal zeolit ise Balıkesir-Bigadiç yöresinden Ege Zeolit firmasından sağlandı. Öğütülerek boyutu küçültülen zeolit ASTM standartlı elek kullanılarak 75 μm 'nin altına elendi ve destek malzemesi olarak kullanılmadan önce 105 °C'de 24 saat kurutuldu.

Sodyum borhidrürün katalitik hidroliz tepkimesinde kullanılan katalizörlerin hazırlanması sırasında ve katalitik aktivite deneylerinde kullanılan kimyasalların marka ve özellikleri Çizelge 5.1'de verildi.

Çizelge 5.1. Deneylerde kullanılan kimyasalların marka ve özellikleri

Kimyasalın Adı	Markası
NaBH ₄ (analitik saflıkta, %98,0)	Acros
NaOH ($\geq$ %97)	Merck
Etanol (mutlak saflıkta)	Merck
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Acros
CoCl ₂ .6H ₂ O (%99,0)	Acros
CrCl ₃ .6H ₂ O ($\geq$ %96)	Merck
CuCl ₂ .2H ₂ O (%99,0)	Merck
MoCl ₅ (%95)	Acros
SnCl ₄	Afg scientific
WCl ₄ (+%99,9)	Acros
ZnCl ₂	Carlo Erba
ZrCl ₄ ($\geq$ %99,5)	Sigma Aldrich

5.2. Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizörler emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemleri kullanılarak sentezlendi. Katalizörler çözücü olarak distile su ve etanol kullanılarak aşağıda açıklanan iki benzer yöntemle sentezlendi. Hazırlanan katalizörler Çizelge 5.2'de listelendi.

5.2.1. Çözücü olarak distile su

Hazırlama çözeltisinde destek malzemesine oranla kütlece %10 (M+Co) (M: Cr, Cu, Mo, Sn, W, Zn, Zr) ilave edilerek sentezlenen MCoB/destek malzemesi (destek malzemesi: bentonit, Na-bentonit, Al-Na-bentonit, zeolit) katalizörlerini hazırlamak için, belirlenen miktarda ilgili metal tuzu (Çizelge 5.1) ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılıp, üzerine 50 mL distile su eklendi. Bunun üzerine 1 g destek malzemesi eklendi. Oda sıcaklığında 24 saat 300 d/dk hızla karıştırıldı. Karışım 80 °C’de etüvde 24 saat kurutuldu. Suyu uçurulan numuneye tekrar 50 mL distile su eklendi ve oda sıcaklığında 400 d/dk hızla 10 dk karıştırıldı. Karışımın sıcaklığı soğutmalı bir su banyosu yardımıyla 5 °C’ye ayarlandı. Denklem 3.1’de verilen indirgeme tepkimesine göre $\text{NaBH}_4:\text{CoCl}_2$ molar oranı 2’dir. İndirgemenin tam olarak gerçekleşmesi için bu oran 5 olarak belirlendi. Buna göre hazırlanan 10 mL’lik NaBH_4 çözeltisi damla damla karışıma eklendi. Siyah çökelek oluşuktan sonra çözeltinin fazlası da eklendi ve gaz çıkışı gözlenmeyene kadar karıştırıldı. Vakum altında süzülerek, 3 kez distile su ile yıkandı. 80 °C’de etüvde 24 saat kurutuldu. Kuruyan katalizör toz hale getirilip daha sonra kullanılmak üzere stoklandı.

5.2.2. Çözücü olarak etanol

Kütlece %10 (M+Co) içeren MCoB/Zeolit-E (M: Cr, Cu, Mo, Zr) katalizörlerini hazırlamak için belirlenen miktarda ilgili metal tuzu (Çizelge 5.1) ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılıp, üzerine 50 mL etanol eklendi. Bunun üzerine 1 g zeolit eklenip, 24 saat boyunca oda sıcaklığında 300 d/dk hızla karıştırıldı. Daha sonra 80 °C’de 24 saat kurutuldu. Kuruyan numunenin üzerine tekrar 50 mL etanol eklenip, oda sıcaklığında 400 d/dk hızla 10 dk karıştırıldı. Karışımın sıcaklığı soğutmalı su banyosu yardımıyla 5 °C’ye ayarlandı. İndirgeme oranı 5 olacak şekilde, 1:1 oranında etanol:su çözücüsü ile hazırlanan 10 mL’lik NaBH_4 çözeltisi damla damla karışıma eklendi. Siyah çökelek oluşuktan sonra çözeltinin fazlası da eklendi ve gaz çıkışı gözlenmeyene kadar karıştırıldı. Vakum altında süzülerek, 3 kez etanol ile yıkandı. 80 °C’de etüvde 24 saat kurutuldu. Kuruyan katalizör toz hale getirilip daha sonra kullanılmak üzere stoklandı.

Çizelge 5.2. Çalışmada hazırlanan katalizörler

Katalizör	Metal türü ve oranı (kütlece)	Destek Malzemesi	Çözücü
CoB/Bentonit	%10 Co	Bentonit	Distile su
CoB/Na-bentonit	%10 Co	Na-bentonit	Distile su
0,5Cr9,5CoB/Na-bentonit 1Cr9CoB/Na-bentonit 2Cr8CoB/Na-bentonit 3Cr7CoB/Na-bentonit 5Cr5CoB/Na-bentonit	%0,5 Cr + %9,5 Co %1 Cr + %9 Co %2 Cr + %8 Co %3 Cr + %7 Co %5 Cr + %5 Co	Na-bentonit	Distile su
CoB/Al-Na-bentonit	%10 Co	Al-Na-bentonit	Distile su
CoB/Zeolit	%10 Co	Zeolit	Distile su
1Cr9CoB/Zeolit 1Cu9CoB/Zeolit 1Mo9CoB/Zeolit 1Sn9CoB/Zeolit 1W9CoB/Zeolit 1Zn9CoB/Zeolit 1Zr9CoB/Zeolit	%1 Cr + %9 Co %1 Cu + %9 Co %1 Mo + %9 Co %1 Sn + %9 Co %1 W + %9 Co %1 Zn + %9 Co %1 Zr + %9 Co	Zeolit	Distile su
CoB/Zeolit-E	%10 Co	Zeolit	Etanol
1Cr9CoB/Zeolit-E 3Cr7CoB/Zeolit-E 5Cr5CoB/Zeolit-E 7Cr3CoB/Zeolit-E CrB/Zeolit-E	%1 Cr + %9 Co %3 Cr + %7 Co %5 Cr + %5 Co %7 Cr + %3 Co %10 Cr	Zeolit	Etanol
0,5Cu9,5CoB/Zeolit-E 1Cu9CoB/Zeolit-E 3Cu7CoB/Zeolit-E	%0,5 Cu + %9,5 Co %1 Cu + %9 Co %3 Cu + %7 Co	Zeolit	Etanol
0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E 0,5Mo9,5CoB/Zeolit-E 1Mo9CoB/Zeolit-E 3Mo7CoB/Zeolit-E 5Mo5CoB/Zeolit-E	%0,25 Mo + %9,75 Co %0,5 Mo + %9,5 Co %1 Mo + %9 Co %3 Mo + %7 Co %5 Mo + %5 Co	Zeolit	Etanol
1Zr9CoB/Zeolit-E 3Zr7CoB/Zeolit-E 5Zr5CoB/Zeolit-E	%1 Zr + %9 Co %3 Zr + %7 Co %5 Zr + %5 Co	Zeolit	Etanol

5.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

5.3.1. X-ışını kırınım (XRD) analizi

Katalizörlerin minerolojik yapılarının aydınlatılması amacıyla XRD analizleri Panalytical Empyrean marka X-ışını difraktometresi kullanılarak $\text{CuK}\alpha$ ışınları ile bentonit için 0° - 70° aralığında, zeolit için 0° - 100° aralığında yapıldı. XRD analizleri bentonit, CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit, zeolit, CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E için yapıldı. Bazal boşluk değerinin hesaplanması için Bragg yasası kullanıldı (Yeter Dinçer, 2019)

5.3.2. X-ışını floresans (XRF) analizi

Bentonit ve zeolit örneklerinin ve CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit, CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin kimyasal yapılarının belirlenmesi amacıyla X-ışını floresans (XRF) analizleri Rigaku marka ZSX Primus model XRF cihazı ile yapıldı.

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

Zeolit örneğinin ve CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin yüzey alanı, mikro gözenek hacmi, toplam gözenek hacmi ve gözenek çapı analizleri Autosorb-1C/MS yüzey karakterizasyonu cihazı ile yapıldı. Örnekler analiz öncesinde 120°C 'de 12 saat azot gazı akışı altında degaz edildi.

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

Bentonit ve zeolit örneklerinin ve CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit, CoB/Zeolit, 5 döngü sonrasında CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin morfolojik yapılarının aydınlatılması için Hitachi Regulus 8230 marka SEM cihazı ile 20000 büyütme oranında

tarama yapıldı ve element dağılımlarının belirlenmesi için EDS analizi gerçekleştirildi. Ayrıca belirtilen örneklerin elementel haritaları da incelendi.

5.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Bentonit ve zeolit örneklerinin ve CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit, CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları aralığında FTIR spektrumları KBr kristalli Perkin Elmer Spectrum Two model cihaz ile gerçekleştirildi.

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

Zeolit örneğindeki ve CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerindeki element miktarlarını belirlemek amacıyla ICP-MS analizleri Thermo iCAP RQ ICP-MS cihazıyla yapıldı.

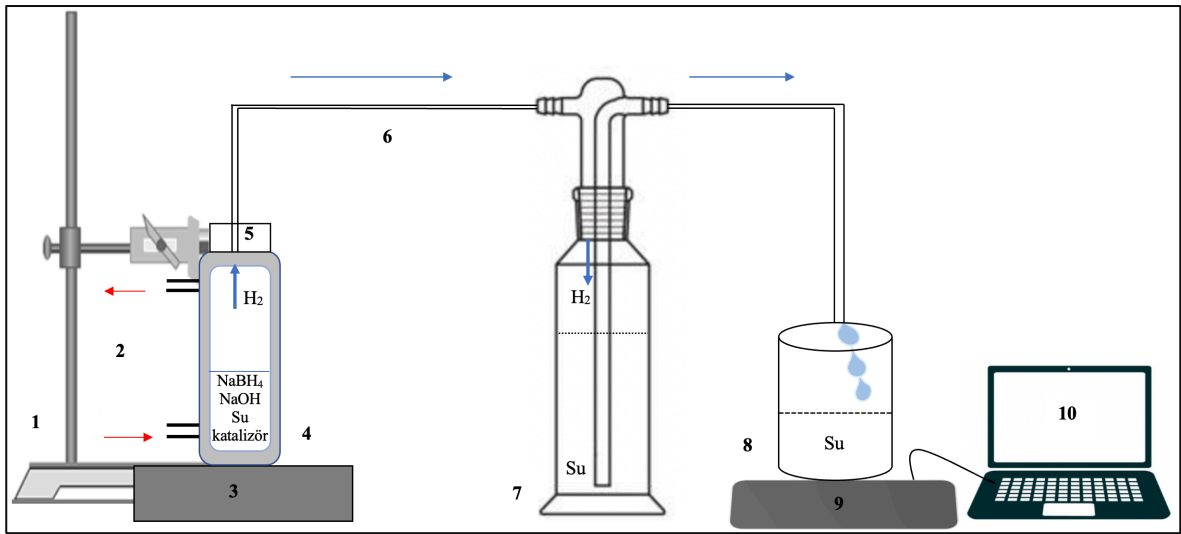
5.3.7. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin yüzeyindeki kimyasal kompozisyon ve bileşenlerin kimyasal durumlarını incelemek amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi yapıldı. Analizler PHI 5000 VersaProbe cihazı ile Al monokromatik anot ile gerçekleştirildi.

5.4. Katalizörlerin Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi

5.4.1. Deney düzeneği

Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için yapılan deneylerin deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 5.1’de ve deneyde kullanılan cihazların marka ve modelleri Çizelge 5.3’te verildi.



Şekil 5.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi (1. Laboratuvar standı, 2. Su banyosu giriş-çıkış, 3. Manyetik karıştırıcı, 4. Ceketli ısıtıcı cam reaktör, 5. Adaptör, 6. Bağlantı hortumu, 7. Gaz yıkama şişesi (suyla dolu), 8. Çıkan suyu toplamak için beher, 9. Elektronik terazi, 10. Bilgisayar.)

Çizelge 5.3. NaBH₄’den hidrojen üretiminde kullanılan cihazların marka ve modelleri

Cihazın Adı	Marka ve Modeli
Sirkülasyonlu su banyosu	Lauda E-200
Cam reaktör	150 mL-ceketli, İldam
Gaz yıkama şişesi	2000 mL, İldam
Manyetik karıştırıcı	Heidolph MR-3000
Terazi	Radwag PS4500.R2
Hassas terazi	Radwag AS 220/C/2
Soğutmalı su banyosu	Daihan Scientific
Etüv	Binder
Tüp fırın	Protherm ASP 11/70/500
Vakum pompası	Çalışkan Drvac 300

5.4.2. Deney yöntemi

Katalizörlerin aktivitesinin incelenmesi amacıyla, sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi ceketli-ısıtıcılı bir cam reaktörde yapıldı. Belirlenen derişimdeki NaOH ve NaBH₄ çözeltileri (10 mL) reaktöre konuldu ve belirlenen miktardaki katalizör çözeltiye ilave edildi. Tepkime sıcaklığı sirkülasyonlu su banyosu ile istenilen değerde sabit tutuldu. Reaktör kapatılarak manyetik karıştırıcı 500 d/dk hızda çalıştırıldı ve tepkime başlatıldı. Tepkime esnasında üretilen hidrojen miktarı hidrojenin su ile yer değıştirme prensibine dayanarak belirlendi; toplanan su miktarı terazi ile ölçüldü ve kaydedildi.

Hidrojen üretim verimi, toplanan hidrojen hacmi ve hidroliz tepkimesinin stokiyometrisine göre elde edilmesi gereken teorik hidrojen hacmi kullanılarak aşağıdaki denkleme göre hesaplandı.

$$\text{Verim} = \left(\frac{V_{top}}{V_{teo}} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

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

$$V_{teo} = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \quad (5.2)$$

Burada n toplanması gereken teorik hidrojen mol sayısı, R ideal gaz sabiti (0,082 L.atm/mol.K), T tepkime sıcaklığı (K) ve P ortam basıncıdır (atm).

Tepkime hızları (mL/dk.g_{kat}) toplanan hidrojen hacminin (V_{top} , mL) tepkime tamamlanma süresi (t, dk) ve katalizör miktarına (m_{kat} , g) oranından hesaplandı.

$$\text{Tepkime hızı} = \frac{V_{top}}{t \cdot m_{kat}} \quad (5.3)$$

Sodyum borhidrürün katalitik hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretim verimine destek malzemesi türü, metal türü ve oranı, çözücü türü, katalizör miktarı, sodyum hidroksit miktarı, sodyum borhidrür miktarı, sıcaklık ve zaman parametrelerinin etkisi araştırıldı. Tepkime kinetiği incelendi ve aktivasyon enerjileri hesaplandı. Ayrıca katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği incelendi.

5.4.2.1. Destek malzemesi türünün etkisi

Hidrojen üretim hızına destek malzemesi türünün etkisini incelemek için bentonit, Na-bentonit, Al-Na-bentonit ve zeolit destek malzemeleri ile hazırlanan katalizörler ile sodyum borhidrürün hidrolizi deneyleri gerçekleştirildi. Deneyler kütlece %5 NaBH₄ ve kütlece %5 NaOH miktarında 10 mL'lik çözelti içerisinde 0,1 g katalizör eklenerek 50 °C'de yapıldı.

5.4.2.2. Metal türünün etkisi

Na-bentonit destek malzemesi ile kütlece (Cr+Co) = %10 olacak şekilde Co metaline ilaveten Cr metalinin etkisi %0,5; 1; 2; 3 ve 5 oranlarında incelendi. Zeolit destek malzemesi ile kütlece %9 Co metaline ilaveten kütlece %1 farklı metallerin (Cr, Cu, Mo, Sn, W, Zn ve Zr) etkisi incelendi. Deneyler kütlece %5 NaBH₄ ve kütlece %5 NaOH miktarında 10 mL'lik çözelti içerisinde 0,1 g katalizör eklenerek 50 °C'de yapıldı.

5.4.2.3. Çözücü türünün etkisi

Metal türünün etkisinin incelendiği deneylerde bazı metallerin su ile güçlü bir şekilde tepkimeye girdiği gözlemlendiğinden su yerine farklı bir çözücü olarak etanol de kullanıldı. Kütlece %10 Co içeren CoB/Zeolit-E katalizörü etanol ile hazırlandı. Ayrıca Co metaline ilaveten Cr, Cu, Mo ve Zr metallerinin kullanılmasının etkisini incelemek için etanol ile farklı metal oranlarında katalizörler de hazırlandı. Deneyler kütlece %5 NaBH₄ ve kütlece %5 NaOH miktarında 10 mL'lik çözelti içerisinde 0,1 g katalizör eklenerek 50 °C'de yapıldı.

5.4.2.4. Metal oranının etkisi

Zeolit destek malzemesi ile kütlece (Metal+Co) = %10 olacak şekilde Co metaline ilaveten Cr metali %1; 3; 5; 7 ve 10 oranlarında, Cu metali %0,5; 1 ve 3 oranlarında, Mo metali %0,25; 0,5; 1; 3 ve 5 oranlarında ve Zr metali %1; 3 ve 5 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak katalizörler hazırlandı. Bu katalizörlerin sodyum borhidrürün hidrolizi deneyleri kütlece %5 NaBH₄ ve kütlece %5 NaOH miktarında 10 mL'lik çözelti içerisine 0,1 g katalizör eklenerek 50 °C'de yapıldı.

5.4.2.5. Katalizör miktarının etkisi

Hidrojen üretim hızına katalizör miktarının etkisini incelemek için deneyler CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit ve CoB/Zeolit katalizörleri ile kütlece %5 NaBH₄ ve kütlece %5 NaOH miktarında 10 mL'lik çözelti içerisine 0,025; 0,05 ve 0,1 g katalizör eklenerek 50 °C'de gerçekleştirildi.

5.4.2.6. NaOH miktarının etkisi

Hidrojen üretim hızına NaOH miktarının etkisini incelemek için deneyler CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit ve CoB/Zeolit katalizörleri ile kütlece %5 NaBH₄ ve kütlece %1, 3, 5, 7 ve 10 NaOH miktarlarında 10 mL'lik çözelti içerisine 0,1 g katalizör eklenerek 50 °C'de gerçekleştirildi.

5.4.2.7. NaBH₄ miktarının etkisi

Hidrojen üretim hızına NaBH₄ miktarının etkisini incelemek için deneyler CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit ve CoB/Zeolit katalizörleri ile kütlece %1, 2, 3, 4 ve 5 NaBH₄ miktarlarında ve kütlece %5 NaOH miktarında 10 mL'lik çözelti içerisine 0,1 g katalizör eklenerek 50 °C'de gerçekleştirildi.

5.4.2.8. Sıcaklığın etkisi

Hidrojen üretim hızına tepkime sıcaklığının etkisini incelemek için deneyler CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit, CoB/Al-Na-bentonit, CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörleri ile kütlece %5 NaBH₄ ve kütlece %5 NaOH miktarında 10 mL'lik çözelti içerisine 0,1 g katalizör eklenerek 20, 30, 40 ve 50 °C'de gerçekleştirildi.

NaBH₄'ün hidroliz tepkimesinin sıfıncı ve birinci mertbe kinetik modellere uyumu araştırıldı. Bunun için NaBH₄'ün başlangıçtaki (C_{A_0} , mol/L) ve t (dk) süre sonundaki (C_A , mol/L) çözeltideki derişimleri kullanarak t'ye karşı ($C_{A_0} - C_A$) ve $\ln(C_{A_0}/C_A)$ grafikleri çizildi, tepkime hız sabitleri hesaplandı. Son olarak Arrhenius grafikleri çizilerek aktivasyon enerjileri belirlendi.

5.4.2.9. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği

CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit, CoB/Zeolit ve 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla deneyler kütlece %5 NaBH₄ ve kütlece %5 NaOH miktarında 10 mL'lik çözelti içerisine 0,1 g katalizör eklenerek tepkime sıcaklığı 50 °C'de gerçekleştirildi. Her tepkime sonunda katalizörler mavi bant süzgeç kağıdıyla süzülerek çözeltiden ayrıldı. Daha sonra katalizörler 3 kez çözücü türüyle aynı olacak şekilde distile su ve etanol ile yıkandı. 80 °C etüvde 24 saat kurutuldu. CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörleri ile 4 döngü, CoB/Zeolit ve 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörleri ile 5 döngü çalışıldı.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Bentonit Destekli Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

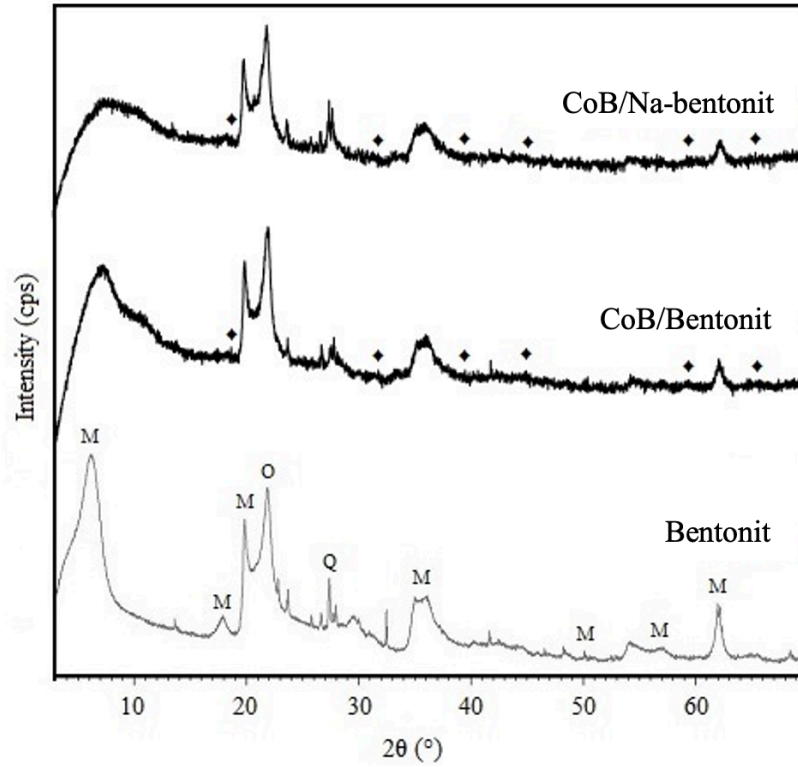
Bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit için XRD, XRF, SEM-EDS ve FTIR analizleri yapıldı. Sonuçlar aşağıdaki başlıklar altında verildi.

6.1.1. XRD analiz sonuçları

Bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonitin X-ışını kırınım desenleri Şekil 6.1’de verildi. Bentonitin XRD deseni, montmorillonit kilinin tipik yansımalarını gösterdi. Ayrıca mineralde minör opal ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ve kuvars (SiO_2) safsızlıkları tespit edildi. $6,16^\circ$ (2θ)’de gözlemlenen temel yansıma, bazal aralık (d_{001}) değerinin $14,35 \text{ \AA}$ olduğunu gösterdi. Bu değer, doğal kalsiyum bentonit kategorisine daha yakındır.

CoB/Bentonitin X-ışını kırınım deseni, d_{001} değerinde ($12,24 \text{ \AA}$) bir düşüşe işaret eden daha büyük bir 2θ açısı ($7,22^\circ$) gösterdi. Bazal aralıktaki azalma, katalizör hazırlama sırasında bentonitin ara katman boşluğu içindeki su katmanlarının sayısında bir azalmaya işaret etmektedir (Zhirong vd., 2011). CoB/Na-bentonit için, d_{001} tepe noktasının pozisyonu $7,47^\circ$ (2θ)’ye kaymıştır ve buradan bazal aralığın $11,83 \text{ \AA}$ ’a düşüşü anlaşılabilir. Daha önce yapılan bir çalışmada da bazal boşluktaki benzer bir azalma, bentonit destekli Co için rapor edilmiştir (Bertella ve Pergher, 2015). Katalizörlerin XRD desenleri, Co_3O_4 yansımalarına karşılık gelen bazı küçük zirveler gösterdi (Şekil 6.1) (Jeong vd., 2007).

Katalizörlerin XRD desenlerinde, CoB piki tespit edilmedi. Bu bulgu CoB’ün bentonit ve Na-bentonit destekleri üzerinde amorf bir yapıda teşekkül ettiğini gösterir. Daha önce yapılan bir çalışmada 90°C ’de vakum altında kurutulan CoB’ün amorf yapıda olduğu ve bu nedenle de CoB pikinin ayırt edilemediği rapor edilmiştir (Wu vd., 2005). Eğer sıcaklık 90°C ’den 300°C ’ye çıkarılırsa, CoB kırınım piklerinin küçük partiküllerin kristalleşmesi veya topaklaşmasından dolayı tespit edilebildiği belirtilmiştir (Wu vd., 2005; Yang vd., 2011). Bu çalışmada, destekli katalizörler atmosferik basınç altında 80°C ’de kurutularak hazırlandı. Bu koşullarda, CoB’nin amorf durumunu koruduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.1. Bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit için X-ışını kırınım desenleri (M: Montmorillonit, O: Opal, Q: Kuvars ♦: Co_3O_4)

6.1.2. XRF analiz sonuçları

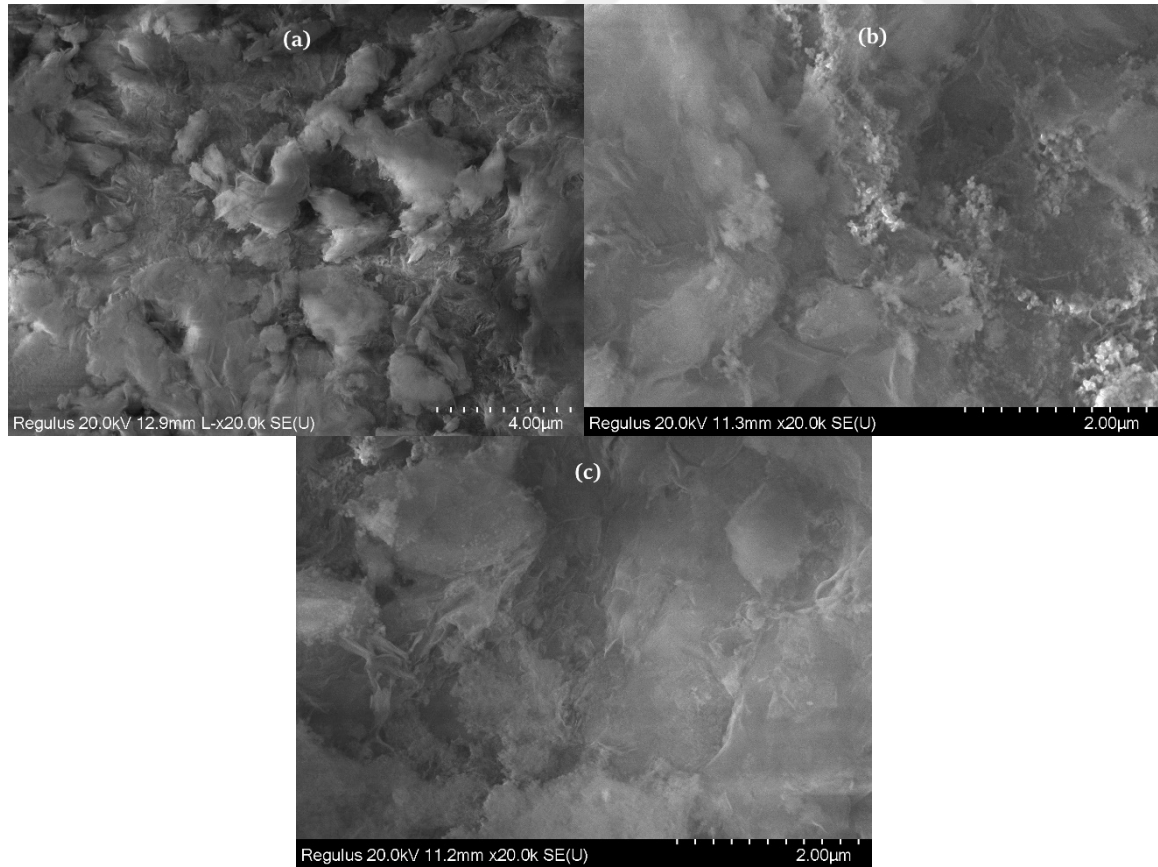
Ham bentonitin ve bentonit destek malzemesi ile hazırlanan katalizörlerin (CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit) kimyasal bileşimleri Çizelge 6.1’de verildi. İdeal montmorillonit yapısında, silika ve alüminanın teorik içeriği toplam %92 ve silikanın alüminaya oranı 2,6’dır (Zhirong vd., 2011). Bu çalışmada kullanılan bentonit örneğinde, toplam silika ve alümina içeriği %86,48 ve silikanın alüminaya oranı 4,66’dır. Bu oran teorik değerin neredeyse iki katıdır ve ham bentonitin yüksek silika içeriğine sahip olduğunu gösterir. Yaklaşık 2,2 olan $\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$ oranı, ham bentonitin Ca bazlı bentonit kategorisine ait olduğunu gösterdi. CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin Co_3O_4 içerikleri sırasıyla %10,99 ve %12,56 olarak belirlendi. CoB/Na-bentonit katalizörünün bu artan Co_3O_4 içeriği, Na değişimi ön işleminin bentonit kilinin kobalt emme kapasitesini arttırdığı anlamına gelmektedir. Kalsiyum ve kobalt katyonları arasında bir iyon değişim işlemiyle, katalizörlerin CaO oranlarının ham bentonite kıyasla düştüğü sonucuna varılabilir.

Çizelge 6.1. Bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonitin kimyasal bileşimleri

Bileşim (küt. %)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	CaO	K ₂ O	KK
Bentonit	71,19	15,29	-	2,04	1,87	0,39	-	1,78	0,42	6,84
CoB/Bentonit	50,35	11,40	10,99	1,58	1,26	0,87	0,59	0,54	0,25	21,96
CoB/Na-bentonit	50,82	11,46	12,56	1,48	1,27	1,41	0,65	0,19	0,37	19,55

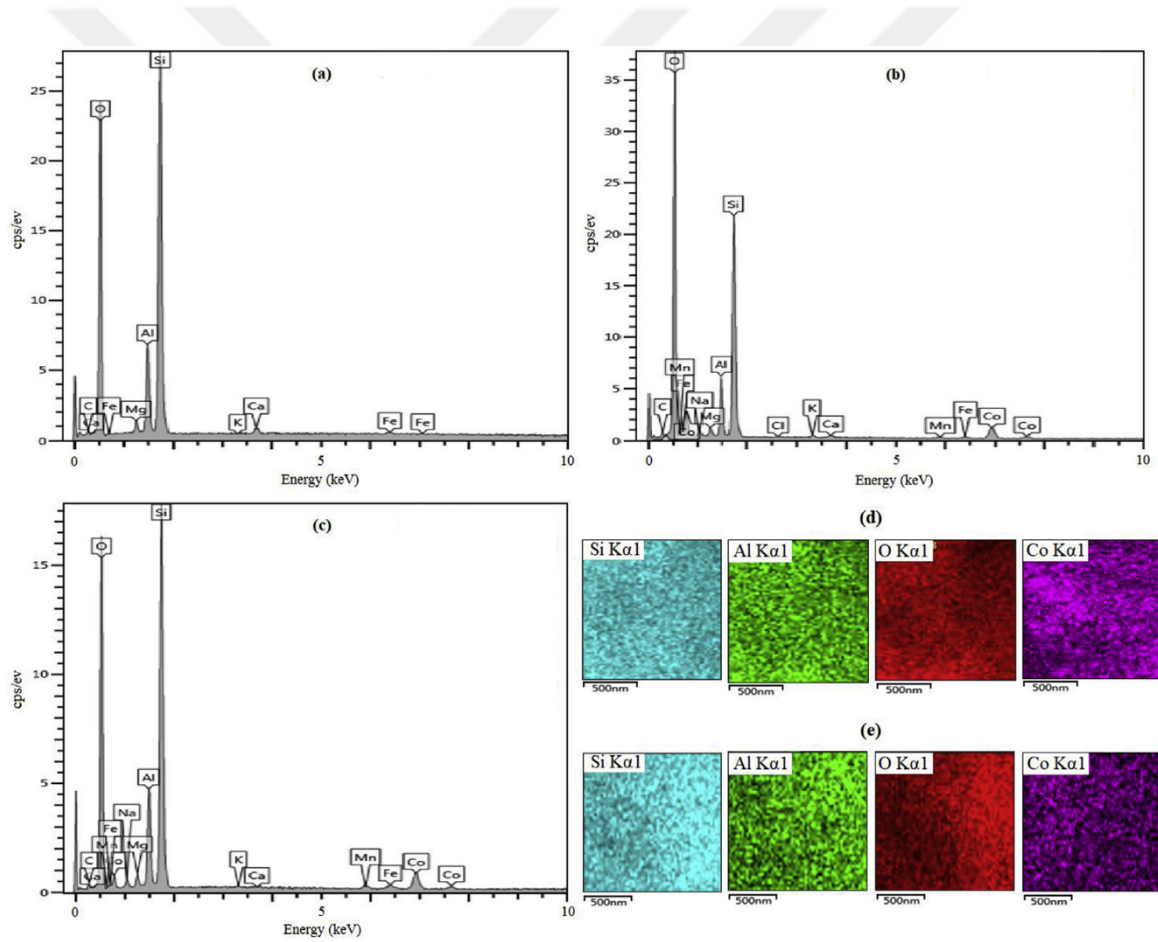
6.1.3. SEM-EDS analiz sonuçları

Katalizörlerin hazırlanması sırasında ham bentonitin morfolojik özelliklerindeki değişiklikleri araştırmak için SEM analizi yapıldı. 20000 büyütme oranında taranan SEM görüntüleri Şekil 6.2’de verildi. Ham bentonitin yüzey morfolojisi büyük levha agregasyonları sergilerken (Şekil 6.2a), CoB/Bentonit katalizörü, kaba ve düzensiz agregalar sergiledi (Şekil 6.2b). CoB/Na-bentonitin SEM görüntüsünde, farklı boyutlarda lif şeklindeki kobalt borür partiküllerinin düzensiz birikimi gözlemlendi (Şekil 6.2c).



Şekil 6.2. SEM görüntüleri (a) bentonit, (b) CoB/Bentonit ve (c) CoB/Na-bentonit

Bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit için EDS sonuçları Şekil 6.3 ve Çizelge 6.2’de verildi. Şekil 6.3 ve Çizelge 6.2’den ham bentonitin esas olarak Si ve Al ve daha küçük miktarlarda Ca, Mg, Fe ve K’dan oluştuğu görülmektedir. Katalizörler Si, Al, Ca, Mg, Fe, K ve ayrıca Co, Mn, Na ve Cl’den oluşmaktadır. Ayrıca kobalt oranı CoB/Bentonit için kütlece %11,68 ve CoB/Na-bentonit için kütlece %12,83 olarak belirlendi. Bentonitin Ca oranı (%1,73), bentonit ara tabakalarında bulunan kalsiyumun kobalt ile değiştirilmesi nedeniyle CoB/Bentonit için %0,65’e, CoB/Na-bentonit için %0,25’e düştü. CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin elementel haritaları, katalizör üzerindeki Si, Al, O ve Co elementlerinin dağılımının tekdüze olduğunu gösterdi (Şekil 6.3d, e).



Şekil 6.3. EDS analiz sonuçları (a) bentonit, (b) CoB/Bentonit ve (c) CoB/Na-bentonit; Elementel haritalar (d) CoB/Bentonit ve (e) CoB/Na-bentonit

Çizelge 6.2. Bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonitin EDS analiz sonuçları

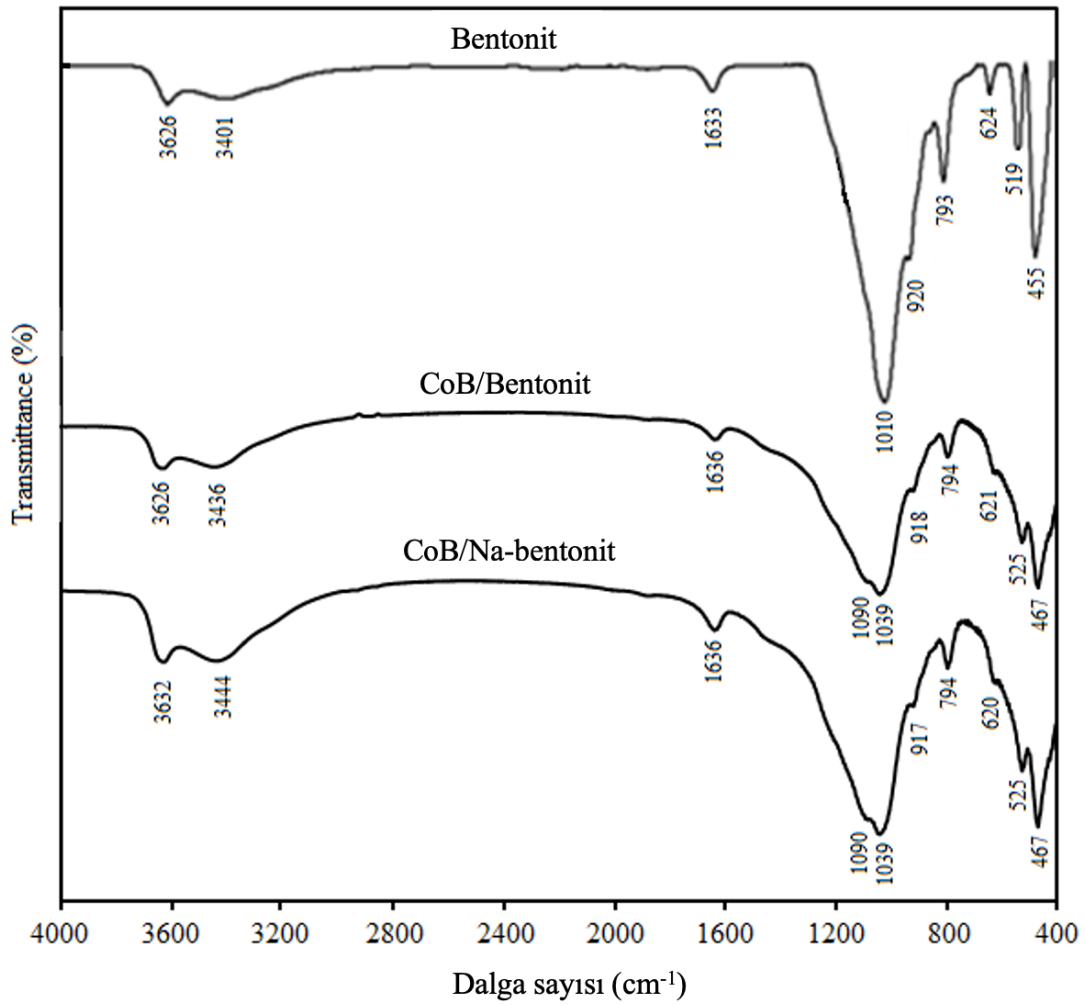
Bileşim (küt. %)	Si	Al	Ca	Mg	Fe	K	C	O	Co	Mn	Na	Cl
Bentonit	45,49	9,11	1,73	1,14	1,69	0,06	2,03	38,73	-	-	-	-
CoB/Bentonit	29,91	7,44	0,65	0,96	1,03	0,63	2,02	44,30	11,68	0,70	0,58	0,10
CoB/Na-bentonit	37,98	8,70	0,25	1,03	1,83	0,22	2,70	32,24	12,83	1,58	0,65	-

6.1.4. FTIR analiz sonuçları

Ham bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin FTIR spektrumları Şekil 6.4'te verildi. Bentonit için, 3626 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı yapısal OH gruplarının (Al-OH-Mg bağları) gerilme titreşimlerini gösterir (Alabarse vd., 2011; Çağlar vd., 2015). 3401 ve 1633 cm^{-1} 'de bulunan bantlar sırasıyla hidrasyon suyundaki H-O-H esneme ve bükülme titreşimlerine atfedildi (Çağlar vd., 2015; Soetaredjo vd., 2011). 1010 cm^{-1} 'deki çok güçlü absorpsiyon bandı, tetrahedral tabakanın Si-O eğilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır (Zhirong vd., 2011; Chihi vd., 2019). 920 cm^{-1} 'deki pik, Al-Al-OH'daki OH'in bükülme titreşimlerine atfedildi (Manohar vd., 2006; Rokicinska vd., 2016; Chihi vd., 2019). 793 cm^{-1} 'deki keskin bant, örnekte kuvars varlığını gösteren Si-O'nin gerilme titreşimlerine bağlanmıştır (Chihi vd., 2019; Cótica vd., 2011). 624 cm^{-1} 'deki tepe Al-O-Si bağlarına atfedildi (Alabarse vd., 2011). 519 ve 455 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla Al-O-Si ve Si-O-Si eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Cótica vd., 2011).

Katalizörlerin IR absorpsiyon bantlarında ham bentonite göre önemli değişiklikler gözlemlendi. Bentonit için 3626 cm^{-1} 'de gözlenen bant, CoB/Na-bentonit için 3632 cm^{-1} 'e kayarak ara katyonların yer değiştirdiğini göstermektedir. 3401 cm^{-1} 'deki bant, ara katman su içeriğindeki artışın göstergesi olan pik yoğunluğundaki eşzamanlı artışla birlikte CoB/Bentonit için 3436 cm^{-1} 'e ve CoB/Na-bentonit için 3444 cm^{-1} 'e kaydı (Başoğlu ve Balcı, 2016). 1633 cm^{-1} 'deki bant da her iki katalizör için 1636 cm^{-1} 'e kaydı. Bu kaymalar, katalizörlerde sulu borat türlerinin (BO_2^-) varlığından kaynaklanıyor olabilir (Singh ve Das, 2017). Ek olarak, her iki katalizör için 1090 cm^{-1} 'de yeni bir bant tespit edildi. Bu bant, tetrahedral tabakanın Si-O esneme titreşimleriyle ilişkilidir (Çağlar vd., 2015). Si-O

bükülme titreşimine karşılık gelen pik (1010 cm^{-1}), her iki katalizör için de 1039 cm^{-1} 'e kaydı. Ek olarak, $920\text{-}455\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında önemli kaymalar gözlemlendi. Bu değişiklikler, kobalt bileşenlerinin kil tabakalarının kenarlarında Si-O ve Al-O ile güçlü bir şekilde bağlandığını gösterdi. Bununla birlikte, katalizörlerin FTIR desenleri ham bentonit ile benzer modeller sergilendi, bu da sentez prosedürünün kil yapısını önemli ölçüde değiştirmedığını gösterdi.



Şekil 6.4. Bentonit, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit için FTIR spektrumu

6.2. Bentonit Destekli Katalizörlerle Yapılan Katalitik Aktivite Deney Sonuçları

Tez çalışmasında hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivitesinin incelenmesi amacıyla, sodyum borhidrürün hidroliz tepkimeleri ceketli-ısıtıcılı cam reaktörde yapıldı. Hidrojen üretim verimine ve hızına katalizör miktarı, sodyum hidroksit miktarı, sodyum borhidrür miktarı, sıcaklık ve zaman parametrelerinin etkileri incelendi. Ayrıca destek malzemesine yapılan ön işlemlerin, metal türünün ve oranının etkileri incelendi. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.

6.2.1. CoB/Bentonit katalizörü ile yapılan deney sonuçları

CoB/Bentonit katalizörü için sodyum borhidrürün hidrolizi deneylerinde katalizör miktarı, sodyum hidroksit miktarı, sodyum borhidrür miktarı, sıcaklık ve zaman parametrelerinin etkisi incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.3'te verildi.

6.2.1.1. Katalizör miktarının etkisi

CoB/Bentonit katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde katalizör miktarının etkisi Şekil 6.5'te gösterildi. Şekil 6.5'ten, katalizör miktarının 0,025 g'dan 0,1 g'a artmasıyla tepkimenin tamamlanması için geçen sürenin önemli ölçüde azaldığı görüldü. Toplanan hacim 1208 mL'den 1305 mL'ye ve hidrojen üretim verimi %89,15'ten %96,45'e arttı. Tepkime hızı ise 427,31 mL/dk.g_{kat} değerinden 576,54 mL/dk.g_{kat} değerine arttı.

6.2.1.2. NaOH miktarının etkisi

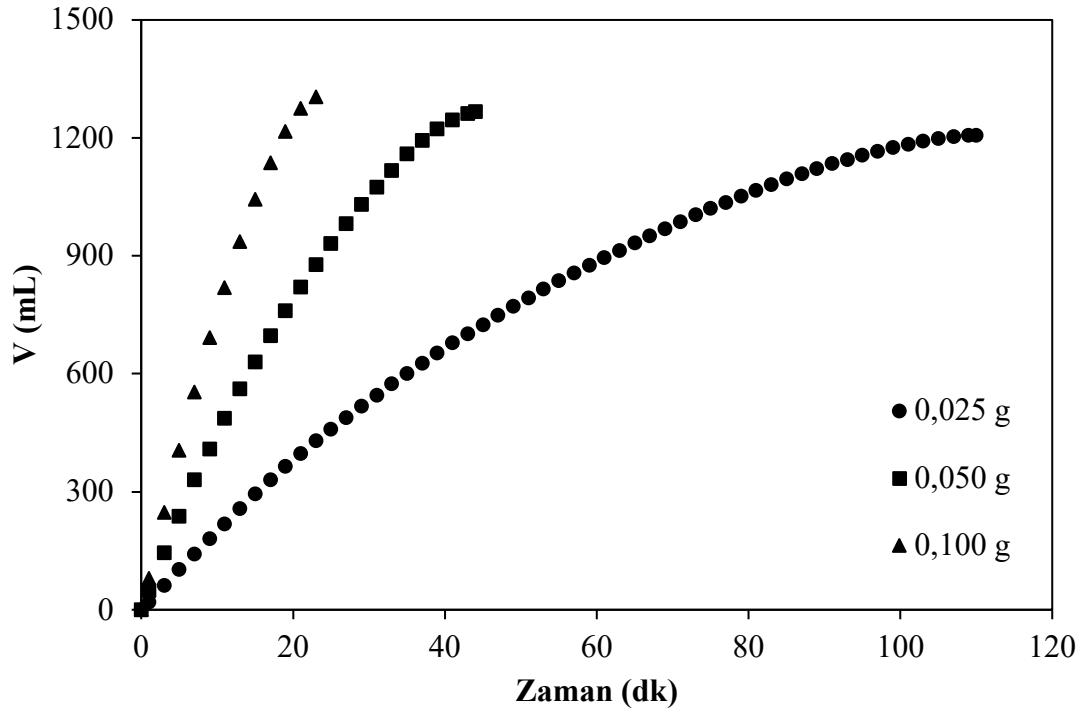
CoB/Bentonit katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde NaOH miktarının etkisi Şekil 6.6'da gösterildi. NaOH miktarının hidrojen üretim hızına etkisi incelendiğinde, sodyum hidroksitin kütlece %1'den %10'a artmasıyla genel olarak toplanan hacim arttı ve tepkime süresi azaldı. Tepkime hızı ise sodyum hidroksitin kütlece %1'den %10'a artmasıyla 219,50 mL/dk.g_{kat} değerinden 921,94 mL/dk.g_{kat} değerine arttı.

Çizelge 6.3. CoB/Bentonit katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları

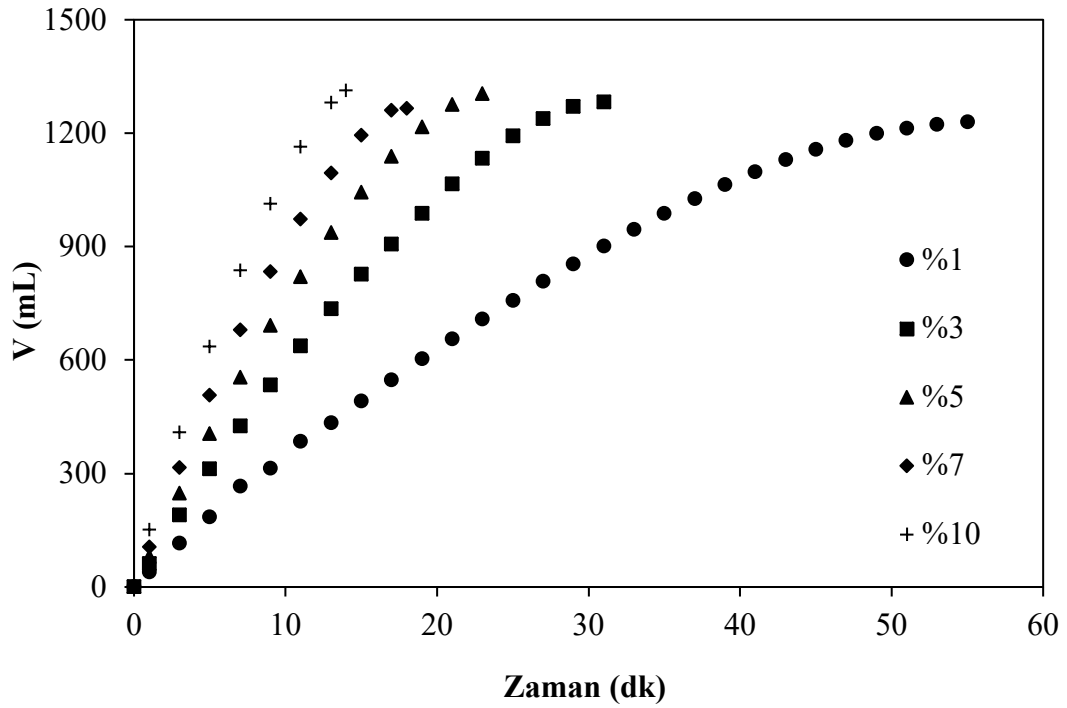
	Katalizör miktarının etkisi			NaOH miktarının etkisi				
Katalizör miktarı (g)	0,025	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NaOH (küt. %)	5	5	5	1	3	5	7	10
NaBH ₄ (küt. %)	5	5	5	5	5	5	5	5
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50
Tepkime süresi (dk)	110,00	44,00	22,50	55,00	30,42	22,50	18,00	14,16
Toplanan hacim (mL)	1208	1265	1305	1229	1283	1305	1275	1312
Verim (%)	89,15	93,22	96,45	93,67	94,13	96,45	94,03	96,47
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	427,31	567,29	576,54	219,50	417,17	576,54	704,81	921,94

Çizelge 6.3. CoB/Bentonit katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları (devam)

	NaBH ₄ miktarının etkisi					Sıcaklığın etkisi			
Katalizör miktarı (g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NaOH (küt. %)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
NaBH ₄ (küt. %)	1	2	3	4	5	5	5	5	5
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50	50	20	30	40	50
Tepkime süresi (dk)	6,50	9,50	14,50	18,00	22,50	179,00	97,00	41,16	22,50
Toplanan hacim (mL)	266	524	763	1045	1305	1304	1296	1316	1305
Verim (%)	97,08	96,50	94,31	95,87	96,45	96,31	95,65	96,76	96,45
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	408,82	547,20	530,91	576,52	576,54	72,41	132,81	316,25	576,54



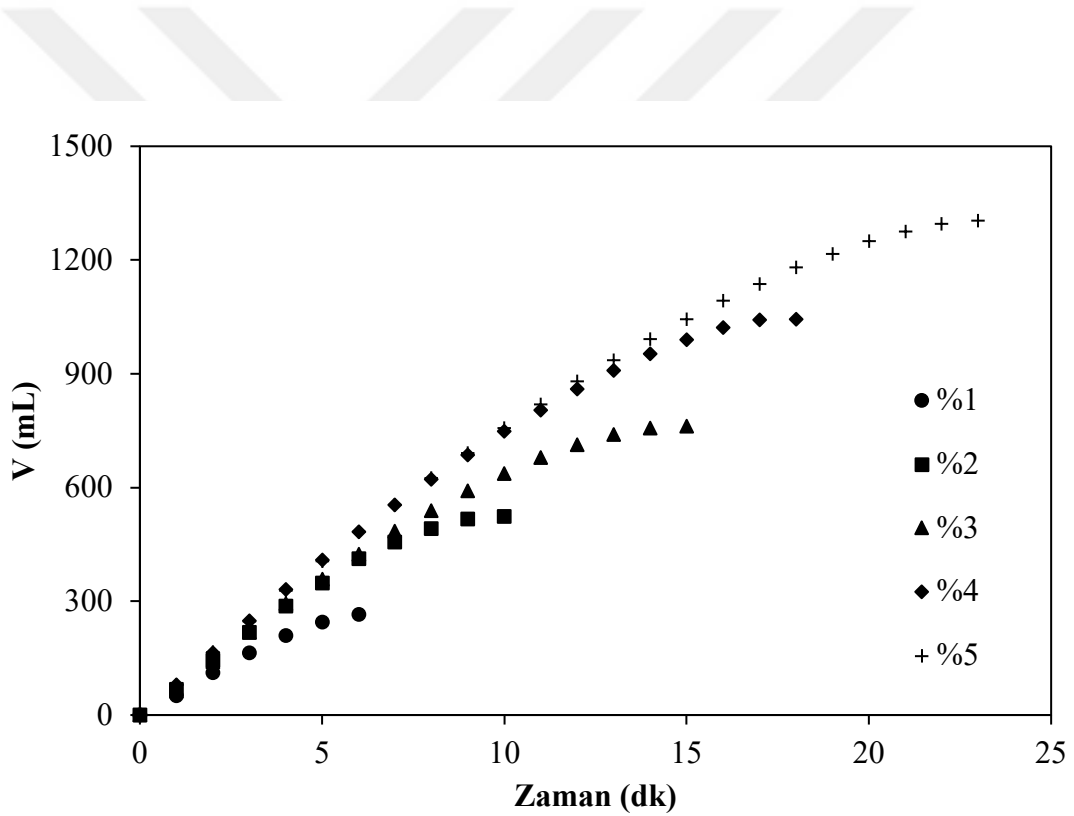
Şekil 6.5. CoB/Bentonit katalizörü ile farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)



Şekil 6.6. CoB/Bentonit katalizörü ile farklı NaOH miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

6.2.1.3. NaBH₄ miktarının etkisi

CoB/Bentonit katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde NaBH₄ miktarının etkisi Şekil 6.7’de gösterildi. NaBH₄ miktarının etkisi incelendiğinde, kütlece en düşük sodyum borhidrür oranında (%1) teorik olarak toplanması gereken hacim en az olduğundan deneysel olarak toplanan hacim teorik değere çok yaklaştı ve %97,08 ile yüzde verimde en yüksek değere ulaşıldı. Kütlece yüzde NaBH₄ miktarı arttıkça toplanan hidrojen hacminin de arttığı gözlemlendi. Bunun nedeni, teorik olarak NaBH₄ miktarı arttıkça toplanması gereken H₂ gazının hacminin de artmasından dolayıdır. Tepkime hızı ise derişimin %1’den %5’e artmasıyla 408,82 mL/dk._{kat} değerinden 576,54 mL/dk._{kat} değerine yükseldi.

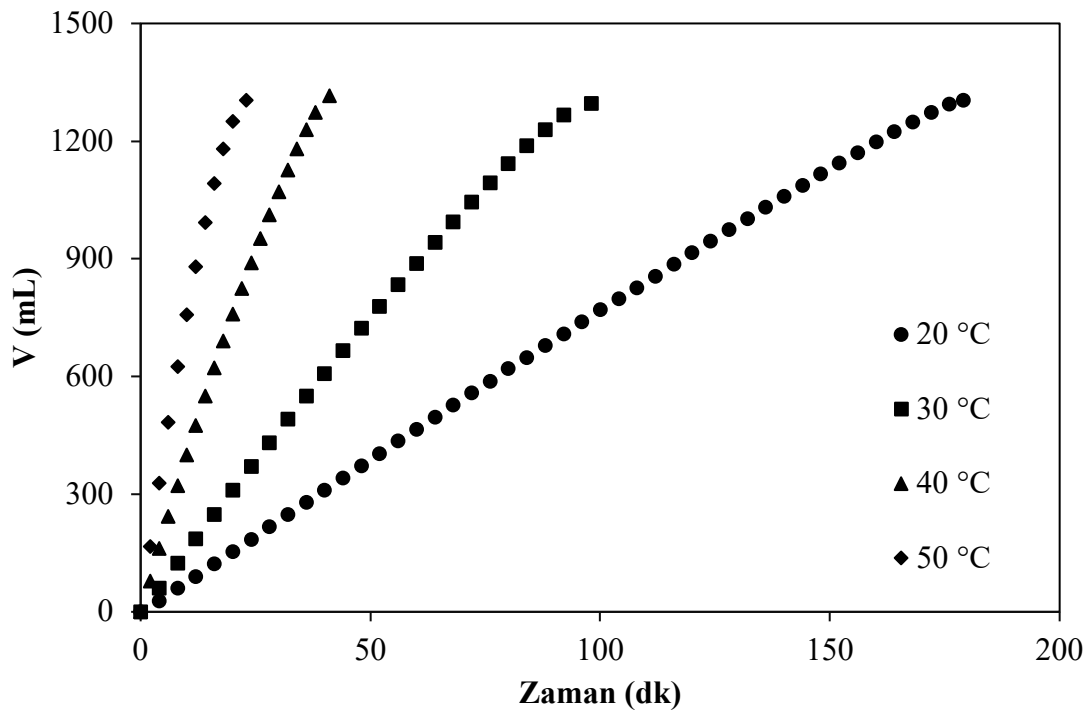


Şekil 6.7. CoB/Bentonit katalizörü ile farklı NaBH₄ miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, 50 °C)

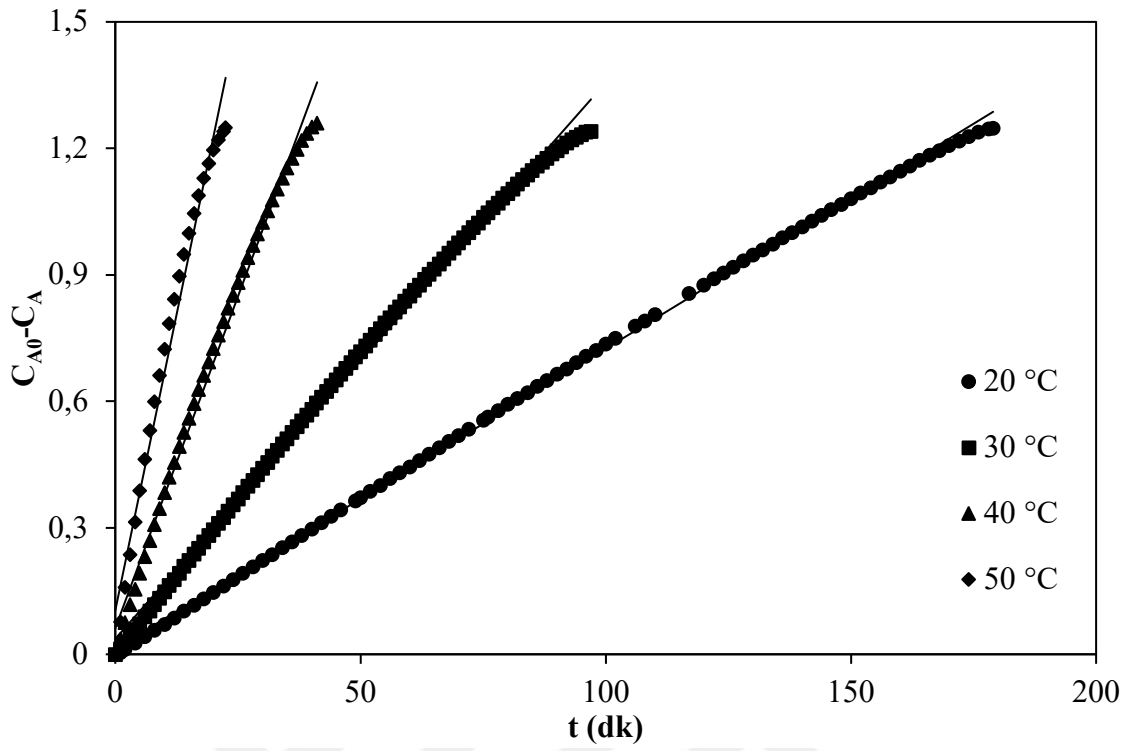
6.2.1.4. Sıcaklığın etkisi

CoB/Bentonit katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde sıcaklığın üretilen hidrojen hacmine etkisi Şekil 6.8’de gösterildi. Şekil 6.8’den sıcaklığın 20 °C’den 50 °C’ye artmasıyla tepkime süresinin önemli ölçüde azaldığı saptandı. Buna bağlı olarak tepkime hızı 72,41 mL/dk.g_{kat} değerinden 576,54 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi. Yüzde verimdeki artış ise ihmal edilebilir düzeydedir.

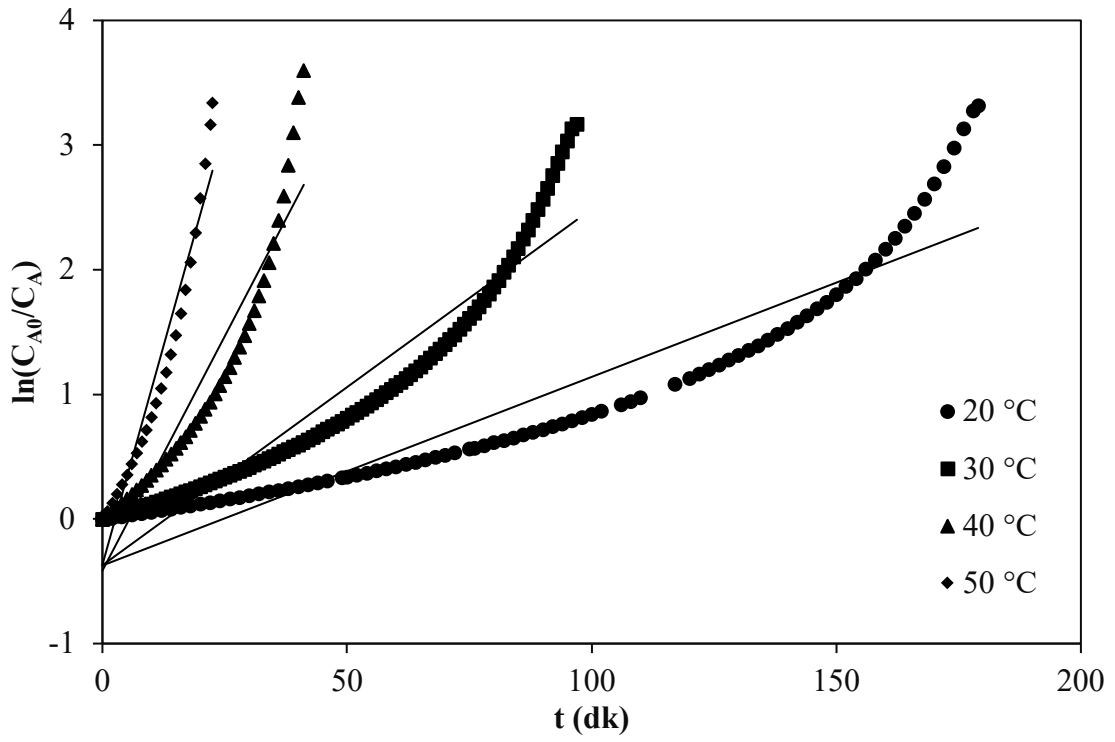
Şekil 6.8’den tüm sıcaklıklar için hidrojen üretim hacimlerinin zamanla değişiminin doğrusal olarak artış gösterdiği görülmektedir. Bu durum sıfırıncı mertebe kinetik modele işaret etmektedir. CoB/Bentonit katalizörü için t’ye karşı $C_{A_0} - C_A$ değerlerini gösteren sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği ve t’ye karşı $\ln(C_{A_0}/C_A)$ değerlerini gösteren birinci mertebeden kinetik model grafiği Şekil 6.9 ve 6.10’da verildi. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları belirlendi ve Çizelge 6.4’te verildi.



Şekil 6.8. CoB/Bentonit katalizörü ile farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄)



Şekil 6.9. CoB/Bentonit katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği

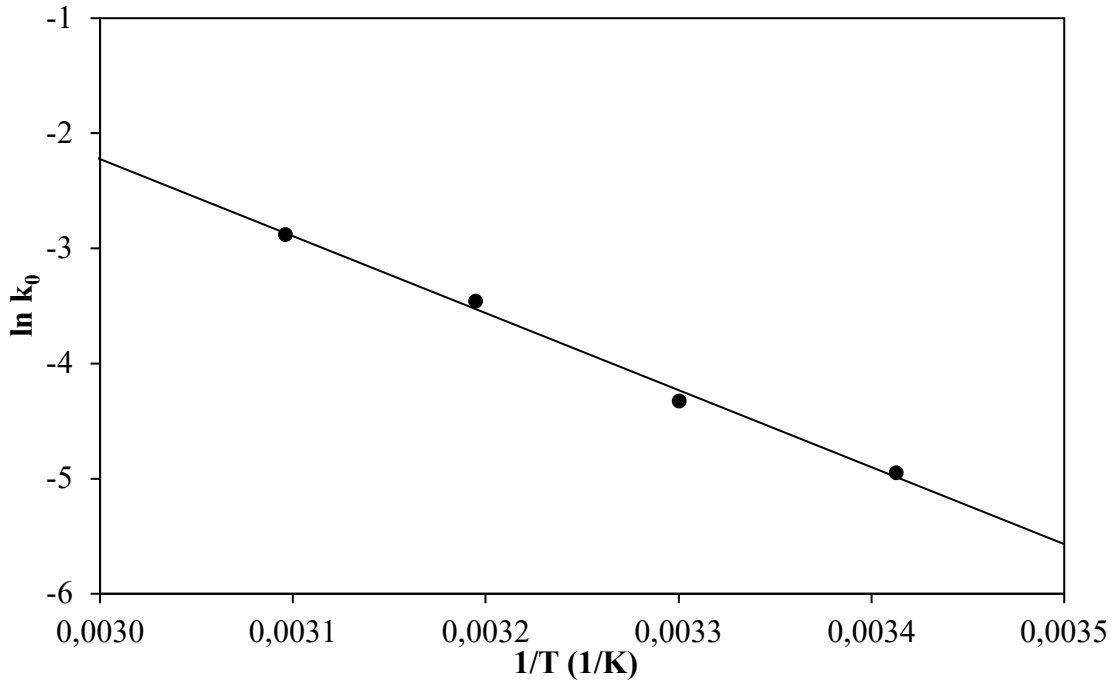


Şekil 6.10. CoB/Bentonit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği

Çizelge 6.4. CoB/Bentonit katalizörü için belirlenen sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları

T (°C)	Sıfırıncı mertebe		Birinci mertebe	
	k_0 (mol/L.dk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0071	0,9992	0,0151	0,8831
30	0,0132	0,9963	0,0286	0,9069
40	0,0315	0,9918	0,0752	0,8966
50	0,0561	0,9774	0,1406	0,9399

Şekil 6.9 ve 6.10 incelendiğinde daha yüksek determinasyon (R^2) katsayısı değerleri vermesi nedeniyle CoB/Bentonit katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik modele uygun olduğu belirlendi. Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi (E_a), Denklem 3.12’de verilen Arrhenius denklemi kullanılarak belirlendi. CoB/Bentonit katalizörü için $1/T$ ’ye karşı $\ln k_0$ grafiğinden aktivasyon enerjisi 55,62 kJ/mol olarak hesaplandı (Şekil 6.11). Yapılan bir çalışmada bentonit destekli CoB katalizörü için aktivasyon enerjisi değeri 40,2 kJ/mol olarak rapor edilmiştir (Manna vd., 2017). Bentonit destekli başka bir katalizör ile yapılan çalışmada ise E_a değeri 44,98 kJ/mol olarak rapor edilmiştir (Didehban vd., 2020).



Şekil 6.11. CoB/Bentonit katalizörü için $1/T$ ’ye karşı $\ln k_0$ grafiği

6.2.2. CoB/Na-bentonit katalizörü ile yapılan deney sonuçları

CoB/Na-bentonit katalizörü için sodyum borhidrür hidroliz deneylerinde katalizör miktarı, sodyum hidroksit miktarı, sodyum borhidrür miktarı, sıcaklık ve zaman parametrelerinin etkileri incelendi. Sonuçlar Çizelge 6.5'te verildi. CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin katalitik aktivite deney sonuçları karşılaştırıldı. Ayrıca bu katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği 4 döngü için araştırıldı.

6.2.2.1. Katalizör miktarının etkisi

CoB/Na-bentonit katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde katalizör miktarının etkisi Şekil 6.12'de gösterildi. CoB/Na-bentonit katalizörü ile yapılan deneylerde, katalizör miktarının hidrojen üretim hızına ve verimine etkisi incelendiğinde miktarın 0,025 g'dan 0,1 g'a artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı. Toplanan hacim ve yüzde verim arttı. Tepkime hızı ise 562,81 mL/dk.g_{kat} değerinden 871,33 mL/dk.g_{kat} değerine arttı.

6.2.2.2. NaOH miktarının etkisi

CoB/Na-bentonit katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde NaOH miktarının etkisi Şekil 6.13'te gösterildi. NaOH miktarının hidrojen üretim hızına etkisi incelendiğinde, sodyum hidroksitin kütlece %1'den %10'a artmasıyla tepkime süresi 29 dakikadan 8 dakikaya azaldı. Tepkime hızı ise sodyum hidroksitin kütlece %1'den %10'a artmasıyla 438,43 mL/dk.g_{kat} değerinden 1601,45 mL/dk.g_{kat} değerine arttı. Literatüre bakıldığında, NaBH₄'ün hidrolizi için kullanılan katalizörlerin artan NaOH miktarı ile hidrojen üretim hızının arttığı veya azaldığı bildirilmiştir (Amendola vd., 2000; Hua vd., 2003; Jeong vd., 2005). Bundan dolayı, NaOH miktarının NaBH₄'ün hidrolizi üzerindeki etkisinin önemli ölçüde katalizör tipine bağlı olduğu sonucuna varılabilir (Rakap, 2011).

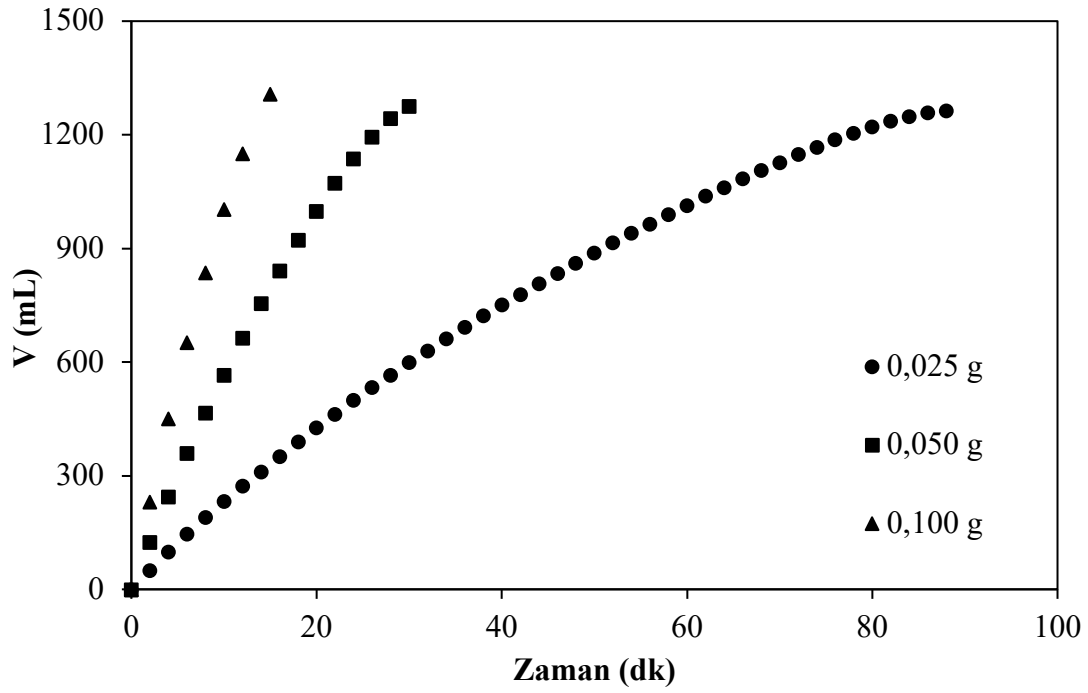
NaOH derişiminin uygun bir aralıkta artışı, katalize edilmiş NaBH₄ hidrolizini hızlandırabilir ve hidrojen üretim oranını artırabilir. Ancak, yüksek derişimlerde NaOH'in, NaBO₂'nin çözünürlüğünde bir azalmaya, bu nedenle çökmeye, katalizör yüzeyine yapışmaya ve aktif bölgenin tıkanmasına yol açacağı rapor edilmiştir (Loghmani ve Shojaei, 2013).

Çizelge 6.5. CoB/Na-bentonit katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları

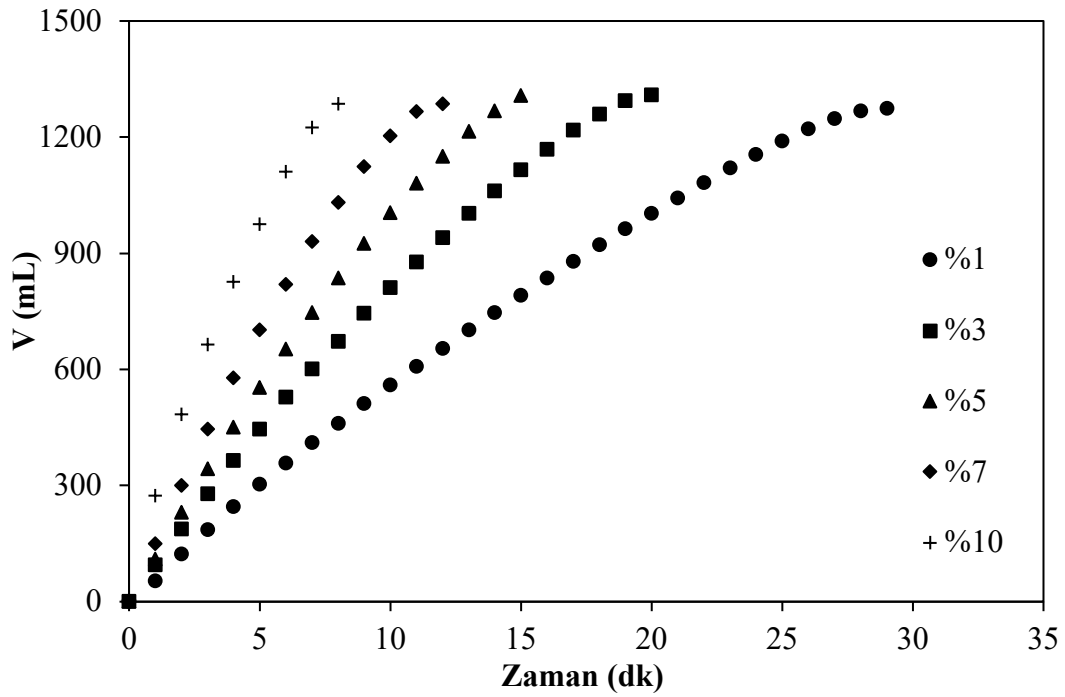
	Katalizör miktarının etkisi			NaOH miktarının etkisi				
Katalizör miktarı (g)	0,025	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NaOH (küt. %)	5	5	5	1	3	5	7	10
NaBH ₄ (küt. %)	5	5	5	5	5	5	5	5
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50
Tepkime süresi (dk)	87,66	30,66	15,00	29,00	20,00	15,00	11,50	8,00
Toplanan hacim (mL)	1263	1277	1307	1274	1309	1307	1285	1285
Verim (%)	93,35	94,24	96,46	94,09	96,68	96,46	94,97	94,47
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	562,81	834,68	871,33	438,43	653,19	871,33	1118,51	1601,45

Çizelge 6.5. CoB/Na-bentonit katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları (devam)

	NaBH ₄ miktarının etkisi					Sıcaklığın etkisi			
Katalizör miktarı (g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NaOH (küt. %)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
NaBH ₄ (küt. %)	1	2	3	4	5	5	5	5	5
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50	50	20	30	40	50
Tepkime süresi (dk)	3,25	6,00	9,00	12,00	15,00	127,0	57,70	28,00	15,00
Toplanan hacim (mL)	269	509	782	1046	1307	1301	1283	1300	1307
Verim (%)	98,53	93,91	96,19	96,67	96,46	96,09	94,69	95,94	96,46
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	827,69	844,95	863,71	870,80	871,33	101,93	221,69	462,44	871,33



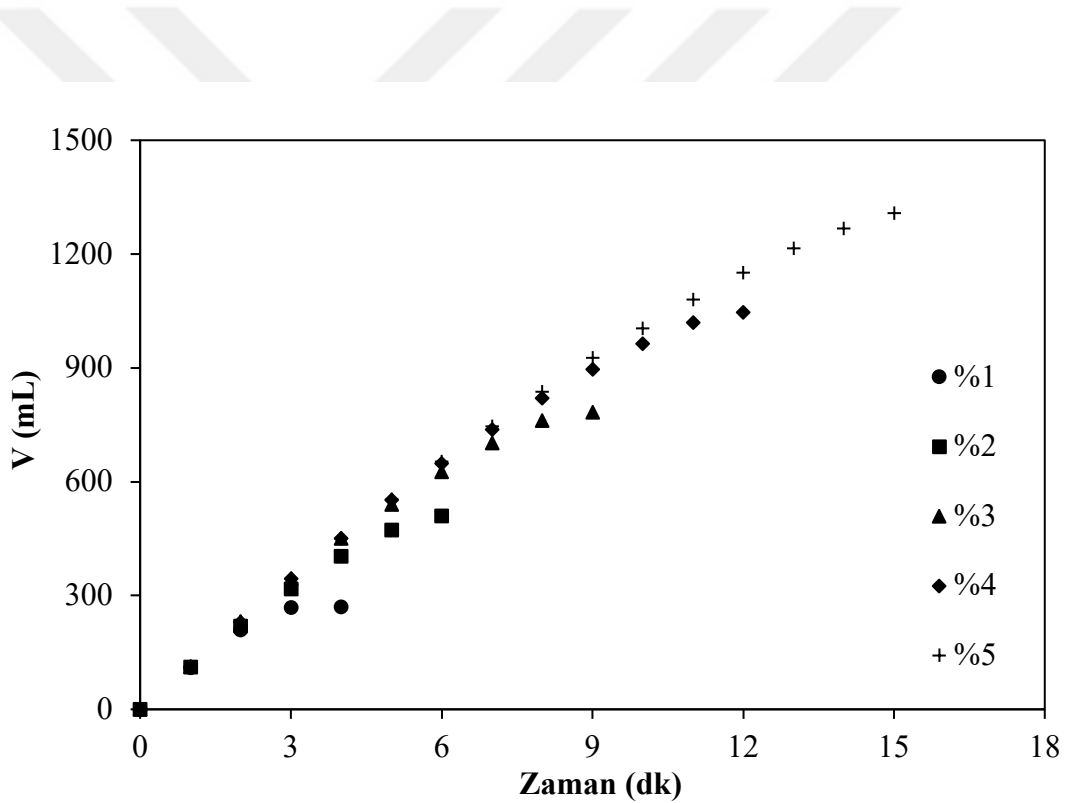
Şekil 6.12. CoB/Na-bentonit katalizörü ile farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)



Şekil 6.13. CoB/Na-bentonit katalizörü ile farklı NaOH miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

6.2.2.3. NaBH₄ miktarının etkisi

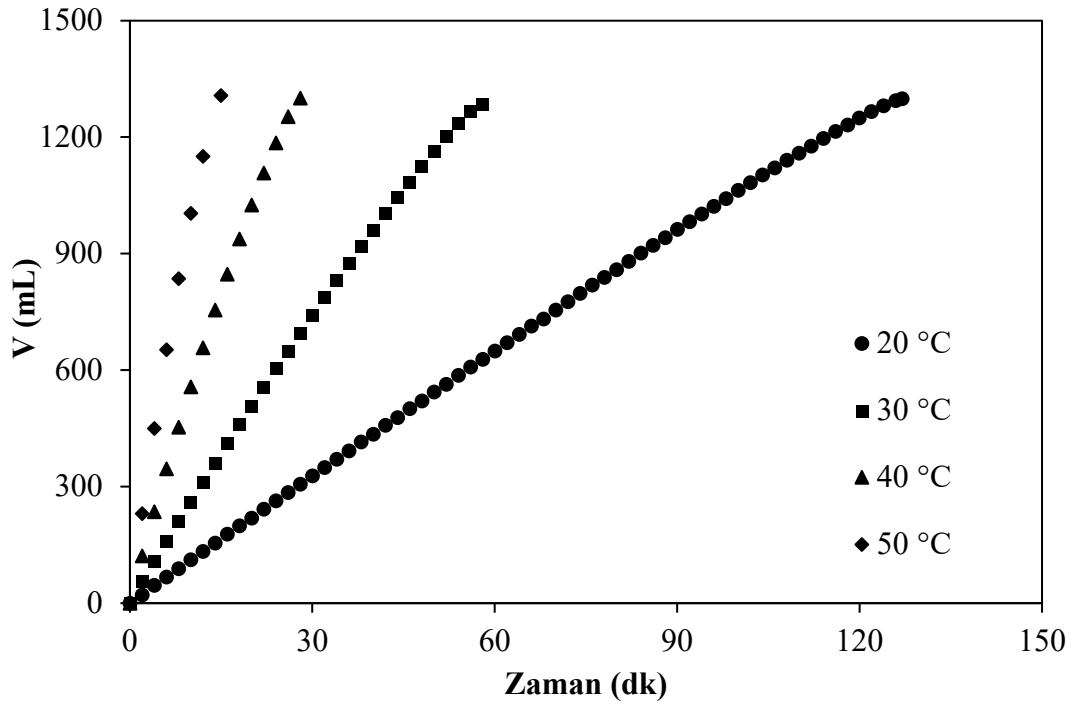
CoB/Na-bentonit katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde hidrojen üretim hacmine NaBH₄ miktarının etkisi Şekil 6.14'te gösterildi. Şekil 6.14'ten, kütlece en düşük sodyum borhidrür oranında teorik olarak toplanması gereken hacim en az olduğundan deneysel olarak toplanan hacim teorik değere çok yaklaştı. Kütlece %1 NaBH₄ ile yapılan deneyde verim %98,53 olarak bulundu. Kütlece yüzde NaBH₄ miktarı arttıkça toplanan hacim de arttı. Bunun nedeni, teorik olarak NaBH₄ miktarı arttıkça toplanması gereken H₂ gazının hacminin de artmasıdır. Tepkime hızı ise NaBH₄ miktarının kütlece %1'den %5'e artmasıyla 827,69 mL/dk.g_{kat} değerinden 871,33 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi.



Şekil 6.14. CoB/Na-bentonit katalizörü ile farklı NaBH₄ miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, 50 °C)

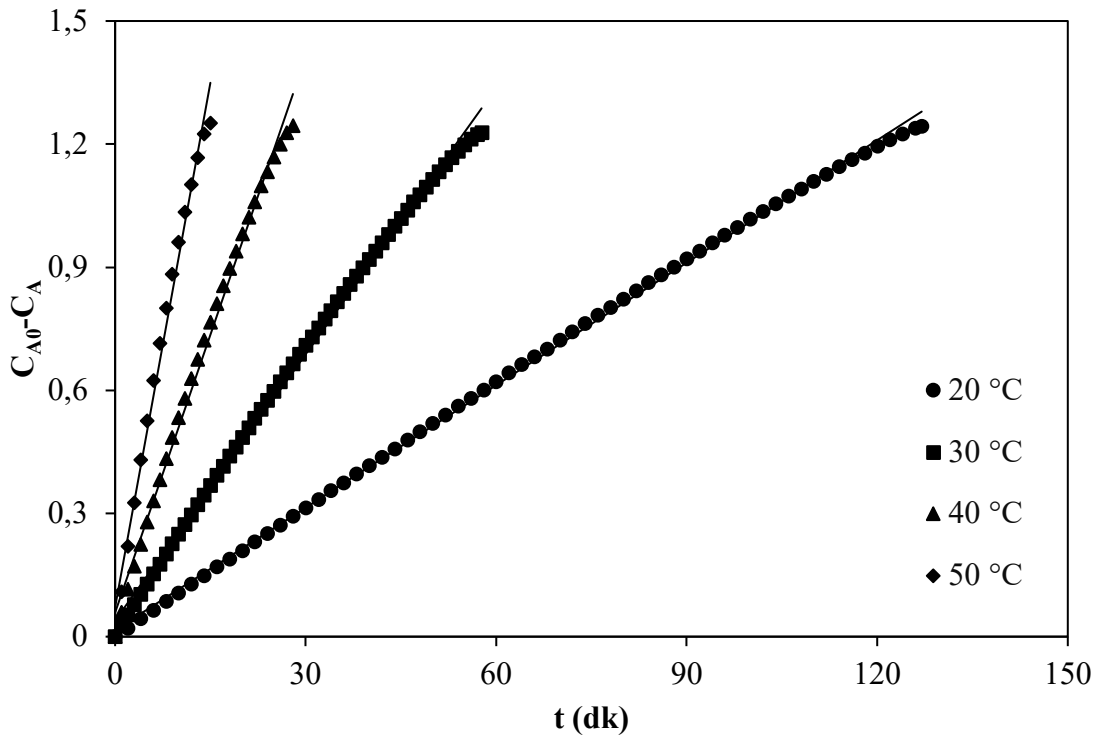
6.2.2.4. Sıcaklığın etkisi

CoB/Na-bentonit katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde sıcaklığın etkisi Şekil 6.15'te gösterildi. Sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı ve tepkime hızı 101,93 mL/dk.g_{kat} değerinden 871,33 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi. Sonuç olarak aynı koşullarda ve 50 °C'de bentonit destekli katalizör için tepkime hızı 576,54 mL/dk.g_{kat} iken, Na-bentonit destekli için bu değer 871,33 mL/dk.g_{kat} olduğu bulundu. CoB/Na-bentonitin, CoB/Bentonit katalizörü ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek bir hidrojen üretim hızına sahip olduğu bulundu. Bunun CoB/Na-bentonitin daha yüksek miktarda kobalt bileşeni içeriyor olmasından (Bkz. Çizelge 6.1) kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmada kullanılan katalizörlerin katalitik performansları, literatürle uyumludur (Jeong vd., 2005; Zhao vd., 2007; Tian vd., 2010; Lu vd., 2012; Li vd., 2018).

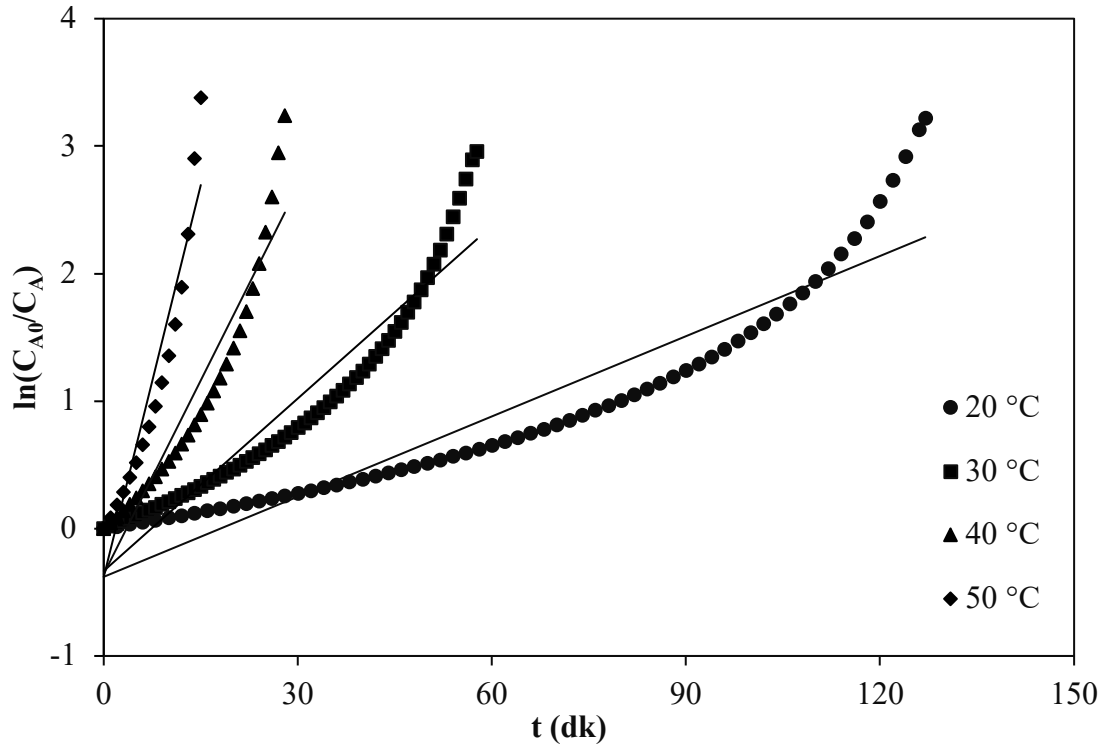


Şekil 6.15. CoB/Na-bentonit katalizörü ile farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄)

CoB/Na-bentonit katalizörü üzerinde gerçekleşen sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesi için t 'ye karşı $C_{A0} - C_A$ değerlerini gösteren sıfırıncı mertebeden kinetik model grafiği ve t 'ye karşı $\ln(C_{A0}/C_A)$ değerlerini gösteren birinci mertebeden kinetik model grafiği Şekil 6.16 ve Şekil 6.17'de verildi. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları belirlendi ve değerler Çizelge 6.6'da verildi. Şekil 6.16 ve Şekil 6.17 incelendiğinde CoB/Na-bentonit katalizörü için sıfırıncı mertebe kinetik modele göre hesaplanan determinasyon katsayılarının 1'e oldukça yakın değerler olduğu belirlendi. Bu değerlerin birinci mertebe kinetik modele göre hesaplanan değerlerden oldukça yüksek olması sıfırıncı mertebe kinetik modelin sürecin kinetiğini açıklamada daha uygun olduğunu gösterdi.



Şekil 6.16. CoB/Na-bentonit katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği



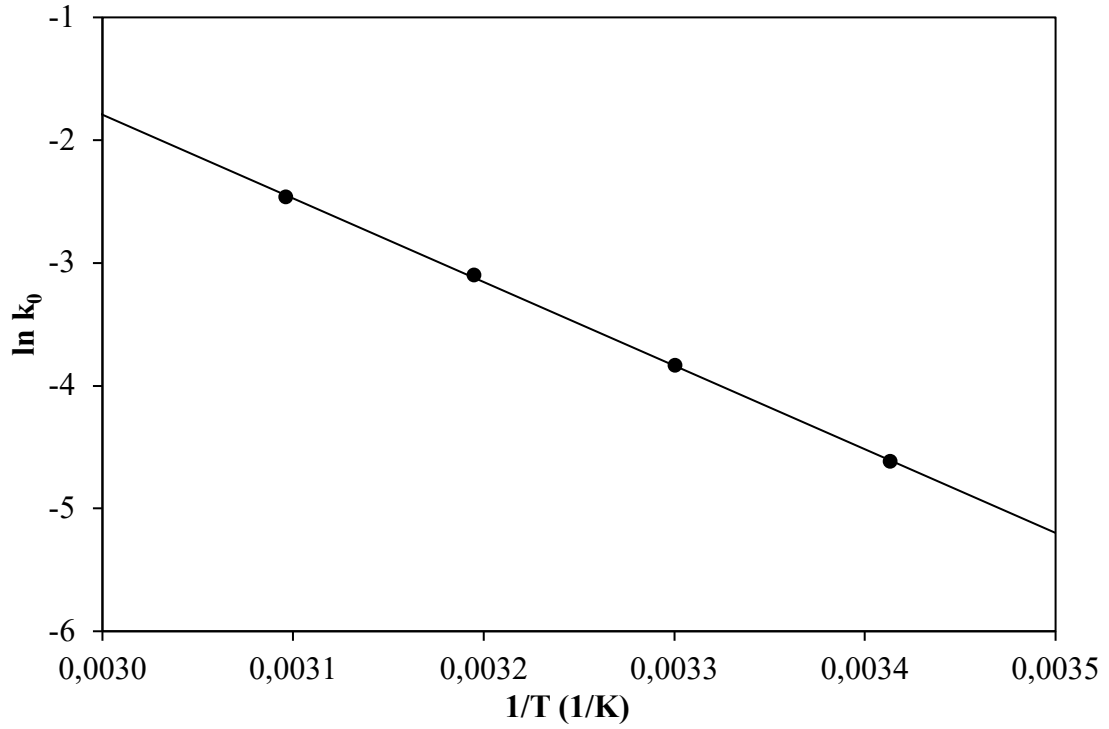
Şekil 6.17. CoB/Na-bentonit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği

Çizelge 6.6. CoB/Na-bentonit katalizörü için belirlenen sıfıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları

T (°C)	Sıfıncı mertebe		Birinci mertebe	
	k_0 (mol/L.dk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0099	0,9992	0,0210	0,8833
30	0,0216	0,9970	0,0451	0,9118
40	0,0451	0,9937	0,1013	0,9076
50	0,0852	0,9877	0,2050	0,9107

CoB/Na-bentonit için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği Şekil 6.18'de verildi. Şekil 6.18'den CoB/Na-bentonit katalizörü için aktivasyon enerjisi 56,64 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu değerin karbon destekli Co-B katalizörü için rapor edilen 57,4 kJ/mol ve atapulgit destekli CoB katalizörü için bildirilen 56,32 kJ/mol değerlerine oldukça yakın olduğu anlaşılmaktadır (Xu vd., 2011; Tian vd., 2010).

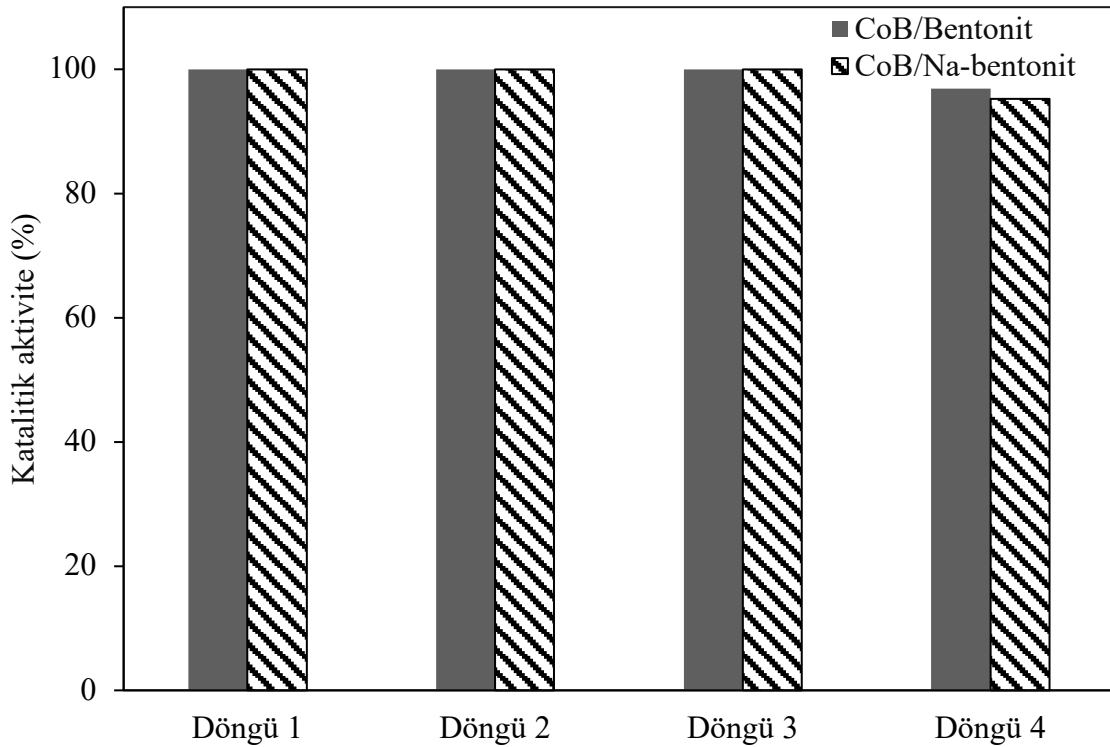
CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörleri için aktivasyon enerjileri (sırasıyla 55,62 ve 56,64 kJ/mol) birbirine oldukça yakındır. Bu durum her iki katalizörün de benzer tipte aktif merkezlere sahip olduğunu gösterir. Ayrıca, CoB/Na-bentonitin tepkime hızı, CoB/Bentonite göre daha hızlıdır. Bu ise CoB/Na-bentonitin daha fazla aktif merkez içermesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.18. CoB/Na-bentonit katalizörü için 1/T'ye karşı ln k₀ grafiği

6.2.2.5. CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin tekrar kullanılabilirliği

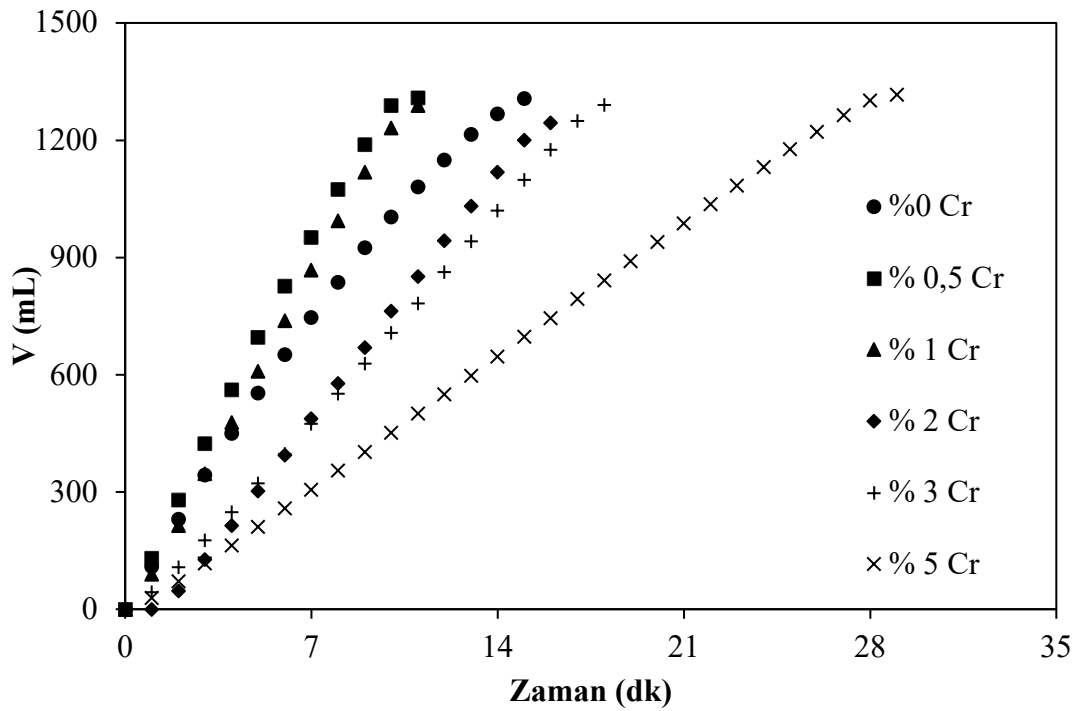
CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin tekrar kullanılabilirliğinin katalitik aktivite üzerine etkisi Şekil 6.19’da gösterildi. CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin dört ardışık kullanım için aktivite deneyleri 10 mL’lik kütlece %5 NaBH₄ ve kütlece %5 NaOH çözeltisi içinde 0,1 g katalizör ile 50 °C’de gerçekleştirildi. Her iki katalizörün katalitik performansları, döngü testleri sırasında neredeyse değişmeden kaldı. CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit, dördüncü kullanımda sırasıyla başlangıç katalitik aktivitelerinin %95 ve %93’ünü korudu. Bu da her iki katalizörün kararlı olduğunu ve hidroliz tepkimesinde birçok kez kullanılabileceğini gösterdi. Yapılan çalışmalarda, birçok katalizörün tekrar kullanımlarında aktivitelerini önemli ölçüde kaybettiği bildirilmiştir. Desteksiz CoB katalizörünün katalitik aktivitesinin 3. döngüden sonra neredeyse yok olduğu rapor edilmiştir (Shen vd., 2015 a). Katalitik performanslar, 9. döngüde CoB/atapulgit için ~%69, 5. döngüde CoB/sepiolit için %32 ve 2. döngüde Co-1/halloysit için %22 olarak verilmiştir (Tian vd., 2010; Vinokurov vd., 2018; Selvitepe vd., 2019).



Şekil 6.19. CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin tekrar kullanılabilirliği (0,1 g katalizör, kütl. %5 NaOH, kütl. %5 NaBH₄, 50 °C)

6.2.3. CrCoB/Na-bentonit katalizörlerinin deney sonuçları

Kütlece %10 Co+Cr içeren Na-bentonit destekli katalizörlerde krom oranının etkisini incelemek için %0-5 arasında değişen oranlarında Cr içeren CrCoB/Na-bentonit katalizörleri hazırlandı. Sentezlenen katalizörlerle yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 6.20 ve Çizelge 6.7’de verildi.



Şekil 6.20. Farklı oranlarda Cr içeren CrCoB/Na-bentonit katalizörleri için hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

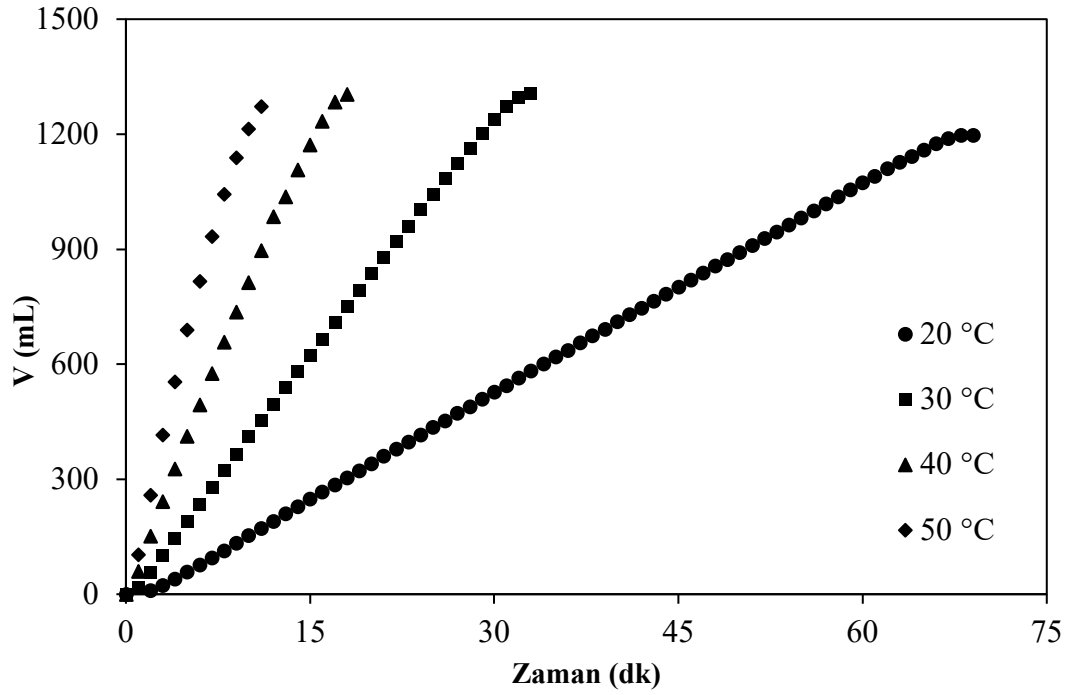
Farklı Cr oranları (%0-5) ile hazırlanan CrCoB/Na-bentonit katalizörleriyle yapılan deneyler sonucunda Cr miktarının %0’dan %0,5’e artmasıyla tepkime hızı 871,33 mL/dk.g_{kat} değerinden 1258,66 mL/dk.g_{kat} değerine arttı, sonrasında Cr miktarının artışıyla tepkime hızı azaldı. En iyi sonuçlar %0,5 Cr ve %1 Cr için sırasıyla 1258,66 mL/dk.g_{kat} ve 1226,67 mL/dk.g_{kat} olarak bulundu (Çizelge 6.7). Kromun düşük miktarda tepkime hızına olumlu bir artışı olurken krom miktarı arttıkça tepkime hızında azalma oldu. %0,5 Cr ilavesi ile tepkime hızı CoB/Na-bentonit katalizörüne göre yaklaşık 1,5 kat arttı.

Çizelge 6.7. Farklı oranlarda Cr içeren CrCoB/Na-bentonit katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney sonuçları	Cr oranı					
	%0	%0,5	%1	%2	%3	%5
Tepkime süresi (dk)	15,00	10,33	10,50	15,00	18,00	28,67
Toplanan hacim (mL)	1307	1308	1288	1243	1290	1315
Verim (%)	96,46	96,60	95,13	91,73	95,20	97,27
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	871,33	1258,66	1226,67	823,72	712,39	457,30

6.2.4. CoB/Al-Na-bentonit katalizörü ile yapılan deney sonuçları

Bentonit kili Na-bentonit formuna dönüştürüldükten sonra Al ile sütunlama yapılarak Al-Na-bentonit malzemesi elde edildi. Bu destek malzemesi ile hazırlanan kütlece %10 Co içeren CoB/Al-Na-bentonit katalizörünün farklı sıcaklıklardaki katalitik aktivitesine ait deney sonuçları Şekil 6.21 ve Çizelge 6.8’de verildi. Sıcaklığın 20 °C’den 50 °C’ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı. Sıcaklığın bu değerler arasında değişmesiyle tepkime hızı 177,56 mL/dk.g_{kat} değerinden 1172,17 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi. Bu değer 0,5Cr9,5CoB/Na-bentonit katalizörüne (1258 mL/dk.g_{kat}) göre düşük olmasına rağmen CoB/Bentonit (576,54 mL/dk.g_{kat}) ve CoB/Na-bentonit (871,33 mL/dk.g_{kat}) katalizörlerine göre yüksektir.

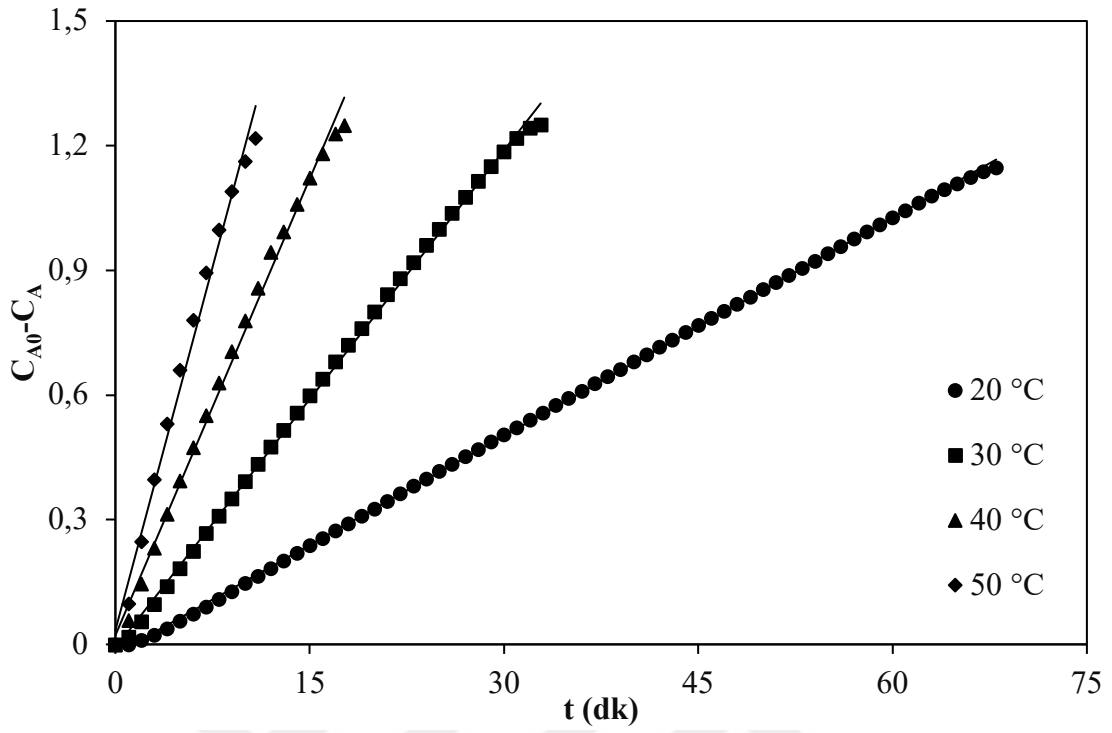


Şekil 6.21. CoB/Al-Na-bentonit katalizörü ile farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄)

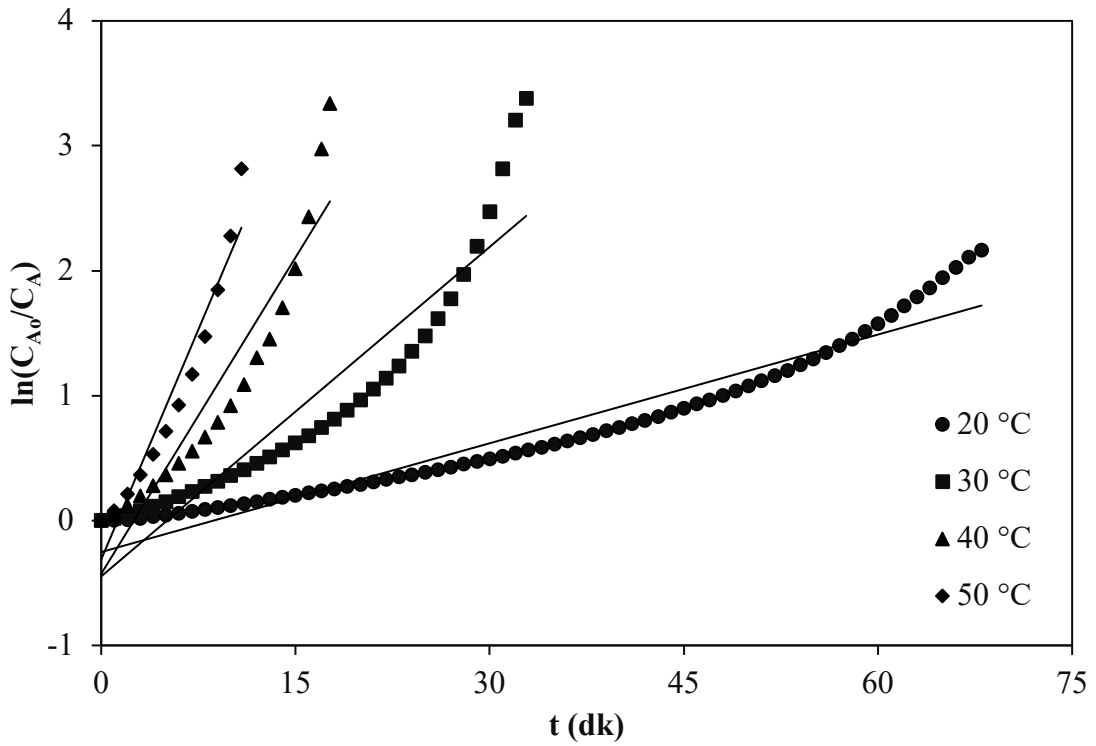
Çizelge 6.8. CoB/Al-Na-bentonit katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney sonuçları	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
Tepkime süresi (dk)	67,00	32,83	17,67	10,83
Toplanan hacim (mL)	1198	1307	1305	1272
Verim (%)	88,41	96,60	96,38	93,87
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	177,56	394,95	735,60	1172,17

Sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinin CoB/Al-Na-bentonit katalizörü için t 'ye karşı $C_{A0} - C_A$ değerlerini gösteren sıfırıncı mertebeden kinetik model grafiği ve t 'ye karşı $\ln(C_{A0}/C_A)$ değerlerini gösteren birinci mertebeden kinetik model grafiği Şekil 6.22 ve Şekil 6.23'te verildi. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları belirlendi ve Çizelge 6.9'da verildi.



Şekil 6.22. CoB/Al-Na-bentonit katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği

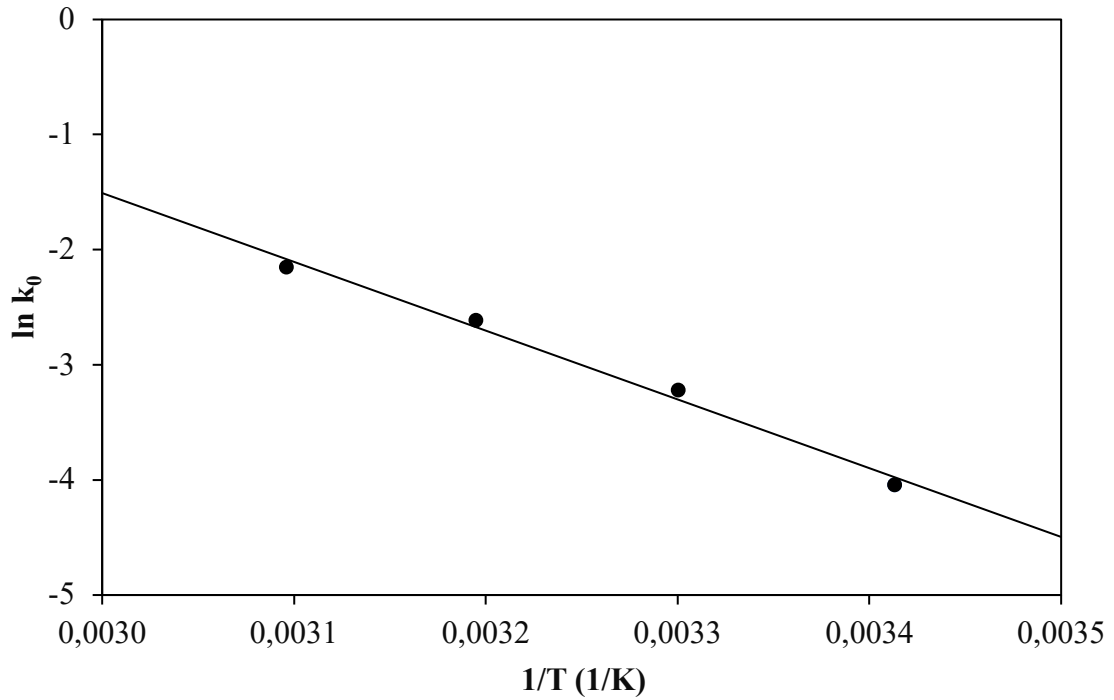


Şekil 6.23. CoB/Al-Na-bentonit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği

Çizelge 6.9. CoB/Al-Na-bentonit katalizörü için belirlenen sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları

T (°C)	Sıfırıncı mertebe		Birinci mertebe	
	k_0 (mol/L.dk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0175	0,9998	0,0290	0,9329
30	0,0399	0,9989	0,0879	0,8675
40	0,0732	0,9954	0,1688	0,8915
50	0,1165	0,9896	0,2452	0,9374

Şekil 6.22 ve Şekil 6.23 incelendiğinde CoB/Al-Na-bentonit katalizörün üzerindeki hidroliz tepkimesinin sıfırıncı mertebe kinetik modele uygun olduğu, yüksek R^2 değerleri elde edilmesinden anlaşılmaktadır. CoB/Al-Na-bentonit için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği Şekil 6.24'te verildi.



Şekil 6.24. CoB/Al-Na-bentonit katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği

Şekil 6.24'ten CoB/Al-Na-bentonit katalizörü için aktivasyon enerjisi 49,67 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu değer, CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörleri için hesaplanan sırasıyla 55,62 kJ/mol ve 56,64 kJ/mol değerlerinden daha düşüktür. Bu değer ayrıca, Didehban vd.nin (2018) aktif karbon destekli Co-Ni katalizörü ile elde ettiği 50 kJ/mol ve Özdemir'in (2015) Co-B/GC katalizörü ile elde ettiği 49,5 kJ/mol değerleriyle yakındır. Loghmani vd.nin (2017) Co-Fe(3:1) katalizörü ile elde ettiği 57 kJ/mol ve Ceyhan vd.nin (2020) Diaion CR11 destekli Co katalizörü (Co/CR11) ile elde ettiği 59,42 kJ/mol değerlerine göre daha düşük (49,67 kJ/mol) aktivasyon enerjisine sahip olduğu saptanmıştır.



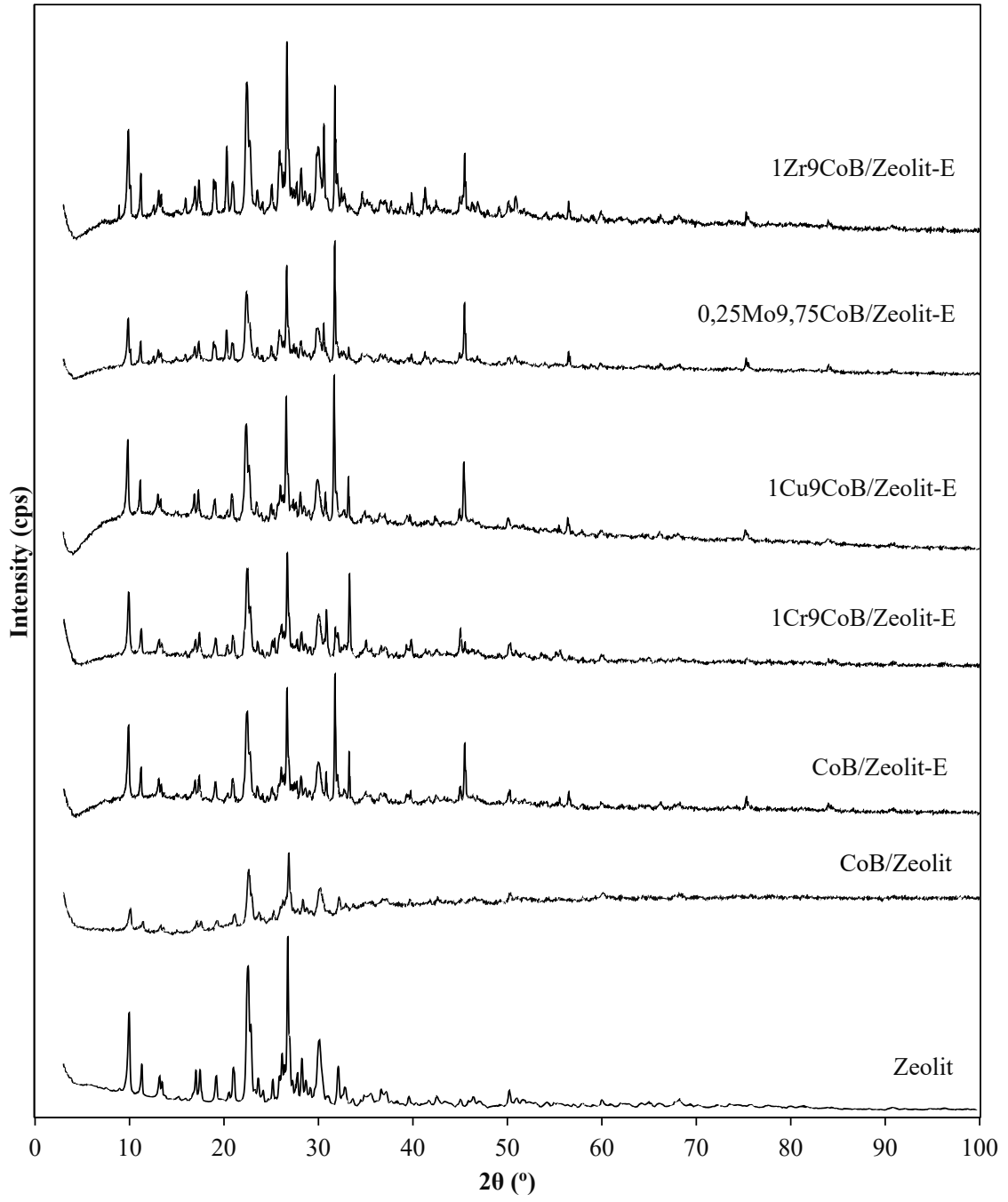
6.3. Zeolit Destekli Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Doğal zeolit ve CoB/Zeolit, CoB/Zeolit (5. döngü), CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin XRD, XRF, BET, SEM-EDS, FTIR, ICP-MS ve XPS analizleri yapıldı. Sonuçlar aşağıdaki başlıklar altında verildi.

6.3.1. XRD analiz sonuçları

Zeolit örneğinin ve CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,25CoB/Zeolit-E, 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin XRD desenleri Şekil 6.25'te verildi. Zeolite ait karakteristik pikler $2\theta = 9,95^\circ$; $11,29^\circ$ ve $22,55^\circ$ değerlerinde gözlemlendi. Bu pikler HEU yapısının karakteristik piklerini gösterir. Bu da zeolitteki ana bileşenin klinoptilolit olduğuna işaret eder (Rashid vd., 2020; He vd., 2018; Treacy ve Higgins, 2001). Klinoptilolit, yüksek silika içerir ve en yaygın doğal zeolit türlerinden biridir. Na^+ gibi katyonları çekme eğiliminde olan negatif yüklü bir yüzeye sahiptir (Rashid vd., 2020). Zeolit örneğinde ayrıca, safsızlık olarak $2\theta = 26,75^\circ$ 'de kuvars piki saptandı (Rahmayani vd., 2020; Rashid vd., 2020; Silva vd., 2019).

Zeolitin karakteristik pikleri hazırlanan destekli katalizörlerde de görülmektedir. Bu da katalizörlerde zeolitin yapısını koruduğunu gösterir. CoB/Zeolit katalizöründe muhtemelen amorf yapısından dolayı belirgin bir CoB piki gözlenmedi. Literatürde de benzer durum rapor edilmiştir (Kıpçak ve Kalpazan, 2020; Yang vd., 2011; Tian vd., 2010). Bu durum ayrıca, bentonit destek malzemesiyle hazırlanan katalizörlerin XRD analiz sonuçlarında daha detaylı açıklanmıştır (Bkz. Bölüm 6.1.1). Etanol kullanılarak hazırlanan katalizörlerde, $2\theta = 45^\circ$ 'te gözlenen pikin CoB, CoB_2 ve Co_2B bileşikleri ve metallik Co olabileceği belirlendi (Loghmani ve Shojaei, 2013; Ding vd., 2010). Ayrıca düşük yoğunluktaki $2\theta=75^\circ$ 'deki pikin CoB olabileceği daha önce yapılan bir çalışmada rapor edilmiştir (Wang vd., 2020).



Şekil 6.25. Zeolit, CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,25CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E için X-ışını kırınım desenleri

6.3.2. XRF analiz sonuçları

Zeolit örneğinin ve CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin kimyasal bileşimleri Çizelge 6.10’da verildi. Çizelge 6.10’dan zeolitin silika ve alüminadan oluştuğu belirlendi. Diğer elementler, esas olarak zeolit gözenek yapısında ve safsızlık fazlarının bileşenlerinde bulunan çerçevesiz katyonları temsil eder (Burris ve Juenger, 2020). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 5,57 olarak belirlendi. Uluslararası Zeolit Derneği (IZA) Yapı Komisyonu’na göre, zeolitler Si/Al oranına göre düşük silika zeolitler (Si/Al molar oranı: 1-2; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kütle oranı: 1,18-2,35), orta silika zeolitler (Si/Al molar oranı: 3-10; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kütle oranı: 3,53-11,76) ve yüksek silika zeolitler (Si/Al molar oranı > 10 ; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kütle oranı $> 11,76$) olarak sınıflandırılmaktadır (Cadar vd., 2020). Buna göre çalışmada kullanılan zeolit orta silika grubuna dahildir.

CoB/Zeolit ve CoB/Zeolit-E katalizörlerinin Co_3O_4 içerikleri sırasıyla %11,31 ve %8,87 olarak belirlendi (Çizelge 6.10). Bu değerler çözücü olarak etil alkol kullanılması durumunda katalizördeki Co_3O_4 oranının daha düşük olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.13’ten ayrıca katalizörlerin Co, Cr, Cu, Mo ve Zr yükleme oranlarının yaklaşık olarak hesaplanan veriler ile uyduğu görülmektedir. Sayılarla ifade etmek gerekirse, 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizöründe Co_3O_4 içeriği %8,20 ve Cr_2O_3 içeriği ise %1,03 olarak belirlendi. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizöründe Co_3O_4 içeriği %8,53 ve CuO içeriği %0,86 olarak belirlendi. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizöründe Co_3O_4 içeriği %8,47 ve MoO_3 içeriği %0,11 olarak belirlendi. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizöründe Co_3O_4 içeriği %9,43 ve ZrO_2 içeriği %0,46 olarak belirlendi. Ayrıca etanol ile hazırlanan katalizörlerin içeriğinde yüksek miktarda Na_2O ve Cl bileşenleri bulunmuştur. Bu da katalizörün hazırlanması sırasında, Denklem 3.1’e göre oluşan NaCl’nin etil alkol içindeki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle yıkama ile uzaklaştırılamadığını düşündürmektedir.

Çizelge 6.10. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin kimyasal bileşimleri

Bileşim (küt. %)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	SrO	TiO ₂	NiO	SO ₃	PbO
Zeolit	63,52	11,42	2,73	2,88	1,19	1,20	0,03	0,25	0,09	-	0,05	0,04
CoB/Zeolit	52,17	9,93	1,85	1,84	1,06	0,94	0,56	0,16	0,10	0,07	0,06	0,03
CoB/Zeolit-E	41,06	8,75	1,72	1,73	0,88	0,77	0,61	0,12	0,10	0,06	0,07	0,04
1Cr9CoB/Zeolit-E	41,09	7,65	1,71	1,82	0,88	0,81	0,54	0,14	-	0,08	0,07	-
1Cu9CoB/Zeolit-E	38,64	7,46	1,57	1,85	0,86	0,76	0,53	0,13	-	0,09	-	-
0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E	39,73	8,09	1,53	1,69	0,88	0,80	0,62	0,11	-	0,09	0,09	-
1Zr9CoB/Zeolit-E	45,91	9,23	1,87	2,09	1,15	0,88	0,63	0,13	-	0,06	-	-

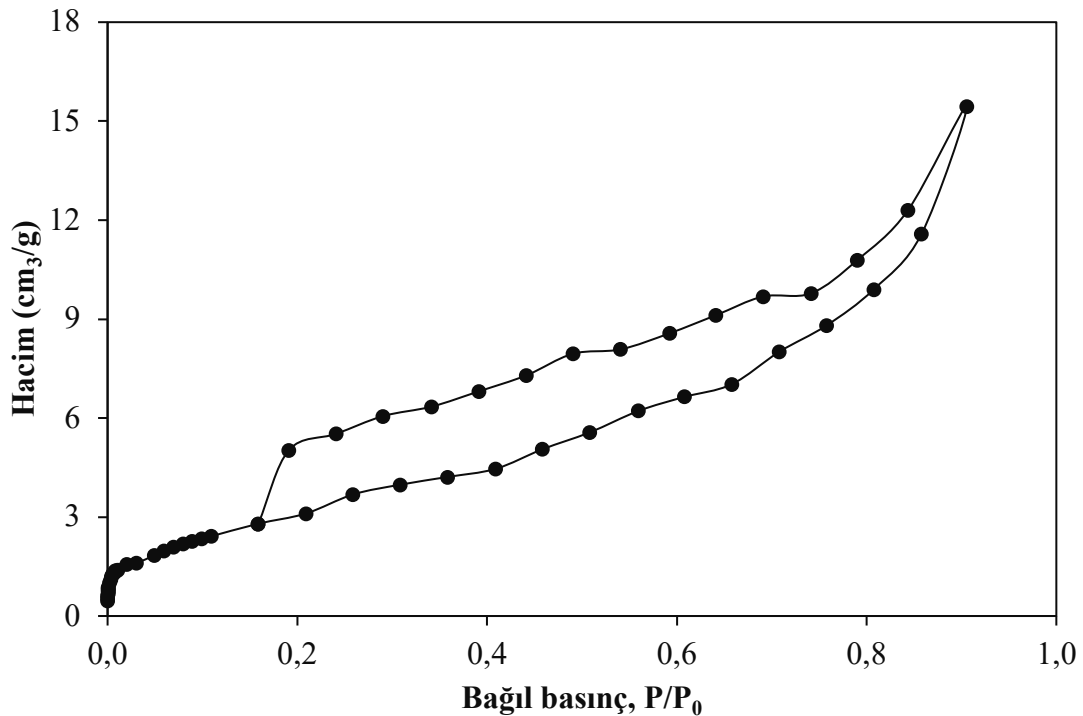
Çizelge 6.10. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin kimyasal bileşimleri (devam)

Bileşim (küt. %)	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	CuO	MoO ₃	ZrO ₂	Na ₂ O	Cl	KK
Zeolit	-	-	-	-	-	-	-	16,61
CoB/Zeolit	11,31	-	0,06	-	-	0,38	0,26	19,21
CoB/Zeolit-E	8,87	-	-	-	-	12,90	4,13	18,21
1Cr9CoB/Zeolit-E	8,20	1,03	0,06	-	-	13,65	3,06	19,21
1Cu9CoB/Zeolit-E	8,53	-	0,86	-	-	13,32	4,85	20,54
0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E	8,47	-	0,18	0,11	-	13,17	3,73	20,70
1Zr9CoB/Zeolit-E	9,43	-	-	-	0,46	11,66	2,61	13,90

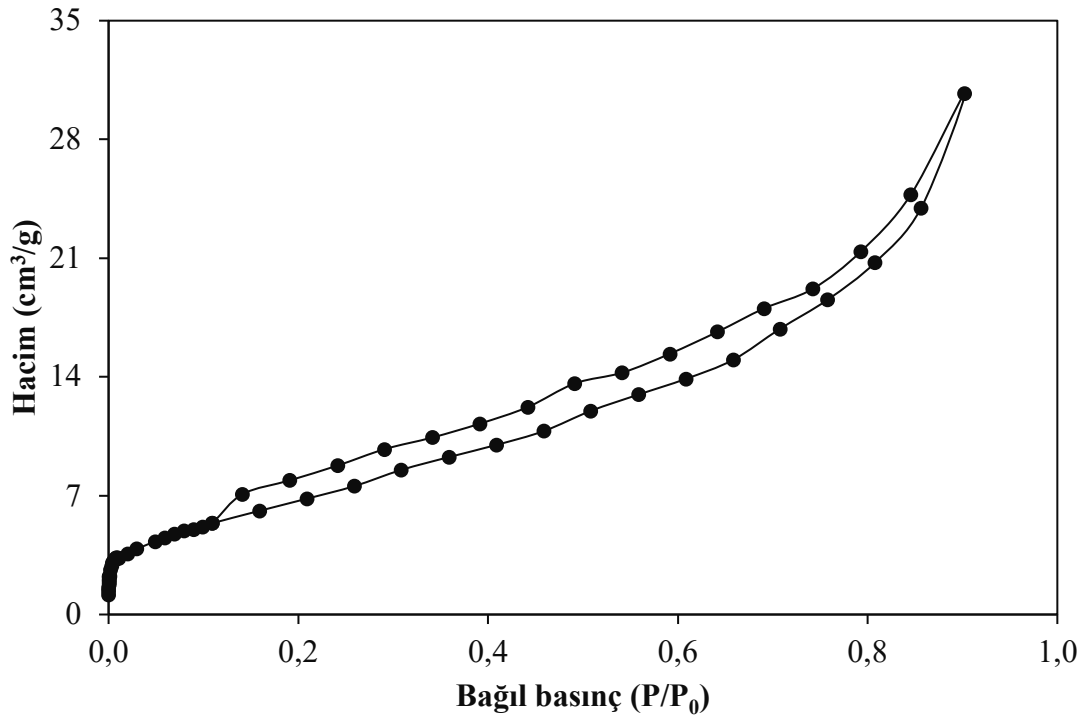
6.3.3. BET analiz sonuçları

Adsorpsiyon izotermi, malzemenin adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi verir. Katıların adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, IUPAC tarafından önerilen 6 tipte sınıflandırılır (Sing vd., 1985). Zeolitin ve zeolit destekli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 6.26-6.32’de verildi.

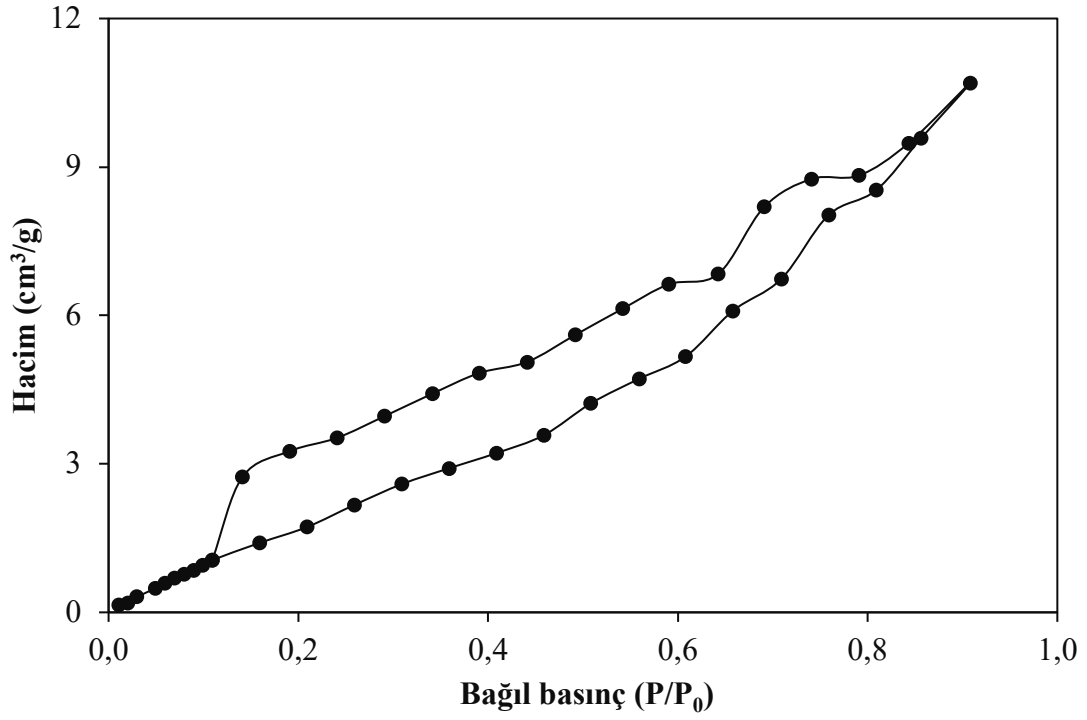
Zeolitin izoterm grafiği, IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV adsorpsiyon izotermiyle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermektedir (Şekil 6.26). Histerezis döngüleri, klinoptilolit yapısına göre iki kristal düzlem arasında düz yarıklara sahip mezo gözenekli malzemelerin tipik bir örneğidir (Korkuna vd., 2006). Şekil 6.27-6.32 incelendiğinde, katalizörlerin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiğinden tümünün mezo gözenekli yapıyı gösteren tip IV adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmektedir. Zeolitin mezo gözenek yapısının katalizörler hazırlandıktan sonra da çok fazla değişmediği söylenebilir.



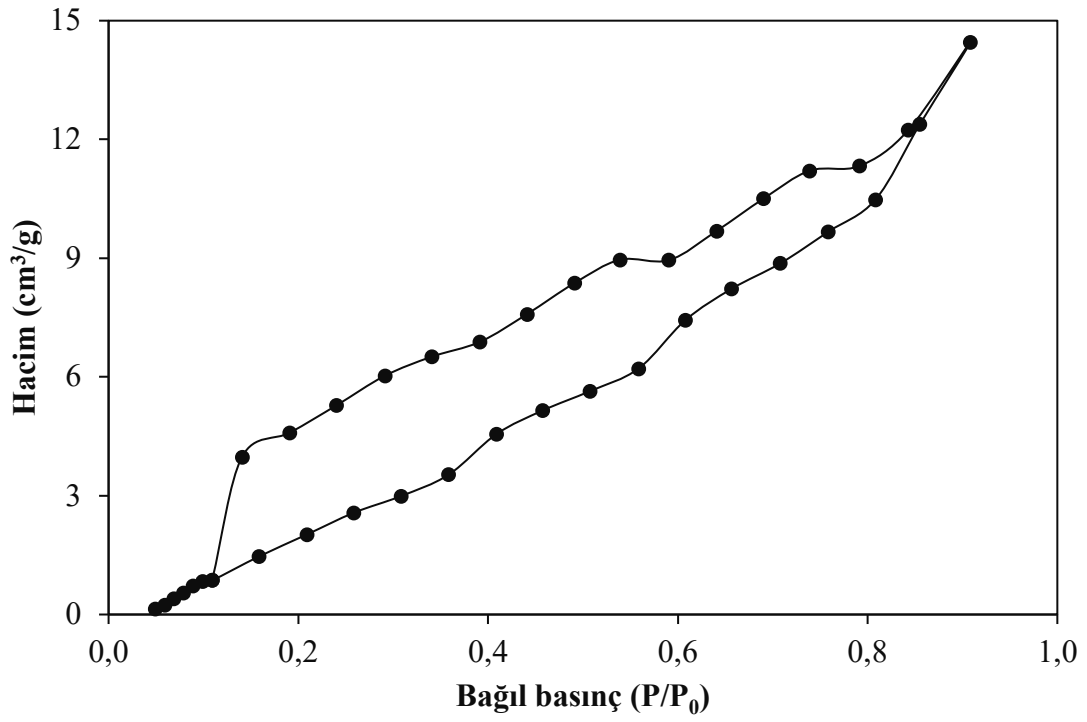
Şekil 6.26. Zeolitin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



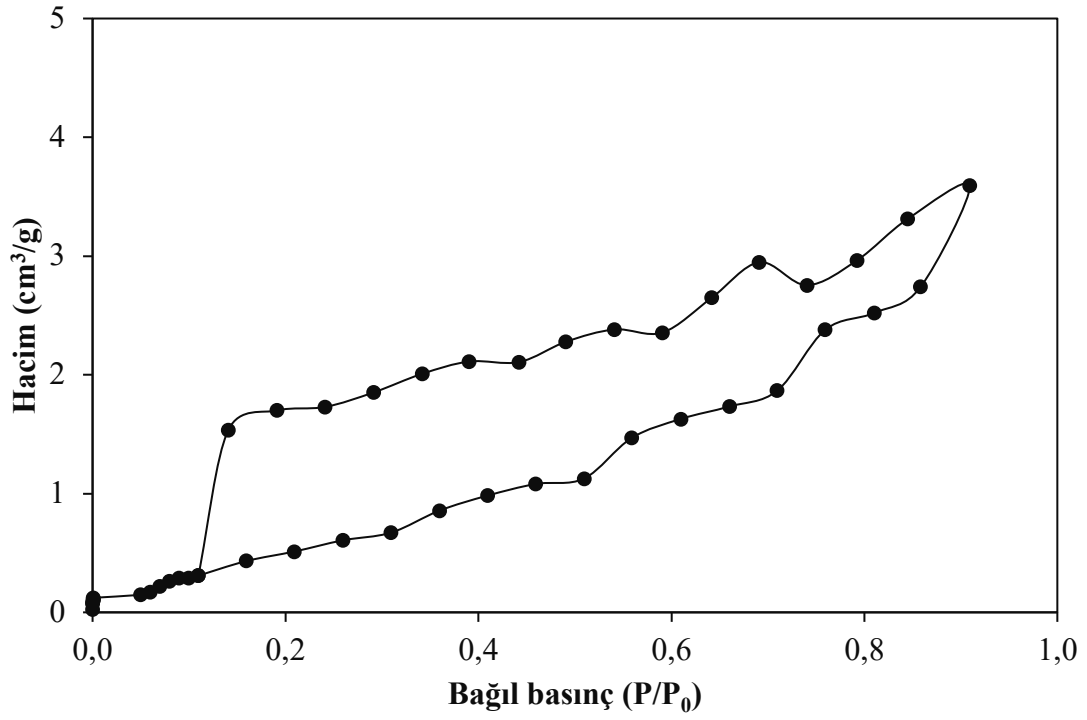
Şekil 6.27. CoB/Zeolit katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



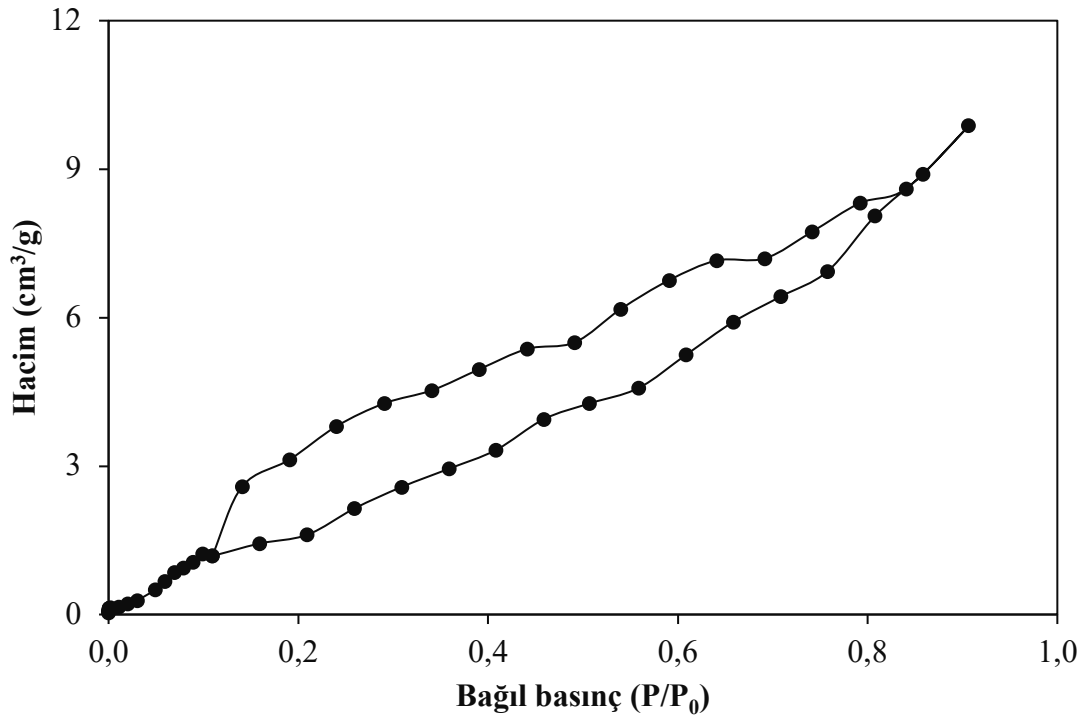
Şekil 6.28. CoB/Zeolit-E katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



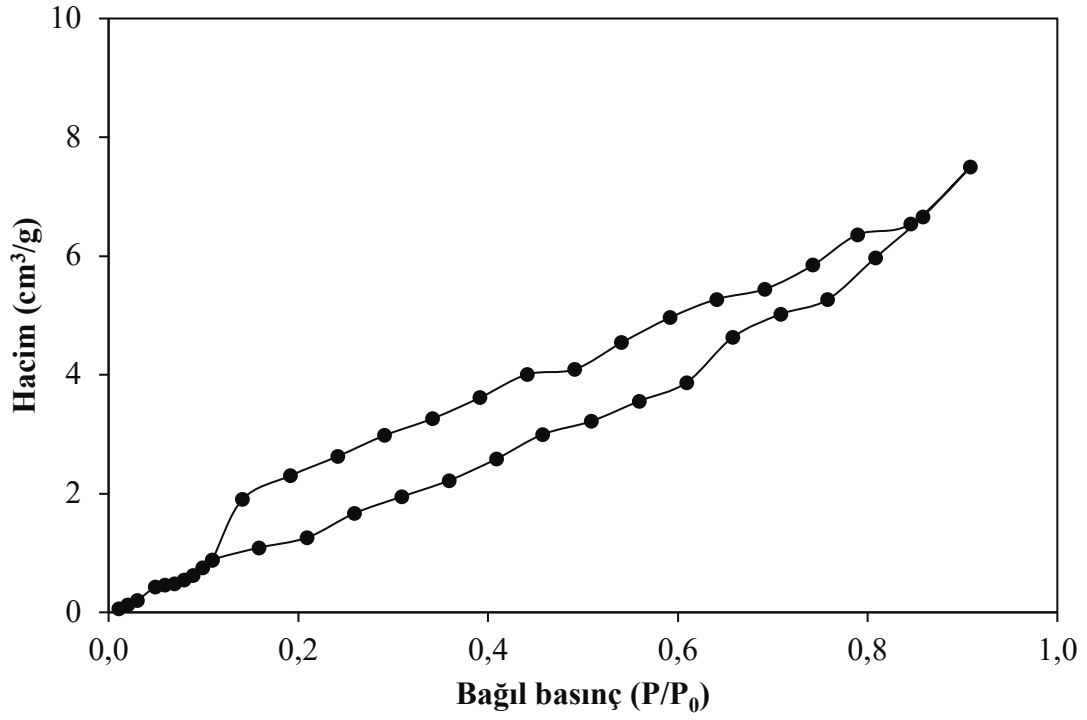
Şekil 6.29. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 6.30. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

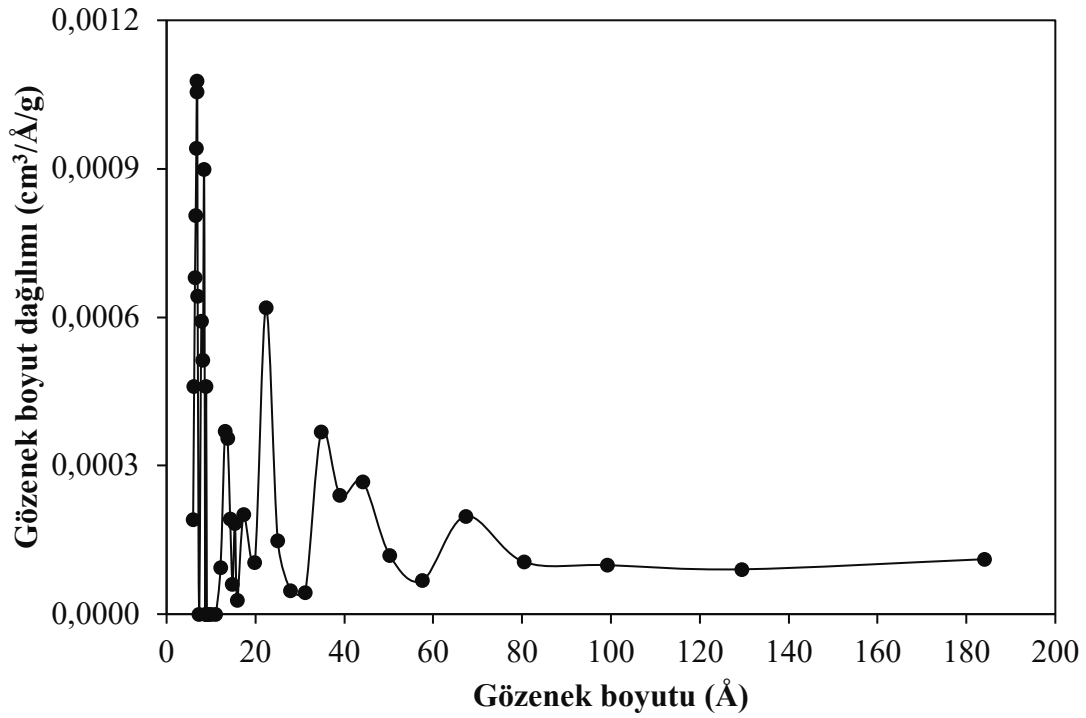


Şekil 6.31. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

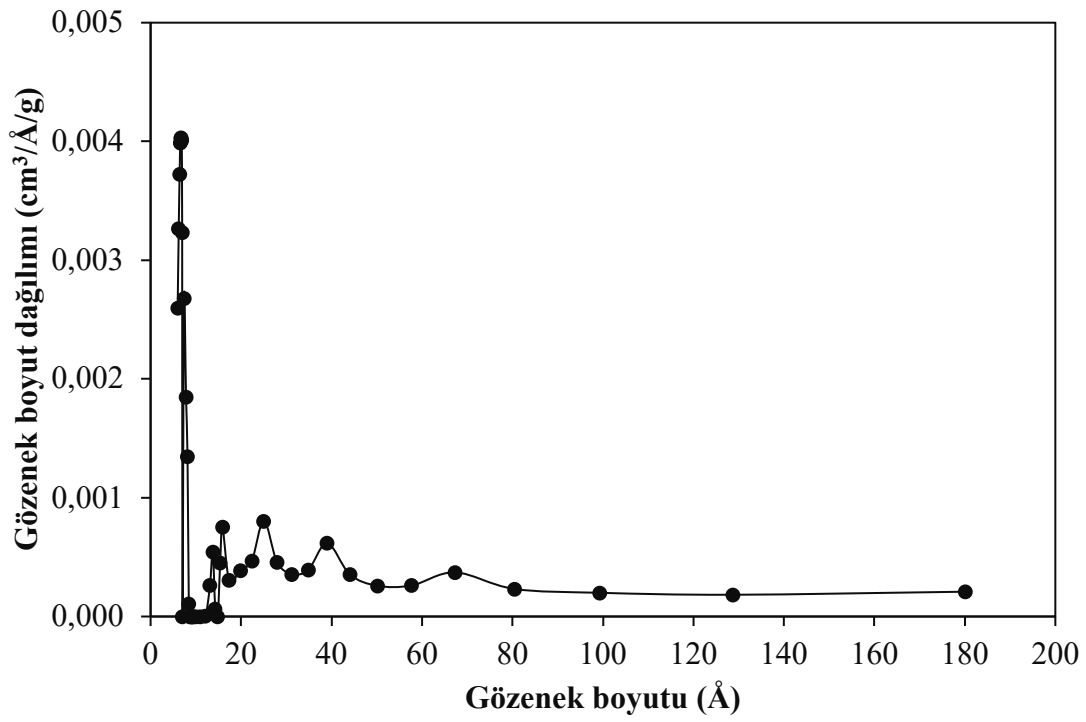


Şekil 6.32. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörünün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

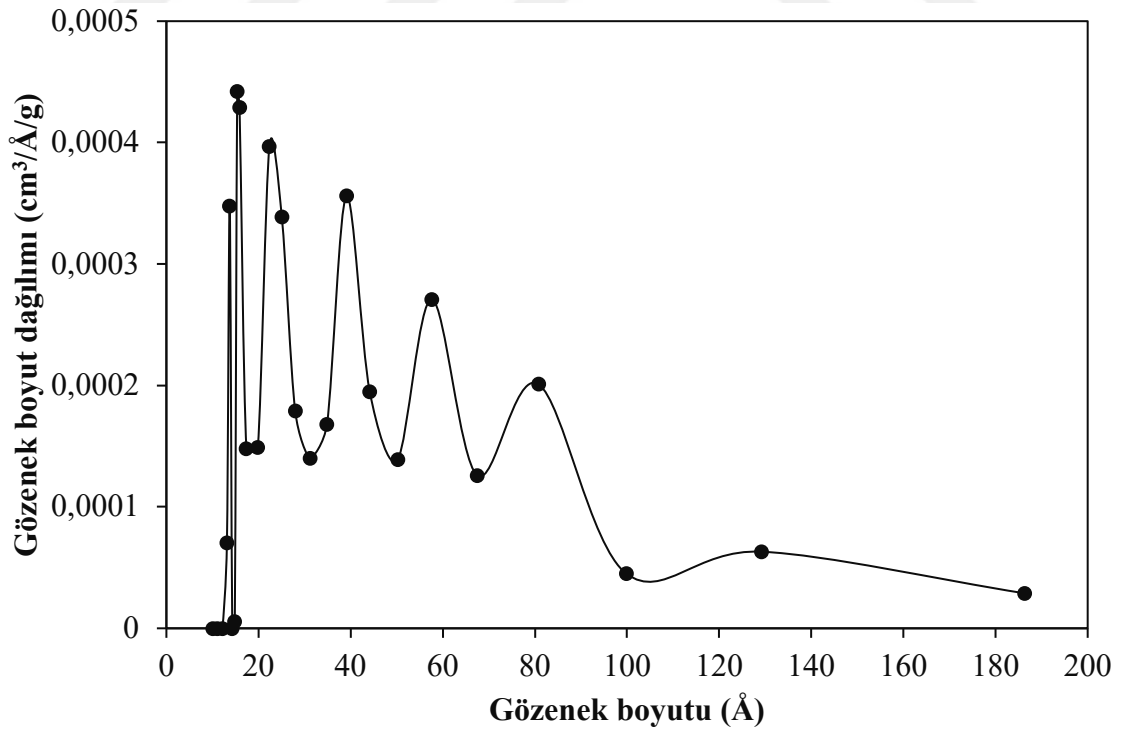
BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemi kullanılarak katalizörlerin gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 6.33-6.39’da verildi. Şekil 6.33 ve Şekil 6.34 incelendiğinde zeolitin ve CoB/Zeolit katalizörünün 5-20 Å ile 20-80 Å arasında pikler verdiği, Şekil 6.35 ve Şekil 6.37 incelendiğinde CoB/Zeolit-E ve 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin 10-20 Å ile 20-100 Å arasında pikler verdiği, Şekil 6.36 incelendiğinde 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün 10-20 Å ile 20-60 Å arasında pikler verdiği, Şekil 6.38 ve Şekil 6.39 incelendiğinde 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin ise 10-20 Å ile 20-80 Å arasında pikler verdiği görülmektedir. Zeolitin ve zeolit destekli katalizörlerin az da olsa mikro gözenek aralığında pikleri gözlemlense de daha çok mezo gözeneklerden oluştuğu belirlendi.



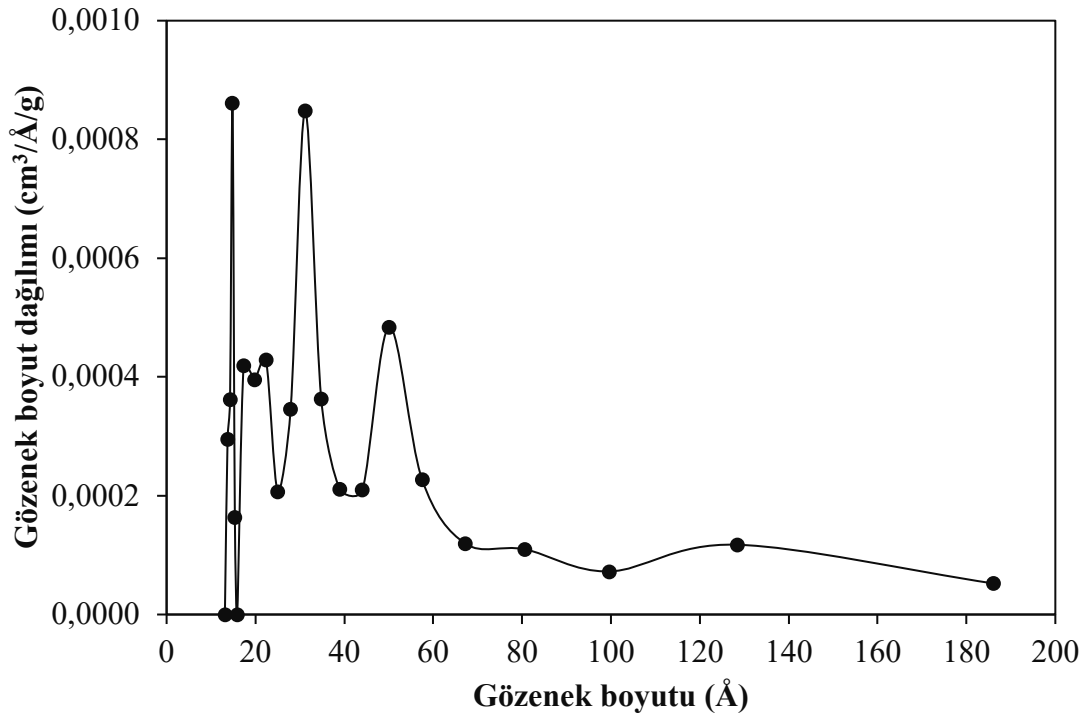
Şekil 6.33. Zeolitin gözenek boyut dağılımı



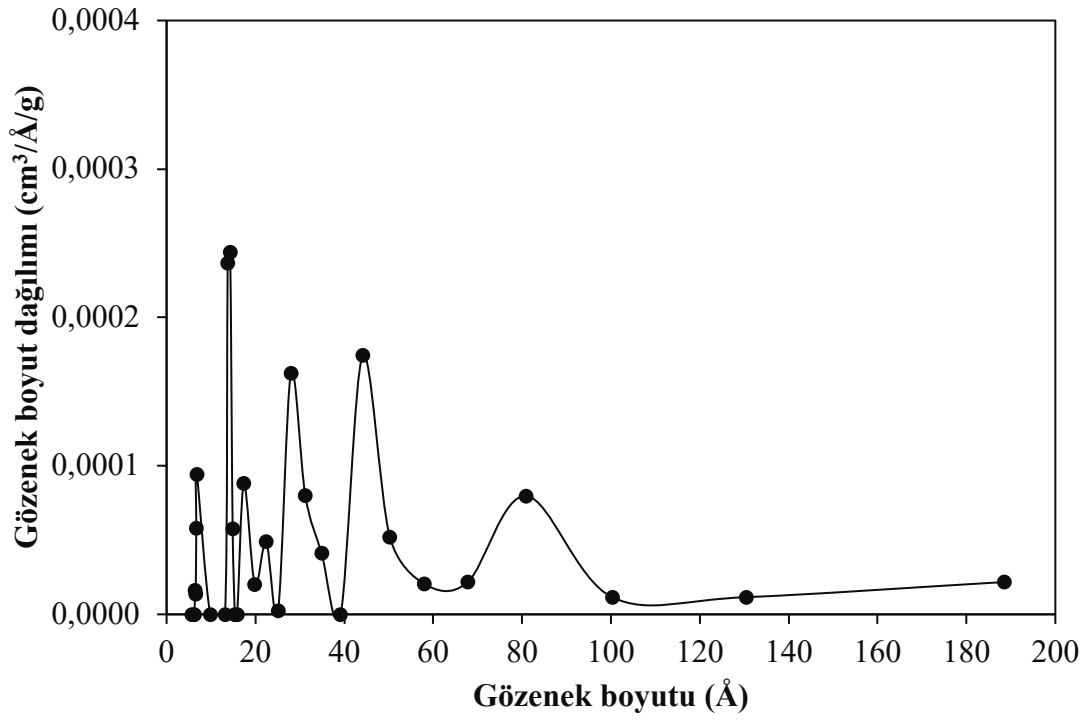
Şekil 6.34. CoB/Zeolit katalizörünün gözenek boyut dağılımı



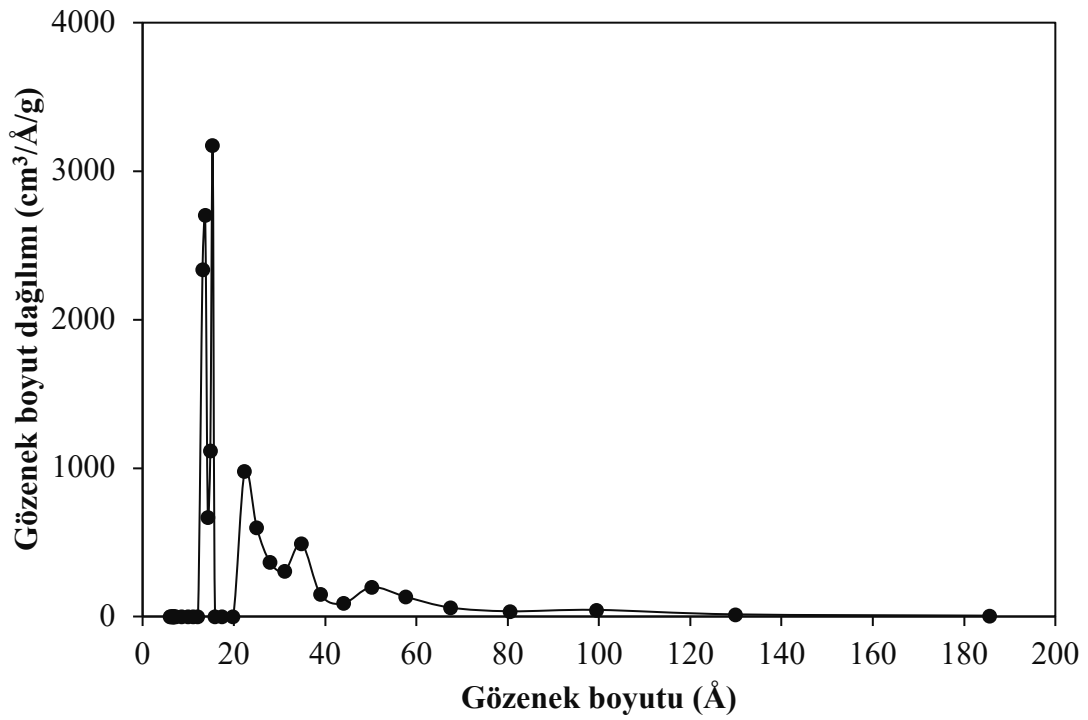
Şekil 6.35. CoB/Zeolit-E katalizörünün gözenek boyut dağılımı



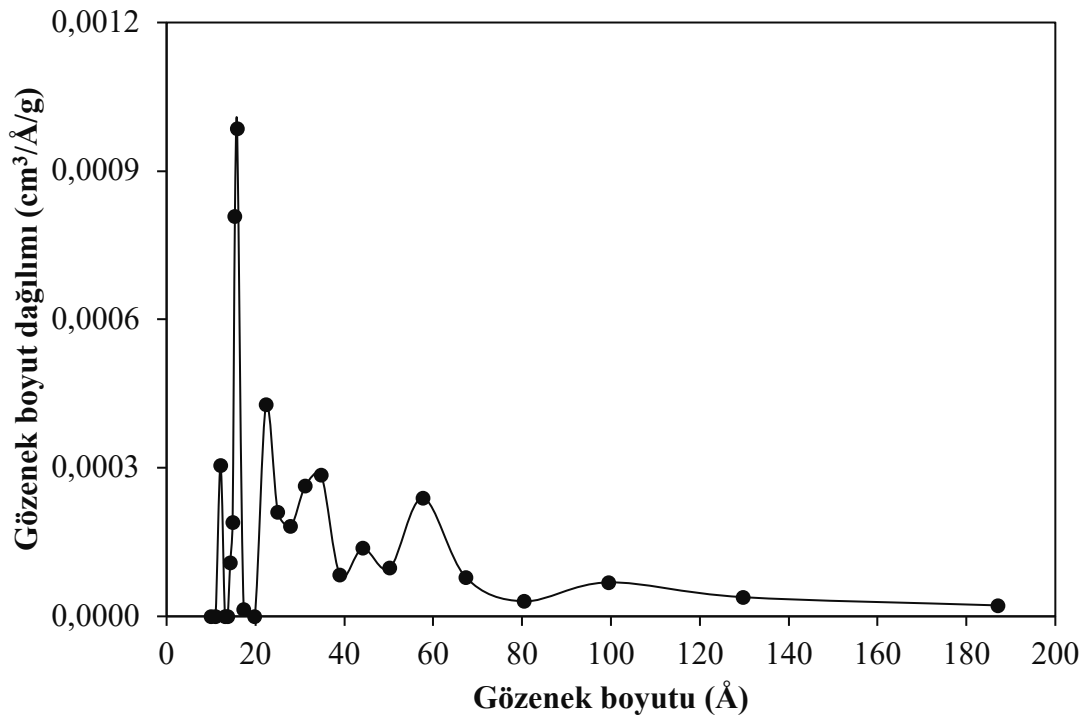
Şekil 6.36. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün gözenek boyut dağılımı



Şekil 6.37. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörünün gözenek boyut dağılımı



Şekil 6.38. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün gözenek boyut dağılımı



Şekil 6.39. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörünün gözenek boyut dağılımı

Zeolitin ve zeolit destekli katalizörlerin gözenek yapısı ve yüzey alanı, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri kullanılarak BET yöntemi ile elde edildi. Zeolitin ve zeolit destekli katalizörlerinin çok noktalı BET yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), mezo gözenek hacmi (V_{mezo}), toplam gözenek hacmi (V_{toplam}) ve gözenek çapları (D_p) Çizelge 6.11’de verildi.

Çizelge 6.11. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin yüzey özellikleri

Yüzey özellikleri	S_{BET} (m ² /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{mezo} (cm ³ /g)	V_{toplam} (cm ³ /g)	D_p (Å)
Zeolit	13,12	0,0000	0,0280	0,0280	6,91
CoB/Zeolit	26,03	0,0000	0,0582	0,0582	6,78
CoB/Zeolit-E	11,67	0,0000	0,0210	0,0210	15,37
1Cr9CoB/Zeolit-E	24,94	0,0000	0,0301	0,0301	14,83
1Cu9CoB/Zeolit-E	2,76	0,0000	0,0070	0,0070	14,31
0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E	9,34	0,0000	0,0207	0,0207	15,36
1Zr9CoB/Zeolit-E	8,18	0,0000	0,0156	0,0156	15,88

Zeolitin yüzey alanı 13,12 m²/g olarak bulundu. Bu değer doğal zeolit klinoptilolitin yüzey alanıyla uyumludur (Korkuna vd., 2006; Sprynskyy vd., 2010). Üretilen katalizörlerin BET yüzey alanında önemli değişiklikler saptandı.

CoB/Zeolit katalizörü için BET yüzey alanı 26,03 m²/g olarak bulundu. Ayrıca, zeolitin yüzey alanına kıyasla yaklaşık 2 kat arttığı belirlendi. Benzer bir çalışmada da CoB/Zeolit katalizörü için yüzey alanı 27,48 m²/g olarak rapor edilmiştir (Saka vd., 2020).

NaBH₄’ün hidrolizi heterojen bir katalitik tepkime olduğundan, katalizörün katalitik aktivitesi, katalizör partiküllerinin yüzey alanından oldukça bağımsızdır. Yüzey alanı arttıkça tepkime için mevcut aktif alanların miktarının arttığı bir gerçektir (Zou vd., 2017). Bu çalışmada etanol çözücüsü kullanılarak hazırlanan katalizörler, su kullanılarak

hazırlanana kıyasla potansiyel olarak daha yüksek katalitik aktivitelere sahipti. Ancak, etanol ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanının arttığı ya da azaldığı belirlendi.

CoB/Zeolit-E katalizörünün BET yüzey alanı $11,67 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulundu. Cr ilave edilerek hazırlanan 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizöründe BET yüzey alanının $24,94 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a arttığı saptandı. Buna bağlı olarak, 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün gözenek çapının ($14,83 \text{ Å}$) CoB/Zeolit-E katalizörünün gözenek çapına ($15,37 \text{ Å}$) kıyasla azaldığı belirlendi.

CoB/Zeolit-E ($11,67 \text{ m}^2/\text{g}$), 1Cu9CoB/Zeolit-E ($2,76 \text{ m}^2/\text{g}$), 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ($9,34 \text{ m}^2/\text{g}$) ve 1Zr9CoB/Zeolit-E ($8,18 \text{ m}^2/\text{g}$) katalizörlerinin yüzey alanının zeolite ($13,12 \text{ m}^2/\text{g}$) göre azaldığı saptandı. Benzer çalışmalarda Co-B yüklemesinden sonra spesifik yüzey alanının azaldığı rapor edilmiştir (Manna vd., 2017; Saka vd., 2021).

Çizelge 6.11 incelendiğinde zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin mikro gözenek hacminin $0,0000 \text{ cm}^3/\text{g}$ olduğu görülmektedir. Bundan dolayı, zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin mikro gözenekli yapıya sahip olmadığı saptandı. Doğal zeolit olan klinoptilolit yapısal ve fizikokimyasal özelliklerinin incelendiği çalışmalarda mikro gözenek hacminin $0 \text{ cm}^3/\text{g}$ olduğu rapor edilmiştir (Korkuna vd., 2006; De Souza vd., 2018).

Zeolit gözenek çapı $6,91 \text{ Å}$ olarak bulundu (Çizelge 6.11). CoB/Zeolit katalizöründe gözenek çapı azalırken ($6,78 \text{ Å}$), etanol çözücüsü kullanılarak hazırlanan katalizörlerin gözenek çaplarında zeolite göre 2 kattan daha fazla ($14,31$ - $15,88 \text{ Å}$) artış oldu. Bu artışın NaBH_4 tarafından kobalt tuzlarının ekzotermik indirgenmesi sırasında meydana gelebileceği rapor edilmiştir (Manna vd., 2017).

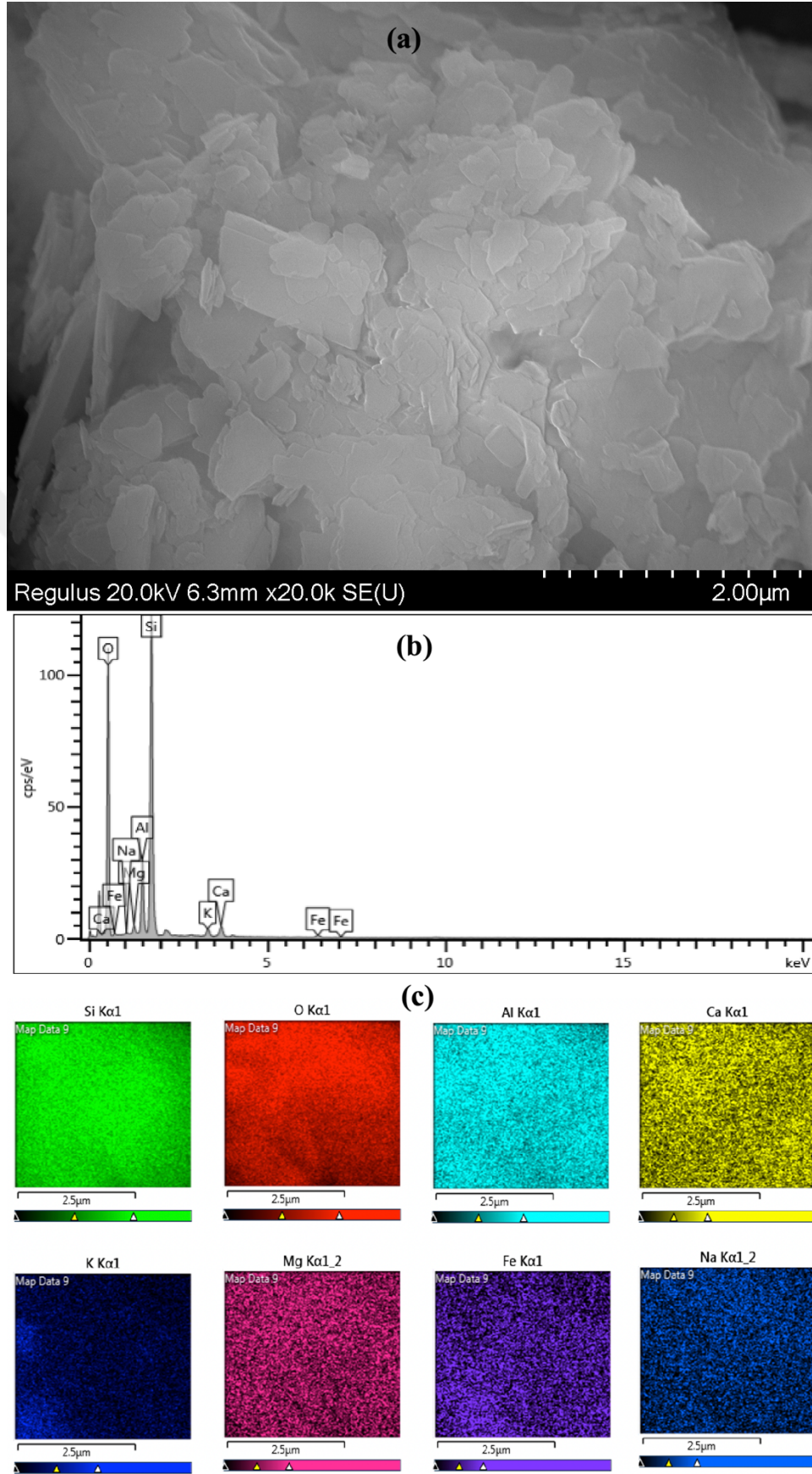
6.3.4. SEM-EDS analiz sonuçları

Zeolit örneğinin, CoB/Zeolit katalizörünün kullanılmadan önceki ve 5. döngüden sonraki hallerinin, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin 20000 büyütme oranında taranan SEM görüntüleri, EDS analiz sonuçları ve elementel haritaları Şekil 6.40-6.47’de verildi. Şekil 6.40’tan zeolitin katmanlı tabakalı yapıda olduğunu görülmektedir. CoB/Zeolit yüzeyindeki partiküller nispeten küçük ve tekdüze olarak görülmektedir (Şekil 6.41).

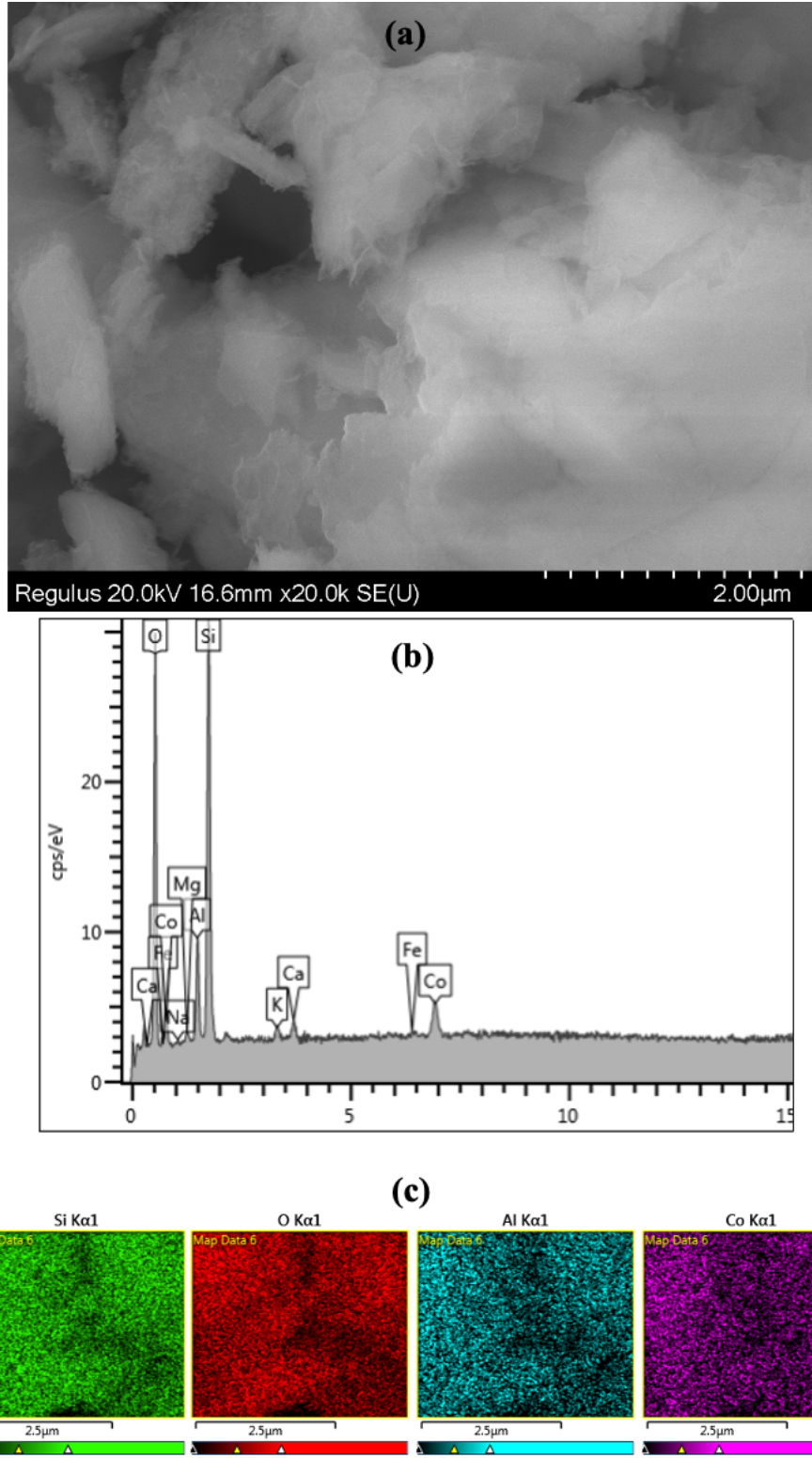
CoB/Zeolit’in 5. döngü sonrası SEM görüntüsü (Şekil 6.42) incelendiğinde gözlenen değişimin, tepkime ürünü sodyum metaboratın katalizör yüzeyinde birikmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Deney sonrasında katalizör yüzeyinde gözlenen bu kirliliğin, tekrar kullanım sırasında katalitik aktivitesinin düşmesine neden olduğu söylenebilir. Şekil 6.42c’den 5. döngüden sonra katalizörün üzerindeki Co metalinin bazı noktalarda toplandığı görülmektedir.

CoB parçacıkları, kristal olmayan yapılarından kaynaklanan yüksek yüzey enerjisini azaltmak için kolayca toplanır. CoB/Zeolit-E yüzeyi üzerinde toplanmalar oluşturmuştur (Şekil 6.43). 1Cr9CoB/Zeolit-E ve 1Cu9CoB/Zeolit-E üzerindeki partiküller ise çok daha büyük ve daha toplanmış görünmektedir (Şekil 6.44 ve 6.45) (Shen vd., 2013). 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizöründe ise katmanlı tabakalı yapı değişmemiştir (Şekil 6.46). 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizöründe de belli noktalarda toplanmalar görülmektedir (Şekil 6.47).

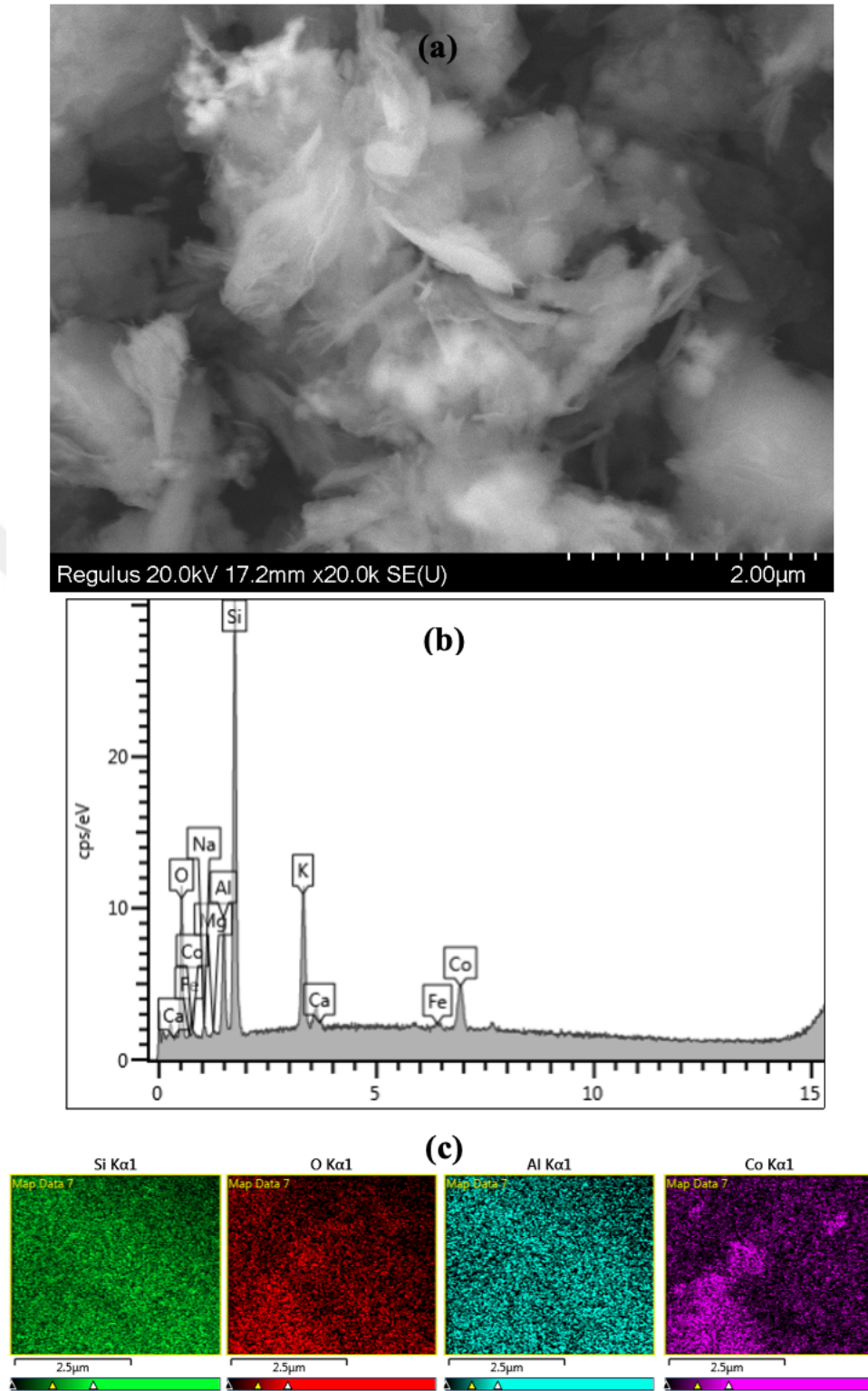
Şekil 6.44c, 6.45c, 6.46c ve 6.47c’den katalizörlerdeki metallerin homojen şekilde yayıldığı görülmektedir. Bu da yüklemenin başarılı bir şekilde yapıldığını gösterir.



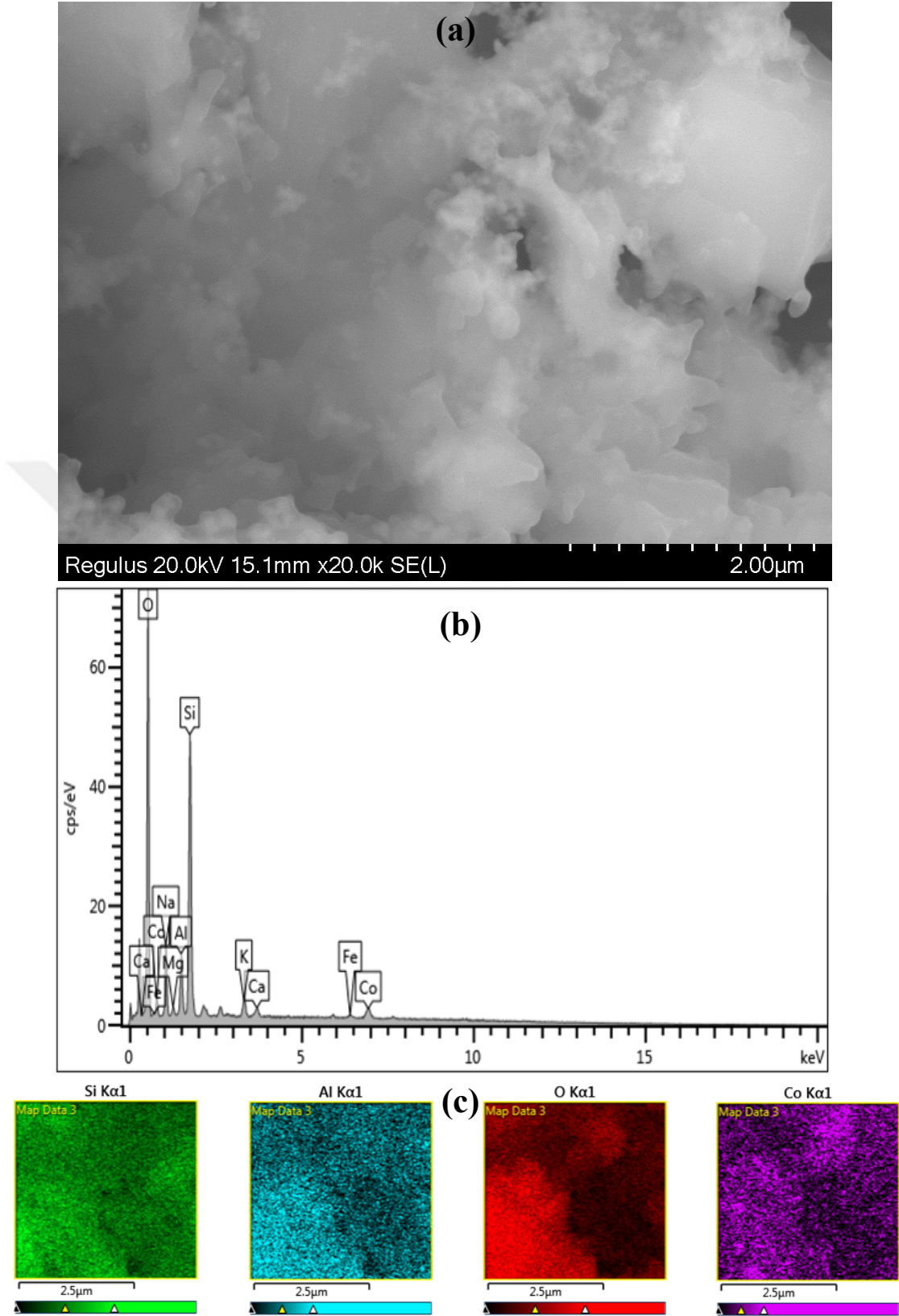
Şekil 6.40. Zeolit'in (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu ve (c) elementel haritaları



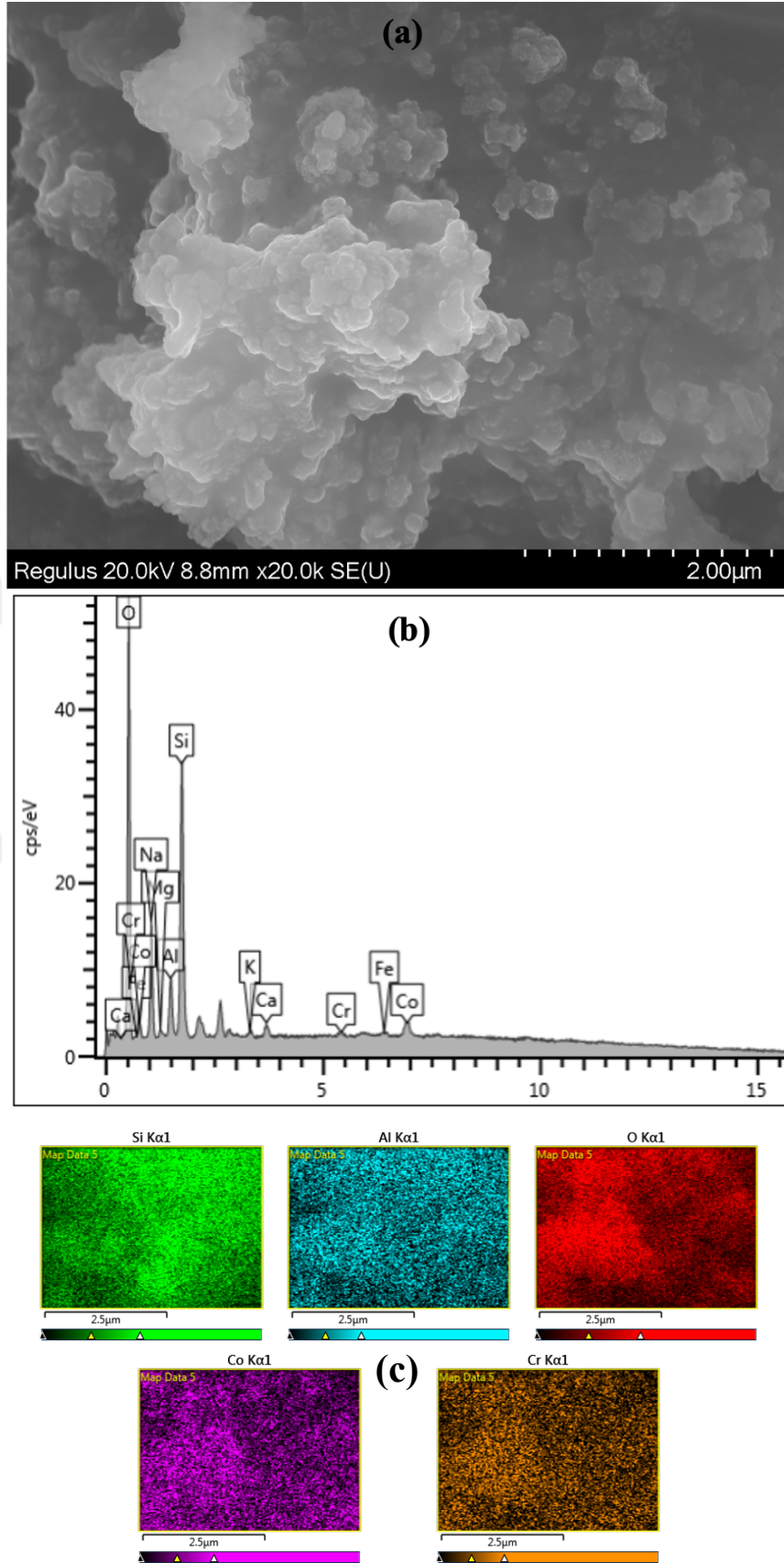
Şekil 6.41. CoB/Zeolit katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu ve (c) elementel haritaları



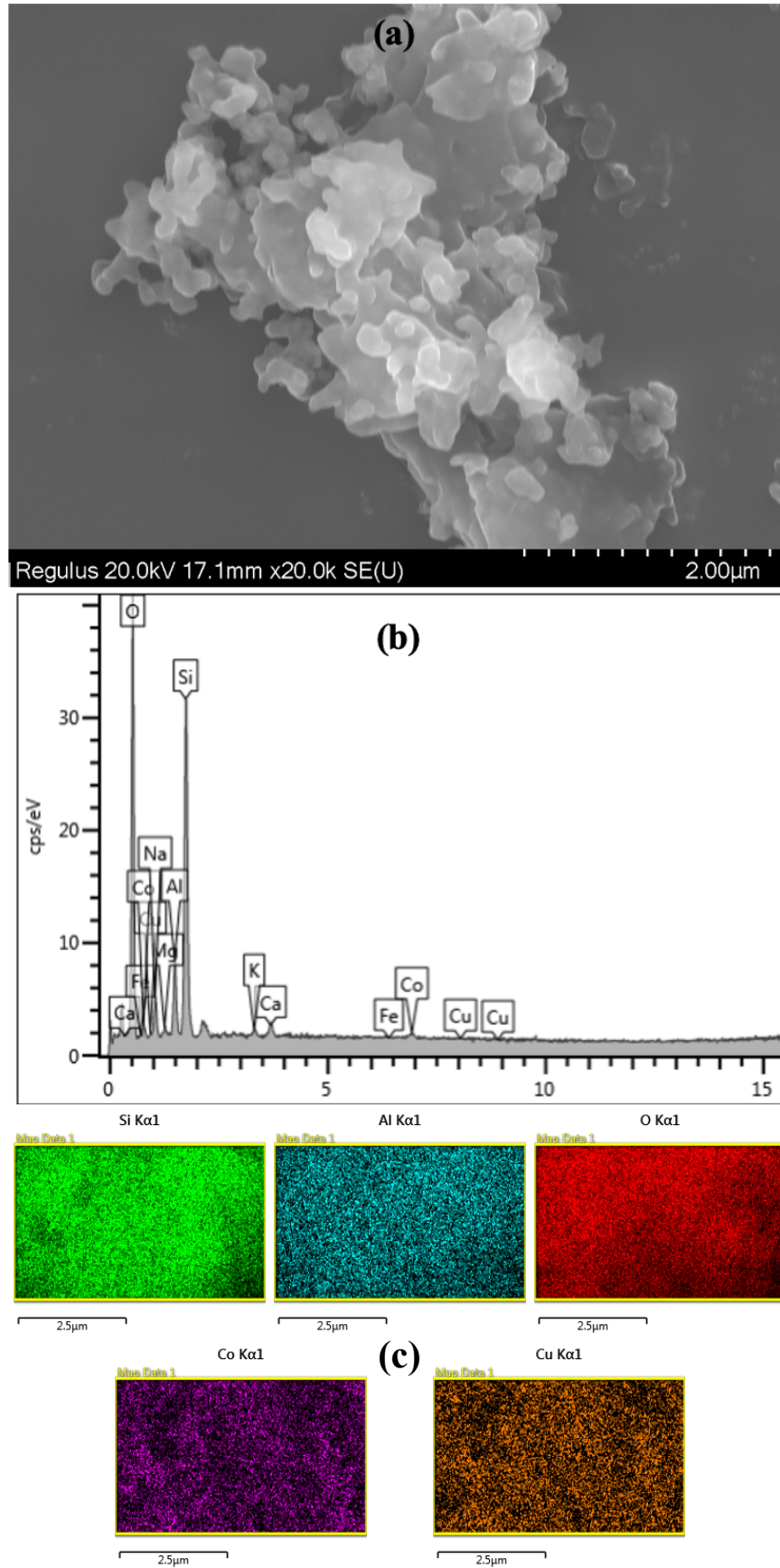
Şekil 6.42. CoB/Zeolit katalizörünün 5 döngü sonrası (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu ve (c) elementel haritaları



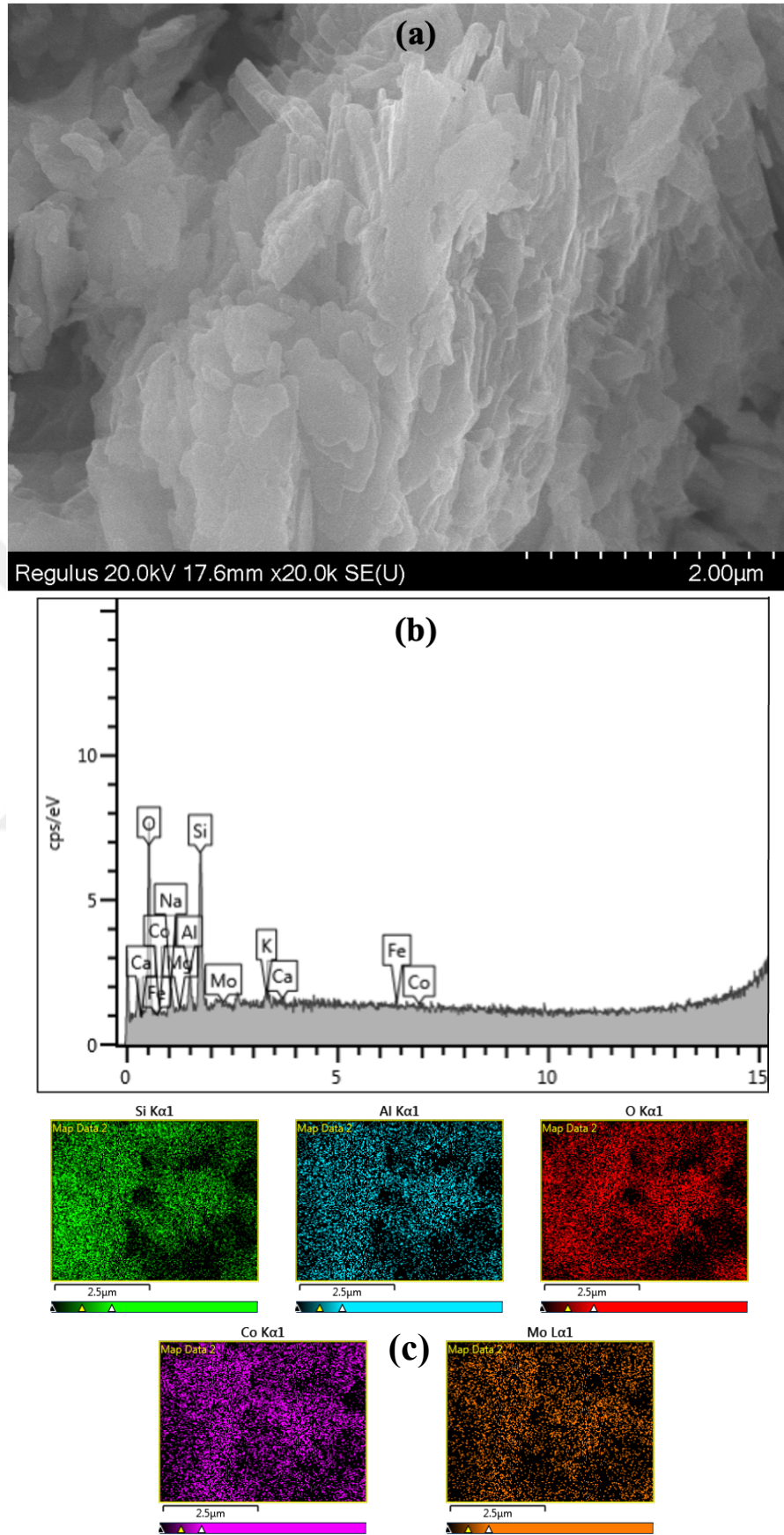
Şekil 6.43. CoB/Zeolit-E katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu, (c) elementel haritaları



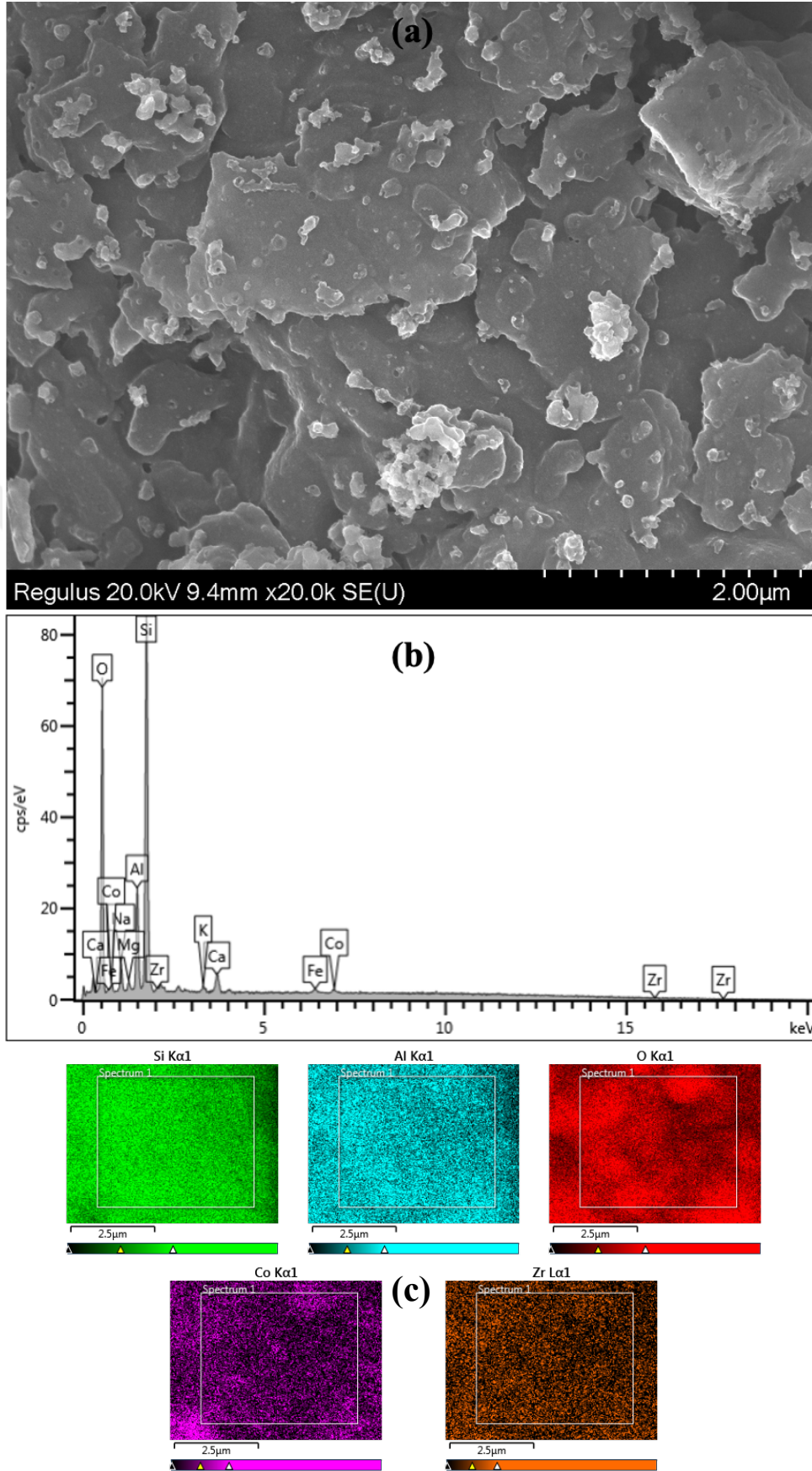
Şekil 6.44. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu, (c) elementel haritaları



Şekil 6.45. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu, (c) elementel haritaları



Şekil 6.46. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu (c) elementel haritaları



Şekil 6.47. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörünün (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analiz sonucu (c) elementel haritaları

Katalizörlerin EDS analizi ile belirlenen element içerikleri Çizelge 6.12’de verildi. Çizelge 6.12’de verilen zeolitin EDS sonucuna göre, Si/Al oranı 4,47 olarak belirlendi. Bu oranın 4’ten büyük olması zeolitin höylendit’ten ziyade klinoptilolit zeolit olduğunu düşündürdü. Tüm doğal zeolitler, klinoptilolit zeolit ile birlikte bazı kristalin safsızlıklar, özellikle kalsit, muskovit ve plajiyoklaz feldispat mineralleri içerir ve bunlar genellikle doğal zeolit tüflerinde bulunan safsızlıklardır (Burris ve Juenger, 2020).

Kütlece %10 Co içerecek şekilde hazırlanan CoB/Zeolit katalizöründe Co oranı bu orana yakın, %12,02 olarak belirlendi. 5. döngü sonrasında bu oranın daha yüksek (%12,35) saptanması EDS analizinde içeriğin bölgesel olarak belirlenmesinden kaynaklanmaktadır. 5. döngü sonrasında Co oranının azalmaması ise 5 döngüden sonra katalitik aktivitesini hala yüksek oranda (%80) korunuyor olmasına gerekçe olarak gösterebilir.

1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinde Co oranı sırasıyla %5,76; %1,81; %0,30 ve %1,51 olarak belirlendi. 1Cr9CoB/Zeolit-E için Cr oranı 0,93 iken 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü için Cu oranı 0,17 olarak belirlendi. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizöründe ise Mo belirlenemedi. Mo metalinin yükleme oranının diğer metallere göre düşük olmasından dolayı EDS sonucunda tespit edilemediği düşünülmektedir. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü için Zr oranı ise 0,49 olarak belirlendi.

Çizelge 6.12. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin EDS analiz sonuçları

Bileşim (küt. %)	Si	Al	Ca	Mg	Fe	K	O
Zeolit	31,28	7,00	1,73	0,87	1,03	1,19	56,70
CoB/Zeolit	27,17	6,72	1,87	0,68	0,93	1,32	48,95
CoB/Zeolit (5. döngü)	29,19	7,76	0,66	0,39	1,28	1,40	45,57
CoB/Zeolit-E	22,28	4,96	1,10	0,83	0,82	1,97	54,75
1Cr9CoB/Zeolit-E	20,88	4,81	1,46	0,61	1,04	0,61	50,32
1Cu9CoB/Zeolit-E	25,87	5,72	1,64	0,76	0,04	0,72	58,36
0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E	26,49	5,82	0,99	0,28	0,93	2,89	56,89
1Zr9CoB/Zeolit-E	29,99	7,88	2,54	0,85	1,27	0,65	51,48

Çizelge 6.12. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin EDS analiz sonuçları (devam)

Bileşim (küt. %)	Co	Cr	Cu	Mo	Zr	Na
Zeolit	-	-	-	-	-	0,19
CoB/Zeolit	12,02	-	-	-	-	0,35
CoB/Zeolit (5. döngü)	12,35	-	-	-	-	1,31
CoB/Zeolit-E	4,37	-	-	-	-	8,92
1Cr9CoB/Zeolit-E	5,76	0,93	-	-	-	13,57
1Cu9CoB/Zeolit-E	1,81	-	0,17	-	-	4,90
0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E	0,30	-	-	0,00	-	5,42
1Zr9CoB/Zeolit-E	1,51	-	-	-	0,49	3,33

6.3.5. FTIR analiz sonuçları

Zeolit örneğinin ve CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin FTIR sonuçları Şekil 6.48’de gösterildi. Bu malzemelerin absorpsiyon piklerindeki değişim Çizelge 6.13’te karşılaştırmalı olarak verildi.

FTIR sonuçları zeolitin önemli ölçüde hidratlandığını göstermektedir (Şekil 6.48). 3627cm^{-1} ’de gözlenen pik O-H gerilme titreşiminden ileri gelmektedir. 3444 cm^{-1} ve 1638 cm^{-1} ’deki karakteristik zirveler, sırasıyla O-H’nin gerilme ve bükülme titreşimlerine atfedildi (He vd., 2018). Ayrıca, 3444 cm^{-1} ve 1638 cm^{-1} ’de merkezlenen bu bantlar zeolitin kanal kafeslerindeki Na ve Ca ile ilişkili su moleküllerini ifade eder (Mansouri vd., 2013). Şekil 6.48’den görülebileceği gibi zeolit ve CoB/Zeolit katalizörünün tüm spektrumları benzerdir. CoB/Zeolit katalizöründe bu piklerde gözlenen küçük kaymalar CoB’ün bu merkezlerle etkileşimini göstermektedir. CoB/Zeolit’teki 3445 ve 1634 cm^{-1} ’deki zayıf bantlar, yüzeyde emilen su moleküllerinin bükülme ve gerilme titreşimlerine karşılık gelir (Zhang vd., 2012).

Çözücü olarak etanol kullanıldığında piklerde çok fazla değişiklik olmamıştır. Sadece zeolitteki $3627\text{-}3444\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler kaymıştır. Etanol kullanılarak hazırlanan katalizörde (CoB/Zeolit-E) zeolitteki 3627 ve 3444 cm^{-1} ’deki piklerin sırasıyla 3536 cm^{-1} ve 3392 cm^{-1} ’e kadar düşmesi zeolit içindeki su moleküllerinin kaybindan kaynaklanmaktadır (Ruíz-Baltazar vd., 2015). Aynı zamanda yapıdaki hidroksil titreşim bandı son derece zayıf olmasından dolayı zeolit mineral katmanlarına metaller kolaylıkla nüfuz ederler. Protonların yapısal hidroksil gruplarına hücum etmesi sonucunda hem dehidroksilasyon hem de Al iyonları oktahedral tabakadan uzaklaştırılır (Madejova, 2003). Bu katalizörlerdeki $1641\text{-}1653\text{ cm}^{-1}$ ’deki zayıf bantlar, su moleküllerinin bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Zhang vd., 2012).

Etanol kullanılarak hazırlanan katalizörlerde $1339\text{-}1347\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan yeni pik B-O titreşimi ile ilişkilendirilmiştir (Manna vd., 2017; Zhuang vd., 2013 a).

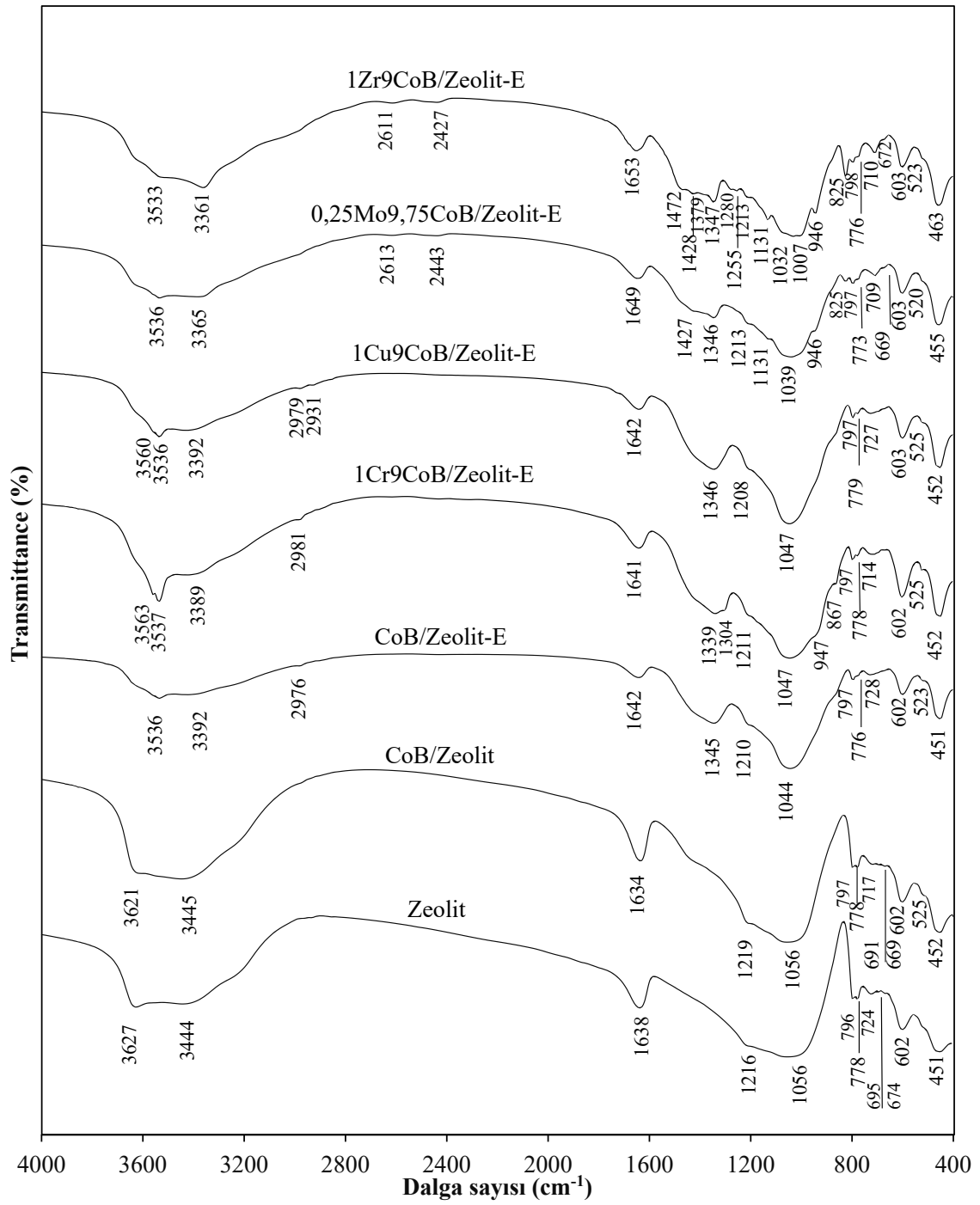
Zeolitte bulunan 1216 cm^{-1} 'deki omuz ise tetrahedral titreşimlere atanmıştır (Karge ve Geidel, 2004). 1056 cm^{-1} 'deki güçlü absorpsiyon piki, doğal zeolitteki tetrahedral Si(Al)O_4 'deki Si(Al)-O gerilme titreşim bandına atfedilir. Katalizörlerdeki $1032\text{-}1056\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki bantlar Si-O kökenlidir (Saka vd., 2021). Ayrıca bu pik CoB/Zeolit katalizöründe değişmedi, bu da zeolit yapısının bozulmadığının bir göstergesidir. Fakat etanol ile hazırlanan katalizörlerdeki bu bandın 1047 cm^{-1} ile 1032 cm^{-1} arasında kayması, zeolitin yapısındaki klinoptilololit bölündüğünü gösterir (Saka vd., 2020). Yapılan başka bir çalışmada ise bu kaymanın sentez sırasında kullanılan etanolden dolayı C-O titreşim bandından kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Rashid vd., 2020).

Ruiz-Baltazar vd. (2015), zeolitin 796 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik ile tanınan ve O-Al ve Si-O bağları ile ilişkili olan SiO_2 'nin allotropik fazından dolayı geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu belirtmişlerdir (Rashid vd., 2020).

$1\text{Cr}9\text{CoB/Zeolit-E}$, $0,25\text{Mo}9,75\text{CoB/Zeolit-E}$ ve $1\text{Zr}9\text{CoB/Zeolit-E}$ katalizörlerinde belirlenen 947 cm^{-1} ve 946 cm^{-1} absorpsiyon bantları B-O asimetrik gerilme titreşimine atfedilir (Zhuang vd., 2013 a).

CoB/Zeolit ve $0,25\text{Mo}9,75\text{CoB/Zeolit-E}$ katalizörlerindeki 669 cm^{-1} bandı Co-O gerilme titreşimiyle ilgilidir. Bu bandın oluşumu Co_3O_4 spinel ağının oluşumunu destekler. Bu bant $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ gerilme titreşimine katkı sağlar. Bu sonuç literatürle uyumludur ve metalik spinel yapısının oluşumunu doğrulamaktadır (Alves vd, 2019; Sahoo ve Satpati, 2017; Wang vd., 2011)

Hazırlanan katalizörlerde ortaya çıkan $520\text{-}525\text{ cm}^{-1}$ arasındaki değişen pik Al-O-Si bükülme titreşimine karşılık gelir. Zeolitte 451 cm^{-1} 'de gözlenen, zeolit destekli katalizörlerde ise $451\text{-}463\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan pikler O-T-O açısal deformasyona atfedilir (Maicaneanu vd., 2014).



Şekil 6.48. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin FTIR sonuçları

Çizelge 6.13. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin FTIR sonuçları

Zeolit	CoB/Zeilolit	CoB/Zeilolit-E	1Cr9CoB/Zeilolit-E	1Cu9CoB/Zeilolit-E	0,25Mo9,75CoB/Zeilolit-E	1Zr9CoB/Zeilolit-E	IR sinyali atfı
Dalga sayısı (cm ⁻¹)							
3627	3621	3536	3563, 3537	3560, 3536	3536	3533	O–H gerilme bandı
3444	3445	3392	3389	3392	3365	3361	O–H gerilme bandı
1638	1634	1642	1641	1642	1649	1653	H–O–H açısıl deformasyon
		1345	1339	1346	1346	1347	B-O titreşimi
1216	1219	1210	1211	1208	1213	1213	T–O asimetrik iç gerilme
1056	1056	1044	1047	1047	1039	1032	T–O asimetrik dış gerilme
			947		946	946	B-O asimetrik gerilme titreşimi
796	797	797	797	797	797	798	T–O simetrik dış gerilme
724	717	728	714	727	709	710	T–O simetrik dış gerilme
674	669				669	672	T–O simetrik dış gerilme
602	602	602	602	603	603	603	Halkasal çift T–O dış titreşimi
	525	523	525	525	520	523	Al-O-Si bükülme titreşimi
451	452	451	452	452	455	463	O–T–O açısıl deformasyon

6.3.6. ICP-MS analiz sonuçları

Zeolit ve CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E, 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin içeriklerinin atomik oranlarını belirlemek için yapılan ICP-MS analiz sonuçları Çizelge 6.14'te verildi. CoB/Zeolit katalizörü için B/Co atomik oranı 0,64 iken bu oran etanol ile hazırlanan CoB/Zeolit-E katalizöründe 4,48 olarak bulundu. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü için Co/Cu atomik oranı 9,07 olarak bulundu. Bu değer belirlenen değere (9) yakındır. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü için Co/Cr atomik oranı 6,01 olarak bulundu. Bu oran belirlenen değere (9) göre düşüktür. Bu sonuçlar EDS analiz sonuçları ile de uyumludur. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü için Co/Zr atomik oranı 4,35 olarak belirlendi. Bu oran belirlenen değerin (9) yaklaşık yarısıdır. Co/Mo atomik oranı 39 olarak hazırlanan 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü için bu oran analiz sonucunda 64,39 olarak bulundu.

Çizelge 6.14. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin ICP-MS sonuçları

Katalizörler	Derişim (ppb)						
	Al	Co	B	Cr	Cu	Mo	Zr
Zeolit	90,567	0,003	0,150	-	0,007	-	-
CoB/Zeolit	308,840	539,834	63,172	-	0,056	-	-
CoB/Zeolit-E	49,082	129,044	106,003	-	0,064	-	-
1Cr9CoB/Zeolit-E	51,278	117,785	124,301	17,293	0,028	-	-
1Cu9CoB/Zeolit-E	49,405	124,602	107,630	-	14,795	-	-
0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E	53,506	125,215	113,740	-	0,057	3,190	-
1Zr9CoB/Zeolit-E	51,159	122,059	105,676	-	0,028	-	43,410

Çizelge 6.14. Zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin ICP-MS sonuçları (devam)

Katalizörler	Atomik oran	
	B/Co	Co/M
Zeolit	-	-
CoB/Zeolit	0,64	-
CoB/Zeolit-E	4,48	-
1Cr9CoB/Zeolit-E	4,93	6,01
1Cu9CoB/Zeolit-E	4,24	9,07
0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E	4,88	64,39
1Zr9CoB/Zeolit-E	3,84	4,35

6.3.7. XPS analiz sonuçları

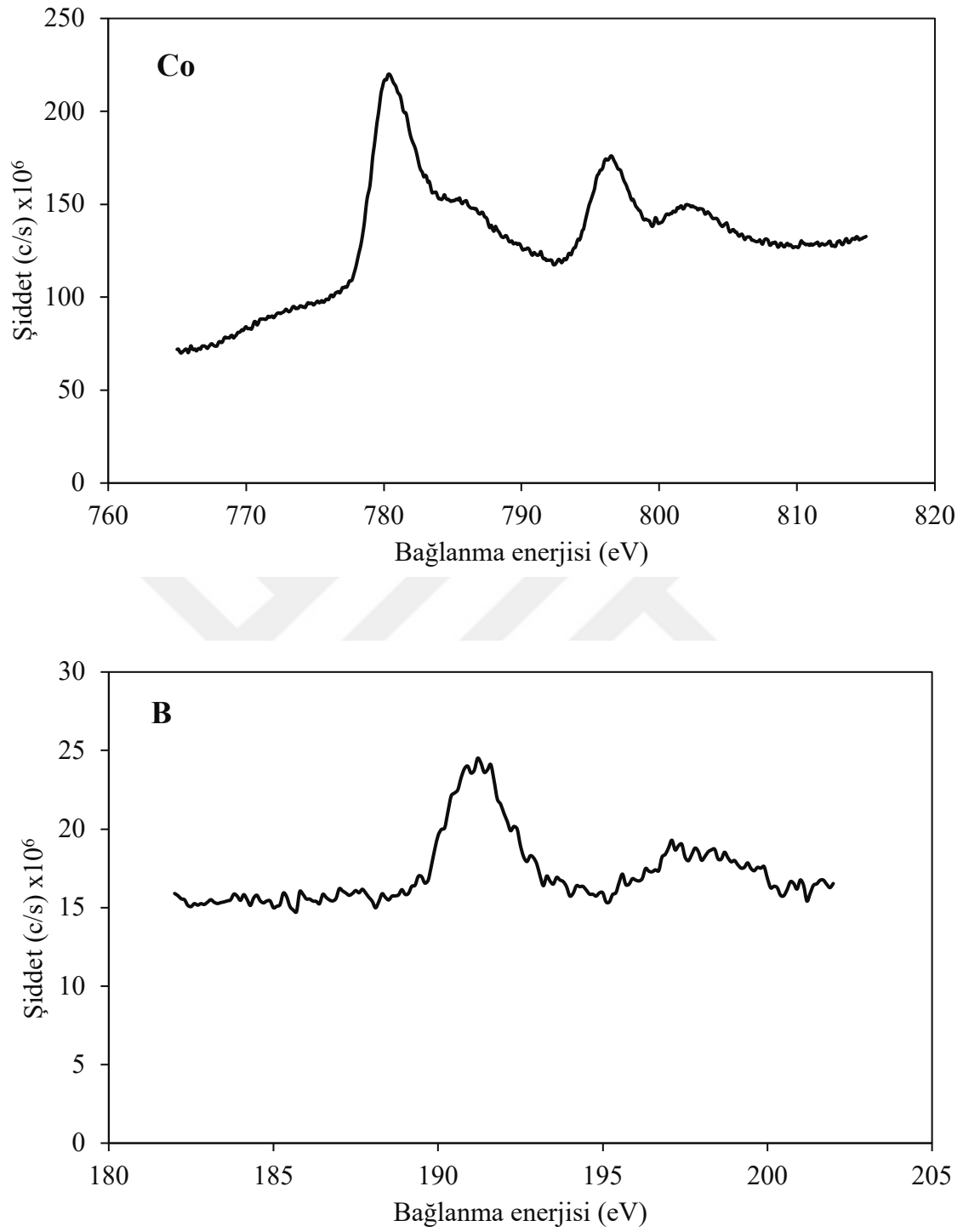
Zeolit destekli hazırlanan katalizörlerin yüzeylerindeki kimyasal bileşimlerin değişimini belirlemek için XPS analizi yapıldı. Co, B, Cr, Cu, Mo ve Zr piklerinin 100-1000 eV bağlanma enerjisi aralığında kısmi taraması yapıldı. Analiz sonuçları Şekil 6.49-6.54'te ve Çizelge 6.15'te verildi.

779,9-780,6 eV ve 795,5-797 eV aralıklarında bağlanma enerjilerine sahip Co_{2p} seviyesine karşılık gelen iki pik belirlendi. Bu, kobaltın hem elementel hem de oksitlenmiş hallerde bulunduğunu gösterir. CoB/Zeolit katalizörü için 780,6 eV piki (Şekil 6.49) metalik Co standart değerine (778,3 eV) yakındır (Moulder vd., 1995). Tüm katalizörlerdeki Co piklerinin kayması standart değerden en az 1,6 eV fazladır.

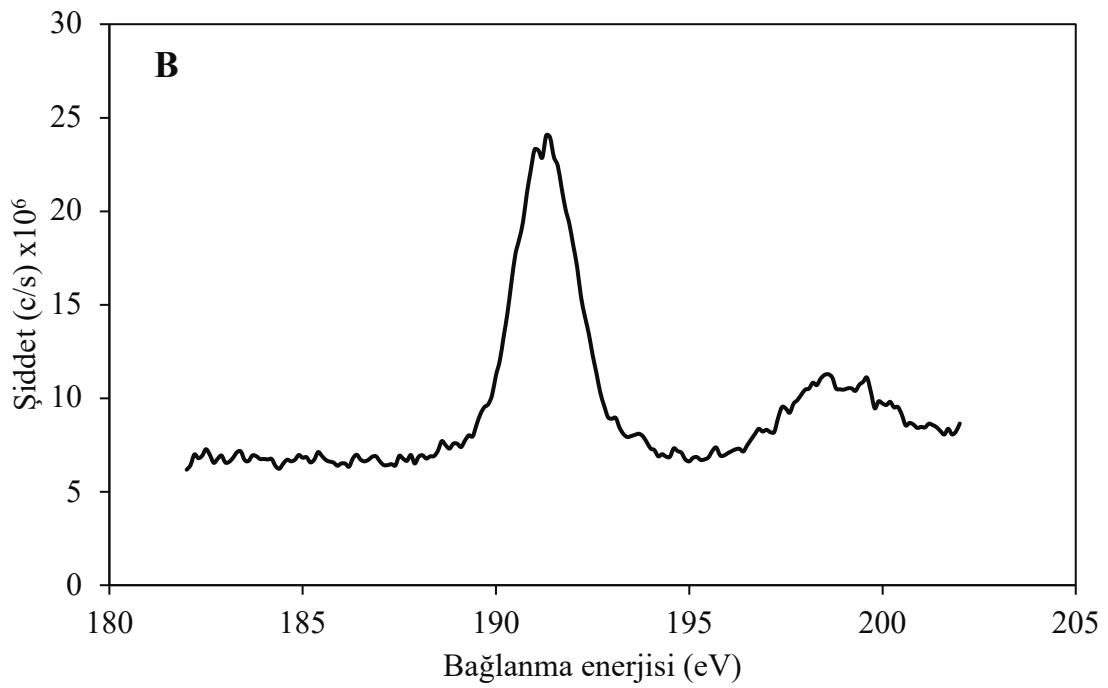
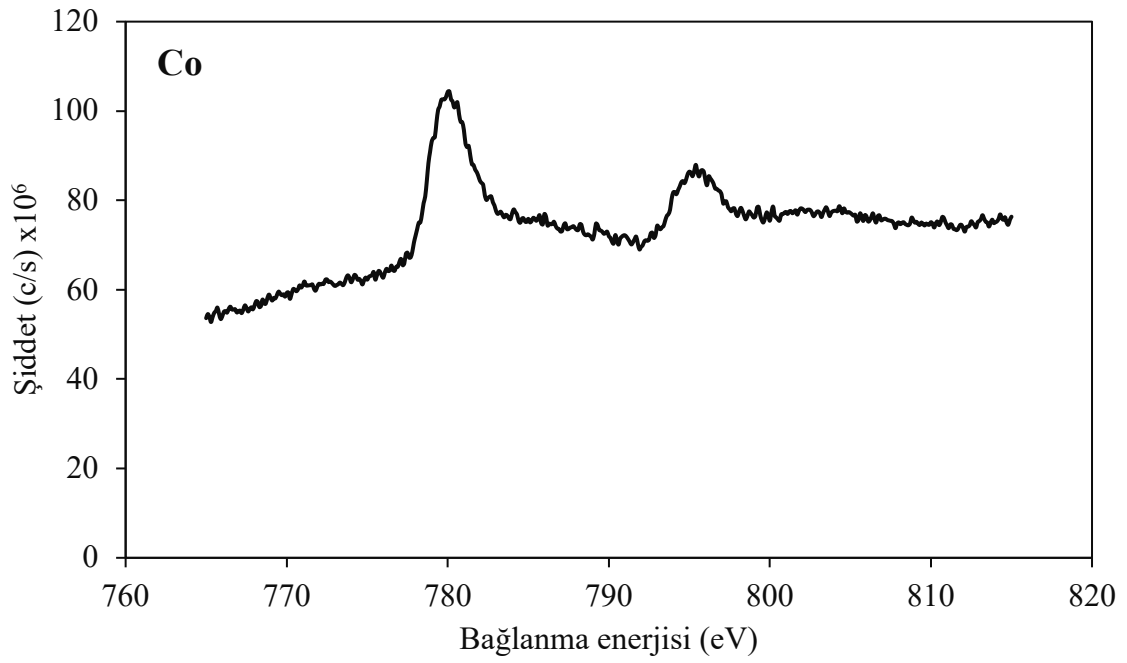
Sırasıyla elementel ve oksitlenmiş formlarda B_{1s} 'e karşılık gelen 191,2-191,5 eV ve 197,1-199,3 eV bağlanma enerjilerinde iki pik gözlemlendi. Saf borun bağlanma enerjisiyle (187,1 eV) karşılaştırıldığında, katalizörlerde pozitif bir artış gözlemlendi. Bu kayma, B alaşımından metalik Co'nun boş d-orbitaline elektron transferini işaret etmektedir (Liu ve Li, 2008).

1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü için, Cr_{2p} spektrumu 576,7 ve 585,5 eV'ta iki pik gösterdi (Şekil 6.51). Bu pikler sırasıyla, Cr^{3+} türlerinin $2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$ piklerine atfedilir. Bu sonuçlar Patel vd.nin (2010) yaptığı çalışmayla uyumludur.

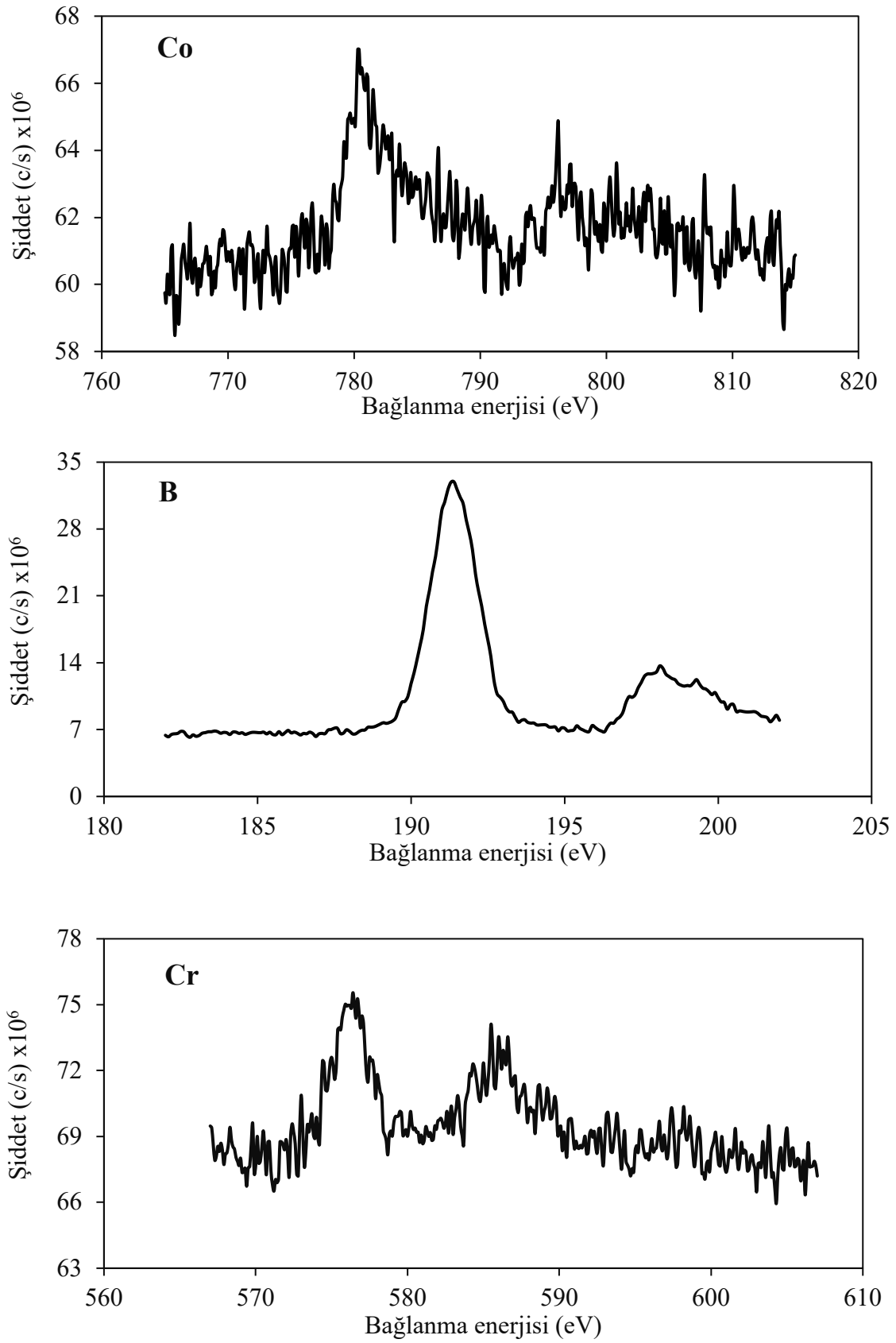
1Cu9CoB/Zeolit-E katalizöründe, Cu için metalik duruma karşılık gelen sadece tek bir pik 932,9 eV'ta görüldü (Şekil 6.52). Co ve B piklerinde bu atomlarla Cu arasında elektron etkileşiminden kaynaklanan kaymalar gözlenmedi. Co ve B atomları arasında elektron değişimi Cu eklenmesinden etkilenmedi (Patel vd., 2010).



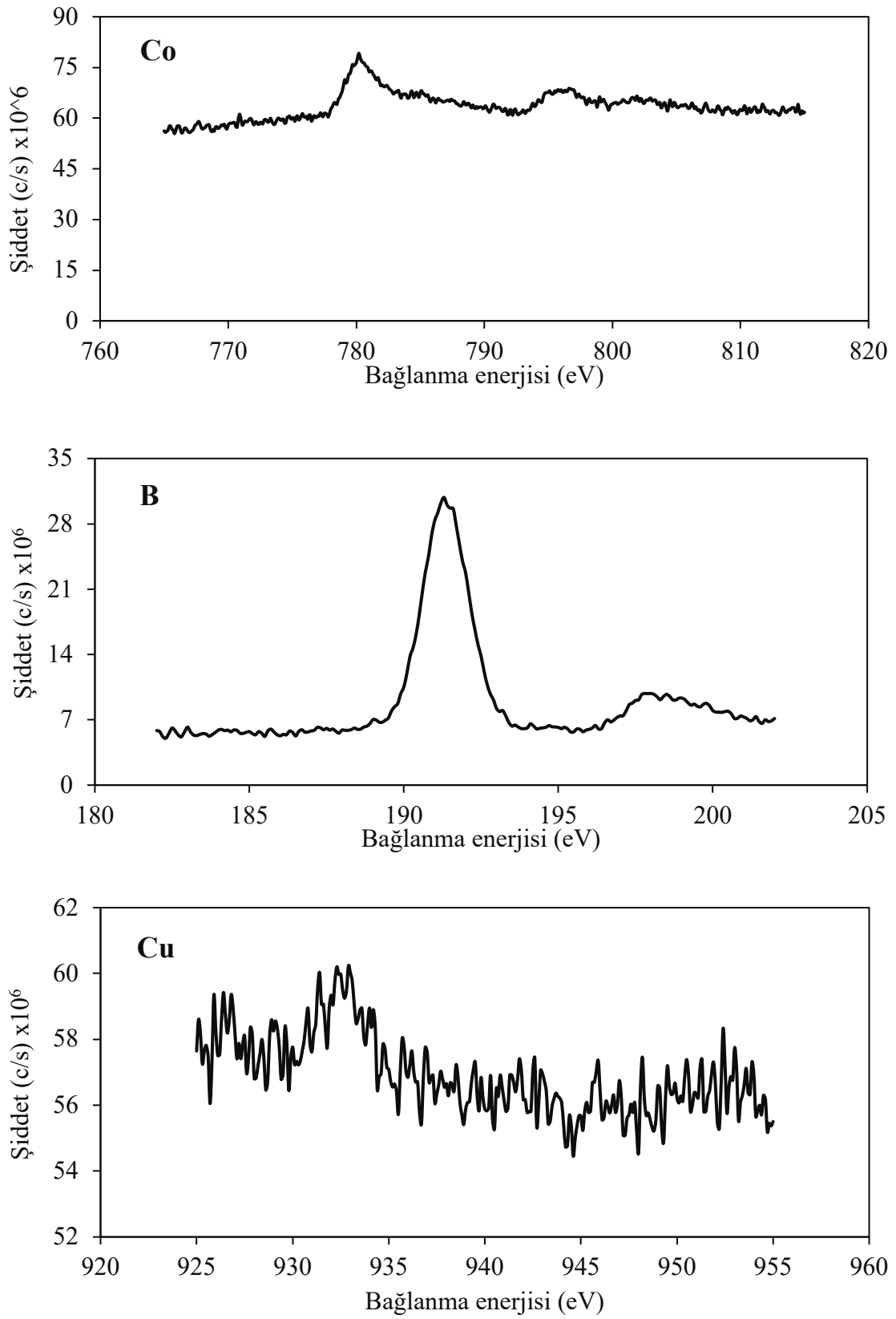
Şekil 6.49. CoB/Zeolit katalizörünün Co_{2p} ve B_{1s} XPS analiz sonuçları



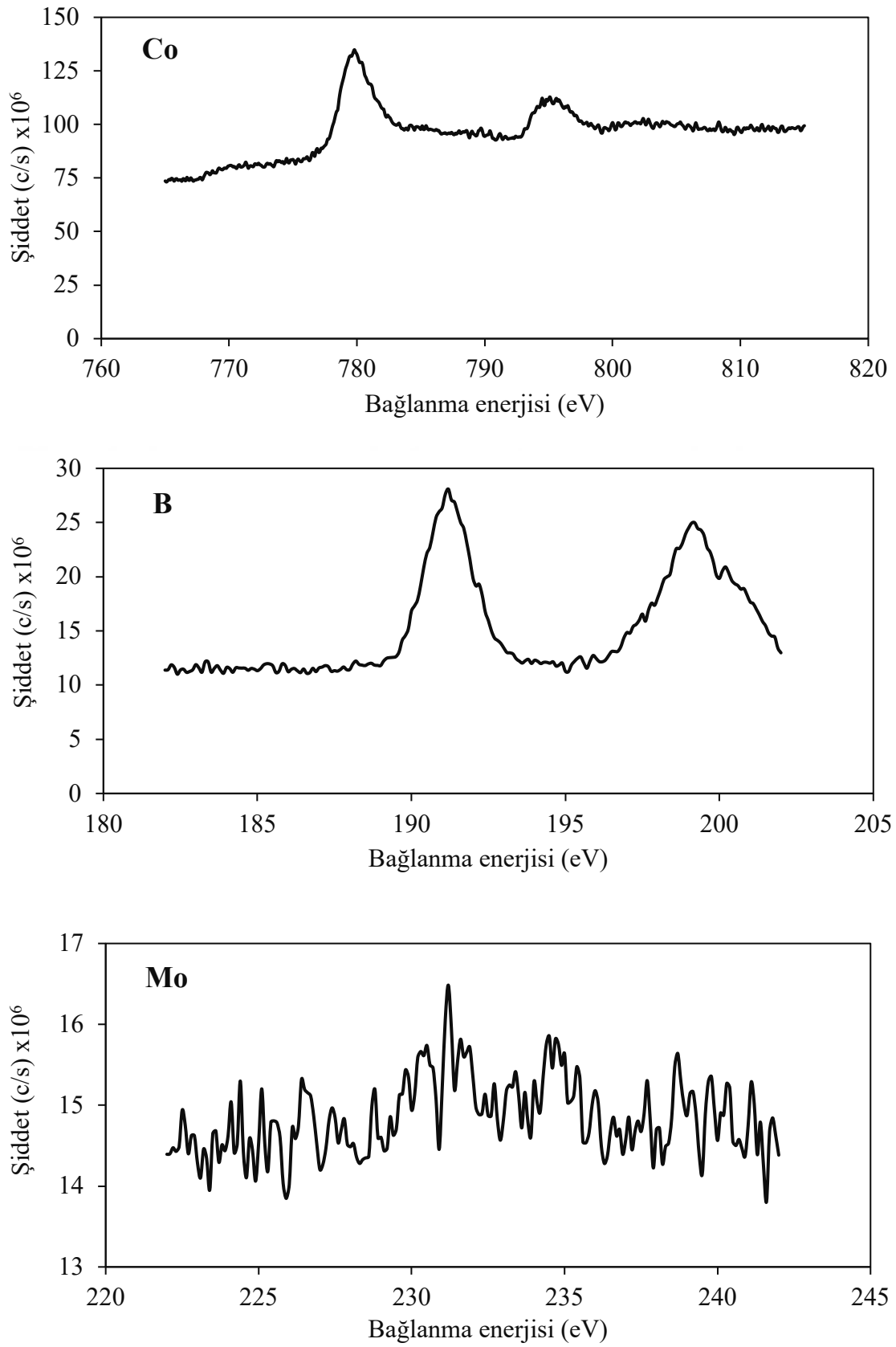
Şekil 6.50. CoB/Zeolit-E katalizörünün Co_{2p} ve B_{1s} XPS analiz sonuçları



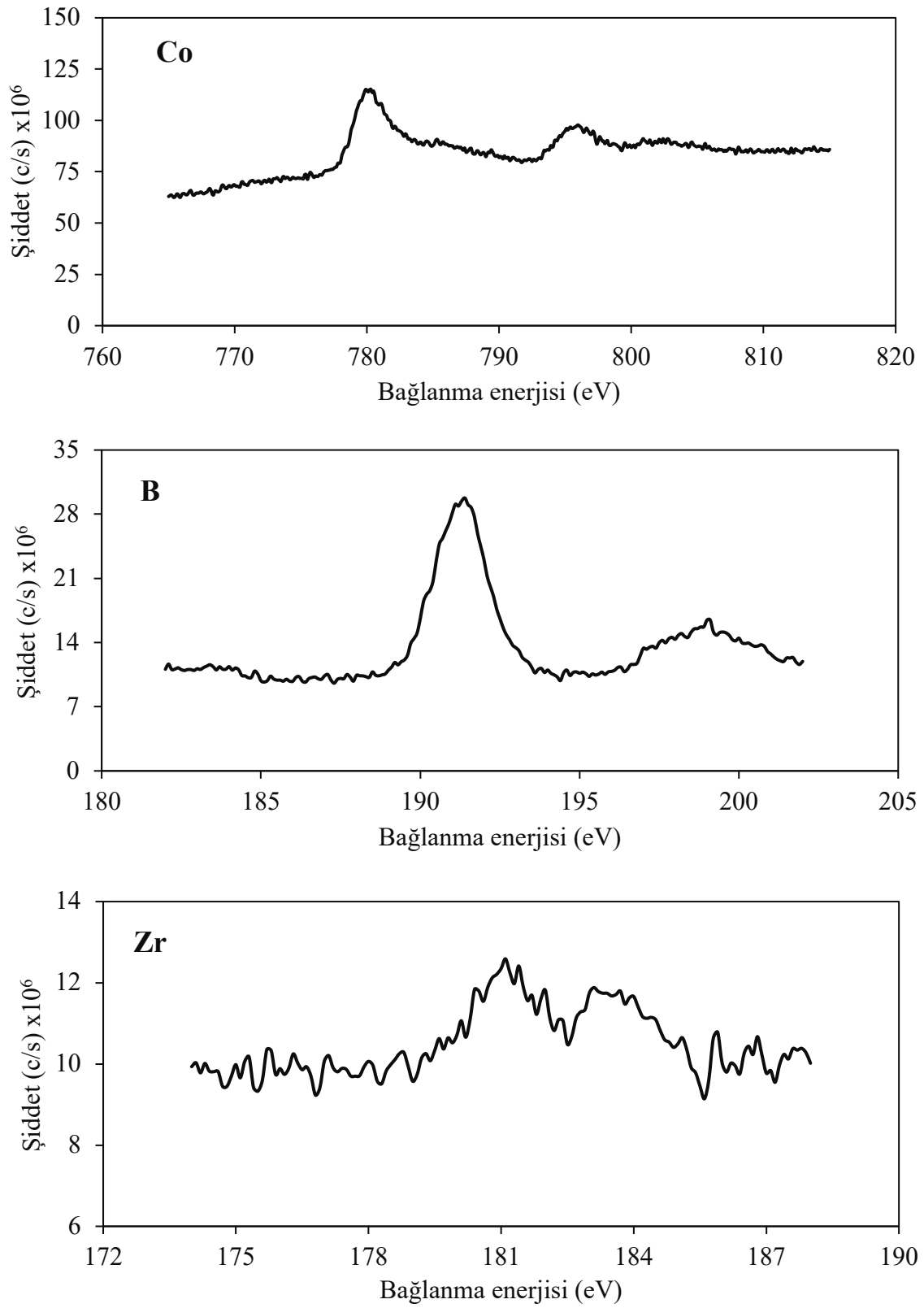
Şekil 6.51. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün Co_{2p}, B_{1s} ve Cr_{2p} XPS analiz sonuçları



Şekil 6.52. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörünün Co_{2p}, B_{1s} ve Cu_{2p} XPS analiz sonuçları



Şekil 6.53. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün Co_{2p}, B_{1s} ve Mo_{3d} XPS analiz sonuçları



Şekil 6.54. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörünün Co_{2p}, B_{1s} ve Zr_{3d} XPS analiz sonuçları

0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü için, Mo_{3d} seviyelerindeki XPS spektrası MoO₂'yi işaret eden pik ile açıklanır; 231,2 eV piki Mo_{3d_{5/2}} şeklinde gösterilir. Molibdenin CoB/Zeolit-E katalizörüne eklenmesi ile, Co ve B elementlerinin bağlanma enerjilerinde küçük ama önemli değişiklikler bulundu. Şekil 6.53'ten Mo 3d_{5/2} bağlanma enerjisi, metalik Mo⁰'ın (227,8 eV) bağlanma enerjisine göre pozitif kayma gösterdi. Bu tür bağlanma enerjilerindeki kaymaları, Mo'nin Co'ın boş d-yörüngesine 4d elektron transferinin artması anlamına gelir (Zhuang vd., 2013 b).

1Zr9CoB/Zeolit-E katalizöründe, Zr için bağlanma enerjileri 181,1 eV (3d_{3/2}) ve 183,2 eV (3d_{5/2})'de ortaya çıkmıştır (Şekil 6.54). ZrO₂'deki 3d_{3/2} ve 3d_{5/2} Zr piklerinin bağlanma enerjileri sırasıyla 181,8 eV ve 184,2 eV'tur (Marakatti vd., 2019).

Çizelge 6.15. Zeolit destekli katalizörlerin XPS analizi verileri

Katalizörler	Bağlanma enerjisi (eV)						
	Co _{2p_{3/2}}	Co _{2p_{1/2}}	B _{1s}	Cr _{2p}	Cu _{2p}	Mo _{3d}	Zr _{3d}
CoB/Zeolit	780,6	796,6	191,3 197,1				
CoB/Zeolit-E	780,2	795,6	191,4 198,7				
1Cr9CoB/Zeolit-E	780,4	796,2	191,4 198,2	576,7 585,5			
1Cu9CoB/Zeolit-E	780,2	797	191,4 198,0		932,9		
0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E	779,9	795,5	191,2 199,3			231,2	
1Zr9CoB/Zeolit-E	780,1	796,1	191,5 199,2				181,1 183,2

6.4. Zeolit Destekli Katalizörlerle Yapılan Katalitik Aktivite Deney Sonuçları

Bu bölümde öncelikle CoB/Zeolit katalizörü ile yapılan deney sonuçları verildi. Sonrasında bu katalizöre %1 oranında ilave edilen farklı tür metallerin katalitik aktiviteye etkisi araştırıldı. Daha sonra çözücü olarak etanol kullanılmasının ve etanol ile hazırlanan CoB/Zeolit-E katalizörüne farklı türde ve oranlarda metal ilavesinin etkileri incelendi. Ayrıca CoB/Zeolit ve 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin tekrar kullanılabilirliği 5 döngü için çalışıldı.

6.4.1. CoB/Zeolit katalizörü ile yapılan deney sonuçları

Zeolit destek malzemesi ile hazırlanan kütlece %10 Co içeren CoB/Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 6.16'da verildi. CoB/Zeolit katalizörü için sodyum borhidrürün hidrolizi deneylerinde katalizör miktarı, sodyum hidroksit miktarı, sodyum borhidrür miktarı, sıcaklık ve zaman parametrelerinin etkileri incelendi. Ayrıca katalizörün tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.

6.4.1.1. Katalizör miktarının etkisi

CoB/Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde katalizör miktarının hidrojen üretim hacmine etkisi Şekil 6.55'te gösterildi. Şekil 6.55 incelendiğinde katalizör miktarının 0,025 g'dan 0,1 g'a artmasıyla tepkime süresinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Katalizör miktarının bu değişim aralığı için tepkime hızı 1230,81 mL/dk.g_{kat} değerinden 1732,02 mL/dk.g_{kat} değerine arttı.

6.4.1.2. NaOH miktarının etkisi

CoB/Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde NaOH miktarının etkisi Şekil 6.56'da gösterildi. NaOH miktarının hidrojen üretim hızına etkisi incelendiğinde, sodyum hidroksit miktarı arttıkça toplanan hacim arttı ve tepkime süresi azaldı. Sodyum hidroksitin kütlece %1'den %10'a artmasıyla tepkime hızı 654,76 mL/dk.g_{kat} değerinden 2080,91 mL/dk.g_{kat} değerine arttı.

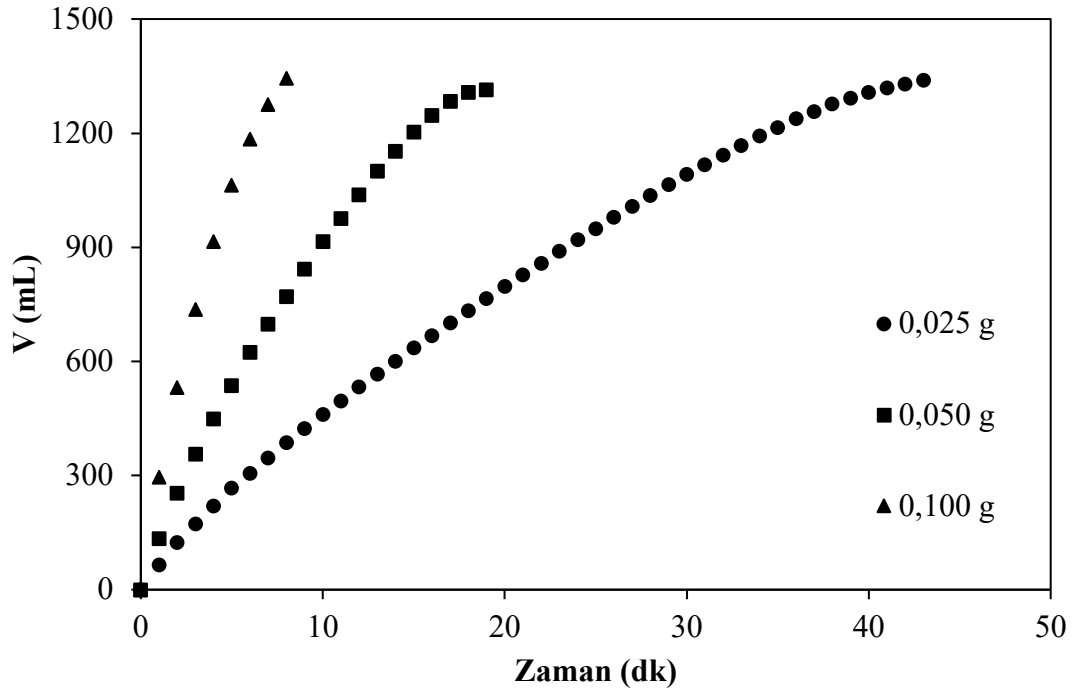
NaOH miktarının %1'den %3'e artmasıyla katalizörün aktivitesi önemli ölçüde artarken, %3'ten %10'a artmasıyla bu artış yavaşladı. Bunun nedeni çözelti viskozitesi ve alkaliliğindeki artışa bağlı olarak sodyum borhidrür hidroliz tepkimesinin inhibe edilmesidir (Zhang vd., 2019; Ding vd., 2010; Tian vd., 2010). Bu nedenle en uygun NaOH miktarı %5 olarak belirlendi.

Çizelge 6.16. CoB/Zeolit katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları

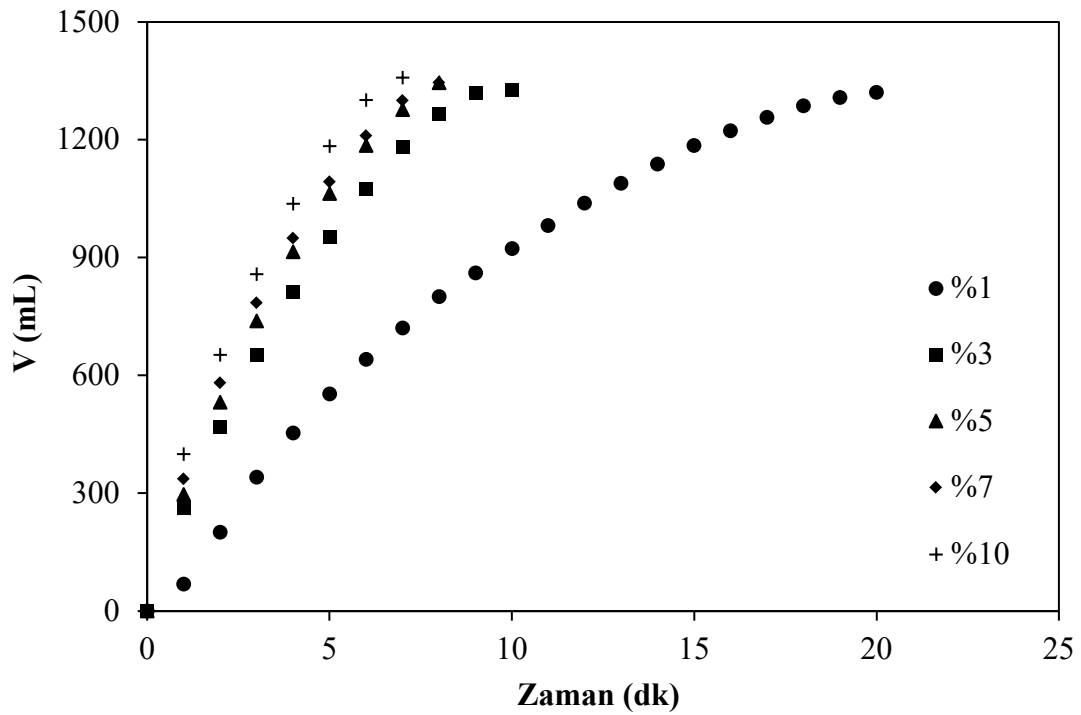
	Katalizör miktarının etkisi			NaOH miktarının etkisi				
Katalizör miktarı (g)	0,025	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NaOH (küt. %)	5	5	5	1	3	5	7	10
NaBH ₄ (küt. %)	5	5	5	5	5	5	5	5
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50
Tepkime süresi (dk)	43,00	18,75	7,75	20,00	9,33	7,75	7,66	6,50
Toplanan hacim (mL)	1339	1315	1345	1320	1326	1345	1345	1358
Verim (%)	98,75	97,05	99,26	97,42	97,86	99,26	99,41	100,00
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	1230,81	1391,53	1732,02	654,76	1415,56	1732,02	1741,94	2080,91

Çizelge 6.16. CoB/Zeolit katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları (devam)

	NaBH ₄ miktarının etkisi					Sıcaklığın etkisi			
Katalizör miktarı (g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NaOH (küt. %)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
NaBH ₄ (küt. %)	1	2	3	4	5	5	5	5	5
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50	50	20	30	40	50
Tepkime süresi (dk)	3,00	6,00	9,00	8,00	7,75	41,50	22,00	12,00	7,75
Toplanan hacim (mL)	264	561	799	1068	1345	1284	1320	1318	1345
Verim (%)	96,70	97,97	98,04	98,43	99,26	94,76	97,49	97,27	99,26
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	875,62	885,00	887,78	1328,36	1732,02	308,78	600,00	1090,70	1732,02



Şekil 6.55. CoB/Zeolit katalizörü ile farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

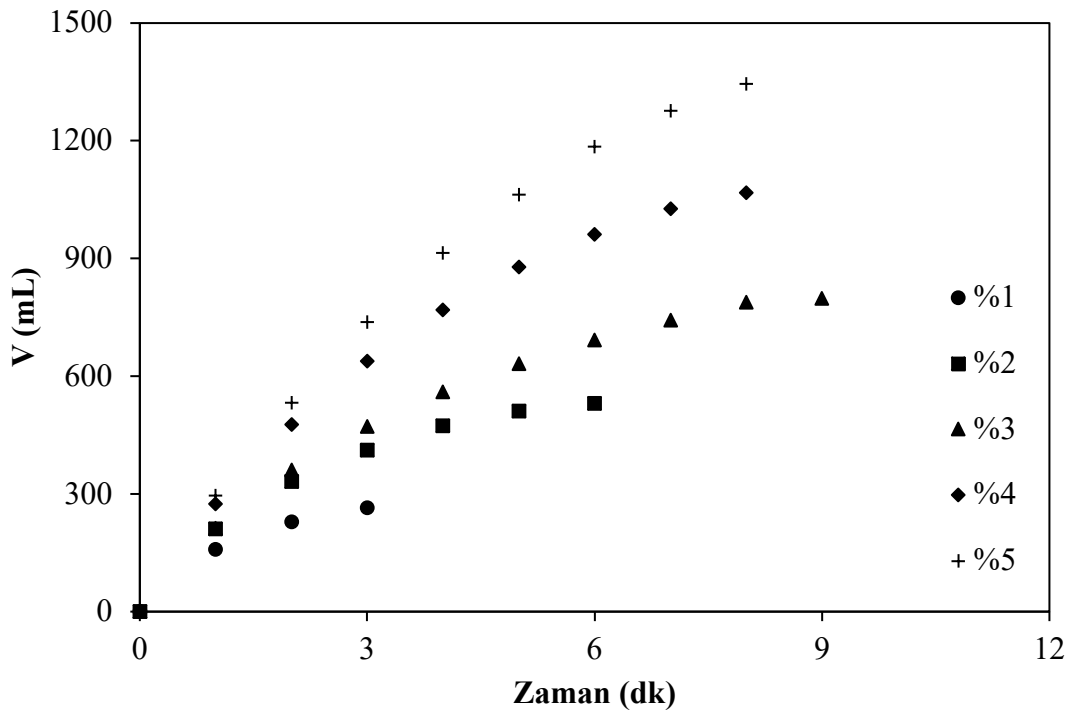


Şekil 6.56. CoB/Zeolit katalizörü ile farklı NaOH miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

6.4.1.3. NaBH₄ miktarının etkisi

CoB/Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan deneylerde NaBH₄ miktarının hidrojen üretim hacmine etkisi Şekil 6.57’de gösterildi. Kütlece NaBH₄ miktarının %1’den %3’e artmasıyla tepkime hızında dikkate değer değişme olmamasına rağmen, %4 ve %5’te hissedilir artışlar oldu. Kütlece NaBH₄ miktarı arttıkça yüzde verim ve toplanan hidrojen hacmi arttı. Bunun nedeni, çözelti ortamındaki NaBH₄ miktarı arttıkça bu kimyasalın oluşturabileceği teorik hidrojen miktarının da artacak olmasıdır.

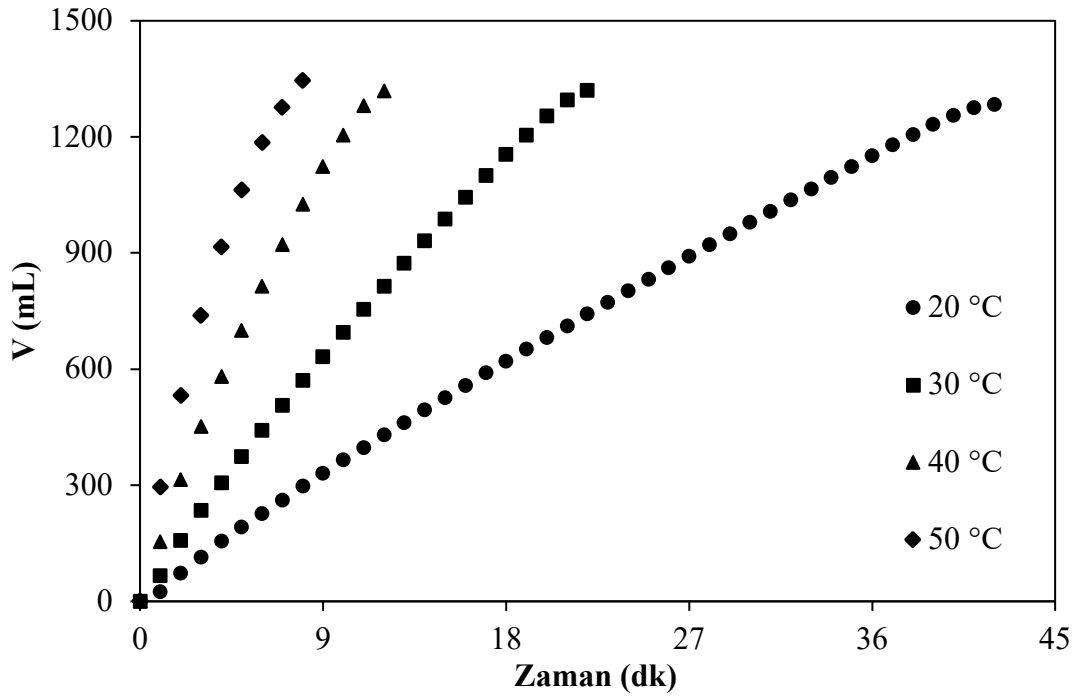
NaBH₄ derişiminin artması, daha yüksek hidrojen depolaması sağlar, ancak fazla NaBH₄ derişimi, düşük çözünürlüğü nedeniyle aktif bölgeleri bloke edebilecek daha yüksek miktarda NaBO₂ üretimi yapar (Horoz vd., 2020). Bu nedenle daha yüksek miktarda NaBH₄ derişimlerinde çalışılmamıştır.



Şekil 6.57. CoB/Zeolit katalizörü ile farklı NaBH₄ miktarlarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, 50 °C).

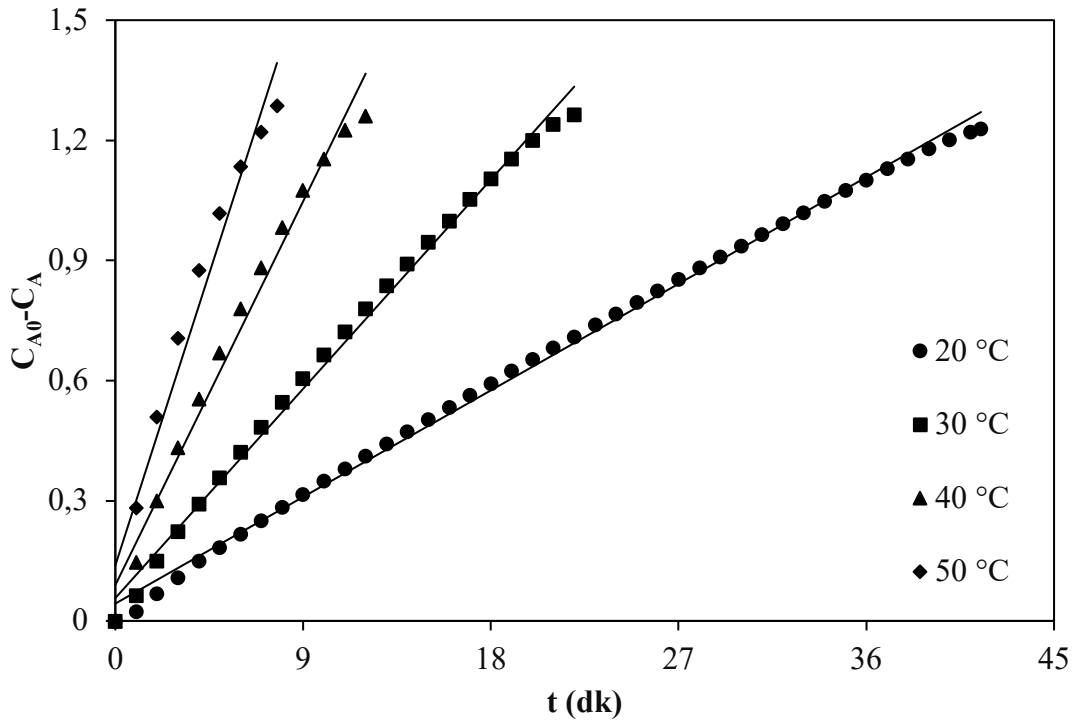
6.4.1.4. Sıcaklığın etkisi

CoB/Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde sıcaklığın etkisi Şekil 6.58’de gösterildi. Sıcaklığın 20 °C’den 50 °C’ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı ve tepkime hızı 308,78 mL/dk.g_{kat} değerinden 1732,02 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi. Bentonit desteği ile hazırlanan CoB/Bentonit katalizöründe tepkime hızları 20 °C’de 72,41 mL/dk.g_{kat} ve 50 °C’de 576,54 mL/dk.g_{kat} idi (Bkz. Bölüm 6.2.1.4). Bu sonuçlar zeolit desteği üzerinde hazırlanan CoB katalizörünün bentonit desteği üzerinde hazırlanana göre üç kattan daha hızlı hidrojen üretimi gerçekleştirdiğini göstermektedir.

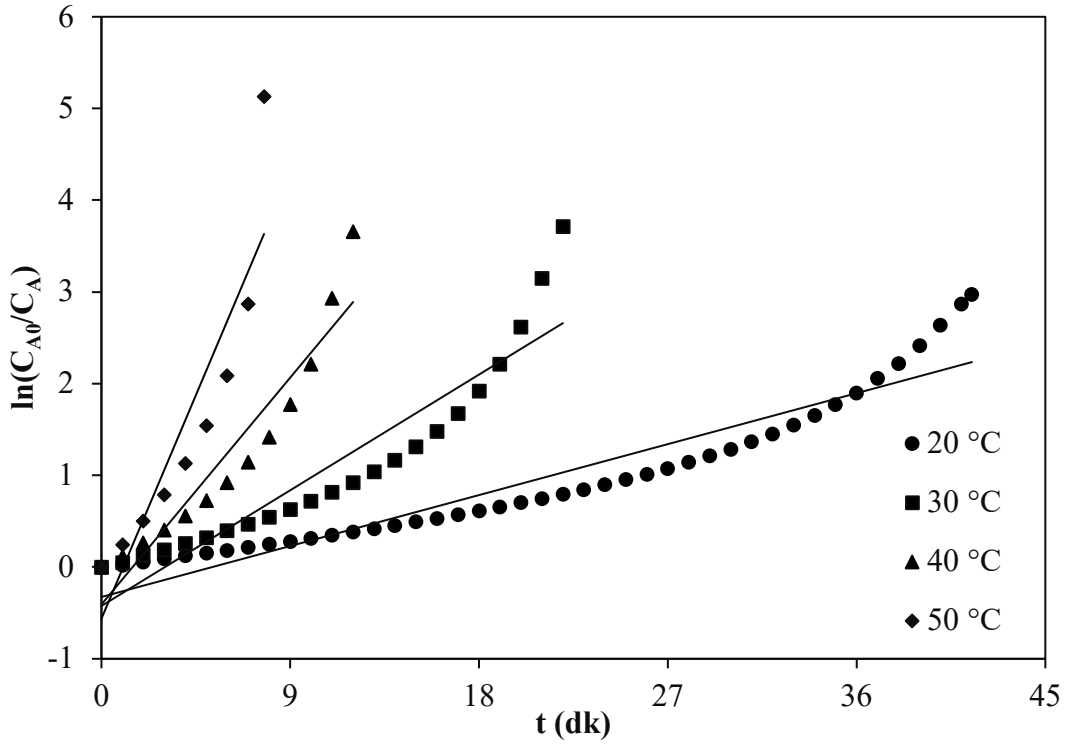


Şekil 6.58. CoB/Zeolit katalizörü ile farklı tepkime sıcaklıklarında hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄).

Sodyum borhidrürün CoB/Zeolit katalizörü üzerinde yürüyen hidroliz tepkimesi için t 'ye karşı $C_{A_0} - C_A$ değerlerini gösteren sıfırıncı mertebeden kinetik model grafiği ve t 'ye karşı $\ln(C_{A_0}/C_A)$ değerlerini gösteren birinci mertebeden kinetik model grafiği Şekil 6.59 ve 6.60'ta verildi. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları belirlendi ve Çizelge 6.17'de verildi.



Şekil 6.59. CoB/Zeolit katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği



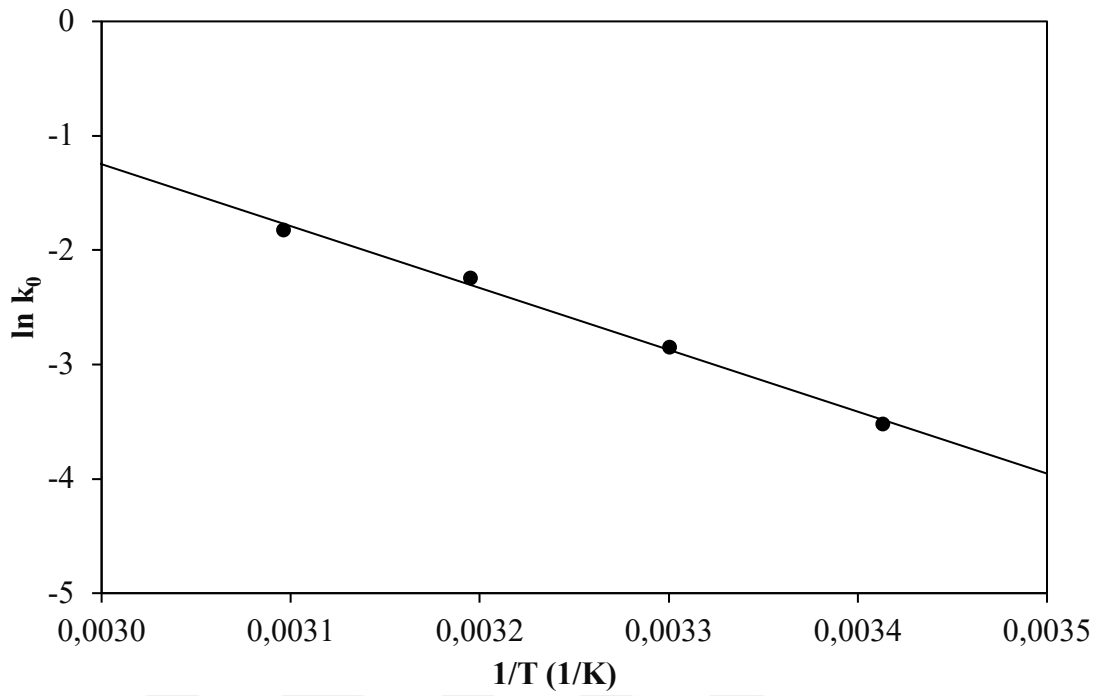
Şekil 6.60. CoB/Zeolit katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği

Çizelge 6.17. CoB/Zeolit katalizörü için belirlenen sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları

T (°C)	Sıfırıncı mertebe		Birinci mertebe	
	k_0 (mol/L.dk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0296	0,9974	0,0617	0,9018
30	0,0580	0,9945	0,1402	0,8704
40	0,1064	0,9835	0,2749	0,9024
50	0,1619	0,9647	0,5412	0,8179

Şekil 6.59 ve 6.60'tan daha yüksek determinasyon katsayılarına sahip, deneysel noktalara daha yakın kinetik doğrular vermesi nedeniyle sıfırıncı mertebe kinetik modelin hidroliz tepkimesini ifade etmede daha uygun olduğu anlaşılmaktadır.

Sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinin CoB/Zeolit katalizörü için aktivasyon enerjisi, sıfırıncı mertebeden kinetik hız sabitleri kullanılarak Arrhenius eşitliğine göre hesaplandı (Bkz. Denklem 6.2). CoB/Zeolit için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği Şekil 6.61'de verildi. CoB/Zeolit katalizörü için aktivasyon enerjisi 44,98 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu sonuç bentonit destek malzemesiyle hazırlanan katalizöre (55,62 kJ/mol) göre oldukça düşüktür.



Şekil 6.61. CoB/Zeolit katalizörü için 1/T'ye karşı $\ln k_0$ grafiği

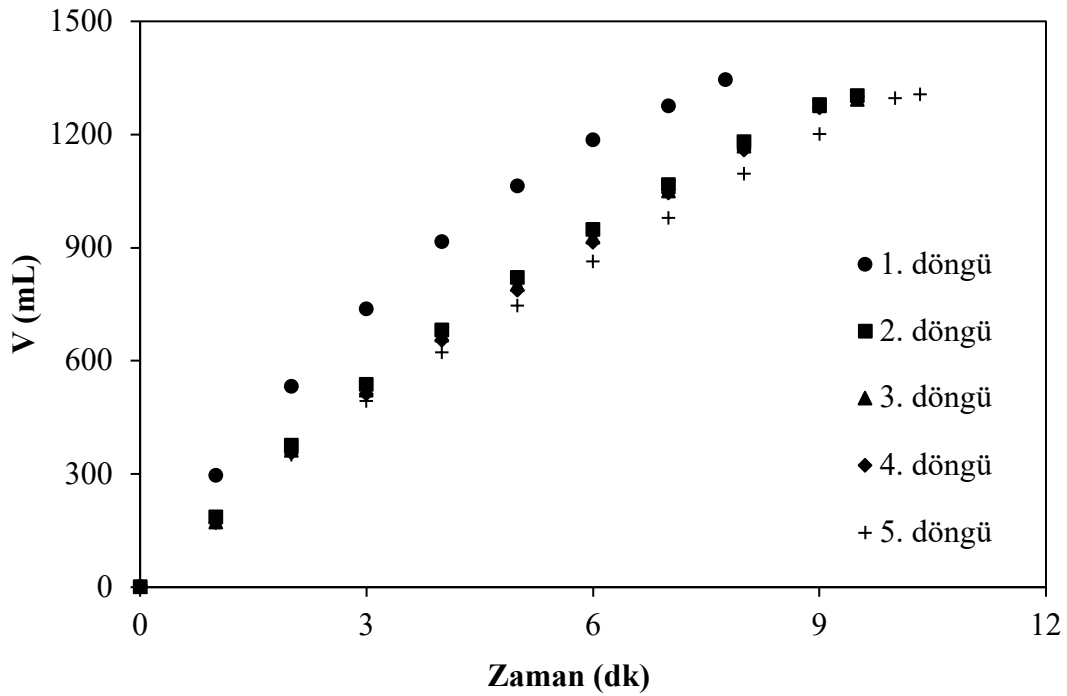
Sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanılan zeolit destekli çeşitli katalizörler için rapor edilen aktivasyon enerjileri mevcut çalışmada bulunan değerle birlikte Çizelge 6.18'de verildi. Çizelge 6.18'den CoB/Zeolit katalizörünün zeolit destek malzemesiyle hazırlanan katalizörlerle karşılaştırıldığında daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.18. NaBH₄ hidrolizi için kullanılan zeolit destekli katalizörlerin aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması

Katalizör	Ea (kJ/mol)	Kaynak
CoB/Zeolit	44,98	Bu çalışma
CoB/ZIF-8	57,72	Li vd., 2018
Co/Zeolit-X	48	Manna vd., 2014
CoB/Zeolit	42,45	Saka vd., 2020
Cu(0)-Zeolit-Y	51,8	Zahmakıran vd, 2010
NiCo ₂ O ₄ /Zeolit	55,79	Xin vd., 2019
CoB/USY (Zeolit)	65,9	Zhao vd., 2016

6.4.1.5. CoB/Zeolit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

CoB/Zeolit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği 5 döngü için incelendi. 5 döngü için hidrojen üretim hacminin zamana göre değişimini gösteren grafik Şekil 6.62’de verildi. Her bir döngü için tepkime süresi, toplanan hidrojen hacmi, yüzde verim ve tepkime hızı Çizelge 6.19’da verildi. Şekil 6.62’den CoB/Zeolit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği incelendiğinde 2, 3 ve 4. döngülerde 1. döngüdeki katalitik aktivitenin yaklaşık %80’i korunurken, 5. döngüde bu oran %73’e düşmüştür.



Şekil 6.62. CoB/Zeolit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

Çizelge 6.19 incelendiğinde 2., 3. ve 4. döngülerde tepkime hızlarının ilk döngüden düşük olmakla birlikte, neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Ayrıca, her döngü sonunda %96’nın üzerinde dönüşüm sağlanmıştır.

Çizelge 6.19. CoB/Zeolit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

Deney sonuçları	Döngü				
	1	2	3	4	5
Tepkime süresi (dk)	7,75	9,50	9,33	9,43	10,33
Toplanan hacim (mL)	1345	1303	1292	1300	1306
Verim (%)	99,26	96,23	95,42	96,01	96,45
Tepkime hızı (mL/dk.gkat)	1732,02	1360,69	1384,78	1369,00	1261,76

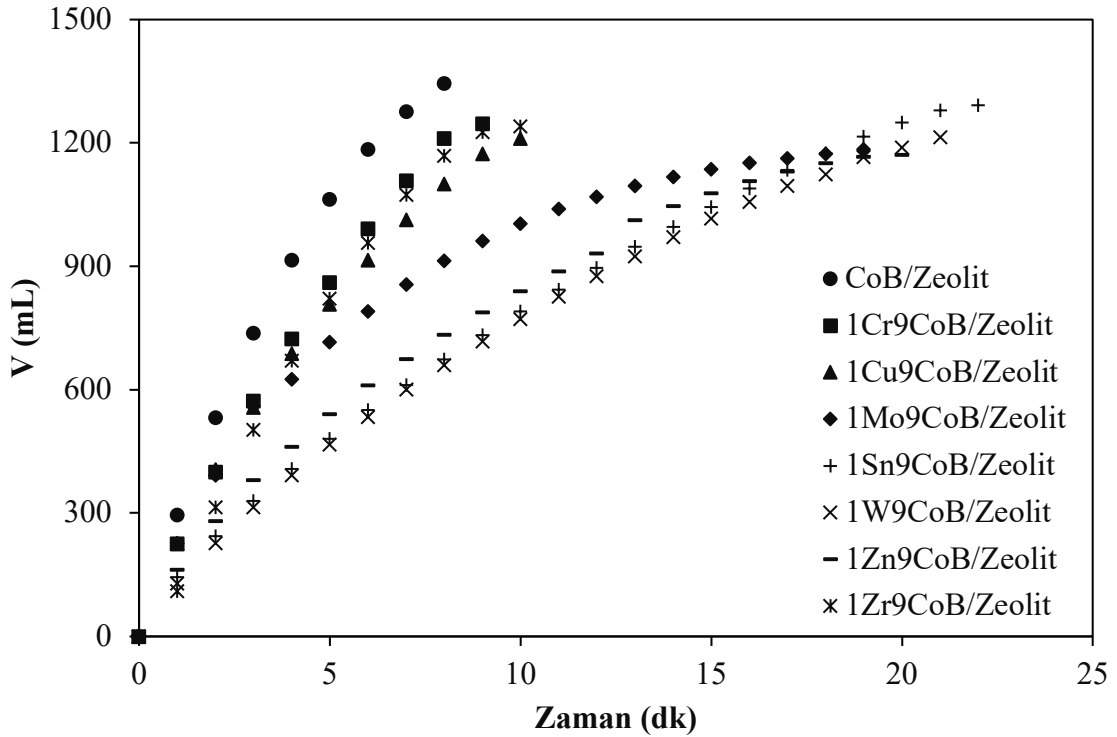
Çizelge 6.20’de çeşitli desteksiz ve destekli katalizörlerin döngülerden sonra katalitik aktiviteleri verildi. Desteksiz olarak hazırlanan CoB katalizörünün 3. döngü sonrasında aktivitesini tamamen yitirdiği belirtilmektedir (Shen vd., 2015 b). Bu çalışmada hazırlanan zeolit destekli katalizörün aktivitesinin %73’ünü 5 döngü sonrasında hala koruduğu görülmektedir (Çizelge 6.19). Diğer katalizörlerle kıyaslandığında CoB/Zeolit katalizörünün tekrar kullanım açısından oldukça iyi bir değer sergilediği söylenebilir.

Çizelge 6.20. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğinin karşılaştırılması

Katalizör	Katalitik aktivite	Döngü	Kaynak
CoB/Zeolit	%73	5	Bu çalışma
Co-La-Zr-B	%75	4	Loghmani ve Shojaei, 2013
Co _{0.7} Mo _{0.3} /3DGO	%56	5	Li vd., 2019
Co-Mo-B/Ni köpük	%47,5	5	Wang vd., 2019
3W-3CoB/Ag-TiO ₂	%50	5	Shen vd., 2015 b
CoB	-	3	
Co-Mo-B/CC	%75	3	Wang vd., 2020

6.4.2. MCoB/Zeolit katalizörleri ile yapılan deney sonuçları

Kobalt metaline ilaveten farklı metallerin katkısının incelenmesi için bakır, krom, molibden, kalay, tungsten, çinko ve zirkonyum metalleri (M) kullanılarak MCoB/Zeolit katalizörleri hazırlandı. MCoB/Zeolit katalizörleri M+Co/(M+Co+destek malzemesi) oranı kütlece %10 olacak şekilde hazırlandı. Kobalt oranı kütlece %9'da, metal oranı ise %1'de sabit tutuldu. Kütlece %1 M ve %9 Co içeren MCoB/Zeolit katalizörleri emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemleri kullanılarak sentezlendi. Bu katalizörlerin aktivitelerinin incelenmesi amacıyla, sodyum borhidrürün hidroliz tepkimeleri ceketli-ısıtıcılı cam bir reaktörde gerçekleştirildi. Katalizörlerin hidrojen üretim verimine etkileri incelendi. Diğer deney parametreleri her bir katalizör için sabit tutuldu (katalizör miktarı 0,1 g; NaBH₄ miktarı kütl. %5; NaOH miktarı kütl. %5; sıcaklık 50 °C). Sonuçlar Şekil 6.63 ve Çizelge 6.21'de verildi.



Şekil 6.63. Farklı metallerle hazırlanan MCoB/Zeolit katalizörleri için hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, kütl. %5 NaOH, kütl. %5 NaBH₄, 50 °C)

Çizelge 6.21. Farklı metallerle hazırlanan MCoB/Zeolit katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney sonuçları	Metal türü							
	Co	Cr+Co	Cu+Co	Mo+Co	Sn+Co	W+Co	Zn+Co	Zr+Co
Tepkime süresi (dk)	7,75	8,50	9,75	18,50	21,50	21,00	21,00	10,00
Toplanan hacim (mL)	1345	1246	1211	1185	1291	1214	1170	1241
Verim (%)	99,26	91,96	89,50	87,45	95,28	89,73	86,35	91,59
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	1732,02	1455,69	1239,57	640,54	599,87	576,37	554,37	1237,29

Farklı metaller ile hazırlanan katalizörlerle yapılan deneyler sonucunda krom ve bakır metalinin diğer metallere göre daha yüksek tepkime hızına sahip olduğu bulundu. 1Cr9CoB/Zeolit ve 1Cu9CoB/Zeolit katalizörlerinin sırasıyla tepkime hızları 1455,69 mL/dk.g_{kat} ve 1239,57 mL/dk.g_{kat} olarak belirlendi. Ancak, metal ilave edilen tüm katalizörlerin CoB/Zeolit katalizörüne göre daha düşük tepkime hızına sahip olduğu saptandı.

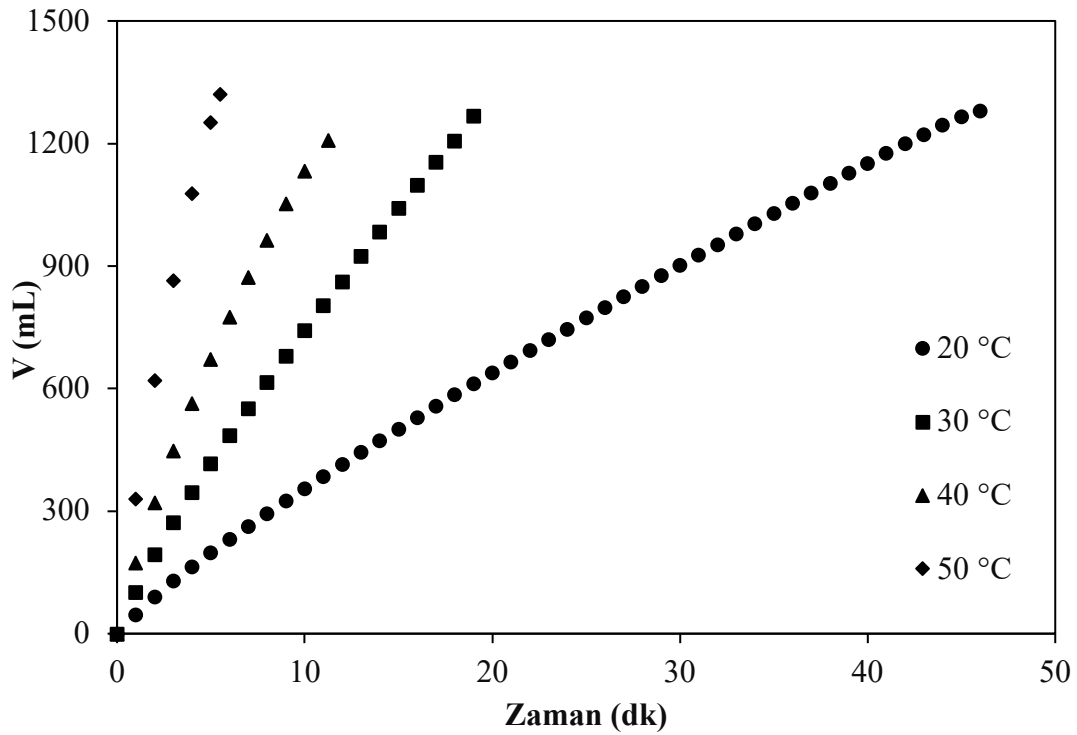
Katalizör hazırlama aşamasında çözücü olarak kullanılan su ile zirkonyumun ve molibdenin güçlü bir tepkime vermesi (hızlı gaz çıkışı) nedeniyle katalizörler çözücü olarak etanol kullanılarak tekrar hazırlandı. En yüksek tepkime hızına sahip krom, bakır, molibden ve zirkonyum metali seçilerek metal oranının etkisi incelendi. Çözücü olarak etanol kullanılan katalizörlerin deney sonuçları ilerleyen bölümlerde verildi.

6.4.3. MCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deney sonuçları

Çözücü olarak etanol kullanılmasının katalitik aktiviteye etkisinin araştırılması için CoB/Zeolit-E katalizörü hazırlandı. Ayrıca kobalt metaline ilaveten çeşitli oranlarda katalizöre eklenen Cr, Cu, Mo ve Zr metallerinin (M) hazırlanan MCoB/Zeolit-E katalizörlerinin aktivitesine etkileri araştırıldı. Bu katalizörlerin aktivitelerinin incelenmesi amacıyla, sodyum borhidrürün hidroliz tepkimeleri ceketli-ısıtıcılı cam reaktörde yapıldı. Katalizör türünün hidrojen üretim verimine etkisi incelendi. Diğer deney parametreleri sabit tutuldu (katalizör miktarı 0,1 g; NaBH₄ miktarı küt. %5; NaOH miktarı küt. %5; sıcaklık 50 °C). Ayrıca en iyi metal oranlarındaki katalizörler ile hidrojen üretim hızına sıcaklığın etkisi incelendi.

6.4.3.1. CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deney sonuçları

CoB/Zeolit-E katalizörü kullanılarak yapılan hidroliz deneylerinde hidrojen üretim hacmine sıcaklığın etkisi 20-50 °C aralığında incelendi. Sonuçlar Şekil 6.64 ve Çizelge 6.22’de verildi. Şekil 6.64’ten sıcaklığın 20 °C’den 50 °C’ye artmasıyla tepkime süresinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında tepkime hızı 275,78 mL/dk.g_{kat} değerinden 2400 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi. CoB/Zeolit için 20 °C ve 50 °C’de hidrojen üretim hızları sırasıyla 308,78 ve 1732,02 mL/dk.g_{kat} idi (Çizelge 6.16). CoB/Zeolit katalizörü ile karşılaştırıldığında CoB/Zeolit-E katalizörünün 20 °C’de daha düşük tepkime hızına sahipken 50 °C’de daha yüksek tepkime hızına sahip olduğu anlaşılmaktadır.

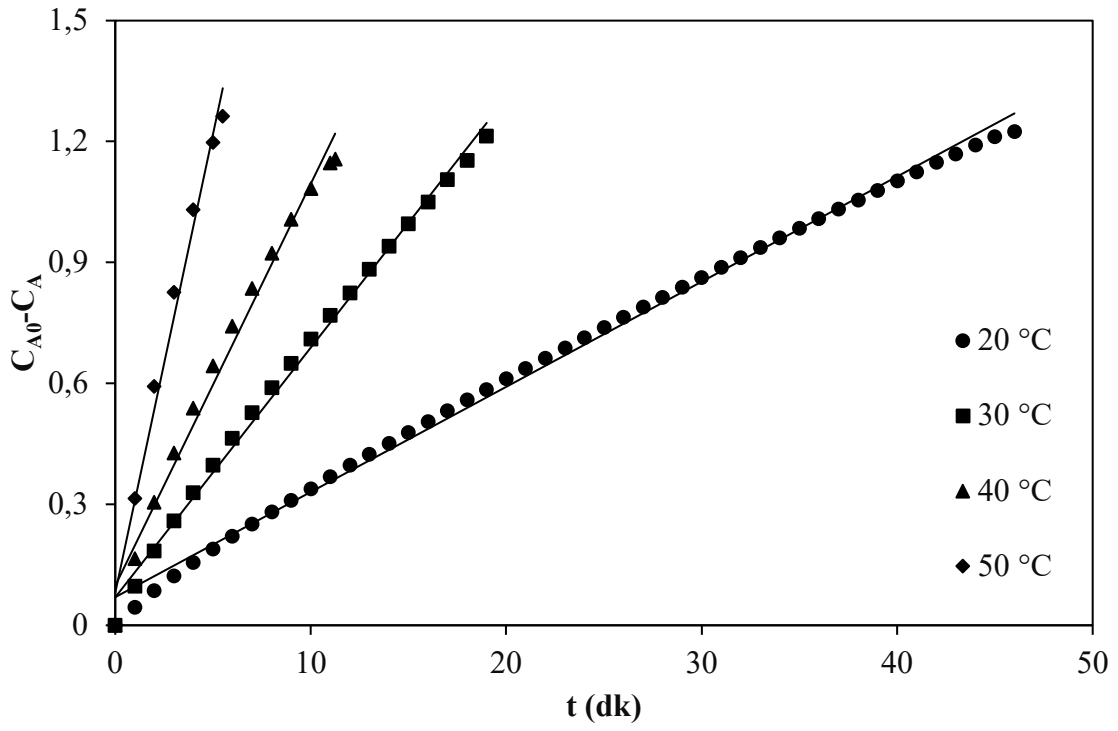


Şekil 6.64. CoB/Zeolit-E katalizörünün farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄)

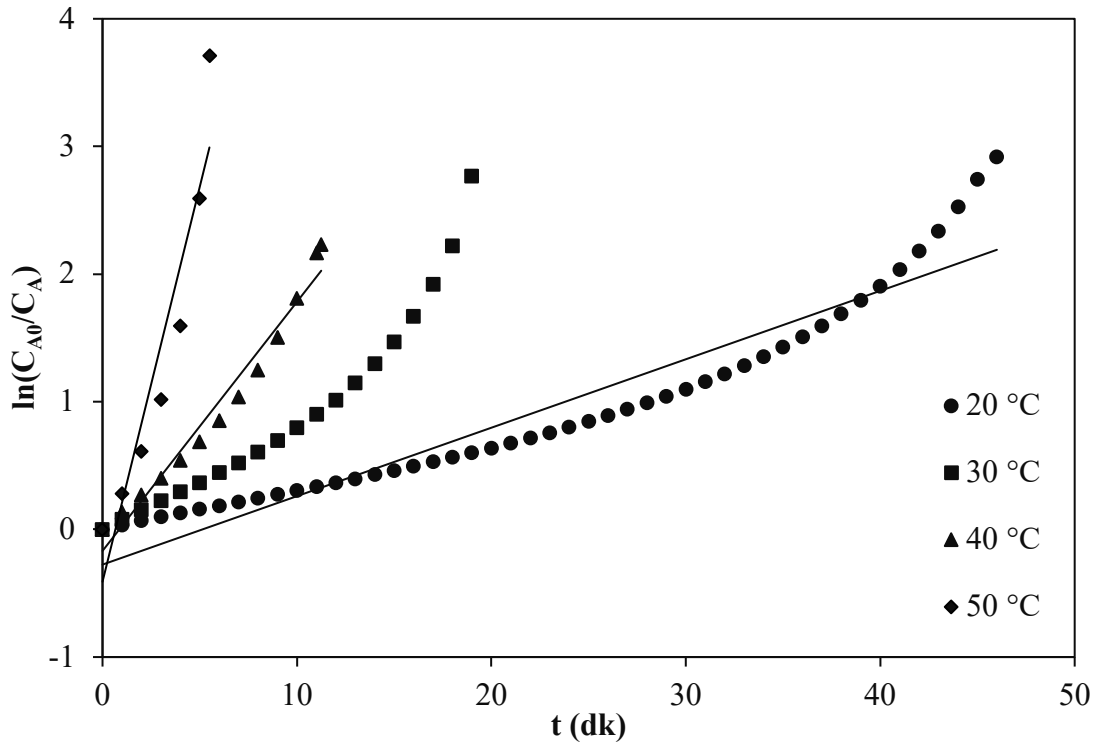
Çizelge 6.22. CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney sonuçları	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
Tepkime süresi (dk)	46,00	19,33	11,25	5,50
Toplanan hacim (mL)	1280	1268	1208	1320
Verim (%)	94,60	93,72	89,28	97,56
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	275,78	655,98	1065,26	2400,00

CoB/Zeolit-E katalizörü üzerinde yürüten sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesi için t 'ye karşı $C_{A_0} - C_A$ değerlerini gösteren sıfırıncı mertebeden kinetik model grafiği ve t 'ye karşı $\ln(C_{A_0}/C_A)$ değerlerini gösteren birinci mertebeden kinetik model grafiği Şekil 6.65 ve 6.66'da verildi. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları belirlendi ve Çizelge 6.23'te verildi.



Şekil 6.65. CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği

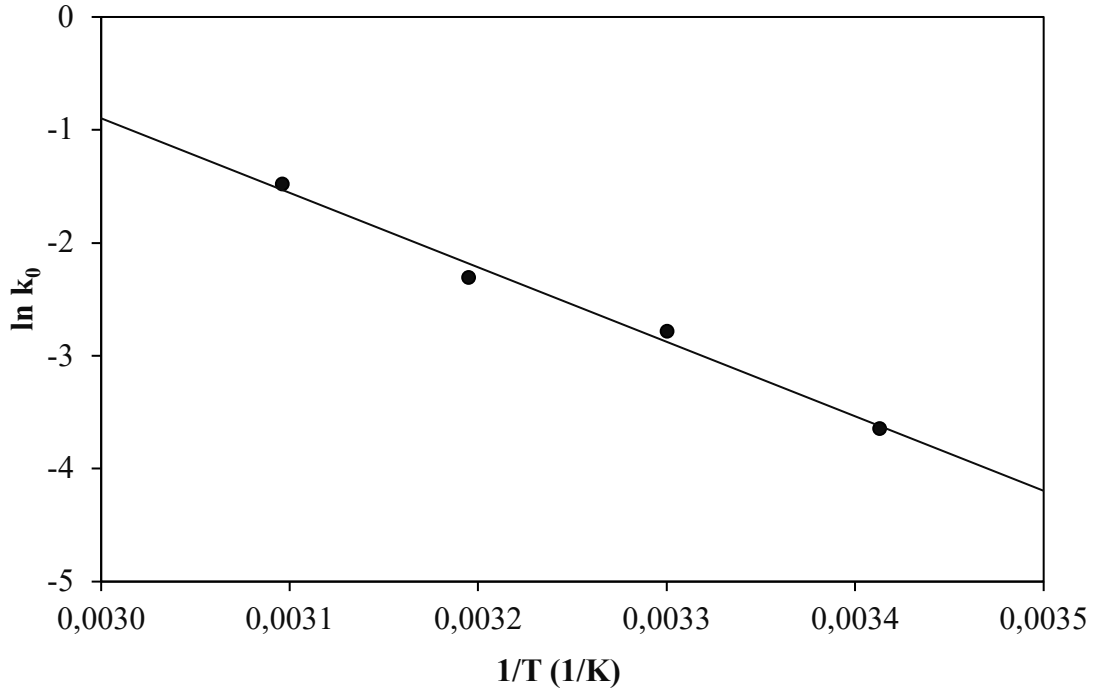


Şekil 6.66. CoB/Zeolit-E katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği

Çizelge 6.23. CoB/Zeolit-E katalizörü için belirlenen sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları

T (°C)	Sıfırıncı mertebe		Birinci mertebe	
	k_0 (mol/L.dk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0261	0,9965	0,0536	0,9119
30	0,0619	0,9952	0,1232	0,9152
40	0,0997	0,9848	0,1951	0,9678
50	0,2275	0,9843	0,6185	0,8933

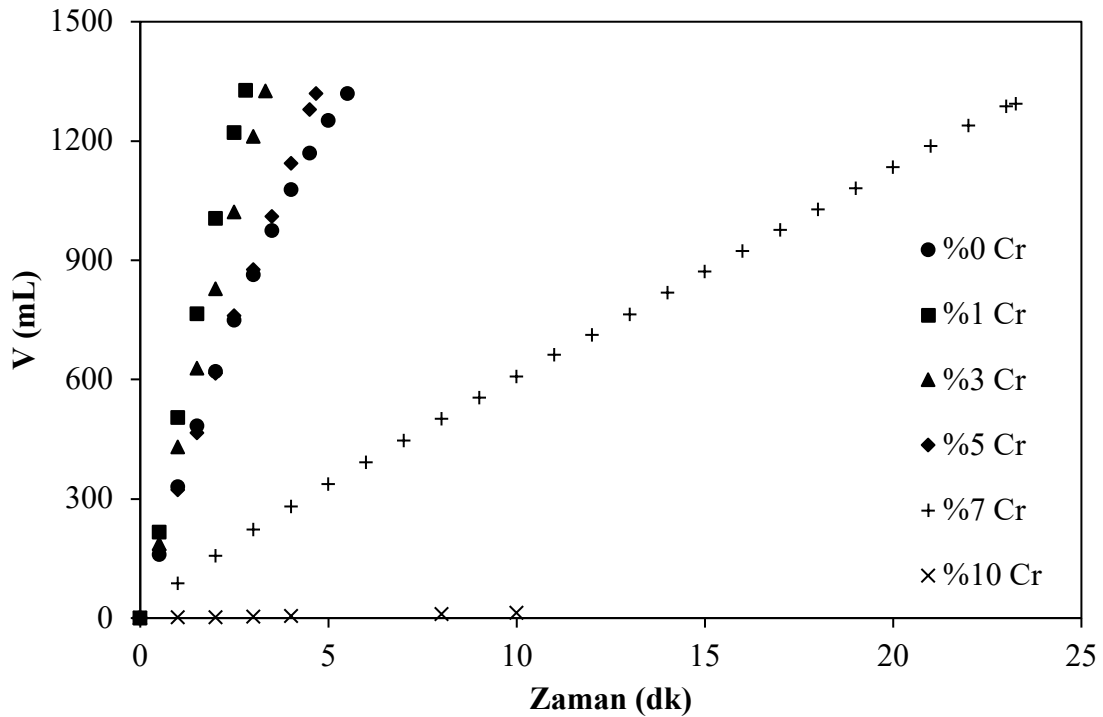
Şekil 6.65 ve 6.66 incelendiğinde CoB/Zeolit-E katalizörü varlığında gerçekleşen hidroliz tepkimesinin sıfırıncı mertebe kinetik modele uygun olduğu belirlendi. CoB/Zeolit-E için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği Şekil 6.67'de verildi. CoB/Zeolit-E katalizörü için aktivasyon enerjisi 54,85 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu sonuç CoB/Zeolit katalizörüne (44,98 kJ/mol) kıyasla yüksektir.



Şekil 6.67. CoB/Zeolit-E katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği

6.4.3.2. CrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deney sonuçları

CrCoB/Zeolit-E katalizörleri Cr+Co = %10 olacak şekilde, farklı (%0-1-3-5-7-10) Cr oranları ile hazırlandı ve deney sonuçları Şekil 6.68 ile Çizelge 6.24'te verildi. Çizelge 6.24 incelendiğinde Cr miktarı %1-5 arasında olan katalizörler için tepkime hızının CoB/Zeolit-E (%0 Cr) katalizöründen daha yüksek olduğu bulundu. %1, 3 ve 5 Cr oranları için tepkime hızlarının sırasıyla 4711,02; 3962,17 ve 2815,96 mL/dk. g_{kat} olduğu saptandı. Krom oranının %7'ye artmasıyla tepkime hızı önemli derecede düştü (Şekil 6.68). %10 Cr içeren CrB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deney sonucunda ise 10 dk sonunda sadece 13,59 mL hidrojen gazı toplandı. 10 dk sonunda üretilen hidrojen hacmi oldukça düşük olduğundan bu süre sonunda sonlandırıldı. Sonuç olarak, krom miktarı %1-5 arasında iken tepkime hızında artış gözlemlendi ve en yüksek tepkime hızına sahip katalizör %1Cr9CoB/Zeolit-E olarak belirlendi.

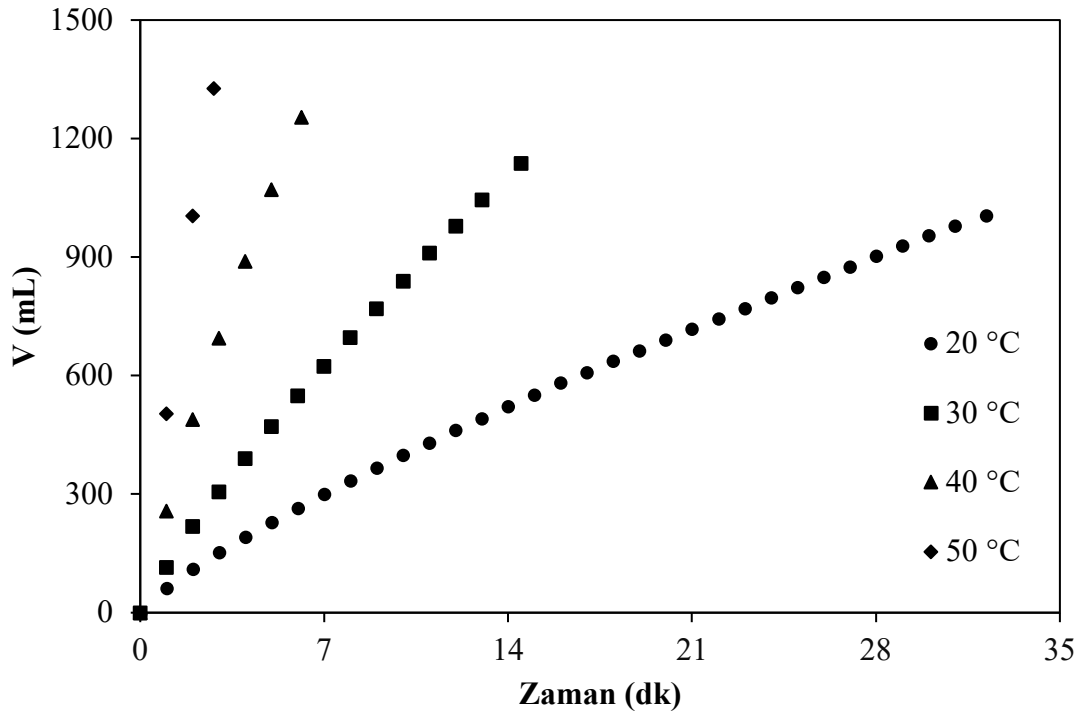


Şekil 6.68. Farklı oranlarda Cr içeren CrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

Çizelge 6.24. Farklı oranlarda Cr içeren CrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney sonuçları	Cr oranı					
	%0	%1	%3	%5	%7	%10
Tepkime süresi (dk)	5,50	2,80	3,33	4,67	23,25	10,0
Toplanan hacim (mL)	1320	1327	1326	1319	1294	13,59
Verim (%)	97,56	97,79	97,72	97,49	95,64	1,00
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	2400,00	4711,02	3962,17	2815,96	556,56	13,59

1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü kullanılarak farklı sıcaklıklarda (20-50 °C) yapılan hidroliz deney sonuçları Şekil 6.69 ve Çizelge 6.25'te verildi. Şekil 6.69'dan 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü ile sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı. Tepkime hızı ise sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla 310,56'dan 4711,02 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi. Patel vd.nin (2010) 25 °C'de Co-Cr-B katalizörü ile yaptığı çalışmada tepkime hızı 3400 mL/dk.g_{kat} olarak rapor edilmiştir. Bu katalizör için tepkime hızı yüksek olmakla birlikte, katalizörün desteksiz olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır.

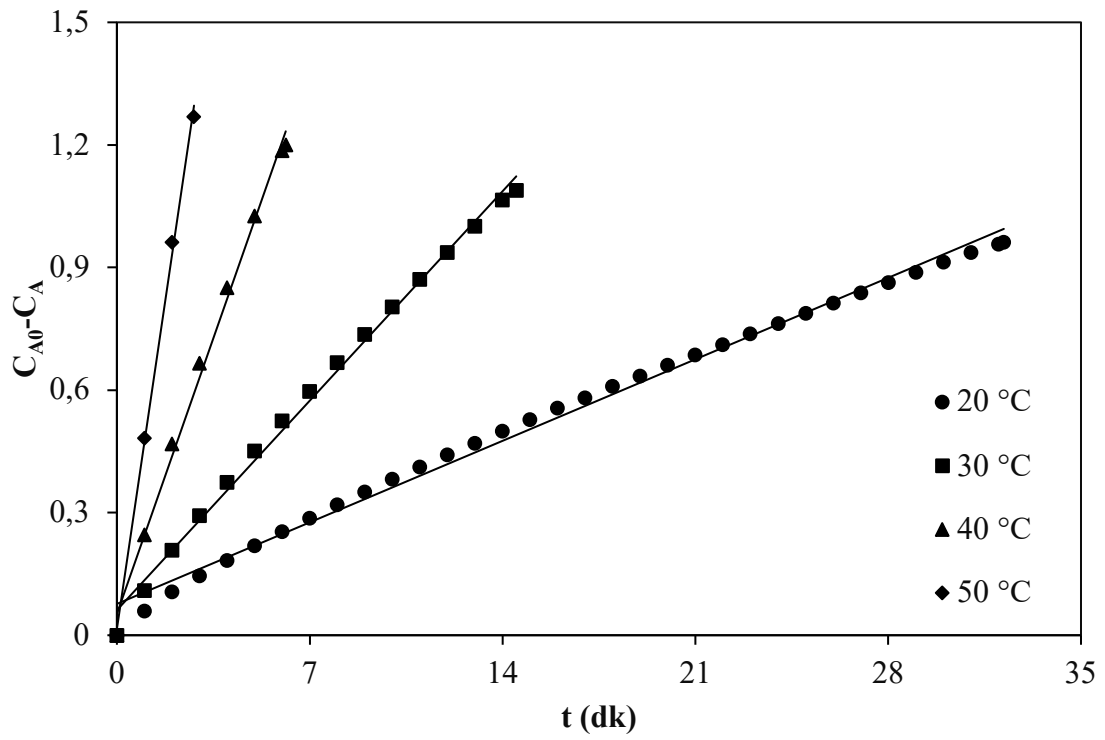


Şekil 6.69. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü ile farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄)

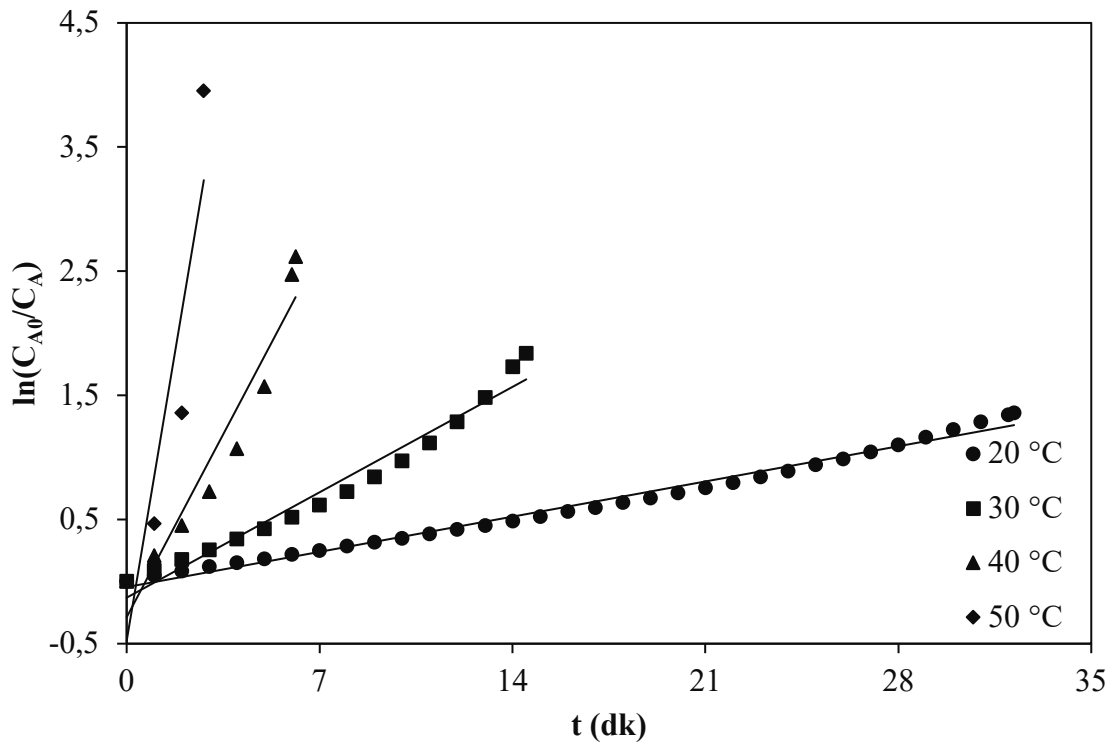
Çizelge 6.25. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deney sonuçları

Deney sonuçları	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
Tepkime süresi (dk)	32,20	14,50	6,13	2,80
Toplanan hacim (mL)	1006	1138	1254	1327
Verim (%)	74,35	83,92	92,55	97,79
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	310,56	784,83	2045,68	4711,02

1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü üzerinde gerçekleşen sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesi için t 'ye karşı $C_{A0} - C_A$ değerlerini gösteren sıfırıncı mertebeden kinetik model grafiği ve t 'ye karşı $\ln(C_{A0}/C_A)$ değerlerini gösteren birinci mertebeden kinetik model grafiği Şekil 6.70 ve 6.71'de verildi. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları belirlendi ve Çizelge 6.26'da verildi.



Şekil 6.70. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği

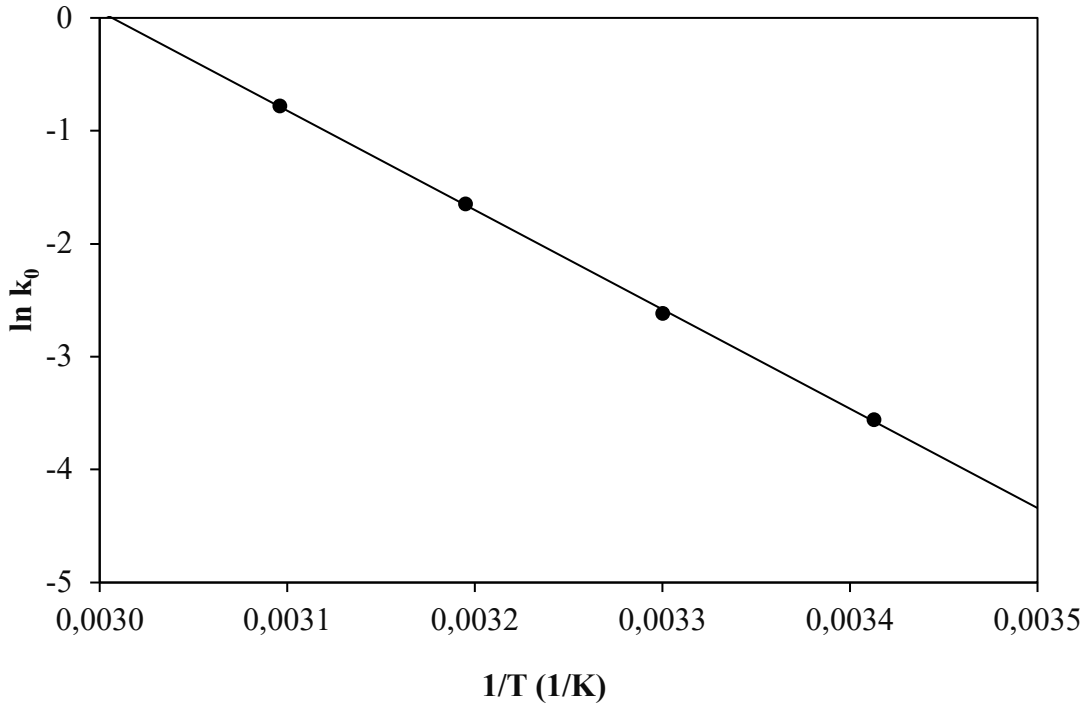


Şekil 6.71. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği

Çizelge 6.26. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü için belirlenen sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları

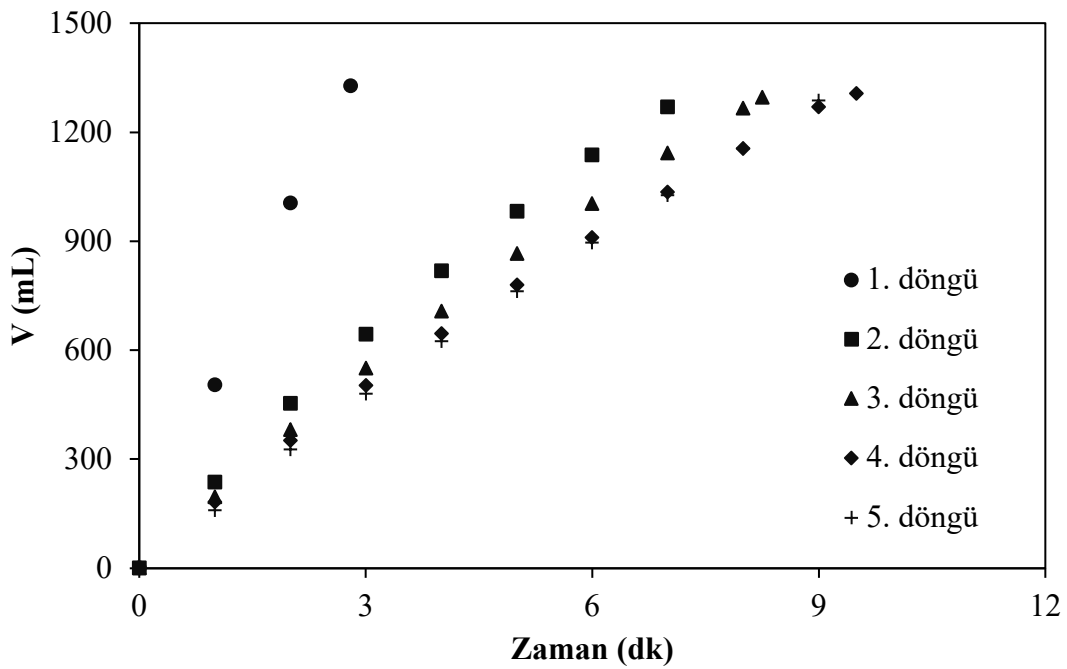
T (°C)	Sıfırıncı mertebe		Birinci mertebe	
	k_0 (mol/L.dk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0285	0,9931	0,0405	0,9880
30	0,0732	0,9949	0,1213	0,9662
40	0,1927	0,9945	0,4206	0,9297
50	0,4575	0,9978	1,3256	0,8335

Şekil 6.70 ve 6.71 incelendiğinde 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik modele uygun olduğu belirlendi. 1Cr9CoB/Zeolit-E için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği Şekil 6.72'de verildi. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü için aktivasyon enerjisi 73,13 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu sonuç CoB/Zeolit katalizörüne (44,98 kJ/mol) göre yüksektir.



Şekil 6.72. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği

1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün tekrar kullanılabilirliği 5 döngü için incelendi. 5 döngü için hidrojen üretim hacminin zamana göre değişimini gösteren grafik Şekil 6.73'te verildi. Her bir döngü için tepkime süresi, hidrojen üretim hacmi ve tepkime hızı Çizelge 6.27'de verildi. Çizelge 6.27 incelendiğinde 2. döngüde tepkime hızı önemli derecede azaldı. 3., 4. ve 5. döngüler de tepkime hızları biraz daha azalma eğilimi gösterdi (Şekil 6.73). 5 döngü sonunda ise katalitik aktivitesinin yaklaşık %29'unu koruduğu belirlendi. CoB/Zeolit ile karşılaştırıldığında, bu katalizörün ilk hızı koruma oranının çok daha düşük olduğu bulundu.



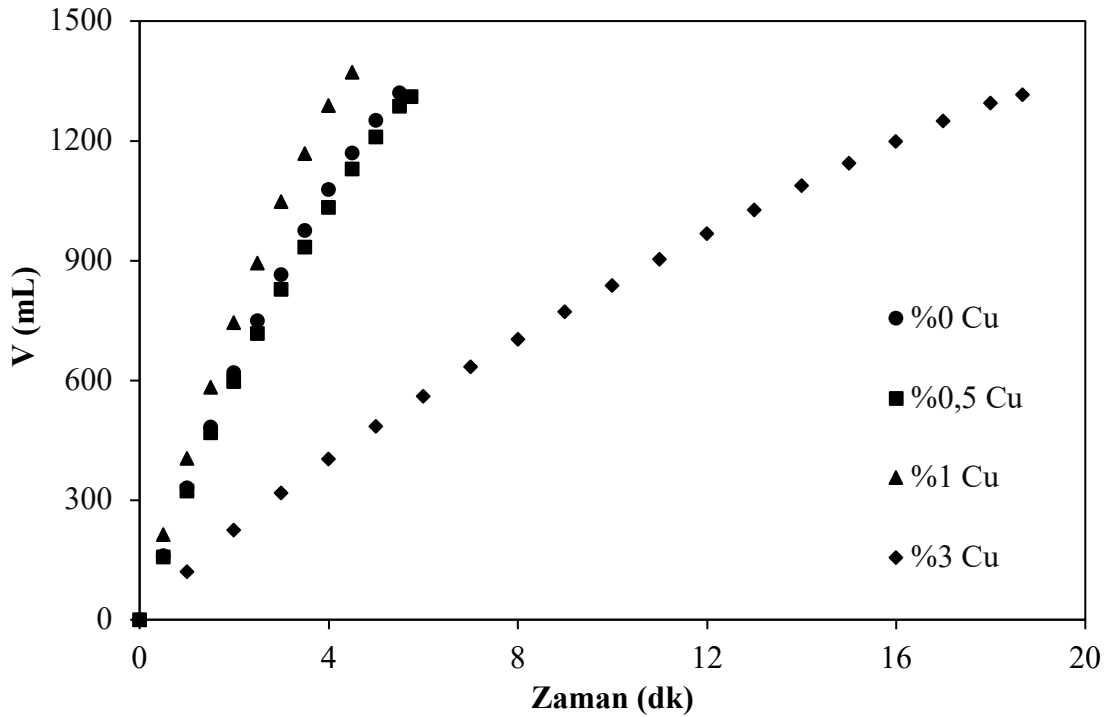
Şekil 6.73. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün tekrar kullanılabilirliği (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

Çizelge 6.27. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

Deney sonuçları	Döngü				
	1	2	3	4	5
Tepkime süresi (dk)	2,80	7,00	8,25	9,00	9,50
Toplanan hacim (mL)	1327	1269	1269	1306	1286
Verim (%)	97,79	93,65	93,65	96,38	94,91
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	4711,02	1812,86	1538,18	1451,11	1353,68

6.4.3.3. CuCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deney sonuçları

Cu+Co = %10 olacak şekilde, farklı (%0-0,5-1-3) Cu oranları ile hazırlanan CuCoB/Zeolit-E katalizörleriyle yapılan deney sonuçları Şekil 6.74 ve Çizelge 6.28’de verildi. Şekil 6.74’ten tepkime hızının Cu miktarı %1 iken en yüksek değere sahip olduğu bulundu. Ayrıca Cu miktarının %3’e artmasıyla tepkime hızı önemli derecede azaldı. %1 ve 3 Cu oranında sırasıyla tepkime hızları 3048,89 ve 700,83 mL/dk.g_{kat} değerlerindedir. %3 Cu oranında önemli derecede azalma olmasından dolayı %5 Cu çalışılmasına gerek duyulmadı. Sonuç olarak, bu gruptaki en iyi katalizör 1Cu9CoB/Zeolit-E olarak belirlendi.

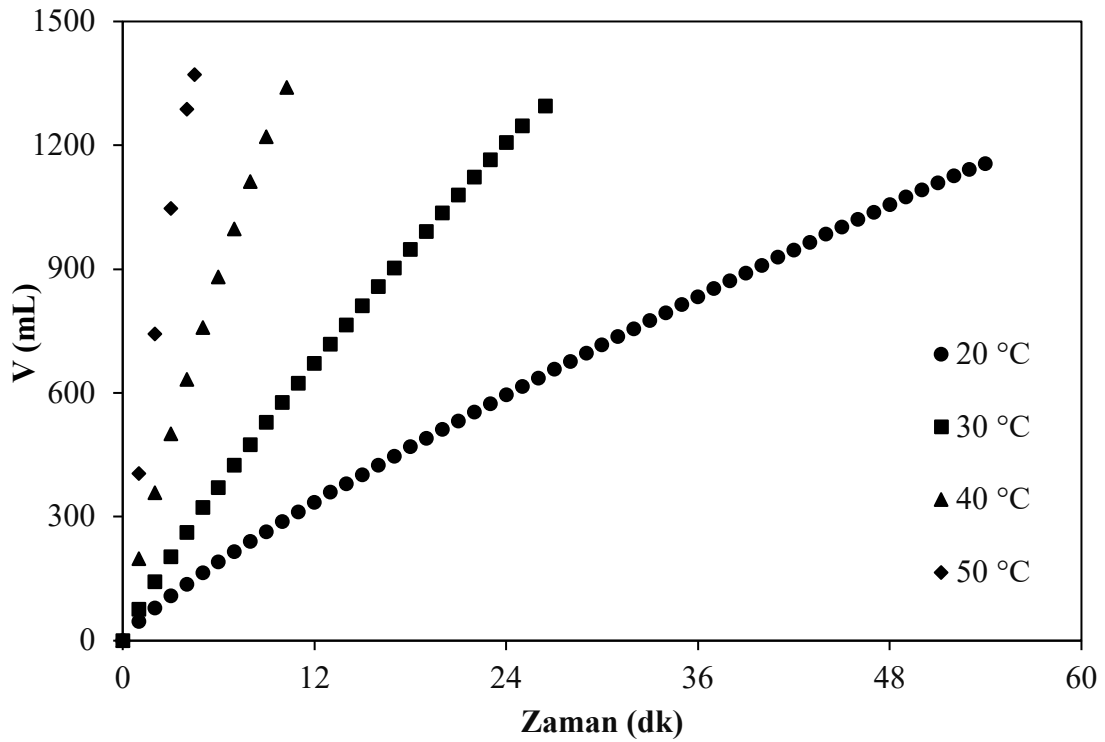


Şekil 6.74. Farklı oranlarda Cu içeren CuCoB/Zeolit-E katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin sıcaklıkla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

Çizelge 6.28. Farklı oranlarda Cu içeren Cu+CoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney sonuçları	Cu oranı			
	%0	%0,5	%1	%3
Tepkime süresi (dk)	5,50	5,75	4,00	18,67
Toplanan hacim (mL)	1320	1310	1372	1315
Verim (%)	97,56	96,68	100,00	97,72
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	2400,00	2278,26	3048,89	700,83

1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü ile farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçları Şekil 6.75 ve Çizelge 6.29’da verildi. Şekil 6.61’den sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 20 °C’den 50 °C’ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı ve tepkime hızı 213,22’den 3048,89 mL/dk.g_{kat} değerine arttı (Çizelge 6.29). Patel vd.nin (2010) 25 °C’de Co-Cu-B katalizörü ile yaptığı çalışmada tepkime hızı 2210 mL/dk.g_{kat} olarak bulunmuştur. İzgi vd.nin (2016) yaptığı çalışmada katalizör metanol çözücüsüyle hazırlanmış ve bu katalizörle sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi suda ve metanol varlığında yapıldığında tepkime hızı sırasıyla 734 ve 3998 mL/dk.g_{kat} olarak rapor edilmiştir.

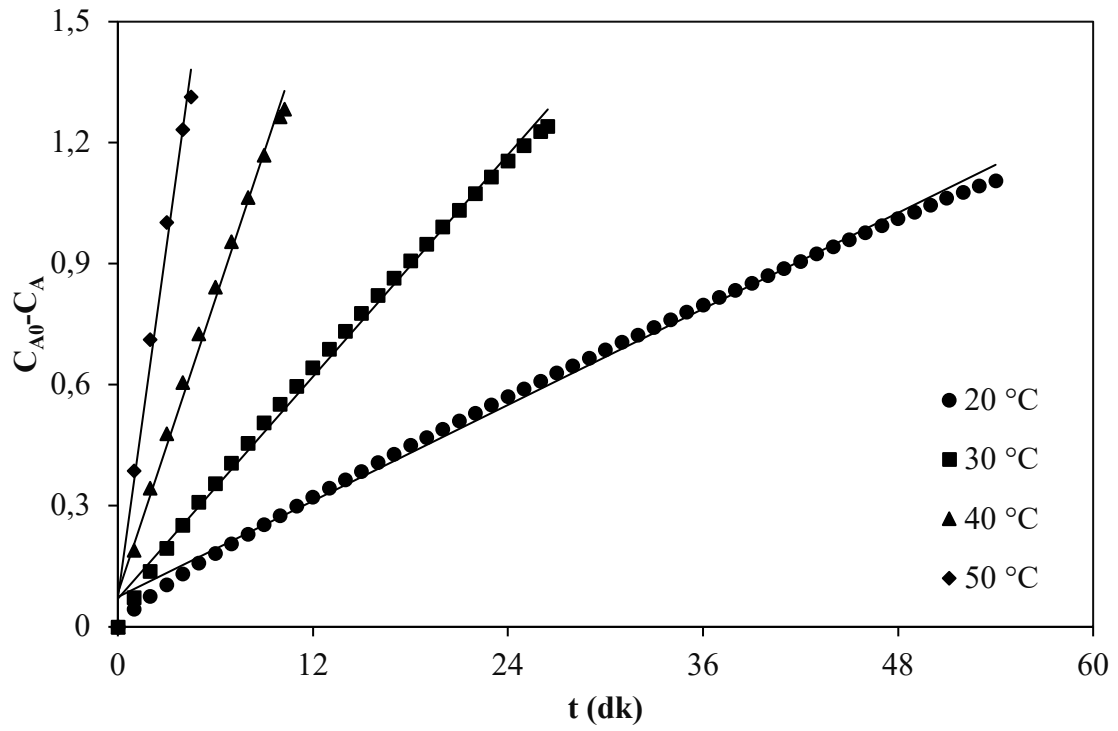


Şekil 6.75. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü ile farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄)

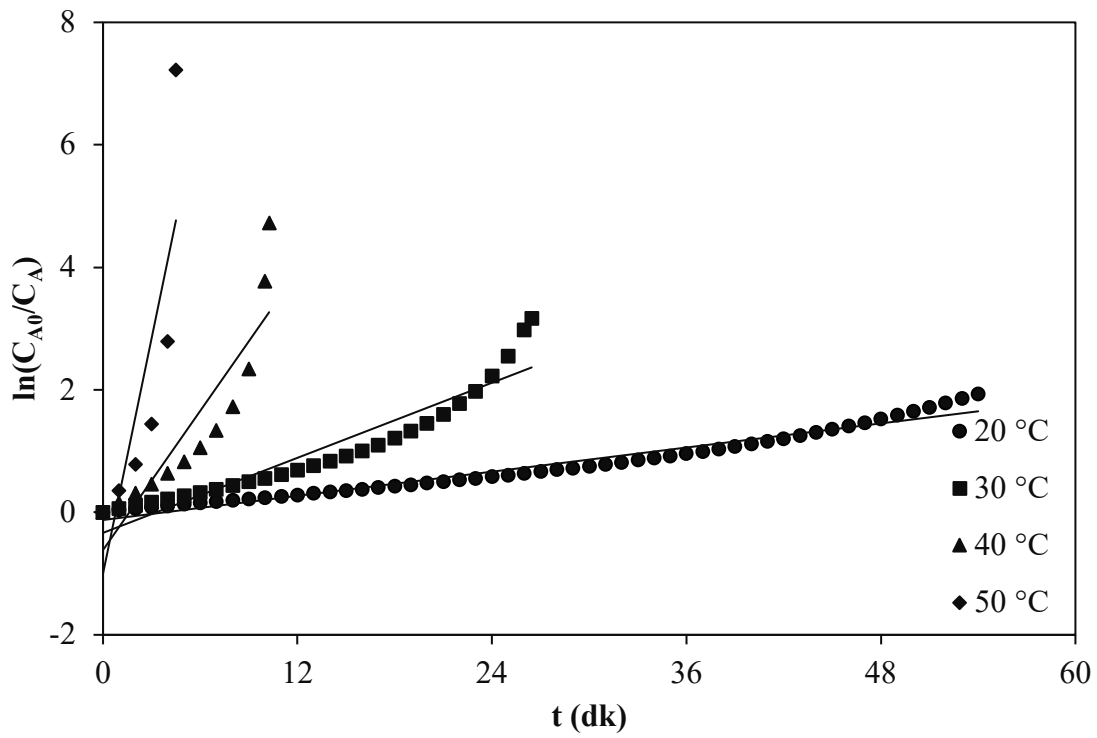
Çizelge 6.29. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney sonuçları	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
Tepkime süresi (dk)	54,00	26,45	10,25	4,50
Toplanan hacim (mL)	1156	1296	1341	1372
Verim (%)	85,31	95,50	98,89	100,00
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	213,22	489,98	1308,29	3048,89

Sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinin 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü varlığında t 'ye karşı $C_{A_0} - C_A$ değerlerini gösteren sıfırıncı mertebeden kinetik model grafiği ve t 'ye karşı $\ln(C_{A_0}/C_A)$ değerlerini gösteren birinci mertebeden kinetik model grafiği Şekil 6.76 ve Şekil 6.77'de verildi. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfırıncı ve birinci derece hız sabitleri ve determinasyon katsayıları belirlendi ve Çizelge 6.30'da verildi.



Şekil 6.76. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertbe kinetik model grafiği

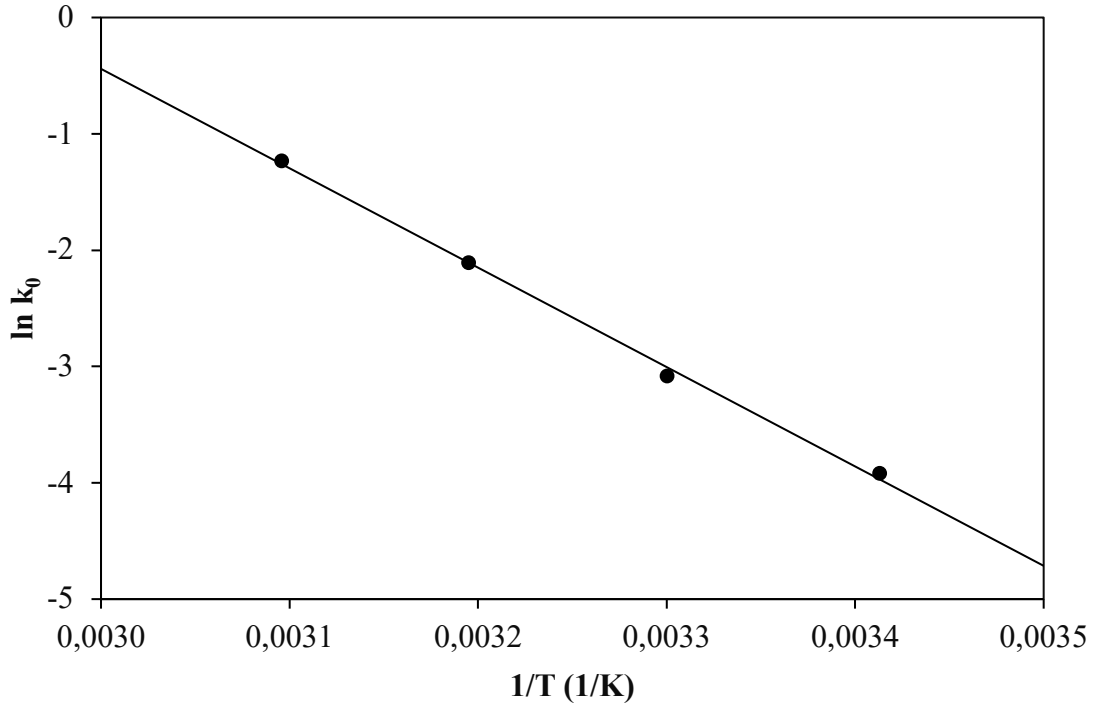


Şekil 6.77. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörünün birinci mertbe kinetik model grafiği

Çizelge 6.30. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü için belirlenen sıfıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları

T (°C)	Sıfıncı mertebe		Birinci mertebe	
	k_0 (mol/L.dk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0198	0,9957	0,0329	0,9659
30	0,0459	0,9957	0,1021	0,8919
40	0,1214	0,9922	0,3787	0,7992
50	0,2911	0,9869	1,2817	0,6866

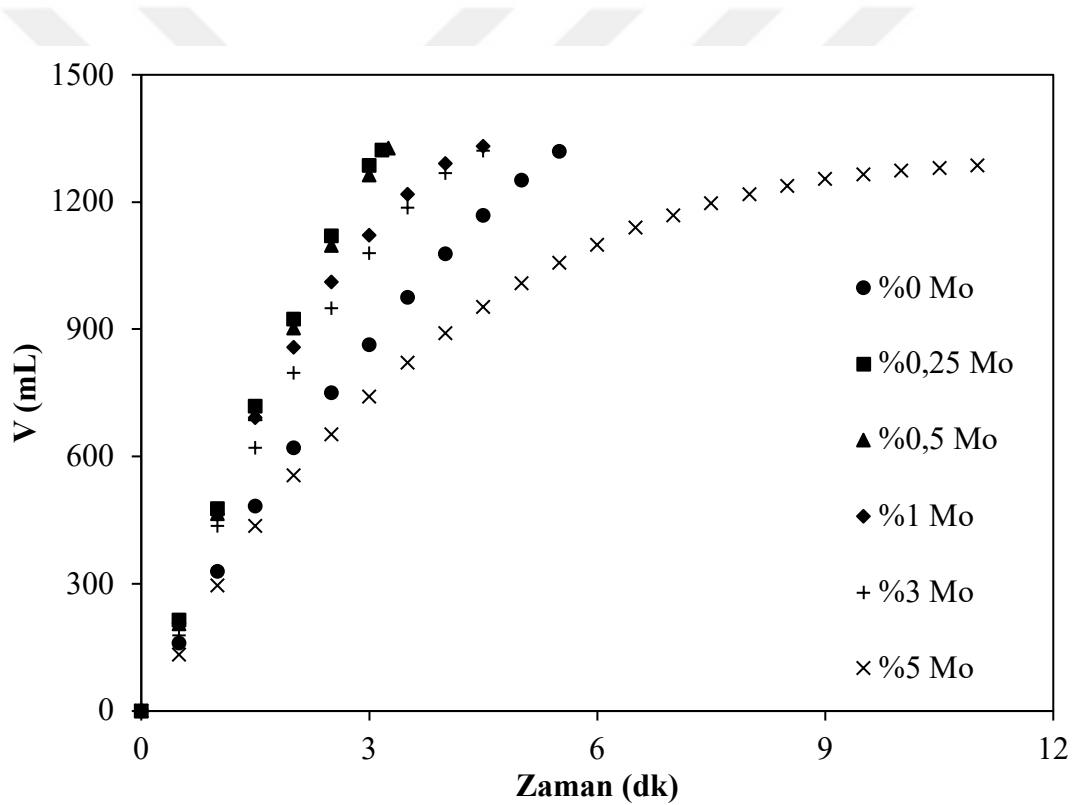
Şekil 6.76 ve 6.77 incelendiğinde 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfıncı mertebe kinetik modele uygun olduğu belirlendi. 1Cu9CoB/Zeolit-E için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği Şekil 6.78'de verildi. Şekil 6.64'ten 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü için aktivasyon enerjisi 71,04 kJ/mol olarak hesaplandı. Didehban vd.nin (2018) tarafından yapılan bir çalışmada Co3-Cu1-B/AC katalizörü için aktivasyon enerjisi 71,22 kJ/mol olarak rapor edilmiştir.



Şekil 6.78. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği

6.4.3.4. MoCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deney sonuçları

Mo+Co = %10 olacak şekilde, farklı (%0,25-0,5-1-3-5) Mo oranları ile hazırlanan MoCoB/Zeolit-E katalizörleriyle yapılan deney sonuçları Şekil 6.79 ve Çizelge 6.31’de verildi. Şekil 6.79’dan, Mo oranı %0,25 ile %3 arasında olan katalizörlerin Mo içermeyen (%0) CoB/Zeolit-E katalizöründen daha yüksek tepkime hızları sergiledikleri bulundu. Molibden oranı %5 olan katalizör en düşük tepkime hızı gösterdi. En yüksek tepkime hızına sahip katalizör 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E olarak belirlendi. Kütlece %10 Mo içeren MoB/Zeolit-E katalizörü ile de çalışıldı ancak hidrojen gazı toplanamadı.

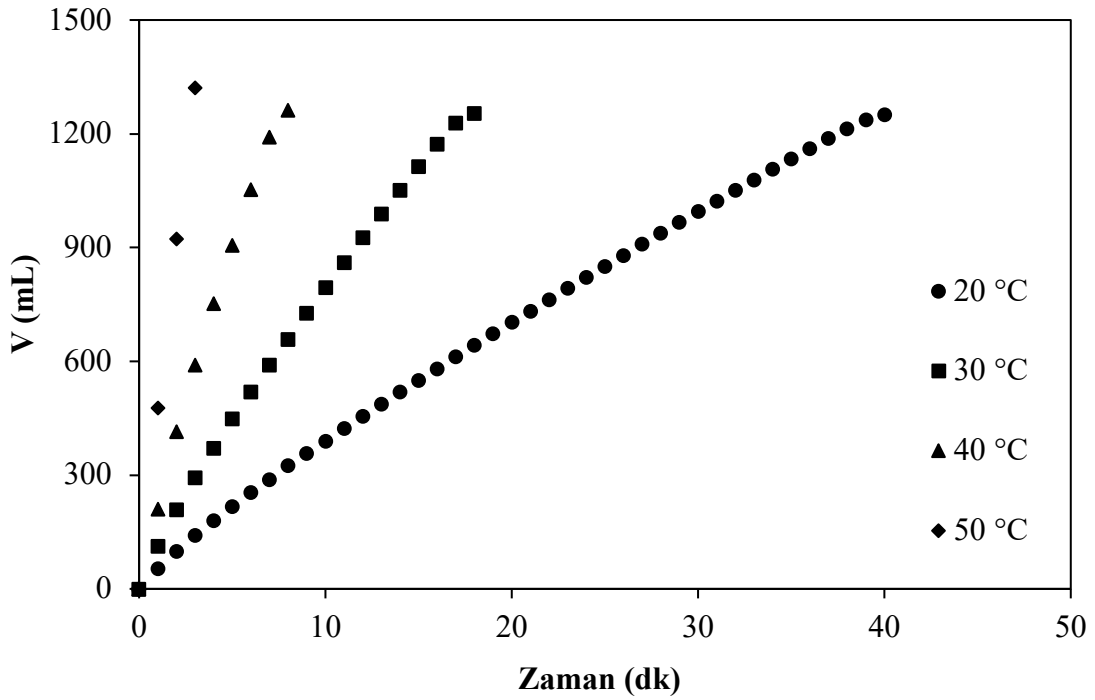


Şekil 6.79. Farklı oranlarda Mo içeren MoCoB/Zeolit-E katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

Çizelge 6.31. Farklı oranlarda Mo içeren MoCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney sonuçları	Mo oranı					
	%0	%0,25	%0,5	%1	%3	%5
Tepkime süresi (dk)	5,50	3,17	3,25	4,50	4,50	11,00
Toplanan hacim (mL)	1320	1322	1327	1331	1321	1286
Verim (%)	97,56	97,56	97,79	98,23	97,49	94,91
Tepkime hızı (mL/dk.gkat)	2400,00	4153,73	4066,81	2957,78	2935,56	1169,09

0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçları Şekil 6.80 ve Çizelge 6.32’de verildi. Şekil 6.80’den sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 20 °C’den 50 °C’ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı. Tepkime hızı ise 314,47’den 4153,73 mL/dk.g_{kat} değerine arttı. Patel vd.nin (2010) 25 °C’de Co-Mo-B katalizörü ile yaptığı çalışmada tepkime hızı 2875 mL/dk.g_{kat} olarak rapor edilmiştir. Rambabu vd.nin (2019) palm yağından üretilen aktif karbonun destek olarak kullanıldığı MoS₂/POAC katalizörü ile yaptığı çalışmada 30 °C’de hidrojen üretim hızı 1170,66 mL/g.dk olarak rapor edilmiştir. Wang vd.nin (2019) yaptığı çalışmada ise Ni köpük destekli Co-Mo-B katalizörü ile tepkime hızı 5331 mL/dk.g_{kat} olarak rapor edilmiştir.

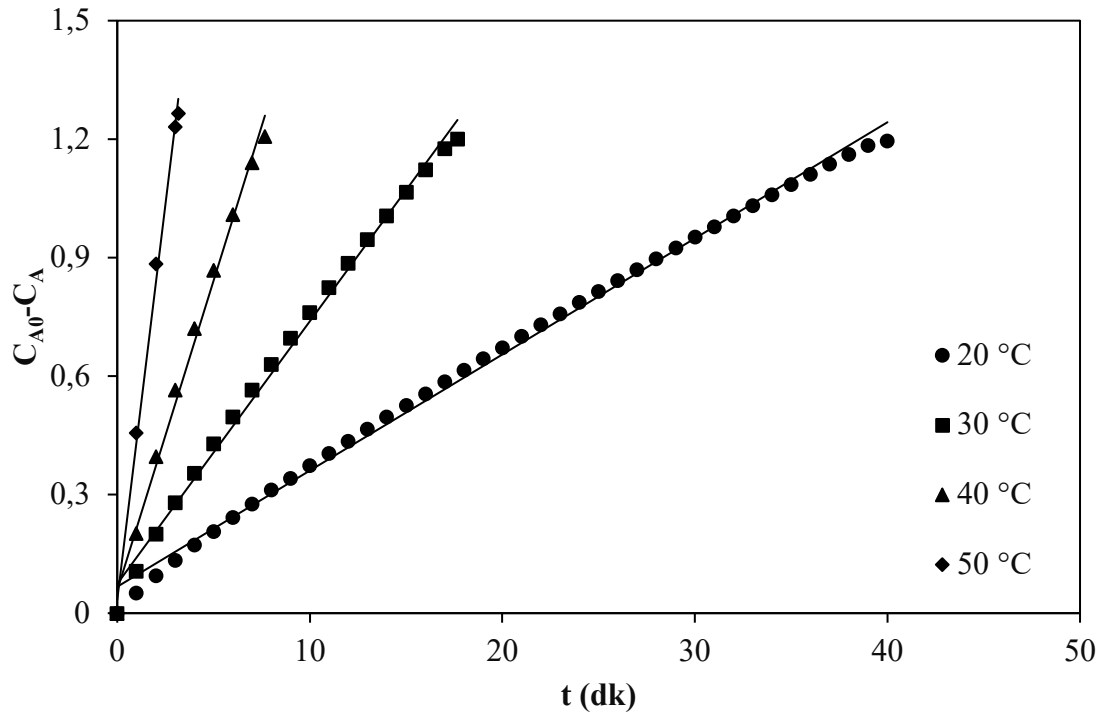


Şekil 6.80. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü ile farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄)

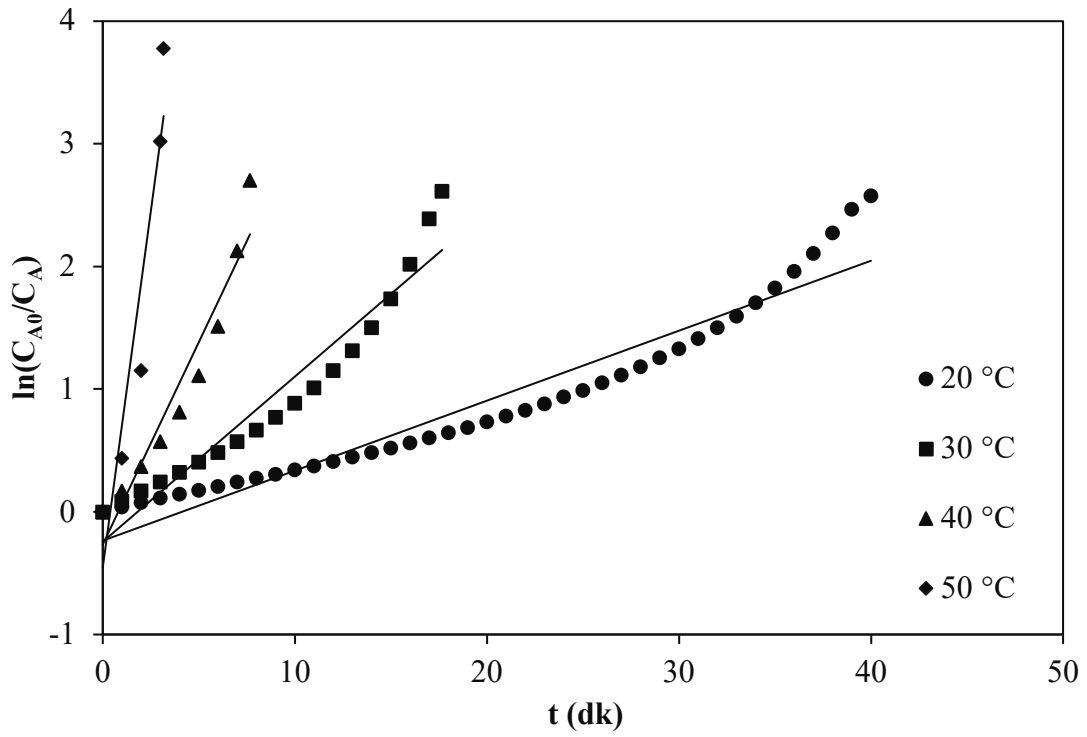
Çizelge 6.32. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney sonuçları	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
Tepkime süresi (dk)	39,75	17,67	7,67	3,17
Toplanan hacim (mL)	1250	1254	1262	1322
Verim (%)	92,11	92,68	93,14	97,56
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	314,47	709,68	1645,37	4153,73

Sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinin 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü için t 'ye karşı $C_{A_0} - C_A$ değerlerini gösteren sıfırıncı mertebeden kinetik model grafiği ve t 'ye karşı $\ln(C_{A_0}/C_A)$ değerlerini gösteren birinci mertebeden kinetik model grafiği Şekil 6.81 ve Şekil 6.82'de verildi. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları belirlendi ve Çizelge 6.33'te verildi.



Şekil 6.81. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği

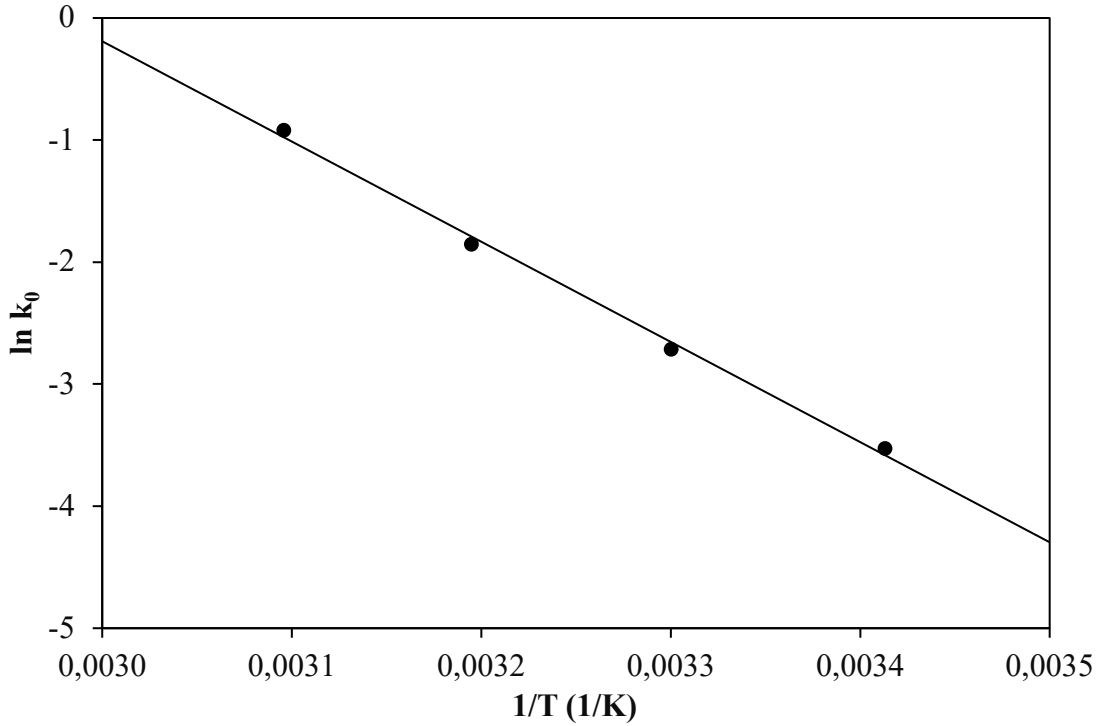


Şekil 6.82. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği

Çizelge 6.33. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü için belirlenen sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları

T (°C)	Sıfırıncı mertebe		Birinci mertebe	
	k_0 (mol/L.dk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0294	0,9966	0,0571	0,9290
30	0,0665	0,9942	0,1346	0,9293
40	0,1566	0,9926	0,3298	0,9292
50	0,4001	0,9952	1,1609	0,8986

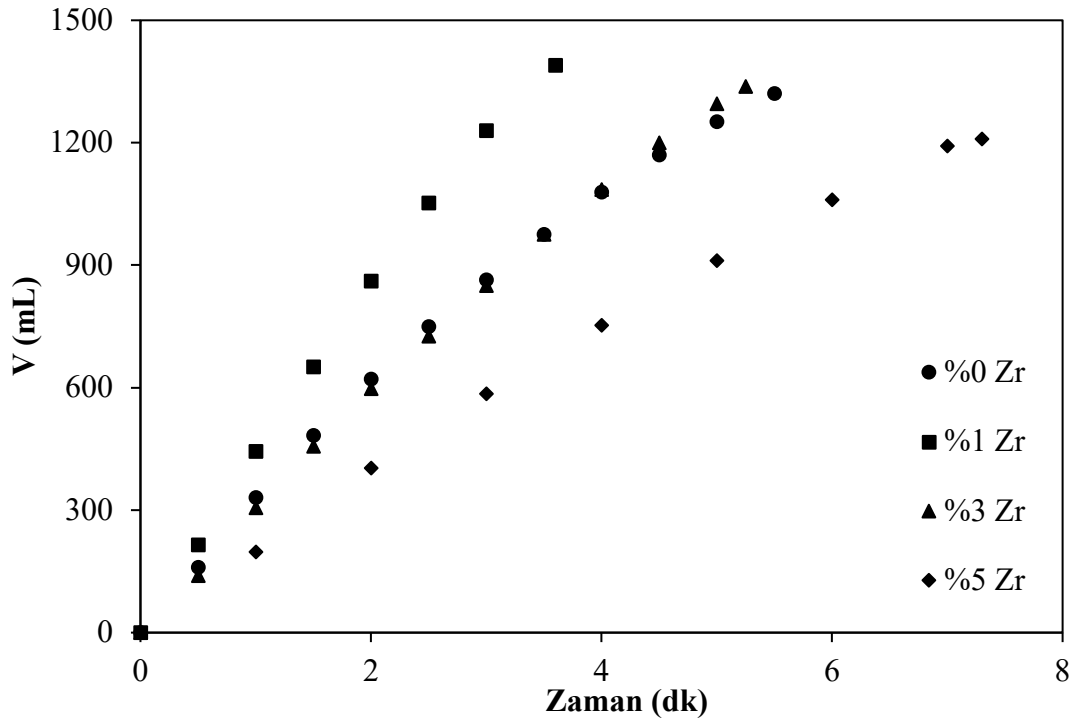
Şekil 6.81 ve 6.82 incelendiğinde 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik modele uygun olduğu görülmektedir. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği Şekil 6.83'te verildi. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörü için aktivasyon enerjisi 68,26 kJ/mol olarak hesaplandı. Loghmani'nin (2017) yaptığı çalışmada Co-Mo-Zr-B katalizörü ile aktivasyon enerjisi 62 kJ/mol olarak rapor edilmiştir.



Şekil 6.83. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği

6.4.3.5. ZrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deney sonuçları

Zr+Co = %10 olacak şekilde, farklı (%0-1-3-5) Zr oranları ile hazırlanan ZrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları Şekil 6.84 ve Çizelge 6.34'te verildi. Şekil 6.84'ten Zr miktarı %1 iken en yüksek tepkime hızı değere ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca, Zr oranının %5'e artmasıyla tepkime hızı önemli derecede azaldı. %1 ve %3 Zr oranlarında tepkime hızları sırasıyla 3861,11 ve 2546,67 mL/dk.g_{kat} olarak bulundu. Sonuç olarak, en iyi katalizör 1Zr9CoB/Zeolit-E olarak belirlendi.

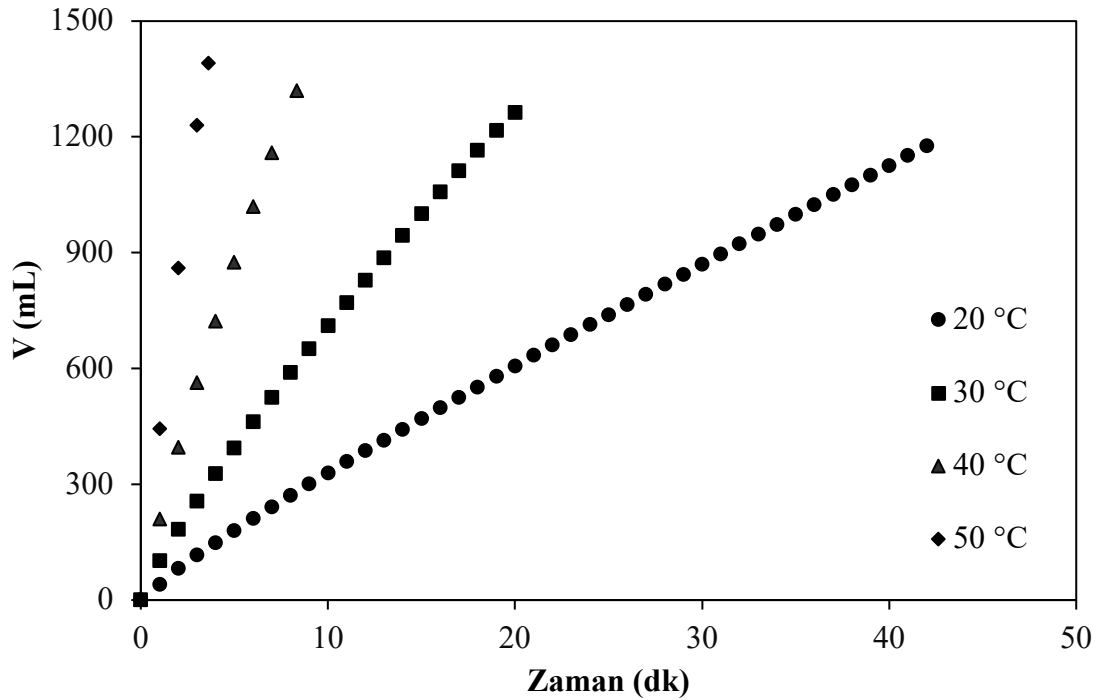


Şekil 6.84. Farklı oranlarda Zr içeren ZrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

Çizelge 6.34. Farklı oranlarda Zr içeren ZrCoB/Zeolit-E katalizörleri ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney sonuçları	Zr oranı			
	%0	%1	%3	%5
Tepkime süresi (dk)	5,50	3,60	5,25	7,30
Toplanan hacim (mL)	1320	1390	1337	1209
Verim (%)	97,56	100,00	98,74	97,49
Tepkime hızı (mL/dk.gkat)	2400,00	3861,11	2546,67	1644,65

1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü ile farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçları Şekil 6.85 ve Çizelge 6.35'te verildi. Şekil 6.71'den sıcaklığın etkisi incelendiğinde sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı ve tepkime hızı 271,67'den 3861,11 mL/dk.gkat değerine arttı. Loghmani ve Shojaei (2013) Co-La-Zr-B katalizörüyle yaptıkları çalışmada sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla hidrojen üretim hızının 5,62 mL/dk değerinden 41 mL/dk değerine arttığını rapor etmişlerdir.

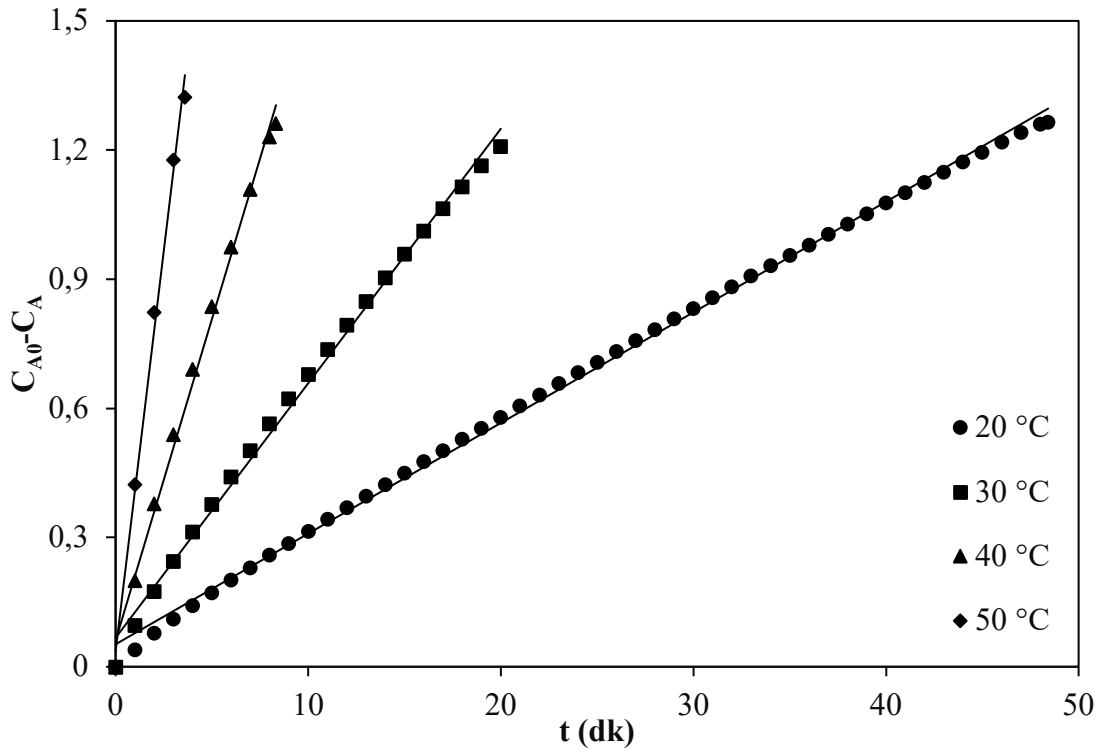


Şekil 6.85. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü ile farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄)

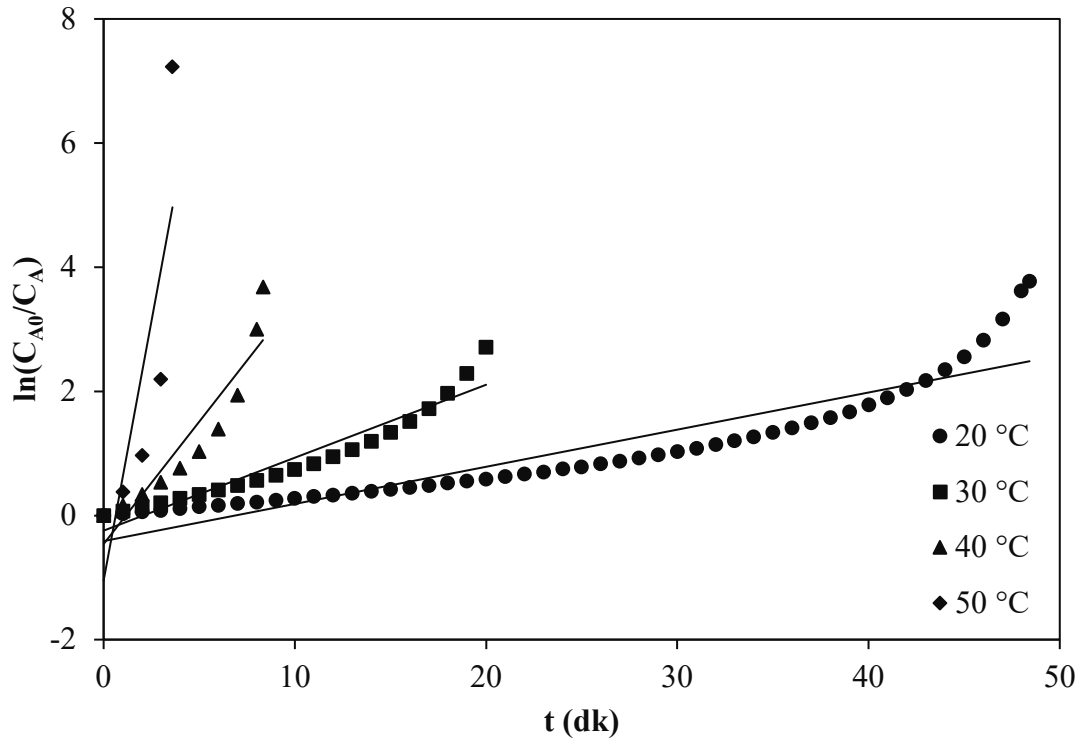
Çizelge 6.35. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları

Deney sonuçları	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
Tepkime süresi (dk)	48,42	20,00	8,33	3,60
Toplanan hacim (mL)	1322	1263	1319	1390
Verim (%)	97,42	93,14	97,34	100,00
Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	271,67	631,50	1583,43	3861,11

Sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinin 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü varlığında t 'ye karşı $C_{A0} - C_A$ değerlerini gösteren sıfırıncı mertebeden kinetik model grafiği ve t 'ye karşı $\ln(C_{A0}/C_A)$ değerlerini gösteren birinci mertebeden kinetik model grafiği Şekil 6.86 ve 6.87'de verildi. Elde edilen lineer doğruların eğiminden sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları belirlendi ve Çizelge 6.36'da verildi.



Şekil 6.86. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik model grafiği

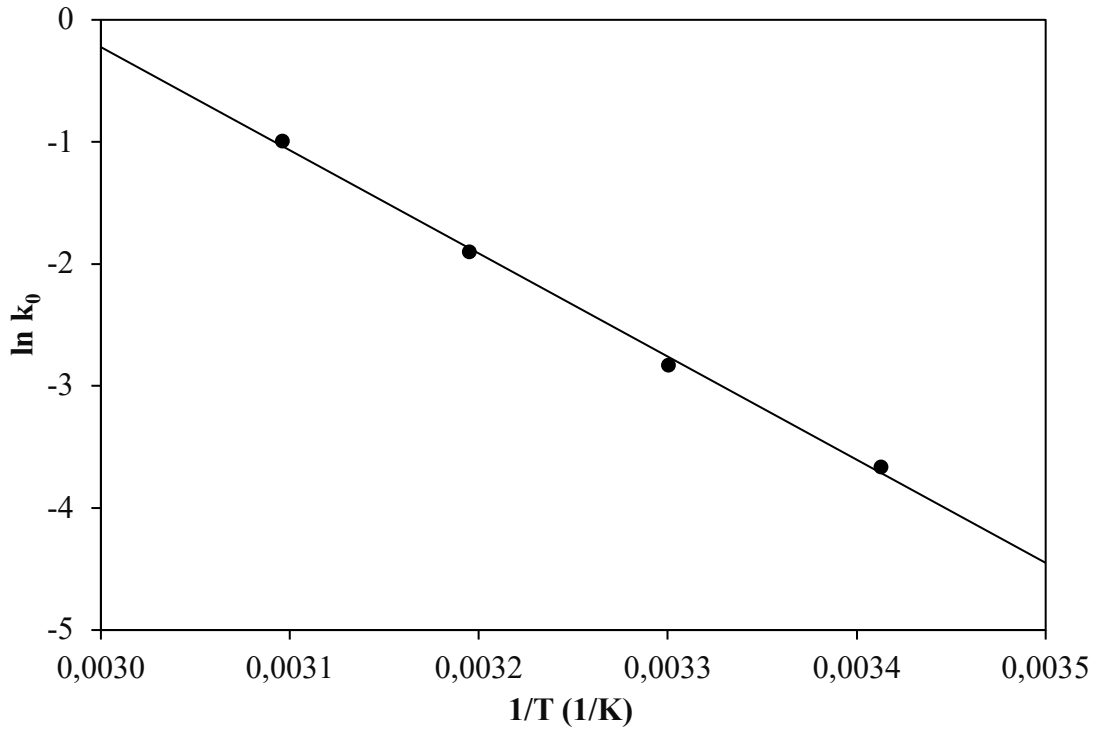


Şekil 6.87. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörünün birinci mertebe kinetik model grafiği

Çizelge 6.36. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü için belirlenen sıfırıncı ve birinci mertebe hız sabitleri ve determinasyon katsayıları

T (°C)	Sıfırıncı mertebe		Birinci mertebe	
	k_0 (mol/L.dk)	R^2	k_1 (1/dk)	R^2
20	0,0257	0,9983	0,0598	0,8453
30	0,0591	0,9956	0,1175	0,9210
40	0,1493	0,9943	0,3942	0,8644
50	0,3717	0,9943	1,6710	0,6813

Şekil 6.86 ve 6.87 incelendiğinde 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik modele uygun olduğu belirlendi. 1Zr9CoB/Zeolit-E için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği Şekil 6.88'de verildi. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü için aktivasyon enerjisi 70,27 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu sonuç CoB/Zeolit katalizörüne (44,98 kJ/mol) göre yüksektir. Loghmani (2017) yaptığı çalışmada Co-Mo-Zr-B katalizörü için aktivasyon enerjisini 62 kJ/mol olarak rapor etmiştir.

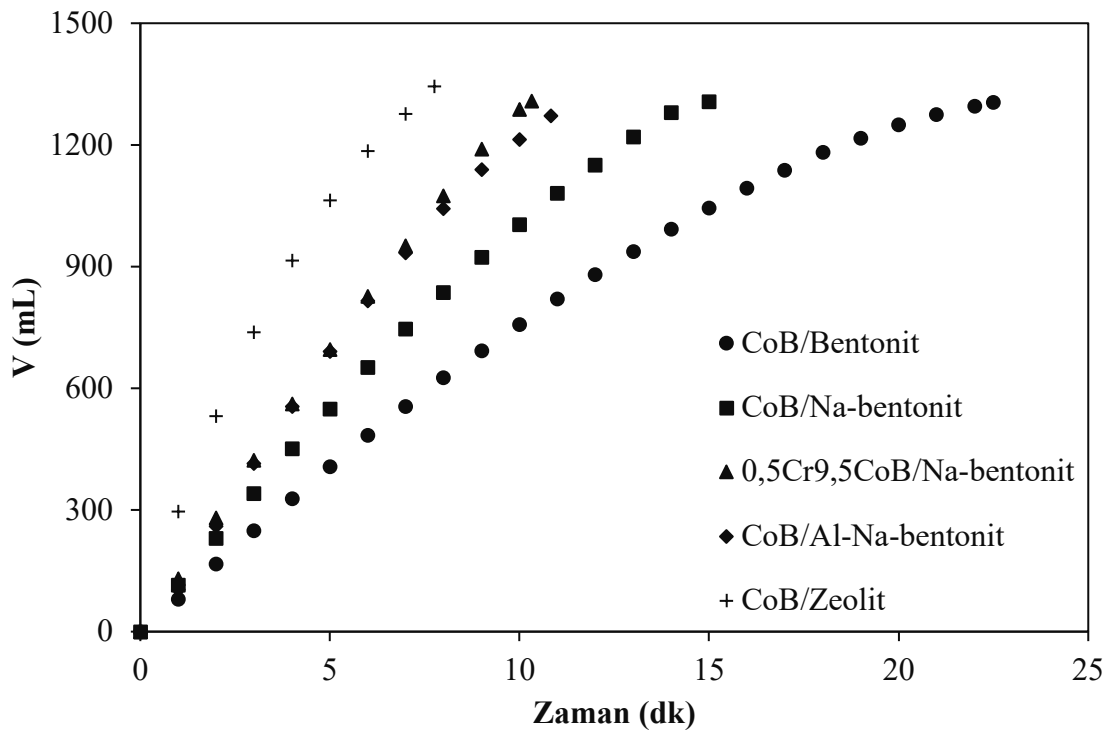


Şekil 6.88. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörü için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_0$ grafiği

6.5. Hazırlanan Katalizörlerin Aktivite Açısından Karşılaştırılması

Bentonit kili ile hazırlanan CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit, CoB/Al-Na-bentonit ve 0,5Cr9,5CoB/Na-bentonit katalizörleri ile tepkime hızları sırasıyla 576,54; 871,33; 1172,17 ve 1258,66 mL/dk.g_{kat} olarak bulundu. Tepkime hızlarına göre katalizörler 0,5Cr9,5CoB/Na-bentonit > CoB/Al-Na-bentonit > CoB/Na-bentonit > CoB/Bentonit olarak sıralanabilir.

Bentonit ve zeolit destekli katalizörler karşılaştırılırsa, bentonitle hazırlanan en yüksek tepkime hızına sahip 0,5Cr9,5CoB/Na-bentonit katalizörünün tepkime hızı 1258,66 mL/dk.g_{kat} olarak bulunurken zeolit örneğiyle hazırlanan CoB/Zeolit katalizörünün tepkime hızı 1732,02 mL/dk.g_{kat} olarak bulundu. Bentonite göre zeolit destekli katalizörün daha yüksek tepkime hızına sahip olduğu belirlendi. Bu katalizörlerin karşılaştırıldığı grafik Şekil 6.89’da verildi.

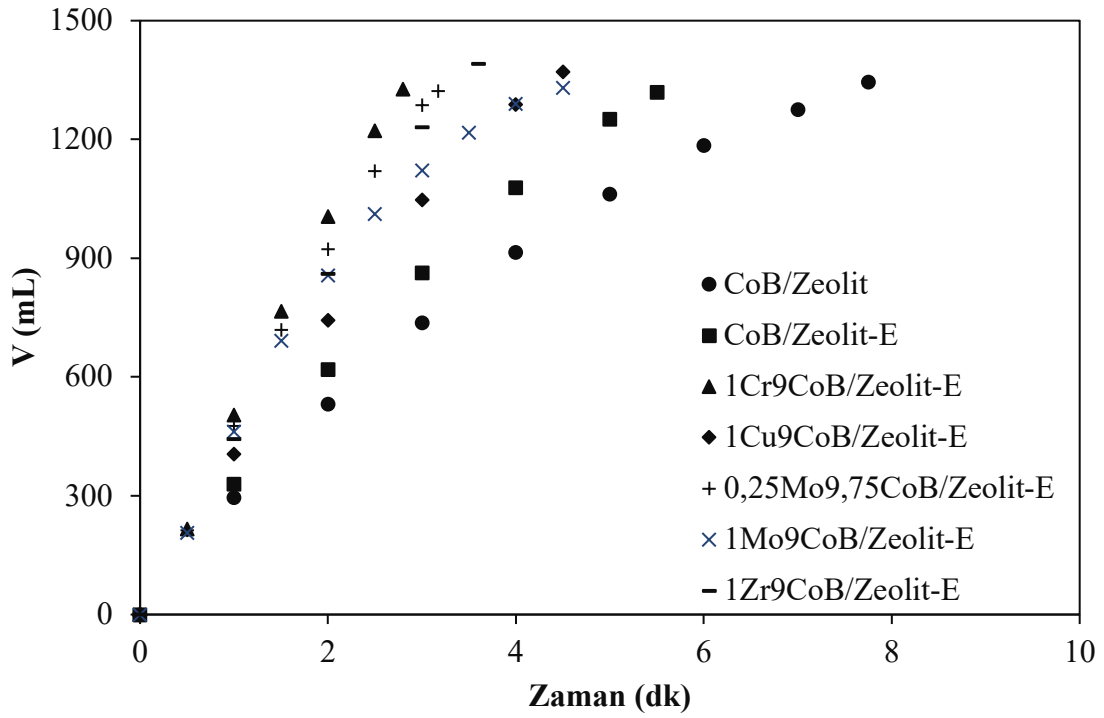


Şekil 6.89. CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit, 0,5Cr9,5CoB/Na-bentonit, CoB/Al-Na-bentonit ve CoB/Zeolit katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

CoB/Zeolit katalizörüne farklı metallerin katkısı incelendiğinde tepkime hızlarına göre $1\text{Cr9CoB/Zeolit} > 1\text{Cu9CoB/Zeolit} > 1\text{Zr9CoB/Zeolit} > 1\text{Mo9CoB/Zeolit} > 1\text{Sn9CoB/Zeolit} > 1\text{W9CoB/Zeolit} > 1\text{Zn9CoB/Zeolit}$ olarak sıralanır (Bkz. Çizelge 6.21). Bu katalizörlerin tümünün CoB/Zeolit (1732,02 mL/dk.g_{kat}) katalizörüne göre düşük tepkime hızına sahip oldukları belirlendi. Bu metaller içinde en yüksek tepkime hızına sahip katalizörün ise 1Cr9CoB/Zeolit (1455,69 mL/dk.g_{kat}) olduğu bulundu. Ayrıca göreceli olarak daha yüksek tepkime hızına sahip olan Cr, Cu, Zr ve Mo metalleri ile etanolün çözücü olarak kullanılmasının tepkime hızına etkisi araştırıldı.

%1'den büyük orandaki metallerin daha düşük tepkime hızı gösterdikleri saptandı. Yüksek oranda metal yüklemesinin daha yüksek etkinlik sağlaması beklenebilir; ancak bu çalışmada düşük metal yüklemesi, yüksek bir katalitik etkinlik sağlamıştır. Düşük oranlar, katalizör üzerinde aktif bileşenin topaklaşmaması ve substrat için yeterli aktif bölgeyi sağlaması sayesinde gelişmiş katalitik performans ile sonuçlanmıştır (Deonikar vd., 2020). Bu nedenle, katalizörlerde kütlece %0,25 ve %1 oranlarındaki ilave metal yüklemeleri daha yüksek tepkime hızları sergilemiştir.

Her bir metalin %1 oranında kullanıldığı katalizörler karşılaştırılırsa, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 1Mo9CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E için tepkime hızları sırasıyla 4711,02; 3048,89; 2957,78 ve 3861,11 mL/dk.g_{kat} olarak bulundu. Bu katalizörler tepkime hızlarına göre $\text{Cr} > \text{Zr} > \text{Cu} > \text{Mo}$ olarak sıralanabilir. Ayrıca, %0,25 Mo oranındaki 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün (4153,73 mL/dk.g_{kat}), %1 Mo oranındaki 1Mo9CoB/Zeolit-E katalizörüne (2957,78 mL/dk.g_{kat}) göre daha yüksek tepkime hızına sahip olduğu bulundu. Metal türlerine göre en yüksek tepkime hızına sahip katalizörler 1Cr9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E, 1Zr9CoB/Zeolit-E ve 1Cu9CoB/Zeolit-E olarak belirlendi. Bu metal katalizörler tepkime hızlarına göre $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{Zr} > \text{Cu}$ olarak sıralanabilir. Krom metali katkı olarak diğer metallerle kıyaslandığında daha yüksek bir tepkime hızı sergiledi. Tüm katalizörler kıyaslandığında en hızlı tepkime hızını sağlayan katalizörün 1Cr9CoB/Zeolit-E olduğu belirlendi. Bu katalizörlerin karşılaştırıldığı grafik Şekil 6.90'da görülmektedir.



Şekil 6.90. CoB/Zeolit, CoB/Zeolit-E, 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,25CoB/Zeolit-E, 1Mo9CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörleri ile hidrojen üretim hacminin zamanla değişimi (0,1 g katalizör, küt. %5 NaOH, küt. %5 NaBH₄, 50 °C)

%1 oranında Cr metali ile hazırlanan katalizörler karşılaştırılırsa, tepkime hızlarına göre 1Cr9CoB/Zeolit-E (4711,02 mL/dk.g_{kat}) > 1Cr9CoB/Zeolit (1455,69 mL/dk.g_{kat}) > 1Cr9CoB/Na-bentonit (1226,67 mL/dk.g_{kat}) olarak sıralanır.

Sentezlenen katalizörlerin tümünün sıfırıncı mertebeden kinetik modele uygun olduğu belirlendi ve temel katalizörler ile daha yüksek tepkime hızı sunan katalizörlerin aktivasyon enerjileri hesaplandı. En düşük aktivasyon enerjisine CoB/Zeolit katalizörünün (44,98 kJ/mol) sahip olduğu belirlendi. Etanol çözücü olarak kullanıldığında ise aktivasyon enerjisinin önemli ölçüde arttığı bulundu. Etanolle ve farklı metallerle hazırlanan katalizörlerin yaklaşık olarak aynı aktivasyon enerjisine (68,26-73,13 kJ/mol) sahip olduğu saptandı.

Geçiş metalleri (Ni, Fe, Cu, Cr, Mo ve W) eklendiğinde, kataliz verimliliğini üç şekilde etkilenir:

1. Aktif Co bölgelerinde daha yüksek elektron yoğunluğu yaratılır.
2. Co-B partikül toplanmasını inhibe ederek ve böylece daha iyi partikül dispersiyonunu destekleyerek, nihai katalizörün spesifik yüzey alanını arttırmak.
3. OH⁻ grubu iyonlarının absorpsiyonu için Lewis asidi mevkileri olarak katalizör yüzeyinde oksitler şeklinde hareket etmek ve bor türleri ile tepkimeyi katalize etmek (Patel vd., 2010).

Metal ilavesinin MCoB/Zeolit-E katalizörlerinde tepkime hızını arttırdığı söylenebilir. Ayrıca ilave metal katılarak hazırlanan katalizörlerin tepkime hızını artırmasının yanı sıra aktivasyon enerjilerini de artırdığı gözlenmiştir.

Katalizörlerin aynı tepkime koşullarında tepkime hızları, aktivasyon enerjileri ve tekrar kullanılabilirlikleri Çizelge 6.37’de karşılaştırıldı.

Çizelge 6.37. Katalizörlerin tepkime hızlarının, aktivasyon enerjilerinin ve tekrar kullanılabilirliklerinin karşılaştırılması

Katalizör	Tepkime hızı (mL/dk.g _{kat})	Ea (kJ/mol)	Katalitik aktivite
CoB/Bentonit	576,54	55,62	%95 (4. döngü)
CoB/Na-bentonit	871,33	56,64	%93 (4. döngü)
0,5Cr9,5CoB/Na-bentonit	1258,66	-	-
1Cr9CoB/Na-bentonit	1226,67	-	-
CoB/Al-Na-bentonit	1172,17	49,67	-
CoB/Zeolit	1732,02	44,98	%73 (5. döngü)
1Cr9CoB/Zeolit	1455,69	-	-
1Cu9CoB/Zeolit	1239,57	-	-
1Mo9CoB/Zeolit	640,54	-	-
1Sn9Co/Zeolit	599,87	-	-
1W9CoB/Zeolit	576,37	-	-
1Zn9CoB/Zeolit	554,34	-	-
1Zr9CoB/Zeolit	1237,29	-	-
CoB/Zeolit-E	2400,00	54,85	-
1Cr9CoB/Zeolit-E	4711,02	73,13	%29 (5. döngü)
1Cu9CoB/Zeolit-E	3048,89	71,04	-
0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E	4153,73	68,26	-
1Mo9CoB/Zeolit-E	2957,78	-	-
1Zr9CoB/Zeolit-E	3861,11	70,27	-

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi için 2 farklı destek malzemesi (bentonit ve zeolit) kullanılarak destekli katalizörler emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemleri kullanılarak hazırlandı. Bu katalizörlerin özellikleri XRD, XRF, BET, SEM-EDS, FTIR, ICP-MS ve XPS analizleri ile belirlendi. Katalizörlerin hidrojen üretim hızına ve verimine farklı destek malzemesi, farklı metal türü ve oranı, katalizör miktarı, NaOH miktarı, NaBH₄ miktarı, sıcaklık ve zaman parametrelerinin etkileri incelendi. Ayrıca tepkime kinetiği ve katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.

Bentonit ve zeolit destek malzemelerinin ve bu destek malzemeleri ile hazırlanan katalizörlerin kristal yapıları XRD analizi ile belirlendi. Çözücü olarak distile su ile hazırlanan katalizörlerde amorf yapısından dolayı CoB için belirgin bir pik gözlenmedi. Ancak etanol kullanılarak hazırlanan katalizörlerde farklı olarak karakteristik bir pik gözlemlendi. $2\theta = 45^\circ$ de ortaya çıkan bu pikin CoB, CoB₂ ve Co₂B bileşikler ve metalik Co olabileceği saptandı. Ayrıca bentonitin ve zeolit karakteristik pikleri hazırlanan destekli katalizörlerde de bulundu. Bu da destek malzemelerinin yapılarını koruduğunu gösterdi.

CoB/Bentonit, CoB/Na-bentonit, CoB/Zeolit ve CoB/Zeolit-E katalizörlerinin Co₃O₄ içerikleri sırasıyla kütlece %10,99; %12,56; %11,31 ve %8,87 olarak belirlendi. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizöründe Co₃O₄ içeriği %8,20 ve Cr₂O₃ içeriği %1,03 olarak belirlendi. 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizöründe Co₃O₄ içeriği %8,53 ve CuO içeriği %0,86 olarak belirlendi. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizöründe Co₃O₄ içeriği %8,47 ve MoO₃ içeriği %0,11 olarak belirlendi. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizöründe Co₃O₄ içeriği %9,43 ve ZrO₂ içeriği %0,46 olarak belirlendi.

SEM görüntülerine göre, CoB/Bentonit katalizöründe CoB'den kaynaklanan küçük toplanmalar gözlemlendi. CoB/Na-bentonit katalizöründe ise farklı boyutlarda lif şeklindeki CoB partiküllerinin düzensiz birikimi gözlemlendi. CoB/Zeolit katalizörü nispeten küçük ve tekdüze partiküller içermekte iken CoB/Zeolit-E katalizöründe toplanmalar görüldü. 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörleri ise çok daha büyük ve daha yoğun

toplanmalar oluşturdu. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizöründe de belli noktalarda toplanmalar görüldü. 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizörünün ise zeolit yapısına benzer olduğu gözlemlendi.

Kütlece %10 Co içeren CoB/Zeolit katalizöründe Co oranı EDS analizi ile %12,02 olarak belirlendi. 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinde sırasıyla Co oranı %5,76; %1,81; %0,30 ve %1,51 olarak belirlendi. 1Cr9CoB/Zeolit-E için Cr oranı %0,93 iken 1Cu9CoB/Zeolit-E katalizörü için Cu oranı %0,17 olarak belirlendi. 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizöründe ise Zr oranı %0,49 olarak bulundu. Ancak, 0,25Mo9,75CoB/Zeolit-E katalizöründe Mo belirlenemedi. Mo metalinin yükleme oranının diğeri metalleri göre düşük olmasından dolayı EDS sonucunda tespit edilemedi.

Kütlece %10 Co içeren CoB/Bentonit katalizörü ile yapılan deneylerde katalizör miktarının hidrojen üretim hızına ve verimine etkisi incelendiğinde, miktarın 0,025 g'dan 0,1 g'a artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı. Tepkime hızı ise 427,31 mL/dk.g_{kat} değerinden 576,54 mL/dk.g_{kat} değerine arttı. NaOH miktarının hidrojen üretim hızına etkisi incelendiğinde, sodyum hidroksitin kütlece %1'den %10'a artmasıyla genel olarak toplanan hacim arttı ve tepkime süresi azaldı. Tepkime hızı ise sodyum hidroksitin kütlece %1'den %10'a artmasıyla 219,50 mL/dk.g_{kat} değerinden 921,94 mL/dk.g_{kat} değerine arttı. NaBH₄ miktarının etkisi incelendiğinde, kütlece yüzde NaBH₄ miktarı arttıkça toplanan hacim de arttı. NaBH₄'ün kütlece %1'den %5'e artması ile tepkime hızı 408,82 mL/dk.g_{kat} değerinden 576,54 mL/dk.g_{kat} değerine arttı. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde ise 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azalırken, tepkime hızı 72,41 mL/dk.g_{kat} değerinden 576,54 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi.

Çalışmada kullanılan destek malzemelerinden biri olan bentonit kili Na⁺ katyonuyla doyurularak Na-bentonit ile destekli katalizör hazırlandı ve aktiviteleri ham bentonit destekli katalizör ile yapılan çalışmayla kıyaslandı. Kütlece %10 Co içeren CoB/Na-bentonit katalizörü ile yapılan deneylerde, katalizör miktarının hidrojen üretim hızına ve verimine etkisi incelendiğinde 0,025 g'dan 0,1 g'a artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı. Tepkime hızı ise 562,81 mL/dk.g_{kat} değerinden 871,33 mL/dk.g_{kat} değerine arttı. NaOH miktarının hidrojen üretim hızı ve etkisi incelendiğinde, sodyum hidroksitin kütlece %1'den %10'a artmasıyla tepkime süresi 29 dakikadan 8 dakikaya azaldı. Tepkime hızı ise sodyum

hidroksitin kütlegece %1'den %10'a artmasıyla 438,43 mL/dk.g_{kat} değerinden 1601,45 mL/dk.g_{kat} değerine arttı. NaBH₄ miktarının etkisi incelendiğinde, tepkime hızı kütlegece %1'den %5'e NaBH₄ miktarının artmasıyla 827,69 mL/dk.g_{kat} değerinden 871,33 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde ise 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı. Tepkime hızı 101,93 mL/dk.g_{kat} değerinden 871,33 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi. Sonuç olarak aynı koşullarda, 50 °C'de bentonit destekli katalizör için tepkime hızı 574,94 mL/dk.g_{kat} iken, Na-bentonit destekli katalizör için 871,33 mL/dk.g_{kat} olduğu bulundu.

CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 55,62 ve 56,64 kJ/mol olarak bulundu. CoB/Bentonit ve CoB/Na-bentonit katalizörlerinin tekrar kullanılabilirliği incelendiğinde, dördüncü kullanım sonrasında sırasıyla başlangıç katalitik aktivitelerinin %95 ve %93'ünü korudukları bulundu.

Na-bentonit malzemesi ile farklı Cr oranları (%0-5) ile hazırlanan CrCoB/Na-bentonit katalizörleriyle yapılan deneyler sonucunda, en iyi sonuçlar 0,5Cr9,5CoB/Na-bentonit (1258,66 mL/dk.g_{kat}) ve 1Cr9CoB/Na-bentonit (1226,67 mL/dk.g_{kat}) katalizörleri kullanıldığında bulundu.

Farklı bir destek malzemesi olarak doğal zeolit ile hazırlanan kütlegece %10 kobalt içeren CoB/Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan deneyler sonucunda, katalizör miktarının hidrojen üretim hızına ve verimine etkisi incelendiğinde 0,025 g'dan 0,1 g'a artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı. Tepkime hızı ise 1230,81 mL/dk.g_{kat} değerinden 1732,02 mL/dk.g_{kat} değerine arttı. NaOH miktarının hidrojen üretim hızına etkisi incelendiğinde, sodyum hidroksitin kütlegece %1'den %10'a artmasıyla tepkime hızı 654,76 mL/dk.g_{kat} değerinden 2080,91 mL/dk.g_{kat} değerine arttı. NaBH₄ miktarının etkisi incelendiğinde, NaBH₄ miktarının kütlegece %1'den %3'e artmasıyla tepkime hızında dikkate değer artış olmamasına rağmen %4 ve %5 oranlarında hidrojen üretim hızı arttı. Kütlegece NaBH₄ miktarı arttıkça yüzde verim ve toplanan hacim arttı. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde ise 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı. Tepkime hızı 308,78 mL/dk.g_{kat} değerinden 1732,02 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi. CoB/Zeolit katalizörünün sıfırıncı mertebe kinetik modele uygun olduğu belirlendi ve aktivasyon enerjisi 44,98 kJ/mol olarak hesaplandı.

CoB/Zeolit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği 5 döngü için incelendi. CoB/Zeolit katalizörünün tekrar kullanılabilirliğini incelemek için yapılan deneyler sonucunda 2., 3. ve 4. döngülerde katalitik aktivitenin yaklaşık %80'i korunurken, 5. döngüde bu oran %73'e düştü. Bu sonuçlar, literatürde rapor edilen desteksiz CoB katalizörlerle kıyaslandığında bu çalışmada test edilen katalizörlerin ilerleyen döngülerde katalitik aktivitesini daha yüksek oranda koruduğu belirlendi.

Farklı metaller ile hazırlanan zeolit destekli katalizörlerle yapılan deneyler sonucunda krom ve bakır metalinin diğer metallere göre daha yüksek tepkime hızına sahip olduğu bulundu. 1Cr9CoB/Zeolit ve 1Cu9CoB/Zeolit katalizörlerinin 50 °C'de, sırasıyla tepkime hızları 1455,69 mL/dk.g_{kat} ve 1239,57 mL/dk.g_{kat} olarak belirlendi. Ancak, CoB/Zeolit katalizörüne göre düşük tepkime hızına sahip oldukları saptandı.

Katalizör hazırlama aşamasında çözücü olarak kullanılan su ile zirkonyumun ve molibdenin güçlü bir tepkime vermesi (hızlı gaz çıkışı) nedeniyle katalizörler çözücü olarak etanol kullanılarak tekrar hazırlandı. Etanolün çözücü olarak kullanıldığı CoB/Zeolit-E ile tepkime hızı 2400 mL/dk.g_{kat} olarak bulundu. CoB/Zeolit (1732,02 mL/dk.g_{kat}) ile kıyaslandığında etanolün çözücü olarak kullanılmasının tepkime hızını artırdığı saptandı.

CrCoB/Zeolit-E katalizörleri Cr+Co = %10 olarak şekilde, farklı (%0-1-3-5-7-10) Cr oranları ile hazırlandı. Bu katalizörler ile yapılan deneyler sonucunda tepkime hızı, Cr miktarı %1-5 arasında olan katalizörlerde CoB/Zeolit-E katalizöründen daha yüksek değere sahip olduğu bulundu. %1, 3 ve 5 Cr oranında sırasıyla tepkime hızları 4711,02; 3962,17 ve 2815,96 mL/dk.g_{kat} olarak bulundu. Krom oranının %7'e artmasıyla tepkime hızı önemli derecede azaldı. %10 Cr içeren CrB/Zeolit katalizörü ile yapılan deney sonucunda ise 10 dk sonunda sadece 13,59 mL hidrojen gazı toplandı. Sonuç olarak, en yüksek tepkime hızına sahip katalizör 1Cr9CoB/Zeolit-E olarak belirlendi. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörü ile sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı. Tepkime hızı ise 310,56'dan 4711,02 mL/dk.g_{kat} değerine yükseldi. 1Cr9CoB/Zeolit-E katalizörünün tekrar kullanılabilirliği incelendiğinde 5 döngü sonunda katalitik aktivitesinin yaklaşık %29'unu koruduğu belirlendi.

Cu+Co = %10 olacak şekilde, farklı (%0-0,5-1-3) Cu oranları ile hazırlanan CuCoB/Zeolit-E katalizörleriyle yapılan deneyler sonucunda tepkime hızının Cu miktarı %1 iken en yüksek tepkime hızı değerinde olduğu bulundu. Cu miktarının %3'e artmasıyla tepkime hızı önemli derecede azaldı. %1 ve 3 Cu oranında sırasıyla tepkime hızları 2689,65 ve 700,83 mL/dk.g_{kat} değerlerindedir. Bu gruptaki en iyi katalizör %1Cu₉CoB/Zeolit olarak belirlendi. 1Cu₉CoB/Zeolit-E katalizörü ile sıcaklığın etkisi incelendiğinde ise sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla tepkime süresi önemli ölçüde azaldı ve tepkime hızı 217,43'ten 2689,65 mL/dk.g_{kat} değerine arttı.

MoCoB/Zeolit-E katalizörü Mo+Co = %10 olarak şekilde, farklı (%0,25-0,5-1-3-5) Mo oranları ile sentezlendi ve bu katalizörlerle yapılan deneyler sonucunda %Mo miktarı azaldıkça tepkime hızı arttı. CoB/Zeolit-E ile kıyaslandığında, Mo oranı %0,25 ile %3 arasında olan katalizörlerin daha yüksek tepkime hızına sahip olduğu bulundu. Mo ile hazırlanan katalizörlerden en yüksek tepkime hızına sahip katalizör 0,25Mo_{9,75}CoB/Zeolit-E olarak belirlendi. 0,25Mo_{9,75}CoB/Zeolit-E katalizörü ile sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla tepkime hızı 314,47'den 4153,73 mL/dk.g_{kat} değerine arttı.

ZrCoB/Zeolit-E katalizörü Zr+Co = %10 olarak şekilde, farklı (%0-1-3-5) Zr oranları ile hazırlandı. Bu katalizörlerle yapılan deneyler sonucunda tepkime hızının Zr miktarı %1 iken en yüksek değerinde olduğu bulundu. %Zr miktarı arttıkça tepkime hızı önemli derecede azaldı. %1 Zr için tepkime hızı 2810,13 mL/dk.g_{kat} iken %3 ve %5 Zr oranında sırasıyla tepkime hızları 2546,67 ve 1644,65 mL/dk.g_{kat} değerlerine düştü. Sonuç olarak, Zr ile hazırlanan en iyi katalizör 1Zr₉CoB/Zeolit-E olarak belirlendi.

İkili metalli zeolit destekli katalizörlerle yapılan deneyler sonucunda en iyi katalizörler 1Cr₉CoB/Zeolit-E, 1Cu₉CoB/Zeolit-E, 0,25Mo_{9,75}CoB/Zeolit-E ve 1Zr₉CoB/Zeolit-E olarak belirlendi ve bu katalizörler için tepkime hızları sırasıyla 4711,02; 2689,65; 4153,73 ve 2820,13 mL/dk.g_{kat} olarak hesaplandı. İlave edilen metaller tepkimeyi hızlandırma oranına göre Cr > Mo > Zr > Cu olarak sıralanabilir. 1Mo₉CoB/Zeolit-E için tepkime hızı 2957,78 mL/dk.g_{kat} olarak hesaplandı. Metal ilavesinin her bir katalizör için %1 olduğu katalizörler ise tepkime hızlarına göre Cr > Zr > Cu > Mo olarak sıralanabilir. Bu katalizörler ile gerçekleşen tepkimenin sıfırıncı mertebeden kinetik modele uygun olduğu

belirlendi. 1Cr9CoB/Zeolit-E, 1Cu9CoB/Zeolit-E, 0,25Mo0,75CoB/Zeolit-E ve 1Zr9CoB/Zeolit-E katalizörlerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 73,13; 71,04; 68,26 ve 70,27 kJ/mol olarak hesaplandı. Metal katkılı katalizörler içinde en yüksek tepkime hızını sağlayan katalizörün 1Cr9CoB/Zeolit-E olduğu bulundu.

Destekli katalizörler ile sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinden hidrojen üretiminin gerçekleştirilebilmesi için çalışma önerileri aşağıda sıralandı:

- Katalizör hazırlama aşamasında sodyum borhidrür ile indirgenme sırasında farklı $[BH_4^-/Co^{+2}]$ indirgeme oranlarında çalışılabilir.
- Destek malzemesinin gözenek yapısının iyileştirilmesi ve de yüzey alanının artırılması için çeşitli aktivasyon işlemlerine tabi tutulabilir.
- Hazırlanan katalizörler farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdelhamid, H. N., 2021, A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 726-765.
- Aceves, S. M., Espinosa-Loza, F., Ledesma-Orozco, E., Ross, T. O., Weisberg, A. H., vd., 2010, High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1219-1226.
- Ackermann, T., Soder, L., 2000, Wind energy technology and current status: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 315-374.
- Ahluwalia, R., Peng, J., 2009, Automotive hydrogen storage system using cryo-adsorption on activated carbon, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5476-5487.
- Akram A. Z., 2015, The direct synthesis of hydrogen peroxide using bimetallic gold and palladium supported catalysts, PhD thesis, Cardiff University, School of Chemistry, 185 p. (unpublished).
- Alabarse, F. G., Conceição, R. V., Balzaretti, N. M., Schenato, F., Xavier, A. M., 2011, In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure, *Applied Clay Science*, 51, 202-208.
- Allo, W., Murray, H. H., 2004, Mineralogy, chemistry and potential applications of a white bentonite in San Juan Province, Argentina, *Applied Clay Science*, 25, 237-243.
- Alves, I. C. B., Santos, J. R. N., Viégas, D. S. S., Marques, E. P., Lacerda, C. A., vd., 2019, Nanoparticles of Fe_2O_3 and Co_3O_4 as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid medium, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30, 12, 2681-2690.
- Amendola, S. C., Janjua, J. M., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J., vd., 2000, A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975.
- Asif, M., Muneer, T., 2007, Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1388-1413.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K., 2003, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Taylor & Francis.
- Aydın, M., Haşimoğlu, A., Özdemir, O. K., 2016, Kinetic properties of Cobalt-Titanium-Boride (Co-Ti-B) catalysts for sodium borohydride hydrolysis reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 239-248.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Balbay, A., Selvitepe, N., Saka, C., 2021, Fe doped-CoB catalysts with phosphoric acid-activated montmorillonite as support for efficient hydrogen production via NaBH_4 hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 425-438.
- Balčiūnaitė, A., Sukackienė, Z., Antanavičiūtė, K., Vaičiūnienė, J., Naujokaitis, A., vd., 2021, Investigation of hydrogen generation from sodium borohydride using different cobalt catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 2, 1989-1996.
- Baroutaji, A., Carton, J. G., Sajjia, M., Olabi, A. G., 2016, Materials in PEM Fuel Cells, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 1-11.
- Başoğlu, F. T., Balcı, S., 2016, Catalytic properties and activity of copper and silver containing Al-pillared bentonite for CO oxidation, *Journal of Molecular Structure*, 1106, 382-389.
- Bayram, H. S., 2005, İdrarın gübre olarak değerlendirilmesinde klinoptilolit ile iyon değişiminin yeri, *Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 115 s. (yayımlanmamış).
- Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., 2006, *Handbook of Clay Science*, Elsevier.
- Bertella, F., Pergher, S. B. C., 2015, Pillaring of bentonite clay with Al and Co, *Microporous Mesoporous Material*, 201, 116-123.
- Bhatia, S. K., Myers, A. L., 2006, Optimum conditions for adsorptive storage, *Langmuir* 22, 1688-1700.
- Blazek, C. F., Biederman, R. T., Foh, S. E., Jasionowski, W., 1992, Underground storage and transmission of hydrogen, In: *Proceedings of the Third Annual US Hydrogen Meeting*, Washington, p. 4-221.
- Bogdanov, B., Georgiev, D., Angelova, K., Yaneva, K., 2009, Natural zeolites: Clinoptilolite Review, In *International Science conference Economics and Society Development on the Base of Knowledge*, Stara Zagora.
- Bogdanovic, B., Sandrock, G., 2002, Catalyzed complex metal hydrides, *Mrs Bulletin*, 27, 712-716.
- Boran, A., Erkan, S., Özkar, S., Eroğlu, I., 2013, Kinetics of hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride on Pt/C catalyst in a flow reactor, *International Journal of Energy Research*, 37, 443-448.
- Bowker, M., 1998, *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*, Oxford University Press, Oxford.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Brigatti, M. F., Galan, E., Theng, B. K. G., 2006, Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In Handbook of Clay Science, Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G.; Ed.; Elsevier, p.19-86.
- Bryant, E., 1997, Climate Process and Change, Cambridge University Press, Cambridge, p. 118.
- Burris, L. E., Juenger, M. C. G., 2020, Effect of calcination on the reactivity of natural clinoptilolite zeolites used as supplementary cementitious materials, Construction and Building Materials, 258, 119988.
- Burtin, P., Brunelle, J. P., Pijolat, M., Soustelle, M., 1987 a, Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data, Applied Catalysis, 34, 225-238.
- Burtin, P., Brunelle, J. P., Pijolat, M., Soustelle, M., 1987 b, Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. II: Kinetic model and interpretation, Applied Catalysis, 34, 239-254.
- Byrappa K., Yoshimura M., 2001, Handbook of Hydrothermal Technology, William Andrew Publishing, p.870.
- Cadar, O., Senila, M., Hoaghia, M. A., Scurtu, D., Miu, I., vd., 2020, Effects of thermal treatment on natural clinoptilolite-rich zeolite behavior in simulated biological fluids, Molecules, 25, 11, 2570.
- Caldeira, K., 2006, Forests, climate, and silicate rock weathering, Journal of Geochemical Exploration, 88, 419-422.
- Carretero, M. I., 2002, Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review, Applied Clay Science, 21, 155-163.
- Carretero, M. I., Manuel, P., 2010, Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients, Applied Clay Science, 47, 171-181.
- Cejka, J., 2005, Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects: The 1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic. Oxford: Gulf Professional Publishing.
- Ceyhan, A. A., Edebali, S., Fangaj, E., 2020, A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using Co-loaded resin catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, 45, 34761-34772.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, B., Chen, S., Bandal, H. A., Appiah-Ntiamoah, R., Jadhav, A. R., vd., 2018, Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 9296-9306.
- Chen, W., Xiao, X., He, J., Dong, Z., Wang, X., vd., 2021, A dandelion-like amorphous composite catalyst with outstanding performance for sodium borohydride hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 10809-10818.
- Chihi, R., Blidi, I., Trabelsi-Ayadi, M., Ayari, F., 2019, Elaboration and characterization of a low-cost porous ceramic support from natural Tunisian bentonite clay, *Comptes Rendus Chimie*, 22, 188-197.
- Choudhary, T. V., Goodman, D. W., 2002, CO-free fuel processing for fuel cell applications, *Catalysis Today*, 77, 65-78.
- Chung, T. M., Jeong, Y., Chen, Q., Kleinhammes, A., Wu, Y., 2008, Synthesis of microporous boron substituted carbon (B/C) materials using polymeric precursors for hydrogen physisorption, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 6668-6669.
- Corma, A., 1997, From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chemical Reviews*, 97, 2373-2420.
- Cótica, L. F., Freitas, V. F., Santos, I. A., Barabach, M., Anaissi, F. J., vd., 2011, Cobalt-modified Brazilian bentonites: preparation, characterisation, and thermal stability, *Applied Clay Science*, 51, 18791.
- Crabtree, R. H., 2008, Hydrogen storage in liquid organic heterocycles, *Energy Environmental Science*, 1, 134-138.
- Çağlar, B., Çubuk, O., Demir, E., Coldur, F., Çatır, M., vd., 2015, Characterization of AlFe-pillared Unye bentonite: a study of the surface acidity and catalytic property, *Journal of Molecular Structure*, 1089, 59-65.
- Çakanyıldırım, Ç., Gürü, M., 2008, Hydrogen cycle with sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4634-4639.
- Çalışkan S., 2010, Zeolit içerisine hapsedilmiş rodyum(0) nanokümelerinin hazırlanması ve tanımlanması: Amonyak-boranın metanoliz tepkimesinden hidrojen üretimi için heterojen katalizör, Yüksek Lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 90 s. (yayımlanmamış).
- Davis, M. E., 2002, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature*, 417, 813-821.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- De Souza, V. C., Villarroel-Rocha, J., De Araújo, M. J. G., Sapag, K., Pergher, S. B. C., 2018, Basic Treatment in Natural Clinoptilolite for Improvement of Physicochemical Properties, *Minerals*, 8, 12, 595.
- Demirci U. B., 2008, La production d'hydrogène par hydrolyse catalysée du borohydrure, *L'Actualité Chimique*, 316, 22-27.
- Demirci, U. B., Akdim, O., Andrieux, J., Hannauer, J., Chamoun R., vd., 2010 a, Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell, *Fuel Cells*, 10, 335-350.
- Demirci, U. B., Akdim, O., Hannauer, J., Chamoun, R., Miele, P., 2010 b, Cobalt, a reactive metal in releasing hydrogen from sodium borohydride by hydrolysis: a short review and a research perspective, *Science China Chemistry*, 53, 1870-1879.
- Demirci, U. B., Miele, P., 2014, Cobalt-based catalysts for the hydrolysis of NaBH_4 and NH_3BH_3 , *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 6872-6885.
- Demirocak, D. E., 2017, Hydrogen Storage Technologies, In *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion*; Springer: Berlin, Heidelberg, Germany, 117-142.
- Deonikar, V. G., Rathod, P. V., Pornea, A. M., Puguan, J. M. C., Park, K., vd., 2020, Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a Cu and Mo promoted Co catalyst, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 86, 176-177.
- Di Maio, C., 1996, Exposure of bentonite to salt solution: osmotic and mechanical effects, *Géotechnique*, 46, 4, 695-707.
- Didehban, A., Zabihi, M., Babajani, N., 2020, Preparation of the efficient nano-bimetallic cobalt-nickel catalysts supported on the various magnetic substrates for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride in alkaline solutions, *Polyhedron*, 180, 114405.
- Didehban, A., Zabihi, M., Shahrouzi, J. R., 2018, Experimental studies on the catalytic behavior of alloy and core-shell supported Co-Ni bimetallic nano-catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 45, 20645-20660.
- Ding, X. L., Yuan, X., Jia, C., Ma, Z. F., 2010, Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using Cobalt-Copper-Boride (Co-Cu-B) catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11077-11084.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Divins, N. J., 2015, Catalytic hydrogen production over RhPd/CeO₂ catalysts and CO purification over Au/TiO₂ catalysts, PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 332 p. (unpublished).
- Dresselhaus, M., Crabtree, G., Buchanan, M., Mallouk, T., Mets, L., vd., 2003, Basic research needs for the hydrogen economy, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, p.178.
- Du, C., Yang, H., 2012, Investigation of the physicochemical aspects from natural kaolin to Al-MCM-41 mesoporous materials, Journal of Colloid and Interface Science, 369, 216-222.
- Dutton, A. G., Bleijs, J. A. M., Dienhart, H., Falchetta, M., Hug, W., vd., 2000, Experience in the design, sizing, economics, and implementation of autonomous wind-powered hydrogen production systems, International Journal of Hydrogen Energy, 25, 705-722.
- Eberle, U., Felderhoff, M., Schueth, F., 2009, Chemical and physical solutions for hydrogen storage, Angewandte Chemie International Edition, 48, 6608-6630.
- Edigera, V. S., Akar, S., 2007, ARIMA forecasting of primary energy demand by fuel in Turkey, Energy Policy, 35, 1701-1708.
- Edigera, V. S., Akar, S., Uğurlu, B., 2006, Forecasting production of fossil fuel sources in Turkey using a comparative regression and ARIMA model, Energy Policy, 34, 3836-3846.
- Edla, R., 2014, Development of cobalt based nano catalysts for energy and environment, PhD thesis, University of Trento, Department of Physics, 164 p. (unpublished).
- Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., David, W. I. F., 2007, Hydrogen energy, Philosophical Transactions of the Royal Society A, 365, 1043-1056.
- EIA, 2017, International Energy Outlook 2017, U.S. Energy Information Administration, 76 p.
- EIA, 2021, Annual Energy Outlook 2021 (AEO2021), U.S. Energy Information Administration, 21 p.
- Elzea, J., Murray, H. H., 1990, Variation in the mineralogical, chemical, and physical properties of the Cretaceous clay spur bentonite in Wyoming and Montana, Applied Clay Science, 5, 229-248.
- Ewan, B. C. R., Allen, R. W. K., 2005, A figure of merit assessment of the routes to hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy, 30, 809-819.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fan, L. S., 2010, Chemical Looping Systems for Fossil Energy Conversions, Wiley, Hoboken, New Jersey, p.440.
- Fangaj, E., Ali, A. A., Güngör, F., Bektaş, S., Ceyhan, A. A., 2020, The use of metallurgical waste sludge as a catalyst in hydrogen production from sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 13322-13329.
- Farha, O. K., Eryazici, I., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., vd., 2012, Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit?, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 15016-15021.
- Farmer, J. A., Campbell, C. T., 2010, Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding, *Science*, 329, 5994, 933-936.
- Felderhoff, M., Weidenthaler, C., von Helmolt, R., Eberle, U., 2007, Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 2643-2653.
- Ferreira, M. J. F., Rangel, C. M., Pinto, A. M. F. R., 2010, Hydrogen production by catalytic hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors: new challenges, ICCE2010-International Conference on Clean Energy, Gazimagusa, N. Cyprus, 10 p.
- Fisher, C., Gaupp, R., 2004, Multi-scale rock surface area quantification- a systematic method to evaluate the reactive surface area of rocks, *Chemie der Erde-Geochemistry*, 64, 241-256.
- Fogler, S. H., 2005, Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th edition, Prentice Hall PTR, p.1080.
- Frost, H., Düren, T., Snurr, R. Q., 2006, Effects of surface area, free volume, and heat of adsorption on hydrogen uptake in metal-organic frameworks, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 9565-9570.
- Funk, J. E., 2001, Thermochemical hydrogen production: past and present, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 185-190.
- Giese, R. F., Van Oss, C. J., 2002, Colloid and Surface Properties of Clays and Related Minerals, Marcel Dekker, p.312.
- Gerboni, R., Salvador, E., 2009, Hydrogen transportation systems: elements of risk analysis, *Energy*, 34, 2223-2229.
- Ghiara, M. R., Petti, C., Franco, E., Lonis, R., Luxoro, S., vd., 1999, Occurrence of clinoptilolite and modernite in tertiary calc-alkaline pyroclastites from Sardinia (Italy), *Clays and Clay Minerals*, 47, 319-328.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Graetz, J., 2009, New approaches to hydrogen storage, *Chemical Society Reviews*, 38, 73-82.
- Graetz, J., Reilly, J., Yartys, V., Maehlen, J., Bulychev, B., vd., 2011, Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: past, present and future, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, S517-S528.
- Graetzel, M., 2001, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414, 338-344.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., 1982, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press.
- Griffith, J., 1990, Acid activated bleaching clays, *Industrial Minerals*, 55-67.
- Grim, R. E., Güven, N., 1978, *Bentonites- Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Developments in Sedimentology*, Elsevier.
- Gross, K. J., Thomas, G. J., Jensen, C. M., 2002, Catalyzed alanates for hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332, 683-690.
- Gupta, R., 2008, *Hydrogen fuel: production, transport and storage*, CRC Press, F L, 1, p.9.
- Han, S. S., Goddard, W.A., 2007, Lithium-doped metal-organic frameworks for reversible H₂ storage at ambient temperature, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 8422-8423.
- Harvey, C. C., Lagaly, G., 2006, Conventional Applications. In *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., Ed.; Elsevier: Amsterdam, p.501-540.
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Li, B., Wang, L., vd., 2018, Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: Synergistic effect and mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 347, 669-681.
- Hirscher, M., 2011, Hydrogen storage by cryoadsorption in ultrahigh-porosity metal-organic frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 581-582.
- Horcajada, P., Serre, C., Vallet-Regí, M., Sebban M., Taulelle F., vd., 2006, Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery, *Angewandte Chemie International Edition*, 118, 6120-6124.
- Horoz, S., Ekinci, A., Şahin, Ö., 2020, Co-La-B katalizörünün sentezlenmesi ve yakıt pilinde kullanılması, *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 9, 2, 892-900.
- Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C., 2003, Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1095-1100.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hwang, H. T., Varma, A., 2014, Hydrogen storage for fuel cell vehicles, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5, 42-48.
- IEA, 2016, Key World Energy Statistics, International Energy Agency, 80 p.
- Iyer, M., 2006, High temperature reactive separation process for combined carbon dioxide and sulfur dioxide capture from flue gas and enhanced hydrogen production with in-situ carbon dioxide capture using high reactivity calcium and biomineral sorbents, PhD thesis, Ohio State University, 282 p.
- İbrahim, S. A. B., 2007, Synthesis and characterization of zeolites from sodium aluminosilicate solution, M.Sc. thesis, Universiti Sains Malaysia.
- İzgi, M. S., Baytar, O., Şahin, Ö., Horoz, S., 2019, Studies on catalytic behavior of Co-Cr-B/Al₂O₃ in hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 14, 4, 1005-1012.
- İzgi, M. S., Şahin, Ö., Saka, C., 2016, Hydrogen production from NaBH₄ using Co-Cu-B catalysts prepared in methanol: Effect of plasma treatment, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 3, 1600-1608.
- Jain, I. P., Jain, P., Jain, A., 2010, Novel hydrogen storage materials: a review of lightweight complex hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, 503, 303-339.
- Jaine, J. E., 2016, A study on supported metal catalysts prepared from colloidal precursors, PhD thesis, The University of Waikato, 333 p. (unpublished).
- Jeong, S. U., Cho, E. A., Nam, S. W., Oh, I. H., Jung, U. H., vd., 2007, Effect of preparation method on Co-B catalytic activity for hydrogen generation from alkali NaBH₄ solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1749-1754.
- Jeong, S. U., Kim, R. K., Cho, E. A., Kimb, H. J., Nam, S. W., vd., 2005, A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst, *Journal of Power Sources*, 144, 129-134.
- Jhi, S. H., Ihm, J., 2011, Developing high-capacity hydrogen storage materials via quantum simulations, *MRS Bulletin*, 36, 198-204.
- Kajiura, H., Tsutsui, S., Kadono, K., Kakuta, M., Ata, M., vd., 2003, Hydrogen storage capacity of commercially available carbon materials at room temperature, *Applied Physics Letters*, 82, 1105-1107.
- Kalpazan, E., 2014, Al/Fe sütunlu sepiolit katalizörlerle metil oranjin katalitik ıslak peroksit oksidasyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 108 s. (yayımlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kao, H. Y., Lin, C. C., Hung, C. J., Hu, C. C., 2018, Kinetics of hydrogen generation on NaBH_4 powders using cobalt catalysts, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 87, 123-130.
- Karageorgiou, V., Kaplan, D., 2005, Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis, *Biomaterials*, 26, 5474-5491
- Karge, H. G., Geidel E., 2004, Vibrational Spectroscopy, In: Karge, H. G., Weitkamp, J. (Eds.), Springer, 4, p.1-200.
- Keith, K. S., Murray, H. H., 1994, Clay liners and barriers, In: *Industrial Minerals and Rocks*, Carr, D. D. (Eds.), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, p.435-462.
- Kendall, K., Pollet, B. G., 2012, *Hydrogen and Fuel Cells in Transport*, Elsevier Ltd., p.301-313.
- Khadse, A., Qayyumi, M., Mahajani, S., Aghalayam, P., 2007, Underground coal gasification: a new clean coal utilization technique for India, *Energy*, 32, 2061-2071.
- Khaselev, O., Turner, J. A., 1998, A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting, *Science*, 280, 425-427.
- Kıpçak, İ., Kalpazan, E., 2020, Preparation of CoB catalysts supported on raw and Na-exchanged bentonite clays and their application in hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH_4 , *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 50, 26434-26444.
- Klerke, A., Christensen, C. H., Nørskov, J. K., Vegge, T., 2008, Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities, *Journal of Materials Chemistry*, 18, 2304-2310.
- Kojima, Y., Kawai, Y., Nakanishi, H., Matsumoto, S., 2004, Compressed hydrogen generation using chemical hydride, *Journal of Power Sources*, 135, 36-41.
- Kok, K., 2009, *Nuclear Engineering Handbook*, CRC Press, FL, 5, p.223.
- Komine, H., Ogata, N., 1994, Experimental study of swelling characteristics of compacted bentonite, *Canadian Geotechnical Journal*, 31, 478-490.
- Komine, H., Ogata, N., 1996, Prediction of swelling characteristics of compacted bentonite, *Canadian Geotechnical Journal*, 33, 11-12.
- Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V. M., Ryzkowski, J., 2006, Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 243-254.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Köktürk, U., 1995, Zeolit madenciliği ve çevre sağlığına etkileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 21-22 Nisan, s.293-301.
- Krishna, R. H., 2013, Review of research on production methods of hydrogen: future fuel, European Journal of Biotechnology Bioscience, 1, 84-93.
- Kumar, S., 2015, Role of Hydrogen in the Energy Sector, In: Clean Hydrogen Production Methods, SpringerBriefs in Energy, Springer, Cham., 1-9.
- Kurtaran Ersal, E., 2017, Sütunlu kil katalizörler üzerinde azo boyar madde içeren çözeltilerin katalitik ıslak peroksit oksidasyonu, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi, Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 151 s. (yayımlanmamış).
- Lang, C., Jia, Y., Yao, X., 2020, Recent advances in liquid-phase chemical hydrogen storage, Energy Storage Materials, 26, 290-312.
- Larminie, J., Dicks, A., 2003, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons Ltd , p.1-406.
- Lattin, W., Utgikar, V., 2007, Transition to hydrogen economy in the United States: A 2006 status report, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 3230-3237.
- Lee, S. M., Kim J. H., Lee, H. H., Lee, P. S., Lee, J. Y., 2002 b, The characterization of an alkaline fuel cell that uses hydrogen storage alloys, Journal of the Electrochemical Society, 149, A603.
- Lee, S. Y., Yoon, J. H., Kim, J. R., Park, D. W., 2002 a, Degradation of polystyrene using clinoptilolite catalysts, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 64, 71-83.
- Lewis, N., 2001, Light work with water, Nature, 414, 589-590.
- Li, J., Wu, E., Song, J., Xiao, F., Geng, C., 2009, Cryoadsorption of hydrogen on divalent cation-exchanged X-zeolites, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 5458-5465.
- Li, K., Ma, M., Xie, L., Yao, Y., Kong, R., vd., 2017, Monolithically integrated NiCoP nanosheet array on Ti mesh: an efficient and reusable catalyst in NaBH₄ alkaline media toward on- demand hydrogen generation, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 19028-19034.
- Li, Q., Yang, W., Li, F., Cui, A., Hong, J., 2018, Preparation of CoB/ZIF-8 supported catalyst by single step reduction and its activity in hydrogen production, International Journal Hydrogen Energy, 43, 271-82.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, Y., Hou, X., Wang, J., Feng, X., Cheng, L., vd., 2019, Co-Mo nanoparticles loaded on three-dimensional graphene oxide as efficient catalysts for hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 29075-29082.
- Li, Y., Yang, R. T., 2006, Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 726-727.
- Lim, D., 2020, Sodyum borhidrür ve amonyak boran karışımlarından Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör ile hidrojen üretimi, Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 109 s. (yayımlanmamış).
- Lin, F. H., Lee, Y. H., Jian, C. H., Wong, J. M., Shieh, M. J., vd., 2002, A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier, *Biomaterials*, 23, 1981-1987.
- Lior, N., 2008, Energy resources and use the present situation and possible paths to the future, *Energy*, 33, 842-857.
- Liu, B. H., Li, Q., 2008, A highly active Co-B catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7385-7391.
- Liu, B. H., Li, Z. P., 2009, A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction, *Journal of Power Sources*, 187, 527-534.
- Loghmani, M. H., 2017, Various rate law orders through hydrolysis of sodium borohydride over Co-M-Zr-B (M= Cr, Mo and W) nano catalyst, *International Journal of Chemoinformatics and Chemical Engineering*, 6, 2, 45-61.
- Loghmani, M. H., Shojaei, A. F., 2013, Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride by cubic Co-La-Zr-B nano particles as novel catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 10470-10478.
- Loghmani, M. H., Shojaei, A. F., Khakzad, M., 2017, Hydrogen generation as a clean energy through hydrolysis of sodium borohydride over Cu-Fe-B nano powders: Effect of polymers and surfactants, *Energy*, 126, 830-840.
- Lopez-Galindo, A., Viseras, C., Cerezo, P., 2007, Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products, *Applied Clay Science*, 36, 51-63.
- Lu, Y. C., Chen, M. S., Chen, Y. W., 2012, Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4254-4258.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Luckham, P. F., Rossi, S., 1999, The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Advance in Colloid and Interface Science*, 82, 43-92.
- Ma, Y., Wu, X., Zhang, G., 2017, Core-shell Ag@Pt nanoparticlessupported on sepiolite nanofibers for the catalytic reductionof nitrophenols in water: Enhanced catalytic performance and DFT study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 262-270.
- Madejová, J., 2003, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.
- Maicaneanu, A., Varodi, C., Bedeleian, H., Gligor, D., 2014, Physical-chemical and electrochemical characterization of Fe-exchanged natural zeolite applied for obtaining of hydrogen peroxide amperometric sensors, *Geochemistry*, 74, 4, 653-660.
- Manna, J., Roy, B., Pareek, D., Sharma, P., 2017, Hydrogen genration from NaBH₄ hydrolysis using Co-B/AlPO₄ and Co-B/bentonite catalysts, *Catalysis, Structure&Reactivity*, 3, 4, 157-164.
- Manna, J., Roy, B., Sharma, P., 2014, Zeolite supported cobalt catalysts for sodium borohydride hydrolysis, *Applied Mechanics and Materials*, 490-491, 213-217.
- Manohar, D. M., Noeline, B. F., Anirudhan, T. S., 2006, Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase, *Applied Clay Science*, 31, 194-206.
- Mansouri, N., Rikhtegar N., Pahani, H. A., Atabi, F., Shahraki B. K., 2013, Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - clinoptilolite - as a sorbent, *Environment Protection Engineering*, 39, 139-152.
- Marakatti, V. S., Marappa, S., Gaigneaux, E. M., 2019, Sulfated zirconia: An efficient catalyst for the Friedel-Crafts monoalkylation of resorcinol with methyl tertiary butyl ether to 4-tertiary butylresorcinol, *New Journal of Chemistry*, 43, 7733-7742.
- Marras, F., 2010, Recovery and recycling of homogeneous catalysts: silica as temporary or permanent support, PhD thesis, Faculteit der Natuurwetenschappen, Wiskunde en Informatica, Universiteit van Amsterdam, 138 p. (unpublished).
- Mason, M. G., 1983, Electronic structure of supported small metal clusters, *Physical Review B*, 27, 2, 748-762.
- Mazloomi, K., Gomes, C., 2012, Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5, 3024-3033.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- McEwan, D. M. C., Wilson, M. J., 1980, Interlayer and intercalation complexes of clay minerals, In: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Bridley, G. W., Brown, G. (Eds.), Clay Mineralogical Society, p.197-248.
- Melis, A., 2002, Green Alga hydrogen production: progress, challenges and prospects, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1217-1228.
- Morris, R. E., Wheatley, P. S., 2008, Gas storage in nanoporous materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 4966-4981.
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D., 1995, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Pyhsical Electronics Inc. Minnesota, USA.
- Murray, H. H., 1977, Mineralogy and geology of the Maungaparerua halloysite deposit in New Zealand, *Clays and Clay Minerals*, 25, 1-5.
- Murray, H. H., 2007, *Applied clay Mineralogy: Occurrences Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clay*, Development in Clay Science, Elsevier Science, p.188.
- Nakamori, Y., Li, H. W., Matsuo, M., Miwa, K., Towata, S., vd., 2008, Development of metal borohydrides for hydrogen storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 2292-2296.
- Nakanishi, K., Tanaka, N., 2007, Sol-gel with phase separation. Hierarchically porous materials optimized for high-performance liquid chromatography separations, *Accounts of Chemical Research*, 40, 863-873.
- Nijkamp, M., Raaymakers, J., Van Dillen, A., De Jong, K., 2001, Hydrogen storage using physisorption-materials demands, *Applied Physics A*, 72, 619-623.
- Norrish, K., 1954, The swelling of montmorillonite, *Discussions Faraday Soc.*, 18, 120-134.
- Noyan, H., Önal, M., Sarıkaya, Y., 2007, The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite, *Food Chemistry*, 105, 156-163.
- O'Driscoll, M., 1988, Bentonite, overcapacity in need of markete, *Industrial Mineral*, 250, 43-67.
- Odom, I. E., 1984, Smectite Clay Minerals: Properties and uses, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 391-409.
- Oreskes, N., 2004, The scientific consensus on climate change, *Science*, 306, 1686.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ozalp, N., Epstein, M., Kogan, A., 2010, Cleaner pathways of hydrogen, carbon nano-materials and metals production via solar thermal processing, *Journal of Cleaner Production*, 18, 900-907.
- Önal, M., 2006, Physicochemical properties of bentonites: an overview, *Communications Faculty of Sciences University*, 52, 2, 7-21.
- Önal, M., 2007, Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments, *Applied Clay Science*, 37, 74-80.
- Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., Bozdoğan, I., 2002, The effect of acid activation some of the physicochemical properties of a bentonite, *Turkish Journal of Chemistry*, 26, 409-416.
- Özdemir, E., 2015, Enhanced catalytic activity of Co-B/glassy carbon and Co-B/graphite catalysts for hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 40, 14045-14051.
- Padro, C. E. G., Lau, F., 2002, *Advances in Hydrogen Energy*, Kluwer Academic Publishers.
- Paksoy, A., Kurtoglu, S. F., Dizaji, A. K., Altıntaş, Z., Khoshsima, S., vd., 2021, Nanocrystalline cobalt-nichel-boron (metal boride) catalysts for efficient hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 7974-7988.
- Patel, N., Fernandes, R., Miotella, A., 2010, Promoting effect of transition metal-doped Co-B catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution, *Journal of Catalysis*, 271, 315-324.
- Penner, S. S., 2006, Steps towards the hydrogen economy, *Energy*, 31, 33-43.
- Principi, G., Agresti, F., Maddalena, A., Lo Russo, S., 2009, The problem of solid state hydrogen storage, *Energy*, 34, 2087-2091.
- Qu, J. G., Li, N. N., Liu, B. J., He, J. X., 2013, Preparation of BiVO₄/bentonite catalysts and their photocatalytic properties under simulated solar irradiation, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 99-105.
- Rahmayani, R. F. I., Arryanto, Y., Kartini, I., 2020, The effect of alkaline activation on the zeolite binding properties toward dissolved irons, *Journal of Physics: Conference Series*, 1460, 012084.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Rakap, M., 2011, Preparation and characterization of zeolite confined cobalt(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane, PhD thesis, Middle East Technical University, 146 p. (unpublished).
- Rambabu, K., Hai, A., Bharath, G., Banat, F., Lokeshow, P., 2019, Molybdenum disulfide decorated palm oil waste activated carbon as an efficient catalyst for hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 28, 14406-14415.
- Rashid, T., Iqbal, D., Hazafa, A., Hussain, S., Sher, F., vd., 2020, Formulation of zeolite supported nano-metallic catalyst and application in textile effluent treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 104023.
- Ren, Y., Chia, G. H., Gao, Z., 2013, Metal-organic frameworks in fuel cell technologies, *Nano Today*, 8, 577-597.
- REN21, 2007, *Renewables 2017 Global Status Report*, REN21 Secretariat, 302 p.
- Rokicinska, A., Natkanski, P., Dudek, B., Drozdek, M., Litynska-Dobrzynska, L., vd., 2016, Co₃O₄-pillared montmorillonite catalysts synthesized by hydrogel-assisted route for total oxidation of toluene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 195, 59-68.
- Rowsell, J. L., Yaghi, O. M., 2004, Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 3-14.
- Rowsell, J. L., Yaghi, O. M., 2005, Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 4670-4679.
- Ruiz-Baltazar, A., Esparza, R., Gonzalez, M., Rosas, G., Pérez, R., 2015, Preparation and characterization of natural zeolite modified with iron nanoparticles, *Journal of Nanomaterials*, 364763, 8 p.
- Rzepka, M., Lamp, P., De la Casa-Lillo, M., 1998, Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, 10894-10898.
- Shafiee, S., Topal, E., 2009, When will fossil fuel reserves be diminished?, *Energy Policy*, 37, 1, 181-189.
- Sahoo, S., Satpati, A. K., 2017, Electrochemical capacitance properties of cobalt oxide entangled over MWCNT and cobalt oxide AC composites, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 416-424.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Saka, C., Eygi, M. S., Balbay, A., 2020, CoB doped acid modified zeolite catalyst for enhanced hydrogen release from sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 30, 15086-15099.
- Saka, C., Eygi M. S., Balbay A., 2021, Cobalt loaded organic acid modified kaolin clay for the enhanced catalytic activity of hydrogen release via hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 3876-3886.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M., 2007, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1121-1140.
- Sarıkaya, Y., Ceylan, H., Bozdoğan, I., Akınç, M., 1993, Determination of pore size distribution from thermal analysis data: Thermoporometry, *Turkish Journal of Chemistry*, 17, 119-124.
- Sarmiento, M. R., Oliveira, J. C., Boulton, R. B., 2000, Selection of low swelling materials for protein adsorption from white wines, *International Journal of Food Science and Technology*, 35, 41-47.
- Saur, G., Ramsden, T., 2011, Wind electrolysis: hydrogen cost optimization, Technical report NREL/TP-5600-50408.
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R., vd., 1953, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, *Journal of the American Chemical Society*, 75, 215-219.
- Schmitz, B., Müller, U., Trukhan, N., Schubert, M., Férey, G., vd., 2008, Heat of adsorption for hydrogen in microporous high-surface-area materials, *Chemistry Europe*, 9, 2181-2184.
- Selvitepe, N., Balbay, A., Saka, C., 2019, Optimisation of sepiolite clay with phosphoric acid treatment as support material for CoB catalyst and application to produce hydrogen from the NaBH₄ hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 16387-16399.
- Semiz, L., 2021, Hydrogen generation from ammonia borane by polymer supported platinum films, *Chemical Physics Letters*, 767, 138365.
- Shen, X., Dai, M., Gao, M., Zhao, B., Ding, W., 2013, Solvent effects in the synthesis of CoB catalysts on hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride, *Chinese Journal of Catalysis* 34, 979-985.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shen, X., Wang, Q., Wu, Q., Guo, S., Zhang, Z., vd., 2015 a, CoB supported on Ag-activated TiO₂ as a highly active catalyst for hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution, *Energy*, 90, 464-474.
- Shen, X., Wang, Q., Guo, S., Liu, B., Sun, Z., vd., 2015 b, W-modified CoB supported on Ag-activated TiO₂ for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 19, 6346-6357.
- Sherif, S. A., Barbir, F., Veziroğlu, T. N., 2005, Wind energy and the hydrogen economy review of the technology, *Solar Energy*, 78, 647-660.
- Shi, L., Xie, W., Jian, Z., Liao, X., Wang, Y., 2019, Graphene modified Co-B catalysts for rapid hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 17954-17962.
- Silva, M., Lecus, A., Lin, Y., Corrao, J., 2019, Tailoring natural zeolites by acid treatments, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 7, 26-37.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., vd., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57, 4, 603-619.
- Singh, P. K., Das, T., 2017, Generation of hydrogen from NaBH₄ solution using metal-boride (CoB, FeB, NiB) catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 29360-29369.
- Soetaredjo, F. E., Ayucitra, A., Ismadji, S., Maukar, A. L., 2011, KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel, *Applied Clay Science*, 53, 341-346.
- Soltani, M., Zabihi, M., 2020, Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 12331-12346.
- Sprynskyy, M., Golembiewski, R., Trykowski, G., Buszewski, B., 2010, Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 1269-1277.
- Staubitz, A., Robertson, A. P., Manners, I., 2010, Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources, *Chemical Reviews*, 110, 4079-4124.
- Steinfeld, A., 2002, Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 611-619.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Szostak R., 1984, Handbook of Molecular Sieves, Van Nostrand Reinhold, p.126-132.
- Tanabe, K., Hölderich, W. F., 1999, Industrial application of solid acid-base catalysts, Applied Catalysis A: General, 181, 2, 399-434.
- Tarasov, B. P., Lototskii, M. V., Yartys, V. A., 2007, Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation, Russian Journal of General Chemistry, 77, 694-711.
- Teichmann, D., Arlt, W., Wasserscheid, P., Freymann, R., 2011, A future energy supply based on liquid organic hydrogen carriers (LOHC), Energy Environmental Science, 4, 2767-2773.
- Thomas, K. M., 2007, Hydrogen adsorption and storage on porous materials, Catalysis Today, 120, 389-398.
- Tian, H., Guo, Q., Xu, D., 2010, Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst, Journal of Power Sources, 195, 2136-2142.
- Timofeeva, M. N., Panchenko, V. N., Volcho, K. P., Zakusin, S. V., Krupskaya, V. V., vd., 2016, Effect of acid modification of kaolin and metakaolin on Brønsted acidity and catalytic properties in the synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 414, 160-166.
- Toyoda, M., Nanbu, Y., Kito, T., Hiranob, M., Inagaki, M., 2003, Preparation and performance of anatase-loaded porous carbons for water purification, Desalination, 159, 273-282.
- Treacy, M. J., Higgins, J. B., 2001, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 4th edition, Elsevier, Amsterdam.
- Trujillo, F. J. S., 2018, Investigation of the catalytic performance of Palladium-based catalysts for hydrogen production from formic acid decomposition, PhD thesis, Cardiff Catalysis Institute, 243 p. (unpublished).
- Tuan, D. D., Lin, K. Y. A., 2018, Ruthenium supported on ZIF-67 as an enhanced catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride, Chemical Engineering Journal, 351, 48-55.
- Uğurlu, A., Öztuna, S., 2015, A comparative analysis study of alternative energy sources for automobiles, International Journal of Hydrogen Energy, 40, 34, 11178-11188.
- UN, 2004, World Population to 2300, United Nations, 240 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Vinokurov, V., Stavitskaya, A., Glotov, A., Ostudin, A., Sosna, M., vd., 2018, Halloysite nanotube-based cobalt mesocatalysts for hydrogen production from sodium borohydride, *Journal of Solid State Chemistry*, 268, 182-189.
- Virta, R. L., 2002, Zeolites, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 84, 1-3.
- Vista, R. L., 1992, Clays: Annual Report 1990, U.S. Bureau of Mine.
- Vitart, X., Duigou, A. L., Carles, P., 2006, Hydrogen production using the sulfur-iodine cycle coupled to a VHTR: an overview, *Energy Conversion and Management*, 47, 2740-2747.
- Von Kiti, E., 2012, Synthesis of zeolites and their application to the desalination of seawater, Master thesis, Kwame Nkrumah University of Science and Technology Kumasi, 102 p. (unpublished).
- Wang, H. W., Hu, Z. A., Chang, Y. Q., Chen, Y. L., Zhang, Z. Y., vd., 2011, Preparation of reduced graphene oxide/cobalt oxide composites and their enhanced capacitive behaviors by homogenous incorporation of reduced graphene oxide sheets in cobalt oxide matrix, *Materials Chemistry and Physics*, 130, 672-679.
- Wang, Y., Wang, D., Zhao, C., Meng, W., Zhao, T., vd., 2019, Co-Mo-B nanoparticles supported on foam Ni as efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 10508-10518.
- Wang, Y., Zou, K., Zhang, D., Li, G., Meng, W., vd., 2020, Co-Mo-B nanoparticles supported on carbon cloth as effective catalysts for the hydrolysis of ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 28, 14418-14427.
- Wee, J. H., 2006, A comparison of sodium borohydride as a fuel for proton exchange membrane fuel cells and for direct borohydride fuel cells, *Journal of Power Sources* 155, 329-339.
- Wee, J. H., Lee, K. Y., Kim, S. H., 2006, Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems, *Fuel Processing Technology*, 87, 811-819.
- Wietelmann, U., Felderhoff, M., Rittmeyer, P., 2016, Hydrides. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1-39.
- Wolela, A., 2007, Fossil fuel energy resources of Ethiopia: Coal deposits, *International Journal Coal Geology*, 72, 293-314.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B., Zhang, H., 2005, Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution, *Materials Letters*, 59, 1748-1751.
- Wu, H. W., 2016, A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells, *Applied Energy*, 165, 81-106.
- Xin, Y., Wang, Z., Jiang, Y., 2019, Kinetic study of NaBH_4 catalytic hydrolysis using supported NiCo_2O_4 , *Materials Research Express*, 6, 12, 125530.
- Xu, D., Wang, H., Guo, Q., Ji, S., 2011, Catalytic behavior of carbon supported Ni-B, Co-B and Co-Ni-B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH_4 , *Fuel Processing Technology*, 92, 1606-1610.
- Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., Chen, J., 2007, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.
- Yang, C. C., Chen, M. S., Chen, Y. W., 2011, Hydrogen genration by hydrolysis of sodium borohydride on CoB/SiO_2 catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1418-1423.
- Yang, J., Sudik, A., Wolverton, C., Siegel, D. J., 2010, High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery, *Chem Society Reviews*, 39, 656-675.
- Yeter Dinçer, B., 2019, Metal yüklenmiş mezogözenekli silika sütunlu kil yeni nesil katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 171 s. (yayımlanmamış).
- Yuan, N., Zhang, G., Guo, S., Wan, Z., 2016, Enhanced ultrasound-assisted degradation of methyl orange and metronidazole byectorite-supported nanoscale zero-valent iron, *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 62-68.
- Zahmakıran, M., Durap, F., Özkaz, S., 2010, Zeolite confined copper(0) nanoclusters as cost-effective and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 187-197.
- Zatta, L., Ramos, L. P., Wypych, F., 2013, Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol, *Applied Clay Science*, 80-81, 236-244.
- Zhang, H., Cooper, A. I., 2005, Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials, *Soft Matter*, 1, 107-113.
- Zhang, J. S., 2006, Thermal processes in sodium borohydride hydrogen storage systems, PhD thesis, Purdue University, 216 p. (unpublished).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhang, F., Yuan C., Lu, X., Zhang, L., Che, Q., vd., 2012, Facile growth of mesoporous Co_3O_4 nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 203, 250-256.
- Zhang, X., Li, C., Qu, J., Guo, Q., Huang, K., 2019, Cotton stalk activated carbon-supported Co–Ce–B nanoparticles as efficient catalysts for hydrogen generation through hydrolysis of sodium borohydride, *Carbon Resources Conversion*, 2, 225-232.
- Zhao, J., Ma, H., Chen, J., 2007, Improved hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution using carbon-supported Co-B as catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4711-4716.
- Zhao, S., Li, F., Li, Q., Liang, Z., 2016, Preparation of USY zeolite supported cobalt boride amorphous alloy catalysts and its application in catalytic hydrogen production via hydrolysis of sodium borohydride, *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 33, 6, 655-660.
- Zhirong, L., Uddin, M. A., Zhanxue, S., 2011, FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite, *Spectrochim Acta*, 79, 1013-1016.
- Zhou, L., 2005, Progress and problems in hydrogen storage methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 395-408.
- Zhou, W., Wu, H., Yildirim, T., 2008, Enhanced H_2 adsorption in isostructural metal-organic frameworks with open metal sites: strong dependence of the binding strength on metal ions, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 15268-15269.
- Zhuang, D. W., Dai, H. B., Wang, P., 2013 a, Hydrogen generation from solvolysis of sodium borohydride in ethylene glycol–water mixtures over a wide range of temperature, *RSC Advances*, 3, 23810-23815.
- Zhuang, D. W., Kang, Q., Muir S. S., Yao, X., Dai, H. B., vd., 2013 b, Evaluation of a cobalt-molybdenum-boron catalyst for hydrogen generation of alkaline solution sodium borohydride solution-aluminum powder system, *Journal of Power Sources*, 224, 304-311.
- Zou, Y., Gao, Y., Huang, P., Xiang, C., Chu, H., vd., 2017, Effects of the preparation solvent on the catalytic properties of cobalt-boron alloy for the hydrolysis of alkaline sodium borohydride, *Metals*, 7, 9, 365.
- Züttel, A., 2007, Hydrogen storage and distribution systems, *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 12, 343-365.
- Züttel, A., Borgschulte, A., Orimo, S. I., 2007, Tetrahydroborates as new hydrogen storage materials, *Scripta Materialia*, 56, 823-828.